

Hematite系 微粉鐵石을 사용한 CO-H₂ 混合 Gas에 의한 高炭化鐵의 合成

鄭 又 滄

釜山大學校 東南圈 部品素材 產學協力 革新事業團

Synthesis of Super Iron Carbide from Hematite Fines with CO-H₂ Gas Mixture

Uoo-Chang Chung

Industrial Liaison Innovation Cluster, Pusan National University, Pusan 609-735, Korea

요 약

탄화철을 합성하는 공정을 수소(H₂) 환원과 CO-H₂ 혼합가스에 의한 탄화의 2단계 과정으로 나누어서 수행했다. 환원종료 후 미량의 암모니아 가스를 첨가하여 환원철의 표면을 개질한 후, 탄화시간 경과별 탄화상태를 C/S 분석기(Low C/S determinator), 피스바우어 분광 분석기(Mössbauer spectroscopy), XRD(X-ray diffraction patterns), SEM(Scanning electron microscopy), TEM(Transmission electron microscopy), XPS(Photoelectron spectroscopy), 및 라만분광기(Raman spectroscopy)를 사용하여 조사하였다. 연구결과, 미량의 암모니아가스로 환원철 표면을 개질함으로써 탄화철의 분해 및 유리탄소의 석출을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 6.68 wt% 이상 10 wt% 까지 탄소가 과고용된 상태에서도 분해되거나 유리탄소를 석출하지 않고 안정상태를 유지하였다. 이러한 결과로부터 철(Fe)과 세멘타이트(cementite, Fe₃C)가 혼합되지 않은 고탄화철(SIC, super iron carbide)인 Fe₅C₂ 상태의 안정한 단일상을 얻는데 성공하였다.

주제어: 합성, CO-H₂혼합가스, 암모니아가스, 유리탄소, 고탄화철

Abstract

To investigate the characteristics of phases formed in iron carbides, super iron carbide was synthesized from hematite fines with CO-H₂ gas mixture after reduction under H₂ gas at 600°C. Before carburization, the surface of iron powder reduced was pre-treated in the atmosphere of 0.05 vol% NH₃-Ar. The synthesized iron carbides were comprehensively explored by C/S analyzer(Low C/S determinator), Mössbauer spectroscopy, X-ray diffraction patterns(XRD), scanning electron microscopy(SEM), transmission electron microscopy(TEM), and Raman spectroscopy at various reaction time of 5, 10, 15, 20, 25, 30, and 35 min, respectively. By adding a small amount of NH₃ gas, the super iron carbides containing 10 wt% carbon were synthesized, and its addition stabilized iron carbides. It was found that the NH₃ treatment played a major role in the formation of iron carbide without decomposition(Fe₃C→3Fe + C) of iron carbides and precipitation of free carbon. It also succeed to synthesize super iron carbide, Fe₅C₂, as a stable single phase without involving Fe and Fe₃C phases.

Key words : NH₃ gas, free carbon, super iron carbide(Fe₅C₂), synthesis

1. 서 론

가스상 탄화(gas phase carbonation)에 의하여 생산된 미립의 탄화철(iron carbide)은 전기로(EAF, electric

arc furnace) 제강 또는 다른 공급원료로서 부각되고 있다. 탄화철은 용선 또는 유해원소를 함유하지 않은 고급 스크랩의 대용품 및 저급 스크랩의 회석용 철원으로 이용될 수 있다. 또한 제강공정의 보조열원으로 이용될 수 있으며, 환원철과는 달리 비발화성 재료로서 반응 안정성이 우수하다. 이러한 유용성 때문에 현재 철강산업의 새로운 철원으로 부각되고 있다.^{1,4)} 아울러 전기로

* 2004년 8월 23일 접수, 2004년 10월 6일 수리

* E-mail: chunguc@pusan.ac.kr

기술의 2차 연소기술과 접목함으로써 탄화철은 철원뿐만 아니라 전기로 제강에서의 코크스 취입량 감소, 산소열을 이용한 용강의 승온 및 산화정련에 적극적으로 활용할 수 있을 것으로 평가받고 있다.⁵⁾

최초의 탄화철 프로세스는 1957년 Stelling⁶⁾의 발명을 기반으로 하여, 1975년 Gray⁷⁾와 F. A. Stephens⁸⁾에 의하여 환경친화성이 우수한 공정이 확립되었다. 1960년 Osdoit⁹⁾는 550°C에서 CO-H₂ 혼합가스를 사용하여 탄화철(Fe₃C)을 제조하였으며, Nakagawa 등¹⁰⁾은 CH₄-H₂ 계 가스를 사용하여 650~950°C 온도범위에서 철광석 입자로부터 탄화철을 제조할 수 있는 최적조건을 연구하였다. 또한 1995년 Conejo¹¹⁾ 등은 CO-H₂ 혼합가스를 사용하여 600~640°C 온도범위에서 헤마타이트(Fe₂O₃)로부터 세멘타이트(Fe₃C)를 제조하는 연구를 행하였다.

현재까지 알려진 탄화철 제조공정에 의하여 생산된 탄화철은 세멘타이트(cementite, Fe₃C)로서, 철(Fe) 내에 탄소(C, carbon)는 최대 6.7%까지 고용될 수 있다. 근래에는 세멘타이트(Fe₃C) 보다 탄소함량이 높은 고탄화철(SIC, super iron carbide)을 생산하기 위한 연구가 활발히 진행되어 왔다.^{12,13)} 이러한 고탄화철은 철원 및 열원으로서의 그 유용성이 더욱 확대될 수 있다. 그러나 현재까지 실제 생산공정에 적용할 수 있는 안정적인 고탄화철을 제조할 수 있는 공정을 개발한 예는 없다.

따라서 본 연구에서는 용선 원재료인 값싼 헤마타이트 광석을 사용하여, CO-H₂ 혼합가스에 의한 탄화거동을 조사하고, 세멘타이트(Fe₃C) 보다 높은 탄소(C) 함량을 가지는 안정적인 고탄화철(SIC)의 제조 가능성에 대한 기초연구를 수행하였다.

2. 실험

2.1. 실험장치

본 실험에 사용한 수평 관상로¹⁴⁾는 직경 6cm, 길이 100cm의 반응기와 반응기내로 가스량을 제어하는 유량 조절계 및 온도제어 시스템 등으로 구성되어 있다. 반응기는 장입된 헤마타이트의 환원 및 탄화현상 관찰이 용이한 투명 석영관(quartz tube)으로 제작하였다.

2.2. 실험방법

탄화철 제조에 사용된 전구물질은 평균입도 5인 시약급 헤마타이트(Fe₂O₃)로서 2g을 알루미늄 트레이에 장입하고 반응온도인 600°C에서 탄화철을 제조하였다. 시

Table 1. Compositions of gas media used for reduction and carburization.

Gas compositions (vol. %)	Cleaning	N ₂
	Reduction	H ₂
	Pre-treatment	0.05NH ₃ - 99.95H ₂
	Carburization	25CO - 75H ₂

Table 2. Experimental conditions for reduction and carburization.

Variables	Conditions
Particle size	5 μm
Temperature	600°C
Reaction time and flow rate	Reduction : 15 min, H ₂ , 2 l/min Pre-treatment : 2 min, NH ₃ Carburization : 535 min (CO : 0.5 l/min, H ₂ : 1.5 l/min)
Sample weight	2 g

료 장입후 목표온도에서 질소(N₂)를 사용하여 2분 동안 반응기의 분위기를 치환한 후 실험을 행하였다. 환원단계에서는 CO 가스에 의한 탄화를 배제하기 위하여 순수 수소(H₂) 가스 분위기에서 시료무게가 평형에 도달할 때까지 행하였으며, 환원 후 표면개질을 위하여 미량의 암모니아(0.05 vol.% NH₃-H₂) 가스를 사용하였다. 최종단계인 탄화실험은 CO-H₂ 혼합가스 하에서 시간경과에 따른 탄화특성을 관찰하였다. 이때 합성된 탄화철 내 탄소(C) 함량 및 생성된 탄화철의 상(phase)을 C/S 분석기(Low C/S determinator), 뫼스바우어 분광 분석기(Mossbauer spectroscopy), XRD(X-ray diffraction patterns), SEM(Scanning electron microscopy), TEM(Transmission electron microscopy) 및 라만분광기(Raman spectroscopy)를 사용하여 조사하였다. 각 단계별 사용한 가스조성 및 실험조건은 Table 1과 Table 2에 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 환원철의 표면개질

Fig. 1은 헤마타이트(Fe₂O₃) 시료를 수소 환원 후, 탄화철 합성전 단계로서 표면 개질하기 전과 후의 표면 상태를 관찰한 것이다. 환원 후 미량의 암모니아 가스(0.05 vol.% NH₃-H₂)를 첨가한 경우의 표면은 전처리전의 뾰족한 형상과는 달리 둥근 형태로 표면이 개질되어 있는 것을 볼 수 있다. 암모니아에 의해 전이금속이

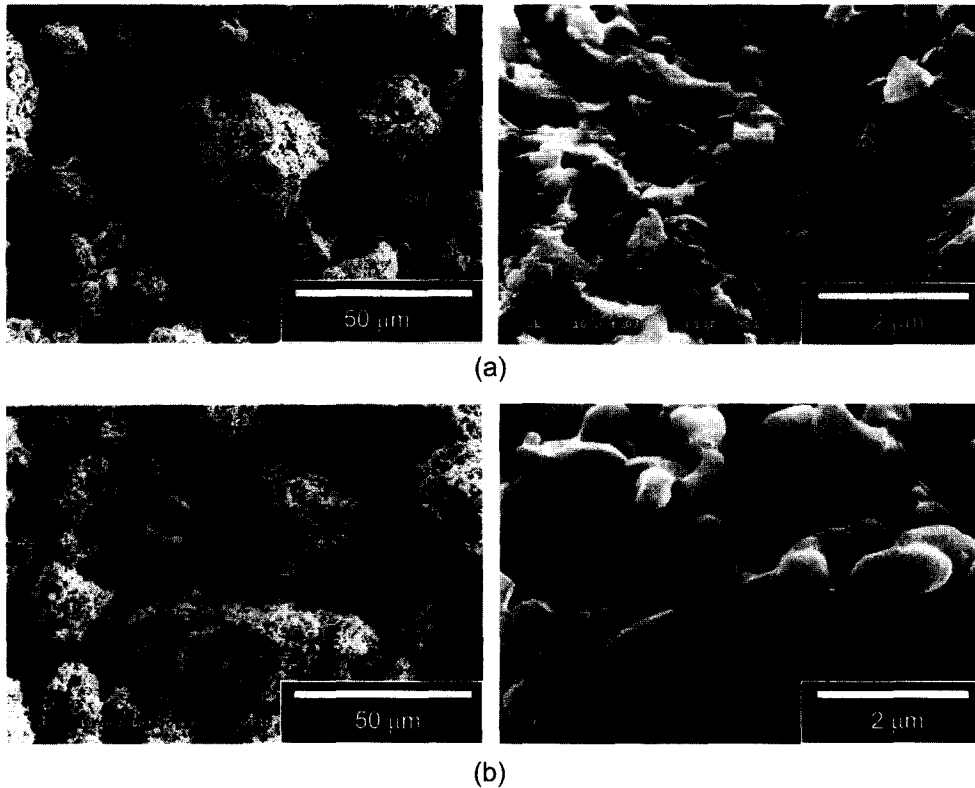


Fig. 1. SEM morphologies of reduced iron before (a) and after (b) pre-treatment.

Table 3. Mass change of total carbon content in a sample with various synthesis time after reduction.

Sample no.	1	2	3	4	5	6	7
Time (min)	5	10	15	20	25	30	35
wt%, C	4.4	6.4	7.6	8.1	8.6	10.0	10.0

에칭되면서 부드러운 곡면을 가진다고 보고한 Stephanopoulos¹⁵⁾의 연구결과와 잘 일치한다.

3.2. 합성시간에 따른 탄소함량 변화

Table 3은 환원 후, 반응온도 600°C에서 CO-H₂ 혼합 가스를 사용하여 합성시간 변화에 따라 탄화철내 함유된 탄소(C)량을 C/S 분석기(Low C/S determinator, model; LECO CS 244)로 분석한 결과이다. 반응시간 경과에 따라 탄화철내 탄소 함유량은 증가하였으며, 30분 이후에는 탄소가 과포화된 상태로 더 이상 변화가 없었다. 탄화철(Fe_xC_y)은 여러가지 상을 이루고 있으나, 일반적으로 Fe₃C, Fe₅C₂ 및 Fe₂C 상 등으로 나타날 수 있다.¹⁵⁾ 이들 탄화철이 상(phase)에 따라 탄소가 고용될

수 있는 최대값을 이론적으로 계산하면 Fe₃C 상에서는 6.67 wt%, Fe₅C₂ 상태에서는 7.91 wt%, Fe₂C 상태에서는 9.70 wt% 이다. 이러한 계산값을 유리탄소(free carbon)나 잔류탄소(residual carbon)가 생성되지 않는다고 가정하고, 분석결과와 비교하면 합성시간 10분까지는 세멘타이트상(Fe₃C phase)이 형성되며, 10~25분까지는 Fe₃C+Fe₅C₂ 복합상, 또는 Fe₅C₂ 상으로 구성되며, 30분 이후에는 Fe₂C 상이 형성되는 것을 유추할 수 있다.

3.3. XRD에 의한 탄화철 상분석

Fig. 2는 헤마타이트 환원 후, 합성시간 5~30분 범위에서, 시간경과에 따른 탄화철상에 대한 X-ray 회절 패턴을 나타낸 것이다. 합성시간 5분(시료1) 경과시 환원

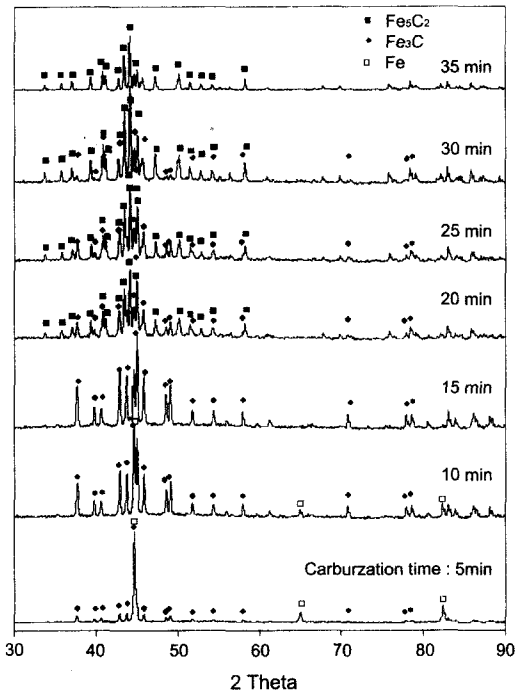


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of iron carbides synthesized at 600°C with various reaction time.

후의 Fe가 일부 Fe₃C로 변화하여 Fe 및 Fe₃C 상이 존재하였으며, 15분(시료3) 후에는 Fe 상없이 전부 Fe₃C 상이 관찰되었다. 합성시간이 증가할수록 Fe₃C 상은 더 이상 안정상으로 존재하지 않았으며, 20~30분(시료4⁶⁾ 후에는 Fe₃C 상 일부가 Fe₅C₂ 상으로 변화였고, 35분(시료7) 후에는 Fe 혹은 C의 분해가 일어나지 않고 안정된 Fe₅C₂ 상의 고탄화철(SIC)이 생성됨을 알 수 있었다. 이러한 XRD 분석 결과로부터 일반적으로 세멘타이트(Fe₃C)에서 볼 수 있는 철(Fe)과 탄소(C)로 분해되는 것과는 달리 안정한 Fe₅C₂ 상이 얻어 졌으며, 이는 암모니아 가스에 의한 환원철의 표면개질 영향으로 보여진다.

3.4. 뫼스바우어 분광분석에 의한 탄화철 상변화

뫼스바우어 분광분석기(Mossbauer spectroscopy)를 사용하여 합성시간 경과에 따른 탄화철의 상변화에 대하여 분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 합성시간 10분까지는 탄화철의 형태가 철(Fe)과 세멘타이트(Fe₃C) 상이 존재하였으며, 시간이 경과함에 따라 Fe₃C 양이 점차 증가하여 15분 후에는 거

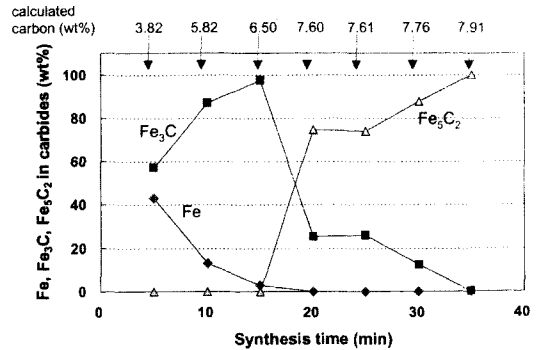


Fig. 3. Change of Fe, Fe₃C, and Fe₅C₂ contents in carbides with synthesis time.

의 Fe₃C 상이 형성되었다. 합성시간 20분경과 후에는 Fe₅C₂ 상이 생성되어 Fe₃C+Fe₅C₂ 혼합상이 존재하였으며, 시간이 경과함에 따라 Fe₅C₂ 양이 점차 증가하여 합성시간 35분이 경과한 후에는 완전히 Fe₅C₂ 상이 생성되었다. 이 결과는 XRD 분석결과와 잘 일치하고 있다. 또 이러한 결과를 Table 3의 C/S 정량 분석결과와 비교해 보면 합성시간 25분까지는 잘 일치하였으나, 30분(시료6, 시료7) 이후에 C/S 분석에 의한 탄소량은 10 wt%로 이론적으로는 Fe₂C 상이 X-ray에 관찰되어야 함에도 불구하고 Fe₅C₂ 상만이 관찰되었다. 이러한 이론적 탄소함량 차이 값 2.1 wt%는 철(Fe)내에 산류탄소(residual carbon) 단독으로 존재하고 있을 것으로 판단 된다.

3.5. TEM 관찰에 의한 탄화철 특성

Fig. 4는 35분 동안 합성한 시료(시료7)에 대한 대표



Fig. 4. TEM morphology of a sample 7.

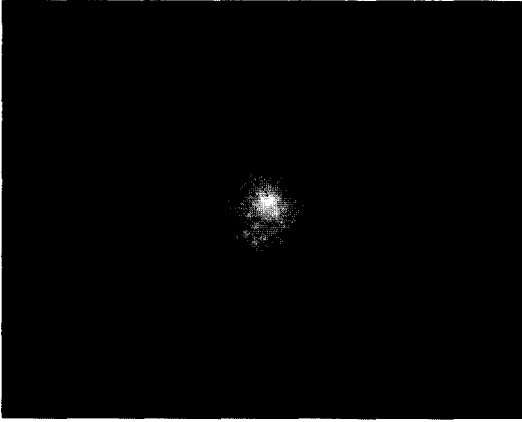


Fig. 5. Diffraction pattern of the particle shown in Fig. 4. with zone axis [110].

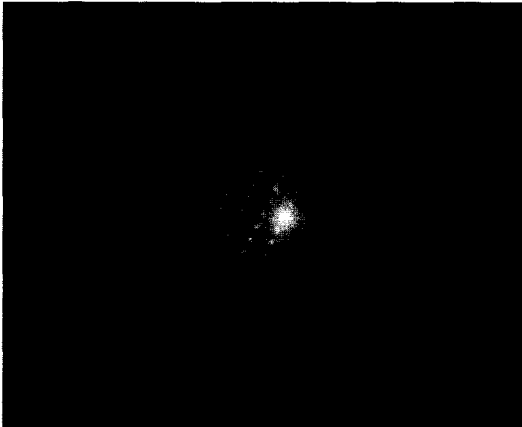


Fig. 6. Diffraction pattern of the particle shown in Fig. 4. with zone axis [-131].

적인 TEM 관찰 결과이다. 암모니아 처리를 통해 라운드화된 산화물이 탄화과정을 거치면서 다시 각진 모습을 가지는 것을 볼 수 있으며 유리탄소는 보이지 않음을 알 수 있다. Fig. 5와 6은 Fe₅C₂ 상으로 구성되어 있는 시료의 회절패턴을 나타낸 것으로, Fig. 5는 [110] 축과 87.5°의 각을 나타내고, Fig. 6은 [-130] 축과 70.0°의 각을 가지고 일정한 결정면이 균일하게 성장한 단결정임을 알 수 있다.

3.6. 라만 분광분석에 의한 유리탄소 측정

이론적 탄소함량 차이 값 2.1 wt%의 상태를 확인하기 위하여 라만분광기(Raman spectroscopy)를 이용하여 잔존 탄소의 상태를 조사하였다. 라만분광기는 시료내

유리탄소의 유무를 밝히는데 유용하게 사용된다. 본 실험에 사용한 7개의 시료에서 유리탄소의 띠를 관찰할 수 없었다. 따라서 이러한 결과는 실험중 탄소 석출반응(carbon deposition, 2CO → CO₂ + C)이 발생하지 않았음을 증명해 주며, XRD 및 뫼스bauer 분광분석 결과와 잘 일치하였으나 이론 탄소함량과 불일치하는 탄소의 상태에 대해서는 추후 면밀한 분석이 필요한 것으로 사료된다.

4. 결 론

세멘타이트(cementite, Fe₃C)보다 높은 탄소 (C) 함량을 가지는 안정적인 고탄화철을 제조하기 위하여 환원 종료후 미량의 암모니아가스를 첨가하여 환원철의 표면을 등근 형태로 개질하고 CO-H₂ 혼합가스에 의하여 탄화거동을 고찰하여 얻은 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 암모니아 가스를 환원반응 직후 미량 첨가함으로써 환원철의 표면의 각진 부분이 현저하게 감소하였으며 전반적으로 입자는 등근 형태를 띠었다.

2. 합성시간 30분까지는 시간이 경과함에 따라 탄화철내 탄소 함유량은 증가하였으며, 탄소함량 10%까지 유리탄소의 발생 없이 탄화되었다.

3. 뫼스bauer 분광분석, XRD 분석 결과 탄화물은 Fe → Fe+Fe₃C → Fe₃C → Fe₃C + Fe₅C₂ → Fe₅C₂ 상으로 변하여 35분 경과시에는 안정한 과탄화철(Fe₅C₂) 단일상이 형성되었다

4. 생성된 Fe₅C₂는 TEM 회절분석 결과, [110] 축과 87.5°의 각 및 [-130] 축과 70.0°의 각을 이루고 있었다.

5. 탄화철을 합성하기 전에 표면 개질용으로 사용된 미량의 암모니아 가스(0.05 vol% NH₃-H₂)를 첨가하여 환원철 표면을 등근 상태로 개질함으로써 탄화철의 분해 및 유리탄소의 석출을 방지할 수 있을 뿐만 아니라 안정된 과탄화철(Fe₅C₂)의 단일상을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. Gradke, H. J. Muller-Lorenz, E. M. and Schneider, A. . 2001: ISIJ Int., **41**, pp. S1-S8.
2. Gejger, G. H. and Stephens, F. A. 1993: Ironmaking Conf. Proc., pp. 333-338.
3. Pollock, B. A. 1993: Iron Steelmaker, **20**, pp. 25-29.
4. Garraway., 1996: Iron Steelmaker, **23**, pp. 27-32.
5. Gregory, D. S. Ferguson, D. K. Sloopman, F. and Luckhoff,

J. 1996: I&SM May, pp. 49-52.
 6. Steeling, O. 1985: JOM **10**, pp. 290-296.
 7. Gray, P. R. and Leroy, B. J. 1975: U.S.A Patent **3 885 023**.
 8. Hager, J. P. Stephens, F. A. and Stephens, F. M. 1994: U.S.A Patent 5 366 897, Nov. 22.
 9. Osdoit, B. 1960: Mem, Sc. Rev. Met., **57**, pp. 194-199.
 10. Nakagawa, H. Murayama, T. and Ono, Y. 1996: Tetsu-to-Hagane, **82**, pp. 1-8.
 11. Conejo, A. N. and Martins, G. P. 1997: ISIJ Int., **37**, pp. 967-973.
 12. Motlagh, M. 2001: Production of Super Iron Carbides, I&SM December., pp. 94-97.
 13. Motlagh, M. 2000: Catalytic Activity of Carbon-Free Iron, I&SM February., pp. 31-38.
 14. Hwang, H. S. Chung, U. C. Chung, W. S. Cho, Y. R. Jung

B. H. and Martin, G. P. 2004: Carburization of Iron Using CO-H₂ Gas Mixture, Met. & Mater. Int., **10**, pp. 77-82.
 15. Flytzani-Stephanopoulos, M. Wong, S. and Schmidt, L. D. 1977: J of Catalysis, **49**, pp. 51-56.

鄭 又 滄



- 부산대학교 금속공학과 박사
- 현재 부산대학교 동남권 부품소재 산학협력 혁신사업단 연구 교수

신간 소개

비즈니스와 연구를 위한 99가지 상식과 지식

폐플라스틱의 처리와 재활용

- 무엇이 문제이고 어떻게 해야 하는가 -

손영배

Wasted
Plastics
Treatment
& Recycling

(주)일보코리아

비즈니스와 연구를 위한 99가지 상식과 지식

폐플라스틱의 처리와 재활용

- 저 자 : 손영배
- 발행처 : (주)일보코리아
- 신국판 322p
- 가 격 : 20,000원

폐플라스틱과 관련된 비즈니스와 연구를 위한 사람들의 필독서!!
 "무엇이 문제이고 어떻게 해야 하는가"를 저자의 경험 등을 바탕으로 해서 독자들과의 대화형태로 지술한 폐플라스틱의 처리와 재활용을 위한 지침서