論 文

회주철의 접종효과에 미치는 S의 영향

鄭 禮 秀*, 金 仁 培**, 朴 翊 旻**

Influence of Sulfur on the Inoculation Effect of Gray Cast Iron

Yae-Soo Chung*, In-Bae Kim**, Ik-Min Park**

Abstract

The effect of sulfur content and inoculant on solidification microstructure and mechanical properties of gray cast iron have been investigated.

The main results obtained are as follows,

1. In the FeSi3Ca1Ba inoculated irons, with the variation of sulfur content, low sulfur levels(~0.03 %) yield low chill depth, high tensile strength, good wear resistance and type A graphite with a pearlite matrix. High sulfur levels(> 0.08%) provide high chill depth, low mechanical properties and type D graphite with small amount ferrite.
2. In case of inoculant variation with normal FeSi, FeSi3Ca1Ba, 30CaSi and uninoculation at 0.03 %S level, lower chill depth and higher tensile strength was obtained in the order ; 30CaSi, FeSi3Ca1Ba normal FeSi, uninoculation.

1. 서 언

회주철중에 통상 0.2% 이하로 함유되는 미량원소 S(sulfur)는, 탄소의 용해도를 감소시키고, 탄소의 활동도(activity)를 증가시키지만 실제는 chill화 조장 원소로 보고되어 있고, 특히 Mn이 적은 회주철에는 응고도중 FeS를 형성하여 공정 셀(eutectic cell)의 성장을 방해하고 과냉을 증가시켜 백선화까지 조장시키는 유해원소로 보고되고 있다.[1~4]

한편 S는 액체-오스테나이트 계면의 표면장력을 감소시켜 흑연핵 성장을 촉진시키고, 또 접종제중에 소량 포함되는 Ca, Ba, Sr 등과 sulfide를 형성하여 흑연 핵생성 장소를 제공하는 유익한 원소로도 보고되고 있다.[5~8] 회주철의 응고거동에 미치는 S의 영향은 이와같이 1) 공정 cell 응고의 방해 및 2) 핵생성 촉진의 작용으로 대별되지만, 이들 작용은 Mn량과 S량의 비, 접종제, 접종방법 등의 공정변수에 따라 크게 변화해서 응고 후 조직 및 기계적 강도에서의 재현성의 결여 문제가 지적되어 왔다.[9, 10]

회주철에서의 S의 영향에 관한 연구결과에 의하면, Wallace 등은 0.01% 정도의 극저 S나 0.4%의 극고 S은 칠화증대, 강도저하 등으로 유해하고, 그 중간영역의 S량이 적당하다고 보고하고 있고[11], Suzuki 등은 출탕전 가탄접종시 고황인 0.12% S가 가장 유효하다고 했고[12], 또 Nakae 등은 0.08%의 고 S에 비해 0.03%의 저 S의 경우가 chill화를 저하시키고 강도를 향상시켜 접종효과가 크다고 보고하고 있다.[13]

이처럼 유효한 S량에서도 이견을 보이고 있고, 또 이들 연구의 대부분이 상용 0.02~0.15%의 S량 범위에서 응고조직 및 기계적 성질에 미치는 S의 영향을 충분히 설명을 해주지 못하고 있는 실정이다. 그래서 본 연구에서는 상용 GC 25~30급 회주철에 Ca, Ba를 소량 함유하는 Fe-Si 접종시 S함

*현대엔진(주) 기술연구소(Research & Development Center, Hyundai Engine & Machinery Co.)

**부산대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering, Pusan National University)

량을 0.01~0.15%로 변화시키면서, 흑연형상 및 기지 응고조직, 그리고 인장강도, 내마모성 등의 기계적 성질에 미치는 S의 영향을 조사했고, 또 접종제의 종류에 따른 접종효과의 변화에 대해서도 검토했다.

2. 실험방법

시편의 용해는, 25Kg 3000Hz 고주파 유도로에서 POSCO 선철을 55%, SOREL 선철을 25%, 강설을 20%로 장입 용해하고, Fe-Si 및 Fe-Mn을 첨가하여 GC 25급으로 성분조정 후, 1480℃에서 용탕을 출탕시키면서 tapping stream에 FeSi, CaBa, CaSi 등의 접종제를 0.3% 접종하고 교반후 약 1350℃에서 30mmφ 환봉 및 8mm 급냉 chill 시편을 주입했다.

각 시편의 C 및 S 분석은 탄소 및 유황분석기로 기타 성분은 발광분석기(emission spectrometer)로, 또한 접종제 내의 미량 원소는 습식분석으로 행하였으며 그 결과는 Table 1 및 2와같다.

칠화 경향은 두께 8mm 급냉 chill 시편을 파단 후 100% cementite부까지를 clear chill 깊이로, cementite 및 흑연이 혼재된 mottle부까지를 total chill 깊이로 각각 측정하였다.

한편 공정 cell 수는 Stead's 용액($CuCl_2$ 100g, HCl 100ml, alcohol 2500ml)에 약 2시간 etching한 후 20배의 저배율 사진촬영을 하여 line intercept 법으로 단위면적당 cell count 방법으로 측정하였다.

인장시험은 30mmφ 환봉을 이용하여 KS 8C 규격의 20mmφ×20mm의 인장 시편을 제작하여 인장시험을 행하고 시편 head 부분의 일정 부위에서 흑연형상 및 기지조직 관찰을 행하였다.

내마모성시험은 pin on disk형 마모시험기를 이용하여 신속 비교가 가능하고 마찰거리에 따라 마모손실량이 거의 1차 함수적으로 비례하는 abrasive 건식 마모시험을 행하였다. 5φ×40mm 마모시편을 마모 손실량이 최대로 되는 0.52m/sec의 sliding 속도로 행했고 sliding 거리는 2.6m, 하중은 1.71Kg, 상대재질은 320번 abrasive paper로 행하였다.

Table 1. Chemical composition of specimen(wt%)

COMP / NO.	C	Si	Mn	P	Ti	Cu	Cr	S
1	3.24	1.65	0.61	0.059	0.02	<0.04	<0.02	0.010
2	3.23	1.67	0.60	0.060	0.02	<0.04	<0.02	0.032
3	3.25	1.64	0.60	0.059	0.02	<0.04	<0.02	0.064
4	3.21	1.68	0.61	0.061	0.02	<0.04	<0.02	0.081
5	3.27	1.63	0.60	0.059	0.02	<0.04	<0.02	0.120
6	3.24	1.66	0.60	0.060	0.02	<0.04	<0.02	0.152
A. uninoculation	3.12	1.68	0.60	0.060	0.02	<0.04	<0.02	0.020
B. FeSi	3.12	1.65	0.63	0.040	0.02	<0.04	<0.02	0.032
C. CaBa	3.13	1.62	0.56	0.050	0.02	<0.04	<0.02	0.028
D. CaSi	3.20	1.61	0.56	0.052	0.02	<0.04	<0.02	0.031

Table 2. Chemical composition of inoculant(wt%)

COMP. / INOCULANT	Si	Ca	Ba	Al	Fe
CaBa	75	3	1	1.2	bal.
FeSi	75	—	—	—	bal.
CaSi	60.2	30.5	—	—	4.9

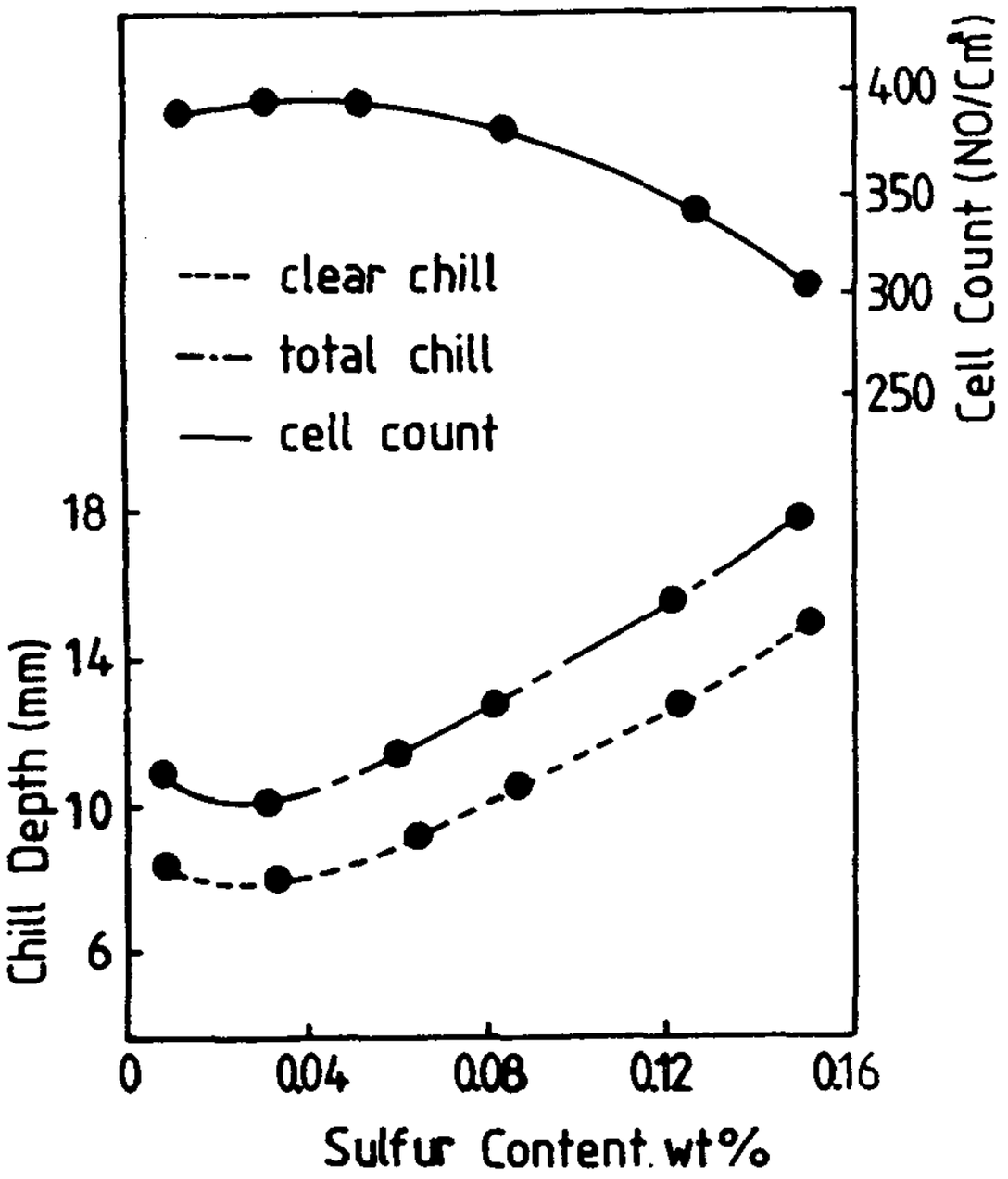


Fig. 1. Effect of sulfur on chill depth and eutectic cell count.

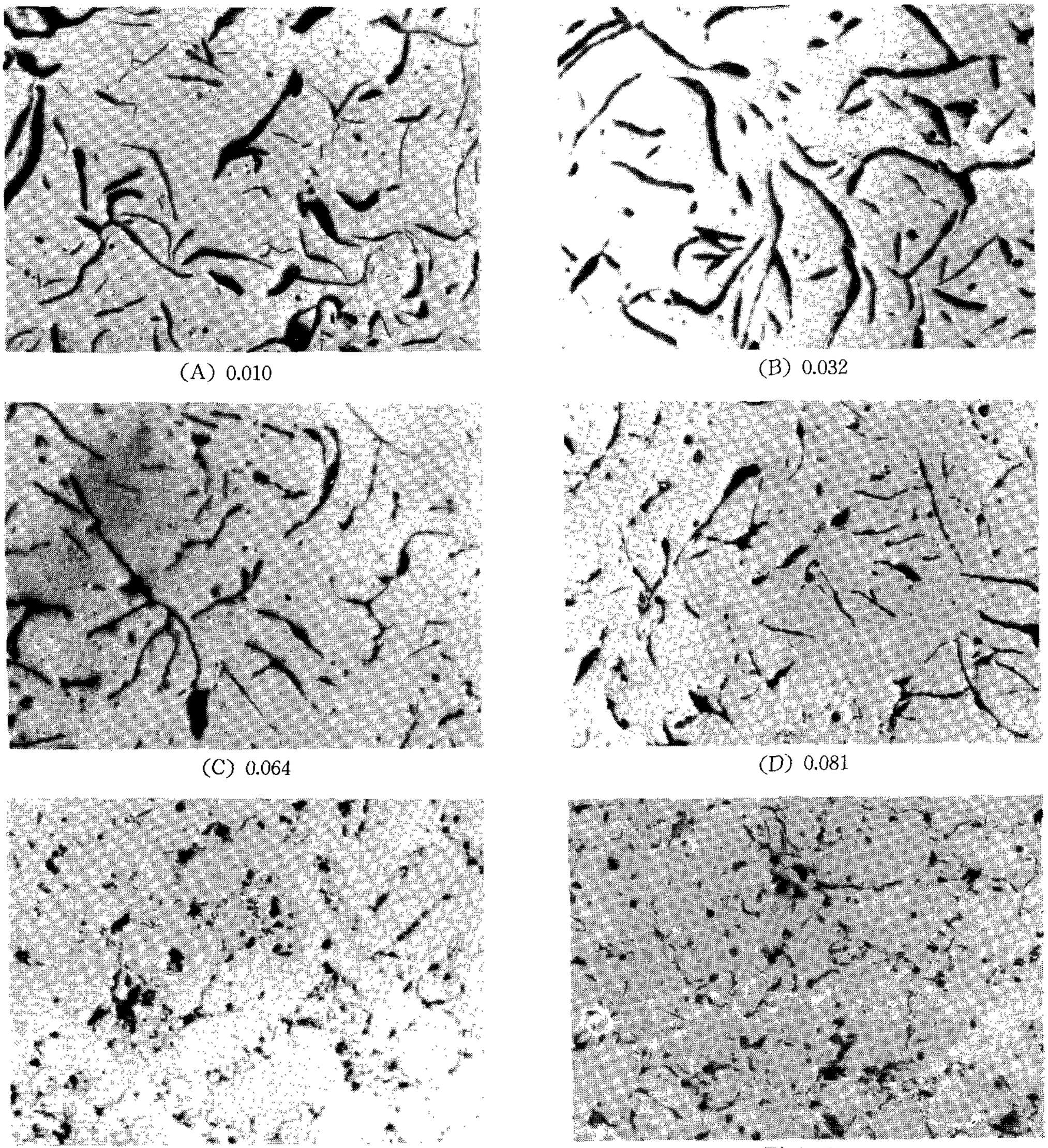
3. 실험결과

3-1. FeSi3Ca1Ba 접종시 S량의 효과

GC 25급 회주철에 있어서 3% Ca 1% Ba을 함유하는 Fe-Si 접종제를 0.3% 접종시 S량을 0.01, 0.03, 0.06, 0.08, 0.12, 0.15%로 변화시키면서 접종효과에 미치는 S량의 효과를 조사 검토했다.

3-1-1. chill 깊이, 공정 cell 수

Fig. 1은 chill 깊이 및 공정 cell 수에 미치는 S량의 영향을 나타낸 것으로, clear chill 깊이 및 total chill 깊이 공히 저황영역에서 작고, S가 증가함에 따라 증가하였다. 공정 cell 수는 S량이 증가함에 따라 감소하는 즉 chill 깊이와 반비례하는 경향을 나타내었다.



(A) 0.010 (B) 0.032

(C) 0.064 (D) 0.081

(E) 0.120 (F) 0.152

Photo. 1 The change in the graphite morphology with the variation of S content(wt%)

3-1-2. 흑연 형상 및 기지 조직

Photo. 1은 흑연 형상에 미치는 S의 영향을 나타낸 것으로 0.03% 이하의 저황에서는 균일하고 random한 분포를 보이는 A형 흑연 조직이 우세하고 중간 S 영역(0.06~0.08%)에서는 interdendritic부에 편석된 미세하고 과냉된 D형 흑연의 정출이 관찰되기 시작하고, 고황영역(0.12~0.15%)에서는 거의 대부분이 D형 흑연 조직으로 변화 하였음을 볼 수 있다. 저황 영역에서는 기지 조직이 완전 pearlite 조직이나, S량이 증가함에 따라 중간 영역에서는 2% 전후의 free ferrite가, 고황 영역에서는 5% 전후의 free ferrite를 함유하는 pearlite 조직을 나타내었다.

3-1-3. 인장강도 및 내마모성

Fig. 2는 S량에 따른 인장강도 및 성숙도(RG)의 변화를 나타낸 것으로서 chill 깊이가 작고 공정 cell 수가 많은 저황 영역에서는 높은 인장강도를 나타내었으나 S량이 증가할수록 인장강도가 저하하였음을 알 수 있으며, Fig. 3은 S량에 따른 내마모성의 변화를 나타낸 것으로서 역시 저황 영역에서는 우수한 내마모성을 나타내었으나 고황 영역으로 갈수록 내마모성이 저하됨을 알 수 있다.

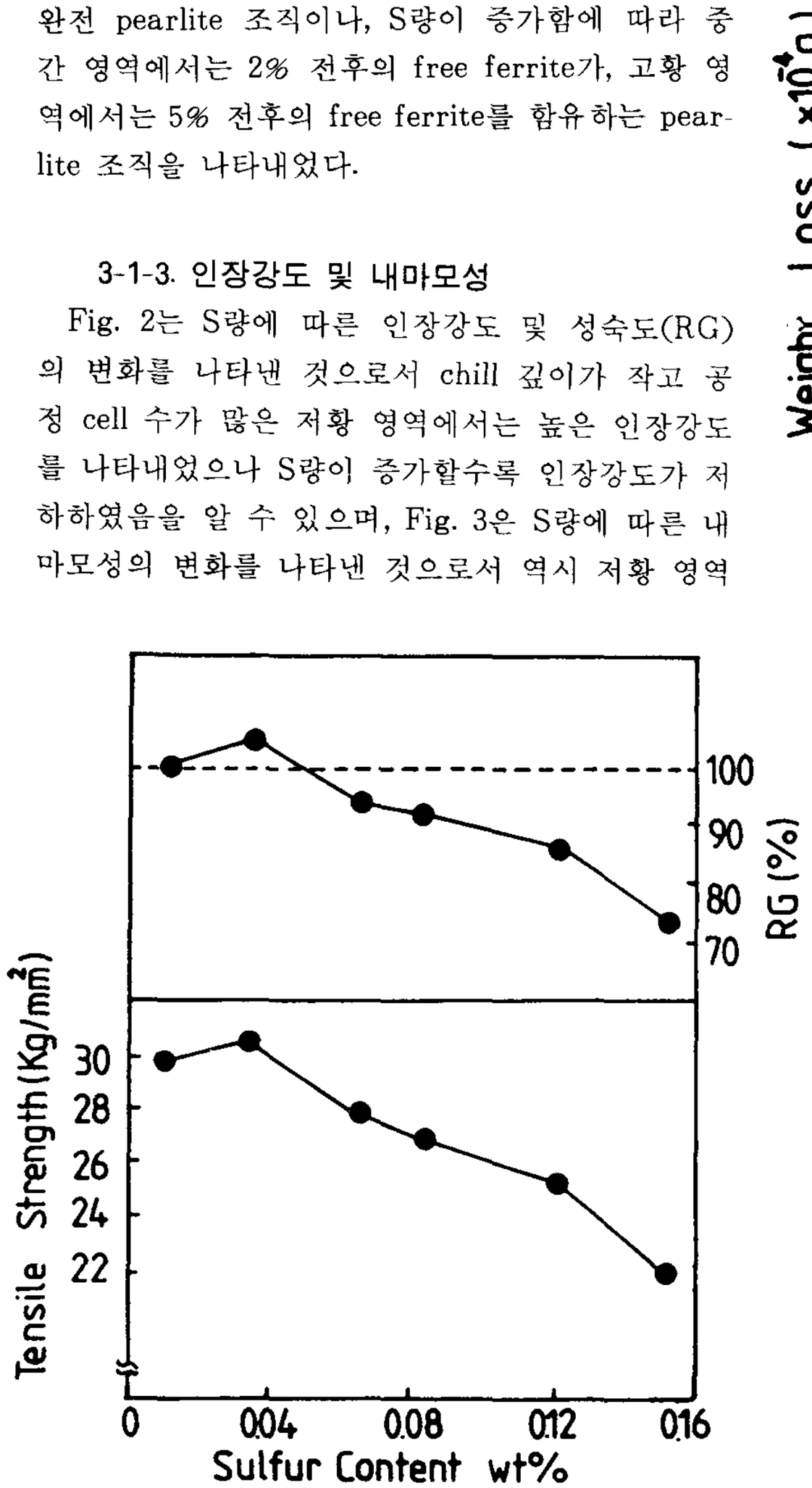


Fig. 2. Effect of sulfur on tensile strength and RG in gray cast iron.

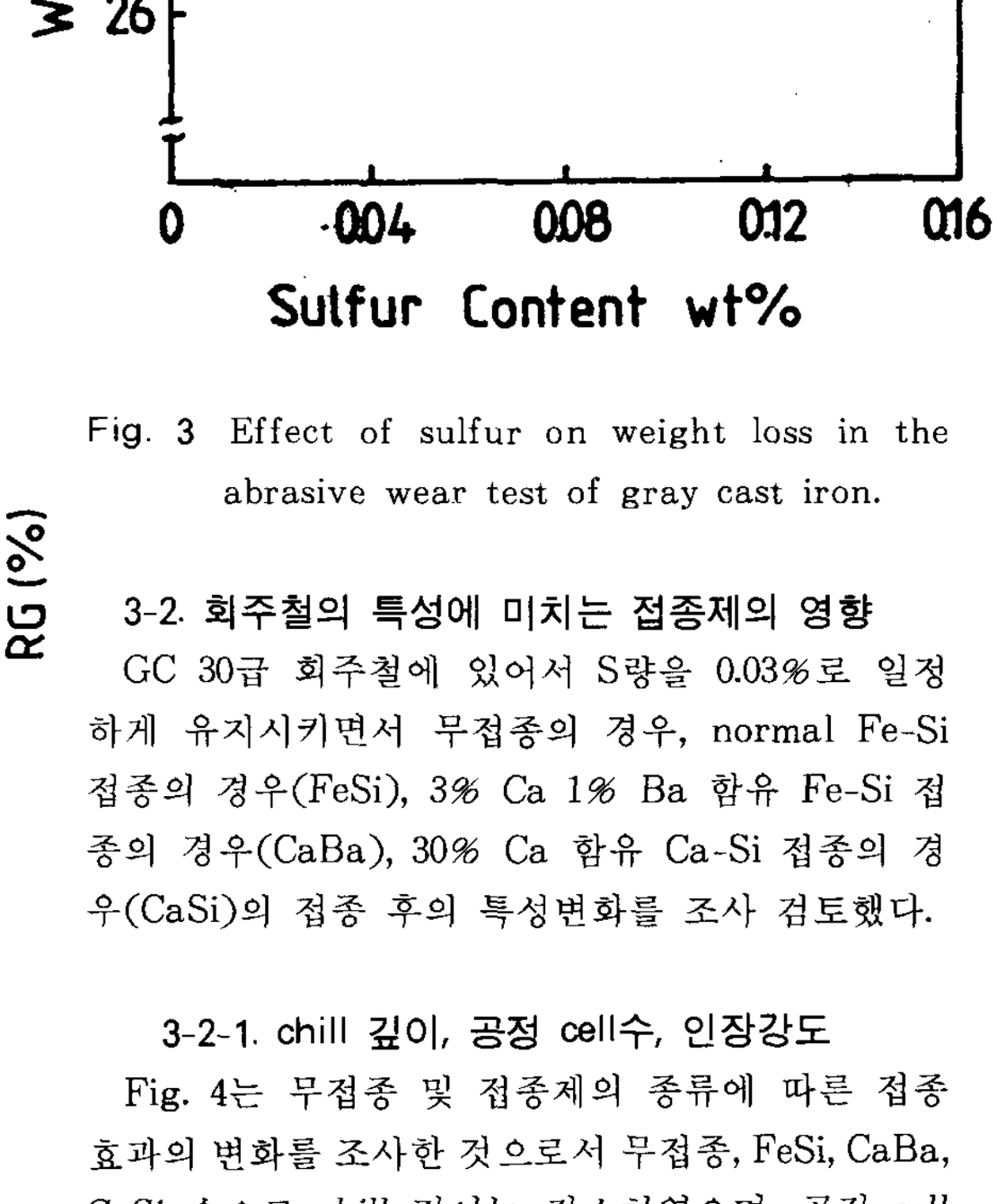


Fig. 3 Effect of sulfur on weight loss in the abrasive wear test of gray cast iron.

3-2. 회주철의 특성에 미치는 접종제의 영향

GC 30급 회주철에 있어서 S량을 0.03%로 일정하게 유지시키면서 무접종의 경우, normal Fe-Si 접종의 경우(FeSi), 3% Ca 1% Ba 함유 Fe-Si 접종의 경우(CaBa), 30% Ca 함유 Ca-Si 접종의 경우(CaSi)의 접종 후의 특성변화를 조사 검토했다.

3-2-1. chill 깊이, 공정 cell수, 인장강도

Fig. 4는 무접종 및 접종제의 종류에 따른 접종효과의 변화를 조사한 것으로서 무접종, FeSi, CaBa, CaSi 순으로 chill 깊이는 감소하였으며, 공정 cell 수 및 인장강도는 증가하였다.

3-2-2. 흑연형상

Photo. 2는 무접종 및 접종제의 종류에 따른 미세조직의 변화를 나타낸 것으로서 무접종의 경우

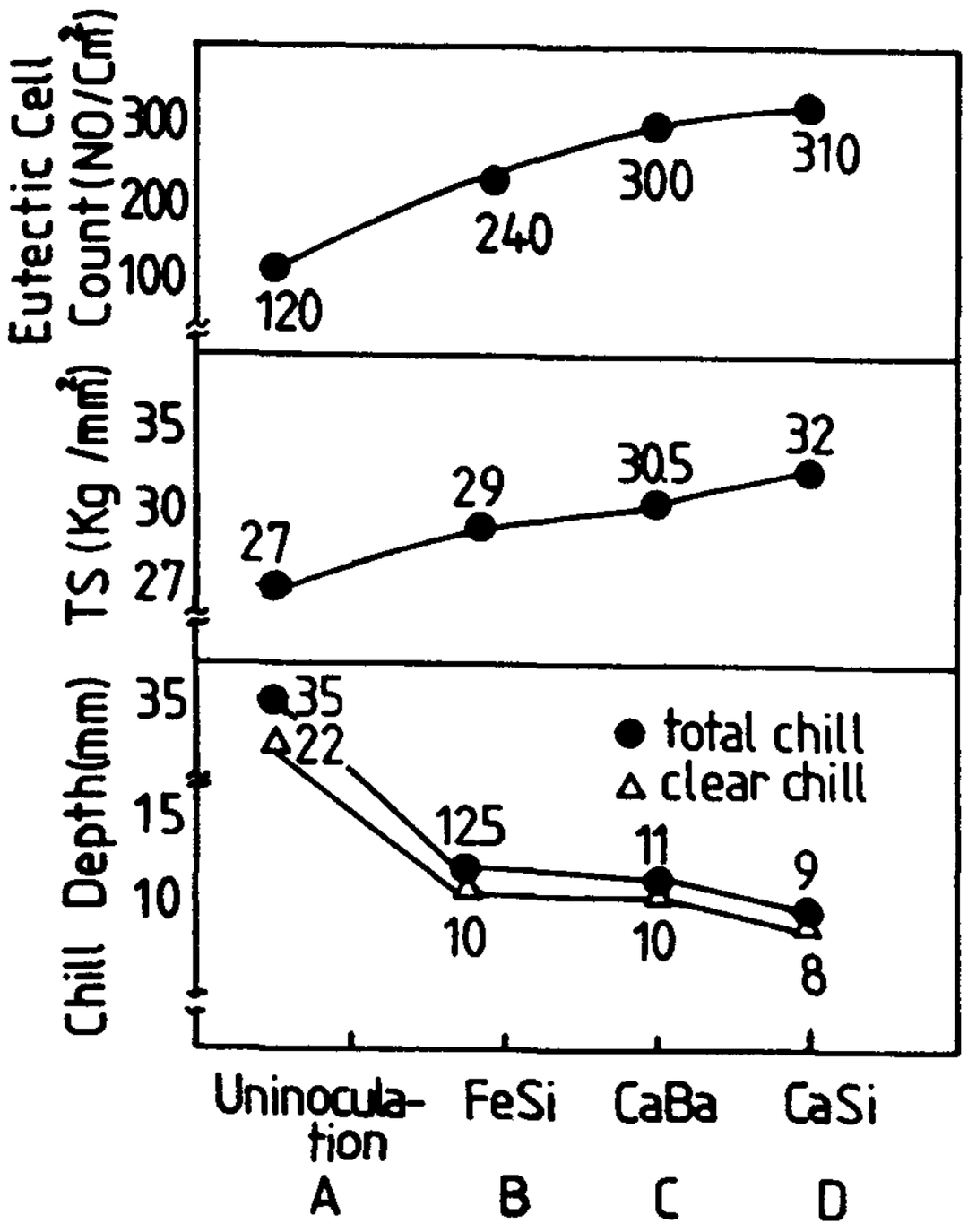


Fig. 4 Effect of inoculant on chilling tendency and tensile strength of gray cast iron.

는 D형 흑연 조직을 보이나 접종제의 종류에 따라서는 큰 차이가 없으나 접종제를 사용한 경우는 A형 흑연 조직을 보인다.

4. 고 찰

회주철에서의 접종의 주목적인, Fe-Fe_3C의 준안정계 공정응고의 억제, 균일한 A형 흑연 조직, 공정 cell 수의 증가에 따른 기계적 성질의 향상을 충분히 달성하기 위해선 응고거동에 미치는 S의 영향은 충분히 검토되어야 한다.

S는 서론에서도 지적했듯이 1) sulfide를 형성하여 핵생성을 촉진시키는 작용과 2) 응고도중 공정 cell 전방에 농축해서 공정 cell 성장을 억제하는 상반되는 작용을 한다. 미량원소 S가 sulfide를 형성하여 핵 역할을 하는 사실은, 응고후 흑연입자내에 각종 sulfide가 존재하는 EDAX 연구 결과등에서 잘 추론되고 있다.[6, 11]

통상의 Fe-Si 접종제내의 알카리 토금속 Ca, Ba은 sulfide 생성열(ΔH)이 각각 -115.3, -106Kcal/mol로 S와 친화력이 강해서 sulfide 혹은 oxy-sulfide를 형성하여 핵 생성 장소를 부여한다.[6]

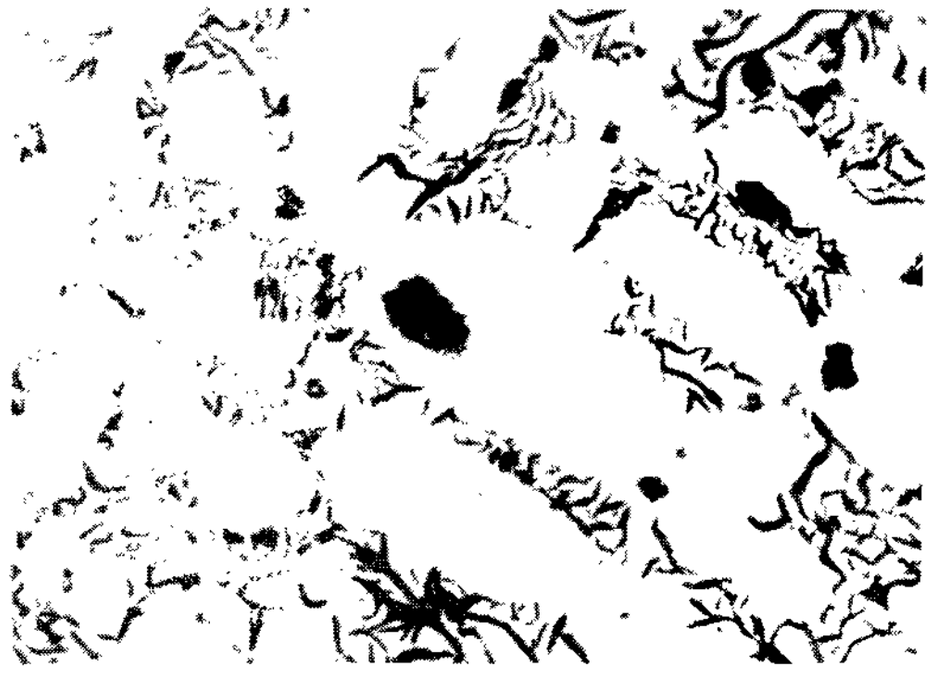
본 연구에서 CaBa을 0.3% 접종시, CaS, BaS가 화학당론적으로 형성된다고 가정하면 Ca, Ba, S의 원자량이 각각 40.08, 137.36, 32.006이므로 CaS와 BaS의 sulfide 형성에 필요한 S량은 0.0071, 0.0007%로 총필요 S량은 0.0078%로 계산된다. 즉 CaBa 접종제의 sulfide 형성에 따른 접종효과를 위해선 약 0.008% S가 필요시 된다. 한편 0.008% 이상의 초과 S량은 CaBa 보다는 친화력이 작은 MnS를 형성하는 것으로 추론된다.

알카리 토금속의 접종제가 없으면, MnS는 형성온도, 결정조직의 면에서 흑연 핵 생성의 substrate 역할이 가능하다. 그러나 MnS는 생성열(ΔH)이 -48.8Kcal/mol로 낮아 그 형성이 늦고, 핵생성전 과냉으로 인한 D형으로 발전하기 쉽고, 또한 과냉이 심한 경우는 준평형 공정응고로 cementite를 형성하기 쉽다.[6]

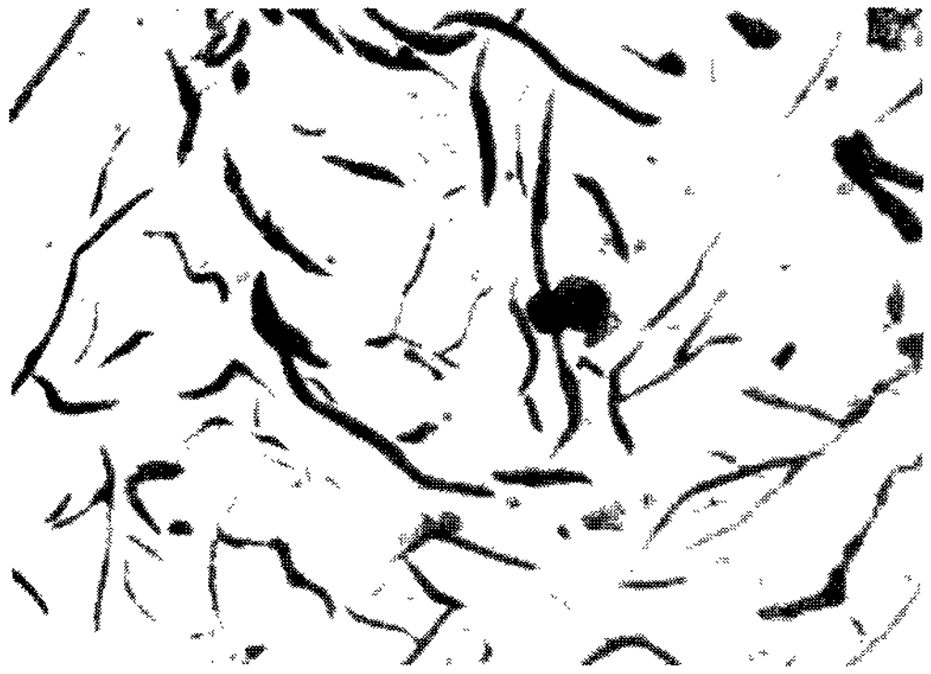
본 연구에서의 최대 S 첨가량은 0.15%이고 Mn량이 0.6%여서 CaS, BaS, MnS 외의 FeS 형태로의 sulfide 형성은 거의 없는 것으로 추론했다.

CaBa 접종시 S량에 따른 chill depth 변화는 저황(0.03%)에서 작았고 S량이 증가함에 따라 증가하였다. CaS와 BaS의 형성에 필요한 화학당론적 S량이 0.008%임을 감안하면 S량의 증가에따라 MnS로서의 존재량이 많아진다고 생각된다. MnS는 상술한 바와같이, 핵생성의 substrate 역할도 하지만 낮은 ΔH로 형성된 과냉에 의한 D형 흑연조직을 형성하기 쉬워 고황에서는 chill depth가 증가된다고 사료된다. 흑연 형상의 변화도, 이와같은 추론에 부합되게, 0.03% 이하의 저항에서는 A형이나 0.06~0.08%의 중간 영역의 S량에서는 D형으로 정출되기 시작하고 0.08% 이상의 고황 영역에서는 D형이 지배적으로 변화되었다.

S는 열역학적 측면의 영향과 함께 속도론적 측면의 영향이 중요하게 작용하여 공정 cell 응고를 조절한다. S는 austenite중에 고용되기 어려워, 응고공정 cell 전방에 농축되고, 고액계면의 원자이동을 방해해서 공정 cell 성장을 억제한다.[3, 4] S량이 증가함에 따라 이와같이 응고도중 공정 cell 성장을 억제하여 과냉을 증가시키는데 기여하는 S량도 증가될 것으로 생각되어, 이는 고황에서의 D형

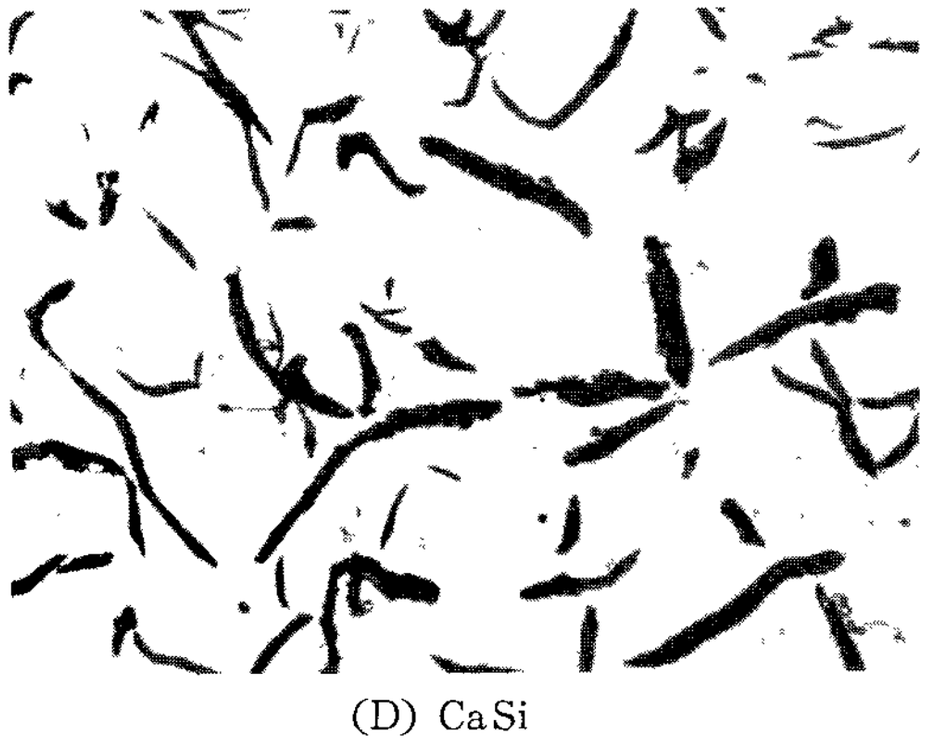


(A) Uninoculation



(B) FeSi

(C) CaBa



(D) CaSi

Photo. 2 The Effect of inoculant on graphite morphology

흑연조직을 유발하는데 기여한다고 생각된다.

저황(0.03% 이하의)에서는 free ferrite가 관찰되지 않았으나 그 이상의 S량에서는 미량이지만 S량 증가에 따라 free ferrite가 증가했고 0.15% S에서는 image analysis 분석에 의하면 약 5 vol%의 free ferrite가 관찰되었다. 이는 D형 흑연의 존재시는 austenite내의 C이 인접 흑연에로의 확산거리가 짧아지는 것으로 사료된다.[8, 15]

인장강도는 S량이 증가함에 따라 감소경향을 보였는데 이는 A형 흑연에서 D형 흑연으로의 변화 및 free ferrite의 형성에 따른 것으로 생각된다.

내마모성은 S량이 증가함에 따라 저하했는데 이는 상술의 응고조직 변화에 기인하는 것으로, 회주철의 내마모성은 D형 흑연구조보다 A형흑연구조의 흑연크기 ASTM 4~5에서 우수하다는 보고와도 잘 부응하고 있다.[14]

이상과 같이 본 연구에서는 저황(~0.03%)인 경우가 접종효과의 면에서 우수했는데 이는 Nakae 등의 연구결과[13]와는 잘 일치하고 J. F. Wallace 결과[11] 보다는 약간 유효 S량이 적은 결과를 얻었다.

S량을 0.03%로 일정유지시키고, 무접종, FeSi, CaBa, CaSi 등으로 접종방법을 변화시킨 결과에서는 강력한 sulfide 형성 원자가 증가할수록 인장강도가 증가했고, chill depth가 감소했고, 공정 cell 수는 증가했다. 흑연형상은 무접종의 D형에서 접종의 경우는 A형으로 변화했다. Fe-Si 접종의 경우 무접종에 비해 chill depth가 감소한 것은 강력한 sulfide 형성 원소의 접종효과는 없어도, Fe-Si 접종은 C의 활동도를 증가시켜 일단 형성된 핵 substrate에 C원자가 석출되는 것을 조장시킴에 기인한다고 사료된다.[6]

강력한 sulfide 형성 원소인 Ca의 량이 많은 CaSi 접종시의 인장강도 향상은 전술한바와 같이 CaS가 흑연 핵 생성의 substrate를 충분히 제공함에 의한 것으로 사료된다.

5. 결 론

상용 GC 25-30급 회주철에 Ca, Ba을 소량 함유하는 Fe-Si 접종시 S함량을 0.01~0.15%로 변화시켜 접종효과에 미치는 S의 영향을 조사하고 접종제의 종류에 따른 접종 효과의 변화에 대하여 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) FeSi3Ca1Ba 접종시의 S량의 영향은,
   저황에서는 chill depth가 작고 공정 cell 수가 많아 높은 인장강도와 우수한 내마모성을 보이나, S량이 증가함에 따라 chill depth가 증가하고 기계적 성질이 저하했다. 이는 S량이 증가함에 따라 A형 흑연조직에서 D형 흑연조직으로의 변화와 free ferrite의 형성에 따른 것으로 생각된다.
2) 접종제의 종류에 따른 영향은,
   무접종, FeSi, CaBa, CaSi 접종의 순으로 chill depth가 감소하고 인장강도가 증가하는데 이는 강력한 sulfide 형성 원소가 많을수록 핵 생성 장소를 충분히 제공함에 기인한다고 사료된다.

참 고 문 헌

1) 日本鑄物協會 : 鑄物便覽, 改訂 4版(1985), p. 49
2) S. C. Clow : AFS International Cast Metals Journal, 4(1979), p. 45
3) R. Elliot : Cast Iron Technology(1988), p. 79, Butterworths.
4) R. L. Naro and J. F. Wallace : Trans AFS, 77(1970), p. 229
5) J. V. Dawson : Modern Casting, 49(1966), p. 171
6) J. Tartera : AFS International Cast Metals Journal, 5(1980), p. 7
7) G. F. Ruff and J. F. Wallace : Trans AFS, 85(1977), p. 179
8) G. F. Ruff and J. F. Wallace : Trans AFS, 84(1976), p. 705
9) M. F. Basdogan, G. H. J. Benett and V. Kondic : Solidification Technology in the foundry and cast house(1983), p. 240
10) J. F. Wallace : Trans AFS, 83(1975), p. 363
11) K. M. Muzumdar and J. F. Wallace : Trans AFS, 81(1973), p. 412
12) 鈴木克美, 小山和夫 : 鑄物, 51(1979), p. 703
13) 中江秀雄, 清祐等, 岡田千里 : 鑄物 51(1979), p. 684
14) ASM Metals Handbook, 9th edition, Vol. 1 (1978), p. 23
15) M. Quintero, V. Kondic : British Foundryman (1982), p. 220