

|||||||
 論 文
 |||||

철탄화물의 분해속도에 미치는 Si, Mn 및 Cr의 영향

金 東 義*

Effects of Si, Mn, and Cr on the dissociation rate of Fe₃C.

Kim, Dong-Ui

ABSTRACT

Decarburization phenomena were investigated at 800°C by the PH₂O/PH₂ + Ar gas mixture in the cast iron range which contains Si, Mn and Cr as an alloying elements.

Dissociation of cementite in a matrix which contains graphitizer as Si begins at the carbon rich cementite dendrite arms. Several primary austenite (γ) skeletons are surrounded by those nucleated graphite nodules, and that forms a limited area of nucleation region.

Decarburization reactions at 800°C in Fe-C, Fe-Mn-C and Fe-Cr-C alloy are followed by parabolic rate law under the gas mixture of PH₂O/PH₂=0.01 and the modified rate const. *k* were in the range of 1~6 x 10⁻¹⁰ cm²/s.

1. 서 론

주철로 만든 솥은 충격을 받으면 잘 깨어진다. 또한 발갈이에 사용하는 보섯은 그내마모성에 있어 우수하지만 충격을 받으면 잘 깨어진다. 그러므로 솥의 조직을 관찰해보면 잘 발달된 편상흑연으로 되어있으며, 보섯은 Fe₃C로 되어있다. 이와같은 주철의 단점을 계량하기 위하여 간혹 열처리 방법이 적용되어 왔다. 즉, Fe₃C 조직을 장시간 열처리¹⁾를 함으로서 Fe₃C를 분해시킬수 있었으며 그러한 방법으로 흑연의 형태를 제어할 수 있었다. 다른방법으로는 표피층에서 일부 탄소를 탈탄하여 가단주철²⁾을 만들므로써 충격에 다소 견딜수있는 제품을 만들어 왔다.

최근에 이르러 전기로의 발달로 주강 생산량 증가, 구상흑연주철의 발달, 또는 고급주철의 다량생산으로 인하여 가단주철의 생산량은 점차 감소하게 되었다. 가단주철의 열처리 시간을 줄이는 방법을 찾아보거나, 또는 Fe₃C의 분해기구에 관하여 좀더 연구할 필요가 있다. 비단 가단주철의 제조가 목적이 아니더라도 Fe-C계

에서는 냉각속도에 따라 탄소가 흑연으로 존재 하거나 또는 Fe₃C로 응고하게 된다. 이러한 잔류 Fe₃C는 기계가공이나 주철품의 성질에 커다란 영향을 미친다. 흑연화 원소가 적은 용탕을 만들어 Ca-Si³⁾계 접종제를 접종함으로써 흑연의 분포나 모양을 제어하여 고급주철을 생산하고 있다. 그러나 접종제의 부족, 또는 과냉동의 현상으로 Fe₃C가 잔존하는 주철조직을 흔히 볼 수 있다. 그러므로 이러한 철-탄소 합금에서 Fe₃C 분해속도에 관한 연구를 할 필요가 있다. 또한, 최근에 이르러 고급주철의 생산량이 늘어남에 따라 그 합금원소들이 Fe₃C 분해속도에 미치는 영향도 아울러 연구할 가치가 있다. 따라서, 본 연구에서는 Fe-C 합금에서 800°C, 900°C의 온도에서 Fe₃C의 분해속도에 관한 연구를 목적으로 하였으며, PH₂O/PH₂를 사용하여 탈탄시킴으로서 C의 농도구배가 생겨 Fe₃C가 분해되는 방법을 적용하였다. 합금 원소로 존재하는 Si, Mn, Cr 등이 Fe₃C 분해속도에 미치는 영향에 관하여도 함께 연구하였다.

2. 실험방법

* 경북대학교 금속공학과교수

순철 (C: 0.015, Si: 0.15, Mn: 0.05, P: 0.008, S: 0.001)을 고주파로에서 용해하고 탄소봉을 넣어 Fe-C (C: 4.63, Si: 0.09)의 모합금을 만들었다. 그리고 순철과 탄소 모합금을 배합하여 일정량의 C를 가진 시편을 만들었다. 또한 합금성분인 Si는 금속 Si (99.90%)을 첨가하였고, Mn은 전해 Mn을, Cr은 전해 Cr을 각각 첨가하여 성분을 조절하였다. 이와같이 합금한 용탕을 충분히 예열한 강제물드에 부어 200 mm ϕ × 30 mm ϕ 의 시험봉으로 주조하였다. 이들 시편의 분석값은 Table 1과 같다. 이 시험봉을 다이아몬드 절단기에서 약 2 mm 두께의 시편으로 절단하고 절단면을 에머리 페파에서 연마한후 acetone, alcohol 순으로 표면을 세척하였다.

열처리는 A₁-Kanthal⁴⁾ 로를 사용하였으며, programable temperature controller로서 800°C, 900°C의 온도로 조절하였다. 600 mm H × 38 mm ϕ 의 석영관을 반응실로 사용하였으며, 0.5 mm ϕ 순철선으로 시편을 묶어 반응실내에 매어 달았다.

고순도의 Ar (99.99%)을 carrier 가스로 사용하였으며 산소를 제거하기 위하여 Cu-BTS-catalyzer⁵⁾를 수분을 제거하기 위하여 Magnesium perchlorate를 통과시킨후 silica gel이 들어있는 냉각주 (CO₂ 냉각)를 통과시켰다. Hg-manometer를 거쳐 유량계를 거친후 반응실에 취입하였다. 반응가스로는 H₂ (99.99%)를 사용하였으며, Ar 라인에서와 같은 과정을 거쳐 산소, 수분등을 제거하였다. PH₂O/PH₂ 비를 맞추기 위하여 수분포화기를 거친후 반응실에 취입하였으며, 반응실 입구에서 Ar 가스와 혼합하도록 장치하였다. 수분포화기⁶⁾는 증류수를 담은 포화기에 H₂ 가스를 통과시켜 H₂O를 흡수하도록 장치하였는데, 포화기 전체를 온도조절이 가능한 수조 (water bath)에 잠기도록 장치하였다. 그 실험 장치를 Fig.1에 나타내었다. Landolt-Börnstein⁷⁾의 자료를 사용하여 PH₂O/PH₂ 비를 계산하였으며, 본 실험에서는 PH₂O/PH₂ = 0.01의 낮은 영역에서 실험하였다.

탈탄처리는 1~6시간의 사이에서 30분 간격으로 실험 하였으며, 처리시간이 완료되면 반응실을 노에서 꺼내어 공냉시켰다. 탈탄시편을 반으로 절단하여 1쪽 부분은 현미경관찰용으로 사용하였고 다른쪽은 분석용으

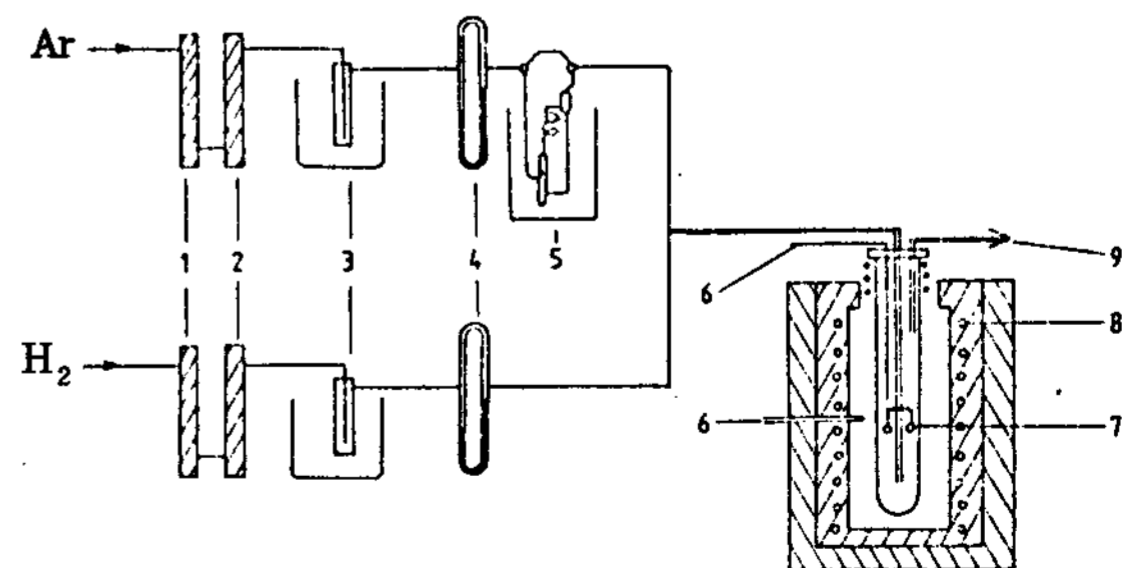
로 사용하였다. 분석은 spectro-vac analyzer를 주로 사용하였으며, 때로는 반응주 하부에 30 mm ϕ 시편을 넣어 탈탄한후, 층층을 잘라내면서 분석하였다. 탈탄층의 두께는 광학현미경으로 $\frac{5}{1000}$ mm까지 측정하였다. 또한 화학 천평으로 반응전후의 중량차를 측정 하였다.

본연구는 3% C 이상의 철-탄소 합금, 그리고 일정량의 Si, Mn 및 Cr 등의 합금원소가 첨가된 Fe-C 합금에서 PH₂O/PH₂ = 0.01의 낮은 범위를 택하여 탈탄 실험을 하였다. 온도는 A₁⁸⁾ 변태점 이상인 800°C에서 중점적으로 실험하였으나 900°C에서도 실험하여 상호 비교하였다.

3. 실험결과 및 고찰

철합금에서 탄소는 매우 중요하며 그 가탄 및 탈탄 반응에 관하여 많은 연구를 하여왔다. Johansson과 Seth는 CO-CO₂-N₂ 가스체를 사용하였고, Smith⁹⁾는 CO-CO₂와 CH₄-H₂를 사용하여 철-탄소반응을 실험하였다. Schenck¹⁰⁾는 CH₄-H₂¹¹⁾를 사용하여 Closed Circulation 방법으로 실험하였다. 최근에 이르러 Grabke¹²⁾와 Tauber⁵⁾는 H₂O-H₂ 가스를 사용하여 α ,¹³⁾ γ ¹⁴⁾ 철에서 탈탄 반응을 실험하였으며, CO-H₂-H₂O 가스를 사용하여 역시 탈탄반응을 연구하였다.

탈탄반응으로서는 여러가지가 있으나 그중 H₂ 및 H₂O에 의한 반응만 고려하여 보면 다음과 같다.

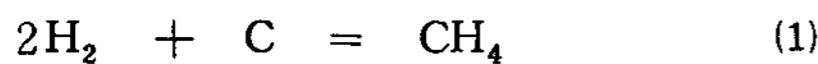


- | | |
|-------------------------------|--------------------|
| 1. BTS-Cu-catalyzer | 2. Mg-perchlorate |
| 3. CO ₂ bath | 4. manometer |
| 5. H ₂ O saturator | 6. thermocouple |
| 7. specimens | 8. Al-Kanthal F'ce |
| 9. waste gas | |

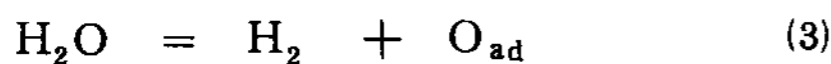
Fig.1 Experimental apparatus.

Table 1. Chemical Compositions of Specimens (wt.%)

Specimen No.	C	Si	Mn	P	S	Cr
C-1	3.28	0.23	0.10	0.030	0.022	
C-2	3.13	1.89	0.15	0.028	0.021	
C-3	3.25	2.74	0.10	0.027	0.023	
C-4	3.24	0.25	0.71	0.026	0.022	
C-5	3.32	0.24	1.14	0.023	0.021	
C-6	3.28	0.23	0.20	0.025	0.020	0.698
C-7	3.13	0.23	0.25	0.023	0.023	1.06



반응 (1)은 (2)에 비하여 매우 느리며,¹²⁾ 또한 $PH_2O/PH_2 > 0.01$ 이상에서는 (1) 반응은 무시할 수 있다. 그러므로 본실험에서는 (2) 반응에 의한 탈탄현상을 연구하고자 하였다. (2) 반응에 의하여 탈탄되는 기구를 살펴보면 가스체인 H_2O 가 표면에 흡착하여 다음과 같은 식으로 해리¹²⁾ 한다.



그리고 해리된 산소는 표면의 탄소(C_s)와 반응하여 CO로 되고 표면에서 이탈한다.

Hoff와 Engell¹⁵⁾이 주장한것과 같이 $PH_2O/PH_2 = 0.1$ 범위까지는 탈탄속도가 (5)식에서와 같이 PH_2O/PH_2 에 비례한다.

$$v = k \cdot f(PH_2/PH_2) \cdot C \quad (5)$$

그러나 $PH_2O/PH_2 > 0.1$ 이상에서는 산소포텐셜이 높으므로 산소의 표면흡착을 Q_0 에 비례한다. 즉 Langmuir-Adsorption 이론을 넣어 탈탄속도식을 표시하면 다음¹⁵⁾과 같다.

$$v = k'' \cdot Q_0 \cdot C \quad (6)$$

위에 적은 (5)(6)식이 많이 사용되지만 탈탄량이 많은 경우 오히려 다음과 같은 parabolic rate law¹⁶⁾ -¹⁸⁾에 따르게 됨을 예측하여 보았다. 강의 산화반응이나 침탄반응은 parabolic rate law에 따른다. 그러므로 표면적을 $A (cm^2)$ 라 할때 반응으로 인한 중량의 증감을 Δm 으로 표시하면 반응시간 t 와의 관계는 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$\left(\frac{\Delta m}{A}\right)^2 = kc \cdot t + c' \quad (7)$$

kc 는 Parabolic rate const로서 $g^2/cm^4 \cdot s$ 의 단위를 가진다. 본실험에서는 탈탄된 두께층 x 를 측정하

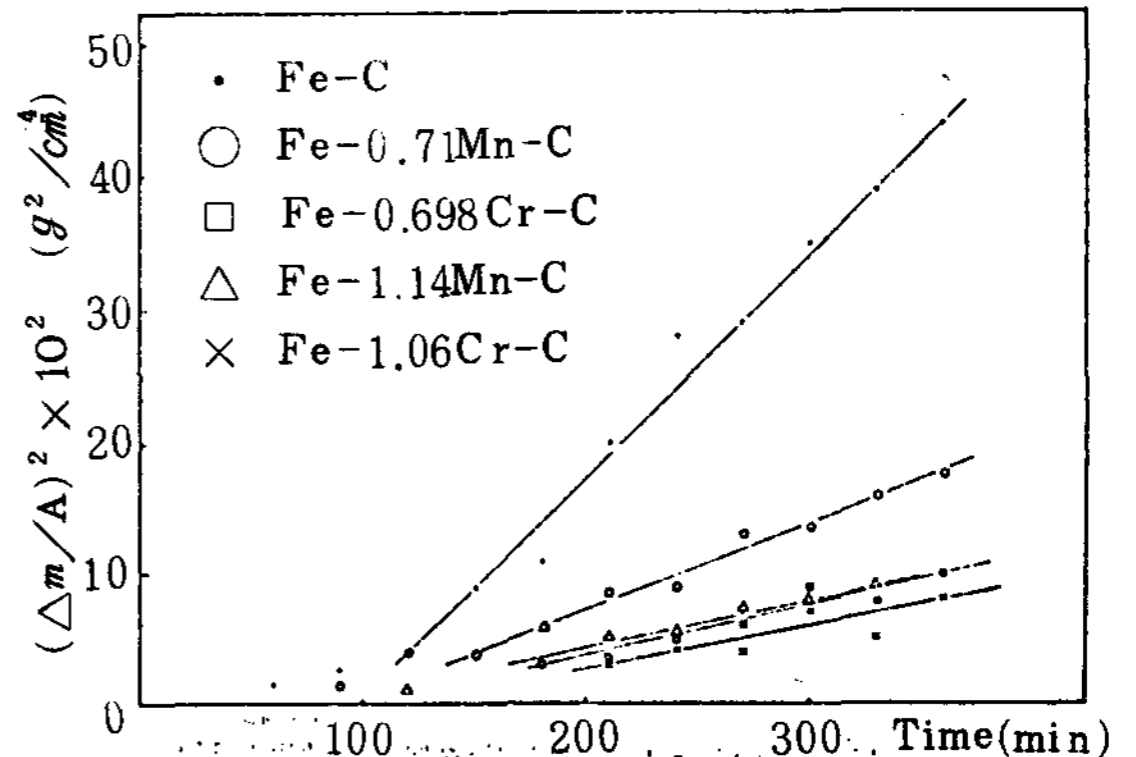


Fig.2 Decarburization $(\Delta m/A)^2$ of Fe-i-C alloy at 800°C by $PH_2O/PH_2 = 0.01 + Ar$ gas mixture.

여 Δm 으로 환산하였으며, 또한 반응전후의 중량감소율로 보정한 결과 Fig.2와 같이 직선을 유지하므로 parabolic rate law에 부합되었음을 알았다. 초기단계에서는 시편에 불순물의 흡착 또는 표면반응등으로 인하여 parabolic rate law에서 편기하는 경향이 있으나 초기단계가 지나면 직선성이 유지되었다.

직선의 기울기를 구하여 parabolic rate const. kc 를 구하였으며 Table 2에 수록하였다. 대략 $10^{-11} \sim 10^{-12}$ 차수범위에 속하였다. 차기논문에 참고하기 위하여 modified rate const. $k (cm^2/s)$ 를 다음식에 의거 계산하여 Table 2에 함께 수록하였다.

$$kc = k(\rho Fe_3C \times f_1 \times f_2)^2 \quad (8)$$

ρ 는 Fe_3C 의 밀도 ($7.687 g/cm^3$)이며 f_1 은 Fe_3C 중

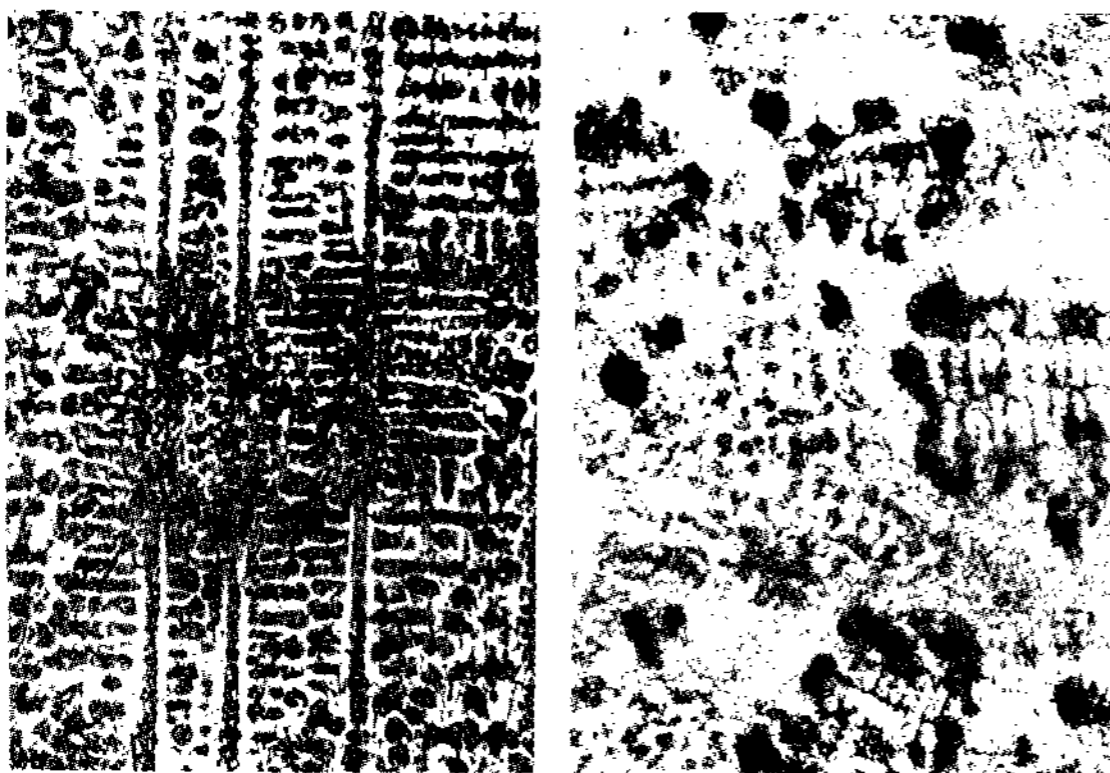
Table 2. Parabolic rate constants $kc (g^2/cm^4 \cdot s)$ and $k (cm^2/s)$ for decarburization in Fe-i-C alloy at 800°C by $PH_2O/PH_2 = 0.01 + Ar$ gas mixture.

	$kc (g^2/cm^4 \cdot s)$	$k (cm^2/s)$
Fe-C	2.78×10^{-11}	5.75×10^{-10}
Fe-0.71Mn-C	1.11×10^{-11}	2.30×10^{-10}
Fe-1.14Mn-C	6.41×10^{-12}	1.33×10^{-10}
Fe-0.698Cr-C	6.41×10^{-12}	1.33×10^{-10}
Fe-1.06Cr-C	5.56×10^{-12}	1.15×10^{-10}

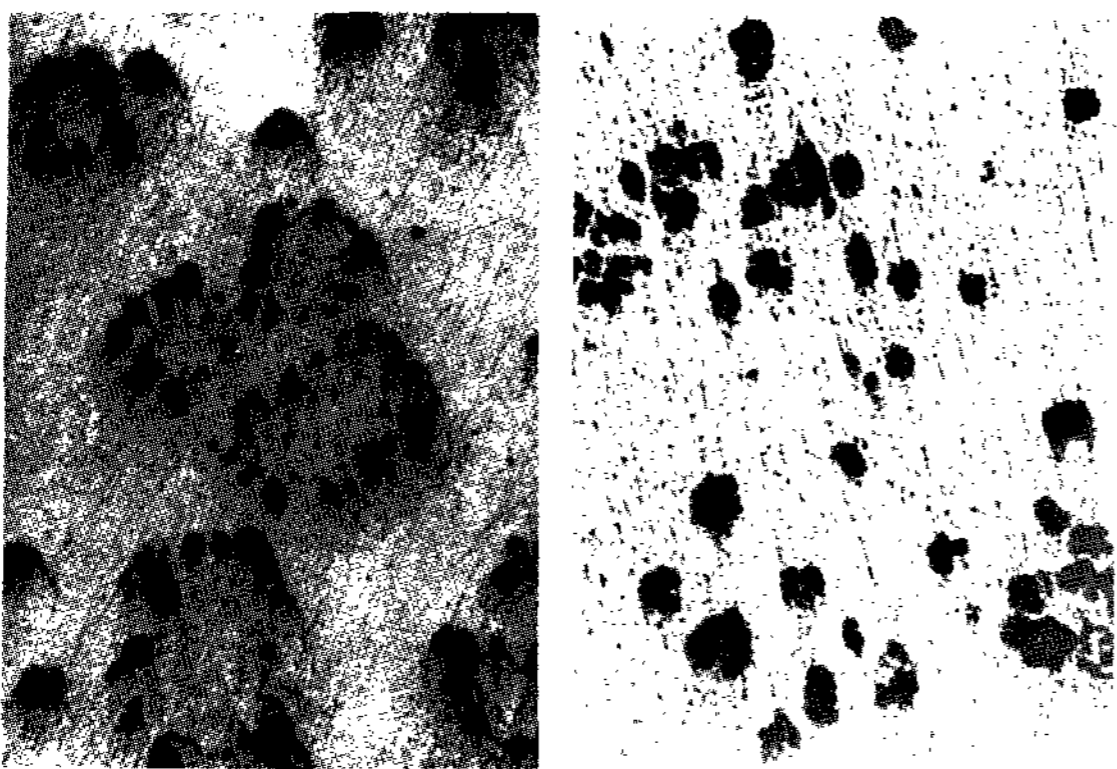
의 탄소의 중량비, f_2 는 Fe_3C 의 함유율이다.

Fig 2에서 볼때 탄화물 안정원소인 Mn이 0.71, 1.14% 함유되면 탈탄속도는 현저히 감소하였다. 즉, $Fe_3C + Mn_3C$ 의 탄화물 분해속도가 지연되고있다. 특히, Cr(0.698, 1.06%)의 경우는 더욱심하게 나타나고 있다. 그러나 전술한바와 같이 Si와 같은 흑연화원소가 함유되면 열분해에 의하여 Fe_3C 가 분해되어 흑연이 석출하였다. 이러한 경우에는 표면에 탈탄층이 거의 볼 수 없었다. 반응식(1)과 같이 흑연과 수소등이 반응하여 CH_4 로 배출되므로 pearlite의 C와 반응하지 못하였다. 또는 (4)식에서와 같이 H_2O 에서 분해된 O 가 graphite와 반응하여 CO 가스로 배출되었으므로 pearlite의 탈탄에 기여하지 못하였다.

drite 조직이다. 이러한 조직들이 어떻게 분해되어 과상의 흑연으로 응집하는가를 관찰하고자 한다. Si와 같은 흑연화원소가 들어 있으면 반응가스에 관계없이 열분해에 의하여 분해된다. 즉, Photo. 1-(A)의 중간에서 볼 수 있는 것과 같이 길게 뻗은 dendrite 줄거리가 소멸되기 시작하였으며 그 부위에서 부터 Fe_3C 의 분해가 시작된다. 즉, Fe_3C 의 분해는 어떤점의 핵보다는 Fe_3C 가 농축된 dendrite 줄기에서부터 시작된다. 또한 자세히 관찰하면 검은점의 graphite가 희미하게 관찰되기 시작한다. Photo. 1-(B)은 열처리의 중간과정으로서 분해가 진전된후의 조직이며 초정 γ 의 boundary등이 남아 있으며, 그 주위에 검은 적의 흑연이 석출되어 둘러싸여있다. 아직 분해되지 않은 cementite도 혼재하고 있다. Photo. 1-(C)보다더 진전된 후의 조직으로서 커다란 흑연들이 석출되었으며 하나의 무리별로 석출군을 형성하였음을 볼 수 있다. 좀더 열처리 시간이 지나면 Photo. 1-(D)와 같이 흑연들의 집합체가 군데군데 보이며 다른것들은 여기 저기 흩어져 석출되어 있다. 그러나 Fe-C 합금이나 Mn 및 Cr과 같은 탄화물 안정원소가 들어 있는 시편에서는 Fe_3C 의 열분해는 기대할 수 없었으며, Photo. 2에서와 같이 PH_2O/PH_2 가스에 의한 탈탄으로



(A) (B)



(C) (D)

Photo.1 Graphitization steps of Fe_3C in cast iron at 800 °C for 6 hrs annealing time. (x100)



Photo.2 Decarburization of cast iron by $PH_2O/PH_2 = 0.01 + Ar$ gas mixture at 800 °C (upper) and 900 °C (lower). (x100)

Photo 1 - A는 대표적인 철조직이며 잘 발달된 den-

Fe₃C 탄화물의 분해가 이루어 졌다. 온도가 낮을 경우 즉, Fe-C 상태도에서 910℃이하에서는 Photo 2의 상부조직과 같이 표피부에 ferrite층이 나타났으며 910℃이상에서는 Photo. 2의 하부조직과 같이 표피층의 조직이 pearlite를 유지하고 있었다. γ에서 공냉시키면 A₁ 변태로 pearlite 조직이 형성되었다.

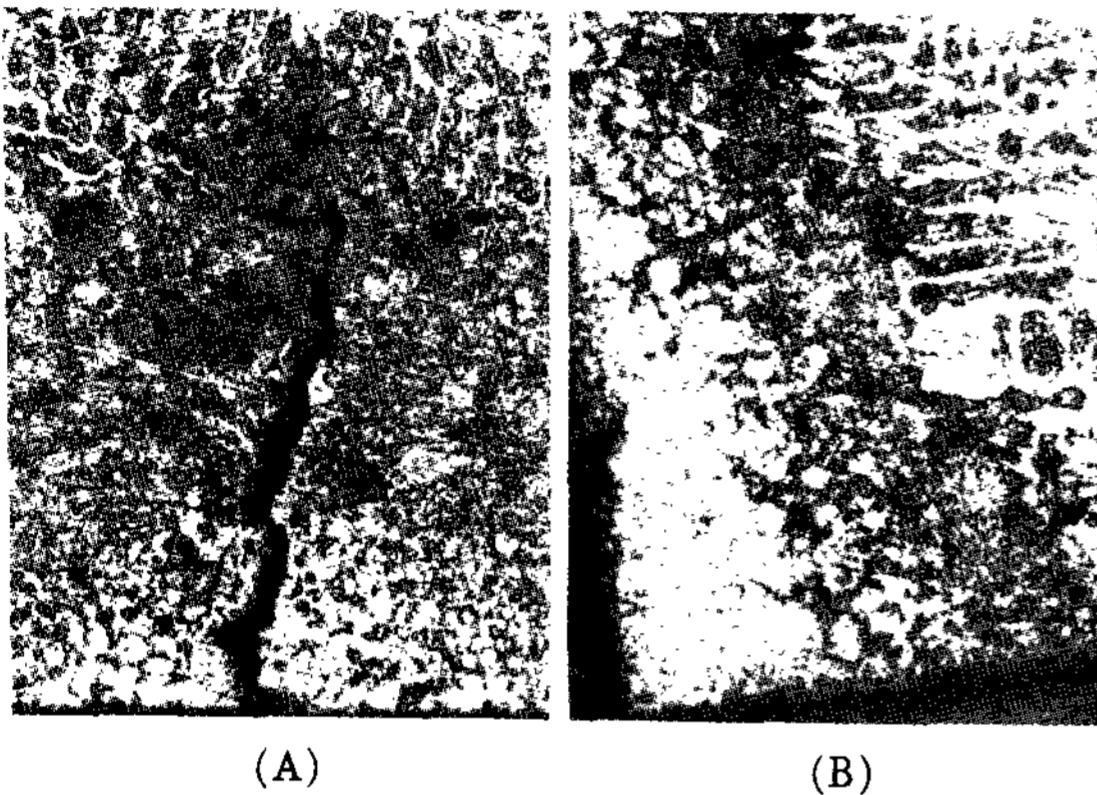


Photo.3 Decarburized zon of cast iron in fissure (A) and edge partl (B) which annealed at 800℃ for 6 hrs in the PH₂O/PH₂ = 0.01 + Ar gas mixture. (x100)

Photo. 3-(A)는 시편에서 균열이 발생한 부위를 확대하여 촬영한 것으로서 반응부가 확실하게 나타나있다. 즉, 외부에는 ferrite 조직이고 중간층이 pearlite, 그리고 내부는 cementite가 서서히 분해되는



Photo.4 Crystal orientation by decarburization in the rim part of cast iron specimen at 800℃ for 6 hrs in the PH₂O/PH₂ = 0.01 + Ar gas mixture. (x200)

과정을 볼 수 있다. 탈탄처리과정에서 특히 모서리나 귀퉁이 부분이 탈탄속도가 빠르다. 즉, Photo. 3-(B)에서 볼 수 있는 바와 같이 귀퉁이 부분에서 Fe₃C의 분해속도가 매우 빠르며 표피부분에는 ferrite가 생성되었고, 다음층에는 pearlite가 생성되었으며 내부는 분해되지 않은 cementite층이 남아 있다.

Photo. 4는 Photo. 2에서도 볼 수 있는 바와 같이 강이나 주철이 탈탄될경우 표면에 대하여 직각방향으로 결정입들이 재배열됨을 볼 수 있다. 즉, 수많은 원자가 같은 통로를 통하여 계속적으로 확산된다고 보면 Zig, Zag의 grain boundary가 곧게 길들여진 현상이라 할 수 있다.

4. 결 론

3%이상의 탄소를 함유한 Fe-C계에 합금원소로서 Si, Mn, Cr 등을 첨가하여 800~900℃에서 PH₂O/PH₂ + Ar 가스에 의한 Fe₃C의 분해기구를 연구하였다. H₂ 가스에 의한 CH₄ 반응은 열역학적으로 진행될 수 없으며, PH₂O/PH₂ = 0.01의 첨가에 의한 H₂O의 분해로 생긴 O_{ad} + C = CO 반응이 우선하여 일어났다.

Fe-C계에 Si와 같은 흑연화원소가 첨가될 경우 Fe₃C가 열분해에 의하여 분해되었으며, 탄소농도가 높은 cementite의 dendrite에서 Fe₃C분해가 시작되어 초정 γ 들을 둘러싸고 서서히 흑연이 석출하였다. 이들은 하나의 원형에 가까운 균역을 형성하며 석출되었다.

900℃이상에서 탈탄처리한 경우에는 표면에 pearlite 조직이 나타났으며, 그 이하의 온도에서는 표면에 ferrite 조직이 나타났다. Fe-C계에 Si와 같은 흑연화원소가 첨가되면 Fe₃C는 열분해에 의하여 reaphite가 생성됨으로 표면에 탈탄층을 볼 수 없었다.

Fe-C계 또는 Mn, Cr 등의 탄화물 안정원소가 첨가된 합금에서 800℃의 PH₂O/PH₂ = 0.01 + Ar 가스 분위기에서 탈탄하였을 경우 parabolic rate law에 따르며, modified rate const. $k(cm^2/s)$ 를 계산한 결과 약 $1 \sim 6 \times 10^{-10}$ 범위에 속하였다.

References

1) 鑄造技術講座編集委員會：特殊鑄鐵鑄物，日刊工業社 (1967) 115

2) 廉熙澤, 李啓完：鑄造工學, 文運營 (1976) 314

3) C. F. Walton and T. J. Opar: Iron Castings Handbook, Iron Castings Society, Inc. (1981) 216

4) 박동수, 김동의：한국물리학회지, 15.4(1975) 222

5) H.J.Grabke and G. Tauber: Arch.Eisenhüttenwes.46.3(1975) 215

6) J.Chipman: J.Am.Chem.Soc.55(1933) 3131

7) Landolt-Börnstein: Zahlenwerte und Funktionen, Bd. 11/2a. 6th. Springer-Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg (1960) 61

8) 金東義：鐵鋼製煉, 工學社 (1985) 1-8

9) R.P. Smith: J. Am.Chem.Soc.68(1946) 1163

10) H. Schenck und H. Kaiser: Arch.Eisenhüttenwes.31.4(1960) 227

11) H.J.Grabke: Met.Trans.1(1970) 2972

12) H.J.Grabke: Arch.Eisenhüttenwes.46.2(1975) 75

13) H.J.Grabke und E.Martin: Arch.Eisenhüttenwes.44.11(1973) 837

14) H.J.Grabke: Z.Electrochem., Ber.Bunsenges. Physik.Chem.69.5(1965) 409

15) H.H. Hoffund H.J.Engell: Hoesch-Ber.4(1969) 90

16) K.Fueki and J.B.Wagner Jr.: J.El. Soc.112 (1965) 384

17) B.Ozturk, V.L.Fearing, J.A.Ruth, Jr., and G. Simkovich: Met.Trans 13A(1982) 1871

18) J.O. Edstrom and G. Bitsianes: J.of Metals June (1955) 760