

Fig. 1. 발광분광분석장치의 개요

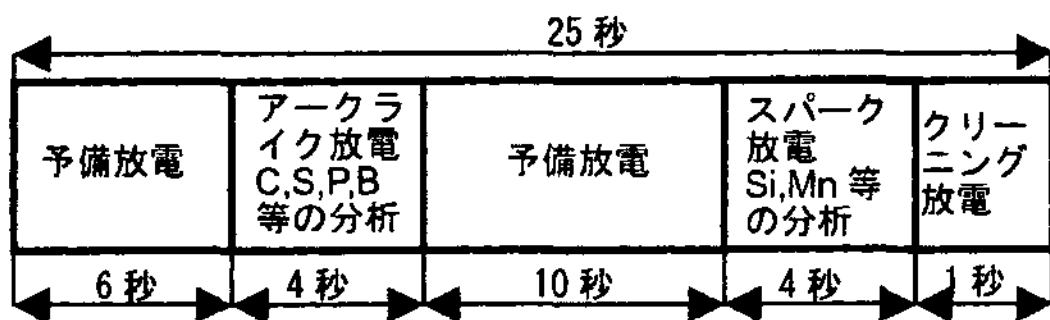


Fig. 2. 방전 패턴의 예

수록 분석정확도는 높아지는 경향이 있으나, 분석시간은 길어진다. 예비방전시간이, 분석시간을 지배하고 있다는 것을 Fig. 2에서 알 수 있다.

Spark방전은, 방전이 안정되어 있다는 점에서 재현성(분석 정확도)은 좋으나, 시료의 증발량이 적기 때문에 감도가 떨어진다. 이와 같은 이유로, 함유량이 많고 파장이 긴 원소에 대해서 Spark방전을 사용한다. 반대로, Arc방전은 증발량이 많기 때문에 고감도이나, 방전이 안정하지 못하므로 재현성이 나쁘다. 이런 이유로, C, S, P, B와 같이 함유량이 적고 파장이 짧은 원소에 대해서는, Arc적 Spark방전인 Arc-like Spark방전을 사용하는 경우가 많다. 방전의 마지막에, 전극 청소를 위해 역방전을 행하는 기기도 있다.

방전방법은, 각 분석장치 maker마다 혹은 각 원소마다 다르며, 분석정확도와 깊은 관계가 있다. 방전상태는, 분석시료의 상태에 따라서도 변화하기 때문에, 주철의 경우에는 전체가 Chill화 된 균일한 시료를 사용하여야 한다. 구상흑연주철과 편상흑연주철에 있어서도, 조직 차이에 따라 발광강도 차이가 나타나므로, 원소에 따라서는 다른 검량선을 사용하여야 하는 경우가 있다. 특히, 구상흑연주철에 있어서는, Chill화 한 시료에 구상흑연이 정출하고, 정출된 흑연으로의 선택방전에 따라 이상발광이 일어나는 문제가 있다. 결국, 예비

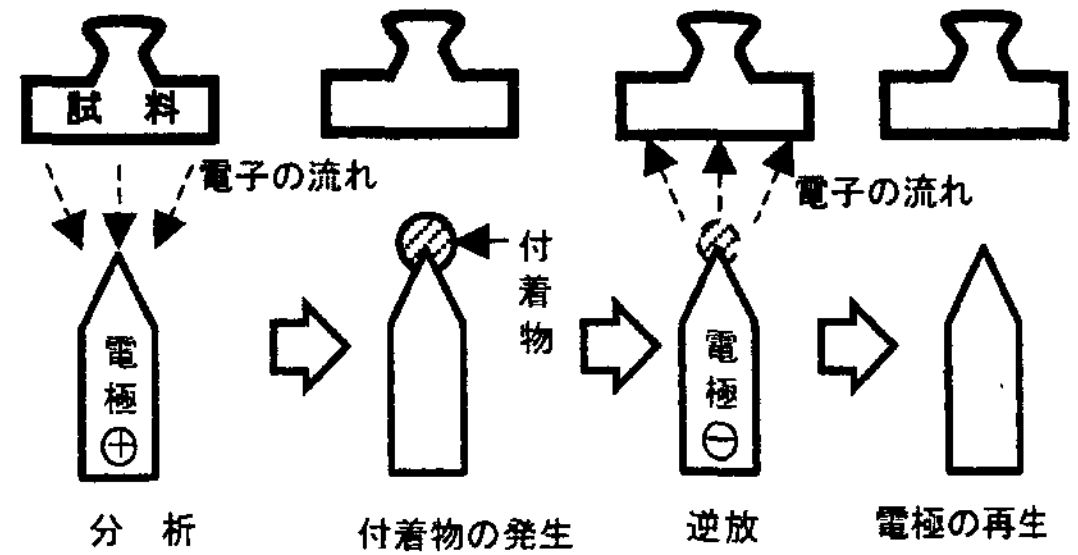


Fig. 3. 역방전(Cleaning방전)의 예

방전시간을 단축할 수 있는 방전방식과, 고감도에서 정확도가 높은 분석이 가능한 방전방식을 겸비한 장치를 선택하는 것이 중요하다.

시료로부터 발생된 光은, 집광 렌즈나 광 fiber를 통하여 분광부로 이송된다. 분광부 내부로 이송된 光은, 분광기에서 원소별 파장으로 나뉘어져, 광전자 증배관으로 이송된 후, 전기신호로 변환된다. 분석의 정확도는, 光이 공기나 물 분자에 흡수되기 때문에, 발광 스탠드 내부로부터 발광부 내에 걸친 분위기나 오염과 밀접한 관계가 있다. Table 1에 각종 원소의 분석 파장에 대한 예를 나타내었다.

200 nm 이하의 단파장을 이용하여 분석하는 원소는, 光이 공기나 물에 흡수되기 용이하므로, 고진공 내에서 분석할 필요가 있다. 200 nm 이상의 파장을 이용하는 경우에는, 대기 중에서 분석할 수 있다. 이것은, 바꾸어 말하면, C, P, S, N, B 등의 원소는 光이 통과하는 환경에 민감하게 지배된다는 것을 의미한다. 특히, 진공 펌프의 증기 oil이 광학계에 들어가면, oil을 제거하는 것이 곤란하게 되므로, 큰 문제로 된다.

분광실 크기는 클수록 光의 分光이 정확하게 될 수 있으나, 분광부 자체가 온도변화에 따라 신축된다는 것이 문제로 된다. 또한, 분광실이 하나인 경우, 근접한 파장을 사용할 수 없다는 등의 문제가 발생한다. 이들

Table 1. 분석파장의 예

원소	파장 nm	원소	파장 nm	원소	파장 nm
N	149	Si	288	Mn	293
P	178	Sb	218	Cr	268
S	181	Ni	352	Cu	327
B	183	Mo	282	Al	396
C	193	Mg	384	Pb	406

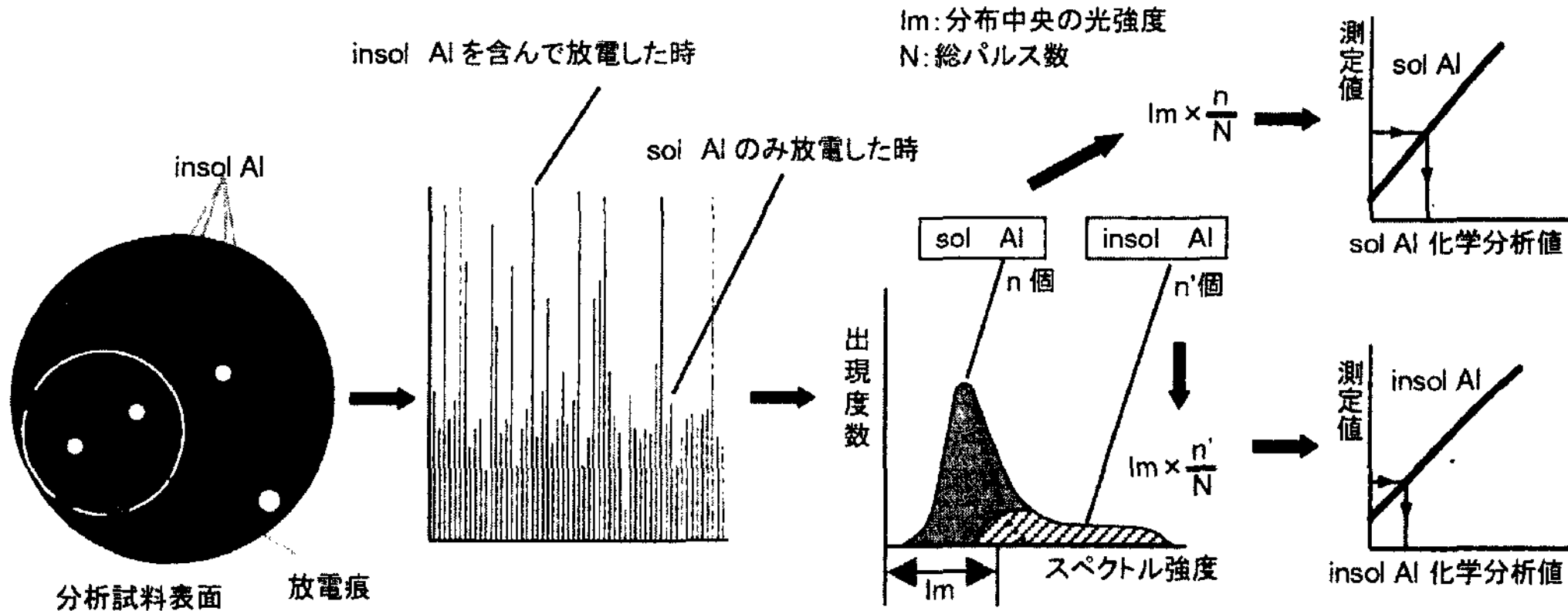


Fig. 4. 형태별 정량분석의 원리

문제를 해결하기 위하여, 발광 스펙트럼 내의 광을 광 fiber로 분광부 내로 도입함으로써 집광 렌즈의 오염 문제를 해결한 것, 분광부 내부를 고순도 질소 가스로 봉입하여 진공 펌프를 사용하지 않게 한 것, 분광실을 다수 설치함으로써 임의의 파장을 선택할 수 있도록 한 것 등이 있다.

발광분광분석은, 원자로부터 나오는 독자적 파장의 광강도를 측정하여 분석하는 방법이다. 따라서, 다른 원소가 발생하는 광과, 분석하고자 하는 원소의 파장이 근접한 경우, Spectrum선이 중첩되어 분석 정확도가 떨어진다. 이 문제를 피하기 위하여, 컴퓨터를 사용하여 공존원소보정이라는 작업을 행한다. 사용하는 장치에 따라, 광을 검지하고 있는 위치가 미묘히 다르기 때문에, 공존원소보정은 통계적 방법을 사용하여 각각의 장치에 대해서 행하는 것이 좋다.

발광분광분석은 각 원소의 광강도를 매회의 방전마다 검지하고 있다. 이 광강도를 합계(적분)한 것을, Base금속(내표준원소라 부르며, 주철의 경우는 철 Fe)의 광강도로 나누어 광강도비를 구하여, 분석을 행하고 있다.

금속에 용해되어 있는 원소와 용해되어 있지 않은 원소에 방전이 행해진 경우, 용해되어 있지 않은 원소 쪽의 발광강도가 높게 된다. 이 성질을 이용한 것이, 발광분광분석에 의한 형태별 정량분석이다. 형태별 정량분석의 원리를 Fig. 4에 나타낸다.

광강도와 출현빈도수의 관계를 통계적으로 구하면, 용해되어 있는 원소의 출현빈도수와 용해되어 있지 않은 원소의 출현빈도수를 추정할 수 있다. 이 분포에 근거하여, 양자의 광강도 평균치를 산출함으로써, 형태

별 정량분석을 행한다.

Itouji는 이 방법을 사용하여, soluble Mg과 insoluble Mg을 분석함으로써, 현장에서 구상흑연주철의 Mg관리에 도움을 주고 있다[2]. 또한, 이 방법을 사용함으로써, 시료에 균열 등의 이상이 있는 경우, 그 발광 data만을 삭제하여, 분석정확도를 높일 수 있다.

3. 발광분광분석장치 작동까지의 포인트

원리에서 서술한 바와 같이, 발광분광분석의 분석정확도는 분석기기의 성능도 중요하지만, 그 이외에 장치 작동까지의 공정과 시료 채취방법이 매우 중요하다. Fig. 5에, 장치 작동에서부터 분석까지의 flow-chart를 나타낸다.

3.1. 분석원소의 결정

주철에서 필요하다고 생각되는 분석원소의 예를 Table 2에 나타낸다. 질소는 탄소첨가제로부터 들어와 질소결합의 원인으로, Al은 규소첨가제로부터 들어와 pin-hole의 원인으로, Zn은 plating에서 들어와 爐재료의 수명 저하에, Pb는 plating과 캐삭강으로부터 들어

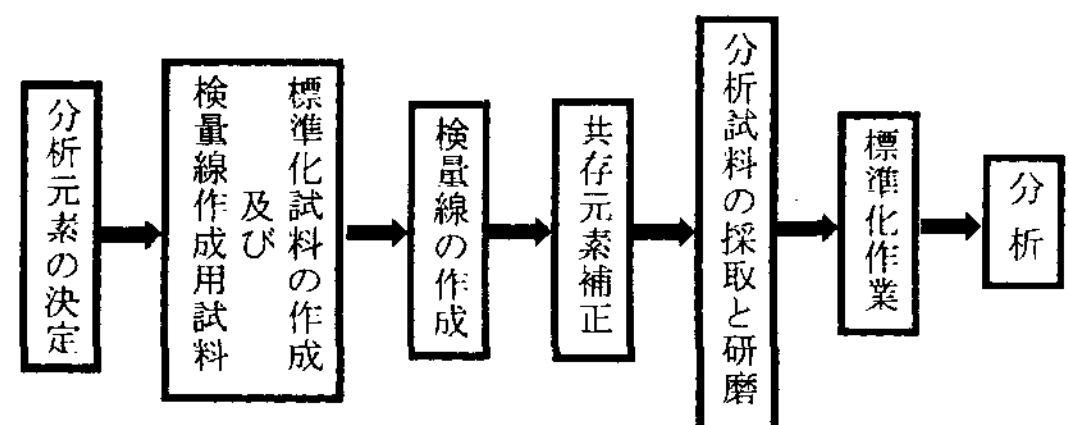


Fig. 5. 발광분광분석장치의 분석까지의 flow-chart

Table 2. 일반적인 주철에 필요한 분석원소

C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Al	Ni	Co	W	Mg
N	Ti	Sb	V	B	Mo	Pb	Zn	Sn	Ce	Ca	Nb

와 강도 저하의 원인으로 된다. 분석원소를 장비구입 후에 추가하는 경우 cost가 높아지므로, 구입할 때 필요한 원소를 갖추어 두는 것이 좋다.

3.2. 검량선 및 표준화시료의 제작 포인트

발광분광분석은 미리 함유량을 알고 있는 시료를 사용하여 발광강도와 함유량 관계를 구한 후, 분석을 원하는 시료의 발광강도를 측정하여 유량을 구하는 방법이다. 이와 같은 이유로, 검량선 작성용 시료는 화학 분석을 통하여 정확한 함유량을 구한 시료이어야 한다.

표준화시료는, 발광분광분석장치의 經時변화에 따른 발광강도 변화를 보정하기 위하여, 사용하는 시료이다. 즉, 검량선을 작성할 때, 발광강도가 높은 시료와 낮은 시료의 발광강도를 구한 후, 이 기준강도에 대하여 經時변화한 강도를 보정하는 것이다. 표준화작업은 하루에 1번~4번 정도 행하기 때문에, 사용빈도에 견딜 수 있는 표준화시료가 필요하게 된다. 주철의 경우는 Chill화 한 시료를 사용하기 때문에, 사용빈도에 견딜 수 있는 표준화시료를 제작하는 것이 어렵다는 문제가 있다.

검량선 작성용 시료와 표준화시료의 성분구성은, 흑연화 원소 및 Chill화 원소를 조합해서, Chill화 정도를 동일하게 한 것이 좋다. 즉, C가 높은 경우에는 Silicon(이하, Si로 표기)을 낮추고, Cu가 높은 경우에는 Cr을 높게 한다는 등의 공리가 필요하다.

3.3. 검량선 작성 및 공존원소 보정의 포인트

검량선의 작성은, 발광분광분석장치의 經時변화가 일어나기 전에 행하는 것이 이상적이다. 그러나, 방전을 반복함에 따라, 발생하는 오염이나 온도변화 등에 의해, 서서히 經時변화가 일어난다. 따라서, 검량선 작성은 단시간에 행하는 것이 좋다. Fig. 6 및 Fig. 7에, 각각 C 및 Pb의 검량선의 예를 나타낸다.

각 원소의 검량선을 살펴봄으로써, 대략적인 분석범위, 분석정확도를 알 수 있다. C의 예로부터, 분석범위는 2.4~4.4%, 분석정확도는 ±0.03%임을 알 수 있다. 한편, 시료에 따라서는 0.1% 정도의 오차가 발생하는 경우도 있다. Pb의 예에서는, 분석범위가 0~0.02%, 분

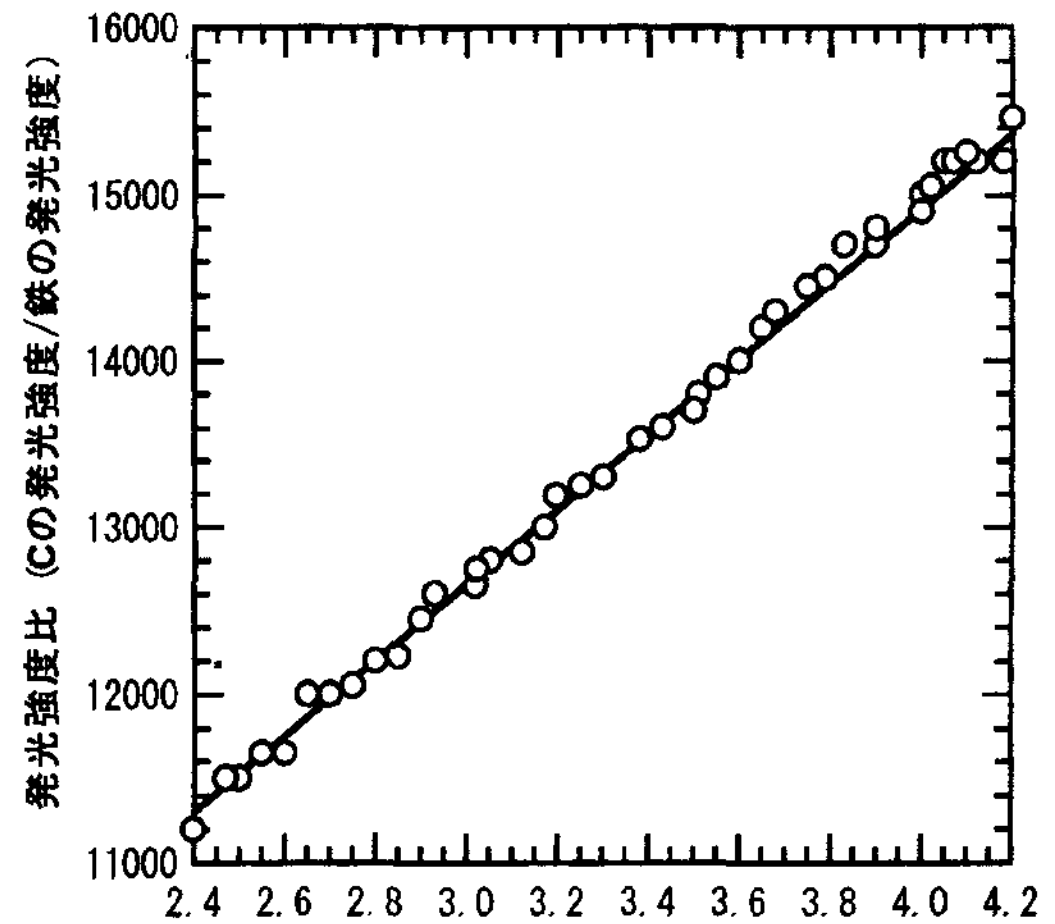


Fig. 6. C의 검정선 예

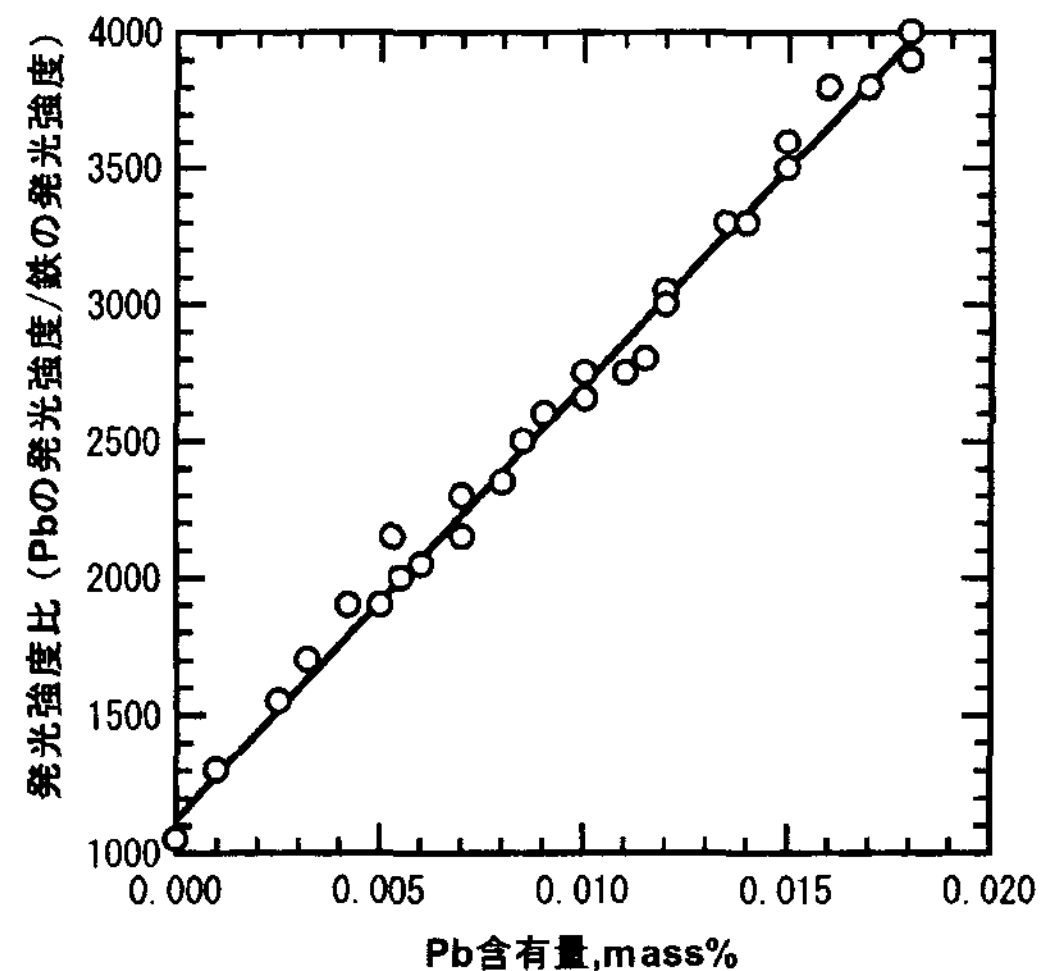


Fig. 7. Pb의 검정선 예

석정확도가 ±0.001% 정도임을 알 수 있다. 이와 같이, 검량선의 특징을 살펴봄으로써, 분석의 신뢰성을 이해한 후, 분석을 행할 수 있다.

공존원소 보정이란, 다른 원소에 의한 Spectrum선의 중첩을 보정하는 것이다. 공존원소 보정은 Fe-X계인 2원계 합금을 사용하여 행하는 것이 좋으나, 여러 종류의 시료를 통한 통계적 방법을 활용하여 행할 수도 있

Table 3. 공존원소 보정의 예

원소	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr
파장 nm	193	288	293	178	181	327	268
보정 원소	.	Mn, Cr, V, Ti	.	Mn	Mo	P, Ni	Mn
원소	Mo	Ni	Mg	V	Ti	Pb	Al
파장 nm	282	352	384	311	337	406	396
보정 원소	Mn	Cr, Mo, V	.	.	.	Mn, Cu	Mo
원소	Co	N	Sn	Sb	B	W	
파장 nm	345	149	190	218	183	401	
보정 원소	Cr	Si, Cu, Cr	Cr	Ni	.	.	

다. Table 3에 각종 분석원소에 관하여 공존원소 보정 원소의 예를 나타내었다.

3.4. 발광분광분석용 시료의 채취와 연마

Chill화시키지 않은 주철시료의 발광분광분석에서는, 흑연으로의 선택방전에 따른 이상발광이 일어난다는 등으로 인하여, 분석정확도가 극단적으로 나빠진다. 특히, C함유량의 분석은 불가능하다. 이 때문에, 주철에서는 강제적으로 Chill화 한 시료를 발광분광분석용 시료로 사용한다. 그러나, 흑연이 정출하지 않는 강의 경우에는, 분석시료 그 자체로 분석을 행할 수 있다. Fig. 8에 분석시료의 형상, 재질과 조직과의 관계를 나타낸다.

Fig. 8로부터, 편상흑연주철의 분석시료에는 흑연이 정출하여 있지 않으나, 구상흑연주철에는 구상흑연이 정출하여 있음을 알 수 있다. 이와 같이 조직에 차가 있기 때문에, 구상흑연주철과 편상흑연주철의 검량선은 원소에 따라서는 구분하여야 한다. 버섯형상과 평판형상의 분석시료 중에서는, 평판형 시료에서 미세한 조직으로 되어있다. 분석정확도는, 이와 같은 조직의 차에 의해서도 생기기 때문에, 치밀한 조직의 시료를 사용하여 분석하는 것이 좋다. 또한, Chill시료는 상하로부터 응고가 시작하기 때문에, 두께방향의 중심부에서는 불순물 편석에 따라 분석정확도가 떨어진다. 검량선 작성이나 표준화작업을 행할 경우에는, 중심부를 사용하지 않도록 주의할 필요가 있다. 연마는 grinder를 사용하여 행하나, 분석시료 표면이 산화한 경우 유향 분석치가 높아지는 등의 문제가 있다.

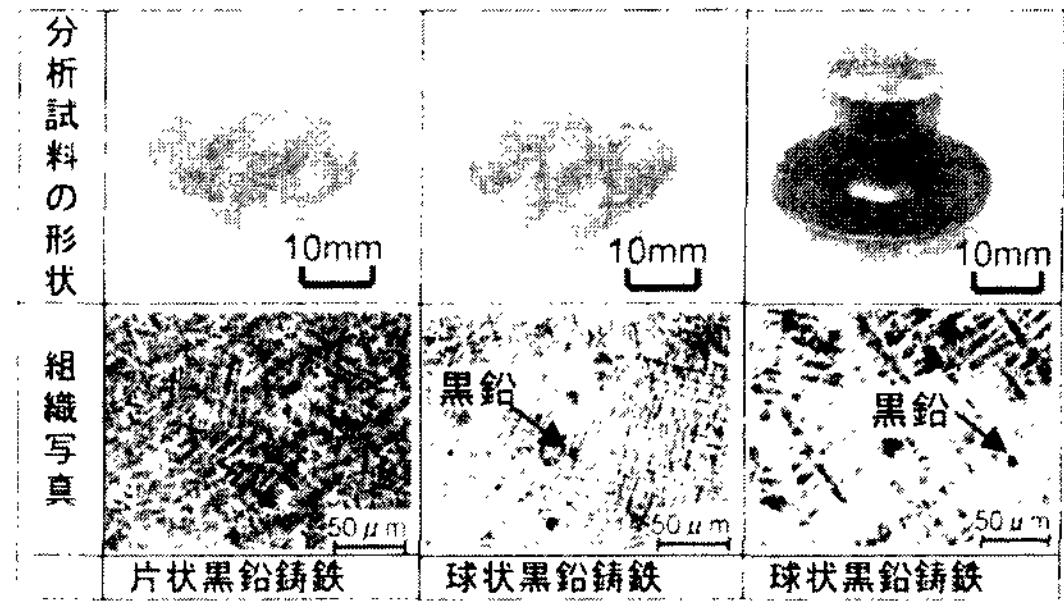


Fig. 8. 재료형상 및 재질과 조직의 관계

3.5. 표준화시료와 분석

발광분광분석장치의 좋고 나쁨은, 연속분석에 따른 분석정확도보다는, 經時변화에 따른 분석정확도로써 평가되어야 한다. 특히, 주조현장에서는 간헐적으로 분석을 행하는 경우가 많기 때문에, 환경에 좌우되지 않는 분석장치가 필요하다. 또한, 주철은 C함유량이 높기 때문에, 발광할 때 C의 그을음이 발생하기 쉽고, 발광 스텐드 내부나 집광 렌즈의 오염이 다른 재료에 비해 심하다. 이들 오염에 민감한 것은 파장이 짧은 원소이다. 표준화는, 오염이나 이 외의 여러 조건에 따른 발광분광분석장치의 발광강도 변화를 보정하는 작업이다. 표준화작업의 빈도는 장치의 성능과 깊은 관계가 있다.

분석할 때 주의할 점으로는, 발광 스텐드 내에 공기가 들어가지 않도록 할 것, 분석시료에 균열이나 pin-hole이 발생하지 않도록 할 것 등이 있다. 이들 문제가 발생할 경우에는, 정상일 때와는 달리 방전음이 나기 때문에, 분석 중에 어느 정도 예측이 가능하다. 분석은 3~5회의 평균값을 취하는 경우가 일반적이며, 겹쳐서 분석하지 않도록 한다. 또한, 중심부는 조직이 조대하고, 여러 종류의 원소가 편석되어 있으므로, 외주와 중심의 중간부분에서 분석할 필요가 있다. 분석치에 이상이 있는 경우에는, 다음 항목들에 대해 검토한다.

- 1) 표준화를 다시 행한다.
- 2) 발광 스텐드 안의 오염이나, Ar 가스를 확인한다.
- 3) 분석시료에 pin-hole이나 균열 등의 유무를 확인한다.
- 4) 전극과 시료사이의 간극, 전극의 오염을 확인한다.
- 5) 방전음의 이상 유무를 확인한다.
- 6) 함유량을 알고 있는 표준시료로 확인한다.

4. 발광분광분석과 그 이외의 분석법에서 C함유량의 오차

발광분광분석은, C함유량이 낮은 강의 분석에 있어서는 정확도가 높다. 그러나, 주철에 대해서는, C함유량의 분석정확도가 ±0.1~0.15%나 되는 발광분광분석 장치도 있다. C함유량의 분석정확도가, 장치의 성능을 대표한다고 하여도 과언은 아니다. 이러한 점에서, C함유량만을 CE meter에 의한 초정온도나, CS meter 등의 가스분석법으로 구하고 있는 주조공장도 있다.

일반적으로 탄소당량(CE)은 $C + 1/3Si (+1/4P)$ 로 구해진다. 계수 1/3은 탄소용해도에 주어진 Si의 활동도(activity)와 거의 같다. Fig. 9에 Fe-C계 평형상태도를 나타내었는데, CE meter에 의한 탄소당량은 초정온도와 액상선과의 관계에서 구할 수 있다. 여기서, BC선은 C함유량에 따른 응고점 강하를 의미하고, C'D선은 탄소용해도를 의미한다. 따라서, Si의 계수인 1/3은 탄소용해도에는 적용할 수 있으나, 응고점 강하에는 적용할 수 없다.

저자의 연구에 따르면, 초정온도는 (1)식으로, 초정온도로부터 구한 탄소당량은 (2)식으로 나타낼 수 있다. 또한, 탄소당량은 일반적으로 (3)식으로 주어진다.

$$\begin{aligned} \text{초정온도(K)} &= 1898 - (110 \times C\% + 25 \times Si\% - 3 \\ &\quad \times Mn\% + 35 \times P\% + 71 \times S\%) \end{aligned} \quad (1)$$

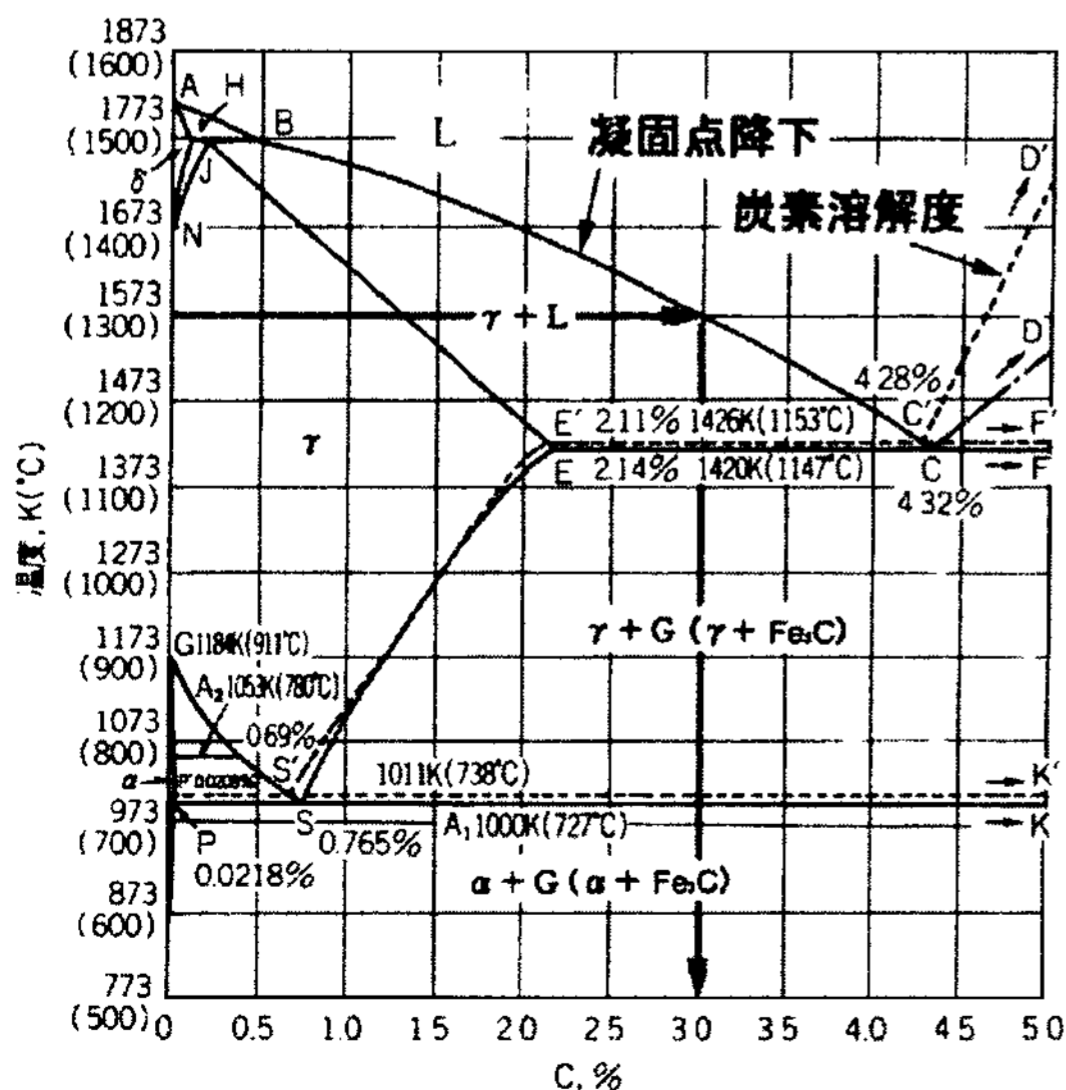


Fig. 9. Fe-C계 평형상태도

$$\begin{aligned} \text{탄소당량(CE)} &= C\% + 0.23 \times Si\% - 0.03 \times Mn\% \\ &\quad + 0.32 \times P\% + 0.64 \times S\% \end{aligned} \quad (2)$$

$$\text{탄소당량(CE)} = C\% + 1/3 \times Si\% + 1/4 \times P\% \quad (3)$$

여기서 문제가 되는 것은, 탄소당량을 구하는 (3)식에서 Si의 계수와, 초정온도로부터 구한 탄소당량인 (2)식에서의 Si계수가 일치하고 있지 않은 것이다. Fig. 10에 발광분광분석을 통한 Si값과, 초정온도 및 C분석치로부터 (2)식과 (3)식을 사용하여 구한 Si값의 관계를 나타내었다.

(2)식을 사용하여 구한 Si값은 발광분석값과 초정온도로부터 구한 값이 일치하지만, (3)식을 사용하여 구한 값과는 일치하지 않는다. 이것은 바꾸어 말하면, 초정온도와 발광분석을 통한 Si값 및 (3)식을 사용하여 C함유량을 구한 경우에는, 화학분석을 통한 C함유량과 일치하지 않게 된다는 것을 의미한다. 현장에서 오해를 일으키는 경우가 많으므로, 주의가 필요한 항목이다.

주철의 C함유량에 관해서는, 화학분석과 분광분석 사이에 오차가 발생하는 경우가 있다. 遊離흑연을 정출하지 않는 강에서는 이와 같은 일은 없다. 일반적으로, 화학분석은 절편을 사용하여 행하는 경우가 많다. Fig. 11에 편상흑연주철과 구상흑연주철의 본래의 조직과 절편의 조직을 나타내었다.

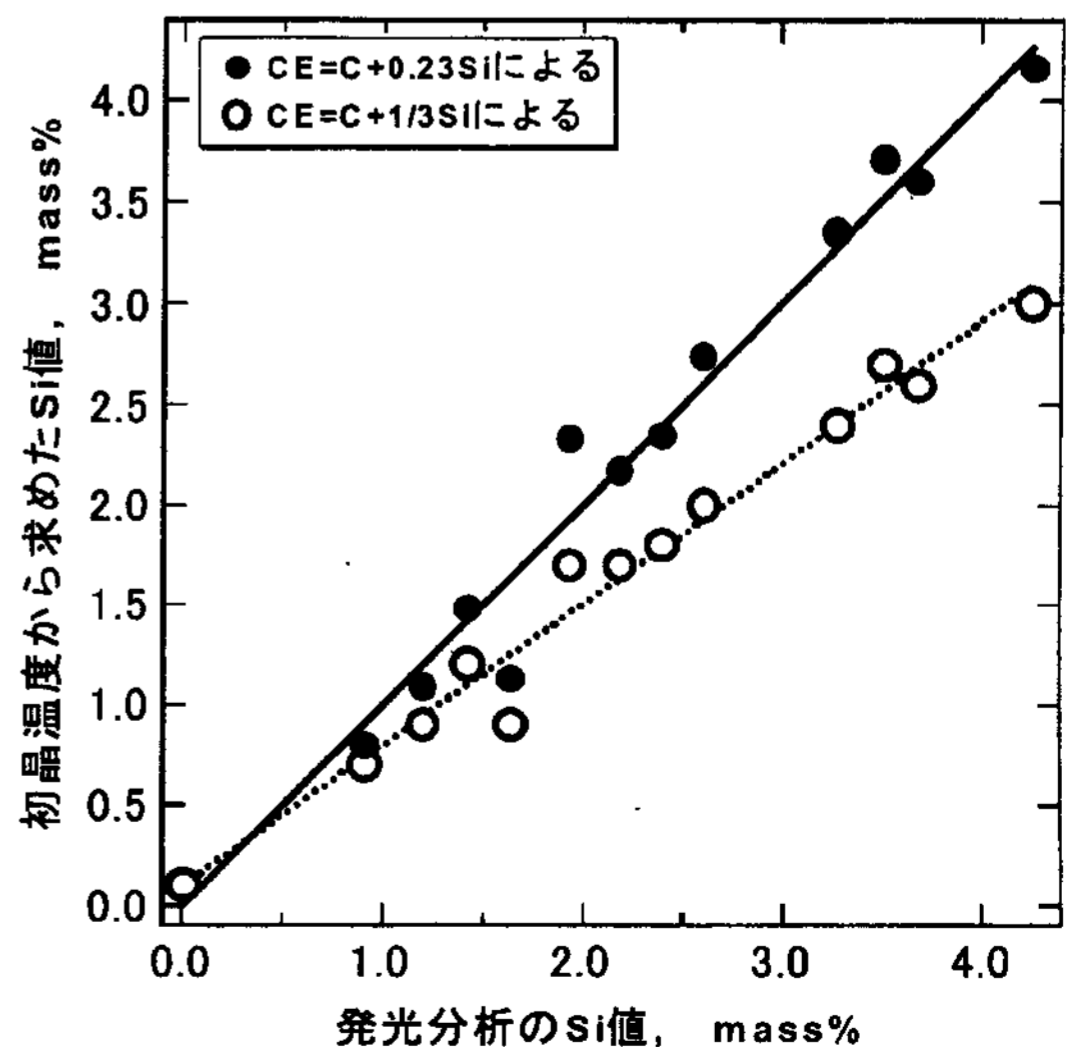


Fig. 10. 발광분석과 초정에 의한 Si값의 차

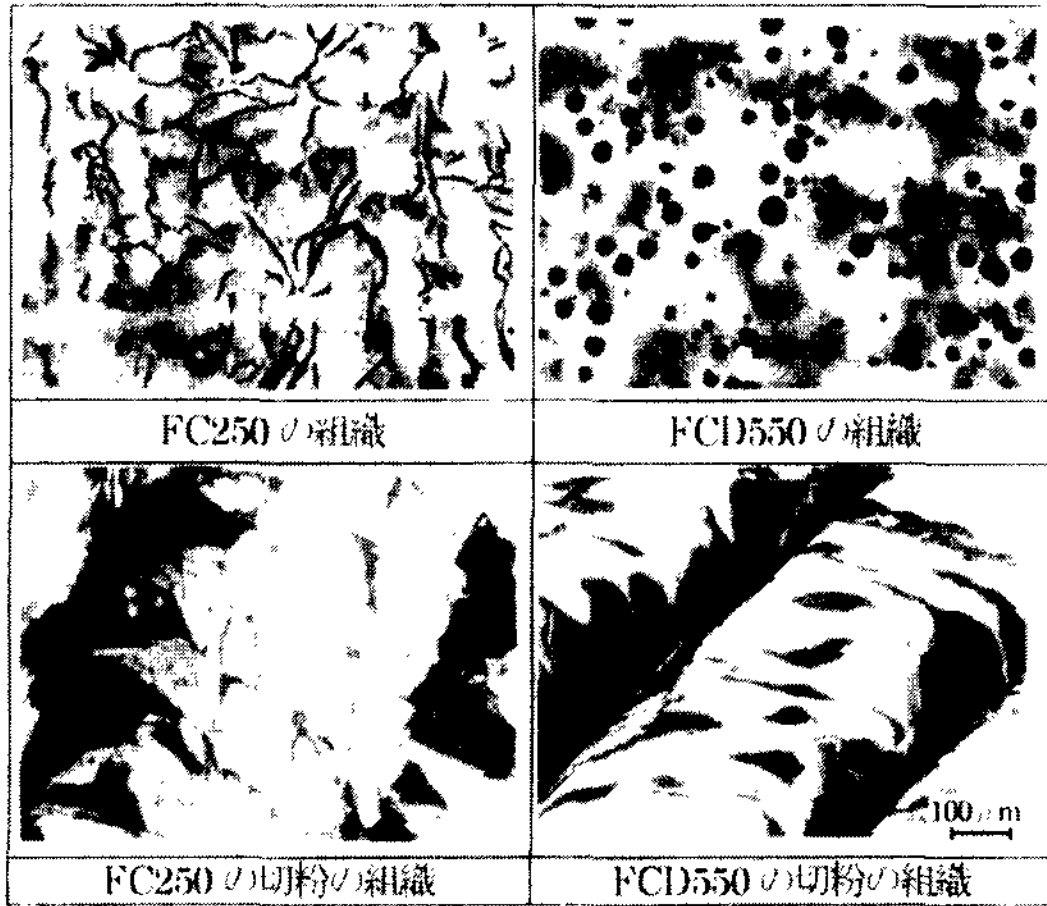


Fig. 11. 편상과 구상흑연주철 절분의 조직

절분으로 함으로써, 흑연이 탈락해 있음을 알 수 있다. 주철의 C분석은 Chill화 한 것, 혹은 block 그 자체로 분석하여야만 한다. 앞서 서술한 바와 같이, 구상흑연주철의 경우, Chill시료에서도 흑연이 정출되어 있으므로, Chill시료인 경우에도 block상태로 분석하는 것이 바람직하다.

5. 결 론

지금까지, 주철에 대한 발광분광분석의 포인트에 관하여 서술하였다. 발광분광분석에 관해서는 원리적으로도, 특히 C함유량 분석에 문제가 나타나는 경우가 많았다. 그러나, 최근에 장비 자체의 개량이 진행되어, C함유량의 분석정확도에 관한 문제는 거의 해결되게 되었다. 오히려, 질소, 산소, 수소 등의 분석이 가능하게 되어, 이들의 분석정확도가 문제가 될 정도로 되어 있다. 현재, 주철 중의 질소 분석정확도는 $\pm 10\text{ppm}$ 정도까지 와 있다. 다만, 아쉽게도, 주철 중의 산소 및 수소 분석은 아직 실용적으로 사용할 만큼의 정확도에는 도달하지 못하고 있다. 질소 분석이 가능하게 된 것도 최근의 일이므로, 가까운 장래에는 산소와 수소 분석이 가능한 분석 장비가 개발될 것을 기대하고 있다.

참 고 문 헌

- [1] T. Kanno and T. Nakata : IMONO 67 (1995) 43.
- [2] H. Itofuji : J. JFS 72 (2000) 645.
- [3] T. Kanno, K. Hayashi and J. Iwahashi : Report of 140th JFS Meeting 140 (2002) 162.