J. of Korean Oil Chemists' Soc.,
Vol. 30, No. 1. March, 2013. 71~77
ISSN 1225-9098(Print)
ISSN 2288-1069(Online)

Mn_3O_4 분진의 Al 테르밋 반응용 Al 합금분말의 특성

김윤채* · 송영준* · 박영구**,†

강원대학교 삼척캠퍼스 재료금속공학과*, 환경공학과**,†

(2013년 2월 11일 접수; 2013년 3월 21일 수정; 2013년 3월 22일 채택)

The Properties of Aluminium Alloy Powder for Aluminothermy Process with Mn_3O_4 Waste Dust

Youn-Che Kim[a] · Youn-Jun Song[a] · Young-Koo Park[b]

Departments of [a]Materials and Metallurgical Engineering and of [b]Environmental Engineering, College of Engineering, Kangwon National University, Samcheok 245-711, Korea

(Received February 11, 2013 ; Revised March 21, 2013 ; Accepted March 22, 2013)

요 약 : 알루미늄 테르밋 반응의 환원제로서 알루미늄 분말은 200 메쉬 이하의 미분이 필요하나, 알루미늄의 높은 인성과 분말 제조비 때문에 경제적으로 용이하지 않다. 그러므로 Mn_3O_4 분진 환원용 알루미늄 미분의 제조 코스트를 낮추기 위해, 알루미늄 합금분말의 제특성이 검토되었다.

망간을 다량 함유한 알루미늄 합금괴는 취성이 큰 금속간 화합물을 함유하고 있기 때문에 쉽게 파쇄할 수 있다. 또 망간은 망간 합금철의 주성분이다. Al-15%Mn 합금분말을 기계적 파쇄법으로 저렴하게 제조할 수 있다. Al 분말 대신에 Al-15%Mn 합금분말을 사용한 테르밋 반응 결과는 환원제로 순 알루미늄 분말을 사용한 경우와 같이 고순도 망간 합금철을 얻을 수 있었다. Al-15%Mn 합금분말를 이용한 Mn_3O_4 분진의 망간 회수율은 알루미늄 분말을 이용한 경우의 약 65% 보다 높은 약 70%의 높은 수준을 보였으며, 이는 비산이 적은 것에 기인한다.

Abstract : Aluminium powder as reductant in aluminothermy process needs a fine particle size under 200 mesh, but it is not easy economically to make that because of its high ductility and powder production cost. In order to reduce the production cost of fine aluminum powder as reductant of Mn_3O_4 waste dust, therefore, the properties of aluminium alloy powder were investigated.

Aluminium alloy ingot containing large amount of manganese can be crushed easily because of its intermetallic compounds having brittle properties. The manganese is also main element in ferro-manganese. We can obtain economically Al-15%Mn alloy powder by mechanical comminution process. And the result of thermite reaction using Al-15% Mn alloy powder instead of pure Al powder showed the fact that can be obtained the ferro-manganese which have a high purity in case of using pure aluminium powder as reductant. The recovery of manganese from Mn_3O_4 waste dust with Al-15%Mn alloy powder was higher level of about 70% than about 65% in case of using aluminium powder, that is due to lower spatter loss.

†교신저자 (E-mail : ygpark@kangwon.ac.kr)

Keywords : Mn_3O_4 waste dust, Aluminium powder, Aluminothermy process, Ferro-manganese, Reductant

1. 서 론

페로망간 제조공정 중에 부산물로 발생하는 Mn_3O_4 분진으로부터 금속망간을 제조하기 위하여 Al 테르밋법[1]을 적용한 결과 Mn 함유율이 93% 이상이고 KS D3712 규격 이하의 낮은 불순물을 함유한 고순도 페로망간의 제조가 가능하였다[2]. 또 Al 테르밋법보다 제조 코스트가 매우 낮을 것으로 사료되는 Si 테르밋법, 즉 Al 분말 대신에 Si 분말을 Mn_3O_4 분진의 테르밋 반응의 환원제로 검토한 결과, Si 분말과 Al 분말을 동시에 첨가할 경우는 Mn 함유율 약 87%이고 C, P, S 등의 불순물이 비교적 적은 페로망간을 얻을 수 있었으나, Si 분말을 단독으로 첨가할 경우는 착화가 불안정하여 테르밋 반응을 기대할 수 없었다[3].

그러므로 Al 테르밋법에 의해 Mn_3O_4 분진으로부터 고순도 페로망간 제조시 고가의 Al 분말을 대체할 수 있는 새로운 Al 합금분말을 개발하기 위해 Al-Mn 분말 제조와 테르밋 반응 특성이 검토되었다.

Al 금속은 연성이 매우 높고 산화성이 큰 재료이기 때문에 통상 그 분말 제조법으로 Gas Atomizing Process[4]가 채용되고 있으나, 고가의 불활성 가스를 사용할 뿐만 아니라 미분 회수율이 매우 낮기 때문에 생산 코스트가 높은 것이 일반적이다[5]. 금속분말 제조에는 많은 방법들이 고려될 수 있으나[6], 경제성 및 생산성 측면에서 "기계적 파쇄법"이 가장 유리하다[7]. Al 분말을 기계적 파쇄법으로 제조하기 위해서는 먼저 Al 금속의 취성을 극대화할 필요가 있어 Mn 첨가가 검토되었다. Al의 합금원소로 특별히 Mn을 선정한 것은 페로망간의 주원소일 뿐만 아니라 Mn 첨가한 Al-Mn 합금은 취성이 큰 $Al_{12}Mn$, Al_6Mn, Al_4Mn, Al_3Mn 등의 금속간화합물을 형성하며[8-9]. 더욱이 Mn은 대기 중에서는 제습붕괴 특성[10]이 있기 때문에 Al 금속의 분말화가 기대되는 원소이다. 여기서는 Al 금속의 분말화에 미치는 Mn 함유율의 영향 등을 검토하였으며, 또 제조한 Al 합금분말을 Mn_3O_4 분진의 테르밋 반응에 적용하여 그 결과를 종래의 순 Al 분말을 적용한 결과와 비교, 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 Al-Mn계 합금괴

본 실험에서는 Al-Mn 합금분말에 앞서 그 원료인 Al-Mn 합금괴를 제조하기 위해 Table 1에 표시한 바와 같은 Mn 함유율이 약 80% 이상인 페로망간(이하 Mn)과 Al 함유율이 약 99% 이상인 Al 금속을 사용하였다. Al-Mn 합금의 Mn Source로 특별히 괴상의 페로망간을 사용한 것은 시판용 편상 전해 Mn은 고주파 유도로에서 용해가 매우 어렵고 또 용해 중 증발이 심해 Al-Mn 합금의 조성을 조정하는 것이 매우 어렵기 때문이다.

Al과 Mn 금속의 배합비는 Table 2에 표시한 3종류의 Al-Mn 합금을 각각 200g 씩 제조하기 위해 소정의 Al과 Mn 금속을 각각 칭량, 채취하였다. Al-Mn 합금 제조는 20 kg(주철기준) 용량의 고주파 유도로에서 약 1300℃로 먼저 Mn 금속을 용해한 다음, 여기에 소정의 Al 금속을 첨가하여 용융상의 Al-Mn 합금을 만들어, 내경 60

Table 1. Chemical Composition of Raw Materials

Raw Materials	Mn	Al	Fe	C	S	P	Si
FeMn/Mc	80.000	0.002	7.800	1.500	0.020	0.200	0.500
Al	0.001	99.860	0.094	-	-	-	0.031

Table 2. Chemical Composition of Al-Mn Alloys

No.	Sample (wt%)	Fractional Weight(g)		Main Intermetallic Compound
		Al	Mn	
1	Al-15Mn	170	30	Al_6Mn
2	Al-30Mn	140	60	Al_4Mn
3	Al-50Mn	120	80	Al_3Mn

Table 3 Chemical Composition of Al-Mn Alloy Ingot

Samples	Chemical Composition (wt%)						Al : Mn	Phases*
	Al	Mn	Fe	Si	P	S		
Al-15%Mn	78.3	14.8	6.09	0.565	0.008	0.004	84 : 16	Al_4Mn, Al_6Mn, $Al_{12}Mn$
Al-30%Mn	61.7	28.8	8.74	0.154	0.035	0.148	68 : 32	Al_4Mn
Al-50%Mn	41.6	44.8	12.3	0.129	0.062	0.414	48 : 52	Al_3Mn, Al_8Mn_5

* Phases on Al-Mn Equilibrium Phase Diagram

mm, 깊이 120 mm의 원주형 주형에 주입, 대기 중에서 응고시키는 방법으로 하였다.

2.2 Al-Mn 합금분말

Al-Mn 합금괴는 Jaw Crusher(Retsch DE사, AS200)에서 10~20 mm로 분쇄한 다음, 이것을 Rod Mill(남양엔지니어링사, 2HP-F153) 의 드럼에 장입하여 80 rpm으로 약 20 분간 분쇄하여 200 mesh 이하의 미분을 얻었다. 이와 같은 방법으로 제조한 Al-Mn 합금분말은 XRF, XRD, SEM 관찰 등을 통하여 분말의 제특성을 조사하였을 뿐만 아니라 Mn_3O_4 분진에 대한 테르밋 반응 특성을 검토하였다.

2.3 Al 테르밋 실험방법

Al-Mn 합금분말을 이용한 Mn_3O_4 분진의 테르밋 실험방법은 이전 보고서[2]와 동일하게 환원제인 Al분말 외에 Al-15%Mn 합금분말을 사용하였다. Al 테르밋 반응식(1)에 의해 반응물로 망간산화물인 Mn_3O_4분진 686.5g과 Al-15%Mn 합금분말 253.9 g(215.84g*100/85)을 각각 칭량한 후, 이 분진과 분말을 Shaker Mixer(Turbula 사, Type T2F)에 장입하여 약 20 분간 균일하게 혼합하였다. 이러한 방법으로 작성한 혼합물 약 800 g을 채취하여 Al 테르밋 시료로 사용하였다.

$3Mn_3O_4$(686.46 g) + 8Al(215.84 g) -> $4Al_2O_3$(407.84 g) +9Mn(494.46 g).....(1)

기타 테르밋 실험을 위한 혼합물의 충진, 착화, 시료 채취 등은 종전과 동일한 방법으로 수행하였다. 이와 같은 방법으로 작성된 시료는 주로 화학성분을 분석하여 종전의 환원제로 Al분말을 사용한 경우와의 특성을 비교 검토하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Al-Mn 합금괴 특성

Table 3은 고주파 유도로에서 제작한 Al-Mn 합금괴의 XRF 분석 결과이다. 합금의 주성분인 Al, Mn 외에 Fe, Si 등의 성분이 검출되었으나, 이는 원료로 사용한 페로망간에서 기인한 것으로 페로망간의 용도가 철강재료의 탈산제이기 때문에 유효성분이다. 한편 합금의 주성분인 Al과 Mn의 비 즉 Al : Mn은 Al-15%Mn이 84:16, Al-30%Mn이 68:32, Al-50 %Mn이 48:52로서 목표 조성에 근접하였으나, Mn 함유율이 이론치

에 비해 1~2% 높은 경향을 보였다. 이는 대기 중에서 용해한 결과 산화되기 쉬운 Al이 우선적으로 산화되어 슬래그를 형성, 제거 되었기 때문에 Mn이 상대적으로 높게 계산된 것으로 판단된다.

Al-Mn 합금괴의 응고상은 Fig. 1에 도시한 Al-Mn계 평형상태도로부터 추정된 것을 Table 3에 표시하였다. 즉 Al-15 %Mn 합금은 Al_4Mn, Al_6Mn, $Al_{12}Mn$, 또 Al-30%Mn 합금은 Al_4Mn, Al-50%Mn 합금은 Al_3Mn, Al_8Mn_5의 각 금속간화합물이 존재할 것으로 예측할 수 있으나, 실제 응고상의 경우는 이러한 평형상태도와는 달리 주로 냉각속도와 상의 안정성에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다.

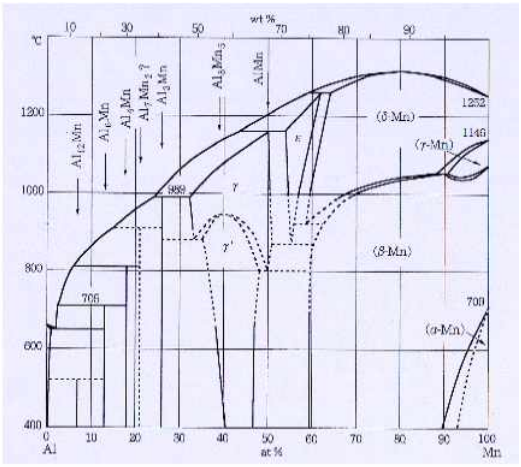

Fig. 1. Al-Mn Equlibrium Phase Diagram [8]

그러므로 Al-Mn 합금괴의 응고상을 확인할 목적으로 각 시료의 XRD 분석결과를 Fig. 2에 도시하였다. 이 결과에 의하면 Al-15%Mn 합금은 Al의 α 고용체와 Al_6Mn, Al-30%Mn은 Al의 α 고용체와 $Al_{10}Mn_3$, Al_6Mn, Al-50%Mn은 $Al_{10}Mn_3$, Al_8Mn_5, $Al_{79.5}Mn_{20.5}$의 Al-Mn계 금속간화합물이 확인되었다.

3.2 Al-Mn 합금분말 특성

Al-Mn 합금괴는 취성이 큰 Al-Mn계의 금속간화합물로 구성되어 있을 뿐만 아니라 Mn의 제습붕괴 특성 때문에 기계적 파쇄법에 의해 비교적 용이하게 분말을 제조할 수 있을 것으로 기대된다. Fig. 3은 Mn 함량이 비교적 많은 Al-30%Mn 및 Al-50%Mn 합금의 대기 중에서

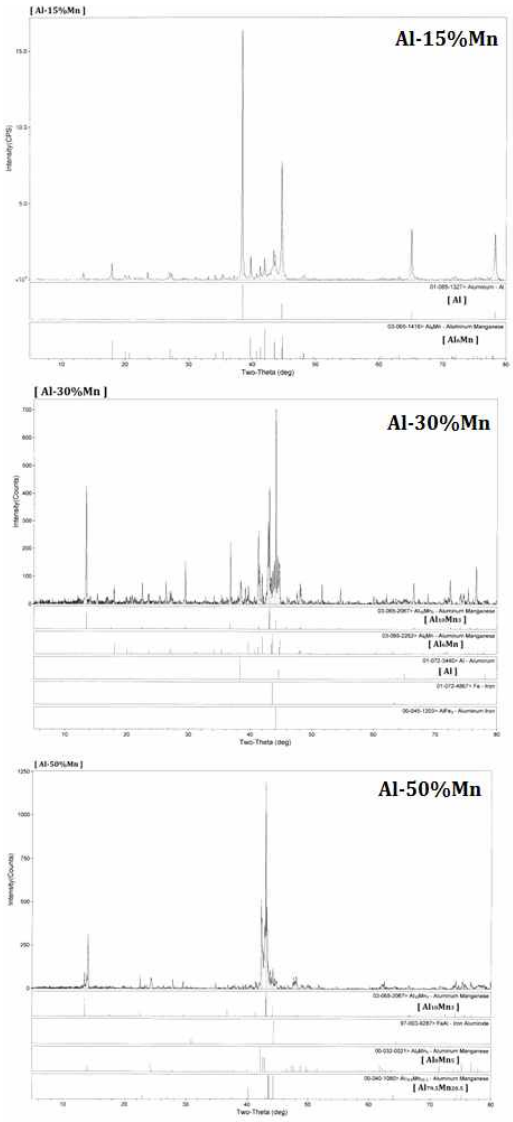

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of Al-Mn Alloys and reference identified components.

의 붕괴양상을 정리한 것으로, 즉 Al-Mn합금을 대기 중에 방치하여 시간 경과에 따른 합금의 붕괴 상황을 나타낸 것이다. 합금의 붕괴는 대체로 이틀이 경과하여 Mn 함유율이 가장 높은 Al-50%Mn 합금에서 시작되어 6일 경과 시는 Al-30%Mn, Al-50%Mn 모두 본래의 형상을 유지할 수 없을 정도로 심한 붕괴현상을 보였다. 따라서 이러한 붕괴특성을 갖는 Mn 금속을 Al

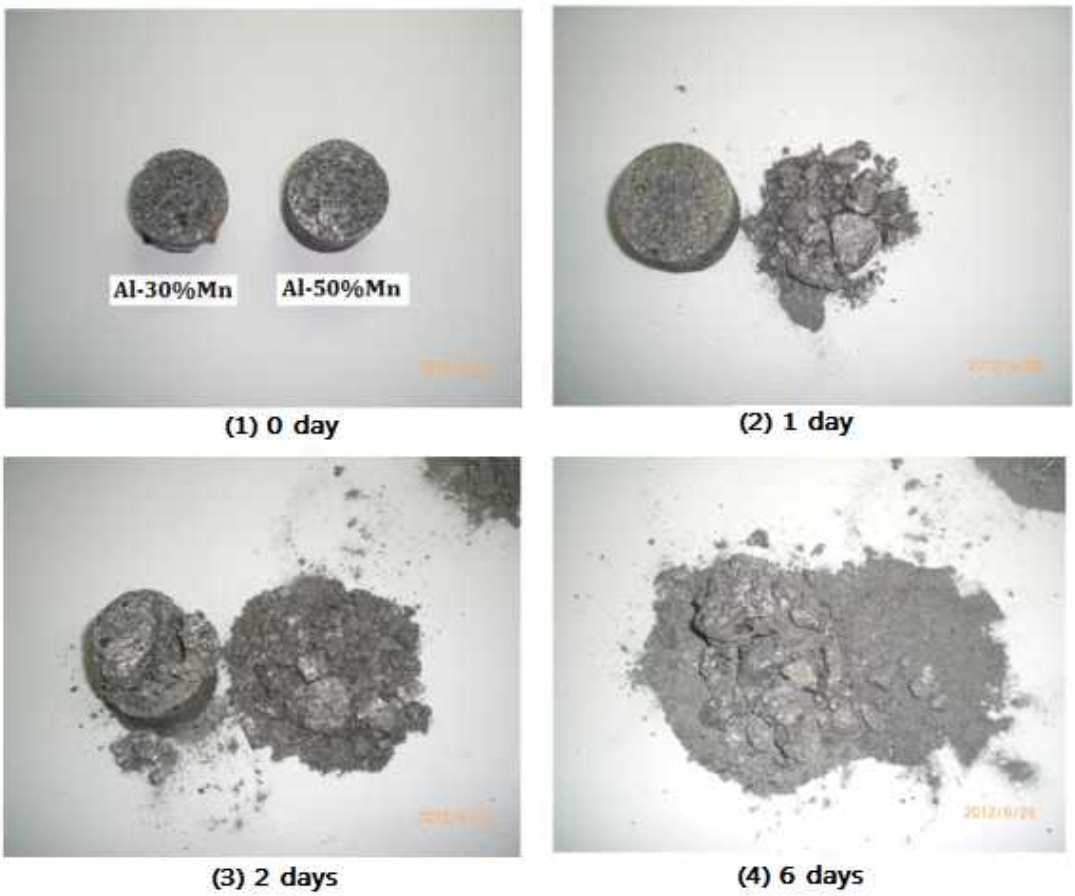

Fig. 3. Powdering Progress of Al-Mn Alloy Ingot.

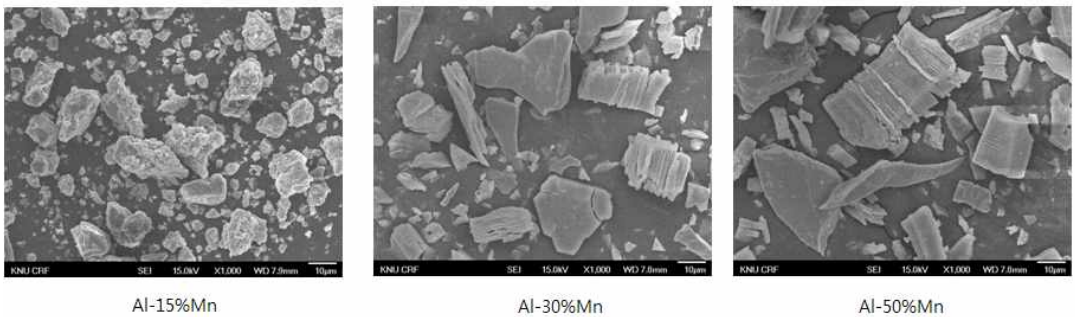

Fig. 4 Scanning Electron Micrographs of -200mesh Al-Mn Alloy Powders

금속에 첨가하여 취성이 큰 Al-Mn계의 금속간 화합물을 형성시키는 것은 Al 금속의 분말화에 상당히 유효할 것으로 생각된다.

Fig. 4는 200 mesh 이하로 분쇄한 Al-15%Mn, Al-30%Mn, Al-50%Mn 합금분말의 형상을 나타낸 것이다. Mn 함유율이 높아 금속간 화합물

Table 4. Chemical Composition of Manganese by Aluminothermy Process

Reductant	Mn	Fe	Si	Al	P	S
Al	90.1	5.52	0.01	1.21	0.03	0.01
Al-15%Mn	89.7	7.12	0.02	1.01	0.02	0.02

이 많은 Al-30%Mn 및 Al-50%Mn 합금 분말은 소성변형을 거의 동반하지 않는 취성 파면특성[11]을 보이고 있음을 알 수 있다. 이에 비해 Mn 함유율이 가장 적어 Al의 α 고용체와 Al_6Mn의 금속화합물로 구성된 Al-15%Mn 합금분말은 Rod Mill에서 분쇄하였으나, 전자에 비해 비교적 취성파면이 적은 입형을 보였다.

3.3 Al-Mn 합금분말의 테르밋 반응 특성

Mn_3O_4 분진에 환원제로 Al-15%Mn 합금분말을 첨가한 혼합물의 테르밋 반응은 착화가 매우 안정적이였으며, 용탕의 비산 정도도 순 Al 분말을 사용하였을 경우보다 적기 때문에 테르밋 반응을 억제하기 위해 냉재로 CaO 등을 투여할 필요가 없었다. 한편 테르밋 반응의 환원제로 Al-15%Mn 합금분말을 사용하여 얻어진 페로망간의 화학성분을 종전의 환원제로 순 Al 분말을 첨가한 것과 비교하여 Table 5에 정리하였다. Al-15%Mn 합금분말을 환원제로 사용한 경우는 주성분인 Mn과 불순물 성분인 P, S의 수준이 모두 환원제로 Al 분말을 사용한 경우와 매우 유사한 점에서 Al-15%Mn 합금분말은 Mn_3O_4 분진의 테르밋 반응용 환원제로 양호한 특성이 기대된다고 할 수 있다.

이상의 실험결과로부터 Mn_3O_4 분진의 테르밋 반응용 환원제, 즉 Al 분말의 생산 비용을 낮추기 위해 Al 금속에 Mn 금속을 첨가하면, 취성이 큰 Al-Mn계의 금속간화합물이 형성되기 때문에 용이하게 분말을 제작할 수 있을 뿐만 아니라, 합금분말의 Mn_3O_4 분진과의 테르밋 반응성도 Al 분말 수준으로 양호하기 때문에, Mn_3O_4 분진으로부터 고순도 페로망간을 회수하는 제조 비용 저감에 기여할 것으로 판단된다.

4. 결 론

철강재료의 주요 부원료인 페로망간 제조공정 중에 발생하는 Mn_3O_4 분진으로부터 금속망간을 회수하기 위한 Al 테르밋법의 환원제로 Al-Mn 합금분말 특성이 검토되었으며, 그 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Mn 함유율이 약 50% 이하인 Al-Mn계 합금괴는 다종의 금속간화합물이 형성되었으며 비교적 용이하게 200 mesh 이하의 분말을 얻을 수 있었다.
2) Al-Mn 합금괴의 분말화 경향은 Mn함유율이 높을수록 현저하였으나, 그 함유율이 낮은 경우도 Rod Mill 등의 기계적 파쇄법에 의해 용이하게 분말을 얻을 수 있었다.
3) Mn_3O_4 분진에 환원제로 Al-15%Mn 합금분말을 첨가한 테르밋 반응에 의해 생성된 페로망간은 환원제로 Al 분말을 첨가한 경우의 그것과 동등한 수준의 고순도 페로망간을 얻을 수 있었다.

참고문헌

1. H. Goldschmidt, *The journal of the Society of Chemical Industry*, 6(17), 543(1989).
2. Y. C. Kim, Y. J. Song, and Y, K, Park, A Study on Making of High-Purity Ferro-Manganese from Mn3O4 Waste Dust, *J. of Korean Oil Chemists' Soc.*, 2(28), 135(2011).

3. Y. C. Kim, Y. J. Song, and Y, K, Park, Recycling of Ferro Manganese Furnace Dust Collected from Converter, *The Journal of the Korean Institute of Resources Recycling*, 21(3), 21(2012).
4. (社) 粉末冶金技術協会、″金属粉の生成″ P175, 日刊工業新聞、東京、日本(1964).
5. E. Williams, Production of Aluminum Powder, Metals Handbook 9th ed. ; Powder Metallurgy Vol. 7, p125~130, ASM Materials Park, Ohio, USA(1984).
6. 渡辺てるひさ、第3章 粉末冶金の基礎技術、″新版 粉末冶金″、p 6, 技術書院、東京、日本 (1992).
7. R. M. German, Chapter 3 Powder Fabrication, "Powder Metallurgy & Particulate Materials Processing", p. 55-116, MPIF, New Jersey, USA(2005).
8. 長崎誠三、平林眞、″二元合金状態図集″、P34, アグネ技術センター、東京、日本 (2006).
9. P. Schaffer, Saxena, D. Antolovich, H. Sanders, Jr., and B. Warner, "The Science and Design of Engineering Materials", p 52, McGraw-Hill, New York, USA(1999).
10. 田邊伊佐雄、豊田敏夫、今野尚雄 、低鉄高炭素フョロマンガンの崩壊現象について、日本金属学会 (5), P272 (1959).
11. 西山善次、幸田成康、"金属の電子顕微鏡写真と解説"、p. 138, 丸善、東京、日本 (1975).