

《論 文》

용융염 침적법에 의한 VC Coating 금형강의 인성에 관한 연구

이 병 권 · 남 태 운*

인천기능대학 금속학과

*한양대학 금속재료공학과

A Study on the Toughness of Die Steel Coated with VC(vanadium carbide)
by Immersing in Molten Borax Bath

B.K.Lee and T.W.Nam *

Dept. of Metal Incheon Industrial Masters' College

*Dept. of Metallurgical & Material Engineering Han Yang University

ABSTRACT

Bending fracture strength test and impact strength test were made for VC coated die steels treated by immersing in molten borax bath and for hardened steels which were quenched and tempered, in order to clarify the effect of VC coating at 1000°C. The material used in this investigation was representative cold and hot work die steels STD11, STD61.

The results obtained are as follows.

- 1) The bending fracture strength of VC coated die steel(STD11, STD61) was lessened with increasing the thickness of the VC coated layer.
- 2) With increasing the immersing time(increasing the thickness of the VC coated layer) the maximum hardness was obtained at 480 minutes holding, after that holding time hardness was decreased.
- 3) The impact strength of the VC coated die steel was not decreased. In the casse of STD11, it was higher than that of the quenched condition especially at low tempering temperature, and vice versa at high tempering temperature. However in the case of STD61 shows the result to the contrary.

1. 서 론

탄화물 Coating 의 일종으로 용융염(molten

borax bath)¹⁻⁶⁾ 침적법에 의해 강의 표면에 형성된 탄화물은 CVD(chemical vapor deposition)법과 PVD(physical vapor deposition)법과 함께 주목되

고 있는 표면처리 기술이다.

이 방법으로 탄화물을 Coating 한 금형용강⁷⁻¹¹⁾은 내마모성, 내소부성이 우수하며 모재와의 결합력이 강해 내박리성이 뛰어나므로 CVD 법과 함께 사용조건이 가혹한 냉간단조 및 press 금형 등에 널리 이용되고있다.

그러나 탄화물층은 경합과 동시에 모재인 강에 비하여 매우 취약하며 수 μm 의 탄화물 층을 형성시키기 위해서는 수 시간 동안 용융염 속에 침적해야 한다.

표면처리(침탄, 질화등)강이나 켄칭, 템퍼링한 금형용^{12,13)}강의 인성을 비교한 보고는 약간 발견되나 오랜시간동안 켄칭온도에서 유지됨으로 인한 탄화물 Coating 강의 인성에대한 연구는 新井透^{1,6)} 등에 의해 발표되는 정도로 미미한 실정이다.

본 논문에서는 VC(vanadium carbide) Coating 금형용 강의 인성에 대한 탄화물층 및 모재에 미치는 영향을 밝히기 위해 VC 탄화물 Coating 금형용강의 파괴거동에 미치는 영향을 조사한 것이다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비

본 실험에서 모재로 사용한 시편은 냉간금형용강인 STD11과 열간금형용강인 STD61 강종으로 원자 흡수 분광법(Atomic Absorption Spectrometry)으로 측정하였으며 화학성분은 Table 1과 같다.

시편은 emery paper # 1500 으로 마감한 후 바프연마하여 Fig.1 과 같이 증성염욕로와 molten

borax bath 에서 행하였으며 켄칭 및 템퍼링과 VC coating 처리한 후 시편은 polishing 및 cleaning 하였다.

2.2. VC coating 욕의 조성

본 실험은 Fig.(a) 와 같은 heating program 에 의해 증성 염욕로(독일 DEGUSA 사 Model, STA, STAQ, STSe)에서 켄칭, 템퍼링 하였고 (b)와같은 program 에 의해 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 N_2 분위기에서 예열한 다음 전기로(JEIL FCE Co. Model

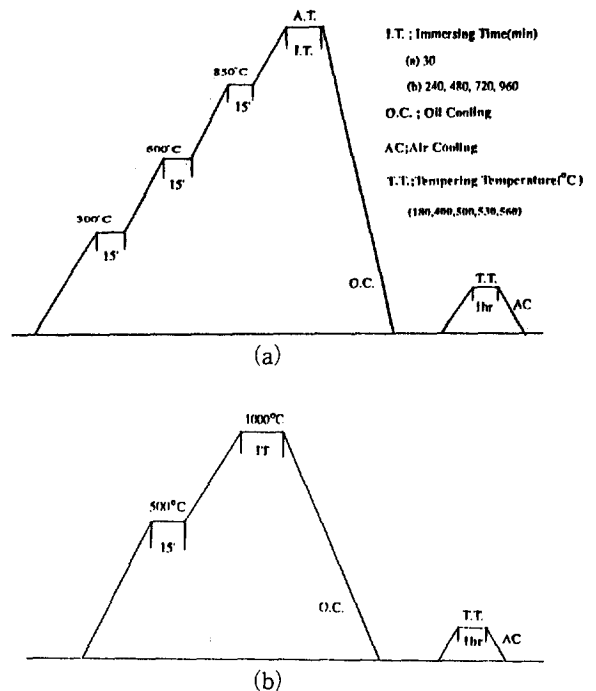


Fig.1. Programs of heat treatment & VC coating
(a) Salt bath (b) molten borax bath

Table 1. Chemical Compsition of Specimens(wt%)

spec.	%	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V
STD11(10t)		1.53	0.31	0.41	0.023	0.003	0.004	0.10	11.21	0.82	0.23
STD11(06)		1.55	0.21	0.34	0.027	0.007	0.002	0.12	11.47	0.87	0.27
STD61(10t)		0.37	1.02	0.38	0.022	0.017	0.010	0.13	4.95	1.5	0.96
STD61(06)		0.35	1.07	0.39	0.024	0.018	0.009	0.14	5.10	1.41	1.01

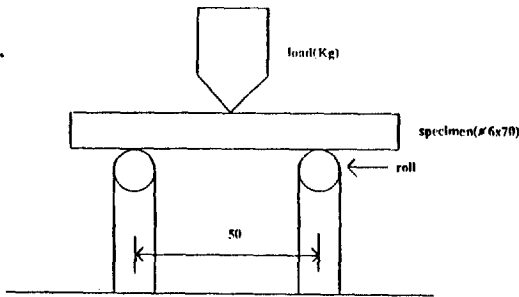


Fig. 2. Schematic diagram of bending test (mm)

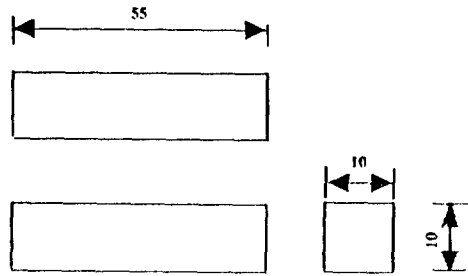


Fig. 3. Charpy impact unnotched specimen (mm)

SHTF)에서 내열강 pot ($\phi 160 \times 350^b$)를 사용하여 붕사($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$)와 충형성원소(surface forming element) V_2O_5 (순도 99% 1000 mesh)와 환원제인 B_4C (99% 600 mesh)를 molten borax bath에 첨가용 용시켜 VC coating 처리한 후 증성염욕로에서 템퍼링처리 하였다.

coating 층의 두께는 SEM 및 광학현미경(Optical microscope, Union 사 Model MCB-1)으로 관찰하였다.

2.3. 항절 강도 및 변형량 측정

Fig.2와 같이 시험편을 준비해서 처리조건 템퍼링 조건을 여러가지로 변화시켜 항절력 시험(bending fracture strength test)을 Instron(Instron 사 Model 4206, 15000 Kg)에서 행하였다. 이때 cross head speed는 8.3×10^{-2} mm/sec로 하여 bending fracture strength와 deflection 양을 측정하였다.

2.4. 경도 측정

Immersing time이 240, 480, 720, 960분으로 molten borax bath에서 VC coating 처리되어 Oil 퀘칭 시킨후 180°C 에서 1hr 템퍼링 처리된 시험편의 내부경도를 Rockwell 경도기(MATZUZAWA SEIKI Co. Model DRH-FA)로 5회 측정하여 최대 최소값을 버리고 측정값을 산술평균하여 경도값(HRC)을 취하였다.

2.5. 충격시험

위의 열처리 조건과 VC coating 조건에서 Fig.3와 같이 Unnotched¹⁶⁾ ($10 \times 10 \times 55$ mm) 시험편을 각 조건에 따라 5개씩 제작하여 17.30 kg·m charpy impact 시험기(TOKYO Testing Machine

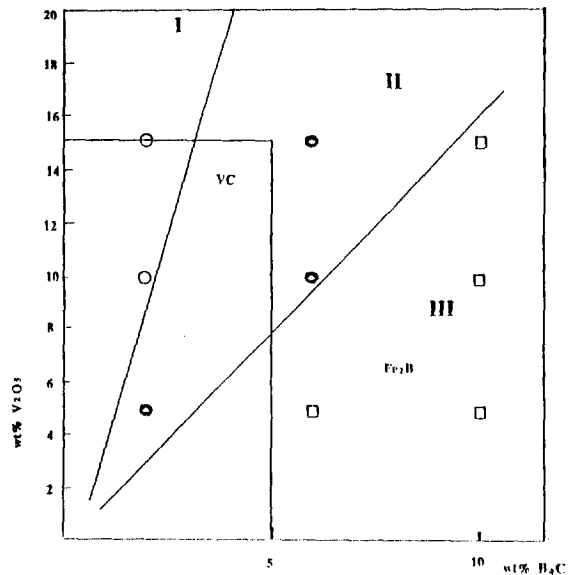


Fig. 4. Composition for molten borax bath

사)에서 시험하여 평균치를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 용융욕의 조성 및 VC coating 층 형성관계

붕사욕(molten borax bath)에 충형성 원소(SFE)인 V_2O_5 와 환원제인 B_4C 를 첨가하여 Fig.4와 같이 wt% V_2O_5 와 B_4C 를 변화시키면서 행한 실험 결과, I의 구역에서는 어떤 coating 층도 형성되지 않았으며 II의 영역에서는 Photo 1과 Photo 2와 같이 VC coating 층이 형성되었고,

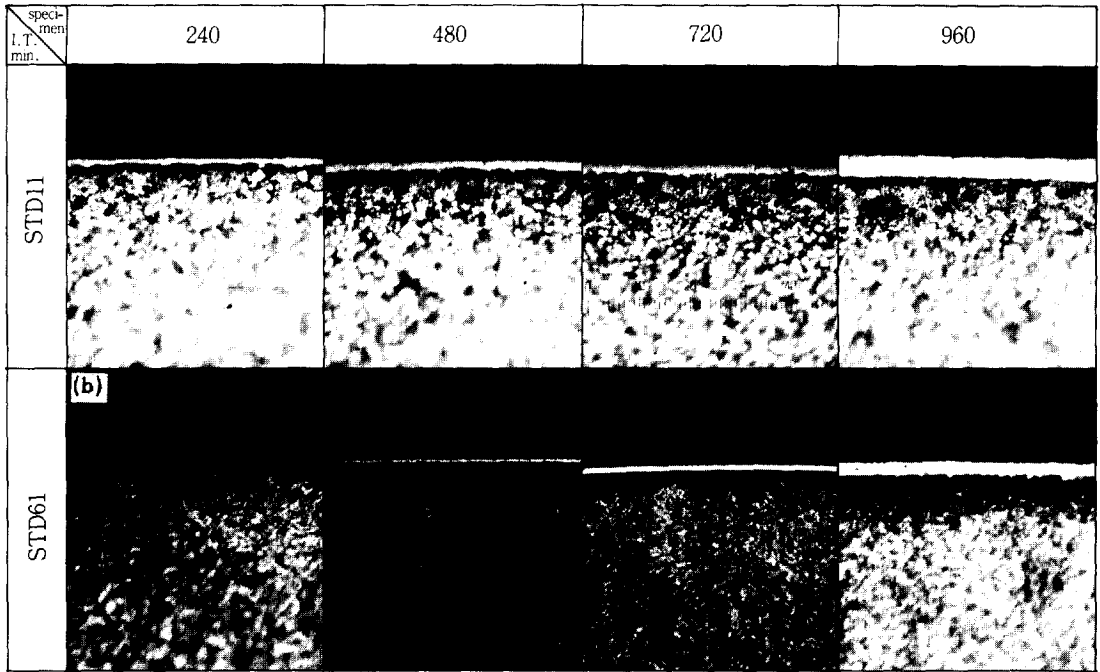


Photo 1. Microstructure of the VC coating layers of Various Specimens treated in fused borax bath at 1000°C
(a) STD11 (b) STD61

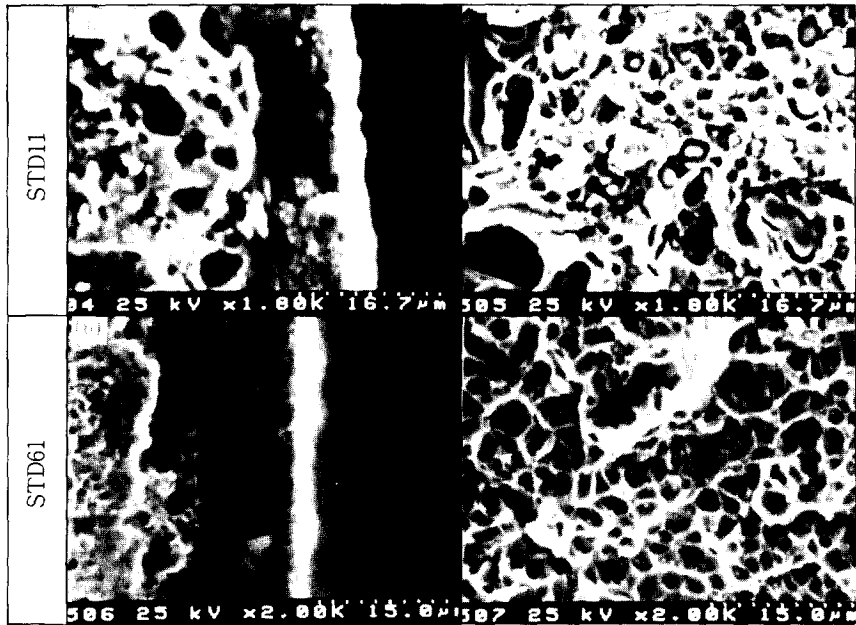


Photo 2. SEM fractographs of VC coating layer and matrix. (immersing 720 min. at 1000°C)
(a) STD11 (b) STD61

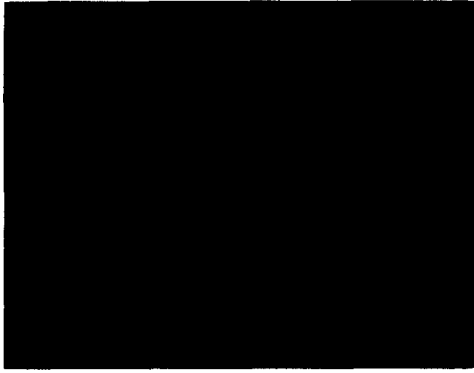


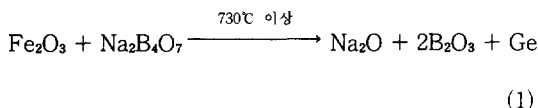
Photo 3. The Line Analysis of Vanadium Element by EPMA
(STD11 immersing 720 min. at 1000°C)

Photo 3에서와 같이 EPMA Line Analysis에 의해 V 원소를 coating 층에서 확인하였다.

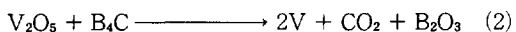
B₄C의 wt%가 증가함에 따라 용융 붕사옥의 유동성이 나빠지며 6 wt% 이상을 첨가하면 유동성이 매우 좋지않게 되었다. 이는 상대적으로 붕사(Na₂B₄O₇)의 wt%가 감소함에 따라 유동성을 해치는 결과를 초래함을 알 수 있었다.

I 과 II의 경계 구역에서는 pot 내부의 상부층은 유동성이 좋으나 하부층은 유동성이 나쁜 2개의 층이 존재하였으며, 이 경우 상부층은 실제로 VC coating 층이 형성되지 않는 구역이었으며 하부층은 VC 층이 형성되는 구역 즉, Work zone이 존재 하였다.

실제로 borax(Na₂B₄O₇)은 m.p.가 730°C 정도이며 이 borax가 substrate의 Oxide 층과 반응하여



또한 층형성 원소(SFE)인 V₂O₅와 환원제인 B₄C가 반응하여



(1)과 (2)의 환원반응에 의해 활성화된 V가 substrate에서 jump-in된 C 원자와 결합하여 VC 층을 형성한다. 이어서 형성되는 VC 탄화물 층은

VC 탄화물 층과 인접한 substrate 중의 C 원자가 차례로 층속으로 jump-in하여 VC 탄화물 층을 통하여 표면으로 확산되어 표면에서 탄화물 층형성 원소인 V와 결합하여 VC 탄화물 층을 성장시킨다.

小松登, 新井透⁷⁾ 등의 연구에 의하면, 환원제로 B₄C 대신에 Fe-Al(20% Al 합금)을 사용하여 VC Coating 처리한 것의 V₂O₅와 Fe-Al의 wt%에서 VC Coating 층 형성구역(II)은 B₄C를 환원제로 처리한 것보다 넓은범위이고 유동성이 좋으나 용융속의 안정과 다공성 층을 형성하는 것이 문제이다.

3.2. VC 층의 두께 측정

STD11 및 STD61을 1000°C에서 240, 480, 720, 960분 동안 층형성층 원소인 V₂O₅와 환원제인 B₄C를 첨가한 molten borax bath에 유지하여 VC coating 처리한 후 광학현미경과 SEM으로 층의 두께를 측정된 것이 Photo 1과 Photo 2이며 Photo 1에 나타난 바와 같이 STD11에서는 각각 4 μm, 8 μm, 11 μm, 15 μm 정도의 coating 층이 형성되었고, STD61은 각각 2 μm, 5 μm, 6.5 μm, 8 μm 정도의 층이 형성되었다.

즉, 1000°C 유지 온도에서는 STD11의 경우 60분(1hr)에 약 1 μm 정도의 VC 층이 형성되었고 STD61에서는 0.5 μm 정도의 층이 형성되었음을 알 수 있었다.

3.3. 유지 시간과 경도의 영향

VC coating 처리 할 때는 가열 시간이 일반적인 퀴칭시의 가열 시간에 비해 현저히 긴 시간이므로 이러한 긴 시간의 차이가 경도에 어떤 영향을 미치는지 Rockwell C scale로 내부경도를 측정하였다.

일반적으로 두 강종에 적용되는 Austenite 화 온도인 1000°C~1050°C 구간에서 1000°C의 저온 Austenite 화 온도를 택한 이유는 彬山道生¹²⁾ 등의 보고에 의하면 1000°C의 Austenitizing temp.는 유지 시간이 증가함에 따라 경도는 상승하고 matrix 내의 탄화물의 용입량이 유지 시간이 길어지면 길어질수록(최대 45분 유지) 경도도 증가하였다.

그러나 VC coating의 경우에는 이 유지시간이

수 배에 달하므로 내부 matrix 가 최대 경도를 나타내는 유지 시간에 따른 경도를 측정하여 Table 2 에 그 결과를 나타냈다.

두 강종은 동일하게 480 분 유지 시간까지 유지 시간이 길어짐에 따라 경도는 증가하였고 480 분 유지하였을 때 최대 경도를 나타냈으며 그 후 유지 시간이 길어짐에 따라 다소 감소하는 경향을 보였다.

Photo 5 와 Photo 6 은 각각 STD11 과 STD61 의 1000℃ 염욕에서 30 분 유지한 후 퀴칭된 것과 480 분 유지되어 VC coating 처리된 후 퀴칭되어 템퍼링 온도가 180, 400, 500, 550℃ 로 변화하였을 때 10% Nital + 5% FeCl₃ 용액으로 부식시킨 내부 조직의 광학 현미경 사진이다.

Table 2. Immersing Time and Matrix Hardness (HRC) as VC Coated Condition

Specimens	Immersing time (min)			
	240	480	720	960
STD11	60	61	59.5	59
STD61	56	57	55	54

Photo 5 에서 30 분 유지된 것과 480 분 유지된 것의 조직사진에서 Primary Carbide 형태의 변화를 보면 480 분 유지쪽이 유지시간이 길어짐에 따라 기지로의 탄화물 용입량이 많아져 뭉그러져 있으며 템퍼링 온도가 500℃ 이상의 경우 30 분 유지쪽 보다 480 분 유지 쪽이 다수의 작고 반짝이는 Secondary Carbide 인 석출 탄화물을 보여주고있다.

Photo 6 에서는 STD61 강종이 적은 탄화물량을 갖고 있기때문에 탄화물의 형상은 잘 나타나 있지 않으나 퀴칭 온도가 500℃ 이상일 경우 유지 시간이 긴 480 분 유지 쪽에서 다수의 작은 석출 탄화물이 보인다.

西村富隆^{13,17)} 등에 의하면 이 두 강종은 450 ~600℃ 템퍼링 때에 많은 미세한 Secondary Carbide 가 석출되어 이 탄화물이 Stress Condition 을 고양시켜 이 용력으로 경도의 상승과 부피의 팽창이 초래되며 동시에 탄화물의 석출과 더불어 matrix 의 합금 농도가 줄어든다.

3.4. VC coating 재의 인성

VC coating 층의 두께는 처리 온도와 시간의 함수이다. 여기서 Austenite 화 온도는 1000℃ 로 하였으며 180℃ 에서 1 hr. 템퍼링 하였다.

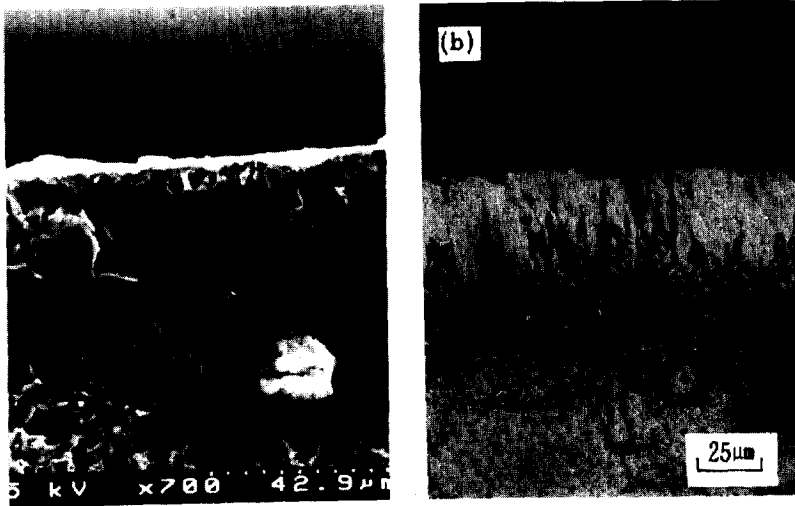


Photo 4. SEM fractograph (a) and micro structure (b) as Boriding(STD61) immersing 480 min. at 1000℃)

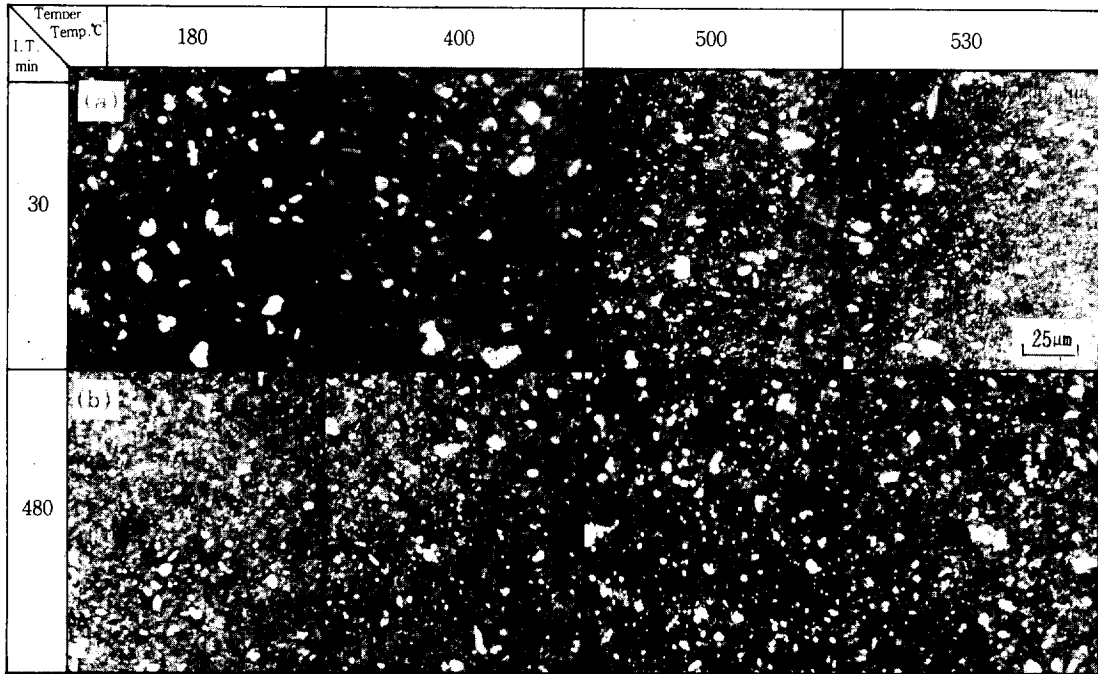


Photo 5. Micro structures of Quenching(a) & VC coated(b) at 1000°C & Tempreing(STD11)

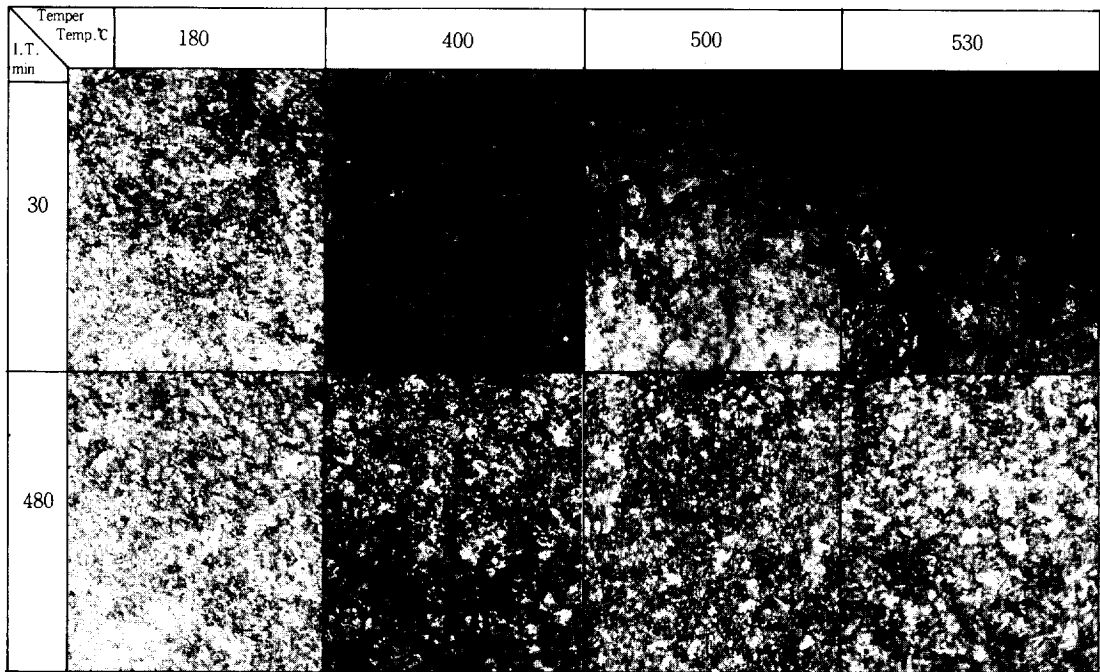


Photo 6. Micro structures of Quenching(a) & VC coated(b) at 1000°C & Tempering(STD61)

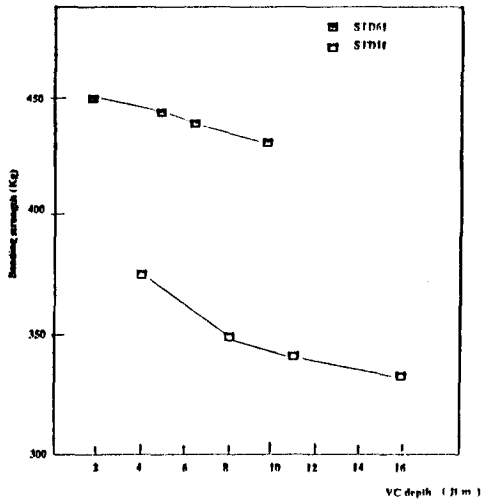


Fig. 5. Relation between bending strength and VC coating depth.

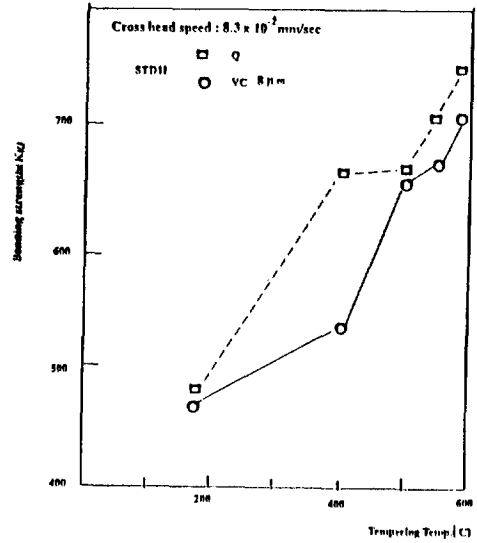


Fig. 6. Relation between bending strength & Tempering temp.

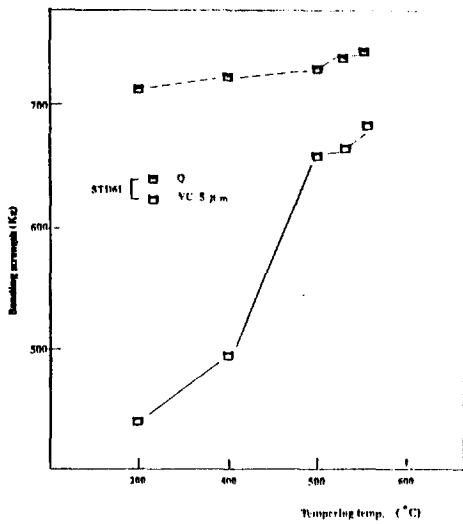


Fig. 7. Relation between bending strength and Tempering temp.

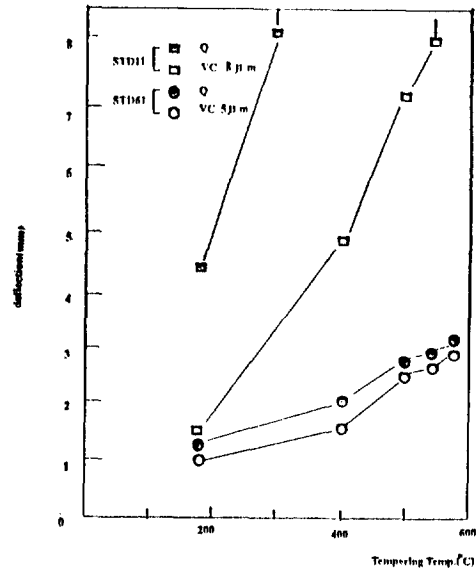


Fig. 8. Relation between deflection & Tempering Temp.

이 결과를 Fig. 5에 나타냈으며 STD11의 경우 4, 8, 11, 15 μm으로 두께가 증가함에 따라 항절하중은 감소폭이 컸으나 STD61의 경우 2, 5, 6, 5, 8 μm으로 증가함에 따른 감소폭은 적었다.

Fig. 6과 Fig. 7은 STD11과 STD61의 8 μm과 5 μm coating 처리된 것과 퀴칭된 것을 템퍼링 온도에 따라 항절하중이 어떻게 변화하는지를 나타내고 STD11의 경우는 템퍼링 온도의 증가에 따라

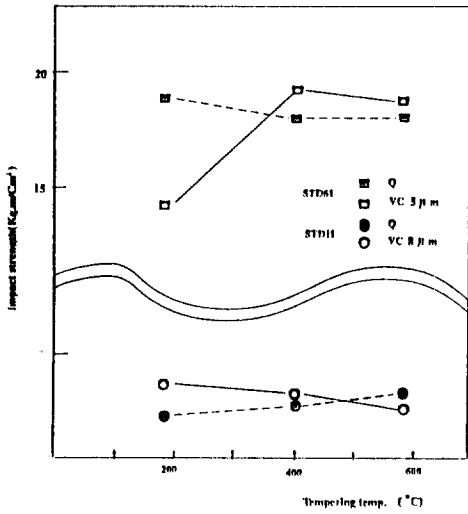


Fig. 9. Relation between Impact strength and Tempering temp.

항절하중은 같은 경향으로 증가 하였으나 STD61의 경우는 저온 템퍼링에서는 항절하중의 차이가 컸고 고온 템퍼링에서는 차이가 적었다.

Fig. 8은 위와 같은 조건에서 deflection 양의 변화를 나타낸 것이다. STD11과 STD61 모두 같은 경향을 나타내고 있으며 STD61의 경우는 퀴칭재와 비교하여 차이가 컸다.

Fig. 9는 위와같은 조건에서 처리된 것의 충격치의 변화를 나타낸 것이다. STD11의 경우 퀴칭된 것과 8 μm VC coating 층이 형성된 것에 있어서 저온템퍼링의 경우는 VC coating 처리된 것이 높았으나 고온 템퍼링 되었을 때는 퀴칭된 것이 더 높았으며 STD61의 경우는 그반대가 되었다.

1000°C Austenite 화 온도와 VC coating 처리 온도에서 VC 층의 두께가 증가할 수록 즉, 유지시간이 길어질수록 matrix 내로 탄화물의 용입량이 증

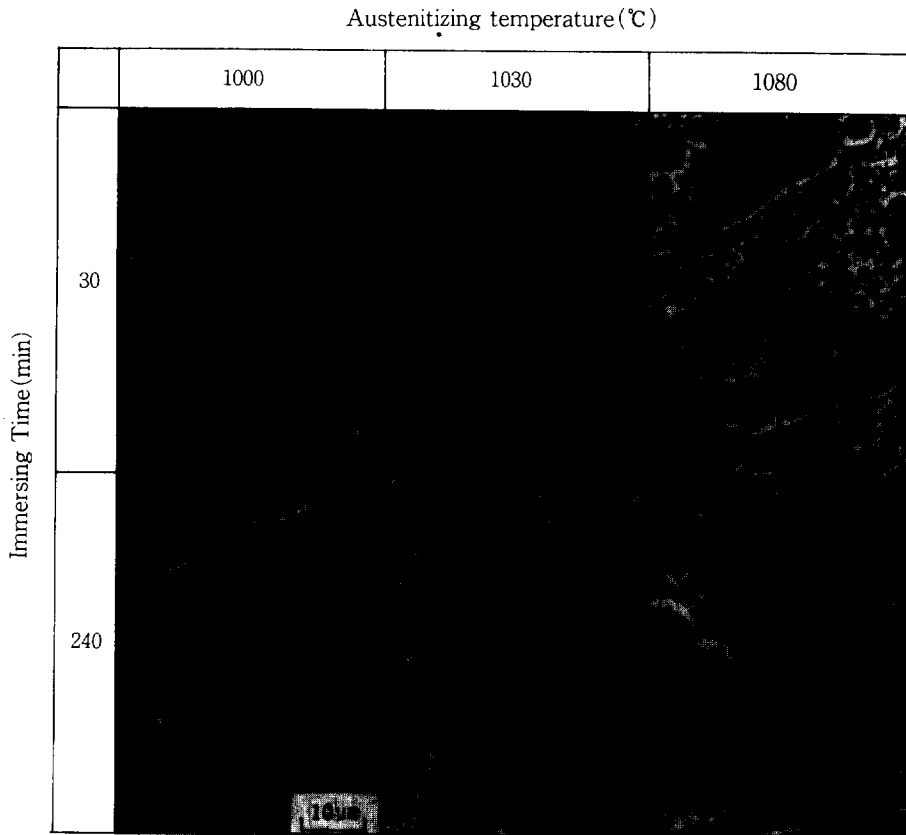


Photo 7. SEM micrographs of specimens as quenched(STD11)

가하여 기지의 탄소량을 증가시켜 잔류 Austenite (γ_R) 양이 증가한다.

그러나 1000°C 의 온도가 Austenite 화 온도중 가장 낮은 온도에서 유지시간의 증가에따른 잔류 Austenite 양의 증가는 적다.

Paravas¹⁴⁾ 등은 잔류 Austenite 는 deflection 양을 증가시키고 충격치를 증가시키며 경도를 감소시킨다고 하였다. 그 결과 경도와 잔류 Austenite 사이에는 포물선적인 관계가 있다고 하였다. ($HRC = 63.2 - 0.17A - 0.0041A^2$; A 는 잔류 Austenite%)

또 잔류 Austenite 는 퀴칭 온도가 10°C 상승함에 따라 4% 씩 증가한다고 하였다. Fig. 8 은 STD11 을 퀴칭 온도와 유지시간에 따른 잔류 Austenite 의 변화를 나타낸 것이고, Fig. 9 는 기지내의 탄화물의 면적비를 각 퀴칭 온도에 15분 유지시간 후의 결과이다.

Austenite 화 온도가 높아질수록 유지시간이 길어질수록 잔류 Austenite 양은 증가하며, 잔류 Austenite 가 많아질수록 Paravas 는 deflection 양과 충격치는 직선적인 관계가 있다고 하였다.

그러나 상기와같은 경우는 비교적 Austenite 화 온도가 높은 경우에 해당된다고 보며 Photo 7 은 STD11 을 1000, 1030, 1080°C 의 퀴칭온도에서 30, 240 분 유지한 후 180°C 템퍼링하여 시편을 5% Pical + 1% HCl 용액과 5% FeCl₃ 수용액에서 부식시켜 결정립계를 SEM 사진으로 확대한 것이다.

1000°C Austenite 화 온도 에서는 유지시간이 길어도 결정립계가 성장하지 않으며 1030°C Austenite 화 온도에서 부터 뚜렷한 결정립의 성장이 나타나고있다.

이와같은 결과에서 보면 Austenite 화 온도가 1050°C 를 넘어서면 잔류 Austenite 양에 상관없이 충격치는 낮아진다.

4. 결 론

실험결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. VC coating 층의 두께가 증가함에 따라 STD11, STD61 모두 bending strength 는 감소하

였다(STD11 은 감소폭이 크나 STD61 은 완만하였다.)

2. 1000°C VC coating 층의 처리시간에 따라 경도는 STD11 과 STD61 모두 유지시간이 480 분에서 최대 경도를 나타내다가 처리 시간이 길어짐에 따라 감소하였다.

3. VC coating 처리된 것의 충격강도는 퀴칭재와 비교하여 감소하지 않았다. STD11 의 경우에는 저온 템퍼링 온도에서 퀴칭재에 비해 높았으나, 고온 템퍼링에서는 낮았으며 STD61 은 그 반대였다.

참고문헌

1. 小松 登, 新井 透, 水溶正義, 日本金屬學會誌, 39, (1975) 247
2. 小松 登, 新井 透, 水溶正義, 藤田浩紀, 日本金屬學會誌, 40, (1976) 925
3. 小松 登, 新井 透, 杉本義彦, 日本金屬學會誌, 41, (1977) 332
4. 新井 透, 遠藤淳二, 熱處理, 15, (1975) 8
5. 新井 透, 太田 彬夫, 熱處理, 18, (1978) 278
6. 小松 登, 新井 透, 鐵と鋼, 68, (1982) 16
7. Arai, T., Endo, J. and Takeda, H., Proc. Int. Congr. 5th Heat Treat. Mater. Conf. (1986) 1335-1341.
8. Takeda, H. and Arai, T., the 12th Heat Treating Conf. & Expo. (1991) 8
9. Arai, T. and Komatsu, N., Proc. 18th Int. Machine Tool Design and Res. Conf. (1977) 225-231
10. Arai, T., J. Heat Treat., 18(1979) 2, 15-22
11. Takeda, H., Nakanishi, K., Tachikawa, H. and Arai, T., Proc. 32th Japan Soc. for Heat Treat. (1991) 47-48
12. 杉山道生, 山本長邦, 駒谷清司, 古尺浩一; 鐵と鋼, 1, (1974), 85-95
13. 西村富隆, 特殊鋼, 28, 1(1979) 67-73
14. A.E. Pavaras, R.P. Gabshyavichyte, Met. Sci. Heat Treat. No.8 (1981)31-34

15. Y.A. Geller, A.O. Araovich, Met. Sci. Heat
treat. No.11(1973) 30-34
16. A.E. Pavaras, A.N. Popanolpulo, Met. Sci.

- Heat Treat. No.11(1982) 36-38
17. Bofors Handbook, Steel and its Heat Treatment
(1976)21-28, 467-469