

技術解説

적주식침탄법에 있어서의 메탄올 거동 Behavior of Methanol in Drip Feed Type Carburizing

최 문 성

삼천리열처리(주) 부산공장

I. 서 론

알코올 등의 유기액체를 주원료로 하고, 이것을 직접 로 내에 적주하였을때 발생하는 분해생성가스에 의한 강의 침탄법은 꽤 오래전부터 사용되어 왔다. 구미에 있어서 적주방법이라고 부르고 있는 이 침탄법은 종래의 흡열형 변성로를 사용하는 것과 비교하여, 변성로가 필요치 않아 사용이 간편하고, 표면탄소농도의 제어 정도가 비교적 높고, 또한 용이한 것 등 중소규모의 침탄처리법이라고 하여 재인식되고 있다.

본 침탄법은 사용되는 원료와 그 분해되는 반응으로부터 종래의 변성로법과 비교하여, 분위기가스조성, 로점과 표면탄소농도와의 관계, 각 처리온도에 의한 침탄성능 등에 있어서 많은 차이점이 있다. 본 고에서는 액체원료중에서 가장 기본이 되는 메탄올을 이용한 경우, 이것이 적주시에 분해 및 가스생성조건, 생성가스의 성질 및 침탄에 미치는 효과 등에 대하여 검토한 결과를 소개한 것이다.

II. 실험 방법

1. 실험에 사용한 강재 및 액체원료

탄소농도분석에 사용한 시료는 0.1mm, 폭 10mm, 길이 70mm의 장방형의 0.02% C 함유 극연강판이다. 또 침탄조직, 경도분포 및 그외의 침탄현상을 검토할 목적으로 사용한 시험편은 표 1과 같이 시판용의 탄소강, Cr-Mo 강 및 Ni-Cr 강의 3가지 강종이고, 모두 직경 12mm, 길이 25mm의 원통상으로 하였다.

액체원료에는 시약 1급 및 특급의 CH_3OH 를 사용하

고, 표면탄소농도의 제어 및 원료 메탄올의 순도가 침탄에 미치는 영향 등을 검토한 실험에는 물을 첨가한 $\text{CH}_3\text{OH} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 계를 실험으로 준비하였다.

2. 실험장치 및 실험방법

침탄실험에는 그림 1에 나타난 구조 및 유효내용적(200mm×200mm×230mm)을 가진 침탄로를 제작하였고, 이것에 원료액체의 유량제어 및 로내압을 조정하도록 유량계, 압력제어반, 전자변 등을 조합하여 사용하였다. 침탄반응시 분해 생성가스는 펌프에 의해 알노아 및 듀셀노점계를 사용하였고, 그 일부는 분석용 가스시료로 하여 채취하였다.

또 처리온도는 800°C, 850°C, 900°C, 950°C, 1000°C의 5단계로 하고, 처리시간은 강판시료 40분, 원통시료 60~180분, 적주량은 1.0~12.0 ml/min의 범위로 하였다.

3. 측정 및 분석조건

침탄과정에서 로내 및 실내의 로점측정은 주로 듀셀형 조절 기록노점계로 연속 측정하였고, 별도로 알노아노점계를 사용하여 듀셀 검지부의 시간적 변화의 보정 및 고노점(高露點)시에 측정하였다. 분해생성가스조성의 분석

표 1. 시험편의 화학조성(wt%)

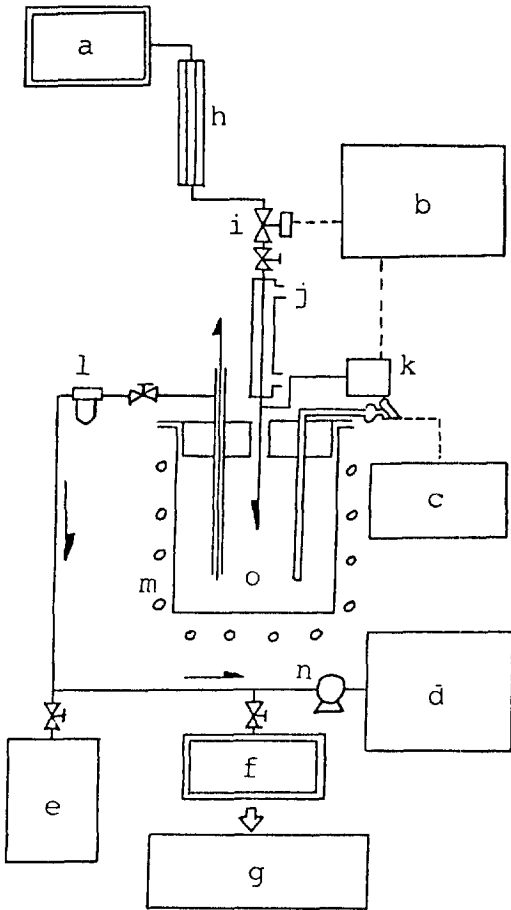
구분	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
0.02% C 강	0.02	—	—	—	0.019	—	—	—
S15CK	0.13	0.20	0.49	0.014	0.017	—	—	—
SCM21	0.15	0.25	0.74	0.018	0.013	1.09	0.19	—
SNC21	0.14	0.25	0.52	0.012	0.012	0.36	—	2.23

은 일단 가스를 채취한 후, 가스크로메타그래프(가스着色版)를 이용하고, 각 성분에 대하여 절대검량선법(絶對檢量線法)에 의해 분석하였다. 이때의 분석조건은 표 2와 같다.

또 탄소농도분석은 연소용량법(燃燒容量法)에 의하여 분석하였고, 그외에 현미경 및 미소경도기에 의한 침탄층의 현미경 조직 및 경도분포를 관찰하였다.

표 2. 가스크로메타그래프의 분석조건

가스조성	캐리어 가스	칼럼	캐리어 가스량 (ml/min)
H ₂	N ₂	몰러·러시브 (Molecular sieve) 13×1.5 m	30
CO ₂	He	실리카 겔 1.5 m	60
O ₂ , N ₂ , CH ₄ , CO	He	몰레큘러 시브 (Molecular sieve) 13×2.25 m	40



- a. 액체
- b. 압력조절계
- c. 고온계
- d. 듀셀노점계 (Dewcel dew pointer)
- e. 알노아노점계 (Alnor dew pointer)
- f. 샘플가스
- g. 가스크로메타그래프 (gas chromatograph)
- h. 유량계
- i. 조정밸브
- j. 수냉단
- k. 압력변환계
- l. 필터
- m. 히타
- n. 펌프
- o. 로(furnace)

그림 1. 실험장치의 가스유량 개요도

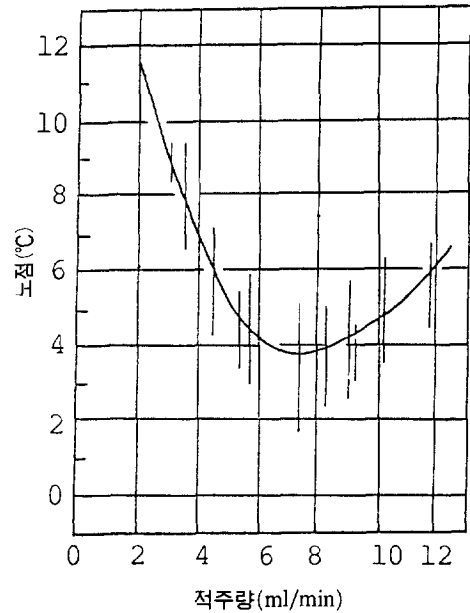


그림 2. 900°C에서의 각 적주량에 대한 노점과의 관계

III. 실험 결과

1. 적주량과 생성가스의 거동 및 침탄성

먼저, 시험로의 성능을 확인할 목적으로 적주량과 분해 생성가스의 거동 및 침탄에 미치는 영향에 대하여 조사하였다. 즉 처리온도 900°C의 경우 메탄올의 적주량과 분해 생성가스의 노점과의 관계는 그림 2와 같이 적주량의 증가에 따라 저하하고, 약 7~9 ml/min에서 최저치를 나타낸다. 또 그림중의 종선은 측정중의 노점의 폭을 나타낸 것이다.

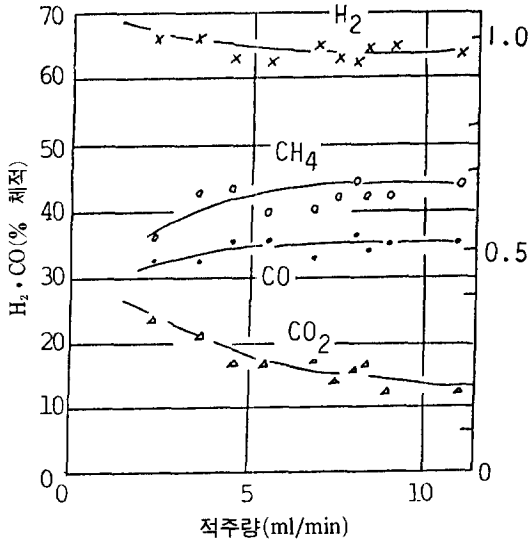


그림 3. 900°C에서의 각 적주량에 대한 가스조성과의 관계

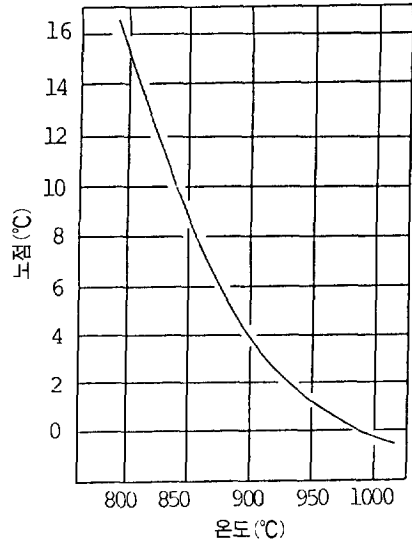


그림 5. 각 온도에서의 노점

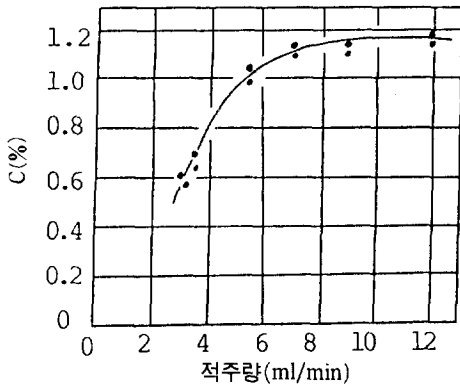


그림 4. 900°C에서 적주량과 탄소농도와의 관계

같은 조건에서, 적주량과 분해생성가스조성과의 관계에 대하여는 그림 3과 같은 결과를 얻었다. 즉 H₂ 및 CO₂는 적주량을 많이 넣으면 약간 감소하고, 역으로 CO 및 CH₄는 점점 증가하는 경향이 있지만 그 어느 쪽도 적주량 7~9 ml/min 부근에서는 대개 일정한 값을 나타내었다. 그림 4의 적주량과 표면탄소농도와의 관계에서와 같이 이 경우도 메탄올 적주량이 7~9 ml/min 일때 대개 안정한 상태에 도달하는 것을 알 수가 있다. 이러한 결과로부터, 본 실험에 사용된 것과 같은 유효내용적을 가진 실험로에 있어서 듀셀노점계에 유입된 시료가스가 비교적 다량인데도 불구하고, 로내에 있어서는 충분히 침탄반응을 하여 발생된 가스가 존재하고 있다는 것을 알았다. 다시 말하면

듀셀노점 측정계에는 예비실험의 결과에서 약 4 l/min의 가수량이 필요하나, 이것은 적주량 2.4 ml/min에 상당하고, 이 가스는 직접 침탄반응에 관계하지 않는다고 생각된다. 이상과 같은 분해생성가스의 로점, 가스조성 및 표면탄소농도의 실험결과 등으로부터, 실험용 침탄로에 있어서 적주량은 7~8 ml/min가 적당하다고 판단되므로 이후 이것을 기준으로 하여 실험하였다. 보통 이 값은 공업적 또는 경제적 견지에서 볼때 또는 엔리치조작, 로의 성능 등으로부터 상당한 차이가 있다고 생각된다.

2. 각 처리온도에 있어서의 생성가스의 거동

각 처리온도에 있어서 메탄올의 분해생성가스의 로점 측정결과를 그림 5에, 또 생성가스조성을 그림 6에 각각 도시하였다. 즉 생성가스의 로점은 온도상승에 따라 하강하고, 850°C에 있어서는 로점이 8°C전후이지만 1000°C에 있어서는 0°C부근까지 처하한다. 또 생성가스조성의 온도상승에 대한 거동에서 H₂는 64%로 대개 일정하고, CO는 34%에서 조금 증가하는 경향이보인다. 그렇지만 처리온도가 850°C에서 1000°C로 상승함에 따라 CH₄는 0.9%에서 0.6%로, CO₂는 0.9%에서 0.1%로 각각 감소하는 등의 거동이 확인되었다. 이와같은 현상으로부터 총괄적으로 보면, 분해반응은 온도상승에 따라 진행되고 있다고 추정된다.

3. 메탄올·물 혼합계에 대하여

상기한 카본포텐셜을 가진 분위기의 생성, 슈팅방지,

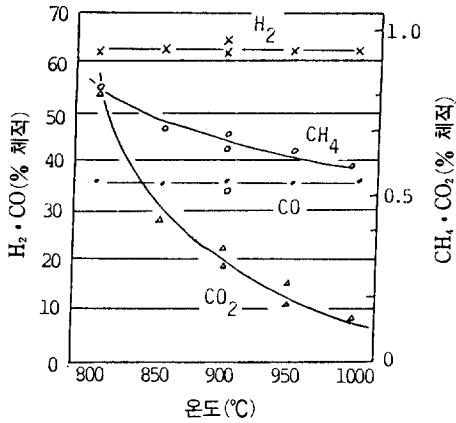


그림 6. 각 온도에서의 가스조성

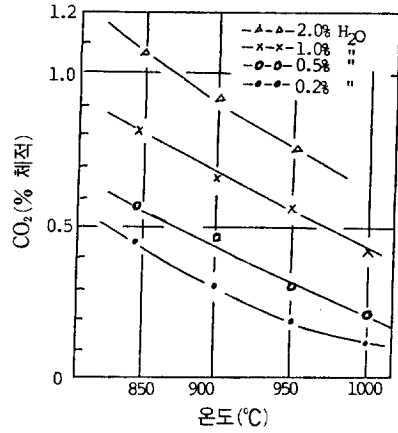


그림 8. 각 온도에서 CH₃OH · H₂O 혼합계로 부터 분해생성된 CO₂%

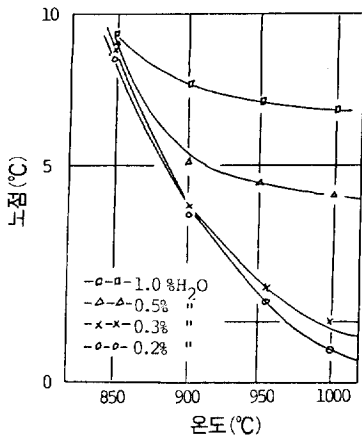


그림 7. 각 온도에서 CH₃OH · H₂O 혼합계의 분해생성가스의 노점

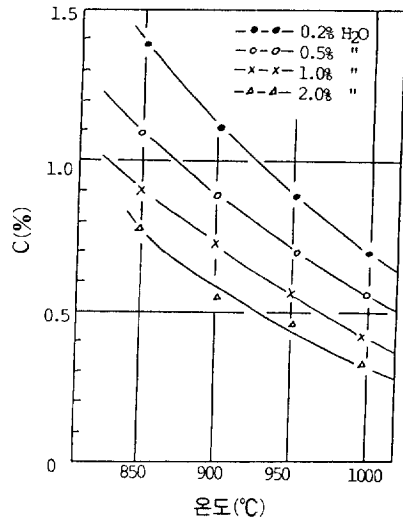


그림 9. 각 온도에서의 CH₃OH · H₂O 혼합계로부터 대기압과 평형을 이루는 감의 표면탄소농도

원료 알코올의 순도가 침탄에 미치는 영향 등의 검토를 목적으로 메탄올에 물을 혼합한 계에 대하여 실험하였다. 즉, CH₃OH · H₂O 계는 특급 CH₃OH(수분함유량 0.2%)에 0.2~3.0% 범위의 물을 가한 것을 비중측정에 의해 수분량을 확인한 후 실험하였다. 그림 7은 CH₃OH · H₂O 혼합계의 분해생성가스의 로점측정결과를 도시하였다. 그림중에 각 측정점은 그림 2와 5에 도시한 것과 같은 측정치의 평균값으로 하였다. 그리고 CH₃OH · H₂O 계의 생성가스는 수분함유량에 의해 비교적 구분이 용이한 가스성분이라고 생각된다. CO₂에 대하여 분석한 결과를 그림 8에 도시하였다. 또 생성가스에 의하여 처리하였을 때 표면탄소농도의 분석결과를 그림 9에 도시하였다. 이러한 결과에서 메탄올에 물을 혼합한 계로부터 각기 다른 표면

탄소농도를 가지는 분위기를 얻을 수가 있다.

4. 현미경조직 관찰 및 경도측정결과에 대하여

현미경에 의한 조직의 검토는 본 침탄법에 의해서 얻어진 침탄조직중에, 종래의 방법에 의한 것과 차이가 있는지 없는지를 알아 보기 위하여 실시한 것이다. 사진 1은 침탄조직의 한 예로써, 메탄올 단독의 분해생성가스에 의하여 1시간 침탄처리를 하고, 이것을 N₂가스중에서 서냉한 시료의 현미경조직사진이다. 이 결과로부터, 본 실험을 통하여 침탄조직 및 침탄깊이에 대한 차이가 없음을 알

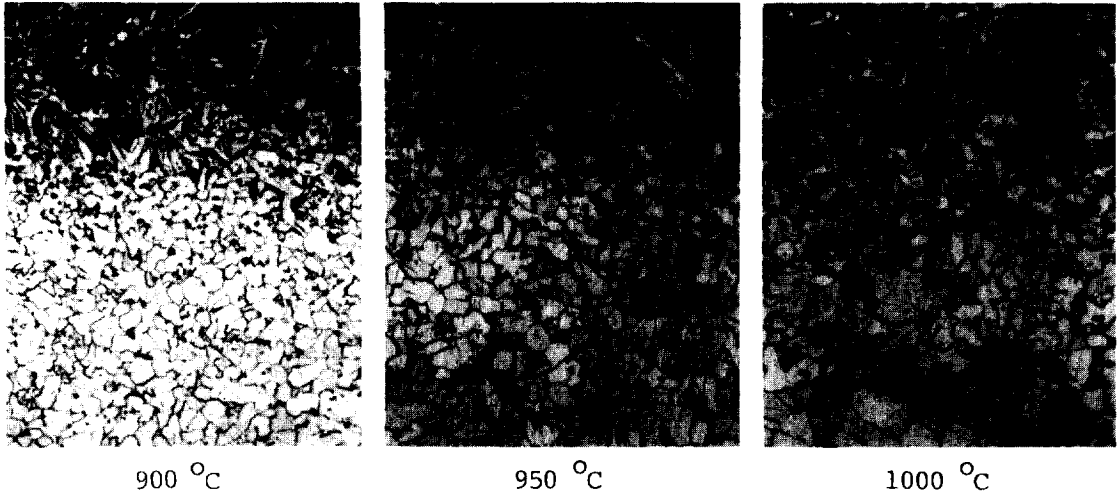


사진 1. 각 온도에서의 1시간 침탄된 S15K의 조직(×100)

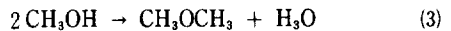
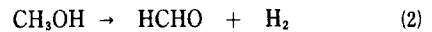
표 3. 각 시험편의 열처리 조건

시료	퀵칭	템퍼링
S 15 CK	900°C Oil 800°C Water	180°C 60 min
SCM 21	880°C Oil 820°C Oil	
SNC 21	880°C Oil 780°C Water	

IV. 고찰

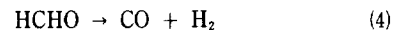
1. 메탄올의 분해반응에 대하여

본 침탄법에 사용되는 유기액체의 고온에서의 분해반응은 일반적으로 대단히 복잡하며, 메탄올의 경우에는 다음의 각 반응이 일어난다고 생각된다.



(1)식의 반응은 메탄올합성의 역반응이고, 합성에 사용된 촉매에 의해 촉진된다.

(2)식은 200°C~300°C로 가열된 구리 또는 산화아연 등에 메탄올을 통과시킨 경우, 흡열반응이 일어나고, 또 400°C 이상에서는 생성된 포름알데히드는 (4)식에 의하여 CO와 H₂로 분해된다.



(3)식의 반응은 메탄올의 증기를 알루미늄나위의 350°C에서 통과시켰을 때 일어나는 것으로써, 420~550°C에서 다음과 같이 분해된다.



(1)식의 평형상수를 토마스(Thomas) 및 포타스티

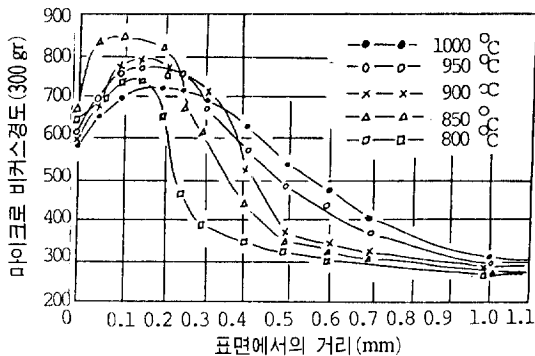


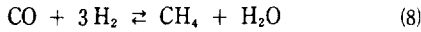
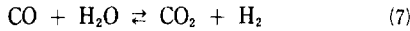
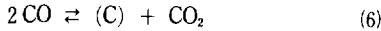
그림 10. 각 온도에서의 경도분포

수 있다. 또 상기와 같은 조건으로 1시간 침탄처리를 행한 강재 시료에 대하여 표 3에 나타낸 것과 같이 1차 퀵칭 및 2차 퀵칭, 템퍼링을 한 후, 침탄층의 경도분포를 측정할 것이지만 그림 10에서 볼 수 있듯이 이것에 대해서도 특히 문제가 되는 점은 없었다.

표 4. 각 온도에서의 분해된 CH₃OH의 평형상수

온도(°C)	800	850	900	950	1000
평형상수	9.14 ×10 ⁹	1.55 ×10 ¹⁰	2.50 ×10 ¹⁰	3.73 ×10 ¹⁰	5.84 ×10 ¹⁰

(Portalski) 데이터에 의해 산출하면 표 4와 같다. 즉 메탄을 분해시에는 전술한 (1), (2) 및 (3)식중에 (1)식에 의해 분해가 된다고 생각한다. 더욱이 분해생성된 가스는 2차적으로 다음과 같은 가스성분 상호간의 반응을 일으키고, 실험적으로 얻어진 가스조성은 이들 반응의 최종적인 결과로 생각하는 것이 타당하다.



2. 생성가스조성에 대하여

메탄을 분해생성가스에 노점 및 가스조성에 대하여 실험적 결과는 그림 2, 3, 5 및 6 등에 나타났지만, 이러한 것을 중심으로 하여 시험하였다. 먼저, 노점에 대하여 실험치와 이론치를 비교 검토하기 위하여 이론치는 평형상수를 해리스실험식을 이용하여, 전술한 수성가스반응 (7)식으로부터 구하였다.

$$K_7 = \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2O}}{P_{CO_2} \cdot P_{H_2}} = \frac{(CO)(H_2O)}{(CO_2)(H_2)} \quad (9)$$

$$\log K_7 = 3175/T + 1.627 \quad (10)$$

(10)식의 T를 랭킨스케일(°F+459.7)로 하고, 각 온도에 있어서 평형상수를 구하고, 이것과 실험적으로 얻어진 가스조성을 (9)식에 대입한 결과를 표 5에 나타내었다. 표 5에서의 노점의 실험치와 이론치와의 차이가 나는 원인은 반응속도, 원료 메탄올의 순도, 노의 성능 등에 의한 것으로 생각할 수 있다.

다음에는 생성가스에 대하여 이론적인 평형탄소농도를 계산에 의해 구하였다. 전술한 (6)식의 브도아드(Boudouard)반응에 있어서 평형관계는 다음과 같다.

표 5. 실험치와 이론치와의 노점비교

온도(°C)	800	850	900	950	1000
노점(°C)	실험치	9.3	3.7	1.0	0.0
	이론치	12	4.5	0.0	-1.8
					-4.3

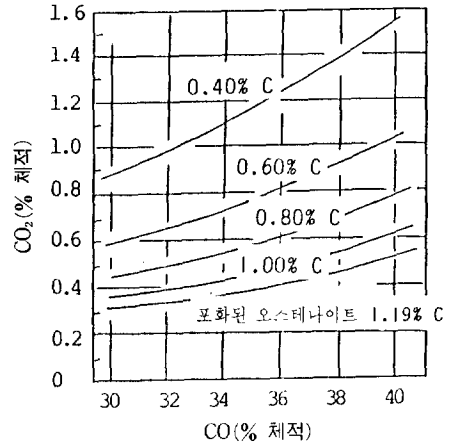


그림 11. 900°C에서 강의 탄소농도와 평형을 이루는 CO와 CO₂%

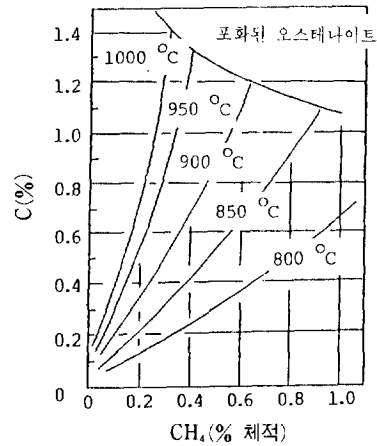
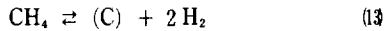


그림 12. 강에서 각 온도에 따른 CH₄와 C%와의 관계

$$K_6 = \frac{P_{CO}^2}{P_{CO_2} \cdot a} \quad (11)$$

$$\log K_6 = -15966/T + 9.060 \quad (12)$$

(11)식에 나타난 a는 활량 또는 포화도라고 부르고, 가열온도에 있어서 포화탄소농도에 대한 평형탄소농도의 비로써 표시한다. 그리고 각 온도에 있어서 평형상수를 (12)식으로부터 구하고, 이것을 CO량 및 평형탄소농도와 같이 (11)식에 의하여 이것에 평형하는 CO₂량을 구하였다. 이 결과의 한 예로 하여 900°C의 경우를 그림 11에 도시하였다. 또 H₂·CH₄혼합가스의 평형탄소농도에 대하여는 같은 조건으로 (13), (14) 및 (15)식에 의해 구하였고, 그 결과를 그림 12에 도시하였다.



$$K_{13} = P_{\text{CH}_4} / P_{\text{H}_2}^2 \cdot a \quad (14)$$

$$\log K_{13} = 8370/T - 5.770 \quad (15)$$

이상과 같이 본 침탄법에 있어서 생성가스의 조성과 그림 11 및 그림 12를 비교 검토한 결과에서 메탄올의 분해 생성가스의 침탄성은 이론적으로도 확인되었다.

V. 총 괄

메탄올을 적주하고, 그 분해생성가스로부터 침탄처리에 대한 생성가스의 거동 및 침탄성을 검토한 결과를 요약하면,

(1) 일정한 처리온도에 있어서 메탄올의 적주량이 증가

함에 따라서, 분해생성가스의 노점은 낮아지고, 본 실험장치의 경우 7~9 ml/min 일때 최소값을 나타낸다. 생성가스조성 및 퍼처리 강제의 표면탄소농도에 있어서도, 같은 적주량으로 안정한 상태를 얻는다.

(2) 메탄올 단독의 분해생성가스에 있어서도, 침탄조건에 따라 표면탄소농도 0.8%이상의 침탄이 가능하다.

(3) 메탄올에 물을 혼합한 계는 800°C~900°C의 비교적 낮은 처리온도에서의 슈팅방지 및 각기 다른 표면탄소농도를 가지는 분위기생성이 가능하다.

(4) 본 침탄법의 생성가스에 있어서도, 노점 및 특성의 가스성분(CO₂, CH₄)에 의한 표면탄소농도 조절이 가능하다.