

연소합성법에 의한 Plasma-arc Deposit용 Cr_3C_2 합성 및 특성에 관한 연구

장윤식 · 윤정아 · 이윤복 · 박성수 · 김인술* · 박홍채 · 오기동
부산대학교 무기재료공학과
*포항산업과학연구원
(1996년 9월 30일 접수)

Synthesis and Characterization of Cr_3C_2 for Plasma-arc Deposit by Combustion Synthesis Process

Y.S. Jang, C.A. Yoon, Y.B. Lee, S.S. Park, I.S. Kim*, H.C. Park and K.D. Oh
Dept. of Inorg. Mater. Eng., Pusan National University
*Research Institute of Industrial Science & Technology
(Received September 30, 1996)

요 약

Cr_2O_3 , Al, 및 흑연 분말을 출발물질로 하여, 연소합성법으로 반응식 $3Cr_2O_3 + 4C + 6Al \rightarrow 2Cr_3C_2 + 3Al_2O_3$ 에 의해 Cr_3C_2 합성을 시도하였다. 합성은 Ar 2 atm 분위기 하에서 행해졌으며, 주생성물과 부생성물이 각각 괴상과 슬라그의 형태로 생성되었다. XRD 분석결과 주생성물은 Cr_3C_2 와 Cr_7C_3 의 혼합물이며, 부생성물은 $\alpha-Al_2O_3$ 이었다. SEM 사진결과 주생성물은 잘 발달된 침상모양이었다. 주생성물을 -270 mesh로 분쇄한 후 2.5 wt% 탄소를 첨가하여 1200°C, 3 hr 진공열처리 한 결과, 단일상의 Cr_3C_2 를 얻을 수 있었다. 9~50 μm 으로 분급한 단일상의 Cr_3C_2 분말은 유동도가 66으로서 plasma-arc deposit용 용사재료로서 사용 가능할 것으로 사료된다.

ABSTRACT

Using Cr_2O_3 , Al and graphite powders as starting materials, Cr_3C_2 was synthesized by combustion synthesis process, according to the following reaction: $3Cr_2O_3 + 4C + 6Al \rightarrow 2Cr_3C_2 + 3Al_2O_3$. The synthesis was conducted at 2 atm in an argon atmosphere. In this study, main-product was monolithic phase of Cr_3C_2/Cr_7C_3 mixture and sub-product was slag state of $\alpha-Al_2O_3$. Single phase of Cr_3C_2 was obtained when crushed main-product was heat-treated at 1200°C for 3h in vacuum state with addition of 2.5 wt% C. The obtained Cr_3C_2 powder can be used as plasma-arc deposit material because the flowability index of powder with the size of 9~50 μm was 66.

Key words: Cr_3C_2 , Combustion synthesis process.

1. 서 론

세라믹스는 고온에서의 내열 및 단열기능, 내침식기능, 습동면에서의 내마모기능, 윤활기능 등의 우수한 특성을 가지고 있다. 이러한 특성으로 인하여 내열성, 내마모성, 내부식성 등 특수한 성질이 요구되는 기계 부품 등의 재료 손상을 방지하기 위해 세라믹스 특히 고융점 물질을 부품에 코팅하여 사용하고 있으며, 이 응용분야는 항공, 조선, 전기, 핵공학 등 첨단 산업분야를 포함한 산업계 전반에 걸쳐 있다. 세라믹스계 코팅재료는 낮은 열전도

성, 상대적으로 고온 환경에서 우수한 열팽창계수, 열적 안정성 등이 요구된다. 코팅의 한 방법으로 용사법이 사용되고 있는데, 이때 사용하는 용사재료 분말은 우수한 유동성이 요구된다¹⁻³⁾.

틴화크롬(Cr_3C_2)은 고경도, 고융점, 내마모성, 고온에서 내산화성 및 내화학성이 우수하고, 특히 열팽창계수가 철강재료의 열팽창계수와 비슷하여 부착성이 우수해서 용사재료로서 널리 사용되고 있다^{4,5)}. 일반적인 탄화크롬 합성에는 다른 전이금속 탄화물과 마찬가지로 주로 고상-고상법이 사용되고 있다. 이 합성법은 대량 생산이 가

능하지만, 장시간 고온에서 열처리하여야 하므로 많은 에너지가 소요될 뿐만 아니라 분쇄시 불순물혼입 등의 문제점이 있다.

최근, 탄화물, 질화물, 규화물, 붕화물 등의 비산화물계 및 금속간 화합물을 합성하는 방법으로 널리 이용되고 있는 연소합성법은 반응물의 반응열을 이용하여 단시간 내에 2000°C 이상의 고온에서 물질을 합성하는 방법이며, 이 방법으로 합성된 물질은 순도가 높고, 또한 급격한 냉각속도로 인하여 합성물에 비교적 많은 결함을 가지고 있기 때문에 반응성이 우수하며 분쇄도 용이하다^{6,7)}.

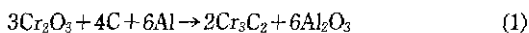
탄화크롬에는 Cr₂₃C₆, Cr₇C₃, 및 Cr₃C₂의 3가지 상이 존재하는데, 제조방법에 따라 합성되는 주생성물 상이 다르다. Kosolapova⁸⁾는 수소분위기에서 산화크롬(Cr₂O₃)과 탄소를 고상-고상법으로 합성하여, 1300°C이하 반응온도에서 Cr₇C₃을, 1600°C이상의 반응온도에서 Cr₃C₂을 주생성물로 얻었다고 발표했다. A.G. Merzhanov 등⁹⁾은 CrO₃, C, Al를 사용하여 반응분위압을 변화시키면서 연소합성한 결과, 분위압이 1기압인 경우는 Cr₃C₂, Cr₇C₃, C을, 2000기압인 경우는 Cr₃C₂을 얻었다고 발표했다. Subrahmanyam¹⁰⁾은 Cr₂O₃, C, Mg를 사용하여 연소합성하여 산 처리한 생성물에 과량의 탄소를 첨가하여 진공 열처리한 결과 고순도 Cr₃C₂ 미분체를 얻었다고 보고했다.

본 연구에서는 Cr₂O₃, Al, 흑연 분말을 출발 물질로하여 저압분위기에서 연소합성법으로 plasma-arc deposit용 Cr₃C₂ 합성을 시도하였다.

2. 실험방법

출발물질로는 Cr₂O₃ 분말(Fluka사, 99%, 평균입경 1.33 μm), 흑연(Kanto사, 평균입경 13.6 μm, 이후 C로 표현함)와 환원제로는 환원력이 클 뿐만 아니라 산화 반응열이 큰 금속 Al 분말(고순도 화학연구소, 99%, 평균입경 7.8 μm)을 사용하였다.

Cr₂O₃ 및 C량은 Cr-C 상태도(Fig. 1)에 의거하여 Cr₃C₂ 상이 생성되는 C/Cr 몰 비를 기준으로 삼아 C/Cr 몰 비가 0.53, 0.67, 0.80 되게끔 취하고, 또한 환원제인 Al량은 아래의 총괄 반응식 (1)을 근거로 하여 화학양론적으로 취하여 시료를 조합하였다.



조합된 시료를 에틸알코올을 분산매로 하여 균일 혼합한 후 건조하여 -140 mesh로 과립화하였다. 과립화한 시료 450~500g를 흑연도가나(50 mm dia.×110 mmh.)

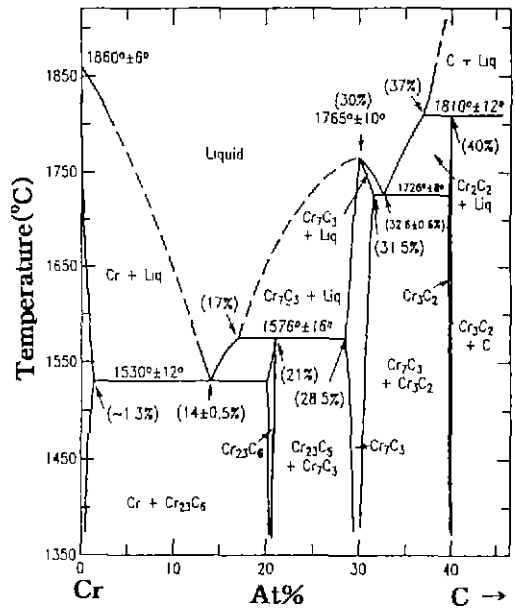


Fig. 1. Phase diagram of Cr-Cr₃C₂ system¹¹⁾.

에 tapping으로 충전한 후, 자체 제작한 연소합성 장치에 넣고 연소반응시켰다. 반응 전 반응기를 진공처리 한 후, 알곤 가스를 2기압 되게끔 주입하고 30°C/min로 가열하여 열폭발반응을 유도하였다. 이때 점화개시온도는 900°C 전후이었다.

탄소 첨가에 따른 열처리 효과를 조사하기 위하여 열폭발법으로 합성한 피상의 복합체를 진동밀을 사용하여 -270 mesh로 분쇄하고, 분쇄 분말에 대하여 탄소량을 각각 0, 2.5, 5.0 wt%를 첨가한 후, 900~1300°C, 3 시간 진공열처리하였고, 이 때 승온속도는 4°C/min이었다. 진공 열처리된 분말을 마노 유발을 이용하여 분쇄한 후, 분급기(Turbo-Classifer TC-15N)를 사용하여 9.0~50.0 μm로 입도 분리를 행하였다.

합성물의 결정상 분석에는 X-선회절분석기(D/max-IIA, Rigaku사제)를 사용하였으며, 이때 사용한 X선은 40 kV~20 mA의 graphite monochromator로 단색광한 CuK_α선이었다. 합성물 표면의 미세조직은 주사형 전자현미경(JMS-5400)을 사용하여 관찰하였다.

분급된 합성분말의 특성을 조사하기 위해 밀도는 multi pycnometer(Quanta Chrome사제)로, 입도 분포는 입도 분석기(Mastersizer S Ver. 2.14, Malvern Instruments 사제)로, 입자의 유동도는 powder tester(Hosokawa Micron사제)로 측정하였다.

또한, 단일상으로 얻어진 Cr₃C₂ 분말을 1000 kg/cm³로

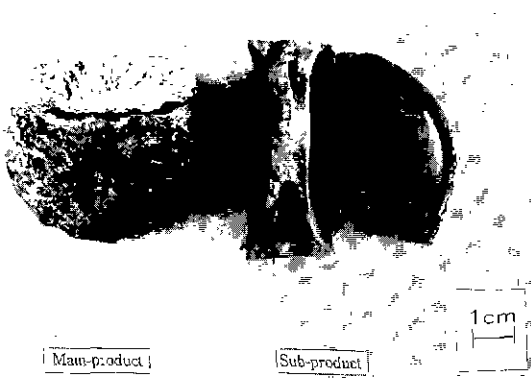


Fig. 2. Photographs of synthesized products.

일축가압하고 3000 kg/cm²의 정수압으로 15×15×60 mm 크기로 성형한 후 GPS로에서 1500°C로 소결하여 얻은 시편의 열팽창계수는 dilatometer(Anter사제, Model Workhorse III)을 사용하여 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 합성물의 특성

연소합성 결과물의 형상을 보기 위해, C/Cr=0.67(몰 비)이 되게끔 조합한 시료의 연소반응 결과물의 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에서 보는바와 같이 주생성물(탄화크롬계)인 용융상과 부생성물(알루미나계)인 슬라그상의 분리가 뚜렷했으며, 이는 합성과정 중의 연소온도가 생성물들의 용점보다 높아 생성물들이 응고될 때에 그 비중 차에 의해 탄화크롬계 화합물과 α-Al₂O₃으로 분리되었다고 추론된다.

주생성물인 용융상의 결정모양을 관찰하기 위해 촬영한, C/Cr=0.53, 0.67(몰 비)이 되게끔 조합한 시료의 합성물의 용융상의 SEM 사진을 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 두 경우 모두 침상결정이 매우 잘 발달되어 있다.

합성물 중에서 용융상의 상을 확인하기 위해 행한 X선회절분석 결과를 Fig. 4에 나타내었다. C/Cr=0.53, 0.67(몰 비)이 되게끔 조합한 시료의 합성물에서는 Cr₃C₂ 및 Cr₇C₃ 회절피크만이 관찰되었고, 예상되는 다른 생성물인 Cr₂₃C₇, Cr₄C, Al₂O₃ 및 출발물질인 Cr₂O₃, 흑연, Al의 미반응물은 관찰되지 않았다. C/Cr=0.80(몰 비)이 되게끔 조합한 시료의 합성물에서는 주생성물인 Cr₃C₂과 Cr₇C₃을 비롯하여 부생성물인 α-Al₂O₃ 및 미반응의 흑연 피크만 관찰되었고, 그 외 상은 확인되지 않았다. 생성물 중 슬라그 부분의 X선회절분석 결과, C/Cr=0.53, 0.67(몰

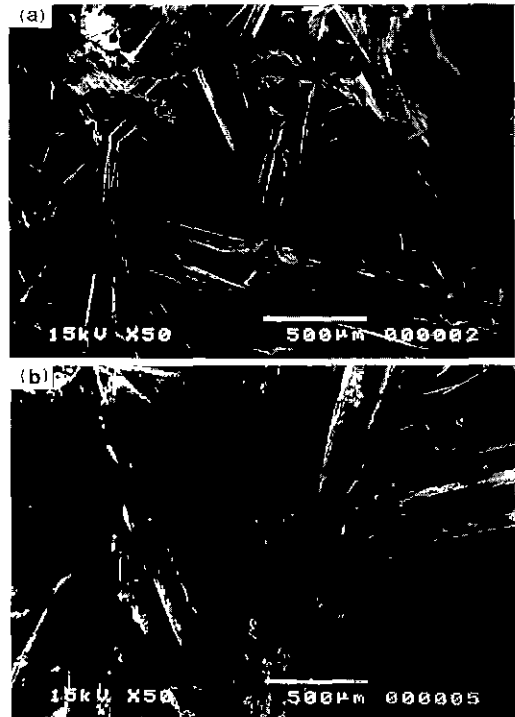


Fig. 3. SEM photographs of synthesized products. (a) C/Cr=0.53, (b) C/Cr=0.67 (mole ratio)

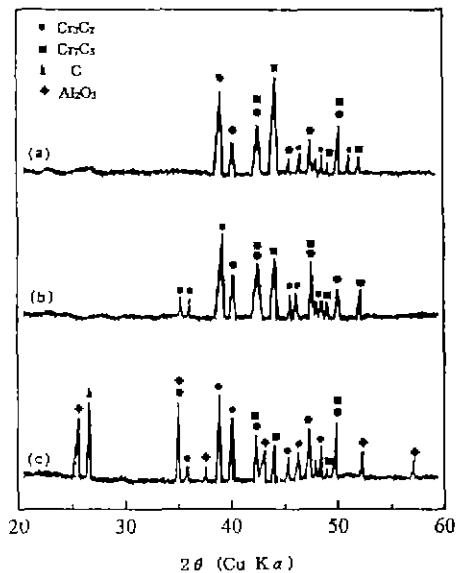


Fig. 4. XRD patterns of synthesized products. (a) Cr₂O₃ : C : Al=3.0 : 3.2 : 6.0 (C/Cr=0.53), (b) Cr₂O₂ : C : Al=3.0 : 4.0 : 6.0 (C/Cr=0.67), (c) Cr₂O₂ : C : Al=3.0 : 4.8 : 6.0 (C/Cr=0.80) (mole ratio)

비)이 되게끔 조합한 시료인 경우는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상만이, C/Cr=0.80(몰 비)이 되게끔 조합한 시료인 경우는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 을 비롯하여 주생성물인 Cr_3C_2 , Cr_7C_3 및 미반응물의 흑연상이 관찰되었다¹²⁾. Subrahmanyam¹⁰⁾은 Cr_2O_3 , C, Mg를 사용하여 연소 합성하여 얻어진 탄화크롬계 생성물 상이 Cr_7C_3 만을 얻었는데 반하여 본 연구에서는 Cr_3C_2 및 Cr_7C_3 상 얻어진 것은 환원제로 Al을 사용한 경우(이론단열온도 6500K⁶⁾)가 Mg를 사용한 경우(3000K¹⁰⁾) 보다 연소온도가 높음에 기인한다고 생각된다.

C/Cr=0.67(몰 비)이 되게끔 조합한 시료의 합성물의 용융상의 EDS분석 결과, Cr성분 이외의 환원제로 사용한 Al 및 Si, Fe성분 만이 미량 검출되었고, 또한 원자흡광분석결과, Cr함량이 78%로 이는 Cr_3C_2 의 이론함량 86.7% 및 Cr_7C_3 의 이론함량 91.0%에 미치지 않으므로, 합성물의 용융상에는 유리 탄소가 존재한다고 추정된다.

흑연 함유량이 증가할수록 $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}_7\text{C}_3$ 회절피크 비가 증가하는 경향을 나타내므로, 흑연 함유량을 증가시키면 저압분위기에서 연소합성법으로 순도가 높은 Cr_3C_2 를 얻을 수 있을 것으로 생각되나 Fig. 4(c)에서 알 수 있는 것처럼 주생성물과 부생성물의 분리가 잘 안 되므로, 순도가 높은 Cr_3C_2 을 얻기 위해서는 상분리가 잘되는 조성으로 생성된 용융상을 Subrahmanyam이 행한 것처럼 열처리하여야만 할 것으로 생각된다.

3.2. 열처리효과

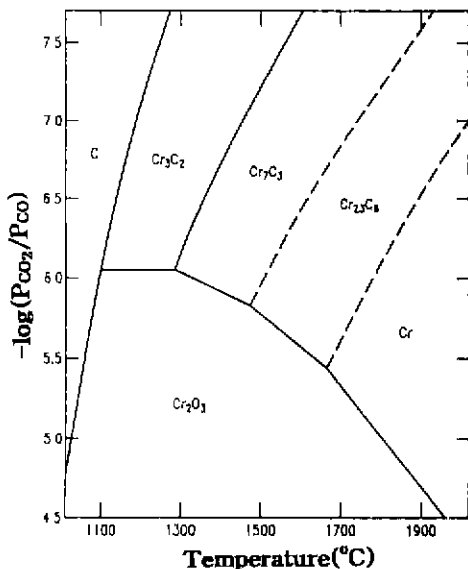


Fig. 5. Equilibrium phase diagram of system Cr-C-O, calculated¹¹⁾.

Subrahmanyam의 보문¹⁰⁾ 및 Fig. 5에 의거하여 C/Cr=0.67(몰 비)이 되게끔 조합한 시료의 탄화크롬계 합성물인 용융상을 -270 mesh로 분쇄한 분말을 900~1300°C, 3시간 진공 열처리한 것의 XRD분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. Cr_3C_2 회절피크 강도는 열처리온도가 높아짐에 따라 증가하여 1200°C에서 최대가 된 후 감소하는 경향을 나타내고 있으며, Cr_7C_3 회절피크 강도는 열처리온도가 높아짐에 따라 감소하여 1200°C에서 최저가 된 후 증가하는 경향을 나타내고 있으며, 900~1100°C로 열처리한 경우는 열처리 전에 관찰되지 않았던 Cr_2O_3 이 관찰되었다.

Fig. 6의 분석 결과 열처리온도로 적합하다고 판단된 1200°C에서, C/Cr=0.67(몰 비)이 되게끔 조합한 시료의 탄화크롬계 합성물을 피상상태 및 -270 mesh로 분쇄한 분말에 0.0, 2.5, 5.0 wt%의 탄소를 과잉 첨가하여 3시간 진공열처리한 것의 XRD 분석결과를 Fig. 7에 나타내었

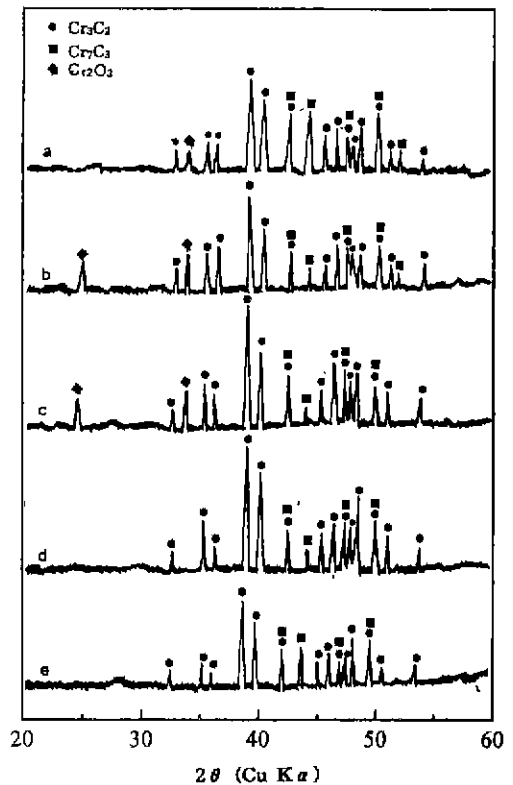


Fig. 6. XRD patterns of synthesized products with the batch composition of C/Cr=0.67 (mole ratio) after heat-treatment at various temperatures. (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C

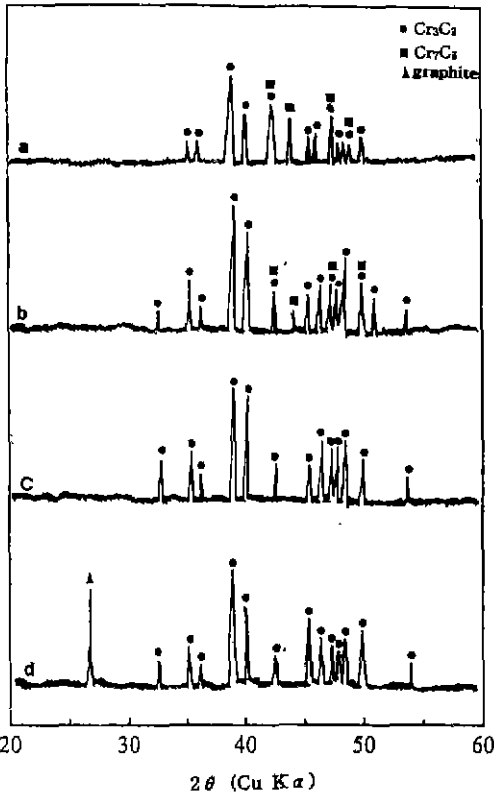


Fig. 7. XRD patterns of synthesized products after heat-treatment at 1200°C for 3h. (a) not ground product, (b) ground powder, (c) ground powder with excess carbon (2.5 w%), (d) ground powder with excess carbon (5.0 w%).

다. 피상 상태 그대로 열처리한 경우(a)는 열처리 전과 열처리 후에 있어서 회절피크의 변화가 거의 없었고, -270 mesh로 분쇄한 분말을 그대로 열처리한 경우(b)는 열처리 전 보다 상변화는 없었으나 Cr₃C₂/Cr₇C₃ 회절피크 강도 비가 증가하였다. 한편 탄소를 과잉(2.5 wt%)으로 첨가한 경우(c)는 Cr₃C₂ 회절피크만 관찰되었고, 과잉탄소(5.0 wt%)를 첨가한 경우(d)는 Cr₃C₂ 및 미반응의 흑연 회절피크가 관찰되었다.

과잉탄소를 첨가한 후, 열처리 과정에서 열처리 온도에 따른 상변화를 관찰하기 위해, 2.5 wt%의 과잉탄소를 첨가하여 열처리한 것의 XRD분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. 900°C에서는 첨가물인 흑연상을 비롯하여 탄소를 첨가하지 않은 경우 관찰된 Cr₃C₂, Cr₇C₃ 및 이들이 산화되어 생성된 Cr₂O₃ 상이 관찰되었다. 1000~1100°C에서는 900°C처럼 Cr₃C₂, Cr₇C₃, Cr₂O₃, 흑연상이 관찰되었지만, Cr₂O₃, 흑연상의 회절피크 강도는 거의 변함

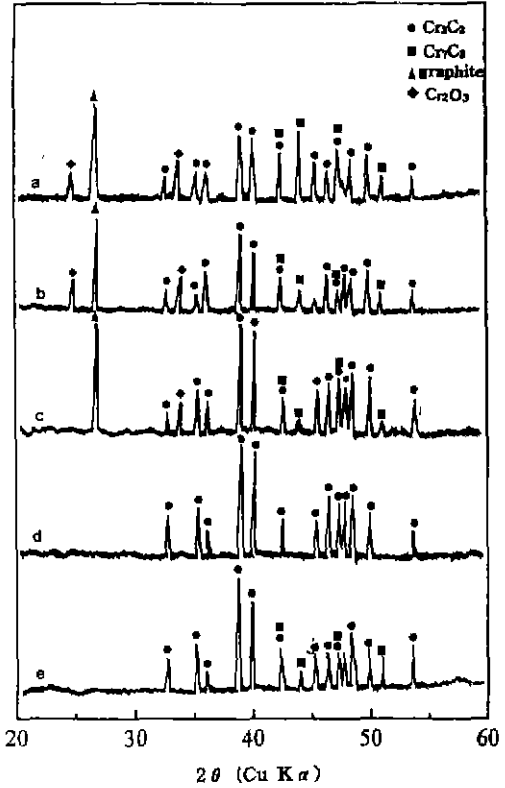


Fig. 8. XRD patterns of synthesized products with the batch composition of C/Cr=0.67 (mole ratio) and excess carbon (2.5 wt%) after heat-treatment at various temperatures. (a) 900°C, (b)1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C

없지만, Cr₃C₂/Cr₇C₃, 회절피크 강도비는 열처리온도가 높아짐에 따라 증가하였다. 1200°C에서는 Cr₇C₃, Cr₂O₃, 흑연상은 관찰되지 않고 Cr₃C₂상 회절피크 만이 관찰되었다. 1300°C에서는 Cr₃C₂ 및 1200°C에서 사라진 Cr₇C₃ 상이 다시 관찰되었다.

한편 1200~1600K에서 (2)식의 자유에너지 변화(ΔG)는 1087~1590 J이다.¹³⁾



이상의 사실로부터 고찰하여 보면, 열처리 중 Cr₇C₃ 상이 Cr₃C₂상으로 변화하는 이유는, 식 (2)에 의한 것이 아니라, 분쇄 분말표면에 흡착 또는 분위기 중에 잔존하는 산소에 의해 생성된 산화크롬과 CO 및 CO₂ 가스와의 첨가 및 유리 탄소를 구성된 Cr-C-O계¹⁴⁾로 인한 것으로 예측된다. 추후 이 부분에 대해서 보다 정밀한 분석을

Table 1. Characteristics of Synthesized Cr₃C₂

Characteristics	Measured value
Density	6.57 g/cm ³
Thermal expansion coefficient	10.548×10 ⁻³ /°C (-700°C)
Lattice parameter	a=5.5232 b=11.4790 c=2.8290

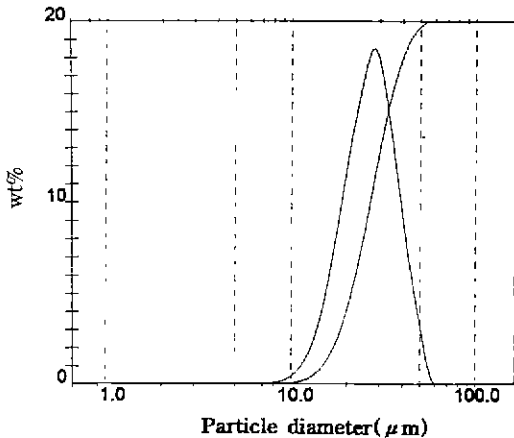


Fig. 9. Particle size distribution of classified powders.

통하여 검토가 되어야 할 것으로 생각된다.

3.3. 분급 분말의 제 특성

C/Cr=0.67(몰 비)이 되게끔 조합한 시료의 탄화크롬계 합성물을 -270 mesh로 분쇄한 분말에 2.5 w% 과잉탄소를 첨가하여 1200°C, 3시간 열처리하여 얻은 단일상의 Cr₃C₂ 분말의 제특성을 측정하여 Table 1에 나타내었다. 1200°C, 3시간 열처리하여 얻은 단일상의 Cr₃C₂ 분말을 용사재료로 사용하기 위해 9.0~50.0 μm으로 분급한 분말의 입도분석 결과는 Fig. 9에 나타내었고, 또한 powder tester로 측정한 유동도는 66이었다.

본 실험에서 얻어진 단일상의 Cr₃C₂ 분말을 실험방법에서 기술한 방법으로 제조한 소결체의 열팽창계수가 10.548×10⁻³/°C(-700°C)로 철강재료의 열팽창계수와 비슷하며, 9.0~50.0 μm으로 분급한 분말의 평균입경은 27.7 μm로 입도분포가 균일하며, 또한 분급된 분말의 유동도가 66으로서 이는 용사재료 분말에 있어서 요구되는 유동도 25보다 높으므로 plasma-arc deposit용 분말로 적합할 것으로 사료된다.³⁾

4. 결 론

Cr₂O₃, 흑연, 및 Al 분말을 출발물질로 하여, 알곤 2기압 하에서 열폭법으로 탄화크롬을 합성한 후 열처리하여 얻어진 결과는 아래와 같다.

1. 합성물은 비중 차에 의해서 용융상과 슬라그상으로 분리되었으며, 흑연 함량이 증가할수록 분리가 잘 일어나지 않았다.
2. 용융상은 Cr₃C₂와 Cr₇C₃상의 복합물이었다.
3. Cr₂O₃ : C : Al=3 : 4 : 6(몰 비)으로 합성물의 용융상을 분쇄하여 과잉의 흑연분말(2.5 wt%)을 혼합하여 진공로에서 1200°C로 열처리 한 결과 단일상의 Cr₃C₂ 분말을 얻을 수 있었다.
4. 열처리 중 Cr₇C₃상이 Cr₃C₂상으로 전이하는 이유는 분쇄 분말표면에 흡착 또는 분위기 중에 잔존하는 산소의해 생성된 산화크롬과 CO 및 CO₂ 가스 및 첨가 및 유리 탄소로 구성된 Cr-C-O계로 인한 것으로 예측된다.
5. 단일상으로 얻어진 Cr₃C₂의 열팽창 계수는 10.548×10⁻³/°C(-700°C)이며, 또한 9~50 μm으로 분급한 Cr₃C₂ 분말의 유동도가 66이므로 plasma-arc deposit용 분말로 적합할 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 1995년 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의해 이루어진 것으로 관계자 여러분께 감사드립니다.

REFERENCES

1. S. Amada, G.N. Heintze, S. Uematsu and T. Senda, "Thermal Spraying," *Ceramics Japan*, **25**, 205-208 (1990)
2. H. 하마즈, "플라즈마에 의한 코팅," 사이언스 1988년, 11월호, 84-91.
3. 日本産業技術振興協會, "セラミックス코팅技術의開發動向及び新産業分野への利用動向に 關する調査研究," 1985년 3월.
4. 渡邊 保, "船用 シリンダライナとピストンリング의 摩耗," 日本機關學會誌, **24**, 382-388 (1989).
5. E.K. Storms, "The Refractory Carbides," 102-121, Academic Press, New York-London, 1967.
6. Z.A. Munir and U. Anselmi-Tamburini, "Self-Propagating Exothermic Reactions: The Synthesis of High-Temperature Materials by Combustion," *Mat. Sci. Rep.*, **3**, 277-365 (1989).

7. J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar, "Review Self-Propagating High-Temperature Synthesis," *J. of Mater. Sci.*, **27**, 6249-6273 (1992).
8. T.Ya. Kosolapova, "Carbides," Plenum Press, New York-London, (1971).
9. A.G. Merzhanov, V.I. Jukhvid, I.P. Borovinskaya and F.I. Dobovitsky, UK Pat. 1497025 (1978).
10. J. Subrahmanyam and S. Subba Rao, "Preparation of Chromium Carbide by Self Propagating High Temperature Synthesis," *Metals Materials and Processes*, **4**, 287-294 (1991).
11. Anna E. McHale, "Phase Diagrams for Ceramists, Volume X," No. 8934, 9069. The American Ceramic Society, (1994).
12. JCPDS No. 6-504(Cr_2O_3), 10-173($-\text{Al}_2\text{O}_3$), 11-550(Cr_7C_3), 26-1076(graphite), 35-804(Cr_3C_2).
13. Ihsan Barin, "Thermochemical Data of Pure Substances," 209-211, 423-424, VCH, (1989).
14. W.F. Chu and A. Rahmel, "The Conversion of Chromium Oxide to Chromium Carbide," *Oxidation of Metals*, **15**, 331-337 (1981).