CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ 슬래그의 질소용해도에 관한 연구

백승배^{1†} · 임종호² · 정우진³ · 이승원¹
¹충남대학교, ²(주)현대제철, ³(주)우진 Eng.

Nitrogen Dissolution in CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ Slags

Seung bae Baek^{1†}, Jong ho Lim², Woo Jin Jung³ and Seung won Lee¹

¹Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

²Heavy Plate R&D Team, HYUNDAI-STEEL Technical Research Center, Dangjin 343-711, Korea

³Woojin Eng., Co., Ltd., Daejeon 306-803, Korea

(2013년 6월 15일 접수 : 2014년 1월 15일 최종수정 : 2014년 1월 20일 채택)

Abstract The nitrogen solubility and nitride capacity of CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂ slag systems were measured by using gas-liquid equilibration at 1773K. The nitrogen solubility of this slag system decreased with increasing CO partial pressure, with the linear relationship between nitrogen contents and oxygen partial pressure being -3/4. This system was expected to show two types of nitride solution behavior. First, the nitrogen solubility decreased to a minimum value and then increased with the increase of CaO contents. These mechanisms were explained by considering that nitrogen can dissolve into slags as “free nitride” at high basicities and as “incorporated nitride” within the network at low basicities. Also, the basicity of slag and nitride capacity were explained by using optical basicity. The nitrogen contents exhibited temperature dependence, showing an increase in nitrogen contents with increasing temperature.

Key words nitrogen dissolution, basicity, slag.

1. 서 론

철강은 풍부한 자원과 물리화학적인 우수한 성질로 비약적 발전을 이루어왔고, 최근에는 고청정강에 대한 수요 증가와 고급화 경향에 따라 황, 인, 산소, 탄소 이외에 질소도 요구되는 함량이 낮아지고 있다. 하지만 질소는 대기에서 이루어지는 정련 공정의 특성과 용강을 출강하거나 연속 주조 공정 중에 질소 pick-up이 발생하므로 흡질 방지를 포함한 질소정련에 관한 많은 연구와 노력이 요구된다. 강중의 질소는 극 저탄소 오스테나이트계 Cr-Ni강의 내식성을 향상시키고 오스테나이트 안정화 원소로 Ni의 대용으로 생산원가의 절감과 석출 경화 등에 의한 기계적 특성에 유익한 영향을 미친다고 알려져 있다.¹⁾ 한편 강중의 질소는 불순원소로써²⁾ 응고시 가스 방출로 인한 기공 생성과 합금원소들과 질화물을

형성하여 기계적 성질을 저하시키고 제품의 표면 품질에 영향을 미치므로 사용목적에 따라 제어 기술이 필요하다. 일반적인 질소 저감법으로는 Sievert's law에 의한 진공 탈가스 법이 주로 사용되고 있지만 전 공정에 적용하기 어렵고, 활성화 원소인 황의 농도가 20 ppm이하에서 탈질이 용이하며, 확산 계수가 낮고, 질화물을 형성하여 안정화되므로 최적의 진공조건에서조차 20 % 내외의 탈질만이 가능하여 효과적인 탈질을 기대하기 어렵다.³⁾ 이와 같은 문제점을 극복하기 위해 질소 제거뿐만 아니라 질소 pick-up효과, 질소 첨가강인 경우 질소 공급원으로도 작용할 수 있는 슬래그를 이용한 질소 정련법이 연구되고 있다.^{4,5)} 한편 슬래그 질소용해반응 연구는 실험상의 어려움으로 2~3원계에서 주로 이루어졌으며, 질소용해도는 슬래그 산소 이온 활동도인 염기도에 의존한다고 규명하였을 뿐 정량적 평가에 어려움이 있

[†]Corresponding author

E-Mail : sbzzang1@hanmail.net (S. B. Baek, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

고, 염기성 및 산성 산화물의 조성에 따른 질소 용해 반응기구가 명확하게 규명되지 않았으며, 반응에 영향을 미치는 반응생성물의 안정성을 고려하지 않아 실질적인 질소 용해 반응 기구의 해석에는 많은 문제점을 나타내고 있다. 따라서 본 연구는 전로 조업환경을 고려하고, 슬래그 중 질소의 용해반응에 대한 특성을 평가하는 것을 목적으로 제강공정에서 발생하는 슬래그 성분계를 고려한 $\text{CaO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-MgO-CaF}_2$ 계 슬래그의 질소 용해능을 측정하여 질소용해도에 미치는 온도, 산소 분압, 슬래그 염기도 등의 영향에 대해 열역학적으로 검토하고자 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용한 슬래그의 제조는 특급시약 CaO , SiO_2 , MgO 및 CaF_2 를 목적한 조성비로 맞춘 후 충분히 혼합하여 금속 몰드중에 장입한 후 일축가압 성형하였다. 이 성형체를 흑연도가니에서 재화 촉진 및 온도 저하를 방지하기 위하여 뚜껑(흑연제)을 덮고, Ar 분위기 중에서 $1,550^\circ\text{C}$ 중에서 3~5시간 가열하여 master slag를 제조하였다. 또한 silica 성분이 흑연과 반응하여 슬래그의 조성이 변화할 수 있으므로 냉각 후 XRF(X-ray Fluorescence spectrometer, Rigaku Primini, Japan)로 성분분석을 실시하였고 약 3 g을 취하여 시료로 사용하였다. 실험에 적용한 슬래그의 조성은 Table 1에 나타내었다. 슬래그의 질소 반응 평형 실험은 gas-molten slag 평형 반응을 이용하여 진행하였다.⁵⁾ Fig. 1은 본 연구에서 사용한 실험 장치의 개략도를 나타낸 것으로 고주파유도 용해로(30 kW, 220 V, 30A)를 이용하였다. 석영관(OD = 150 mm, H = 500 mm) 내에 유도 코일을 설치하고 석영관 상·하부에는 플랜지(flange)를 설치하여 로내 분위기를 조절할 수 있

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

도록 하였다. 시료를 장입한 고순도 흑연 도가니(OD = 40 mm, ID = 30 mm, H = 50 mm) 외부에 graphite 도가니(OD = 60 mm, ID = 50 mm, H = 85 mm)를 설치하고, graphite 도가니의 열손실을 방지하기 위해 알루미늄 도가니(OD = 95 mm, ID = 80 mm, H = 180 mm)를 추가로 설치하였다. 실험온도는 로내 온도 조절용 열전대를 상부에서 흑연도가니와 흑연도가니 사이에 삽입하여 PID 온도제어장치로써 $\pm 5^\circ\text{C}$ 범위에서 반응온도를 제어하였다. 실험에 사용된 시료는 미리 제조된 master 슬래그를 이용하였고, 가스 공급용 lance를 도가니 상부로부터 2 cm 정도 위에 위치하도록 조절하여 평형에 도달할 때 까지 혼합가스를 300 ml/min의 유량으로 연속적으로 공급하였다. Master 슬래그는 시약을 원하는 조성으로 Mill과 유발에서 혼합한 후 금속 몰드를 이용하여 성형체를 제조하였으며, 제조된 성형체를 흑연도가니에 장입한 후 고순도 Ar가스 분위기 하에서 용해하여 제조하였다.

또한 고순도 gas와 silica gel을 사용함으로써 가스 중

Table 1. Slag Compositions for the test.

Sample #	Slag Composition					Mole Fraction				
	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂	CaO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	CaF ₂
1	30	8	44	8	10	0.38	0.093	0.303	0.139	0.090
2	33	8	41	8	10	0.41	0.092	0.277	0.137	0.088
3	36	8	38	8	10	0.44	0.090	0.253	0.135	0.087
4	39	8	35	8	10	0.46	0.089	0.229	0.132	0.085
5	42	8	32	8	10	0.49	0.087	0.206	0.130	0.084
6	45	8	29	8	10	0.52	0.086	0.184	0.128	0.083
7	48	8	26	8	10	0.54	0.085	0.162	0.126	0.082
8	51	8	23	8	10	0.57	0.083	0.141	0.124	0.080
9	54	8	20	8	10	0.59	0.082	0.121	0.123	0.079
10	57	8	17	8	10	0.62	0.081	0.101	0.121	0.078

의 수분과 산소를 제거하였고, MFC(Mass Flow Controller : MKS, KOFLOC 3660)를 이용하여 Ar-N₂-CO 혼합가스의 분압을 조절하였다. 산소분압은 다음과 같은 반응에 의하여 CO가스와 흑연도가니의 평형반응을 이용하여 도출하였다.⁶⁾

$$\Delta G^0 = -111,700 - 87.65T(J/mol) \quad (2)$$

$$P_{O_2} = \left(\frac{P_{CO}}{K_1}\right)^2 \quad (3)$$

슬래그-질소간 반응 평형시간은 예비 실험을 통하여 10 시간으로 고정하였다. 반응평형 상태가 되면 반응도가니를 석영관 밖으로 꺼내어 수중에 급냉 후 하소 처리하여 표면에 존재하는 탄소를 제거한 후 분석시료로 사용하였다. 슬래그 중 질소의 분석은 질소의 존재 형태와 관계없이 전 질소량을 측정 할 수 있는 기기분석법(N/O Analyzer, Fisher, NOA5003, Germany)을 이용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 평형 질소 용해도

가스/슬래그 간 반응에 의한 질소 용해 반응은 다음과 같은 반응식으로 나타낼 수 있다.^{2,3)}

$$K = \frac{f_{(N^{3-})} \cdot (wt\%N^{3-}) \cdot P_{O_2(g)}^{3/4}}{P_{N_2(g)}^{1/2} \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2}} \quad (5)$$

$$C_{N^{3-}} = \frac{(wt\%N^{3-}) \cdot P_{O_2}^{3/4}}{P_{N_2}^{1/2}} = \frac{K \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2}}{f_{(N^{3-})}} \quad (6)$$

$$\log \frac{(wt\%N^{3-})}{P_{N_2(g)}^{1/2}} = -\frac{3}{4} \log P_{O_2(g)} + \log C_N \quad (7)$$

식 (7)에서 질소분배비(nitrogen distribution ratio)와 산소분압과의 관계는 -3/4의 기울기가 예상된다. Fig. 2에는 질소 용해도의 산소분압의 의존성을 알아보기 위하여 온도와 질소분압(nitrogen partial pressure)을 각각 1,500 °C 및 $P_{N_2} = 0.4$ atm으로 고정하고, CO분압을 0.6 ~ 0.4 atm으로 변화시킨 N₂ + CO + Ar분위기 하에서 질소용해도 변화를 나타내었다. 산소분압이 높을수록 질소 용해도는 감소하며, 질소 분배비와 산소 분압간의 이론적 기울기 -3/4과 거의 일치함을 알 수 있다. Fig. 3은 $P_{CO} =$

Fig. 2. Effect of oxygen partial pressure on the nitrogen solubility of MgO saturated CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ slag at 1773K.

Fig. 3. Effect of nitrogen partial pressure on the nitrogen solubility of MgO saturated CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ slag at 1773K.

0.4 atm으로 고정하고 $P_{N_2} = 0.6 \sim 0.4$ atm으로 변화시키면서 질소 용해도를 측정한 결과를 나타내었다. 질소 용해도는 Sievert's law와 같이 질소 분압의 제곱근에 비례하므로 이론적 기울기와 잘 일치함을 알 수 있다. 따라서 본 연구 결과는 열역학적인 평형 값으로 타당하며, 적용된 반응시간이 질소 용해 반응을 평형반응식으로 나타내기에 충분한 시간임을 확인하였다.

3.2 온도의 영향

Fig. 4는 $P_{N_2} = 0.6$ atm 및 $P_{CO} = 0.4$ atm 분위기하에서 반응온도 1,500 ~ 1,600 °C 범위에서 슬래그 중 질소용해도를 측정한 결과를 나타내었다. 온도가 증가 할수록 질소용해도는 증가하고 있으며, 질소 용해 반응이 흡열 반응으로 진행됨을 확인함으로써 슬래그에 의한 탈질 반응은 반응온도가 높을수록 유리함을 알 수 있다. 이때 직선의 기울기는 질소 용해 반응에 따른 엔탈피 변화값을 의미하는데, 엔탈피 변화값은 식 (8)에 나타낸 Van't

Fig. 4. Effects of temperature on the nitrogen solubility of MgO saturated CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ slag system.

Hoff식으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{\partial(\ln K)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{(N^3-)}}{R} \quad (8)$$

$$\frac{\partial \left[\ln \frac{f_{(N^3-)} \cdot (wt\% N^3-) \cdot P_{O_2}^{3/4}}{P_{N_2}^{1/2} \cdot a_{(O^{2-})}^{3/2}} \right]}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{(N^3-)}}{R} \quad (9)$$

$$\frac{\partial \left[\frac{(wt\% N^3-) \cdot P_{O_2}^{3/4}}{P_{N_2}^{1/2}} \right]}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = \frac{\partial(\ln C_N)}{\partial\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{(N^3-)}}{R} \quad (10)$$

식 (8)에 질소 용해 반응식 (5)의 반응평형정수를 적용하면 식 (9)과 같이 나타낼 수 있다. 여기서 $\Delta H_{(N^3-)}$ 는 슬래그의 질소 용해에 대한 엔탈피 변화 값이고, $f_{(N^3-)}$, $a_{O_2}^{3/2}$ 의 항을 온도에 무관한 함수로 가정하면 식 (10)와 같이 나타낼 수 있다. 따라서 Fig. 4의 직선의 기울기로부터 질소 용해 반응의 온도 의존성은 약 181 kJ/mol임을 확인하였다.

3.3 슬래그 조성에 따른 질소 용해 반응

Fig. 5는 MgO 포화 CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂계 슬래그에서 반응온도 1500 °C, $P_{N_2} = 0.6$ atm, $P_{CO} = 0.4$ atm의 조건하에서 CaO의 몰분율에 따른 슬래그 중 질소 용해도를 측정된 결과를 나타내었다. 질소 용해도는 CaO 몰분율이 증가함에 따라 감소하여 $X_{CaO} = 0.54$ 에서 최소치를 보인 후 다시 증가하는 경향을 보이고 있다. 이는 슬래그 내에 질소 용해 기구는 최소 2가지 이상이 작용

Fig. 5. Nitrogen contents in MgO saturated CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ slag as a function of the mole fraction of X_{CaO} at 1773K.

하고 있음을 의미한다.^{7,8)} 선행 연구자들의 연구 결과와 같이 저 염기도 영역에서는 CaO가 증가 할수록 질소 용해도가 감소하므로 슬래그 중 산성 산화물이 질소 용해 반응에 작용하고 있으며 식 (11)과 같은 질소 용해 반응을 고려할 수 있다.

질소는 망상구조를 이루는 silicate의 산소 이온을 대체하고 network에 참여하는 안정한 결합 형태인 incorporated nitride로써 존재한다고 선행된 silicate에 관한 Infrared Spectrometer 연구에 의하여 보고되었다.⁹⁾ 질소가 non-bridging oxygen을 치환하는 경우 bridging oxygen을 치환하는 경우보다 silicate 구조에 더 큰 영향을 미치지 만 에너지 안정성을 고려해 볼 때, non-bridging oxygen을 치환하는 것이 에너지가 더 안정화되기 때문에 network구조 내에서 bridging oxygen이 아닌 non-bridging oxygen의 site를 질소 이온이 대체하는 반응이 주반응 일 거라 사료되며 선행 연구자들도 동일한 견해를 나타내고 있다.^{2,3)} $X_{CaO} = 0.54$ 이상의 염기도 영역에서는 CaO의 양이 증가함에 따라 질소 용해도가 증가하게 되는데, 이는 슬래그 내에 질소가 incorporated nitride 이외에 free nitride의 형태로도 존재함을 의미한다. 이는 CaO의 활동도 증가에 따라 산소이온의 활동도 증가함으로써 free nitride 이온의 안정도가 증가하는 것으로 사료된다. 이는 incorporated nitride가 a_{O^-} 와 f_{N^-} , free nitride가 f_{N^3-} 과 슬래그 조성에 각각 영향을 받지 않는다면 nitride capacity는 $a_{O^{2-}}$ 의 -1/2승, 3/2승에 각각 비례한다는 이론적인 모델과도 일치한다. 질소 용해도는 온도와 조성이 일정하다면 슬래그 고유의 물성 값인 nitride capacity향으로 나타낼 수 있다. 상기식(6)에 나타낸 nitride capacity에서

Fig. 6. Nitride capacities of MgO saturated CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ slag system as a function of the mole fraction of X_{CaO}.

K, $a_{O^{2-}}$, $f_{N^{3-}}$ 는 각각 반응 평형 정수, 슬래그 중 산소 이온 활동도, 슬래그 중 nitride ion의 활동도 계수를 의미하며, 평형 상태에서 슬래그 내 질소 용해도를 측정함으로써 알 수 있다. Fig. 6은 Fig. 5의 결과를 nitride capacity향으로 나타냄으로써 서로 다른 조성 및 조건 하에서 실험하여 측정된 슬래그 중 질소 용해도를 선행 연구자들의 연구 결과와 비교하여 나타내었다. Nitride capacity는 염기성 산화물의 몰 농도 증가에 따라 다양한 경향성을 나타내며, 본 연구에서는 CaO의 농도가 증가함에 따라 감소하여 최소값을 보인 후 다시 증가함으로써 질소 용해 반응이 최소 2가지 이상의 반응 기구에 의해 진행되고 있음을 알 수 있다. 그러나 실질적인 질소 용해 반응은 슬래그 중 질소 용해 반응의 구동력인 산소이온의 활동도에 대한 정량적 평가와 염기도에 따른 물리화학적 고온특성과의 상호 연관성 및 반응 생성물의 안정성에 대한 연구가 미흡하고, 슬래그계와 조성에 따라 의존도가 달라 연구자들 사이에 의견 차이를 보이고 있다. Fig. 7은 새로운 염기도 표현 방법인 Optical Basicity를 적용하여 nitride capacity와의 관계를 나타내었다. Optical Basicity는 Duffy등이¹⁷⁾ Pb²⁺이온에 의한 여러 산화물내 산소 이온의 전자 방출 경향을 측정하여 양이온의 전기음성도와 관계식(12), (13)으로 나타내었다.

$$B_i = \frac{0.74}{(\chi_i - 0.26)} \quad (12)$$

$$B = \sum B_i \cdot X_i \quad (13)$$

Fig. 7. Correlation between nitride capacity and optical basicity of MgO saturated CaO-SiO₂-Al₂O₃-CaF₂ slag system.

여기서 B , B_i , χ_i , X_i 는 각각 Optical Basicity, 이론적인 광학염기도, Pauling의 전기음성도, 몰분율을 의미한다.

본 연구에서는 Fig. 7에 나타낸 것과 같이 nitride capacity가 광학염기도 0.84를 기준으로 염기도에 대해 상반된 의존성을 나타내고 있으며 두 영역에서의 직선적 관계는 식 (14), (15)와 같다.

$$\log C_N = -2B - 13.65 \quad (14)$$

$$\log C_N = 4.67B - 14.14 \quad (15)$$

민동준³⁾ 및 Gaskell¹⁸⁾ 등과 같은 선행 연구자들의 연구 결과에서도 phosphate capacity, sulfide capacity, nitride

capacity의 염기도 영향에 대하여 양호한 직선관계를 도출하였다. 이와 같이 광학염기도는 슬래그의 capacity와 양호한 직선적 관계를 나타낸다는 점에서 실용적이지만 산화물의 산소 이온 공급 능력만을 고려하여 이론적으로 계산되기 때문에 온도의 영향을 반영하지 못하고 슬래그 내에 할로겐 화합물을 포함할 경우 광학 염기도로 표현이 불가능하다. 또한 실제 슬래그 중 질소 이온 반응은 산소 이온 농도뿐만 아니라 반응 생성물의 안정성에 영향을 받기 때문에 광학염기도 만으로는 슬래그의 질소 용해 반응에 대한 정량적인 열역학적 관계를 얻을 수 없다. 하지만 슬래그 중 질소 용해도는 염기도에 따라 서로 다른 용해 반응이 작용함을 알 수 있다.

4. 결 론

합성 슬래그를 이용한 질소 정련 반응에 있어서 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MgO-CaF₂계 슬래그의 질소 용해 반응기구 규명을 위한 가스/슬래그 평형실험과 열역학적 고찰을 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 슬래그 중 질소 용해도는 산소분압이 낮을수록, 질소 분압이 높을수록 증가하였다.
- 2) 슬래그 중 질소 용해도는 반응온도가 높을수록 증가하였고, 질소 용해 반응에 따른 엔탈피 변화값은 약 181 kJ/mol이다.
- 3) 슬래그의 질소 용해도는 CaO의 농도가 낮은 저염기도 영역에서부터 염기도가 증가할수록 질소 용해도는 감소하다가 $X_{CaO} = 0.54$ 에서 최소치를 보인 후 다시 증가한다.
- 4) 질소 용해 반응은 염기도에 따라 최소 2가지 이상의 반응기구가 작용하며, 슬래그중 질소 이온은 염기성 영역에서는 incorporated nitride 이온으로, 중~강염기성 영역에서는 free nitride 이온으로 존재하고 있다.

References

1. T. H. Lee and S. J. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **35**(9), 1146 (1997).
2. J. H. Lim and S. W. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **42**(1) 102 (2004).
3. D. J. Min, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **33**(9), 1205 (1995).
4. F. Tomioka and H. Suito : Testzu-to-Hagane, 260 (1992).
5. E. Martinez and N. Sano, Met. Trans., **21B**, 97 (1990).
6. E. T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press. New York. (1980).
7. T. Shimoo, H. Kimura and M. Kawai, J. of the Jap. Inst. of Metals, **35**, 417 (1971).
8. K. Schwerdfeger, W. Fix and H. G. Schubert, Ironmaking and Steelmaking, **5**, 67 (1978).
9. H. S. Song, C. H. Rhee, D. J. Min and B. D. You, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33**(11), 1514 (1995).
10. E. Martinez and N. Sano, Met. Trans., **21B**, 105 (1990).
11. K. Ito and R. J. Fruehan, Met. trans., **19B**, 419 (1988).
12. E. Martinez and N. Sano, Steel Res., **58**, 485 (1987).
13. J. R. Beckett, Geochimica et Cosmochimica Acta, **66**(1), 93 (2002).
14. K. Schwerdfeger and H. G. Schubert, Met. Trans., **5B**, 535 (1977).
15. D. J. Min and R. J. Fruehan, Met. Trans. **21B**, 1025 (1990).
16. T. Shimoo, H. Kimura and M. Kawai, J. of the Jap. Inst. of Metals, **36**, 723 (1972).
17. J. A. Duffy, M. D. Ingram, and I. D. Sommerville, J. Chem. Soc. Faraday Trans., **174**, 1410 (1978).
18. D. R. Gaskell, Trans. Iron and Steel Inst. Jpn., **22**, 997 (1982).