한국 부식 학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 12, No. 2, June. 1983.

<研究論文>

(이 논문은 1982년도 문교부 학술연구조성비에 의하여 연구 되었음)

크롬카바이드의 고온산화에 관한 연구

白英男* 姜聖君** 尹勝烈**
*慶熙大學校 機械工學科
**漢陽大學校 材料工學科

A Study of the High Temperature on Chromium Carbide

Young-N. Paik*, Sung-G. Kang**, S. R. Yoon**
*Dep't of Mechanical Engineering, Kyung Hee University
**Dep't of Materials Engineering, Hanyang University

ABSTRACT

The oxidation rates of chromium carbide have been measured at 900 to 1300°C and oxygen pressures between 2×10^{-2} 8×10^{-2} Pa using thermogravimetric analysis method. Oxidation behavior of chromium carbide appeared to change very sensitively with both temperature and oxygen pressure. In case with the oxygen pressure lower than 8×10^{-2} Pa, the weight gain in the specimen due to the formation of chromium oxide occurred linearly with time at the every temperature studied, but when the oxygen pressure was increased up to 8×10^{-2}Pa, the weight gain behavior versus time showed entirely different tendency. That is, in the temperature range of 900°C to 1000°C weight gain occurred, however in the range of 1000°C to 1300°C weight lost was observed. The reason for the observed linear kinetics could be inferred as follows. As the oxidation of carbide proceeded carbon monoxide would build up at the interface of the chromium oxide and carbide. If the equilibrium pressure of carbon monoxide at the interface exceeds the gas pressure at the outer specimen surface, the oxide scale formed on it might be cracked exposing new carbide sites on which oxidation could occur successively. Through a thermodynamic cosideration it was judged that the above deduction was reasonable. On the other hand, the weight lost mentioned above was explained that it could occur mainly due to the further oxidation of Cr_2O_3 to the volatile CrO_3 at the corresponding experimental conditions. Weight loss phenomenon mentioned before which was observed in the oxidation of chromium carbide was also clearified by X-ray diffraction method and SEM. That is, at 900°C stable oxide of chromium, (Cr_2O_3) was identified easily on the specimen surface. However, at 1300°C, only a few amount of this stable oxide could be found on to specimen surface, indicating Cr_2O_3 had been evaporated to CrO_3 gas.

I. 서 론

크롬(Cr)과 탄소(C)와의 금속간 화합물인 크롬카바이드($Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3, Cr_3C_2)는 크롬에 비하여 높은 경도를 갖고 고온에서의 안정성이 커서 내마모성 및 내산화성이 요구되는 절삭공구에 널리 이용되고 있다. 더우기 같은 목적으로 쓰이는 텅스텐 카바이드(WC)는 가격이 비싸고 자원이 한정되어 있으므로 이와 대치될 수 있는 보다 값싼 금속탄화물로서 크롬카바이드의 이용도가 점증하고 있다[1~4]. 그러나 크롬카바이드의 표면층은 절삭가공시 마찰열이 크고 주변의 산소와 반응하여 산화, 즉 탈탄현상이 일어나게 되는데 텅스텐 카바이드, 몰리브덴 카바이드(Mo_2C), 티타늄 카바이드(TiC) 및 니오비움 카바이드(NbC) 등 초경합금이 고온산화에 관한 연구[4~8]는 많이 되어 있으나 크롬카바이드의 고온 산화에 관한 연구는 저자가 지금까지 조

사한 바에 의하면 거의 되어 있지 않다.

본 연구에서는 크롬 카바이드의 고온산화 반응속도를 열중량분석법으로 측정하여 소결이나 지하굴착등 저압 산소분위기에서 가공할 때 예상되는 크롬카바이드의 손실을 예측할 수 있는 자료를 얻는 한편 크롬카바이드의 산화기구를 연구하는데 그 목표를 두었다.

Ⅱ. 실 험

Ⅱ. 1. 장 치

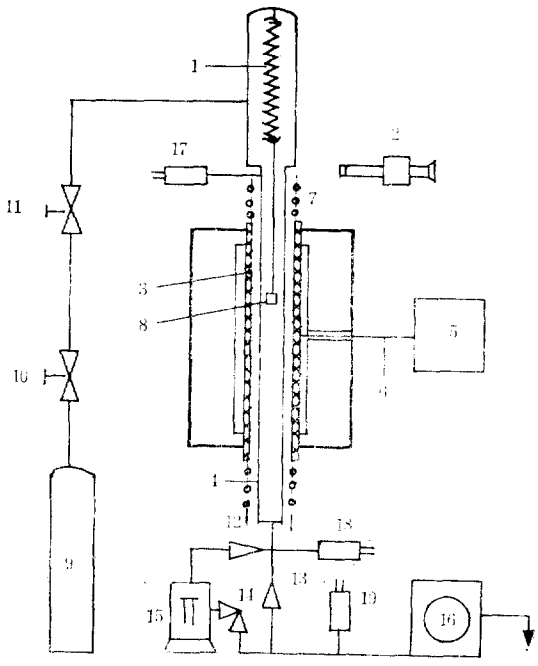
본 연구에 사용한 실험 장치의 개략도는 Fig. 1 과 같다. 실험장치는 열중량분석법에 적합하도록 설계 제작되었으며, 무게변화 측정 시스템, 가열시스템, 진공시스템 세 부분으로 구분할 수 있다.

무게변화 측정 부분은 유리관(내경 34mm×길이 920 mm)내의 상층부에 매달려 있는 quartz spring과 cathetometer(일본 Paka Seiko 사 model 51088 type)로 구성되어 있다. quartz spring은 상층부의 손잡이에 의하여 상하로 움직일 수 있게 하였다.

quartz spring의 탄성계수는 17.595mg/mm이고 cathetometer는 quartz spring의 길이변화를 1/100mm까지 측정할 수 있으므로 무게변화 분해능은 0.176mgr이 된다.

반응로실의 alumina관(내경 20mm×길이 1000mm)을 가열하는 수직원통형(직경 200mm×높이 300mm) 전기로는 유효발열부의 길이가 150mm인 관형 siliconit (2.7kw, 내경 30mm×길이 350mm)을 발열체로 하여 최대 사용온도가 1500°C가 되도록 실험실에서 자체 제작한 것이다. 로내온도는 Pt/Pt−13%Rh 열전대와 ±1°C의 오차범위를 갖고 고온 온도계가 부착된 proportional type 자동온도 조절기(Ensuk model CIS-021)로 제어 되었으며, 측정온도는 D.C. potentiometer (일본 Yokogawa electric works 사 2727 type)로 보정하였다. 로의 높이에 따르는 온도를 검사하여 보니 자동온도 조절기에 부착된 온도계가 지시하는 온도는 로 중심부로 부터 윗쪽으로 60mm 지점의 alumina관내 온도와 일치하였다. 따라서 이 지점을 전 실험을 통하여 시편의 일관된 측정 위치로 정하였다. alumina관의 상하부분기는 내경 4 mm의 동관으로 된 water jacket을 설치하여 전기로에서 발생하는 복사열로 부터 인접된 장치들을 보호하였으며, water jacket의 냉각능력은 로내 심부 온도가 1400°C일때 water jacket 부위의 온도가 30°C가 되도록 설계하였다.

진공시스템부분은 500l/min의 배기능력을 갖는 rotary 펌프(일본 Hitachi 사 D50−2 type)와 220V, 375W 용량의 확산펌프(독일 Balzer 사 DIF 120type)을 직렬로 연결한 것으로 최고 1.33×10^{-3} Pa의 고 진공을 얻을 수 있었다.



1. Quartz Spring
2. Cathetometer
3. Siliconit Electric Furnace
4. Alumina Tube
5. Temperature Controller and Pyrometer
6. Thermocouple
7. Water Jacket
8. Specimen
9. Gas Bomb
10. Gas Regulator
11. Needle Valve
12.13.14. Vacuum Valve
15. Diffusion Pump
16. Rotary Pump
17. McLoad Gauge
18. Vacuum Gauge for High Vacuum
19. Vacuum Gauge for Rotary Pump

Fig. 1 Schematic diagram of experimental set up.

진공도는 저진공용(독일 Balzer 사 NVZ type) 및 고진공용(독일 Balzer 사 HVZ type) 진공계를 사용하여 측정하였으며 이 값들은 McLoad qauge(미국 Pennualt 사 제품)에 의해서 보정되었다.

가스통으로 부터 공급되는가스의 유량은 gas regulater와 needle valve로 조절하였다. needle valve의 가스분압조절 능력은 최저 6.65×10^{-3} Pa이어서 실험조건에 따른 가스분압 조절에 정확성을 기할 수 있었다. 반응실내의 가스압력은 위에 말한 고진공용 진공계로 측정하였다.

Ⅱ. 2. 시 편

시편은 99.99+%의 순도를 갖는 크롬분말을 알곤분위기 내에서 분말야금 방법으로 성형한 것으로 일본 고순도 금속주식회사에 주문하여 제작한 것을 2.67×10^{-2} Pa 아세틸렌 가스압력과 1200°C 온도 조건하에서 30시간 침탄시켜서 만들었다. 시편은 직경 10mm, 두께 3mm의 원판형으로서 그 평균밀도는 이론밀도 7.2gr/cm^3의 약 66%인데 그 기공도의 83vol%는 open pore이고 나머지는 close pore이었다. 침탄시킨 시편들은 표면적을 각각 측정한 후 에칠알콜로 세척하고 무게를 측정한 다음 진공유리그릇에 저장하였다가 필요할 때 1개씩 꺼내서 실험하였다.

시편을 측정위치에 매달기 위하여 시편의 한 가운데에 직경 1 mm의 구멍을 뚫었으며, 지지선은 직경 0.6 mm, 길이 200mm, 순도 99.9+%인 백금(Pt)선을 사용하였는데, 이들 지지선과 quartz spring 사이의 연결은 spring의 항복강도를 고려하여 직경 1 mm의 시판 무명실을 사용하였다.

산소가스는 99.9+% 순도를 갖는 시판가스를 사용하였다.

Ⅱ. 3. 실험방법

열중량분석 실험은 다음과 같은 순서로 행하였다.

준비된 시편을 지지선(백금선)과 무명실을 사용하여 quartz spring에 매단 다음 유리관 상층부의 손잡이를 작동시켜 quartz spring을 움직이므로서 시편을 water jacket 부위에 고정시킨다. 이때 Fig. 1의 needle valve (11)(이하 괄호내의 번호는 Fig. 1의 장치의 번호를 나타냄)는 가스분압을 조절한 상태로 미리 열어둔 상태로 (10)의 gas regulator(12), (14)의 vacuum valve를 잠그고 (13)의 vacuum valve를 열어두고 (16)의 로터리 펌프를 시동시켰다. 관내 진공도가 2.67Pa에 도달하면 (13)의 vacuum valve를 잠그고 (12)(14)의 vacuum valve를 연 후 (15)의 확산펌프를 작동시켜서 본 진공장치의 최고 배기능력인 1.33×10^{-4} Pa의 진공에 도달되도록 하였다. 로터리 펌프와 확산 펌프는 실험이 끝난후 시편을 꺼낼때까지 계속하여 작동시켰다. 위의 진공을 유지시킨채로 미리 측정 온도까지 전기로를 가열시키고 시편을 water jacket 부위로 부터 alumina 관내의 (8)의 측정위치에 시편을 내려서 10분간 유지시킴으로서 시편표면의 불순물을 태워서 표면을 깨끗이 하였다. 이때 (2)의 cathetometer로 무명실의 표점을 관찰하여 정하고 (10)의 gas regulator를 열어서 이미 알맞게 열어둔 (11)의 needle valve에 의해 가스압이 조절된 해당 가스를 흘려줌으로서 크롬카바이드의 산화반응이 개시되도록 하였다. 산소가스를 흘려주어 반응시간에 따른 quartz spring의 길이변화를 cathetometer로 측정하여 이 값으로 부터 시편의 겉보기 표면적당 무게변화를 환산하였다.

반응이 끝나면 (10)의 gas regulator를 잠그고 시편을 즉시 원 위치인 (7)의 water jacket 부위로 올리고 전기로의 전원을 끈 상태로 2시간 이상 둠으로서 전기로의 온도가 300°C정도가 되도록 하였다. 이렇게 하므로서 전기로가 고온인 상태로 시편을 꺼낼때 진공이 파괴되면서 유입되는 공기중의 산소와 시편이 반응하는 것을 최소화 할 수 있었다.

로의 온도가 300°C에 이르면 (19)의 확산펌프 작동을 멈추게 한 후, (18)의 로터리 펌프는 확산펌프의 발열부위가 냉각될 때까지 30분간 계속하여 작동시킨 다음 시동을 껐다. 이때는 로의 온도가 300°C 이하이며 진공을 파괴시킨후 시편을 꺼내서 표면의 반응상태를 겉보기로 확인하고 특징을 기술한 다음 평량한 후 다음실험에 이용하였다.

시편의 표면은 X-선 회절기(일본 Rigaku사 220612A 14형)와 주사 현미경(일본 ISI사 Super-III A형)으로 조사하여 반응생성물을 확인하였다.

Ⅲ. 결과 및 논의

생성될 수 있는 크롬의 산화물로서는 CrO_3, Cr_3O_8, Cr_2O_5, Cr_6O_{15}, Cr_5O_{12}, CrO_2, Cr_2O_3 및 CrO가 알려져 있다. 이중 O/Cr의 원자비가 3/2보다 큰 산화물은 저온 고산소압 분위기내에서 볼 수 있으며, O/Cr의 원자비가 3/2보다 작은 산화물은 고온 저산소압 하에서 안정한 상으로 되는데, 가장 안정한 산화물은 Cr_2O_3로서 융점이 높고 고온에서 고경도값을 가지며 화학적으로 안정한 상이므로 크롬합금을 고온에서 사용할 때도 상온에서와 같이 단단한 내산화성 보호피막으로 존재한다[9~13, 40~43].

그러나 Cr_2O_3는 고온산소분위기 속에서 산소와 반응하여 Cr_3O로 휘발하게 된다[14~16].

$$\frac{1}{2}Cr_2O_3+\frac{3}{4}O_2=CrO_3(g) \qquad (1)$$

따라서 고온에서의 산소압력은 CrO_3 휘발에 중요한 인자가 된다.

순수한 크롬의 고온산화는 Gulbransen과 Andrew[17]가 700~900°C 온도범위와 13.3Pa의 산소압력하에서 산화반응의 활성화 에너지값 280KJ/mole을 구한 이래 1400°C까지의 범위에서 많은 사람들에 의해서 연구되었다[17~30]. 크롬산화 반응속도를 연구한 문헌들에 의하면 보호피막을 만드는, 즉 시간에 따라 반응속도가 감소하는 경향을 보이고 있다.

700°C 이상의 온도범위에서는 크롬의 산화는 일반적

으로 포물선법칙(parabolic law)을 따르며, 700°C 이하의 온도에서는 반응 거동이 다른 법칙을 따르게 된다. Young과 Cohen[24]에 의하면 300~600°C 범위내에서의 초기산화는 대수법칙(logarithmic law)에 따름을 밝혔다.

시편의 준비과정도 반응속도 연구에 중요한 인자로 Caplan 및 또 다른 연구자들은[25~28] 시편의 준비시 SiC 연마지, 연마, 전해연마, 부식등 방법에 따라 생성되는 산화물의 생성형태가 달라짐을 설명하고 있다. 이들의 연구에 의하면 전해연마법으로 만든 시편의 산화가 가장 빨리 일어나며, 생성된 Cr_2O_3의 형태가 볼록볼록한 작은 혹은 형태로 성장하거나 부풀음, 주름 및 여러층의 풍선형태로 자라게 되며, 산화 속도가 늦으면 표면과 평행한 평면층의 Cr_2O_3 단일층 구조가 생긴다. Caplan과 Sproule[28]는 이 두가지 경우의 산화물 생성형태를, Cr_2O_3의 단일층의 생성은 크롬이온 격자의 확산에 의해서만 생성되고, Cr_2O_3의 비 균일층은 금속이온이 산소와 접하고 있는 표면층으로 확산되어 가고, 산소이온은 결정립계가 있는 안쪽으로 확산되어 가는 두가지 경로의 확산에 의해 생성되는 것으로 설명하였다. 산화물이 부풀거나 풍선모양으로 되면 국부적으로 크롬소지와 산화층이 분리되는 경우도 있으나 산화율에는 영향을 주지 않는다고 한다.

1000°C 이상의 고온 고산소압 분위기에서는 생성된 Cr_2O_3가 (1)식과 같은 반응에 의하여 CrO_3가 휘발하게 된다[17,31~34]. 그러므로 크롬의 산화연구에서 열중량 분석법으로 측정되는 시편의 무게 변화량은 시편에 달라붙는 산소가스에 의한 무게 증가량과 CrO_3의 휘발에 의한 무게 감소량과의 차이 값이다. CrO_3의 휘발은 시편주변의 가스압등에 영향을 받으며[32,33], 가스의 흐름, 반응관의 크기 로의 온도구배등에 영향을 받게 된다.

Liu와 Bantista[35]는 10^{-6}~1 atm 산소압 범위와 900~1385°C 온도범위 내에서 크롬산화물의 휘발 및 크롬의 산화에 대한 실험 data를 문헌에서 얻은 뒤 Bartlett[36]의 속도론 모델을 세울때 사용한 mass transfer coefficient를 이 data에 적용하여 평형상수와 산화속도를 예견하였다.

크롬을 함유한 합금의 고온산화에 관하여서는 Caplan[26,27] 등에 의해서 Fe-Cr 합금에 대한 연구를 비롯하여 다수 있으며[37,40] Grace와 Kassner[41]는 크롬의 산화중, 특히 직선법칙(linear law)에서 포물선법칙(parabolic law)으로 변하는 과정을 H_2O-H_2 혼합가스 분위기 속에서 열중량 분석법으로 조사하였으며 Chu와 Rahmel[42]은 $CO-CO_2$ 혼합가스 분위기 속에서 크롬산화물과 크롬 카바이드 사이의 열역학적 평형을 여러조건하에서 계산하였다.

1200°C에서의 실험결과에 의하면 Cr_2O_3가 Cr_3C_2로 변하는 속도는 아주 낮았으며, 탄소의 활성도에 강하게 의존하고 있음을 밝혔다.

한편 크롬카바이드의 고온 산화에 관한 연구는 저자가 조사한 바로는 전혀 되어 있지 않으나, 같은 VI-A족인 텅스텐 카바이드와 몰리브덴 카바이드의 고온산화에 관한 연구[6]는 광범위한 온도와 압력범위에서 수행된 바 있다. Webb[43]등이 수행한 metal-carbon계의 고온 산화에 관한 연구에 의하면 고온산화분위기에서 금속카바이드는 산소와의 반응에 의하여 탈탄현상이 생겨서 카바이드 표면층에 금속층이 생성되게 되는데 이 금속층의 종류와 분위기에 따라 탈탄에 의해 생성되는 금속층이 계속 성장하거나, 생성된 금속층이 산화하여 산화물을 만들게 된다고 한다.

Fig. 2~5는 900~1300°C 온도범위, 1.20×10^{-2}~8.0×10^{-2} Pa O_2 압력하에서의 반응시간에 따른 무게변화를 열중량 분석장치로 측정한 결과들이다. 그림들에 의하면 8.0×10^{-2}Pa 산소압력 경우를 제외하고는 모두 동일한 산소압력에하서 온도가 높을 수록 무게증가량이 커지고, 시간에 따르는 무게증가가 대체로 직선적으로 변하고 있다. Fig. 2에서 또하나 주목할 사실은 1.20×10^{-2} Pa의 낮은 산소압력 하에서는 1200°C에 비하여 높은 온도인 1300°C에서 오히려 무게증가량이 감소하며 포물선형으로 나타남을 볼 수 있다. 한편 8×10^{-2} Pa O_2 압력하에서는 Fig. 5에서와 같이 더욱 복잡한 산화거동을 보였는데, 900°C와 100°C에서는 포물선형으로 무게가 증가하나, 1100°C, 1200°C 및 1300°C의 고온에서는 거꾸로 무게가 감소하는 현상을 보이고 있으며, 온도가 높을수록 무게 감소량이 많음을 알 수 있다.

이렇게 복잡한 산화거동을 보이는 것은 금속카바이드의 산화가 순수한 금속의 산화에 비하여 고려해야할 인자들이 많기 때문인데 이들을 분석하여 보면 아래와 같다.

금속카바이드의 산화반응은 세가지형으로 구분할 수 있다.

첫째, $\triangle G°(\text{oxide}) \ll 0$, $\triangle G'(\text{carbide}) \ll 0$인 경우로서 금속의 활성이 상당히 커서 (2)식과 같이 산소가 금속 카바이드 내의 금속과 직접반응하여 금속산화물을 만들거나 (3)식과 같이 금속내에 탄소와 같이 용존되어 가는 경우이다.

$$Me_xC+\frac{y}{2}O_2 \rightarrow C+xMeO_{y/x} \qquad (2)$$

$$Me_xC+\frac{y-z}{2}O_2 \rightarrow xMe(O,C)_{y/x}+(1-z)C \qquad (3)$$

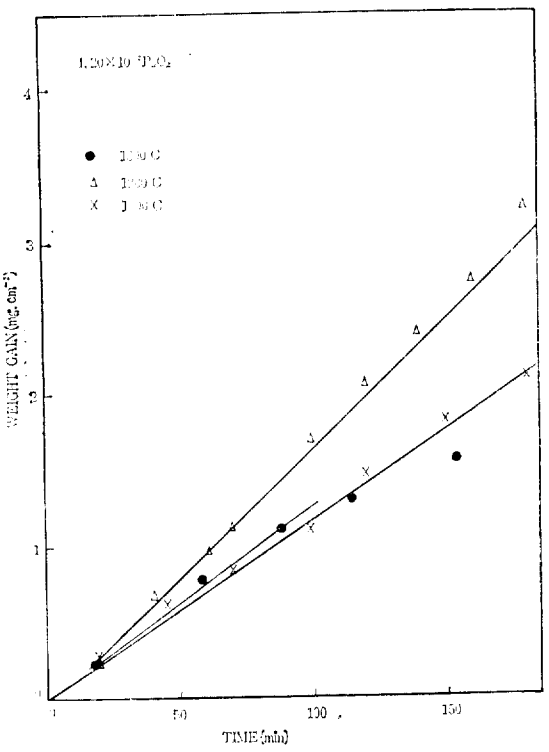


Fig. 2 Temperature dependence of weight gain vs. time for oxidation of Cr-carbide at 1.20x10^{-2}Pa O_2 pressure.

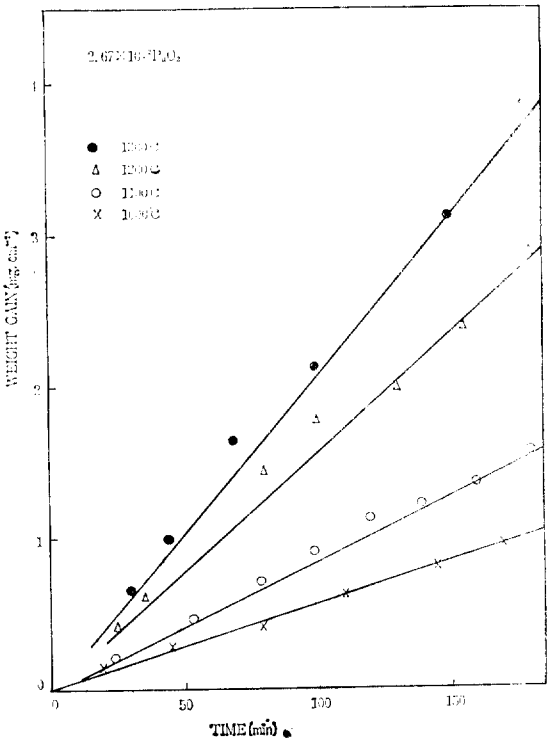


Fig. 3 Temperature dependence of weight gain vs. time for oxidation of Cr-carbide at 2.,67x10^{-2} Pa O_2 pressure.

둘째, $\triangle G°$(oxide)와 $\triangle °G$(carbide)의 값이 음수이지만 첫째 경우보다 그 절대 값이 적은 값을 가지는 경우로서 (4)식과 같이 산소가 금속카바이드 내의 탄소와 반응하여 CO 가스를 발생하면서 탈탄시켜 금속으로 되게 하고, 금속은 다시 산소와 반응하여 (5)식과 같이 산화물을 만드는 경우이다.

$$Me_xC+\frac{1}{2}O_2 \rightarrow xMe+CO \qquad (4)$$

$$Me+\frac{y}{2}O_2 \rightarrow MeOy \qquad (5)$$

세째, 두번째와 같은 경우로써 (5)식으로 생성된 금속 산화물이 가스상 MeOy(g)으로 휘발하는 경우이다.

Fig. 2~5의 결과를 보면, 본 연구에서의 크롬카바이드의 산화는 두번째와 세번째의 경우가 복합된 것으로 판단된다.

즉 식 (4)와 식(5)에 의하여 카바이드가 탈탄되어 생긴 금속 크롬이 산화되지만, 세번째 경우와 같이 생성된 산화물이 모두 휘발하는 것이 아니라 그 일부만이 휘발하는 경우로 생각된다. 크롬카바이드 시편은 통산 30시간 침탄시킨 것이므로 표면층의 카바이드는 거의 Cr_3C_2일 것이다. 따라서 위에서 많한 두번째 경우의 산화반응식은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$Cr_3C_2+O_2 \rightarrow \frac{3}{2}Cr+2\,CO \qquad (6)$$

$$2\,Cr+\frac{3}{2}O_2 \rightarrow Cr_2O_3 \qquad (7)$$

이때의 총괄반응식은 다음과 같이 된다.

$$Cr_3C_2+\frac{13}{2}O_2 \rightarrow \frac{3}{2}Cr_2O_3+2\,CO \qquad (8)$$

그러나 생성된 Cr_2O_3는 (1)식으로 나타낸 반응에 따라 CrO_3로 휘발하게 되므로 실험에서 측정되는 무게변화량은 달라 붙는 산소 가스의 무게증가량에서 CO 가스로 달아나는 탄소의 무게 감소량과 CrO_3의 휘발로 인한 무게 감소량을 제한 나머지 값이 측정될 것이다.

(8)식에 의하면 산소가 달라붙어서 일어난 단면적당 무게증가량$\left(\frac{\triangle m_0}{A}\right)$, 측정값$\left(\frac{\triangle m_1}{A}\right)$ 및 탄소가 CO 가스로 발생되면서 생기는 무게 감소량$\left(\frac{\triangle m_2}{A}\right)$사이의 관계는 다음과 같이 쓸 수 있다[44].

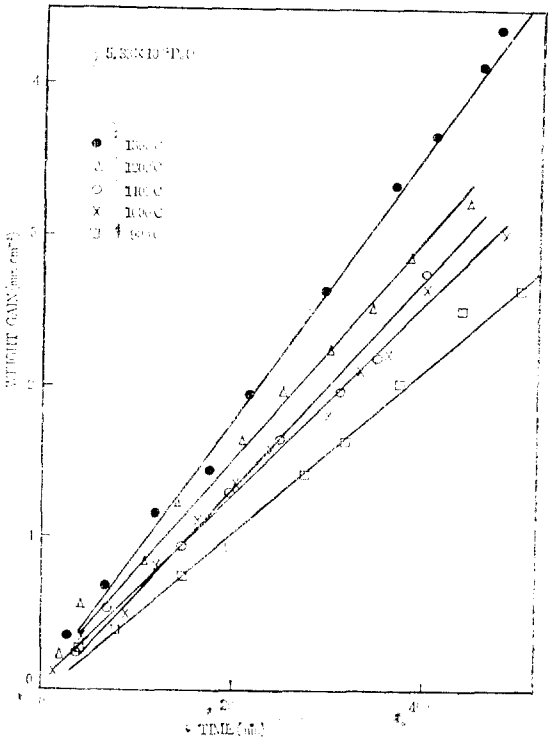


Fig. 4 Temperature dependence of weight gain vs. time for oxidation of Cr-carbide at 5.33 x 10^{-2} Pa O_2 pressure.

$$\frac{\triangle m_0}{A}=\frac{\triangle m_1}{A}+\frac{\triangle m_2}{A} \qquad (9)$$

식(8)에서 산소가 달라붙어서 늘어난 무게증가량은 총괄 반응이 한번 일어날때 9/2개의 산소원자량에 해당하는 72이고 탄소가 CO가스로 발생되면서 생기는 무게감소량은 2개의 탄소 원자량에 해당하는 24가 된다. 따라서 측정값은 48이 될 것이고, 측정값으로 부터 산소가 달라붙어서 일어나는 원래의 무게 증가량을 구할려면 다음과 같이 계산될 수 있다.

$$\frac{\triangle m_0}{A}=\frac{72}{48}\cdot\frac{\triangle m_1}{A} \qquad (10)$$

Stearn[16]에 의하면 (1)식에 의해 CrO_3로 휘발될 때 온도와 산소압력에 따른 휘발압력 $Pv.\ c_rO_3$(atm)과 크롬의 최대 손실 속도 mcr (gr/cm^3/sec)는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log Pv.\ c_rO_3(\text{atm})$$
$$=-\frac{1.247\times10^4}{T}+3.20+\frac{3}{4}\log Po_2(\text{atm}) \qquad (11)$$

$$mc_r(\text{gr/cm}^2/\text{sec})=Pv.\ c_rO_3(2\eta RT\ Mc_rO_3)^{-1/2}\ Mcr$$
$$=230.62\cdot T^{-1/2}\cdot Pv.\ c_rO_3(\text{atm}) \qquad (12)$$

여기서 Mc_rO_3와 Mc_r는 CrO_3 및 크롬의 분자량이다.

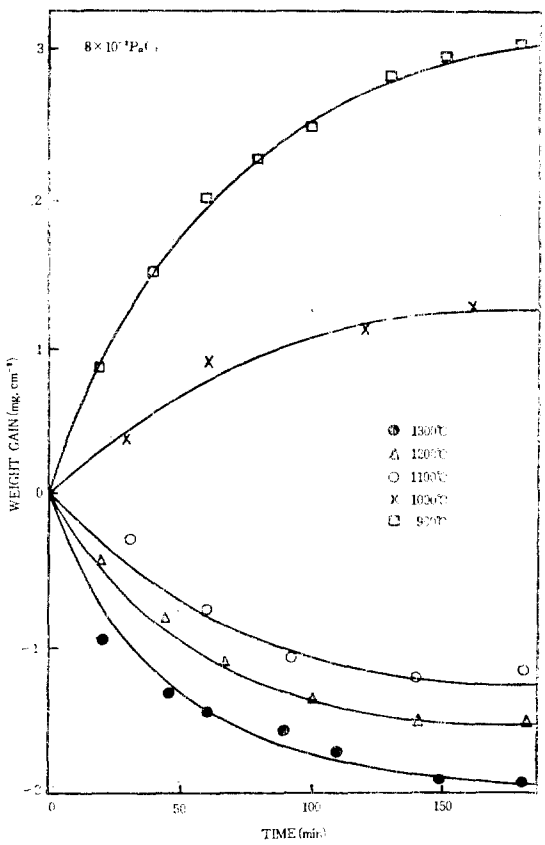


Fig. 5 Temperature dependence of weight gain vs time for oxidation of Cr-carbide at 8 x 10^{-2} Pa O_2 pressure.

Graham[15] 등은 Cr_2O_3/0.1atm Po_2 일때 크롬의 손실속도에 영향을 주는 휘발계수(evaporation coefficient)가 0.001~0.003 범위에 있음을 보고 하였는데, 이를 위에서 계산한 크롬의 손실속도에 적용하면 실제손실속도는 상대적으로 작은 값이 될 것이다. 따라서 Fig. 2~5까지 나타낸 실험결과가 복잡한 거동을 나타내는 것은 위에서 설명한 여러가지 인자들이 복합된 결과가 측정된 것이라 해석할 수 있다.

Fig. 2~5에서 무게 변화량이 직선적으로 변하는 것은 다음과 같이 설명할 수 있다. (8)식으로 나타낸 반응에서 CO가스는 Cr_2O_3와 Cr_3O_2 사이의 계면에서 발생할 것이다. 열역학 data에 의하면 본 연구의 실험조건 범위에 CO가스의 평형압력 P_{CO}는 10^{-1}~10^2Pa의 범위에 있다[45]. 이 값은 시편의 외부압력(1.20×10^{-2}~8.00×10^{-2}Pa O_2 압)보다 약 10배나 되는데 이러한 압

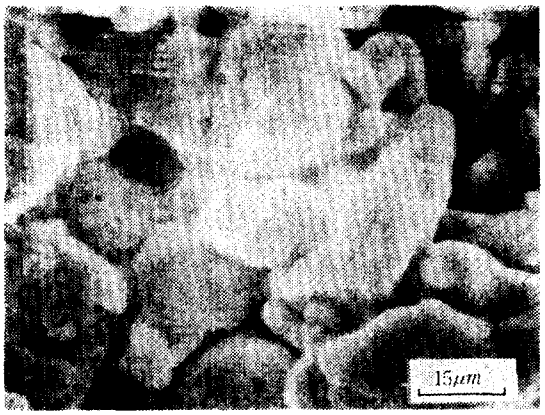


Fig. 6 SEM Micrograph of the structre of the oxide scale at the gas/oxide interface after oxidation of Cr-carbide for 180min. at 5.33x 10^{-2} Pa O_2 pressure at 1100°C.

력의 차이에서는 생성되는 산화층이 파괴될 것이 예상된다. 따라서 새로운 카바이드의 표면이 계속 산소가스에 노출 될 것이고, 이렇게 생각하면 무게변화량이 직선적으로 변하는 것이 이해가 된다. Fig. 6 은 1200 °C, 5.33×10^{-2} Pa O_2 압력에서 크롬카바이드를 180min. 산화시킨 시편의 표면의 주사현미경 사진이다. 사진에 의하면 CO 가스가 산화층을 파괴한 것으로 생각되는 pore 나 crack 등을 볼 수 있는데, 위에서 많한 사실을 뒷받침하는 자료라 생각된다.

Fig. 2 의 1300°C 와, Fig. 5 의 900°C 및 1000°C 에서는 무게증가가 포물선형에 가까우나, Fig. 5 의 1100 ~1300 °C 에서는 오히려 포물선형으로 감소하는데 무게증가가 일어날 때는 Cr_2O_3 의 생성이 CrO_3의 휘발속도보다 우세하고, 무게감소가 일어날 때는 그 반대 현상이 일어났기 때문이라고 생각된다.

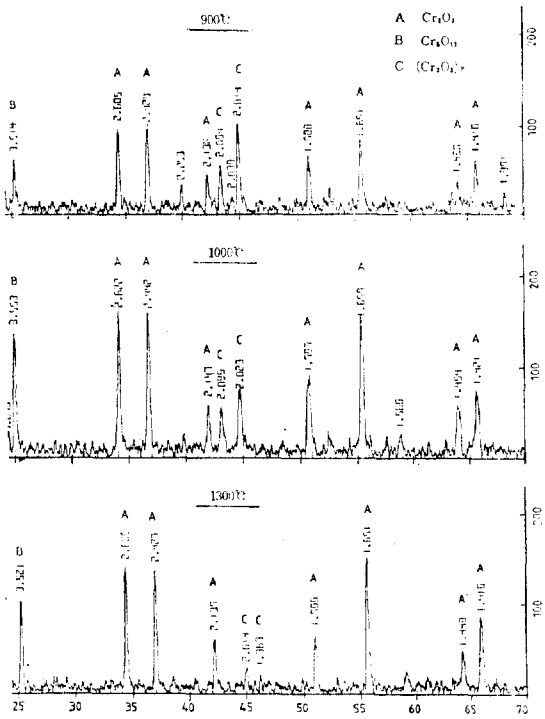
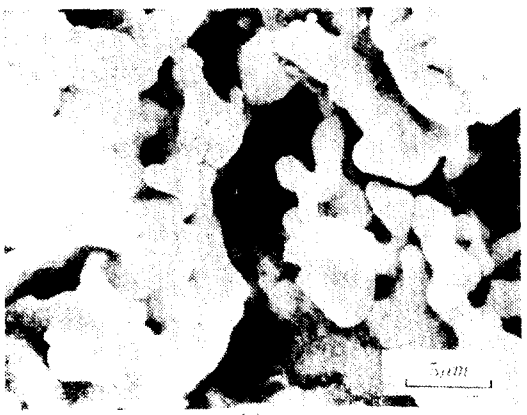
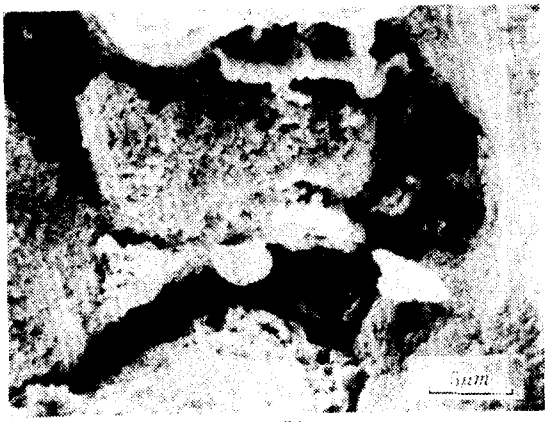


Fig. 8 X-ray diffraction pattern for the oxidation specimens of chromium carbide in 8×10^{-2}Pa oxygen.



(a)



(b)

Fig. 7 SEM Micrograph of the structure of the oxide scale at the gas/oxide interface after oxidation of Cr-carbide for 180min. at 8x 10^{-2} Pa O_2 pressure. a) at 900°C b) at 1300°C.

Fig. 7, Fig. 8은 Fig. 24의 900°C와 1300°C에서 산화실험이 끝난 시편을 주사현미경과 X-선 회절법으로 조사한 것으로서 주사현미경 사진에 의하면 900°C에서는 표면에 크롬산화물로 생각되는 것을 볼 수 있으나 1300°C에서는 이것들이 휘발하여 보이지 않음을 관찰할 수 있었다.

Fig. 8에 나타낸 X-선 회절실험결과에서도 위와 같은 사실을 관찰할 수 있었는데 900°C에서 보이던 (Cr_2O_3)γ형 산화물이 1300°C에서는 거의 보이지 않고 있으며, 이로 미루어 보아 900°C에서 보이던 산화물 중에는 (Cr_2O_3) r가 많이 있었던 것으로 생각된다.

Ⅳ. 결 론

900~1300°C 온도범위에서 열중량분석장치를 써서 산소압력을 1.20×10^{-2}~8×10^{-2}Pa 범위로 하여 크롬카바이드의 산화반응을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 크롬카바이드의 산화는 8.0×10^{-2} Pa 산소압력 경우를 제외하고는 모두 동일한 산소압력하에 온도가 높을 수록 무게증가량이 커지고 시간에 따른 무게증가가 대체로 직선적으로 변하였다.

2. 8×10^{-2} Pa 산소압력하에서는 900°C와 1000°C에서는 포물선형으로 무게가 증가하나, 1100°C, 1200°C 및 1300°C의 고온에서는 거꾸로 무게가 감소하는 현상을 보이었다.

3. 크롬카바이드의 산화거동이 복잡한 것은 카바이드의 산화로 탈탄이 일어난 자리에 크롬산화물(Cr_2O_3)이 생성되고 이것이 다시 실험 조건에 따라 일부가 CrO_3로 휘발하는 등 위의 세가지 반응이 복합적으로 일어나기 때문인 것으로 밝혀졌다.

4. 크롬카바이드의 산화반응 속도가 직선형을 따르는 것은 Cr_2O_3와 Cr_3C 사이의 계면에서 발생하는 CO 가스의 평형압력이 본 연구의 실험압력 범위보다 약 10배나 되기 때문에 생성된 보호산화피막이 파괴되기 때문인 것으로 해석되었다.

REFERENCES

1. T. E. Tietz and J. W. Wilson, "Behavior and Properties of Refractory Metals." Edward Arnord Ltd., London, 1965
2. P. Schwarzkopf and R. Kiffer, "Refractory Hard Metals." The Macmillan Co., New York, 1953.
3. E. K. Storms, "The Refractory Carbides." Academic Press, New York. 1967.
4. L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides." Academic Press, New York, 1971
5. E. Fromn and E. Gebhradt, "Gase und Kohlenstoff in Metallen." SpringerVerlag, Berlin, 1976
6. S. G. Kang and R. E. Stickney, Metall. Trans. A, 12A (12), 1993 (1981)
7. J. C. Batty and E. Fromn, Oxid. of Metals, 3 (4) 331 (1971)
8. R. V. Voitovich and E. I. Golovko, Poroshkovaya Metall, 3(183), 55(1978)
9. R. B. White and R. Roy, Geochim Cosmochim Acta, 39, 803(1975)
10. G. Banik, T. Schmitt, P. Ettmayer and B. Lux, Z. Metallkde., 71, 644 (1980)
11. O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys," Butterworths, London, 1962
12. P. Kofstad, "High-Temperature Oxidation of Metals." Wiley Inc., New York, 1966
13. M. Hansen and K. Anderko, "Constitution of Binary Alloys." McGraw-Hill, New York, 1958
14. D. Caplan and M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 108, 438 (1961)
15. H. C. Graham and H. H. Davids, J. Am. Ceram. Soc., 54, 89 (1971)
16. C. A. Stearns, F. J. Kohl and G. C. Fryburg, J. Electrochem. Soc., 121, 952(1974)
17. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc., 99 (10) 402 (1952)
18. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew, J. Electrochem. Soc., 104(6) 334 (1957)
19. J. C. Peruchetti, G. Gewinner and A. Jaegle, Sur. Sci., 88, 479 (1979)
20. F. Watari and J. M. Cowley, ibid., 105, 240(1981)
21. G. C. Allen, P. M. Tucker and R. K. Wild, J. Chem. Soc. Faraday Trans. II, 74(6) 1126(1978)
22. G. A. Hope and I. M. Ritchie, ibid. 1, 77, 2621 (1981)
23. J. Paidassi and L. Cadiou, C. R. Acad Sci. Paris, Ser. C, 266(7) 413(1968)
24. D. J. Young and M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 124, 775(1977)
25. D. Caplan and M. Cohen, J. Electrochem. Soc., 112, 5 (1964)
26. D. Caplan, A. Harvey and M. Cohen, ibid., 108, 134 (1961)
27. D. Caplan, A. Harvey and M. Cohen, Corr. Sci.,

3, 161 (1963)
28. D. Caplan and G. I. Sproule, Oxid. Met., 9, 5 (1975)
29. K. P. Lillerud and P. Kofstad, J. Electrochem. Soc., 127 (11) 2397 (1980)
30. P. Kofstad and K. P. Lillerrud, ibid., 127 (11), 2410 (1980)
31. D. Caplan and M. Cohen, ibid., 108, 438 (1961)
32. H. C. Graham and H. H. Davis, J. Am. Ceram. Soc., 54, 89(1971)
33. C. A. Stearns, F. J. Kohl and G. C. Fryburg, J. Electrochem. Soc., 121, 952 (1974)
34. C. A. Stearns, F. J. Kohl and G. C. Fryburg, ibid., 945 (1974)
35. T. Liu and R. G. Bautista, Oxid. Metals, 15(3/4), 277 (1981)
36. R. W. Bartlett, J. Electrochem. Soc., 114 (6), 547 (1967)
37. J. Stringer, Oxid. Met., 5(1), 49 (1972)
38. F. S. Pettit, J. A. Goebel and G. W. Goward, Corros. Sci., 9, 903 (1969)
39. D. Mortimer and M. L. Post. ibid., 8, 499 (1968)
40. C. A. Phalniker, E. B. Evans and W. M. Baldwin, J. Electrochem Soc., 103 (8), 429 (1956)
41. R. E. Grace and T. F. Kassner, Acta Metal., 18, 247 (1970)
42. W. F. Chu and A. Rahmel, Oxid. Met., 15(3/4), 331 (1981)
43. W. W. Webb, J. T. Norton and C. Wagner, J. Electrochm. Soc., 108 (2), 112 (1956)
44. K. Hauffe, "Oxidation of Metals," Plenum Press, New York, 394 (1965)
45. O. Kubachewski and C. B. Alcock, "Metallugical Thermochemistry," 5thed., Pergamon Press, Oxford, 1979.