

## 반응석출법에 의한 탄화물 피복속도에 관한 연구

남기석, 변응선, 이구현, 김도훈\*

한국기계연구원 재료공정연구부

\*연세대학교 금속공학과

## A study on the growth rate of the carbide layer formed by the reactive deposition

K. S. Nam, E. S. Buyon, G. H. Lee, and T. H. Kim\*

Dept. of Material Processing, KIMM, 66 Sangnam-dong Changwon-si Kyungnam, Korea, 641-010.

\*Dept. of Metallurgical Engineering, Yonsei Univ., Seoul Korea, 120-140

## Abstract

In this study, the factors, such as coating temperature  $T(K)$ , reaction time  $t(sec)$  and mobile carbon content  $C^*(wt\%)$  of steels affecting, the growth rate of carbide layer were investigated in the reactive deposition and diffusion coating using the fluidized bed. From the results, the coating thickness  $d(cm)$  can be expressed by an equation.  $d=C^*(Kt)^{1/2}$ , where  $K=K_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ ,  $K_0=1.4 \times 10^{-2} cm^2/sec$ , and  $Q=46 Kcal/mol$ . It was in a good agreement with the experimental results, regardless of the diffusion coating method and the carbide layer. Therefore, if the mobile carbon content of carbon steels and alloyed steels is known, the thickness under coating conditions can be predicted from the previous equation.

## 1. 서 론

금형, 공구, 기계부품 등의 수명연장을 위한 표면경화법으로 침탄, 질화, CVD, PVD를 비롯하여 수 많은 방법이 쓰이고 있다. 그리고, 이들 방법과 더불어 확산피복법의 일종인 반응석출확산에 의한 탄화물 피복법이 개발되어 널리 쓰이고 있다. 이것은 C 또는 N을 외부로 부터 공급하지 않고 표면부위로 확산되어 나오는 기지 중의 C 또는 N을 이용하는 방법으로 그 들과 친화력이 큰, 즉 탄화물이나 질화물을 형성하기 쉬운 Ti, V, Cr, Nb 등의 원소를 외부로 부터 공급하여 표면에 탄

화물이나 질화물을 석출 퇴적시켜 피복하는 방법이다.<sup>1)</sup>

그 방법으로는 염욕법, 분말팩법, 기체법, 페이스트법 및 유동층법 등 매우 다양하나 주로 염욕법이 이용되고 있다. 염화물 염욕을 이용하여 50년 대에 L. E. Campbell<sup>2)</sup>이 Cr탄화물을, 그리고 A. W. Schlechten<sup>3)</sup>이 '60년대에 염화물과 불화물 염욕을 이용하여 TiC 탄화물을 피복하였음을 보고하였다. 그후 '70년대 Arai<sup>4, 5)</sup> 등이 불화물 염욕법에 의한 VC, NbC, Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 등의 탄화물 피복기술을 개발하여 현재 실용화하고 있다. 또한, Arai<sup>6)</sup> 등은 87년 염욕법의 단점을 극복하고자 유동층

탄화물 피복법을 개발하여 90년대 초 실용화에 착수함으로써 새로운 전기를 맞이할 것으로 기대된다.

그동안 피복공정과 더불어 탄화물 피복층의 성장속도, 피복기구 및 피복층의 특성규명 등에 대한 연구가 이루어지므로써 실용화에 많은 기여를 하였다. 그중 피복속도는 PVD, CVD법과는 달리 확산과정에 의해 지배되므로써 피복두께는 처리시간의 제곱근에 비례하고 온도가 상승할수록 증가하는 것으로 보고되고 있다. 또한, 이와 더불어 강재의 종류 즉 확산속도에 영향을 미치는 탄소농도에 따라 피복속도가 크게 달라지는 것으로 알려지고 있다.<sup>5,7)</sup> 따라서 목표로 하는 피복두께를 얻기 위해서는 모재의 탄소농도를 고려하여 피복온도 및 시간을 정하여야 한다. 그러나 아직 이들 변수를 고려한 피복속도 예측에 관한 연구가 이루어져 있지 않다.

본 연구에서는 실험을 통해 이들 관계를 알아보고 이를 근거로 하여 모재의 성분, 피복온도 및

시간에 따른 피복속도의 관계를 정량적으로 예측하고자 하였다.

## 2. 실험방법

Table 1 성분의 시판용 탄소강 및 합금강을 사용하여 직경 18mm×두께 5mm의 디스크 형태로 시편을 제작한 다음 양쪽 면을 연삭하였다. 그리고 에머리 페이퍼와 다이아몬드 연마제를 사용하여 표면조도 1S 이하로 래핑하였다. 그 시편에 Fig. 1의 유동층 확산피복 장치를 이용하여 탄화물을 피복하였다. 이때 유동층의 크기는 직경 156mm×높이 250mm이었으며, 유동매체로 입도 #100 (ASTM)의 알루미나( $Al_2O_3$ )를 사용하였다.

TiC 피복층의 경우 Ti:74.1wt%, 19.6wt%의 Ti 합금철 분말 그리고  $Cr_xC_y$ 의 경우는 Cr:73.7wt%, Fe:22.8wt%의 Cr합금철 분말을 원료로 사용하였으며 잔류원소로 Si, Ca, Al, Mg, C을 함유하였다. 그 첨가량은 유동매체 중량의 10wt% 범위

Table 1. Steels used in this paper.

Steels		Composition(wt%)						
KS	JIS	C	Si	Mn	Cr	Mo	W	V
SM45C	S45C	0.35-	0.15-	0.40-	-	-	-	-
		0.45	0.40	0.85				
STC4	SK4	0.90-	<0.35	<0.50	-	-	-	-
		1.00						
STC3	SK3	1.00-	<0.35	<0.50	-	-	-	-
		1.10						
STS3	SKS3	0.90-	<0.35	<0.50	0.50-	-	0.50-	-
		1.00			1.00		1.00	
STD11	SKD11	1.40-	<0.40	<0.50	11.00-	1.80-	-	0.20-
		1.60			13.00	1.20		0.50
STD61	SKD61	0.32-	0.80-	<0.50	4.50-	1.00-	-	0.80-
		0.42	1.20		5.50	1.50		1.20
SKH51	SKH51	0.75-	<0.35	<0.60	0.35-	4.00-	6.00-	1.80-
		0.90			0.45	6.00	7.00	2.30
STB2	SUJ2	0.95-	0.15-	<0.50	1.30-	-	-	-
		1.10	0.35					

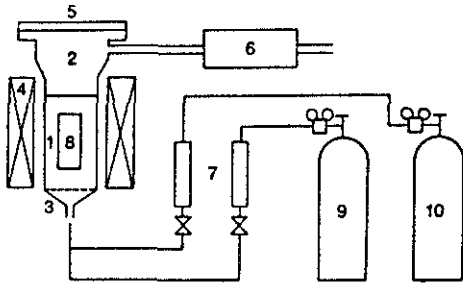


Fig. 1. Schematic diagram of the fluidized-bed coating apparatus.

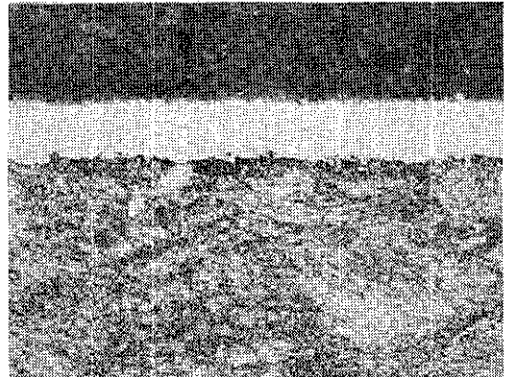
- 1. fluidized bed;      2. retort;
- 3. plenum chamber; 4. heater;
- 5. door;              6. scrubber;
- 7. flowmeter;        8. specimen;
- 9. N<sub>2</sub> gas;            10. Ar gas.

로 하였으며 분말의 입도는 #80(ASTM)이었다. Cr을 첨가한 TiC 피복에는 Cr과 Ti 합금철 분말을 각 5wt% 첨가하였다. 그리고 활성화제로는 NH<sub>4</sub>Cl을 이용하였다. 처리가스는 목표온도로 가열할 때에는 N<sub>2</sub>을 사용하였으며, 피복시에는 Ar을 사용하였다. 그 공급량은 유동화에 필요한 가스공급량의 2~3배로 하였다. 탄소공구강과 합금공구강의 웬칭온도인 850~1050°C의 범위에서 1, 4, 9시간 동안 피복하였다. 켜 켜 켜 켜 켜

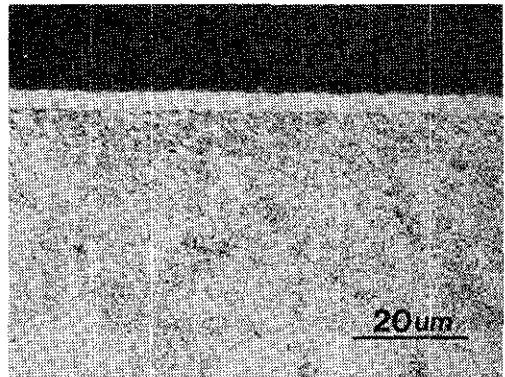
피복된 시료를 절단하여 마운팅한 다음 폴리싱하고 5% nital용액으로 에칭하였다. Matsusawa사가 제작한 마이크로메타가 부착된 현미경을 이용 400배로 확대하여 피복두께를 측정하였다. Rigaku사의 XRD를 이용하여 20~100°범위에서 Cu-K α선으로 회절시험하여 탄화물 상을 조사하였다. 그 때의 회절조건은 관전압과 관전류가 각 40KV, 30mA 그리고 주사속도는 4°/min로 하였다. JEOL사의 모델 JXA-8600 EPMA를 이용하여 표면층의 성분을 분석하였다.

### 3. 연구결과 및 고찰

Fig. 2는 Ti합금철 분말을 원료로 하고 (a) STC3 및 (b)STD11을 기판으로 하여 950°C에서 4시간 동안 피복한 것으로 표면부의 흰 부분이



(a)



(b)

Fig. 2. Cross section of the carbide layers formed on steels for 4 hrs at 950°C :

- (a) STC3;              (b) STD11.

TiC층이다. STC3 강재를 이용하여 950°C에서 4시간 동안 처리하여 얻은 탄화물층을 EPMA를 이용하여 분석한 결과 Cr합금철 분말을 원료한 피복층은 Cr:78.7wt%, Fe:21.27wt%, Ti 합금철 분말을 원료로 한 경우는 Ti:94.88wt%, Fe:5.17wt% 그리고 Ti 합금철 분말과 Cr 합금철 분말을 혼합한 원료로 피복한 것은 Ti:94-95wt%, Cr:2-3wt, Fe:2-3wt%이었다. Fig. 3의 (a)는 Cr 합금철 분말 그리고 (b)는 Ti 합금철 분말을 원료한 탄화물 피복층의 단면을 EPMA로 분석한 결과이다. 그 중 Fe는 원료로 합금철 분말을 사용하여 그것이 피복 도중 탄화물층에 도입된 것으

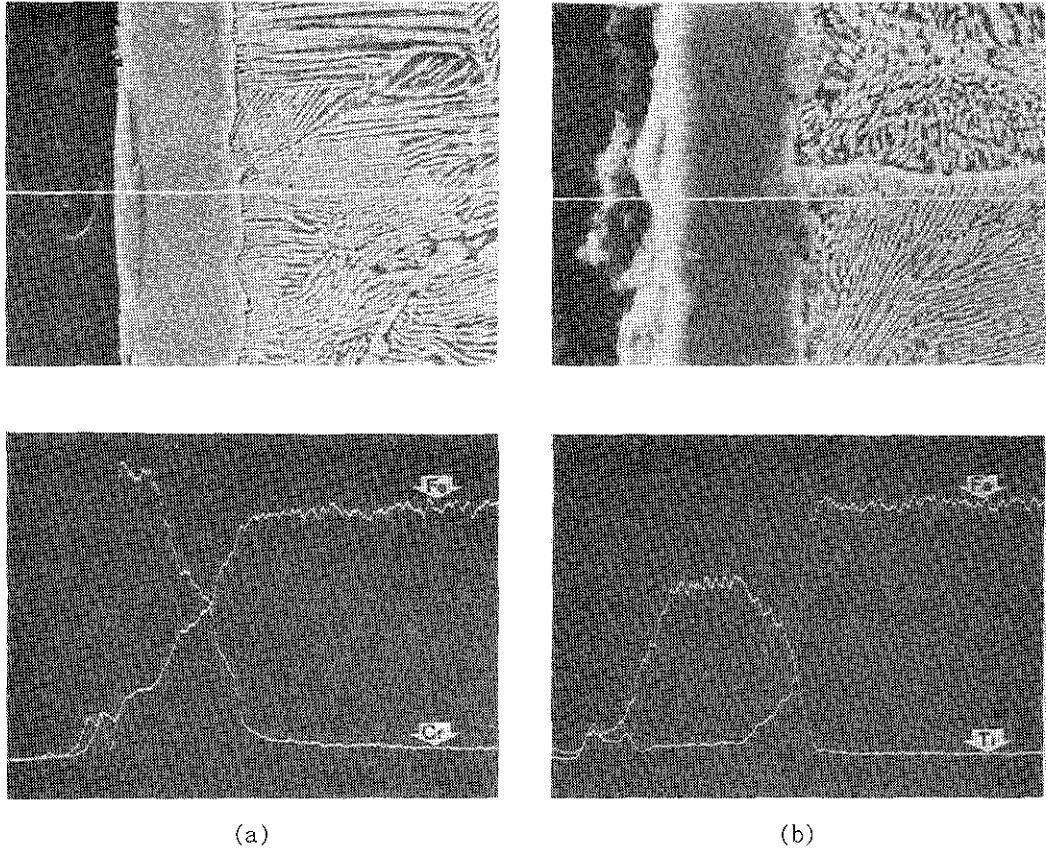


Fig. 3. Electron probe microanalyser scans for the element of coated layer:  
 (a) chromium carbide; (b) titanium carbide.

로 생각된다. 그러나 K. Sugiyama는 피복원료로 Fe가 함유되지 않은  $TiCl_4$ 를 사용하여 TiC 피복층을 제조한 경우 2~7wt%의 Fe가 탄화물층에 존재하였음을 보고한 바 있다.<sup>8)</sup> Fig. 4는 950°C에서 4시간 동안 STC3강재에 피복한 탄화물층의 XRD곡선을 나타낸 것으로 (a)의 Cr합금철 분말을 원료로 사용한 경우 (Cr, Fe) $_3C_2$ , (b)의 Ti합금철 분말을 원료로 한 경우와 (c)의 Cr합금철 분말과 Ti합금철 분말을 혼합하여 피복한 두 경우 TiC 탄화물이 형성되었음을 볼 수 있다.

Fig. 5는 950°C에서 피복강재 및 처리시간에 따른 각 탄화물 피복층의 두께 변화를 나타낸 것이다. 모든 강종에서 피복층의 두께는 피복시간 t의 제곱근에 비례하여 직선적으로 증가한다. 그러

나 STC3의 경우 SM45C와 STD11보다 동일 처리시간에서 훨씬 두꺼운 피복두께를 얻을 수 있었다. 그리고 STD11의 경우 전체 탄소농도가 STC3보다 훨씬 큼에도 불구하고 SM45C보다 낮은 피복속도를 나타내었다. 이것은 STD11강재의 경우 Cr, Mo, V 등 탄화물 형성원소를 함유하고 있으며, 그것으로 인해 C가 탄화물 형태로 존재하므로써 피복에 참여할 수 있는 자유탄소농도가 크지않기 때문으로 생각된다.

Fig. 6은 처리온도의 역수(1/T) 대 피복두께  $\log t$ 의 변화를 도시한 것으로 직선적 관계를 보인다. 즉 피복두께는 온도가 증가함에 따라 지수함수적으로 증가함을 알 수 있다. Fig. 4에서와 마찬가지로 STC3가 STD11보다 전체 탄소농도

가 크지않음에도 불구하고 피복속도가 빠름을 볼 수 있다. 이 결과 들은 K. Roser와 Arai 등의 연구와 잘 일치하고 있다.<sup>4, 7)</sup>

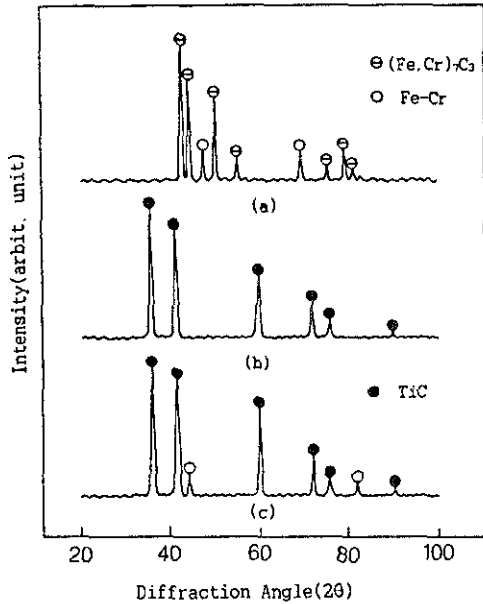


Fig. 4. Relationship between load and opening displacement test record in Cu-Mo ductile cast iron.

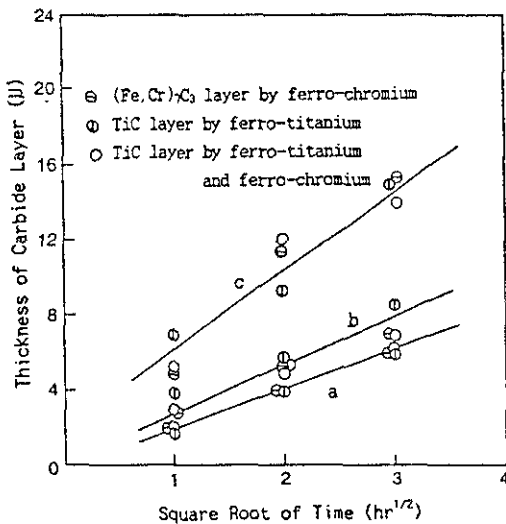


Fig. 5. Relation between the coating thickness and the square root of time on various steels treated at 950°C : (a) STD11; (b) SM45C; (c) STC3

Fig. 7은 각 강재의 기지중 탄소농도 즉 자유탄소농도와 처리온도에 따른 피복두께의 변화를 나타낸 것이다. 이때 각 강재의 조성 및 온도변화에 따른 자유 탄소 함량의 결정은 Arai가 실험에 의해 구한 값과 Wada에 의해 제시된 식으로 부터 계산한 값을 이용하였다.<sup>9)</sup> 그리고 T. Arai가 발표

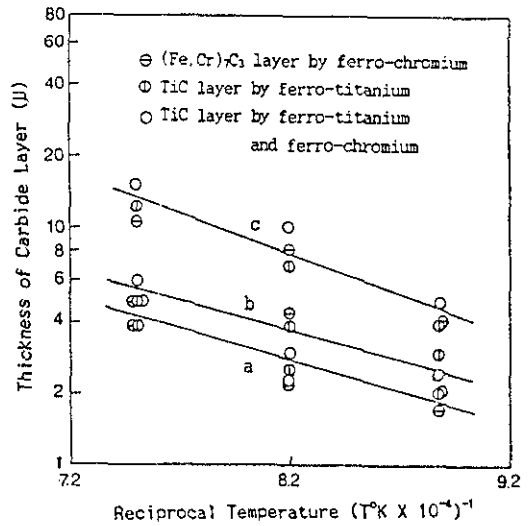


Fig. 6. Relation between the coating thickness and the reciprocal coating temperature on various steels treated for 4hrs: (a) STD11; (b) SM45C; (c) STC3

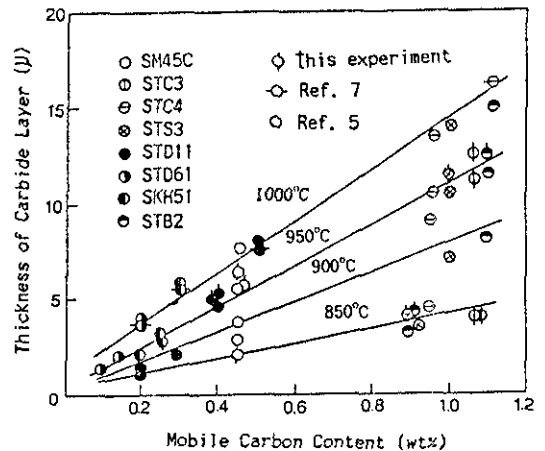


Fig. 7. Relation between the coating thickness and the mobile carbon content on steels treated at various temperatures for 4hrs: (a) STD11; (b) SM45C; (c) STC3

한 염욕법에 의한 VC 탄화물과 K. Roser가 발표한  $TiCl_4$ 을 이용한 기체법으로 피복한 TiC 탄화물 결과도 함께 도시하였다.<sup>5, 7)</sup> 그 결과 피복두께는 유동층법을 이용한 본 실험 결과와 T. Arai의 염욕법 및 K. Roser가 발표한 기체법 등 모두 자유 탄소 농도에 비례하여 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

본 실험 및 다른 연구자들의 결과에 의하면 기지중의 탄소를 이용하는 모든 피복법에서 피복속도는 기지로 부터 공급되는 탄소의 확산거동에 의해 지배됨을 알 수 있다. 즉 그 관계는 처리온도에 지수함수적으로 비례하고, 피복시간의 제곱근에 비례하며, 그리고 기지중의 자유 탄소 농도에 직접 비례한다.

Arai는 표면에 탄화물 형성원소가 충분히 공급되는 경우 탄화물 피복층의 성장속도를 지배하는 인자인 C의 유입량과 탄화물층 중의 C의 확산속도를 고려하여 탄화물층의 두께 d(cm)와 처리시간 t(sec)의 관계를 (1)식과 같이 제시하고 있다.<sup>4, 5)</sup>

$$d = (Kt)^{1/2} \dots\dots\dots (1)$$

여기에서 K는 탄화물층의 성장속도정수( $cm^2/sec$ )이며 (2)식으로 나타내어진다.

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (2)$$

$K_0$ 는 성장속도 정수의 정수항( $cm^2/sec$ ), Q는 활성화에너지(cal/mol), R은 가스상수(cal/mol, K) 그리고 T(K)는 절대온도이다. (1)식은 처리온도와 시간에 따른 피복두께의 변화를 잘 묘사하고 있지만 탄소의 영향은 고려하지 못하므로서 합금 성분이 다른 경우 피복두께를 예측할 수 없다. (2)식에서  $K_0$ 는 확산계수의 frequency factor인  $D_0$ 에 해당하며 C의 농도에 영향을 받는다.

K. Roser는  $TiCl_4/H_2$ 분위기를 이용하여 강제된 탄소농도가 TiC 탄화물의 피복속도에 미치는 영향을 조사하였다. 그 결과 TiC 탄화물층의 성장은 확산과정에 의해 지배되며, 피복두께 d는 (3)식과 같이 탄소농도와 처리시간 t의 제곱근에 직선적으로 비례함을 제시하였다.<sup>7, 11)</sup>

$$d = Ct^{1/2} \dots\dots\dots (3)$$

여기에서 C는 가스상과 기지에서의 탄소함량이며 아래의 (4)식과 같이 탄소활동도  $a_c$ 와 활동도계수  $\gamma$ 로 나타낼 수 있다.

$$a_c = \gamma C \dots\dots\dots (4)$$

그러나 위의 (3)식에서 별도의 탄소원 가스를 공급하지 않는 경우 C는 기지중의 자유탄소농도로 간주할 수 있을 것으로 생각된다.

따라서 Fig.7의 결과와 식(1)-(3)의 관계로부터 탄화물의 피복두께 d(cm)는 아래의 (5)식으로 쓸 수 있다.

$$d = C^*(Kt)^{1/2} \dots\dots\dots (5)$$

K는 탄화물층의 성장속도 정수( $cm^2/sec$ )를 나타낸 것으로 (2)식과 같으며,  $C^*(wt\%)$ 는 기지중의 탄소농도 즉 자유탄소농도이다.

Fig. 8은 위의 (5)식을 이용하여 Fig. 7로부터 구한 속도상수 logK대 피복온도의 역수(1/T)에 대한 관계를 도시한 것이다. 그 것으로 부터 구한 TiC 및 VC의  $K_0$ 값은  $1.4 \times 10^{-2}(cm^2/sec)$  그리고 Q 값은 46Kcal/mol 이다. 또한,  $Cr_7C_3/Cr_{23}C_6$

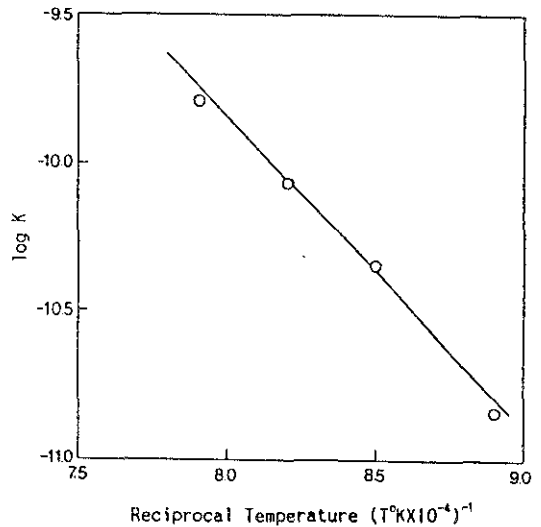


Fig. 8. Arrhenius plot of the growth constant of carbide layer, which produced from Fig.7.

피복층의 Q 값도 약 43Kcal/mol로 VC와 유사한 값을 갖는다.<sup>5)</sup> 따라서 위의 (5)식은 아래의 (6)식과 같이 나타낼 수 있다.

$$d = C^* [1.4 \times 10^{-2} \exp(-46000/RT)]^{1/2} t^{1/2} \dots (6)$$

Table 2는 다른 연구자들에 의해 보고된 여러 방법에 의해 피복된 탄화물 피복층의 Q값으로 43~50Kcal/mol 범위에 속함을 볼 수 있다.<sup>5, 13, 14, 15)</sup> 그러나 이 값은 Fe의 오스테나이트 구역인 900~1060°C 온도범위에서 C의 활성화에너지 값 32.4

Kcal/mol, 그리고 페라이트 구역인 350~850°C 범위에서 C의 활성화에너지 Q값 19.2Kcal/mol와는 많은 차이를 보인다.<sup>16)</sup> 그러므로 이러한 활성화에너지 값은 다른 연구자들이 보고한 바와같이<sup>8)</sup> 탄화물층에서의 C 확산에 필요한 활성화에너지로 생각된다. 따라서 반응식출에 의한 탄화물 피복속도는 표면에 탄화물층이 형성된 다음부터는 탄화물 피복층에서의 C 확산에 지배된다고 생각된다.

Fig. 9의 (a)~(d)는 위의 (6)식을 이용하여 계산

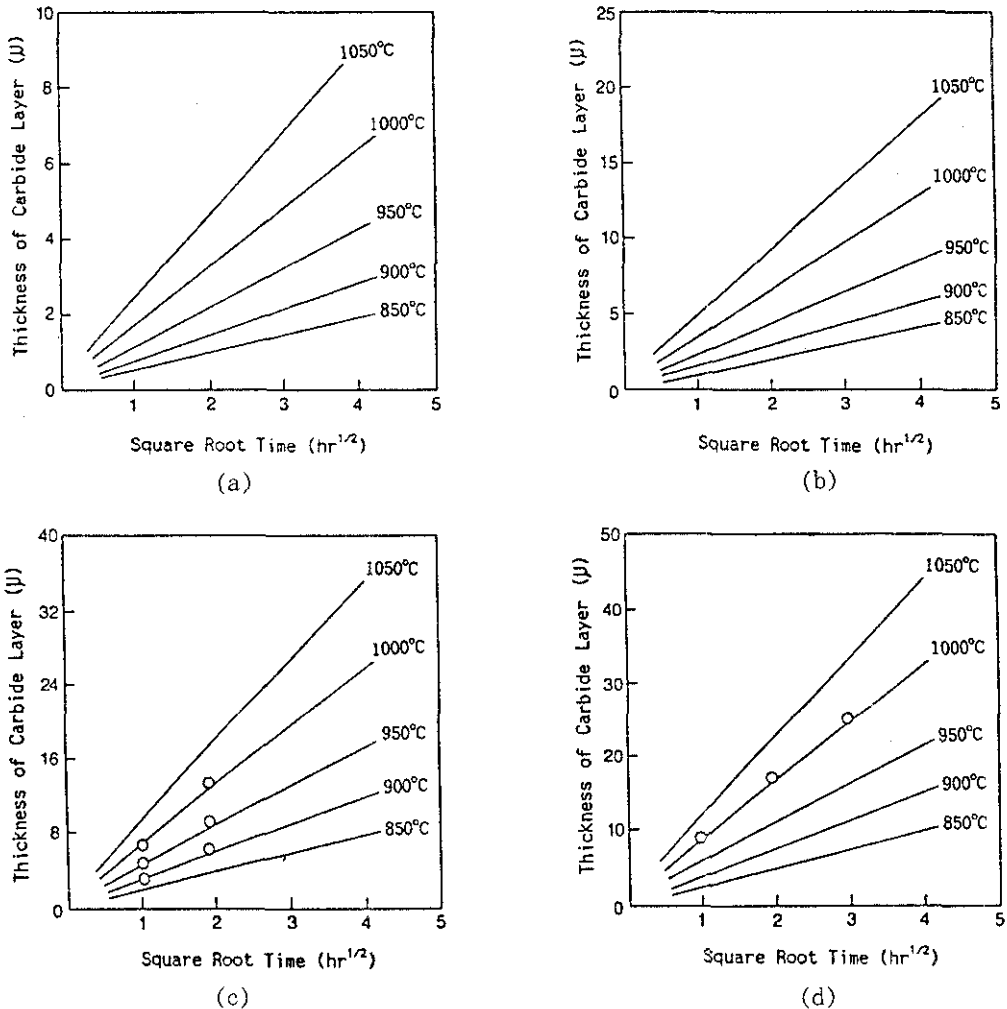


Fig. 9. Relation between the coating thickness and the square root of time in the mobile carbon content at various temperatures:  
 (a) 0.2wt%; (b) 0.4wt%; (c) 0.8wt%; (d) 1.0wt%.

Table 2. Activation energies of carbide layers obtained by the reactive deposition.

Materials		Coating method	Activation energies (Kcal/mol)	Ref.
Coated layer	substrate			
VC	S45C, SK4 SKS3, SUJ2	Fused borax bath	44~48	5
Cr-C	S45C	Fused borax bath	43	5
NbC	SK4	Fused borax	50	5
VC	1 %C Steel	Powder pack	47	13
TiC	0.8%C steel	TiCl <sub>4</sub> gas	48	14
TiC	1%C, 5%Cr Steel	TiCl <sub>4</sub> gas	44	15

한 자유 탄소 농도별 처리온도 및 시간에 따른 피복두께의 변화를 도시한 것이다. Fig. 9의 (c)는 자유 탄소 농도가 0.8wt% 인 경우로 K. Sugiyama에 의해 발표된 TiC 피복에 관한 결과를 함께 도시하였으며, 이때 처리방법은 TiCl<sub>4</sub>을 이용한 기체법이었다.<sup>8)</sup> 그리고 Fig. 9의 (d)는 자유 탄소 농도가 1.0wt%인 경우로 Arai에 의해 보고된 유동층법에서의 VC 피복에 관한 결과를 함께 도시하였다.<sup>17)</sup> 두 경우 처리방법 및 탄화물의 종류가 달라도 (6)식을 이용한 계산 결과와 잘 일치함을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구로 부터 반응성층확산법에서의 탄화물 피복속도는 표면에 탄화물 형성원소가 충분히 공급되는 경우 자유 탄소 농도  $C^*(wt\%)$ , 처리온도  $T(K)$  및 피복시간  $t(sec)$ 에 의존하며 피복두께  $d(cm) = C^*(Kt)^{1/2}$  식으로 기술할 수 있다. 이 식에서  $K$ 는 피복층의 성장속도상수를 나타낼 것으로  $K = K_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ 이며, 실험으로 부터 구한  $K_0$ 와  $Q$ 값은 각각  $1.4 \times 10^{-2} cm^2/sec$ 와 46Kcal/mol이었다. 따라서, 강제외 자유 탄소 농도를 구하여 대입하면 처리변수에 따른 탄화물 피복속도를 예측할 수 있다.

#### 참고 문헌

1. 新井 透 : 金屬, 7月號, (1989) 66
2. L. E. Campbell and V. D. Barth : J. Electrochem. Soc., 4 (1949) 262
3. A. W. Schlechten and M. E. Straumanis : J. Electrochem. Soc., 103 (1956) 395
4. 新井 透, 水谷正義 : 日本金屬學會誌, 40(1976) 925
5. 新井 透, 小松 登 : 日本金屬學會誌, 41(1977) 438
6. 太田辛夫, 新井 透 : 小形材, 10 (1992) 36
7. K. Roser : VIIIth international CVD conf., (1981) 586
8. K. Sugiyama and T. Takahashi : J. Electrochem. Soc., 114 (1976) 1231
9. G. Parrish and G. S. Harper : Production gas carburizing, 1st ed., Pergamon press, (1985) 119
10. C. A. C. Sequerira and A. M. G. Pacheco : Surface Engineering, 3 (1987) 247
11. J. Demmy and G. Whall : Tribologie, 4 (1982) 287
12. 小浦 延辛 : 金屬表面技術, 32 (1981) 29
13. R. Bernst : Neue Hutte, 16 (1971) 362
14. 高橋武彦, 富田建介 : 日本金屬學會誌, 40(1967) 264



15. S. G. Yoon and H. G. Kim : J. of material science, 22 (1987) 2629
16. Eric. A. Brandes : Smithells Metals Reference Book, 6th ed., Butterworth & Co Ltd, England, (1983) 13
17. 新井 透, 中西和之 : 第32回 日本熱處理技術協會 講演大會 概要集, (1991) 47