

주철의 Shrinkage 에 미치는 응고형태의 영향¹⁾

中江秀雄 * · 辛昊**

*早稻田大學 材料技術研究所

**東亞大學校材料金屬學部

Influence of Solidification Mode on Shrinkage in Cast Iron

Hideo Nakae* and Ho-Chul Shin**

*Lab. Materials Science and Technology, Waseda Univ.

**Dept. of Metallurgical Eng. Dong-A Univ.

번역 : 조형호²⁾

1. 서 언

주철의 응고시에 발생하는 Shrinkage는 통상의 금속재료에 비해 적은 것으로 알려져 있으며, 이러한 특성 때문에 주철은 다량으로 주물에 이용되고 있다. 주철에서 Shrinkage의 발생이 적은 것은 응고시의 흑연생성 때문이며 흑연생성이 증가할수록 Shrinkage는 감소한다는 것은 이미 알려져 있다. 그러나, 편상흑연주철에 비해 구상흑연주철에서 Shrinkage가 더 쉽게 발생한다는 것도 잘 알려져 있는 사실이다. 구상흑연주철에서 더 많은 양의 C, Si를 함유하고 있다고 해서 더 쉽게 Shrinkage가 발생한다고는 말할 수 없다.

구상흑연주철에서 Shrinkage의 발생 용이성에 관해서는 이전부터 주로 주형변형[‡]과 관련되어 논의되어 왔다. Karsay는 주형변형력은 CE 값 4.3%에서 최대가 된다고 하였다. 또, Tafazzoli-Yadzi 등[3]은 흑연입자수가 최대를 나타낼 때 Shrinkage는 최소가 되며, CO₂ 형, 메탈백셸몰드(Metal Back Shellmold)형, 내화물형중에서 내화물형에서 Shrinkage가 가장 적으며 CO₂ 형에서 Shrinkage는 최대가 된다고 하였다.

그러나 최근 吉田[5,6], 香川[7], 宮本[8]등은 체적수축과 Shrinkage와의 관계를 상세하게 설명하고 있다. 吉田[5,6]에 의하면 3.75 mass% C, 2.3 mass% Si (이하 간단히 %로 표시) 즉, CE(탄소당량) 4.5%에서 Shrinkage는 최소가 된다고 하였다. 또, Margerei[9]는 온도저하에 따른 체적수축을 측정하였다. 이들의 결과가 반드시 일치한다고 볼 수 없다. 편상흑연주철과 구상흑연주철과의 응고기구상 차이점과 응고기구의 차이에 따른 흑연화(Shrinkage 방지작용을 한다)정도에 대하여 살펴 보도록 하자. 자세한 것은 저자들의 논문[10-12]을 참조하기 바란다.

2. 편상흑연주철의 응고 (A형 흑연/D형 흑연/세멘타이트)

편상흑연주철은 일반적으로 아공정조성이며, 우선 초정의 오스테나이트 텐드라이트가 정출하고 난 후, 공정응고가 시작된다. 공정응고개시 전에 소입한 오스테나이트 텐드라이트조직과 그 후의 흑연응고조직을 그림 1에 나타내었다. 그림 1에 의하면 공정응고 개시 전 소입한 조직에서는 오스테나이트텐드라이트의 형상이, 그리고 공정응고조직에서는 공정Cell이 구상으로 성장하고 있음을 알 수 있다.

응고를 설명하는데는 1차원 응고 속도보다 체적(3차원)응고속도가 더 중요하다 것은 두 말할 필요도 없다. 그러나 일반적으로는 측정이 용이하다는 이유로 응고속도는 1차원 응고속도로 표시된다. 이 1차원 응고속도는 과냉도 ΔT의 제곱에 비례하는 것으로 알려져 있다. 물론 주철의 흑연응고에서는 흑연공정온도로부터의 과냉도 ΔT_G이고 세멘타이트 응고의 경우에는 세멘타이트공정온도로부터의 과냉도 ΔT_Z이다. 실제 응고에서는 응고속도가 증대하면 과냉도가 증가하게 된다. Fe-C 합금계에

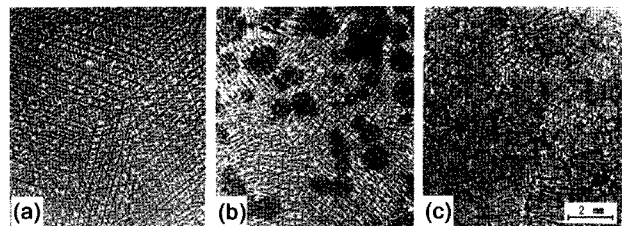


그림 1. 편상흑연주철의 응고조직과 공정 Cell과의 관계. (a) 초정 텐드라이트, (b) 공정응고 초기, (c) 공정응고완료

1) 일본주조공학회지 vol 77 No 2 (2005) pp. 107~113에 게재된 자료임

2) 한국생산기술연구원 (Korea Institute of Industrial Technology) 수석연구원

‡역자 주 주형변형: 응고시 흑연팽창으로 인한 주형의 변형을 의미함

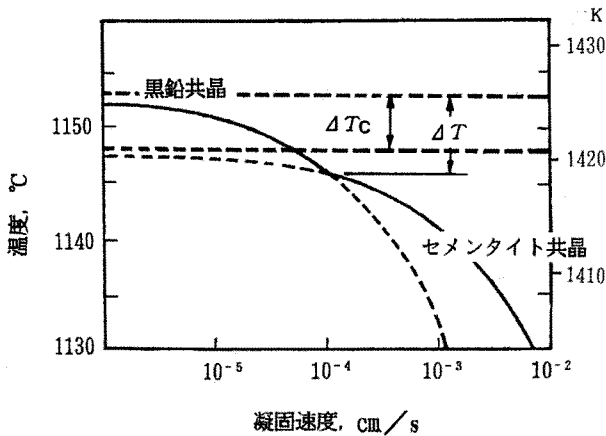


그림 2. 흑연/Cementite 공정응고속도와 과냉도의 관계

있어서 이러한 관계를 그림 2[13]에 나타내었다. 이 경우, 과냉도 ΔT_c 이상으로 용탕이 과냉되면 세멘타이트의 공정응고 속도가 흑연 공정응고보다 빨라 세멘타이트 응고가 일어나게 된다. 그러나, 편상흑연주철의 응고형태에는 흑연/세멘타이트 천이와 A형흑연/D형흑연(과냉흑연) 천이의 두 종류가 있는 것으로 알려져 있다. 이러한 응고는 매우 복잡한 형태를 띠게 된다. 이 점에 대하여 좀더 상세하게 살펴보자.

앞서 설명한 바와 같이 이러한 관계를 과냉도와 관련해서 나타내면 그림 3[13]과 같다. 즉, 일정한 과냉도에 도달하면 A형에서 D형으로 갑자기 흑연형태가 바뀐다. 더우기 응고속도가 빨라지면 과냉도의 증가를 가져와 다른 응고형태(세멘타이트화)를 취할 수 밖에 없다. 이것은 용탕중의 탄소원자가 흑연에 확산할 시간은 없고 인접하는 Fe 원자와 결합하기 때문이다. 즉 흑연화는 불가능하게 되고, 급냉이나 급속응고에 의해 탄소원자가 Fe_3C 의 형태로 변화하기 때문이며 이것이 세멘타이트화 현상이다. 박육주물이나 냉금에 의한 Chill화나 급속 응고(대과냉응고)가 여기에 해당된다.

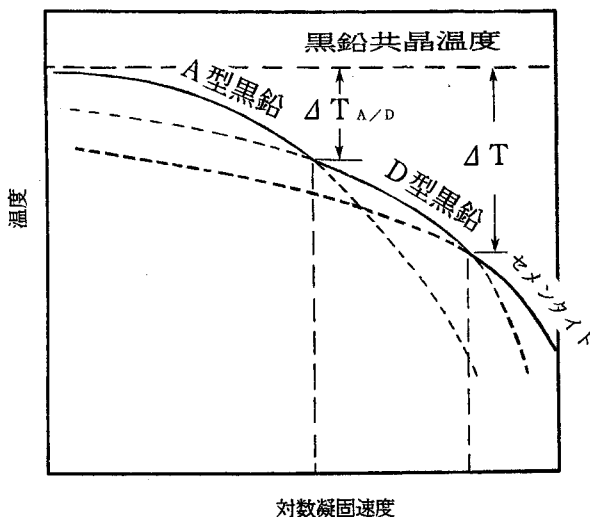


그림 3. 과냉도에 의한 편상흑연주철의 응고형태의 천이

3. 구상흑연주철의 응고

3.1 구상흑연의 생성

편상흑연은 그림 4에서 화살표로 표시한 것과 같이 항상 잔류액상내에 선단을 돌출시켜 공정성장(액상·고상내 확산으로)하는 데 반해 구상흑연은 오스테나이트상내의 탄소의 확산에 의해 성장한다. 이들에 대한 Macro Model을 그림 4에 표시하였다. 이러한 응고기구상의 차이는 공정응고상에서 나타나는 흑연화의 난이정도를 결정하게 된다. 구상흑연주철이 편상흑연주철보다 흑연화가 더 어려운 근본적인 원인은 여기에 있다.

구상흑연은 용탕으로부터 직접 정출한다[10,11] 용탕의 조성이 이공정인 경우에는 초정오스테나이트가 정출함에 따라 잔류액상의 조성은 점차 공정조성에 가까워진다. 그리고, 흑연공정개시온도의 과냉에 의해 액상조성은 과공정이 된다. 이러한 과공정조성에서 과냉액상으로부터 직접 정출한 구상흑연은 공정응고의 시작과 동시에 오스테나이트상에 둘러싸여[14] 그림 5에 나타낸 것 처럼 응고가 진행된다. 즉, 공정응고의 진행과 함께 흑연을 둘러싸는 오스테나이트상의 두께는 증가하며, 그 성장 속도는 흑연의 성장속도보다 훨씬 크다는 것을 알 수 있다.

3.2 구상흑연주철의 공정응고

구상흑연주철에서는 구상흑연이 공정응고시에 오스테나이트상에 둘러 싸이게 되고, 이 고상을 통하여 탄소원자가 확산하여 흑연은 성장하게 된다고 보고하고 있다[17]. 이것이 편상흑연주철과 구상흑연주철과의 공정응고형태상에서 최대 차이점이라고

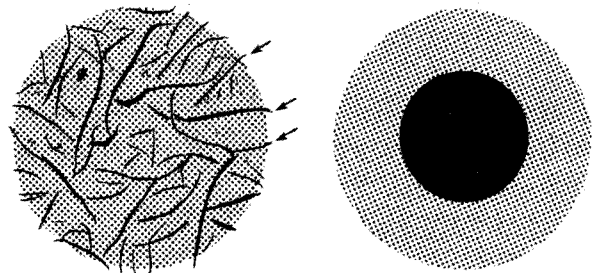


그림 4. 편상흑연주철과 구상흑연주철에 있어서 응고형태의 차이

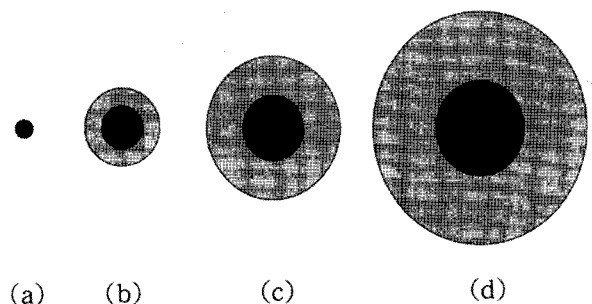


그림 5. 구상흑연주철에 있어서 공정응고의 진행형태. (a) 구상흑연의 정출, (b)(c) 공정응고 초.중기, (d) 공정응고 말기



그림 6. 구상흑연주철의 일방향응고

할 수 있다.

이 점에 관해서 저자들은[17] 구상흑연을 생성할 수 있는 주철을 일방향응고시키면 편상흑연에 가까운 형태를 취하지만 흑연선단은 오스테나이트에 둘러싸여 액상과는 직접 접촉하지 않는다는 것을 보여 주었다.(그림 6)

이 용탕을 통상 응고시키면 구상흑연으로 응고하게 된다는 사실이 확인되고 있다. 즉, 흑연의 선단은 완전하게 오스테나이트상으로 둘러싸여져 있어 그림 5의 경우와 같은 형태를 취하고 있다는 것을 알 수 있다.

여기서 두 가지 문제점을 분명히 할 필요가 있다.

첫째는 구상흑연주철의 공정 Cell이란 무엇이며 둘째는 구상흑연 주철에서의 C, Si가 편상흑연주철에 비해 많이 함유되어 있음에도 불구하고 어떤 이유로 Chill화되기 쉬우며 Shrinkage가 생기기 쉬운가하는 것이다.

첫째의 공정 Cell에 관해서는 문제는 매우 간단하다. 구상흑연 주철의 경우에는 흑연은 전혀 가지로 분화하지 않고 구상흑연이 오스테나이트상으로 둘러싸여진 채로 응고가 종료하게 된다. 따라서, 한 개의 구상흑연이 그대로 한 개의 응고 Cell을 만들고 있다.

두 번째는 Chill화도 이 기구로부터 설명가능하다. 즉, 구상흑연은 앞서 기술한 것처럼, 오스테나이트상으로 둘러싸이게 된다. 그런데 구상흑연이 공정성장하는 데는 탄소원자가 오스테나이트상을 통과하여 흑연까지 확산하는 것이 필수적이다. 고상내에서의 탄소의 확산은 액상내에서 보다 훨씬 느리다. 따라서, 흑연화에 의한 발열보다는 주형내(계외)로의 방열이 더 커서 과냉도가 증가하고 흑연응고가 늦어지면 세멘타이트화 한다. 이것이 Chill화, Shrinkage 생성 정도의 주된 이유이다.

편상흑연의 경우에는 먼저 A형이 D형으로 그 형태가 변화하는 것으로 응고속도의 증가에 대처하며 그레도 늦은 경우에는 세멘타이트화 한다(그림 2, 3). 그러나 구상흑연주철의 경우, 종래에는 그림 2와 같이 흑연/세멘타이트의 천이만이 일어난다고 생각했었다. 그러나 저자는 구상흑연에서 Chunky-흑연으로 천이되고, 그 다음 Chunky-흑연에서 세멘타이트로 천이된다고 생각하였다.[11,18,19]

4. 주철의 Shrinkage

4.1 편상흑연주철의 Shrinkage

우선 주철 특유의 Shrinkage현상에 관해서 편상흑연주철을 대상으로 설명하고자 한다. 일반적으로 주물을 만들 때의 압탕의 필요량 VR은

$$VR = \text{액체 수축량} + \text{응고 수축량} + \text{주형의 변형량}$$

이 될 것이다. 이미 언급했 듯이 주철이 다른 금속재료에 비해 응고수축량이 매우 적다. 또한, 응고수축량은 조성에 따라 변화하며 일반적으로는 탄소당량(CE값)이 클 수록 흑연생성량은 증가하며 응고수축량은 감소한다. 주철의 응고시 흑연이 생성된다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다.

밀도 7 g/cm³의 용탕으로부터, 밀도 2 g/cm³의 흑연을 정출한다. 이 흑연화에 의한 팽창으로 그 만큼 주철의 응고수축량은 감소한다. 따라서, 생성하는 흑연의 양이 많아질 수록 응고시의 수축량 ΔV vol%는 감소할 것이다. 이 점에 관하여 Ash[20]와 Hamaker 등[21]은 다음과 같은 식을 제창했다.

$$\Delta V = 2 \times (\text{흑연 탄소량 \%} - 2.8\%)$$

Hamaker 등에 의하면 편상흑연주철의 경우 CE값 4.2%에서 응고 수축을 ΔV는 "0"이 된다. 즉, 이론적으로는 Shrinkage가 발생하지 않지만 실제로는 발생하게 된다. 첫째는 액체수축이고, 두 번째는 주형의 변형이며, 세 번째는 압탕의 유효거리에 의해 발생할 것이다. 액체수축값은 예측이 가능하다. 그러나 압탕의 유효거리와 주형의 변형량은 주형의 강도와 주입재료에 따라 달라지므로 예측하기 어렵다.

香川 등[7,22]은 편상흑연주철의 Shrinkage 체적을 ΔV를 새로운 탄소당량 CE*를 이용하여 CE값 4.26% 이하에서는 다음과 같은 식을 나타내며, 이 식으로부터 그림 7을 얻었다.

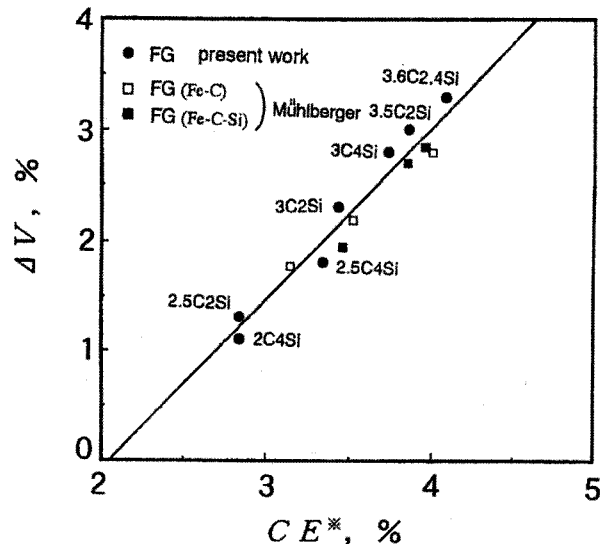


그림 7. 편상흑연주철의 공정팽창량에 미치는 CE*의 영향

$$\Delta V = 1.57 (CE^* - 2.08)$$

$$CE^* = C\% + Si\%/5$$

$$CE = C\% + Si\%/3$$

이 경우에도 CE*가 일정할 경우, Si의 증가는 C 량의 감소를 나타내며 공정응고시의 흑연생성량을 감소시킨다는 사실이 명백해졌다. 편상흑연주철의 액상상태에서의 수축율은 0.9%/100 K = 0.5%/100°F가 되고[23] 주입온도가 높으면 액체수축량은 증가한다. 또, 宮本[8]에 의하면 구상흑연주철의 액상상태에서의 수축량 ΔVL%는 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta V_L = 1.5 (T_p - 1150^\circ C)/100$$

T_p: 주입온도 °C

따라서, 구상흑연주철의 액상상태에서의 수축율은 1.5%/100 K가 된다. 0.9%/100 K와 1.5%/100 K의 차이는 현재의 실험정도에서는 판단할 수 없다.

4.2 Shrinkage에 미치는 합금 원소의 영향

주철 응고에 있어서 Shrinkage의 생성기구는 대부분의 다른 금속재료와는 크게 다르다. 근본적인 이유로 흑연화에 의한 응고시의 체적팽창을 들 수 있다. 따라서, 흑연화가 많을 수록 Shrinkage는 줄어든다.

전술한 바와 같이 Ash 등[20]과 Hamaker[21]등은 2.80% 이상의 흑연을 가진 편상흑연주철에서는 Shrinkage가 생기지 않는다고 하였다.

그러나, 이 흑연에는 초정흑연, 공정흑연 그리고 오스테나이트상으로 부터의 석출흑연이 포함된다. 다만 공정응고시의 흑연만이 수축·팽창에 기여하게 될 것이다. 이하 공정응고로 생성하는 흑연량 CG%를 평형응고로 가정하여 공정조성(CE=4.26%)에서 각종 합금 원소의 영향을 구해 보자.

먼저 Fe-C계의 경우 아래와 같은 식으로 표시할 수 있다[19]

$$C_{G/Fe-C} = C_E - C_\gamma = 4.26 - 2.11 = 2.15$$

C_γ: γ-Fe에의 탄소용해도, 2.11%

Fe-C-Si계에서는 일반적으로 Si가 흑연화원소로서 알려져 있지만, 다음 식과 같이 공정흑연량을 감소시킨다는 사실은 그다지 알려져 있지 않다.

$$C_{E/Fe-C-Si} = 2.15 - 0.10(\% Si)$$

이와 같은 관계를 정리하여 그림 8[24]에 나타내었다. 이 그림에서 Si이 증가함에 따라 C_E로부터 C_γ까지의 길이가 감소하고 있음을 알 수 있다. 이것이 공정응고시의 흑연생성량이다. 또, Ni도 Si과 마찬가지로 Chill 생성을 저지한다는 점에서 보면 흑연화를 촉진시키는 것 같지만 공정흑연의 생성량을 감소시켜 결과적으로 용탕의 Shrinkage를 증가시킨다.

$$C_{E/Fe-C-Ni} = 2.15 - 0.0056 (\%Ni)$$

$$C_{E/Fe-C-Si-Ni} = 2.15 - 0.10 (\%Si) - 0.0056 (\%Ni)$$

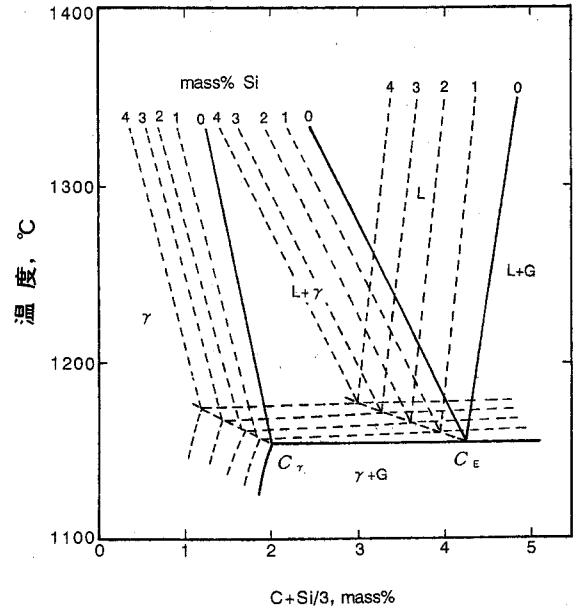


그림 8. 흑연생성량에 미치는 Si의 영향 (Fe-C-Si계의 상태도)

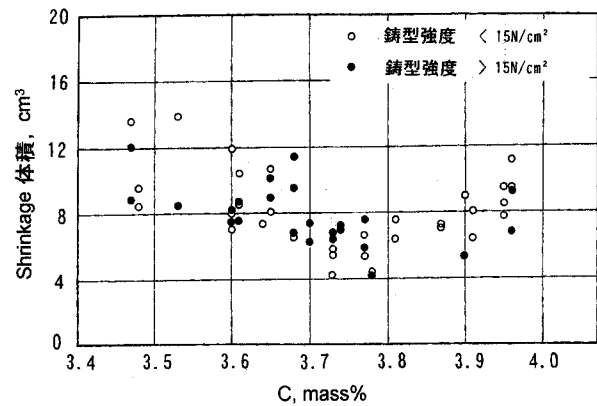


그림 9. 구상흑연주철의 Shrinkage에 미치는 C의 영향 (2.20~2.35 mass% Si)

위와 같은 관계식에 따라 가공정조성에서는 CE가 클 수록 공정흑연의 생성량은 증가하여 Shrinkage가 감소한다는 것은 잘 알려진 사실이지만 과공정조성에서는 이러한 경계는 없다 (그림 9)[5,6]

4.3 구상 흑연 주철의 Shrinkage

편상흑연주철에 비해 구상흑연주철의 응고수축이 더 큰 것은 주형의 변형때문인 것으로 알려져 왔다.[1,2] 그러나 최근의 吉田 등의 박육 주물에 대한 연구(그림 9)에 의하면[5,6] 가공정조성에서는 C%가 증가함에 따라 Shrinkage는 감소하고 있지만 3.75% C 근방(CE=4.5%)에서 Shrinkage는 최소가 되고 그 이상으로 C%가 증가한 과공정조성에서는 Shrinkage는 다시 증가하게 된다고 보고하고 있다. 이것과 동일한 현상을 저자등도 후육주물에 대한 연구에서 확인되고 있으며 (그림 10[12]), CE=4.5%에서 Shrinkage는 최소가 된다. 또, 몰리브덴(Mo)

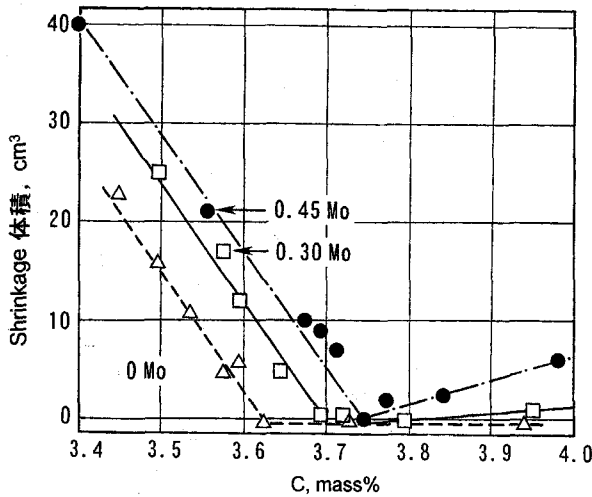


그림 10. 구상흑연주철의 Shrinkage에 미치는 C와 Mo의 영향

함유량이 많은 수록 Shrinkage는 커진다는 것을 알 수 있다. 이것은 흑연화에 미치는 세멘타이트 안정화 원소(Mo)의 영향이다. 그러면 왜 CE=4.5%에서 Shrinkage가 최소가 되는가하는 문제이다. 이점에 관해서는 후술 하고자 한다.

또 그림 9에서는 생형의 경도를 대폭 변화시켜도 Shrinkage화 경향에는 거의 영향이 없다는 것을 분명히하고 있다. 이것은 종래의 주형변형설과는 그 결과가 다르게 나타났다. 이 결과는, Shrinkage에 대해서 주형변형의 영향이 전혀 없는 것은 아니며, 용탕의 정압에 견딜 수 있을 만큼 충분한 강도를 가지면 Shrinkage에는 영향을 주지 않는다고 생각되어 진다. 그러나, 동보고에 의하면 메탈백셀몰드법에서는 Shrinkage가 큰 폭으로 감소하고 있다. 이러한 현상은 Margerie의 결과[9]와 잘 일치하고 있다. 이것은 용탕에 의해 주형이 가열 팽창되어 주형안쪽으로 들어나는 것(주형내의 공간이 축소한다)이 주원인이라고 생각하고 있다. 그리고 주형변형에 관한 종래의 결과 [1,2,4]와 대응해서 생각해 보기로 한다.

吉田등[5,6]은 주형(생형)의 압축 강도는 15(16~20) N/cm² 이상과, 15(6~10) N/cm² 이하의 두 레벨로 실험을 행하였다. Heine[23]에 의하면 실온에서의 생형의 압축 강도는 18.5 psi (12.7 N/cm²)이지만, 이 생형을 1323°C로 소결한 주형의 고온 강도는 1090°C(1363 K)에서 133 N/cm², 1130°C(1403 K)에서 7.5 N/cm², 1407°C(1680 K)에서 0.2 N/cm²가 된다고 하고 있다. 133 N/cm²는 고온에서의 소결이 포함되어 있어 실제보다 더 높은 값으로 매겨졌을 것이다. 여기서 0.2~7.5 N/cm² 압축 강도의 타당성을 검토하고자 한다. Karsay[4]는 구상흑연주철의 공정응고에 의해 액체중에 발생하는 압력(주형변형력)은 modulus에 의해 0.3~10 N/cm²의 범위에서 변화하며, 최대로 10 N/cm² 이하가 될 것이라고 표시하고 있다. 한편, 주입시의 유효 높이를 300, 600 mm로 하여 주철용탕의 정압을 구하면 2, 4 N/cm²가 된다. 이 2~4 N/cm² 값은 0.2~10 N/cm²에 포함된다. 이와 같은 사실은 주입에서부터 응고가 완료하는 동안에 용탕의 정압에 의해 주형이 변형될 수 있다는 것을 나타내고 있다. 더우기 편상흑연주철보다 구상흑연주철의 CE값이 더

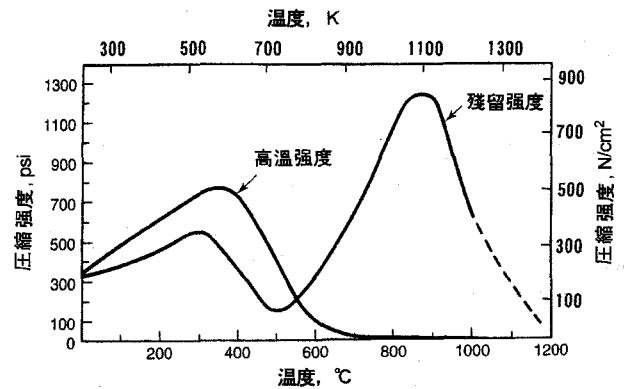


그림 11. CO₂형 주형의 고온강도와 잔류강도.

높기 때문에 주입에서부터 응고개시까지의 시간이 길어져 주형 변형은 그 만큼 쉽게 일어나게 될 것이라고 사료된다.

CO₂형이 이와 같은 전형에 해당된다. 즉, 고온에서는 몰류리의 강도는 현저하게 저하하므로, 그림 11에 나타난 바와 같이 1073 K (800°C) 이상에서 강도는 거의 제로가 된다.[25] 그러나, 이 주형을 한 번 고온에서 가열한 후 실온에서 강도(잔류강도)를 측정하게 되면 그림 11에서 보여 주듯이 매우 강하다. 이러한 결과로부터 CO₂형에서는 성형 후의 강도와 잔류 강도 모두 크기 때문에 주형강도가 강하다고 생각하기 쉽다. 이것은 단지 주형의 붕괴성이 나쁘다는 것에 지나지 않는다. 우리가 중요시 해야 하는 것은 주입에서부터 응고가 완료할 때까지의 주형의 고온강도인 것이다.

4.4 구상흑연주철의 Shrinkage를 감소시키려면

최근 구상흑연주철의 흑연입자수를 증가(미세화)시키는 기술은 상당한 수준에 와 있다. 집중처리나 용탕중의 Mg량의 제어 [26]등의 기술을 들 수 있다. 이 흑연입자수를 증가시키면 흑연화가 촉진되고, 따라서 박육주물 제조를 가능케 했다. 즉, 흑연을 둘러싸고 있는 오스테나이트상의 두께를 얇게 하고, 오스테나이트/흑연 계면간의 면적을 증가시킴으로써 흑연화가 촉진된다. 이것은 Shrinkage의 방지에도 유효하게 작용한다. 종래에는 흑연입자수가 증가하게 되면 주형변형이 초래되어, Shrinkage를 증가시킨다고 생각해왔다. 그러나 결과는 정반대이다.

여기서 구상흑연을 둘러싸고 있는 오스테나이트상의 두께를 구해 보자. 공정조성의 Fe-C계에서 공정응고시에 생성하는 흑연의 체적 V_G와 오스테나이트상의 체적 V_γ가 평형응고를 완료할 때의 체적비는 다음 식으로 산출할 수 있다. 흑연의 밀도를 2.2 g/cm³, 오스테나이트의 밀도를 7.5 g/cm³로 하면,

$$V_G: V_\gamma = (4.26 - 2.11)/2.2 : (100 - 4.26)/7.5$$

가 되기 때문에 흑연과 오스테나이트상의 체적비는 0.99:13이 된다. 따라서, 공정응고완료시의 흑연생성량은 약 7vol%이며 이 때 오스테나이트상의 두께는 구상흑연의 반경 γ의 1.4배로 구할 수 있다. 오스테나이트상의 두께와 구상흑연의 반

경은 비례하게 된다. 따라서, 오스테나이트상의 두께를 얇게 하기 위해서는 흑연반경을 작게 하면 될 것이다. 응고시에 생성하는 흑연량이 일정하다고 가정하면(실제로는 흑연화 정도에도 의존하지만) 흑연의 입자수를 증가시키므로써 흑연의 크기를 감소시킬 수 있다. 예를 들면 흑연입자수를 2배로 하면 다음 식과 같이 구상흑연의 반경은 21% 감소하게 된다. 이와 같은 방법에 의해 흑연화가 용이해져 Shrinkage를 감소시킬 수 있다.

$$(1-2^{-1/3}) = (1-0.79) = 0.21$$

흑연입자수를 8배로 하면 반경은 50%가 된다.

4.5 과공정조성에서의 Shrinkage의 증가 현상

구상흑연입자의 크기에 따른 에너지의 차이가 있을까. Draper [27]에 의하면, 반경 r의 구상흑연과 판상흑연(r=∞)과의 곡률 반경에 의한 에너지차 ΔGr은 다음과 같이 표시된다.

$$\Delta G_r = 2\sigma_{GL} V_m / r \text{ J/mol}$$

σ_{GL} : 흑연과 용탕과의 계면에너지 J/m²

V_m : 흑연의 몰 체적 m³/mol

위 식은 Gibbs-Thomson 효과로서 알려져 있다. 한편, 구상흑연이 편상흑연보다 계면에너지 σ_{GL}가 더 높은 것으로 알려져 있다.[28] 에너지가 높다는 것은 그만큼 불안정하고 용탕중에 잘 녹는다는 것을 의미한다. 즉, 작은입자의 흑연이 안정하게 존재하려면 큰 입자의 흑연에 비해 ΔGr를 채울 수 있을 만큼의 과냉이 필요하게 된다. 다시 말해, 큰 과냉이 필요하게 된다. 따라서, 입자의 반경이 큰 흑연일 수록 쉽게 성장하게 된다는 것을 알 수 있다.

그림 12는 ΔGr과 ΔT의 관계를 모식도로 나타낸 것이다. 그러나, 실제로는 반경이 0.1 μm 이하의 경우에 반경에 따라 ΔGr과 ΔT가 크게 변화한다.[29] 이와 같은 상태는 정확히 구상흑연이 정출한 초기상태에 해당될 것이다.

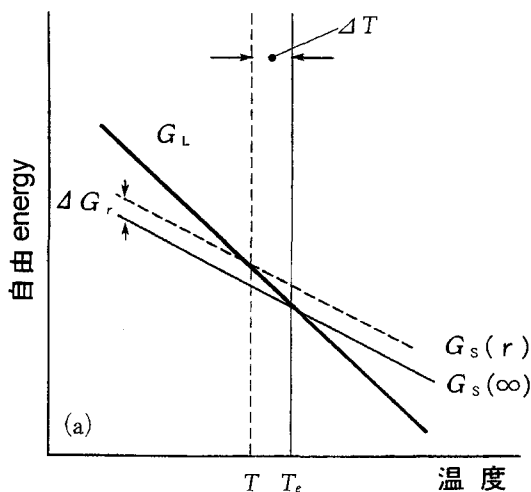


그림 12. 상태도상에서의 ΔGr과 ΔT의 관계

초정의 구상흑연이 액상내에서 정출한다고 생각해 보자. 과공정조성에서 초정흑연의 정출에 따른 체적증가는 단지 액면을 상승시킬 뿐이며 Shrinkage에 영향을 미치지 않는다. 따라서 과공정에서는 Shrinkage가 일정해야 한다는 것을 의미한다. 그러나 실제로는 Shrinkage가 증가하고 있으며 이것은 초정흑연이 공정응고에 미치는 영향에 의한 것으로 생각할 수 있다. 동일 조건하에서는 작은 흑연은 쉽게 용해하여 성장하기 어렵고, 흑연이 클 수록 성장은 용이하다. 과공정조성에서의 흑연정출을 생각하면 과공정도가 높은 용탕일 수록 흑연은 고온에서 정출하고 공정응고온도까지 도달하는 시간이 길어지므로 초정흑연은 크게 성장할 수 있을 것이다. 그러면, 공정온도에 도달하는 시점에서는 평형량에 가까운 흑연이 액상내에 정출하게 된다. 그러나, 용탕이 공정조성에 가까워짐에 따라 초정흑연의 정출온도는 저하하므로 흑연이 성장하기에는 시간이 충분하지 못하여 작은 흑연으로 공정온도에 도달하게 된다..

전술한 바와 같이 흑연이 작을 수록 과냉이 크기 때문에 그 결과 액상내에 용해하고 있는 탄소량은 증가한다. 따라서, 과공정조성에서는 공정에 가까운 조성일 수록 공정응고시에 생성하는 흑연량은 증가한다. 여기서, 과공정에 가까운 CE값 4.5% 근방에서는 흑연정출량은 최대가 되며, 그 결과 Shrinkage의 발생량은 최소가 된다. 즉, 과공정조성에서 Shrinkage가 증가하는 것은 초정흑연의 조대화에 따른 흑연생성량의 감소에 의한 것이다.

따라서, 과공정조성영역에서 CE에 따른 Shrinkage의 증가경향은 아공정조성에서 CE에 따른 Shrinkage의 감소경향보다 작을 것이다. 이것은 전술한 吉田결과(그림 9)에서 잘 나타나 있다.

5. 결 론

지금까지는 편상흑연주철보다 구상흑연주철에서 Shrinkage가 쉽게 형성 되는 것은 주로 주형변형에 의한 것으로 보았다. 그러나, 그림 9를 잘 살펴보면, 생형에서도 주형경도를 충분히 높이면 Shrinkage에 거의 영향을 미치지 않는다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 매우 약한(모래의 충전도가 낮다)사형을 사용한 결과로 보아야 할 것이다.

이와 같은 관점에서 보면 구상흑연주철에서 Shrinkage를 감소시키려면 화학조성에 의한 방법과 흑연입자수를 증가시키는 방법을 이용해야 할 것이다. 전자는 CE를 4.5% 근방으로 하고, Chill화가 발생하지 않는 정도까지 Si량을 감소시키는 것이다. 또, Chill화의 원인이 되는 크롬이나 몰리브덴등의 탄화물 안정화원소는 적은 것이 좋다. 후자는 어떻게 하면 흑연입자를 증가시킬 수 있을까하는 것이며 접종기술의 개선이 요망된다. 이 점에 대해서는 구상흑연주철 용탕은 접종효과의 페이딩(fading)이 빠르기 때문에 레이드(Ladle)접종보다 탕류접종이나 주형내 접종을 활용함으로써 페이딩을 극력 방지하든가 강력한 접종제를 이용한다. 또는 용탕내 유허량을 0.015% 정도로 하여 MgS를 흑연핵으로서 유효하게 이용하는 방법등을 들 수 있다.

또, 견고한 금속프레임을 이용하여 주조한 후 주형의 열팽창

이 주형내부로 향하도록 하는(주형공간이 축소한다)방법을 이용해도 Shrinkage를 감소시킬 수 있다. 이 경우에는 주형변형과는 반대의 현상이며, 메탈백셀몰드의 응용이라고 할 수 있다.

이와 같은 주조기술이 발전함에 따라 구상흑연주철의 압탕이 대폭적으로 감소하게 되었다. 이와 같은 사실은 주물의 원가저감에 기여하고 동시에 형상의 자유도가 높아졌다는 것을 의미하며 향후 새로운 분야로 진출할 수 있음을 시사하는 것이다.

참 고 문 헌

[1] C. H. Hughes, K. E. L. Nicholas, A. G. Fuller and T. J. Szajda: Modern Castings, 35 (1959) 73.
 [2] S. I. Karsay Ductile Iron Production, Q. I. T Corp., (1966).
 [3] M. Tafazzoli-Yadzi and V. Condic : AFS International Cast Metal J., (1977, 12) 41.
 [4] S. I. Karsay: Ductile Iron Production III, Q. I. T. Corp., (1981).
 [5] T. Yoshida and M. Kawabata : J. JFS, 70 (1998) 336.
 [6] T. Yoshida and M. Kawabata : J. JFS, 71 (1999) 104.
 [7] A. Kagawa, H. Nakamura, S. Kiguchi and M. Osada : J. JFS, 67 (1995) 112.
 [8] T. Miyamoto, H. Narita and H. Kudoh : J. JFS, 68 (1996) 843.
 [9] J. C. Margerei The Metallurgy of Cast Iron (Georgi Pub. Co.), (1974) 723.
 [10] H. Naka and Y. Igarashi: J. JFS, 74 (2002) 197.
 [11] H. Nakae, H. Shin, M. Hara and Y. Harada: J. JFS, 75 (2003) 337.
 [12] H. Nakae and T. Kanno: Proc. 7th AFC, (2001) 109.
 [13] H. Nakae : IMONO, 67 (1995) 283.
 [14] B. Lux, F. Mollard and I. Minkoff: The Metal of Cast Iron (Georgi Pub.Co.), (1975) 371.
 [15] H. Morrogh : The Solidification of Metals (Iron and Steel Inst.), (1968) 238.
 [16] G-Jolley: ibid., 242.
 [17] H. Nakae and T. Yamauchi: J. Japan Inst. Metals, 58 (1994) 30.
 [18] H. Nakae and H. Shin: Proc. SoCaS, (2001) 336.
 [19] H. Nakae : J. JFS, 76 (2004) 107.
 [20] E. J. Ash and C. M. Saeger Jr. : Trans. AF A, 40 (1932) 172.
 [21] J. C. Hamaker and F. B. Rote: Trans. AFS, 60 (1952) 401.
 [22] N. P. Sinha and V. Kondic-41 th I. F. C., (1974) 155.
 [23] R. W. Heine, C. R. Loper, Jr. and P. C. Rosenthal: Principle of Metal Casting (McGraw-Hill Book Co.), (1967) 118.
 [24] R. W. Heine : AFS Cast Metals Res. J., 7 (1971, 6) 49.
 [25] P. Beeley-Foundry Technology (Butterworth Heine mann), (2001) 212.
 [26] Y. Igarashi and H. Nakae : J. JFS, 74 (2002) 30.
 [27] P. H. Draper and B. Lux: The Metallurgy of Cast Iron (Georgi Pub. Co.), (1975) 405.
 [28] E. Selcuk and D. H. Kirkwood: JISI, (1973, 2) 134.
 [29] D. A. Porter and K. E. Easterling : Phase Transin Metals and Alloys (Van Nost Reinhold Co.), (1981) 46.