

現場技術

두꺼운 주물에서 질소의 결함 및 대책

정해철*

질소에 의한 결함을 경험하지 못한 사람은 이 결함의 위험성을 염려하지 않으며, 추상적으로 생각하기 쉽다. 그러나 고급의 두꺼운 주물을 생산하고 있는 주물공장이라면, 질소 결함에 대해 대비를 하지 않는다면 언제 질소에 대한 다량의 불량품이 전제품에 오염될지도 모른다.

여기에서 설명하고자 하는 내용은 당사가 겪은 질소결함의 경험과 AFS TRANSACTION (61년도 발행)에 기재된 논문 "Solution to Nitrogen Porosity Problem in Gray Cast Iron"의 내용을 참조하였다.

질소에 의한 결함을 "Fissure Porosity"라 하며 이 논문에서는 "Wormy defect"라 표현하였다.

먼저 "Fissure Porosity"의 특징을 간략히 설명하면 다음과 같다. 주방 상태에서는 발견되지 않으나 가공후 가공면에 전면적으로 나타나며 그 형상은 마치 바늘로 찢긴듯한 또는 벌레모양 같이 (Wormy) 나타난다. 또한 수축으로 혼돈하거나 또는 Pin hole로 여기기도 한다.

상기 논문 서두에서는 이 결함에 대해 "처음 이 결함은 수축 결함으로 인식하였으며 결함에 대한 대책도 수축방지를 위해 세웠다. 그러나 이 Wormy defect는 해결되지 않았으며 전 제품이 폐기 되었다"라고 설명하였듯이 거의 모든 사람은 처음 발견시 수축으로 오인할 것이며 그에 맞는 대책을 수립할 것이다.

질소에 의한 결함을 경험하지 않고는 또는 사전에 지식을 갖지 않고는 Fissure Porosity를 판정하기란 쉬운 일은 아니다.

질소 결함의 또 다른 특징은 주로 두꺼운 주물로서 CE값이 낮은 고강도 주물품에서 발생되기 쉽다. 즉 얇은 주물이거나 인코트몰드와 같이 CE값이 높은 주물을 생산하는 곳에서는 크게 걱정을 하지 않아도 될 것 같다(DUCTILE도 N₂ 결함은 없음).

고강도 주물에서 위험도가 높다는 것은 Fig1에서

쉽게 알 수 있을 것이다.

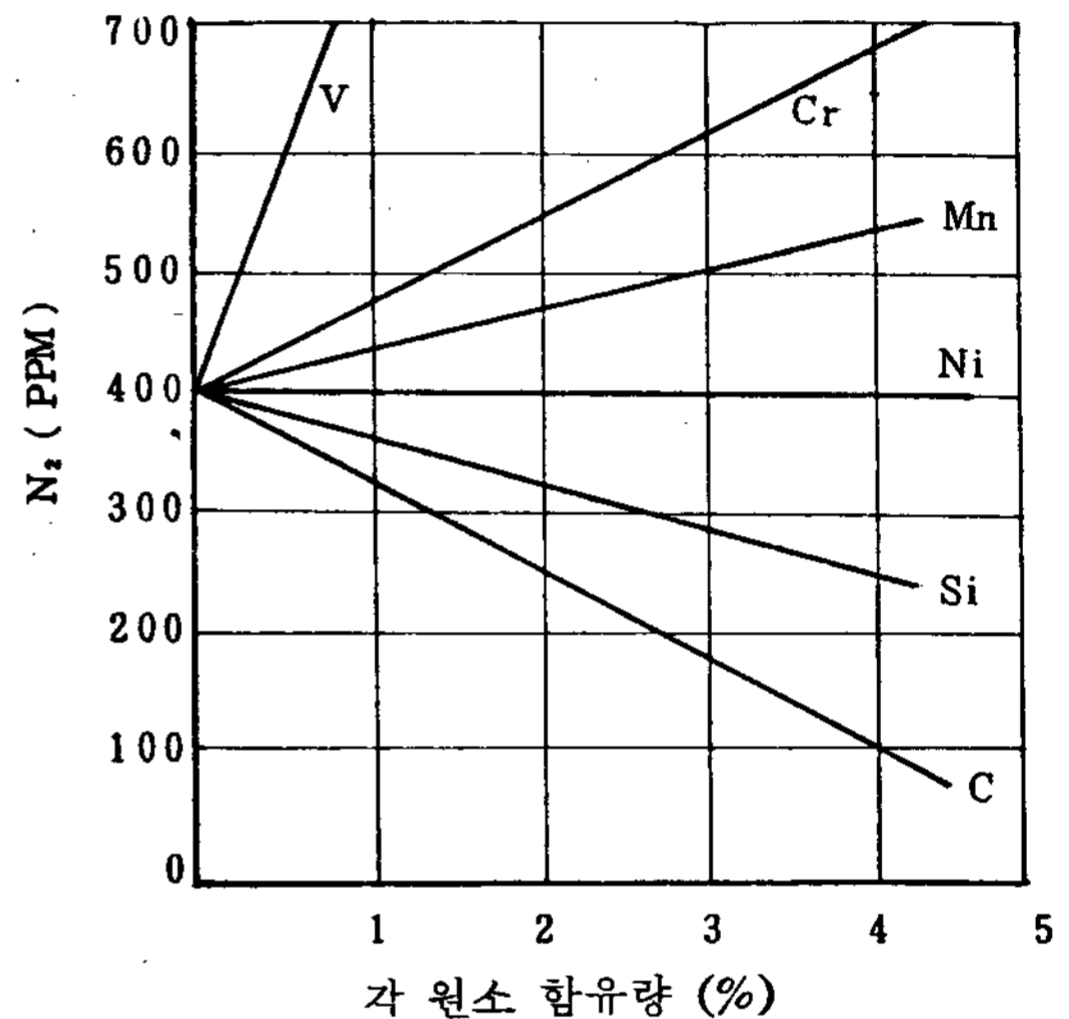


Fig. 1 첨가 원소와 N₂ Solubility와의 관계

그러면 Fissure Porosity는 용탕 중에 얼마만큼의 질소를 함유하게 되면 나타나기 시작하는가? 물론 제품의 두께, 화학성분에 따라 다르겠지만 FC 30의 경우 대개 100 ppm 이상이 되면 결함이 발견되기 시작한다.

Fig 2에서는 질소의 함유량과 결함 발생의 결과를 나타내고 있다 (FC 30 기준).

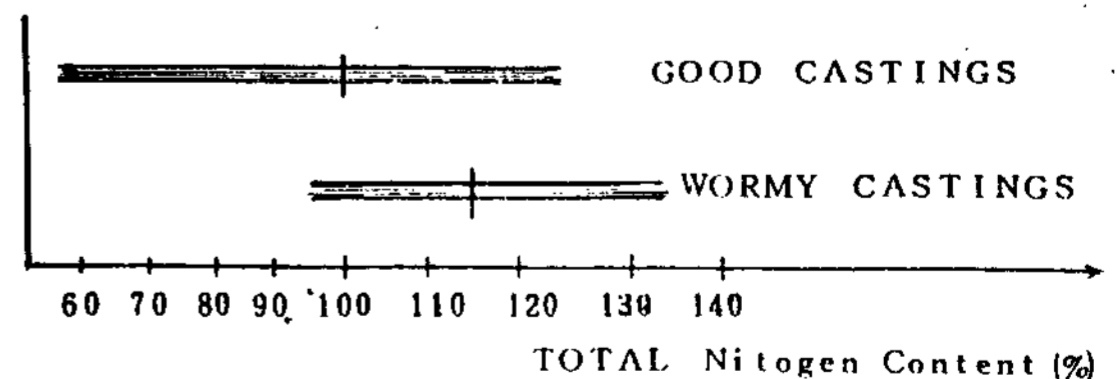


Fig. 2 N₂ 함유량과 결함발생

Fig 2에서 보는 바와 같이 100 ppm이 넘는다 해도 질소 결함이 나타나지 않고 견전한 주물이 나올 수 있다. 이것은 타 원소의 함유량과 관계가 있다.

대표적인 원소로 Ti의 함유량과 관계가 있는데 Fig 3을 참조하면 쉽게 알 수 있다.

Ti과 결함과의 관계는 뒤에서 결함대책에서 다시

* 1984年度 第1回 鑄物技術討論會에서 發表된 內容임
* 현대엔진 (주) 이사

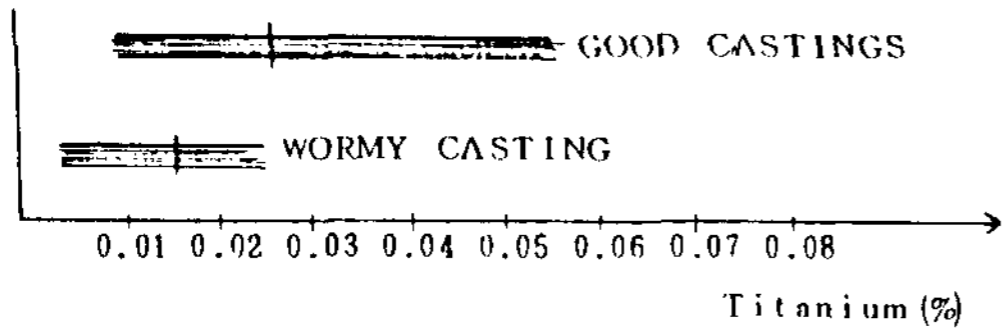


Fig. 3 Ti 과 질소결함

설명하기로 한다.

Fig4에서는 당사가 최근에 발생된 질소 결함의 외관상에 나타난 것을 사진으로 찍어 보았다. 엔진의 시린다 라이너로서 압탕에 마치 나무껍질을 벗겨 쌓은 것 같은 형상을 볼 수 있다. 이것은 용탕중의 개스가 응고되기 직전까지 계속 석출된 형상이다. 이 현상은 논문에서는 Puffing (부풀어 오름)이라 표현하였는데 다른 개소 결함과는 다른 특이한 것이다.

Puffing의 시작은 대개 주입 후 얼마간의 시간이 경과한 후 일어나는데 CYL'LINER의 경우(주입 중량 6700 kg) 주입 후 약 20분 경과후부터 발생하여 거의 1시간 가량 진행하였다.



Fig. 4 CYL'LINER의 압탕모습

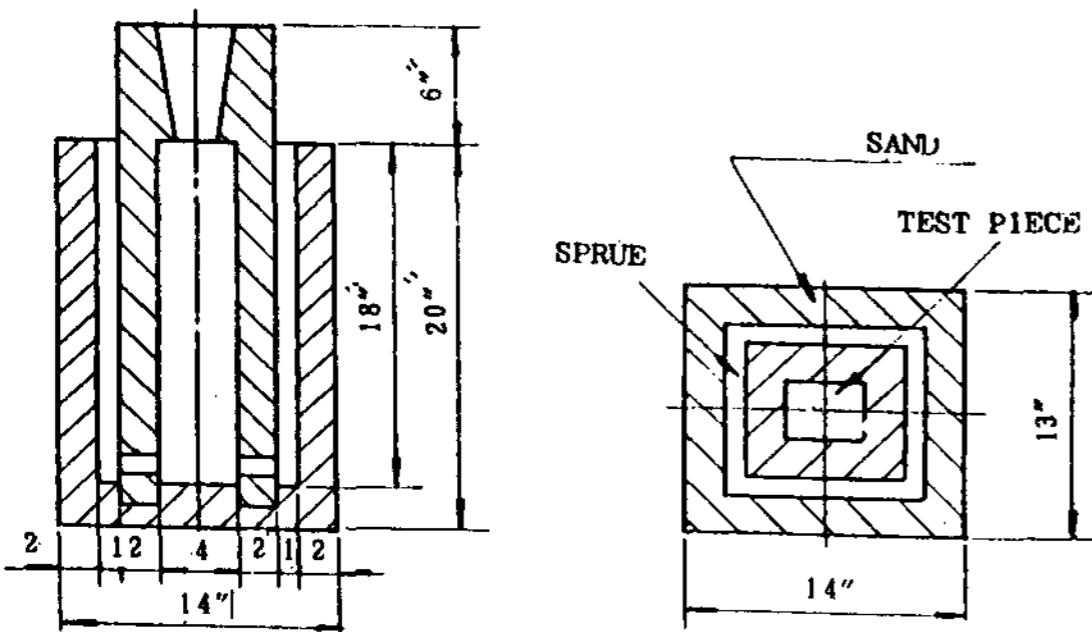


Fig. 5 Testing mold 의 개략도

AFS의 논문에서 시험한 Testing mold에서 측정한 온도-시간의 커브는 Fig6에서 나타내었다. (그림 5는 시험규격임). 이 경우 약 6분간 Puffing 현상이 진행되었다.

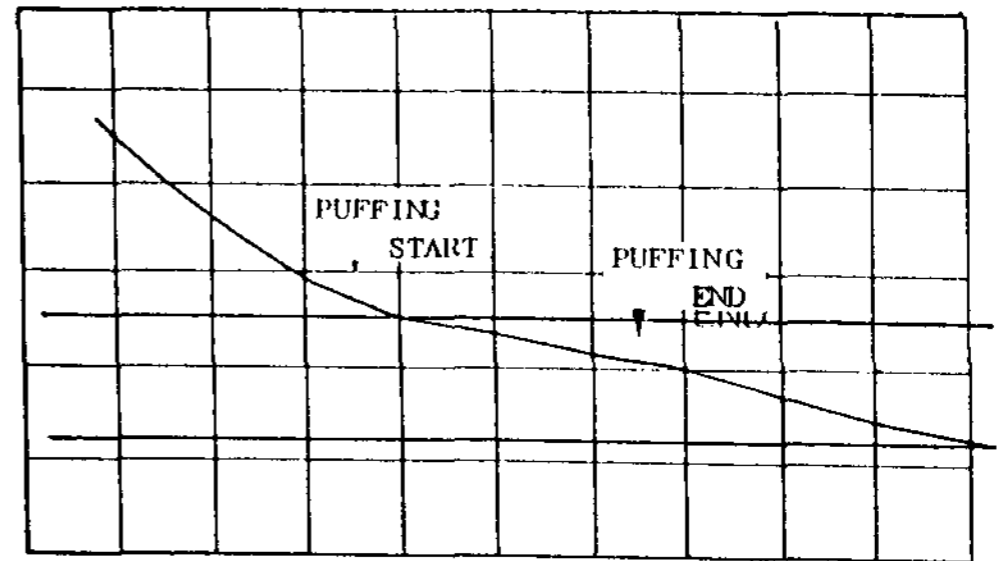


Fig. 6 Test mold에서의 온도-시간 관계커브 (시험 중심부 기준)

Fig7은 CYL'LINER의 압탕절단 후 단면을 사진으로 찍었는데 사진에서는 잘 나타나지는 않고 있으나 수축같은 현상을 하고 있었다. AFS 논문의 사진을 Fig8에서 참고로 하였다. Fig 8이 전형적인 Fissure Porosity 또는 Wormy defect이다.



Fig. 7 시린다 라이너의 압탕 절단면

Fig 4 및 Fig7의 CYL'LINER의 용탕내의 N₂량을 분석 결과 114 ppm 이었다(계산상 예상치는 100 ppm 이었음).

3년전 당시에서는 전 제품이 질소결함으로 오염된 적이 있었다. 엔진부품 및 시린다 자켓, 시린다 라이너, 홀라이 휠 등의 제품과 드라이어 쉘 등 고강도 주물품에서 질소 결함이 집중적으로 동시에 발견 되었다. 주방상태에서는 아무런 결함도 없던 것이 가공을 하게 되면 전면적으로 수축과 같은 결함이 나타났다. 물론, 그 당시 우리로서는 질소 결함에 대해서는 전혀 생각치 않았다. 더군다나 그 당시가 마침 장마철이고 하여 불충분한 건조에 의한 수분 결함으로도 생각하였다. 그래서 수분제거를 위한 충분한 건조(합형후 포타블 드라이어 사용)를 행하였고 수축방지를 위해 완전한 압탕을 설치하였다. 그러나 드라이어 쉘의 경우 아무런 효과를 얻지 못하였다.

이러한 계속적인 상황에서 미하나이트의 기술자가

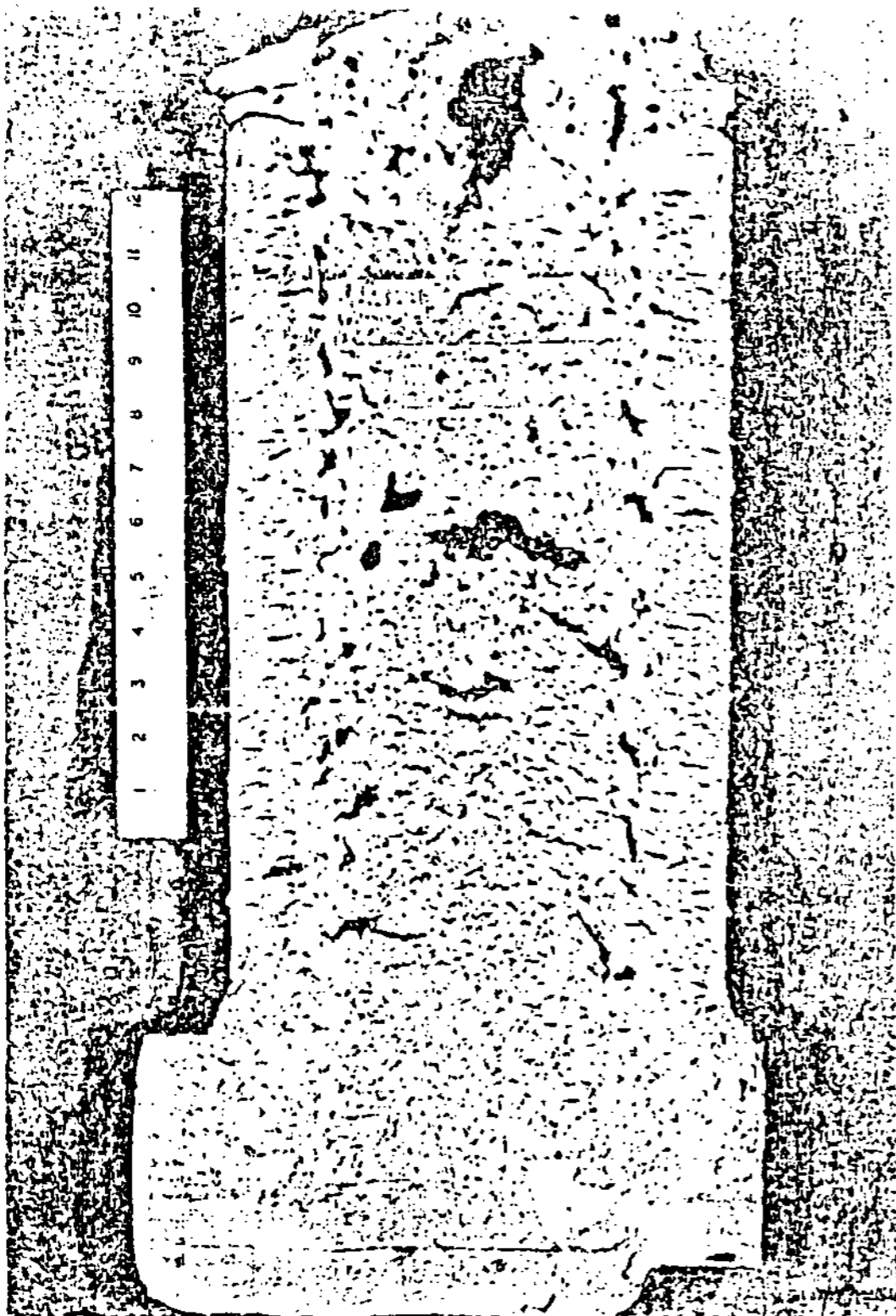


Fig. 8 Puffing 형상이 생긴 압탕의 수직단면 (AFS 61 논문에서)

당사에 초청되어졌다. 그 당시 초청 목적은 질소 결합과는 무관하게 서비스를 위한 사전에 계획된 초청이었다. 미하나이트의 기술자가 확인시켜준 것은 그것은 틀림없는 Fissure Porosity 라는 것이었다. 그래서 우리는 질소 결합에 관한 자료를 수집하였고 여기서 소개되는 논문도 접할 수가 있었다.

그러면 왜 질소 결합은 발생하는가? 그의 진단은 대부분의 질소 함유는 가탄제로부터라고 말했다. 우리는 미국산 가탄제 (Asbury #99) 를 사용하고 있었으며 그 당시 최근에 #99 보다 값이 싼 #396 으로 대체하여 사용하고 있었다. 부랴부랴 #396 가탄제의 질소함유량을 문의하게 되었고 #396 가탄제에는 놀랍게도 1.0%의 N₂ 를 함유하고 있었다. 이 경우 고철 30% 정도만 사용하여도 첨가되는 가탄제에 의해 질소함유량은 거의 100 ppm 을 육박하게 된다.

당사로서는 당황하지 않을 수가 없었다. 가탄제를 교체하지 않으면 질소에 의한 오염은 더욱 심화될 것이며 많은 제품이 폐기되어질 것이었다. 그러나 #99 가탄제에도 0.4% 까지 N₂ 를 함유하고 있어 어느 정도는 고철사용량이 통제되어야 한다.

한편 그 당시 많은 제품이 질소 결합에 의해 폐기

되어 회수철이 상당히 발생되었다. 따라서 회수철의 많은 사용은 용탕중에 N₂ 를 넣는 결과가 되어 그 사용량도 평소의 1/5 로 제한시켰다. 그리고 정기적으로 (2주에 1회씩) 용탕의 N₂ 를 분석하여 보았다. 그리고 N₂ 의 용탕중 함유량을 80~100 ppm 사이에 있도록 조절하였다.

가탄제의 질소함유 제한치가 0.2% 이하가 되어야만 안심하고 고철 사용량을 증가시킬 수 있을 것이다. 당사가 사용하는 #99 와 같이 0.4% 질소를 함유할 때에는 고철의 양도 제한 되지만 고철의 종류도 선택되어진다. 흑간 재질의 강화를 위해 Mn이 다량 함유된 Rail 고철을 사용하게 되는데 불행하게도 Rail Scrap에는 N₂ 가 127~140 ppm 이 함유되어 있다.

참고로 생산되어지는 과정별로 Steel 의 질소 함유량을 설명한다.

Open hearth steel	: 30 ~ 60 ppm
Bessemer steel	: 90 ~ 180 ppm
Basic bessemer steel	: 120 ~ 250 ppm
Basic electric steel	: 80 ~ 120 ppm
Ld converter steel	: 20 ~ 40 ppm
Rails	: 127 ~ 140 ppm
Construction steel	: 76 ppm
Deep drawing steel	: 18 ppm

이상에서와 같이 대부분의 질소는 가탄제로부터 기인되며 거기에 고철에서도 많은 양이 흡입되어지게 되어 있다.

한편 주형의 점결제 종류에 따라 즉 Furan 사를 사용할 경우 Resin 으로부터 질소를 흡입하는 경우가 있으며 이 또한 Fissure porosity 의 원인이 될 수 있다. 통상적으로 Furan 의 경우는 N₂ 의 함유량은 2% 이하의 것을 사용함이 안심되어 진다.

그러면 N₂ 의 결합방지를 위해서는 어떻게 하는 것이 가장 이상적일까? 첫째로 물론 N₂ 의 흡입을 배제하는 것이 무엇보다 중요하므로 장입재의 선별사용 특히 가탄제의 선별사용이 강조되어 진다. 그러나 질소가 전혀 없다고 하여 최상의 상태는 아니다. 용탕중에 질소는 어느 정도 함유하여야만 기계적 성질을 충족시키는데 유리하다. 이는 질소 취정에 의하여 N₂ 를 합금으로 인정하는 것을 보면 알 수 있다. 이상적인 질소함유량은 대개 80~100 ppm 정도이다.

둘째로 용탕중에 이미 질소가 함유된 경우에는 질소와 결합하기 쉬운 원소를 첨가함으로써 질소의 결합을 방지할 수 있다. 대표적인 원소가 바로 Ti 과 Al 이다. Ti 의 영향은 그림 3에서 설명하였다. 즉 Ti

을 0.03% 이상 함유하면 질소결합은 없어지기 시작하였다. $Ti + N_2 = 100 \text{ ppm} + 30 \text{ ppm}$, 즉 100 ppm Ti 은 30 ppm N_2 와 결합한다. Al의 경우에는 100 ppm의 Al이 50 ppm의 N_2 와 결합할 수 있다. 그러나 Ti 이나 Al이 잘못 첨가되어 질 때는 각각의 원소 특색에 의해 다른 결합이 발생될 수 있다.

Ti의 경우는 재질을 연화시키게 되고 Al의 경우는 Pin hole의 원인이 되고 있다. 최근에는 N_2 의 결합방지를 위해 Zn을 함유한 접종제를 개발하였다고 하나 그 효능은 미흡한 것으로 알고 있다.

이상의 내용을 다시 요약하면 다음과 같다.

1. Fissure porosity는 가치 수축결함으로 오인되어 지기 쉽다.
2. Fissure porosity는 두껍고 CE가 낮은 고강도 주물에서 쉽게 발생한다.
3. Fissure porosity의 외관상 상태는 Puffing이라는 현상이 생길 수 있다.
4. 용탕중의 N_2 는 대부분의 가탄제로부터 기인한다

예 1) N_2 량을 고려한 장입계산 (GC 30 기준)

장입재	장입비 (A)	질소량 (ppm) (B)	(A)×(B)	비 고
고철	400 kg	76 ppm	30,400	일반구조용 SS 41
선철	300	0	0	
회수철	300	90 ppm	27,000	
가탄제	10	4000 ppm	40,000	목표C : 3.10% 100% 흡입 가정
계	1,010 kg	96 ppm	97,400	

※ 계산상 예측되는 용탕중의 질소 함유량임.

- (0.2% 이하의 가탄제를 사용함이 바람직하다).
5. 고철의 선별 사용도 N_2 의 흡입을 통제할 수 있다.
 6. Furan과 같은 Resin Binder를 사용할 경우 가능하다면 N_2 함유량은 2% 이하로 통제할 것.
 7. N_2 결합 방지를 위해 Ti나 Al을 첨가하는 경우가 있으나 가능한 사용치 않음이 바람직하다.
 8. N_2 는 유해하나 기계적 성질을 위해 80~100 ppm 정도는 함유됨이 바람직하다.

예 2)

장입재	장입비 (A)	질소량 (B)	(A)×(B)	비 고
고철	500 kg	76 ppm	38,000	
선철	250	0	0	
회수철	250	90 ppm	22,500	
가탄제(1)	9	4000 ppm	36,000	페트로륨계 코크스
" (2)	5	0 ppm	0	인조흑연 (전극설)
계	1014 kg	95 ppm	96,500	

FURAN의 N_2 함유량

구 분	F·A 량	N_2 량
우레탄계	> 90 %	Max 2 %
FURAN	> 75 %	Max 3.7 %
	> 65 %	Max 5.4 %
	> 50 %	Max 7 %
웨이틀계 FURAN	> 9 %	-

* F·A : Furfuryl Alcohol