

論 文

Ar - CO₂ Plasma 에 의한 鋼의 精鍊

장석영* 김동의**

Refining of Steels by Ar - CO₂ Plasma

Sek - Young Chang, Dong - ui Kim

ABSTRACT

Decarburization phenomena have been studied by plasma in stainless steel, plain carbon steel and cast iron. It was also investigated the movement of impurity element P, S in the plasma jet metal pool.

The plasma jet was obtained by Ar - CO₂ gas mixture with 5 kVA DC power source. It produced enough temperature to dissociate into activated oxygen atom by reaction of CO₂ ⇌ CO + O⁺ and it reacted with C in metal pool. Decarburization rate was increased about 5 times in comparing with the conventional induction melted metal pool by CO₂ gas decarburization.

Even under the Ar plasma jet, decarburization was obtained by agitation of metal bath by Ar⁺ bombardment and dilution phenomena of carbon atom under the very high plasma temperature. But heavy element P and S are not much removed because they are too heavy in mass to be activated by Ar⁺ ion bombardment.

Desulphurization was achieved by Ar - CO₂ plasma in plain carbon steel and cast iron by the reaction of SO₂ (S + O⁺). But dephosphorization could not be obtained by Ar - CO₂ plasma, because gaseous reaction of phosphorous oxide (P + O⁺) was not existed.

1. 緒 論

플라즈마란 자유로이 運動하는 陰陽의 荷電粒子가 共存하여 全體적으로는 中性을 띠우고 있으나 외부전위에 依하여 電氣傳導性을 가지는 氣體¹⁾를 말한다. 이 플라즈마는 cold plasma로서 전리층(電離層) ion 집단으로서 전자공학, 조명공학, 물리학등에 이용되고 있다. 20세기까지 물리학의 발달로 우주물질의 거의 대부분이 plasma 상태인 사실을 밝혀내었다. Cold plasma에 이어 thermal plasma를 들 수 있으며, 자연에 존재하는 것으로는 數十億度²⁾에 달하는 태양을 들 수 있다. 현재 용접공학, 제련공학등에 이용되고 있다. 최근에 이르러 plasma 물리학이 생겨나게 되었으며, 특히 제어핵융합에 의한 새로운 원자력 이용의 가능성이 plasma에 의존하게끔 되었다. 이러한 핵융합 실현의 목적으로 급격한 발전을 해왔으며, 고온이라는 점과 모든 가스를

plasma화 할 수 있다는 특징을 살려 거의 모든 분야에 적용³⁾하려는 시도가 행하여지고 있다. Plasma를 발생시키기 위해서는 electric arc, electric field, magnetic field, laser, 고주파등을 이용하고 있으며, electric field나 magnetic field로서 plasma의 flux를 가속, 집속하고 있다. 본 실험에서는 공업적으로 널리 사용하고 있는 electric arc를 사용하였다.

통상 arc의 온도는 사용하는 전극 재질의 용점이상의 온도는 기대할 수 없었다. 그러나 1923년 H. Gerdien과 A. Lotz⁴⁾에 의하여 전극을 강제 냉각 함으로서 보다 고온의 arc를 얻을 수 있었다. Plasma를 좁은 통로로 흐르게 함으로서 열의集積(thermal pinch 효과와 magnetic pinch 효과)⁵⁾이 이루어져 수만도의 고온을 얻을 수 있었다. Canada의 Union Carbide⁶⁾사에서 처음으로 이와같은 plasma jet를 금속의 정련에 이용하기 시작하였다. Plasma jet를 금속정련⁷⁻⁹⁾에 이용함으로써 여러가지 잇점을 얻을 수 있다. 즉 열의 집적으로 열효율이 높으며, 고온영역중에서 반응속도^{10,11)}의 가속이

* 경북대학교 대학원

** 경북대학교 공과대학 교수

일어나 종래는 불가능 했던 반응을 촉진시킬 수 있다. Plasma jet 로는 고온을 얻을 수 있으므로 고융점을 가진 금속¹²⁾ 및 합금의 고온용해^{13,14)}가 가능하며, 또한 분위기조절이 가능하므로 증기압이 높은 원소나 합금의 용해와 산소, 질소^{15,16)}, 수소, 탄소등과 반응하기 쉬운 금속¹⁷⁾의 용해에 이용할 수 있다.

본 실험에서는 Ar, Ar-CO₂ plasma 를 이용하여 탄소강, 스테인레스강과 주철에서 탈탄, 탈인, 탈황반응을 주로 연구하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

Fig.1에서와 같이 plasma torch⁶⁻¹⁸⁾와 시료지지 도가니 사이에 전압을 가하는 직접아크식(transfer type)을 사용하였다. 수냉식 동관 6mmφ의 끝에 W봉을 부착하여 고온부의 cathode극으로 사용하였다. 고속 anode 극으로는 60mmφ의 수냉식 동파이프로 제작하였다. 시료를 담는 도가니는 내용적이 23cm³로서 Cu로 제작하여 수냉시켰다. Anode극과 cathode극간의 거리는 핸들로서 임의로 조절할 수 있도록 제작하였다. 전원의 용량은 10kW로서 정류하여, DC로 출력을 얻어 plasma torch에 사용하였다. 전류는 120-150A, 35-42V로 자동조절 가능한 장치가 부착되어 있다.

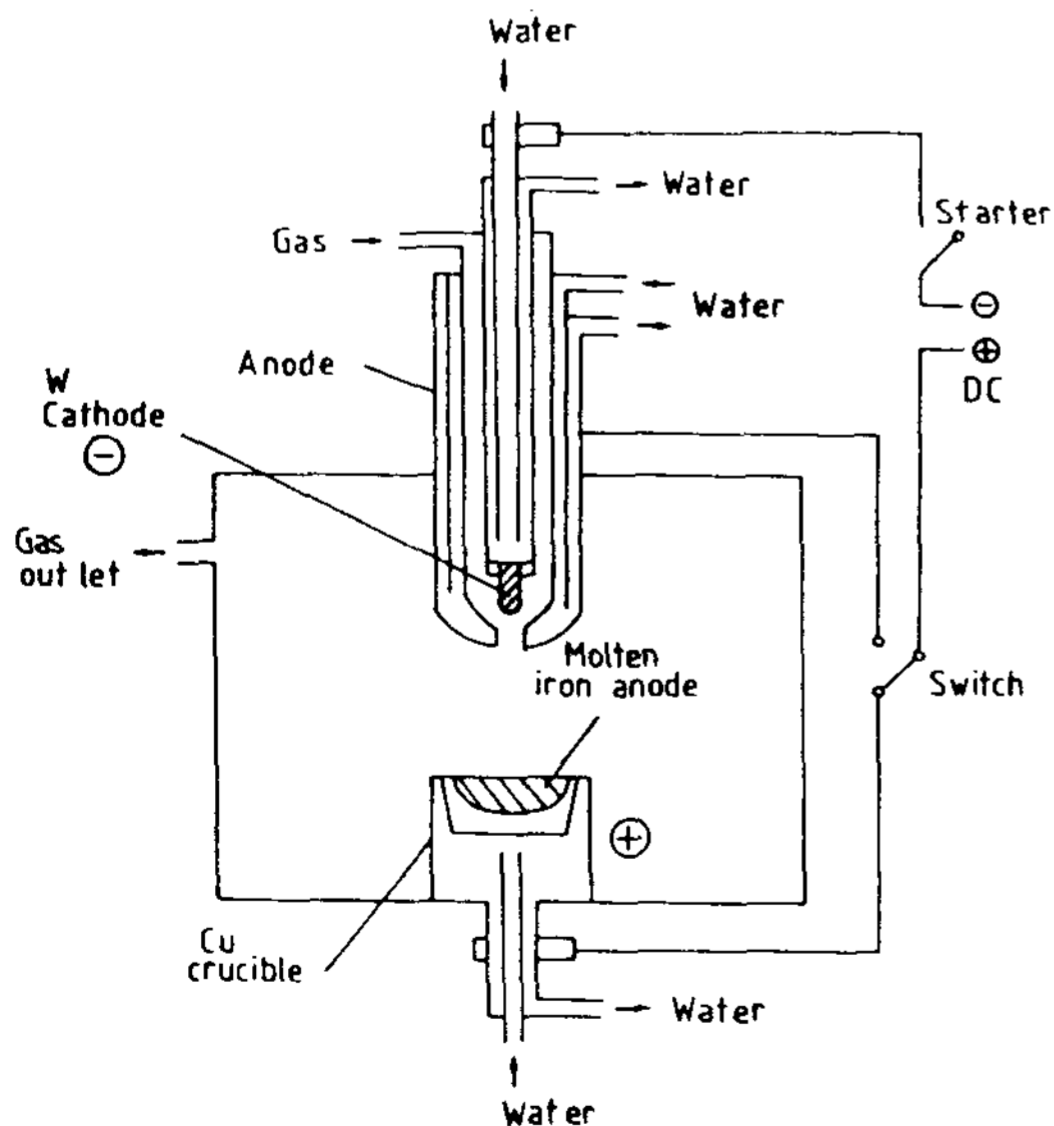


Fig.1. Schematic drawing of experimental apparatus

34mmφ × 25mmH의 구리도가니에 시료를 넣고 W극을 음극으로, 외피 Cu 파이프를 양극으로 하여 Ar가

스를 천천히 불어 넣으면서 고주파 starter 를 가동시켜 plasma 를 발생시켰다. 그리고 W극과 Cu도가니극에 전류가 흐르게 하여 plasma jet 를 안정화시켰다. CO₂ 반응가스의 영향을 실험할 경우에는 소정의 CO₂ 가스를 Ar 가스에 서서히 혼합하여 시료를 용해하였다. 이 때 99.98%의 Ar 가스를 사용하였으며 10-20 l/hr의 유속으로 불어 넣었다. 또한 N₂, H₂, CO가스의 plasma¹⁹⁾현상도 아울러 실험하였으나 본 논문에서는 Ar과 CO₂ 가스 plasma data 만을 실었다. CO₂는 강의 탈탄을 목적으로 사용하였으며, CO₂ 가스 봄베에서 거름장치를 거쳐 유량계를 통과하여 Ar 가스 혼합기에서 일정한 비율로(5:2와 5:4) 혼합한 후 반응주에 취입하였다. W극과 시료사이의 거리가 약 2-25cm일때 arc주가 가장 안정하였으며, plasma 발생 후 10초 이내에 완전히 용융되어 pool 이 형성되었다. Fig.1에 표시한 바와 같이 Cu도가니의 시편은 20mm까지 용융되었으며 전원을 끄고 Ar 가스를 흘려 냉각시켰다. Fig.1에서와 같이 수냉된 Cu도가니에서 용해하였으므로 plasma 전원을 켤때는 급냉한 시편이 얻어졌다. 즉 표면에는 dendrite 조직이 나타났으며 내부에는 용융된 부분으로서 random orientation 이 나타났다. 표면을 연마하여 Spectro-vac. SCE-30 (Baird Co.)에 의하여 C, Si, Mn, P, Ni, Cr, S을 분석 하였으며, 확인하기 위하여 Leco CS-44 분석기로 C, S를 분석하였다. 사용한 시편들의 분석값은 Table 1과 같으며 탄소강, 스테인레스강, 주철의 세가지로 나누어 실험 하였다.

Table 1. Chemical composition(%) of specimens.

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr
Stainless steel	0.08	0.42	1.52	0.052	0.01	8.42	18.20
Carbon steel	0.146	0.11	0.65	0.016	0.013	-	-
Cast iron	2.3	0.03	0.35	0.39	0.018	-	-

3. 실험결과 및 고찰

거의 모든 가스들은 大氣壓下에서 5,000°K-30,000°K 사이에서 熱的으로 거의 ion화 된다. 대부분 原子의 ion化에너지는 5-24eV 사이에 놓여 있기 때문에 plasma 狀態가 얻어지는 온도는 5,000°K-24,000°K 사이에 놓여 있다. Plasma arc의 溫度測定法은 分光分析法등 많은 방법이 提案되고 있는데, 200A의 電流로 Ar plasma 를 發生시켰을 때 open arc와 plasma arc 를 比較하면 Fig.2²⁰⁾와 같다. 또한 plasma arc에서 pla-

sma gas 의 速度를 알아보면 電流를 크게 흘려 줄수록 plasma gas 의 速度는 빨라진다.

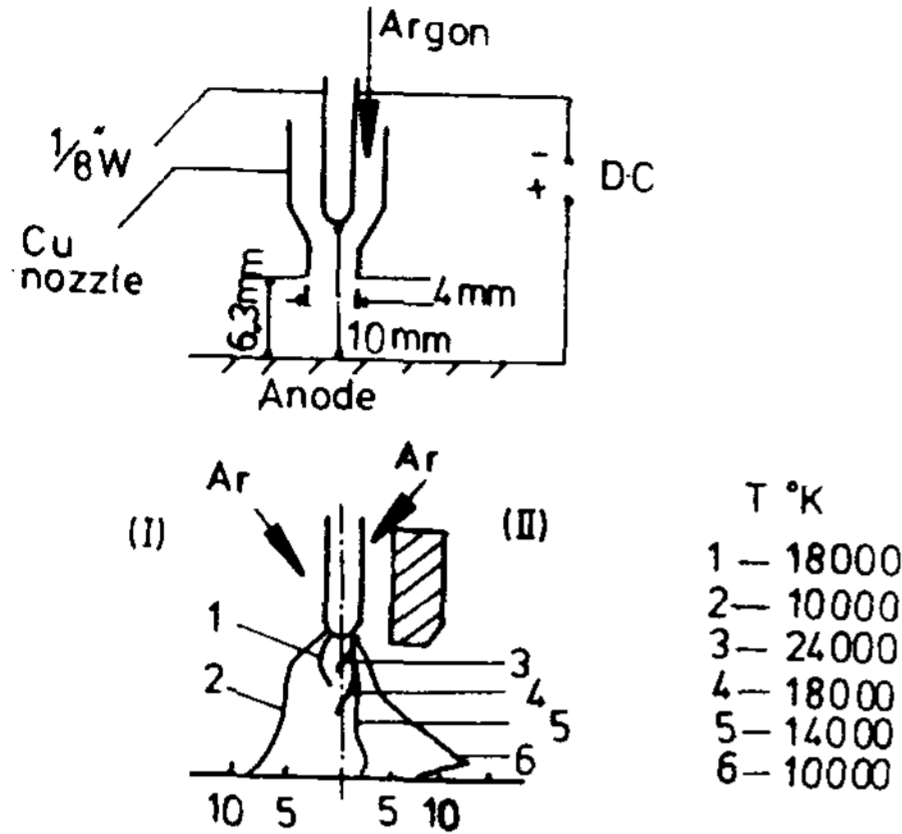


Fig.2. Comparison of isothermal map of open arc (I) and that of plasma arc(II) at electric current 200A.

고온에 의하여 활성화된 Ar ion 들은 반응력이 없다고 하나, 상당량의 운동에너지를 가지고 있다. Fig.1의 장치에서와 같이 시료를 담는 Cu도가니는 양극으로 연결되어 있어 plasma jet에서 나오는 Ar⁺ ion들과 서로 충돌하여 용탕을 격렬하게 교반시킨다. 또한 용탕 표면의 가벼운 원소인 C, N, H와 같은 원자들은 상당히 열적으로 여기(activated)되어 있으며, 여기에 초고온으로 여기된 Ar⁺ 원자가 충돌하면 탄소원자에 더 많은 에너지를 공급하여 용탕표면에서 쉽게 이탈되어 나올 것이다. Ar은 불활성 기체로서 용탕과 직접적인 반응은 하지않으나 Fig.3에서와 같이 상당량의 탈탄이 이루어 졌다. 또한 Ar의 유량을 10에서 20 l/min로 증가시킬수록 탈탄량은 증가하였다. 그러나 Ni, Cr 량의 변화는 거의 일어나지 않았으며, 탄소는 아주 저농도까지(C=0.003%)탈탄되었다.

중성가스에 불순물 가스가 ~0.05% 정도 함유되면 0.5mmHg의 진공에 해당하는 효과를 나타낸다고 알려져있다. 또한 Ar분위기에는 이와같은 진공분위기 효과를 얻어 탈탄에 더 많은 효과를 부여하여 실험결과에 나타난바와 같이 상당히 강한 탈탄능을 내었으리라고 생각된다.

Fig.4와 5는 탄소강과 주철의 용해에서 Ar-CO₂ plasma에 의한 탈탄반응을 나타낸 것으로서 CO₂의 량에 따라 탈탄속도는 현저히 증가하였다. 탄소강의 경우 0.146% C → 0.008% C까지 그리고 주철의 경우

2.3% C → 0.015% C까지 탈탄되었다. 일본의 고주파로²¹⁾에서 CO₂로 탈탄실험한 예와 비교할때 거의 5배 이상 빠른 속도로 탈탄되었고 농도도 아주 저농도까지

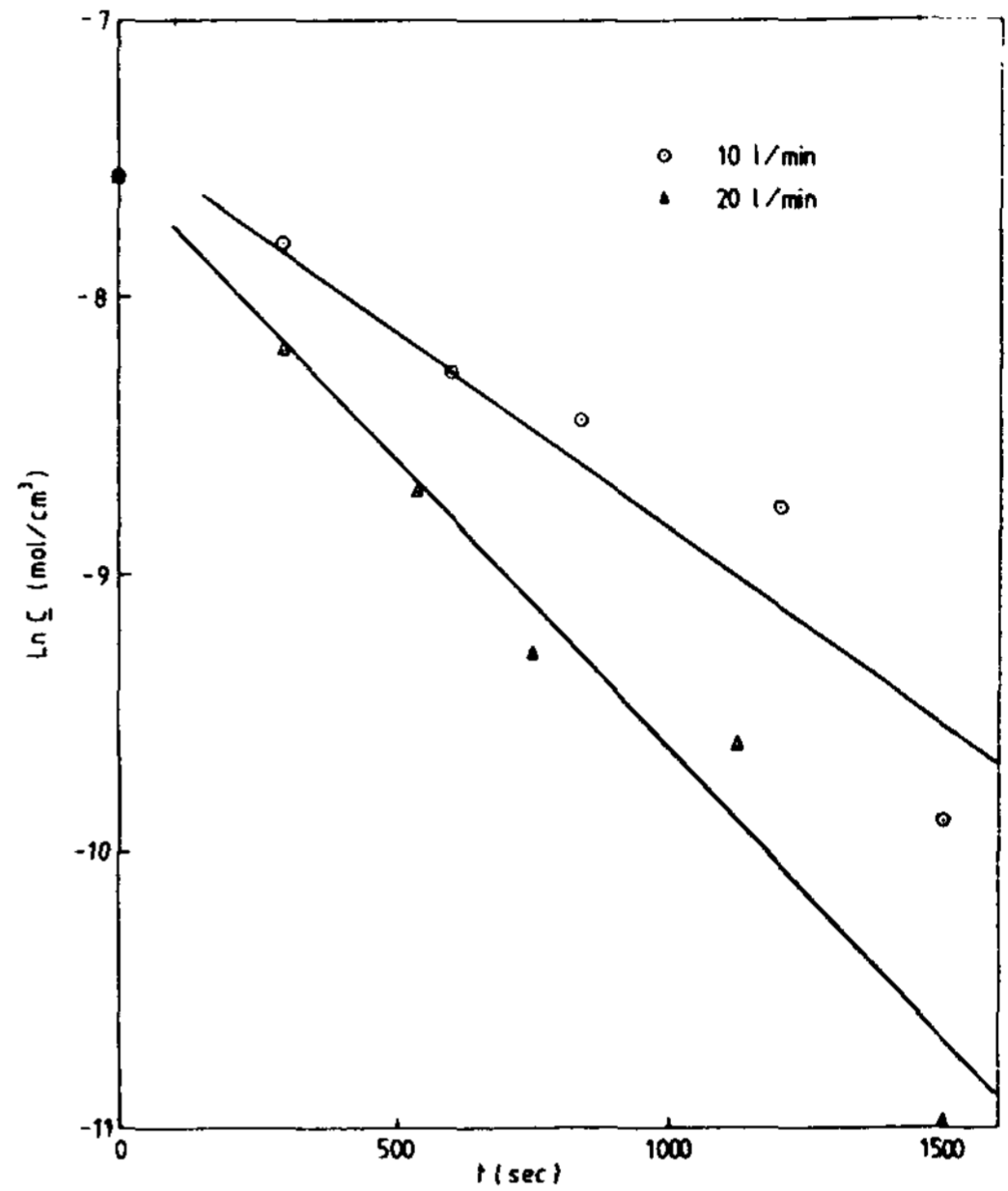


Fig.3. Decarburization curve of stainless steel by Argon plasma.

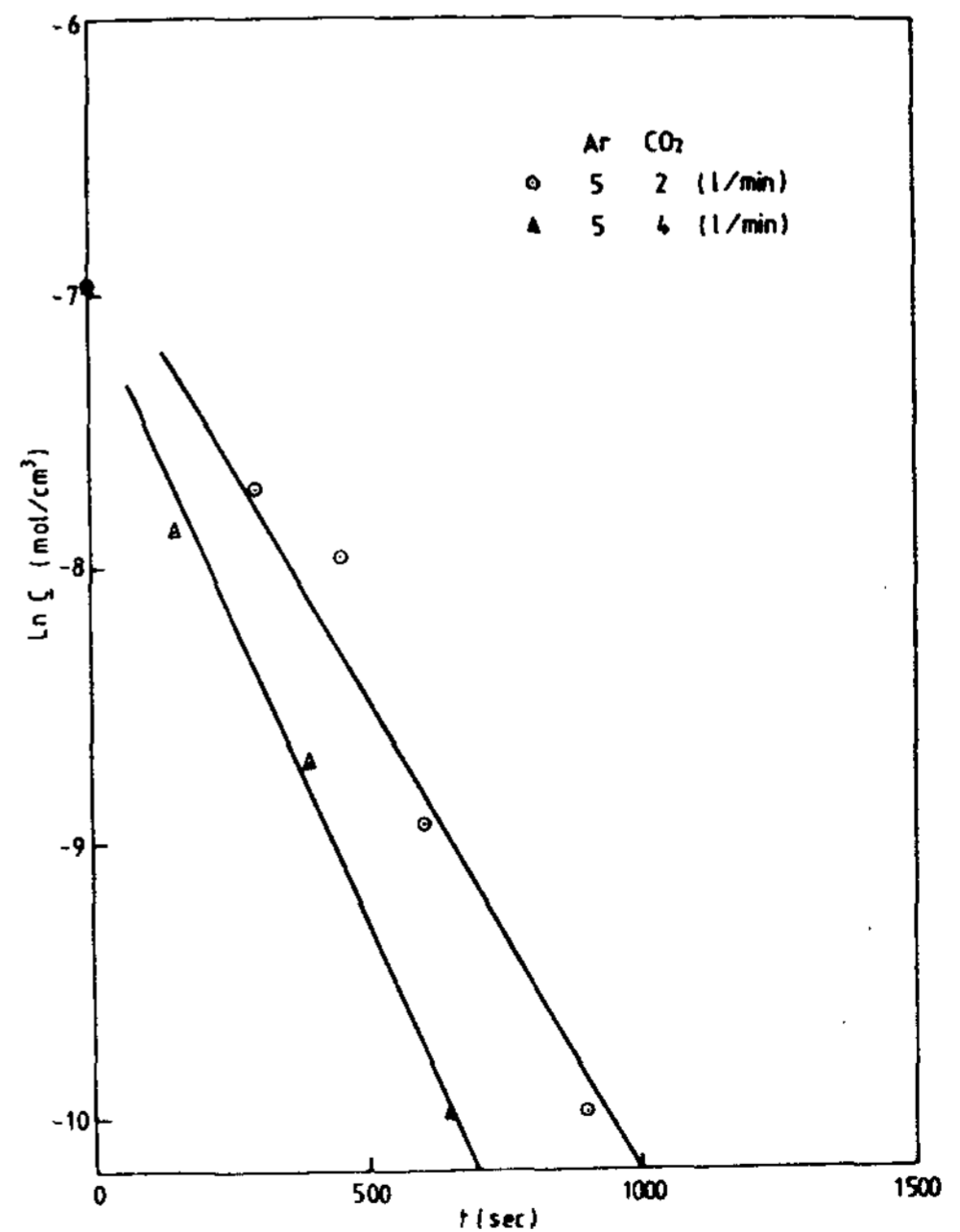


Fig.4. Decarburization curve of carbon steel by Ar-CO₂ plasma.

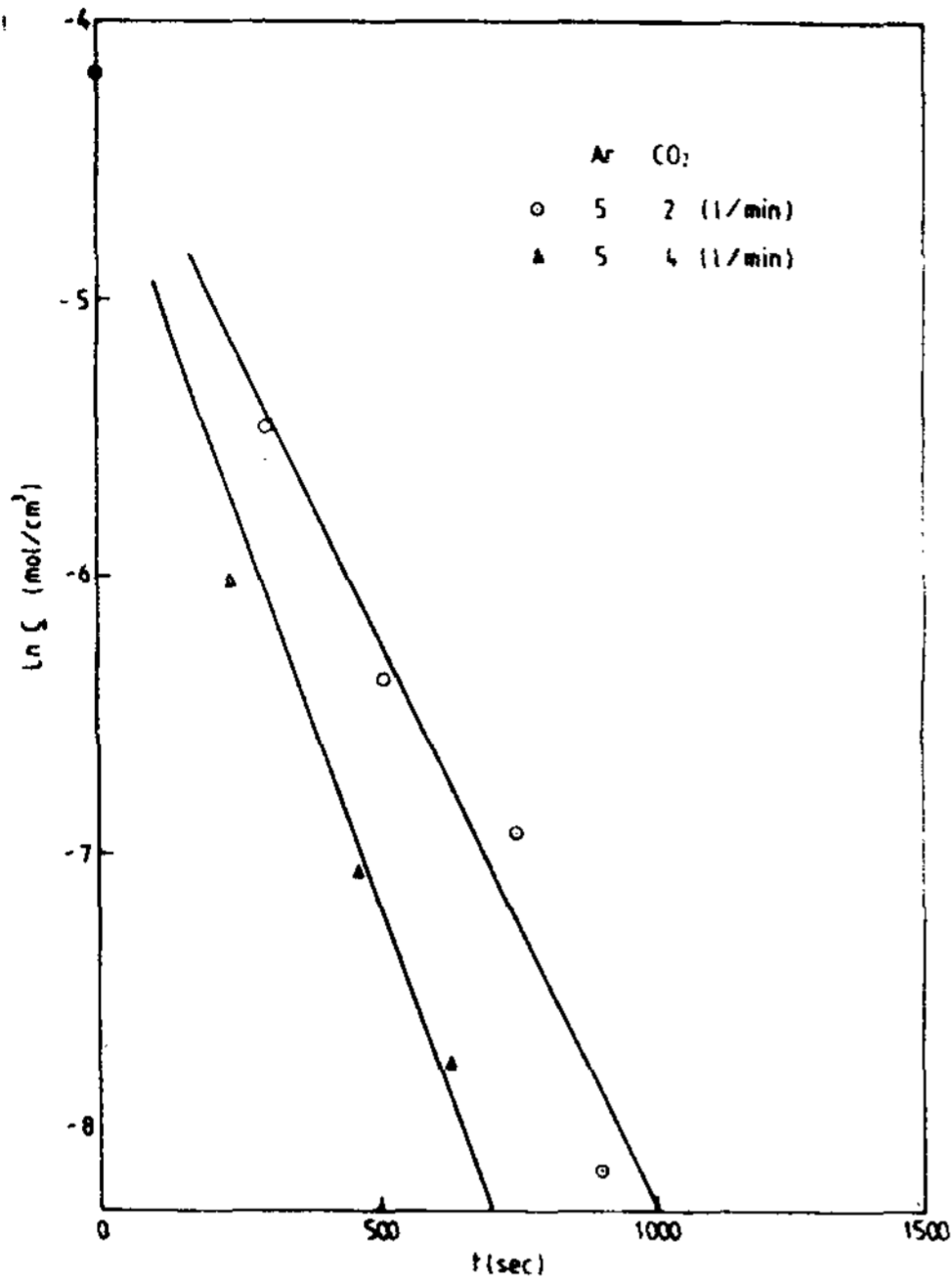


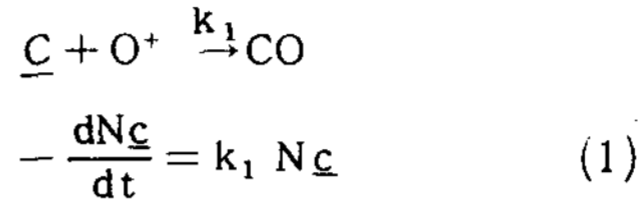
Fig.5. Decarburization curve of cast iron by Ar-CO₂ plasma.

탈탄되었다. 이는 plasma에서 고온으로 여기된 CO가 보통의 CO₂에 비하여 탈탄능에 있어 커다란 차이를 보이고 있음을 나타내고 있다.

열역학적²²⁾으로 약 1,500°C 이상에서는 CO₂보다 CO로 존재하는 것이 안정하여 CO₂ → CO + 1/2 O₂로 해리된다. plasma에서 고온을 받으면 이온화된 O가 용탕중의 C, H 등과 반응한다. 즉 plasma의 고온에서는 CO₂ → CO + O⁺로 해리되며 이 때 발생한 산소원자는 상당한 운동에너지를 가지고 여기된 상태로 용탕 표면에 부딪쳐 용탕의 C와 반응하여 C + O⁺ → CO로 탈탄된다. 또한 운반 가스로 존재하는 Ar 가스는 P_{CO}를

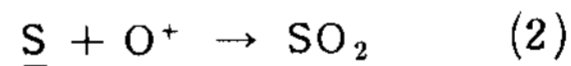
낮추어주는 진공 분위기의 성격을 띠우게하여 더욱 탈탄에 기여하게 된다.

탈탄반응은 가스-고체 반응이므로 다음과 같이 표시할 수 있다. 즉 Ar-CO₂ plasma 중에서 CO₂는 CO + O⁺로 분해되며 그 중 여기 산소 O⁺가 용탕중의 C와 반응하여 다음과 같이 탈탄된다.



위의 식은 1차식²³⁾으로 간주하였으며 N_C는 탄소의 mole 분율이다. Fig.3,4,5에서 위의 속도정수 k₁을 구하면 Table 2와 같다. 위의 그림에서 각각의 점들은 시간이 경과한 후의 분석값이므로 시료중에 남아있는 농도라 할 수 있으며 최소자승법에 의하여 직선을 그었다. 초기단계에서는 다소의 어긋남이 발생하고 있다. Plasma는 고온으로서 반응이 대단히 빠르다. 그러므로 초기단계에서는 다소완만하다가 plasma 반응이 일어나면 급격한 농도 변화가 발생하였다. 이와같이 초기단계는 탈탄기구가 다소 차이를 보이고 있다

Fig.6와 7은 Ar-CO₂ plasma jet에 의한 탄소강과 주철의 탈황효과를 나타내었는데, 탈탄에서와 같이 CO₂의 량에 비례하여 탈황되었다. 일반적으로 용탕에서의 탈황은 slag에 의하여 탈황하거나 Ca나 CaC₂ 같은 탈황제를 첨가하여 탈황하고 있다. 본 실험에서는 Ar-CO₂ plasma에 의한 탈황으로서 활성화된 CO₂가 (1)식에 의하여 O를 생성하며 용탕중의 S와 반응하여 다음의 (2)식에 의하여 탈황반응이 진행되었다.



위의 식도 일차식(-dN_S/dt = k₁·N_S)으로 간주하여 k₁을 구하였으며 Table 2에 실었다.

Table 2. Rate constant (K₁ × 10⁻³ · sec⁻¹) of decarburization and desulphurization.

	decarburization Fig.3	decarburization Fig.4	decarburization Fig.5	desulphurization Fig.6	desulphurization Fig.7
⊙	1.419	3.440	4.130	1.284	0.437
△	2.165	4.550	5.610	1.512	0.654

Blowing rate ⊙ Ar : CO₂ = 5:2 (1/min) △ Ar : CO₂ = 5:4 (1/min)

주철의 경우는 약간 완만한데 탈탄반응과 함께 일어나므로 다소 완만하였다. 즉 C와 S의 원자량은 각각 12와 32로서 S는 C보다 무거운 원소이다.

그러므로 고온의 plasma 하에서 가스화될 적에 C가 먼저 가스화되어 탈탄되며 다음으로 S가 가스화되어 (2)반응에 의하여 SO₂로 되어 제거된다. 그러므로 C이 적은 Fig.6의 탄소강보다는 Fig.7의 주철에서의 탈유반응이 완만히 진행되었다. 즉 C반응의 shielding effect에 의하여 탈유반응이 늦어졌다.

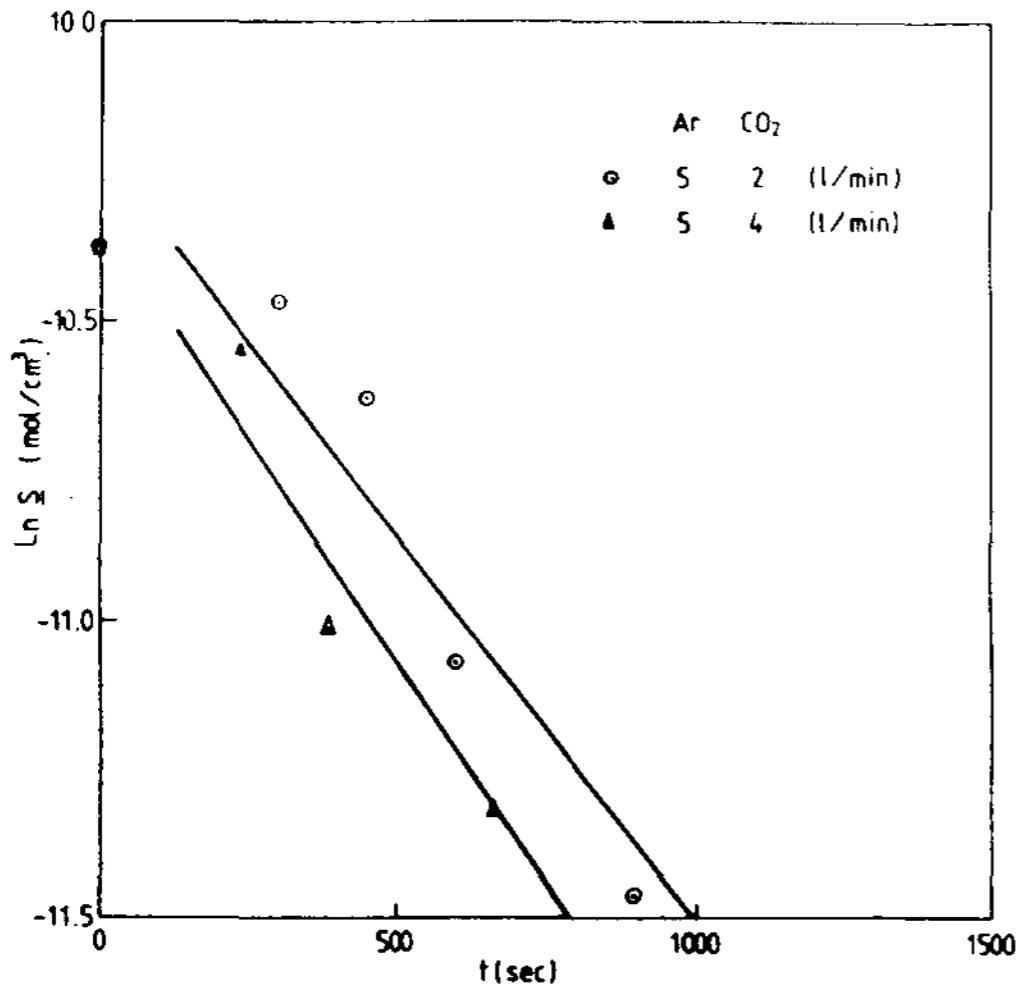


Fig. 6. Desulphurization of carbon steel by Ar - CO₂ plasma

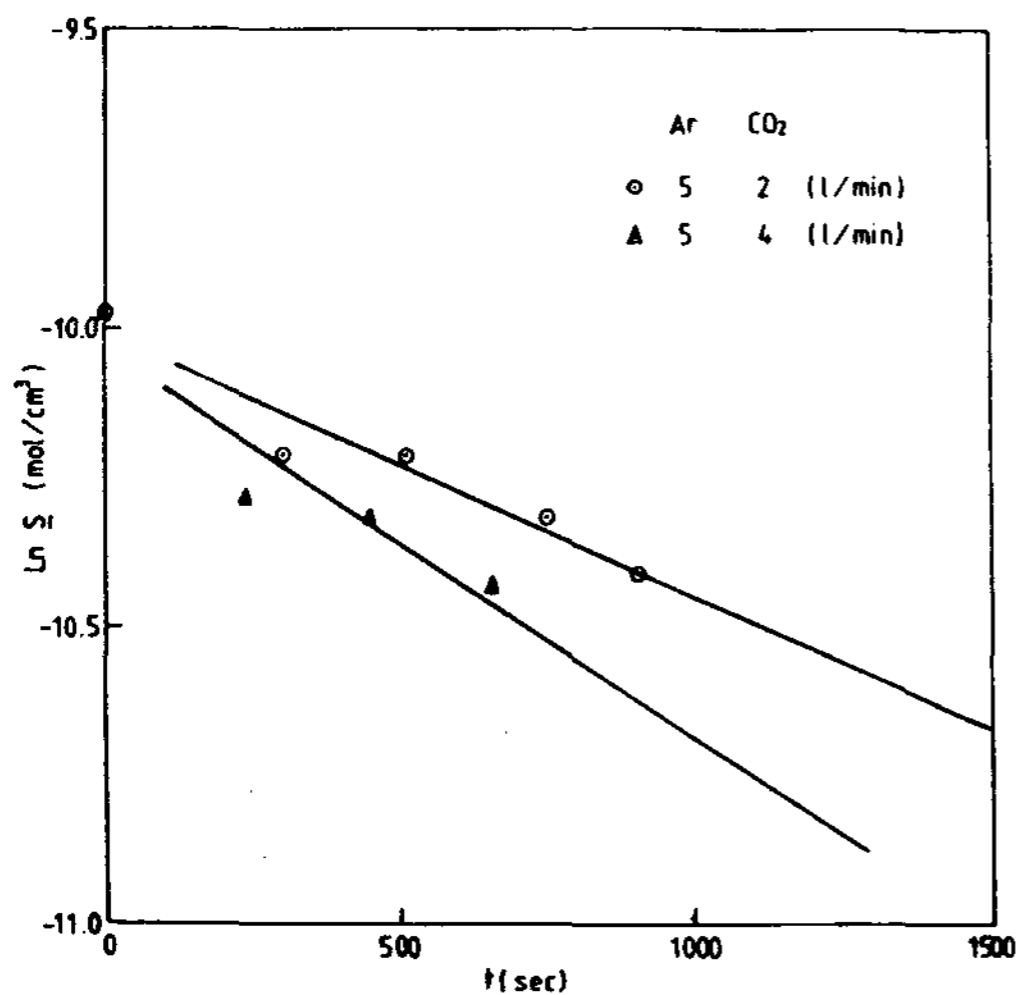


Fig. 7. Desulphurization of cast iron by Ar - CO₂ plasma.

Fig. 에는 생략하였으나 스테인레스강의 경우에는 탈유반응은 거의 일어나지 않았다. 즉 Cr, Ni 원소가 첨가될 경우 Ni의 경우는 상호작용 조계수가 0.0으로서 별로 영향을 미치지 않으나 Cr의 경우는 상호작용 조계수가 -0.011로서 Fe강육에서 S와의 결합력이 증가되어 기화에 더 많은 에너지가 요구되므로 탈유반응은 진행되지 않았다.

Fig. 8은 탄소강, 스테인레스강과 주철의 Ar - CO₂ plasma에 의한 탈인반응의 data를 정리한 것인데, 탄소강과 스테인레스강에서는 탈인반응이 전혀 일어나지 않았다. 즉 $XP + YO \rightarrow P_xO_y$ 와 같은 가스체반응은 존재할 수 없음을 예측할 수 있다. 그러나 주철의 경우는 다소의 탈인반응이 일어났는데 Table 1의 화학조성을 보면 P : 0.39%로서 탄소강과 스테인레스강에 비하여 7.5-25배 정도 함유되어 있다. 그러므로 plasma의 고온에서 일부 가스화 되었으며, Ar가스에 운반되어 제거되었다.

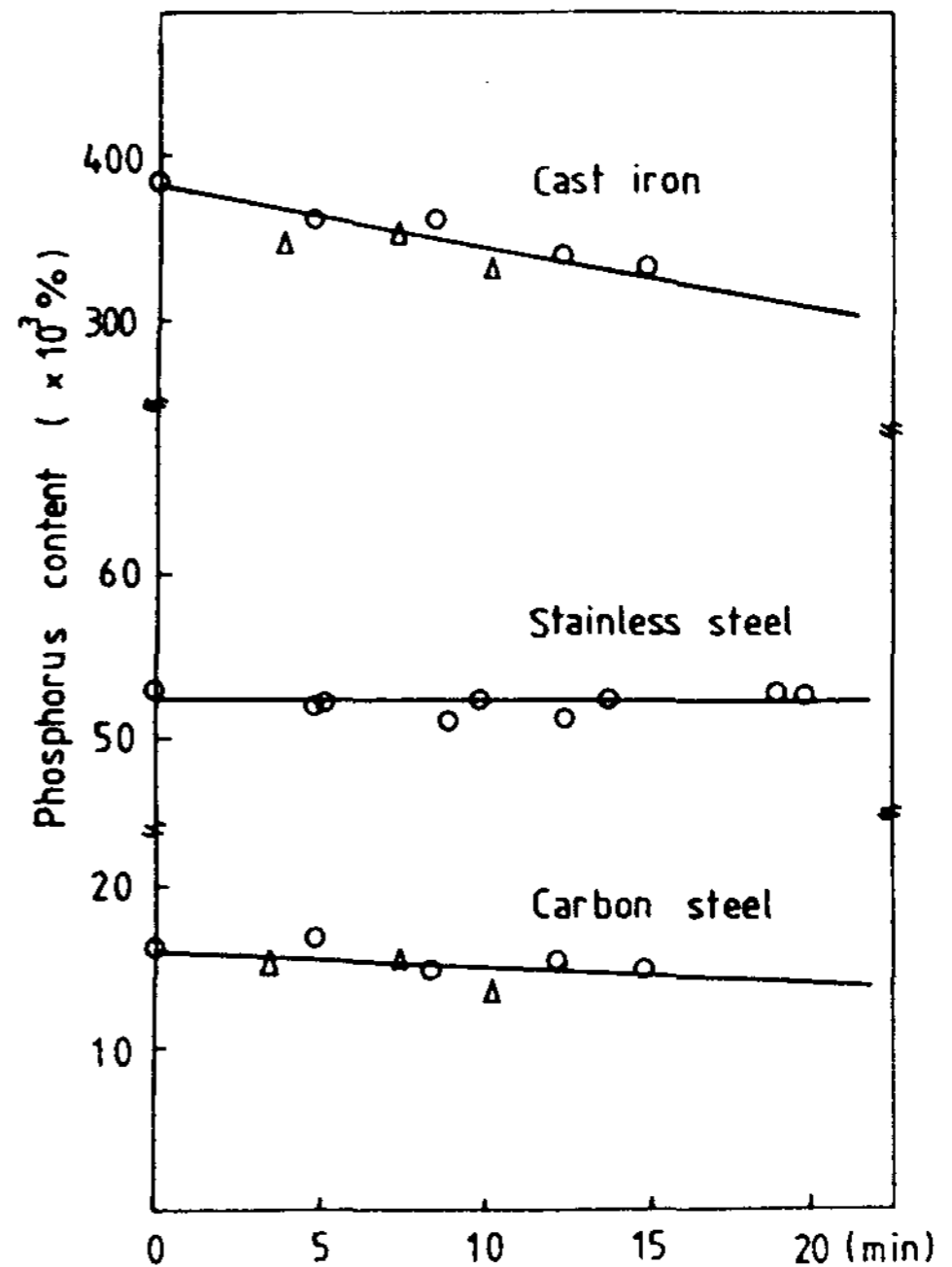


Fig. 8. Dephosphorization of steels by Ar - CO₂ plasma.

5. 결 론

Ar, Ar - CO₂ plasma jet로 탄소강, 스테인레스강 그리고 주철을 용해한 결과 Ar plasma 만으로도 탈탄이

크게 이루어졌다. 즉 Ar 가스는 plasma 열원에서 여기되어 이온화되며 상당한 운동에너지를 가지고 용탕표면에 충돌하여 용탕표면의 가벼운 원소인 C, N, H 와 충돌함으로써 이들 원자들은 커다란 에너지를 받아 용탕표면에서 이탈되었다.

고주파에서 CO₂ 가스에 의한 탈탄실험과 비교할 때 Ar-CO₂ plasma 정련의 경우에는 탈탄속도가 5 배 이상 되었으며, 0.003 % C의 극저부까지 탈탄이 가능하였다. 또한 탈황반응도 활발하였으며 0.004 % S 까지 탈황이 가능하였다. 이러한 현상은 plasma arc 로 인하여 CO₂ 분자가 해리되고 이때 발생한 O⁺ 원자가 여기되어 반응이 촉진되었다.

그러나 P_xO_y 와 같은 인산화물의 가스화반응이 존재하지 않으므로 plasma arc 정련에서도 탈인은 기대할 수 없었다.

참 고 문 헌

- Francis F. Chen: "Introduction to plasma physics", Plenum press, New York and London(1974)
- C.W.Chang and J. Szekely: J. OF METALS, Feb. (1982) 57
- 田春生: "放電高電壓工學", 東明社(1980)
- H.Gerdien and A.Lotz: Z. für techn. phys., 4 (1923) 157
- B. Samuel Tanenbaum: "Plasma physics", McGraw-Hill Book Co., New York, (1967)
- G.Magnolo: The Can. Mining and Met., Bulletin Jan.(1964) 57
- 大澤秀雄, 小野清雄: 鐵と鋼 68 10(1982) 1479
- 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下辛雄: 鐵と鋼 63 8 (1977) 1244
- 西岡信一, 佐野信雄: 鐵と鋼 69 7(1983) 746
- N. Ponghis, R. Vidal, A. Poos: C.R.M.No.60Dec. (1982) 13
- 神谷昂司, 北原宣泰, 森中功, 櫻谷和之, 尾澤正也, 田中稔: 鐵と鋼 68 8 (1982) 956
- 藤原達雄, 加藤剛志, 小野清雄, 山田博之,: 鐵と鋼 63 13 (1977) 2224
- C. Bonet: Pure & Appl. Chem., 52 (1980) 1707
- D.R. Lugscheider: SEAI SI Quarterly July (1983) 49
- 武田紘一, 中村泰: 鐵と鋼 63 2 (1977) 227
- 金子恭二郎, 佐野信雄, 松下辛雄: 鐵と鋼 62 (1976) 43
- 金子恭二郎, 佐野信雄: 鐵と鋼 69 3(1983) 401
- S.L. Thunberg, W. J. Melilli and W.H. Reed: Iron and Steel Inter., Dec.(1983) 207
- 中村泰・井藤三千泰・石川英毅: 鐵と鋼 66 14 (1980) 2100
- 相山太郎, 小野清雄: 鐵と鋼 63 13 (1977) 2010
- 谷口尚司, 菊池, 前田四郎, 高周波誘導攪拌下の氣・液系精鍊反應速度の解析・鐵と鋼, 11:130, 1973.
- 金東義: "Free Energy Diagram", 大旺社(1985)
- 川合保治: "鐵冶金反應速度論" 日刊工業新聞社