

論 文

흑연결정의 핵생성에 미치는 미량 유황의 영향

김 영 직

Effect of Sulphur on the Nucleation Behavior of Graphite Crystals

Young-Jig Kim

Abstract

This study describes the influence of the trace amount of sulphur on the nucleation behavior of graphite crystals in high purity Fe-C-Si alloys prepared by levitation melting method. Detailed microstructural analyses of high purity(HP) and sulphur added(HP+S) samples showed that the nucleation of graphite crystals was prevented by sulphur. With decreasing the sulphur content, the shape of graphite crystals tended to spherulitic, and below 2ppm S, that of graphite crystals was only nodular. The critical cooling rate for the nucleation of graphite crystals was calculated as $1.5 \times 10^3 \text{K/s}$. It is obvious from this work that residual C-C clusters act as an effective nucleation site for graphite crystals and one of the important role of nodularizing elements is to act as scavenger which removes harmful impurities from the solution.

(Received September 3, 1994)

1. 서 론

고순도 Fe-C-Si합금에 있어서, 흑연조직 형성에 미치는 유황의 영향을 조사한 연구결과에 의하면, Fig. 1에 나타낸 바와같이, 유황 함유량이 200-400ppm인 중간정도의 경우 흑연화가 최대라고 보고되고 있다[1-5]. 즉, 유황 함유량을 증가해 가면 흑연 결정은 조대화하고 흑연화율은 증대하지만 임계량을 초과하면 역으로 감소한다고 말해지고 있다. 이것은 함유량이 적은 경우 유황은 흑연의 핵생성을 조장하지만 임계 함유량 이상에서는 흑연 결정의 표면에 흡착하여 성장속도를 감소시켜, chill화 경향이 증가하기 때문이라고 해석되고 있다.

그러나 유황이 흑연의 핵생성 작용을 나타내는 이유에 관해서는 ①유황은 흑연-melts사이의 계면에너지를 저하시켜, 흑연의 핵생성을 용이하게 한다[6], ②유화물을 형성하여, 그것이 핵생성의 substrates로 작용한다[7], ③성장가능한 미용해

흑연입자의 크기를 작게한다. 즉, 유황 함유량이 높게되면, 저유황농도에서는 임계핵으로 될 수 없

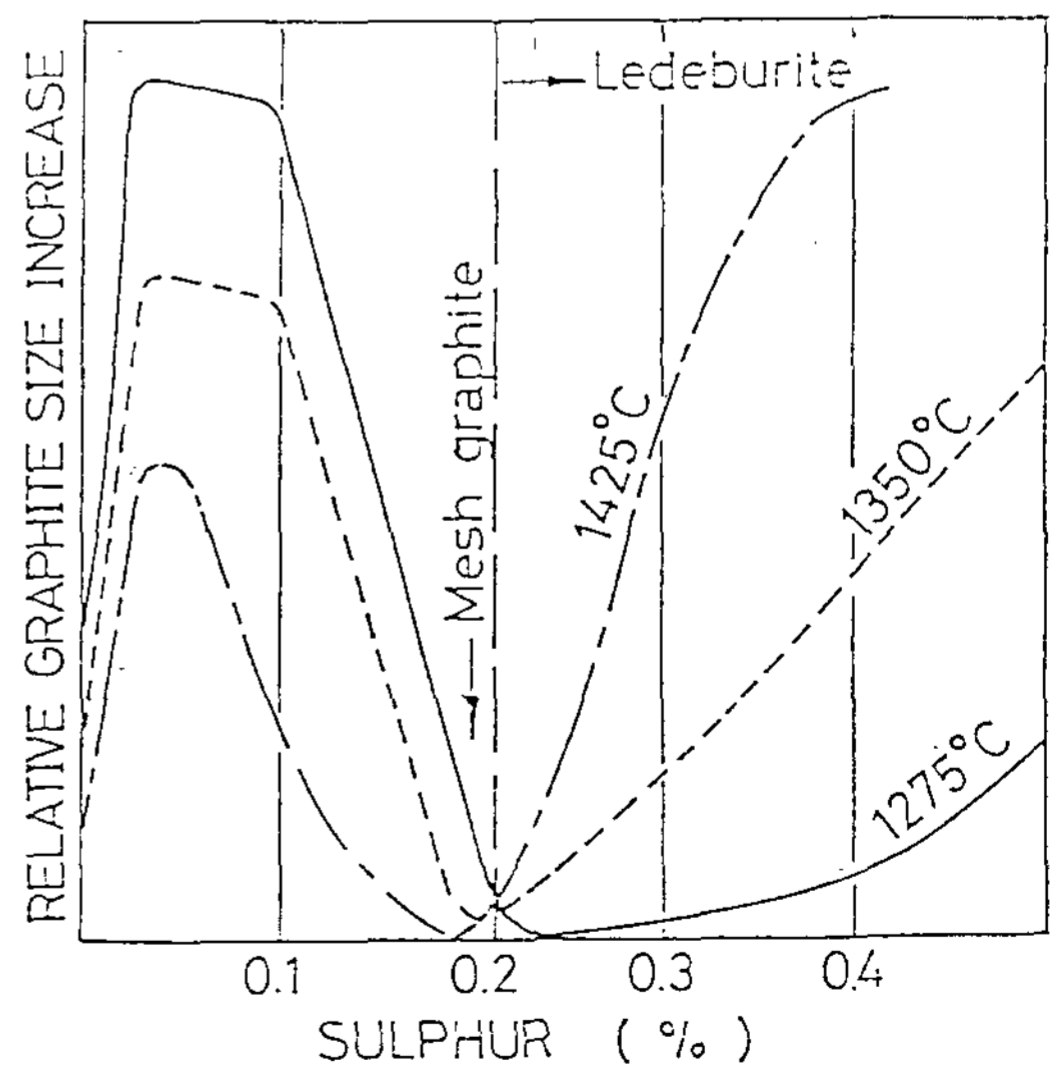


Fig. 1. Effect of sulphur contents on graphitization.

성균관대학교 금속공학과(Dept. of Metall. Eng., Sung Kyun Kwan Univ.)

있던 미세한 미용해 흑연 입자를 성장가능하게 한다[8]는 등 여러가지 의견이 제안되어 있다.

한편, H. Fredriksson 등은 유황 함유량 150ppm에서 흑연의 형성이 가장 억제된다는 실험결과를 발표하여[9], 위에서 언급한 흑연 결정의 핵생성에 미치는 유황의 영향과는 다른 의견을 제시하였다. 또한, 藤田등은 낮은 농도 구역에 있어서 유황의 작용을 조사하기 위해, 유황을 130ppm 함유하고 있는 Fe-C-Si합금에 CaC₂를 취입하는 탈황실험을 행하여, 100ppm이하의 저농도 구역에서 유황이 공정cell수를 감소시키는 것을 확인하여, 유황은 흑연의 형성을 방해한다고 보고하고 있다[10].

이상과 같이 Fe-C-Si합금의 흑연결정의 형성에 미치는 유황의 영향에 관해서는 여러 각도에서 조사되고 있으나, 유황이 흑연의 핵생성을 조장하는가, 아니면 방해하는가와 같은 근본적인 문제에 관해서 조차 현재까지 명확하게 되어 있지 않다.

이러한 관점에서, 본 연구에서는 초고순도의 원료를 사용함과 동시에 container를 사용하지 않고 전자기력에 의해 시료를 부유, 용해함으로써 melts오염의 위험성이 전혀 없고, 용해, 응고 조건을 넓은 범위에서 용이하게 제어할 수 있으며, 또한 미량원소의 첨가가 용이한 levitation법의 잇점[11]에 착안하여, 고순도 Fe-C-Si합금 중에서 형성되는 흑연결정의 핵생성에 미치는 미량 유황의 영향에 관하여 조사하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 고순도(HP)철의 제조

우선, 고순도 전해철 Mairon HP(일본 D사제품으로 두께 3mm, 폭 25mm, 길이 250mm의 판상)를 40torr의 H₂분위기에서 1073K로 가열하여 10분간 유지한 후, 10⁻²torr까지 배기하는 조작을 10회 반복하여 탈가스처리를 행하였다. 또한, 10⁻⁵torr의 고진공 하에서, 전자 beam용해(32KV, 150mA)한 후, 직경 10mm의 환봉으로 압연가공하였다. 이 환봉은 계속해서 10⁻⁶torr의 진공도에서 3mm/min의 속도로 3회 floated-zone melting(8KV, 150mA)하여, HP철을 제조하였다. HP철중의 불순물 함유량을 20종류의 원

소에 대해 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 각 원소의 분석방법에 관해서는 Appendix에 표시하였다.

Table 1. Chemical analysis for HP iron (all numbers ppm by weight)

Element	HP	Element	HP
C	17	Ni	1
Si	10	Cr	<1
Mn	<1	Co	<1
S	2	B	1
P	1	Bi	1
Cu	<1	V	1
Al	3	Ca	1
As	<5	Pb	1
Sb	1	Zn	<1
Cd	<1	Sn	1

2.2 고순도(HP) 용해재료의 제조

앞서 제조한 HP철 16g과 반도체용 Si(99.999%) 약 0.4g을 내경 10mm, 외경 16mm인 분광 분석용 흑연 도가니(ash분 : 20ppm이하)에 장입한 후, Fig. 2에 나타낸 바와 같이 Boron Nitride

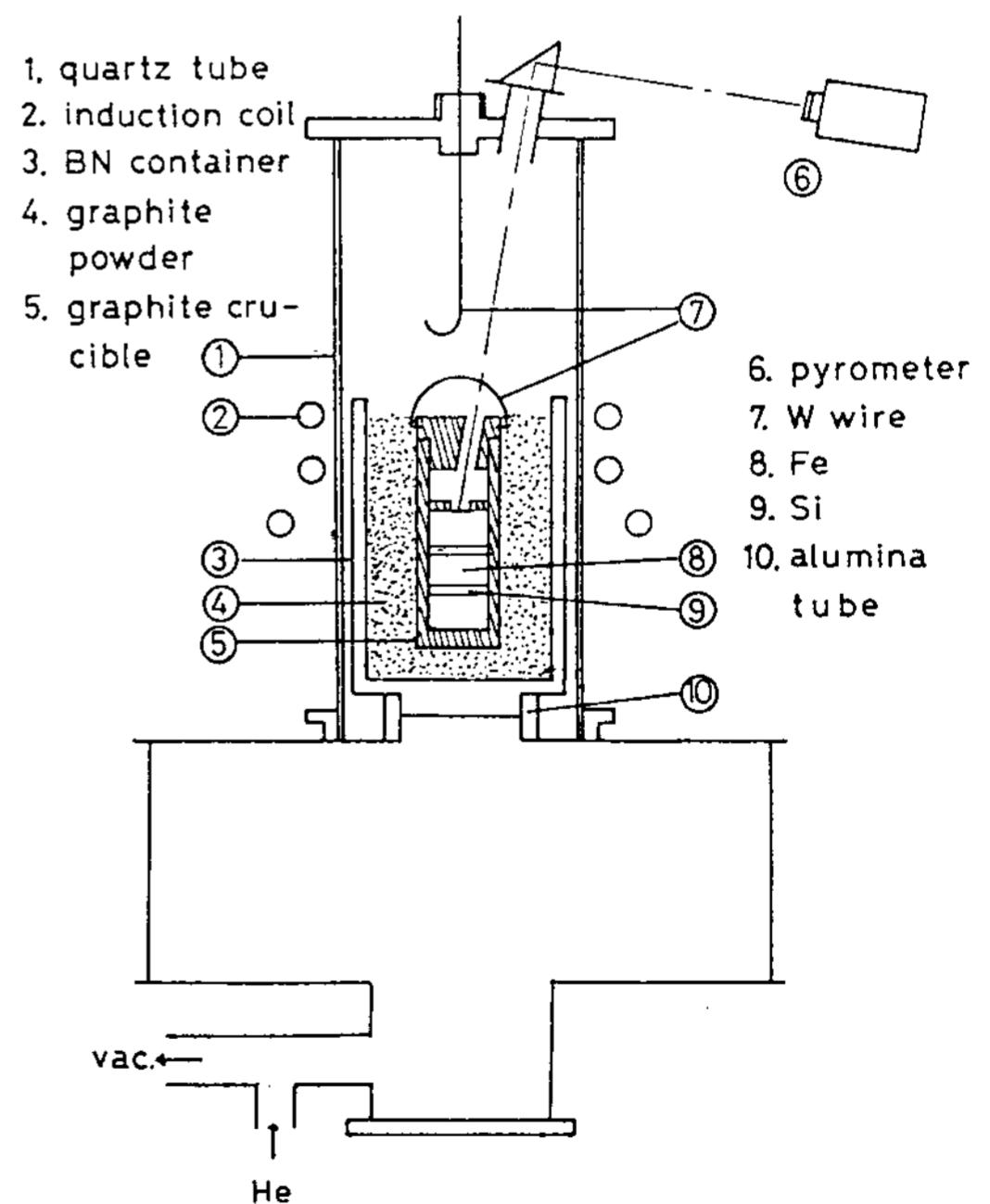


Fig. 2. Experimental arrangement for producing high purity Fe-C-Si alloy.

용기 속에 흑연도가니를 넣고 그 주위를 흑연 분말로 단열한 상태에서 고주파 유도가열하여 과공정 조성의 HP 용해재료를 제조하였다. 이때, 상·하부가 균일한 용해재료를 제조하기 위해 다음과 같은 사항에 유의하였다. 즉, 3-turns인 가열 coil에서 하부 coil의 직경을 크게하고 아울러 흑연 도가니의 위치를 낮추어 도가니 하부의 가열을 약하게 하였다. 또한, 흑연뚜껑을 2중으로 하여 상부로부터의 방열을 적게하여 용탕 전체의 온도가 가능한한 균일하게 되도록 하였다. 이외에 용해가 끝나면 W선을 사용하여 도가니를 끌어올림과 동시에 He가스를 로내에 유입하여 냉각이 신속하게 진행되도록 하였다.

이때 용해온도는 흑연 도가니 두께에 직경 4mm의 구멍을 내어 2색 온도계로 측정하였다. 가열은 우선 흑연도가니의 탈가스 처리를 행하고, 그 후 전압을 높여 약 1시간후에 목표온도에 도달하도록 하였다. 용해시의 진공도는 2×10^{-2} torr이었다.

이와 같은 순서에 의해 전체가 균일한 조직을 한 과공정 조성의 HP용해재료를 제조하였다.

2.3 Levitation용해

탄소농도가 4.0%, Si농도가 2.4%인 과공정 조성의 HP 용해재료 약 5g에 유황첨가량이 10, 100, 200, 400, 600, 900ppm이 되도록 소정량의 FeS분말(미국 C사제품, 99.9%)을 장입하고, 약 0.05g의 HP순철로 뚜껑을 하였다. 이것을 1723K, 1923K 및 2073K에서 각각 5분간 levitation용해한 후, Cu금형 또는 1103K으로 예열한 흑연 주형에 주입하여 직경 8mm, 높이 15mm의 시료를 제조하였다. 각 시료는 종 분할하여 반쪽은 조직관찰에 사용하고, 나머지 반은 분석용으로 하였다.

조직관찰은 광학현미경, 주사전자현미경을 사용하여 행하였으며, 화상해석장치(LUZEX500)를 사용하여 형성된 흑연 결정의 수, 분포상태, 평균직경, 면적율, 형상계수 등을 측정하였다.

3. 실험결과

Table 2에 Cu금형에 급냉한 시료에 있어서 유황분석을 행한 결과를 나타내었다. 분석방법으로

는 현재 정밀도가 가장 높은 환원종류 Methylene-blue 흡광광도법을 사용하였다. 각 분석치는 6회 반복한 결과의 평균치로, 편차는 ± 1 ppm이었다. 분석결과를 보면, 1723K에서 5분간 유지한 HP시료에는 1ppm, 유황을 10ppm첨가한 HP+10S시료에는 9ppm 함유되어 있으나, 2073K에서 고온용해를 행한 경우, SiS, CS₂의 행태로 탈황이 일어나, HP+10S에서는 2ppm으로 감소하였다. 이와 같이 고온용해한 경우 형성된 흑연결정의 형상은 HP+10S 시료에 있어서도 구형이었다.

Table 2. Chemical analysis for sulfur in HP and HP+10S samples(all numbers ppm by weight)

	HP	HP+10S
1723K→Cu mold	1	9
1923K→1723K→Cu mold	1	3
2073K→1723K→Cu mold	1	2

Fig. 3에 연소-적외흡수법으로 행한 유황의 분석결과를 나타내었다. 본 실험과 같은 He가스 분위기중에서 levitation용해한 경우에도 탈황반응이 일어나 분석치는 첨가량보다 감소하였다. 그러나 첨가량과 분석치에는 비례관계가 있었으며, 예를들어 900ppm첨가한 경우 함유량은 600ppm이었다.

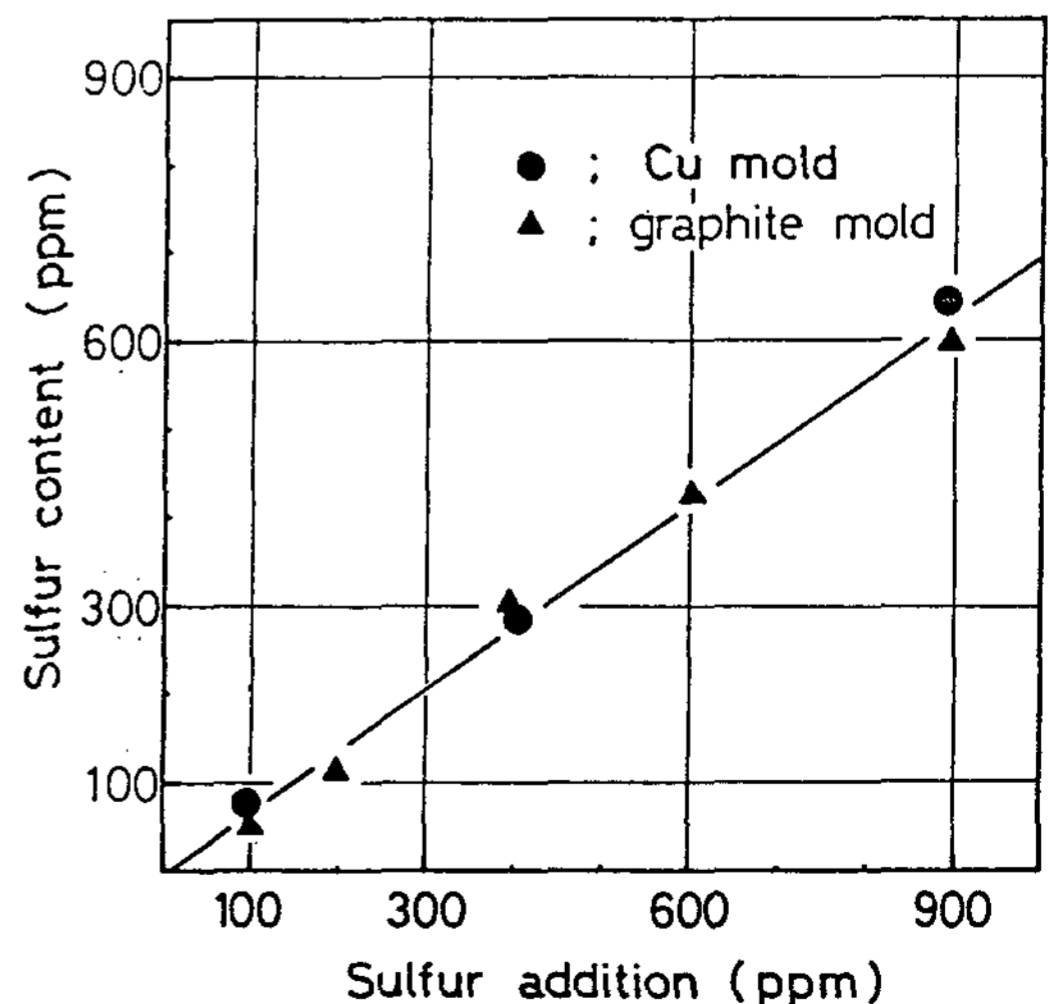
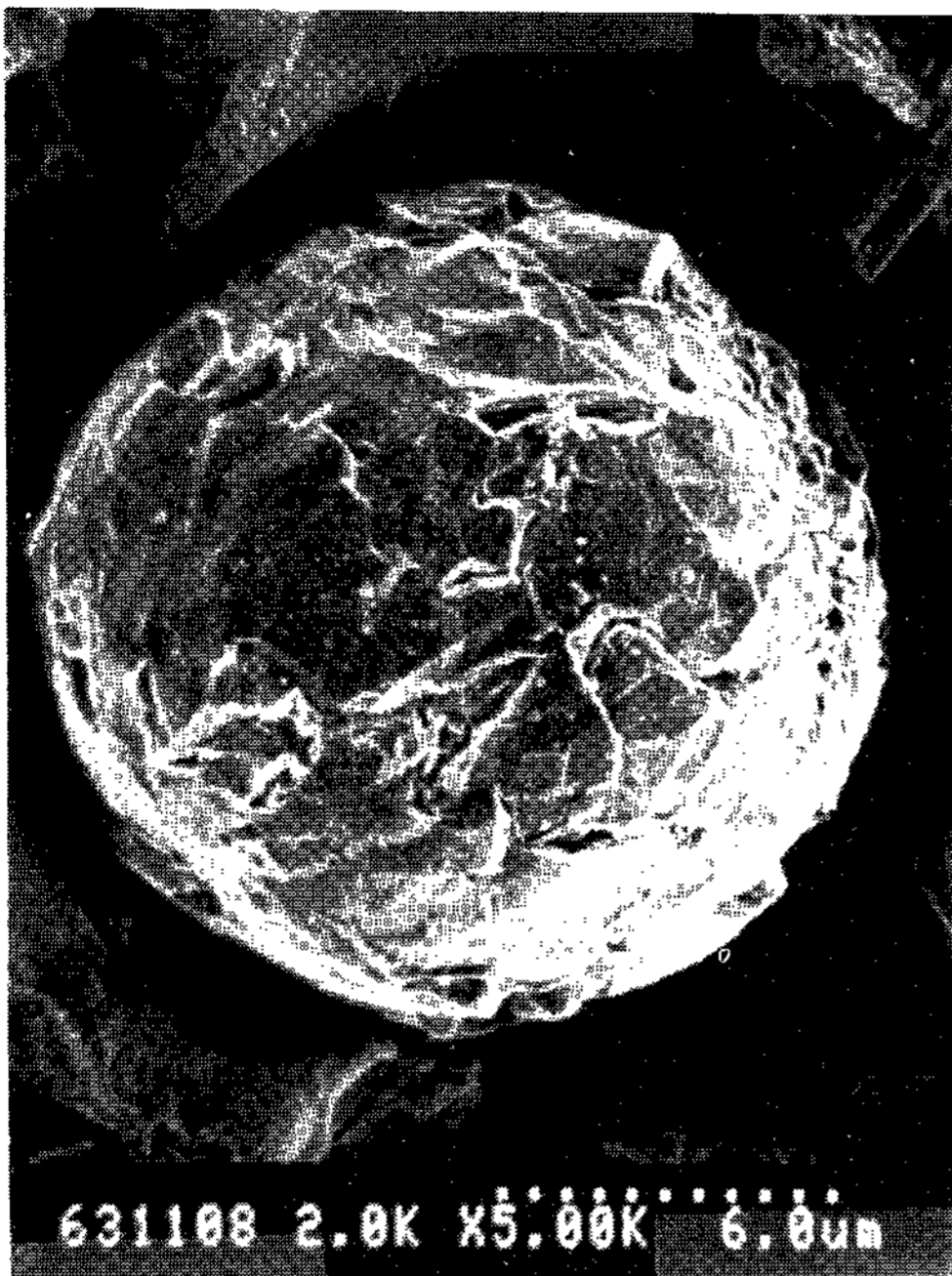
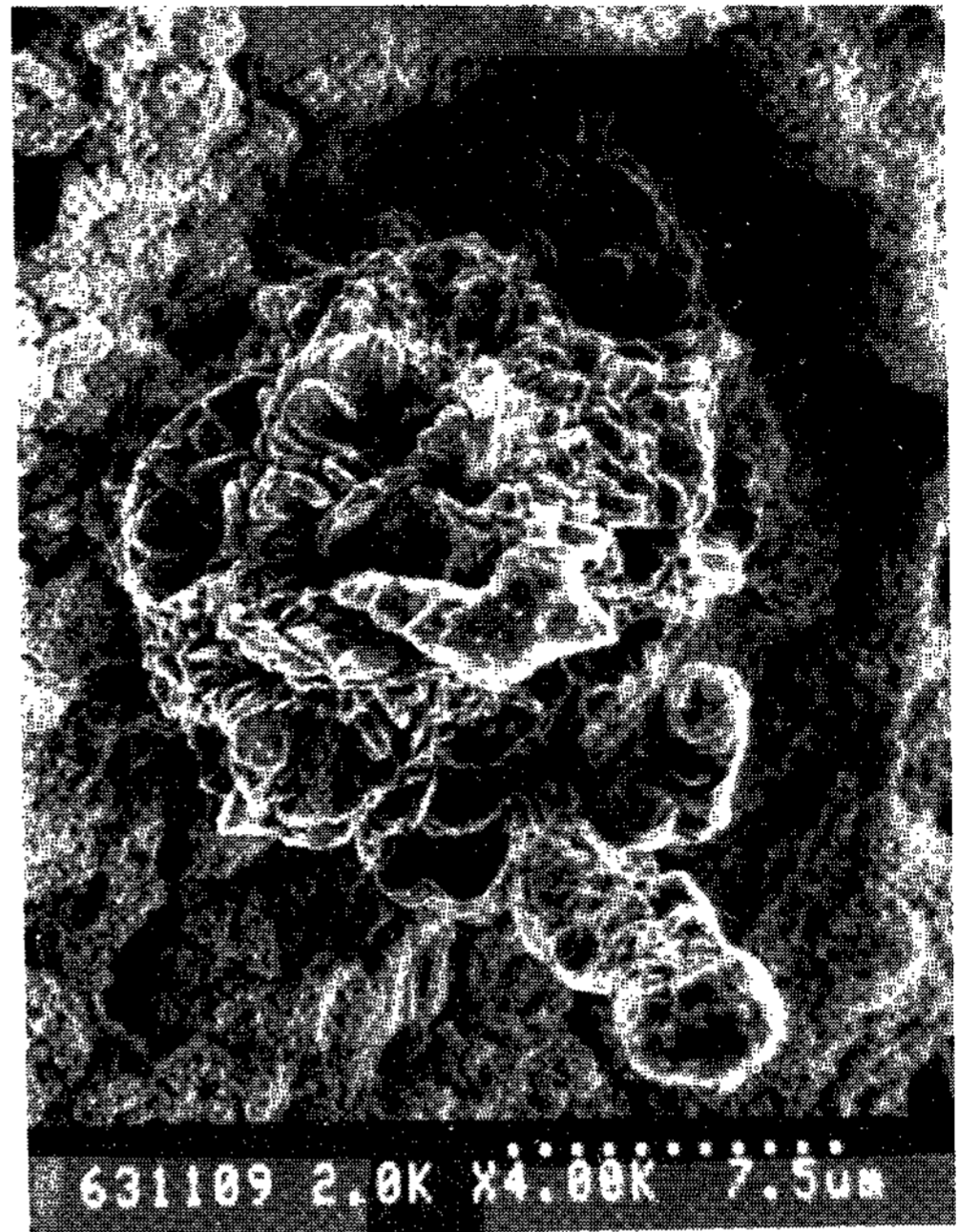


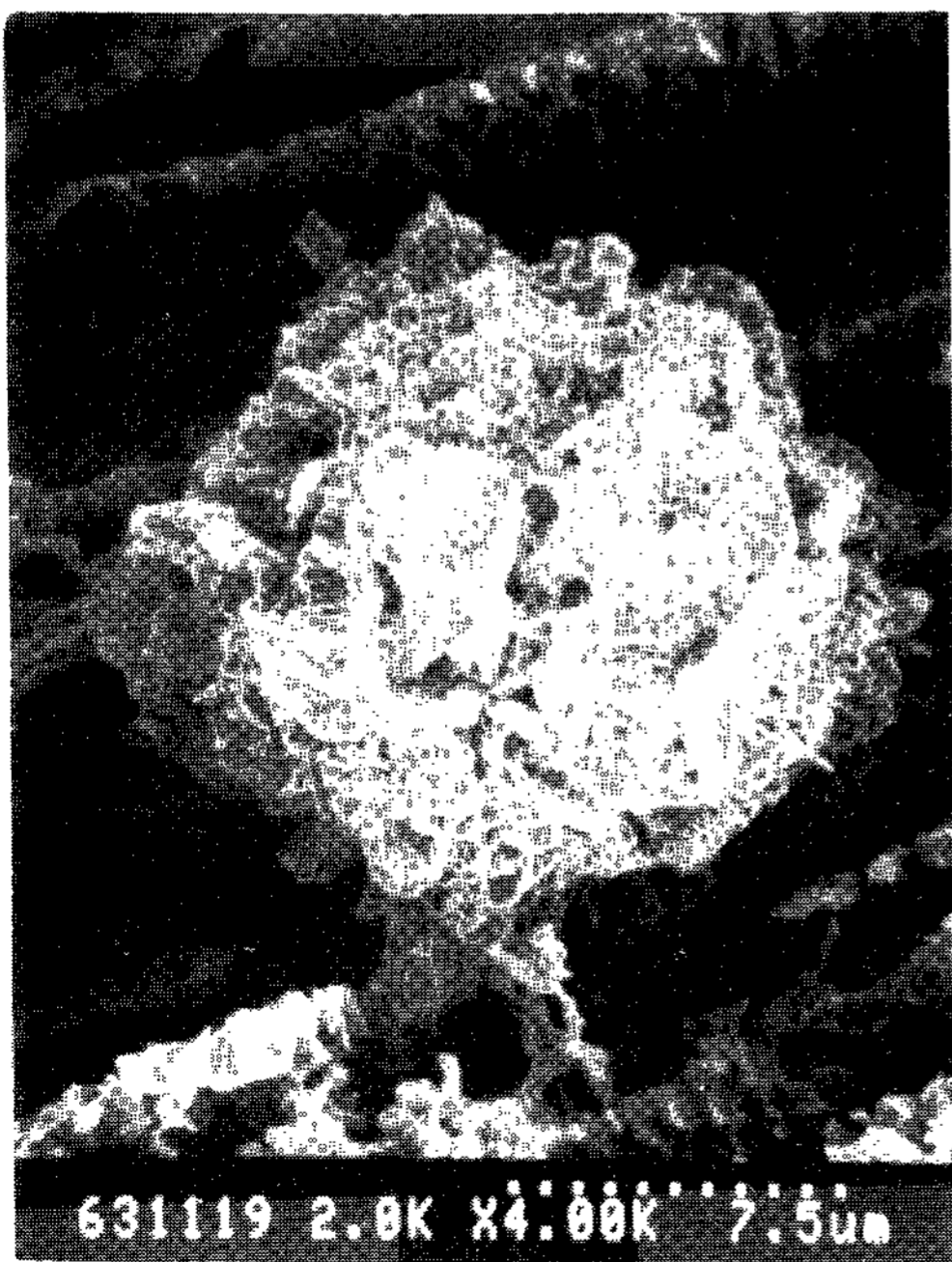
Fig. 3. The added amount vs the content of sulphur.



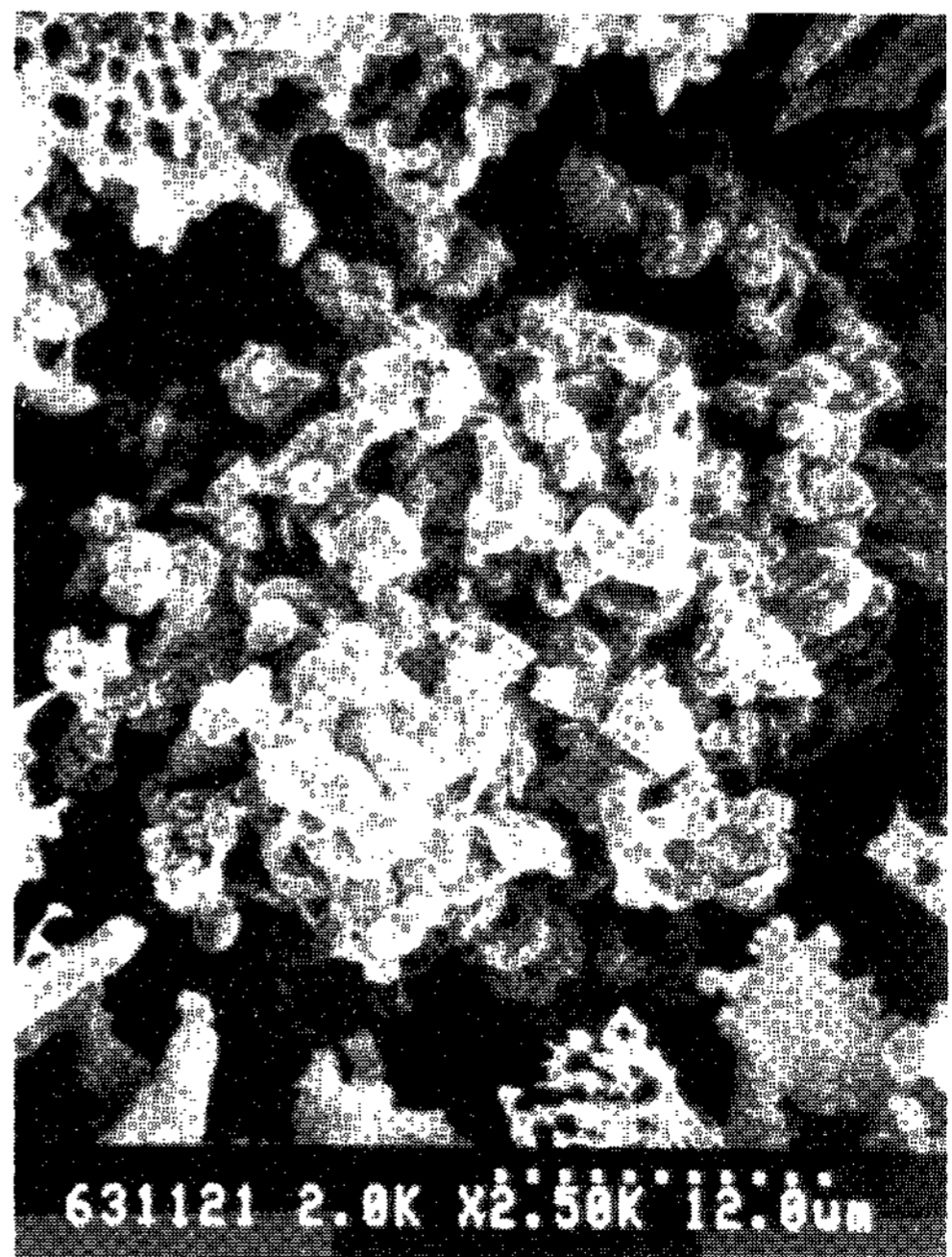
(a) HP(1ppm S)



(b) 10ppm S



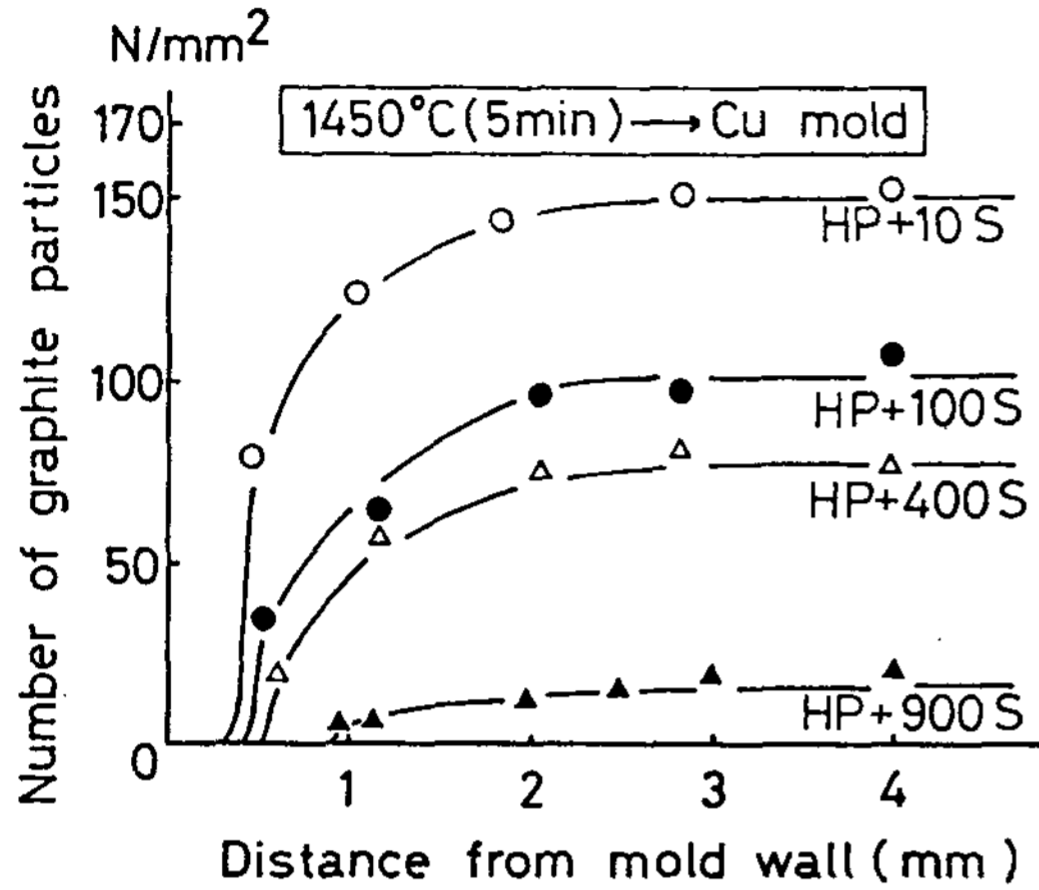
(c) 100ppm S



(d) 900ppm S

Fig. 4. SEM micrograph showing graphite morphology.

Fig. 4는 유황 첨가에 따른 흑연 조직의 변화를 나타내고 있다. HP시료에서 형성된 구상의 흑연 결정은 유황 첨가에 의해 형상은 과상으로 변화하며, 선단부에서 부터 미세한 흑연 결정의 가지 분리가 일어나, 900ppm첨가 시료에 있어서는 응집상 흑연이 정출되었다.



	Dm(μm)	Fa(%)	S.F.
HP + 10S	11.8	2.14	0.55
HP + 100S	13.7	1.76	0.65
HP + 400S	18.7	1.77	0.48
HP + 900S	18.9	0.48	0.41

Fig. 5. Result of image analyses of graphite morphology(cast into copper mold).

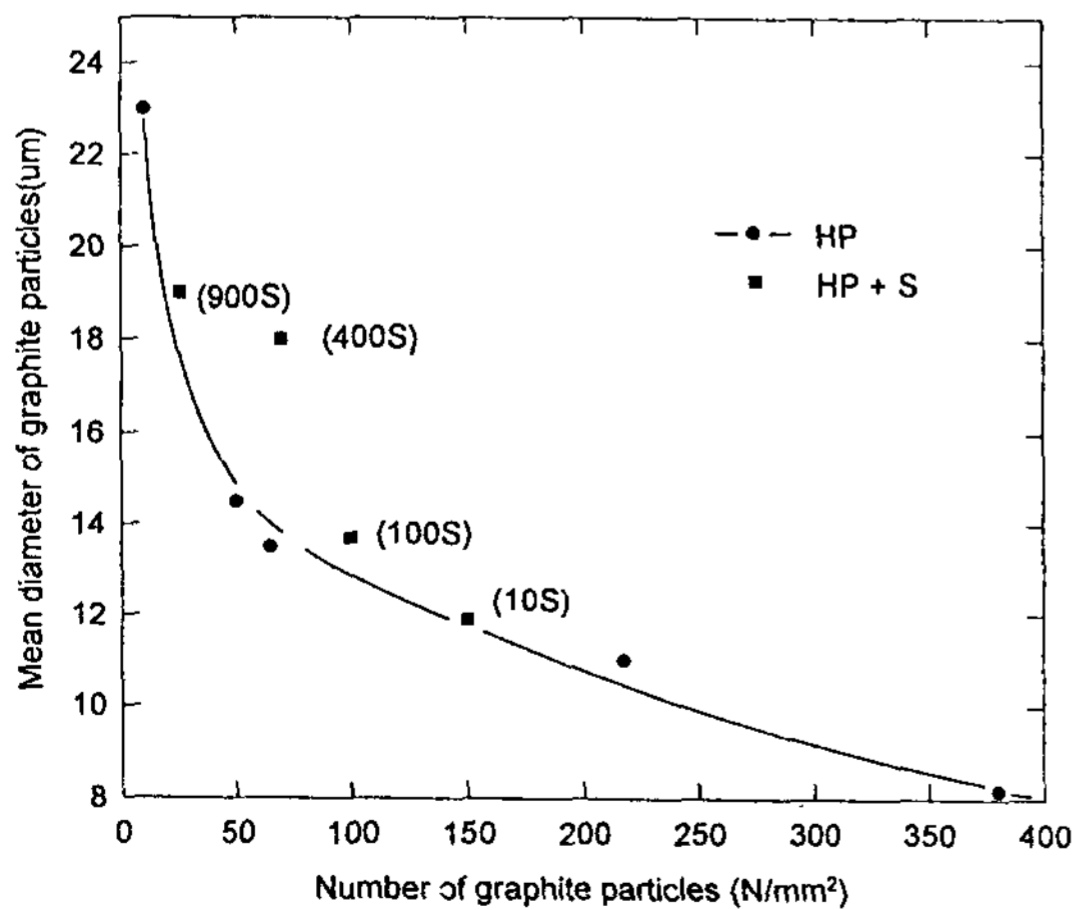


Fig. 6. Relation of number of graphite particle with mean diameter of graphite crystal.

이들 시료의 화상해석 결과를 Fig. 5에 표시하였다. 유황첨가량에 대응하여 흑연 결정의 수는 감소하며, 흑연 무정출 영역(GFZ)도 넓어짐을 알 수 있다. Fig. 6은 흑연 결정의 수와 평균 직경과의 관계를 정리한 것으로 그림중의 환원 표시는 용해온도를 각각 1723K, 1923K 및 2073K으로 변화시켰을 경우에 있어서 HP시료의 측정 결과로 그들 결과를 연결하여 실선으로 표시하였다. 그림에서 알 수 있듯이 검은 원으로 나타낸 유황 첨가 시료의 측정 결과는 실선에 접해 있거나 실선보다 오른쪽 상부에 분포하고 있다. Fig. 7은 유황 함유량 변화에 따라 정출된 흑연 결정수의 측정 결과를 나타낸 것으로 유황 함유량 증가에 따라 흑연의 수는 감소함을 알 수 있었다.

Fig. 8은 예열한 흑연 주형에 주입한 각 시료의 열분석 결과를 정리한 것으로 유황 첨가량에 비례하여 과냉도는 증대함을 나타내고 있다.

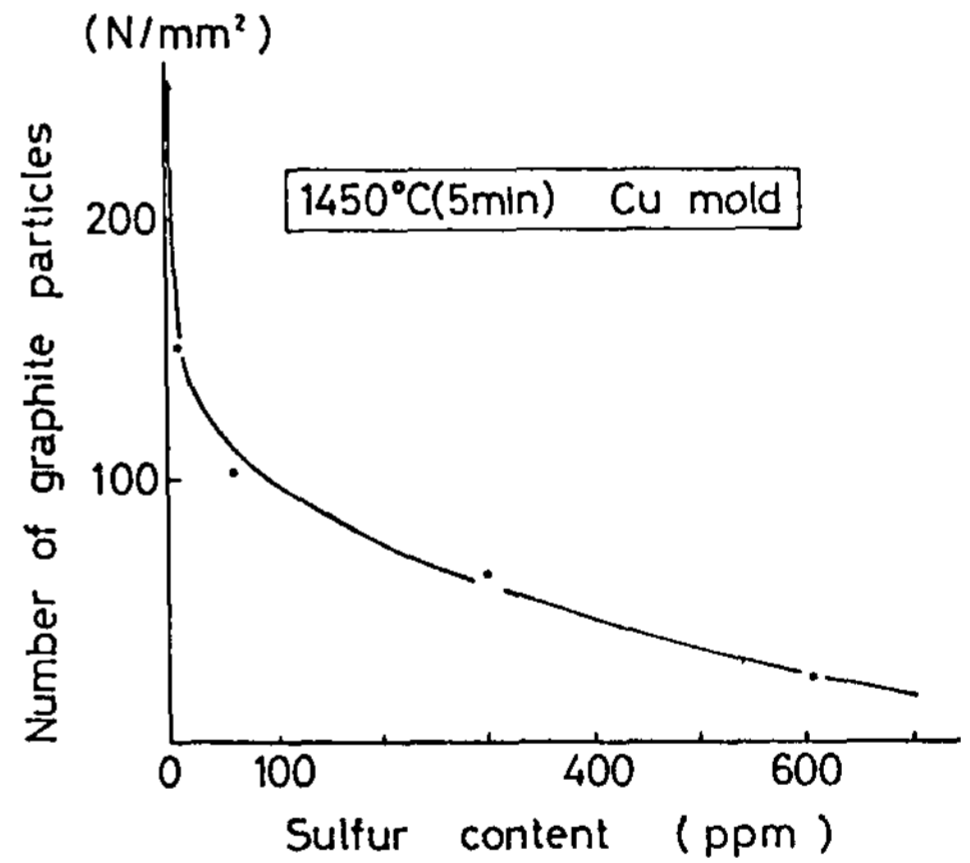


Fig. 7. Effect of sulphur content on number of graphite particle.

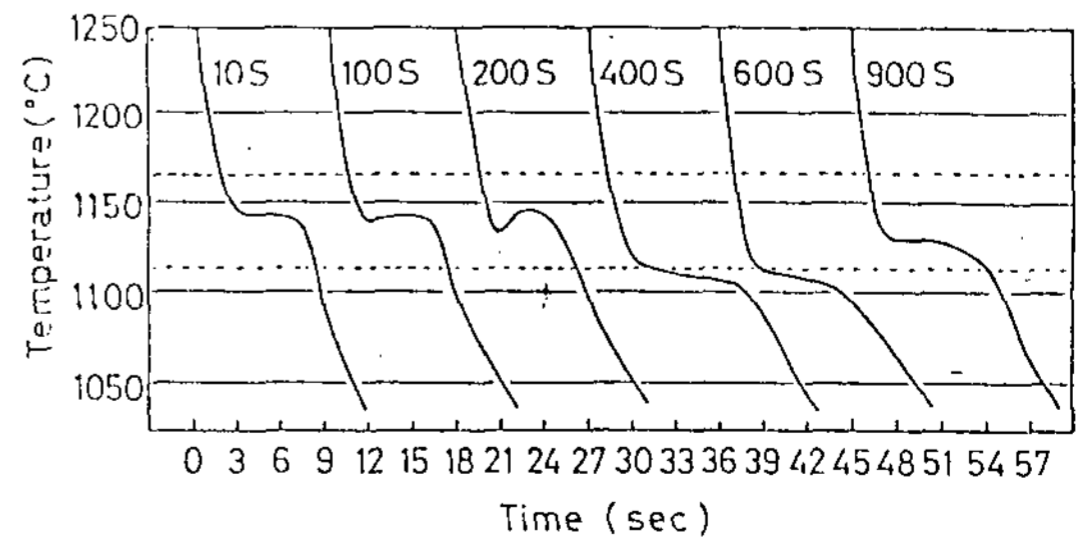


Fig. 8. Cooling curve as a function of sulphur content(cast into graphite mold).

4. 고찰

4.1 흑연결정의 형성에 미치는 유황의 작용

Fig. 6의 결과에서 알 수 있듯이, 만일 유황이 흑연 결정의 성장을 방해하는 작용을 한다고 가정하면, 유황 첨가 시료에 관한 측정치는 실선보다 왼편 아래부분에 분포하게 될 것이나, 측정 결과는 이와는 상반되는 오른편 상부에 위치하고 있으므로 이 결과로부터 유황은 흑연 결정의 성장을 방해한다고 생각할 수 없다. 오히려 Fig. 7의 결과, 즉 유황 함유량의 증가에 따라 흑연 결정수가 감소한다는 결과로부터, 유황은 흑연결정의 핵생성을 방해하는 작용을 한다고 생각하는 것이 타당하다.

이와 같은 고찰에 기초하여 Fig. 1의 결과를 해석하면 다음과 같이 정리된다.

즉, 유황 함유량이 200-400ppm 수준에서 흑연화가 최대로 되는 것은, 지금까지 인용되어 왔듯이 유황이 흑연의 핵생성 및 성장을 조장하기 때문이 아니라, 오히려 유황이 흑연 결정의 핵생성을 방해하여 과냉도를 증가시키나, Fig. 8의 열분석 결과에서 알 수 있듯이 준안정 공정응고를 일으킬 정도까지 과냉각은 일어나지 않고 잔액중에 있어서 탄소의 과포화도 증가에 따른 겉보기상의 흑연화작용이라고 생각된다. 또한 유황 함유량이 200-400ppm이상이 되면 준안정계 평형 공정 응고온도까지 과냉이 일어나, cementite가 정출하기 때문에 흑연화율은 감소한다고 생각된다.

4.2 흑연결정의 분포

Fig. 5에 표시한 바와 같이, Cu금형에 급냉한 시료의 외주부에는 GFZ가 형성되어 있으며, 그 영역은 유황 첨가량에 비례하여 확장하고 있다. 이 영역이 나타나는 이유로서는 우선 흑연 결정이 용탕 전체에 균일하게 핵생성하고 성장한 후 공정조직의 성장에 따라 외주부로 부터 중앙부로 밀려났기 때문이라고 생각할 수 있다. 이러한 고찰에 의하면 중앙부로 갈수록 정출된 흑연 결정의 수는 증가하여야만 한다. 그러나 측정 결과에 의하면 흑연 결정의 수는 GFZ보다 내측에서 부터 급격하게 증가한 후 거의 일정치를 보이고 있으므로, 이 고찰은 부정하여도 좋다고 사려된다.

또한 HP시료보다 유황 첨가시료에 있어서 GFZ가 확장하는 것을 고려하면, 금형과 접한 시료의 모서리부에서는 냉각속도가 매우 빠르기 때문에 흑연 결정의 핵생성이 억제되어 GFZ가 형성되며, 그보다 안쪽인 냉각속도가 낮은 부분에서는 흑연의 핵생성이 용이하게 일어나므로 Fig. 5와 같은 분포상태를 나타낸다고 생각하는 것이 타당하다.

이러한 관점에서 Fe-4%C-2.4%Si합금 용탕으로부터 흑연생성의 평형온도인 1633K을 통과할 때 시료 각 위치에 있어서 냉각속도를 구하였다.

A) 냉각속도의 계산 Model

① 내경 8mm인 Cu금형에 주조하였으나, 금형과 접한 모서리 부분의 냉각속도를 구하는 경우는 원주대신에 평면문제에 취급하여도 지장이 없다.

② 생성된 흑연 결정의 양은 잔액량에 비해 미미하기 때문에 흑연결정의 응고잠열의 영향은 작다고 볼 수 있다. 또한 1633K은 평형공정온도인 1383K과 떨어져 있기때문에 공정응고 잠열은 고려하지 않아도 좋다.

①,②에 의해 이 문제는 충분히 두꺼운 2종류의 재료가 서로 다른 초기온도에 있으며, 평면으로 접촉하여 열전달계수 h로 전열이 일어나는 경우로 생각할 수 있으므로, 그 해는 M. S. Carslaw, J. C. Jaeger[12]에 의해 구할 수 있다. 단, 본문제에서는 온도가 위치(X) 및 시간(t)의 함수로 주어져 있으므로, 시간으로 미분하여 냉각속도식을 유도하였다.

B) 계산방법

원주에 있어서의 응고 simulation을 응고잠열을 고려한 전진 차분법에 기초하여 별도로 행하고, 실측한 시료 중심부의 냉각곡선에 부합하는 열전달계수 h값을 구하여 h=0.1이 적당하다는 결론을 얻었다[13]. 이때, 수치해와 해석해를 나누어 사용한 이유는 온도 실측을 시료 중심부에서 행하였으며, 이것과 비교하기 위해서는 수치해를 필요로 하지만, 시료 모서리로부터 0.1mm 부근을 논하기 위해서는 매우 미세한 요소분할을 필요로 하므로, 수치해가 반드시 적당한 것은 아니라고 판단하였기 때문이다.

이 h값을 사용하여, 각 위치에 있어서 1633K을 통과할 때의 시간을 구하고, 그 시간에 있어

서 냉각속도를 계산하였다.

즉, 온도 θ 는 다음 식과 같이 표시할 수 있다.

$$\theta = \theta_2 + \frac{b_1}{b_1 + b_2}(\theta_1 - \theta_2) \left[1 + \frac{b_2}{b_1} \{ \text{erf}(Y) + \exp(W) \text{erfc}(S) \} \right] \dots\dots\dots(a)$$

여기서, $\theta_1 = 1723\text{K}$

$\theta_2 = 293\text{K}$

$Y = x/2\alpha_1 t$

$W = Gx + \beta t$

$S = Y + \beta t$

$\alpha = k/pc$

$b = \sqrt{kpc}$

$\beta = \alpha_1 G_2$

$G = F\alpha_2$

$F = h(b_1 + b_2)/(k_1 k_2)$ 이다.

또한 냉각속도는 위의 식을 미분하여 다음과 같이 표현할 수 있다.

$$\frac{\partial \theta}{\partial t} = \frac{b_2}{b_1 + b_2}(\theta_1 + \theta_2) \left[\frac{\sqrt{\beta}}{\sqrt{\pi}} \frac{1}{\sqrt{t}} \exp(-Y)^2 + \beta \exp(W) \text{erfc}(S) \right] \dots\dots\dots(b)$$

위의 (a), (b)식을 사용하여 계산 program을 작성한 후, h값을 대입하고 (a)식에 의해 각 위치에 대하여 어느 시간 t에 있어서 온도 θ 를 구해, $\theta = 1633\text{K}$ 으로 될때까지 t를 수정하였다. 또한, 얻어진 t를 (b)식에 대입하여 위치 X에 있어서의 냉각속도를 구하였다.

결과를 Fig. 9에 표시하였다. 유황 함유량이 1ppm인 HP에서는 GFZ가 금형과 접한 부분으로부터 시료 내부 약 0.05mm까지 형성되어 있으므로, 냉각속도가 약 $1.5 \times 10^3 \text{K/s}$ 보다 빠른 영역에서는 흑연의 핵생성이 일어나지 않는다고 말할 수 있다. 또한, 유황을 10ppm첨가한 HP+10S에서는 GFZ가 약 0.3mm까지 확대되어 있으므로, 냉각속도가 약 $1.0 \times 10^3 \text{K/s}$ 까지 늦어져도 흑연도 핵생성하지 않음을 보여주고 있다. 이것은 유황과 같은 흑연 결정의 핵생성을 방해하는 불순물 원소가 함유되어 있기 때문이라고 생각할 수 있다.

또한, Fig. 5와 Fig. 7의 결과를 살펴보면, HP 및 유황 첨가시료에 정출한 흑연결정의 크기에는 큰 차이가 인정되지 않으나, 흑연의 수는 유황 첨가에 의해 감소하고 있다. 이것은 불순물 원소

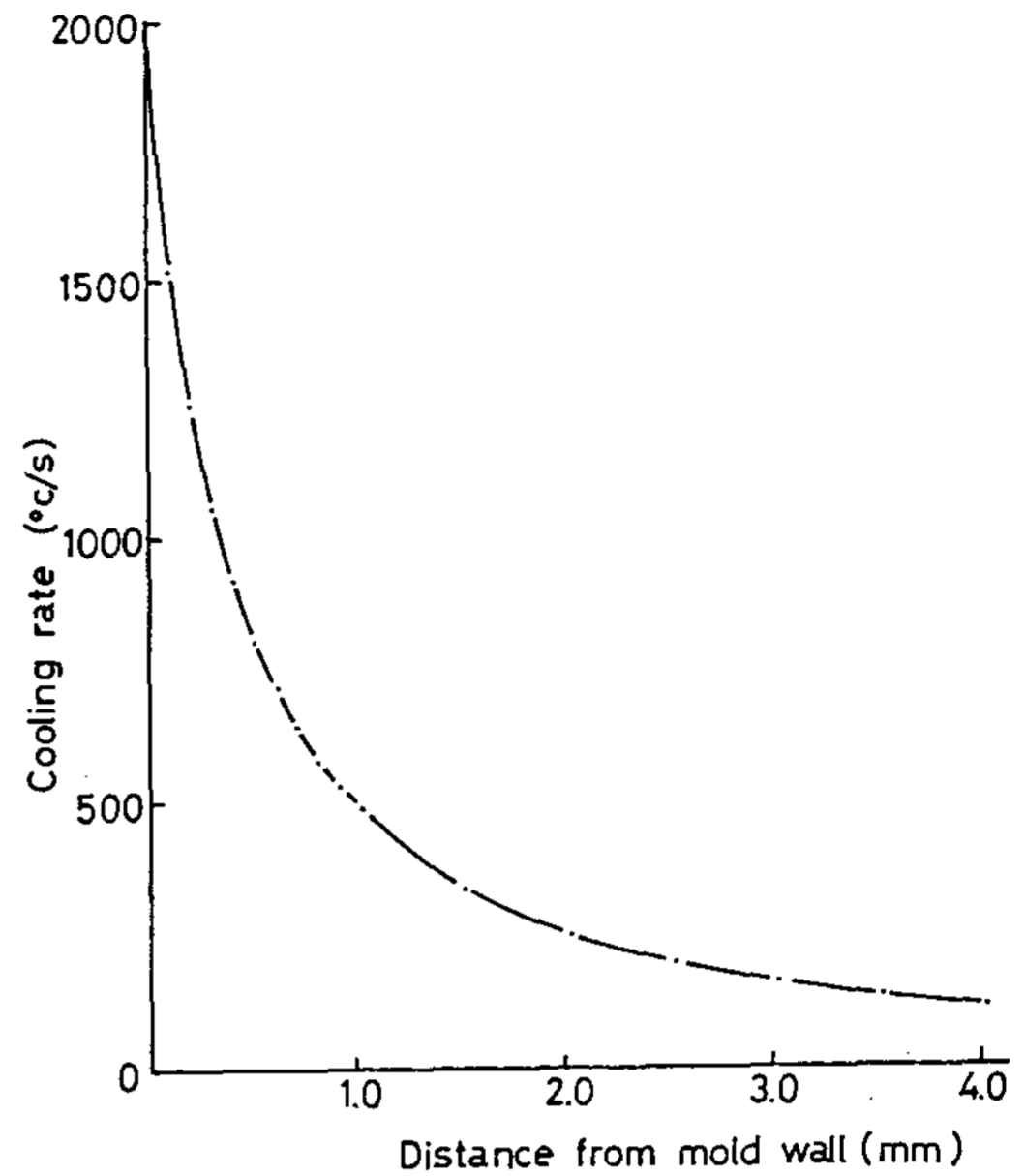


Fig. 9. Analytical cooling rate using $h=0.1$.

가 흑연 결정의 핵생성을 방해하는 작용을 한다는 증거이며, 불순물이 흑연의 핵 주위에 농축되어 그의 성장을 저해하기 때문에 일어나는 현상은 아니라고 생각된다.

4.3 미용해 흑연핵설에 관한 고찰

흑연의 핵생성에 관해서는 다수의 연구가 행해져 왔으나, 어떤 물질이 핵생성에 있어서 유효한 site로 작용하는가에 관해서는 산화물[14], 탄화물[15], 황화물[16], 질화물[17] 및 미용해 흑연[18] 등이 보고되어 있으며, 동일 형상의 핵 사이에서도 다른 성분이 검출되는 등 아직까지 명확하지 않은 점이 많다.

이것은 다량의 불순물을 함유한 원료를 사용하였고, 대부분의 경우 또 다른 불순물이라고 생각할 수 있는 접종제를 첨가하였으며, 또한 재질이 다른 도가니를 사용하였으므로, 그것들이 서로 반응하여 여러가지 화합물을 만들어, 흑연의 핵생성에 관여하였기 때문이라고 사려된다.

한편, 본 연구에서 사용한 HP철은 고순도이며, 도가니 재료로부터 용탕 오염의 위험성이 전혀 없는 levitation법을 적용하고 있으므로, HP 시료에는 흑연 결정의 핵생성 site로 작용할 수

있는 이물질이 존재할 확률은 희박하다. 또한, 흑연 결정의 중심부를 투과전자현미경으로 관찰하여, 이물질이 존재하지 않았다는 실험결과 [11]도 이 사실을 뒷받침하고 있다.

따라서, 본 실험결과에 의하면, 미세한 흑연 결정 자체가 핵생성의 substrates로 되는 미용해 흑연설이 가장 타당하다고 사려된다.

미용해 흑연설은 E. Piwowarski가 제안한 것으로, 그 후 많은 연구자들에 의해 미용해 흑연의 존재를 밝힌 실험결과가 보고되고 있다. 이에 관한 몇 가지 결과를 정리해 보면, ①용해 직전에 형태가 다른 흑연이 형성된 실험재료를 동일한 용탕으로 부터 각각 제조하여, 그것들을 재용해한 후 안정계 응고시키면, 공정응고에 따른 과냉도 및 공정 cell수의 변화는 용해 직전의 흑연 행태의 차에 따라 다르다. ②용해온도가 높을수록, 또한 용탕 유지시간이 길수록 과냉도는 증가하고, 공정 cell수는 감소한다. ③동일한 용탕으로부터 제조한 회선과 백선을 각각 재용해한 경우, 공정 cell수는 회선의 경우가 많다. ④Fe-C-Si합금에 있어서 용탕의 점성은 가열, 냉각과정에서 다른 hysteresis현상을 나타내며, 또한 백선과 회선에서는 화학성분이 동일하여도 점성은 회선이 높다. 이 외에, ⑤A. A. Zhukov등은 흑연 결정의 basal palne상의 탄소 원자들은 강력한 공유결합을 하고 있기때문에 용탕중의 흑연을 완전히 용해하기 위해서는 극히 다량의 가열이 필요하다고 보고하였다[19].

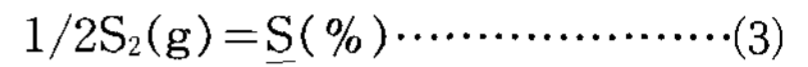
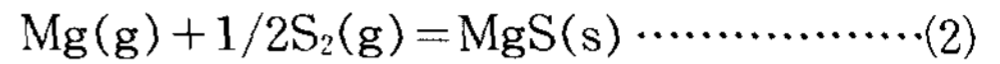
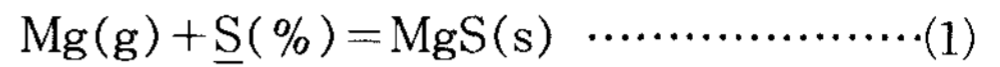
이상의 결과로 부터 흑연의 용탕에 용해하여도 용탕중에는 흑연구조의 흔적, 즉 미용해 탄소 cluster가 존재할 가능성이 있으므로, 본 실험과 같이 고순도의 원료를 사용하여 levitation용해한 Fe-C-Si합금에 있어서는 그것들이 흑연 결정의 핵생성에 대한 유효한 substrate로 작용한다고 생각하는 것이 타당하다.

4.4 흑연 구상화제의 작용

공업적으로는 구상의 흑연 결정을 형성시키기 위해, Mg, Ce과 같은 흑연 구상화제를 첨가하고 있다. 이 구상화제의 역할에 관해서는 흡착설과 같이 흡연 결정의 형성에 직접 관여한다는 견해 [20]와 유허과 같은 구상화 방해원소의 scavenger로써 작용한다는 견해[21]가 있으나,

Fig. 4의 SEM관찰 결과는 scavenger설이 타당하다는 것을 나타낸다고 생각된다.

이것을 확인하기 위해, 한 예로써, 구상화제인 Mg와 평형을 이루는 유허의 농도를 (1)식에 기초하여 계산하였다.



여기서, 반응 (1)의 표준 자유에너지 변화(ΔG1⁰)는 반응 (2), (3)의 표준 자유에너지 변화(ΔG2⁰, ΔG3⁰)의 차에 의해 구할 수 있다.

즉, ΔG1⁰ = ΔG2⁰ - ΔG3⁰ = -RT lnK1

따라서, T=1700K에서

K1 = 6400(4)

그런데, MgS의 활동도는 1로 간주할 수 있으므로, 반응 (1)의 평형상수 K1은 다음의 (5)식과 같이 표시된다.

K1 = aMgS / (pMg * aS) = 1 / (pMg * fs(%S))(5)

한편, 유허의 활동도 계수(fs)는 C, Si함유량 및 온도에 변화하는데, 1553K와 1873K에서 측정된 결과가 R. J. Fruehan과 E. T. Turkdogan에 의해 구해져 있으므로[22], 그 결과로부터 Fe-4%C-2.4%Si합금의 1723K에 있어서 상호작용계수 f^cs 및 f^{si}s를 내삽에 의해 구한 결과

f^cs = 3.9, f^{si}s = 1.5

가 얻어졌다.

Fe-S계에 있어서, 유허의 활동도 계수는 유허 농도가 아주 낮기때문에 거의 1로 간주할 수 있으므로[23],

fs = f^{si}s * f^cs * f^ss = 6(6)

로 된다.

또한, P. K. Trojan등은 Fe-4%C-2.4%Si합금에 있어서 Mg의 용해도를 구하여, 1700K에서 2.35%의 값을 얻었다[24]. D. J. Wilson 등은 1700K에서 Mg의 증기압이 10atm이라고 보고하고 있다[25].

통상, 공업적으로 구상의 흑연 결정을 형성시키기 위해 필요한 Mg의 잔유량은 약 400ppm이라는 실험 결과[26]로 부터, 이것과 평형하는 Mg의 증기압을 Henry의 법칙이 성립한다는 가정하에서 계산하면, 식 (7)과 같이 된다.

$$P_{Mg} = \frac{0.04 \times 10}{2.35} = 0.17 \text{atm} \dots \dots \dots (7)$$

(4)식에서 구한 K_1 , (6)식에서 계산한 f_s 및 (7) 식으로 부터 구한 P_{Mg} 값을 (5)식에 대입하여 계산하면, 400ppm의 잔유Mg와 평형을 이루는 유황 농도는 약 2ppm으로 된다.

이것은 Fig. 4의 SEM관찰 결과 및 Table 2의 유황 분석결과로 부터 판단할 때, 구상의 흑연 결정 형성에 있어서 유황의 최대 허용량과 일치하고 있으며, 적어도 구상화 첨가제의 역할 중의 하나는 구상화 방해원소인 유황을 제거하는데에 있다고 말할 수 있다.

5. 결 론

고순도 Fe-C-Si합금에 미량(0-900ppm)의 유황을 첨가하고 levitation 용해하여 제조한 시료에 대해, 계면 활성화 원소인 유황이 흑연 결정의 핵생성 및 성장에 미치는 영향을 조사, 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 유황은 흑연 결정의 핵생성을 방해하는 작용을 한다.
- 2) 유황 함유량의 감소에 따라 흑연 결정의 형상은 응집상 또는 괴상에서 구상으로 변화하며, 구상의 흑연을 정출시키기 위한 임계 유황 농도는 2ppm 전후라고 생각된다.
- 3) 흑연 결정은 임계 냉각속도 $1.5 \times 10^3 \text{K/s}$ 이하에서 핵생성한다.
- 4) 미용해 흑연 cluster는 흑연 결정의 유효한 핵생성 site로 작용한다.
- 5) 흑연 구상화제의 주된 역할은 유황과 같은

구상화 방해원소를 제거하는 데에 있다고 사려된다.

6. 참고문헌

[1] W. J. Williams : JISI, 164 (1950) 407
 [2] S. Garber : JISI, 181 (1955) 291
 [3] I. C. Hughes : The Solidification of Metals, ISIP110 (1968) 184
 [4] B. Lux & W. Kurz : ibid., 193
 [5] C. E. Bates & J. F. Wallace : AFS Trans., 75 (1967) 815
 [6] J. Keverian & H. F. Taylor : AFS Trans., 65 (1957) 212
 [7] J. F. Wallace : The Metall. of Cast Iron, P. 583, Georgi Pub. Co., St. Saphorin, Switzerland, 1974
 [8] K. Suzuki & N. Kayama : AFS Trans., 86 (1982) 423
 [9] H. Fredriksson & B. Remaeus : The Metall. of Cast Iron, P. 583, Georgi Pub. Co., St. Saphorin, Switzerland, 1974
 [10] 藤田, 菊永, 久保 : 日本金屬學會誌, 26 (1962) 209
 [11] 金永稷, 徐守正 : 주조, 11 (1991) 236
 [12] H. S. Carslaw & J. C. Jaeger : Conduction of Heat in Solid, Oxford Press, 1959
 [13] 김영직, 서수정, 안현모 : 성대논문집, 42 (1991) 115
 [14] I. C. H. Hughes : AFS Trans., 73 (1969) 317

Appendix : HP 철중의 불순물 원소 분석방법

C	연소-적외선 흡수법	Ni	원자흡광법
Si	Mo-blue광도법	Cr	원자흡광법
Mn	원자 흡광법	Co	원자흡광법
S	환원증류 methlyen-blue광도법	B	증류분리 azomethylene H 광도법
P	Be(OH) ₂ 공침분리 Mo-Blue광도법	Bi	원자흡광법
Cu	원자흡광법	V	원자흡광법
Al	원자흡광법	Ca	원자흡광법
As	요드화 비소추출 Mo-blue광도법	Pb	원자흡광법
Sb	원자흡광법	Zn	원자흡광법
Cd	원자흡광법	Sn	수소화물 발생-phenylfluorone 광도법

- [15] B. Lux : Modern Casting, 45 (1964) 222
- [16] J. F. Wallace : AFS Trans., 76 (1972) 317
- [17] D. L. Ball : ibid, 71 (1967) 423
- [18] E. Piwowarski : ibid, 34 (1926) 914
- [19] A. A. Zhukov, R. L. Snezhnoy & N. G. Girshovitch : AFS Int. Cast Metals J., 3 (1976) 11
- [20] 飯高 : 鑄物, 22 (1950) 2
- [21] J. P. Sadocha & J. E. Gruzleski : The Metall. of Cast Iron, P.443, Georgi Pub. Co., St. Saphorin, Switzerland, 1974
- [22] R. J. Fruehan & E. T. Turkdogan : Metal. Trans., 2 (1971) 895
- [23] J. F. Elliott, M. Cleiser & V. Ramakrishna : Thermochemistry for Steelmaking, Vol. 2, Addison-Wesley Pub. Co., 1963
- [24] P. K. Trojan : Trans, ASM, 154 (1961) 549
- [25] D. J. Wilson, J. J. Barbadillo & E. Snape : Electric Furnace Processings, (1975) 196
- [26] B. Lux : Cast Metals Research J. 8 (1972) 25