

論 文

용융 Fe 및 Fe-C 합금에서의 질소의 용해

이승원*, 양훈영**

Solubility of Nitrogen in Liquid Iron and Iron-Carbon Alloys

Seong-Won LEE*, Hoon-Yung YANG**

ABSTRACT

Nitrogen solubility in liquid Fe and Fe-C alloys has been measured by the levitation melting method under 1 atm N2 pressure. Experiments were carried out at the temperature range of 1774 - 2097° K and carbon content of 0 - 5.06 wt%.

The nitrogen solubilities measured in pure Fe and Fe-C alloys were

log (wt % N)Fe = -424/T - 1.129

and

log (wt % N)Fe-C = -[424/T + 1.129 + (%C)/19.14{5447/T - 0.612} + (%C)²/19.14 2478/T - 1.265]¹

1. 서론

강이나 주철에 대한 질소의 용해도는 질소의 분압, 다른 합금원소의 존재 등에 따라서 그 영향이 달라진다. 또한 주철에 있어서 질소는 기공을 생성하기도 하고 백선화, 기계적 성질의 변화에 영향을 미치기도 한다. 철강에의 질소의 용해도에 대해서는 많은 연구가 이루어져 있으나 Fe-C계에 대한 연구^{9) 10)}는 실험상의 어려움 때문에 많지 않은 실정이다.

용융 Fe-C-N 3원계의 평형에 관한 질소용해도의 측정은 고온에서 C와 도가니가 반응하여 CO를 생성하고 용철의 조성을 변화시키는 등 어려움이 있고 발표된 논문도 상이한 점이 많아 체계적인 실험이 요구되고 있는 실정이다. 본 실험에서는 도가니에 의한 오염을 방지하고 1분 이내에 질소분위기와 평형에 도달

하는 Levitation 용해법을 이용하여 용융 Fe-C합금에서 질소의 용해도를 측정하고 열역학적 데이터를 구하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 Levitation 용해로와 실험장치의 개략은 Fig 1과 같다. 본 실험에 사용된 합금 시료는 99.97%의 순철(산소량은 Max. 0.0012 wt%)과 spectro 분석용 탄소를 Ar 분위기 중에서 고주파 용해하고, 이 용융 합금을 Vycor 관 중으로 흡인한후 급냉하여 1.52%, 2.50%, 3.72% 및 5.06% C의 합금을 제작하였으며 이棒狀의 시료를 1 gr에서 2.5 gr 정도로 절단하여 원판상 시험편으로 해서 순철선으로 glass hook에 연결하여 부양 용해시켰다. 실험온도는 1774K에서 2079K까지이며 질소의 압력은 1기압으로 유지하였다. 시료의 온도는 순철, Ni, Cu의 용점으로 보정된 two-color-radiation pyrometer를 사용하여 연속적으로 측정하였으며, 질소의 유속과 투입전

*충남대학교 금속과 조교수 (Assitant Prof, Met. Dept., Chungnam Nat. Univ.)
**연세대학교 금속과 교수 (Prot., Met. Dept. Yonsei University)

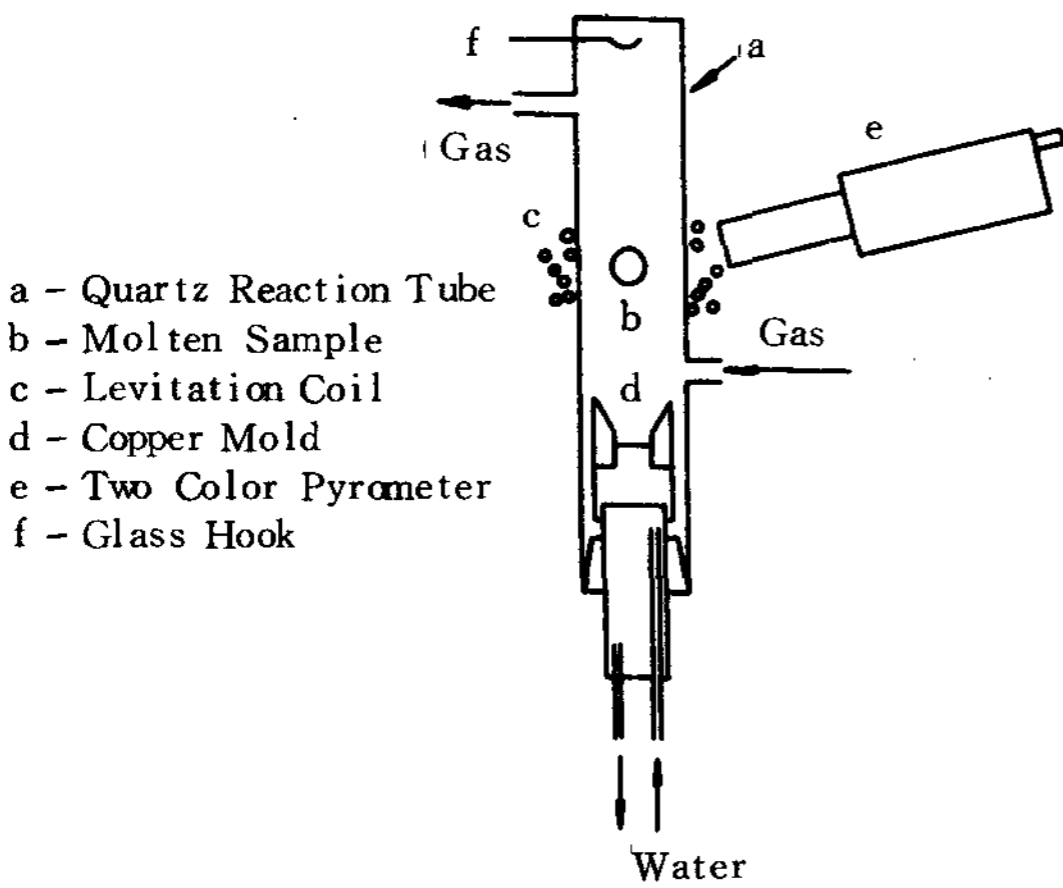


Fig. 1 Schematic diagram of levitation melting unit
 력의 조절, 시료의 무게에 따라 시료온도를 조절하였다. 분위기는 copper gauze 및 정제장치를 통하여 산소 및 수분을 제거한 고순도 질소로 1기압을 유지하였으며 용융시료는 1분 이내에 평형에 도달하였고 수냉구리 mold에 급냉시켰다. 수냉구리 mold를 Fig 2와 같은 모양으로 하여 시료의 낙하응고시 시료가 mold 밖으로 튀어나가는 량을 최소¹¹⁾로 하였다. 급

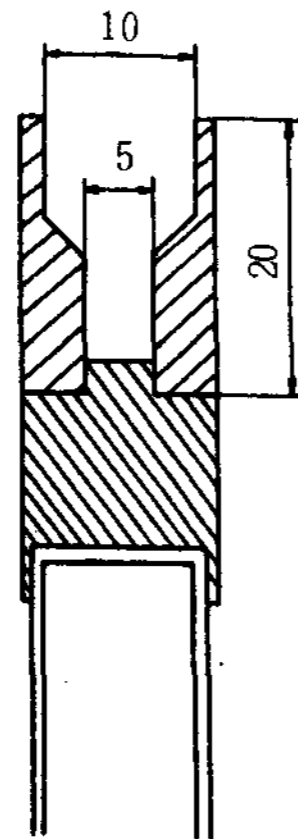
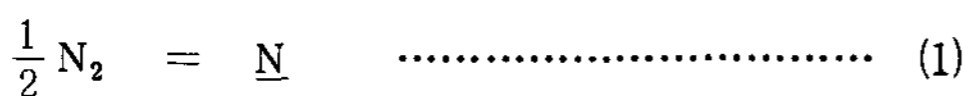


Fig. 2 Diagram of copper quenching mold(mm)

냉된 시료는 Kjeldale 법에 의해 평형질소량을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

용철에 질소의 용해도는 용철과 평형을 이루고 있는 질소가스 압력의 제곱근에 비례한다. 이것은 Sieverts의 법칙으로서 다음 평형반응을 생각 할 수 있다.



이 반응의 평형상수는 다음과 같이 쓸수 있다.

$$K = \frac{a_N}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{f_N [wt \%N]}{\sqrt{P_{N_2}}} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 a_N 은 용철중의 질소의 활량을 나타내며 f_N 은 용철중의 질소의 활량계수이며 P_{N_2} 는 분위기중의 질소분압을 나타낸다. 위 반응 평형상수 K는 온도와 압력이 일정할 경우 일정하므로 합금원소에 따른 질소 용해도 변화는 활량계수 f_N 의 변화에 의해 나타내 질 수 있으며 기준상태는 용융순철중 질소의 무한희박 용액으로 하였다. 그러므로 순철중 질소의 활량계수 f_N 은 1이된다. 즉,

$$\lim_{\%N \rightarrow 0} [a_N / (wt \%N)] = f_N = 1 \dots\dots (3)$$

이 질소용액의 표준자유에너지 변화는 다음과 같다.

$$\Delta G^\circ = -RT \ln k = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \dots\dots (4)$$

$$\log K = -\frac{\Delta H^\circ}{19.144T} + \frac{\Delta S^\circ}{19.144} \dots\dots\dots (5)$$

본 실험온도 범위내에서는 ΔH° 와 ΔS° 는 일정하다고 볼 수 있다. 실험치의 재현성과 실험精度를 확인하기 위하여 먼저 순철중의 질소용해도를 측정하였다. Fig 3은 순철에 대한 실험결과로서 $\log (wt \%N)$

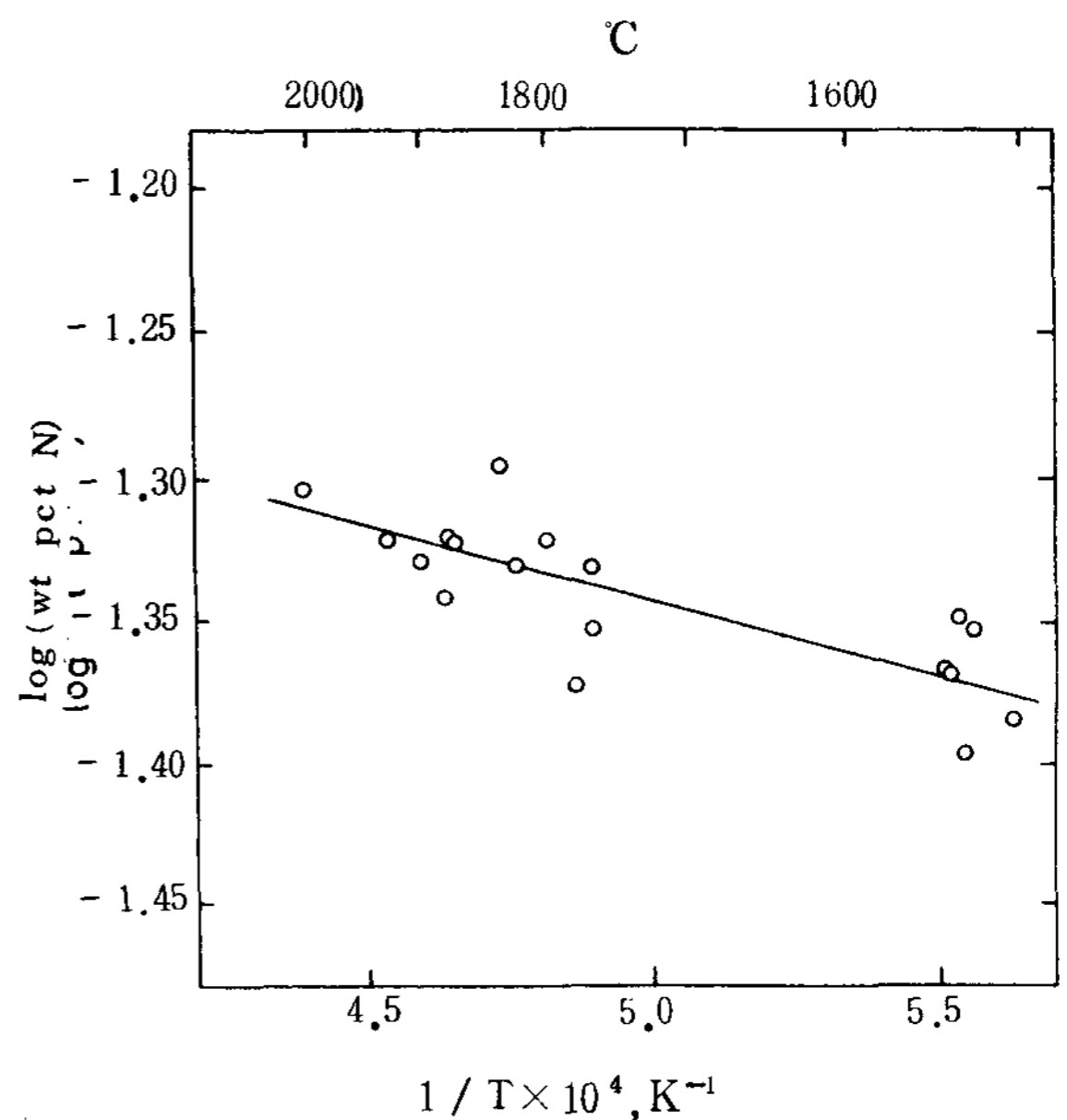


Fig. 3 Solubility of nitrogen in liquid pure iron

Fe와 온도와의 관계를 나타낸 것이며 그림으로 부터 순철에의 질소의 용해도는 최소자승법에 의해 다음과 같이 표시된다.

$$\log [\text{wt \% N}] = -424/T - 1.129 \dots\dots (6)$$

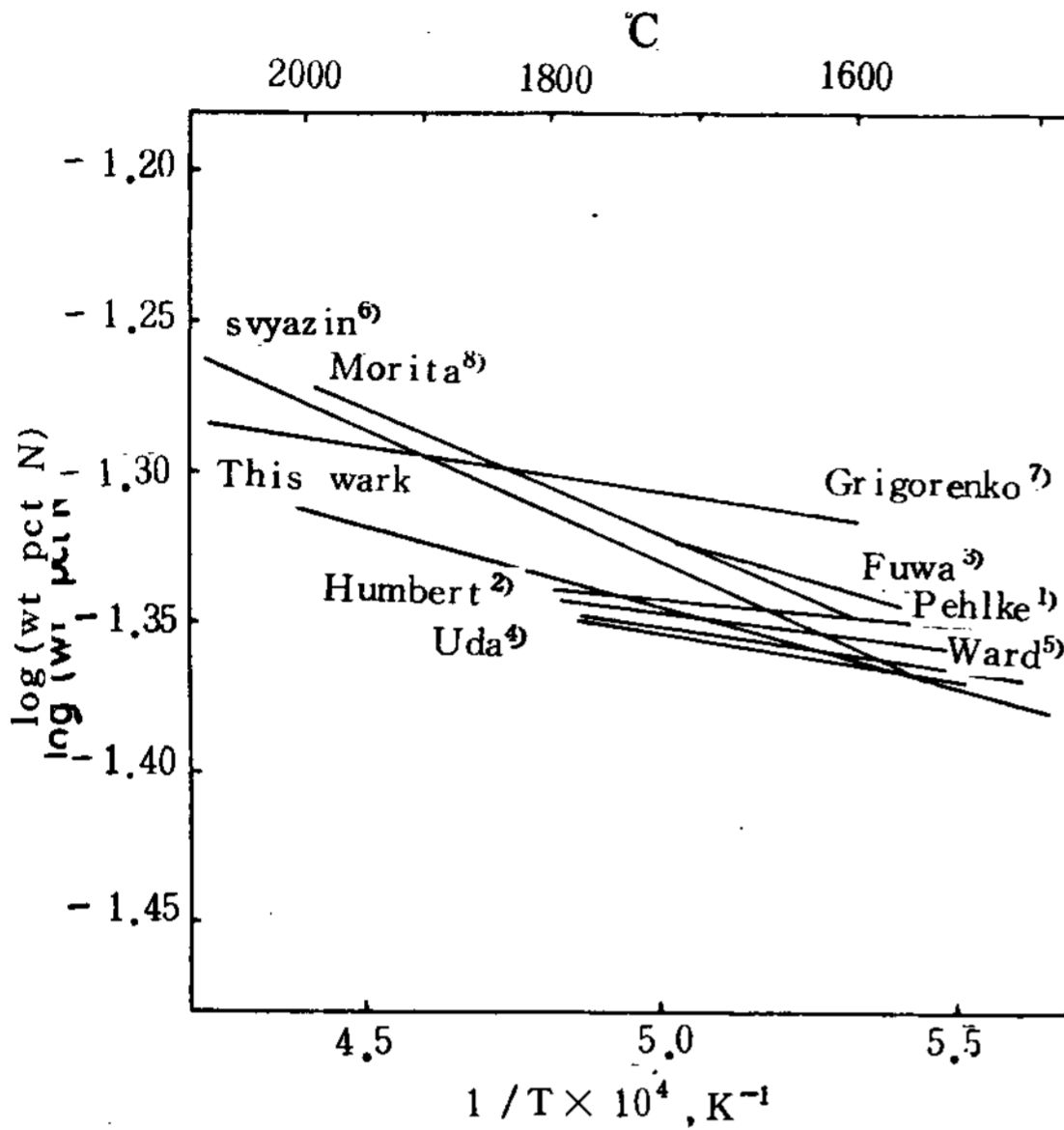


Fig. 4 Comparison of nitrogen solubility in liquid iron

Fig 4에는 본 실험결과를 다른 연구자들의 연구결과와 비교하여 표시하였으며 다른 연구자들의 실험결과와 비교적 잘 일치하고 있음을 알수 있다. 또한 순철의 질소용해에 대한 자유 에너지는 (6)식을 이용하여 다음과 같이 나타낼수 있다.

$$\Delta G_N^\circ = 8120 + 21.6T \text{ J/g-atmN} \dots\dots (7)$$

그러나 순철에 대한 질소의 용해열 (ΔH_N°)은 측정결과에 차이가 심하며 그 원인은 아직 분명히 밝혀지지 않고 있다.

Fe-i 합금에서 질소의 활량계수는 다음식으로 부터 얻을 수 있다.

$$f_N = \left[\frac{\text{wt \% N (pure Fe)}}{\text{wt \% N (alloy)}} \right] P_{N_2, T} \dots\dots (8)$$

질소 1 wt % 용액에서의 질소의 活量을 1로 정하면 질소 $\frac{1}{2}$ mol 의 용해에 대한 자유에너지 변화는

$$\begin{aligned} \Delta G_N^a &= -RT \ln \frac{(\text{wt \% N}) \text{ alloy}}{\sqrt{P_{N_2}}} \\ &= \Delta H_N^a - T\Delta S_N^a \dots\dots (9) \end{aligned}$$

여기서 ΔH_N^a 과 ΔS_N^a 은 Fe-i 용액의 enthalpy 와 entropy 변화량이다.

Fig 5는 1.52, 2.50, 3.72 및 5.06 % C의 용융 Fe-C 합금에 대한 질소용해도의 결과를 도시한 것이다. C

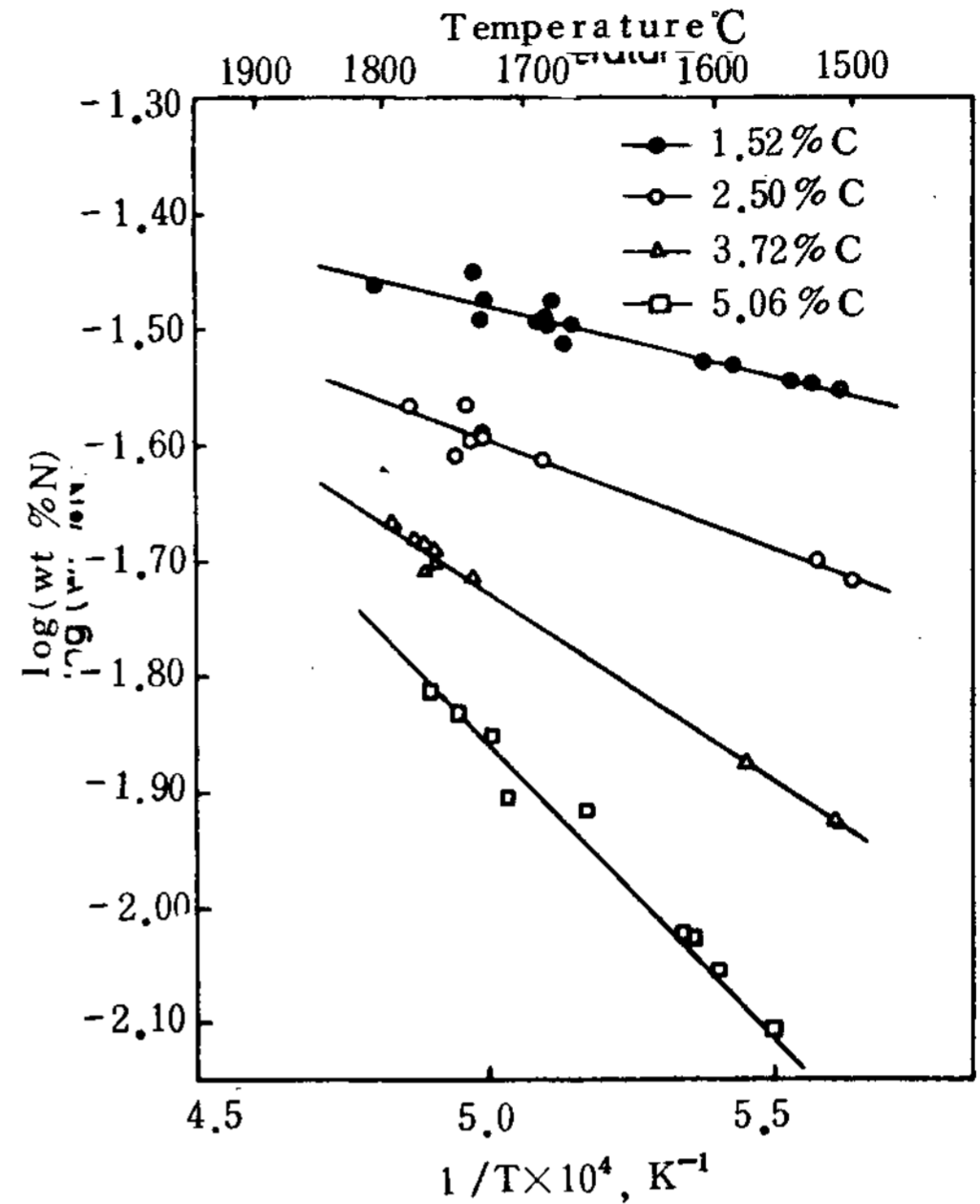


Fig. 5 Solubility of nitrogen in liquid Fe-C alloys

의 양이 증가할 수록 질소용해도는 감소함을 알수 있다. 각 탄소 함량에서 질소의 용해에 대한 직선은 최소사승법에 의해 구하였으며 이것으로부터 Fe-C 합금에 대한 질소의 용해열, ΔH_N^a 와 엔트로피 변화, ΔS_N^a 는 (9)식을 이용하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

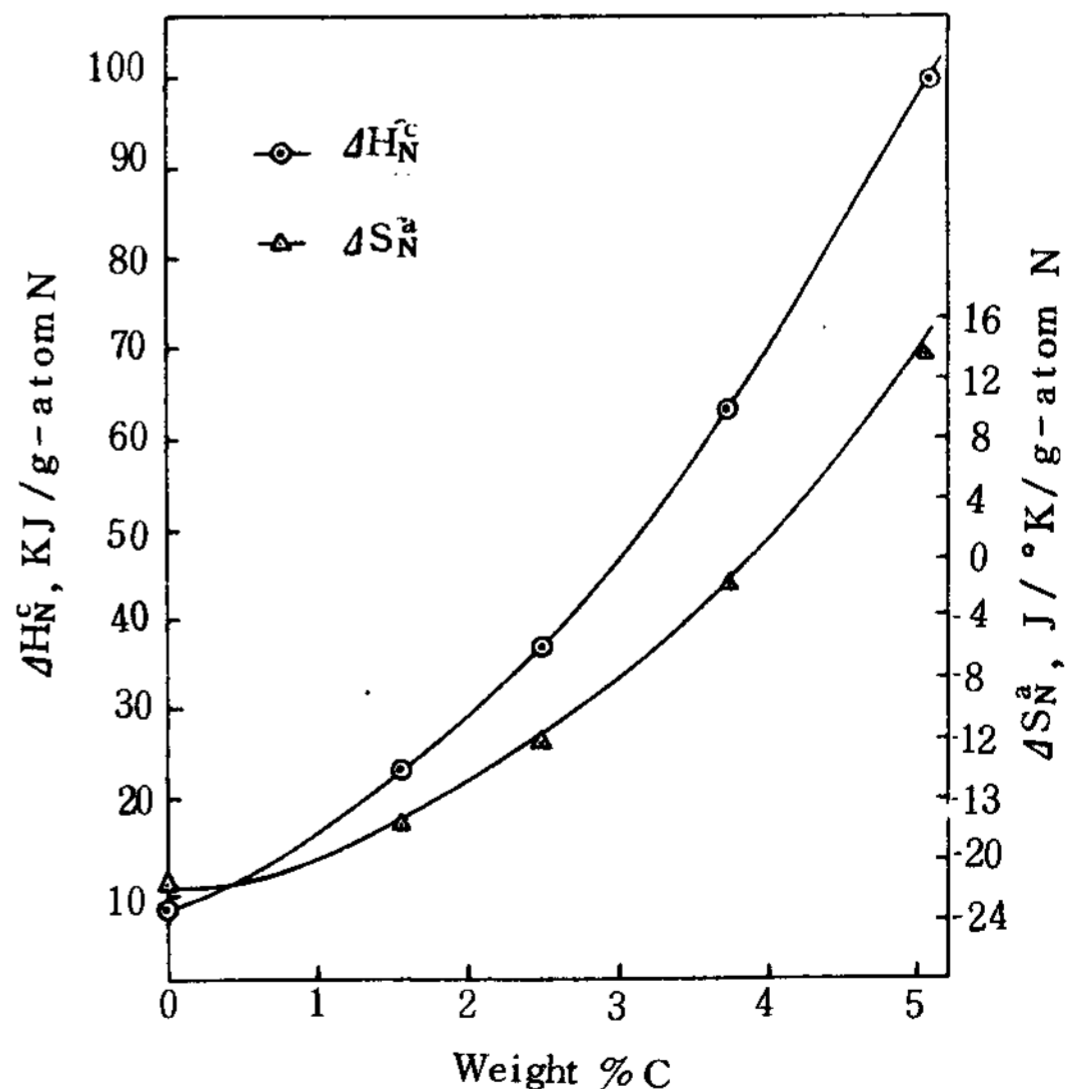


Fig. 6 Heat and entropy of solution of nitrogen in liquid Fe-C alloys

$$\Delta H_N^a = 8120 + 5447 [\%C] + 2478 [\%C]^2 \text{ J/g-atomN} \dots\dots (10)$$

$$\Delta S_N^a = -21.4 + 0.612 [\%C] + 1.265 [\%C]^2 \text{ J/°K/g-atomN} \dots\dots (11)$$

Fig 6 은 순철과 Fe-C 합금에 대한 질소용해열과 엔트로피 변화를 도시한 것이다. 이로부터,

$$\Delta G_N^\circ = 8120 + 5447 [\%C] + 2478 [\%C]^2 - \{-21.4 + 0.612 [\%C] + 1.265 [\%C]^2\} T \dots\dots\dots (12)$$

용융 Fe-C 합금에서 질소의 활량계수 f_N 은 (8)식을 이용하여 (13)식과 같이 표시할 수 있으며 탄소의 wt %에 대해서 Fig 7에 도시 하였다.

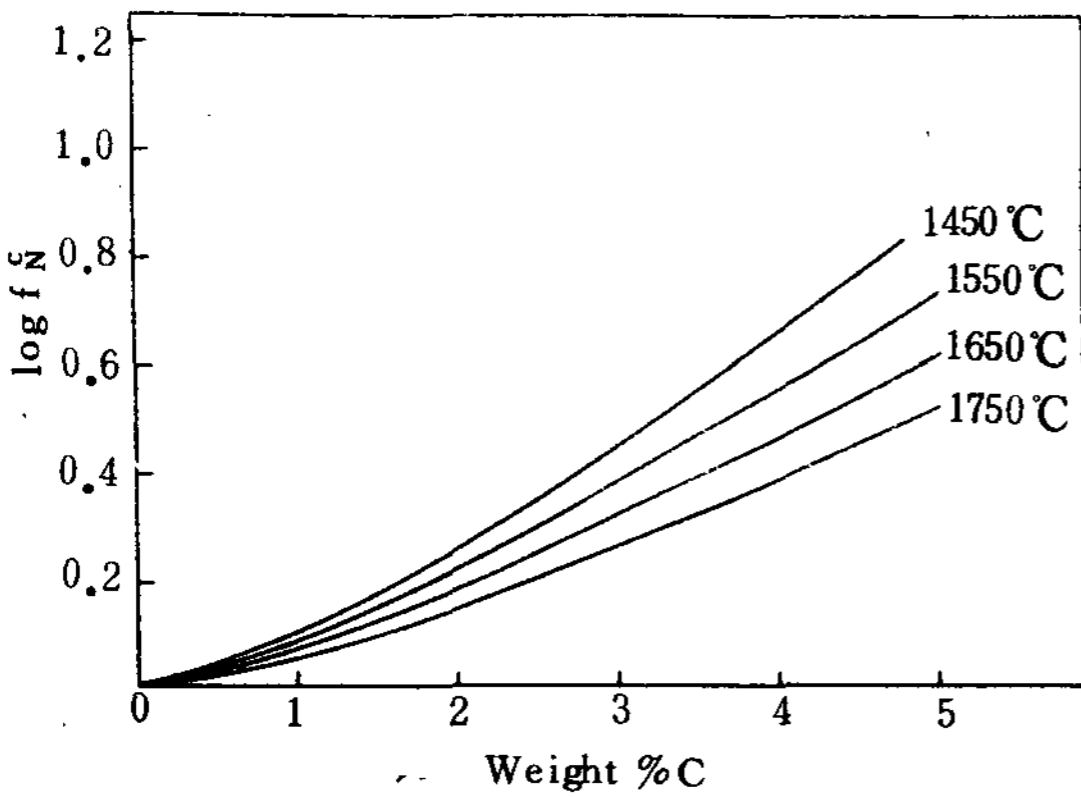


Fig. 7 Activity coefficient of nitrogen in Fe-C alloys

$$\log f_N = \frac{1}{19.14T} \{5447 [\%C] + 2478 [\%C]^2\} = \frac{1}{19.14} \{0.612 [\%C] + 1.265 [\%C]^2\} \dots (13)$$

(6)식과 (13)식을 결합하여 질소 1 기압하에서, 온도 1774K로부터 2079K 범위에서, 용융 Fe-C 합금의 질소용해도는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\log [\text{wt \%N}] = -\left[\frac{424}{T} + 1.129 + \frac{[\%C]}{19.14} \left\{ \frac{5447}{T} - 0.612 \right\} + \frac{[\%C]^2}{19.14} \left\{ \frac{2478}{T} - 1.265 \right\} \right] \dots\dots\dots (14)$$

여기서 first - order interaction parameter 는

$$e_N^C = \frac{\partial (\log f_N)}{\partial (\text{wt \%C})} = \frac{285}{T} - 0.034 \dots\dots\dots (15)$$

이 결과는 Ward⁵⁾의 값과 거의 일치하고 있으나 Maekawa¹²⁾의 실험결과보다는 약간 낮은 값을 나타내고 있다.

Second - order interaction parameter 는

$$r_N^C = \frac{\partial^2 (\log f_N)}{\partial (\text{wt \%C})^2} = \frac{130}{T} - 0.066 \dots\dots\dots (16)$$

와 같이 나타낼수 있다.

4. 결 론

부양용해법을 이용하여 1기압 순 질소분위기 중에서 용융순철 및 Fe-C 합금의 질소용해도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 용융순철에의 질소 용해도는 온도에 따라 다음식이 적용된다.

$$\log [\text{wt \%N}]_{\text{Fe}} = -424/T - 1.129$$

2. 용융 Fe-C 합금에의 질소 용해도는 온도와 탄소의 함량에 따라 다음식을 적용할 수 있다.

$$\log [\text{wt \%N}]_{\text{Fe-C}} = -\left[\frac{424}{T} + 1.129 + \frac{[\%C]}{19.14} \left\{ \frac{5447}{T} - 0.612 \right\} + \frac{[\%C]^2}{19.14} \left\{ \frac{2478}{T} - 1.265 \right\} \right]$$

3. 용융 Fe-C 합금에서 질소의 용해열은

$$\Delta H_N^\circ = 8120 + 5447 [\%C] + 2478 [\%C]^2 \text{ (J/g-atmN)}$$

으로 나타낼수 있으며 entropy 변화는

$$\Delta S_N^\circ = -21.4 + 0.612 [\%C] + 1.265 [\%C]^2 \text{ (J/°K/g-atmN)}$$

로 나타낼수 있다.

5. 참 고 문 헌

- 1) Pehlke, R.D., Elliot, J.F.: Trans. AIME, 218(1960) 1088.
- 2) Humbert, J.C., Elliot, J.F.: ibid, 218 (1960) 1076.
- 3) Ishii, F., Banya, S., Fuwa, T.: Tetsu-to-Hagane, 68(1982) 946.
- 4) Uda, M., Pehlke, R.D.: AFS Metals Research Journal, (1974) 30.
- 5) Gomersall, D.W., McLean, A., Ward, R.G.: Trans. AIME, 242 (1968) 1309.
- 6) Svyazhin, A.G., et. al: Russian Metallurgy, 5(1974) 15.
- 7) Grigorenko, G.M. et al: ibid, 6(1974) 9.
- 8) Morita, Z., Kawanishi, H.: Tetsu-to-Hagane, 64 (1978) S631.
- 9) Schenk, H., Froberg, M., Graf, H.: Arch. Eisenheuttenw, 30(1959) 533.
- 10) Eklund, L.: Jernkontorets Ann., 123 (1939) 323.
- 11) Wada, H., Gunji, K., Wada, T.: Trans. ISIJ, 8(1968) 323.
- 12) Maekawa, S., Nakagawa, Y.: Tetsu-to-Hagane, 46(1960) 748.