

鑄鐵에 있어서의 黑鉛球狀化 機構에 관한 研究 (Ⅱ)

原子力研究所

崔 亨 燮 · 朴 元 玖

(1964. 5. 13 受理)

Study on the Spheroidizing Mechanism of Graphite in Cast Iron (Ⅱ)

by

Hyung Sup Choi and Won Koo Park

Atomic Energy Research Institute, Korea

(Received May 13, 1964)

Abstract

It was verified at Part I of this investigation that there is a minimum wettability between molten iron and graphite, which was preliminarily coated with magnesium, and thus the spheroidization of graphite might have resulted from the lack of wettability between magnesium-adsorbed graphite and iron matrix.

Being continued from the last work, the wettability between pure iron and graphite, coated with the various thickness of cerium, are measured at melting point of pure iron in vacuum and 200 mmHg argon gas atmosphere. The result indicates the presence of a minimum wettability at a critical thickness of cerium film as was proved in the case of magnesium. The experimental analysis shows that, the minimum wettability could be attributed entirely to a minimum work of adhesion between liquid iron and graphite at a critical concentration of cerium in the iron-graphite interface.

序 論

球狀黑鉛鑄鐵內的 黑鉛의 球狀化現象과 融鐵과 黑鉛의 Wettability 間的 關係를 究明하기 爲한 研究中 Magnesium 을 蒸着한 黑鉛과 融鐵間的 Wettability 에 關한 研究는 第一報¹⁾로 이미 發表되었으며, 여기서는 鑄鐵內的 黑鉛의 球狀化元素로서 Magnesium 과 함께 널리 알려져 있는 Cerium 에 對하여 同一한 研究를 하였다.

高温에서의 金屬의 表面張力^{2) 3) 4) 5)}과 이러한 金屬과 Al_2O_3 또는 $MoSi_2$ 間的 Wettability 研究^{2) 3) 4) 5)}와 黑鉛과 融鐵과의 Wettability 에 關한 研究⁶⁾는 發表된 바 있지만 Cerium 을 蒸着한 film 의 두께에 따라 高温에서 融鐵과 黑鉛間的 Wettability 가 如何히 變化하는가를 調査한 研究는 아직 없었다. 故로 本研究에서는 黑鉛上의 Cerium 蒸着量의 變化에 따른 黑鉛과 融鐵間

의 接觸角을 測定함으로써 融鐵과 黑鉛間的 Work of adhesion 을 調査해 보았다. 그 結果 鑄鐵內的 黑鉛의 球狀化는 適切한 量의 球狀化元素가 鑄鐵內的 黑鉛表面에 吸着되어 融鐵과 黑鉛間的 Work of adhesion 을 減少시킴으로써 일어나는 現象임이 밝혀졌다.

實 驗

本研究에서 Cerium 을 蒸着시킨 黑鉛上에서 純鐵을 熔融시켜 黑鉛과 純鐵間的 Wettability 를 調査하기 爲하여 使用한 裝置는 第一報¹⁾에서와 같은 爐를 使用하였으며, 寫眞攝影도 같은 方法으로 하였다. Magnesium 을 蒸着시킨 黑鉛上에서 純鐵試料를 熔融시킬 때는 「아-크」熱과 抵抗熱을 同時에 利用하였으나, 本研究에서는 「아-크」發生時의 振動에 依한 寫眞의 不明瞭한 點을 없애기 爲하여 抵抗熱만을 利用하였다. 黑鉛과 純鐵의 試料는 各各 第一報에서 使用한 것과 같

은 것을 사용하였다. 黑鉛板은 길이 12cm, 넓이 1.5cm, 높이 0.15cm의 規格으로 加工하여 表面을 研磨했으나 黑鉛 自體의 多孔性으로 말미암아 表面의 거치름은 完全히 除去치 못하였다. 이렇게 해서 만들어진 黑鉛의 거리에 對한 平均電氣抵抗은 0.11Ω 이었다.

球狀化元素로서는 日本三津和化學의 Cerium Lump Metal(Ce 99.5%)를 사용하였다. Cerium은 空氣中에서 酸化하기 쉬우므로 蒸着 後 곧 實驗함으로서 될 수 있는대로 酸化를 防止하려 하였다. 蒸着된 Cerium film은 두께에 따라 獨特한 色調를 띄고 있으나 film이 酸化되면 漸次 色이 變化하다가 結局은 灰白色의 粉末로 變하기 때문에 肉眼으로도 어느 程度 酸化如否를 알 수 있었다. 眞空中 實驗에서는 Cerium의 蒸氣壓과 多孔性인 黑鉛內에 包含되어 있던 空氣放出으로 因하여 融鐵의 飛散이 甚하고 또 融鐵內에 氣泡가 形成되어 正確한 接觸角을 測定할 수 없었다. 氣泡發生과 融鐵의 飛散은 爐內를 充分히 排氣한 後 200 mmHg의 Argon Gas 氣圈에서 實驗함으로써 防止할 수 있었으나, 本研究에서 使用한 眞空爐의 構造와 其他 實驗上의 隘路때문에 Cerium의 蒸發을 抑制할만한 氣圈을 形成할 수 없었다. 그러므로 接觸角測定時의 正確한 Cerium film 두께는 알 수 없었고 다만 實驗前의 두께에 따라 Wettability의 變化를 볼 수 밖에 없었다. 接觸角 測定時 融鐵內에 擴散된 炭素量 및 Cerium의 量을 微量으로 抑制하기 爲하여 熔融時間을 될 수 있는 限 짧게 하고 熔融된 瞬間의 接觸角을 測定하였다. 前記한 黑鉛을 使用하였을 때 0.1 gr의 純鐵試料 3個를 眞空爐內에서 同時에 熔融시키는데 平均 11秒의 時間이 所要되었다. 특히 本研究에서는 黑鉛上에 蒸着한 Cerium film의 두께가 Wettability에 미치는 影響을 調査하기 爲하여 溫度, 壓力等 다른 條件들은 一定하게 해두고 Cerium 蒸着量만을 變化시켜 그 結果를 觀察하였다. 以上과 같은 實驗에서 接觸角을 求한 後, Cerium과 炭素의 擴散으로 鐵의 表面張力과 鐵과 黑鉛間의 「界面에너지」가 어떻게 變하였는가 調査하기 爲하여 熔融된 鐵의 黑鉛과의 界面을 Cleaning하여 그界面의 炭素 및 Cerium을 깨끗이 除去한 後 Cerium을 蒸着치 않은 黑鉛上에서 다시 熔融시켜 接觸角을 調査하였다. 그러나 國內의 施設로서는 0.1 gr 程度의 鐵試料의 黑鉛과의 接觸面에서의 成分 및 그 界面으로부터의 距離에 따라 變하는 層別成分을 分析하기 困難하기 때문에 鐵試料內에 擴散된 炭素量 및 Cerium量 그리고 鐵, 黑鉛 界面의 Cerium濃度 등은 알 수 없었다. 黑鉛上에 蒸着한 Cerium量의 變化에 따라 鐵-黑鉛 界面에서의 鐵의 組織이 어떻게 變化되었는지 보기 爲하여 熔融된 鐵試料의 界面을 研磨 Ething하여 顯微鏡으로 界面의 組織

을 살펴 보았다.

結果 및 檢討

黑鉛表面에 蒸着한 Cerium film 두께를 變化시키면서 黑鉛에 對한 融鐵의 眞空中에서의 接觸角의 變化와 200 mmHg Argon Gas 氣圈內에서의 接觸角 變化를 比較해본 結果는 Fig 1과 같다. 眞空中에서는 film의 두께가 2500Å일 때 接觸角이 가장 컸으나 ($\theta=107^\circ$) Argon Gas 氣圈內에서는 Cerium의 蒸發速度가 氣圈의 壓力의 影響을 받기 때문에 1700Å일 때 極大點($\theta=115^\circ$)을 이루었고, Cerium film 두께의 變化에 따른 接

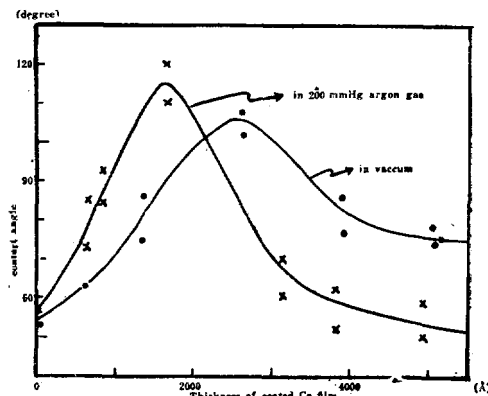


Fig 1. Contact angles between molten iron and graphite, as a function of the preliminarily coated cerium film thickness on graphite in 200 mmHg argon atmosphere and vacuum at melting point.

觸角의 變化를 直接攝影한 結果는 Fig 2에서 보는 바와 같다. 그러므로 融鐵과 黑鉛의 界面에서 Cerium film의 두께가 一定한 臨界值에 到達했을 때 Wettability가 가장 나빠지고 이 臨界值보다 두께가 增加하면 오히려 Wettability가 增加한다고 볼 수 있었다. 그리고 眞空中에서의 Wettability 變化曲線과 Argon gas 氣圈內에서의 曲線의 모양으로 보아 이 臨界值의 實際範圍은 아주 좁을 것이 豫測된다.

至今까지 發表된 바에 依하면 鑄鐵內의 黑鉛球狀化에 必要한 Cerium의 濃度는 0.02%⁷⁾ 以上이라고 한다. 그러므로 이 臨界濃度의 Cerium을 含有하는 鑄鐵內에서 Cerium은 地金과 黑鉛의 界面에 吸着되어 Surface active agent 로써 作用하여 Wettability를 減少시켜 黑鉛을 球狀으로 만들어 주고, Cerium의 含有量이 臨界值을 超過하면 Magnesium 때의 結果¹⁾와 같이 오히려 Wettability가 增加하여 球狀化를 阻害한다고 볼 수 있다.

그런데 液體의 固體에 對한 Wettability의 尺度가 되는 接觸角은 Fig 3에서 보는 바와 같이 液體-氣體 「界面에너지」 γ_{LV} , 固體-氣體 「界面에너지」 γ_{SV} , 固體

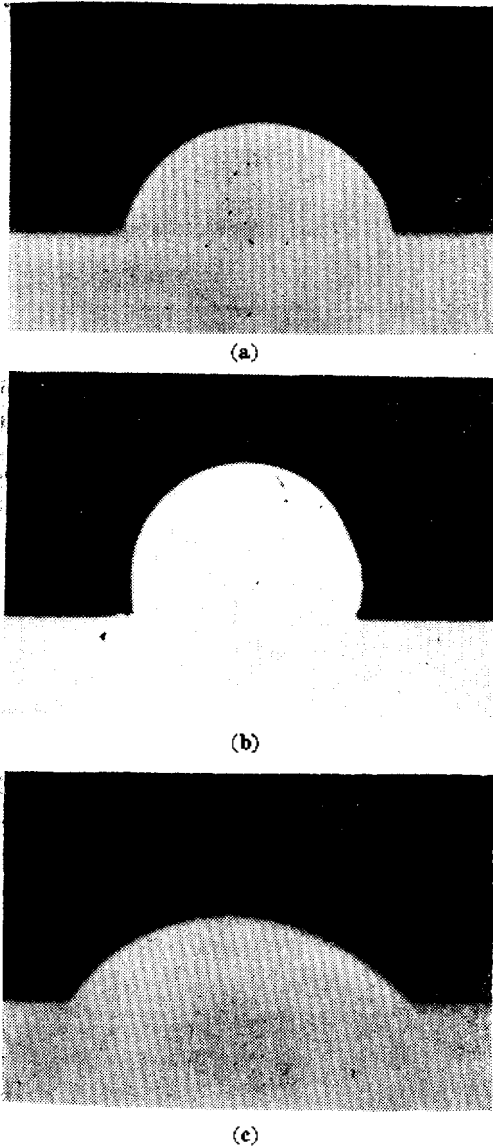


Fig 2. Molten iron (0.1gr) on graphite, which was preliminarily coated with cerium of different thickness (a. 650 A, b. 1,700 A, c. 4,900A) in argon atmosphere at melting point of iron.

—液體「界面에너지」 γ_{SL} 가 三相共通 接觸點에서

$$\gamma_{SV} = \gamma_{SL} + \gamma_{LV}\cos\theta \quad (1)$$

의 關係로 平衡을 이룸으로 (1)式에서 決定된다. γ_{SL} 및 γ_{SV} 의 測定에는 여러가지 實驗上의 難點 때문에 正確한 測定이 不可能하나 Sessile drop method^{2) 3)}에서 γ_{LV} 와 接觸角 θ 는 求할 수 있다. 그런데 液滴크기가 적으면 重力에 依한 影響이 적어지기 때문에 液滴表面은 Fig 4와 같이 거의 完全한 球面을 形成한다⁴⁾. 그러므로 다음과 같은 關係로서 接觸角을 簡單히 計算할

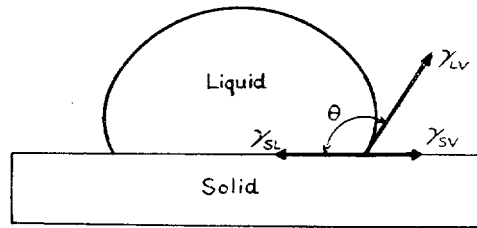


Fig 3.

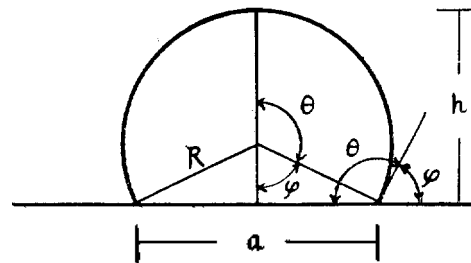


Fig 4.

수 있다.

$$\frac{h}{a} = \frac{1 + \cos\theta}{2\sin\theta} = \frac{1}{2} \cot \frac{\theta}{2} \quad (2)$$

及 $\theta = \pi - \phi \quad (3)$

本研究 結果 分度器로 實測한 接觸角과 (2)(3)式의 關係에서 算出한 值間에는 接觸點의 表面粗精度에 依해 $\pm 3^\circ$ 의 誤差가 있었다. 또 같은 黑鉛上의 試料일지라도 表面粗精度의 差異 및 溫度上昇率의 不均一等으로 $\pm 5^\circ$ 의 誤差를 나타냈다. 그러나 全體적으로 보아 Fig 1과 같은 極大點이 存在한다는 것은 뚜렷하였다. 純鐵 및 鐵-炭素合金의 表面張力은 負의 溫度係數^{5) 10)}를 가지나 炭素의 含有量에는 關係없이 一定值^{3) 4)}를 가지며 融點 近處에서 鐵의 表面張力^{3) 4) 5)}은 約 1720 dyne/cm 이다. 그러므로 γ_{SV} 및 γ_{SL} 가 어떻게 變하였는가에 는 구애됨이 없이 γ_{LV} 와 θ 를 알고 있으므로 固體-液體間의 單位面積當의 Work of adhesion (W_{SL})을 求할 수 있고 Dupré equation

$$W_{SL} = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (4)$$

와 (1)式에서 다음과 같이 表示할 수 있다.

$$W_{SL} = \gamma_{LV}(1 + \cos\theta) \quad (5)$$

或은

$$\cos\theta = \frac{W_{SL} - \gamma_{LV}}{\gamma_{LV}} \quad (6)$$

接觸角 θ 는 (6)式으로 決定된다고 볼 수 있으므로 γ_{LV} 가 一定할 때 Wettability를 減少시킬려면 W_{SL} 가 減少되어야 한다. 即 γ_{SV} 가 減少하거나 γ_{SL} 가 增加하여야 한다. 그런데 一定한 溫度에서 融鐵의 γ_{LV} 는 炭素의 含有量에 關係없이 一定하고, 200mmHg 程度의 氣圈이 γ_{LV} 에 미치는 影響은 無視할 수 있다. 그러나 黑鉛

과 融鐵間의 γ_{SL} 는 炭素含有量의 增加에 따라 增加하며 특히 4.3% 以上에서 急激히 增加하여 炭素로 飽和되어 있는 融鐵과 黑鉛의 Wettability는 아주 나빠진다고 發表되어 있다⁶⁾. 그렇다면 本研究에서 測定된 Wettability는 어느 程度 炭素含有量의 影響을 받아 γ_{SL} 가 變하였는지 또 Cerium이 擴散되어 融鐵의 表面張力과 鐵-黑鉛間의 「界面에너지」를 變化시켰는지 調査해 볼 必要가 생기게 되므로 鐵試料의 黑鉛과의 界面에 蒸着되어 있는 Cerium을 除去하기 爲하여, 鐵試料의 黑鉛과의 界面을 깨끗이 Cleaning한 後 黑鉛에서 다시 熔融시켜 보았다. 이 實驗結果는 Fig 5에서 보는 바와 같이 球狀化元素를 蒸着시키지 않았을 때의 結果와 別差異가 없었다. 이로 미루어 보아 Cerium과 炭素의 擴散에 의한 影響은 거의 無視할 수 있고 Wettability는 融鐵의 黑鉛에 對한 Work of adhesion에 依해서만 決定된다고 볼 수 있다. 이 Work of adhesion은 Fig 6에서 보는 바와 같이 黑鉛表面에 蒸着된

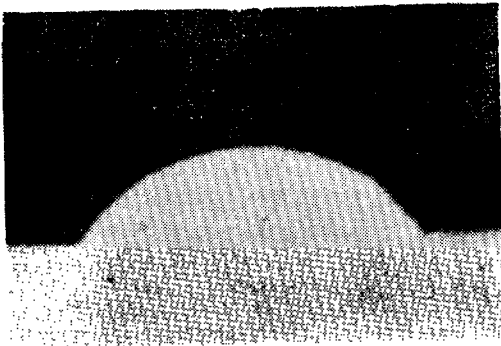


Fig 5. Re-melted iron (same material shown in Fig 2, b) on the surface of plain graphite after having separated from the surface of cerium coated graphite, in argon atmosphere.

Cerium의 量에 따라 變化되고 어떤 臨界值에서 極少點($W_{SL}=1080\text{erg/cm}^2$)을 갖는다고 볼 수 있다. 따라서 어떠한 臨界量의 球狀化元素를 含有하는 鑄鐵이 熔融狀態에 있을 때 地金과 黑鉛間의 Work of adhesion이 적기 때문에 比重이 가벼운 黑鉛은 融鐵의 表面으로 浮上할 것이다. 이로서 球狀黑鉛鑄鐵處理에서 黑鉛이 表面으로 浮上하는 現象¹⁹⁾이 說明된다.

이 臨界量의 Cerium을 蒸着시킨 黑鉛과 熔融된 鐵의 界面組織을 보니 微量이긴 하지만 擴散된 炭素의 量에 따라 組織이 조금씩 相異하였다. 그러나 大概가 Hypoeutectic structure를 가지고 있었고, 界面에서의 冷却速度가 比較의 均一하고 빠른 故로 거의 規則的 配列을 하고 있는 Dendritic Pearlite와 針狀 Cementite를 볼 수 있었으며, Fig 7과 같이 이 Pearlite內에 球狀 黑鉛이 析出되어 있었다.

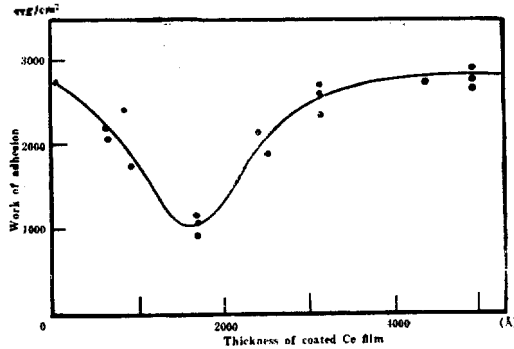


Fig 6. The work of adhesion between liquid-iron and graphite, as a function of the preliminarily coated cerium film thickness in argon atmosphere at melting point.

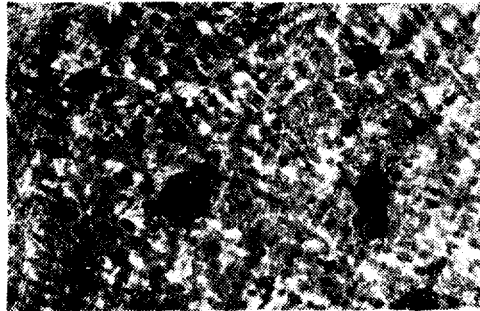


Fig 7. Microstructure in the contact area of iron and cerium coated graphite. Nodular graphite in pearlitic matrix. $\times 200$.

結 論

以上과 같은 實驗結果를 綜合하여 보면 다음과 같은 結論을 얻을 수 있다.

- (1) Cerium을 蒸着치 않은 黑鉛에 對한 融鐵의 接觸角($\theta=52^\circ$)은 Cerium 蒸着量을 增加시키기에 따라 增加하기 始作하여 Cerium量이 어떤 臨界量에 到達했을 때 極大值($\theta=115^\circ$)가 되고 이 臨界值를 넘으면 오히려 接觸角은 減少한다.
- (2) 이와 같은 事實은 鐵-黑鉛界面에 蒸着된 Cerium이 어떤 臨界濃度에 到達했을 때 融鐵의 黑鉛에 對한 Wettability가 가장 나빠진다는 것을 意味한다.
- (3) 實驗結果에 依하면 Cerium을 蒸着한 黑鉛에 對한 融鐵의 Wettability는 오로지 鐵과 Cerium이 蒸着된 黑鉛間의 Work of adhesion에만 關係되고 그 外에는 거의 다른 影響을 받지 않는다는 것이 밝혀졌다.
- (4) 鑄鐵內의 鐵-黑鉛界面에 上記한 바와 같이 어떤 臨界濃度의 Cerium이 吸着되면 鐵-黑鉛間의 Work of adhesion이 極少值($W_{SL}=1080\text{erg/cm}^2$)를 갖게 되므로 地金과 黑鉛間의 Wettability가 極減하여 黑鉛이 球狀화된다고 볼 수 있다.

(5) 接觸角이 極大가 되었을 때에 黑鉛과 接觸되었던 鐵試料의 界面의 Microstructure 를 觀察한 結果 Pearlitic matrix 內에 球狀黑鉛이 析出되어 있는 것을 볼 수 있었다.

附 記

本研究 遂行에 始終 함께 일을 도와준 當 研究室의 李載善 研究員과 李宗錫君 그리고 蒸着 및 film 두께 測定에 便宜를 주신 原子力研究所 光學室 여러분께 感謝를 드린다.

參 考 文 獻

- 1) 崔亨燮, 張志瑛; 大韓化學會誌, 7 (1), 51 (1963).
- 2) W. D. Kingery and M. Humenik, Jr., *Journal of Physical Chemistry*, 57, 359 (1953).
- 3) F. A. Halden and W. D. Kingery, *J. of Phys. Chem.* 59, 557 (1955).
- 4) C. R. Kurkjian and W. D. Kingery, *J. Phys. Chem.*, 60, 961 (1956).
- 5) B. C. Allen and W. D. Kingery *Trans. of Met. Soc. of AIME.*, 215, 30 (1959).
- 6) M. Humenik, Jr., D. W. Hall and Van Alsten; *Metal Progress*, 81, 101 (1962).
- 7) H. Morrogh and J. Williams, *J. of the Iron and Steel Inst.*, 158, 306 (1948).
- 8) G. Becker, F. Hardus and H. Kornfeld, *Arch. Eisenhuttenw.*, 20, 363 (1949).
- 9) J. J. Bickerman, *Surface Chemistry*, 2nd ed., Academic Press Inc., New York, U. S. A., 1958.
- 10) N. K. Adam, *The Physics and Chemistry of Surfaces*, Oxford Univ. Press, 3rd ed., London, England, 1941.
- 11) F. Sauerwald, B. Schmidt, and F. Pelka; *Zeitschrift fur Anorganische Chemie*, 223, 84 (1935).
- 12) J. Keverian and H. F. Taylor, *Trans. AFS*, 65, 212 (1959).
- 13) 加藤薫 及 喜多重昭, 日本姫路工業大學研究報告, 12, 23 (1960).