

자기 환원성 TiO₂ 단광의 반응특성에 관한 연구

백상종¹·유병돈[#]·신동엽¹·민주원¹·최석우²·윤덕재²

Study on the Reaction Behavior of Self-reducing TiO₂ Briquette

S. J. Baek, B. D. You, D. Y. Shin, J. W. Min, S. O. Choi, D. J. Yun

(Received October 12, 2006)

Abstract

The reduction behavior of TiO₂ in Al and Al/CaSi containing self-reducing TiO₂ briquettes(SRTB) was investigated. The maximum yield of Ti was expected with the slag composition of 45-55%CaO in the CaO-Al₂O₃ system. When CaCO₃ was used as a flux, the oxidation loss of reducing agent by CO₂ should be compensated, and therefore it leads to excessive requirement of the reducing agent. By using Al and CaSi mixture as a reducing agent of TiO₂, the reaction products both oxide and metal could be liquefied, and separated effectively with each other. As a result, the yield of Ti increases remarkably. The optimum mixing ratio of CaSi to Al is 78%CaSi-22%Al.

Key Words : Titanium, TiO₂, Self-reducing, Briquette, Reducing Agent, Flux

1. 서 론

티타늄(Ti)은 O, N, 및 C 등과의 친화력이 강하므로 제강과정에서 탄소 고정용으로 첨가되며, 용강의 탈산 및 탈질소를 목적으로 특수강 또는 고급강에 첨가되는 미량 합금원소이다. 특히 Ti 은 용강의 탈산 및 탈질소 효과가 우수하므로 동반 합금원소의 실수율과 야금학적 이용율을 개선하기 위하여 첨가되기도 한다[1]. 일반적으로 제강용 Ti 는 순도가 99% 이상인 Sponge Ti, 또는 Ti 함량이 약 25% 전후인 Fe-Ti 형태로 사용된다.

금속 Ti 또는 Fe-Ti 은 다양하고 복잡한 공정을 거쳐 제조되므로 가격이 고가이며, 철강재료 생산 과정에서 원가부담 요인이 되고 있다. 따라서 제강공정에서 비교적 가격이 저렴한 중간제품인 산화물(TiO₂)을 첨가하여 용융, 환원시킴으로써 철강제품의 생산원가를 저감할 수 있는 방법을 검토

할 필요가 있다.

Fig. 1은 용강 중에 (TiO₂)를 첨가하는 경우와 “자기 환원성 TiO₂ Briquette(SRTB)”를 사용하는 경우의 (TiO₂) 환원반응에 대한 개념을 도식적으로 비교한 것이다. 용강 중에 첨가되는 (TiO₂)는 슬래그 중에 용해된 후, 용강과의 계면반응에 따라 환원된 Ti이 용강 중으로 용해된다. (TiO₂)의 환원 정도는 슬래그와 용강 간의 Ti 분배평형 관계에 따라 결정되며, 용강 중의 산소 분압이 낮을수록 Ti의 분배비가 낮아지고 실수율이 증가한다. 용강 중의 산소 분압을 저하시키는, 즉 (TiO₂)를 환원시킬 수 있는 용강 성분으로는 Ti에 비해 산소와의 친화력이 강한 성분, 예를 들어 [Al] 함량에 따라 좌우되고, (TiO₂)의 환원반응이 진행됨에 따라 용강 중의 환원성 원소의 농도는 감소한다. 따라서 환원성 원소의 함량이 불충분하면 Ti의 높은 실수율을 기대할 수 없고, (TiO₂)의 환원반응이 진행되

1. 인하대학교 공과대학 신소재공학부

2. 한국생산기술연구원 디지털생산공정 연구팀

교신저자 : 인하대학교 공과대학 신소재공학부,

E-mail : bdyou@inha.ac.kr

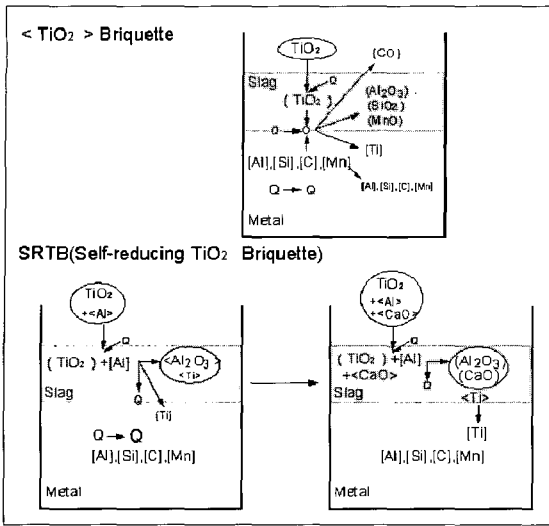


Fig. 1 Schematic drawing of reaction behavior of TiO_2 and self-reducing TiO_2 briquettes

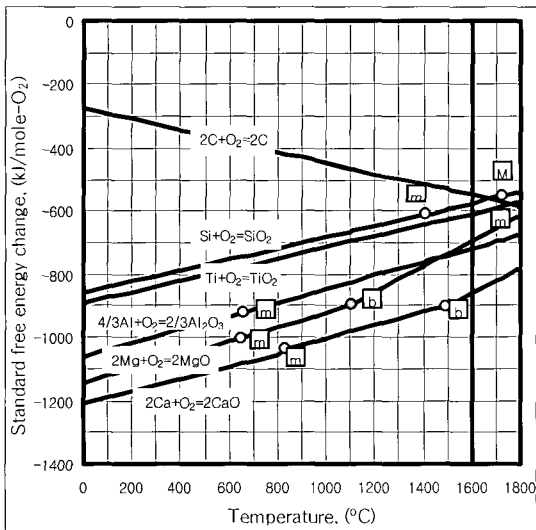


Fig. 2 Gibbs energy change depending on the temperature for the formation of oxides

Table 1 Chemical composition of mother alloy

Elements	C	Mn	Si	P	S	Cr	Al	Ti
Wt%	0.014	1.50	0.165	0.068	0.023	0.645	0.024	0.033

면 용강 중 환원성 원소의 농도 저하에 따라 합금성분의 추가 조정이 불가피하여 작업성을 악화시키는 요인이 된다.

그런데 Briquette의 제조과정에서 환원제를 미리

혼합한 SRTB를 사용하면 그러한 문제를 해결할 수 있다. Fig. 2는 Ti 및 대표적인 환원성 원소들의 Ellingham 도표이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이, 약 1600 °C 에서 TiO_2 는 C과 Si에 의해서는 자발적인 환원반응을 기대하기 곤란하지만, Ca, Mg 및 Al 등에 의한 환원이 가능하다. 환원력은 $Ca > Mg > Al$ 순서로 강하지만 수급과 취급이 용이한 Al을 환원제로 사용하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

한편, (TiO_2) 의 환원반응 생성물 Al_2O_3 는 용점이 높기 때문에 환원된 Ti의 실수율 향상을 위해서는 Al_2O_3 와 결합하여 저융점 화합물을 형성하는 조제제(Flux)가 필요하다. Al_2O_3 는 CaO와 일정한 혼합비 범위에서 저융점 복합산화물을 형성한다[2]. 그러므로 SRTB의 구성은 반응 생성물 중의 산화물 조성이 Al_2O_3 -CaO가 되도록 적절한 원료 배합조건을 설정할 필요가 있다.

본 연구에서는 SRTB의 실용화 가능성을 검토하기 위하여 SRTB의 반응특성에 대한 원료 배합조건에 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

실험용 모합금 시료의 화학성분을 Table 1에 나타내었다. 미리 제조한 모합금은 채용해하기 쉽게 직경 25mm, 높이 약 30mm의 원통형으로 가공하여 사용하였다. 시약급 원료(TiO_2 , CaO, $CaCO_3$), 공업용 Al 및 CaSi 분말, 그리고 유기물 접결제를 혼합하여 CIP(Cold Isostatic Pressing)법으로 무게 약 5g의 SRTB를 제조하였다.

Fig. 3은 실험장치의 개략도로서, 분위기 제어가 가능한 고주파 유도 용해로를 사용하였다. 내경 약 70mm의 석영관 내부에 모합금을 장입한 내경 26mm, 높이 50mm의 전용 MgO 도가니를 유도 Coil 중앙부에 위치시키고, 노체 상부로부터 200 cc/min의 Ar 가스를 Purging 하여 불활성 분위기를 유지한 후, 모합금 시료를 유도 가열하여 승온, 용해하였다. 전 실험과정에서 50cc/min의 Ar 가스를 흘려보냄으로써 반응관 내부를 Ar 분위기로 유지하였다. 시료의 온도는 Pyrometer를 이용하여 측정 및 제어하였으며, 1600□로 일정하게 유지한 상태에서 SRTB를 용탕 표면에 투입하였다. SRTB 첨가 후 일정 시간이 경과하면 노내 온도를 40°C/min으로 냉각시키고, Spectrometer를 이용하여 시료 중의 화학성분을 분석하였다.

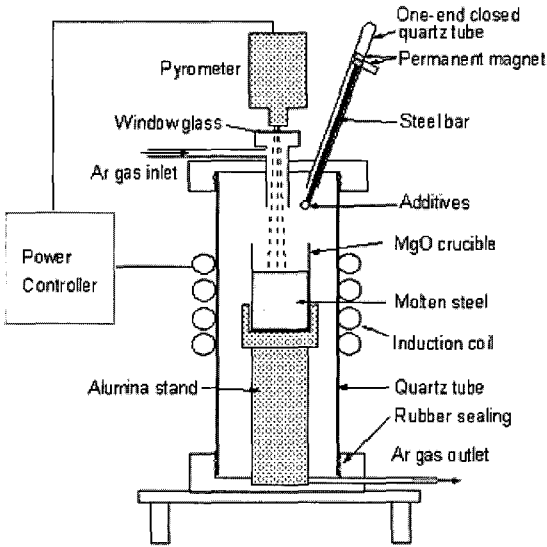


Fig. 3 Schematic drawing of experimental apparatus

3. 실험결과 및 고찰

3.1 반응 평형시간

반응 후의 슬래그 중 (%CaO) 함량이 40%가 되도록 2wt%의 점결제를 혼합하여 TiO₂-Al-CaO Briquette를 제조하였다. 실험 조건으로서는 온도를 1600℃로 일정하게 유지하고, 반응시간을 5~60분 까지 변화시키며 반응 평형시간을 조사하였다.

Fig. 4는 반응 시간에 따른 Ti 실수율 변화를 도시한 것으로, Ti의 실수율은 다음과 같다.

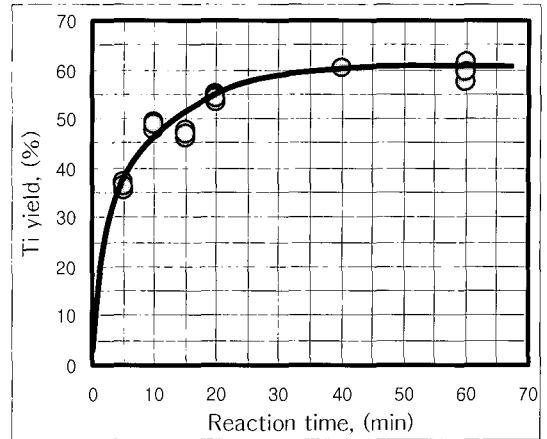


Fig. 4 Ti yield depending on the reaction time

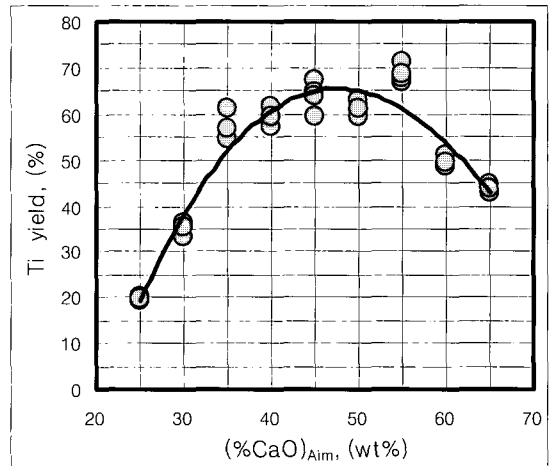


Fig. 5 Ti yield depending on (%CaO) of slag

$$Y_{[Ti]} = \frac{(W_{Steel})_f \times [\%Ti]_f - (W_{Steel})_o \times [\%Ti]_o}{(U_{SRTB} \times <\%Ti>)} \times 100 \quad (1)$$

여기에서 (W_{Steel})_f은 용강량이며 아래첨자 “f”와 “o”는 반응 종료 후 및 개시 전을 의미한다. 그리고 U_{SRTB}는 SRTB의 무게, [%Ti]_f와 <%Ti>는 각각 용강 및 SRTB 중의 Ti 농도를 의미한다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이, 반응 초기에는 시간에 따라 [Ti]의 실수율이 급증하고, 40분 이후에는 거의 일정한 수준을 유지한다. 반응 개시 후 약 40분이 경과하면 슬래그와 용강 간의 Ti 분배 평형이 이루어지는 것으로 판단된다. 그러므로 본 연구에서의 평형 반응실험은 안정성을 고려하여 반응 시간을 60분으로 설정하였다.

3.2 [Ti] 실수율에 대한 (%CaO)의 영향

[Ti] 실수율에 대한 (%CaO)의 영향을 관찰하기 위하여 슬래그 목표 조성을 25~65%CaO 범위에서 변화시키며 TiO₂-Al-CaO Briquette를 제조하여 60분 동안 반응시켰다.

Fig. 5는 (%CaO) 목표치에 따른 [Ti] 실수율 변화를 나타낸 것으로서, 슬래그 중의 %CaO가 35%에 이를 때까지는 CaO 함량 증가에 따라 [Ti] 실수율이 거의 직선적으로 급격하게 증가하다가 45%~55%CaO에서 최대치(약 65~70%)를 나타낸 후 급격히 감소함을 알 수 있다. 슬래그의 물성은 화학 조성 및 온도에 의존하므로 슬래그 중에서 환원된 금속 [Ti]의 침강 거동에 영향을 미치게 된다. (%CaO)가 지나치게 높거나 낮으면 슬래

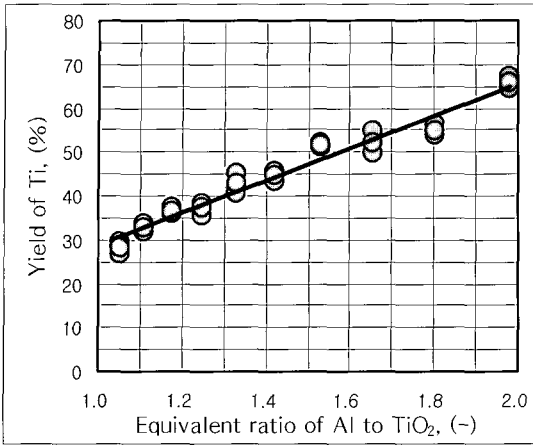


Fig. 6 Change of the Ti yield depending on the the chemical equivalent ratio of Al to TiO₂

그의 용점 및 점도 상승에 의한 유동성 저하로 환원 Ti 의 분리 및 용강 중 이동이 미흡하여 실수율이 감소한다. 따라서 반응 생성물 중의 (%CaO)가 45% 정도가 되도록 원료를 배합하는 것이 바람직할 것으로 판단된다.

3.3 조제제로서 CaCO₃ 사용 결과

가격이 저렴하고 수급과 취급이 용이한 장점에 따라 슬래그 중의 CaO 함량을 제어하기 위한 조제제로서 석회석(CaCO₃)이 널리 사용되고 있다. 그런데 조제제로서 석회석(CaCO₃)을 사용하는 경우는 열분해 반응 생성물 CO₂ 에 의한 환원제(Al)의 산화 손실량을 보정할 필요가 있다. SRTB 중의 TiO₂ 함량을 0.5g, 목표(%CaO)를 45wt%로 일정하게 유지한 상태에서, TiO₂ 에 대한 Al 화학 당량비를 1~1.98 범위에서 변화시키며 Ti 실수율에 대한 Al 혼합비의 영향을 관찰하였다.

Fig. 6 은 TiO₂ 에 대한 Al 의 화학 당량비에 따른 [Ti]의 실수율 변화를 나타낸 것으로, Al 당량비가 증가함에 따라 [Ti] 실수율이 거의 직선적으로 증가하며, Al 의 당량비가 1.98 인 경우에도 Ti 실수율은 약 65% 수준을 넘지 못하고 있다. SRTB 에 함유된 Al 은 일부 용강 중에 용해될 수도 있지만, 그 양이 매우 적기 때문에 TiO₂ 또는 CO₂ 환원반응에 전량 소모된다고 가정하면, 상당한 양의 Al 이 CO₂ 환원반응에 소모된 것으로 추정된다.

TiO₂ 환원율에 대한 정보로부터 CO₂ 환원율을 계산하여 Al 당량비와의 상관관계를 Fig. 7에 도시하였다. 그림에는 당초 가정했던 CO₂ 환원율도

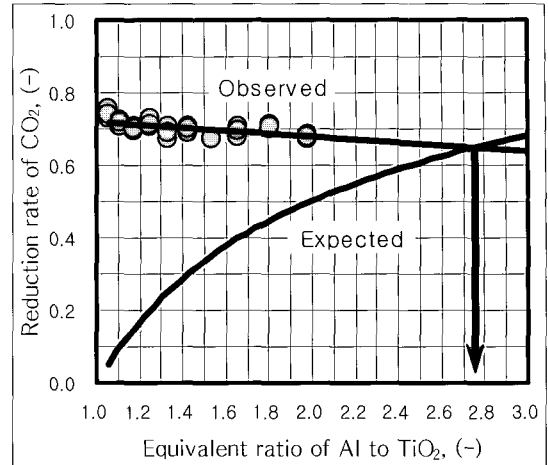


Fig. 7 Change of the Ti yield depending on the chemical equivalent ratio of Al to TiO₂

함께 비교하였다. Al의 당량비가 증가하면 CO₂ 환원율의 가정치는 지속적으로 증가하는 데 반해, 실험결과에 의한 CO₂ 환원율은 거의 직선적으로 감소한다. 실험결과를 외삽하면 Al 당량비 약 2.75에서 CO₂ 환원율의 실측치가 가정치와 교차하며, 그 때의 CO₂ 환원율은 약 0.65가 된다. 이는 조제제로서 CaCO₃를 사용하면 TiO₂를 환원하는데 필요한 양의 약 2.75배에 해당하는 Al을 사용해야 TiO₂의 충분한 환원반응이 기대되며, CO₂ 생성량의 약 65%가 Al 과 반응하는 것을 의미한다. 결국 조제제로서 CaCO₃를 사용하면 과다한 양의 환원제(Al) 사용이 불가피하여 SRTB의 경제성을 기대하기 어려울 것으로 판단된다.

3.4 환원제로서 Al-CaSi 혼합 사용 결과

SRTB의 반응 생성물은 금속과 산화물로 구성되며, 금속 Ti과 산화물의 분리 촉진을 위한 방안으로써 금속과 산화물을 모두 액상화 하는 것이 바람직하다. 그러한 조건을 만족시킬 수 있는 방안으로서 환원제로서 Al과 함께 CaSi을 혼합 사용하는 방법을 생각할 수 있다. SRTB는 분말 형태의 TiO₂를 성형한 것이므로 환원반응에 따라 미립의 금속 Ti이 생성되며, 순수한 금속 Ti은 용점이 약 1668°C로 높지만, CaSi 중에 함유된 Si와 Fe는 금속 Ti과 합금을 이루어 용점을 저하시키고[3], Ca 은 CaO를 형성하므로 Al 산화반응 생성물 Al₂O₃와 결합하여 저융점 복합 산화물을 형성할 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 TiO₂-(Al+CaSi)로 이

루어진 SRTB의 반응특성을 검토하였다.

Al 과 CaSi 의 혼합비에 따른 각 구성원소들의 평균 함량은 다음과 같다.

$$\%M = (\%M)_{CaSi} \cdot \frac{R_{Mix}}{100} + (\%M)_{Al} \cdot \frac{(100 - R_{Mix})}{100} \quad (2)$$

여기에서 %M 은 환원제 중 원소 M 의 평균 농도, (%M)_{CaSi} 및 (%M)_{Al} 은 CaSi 과 Al 중에 함유된 원소 M 의 함량을, 그리고 R_{Mix} 는 환원제 중 CaSi 의 혼합비(R_{Mix})를 의미하며 다음과 같이 정의된다.

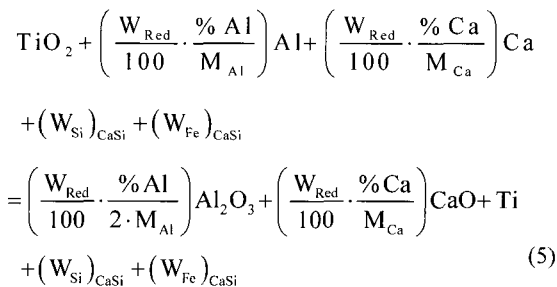
$$R_{Mix} = \frac{W_{CaSi}}{W_{(Al)_0} + W_{CaSi}} \times 100 \quad (3)$$

여기에서 W_{CaSi} 와 W_{(Al)₀} 는 각각 CaSi 및 금속 Al 의 무게이다. CaSi 혼합비가 증가하면 환원제 중의 Al 함량은 직선적으로 감소하고 CaSi 구성 원소들의 함량은 증가하게 된다.

1 mole 의 TiO₂ 를 환원하는 데 필요한 CaSi 과 Al 혼합 환원제의 소요량은 다음과 같다.

$$W_{Red} = \frac{100 \cdot 2}{\left(\frac{\% Al}{2/3 \cdot M_{Al}} + \frac{\% Ca}{M_{Ca}} \right)} \quad (4)$$

그리고 (TiO₂) 환원 반응식은 다음과 같다.



여기에서 (W_{Si})_{CaSi} 및 (W_{Fe})_{CaSi} 는 CaSi 으로부터 혼입되는 Si 및 Fe 의 양을 의미하며, 조성이 30.5% Ca-59%Si-10.5%Fe 인 CaSi 을 사용하는 경우 다음과 같이 표현된다

$$(W_{Si})_{CaSi} = \left(W_{Red} \cdot \frac{\% Ca}{100} \right) \cdot \frac{59}{30.5} \quad (6)$$

$$(W_{Fe})_{CaSi} = \left(W_{Red} \cdot \frac{\% Fe}{100} \right) \cdot \frac{10.5}{30.5} \quad (7)$$

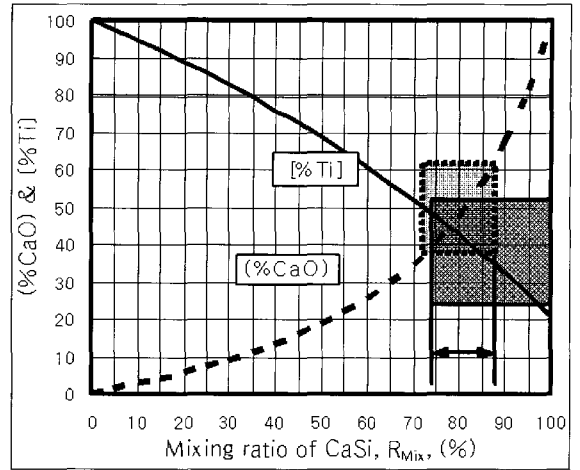


Fig. 8 Change of (%CaO) and [%Ti] depending on the mixing ratio of CaSi

반응에 따라 생성되는 산화물 중의 CaO 함량은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} (\%CaO) &= \frac{W_{CaO}}{W_{CaO} + W_{Al_2O_3}} \times 100 \\ &= \frac{\left(\frac{\% Ca}{M_{Ca}} \cdot M_{CaO} \right)}{\left(\frac{\% Al}{2 \cdot M_{Al}} \cdot M_{Al_2O_3} \right) + \left(\frac{\% Ca}{M_{Ca}} \cdot M_{CaO} \right)} \times 100 \end{aligned} \quad (8)$$

또한, 생성되는 금속 중의 Ti 함량은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} [\%Ti] &= \frac{W_{Ti}}{W_{Ti} + W_{Si} + W_{Fe}} \times 100 \\ &= \frac{M_{Ti}}{M_{Ti} + \frac{69.5}{30.5} \cdot \left(W_{Red} \cdot \frac{\% Ca}{100} \right)} \times 100 \end{aligned} \quad (9)$$

CaSi 혼합비와 (8) 및 (9)식으로 계산한 (%CaO) 및 [%Ti]의 상관관계를 Fig. 8에 도시하였다. CaO-Al₂O₃ 및 Ti-Si (또는 Ti-Fe) 상평형도에 의하면 온도 1600°C에서 근사적으로 35~60%CaO 및 50%Ti 이하의 범위에서 산화물과 금속이 모두 액상을 형성할 것으로 기대된다. 그림에 표시한 바와 같이, 산화물과 금속이 모두 용해되는 CaSi 혼합비는 72.2~86.9%가 된다. 따라서 66~90% 범위에서 CaSi 혼합비를 변화시키며 Ti의 실수율 변화를 조사하였다.

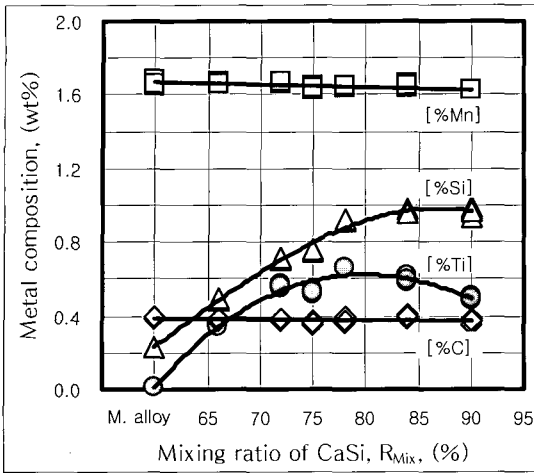


Fig. 9 Change of the metal composition depending on the mixing ratio of CaSi

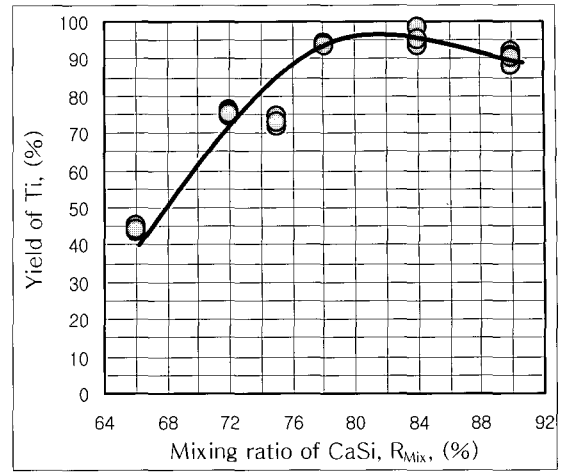


Fig.10 Change of the yield of Ti depending on the mixing ratio of CaSi

실험방법은 Ar 분위기하에서 1600 °C 의 용강(약 100g) 표면에 약 3g 의 SRTB 를 투입하고 30 분간 유지 한 후, 냉각하여 슬래그 형상을 관찰하고 Ti 실수율 변화를 조사하였다.

실험 후 용강 표면의 슬래그 형상을 관찰한 결과 CaSi 혼합비 75% 이하에서는 미용융 슬래그가 관찰되지만, 78% 이상인 경우는 모두 액상의 슬래그가 형성된 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 9 는 CaSi 혼합비에 따른 주요 용강 성분의 변화를 도시한 것이다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이, [C] 및 [Mn] 함량은 거의 변화가 없지만, CaSi 혼합비 증가에 따라 용강 중 [Si] 함량이 현저히 증가하고, [Ti] 함량은 급격히 증가하다가 최대치에 이른 후 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. [Si]은 CaSi 를 구성하는 Si 이 용강 중에 용해한 것으로 판단된다.

Fig. 10은 CaSi 혼합비에 따른 Ti 실수율 변화를 도시한 것으로 CaSi 혼합비 78 및 84%에서 약 95% 이상의 높은 실수율을 나타내고 있다. 그런데 온도 1600°C에서 TiO₂의 CaSi 및 Al에 의한 환원반응은 흡열반응이며, CaSi 혼합비가 증가할수록 흡열량이 증가한다. 또한 CaSi 혼합비가 증가하면 환원제 사용량이 증가하고 SRTB 중의 TiO₂ 혼합비가 감소하여 가공비가 증가하며, 반응에 따른 산화물(슬래그) 생성량도 증가한다. 그러므로 CaSi 혼합비는 낮을수록 바람직하며, 따라서 최적의 혼합비는 약 78% 수준인 것으로 판단된다.

4. 결론

자기 환원성 TiO₂ 단광의 반응특성을 조사하였으며, 주요 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 슬래그 중 (%CaO)=45~55% 범위에서 [Ti] 실수율이 최대치를 나타낸다.
- (2) Flux로서 CaCO₃를 사용하는 경우 열분해 반응 생성물 CO₂에 의한 환원제(Al)의 산화손실로 환원제 사용량이 과다하게 소요된다.
- (3) 환원제로서 CaSi과 Al을 혼합 사용함으로써 반응에 의해 생성되는 산화물과 금속이 모두 액화되어 효율적인 상분리가 가능하고, 그 결과 Ti 실수율이 현저히 향상된다.
- (4) SRTB의 환원제로서 최적의 CaSi과 Al의 혼합비는 78%CaSi-22%Al이다.

후기

이 연구는 산업자원부 청정기술개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌습니다.

참고 문헌

- [1] 윤종규, 심재동, 2004, 철강공학, 대우.
- [2] Verlag Stahleisen GmbH, 1995, Slag Atlas(2nd Edition), VDEh.
- [3] R. Hultgren, et al, 1973, Selected Values of the Thermo-dynamic Properties of Binary Alloys, ASM.