


**論 文**


## Fe-V을 첨가한 용융 붕사욕에서 강의 탄화물 형성에 관한 연구

이 병 권

중앙 직업훈련원 금속과

### A Study on the Formation of Carbide Layers on Steels Immersed in Fused Borox Bath Containing Fe-V

Byung-Kwon Lee

C.V.T.I

## 요 약

강의 내마모성과 내식성을 증가시키기 위하여 종래의 방법보다 우수한 확산표면경화처리에 대하여 연구하였다. 무수붕사( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )를 주체로 하는 해당염욕에 첨가물로서 -100 mesh의 Fe-V를 첨가한 후 각각 탄소량을 달리하는 시편을 침적시켜 탄화물층의 형성유무와 탄화물층과 침적시간과의 관계 및 피처리재층의 탄소량과의 관계에 대하여 조사하였고, 탄화물층내의 미소경도를 측정하였다. 연구결과는 다음과 같다.

- (1) 탄화물층은 모재표면의 C원자와 붕사욕 중에 용출된 V와 결합에 의해서 형성되고 형성된 탄화물층 속으로 확산해서 모재 중의 C원자가 표면에 보급되는 것에 의해서 성장한다.
- (2) 탄화물층의 두께는 온도와 탄소량이 일정할 경우 침적시간의 1/2 승에 비례하였다. 또한 온도와 침적시간이 일정할 경우 탄소량이 증가할수록 탄화물층의 두께는 증가하였다.
- (3) 시편의 표면에 형성된 탄화물층은 VC층이었으며, 이 탄화물층 내의 미소경도는  $H_v 3,000$  이상이다.

## ABSTRACT

This study has been constructed to establish the formation of the VC layer on various steels by immersion in fused borax bath containing Fe-V powder. The result obtained from the experiment are as follows.

- (1) The carbide is supposed to grow on the front surface of the carbide layers by the reaction between carbide-forming elements dissolved in the fused borax and carbon atoms successively supplied through the layer from the matrix.
- (2) The growth rate of the carbide layers was controlled by the diffusion rate of C in the carbide layer and C content in the matrix.
- (3) Carbide layer formed on the surface of the specimen is VC layer and the hardness of this layer is above  $H_v 3000$ .

## 1. 서 론

일반적으로 강의 내마모성을 개선하기 위한 방법으로는 침탄법이나 질화법 등이 널리 이용되고 있으나 이들 방법은 처리시간이 긴 단점을 가지고 있다. 이온스퍼터링을 이용하는 물리적증착법(PVD)은 내마모성이나 내소착성은 우수하나 형상이 복잡한 재료에 있어서는 사용상 다소 문제점이 있으며, 화학적증착법(CVD)은 내소착성과 내마모성은 우수하나 생산비가 고가이고 설비가 복잡한 단점을 지니고 있다<sup>1)</sup>.

근래에는 공구강이나 초경합금의<sup>2-8)</sup> 표면에 탄화물층을 형성시켜 내마모성과 경도 및 내식성 등 기계적 성질을 개선하는 연구가 활발히 전개되고 있다. 특히 오늘날 많은 관심이 집중되고 있는 확산표면경화처리에는 종래의 방법과는 다른 새로운 표면경화처리의 일종으로, 주기율표상의 제 V<sub>a</sub>족 원소를 포함하는 용융염을 이용하여 해당염욕중에 피처리재료로서 철이나 철합금에 탄소를 존재하게 하여 염욕내에 침적함으로써 피처리재 표면에 제 V<sub>a</sub>족 원소의 탄화물층이 형성되도록 하는 것이다<sup>2)</sup>.

이 방법은 특수한 분위기를 필요로 하지 않으며 탄소를 포함하고 처리가 간단하고 처리시간이 짧으며 일반적인 강의 열처리 온도에서 실시하기 때문에 모재의 경도를 최대로 이용할 수 있는 장점을 지니고 있다. 또한 소재의 표면에 형성된 탄화물층은 조직이 균일하고 치밀해서 내마모성·내식성·경도 등이 우수하다<sup>3,9,10)</sup>.

이 분야에 대한 관심은 점차로 확대되고 있으며 본 연구에서는 무수봉사를 주체로 하는 염욕중에 Fe-V를 첨가하여 제각기 탄소량을 달리하는 시편을 침적한 다음 강의 표면에서 탄화물층의 형성유무와 이 탄화물층과 탄소량 및 침적시간과의 관계를 검토하고 탄화물층내의 경도를 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용된 시료는 Table 1 과 같은 화학조성을 갖는 시편용 여러 강을 이용하였으며 각 시료는 10×10×30 mm 규격으로 가공한 다음 미세연마한 후 상온에서 20%NaOH 용액에서 탈지, 20%HCl 용액에서 산세하여 세척한 다음 건조한 후 침적시켰다. 확산처리는 내경 55 mm인 내열강 Pot를 자체 제작하여 무수봉

Table 1. Composition of Specimens.

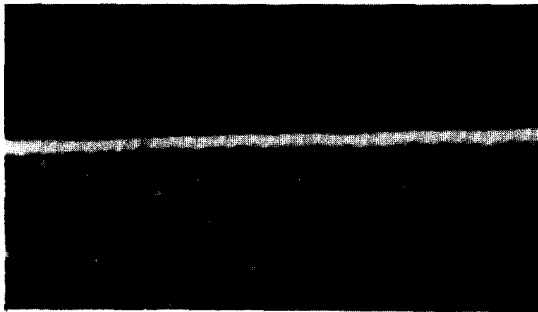
com. speci.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
SM-45 C	0.44	0.11	0.78	0.007	0.008			
STC-5	0.82	0.24	0.10	0.01	0.007			
STC-4	0.94	0.18	0.07	0.009	0.004			
STD-61	0.37	0.84	0.41	0.003	0.002	5.02	1.47	0.82
STD-11	1.45	0.18	0.34	0.004	0.007	11.3	0.94	0.38

사 500 g을 도가니로에서 용융시킨 다음 첨가물로서 - 100 mesh Fe-80%V를 30 wt%이내로 교반하면서 용융시켜 염욕을 만들었다. 침적온도는 일반적인 강의 열처리 온도를 선택하여 실시하였으며, STC종과 SM종은 850°C에서, STD종은 1050°C에서 360분까지 열처리했다.

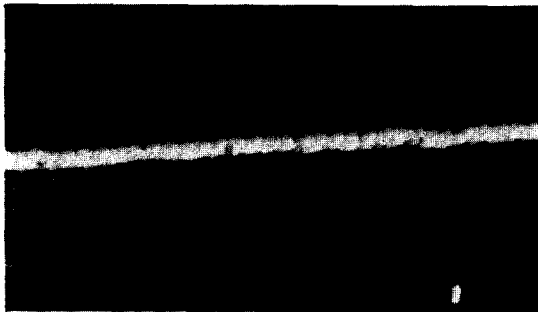
시편의 표면에 부착된 봉사는 온수로 제거한 다음 수지에 묻혀서 미세연마한 후 5%Nital을 이용하여 부식시킨 다음 광학현미경을 이용하여 탄화물층의 조직과 주사전자현미경으로 파단면의 탄화물층을 관찰하였다. 탄화물층의 두께는 각각의 시편에서 침적시간에 따라 미소경도기에 부착된 눈금을 이용하여 5회이상 측정 후 평균값을 취했으며, 탄화물층 내의 미소경도는 25g하중을 20초동안 가하여 표면에서 5μm씩 5회이상 측정한 다음 평균값으로 나타냈다. 표면에 형성된 탄화물층은 Cu-target, Ni-filter가 부착된 X-ray회절 시험기를 이용하여 회절 시험한 결과를 JCPDS카드와 비교하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

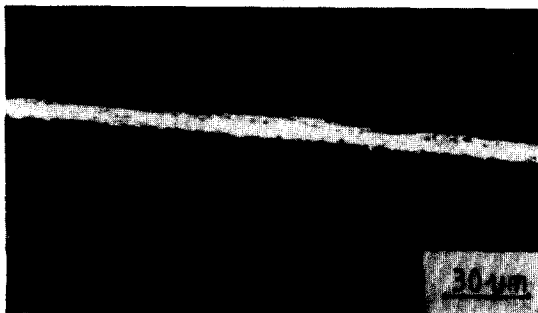
Photo.1은 STC종과 SM종을 850°C에서 45분간 침적했을 때 시편의 표면에 형성된 탄화물층을 나타낸 것이며, Photo.2는 1050°C에서 STD종을 180분간 침적했을 때 표면에 형성된 탄화물층을 나타낸 것이다. 각 시편은 공히 모재와 직선적인 경계를 갖는 탄화물층이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이 탄화물층의 형성은 新井 透<sup>1)</sup> 등이 보고한 바에 의하면 봉사염욕중에 각종 첨가물을 첨가했을 때 봉사로부터 해리한 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 환원되어 B를 용출하고 첨가된 첨가물이 산화되는 자유에너지와 첨가원소가 시편의 표면에서 탄소원자와 반응하여 탄화물을 형성하는 자유에너지가 적을 경우 탄화물층이



(a)



(b)

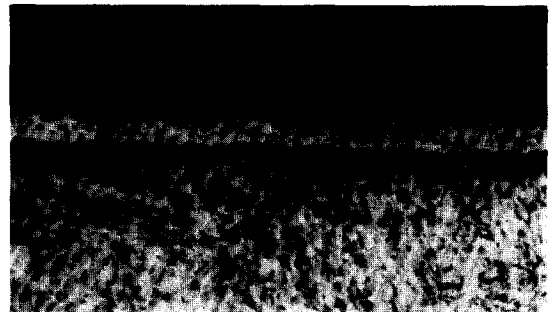


(c)

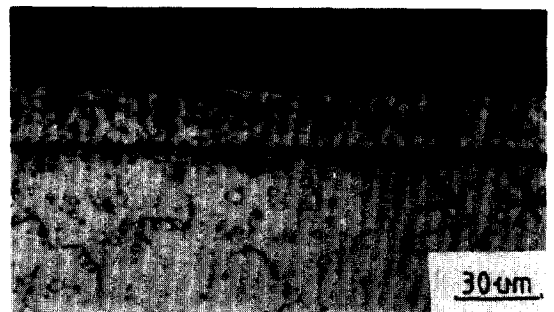
**Photo.1.** Microstructures of the surface layers of various specimens treated in fused borax bath (850°C, 45 min).

(a) SM-45C, (b) STC-5, (c) STC-4.

성장한다. 小松 登<sup>5)</sup>과 新井 透<sup>6)</sup> 등의 연구에 의하면 제 vA족 원소를 봉사염욕중에 첨가했을 때 탄화물 형성원소가 봉사염욕 중에 용출되어 피처리재 표면에 존재하는 탄소원자와 결합하여 탄화물층을 형성한다. 이어서 형성되는 탄화물층은 탄화물층과 접한 모재중의 탄소가 차례로 층속으로 jump-in하여 탄화물층을 통하여 표면으로 확산해 가서 표면에서 탄화물 형성원소와 결합하여 탄화물층을 성장시킨다. 탄화물층 내에는 모재의 합



(a)



(b)

**Photo.2.** Microstructures of the surface layers of various specimens treated in fused borax bath (1050°C, 180 min).

(a) STD-61, (b) STD-11.

금원소가 거의 나타나지 않고 모재와 경계부위는 탄소가 많이 존재한다<sup>7)</sup>. 따라서 Photo.1 과 2 에서 탄화물층과 모재사이에 겹쳐 나타난 선은 탄소원자가 모재내에서 확산해 와서 탄화물층 속으로 jump-in하지 못하고 집적되어 있는 상태이다. 이 탄화물층은 내마모성이나 내식성 등 우수한 성질을 나타내며, 탄화물층이 너무 얇으면 내마모성이나 내식성이 나쁘고, 지나치게 두꺼우면 피로강도나 인성을 떨어지게 하며, 탄화물층의 박리가 일어나기 쉬우므로 적당한 시간 유지해야 한다<sup>8)</sup>.

Photo.3 은 탄화물층과 침적시간과의 관계를 살펴보기 위하여 1050°C에서 STD-11을 360분까지 침적한 다음 표면에 형성된 탄화물층을 나타낸 것이다. 탄화물층은 침적시간이 길수록 형성된 층의 두께가 증가하였다. Fig.1은 본 연구에서 나타난 각각의 시편에 대하여 침적시간과 탄화물층 두께와의 관계를 나타낸 것이다. 탄화물층의 성장을 지배하는 것은 jump-in하는 탄소의 양에 영향을 받으나 이는 뒤에서 논하기로 하겠다. 온도

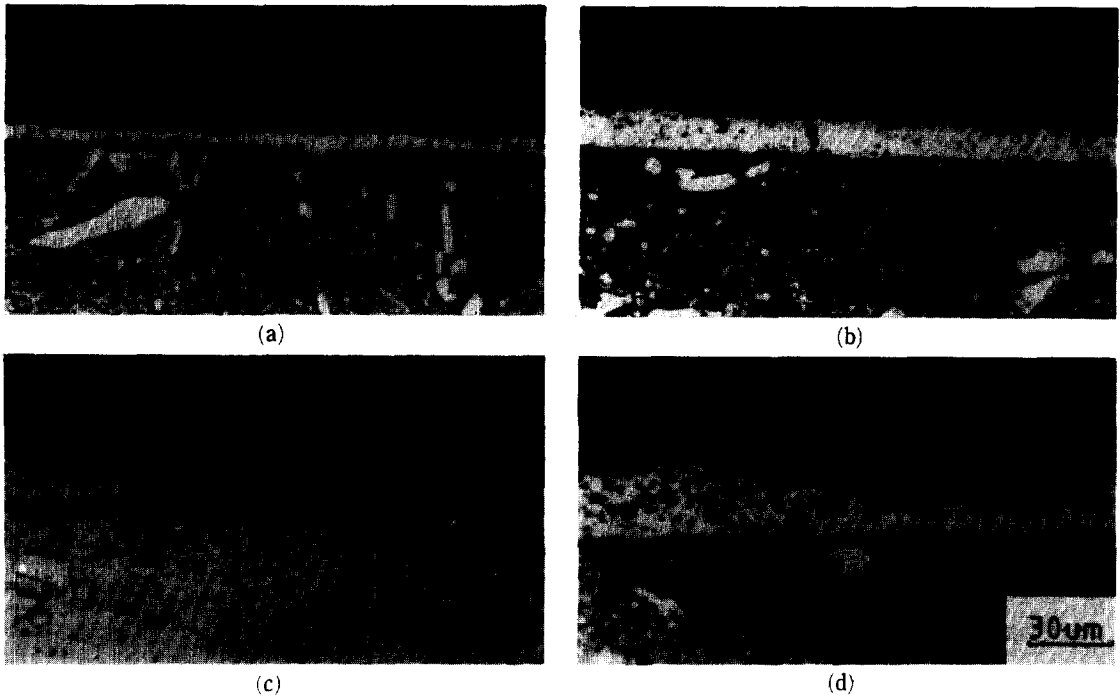


Photo. 3. Microstructures of the carbide layer on STD-11 steel immersed in fused borax bath (1050°C).  
 (a) 45 min, (b) 90 min, (c) 270 min, (d) 360 min.

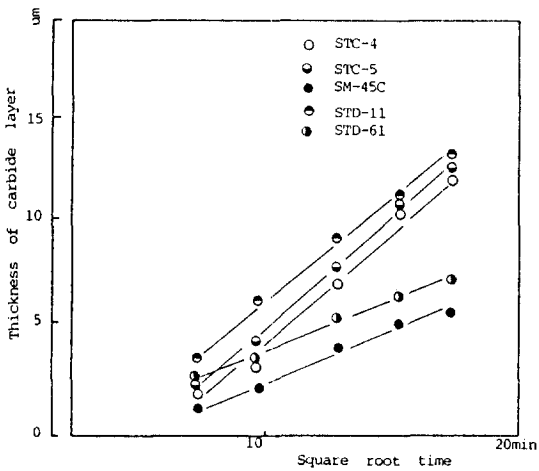


Fig. 1. Thickness of the surface layer formed on steels treated in the fused borax bath. 850°C, 1050°C.

가 높을수록 탄화물층의 성장은 빠르게 되나 지나친 고온도 결정을 성장시켜<sup>11)</sup> 역효과를 초래하므로 주의해야

한다. 탄소원자의 확산과 열처리 온도와 침적 시간과의 관계<sup>7)</sup>는

$$d^2 = Kt \exp(-Q/RT)$$

d : 층의 두께(cm)

K : 층 성장속도 정수(cm<sup>2</sup>/sec)

t : 침적 시간(sec)

T : 침적 온도(K)

Q : 탄화물층에서 탄소확산을 위한 에너지 (Kcal/mol)

R : 기체 상수

이다.

따라서 일반적으로 탄화물층의 두께는 침적시간의 1/2승에 대해 직선적인 관계를 가지나 이 직선은 강재의 종류에 따라 다르며 반드시 원점을 지나지 않는다. Photo. 4는 탄화물층의 두께와 탄소원자의 양과의 관계를 살펴보기 위해 850°C에서 360분 침적시킨 SM-45C와 STC-4의 탄화물층이다. SM-45C보다 탄소함량이 높은 STC-4 시편이 동일온도와 동일시간에 있어서, 형

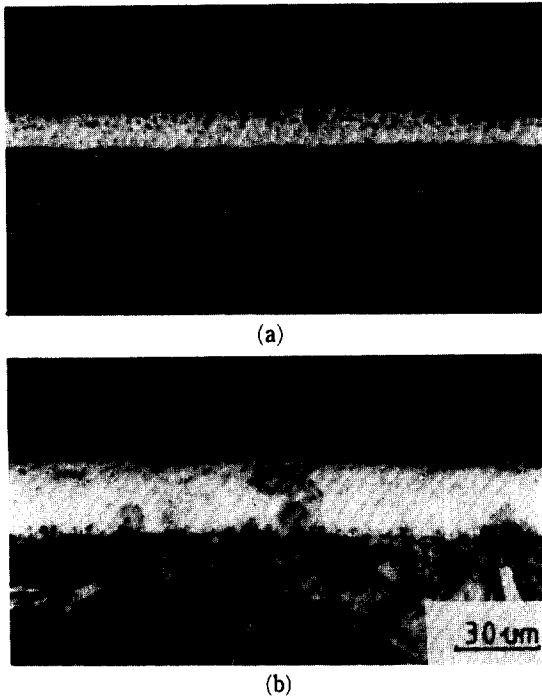


Photo.4. Microstructures of the carbide layer on the specimens immersed in fused borax bath (850°C, 360 min). (a) SM-45C, (b) STC-4.

성된 탄화물층의 두께는 두껍게 나타났다. 앞서 언급한 탄화물층의 성장이론<sup>5,6)</sup>에 의하면 염욕중에 용출되어 있는 탄화물층 형성원소가 충분하다면 탄화물층의 성장속도를 지배하는 것은 탄소원자가 탄화물층 속으로 jump-in하는 양과 탄화물층 속에서 탄소원자의 확산속도이다<sup>7)</sup>. 탄화물층 내에서 탄소원자의 확산속도는 공존하는 합금원소의 영향을 다소 받는다해도 기지중의 탄소의 양이 일정하면 탄화물층 속으로 jump-in하는 탄소의 양은 거의 일정하기 때문에<sup>7)</sup> 변화가 가능하다. Fig.2는 850°C에서 같은 침적시간에 대하여 탄소의 양에 따라서 탄화물층의 두께를 나타낸 것이고, Fig.3은 1050°C에서의 경우를 나타낸 것이다. 동일 침적온도와 동일 침적시간에 있어서 탄화물층은 탄소의 함량이 증가할수록 두껍게 된다. 이때 탄소는 외부에서 첨가해 주는 탄소보다는 오스테나이트나 페라이트 기지 중에 고용된 탄소가 지배적이다. 따라서 탄화물층을 주어진 온도와 시간내에서 두껍게 하기 위해서는 탄소를 주체로 하는 용

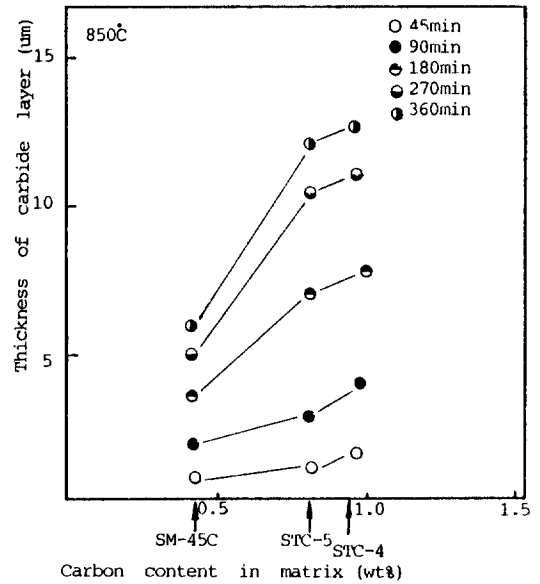


Fig.2. Effect of carbon content in matrix on thickness of carbide layer formed on steels treated in fused borax bath (various time).

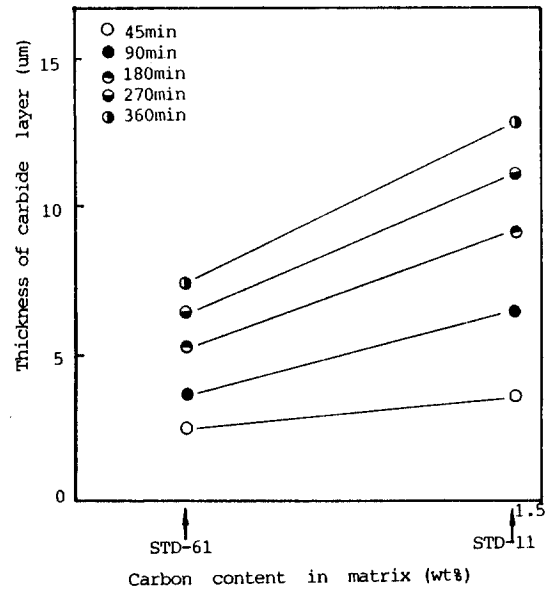


Fig.3. Effect of carbon content in matrix on thickness of carbide layer formed on steels treated in fused borax bath (various time).

기를 사용하기도 하나 시편을 침적하기 전에 미리 침탄

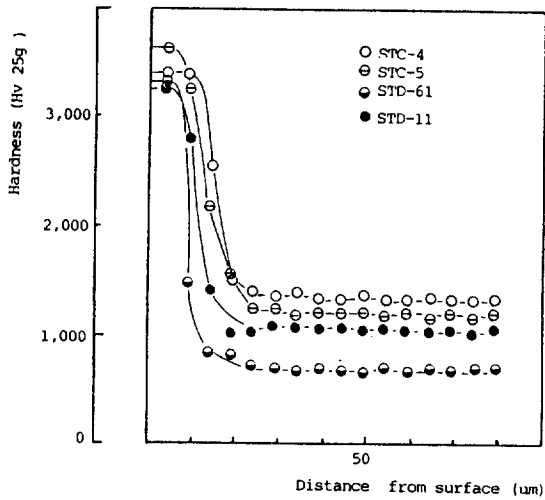


Fig. 4. Hardness of various specimens harden steels vs. depth plot, 360 min.

처리를 하여 탄소의 함량을 높여주는 방법도 효과적이다<sup>2)</sup>.

Fig.4는 각 시편을 360분 침적한 후 시편표면에 형성된 탄화물층 내의 미소경도를 나타낸 것이다. 이 탄화물층은 기공이 없이 치밀한 조직을 가지고 있어서 높은 경도값을 나타내고 내식성이나 내마모성이 우수하다<sup>3)</sup>. 경도 측정시 다소 오차도 있었으나 각 시편의 탄화물층 내의 경도는 Hv, 3000 이상을 나타냈으며, 침탄 처리나 질화처리한 재료보다 우수한 경도값을 나타내고 있다. Fig.5는 각각의 시편을 270분 동안 침적한 후 표면에 형성된 층을 확인하기 위하여 X-ray회절 시험한 결과이다. 카드에 의하면 VC층은 37.5와 43.7도에서 강도 100의 회절을 나타낸다. 본 연구에 의해 실행된 시편에 있어서도 VC층에 대한 회절이 확인되었다. Photo.5는 코팅층을 관찰하기 위한 파단면의 주사전자

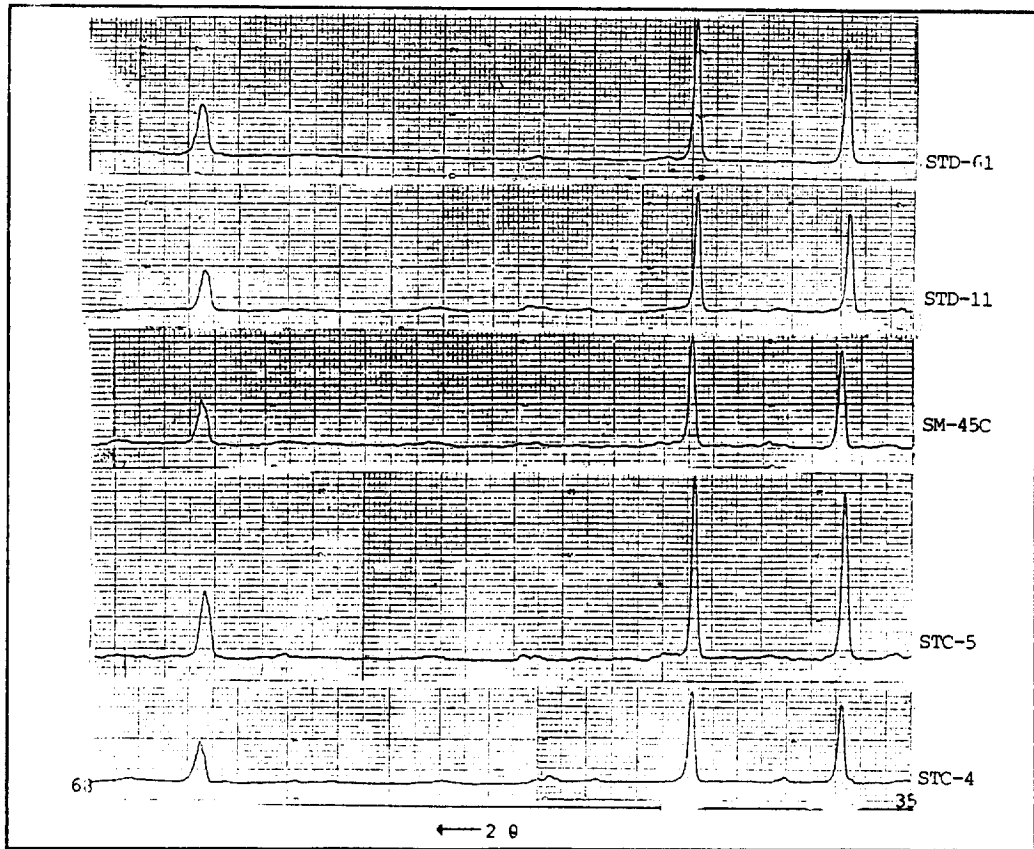


Fig. 5. Diffraction patterns of VC layer, 270 min.

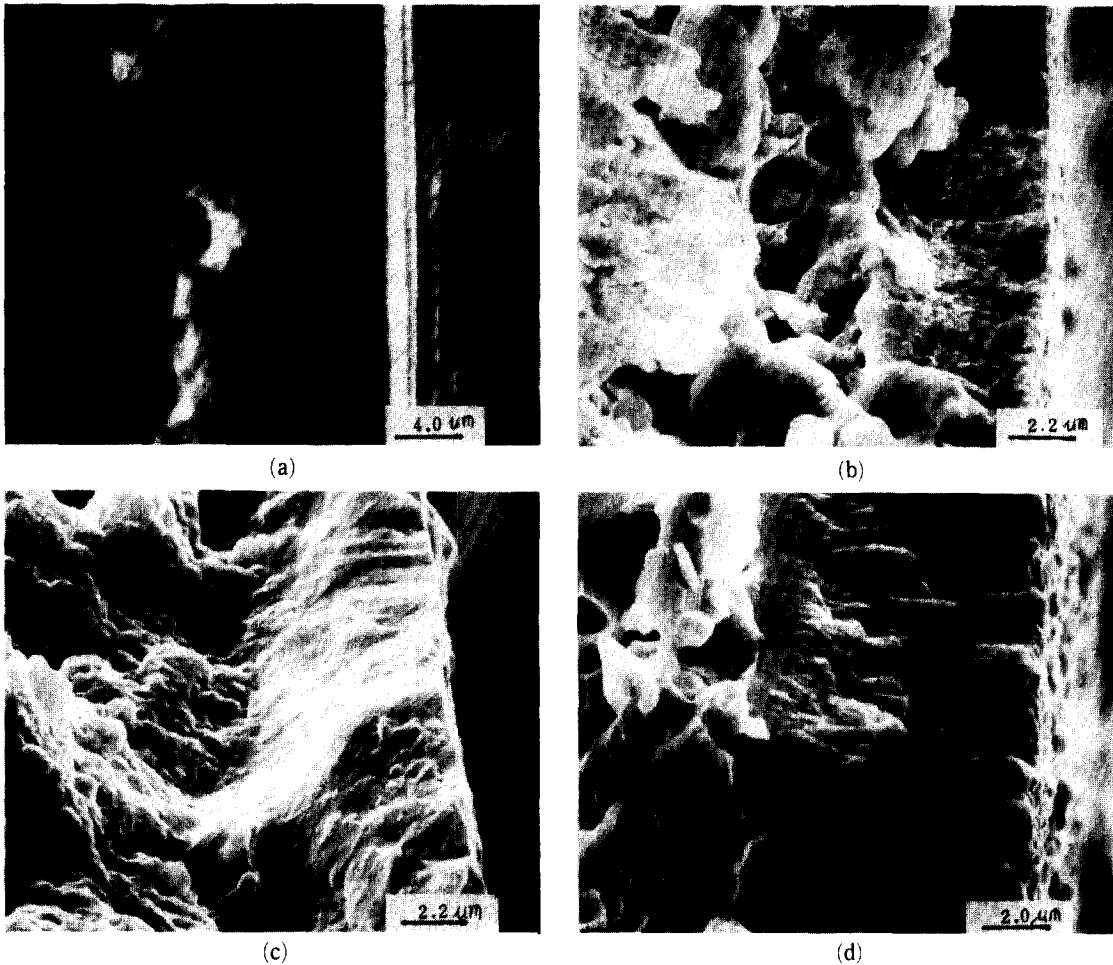


Photo. 5. SEM fractographs of carbide layers (a) VC, (b) TiC, (c) CrC and (d) TiN layer (STD-11).

현미경(SEM) 사진으로 STD 11 을 사용하였으며 (a)는 1000°C에서 Fe-V를 첨가한 용융붕사육에서 처리한 VC 층이며 이것과 비교될 수 있도록 (b), (c), (d)는 화학적증착법(CVD)에 의한 탄화물 층으로, (b)는 1010°C에서 처리한 TiC층이고, (c)는 1010°C에서 처리한 CrC층이며, (d)는 950°C에서 처리한 TiN층을 나타낸 것이다. Photo에서 비교되는 것처럼 (a)의 VC층은 (b)의 TiC층, (c)의 CrC층과 같이 매우 균일하고 치밀하며 (d)는 주상정으로 다공성을 보여주고 있다.

#### 4. 결 론

무수붕사를 주재료 하는 용융염욕이 Fe-V첨가물을

첨가한 다음 재가기 탄소의 양을 달리하는 시편을 침적 하였을 때 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 탄화물층은 모재표면의 C원자와 붕사육 중에 용출된 V와 결합에 의해서 형성되고 형성된 탄화물층속으로 확산해서 모재중의 C원자가 표면에 보급되는 것에 의해서 성장한다.

2) 탄화물층의 두께는 온도와 탄소량이 일정할 경우 침적시간의 1/2승에 비례하였다. 또한 온도와 침적시간이 일정할 경우 탄소량이 증가할수록 탄화물층의 두께는 증가하였다.

3) 시편의 표면에 형성된 탄화물층은 VC층이었으며, 이 탄화물층 내의 미소경도는 H<sub>v</sub>3,000 이상이다.

### 5. 참고문헌

1. Robintan, F. Bunshah etc. Deposition Technologies for Films & Coatin (1984).
2. 日本國 特許廳 (1972) 6 월 12.
3. 新井透, 登田浩紀; 特殊鋼 32. 9 (1983) 30.
4. 新井透, 水欲正義, 小松登; 日本金屬學會誌 39. 3 (1975) 247.
5. 小松登, 新井透; 鐵斗 鋼 68. 1 (1982) 16.
6. 新井透, 彬本義彦, 水欲正義, 小松登; 日本金屬學會誌 41 (1977) 332.
7. 新井透, 登田浩紀, 水欲正義, 水松登; 日本金屬學會誌 40. 3. 9 (1976) 925.
8. 新井透, 彬本義彦, 小松登; 金屬表面技術 28. 2 (1977) 35.
9. 中尺洋二, 寺尺正男, 淺見克敏; 金屬表面技術 31. 2 (1986) 11.
10. 新井透, 彬本義彦, 小松登; 金屬表面技術 32. 5 (1981) 16.
11. 彬山道生, 山本長邦, 古尺浩一; 鐵斗 鋼 60. 1 (1974) 85.