

< 研究論文 >

아세틸렌 가스에 의한 크롬의 침탄에 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 on the Chromium Carburization by Acetylene Gas

Young-N. Paik*, Sung-G. Kang**, and S. R. Yoon**

*Dep't of Mechanical Engineering, Kyung Hee University

**Dep't of Materials Engineering, Hanyang University

Abstract

Carburization rate of pure chromium (over 99.99%) has been measured using thermogravimetric analysis method. The specimens were fabricated by sintering it in argon atmosphere in disc shape with diameter of 10mm and thickness of 3mm.

Experiment was conducted controlling acetylene gas to flow into the reaction tube in the pressure of 1.07×10^{-2} - 5.33×10^{-2} Pa. Reaction products were identified with the aid of X-ray diffraction method, and the morphology change at the specimen surface observed with a scanning electron microscope.

The weight gain versus time showed a tendency to follow linear behavior in the initial stage of carburization, but after 30 to 40 minutes it changed to following parabolic behavior, which indicates the reaction mechanism in the initial of carburization is different from that in the later stage of carburization.

Apparent activation energy for the initial carburization stage found to be 26.4KJ/mole, while the value for the alter stage representing parabolic behavior to be 75.8KJ/mole.

I. 서 론

크롬과 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. 더욱이 같은 목적으로 쓰이는 텅스텐 카바이드(WC)는 가격이 비싸고 자원이 한정되어 있으므로 이와 대체될 수 있는 보다 값싼 금속간화물로서 크롬카바이드의 이용도가 점점증하고 있으나⁽¹⁻⁴⁾, 크롬카바이드의 제조의 기초가 되는 침탄반응속도에 관한 연구⁽⁵⁻⁶⁾는 많이 되어 있지 않다.

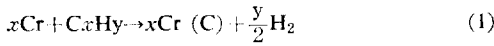
Cr-C 계는 Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 , Cr_3C_2 세개의 금속간 화합

물(카바이드)을 형성하며, 2000°C 이상의 초 고온에서는 CrC가 안정한 상으로 존재한다. 종래에는 Cr_{23}C_6 를 Cr_4C 로 알고 있었으나⁽⁶⁾, Bloom과 Clark⁽⁷⁾가 전자회절 방법에 의하여 Cr_{23}C_6 를 발견한 이후로는 탄소함량이 가장 적은 크롬카바이드는 Cr_{23}C_6 로 인정되고 있다.

크롬의 침탄방법으로는 고체 침탄법과 가스침탄법이 있는데 고체침탄법은 대단히 간단하고 오래된 침탄방법으로서 크롬을 목탄이나 탄소분말과 같이 도가니 속에 넣고 1000°C 정도로 가열하는 방법이다.

가스침탄법은 탄화수소가스 또는 CO 가스에 의해 저열된 크롬표면에 가스가 흡착 해리하여 침탄시키는 방법으로서 일반적인 탄화수소가스(C_xH_y)에 의한 침탄

반응은 다음과 같다(4,6).



본 연구에서는 아세틸렌가스(C₂H₂)에 의한 크롬의 침탄반응 속도를 열중량분석법으로 수행하여 실제 침탄에 응용될 수 있는 자료를 얻고 침탄반응기구도 검토하고자 하였다.

II. 실험

1. 장치 및 실험

900~1300°C의 온도범위에서 순수한 크롬의 침탄반응속도를 특별히 제작된 열중량분석장치에 의하여 측정 하였다.

실험장치는 진공시스템, 가열시스템 및 무게변화 측정 시스템 세부분으로 되어 있는데, 확산펌프와 모터 리프트를 직렬로 연결하여 진공도가 최고 1.33×10⁻⁴ Pa 까지 얻을 수 있었고, 모의 온도는 실리콘트 관상모로 실험온도 이상까지도 충분히 얻을 수 있었으며 시편의 무게 변화는 quartz 스프링과 cathometer 로 감도 0.17mg 까지 연속변화측정 할 수 있었다. 실험장치에 대한 더 상세한 설명은 다른 곳에 실려있다.(8)

침탄은 진공처리된 반응관 내에 1.07×10⁻²~5.33×10⁻²Pa 범위의 C₂H₂ 가스를 흘려보내며 수행하였고, 반응생성물은 X-선회절법과 주사현미경을 사용하여 확인하였다.

2. 시편

침탄반응에 사용한 시편은 99.99+ %의 순도를 갖는 크롬분말을 알곤 분위기 내에서 분말야금 방법으로 성형한 것으로 일본 고순도 금속주식회사에 주문하여 제작하였다. 시편은 직경 10mm, 두께 3mm의 원판형으로서 그 평균밀도는 이론밀도 7.2gr/cm³의 약66%인데 그 기공도의 83vol%는 open pore 이고 나머지는 close pore 이었다.

침탄시편들은 표면적을 각각 측정한 후 에칠알콜로 세척하고 무게를 측정한 다음 진공유리그릇에 저장하였다가 필요할 때 1개씩 꺼내서 실험하였다.

시편을 측정위치에 매달기 위하여 직경 0.8mm, 길이 200mm, 순도 99.99+ % 탄탈(Ta)선을 사용하였으며, 이를 지지선과 quartz spring 사이의 연결은 spring의 항복강도를 고려하여 직경 1mm의 시판 무명실을 사용하였다.

C₂H₂ 가스는 99.9+ % 순도를 갖는 시판가스를 사용하였다.

III. 결과 및 고찰

Fig. 1~5은 900°C~1300°C 온도범위와 1.07×10⁻² ~ 5.33×10⁻²Pa C₂H₂ 가스압하에서 침탄시간에 대한 무게 변화량을 열중량 분석장치로 측정된 결과들이다. 이 결과들에 의하면, 동일한 C₂H₂ 가스압하에서는 온도가 높을수록, 동일한 온도에서는 압력이 높을수록 무게가 증가하는 경향을 보이나, 1300°C에서는 1200°C에 비하여 전 실험가스압력에 걸쳐서 오히려 무게 증가율이 적어지는 것은 볼 수 있는데 C₂H₂ 가스압력이 낮을수록, 그 감소하는 폭이 크게 나타나고 있다.

한편 침탄초기에는 침탄시간에 대한 무게변화가 비선적으로 변하는 경향을 보이며, 반응시간 30~40분이 지나면 포물선형에 가까운 형태로 변하고 있다. 1300°C에서 무게가 오히려 감소하는 현상은 크롬의 휘발이 그 까닭이 있는 것으로 생각되었는데 아래와 같이 고찰하여 본 결과 이러한 생각이 타당하였음을 알았다.

크롬의 휘발압력 P_{vap}는 다음과 같은 식으로 표기된다.(9).

$$\log P_{vap}(\text{torr}) = \frac{-20680}{T} - 1.31 \log T + 14.56 \quad (2)$$

이 식을 이용하여 구한 크롬의 휘발압력은 1100°C

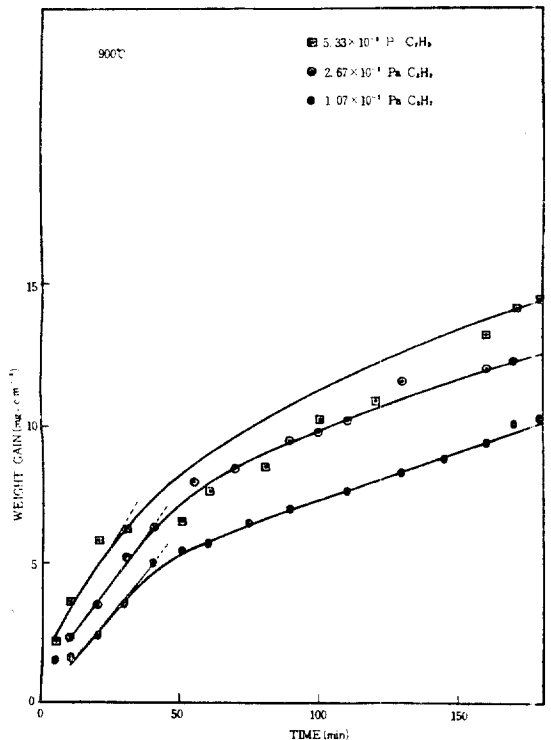


Fig. 1 Weight gain vs. time for chromium carburizing at 900°C.

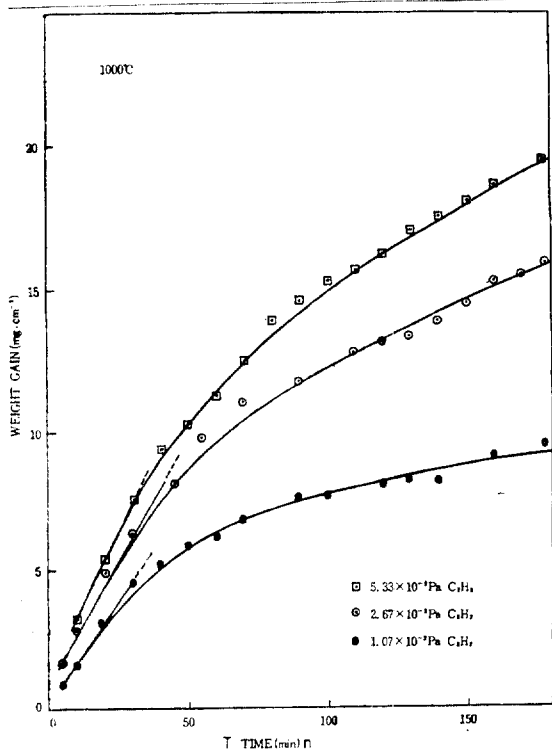


Fig. 2 Weight gain vs. time for chromium carburizing at 1000°C

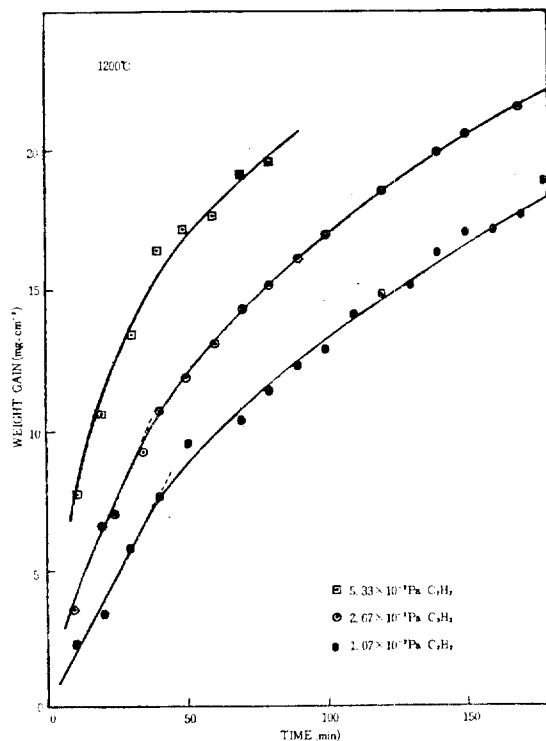


Fig. 4 Weight gain vs. time for chromium carburizing at 1200°C

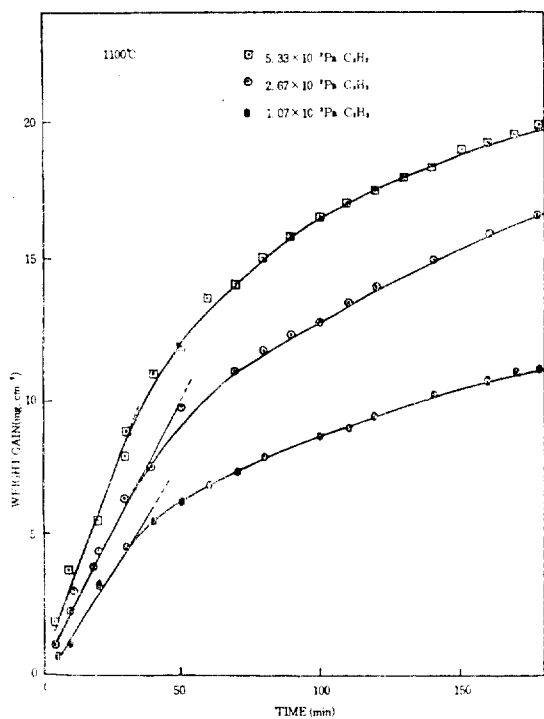


Fig. 3 Weight gain vs. time for chromium carburizing at 1100°C.

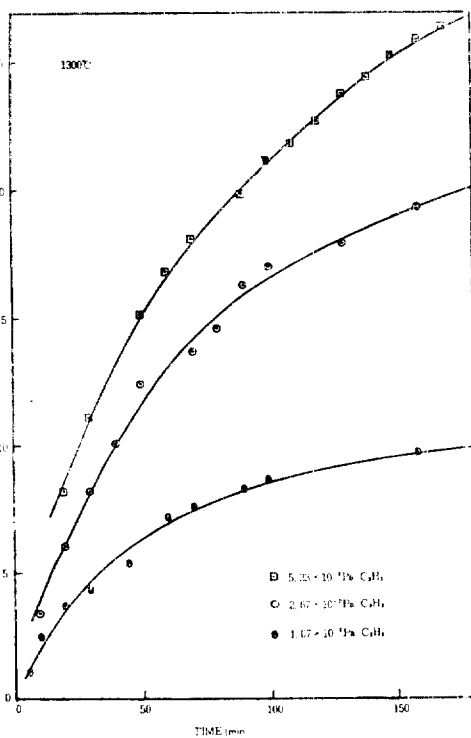


Fig. 5 Weight gain vs. time for chromium carburizing at 1300°C.

에서 $3.26 \times 10^{-3} \text{Pa}$, 1200°C 에서 $3.13 \times 10^{-2} \text{Pa}$, 1300°C 에서 $2.24 \times 10^{-1} \text{Pa}$ 이다. 따라서 본 침탄실험 조건에서 사용한 C_2H_2 가스압력이 크롬의 휘발압력보다 작은 값을 가지는 경우인 1200°C , $2.67 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 및 $1.07 \times 10^{-2} \text{Pa}$ C_2H_2 가스압하에서 행한 실험과 1300°C 에서 행한 실험에서 얻어진 결과들은 크롬의 휘발에 대한 영향을 고려하여야 한다.

크롬의 휘발량은 휘발속도 μ 로 부터 정량적으로 구할 수 있는데 Langmuir식으로 부터 유도된 크롬의 휘발속도 μ 를 간단히 구할식은 다음과 같다⁽¹⁰⁾.

$$\mu (\text{in mg/cm}^2/\text{sec}) = -\epsilon \cdot 58.33 (P_{\text{vap}} - P_s) \sqrt{\frac{1}{M_w T}} \quad (3)$$

여기서 P_{vap} 는 (2)식으로 계산된 크롬의 평형휘발압력, P_s 는 주변 분위기 압력, ϵ 는 condensation coefficient, M_w 은 크롬의 분자량이다.

ϵ 의 값을 1로 가정하고, (3)식에 대입하여 문제가 되는 실험조건에서 크롬의 휘발속도를 구하여 보면, 1200°C 에서는 $1.07 \times 10^{-2} \text{Pa}$ C_2H_2 가스압에서 $0.26 \text{mg/cm}^2/\text{min.}$, $2.67 \times 10^{-2} \text{Pa}$ C_2H_2 가스압에서 $0.058 \text{mg/cm}^2/\text{min.}$ 가 된다. 1300°C 에서는 $1.07 \times 10^{-2} \text{Pa}$ C_2H_2 가스압에서 $2.61 \text{mg/cm}^2/\text{min.}$, $2.67 \times 10^{-2} \text{Pa}$ C_2H_2 가스압에서 $2.41 \text{mg/cm}^2/\text{min.}$, $5.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ C_2H_2 가스압에서 $2.09 \text{mg/cm}^2/\text{min.}$ 가 된다. 여기서 얻은 크롬의 휘발속도는 ϵ 를 1로 가정하여 얻은 값이므로 최대값이 되는데, 물질과 분위기에 영향을 받는 ϵ 의 값이 1보다 적은 것을 고려하면 실제값은 보다 적은 값이 될 것이므로, Fig. 4의 1200°C 에서 얻은 결과에는 크롬의 휘발에 의한 영향이 크지 않다. 따라서 1200°C 에서의 무게증가는 오직 침탄에 의한 것이라 하겠다. 한편 Fig. 5, 1300°C 의 결과가 Fig. 4, 1200°C 의 결과에 비하여 C_2H_2 가스압이 낮을수록 무게 증가량이 작은 것도 위의 계산결과를 보면 이해할 수 있는데, 특히 1300°C , $1.07 \times 10^{-2} \text{Pa}$ C_2H_2 가스압조건에서 이러한 현상이 뚜렷한 것은 크롬의 휘발속도가 크기 때문이다.

한편, 침탄 초기에는 침탄시간에 대한 무게변화가 직선적으로 변하는 경향을 보이며, 반응시간 30~40분이 지나면 포물선형에 가까운 형태로 변하고 있는 것은 Fig. 1~5을 log-log plot 하여본 결과 좀 더 명확하게 밝혀졌는데 예를 들어, Fig.3의 1100°C 결과를 log-log scale로 plot 한 것을 Fig.6에 나타내었다.

Fig.6를 보면, 반응 초기에는 기울기가 1에 가까운 값을 보이며, 반응시간 30~40분이 지나면서 그 기울기가 $\sim \frac{1}{2}$ 이 되며 약 150분이 지나면 기울기가 또 달라짐을 볼 수 있다. 이것으로 미루어 보아 초기의 침탄

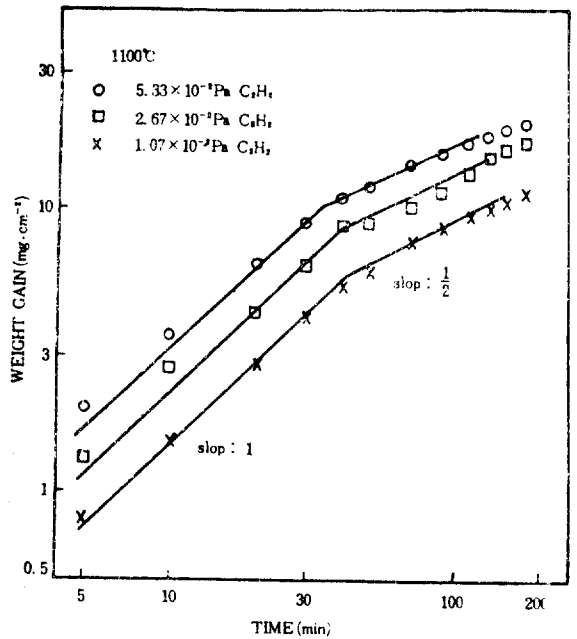


Fig. 6 A typical plot of log time for chromium carburation showing at least two distinct rate law involved.

반응과 이후의 반응기구가 다를 수 있었다.

Fig. 7은 반응초기의 무게가 시간에 대하여 직선적으로 변하는 부분을 Arrhenius plot 하여 본 결과로 활성화 에너지가 26.4KJ/mole 이었고, Fig. 8은 반응계시 30~40분후의 포물선 법칙을 따르는 부분을 같은 방법으로 plot 한 결과로서 활성화에너지는 75.8KJ/mole 이었다.

Fig. 7과 Fig. 8에서 C_2H_2 가스압력이 달라도 같은 기울기를 나타내는 것을 보면, 전 실험조건에서 반응기구가 같음을 알 수 있는데, 단 Fig. 8의 1300°C 조건에서 다른경향을 나타내는 것은 앞에서 설명한 크롬의 휘발 때문이 아닌가 생각되었다.

초기의 침탄에서도 같은 경향이 있었는데 이 결과는 Fig. 7에 나타내지 않았다. Fig. 7, Fig. 8의 결과를 비교하여 보면 Fig. 7에서 얻은 반응초기의 활성화 에너지 값은 화학반응의 활성화 에너지로 간주하기에는 아주 작은 값인데, Davidson⁽¹¹⁾등의 연구에 의하면 텅스텐 표면에서 CH_4 가스의 흡착에 의한 텅스텐 카바이드의 초기침탄 반응은 활성화 에너지 값이 52KJ/mole 이었다. 두 결과를 비교하면 비록 작은 값이었으나 Fig. 7

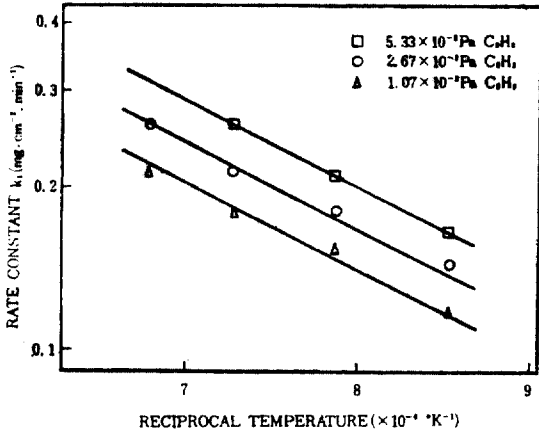


Fig. 7 Arrhenius plot for k_1 .

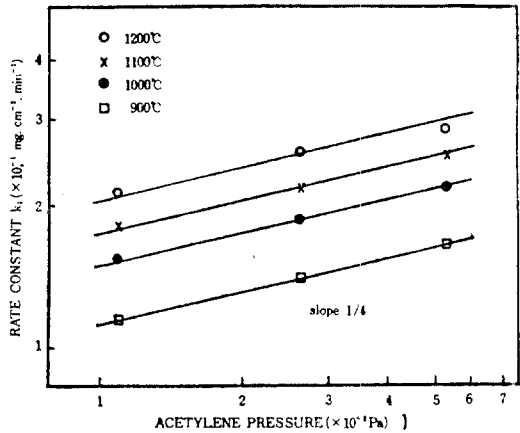


Fig. 9 A plot of k_1 vs. $P_{C_2H_2}$.

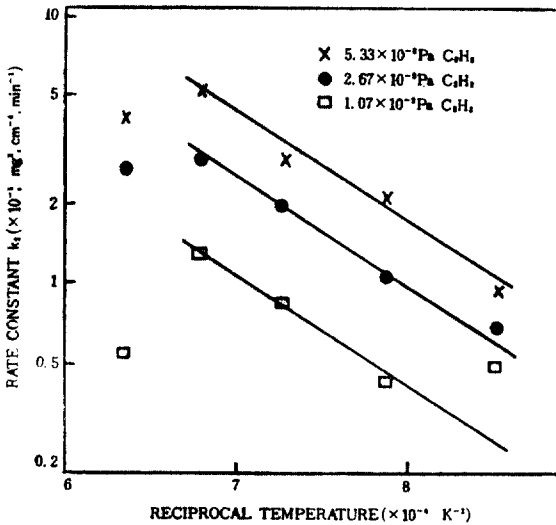


Fig. 8 Arrhenius plot for k_2 .

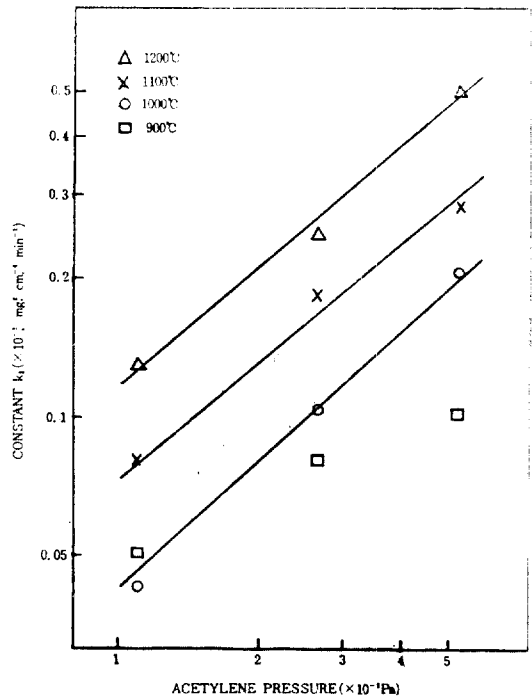


Fig. 10 A plot of k_2 vs. $P_{C_2H_2}$.

에서 얻은 활성화 에너지 값은 크롬표면에서 C_2H_2 가스의 흡착에 관계된 값으로 생각되었다. Fig. 8의 침탄 30~40분후 반응의 활성화 에너지 값은 표면흡착에 관계되는 활성화 에너지로 보기에 큰 값인데, 이 값의 물리적 의미는 알아보지 못하였다. 크롬침탄에 관한 문헌이 많지 않아서 다른 사람의 연구결과와도 비교할 수 없었다.

Fig. 9와 Fig. 10은 아세틸렌가스에 의한 침탄 초기반응 속도상수(k_1)와 후의 반응속도 상수(k_2)를 C_2H_2 가스압에 대하여 plot한 것으로서, 초기침탄반응 속도는 $(P_{C_2H_2})^{1/4}$, 후의 반응속도는 $(P_{C_2H_2})^1$ 에 비례하는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로부터 실험식을 구하면 아

래와 같은데, 상수값은 각 실험조건에서 얻은 값을 평균한 것이다. (4)식은 침탄초기반응, (5)식은 침탄 30~40분후 반응에 해당 되는 것이다.

$$k_1 = 6.0 \cdot P_{C_2H_2} \exp\left(-\frac{3400}{T}\right) \quad (4)$$

$$k_2 = 5.05 \cdot 10^4 P_{C_2H_2} \exp\left(-\frac{9100}{T}\right) \quad (5)$$

Fig. 11은 1100°C, 1.07×10^{-2} Pa C_2H_2 가스압하에서
 Fig. 12은 1200°C, 2.67×10^{-2} Pa C_2H_2 가스압하에서
 침탄반응 시간에 따른 시편 표면에서 반응생성물을 주
 사현미경으로 관찰한 사진이다.

사진에 의하면 침탄반응 개시 2분에는 결정립계로 보
 이는 부분과 시편의 돌출부에서 카바이드의 핵으로 생
 각되는 것을 관찰할 수 있는데, X-선 회절실험에서는
 검출될 수 없을 정도로 미량의 카바이드가 생성된 것
 으로 생각되었다. 침탄반응 5분 후에는 크롬카바이드
 가 불룩불룩한 돌기모양으로 시편의 전표면에 걸쳐서
 골고루 퍼져 있으며 일부는 상당한 크기로 성장하였으
 며, 10분에서는 돌기가 직경 3~4 μ m 정도로 성장하고
 있다. 반응15분에는 성장된 돌기에서 새로운 카바이드
 의 결정이 생성되기 시작하며 20분에는 이것들이 상당
 히 성장하고 있음을 볼 수 있다.

Fig. 12의 사진을 보면, 침탄반응 30분에는 카바이드
 가 이미 많이 성장하고 있었으며, 반응 70분에는 카바
 이드가 시편의 윗방향으로 미세하게 성장하여 치밀한
 카바이드층을 형성하고, 반응시간이 100분, 150분으로



c)



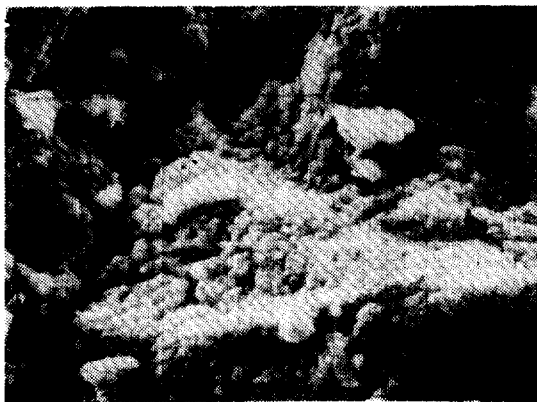
d)



a)



e)



b)

Fig. 11 SEM micrograph of the structure of the carbide layer on the chromium after carburizing at 1.07×10^{-2} Pa 1100°C

a) for 2 min b) for 5 min c) for 10 min
 d) for 15 min e) for 20 min.

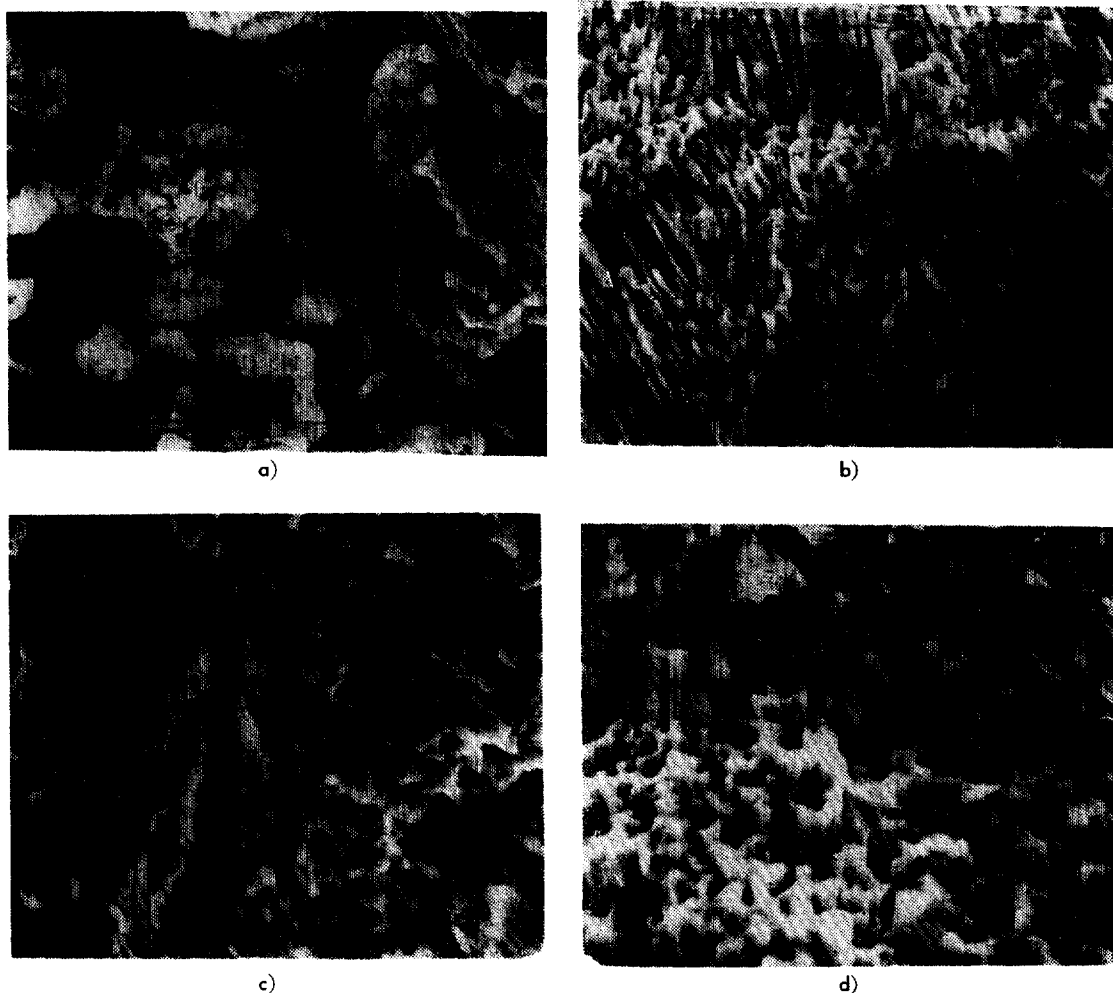


Fig. 12 SEM micrograph of the structure of the carbide layer on the chromium after carburizing at $2.67 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 1200°C
 a) for 30min b) for 70min c) for 100min d) for 150min.

진행됨에 따라 카바이드 결정이 서로 겹쳐서 두툼한 카바이드 층을 이루게 됨을 볼 수 있었다.

Fig. 11과 Fig. 12의 동일한 시편의 표면 반응생성물에 대한 X-선회절 실험결과에 의하면, Cr_{23}C_6 의 peak는 반응 초기에만 약하게 나타났으며, Cr_7C_3 의 peak는 반응초기부터 주요한 peak로 많이 나타나고 있다. 그러나 반응시간이 길어짐에 따라 Cr_7C_3 의 peak가 약해지는 경향을 보이며 100분동안 침탄시킨 표면에서는 이러한 경향이 더욱 심해지다가 침탄 150분에는 Cr_7C_3 의 peak가 Cr_3C_2 의 peak에 비하여 오히려 약하게 나타났다. Cr_3C_2 의 peak는 반응초기부터 약하게 나타나기 시작하며 반응이 진행 되면서 이 peak의 강도가 점점 커져서 반응시간이 150 분에 도달하면, 대부분이 Cr_3C_2 의 Peak의 특성을 나타내었다.

IV 결 론

900~1300°C 온도범위에서 열중량분석장치를 써서 C_2H_2 가스 압력을 $1.07 \times 10^{-2} \sim 5.33 \times 10^{-2} \text{Pa}$ 범위로 하여 크롬의 침탄실험을 한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동일한 C_2H_2 가스압하에서는 온도가 높을수록, 동일한 온도에서는 C_2H_2 가스압력이 높을수록 무게가 증가하는 경향을 보였으나 1300°C에서는 1200°C에 비하여 전 실험가스압 범위에서 무게증가율이 오히려 감소하는 경향을 나타내었다.

2. 침탄초기에는 침탄시간에 대한 무게변화가 직선적으로 변하는 경향을 보이었으며 반응시간 30~40분이 지나며 포물선형에 가까운 형태로 변하였다. 직선

형으로 변환대의 활성화 에너지는 26.4KJ/mole, 침탄속도는 $(P_{C_{2H_2}})^{1/4}$ 에 비례하였고, 포물선형으로 따르는 범위의 활성화 에너지는 75.8KJ/mole 이었고, 침탄속도는 $(P_{C_{2H_2}})^{1/2}$ 에 비례하였다.

3. 1300°C에서는 크롬의 휘발속도가 침탄반응속도에 큰 영향을 미치는 것을 알았다.

4. 본 연구결과에 의하면 C₂H₂ 가스에 의한 크롬의 취적 침탄조건은 온도가 1200°C 이하 이어야 하며, C₂H₂ 가스압력은 표면에서의 탄소의 석출이 일어나지 않는한 클수록 좋다고 판단되었다.

5. 침탄시간에 따른 반응생성물을 X-선 회절분석한 결과 반응초기에는 Cr₂₃C₆가 약간 생길 뿐이며, Cr₇C₃가 반응초기부터 주요한 카바이드의 형태로 나타났다. 또 반응시간이 150분 이상으로 길어지면 Cr₃C₂가 주 생성물이었다. X-선회절분석을 끝낸 시편표면을 주사현미경으로 관찰한 결과 시간에 따라 카바이드의 주성분이 달라질때는 morphology의 변화도 있었다.

REFERENCES

1. T. E. Tietz and J. W. Wilson, "Behavior and Properties of Refractory Metals." Edward Arnold

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. D. S. Bloom and N. J. Grant, Trans. AIME, 188, 41 (1950)
 6. G. Horz, H. Kanbach and H. Vetter, Materials Sci. and Eng., 42, 145 (1980)
 7. J. F. Brown and D. Clark, Nature, 167, 728 (1951)
 8. 白英男, 姜聖君, 尹勝烈, 한국부식학회지, 12 (2), 1 (1983)
 9. O. Kubachewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry," 5th ed., Pergamon Press, Oxford, 1979.
 10. O. Winkler and R. Bakish, "Vakuum Metallurgy" Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 75 (1971)
 11. C. F. Davidson, G. B. Alexander and M. E. Wadsworth, Metall. Trans. B, 9 B (12), 553 (1978)