기술자료

환경부하에서 구상흑연주철품의 청정생산기술 개발 동향

최창옥[†] · 길상철

한국과학기술정보연구원 ReSEAT프로그램

The Trend of Development Technology for Ductile Cast Iron

Chang-Ock Choi[†], and Sang-Cheol Kil

Korea Institute of Science and Technology Information, ReSEAT Program

1. 서 론

구상흑연주철을 1948년에 처음 개발한 이후 현재까지 공업용 재료로서 많은 분야에서 사용되고 있으며 새로운 재질과 제조 방법이 계속 개발 발전 되고 있다[1,2]. 또한 구상흑연주철품의 생산량은 국내외적으로 매년 증가 추세에 있으며 그 수요도 점차 확대되고 있다.

구상흑연주철은 새로운 재질로서 C.V.흑연주철과 오스템퍼드 구상흑연주철(ADI)이 개발되어 공업용재료로 사용되고 있으나 [3] 구상흑연주철품의 제조방법에 있어서는 구상화처리나 주입작업등이 고열 하에서 매연(smoke), 진연(fume)이 발생하는 등 공해 및 환경적 문제가 발생되고 있으므로 환경부하에서 생산이 이루어지고 있다. 환경부하에서 구상흑연주철품을 생산하고 있으므로 청정생산을 위한 제조기술방법이 다양하게 연구 개발 [4]되고 있으므로 새로운 제조방법에 대한 기술동향에 대하여 문헌을 통하여 조사 분석하므로 학계 및 산업계에서 이용할 수 있는 자료로 제공 하고자 한다.

2. 구상흑연주철품의 생산량

2000년부터 10년간 우리나라의 구상흑연주철품 및 회주철품의 생산량 실적을 Table 1 에 표시한다. 구상흑연주철품과 회주철품의 생산량은 매년 증가 추세를 나타내고 있으나 구상흑연주철품의 전년도비가 회주철품 보다 증가율이 높은 경향을 보이고 있다. 따라서 생산량의 구성비도 구상흑연주철품은 증가하나 회주철품은 감소하고 있음을 보이고 있다.

최근 10년간 세계 주요국의 구상흑연주철품의 생산량을 Table 2 에 표시 하였다. Table 2 에서 볼 수 있는 바와 같이 중국과 인도는 매년 급격한 생산량 증가를 나타내고 있으며 독일, 대만, 한국은 생산량이 다소 증가추세를 보이며 미국과 일본은 둔화한 상태를 나타내고 있다.

Table 3은 일본의 구상흑연주철품의 수요부문별 생산량을 최근 3년간 나타내었다. 전체 생산량중에서 주철관이 23.9%에서 감소 경향을 나타내며 일반기계부품과 자동차부품은 증가추세를

보이고 있다. 일반 기계용은 약 20%정도이며 수송기계부품이 구상흑연주철품의 50%이상을 점유하고 있다.

3. 구상흑연주철의 개발동향

주철재료는 오랜 역사를 가진 금속재료이다. 주철재료가 공업용재료로 사용하는 동안 많은 연구개발이 수행되어 주철의 강도향상을 위하여 1923년 영국의 G.F.Meehan 은 철 스크랩을 사용한 용선로 용해주철에 Ca-Si를 집중시켜 Meehanite 주철이란 강인주철을 개발[5,6] 하였다. 이와 같이 주철재료의 강도, 경도는 점차 개량되어 왔으나 회주철에서는 흑연이 편상으로 더욱 우수한 재료를 얻기가 곤란하여 열처리에 의해서 흑연을 괴상화하여 강인하게 한 가단주철이 있으나 강에 비하면 대단히 취약하므로 주조상태에서도 가단주철과 같이 입상 또는 구상의 흑연을 얻을 수 있다면 강인한 주철이 될 것이라는 생각으로 많은 연구를 수행 하였다[7]. 1933년 O.V.Keil는 과열된 Fe-C합금을 Al, Mg 또는 Mn으로 탈산해서 Ca-Si합금을 가하면 응고 후에 구상을 얻을 수 있는 것이라고 발표 하였다.

Table 1. 한국 구상흑연주철품 및 회주철품의 생산량 실적 [15].

연도	구상흑연주철품			회주철품		
	생산량 (톤)	전년도비 (%)	비율 (%)	생산량 (톤)	전년도비 (%)	비율 (%)
2000	495,700		35.4	905,500		64.6
2001	510,600	3.0	35.8	914,200	1.0	64.2
2002	523,400	2.5	36.1	925,100	1.2	63.9
2003	539,200	3.0	36.4	943,600	2.0	63.6
2004	556,700	3.2	36.8	957,200	1.4	63.2
2005	565,200	1.6	37.1	960,100	0.3	62.9
2006	576,500	2.0	36.9	987,600	2.9	63.1
2007	586,900	1.8	36.9	1,002,500	1.5	63.1
2008	595,700	1.5	37.1	1,010,500	0.8	62.9
2009	607,000	1.8	37.3	1,020,600	0.9	62.7

[†]E-mail : cochoi@dau.ac.kr

Table 2. 세계주요국 연도별구상흑연주철품생산량 실적 (톤) [15].

연도	중국	미국	일본	독일	인도	대만	한국
2000	2,333,470	3,888,900	1,937,507	1,316,431	250,000	173,655	496,700
2001	2,730,150	3,591,000	1,806,671	1,269,392	285,000	173,655	510,600
2002	2,994,986	3,703,190	1,742,123	1,276,751	300,000	275,00	523,400
2003	3,630,000	3,828,300	1,930,529	1,342,280	363,000	257,262	539,200
2004	5,603,410	4,014,292	1,894,832	1,428,394	442,000	215,457	566,700
2005	5,838,753	4,241,088	1,919,435	1,487,234	618,000	220,413	565,200
2006	6,843,019	4,128,598	2,035,845	1,661,189	762,000	227,527	576,500
2007	7,698,396	3,890,000	2,044,055	1,796,300	802,000	218,115	586,900
2008	8,200,000	3,597,894	1,995,349	1,846,793	785,000	211,052	595,700
2009	8,700,000	2,553,725	1,364,644	1,191,786	800,000	175,902	607,600

Table 3. 일본의 구상흑연주철품의 수요부문별 생산량 [16].

연도 용도별	2004		2006		2008	
	생산량 (톤)	비율 (%)	생산량 (톤)	비율 (%)	생산량 (톤)	비율 (%)
일반기계용	394,918	20.8	435,238	21.3	428,005	21.4
산업기계기구용	227,533	12.0	269,155	13.2	268,912	13.5
금속공작가공기계용	10,903	0.6	11,831	0.6	12,670	0.6
기타용	156,482	8.2	154,252	7.5	146,423	7.3
수송기계용	914,907	48.3	1,039,138	51.1	1,022,721	51.2
자동차용	860,921	45.4	972,786	47.8	942,539	47.2
기타용	53,986	2.9	66,352	3.3	80,182	4.0
기타용	132,052	7.0	114,274	5.6	110,004	5.6
소 계	1,441,877	76.1	1,588,650	78.0	1,560,730	78.2
주 철 관	452,955	23.9	444,728	22.0	435,071	21.8
합 계	1,894,832	100	2,033,378	100	1,995,801	100

C. Adey는 주철을 염기성 슬래그로 처리해서 흑연을 구상화시키는 제조법의 특허를 1938년에 얻었다. Piwowarsky도 이러한 연구에 착수했다. 1940년에는 Mond Ni Co에서 인장강 45~65 kgf/mm²인 bainite 조직의 acicular 주철을 개발하였다. 1943년 미국주물협회(AFS)의 강연대회에서 흑연형상의 변화를 주장한 J.W.Bolten의 강연 후에 미국 International Nickel Co의 K.D.Millis는 동-마그네슘합금으로서 레이들 중의 주철용탕에 첨가하여 편상이 아닌 거의 완전한 구상흑연이 함유되어있는 구상흑연주철을 발견하였다[8,9].

1948년 AFS 강연대회에서 영국 BCIRA의 H. Morrogh가 적은 양의 Ce를 과공정주철에 첨가하여 성공적으로 구상흑연주철을 얻는 사실을 발표하였다. 구상흑연주철의 최초의 발견자는 영국의 Morrogh와 Williams이다. 그들은 1948년에 구상흑연주철의 제조에 성공하였다. 즉 주철 중에 Ce를 첨가하여 주조상태에서 처음으로 구상흑연을 얻었다. 그러나 Ce는 가격이 비싸서 공업적으로 생산한다는 것은 대단히 어려웠다.

1943년 Millis가 발견한 것을 시작으로 1948년에 미국의 Gagnebin은 Ce 대신에 Mg를 사용해서 구상흑연을 얻어 구상흑연주철을 제조하였다. 그리고 1949년에 특허 등록되었으며 이것이 구상흑연주철의 공식적인 탄생이다. 현재도 금속 Mg

또는 Mg 합금을 사용한 제조법이 공업적으로 널리 사용되고 있으며 근래에는 Mg합금 이외에 Ca 및 Ca합금 등이 다량으로 사용되고 있다. 구상흑연주철에 관한 최초의 문헌은 1949년 A.P. Gagnebin, K.D. Millis에 의하여 The Iron Age에 발표한 “New Engineering Materials”(Feb.17 pp7.7~84)와 “Magnesium Treatment for Nodular Graphite Cast Iron”(Feb. 24, pp.97~99)이다. 일본의 Kusakwa는 1957년에 OZ flux 처리에 의하여 구상흑연주철을 제조하는 방법을 발명하여 실용화를 하였다.

1970년에 R. Stocki와 J. Wallace는 금형에 의하여 인장강도 42 kgf/mm²의 공정흑연주철을 개발하였으며 L. Sofroni은 C.V 흑연주철을 발견하여 공업용재료로 실용화하기 시작하였다. 1973년 일본에서는 금형에 의하여 인장강도 40~47 kgf/mm² 공정흑연주철의 개발을 발표하였으며 독일 E. Dorazil 등은 고강도구상흑연주철의 개발을 발표하였다. 1977년 M. Johansson에 의하여 구상흑연주철을 오스테퍼링처리를 함으로써 인장강도 100 kgf/mm² 이상의 오스테퍼드 구상흑연주철품의 제조법을 발표하여 공업적으로 실용화되고 있다[19].

구상흑연주철품을 경량화하기 위하여 제품의 두께를 박육화 함으로써 표면에 발생한 철을 억제하기 위하여 용해시 회트류금속이나 Bi 등을 사용하는 연구가 1998년대부터 캐나다, 일본,

한국 등에서 수행되어 왔다.

구상흑연주철이 개발된 이후 많은 부품의 소재로서 사용되면서 용도의 확대와 더불어 생산량은 증가하고 있지만 제조작업이 환경부하에서 이루어지고 있으므로 청정생산기술 개발을 위한 구상화처리 방법이 구상화제의 개발과 더불어 개발되어 실용화되고 있다.

4. 구상흑연주철의 제조기술

구상흑연주철품을 제조할 때에는 회주철의 경우와 달라서 모든 작업에 특별한 관리가 필요하다. 첫째 사용금속 및 용해법에 특별한 주의를 해야 하고 고온으로 하며 또한 적당한 화학조성의 용탕을 얻어야 한다. 용해된 용탕에 함유된 황과 같은 흑연 구상화 저해원소를 제거하기 위하여 탈황처리를 하고, 흑연구상화금속 또는 합금 등으로 처리한 후 집중을 하고, 가능한 신속히 주형에 주입하여 제품을 주조한다.

구상흑연주철은 고탄소, 고규소의 화학조성을 갖는 것이므로 흑연구상화처리가 잘못 되면 인장강도가 $10\sim15 \text{ kgf/mm}^2$ 정도의 낮은 값을 갖게 되므로 특히 유의를 해야 한다. 구상흑연주철품의 제조는 고열하에서 레이들을 취급하고 구상화처리 및 집중처리로 인하여 매연, 진연 등이 발생하는 등 환경부하에서 작업하므로 이를 개선하기 위한 많은 연구가 이루어지고 있다. 구상흑연주철품의 제조에 있어서 가장 환경부하에서 이루어지고 있는 공정이 구상화처리공정으로서 이를 개선하기 위하여 여러 가지 구상화처리장치를 개발 실용화하고 있다.

구상화처리를 위하여 사용하는 방법중에 가장 보편적으로 오래전부터 많이 사용하고 있는 방법은 Sandwich ladle법이다. 그러나 이는 고열하에서 레이들내에 Mg합금을 첨가하고 그 위에 커버재를 넣고 이를 다져야 하며 또한 레이들에 용탕을 주입하면 반응이 일어나 그대로 진연이 발생하여 방출되므로 환경부하에서 작업을 하게 된다. 이를 개선하고자 Fig. 1에 표시한 Tundish/cover법은 반응레이들에 뚜껑을 만들어 올려놓아 반응시 진연이 외부로 방출 할 수 없도록 하였으나 반응후 용탕을 주형에 주입하기 위해서는 뚜껑을 열어야 하는 불편이 있어 개선한 것으로 용탕의 주입과 출탕을 레이들 외부면에 설치한 통로를

Fig. 1. Tundish/cover method [12].

Fig. 2. Teapot tundish covered method [8].

이용하는 것으로 Fig. 2에 표시한 Teapot tundish ccover 법이 있다. 이는 구상화제나 커버제의 장입이 용이하다.

Fig. 3는 대용량의 용탕을 구상화처리할 때 사용하는 방법으로 레이들 뚜껑에 설치한 구상화제 용기에 구상화제를 장입하여 크레인을 이용하여 처리하며 구상화제의 첨가가 용이하고 진연 발생이 외부로 방출 되지 않고 있다.

Fig. 4의 Fish converter법은 순수한 Mg를 사용하며 반응시 집진설비를 구비한 카비넷에서 반응시킨 후 용탕을 레이들에 옮겨 주형에 주입한다. 이는 개발한 기업체의 특허로 되어 있으며 국내에서 이를 사용하는 기업체도 있다.

Fig. 5는 영국 Meehanite회사에서 개발한 Inconod법으로 연속적으로 레이들에 주입하고 레이들내의 반응실에서 반응이 일어나 외부로 구상화처리된 용탕이 출탕되어 이를 주형에 주입한

Fig. 3. Pluning method [12].

Fig. 4. Fish converter method [12].

Fig. 5. Inconod method [20].

다. 외부로 진연의 발생도 없으며 고열하에서 Mg합금의 장입작업도 없다. 현재 Meehanite 기술을 도입한 국내 주물공장에서 사용하는 것으로 알려지고 있다. 이외에 조형하여 주형을 합형시 구상화제를 주형에 장입한 후 용탕을 주입하여 주형내에서 반응을 하여 구상화주철을 만드는방법이 실용화되고 있다.

5. 구상흑연주철품의 기술개발 정보분석

구상흑연주철품의 기술개발에 관한 정보조사는 Engineering

Fig. 6. 연도별 구상흑연주철에 관한 발표논문 수.

Fig. 7. 구성흑연주철의 특성별 발표논문 수.

Village 플랫폼을 통해 제공하는 공학일반 데이터베이스인 Compendex를 이용하여 1991년부터 2010년 7월까지 발표된 논문 수에 대하여 조사하였다. 1991년부터 20년간 구상흑연주철에 관하여 발표된 논문 수를 연도별로 표시하면 Fig. 6과 같다.

20년간 구상흑연주철에 관하여 발표된 총 논문 수는 1,641편으로 연간 평균 약 82편을 발표하여 1편의 논문이 발표되기까지는 4.5일에 소요된 것으로 계산되었다. 20년간 발표된 논문에 대하여 연평균 82편으로 2000년 이후는 매년 평균보다 논문 수를 많이 발표하였으나 2000년 이전은 3년을 제외하고 연간 평균보다 발표 수가 적었다. 논문을 가장 많이 발표한 해는 2004년과 2006년으로 각각 121편이며, 다음은 2005년 111편으로 3년간 발표를 많이 하였으며 가장 논문 수가 적은 해는 1991년으로 53편에 불과하였다.

2000년부터 발표된 구상흑연주철의 논문에 대하여 특성 분야별 논문 수를 Fig. 7에 나타내었다.

구상흑연주철에 대하여 가장 발표논문 수가 많은 분야는 파괴, 마모 등의 공업적 성질에 관한 것으로 366편이며 전체 22.3%, 조직에 대하여 220편으로 13.4%, 오스테미드 구상흑연주철 197편으로 12.0%, 용해, 응고 8.5%, 열처리, 표면처리 8.5%, 구상화처리 8.4%, 화학성분 8.2%, 기계적 성질 8.0% 순으로 되어 있다. 가장 발표논문 수가 적은 것은 탈황이며, 5편으로 0.3%에 불과하다. 이는 전기로 사용으로 인하여 탈황의 필요성이 없기 때문이라고 추정된다.

구상흑연주철의 연도별 특성별 발표논문 수를 Fig. 8에 나타내었다. 1년 동안 특성별 가장 많이 발표한 논문 수는 31건으로 1995년이며 구상흑연주철의 공업적 성질에 관한 것으로, 다음은 역시 공업용 성질에 대하여 2008년으로 30건을 발표하였다. 1년 동안 특성별 발표된 논문 수가 20건 이상은 2003년부터 2008까지 5년간이며 공업적 성질에 관한 논문이고, 구상흑

Fig. 8. 구상흑연주철의 연도별 특성별 발표논문 수.

Table 4. 구상흑연주철의 국가별 특성별 발표논문 수.

특성 \ 국가별	중국	일본	미국	프랑스	독일	러시아	대만	영국	캐나다	터키	한국
ADI	11	36	33	3	5		13	20	1	8	5
화학성분	30	13	12	5	5	9	6	1	7	3	3
컴퓨터 시뮬레이션	16	5	7	3	3				1	1	
C.V.흑연주철	1		6			1	1				
탈황	1	4									
열처리, 표면처리	16	24	18	7	4	1	6	3	5	7	7
공업적성질	48	90	56	19	18	5	9	10	7	9	10
기계적성질	23	19	15	7	3	8	4		4	2	
용해, 응고	27	9	24	6	5	3	2	2	4	2	1
구상화처리	25	8	27	4	5	16	1		5		
조직	42	23	15	15	9	7	11	6	3	4	2
용접, 접합	6	11	9	1	3	1			2	1	2
접종	9	1	8		1	7		1	1		
계 (전체비율 %)	255 (15.5)	243 (14.8)	230 (14.0)	70 (4.2)	61 (3.7)	58 (3.5)	54 (3.3)	43 (2.6)	40 (2.4)	37 (2.3)	30 (1.8)

연주철의 조직에 관해서도 2004년과 2006년에 20건 이상 발표하였다.

Fig. 9는 구상흑연주철에 관한 논문을 최근 20년동안 전세계에서 가장 많이 발표한 상위10위권 국가 및 한국에 대하여 국가별 발표 논문수를 특성별 100분률로 나타내었다. Table 4는 Fig. 9에서 표시한 구상흑연주철에 관한 상위 10위권 국가 및

한국의 특성별 발표논문수를 표시 하였다. 논문 수를 가장 많이 발표한 국가는 중국이며 255편으로 전체 발표논문 수에 15.5%를 점유하였다. 다음은 일본, 미국의 순이며 세계 10위권에 속하는 국가는 30편 이상을 발표하였으며 한국은 30편으로 전체 논문발표 수에 1.8%에 불과하다. 국가별 발표한 구상흑연주철품의 특성을 보면 중국, 일본, 미국, 프랑스, 캐나다, 한국은

Fig. 9. 구상흑연주철에 관한 상위10권 국가별 특성별 발표논문 수.

Fig. 10. 연구기관별 연도별 발표논문 수.

공업적 성질에 관한 것이 많고, 러시아는 구상화처리이며, 대만과 영국, 터키는 ADI에 관해서 많이 발표했다.

구상흑연주철에 관하여 과거 20년간 10편 이상 발표한 연구기관을 나타내면 모두 9개 기관으로서 이를 Fig. 10 및 Table 5에 표시한다.

가장 많이 논문을 발표한 연구기관은 대만의 National Cheng Kung University으로 23편을 발표하였으며 다음은 Wayne State University(미국)으로 20편을 발표하였다. 중국의 Tsinghua University은 13편을 기타기관으로 12편을 발표한 미국의 Stratecasts Inc, University of Northern Iowa, 또한 아

르헨티나의 University National de Mar del Plata 등이 있으며 11편을 발표한 기관은 프랑스 CITF 및 영국의 University of Manchester이며 일본의 Kyushu Institute of Technology는 11편을 발표 하였다. 10편 이상을 발표한 기관에서 대학이 7기관이며 나머지 2개 기관은 연구소이다.

6. 결 론

구상흑연주철이 1948년 처음으로 개발된 이후 계속 기술개발이 이루어지고 있으며 또한 자동차를 비롯한 많은 산업분야

Table 5. 주요기관별 연도별 발표논문 수.

기관 #.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
1991									
1992	2								2
1993		1	1						
1994	3		2	1					2
1995	2	2				3			1
1996	1	1	1						1
1997	1	1						2	
1998	1				1	2			
1999	2	2	1						1
2000		1					3	5	1
2001	1	4	4				1		1
2002	2				1	2	2	2	1
2003	3	1	2	1	1	3	2	1	
2004	4	2	1		2	1	1	1	
2005		2	1	4		1	1		
2006	1	1		3	1		1		
2007		1		2					
2008				1	4				
2009		1			2				
2010									
합계	23	20	13	12	12	12	11	11	10

#1 고 1: National Cheng Kung University(대만 國立成功大學)

2 Wayne State University (미국)

3 Tsinghua University (중국 清華大學)

4 Stratecasts Inc (미국)

5 University National de Mar del Plata (아르헨티나)

6 University of Northern Iowa(미국)

7 CTIF(Centre Techniquo des Industries de la Fonderie) 프랑스

8 University of Manchester(영국)

9. Kyushu Institute of Technology(일본)

에서 사용되고 있어 그 수요는 매년 증가 추세에 있어 생산량도 증가하고 있다.

구상흑연주철품의 생산은 고열하에서 작업을 하며 또한 구상

화처리공정은 매연과 진연이 발생하는 환경부하에서 작업을 수행하므로 이를 개선하기 위한 청정생산을 위한 기술개발이 이루어져 여러종류의 구상화처리장치를 개발 사용되고 있다.

구상화처리작업의 개선과 더불어 구상흑연주철품의 품질에 관한 연구개발이 이루어져 그 수요는 더욱 증가 할 것으로 기대한다.

참고문헌

- [1] S. H. Jung and H. Nake, “구상흑연주철의 발명부터 금일까지” 鑄造工學, 79(10) (2007) 606-615
- [2] 권해욱, “주철의 역사”, 한국주조공학회지, 27(7) (2007) 33~36
- [3] 최창욱, 최준오, 권영준, “구상흑연주철의 생산기술 발전동향” 한국주조공학회 추계학술발표 및 기술강연대회 개요집, pp 127~134, 2004,11
- [4] 최창욱, 김봉완, “심층정보분석보고서 공업용주철재료의제조기술 동향”, 한국과학기술정보연구원, 2008
- [5] 한국과학기술연구소, “주물기술”, 1976
- [6] 김수영 등 “주철공학, 보성문화사, 1991
- [7] 木村 勇 “주철공학”, (주) Japan Meehanite Metal, 1992
- [8] Rio Tinto Iron & Titanium Inc., “The Sorelmetal Book of Ductile Iron, 2004
- [9] S. I. Karsay, “Ductile Iron Production Practices”, AFS, 1975
- [10] T. Kusakaw, “Development and Present State of Ductile Cast Iron in Japan”, Proceedings of the International Conference on Mechanical Behavior of Ductile Cast Iron and Other Cast Metals '93, (1993) 1~10
- [11] AFS, “Ductile Iron Handbook”, 1993
- [12] AFS, “Ductile Iron Moltern Metal Processing”, 2nd Edition
- [13] K. Terashima 등 “주물제조에 있어서 열악작업효율을 향상하는 혁신적 power assist 장치의 개발”, 素形材, 51(3) (2010) 35~41
- [14] (財) 素形材센터編 “鑄鐵의 生産技術”, 개정판 (재)소형재센터 2002
- [15] AFS. Modern Casting, 92~99(12) 2002~2010
- [16] 素形材年鑑, 2008, (재) 素形材센터 2008
- [17] 일본금속학회 주조분과회편, “球狀黑鉛鑄鐵의 理論과 實際”, 丸善株式會社, 1966
- [18] 일본주조공학회편, “鑄造工學便覽”, 丸善株式會社, 2002
- [19] John A. Lewensky, Modern Casting, 88(10) (1998) 48~51
- [20] Mehanite Report, 2000