

Fe-C 공정 온도 고정점의 용융 특성에 대한 연구

김용규[†] · 양인석 · 감기술

Study on the melting characteristics of the Fe-C eutectic temperature fixed-point

Yong-Gyoo Kim[†], Inseok Yang, and Kee Sool Gam

Abstract

A Fe-C eutectic cell for thermocouple calibration was manufactured and tested to investigate its phase transition characteristics in the thermocouple thermometry. It was observed that the freezing plateaus were strongly affected by the freeze-inducing temperature T_f . In case of the melting process, the melting plateau was influenced by the previous thermal history. As T_f in the previous freezing was lower, the melting plateau became lower with a temperature dependence as small as $-0.0015\text{ }^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$. Therefore, it was found that the freeze-inducing temperature should be fixed to obtain a reproducible phase transition temperature in the melting. After fixing T_f , the melting process was examined and it was found that long and flat melting plateau was obtained within a reproducibility of about $\pm 0.01\text{ }^\circ\text{C}$. Based on the observed results, it was recommended that Fe-C eutectic temperature be best realized for the melting process with a melt-inducing temperature of $+3\text{ }^\circ\text{C}$ above the expected liquidus temperature after freezing at $-5\text{ }^\circ\text{C}$ below the solidus temperature.

Key Words : Fe-C eutectic, fixed-point, thermocouple calibration

1. 서 론

금속-탄소(M-C) 공정계 고정점은 국제온도준급-1990에서 정의된 구리 응고점 이상의 온도영역에서 다양한 합금조성을 바탕으로 많은 종류가 연구 개발되었다^[1]. 금속-탄소 고정점은 표준복사온도계의 내삽온도준급을 정밀하게 실현시킬 수 있으며, 또한 접촉식 온도계인 열전대의 온도준급 부여시에도 정확성을 향상시킬 수 있는 등의 장점을 가지고 있다^[2]. 따라서 넓은 온도 범위에서 다양한 금속-탄소 고정점 셀을 확보하게 되면 열전대 교정의 정확성을 향상시킬 수 있다.

현재까지 연구 개발된 금속-탄소 고정점 중 Fe-C 시스템은 구리 응고점보다 약 $70\text{ }^\circ\text{C}$ 정도 높은 온도에 위치하고 있다^[1]. 이 온도는 구리 응고점과 이미 국내에서 연구, 발표된 Co-C 용융점^[2] 사이에 존재하게 되어

열전대의 고정점 교정시 내삽곡선의 정확도를 평가할 수 있는 정보를 제공하여 줄 수 있다. 따라서 이 연구에서는 금속-탄소 공정계 고정점 연구의 일환으로 Fe-C 고정점 셀을 제작한 후 다수의 용융과 응고 과정을 반복시켜 고정점으로서의 상변화 특성을 조사하였다. 이를 바탕으로 Fe-C 시스템을 사용하여 온도고정점을 실현시킬 때 최적의 실현조건을 제시하고자 하였다.

2. 실험 방법

그림 1은 Fe-C 고정점 셀을 실현시키기 위하여 설계된 흑연도가니 및 온도계 우물의 개요도이다. Fe-C 합금을 제작할 때에는 이미 보고된 Co-C 시스템의 흑연도가니와 마찬가지로^[3] 도가니를 이중으로 제작하여 셀의 파손에 따른 용탕의 흘러내림 효과를 방지하고자 하였다. 이것은 일련의 사전 연구시에 발생한 지속적인 셀의 파손 경험을 바탕으로 설계된 것이다. 외각 도가니 외경 및 길이를 각각 41 mm 와 115 mm 로 설계하여 기 개발된 다른 합금계의 셀 크기와 유사하게 디자인하였다^[2]. 반면 내부 도가니의 내경을 감소시킴으로써

한국표준과학연구원 기술표준부 온도/광도그룹 (Temperature/Optics Metrology Group, Division of Physical Metrology, Korea Research Institute of Standards and Science (KRIS))

[†]Corresponding author: dragon@kriss.re.kr
(Received : March 7, 2006, Accepted : May 3, 2006)

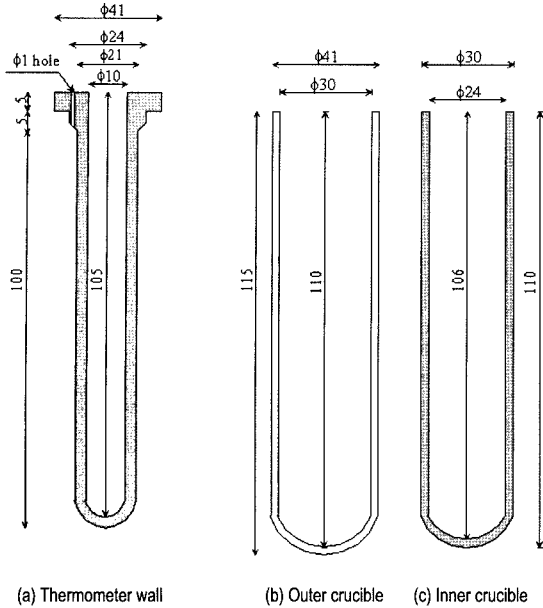


그림 1. Fe-C 공정셀 제작을 위한 흑연 도가니 설계 개요도
 Fig. 1. Schematic design of the graphite crucible for the Fe-C eutectic cell.

전체적인 내부 용적을 감소시켜 장입되는 금속의 양을 적게 하고자 하였다. 이는 금속층의 두께를 감소시켜 고체상태의 금속이 가열되거나 냉각될 때 발생하는 팽창스트레스의 크기를 줄이고, 이를 통해 셀의 기계적 안정도를 높이기 위해서이다. 전체적으로 금속-탄소 합금층의 두께가 약 1.5 mm 정도 되도록 하였으며, 장입되는 합금의 부피는 11.0 cm³가 된다. 실험에 사용된 그라파이트는 일본 TOKAI Carbon의 G348(ash 함량 S형, 최대 20 ppm) 모델이었다. 제작된 그라파이트 부품은 1000 °C에서 수 시간 진공 열처리하여 제품 내에 함유되어 있을 각종 불순물들을 제거하였다.

실험에 사용된 Fe(순도 99.998 %) 및 C(99.9995 %) 분말은 Johnson Matthey사에서 구입하였다. 셀 제조 과정은 Co-C의 경우와 동일하게 하였다^[2]. Fe-C 공정점 온도변화 특성 측정에 사용된 열전대는 공기 중에서 매우 안정적이며, 정확도가 높은 Pt/Pd 열전대였다. 측정에 사용된 열전대는 통상의 방법으로 준비되었으며, 전 실험기간동안 동일한 열전대를 사용하여 측정하였다. 열전대의 삽입깊이는 모든 실험에서 동일한 깊이를 유지하여 열전대의 불균질성에 의한 열기전력의 삽입깊이 효과를 배제하였다. 제작된 셀을 이용한 Fe-C 공정합금의 용융 및 응고점 실험은 참고문헌^[4]에서 기술된 바와 같은 칸탈 수퍼 열선을 사용한 수직형 전기

로에서 실시하였다. 열전대의 기준접점으로 통상적인 물+얼음 혼합물을 사용하였으며, Agilent 3458A 멀티미터를 이용하여 기전력을 측정하였다. 이 연구에서 모든 고정점 실험은 각각의 설정조건에서 각각 3회씩 반복 측정하였으며, 용융기전력의 결정은 평탄부의 변곡점에서 취하였으며, 응고기전력은 평탄부에서 최대값을 이용하여 결정하였다.

3. 결과 및 고찰

본 논문에서는 Fe-C 공정점의 응고 및 용융 특성을 응고유도온도와 용융유도온도 및 이전의 냉각 이력에 대하여 어떻게 영향을 받는지에 대한 연구를 수행하였다. 용융유도온도 T_m 은 고체를 용해시키기 위하여 전기로의 온도를 용융온도에 비해 높게 설정한 온도를 의미하며, 응고유도온도 T_f 는 반대로 액체를 응고시키기 위하여 응고온도에 비해 낮게 설정한 온도차이를 의미한다. 본 연구의 데이터를 간단히 요약하면 다음과 같다.

- (1) 이전의 냉각 이력을 전혀 제어하지 않은 상태에서 응고유도온도에 따른 응고 특성 변화 및 용융유도온도에 따른 용융 특성 변화 (그림 2, 3; 표 1)
- (2) 이전 냉각 이력을 변화시켰을 때 일정한 용융유도온도에서 용융 특성 변화 (그림 4; 표 2)
- (3) 이전 냉각 이력을 일정하게 유지하고 용융유도온도를 변화시켰을 때 용융 특성 변화 (그림 5, 6; 표 3)

그림 2와 3은 통상적인 방법으로 실험시킨 Fe-C 셀의 용융 및 응고곡선이다. 이 실험에서 용융유도온도는

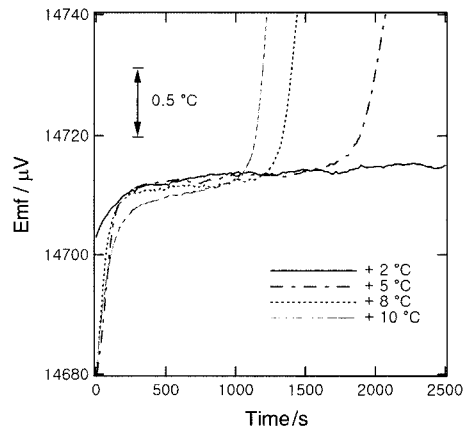


그림 2. 전기로 용융유도온도에 따른 Fe-C 공정셀의 용융 곡선
 Fig. 2. Melting curves of Fe-C eutectic cell with the furnace set temperature.

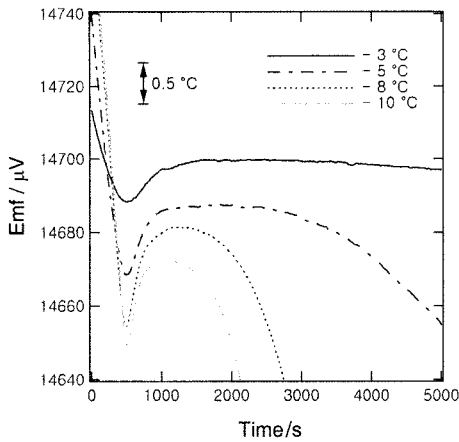


그림 3. 전기로 응고유도온도에 따른 Fe-C 공정셀의 응고 곡선
 Fig. 3. Freezing curves of Fe-C eutectic cell with the furnace set temperature.

각각 +2 °C, +5 °C, +8 °C, +10 °C로 설정하였으며, 응고유도온도는 약 -3 °C, -5 °C, -8 °C, -10 °C 낮게 설정하였다. 용융반응이 완료되어 셀의 온도가 안정화되면 전기로 온도를 1 °C/min의 속도로 하강시켜 응고가 일어나도록 하였다. 응고곡선은 전형적인 과냉각에 따른 온도하강 후 회복에 의한 온도상승 거동을 보여주고 있으며, 일정기간 평탄부를 보여준 다음 점차 온도가 감소하여 완전히 응고가 완료되는 것을 잘 보여주고 있다. 용융 곡선의 경우 용융유도온도가 낮을수록 긴 평탄부를 보여주고 있으나, 평탄부 기전력의 상대적인 크기는 설정조건에 따라 서로 다른 값을 보여주어 일관성이 결여된 것으로 판단되었다. 응고 곡선에서는 응고유도온도가 높을수록 긴 평탄부와 상대적으로 높

은 기전력을 보여주고 있다.

표 1에 각각의 조건에서 얻은 용융 및 응고평탄부의 기전력과 그 평균값 등을 나타내었다. 특히 응고유도온도에 따른 평탄부 기전력의 변화거동이 용융에 비하여 매우 뚜렷이 나타나고 있어 Fe-C 합금의 응고 곡선은 설정온도에 매우 큰 영향을 받고 있음을 알 수 있다. 응고온도의 설정온도 의존성을 응고설정온도의 단위 변화 당 열전대 지시 온도의 변화로 정의할 때 약 -0.18 °C/°C로 평가되어 매우 크다는 것을 알 수 있었다. 또한 응고평탄부의 재현성이 용융에 비해 좋지 않게 나타나고 있어 용융기전력을 이용하여 온도를 측정하는 것이 유리하다는 것을 확인할 수 있었다. 응고 평탄부의 설정온도 의존성은 Co-C나 Ni-C와 같은 다른 금속-탄소 고정점 시스템에서도 음의 기울기를 보여주고 있어 그 변화 거동이 유사함을 알 수 있었다⁵⁾.

Sasajima 등은 Fe-C의 용융 곡선이 이전 냉각 이력에 의해 영향을 받는다는 결과를 보고한 바 있다⁶⁾. 그들은 냉각속도가 빠를수록 용융기전력이 낮아지며, 또한 고체로 변한 뒤 유지되고 있는 온도 및 유지 시간 역시 용융곡선에 영향을 미친다고 보고 하였다. 결국 그림 2와 3에서 볼 수 있는 용융 평탄부의 일관성 없는 변화는 이전 냉각 조건에 영향을 받았기 때문인 것으로 추정되었다.

응고 시의 조건에 따른 용융평탄부의 변화를 체계적으로 조사하기 위하여 응고과정을 일정하게 조절한 뒤 일정한 설정온도에서 용융곡선의 변화 양상을 살펴보고자 하였다. 그림 4는 응고유도온도를 각각 -3 °C, -35 °C, -70 °C로 설정하여 응고를 시킨 뒤 설정온도 +5 °C에서 용융시켜 얻은 용융평탄부의 예이다. 이때 응고가 완전히 종료된 후 고체상태에서 유지되는 시간을 최소화하기 위하여 셀 내의 온도가 응고유도온도에

표 1. 각기 다른 T_m 및 T_f 에서 실현된 Fe-C 공정셀의 용융/응고 기전력
 Table 1. Melting and freezing electromotive force of Fe-C eutectic cell at different T_m and T_f

State	$T_m/T_f/°C$	emf's from three runs/ μV			Average emf/ μV	Standard deviation/ μV
Melting	+2	14712.2	14713.9	14714.0	14713.4	1.0
	+5	14709.1	14708.8	14713.3	14710.4	2.5
	+8	14712.0	14711.8	14710.7	14711.5	0.7
	+10	14709.8	14710.4	14710.7	14710.3	0.5
Freezing	-3	14700.1	14698.6	14699.5	14699.4	0.8
	-5	14687.6	14686.7	14691.8	14688.7	2.8
	-8	14678.3	14681.5	14679.9	14679.9	2.2
	-10	14669.1	14672.1	14673.4	14671.6	2.2

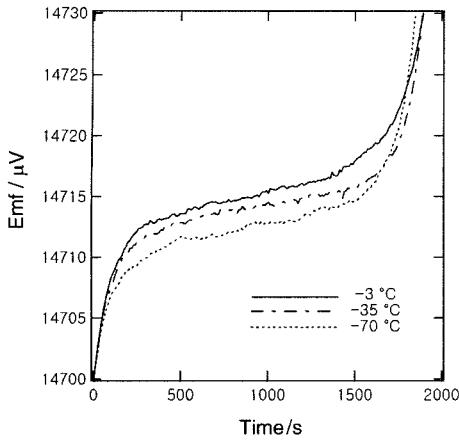


그림 4. 각각의 응고유도온도에서 응고시킨 후 용융유도 온도를 +5°C로 설정하여 얻은 용융 곡선
 Fig. 4. Melting curves of Fe-C when $T_m = +5^\circ\text{C}$ after freezing at each set temperature.

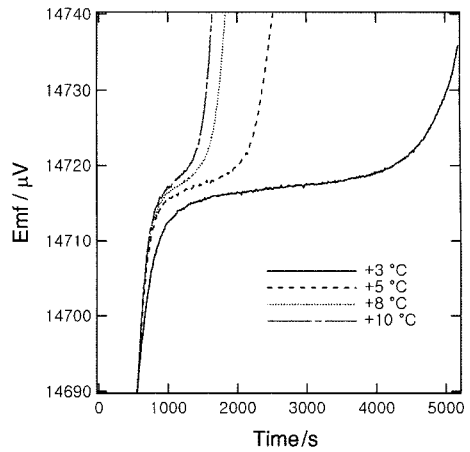


그림 5. 응고유도온도를 -5°C로 고정시킨 후 각각의 용융 유도온도에서 얻은 용융 곡선
 Fig. 5. Melting curves of Fe-C at each melt-inducing temperatures after freezing at $T_f = -5^\circ\text{C}$.

표 2. 각각의 응고 유도온도에서 응고된 후 +5°C의 용융유도온도에서 얻은 용융 기전력
 Table 2. Melting emf's at $T_m = +5^\circ\text{C}$ after freezing at each freeze-inducing temperature

$T_f / ^\circ\text{C}$	emf's from three runs/ μV			Average emf/ μV	Standard deviation/ μV
	1st run	2nd run	3rd run		
-3	14715.1	14716.1	14716.5	14715.9	0.7
-35	14714.0	14714.5	14714.8	14714.4	0.4
-70	14712.7	14713.9	14714.5	14713.7	0.9

도달하면 즉시 용융유도온도로 전기로의 온도를 상승시켜 용융이 일어나도록 하였다. 이 때 전기로의 상승 속도는 $1.0^\circ\text{C}/\text{min}$ 으로 일정하게 유지하였다. 표 2는 각각의 조건에서 얻은 용융 기전력을 나타낸 것이다. 결과를 살펴보면 용융에 걸리는 시간이 비슷함에도 불구하고 응고유도온도가 낮을수록 낮은 용융 기전력을 보여주고 있으며, 그 차이가 분명히 나타나고 있음을 알 수 있다. 평탄부 재현성은 평균적으로 약 $\pm 0.03^\circ\text{C}$ 정도로 평가되었다. 응고유도온도에 따른 용융 기전력의 변화를 단위 응고유도온도 변화 당 기전력 변화로 정의했을 때 $-0.03 \mu\text{V}/^\circ\text{C}$ 로 계산되었으며, 이는 단위 응고유도온도 변화 당 열전대 지시 온도 변화로 환산할 경우 $-0.0015^\circ\text{C}/^\circ\text{C}$ 가 된다. 이러한 변화는 Sasajima 등이 언급한 바와 같이 이전의 냉각이력의 상이함에 의해 Fe-C의 용융 거동이 영향을 받았기 때문인 것으로 판단된다. 따라서 일관성 있는 용융 곡선을 얻기 위해서는 냉각 조건을 일정하게 조절해야 함을 알 수 있었다.

그림 5는 응고온도를 -5°C 로 일정하게 유지시킨 뒤

용융유도온도를 각각 달리하였을 때 얻은 용융 기전력의 변화곡선이다. 각각의 용융 곡선은 응고가 완료되어 셀 내의 온도가 전기로 설정온도에 도달하였을 때 즉시 온도를 $1^\circ\text{C}/\text{min}$ 의 속도로 상승시켜 얻은 결과이다. 결과에서 알 수 있듯이 용융 설정온도가 낮을수록 길고 뚜렷한 용융 평탄부를 얻을 수 있었다. 또한 평탄부의 기울기가 용융온도에 따라 점차 커지고 있어 외부 온도에 따라 평탄부의 형태가 영향을 받고 있음을 알 수 있었다. $+3^\circ\text{C}$ 설정조건에서 충분히 길고 안정적인 평탄부를 얻을 수 있어서 다수의 열전대를 교정할 경우 이 온도조건을 이용하는 것이 좋을 것으로 판단되었다.

그림 6에 용융유도온도에 따른 용융평탄부 기전력의 변화를 나타내었다. 그림의 오차막대는 평탄부 기전력의 표준편차를 나타낸다. 표 3은 각 용융유도온도에서 얻은 평탄부 기전력 및 평균값을 정리하여 나타낸 것이다. 결과를 살펴보면 작은 크기이지만 용융유도온도가 클수록 평탄부 기전력이 증가하는 경향을 보여주고 있으며, 이것은 Co-C나 Ni-C 시스템에서 관찰된 용융

표 3. -5°C 의 응고유도온도에서 응고시킨 후 각각의 용융유도온도에서 얻은 용융 기전력
 Table 3. Melting emf's at each melt-inducing temperature after freezing at $T_f = -5^{\circ}\text{C}$.

$T_m/^{\circ}\text{C}$	emf's from three runs/ μV			Average emf/ μV	Standard deviation/ μV
	1st run	2nd run	3rd run		
+3	14717.2	14717.2	14717.3	14717.2	0.1
+5	14717.1	14717.6	14717.2	14717.3	0.3
+8	14717.6	14717.3	14717.3	14717.4	0.2
+10	14717.5	14717.6	14717.8	14717.6	0.2

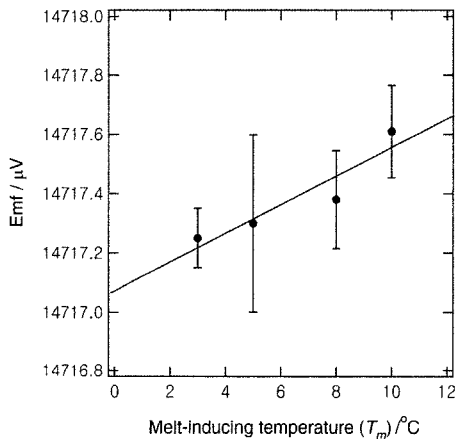


그림 6. 용융유도온도에 따른 용융 평탄부 기전력의 변화
 Fig. 6. Variation of the melting plateau emf with the melt-inducing temperature.

평탄부의 온도 의존성 결과와 일치하는 거동이다^[5]. 용융평탄부의 재현성은 약 $\pm 0.2 \mu\text{V} (\pm 0.01^{\circ}\text{C})$ 로 향상되어 안정적인 용융점을 실현시킬 수 있음을 알 수 있었다. 그리고 응고조건을 일정하게 유지한 뒤 용융 평탄부를 얻을 때 설정온도 의존성을 앞서서와 유사하게 용융설정온도의 단위 변화 당 기전력이 변화로 정의하면 약 $+0.05 \mu\text{V}/^{\circ}\text{C} (+0.002^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C})$ 로 계산되었다. 이와 같이 용융온도의 설정온도 의존성이 크지 않기 때문에 Fe-C 합금을 이용하여 용융 평탄부를 얻을 경우 용융 설정온도의 선택폭이 넓다는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

Fe-C 공정합금을 이용하여 온도고정점 셀을 제작한 후 용융 및 응고 특성을 살펴보았다. 이 합금의 응고특성은 설정온도에 매우 크게 영향을 받는 것으로 나타났다. 그 의존성은 약 $-0.18^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$ 로 평가되었다. 그리고 용융 곡선은 이전의 냉각이력에 의해 영향을 받으며, 응고 유도온도가 낮을수록 낮은 용융온도를 보여

주었다. 응고온도를 일정하게 하여 동일한 응고 과정을 거치게 한 후 용융 유도온도를 변화시키면서 녹였을 경우 용융온도가 높을수록 용융 평탄부 온도가 높아지는 결과를 얻었다. 설정온도에 따른 의존성은 약 $+0.002^{\circ}\text{C}/^{\circ}\text{C}$ 로 매우 작기 때문에 적절한 용융 설정온도를 선정하기 위한 온도선택폭이 넓다는 점을 알 수 있었다. 그러나 평탄부의 기울기 및 직선성 관점에서 볼 때 되도록 낮은 설정온도를 택하는 것이 유리할 것으로 보였다. 이상의 결과를 종합하면 Fe-C 고정점 셀을 이용하여 온도센서를 교정할 경우 최적의 조건은 먼저 용융점보다 충분히 높은 온도에서 고체상태의 합금을 완전히 용융시켜 과거의 냉각 이력효과를 제거하고, 그 다음 셀의 온도를 약 -5°C 정도 낮게 설정하여 응고를 시킨 후 다시 $+3^{\circ}\text{C}$ 온도에서 용융시켰을 때의 용융 평탄부를 이용하는 것이 좋은 것으로 판단되었다.

참고 문헌

- [1] M. Sadli, J. Fischer, Y. Yamada, V. Sapritsky, D. Lowe, and G. Machin, "Review of metal-carbon eutectic temperatures: Proposal for new ITS-90 secondary points", *Proc. of TEMPMEKO 2004*, Cavtat-Dubrovnik Croatia, pp. 341-348, 2004.
- [2] 김용규, 양인석, 감기술, "이원계 Co-C 공정계 온도 고정점의 특성", *센서학회지*, 제14권, 제6호, pp. 381-386, 2005.
- [3] F. Eidler and A. Baratto, "A cobalt-carbon eutectic fixed point for the calibration of contact thermometers at temperatures above 1100°C ", *Metrologia*, vol. 42, no. 4, pp. 201-207, 2005.
- [4] Y.-G. Kim, K. S. Gam, and K. H. Kang, "Realization of the palladium freezing point for thermocouple calibrations", *Metrologia*, vol. 36, no. 5, pp. 465-472, 1999.
- [5] Y.-G. Kim, I. Yang, S. Y. Kwon, and K. S. Gam, "Features of Co/C and Ni/C eutectic transitions for use in thermocouple thermometry", *Metrologia*, vol. 43, no. 1, pp. 67-70, 2006.

[6] N. Sasajima, Y. Yamada, P. Bloembergen, and Y. Ono, "Dependence of iron-carbon eutectic melting on pre-freezing rate and annealing conditions",

Proc. of TEMPMEKO 2004, Cavtat-Dubrovnik, Croatia, pp. 195-202, 2004.

김용규 (Yong-Gyoo Kim)

- 『센서학회지 제3권 제1호』 p. 61 참조
- 현재 한국표준과학연구원 온도/쌍도그룹 책임연구원



양인석 (Inseok Yang)

- 1999년 한국과학기술원 물리학과 졸업 (이학사)
- 2005년 University of Chicago 물리학과 졸업(이학박사)
- 2005년~한국표준과학연구원 온도/쌍도그룹 선임연구원
- 주관심분야 : 온도센서, 열역학적 온도 측정, 저온 물리

감기술 (Kee Sool Gam)

- 『센서학회지 제3권 제1호』 p. 61 참조
- 현재 한국표준과학연구원 온도/쌍도그룹 책임연구원