



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

동합금 전기유도용해로에 사용되는
Silica 내화재의 특성 연구

Study of silica refractory materials for
electric induction melting furnaces of
copper alloys

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

유정민

동합금 진기유도용해로에 사용되는
Silica 내화재의 특성 연구

지도교수 신상용

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함

2024년 06월

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

유정민



유정민의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 전 은 채 

심사위원 권 용 재 (인) 

심사위원 신 장 용 (인) 

울산대학교 대학원

2024년 06월

국문 요약

본 연구는 백동(Cu 75wt% - Ni 25wt%)소재 Former 를 사용하는 조건에서의 동합금 용해를 위한 전기유도 용해로의 안정적 소결 방법을 연구하였다. Silica 기반의 내화재는 온도 변화에 따라 상온의 α -quartz 상이 573°C에서 β -quartz 로, 870°C에서 Tridymite 로, 1,470°C에서 Crystobalite 로의 상 변태가 발생되며, 상 변태 시 α -quartz 일 때 2.65 인 비중이 β -quartz 에서 2.52, Tridymite 에서 2.21 로 점진 감소하므로 약 15% 체적 변화가 수반된다. Silica 계열 내화재는 Alumina 계열 내화재에 비해 용점이 낮아 사용 할 수 있는 합금에 제한이 있지만, Corson 계열 동합금 양산을 위해 수반되어야 하는 slag 제거 작업의 물리적 충격 저항이 높아 Corson 계열 동합금 전기유도 용해로에 사용 중이다.

하지만 우리나라 "화학물질 관리법(이하 화관법)"과 "화학물질 등록 및 평가에 관한 법률(이하 화평법)"의 개정 고시(2015-01-01, 2019-10-15)에 따라 내화재의 안정적 소결 작용을 위해 사용되는 Binder 인 Boron 산화물에 대한 법정 규제가 2015 년과 2019 년에 개정 고시되었다. 이에 의해 기존 사용되는 Binder 가 규제에 따라 변경되며 로 바닥부 소결 미흡에 의해 내화재가 소결되지 못하고 용탕에 젖는 현상(이하 침윤)이 지속 발생되었다.

해당 설비에서 용해, 주조하는 Corson 계열 동합금은 압연 후 자동차용 단자재와 커넥터재로 사용되나, 지속적인 설비 이상에 따른 공급량 부족으로 국내 자동차용 부품소재 시장에 공급 불안정이 발생되어, Corson 계 동합금 전기유도용해로에 사용되는 Silica 내화재의 소결 방법에 대한 연구와 개발이 시급히 요구되었다.

양산형 전기유도용해로의 축로 및 소결과 동일한 조건으로 시험편을 제작하여 소결을 진행 한 후 XRF 를 통한 상분석 결과 600°C 이상의 온도에서 β -quartz 상으로의

상변태를 확인하였다. 이를 통해 Silica 계열 내화재의 1 차 상변태 온도를 규명했고, 양산형 전기유도용해로의 바닥부 내화재의 온도 측정방법을 개발하여, 소결 중 용탕 생성 전 1 차 상변태 온도에 도달하게 하기 위한 소결 조건을 실험을 통해 수립하였다.

본 연구는 Binder 의 영향을 최소화 한 Silica 의 열적 거동을 연구하여, 백동 former 를 사용하는 전기유도용해로의 조건 내 Silica 내화재의 상변태 특성을 규명하고 이에 따른 안정적 소결 방법을 연구하여 동합금의 안정적 양산을 위한 축로 초기 로 사용 조건을 개발 하고자 하였다.

목 차

1. 서론	1
1.1. 연구배경.....	1
1.2. 연구목적.....	4
2. 이론적 배경	5
2.1. 동합금 용해를 위한 전기유도용해로의 종류 및 특성	5
2.1.1. 전기유도용해로.....	5
2.1.2. 내화재의 종류 및 특성.....	11
2.1.3. 내화재의 바인더.....	13
2.1.4. 봉사 사용에 관한 국내 화학물질관리에 관한 법률 개정 현황	15
2.2. Silica 의 상변태.....	17
2.2.1. 상변태.....	17
2.2.2 Silica	18
2.2.3 Silica 의 상변태.....	20
3. 실험 방법	24
3.1. 시험편 준비	24
3.1.1. 백동 Pipe 를 사용한 Silica 내화재의 시험편	24
3.1.2. Silica 내화재 바인더 함량 증가 시험편.....	25

3.1.3.	양산형 Coreless Furnace 의 Silica 내화재 측로	26
3.1.4.	양산형 Coreless Furnace 의 Silica 내화재 소결	27
3.1.5.	로 바닥 내화재의 온도 측정	28
3.2.	시험 방법.....	29
3.2.1.	시험편의 상전이 분석.....	29
3.2.2.	양산형 Coreless Furnace 소결 온도변화	30
3.2.3.	용적량이 작은 양산형 Coreless Furnace 소결 온도변화	31
4.	실험 결과.....	32
4.1.	Silica 내화재의 상전이 결과.....	32
4.2.	Silica 내화재의 양산형 Coreless furnace 소결 시 온도변화	33
4.3.	소결 Schedule 변경 후 Coreless furnace 소결 시 온도변화.....	34
4.4.	용량이 작은 Coreless Furnace 의 소결 시 온도변화.....	36
4.5.	Silica 내화재 바인더 함량 증가 시험편의 압축파단 강도	37
5.	고찰.....	38
5.1.	Silica 내화재의 온도 변화에 따른 상전이.....	38
5.2.	양산형 Coreless furnace 의 소결 시 온도변화 결과.....	39
5.3.	소결 schedule 변경 및 로의 용적량 감소에 따른 소결온도.....	40
5.4.	Silica 내화재 바인더 함량 증가 시험편의 압축파단 강도	41
6.	결론.....	42

List of figures

- Figure 1. 025 단자의 치수 및 가공 형상
- Figure 2. 동합금이 적용되는 자동차 부품
- Figure 3. 커넥터의 구성
- Figure 4. 스마트폰 발매 년도(모델)별 제품 두께 및 부품 개수의 변화
- Figure 5. 스마트폰 부품의 구성
- Figure 6. 치환형 고용체의 용질원자 크기가 작을 때의 응력장 및 격자왜곡
- Figure 7. 치환형 고용체의 용질원자 크기가 더 클 때의 응력장 및 격자왜곡
- Figure 8. Interference of the grain boundary to the movement of dislocation
- Figure 9. 동합금의 석출 강화 기구
- Figure 9. Orowan – Ashby 이론
- Figure 11. 동합금의 개발 방향
- Figure 12. Cu-Be 상태도
- Figure 13. Cu-2%Be 합금의 석출 과정 (a) GP 정대, 198°C x 1hr 시효 (b) γ' 중간상, 350°C x 4hr 시효 (c) γ , 400°C x 16hr 시효
- Figure 14. Cu-Ni-Si 상태도
- Figure 15. 동의 전기저항에 미치는 미량고용원소의 영향
- Figure 16. 열역학 시뮬레이션, 온도-Cr(wt.%) 평형상태도
- Figure 17. 온도에 따른 (Ni, Co)₂Si 석출물의 성분 변화
- Figure 18. Single Aging process (SA)
- Figure 19. Double Aging process (DA)
- Figure 20. Thermomechanical Double Aging process(TMDA)
- Figure 21. Vickers 경도기(Tukon 2500)

Figure 22. Sigma Tester®2.069

Figure 23. 굽힘가공성 시험 방법

Figure 24. R 값에 따른 굽힘 가공

Figure 25. 용체화 온도에 따른 경도 및 전기전도도 변화

Figure 26. 용체화 온도에 따른 미세조직(FE-SEM)

Figure 27. 용체화 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 굽힘가공성 평가

(Bad way, 180°, R/t=0)

Figure 28. 950°C에서 용체화 시간(s)에 따른 경도 및 전기전도도 변화

Figure 29. 950°C에서 용체화 시간(s)에 따른 미세조직의 변화

Figure 30. 950°C 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 굽힘가공성 평가(Bad way, 180°, R/t=0)

Figure 31. SA 및 DA 시효 처리 후의 경도 변화

Figure 32. SA 및 DA 시효 처리 후의 전기전도도 변화

Figure 33. TMDA 공정에서 용체화 처리 후 및 1 차 석출 후의 X 선 회절 분석 결과

Figure 34. TMDA 공정에서 2 차 시효 처리 후 압하율에 따른 XRD 분석 결과

Figure 35. TMDA 와 DA 시효 처리 후의 경도 변화

Figure 36. TMDA 와 DA 시효 처리 후의 전기전도도 변화

Figure 37. TMDA 와 DA 시효 처리 후의 미세 조직(FE-SEM)

Figure 38. TMDA 와 DA 시효 처리 후의 굽힘가공성

Figure 39. TMDA 와 DA 시효 처리 후의 XRD 분석 결과

List of tables

Table 1. 자동차 커넥터용 Wire to Wire male terminal의 품명 및 규격

Table 2. 상용화된 Cu-Ni-Si 합금

Table 3. 시험편의 화학 조성

Table 4. 용체화 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 경도 및 전기전도도

Table 5. 950°C 시험편의 시효처리(420°C x 3hr) 후의 경도 및 전기전도도

Table 6. TMDA 와 DA 의 물성 비교, TMDA - 450°C x 1hr – Rolling(0.2 mm) – 380 x 2hr,

DA - Rolling(0.2 mm) – 450°C x 1hr – 380 x 12hr

1. 서론

1.1. 연구배경

일반적으로 동합금을 용해하기 위한 전기유도용해로는 분말 형태의 내화재가 주로 사용되며 Silica 계열 내화재와 Alumina 계열로 구분 할 수 있다. 분말 형태의 내화재는 건식으로 사용되며 형상을 유지하기 위해 축로 시 Former 를 삽입하고, 재료를 장입하여 용해하는 과정에서 발생하는 열에너지를 이용하여 내화재의 소결을 유도한다. 내화재의 소결 반응을 촉진하기 위해 Boron 산화물 계열 Binder 가 약 1~3wt% 가량 첨가되며, 내화재 제조사에서 제시하는 표준 schedule 에 준하여 소결 작업을 진행한다. 효율적인 양산을 위해 Former 의 재질은 양산 품종 중에서 선정하는 것이 유리하며, 내화재의 소결 온도 이하에서 용융이 일어나지 않는 적절한 합금을 선정하여야 한다. 본 연구에서는 백동(Cu 75wt% - Ni 25wt%)소재 Former 를 사용하는 조건에서의 안정적 소결 방법을 연구하였다. 용해하는 품종은 Corson 계열 합금(Cu-Ni-Si)으로 특성상 용해 시 산화물의 발생이 많고, 발생된 산화물이 Slag 형태로 로 벽에 부착되어 Build up 되는 양이 많아 지속 사용 시 재료 걸림 및 용탕 과열에 의한 안정적 로 사용이 불가하게 되므로 특정 설비를 이용한 Slag 제거 작업이 필요하게 된다. Slag 제거 작업 시 로 내 용탕을 비우게 되므로 내화재에 열충격이 발생되며 이와 함께 물리적인 충격이 수반되어 내화재의 구조적 불안정점이 발생 될 수 있다. 이러한 불안정점을 최소화하기 위해 Corson 계열 동합금의 전기유도용해로는 Silica 기반의 내화재가 사용된다. Silica 기반의 내화재는 온도 변화에 따라 573°C에서 α -quartz 가 β -quartz 로, 870°C에서 Tridymite 로, 1,470°C에서 Crystoblite 로의 상 변태가 발생되며, 상 변태 시 α -quartz 일 때 2.65 인 비중이 β -quartz 2.52, Tridymite 2.21 로 점진 감소하므로 약 15% 체적 변화가 발생된다. Silica 계열 내화재의 용점은 1,723°C로 용점이 2,050°C인 Alumina 계열 내화재에 비해

용점이 낮아 사용 할 수 있는 합금에 제한이 있지만, 양산을 위해 수반되어야 하는 slag 제거 작업의 물리적 충격 저항이 높아 Corson 계열 동합금 전기유도 용해로에 사용 중이다.

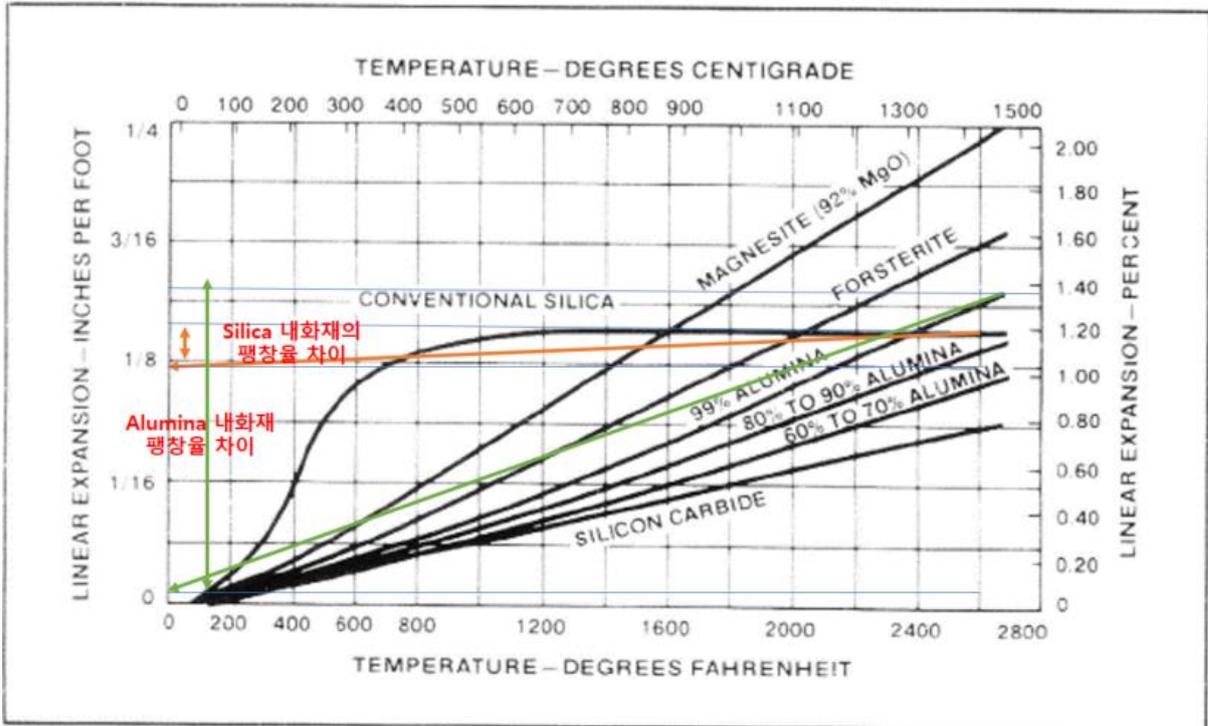


Fig 1. 내화재 종류 별 온도에 따른 선형 팽창율

하지만 우리나라 "화학물질 관리법(이하 화관법)"과 "화학물질 등록 및 평가에 관한 법률(이하 화평법)"의 개정 고시(2015-01-01, 2019-10-15)에 따라 내화재의 안정적 소결 작용을 위해 사용되는 Binder 인 Boron 산화물에 대한 법정 규제가 2015 년과 2019 년에 개정 고시되었다. 이에 의해 사용되는 Binder 가 규제 전 B_2O_3 (Boron Oxide)에서 2015 년 H_3BO_3 (Boric Acid)로 변경되었으며, 2019 년 2 차 고시에 의해 HBO_2 로(Meta Boric Acid) 제차 변경되었다. 1 차 변경 Binder 인 H_3BO_3 (Boric Acid)사용 시 소결 중 수분이 과다 발생되어 설비의 Leak 감지 시스템 가동에 의해 양산 손실이 지속 발생되었고, 2 차 변경된 HBO_2 (Meta Boric Acid) 사용 시 로 바닥부 소결 미흡에 의해 내화재가 소결되지

못하고 용탕에 젖는 현상(이하 침윤)이 지속 발생되어 로 사용 기대 수명인 150 회를 미달하였다(약 50% 확률로 40 회 미만 사용 중 침윤 현상 발생으로 로 사용 불가 발생).

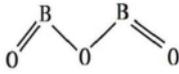
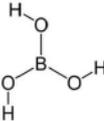
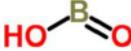
		BORON OXIDE	BORIC ACID	META BORIC ACID
국문명		산화붕소	붕산	메타붕산
통상명칭		무수(無水) 붕산	함수(含水) 붕산	메타 붕산
화학식		B_2O_3	H_3BO_3	HBO_2
CAS NO.		1303-36-2	10043-35-3	13460-50-9
바인더 내 수분 (계산치)		0%	약 43%	약 21%
분자구조				
대한민국	화학물질관리법	유독물질	유독물질	기준화학물질
	위험물안전관리법	해당사항없음	해당사항없음	해당사항없음
	산업안전보건법	노출기준설정물질	해당사항없음	해당사항없음
EU	REACH	해당사항없음	해당사항없음	해당사항없음
USA	TSCA	해당사항없음	해당사항없음	해당사항없음
USA	CERCLA	해당사항없음	해당사항없음	해당사항없음
일본	화심법	해당사항없음	해당사항없음	해당사항없음

Figure 2. Boron Binder 의 분자구조와 주요 국가별 규제 현황

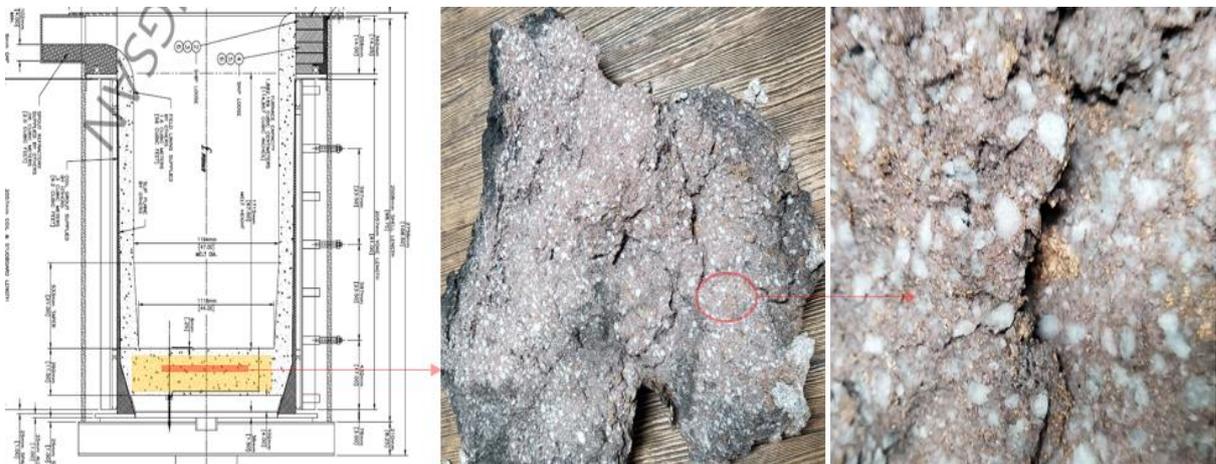


Figure 3. 바닥 침윤 현상 발생 Silica 내화재

1.2. 연구목적

Corson 계열 동합금은 압연 가공 후 Coil 형태로 자동차용 단자재와 커넥터재로 사용되나, 지속적인 용해로 이상에 따른 공급량 부족으로 국내 자동차용 부품소재 시장에 원부자재의 공급 차질이 발생되어, Corson 계 동합금 전기유도용해로에 사용되는 Silica 내화재의 소결 방법에 대한 연구와 개발이 시급히 요구되었다.

본 연구에서는 binder 의 영향을 최소화 한 Silica 의 열적 거동을 연구하여, 백동 former 를 사용하는 전기 유도용해로의 조건 내 Silica 내화재의 상변태 특성을 규명하고 이에 따른 안정적 소결 방법을 연구하여 동합금의 안정적 양산을 위한 축로 초기 로 사용 조건을 개발하고자 한다.

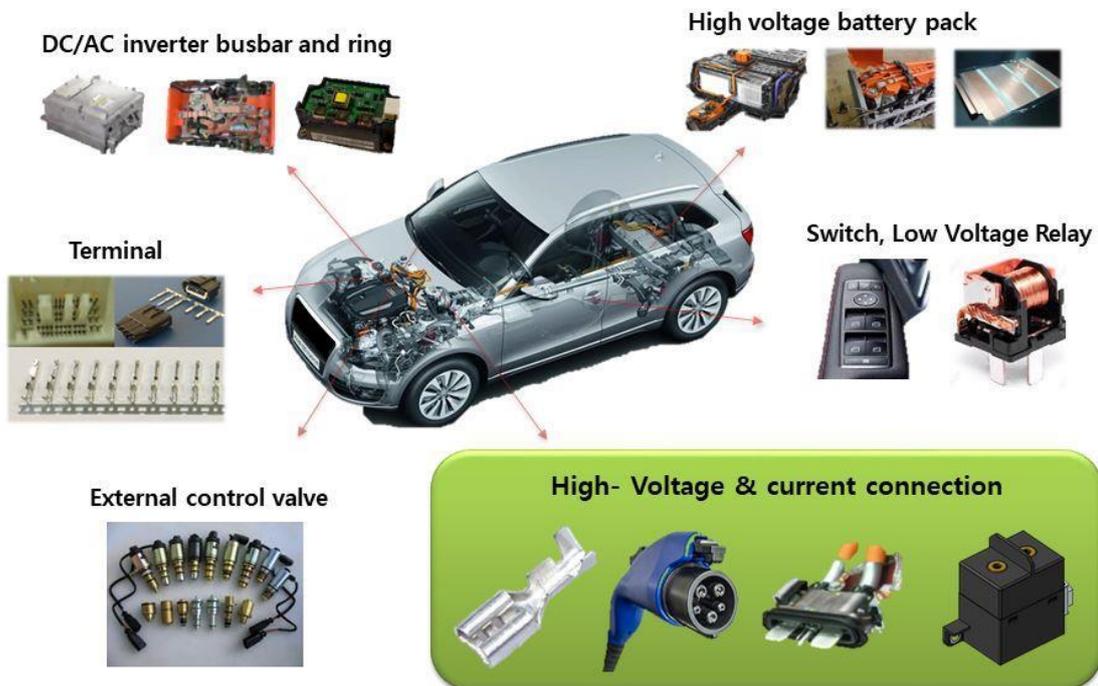


Figure 4. 자동차용 동합금의 적용 사례

2. 이론적 배경

2.1. 동합금 용해를 위한 전기유도용해로의 종류 및 특성

2.1.1. 전기유도용해로

전기유도용해로는 전류에 의한 유도 가열을 이용하여 장입된 금속을 가열, 용해하는 것으로 일반적으로 사용 전류의 주파수에 따라 다음과 같이 분류된다.

- 저주파 전기유도용해로 : 60Hz(Cycle/sec)
- 중주파 전기유도용해로 : ~500 Hz
- 고주파 전기유도용해로 : 1000Hz 이상

또한 형식에 따라 원통형의 로 내부에 철심(iron Core)이 없는 무철심로(Coreless)와, 철심이 있는 유철심로 즉 Channel 로 로 구분된다. 전자는 로체 주위에 수냉의 동관을 Coil 형태로 감겨져 있는 비교적 간단한 형상인데 반하여 유철심로는 대부분 상부와 하부의 두 부분으로 구성되어 있으며 하부에 철심이 있어 로의 구조가 복잡하다. 특수한 목적의 용도를 제외하고는 대부분 중주파와 고주파인 경우에는 무철심로(Coreless Induction Furnace)를 저주파인 경우는 유철심로(Channel Furnace)를 채택하고 있다.

1) 전기유도용해로의 원리

전기유도용해로의 원리는 일반의 상용전원을 용해에 필요한 주파전원으로 변환시켜 이것을 가열 Coil 에 투입하여 재료에 발생된 과전류(2 차유도전류)를 이용하여 Joule 열로 재료를 가열 용해하는 것으로 원리는 Figure 5.에 나타내었다.

그렇지만 이 2 차 유도전류는 금속 및 용탕 전체에 균일하게 흐르지 않고 가열 Coil 에 가까운 표면에서 전류 밀도가 최대이고 Coil 의 축 중심에서 최소가 된다. 이것은 주파전류에 표피 효과가 있기 때문으로 주파수가 커질수록 이 효과는 커지며, 이 비율을 '전류침투깊이'라고 부르며 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$\delta = 5,030 \sqrt{P/(\mu \times f)}$$

δ : 전류 침투 깊이(cm)

P : 피 가열재(용해재료)의 고유저항($\Omega \cdot \text{cm}$)

μ : 피 가열재의 투자율(Cu : $\mu = 1$)

F : 주파수(Hz)

전기유도용해에는 피가열재의 발열의 대부분(약 87%)은 이 δ 층내에 집중되기 때문에 δ 의 값은 매우 중요하다. 위 식으로부터 주파수가 높을수록 δ 값은 작아짐을 알 수 있으며 재질 및 온도에 따라서 달라진다. 유도용해로는 용탕내에 유도전류와 자장이 동시에 존재하기 때문에 로의 중심부에 용탕의 유동이 생겨 용탕의 표면이 솟아오르게 된다. 일반적으로 이 솟아오름의 높이는 Figure 6.과 같이 H(cm)로 표시되며 다음 식과 같이 나타낼 수 있다.

$$H = 0.316 \sqrt{\mu/P \cdot f \times P/Sr(\text{cm})}$$

P : 유도로 입력(KW)

S : 유도 Coil과 접해있는 용탕의 외주 면적(cm^2)

r : 용탕의 비중(kg/cm^3)

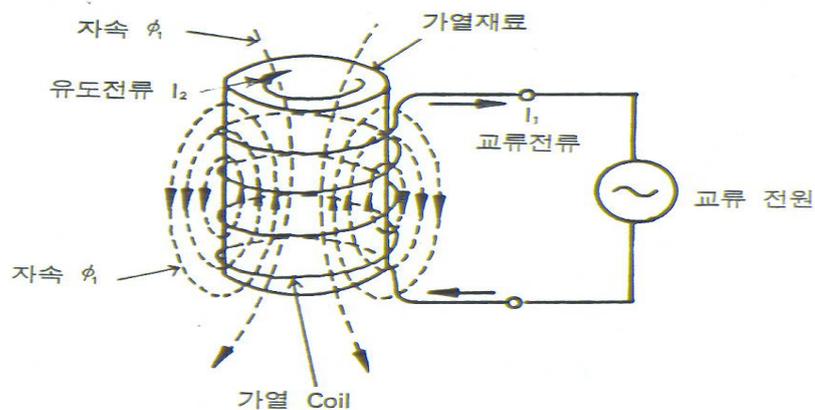


Figure 5. 전기유도가열의 원리

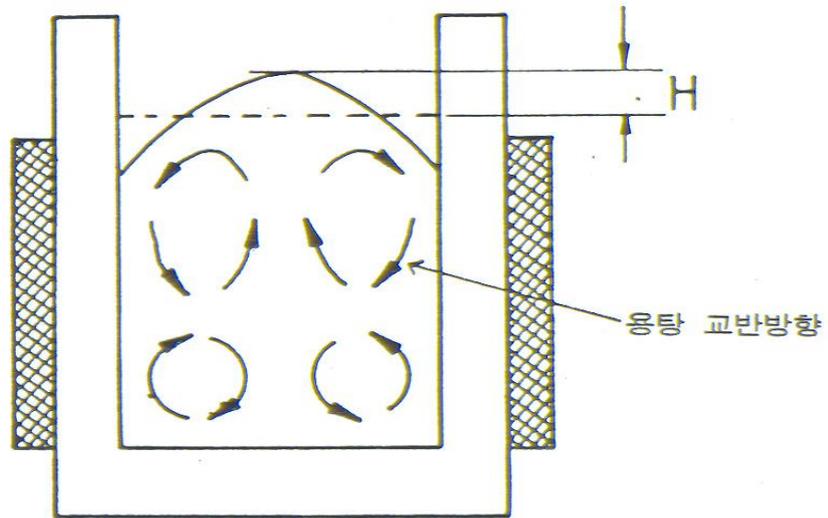


Figure 6. 전기유도용해로의 용탕교반

위 식으로부터 알 수 있듯이, 주파수가 낮을수록 교반력은 크게 되고, 용탕의 솟아오름의 높이는 크다. 이 교반력이 크게 되면 용탕의 산화, Gas의 흡수 등의 위험성이 있기 때문에 솟아오름의 높이를 거의 일정하게 조정할 수 있는 로의 설계가 진행되고 있다.

Table 1.에 동 및 황동의 유도가열에 따른 전류의 침투 두께 δ 를 예로서 나타냈다.

Table 1. 전기유도가열의 전류침투깊이

조 건		전류의 침투 깊이 δ (cm)					
주파수(Hz)		50	500	1000	3000	10000	20000
동	850°C	1.95	0.62	0.44	0.25	0.14	0.03
	용해시(1,200°C)	3.30	1.04	0.74	0.43	0.23	0.05
황 동 (동65%)	650°C	2.52	0.79	0.56	0.33	0.18	0.04
	용해시(1,000°C)	4.57	1.44	1.02	0.59	0.32	0.07
(참 고)	850°C(자성역)	1.30	0.29	0.18	0.09	0.04	0.005
탄소강	용해시(1,550°C) (비자성역)	9.00	2.85	2.01	1.16	0.64	0.14

2) Coreless Furnace(무철심 로)

동 및 동합금의 용해에는 전부터 Channel 로 (유철심로)와 저주파 무철심로(도가니형)가 광범위하게 사용되어 왔으나, 최근 주파수 변환기의 신뢰성이 향상됨에 따라 중주파 및 고주파 무철심로가 에너지 절감효과 및 사용상 편리성 등이 확인되면서 소형 또는 대형의 고주파 무철심로의 보급이 증가되고 있다.

무철심로의 특징은 아래와 같다,

- 냉재의 용해 작업이 간단하게 이루어지며 (최초 용해 작업시) 고속 용해 및 고온 용해 작업이 가능하다.
- 비가동시에 Channel 로와 같이 잔탕 및 전력(Holding Power) 투입이 없이 간단하게 정지가 가능하다.
- 여러 가지 품종 작업에 적합하다. 즉 품종 교체 작업이 용이하다.
- 용해 전에 계산한 성분(목표성분)의 용탕이 쉽게 얻어져, 합금 성분의 조정이 용이하다.
- 용탕의 교반 작용이 크기 때문에 특히 합금 조성이 균일한 용탕과 주괴가 얻어진다.
- 전력에 따라 용탕온도, 용해시간 등을 자유롭게 조정할 수 있어 조업의 호환성이 크다.

단점으로는 저주파인 경우 최초 용해 가동 시 Starting Block(대형괴상재료)이 필요하고 잔탕을 다소 필요로 하는 단점이 있으나 중주파나 고주파인 경우는 필요가 없다. 또한 무철심로의 큰 단점은 로 수명이 Channel 로에 비하여 짧은 것이다. 따라서 연속적인 용해작업 및 연속 주조 작업의 경우 대부분 전원 1기 로체 2기의 형태 로설비를 갖추어 로 수명 완료에 따른 재 축로 시 비가동이 발생하는 것을 방지하고 있다.

본 연구에 사용되는 전기유도용해로 또한 중주파무철심로(Medium Frequency Coreless Furnace)이고 Figure 7.과 Figure 8 은 무철심로 전기유도용해로 개략도 및 단면도를 각각 예로서 나타냈다. Table 1 - 4 는 무철심(도가니형) 유도로의 용해 능력을 나타냈다.

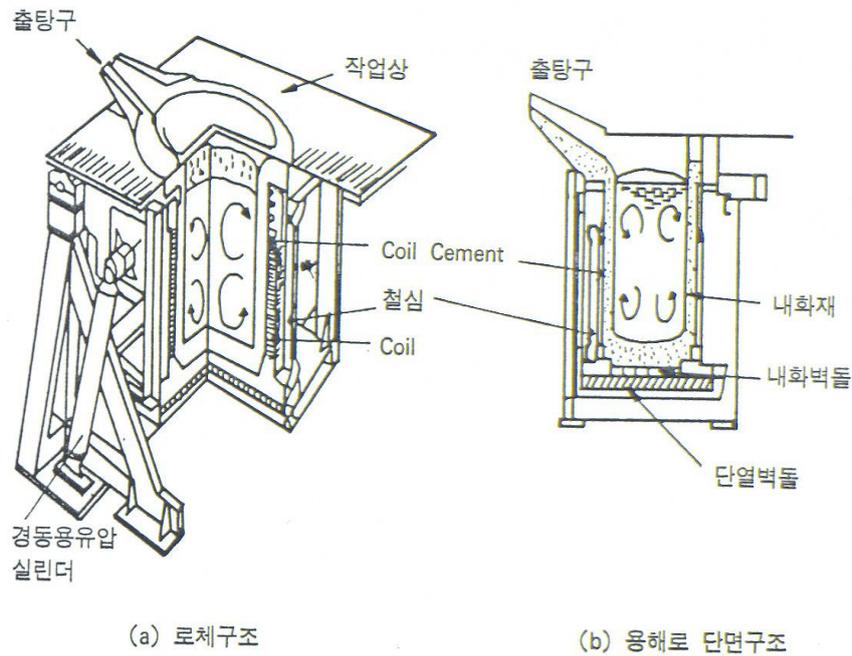


Figure 7. 무철심 전기유도용해로의 구조

Table 2. 무철심 전기유도용해로의 용해능력

구 분	로형식	로용량 (ton)	정격전력 (kw)	용해능력 (kg/h)	전력원단위 (kwh/ton)
동	저주파로	1	350	714	490
		3	800	1,882	425
		5	1,200	2,942	405
		10	2,100	5,454	385
동합금	고주파로	1	600	1,670	346
		3	1,800	5,140	343
		5	3,200	10,000	324
	저주파로	1	350	1,000	350
		3	800	2,539	315
		5	1,200	4,000	300
		10	2,100	7,368	285

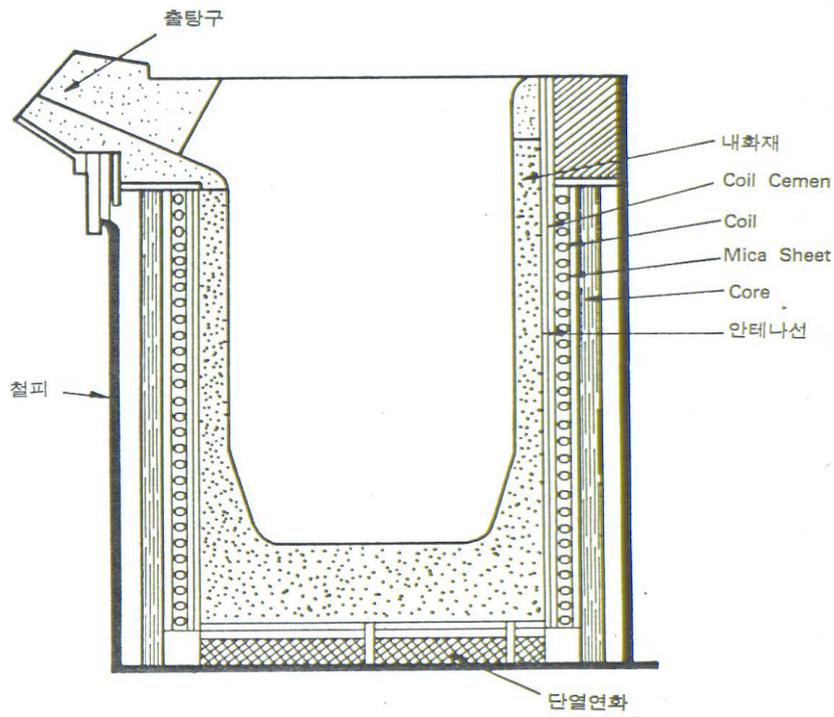


Figure 8. 무철심 전기유도용해로의 단면도

2.1.2. 내화재의 종류 및 특성

내화물(Refractory)은 용해로, 열처리로 등의 축로 관계의 로 재 모든 것을 생각하는 것이 일반적이다. 내화물은 고온도에서 열의 작용에 견디며, 용적의 변화는 적고 동시에 기계적 강도가 충분하며, 열의 급변에도 견디는 것으로서, 이것과 접촉하는 가스, 용융체, 고체 등의 침식이나 마모에 저항력을 가지고 있는 것이라야 한다. 따라서 사용 조건에 따라 동일 내화물을 동일 온도에서 사용해도 그 결과에는 대단한 차이가 나타나는 것이 보통이므로 내화물 선정에 내화도만을 따질 것이 아니다. 내화물의 여러 성질 중 사용조건, 환경 등에 가장 적합한 것, 즉 열간강도, 열전도성, 체적의 안정성, 열용량, 액상 또는 기상에 대한 내식성, 내마모성, 열이나 기계적 충격에 대한 충격저항성 등의 여러 종류의 성질을 중요시하고 있다.

내화물로서 일반적인 구비 조건을 요약하면 다음과 같다.

- 연화점 및 용점이 높고 고온 강도가 높으며 열전도도가 작을 것
- 온도의 급변(열충격)에 견디며 열팽창 계수가 적을 것
- Slag 또는 용융 금속과 화학반응을 일으키지 않고 탕압에 견디며 탕의 유동에 의한 마모가 적을 것

내화물을 화학적으로 분류하면 산화 내화물, 염기성 내화물, 이 중간인 중성 내화물로 분류된다. Table 3.은 이에 의한 분류이며, 종류와 주요화학성분 등을 명기했다.

여기서 말하는 산성, 염기성, 중성이라는 것은 소위 산, 알칼리와 같은 것이 아니고, 산성 내화물은 주로 규산(Silica)을 함유하고 있는 것으로서, 고온도에서 석회나 마그네시아와 결합해서 규산염을 만들기 쉬운 것을 말하며, 염기성 내화물은 석회나 마그네시아를 주로 함유하고 있지 않는 것으로서 산화크롬, 탄화규소 등을 말한다.

Table 3. 조성에 따른 내화물의 분류

분 류	종 류	주요 화학 성분	주요 조성 결정
산 성 내화물	규석질	SiO ₂	크리스토티바라이트, 트리디마이트 석영
	반규석질	SiO ₂ (Al ₂ O ₃)	상동 및 뮤라이트
	납석질	SiO ₂ , Al ₂ O ₃	뮤라이트
	샤몯트질	SiO, AlO	뮤라이트
중 성 내화물	고알루미나질	Al ₂ O ₃ (SiO ₂)	뮤라이트, 코런덤
	탄소질	C	그라파이트
	탄화규소질	SiC	탄화규소
	크롬질	Cr ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ , MgO, FeO	크로마이트, 스피델
염기성 내화물	퓌르스테라이트질	MgO, SiO ₂	퓌르스테라이트(페리크레이스)
	크롬마그네시아질	MgO, Cr ₂ O ₃	크로마이트(페리크레이스)
	마그네시아질	MgO	페리크레이스
	돌로마이트질	CaO, MgO	페리크레이스, 3CaO, SiO

내화물을 다룰때 중요한 것은 내화물과 금속과의 반응성이다. 염기성 내화물은 산성 내화물이 생기는 금속(Si, Cr, Mn등)의 용해에 사용해서는 안되며, 산성 산화물은 염기성 산화물이 생기는 금속(Co, Fe, Mg, Cu) 등을 용해 할 때 사용할 수 없다. 또한 내화물과 분위기와 반응도 고려되어야 한다. 산화성 분위기에 대하여 강한 것과 환원성 분위기에 대하여 강한 것이 있다. 또 Flux와 Slag와의 반응도 고려할 필요가 있다.

이들을 종합하면 Table 4.와 같다.

Table 4. 내화물의 반응성

내 화 물	산화성 분위기	환원성 분위기	산성 Flux	염기성 Flux
규석 제품	〃	고온 약간 반응	플로오르화물반응	〃
알루미나제품	〃	〃	반 응 함	반 응
마그네시아제품	〃	〃	〃	반응 없음
흑연 제품	반 응 함	〃	약간 반응함	약간 반응

2.1.3. 내화재의 바인더

분말형 내화재의 바인더는 입자간의 결합을 유도하는 물질로 용탕의 성분, 온도 및 용도등을 고려하여 적용하며 바인더의 활성화 방법과 내화재의 특성에 따른 바인더의 종류는 아래와 같이 분류 할 수 있다.

- Air set : 상온 경화형 바인더(Fire Cray, 액상 규산염)
- Heat set : 일정 온도의 승온에 의한 경화(고온, 중온, 저온용 바인더)
- Chemical set : 화학반응성 경화(시멘트, 인산염 등)

Table 5. 내화재의 특성에 따른 바인더의 종류

습식 내화재	건식 내화재
Calcium aluminate cement	
Calcium silicate cement	
Rho alumina	Boron oxide/boric acid
Phosphoric acid	Glassy frits
Sodium silicate	Clays
Clays	Resins
Resins	

본 연구에 사용되는 Silica 계열 내화재에는 붕산계(Boron oxide 및 Boric acid) 바인더가 사용된다. 붕산이 내화재에서 하는 역할은 바인더로서 Silica 내화재 분말의 점결재 역할을 한다. 붕산의 녹는점은 약 350°C이며, 실리카를 경화시키는 역할을 하고, 붕산 자체가 실리카와 반응하여 보로실리케이트(borosilicate)를 형성한다.

붕산이 실리카의 경화를 촉진하며, 일반적으로 Silica 는 가열에 의해 quartz 상에서 tridymite 상으로 변태했다가 cristobalite 으로 변태하여 완전 소결이 되는데, 바인더가 부재한 경우 변태 완료한 cristobalite 의 일부가 tridymite 로 재 변태 할 수도 있다. 이와 같이 silica 내화재에서 바인더는 보다 안정된 상변태 과정을 확보하는 것에 중요한 인자이다. Figure 9.에서 보듯이 silica 내화재는 소결 시 색상을 변화를 수반하며 이를 통해 내화재를 해체 할 때 소결의 정도를 확인하여 로 사용 수명을 결정하는 주요한 인자로 작용한다.

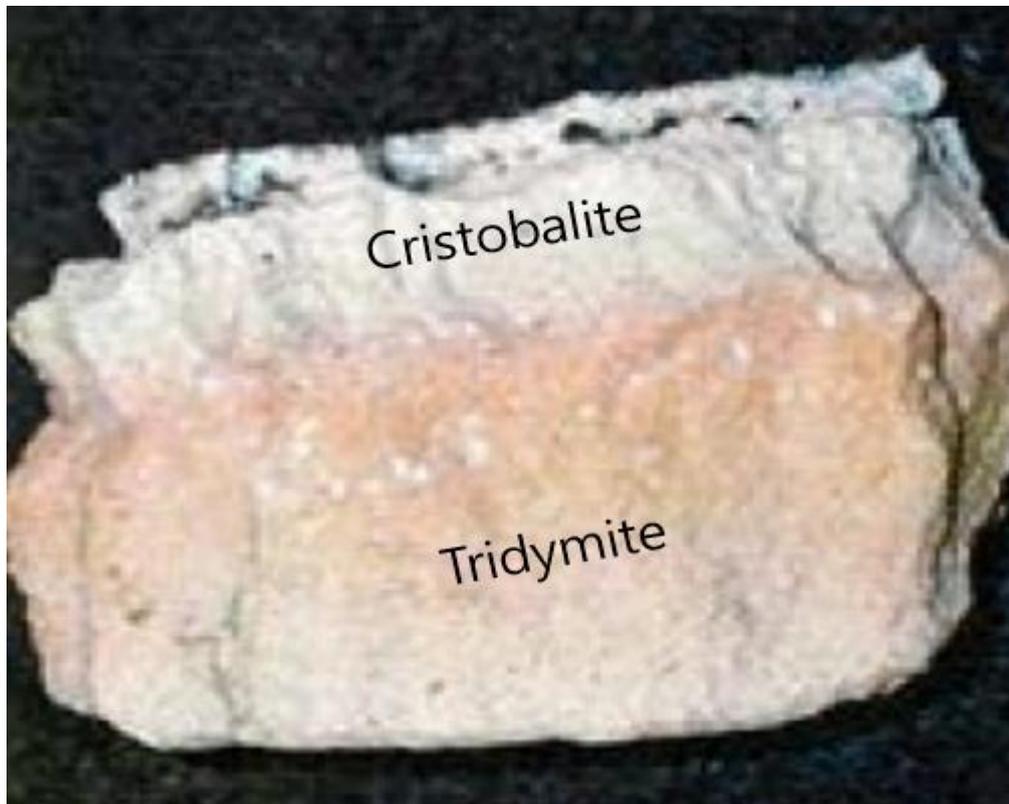


Figure 9. 소결된 내화재의 상구분 사진

2.1.4. 붕사 사용에 관한 국내 화학물질관리에 관한 법률 개정 현황

“화학물질 등록 및 평가에 관한 법률”(화평법) 및 “화학물질관리법”(화관법) 시행에 따라 실리카 내화물에 바인더로 함유되어 있는 Boron Oxide(무수붕산)가 Figure 10.과 같이 유해 화학물질로 분류되어 개정 고시 되었고, 이에 따라 이를 취급하기 위해서는 취급에 관한 영업 허가를 취득해야 하며, 수반하는 취급시설 및 기술인력에 대한 장외영향성평가 등을 수행해야한다.

고유번호	화학물질의 명칭	개정/고시일
2012-1-640	삼산화이붕소[Diboron trioxide; 1303-36-2] 및 이를 0.3% 이상 함유한 혼합물	2015년 01월 01일
2019-1-942	붕산[Boric acid; 10043-35-3, 11113-50-1] 및 이를 0.3% 이상 함유한 혼합물	2019년 10월 15일

Figure 10. 바인더로 사용 중인 붕소 및 붕산에 대한 법률 개정 고시 사항

하지만, 기술력이 있고 신뢰성이 있는 부정형 분말 내화재 제조사는 대부분 국외 기업이며, 국내에 국한 된 개정 고시에 대한 대응 내화재의 개발에 소극적인 관계로 축로 및 소결 시 다양한 형태의 지속적인 문제점이 발생하였다. Table 6.에는 주요 내화재 제조사의 바인더 변경에 대한 사항을 정리하였고, 각 내화재가 백동 Former 를 적용한 동합금 전기유도용해로에서의 문제점을 기술하였다.

Table 6. 국내 화관법 개정에 따른 내화재 제조사별 바인더 변경 추이

구분	2018년 이전	2018년 5월	2019년
	화관법 개정 전	화관법 1차 개정	화관법 2차 개정
A사	Boron Oxide 0.6~1.2wt%	Boric acid 1.3~1.8wt%	Meta boric acid 1.3~1.8wt%
C사	Boron Oxide 0.6~0.8wt%	Boric acid 1.3~1.8wt%	Boron oxide 0.3wt% 미만
D사	Boron Oxide 0.6~0.8wt%	Boric acid 1.3~1.8wt%	Boron oxide 0.3wt% Boric acid 0.3wt%
I사	Boron Oxide 0.6~0.8wt%	Boric acid 1.3~1.8wt%	Boron oxide 0.3wt% Boric acid 0.3wt% Meta boric acid
문제점	-	소결 시 수분 다량 발생	로 바닥 소결 미흡에 의한 침윤 발생

2.2. Silica 의 상변태

Corson 계 동합금 용해를 위해 사용되는 전기유도용해로에는 Silica 기반의 내화재가 사용된다. 분말의 Silica 는 소결 과정에서 발생하는 열을 통해 상변태가 발생되며 이때 체적 증가를 수반하게 된다. Silica 의 구조는 상온에서 α -quartz 상으로 존재하나 온도 변화에 의해 573°C에서 β -quartz 로, 870°C에서 Tridymite 로, 1,470°C에서 Crystoblite 로의 상 변태가 이루어 지는 것으로 알려져 있다.

2.2.1. 상변태

상(phase)란 물리적, 화학적 동일성이 인정되는 개체로 재료에서는 결정구조, 전자구조를 기준으로 한다. 두 가지 상의 자유에너지가 자유에너지가 동일한 경우 두상은 평형 상태에 있다고 하는데 이를 상평형 이라고 한다.

보통 정압하에서는 Gibb's free energy 를 사용하는데, $G=H-TS$ 로 정의되며, 한 상의 깁스 자유에너지가 주어진 환경에서 최소일 때 그 상은 안정하며(열역학 2 법칙), $dG=0$ 으로 표시한다.

단일성분 재료 일 때, $G=H-TS$ 에서 온도 압력에 대한 깁스자유에너지의 변화를 얻을 수 있으며, 재료의 깁스 자유에너지의 감소를 위해(안정해지기 위해) 자발적으로 변화가 일어난다(열역학 제 2 법칙)는 것을 알 수 있고, 온도에 따라 안정한 상으로 변하는 것을 상변태라고 한다. 또한 깁스자유에너지의 변화량이 0 이 되는 조건에서는 두 상이 평형이 되는데, 이 경우 평형의 외부조건(온도와 압력)은 아래의 Clausius-Clepeyron 식을 통해 구할 수 있다.

$$V_A dP - S_A dT = V_B dP - S_B dT$$

$$(V_A - V_B) dP = (S_A - S_B) dT$$

$$\frac{dP}{dT} = \frac{(S_A - S_B)}{(V_A - V_B)} = \frac{\Delta S}{\Delta V}$$

이 식을 압력-온도 축에 표시하면 상평형과 상변태의 경계선을 표시하는 것이 되므로 이를 상태도 (Phase diagram)이라고 하며 Figure 11.은 Silica 의 상태도이다.

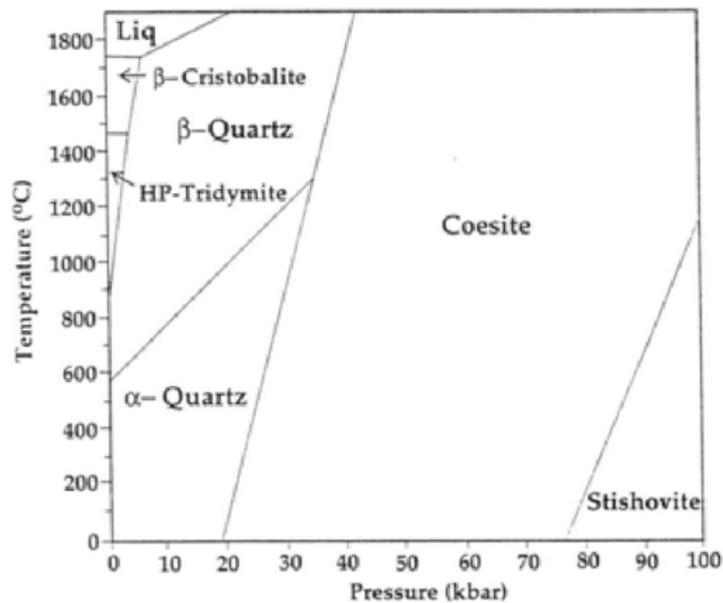


Figure 11. Silica 상태도

2.2.2 Silica

Silica 는 지각 성분의 52.1%를 차지하고 세라믹스 원료와 무기재료의 주 성분이 되는 원료이다. Silica 는 규소와 산소가 결합하여 형성된 물질로써 화학식 SiO₂ 를 가진다.

Silica 는 대표적인 유리 형성 광물이고 형성된 석영유리는 고내열(高耐熱)이어서 열팽창률이 대단히 작고($5 \times 10^{-7}/^{\circ}\text{C}$), 열충격에 강할 뿐만 아니라 내약품성(耐藥品性)이 우수하다.

Silica 의 분자량은 60.08 이며 녹는점은 1743°C 끓는점은 2950°C 이다. 일반적인 상온 대기압 조건에서 Silica 는 고체 상태로 존재한다. 실리카는 굉장히 다양한 결정구조를 가지며 각 결정구조마다 밀도나 열전도도 색깔 등 여러가지 특성들이 조금씩 다르다. Figure 12.는 Silica 분자의 구조를 모식도로 나타내었다. Silica 의 단결정 형태 중 하나인 석영을 구성하는 Si 원자는 사면체의 꼭지점을 둘러싸고 있는 산소원자와 공유결합을 이루고 있다. Silica 를 이루는 화학결합의 극성은 거의 0 에 가까운 안정적인 물질이다.

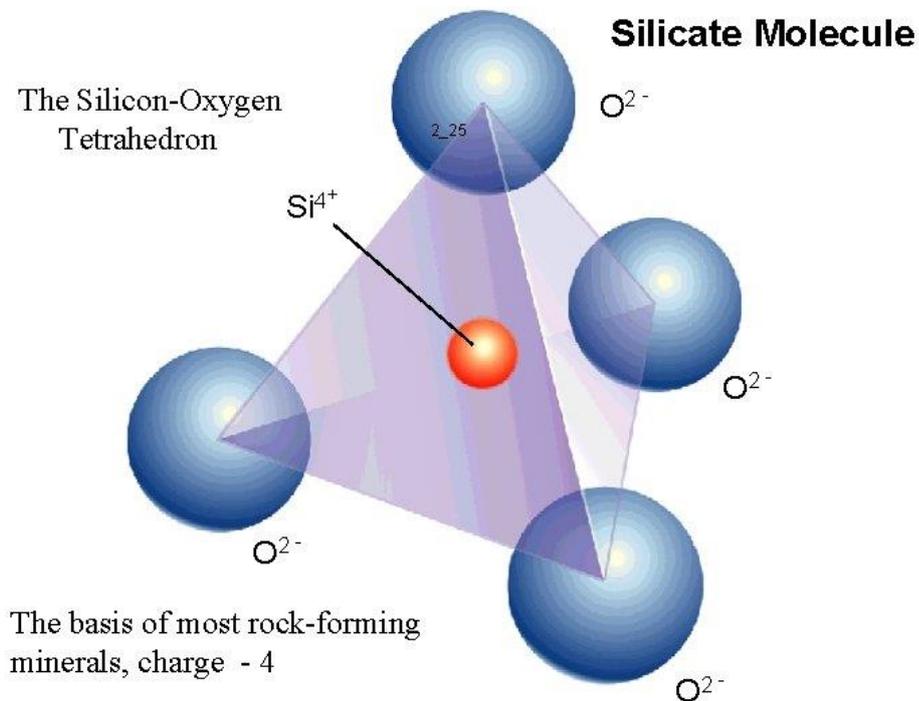


Figure 12. Silica 분자의 구조

2.2.3 Silica 의 상변태

Silica(SiO_2)는 Si-O 결합에서 공유결합(49%)와 이온결합(51%)로 사면체 구조를 형성한다. 4 개의 산소 음이온은 사면체의 꼭지점에 위치하고 1 개의 Si 양이온은 사면체의 중심에 위치한다. 사면체의 4 개의 꼭지점 몇 개가 다른 사면체의 꼭지점과 공유하는가에 따라(즉 사면체간의 각도에 따라) α -quartz, β -quartz, Tridymite, Cristobalite 등 다양한 상을 나타낸다. Figure 13.은 Silica 상전이의 대표적 사례인 α -quartz 와 β -quartz 의 상전이 모식도이다. 재료가 573°C 이상으로 가열되면 사면체 구조를 유지한 채 사면체 간의 각도가 150 도에서 180 도로 변경되며 상변태가 발생하는 것을 알 수 있다. 즉 원자간 연결 상태에는 변화가 없고 사면체의 회전에 의해 Silica 사면체의 결합각만 변화하기에 전이는 매우 빠르고 가역적이며, 급격한 부피 변화를 보이게 된다. 이러한 과정을 통해 Silica 는 온도에 따라 다른 상을 가지게 된다.

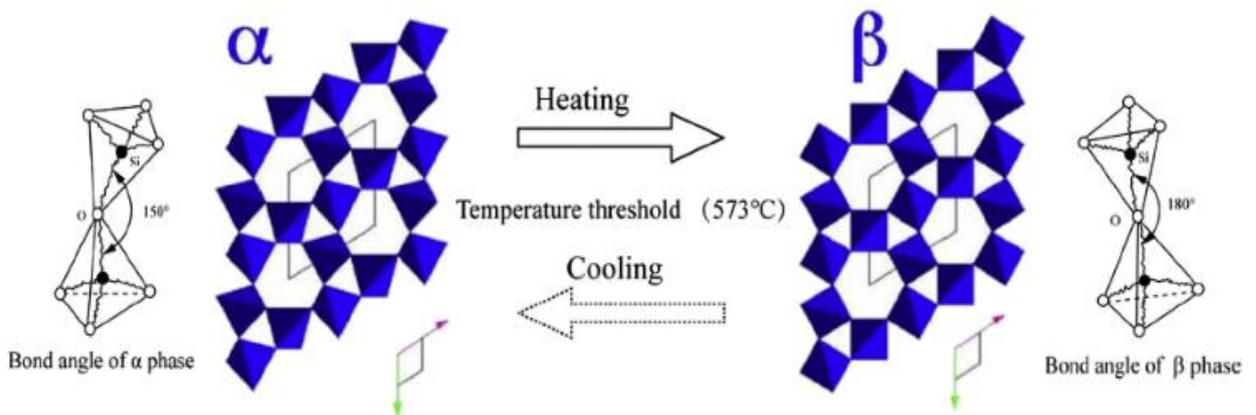
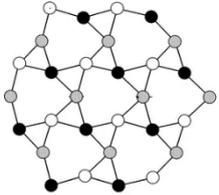
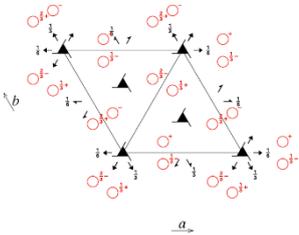
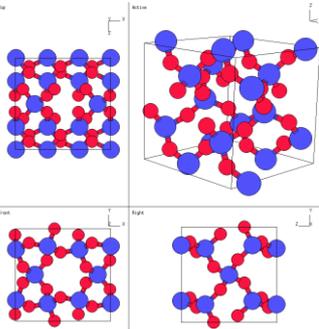
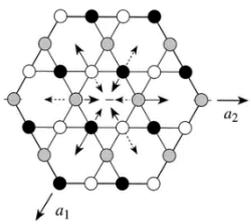
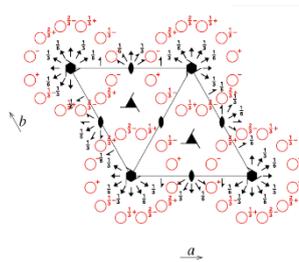
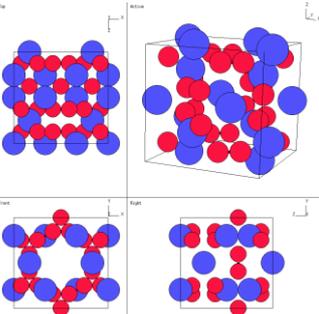
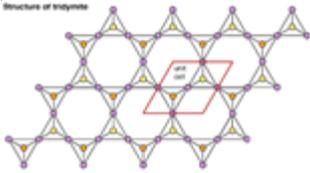
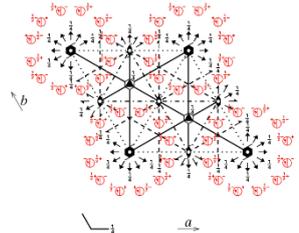
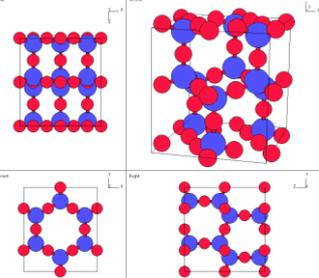


Figure 13. α -quartz 와 β -quartz 의 상전이 모식도

각 상의 구조, 점군, 결정구조는 Table 7. 에 나타내었는데, α -quartz 의 점군은 P3221, β -quartz 의 점군은 P6222, Tridymite 의 점군은 P63/mmc 임을 알 수 있으며, 각각의 점군의 회전축을 보게되면, P3221 의 경우 꼭짓점과 중앙에 한바퀴 회전시 3 번 대칭이 됨을 나타내는 3 회전축이 존재하고, P6222 의 경우 꼭짓점에는 한바퀴 회전 시 6 번 대칭이 됨을 나타내는 6 회전축, 중앙에는 3 회전축, 모서리에는 2 회전축이 존재하는 것을 볼 수 있으며 이는 α -quartz 에 비해 β -quartz 가 높은 대칭성을 가진다는 것을 알 수 있으며, 이와 같은 이유로 β -quartz 에 비해 Tridymite 가 높은 대칭성을 가진다.

Table 7. Silica 각 상의 구조, 점군 및 결정구조

Phase	Structure	Space Group	Crystal Structure
α -quartz			
β -quartz			
Tridymite			

높은 온도에서 생성되는 상이 더 높은 대칭성을 가지는 이유는 Fig 14. α -quartz / β -quartz 의 부피-총 결합에너지 그래프 (좌:LDA 우:GDA)에 나타내었다. 온도가 증가함에 따라 α -quartz 의 결합에너지는 낮아지게 되는데, 이때 β -quartz 의 결합에너지와 동일해지는 지점이 발생하게 되고, 깁스 자유 에너지 관점에서 재료는 안정한 상태로 가려는 경향을 가지게 되므로, 더 높은 대칭성을 가지는 β -quartz 로 상전이가 발생하게 되는 것이다. 이러한 이유로 온도 증가에 따른 상의 변화로 인해 낮은 비중으로 인한 체적 증가가 발생하게 된다.

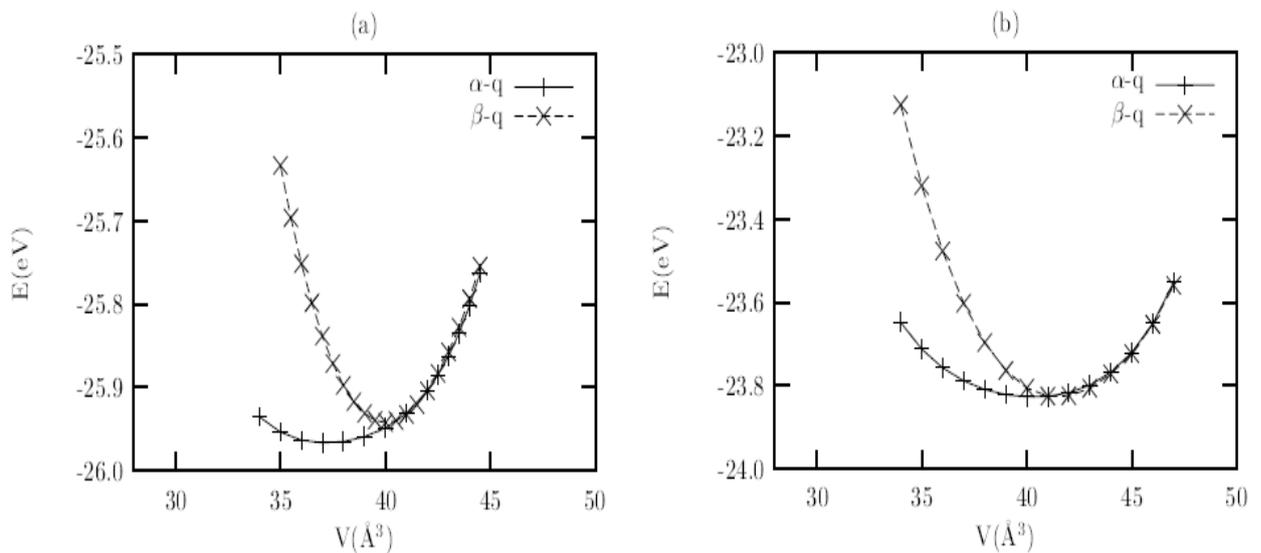
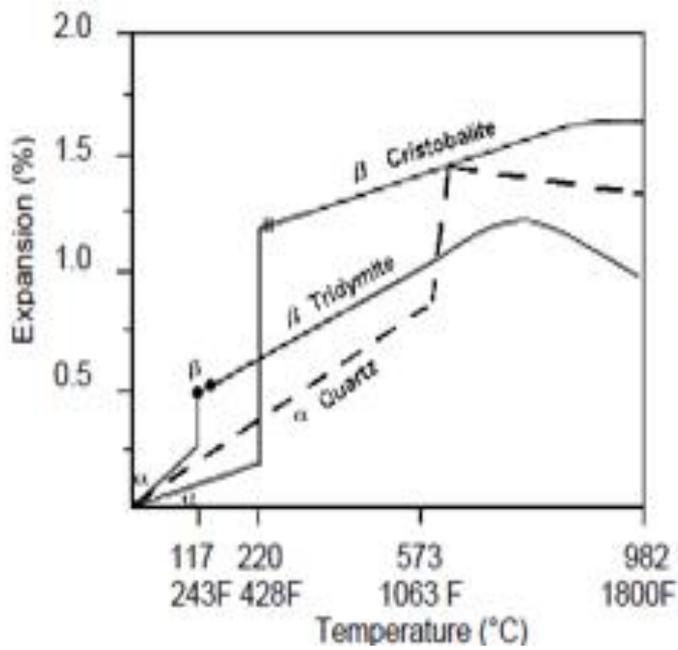


Figure 14. α -quartz / β -quartz 의 부피-총 결합에너지 그래프 (좌:LDA 우:GDA)

내화재 제조사에서도 이러한 이론적 배경을 근간으로 폐사의 Silica 내화재가 적절한 온도에서 상전이가 발생하며 수반된 체적 증가를 통해 전기유도용해로의 소결 시 안정적 내화벽을 형성 할 수 있음을 Figure 15 로 제시하고 있다.



The low to high (α to β) temperature modifications of quartz, tridymite and cristobalite take place rapidly. Above 573°C (1063°F), the volume of all forms of silica remains relatively constant. This is why Minro-Sil linings show outstanding resistance to thermal spalling and cracking above this temperature. When a high percentage of tridymite and cristobalite is formed in the sintered lining, the furnace may be drained and cooled for close inspection without any difficulty.

Figure 15. 온도 증가에 따른 Silica 의 부피팽창 그래프 (내화재 제조 A社)

3. 실험 방법

3.1. 시험편 준비

3.1.1. 백동 Pipe 를 사용한 Silica 내화재의 시험편

양산형 Coreless Furnace 와 동일한 조건을 구현하기 위해 Cu 75wt%, Ni 25wt%의 백동 Pipe 에 내화재 제조 A 사의 내화재를 충전 한 후 Forking 과 Vibrating 을 실시하여 내화재의 공극을 최소화하였으며, 이를 Box 로에서 900°C까지 승온하였고 100°C 단위로 시험편을 취출하여 실험을 진행하였으며 그 결과는 Figure 16.과 같다.



Figure 16. 백동 Pipe 내 Silica 내화재의 온도별 소결 시험편

3.1.2. Silica 내화재 바인더 함량 증가 시험편

내화재 바인더의 종류 변경에 따른 소결 특성이 저하된 것으로 판단되어 이의 향상을 위해 바인더의 함량을 기존 1.8wt%에서 2.2wt%로 증량한 내화재를 제조하여 아래의 조건으로 시험편을 제조하였고 인장압축시험기로 3 점 압축파단 시험을 실시함. 분말내화재를 600°C 가열한 미분 압착 상태의 시험편을 3 점 압축파단 시험 기준에 부합하는 규격으로 제작하는 것에 어려움이 많아 Figure 17.과 같이 측정 가능한 형태의 시험편으로 제작 하였고 지그를 이용하여 파단 시험을 실시하였다.

- 시험편 : 320g(145mm X 20mm X 60mm), 흑연 도가니 충전(hand forking)
- 소결 조건 : 600°C(50°C/hr X 12hr)
- 파단시험방법 : 86mm(145mm 중) 중앙부 접촉면을 인장압축 시험기를 이용하여 14mm 지그로 가압 파단 시험



Figure 17. 바인더 함량 증가 내화재 압축파단강도 시험편

3.1.3. 양산형 Coreless Furnace 의 Silica 내화재 축로

축로 실시 전 Coil에 물리적 충격 및 내화재의 유실을 방지하기 위해 Coil 내벽에 시공한 Coil Cement의 파손 여부를 점검 한 후 필요 시 보수를 실시한다. Coil Cement는 습식 내화재이므로 Gas 버너로 24시간 이상 충분히 건조한다.

축로 전 로 내면을 깨끗이 청소 한 다음 Coil Cement에 준비 된 세라믹포를 먼 테이프로 고정하여 부착한 후 Leak 안테나를 설치한다. 로 바닥 내화재는 바닥 높이 320~330mm까지 투입(110m/m × 3회. 매회 수평 유지 및 Forking 실시)하고 평탄 작업 후 수평대를 사용하여 수평을 조정한다 다음 Over head crane을 이용하여 Vibrator로 15~25분간 R.P.M : 4,600~6,500으로 진동을 가해 충전 한다. 바닥 다짐 후 높이 약 310mm 정도에서 10mm 정도 삭출 후 300mm에서 Former를 안치 한다.

로 벽 내화재는 자동축로기를 이용하여 내화재 투입과 동시에 Forking을 실시하며 정상부까지 내화재를 투입 및 충전한다. 정상부까지 내화재 투입 및 Forking이 완료 된 후 Over head crane을 이용하여 Vibrator로 15~25분간 R.P.M : 4,600~6,500, 공기압 7~8kgf/cm² 20~25분간 진동을 가해 충전 한다. 마지막으로 상단 70~80mm 삭출 한 후 세라믹포를 절단하고 출탕구를 습식보수 내화재를 사용하여 성형 축로 한다.

Figure 18.은 본 연구에 사용된 양산형 Coreless furnace 축로 사진이다.



Figure 18. 양산형 Coreless furnace 축로

3.1.4. 양산형 Coreless Furnace 의 Silica 내화재 소결

축로 완료 된 후 내화재의 소결을 위해 Figure 19.와 같이 Former 내면 상.중하 바닥 4point 에 온도계를 설치한다. 소결 재료는 충전 밀도를 높이기 위해 백동 소전재와 환원철 그리고 전기동을 Former 의 성분과 동일하게 Cu75wt%, Ni 25wt%가 구성 될 수 있도록 배합하여 장입하고 Figure 20.의 소결 Schedule 을 준수하여 승온 소결 한다.

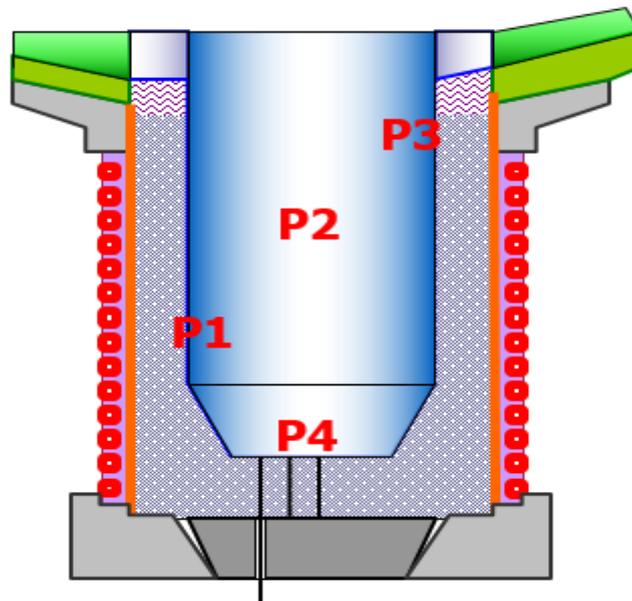


Figure 19. 소결 온도계 설치 위치

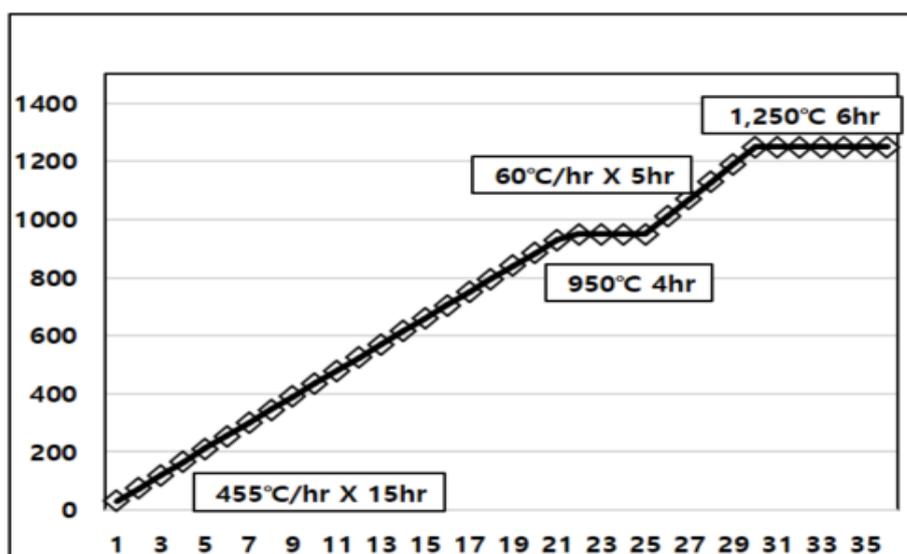


Figure 20. Coreless Furnace 의 Silica 내화재 소결 schedule

3.1.5. 로 바닥 내화재의 온도 측정

지속적인 내화재 미소결이 발생하는 바닥부의 온도 확인을 위해 바닥 온도계 설치 방법을 개발하여 Figure 21.과 같이 설치 적용하여 온도를 관찰하였다.

설치 방법은 접착식 온도계를 Former 의 바닥 Center 부에 Hole 가공을 한 후 가동 단면에 부착하여 Former 측벽에 고정 후 Recorder 에 연결하였다.



Figure 21. Silica 내화재를 측로한 Coreless Furnace 바닥온도계

3.2. 시험 방법

3.2.1. 시험편의 상전이 분석

백동 Pipe 에 충전 후 400°C ~ 900°C간 100°C 간격으로 소결 후 추출한 Silica 내화재 시험편의 분말을 XRF 회절분석을 통해 Silica 의 상전이 결과를 확인하였다.



Figure 22. XRF 회절분석기

3.2.2. 양산형 Coreless Furnace 소결 온도변화

Silica 내화재 축로 완료 된 Coreless Furnace 를 소결 Schedule 을 준수하며 Figure 23.과 같이 4Point 에 설치한 온도계의 결과 값을 통해 소결 진행에 따른 바닥부 온도 변화를 관찰 하였다.

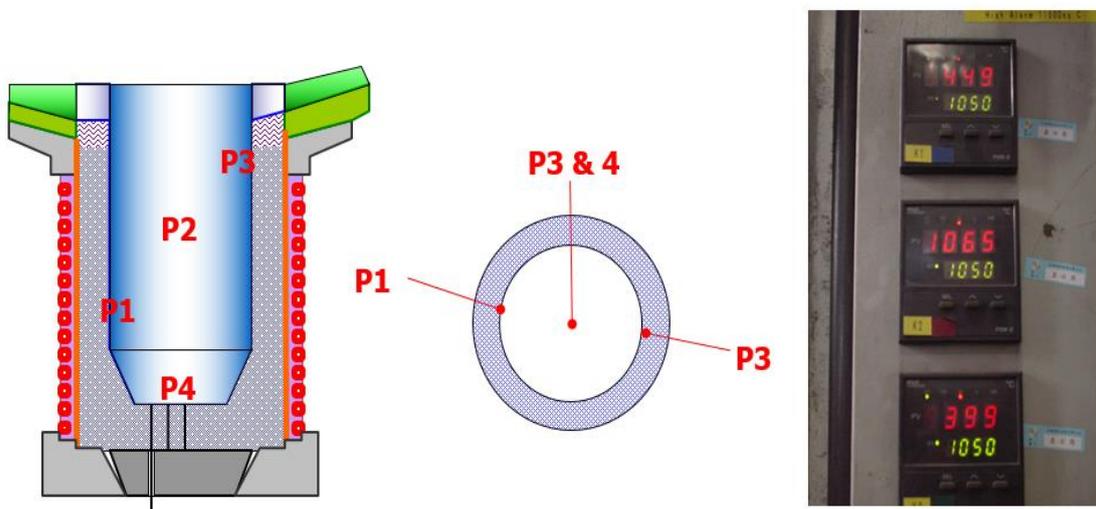


Figure 23. 온도계 설치 위치와 온도 확인 사진.

3.2.3. 용적량이 작은 양산형 Coreless Furnace 소결 온도변화

Corson 계 동합금을 용해하는 전기유도용해로 중 로 Maker 가 같고 동일한 형태의 Coreless Furnace 이나 최대 용적량 20ton Furnace 보다 2ton 작은 설비에서 동일한 조건으로 소결 시험을 진행하였다. 용적량이 20ton 인 Furnace 에서는 바닥 내화재가 용탕에 젖는 침윤 현상이 간헐적으로 지속 발생되지만 용적량이 18ton 인 설비에서는 동일한 현상이 발생되지 않으므로 소결 진행에 따른 바닥 온도의 변화를 확인 해 보고자 하였다. Figure 24.와 25 에서는 각각 용적량 20ton 과 18ton 로의 규격 차이를 나타내었다. 용적량 20ton Furnace 의 직경은 1,270mm 이고 18ton Furnace 직경은 1,194mm 로 76mm 의 차이가 있으며, 이외 로의 길이는 같다.

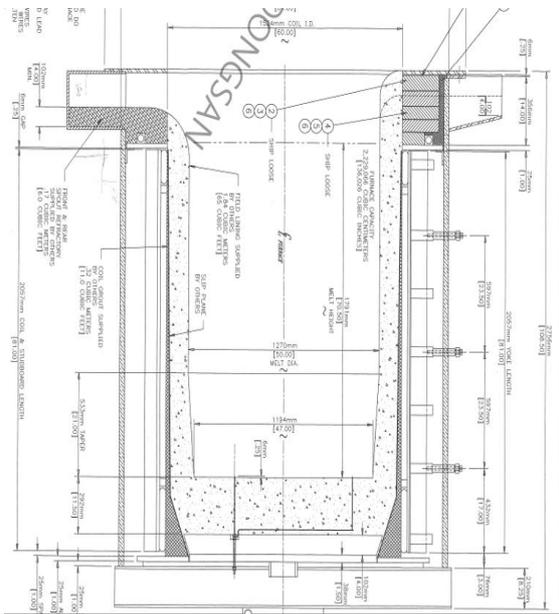


Figure 24. 용적량 20ton furnace

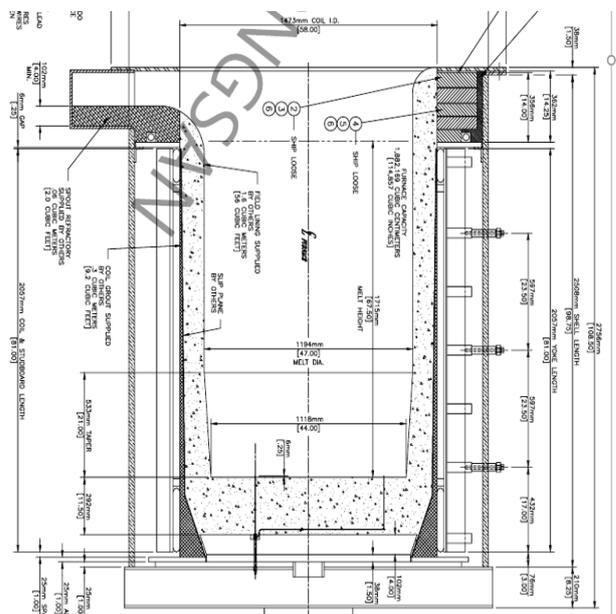


Figure 25. 용적량 18ton furnace

4. 실험 결과

4.1. Silica 내화재의 상전이 결과

소결 완료한 시험편을 절단 한 후 소결된 내화재의 분말을 추출하여 XRF 회절 분석한 결과를 Figure 25.에 나타내었다.

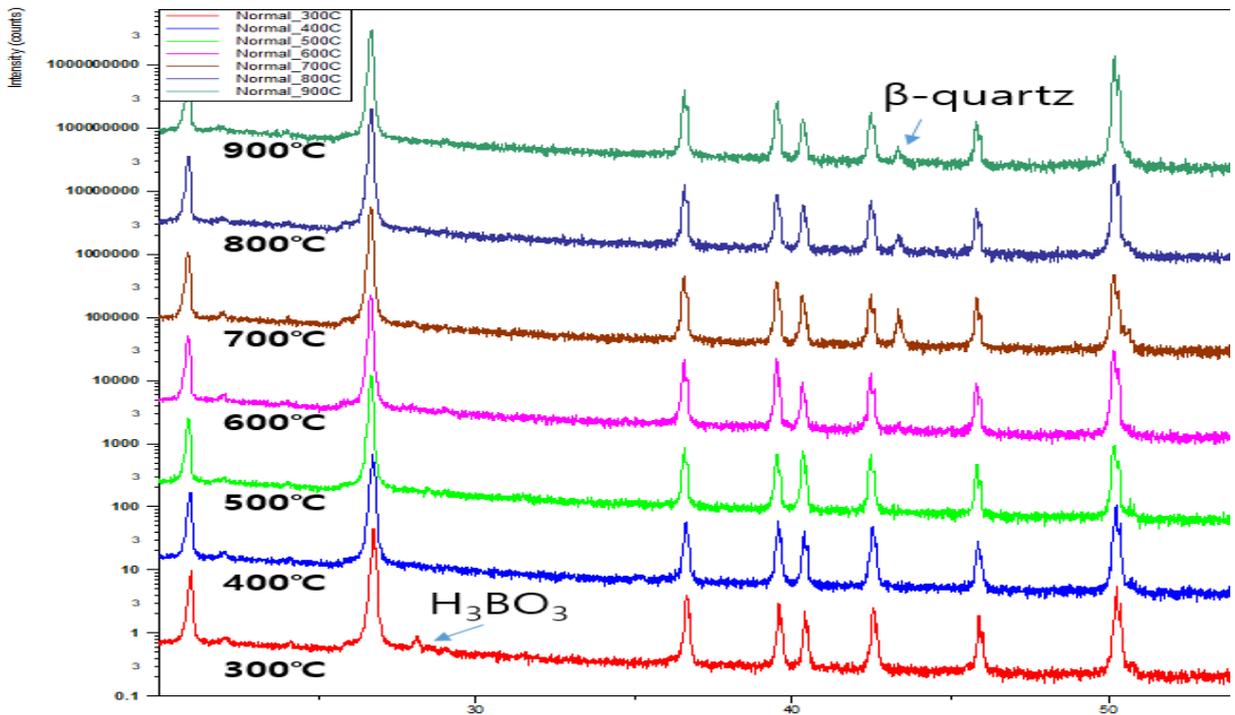


Figure 25. Silica 내화재 소결 온도별 시험편의 XRF 회절분석 결과

XRF 회절분석 결과 Silica 의 이론적 상전이 온도인 573°C를 초과한 600°C 이상의 온도에서 β-quartz 상이 확인되었으며, 바인더인 Boric acid 가 300°C에서는 관찰되나 이후 이론적 녹는점인 350°C를 초과한 시험편에서부터는 관찰 할 수가 없다. 시험편에 사용된 내화재는 Meta boric acid 로 명기되나 실제 바인더는 Boric acid 가 검출되었다.

4.2. Silica 내화재의 양산형 Coreless furnace 소결 시 온도변화

백동 Former 를 사용하여 Coreless furnace 에 Silica 내화재로 축로 한 후 소결을 실시하여 설치한 4 point 의 온도를 확인하였고 그 결과를 Figure 26.에 나타내었다.

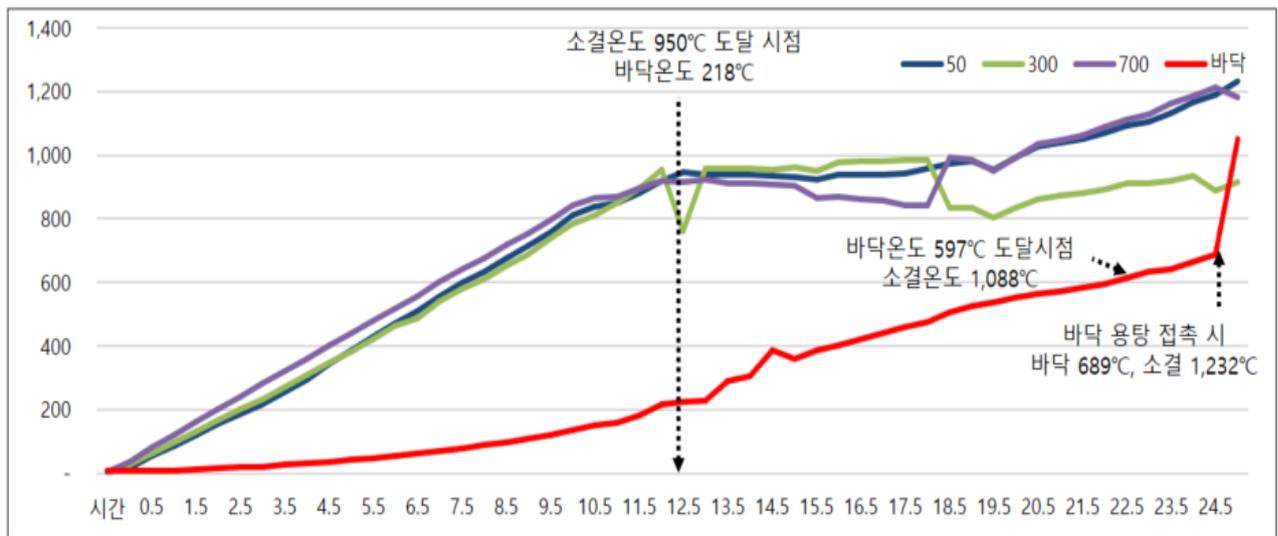


Figure 26. Silica 내화재 소결 시 각 로 내 온도변화

소결 schedule 상 1 차 holding 온도인 950°C에서의 바닥 온도는 218°C이며, Silica 내화재가 β -quartz 상으로 전이되는 온도인 약 600°C 도달 시 로 벽의 소결 온도는 1,088°C였다. 그리고 소결 24.5 시간 경과 시 바닥온도계의 Hunting 이 발생하며 이는 온도계에 용탕이 접촉하여 발생된 결과이고 이 시점의 소결 온도는 1,232°C였다.

온도계는 내화재 상단 Former hole 단면에 부착되어 있으므로 내화재의 바닥 온도가 충분히 확보되지 못한 상태에서 용탕이 바닥 내화재에 유입된 것을 알 수 있다.

4.3. 소결 Schedule 변경 후 Coreless furnace 소결 시 온도변화

양산형 Coreless furnace 에 Silica 내화재 소결 Test 결과 Figure 19.의 소결 shcedule 은 바닥 내화재가 β -quartz 상으로의 전이를 유도하는 것에 부적합하므로 Figure 24.의 결과를 기반으로 소결 schedule 을 Figure 27.와 같이 변경하였으며, 그 결과는 Table 7.에 나타내었다.

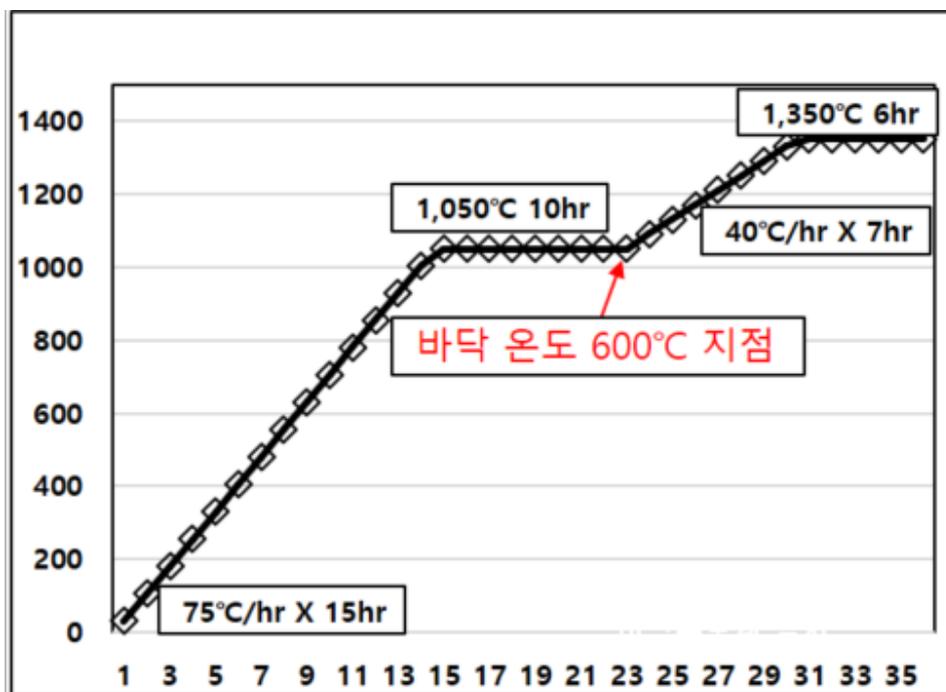


Figure 27. 변경한 Coreless Furnace 의 Silica 내화재 소결 schedule

Table 7. 변경한 소결 schedule 에 따른 로 내 온도 변화

로 벽 소결 온도	950°C	1,100°C	1,145°C	1,154°C	1,170°C
바닥 내화재 온도	330°C	600°C	747°C	984°C	용탕 접촉 시

승온 속도, 1차 holding 온도, 최종 소결 완료 온도 상향 적용 시 로 벽 소결온도 950°C 에서 바닥 내화재 온도는 330°C로 기존 대비 약 110°C 가량 향상 되었으며, 바닥 내화재 온도가 600°C에 도달 할 때 로 벽의 온도는 기존과 동일하나, 기존 Tridymite 로의 상전이 온도 전 용탕이 생성 된 것에 반해 984°C까지 용탕이 생성되지 않았으므로 기존 대비 바닥 내화재의 소결 안정성이 향상 된 것 알 수 있다.

4.4. 용량이 작은 Coreless Furnace 의 소결 시 온도변화

용적량이 18ton 인 Coreless Furnace 에서 소결 시험을 진행 한 결과는 Table 8.에 나타내었다.

Table 8. 용적량 18ton Furnace 의 소결 schedule 에 따른 로 내 온도 변화

로 벽 소결 온도	950°C	1,068°C	1,191°C	1,222°C	1,251°C
바닥 내화재 온도	375°C	600°C	744°C	1,020°C	용탕 접촉 시

로 벽 온도 950°C 도달 시 바닥 내화재 온도는 385°C로 20ton Furnace 의 소결온도 보다 약 40°C 가량 높고, 바닥 내화재 온도가 600°C에 도달 할 때 로 벽의 온도는 동일하며, 1,020°C까지 용탕이 생성되지 않았으므로 20ton 로 대비 바닥 내화재의 소결 안정성이 높은 것을 알 수 있다.

4.5. Silica 내화재 바인더 함량 증가 시험편의 압축파단 강도

불안정한 시험의 신뢰성 확보를 위해 동일한 시험편을 3 개 제작하여 반복 시험을 실시했고 결과는 Table 9 에 나타내었다.

Table 9. 바인더 함량에 따른 압축파단강도 시험 결과

구분	1 회	2 회	3 회	평균	강도 차
바인더 1.8wt%	108.2	107.2	106.3	107.2	16.6
바인더 2.2wt%	123.9	124.6	122.8	123.8	

시험 결과 바인더 함량을 증량한 시험편의 압축파단 강도가 약 15% 가량 높게 나타나므로 바닥 내화재에 적용 시 보다 안정된 소결층을 형성 할 수 있을 것으로 판단 할 수 있다. 단, 바인더의 함량이 증가하게 되는 경우 내화재의 수명이 단축 되므로 기대 수명에 맞게 바인더의 함량을 결정하여야 한다.

5. 고찰

5.1. Silica 내화재의 온도 변화에 따른 상전이

온도가 증가함에 따라 특정 온도에서 Silica 의 상전이가 발생하게 되는 것을 확인하였다. Silica 는 온도 변화에 따라 α -quartz 상에서 β -quartz 상으로 573°C에서 1 차 전이가 발생되고 Tridymite 상으로의 2 차 전이는 870°C에서 그리고 1,470°C에서 Cristobalite 상으로의 전이가 발생된다고 알려져 있으나, Silica 내화재의 실험 상 600°C 이상의 온도에서 β -quartz 상이 형성 됨을 알 수 있었다. 그리고 상전이의 여부는 해당 내화재의 특성상 색상 차이를 통해 육안으로도 식별이 가능하므로 축로 후 해체 시, 로 벽의 상태를 육안 확인하여 소결의 진행 정도와 사용 가능 수명을 알 수 있다.

XRF 회절 분석을 통해 300°C 이하의 시험편에서 Boric acid 의 peak 가 검출되므로 Binder 의 성분은 Boric acid 임을 알 수 있으나 이후 소결 진행에서 Boron 산화물이 관찰되지 않으므로 이의 영향성은 알 수 없다.

5.2. 양산형 Coreless furnace 의 소결 시 온도변화 결과

양산형 Corson 계 동합금 용해 Coreless furnace 소결 시 바닥 내화재의 온도 측정을 통해 용탕 생성 전, 체적 변화가 가장 큰 870°C 이상의 확보에 다소 미흡한 조건임을 확인하였다. 보다 정확한 소결 온도 측정을 위해 Former 바닥에 Hole 가공 후 온도계를 부착하여 측정하였고, 그 결과 바닥 온도 687°C 시점에 용탕이 생성되어 유입됨을 확인하였다. 해당 내화재는 기대 수명인 150 회를 충족하지 못하고, 17 회 사용 후 바닥 침윤 현상으로 비상 정지하였다.

Coreless type 의 전기유도용해로의 특성상 다른 소재 대비 전도도가 높고 용점이 낮은 백동 former 사용하는 특별한 조건에 의해 소결 시 바닥 내화재 온도가 충분히 확보되지 못한 상태에서 용탕이 생성되는 것을 확인하게 되었다.

Steel former 를 사용하여 소결 Test 를 실시 한 결과 Former 자체의 온도 상승이 발생했으며, Steel 의 용점이 높아 소결 재료가 용해된 상태에서도 Steel former 가 잔존하고 있으므로 내화재로의 용탕 접촉 시점이 지연되어 안정적인 소결층 형성에 유리한 조건임을 알 수 있었다.

이를 통해 Steel former 를 사용하는 경우 Steel former 자체의 용점이 백동 former 대비 높고 전도도가 낮아 온도 상승이 빠르게 이루어지므로 보다 안정된 소결층을 형성 할 수 있으나, Fe 성분이 2wt%이상 함유된 제품을 생산하지 않는 당사의 조건에서는 양산의 효율성이 낮아 Steel former 의 사용은 불가능 하였다.

5.3. 소결 schedule 변경 및 로의 용적량 감소에 따른 소결온도

시간 당 승온 온도, 1 차 holding 온도 및 시간 그리고 최종 소결 온도를 상향하는 소결 schedule 을 적용한 결과 용탕 생성 전 바닥온도 984°C를 확보 할 수 있게 되었다.

Silica 의 상전이 시 수반되는 체적 증가의 분율이 15%로 가장 큰 Tridtmite 상의 형성 온도가 870°C 이므로 해당 소결 schedule 바인더의 기능이 약화되어도 안정적인 소결층을 확보 할 수 있는 소결 조건임을 알 수 있다. 단, 양산형 Furnace 의 소결 중 수분이 유입되는 경우 수증기의 이동에 따른 내화재 내 공극의 발생에 의한 내화재 충전 밀도 저하를 유발하여 침윤 현상이 발생 될 수 있으므로 내화재의 해체 및 축로 시 수분이 유입되지 않도록 관리가 필요하는 것을 알게 되었다.

그리고, 용적량이 작은 양산형 Furnace 의 소결 시 내화재 바닥부 침윤 현상 발생이 없는 것에 근거하여 소결 시 바닥 내화재 온도를 확인 한 결과 용적량 20ton 로 대비 초기 온도와 용탕 생성 전 최고 온도가 높으므로 Silica 내화재의 상전이 조건 형성이 안정적인 것을 알 수 있다.

이를 통해 양산형 Furnace 에서의 Silica 내화재 소결 시 내화재 바닥 온도의 상승에 적합한 조건을 수립하여 용탕 생성 전 Tiridymite 상으로의 전이 온도를 확보하는 것이 주요한 인자임을 알 수 있게 되었다.

5.4. Silica 내화재 바인더 함량 증가 시험편의 압축파단 강도

Silica 내화재 바인더 함량을 2.2wt%로 증량 한 후 600°C로 소결 한 시험편의 강도가 바인더 함량 1.8wt% 시험편 보다 높으므로 바인더 함량 증가를 통한 내화재의 소결 안정성 확보가 가능하다는 것을 확인하였다.

β -quartz 상이 형성되는 조건에서 바인더의 기능적 영향이 잔류하는 것으로 시점을 600°C로 판단하여 시험편을 제작하였고 이의 파단 강도를 비교 시험하였다. 이를 통해 바인더의 함량을 증량하게 되는 경우 소결 초기 바인더에 의한 소결 안정성 확보가 가능하다는 것을 알 수 있다. 하지만, 바인더를 증량하는 경우 소결이 설계 기준보다 과하게 진행되어 내화재의 기대 수명이 감소 할 가능성이 있다. 때문에 양산형 Furnace 의 축로 해체 시 소결층 수준에 대한 Data 를 확보하여 바인더를 증량한 내화재의 기대 수명을 정확히 예측 할 필요가 있다.

6. 결론

본 연구는 국내 화관법 및 화평법의 개정 고시에 의해 Silica 내화재의 바인더가 불가피하게 변경되었고, 특히 백동 Former 를 사용하는 조건에서 저하 된 Silica 내화재의 소결 특성을 회복하기 위한 소결 방법을 연구하였다.

먼저, 백동 Former 사용 조건에서 Silica 의 상전이 거동을 확인했고, 양산형 Coreless Furnace 에 Silica 내화재 소결 시 바닥 온도를 측정하여, Silica 의 상전이 가능여부를 판단하였으며, 바인더 함량 증가 시험편의 파단 강도 측정을 통해 Corson 계 동합금의 용해에 사용되는 전기유도용해로의 안정적 소결 조건을 수립했고 그 결과는 아래와 같다.

1. Silica 의 β -quartz 상전이 온도는 573°C 로 알려져 있으나, Silica 내화재 1 차 상전이 온도는 600°C 이상이므로, 양산형 전기유도용해로에서의 Silica 내화재 소결 시 바닥부의 온도는 최소한 600°C 이상을 확보해야 하며, 내화재의 사용 수명을 고려했을 때, 소결의 목표는 상전이에 의한 체적 증가 분율이 높은 Tridymite 의 상전이 온도인 870°C 를 확보하는 것이 요구된다..

2. 양산형 전기유도용해로의 Silica 내화재 소결온도 확인 결과 기존의 소결 Schedul 로는 Silica 내화재의 상전이 온도를 확보 할 수 없으며, Tridymite 상 형성 온도인 870°C 도달 전 용탕이 생성되어 바닥 내화재에 유입되므로 백동 former 사용하는 조건 내 바닥 내화재의 온도를 상향 할 수 있는 조건을 수립하였고 그 조건은 다음과 같다

- 축로 후 바닥 온도계 설치를 통한 온도 확인 및 제어
- 1,050°C까지 70°C/1 시간 이상의 속도 승온
- 1,050°C holding 시 바닥 내화재 온도 600°C 이상 확보 후 승온
- 소결 완료 온도는 1,300°C 이상 확보
- 용탕 생성 시 바닥 온도 확인을 위해 바닥 온도계 Hunting 발생 시점까지 온도 측정 유지

3. 용적량 20ton 이상의 전기유도용해로에 사용하는 Silica 내화재의 바인더는 측벽과 바닥부의 바인더 함량을 구분 사용하여 로 사용 기대 수명을 충족하는 조건 내 바닥 내화재의 소결 안정성을 향상하였다. 로 용적량에 따른 Silica 내화재의 종류는 다음과 같다.

- 용적량 20ton 미만의 전기유도용해로 : Natural silica + 바인더 1.8wt% 이상
- 용적량 20ton 이상의 전기유도용해로 : Natural silica + 측벽 바인더 1.8wt% 이상
바닥 바인더 2.2wt% 이상
- 용적량 25ton 이상의 전기유도용해로 : Fused silica + 바인더 1.8wt% 이상

용적량 25ton 이상의 전기유도용해로는 로의 직경이 커지게 되면서 Silica 내화재의 체적 증가에 의한 Spalling 방지를 위해 열처리를 실시한 Silica 를 일부 함유한 내화재를 사용하여 열팽창율을 최소화하고자 하였다.

4. 백동 Former 사용이 불가피한 소결 조건에서 로 바닥 내화재에 용탕 유입 전 Silica 의 Tridymite 로의 상전이를 안정적으로 확보하기 위해 Former 의 바닥 두께를 상향하였고, 소결 시 목적 온도에 미달하는 경우 침윤에 의한 기대 수명 저하 방지를 위해 바닥 내화재의 축로 두께를 상향하였다.

5. 안정적인 소결층을 확보한 경우에도 Coreless Furnace 의 운영 특성상 다양한 품종을 용해하게 되므로 로 사용 초기 조건을 아래와 같이 수립하였다.

- 로 사용 40 회 미만까지 Max Power 80% 이하 사용
- 매 charge 용해 Power 단계적 투입 : 30% 5 분 → 50% 5 분 → Max 80% 이하
- 주석이 함유된 합금은 10charge 미만 사용

본 연구를 통해 수립 된 Corson 계 동합금 전기유도용해로의 Silica 내화재 소결 방법과 축로 초기 로 사용 방법을 적용 한 후 현재까지 동일한 유형의 설비 이상 발생없이 안정적으로 운영하며 국내 자동차 및 전자부품 소재산업의 운영과 발전에 기여하고 있다.

참고문헌

- [1] Thermal cracking characteristics of high-temperature granite suffering from different cooling shocks October 2020 International Journal of Fracture 225(2)
- [2] Dauphine twinning and texture memory in polycrystalline quartz. Part 3: texture memory during phase transformation / Hans-Rudolf Wenk / E. Barton / M. Bortolotti / S. C. Vogel / M. Voltolini / G. E. Lloyd / G. B. Gonzalez / Phys Chem Minerals (2009) 36:567–583
- [3] Polymorphism in silica studied in the local density and generalized-gradient approximations / ThDemuth, Y Jeanvoine, J Hafner and J G A' nya'n / Condens. Matter 11 (1999) 3833–3874
- [4] 재료 열역학 / David R Gaskell , David E. Laughlin / 흥릉과학출판사 / 2018.09.03.
- [5] 권혁천 외, 동과 동합금의 이해, 한국철강신문 (2008) 140-143
- [6] Allied社 2022년 주조아카데미 발표보고서
- [7] 주장호, Cu-Ni-Co-Si-Cr 계 합금의 전기전도도 및 기계적 특성에 미치는 시효 열처리의 영향. 석사학위 논문, 울산대학교(2021)
- [8] 장동식, 콜슨 합금 스크랩에서 주석 도금층의 물리화학적 박리 회수 연구 석사학위 논문, 울산대학교(2016)
- [9] 김병일, 배차헌, 이지환, 이정중, 비철금속 재료, 원창 출판사(1993)
- [10] M. F. Hernandez, Boric acid (H₃BO₃) as flux agent of clay-based ceramics, B₂O₃ effect in clay thermal behavior and resultant ceramics properties, Journal of thermal Analysis and Calorimetry, 2020

- [11] Ye Li ,Development of adiabatic foam using sodium silicate modified by boric acid,
Journal of alloys and compounds, 2016
- [12] 강 용, Ortho 붕산의 탈수반응, Journal of the Korean institute of chemical
engineers,1992
- [13] Mathieu Hubert, On the structural role of boron in borosilicate glasses, Phys. Chem.
Glasses: Eur. J. Glass Sci. Technol. B, June 2014, 55 (3), 136–158

abstract

The purpose of this study is to develop a precipitation hardening copper alloy to simultaneously improve electrical conductivity and mechanical properties for application to connectors for electric, electronic and automobile. Among domestic copper alloys, the most commonly used for connectors is a precipitation hardening copper alloy, which is C64750 (Cu-1.8Ni-0.3Si-0.3Sn). This material has a tensile strength of 650 MPa and an electrical conductivity of 48% IACS, which is low in strength and electrical conductivity to respond to the characteristics of parts required by electric vehicles and autonomous vehicles. If the content of Ni and Si is increased to improve strength, it would not be possible to avoid a decrease in electrical conductivity, and bendability is degraded due to the coarsening of precipitation. In order to solve such a problem, research is being actively conducted to replace a part of Ni with Co. As a representative copper alloy, C70350 (Cu-1.5Ni-1.1Co-0.6Si), a tensile strength of 830 MPa, and an electrical conductivity of 48% IACS are shown. However, electrical conductivity of 50% IACS or higher is required for an increase in the number of pins and effective heating control of highly integrated parts. In addition, since all C70350 alloys rely on imports, it is urgent to develop alternative alloys. This paper researched the effect of electrical conductivity and mechanical characteristics according to aging heat treatment conditions using a Cu-1.1Ni-0.9Co-0.55Si-0.1Cr alloy to develop a copper alloy that satisfies the properties required by industry. Specifically, the solid solution treatment method and aging heat treatment method of supersaturated solid solution after solid solution were studied. The experimental results of hardness, electrical conductivity, and bendability for each manufacturing process were measured and compared by applying a single aging(SA), a double aging(DA), and thermal mechanical double aging(TMDA) process. The solid solution treatment was performed at a temperature

of 750°C to 950°C for 10 to 60 seconds, and the optimal condition was confirmed at 950°C x 40 seconds. The 2nd phase particles consisting of Ni, Co, Si, and Cr chemical components were better dissolved inside Cu as the temperature increased. However, the increase in temperature easily coarsened the grain size. The grains that grew in this way did not change even after precipitation, and became a source of deepening surface wrinkles along the grains during bending processing. When the supersaturated solid solution was aging, hardness and electrical conductivity were more pronounced in the double aging than in the single aging. As a result of aging of supersaturated solid solutions, hardness and electrical conductivity were more pronounced in a DA than in a SA. This is because DA processes using two temperatures (high and low) were more effectively precipitated because the precipitation priorities of Co and Ni differ depending on the aging temperature as a result of observing the component changes of (Co, Ni)₂Si precipitation through thermodynamic simulations. In the case of TMDA, less time was aged than DA, but higher hardness and electrical conductivity were obtained. Finally, a tensile strength of 845 MPa, hardness of 256HV, and electrical conductivity of 51% IACS were obtained at TMDA (450°Cx1hr-Rolling (Red. 30%) - 380°Cx2hr). This result is due to the increase in nucleation sites by intermediate cold rolling processing, effectively increasing the density of precipitation. On the other hand, in the case of bendability, the DA was excellent. This is because further cold rolling processing reduced the ductility of the material and reduced the cube texture of (200) peak, which makes bendability bad. If a technology that controls texture of materials is developed additionally and thus bendability is improved, it is expected that it could be used for electric, electronic and automobile by sufficiently replacing Cu-Ni-Si alloy and Cu-Ni-Co-Si alloy.