

論 文

주형에서 석탄분 첨가제(시콜)에 의한 주철주물의 소착억제기구에 관하여

홍영명*·이영상*·김동옥*

The Mechanism of Inhibiting Burn-on of Sand to Iron Castings by Coal-dust (Seacoal) for a Molding Sand Additive.

Yung Myung HONG*, Yeong Sang LEE,* Dong Ok KIM*

Abstract

The mechanism of coal-dust action on inhibiting burn-on of Sand to iron castings was taken in consideration by means of casting test and thermal decomposition test. To compare the ability of inhibiting sand burn-on, test castings were produced in green sand moulds added three different coal-custs. And quantitative determination of lustrous carbon and volatiles production for coal-dust samples were performed.

The lustrous carbon production was in good agreement with the casting test result. But total volatiles production was relatively inefficient on hibiting sand burn-on to test castings.

The lustrous carbon theory can be given to explain the mechanism which coal-dust inhibits sand burn-on to iron castings.

1. 서 론

생형주형에 주입된 고온의 주철용탕표면은 주형 공간의 산소(O2)와 발열반응하여 쉽게 Wustite (FeO)로 된다. 이 Wustite는 주형표면의 규사(SiO2)와 다시 발열반응하여 fayalite(Fe2SiO4)를 생성시킨다. 이 액상의 fayalite는 점도와 표면장력이 비교적 작으므로 주형표면의 모래틈 사이로 쉽게 스며들어 소착(burn-on)을 일으킨다. 이때 생형사에 석탄분(Coal-dust; 일명 Seacoal)을 첨가하면 소착이 억제되는 사실을 주물기술자들은 경험적으로 잘 알고 있다.

이러한 석탄분의 소착억제작용을 설명하는 주요 이론으로서는 3가지가 있다. 즉, 가스쿠션 이론(gas cushion theory), 환원성 가스분위기 이론(reducing atmosphere theory), 러스트리스 카본 이론(lus-

trous carbon theory)이 그것이다.

가스쿠션 이론은 석탄분이 타서 생긴 가스막 또는 불연속계면의 가스방울에 의하여 용탕-주형간의 접촉 기회가 감소되어 소착이 억제된다는 것이다. 이 이론은 1950년대 이전의 연구자들¹⁻⁵⁾이 제안하였는데, 이를 실험적으로 증명하지는 못하였다.

환원성 가스분위기 이론을 주장한 연구자들⁶⁻⁷⁾은 주형중의 석탄분 또는 연소물질로 부터 발생된 환원성 가스에 의해 용탕표면의 산화가 억제되고, 그 결과로 fayalite 생성이 억제된다고 하였다.

러스트리스 카본 이론은 석탄분의 휘발분가스가 열분해하여 고체탄소가 석출되고, 이 고체탄소가 규사표면에 피복되어 용탕-주형간의 직접 접촉을 방지한다는 것이다. 1928년 Hird⁸⁾는 용탕주입중에 용탕-주형계면에서 광택이 나는 Carbon film이 생성되는 현상을 직접 관찰하였다. 1926년 Hofmann⁹⁾은 이렇게 광택나는 고체탄소를 최초로 "Glanzkohlenstoff"라 불렀고, 이것은 영어로 lustrous car-

* 한국과학기술원 주물기술실

bon이란 뜻이다. 그후 1960년 이후 주로 유럽의 연구자들¹⁰⁻¹⁶⁾에 의해 본격적인 연구가 수행되었다. 이 lustrous carbon의 특징은 광택이 나고 검은색을 띠는 얇은 막으로서 X-선회절시험결과는 결정질 흑연에 가깝다고 보고되고 있다.

석탄분의 소착억제기구에 관한 이론은 최근까지도 일치되지 않고 있다. 한편 국내의 주물공장에서는 석탄분의 품질을 통상적으로 950°C 휘발분을 가지고 평가하고 있다.

본 연구의 목적은 석탄분의 소착억제기구에 대해 실험을 통해 규명하고, 석탄분 품질에 대한 적절한 평가방법을 제시하는 데에 있다.

2. 시료 및 실험방법

2.1 시 료

본 실험에서 사용한 시료는 주형용 분말 석탄분으로서 대표적인 3개 국내 공급업체의 것을 택하였다. 시료명칭은 A, B, C로 각각 구별하였다. 각 석탄분 시료의 공업분석결과는 Table 1과 같다.

Table 1. Typical analysis of Coal-dust used (Wt.%)

Coal-dust	Moisture	Volatiles 950°C	Fixed Carbon	Ash
A	5.6	37.6	48.2	8.6
B	3.5	43.8	41.3	11.4
C	8.2	52.4	37.4	2.0

2.2 석탄분의 열분해 실험

2.2.1 휘발분 측정

950°C에서 연소물질을 완전히 태운 자제도가니와 뚜껑을 muffle furnace 속에 넣고 400°C로 15분간 가열하였다. Desiccator 속에서 15분간 식힌 후, 즉시 110°C로 건조 중인 시료 1.5g을 자제도가니에 넣고 뚜껑을 덮은 상태에서 무게를 달았다. 시료가 담긴 자제도가니에 뚜껑을 덮어서 muffle furnace 속에 넣고 질소가스를 흘려 넣으면서 400°C로 15분간 가열하였다. Desiccator 속에서 15분간 식힌 즉시 저울에서 무게를 달았다. 이때 저울 눈금을 1/10,000 g 까지 읽었다. 휘발분의 계산식은 다음과 같다.

$$\text{휘발분(\%)} = \frac{\text{무게 감량}}{\text{가열전 시료무게}} \times 100$$

또한 muffle furnace의 가열온도를 950°C로 하여 같은 방법으로 휘발분을 측정하였다.

2.2.2 Lustrous Carbon 측정

석탄분의 lustrous carbon 생성능력을 정량적으로 측정하기 위하여 Fig. 1과 같은 실험장치를 사용하였다. 이 장치는 석영도가니(외경 35mmφ)를 석영관(외경 38mmφ)속으로 연마하면서 끼워넣는 방법으로 가공하여, 실험도중에 휘발분 가스가 새지 않게 하였다. 석영관 속에는 lustrous carbon 생성의 촉매작용을 하는 석영솜으로 채워 넣었다.

900°C에서 석영관 및 석영도가니를 30분간 가열하여 연소물질을 태워 없애고 desiccator속에서 식혀 보관하였다.

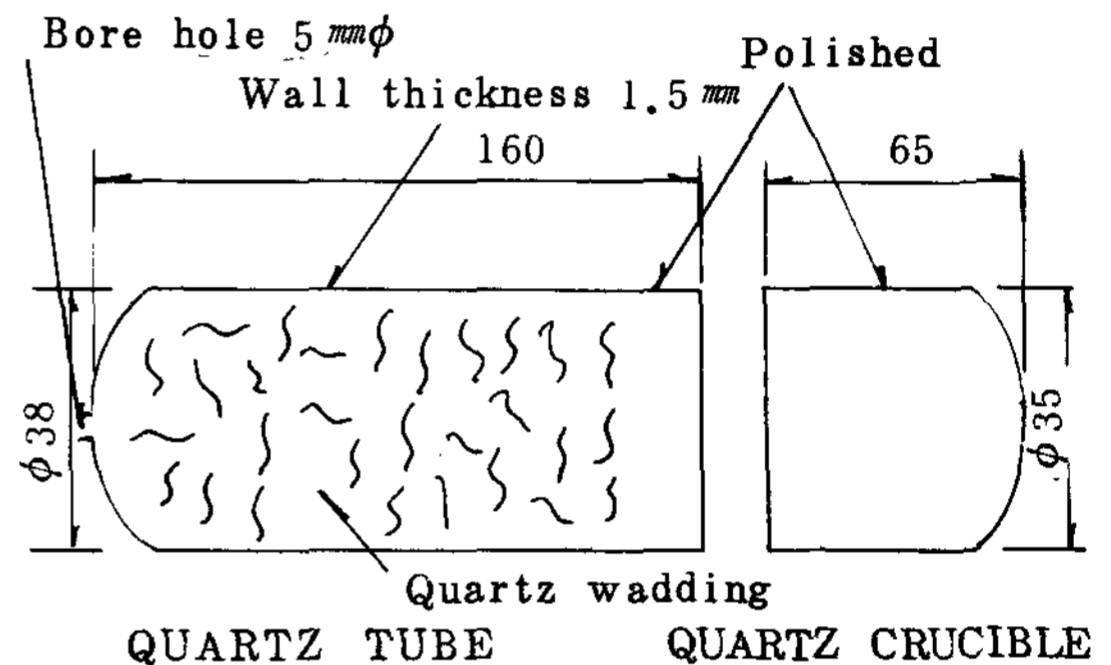


Fig. 1 Equipment used in the quantitative determination of lustrous carbon production

110°C로 건조 중인 시료 0.5g을 저울에서 석영도가니속에 넣고 신속하게 무게를 달았다. 시료가 담긴 석영도가니를 석영관 속에 끼워서 900°C로 가열된 muffle furnace 속에 넣고 3분간 가열하여 lustrous carbon을 석출시켰다. 석영관에 석영도가니가 끼워진 상태로 furnace에서 꺼내어 desiccator속에서 30분간 식힌 즉시 석영도가니를 제거하고 lustrous carbon이 석출된 석영관의 무게를 저울에서 신속하게 달았다. 이 석영관을 다시 900°C의 muffle furnace 속에 넣고 10분간 가열하여 석영관 속에 석출된 lustrous carbon을 완전히 태웠다. 그 다음 desiccator속에서 30분간 식혀 저울에서 석영관의 무게를 신속하게 달았다. 저울 눈금은 1/10,000g까지 읽었다. lustrous carbon량은 다음의 계산식에 의해 구하였다.

$$LC(\%) = \frac{A - E}{G} \times 100$$

여기서 LC = lustrous carbon

- A = LC가 석출된 석영관 무게
- E = LC 를 태워 없앤 석영관 무게
- G = 110°C로 건조된 시료 무게

한편 1.5 g의 시료가 담긴 자제도가니에 뚜껑을 덮어 muffle furnace 속에 넣고 질소가스를 흘리면서 950°C로 15분간 가열하였고, 이때 자제도가니의 뚜껑에 석출된 lustrous carbon을 정성적으로 관찰하였다.

2.3 소착성 실험

석탄분 첨가량을 달리한 배합사으로써 주조시편을 제작하고, 이때 주조시편에 붙어있는 모래량을 측정하여 소착성을 정량적으로 평가하였다.

2.3.1 주조시편 제작

Fig. 2에 본 실험에서 사용한 주조시편을 도시하였다. 주물사가 소착되기 쉽도록 상형의 형태를 굴곡이 심하게 고안하였다. 배합사는 규사(임자도사, AFS FN 67) 100을 기준으로 하여 벤토나이트(동해백토) 6%를 배합한 것을 기본사(Base Sand)로 하였고, 여기에 석탄분 시료 0.5%, 1%, 1.5%, 2%, 3%를 첨가하여 시료사로 사용하였다. 혼련은 Simpson

type muller에서 10분간 습식혼련을 행하였고, Compactability 45%가 되도록 수분을 조정하였다. 조형은 Jolt-Squeeze machine (SPO, NO. 113-J)을 사용하였고, Jolt 회수를 조절하여 상형의 주형경도를 75 (Dietert hardness tester B scale)로, 하형의 주형경도는 85로 주형을 제작하였다. 용해로는 100kg의 저주파유도로를 사용하였고, 용탕재질은 GC 20, 주입온도는 1,350°C로 일정하게 행하였다.

2.3.2 소착성 실험

주입하고 24시간 후에 주형 해체한 주조시편을 Vibrator (100 V, 400 W, 2,000 RPM) 위에서 진동시켜 모래를 떨어 내었다. 이때 주조시편을 상하 교대로 뒤집어 각각 5분씩 진동시켜 주조시편의 무게를 달았다. 그 다음 shot blast machine에서 나머지 모래를 제거한 후 주조시편의 무게를 달았다. 다음 계산식에 의해 소착성을 나타내는 부착사를 구하였다.

$$\text{부착사 (g)} = \text{진동작업후 시편무게} - \text{쇼트작업후 시편무게}$$

3. 실험결과 및 고찰

3.1 휘발분 및 lustrous carbon

일반적으로 석탄분 중에 휘발분이 많으면 소착억제에 효과적이라고 알려져 왔으나, 최근 일부 연구자들은 lustrous carbon을 가지고 소착억제기구를 설명하고 있다. 본 연구에서는 석탄분 시료 중의 휘발분과 lustrous carbon량을 정량적으로 측정하고, 이들이 소착억제에 얼마나 기여하는 지를 검토하였다. 그 실험결과는 Table 2와 같다.

Table 2. Volatiles and lustrous carbon production of coal-dust used (wt. %)

Samples of Coal-dust	950°C Volatiles	Below 400°C Volatiles	Above 400°C Volatiles	Lustrous Carbon
A	37.6	16.2	21.4	3.4
B	43.8	14.1	29.7	6.8
C	52.4	32.2	20.2	3.2

950°C 휘발분을 보면 석탄분 A가 37.6%, B가 43.8%, C가 52.4%로서 석탄분 C가 가장 많이 발생하였다. 그러나 lustrous carbon량은 석탄분 A가 3.4%, B가 6.8%, C가 3.2%로서 석탄분 B가 가장 많은 반면 C가 가장 적었다.

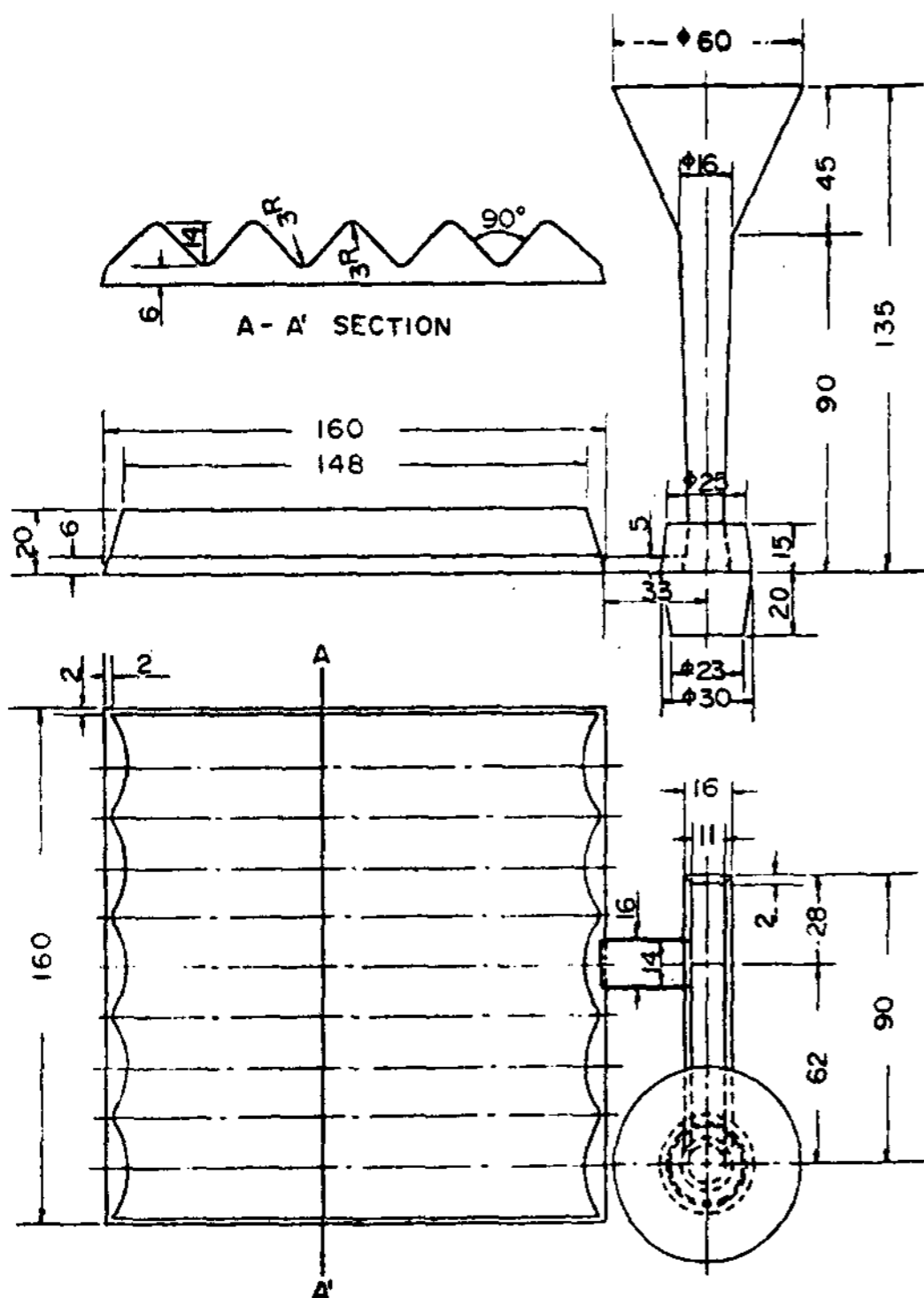


Fig. 2 Test casting employed in assessment of sand burn-on

Fig. 3 에는 질소분위기에서 950 °C로 열분해시킬 때 자제도가니 뚜껑에 석출된 lustrous carbon을 보여준 것인데, 이것 역시 석탄분 B가 가장 많았고 그 다음이 A, C의 순서이다. 이러한 사실로 미루어 볼 때 휘발분이 많더라도 lustrous carbon은 오히려 감소할 수 있음을 보여주고 있다.

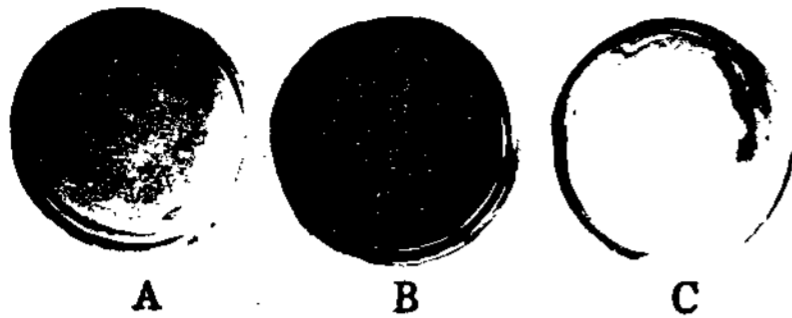


Fig. 3 Lustrous Carbon deposited on the Cover of Porcelain Crucible

lustrous carbon의 생성기구에 관한 정보는 석유화학공업에서 탄화수소의 Cracking 연구 결과로부터 얻을 수 있다. 즉, 휘발된 탄화수소는 양이온을 띠게 되고, 이 때 acidic surface를 갖는 규사는 촉매역할을 하게 된다. 결과적으로 반응성이 강한 양이온을 띠는 기체탄소가 규사에 달라붙으면서 고체탄소로 석출된다. 이러한 촉매제로서는 alumino-silicate와 montmorillonite (특히 Na계)가 규사보다 더욱 효과적인 것으로 알려져 있다.

석탄분이 열분해된 휘발분은 주로 탄화수소로 되어 있다. 이 탄화수소는 방향성 (aromatic)과 지방성 (aliphatic)의 두 가지 성분으로 크게 구분된다. Appleby¹⁷⁾는 탄화수소의 craking 연구에서 lustrous carbon의 석출은 주로 400 °C 이상에서 발생되는 탄화수소로부터 발생되며, 이 때 lustrous carbon으로 석출되는 탄화수소의 성분은 주로 aromatic이라고 하였다.

Stanbridge¹⁵⁾는 인공아스팔트의 경우 전체 휘발분의 90%가 400 °C 이상에서 발생하였는 데도 불구하고 소착억제에는 거의 효과가 없었는데, 그 원인을 규명한 결과 400 °C 이상에서 발생한 아스팔트의 휘발분은 주로 aliphatic 성분이었음을 확인하였다. 이 aliphatic 성분은 열분해시에 끈으름이 많이 발생되고 lustrous carbon으로 석출되는 양은 적다고 하였다.

한편 400 °C 이하에서 발생하는 휘발분도 lustrous carbon의 생성에는 효과가 적다고 하였다.

다시 Table 2의 실험결과를 보면 석탄분 C의 경우에 전체 휘발분의 39%만이 400 °C 이상에서 발생하였으며, 또 휘발분 실험시에 검은 연기와 끈으름이 많이 발생하였다. 이에 비해 석탄분 B는 전체 휘발분의 68%가 400 °C 이상에서 발생하였고 실험 중에 연기와 끈

으름이 매우 적었다. 또 Table 2에서 400 °C 이상의 휘발분과 lustrous carbon량을 검토해 보자. 400 °C 이상의 휘발분은 석탄분 A가 21.4%, B가 29.7%, C가 20.2%이었다. 한편 lustrous carbon량은 A가 3.4%, B가 6.8%, C가 3.2%이었다. lustrous carbon량은 석탄분 B가 월등히 많은 데도 불구하고 400 °C 이상의 휘발분은 석탄분 B가 A와 C에 비해 약간 높은 뿐이다. 그 원인은 석탄분 B는 A와 C에 비해 400 °C 이상의 휘발분 중에 aromatic 성분이 더 많이 함유되어 있기 때문인 것으로 생각된다.

3.2 소착성

주조실험을 행하여 석탄분의 종류 및 첨가량에 따른 소착억제효과를 검토하였다. 즉, 주형 해체 후에도 쉽게 떨어지지 않고 주조시편에 달라붙어 있는 모래량을 측정하였다. 이 때 석탄분의 소착억제 효과는 석탄분이 첨가되지 않은 기본사를 기준으로 한 비율로서 나타내었다. 다음의 계산식에 의해 소착억제율을 구하였다.

$$\text{소착억제율}(\%) = \frac{A - B}{A} \times 100$$

여기서 A = 기본사로 주조한 주조시편에 부착된 모래량 (g)

B = 석탄분 첨가사로 주조한 주조시편에 부착된 모래량 (g)

주조실험 결과는 Table 3과 같다. Fig. 4는 소착억제율에 대한 각 석탄분의 첨가효과를 보여주고 있다.

Table 3. Experimental data on test casting for assessment of burn-on

Coal-dust used	Coal-dust Addition (%)	Sand Adhesion (g)	Ratio of Inhibiting Burn-on (%)
Base Sand	0	38	-
A	0.5	26	32
	1	22	42
	1.5	15	61
	2	11	71
	3	9	76
B	0.5	28	26
	1	16	58
	1.5	13	66
	2	11	71
	3	8	79
C	0.5	35	8
	1	24	37
	1.5	17	55
	2	14	63
	3	13	66

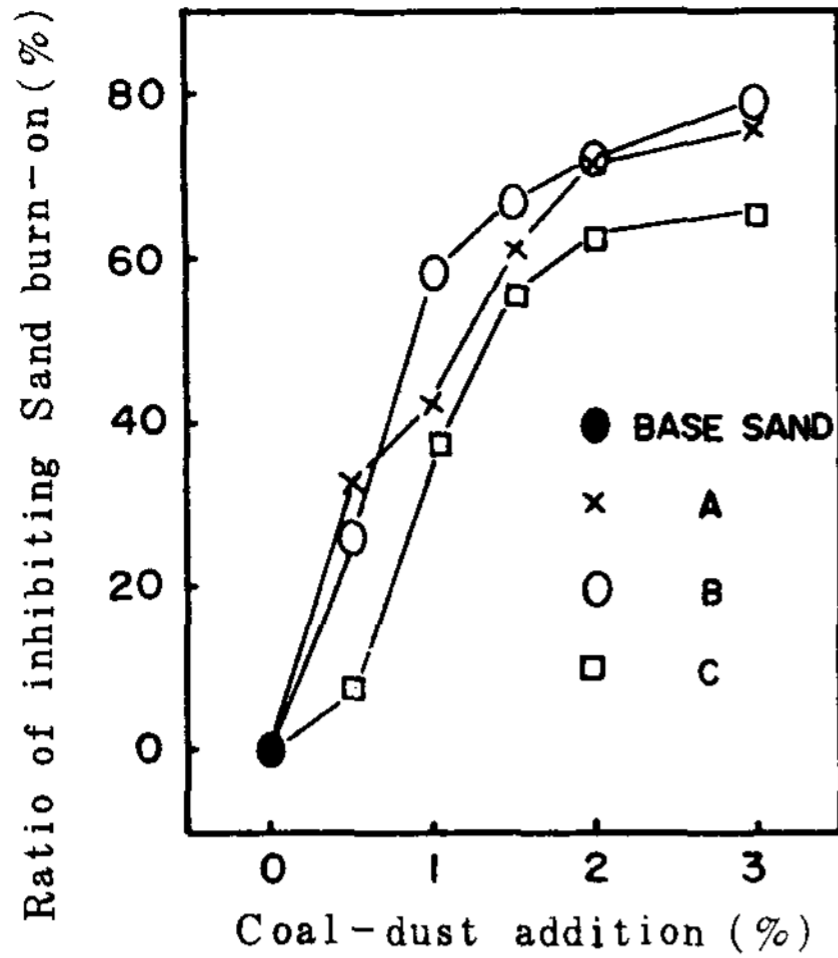


Fig. 4 The effect of coal-dust additives on inhibiting Sand burn-on.

석탄분을 0.5% 첨가한 경우에 석탄분 A와 B는 각각 32%와 26%의 소착억제효과가 있었으나, 석탄분 C는 8%로서 거의 효과가 없었다. 석탄분을 3%첨가한 경우에는 석탄분 B가 79%, A가 76%, C가 66%의 소착억제효과가 있었다. 또한 전반적으로 석탄분을 1.5% 첨가시까지는 급격한 소착억제효과가 나타났으나, 그 이상의 첨가량에서는 완만한 효과를 보여 주었다. 소착억제효과에서 석탄분 B가 가장 우수하고 그 다음이 A와 C의 순이었는데, 이러한 사실은 각 석탄분의 lustrous carbon 발생량과 그 영향이 일치하고 있다.

2.3 소착억제율과 lustrous carbon index

석탄분이 첨가된 주형이 lustrous carbon을 생성할 수 있는 능력을 lustrous carbon index (LCI로 약칭)로 정의하고, 이 LCI와 Table 3에서 구해진 소착억제율과의 관계를 조사하였다. 그 결과를 Table 4와 Fig. 5에 보여준다. lustrous carbon index (LCI)는 다음의 계산식에 의해 구하였다.

$$LCI = \text{석탄분 중의 lustrous carbon}(\%) \times \text{석탄분 첨가량}(\%)$$

Fig. 5를 보면 LCI 10까지는 소착억제율이 거의 비례하여 증가하고 있으나, LCI 10 이상에서는 소착억제효과가 완만하게 증가한다. 한편 석탄분의 종류에 관계없이 LCI와 소착방지율은 일정한 상관관계를 잘 나타내고 있음을 알 수 있다. 지금까지 주물공장에서는 system sand의 석탄분량을 관리하기 위한 시험법으로서 작열감량 및 휘발분시험을 행하여 왔다. 그

Table 4. The influence of lustrous carbon index on inhibiting sand burn-on

Coal-dust Used	Lustrous Carbon (%)	Coal-dust Addition (%)	Lustrous Carbon Index of Mould	Ratio of Inhibiting Burn-on (%)
A	3.4	0.5	1.7	32
		1	3.4	42
		1.5	5.1	61
		2	6.8	71
		3	10.2	76
B	6.8	0.5	3.4	26
		1	6.8	58
		1.5	10.2	66
		2	13.6	71
		3	20.4	79
C	3.2	0.5	1.6	8
		1	3.2	37
		1.5	4.8	55
		2	6.4	63
		3	9.6	66

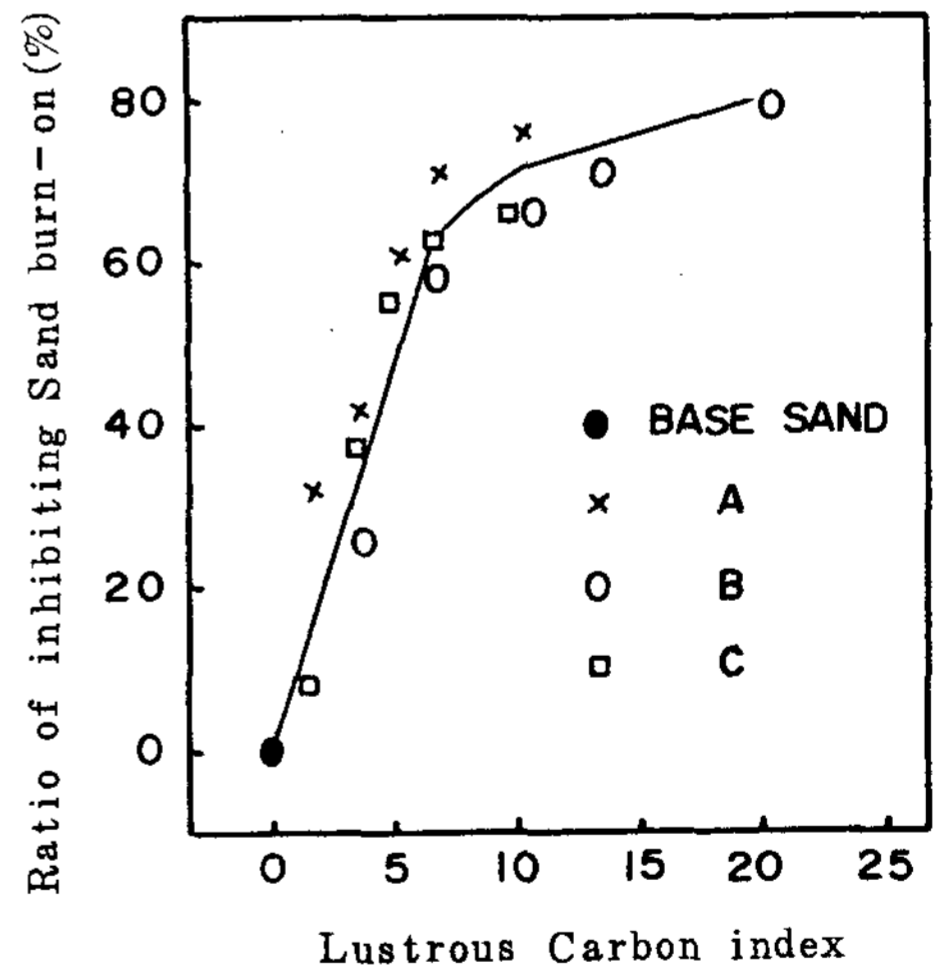


Fig. 5 The influence of lustrous Carbon index of inhibiting Sand burn-on.

그러나 본 실험결과에 의하면 실제로 소착억제에 효과가 있는 것은 작열감량과 휘발분이 아니고 lustrous carbon이었다. 따라서 system sand 중의 석탄분을 관리하는 시험법으로서 LCI를 이용하는 것이 타당할 것으로 본다.

석탄분의 소착억제기구에 관한 지금까지의 이론을 다

시 검토하여 보자.

Kolorz¹⁰⁾ 등은 실제 주조실험을 통하여 주입시 용탕-주형계면에서의 가스압력을 측정하였다. 그 결과 측정된 최대가스 압력이 용탕침투를 방지하는데 필요한 이론치의 25%에도 못미친 사실을 밝혀내고 가스 쿠션이론의 모순을 지적하였다. 또 Hoffman⁶⁾은 산소 및 산화성가스가 없는 주형분위기에서는 pure iron이 규사와 반응하지 않는다고 하였고, Peterson⁷⁾은 석탄분의 열분해시 생긴 강한 환원성 수소(H₂)가스가 용탕표면의 산화철을 환원시켜 fayalite 생성을 억제한다고 주장하였다. 이러한 사실은 환원성가스분위기 이론이 전혀 근거없는 것은 아님을 의미한다. 그러나 Stanbridge¹⁵⁾는 주형내에 극히 적은 양의 산소가 존재하더라도 용탕과 산화반응이 일어날 수 있음을 열역학적 계산에 의해 보여 주었다.

본 연구의 결과에서 휘발분(환원성가스)이 가장 많이 발생했던 석탄분C가 소착억제효과가 작은 사실로 미루어 볼 때 환원성가스 이론의 근거는 미약하다고 볼 수 있다. 이에 비해 lustrous carbon 발생량은 소착억제효과와 잘 일치하는 사실이 본 연구결과로부터 밝혀졌다. 따라서 소착억제기구에 관한 이론으로는 lustrous carbon theory가 가장 유력하다고 할 수 있다.

4. 결 론

석탄분의 소착억제기구를 규명하기 위하여 석탄분 시료의 휘발분 및 lustrous carbon 발생량을 정량적으로 측정하고 주조시험을 병행 실시하였다. 그 결과를 종합하면 다음과 같다.

1) 소착억제효과는 주로 석탄분의 lustrous carbon 발생량과 밀접한 관계가 있었으며, 휘발분발생량과는 무관하였다.

2) Lustrous carbon 시험법은 석탄분의 품질평가 시험에 가장 적합하다.

3) System sand의 석탄분을 관리하는 기준으로서 lustrous carbon index를 이용할 수 있다.

4) 석탄분의 소착억제기구를 설명하는 이론으로는 lustrous carbon theory가 가장 유력한 것으로 밝혀졌다.

참 고 문 헌

- 1) N. Ridsdale ; IBF Journal, 21(1927) 271.
- 2) H. Winterton ; IBF Journal, 23(1929) 368.
- 3) P. Aulich ; Giesserei, 19(1932) 484.
- 4) H. W. Dietert et al ; Trans. AFS, 52(1944) 733.
- 5) E. T. Richards ; Giesserei, 33/35(1948) 147.
- 6) F. Hoffman ; Giesserei, 43(1956) 767.
- 7) W. M. Peterson, J. E. Blanke ; Trans. AFS, 88(1980) 503.
- 8) B. Hird ; IBF Journal, 22(1928) 345.
- 9) K. A. Hofmann, U. Hofmann ; Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft, 59(10) (1926) 2433.
- 10) A. Kolorz, K. Lohberg ; Giesserei Tech. Wiss. Beihefte, 15(1963) 191.
- 11) I. Bindernagel, A. Kolorz, K. Orths ; Giesserei, 51(1964) 729.
- 12) I. Bindernagel, A. Kolorz, K. Orths ; Giesserei, 52(1965) 447.
- 13) I. Bindernagel, A. Kolorz, K. Orths ; Trans. AFS, 83(1975) 557.
- 14) W. Hespers ; Giesserei, 59(1972) 765.
- 15) R. P. Stanbridge ; Trans. AFS, 82(1974) 169.
- 16) A. B. Draper ; Trans. AFS, 84(1976) 749.
- 17) W. G. Appleby et al ; Am. Chem. Soc. Div. Petrol. Chem. Reprints, 5(1960) B71-B91.