

단조 산화스케일로부터 철계분말 제조 기술개발 연구

이동원 · 윤종열 · 신선명^a · 김인수^b · 왕제필^{c,*}

재료연구소, ^a한국지질자원연구원, ^b동아대학교 신소재공학과, ^c부경대학교 금속공학과

Study on the Reduction of Forging Oxide Scale using Hydrogen

Dong-Won Lee, Jung-Yeul Yun, Shun-Myung Shin^a, In-Soo Kim^b and Jei-Pil Wang^{c,*}

Powder Technology Research Group, Korea Institute of Materials Science (KIMS),
Changwon, Kyungnam 641-010, Korea

^aExtractive Metallurgy Group, Korea Institute of Geoscience and Mineral Resources (KIGAM),
Daejeon 305-350, Korea

^bDepartment of Materials Science and Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

^cDepartment of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

(Received January 30, 2013; Accepted June 20, 2013)

Abstract The study on the fabrication of iron powder from forging scales using hydrogen gas has been conducted on the effect of hydrogen partial pressure, temperature, and reactive time. The mechanism for the reduction of iron oxides was proposed with various steps, and it was found that reduction pattern might be different depending on temperature. The iron content in the scale and reduction ratio of oxygen were both increased with increasing reactive time at 0.1atm of hydrogen partial pressure. On the other hand, for over 30 minutes at 0.5 atm of hydrogen partial pressure, the values were found to be almost same. In the long run, iron metallic powder was obtained with over 90% of iron content and an average size of its powder was observed to be about 100 μm .

Keywords: Iron powder, Forging scale, Hydrogen partial pressure, Reduction ratio

1. 서 론

단조(Forge)는 금형과 단조기계로 금속재료에 압축하중을 가하여 성형하는 가공법으로 가장 오래된 금속 가공 공정의 하나이다. 단조작업을 통하여 금속 재료의 유동과 입자 구조가 조절 될 수 있어, 단조품은 우수한 강도와 인성을 갖게 된다. 따라서 항공기의 착륙용 기어나 체트엔진의 부품, 터어빈의 축, 기어, 기계 공구등 다양한 산업분야에 활용이 적용이 되고 있다. 단조 공정은 크게 두 가지로 분류가 되는데 상온에서 작업을 하는 냉간 단조(cold forging)와 고온상태에서 작업하는 열간 단조(hot forging)가 있다. 열간단조의 특징은 1200°C~1250°C의 고온에서 강을 가열해 변형저항을 적게하여 작은 힘으로 큰 변형을 주어 조형을 쉽게 할 수 있도록 하는 공정인데, 이 공정

중 모재의 표면이 산화되어 산화스케일이 형성이 된다. 형성된 산화스케일은 단조용 프레스에 의해 스케일이 모재에서 분리가 되고, 폐기물로 분류가 되어 저가의 산화철 스크랩으로 처리가 되어진다. 현재까지 단조 공정에서 발생이 된 단조 산화스케일을 재활용하기 위한 연구는 국내 외적으로 전무한 상황이다. 따라서 본 연구에서는 폐기물로 분류가 된 단조스케일을 환원제인 수소가스를 사용하여 철계분말로 제조하고자 한다.

산화철을 Fe로 환원하기 위한 열역학적, 속도론적 거동 연구가 여러 산업분야에서 지속적으로 진행이 되어오고 있다[1-9]. Sohn 연구팀은 제철분야에서는 산화광(Fe_2O_3)으로부터 수소를 사용하여 DRI(Direct Reduced Iron)를 제조하는 연구를 진행하고 있다[1]. 산화철의 환원에 관한 열역학적 데이터를 구축하기 위해 혼합가스($\text{H}_2+\text{H}_2\text{O}$)압을

*Corresponding Author : Jei-Pil Wang, TEL: +82-51-629-6341, FAX: +82-51-629-6339, E-mail: jpwang@pknu.ac.kr

달리하면서 산화철의 환원실험을 실시하였다[2, 3]. 또한 산화철의 환원속도를 연구하기 위해 다양한 환원가스들 (H₂, CO, CO₂)를 이용한 연구도 계속되어 오고 있다[4-7]. Lin 연구팀은 TPR(Temperature-programmed reduction) 방법을 이용하여 수소가스에 의한 산화철의 환원거동에 관한 mechanism을 규명한 연구를 진행하였다[8]. 산화철을 다양한 혼합가스를 이용하여 철로 환원하는 연구는 많은 연구그룹에서 진행이 되어왔으나, 대부분의 연구는 제철 공정 중 직접환원법에 관한 연구가 주를 이루고 있어, 단조공정에서 발생하는 산화스케일을 재사용하여 철계분말을 제조하는 연구는 시도된 바가 없다.

따라서 본 연구는 열간단조 공정에서 발생하는 단조 산화스케일을 회수 한 후 분쇄과정을 거친 미세분말을 수소 가스를 환원제로 사용하여 철계분말을 제조하는 연구를 진행하였다. 실험조건으로 반응온도, 환원시간, 수소분압의 조건을 달리하면서 철의 환원 속도와 수소에 의한 환원 mechanism을 규명하였다. 또한 제조된 철계분말의 형상, 이미지 및 조성을 SEM(Scanning Electron Microscopy)와 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectrometry)을 이용하여 분석하였고, XRD(X-ray Diffraction)와 XRF(X-ray Fluorescence)을 이용하여 제조분말의 상 분석을 실시하였다.

2. 이 론

산화철은 FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄의 세 종류의 산화물로 구성이 되며, 산소의 농도에 따라 Fe₂O₃가 가장 먼저 형성이 되고, Fe₃O₄와 FeO 순서로 산화층이 형성이 된다. 수소가스에 의한 철산화물들의 환원반응은 고체-기체 반응으로 산소농도와 온도에 따라 다양한 프로세스의 환원공정이 가능하다. Fig. 1은 산소농도와 온도에 따른 철 산화물들의 평형상태도를 보여주고 있다. 570°C이상의 온도에서의 환원반응은 hematite(Fe₂O₃)가 magnetite(Fe₃O₄)로 우선 상

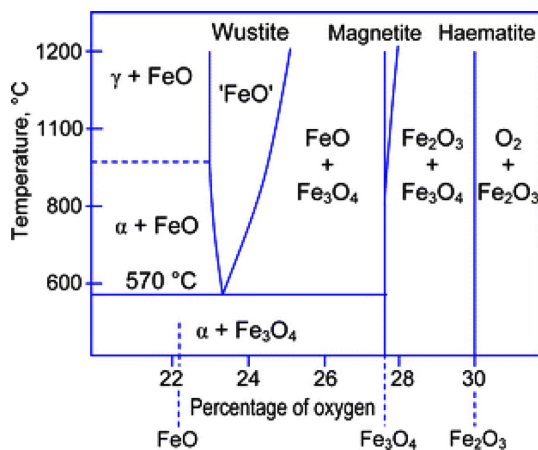


Fig. 1. Iron-oxygen phase diagram.

이 변하며, 산소농도가 감소함에 따라 wüstite(Fe_{1-y}O)로 상이 변한 후 metallic iron(Fe)로 환원이 이루어지는 과정이다. 570°C이하의 온도에서의 반응은 magnetite(Fe₃O₄)에서 metallic iron(Fe) 직접 환원이 가능하며 그 이유는 570°C이하의 온도에서는 wüstite(Fe_{1-y}O)가 열역학적으로 안정하지 못하기 때문이다.

온도와 산소 농도에 따라 수소가스에 의한 철산화물의 다양한 환원반응 가능하며, 개별 공정별로 가능한 반응식과 깃스자유에너지를 열역학 프로그램(HSC Chemistry^{5.1})을 활용하여 직접 계산하여 나타내었다. 최종적으로 metallic iron(Fe)이 되는 반응으로 hematite(Fe₂O₃)에서 바로 metallic iron(Fe)와 water vapor(H₂O)가 되는 1단계 반응에서, hematite(Fe₂O₃)에서 magnetite(Fe₃O₄)를 거쳐 metallic iron(Fe)으로 환원이 되는 2단계 반응이 가능하다. 3단계 반응은 hematite(Fe₂O₃)에서 wüstite(Fe_{1-y}O)가 되는 1차 반응 후 wüstite(Fe_{1-y}O)에서 magnetite(Fe₃O₄)와 metallic iron(Fe)으로 환원이 되며, 잔류한 magnetite(Fe₃O₄)는 수소가스에 의해 metallic iron(Fe)으로 환원이 된다. 다단계 환원반응에서는 hematite(Fe₂O₃)에서 magnetite(Fe₃O₄), wüstite(Fe_{1-y}O) 순으로 환원 후 wüstite(Fe_{1-y}O)에서 metallic iron(Fe)과 magnetite(Fe₃O₄)가 생성이 된다. 잔류한 magnetite (Fe₃O₄)의 경우 수소가스에 의해 재 환원이 이루어지는데 이후부터는 순환적으로 연속 반응이 일어난다.

- One-step stage [Fe₂O₃ → Fe]
 $Fe_2O_3 + 3H_2(g) \rightarrow 2Fe + 3H_2O(g) \quad \Delta G_{600C} = -1.96kcal$
- Two-step stage [Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → Fe]
 $Fe_2O_3 + H_2(g) \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O(g) \quad \Delta G_{700C} = -23.30kcal$
 $2Fe_3O_4 + H_2(g) \rightarrow 3Fe + 4H_2O(g) \quad \Delta G_{1100C} = -1.54kcal$
- Three-step stage [Fe₂O₃ → FeO → Fe]
 $Fe_2O_3 + H_2(g) \rightarrow 2FeO + H_2O(g) \quad \Delta G_{600C} = -5.62kcal$
 $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe \quad \Delta G_{600C} = -0.21kcal$
 $2Fe_3O_4 + H_2(g) \rightarrow 3Fe + 4H_2O(g) \quad \Delta G_{1100C} = -1.54kcal$
- Multiple-step stage [Fe₂O₃ → Fe₃O₄ → FeO → Fe]
 $Fe_2O_3 + H_2(g) \rightarrow 2Fe_3O_4 + H_2O(g) \quad \Delta G_{700C} = -23.30kcal$
 $2Fe_3O_4 + H_2(g) \rightarrow 3FeO + H_2O(g) \quad \Delta G_{800C} = -0.16kcal$
 $4FeO \rightarrow Fe_3O_4 + Fe \quad \Delta G_{600C} = -0.12kcal$

3. 실험방법

단조공정 중 대기에서 열처리 과정을 거친 모재는 표면이 산화되어 산화층을 형성하는데, 지속적인 프레스 가압에 의해 모재의 표면에서 산화스케일이 떨어져 나온다. 이 스케일들을 수거하여 텅스텐카바이드(WC)볼을 사용한 볼

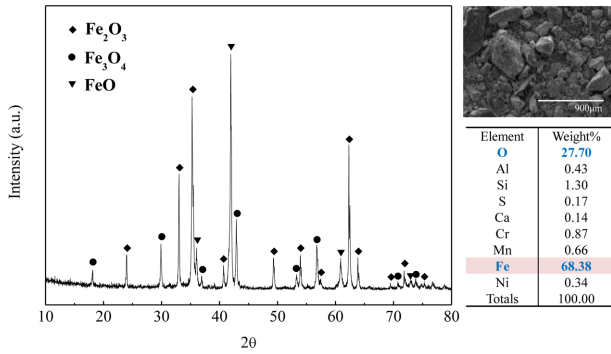


Fig. 2. Chemical composition and phase of forging scale.

밀링(Ball-milling)기로 1시간 동안 분쇄하여 미립의 산화 분말로 제조 하였다. 준비된 시료분말을 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)와 XRD(X-ray Diffraction)로 분석하여 그림 2에 나타내었다. XRD 분석 결과 단조 스케일은 FeO, Fe₂O₃, Fe₃O₄의 3상의 복합산화물로 이루어져 있으며, EDX 분석 결과 철과 산소함량이 각각 68.38 wt.%와 27.70 wt.%으로 전체 성분대비 대략 96%를 차지하고 있으며, 나머지 불순물들(Si, Cr, Mn, Al, etc.)이 대략 4 wt.%정도를 차지하고 있다.

철계 분말 제조를 위한 실험은 단조공정 중에 발생이 되는 산화스케일을 수거 한 후 볼밀링기로 1시간 동안 분쇄를 실시 하였다. 분쇄된 미립의 산화스케일은 분급 과정을 거쳐 분말야금 공정에 적합한 사이즈인 100 μm내외의 입자사이즈로 분류 하였다. 그림 3은 산화스케일분말을 철계분말로 환원하는 실험장치 계략도를 나타낸 것으로, 수소환원 실험에 수평튜브관상로(고려전기개발, Model No. KF-TB-805)를 사용하였다. 분류된 산화스케일 입자들을 알루미늄보트(G)에 5 mm의 두께로 일정하게 펼쳐 장입을 하고 알루미늄 튜브(B)의 중앙에 위치를 시킨다. 수소와 아르곤 가스의 함량은 가스유량계(I)로 조절하였으며,

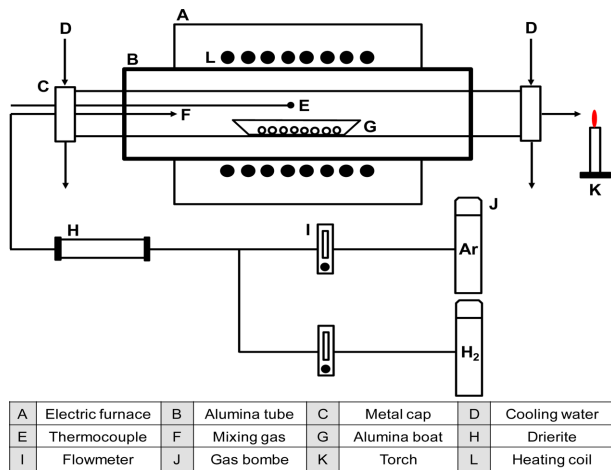


Fig. 3. A schematic diagram of experimental apparatus.

혼합가스는 반응로에 주입되기 전 건조용 칼슘황산염(CaSO₄)을 통과시켜 혼합가스 내의 수분을 완전 제거하였다. 철계 분말제조를 위해 수소와 아르곤의 혼합가스비로 수소분압(0.1, 0.5, 1 atm) 및 반응온도(700, 900, 1200°C)를 달리하면서 환원실험을 진행하였다. 승온시(5°C/min)에는 UHP급 아르곤 가스만을 주입하여 샘플의 표면 산화를 최소화하였으며, 반응온도에 도달 후 반응의 시작과 동시에 혼합가스를 주입하여 시간 별로 환원실험을 실시하였다. 반응 종료 후 불활성 가스를 주입하면서 공냉(5°C/min)을 실시하였으며, 실온에 도달 후 샘플을 채취하여 분석장비들(XRD, EDX, SEM)을 이용하여 산화스케일의 화학 성분과 환원 분말의 형상 및 입도를 조사하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

본 실험은 3상으로 구성된 복합철산화물을 수소가스를 환원제로 사용하여 가스분압, 반응온도 및 시간의 조건에 따른 환원 효과를 조사하였다. 혼합가스는 수소의 부분압을 각각 0.1, 0.5, 1로 달리하였으며, 반응온도는 700, 900, 1200°C으로 각각의 가스 분압 및 온도에 따른 환원율을 알아보았다. 그림 4는 각각의 수소 분압 및 온도 영향에 따른 단조스케일내의 철 함량 변화를 나타내었다. 수소분압이 0.1인 경우 각 온도별로 반응 시간이 증가할 수록 산화스케일내의 철 함량이 증가함을 보여 주고 있는데, 초기 반응시간이 10분인 경우 70~75% 정도 원시료 철함량(68.38%)보다 약간 증가한 후, 반응 시간이 100분이 경과하였을 때 철 함량이 85~90%로 증가하였다. 수소분압이 0.5인 경우는 반응시간이 10분이 경과 하였을 때 철 함량이 80~85% 증가하다가 30분 이후부터는 모든 온도범위에 걸쳐 스케일내의 철함량이 대략 90%정도 일정하게 나타났다. 수소분압이 1인 경우는 수소에 의한 산화철의 환원 반응 속도가 상대적으로 빨라 10분 이전에 환원반응이 거의 완료가 되었으며, 스케일내의 철 함량이 대략 90%정도를 모든 온도범위에 걸쳐 일정하게 나타났다. 그림 4의 (d)는 30분간 환원반응을 실시하였을 때 수소분압에 따른 스케일내의 철 함량 변화를 나타내었는데 수소분압이 0.1의 경우는 모든 온도 범위에서 철 함량이 대략 80%정도 차지하였는데 분압이 0.5 이상의 경우는 수소함량의 증가에 상관없이 철 함량이 거의 같음을 알 수 있다. 즉 산화스케일로부터 철을 환원할 경우 수소 분압을 0.5이상 유지할 경우 온도 구간에 상관없이 환원율이 거의 유사하게 나타남을 알 수 있다.

그림 5는 수소분압 및 온도에 따른 산소의 환원율을 계산하여 나타내었다. 수소 분압이 0.1의 경우 전 온도 구간에 걸쳐 반응시간이 증가할수록 환원율도 증가하는 현상

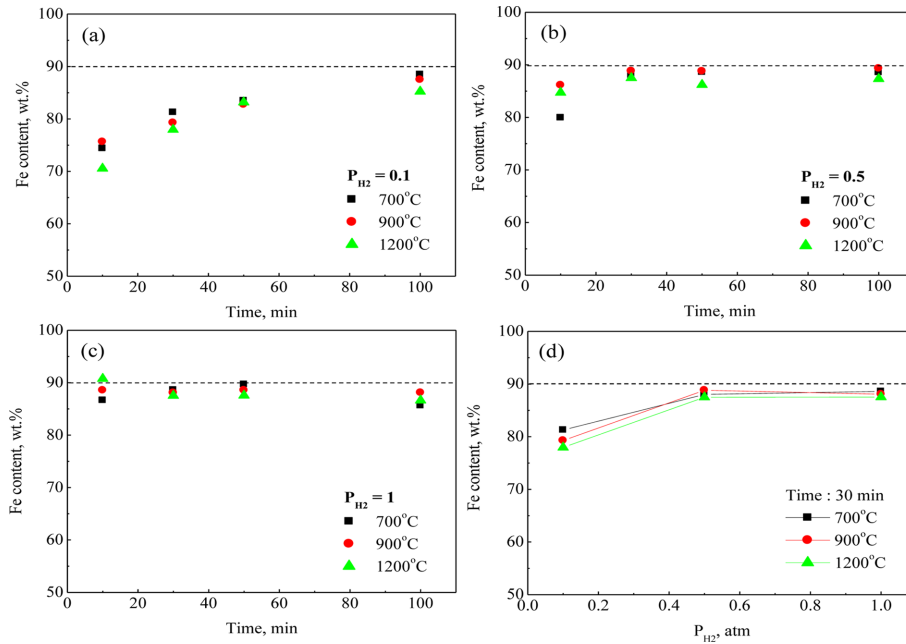


Fig. 4. Fe content in oxide scales as a function of hydrogen partial pressure.

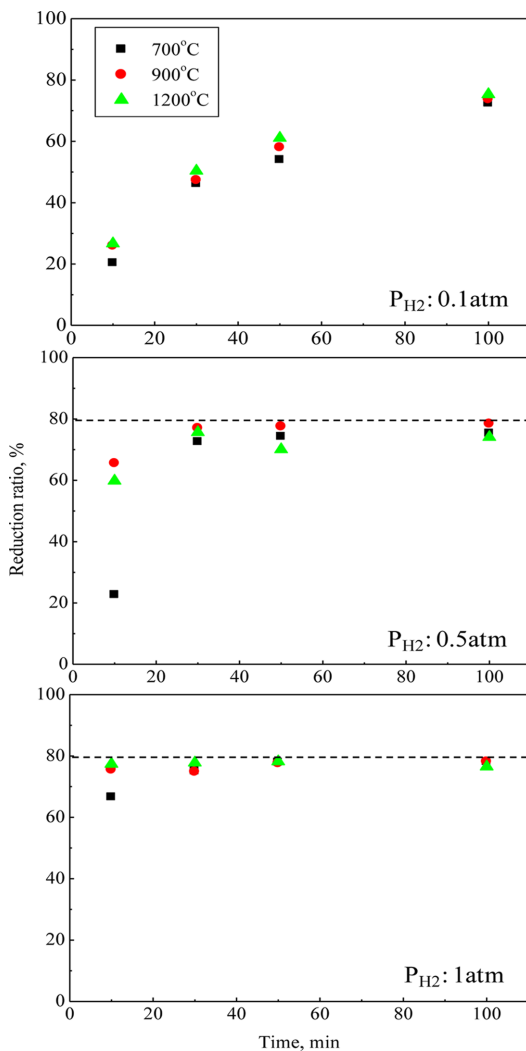


Fig. 5. Reduction ratio of oxygen in oxide scale on the effect of hydrogen partial pressure and temperature.

을 보였다. 특히 초기 10분의 환원율과 비교했을 때 반응 시간이 100분이 되었을 때 환원율이 4배 가량 증가하였음을 알 수 있다. 수소 분압이 0.5의 경우 반응시간이 30분 이후부터는 환원율이 대략 80%정도까지 증가하였으며, 그 이상의 반응시간에서는 거의 유사한 환원율을 나타내었다. 반응가스로 수소만을 사용하였을 때, 초기 10분이 경과하였을 때 모든 온도구간에서 환원율이 대략 80% 정도를 보였으며, 반응시간이 경과 한 후에도 환원율의 증가 없이 거의 유사한 수치를 나타내었다. 즉 수소분압이 0.5와 1의 경우 반응시간이 30분 이후부터는 환원율의 변화가 없었다, 이는 주어진 환원조건하에서 산화스케일내의 철산화물이 철로 환원의 거의 다 이루어졌음을 알 수 있다. 최대 환원율이 80%정도인 이유는 불순물인 Si, Cr, Mn, Al이 여전히 스케일내에 산화물 상태로 존재하기 때문이다. 이는 열역학적으로 철의 환원조건에서는 불순물들이 환원되지 않는데, 아래 반응식들은 단조스케일내의 산화불순물들이 1200°C에서 수소가스에 의해 환원이 되지 않고 여전히 스케일내에 산화불순물로 존재함을 보여주고 있다.

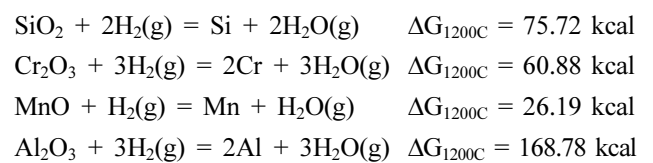


그림 6는 열역학 프로그램인 HSC Chemistry 5.1을 사용하여 1200°C에서 산소 및 수소분압에 따라 나타나는 상들의 평형상태도를 나타낸 것이다. 점선과 점은 환원 실험

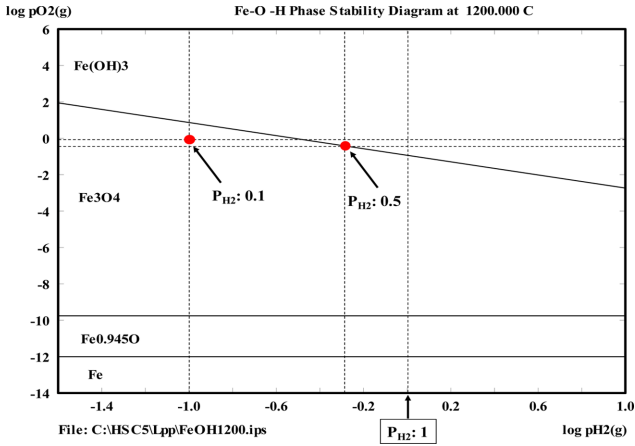


Fig. 6. Fe-O-H phase stability diagram at 1200°C.

조건 중 수소분압을 표시한 것으로 4종류(Fe, Fe_{1-x}O, Fe₃O₄, Fe(OH)₃)의 산화철 상들이 안정상으로 존재함을 알 수 있다. 평형상태도를 통해 수소분압에 따라 산화철의 환원율이 다른 이유가 예측이 가능하며, 수소분압이 1인 경우가 수소분압이 0.1의 경우보다 산화철이 철로 환원반응이 더 잘 일어나는 이유를 설명 할 수 있다. 수소가스에 의한 고체-기체 환원반응을 평형반응으로 가정하였을 때, 수소분압이 1인 경우는 이론적으로 산소분압이 거의 0에 가까우므로 평형반응시 산소분압이 가장 낮은 아래 아래에 위치한 Fe상이 안정한 상인 반면, 수소 분압이 0.1인 경우 완전평형상태에 도달한다는 가정하에서는 Fe₃O₄만이 존재하지만, 환원과정에서는 Fe₃O₄, Fe_{1-x}O, Fe의 3상이

동시에 존재가 가능하므로 상대적으로 환원반응이 덜 일어남을 알 수 있다.

그림 7인 1200°C에서 50분간 수소환원 반응을 실시한 후 샘플 분말을 채취하여 화학성분 분석 및 분말의 형상과 입도를 조사하여 나타내었다. 반응 후 얻어진 분말의 형상은 불규칙적인 판상 및 구 형상을 보이며, 평균 입도가 대략 100 μm내외인 분말을 얻을 수 있었다. 분말 입자의 표면을 자세히 살펴보면 모든 분말의 표면에 미세한 pore들이 관찰이 되는데, 이는 수소에 의한 환원반응에 의해 산화철 분말에서 산소가 빠져나간 후 기공이 발생한 것으로 생각이 된다. 상 분석 결과 Fe의 주 peak들과 미세한 Fe₃O₄ peak이 관찰 되었는데, 이는 환원되지 않은 미량의 산화철이 일부 존재하는 함을 알 수 있다. 산화스케일 중의 철의 함량도 초기 단조스케일에 함유된 철의 함량인 68.38 wt.%에서 90.78 wt.%로 증가하였으며, 산소 함량도 27.70 wt.%에서 5.26 wt.%로 낮아진 수치를 보인다. 향후 철계분말의 순도 향상을 위해서는 스케일 내의 불순물들인 Si, Cr, Mn, Al 등을 제거하는 연구가 병행하여 이루어져야 할 것이다.

5. 결 론

본 연구에서는 단조공정 중에 발생하는 산화스케일로부터 철계분말을 제조하는 공정에 있어 수소분압(0.1, 0.5, 1 atm), 반응온도(700, 900, 1200°C) 및 반응시간에 따라 산화스케일의 환원 정도를 조사하는 기초 연구를 진행하였

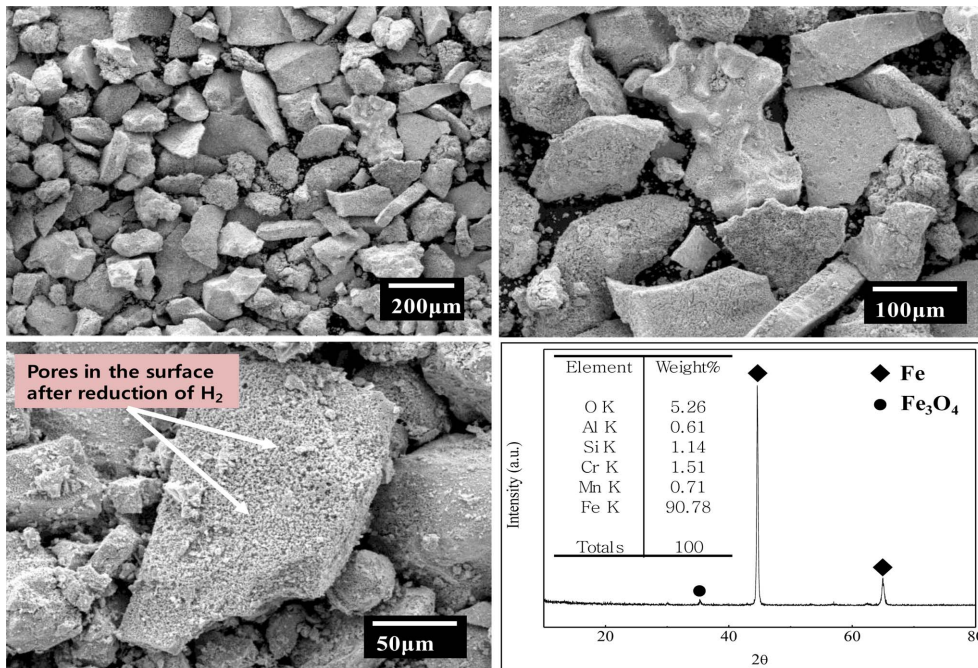


Fig. 7. Particle size and phase after hydrogen reduction at 1200°C for 50 mins.

다. 반응온도 및 수소분압에 따라 다양한 단계의 환원반응이 가능함을 열역학적 관점에서 조사하였으며, 수소분압이 0.1 atm에서 1 atm 증가할수록 환원반응(환원율: 80%)이 상대적으로 더 잘 일어남을 알 수 있었다. 수소환원 반응을 1200°C에서 50분간 실시 한 결과, 철 함량이 대략 91%이며 평균 분말 사이즈가 100 μm내외의 환원철분말을 제조 할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 한국지질자원연구원 기본사업인 ‘용융환원법을 이용한 저품위 전략금속(REE, V, Mo) 광물의 융복합 제련 기반기술 개발’(12-3111-1) 사업의 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

[1] D. Wagner, O. Devisme, F. Patisson and D. Ablitzer:

- Sohn International Symposium, San Deigo, (2006) 111.
 [2] H. Rau: J. Chem. Thermodynamics, **4** (1972) 57.
 [3] O. Kubaschewski and J.A. Catterall: Thermochemical Data of Alloys, Pergamon Press, London and New York (1956).
 [4] H. Baolin, Z. Haiying, L. Hongzhing and Z. Qingshan: Chin. J. Chem. Eng., **20**(1) (2012) 10.
 [5] W. K. Jozwiak, E. Kaczmarek, T.P. Maniecki, W. Ignaczak and W. Maniukiewicz: Appl. Catal. A: Gen., **326** (2007) 17.
 [6] P. G. Coombs and Z. A. Munir: J. Mater. Sci., **25** (1990) 343.
 [7] M. V. C. Sastri, R. P. Viswanath and B. Viswanathan: Int. J. Hydrogen Energy, **7**(12) (1982) 951.
 [8] H. Y. Lin, Y.-W. Chen and C. Li: Therm. Acta., **400** (2003) 61.
 [9] S. T. Oh and W. S. Lee: J. Kor. Powd. Metall. Inst., **19**(6) (2013) 446 (*Korean*).
 [10] D. R. Lide: Handbook of Chemistry and Physics, CRC Press, New York (2006).