

## 자기 환원성 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> бри켓의 반응특성 연구

김민석\* · 유병돈\* · 위창현\* · 윤덕재\*\* · 최석우\*\*

### Study on the Reaction Characteristics of Self-reducing Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> Briquettes

M. S. Kim, B. D. You, C. H. Wi, D. J. Yun and S. O. Choi

#### Abstract

The reduction behavior of Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> in aluminum containing self-reducing briquettes(SRNB) was investigated. The time required for slag/metal equilibrium was estimated as about 20 minutes from the addition of SRNB on to the surface of molten steel. The maximum yield of Nb was expected with the slag composition of 60%CaO-40%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. When CaCO<sub>3</sub> was used as a flux, the oxidation loss of Al by CO<sub>2</sub> should be compensated, and the chemical equivalent ratio of Al to Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> of about 1.43 was required to maximize the yield of Nb.

**Key Words** : Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, Self-reducing briquette, Yield of Nb, Slag composition, Chemical equivalent ratio.

#### 1. 서론

냉간 단조형 비조질강은 압연재의 열처리 공정을 생략함으로써 생산원가가 절감될 뿐만 아니라, 환경친화적인 철강제품으로서의 관심이 증대되고 있다. 비조질강의 제조기술은 고도의 압연 및 제어냉각 공정기술을 확립해야 함은 물론, 열처리 공정을 통한 제질개선 효과를 기대할 수 없으므로 강도와 인성을 동시에 확보하기 위한 미량 합금원소로서 니오븀(Nb)이 첨가된다. 통상적인 제강과정에서는 Nb 합금성분 조정을 위해 Fe-Nb 을 사용하고 있으나 가격이 고가이므로 제강원가 상승요인이 되고 있다. 따라서 제강원가를 절감할 수 있는 Nb 첨가제로서 Fe-Nb 의 원료인 Nb 산화물(Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 단광을 용강 중에 직접 투입하여 용융환원하는 방법을 실험실적으로 검토하였다.

#### 2. 예비적 고찰

Fig. 1 은 용강 중에 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) бри켓과 “자기 환원성 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> бри켓(SRNB)”을 사용하는 경우의 반응기구를 도식적으로 비교한 것이다.

제강공정에 공급되는 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) бри켓은 슬래그 중에 용해되며, 승온 및 용해열을 흡수한다. 그리고 용강과의 계면반응에 따라 환원되고, 환원된 <Nb>이 용강 중으로 용해된다. (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 환원정도는 슬래그와 용강 간의 Nb 분배평형 관계에 따라 결정되며, 용강 중의 산소 분압이 낮을수록 Nb 의 분배비가 낮아지고 실수율이 증가한다. 용강 중 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) 환원원소로는 Nb 에 비해 산소와의 친화력이 강한 [Al], [Si], [C], [Mn] 등을 생각할 수 있다. 그러므로 Nb 의 실수율은 용강 중에 용존하는 이러한 환원원소들의 함량에 따라 좌우되고, (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 환원반응이 진행됨에

\* 인하대학교 공과대학 신소재공학부

\*\* 한국생산기술연구원 디지털생산공정연구팀

### 3. 실험방법

고주파 유도용해로를 이용하여 실험용 모합금 시료를 제조하여(Table 1), 직경과 높이가 각각 25mm, 30mm 인 원통형(약 110g)으로 가공한 후 재용해 시료로 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of mother alloy

Elements	C	Si	Mn	Ti	Cr	Al
Wt%	0.14	0.165	1.5	0.033	0.645	0.024

Fig. 2 는 실험장치의 개략도로서, 분위기 제어가 가능한 고주파 유도 용해로를 사용하였다. 내경 약 70mm 의 석영관 내부에 모합금을 장입한 내경 26mm, 높이 약 50mm 의 전용 MgO 도가니를 유도 Coil 중앙부에 위치시키고, 노체 상부로부터 200 cc/min 의 공업용 Ar 가스를 취입하여 불활성 분위기를 유지한 후, 시료를 승온, 용해하고, 용강이 목표 온도에 도달하면 0.5g 의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 와 2 wt%의 점결제(전분)을 함유하는 SRNB 를 용강 표면에 투입하여 반응을 진행시켰다.

용강온도는 Pyrometer 를 이용하여 연속적으로 측정 및 제어하였다. 반응 종료 후에는 시료를 40 °C/min 로 상온까지 냉각한 후 응고한 용강과 슬래그를 도가니로부터 분리하여 화학성분을 분석하였다.

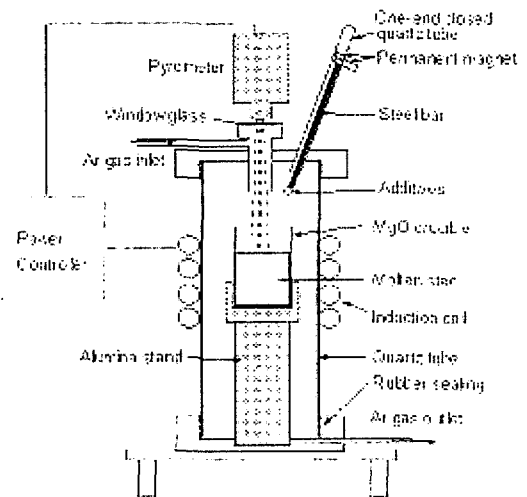


Fig. 2 Experimental apparatus

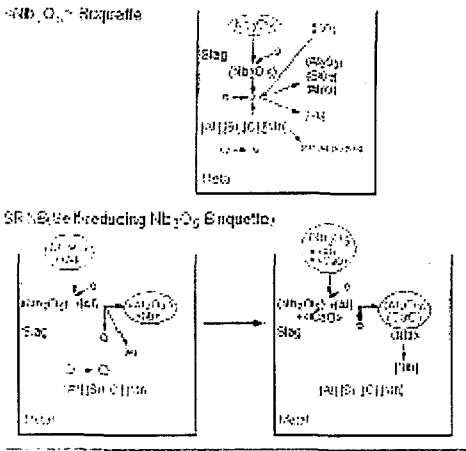


Fig. 1 Reaction mechanism of SRNB

따라 환원성 원소들이 소모되므로 농도는 감소한다. 따라서 환원성 원소들의 함량이 불충분하면 Nb 의 높은 실수율을 기대할 수 없고, (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 환원반응이 진행되면 용강 중 환원성 원소들의 농도 저하가 불가피하므로 합금성분의 추가 조정이 불가피하여 작업성을 악화시키는 요인이 된다. 그런데 브리켓을 제조할 때 환원제를 혼합한 “자기 환원성 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 브리켓(SRNB)”을 용강 중에 투입하면 그러한 문제를 해결할 수 있다.

Fig. 1 에는 환원제로서 금속 Al 분말을 혼합, 제조하는 경우를 예시하였으나, (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)를 환원시킬 수 있을 정도로 산소와 친화력이 강한 원소들의 산화물들은 대부분 용점이 매우 높아서 슬래그의 용점을 상승시키고 점성을 증가시킨다. 슬래그 중에서 환원된 금속 Nb 이 용강 중으로 쉽게 이동하기 위해서는 유동성이 우수한 슬래그 형성이 전제되어야 한다. 그러므로, Nb 의 실수율 향상을 위해서는 (Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)의 환원반응 생성물과 결합하여 저융점 화합물을 형성하는 조제제(Flux)를 첨가할 필요가 있다. 일반적으로 CaO 는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 와 특정한 혼합비 범위에서 용점이 제강 온도보다 낮은 저융점 복합 산화물을 형성하고, 수급이 용이하며 가격이 저렴하기 때문에 조제제로 널리 사용되는 대표적인 산화물이다.

결론적으로 “자기 환원성 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> B 브리켓”의 구성은 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al-CaO 혼합물을 기본으로 하는 것이 바람직하며, 사용 목적에 적합한 적절한 원료 배합비와 첨가제들의 영향을 검토할 필요가 있다.

#### 4. 실험결과 및 고찰

##### 4.1 반응 평형시간

용강에 투입한 SRNB의 반응평형 도달 시간을 파악하기 위하여 1600 °C의 용강 중에 0.5g의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 화학당량비 1:1의 Al, 그리고 최종 슬래그의 CaO 함량이 50%가 되도록 배합한 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Al-CaO계의 SRNB를 첨가한 후 반응시간에 따른 용강의 성분변화를 조사하였다.

Fig. 3은 반응시간에 따른 Nb의 실수율 변화를 도시한 것으로서, 약 20분 정도 경과하면 거의 일정한 수준을 유지하며 평형상태에 도달하는 것으로 판단된다. 그러므로 본 연구에서는 안정성을 고려하여 반응시간을 40분으로 일정하게 설정하였다.

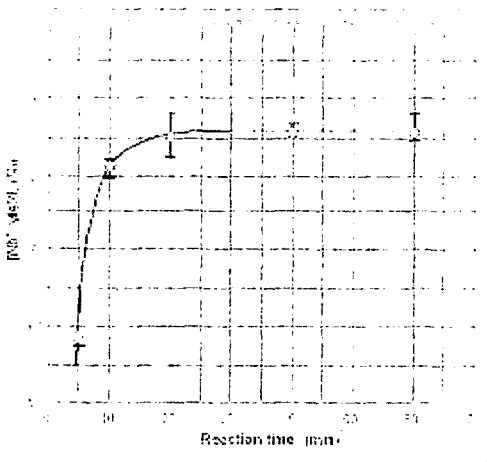


Fig. 3 Change of the Nb yield depending on the reaction time.

##### 4.2 [Nb] 실수율에 대한 (%CaO)의 영향

슬래그 물성은 화학조성 및 온도에 의존하며, 슬래그 중 환원 [Nb]의 침강거동에 영향을 미친다. 따라서 [Nb] 실수율에 대한 조제제(CaO) 배합비의 영향을 조사하기 위하여 0.5g의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>와 화학당량비 1:1의 Al 분말, 그리고 최종 슬래그의 CaO 함량이 30~70%가 되도록 CaO 분말의 혼합량을 변화시켜 제조한 SRNB를 1600 °C의 용강에 첨가하고, 반응시간 40분 후의 [Nb] 실수율 변화를 관찰하였다. Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이, [Nb] 실수율은 슬래그 중의 CaO

함량이 증가하면 슬래그의 점도가 저하함에 따라 거의 직선적으로 증가하다가, (%CaO)=60%에서 최대치인 약 95%에 달하며, CaO 함량이 더욱 증가하면 슬래그의 용점과 유동성 저하에 따라 급격히 감소하게 된다.

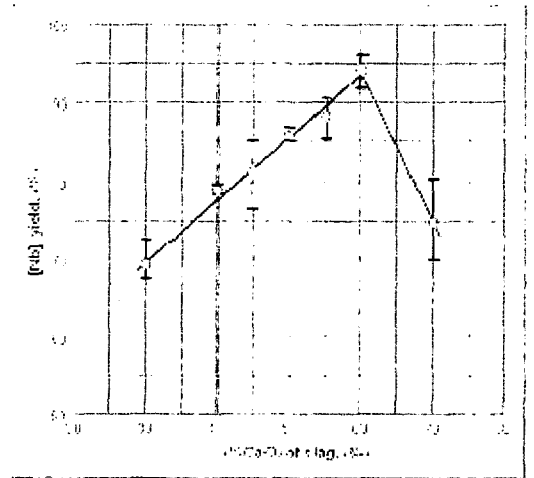
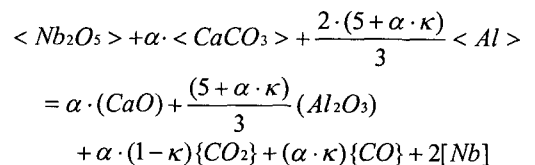


Fig. 4 Change of the Nb yield depending on the (CaO) content

##### 4.3 조제제로서 CaCO<sub>3</sub> 사용 결과

슬래그의 물성을 개선하기 위하여 첨가되는 CaO는 수분과의 수화반응(CaO+H<sub>2</sub>O=Ca(OH)<sub>2</sub>)에 따라 부피팽창에 의한 분화 및 용강 중 [H] 공급요인이 될 수 있다. 그러므로 CaO 공급원으로 석회석(CaCO<sub>3</sub>) 분말을 사용하는 것이 바람직하다. 그런데, 조제제로서 석회석을 사용하면 열분해반응으로 생성되는 CO<sub>2</sub>에 의한 환원제의 산화손실이 분가피하므로, Nb의 실수율 향상을 위해서는 환원제 혼합량을 그 만큼 보상해 주어야 할 필요가 있다. 환원제로서 Al을, 그리고 조제제로서 CaCO<sub>3</sub>를 사용하는 경우 1 mole의 Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 함유하는 SRNB의 총괄 반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



여기에서  $\alpha$  는  $\text{CaCO}_3$  의 당량비,  $\kappa$  는  $\{\text{CO}_2\}$ 의 환원율을 의미한다. 이 반응 식으로부터 슬래그 중 ( $\% \text{CaO}$ ) 목표치와  $\{\text{CO}_2\}$ 의 환원율에 따라 1 mole 의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  환원반응에 필요한 Al 및  $\text{CaCO}_3$  소요량을 산출할 수 있다.  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  에 대한 Al 의 화학당량비, 즉  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  환원반응에 필요한 Al 당량비(90/265.82)에 대한 SRNB 중 Al 과  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  의 양적 혼합비의 비율에 따른 용강성분과 [Nb] 실수율 변화를 조사하였다.

Fig. 5 는 0.5g 의  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  기준으로 최종 슬래그의 ( $\% \text{CaO}$ )=50%가 되도록  $\text{CaCO}_3$  혼합량을 조절하고  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  에 대한 Al 화학당량비를 1~1.74 까지 변화시킨 경우의 용강성분 변화를 도시한 것이다. 조제제로서  $\text{CaCO}_3$  를 사용하면 [%Mn], [%Cr] 및 [%C]은 거의 불변인데 반해, 산소와 친화력이 상대적으로 강한 [%Si], [%Al] 및 [%Ti]은 감소하는 것을 알 수 있다. Al 의 화학당량비가 증가함에 따라  $\text{CO}_2$  에 의한 용강산화 억제효과로 [%Si], [%Al] 및 [%Ti] 함량이 회복되고,  $\text{Nb}_2\text{O}_5$  의 환원율 증가에 따라 [%Nb] 함량도 증가하는 것을 알 수 있다.

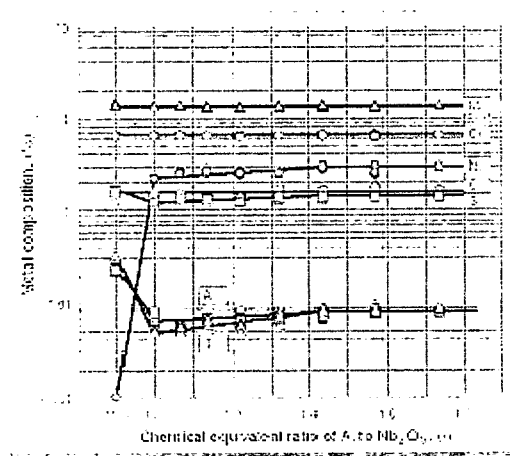


Fig. 5 Change of the melt composition depending on the chemical equivalent ratio of Al to  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

Fig. 6 은 [Nb]의 실수율 변화를 나타낸 것으로, Al 의 화학당량비 증가에 따라, [Nb] 실수율이

거의 직선적으로 증가하다가, 약 1.43 이상으로 증가하면 [Nb] 실수율이 최대치( $\approx 95\%$ ) 도달 후 거의 일정한 수준을 유지한다.

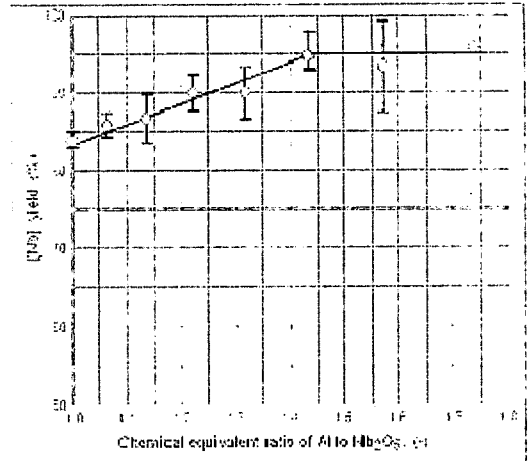


Fig. 6 Change of the Nb yield depending on the chemical equivalent ratio of Al to  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ .

#### 4. 결론

- (1) 용강에 SRNB 를 첨가하면 약 20 분 내에 슬래그/용강 간 분배평형에 도달한다.
- (2) 슬래그 중 ( $\% \text{CaO}$ )=60%일 경우 [Nb] 실수율 최대치( $\approx 95\%$ ) 도달한다.
- (3) Flux CaO 를  $\text{CaCO}_3$  로 대체하면 열분해 반응 생성물  $\text{CO}_2$  에 의한 Al 산화손실이 불가피하다.
- (4) Al 화학 당량비 1.43 이하에서는 Al 혼합비 증가에 따라 [Nb] 실수율이 거의 직선적으로 증가하고, 1.43 이상에서는 최대치( $\approx 95\%$ ) 도달 후 거의 일정 수준을 유지한다.
- (5) Al 혼합비가 증가하면 용강의 산화 억제 효과가 기대된다.

#### 후 기

이 연구는 산업자원부 청정기술개발사업의 연구비 지원으로 이루어졌습니다.