

〈研究論文〉

저 산소압과 고온에서 크롬카바이드와 산소의 반응

허동욱* · 강성군** · 백영남***

** 한양대학교 재료공학과

*** 경희대학교 기계공학과

Reaction of Oxygen with Chromium and Chromium Carbide
at Low O_2 Pressures and High Temperatures

Dong-O. Hur *, Sung-G. Kang **, Young-N. Paik***

** Dept. of Materials Engineering, Hanyang University

*** Dept. of Mechanical Engineering, Kyung Hee University

ABSTRACT

The oxidation rate of chromium carbide has been measured continuously using thermogravimetric analysis at different oxygen pressures ranging from 1.33×10^{-2} to 2.67×10^{-1} Pa O_2 at 1000-1300°C.

The oxidation of pure chromium has also been studied between 1000-1300°C under 6.67×10^{-2} Pa O_2 and compared with that of chromium carbide.

The oxidation of chromium carbide showed a linear behavior which was different from that of chromium. The oxidation rate of chromium carbide increased with increasing temperature and oxygen pressure was lower than of pure chromium.

Above 1200°C, the volatile oxide was formed and evaporated causing a weight loss. The compositions and morphology of the oxide were studied with X-ray diffractometer and scanning electron microscope, respectively.

The morphology of oxide changed with varying temperature and pressure. The oxide scale was consisted of mainly two different layers of Cr_2O_3 and CrO , and the properties of oxide scale were correlated with oxidation behavior. The oxide film formed in the above test condition has been detached from the carbide surface.

The crack and pore were thought to be from CO gas evolving at the interface of chromium carbide and its oxide and the major factor of the linear behavior of chromium carbide.

I. 서 론

크롬은 그 용점이 높고 내열성이 좋을 뿐만 아니라 고온에서도 높은 경도와 강도를 갖고 있어서 가스 터어

빈과 보일러 등에 이용되는 내열합금에 많이 사용되고 있다¹⁾.

이들 합금에 함유된 크롬은 CO 등 탄소를 함유한 고온 가스 분위기에서 탄소와 반응하는데 이들 가스의 분압에 따라 금속간 화합물인 $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3 와 Cr_3C_2 등의 크롬산화물이 형성되거나 탈탄 산화된다. 한편 크

* 전 한양대학교 재료공학과 대학원생
현 조선선재주식회사 연구개발과

롬탄화물은 높은 경도의 강도를 갖고 있을 뿐만 아니라 고온 안정성도 커서, 고온에서도 높은 경도와 강도를 요구하는 절삭 공구용 초경합금재료로 이용된다³⁾

이들 초경합금은 제조시 용접 및 강도와 경도가 높아서 분말야금법에 의해 주로 진공 중에서 소결되어 만들어 지는데, 이때 크롬카바이드는 산소와 반응하여 그 표면이 탈탄되고, 크롬산화물층을 만들어 표면의 손실은 물론 기계적 성질의 악화를 초래하여 큰 문제가 되고 있다. 그러나, 텅스텐카바이드 몰리브덴카바이드 및 티타늄카바이드 등의 고용점 금속의 탄화물에 대한 고온 산화 연구는 많이 있으나^{3,4)}, 크롬의 경우 최근에 있었던 다공성 크롬카바이드에 대한 것⁵⁾ 이외에는 극히 드물다.

따라서, 본 연구에서는 기공도가 거의 없는 전해 크롬과 이를 침탄시켜 만든 크롬카바이드의 고온 산화 거동을 열중량 분석법에 의해 연속적으로 측정하여 고온 산화 특성을 조사하였고 크롬과 크롬카바이드의 산화 거동을 비교 분석하였다.

II. 실험

I. 실험 장치

1. 시편 및 실험장치

본 실험에서 사용된 시편은 기공도가 거의 없는 전해 크롬으로 그 크기는 대략 15×20×3mm이며, 그 표면은 emery paper로 1000 mesh까지 연마되었다.

시편은 물로 냉각하면서 연마되었으며 무게 변화 측정 장치에 매달기 위해서 방전가공에 의해 상단부 중심에 1mmφ의 구멍을 뚫었다.

또 크롬카바이드의 시편은 위의 시편을 1200℃, 5.3×10⁻² Pa의 C₂H₂의 가스 압력하에서 20시간 동안 침탄시켜 만들었는데 시편의 표면은 X-선 회절 실험 결과와 주사현미경 조직 실험 결과 균일한 Cr₃C₂가 형성되었음을 알 수 있었다.

크롬카바이드의 제조는 직경 0.8mm, 길이 150mm, 순도 99.99%의 탄탈(Ta)선이 지지선으로 이용되었고, 고온 산화 실험에서는 직경 0.6mm, 길이 190mm, 순도 99.9%의 백금(Pt)선이 이용되었는데 이들 지지선과 quartz spring의 항복 강도를 고려하여 연결부에 직경 1mm의 무명실을 사용하였다.

또 C₂H₂가스와 산소가스는 99.9%순도를 갖는 시판 가스를 사용하였다. Fig. 1은 본 실험에 사용한 크롬카바이드의 조직을 주사현미경(SEM)으로 나타낸 사진이다.

상기 시편을 대상으로 산소와의 반응이 이미 발표된⁶⁾

논문에 있는 열천평에 의해 조사 연구되었다.



Fig. 1 SEM Micrograph of a Chromium Carbide surface obtained after 20hrs of carburizing in 5.3×10⁻² Pa C₂H₂ pressure at 1200℃

2. 실험 방법

진공을 계속 유지 시키면서 알루미늄관상 전기로에 의해 반응실 내부의 온도를 측정 온도까지 올리고, 시편은 관의 상부 냉각부위에서부터 알루미늄관의 중앙에 시편을 내린 후 산소가스를 통과 시키면서 그 무게변화를 측정하였다.

무게변화 측정은 시편의 무게변화에 따른 quartz spring의 길이 변화를 cathetometer로 측정하여 이 값을 시편의 표면적으로 나누어 시간에 따라 무게변화량을 그림으로 나타내었다.

실험이 끝나면 시편을 꺼내서 표면의 반응상태를 광보기로 관찰하고, 특징을 기술한 후 X-선 회절 실험과 SEM으로 조사하여 반응 생성물을 조사하였다.

III. 결과 및 검토

Fig. 2~4는 1000~1300℃ 온도 범위에서 1.33×10⁻²~2.67×10⁻¹ Pa 산소 압력하에서 크롬카바이드의 (Cr₃C₂)의 산소와의 반응시간에 따른 무게변화를 측정할 것이다.

이 결과에 따르면 온도와 압력이 높을수록 산화속도는 증가하는 일반적인 경향을 나타내었으며, 반응시간에 따른 무게변화는 직선형을 나타내고 있다.

이와같이 직선형의 산화거동은 포물선형을 따르는 3:2 롬산화의 경우와 차이가 난다. 즉, Fig. 5에서 보는 바와 같이 6.67×10⁻² Pa 산소압력, 1000~1300℃ 온도

범위에서의 크롬의 산화속도는 포물선형을 따르는 것을 알 수 있다.

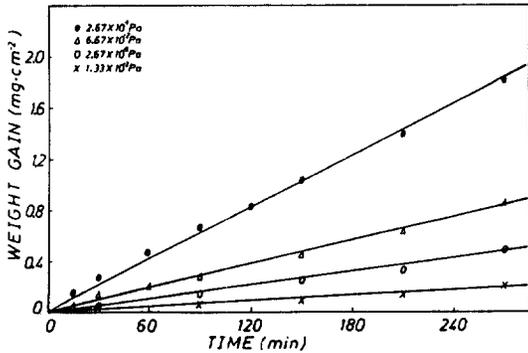


Fig. 2 Oxidation of chromium-carbide as a function of oxygen pressure at 1000 °C

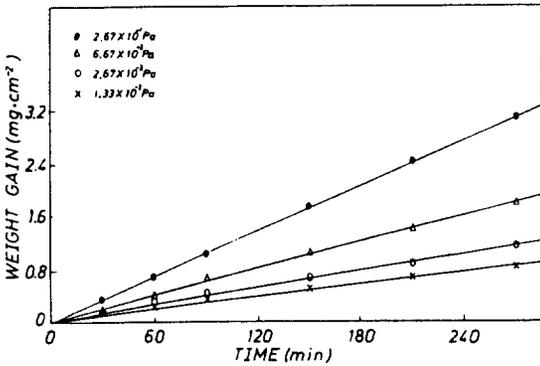


Fig. 3 Oxidation of chromium-carbide as a function of oxygen pressure at 1200 °C

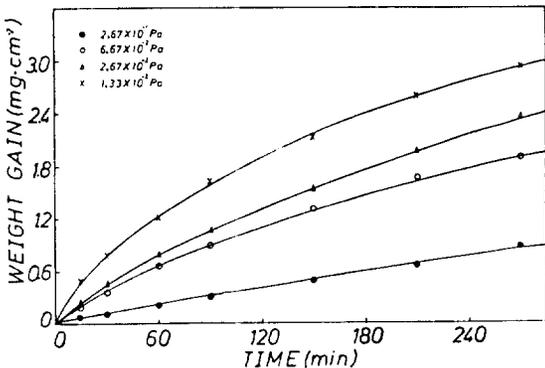


Fig. 4 Oxidation of chromium-carbide as a function of oxygen pressure at 1300 °C

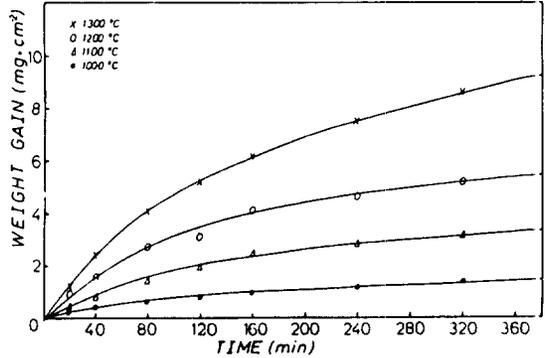


Fig. 5 Oxidation of chromium as a function of temperature at 6.67×10^{-2} Pa O_2 .

그러나, 1300°C에서는 산소압력이 증가할수록 산화속도가 감소하는 경향을 보였는데 이는 크롬 및 크롬산화물의 휘발 때문이다^{8,9)}.

크롬카바이드의 산화가 순수한 크롬과 달리 직선형을 따르는 것은 크롬카바이드가 산소와 반응하여 크롬산화물과 크롬카바이드 계면에서 CO가스가 발생하여 CO가스의 평형 압력이 반응 산소 압력보다 크기 때문이다. 즉, 열역학적 data에 의해 계산한 결과¹⁰⁾에 의하면 1000~1300°C 범위에서 대체로 CO가스의 평형 압력은 $5 \times 10^{-2} \sim 5 \times 10^{-1}$ Pa 범위에 있기 때문에 본 실험의 산소압력 범위 $1.33 \times 10^{-2} \sim 2.67 \times 10^{-1}$ Pa보다 아주 크다. 이러한 압력 차이로 인해서 크롬카바이드의 표면에 생성되는 얇은 크롬산화물 피막이 균열되므로 크롬카바이드 표면이 계속 산소 분위기에 노출되기 때문에 산소의 확산에 의한 크롬의 고온산화 거동이 Fig. 5와 같이 포물선형을 따르는데 비하여 크롬카바이드는 직선형을 나타낸다.

Fig. 6은 순수한 전해 크롬과 크롬카바이드의 6.67×10^{-2} Pa 산소압력과 1000~1300°C 온도 범위에서 산화속도를 비교한 것이다.

이 결과에 의하면 1000°C에서 크롬카바이드의 산화속도와 크롬의 산화속도는 거의 차이가 없는데 비하여 1200°C 이상에서는 큰 차이가 난다.

크롬카바이드의 산화가 크롬의 산화와 다른 주요한 차이는 CO가스가 생성되고 이 때문에 Cr_2O_3 보호 산화물층에 pore와 crack을 갖게 되는 것이다. 이 pore와 crack은 Fig. 7에서 보는 바와 같이 산소의 산화물 내부로의 확산과, 휘발성 산화물($CrO_3(g)$)과 휘발되는 크롬 및 CO가스를 산화물막으로 확산되는 것을 용이하게 하므로, 산화반응 기구를 변경시킨다.

크롬카바이드와 크롬의 고온 산화시 표면으로부터의

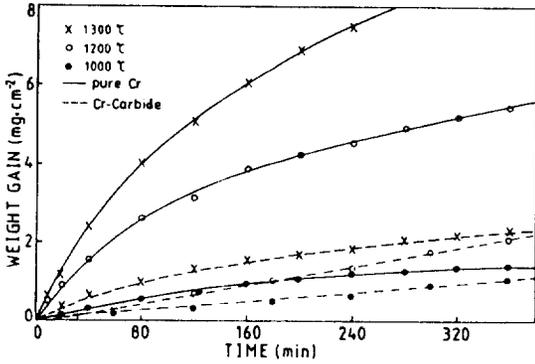


Fig. 6 Oxidation of chromium and chromium-carbide as a function of temperature at 6.67×10^{-2} Pa O_2 .

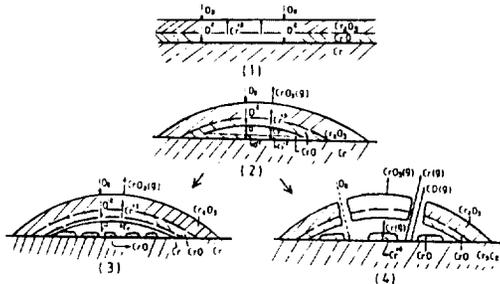


Fig. 7 Schematic representation of the composition of oxide scales and the mechanism of oxidation for chromium (1-2-3) and chromium carbide (1-2-4) above 1000°C.

Cr_2O_3 가 CrO_3 (g)로 휘발하는데 가스운동론¹⁰⁾에 의해서 계산된 이들의 최대 휘발속도가 아주 작은량이므로 더 작게 나타나는 실제의 휘발속도는 무시할 수 있다. 또 증기압 계산¹⁰⁾으로 부터 1000°C, 1200°C, 1300°C에서 크롬의 휘발압력은 각각 2.36×10^{-4} Pa, 3.13×10^{-3} Pa과 2.24×10^{-1} Pa로 휘발압이 반응 산소압보다 크게 되는 1200°C 이상의 산화반응에서는 크롬의 휘발이 고려되어야 한다.

크롬카바이드와 크롬산화물의 계면에서 CO가스의 평형압이 반응 산소압보다 클 경우 크롬의 휘발이 가능한 온도 범위에서는 crack과 pore를 통한 크롬의 휘발이 클 것이며, 크롬의 휘발압력이 작은 온도 이하에서는 crack이 존재하더라도 크롬의 휘발은 작을 것이다. 따라서 크롬의 휘발압이 반응 산소압보다 큰 높은 온도인 1200°C 이상에서는 크롬과 크롬카바이드의 산화속도에는 큰 차이가 있으나 낮은 온도 범위에서는 큰 차이가

없을 것으로 생각되며, 이는 실험 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

1000~1300°C에서 CO가스의 생성에 따른 100~300분간의 C의 소비량은 $0.16 \sim 0.47 \text{ mg/cm}^2$ 이고, 크롬의 휘발에 의한 크롬의 휘발속도(μ)는 다음식에 의해 구할 수 있다.

$$\mu (\text{mg/cm}^2/\text{sec}) = -\epsilon \times 58.33 \times [p_{\text{vap}}(\text{Cr}) - p_s] \times$$

$$\sqrt{\frac{1}{M_w \cdot T}}$$

여기서, ϵ 는 condensation coefficient이며, $p_{\text{vap}}(\text{Cr})$ 은 크롬의 휘발압력, p_s 는 분위기압력, M_w 는 크롬의 분자량이고 T는 온도이다.

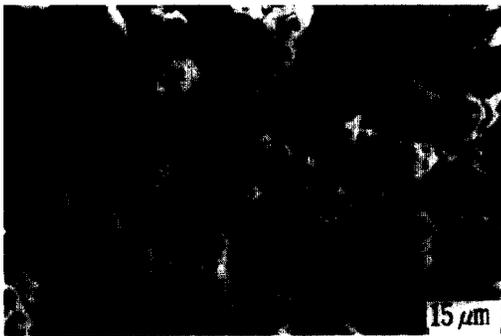
1200°C, 1300°C에서 크롬카바이드의 산화속도는 ϵ 의 값이 0.02일때 CO가스 발생과 탈탄된 크롬의 휘발로 감소되는 산화량을 고려한다면 크롬의 산화속도와 비슷한 값을 갖는다.

이상의 설명에서 크롬과 크롬카바이드의 산화 mechanism을 다음과 같이 생각할 수 있다.

크롬의 산화 mechanism은 Fig. 7(1)과 같이 크롬이 산소와 반응하여 Cr_2O_3 및 CrO 의 산화물을 만들고, 크롬의 휘발압력에 의해서 Fig. 7(2)와 같이 산화피막이 부풀어 오르며, 산화피막 내부에는 외부에서 확산되는 산소와 휘발되는 크롬이 반응하여 산화물이 얇게 크롬표면과 산화피막 내부에 성장한다. 또 Fig. 7(3)과 같이 계속된 크롬의 휘발로 인해서 크롬표면에 생긴 산화물은 휘발되거나 결정상태로 된다. 크롬카바이드의 산화 mechanism은 크롬카바이드 소지면에 Fig. 7(1)(2)와 같이 되어 Fig. 7(4)에서 크롬산화물에 크롬의 휘발압력 및 CO가스의 발생으로 인하여 pore와 crack이 생겨 크롬카바이드 표면에서 크롬과 CO가스의 방출이 용이하게 되며 이 때문에 직선형의 산화 거동이 나타난다.

Fig. 8~11은 크롬카바이드 산화막을 SEM으로 찍은 사진이다. Fig. 9는 1000°C, 2.67×10^{-1} Pa 산소압에서 산화된 크롬카바이드의 표면 상태를 나타내고 있는데, 부분적으로 기공이 있지만 비교적 치밀한 피막을 갖고 있는것으로, X-선 회절실험 결과 보호 역할을 하는 Cr_2O_3 의 산화물이었다.

Fig. 10은 크롬카바이드의 1,300°C에서의 산화시 생성된 바깥 산화물층은 냉각시 떨어져 나가고 크롬카바이드 표면에 남은 내부 산화피막을 나타내고 있는데, 그 산화물의 조직이 산소 압력에 따라 변화하는 것을 알 수 있다. 냉각시 산화물의 박리현상은 크롬카바이드에



(a)

Fig. 8 SEM Micrograph of the structure of the oxide surface after oxidation of chromium carbide for 6hrs. at 6.67×10^{-2} Pa O_2 pressure at $1300^\circ C$



(b)



Fig. 9 SEM Micrograph of the structure of the oxide surface after oxidation of chromium carbide for 6hrs. at 2.67×10^{-2} Pa O_2 pressure at $1000^\circ C$.



(c)

Fig. 10 SEM Micrograph of the structure of the interface oxide scale at the chromium carbide/oxide scale after oxidation of Cr-carbide for 6hrs. at $1300^\circ C$

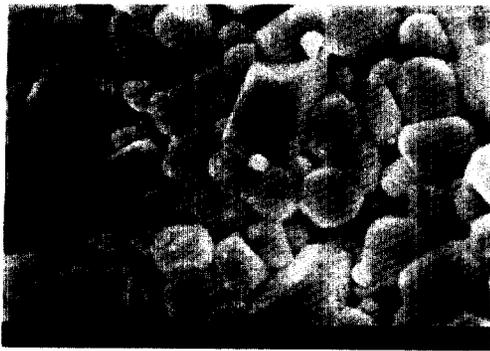
a) 2.67×10^{-2} Pa b) 6.67×10^{-2} Pa c) 2.67×10^{-2} Pa O_2 pressure

대한 산화피막의 나쁜 부착력과 산화물의 성장에 따른 응력 및 산화물의 낮은 열팽창 계수 때문으로 생각된다.

Fig. 10의 (a)와 (b)에서 나타나는 크롬산화물은 X-선 회절 실험 결과에 따르면 산소압력이 증가함에 따라 Cr_2O_3 가 CrO 로 변화되는 것을 알 수 있으며, Fig 10(c)에서는 산화물이 결정 형태로 존재하는 것을 알 수 있는데, 이는 표면에서의 $CrO_3(g)$ 의 휘발 속도가 커서 균열이 생긴 얇은 산화피막을 통과한 산소가 크롬 카바이드와 직접 반응하여 결정을 이룬 것으로 생각된다.



(a)



(b)

Fig. 11 SEM Micrograph of the structure of the oxide scale after oxidation of chromium carbide for 6hrs. at 6.67×10^{-2} Pa O_2 pressure at $1300^\circ C$
 a) outer surface of oxide scale, Cr_2O_3 .
 b) inner surface of oxide scale, CrO .

또 낮은 산소 압력하에서 크롬카바이드 표면에 다공성인 내부 산화피막이 생긴 것은 카바이드와 산화물의 계면 반응에서 생긴 CO가스 때문으로 생각된다.

Fig. 12는 산화피막을 크롬카바이드의 산화물층별로 나타낸 그림이며, 이는 Fig. 7의 mechanism 설명과 잘 부합된다.

Fig. 13은 $1000^\circ C$, $1200^\circ C$ 에서 2.67×10^{-2} Pa 산소 압력에서 분말야금법으로 만든 시편(기공도 약34%)으로 한 크롬카바이드의 고온 산화 실험⁷⁾과 본 실험의 data를 비교한 것이다.

이 그림에 따르면 분말야금법으로 만든 시편의 산화

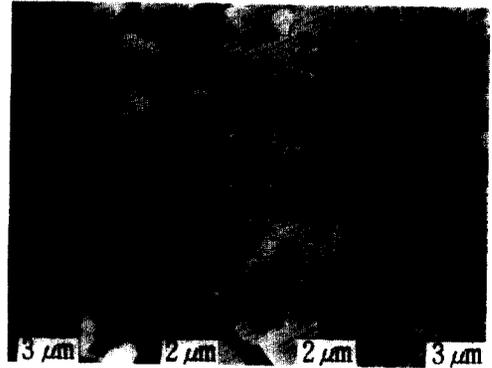


Fig. 12 SEM Micrograph of the structure of the oxide scale.

- (1) Chromium-carbide matrix.
- (2) First inner layer oxide, CrO .
- (3) Second inner layer oxide, CrO .
- (4) Outer surface oxide, Cr_2O_3 .

속도가 현저하게 큰 것을 알 수 있는데 이는 시편의 표면상태 즉, 진표면적이 커짐에 따라 산화속도도 커지는 것을 알 수 있다.

또, 크롬의 산화반응은 Fig. 8에서 보는 바와같이 일반 석출현상과 마찬가지로 grain boundary에서 주로 일어나기 시작하는 것으로 보이므로 시편의 제조 방법에 따라서 grain의 크기도 산화속도에 중요한 영향을 미치는 것으로 생각된다.

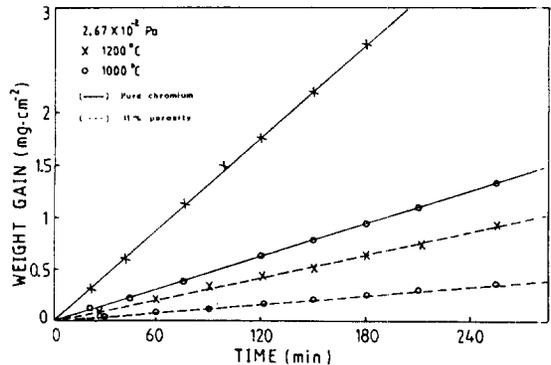


Fig. 13 Oxidation of chromium-carbide as a function of temperature at 2.67×10^{-2} Pa O_2 .

IV. 결 론

이상과 같은 실험결과를 종합하여 볼 때 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 크롬의 산화속도는 포물선 형을 나타내고 있었으며, 크롬카바이드는 직선형을 나타내었다.
2. 크롬카바이드의 산화속도는 크롬보다 떨어졌는데 이는 카바이드와 산화물 사이의 계면에서 CO가스의 발생으로 인한 무게 감소와 크롬 및 CrO₃(g)의 휘발로 인한 무게 감소 때문이었다.
3. 크롬카바이드에 생긴 산화물은 X-선 회절시험 및 SEM 실험결과 pore와 crack이 존재하였는데 CrO 및 Cr₂O₃의 두층으로 되어 있고, 크롬카바이드가 직선형 산화특성을 나타내는 것은 이 때문이었다.

참 고 문 헌

1. T. E. Tietz and J. W. Wilson, "Behavior and Properties of Refractory Metals," Edward Arnord Ltd., London, 1965
2. P. Schwarzropf and R. Kiffer, "Refractory Hard Metals." The Macmillan Co., New York, 1953.
3. L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides." Academic press, New York, 1971.
4. S. G. Kang and E. Fromm, Metall. Trans. **12 A** (12), 1993(1981).
5. J. C. Batty and E. Fromm, Oxid. Metals **3** (4), 331(1971).
6. H. Jehn, S. G. Kang and E. Fromm, "Gravimetric Studies on the Behavior of Platinum Metals and Refractory Carbides in Low-pressure Oxygen Atmospheres" Max-Planck-Institut für Metallforschung.
7. 백영남, 강성근, 윤승렬, 한국부식학회지, **12**(2), 1(1983).
8. H. C. Graham and H. H. Davis, J. Am. Ceram. Soc., **54**, 89(1971).
9. D. Caplan and M. Cohen, *ibid.*, **108**, 438(1961)
10. C. A. Stearns, F. J. Kohl and G. C. Fryburg, J. Electrochem. Soc., **121**, 952(1974)
11. O. Winkler and R. Bakish, "Vacuum Metallurgy," Elsevier Pub. Co., Amsterdam, 75(1971)