

鐵의 浸炭機構에 對한 研究

A Study on the Carburization of iron

權	鎬	泳*
Kwon,	Ho	Young
趙	統	來**
Cho,	Tong	Rae
權	赫	茂***
Kwon,	Hyuk	Moo

Abstract

The experiment was carried out for the purpose of studying the carburization of pure iron ingot and sintered iron powder by solid carbon in the atmosphere of N₂ gas.

The velocity of carburization was estimated by the diffusion coefficient D calculated by carburization equation.

The results obtained were as follows ;

1. The briqueted sample of iron fine powder which made by higher pressure, carburization depth and carbon concentration were increased as much, and pure iron showed the maximum value.
2. The higher the carburization temperature, carburization depth and carbon concentration were increased, and the melting zone which had 3.0~3.3%C at the interface of carburization was formed at 1300°C
3. As the pure iron ingot was carburized, the diffusion coefficient D of carbon were $0.211 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ at 1200°C and $0.391 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ at 1300°C, respectively.
4. As the sintered iron powder was carburized at the pressure of 4 ton/cm², the diffusion coefficient of carbon were $0.157 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ at 1200°C and $0.103 \times 10^{-6} \text{cm}^2 \cdot \text{sec}^{-1}$ at 1300°C, respectively.

1. 서 론

탄소계 환원제를 이용하여 산화철을 환원시키는 경우 생성된 철 속에는 침탄이 일어난다. 이때 침탄기구를 구명하는 것은 용광로내의 반응을 이해할 수 있어서 용광로 조업에 크게 도움

을 주어 제철공정에 크게 도움을 주리라 생각된다. 또 침탄기구의 구명은 제철과정에서 생산되는 철 속의 탄소함량을 이해할 수 있어 생산제품의 관리에도 크게 기여하리라 생각된다.

이들 침탄기구는 산화철이 환원과 동시에 침탄이 진행되는 경우와 산화철광이 완전히 환원된 후 침탄이 진행되는 경우를 생각할 수 있다.

* 忠南大學校 大學院 博士課程
 ** 工博, 忠南大學校 工科大學 教授
 *** 金屬技術士(金屬加工), 工博, 忠南大學校 工科大學 副教授

그러나 산화철광이 환원되어 철이 만들어질 때 일어나는 침탄기구는 위의 2가지 경우 중 어느 경우에 의해서 침탄이 일어나는지를 조사한 연구^{1,2,3,4,5)}가 있으나, 아직 그 기구가 명확하게 구명이 되어 있지 않다.

본 연구에서는 순철 잉고트 및 순철분말 소결체를 질소분위기에서 고체침탄처리를 하고 침탄층의 두께와 침탄된 탄소농도를 조사하여 “잉고트” 및 소결체 중에서의 탄소확산계수를 산출하여 침탄기구를 구명하는데 필요한 기초자료를 얻고자 한다.

2. 실험 방법

2-1 시료 제작

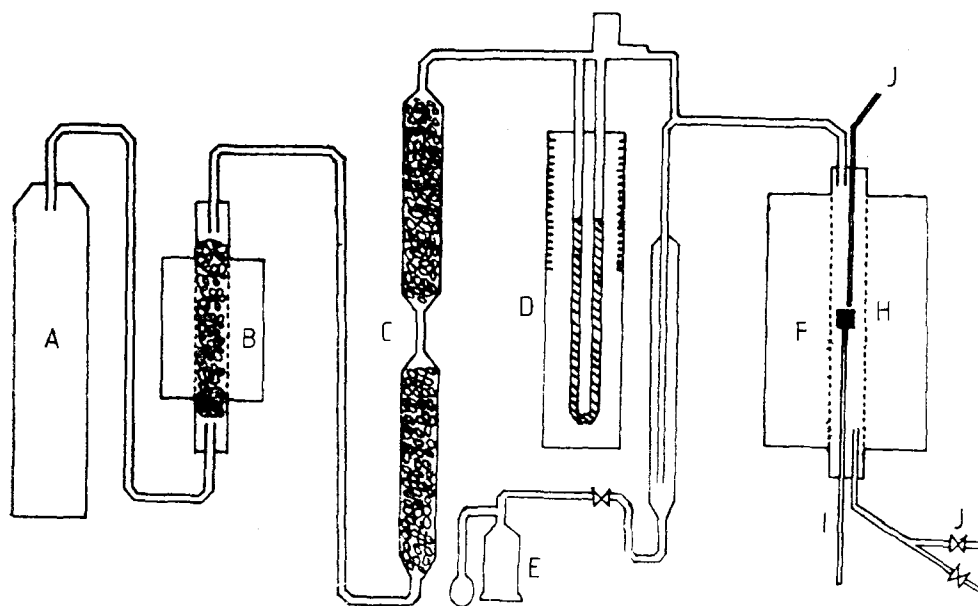
본 실험에 사용한 순철 “잉고트”는 순도 99.99%인 순철을 10 mm×10 mm×25 mm의 정방형

형태로 만든 다음 이 시료 위에 $\phi 5 \text{ mm} \times 5 \text{ mm}$ 인 고체 탄소봉(분광 분석용 탄소 전극)을 시료와 잘 접촉되도록 연마하여 “니크롬”선으로 묶은 다음 질소 “개스” 분위기하에서 침탄 실험을 행하였다.

한편 -325 mesh인 순철 분말을 3 ton/cm^2 및 4 ton/cm^2 의 압력으로 압축성형하여 $\phi 13 \text{ mm} \times 13 \text{ mm}$ 의 원주형으로 만든 다음 질소 분위기하에서 1250°C 의 온도로 3시간 소결한 후 노냉하여 시료로 사용하였고, 이 위에 고체 탄소봉을 올려놓고 “니크롬”선으로 묶은 다음 질소 개스 분위기하에서 침탄실험을 행하였다.

2-2 침탄실험

Fig. 1은 침탄 실험장치의 개략도이다. 침탄로의 가열은 “실리코니트” 발열체를 사용하였으며, 온도제어는 “콘트롤러”를 사용하여 목표온



- | | |
|--------------------------------------|-----------------------|
| A. N ₂ Bomb | F. Siliconite Furnace |
| B. Furnace (O ₂ Absorber) | G. Pt-Rh Thermocouple |
| C. Silica Gel | H. Specimen |
| D. Gas Flow Meter | I. Specimen Supporter |
| E. Pump | J. Vacuum Valve |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus

도에서 $\pm 2^{\circ}\text{C}$ 범위로 하였다. 분위기 개스인 질소는 산소흡수제와 탈습장치를 통해서 정제된 후 “개스 플로우 메타”로 유량을 조절하였다.

침탄방법은 질소 개스 분위기 속에서 500 ml/min의 유량으로 $1100^{\circ}\text{C}\sim 1300^{\circ}\text{C}$ 의 온도범위에서 0.5 hr~5.0 hr 동안 침탄실험을 행하였다.

이상과 같이 침탄된 시료는 종축으로 반으로 절단하여 연마한 후 피크린산 5% 알콜용액으로 부식시킨 다음 광학현미경 및 주사 전자 현미경을 사용하여 밀착된 고체탄소층 직하에서부터 내면으로 0.5~1.0 mm 간격으로 사진촬영을 하여 탄소함량과 침탄층의 깊이를 조사하였다.

침탄된 탄소함량의 측정은 단위면적당의 “세멘타이트” 및 “페라이트”의 면적율을 측정하고 이것을 다음 식에 대입하여 탄소함량으로 구하였다.

$$\begin{aligned} \text{C}\% = & [6.67 \times \text{세멘타이트}(\%) \\ & + 0.8 \times \text{페라이트}(\%) \\ & + 0.025 \times \text{페라이트}(\%)] / 100 \end{aligned}$$

이와 같이 구한 탄소함량은 표준 현미경 조직 사진집의 조직과 비교할 때 C함유량이 잘 일치함을 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 순철 잉고트의 침탄

질소개스 분위기하에서 고체탄소에 의한 순철 “잉고트”의 침탄은 1100°C 이하의 온도에서 단지 결정입계만을 나타냈고 거의 침탄이 되지 않았음을 알 수 있었으며 1200°C 이상에서부터 고체탄소는 활성화되어 $\text{C}\rightarrow\bar{\text{C}}$ 로서 침탄이 진행되고 시료는 외형적으로 약간 팽창하였다. 1300°C

에서 반응시간 1.5 시간부터는 침탄이 일어나는 계면에 용융현상이 일어났으므로 그 이상에서는 실험을 행하지 않았다.

이와 같은 용융현상이 일어나는 이유는 침탄 반응이 진행됨에 따라 철표면의 탄소농도가 1.5% 이상이 되면 고상선의 온도가 1300°C 이하가 되므로 철표면에 액상이 용출될 것이며, 이러한 경우 용출된 용체 Fe와 C의 확산속도는 γ 와 고체 C의 확산보다 현저하게 빠르므로 침탄층 표면의 C농도는 가속적으로 상승하며 고상선이 1130°C 까지 하강하므로 시료의 용융현상을 일으키는 것으로 사료된다. 이 때의 침탄 조직은 photo. 1과 같다. photo. 1에서 표면(a)은 “페라이트”와 “페데뷰라이트”조직을 갖고 내부(b)로 갈수록 “세멘타이트”와 “페라이트”의 혼합조직을 가지며 (c)에서는 “페라이트” 양이 감소되어 모재인 “페라이트” 조직을 보인다.

Fig. 2는 1200°C 에서 침탄시간별 침탄 깊이와 침탄의 관계를 나타낸 것이다. 침탄시간이 길어짐에 따라 침탄깊이가 증가하고 또한 동일한 깊이에서 C농도가 커짐을 알 수 있다. 대체적으로 표면에서의 침탄량은 1.6~2.8% 정도이고 침탄깊이는 3.0 hr일 때 4 mm 정도까지 됨을 보인다. 여기서 침탄깊이는 C의 농도 0.1% 정도까지 확산된 부분을 기준으로 잡았다. Fig. 3은 1300°C 에서 0.5, 1 시간 침탄시킨 경우 침탄깊이와 C농도의 관계를 도시한 것이다. 표면의 침탄량은 2.5~2.8%의 범위이고 침탄깊이는 4.5 mm 까지 침탄됨을 알 수 있다.

3-2. 소결된 분철의 침탄

질소 분위기하에서의 고체탄소에 의한 분철의

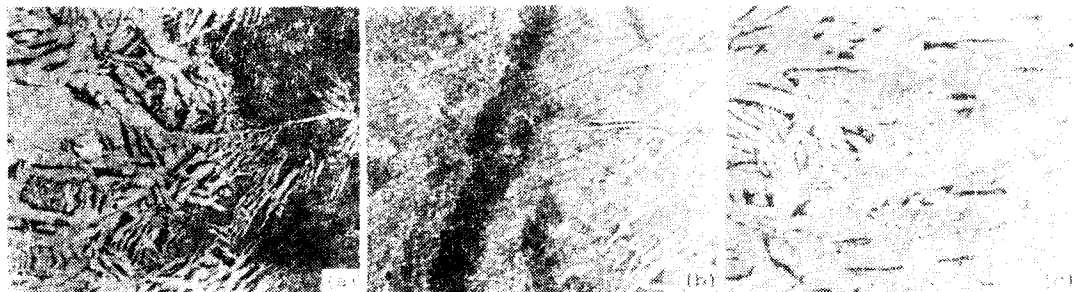


Photo. 1. Microstructure of carburization in Fe ingot at 1200°C for 1.5 hr (300 X), (a) 1.0 mm (b) 2.0 mm (c) 3.0 mm

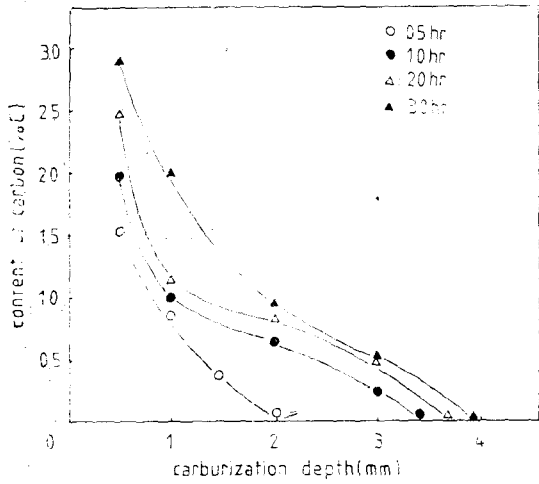


Fig. 2. Relation between content of carbon and carburization depth in Fe ingot (at 1,200°C)

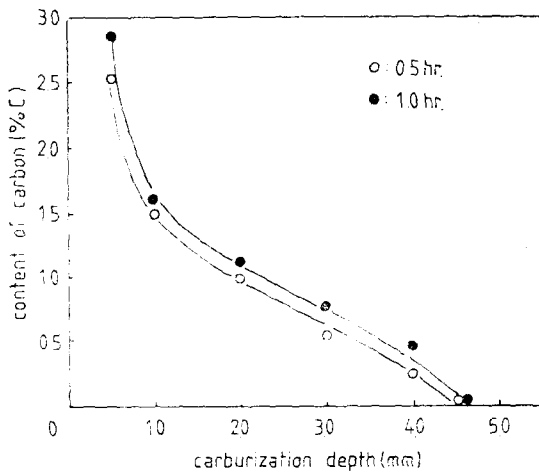


Fig. 3. Relation between content of carbon and carburization depth in Fe ingot (at 1,300°C)

침탄은 3 ton/cm²의 성형압력하에서 1100°C, 1200°C의 침탄온도에서는 침탄이 일어나지 않고 1300°C 이상에서만 침탄이 일어나며 4 ton/cm²의 성형압력하에서는 1200°C, 1.0 hr 이후부터 침탄이 일어난다. 1200°C 이후에서는 순철 잉고트의 경우보다 침탄량 및 침탄깊이는 감소했고 1300°C 이상에서는 순철 잉고트의 침탄보다 분철의 경우가 침탄량 및 침탄깊이가 증가함을 보였다. Photo. 2는 4 ton/cm²의 성형압력으로 1300°C의 반응온도에서 침탄과정을 보인 것이다. 이 그림에서 고체탄소용 직하의 표면으로부터 일정깊이까지 용융된 후 응고하의 백주철과 같은 $\gamma + Fe_3C$ 의 조직을 보이고 용융된 경계면으로부터 “세멘타이트”와 “퍼얼라이트”의 혼합조직을 갖고 내면으로 갈수록 “퍼얼라이트량”이 감소하여 “페라이트”조직이 된다. 사진(b)에서의 뚜렷한 경계선은 용융되었던 부분과의 경

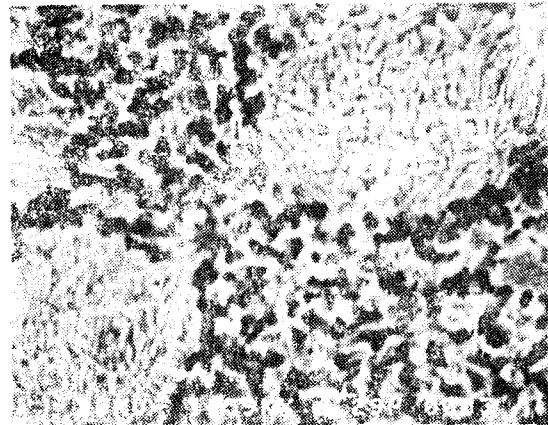


Photo. 3. Scanning electron micrograph showing photo. 2(a)

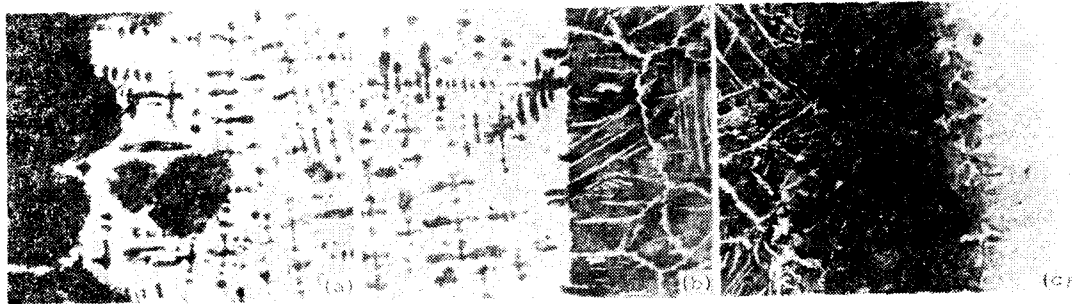


Photo. 2. Microstructure of carburization sintered Fe (Pre: 4 t/cm²) at 1300°C for 0.5 hr (300 X) (a) 0.5 mm (b) 1.0 mm (c) 1.5 mm

제를 나타낸 것이며, photo. 3은 용융된 후 응고된 사진(a)에서 흑색 수지상정을 주사형 전자현미경으로 조사한 것이며 이 사진에서 수지상정은 초정 γ 로부터 “퍼얼라이트”로 변태한 것임을 알 수 있다.

Fig. 4는 4 ton/cm²의 성형압력으로 압분하여 소결시킨 소결체를 1200°C에서 침탄한 것에 대하여 침탄깊이와 침탄량의 관계를 도시한 것이다. 침탄시간이 1~3시간으로 증가함에 따라 침탄깊이는 0.7 mm에서 2 mm로 증가하며 표면에서의 침탄량은 침탄시간의 변화와 관계없이 1% C 정도로 같다.

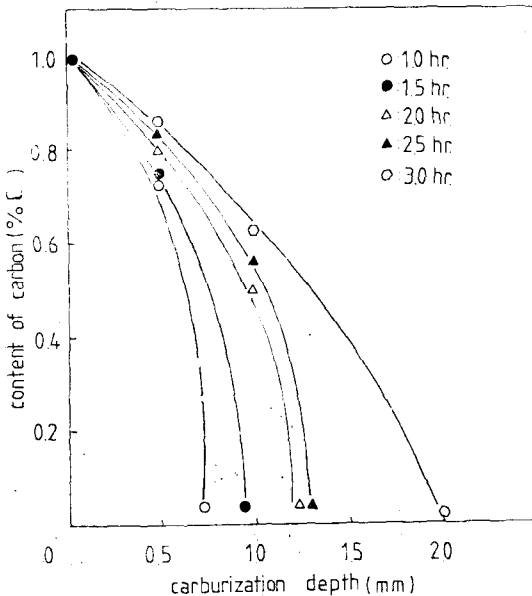


Fig. 4. Relation between content of carbon and carburization depth in sintered Fe (pre: 4t/cm²) at 1200°C

Fig. 5는 Fig. 4와 같은 압력으로 압분하여 만든 소결체를 1300°C에서 침탄시킨 경우 침탄시간별 침탄깊이와 탄소농도의 관계이다. 이 온도에서는 graphite가 매우 활성화되어 표면에서 침탄이 많이 진행되어 용융현상이 일어나 표면은 약 3.1~3.3% C 정도의 높은 침탄량을 보이고 3~4 mm 정도의 용융금속과 고체의 확산경계면에서부터 급격히 C의 농도가 감소함을 보인다. 시료표피가 용융된 상태에서는 C의 확산속도가 빨라 C양이 많아진 것으로 사료된다. 반응시간이 길어짐에 따라 침탄깊이는 깊어지고 반응시

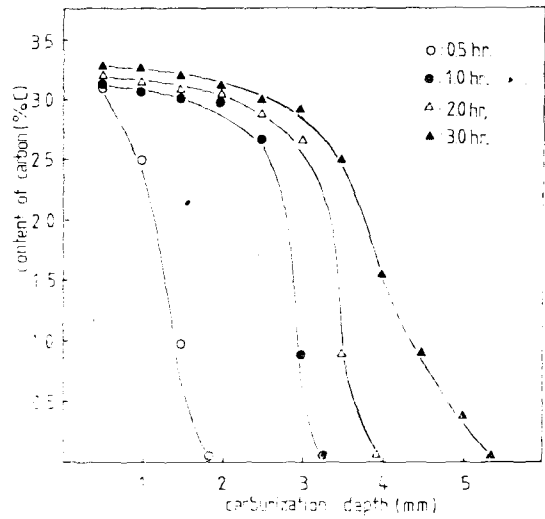


Fig. 5. Relation between content of carbon and carburization depth sintered Fe (pre: 4 t/cm²) at 1300°C

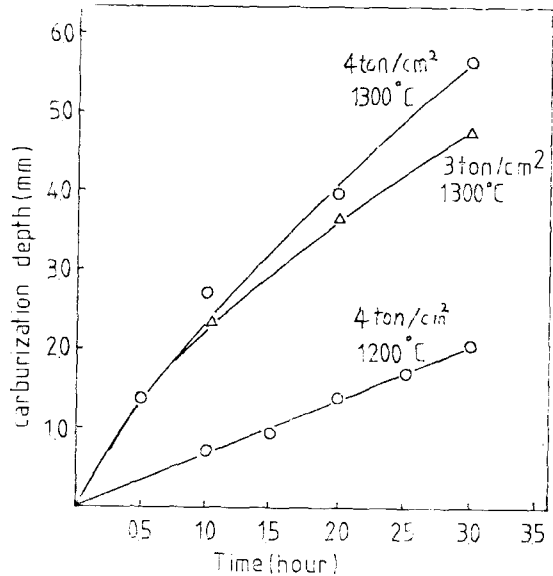


Fig. 6. Variation of carburization depth with reaction time at 1200°C, 1300°C

간이 3시간일 때 5.3 mm까지 침탄되었다.

Fig. 6은 3 ton/cm² 및 4 ton/cm²의 성형압력으로 압분한 소결체를 1200°C 및 1300°C에서 침탄시킨 것에 대한 침탄시간과 침탄깊이의 관계를 도시한 것이다. 그림에서 성형압력 4 ton/cm²인 시료를 1200°C에서 침탄시킨 것은 침탄시간과 침탄층의 깊이가 직선적으로 비례하는 것을 보이나 1300°C에서 침탄시킨 것은 전자

에 비하여 완만한 곡선을 보인다. 이러한 이유는 3-1 항에서 전술한 이유로 1300°C에서는 C가 확산하기 시작하는 최외부 표면의 용출현상에 의하여 고액공존부의 두께 변화에 기인하는 것으로 사료된다. 3 ton/cm²으로 성형한 것이 4 ton/cm²으로 성형한 것보다 침탄두께가 낮은 이유는 압분체에 존재하는 기공이 C의 확산을 저해하기 때문이라 사료된다.

Fig. 7은 순철 잉고트 및 소결체를 1200°C에서 침탄시킨 것에 대하여 침탄시간별 침탄깊이와 침탄량의 관계를 비교한 것이다. 순철잉고트

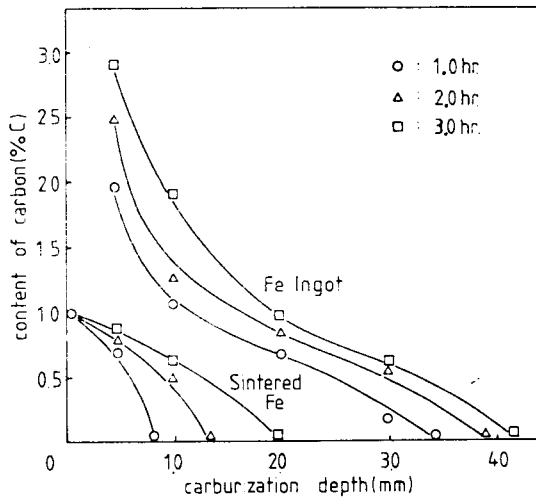


Fig. 7. Carburization of Fe ingot and sintered Fe at 1200°C

인 경우가 소결체보다 침탄깊이 및 C농도 등의 침탄성이 우수함을 보여주고 있다. 이는 소결체의 공극부가 C의 확산을 저해하기 때문이다.

3-3. 탄소의 확산속도

탄소의 확산속도를 Fick's의 확산식으로 해석하여 보았다. Fick's의 확산식을 cylindrical coordinates의 조건으로 정리하면

$$\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial r^2} + \frac{1}{r} \frac{\partial c}{\partial r} + \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \quad \dots(1)$$

이다. 여기서 $\left\{ \begin{array}{l} D : \text{확산계수} \\ c : \text{침탄농도} \\ t : \text{침탄시간} \\ z : \text{방향(종축)} \\ r : \text{반경} \end{array} \right.$

본 실험에서는 z 방향만을 고려하였으므로 $\frac{1}{D} \frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} \dots(2)$ 와 같이 표시할 수 있다.

초기조건은 $t=0$ 일때 $c(t, x)=0 \dots(3)$

이고 경계조건은

$$D \cdot \frac{\partial c}{\partial z} \Big|_{z=b} = K \{C_0 - C(b, t)\} \quad \dots\dots(4)$$

이다. 여기서 $\left\{ \begin{array}{l} C_0 : \text{포화침탄농도} \\ K : \text{반응속도정수} \end{array} \right.$

이다. (3), (4)의 조건을 가지고 (2)식을 풀 수 있다.

Finite-Differenc methods을 쓰기 위해서 각각의 z와 t를 세분화하였다. 구간을 h와 k로 했고 각각의 좌표(z, t)는 첨자를 써서 c((i, j)로 나타내었다.

$$\left. \begin{array}{l} z = ih \quad i = 0, 1, 2, \dots, L_1 \\ t = jk \quad j = 0, 1, 2, \dots, L_2 \end{array} \right\} \quad \dots\dots(5)$$

$c_{ij} = c(ih, jk)$ 를 의미한다(단, 여기서 $h=0.5$ mm, $k=1.5$ sec). 이 경우 각 격자점의 좌표는 (z_i, t_j) 이고 여기서 $z_i = ih (i=0, 1, \dots, L_1)$ 이고 $t_j = jk (j=0, 1, \dots, L_2)$ 이다.

변수 z에 Taylor 급수를 이용하면 $-1 < mi < 1$ 에 대해

$$\begin{aligned} & \frac{\partial^2 c}{\partial z^2} (z_i; t_j) \\ &= \frac{c(z_i+h; t_j) - 2c(z_i; t_j) + c(z_i-h; t_j)}{h^2} \\ & \quad - \frac{h^2 \partial^4}{12 \partial z^4} c(z_i+mih; t_j) \quad \dots\dots(6) \end{aligned}$$

이 성립한다.

또한 t에 관해서 Taylor 급수를 전개하면

$$\begin{aligned} \frac{\partial c}{\partial t} (z_i; t_j) &= \frac{c(z_i; t_j+k) - c(z_i; t_j)}{k} - \frac{k \partial^2}{2 \partial t^2} \\ & \quad c(z_i; t_j+njk) \quad \dots\dots(7) \end{aligned}$$

단, $0 < nj < 1$ 이다. (6)과 (7)를 (2)식에 대입하면

$$\begin{aligned} & \frac{1}{D} \frac{c(z_i; t_j+k) - c(z_i; t_j)}{k} \\ &= \frac{c(z_i+h; t_j) - 2c(z_i; t_j) + c(z_i-h; t_j)}{h^2} \quad \dots(8) \end{aligned}$$

이 된다. (8)의 방정식을 D 에 대해서 풀면

$$D = \frac{c(z_i; t_j + k) - c(z_i; t_z)}{k} \cdot \frac{h^2}{c(z_i + h; t_j) - 2c(z_i; t_z) + c(z_i - h; t_j)} \dots\dots\dots(9)$$

이 되고 여기서 실험값으로 얻은 $c(i; j)$ 값을 대입하면 실험값에 의한 D 값을 얻을 수 있다. Table 1 은 이제까지 실험에서 얻은 순철 잉고트 및 소결체의 침탄반응시 C 의 확산계수를 (9)식에 의하여 정리한 것이다.

Table 1. Diffusion Coeff. of Fe ingot and Sintered Fe.

Specimen	Temp(°C)	Diffusion Coefficient (cm ² ·sec ⁻¹)
Fe Ingot	1200	0.211×10 ⁻⁶
	1300	0.391×10 ⁻⁶
Sintered Fe (Pre: 4 t/cm ²)	1200	0.157×10 ⁻⁶
	1300	0.103×10 ⁻⁵

4. 결 론

순철 잉고트 및 순철분말 소결체를 질소 분위기 중에서 고체탄소로 침탄처리를 실시하고 c 의

확산계수를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 소결체의 성형압력이 클수록 침탄깊이 및 C 농도는 증가하며, 잉고트의 경우가 침탄깊이가 가장 깊고 C 의 농도도 가장 높다.

(2) 침탄온도가 높을수록 침탄깊이 및 C 농도는 증가하며 1300°C에서는 침탄체면에 3.0~3.3% C 인 용융대를 형성한다.

(3) 순철 잉고트의 침탄시 C 의 확산계수 D 는 1200°C에서 0.211×10⁻⁶cm²·sec⁻¹이고 1300°C에서 0.391×10⁻⁶cm²·sec⁻¹이다.

(4) 4ton/cm²로 압축시킨 순철분말 소결체의 침탄시 C 의 확산계수 D 는 1200°C에서 0.157×10⁻⁶cm²·sec⁻¹이고 1300°C에서 0.103×10⁻⁵cm²·sec⁻¹이다.

참 고 문 헌

- 1) 李海洙 : 鐵と鋼, 61(1975) 15, p.3041.
- 2) 佐藤彰, 荒金吾郎, 上平一茂, 吉松史朗 : 鐵と鋼, 73(1987) p.813.
- 3) E.T. Turkdogan, J.V. Vinters : Carbon, Vol. 18 (1970) p.39.
- 4) 李海洙, 館充 : 日本學術振興會 49(1974) pp.1~37.
- 5) 林昭二, 井口義章, 平尾次郎 : 鐵と鋼 71(1985) 10, p.311.