技術資料

室素添加에 依한 熔湯의材質 向上法

金 錫 元*

1. 序 論

요즈음 鑄物工場에서는 큐포라보다 低周波 誘導爐를 사용하여 용해하는 傾向이 增加하고 있다.

이것은 용해로에 따라 鑄鐵의 性質이 서로 다르기 때문이라고 생각하여 왔다.

一般的으로 低周波 熔湯은 큐포라 熔湯에 비해 機械的 性質이 우수한 반면 chill化 傾向이 强하고 收縮現像이 쉽게 發生한다고 보고하여 왔다. 이와같이 이들 熔湯의 特性이 서로 다른 原因으로서는 N說, O說, 不純物 原素說 等 많은 假說이 제안되었다. 그後 低周波 熔湯의 特性에 미치는 lining材의 影響, 加炭劑의 影響 等에 관한 硏究를 通하여 N이 鑄鐵熔湯의 性質, 特히 機械的 性質에 크게 影響을 미치고 있다는 사실을 發表하였다.

따라서 本 資料에서는 鑄鐵의 材質을 制御하는 方法으로 現在까지 알려져 있는 N처리에 의한 材質의 改善方法을 소개하고자 한다. 即 N添加에 의한 材質强化法과 脫N처리에 의한 材質軟化法에 관하여 說明하고자 한다.

2. N이 鑄鐵熔湯의 性質에 미치는 影響

2.1 低周波 熔湯과 큐포라 熔湯의 차이점

低周波爐에서 용해된 鑄鐵 熔湯의 性質에 관한 硏究는 주로 과거에 많이 使用되어왔던 큐포라 熔湯과의 比較로 부터 시작되었다. 低周波 熔湯의 特性은 큐포 熔湯에 比하여 强하고 硬하며 chill化 되기 쉽고 收縮現象도 크다고 한다.

岡田에 依하면 低周波 熔湯은 機械的 性質이 우수하고 chill化 傾向이 잘 나타나는 것은 熔解時 강재 배합율과 관련이 있으며 강재 배합율이 많은 편이 이러한 傾向이 현저하다고 報告하고 있다.

이러한 原因은 低周波 誘導爐에서 강재 배합율이

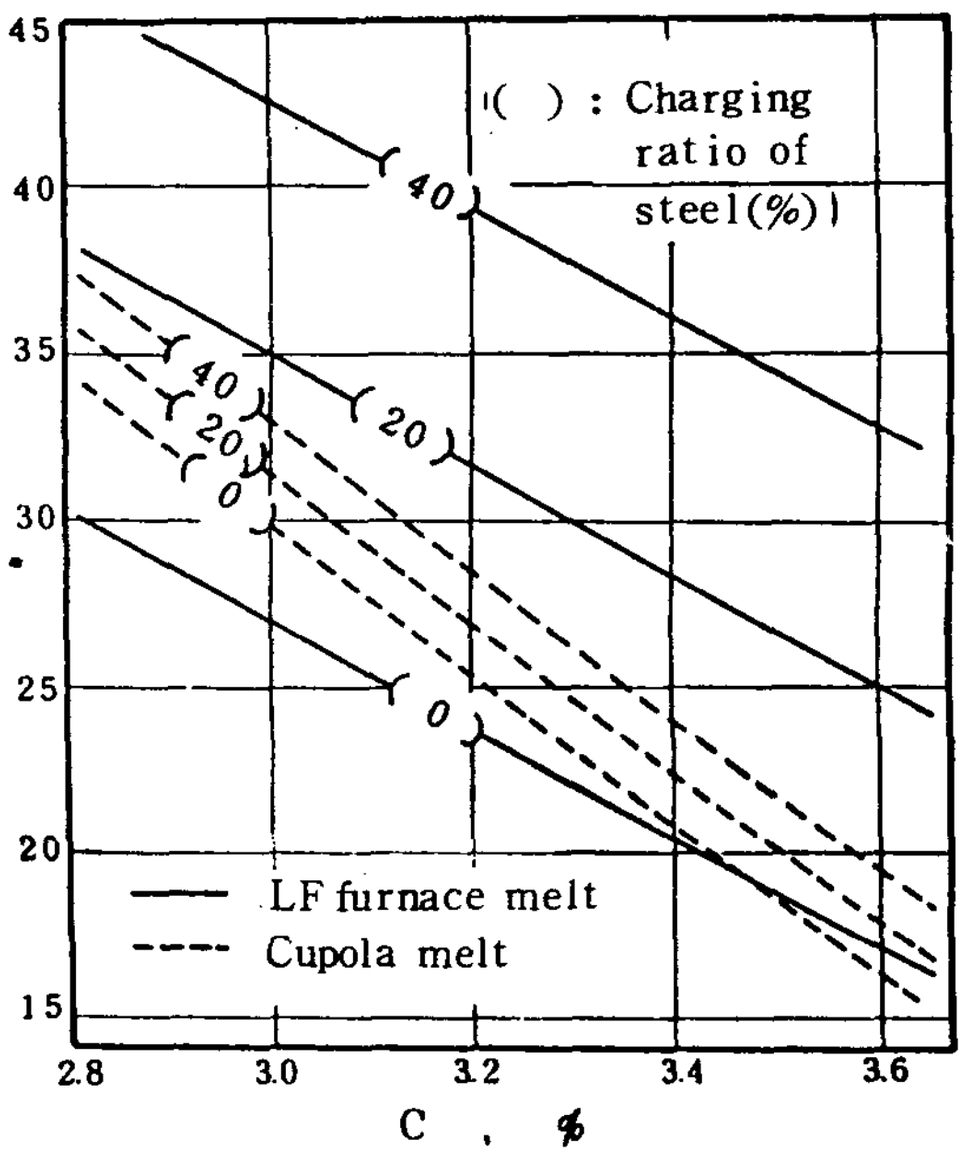

Fig. 1 Comparision low freqency furnace melt with cupola melt on TS. (2.14% Si)

增加하면 鑄鐵 熔湯 中의 N量이 많아지므로 機械的 性質의 變化를 초래하게 된다.

그러나 誘導爐 용해에서 강재 배합율의 增加에 의한 鑄鐵 熔湯 中의 N量이 增加되는데 起因한다는 理論에 관해서는 다른 見解도 있다.

禁田이 酸性 lining 高周波 誘導爐에서 강재 배합율의 變化에 따른 熔湯中 N의 變化를 測定한 結果는 Fig 4 와 같다.

여기서 熔湯中 N은 配合 地金中의 N量에 依存하며 강재 배합율이 많은 편이 N量은 減少하고 있다. 또한 低周波 熔湯이 큐포라 熔湯의 경우보다 N量이 더

* 全北大學校 工科大學 金屬工學科敎授

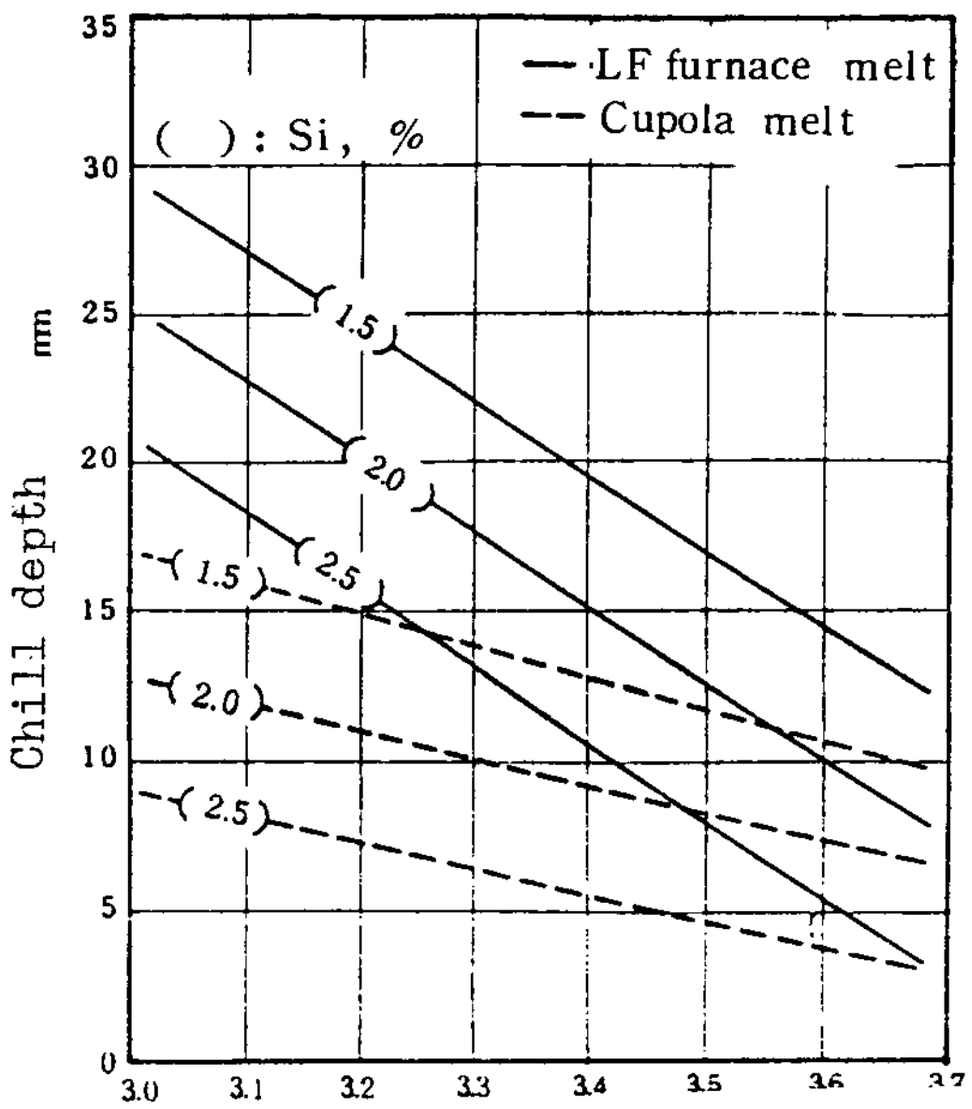

Fig. 2 Comparision of low freqency melt with cupola melt on chill depth.

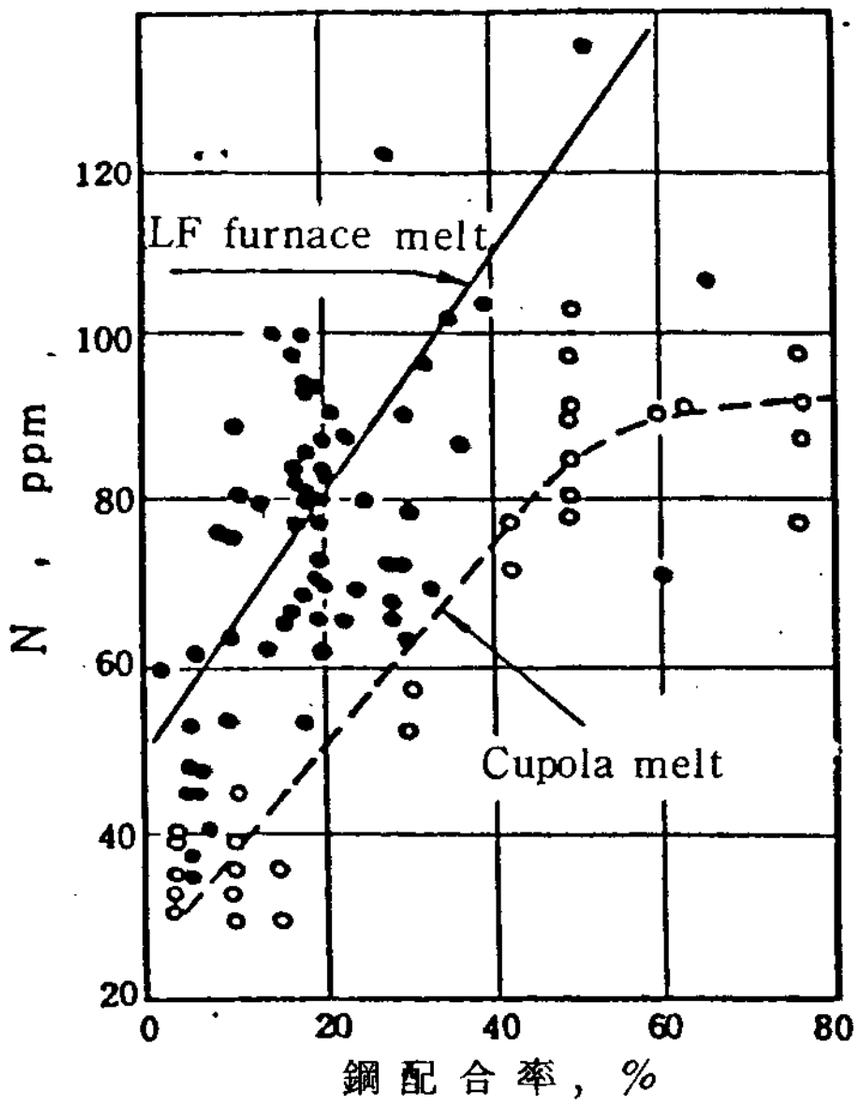

Fig. 3 Effect of steel scrap charging ratio on N content in melt

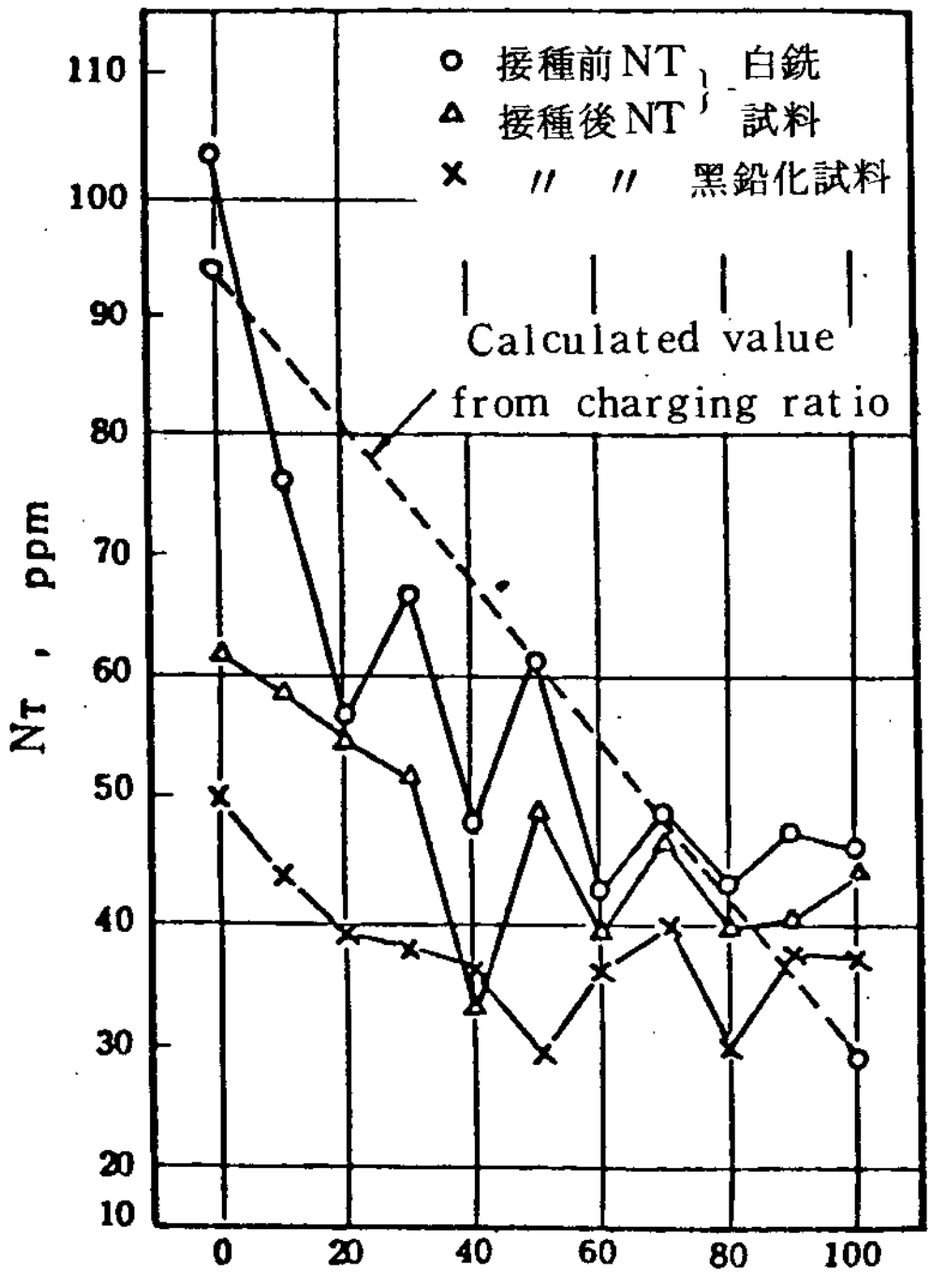

Fig. 4 Relationship between N and charging ratio of steel scrap.

욱 적어지므로 成熟度도 低周波 熔湯이 減少하고 있다.

上記의 상반된 結果를 보면 低周波 熔湯이 큐포라 熔湯과 相異한 特性을 갖는 要因은 강재 배합율 외에 다른 因子의 作用에 起因한다고 생각할 수 있다. 이러한 관점에 착안하여 中江은 용해시 添加되는 加炭劑中의 N의 作用에 對하여 다음과 같은 檢討를 하였다.

2.2 鑄鉄材質에 미치는 加炭劑의 影響

各種 加炭劑 中의 N量(%)에 관한 문헌 및 中江의 分析結果는 表1과 같다.

Table 1 N content of various carbon raiser

	N量 %	備　　考
Pitch cokes	0.63	岡田, 中江, 祖父江
電極黑鉛		} 横井 : 鑄物, 45 (1973)
SiC	0.15～0.5	10, 34
Gilsonite	2.4	M.H.Davison :
Cokes	0.8	Modern Castings,
木　　炭	0.6	(1963) 10, 528
電極黑鉛	〈0.1	

上記의 加炭劑 中에서 一般的으로 많이 利用되고 있는 전극흑연과 pitch cokes를 선정하여 N量(%)의 變化가 鑄鐵材質에 미치는 영향을 조사한 結果를 Fig5 및 Fig 6에 나타내었다.

上記의 두가지 加炭劑를 各各 使用하여 용해한 용탕중 含有元素의 差異는 C, Si 이외에 N量이 20～40ppm, S가 0.01～0.02 % 이었고, O, Cr, Ti,

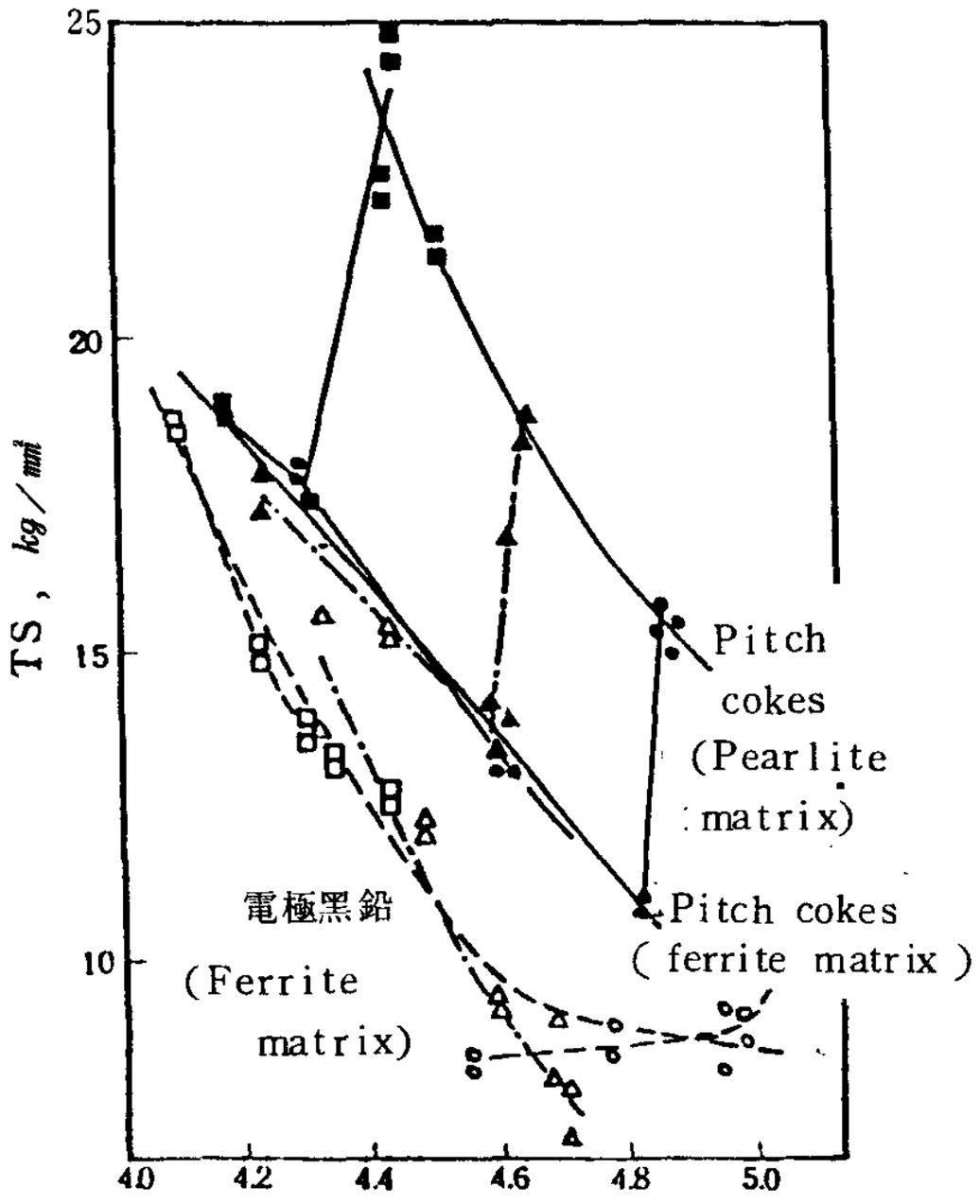

Fig. 5 Effect of carbon raiser on tensile strength.

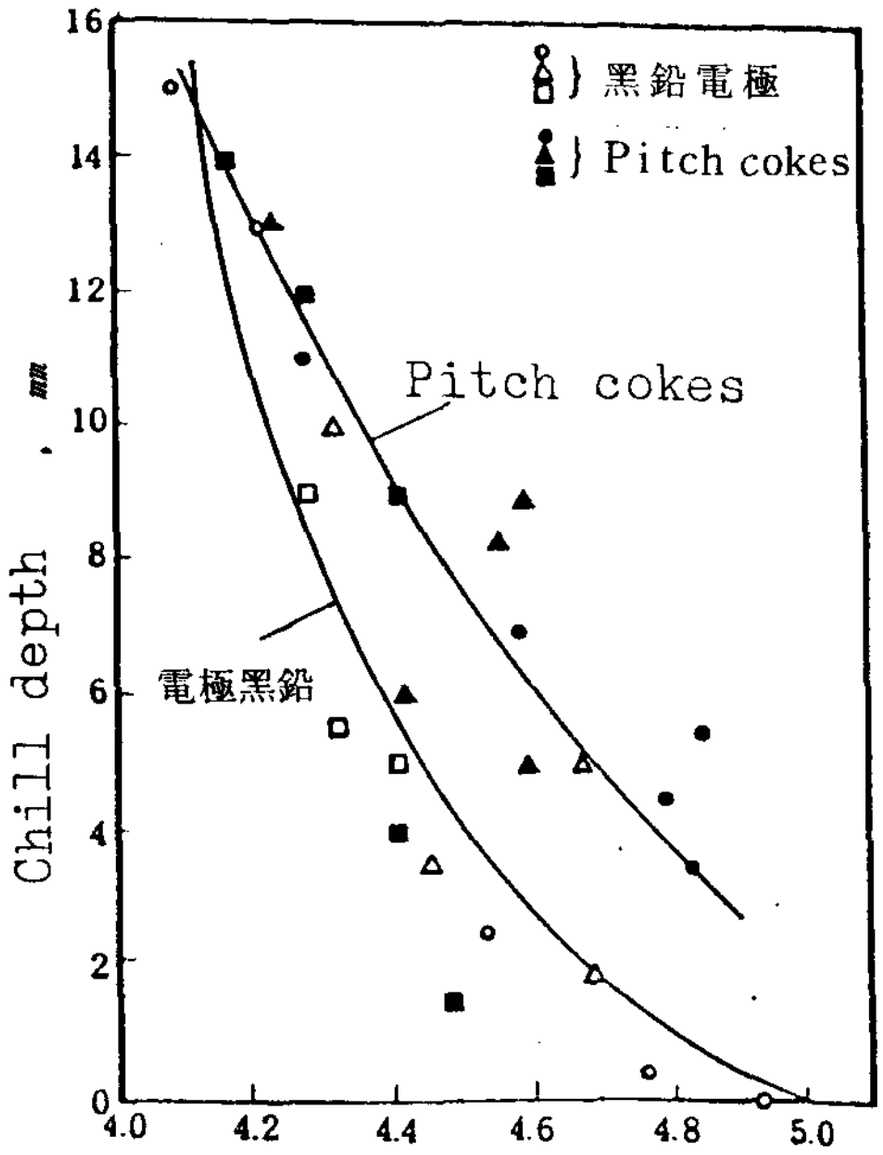

Fig. 6 Effect of carbon raiser on chill depth (mm)

등의 不純物 原素量은 두 熔湯에서 거의 同一하였다.

따라서 鑄鐵熔湯의 性質 (引張强度, chill 깊이)에 差異가 생기게 되는 주요 原因은 加炭劑 中의 N이라고 생각된다.

따라서 鑄鐵의 機械的 性質 (引張强度, 硬度)에 對한 底周波 誘導爐 熔湯의 特性은 主로 實驗에 使用한 加炭劑 中의 N의 영향이라고 보는 것이 타당하다.

以上의 사실로 부터 종래에 주철의 기계적 性質을 제어하는 수단으로서 C量, Si量에 의한 方法 이외에 N量에 의한 材質의 向上을 생각할 수 있다. 따라서 N에 의한 材質의 改善 方法에 관하여 다음과 같이 檢討하기로 한다.

3. 鑄鐵熔湯의 N處理

鑄鐵의 機械的 性質을 N으로서 제어하는 方法은 N添加와 脫N處理의 두가지 方法이 있다. 表2에 N 添加劑와 脫N劑의 종류 및 성질을 나타내었다. N添加劑는 CN가스가 發生되지 않도록 添加劑의 條件을 선정하고, 脫N劑로서는 N과의 親化力이 강한 元素인 Ti, Zr을 함유한 合金을 利用한다.

Table 2 Kinds and property of nitrifying agent.

N 處 理 劑		諸 性 質
N添加劑	Fe-Mn-N	70 Mn-4.4 N
	Fe-Cr-N	58 Cr-6.4 N
	Si_3N_4	44 N 昇華點 1,900 ℃
	Hexamine	40 N 昇華點 263 ℃
脫 N 劑	Si-Zr	47 Si-36 Zr
	Si-Mn-Zr	53 Si-5.9 Mn-5.9 Zr
	Fe-Ti	25 Ti

3.1 N 添加處理

먼저 적당한 N 添加劑와 그 添加方法을 명확하게 할 目的으로 다음과 같은 實驗을 하였다. 實驗의 대상은 GC20 상당의 溶湯에 表2의 各種 N 添加劑를 爐中 및 爐前에 添加하였다. 實驗結果로 부터 N量과 △TS와의 관계를 Fig 7에 나타내었고 △TS는 다음 式으로 부터 求하였다.

$$\triangle TS = TS - (102 - 82.5Sc)$$

卽 △TS는 引張强度의 실측치 (TS) 와 化學成分으로부터 求한 계산치 (102−82.5Sc) 의 差異이다. 이 結果에 의하면 鑄鐵의 機械的 性質(引張强度) 은 N添加劑의 종류에 따라 그다지 差異가 없으나 鑄鐵中의 N量에 크게 依存하고 있다. 卽 N量이 10 ppm 增加 하므로써 인장강도는 약 0.7 ㎏/㎟ 增加 하였다.

本 實驗에 使用한 N 添加劑中 Hexamin은 승화점

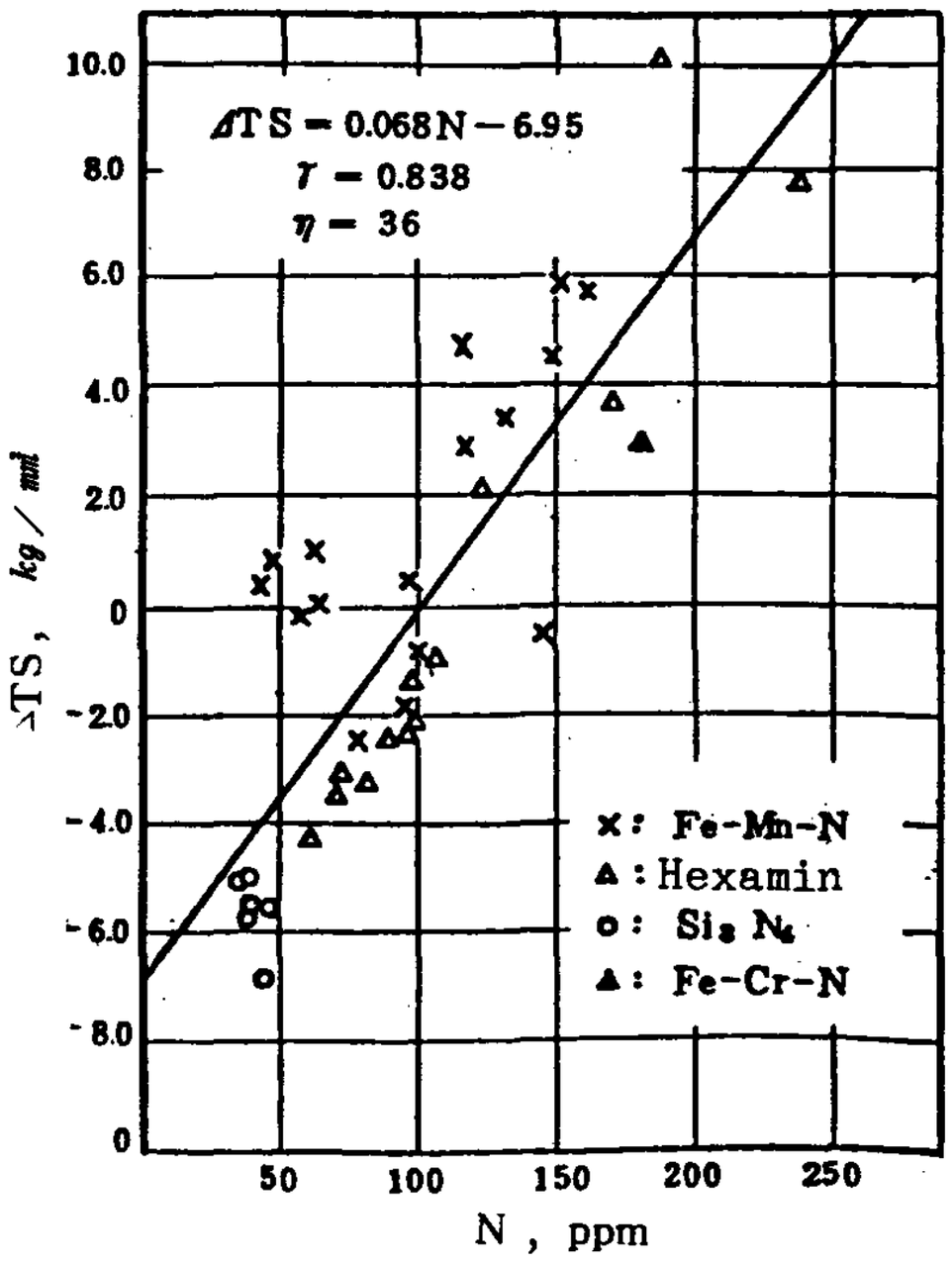

Fig. 7 Relationship between ΔTS and N content in cast iron (GC 20)

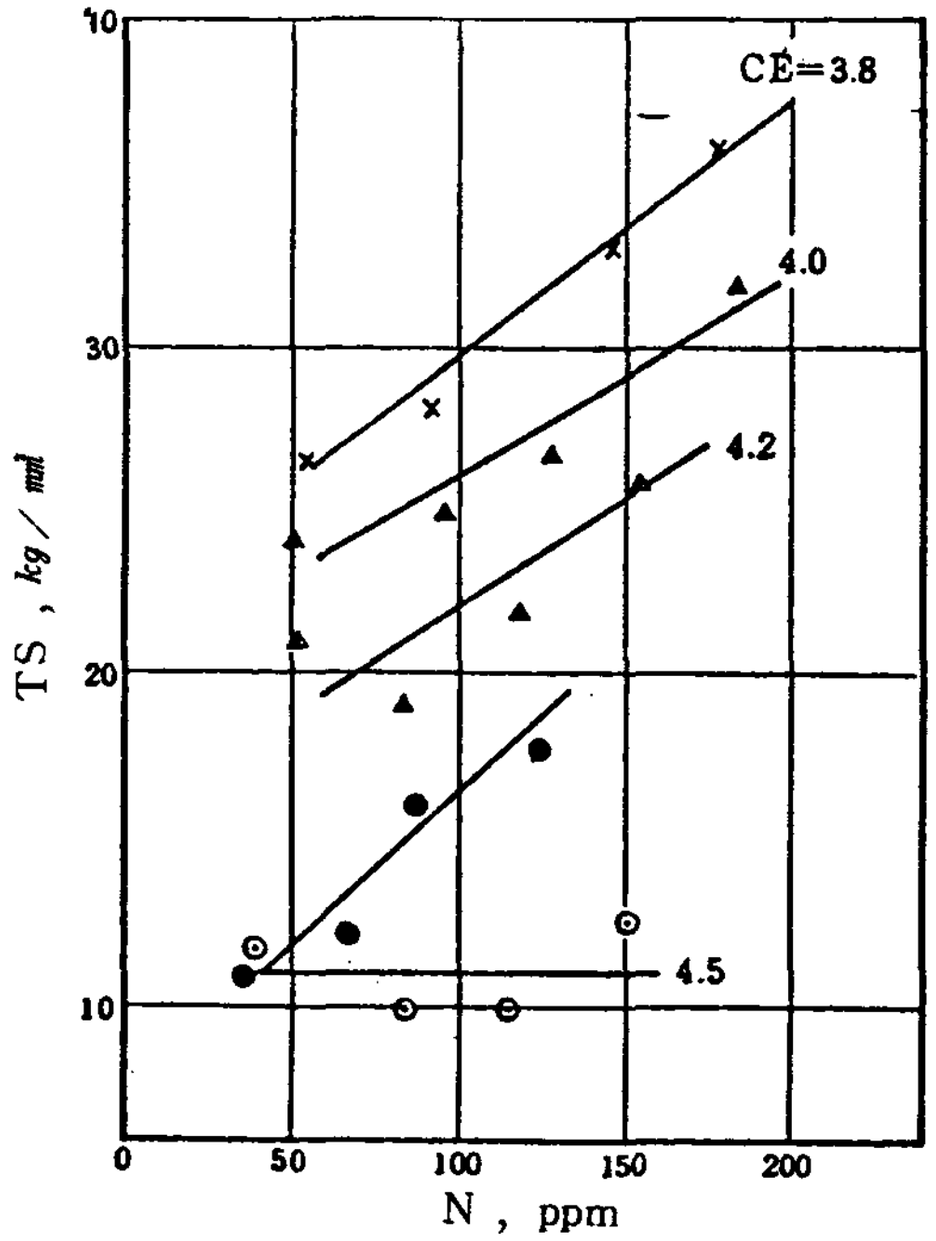

Fig. 8 Relationship between tensile strength (30 φ) and N content (ppm)

이 낮기 때문에 添加時 phospherizer가 必要하고 Fe-Cr-N은 一般的으로 Cr의 混入을 초래하며, Si_3N_4이 未熔解 狀態로 남아 있을 때 熔湯의 性質에 극히 나쁜 영향을 준다. 따라서 Fe-Mn-N이 가장 좋은 N 添加劑라고 생각된다. 여기서는 N 添加劑로서 Fe-Mn-N을 使用하였을 경우 鑄鐵의 材質에 미치는 N의 영향을 定量的으로 檢討하기 위하여 다음과 같은 實驗을 하였다.

CE値의 영향 : CE 5 수준 (3.8~4.5)
N量 4 수준 (40~160 ppm)

두께 민감성 : 13 φ ~ 30 φ, 30 φ ~ 100 φ
N量 40 ~ 70 ppm

1) CE値의 影響

N添加에 의한 鑄鐵의 强化法을 實用化 하기 위하여 化學成分 (CE)의 영향을 조사하였다. Fe-Mn-N의 前添加 (0~1.0%)에 依하여 N量을 變化시켰다. N 添加時 Mn量이 變化하지 않도록 하기 위하여 Fe-Mn을 添加하고 또한 Chill化 現像을 防止할 目的으로 0.3% Fe-Si로 接種하였다.

實驗結果를 Fig 8과 Fig 9에 나타내었다. 여기서 CE=4.5%의 계열을 除外하고 鑄鐵의 引張强度는 N 含量에 比하여 增加하였다. 그러나 일부 계열에서

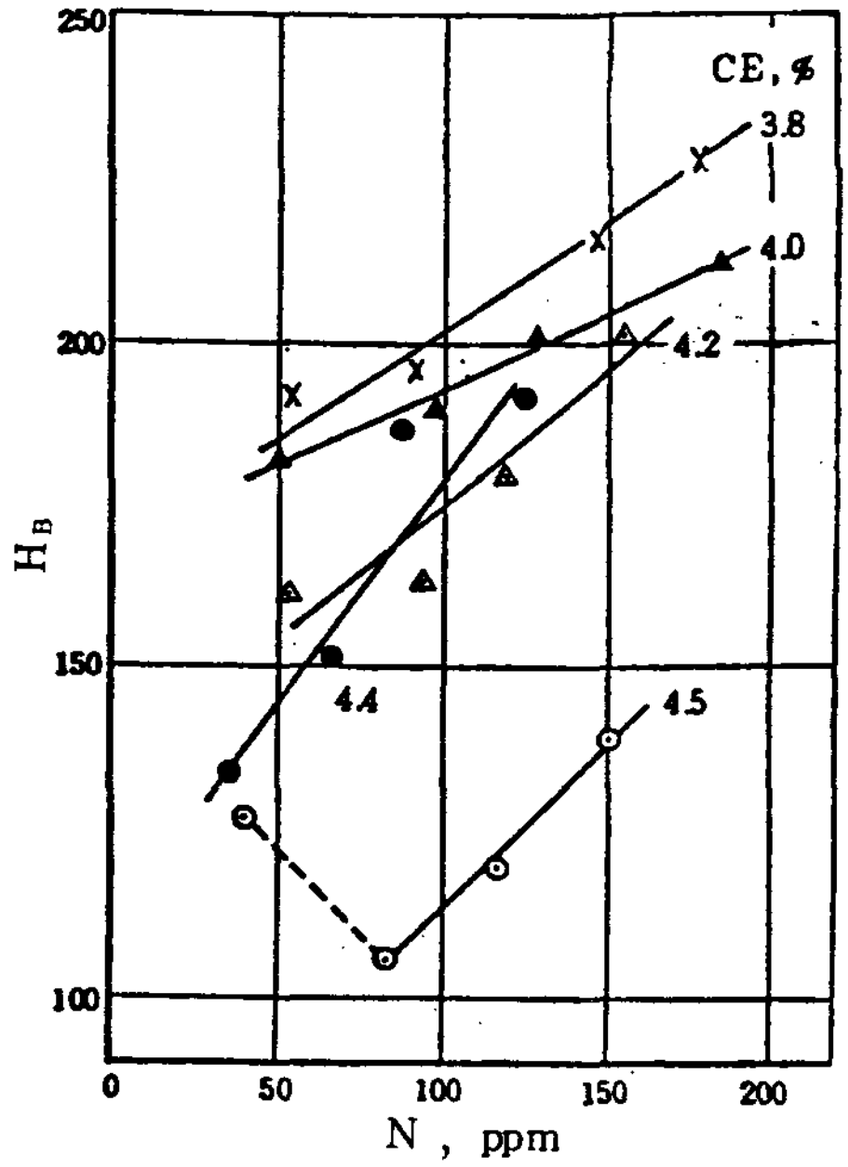

Fig. 9 Relationship between H_B (30 φ) and N content (ppm)

는 80ppmN 부근에서 引張强度 및 硬度가 모두 低下하는 傾向을 나타내고 있다.

N 添加 鑄鐵의 材質을 檢討할 目的으로 上記의 結果를 成熟度와 비교경도로 나타내면 Fig 10 및 Fig

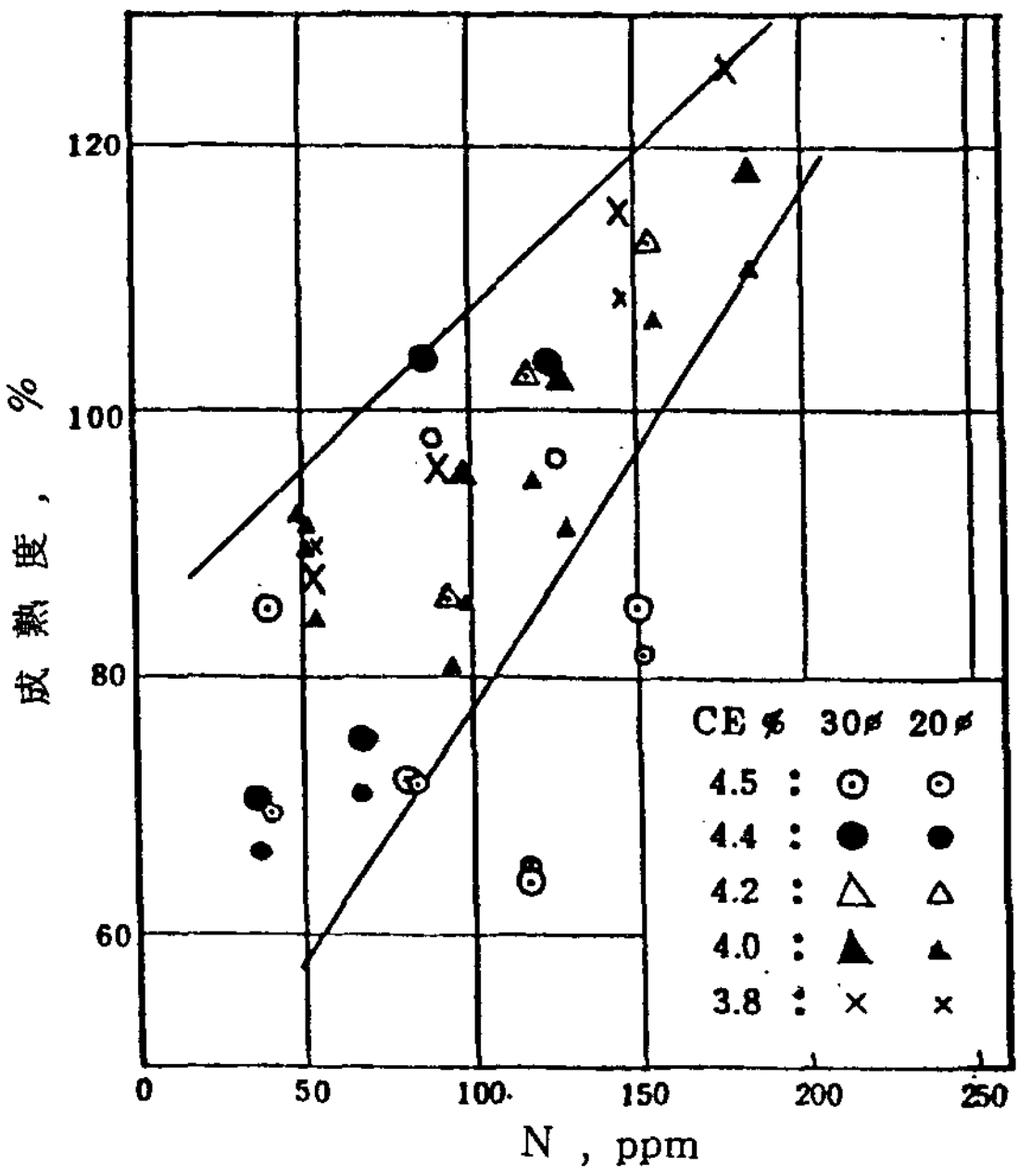

Fig. 10 Relationship between N(ppm) and degree of normality.

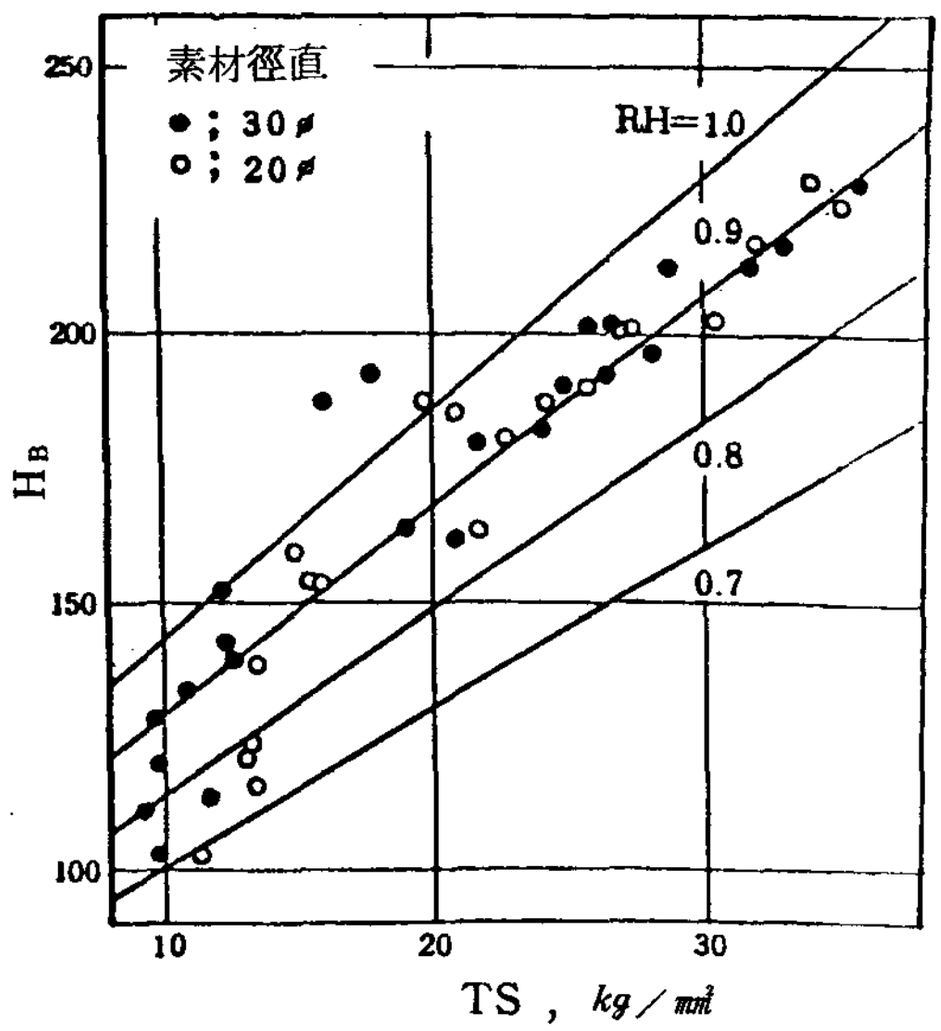

Fig. 11 Relationship between TS and H_B.

11과 같다. 本 실험 범위 (CE = 4.5 % 除外) 에서 成熟度와 N量과의 관계는 비례하고 있다. 한편 N添加鑄鐵의 비교경도를 약0.9로 一定하게 하고 비교경도에 미치는 N量의 영향은 확인하지 못하였다.

以上의 實驗結果로 부터 10ppm N의 增加에 따라 인장강도는 0.6 kg/mm², 硬度는 3H_B 증가하는 것을 확인하였다. 그러므로 N添加에 의해 인장강도를 5 kg/mm² 이상 증가시키는 것은 가능하다고 생각된다. 또 이들의 結果는 Fig 7과 일치하고 재현성도 우수하다.

2) N添加 鑄鐵의 두께민감성

N添加量의 변화에 따른 鑄鐵의 두께 민감성과 鑄造缺陷 (fissure defect) 發生의 한계를 알아보기 위하여 N量을 40～170ppm으로 變化시키고 이것을 30ϕ～100ϕ의 鑄型에 鑄込하였다. N量과 引張强度 및 시료 직경과의 관계는 Fig12와 같다. N添

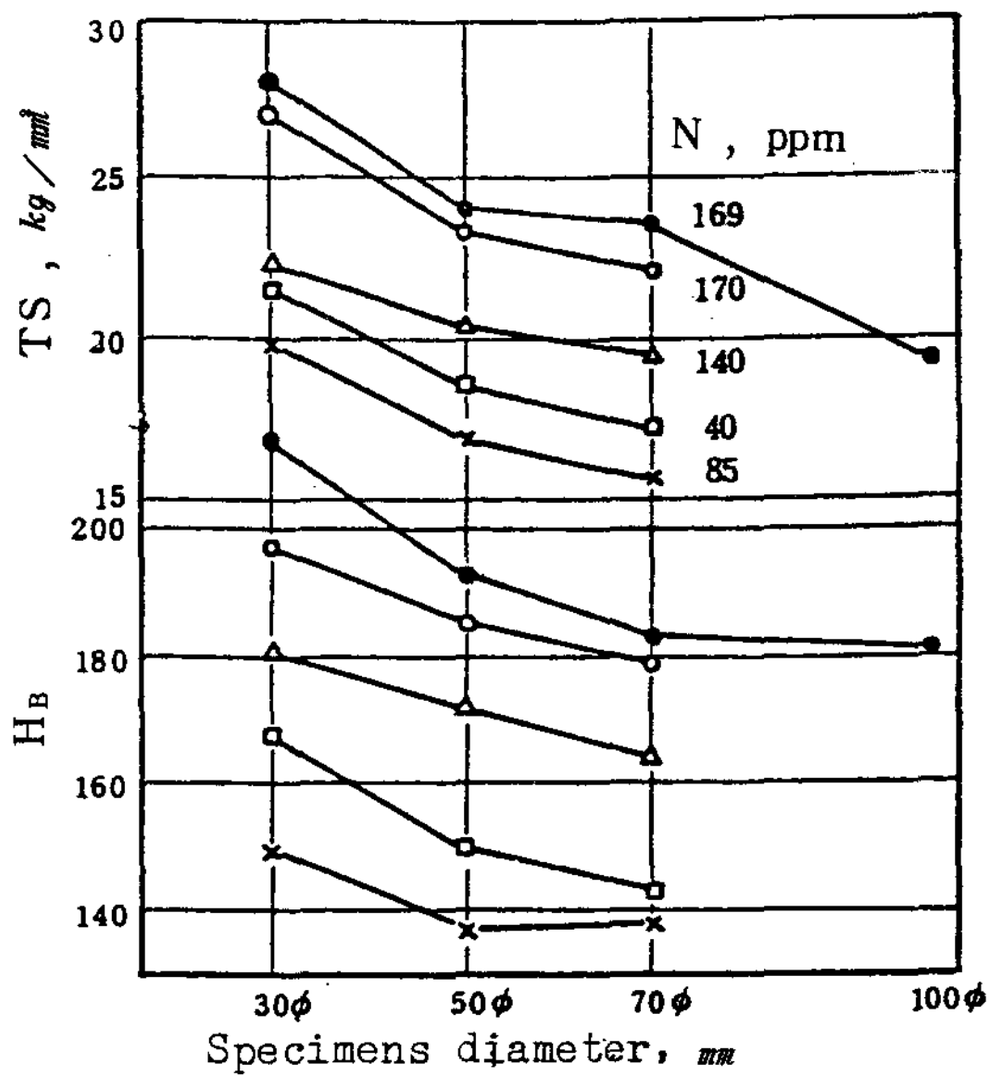

Fig. 12 Thickness sensitivity of N additional melt (3.2/3.3 C, 2.6/2.8 Si, 1.0/1.2 Mn)

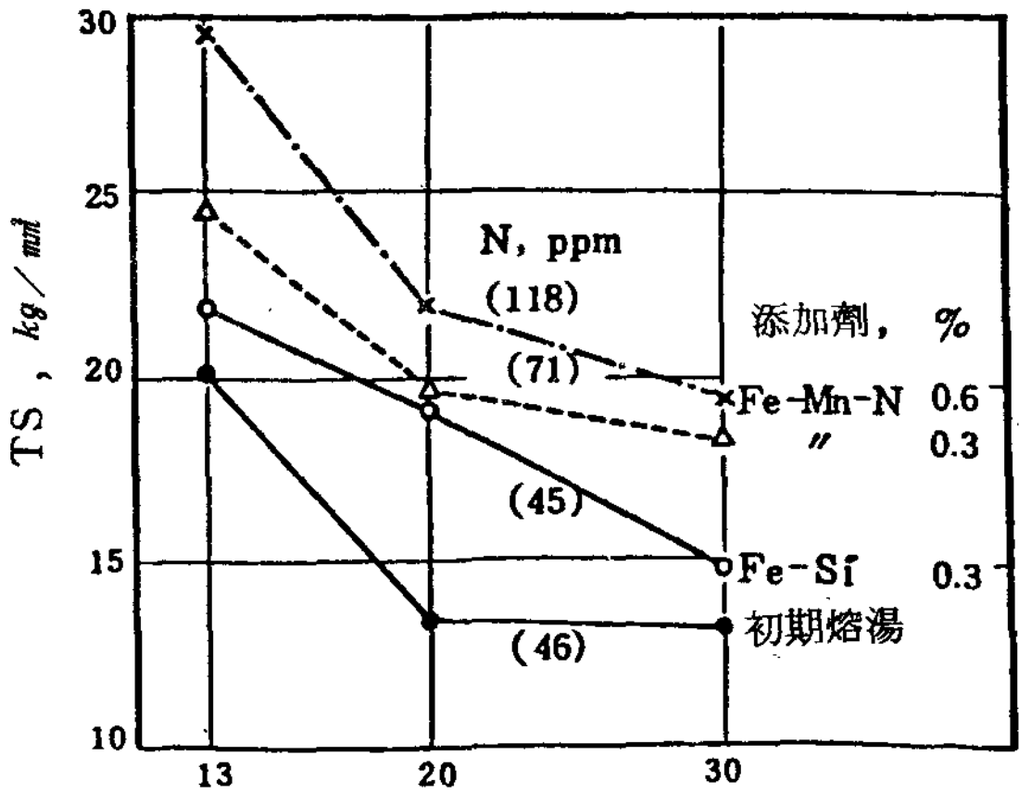

Fig. 13 Effect of N on thickness sensitivity of cast iron.
(3.5% C- 2.6 % Si- 0.3 % Mn)

加에 의하여 引張强度가 增加하지만 시료의 直徑이 커짐에 따라 오히려 減少하는 傾向은 N量에 의한영향이 아니라고 생각된다. Fig13은 直徑의 크기를 13ϕ～30ϕ로 變化시켰을때 두께 민감성을 나타낸다. 그림13에서 알 수 있는 바와 같이 N量의 大小에도 불구하고 鑄鐵의 두께 민감성은 거의 비슷한 傾向을 나타내고 있다. 이러한 結果로 부터 N添加에 의하여 强化된 鑄鐵은 一般鑄鐵과 同等한 두께 민감성과 비교 경도를 나타내며 두꺼운 鑄物을 제외하고는 實用상 주조결함 (fissure defect) 發生의 위험도 없다고 생각된다. 따라서 N添加 鑄鐵은 成熟度를 높게하기 때문에 同一 材質을 얻기 위해서 보통鑄鐵보다 높은 CE値에서도 가능하며 shrinkage, chill 의 防止策으로도 유리하다고 할 수 있다.

3.2 脫N處理

지금까지는 N添加에 의한 材質의 强化法을 說明하였지만 强化現像과 반대로 鑄鐵 中의 N을 脫가스함으로서 재질을 軟化시키는 것을 생각해보면 鑄鐵 中의 N은 熔湯을 眞空 脫가스 하여도 減少되지 않는다. 여기서는 鑄鐵中의 N을 化合劑로서 固定하는 方法을 檢討하였다. N 固定劑에 관한 脫N劑로서는 表2에 표시된 Zr 과 Ti 合金을 사용한다.

Pitch cokes계의 加炭劑를 使用하여 N量이 비교적 높은 熔湯에 爐中 또는 爐前에서 Zr을 添加할

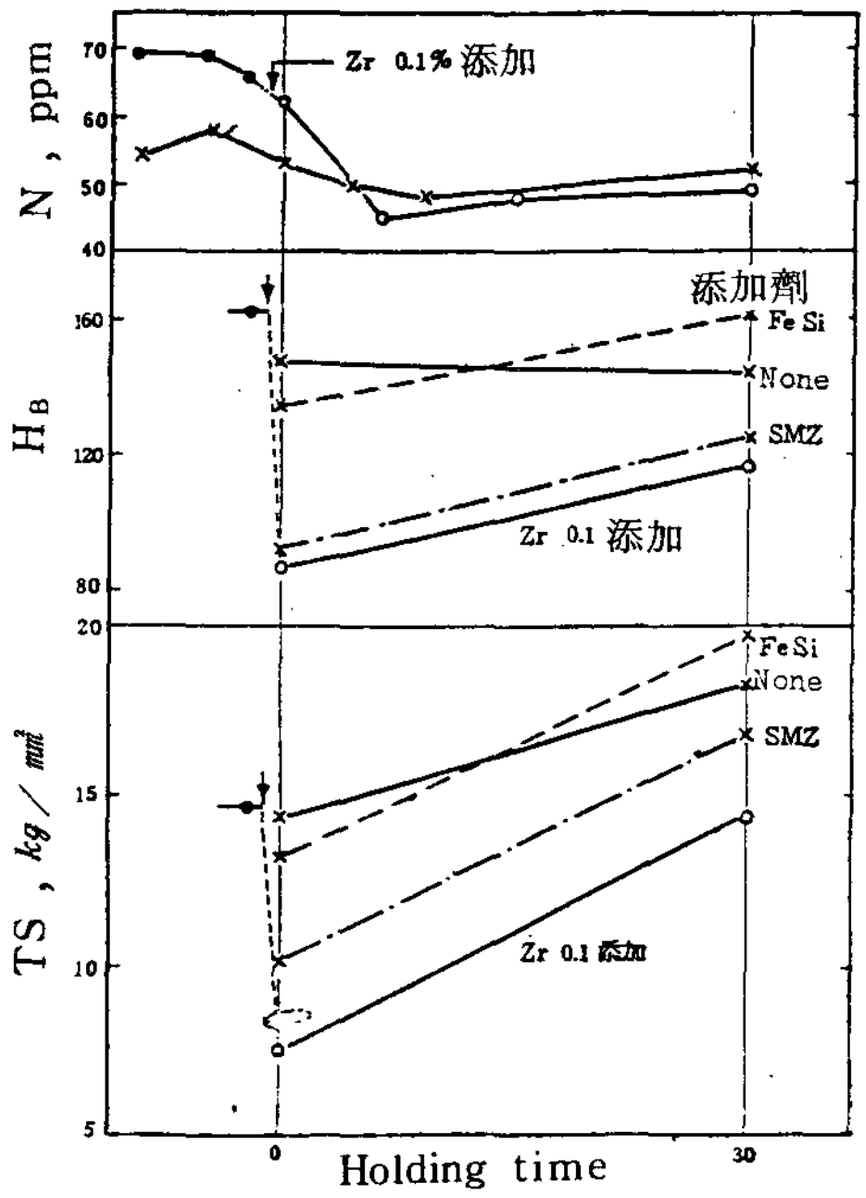

Fig. 14 Effect of denitrifying treatment on cast iron melt. (Addition : Zr, 3.5-3.6%C, 2.8-2.9%Si)

경우와 添加하지 않을 경우의 結果를 그림14에 나타내었다. CE = 4.5% 정도의 過共晶 鑄鐵(60ppm N)에 Zr을 0.1% 添加하였을 경우 引長强度는 15kg/mm^2에서 8kg/mm^2로 경도는 160H_B에서 90H_B로 감소되었다. 이러한 現像은 0.02% Zr(Si-Mn-Zr 0.3% 接種)의 경우에도 비슷한 傾向을 나타내지만 Zr에 의한 添加 효과가 아니고 N의 固定作用에 의한 것이라고 생각된다. 脫N劑로서 Fe-Ti를 使用하여 1 ton 低周波爐로 실험한 結果를 Fig

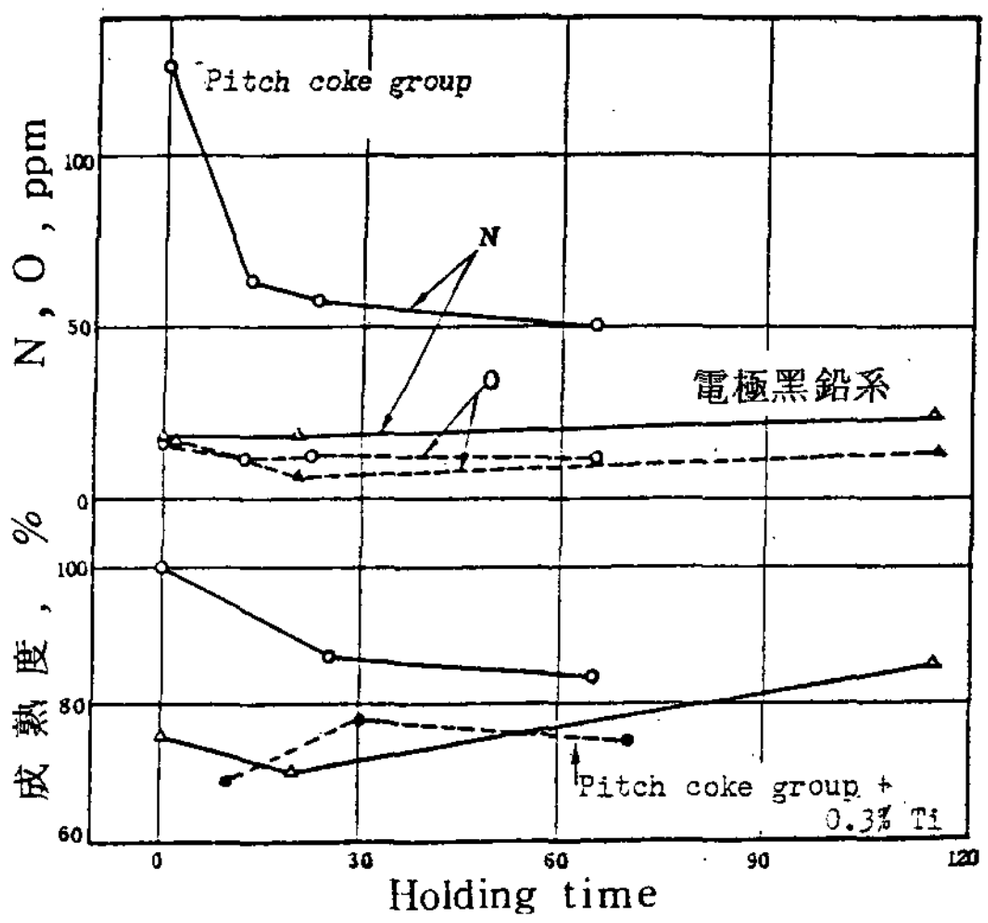

Fig. 15 Effect of Ti addition on degree of normality of cast iron

15에서 나타내었다. 이 實驗에서는 加炭劑로 pitch cokes와 전극흑연을 使用하여 pitch cokes로 加炭된 熔湯에 대해서만 Ti 添加의 효과에 대한 實驗을 실시하였다. 3가지의 熔湯을 比較 檢討한 結果, N量이 많은 pitch cokes로 加炭된 熔湯이 전극흑연으로 加炭된 熔湯보다 成熟度가 높다. 그러나 pitch cokes계의 熔湯에 Ti를 添加함으로써 成熟度는 전극흑연계의 熔湯과 同一한 level로 되므로 Ti에 의한 N의 固定作用으로 볼 수 있다. 以上의 사실로부터 N量이 많은 熔湯에 Zr, Ti를 添加함으로써 材質을 軟化시킬 수 있다고 생각된다.

4. 結　　論

鑄鐵의 材質을 제어하는 수단으로써 종래에는 주로 C, Si 量을 調定하는 方法을 使用하여 왔으나, 低周波爐에서 熔解한 鑄鐵의 材質은 鑄鐵中의 N이 鑄鐵의 機械的 性質에 크게 영향을 미친다. N에 의한 材質의 변화를 檢討하여 實用化하면 보다 더 좋은 鑄鐵의 材質의 强化 元素로서 比較的 安定된 元素이며, N에 의한 鑄鐵의 强化는 다음과 같은 機構에 의해서

强化 된다고 생각된다.

1) Pearlite 安定化 : ferrite 의 生成을 억제한다.

2) Pearlite의 强化 : N量과 Pearlite의 硬度와는 상관성이 있다.

3) 黑鉛形態의 改善 : 黑鉛의 形態를 A形으로 만들어 주며 黑鉛의 길이를 줄여준다.

그러나 두꺼운 鑄物에서는 N添加에 의하여 fissures defect의 發生과 chill, 깊이를 增大하는 傾向이 있으므로 各 工場에서는 N處理를 實用化할 경우 使用 方法을 신중히 檢討하여야 할 것이다.

Reference

1. 田江秀雄 ; 日本鑄物協會 講習會敎材 (1978), 21 ~ 33.
2. R. Carlson ; AFS Trans. 75 (1967), 113.
3. 中島, 高谷, 石原 ; 日本鑄物協會 鑄鐵部會 資料 6-3-11 (1974)
4. 岡田, 前橋, 川又, 石田 ; 鑄物, 41 (1969), 12, 985.
5. 岡田, 中江, 祖父江, 横井 ; 鑄物, 45 (1973), 7, 592.
6. 岡田, 中江, 祖父江, 横井 : 鑄物, 45 (1973), 10, 896.
7. 森田, 水野 ; 日本鑄物協會 鑄物部會 資料 6-2-8 (1974)

1984年度 中小企業指導事業案內

中小企業振興公團은 중소기업이 안고 있는 기술, 경영상의 제반문제점을 해결해 줌과 동시에 개발의욕을 고취시키기 위하여 국내, 외전문가들로 하여금 직접 현장에 찾아가 진단, 처방하는 방식의 指導를 실시하여 경영개선 및 생산기술향상에 기여하고 있아오니 中小企業者 여러분의 많은 活用있으시기 바랍니다.

指 導 對 象

☐ 제조업을 영위하는 全중소기업체
※ 近代化·協同化·系列化業體 및 最高經營者硏修 履修業體 우선 지도 실시

指 導 方 法

☐ 국내전문가 지도(경영, 기술)
· 종합진단지도 부문진단지도 설계, 제작에 의한 지도
☐ 외국인 전문가초청지도(기술)
☐ 해외견학지도
☐ 해외기술연수(기능인력 日本 파견등)

指導費用負擔

☐ 국내전문가지도 : 1人1日當 5,000원
☐ 외국인전문가초청지도 : 1人1日當 1日 ~ 20日 : 30,000원
21日 ~ 40日 : 50,000원
41日 以上 : 별도 정함.
※ 指導日數 결정은 문제점 해결에 소요되는 日數를 공단지도사와 협의 결정
☐ 해외견학지도 : 소요경비중 일부 공단 지원

指導申請方法

☐ 신청서류 : 지도신청서 (公團소정양식) 1部
☐ 접 수 처 : 中小企業振興公團 指導管理部

指導優秀業體에 對한 支援

☐ 施設·運轉資金 우선지원 및 해외견학, 기술연수 기회부여
☐ 지속적인 사후관리
※ 기타 상세한 사항은 당 공단 지도관리부로 문의하시기 바랍니다.

서울 영등포구 여의도동 27-2, 783-9611 (代)