

주강의 탈산기술(Ⅱ)

김 봉 완*, 이 계 완**

Deoxidation of Cast Steel(Ⅱ)

B.W.Kim*, K.W.Lee**

탈산반응의 반응역학

탈산과정의 역학을 고찰하여 보면 전체적인 개념을 각각 별도로 검토될 수 있는 4개의 기본단계로 세분하게 된다.

- 1) 강욕에서의 탈산제의 용해
- 2) 탈산생성물의 핵형성
- 3) 개재물 크기까지의 핵성장
- 4) 용융강 (liquid steel)으로부터 이들 개재물의 제거 즉, 부상

탈산과정의 역학을 충분히 이해하기 위하여는, 탈산율의 제어인자를 결정하여 주는 이들 4단계를 모두 검토하여야 한다.

탈산제의 용해

공업적 규모에서의 탈산은 용해로에서 출탕할 때 래들에 첨가하여 행한다. 이 기간(2~7분)중에는 일반적으로 탈산제의 다량 첨가와 함께 용강의 심한 교반을 가져오게 된다. 이들 조건은 탈산생성물이 임의의 일정치 못한 조성으로 존재하는 과도기를 포함한다. 첨가된 탈산제의 균일화를 이룩하기 위하여는 얼마의 시간을 요하게 된다. 이러한 균일화 과정은 탈산율의 감소를 초래하며, 특히 고체의 탈산제가 사용될 때 그러하다. 이러한 고찰은 Chipman⁽⁸⁾의 발견과 일치하는 것으로, 그는 탈산제와 그 이웃의 고산소 농도구역의 계면에 안정한 막이 형성된다고 결론지었다. 탈산제의 용해는 순간적이지 못하여, 전체적인 탈산진행에 지연을 가져오게 된다는 것을 이들 고찰에서 설명하고 있다. 이러한 조건을 고온출탕, 교반 및

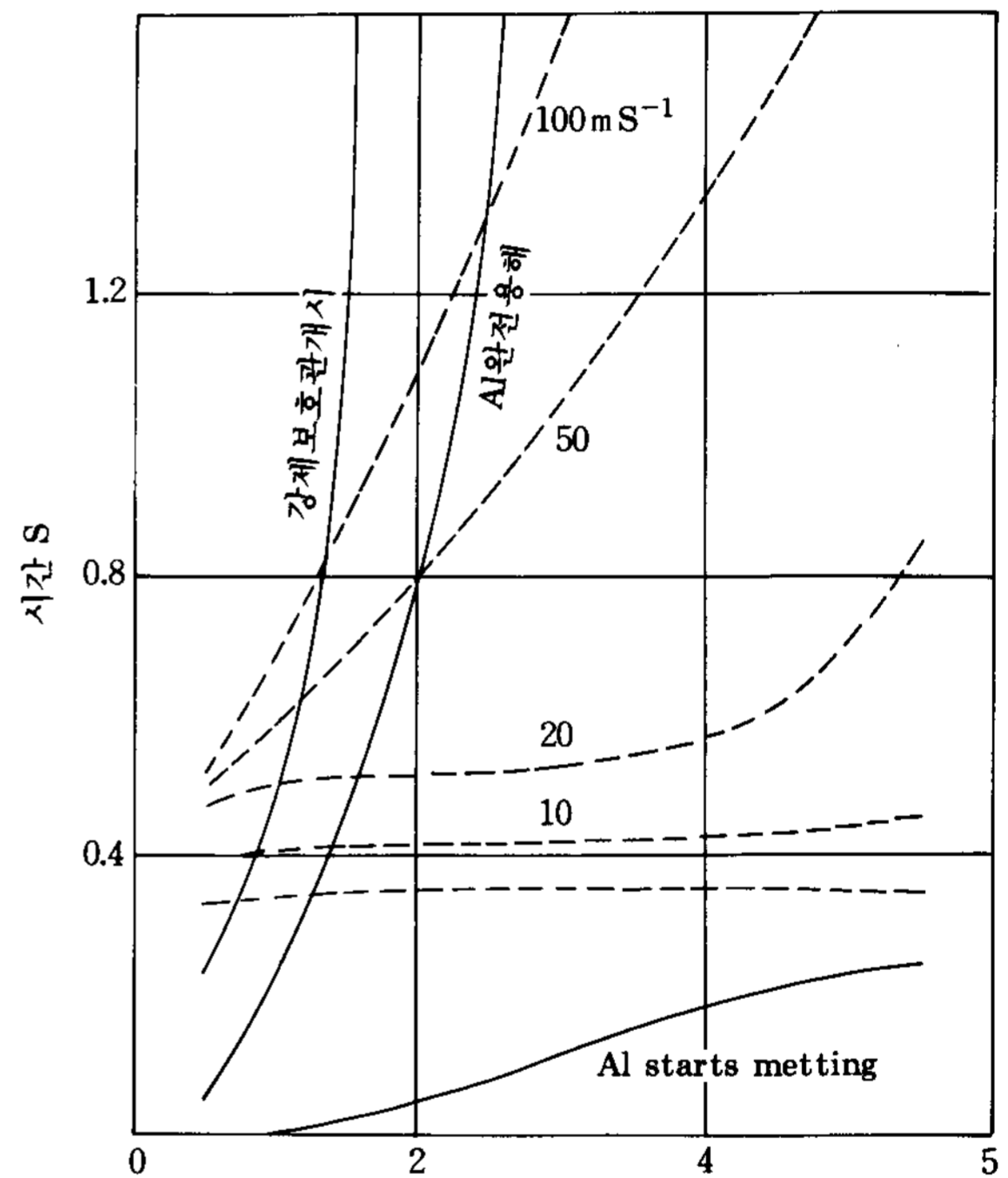


그림 17. 첨가된 Al구(球)의 직경함수로서의 제시된 투입속도에 대하여 계산된 잔류시간(점선); Al의 시작과 종료 및 강제보호관의 용해개시(실선), R.I.L.Guthrie에 의함.

사용되는 고체탈산제의 조성 및 입도의 선택으로 어느 정도까지는 조절될 수 있다. Guthrie⁽¹⁹⁾는 여러가지 속도를 용강 내에 쏟아넣은 Al알맹이의 용해에 관한 실험실적인 실험을 행하고, Al이 용해하기 전에 Al알맹이 주위에 고체강의 겹겹질이 우선적으로 형성된다고 판단하였다. 이

*중소기업진흥공단 금속지도실장
**한양대 공과대학교수

어서 Al이 용해되고, 최종적으로 고체강의 결핵질이 용해하게 된다. 그의 실험결과를 그림 17에 보여준다. 여기서 용해율은 사용되는 고체탈산제의 지름과 알맹이가 용탕으로 쏘아지는 속도에 의존한다는 것을 알 수 있다. 이로써 가장 효과적인 탈산제의 첨가방법은 출탕흐름에 용융 Al을 주입하는 것이라고 결론지을 수 있다. 이러한 탈산법으로 보다 적은 양의 Al을 소모하여 요구되는 탈산수준을 제공할 수 있다.

그러나 용해단계가 중요하지만, 탈산에서 결정적인 인자는 아니라고 믿어진다.

탈산생성물의 핵생성

탈산생성물의 응고핵은 균일한 핵생성에 의하여 형성된다고 가정하면, 평형조건에 대하여 탈산원소와 산소의 상당한 과포화가 필요하게 된다.

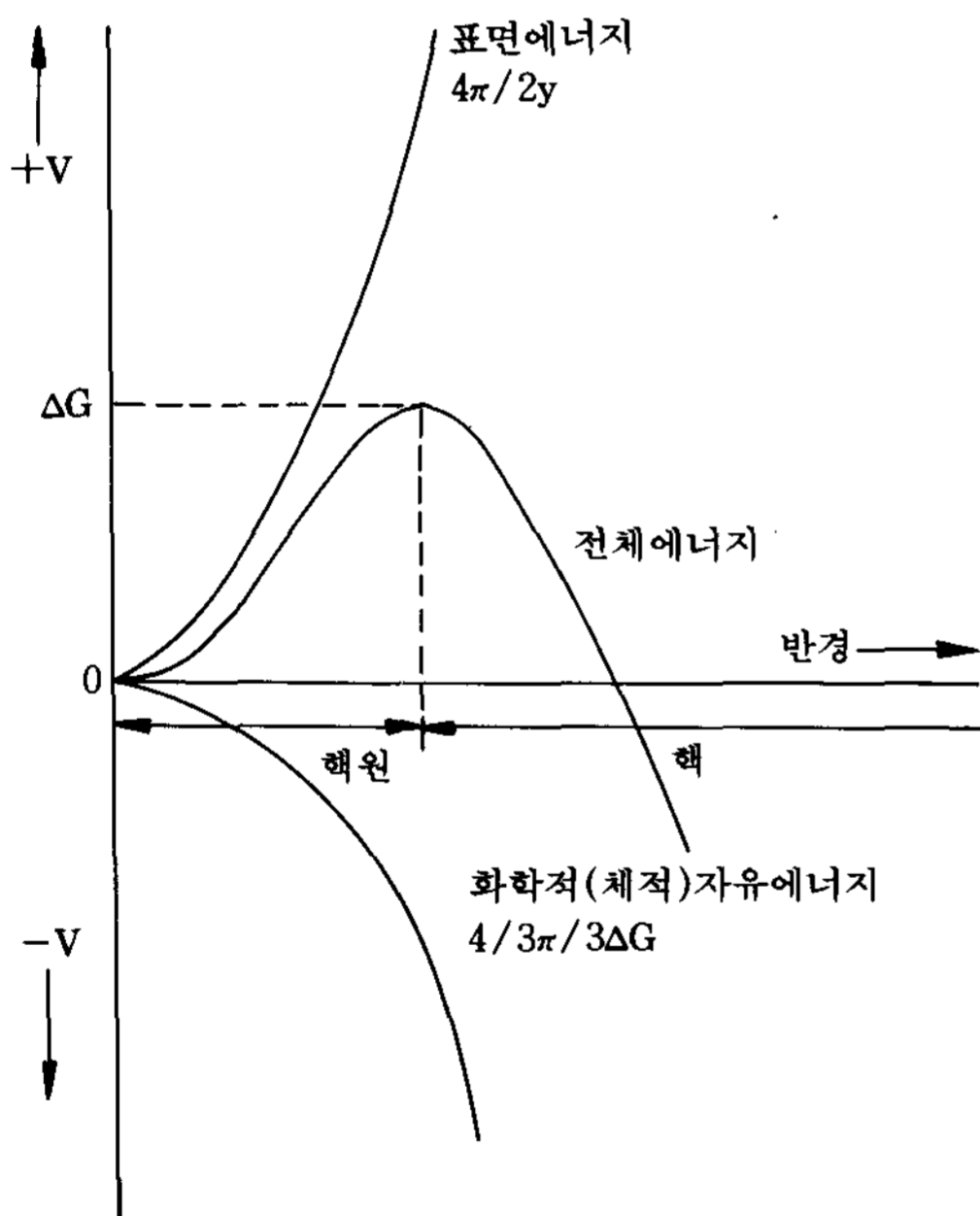


그림 18. 안정된 구형핵의 형성과 성장 기간 중의 에너지 변화 모형도

석출입자(탈산생성물)와 용융금속 사이의 계면형성 에너지는 핵원(胚, embryo)의 성장과 임계크기이상으로의 전이를 통하여 안정한 핵을 형성하는 동안 전체적으로 요구되는 에너지의 주된 요소의 하나이다.

고전적인 핵생성이론에 의하면, 반경 "r"의 구상(球狀)의 핵원(embryo)을 형성하기 위하여 필요한 에너지는 아래와 같다.

$$E = 4\pi r^2\sigma + 4/3\pi r^3(\Delta G / V) \dots\dots\dots(25)$$

여기서

σ = 석출과 용융금속 사이의 계면에너지

ΔG = 석출형성을 위한 자유에너지 변화

V = 석출의 분자체적

만일 σ 와 ΔG 가 "r"에 무관하다고 가정하면, 석출의 크기가 커짐에 따라 방정식의 첫째항, 둘째항은 축소될 것이며, 부피에 역비례한다. 계속적인 성장을 위하여 필요한에너지 증가율은 "r"이 임계치에 이를 때까지 핵원의 성장과 함께 증가한다. 이때 에너지는 최대치를 통과한다(그림 18).

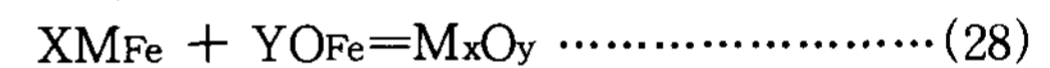
(20) 임계반경 "r"은 다음식으로 주어진다:

$$r = -2\sigma V / \Delta G \dots\dots\dots(26)$$

또한, 이만한 크기의 핵을 형성하기 위하여 필요한 에너지는 식 (27)과 같다.

$$E = (16\pi\sigma^3V^2) / (3(\Delta G)^2) \dots\dots\dots(27)$$

용해산소와 반응하여 M_xO_y 의 산화물을 형성하는 탈산제 M에 대하여,



은 주어진 온도 T에 대하여 평형상수 K,

$$K = (a_{M_xO_y}) / (a_{M^x} \cdot a_{O^y}) \dots\dots\dots(29)$$

를 준다. 동일한 온도 T에 대하여 탈산상수 K'는 식(30)이 될 것이다.

$$K' = (a_{M^x} \cdot a_{O^y}) / a_{M_xO_y} \dots\dots\dots(30)$$

핵생성에 필요한 과포화는 비율 S에 의하여 얻어진다:

$$S = K' \text{ effective} / K' \text{ equilibrium} \dots\dots\dots(31)$$

Von Bogdandy, Turdogan, Foster 및 기타 연구자들 (5, 13, 21, 22)의 실험적 연구에서 1600°C의 용강에서 Al의 핵생성을 위하여 필요한 과포화

$$S = (a_{Al}^2 \times a_{O^3}) / K$$

는 2×10^6 에 이른다.

$MnO - SiO_2$ 의 형성에 이르는 Si와 Mn에 의한 탈산인 경우, Turdogan은 농도로부터 과포화를 계산함으로써, 규소산화물(Silicate)의 균일 핵생성을 허용하려면 약 10^3 이어야 한다고 하였다. 탈산생성물의 핵생성에 관한 이들 연구에서 다음과 같은 결론에 이르렀다.(23)

- 강한 탈산소원소인 Al, Ti, Cr 산화물의 균일 핵생성은 가능하다.

- 보다 약한 탈산제인 Si, Mn에 대하여는, 석출은 단지 불균일 핵생성에 의하여 설명될 수 있다.
실제의 생산에서 불균일 핵생성이 중요하다. 이 경우에 있어서 두 가지 중요한 사실을 고려하여야 한다.
- 모든 공업적 탈산제는 일정량의 불순산화물 입자를 용탕중에 도입한다. 예를 들면, 표면산화막, 산화개재물로, 이들은 사용 탈산제에 존재하고 불균일 핵생성을 위한 핵으로서 작용할 수 있다.
- 대부분의 약한 탈산제는 어떤 양의 금속원소, 예로, Ca - Al - Ti를 함유하게 된다. 이들 원소의 산화물은, 불균일 핵생성에 의하여 형성되며, 불균일 탈산을 위한 핵을 구성한다. 이러한 사실은 몇 가지 일차적인 개재물의 복잡한 특성을 설명할 수 있다. 몇몇 보고자(21)들은 탈산의 성공을 이러한 핵생성 단계에 돌리며, 그와 같은 외부핵에 의한 불균일 핵생성의 역할을 촉진하기 위하여 이러한 탈산제를 동시에 도입할 것을 제안한다.

핵의 성장과 개재물의 크기

전체적인 탈산공정은 형성된 핵에 의존할 것이며, 용탕 내의 탈산제 분포가 필요한 과포화를 이상 더 보장하지 못할 때 탈산생성물의 핵생성은 중단된다.

Å (Angstrom) 크기의 핵에서 μ(micron) 크기의 개재물로 전이하고, 이어 개재물로 성장하는 것은 다섯 가지의 별개의 발생기구에 의하여 일어난다: (23)

- 1) 산소와 탈산제의 확산에 의한 석출
- 2) 확산에 의한 결합(액체 또는 고체입자의 충돌)
- 3) Brown 운동에 따르는 충돌에 의한 성장
- 4) Stoke's Law에 따르는 충돌에 의한 성장
- 5) 액체 Fe(철) 내의 속도구배로 인하여 생기는 충돌에 의한 성장

Lindborg와 Torssell(24)는 그림 19에 보여주는 것과 같이 탈산생성물의 성장절차를 제시하였다.

초기단계에서는 Brown 운동은 성장이 주된 영향을 미치나, 입자크기가 증가함에 따라 아주 급속하게 감소한다. 확산 자체는 1차단계의 성장을 설명하므로, 이 기구(mechanism)는 2차 단계일

뿐이다(그림 19).

확산에 의한 성장은 핵생성과 성장단계 사이의 연결을 가져온다. 이러한 접근 모형을 그림 20 (Turkdogan⁵)에 보여주며, 여기서 N은 핵의 수를 나타낸다.

이 모형의 반응속도는 확산에 의한 재료첨가에 의하여 결정된다는 것을 직접적으로 암시하나, Sakagami 등은(25) 최근의 연구에서 계면에서의 반응속도가 결정인자라고 결론지었다.

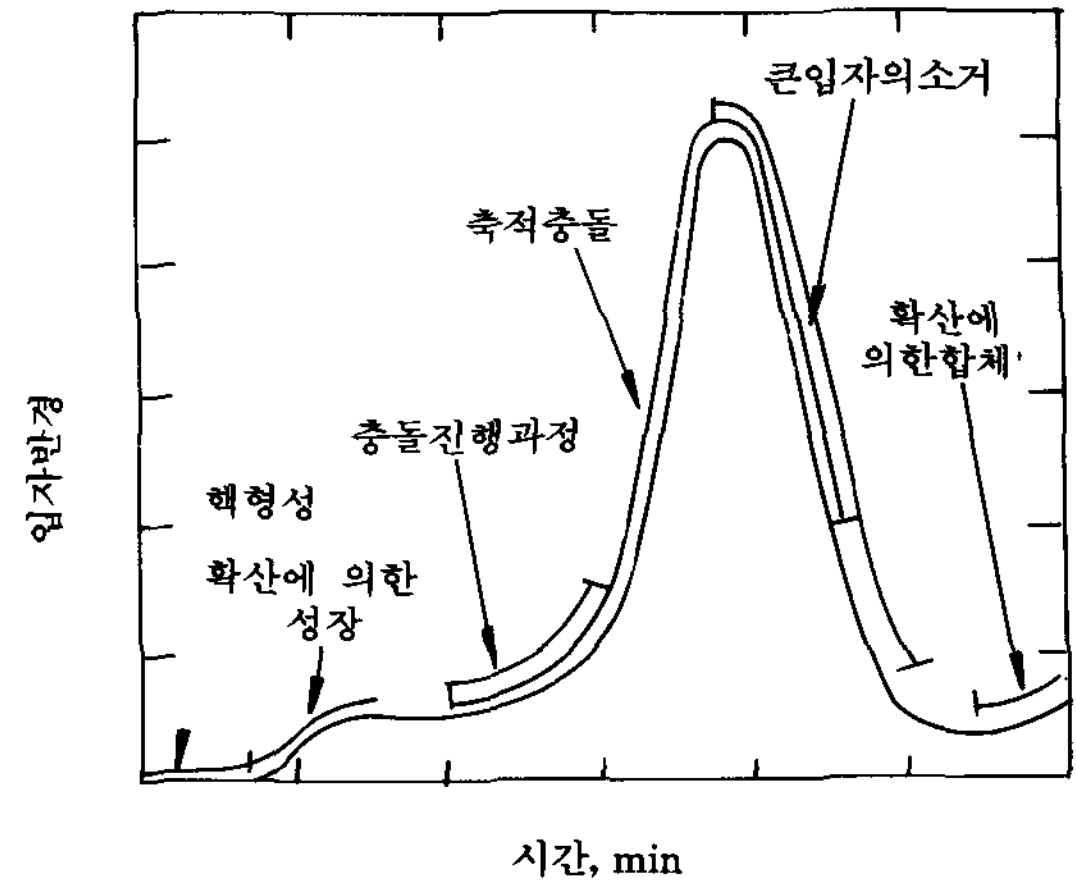


그림 19. 탈산 중의 SiO₂ 입자의 특징적인 크기

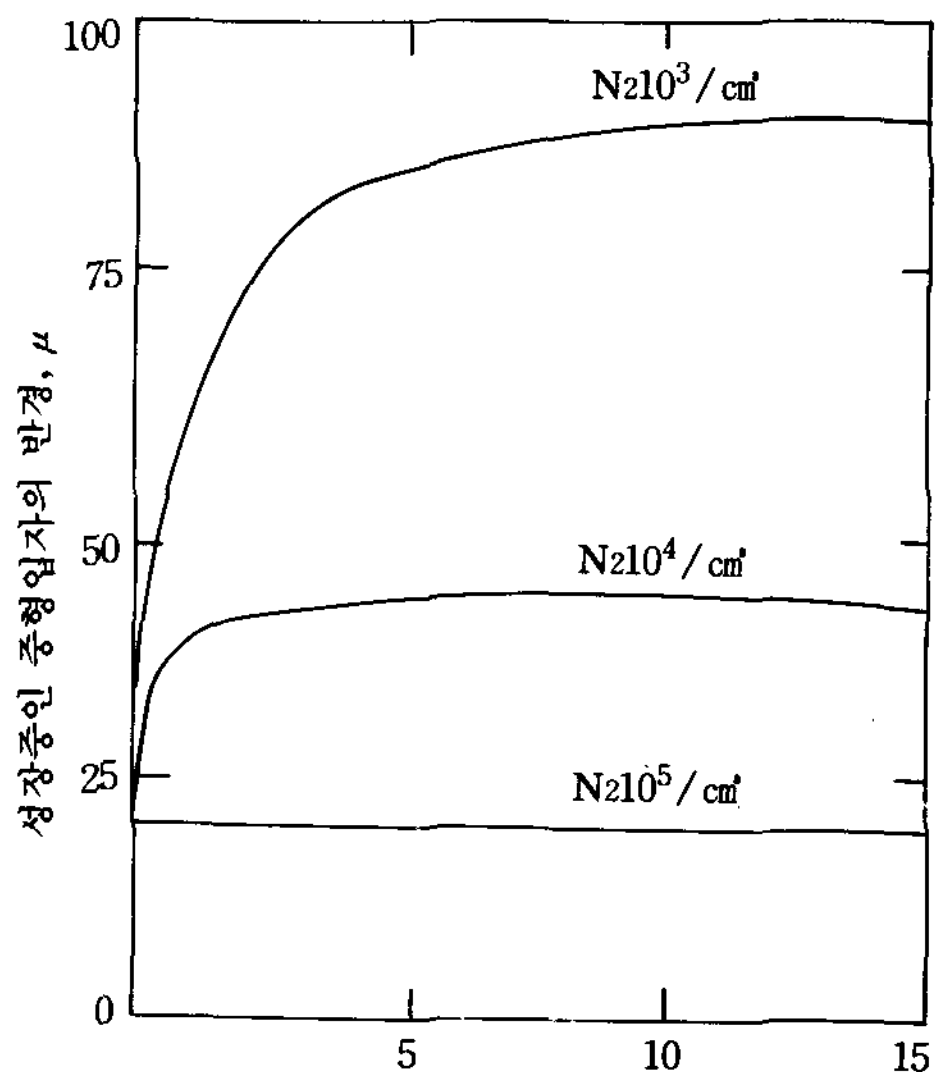


그림 20. 성장속도에 미치는 영향

실제의 관점에서 또한 위의 검토내용에 비추어 볼 때, 탈산생성물의 성장에 영향을 미치기 위하여는 다음과 같은 전제조건을 들 수 있다.

- 1) 탕욕을 교반하여 탈산생성물의 충돌주기를 증가시킨다.
- 2) 적절한 조성의 탈산제를 사용함으로써 액상 개재물의 점도를 낮추고, 그들의 결합, 즉 공정조성의 $2\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ (그림 13)을 이루기 위한 액상의 탈산생성물($4\text{Mn} : \text{Si}$)의 생성을 촉진한다. 고상의 개재물인 경우에는, 응고에 의한 그들의 성장을 촉진하기 위하여 산화물과 용강 사이의 높은 에너지 값을 나타내는 탈산제를 사용한다.

탈산생성물의 제거

탈산반응은 물론, 재산화반응(예로, 주입시)은 실제의 제강에서 결코 속도제한적이지 못하다. 용강으로부터의 탈산생성물의 속도론(Kinetics)은 속도제어단계이며, 또한 주물성분에서 개재물의 주된 원천이 되는 경향이 있다.

반응생성물은 강욕(steel bath)과 평형을 이루지는 않으며 그들은 분리되는 경향이 있지만, 실제의 분리속도는 매우 느릴 수 있고 응고하는 주강내에 영원히 내포되게 할 위험이 있다.

근래의 제강법에서 개재물의 제거는 두 단계로 일어난다고 할 수 있다:

- 1) 개재물의 부상
- 2) 주변의 용제나 스라그에 의한 집합과 흡수작용

부상작용(Flotation)

탈산생성물은 Stoke의 법칙에 따르는 속도로 용강의 표면으로 부상한다.

$$V = (2r^2g(d_o - d)) / 9\mu$$

여기서,

$$V = \text{개재물의 부상속도 (cm/sec)}$$

$$g = \text{중력가속도}$$

$$r = \text{개재물의 반지름 (cm)}$$

$$\mu = \text{용강의 점도 (0.026 dynes sec/cm}^2\text{)}$$

$$d_o = \text{용강의 밀도 (g/cm}^3\text{)}$$

$$d = \text{개재물의 밀도 (g/cm}^3\text{)}$$

이와 같이 탈산생성개재물의 부상속도는 개재물의 크기가 증가함에 따라 증가한다.

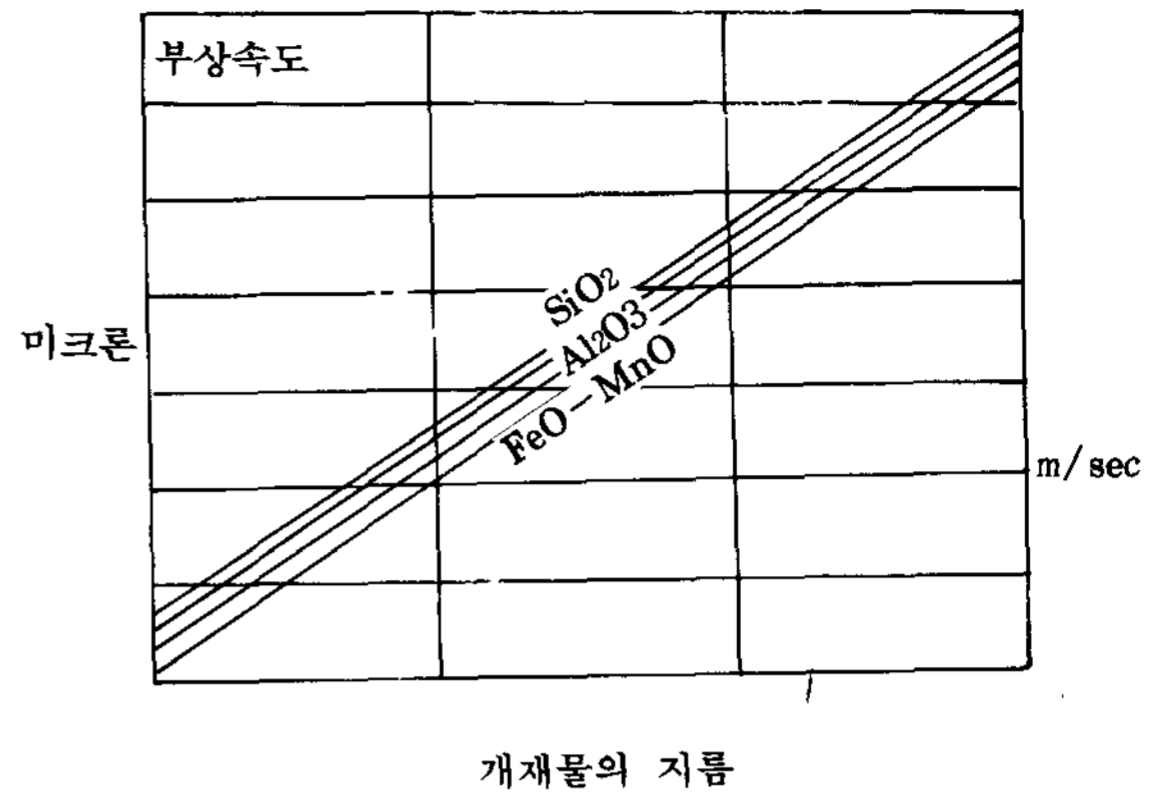


그림 21. 개재물 부유에 대한 Stoke의 법칙에 따른 부상속도에 미치는 영향

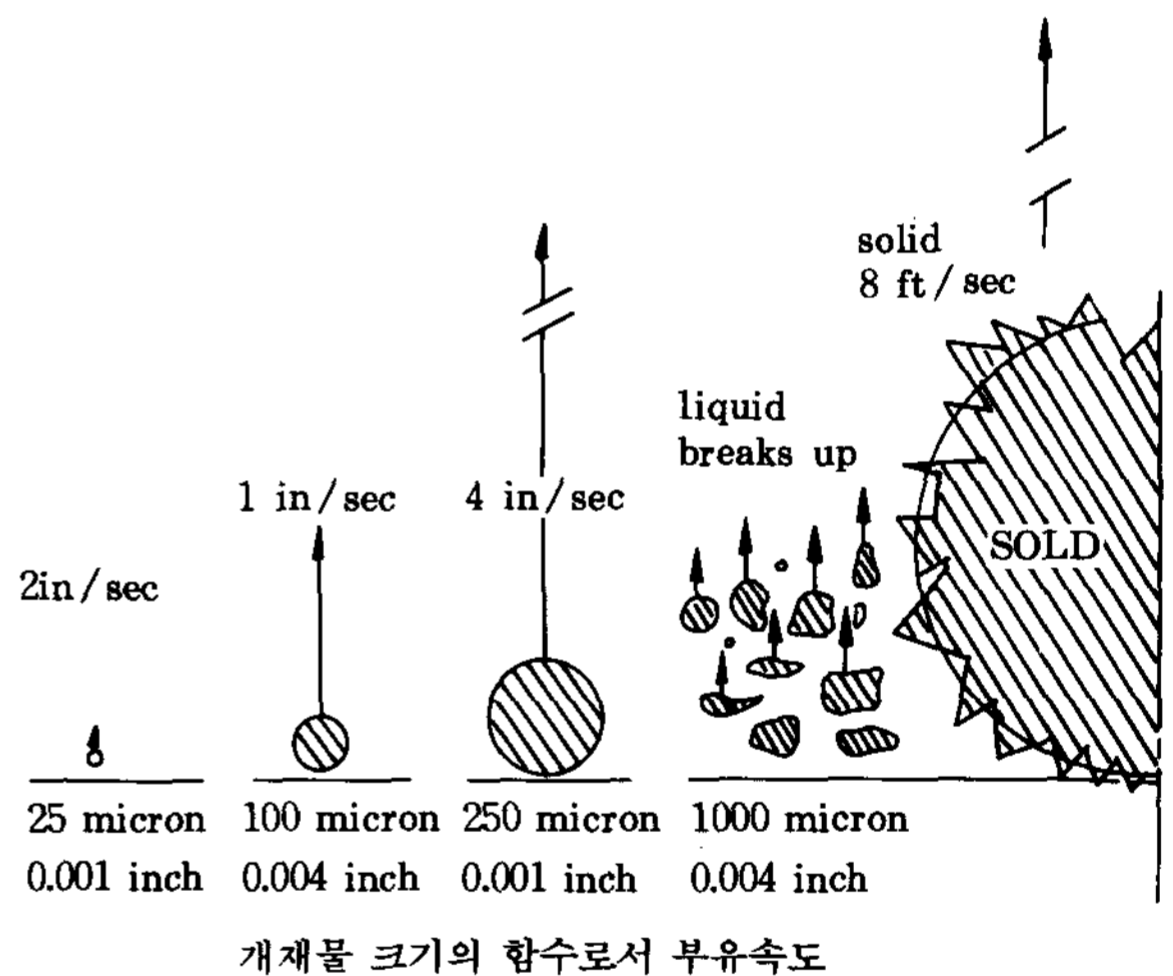


그림 22. Rangu에 따른 크기 함수로서의 개재물 거동의 모형도

0.5mm(500 μ m) 이상인 시리카(SiO_2)의 개재물은, 그들의 부상속도가 약 1m/sec이어야 하므로, 강에서는 결코 발견되지 않아야 한다고 Rangu⁽²⁶⁾는 확정하였다. 용강내에 교반작용이 일어날 때에는 적용할 수 없으며 모다 큰 개재물은 부상중에 작은 방울로 부서지는 경향(그림 22)이 있으므로, 이는 실제의 제강에서는 맞지 않는다. 일반적으로, 액상의 개재물이 손쉽게 부서지는 반면, 고상의 개재물은 보다 큰 입자로 응집하는 경향이 있다.

이러한 이유로, 고상의 탈산생성물을 만드는데

잇점이 있다는 것을 Luyckx¹⁵는 제시하였다. 고상의 탈산생성물을 만드는 탈산제는 Mn, Cr, Al 및 Mg이다.

Stoke의 법칙을 활용할 수 있기 위하여는, 두 가지 중요인자를 추가로 생각할 필요가 있다.

첫째, 용강과 개재물 사이의 계면에너지에 의하여 초래되는 개재물의 상승속도에 장애가 있다는 것이다. 계면에너지가 높을수록, 저항력은 적어지고 부상속도는 커진다. Stoke의 법칙은 이러한 계면에너지의 영향에 대한 보정인자를 넣어 수정하여야 한다.

둘째, 원래의 개재물은 galaxies(특수망상조직)을 형성하거나 큰 체적의 용강을 포집하는 알맹이 껍질을 형성하며, 이는 알맹이의 겉보기 밀도를 증가시키고, 상승속도를 감소시키거나 부상을 함께 중지시키기도 한다. 이러한 현상은, 1600°C(그림 1)에서 TiO₂에 비하여 ZrO₂가 약간 큰 음의 ΔG° 값을 가지지만, Zr에 의한 일차 탈산이 Al(그림 23)보다 전체 산소를 더욱 높게 남기는 이유를 설명하여 준다.

용탕에 불활성 가스를 불어 넣어 교반하면 개재물의 떠오름을 촉진할 수 있다. 불활성 가스에 의한 교반이 행하여지면, 기포가 개재물을 붙잡아 표면으로 밀어올리므로, 개재물을 제거할 수 있는 기회를 유리하게 된다. 기포는 액상의 개재물은 어쩔수 없이 놓치며, 부상할 때 이들 개재물을 잃게 된다(그림 24).

래들의 밑바닥에 설치된 다공질플러그(Porous plug)를 통하여 취입되는 불활성 가스로 용탕을 교반하면 탈산생성물 사이의 충돌을 증가시키며, 스라그, 내화물, 진공(Vaccum)과 같은 주변의 포집매체로의 이송속도를 높여준다. 만일 계면조건이 정확하다면, 이러한 충돌은 고상의 개재물이라면 결합으로 액상의 개재물에서는 응집을 이루게 한다. 교반되지 않는 용탕에서는 개재물의 제거속도(계면효과는 무시함)는 Stoke 법칙에 의하여 주어진다. 교반되는 용탕에서는 제거속도는 다음식에 의하여 주어진다:

$$C_t = C_o \exp(-Kt)$$

여기서,

C_o = 개재물의 최초 농도

C_t = 시간 t 경과 후의 농도

K = 겉보기 상승속도 상수

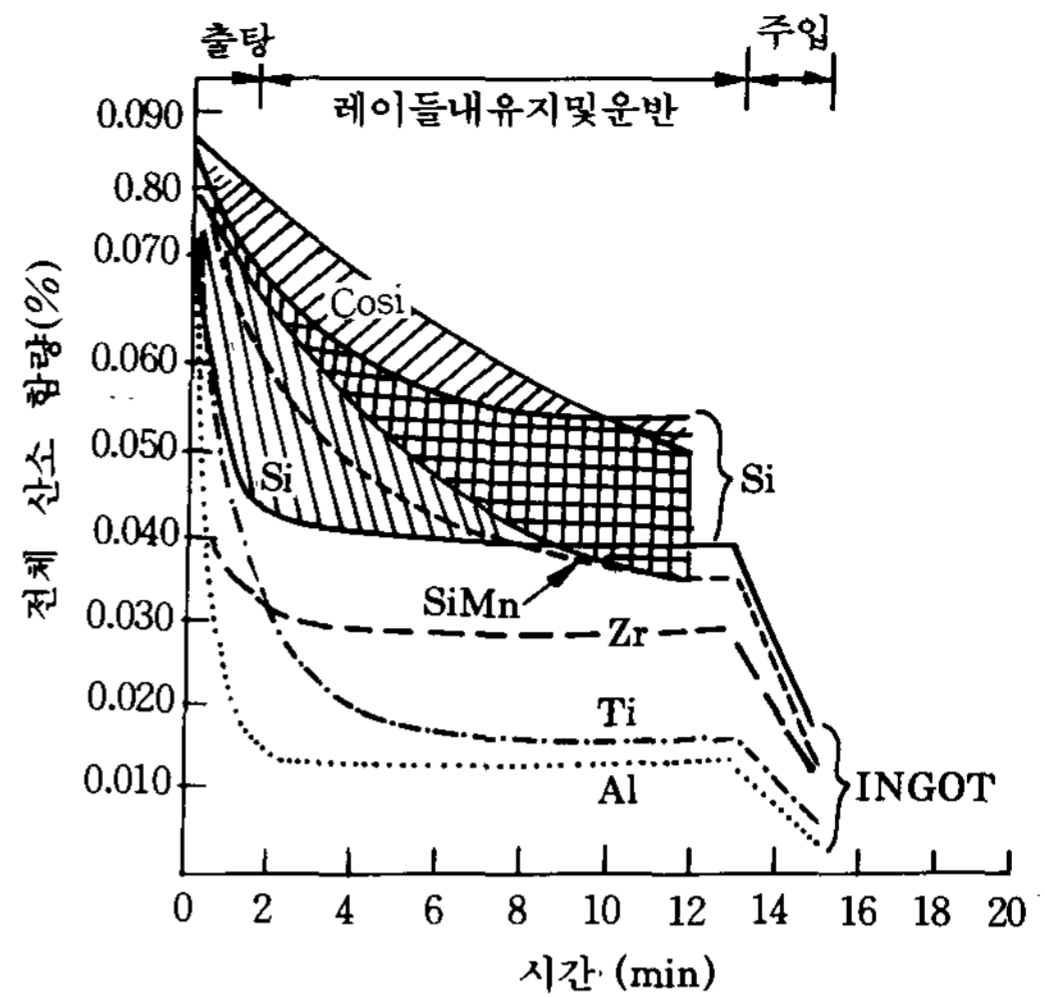


그림 23. 가장 일반적인 탈산제의 초기 탈산결과를 요약한 Plockinger와 Wahlster의 고전적 도표

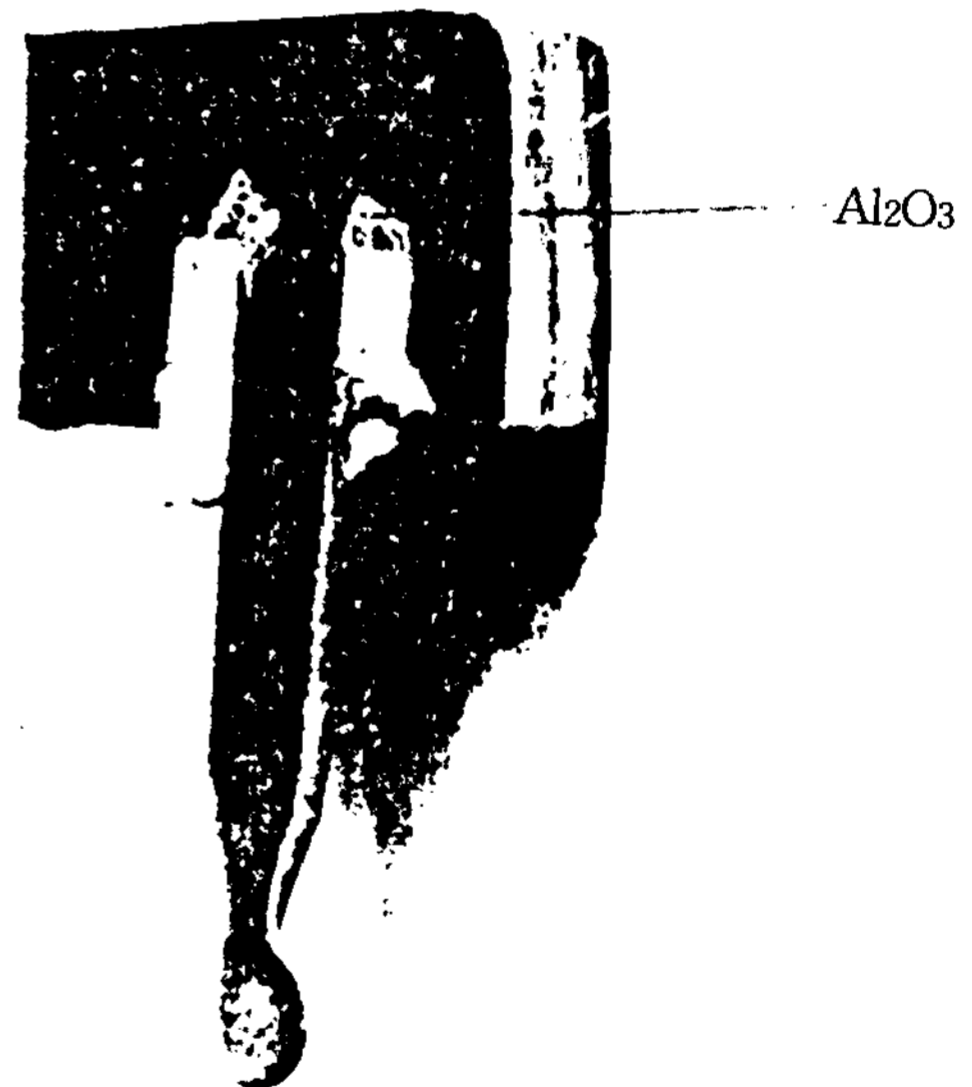


그림 24. 가스기포 - 개재물 상호작용에 대한 상세 해설도

$$\log C_t = \log C_o - Kt$$

실제로, 3~5분 동안 0.08~0.13ml/min의 속도로 Ar가스를 취입하면, 개재물의 충돌과 결합-응집을 증가시키며 용탕의 청정도를 현저하게 개선시켜준다.

개재물의 수집과 흡수

조용한 용탕에서는, Stoke 법칙이 적용될 수 있다면, 개재물은 일단 맨위의 스라그에 도달한 후, 적절한 스라그에 의하여 제거될 때까지 중력의 영향으로 그 자리에 머물러 있을 것이다. 그러나, 대부분의 현장작업에서는 용탕의 대류가 일어나고 용기 사이에 이송 등이 일어나며, 이는 옮겨붓는 동안 산소의 증가에 의한 재산화로 인하여 개재물의 잔류가 유리하게 된다.

유도로는 강력한 전자력교반작용이 있으므로 개재물의 제거능력이 매우 높다. 화학적 흡수작용을 양호하게 하려면, 산성개재물($MnO \cdot SiO_2$)에 대하여 염기성 라이닝($CaO + MgO$) 또는 염기성 스라그($CaO + CaF_2$)를, 그리고 염기성 개재물($CaO + Al_2O_3$)에 대하여는 산성 스라그($SiO_2 + CaF_2$) 또는 산성 라이닝($SiO_2 + ZrO_2$)를 사용함으로써 확실하게 할 수 있다.

화학적 흡수작용을 좋게 하기위한 조건은 아래와 같이 요약할수 있다.

- 조건1: 산성 개재물($MnO \cdot SiO_2$)은 염기성 라이닝($CaO + MgO$) 및 / 또는 염기성 스라그($CaO + CaF_2$)를 필요로 한다.
- 조건2: 염기성 개재물($CaO + Al_2O_3$)은 산성 라이닝($SiO_2 + ZrO_2$) 및 / 또는 산성 스라그($SiO_2 + CaF_2$)를 필요로 한다.
- 조건3: 중성 개재물($CaO - SiO_2$)는 제거될 수 없다.

그러나, 적절한 라이닝을 사용하여 개재물을 결집시키는 것은 단지 첫번째 용탕에 대하여 적용할 수 있다. 그래서, 라이닝이 개재물로 일단 덮히면 라이닝의 결집능력은 제거된다.

용탕과는 계면에너지가 높은, 즉, 습윤되지 않

는 개재물은 용탕의 표면에 잔류하고 적절한 스라그와 반응함으로써 제거될 수 있는 좋은 기회를 갖는다. 용탕과의 계면 에너지가 낮은 즉, 습윤된 개재물은 용탕의 하방향 흐름에 의하여 용탕속으로 다시 이동하는 기회를 갖게 된다. 이러한 개재물은 적절한 스라그에 의하여 제거될 수 있는 기회가 매우 낮아지게 된다.

Luyckx¹⁵는 출탕통(出湯桶 Tundish)내에 주의깊게 놓은 적당한 내화물의 표면 즉, 결집재(collector)에 고상의 개재물을 결집시키는 기술을 검토하였다. 래들의 노즐에서 일어나는 이와 같은 현상이 노즐막힘의 원인이라는 전적인 증거(그림 25)가 있으며, 출탕통에 이러한 내화물의 결집재를 정략적으로 투입함으로써 용탕으로부터의 고상의 개재물을 제거하기 위하여 이 현상을 적극적으로 사용할 수 있다고 그는 주장하였다.

Mclean은 Ar 가스로 액상의 합성 스라그를 분출하면 탈산반응력(그림 26)과 반응생성물의 분리를 개선한다고 하였다. 액상의 스라그 방울은 미세반응기(micro-reactor)로 작용하여(그림 27), 탈산생성물은 흡수하며, 불활성 가스가 탈산생성물의 신속한 분리를 촉진하는 동안 그의 활성도를 감소시킨다고 제시되었다. 탈산생성물 즉, 고상이라기 보다는 액상인 $CaO \cdot Al_2O_3$ (Ca-aluminate)의 화학변화는, Ca:Al의 비율이 1.5:1~0.2:1 일 때, 이루어질 수 있다. 만일 이 비율이 0.15:1 이하이면, $CaO \cdot 2Al_2O_3$ 또는 $CaO \cdot 6Al_2O_3$ 가 형성되며, 제강온도에서는 고상이다(그림 28). 이는, 역시 주입중의 Ca의 재산화 결과일 수도 있다.

그림 29에서 반응율(용해산소)과 제거율(전체

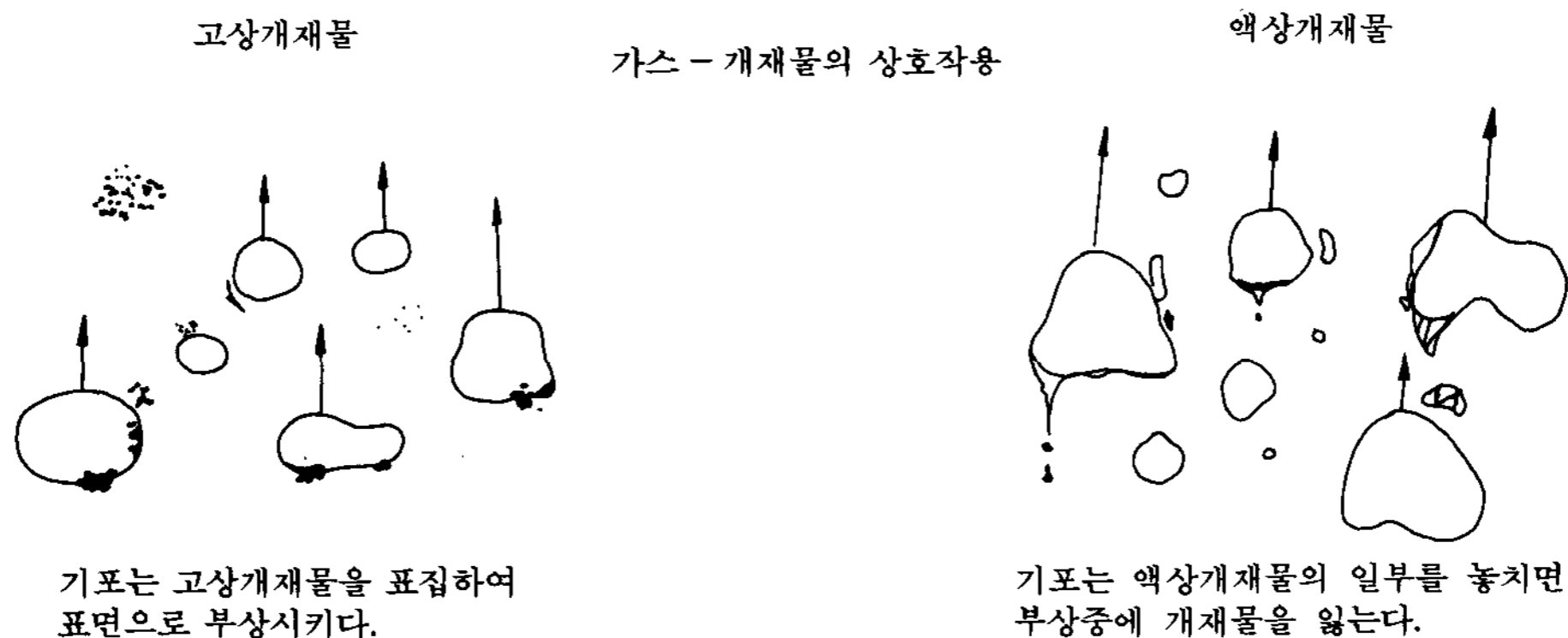


그림 25. 노즐삽입시 노즐의 막힘의 개시

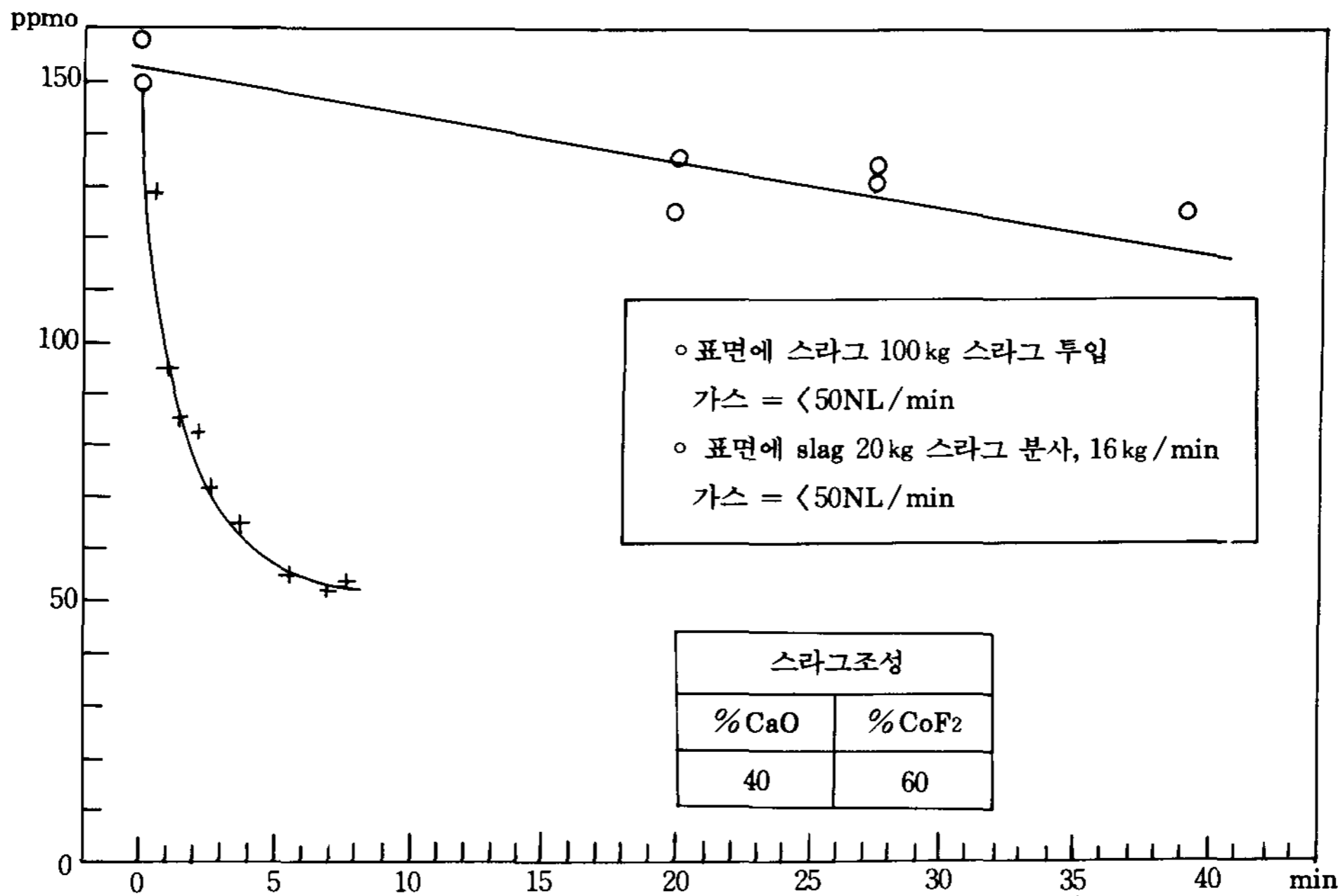


그림 26. 슬라그 분사 및 투입시의 탈산반응(Ref : H. Sandberg, Scaninject, p 10 : 16, Jun 1977.)

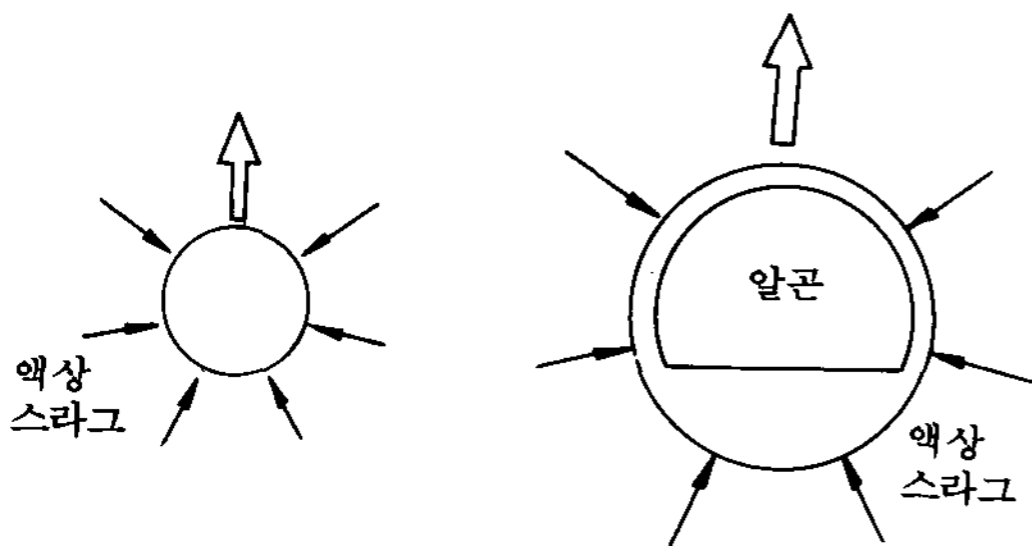


그림 27. 용강내의 미세 수라그 반응(Ref : H. Sandberg, Scaninject, p 10 : Jun 1977.)

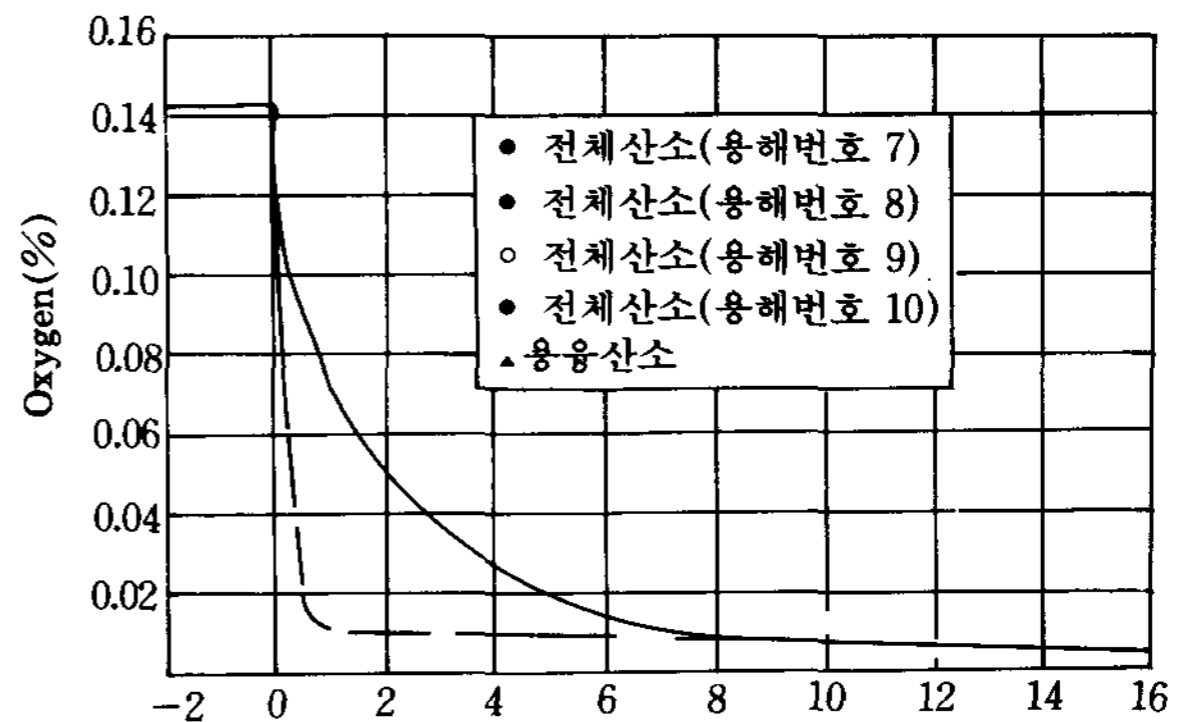


그림 28. CaO - Al₂O₃계의 상태도(Ref : T.Ueda, et al., McMas Sympoium, May 1979, Ladle Treatment of Carbon Steel, p 5 - 19.)

산소)의 차이는 생성물의 제거가 속도제어 단계라는 증거를 다시 제공한다. 탈산생성물의 제거는 두 단계로 일어난다.

- 1) 주변매체와 함께 계면으로 이송.
- 2) 주변의 형세에 따르는 결집 또는 흡수

그림 30은 완전탈산강의 인곳(ingot) 생산에서 Al(AK) 또 Si(SiK)탈산의 어느 하나를 사용한 경우의 개재물의 분포를 보여준다. Si 탈산강에서 명백하게 나타나는, 더욱 청결한 표피부와 보다 더러운 중심부는 더욱 높은 불용산소와 용융 규산

화물(Silicates)의 불충분한 부유에 원인이 있다고 한다. 한편 잔류산소가 더욱 낮으면, Al 탈산강에서 고상의 Al₂O₃부상을 전개하여 청결한 중심부를 가지게 한다.

Al₂O₃의 고상개재물은 냉각구역의 응고선단부에 의하여 둘러쌓여 잠길 수 있는 찌꺼기의 축적물을 형성하여 초승달 모양으로 응축하는 경향이

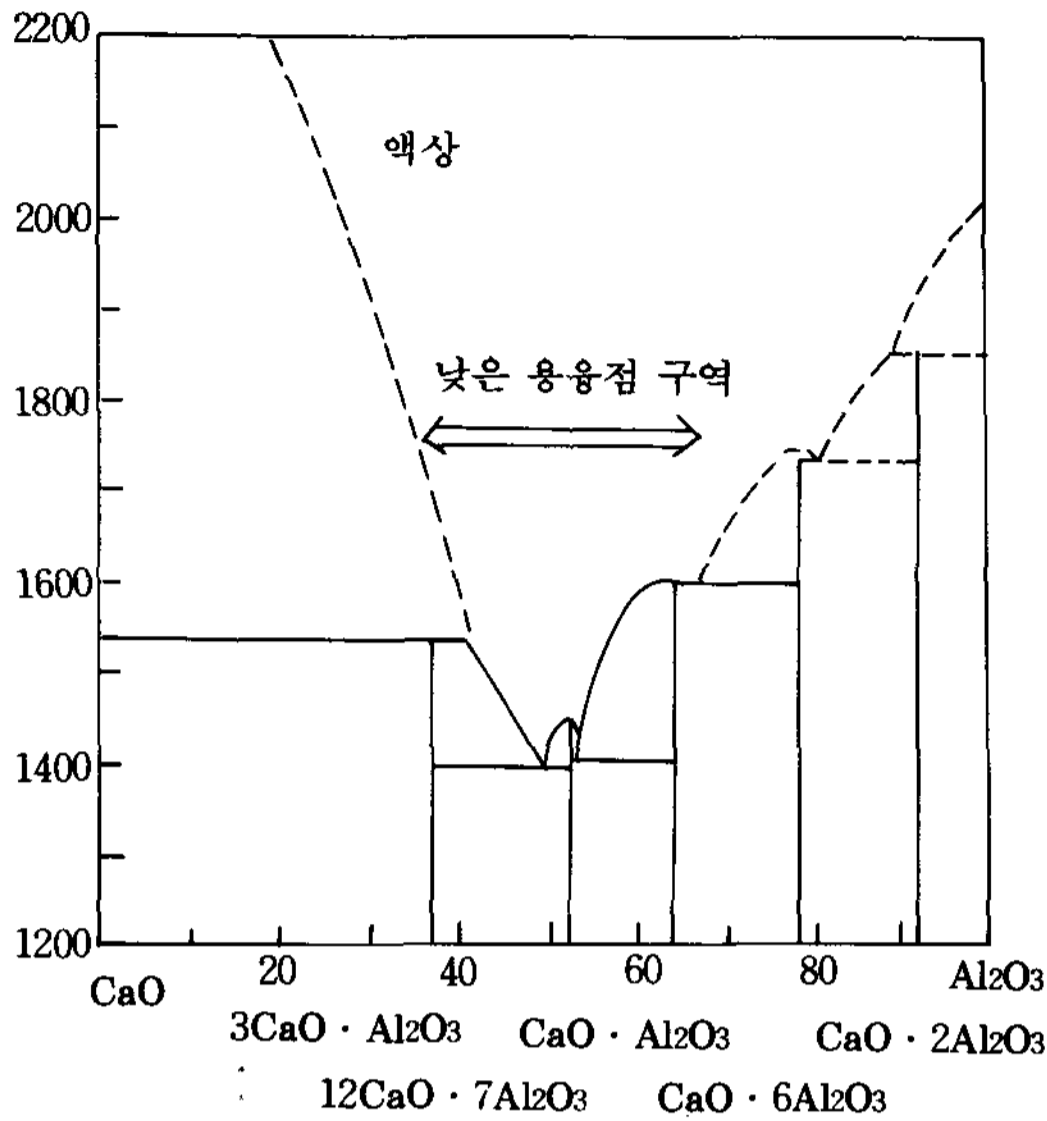


그림 29. S : 탈산직후의 요율 및 전체산소의 감소율. 제거된 전체산소(용융산소 + 탈산생성물)는 용융산소보다 훨씬 느린것에 유의할 것(by Y. miyashiTa - NKK, 1968).

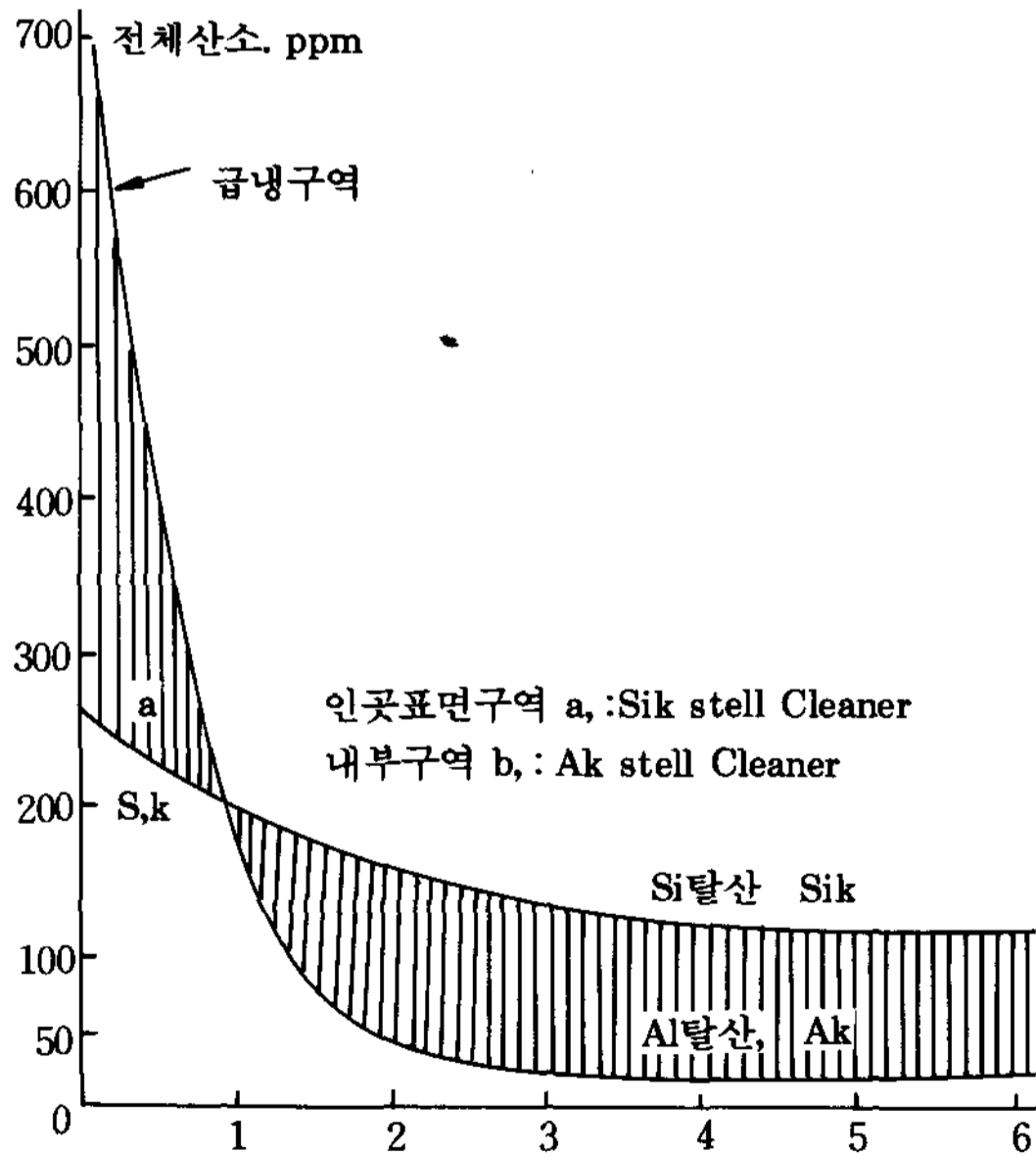


그림 30. 인곳표면하부의 거리의 함수로서의 산소 함량의 분포

있다. 한편, 앞에 언급하였듯이, 액상의 규산화물(Silicates)은 교반운동에 의하여 용이하게 파괴되며, 중심을 향하여 이동되는 유동성의 찌꺼기를 형성한다. Al 탈산강의 표면개재물을 감소시키는 수단으로서 다음의 방법이 추천되고 있다.

- 1) 응고선단부에서 상방향으로 향하는 유체의 흐름을 만들어 준다.
- 2) 낮은 용해산소 농도에서 액상의 CaO·Al₂O₃ 탈산생성물을 만들어 준다. 이 방법은 표피와 중심부 청정도 사이의 타협점을 제공한다
- 3) 레이들(ladle)로부터의 개재물 이송(移送)을 감소시킨다.
- 4) 피복층을 형성하여 풍부한 보호막을 제공한다.

권고 및 결론

단면이 두꺼운 주강의 주된 문제점은 응고된 주물내의 탈산개재물의 잔류이다. 이 문제를 해결하는 최선의 방법은 레이들내 용강의 사전처리, 또는 이차적인 정련장치 사용에 의하여 주형공간으로 들어가는 개재물의 분량을 감소시키는 것이다.

Al의 탈산은 용해된 산소를 충분히 제거하지만, 역시 Al₂O₃의 탈산생성물을 형성하며, 역으로 기계적 성질과 가공성에 영향을 미칠 수 있다. CaO-Al 혼합물 사용은 Al₂O₃의 활성도, aAl₂O₃를 낮추어 산소제거율을 증가시킨다. 그러나, 액상 또는 고상의 CaO·Al₂O₃을 생성하는 것이 추천할 만한 것인가에 대하여는 상당한 억측이 있는 것 같다. 대규모 제강공장에서는 과거에는 액체의 탈산생성물을 선호하였다. 연속주조에서 탈산생성물과 함께 발생하는 분사노즐의 손상문제를 고려하였기 때문이다. 그러나, 레이들에서 불활성 가스의 교반과 내화물응집제의 적절한 사용을 병행하면, 고체의 개재물이 훨씬 용이하게 제거된다. 이에 후속되는 주입중에 스톱 유입 및 재산화를 최소한으로 하기 위한 작업상의 주의를 기울여야 한다. 재산화 문제에 대하여는 불활성 가스의 피복과 세라믹제의 주입관 사용이 고려되어야 한다.

산유화물(酸硫化物, Oxysulfide)을 수정하여 고체의 산유화물을 생성하는 희토류금속의 첨가

는 유황이 아주 낮은 강재, 예를 들면 0.008% S 에서 사용될 수 있다. S의 함량이 높을 경우에는, 산유화물을 제거하기 위한 특수처리법이 이용되지 않는다면, 다량의 고체개재물을 생성하기 위하여 RE(rare earth 희토류금속)의 양을 증가시킬 필요가 있다. RE의 첨가와 함께 재산화방지도 심히 중요하다(그림1 참조). 또한 응고조직의 미세화와 내충격성의 개선도 가능하다. 그러나 내화물 라이닝재의 환원반응이 RE 첨가와 함께 고려될 필요가 있다. 즉 $4RE + 3SiO_2 = 2RE_2O_3 + 3Si$.

만일, CaO - Al의 복합탈산제가 사용된다면, 미분으로 된 것을 사용하고 높은 속도로 레이들 깊이 취입하여 용강(熔鋼) 내에서의 효과적인 용융과 탈산반응을 확실하게 하는 것이 중요하다. 용탕상면의 CaO · Al₂O₃ 스라그는 aAl₂O₃의 값을 낮게 유지하고, 용강 내에서 개재물을 재순환시키기보다는 오히려 스라그내의 개재물 포집을 촉진하기 위하여 사용된다. CaO와 함께 Al 용탕 첨가법의 사용도 · 용해도개선과 반응역학의 관점에서 고려될 수 있다 RE와 CaO는 양자 공히 강재의 기계적 성질과 가공성에 있어 Al₂O₃보다 덜 해로운 변형된 형태로 Al₂O₃ 개재물을 씻어내는 능력을 갖는다.

AlN와 N₂핀홀의 형성은, 대기와의 상호작용에서 오는 N₂함량의 대폭적인 증가로 인하여, 두꺼운 단면에서 증가하게 된다. 이러한 결함은 탈산제와 함께 소량의 Ti, 예를 들어, 0.015~0.03Ti, 첨가로 크게 감소시킬 수 있다. Ti은 질소를 불용성인 티탄시안질화물(Ti(CN)N)로 고정한다. Zr도 역시 첨가될 수 있으나, 과잉의 Zr은 ZrO₂를 형성한다. 앞에서 설명한 바와 같이 이는 뭉쳐지지 않는 경향이 있어서, 응고된 강재 내에 잔류하게 된다.

AOD 제강법에서 행하는 것처럼 수평불활성가스교반법이 포러스 플러그법(porous plug 법)보다 더욱 효과적인 것처럼 보인다. 그리고, 탈류, 탈산, 합금 및 스라그 조절이 이루어질 수 있는 2차 정련장치를 사용하는 것이 경제적으로 유리하다. 여기서, 전기아크 발생기를 가장 효과적인 기능의 재용해장치로서 사용한다. 완만한 불활성가스 교반이 사용되어야 한다. 과도하게 격렬한 교반은 재산화 문제와 스라그의 분산을 증가시키고, 개재물 제거는 증가시키지 못한다. 불활성 가스 교반은, 탈산생성물을 포집하기 위

하여 CaO · Al₂O₃의 상면스라그와 함께 사용되어야 한다.

추가적인 개재물의 발생원으로 작용할 수 있는 레이들의 용융표면을 피하고, 역시 레이들 가열작업에 의한 용융표면형성을 최소로 하도록 하기 위하여 MgO, ZrO₂ 또는 Cr₂O₃계의 라이닝재를 사용하는 것이 권장할 만하다. 산소감지장치를 탈산제 첨가 전후에 이용하여 잔류산소와 탈산생성물의 양을 관리하여야 한다.

참고문헌

1. C.E. Simes, "Non-Metallic Constituents of Stell." AIME Transactions vol 215, p 367 (1959).
2. C.E. Simes and F, B. Dahle, "Effect of Aluminum on the Properties of Medium-Carbon Cast Steel." AFS Transactions vol 146, p 65(1938).
3. D. C. Hilty and W. Crafts, "Liquid Surface of the Fe-O-S System." AIME Transactions vol 194, p 1307(1952).
4. J. P. Orton, "Importance of Low Sulfur on Processing and Properties of Stell." McMaster University Symposium on External Desulfurization of Hot Metal, p 1-1 to 1-20(1979).
5. E. T. Turkdogan, "Deoxidation of Stell." Journal of the Iron and Stell Institute vol 210, p 21-36(1972).
6. A. M. Samarin, Physical Chemistry of the Deoxidation of Metal Alloys, The Iron and Stell Institute, Publication 134, London, p 17-22(1971).
7. T. H. Bieniosek, "The Behavior of Inmold Deoxidation in Stell Castings." Case Western Reserve University, Ph.D Thesis (1980).
8. J. Chipman, et al., "Physical Chemistry of Liquid Stell" Electric Furnace Steelmaking, vol II, m 125.
9. W. F. Ponius and C. R. Taylor. "Deoxidation Practies and Inclusion Cintrol in Continuous Cast Stell." Proceedings of Electric Furnace Conference, a Publication

- of the Metallurgical Society of AIME. (1967)
10. J. Chimpman, et al., "The Manganese Equilibrium Under Simple Oxide Slags." AIME Transactions vol 188, p 341(1950).
 11. A. McLean, "Aluminate Inclusions in Continuously Cast Steel. Proceedings of Electric Furnace Conference, 1967, a Publication of the Metallurgical Society of AIME.
 12. J. P. Bettenbourg, et al., Study of Deoxidation by Aluminum on an Industrial Scale, The Iron and Steel Institute, Publication 134, London(1971).
 13. G. Pomey, et al., Some Aspects of Cleanliness in Steel. The Iron and Steel Institute, Publication 134, London(1971).
 14. A. McLean, Fundamentals of Inclusion Formation. American Iron and Steel Institute, Symposium No. 8., Pittsburgh, Pennsylvania, Apr 20-21, (1982)
 15. L. A. Luyckx, Inclusion Removal. American Iron and Steel Institute, Symposium No. 8., Pittsburgh, Pennsylvania, Apr 20-21, (1982)
 16. E. T. Turkdogan, "Ladle Deoxidation Desulfurization and in Steel—Part 1: Fundamentals" and "Part 2: Observations in Practice." Arch. Eisenhüttenwes, vol 54, no. 1, p 1-52(1983)
 17. T. L. Waitt, et al., "The Role of Calcium Alloy Deoxidizers in the Production of Steel Castings." Proceedings Production of the 35th Electric Furnace Conference. p 308-312(1977)
 18. T. Ototani and Y. Kataura, "Deoxidation Desulfurization of Liquid Steel with Calcium Complex Alloys." ATS Transactions, P 89-94(1973).
 19. R. K. LL Guthrie, L. Gourtsoyannis, and H. Henein, Canad Metalurg. Quart., vol 15 no. 2, p 145-153(1976).
 20. C. Bodsworth and H. B. Bell. Physical Chemistry of Iron and Steel Manufacture, Longman, London, 2nd Ed.(1972)
 21. E. Forster, et al., Kinetics of the Deoxidation of Steel, The Iron and Steel Institute, London p24-28 Publication 134 (1971).
 22. L. Vn Bogdany, W. Meyer, and I. N. Stansky, Arch. Eisenhüttenwes, vol 32, p 451(1961) ; vol 34, p 235(1963).
 23. E. Grethen, et al., Kinetics of Deoxidation Reactions, The Iron and Steel Institute, Publication 134, p 28-33(1971).
 24. U. Lindborg and K. Torsell Transactions Met. Soc. AIME, vol 242, p 94-102(1986)
 25. R. Saksganmi, et al., Torsell to-Hagane, vol 55, no. , p 55-75(1969)
 26. G. Ranque, Rev. Met., vol 39, p 332 (1942).
 27. E. Plockinger and M. Wahlster, Stahl Eisen, vol 80, p 659(1960)
 28. J.J. Moore, "Modification of the Cast Structure Using Rare Earth Additions." Steelmaking Proceedings, vol 67(1984).