

|||||||
技術講座
|||||||

접종의 정의와 그 작용

권해욱 · C.R.Loper, Jr*

Inoculation - What Is It and How Does Inoculation Work

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

1. 서 언

주철 생산에 관한 역사를 돌이켜 보면 바람직한 특별한 성질을 가지는 주물을 얻는데 어려운 점이 꽤 많았던 것 같다. 초기에는 이와 같은 성질을 주물의 표면으로 판정하였고 근래에는 주물의 미세 조직으로 판정한다. 시행착오를 거듭한 결과, 주물 기술자들은 용탕을 효과적인 접종제로 처리하여 주철을 금속공학적으로 조절하여 확실히 더 좋은 결과를 얻을 수 있다는 것을 인식하게 되었다. 주물의 단면이 얇거나, 날카로운 구석 부분에서, 용탕의 탄소 그리고/또는 규소의 함량이 낮을 때에, 장입물 중 흑연이 차지하는 비율이 낮을 때, 용해 속도가 높고 주입 온도가 높을 때에, 습도가 높은 기간에 또는 연 중 특별한 기간 동안에, 또는 설명하기 어려운 여러 가지 경우에 칠 조직, 흑연과 탄화물이 섞여 있는 조직 또는 백주철 조직이 생기기 쉽다. 주조하기 전에 용탕에 흑연 그리고/또는 페로 실리콘을 첨가하면 많은 나쁜 영향을 완화시키고 더 일관성이 있고 신뢰성이 있는 주철 조직을 얻을 수 있다. 용탕을 처리하여 오스테나이트-흑연 공정에 대한 핵생성 자리의 수를 증가시키는 공정을 접종(또 후접종)이라 한다.

2. 회주철

회주철을 접종하면 오스테나이트-편상 흑연 공정 조직이 형성하는 온도가 증가하며 이것은 이 공정의 핵생성 자리의 수가 증가하는 것과 관련이 있다(그림 1

및 2). 결과적으로, 가장 높은 공정 반응 온도에서 방향성이 전혀 없고 균일하게 분포하는 편상 흑연 (ASTM A 형태)이 형성한다. 이 공정 조직은 셀을 형성하는 방법으로 응고한다. 각 셀은 각각 독립적으로 핵생성하며 편상 흑연과 오스테나이트 두 상 모두가 액상과 접촉한 상태에서 성장하여 형성한다. 응고가 진행함에 따라서, 이와 같은 셀은 궁극적으로 서로 만나

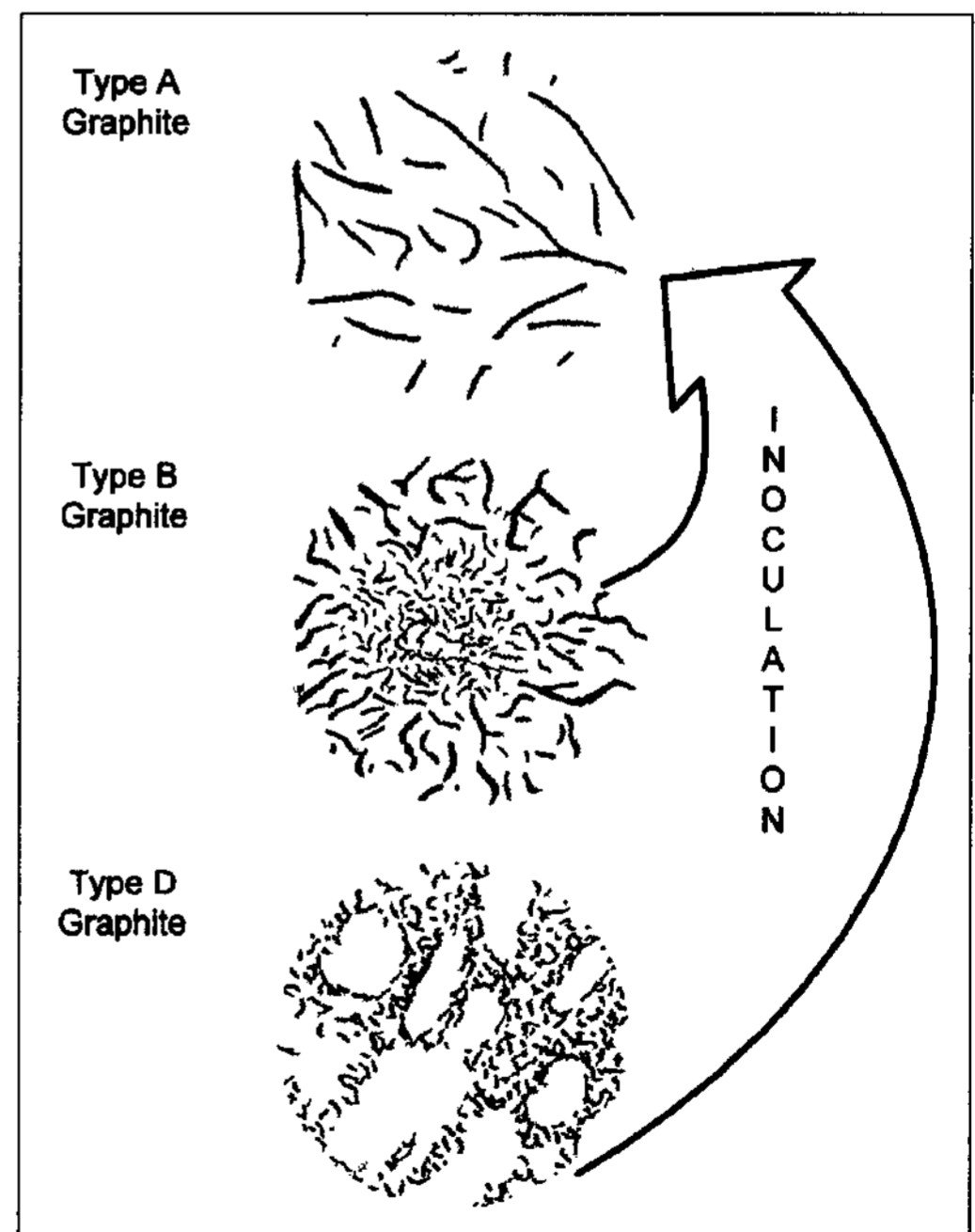


Fig. 1. Flake graphite types developed at various degrees of undercooling of the eutectic liquid, and the effect of inoculation on these structures.

영남대학교 공과대학(College of Eng., Yeungnam Univ.)
*University of Wisconsin - Madison, Madison, Wisconsin, U.S.A.
"본 기술강좌는 1999년도 하계기술강연대회에서 발표된 내용임"

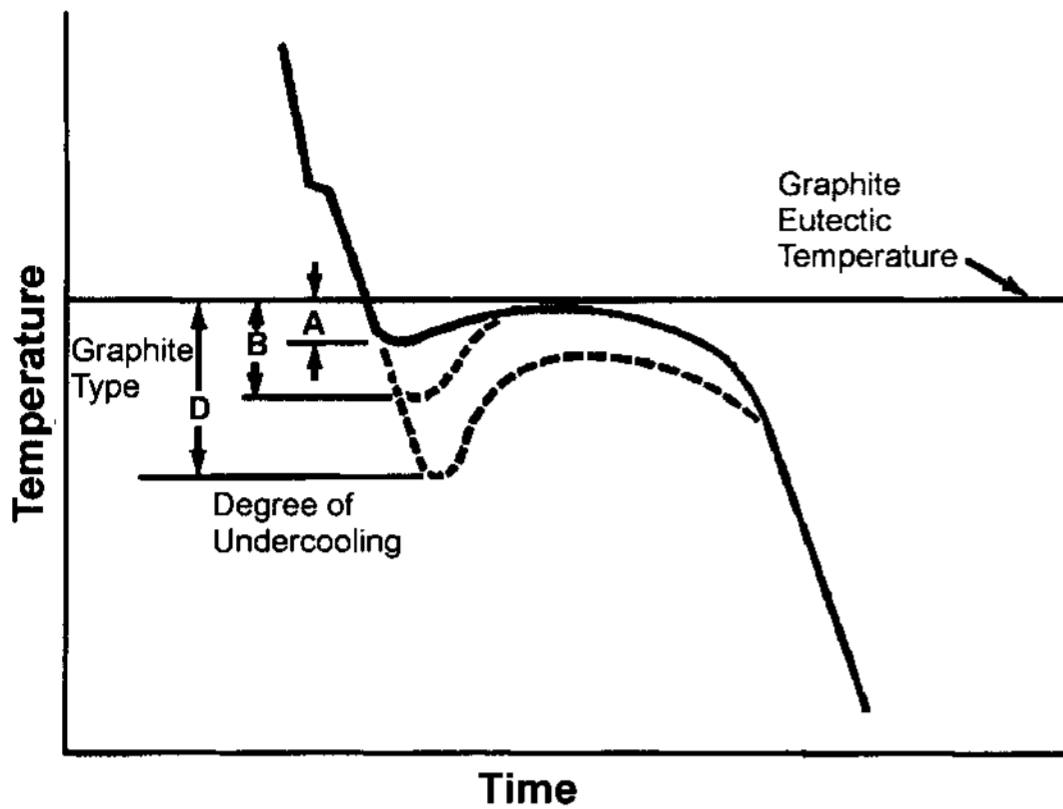


Fig. 2. Examples of typical cooling curves of irons exhibiting ASTM types A, B, and D graphite. The relative undercooling associated with these graphite types is illustrated schematically.

게 되어 제일 나중에 응고하는 액상은 셀 사이의 영역에 모인다. 이와 같은 공정 조직의 응고는 오스테나이트와 액상의 조성이 변하면서¹⁾ 한 온도 범위에 걸쳐서 일어난다. 규소, 니켈 및 구리를 제외한 용탕 내에 존재하는 어떤 원소들은 셀 사이의 영역에 우선적으로 편석하여 그 농도가 증가한다.

오스테나이트-편상 흑연 공정이 핵생성하기 전에 액상이 과냉되면 회주철은 더 낮은 온도에서 응고한다. 이와 같은 과냉으로 인하여 액상 내에서의 탄소의 확산이 억제되어 형성하는 편상 흑연 사이의 간격이 감소하고 성장함에 따라서 공정 셀이 더 자주 갈라진다. 그러나 응고 잠열이 액상 쪽으로 방출함에 따라서 온도가 상승하여 공정 셀 내의 편상 흑연이 조대해진다. 이와 같은 흑연 조직은 공정 셀 중앙에 미세한 편상 흑연이 있으며 공정 셀의 바깥쪽을 더 조대한 일반적인 A 형태의 편상 흑연이 둘러싸고 있는 장미상의 편상 흑연 즉 ASTM B 형태의 흑연으로 분류한다. 이 공정 셀도 역시 각각 독립적으로 핵생성하여 성장하나 A 형태의 흑연이 형성하는 경우에 비하여 그 효과가 떨어지는 핵생성제에 의하여 핵생성한다.

오스테나이트-흑연 공정의 핵생성 효과가 더 떨어지면 공정은 과냉되어 초정 오스테나이트가 계속 성장하며 액상의 탄소 당량은 증가한다. 과냉이 증가하여 오스테나이트 덴드라이트가 더 성장하면 액상이 존재하는 영역을 한정시켜서 오스테나이트-편상 흑연 공정이 궁극적으로 핵생성하여 오스테나이트 덴드라이트 이암 사이에서 셀의 형태로 성장하며 상당한 과냉으로 편상 흑연 사이의 간격은 더 감소한다. 이와 같은 흑연이 덴드라이트 사이의 영역에서 방향성이 없는 ASTM D 형태의 흑연이다.²⁾

핵생성 효과가 더 떨어지면 준안정 오스테나이트-탄화물 공정 온도에 도달할 때까지 공정 조성의 액상이 더 과냉된다. 액상으로부터 오스테나이트-탄화물 공정의 핵생성이, 오스테나이트-흑연 공정보다 매우 더 쉽게 활성화되어, 과냉이 거의 없는 상태에서 일어난다. 오스테나이트-탄화물 공정이 응고하기 시작하는 온도는 주철의 화학적 조성에 따라 달라지며 여러 가지의 탄화물 형성 원소로 인하여 증가한다.

회주철 공정은 응고하여 공정 조성의 액상에서 핵생성하는 온도에 해당하는 흑연 조직을 나타낸다. A 형태의 흑연은 가장 높은 온도에서 형성하며 과냉이 증가함에 따라서 B 형태의 흑연, D 형태의 흑연 그리고 오스테나이트-탄화물 공정이 형성한다. 접종이란 핵생성제를 첨가하여 가능한 높은 온도에서 공정 응고가 일어나게 하고 따라서 A 형태의 흑연의 형성을 촉진하여 탄화물 형성을 최소화하는 기술이다.

응고 냉각 속도(응고하고 있는 액상으로부터 열을 방출시키는 속도)가 또한 오스테나이트-흑연 공정 조직의 응고에 영향을 미친다. 주물의 단면이 얇을수록, 또는 주입한 용탕의 과열이 작을수록 공정 응고가 일어나기 시작하기 전에 더 크게 과냉될 것이다. 그와 같은 경우에, A 형태의 흑연 조직이 형성하게 하거나, 탄화물이 형성하지 않게 하려면, 핵생성 효과를 향상시켜야 한다. 용해와 용탕의 특별한 취급 조건, 장입물의 선택 등이 공정 응고가 일어나는 온도 조건을 결정한다는 것을 또한 명심하여야 한다. 효과적으로 접종을 하면

1) 응고하는 오스테나이트의 일부는, 온도 범위와 조성이 변하여 덴드라이트를 형성하거나 아공정 조성의 경우 초정 덴드라이트 형태로 성장할 수 있다.
 2) ASTM E 형태의 흑연은 오스테나이트 덴드라이트가 더 많이 형성한 사실(더 낮은 탄소 당량, 더 큰 과냉)을 제외하고는 D 형태의 흑연과 비슷하다. 따라서 공정 조성의 액상의 부피는 감소하여 편상 흑연은 2차 덴드라이트 이암과 어느 정도 평행하게 배열하며 공정 오스테나이트는 초정 오스테나이트 위에 형성하여 어느 정도 흑연과 분리된다. ASTM C 형태는 과공정 회주철 조성에서 형성하는 초정 흑연을 일컫는다. 이 흑연의 성장은 오스테나이트가 전혀 방해하지 않으며, 편상 흑연은 육방정 흑연 결정의 독특한 형상을 이룬다.

이와 같은 변수의 영향을 감소시켜서 더 일관성이 있는 미세 조직을 얻을 수 있을 것이다.

3. 구상 흑연 주철

구상 흑연 주철의 응고에 있어서도 효과적인 접종을 통하여 오스테나이트-흑연 공정을 조절할 필요가 있다. 대부분의 회주철은 아공정 조성 또는 공정 조성 부근의 조성인 반면에, 대부분의 구상 흑연 주철은 과공정 조성이며 단면이 두꺼운 주물의 경우에는 공정 조성 부근의 조성으로 생산한다. 편상 흑연과 구상 흑연과 같이 서로 다른 흑연의 형상은 초정 상이든 또는 공정 응고가 일어나는 동안에 형성하는 상이든 간에 흑연이 성장하는 동안에 형성하며 공정의 핵생성과는 무관하다. 이 두 가지 모든 경우에, 접종은 효과적인 핵생성제를 첨가하여 가장 높은 온도에서 공정이 응고하게 하는 기술이다.

구상 흑연 주철의 응고에서는 초정 상으로서 형성하든지 또는 공정 응고가 일어나는 동안에 형성하든지 간에 각 구상 흑연은 독립적으로 핵생성하여야 한다. 그리하여 각 구상 흑연은, 공정 온도에 도달했을 때 초정 흑연을 오스테나이트가 둘러싸고 공정 응고가 일어나는 동안에는 오스테나이트와 흑연이 동시에 정출하여 공정 셀을 형성한다.

구상 흑연 입자를 균일한 오스테나이트 외피가 둘러싸고 따라서 구상 흑연이 성장하기 위해서는 오스테나이트 외피를 통하여 탄소 확산이 일어나야 하고 구상 흑연의 부피가 증가함에 따라 오스테나이트 외피가 완화되어야 한다. 이와 같은 셀의 형태의 공정 조직은 외피가 서로 만날 때까지 성장하며 공정 셀의 수가 작을 경우에는 오스테나이트 외피가 더 두껍게 형성한다. 응고가 진행하고 오스테나이트 외피의 두께가 증가함에 따라서 탄소의 확산은 더 어려울 것이고 공정 응고 속도는 감소하여 공정 셀 사이의 공정 조성의 액상의 온도는 오스테나이트-탄화물 공정 온도에 도달하게 될 수

있다는 것을 예측할 수 있다. 회주철의 경우와 마찬가지로 셀이 형성함에 따라서 몇 가지 원소의 정편석이 일어난다. 그러나 이와 같이 편석하는 원소들의 탄화물 공정 온도에 미치는 효과와 더불어 마그네슘이 존재하여 탄화물 공정 형성 온도를 증가시킨다는 것을 알아야 한다.

구상 흑연 주철을 접종한다는 것은 고온에서 활성화(초정 흑연이 형성할 때 또는 오스테나이트-흑연 공정이 형성할 때)되고 잠재력이 있는 핵생성 자리의 수를 증가(흑연 입자수의 증가)시키고 핵생성제를 공급한다는 것이다. 접종으로 인하여 흑연 입자수가 증가함에 따라서 탄화물이 형성하는 경향(흑연 입자수가 높다는 것은 응고가 일어나는 동안에 형성하는 오스테나이트의 두께가 감소하고 공정 응고의 초기에 형성하는 고체의 분율이 증가한다는 것을 의미한다)과 비구상 흑연이 형성하는 경향이 효과적인 마그네슘의 함량이 낮아서³⁾ C.V. 흑연과 구상화 저해 원소⁴⁾의 농축과 반응으로 다른 형태의 퇴화 흑연(degenerate graphite) 입자와 같은 비구상 흑연이 셀 경계 영역에서 형성한다⁵⁾.

4. 다른 용탕 처리

접종은 금속의 응고에 있어서 일반적으로 사용하는 용탕 처리법이다. 주철에 적용되는 바와 같이 접종이란 효과적인 공정(오스테나이트-흑연) 핵생성 자리의 수를 증가시키는 용탕 처리법을 가리킨다. 이 용어를 다른 용탕 처리법과 혼동하지 말아야 한다. 결정립 미세화는 초정 상의 효과적인 핵생성 자리의 수를 증가시키는 용탕 처리법이다. 결정립 미세화의 한 가지 예로는 알루미늄 주조 합금에 첨가하여 초정 α 알루미늄의 형성에 대한 효과적인 핵생성 자리의 수를 증가시키는 첨가제가 있다. 이와 같이 처리하면 형성하는 α 알루미늄의 결정립 크기는 더 작아지고, 결정립계 면적이 증가하고, 결정립계 편석이 감소하고 덴드라이트 영역이 감소하거나 없어진다. 다른 예로는 과공정 알

3) C.V. 흑연은 마그네슘의 함량이 충분히 낮아서 구상 흑연의 형성이 억제될 때에만 형성한다. 마그네슘을 첨가하면 녹아 있는 산소와 황의 함량을 낮추어서 흑연은 구상으로 성장할 것이다. 티타늄은 아직 잘 밝혀지지 않은 기구로 마그네슘의 역할을 명백하게 방해한다.

4) 셀 사이의 영역에 있는 액상 내의 잔류 원소의 농도와 마찬가지로 이 원소들은 구상 흑연의 형성에 큰 영향을 미친다. 예를 들면 공정 조성의 액상 내에서 청크 형태의 흑연이라 일컫는 형상 중 코랄 흑연으로 핵생성시키고 성장하게 하는 세륨(또는 다른 희토류 원소), 또는 공정 액상 내에 존재하여 성장하는 구상 흑연으로부터 스파이크 또는 가지가 생기게 하는 납과 같은 것이 있다.

5) 여러 가지 온도와 화학적 조성 범위에서 부상하여 나타나는 독특한 형태의 폭발형 흑연(exploded graphite)은 예외이다.

루미늄-규소 주조용 합금에 첨가하여 초정 규소 상에 대한 효과적인 핵생성 자리의 수를 증가시키는 첨가제가 있다. 초정 규소 입자의 수가 증가하면 입자의 크기가 감소하고 동시에 치밀한 입자가 더 균일하게 분포하게 된다.

철 합금에 대한 공업적으로 성공적인 결정립 미세화제(페라이트 또는 오스테나이트를 핵생성시키기 위한)는 널리 사용하지 않고 있으나 다른 합금계에 사용하는 결정립 미세화제는 있다. 철 용탕의 결정립 미세화는 티타늄과 같은 매우 안정한 질화물 형성제를 첨가하여 얻을 수 있으며 이와 같은 입방정 화합물은 철 합금의 결정립을 미세화하고 따라서 핫 티어링(hot tearing)이 일어나는 경향을 감소시킨다는 사실이 제안된 바 있다.

용탕의 개량화 처리란 알루미늄-규소 합금 용탕에 알루미늄 규소 공정의 형상을 변화시켜 공정 응고가 일어나는 동안 더 미세하고 조밀한 규소 상이 형성하게 하는 첨가제를 첨가하는 것을 가리킨다. 구상화 처리한 용어는 주철 용탕을 흑연(초정 및 공정)을 편상이 아닌 구상으로 성장하게 하는 첨가제로 처리하는 것을 일컫는다. 그러나, 구상화 처리 과정에서는 핵생성(또는 접종)뿐만 아니라 성장도 조절하여야 한다.

5. 접종의 목적

효과적으로 접종 처리를 하는 목적은 회주철의 경우나 구상 흑연 주철의 경우 모두 동일하다. 즉, 공정 응고 온도 범위 내에서 가장 높은 온도에서 공정 응고가 일어나게 하는 것이다. 이와 같은 효과로, 그리고 전형적으로 접종 처리를 하면 공정 응고가 일어나는 자리의 수를 증가시키기 때문에 접종은 안정한 오스테나이트-흑연 공정 응고가 일어나도록 촉진시키며 준안정 상태인 오스테나이트-탄화물 응고를 최소화한다.

아공정 회주철에 있어서 오스테나이트 덴드라이트가 형성하면서 용탕이 응고하기 시작한다. 오스테나이트 덴드라이트가 형성하는 범위는 주철의 탄소 당량과 공정 응고가 일어나기 전에 일어나는 과냉의 정도에 따라서 달라진다. 접종 처리는 과냉을 최소화하여 과냉이 거의 없는 상태에서 성장하는 A형태의 편상 흑연이 생기게 한다. 과냉이 생기면 B 형태의 흑연이 형성하고 과냉이 더 커지고 오스테나이트 덴드라이트가 성장하면 D형태의 흑연이 형성한다. 과냉이 더욱 더 커지면, 과냉이 제일 적은 조건에서 응고하는, 준안정 오

스테나이트-탄화물 공정 온도 아래로 액상이 냉각된다. 냉각 속도가 빠르면 이와 같은 큰 과냉을 또한 얻을 수 있다.

대부분의 경우(스트론튬을 함유하고 있는 페로실리콘 접종제는 예외이다.)에 핵생성 자리 또는 공정 셀의 수는 효과적인 접종으로 증가한다. 공정 셀의 수가 증가하면 응고하는 동안 주물 단면에서 고상이 더 균일하게 분포하게 된다. 그러나 응고 후반부가 될 때까지 고상이 주물 단면 전체에 긴밀하게 형성하지 못하기 때문에(solid coherency가 이루어지지 않기 때문에), 주형 공간의 팽창이 일어나 국부적으로 주물의 부피를 팽창시켜서 결과적으로 응고 수축이 일어나게 한다. 공정 셀의 수가 많으면 합금 원소는 주물 단면에 더 고르게 분포한다. 이와 같은 형태의 편석은 자연스러운 응고의 결과로 나타난다. 공정 셀 내에서 가장 큰 편상 흑연이 바로 서로 연결된 공정 셀 내에서 모든 흑연의 크기와 같기 때문에, 회주철에서 공정 셀의 수가 많으면(셀의 크기가 작으면) 인장 강도가 높다.

초정 흑연은 공정 응고가 일어나기 전에 형성하며 이 흑연이 공정 응고에 대한 이상적인 핵생성제(흑연이 성장할 수 있는 서브스트레이트) 역할을 하기 때문에 과공정 회주철에서는 접종 효과가 별로 없다. 또한 과공정 회주철에서는 과냉이 거의 없어서 접종 효과는 없다.

구상 흑연 주철에서는 각 구상 흑연이 공정 셀의 중심이므로 공정 셀의 수가 매우 많아야 한다. 구상 흑연의 핵생성과 성장은 공정 응고 온도보다 더 높은 온도에서, 공정 응고 범위에 걸쳐서 그리고 공정 셀 영역 내에서 응고 후반에 일어날 것이다.

응고가 일어나는 동안 여러 단계에서 이와 같은 공정 셀들이 서로 만나는 동안, 제일 나중에 응고하는 지역이 용질 원소의 편석이 일어난다. 접종 처리로 공정 셀의 수(구상 흑연의 수)가 증가하면 주어진 주물의 단면 내에서 평균 구상 흑연의 크기는 작아지고, 따라서 편석이 더 균일하게 일어나며 기계적 성질이 어느 정도 개선된다. 구상 흑연 주철의 응고는 오스테나이트를 통하여 구상 흑연으로의 탄소의 이동과 철 및 규소 등의 이동에 의하여 조절되기 때문에, 부피를 기준으로 한 응고 속도는 시간이 지남에 따라 감소하여 준안정 오스테나이트-탄화물 공정 온도에 도달하기 전에⁶⁾ 응고가 완전히 끝나게 하는데 구상 흑연의 수는 특히 중요하다.

접종 처리 또는 구상 흑연의 수의 증가에 의하여 구상화율(구상인 모양의 완전성) 또한 개선된다. 흑연의 형상은 핵생성의 결과가 아니고 성장의 조절에 의한 현상이라는 사실을 알아야 한다. 그러나, 유효 마그네슘 함량이 낮을 때에도 초기의 흑연 성장은 구형으로 일어난다. 비교적 규칙성이 떨어지는 구상 흑연은 응고 과정의 후반에 일어난다. 예를 들면, C.V. 주철은 항상 구상 흑연으로 시작하여 C.V. 흑연의 공정 셀로 변화한다. C.V. 주철에서 모든 초정 흑연은 구형이며 C.V. 흑연은 오스테나이트와 동시에 성장한다. 이런 주철을 접종 처리하면 항상 구상 흑연의 형성을 촉진시키며 C.V. 흑연의 부피 분율을 감소시킨다.

구상 흑연 주철에서 구상 흑연의 수가 작으면 작을수록 응고 과정의 후반에 액상의 부피 분율이 더 크다. 퇴화한 흑연이나 탄화물은 이와 같이 편석이 일어난 액상 내에서 형성한다. 과공정 조성의 구상 흑연 주철(또는 이런 조성에 도달한 국부적인 영역에서) 초정 온도에서 효과적인 핵생성이 일어나면 구상 흑연이 액상과 접촉하여 전혀 방해받지 않고 성장한다. 따라서, 이와 같은 초정 흑연은 공정 응고가 시작되기 전에 크게 성장할 것이라는 것을 예측할 수 있다. 이런 경우에는 확실히 2 가지 크기의 구상 흑연이 형성한다.

6. 주철에서 효과적인 접종제의 확인

주철의 접종 처리는 응고가 일어나는 동안 오스테나이트-흑연 공정의 핵생성을 촉진시키는 방법이다. 실제로는 균질 핵생성은 일어나지 않기 때문에, 공정의 핵생성은 불균질하고 공정 응고를 일어나게 하기 위하여 용탕 내에 효과적인 서브스트레이트가 있어야 한다. 회주철과 구상 흑연 주철 내의 각 공정 셀은 오스테나이트-흑연 공정 셀 내에 각각의 핵생성제가 있어야 흑연이 형성한다. 흑연이 공정 반응이 시작할 때에 먼저 형성하는 상이다. 주철의 응고에 관한 문헌을 보면 효과적인 핵생성제의 성질을 설명하기 위한 여러 가지의 이론을 제안하고 있기는 하지만 현재 이해를 하기 위한 목적으로 보면 산화물, 산화 황화물 또는 규산염으로 이루어지는 핵은 필요한 계면 에너지의 조건에 잘

맞을 뿐만 아니라 흑연 결정 격자와 잘 일치하는 결정 구조를 가지고 있다.

흑연 핵생성제의 화학적 조성을 확인하기 위하여 여러 연구자들이 연구하였다. 많은 연구자들이 비교적 쉽게 찾고 확인할 수 있는 구상 흑연의 가운데에 존재하는 핵생성제에 초점을 맞추어 연구하였다. 아직까지 오스테나이트-편상 흑연 공정 셀의 성장 중심과 다른 형태의 공정 흑연⁷⁾에 존재하는 핵생성제에 관한 신빙성이 있는 증거를 발견하지 못하였다.

7. 접종제의 역할

접종 현상은 흑연 개재물을 생기게 하고 흑연을 핵생성시키기 위한 서브스트레이트를 제공한다. 접종제로는 페로실리콘기 접종제, 흑연 함유 접종제 그리고 CaSi와 SiC 같은 규소기 접종제의 세가지 기본 형태가 있다.

접종제는 용탕내에 기계적으로 잘 혼합되어야 한다. 단순히 혼합되는 씨의 수가 입자의 수와 같은 것은 아니다. 효과적인 접종제가 되기 위해서는 첨가한 입자의 수보다 훨씬 더 많은 핵을 만들어야 한다. 각각의 녹아 들어가는 접종제 입자로부터 형성하는 핵의 수는 매우 많아야 한다. 특히 흑연 입자의 밀도가 보통 1 mm³ 당 1000개가 넘는 구상 흑연 주철에서는 더욱 그러하다.

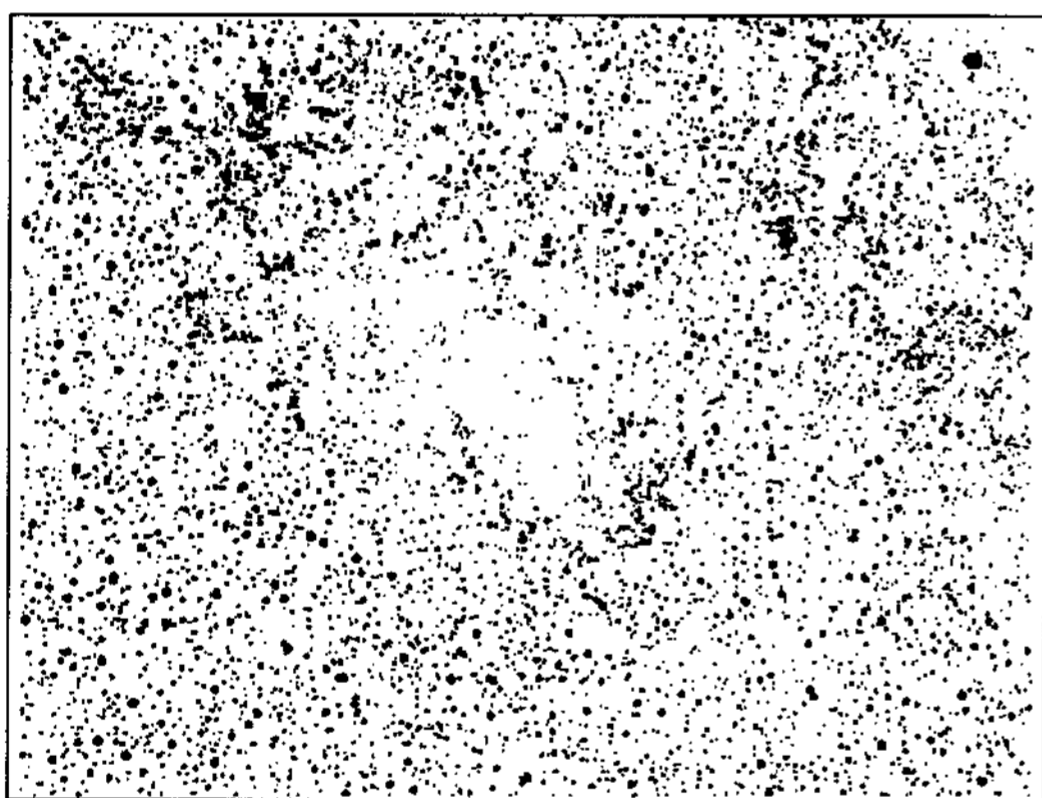
접종제의 주된 역할은 흑연 상의 핵생성을 위한 자리를 공급하는 것이다. 이와 같은 핵생성 자리로는 산화물, 황화물, 탄화물 또는 복합 규산염 등이 있다. 페로 실리콘기 접종제를 쓰면, 페로 실리콘 입자가 녹은 위치 주위에 규소의 함량이 증가하여 탄소의 활동도를 매우 높게 하고, 따라서 국부 지역을 심하게 과공정 조성이 되게 한다. 즉 탄소가 포화된다. 다른 말로 하면, 흑연의 액상선 온도가 녹은 페로 실리콘 입자 바로 주위의 용탕의 온도보다 매우 더 높아진다. 결과적으로, 액상 내의 대부분의 고체 개재물, 또는 페로 실리콘 입자와 용탕 사이의 계면에 형성하는 고체 개재물이 흑연을 형성시키는 활성이 큰 핵생성 자리가 될 수 있다. 대부분의 경우에 녹은 접종제로부터 형성하

6) 구상 흑연의 수가 많으면 또한 고체 상태에서의 변태가 일어나는 동안 페라이트의 부피 분율을 증가시킨다. 이것은 각 구상 흑연이 탄소의 잠재적 저장소 역할을 하여 페라이트가 형성하게 하기 때문이다.
 7) 구상 흑연으로 시작하여 C.V. 흑연 형상으로 확장하고 편상 흑연의 형성과 다소 비슷한 방법으로 분기하는 형태로 나타나는 공정 조직으로 발전하는 C.V. 흑연은 이에 대한 예외이다.

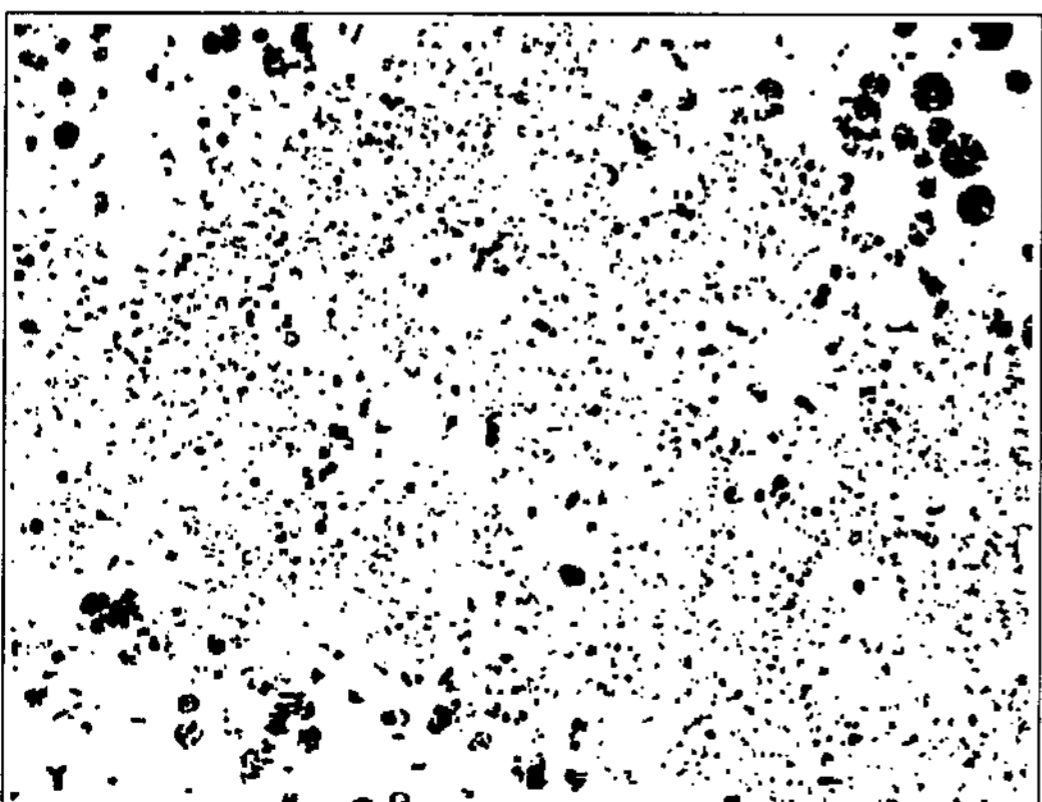
는 개재물(산화 및 황화 개재물)이 즉시 흑연을 핵생성시키고 흑연으로 둘러싸이게 된다고 믿는다. 그 결과 그림 3에서 보이는 바와 같이 페로 실리콘 입자 주위에 큰 집단의 개재물이 형성한다.

녹은 CaSi 및 SiC 입자 주위에는 규소의 함량이 증가하고 뒤이어 흑연이 형성한다는 비슷한 기구가 제안되었다. 이와 같은 두 가지의 접종제로 녹은 접종제 입자 주위에 규소와 칼슘의 산화물 그리고 칼슘의 황화물이 형성하여 흑연이 핵생성하여 성장할 수 있는 서브스트레이트를 제공하는 것으로 가정한다.

흑연 함유 접종제로는 녹은 흑연 입자 주위의 액상은 탄소로 부화되고 따라서 탄소로 과포화된다. 용탕 내에 그리고 흑연이 녹은 주위에 분산된 대부분의 개재물은 활성이 큰 흑연의 핵생성 자리가 될 것이다.



(a) 50X



(b) 250X

Fig. 3. Photomicrographs illustrating clouds of graphite particles surrounding the dissolving ferro-silicon particle. (a) 50X. (b) 250X.

구상 흑연 주철의 스트림 후접종으로 접종제는 또 다른 중요한 역할을 한다고 믿는다. 용탕을 취급하는 동안에, 핵생성제는 다시 산화되고 환원제 역할을 하여 마그네슘을 환원시켜서 흑연의 구상화를 유지시킬 수 있다. 구상화 처리 후 주입하기 전에 너무 오래 유지한 용탕에 구상화율을 회복시키기 위하여 스트림 후접종을 할 필요가 있다는 것은 잘 알려져 있다.

8. 황과 산소의 영향

황과 산소는 흑연의 핵생성에 중요한 역할을 한다. 많은 연구자들이 MgS, CaS, SrS 및 CeS 등을 포함하는 여러 가지 황화물이 구상 흑연의 가운데에 존재하는 것을 보였다. 이 황화물들은 보통 규소의 산화물과 관련되어 있다. 주조용 등급의 페로 실리콘과 특허화된 많은 접종제의 효과는 일반적으로 접종제에 함유되어 있는 강력한 황화물 형성제에 기인한다. 황화물 그 자체가 흑연을 핵생성시킬 것이라는 것을 가리키는 증거는 거의 없지만 황화물들은 흑연과 격자 구조가 잘 일치하여 흑연 성장에 대하여 더 효과적인 산화물과 규산염의 성장을 위한 서브스트레이트 역할을 한다고 제안되었다.

황은 또한 흑연과 액상 철 사이의 표면 에너지 또는 계면 에너지에 강력한 영향을 미친다. 황의 함량이 높으면 계면 에너지가 낮다. 즉, 흑연과 액체 금속 방울 사이의 접촉각이 그림 4에서 보이는 바와 같이 낮다. 황의 함량이 감소함에 따라서, 계면 에너지가 증가하고 흑연의 핵생성에 매우 중요한 영향을 미친다. 계면 에너지가 증가함에 따라서, 흑연 핵생성에 필요한 에너지 또한 증가한다. 즉, 흑연-액체 금속 사이의 계면이 생기는 데에 필요한 에너지가 더 크다.

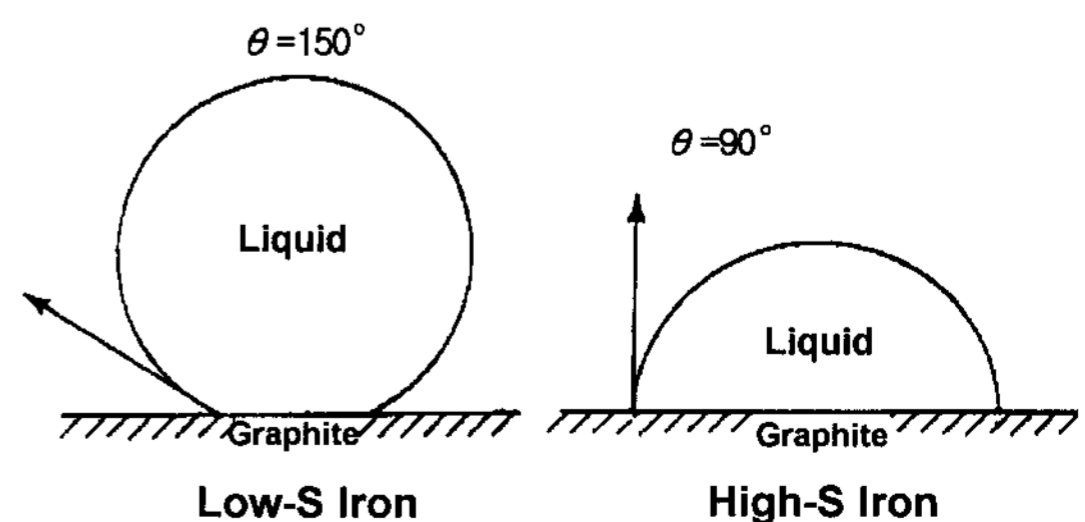


Fig. 4. Schematic illustrating the angle between graphite and liquid iron, and the influence of sulfur on the contact angle(interfacial energy).

황과 산소는 또한 흑연의 성장에 우세한 역할을 하며 공정 흑연의 형상에 현저한 영향을 미친다. 황과 산소는 흑연 결정의 프리즘 면의 성장을 촉진시켜 흑연 결정의 성장 속도에 영향을 미치는 것으로 보고된 바 있다. 마그네슘을 첨가하여 황과 산소의 함량이 감소하면, 프리즘 면의 성장이 억제되고 기지의 황과 산소의 함량이 감소하면, 프리즘 면의 성장이 억제되고 기지가 성장하여 구상 흑연이 되고 오스테나이트가 성장 속도가 느린 흑연을 둘러싸게 된다. 황이 충분히 존재하면, 성장 속도가 증가하고 흑연의 성장은 오스테나이트 상의 성장을 따라갈 정도로 빨라지고 따라서 공정 응고가 일어나는 동안 액상과 접촉한 상태를 유지한다. 따라서 회주철의 편상 흑연이나 C.V. 흑연 주철의 흑연과 같은 더 전형적인 공정 흑연의 형상이 형성한다.

회주철에서 황의 함량이 더 증가하면 흑연의 성장 속도를 낮출 수 있다. 질소 및 수소와 함께 표면 활성 원소인 황은 흑연의 성장에 영향을 미친다. 이런 원소들은 흑연과 액상 사이의 계면으로 이동하여 계면을 통과하는 탄소의 이동을 방해한다. 이와 같은 방법으로 이 원소들은 흑연의 성장 속도를 감소시킨다. 황의 함량이 높으면 철 깊이가 증가하고 탄화물이 형성하는 것으로 알려져 있다. 수소는 또한 역철을 촉진시키는 원소로 알려져 있다.

황에 대한 망간의 비로 나타나는 바와 같이, 회주철의 응고에 있어서 황의 함량은 인장 강도에 상당한 영향을 미칠 수 있다. Mn : S의 비가 낮으면 그림 5에

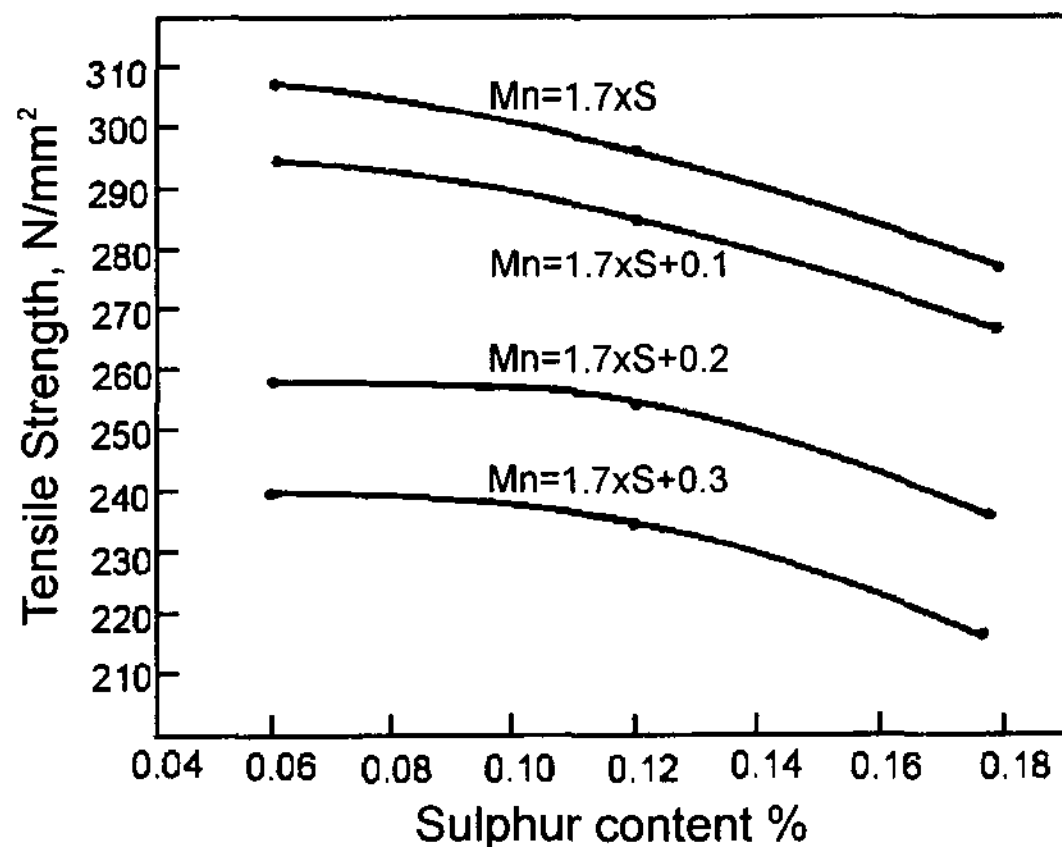


Fig. 5. Influence of sulfur and the Mn:S ratio on the strength of gray iron, after Alderson, BCIRA Report 1512, 1983.

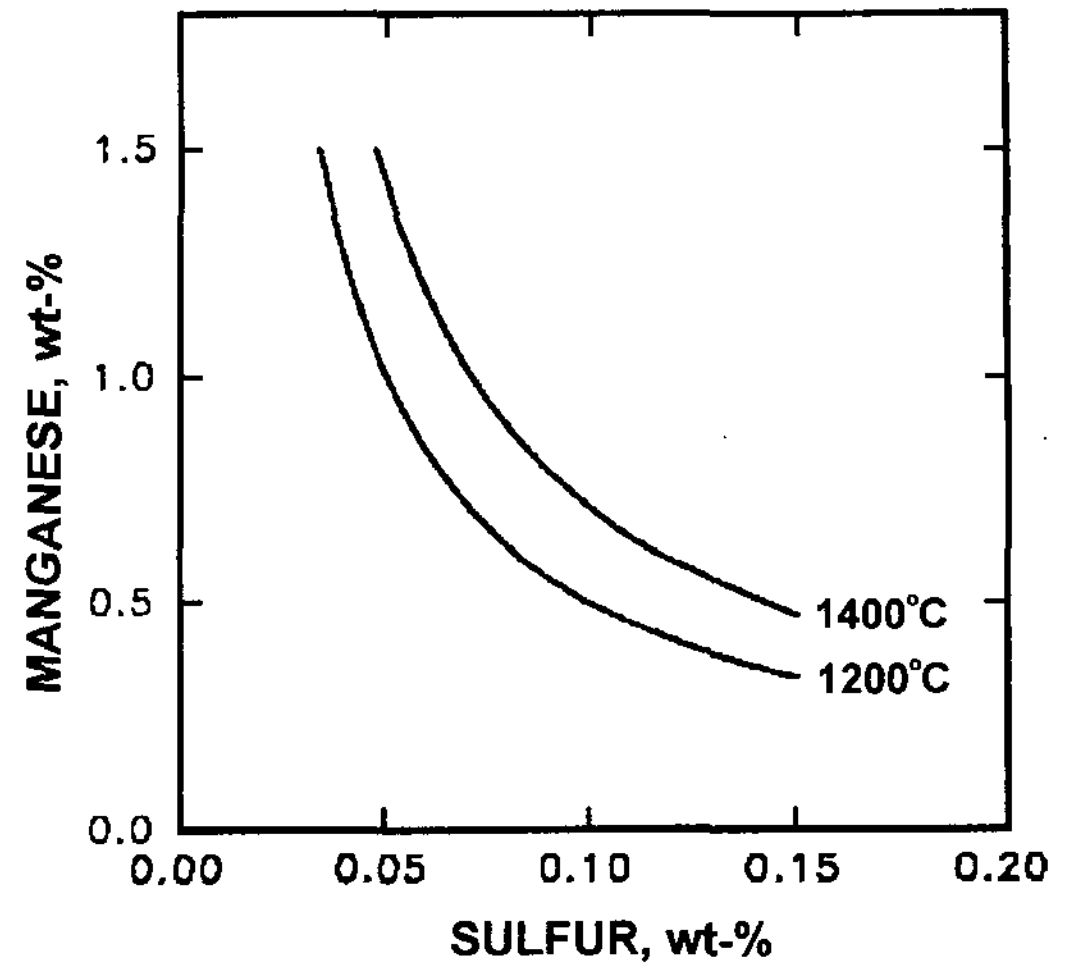


Fig. 6. Schematic relationship between soluble manganese and sulfur in liquid cast iron.

서 보이는 바와 같이 회주철의 강도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 이것은 아마 그림 6에서 보이는 바와 같이 녹아 있는 황의 함량이 높을수록 과냉이 커지는 것 때문인 것 같다. 녹아 있는 황의 함량이 높으면 공정 셀의 성장이 늦어지고 초정 오스테나이트 덴드라이트가 더 성장한다. 이것은 탄소 당량이 낮은 주철과 비슷하다. 마찬가지로, 질소는 더 짧고 땅딸막한 편상 흑연이 생기게 하고 회주철의 인장 강도를 크게 증가시킨다.

9. 흑연화 기구

흑연의 핵생성을 구동하는 것은 흑연-액상 계면을 형성하는데 필요한 에너지이다. 일반적으로 흑연의 균질 핵생성은 일어나지 않는다. 따라서 용액으로부터 흑연을 정출시키는 열역학적인 에너지로 핵생성 서브스트레이트와 액체 철 사이의 계면 에너지와 흑연과 액체 철 사이의 계면 에너지 사이의 알짜 변화를 극복하여야 한다. 흑연의 형성 자유 에너지는 5 kcal/g-mole로 매우 낮고 따라서 흑연화로 인한 부피 자유 에너지 자체는 낮다. 반응을 진행하게 하는 것은 흑연의 액상선 온도 아래로의 과냉이다.

$$\Delta E = \Delta F(\Delta T_{uc}) - E_{\text{subst-liq}} + E_{\text{gr-liq}} + E_{\text{subst-gr}} \quad (1)$$

여기에서

$\Delta F(\Delta T_{uc})$: 흑연의 형성 자유 에너지, 흑연의 액상선

온도 아래로의 과냉의 함수이다.

$E_{\text{subst-liq}}$: 서브스트레이트와 액체 금속 사이의 계면 에너지

$E_{\text{gr-liq}}$: 흑연과 액체 금속 사이의 계면 에너지

$E_{\text{subst-gr}}$: 격자 차이에 의한 서브스트레이트와 액체 금속 사이의 계면 에너지

격자 상수를 근거로 흑연 형성에 대한 가능한 핵생성제로서 수 많은 서브스트레이트가 제안되었다. 제안된 서브스트레이트로는 흑연, 황화물, 산화물, 규산염, 질화물, 탄화물 및 오스테나이트가 있다. 이들은 각각 흑연과 그리고 액체 철과의 사이에 독특한 계면 에너지가 있다. 계면 에너지($E_{\text{subst-gr}}$)에 의한 핵생성의 순서는 다음과 같다 :

핵생성 서브스트레이트 순서

흑연	I (최고 필요한 에너지는 최저)
규산염	II
산화물	III
황화물	IV
탄화물	V
질화물	VI
오스테나이트	VII(최저[3])

이 중 처음 세 가지는 흑연을 핵생성시키는 것으로 알려져 있으나 나머지 네 가지는 구상 흑연의 가운데에서 확인되지 않았다.

식(1)로부터 서브스트레이트와 흑연 사이의 계면 에너지가 증가함에 따라 핵생성에 필요한 구동력은 증가하는 것을 알 수 있다. 즉, 필요한 과냉이 증가한다. 당연히, 흑연 위에 핵생성시키는 데에 필요한 과냉의 양은 무시할 수 있을 정도로 작고 따라서 용탕이 흑연의 액상선 온도 아래로 냉각되는 순간에 흑연 핵은 성장하기 시작한다. 그러나, 모든 다른 핵생성제의 경우에는 탄소 원자가 서브스트레이트에 달라붙는데 특정한 크기의 과냉이 필요하다.

Skaland는[1] 흑연과 여러 가지 규산염 사이의 계면 에너지는 결정 구조(육방정)와 격자 상수가 잘 맞기 때문에 꽤 낮고 따라서 규산염 개제물 위에 탄소의 성장은 꽤 쉽게 일어난다고 제안하였다. Mizoguchi 등은 [3] 오스테나이트가 흑연을 핵생성시키기 전에 매우 큰 과냉이 필요한 것을 확인하였다. 따라서, 그림 7에서 보이는 바와 같이, 효과적인 핵생성에 필요한 과냉의 크기는 서브스트레이트의 특성에 따라서 크게 달라진

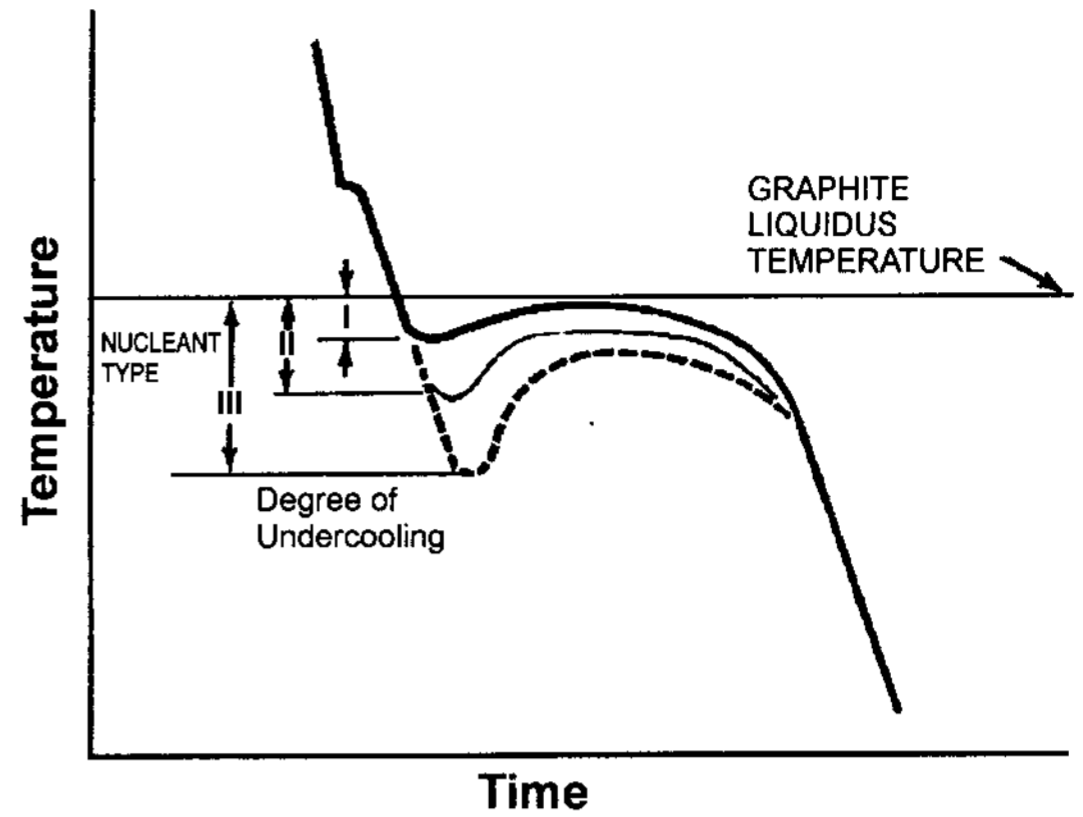


Fig. 7. Schematic illustrating the influence of nucleant particle type on undercooling required to activate graphite nucleation.

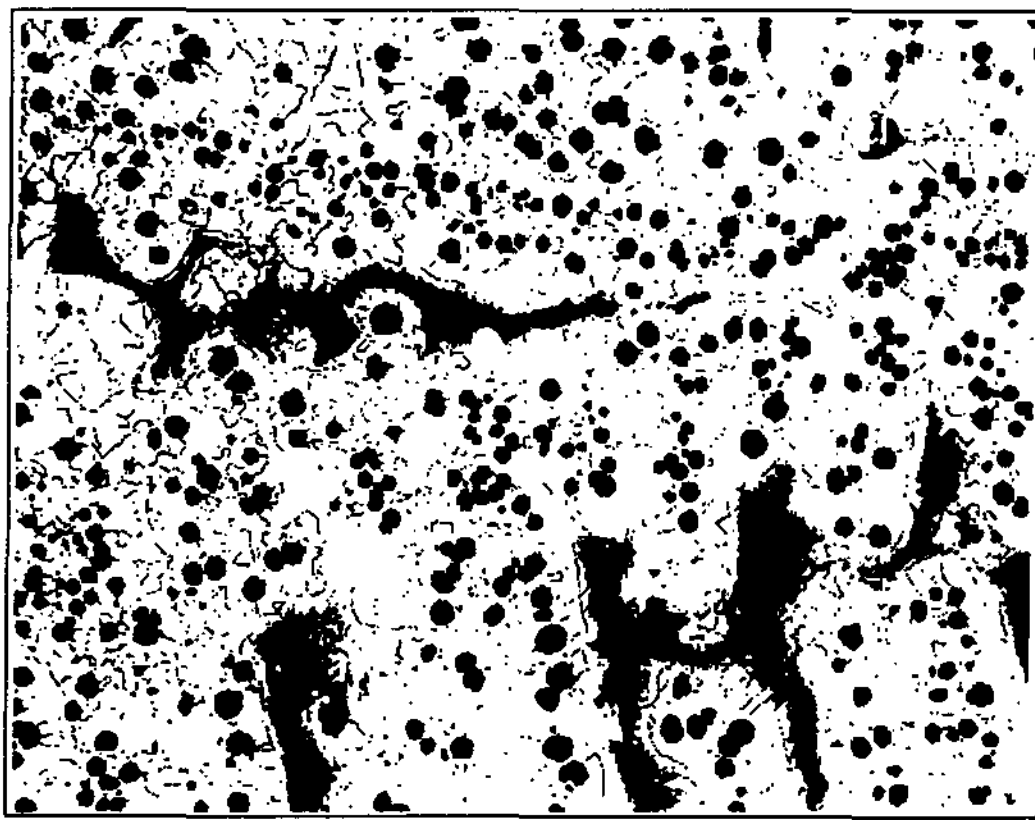
다고 제안된 바 있다. 계면 에너지 $E_{\text{subst-gr}}$ 이 증가함에 따라 핵생성에 필요한 과냉도 더 커진다.

위에서 언급한 바와 같이, 녹은 황의 함량도 또한 흑연-액상 계면에너지, $E_{\text{gr-liq}}$ 에 영향을 미친다. 따라서 녹은 황의 농도는 또한 흑연의 핵생성에 필요한 과냉의 크기에도 영향을 미친다.

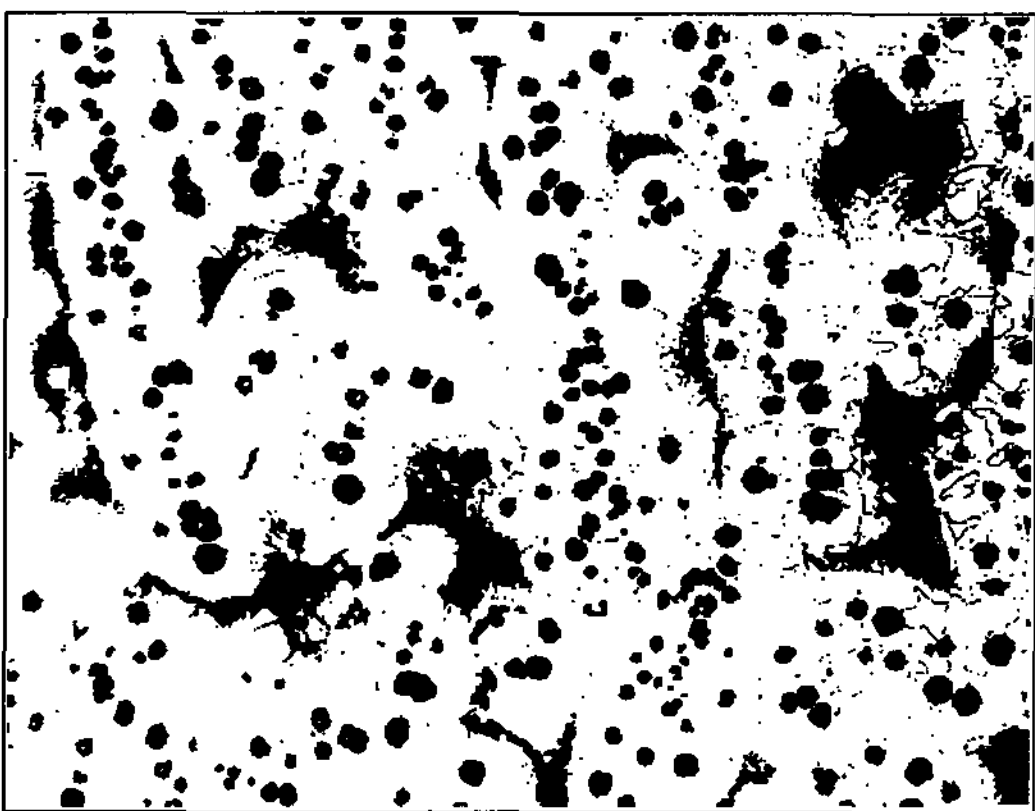
10. 흑연 성장에 대한 구동력

흑연의 핵생성과 성장을 구분하는 것은 중요하다. 흑연의 성장은 화학적 조성 and 응고 속도에 따라서 달라진다. 이 인자들이 응고 모드 즉 흑연의 최종 모양이 구상 흑연, C.V. 흑연 또는 편상 흑연 중 어느 것인가를 결정한다. 위의 두 가지 흑연의 모양은 오스테나이트와 흑연 상이 셀의 형태로 액상으로부터 동시에 같이 성장하여 전체 공정 응고가 일어나는 동안 액상과 접촉하고 있는 전형적인 공정 응고의 결과로 형성한다.

공정 응고가 일어나기 전 초기의 핵생성과 성장을 제외하면, 구상 흑연은 일반적으로 오스테나이트 상으로 둘러 싸여서 고체 상태에서 성장한다. 흑연이 공정 반응에 있어서 선도하는 상이다. 초정 오스테나이트 덴드라이트가 형성할 수 있다. 그러나 초정 오스테나이트 덴드라이트는 흑연을 핵생성시키는 효과는 없다 [3]. 흑연의 핵이 형성하면, 오스테나이트가 흑연 입자 위에 핵생성하여 성장할 것이다. 오스테나이트 상이 형성하면, 덴드라이트의 형태로 빠르게 다른 흑연 입자를 둘러싸는 형태로 성장할 수 있으며 그림 8에서 보



(a) 20X mag.



(b) 20X mag.

Fig. 8. Microstructure of ductile iron etched to illustrate the graphite structure and dendritic pattern resulting from eutectic solidification.

이는 바와 같이 흑연 입자들은 성장하는 오스테나이트 덴드라이트와 섞인다.

구상 흑연 주철에서 흑연의 성장을 구동하는 것은 흑연과 액상 사이의 계면 에너지와 흑연이 형성할 때의 부피에 대한 방출 에너지(흑연의 형성 자유 에너지)의 차이이다. 입자의 반경, 계면 에너지(흑연-액상) 그리고 과냉도가, 그림 9에서 보이는 바와 같이, 입자의 성장 여부를 결정한다.

위에서 논의한 바와 같이, 계면 에너지에 영향을 미치는 원소로는 마그네슘, 세륨, 산소, 황 및 질소 등이 있다. 마그네슘은 계면 에너지(E_{gr-liq})를 증가시키고 따라서 흑연의 성장이 일어나는데 더 큰 과냉이 필요하게 한다.

흑연의 형성 자유 에너지에 영향을 미치는 인자는

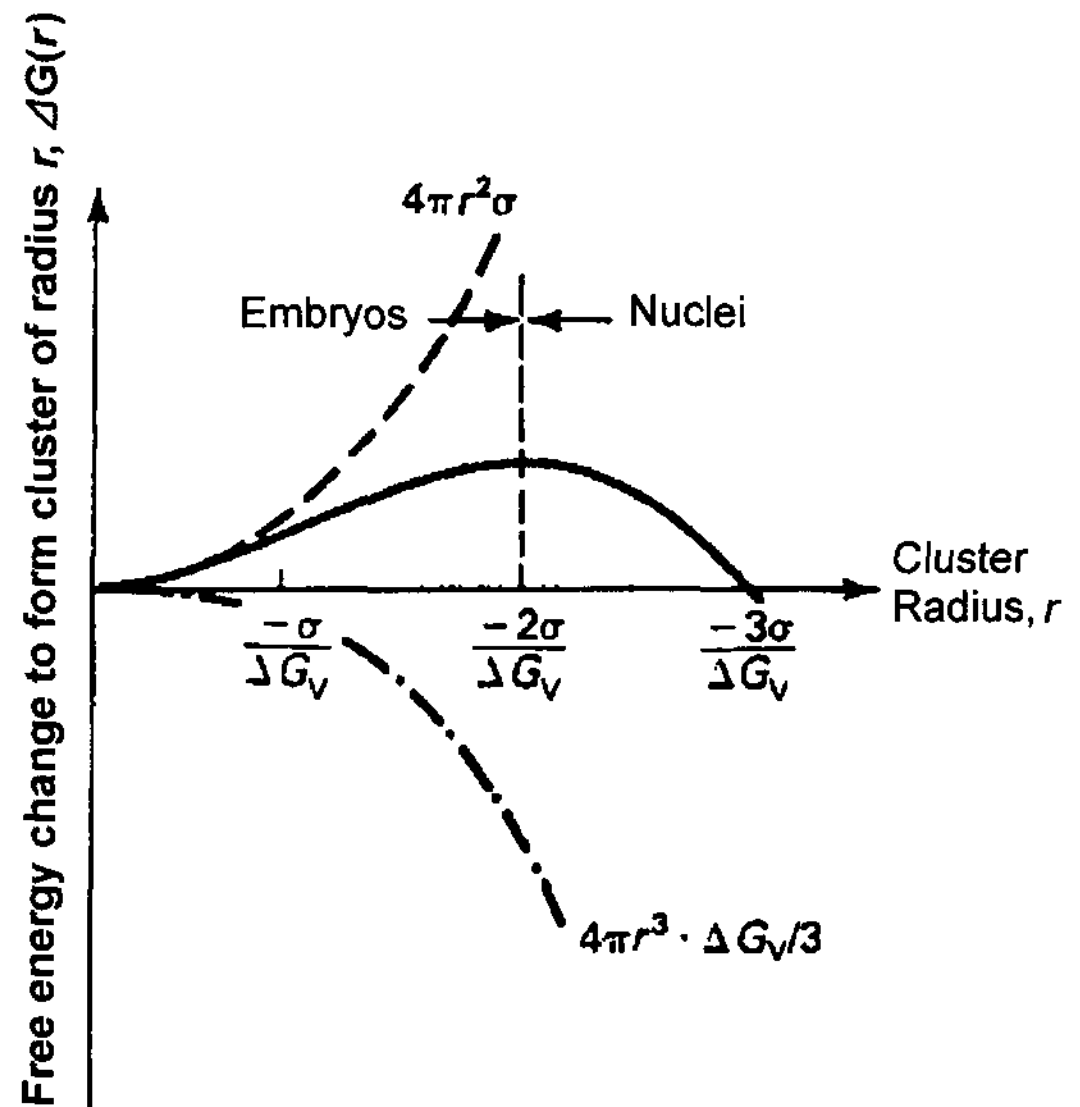


Fig. 9. Influence of the interfacial energy and particle radius on nucleation of graphite.

탄소 당량과 흑연 액상선 온도 아래로의 과냉의 크기, ΔT_{uc} 이다. 탄소 당량이 증가함에 따라, 흑연이 성장하는 경향이 증가하고 평형 공정 온도 아래로의 과냉도가 감소한다. 충분히 탄소 당량이 높으면, 초정 흑연이 성장할 것이다. 초정 흑연의 크기는 또한 냉각 속도에 따라서 달라진다.

회주철의 경우에는, 흑연과 액체 금속 사이의 계면 에너지는 꽤 낮고 필요한 과냉이 매우 작다. 그러나, 황과 질소의 함량이 증가하면 이들 원소는 흑연-액상 사이의 경계를 통한 탄소의 이동을 방해하여 흑연 성장을 방해하고 따라서 과냉을 촉진시킨다.

11. 흑연 핵의 성질

흑연의 핵생성에 관한 좋은 서브스트레이트의 형성에 대한 아이디어에 관한 문헌은 풍부하다. 다음과 같은 화합물을 포함하여 효과적인 핵이라고 열거되는 화합물은 많이 있다.

산화물 마그네슘, 칼슘 및 알루미늄 등의 규산염
화합물

황화물 MnS, CaS, BaS, CeS 등

탄화물 MgC, CeC, CaC 등

흑연 FeSi가 녹아서 형성하든가 또는 용탕

내에 흑연으로 투입됨.

황화물이 편상 흑연의 핵생성에 있어서 1차 핵생성제로 간주된다. 그러나 편상 흑연의 공정 셀의 핵으로 확인되는 명백한 증거는 없다. 황화물의 격자 상수는 흑연의 격자 상수와 비슷하다. 그러나 황화물의 결정 구조는 육방정이 아니다. 산화물과 규산염 화합물이 흑연 성장에 대한 효과적인 서브스트레이트 순서로 나열한 것 중 위에 놓인다. 규산염의 결정성과 격자 상수의 일치 여부는 여전히 논란이 되고 있다[1].

결정 구조(육방정)와 격자 상수가 잘 일치할수록, 더 효과적인 서브스트레이트이다. 1~3% 정도 불일치하는 경우가 일반적으로 가장 효과적인 핵이다. 단순히 흑연 형성에 관한 계면 에너지를 극복하는데 에너지가 필요하다.

장입물과 같이 들어가든지 또는 점중으로 형성하든지 간에 용탕 내에 분산되어 있는 흑연 입자는 쉽게 공정 반응이 일어나게 할 것이다. 흑연 입자의 수가 충분히 존재하여 공정 응고를 유지하고 충분한 응고 잠열이 발생하면 과냉이 억제될 것이다. 그렇지 않으면, 더 낮은 온도로 계속 냉각되어(과냉이 더 큼) 다른 형태의 핵들이 활성이 큰 핵이 될 것이고 2차 공정 반응이 일어난다. 구상 흑연 주철의 경우 이 현상으로 구상 흑연의 크기 분포가 없어질 것이다. 회주철의 경우 이 현상으로 A, B 및 D 형태의 혼합된 흑연 형상이 얻어질 것이다.

12. 페이딩 기구

국부 지역에서 흑연이 형성할 수 있고 열역학적으로 안정한 온도에 도달할 때에만 흑연의 핵생성이 일어날 것이다. 이것은 공정 합금에서 공정 온도 이상에서 일어날 수 있으며 아공정 합금의 경우에 있어서도 FeSi 점중제 입자가 녹은 지역에서 일어날 수 있을 것이다.

대부분의 경우에 녹은 점중제로부터 형성하는 핵(산화물과 황화 개재물)은 즉시 흑연을 핵생성시키고 흑연으로 둘러싸일 것이다. 그러나 시간이 지남에 따라, 흑연으로 둘러싸인 점중제 입자는 녹은 점중제 입자 주위의 탄소 부화 지역으로부터 이동해 가서 덜 안정해진다. 서브스트레이트를 둘러싸고 있는 흑연 외피는 잘 용해될 것이고, 특히 황의 함량이 낮은 철에서, 용탕 내에 개재물이 자유로이 분산된다. 이 입자들은 다른 입자들과 뭉칠 수 있다. 이것들은 또한 온도가 떨

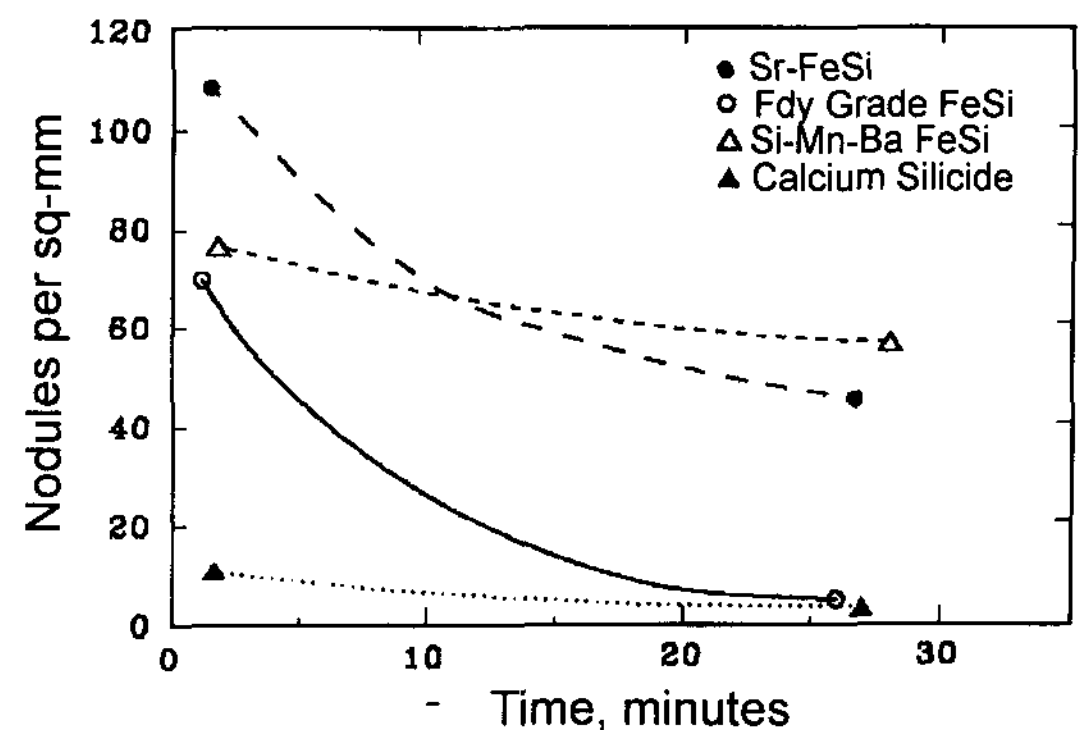


Fig. 10. Reduction in nodule count with time after inoculation, after Fuller, BCIRA.

어짐에 따라 산소와 황의 용해도가 감소함에 따라 산화물과 황화물이 정출하기 위한 서브스트레이트로 작용할 수 있다.

시간이 지남에 따라 이와 같은 개재물/핵이 생기고 따라서 이것들은 그 수가 감소하고 특성이 변하여 흑연이 핵생성하는 데에는 그 효과가 더 떨어지게 되어 이것들 위에 흑연이 핵생성하여 성장하는 데에는 더 큰 과냉이 필요하게 된다. 결과적으로, 점중의 효과는 없어지거나 페이딩이 된다. 그림 10에서 보는 바와 같이, 페이딩은 점중 현상이 끝난 후 시작하는 연속적인 과정이다.

스트림 후점중을 하면 일반적으로 용탕의 점중 상태를 회복한다. 스트림 후점중을 하면 더 효과적인 새로운 핵이 더 많이 생긴다.

13. 결 언

점중(또는 후점중)이란 주철 용탕을 처리하여 가능한 높은 온도에서 초정 흑연이나 오스테나이트-흑연 공정 응고가 확실히 일어나게 하는 과정이다. 거의 모든 경우에 초정 흑연이나 오스테나이트-흑연 공정 응고가 일어나기 시작하는 자리의 수를 상당히 증가시킨다. FeSi 합금으로 점중하면 이것이 녹는 과정에서 수 많은 개재물이 형성하고 이 개재물들이 핵생성제로 작용한다.

효과적인 핵생성에는 핵생성제와 핵생성하는 고체 상 사이의 격자의 일치성과 용탕에 대하여 고상들 사이의 상대적인 계면 에너지를 고려하여야 한다. 잠재적으로 효과있는 핵생성은 격자 일치성 이론만으로는 설명할

수 없지만, 효과적인 핵생성제는 흑연의 결정 구조와 긴밀하게 조화를 이루는 격자 구조를 가져서 공정(또는 초정) 응고를 핵생성시킬 것이다. 구상 흑연의 중심에서 육방정의 규산염 개재물이 발견되는 것은 이 현상을 잘 설명하고 있다. 이와 같은 분석에 상대적인 계면 에너지를 포함시키는 뜻은 격자 일치 이론만으로는 흑연이 오스테나이트의 효과적인 핵생성제이나 오스테나이트는 흑연의 효과적인 핵생성제가 아니라는 사실을 설명할 수 없기 때문이다.

활성이 큰 핵생성을 얻는데 필요한 과냉의 크기는 핵생성제와 핵생성 상 사이의 결정의 일치성뿐만 아니라 핵생성제와 핵생성 상의 화학적 성질에도 관련이 있다. 용탕을 취급하고, 접종하고 주입하는 등의 동안에 핵생성제의 화학적 조성의 변화는 접종제의 효과를 변화시킬 수 있다.

각 구상 흑연은 각각의 불균질 핵생성 현상으로 생겨야 하기 때문에, 핵생성제 입자를 평가하는 것은 비교적 쉽다. 용탕을 마그네슘으로 처리한 결과 핵생성제는 초기에 마그네슘, 황화 칼슘 또는 산화 황화물이며 이들 위에 사방정의 마그네슘 규산염 껍질이 형성한다. 접종(또는 후접종)하는 동안 또는 접종한 후에 육방정의 알칼리 금속의 규산염 또는 알루미늄 규산염이 형성하여 효과적인 흑연 핵생성제 역할을 한다. 이 개재물의 흑연 핵생성 효과는 용탕 속에 존재하는 개재물의 격자 상수에 따라 달라지며 격자가 잘 일치할수록 더 효과적인 핵생성제이다(다른 모든 인자는 비슷한 경우에).

접종제의 페이딩은 시간이 지남에 따라 핵생성제가

뭉치고 부상하거나 또는 용탕 내에서의 화학 반응으로 핵의 수가 감소하여 일어난다. 재접종이 효과적인 접종제 입자를 재확립하는데 효과적이다.

핵생성제는 공정 셀의 중심에 놓여 있다는 것을 확인하고 평가할 필요가 있기 때문에 회주철에서 핵을 정확하게 확인하는 것은 매우 더 어렵다. 그러나, 비록 구상 흑연 주철의 경우 엄청나게 더 많은 수의 핵생성 자리가 필요하지만, 구상 흑연 주철에 뿐만 아니라 회주철에도 효과적인 핵생성제에 관하여 같은 원리를 적용할 수 있다.

이런 관점에서 편상 흑연과 구상 흑연 사이의 형상의 차이는 핵생성 과정이 아니고 초정이든 공정이든 간에 흑연이 성장하는 동안에 나타난다는 것을 강조하여야 한다. 용탕 내에서 필요한 개재물을 형성하는데 마그네슘이 참여하지만 마그네슘은 또한 용탕을 취급하고 응고가 일어나는 동안 구상 흑연의 성장을 확실하게 하기 위하여 충분한 양이 존재하여야 한다.

참 고 문 헌

- [1] Skaland, T., et al. "A Model for Graphite Formation in Ductile Cast Iron, Part I. Inoculation Mechanisms", *Met Trans. A*, v. 24, 1993, p. 2321.
- [2] Oldfield, W., "The Solidification of Hypereutectic Gray Cast Iron", Report 532, BCIRA Jnl., Mar 1960, 177-192.
- [3] Mizoguchi, T., J. H. Perepezko, C. R. Loper, Jr., "Nucleation During the Solidification of Cast Iron", *AFS Trans.*, 1997.
- [4] *Ductile Iron Handbook*, AFS, Des Plaines, IL, 1992