

Fe-Scale과의 반응에 의한 Cr₃C₂계 복합체의 산화손상

한동빈 · 홍기곤* · 박병학
산업과학기술연구소 신소재연구본부
*POSCO 기술연구소
(1994년 1월 7일 접수)

Oxidation of Cr₃C₂ Composites with Fe-Scale

Dongbin Han, Gi-Gon Hong* and Byoung-Hark Park
New Materials Division Research Institute of Industrial Science & Technology
*Technical Research Laboratories, POSCO
(Received January 7, 1994)

요 약

철강용 가열로에서 Fe-oxide계 scale이 Cr₃C₂계 복합체 세라믹 skid button의 산화 손상에 미치는 영향을 열역학적으로 고찰하였다. Fe-oxide계 scale과의 반응에 의하여 Cr₃C₂ skid button은 산화되어 Cr₂O₃(s) 및 C(s)로 되며, C(s)는 Fe-oxide계 scale과 반응하여 CO(g)로 유출된다. Cr₃C₂(s)이 산화로부터 생성된 Cr₂O₃(s)는 Fe-oxide(s)와 반응하여 고융점 chromite를 생성하며, chromite는 Cr₃C₂ skid button의 산화보호막 역할을 하여 Cr₃C₂ skid button의 scale과의 반응에 대한 저항성을 증가시킨다.

ABSTRACT

In a slab-preheating furnace of steel-making industry, the oxidation/degradation behavior of Cr₃C₂ ceramic composited skid button reaction with scale in Fe-oxide system occurs and was thermodynamically examined. The reaction of scale with Cr₃C₂ skid button produces Cr₂O₃(s) and C(s), and CO gas is then evolved from the reaction of C(s) with Fe-scale. Cr₂O₃(s) from oxidation of Cr₃C₂(s) reacted with Fe-oxide(s) becomes high-melting chromite. The chromite acts as protection layer against further oxidation and improves resistance of the reaction of Cr₃C₂ skid button with Fe-scale.

1. 서 론

철강업에 있어서 가열로는 연속 주조된 slab을 최종 제품으로 압연할 때 재가열하기 위하여 사용되는 로인데, 이 때 slab를 지지하는 부품이 skid button이다(Fig. 1). 현재는 Co-Cr-Ni계 내열 합금강을 사용중에 있으나 slab (17~30 ton)의 반복하중 및 고온(1200~1450°C)에서 장시간 사용시 마모, 고온 변형 및 파괴 등의 문제가 많아, 고온특성이 우수한 세라믹스의 사용이 절실히 요구된다¹⁾.

사용온도가 높은 제강공업용 파인 세라믹스의 응용에서 중요한 요소중 하나는 기계적 특성도 우수하여야 하나, 특히 화학적 안정을 유지하여 철강 제품과의 반응이 없어야 한다. 고온 특성이 우수한 Si₃N₄ 및 SiC를 제철소용 skid button으로 적용한 바 있으나 Fe-scale과

반응하여 저융점 화합물이 생성되어 소결체가 파괴되거나 slab와 함께 빠져나오는 단점 때문에 전면적인 실용화에는 부적합한 것으로 판명된 바 있다.

Cr₃C₂계 물질은 다른 구조용 세라믹스(Si₃N₄, SiC, Al₂O₃, ZrO₂, TiC, TiCN) 성분과는 달리 기계적 물성이 미약하며 우수한 화학적 안정성에도 불구하고 공업용 부품으로 응용이 제한되고 있다. 현재는 Cr₃C₂의 내식성과 내산 화성 등의 화학적 안정성을 이용하여 제품의 외형 코팅 원료 및 초경의 첨가원료로 소량 이용되는 정도이다. 그러나 기계적 특성만 향상시키면 오일 펌프의 rotor, film 절단기, 원심분리기 scarper 및 blade, 석유 화학 제조업의 valve, valve seat, 제철소 가열로의 부품인 skid button, guide roller 등으로 광범위하게 응용가능한 물질체이다^{2,3)}.

순수한 Cr₃C₂ 자체의 강도는 상온에서 약 50~150 MPa로 구조용 세라믹으로는 부적합하나 Co, Ni, Fe 등의 저융점 금속을 이용하여 액상 소결하면 상온 적임강도가 400 MPa 이상의 기계적 물성을 지닌 복합체가 되며 소결 및 열처리 공법의 개선으로 물성은 더 향상된다고 알려져 있다²⁻⁵⁾.

본 연구에서는 Cr₃C₂계 세라믹스의 기계적 특성해석보다는 화학적 변화, 특히 가열로중에서 강표면에 생성되는 Fe-oxide(scale)이 Cr₃C₂계 복합체 skid button의 산화 손상에 미치는 영향을 열역학적으로 고찰하였다.

2. 실험방법

금속결합 Cr₃C₂ 복합체 제조에 사용된 분말과 화학적 조성은 Table 1과 같다.

Table 1에 나타낸 조성이 되도록 정량한 후 혼합분말을 72시간 ball-milling한 후 건조하였다. 구상분말을 금형 pressing 후 700~800°C에서 binder/wax burn-out 공정을 마친 후 1350°C 진공 상압 소결 공법으로 조직 치밀화를 이루었으며, 소결체를 다시 1500°C에서 열처리하였다. 실험시편은 3×4×40 mm의 bar 형태로 제작되었으며 surface flaw를 제거하기 위해 6 μm까지 diamond paste로 표면 가공하였다. 상온 적임강도는 4-point bending 방법(수식 1)으로 측정하였으며, 경도(수식 2)⁶⁾ 및 파괴인성(수식 3)⁷⁾은 압흔(indentation) 방법을 이용하였다. 평균강도를 얻기 위하여 30개의 시편이 사용되었으며 경도 및 파괴인성값은 50N, 100N 및 200N 하중에서 각각 3번씩 압흔 후 평균값으로부터 구하였다.

$$P_f = \frac{3F(L-1)}{2Wh^2} \quad (1)$$

Table 1. Chemical Composition of Composites and Powder Data (wt%)

	DB1R	DB2R	Average size μm	Supplier
Cr ₃ C ₂	80	85	4~9	H.C. Starck
TiC	10	6	5	H.C. Starck
Mo	2.5		<44	H.C. Starck
W	2.5		0.5~1	Korean Tungsten
Co		4	1~2	Union Mindere
Ni	5	5	15~30	INCO

$$H = \frac{P'}{2r^2} \quad (2)$$

$$K_c = 0.016P' \sqrt{\frac{E}{H}} C^{-3/2} \quad (3)$$

여기서 F는 파괴시 하중, L, l은 각각 span의 길이, W, h는 시편의 폭 및 높이이다. P는 압흔하중, 2r은 압흔 면적의 대각선 길이, C는 균열길이, 그리고 E는 영률로서 시편에 strain guage를 설치한 후, 4점 곡강도 측정의 stress-strain curve의 기울기로 구하였다.

Fe-scale과의 반응실험은 Cr₃C₂계 ceramic skid button을 제작(직경 45 mm, 높이 120 mm)하여, 제철소 가열로에 설치한 후 약 5 ton slab를 button 위에 올려 놓고 가열로 온도를 1250°C 및 1450°C에서 각각 1주일 유지하였다(Fig. 1). 실험 후 slab와 접촉되어 있었던 Cr₃C₂ skid button의 표면을 X-ray 및 SEM으로 분석하고, 이 분석결과는 이론적 열역학 자료와 비교하였다. 가열로의 분위기는 Table 2에 제시된 가스 분위기였다.

3. 실험결과 및 고찰

상압소결, 열처리에 의하여 제작된 시편의 물성을 Table 3에 나타내었다.

금속 결합제 성분이 약 5% 정도일 경우도 복합체의 소결은 가능하며 순수 Cr₃C₂보다 높은 강도를 보이고

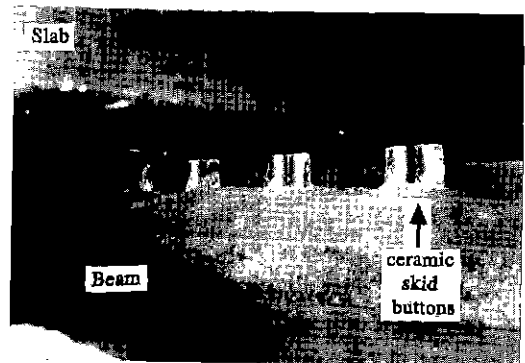


Fig. 1. Skid buttons and slab in the slab-preheating furnace.

Table 2. Gas Species of Slab-Preheating Furnace (wt%)

CO ₂	O ₂	N ₂	H ₂ O
8	2	74	16

Table 3. Mechanical Properties of Metal Bonded Ceramic Composites

Composites	Properties	Strength (MPa)	Hardness (GPa)	Elasticity (GPa)	Fracture toughness (MPa m ^{1/2})
DB1R		748~855	13.6~14.9	320~340	8.3~9.7
DB2R		824~930	15.2~15.8	360~390	9.3~12.4

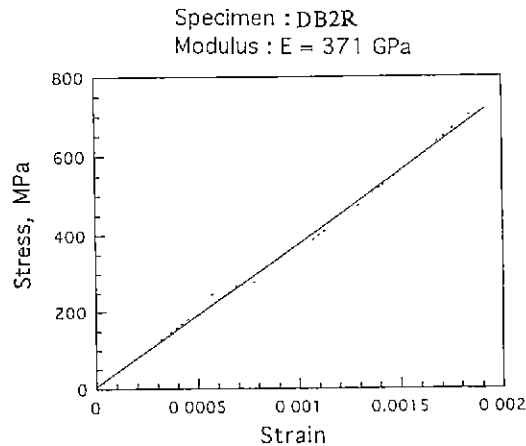
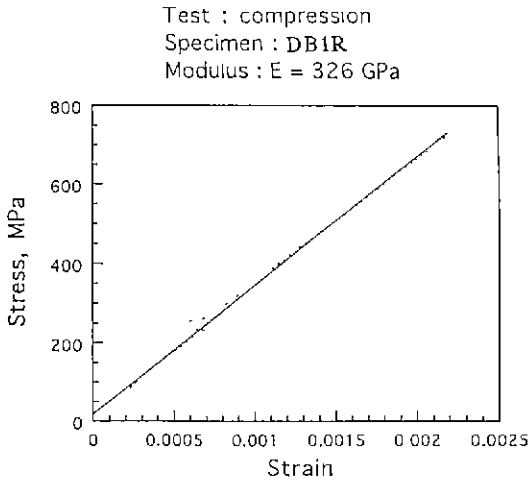


Fig. 2. Stress-strain curves of Cr₃C₂ composites.

있다. 복합체내의 세라믹 성분의 양은 2개 조성은 비슷하다. 그러나, 고용점 금속(Mo, W)을 첨가한 DB1R의 경우보다는 저용점 Co를 첨가하여 Ni과 함께 결합재 역할을 유도한 DB2R 복합체의 경우가 전반적으로 높은 기계적 특성을 지닌다. 그러므로 본 연구에서는 DB2R 복합체로 가열로 실험을 하였다.

Fig. 2는 복합체의 stress-strain curve로 Ni 결합의 Cr₃C₂ 복합체도 다른 세라믹 재료와 같이 brittle 특성을 지님을 알 수 있다. 그러나 Table 3의 파괴인성값에서



Fig. 3. SEM photo of interface between reacted and unreacted region of skid button.

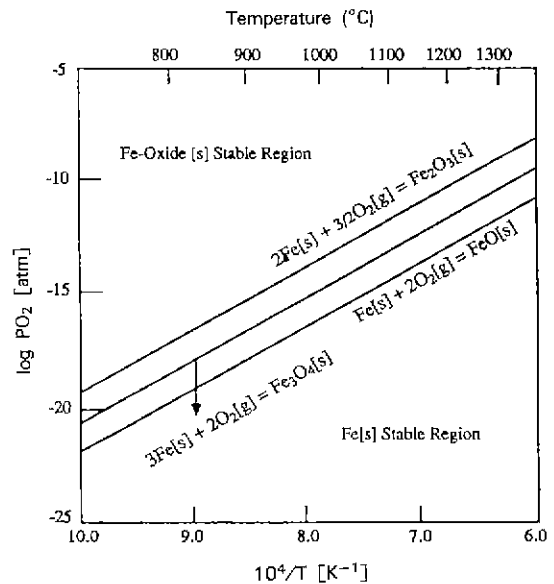


Fig. 4. Stability of condensed phase of Fe-O system.

알 수 있듯이 본 연구에서 제조된 Cr₃C₂ 복합체는 다른 비산화물 세라믹스의 파괴인성값보다 다소 높음을 알 수 있다.

Fig. 3은 가열로에 사용된 후의 Cr₃C₂계 skid button의 산화층의 SEM 사진이다. 산화층은 총 2주간의 실험에 20~30 μm 형성되었다. Fig. 4는 Fe-O계 응축상간의 안정관계 JANAF 열역학 data로부터 계산하여 그림으로

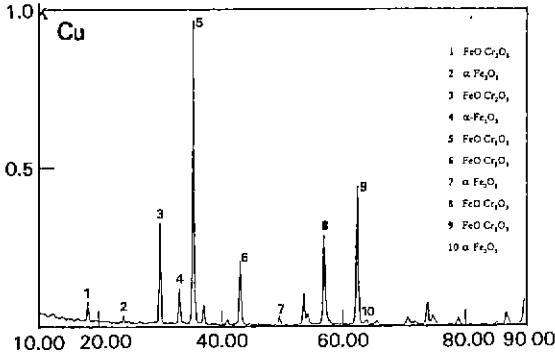


Fig. 5. X-ray analysis of skid button surface supported Fe slab.

Table 4. Standard Free Energy Cited from JANAF Thermodynamic Data

Materials	ΔG° (kcal)
FeO(s)	0.015 T-64.487
Fe ₂ O ₃ (s)	0.060 T-195.408
Fe ₃ O ₄ (s)	0.075 T-265.536
Cr ₃ C ₂ (s)	-0.003 T-19.857
Cr ₂ O ₃ (s)	0.062 T-270.541
CO(g)	-0.020 T-27.188

나타낸 것으로, Fe(s)는 가열로의 조업 조건하에서 Fe(s)로 존재하여 것보다는 Fe-oxide(s)로 존재하는 것이 안정함을 알 수 있다⁸⁾.

Fig. 5는 ceramic skid button과 slab가 접촉되어 있던 부위의 X-ray 분석결과이다. Fe-oxide(s)는 가열로 조업 조건하에서 FeO(s), Fe₂O₃(s), Fe₃O₄(s) 등으로 존재하였을 것으로 생각되나, 냉각중에 FeO(s)와 Fe₃O₄(s)는 Fe₂O₃(s)로 변화하였다는 것을 알 수 있다. 식 (4)~(6)에 의하여 Cr₂O₃(s)는 다시 Fe-oxide와 반응하여 FeO, Cr₂O₃(Chromite)를 생성함을 알 수 있다.

Fig. 3과 4를 근거로 Cr₃C₂계 복합체가 Fe slab-scale과의 반응에 의하여 산화되어 손상되는 기구(mechanism)를 열역학적으로 고찰하였다. Scale의 주성분을 Fe-O계 산화물로 추정, 철산화물(Fe-oxide)과 Cr₃C₂(s)와의 반응이 가열로의 COG 가스분위기(Table 2)에서 진행되는지는 반응식 (4)~(6)을 이용하여 고찰하였다.

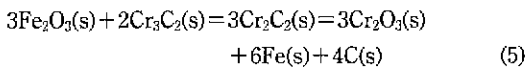
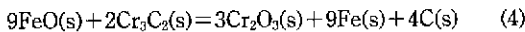


Table 5. Gas Species of Slab-Preheating Furnace (wt%)

Equation	Relation energy	ΔG° (kcal)	
		1250°C (1523 K)	1450°C (1723 K)
(4)	0.057 T-191.526	-104.715	-93.315
(5)	0.012 T-185.685	-167.409	-165.099
(6)	0.093 T-697.812	-556.173	-537.573
(8)	-0.035 T- 37.299	-16.006	-23.006
(9)	-0.120 T-113.844	-68.916	-92.916
(10)	-0.155 T-156.784	-79.281	-110.281

Table 6. Calculation Result of Pressure of CO Gas (P_{CO})

Equation	P _{CO} (atm)	
	1250°C (1523 K)	1450°C (1723 K)
(8)	1.98 × 10 ²	8.29 × 10 ²
(9)	7.77 × 10 ⁹	6.12 × 10 ¹¹
(10)	2.39 × 10 ¹¹	9.76 × 10 ¹³

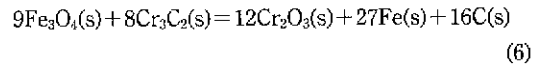


Table 4에 JANAF 열역학 자료에 의한 각 화합물의 온도변화에 따른 standard free energy를 정리하였다. $\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln K_p$ 에서 식 (4)~(6)의 모든 고상이 순수하다고 가정하면 $\Delta G = \Delta G^\circ$ 의 관계가 성립한다. 그러므로,

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{\text{product}} - \Delta G^\circ_{\text{reactant}} \quad (7)$$

제철소가열로의 작업조건(일반강용 : 1250°C, 전기강 판용 : 1450°C)에 따라서 식 (4)~(6)의 화학반응에 대한 자유에너지 변화를 식 (7)에 의하여 계산하고, 그 결과를 Table 5에 나타내었다. 전체의 ΔG 가 음의 값을 갖으므로 식 (4)~(6)의 반응은 좌측에서 우측으로 진행됨을 알 수 있다. 한편, Fe-O계 산화물과 Cr₃C₂(s)와의 반응에 의하여 생성된 C(s)는 Fe-oxide(s)와 반응하여 CO(g)로 된다(식 (8)~(10)).

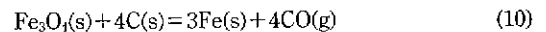
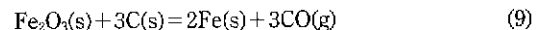
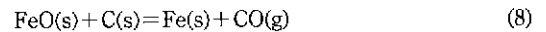


Table 5에 나타내었듯이 1 atm 이하에서는 식 (8)~(10)의 반응에 대한 ΔG° 가 음으로 되어 있으므로 반응은

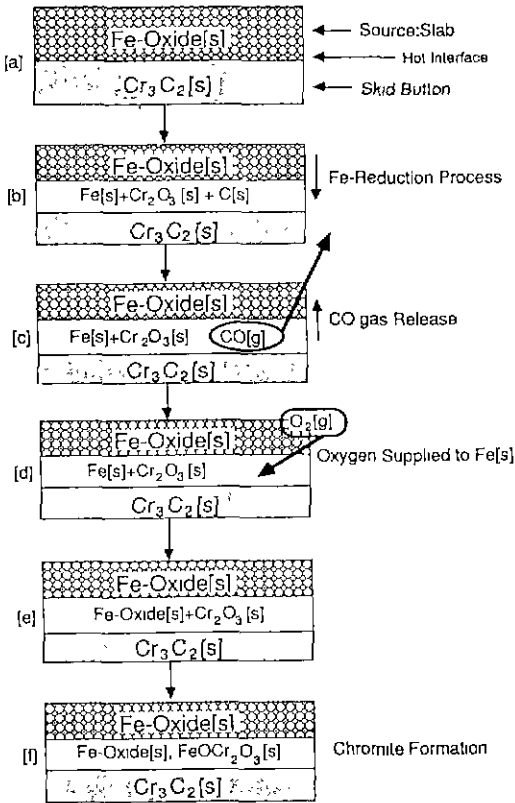


Fig. 6. Oxidation modeling of chromium carbide with Fe.

좌측에서 우측으로 진행된다. Table 6은 수식 (8)~(10)의 화학반응으로부터 생성되는 CO(g)의 평형분압을 식 (11)로부터 계산한 것이다. 표의 결과에서 보듯 생성된 CO(g)의 평형분압이 상당히 높기 때문에 가열로 분위기중으로 방출됨을 알 수 있다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p \quad (11)$$

Fig. 6은 앞의 열역학적 고찰 및 실험결과를 근거로 Fe-scale과 Cr₃C₂계 skid button간의 반응을 정리한 것이다. Fe(s)가 산화되어 Fe-oxide(s)를 생성하고 이 Fe-oxide(s)가 Cr₃C₂(s)와 접촉하여 반응한다(a). 식 (4)~(6)의 반응에 의하여 Cr₃C₂(s)는 산화되어 Cr₂O₃(s)와 C(s)를 생성하며 Fe-oxide(s)는 Fe(s)로 환원한다(b). C(s)는 Fe-oxide(s)와 반응하여 CO(g)를 방출하며(c), CO(g)의 경로를 통하여 로 분위기로부터 O₂(g)가 Fe(s)로 공급된다(d). Fe(s)와 O₂(g)의 반응에 의하여 Fe-oxide(s)가 생성되며(e), Fe-oxide(s)와 Cr₂O₃(s)가 반응하여 chromite(FeO·Cr₂O₃)를 생성한다. 그러므로, 가열로의 조업 조건하에서는 Cr₃C₂(s)에 Fe-oxide(s)가 공급되며 (a)~(f)

의 과정이 반복해서 일어나고 Cr₃C₂(s)는 산화손상을 받게 된다. 그러나 chromite의 용점이 2180°C 이므로 로 작업시에 유출되지 않고 Cr₃C₂(s)의 산화 보호층 역할을 하기 때문에 Fig. 3에서 볼 수 있듯이 산화층의 두께가 매우 얇으며 scale과의 반응에 대한 저항성이 매우 우수하다.

4. 결 론

철강용 가열로에서 slab를 이동시킬 때, slab 표면에 생성된 Fe-oxide계 scale이 Cr₃C₂ skid button의 산화손상에 미치는 영향을 규명할 목적으로 사용품 조사 및 열역학적 고찰을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Fe-oxide계 scale이 Cr₃C₂ skid button에 접촉되면 Cr₃C₂는 산화되어 Cr₂O₃(s) 및 C(s)가 되고, C(s)는 Fe-oxide계 scale과 반응하여 CO(g)로 로내 분위기중으로 방출된다.

(2) Cr₃C₂(s)의 산화로부터 생성된 Cr₂O₃(s)는 Fe-oxide계 scale과 반응하여 고융점의 chromite를 생성한다.

(3) 생성된 chromite는 Cr₃C₂ skid button의 산화 보호막 역할로 skid button의 scale과의 반응에 대한 저항성을 증가시킨다.

REFERENCES

1. K. Takagi, M. Ohashi, T. Naito, T. Inoue, H. Hiraishi and A. Shinosaku, "New Skid Button with Ceramic Composites Metal for Slab Reheating Furnace," *Kawasaki Steel Technical Report*, **19**(11), 126-130 (1988).
2. 한동빈, "Cr₃C₂계 Skid Button 개발 I," RIST Tech. Report 2139A, 1993.
3. 정 은, 김홍식, "크롬카바이드계 초경합금 제조 및 기계적 화학적 성질 향상에 관한 연구," *J. of Korean Institute of Metal*, **24**(9), 949-958, (1986).
4. 한동빈, 장철우, 박병학, 백성기, "Mo 입자에 의한 Ni 결합 Cr₃C₂의 고인성화," *한국요업학회지*, **30**(6), 429-432 (1993).
5. 한동빈, "고인성화 복합세라믹스 개발," RIST Tech. Report 1200H, 1992.
6. J. Dvorak, "Microhardness of Glass," *Int. Bull. Glass Res. Inst., Hradec Kva'love'*, No. 2, 1973.
7. G.R. Antis, P. Chantikul, B.R. Brown and D.B. Marshall, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I. Direct Crack Measurement," *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**(9), 533-538 (1981).
8. D.R. Stull and H. Prophet, "JANAF Thermodynamical Tables," U.S. Department of Commerce: National Bureau of Standards, C(e71).