

研究論文

國內資源을 活用한 加炭材의 開發에 關한 研究<II>

崔正吉 * 金東玉 **

A STUDY ON THE DEVELOPMENT OF CARD URIJESR USING DOMESTIC RESOURCES

Foundry Technology Center
Korea Advanced Institute of the Science and Technology
Seoul, Korea

ABSTRACT

For the purpose of development of domestic carburizer, when the basicity of ash in carburizer was changed from $Na_2O/Al_2O_3 + SiO_2 ; 0.06$ to $Na_2O/Al_2O_3 + SiO_2 ; 0.196$ wt %, using Na_2O as flux for domestic graphite resource (Bong Myung amorphous graphite), carburizing efficiency was improved as basicity increased, optimum basicity value was $Na_2O/Al_2O_3 + SiO_2 ; 0.151$.

This means that Na_2O contributed to lower viscosity of slag and raise occurrence probability of specific reaction surface between molten iron and carburizer. The experiment of effect of general characteristics affecting carburizing ability of this carburizer was performed, the result is that 10/30 mesh was optimum size of the carburizer and as carbon equivalent of molten iron was higher, carburizing ratio was lowered, but when si concentration was below 1.8 % in general cast iron melting region, recovery showed 75 - 85 %. As agitation rate of molten iron and temperature interval were higher, Carburizing ratio was increased and showed max, 94 %. Desulfurizing phenomena of molten iron by Na_2O in carburizer didn't appear.

材需要量은 더욱 늘어나고 있다.

1. 緒 論

鑄鐵 및 鑄鋼의 電氣爐熔解時 使用하는 加炭材는 燥業상 없어서는 안되는 필수적인 原資材로써 國內에서 電氣爐 사용추세가 증대됨에 따라 加炭

國內鑄物工場에서 使用되는 加炭材는 주로 外國에서 高級加炭材를 輸入하여 使用하는 실정이다. 그러나 실제 熔解燥業에서 쓰이는 加炭材는 최종목표성분을 맞추기 위한 때를 제외하고는 裝入

* 韓國科學技術院 鑄物技術室 研究員

** " " 室長, 責任研究員

材중이나 熔湯中에 加炭材를 투입할 때 高級加炭材가 아닌 回收率이 안정된 中級加炭材를 사용하여도 무방한 것이다. 國內資源에는 高級加炭材로써 개발될 수 있는 原料는 없으나 安定된 供給을 할 수 있는 中級加炭材로써의 原料는 있으므로 이를 개발하여 中級加炭材로써 널리 쓰일 수 있을 것이다. 前報에¹⁾ 실렸던 一次試驗에서는 國內黑鉛 및 無煙炭資源中 良質의 資源을 택하여 中級加炭材로써의 實用可能性을 타진하기 위하여 回收率 및 再現性試驗을 행하였으며 그 중 몇몇 黑鉛이 國產中級加炭材로써의 使用可能性이 있는 것으로 認定되었다. 本 研究에서는 國產黑鉛을 原鑛 그대로 단순한 가공만을 하여 쓸 것이 아니라 黑鉛에 隨伴되는 많은 것의 염기도를 조절함으로써 加炭性能을 향상시킬 수 있다는 結果^{2)~9)} 基礎로 國

產黑鉛原鑛에 flux를 첨가 加工하여 國產中級加炭材로써의 加炭性能을 향상시키는 實驗을 하였다.

또한 이를 이용하여 실제용해작업시 加炭材의 性能에 미치는 一般的인 諸性質들의 影響에 대한 實驗을 하여 加炭材로써의 特性들을 조사하였다.

2. 實驗方法

2-1 試料의 製造

本 實驗에 使用한 土狀黑鉛은 碎炭을 Pulverizer에서 -30 mesh로 破碎한 것을 原料로 使用하였으며 이의 組成은 Table 1과 같다.

Table 1. composition of Bong Myung amorphous graphite

composition	F.C	ash	H ₂ O	V.M	S
wt %	82.69	11.97	0.24	5.06	0.04

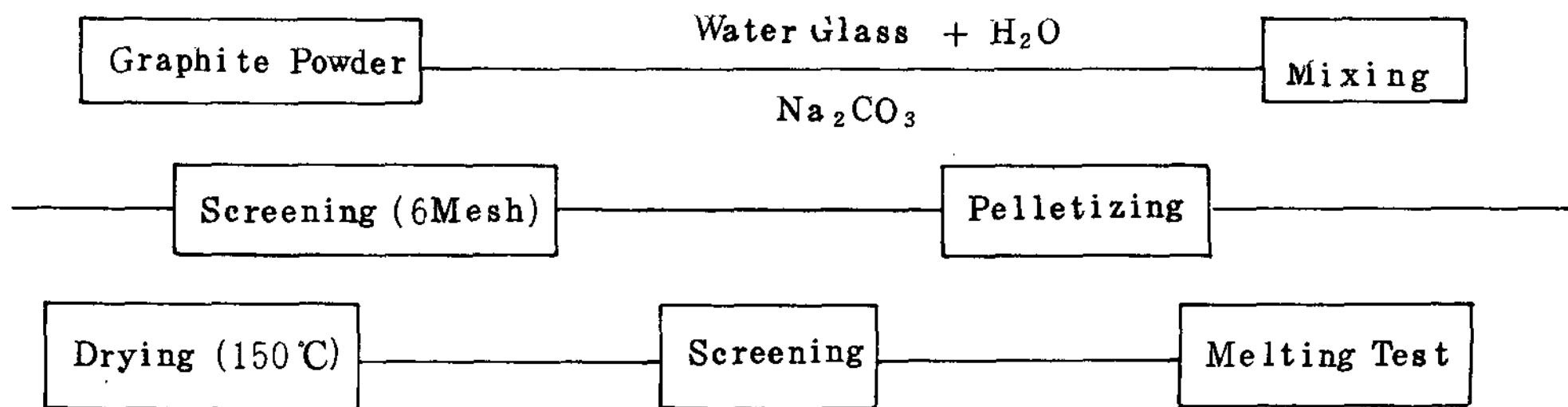


Fig1. Manufacturing Process of Carburizer.

Table 2. Composition of Charging Material

composition (%) charging materials	C	Si	Mn	P	S
starting block	3.0 - 3.8	1.0 - 2.7	0.2 - 0.6	0.03	0.01
pig iron	4.30	1.13	0.15	- 0.08	0.035
steel scrap	0.16	0.01	0.61		0.046

破碎한 黑鉛粉에 粘結劑로써 물유리와 flux로써 Na₂CO₃를 각각 mixing하여 pelletizing drum에서 pellet으로 만들어 加炭材를 제조하였다. 그 工程은 Fig 1과 같다.

2-2 熔解實驗

熔解實驗은 80 kw, 300 cycle, 100 kg 용량의 magnesia lining을 한 중주파유도로에서 行하였다. 裝入材는 starting block과 steel scrap, pig iron 등으로 하였으며 그 組成은 다음과 같다.

rap, pig iron 등으로 하였으며 그 組成은 다음과 같다.

熔解條件은 Table 3과 같다.

實驗方法은 먼저 starting block과 pig iron을 一次裝入하고 熔落이 시작될 때 steel scrap을 서서히 裝入하여서 熔落이 되면 一定溫度에서 加炭材를 投入하고 溫度를 上昇시키면서 2분간격으로 試料를 채취하였다. 試料는 精確한

Table 3. Item of Melting Practice

conditions	contents
charging composition	C : 1.42 - 3.7% Si : 0.54 - 2.6%
carburizer adding amount	0.7 - 1.3 kg (0.8 - 1.4 %C)
carburizer adding temperature	Cold Charge -1,520°C
agitation rate	40 - 78 Kw / 70 kg
melt amount	70 kg
carburiyer shape	pellet
carburizer grain	+ 6 mesh : 18 - 23% 20/30mesh : 4 - 12%
distribution	6/10 mesh : 23 - 44% -30 mesh : 4 - 20%
	10/20 mesh : 24 - 43%

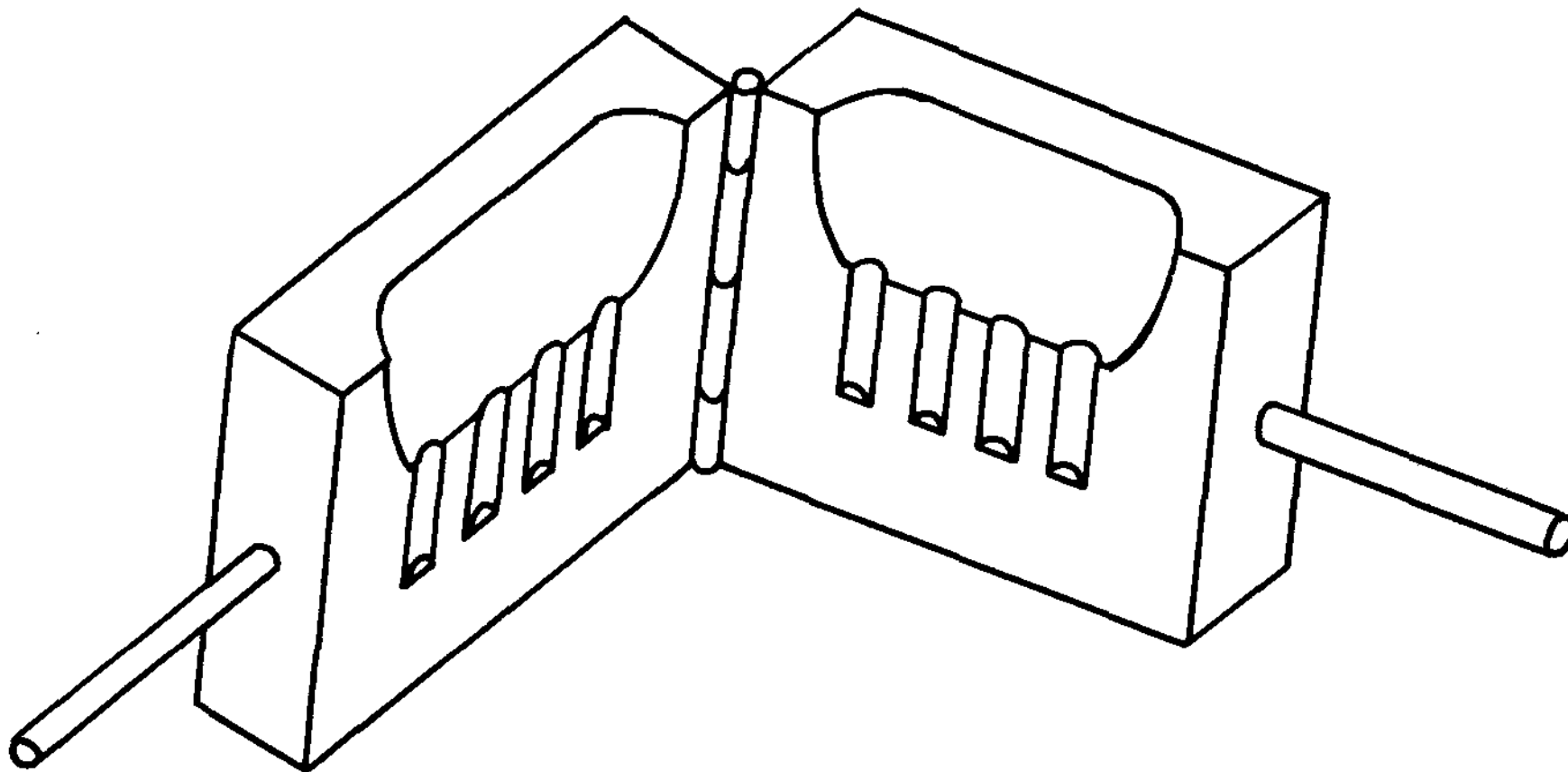


Fig 2. Metal mold for C analyzing Sample

C 분석을 위하여 白鐵化를 목적으로 Fig 2와 같은 金型을 사용하였다. 채취한 試料는 氣體體積分 析法에 의하여 C 분석을 하였다.

3. 結果 및 檢討

3-1 灰分の 염기도를

조절함으로 인한 加炭性能의 向上

3-1-1 물유리를 점결제로

使用하였을 경우

Fig 3은 물유리를 점결제로한 加炭材를 裝入 材와 熔湯中에 投入하여 1500°C까지에서 加炭率

을 나타낸 것이다.

여기에서 얻은 結果는 3-1-3에서 다른 加炭材 와의 비교시험에서 함께 檢討하였다.

3-1-2 flux로써 Na_2CO_3 를 添加하였을 경우

물유리를 점결제로 하고 flux로써 Na_2CO_3 를 添加하여 加炭材灰分の 염기도를 변화시켜 이에 따르는 加炭率의 변화를 조사하기 위하여 먼저 黑鉛의 灰分組成을 조사하였으며 그 값은 Table 4와 같다.

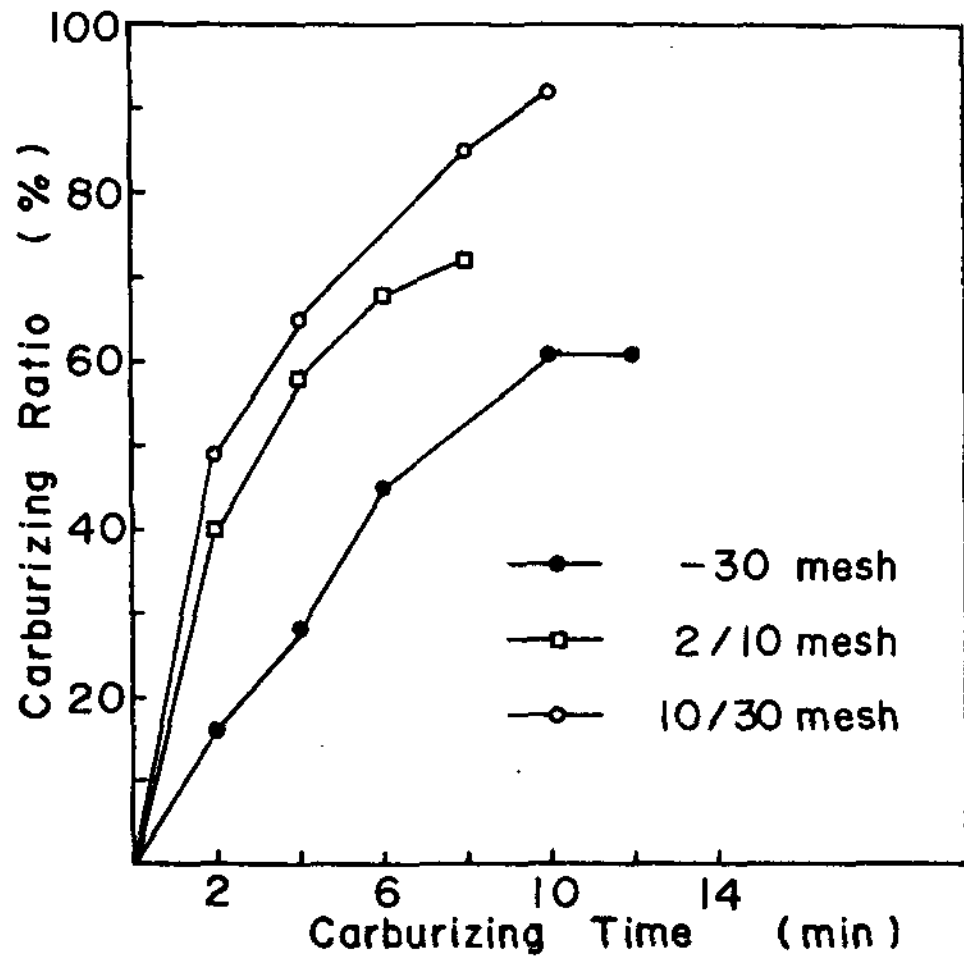


Fig 3. Carburizing recovery when water glass is used for binder

Table 4. Composition of ash in Bong Myung amorphous graphite

composition	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	Na ₂ O
wt %	49.80	27.60	13.40	4.10	1.69	1.11

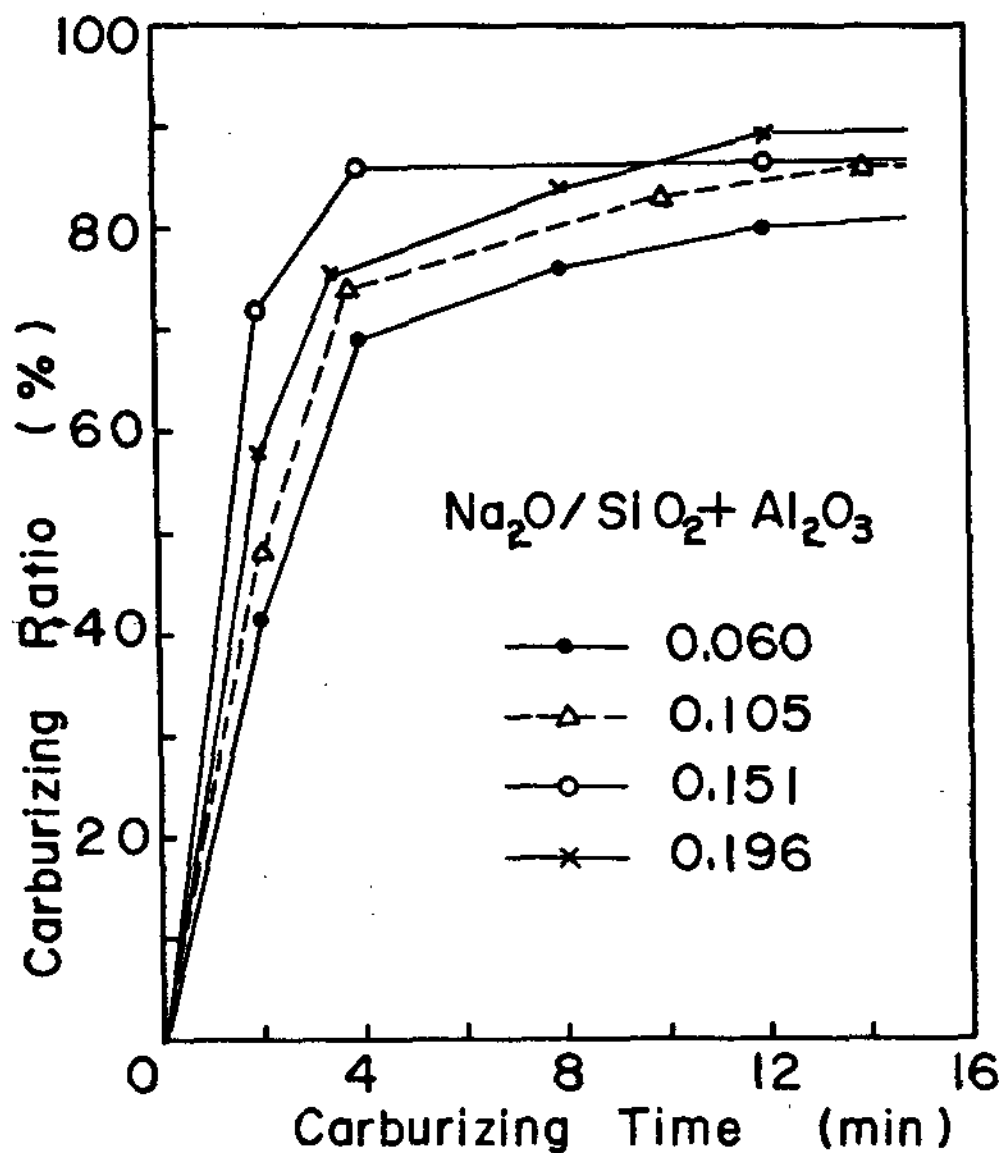


Fig 4. Relation between various basicity of ash and carburizing ratio

加炭材의 염기도 값을 조절하기 위하여 Na₂CO₃를 0.5~2.0 wt%, ash 중의 염기도 값으로는 Na₂O/Al₂O₃+SiO₂; 0.06-0.196 wt%로 변화시키면서 加炭材의 熔解試驗을 하였으며 그 결과를 Fig 4에 나타내었다.

그림에서 보는 바와 같이 Na₂O/SiO₂+Al₂O₃의 비가 增加함에 따라 0.151까지 加炭速度 및 加炭回收率이 점점 增加함을 나타내 주고 있다.

이는 염기성산화물을 이용 염기도를 조절함으로써 加炭效果를 촉진시킨 研究結果들 2), 4)~9) 과 一致함을 보여주고 있다. 특히 牧國利貞의 경우⁹⁾ 加炭量 C는 灰分의 염기도 S를 Na₂O/SiO₂+Al₂O₃로 나타낼 때 C = α log s + β의 관계를 갖는다고 했으며 α, β는 加炭材의 종류에 따르는 固有의 값들이라 한다. 특히 S가 0.175까지 增加할 때 C의 값이 增加하는 것으로 나타냈는데 이는 本實驗의 結果와 잘 一致하는 것이다. Fig 5에는 本實驗結果를 윗식에 잘 一致하고 있음을 보여주고 있다. 이같이 灰分의 염기도를 변화시킴으로써 加炭效率이 增加되는 이유로는 加炭材의 slag主成分인 SiO₂, Al₂O₃가 Na₂O와의 反應에 의해 熔湯中에서 低融點의 slag를 形成함으로써 slag의 粘性을 低下시키는데 기여할 수 있다는 점을 들 수 있다. 즉, 灰分의 粘性이 높을 경우 灰分이 slag로써 加炭材의 表面을 被覆할 확률이 높아지며 따라서 熔湯과 加炭材와의 反應比表面積의 發生確率이 낮아진다고 할 수 있다.

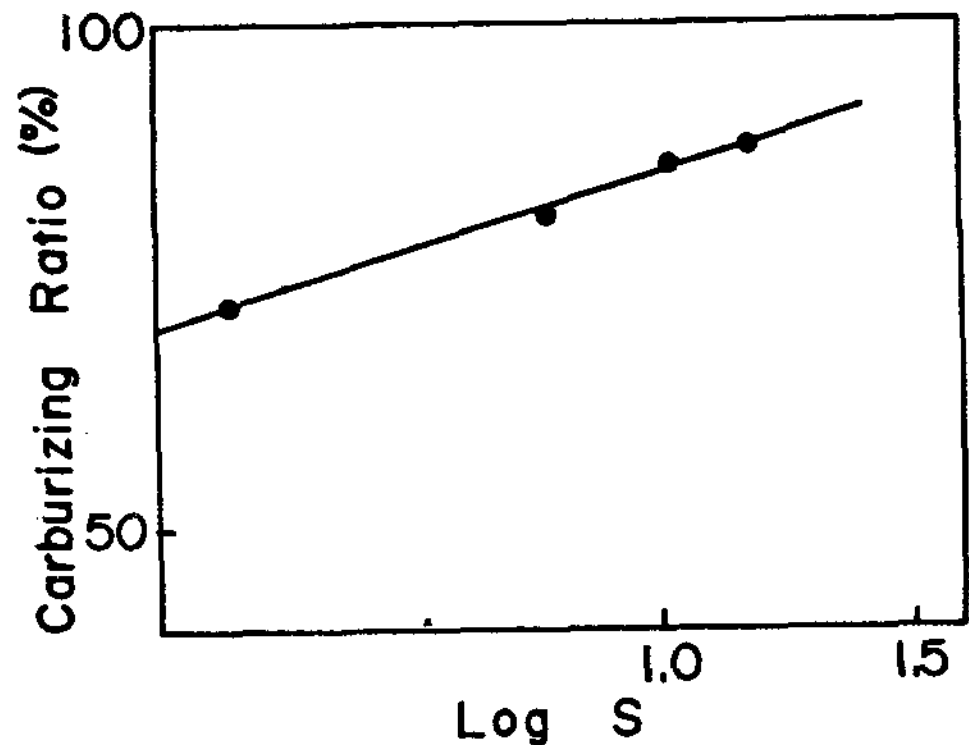


Fig 5. Relation between carburizing ratio and basicity

반대로 S를 높이는 것이 灰分粘性을 낮추는데 기여하므로 灰분이 slag 로써 加炭材表面을 被覆할 확률을 낮추므로써 加炭材의 反應比表面積의 發生確률을 높여 줄 수 있을 것이다.^{3), 9)}

여기에서 얻은 結果中 $Na_2O/SiO_2 + Al_2O_3$ 0.151을 가장 적절한 값으로 결정하여 다음의 모든 加炭實驗에 적용하였다.

3-1-3 加炭材種類에 따르는 加炭效果의 比較實驗

3-1-1, 3-1-2에서 實驗한 加工한 加炭材와 원광을 파쇄한 加炭材, F·C 95% 이상의 高品位加炭材등으로 比較實驗하여 灰分の 염기도를 변화시킴으로 인한 加炭效果를 상대적으로 比較檢討하였다.

Fig 6 및 Table 5에서 볼 때 원광을 물유리 binder로 하여 加工하였을 때 初期加炭에서는 加

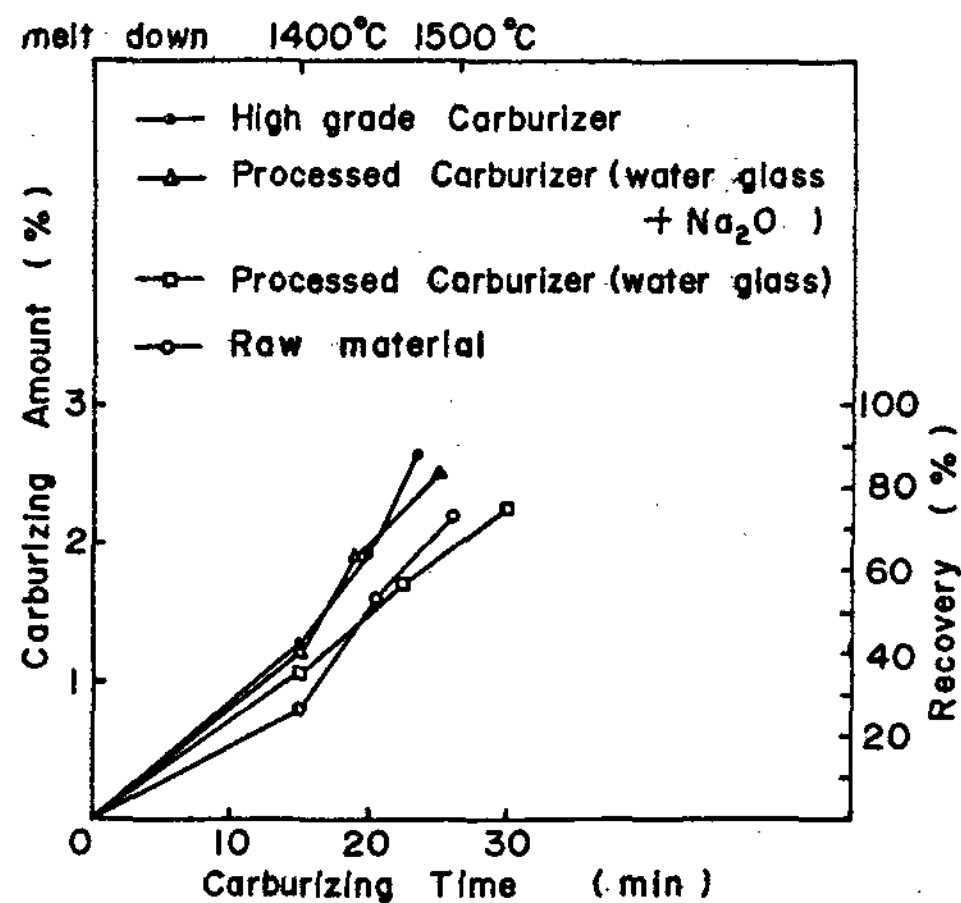


Fig 6. Comparison of Carburizing ability on various carburizer

Table 5. Comparison of Carburizing Ability on Various Carburizer

item No	kind of carburizer	fixed carbon (%)	corburizing amount with temperature interval (%C)			total recovery (%)	average carburizing rate(%c/min)
			cold charge -1,400°C	1,350 - 1,450°C	1,450 - 1,500°C		
1	high grade carburizer	95	1.26	0.69	0.69	87.8	0.112
2	processed carburizer (water glass + Na ₂ O)	71.1	1.23	0.66	0.63	83.5	0.101
3	processed carburizer (Water glass)	75.4	1.06	0.65	0.52	74.4	0.074
4	raw material carburizer	79.0	0.81	0.77	0.60	74.2	0.084

工鑛의 加炭量이 더크고 온도상승에 따라서는 원광의 加炭量이 더 增加됨을 보여주고 있으며 全體 加炭量은 거의 비슷한 값을 나타내고 있다. 이는 물유리의 主成分인 Na_2O 가 加炭材에 들어감에 따라 初期加炭量이 增加하고 있으나³⁾ 물유리의 첨가로 인해 全體固定炭素의 品位가 낮아짐에 따라

온도상승에 따른 加炭은 원광보다 둔감하게 되어 加炭量 및 加炭速度가 增加되지 않은 채 거의 一定하게 加炭이 進行되고 있음을 보여주고 있다.

반면 원광은 初期加炭量은 적으나 온도가 상승함에 따라 加炭이 促進됨과 더불어 裝入材中에 裝入된 加炭材가 熔解되지 않은 채 로벽에 붙어있

다가 온도上昇에 따라 급격히 加炭되어 加炭量 및 加炭速度가 增加됨을 보여주고 있다. 한편, Na_2O 로 ash의 염기도를 조절한 加炭材는 원광 및 물유리로 加工된 것보다 初期加炭量이 크게 增加하고 온도上昇에 따라서도 물유리로 加工된 鑛보다 加炭이 크게 增加하여 加炭量, 加炭速度, 全體回收率등이 高品位加炭材의 값과 거의 비슷한 값을 나타내주고 있다. 이는 앞에서 언급한 것과 같이 비록 물유리, Na_2CO_3 등을 첨가하여 固定炭素의 品位는 낮아졌으나 Na_2O 가 flux로 첨가됨에 의해 加炭材中 ash의 slag로써의 流動性を 양호하게 하여줌으로 加炭材의 反應比表面積의 發生確率을 높여주는 效果에 起因한다 할 수 있다.

3-2 加炭材의 性能에

미치는 諸性質들의 영향

3-1의 實驗結果를 볼 때 國産黑鉛資源의 原鑛을 flux로 처리하여 加工함으로써 加炭效率를 크게 向上시키는 結果를 얻을 수 있었으며 3-2에서는 國産中級加炭材로써 실제용해조업에 使用할 때 加炭材의 性能에 미친는 一般的인 諸性質의 影响에 대해 조사하여 보았다.

3-2-1 粒度の 變化

加炭材의 粒度を 2/10 mesh, 10/30 mesh, -30 mesh를 갖는 pellet의 加炭材를 제조하

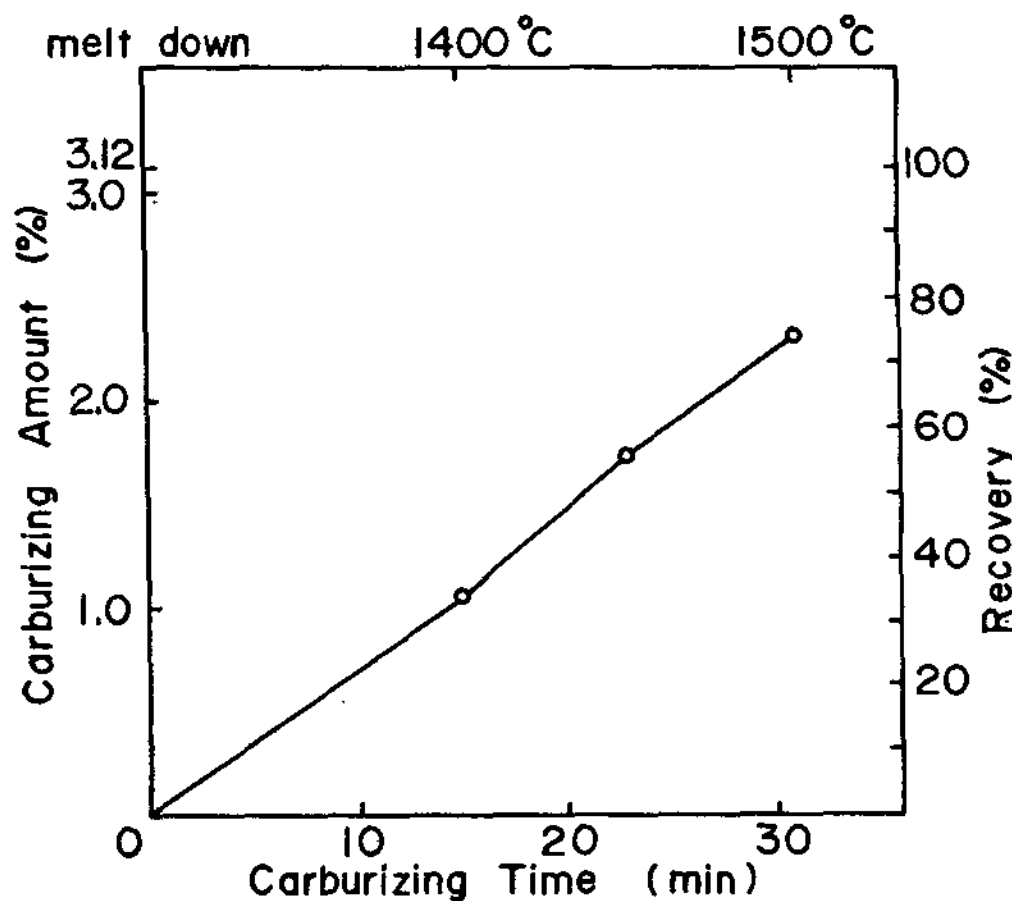


Fig 7. Relation between grain size and carburizing ratio.

여 各粒度에 따르는 熔解試驗을 하였으며 그 結果는 Fig 7과 같다.

보고 10)에 의하면 실험실용 유도로에서 加炭材로써 granular material을 使用 熔解實驗을 하였을 때 熔解時間 $t = 2PsDp^2 / 3P_L \lambda K_L (Cs - C_b) \times 10^2 \text{ sec}$ (1)式의 關係를 얻었다. 여기서 Dp : 加炭材半徑, λ : shape factor, P_L : 熔湯密度, K_L : mass transfer coeff, P_s : 加炭材密度 C_s : 熔湯飽和炭素濃度 C_b : 熔湯의 炭素濃度이다. 위 式에 따르면 Dp 즉 加炭材의 粒度가 적을 수록 表面積이 크므로 熔湯과의 接觸이 활발하여 加炭을 촉진시킴을 알 수 있다. 그러나 粒

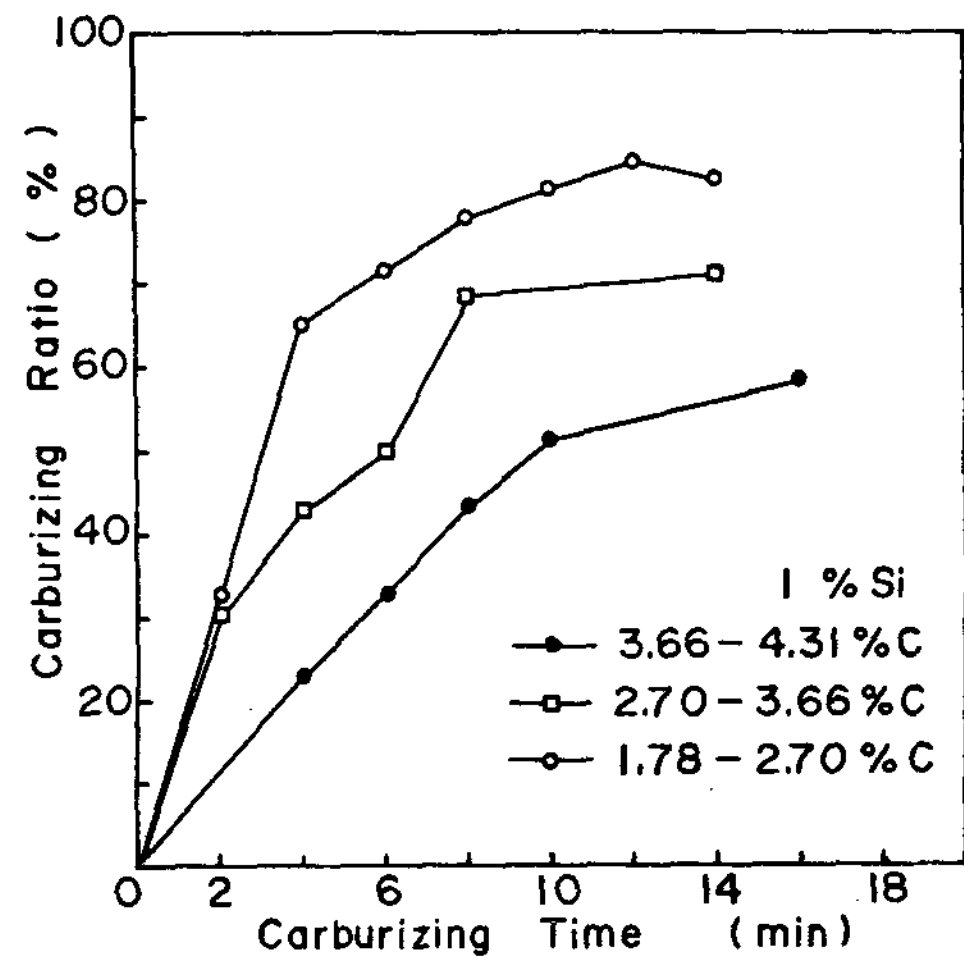


Fig 8. Relation between change of melt composition and carburizing ratio (1% Si)

자가 fine할 수록 熔湯위의 熱對流現象에 의해 이들이 公중에서 연소되어 버리거나 dust로 날라가서 실수율을 떨어뜨리고 作業環境도 오염시키므로 적정한 粒度를 選定해야만 한다. 本 實驗에서는 10/30 mesh가 最適粒度였다.

3-2-2 熔湯組成의 變化

加炭材의 熔解는 위의 1)式과 아래의 2)式에 10), 13) 따라 C_b 와 C_s 즉 C_b, Si, S, Mn, P 등의 여러 熔湯中の 元素에 의해 影响을 받는다. $C_s = 1.30 +$

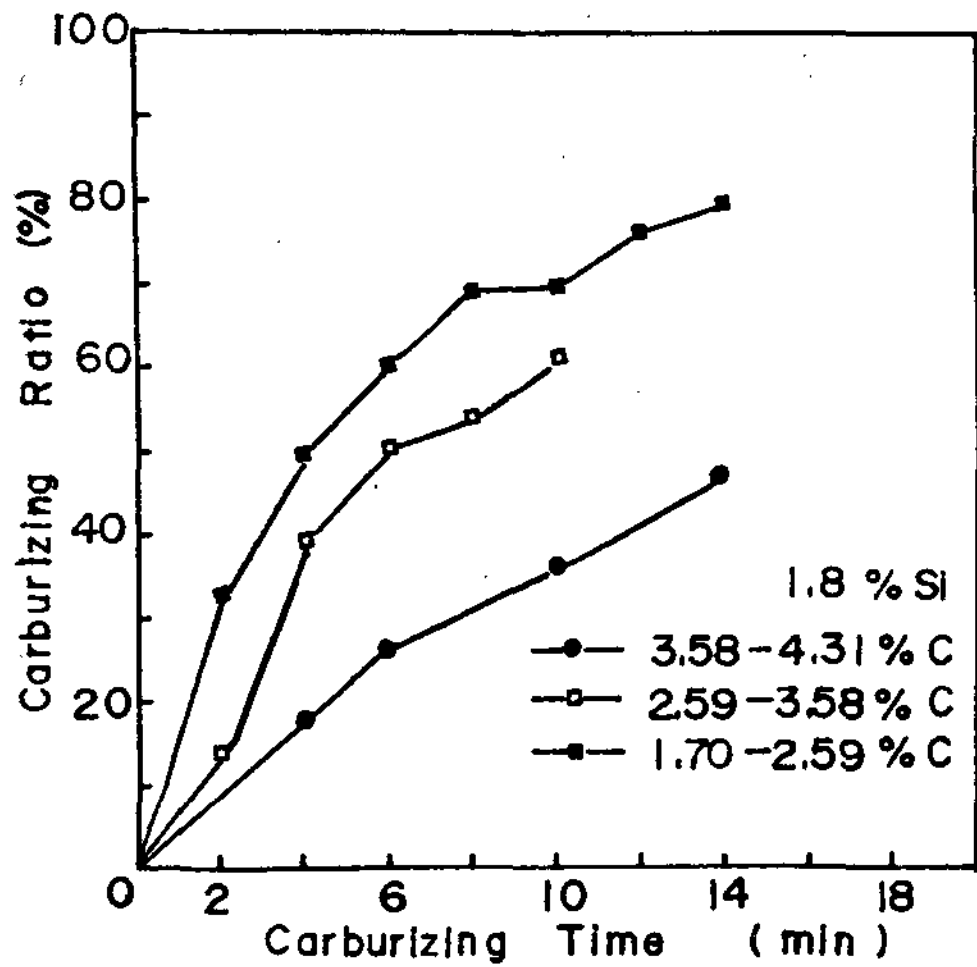


Fig 9. Relation between change of melt composition and carburizing ratio (1.8% Si)

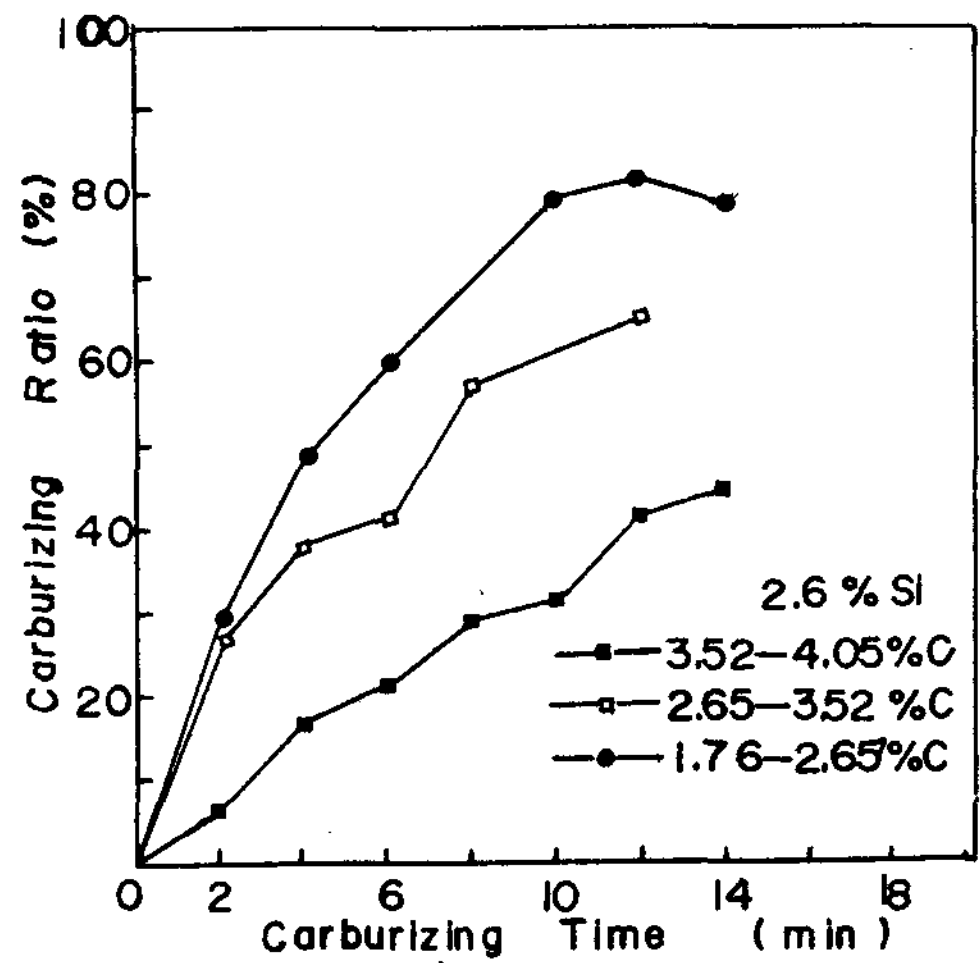


Fig 10. Relation between change of melt composition and carburizing ratio (2.6% Si)

$$0.00257 T - 0.31 \text{ si} - 0.4 s + 0.027 \text{ Mn} - 0.33 p \quad (2) \text{式}$$

그중 가장 큰 영향을 미치는 것은 Cb와 Si이다. 특히 Si는 Fe의 가장 큰 親和力을 가진 元素로서 熔湯中 1.8%를 넘을 경우 回收率에 큰 損失을 가져오는 것으로 알려져있다.¹¹⁾ 本 實驗에서 C : 1.7 ~ 4.3%, Si : 1.0 ~ 2.6%까지 변화시키면서 熔湯中 C, Si가 Na₂O를 flux로 한 加炭材의 回收率에 미치는 영향을 조사하였으며 그 結果는 Fig 8 ~ 11과 같다.

式1에서 熔解時間 t는 $t \propto \frac{1}{C_s - C_b}$ 의 관계

를 갖는 것을 볼 수 있으며 따라서 熔湯中の C_s가 크거나 C_b가 적을 수록 t가 적어지므로 加炭材의 熔解가 촉진되는 것을 알 수 있다. C_s에 가장 큰 영향을 미치는 것은 式(2)에서 처럼 Si이다. 각 그림에서 보는 바와 같이 熔湯中の C, Si가 增加함에 따라 回收率은 현저히 낮아지고 있으며 Si 1%, C 1.78 ~ 2.70%에서 回收率이 84%이던 것이 Si 2.6%, C 3.52 ~ 4.05%에서는 47%의 回收率로 낮아짐을 보여주고 있

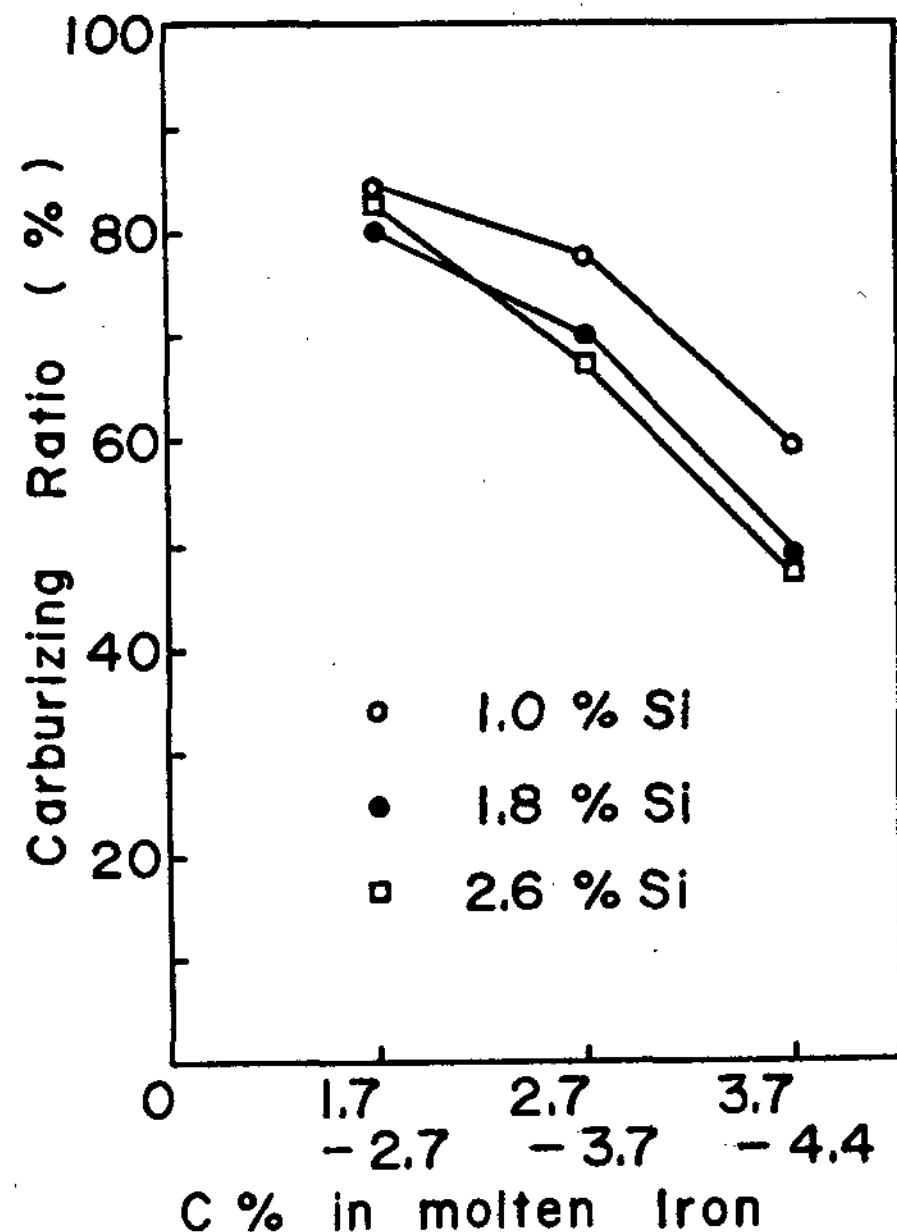


Fig 11. Relation between change of melt composition and total carburizing ratio

다. 그러나 C 농도가 낮을 때에는 (1.7~2.7% C) Si에 상관없이 80% 이상의回收率을 나타내주고 있는데 이는 Cb가 Si보다 回收率에 더 큰 영향을 미치는 것으로 인한다 할 수 있다.

Fig 11에서 實際鑄鐵熔解操業에서 해당되는 구역 (C: 1.7~3.7%)에서 볼 때 Si 1.8% 이하에서는 C回收率이 75~85%를 나타내주고 있다. 本實驗結果를 볼 때 加炭熔解時 가장 바람직한 방법은 Fe-Si를 투입하기전에 熔湯중에 Si이 낮은 상태에서 加炭材를 투입하는 것이 좋다고 할 수 있겠다.

3-2-3 加炭材 熔解溫度區間 및 攪拌速度의 변화

攪拌速度를 변화시킴으로써 溫度區間을 달리하여 溫度區間 및 攪拌速度의 변화에 따르는 加炭率의 변화에 대하여 조사하였으며 그 結果는 Fig 12와 같다.

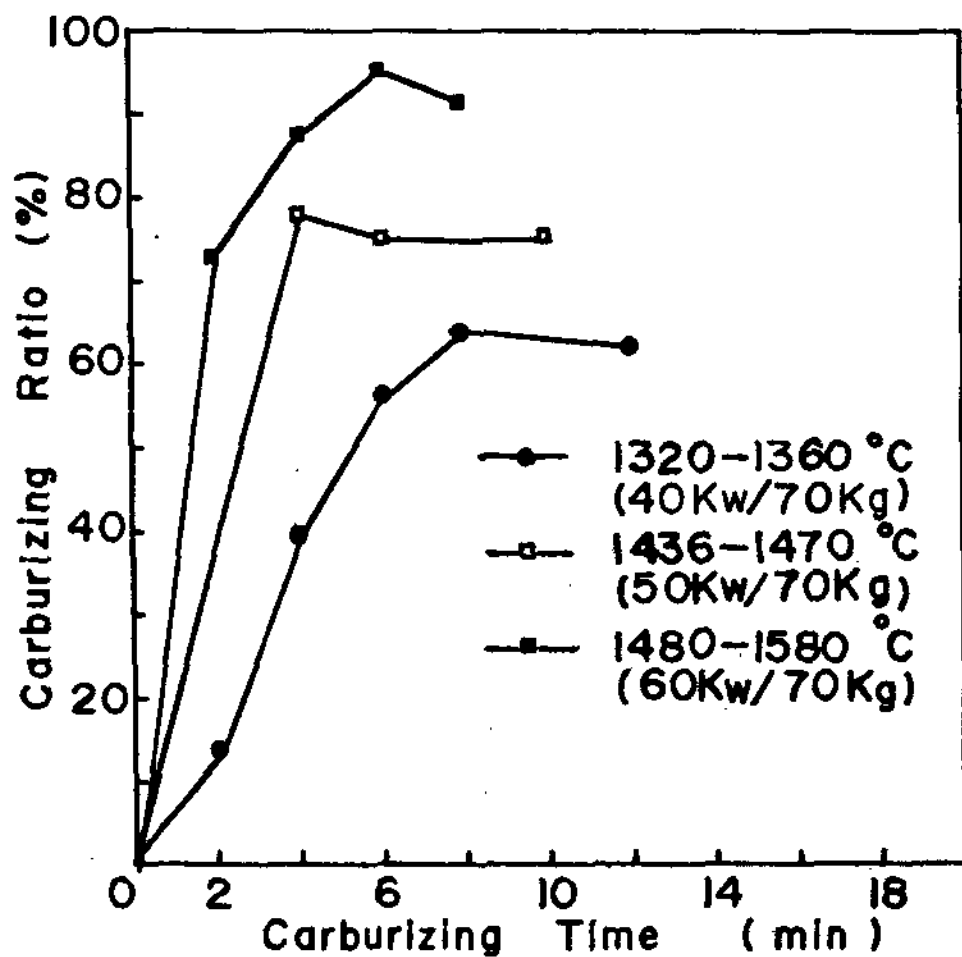


Fig 12. Relation among change of temperature interval agitation rate and carburizing ratio

Fig 12에서 보는 바와 같이 溫度區間 및 攪拌速度가 높아짐에 따라 加炭速度 및 加炭率이 높아지고 있으며 1480-1580 °C, 60 kw/70 kg에서는 최고 95%까지의 加炭回收率을 나타내고 있다. Fig 12에서는 溫度 및 攪拌速度가 함께 상승

주조 Vol. 2, No. 3 (1982)

昇하여 加炭能力의 上昇에 복합적인 영향을 미치고 있으나 攪拌速度만의 增加에 따르는 加炭率의 增加에 대한 機構는 다음과 같이 說明할 수 있겠다. 熔湯과 加炭材粒子 사이에는 Fig 13과 같은 계면반응 층을 갖고 있을 것이며 이 계면에서는 Fick's 1st law에서 flux J는

$$J = -D \frac{dc}{dx}, \text{ steady state에서는 } J = -D \frac{\Delta c}{\Delta x}$$

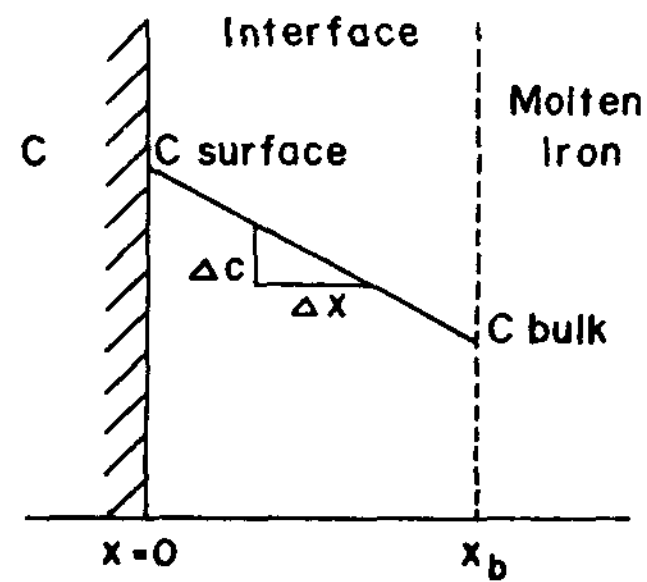


Fig 13. Interface of carburiser and melt

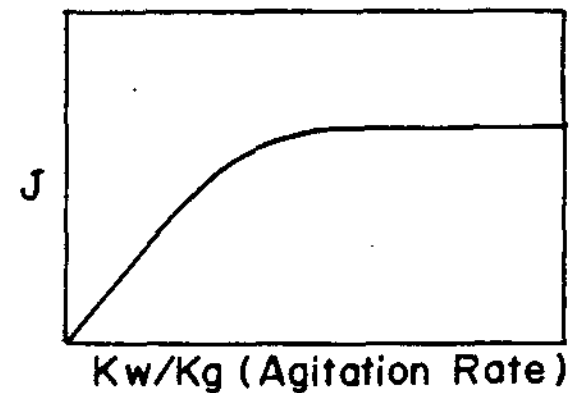


Fig 14. Relation between agitation rate of melt and

의 관계를 갖을 것이다. 여기서 만일 熔湯을 攪拌해 주면 이 계면반응층은 좁아질 것이며 따라서 Δx가 적어지면 J는 커져서 Fig 14와 같은 관계를 갖게 된다. 따라서 攪拌速度가 클수록 加炭速度 및 加炭率의 上昇을 촉진시키게 된다.

3-2-4 加炭材中 Na₂O가 熔湯의 脱黃에 미치는 영향

加炭材中에 첨가된 Na₂O는 가탄촉진작용외에도 強力한 脱黃元素로써 作用하므로 이의 脱黃效果를 豫想하여 1) 熔湯中에 加炭材를 投入했을 때 2) 裝入材中에 加炭材를 冷間裝入했을 때로 나누어 加炭材中 Na₂O가 熔湯의 脱黃에 미치는 영향을

조사하였으며 그 결과는 Fig 15, 16과 같다.

그림에서 볼 때 가탄材中の Na_2O 에 의한 용탕의 脫黃現象은 거의 일어나지 않고 있음을 나타내고 있으며 이는 가탄材中에 첨가된 Na_2O 가 용탕을 脫黃시키기에는 微量(15 ~ 22.5 gr)이었던 것으로 인한 결과라 생각된다.

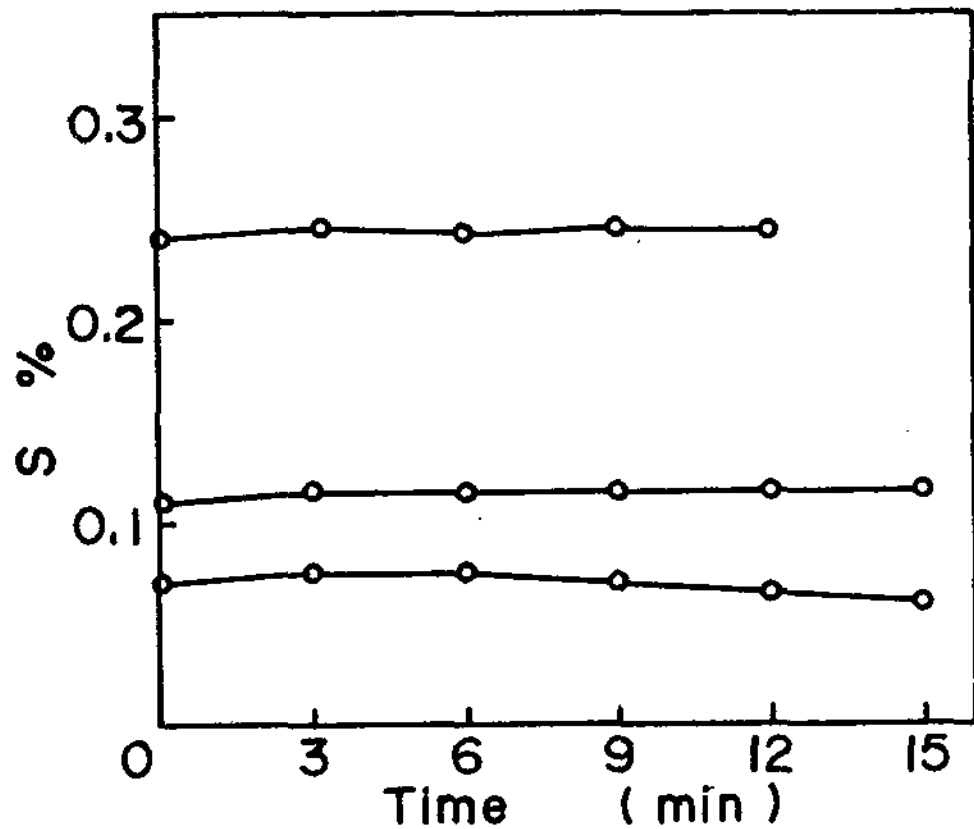


Fig 15. Desulfurizing effect when Corburizer is added to melt (1400 - 1520 °C)

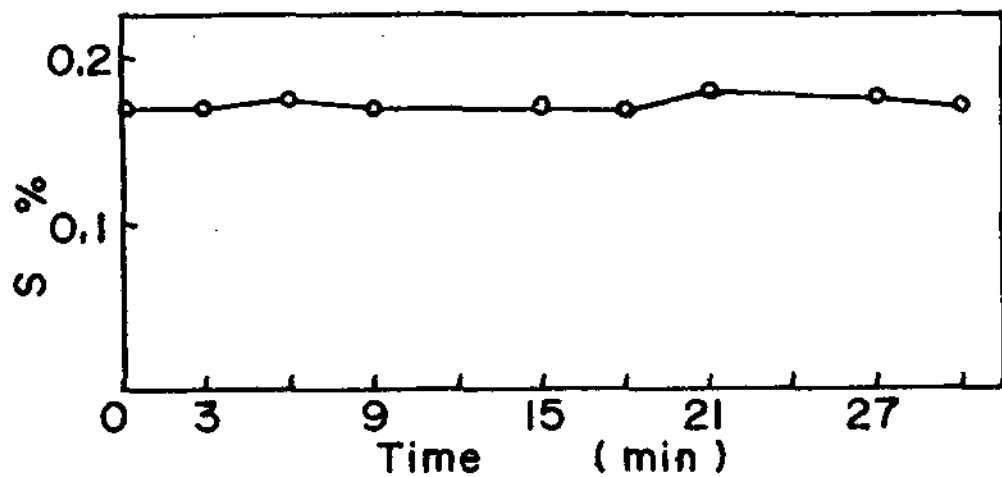


Fig 16. Desulfurizing effect when Carb-urizer is cold-charged (meltdown - 1520 °C)

4. 結 論

1) 國內黑鉛資源(崩명土狀黑鉛)을 Na_2O 를 利用 flux 처리하였을 때 灰分의 염기도의 增加에 따라 가탄性能이 增加하였으며 $\text{Na}_2\text{O}/\text{Al}_2\text{O}_3 +$

$\text{SiO}_2 : 0.151$ 에서 最大의 값을 나타내었다. 또한 이같이 加工한 가탄材는 원광보다 가탄性能이 크게 向上되어 高品位黑鉛質加탄材(C > 95%)에 匹敵하는 性能을 나타내었다.

2) 이 가탄材로 熔解作業時 가탄材의 性能에 미치는 諸性質들의 影響은 다음과 같다.

① 10/30 mesh가 가탄材의 最適粒度였다.

② 용탕의 C·E 값이 높아질수록 가탄性能은 낮아졌으나 實際鑄鐵熔解區域에서는 Si 1.8%以下일 때 回收率이 75 - 85%의 비교적 높은 값을 나타내었다.

③ 용탕의 攪拌速度, 溫度區間이 上昇함에 따라 가탄性能은 높아졌으며 최고 1480 - 1580 °C, 60kw/70kg에서 가탄率은 94%까지 增加하였다.

④ Na_2O 에 의한 용탕의 脫黃이 예상되었으나 實驗結果 가탄材에 들어있는 少量의 Na_2O 에 의한 용탕의 脫黃現象은 거의 일어나지 않았다.

참 고 문 헌

1. 주조 1982 Vol 2 No.1 pp.19 ~ 26
2. 佐藤良藏 鑄物 1965 第 37 卷 第 9 號 日本주물협회 제 69 회 강연대회강연개요 pp.14-15
3. 栗原豐 上同 pp.15 - 17
4. 石野享 鑄物 1965 第 37 卷 第 8 號 pp.695 - 705
5. 牧口利貞 鑄物 第 37 卷 第 4 號 日本주물협회 제 68 회 강연대회강연개요 pp.42-44
6. 久恒中陽 上同 pp.44 - 45
7. 栗原豐 上同 pp.47-48
8. 牧口利貞 鑄物 1962 第 34 卷 第 9 號 pp.19-25
9. 牧口利貞 鑄物 1962 第 34 卷 第 8 號 pp.19-24
10. AFS Trans. Vol 76, 1968 pp.629-637 O Angeles rsch asst
11. A.T. Lloyd, AFS Trans., Vol 82, 1974, pp.229-234.
12. 根本忠行 鑄物 第 38 卷 第 12 號 pp.31-42
13. R.B coates British Foundryman Vol 72, 1979, part 8. pp.178-196