

技術講座

주철의 응고 (V) - 주철의 접종 (II) -

권해욱 · Carl R. Loper, Jr. *

Solidification of Cast Irons (V) - Inoculation of Cast Iron, Part II -

Hae-Wook Kwon and Carl R. Loper, Jr. *

1. 접종의 효과

일반적인 접종제는 규화 칼슘, 몇 가지의 페로 실리콘 합금 및 흑연의 3가지 종류로 분류할 수 있다. 접종제로서 그 효과가 매우 크지만, 규화 칼슘은 칼슘의 산소와의 반응성이 매우 커서 산화 칼슘이 형성하여 드로스로 존재하거나 슬래그의 양을 증가시키기 때문에 그렇게 널리 사용되지는 않는다. 규화 칼슘은 몇 가지의 페로 실리콘 합금만큼 효과가 있다.

순수한 페로 실리콘은 회주철이나 구상 흑연 주철의 접종제로는 그 효과가 없는 것으로 나타났다. 페로 실리콘의 효과는 예를 들면 칼슘, 스트론튬, 바륨 및 알루미늄 등과 같이 황과 산소와 효과적으로 반응하는 다른 원소가 존재하여서 나타난다. 이와 같은 합금들의 접종 효과의 재현성은 그와 같은 활성제의 양을 조절하는 능력에 따라서 달라진다.

페로 실리콘 접종제는 흑연의 결정 격자와 일치하는 육방정 결정 구조를 가지기 때문에 흑연에 대하여 효과적인 핵생성제로 작용하는 칼슘의 규산염, 또는 동등한 바륨 또는 스트론튬의 규산염을 함유하고 있는 복잡한 불순물을 형성하는 데에 효과가 있다는 사실이 제안되었다. 이와 같은 불순물이 과잉으로 형성하여 공정 응고에 주어진 효과를 달성한다. 페로 실리콘으로 접종하는 동안 1 mm^3 당 100,000개 까지의 핵이 형성되는 것으로 추정되었으며 이 중 1~10% 만이 오스테나이트-흑연 공정을 핵생성시키는데 작용한다. 회주철의 경우보다 구상 흑연 주철에서 매우 더 많은 분율

의, 이와 같은 불순물이 핵생성제로서 효과가 있다.

시간이 지남에 따라서 용탕 내에서 다른 화학 반응이 일어나서 페로 실리콘으로 처리하여 형성된 불순물의 화학적 조성을 변화시키고, 그것들은 서로 뭉쳐지는 경향을 가진다는 것이 예측되었다. 물론, 이것은 효과적인 불순물 입자의 수의 감소 또는 다른 말로하면, 접종 효과의 페이딩 현상으로 나타난다. 비록 그 속도는 다르다 하더라도, 주철 용탕에 첨가된 모든 접종제의 효과는 시간이 지남에 따라 점점 감소한다. 접종제의 페이딩 속도는 그림 1에서 보이는 바와 같다. 여기에서는 페이딩 효과를 시간에 따른 쇄기형 시편에서의 칠의 형성으로 나타내었다. 페이딩 속도는 특정한 접종제의 종류뿐만 아니라, 접종제의 입자 크기 및 입자 크기 분포에 따라서 달라진다.

실제로, 접종 처리의 효과는 일반적인 유텍토미터 (eutectometer) 시편으로부터 얻은 냉각 곡선(그림 2)을 사용하여 나타낼 수 있다. 접종의 효과가 클수록 공정 응고 온도가 더 높으며 공정의 과냉이 감소한다. 접종제 내의 규소가 용탕 속으로 녹아 들어오는 시점에서 접종 효과는 상당히 감소한다. 물론, 규소가 용탕 속으로 녹아 들어옴에 따라서 규소는 오스테나이트의 액상선 온도를 변화시킬 것이다. 이것은 탄소 당량에 관련이 있다.

2. 흑연 접종

흑연은 응고가 일어나는 동안 흑연 형성에 이상적

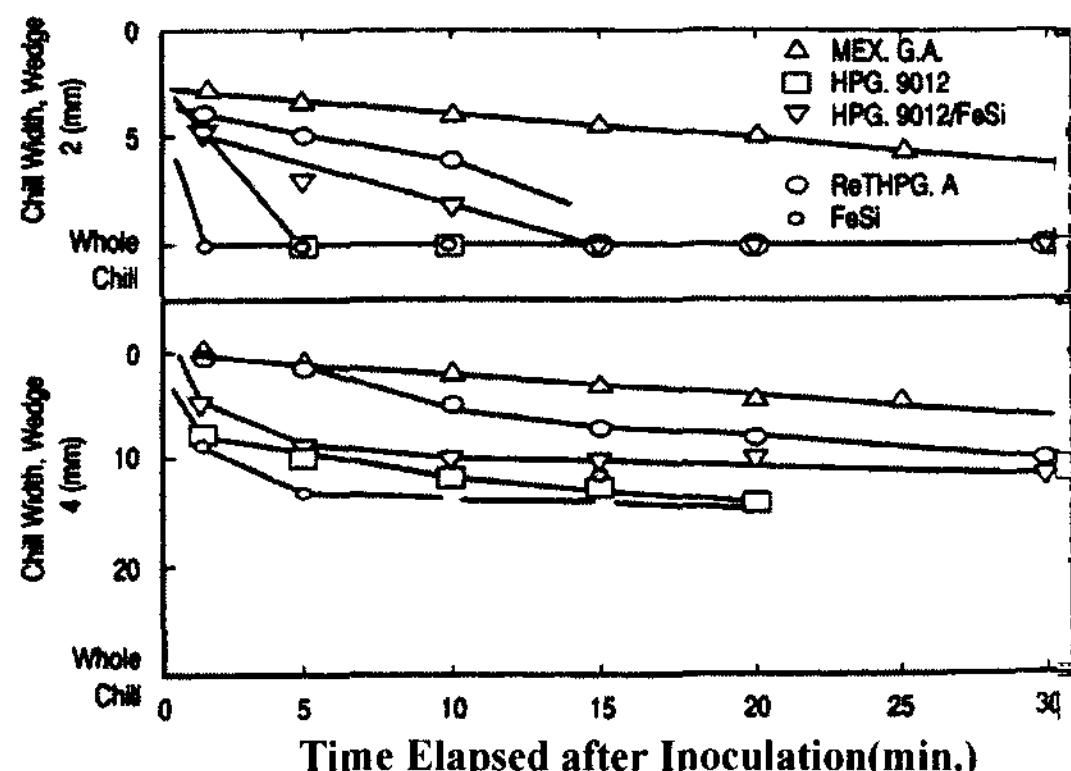


그림 1. 접종 처리 후 시간의 경과에 따른 접종제의 페이딩 속도. 이 대표적인 그림에서 고려한 접종제로는 멕시코산 흑연, Desulco 9012, 접종제 등급의 FeSi를 혼합한 Desulco 9012, 희토류로 처리한 Desulco 9012 그리고 접종제 등급의 FeSi이다.

인 서브스트레이트(substrate)로 작용하기 때문에 공정 응고에 대한 이상적인 접종제이다. 이와 같은 관점에서 흑연만이 필요한 결정 구조를 가질 것이기 때문에 다른 형태의 탄소가 아닌 흑연이 근본적인 접종제이다. 주철 용탕 속에서 접종제로서의 흑연의 효과는 용탕 내에 재현성이 있는 방법으로 흑연을 분산시키는 능력과 용해 기구 및 속도에 따라서 이 이상적인 서브스트레이트의 효과적인 분산을 얻을 수 있는가에 달려있다. 예를 들면, 회분 함량의 흑연이 주철 용탕 내

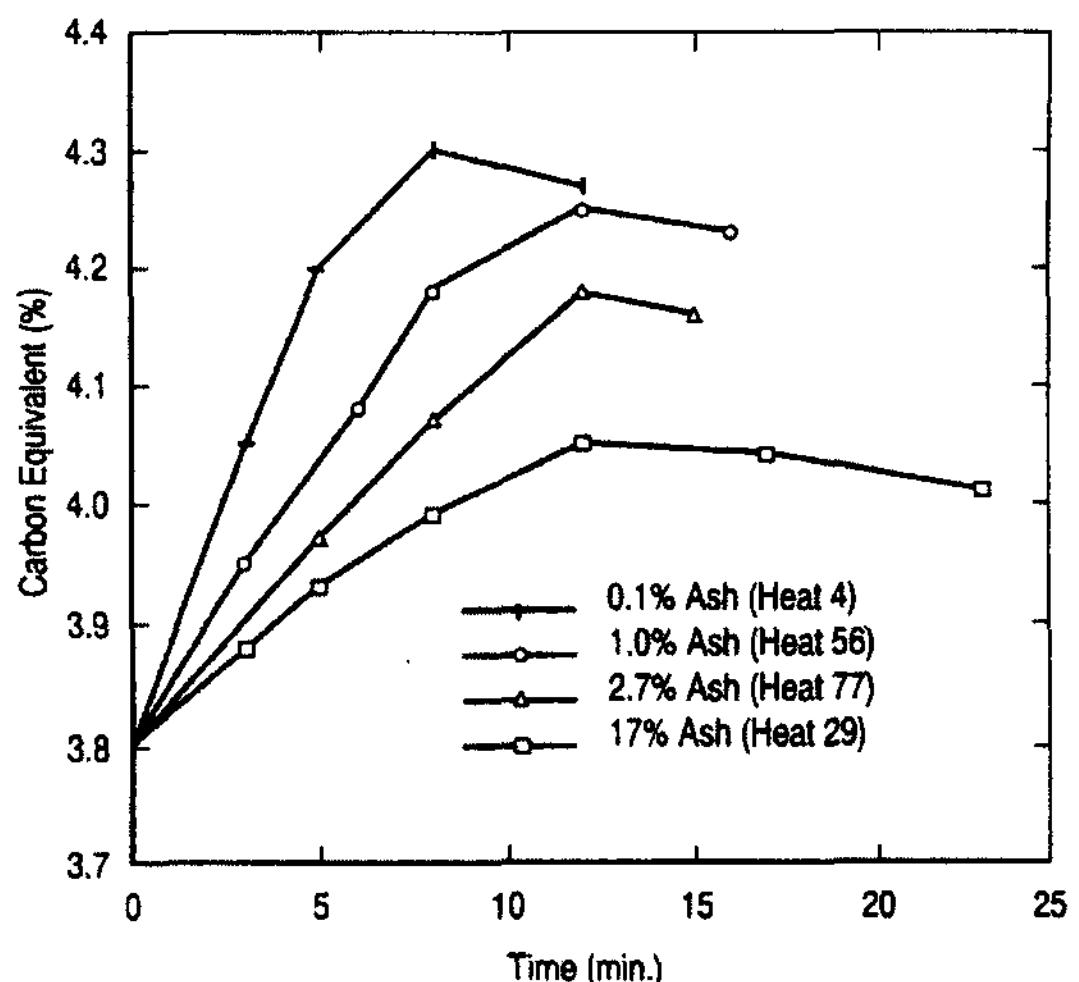


그림 3. 흑연의 회분 함량이 주철 용탕 속으로 녹아 들어가는 속도에 미치는 영향.

에 녹아 들어가는 속도에 미치는 영향은 그림 3에서 보이는 바와 같다. 회분의 함량이 증가하면 탄소가 용액으로 녹아 들어가는데 시간이 훨씬 더 많이 걸리고 탄소의 회수율이 더 낮다. 불행하게도, 주철 용탕 내에 흑연이 분산되는 특정한 기구는 현재 완전히 밝혀지지 않았다.

이미 앞에서 언급한 바와 같이, 흑연은 40~60년 전에 유행한 회주철의 접종제였다. 그러나, 사용한 흑연의 조성(자연산 흑연의 조성은 자주 변화하였으며 자연산 흑연은 용탕 내에 과잉의 슬래그를 형성하게 하

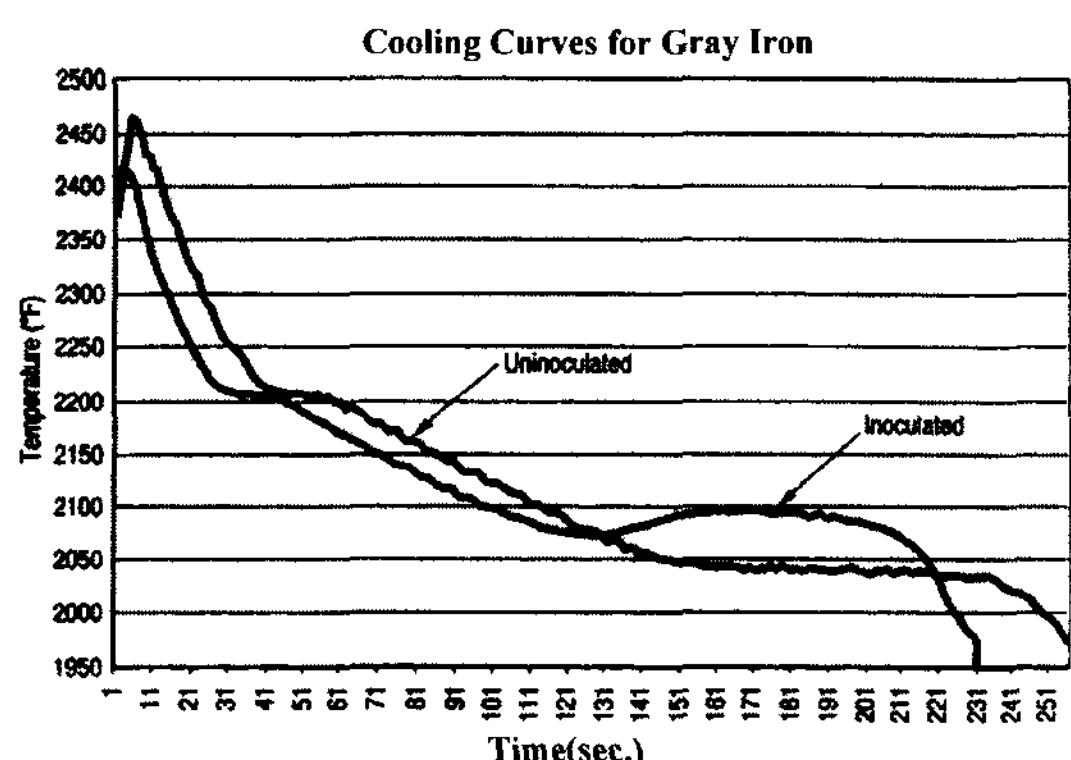


그림 2. 주철의 응고 모드에 있어서의 차이를 식별하기 위한 방법으로서 표준 유텍토미터 냉각 곡선의 사용을 증명하기 위한 표준 유텍토미터 시편을 사용한 예. 접종 처리하지 않은 경우의 곡선은 철 탄화물 공정으로 응고하는 결과를 나타내었다. 접종 처리한 곡선은 편상 흑연 공정 응고가 일어나는 동안 발생한 열로 인하여 형성하였다. 냉각 곡선을 자세히 분석하면 오스테나이트와 공정 응고가 일어나는 동안 형성하는 흑연의 형상을 알 수 있다.

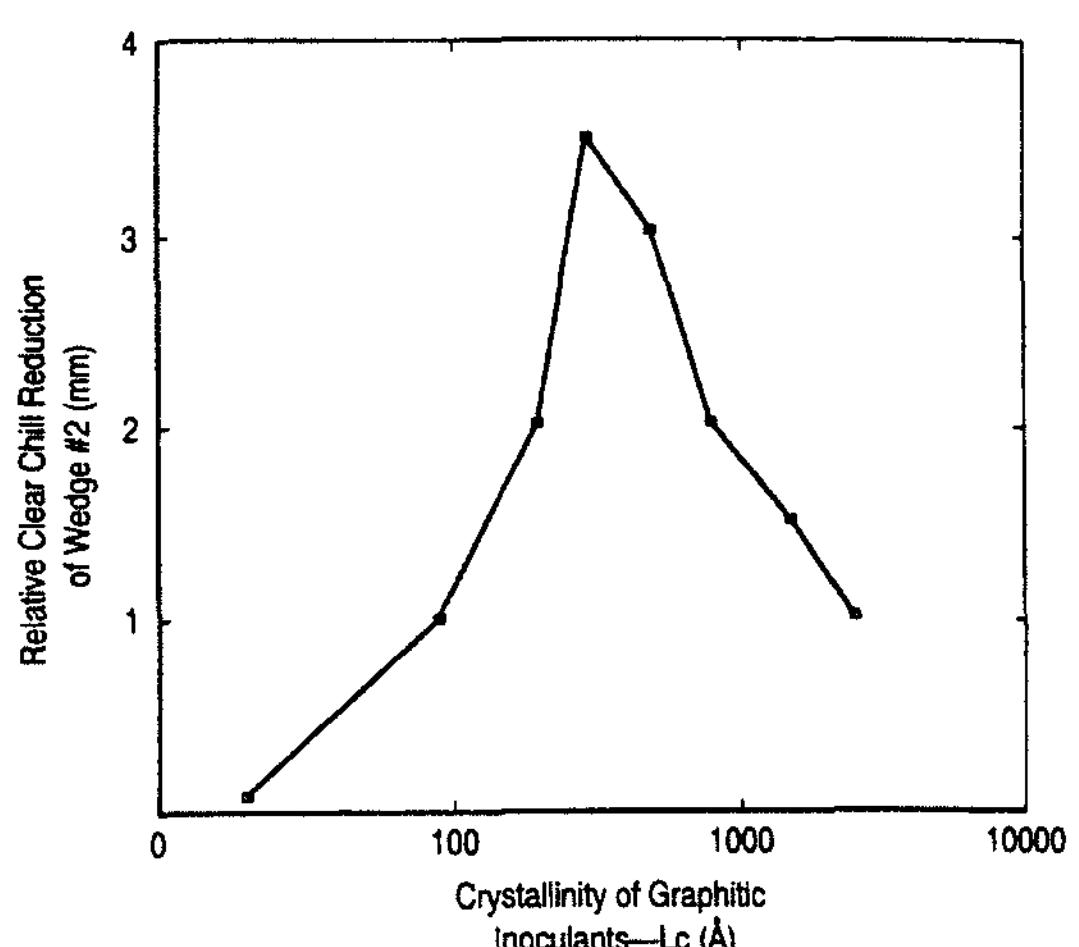


그림 4. 흑연 접종제의 결정화도(흑연화도) 쇄기형 주조 시편 중 상대적 clear chill 감소에 미치는 영향. 이 그림에서 높은 값이 최소의 칠을 나타낸다.

였다)과, 첨가한 접종제의 흑연화도, 그리고 첨가제의 크기와 크기 분포(따라서 회수율과 효과가 변하였다) 등의 변화로 인하여 그 효과는 일관성이 없었다. 최근에는 접종제로서 흑연의 특성을 잘 이해하게 되어서 입자 크기와 분포, 밀도, 흑연화도 등을 조절할 수 있게 되었다.

인조 흑연의 경우에는 흑연화도의 효과(결정화도) 뿐만 아니라 입자의 크기와 분포의 재현성으로 인하여 주철 용탕의 바람직한 접종제 후보가 되었다. 흑연화도(흑연 결정 구조의 완전도 측정)의 접종제로서의 효과에 미치는 영향은 그림 4에서 보이는 바와 같다. 흑연화도가 낮은 순도가 높은 탄소 물질은 주철의 접종제로서 비교적 효과가 없는 것으로 나타났다. 이 조건은 육방정 결정을 가지는 탄소가 비교적 부족하여 공정 응고가 일어나는 동안 흑연 형성을 위한 서브스트레이트로 작용할 능력이 없다는 사실로부터 설명이 가능하다. 반면에 비정상적으로 흑연화도가 높은 경우에도 또한 접종제로서 효과가 작은 것으로 나타났다. 이 조건은 비교적 잘 이해가 되지 않는다. 그러나 흑연화도가 높은 입자를 분산시키기가 어렵다는 점에 관련이 있는 것처럼 보인다.

주의 깊게 선택한 자연산 흑연이 회주철의 가장 효과적인 접종제인 것으로 나타났다. 이것은 흑연화도가 높고 용해 속도를 늦추는 이물질을 충분히 함유하고 있기 때문이다. 그림 1에서 보이는 바와 같이 어떤 특정한 자연산 흑연의 페이딩 저항에 버금가는 다른 접종제는 없다. 공정 응고가 일어나는 동안 자연산 흑연의 입자가 흑연을 위한 서브스트레이트로 작용하는 흑연원이다. 그러나, 용탕 내의 용해는 입자 내에 존재하는 회분으로 인하여 제한된다. 이 회분은 접종제로서 작용하는 흑연을 위하여 입자에서 제거되어야 한다. 물론, 회분이 과잉으로 존재하면 슬래그로 용탕 속으로 들어갈 것이며 회분의 성분에 따라서 슬래그의 특성(즉 슬래그의 유동도 등)이 달라진다.

백흑연(white graphite)은 회주철에 대해서는 매우 효과적인 접종제이다. 그러나 구상 흑연 주철에 사용할 때에는 마그네슘 처리 후에는 아니고 (즉, 후접종제로 사용하지 않는다) 마그네슘 처리 전에 또는 동시에 용탕에 첨가하는 것으로 제한하여야 한다. 구상 주철에서 이와 같은 전처리 방법은 구상 흑연의 수를 증가시키는데 그 효과가 큰 것으로 나타났다. 그러나 마그네슘 처리 후에 후접종제로서 첨가하면 마그네슘이

흑연 표면에 흡착되어서 더 이상 흑연이 액상과 직접 접촉하지 못하고 따라서 접종제로서 효과가 없다. 사실, 후접종제로 첨가하였을 때에는 흑연은 구상 흑연 주철에서 편상 흑연의 형성을 촉진하는 경향이 있다.

3. 접종과 수축 효과

접종에 관련된 한 가지 중요한 인자는 접종의 회주철과 구상 흑연 주철 모두에서 발생하는 수축과의 관계이다. 액상의 응고가 일어나는 동안 오스테나이트가 형성하면 부피 수축이 일어난다. 반면에 (편상 또는 구상으로) 흑연이 형성할 때에는 (수축에 반대되는 작용으로) 부피 팽창이 일어난다. 탄화물은 또한 수축이 일어나는 데에 기여한다. 구상 흑연 주철 중의 흑연의 부피 분율은 오스테나이트 형성에 관련된 수축을 보상하는 데에 충분하다. 회주철에서는 흑연의 부피 분율이 탄소 당량보다 낮다. 그러나 더 자주 다른 한 인자가 주철의 수축공 형성에 크게 영향을 미친다. 즉 그것은 금속-주형간 계면이 주형과 함께 냉각되고 응고가 일어나는 용탕에 의하여 가열됨에 따라 나타나는 주형 공간의 팽창이다. 회주철과 구상 흑연 주철에서 수축공 형성에 가장 심각하게 영향을 미치는 인자는 주형 팽창이다. 따라서 응고 모드가 응고 초기 단계에서 금속-주형 계면에서 고체 표면이 잘 형성하면 주형 팽창의 효과는 고체 표면이 형성한 직후 수축할 것이기 때문에 감소한다.

주형 팽창은 (주형 경도 또는 주형 강도일 필요는 없고) 밀도가 증가함에 따라서 감소한다. 그리고 또한 최적의 점토분과 점결제의 사용한 주물사의 조건에 따라서 감소한다. 주형 팽창을 최소화시킬 필요가 있으면 화학적 점결제를 사용한 주물사의 경우 조차도 주물사를 잘 다질 필요가 있다. 모래 입자간 접촉이 실질적으로 주형 팽창을 제거한다. 예를 들면 V 주형 법 같은 것이 있다.

과잉으로 접종하면 많은 수의 공정 셀이 생기게 하고 고체 표면이 형성하기 더 어렵게 한다. 따라서 주어진 주조 공장의 주형과 주조 조건에 합당한 수준으로 접종제를 사용할 필요가 있다.

4. 용탕 처리 과정의 영향

접종 처리의 효과와 일반적으로 응고 조직을 조절

할 수 있는 능력은 용해하고 처리하는 방법에 의하여 크게 영향을 받는다. 이와 같은 경우의 한 가지의 예로서, 용해와 용탕 처리에 관련된 온도-시간 이력을 고려해 보자. 용탕을 과도하게 과열하거나 용탕을 고온에서 장시간 유지하면, 응고가 일어나는 동안 발생하는 공정 셀 핵생성 사이트가 크게 감소한다. 다른 말로 하면, 회주철의 경우 칠 깊이가 증가할 것이고, 과냉된 흑연(B형 및 D형)과 칠뿐만 아니라 중심선 탄화물이 증가하는 경향과 비구상 흑연이 증가하는 경향이 나타난다. 접종제는 이와 같은 효과에 반대로 작용함에 있어서 다르게 거동한다. 대부분의 주조 기술자들은 전처리뿐만 아니라 접종 페이딩이 용탕의 온도가 높을 때에 접종제의 용해 속도가 증가하여서 더 빠르게 일어난다는 것을 잘 알고 있다.

용탕 내에서 접종은 동적인 효과를 가진다는 것을 인식하여야 한다. 즉, 접종제의 용해가 일어나는 데에

는 시간이 필요하고 접종 효과는 시간에 따라 감소한다. 접종제들은 용해와 페이딩에 있어서 서로 다르게 거동한다. 구상 흑연 주철에서 마그네슘 페이딩은 접종제 페이딩과 다르다는 것을 또한 인식하여야 한다. 마그네슘 페이딩이란 마그네슘이 용탕으로부터 증발하거나 또는 다른 원소(산소 및 황 등)와 반응하여 용탕내에서 구상화제로서 마그네슘이 없을 정도로 녹아 있는 마그네슘이 실제로 감소한 것을 가리킨다. 마그네슘 페이딩으로 인하여 나타나는 것이 아닌 구상 흑연의 수의 감소는 페로 실리콘 접종제로 효과적으로 재접종하여 회복시킬 수 있다.

이와 같은 몇 가지 효과는 기계화된 주입 장치에 용탕을 유지하는 동안 용탕에 흑연을 형성시켜서 상당히 감소시킬 수 있는 것으로 나타났다. 예를 들면, 용탕의 표면에 부유하고 있는 흑연 조각은 매우 효과적이다.