

Fe-Cr 합금의 침탄에 관한 연구

박 병 옥* · 윤 병 하**

* 경북대학교 재료공학과

** 경북대학교 금속공학과

A study on the carburization of Fe-Cr alloys.

Byung-Ok Park* and Byung-Ha Yoon**

* Dept. of Materials Engineering, Kyung Pook National University

** Dept. of Metallurgical Engineering, Kyung Pook National University

The properties of carburization on Fe-Cr alloys at 900 - 960°C were investigated. The study on carbide layer which had developed during solid-carburizing was made by the use of S.E.M, E.P. M.A, and X-ray analyzer. The results obtained were summarized as follows; the composition of carbide and the value of activation energy for the growth of carbide layer on each Fe-Cr alloy were

- 1) Fe-1Cr : M_3C and 52 Kcal/mole
- 2) Fe-3Cr and Fe-5Cr : M_7C_3 and 85-88Kcal/mole
- 3) Fe-7Cr and Fe-9Cr : ($M_7C_3 + M_{23}C_6$) and 55-66Kcal/mole.

1. 서 론

현재까지 사용되어온 침탄법은 강표면층의 Austenite격자중에 탄소원자를 침입시켜 소입에 의해 경질 Martensite조직을 얻는 표면 경화법이 대부분이었다.

그러나 최근 강의 경도 및 내마모성 개선을 위하

여 탄화물 형성원소를 첨가한 강을 침탄시켜 표면층을 강화시키는 CD침탄(Carbid dispersion carburising)이 많이 연구 보고 되고 있다.^{1,2)} 이들 CD 침탄법을 이용하기 위해서는 먼저 탄화물 형성 원소를 첨가한 강의 침탄시 복합탄화물의 생성거동을 조사할 필요성이 있다. 예를들면 Fe-Cr합금은 Cr

이 탄화물 형성원소이기 때문에 침탄처리하면 Cr 및 탄소의 함량에 따라 M_3C , M_7C_3 및 $M_{23}C_6$ 등의 복합탄화물이 형성된다.³⁾ 여기서 M은 Fe와 Cr이 공존하는 상태이다. 즉 1000°C에서 γ -Fe중의 Cr과 탄소의 상호작용계수, ϵ_{Cr}^{γ} 가 -10.2정도⁴⁻⁵⁾이고, 712°C일때 α -Fe중의 ϵ_{Cr}^{α} 이 -72정도⁶⁾이며 또한 Wada등⁴⁾은 850~1200°C에서 Fe-Cr-C 3원합금중 탄소의 활동도 계수(γ_c), 탄소의 몰분률(N_c) 및 Cr의 몰분률(N_{Cr})과의 관계를 조사하여 다음의 결과식을 보고하였다.

$$\log \gamma_c = \frac{2300}{T} - 0.92 + \left(\frac{3860}{T}\right) N_c - \left(\frac{9500}{T} - 3.05\right) N_{Cr}$$

N_{Cr}

상호작용계수와 탄소의 활동도계수를 나타낸 식에 의하면 Fe중의 Cr은 탄소의 활동도를 현저히 저하시키기 때문에 침탄에 의해 형성된 탄화물은 열역학적으로 매우 안정하게 되어 CD침탄에서 충분히 이용할 수 있을 것이다.

따라서 본 연구는 Fe-Cr합금을 공업적 고체 침탄처리 온도인 A_1 변태점 이상의 900~960°C에서 침탄시켰을 때, 침탄온도에 따른 침탄층의 성장속도와 생성되는 복합탄화물의 조성을 조사하고 침탄층의 성장에 미치는 Cr의 영향을 검토하여 CD침탄에 응용하기 위한 기본적 자료를 제공함이 목적이다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시편은 99.9%의 전해 Fe와 전해 Cr을 소정의 조성으로 배합하여 고주파 유도로서 진공용해한 후 ingot로 만든 다음 기계가공하여 직경 10mm ϕ , 길이 30mm의 원주형으로 만들었다. 또한 시편의 응력제거 및 조직의 균질화를 위해 1000°C에서 3시간 진공열처리 하였다.

Table. 1은 Fe-Cr합금의 화학조성을 나타낸 것이다.

침탄처리는 활성탄에 Na_2CO_3 를 6Wt% 혼합한 분위기에서 Fe-Cr합금을 900, 930, 및 960°C에서 각각 1, 2, 3, 및 4시간 고체 침탄시켰다.

침탄층의 조직은 3% Nital수용액으로 부식시킨

Table. 1 Chemical composition of Fe-Cr alloys. (Wt %)

Comp. Alloys	C	Si	Mn	P	S	Cr
Fe-1Cr	0.005	0.019	-	0.002	0.002	0.89
Fe-3Cr	0.009	0.042	0.009	0.001	0.002	3.05
Fe-5Cr	0.00	0.037	0.024	0.001	0.002	5.34
Fe-7Cr	0.009	0.084	0.036	0.001	0.003	7.40
Fe-9Cr	0.012	0.112	0.046	0.005	0.002	9.18

후 주사전자현미경에 의해 관찰하였으며, 침탄층의 두께는 금속현미경을 사용하여 측정하였다. 침탄층중의 탄화물을 확인하기 위하여 탄화물을 전해추출하였다. 전해액은 12% $C_6H_8O_7$, 5% Na_2SCN 과 1% NaCl을 혼합한 수용액을 사용하였고, 침탄시킨 Fe-Cr합금을 양극, 스페인레스 핀을 음극으로 하여 전류밀도 30mA/cm²로 전해하였다. 추출한 탄화물은 50% H_2FO_4 수용액에 넣어 표면에 남아 있는 미용해 Fe분을 완전히 제거시킨 다음 아세톤으로 세척하였다. 채취한 탄화물은 X-선회절(전압 30KV, 전류 10mA, Cr- $K\alpha$)에 의해 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

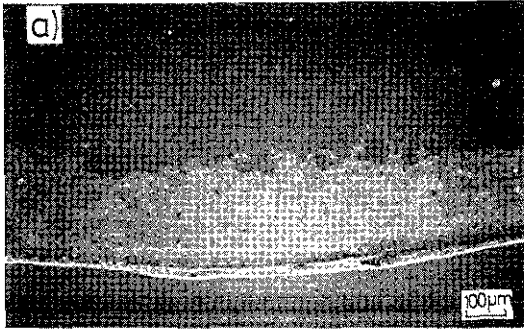
3-1 침탄층의 조직

Photo. 1은 Fe-Cr합금을 900°C에서 4시간 침탄처리하였을때 형성되는 침탄층의 조직을 나타낸 것이다.

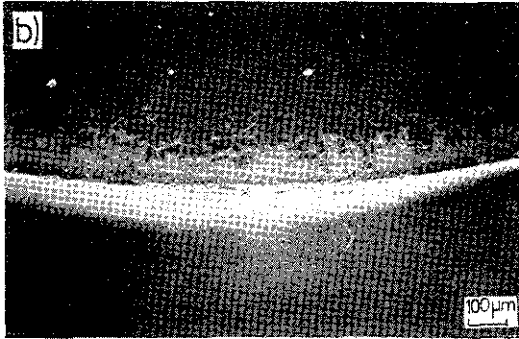
침탄처리에 의해 생성된 침탄층은 Fe-3Cr에서는 두껍고, Fe-9Cr에서는 매우 얇게 형성되어 있음을 관찰할 수 있다. 이와 같은 현상은 시편중의 Cr이 탄화물형성원소이므로 탄소의 확산을 저지하기 때문에 시편내의 Cr함량이 많으면 침탄층의 두께가 얇아진다. 또한 외부에서 침입하는 탄소는 모재의 결정경계를 따라 확산됨을 알 수 있다.

Photo. 2는 Fe-Cr합금을 900°C에서 4시간 침탄처리하였을때의 모재와 침탄층간의 계면을 나타낸 것이다.

Fe-3Cr에서는 탄화물이 구상으로 치밀하게 형성되어 있으나 Fe-9Cr에서는 탄화물이 조대한 판상



a) Fe-3Cr



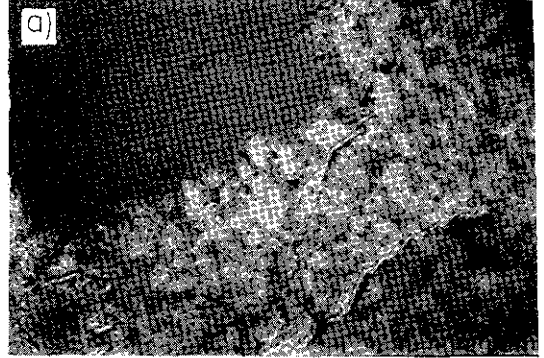
b) Fe-9Cr

Photo. 1 Microstructures of the carburized layers produced by carburizing of Fe-Cr alloys for 4hr at 900°C

으로 형성되어 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 Fe-3Cr과 Fe-9Cr에서 형성되는 탄화물의 조성이 Cr의 함량에 따라 차이가 있음을 알 수 있다.

Photo. 3은 Fe-Cr합금을 900°C에서 4시간 침탄처리 하였을 때 생성되는 침탄층에 대한 Cr농도를 EPMA에 의해 선분석한 결과를 나타낸 것이다.

침탄 Fe-3Cr과 침탄 Fe-5Cr에서는 탄화물이 시편의 표면에 균일하게 분산되어 있고 탄화물의 형태는 거의 구상이며, 또한 EPMA에 의한 Cr의 K α 선의 강도는 정확한 값은 아니지만 Cr의 농도로 사용되기 때문에⁷⁾ 탄화물중의 Cr농도는 침탄 Fe-3Cr에서는 약6wt%, 침탄 Fe-5Cr에서는 약 12wt% 이상으로써 모재의 Cr농도보다 높을 뿐만 아니라 Fe와 Cr이 탄소와 결합하여 치밀한 복합탄화물을 형성하



a) Fe-3Cr



b) Fe-9Cr

Photo. 2 Scanning electron micrographs of the carburized layers produced by carburizing of Fe-Cr alloys for 4hr at 900°C.

고 있다. 그러나 침탄 Fe-7Cr과 침탄 Fe-9Cr에서는 탄화물의 형태가 거의 판상으로 되어 있고, 탄화물중에는 Cr이 약15wt%이상 함유되어 있으며 복합탄화물들은 서로 연결되어 있지 않다. 이와 같은 현상은 Fe-Cr합금중에서 Cr이 탄소의 활동도를 저하시키므로,^{4,6)} 합금중에 Cr함량이 증가하면 복합탄화물의 생성이 쉬워져서 합금내부로 탄소의 확산이 저지되기 때문이다.

Fig. 1은 침탄Fe-Cr합금에 형성된 탄화물의 상을 확인하기 위하여 900°C에서 4시간 침탄시킨 각종 Fe-Cr합금에서 추출한 탄화물에 대해 X-선 회절시험의 결과를 나타낸 것이다.

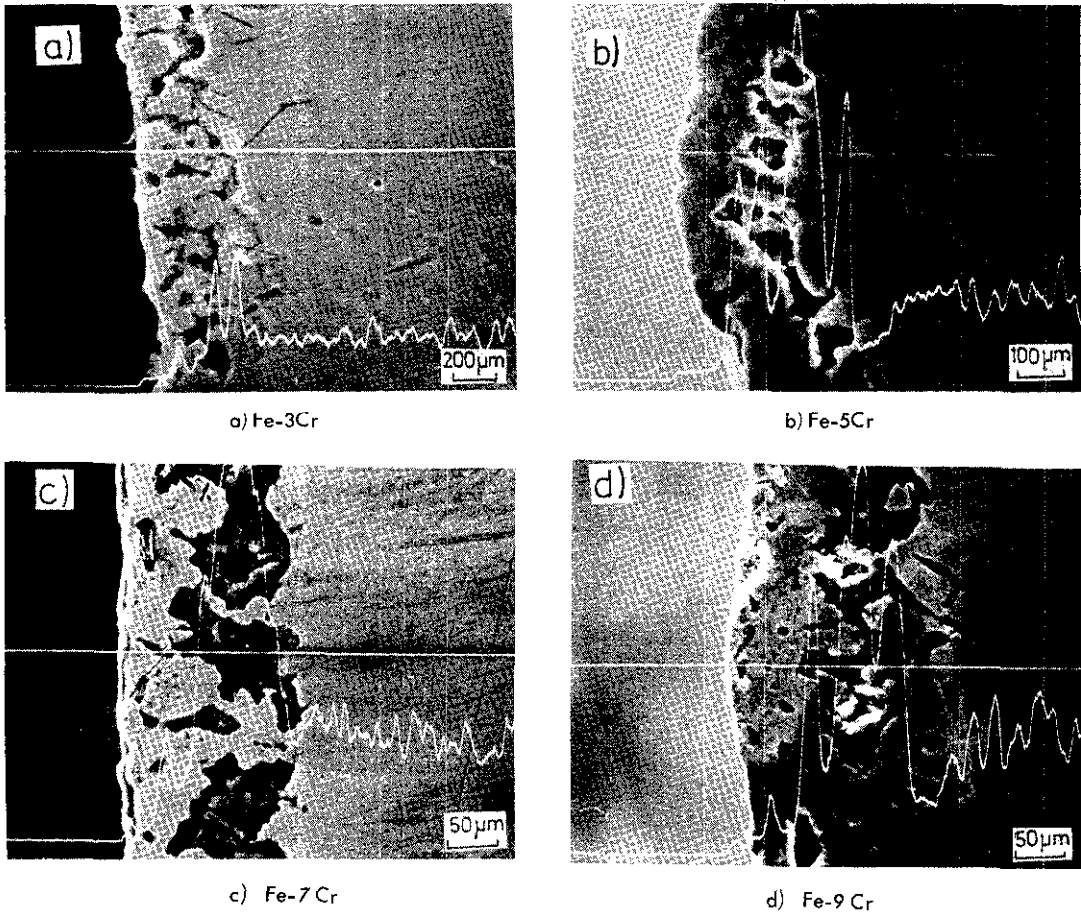


Photo. 3 Changes in intensity of Cr-5K from the cross section cross section of the carburized Fe-Cr alloys by the alloys by the electron probe microanalyser.

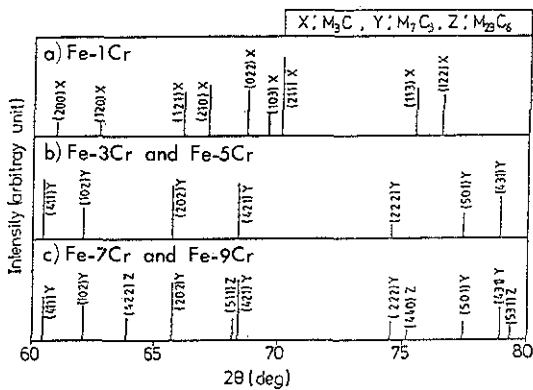


Fig. 1 X-ray diffraction patterns of extracted carbide. (Cr K α)

침탄층중의 탄화물상은 Fe-1 Cr에서는 M_3C , 침탄 Fe-3Cr과 침탄Fe-5Cr에서는 M_7C_3 의 복합탄화물이 형성되어 있고, 침탄 Fe-7Cr과 침탄Fe-9Cr에서는 M_7C_3 와 소량의 $M_{23}C_6$ 의 복합탄화물이 공존하고 있음을 알 수 있다.

3-2 침탄층의 성장

Fig. 2~Fig. 6은 각종 Fe-Cr합금을 침탄처리하였을 때 침탄층의 두께 Y와 침탄시간 t와의 관계를 나타낸 것이다.

침탄층의 두께는 침탄시간의 평방근에 비례해서 증가하며 침탄온도가 높을수록 침탄층의 두께는 두

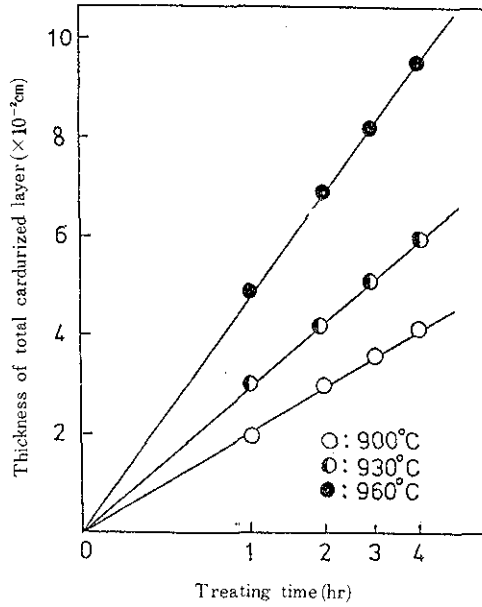


Fig. 2 Thickness of carburized layer on treating time. (Fe-1Cr)

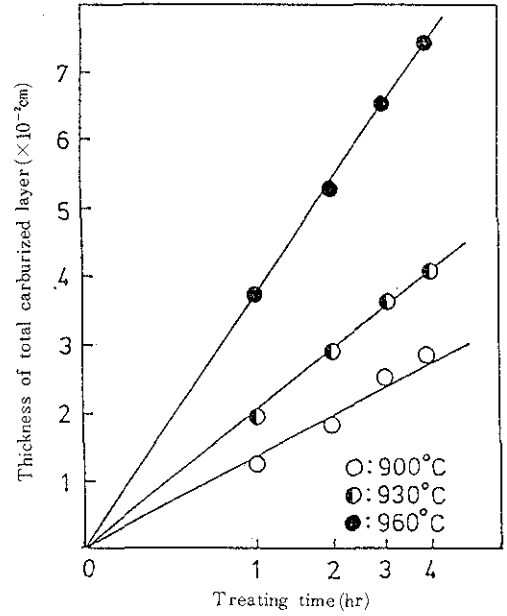


Fig. 4 Thickness of carburized layer on treating time (Fe-5Cr)

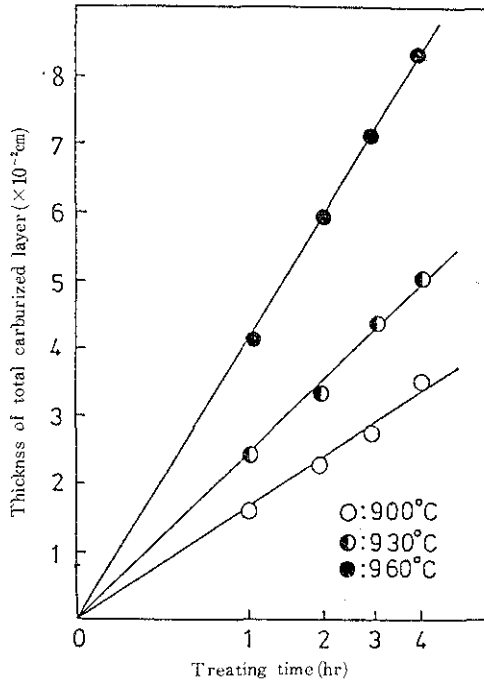


Fig. 3 Thickness of carburized layer on treating time. (Fe-3Cr)

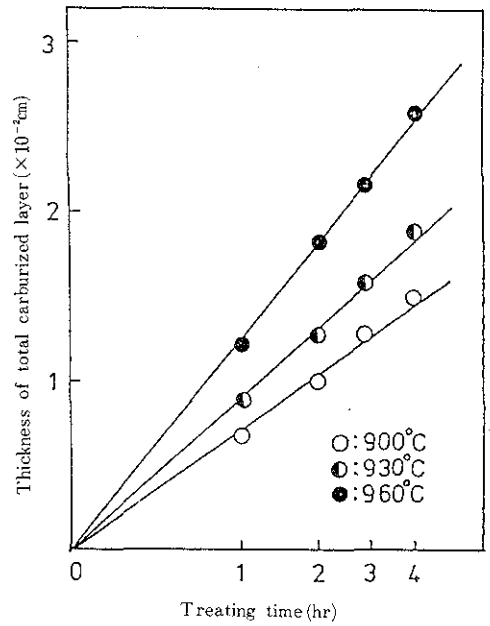


Fig. 5 Thickness of carburized layer on treating time. (Fe-7Cr)

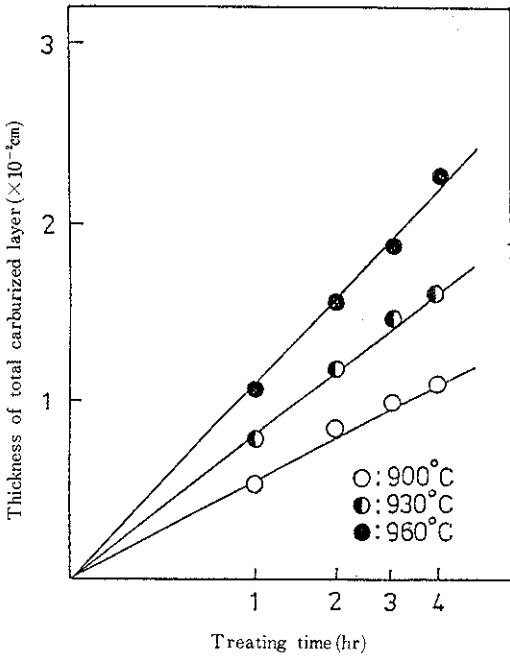


Fig. 6 Thickness of carburized layer on treating time. (Fe-9Cr)

겨워졌다. 그리고 Cr함량이 많은 합금일수록 동일한 침탄조건하에서 침탄층의 두께는 얇아짐을 알수 있다.

각종 Fe-Cr합금의 침탄시 침탄층의 두께는 침탄 시간의 평방근에 비례해서 증가하므로, 침탄층의 두께, Y(cm)는 다음식으로 나타내어진다.^{2,8)}

$$Y = A\sqrt{t} \dots\dots\dots (1)$$

여기서 A : 속도정수 (cm/sec^{1/2})

t : 침탄시간 (sec)

Fig. 2~Fig. 6에서 나타난 각각의 온도에서 직선의 기울기는 (1)식에서의 속도정수이다. 그런데 침탄층의 성장은 탄소가 Fe-Cr합금중으로 확산되어 Fe와 Cr과의 반응에 의해 탄화물이 생성되는 현상이 수반된다. 따라서 침탄층의 성장이 탄소의 확산에 의해 율속으로 된다면 침탄층의 두께는 다음의 식으로 나타내어진다.

$$Y = B\sqrt{D_c \cdot t} \dots\dots\dots (2)$$

여기서 B : 용질농도에 의존하는 무차원항

D_c : 탄소의 확산계수 (cm²/sec)

(1)과 (2)식에 의해 다음 식이 성립한다.

$$A^2 = B^2 \cdot D_c \dots\dots\dots (3)$$

Fig. 7은 Fig. 2~Fig. 6에서 구한 A²값을 Arrhenius plot한 결과이다.

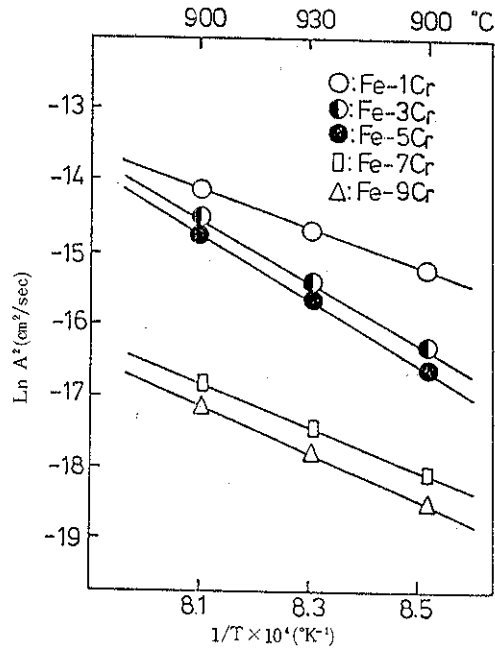


Fig. 7 Arrhenius plot of parabolic constants for carburized layer growth.

Fig. 7의 각각의 기울기를 이용하여 구해낸 침탄층 성장에 대한 활성화에너지는 다음과 같았다.

침탄Fe-1 Cr : 52Kcal/mol

침탄Fe-3 Cr : 85 Kcal/mol

침탄Fe-5 Cr : 88kcal/mol

침탄Fe-7 Cr : 55Kcal/mol

침탄Fe-9 Cr : 66kcal/mol

이들 침탄층성장에 대한 활성화에너지는 Cr을 함유하지 않은 저탄소 γ -Fe중에서 탄소의 확산에 대한 활성화에너지인 32~36kcal/mol⁸⁾보다 매우 큰값을 나타내고 있다. 이것은 본 실험의 경우에는 탄소의 확산뿐만 아니고 복합탄화물의 생성으로 인한 활성화에너지의 영향때문이다. 즉 Cr강의 침탄시

탄소가 0.5%정도 침입하면 침탄층중의 탄화물의 생성량은 6~12%정도이고, 탄소의 확산량에 정비례해서 탄화물의 양이 증가되기 때문이다.^{9)新井등}에 의하면 탄소강을 Chromizing처리한 경우 생성되는 $M_7C_3 + M_{23}C_6$ 의 복합탄화물층 성장에 관한 활성화에너지가 약 52.6~61.3kcal/mol정도임을 보고하였는데 이 값은 본 실험에서 침탄Fe-7Cr과 침탄Fe-9Cr의 경우에 얻어낸 활성화에너지와 잘 일치하였다. 또한 본 실험에서 구해낸 침탄층 성장에 관한 활성화에너지는 침탄Fe-1Cr, 침탄Fe-3Cr과 침탄Fe-5Cr, 그리고 침탄Fe-7Cr과 침탄Fe-9Cr의 3가지 종류가 구별되는데 이것은 침탄시 생성되는 탄화물의 상이 앞절에서 판정한 바와 같이 크게 3종류로 나타났기 때문이다. 특히 침탄Fe-3Cr과 침탄Fe-5Cr에서의 활성화에너지가 침탄Fe-7Cr과 침탄Fe-9Cr에서의 활성화에너지보다 높게 나타나는데 이것은 침탄Fe-3Cr과 침탄Fe-5Cr에 생성되는 M_7C_3 는 γ 의 입내에 생성되는 일정한 탄화물이지만, 침탄Fe-7Cr과 침탄Fe-9Cr에서의 $M_{23}C_6$ 는 γ 의 입계에 생성되는 탄화물⁹⁾이라는 점도 하나의 원인이 된다.

Table 2는 Fe-Cr합금의 침탄시 탄소의 확산계수를 Fig. 2~Fig. 6과 (2)식을 사용하여 얻어낸 결과이다.

Table 2 Diffusion coefficient, D (cm²/sec), of carbon in Fe-Cr alloys.

Alloys Temp (°C)	D Diffusion coefficient, ($\times 10^{-7}$ cm ² /sec)				
	Fe-1 Cr	Fe-3 Cr	Fe-5 Cr	Fe-7 Cr	Fe-9 Cr
900	6.26	2.05	1.58	0.38	0.23
930	10.30	4.58	4.16	0.62	0.49
960	18.70	12.90	9.95	1.21	0.91

합금중에 Cr의 함량이 많아지면 탄소의 확산계수치가 저하됨을 알 수 있다.¹⁰⁾

Blazek등¹⁰⁾에 의하면 963°C에서 1.68×10^{-7} cm²/sec, Fe-0.95Cr중의 탄소의 확산계수는 1.68×10^{-7} m²/sec이고 Fe-3.27Cr합금에서의 탄소의 확산계수

는 9.55×10^{-8} cm²/sec라고 보고하였다. 따라서 Table 2에 나타난 침탄Fe-1Cr과 침탄Fe-3Cr에서의 탄소의 확산계수와 Blazek등이 보고한 탄소의 확산계수를 비교해 보면 합금중 Cr함량과 측정온도가 약간 다른 점을 고려할 때 비교적 잘 일치함을 알 수 있다.

4. 결 론

Fe-Cr합금을 900~960°C에서 침탄처리하였을 때 생성되는 복합탄화물의 조성과 침탄층의 성장속도를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

침탄층중의 탄소화물상과 침탄층 성장에 관한 활성화에너지는 시편중 Cr함량에 따라 3가지의 종류로 분류되었다.

- 1) Fe-1Cr : M_3C 이며 52kcal/mol
- 2) Fe-3Cr 및 Fe-5Cr : M_7C_3 이며 85~88kcal/mol
- 3) Fe-7Cr 및 Fe-9Cr : ($M_7C_3 + M_{23}C_6$)이며 55~66kcal/mol

참 고 문 헌

1. 高山, 西沢 : 日本金属学会誌, **45**, (1981) 1195
2. 千葉, 藤田, 桜木 : 日本金属学会誌, **45**, (1981) 1151
3. G. S. Shiflet and J. R. Bradley : Met. trans. **12A** (1981) 1743
4. T. Wada and H. Wada : Met. trans. **3**, (1972) 2865
5. 西澤 : 日本金属学会会報, **12**, (1973) 401
6. H. Wada : Met. trans. **16A**, (1985) 1479
7. 新井, 藤田, 大谷, 小松 : 日本金属学会誌 **40**, (1976) 925
8. 齋藤, 佐久, 西澤 : 日本金属学会誌, **40**, (1976) 1164
9. 谷野 : 日本金属学会会報, **11**, (1972) 203
10. K. E. Blazek and J. R. Cost : Trans JIM, **17**, (1976) 630