

적주식 가스침탄의 분위기 제어

Atmosphere Control of Drip Feed Type Gas Carburizing

한 준 회

한국표준연구소 재료연구실

1. 서론

적주식 가스침탄은 C-H-O계의 유기액체를 직접 침탄로에 적주하여 그 열분해에 의해 발생한 침탄성 가스 분위기에서 침탄하는 방법이다. 변성도가 필요없기 때문에 중, 소량 생산에 적합하고 관리가 간편할 뿐만 아니라 설비비, 유지비가 저렴한 경제적 잇점도 갖고 있다. 또, 한 침탄로에서 특별한 설비없이 유기액체의 변경만으로 광휘열처리, 침탄, 침탄질화, 질화처리 등이 가능하다. 침탄용 유기액제로는 메틸알콜, 초산메틸, 이소프로판올, 에틸아세테이트, 아세톤, 벤젠등을 사용하는데 이 중에서 메틸알콜은 침탄능이 약해 carrier 가스 발생용으로 쓰여, 나머지는 enrich 용으로 쓴다. 로내 분위기가스 중 탄소농도 제어 방법으로는 CO₂제어방법, O₂제어방법, H₂O제어방법 등이 있다.

본 원고에서는 위 제어방법들과 관련된 반응식을 바탕으로 탄소농도, CO₂농도, O₂농도, H₂O농도 등의 상관관계를 밝힘으로써 적주식 가스 침탄의 분위기제어 원리를 소개하려 한다.

2. 분위기 제어원리

적주식 가스침탄은 메틸알콜(CH₃OH)을 carrier 가스 용으로 사용하기 때문에 로내에서 완전히 열분해가 일어나면 CO와 H₂가 각각 33.3%, 66.6%인 분위기가 형성된다. 여기에 enrich가스용 유기액체(프로판가스 포함)를 첨가시키면 그림 1에서와 같이 CO값이 변한다. 그러나 enrich용 가스양은 보통 5 vol%미만이기 때문에 로내 CO량은 보통 31~33 vol%이다. 이 값은 변성식

(23.1% 프로판 변성, 23.5%부탄 변성, 20% 천연가스 변성)에 비해 높은 값이다.

이와같이 변성식에서와 마찬가지로 적주식 침탄가스 내에는 다량의 CO, H₂가스와 소량의 C, CO₂, H₂O, O₂등이 포함되어 있으며 질소가스는 N₂-base방식을 제외하고는 포함되어 있지 않다. 로내 탄소농도는 소량가스인 CO₂, H₂O, O₂로 부터 간접측정, 조절하는데 이 방법도 변성식에서와 같은 원리이나 적주식 침탄가스 내에는 같은 탄소농도의 경우 변성식에 비해 H₂O량이 많기 때문에 즉, 로점이 높기 때문에 탄소농도가 낮은 경우에는 로점이 상온보다 높아지므로 로점에 의한 분위기 조절이 곤란하다. 따라서 적주식 침탄가스의 탄소농도 측정 및 제어는 주로 CO₂분석기 혹은 O₂ Sensor로 한다. 정확한 로내 분위기측정을 위해서는 정확한

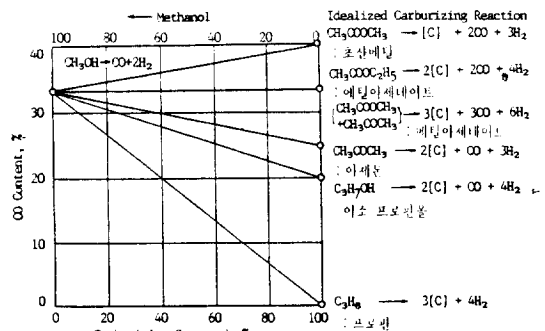


그림 1. 캐리어가스용 유기액체인 메틸알콜이 로내에서 완전 분해되면 1/3(체적분율)이 일산화탄소 인데, 여기에 위와 같은 성분들이 첨가되면 그 양에 따라 CO 양이 달라진다.

온도제어, sooting방지 등이 필요하며 침탄제의 선택이 중요하다.

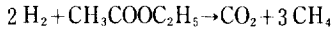
만일 침탄제 첨가없이 메틸알콜만으로 로내분위기가 이루어진다면 이 분위기의 조성은 33.3% CO, 66.6% H₂이며 이 값이 분위기 조절용 관계식에 상수로 적용된다. 즉

$$C_g = \frac{P_{CO}^2 \cdot K_2}{P_{CO_2} \cdot \gamma}$$

$$C_g = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2} \cdot K_3}{P_{H_2O} \cdot \gamma}$$

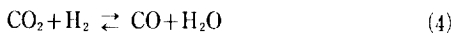
위식에서 P_{CO}, P_{H₂}는 각각 0.333, 0.666으로 상수이며, CO₂, H₂O 양으로 원하는 C.P.을 간접조절하게 된다. 따라서 정확한 로내 C.P.조절을 위해서는 일산화탄소와 수소의 양이 일정하게 유지되어야 한다. 이 조건은 침탄제에 따라 지켜지지 않을 수도 있는데, 예를 들면 그림 1에서 보면 위 조건을 만족시키는 침탄제로서 에틸아세테이트가 가장 적당하다는 것을 알 수 있다. 즉, 에틸아세테이트는 적주량에 따라 로내 CO값이 거의 변화하지 않는다.

그러나 이 조건만으로 침탄제를 선택하기에는 불충분하다. 왜냐하면 에틸아세테이트의 경우 열분해하면 CO와 H₂만으로 분해되는 것이 아니라 로내의 H₂와 반응하여 다음식에서와 같이 이산화탄소와 메탄가스도 생성된다.



이중에서 CH₄는 큰 문제가 없으나 CO₂는 CO₂분석에 의해 로내 분위기를 조절할 경우 오차인자로 작용하기 때문에 문제가 된다. 따라서 메틸아세테이트보다는 아세톤이 더 좋은 침탄제이다.

침탄분위기 제어와 관련된 반응은 (1)~(4)반응이다.



이때 carbon potential은 다음과 같다.

$$C_{g1} = \frac{P_{CH_4}}{P_{H_2}^2} \cdot \frac{K_1}{\gamma} \quad (5)$$

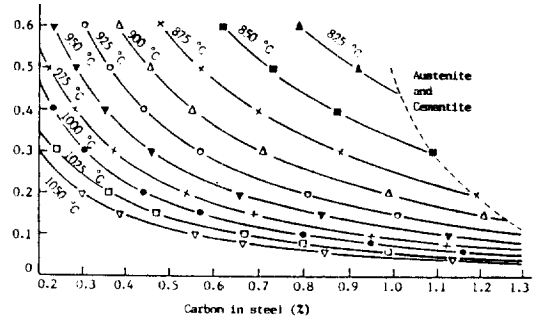


그림 2. 프로판 변성하였을 경우 로내 분위기가스 중의 CO₂양과 탄소농도 (C.P)의 관계

$$C_{g2} = \frac{P_{CO}^2 \cdot K_2}{P_{CO_2} \cdot \gamma} \quad (6)$$

$$C_{g3} = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2} \cdot K_3}{P_{H_2O} \cdot \gamma} \quad (7)$$

윗 식으로부터 언뜻 보기에는 세 가지 C.P.을 조절해야 하는 것 처럼 보인다. 그러나 실제적으로는 C_{g2}하나만을 조절하면 된다. 왜냐하면 (1)식은 반응속도가 매우 느리기 때문에 C_{g1}은 무시할 수 있으며 C_{g2}와 C_{g3}가 동일하기 때문이다. 따라서 C.P.은 %CO, % CO₂, 온도의 함수인데 이 관계를 좀더 자세히 알아보면 다음과 같다.

$$-\log K_2 = -\frac{8870}{T} + 9.060 \quad (8)$$

(6)식과 (8)식으로부터

$$C.P. = C_{g2} = \frac{P_{CO}^2 \cdot K_2}{P_{CO_2} \cdot \gamma} = \gamma^{-1} \cdot P_{CO}^2 \cdot P_{CO_2}^{-1} \cdot 10^{(8870/T - 9.06)} \quad (9)$$

단, γ : 활동도 상수

T : 절대온도(K)

A_s : 평형온도에서의 오스테나이트내 포화탄소량

이 관계를 도표로 표시하면 편리하다. 그러나 적주침탄분위기에 대한 자료가 부족하여 프로판 변성(10=32.1%), 천연가스 변성(CO=20%)의 경우를 조사하였다. 그림 2는 프로판 변성의 경우 CO₂양과 C.P.의 관계를 나타낸 것이다.

한편, 로점과 C.P.의 관계를 알아보면 다음과 같다. (2)반응과 (4)반응으로부터

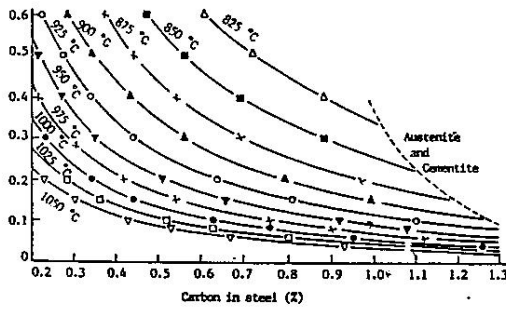


그림 3. 천연가스 변성하였을 경우 로내 분위기가스 중의 CO₂ 양과 탄소농도 (C.P)의 관계

$$K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}} \cdot a_c \quad (10)$$

$$K_4 = \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \quad (11)$$

$$K_2 \cdot K_4 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \cdot \frac{P_{H_2O} \cdot P_{CO}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} \cdot a_c = \frac{P_{H_2O} \cdot a_c}{P_{CO} \cdot P_{H_2}}$$

그런데 $-\log K_2 = \frac{-8870}{T} + 9.060$

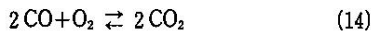
$\log K_4 = \frac{-1764}{T} + 1.627$

따라서 $C_{g2} = K_2 \cdot K_4 \cdot \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}} \cdot \frac{1}{\gamma}$
 $= P_{CO} \cdot P_{H_2} \cdot P_{H_2O}^{-1} \cdot 10^{(7106/T - 7.433)} \cdot \frac{1}{\gamma} \quad (12)$

$= A_5 \cdot P_{CO} \cdot P_{H_2} \cdot P_{H_2O}^{-1} \cdot 10^{(7106/T - 7.433)} \quad (13)$

이 관계를 프로판 변성한 경우와 천연가스 변성한 경우를 예로 들어 표시하면 각각 Fig. 4, Fig. 5과 같다.

로내의 C.P를 측정하기 위해 개발된 방법중 가장 최근에 개발된 방법은 Zirconia Sensor로 산소분압을 측정하므로써 간접적으로 C.P를 측정하는 방법인데, 이 방법은 다음 반응식,



에 의해 발생하는 미량의 산소를 측정하는데, 윗식과 (2)식에 의해 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$K_2 = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO}^2} \cdot a_c$$

$$K_{14} = \frac{P_{CO_2}}{P_{CO} \cdot P_{O_2}}$$

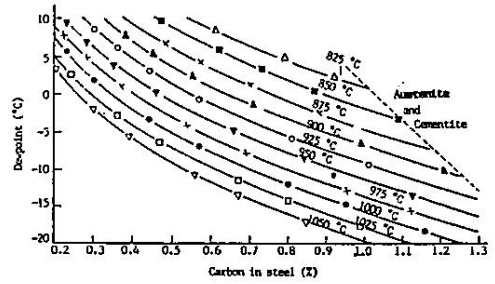


그림 4. 프로판 변성하였을 경우 로내 분위기가스 중의 이슬점과 탄소농도 (C.P)의 관계

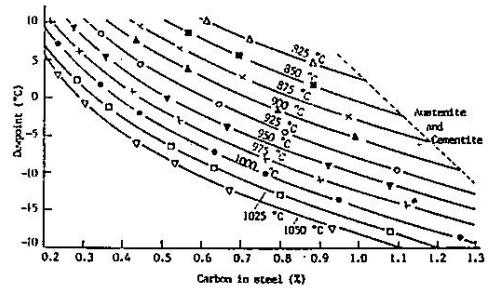


그림 5. 천연가스 변성하였을 경우 로내 분위기가스 중의 이슬점과 탄소농도 (C.P)의 관계

$$K_2 \cdot K_{14}^{-1/2} = \frac{P_{O_2}^{1/2}}{P_{CO}} \cdot a_c$$

따라서 C.P와 P_{O2}는 다음의 관계에 있다.

$$C.P = C_g = K_2 \cdot K_{35}^{-1/2} P_{CO} \cdot P_{O_2}^{1/2} \cdot \frac{1}{\gamma} \quad (15)$$

$$= A_3 K_2 \cdot K_{14}^{-1/2} \cdot P_{CO} \cdot P_{O_2}^{-1/2} \quad (16)$$

Zirconia식 산소 sensor의 원리도는 Fig. 6과 같으며 그 원리는 다음과 같다. Zirconia소자가 고온(600°C 이상)으로 가열되면 산소이온이 이동할 수 있는 고체 전해질이 된다. 이 성질을 이용하여 산소분압을 측정하는 것인데, Fig. 6에서와 같이 zirconia소자에 한 쌍의 전극을 연결하고 한 쪽은 대기분위기 (P_{O2}=0.21)쪽에 다른 한 쪽은 로분위기가 닿도록 하면 대기분위기 쪽의 산소분압이 로분위기의 산소분압보다 크기 때문에 대기 쪽으로 부터 로분위기쪽으로 산소이온이 이동한다. 이때 기전력(EMF)은 다음의 Nerst식으로 표시된다.

$$E = \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{P_{O_2}(A)}{P_{O_2}(S)} \approx 0.0496 T \cdot \log \frac{0.21}{P_{O_2}(S)} \quad (17)$$

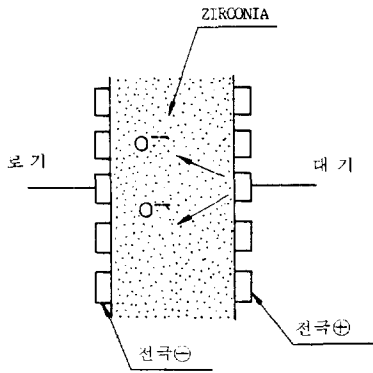


그림 6. 지르코니아 식 O₂센서의 도식도

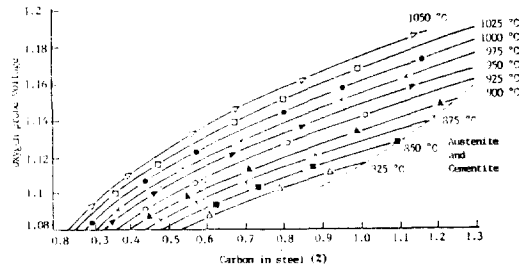


그림 7. 프로판 변성하였을 경우 로내 분위기가스중 산소분압과 탄소농도 (C.P)의 관계

단, E : 기전력 (EMF)

R : 기체상수

T : 절대온도 (K)

n : 이온정수

F : Faraday 정수

Po₂(A) : 대기중의 산소분압

Po₂(S) : 로내분위기 가스중의 산소분압

프로판 변성의 경우 EMF와 C.P의 관계는 Fig.7 과 같다.