

불순물 원소 제거를 위한 고려 사항¹⁾

中江秀雄

早稲田大学 材料技術研究所

Basics of Impurity Elements Removal from Cast Iron Melt

Hideo Nakae

Laboratory for Materials Science and Technology, Waseda University

번역 : 박용호²⁾

1. 서론

일본에서 주철 용해의 주 원료가 선철에서 강철로 바뀌는 것은 1970년대 후반부터이다. 그 주원인은 용해도가 큐폴라로부터 유도 전기로(이하 전기로로 약칭)로 바뀌었기 때문이다. 즉 큐폴라 용해에서는 출탕 조성은 주로 사용하는 원재료(선철과 강철의 배합비)와 가격비에 의존한다. 그러나, 유도로에서는 강철 100%의 용해도 가능하게 되어, 강철 쪽이 선철보다 가격이 싸기 때문에 강철을 주원료로 한 용해가 보급되었다.

옛날에는 큐폴라에서 고급 주철을 제조하기 위해서는 다량의 강철을 배합하는 것이 가능하도록 고온 용해가 필요했고, 이것에 집중 처리를 병행하여 고급 주철을 제조하였고, meehanite metal의 기술이 2차 세계대전 이후 보급되었다. 그러나 그 후, 큐폴라 용해의 경우에는 사용 원재료에 대한 제한이 많아지는 것, 작업의 간편성이 부족하다는 것, 공해 대책비용이 많이 든다는 것 등의 이유로 1970년경부터 유도로가 보급되었다. 이에 비해 구미에서는 1960년대 초기에 유도로의 보급이 확대되었다.

유도로의 보급에 따라 강철 배합비의 증대가 가능해졌고, 이

에 따라 강철에 있는 불순물 원소인 Cr, Al, Ti 등의 문제, 그리고 가탄재에 의한 N, S의 문제가 생기기 시작했다. 또, 그 후, 일본의 승용차에 도금 강판이 다량으로 사용되었고 이들 강판에 함유된 Zn, Pb가 문제로 대두되었다. 그러나 현재로는 환경오염 문제 때문에 Pb의 사용이 제한되어, 이 문제는 거의 해소되었다. 이에 비해, 승용차의 연비 향상을 위해 경량화에 주목하여 고강도 강판(하이텐)의 사용이 급증하였고, 새로이 Mn, B의 문제가 생겼다.

이러한 양상을 보면, 시대에 따라 주철 용해의 문제도 변해 오고 있다는 것을 알 수 있다. 이러한 문제는 항상 주철 주물 생산의 주요한 과제로 다루어져 왔다. 이것을 회피하기 위해서는 선철 사용율을 증대시키든가, 정련 기술을 개발하여 새로운 제거 기술을 개발하든가, 이들 원소의 유해성을 상쇄시키는 방법을 검토하지 않을 수 없는 시대가 되었다. 본 논문이 이러한 목적을 달성하는데 일정한 역할을 할 수 있다면 좋겠다.

2. 불순물 원소의 발생원과 제거 원리

자동차나 가전에서 나오는 강철 중의 불순물 량은 발생원

Table 1. 철 스크랩의 화학 조성.

품종/ 등급	상세 품종	분석 수갓	분석치 (mass%)					
			p	S	Cu	Sn	Ni	Cr
Heavy/H2	형강 강철	9	0.0104	0.0288	0.218	0.0158	0.071	0.118
Heavy/H2	봉강 강철	9	0.0198	0.0296	0.201	0.0106	0.069	0.107
Press/Cyclo	자동차 차체	1	0.016	0.011	0.04	0	0.02	0.05
Press/CS	음료수 캔 강철	3	0.0023	0.009	0.04	0.1383	0.03	0.073
Shredder/AS	자동차 차체	9	0.0092	0.0101	0.011	0	0.034	0.037
신단/Press A	박판 강철	3	0.0047	0.0053	0.013	0	0.013	0.037

Table 2. 형강 강철 (heavy-/H2) 의 화학 조성의 시계열 추이.

채취 장소		분석치 (mass%)			
		P	S	Cu	Sn
H14년도 관동	MAX	0.022	0.059	0.29	0.084
	AVE	0.0166	0.0397	0.211	0.0364
	MIN	0.009	0.017	0.17	0.004
H15년도 관동	MAX	0.016	0.046	0.32	0.043
	AVE	0.0057	0.025	0.217	0.016
	MIN	0	0.005	0.02	0
H15년도 전체	MAX	0.022	0.064	0.39	0.052
	AVE	0.0104	0.0288	0.218	0.0158
	MIN	0	0.005	0.02	0

¹⁾ 일본 주조공학회지: 鑄造工學 제 79권(2007) 제8호 page 451~458에 게재된 자료임.

²⁾ 부산대학교 재료공학부(Material and Science Eng., Pusan University)

Table 3. 슈레더 -AS(자동차 차체)의 화학 조성

채취 장소	No.	분석치 (mass %)					
		P	S	Cu	Sn	Ni	Cr
관동	MAX	0.002	0.017	0.02	0	0.02	0.04
	AVE	0.001	0.013	0.013	0	0.02	0.037
	MIN	0	0.008	0.01	0	0.02	0.03
관서	MAX	0.015	0.012	0.01	0	0.02	0.05
	AVE	0.0093	0.009	0.01	0	0.017	0.037
	MIN	0.001	0.006	0.01	0	0.01	0.03
중부	MAX	0.022	0.011	0.01	0	0.15	0.05
	AVE	0.0173	0.0083	0.01	0	0.067	0.037
	MIN	0.014	0.007	0.01	0	0.02	0.03
전체	MAX	0.022	0.017	0.02	0	0.15	0.05
	AVE	0.0092	0.0101	0.011	0	0.034	0.037
	MIN	0	0.006	0.01	0	0.01	0.03

별로 종합한 미지의 과학기술협회 자료로부터 인용하여 Table 1, 2, 3에 보였다. Table 1은 전체의 개략을 보이고, Table 2는 그 중에서 형강 강철에 관한 상세 내용을, Table 3은 슈레더-재의 불순물 함유량을 보인다. 이 조사는 제강을 대상으로 한 것으로, P, S, Cu, Sn이 주요 문제원소로 되어 있어, 문제점이 일본의 주철공장에서의 것과는 크게 다르다는 것을 알 수 있다. 일본에서 강철의 최대 사용자는 전기로 회사이고, 이것의 제조와 고로 메이커의 전로가 이어지고 있다. 따라서, 강철의 품위에 관한 것은 전로 메이커의 거동을 무시할 수 없다. 게다가, 제강과 주철 용해의 문제점이 서로 다르다는 것에서 이야기를 시작한다.

2.1 제강과 주철 용해의 차이점

제강과 주철용해(이것은 주조로 기술한다.)의 차이점은 간단하게 다음과 같이 열거한다. 우선 야금 분야에서의 정련이란, 보통은 산화 정련을 의미한다. 여기서 산화정련을 표시하면, 제강: Fe 보다도 산화하기 쉬운 원소

- : Si, Mn, Cr, Al → 슬래그로
- Fe 보다도 산화하기 어려운 원소
- : Ni, Cu, Sn → 용강에

- 주조: C, Si 보다도 산화하기 쉬운 원소
- : Al, Mg, Ca, RE → 슬래그로
- C, Si 보다도 산화하기 어려운 원소

- : Fe, Ni, Mn, Cr, Cu, Sn → 용선으로
- 이라고 하는 구분이 있다.

이들의 관계를 금속산화물의 엘링감도표에 나타내면 Fig. 1과 같이 된다. 그림 중에, 점선으로 보인 범위가 C, Si 보다도 산화하기 쉬운 원소와 온도의 관계이고, Fe, Mn, Cr, Ni, Cu 등은 주철 용탕으로부터 산화제거는 원리상 가능하지 않다고 알려져 있다. 이에 대해 제강 반응에서는 Fe 보다 아래쪽에 있는 원소는 제거 가능하게 되어, C 나 Si, Mn, Cr 등의 제거가 가능해진다. 이러한 결과로서 주철을 이용하여 강을 제조하는 전로제강이 있다. 그러나 그림에서는 생략되어 있으나,

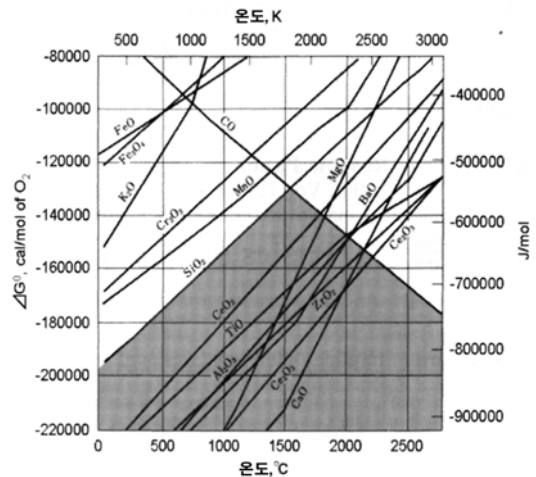


Fig. 1. 각종 금속원소의 산화물 생성 자유에너지-온도 선도(금속 산화물의 엘링감도표)

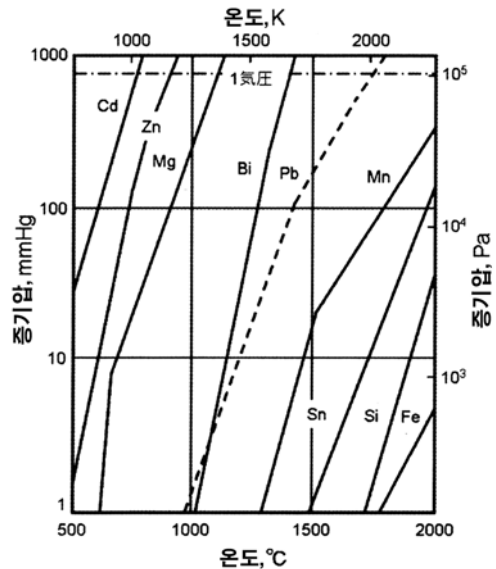


Fig. 2. 각종 순금속의 증기압과 온도의 관계

제강 과정에서도 Fe 보다 위에 있는 원소인 Cu 나 Sn 은 제거할 수 없다는 것을 알 수 있다. 그래서 이들 원소가 강에 있어서는 나쁜 것으로 되어 있으나 다행히도 이들 원소는 주철의 중요한 합금 원소이기도 하여, 주철의 분야에서는 그다지 크게 문제 삼지 않는다.

산화 정련에서 산화제거할 수 없는 원소도 증발을 통해 제거할 수 있는 것도 있다. 가까운 예를 들자면, 일본 술을 따 끈하게 데우면 알콜이 증발하여 물만 남게 되는 것은 증발에 의한 알콜의 우선 제거이다. 이것은 원소의 증기압(Fig. 2)이 문제이다. 주조에서는 1500°C 정도에서 용해하기 때문에 그 온도에서의 증기압이 100 mmHg 이상이 되어야 하고, Pb, Bi, Mg, Cd 등은 증발 제거가 가능하다. 따라서, 용해 정련 시의 온도도 증발 제거의 효율에 영향을 미치기 때문에 증발 제거

에는 주조보다도 정련 온도가 높은 제강 공정이 유리하다.
제강(주조보다도 정련 온도가 약간 높다)

: Fe 보다도 증발하기 쉬운 원소

: Zn, Pb, Cd, Mg (분진에)

주조 : Fe 보다도 증발하기 쉬운 원소

: Zn, Pb, Cd, Mg → 용탕과 분진에

Zn, Pb, Cd Mg 등의 원소는 제강에서는 대부분 분진으로 바뀌나, 주조에서는 용탕 중에 잔류하여 문제를 일으키게 된다. 특히 아연은 유도로의 내화물 중에 증발, 응축하여, 로의 코일을 합선시키고, 남은 부피가 큰 주물의 흑연 형상에 이상을 야기하는 등의 문제가 있다. 이 증발 정련을 유효하게 활용하기 위해서는 진공, 감압 상태(외부 압력을 감소시킴)에서 진행하나 아르곤 등의 가스를 불어넣어 가스 기포 중에 증발시키는 수법(증발 계면 면적을 증대)이 있다.

이와 더불어, S, P 등의 제거에 대해서는 슬래그로 만들어 제거하는 것이 일반적이나, 그 기초는 열역학에 있는 황화물, 인화물, 질화물, 탄화물 등의 엘링감도표를 참조하여야 한다. 이들의 엘링감도표에서 제거하고 싶은 원소가 Fe 보다도 아래쪽에 있으면 원리적으로는 제거가 가능하다.

여기까지 논한 것은 주로 평형 상태이고, 반응의 속도를 어떻게 하면 더 빠르게 할 것인가의 관점에 대해서는 거의 포함하고 있지 않다. 그것은 속도론의 문제이고 공학의 범주에 속하기 때문에 이하에서 실례를 들어 기술한다.

2.2 주조에서 불순물 원소의 원천

한마디로 불순물 원소라고 한다면, 대상 원소는 편상흑연주철, 구상흑연주철에서 다르다. 예를 들어, 용탕 중의 S 등이 그 대표적이다. 그러나 여기서는 주철 주물 전체를 대상으로 이야기를 진행한다.

a) 가탄재

유도로의 보급에 따라 가탄재에 함유된 N의 영향으로 침상 균열 (fissure) 결함이 많이 발생하여 문제가 되었다. 그 점에 관해서는 Davidson 등의 연구가 있고, 가탄재의 종류에 따라 N의 함량이 크게 차이를 보였다. 그 후, 저자들은 N의 원천으로서 가탄재의 종류(Table 4)와, N 함유량과 편상흑연주철의 재질에 관해서도 밝힌 바 있다.

여기서는, 재질이 FC300이고 두께가 180, 120, 60, 30으로 계단상 변하는 시험편에 발생한 fissure 결함과 N 함유량의 관계에 대해 Fig. 3, 4에 보였다. N은 주철의 강도를 상승시키는 가장 싼 합금 원소이나 너무 많으면 결함을 발생시키므로(Fig. 4) 유리하게 사용할 따름이다. 이러한 결함의 발생을 방지하기 위해서는, 용탕의 N을 100massppm(이하 ppm으로 표기) 이하로 하나, 만약 0.03mass%(이하 %로 표기) 정도의 Ti 이 첨가되면 가능하다는 것도 알려져 있다. 그러나, Ti는 편상흑연의 형상을 D형화하는 것이기 때문에 바람직하지 않다. Ti의 영향에 대해서는 강인주철에 상세하게 나와 있으므로 참고 바람.

주철의 재질은 가탄재의 종류와 첨가량의 조절에 의해, 즉 N의 함량이 많은 피치 코크스계와 함량이 적은 전극흑연계를 조합하여, 주철 중의 N 함량을 80 ppm 정도로 조정하는 것이

Table 4. 각종 탄소, 흑연 재료 중의 질소, 유황 함유량

	N	S
피치 코크스	0.63	0.29
전극 흑연	tr	0.09
Green 석유 코크스	0.95	H. W. Nelson
Calcined 석유코크스	0.22	
코크스	0.67	
길소나이트	2.4	
주물용 코크스	0.8	Davison, Keverian
목탄	0.6	
전극 흑연	<0.1	
	tr	

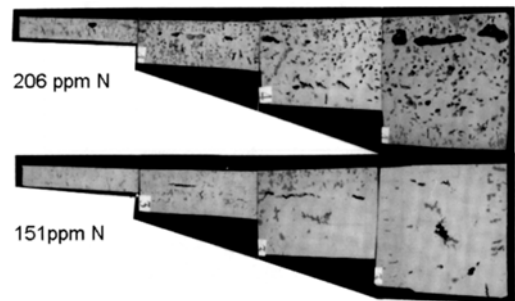


Fig. 3. 두꺼운 시편에서 생성되는 fissure 결함

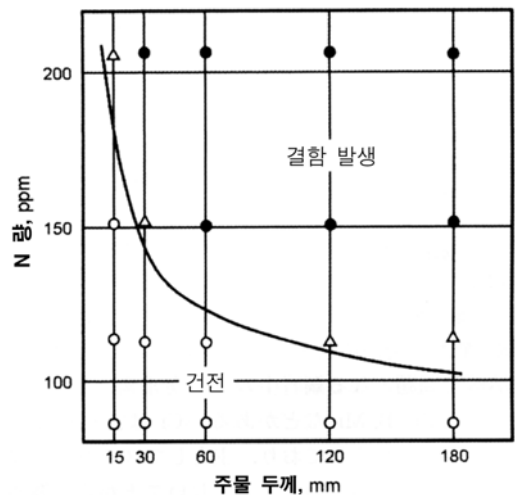


Fig. 4. fissure 결함의 발생에 미치는 주물 두께와 N 함유량의 관계

권장된다. 덧붙여서, Table 4에서 피치 코크스 중의 N은 0.6% 정도이며 6000 ppm에 해당한다. 피치 코크스를 3% 첨가하면 180 ppm의 N을 첨가하는 것이라는 점을 유의해야 한다.

그러나 N은 대기 중에서도 가장 많이 존재하는 원소이고, 주철 용탕을 대기 중에 장시간 두면 그 값은 대기 중의 N2와의 평형치에 근접하게 된다.(Fig. 5) 이 실험은 가탄시킨 용탕

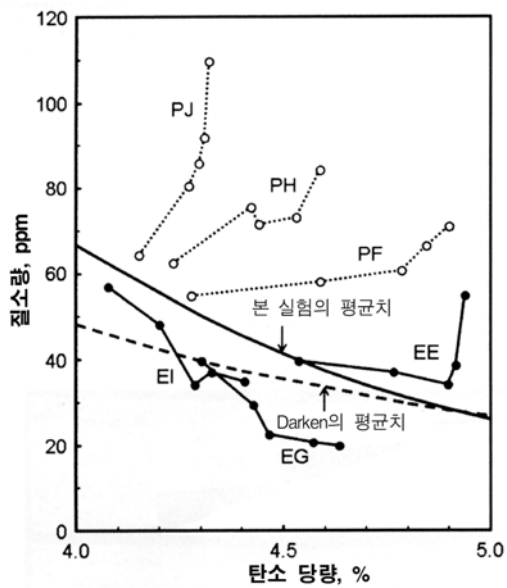


Fig. 5. 100kg 고주파로에서의 유지에 따른 N과 C 함량의 변화 P: 피치코크스 가탄, E: 전극흑연 가탄

Table 5. 주철 원재료에 함유된 B 함량 (massppm)

종류	재 료	
첨가재	석회석	1
합금철	Fe-Si	120
탈황재	탈황 (CaO)재	1
가탄재	가탄재 (인조 흑연)	5
	가탄재 (전극 조각)	10
	가탄재 (B 처리 전극 조각)	387
용탕처리재	접종재	120
	구상화재	60
강철	고장력강 강철	15
	압연강판 강철	3

100 kg을 유도로에서 60분 정도 유지한 것에 해당하고, 따라서 시간은 오른쪽에서 왼쪽으로 경과한다는 점을 유의해야 한다.

시간의 경과와 더불어 전체 계에서 C 함량은 저하되나 N 함량은 증대(전극흑연가탄)하는 것과, 감소(피치 코크스 가탄)하는 것이 있다. 이것은 평형치보다도 높든가 낮든가에 의존한다. 그러나 그 속도는 대형의 유도로에서는 점점 지연되기 때문에, 공업적으로는 가탄재의 종류를 사용하는 비율대로 N 양을 조정하는 것이 바람직하다. 또, 梅原 등은 전극흑연의 특정 종류에서는 B가 많이 함유된 것이 있다는 것을 지적했다(Table 5). B에 관한 상세한 내용은 뒤에 기술한다.

b) 강철

주철 용해에서 문제가 되는 강철 중의 불순물 원소로는 Cr, Al, Ti, P, Cu, Sn, B, Mn 등이 있다. Cr은 오래 전부터 흑연화 저해 원소로 알려져 있고, 주로 스테인레스 강철에서 유래하며, 주철 용탕으로부터 제거하기가 어렵기 때문에 강철의 선별로 대응하고 있다. 이에 대해, Sn이나 Al은 깡통재료에

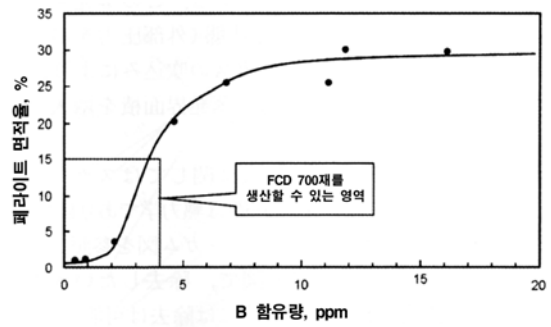


Fig. 6. FCD700 재의 페라이트 발생에 미치는 B의 영향

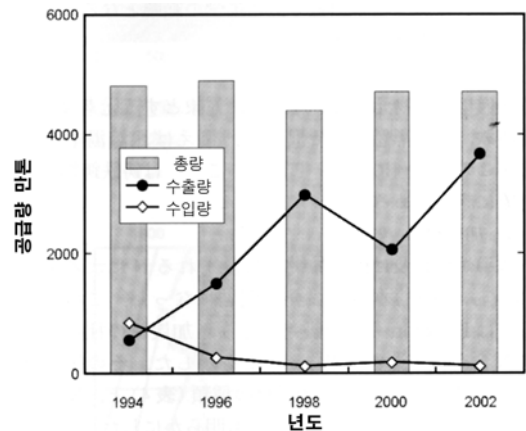


Fig. 7. 일본에서의 강철의 총량과 수출입 추이

많이 함유되어 있고, Pb, Zn, Sn, Al의 문제는 승용차의 부식을 방지하기 위한 도금강판이 많이 사용되는데 따른 것이다. 그 후, 승용차의 에너지 효율을 향상시키기 위한 경량화의 필요성에 부합하여 고장력강의 사용이 증대되었다. 그에 따라, Mn, P, Ti, Nb 나 B의 문제가 새롭게 대두되었다.

伊豆井 들은, B가 FCD700 등급의 고강도 구상흑연주철의 제조 시에 문제를 일으키고, 수 ppm의 함유에도 페라이트화를 촉진시키는 것을 보였다. 비슷한 결과가 梅原 등에 의해 Fig. 6에 보이고 있다. 그러나, B는 탄화물 생성원소이고, B에 의해 페라이트화 하는 데는 특별한 기구가 필요하다는 것을 보이고 있다. 또 탈 B는 탈 S 시에 같이 제거하는 것이 가능하다는 것도 보고되어 있다.

Mn은 퍼얼라이트 안정화 원소이고, 이것까지는 고강도 구상흑연주철을 제조할 때에 주요한 합금원소로 되어 있다. 그러나, 이제부터는 고장력 강판 스크랩의 대량 발생에 따라 강철 중의 Mn 량이 증가하고, FCD350의 제조를 곤란하게 하는 등의 문제를 일으킨다.

수입을 포함하여, 일본에서 발생하는 강철의 총량과 수출입량의 연간 추이를 Fig. 7에 보였다. 이로부터 최근 십 수 년간 일본의 강철의 총량은 연간 4400-5000만 톤으로 거의 일정하나 1995년을 경계로 하여 강철의 수출, 수입이 역전하여,

Table 6. 고순도 선철의 화학조성 (mass%).

	T.C	Si	Mn	P	Ti	Ni	Cr	V	ΣA
국내 A사	4.05	0.26	0.11	0.016	0.002	0.011	0.011	0.003	0.0356
국내 B사	3.79	0.95	0.13	0.022	0.007	0.010	0.014	0.012	0.0534
수입	4.08	0.12	0.01	0.029	0.008	0.020	0.032	0.022	0.0909

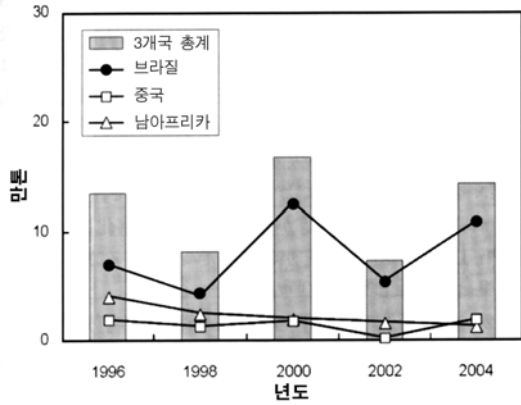


Fig. 8. 일본으로의 선철의 수입량 추이(주요 3개국의 합계)

현재는 국내에서 발생하는 강철 중 700만 톤이 수출되고, 불과 15만 톤 정도가 수입되고 있다. (일본철원협회 조사)

c) 선철

선철이 주철주물의 주원료 자리를 강철에 물려준 지 꽤 되었다. 그러나, 최근에는 지금까지 기술했던 바와 같이 강철의 오염이 진행되고, 이들 불순물 원소의 희석재로써 선철을 다시 보게 되었다. 이들의 대표적인 조성을 Table 6에 보였다. 그러나, 이들 선철을 생산할 수 있는 메이커는 한정되어 있고, 가격, 공급의 면에서 문제가 있다.

주물용 선철의 일본 내 생산량은 1990년대에는 90만 톤이었던 것이 2001년에는 46.9만 톤까지 감소하였다가 지금은 60톤대로 회복되었다. 이것에는 강철의 불순물 희석재로서의 역할과 강철 가격의 급등도 원인이 되고 있다. 선철의 수출은 극히 작으나 수입은 2004년에는 14만 톤에 달하고 있다. 그 주요한 수입국은 Fig. 8에 보이는 것과 같고 브라질, 중국, 남아프리카이다.

3. 불순물 원소 제거의 실제

우선은 용해로에서의 제거를 고려해 보자. 용해로에는 유도로, 큐폴라, 아크로, 회전로 등이 있다. 큐폴라는 단위 상 면적 당 용해량이 크고, 슬래그 반응의 활용이 가능하나, bed 코크스 내에서는 용적의 표면으로부터 증발이 기대되는 등의 이점이 있다. 예를 들어, bed 코크스 내를 용적이 통과할 때 그 비표면적이 크고, 그 표면으로부터의 증발이 촉진된다. 이 증발을 이용하여 Pb의 제거에 성공한 예가 坂元の 보고에 있다. (Table 7) 그러나 유도로에서는 증발 표면적이 적기 때문에 Pb의 제거는 어렵다. 이 점에 관해서는, 필자의 해설이 있으니

Table 7. 용해로에 따른 납의 배합, 잔류 및 회수율.

용해로	배합상의 Pb mass %	잔류 Pb mass %	회수율
	-	<0.002	-
100kg 고주파로	0.014	0.007	50
	0.027	0.012	44
	0.041	0.015	37
5톤/h Cupola	-	<0.002	-
	0.027	0.003	11

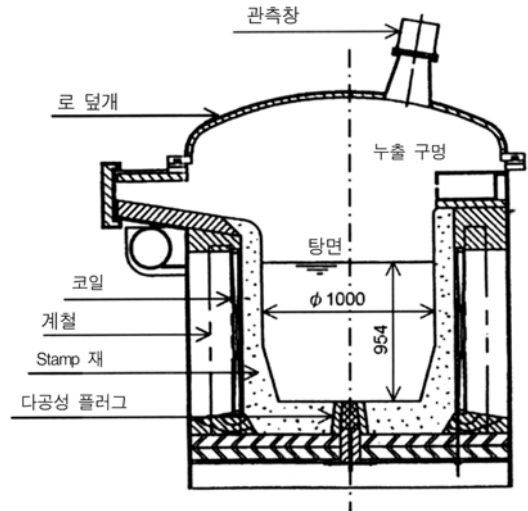


Fig. 9. 가스 버블링, 감압 기구를 구비한 탈아연, 납 5톤 유도로.

한번 읽어보길 권한다. 또, 큐폴라 용해에서 강철의 배합율을 증대시키면 N 함유량이 증대되므로 용적 표면으로부터의 N의 흡수에 의한 것도 있다.

큐폴라에서는, 옛날에는 염기성 슬래그를 만들어 탈황을 행하고, 구상흑연주철의 제조에도 사용한 실적이 있다. 이것도 로의 바닥의 슬래그 층을 용적이 통과할 때 큰 비표면적이 반응을 촉진하는데 기여한 것이다. 그러나 유도로의 보급, 로전 탈황장치에 의해 큐폴라의 염기성 조업은 볼 수 없게 되었다. 로전 탈황장치에도, 교반이나 가스 취입에 의해 반응 면적을 증대시켜 탈황 속도를 증대시킨다는 사실을 잊어서는 안된다.

유도로는 지금의 배합율의 자유도가 크고, 성분 조정이 용이하며, 장입물의 크기 제한이 적은 점 등의 이점이 있다. 이에 반해, 슬래그의 활용이나 산소 정련의 어려움, 패치 식인 것 등의 단점도 있다. 같은 전기로에서도 아크로는 슬래그 제동이 나 산소 정련이 가능하나, 소음이나 분진이 많아 작업성(성분 조정의 어려움)이 떨어지는 것 등의 결점을 가지고 있다.

유도로에 정련기능을 부가한 것에는 탈아연 유도용해로가 있다. 이것은 5톤의 유도로의 바닥에 다공성 플러그를 설치한 형태로, 감압에 의해 아연의 증발이 촉진되는 병용형이다.(Fig. 9) 전자는 로 바닥으로부터 취입한 아르곤 가스 기포 중에 Zn를 증발시키는 것이기 때문에 가스 기포에 의해 증발 표면적을 증대시킨 것이다. 후자는 용해 분위기를 감압시킴으로써 증

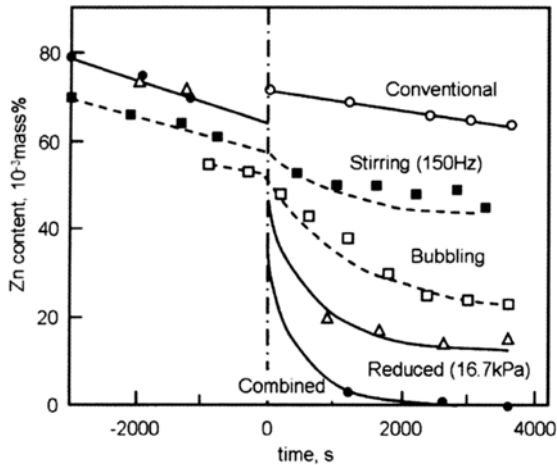


Fig. 10. 탈아연 속도에 미치는 조업 조건의 영향

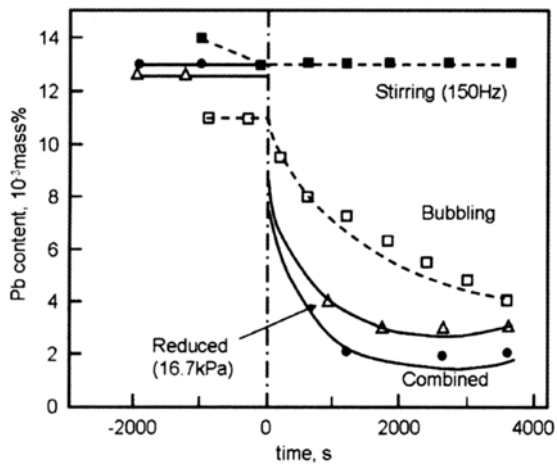


Fig. 11. 탈 Pb 속도에 미치는 조업 조건의 영향

탈 속도의 증대를 시도한 것이다. 이들 실험 결과를 Fig. 10에 탈아연에 관해, Fig. 11에 탈 Pb에 관해 보였다. 이에 따라, 통상의 용해에 비해서 교반을 3배 증가시킨 것(Stirring)에는 어느 정도 증발 속도가 향상되고, 이어서 가스 버블링(Bubbling), 감압의 순으로 감압과 가스 버블링을 조합하여 탈아연, 탈 Pb 속도가 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

회전로는 일본에서의 실적은 적으나 유럽에서는 오래 전부터 많이 사용되어 왔고, 슬래그 제련이나 산소 제련이 가능, 슬래그 제거의 용이함 등의 특징을 가지고 있다. 그러나, 성분조정이 어렵고, 작업성이 나빠져, 고온 용해에 적합하지 않다는 단점이 있어 일본에서는 거의 사용되지 않았다. 그러나, 슬래그 제련, 산소 제련이 가능하여, 슬래그 제거가 용이하다는 특징이 있어 이제부터라도 재검토될 수 있다.

유도로는 수냉 코일 위에 얇은 내화물 층을 설치한 구조로 되어 있으나, 아크로나 회전로에서는 수냉 코일은 필요치 않고 내화물이 손상되는 정도에 따라 두께가 정해진다. 따라서, 슬래

그의 이용, 산소제련의 이용이 가능하므로, 정련로로서의 기능이 기대되고 있다. 제강의 분야에서는 AOD를 시작으로 많은 종류의 제련장치가 이용되고 있다. 이러한 모양의 주철용의 로와 정련 장치도 개발하는 것이 불가결하다고 생각된다. 이들 장치에 관해서는 철강편람을 참조바람.

4. 불순물 원소의 유해요인 상쇄와 유효 활용

4.1 화합물로 만들어 유해요인의 상쇄

유해 불순물 원소는 단일 성분으로써 용탕 중에 존재하는 것이 유해하다. 예를 들어, Mn은 퍼얼라이트화 원소이고, S도 퍼얼라이트 원소이다. 그러나, Mn과 S가 화합하여 MnS를 형성하면 두 원소의 합금화 영향은 소멸되고, 퍼얼라이트화 작용은 일어나지 않게 되어 유해요인이 상쇄(페라이트화)된다. 또 Mg와 S가 반응하여 MgS를 형성하면 Mg의 구상화 작용은 소멸된다. 이와 같은 방법으로, RE 첨가에 따른 B의 유해요인 상쇄에는 LaB₆, CeB₆, PrB₆, SmB₆, GdB₆, CaB₆, TbB₆ 등이 있고, N에 의해 유해요인이 상쇄되는 것은 BN의 형성에 의한 것이다.

앞에서 언급한 침상균열 결함의 발생 방지에 Ti가 유효한 것은 TiN의 형성에 따른 것이다. 한편, Ti의 유해요인 상쇄에는 TiS, TiN, TiCN 등이 있고, Pb의 유해요인 상쇄에는 PbF₂, La₂Pb, LaPb₂ 등이 보고되어 있으나 이들의 효과는 명확하지 않다.

4.2 합금화과의 부정에 의한 유해요인 상쇄 및 유효 활용

앞서 기술한 것처럼, Mn과 B는 공히 퍼얼라이트 안정화 원소이다. 그러나, 특수한 조건 하에서는 (고 Mn 구상흑연주철) B가 페라이트 생성 원소로서 작용한다. 거기에 두 원소를 동시에 섞어 놓으면, 여러 가지 효과의 부정이 고려된다. 그러자, 고 Mn 조성에서도 FCD350등급의 높은 연성을 가진 B 첨가 구상흑연주철 제조의 가능성도 있다고 고려된다. 또, 晴山 등이나, 小線 등은 강철의 Mn이 증대되는 것을 역으로 감안하여 고강도 주철의 개발을 제안했다.

더구나, 예를 들어 chunky 흑연 생성 억지 수단으로서, Si의 유해요인 상쇄에는 Sn이, Ce에는 Sb 등이 이용되고 있다고 알려져 있으나 그 원인은 명확하지 않다. 이들은 공업적으로 유효한 수단으로 이용되고 있다.

4.3 결정립 미세화에 의한 유해요인 상쇄

하나의 결정립이 크면, 그 입계에서의 편석은 미세한 결정에 비해 크게 된다. 그러므로, 결정립의 미세화도 편석량의 저감에 개입하여 일종의 회석효과를 가지고 있다고 고려된다. 흑연 입자 수의 증가가 chunky 흑연의 방지에 유효하다는 설, 접종에 따른 steadite 생성량의 저감 등이 그 기구로도 설명된다. 또, bull's eye 조직을 가진 구상흑연주철에서는 흑연 입자 수를 증대시키면 페라이트 면적율이 증대한다. 이런 것들도 결정립 미세화의 효과라고 한다. 이러한 방식으로, 결정립의 미세화도 유해원소의 유해요인 상쇄의 수단으로 유효하다.

Table 8. 구상흑연주철 중의 합금원소의 주요한 작용

원소	평균 함유량	기지 조직에의 최대 허용량		효과	유해성	
		페라이트	퍼얼라이트			
구상화원소	Mg	0.02-0.08%	흑연구상화의 주요 원소		황과 산소량을 감소시켜 구상 흑연을 생성	과잉 첨가 시 chill 형성
	RE	0-0.30%	약 0.035%	약 0.035%	Mg와의 공존으로 흑연립수 증가와 품질의 향상	과잉 첨가 시 얇은 부분은 chill 화, 두꺼운 부분은 chunky 흑연 생성
	Ca	검출 불가	거의 없음	좌동	흑연립수를 증가시켜 구상화율을 좋게 하고, 집중 효과 최적화	과잉 첨가 시 chill 형성
	Ba	검출 불가	상동	상동	흑연립수의 증가. 집중 효과의 최적화	
주요원소	C	3.00-4.00%	3.00-4.00%	3.00-4.00%	구상흑연 또는 탄화물로 존재	과잉은 초정 흑연을 형성 (흑연 dross의 원인)
	Si	1.80-3.00%	1.80-3.00%	1.80-2.75%	응고 과정, 냉각 과정에서 흑연화	페라이트 강화원소. 충격전이온도 상승
	P	약 0.02%	<0.035%	<0.05%	함유량은 적을수록 좋다.	입계에 망상 탄화물 형성. 퍼얼라이트 촉진
	S	0.01-0.02%	<0.02%	<0.02%	Mg, RE와 결합	Mg 처리 시 Mg의 수율 저하
	Mn	0.00-1.20%	0.20%	<0.80%	주방 상태에서 소준하여 퍼얼라이트화	0.7% 이상에서 입계에 chill 생성
합금원소	Ni	0.01-2.00%	주방 상태의 재료에서는 없을수록 좋다	규격화하여 관리하는 것	퍼얼라이트화 한 재질의 경화	
	Mo	0.01-0.75%	<0.03%	상동	상동	과잉 첨가는 입계에 chill 생성
	Cu	0.01-0.90%	<0.03%	상동	상동	흑연립수나 구상화에는 영향 없음
유해원소	Te	<0.005%	<0.02%	<0.02%	핀홀 방지에 유효	RE를 사용하지 않는 구상화처리에서는 흑연의 구상화를 저해
	Pb		<0.002%	<0.002%	함유량은 적을수록 좋다.	최종 응고부에 편상 흑연을 생성
	Ti	<0.07%	<0.03%	<0.07%	함유량은 적을수록 좋다.	나방모양 흑연생성
	Al	0.003-0.06%	<0.05%	<0.05%	접종재에서는 chill 방지 작용	두꺼운 부분에서는 나방모양 흑연 생성. 핀홀을 유발
	Sb	<0.005%	<0.001%	<0.001%	강력한 퍼얼라이트 안정화 원소. 두꺼운 주물에서는 chunky 흑연을 방지	RE를 사용하지 않는 구상화처리에서는 흑연의 구상화를 저해
	Bi	<0.01%	<0.002%	<0.002%	RE와 공존하여 흑연립수의 증대와 구상화율 향상	RE를 사용하지 않는 구상화처리에서는 나방모양 흑연을 생성
	Zr	<0.01%	<0.1%	<0.1%	함유량은 적을수록 좋다.	나방모양 흑연생성
탄화물, 퍼얼라이트 생성 원소	Cr	0.02-0.15%	<0.04%	<0.1%	강력한 chill 화 원소	소둔해도 chill 화의 분해가 곤란
	B	<0.0005%	<0.002%	<0.002%	함유량이 적을수록 좋다.	소둔하면 분해곤란한 탄화물을 생성. 퍼얼라이트 FCD에서는 페라이트화를 촉진
	Sn	<0.1%	<0.01%	<0.08%	강력한 퍼얼라이트 안정화 원소.	0.1% 이상에서는 최종응고부에 편상흑연 생성
	As	<0.01%	<0.02%	<0.05%	완전 퍼얼라이트화에 0.08% 필요(?)*	
	V	<0.04%	<0.04%	<0.05%	강력한 탄화물 생성원소	소둔에 장시간이 필요하고 탄화물 생성
가스원소	O	<0.005%	약 0.003%	약 0.003%	적을수록 좋다	Mg와 결합
	H	0.0002-0.0015%	약 0.0003	약 0.0003	적을수록 좋다	역 chill, 핀홀을 생성
	N		(0.003-0.007%)*		적을수록 좋다. (퍼얼라이트 안정화원소)*	약한 chill 화 원소. 가스결함을 유발 (>0.01%)

5. 합금원소의 작용의 종합

철강 중의 합금원소의 기능과 효과, 그리고 유해성에 관해서는 미국주조협회의 Ductile Iron Handbook의 표를 선택한 다

음 필자의 방안을 추가하여 Table 8에 보였다. 여하튼, 불순물 원소를 알면, 우선은 가 합금원소의 작용을 이해하는 것이 중요하다.

6. 결 론

이제부터는 하나의 로에서 전체에 대응하는 것은 곤란하고 로에 따라 기능을 분담하여 이들을 조합하여 사용하는 시대가 도래했다고 생각한다. 용해, 가열로로서의 유도로, 불순물 원소의 제거를 목적으로 하는 제련로의 조합 등을 고려할 필요가 있다. 이것에는

- 1) 용해로의 기능 분담: 제련로와 가열, 유지로의 조합: 아크로/유도로, 큐플라+유도로, 회전로/유도로
- 2) 용해로와 로 외 정련의 조합: 유도로+AOD, 큐플라+로 외 탈황장치
- 3) 새로운 제련, 용해로의 개발: 진공, 버블링로, 새로운 회전로
- 4) 새로운 합금 첨가법의 개발(RE 나 미량원소의 첨가): wire-injection 등을 고려할 수 있다. 이들의 과제에는 새로운 발상을 모으지 않으면 안된다. 그래서, 새로운 개념으로 주철 용해를 다시 고려해 보는 것이 중요하다. 용해에 주어진 과제는 항상 변화가 계속되고 있기 때문이다.

참고문헌

- [1] 中江秀雄, 菅野利猛, 川崎道夫 : 鑄造工学 **68** (1996) 348
- [2] 強靱鑄鉄 : (社)日本強靱鑄鉄協會編, 日刊工業新聞社 (1961) 132
- [3] Jack. C. Miske : Foundry M&T (1980, 7) 26-28, 30, 32, 34, 36-38
- [4] 岡田千里, 中江秀雄, 祖父江昌久, 横井和明 : 鑄物 **45** (1973) 592
- [5] 岡田千里, 中江秀雄, 祖父江昌久, 横井和明 : 鑄物 **45** (1973) 896
- [6] 坂元哲夫, 奥田洋一郎, 今崎正典 : 鑄物 **59** (1987) 133
- [7] 小綿利憲, 堀江 皓, 春山 巧, 相田 平, 三宅 誠 : 鑄造工学 **75** (2003) 743
- [8] 堀江 皓, 小綿利憲, 畠山智宏, 鈴木克己, 柿崎みな子 : 鑄造工学 **78** (2006) 351
- [9] 梅原弘道, 吉田 明, 館野 博, 新垣雄太, 岡内曠爾 : 鑄造工学会 146 全国大会 (2005, 5) 60
- [10] 伊豆井省三, 古宮尚美, 堀江 皓, 小綿利憲, 高橋稔彦 : 鑄物 **66** (1994) 745
- [11] 中小企業庁調査報告 : 我が国重要産業の国際競争力強化に向けた鑄造技術の高度化の方向性等に係わる基礎調査 (2006, 3) 46

- [12] 「自動車および家電に関するリサイクル材料技術」研究調査委員会 平成 15 年度報告書 : 社団法人 未踏科学技術協会 (2004, 3) 27
- [13] 鉄鋼便覧 第 3 版 I 基礎 : 日本鉄鋼協會編, 丸善 (1971) 6
- [14] M.H.Davison and J.Keverian : Modern Castings (1963) 528
- [15] 金属材料及其加工法, 鑄鉄篇 : 斎藤大吉, 沢村 宏, 森田志郎, 丸善 (1953) 107
- [16] 強靱鑄鉄 : (社)日本強靱鑄鉄協會編, 日刊工業新聞社 (1961) 391
- [17] 梅原弘道, 吉田 明, 館野 博, 新垣雄太, 岡内曠爾 : 鑄造工学会鑄鉄溶解研究部会資料 6-3 (2005, 6)
- [18] 中江秀雄 : 素形材 **44** (2003. 3) 8
- [19] 大学教材 鉄鋼工学 : (財)JFE 21 世紀財団 (2006, 10) 156, 182
- [20] 鑄物用原材料問題への対応に関する調査研究 : (財)産業研究所 (2005, 4) 29
- [21] 上野定洋, 中江秀雄 : 鑄造工学 **69** (1997) 1071
- [22] BCIRA Special report : Foundry Trade J. (1973, 2, 1) 129
- [23] W. J. Roscrow : British Foundryman **64** (1971, 2) 41-53
- [24] W. J. Roscrow : British Foundryman **67** (1974, 2) 42
- [25] 第 3 版 鉄鋼便覧 第 II 卷 製鉄・製鋼 : 日本鉄鋼協會編 丸善 (1971)
- [26] C. E. Bates and J. F. Wallace : AFS Report, Trace Elements in Gray Iron (1966)
- [27] 晴山 巧, 小綿利憲, 堀江 皓, 雷 富軍, 平塚貞人, 山田 亨 : 鑄造工学 **75** (2003) 331
- [28] 小綿利憲, 堀江 皓, 晴山 巧, 相田 平, 三宅 誠 : 鑄造工学 **75** (2003) 743
- [29] S. I. Karsay and E. Campomanes : AFS Trans. **78** (1970) 85
- [30] E. Campomanes : Giesserei **65** (1978) 535
- [31] 中江秀雄 : 鑄造工学 **76** (2004) 107
- [32] Ductile Iron handbook : AFS (1992) 109