



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2019년 8월
석사학위논문

반응 모델을 활용한 2차 정련 간
개재물의 변화에 대한 속도론적
해석

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 정 인

반응 모델을 활용한 2차 정련 간 개재물의 변화에 대한 속도론적 해석

Kinetic assessment for inclusion evolution during ladle treatment
via coupled reaction model

2019년 8월 23일

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 정 인

반응 모델을 활용한 2차 정련 간 개재물의 변화에 대한 속도론적 해석

지도교수 김 선 중

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2019년 04월

조선대학교 대학원

첨단소재공학과

김 정 인

김정인의 석사학위 논문을 인준함

위원장	조선대학교	교수	<u>김희수</u>	(인)
위원	조선대학교	교수	<u>김선중</u>	(인)
위원	조선대학교	교수	<u>장희진</u>	(인)

2019년 05월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	vii
LIST OF FIGURES	viii
ABSTRACT	xi
제 1 장 서 론	1
제 1 절 2차 정련 Ladle Furnace 공정	1
제 2 절 이전 연구	4
1. MgO·Al ₂ O ₃ 개재물에 대한 실험적 연구	4
2. LF 공정 시뮬레이션 모델	7
제 3 절 연구 목적	10
제 2 장 모델 설명	11
제 1 절 2차 정련 LF 공정 반응 모델	11
제 2 절 Mg-Al 계 개재물의 변화	14
1. Mg-Al 계 개재물의 상 안정도	14
2. Mg-Al 계 개재물 중 MgO 농도의 변화	15
3. Mg-Al 계 개재물의 활동도 변화	18
제 3 절 계산 조건	20

제 3 장 결과 및 고찰	22
제 1 절 모델의 신뢰성	22
제 2 절 개재물 거동의 민감도	27
1. 개재물 거동 속도의 변화	27
2. 개재물의 양과 상 안정도	35
제 3 절 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 변화	38
제 4 절 Al_2O_3 로부터 MgO 개재물로의 변화	45
제 4 장 LF 공정 반응 모델의 응용	54
제 1 절 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물 거동에 미치는 슬래그 중 CaO/SiO_2 비의 영향	54
제 2 절 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물 거동에 미치는 슬래그 중 CaF_2 의 영향	59
제 5 장 총평 및 결론	63
참 고 문 헌	64

LIST OF TABLES

Table 2.1	Calculation conditions at the initial state.	21
Table 2.2	Inclusion behavior parameters of ICS model and the current model.	21
Table 3.1	Floatation rate of forming Al_2O_3 cluster in the current model.	31
Table 3.2	Floatation rate of $MgO \cdot Al_2O_3$ inclusion in the current model.	32
Table 3.3	Agglomeration rate of inclusions in the current model.	33
Table 3.4	Optimized inclusion behavior rate in the current model.	34

LIST OF FIGURES

Fig. 1.1 Process schematic for ironmaking and steelmaking.	3
Fig. 1.2 Schematic for the mechanism of $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel generation.	6
Fig. 2.1 Schematic diagram of LF reaction model.	13
Fig. 2.2 Activity changes in Mg-Al system inclusion.	19
Fig. 3.1 Concentration changes of Al in the molten steel.	24
Fig. 3.2 Process schematic for ironmaking and steelmaking.	25
Fig. 3.3 Compositional changes in the slag (1200 sec).	26
Fig. 3.4 Compositional changes in the total inclusion using table 2.2.	30
Fig. 3.5 Compositional changes in the total inclusion by floatation rates of formation of Al_2O_3 clusters.	31
Fig. 3.6 Compositional changes in the total inclusion by floatation rates of $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel inclusion.	32
Fig. 3.7 Compositional changes in the total inclusion by agglomeration rates of inclusions.	33
Fig. 3.8 Amounts changes of Al_2O_3 inclusion and $MgO \cdot Al_2O_3$ inclusion without applying compositional changes in Mg-Al system inclusion.	36

Fig. 3.9 Stability diagram of Mg-Al-O system. 37

Fig. 3.10 Concentration changes of Mg in the molten steel (1200 sec).
 40

Fig. 3.11 Compositional changes in Mg-Al system inclusion from Al₂O₃
 inclusion to MgO·Al₂O₃ inclusion. 41

Fig. 3.12 Phase diagram of MgO-Al₂O₃ system. 42

Fig. 3.13 Compositional changes in the total inclusion (1200 sec). 43

Fig. 3.14 Amounts changes of Al₂O₃ inclusion and MgO·Al₂O₃ inclusion.
 44

Fig. 3.15 Concentration changes of Al and O in the molten steel (7200 sec).
 47

Fig. 3.16 Compositional changes in the slag (7200 sec). 48

Fig. 3.17 Concentration changes of Mg in the molten steel (7200 sec).
 49

Fig. 3.18 Influence of the dissolution of MgO based refractory 50

Fig. 3.19 Compositional changes in Mg-Al system inclusion from Al₂O₃
 inclusion to MgO inclusion. 51

Fig. 3.20 Amounts change of inclusions. 52

Fig. 3.21 Ternary diagram for the compositional changes in the total
 inclusion. 53

Fig. 4.1 Amounts change of Al_2O_3 inclusion and $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel inclusion by changes of CaO/SiO_2 ratio in the slag. 56

Fig. 4.2 Equilibrium distribution ratio of Mg by changes of CaO/SiO_2 ratio in the slag. 57

Fig. 4.3 Concentration changes of Mg by changes of CaO/SiO_2 ratio in the slag. 58

Fig. 4.4 Amounts change of Al_2O_3 inclusion and $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel inclusion by changes of CaF_2 in the slag. 60

Fig. 4.5 Equilibrium distribution ratio of Mg by changes of CaF_2 in the slag. 61

Fig. 4.6 Concentration changes of Mg by changes of CaF_2 in the slag. 62

Abstract

Kinetic assessment for inclusion evolution during ladle treatment via coupled reaction model

Jeong-In Kim

Advisor: Prof. Sun-Joong Kim, Ph. D.

Dept. of Advanced Materials Engineering

Graduate School of Chosun University

For production of high-end grade steel, the behavior control of non-metallic inclusion is highly important issue. Especially, $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel inclusion diminishes the steel properties due to a higher melting point and lower deformation. Moreover, it has higher adhesive tendency to nozzle materials, the spinel inclusion is able to influence on nozzle clogging during the process. Therefore, the spinel inclusion is necessary to be controlled during the ladle treatment, Many previous researchers reported the generation mechanism of spinel inclusion during ladle treatment. They discovered, Al_2O_3 inclusion was formed by Al-deoxidation, and Al_2O_3 inclusion evolves to $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel inclusion with increasing Mg content in the molten steel. Its Mg content was supplied by the reduction of the slag and the dissolution of the MgO-based refractory. However, the complex reactions occur simultaneously among molten steel, slag, inclusions, refractory and the alloying additions during the ladle treatment. Therefore, it is not simple to predict the behavior control of inclusions during ladle process. In order to suppress and control the spinel generation, the kinetic model is necessary to predict the compositions and amounts of the molten steel, slag and inclusions in the ladle treatment. In this study, the kinetic model based on the coupled reaction model was used to investigate the compositions and amount changes among the molten steel, slag and inclusions during the ladle treatment. The influence on the spinel generation with changing the slag compositions was investigated using a simulation model.

제 1 장 서 론

제 1 절 2차 정련 Ladle Furnace 공정

산업이 발전함에 따라 고품질 철강의 수요 역시 증가하고 있다. 고품질의 철강이란 수요자가 원하는 합금 조성을 지녀야 하며, 높은 청정도를 통한 높은 품위도 지녀야 한다. 이에 따라 철강 제련 공정 중 2차 정련, 특히 Ladle Furnace 공정의 중요성이 더욱 높아지고 있다.

2차 정련의 Ladle Furnace 공정을 이해하기 위해서는 먼저 전체적인 철강 제련공정을 이해해야 한다. 일반적으로 철강 반제품(슬래브)은 제선공정과 제강공정을 거쳐 연속 주조를 통해 생산된다. 제선공정은 철광석을 환원시켜 용선을 추출하는 공정을 의미한다. 고로(Blast Furnace)에 소결처리한 철광석(소결광)과 환원제로 사용되는 열처리한 탄소인 코크스(Coke)를 고온에서 반응시키면, 철광석의 직접·간접 환원 반응을 통하여 선철(Pig iron)이 추출되는데 이러한 공정을 제선공정이라 한다 [1]. (물론 고온의 전기 아크열을 이용하여 고철 혹은 철강부산물로 이루어진 스크랩을 용융시켜 용철을 생산하는 공정인 전기로 공정도 존재한다.) 이렇게 추출한 용선은 일반적으로 C(탄소)를 약 4~5% 정도 함유하고 있다. 선철과 같이 철강 내 고 농도의 탄소는 제품의 강도를 높이거나 취성 역시 높이기 때문에 일반적인 용도로는 사용이 제한된다. 따라서 탈탄을 시켜 탄소의 농도를 저하시키는 제강공정이 필요하다. 추출된 용선은 용선 예비처리를 통해 철강의 불순물로 알려진 Si(규소), S(황), P(인) 등을 우선적으로 제거하며, 용선 예비처리가 끝난 용선은 전로(Basic Oxygen Furnace)로 장입된다. 전로공정은 O₂(산소)취입을 통해 용선 내 탄소를 제거하는 공정이다 [2]. 탈탄된 용강은 다시 2차 정련을 위해 옮겨진다.

2차 정련 공정은 크게 LF(Ladle Furnace)공정과 RH(Ruhrstahl-Heraeus)공정으로 이어진다. LF 공정은 수요자가 원하는 합금 조성을 충족시키기 위해 합금 원소 첨가를 통해 강종 제어를 하는 공정이다. 더불어 탈황 및 탈산을 제어하며 가스 교반을 통해 용강의 온도 균일화 및 편석을 제거한다. 또한 탈산 제어 중 생성되는 탈산생성물인 비금속 개재물의 제어를 실시하는 공정이다 [3]. RH 공정은 진공처리를 통해 용강 중

H₂, N₂, O₂ 등 가스를 제거해주며, 이와 같은 진공 탈기처리를 통해 비금속 개재물을 제거해주고 최종 탈황 처리를 하는 공정이다 [4]. 이후 연속주조 공정을 통해 철강 반제품이 생산된다.

생산된 철강의 품질은 비금속 개재물의 제어를 통한 청정도를 척도로 나뉘게 된다. 강의 높은 청정도를 위해 비금속 개재물 제어를 해야하는 LF 공정에서는 황화물계, 산화물계 비금속 개재물이 발견된다 [5]. 이러한 비금속 개재물들은 철강의 물리화학적 성질을 낮추어 제품품질에 영향을 미치며, 고융점 개재물의 경우 노즐 막힘 현상을 야기하여 공정문제를 초래하기도 한다. 스테인리스 강 제강 공정에서 황화물계 개재물 주위에서 Cr의 농도가 감소하여 침전된 황화물 개재물 층의 형성으로 인해 매트릭스 부식을 촉진한다는 보고가 있었다 [6]. MnS 개재물의 경우 공식부식의 원인이며, 미세균열을 야기하며 입계파괴의 원인으로 보고되었다. CaS 개재물의 경우 탈황을 위해 투입된 Ca에 의해 생성된 개재물로 고융점을 갖고 있어 주조성을 저하시킨다 [7]. 산화물계 개재물의 경우 Al₂O₃-MgO 계 개재물과 SiO₂-Al₂O₃계 개재물 등이 존재한다. 산화물계 개재물은 보통 탈산 제어를 위해 첨가되는 탈산제에 의해 생성된다. 특히 제강공정에서 가장 치명적인 비금속 개재물로 알려져 있으며 강의 기계적 성질을 저하시키는 Al₂O₃-MgO 계 개재물은 Al 탈산강에서 주로 발견되며, 입계파괴를 야기하는 SiO₂-Al₂O₃계 개재물은 Si 탈산강에서 주로 발견된다. 하지만 Si 탈산강에서도 Al₂O₃-MgO 계 개재물이 발견되기도 하는데 상용화된 Si 합금강에 오염되어있는 3mass% 미만의 Al이 영향을 미친 것으로 보고된 바 있다 [8]. 위와 같이 비금속 개재물은 강의 기계·화학적 성질에 직관적으로 영향을 미치기 때문에 반드시 정밀하게 제어되어야 한다.

2차 정련은 연속주조 전 마지막 정련 공정이므로 매우 중요한 공정이다. 특히 LF 공정은 강종을 결정하며 비금속 개재물의 제어를 통해 강의 품질을 결정하는, 제강공정에서 필수불가결한 공정이므로 반드시 정확한 제어가 요구된다.

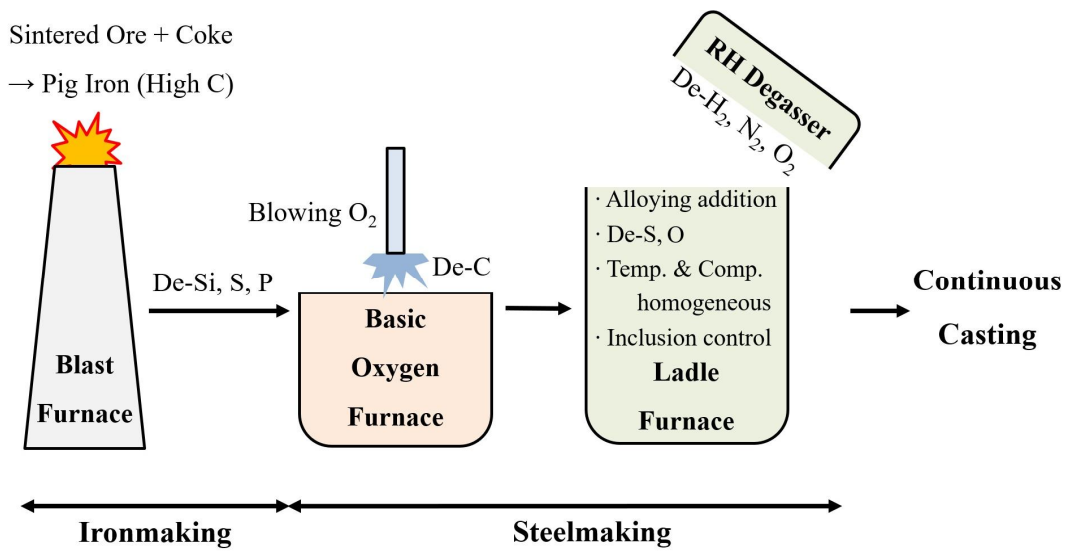


Fig. 1.1 Process schematic for ironmaking and steelmaking.

제 2 절 이전 연구

1. MgO·Al₂O₃ 개재물에 대한 실험적 연구

많은 종류의 비금속 개재물 중, 특히 MgO·Al₂O₃ 스피넬 개재물은 제강공정에서 가장 심각한 문제 중 하나이다 [5, 8]. 고용점, 저변형률을 가지고 있어 제품의 기계적 특성을 저하시킨다. 더불어 노즐에 대한 접착력이 다른 개재물에 비해 높아 노즐 막힘 현상을 야기한다 [9]. 이는 곧 제품의 품질 저하를 야기하며 공정 가동 문제를 초래할 수 있다. 따라서 많은 연구자들이 이러한 MgO·Al₂O₃ 개재물의 생성 기구를 규명하기 위한 많은 연구를 진행하였다.

이전 연구자들은 MgO·Al₂O₃ 개재물의 생성 기구를 규명하기 위해 슬래그의 영향 및 MgO 계 내화물의 영향에 대하여 조사하였다. Nishi 와 Shinme 는 304 스테인리스 강 15kg 에 고주파 유도로를 사용하여 실험하였는데, Al 탈산 중 Al₂O₃ 개재물 내 MgO 의 농도가 점점 증가함을 발견하였다. 위와 같은 결과는 용강 중 Mg 의 농도가 1mass ppm 이하에서도 일어날 수 있음을 보고하였으며, 더불어 Mg 의 용강으로의 확산속도가 슬래그의 조성에 큰 영향을 미치는 것을 알아냈다. 슬래그의 CaO/SiO₂, CaO/Al₂O₃ 비율 증가에 따라 MgO 의 활동도 증가하면서 Mg 의 확산 정도가 증가함을 밝혀냈다 [10]. Okuyama 등은 16%Cr-0.1%Al 을 함유하고 있는 20kg 의 용강에 Ar 분위기로 치환한 고주파 진공 유도 용해로를 사용하여 실험하였다. 이들은 Al₂O₃ 개재물에서 MgO·Al₂O₃ 개재물이 생성될 때, 슬래그로부터 공급된 Mg 에 의해 Al₂O₃ 개재물 중 Mg 의 농도가 증가하여 MgO·Al₂O₃ 개재물이 생성됨을 밝혔다 [11]. Park 과 Kim 은 CaO-Al₂O₃-MgO 슬래그의 영향을 알아보기 위해 Fe-16%Cr 합금을 MgO/MgO·Al₂O₃ 포화점에서 평형실험을 실시하였다. 그들은 용강 중 Al 이 MgO 로부터 MgO·Al₂O₃ 로의 변화에 영향을 미친다는 것을 밝혔다 [12]. Harada 등은 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비의 영향을 알아보기 위해 30kg 의 용강을 가지고 실험을 수행하였다. 이들은 용강에 Al 첨가 이후 개재물 중 MgO 의 농도가 증가함을 보였으며, MgO·Al₂O₃ 개재물을 관찰하였다고 보고하였다. 더불어 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비가 증가할 때, 슬래그 중 MgO 의 활동도가 증가하기 때문에 용강 중 Mg 의 확산속도가 증가하였다고 결론지었다 [13]. 더불어 Harada 등은 MgO 기반 내화물의 용손반응에 대해 규명하기 위해 실험을 진

행하였는데, 그들은 슬래그와 Mg 의 첨가 없이 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 개재물을 관찰하였는데, 이는 곧 MgO 기반의 내화물이 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 개재물의 생성에도 충분히 영향을 미칠 수 있음을 시사한다 [14]. 또한 Liu 등은 MgO/MgO-C 기반의 내화물의 영향을 알아보았는데, MgO/MgO-C 기반의 내화물이 용강 중에 Mg 을 공급하는데 영향을 미치는 것을 밝혀냈다 [15]. 이들의 다른 연구에서는, MgO 의 $MgO \cdot Al_2O_3$ 로의 확산도를 규명하기 위해 Al_2O_3 로드를 사용한 실험을 수행하였다. 그들은 Al_2O_3 로드의 표면에서 용강 중 Mg 의 확산에 의해 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 스피넬 입자가 생성되는 것을 밝혀냈으며, 이를 토대로 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 스피넬로의 MgO 의 확산도를 결론지었다 [16]. 더불어 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 개재물 뿐 아니라, 이 개재물의 Mg 농도가 더 높아져 MgO 계 개재물 까지 발견된 연구도 있다. Todoroki 와 Mizuno 는 304 스테인리스 강의 Al 탈산에 영향을 미치는 슬래그의 영향을 알아보기 위한 연구를 진행하였다. 위 연구에서 생성된 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 개재물 중 Mg 농도가 더 높아짐에 따라 소량의 MgO 계 개재물이 관찰되었다 [17, 18].

다양한 연구 결과를 바탕으로 LF 공정 중 생성되는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 개재물의 지배적인 생성 기구는 다음과 같으며 그림 1.2에 나타내었다. 먼저 탈산제로 투입되는 Al 에 의하여 Al_2O_3 개재물이 생성된다. 그 후 슬래그로부터 환원되고, MgO 기반 내화물로부터 용손되어 용강으로 공급된 Mg 이 Al_2O_3 개재물과 반응하여 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 개재물이 생성된다. 또한 생성된 $MgO \cdot Al_2O_3$ 계 개재물 중 Mg 의 농도가 더 높아지면 소량의 MgO 계 개재물이 생성되기도 한다. 즉 LF 공정에서는 시간에 따라 Mg-Al 계 개재물이 Al_2O_3 개재물로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 스피넬 개재물로, $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 MgO 개재물로 변화함을 알 수 있다. 이는 곧 LF 공정이 평형상태가 아님을 의미하며 더 정확하고 정밀한 제어 및 예측이 어렵다는 것을 의미한다.

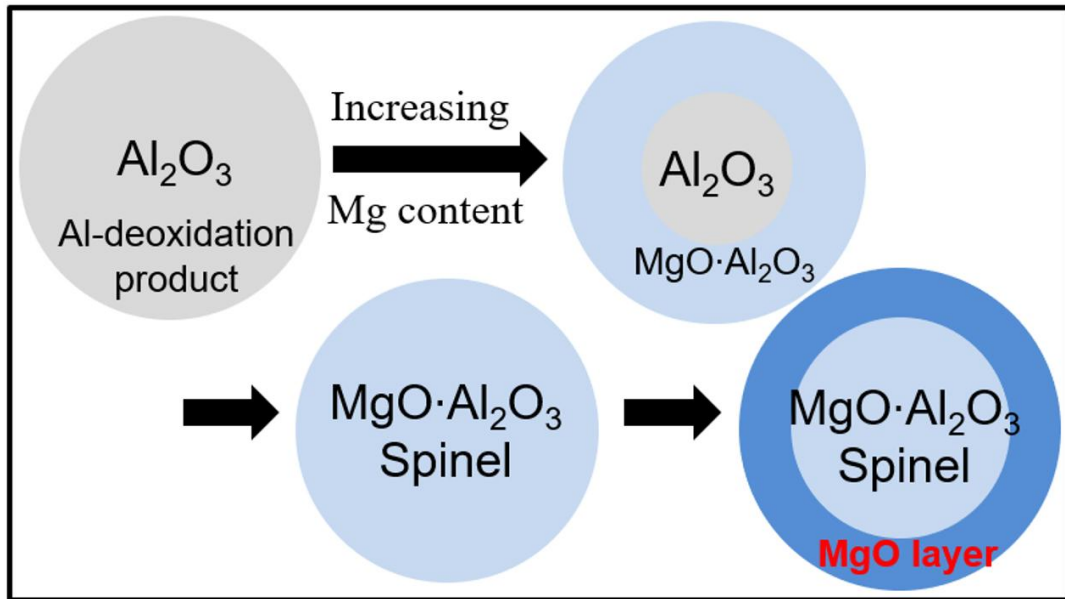


Fig. 1.2 Schematic for the mechanism of $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ spinel generation.

2. LF 공정 시뮬레이션 모델

실제 LF 공정에서는 용강/슬래그/비금속 개재물/첨가된 합금재료/내화물 간의 복잡한 반응이 동시 다발적으로 일어난다. 복잡한 동시 다발적 반응이 일어남에도 불구하고 고품질의 강을 생산하기 위하여 비금속 개재물의 제어가 요구되었고, 많은 연구자들이 2-1절에서 설명한 바와 같이 실험적 연구를 진행하였다. 하지만 수 g에서 수 십 kg 정도의 실험실 규모의 실험을 수 십 톤에서 수 백 톤의 실제 조업에 적용하기에는 많은 제한사항이 발생한다. 실험실 규모의 실험에서는 충분히 실험 환경을 제어할 수 있으나, 실제 조업에서는 규모가 커짐에 따라 환경 제어가 어려워지며, 그에 따라 많은 재화와 노동력, 시간 등 물리적 제약이 발생한다. 따라서 LF 공정의 동시다발적이고 복잡한 반응을 모두 고려하고 있는 시뮬레이션 모델이 필요하다. 몇 연구자들이 LF 공정에 대한 시뮬레이션 모델을 발표하였으며, 각 시뮬레이션 모델의 특징과 특성은 다음과 같다.

1984년 Robertson 등은 Coupled Reaction 모델을 발표하였다 [19, 20]. 이 모델의 가장 큰 의의는 현재의 많은 모델들에서도 개념적으로 차용하여 사용하고 있는 초기의 수학적 모델이라는 것이다. 위 모델에서는 반응이 일어나는 계면에서의 화학 반응은 매우 빠르며, 평형이라고 가정하였다. 반응 속도는 금속-슬래그 상의 물질 이동 속도에 의해 결정된다고 정의하였다. 초기 모델인 만큼 실험실 규모인 3 kg의 금속에 대하여 계산을 실시하였다. 위 모델의 더욱 세부적인 특징은 제 2장 모델 설명에서 이어진다.

2005년 Peter 등은 Metsim Model을 발표하였다 [21]. 시뮬레이션 프로그램인 Metsim을 사용하였으며 계산을 위한 열역학 데이터베이스는 Factsage를 기반으로 하였다. 반응 속도는 가스 교반과 Ladle 크기 등을 통해 구해진 교반에너지를 사용하여 물질 이동 계수를 구하게 된다. 123 톤 및 151 톤의 조업 결과와 시뮬레이션 결과가 잘 일치하였다.

이어 2008년 Coupled Reaction 모델을 응용하여 Graham과 Irons은 Cell 모델을 발표한다 [22]. 위 모델에서 열역학 데이터는 ArcelorMittal사의 CEQCSI(Chemical Equilibrium Calculation for the Steel Industry) software를 사용하였다. 위 모델에서의 반응 속도는 가스 교반 에너지를 통해 계산 된다. 165 톤의 공정 결과와 시뮬레이션 결과는 잘 일치하였다. 위 연구에서는 금속-슬래그 반응 및 탈황에 초점을 두었다.

2011년에는 Shu 등이 ICS 모델을 발표한다 [23, 24]. 위 모델은 탱크 재순환의 개념을 토대로 개발되었다. Ladle 내의 용강을 Plume 영역, Tank 1, Tank2 및 Tank 3의 영역으로 나누고 각 Tank 를 순환시키는 개념으로 모델이 계산 된다. 이를 기반으로 용강-슬래그 반응, 내화물의 용손반응, 개재물의 형성 및 가스 교환으로 인한 개재물의 부유제거를 고려하였다. 가장 큰 특징으로는 개재물의 부유 속도를 결정하여 계산되는 시뮬레이션이며, 각종 매개변수들은 공정 데이터를 통해 정해졌다. Ar 가스 유량과 Ladle 의 크기를 바탕으로 혼합 시간을 결정하고, 이 혼합 시간을 사용하여 물질의 양이 계산된다.

이후 2013년 Harada 등은 LF 모델을 발표한다 [25, 26]. 위 모델도 Coupled Reaction 모델을 기반으로 용강-슬래그, 용강-개재물 반응 뿐 아니라 내화물의 슬래그로의 용손 반응 역시 고려하였다. 더불어 공정간 개재물이 취할 수 있는 세 가지 거동(부유, 포집 및 응집)을 고려하여 각각의 속도를 정해 개재물의 거동이 계산된다. 개재물의 경우 Al_2O_3 , $MgO \cdot Al_2O_3$, $CaO-Al_2O_3$ 개재물 등의 생성을 고려하였다. 계산에 사용된 열역학 데이터베이스는 Factsage 를 사용하였다.

2015년 Galindo 와 Irons 은 2008년 발표한 Cell 모델의 개선 모델을 발표하였다 [27]. 위 모델에서는 내화물의 용손 반응은 고려되지 않았지만, Mg-Al 계 개재물의 생성이 고려되었다.

더불어 2015년에는 Kim 등이 2013년에 발표된 Harada 의 LF 모델을 개선한 모델을 발표하였다 [28]. 위 모델에서는 내화물의 용강으로의 용손 반응이 고려되었지만, 생성되는 개재물의 조성과 활동도는 고정된 값을 사용하였다.

2016년에는 Van Ende 등이 EERZ 모델을 발표하였다 [29]. 반응 계면을 고려하여 반응이 일어나는 영역을 계산하는 것이 EERZ 모델의 특징이다. 하지만 반응이 일어나는 영역은 최적화된 값을 사용하였다. 위 모델도 Al_2O_3 , $MgO \cdot Al_2O_3$, $CaAl_4O_7$ 및 $CaAl_{12}O_{19}$ 등의 각 개재물의 양은 계산이 되지만, 각 개재물의 농도와 활동도는 고정된 값을 사용하였다. 반응 속도의 경우 물질의 확산도를 사용하여 계산되었다.

이어서 2017년에는 Shin 등이 ReSMI 모델을 발표하였다 [30]. 위 모델은 EERZ 모델을 기반으로 개발된 모델이다. 용강-슬래그, 내화물-슬래그 및 개재물-용강 반응이 고려되었다. 반응 속도의 경우 매스밸런스를 이용한 평형분배비를 사용하여 물질이동계수를 계산하여 구하였다. 위 모델은 실험실 규모의 결과와 잘 일치함을 보였다.

같은 해인 2017년 Kumar 등은 EERZ 모델을 기반으로 한 모델을 발표하였다 [31]. 위 모델은 조업 규모 공정에 초점을 두고 개발된 모델이다. 용강의 물질 이동 계수는 고정된 초기 값을 사용하여 계산한다.

하지만 지금까지 발표된 몇 모델에서 각 개재물의 양은 계산되었지만 Al_2O_3 개재물로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로의 조성변화는 고려되지 않았고, 모두 고정된 농도 및 활동도를 통해 개재물이 생성되는 모델만 보고되었다.

물론 상기한 모델들과 같이, 용강/슬래그/개재물/내화물/합금원소 등의 복잡한 반응 중 여러 가지 반응을 고려하여 결과 값을 계산하는 모델이 아니더라도, LF 공정에서 한 가지 현상에 대해 특정하여 개발된 모델들도 존재한다. 2000년에 발표된 탈황, 탈산 제어에 초점을 맞춘 Andersson 등이 발표한 모델 [32]과 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 진화에 초점을 맞춘 Okuyama 등이 발표한 모델 [11], 이어 2005년 발표된 가스교반에 따른 개재물의 수, 반경 등이 담겨있는 Hallberg 등의 모델과 [33], 가스 유량에 따라 기포와 같이 제거되는 개재물에 대한 Aoki 등의 모델 [34], 또한 2009년 Brooks 등이 발표한 LF 공정 내 Droplet의 거동을 예측할 수 있는 모델 [35], 2015년에 Lou 등이 발표한 금속-슬래그 반응을 기반으로 한 가스 교반에 따른 탈황능에 대한 모델 [36], 이어서 2017년에 발표된 Ca-Al 계 개재물의 진화에 초점을 맞춘 Tabatabaei 등의 모델 [37], MgO 기반 내화물 용손 모델을 다룬 Huang 등의 모델 [38], Ladle의 온도 변화를 예측한 Wang 등의 모델 [39] 등도 발표되었다. 물론 추후 이러한 모델들을 서로 결합하여 더 발전된 모델을 개발해야 할 필요성이 있다.

제 3 절 연구 목적

LF 공정에서 가장 큰 문제 중 하나인 $MgO \cdot Al_2O_3$ 스피넬 개재물은 Al_2O_3 개재물에 용강 중 Mg 가 공급되어 생성되기 때문에 공정 중 정밀한 제어를 통해 스피넬 개재물의 생성을 억제해야한다. 하지만 시간에 따라 변화하는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 스피넬 개재물의 조성은 LF 공정이 평형상태가 아님을 의미하며 이는 공정의 정밀한 제어를 어렵게 만든다. 이 뿐 아니라, LF 공정에서는 용강/슬래그/비금속 개재물/첨가된 합금재료/내화물 간의 복잡한 동시 다발적 반응으로 인해 정밀한 공정 예측이 더욱 어렵다. 따라서 이러한 복잡한 반응을 고려한 시물레이션 모델이 필요하다. 하지만 현재까지 발표된 시물레이션 모델에서, 이러한 동시다발적이며 복잡한 반응을 고려하면서 동시에 Al_2O_3 개재물로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로의 조성변화 및 양적변화를 동시에 예측하여 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 거동을 예측할 수 있는 모델은 발표된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 Coupled Reaction 모델을 응용하여 개발한 2차 정련 LF 공정 반응 모델을 사용하여 용강, 슬래그 및 개재물의 조성 변화 및 양적 변화를 예측할 수 있는 시물레이션 모델을 개발하였다. 더불어 본 모델은 Al_2O_3 개재물로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로의 개재물 변화 현상을 고려하여 더 정밀한 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 거동 예측을 할 수 있다. 더불어 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로부터 MgO 개재물로의 변화 역시 고려되었다. 또한 본 연구에서 개발한 반응 모델을 응용하여, 제품의 품질과 공정 운영에 악영향을 미치는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 생성 거동에 미치는 슬래그 중 CaO/SiO₂의 비와 CaF₂의 영향에 대하여 열역학적으로 고찰하였다.

제 2 장 모델 설명

제 1 절 2차 정련 LF 공정 반응 모델

본 연구에서는 Coupled Reaction 모델을 응용하여 2차 정련의 LF 공정 반응 모델을 개발하였다. 본 모델은 크게 5가지의 반응을 고려하고 있다. 전체적인 반응의 모식도는 그림 2.1에 나타내었다.

- (a) 용강과 슬래그 간의 반응
- (b) 용강과 슬래그로부터 생성된 개재물 간의 반응
- (c) MgO 기반 내화재의 용강 및 슬래그로의 용손 반응
- (d) 합금원소 첨가에 의한 탈산 반응
- (e) 개재물의 다양한 거동
 - (슬래그로의 부유, 슬래그로부터의 포집, 개재물간의 응집)

Coupled Reaction 모델은 공정이 평형이 아니며, 동시에 여러 가지 반응을 고려할 때 사용된다. 본 모델에서 Coupled Reaction 모델은 용강-슬래그, 용강-개재물의 반응을 고려하는 데 사용되었으며, 반응이 일어나는 각 계면에서는 평형이라는 조건이 가정되었다. 그리고 각 계면에서의 반응은 Double film 이론을 통하여 용강-슬래그, 용강-개재물의 반응이 고려된다 [19, 20]. 이 이론에서 각 반응이 일어나는 계면에서의 화학반응은 매우 빠르며, 따라서 모든 반응이 평형임을 가정하였다. 반응이 일어나는 상에서의 성분에 대한 물질 이동은 임의로 설정한 벌크 영역과 계면 영역에서 이루어진다. 벌크 영역과 계면 영역의 적절한 비율은 각각 0.8과 0.2로 보고되었다 [25, 26]. 이러한 Double film 이론은 LF 공정에 대한 반응 모델을 속도론적으로 해석하는 데 매우 유용하게 사용되어 왔다 [19, 20, 22 25-28].

식 2.1부터 2.5는 Double film 이론을 나타내고 있다. 예를 들어, 용강 중 한 원소 M이 용강 중 산소와 반응하는 산화 반응은 식 2.1과 같다.



여기서 [i]는 용강 중의 성분 i를 의미하며, n은 전자 수, MO_n 은 생성된 산화물(슬래그 상)을 의미한다. Double film 이론에서 용강과 슬래그의 벌크 영역과 계면 영역의 물질 전달은 각각 식 2.2 및 2.3과 같이 나타낼 수 있다.

$$J_M = (k_m \cdot \rho_m / (100M_M)) \{ [\%M]^b - [\%M]^i \} \quad (2.2)$$

$$J_M = (k_s \cdot \rho_s / (100M_{MO_n})) \{ (\%MO_n)^i - (\%MO_n)^b \} \quad (2.3)$$

여기서 k_m 과 k_s 는 각각 용강과 슬래그 상의 물질 전달 계수 (m/s), ρ_m 과 ρ_s 는 용강과 슬래그의 밀도 (kg/m^3), M_M 과 M_{MO_n} 은 용강 상의 성분과 슬래그상의 성분에 대한 각 성분별 원자량 및 분자량 (kg/mol), $[\%M]$, $(\%MO_n)$ 은 용강과 슬래그상의 각 성분의 농도 (mass%), b는 벌크 영역, i는 계면 영역을 의미한다. 식 2.2와 2.3에서 각 성분의 물질 이동에 대한 구동력은 벌크 영역과 계면 영역의 농도 차에 의해 표현된다. 식 2.2와 2.3은 다시 식 2.1의 평형 반응에 기초하여 식 2.4와 같은 평형관계식으로 나타낼 수 있다.

$$E_M = (\%MO_n)^i / \{ [\%M]^i - a_O^{i(n)} \} \\ = 100 \cdot C \cdot M_{MO_n} \cdot f_M \cdot K_M / (\rho_s \cdot \gamma_{MO_n}) \quad (2.4)$$

여기서 a_O 는 성분 M에 대한 산소의 활동도를 의미하며, C는 슬래그상의 총 몰수, f_M 은 성분 M에 대한 활동도 계수, K_M 은 M의 반응에 대한 평형상수, ρ_s 는 슬래그상의 밀도, γ_{MO_n} 은 슬래그 성분 MO_n 에 대한 활동도 계수를 의미한다. 용강 중 성분 M에 대한 활동도 계수는 일본 JSPS의 열역학 데이터를 사용하였으며 [40], 슬래그와 개재물 등 MO_n 으로 표기되는 산화물의 활동도 계수인 γ_{MO_n} 값은 열역학 데이터베이스 소프트웨어인 Factsage를 사용하여 계산한다. 반응에 참여한 모든 물질 이동에 대한 균형을 고려하기 위해 식 2.5가 사용되었다.

$$\sum J_M = 0 \quad (2.5)$$

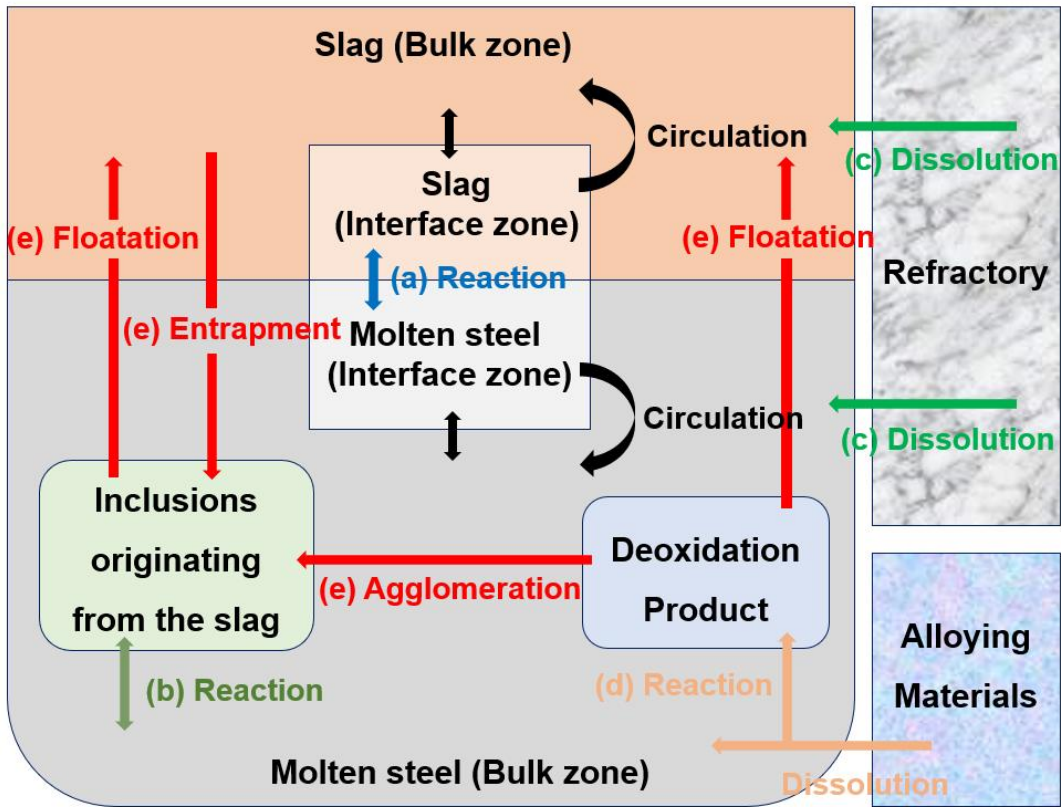
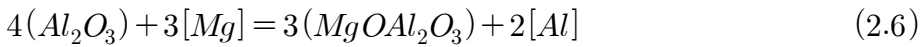


Fig. 2.1 Schematic diagram of LF reaction model.

제 2 절 Mg-Al 계 개재물의 변화

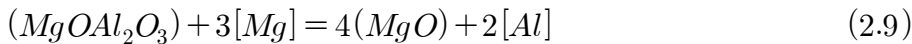
1. Mg-Al 계 개재물의 상 안정도

본 모델은 Mg-Al 계 개재물의 조성 변화를 고려하고 있다. 시간의 흐름에 따라 Al_2O_3 개재물로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물, 그리고 MgO 개재물 까지 열역학적으로 안정한 상의 개재물이 생성되도록 상안정도의 개념이 본 모델에 추가 되었다. 상안정도에 서의 각 경계를 계산하기 위해 다음과 같은 식이 사용되었다.



$$\log K_{(2.6)} = 34.37 + 46950/T \quad (2.7)$$

$$[Mg]^{spinel*} = (K_{(2.6)}) \cdot \frac{a_{MgOAl_2O_3}^3}{a_{Al_2O_3}^4} \cdot \frac{f_{[Al]}^2}{f_{[Mg]}^3} \cdot [Al]^2)^{1/3} \quad (2.8)$$



$$\log K_{(2.9)} = 33.09 - 50880/T \quad (2.10)$$

$$[Mg]^{MgO*} = \left(\frac{1}{K_{(2.9)}} \cdot \frac{a_{MgO}^4}{a_{MgOAl_2O_3}} \cdot \frac{f_{[Al]}^2}{f_{[Mg]}^3} \cdot [Al]^2 \right)^{1/3} \quad (2.11)$$

여기서 T는 온도 (K), a는 성분의 활동도, f는 용강 성분 에 대한 활동도 계수를 의미한다. 또한 *은 평형상태를 의미하여 spinel*은 $Al_2O_3/MgO \cdot Al_2O_3$ 의 반응에서 평형상태를, MgO*은 $MgO \cdot Al_2O_3/MgO$ 의 반응에서 평형상태를 의미한다. 식 2.6과 2.9는 각각 $Al_2O_3/MgO \cdot Al_2O_3$ 와 $MgO \cdot Al_2O_3/MgO$ 의 상평형 경계를 의미한다. 식 2.7과 2.10은 식 2.6과 2.9에 대한 평형상수 K 값을 의미하며 보고된 값을 사용하였다 [8]. 식 2.6과 2.9는 각 반응의 평형상태를 가리키는 Mg 농도인 $[Mg]^{spinel*}$ 와 $[Mg]^{MgO*}$ 을 사용한 식

2.8과 2.11로 변형될 수 있다. 식 2.8과 2.11에서 사용된 각 활동도의 값은 보고된 값 [41]을 사용하였으며, 나머지 모든 변수는 모델 내에서 계산되어진다.

상기한 계산식들을 사용하여 Al_2O_3 , $MgO \cdot Al_2O_3$ 와 MgO 개재물은 각각 다음 조건에 따라서 생성된다. 용강 중 Mg 농도가 $[Mg]^{spinel*}$ 값 보다 작으면 Al_2O_3 개재물이 안정하다. 반면에 용강 중 Mg 농도가 $[Mg]^{spinel*}$ 값과 $[Mg]^{MgO*}$ 값 사이에 위치한다면 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 안정하다. 만약, 용강 중 Mg 농도가 $[Mg]^{MgO*}$ 값 보다 크다면 MgO 개재물이 안정하다.

2. Mg-Al 계 개재물 중 MgO 농도의 변화

탈산제로 투입된 Al 혹은 용강 중 존재하는 Al에 의해 Al_2O_3 개재물이 생성된다. 그 후 Al_2O_3 개재물 중 Mg 의 농도가 증가함에 따라 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물, MgO 개재물 등으로 개재물 변화가 이어진다. Mg-Al 계 개재물 내 증가하는 Mg 농도를 고려하기 위해 식 2.12와 같은 반응속도 식을 사용할 수 있다.

$$\frac{d[Mg]^{Mg-Al}}{dt} = k_{[Mg]}^{spinel} \cdot \frac{A}{V} \cdot ([Mg]^b - [Mg]^*) \cdot \frac{M_{MgO}}{M_{Mg}} \quad (2.12)$$

여기서 $[Mg]^{Mg-Al}$ 은 Mg-Al 계 개재물로 공급되는 Mg 의 농도, t 는 시간 (s)을 의미하고, $k_{[Mg]}^{spinel}$ 은 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로 공급되는 Mg 의 물질 이동 계수 (m/s), A 는 용강과 개재물간의 총 반응 면적 (m^2), V 는 용강의 부피 (m^3), $[Mg]^b$ 는 용강 중 Mg 의 농도, $[Mg]^*$ 는 식 2.8과 2.11로 정의되는 각각의 상평형 상태에서의 Mg 농도, M_i 는 원소 i 에 대한 분자량을 의미한다. $k_{[Mg]}^{spinel}$ 의 값에 대한 정의는 후술되며, A 는 생성되는 총 개재물의 수와 개재물의 겉면적의 곱으로 구할 수 있다. Mg-Al 계 개재물 중 증가된 Mg 의 농도는 Mg-Al 계 개재물이 산화물계 개재물이기 때문에 증가된 MgO 의 농도를 구하여야 한다. 따라서 이를 보정하기 위해 MgO 와 Mg 의 분자량을 각각

곱해주고 나누어 주었다. 더불어 평형상태의 농도인 $[Mg]^*$ 은 크게 세 가지 경우로 나뉘어 계산 된다. Al_2O_3 개재물이 생성될 때, $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 생성될 때, MgO 개재물이 생성될 때로 구별한다. 먼저 Al_2O_3 개재물이 생성될 때를 고려해보면 다음과 같다. $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 생성원인을 살펴보면 Al_2O_3 개재물 중 Mg 의 농도가 증가함에 따라 생성된다. 즉 앞서 설명한 상 안정도에서, 용강 중 Mg 의 초기 농도가 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물 안정영역에서부터 위치하더라도 Al_2O_3 개재물은 항상 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물보다 먼저 생성되어야함을 의미한다. 따라서 이를 모델 내에서 제어하기 위해 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 생성되기 전에는 $[Mg]^*$ 값을 0으로 가정하였다. 다음 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 생성될 때를 고려하면 $[Mg]^*$ 값은 식 2.8의 $[Mg]^{spinel*}$ 값을 사용한다. 마찬가지로 MgO 개재물이 생성될 때를 고려하면 $[Mg]^*$ 값은 식 2.11의 $[Mg]^{MgO*}$ 값을 사용한다.

다음은 스피넬 개재물로 공급되는 Mg 의 물질 이동 계수인 $k_{[Mg]}^{spinel}$ 의 값에 대한 설명이다. $k_{[Mg]}^{spinel}$ 은 다음과 같이 정의할 수 있다 [27].

$$k_{[Mg]}^{spinel} = \frac{Sh \cdot D_{MgO}^{spinel}}{d} \quad (2.13)$$

$$Sh = 2 + 0.6 \cdot Re^{1/2} \cdot Sc^{1/3} \quad (0 \leq Re < 200, 0 \leq Sc < 250) \quad (2.14)$$

식 2.13은 $k_{[Mg]}^{spinel}$ 값에 대한 정의이며 Sh 는 셔우드 수, D_{MgO}^{spinel} 은 MgO 의 스피넬로의 확산도 (m^2/s), d 는 개재물의 평균 직경 (m)을 의미한다. D_{MgO}^{spinel} 의 값은 보고된 값[16]을 사용하였으며, 본 연구에서 개재물의 평균 직경은 실제 공정에서 발견되는 개재물의 평균 크기인 $10\mu m$ 로 가정하였다. $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 MgO 개재물로 조성변화를 하더라도, MgO 개재물로의 Mg 의 확산속도는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로의 Mg 확산속도와 같다고 가정하여 계산하였다. 셔우드 수는 레이놀즈 수 (Re)와 슈미트 수 (Sc)를 사용한 식 2.14를 통해 정의될 수 있다 [42]. 본 모델에서는 Ar 가스 교반을 통해 용강 내의 순환 속도를 계산하여 레이놀즈 수와 슈미트 수를 다음과 같이 계산할 수 있다.

$$Re = \frac{\rho u d}{\mu} \quad (2.15)$$

$$Sc = \frac{\mu}{\rho D} \quad (2.16)$$

$$u = 19.9 \cdot \frac{Q_B}{d_c^2} \cdot \left(\frac{g d_c^5}{Q_B^2}\right)^{0.24} \cdot \left(\frac{H}{d_c}\right)^{0.20} \quad (2.17)$$

$$\mu = \left(\frac{1.7 \cdot 10^{-7} \cdot \rho^{2/3} \cdot T^{1/2} \cdot M^{-1/6}}{\exp\left(\frac{2.65 \cdot T^{1.27}}{RT}\right)}\right) \cdot \exp\left(2.65 \cdot \frac{T^{1.27}}{RT}\right) \quad (2.18)$$

레이놀즈 수와 슈미트 수는 식 2.15와 2.16으로 정의된다. 여기서 ρ 는 용강의 밀도 (kg/m^3), u 는 용강의 이동속도 (m/s), μ 는 용강의 동점성 ($\text{g/m}\cdot\text{s}$), D 는 확산도 (m^2/s)를 의미한다. u 는 다시 식 2.17로 정의되며 본 모델에서는 상기한 바와 같이 Ar 가스교반에 의한 용강의 이동속도로 정의하였다. 식 2.17에서 Q_B 는 가스 유량 (m^3/s), d_c 는 로의 반경 (m), g 는 중력 가속도 (m/s^2), H 는 로의 깊이 (m)를 뜻한다 [43]. 용강의 동점성인 μ 는 식 2.18과 같이 일반식에 의해 정의될 수 있다 [44]. R 은 기체 상수 ($\text{J/mol}\cdot\text{K}$)를 의미한다.

상기한 바를 종합하여 식 2.12를 계산하면 Mg-Al 계 개재물로 공급되는 Mg의 양을 계산하여, 시간의 흐름에 따른 Mg-Al 계 개재물의 농도변화를 계산할 수 있다.

3. Mg-Al 계 개재물 중 활동도의 변화

반응의 평형을 고려할 때 각 성분의 조성 의존성은 활동도에 의해 표현되기 때문에, 활동도는 열역학적인 관점에서 매우 중요한 요소 중 하나다. Fujii 등은 Al_2O_3 , $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$, MgO 상에서 각 상의 농도 변화에 따른 활동도의 변화를 보고하였다 [41]. 본 모델은 보다 정확한 양의 개재물을 계산하기 위하여 Mg-Al 계 개재물의 농도 변화에 따른 활동도의 변화를 그림 2.2와 같이 적용하였다. 개재물의 활동도를 적용하기 전에 먼저 고려해 봐야 할 점은, 실제 공정에서 개재물의 양은 전체 용강 대비 ppm 단위의 매우 적은 양이기 때문에 그 활동도는 1/100, 1/1000 단위에도 매우 민감하게 작용할 수 있다. 따라서 그림 2.2의 활동도를 적용하기 위해 일반적인 자연로그를 사용한 추세식을 사용하지 않고, x 축인 Mg-Al 계 개재물의 농도를 각 구간으로 수십 회 이상 나누고 나뉜 각 구간을 직선 연결하여 1차식으로 나타낸 값을 사용하였다. 그림 2.2에서 Al_2O_3 saturation 영역은 Al_2O_3 개재물 안정영역을 나타내며, MgO saturation 영역은 MgO 개재물의 안정영역을 나타낸다.

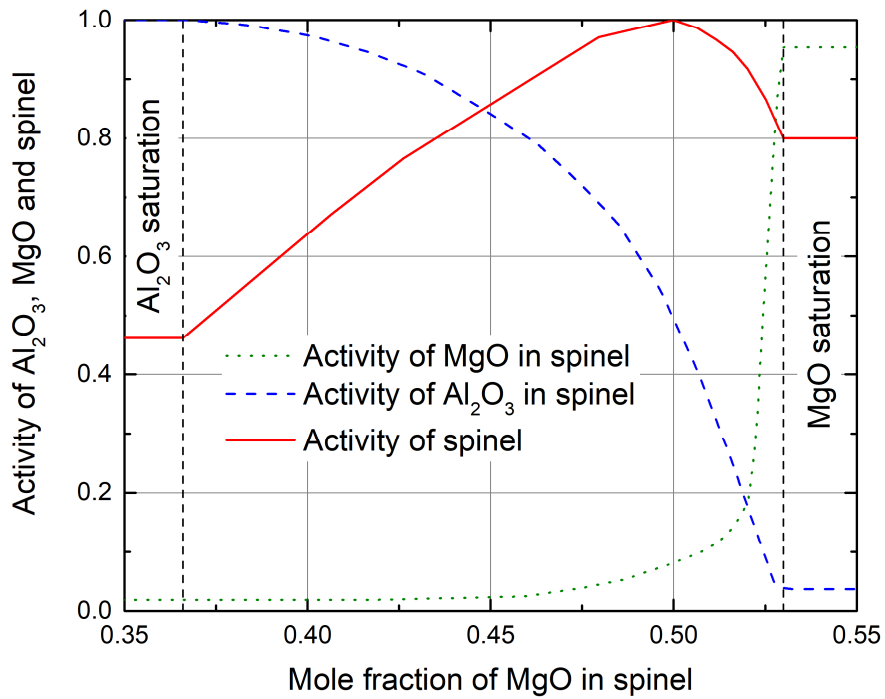


Fig. 2.2 Activity changes in Mg-Al system inclusion.

제 3 절 계산 조건

실제 조업 데이터는 각 철강회사 고유의 데이터이기 때문에 대부분 비공개 상태를 유지한다. 본 모델의 유효성과 신뢰성을 검토하기 위해 ICS 모델에서 보고한 210 톤의 실제 공정 값을 사용하여 시뮬레이션을 구동하였다 [24]. ICS 모델의 경우 서론에서 서술한 바와 같이 개재물의 제거 속도를 입력하여 개재물의 부유 거동에 초점을 맞춰 계산한다. 반면에 본 모델에서는 개재물의 제거 속도 뿐 아니라 다양한 거동(슬래그로의 부유, 슬래그로부터의 포집, 개재물간의 응집)을 고려하였다. 본 모델의 슬래그로의 부유 속도와 ICS 모델의 개재물 제거 속도는 개념적으로 동일한 속도이기 때문에, ICS 모델의 부유속도와 동일하게 설정하였다. 이 외의 개재물 거동 속도는 이미 보고된 속도를 사용하였다. [25, 26, 28] 본 모델은 용강 중 C, Ni, Mn, Cr, Si, Al, Mg, Ca, O, S 등의 성분들을 고려하고 있으며, 슬래그 중 CaO, SiO₂, Al₂O₃, MgO, MnO, FeO, Cr₂O₃, CaF₂ 등의 성분들을 고려하고 있다. 이전 연구[25, 26]에서는 고려되지 않았던 슬래그 성분인 CaF₂가 본 모델에서는 추가적으로 고려된다. 실제로 슬래그 중 CaF₂는 슬래그의 점도와 용점에 영향을 미치며 탈황능에도 영향을 미치기 때문에 실 조업에서 많이 쓰이는 슬래그 성분으로 보고되었다 [45, 46]. 전술한바와 같이 계산을 위한 슬래그 중 CaF₂의 활동도 계수는 열역학 데이터베이스 프로그램인 Factsage 를 사용하여 계산하였다. 자세한 계산 조건은 표 2.1에 나타나 있으며, 본 모델의 개재물 거동 속도는 표 2.2에 나타내었다.

Table 2.1 Calculation conditions at the initial state.

Mass of steel and slag	Steel : 210 ton, Slag : 2.5 ton
Initial composition of steel (before 2 nd de-oxidation reaction)	C: 0.11%; Mn: 0.90%; Cr: 0.24%; Si : 0.38%; Al : 0.01%; O: 13ppm
Initial composition of slag (before 2 nd de-oxidation reaction)	CaO: 54%; SiO ₂ : 12%; Al ₂ O ₃ : 22%; MgO: 8%; MnO: 0.5%; FeO: 0.5%; CaF ₂ : 4%
De-oxidation alloying	Al 0.13 ton at 10 s
Gas flow rate	Ar soft blowing, 133 Nl/min
Mass transfer coefficient ratio (Metal/Slag)	2
Area of furnace (cm ²)	80384
Calculation step (s)	2
Calculation time (s)	1200

Table 2.2 Inclusion behavior parameters of ICS model and the current model.

	Inclusion type	Al ₂ O ₃		Spinel	Liquid inclusion
		<10 min	>10 min		
ICS model	Separation rate	20% per step (5 s)	5% per step (5 s)	3% per step (5 s)	5% per step (5 s)
The current model	Floataion rate	4% per sec	1% per sec	0.6% per sec	1% per sec
	Entrapment of slag in molten steel				10 ⁻⁷ % per sec
	Agglomeration of inclusions	0.1% per sec			

제 3 장 결과 및 고찰

표 2.1과 표 2.2의 계산 조건을 사용한 계산 결과를 제 3장에 도출하였다. 1절에서는 용강과 슬래그의 조성을 예측함으로써 본 모델의 신뢰성을 나타낸다. 2절에서는 표 2.2에 나타난 개재물 거동 속도의 민감도를 알아보고, 개재물의 양과 상 안정도를 고려해 본다. 3절에서는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 변화, 4절에서는 Al_2O_3 개재물로부터 MgO 개재물까지의 전체적인 개재물의 조성 변화 및 양적 변화를 평가하였다.

제 1 절 모델의 신뢰성

표 2.1과 표 2.2의 계산 조건을 사용하여 본 모델을 시뮬레이션 하였다. 그림 3.1과 그림 3.2는 각각 시간에 따른 용강 중 Al 과 O 의 농도 변화를 나타낸다. 본 모델의 계산 결과를 보고된 ICS 모델의 계산 결과와 비교하였다 [23, 24].

그림 3.1의 계산 결과에서, 본 모델의 경우 초기 Al 의 농도는 Al 탈산제 투입으로 인해 급격히 증가함을 보인다. 그 후 150초경부터 Al 의 산화반응에 의해 Al 의 농도가 감소함을 보인다. ICS 모델의 경우 서론에서 서술한 바와 같이 용강을 탱크 1, 탱크 2, 탱크 3 및 Plume 영역으로 나누어 계산하였다. 두 모델에서 모두 Al 의 최고 농도는 약 0.07 mass%를 가리켰으며, 1200초의 공정 결과와 잘 일치하였다.

그림 3.2에서 본 모델의 경우, 탈산제로 투입된 Al 에 의해 용강 중 O 가 반응하여 농도가 감소함을 보인다. 150 ~ 300초 구간의 경우, 시뮬레이션 시간 단축을 위해 본 모델의 계산 간격을 2 s 로 설정해 두었기 때문에 다소 발산하는 경향이 보이지만, 더욱 정밀한 계산을 위해 계산 간격을 감소시킬 수 있다. ICS 모델의 경우에도 Al 첨가 이후 O 농도가 급격히 감소함을 보인다. 두 모델에서 모두 1200초의 공정 결과와 잘 일치함을 보였다.

그림 3.3은 시간에 따른 슬래그의 농도 변화를 나타낸다. 두 모델의 계산 결과에서, 시간의 흐름에 따라 슬래그 중 Al_2O_3 가 증가함을 보였다. Al 첨가 이후 Al 이 용강 중 O 와 반응하여 대부분 슬래그로 부유하기 때문이다. 하지만 ICS 모델의 경우 1200초의

공정 결과와 다소 차이를 보였으나, 본 모델의 경우 1200초의 공정 결과와 잘 일치함을 보였다. 그 외에도 두 모델에서 모두 1200초의 공정 결과와 CaO, SiO₂ 등의 계산 결과가 잘 일치함을 보였다. 슬래그 중 MgO의 농도의 경우 두 모델에서 모두 감소하는 경향을 보였으나, 감소 폭이 다른 성분들에 비해 크지는 않았다.

본 모델에서 그림 3.1, 3.2 및 3.3의 계산결과는 모두 1200초의 공정결과와 잘 일치함을 보였다. 따라서 본 모델은 표 2.1의 210톤의 조업데이터를 사용하여 시뮬레이션 한 결과와 공정 결과가 잘 일치하는 신뢰도를 보였다.

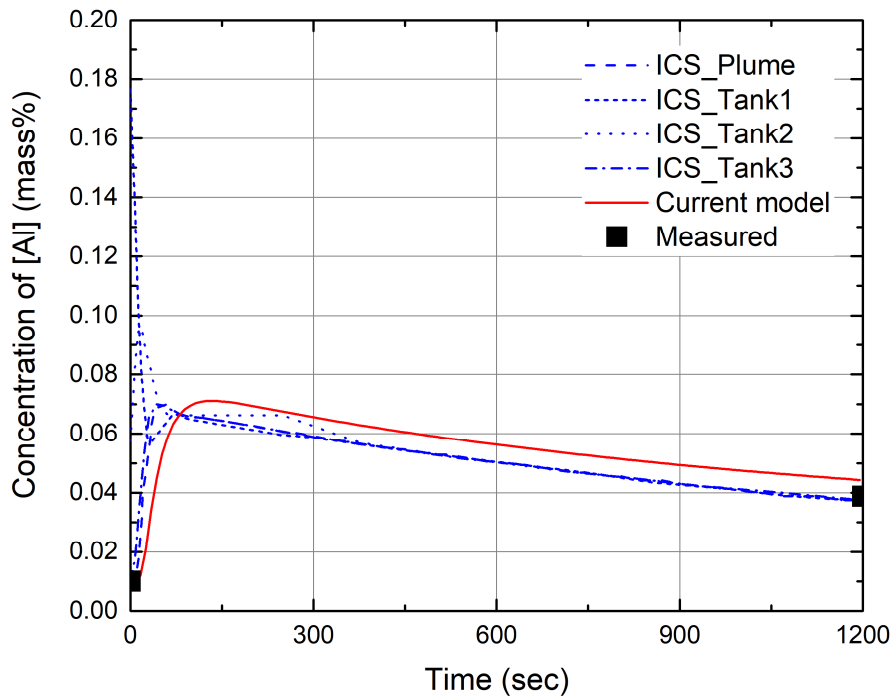


Fig. 3.1 Concentration changes of Al in the molten steel.

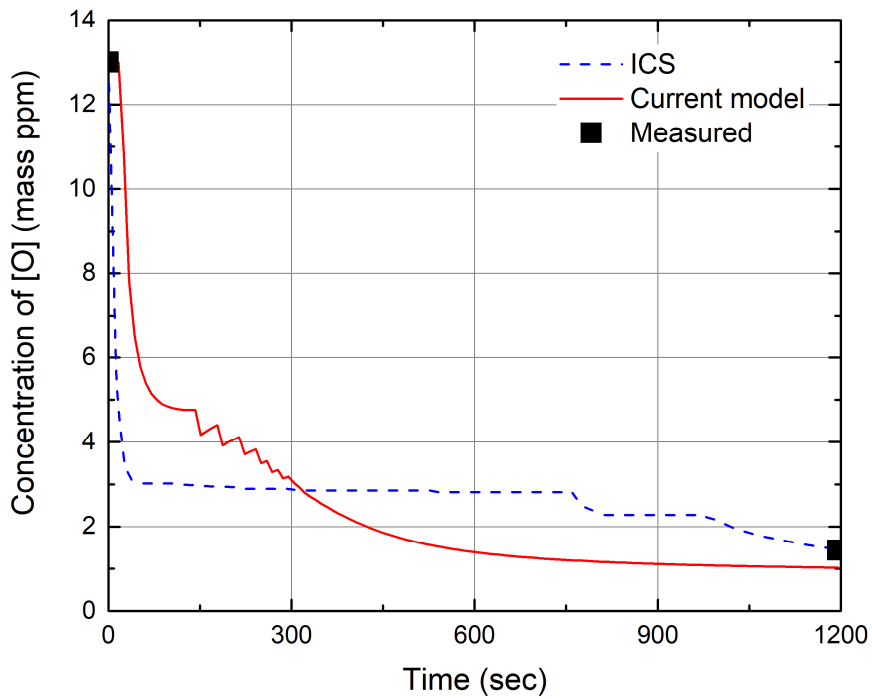


Fig. 3.2 Concentration changes of O in the molten steel.

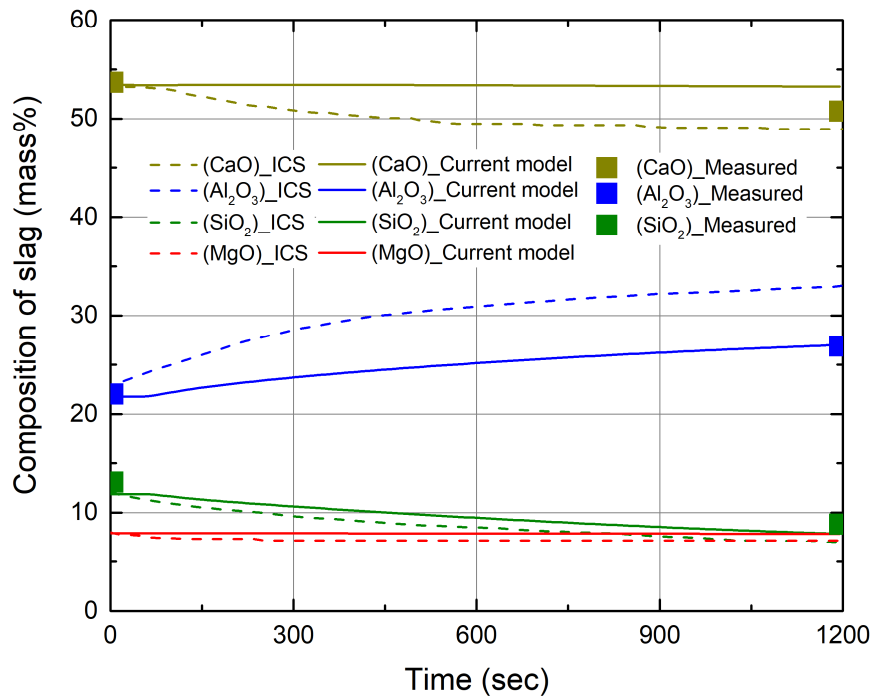


Fig. 3.3 Compositional changes in the slag (1200 sec).

제 2 절 개재물 거동의 민감도

비금속 개재물의 경우, 국부 최대 질량 값을 모두 더하더라도 용강에 수 ppm 내지 수 십 ppb 단위로 존재한다. 따라서 개재물의 거동 속도를 바꾸더라도 용강 및 슬래그의 계산 결과에는 거의 영향을 미치지 않는다. 하지만 서론에서 서술한 바와 같이 이러한 극소량의 개재물들이 철강 제품의 품질에 악영향을 미치기 때문에 반드시 정밀하게 제어해야만 한다. 하지만 현재까지 개재물의 정확한 조성과 질량을 분석하는 방법은 보고된 바 없다. 따라서 개재물의 조성 변화와 양적 변화는 정확한 수식을 적용한 시뮬레이션 모델에 의존할 수밖에 없다. 따라서 본 연구에서는 개재물의 조성 변화와 양적 변화를 보고된 ICS 모델과 비교하여 고찰한다. 만약, 개재물의 조성 변화와 양적 변화에 대한 정확한 데이터가 주어진다면, 본 모델은 더욱 최적화될 수 있다.

본 절에서는 Mg-Al 계 개재물 생성에 있어서, 개재물의 조성변화와 조성변화에 따른 활동도의 변화의 영향을, 후술할 제 3절에서 알아보기 위해 제 2장 2절에서 설명한 부분을 적용하지 않고 시뮬레이션 한 결과를 나타내었다. 제 2장 2절에서 설명한 개재물 변화에 대한 더욱 자세한 고찰은 다음 제 3절에서 후술된다. 더불어 제 2절의 계산 결과는 Al_2O_3 개재물 중 MgO의 농도 변화를 고려하지 않아 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 몰분율은 Al_2O_3 0.5, MgO 0.5로 고정되었으며, 그에 따른 Mg-Al 계 개재물 중 Al_2O_3 와 MgO의 활동도 역시 고정되었다.

1. 개재물 거동 속도의 변화

표 2.2의 개재물 거동 속도를 사용하여 시뮬레이션 한 결과는 그림 3.4와 같다. 그림 3.4는 총 개재물의 조성 변화를 나타내며, 본 모델의 계산 결과에서 약 210초 이후 총 개재물 중 Al_2O_3 농도가 급격히 감소함과 동시에 MgO의 농도가 급격히 상승하는 것을 보인다. 하지만 공정 초기와 공정 후기 ICS 모델의 계산 결과와 비슷한 값을 보인다.

따라서 각 개재물의 거동 속도 변화에 따른 영향을 알아본다. 표 3.1은 슬래그로부터 부유한 Al_2O_3 개재물의 속도를 나타낸다. 본 모델의 계산 조건을 A, B, C로 나누었다. 10분 이전의 개재물 부유 속도를 8%, 4%, 2%로 변화시켰으며 10분 이후의 개재물 부유 속도를 2%, 2%, 1.4%로 변화시켰다. Al_2O_3 개재물 부유 거동을 10분 이전, 이후로 나눈 이유는 Al_2O_3 Cluster의 형성을 고려하기 때문이다. 탈산제로 투입된 Al은 용강 중 O와 반응하여 대부분 Al_2O_3 형태로 슬래그로 부유하게 된다. 이 때, 슬래그로 부유하지 못한 Al_2O_3 는 용강 중의 비금속 개재물로 형성된다. 하지만 Al_2O_3 형성 초기 Cluster 형태를 보이는 큰 형태의 Al_2O_3 개재물들이 형성되며, 이 Cluster 들은 대부분 부유하여 용강 중에서 제거된다. 표 3.1의 개재물 부유 속도를 적용한 계산 결과는 그림 3.5에 나타내었다.

그림 3.5에서 Al_2O_3 cluster의 부유속도를 감소시켰더니, 공정초기 매우 급격히 감소하는 Al_2O_3 농도가 더욱 완만히 감소함을 보였다. 표 3.1의 C 조건보다 개재물 부유 속도를 더 낮추더라도 총 개재물 중 Al_2O_3 와 MgO의 농도는 현저한 변화를 보이지는 않는다.

다음은 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 부유속도에 대한 영향이며, 표 3.2에 계산 조건이 나타나 있다. ICS 모델의 계산 결과와 가장 근접한 표 3.1의 조건 C를 택하고, $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물 부유 속도들을 변경하였다. 계산 결과는 그림 3.6에 도시되어 있다. $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 부유 속도 증가로 인해 300초 이후로 증가하는 총 개재물의 MgO 농도가 더욱 완만히 증가함을 보이고 있다. 이는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 용강 중에서 부유하여 제거되었기 때문이다.

각각의 개재물들은 용강 중에서 서로 응집하는 현상을 보이기도 하는데, 본 모델에서는 이를 고려하기 위해 개재물 응집 속도를 적용하였고 표 3.3에 나타내었다. 또한 ICS 모델 결과와 비슷한 C3의 조건에서 개재물 응집속도를 변경하였다. 계산 결과는 그림 3.7에 나타내었다. 개재물 응집 속도를 감소시킴에 따라 총 개재물 중 Al_2O_3 의 농도와 MgO의 농도가 더욱 완만하게 감소하고 증가하여 ICS 모델의 계산 결과와 근접하였다.

상기한 바를 종합하면 총 개재물의 구성에 영향을 미치는 본 모델의 개재물 거동 속도의 영향을 알아보았으며, 보고된 ICS 모델과의 총 개재물의 구성을 비교하였다. 따라서 최적화된 개재물 거동 속도의 값은 표 3.4와 같다.

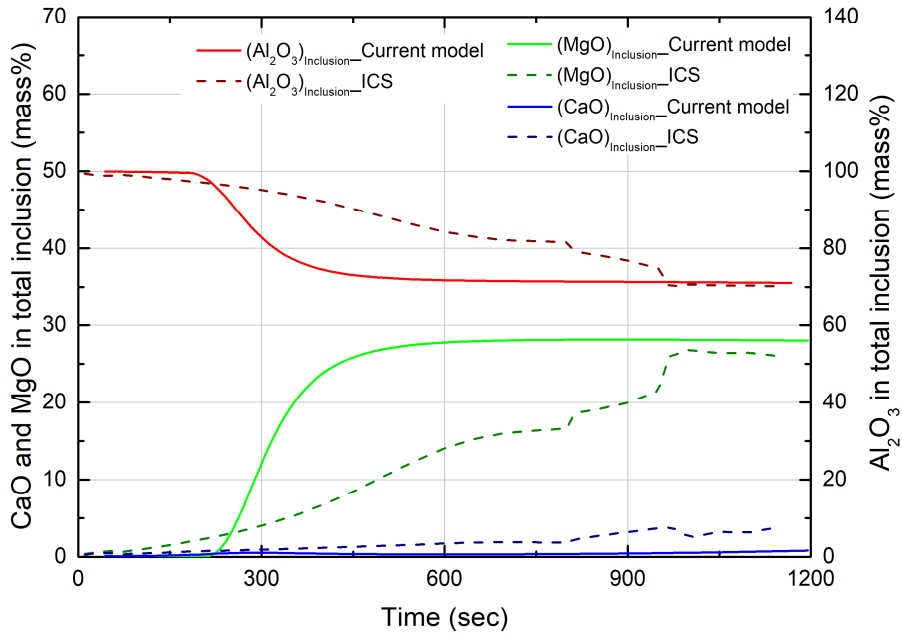


Fig. 3.4 Compositional changes in the total inclusion using table 2.2.

Table 3.1 Floatation rate of forming Al_2O_3 cluster in the current model.

ICS model	Inclusion type	Al_2O_3		Step time
		<10 min	>10 min	
The current model	Separation rate	20% per step		5 s
		A	8% per step	
		B	4% per step	
The current model	Floatation rate	A	8% per step	2 s
		B	4% per step	
		C	2% per step	

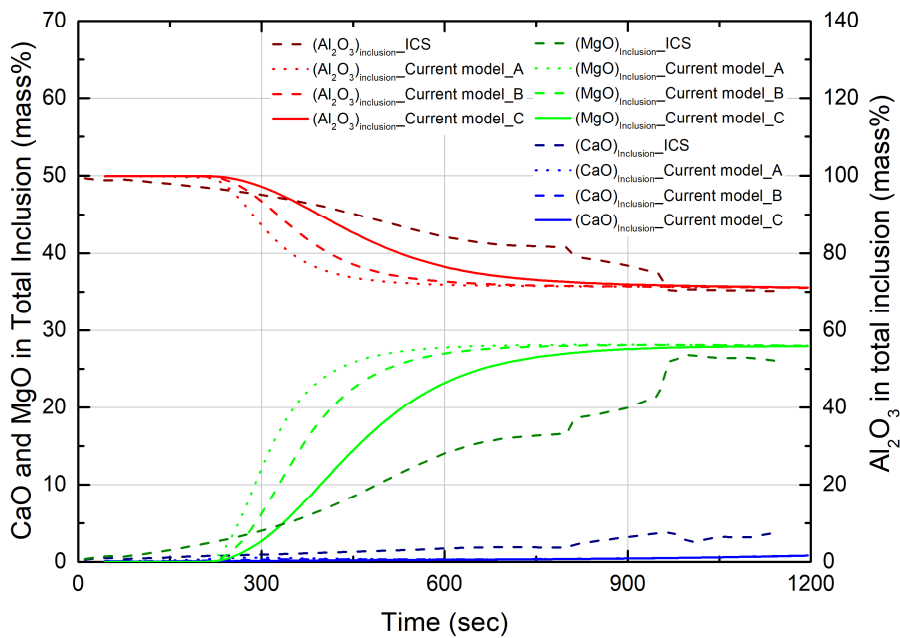


Fig. 3.5 Compositional changes in the total inclusion by floatation rates of formation of Al_2O_3 clusters.

Table 3.2 Floatation rate of $MgO \cdot Al_2O_3$ inclusion in the current model.

	Inclusion type	$MgO \cdot Al_2O_3$		Step time
ICS model	Separation rate	3% per step		5 s
The current model	Floatation rate	C1	1.2% per step	2 s
		C2	2.0% per step	
		C3	3.0% per step	

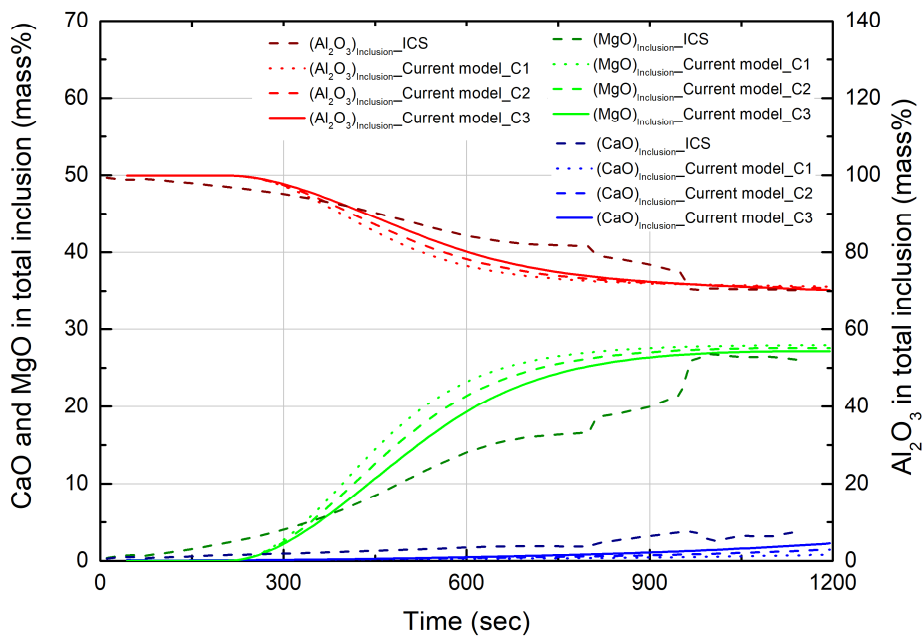


Fig. 3.6 Compositional changes in the total inclusion by floatation rates of $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel inclusion.

Table 3.3 Agglomeration rate of inclusions in the current model.

ICS model	Inclusion type	MgO·Al ₂ O ₃		Step time
	Separation rate	3% per step		5 s
The current model	Agglomeration of inclusions	C3-I	0.20% per step	2 s
		C3-II	0.15% per step	
		C3-III	0.10% per step	

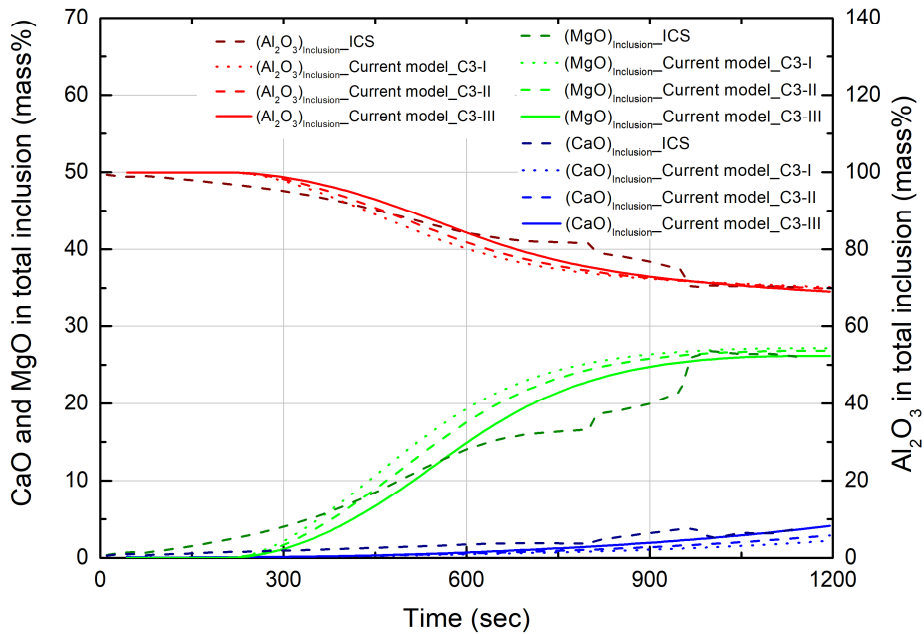


Fig. 3.7 Compositional changes in the total inclusion by agglomeration rates of inclusions.

Table 3.4 Optimized inclusion behavior rate in the current model.

	Inclusion type	Al ₂ O ₃		Spinel	Liquid inclusion	Step time
		<10 min	>10 min			
ICS model	Separation rate	<10 min	>10 min	3% per step	5% per step	5 s
		20% per step	5% per step			
The current model	Floataion rate	2% per step	1.4% per step	3% per step	2% per step	2 s
	Entrapment of slag in molten steel				1.6·10 ⁻⁷ % per step	
	Agglomeration of inclusions	0.2% per step		0.1% per step	0.2% per step	

2. 개재물의 양과 상 안정도

표 3.4에서 최적화한 개재물 거동 속도와 표 2.1의 공정데이터를 사용하여 시뮬레이션 하였고 결과는 3.8에 나타내었다.

그림 3.8에서 본 모델의 Al_2O_3 개재물은 Al 탈산제 투입 이후 급격히 증가함을 보였으며, 그 후 개재물의 부유로 인해 급격히 감소함을 보인다. Al_2O_3 개재물의 국부 최대량은 약 225 kg 이었다. $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 경우 210초 이후에 생성됨을 보였으며, 그림 3.7의 계산 결과에서 210초 이후 총 개재물 중 MgO의 농도가 증가한다는 것과 잘 일치함을 보였다. $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 국부 최대값은 약 14 kg 이었는데 이는 ICS 모델의 결과와 유사함을 보였다.

상 안정도의 이해를 돕기 위해 그림 3.8의 계산 결과와 식 2.6부터 2.11까지의 수식을 사용한 상 안정도를 그림 3.9에 나타내었다. 공정 초기에는 Al_2O_3 개재물이 생성되었고, 이후 210초에 $Al_2O_3/MgO \cdot Al_2O_3$ 의 평형농도에 도달하였다. 이후 시간이 흐름에 따라 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 형성되었다.

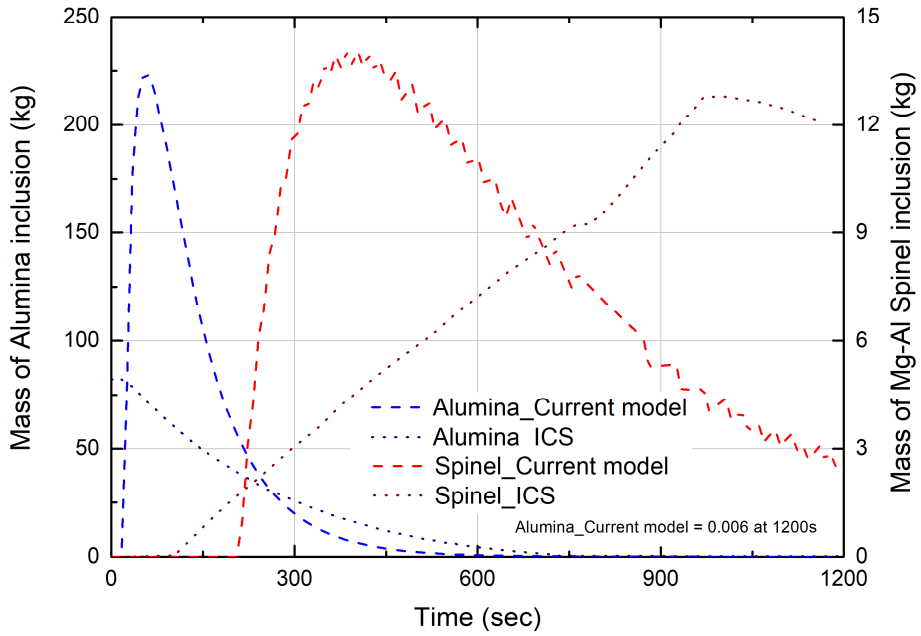


Fig. 3.8 Amounts changes of Al_2O_3 inclusion and $MgO \cdot Al_2O_3$ inclusion without applying compositional changes in Mg-Al system inclusion.

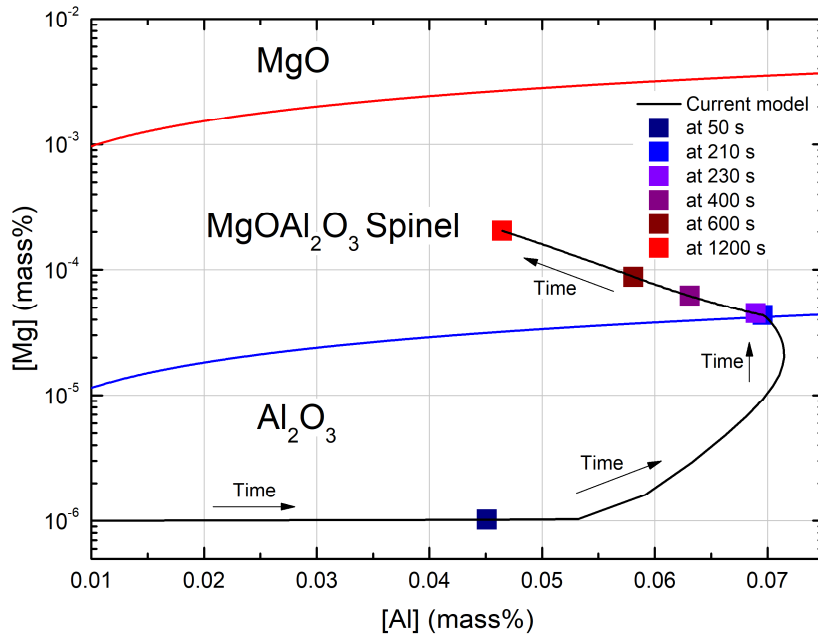


Fig. 3.9 Stability diagram of Mg-Al-O system.

제 3 절 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 변화

상기한바와 같이 앞의 2절 계산 결과는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 농도와 활동도가 고정되었다. 표 2.1와 표 3.4를 사용하고, 제 2장 2절에서 설명한 Mg-Al계 개재물의 변화에 대한 수식들을 추가한 결과들은 다음과 같다.

그림 3.10은 시간에 따른 용강 중 Mg의 농도와 $Al_2O_3/MgO \cdot Al_2O_3$, $MgO \cdot Al_2O_3/MgO$ 의 반응 평형 농도의 변화를 나타낸다. 2절의 계산 결과에서는 용강 중 Mg의 농도가 210초 이후 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 형성으로 인해 증가정도가 감소하였다. 반면에 Mg-Al계 개재물의 변화를 고려한 계산 결과에서는 초기 150초 용강 중 Mg 농도가 $Al_2O_3 / MgO \cdot Al_2O_3$ 평형 농도에 근접했다가 310초까지 발산한 이후 다시 증가함을 보였다. 이는 전술한 바와 같이 계산 간격을 2 s로 설정해놓았기 때문이며, Al_2O_3 개재물이 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로 변하기 위한 구동력이 부족하기 때문이다. Al_2O_3 개재물이 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로 변하기 위한 구동력은 식 2.12로 설명되는데, 바로 용강 중 Mg 농도와 상 안정도 상에서의 각 경계를 이루는 평형 Mg 농도의 차이이다.

이를 더 살펴보기 위해 그림 3.11에서는 식 2.12로 계산되는 Al_2O_3 개재물로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물까지의 Mg-Al계 개재물의 농도 변화가 나타나있다. Al 탈산제 투입 이후, Al_2O_3 개재물이 생성되었고, 이후 용강 중 Mg 농도의 증가에 따라 Al_2O_3 개재물 중 MgO의 농도가 증가하게 된다. 이후 150초에서 MgO 농도 증가폭이 감소하였다. 150초 이전, 이후 Al_2O_3 개재물 중 MgO 농도 변화가 급격히 바뀌는 이유는 다음과 같다. Al_2O_3 개재물에서 MgO 농도가 증가할 때의 구동력은 Mg 평형 농도가 0으로 가정되었기 때문에 용강 중 Mg 농도 그 자체이며, Al_2O_3 개재물이 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로 변화한 이후, $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로의 MgO 농도 증가에 대한 구동력은 용강 중 Mg 농도와 $Al_2O_3/MgO \cdot Al_2O_3$ 의 평형 농도의 차이로 바뀌기 때문이다.

Mg-Al계 개재물 농도의 신뢰도를 평가하기 위해 그림 3.12와 같은 Al_2O_3 -MgO계의 상태도를 확인하였다 [47]. 상태도에서 확인한바와 같이 그림 3.11에서 150~300초의 MgO농도가 $Al_2O_3/MgO \cdot Al_2O_3$ 의 평형 농도이고, 310초 이후 MgO 농도는 $MgO \cdot Al_2O_3$ 안정상인 것을 확인하였다.

다음은 총 개재물의 조성 변화 Al_2O_3 , $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물의 양적 변화를 알아보았다. 그림 3.13은 총 개재물의 농도 변화를 나타낸다. Mg-Al 계 개재물의 농도변화를 고려한 계산 결과에서 총 개재물의 MgO 농도가 이를 고려하지 않은 MgO의 농도보다 감소함을 보였다. 개재물의 농도 변화를 고려한 경우 그림 3.11에서 처럼 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물이 형성될 때 MgO의 농도가 0의 값에서부터 증가하지만, 이를 고려하지 않은 경우 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물 중 MgO와 Al_2O_3 의 몰분율이 각각 0.5, 0.5로 고정되어 이보다 더욱 큰 값을 나타내기 때문이다.

그림 3.14는 Al_2O_3 개재물과 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물의 양적 변화를 나타낸다. Mg-Al계 개재물의 농도 변화를 고려하였기 때문에, 순수한 Al_2O_3 개재물의 양은 이를 적용하고 적용하지 않으나 비슷한 양상을 보였다. 하지만 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물의 양은 Mg-Al계 개재물의 농도 변화를 고려한 경우, 그렇지 않은 경우보다 훨씬 감소함을 알 수 있다. 또한 그림 3.10과 3.11의 결과와 잘 일치하여 약 150초 이후 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물이 생성되었다. Mg-Al계 개재물의 농도 변화를 고려한 경우 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물의 양이 적게 계산된 이유는, 전술한 바와 같이 개재물 생성에 대한 구동력이 Mg의 농도차이기 때문이다. 개재물의 농도 변화를 고려한 경우 Al_2O_3 개재물 형성 이후 그림 3.11과 같이 Al_2O_3 개재물에 용강 중 Mg이 공급되기 때문에 그림 3.10과 같이 용강 중 Mg의 농도가 더욱 감소한다. 식 2.12에서 개재물 생성에 대한 구동력은 결국 용강 중 Mg 농도가 지배적인 요소로 작용하기 때문에 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물의 양도 감소하여 계산된다. 따라서 용강 중 Mg의 농도는 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 개재물의 형성에 있어서 상당히 지배적이며 중요한 요소임을 나타낸다.

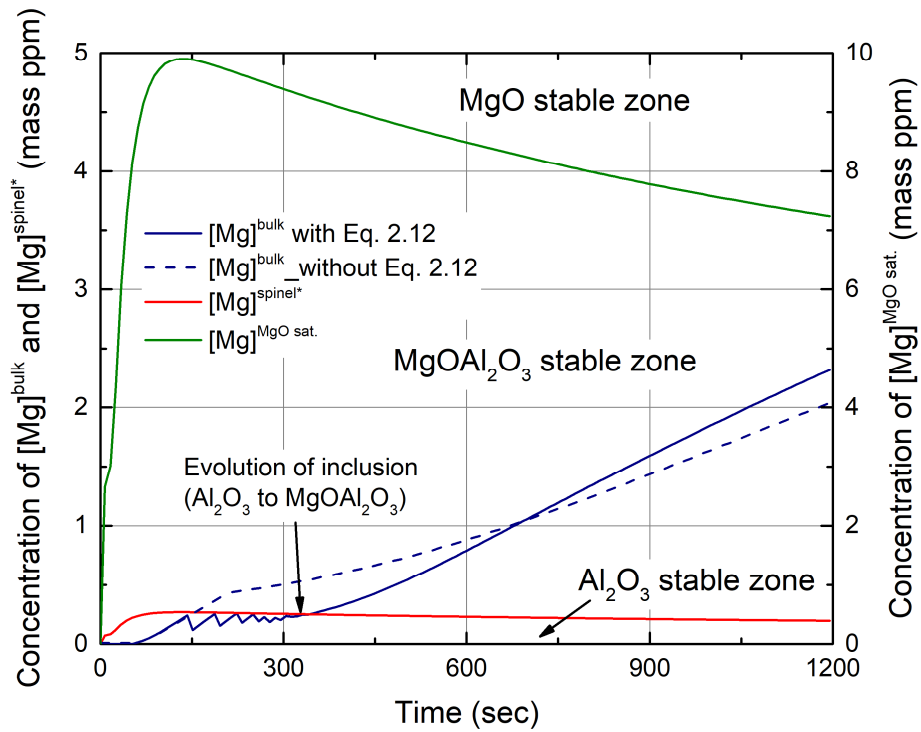


Fig. 3.10 Concentration changes of Mg in the molten steel (1200 sec).

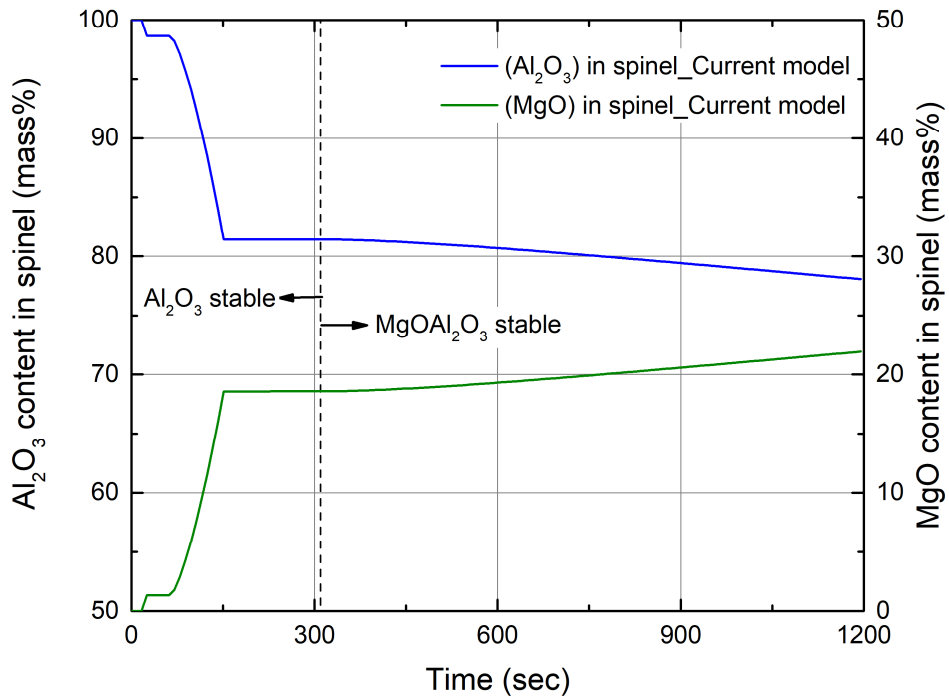


Fig. 3.11 Compositional changes in Mg-Al system inclusion from Al_2O_3 inclusion to $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ inclusion.

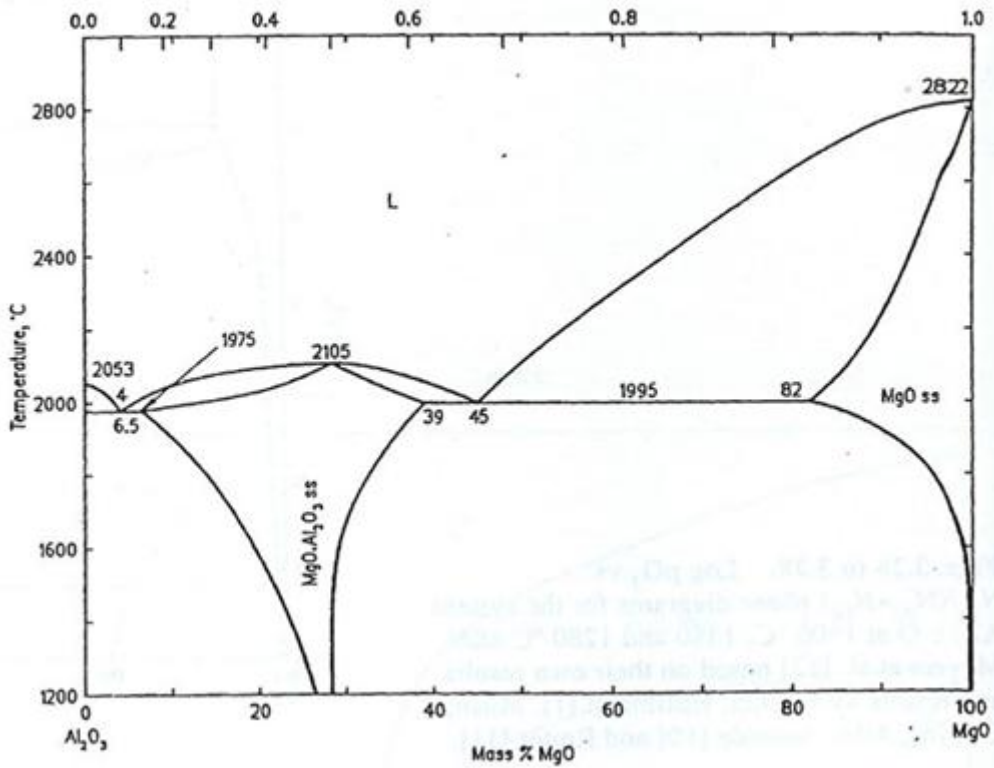


Fig. 3.12 Phase diagram of MgO-Al₂O₃ system.

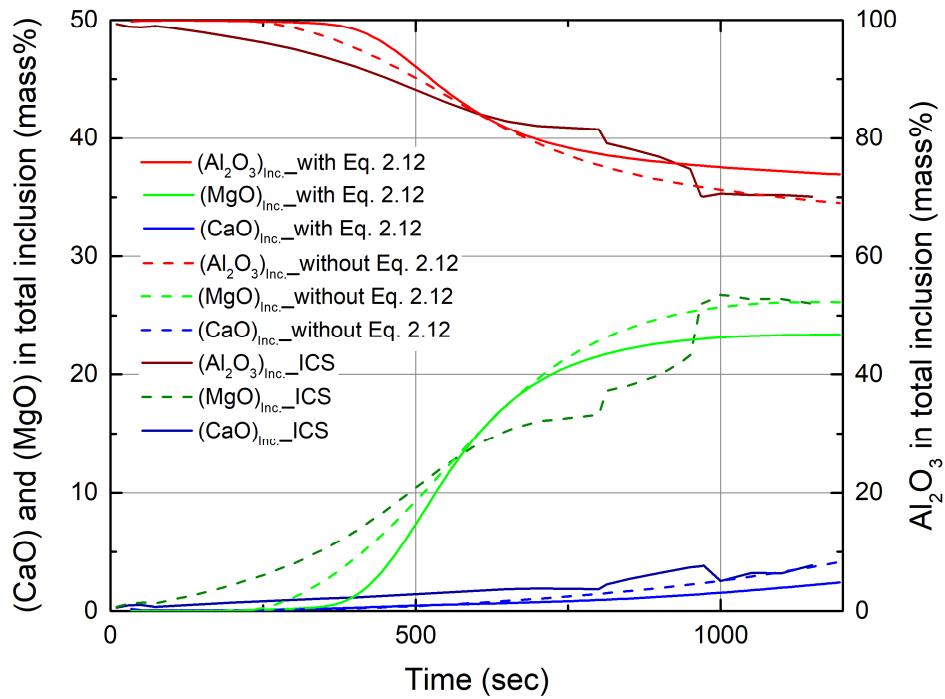


Fig. 3.13 Compositional changes in the total inclusion (1200 sec).

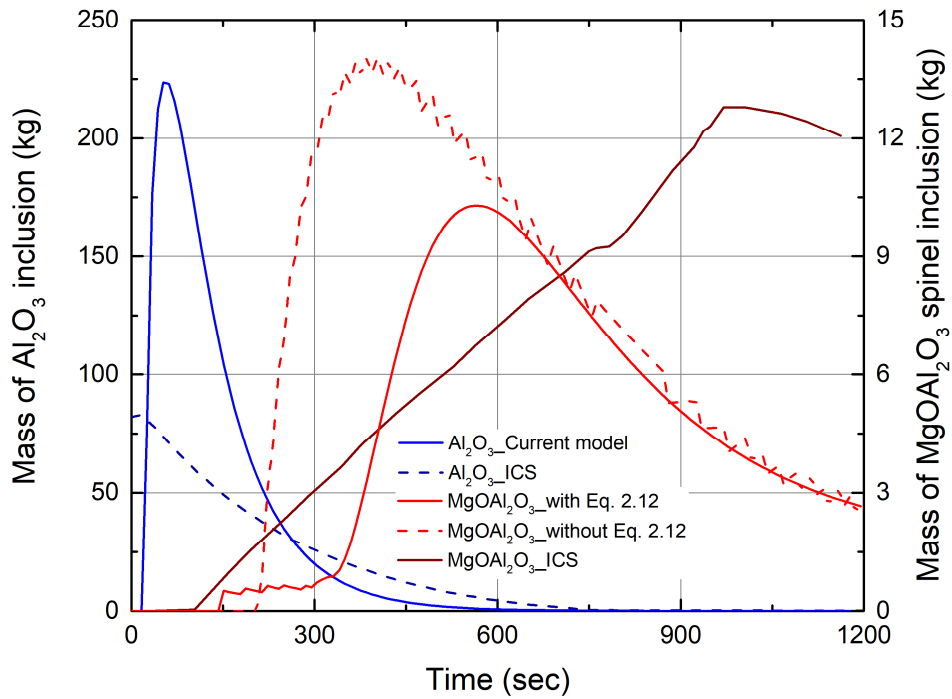


Fig. 3.14 Amount changes of Al_2O_3 inclusion and $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ inclusion.

제 4 절 Al_2O_3 로부터 MgO 개재물로의 변화

제 3절에서는 Al_2O_3 로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로의 변화에 중점을 두고 고찰하였다. 본 절에서는 Al_2O_3 로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 을 거쳐 MgO 로 변화하는 개재물의 변화에 대해 다룬다. MgO 개재물의 경우 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물보다 더욱 연한 개질을 갖고 있어 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 MgO 개재물로 변화하기만 하더라도 철강 제품 품질 향상에 있어 더욱 유리해진다. 일반적인 LF 공정은 약 50~60 분 정도 소요된다. 하지만 이 때 사실상 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 지배적으로 관찰되며 MgO 개재물로 관찰되는 경우는 거의 없다. 전술한 바와 같이 실제 공정에서 개재물의 조성과 양을 파악하는 것은 매우 어려운 일이기 때문이다. 따라서 본 모델을 활용하여 일반적인 공정 시간 이후 개재물이 어떤 거동을 갖는지 7200 초 까지 시뮬레이션 하였다.

먼저 그림 3.15는 용강 중 Al, O의 농도 변화를, 그림 3.16은 슬래그의 농도 변화를 나타낸다. 공정 시작 약 1시간 이후 Ladle 내의 용강과 슬래그의 농도는 일정 농도를 가리키며 반응 평형에 도달하기 시작하였다.

그림 3.17은 용강 중 Mg의 농도 변화를 나타낸다. 그림 3.15와 3.16에서 용강-슬래그가 반응 평형을 보임에도 불구하고 Mg의 농도는 1시간 이후에도 소폭 상승한다. 물론 1시간 전/후를 비교하면 증가의 폭이 감소함을 알 수 있다. 이는 반응평형 이후로는 MgO 로부터 환원된 Mg의 영향보다 용강-개재물, 내화물의 용손반응의 영향이 더 큰 것으로 간주된다. 내화물의 용손 반응의 영향에 대한 그림은 그림 3.18에 나타나 있다. 그림 3.18의 결과는 내화물의 용손 반응이 용강-슬래그가 반응평형이 도달한 이후 확인한 영향을 미친다는 것을 의미한다. 또한 그림 3.17에서 용강 중 Mg 농도가 150초에 $Al_2O_3/MgO \cdot Al_2O_3$ 의 평형 농도와 같은 값을 보였으며, 약 3600초 이후 $MgO \cdot Al_2O_3/MgO$ 평형 농도와 같은 농도를 보였다.

따라서 Mg-Al 계 개재물의 농도 변화를 비교해 보았고 그림 3.19에 나타내었다. 그림 3.19의 계산 결과를 그림 3.12의 상태도와 비교해 보았다. 150초에서의 개재물 중 MgO 농도는 $Al_2O_3/MgO \cdot Al_2O_3$ 의 평형상태임을 확인하였으며 약 3600초에서의 개재물의 MgO 농도는 $MgO \cdot Al_2O_3/MgO$ 의 평형상태임을 확인하였다. 따라서 Mg-Al 계 개재물의 조성만 두고 봤을 때, Al_2O_3 개재물은 150초 이후 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로 변화하였고, $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물은 다시 3600초 이후 MgO 개재물로 변화하였다.

개재물의 전체적인 양적 변화를 비교하기 위해 그림 3.20을 나타내었으며, 총 개재물의 조성 변화를 그림 3.21과 같은 3원계 상태로 나타내었다. 그림 3.20에서 Al 탈산제 투입 이후 Al_2O_3 개재물이 생성되었다. 150초 이후 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 생성되었으며, 약 3600초 이후 MgO 개재물이 생성되었다. MgO 개재물은 극소량 생성됨을 보였다. 하지만 이는 앞서 설명한 그림 3.17과 그림 3.19의 설명과 잘 일치함을 보였다. 그림 3.21에서 총 개재물의 조성과 같은 경우에도 그림 3.20의 계산 결과와 잘 일치함을 보였다. 공정 초기 총 개재물 중 Al_2O_3 의 농도가 지배적이며, 이후 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물이 생성되고 다시 MgO 개재물로 변화함에 따라 총 개재물 중 MgO의 농도가 증가하기 시작한다. 총 개재물 중 CaO의 농도가 증가하는 이유는 슬래그로부터 포집된 개재물의 영향 때문이다. 본 모델에서 슬래그로부터 포집된 개재물의 농도는 슬래그의 농도와 동일하게 고려되었다.

상기한 내용들을 종합해보면 본 모델은 210 톤의 공정 결과를 잘 예측한 시뮬레이션 모델이다. 개재물들의 다양한 거동을 고려하여 개재물 거동 속도를 최적화 하였으며, 현재까지 보고된 다른 모델들과 달리 Mg-Al 계 개재물의 농도 변화에 대한 반응속도식을 적용하여 보다 정확한 개재물 거동 예측을 보인다. 더불어 본 모델에서는 이전에 보고된 다른 모델들에서 고려하지 않던 MgO 개재물까지 고려한 모델이다. 본 모델에서 Mg-Al 계 개재물의 변화는 MgO- Al_2O_3 계 상태도와 잘 일치함을 보인다. 제 4 장에서는 이러한 시뮬레이션 모델을 어떤 방식으로 응용하는지에 대한 내용이 기술되었다.

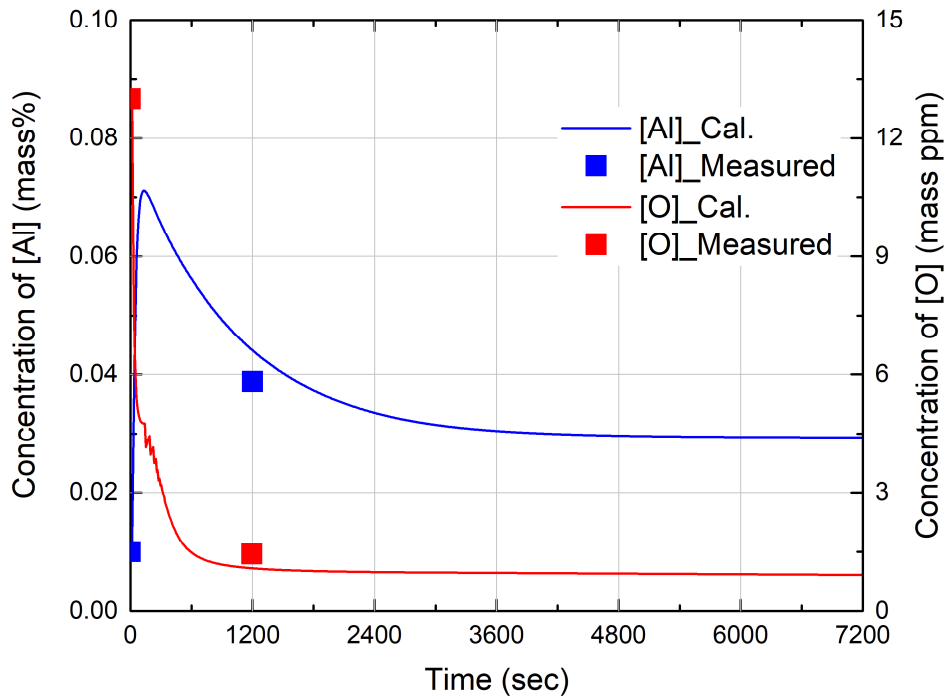


Fig. 3.15 Concentration changes of Al and O in the molten steel (7200 sec).

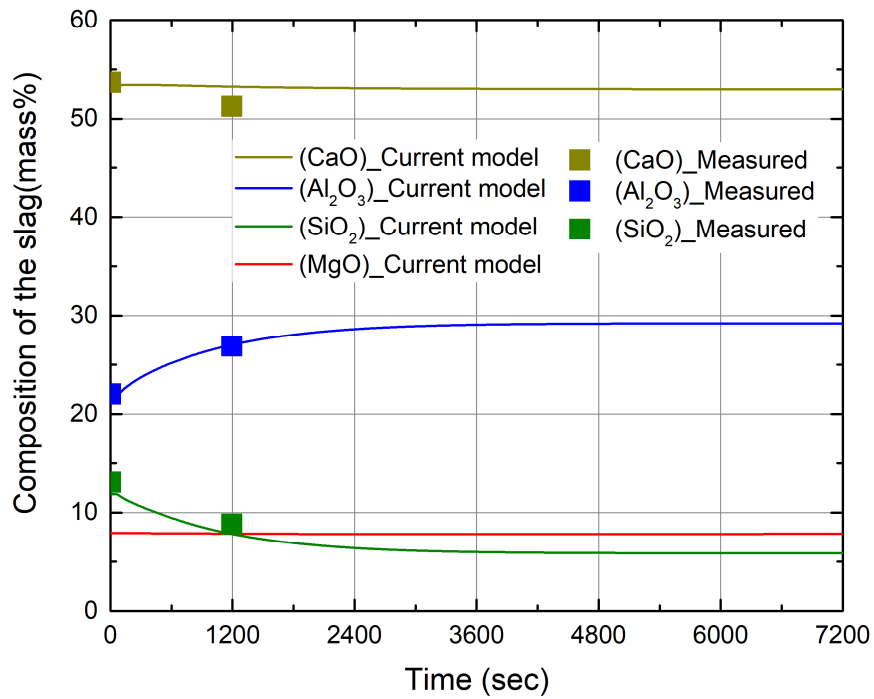


Fig. 3.16 Compositional changes in the slag (7200 sec).

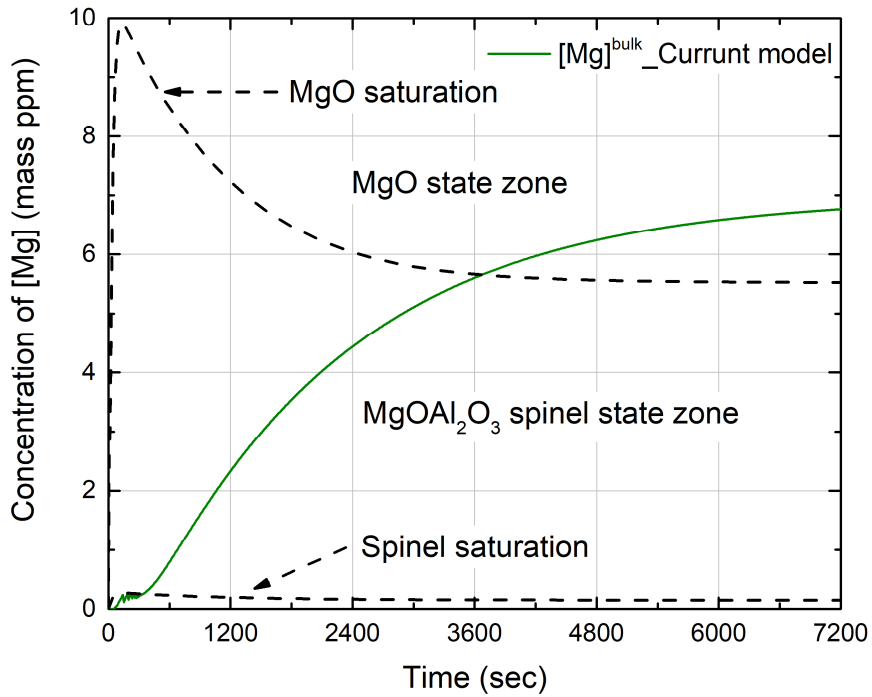


Fig. 3.17 Concentration changes of Mg in the molten steel (7200 sec).

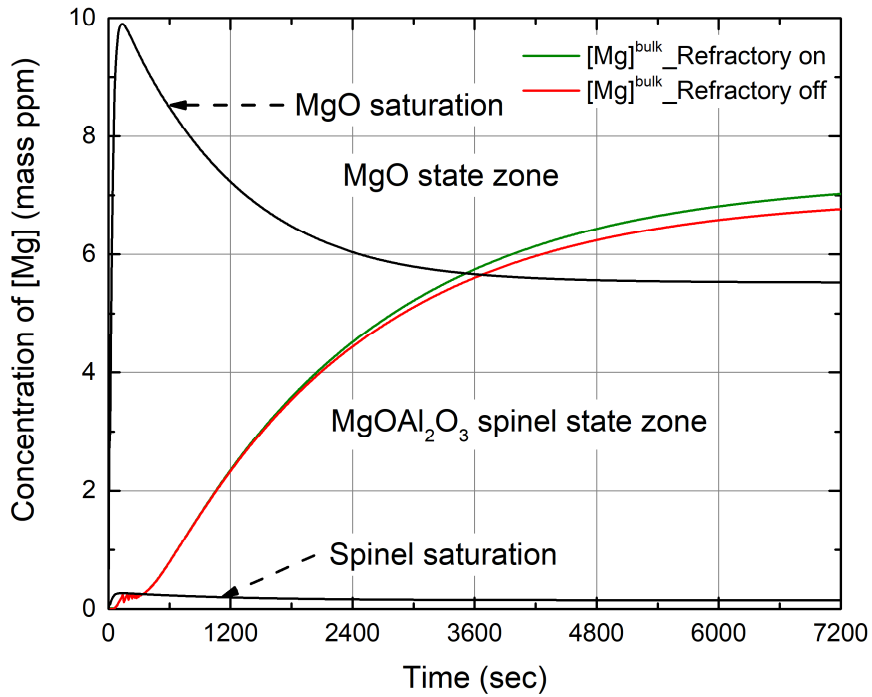


Fig. 3.18 Influence of the dissolution of MgO based refractory.

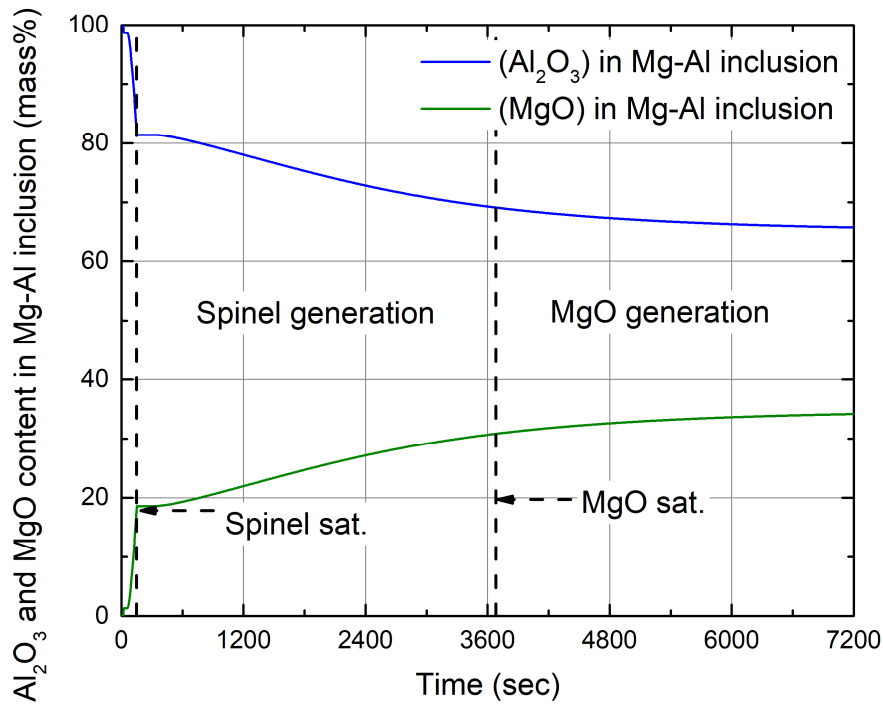


Fig. 3.19 Compositional changes in Mg-Al system inclusion from Al₂O₃ inclusion to MgO inclusion.

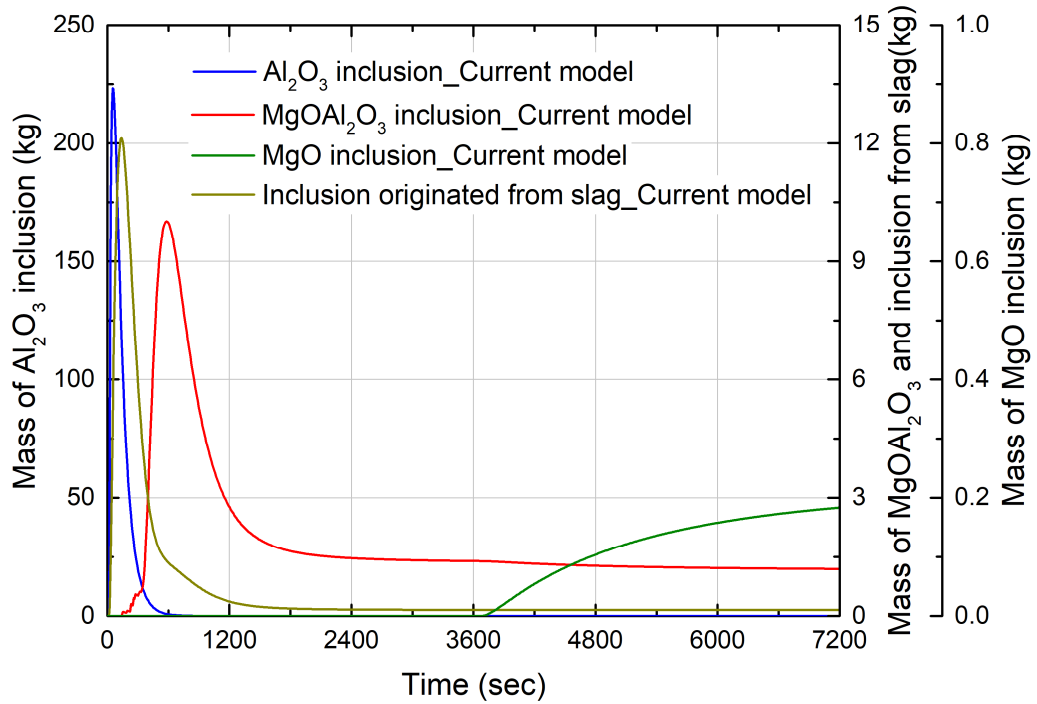


Fig. 3.20 Amounts change of inclusions.

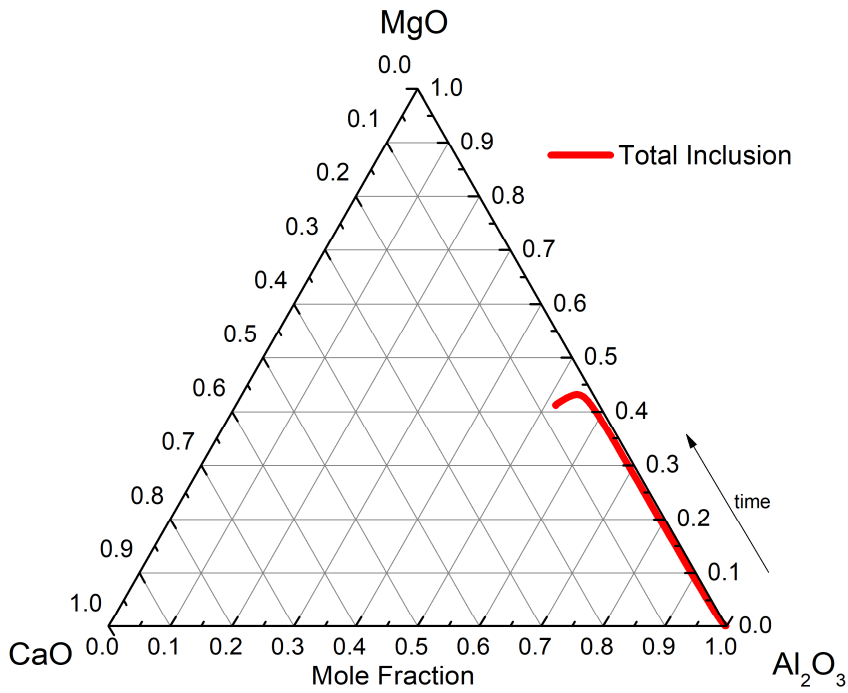


Fig. 3.21 Ternary diagram for the compositional changes in the total inclusion.

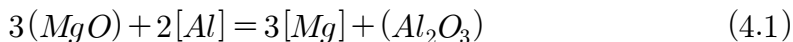
제 4 장 LF 공정 반응 모델의 응용

제 1 절 MgO·Al₂O₃ 개재물 거동에 미치는 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비의 영향

슬래그 중 CaO/SiO₂ 비는 슬래그 염기도에 지배적인 값들 중 하나이기 때문에 제강 공정에서 큰 의미를 지닌다. 따라서 서론에서 서술한 바와 같이, MgO·Al₂O₃ 개재물에 미치는 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비에 대한 실험적 연구도 진행되었다. 다시 간략히 요약하자면 Nishi와 Shenme 등은 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비가 감소할 때 MgO·Al₂O₃ 개재물 중 MgO의 농도가 감소하는 것을 밝혀냈다 [10]. 이는 곧 슬래그 중 낮은 CaO/SiO₂ 비가, 개재물 중 낮은 MgO 농도로 인해 MgO·Al₂O₃ 개재물 형성을 억제시킬 수 있다는 것을 의미한다. Harada 등은 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비가 증가하면, 슬래그 중 MgO의 활동도가 증가하고 용강 중 Mg의 확산 속도가 증가함을 보고하였다 [13]. 이는 슬래그 중 높은 CaO/SiO₂ 비가 MgO·Al₂O₃ 개재물 형성에 기인한다는 것을 의미한다.

따라서 본 모델을 활용하여 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비율을 변경하여 시뮬레이션 하였다. 표 2.1에 나와있는 초기 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비율은 4.5이며, 다른 초기 값은 변경시키지 않고 오로지 슬래그 중 CaO와 SiO₂ 농도를 변경시켜 그 비율을 3과 2로 변경하여 시뮬레이션 하였다. 결과 값은 그림 4.1에 나타내었다. 그림 4.1에서 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비율이 감소함에 따라 MgO·Al₂O₃ 개재물의 형성 속도와 국부 최대 질량이 감소함을 보였다. 이는 실험적 연구와 잘 일치하는 결과를 보였다.

위의 결과를 토대로 슬래그 조성이 MgO·Al₂O₃ 개재물에 미치는 영향을 본 모델을 통해 다음과 같은 식을 사용하여 열역학적 관점에서 고찰하였다.



$$\log K_{(4.1)} = -24.46 + 31200/T \quad (4.2)$$

$$L_{Mg} = \frac{(MgO\%)}{[Mg\%]} = \frac{1}{K_{(4.1)}^{1/3}} \cdot \frac{f_{[Mg]}}{\gamma_{(MgO)}} \cdot \frac{a_{(Al_2O_3)}^{1/3}}{a_{[Al]}^{2/3}} \cdot M_{MgO} \quad (4.3)$$

식 4.1은 용강과 슬래그 중 Al, Al₂O₃, Mg, MgO 성분에 대한 평형 반응식이다. 식 4.2는 식 4.1에 대한 평형 상수를 의미하며 보고된 값을 계산하여 사용하였다 [47]. 식 4.1은 다시 (MgO)/[Mg]의 평형 분배비를 의미하는 L_{Mg}를 사용한 식 4.3으로 변경될 수 있다. 평형 분배비 L_{Mg}에 대한 계산 결과는 그림 4.2에 도시 되었다.

그림 4.2에서 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비율이 감소함에 따라 평형 분배비 L_{Mg}의 값이 증가함을 보인다. 식 4.3에서 L_{Mg} 값의 증가는 용강 중 Mg이 산화되어 슬래그 중 MgO로 변화를 더 많이 한다는 것을 의미한다. 또한 식 4.3에서 f_[mg]/γ_(MgO)의 비율이, 그림 4.2의 결과에서는 거의 일정한 양상을 보인다. 이는 (MgO)/[Mg]의 평형 분배비인 L_{Mg}의 값이 용강 중 Al과 슬래그 중 Al₂O₃의 활동도에 지배적인 영향을 받는다는 것을 의미한다. 그림 4.3은 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비율에 따른 용강 중 Mg의 농도를 나타내고 있다. 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비율이 감소함에 따라 평형 분배비 L_{Mg}의 값이 증가하고, 이로 인해 용강 중 Mg의 값이 감소함을 나타내고 있다. 이는 열역학적으로 Mg의 평형 분배비 값이 용강 중 Mg의 농도에 영향을 미침을 나타낸다.

따라서 슬래그 중 CaO/SiO₂ 비율이 감소하면, 평형 분배비 L_{Mg}의 값이 증가하고, 이는 곧 용강 중 Mg의 농도 감소를 의미한다. 전술한 바와 같이 본 모델에서 MgO·Al₂O₃ 개재물이 생성되는 지배적인 요소는 용강 중 Mg의 농도이기 때문에, 용강 중 Mg 농도의 감소는 결국 MgO·Al₂O₃ 개재물의 형성속도를 늦추며, 국부 최댓 질량을 감소시킨다.

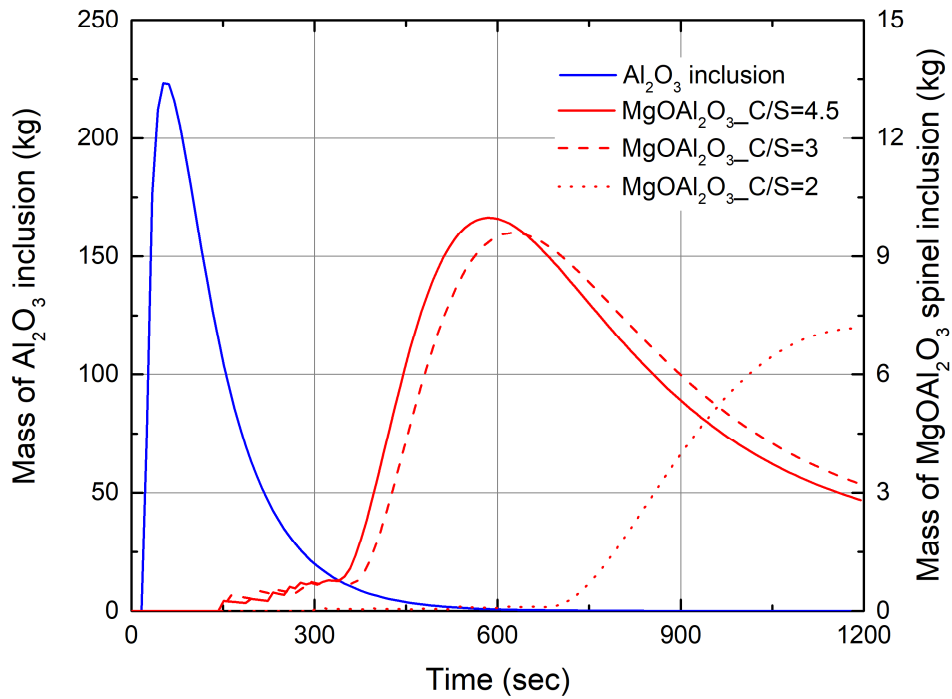


Fig. 4.1 Amounts change of Al_2O_3 inclusion and $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel inclusion by changes of CaO/SiO_2 ratio in the slag.

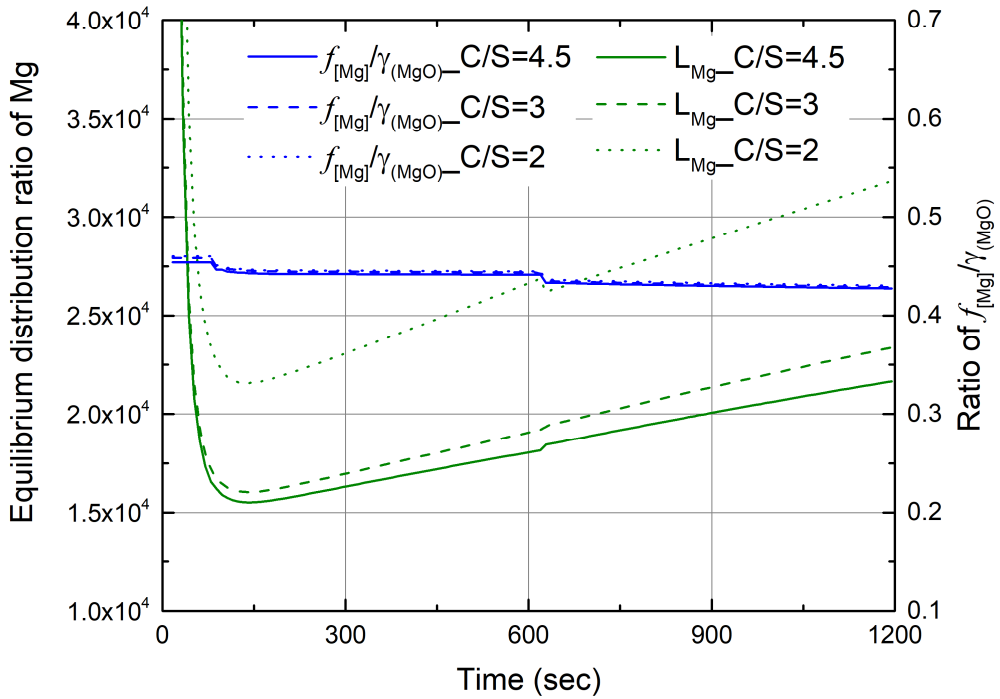


Fig. 4.2 Equilibrium distribution ratio of Mg by changes of CaO/SiO₂ ratio in the slag.

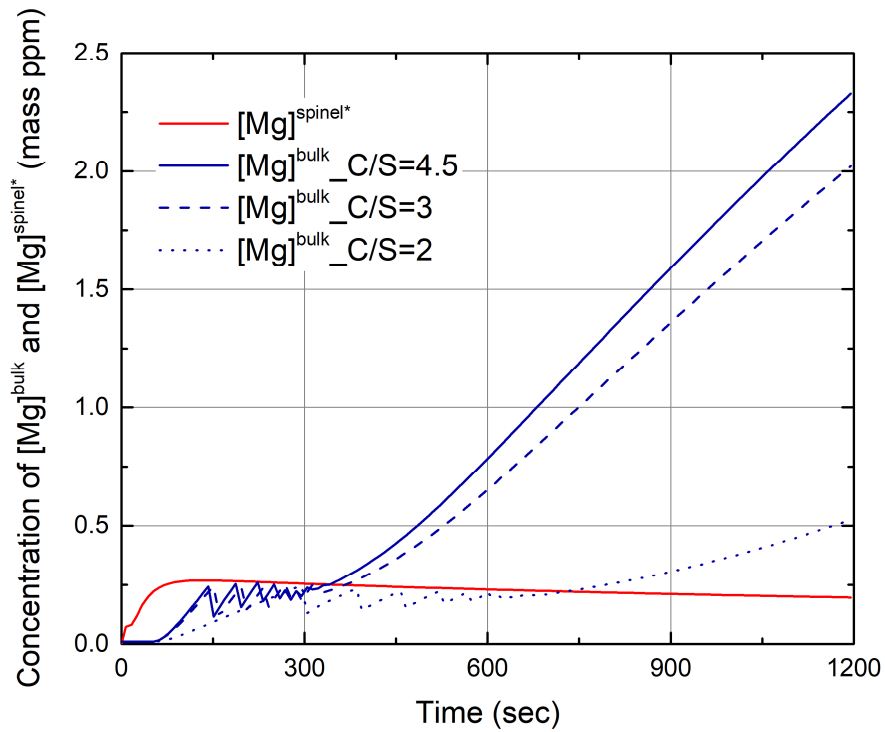


Fig. 4.3 Concentration changes of Mg by changes of CaO/SiO₂ ratio in the slag.

제 2 절 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물 거동에 미치는 슬래그 중 CaF_2 의 영향

제 2장 3절에서 언급한바와 같이 슬래그 중 CaF_2 는 슬래그의 점도 및 용점, 탈황능에 영향을 미치기 때문에 실제 조업에서 많이 쓰이는 슬래그 성분이다 [45, 46]. 물론 CaF_2 중 F 성분이 환경적으로 좋지 않은 영향을 끼칠 수 있기 때문에 사용이 지양되어야 하나 마땅한 대체 성분이 없어 실제 공정에서 사용되고 있다.

따라서 슬래그 중 CaF_2 의 초기 농도를 변경하고 시뮬레이션 하여 그 영향을 알아보았다. 표 2.1에서 슬래그 중 CaF_2 의 초기 농도는 4 mass% 였으며, 영향을 비교하기 위해 0 mass%와 8 mass%로 시뮬레이션 하였다. 계산 결과는 그림 4.4에 나타내었다.

그림 4.4에서 슬래그 중 CaF_2 초기 농도가 증가함에 따라 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 생성 속도가 빨라지며 국부 최대 질량이 증가함을 보이고 있다. 이를 열역학적 관점으로 해석하기 위해 식 4.1에서 4.3을 사용하여 Mg 에 대한 평형 분배비로 나타내었다. 결과는 그림 4.5에 나타내었다. Mg 의 평형 분배비에 영향을 받는 용강 중 Mg 의 농도 변화는 그림 4.6에 나타내었다.

슬래그 중 CaF_2 의 초기 농도가 증가함에 따라 $(MgO)/[Mg]$ 의 평형 분배비 L_{Mg} 의 값이 감소함을 보인다. 역시 $f_{[Mg]}/\gamma_{(MgO)}$ 의 값은 거의 일정한 값을 보이기 때문에 평형 분배비 L_{Mg} 의 값은 용강 중 Al와 슬래그 중 Al_2O_3 의 활동도에 영향을 받는다. L_{Mg} 값의 감소는 결국 용강 중 Mg의 농도가 증가함을 의미한다. 용강 중 Mg의 농도 증가는 결국 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물을 형성하기 위한 구동력이 증가되었음을 의미한다. 따라서 슬래그 중 CaF_2 의 초기 농도가 증가하면 용강 중 Mg의 농도가 증가하고, 이는 결국 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물을 형성하기 위한 구동력이 증가되어 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 생성속도가 빨라지며, 국부 최대 질량 값이 증가한다.

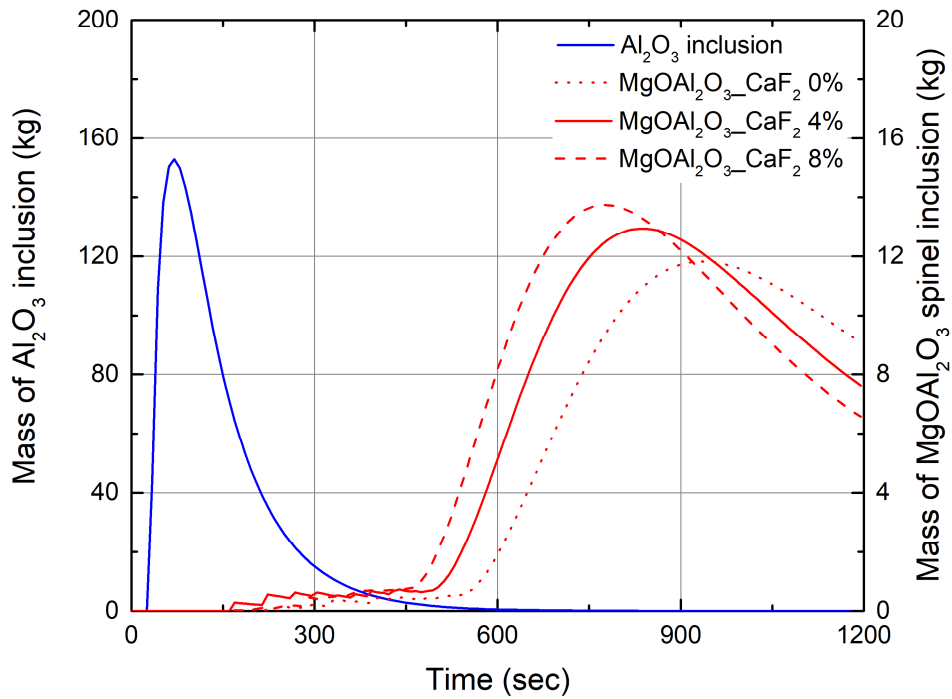


Fig. 4.4 Amounts change of Al_2O_3 inclusion and $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ spinel inclusion by changes of CaF_2 in the slag.

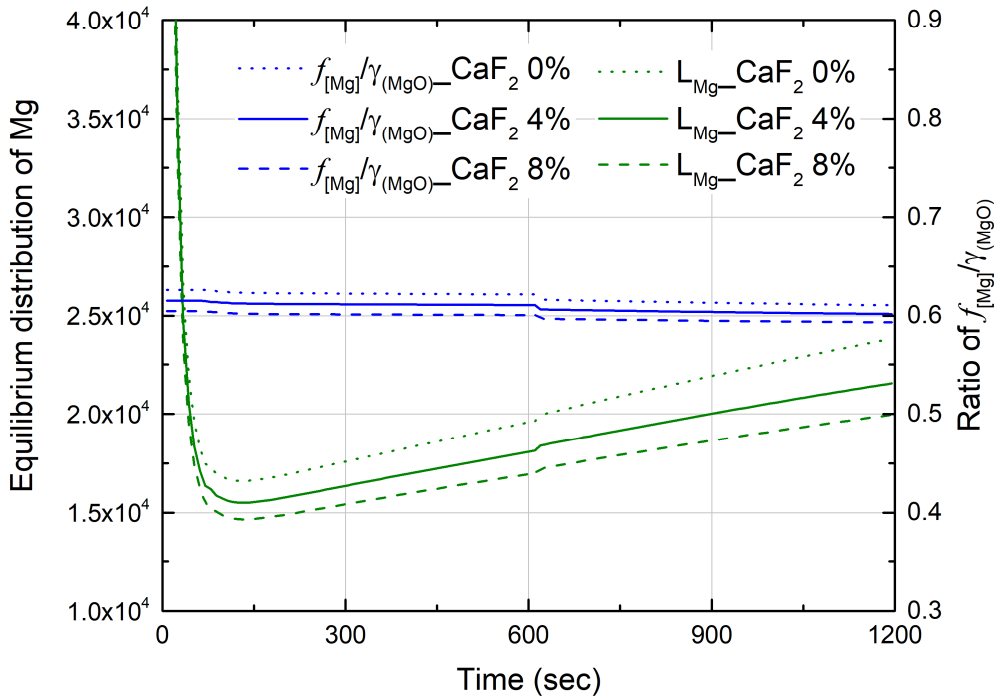


Fig. 4.5 Equilibrium distribution ratio of Mg by changes of CaF₂ in the slag.

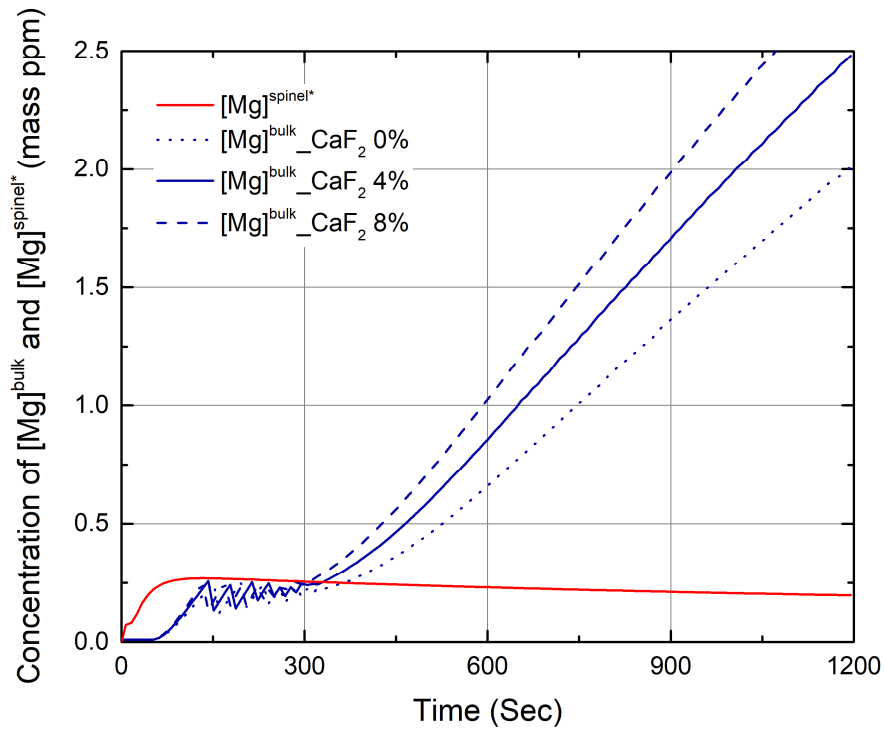


Fig. 4.6 Concentration changes of Mg by changes of CaF₂ in the slag.

제 5 장 총평 및 결론

본 연구에서는 Coupled Reaction 모델을 기반으로 한, LF 공정 반응 모델을 개발하였다. 용강-슬래그, 용강-비금속 개재물, 내화물의 용강 및 슬래그로의 용손 반응, 첨가된 합금재료의 탈산반응, 세 가지 개재물의 거동 등의 LF 공정에서 일어날 수 있는 복잡한 반응들을 고려하였다. 본 모델을 210 톤의 실제 공정 조건으로 시뮬레이션 해본 결과, 실제 공정의 측정값과 본 모델의 계산 결과 값이 잘 일치함을 보였다.

더불어 LF 공정에서 가장 악영향을 미치는 요소 중 하나인 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 생성기구를 고려하여, Mg-Al 계 개재물의 진화에 대한 반응 속도식을 사용하여 모델 내에서 Al_2O_3 개재물로부터 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물, $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물로부터 MgO 개재물까지의 개재물 변화를 계산할 수 있다.

LF 공정 중 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물을 제어하기 위해 본 모델을 응용하여 슬래그의 조성이 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 형성에 미치는 영향을 알아보았다. 슬래그 중 초기 CaO/SiO_2 비가 감소하거나, CaF_2 의 초기농도가 감소하면 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물의 형성 속도가 늦춰지며 국부 최대 질량 값이 감소한다. 열역학적인 관점에서 Al와 Mg의 관계를 살펴보면, 위의 조건에서 $(MgO)/[Mg]$ 에 대한 평형 분배비의 값이 증가한다. 증가한 평형 분배비의 값은 결국 슬래그 중 MgO의 환원정도가 감소하여 용강 중 Mg이 감소하였음을 의미한다. $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물 형성에 있어서 그 구동력은 용강 중 Mg의 농도가 지배적인 요소로 작용한다. 따라서 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물 형성에 대한 구동력 감소로 인해 위 조건에서 $MgO \cdot Al_2O_3$ 개재물 형성 속도가 늦춰지며 국부 최대 질량 값이 감소하는 결과를 보인다.

더 정확하고 정밀한 시뮬레이션 모델은 LF 공정을 더욱 잘 제어할 수 있게 도와주며, 이는 곧 철강 제품 품질 향상에 기여할 수 있다. 따라서 많은 연구자들이 더욱 더 지속적이고 진보적인 연구를 시행할 필요가 있다.

참고 문헌

- [1] M. Geerdes, R. Chaigneau, I. Kurunov, O. Lingiard and J. Ricketts: *Modern Blast Furnace Ironmaking an introduction*, IOS Press, Amsterdam, Netherlands, 3rd edition, 2015.
- [2] K. Miyamoto, S. Kitamura, R. Tsujino, K. Kato, T. Yuki and I. Takikawa: *Tetsu-to-Hagané*, 1996, Vol. 82(3), pp. 15-20.
- [3] K. W. Lange: *International Materials Reviews*, 1988, Vol. 33(2), pp. 53-89.
- [4] M.A. Van Ende, Y.M. Kim, M.K. Cho, J. Choi and I.H. Jung: *Metall. Mater. Trans. B*, 2011, vol. 42(3), pp. 477-489.
- [5] J.H. Park and Y. Kang: *Steel Research Int.*, 2017, vol. 87(9999), 1700130.
- [6] G. Wranglén: *Corrosion Science*, 1974, vol. 14, pp. 331-349.
- [7] J. Guo, S. Cheng, Z. Cheng and L. Xin: *Steel Research Int.*, 2013, vol. 84(6), pp. 545-553.
- [8] J.H. Park and H. Todoroki: *ISIJ Int.*, 2010, vol. 50(10), pp. 1333-1346.
- [9] H. Todoroki, F. Kirihara, Y. Kanbe and Y. Miyazaki: *Tetsu-to-Hagané*, 2014, vol. 100(4), pp. 539-547.
- [10] T. Nishi and K. Shime: *Tetsu-to-Hagané*, 1988, vol. 84(12), pp. 837-843.
- [11] G. Okuyama, K. Yamaguchi, S. Takeuchi and K. Sorimachi: *ISIJ Int.*, 2000, vol. 40(2), pp. 121-128.
- [12] J.H. Park and D.S. Kim: *Metall. Mater. Trans. B*, 2005, vol. 36(4), pp. 495-502.
- [13] A. Harada, A. Matsui, S. Nabeshima, N. Kikuchi and Y. Miki: *ISIJ Int.*, 2017, vol. 57(9), pp. 1546-1552.
- [14] A. Harada, G. Miyano, N. Maruoka, H. Shibata and S. Kitamura: *ISIJ Int.*, 2014, vol. 54(10), pp. 2230-2238.
- [15] C. Liu, F. Huang and X. Wang: *Metall. Mater. Trans. B*, 2016, vol. 47(2), pp. 999-1009.
- [16] C. Liu, M. Yagi, X. Gao, S.-J. Kim, F. Huang, S. Ueda and S. Kitamura: *Metall. Mater. Trans. B*, 2018, vol. 49(1), pp. 113-122.

- [17] H. Todoroki and K. Mizuno: *ISIJ Int.*, 2004, vol. 44(8), pp. 1350-1357.
- [18] H. Todoroki and K. Mizuno: *Iron & Steelmaker*, 2003, vol. 30(3), pp. 60-67.
- [19] D.G.C. Robertson, B. Deo and S. Ohguchi: *Ironmaking and Steelmaking*, 1984, vol. 11(1), pp. 41-55.
- [20] S. Ohguchi, D.G.C. Robertson, B. Deo, P. Grieveson and J.H.E. Jeffes: *Ironmaking and Steelmaking*, 1984, vol. 11(4), pp. 202-213.
- [21] J. Peter, K.D. Peaslee, D.G.C. Robertson: *Proc. AISTech*, 2005, vol. 1, pp. 989-1003.
- [22] K.J. Graham: *Integrated Ladle Metallurgy Control*, Thesis, McMaster University, Cadana, 2008.
- [23] P.R. Scheller and Q. Shu: *Steel Research Int.*, 2014, vol. 85(8), pp. 1310-1316.
- [24] Q. Shu, O. Volkova, S. Lachmann and P.R. Scheller: *Proc. AISTech*, 2011, vol. 2, pp. 537-547.
- [25] A. Harada, N. Maruoka, H. Shibata and S. Kitamura: *ISIJ Int.*, 2013, vol. 53(12), pp. 2110-2117.
- [26] A. Harada, N. Maruoka, H. Shibata and S. Kitamura: *ISIJ Int.*, 2013, vol. 53(12), pp. 2118-2125.
- [27] A. Galindo: *Kinetics of the Formation of Magnesium Aluminate Inclusions*, Thesis, McMaster University, Cadana, 2015.
- [28] S.-J. Kim, A. Harada and S. Kitamura: *Proc. AISTech*, 2015, 3261.
- [29] M.A. Van Ende and I.H. Jung: *Metall. Mater. Trans. B*, 2017, vol. 48(1), pp. 28-36.
- [30] J.H. Shin, Y. Chung and J.H. Park: *Metall. Mater. Trans. B*, 2017, vol. 48(1), pp. 46-59.
- [31] D. Kumar, K.C. Ahlberg, P.C. Pistorius: *Proc. AISTech*, 2017, pp. 2693-2706.
- [32] M.A.T. Andersson, L.T.I. Jonsson and P.G. Jönsson: *ISIJ Int.*, 2000, vol. 40(11), pp. 1080-1088.
- [33] M. Hallberg, P.G. Jönsson, T.L.I. Jonsson and R. Eriksson: *Scandinavian Journal of Metallurgy*, 2005, vol. 34, pp. 41-56.

- [34] J. Aoki, L. Zhang and B.G. Thomas: *In the 3rd International Congress on the Science and Technology of Steelmaking*, AISTech, 2005, Warrendale, PA.
- [35] G.A. Brooks, M.A. Rhamdhani, K.S. Coley, Subagyo and Y. Pan: *Metall. Mater. Trans. B*, 2009, vol. 40(3), pp. 353-362.
- [36] W. Lou and M. Zhu: *ISIJ Int.*, 2015, vol. 55(5), pp. 961-969.
- [37] Y. Tabatabaei, K.S. Coley, G.A. Irons and S. Sun: *Metall. Mater. Trans. B*, 2018, vol. 49(1), pp. 375-387.
- [38] F. Huang, L. Zhang, Y. Zhang and Y. Ren: *Metall. Mater. Trans. B*, 2017, vol. 48(4), pp. 2195-2206.
- [39] X. Wang: *IEEE/CAA Journal of Automatica Sinica*, 2017, vol. 4(4), pp. 770-774.
- [40] M. Hino and K. Ito: *Thermodynamic Data For Steelmaking*, Tohoku University Press, Sendai, Japan, 2010.
- [41] K. Fujii, T. Nagasaka and M. Hino: *ISIJ Int.*, 2000, vol. 40(11), pp. 1059-1066.
- [42] W.R. Paterson and A.N. Hayhurst: *Chemical Engineering Science*, 2000, vol. 55(10), pp. 1925-1927.
- [43] I. Sawada and T. Ohashi: *Tetsu-to-Hagané*, 1987, vol. 73(6), pp. 669-676.
- [44] M. Hirai: *ISIJ Int.*, 1993, vol. 33(2), pp. 251-258.
- [45] H. Wang, G. Li, Q. Dai, Y. Lei, Y. Zhao, B. Li, G. Shi and Z. Ren: *ISIJ Int.*, 2006, vol. 46(5), pp. 637-640.
- [46] J.H. Park, D.J. Min and H.S. Song: *Metall. Mater. Trans. B*, 2002, vol. 33(5), pp. 723-729.
- [47] V. D. Eisenhüttenleute: *Slag Atlas 2nd Edition*, Verlag Stahleisen GmbH, Germany, 1995.