

Ar 플라즈마 아크 용해공정에서 용철의 흡질반응에 미치는 가스 유량의 영향

박승민 · 이광학 · 김영홍
재료금속공학부

<요 약>

Ar-plasma arc 용해공정에서 용철의 흡질 반응을 조사하였다. Ar-plasma arc 하에서의 흡질반응에 미치는 가스 유속의 영향을 조사한 결과, 흡질에 대한 Ar 가스 유속이 증가함에 따른 속도상수의 변화가 너무 작기 때문에 기상이나 액상에서의 물질이동은 용철의 흡질 반응에 영향이 없으며 따라서, 유속단계는 용철표면에서의 화학반응에 의해 지배됨을 알 수 있었다.

Effect of Gas Flowrate for Nitrogen Absorption into Iron Melts with Ar Plasma Arc

Seung-Min Park · Kwang-Hak Lee · Yung-Hong Kim
School of Materials science & Metallurgical Eng., Univ. of Ulsan

<Abstract>

The kinetics of nitrogen absorption into iron melts with the Ar-N₂ plasma arc were investigated. The mathematical model for nitrogen absorption under Ar-N₂ plasma arc and effect of gas flow rate was determined. Because change of rate constant according to increasing Ar gas flow rate for absorption under Ar plasma arc was too small, mass transfer in gas and liquid phase was not affect to kinetics of nitrogen absorption of the melt. Therefore, the rate determining step is dominated by the chemical reaction of the melt surface.

1. 서론

일반적으로 제강산업의 경쟁력은 조강 생산량보다는 강제품의 청정도에 좌우되므로 제강공정에서 불순물 제어에 관한 연구는 지속적으로 진행되어 왔다. 강내에 잔존하는 여러 불순원소중 특히, 질소는 극미량이 존재하더라도 강의 물리적 및 기계적 성질에 심각한 변화를 일으켜 제품 열화의 주 요인으로 작용한다. 따라서, 실 공정과 유사한 조건하에서 용철 및 용강에 대한 질소거동은 많은 연구결과가 보고되고있다.[1~3]

한편, 질소가 강중에 다량 존재할 경우 냉간가공공정에서 가공경화로 인한 전단변형으로 박판의 deepdraw-ability를 저해하고 인장주름현상을 야기시키며, 용강에 Al, Ti, 및 Cr등이 공존할 경우 AlN, TiN, 및 CrN등을 형성하여 연속주조시 입계파괴현상 발생과 질화물형성에 따른 예민화현상으로 내식성 및 연신을 감소에 직접적인 원인이 되는 등 강의 물리적 및 기계적 성질에 심각한 문제점을 야기하여 품질하락의 주 요인으로 작용할 수 있다.[4~6] 이러한 이유로 질소는 산소, 수소, 및 유황 등과 함께 제강품질에 악영향을 미치는 불순원소중의 하나로 인식되어 있어[7] 강중의 질소농도는 최소로 제어되어야 한다고 알려져 있다.

이와 같은 이유로 제강공정시 질소농도조절을 위한 자료를 제시하고자 용철 및 용강의 흡질반응기구에 관한 연구가 지속적으로 진행되어 왔지만 동일소재에 대한 실험장치 및 방법의 차이로 연구결과가 일치하지 않은 경우가 많았으며 실험이 실제공정과는 상이한 정제된 상황에서 행한 경우가 많아 연구결과를 실조업의 상황으로 해석하기에는 많은 어려움이 있었다. 따라서, 본 연구에서는 실제조업과 유사한 조건 하에서 청정강 제조에 대한 기초자료를 제시하고자 플라즈마 아크 용해장치[8]를 설계 및 제작하여 Ar-N₂ 플라즈마 아크 하에서 용해된 순철의 흡질반응기구를 가스유속, 표면활성원소 등의 실험조건에 따라 실험을 행하고 아울러 열역학적인 고찰을 통하여 흡질반응에 대한 반응속도를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 고순도 전해철(99.999%Fe)을 사용하였으며 표1에 그 불순물의 화학적 조성을 나타내었다. 전해철을 진공유도 용해로에서 용해하여 잉곳 시편으로 제조하였으며 용해중의 시료를 채취하여 ICP(Atom scan 25. TJA) 및 N₂/O₂(Nitrogen determinator, Leco model, Tn-14)분석기로 성분분석을 행하였다. 준비된 잉곳을 외경 25 Ømm, 높이10mm의 원기둥으로 가공하여 몰드에 장착한 후 챔버내의 청정을 유지하기 위하여 1.3×10^{-6} atm까지 감압시켰다. 이러한 감압상태를 약 10분간 유지시켜 챔버내 청정도를 챔버 뒤 상부에 부착된 진공계지를 통하여 확인한 후 M.F.C(Mass Flow Controller, Model Fc 206, Tylan Germany)에 의해 미세하게 조절된 Ar가스를 플라즈마 토치의 가스관을 통하여 1000ml/min. 유량으로 취입하면서 챔버와 진공펌프를 연결하는 배기밸브를 조절하여 챔버내 압력을 일정한 값(0.13atm)으로 유지하였다. 일정압력이 지속되고 있는 챔버내에서 전극 봉과 시료사이의 거리를 2~3mm로 유지하여 아크를 발생시킨 후 간격이 30mm가 되도록 플라즈마 토치를 서서히 올리면서 플라즈마가 발생하도록 하였다. 플라즈

마 발생 후 약 10초 후에는 시편표면이 균일하게 용융하였으며 이때 실험조건에 상응하는 가스조성(Ar-N₂)을 공급하면서 실험을 시작하였다. 실험개시 후 플라즈마 아크 형상은 매우 안정적이었으며 전기적 파워는 Ar 및 Ar-N₂ 가스 취입 시에는 전압 220V, 전류 21A가 공급되어 약 4.6KVA가 출력되었다.

이러한 출력에서 나타나는 용철 표면의 온도는 1600±5℃임을 광학 온도계(Spot thermometer IR-308, Minolta)를 통하여 확인 할 수 있었다. 반응이 종료된 후에 전원차단 및 가스공급을 중지하고 챔버내 수냉물드에서 시편을 냉각시키고 냉각된 시료의 용융부를 채취하고 칭량한 후 N₂/O₂ 분석기를 이용하여 질소농도를 분석하였다.

Table 1. Chemical composition of specimen.

Element	ppm
Al	none
C	33
P	10
S	20
Si	10
O	20

2-1. 실험장치

본 실험에 사용된 플라즈마 아크 용해로는 그림 1에 나타난 바와 같이, 전극봉(cathode)과 용해도가니(anode)사이에서 플라즈마 아크가 발생하는 이송식(transferable type)으로 설계 및 제작되었으며 크게 플라즈마 용해 챔버, DC 전원 및 입력 조절부, 가스 공급장치, 배기장치등의 4부분으로 구성되어져 있다. 플라즈마 용해 챔버는 고온의 플라즈마 아크로부터 야기되는 열 충격을 흡수하기 위하여 챔버 둘레, 플라즈마 토치, 그리고 도가니 하부에 수냉장치를 갖추었으며 챔버의 개폐장치에는 O-ring을 삽입하여 대기와의 접촉을 차단하였다. 주요 구성품으로는 플라즈마 토치, 텅스텐 전극봉 및 용해몰드를 들 수 있으며 이들중 본 실험장치에서 가장 중요한 부분이라고 할 수 있는 플라즈마 토치는 길이 530mm, 외경 53∅mm, 내경 30∅mm 크기의 순동으로 제작하였으며, 플라즈마 아크의 세기 및 안정성이 결정되는 노즐 크기는 예비실험 결과 12∅mm로 결정하였다. 제작된 플라즈마 토치는 실험중 전극봉을 연결하는 순동 봉과 토치내부와외부의 아크발생으로 토치내부가 파열되는 문제가 발생하였으며 그 원인은 두 부분의 절연성 미비 때문이라고 판단하고 플라즈마 토치 내부와 순동 봉의 외부를 내열성 테프론으로 코팅 하고 이격방지를 겸하여 가스흐름이 방해받지 않는 범위 내에서 순동봉 주위를 PVC관으로 피복 하여 사용하였다. 또한, 양극판의 용해몰드도 전기전도도 및 냉각능을 고려하여 외경 25∅mm, 높이 10mm 크기의 순동으로 제작하였다. 한편, 아크발생을 위한 텅스텐(W-2%ThO₂) 전극봉은 외경 10∅mm, 길이 75mm의 환봉으로 제작하였으며 끝부분의 10mm는 뾰족하게 깎아 아크발생을 용이하게 하였다. 상기와 같은 구성 품으로 제조된 챔버내로 입력되는 DC전원의 최대출력은 약 20KVA 이지만 실제 실험에서는 전압 220V, 전류 21A에서 가장 안정한 출력을 나타내

어 4.6KVA를 상용출력으로 사용하였다. 한편, 본 실험에 사용된 가스(Ar, N₂)는 고순도가스(99.999%, 프렉스 에어 코리아(주)에서 생산)를 사용함으로써 가스내의 불순물 제거를 위한 정제장치없이 사용하였으며 가스의 화학적 조성을 표 2에 나타내었다. 또한, 공급가스의 유량을 조절하기 위해 M.F.C를 사용하였다. M.F.C를 통과한 가스의 균일한 혼합을 위하여 가스혼합장치를 이용하였으며 반응 후 가스는 진공펌프를 이용하여 배기시켰다.

Table 2. Chemical composition of gases.

Gas	Purity (%)	Impurities(ppm)		
		O ₂	N ₂	ThC
N ₂	99.999	<0.5	-	<0.1
Ar	99.999	<0.5	<1	<0.3

3. 실험 결과 및 고찰

3-1. 플라즈마 아크하에서 흡질반응에 관한 일반적인 반응거동

플라즈마 아크하에서 용철의 흡질반응실험중 플라즈마가 가장 안정하게 발생하는 조건인 가스유속 1000ml/min., 질소분압 5.5×10^{-5} atm 그리고 용철표면의 온도가 $1600 \pm 5^\circ\text{C}$ 일 때 순철의 흡질거동을 그림 2에 나타내었다. 그림2에서 알 수 있듯이, 반응초기에는 활발한 흡질현상을 나타내고 있지만 반응시간 180초이후 부터는 질소농도의 변화가 거의 없어(180sec : 420ppm N, 300sec : 428ppm N) 180초 이후부터는 질소용해도가 일정한 수준에 도달하였음을 알 수 있었다. 그러나, 다음과 같은 질소 용해 반응에 관련된 식으로부터 순철의 평형질소농도를 계산하여 보면 측정된 용철의 표면온도보다 높은 2000°C 의 온도라 할지라도 3.5ppm의 수준밖에 되지 못하여 현재의 플라즈마 아크하에서의 일정수준치인 420ppm은 이 평형치보다 약 120배 이상 높은값이므로 평형농도라고 하기보다는 일정시간 동안 흡질과 탈질이 균형을 이루고 있는 정류상태[Steady state(Nss)]라고 함이 옳을 것이다. 한편, 180초이후 300초까지의 흡질반응시간에서 질소농도가 거의 변화하지 않으므로 그림 2 이후의 흡질반응곡선은 반응시간 180초까지만 나타내기로 하였다.

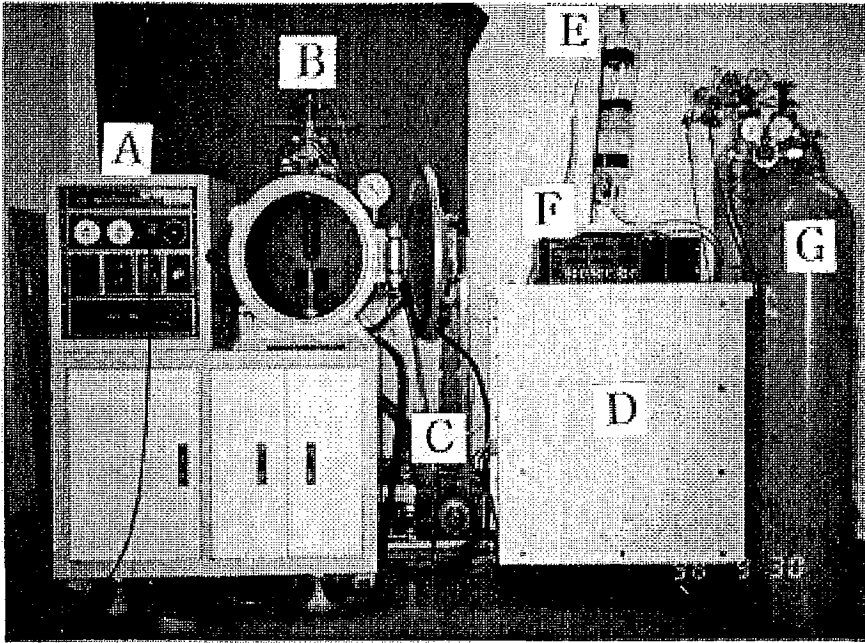


Fig. 1. Photograph of experimental unit.

- | | |
|--------------------------|---------------------|
| A: Power controller unit | B: Reaction chamber |
| C: Rotary Pump | D: D.C power supply |
| E: Gas mixing tower | F: M.F.C |
| G: Gas bombe | |

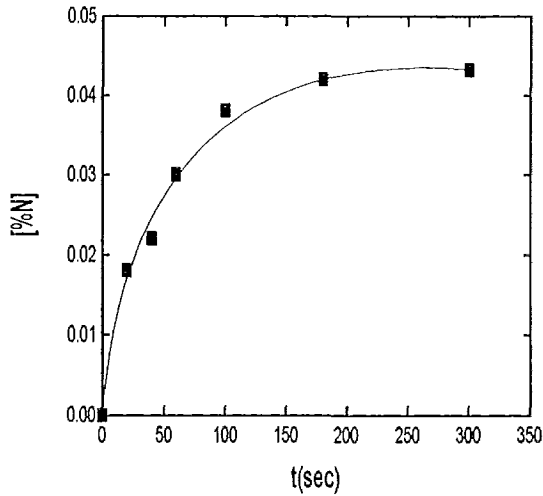


Fig. 2. The typical reaction behavior of nitrogen absorption into pure iron melt with plasma arc(1000mℓ/min. Ar-N₂ gas, 5.5×10⁻⁵atm P_{N₂}, 1600±5°C on melt surface):

$$\frac{1}{2} N_{2(g)} = N \quad \text{----- (1)}$$

여기서, N : 용철중의 질소원자이며
 평형상수, K는

$$K = \frac{a_N}{\sqrt{P_{N_2}}} \doteq \frac{f_N[\%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} \quad \text{----- (2)}$$

여기서, f_N : 용철중 질소의 활동도 계수

상기식에서 용철 중의 질소가 매우 희석된 상태로 용해되어 있다면 헨리형 거동을 따라 질소의 활동도계수는 unit로 볼 수 있어 질소활동도는 용철 중의 질소농도로 생각할 수 있다.

그러므로,

$$[\%N] = K\sqrt{P_{N_2}}$$

또,

$$\log K = -\frac{188}{T} - 1.24 \quad \text{----- (3)}$$

한편, 본 실험의 재현성과 정확도를 확인하기 위하여 표면활성원소인 S가 0.018% 함유된 순철을 이용하여 질소분압 5.5×10^{-5} atm 하에서 흡질반응실험을 반복하여 보았으며 그 결과는 그림 3과 같다. 그림 3에서 알 수 있듯이, 2회 실험의 결과가 거의 일치함에 따라 본 실험에 의한 흡질반응속도실험의 재현성은 신뢰할만 하다고 생각된다.

3-2. 흡질반응속도에 대한 Ar 가스유속의 영향

플라즈마 발생가스인 Ar가스의 유속에 따라 흡질반응속도가 변화될 수 있다고 판단하여 5.5×10^{-5} atm P_{N_2} 하에서 반응시간에 대한 순철의 질소농도 변화를 가스 유량별(500ml/min., 1000ml/min., 3000ml/min. 3종류)로 조사하였으며 그 결과를 그림 4에 나타내었다. 본 실험에서 가스의 유속을 500ml/min.에서 3000ml/min.의 범위로 한정시킨 것은 500ml/min. 미만과 3000ml/min.를 초과한 유속에서 실험을 진행하였을 때 본 실험장치의 특성상 불안정한 플라즈마 아크 플래임의 발생으로 시료를 용융시킬만한 열원이 공급되지 않음을 예비실험을 통해서 확인하였기 때문이다. 그림 4에서 알 수 있듯이, 모든 곡선에서 반응초기 약 50초까지는 흡질량이 급격하게 증가하였으며 반응시간 100초이후부터는 곡선의 기울기가 완만해지기 시작하여 180초부터는 앞에서 언급한 것처럼 흡질반응이 정류상태에 이르러 거의 일정한(순철의 경우는 500ml/min.: 0.027wt%N, 1000ml/min.: 0.042wt%N, 3000ml/min.: 0.043wt%N) 질소농도가 유지됨을 알 수 있었다. 또한, Ar가스 유속이 500ml/min.에서 1000ml/min.까지 증가함에 따라 흡질속도는 뚜렷이 증가하였지만 1000ml/min.이후부터는 3배수준인 3000ml/min.로 증가하더라도 흡질속도의 증가는 거의 없음을 볼 수 있어 흡질반응에 미치는 Ar가스의 유속에 대한 영향에는 한계가 있음을 알 수 있었다. 한편, 플라즈마 아크하의 용해조업에서는 플라즈마 가스의 유속에 따라 플라즈마 플래임의 온도가 상승한다는 데 착안하여 각 유량에 따른 용철 표면의 온도를 측정(500ml/min.=1560±5°C, 1000ml/min.=3000ml/min.=1600±5°C)한 결과, 플라즈마 아크하에서 용철의 흡질속도에

대한 가스 유속의 의존성은 공급가스의 속도에 대한 영향뿐 만 아니라 유속증가에 따른 온도변화의 영향도 동시에 작용됨을 확인할 수 있었다. 한편, Ar가스 유속 변화에 따른 흡질반응속도의 율속단계를 조사하고자 그림 4의 결과를 1차 속도식[9]

$$\ln \frac{[\%N_{ss}] - [\%N_0]}{[\%N_{ss}] - [\%N]} = k_1 \left(\frac{A}{V} \right) t \quad \text{-----(4) 및 2차속도식[9]}$$

$$\frac{1}{2} [\%N_{ss}] \left[\ln \left(\frac{[\%N_{ss}] + [\%N]}{[\%N_{ss}] - [\%N]} \right) + \ln \left(\frac{[\%N_{ss}] - [\%N_0]}{[\%N_{ss}] + [\%N_0]} \right) \right] = k_2 \left(\frac{A}{V} \right) t \quad \text{-----(5)}$$

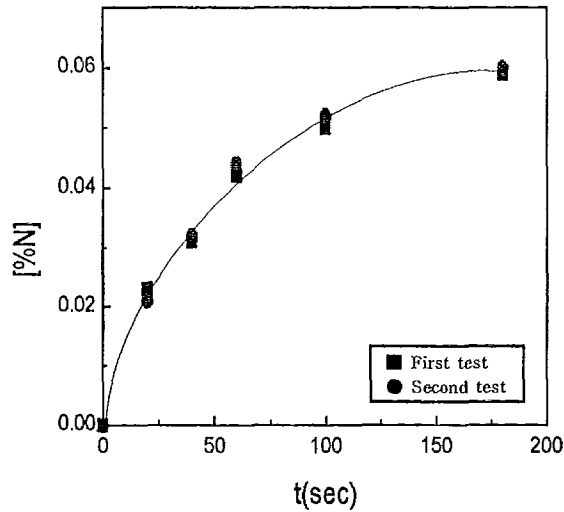


Fig. 3. The rates of nitrogen absorption conducted at the exact same experimental conditions to show the reproducibility of the experiment of nitrogen reaction with melts under Ar-N₂ plasma arc.

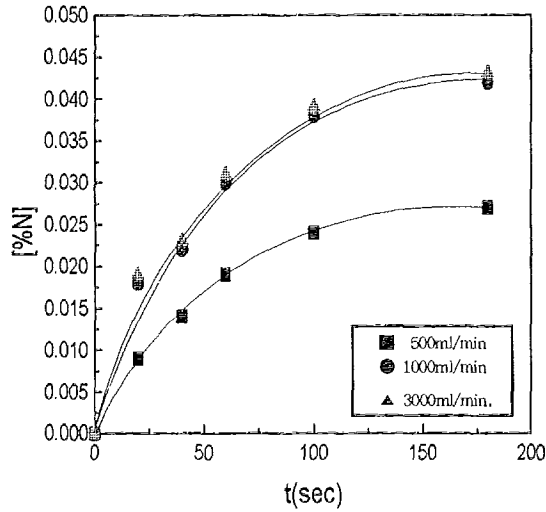
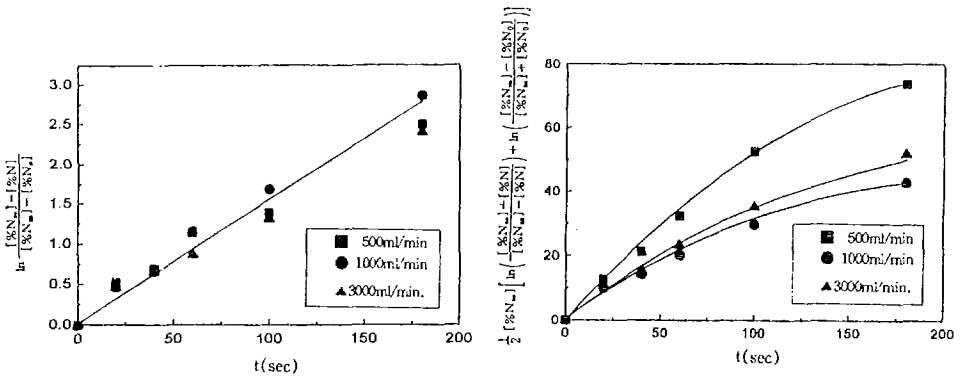


Fig. 4. Change of nitrogen content in pure iron melts on the effect of Ar gas flowrate (5.5×10^{-5} atm P_{N_2}).

에 각각 대입하여 보았으며 그 결과를 그림 5에 나타내었다. 그림5에서 알 수 있듯이, 1차속도식에 직선형태를 나타냄에 따라 흡질반응속도는 용철중 질소농도에 1차적으로 비례함을 알 수 있다. 그러나, 흡질반응기구중 기상에서의 물질이동이 율속단계라면 2차반응식에서 직선적인 형태를 나타내어야 한다는 가정에 위배됨에 따라 가스상에서의 물질이동은 전체반응기구의 율속단계로부터 제외되어야 할 것이다. 한편, 플라즈마 아크하에서의 gas/melt간의 반응인 본 실험에서 Ar 유속을 증가시킬 경우 용철의 교반속도가 증가될 것임에도 불구하고 그림 5에 나타난 것처럼 어느 유속에서나 속도상수의 변화가 없이 거의 일정함을 나타내어 용철중 질소원자의 물질이동은 흡질반응기구의 율속단계가 될 수 없다고 생각한다. 이러한 결론에 대한 보충자료로서 지금까지의 연구논문들을 고찰해 보았을 때 액상이 정체된 상태와 교반 상태 하에서의 흡질반응에서 1차속도식에 대한 속도상수가 거의 일치함을 확인할 수 있었으며 그 결과를 표 3에 나타내었다. 특히, Rao와 Lee[10,11] 및 Cho와 Rao[7]는 Levitation법에서의 확산속도가 도가니 법에 비해 10배정도 빠름을 확인한 후 흡질실험을 행하였으나 흡질속도의 속도상수에는 변화가 없음을 보고하였다. 이와 같은 연구결과 및 고찰로부터 플라즈마 아크하에서의 흡질반응실험에서 흡질속도가 용철중 질소농도에 대하여 1차적으로 비례하더라도 기상 및 용철중 질소원자의 물질이동은 흡질반응기구의 율속단계로부터 제외되는 것으로 생각된다.

Table 3. Values of first-order rate constants.

Researchers	k_1 (cm/s)	Additions (wt%)
Cho & Rao[7]	0.033	< 0.0001S, 0.0015O
	0.023	0.0014S, 0.0017O
Inouye & Choh[12]	0.034	0.005~0.006O
	0.028	0.008~0.013O
Pehlke & Elliott[13, 14]	0.032	0.009O
Fruehan & Martonik[15]	0.025	< 0.003S, 0.003O

Fig. 5. Effect of Ar gas flowrate on the rate of nitrogen absorption into pure iron melts(5.5×10^{-5} atm P_{N_2}).

4. 결론

Ar 플라즈마 아크하에서 용철의 흡질반응에 미치는 가스유량의 영향을 실험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Ar 플라즈마 아크하에서 가스유속 1000ml/min, 질소분압 5.5×10^{-5} atm 그리고 용철표면온도가 $1600 \pm 5^\circ\text{C}$ 일 때 용철의 흡질거동은 반응 초기 약 180초 까지는 급격하게 증가하였으며 180초 이후부터는 흡질량의 변화가 거의 없음을 알 수 있었다.
2. Ar 플라즈마 아크하에서 가스유량을 500ml/min, 1000ml/min 및 3000ml/min 로 각각 변화시켰을 때 가스유량이 증가할수록 흡질반응량은 전반적으로 증가하였다. 또, 반응 초기 약 180초 까지는 유량에 무관하게 급격하게 흡질량의 증가를 나타내었으며, 그 이후부터는 흡질량에 큰 변화가 없었다. 이는 180초 이후부터는 흡질반응이 거의 평형에 도달한 것으로 생각된다.
3. Ar- N_2 플라즈마 아크하에서 Ar가스의 유속에 따른 흡질반응은 유속이 증가함에 따라

흡질속도는 증가하였으며 일정유속(1000ml/min.) 이상에서는 변화가 없음을 알 수 있었다. 또한, 가스유속에 따른 흡질속도는 용철 중 질소농도의 1차식에 직선적으로 비례하므로 2차식으로 계산된 흡질반응기구의 가정에 위배됨에 따라 기상에서의 물질이동은 흡질반응의 율속기구가 아님을 알 수 있었다.

참고문헌

- [1] W. A. Fischer and A. Hoffman : Arch. Eisenhuttenwes., 31 (1960) p215
- [2] H. Schenck, M. G. Froberg and H. Heinemann : Arch. Eisenhuttenwes., 33 (1962) p593
- [3] P. Kozakevitch and G. Urbain : Mem. Sci. Rev. Met., 60 (1963) p844
- [4] P. C. Glaws, G. J. W. Kor and R. V. Fryan : Electric Furnace Conference Proceedings (1998) p.383
- [5] J. Thomas, C. Scheid and G. Geiger : The Iron and Steel Society (1993) p.37
- [6] Karl G. Speith and Hans vom Ende : Journal of Metals (1959) p.333
- [7] W. D. Cho and Y. K. Rao : Ironmaking and Steelmaking, 17 (1990) p.261
- [8] K. Takeda and Y. Nakamura : Research article, (1977)
- [9] 김영진, 이정재, 이광학, 김영홍, 이재운 : 대한금속학회지(제 37권 제 12호, 1999년. 12월)
- [10] H. G. Lee and Y. K. Rao : Ironmaking & Steelmaking, 12 (1985) p.199, p.221.
- [11] H. G. Lee and Y. K. Rao : Trans. Iron Steel Soc. AIME, 4 (1984) p.1.
- [12] P. Kozakovitch and G. Urbain : Mem. Sci. Rev. Met., 58 (1961) p.517.
- [13] R. D. Pehlke and J. F. Elliott : Trans. Met. Soc. AIME, 218 (1960) p.1088
- [14] R. D. Pehlke and J. F. Elliott : Trans. TMS, AIME, 22 (1963) p.844
- [15] R. J. Fruehan and L. J. Martonik : Metall. Trans.B, 12B (1981) p.379