

## 질화후 붕사욕 침적에 의한 강의 내마모성 피복층 형성에 관한 연구

김선규, 유정광

울산대학교 금속공학과

### Formation of Wear Resistant Layer on Steel by Immersion in Borax Bath After Nitriding

Sun K. Kim and C. K. Yoo

Dept. of Metallurgical Eng., University of Ulsan

Ulsan, Kyung Nam, Korea 680-749

#### Abstract

When steels are heated at 1000°C in a fused borax bath containing  $V_2O_5$  and  $B_4C$  powders, vanadium carbide layers are formed on the steel surfaces. Since a decrease in carbon concentration and in microhardness in the substrate just below the carbide layer has been observed, gas nitrocarburizing and vanadium carbide forming processes were combined to form a V(C,N) type layer which prevented the decrease in carbon concentration in the substrate. EPMA analysis was done for this V(C,N) type layer. Hardness just below the layer and wear resistance properties of such treated specimens were investigated.

#### 1. 서 론

최근 산업이 고속도화, 고능률화 및 고정밀화의 추세로 발전함에 따라 우수한 내마모성, 인성, 고온 안정성 및 내구성을 갖는 기계부품, 공구 및 금형을 요구하게 되었다. 그러나 이와 같은 성질들은 어떤 단일 재료에서는 얻을 수 없으며 적당한 기판 공구나 금형위에 내마모성 표면개질처리를 함으로써 비교적 저렴하게 얻을 수 있다.

이를 위해 지금까지 여러가지의 표면처리법이 개발되어졌지만, 침탄, 질화, 알루미나이징, 크로마이징 등 이른바 cementation법(확산침투법)은 가장

오래전부터 사용되어 왔다. Campbell등은  $BaCl_2$ ,  $CrCl_2$ 와 Cr으로 된 용융염 중에 침적하는 방법을 연구하였고, 이 방법에 의하여 얻어진 시편의 표면층에 탄화물 만으로 된 층이 형성되는 것을 알았다<sup>1)</sup>. 또한  $TiO_2$ 분말을 첨가한 NaCl욕에서 Ti확산에 의하여 TiC를 함유한 층의 형성에 대한 연구도 수행되었다.<sup>2, 3)</sup> Cementation법은 금속모재의 표면에 외부에서 다른 원소를 확산시켜 표면의 조성, 조직을 바꾸는 기술이다. 이 방법으로 형성된 표면층의 대부분은 모재구성원소가 차지하고 있어서 모재와 근본적으로 다른 조성, 특성을 갖는 층을 만드는 것은 곤란하며 특히 고경도의 층을 얻기는 어렵다.

반면에 강중의 탄소와 질소등과 같은 비금속원소와 외부의 다른 금속원소와의 친화성을 이용하여 이들의 화합물을 모재 표면에 형성시키는 방법으로 모재표면에 탄화물과 질화물 등의 세라믹층을 만드는 것이 가능하다. 이 방법으로 얻어진 피복층은 모재와 전혀 다른 조성, 특성을 가진다는 점과 그 특성이 종래의 cementation 법보다 우수하기 때문에 이 방법을 super cementation법 이라고 부른다. 또한 열활성적인 원소를 모재 표면에 석출시키고, 모재중의 원소가 모재 표면으로 확산되어 나와야 함으로 이 방법을 열반응석출확산법(TRD; Thermo-Reactive Deposition and Diffusion)이라고도 부른다. 용융 붕사욕에 침적시키는 TD(Toyota Diffusion) process도 이 방법에 속한다<sup>4, 5)</sup>. 新井 透는 탄화물, 질화물 부화에 의한 강의 내마모성 향상에 관하여 지금까지의 연구를 종합하여 발표한 바 있다<sup>6)</sup>.

이 방법은 CVD, PVD법과 비교하여 볼 때 다음과 같은 장점이 있다.

- 1) 노에 피처리물을 넣고 빼내기가 쉽다.
- 2) 냉각방법을 선택할 수 있어서 모재의 열처리를 동시에 할 수 있다.
- 3) 조작이 열처리와 같이 단순하여 설비비가 저렴하다.

따라서 TD process는 현재 실용화 되어서 많은 기계부품과 금형, 공구류에 적용이 이루어지고 있다.

그런데 TD process에서 탄화물층이 형성되는 기구를 살펴보면 강재의 탄소가 강재 표면으로 확산되어 나와서 바나디움과 결합하므로 강재 표면에 Vanadium Carbide 층이 형성되게 된다. 따라서 층 직하의 모재의 탄소 농도가 저하되어 층 직하의 모재 경도를 저하시킨다. 또한 이것은 표면층 균열의 발생과 조도의 불량을 야기시키는데, 이 문제는 산업체의 현장 조업에서 종종 발생된다.

본 실험에서는 가스연질화 처리공정과 용융붕사욕 처리 공정을 결합하므로써 모재의 연화를 방지

하고 면 조도도 향상된 고경도 내마모성 피복층을 강재에 형성하고자 하였다.

## 2. 실험방법

본 실험에 사용한 재료는 프레스 금형등에 많이 쓰이는 SKD11을 피처리재료로 선택하였다. 이 강재의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of SKD11 (%)

C	Cr	Mo	V	Balance
1.5	11.5	0.8	0.9	Fe

시편은 SKD11을 1cm×1cm×3cm의 크기로 하여 절단한 다음 개스 연질화장비(THN80HR batch type, 동우열처리)를 사용하여 580℃에서 2~5시간 연질화하였다. 용융 붕사욕 처리는 Ø7cm×7cm의 Inconel 도가니를 사용하여 300g의 무수붕사(Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)와 60g의 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 15g의 B<sub>4</sub>C를 넣고 Inconel로 제작한 뚜껑을 덮은 후 머플로에서 처리하였다. 먼저 붕사를 넣고 800℃까지 가열 한 후 도가니를 꺼내어 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>를 넣고 다시 가열하여 20분 후 꺼내어 B<sub>4</sub>C를 넣고 20분간 가열 한 후 1000℃로 온도를 올렸다. 1000℃로 온도를 올린 후 시편을 넣고 주어진 시간 동안 가열 한 후, 시편을 꺼내어 250℃의 oil bath에 소입 후 꺼내어 100℃의 물에 담그어 시편에 묻어 있는 붕사를 제거하였다.

연질화한 시편은 사포를 사용하여 화합물층을 제거한 후 붕사욕 처리를 하고, 일부시편은 화합물층을 제거하지 않고 그대로 붕사욕처리를 하기도 하였다. 처리후 시편을 절단하여 mounting후 Vickers미세경도기를 사용하여 미세경도를 측정하고 층의 두께도 측정하였다. SEM을 사용하여 morphology를 조사하고 EPMA를 사용하여 층과 모재내의 원소 성분의 농도 구배를 측정하였다.

마모시험은 pin and disc type의 마모시험기(Wazaw Co. Tribometer type SST)를 사용하였

다. disc는 SKD61로 제작하였고 열처리를 하여 경도를 높였다. 마모시험은 하중 5098 g, 회전속도 150 rpm, 온도 22°C에서 행하였다. VC층만 형성시킨 pin과 V(C,N)층을 형성시킨 pin을 마모 시험을 실시하여 pin의 무게 감량을 측정하여 비교 하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1. 가스 연질화 시간에 따른 화합물 층 및 확산 층의 두께 변화

가스 연질화 시간을 2시간, 3시간, 7시간으로 변화시키면서 얻은 SKD-11 시편의 화합물층 두께는 각각 3.3 $\mu$ m, 4 $\mu$ m, 6.2 $\mu$ m이었다.

확산층의 두께를 측정하기 위하여 2시간, 3시간, 7시간 연질화한 시편의 표면에서부터 거리에 따른 미세경도를 하중 50 g으로 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보면 강재 표면으로부터 100 $\mu$ m 이내에서는 연질화 시간에 따라 경도의 차이가 있었으나 100 $\mu$ m 이상의 거리에서는 경도 차이가 없었으며 이 거리에서의 경도는 모재의 경도와도 차이가 없었다. 따라서 확산층의 깊이는 약 100 $\mu$ m 정도라고 생각된다. 확산층의 경도가 모재의 경도보다 높은 값을 갖는 것은 침투된 질소가 모재 중에 함유된 질화물 형성원소와 질화물을 형성하기 때문이다. 확산층 내에서 모재쪽으로 갈수록 경도가 저하되는 이유는 질소의 침투되는 양이 모재쪽

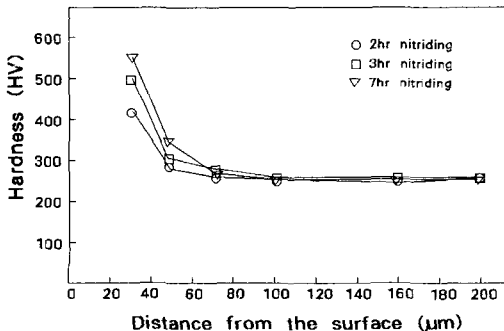


Fig. 1. Microhardness of specimen nitrocarburized for various hours.

으로 갈수록 감소하기 때문에 형성된 질화물의 양이 감소하기 때문이라고 사료된다.

#### 3. 2. 층의 morphology, 경도 및 성분분석

질화하지 않은 시편과 580°C에서 2시간 연질화하고 화합물층을 제거한 시편을 1000°C에서 4시간 봉사육 침적처리를 한 후, 시편 단면의 SEM 사진을 Fig. 2와 Fig. 3에 각각 나타내었다. 연질화하지 않고 9시간 봉사육 침적 처리한 시편의 EPMA에 의한 C, V, Fe의 농도구배를 분석한 결과가 Fig. 4에 나타나 있다. Fig. 4에서 보는 바와

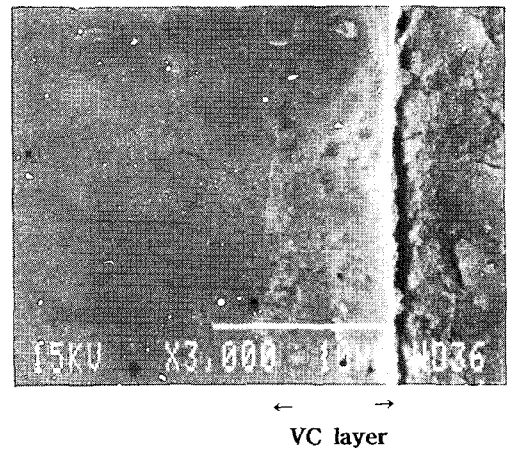


Fig. 2. SEM micrograph of specimen (4hr TD treated after 2hr nitrocarburizing).

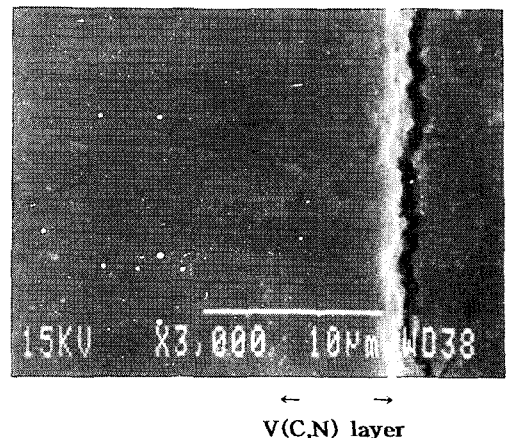


Fig. 3. SEM micrograph of specimen (4hr TD treated).

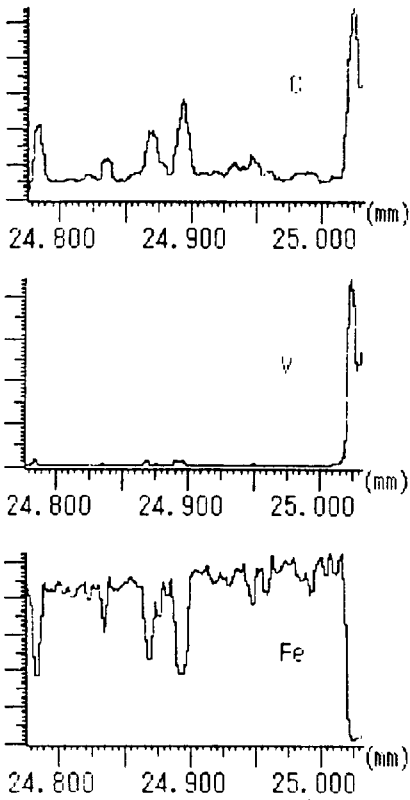


Fig. 4. EPMA analysis of specimen (9hr TD treated).

같이 VC형성층에서 V와 C의 농도가 크게 나타났음을 알 수 있으며 C의 분석에서 모재 내부에서 작은 피크를 몇 개 볼 수 있는데 여기에서는 Fe의 농도가 상대적으로 감소하였음을 알 수 있다. 따라서 이것은 모재속에 존재하고 있는 크롬의 탄화물에 기인한 것이라고 생각된다.

580℃에서 5시간 연질화한 후, 화합물층을 제거하고 1000℃에서 10시간 봉사육 침적 처리한 시편에 대해 C, N, V, Fe의 농도구배를 분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 N도 확산되어 나가서 V(C,N) type의 탄질화물층을 형성하였음을 알 수 있었다. VC층의 경도는 HV<sub>25g</sub>2400이었고 V(C,N)층의 경도는 HV<sub>25g</sub>2500이었다.

지금까지는 연질화한 후 화합물층을 제거한 시편을 사용하였으나 화합물층을 제거하지 않고 1000℃에서 9시간 봉사육침적 처리를 하여 생성된 층을 EPMA에 의하여 C, N, V, Fe의 농도구배를 조사한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 화합물층이 있어도 V(C,N)층은 형성이 되었다.

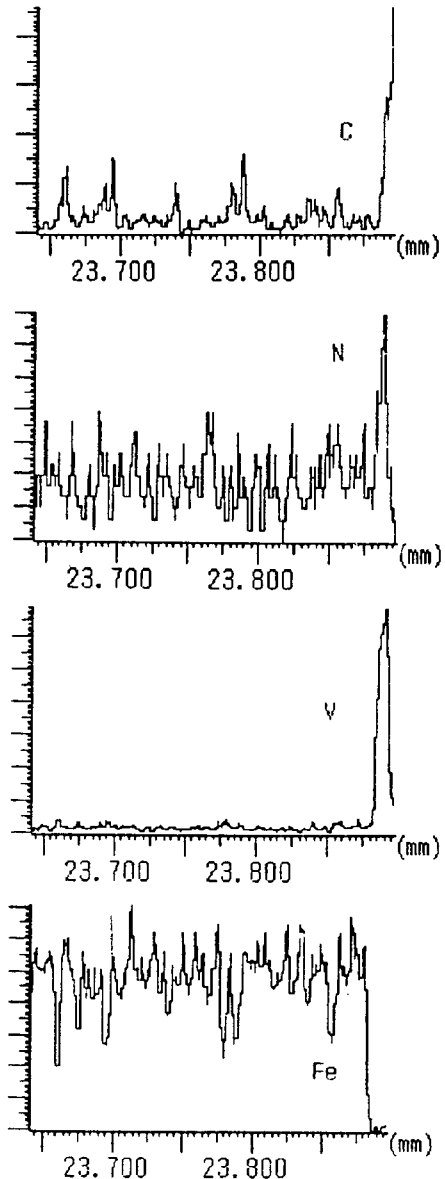


Fig. 5. EPMA analysis of specimen (10hr TD treated after 5hr nitrocarburizing).

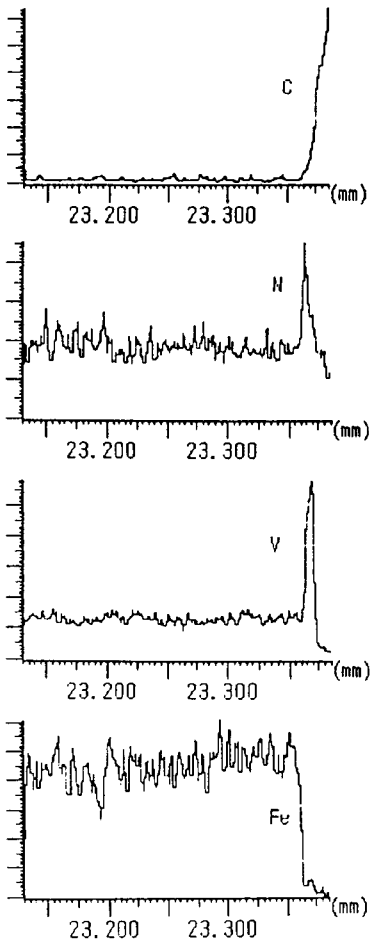


Fig. 6. EPMA analysis of specimen (9hr TD treated with compound layer after 5hr nitrocarburizing).

### 3. 3. 층의 두께와 처리시간과의 관계

형성층의 두께와 처리시간과의 관계를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 층두께를 시간의 1/2승에 대해 도시하였는데 연질화하지 않고 봉사육 처리를 하였을 때는 층두께 대 시간의 1/2승과의 관계가 직선을 나타내었다.

이 경우는 모재의 C가 모재 표면으로 확산되어 나가서 바나디움 탄화물층을 형성함으로써 두께와 시간의 1/2승 사이에 비례관계가 성립된다. 연질화

하고 봉사육처리를 하였을 때는 층 두께대 시간의 1/2승과의 관계가 직선이 되지 않았다.

이 경우에는 모재의 C뿐만 아니라 확산층내의 N이 모재표면으로 확산되어 나가서 탄질화물층을 형성하게 되는데, 층 성장 초기에는 C뿐만 아니라 N도 확산되어 나가서 층의 성장에 기여하지만 나중에는 확산층내의 N의 양에 제한이 있기 때문에 C만이 층의 성장에 기여하게 되어서 결국 두께 대 시간의 1/2승과의 관계가 직선으로 표시되지 않는다고 사료된다.

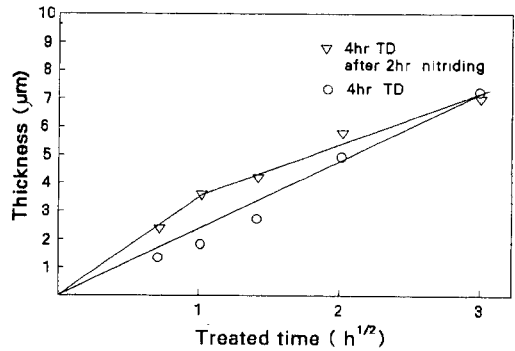


Fig. 7. Thickness of layer vs. time.

### 3. 4. 층 직하의 모재 경도의 측정

연질화하지 않은 시편을 V를 함유한 봉사육에 침적하여 1000℃에서 4시간 처리하여 시편의 표면에 VC층을 형성시켰을 때 C이 모재 표면으로 확산되어 나가서 탄화물층이 형성됨에 따라 Fig. 8에 표시된 것처럼 층 직하의 모재경도는 Hv700 정도로서 중심부의 Hv800정도의 경도에 비하여 100정도 저하되었다.

2시간 연질화한 시편을 사용하여 VC층 형성을 위한 위와 동일한 처리를 하였을 때 층 직하의 모재 경도는 Hv780정도로서 경도의 저하량이 현저하게 적어졌다. 따라서 연질화 처리가 층 직하의 탄소의 양의 저하를 방지하는데 효과적임을 알 수 있었다.

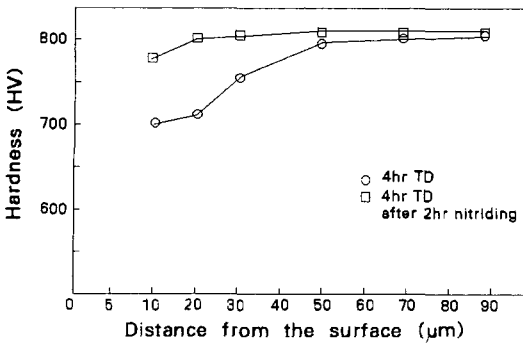


Fig. 8. Microhardness vs. distance from the surface of specimen.

3. 5. 내마모성

Fig. 9에 내마모 시험 결과를 나타내었다. 연질화하고 봉사육 처리한 시편이 연질화하지 않고 봉사육 처리한 시편보다 내마모성이 우수함을 알 수 있다. 6000 cycle까지는 탄질화물층이나 탄화물층이 존재하였고 이 이후에는 피복층이 전부 마모되어 나가고 모재가 마모됨으로 마모량이 증가한 것으로 사료된다.

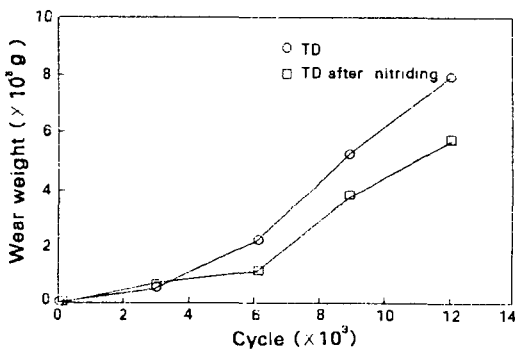


Fig. 9. Result of wear tests.

4. 결 론

공구강인 SKD11에 연질화 처리 후 TD처리를 하여, 층의 미세구조, 기계적 성질에 대하여 연구 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연질화하지 않은 강을 탄화물 형성원소를 함유한 봉사육에 침적하면 C의 확산에 의하여 탄화물층이 형성되지만 연질화한 강은 탄질화물층이 형성 되었다.

2) 연질화하지 않은 강의 경우에는 두께와 시간의 1/2승과의 관계가 직선이 아니었다. 이것은 탄소뿐만 아니라 질소의 확산이 층 성장에 기여하기 때문이다.

3) 연질화처리를 하고 탄화물 형성원소를 함유한 봉사육에 침적하였을 때 층 직하의 모재 경도의 저하가 현저히 줄어 들었었다. 즉 연질화 처리가 층 직하의 모재의 탄소의 양의 저하를 방지하는데 효과적이었다.

4) 탄질화물층이 형성된 강재와 탄화물층만 형성된 강재와 내마모성을 비교 하였을 때 탄질화물층을 형성한 강의 내마모성이 우수하였다.

후 기

본 연구는 1994년도 포항종합제철주식회사의 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. I. E. Campbell, V. D. Barth, R. F. Hoeckelman, and B. W. Ghonser : J. Electrochem. Soc., 96 (1949) 262
2. A. N. Minkevich, V. S. Serebrennikova, and G. D. Kuznetsov : Steel in U. S. S. R, Nov. (1971) 916
3. A. W. Schelechten, M. E. Straumanis, and G. B. Bill : J. Electrochem. Soc. 103 (1956) 395
4. 新井 透, 水谷正義, 小松 登 : 日本金屬學會誌, 39 (1975) 247
5. 新井 透, 藤田造紀, 水谷正義, 小松 登 : 日本金屬學會誌, 40 (1976) 925

6. 新井 透：日本金屬學會會報, 32 (1993) 888
7. 新井 透, 及川初彦：日本金屬學會春期大會 (1987. 4)
8. 김선규：울산대학교 연구논문집, 21권 1호 (1990) 73