

|||||||  
論 文  
|||||||

### 용융철에서 알루미늄 탈산 생성 개재물의 형상

이봉옥 · 이경구\*

## Morphology of the Inclusion as the Al Deoxidation Product of Molten Iron

Bong-Ok Lee and Kyung-Ku Lee\*

### Abstract

To investigate inclusions(oxides) which cause some trouble in the quality of the metal and a steel-making process, samples were manufactured. The molten irons were deoxidized using Al deoxidizer, and the morphology of the deoxidation products and the process of deoxidation were investigated by optical microscope, scanning electron microscope (SEM) and energy dispersive X-ray spectrometer(EDS). The reactions between Fe melt and Al deoxidizer formed deoxidation product, and those reaction may accelerates the reduction of oxide in Fe melt. According to the results of SEM analysis after deoxidizing treatment, it was fund that deoxidation products had spherical cluster shape when 1% Al was added and dendritic shape with 2 ~ 3% Al addition. The deoxidation products were globular, dendritic, polygonal(square) and cluster shape. (Received September 28, 1999)

### 1. 서 론

일반적으로 LD전로 제강과정에서 용선에 존재하는 C, Si, P 및 S 등은 순 산소를 취입하는 방식인 산화 정련법을 사용하여 제거하고 있으며, 잔류 산소는 각종 탈산제를 첨가하여 처리를 한다. 그러나 용강 중에는 탈산 과정 또는 탈산 후 재 산화에 의해 생성된 산화물이나 기타 여러 종류의 개재물이 존재하고 있으며, 특히 개재물 중에서 알루미늄산화물은 압연 등의 후속 가공 공정에서 강재의 균열 등 결함을 유발시키고, 연속 주조와 같은 제강 공정에서 노즐 막히는 등 조업 상에 많은 문제점을 유발시키기 때문에[1], 산화물을 저하시키기 위한 많은 연구가 진행되고 있다.[2] 이와 같이 산화물의 저감을 위한 노력은 고 청정강 제조를 위한 목적이며, 이를 위하여 전로 제강법이나 전기 ARC 용해법, 연속 주조법 및 진공 탈 가스법 뿐만 아니라 고급강 제조에는 진공 유도 용해법, 소모 전극 식 진공 ARC 용해법, 플라즈마 용해법, 일렉트로 슬래그 용해법 등의 방법들이 적극적으로 적용되고 있다. 그러나 어떠한 제강 방법에도 불구하고 강에는 성분 조성 및 탈산 조건에 따라 다소의 개재물이 존재하게

되고, 그 형태, 크기, 분포 상태 및 조성들이 서로 다르게 나타나므로[3] 강 중에 비금속 개재물이 존재하지 않는 강을 제조하기 위해서는 용강의 탈산 처리 시 생성되는 산화 개재물에 대한 연구를 통하여 개재물의 형성을 저감시키는 연구가 중요할 것으로 판단된다.

본 연구에서는 용강의 탈산시 생성되는 산화물의 저감을 위한 기초연구로서 전해철에 Al 탈산제를 첨가하여 탈산시킨 후 시편에 나타나는 탈산 생성물의 형상 및 탈산제 첨가에 따른 탈산 진행과정을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

탈산 거동을 관찰하기 위하여 사용된 Fe는 전해철을 사용하였으며, 탈산제인 Al은 (고순도 화학연구소, 일본) 순도 99.99%의 5 mm선을 조각을 내어 사용하였다. 전해철의 용해는 알루미늄 도가니에 시료를 장입하여 용해하였으며, 용해시 용탕의 분출로 인한 노벽 손상을 방지하기 위해 시료가 장입된 알루미늄 도가니를 마그네시아 도가니 속에 넣어 노내 온도 균일부에 위치시켰다. 실험과정에서 불순물 혼입 및 고온 산화를 방지하기 위해 마그네시아 도가니 위에 보호 덮개

아시아 자동차 기술연구소(Technical Research Center, ASIA MOTORS)

\*한려대학교 제철금속학과(\*Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo University)

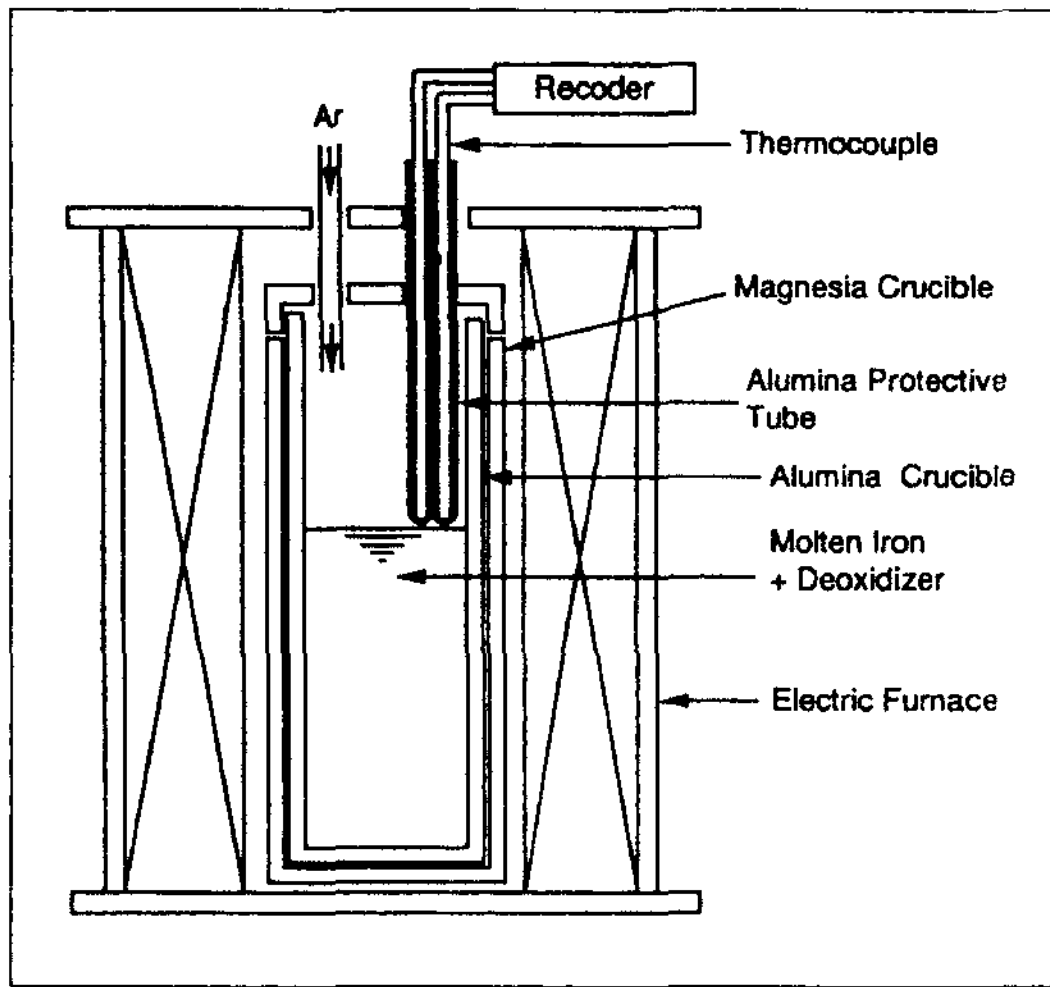


Fig. 1. Schematic of experimental apparatus.

를 씌웠으며, 고 순도 Ar가스(99.999%)를 1l/min의 속도로 흘려보냈고, 알루미나 튜브로 보호된 열전대를 사용하여 용강의 온도를 측정하였다.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 장치의 개략도로서 환원 처리한 전해철 200g을 40Φ×70h(mm)인 원통형 알루미나 도가니에 넣고 알루미나 도가니를 마그네시아 도가니에 넣은 다음 덮개를 덮고, 노내에 장입한 후 Ar 가스 분위기하에서 12°C/min으로 가열하였다. 시료의 장입은 알루미나 도가니에 탈산제인 Al 조각을 먼저 넣고, 그 위에 전해철을 넣는 방법으로 하였으며, 이는 탈산에 의해 생성된 반응물이 서로 응집 및 성장하여 용강과의 비중 차로 인한 부력에 의해 부상시키기 위해서 이다. 탈산제 첨가시 생성되는 산화물의 형태 및 탈산 진행과정 등을 조사하기 위하여, 시편의 종단면을 잘라 연마한 후 0.5%질산 수용액으로 부식시킨 후 광학현미경(Olympus Co., PMG-3), 주사 전자 현미경(SEM, JEOL, Japan, JSM-5400) 및 EDS(Noran, U.S.A., DX4)로 분석하였다. 탈산 후 생성된 산화물의 형태는 10% 질산 수용액으로 시편을 부식시켜 산화물 주변의 Fe기지를 제거하여 산화물을 입체형태가 되도록 만든 뒤 주사전자현미경 조직을 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 검토

Fig. 2는 가열과정에서 나타나는 전해철과 탈산제의 용해거동을 관찰하기 위하여 670°C~1600°C에서 유지

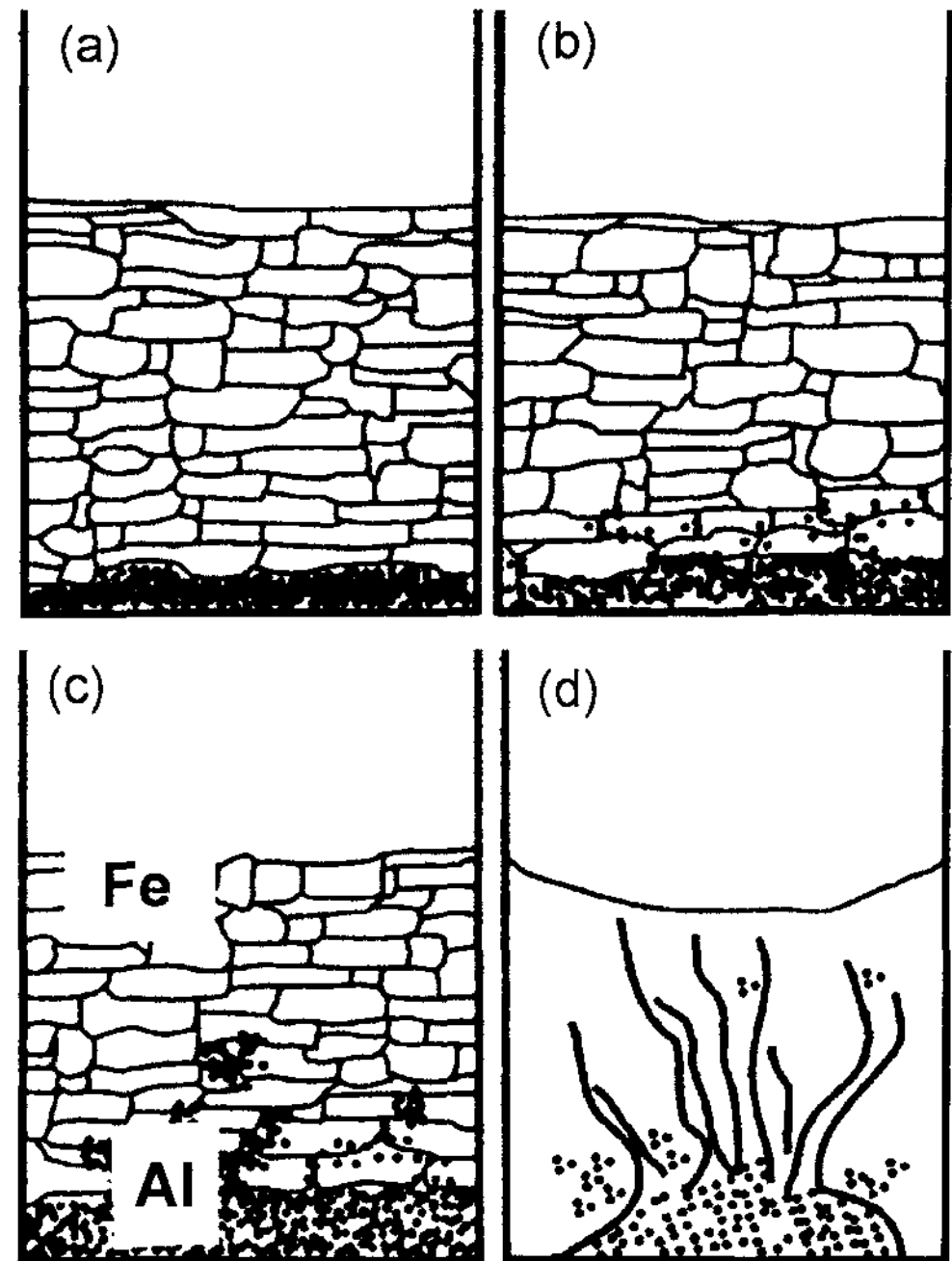


Fig. 2. The melting process of sample with temperature at room temp.(a), 670(b), 1000(c) and 1600°C(d).

한 시편을 연마하여 광학현미경으로 관찰한 후 시편을 도식적으로 나타낸 결과를 보여주고 있다. Fig. 2에서 a는 도가니에 전해철과 Al이 장입된 상태이며, b는 a를 Al의 용점 부근인 670°C에서 2분간 유지하여 나타난 현상으로 전해철과 Al이 접촉한 부위에서 Al이 용해하여 국부적인 반응이 진행되었으며, 전해철과 접촉하지 않은 Al은 용해는 되었지만 표면에 존재하는 산화피막으로 인하여 구형이 되지 못하고 원래의 형태에 가까운 모양을 유지하고 있었다. 1000°C에서 2분간 유지한 경우인 b에서 국부적으로 전해철과 반응하기 시작한 Al이 온도가 상승함에 따라 유동성이 좋아져 반응 층이 넓어짐을 알 수 있으며, 1600°C에서 2분간 유지한 경우에는 용융된 전해철이 탈산제인 Al과 반응하여 용강의 탈산이 진행되어 탈산생성물이 비중에 의하여 상부로 부상하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3은 전해철의 용해과정 중에 발생하는 탈산생성물의 거동을 관찰하기 위해 전해철이 완전히 용해되는 1600°C에서 유지 시간을 달리하여 제조한 시편을 종단면으로 절단한 후 광학현미경으로 관찰하고, 도식적으로 나타낸 그림이다. 유지시간 초기에는 Fig. 3-a와 같이 탈산생성물이 주로 하부에 존재하며, 유지 시간이

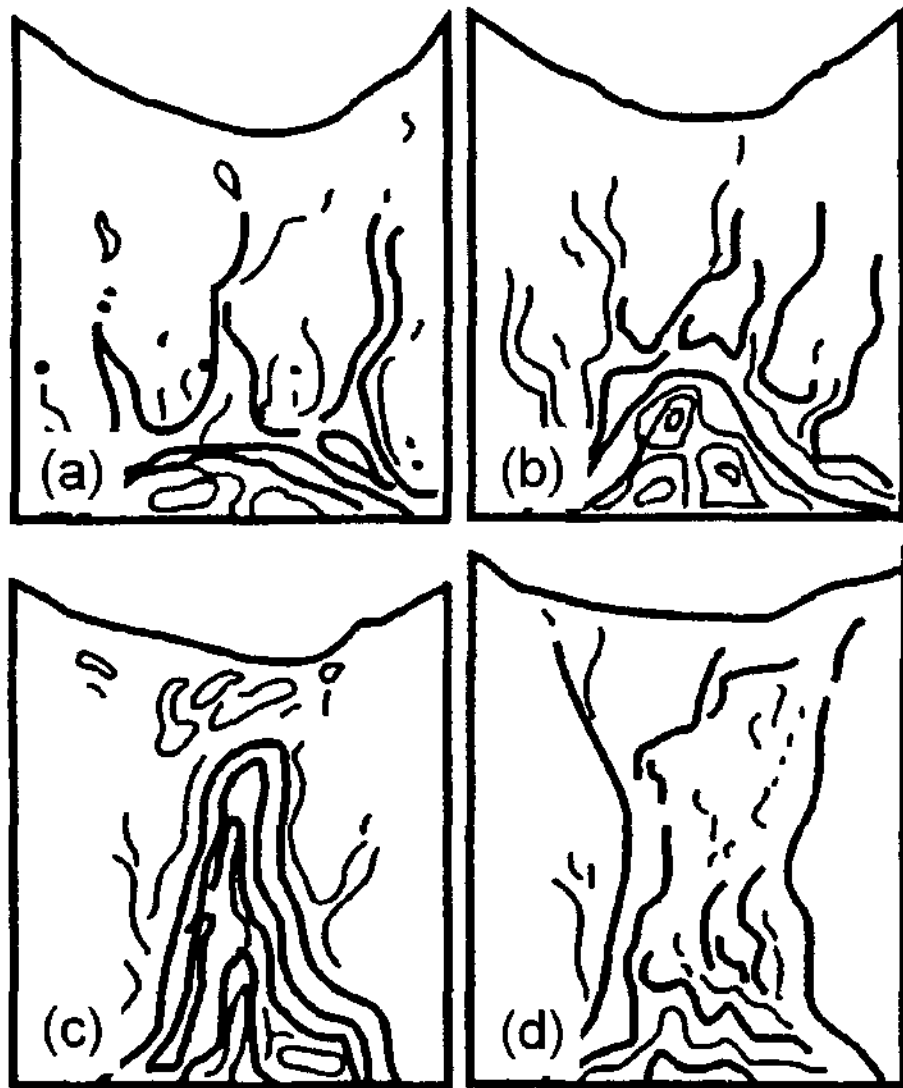


Fig. 3. The behavior of deoxidation products with the holding time at 1600°C for 6(a), 12(b), 24(c) and 60min(d)

증가하면서 하부에 존재하고 있던 탈산생성물이 점차 부상함을 알 수 있는데, 이는 탈산생성물이 주로 산화물 형태로 용강보다 비중이 낮기 때문에 상부로 부상하는 것으로 판단된다. 이와 같이 탈산제인 Al을 용강 하부에 장입하면, 탈산제와 용강과의 접촉이 여러 문헌에서[4,5] 선택한 용강 상부에 Al 탈산제를 첨가하는 방법보다 탈산이 광범위하게 이루어져 탈산작용이 더욱 효과적일 것으로 판단된다.

Fig. 4는 전해철에 탈산제를 2% 첨가하여 1600°C에서 60분간 유지한 후 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 그림에서 탈산제를 첨가하지 않고 전해철만 용융시킨 경우에는(Fig. 4-a) 시편 전반에 걸쳐서 구형의

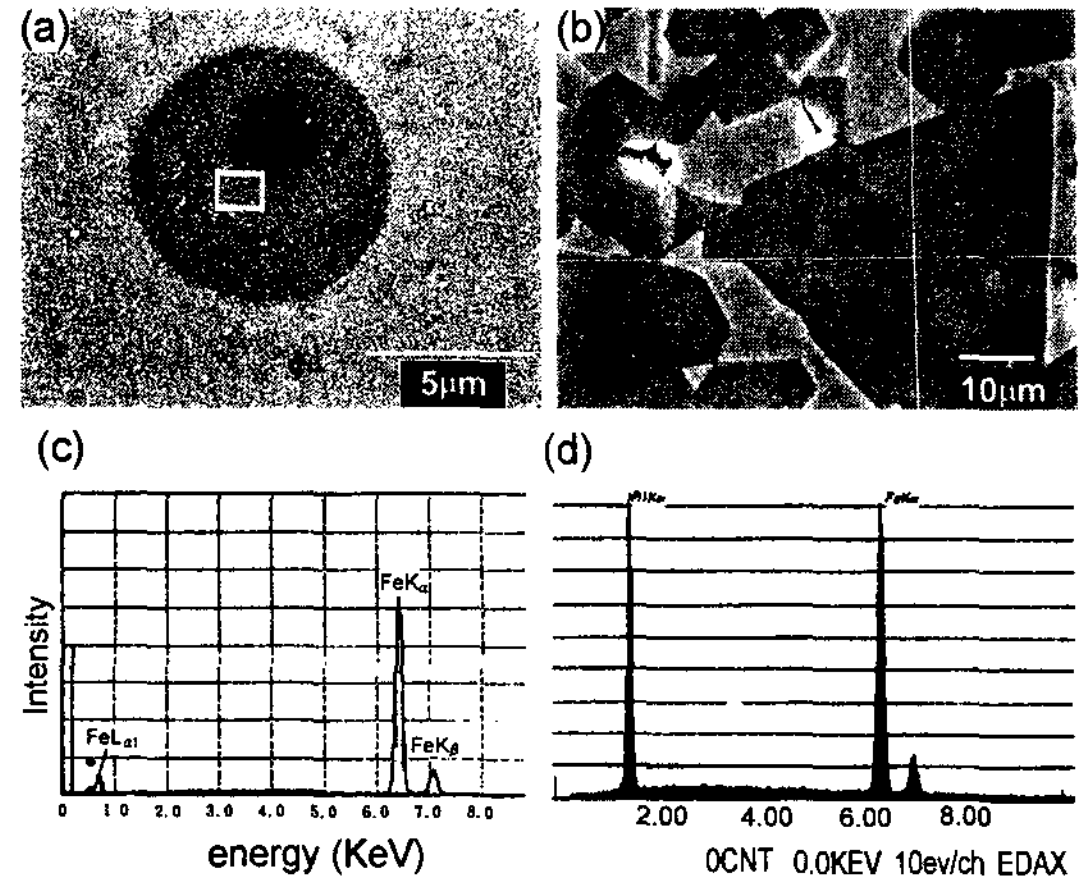


Fig. 5. SEM micrographs(a,b) and EDS result(c,d) of deoxidation product. All samples were heat treated at 1600°C for 6min. in Ar atmosphere(1l/min).

검은 점이 나타났으며, EDS분석 결과 Fig. 5-a와 c에 나타낸 바와 같이 Fe-O의 산화물임을 알 수 있었다. 이와 같이 전해철만 용해 한 경우에 산화물이 나타난 것은 노내 분위기가 고 순도 아르곤이더라도 가스 내에 존재하는 미량의 산소나 또는 전해철 표면에 형성된 산화피막 및 전해철 내에 함유된 산소가 용강에 확산되어 나타난 결과로 판단된다. 이러한 구형의 산화물은 Fig. 4-b에 나타난 바와 같이 탈산제인 Al을 첨가하여 탈산을 진행시키면 불규칙한 형상의 반응생성물로 바뀌면서 사라지는데 이는 탈산제와 구형의 산화물이 반응하여 반응생성물을 형성한 것으로 판단되며, 이러한 화합물은 주로 시편의 상부에 대부분 존재하고 있었다. Fig. 4-b에 나타난 탈산 생성물은 Fig. 5-b와 같이 Fe-O계, Al-O계 산화물이 나타났으며, 스피넬 그

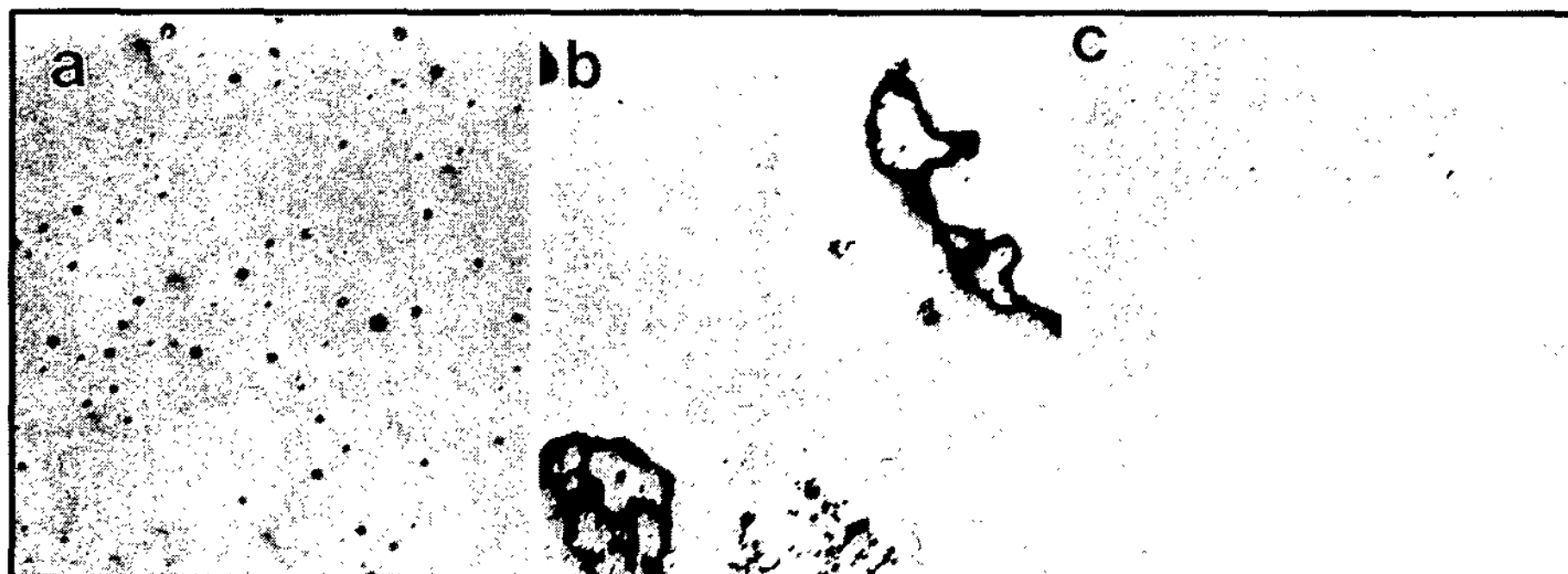


Fig. 4. Optical micrographs of Fe(a), deoxidation product(b) and sound Fe(c). All samples were melted at 1600 °C for 60min.

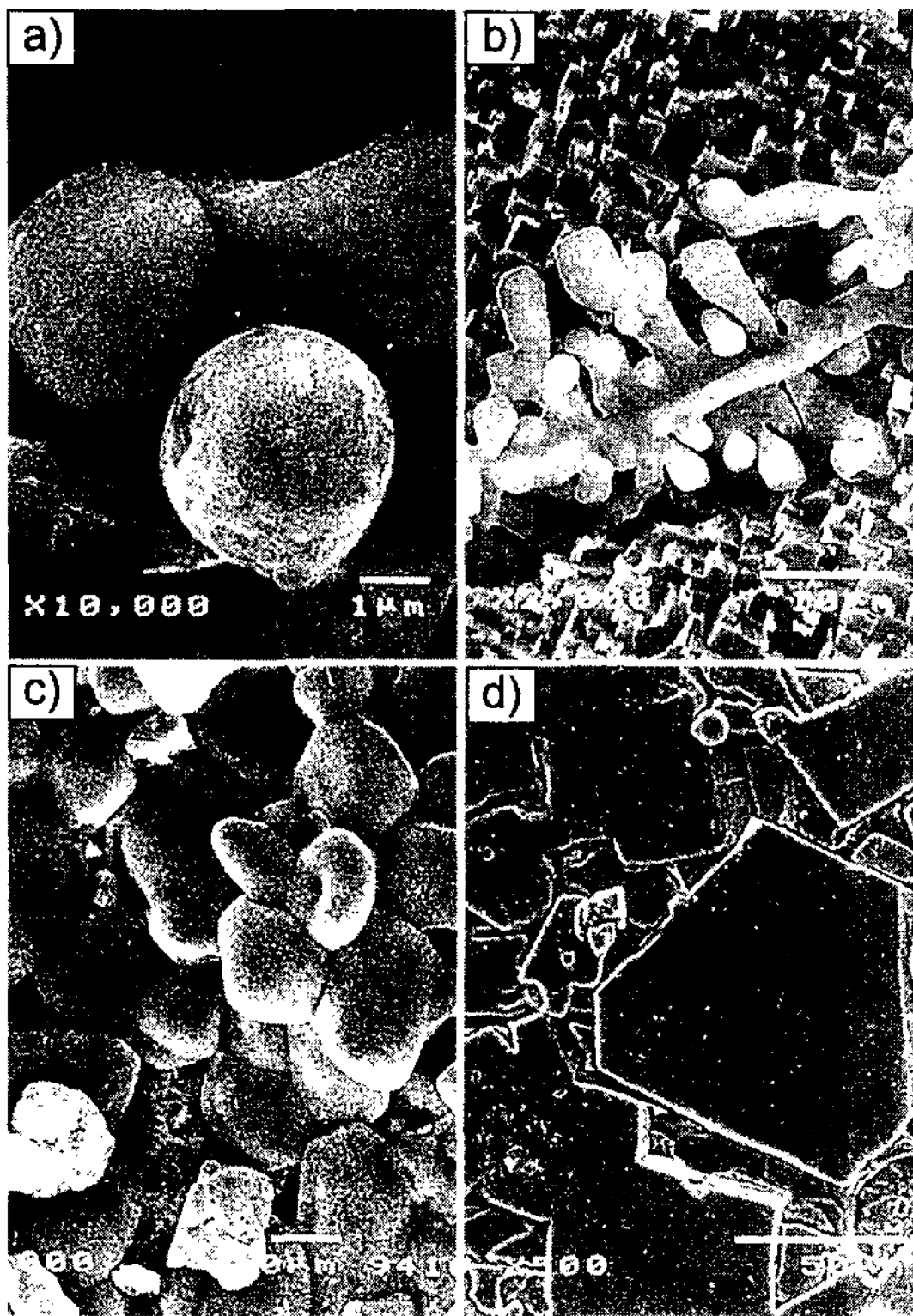


Fig. 6. SEM micrographs showing the morphology of oxides. All samples were heat treated at 1600°C for 12min. in Ar atmosphere.(Etched with 10% HNO3 solution) (a) globular (b) dendritic (c) cluster and (d) polygonal shape

룹의 hercynite( $FeO \cdot Al_2O_3$ )로 알려져 있다[6]. Fig. 4-c는 탈산이 진행된 시편의 하부를 관찰한 사진으로 a와 b에 나타난 산화물이나 탈산 생성물의 흔적은 보이지 않으며, 용강이 탈산이 완료되어 건전한 상태에 이 름을 알 수 있다. 이와 같이 전해철의 하부에 탈산제인 Al을 장입하고 용해시키면, 탈산제인 Al은 용강 중의 산화물과 반응하여 상부로 부상하고 탈산제와 반응한 용강은 건전한 상태에 도달됨을 알 수 있다.

Fig. 6은 전해철을 1600°C에서 12분간 3%Al로 탈 산하여 이로 인하여 생성된 개재물의 3차원적 형상을 관찰하기 위하여, 시편을 10% 질산 수용액에 부식시 켜 전해철을 제거한 후 개재물을 관찰한 것이다. 그림 에서 탈산에 의해 다양한 종류의 탈산 생성물이 나타 난 것은 유지시간이 길지 않아 탈산이 완전히 완료되 지 않은 상태이므로 국부적으로 Al의 농도가 높은 영 역이 발생하기 때문에 나타난 결과로 판단된다. 그림

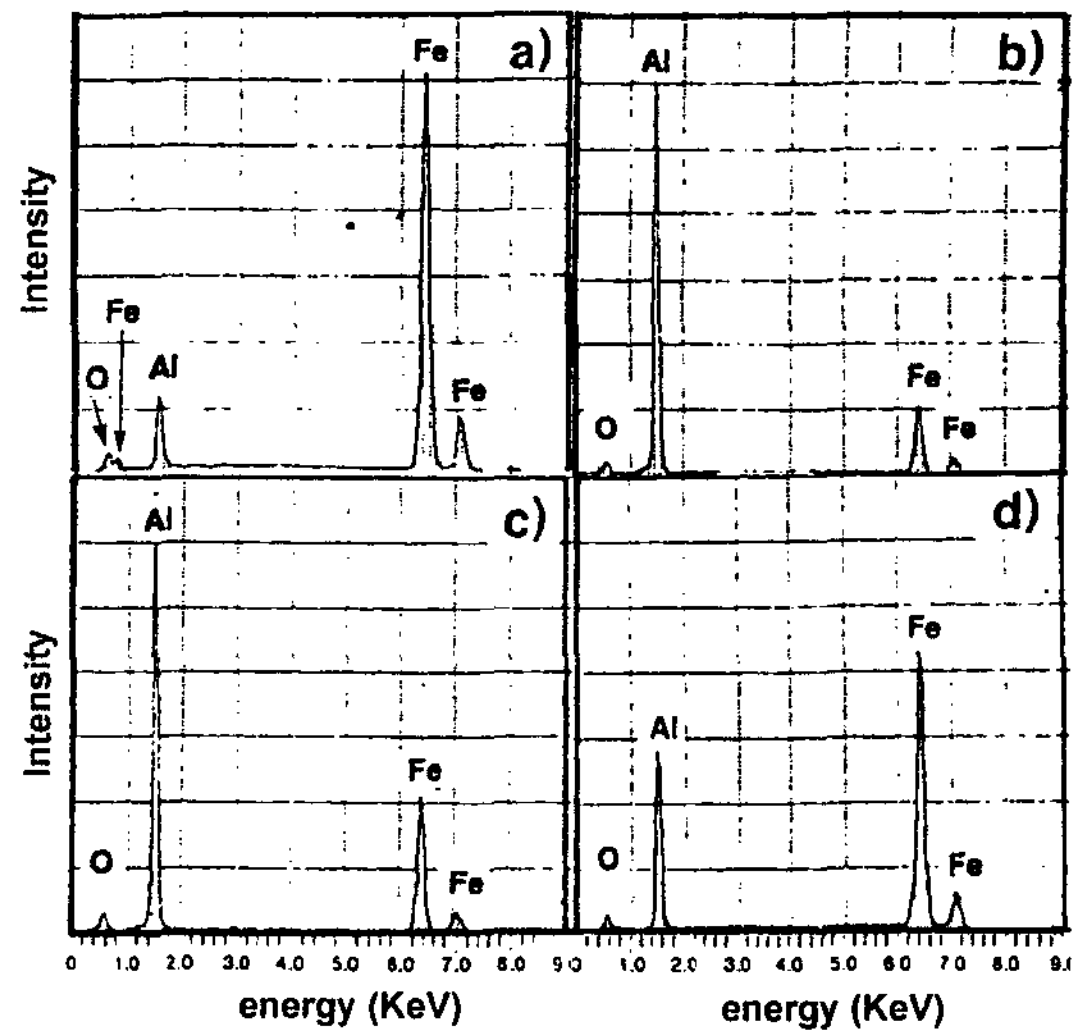


Fig. 7. Result of EDS microanalysis in Fig. 6-a, b, c, d.

에 나타난 탈산 생성물의 형상은 구형(globular), 수지 상정형(dendritic), cluster형 및 각형(polygonal)의 4가 지로 나타났다. 이와 같이 개재물이 서로 다른 형상을 갖는 이유는 탈산반응시 용강의 [Al]과 [O]의 과포화 도가 개재물의 형태를 결정하기 때문에 Al의 농도차이 에 의해 Al-O계 산화물 및 Fe-O계 산화물이 혼재 해 있는 여러 가지 형태의 탈산 생성물이 나타난 것으로 판단된다[7,8].

Fig. 7-a는 Fig. 6-a에 나타난 구형 개재물의 정확한 분석을 위하여 EDS분석한 결과로 Fe-O계 산화물이 Al-O계 산화물 보다 더 많은 조성비로 존재하고 있음 을 알 수 있다. Gabisiani[9]에 의하면 구형 알루미나 는 생성 반응열에 의해 개재물 부위가 국부적으로 2000°C를 넘는 용철온도로 되어, 생성된 알루미나 ( $Al_2O_3$ )가 액체상태를 유지하고, 표면장력이 높아 구형 으로 된다고 하였으나, EDS분석결과에서 Al-O 뿐만 아니라 Fe-O가 함께 나타나기 때문에,  $FeO-Al_2O_3$ 계 저융점 산화물이 용해되어 구형으로 나타난 것으로 판 단되며, 이러한 산화물은 주로 시편의 상부에 대부분 존재하고 있었다. Fig. 7-b는 수지 상정형 개재물의 EDS분석 결과로 Al-O계 산화물이 Fe-O계 산화물 보 다 더 많은 조성비로 존재하고 있는데, 이는 Al 탈산 시 과포화도가 임계값에 도달할 때, 탈산 생성물의 핵 생성이 일어나고, 평형 용해도 보다도 과포화 된 량만 큼이 임계핵을 모체로 하여 성장을 일으키고 있는 것 으로 판단된다.[10] 수지상정형 알루미나의 형태는 그



결정 구조에 의해 크게 좌우되는데,  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (corundum)는 육방정이고,  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite)는 입방정이다. 그림에 나타난 수지 상전형 알루미늄은 EDS분석 결과를 검토해 볼 때, 용강 중 Al의 확산 전면에서 용존 산소의 농도구배 방향으로 성장한  $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (hercynite)이라고 보고한 구사가와[10]의 주장과 일치하며, 이러한 개재물은 주로 시편의 하부에 많이 나타났다. Fig.7-c는 cluster형 개재물의 EDS 분석 결과로 수지 상정 알루미늄과 마찬가지로 Al-O계 산화물이 Fe-O계 산화물보다 더 많은 조성비로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 cluster형 알루미늄의 생성기구는 용강의 Al탈산시 생성하는 수지상 및 구상 알루미늄 입자가 용강중에서 Brown 운동 및 Stokes 운동에 의해 부상하면서 각각의 부상속도 차이에 의해 서로 충돌, 접합하여 생성된 것으로 판단된다.[1] Fig.7-d는 각형의 알루미늄계 개재물을 EDS분석한 결과로 구형 알루미늄과 마찬가지로 Fe-O계 산화물이 Al-O계 산화

물 보다 더 많은 조성비로 존재하고 있음을 알 수 있는데, 이는 판상 수지상과 유사한 개재물로서[6] Al 탈산제를 전해철과 함께 장입하여 탈산시킨 본 실험 방법에 의해 생성된 새로운 형태의 개재물로 생각된다.

Fig. 8은 탈산제를 1, 2% 첨가하여 용강을 탈산시키고 시편에 존재하는 개재물의 형태를 관찰한 것으로 Al의 첨가량이 1%일 경우(a) 작은 부정형 개재물이 넓은 범위에 걸쳐 분포되어 있으며, Al 첨가량이 증가하면 큰 응집 개재물이 생성되고 그 속에 작은 개재물이 나타남을 알 수 있다. 일반적으로 Al 탈산에 의해 생성된 개재물은 Al-rich측으로 성장할 경우 거의 100%가  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형태를 지나, Al의 첨가량이 적을 때는 산소-rich측으로 성장한 FeO와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 결합된 형태인 hercynite( $\text{FeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ )[11]로 존재하기 때문에 Fig. 8-a의 산화물은 Al 양이 적어서 FeO와  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 결합된 형태로 판단되며, Al의 첨가량이 증가하면  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 hercynite가 혼합된 수지상 조직이 되기 때문에 Al첨가량이 2%인 Fig. 8-b는 수지상 형태를 나타낼 것으로 판단된다.

Fig. 9는 Fig. 8의 광학현미경상에 나타난 탈산생성물을 입체적으로 관찰하기 위해 에칭액을 사용하여 Fe기지를 깊게 부식시킨 후 개재물을 관찰한 SEM 사진이다. Fig. 9-a에서 Al 첨가량이 1%인 경우 구상의 cluster상으로 개재물이 석출되는데 이는 Al의 첨가량이 적어 용탕 중의 산화철과 결합되어 융점이 낮은 hercynite가 형성된 것으로 판단된다[10]. Al이 2%로 증가하면 Fig. 9-b와 같이 수지상 결정이 형성됨을 알 수 있는데, 이와 같은 수지상의 결정은 알루미늄( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )가 고농도인 층상 개재물의 상부에서 재 용해를 일으켜서 생긴 rod like 알루미늄이 성장한 것이며[10],

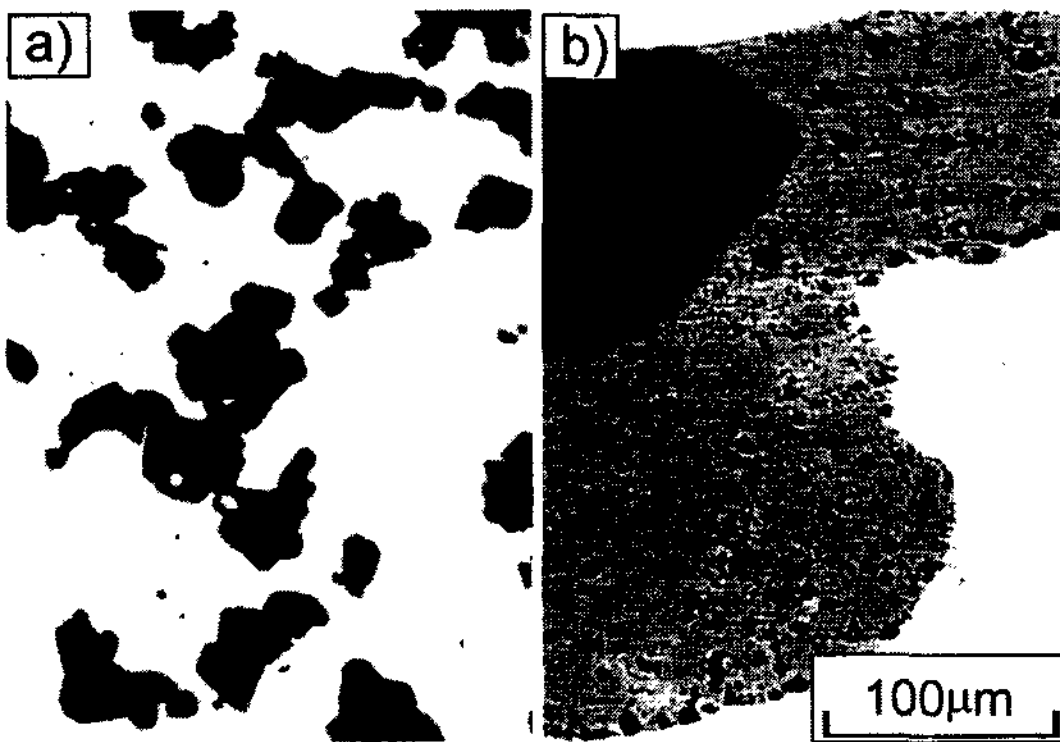


Fig. 8. Optical micrographs showing the effects of deoxidizing agents addition on the microstructure of inclusion in molten iron. (a) 1 and (b) 2%Al.

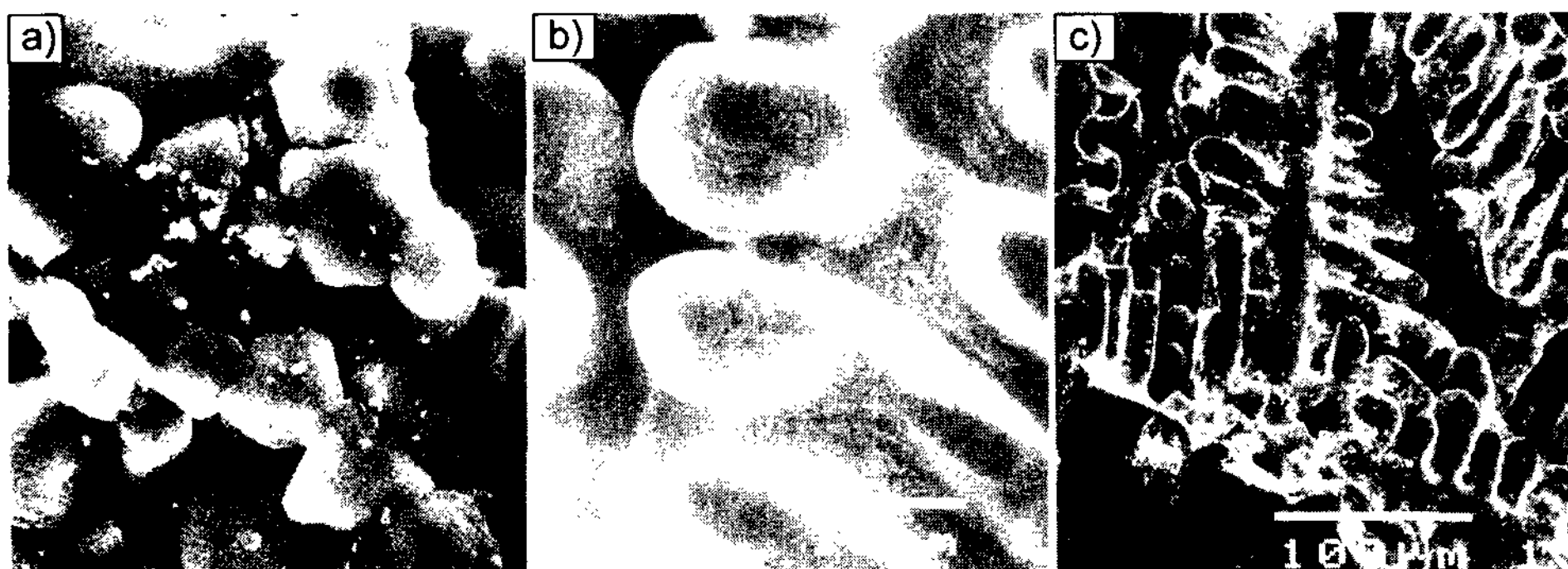


Fig. 9. SEM images showing the effect of Al oxidizer on the microstructure of inclusion in molten iron. (a) 1, (b) 2 and (c) 3%Al.

구상 개재물은 탈산 반응이 그 생성열에 의해 국부적으로 가열되면 저융점 산화물인  $\text{FeO-Al}_2\text{O}_3$ 가 계면 에너지를 줄이기 위해 구상으로 석출된 것으로 판단된다. 수지상의 형태는 간격이 넓은 수지상이 관찰되는데, 이는 용철 중에 알루미늄이 확산하여 hercynite 혹은 알루미늄이 핵생성 되기 때문에 임계 개재물은 석출하지 않고 임계 과포화도 이상이 되면, 탈산 생성물은 핵생성 후 평형 용해도 적 만큼 과포화의 량만이 임계핵의 매체로서 성장하기 때문으로 판단된다.[10] Fig. 9-c는 Al을 3% 첨가한 것으로서 구형이 입방체로 변해가는 과정이라고 생각되며 이것은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  생성량이 증가함에 따라 용탕중의  $\text{O}_2$  포텐셜이 감소되면 FeO 량이 감소되어 융점이 낮은 구상상이 융점이 높은  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  육방정이나 입방정의 hercynite로 석출되는 과정이라고 생각된다. Fig. 9-c에서 수지상 결정이 Fig. 9-b에 비해 발달되어 있는데, 주축에 축지가 구상이었던 것이 주상정으로 발달되어 있고, 일부는 구상이 존재하고 있다. 이것은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  함량이 증가함에 따라 Al의 농도 구배방향으로 성장한  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ (corundum)가 약간 증가하였기 때문으로 판단된다.[10] 시료에 석출된 개재물은 EDS 분석 결과 Fe-O:Al-O의 비가 Fig. 9-a는 78.01:21.99, b는 81.37:18.63, c는 42.68:57.32로 나타났다.

#### 4. 결 론

전해철을 용해하고 Al로 탈산 시킨 후 탈산과정과 탈산 생성물인 개재물을 분석하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 탈산제를 용강의 하부에 장입하여 탈산시킨 경우 탈산제와 용강중의 산화물이 반응하여 비중 차이로 상부로 부상하였다.

2) 1600°C에서 12분간 불완전 탈산시킨 경우 생성되는 개재물의 형태는 상부에는 주로 구형이 하부에는 수지상정형 개재물이 나타났으며, cluster형, 각형 등도 혼합된 형태로 나타났다.

3) 용강을 1600°C에서 60분간 완전히 탈산시킨 결과, Al 첨가량에 따른 탈산개재물은 1%일 때는 구상의 cluster상이 나타났고, 2~3%로 증가하면 수지상을 나타냈다.

#### 참 고 문 헌

- [1] H. Ooi, M. Sekine and G. Kasai, Tetsu-to-Hagane, Vol. 59, No. 8 (1973) 1078
- [2] K. Asano and T. Nakano, Trans. ISIJ, Vol. 12 (1972) 343
- [3] H. Tsukui, Y. Togashi and T. Mitamura, Tetsu-to-Hagane, Vol. 63, No. 10 (1977) 1734
- [4] H. Sakao et al., Journal of the Japan Institute of Metals, Vol. 32 (1968) 1143
- [5] D. D. Satovkin, "Dendritic Crystallization" Consultants Bureau Transl., New York (1959)
- [6] W. A. Fisher and Alfred Hoffmann, Arch. Eisenhüttenw., Vol. 27, No. 11 (1956) 344
- [7] M. Akiyoshi et al., CAMP-ISIJ, Vol. 6 (1993) 226
- [8] S. Watanabe, CAMP-ISIJ, Vol. (1993) 227
- [9] A. G. Gabisiani, F. N. Tavazde and G. A. Gongadze, The 6th Japan Symposium, (1977) 13
- [10] T. Kusakawa, Y. Shiohara and S. Araki, Tetsu-to-Hagane, Vol. 64, No. 14 (1978) 2129
- [11] W. A. Fisher and Alfred Hoffmann, Arch. Eisenhüttenw., Vol. 27, No. 5 (1956) 344