

論 文

구리봉의 연속주조금형에 사용된 아세틸렌 화염 도형의 최적화

김재욱, 김영태*, 오규환, 나형용

Optimization of Mold Coating Condition with Acetylene Soot in Continuous Casting of Copper Rod

Jae-Uk Kim, Young-Tae Kim*, Kyu-Hwan Oh and Hyung-Yong Ra

Abstract

In copper continuous casting, the soot, which is the incomplete pyrolytic product of acetylene, has been used as a mold coat. In this work, under constant acetylene pressure, the characteristics of soot and the optimum condition of sooting were investigated with different acetylene and oxygen flow rate. The soot particles deposited on the mold surface had mainly spherical shape and their sizes were about 20nm. After reaction with melt, their shapes were changed into polygonal type due to the graphitization. With increasing oxygen flow rate up to 0.6 l /min, the amount of residues of soot after heat treatment were kept nearly constant. But the amount of residues increased rapidly with further increasing oxygen flow rate. Degree of graphitization was maximum at 0.4 l /min and 5 l /min of oxygen and acetylene flow rate, respectively.

1. 서론

일반적으로 구리봉을 연속 주조할 경우 주형도 형제로써 아세틸렌을 불완전 연소시켜 얻은 soot (그을음)를 직접 금형에 도형(sooting)하고 있다. 이 soot는 대부분 탄소계 비정질 흑연물질이며[1] 용탕이 금형에 주입될 때 그 계면에서의 반응이 매우 복잡하기 때문에 soot의 역할을 정량적으로 이해하기 힘들다. 이는 용탕이 응고되면서 금형과 응고층 사이에 공기층(air gap)이 생기고, soot와 용탕이 반응하여 soot층의 두께가 변하며 또 이때 발생하는 기체로 인하여 공기층의 조성이 변하고, 이에 따른 열전도도가 변하는 등 여러가지 현상이 순간적으로 일어나기 때문이다. 따라서 실제 생산 현장에서는 경험에 의존하여 soot의 두께만을 조절하여 도형하고 있을 뿐이다. 즉 soot의 두께가 두꺼우면 열저항이 커

지므로 주조시 용융금속의 터짐 현상 등을 발생시켜 연속적인 작업을 불가능하게 하고, 두께가 얇으면 금형의 열충격이 커져서 금형의 수명이 단축되거나[2] 용탕이 금형에 붙을 위험이 있으며, 주변의 온도가 너무 낮아져서 압연공정에 문제가 발생한다. 따라서 항상 일정한 soot의 두께를 유지해야 한다. 그러나 같은 두께로 soot를 도형해도 도형조건에 따라 용탕과 반응 후의 잔류한 양과 열전도도가 변하므로[3] 본 연구에서는 soot의 초기 특성, 열분해 후의 잔류량 및 잔류한 soot의 흑연화도와 열전도 특성을 검사하여 구리봉 연속주조시의 아세틸렌 화염도형제 최적 도형조건을 구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 실제 공정에 쓰이는 아세틸렌가

서울대학교 금속공학과(Dept. of Metallurgical Engineering Seoul National University)
*(주)선진금속(Sun Jin Metals Co., Ltd.)

스와 산소의 유량을 조절하면서 soot의 특성변화를 고찰하였다. 토치와 금형 사이의 거리 및 아세틸렌과 산소 가스의 압력을 각각 $1\text{kg}_f/\text{cm}^2$ 과 $3\text{kg}_f/\text{cm}^2$ 로 일정하게 유지하면서 아세틸렌과 산소의 유량을 변수로 하여 soot를 일정 시간동안 금형에 도형한 후 투과전자현미경으로 입자의 모양을 관찰하였다. 같은 방법으로 얻은 soot를 열중량분석법(Thermogravimetric analysis, TGA)을 이용해서 열분해 후의 잔류량을 측정하였다. 이때 공기를 자연대류시켰으며 50°C 에서 800°C 까지 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 로 가열하여 soot의 무게 감소 변화를 측정하였다. Soot의 반응 온도와 반응 속도를 개략적으로 알아보기 위해 열중량분석장치에서 $100^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 빠른 속도로 가열하여 600°C , 700°C 및 800°C 에서 유지하였다. 또한 잔류한 soot의 흑연화정도를 알아보기 위하여 Fig. 1과 같이 크롬동 금형에 일정 시간동안 soot를 도형한 후 용탕을 주입하고 금형(표면으로부터 25mm, 20mm 및 10mm 깊이)과 스틸밴드 표면 온도를 시간에 따라 온도변화를 기록하였으며, 남아 있는 soot를 투과전자현미경과 X-ray로 분석하였다. 이때 금형의 초기 온도는 140°C , 용탕의 주입온도는 $1160\text{-}1200^\circ\text{C}$ 이었다.

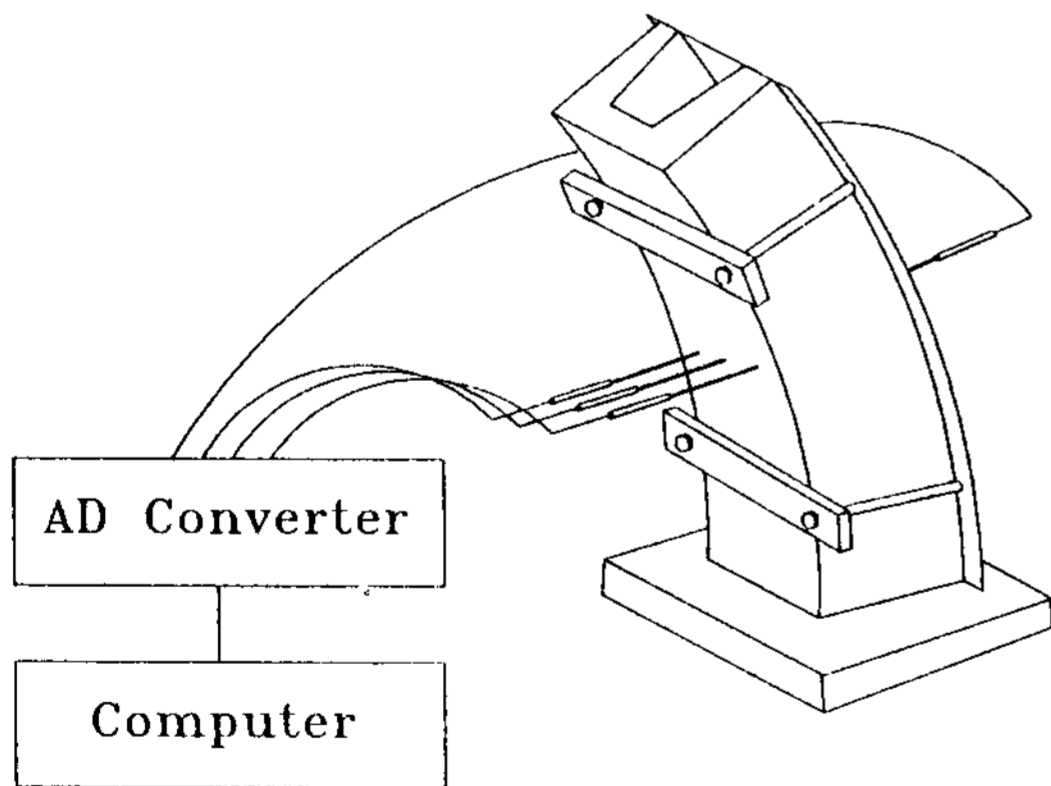


Fig. 1. A schematic diagram of experimental apparatus.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 soot의 초기 특성

가스형태의 연료를 불완전 연소시키면 soot가 생성되는데 이는 주로 탄소계 물질로 이루어져

있으며, 나머지는 산화물이나 수화물이다.[4] Photo 1은 아세틸렌 화염중에서 금형에 도형한 soot의 투과전자현미경 사진으로, Photo 1의 (a)는 산소를 미리 혼합하지 않았을 경우이며 Photo 1의 (b)는 산소 $1\ell/\text{min}$ 혼합하였을 경우이다. 모두 $10\text{-}50\text{nm}$ 크기의 구형 입자가 뭉쳐진 체인형태이지만 산소가 혼합된 경우는 입자의 크기가 작아지고 또 입자의 내부가 비어있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 Fig. 2의 (a)와 같이 산소가 미리 혼합되지 않은 soot 입자는 표면을 따라서 비교적 완벽한 결정이 배열되고 내부는 불완전하거나 단일층으로 이루어진 면들이 모여있게 된다. 그러나 산소가 미리 혼합된 경우는

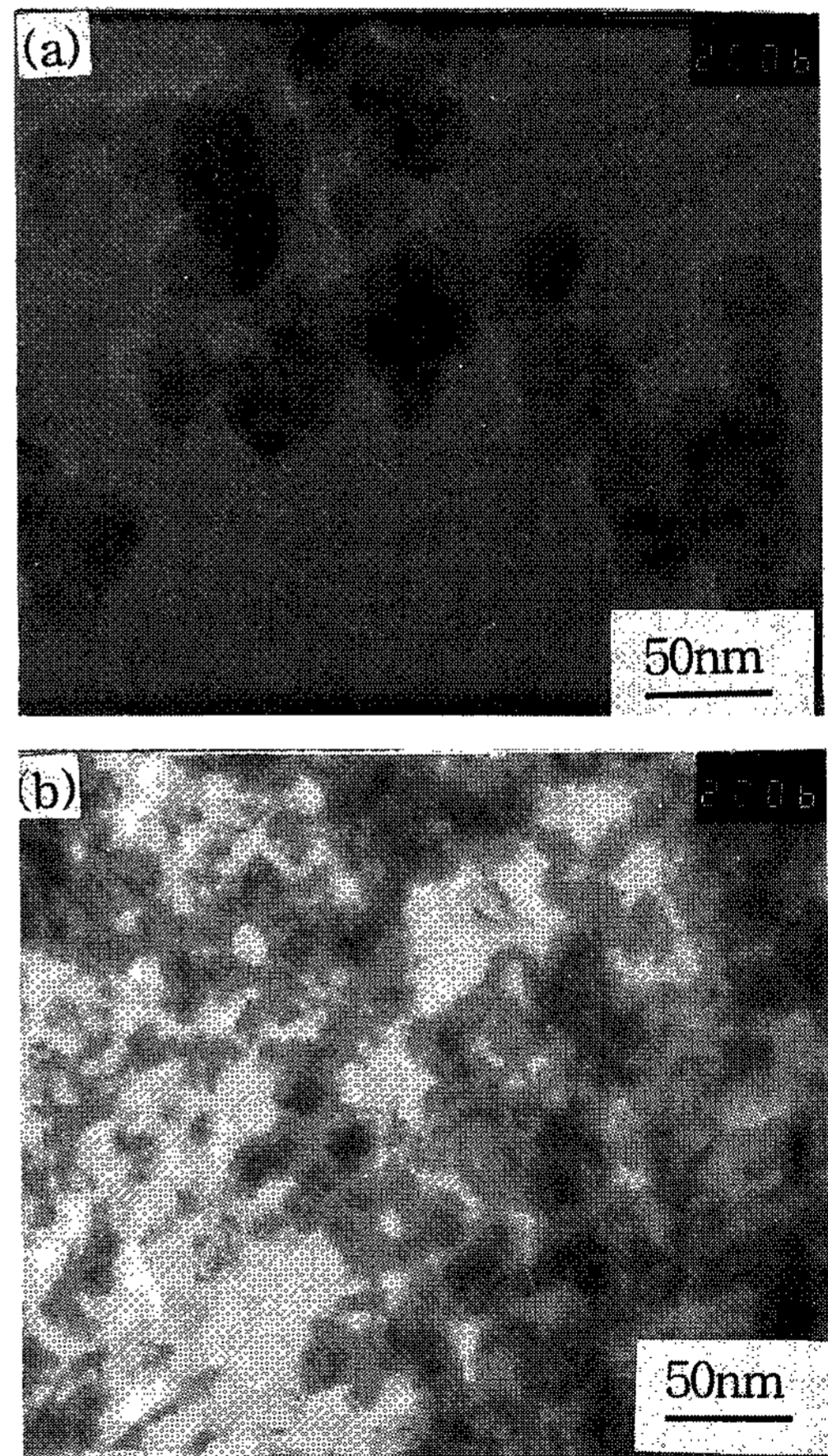


Photo 1. Transmission electron micrographs of soot particles.

(a) From acetylene gas without premixed oxygen and (b) from acetylene gas with premixed oxygen.

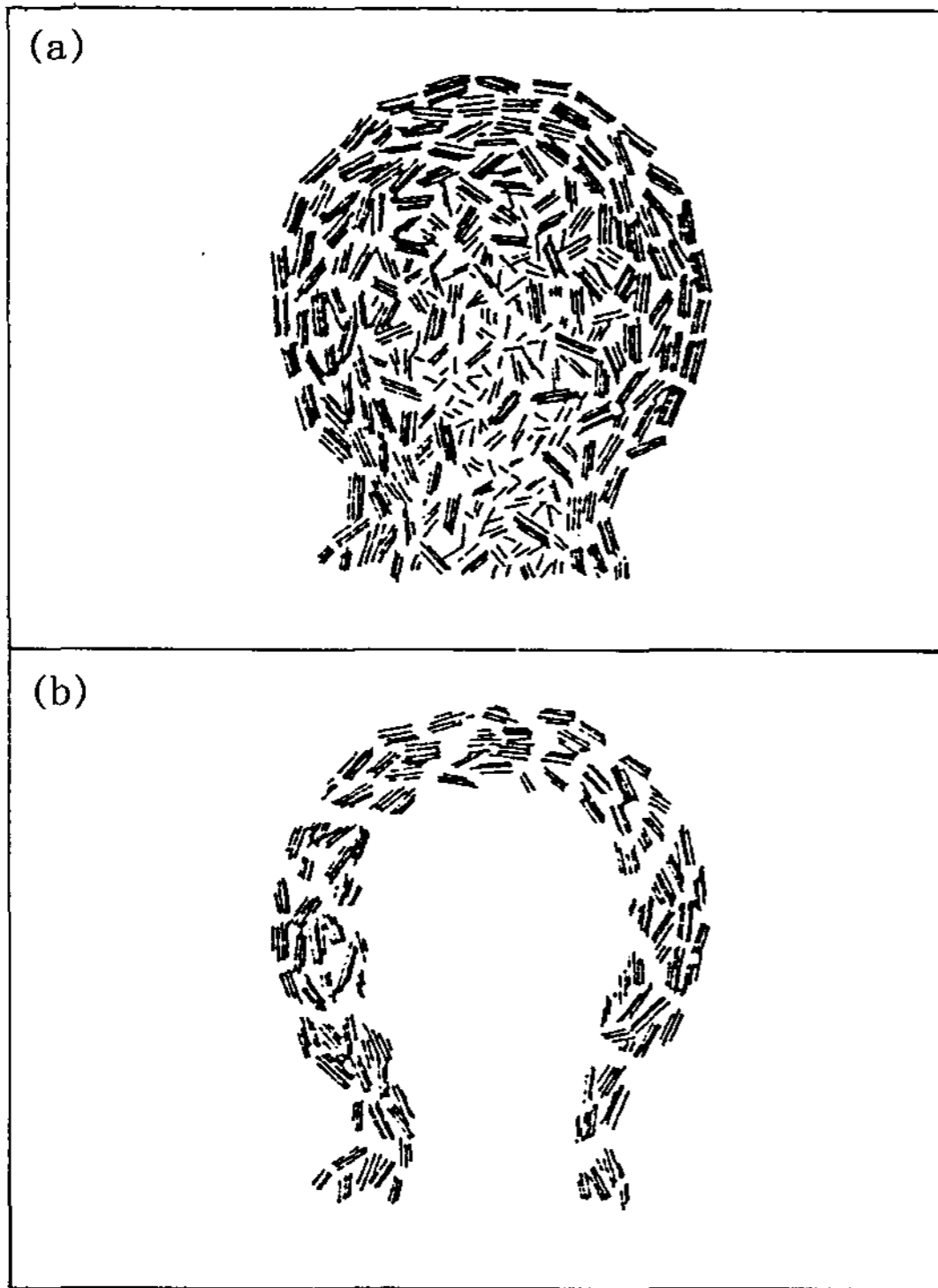


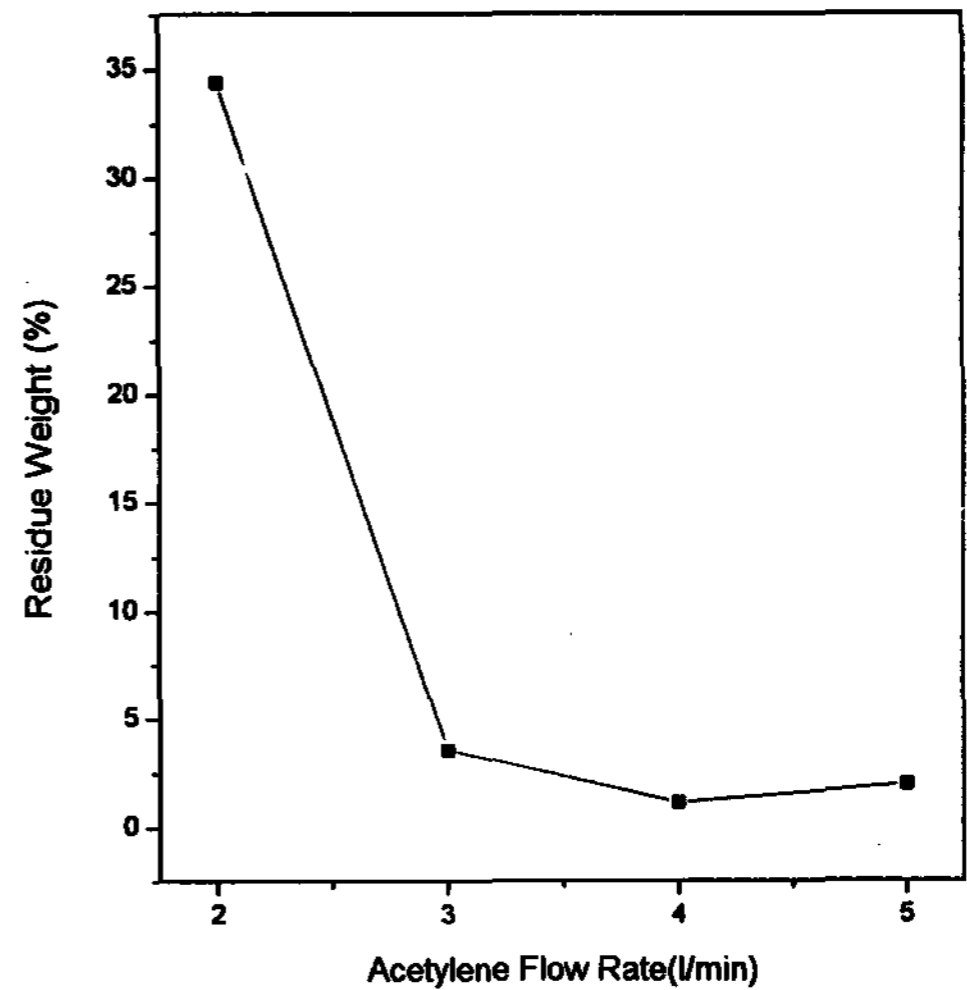
Fig. 2. Schematic representation of the microstructural changes of soot particle during oxidation[1].
 (a) Initial particle and (b) particle after gas-phase oxidation.

Fig. 2의 (b)와 같이 표면보다 불완전한 내부가 산화되어 중심부에 공공이 생긴 입자가 얻어진다.[1] 그러므로 산소를 미리 혼합한 경우의 soot는 비교적 결정 구조가 완벽한 형태로 잔류하게 된다. 따라서 아세틸렌 soot를 금형 도형제로 이용하려면 미리 산소를 혼합하여야 한다.

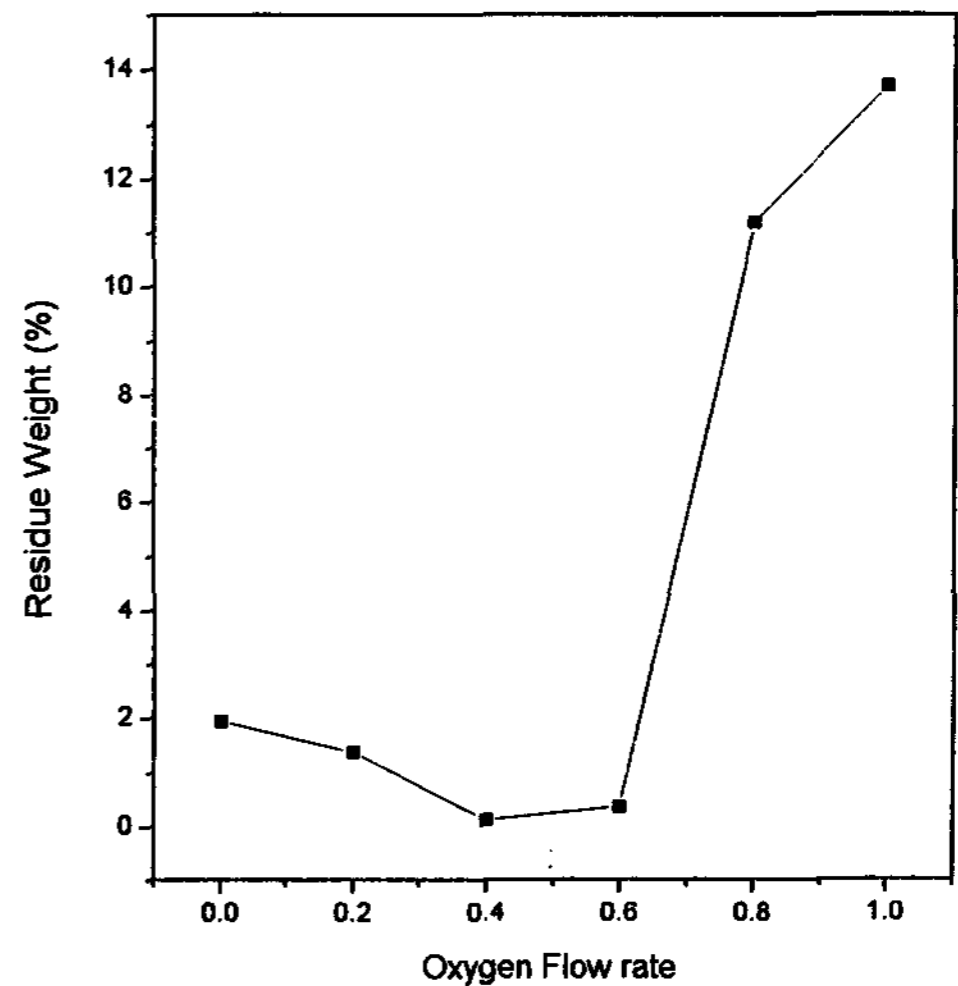
3.2 열분해후의 soot의 잔류량

산소량이 일정할 때 아세틸렌 유량이 증가하면 금형에 도형 되는 soot의 양이 많아진다. 또한 토치와 금형 사이의 거리에 따라서는 도형되는 soot의 양이 변하기 때문에 이 두 변수를 조절하면 연속주조에 적절한 soot의 두께를 얻을 수 있다. 그러나 초기에 금형에 도형된 soot의 양이 같더라도 용탕을 주입한 후의 잔류량은 달라진다.

Fig. 3은 아세틸렌 유량과 산소 유량에 따라



(a)



(b)

Fig. 3. Variations of soot residues after heated up to 800°C in air, as a function of (a) acetylene flow rate without premixed oxygen and (b) oxygen flow rate at the constant acetylene flow rate of 5 l/min.

열중량분석법으로 측정된 잔류량을 나타낸 것이다.

아세틸렌의 유량을 증가시키면 열분해후의 soot의 잔류량은 급격히 감소하였고, 또 아세틸렌의 유량이 3 l/min 이상이 되면 soot는 거의 연소되어 잔류량은 2~3% 정도로 일정하게 되었다. 또한 아세틸렌의 유량을 5 l/min로 고정

시키고 산소유량을 0.6 l/min까지 증가시키면 soot의 잔류량이 거의 1~2% 정도로 일정하였다. 산소유량을 0.8 l/min 이상 혼합하면 soot의 잔류량이 급격히 증가하고 있다. 따라서 soot를 금형에 도형할 때에는 아세틸렌 가스 중에 산소를 10%이하로 혼합하여야 잔류량이 적은 도형체를 얻을 수 있다고 생각한다. 600, 700 및 800°C에서 유지하면서 실험한 결과를 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Thermogravimetric analysis of soot residue and reaction time with different temperature 600, 700 and 800°C.

temperature	residue(%)	50% reaction time(min)
600°C	72.8	57
700°C	14.5	9
800°C	1.72	1

3.3 잔류 soot의 흑연화정도와 열전도성

초기 탄소 원자가 무질서하게 배열되어 있는 탄소질 물질이 규칙적인 원자 배열을 가지게 되어 밀도가 증가되는 것을 흑연화(graphitization)

라 한다. Su[3]는 흑연화정도가 클수록 열전도도가 크다고 하였으며 또한 Lutcov[5]는 흑연의 밀도가 증가하면 열전도도가 증가한다고 하였다. 즉 결정성이 클수록 열전도도가 크다.

모든 탄소 물질을 열처리한다고 흑연화되는 것은 아니지만 일반적으로 흑연화가 가능한 soft-carbon은 광범위한 온도 범위에서 흑연화가 진행된다.[6] 흑연화의 주요 변수는 열처리 온도, 시간, 응력, 그리고 불순물의 농도 등이며 진행 과정은 크게 두 단계로 나뉜다. 먼저 초기 유기물이 열에 의해서 탄소(solid carbon)질 물질로 되고, 다음으로 이것이 변형되어 방향족 탄소가 되면서 결정화가 된다. 이 두번째 단계를 2차 열분해(secondary pyrolysis)라고 한다. Photo 2는 초기 탄소질 물질인 soot가 주형에 주입된 용탕과 반응하여 흑연화 되는 것을 투과전자현미경으로 확인한 결과이다. 즉 Photo 2-(a)는 용탕과 접촉하기 전의 soot로 구형의 입자들이 체인상으로 배열되었으며 Photo 2-(b)같이 비정질 특유의 환형회절 도형을 나타내었으나 Photo 2-(c)는 용탕과 반응 후의 잔류 soot로 다각형의 입자

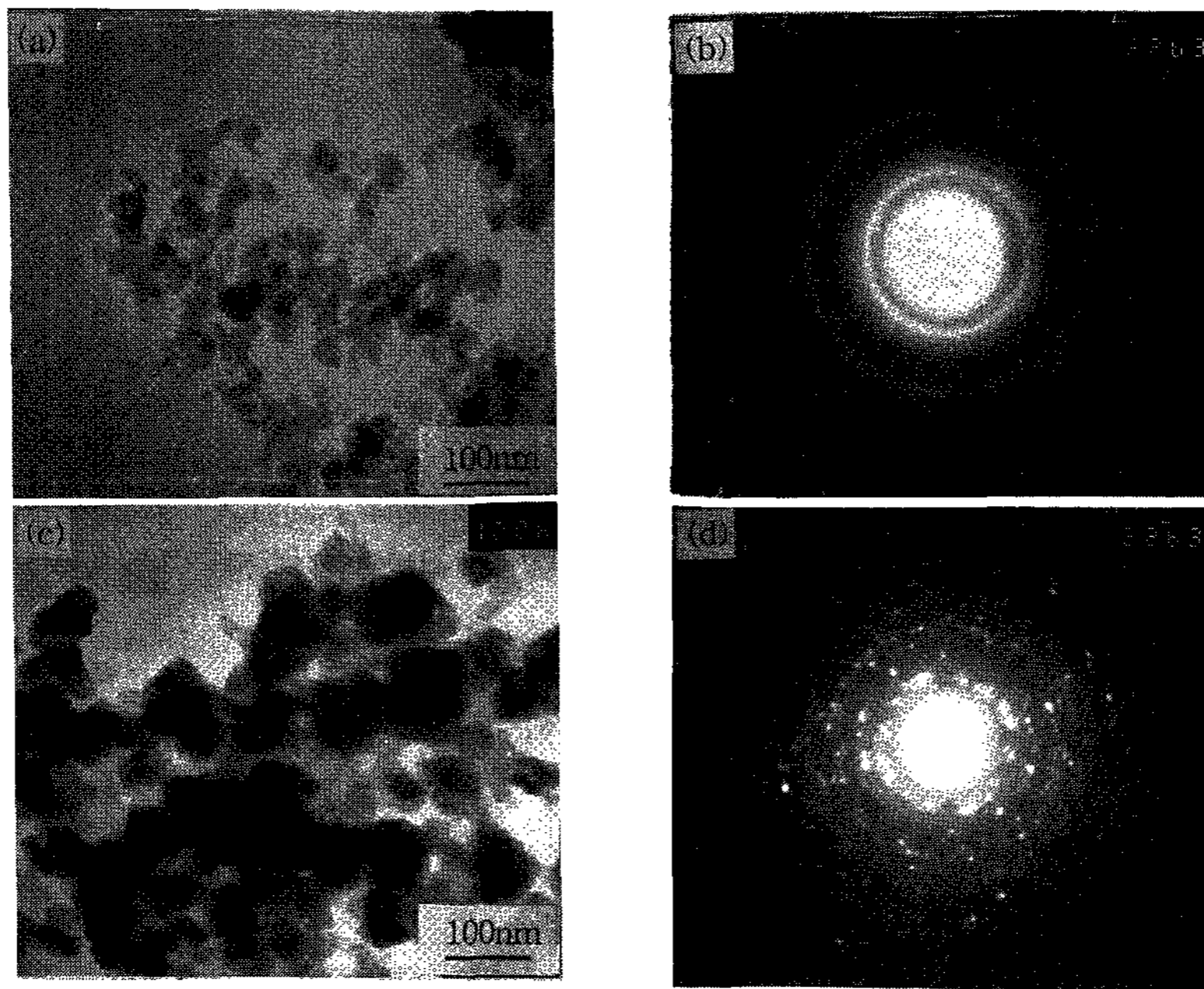


Photo 2. Transmission electron micrographs of soot particles.

(a) Bright field as received, (b) SADP as received, (c) Bright field after reaction with melt and (d) SADP after reaction with melt.

들의 집합체이고 Photo 2-(d)와 같이 회절도형이 점회절도형으로 바뀌었다. 또 XRD시험한 결과로부터 탄소(002)회절 peak의 반가폭(Half-maximum linewidth, B)을 비교하면 흑연화정도를 상대적으로 판단할 수 있다.[7] Fig. 4에 각 시편의 XRD 결과를 나타내었다. 산소의 유량이 0.4 l/min일때 peak의 강도가 가장 크고 나머지는 강도가 작으며 회절선의 폭이 넓다. 이것을 정량적으로 비교하기 위하여 탄소(002)회절 peak의 반가폭을 측정하여 Fig. 5에 나타내었다. 이 반가폭이 실제 결정도(degree of crystallinity)를 계산하는데 쓰일 수는 없지만 그 경향은 판단할 수 있다.[8] Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 산소의 유량이 0.4 l/min일때 B(002)값이

가장 작으므로 흑연화가 많이 진행되었다고 할 수 있다. Fig. 6은 산소 유량을 변화시켜 만든 soot를 금형에 도형한 후 구리 용탕을 주입했을 때 Fig. 1의 장치 중 금형 표면으로부터 깊이 25mm인 곳의 시간에 따른 온도변화를 나타낸 결과이다. 금형의 온도는 산소 유량이 0.4 l/min일때 가장 높게 얻어졌다. 이는 0.4 l/min의 경우 열전달이 가장 잘 일어났다는 것을 보여준다. 따라서 흑연화가 0.4 l/min에서 가장 많이 진행되었다는 Fig. 5의 결과와 잘 일치한다.

4. 결 론

구리의 연속주조시 금형에 아세틸렌 가스로 도

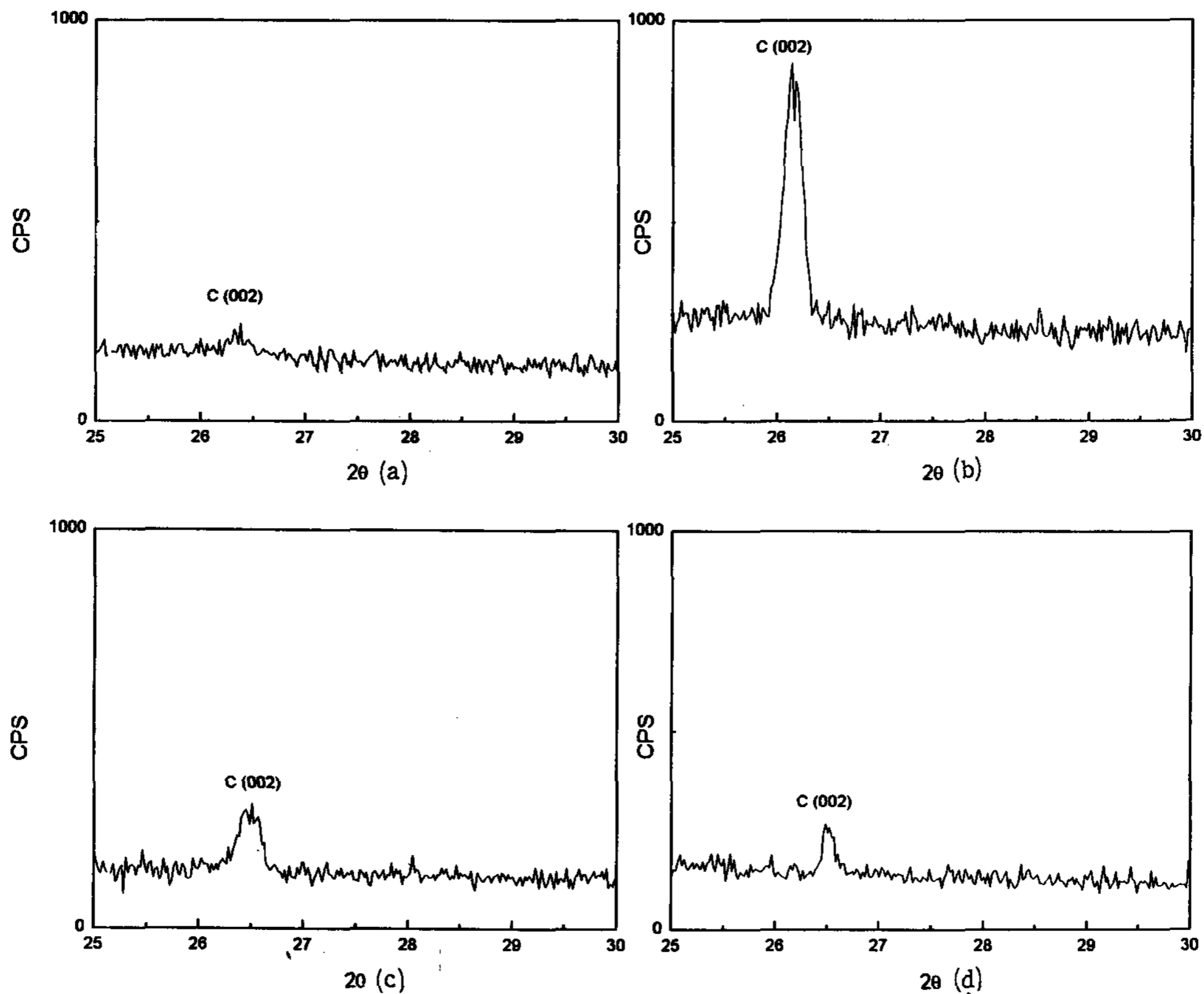


Fig. 4. Variations of XRD patterns of soot reacted with melt.
 (a) From acetylene gas without premixed oxygen,
 (b) from acetylene gas with 0.4 l/min premixed oxygen,
 (c) from acetylene gas with 0.8 l/min premixed oxygen, and
 (d) from acetylene gas with 1.0 l/min premixed oxygen.

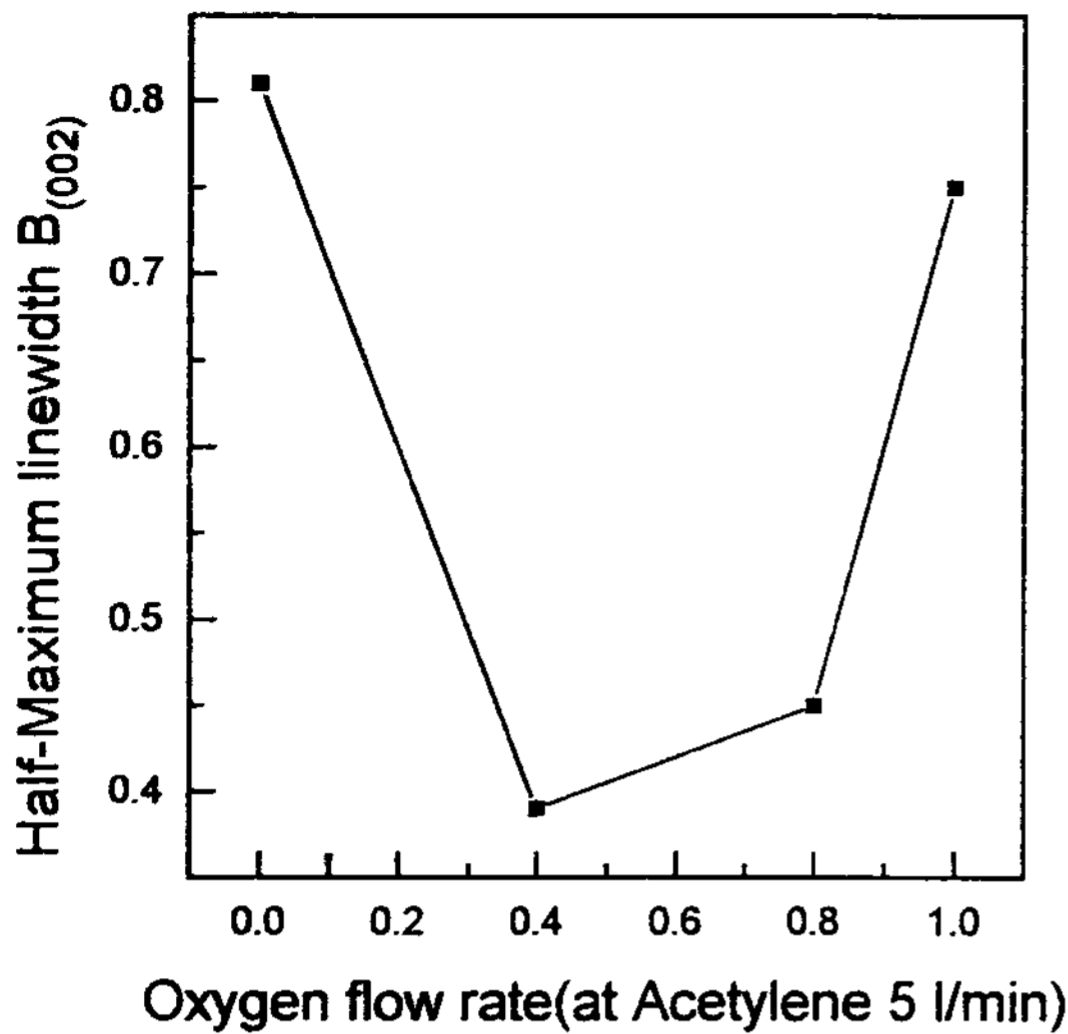


Fig. 5. Variation of Half-Maximum linewidth of (002) peak of soot reacted with melt as a function of oxygen flow rate at the constant acetylene flow rate of 5 l/min.

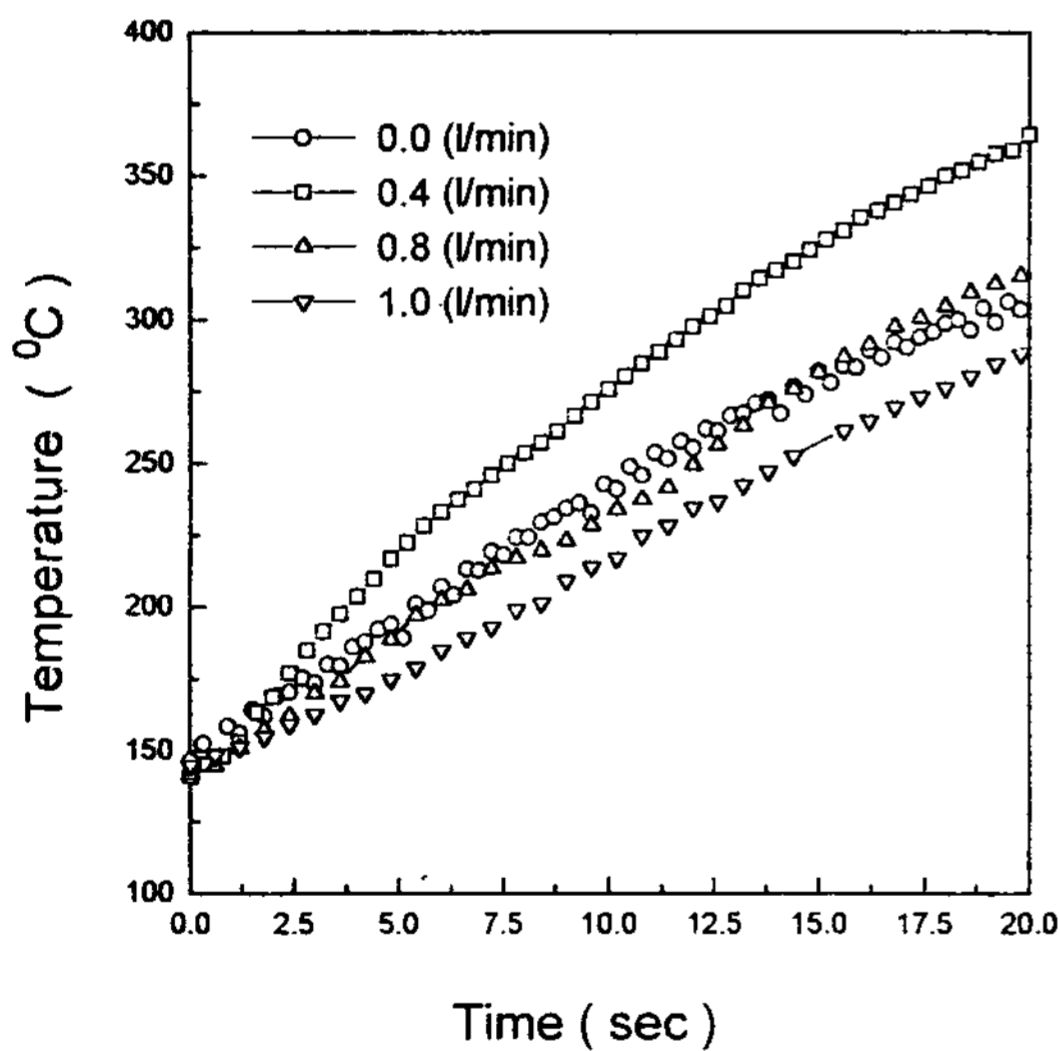


Fig. 6. Variation of mold temperature as a function of time with different oxygen flow rate during sooting.

형한 soot를 최적화하기 위하여 아세틸렌과 산소의 유량을 변화시키면서 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 아세틸렌의 불완전 연소로부터 얻은 soot의 입자모양은 구형이나 산소가 혼합됨에 따라

입자의 크기는 작아지고 완벽한 결정성을 가진 입자의 표면부만 잔존하게 된다. 따라서 아세틸렌 soot를 금형 도형제로 이용하려면 미리 산소를 혼합하여야 한다.

2) 금형에 도형된 soot는 용탕과 반응하기 전에는 구형의 입자들이 체인상으로 배열된 비정질이지만 용탕과 반응 후의 잔류 soot는 다각형의 입자들의 집합체인 결정질로 바뀌었다.

3) 열분해 후 soot의 잔류량을 측정된 결과 아세틸렌의 유량이 증가할수록 잔류량은 감소하였고, 아세틸렌 유량이 3 l/min 이상이 되면 잔류량은 2~3% 정도로 일정하게 되었다. 또한 아세틸렌의 유량 5 l/min에서 산소유량을 0.6 l/min까지 증가시키면 soot의 잔류량이 거의 1~2% 정도로 일정하였다. 산소유량 0.8 l/min에서는 soot의 잔류량이 급격히 증가하였다. soot를 금형에 도형할 때에는 아세틸렌 가스 중에 산소를 10%이하로 혼합하여야 잔류량이 적은 도형제를 얻을 수 있다.

4) 산소의 유량비에 따라서 잔류한 soot의 흑연화정도를 측정된 결과 산소가 0.4 l/min일 때 최대를 나타내었으며 또한 열전달현상도 잘 일어났다.

후 기

본 연구는 (주)선진금속의 연구비 지원으로 이루어진 결과의 일부분으로, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] K. Kinoshita; Carbon, A Wiley-Interscience Publication (1988) pp.56-185
- [2] A. G. Gerber and A. C. M. Sousa; Journal of Materials Processing Technology, vol. 48 (1995) p.657
- [3] Yea-Yang Su and C. S. Ho; Wire Journal International, April (1985) p.66
- [4] W. D. Schaeffer, W. R. Smith and M. H. Polley; Industrial and Engineering Chemistry, vol. 45, No. 8 (1953) p. 1721

[5] A. I. Lutcov, V. I. Volga and B. K. Dymov; Carbon, Vol. 8 (1970) p.753
 [6] B. T. Kelly; Physics of Graphite, Applied Science Publisher (1981)
 [7] O. J. Guentert; The Journal of Chemical

Physics vol. 37 (1962) p. 884
 [8] B. D. Cullity; Elements of X-ray Diffraction, Addison Wesley publishing company (1978)

國內外鑄物關聯行事

1996

5월 21일~5월 22일

15th International Pressure Diecasting Conference 1996
 Montreux, Switzerland

10월 13일~10월 16일

The 9th World Conference of Investment Casting
 San Francisco, 미국

5월 26일~5월 29일

일본주조공학회 제128회 전국강연대회
 나고야(名古屋), 일본

10월 27일~10월 31일

제4회 아시아 주조대회
 Queenesland, 호주

7월 3일~7월 5일

Castcon '96
 Lancashire, dudrn

11월 12일~11월 15일

ELMIA ALUMINIUM '96
 JONKOPING, 스웨덴

7월 11일~7월 12일

하계 기술강연대회
 순천

12월 9일~12월 11일

환태평양 국제회의
 북경 칭화대학, 중국

9월 23일~9월 27일

Metals Engineering 96/Foundry '96
 Birmingham, 영국