

가스침탄 열처리의 열역학적 고찰 Thermodynamic Consideration on Gas Carburizing

한 준 희

한국표준연구소 재료연구실

가스침탄 과정을 크게 나누면 아래와 같이 네 가지 과정으로 나눌 수 있다.

- i) 로내가스 반응
- ii) 로내가스의 이동
- iii) 로내가스와 금속표면의 반응
- iv) 금속 내부에서의 확산

위 과정을 그림으로 표시하면 Fig.1 과 같다.

1. 로내반응

가스침탄로 내의 금속표면과 분위기 가스사이에서는 산화, 환원, 침탄 및 탈탄등의 반응이 복합적으로 일어난다. 그 중에 중요한 반응들은 다음과 같다.

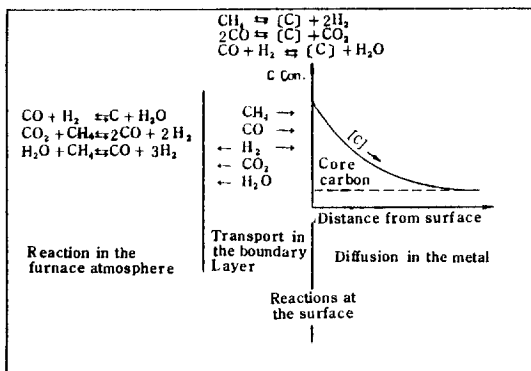
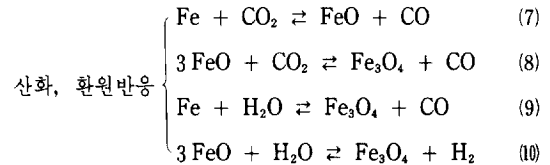
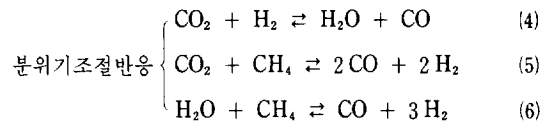
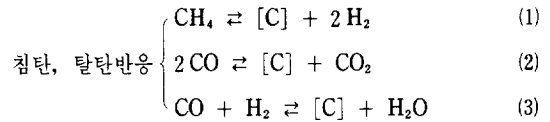


Fig.1. Schematic representation of the various steps in the gas carburising process.



침탄과 침탄에 관련된 반응을 조사하기 전에 먼저 산화, 환원에 대해 알아보았다.

일반적인 침탄온도(900°C 이상)에서 이산화탄소는 강에 고용되어 있는 탄소와 쉽게 반응하여 식(2)(식(2)의 역반응)에 의해 탈탄을 일으킨다. 이 반응은 이산화탄소의 농도가 적어 일산화탄소와 평형을 이루거나, 금속표면에 탄소가 완전히 없어질 때까지 계속된다. 만일 금속표면이 완전히 탈탄이 되었다면 남아있는 일산화탄소는 식(7), (8)에 의해 철과 반응해서 철의 산화막(scale)을 형성한다. 이 식들은 가역반응이기 때문에 Fig.2에서와 같이 $\text{CO}_2 : \text{CO}$ 의 비에 의해 평형에 도달할 때까지 정반응 혹은 역반응, 어느 쪽으로도 반응이 일어날 수 있다. Fig.2는 % $\text{CO}_2 + \% \text{CO} = 100$ 일때를 나타낸 것인데 이것은 실제 침탄 분위기로는 별로 사용하지 않는 분위기이다. 그러나 분위

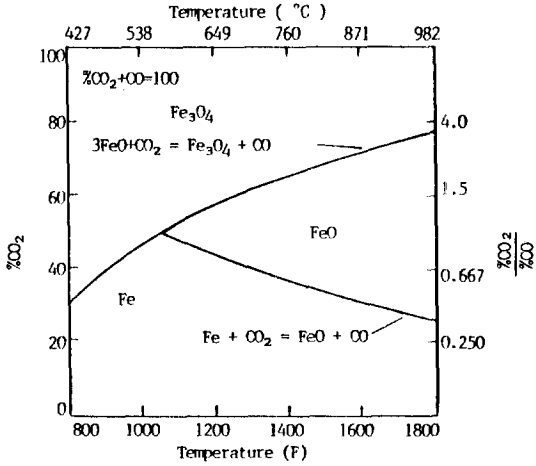
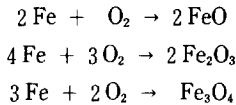


Fig. 2. Equilibrium curves for the formation of FeO and Fe₃O₄ (scales) when heating iron in a CO-CO₂ atmosphere.

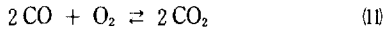
기가 CO₂+CO+N₂라면 즉, 질소로만 희석된 경우라면, 단순히 침탄속도만 감소시킬 뿐이기 때문에 위 자료를 적용할 수 있다.

수소와 수증기에 의한 탈탄은 식 (3)', (1)'에 의해 일어나며 산화는 식 (9)와 (10)에 의해 일어난다. 이들 반응도 가역반응이기 때문에 Fig. 3에서와 같은 평형을 이룬다.

철의 산화는 다음 반응에 의해 일어난다.



이 반응에 의한 산화는 매우 높은 온도에서 일어나는데 이 반응은 비가역반응이다. 이들 반응을 위한 산소는 다음 반응식에 의해 공급된다.



이 반응의 반응열 $\Delta G_T^\circ = -135,100 + 41.5 T$ 이며 평형상수는 다음과 같다. 단, T는 절대온도(K)이다.

$$K_{11} = 8.41 \times 10^{-10} \exp\left(\frac{68026}{T}\right) \quad (12)$$

이제까지는 탈탄, 산화에 대하여 알아 보았고 침탄에 대하여 알아 보면 다음과 같다. 앞에서 잠시 소개하였듯이 침탄은 (1)~(3)반응에 의하여 일어난다.

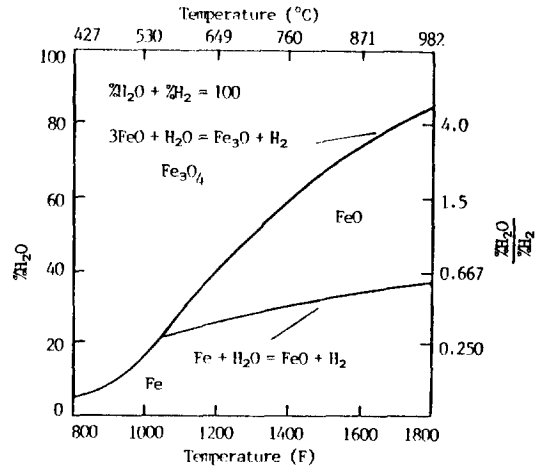
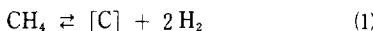
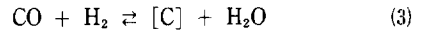
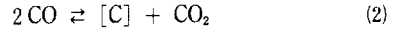


Fig. 3. Equilibrium curves for the formation of FeO and Fe₃O₄ (scales) when heating iron in a H₂-H₂O atmosphere.



이때 각 반응의 평형상수는 각 기체의 분압으로 다음과 같이 표시할 수 있다. 여기서 a_c는 탄소활동도이다.

$$K_1 = \frac{P_{\text{H}_2}^2}{P_{\text{CH}_4}} \cdot a_c \quad (13)$$

$$K_2 = \frac{P_{\text{CO}_2}}{P_{\text{CO}}^2} \cdot a_c \quad (14)$$

$$K_3 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}} \cdot a_c \quad (15)$$

분위기 조절 반응인 (4)~(6)반응의 평형상수는 (13)~(15)식으로부터 구해질 수 있다. 예로, (4)반응의 평형상수

$$K_4 = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot P_{\text{CO}}}{P_{\text{CO}_2} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{P_{\text{CO}}^2}{P_{\text{CO}_2}} \cdot \frac{P_{\text{H}_2\text{O}} \cdot a_c}{P_{\text{CO}} \cdot P_{\text{H}_2}} = \frac{K_3}{K_2} \quad (16)$$

이다. (4)반응은 일명 수성가스반응(the water-gas reaction)으로 분위기 조절반응 중에 가장 많이 인용되는 반응이다. 위 평형상수들은 온도의 함수인데 기존 자료들로부터 Harris, Gumz 등이 그 관계를 구하였다. 단, T는 절대온도(K)이다.

①반응의 평형상수 (by Harris)

$$-\log K_1 = \frac{4650}{T} - 5.770 \quad (17)$$

②반응의 평형상수 (by Harris)

$$-\log K_2 = \frac{-8870}{T} + 9.060 \quad (18)$$

③반응의 평형상수 (by Gutz)

$$\begin{aligned} -\log K_3 &= -33.45778 - \frac{4825.986}{T} \\ &- 0.005671122 T + 0.8255484 \\ &\times 10^{-6} T^2 + 14.515760 \log T \quad (19) \end{aligned}$$

④반응의 평형상수

$$\log K_4 = -\frac{1764}{T} + 1.627 \quad (20)$$

2. 탄소 활동도와 탄소농도

침탄과정에서 꼭 짚고 넘어가야 할 것이 있다면 침탄시 고려하는 강과 로내 분위기 가스 사이의 potential 차이이다. 이론상으로 이것은 Gibbs에 의해 정의된 바 있는 chemical potential (μ_{cal}/mol)로 설명될 수 있다.

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln P \quad (21)$$

여기서 $\mu_1 - \mu_1^0$ 는 chemical potential이며 μ_1^0 는 기준상태 (standard state)로 실험적으로 혹은 열역학자료로부터 구할 수 있다. 그러나 실제 로내 분위기를 이야기할 때는 chemical potential 보다는 활동도 (activity)와 carbon potential (wt%)의 개념을 사용하는 편이 편리하다. 여기서 분위기의 carbon potential (wt%)이라 함은 분위기가스와 평형을 이루고 있는 순수한 철 표면에 고용되어 있는 탄소농도라고 정의될 수 있다.

침탄 분위기가스내에서 일어나는 반응들 중 많은 수가 응축상 혹은 고상 (condensed phase or solid phase : 일반적으로 탄소)을 포함한 반응인데, 이것은 앞으로 여러 식을 유도하는데 문제가 된다. 그러나 이 문제는 평형상태에서는 기체상과 응축상 (condensed phase)의 chemical potential이 같다고 보면 해결된다. 즉 고상의 분압 P를 effective concentration 혹은 활동도 a로 대체하면 된다. 따라서 (21)식을 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\mu_1 - \mu_1^0 = RT \ln a_1$$

예로 (2)반응을 적용하여 보면 평형상태에서는

$$\Delta G^0 = -RT \ln \left(\frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \cdot a_c \right) = -RT \ln K_2 \quad (22)$$

$$\begin{aligned} \therefore RT \ln a_c &= RT \ln K_2 + (2 \ln P_{CO} - \ln P_{CO_2}) RT \\ &= \mu_c - \mu_c^0 \quad (23) \end{aligned}$$

그러므로

$$a_c = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \cdot K_2 \quad (24)$$

그런데 $a_c = \gamma \cdot C_g$ (단, γ : 활동도 계수, C_g : carbon potential (wt%))이므로

$$C_g = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \cdot \frac{K_2}{\gamma} \quad (25)$$

(22)~(25)식은 분위기 가스의 조성 평형상수로부터 얻어지는 chemical potential, carbon potential 혹은 활동도로 분위기 가스의 potential을 구하는 식이다. 따라서 이번에는 분위기가스의 carbon potential 및 탄소활동도와 강에서의 탄소농도 (carbon concentration) 및 탄소활동도의 관계를 알아 볼 필요가 있다.

강에서의 탄소활동도 (a_c)는 탄소농도, 온도 다른 합금 원소의 농도등에 의해 결정된다. 즉,

$$a_c = q\gamma C \quad (26)$$

단, a_c : 탄소 활동도

C: 오스테나이트내의 탄소농도 (wt%)

γ : 활동도 계수

q: 기타 합금원소의 영향을 나타내는 변수

여기서 보통 저합금 강 경우는 합금성분의 영향은 없다고 ($\gamma=1$) 볼 수 있다. 따라서 분위기 가스와 강에 고용된 탄소가 평형을 이루고 있다면 탄소 활동도 (a_c)와 탄소분율 (atomic fraction of carbon, N_c) 사이에 다음 관계식이 성립한다.

$$\log a_c = \log \left(\frac{N_c}{1-5N_c} \right) + \left(\frac{2084}{T} \right) - 0.6387 \quad (27)$$

그런데

$$N_c = \frac{C}{C + \frac{AW_c}{AW_{Fe}}(100-C)}$$

단, AW_c : 탄소의 원자량

AW_{Fe} : 철의 원자량

윗 식을 정리하면

$$\begin{aligned} a_c &= 1.07 \exp \left(\frac{4798.6}{T} \right) \cdot \frac{C \times 10^{-2}}{1-0.196C} \\ &= \frac{1.07 \times 10^{-2}}{1-0.196C} \exp \left(\frac{4798.6}{T} \right) \cdot C \quad (28) \end{aligned}$$

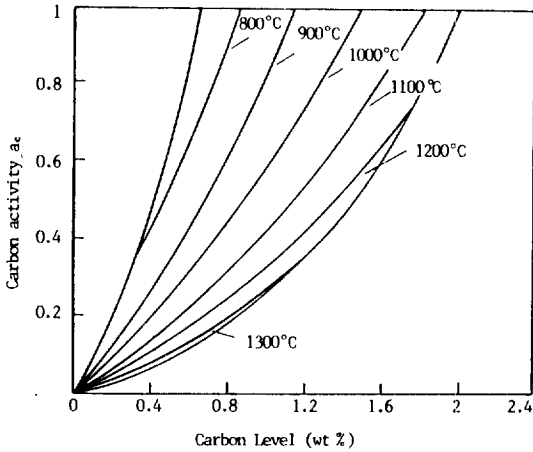


Fig. 4. Relationship between carbon activity and wt% carbon at various temperatures.

그러나 (28)식은 온도가 오스테나이트에서의 탄소 활동도에 미치는 영향을 나타낸 것인데 실제 사용하기에 불편하므로 그림으로 표시하면 Fig. 4와 같다.

또, 앞에서 정의했듯이 분위기 가스내에서의 carbon potential (wt%) C_g 는 분위기가스와 평형을 이루고 있는 오스테나이트내의 탄소농도 (wt%) C 와 같으므로 탄소활동도는 다음과 같이 표시할 수 있으며

$$a_c = \frac{\text{austenite 에 용해된 탄소량 (wt\%)}}{\text{austenite 의 포화 탄소량 (wt\%)}} \quad (29)$$

반응식 (2)를 예로 들면

$$a_c = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2}} \cdot k^2 = \frac{A_c}{A_s} \quad (30)$$

단, A_c : 평형상태에서의 austenite 탄소 고용량

A_s : 평형상태에서의 austenite 포화 탄소량

(온도, 합금성분에 따라 달라짐)

3. 확 산

침탄시 탄소의 확산은 nonsteady state diffusion 이다. 따라서 Ficks 제 2 법칙을 적용할 수 있다. 침탄 분위기 가스내의 carbon potential 을 일정하게 할 경우 오스테나이트에 용해된 탄소의 농도 C 는 시간 t , 제품표면으로부터의 깊이 X 에 대해 다음과 같이 표시된다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \frac{\partial^2 C}{\partial X^2} \quad (31)$$

위 식의 풀이는 다음과 같다.

$$C - C_0 = (C_1 - C_0) \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left(\frac{X}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \quad (32)$$

단, erf : Gauss 오차함수

C : 표면에서 X cm 깊이에서의 탄소농도 (wt%)

D : 확산계수

t : 시간 (hour)

C_0 : core 의 탄소농도

C_1 : 표면 탄소농도 (or 분위기가스의 c.p.)