한국표면공학회지
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering
Vol. 29, No. 2, Apr. 1996
<연구논문>

침붕처리한 저탄소강의 알루미늄 확산처리에 관한 연구

윤영식, 김한삼*, 김수식

인하대학교 공과대학 금속공학과, *인하공업전문대학 금속과

The Aluminizing of Boronized Low Carbon Steel

Y. S. Youn, H. S. Kim* and S. S. Kim

Dept. of Metallurgical Engineering, Inha University, Inchon 402-751
*Dept. of Metallurgical Engineering, Inha Technical Junior College, Inchon 402-752

Abstract

In order to improve the mechanical properties and the high temperature oxidation resistance, aluminizing was carried out at a temperature range between 850℃ and 1050℃. The pack cementation process was used to produce uniform layer. After each treatment, the microhardness and the characteristics of high temperature oxidation were tested to evaluate the properties of the aluminide layer. The aluminide layer consisted of FeAl above 1000℃, and Fe_2Al_5 below 900℃, and the mixed phase of FeAl and Fe_2Al_5 between 900℃ and 1000℃ in case of the mixture powder consisted of 5%Al+5%NH_4Cl+90%Al_2O_3. The microhardness of Fe_2Al_5 was obtained much as the twice as that of FeAl. As the aluminizing temperature and time increased, the thickness of aluminide increased. After aluminizing, the high temperature oxidation resistance was remarkably improved. The high temperature oxidation resistance of FeAl was superior to the resistance of high temperature oxidation of Fe_2Al_5

1. 서 론

최근 과학기술의 고도 발전에 수반하여 재료 사용 환경의 가혹화가 점차 증대함에 따라 재료의 고기능화에 대한 요구가 높고, 이 요구를 만족할 재료의 출현이 요망되고 있다. 기계제품의 경우, 사용될때 발생하는 마모, 피로, 부식등의 문제점이 최근 국내외에서 중요한 연구과제중의 하나로 부상되고 있는데, 경제성등을 고려한 종합적인 측면에서 표면처리법이 가장 많이 응용되고 있는 실정이다. 이러한 표면처리법에는 질화나 침탄등의 여러가지 방법이 있으나 표면의 내마모성의 향상과 고경도의 표면을 얻는 방법으로는 침붕처리가, 내식, 내고온산화성을 갖는 표면을 얻는 방법으로는 Al 확산열처리가 주목받고 있다.

침붕처리법은 1892년 Moisson에 의해 제창된 이래 독일과 일본에서는 철강재료에 높은 내마모, 내식, 내고온산화성등을 부여할수 있는 방법으로 그동안 많은 연구와 실제적 적용이 이루어져 왔다. 또한 침붕처리법은 침탄 및 질화처리에서의 탄소와

질소처럼 보론(B)이 원자반경이 비교적 작아서 확산침투가 용이한 것을 이용하여 철강표면에 확산침투 시켰을때 FeB, Fe_2B 등의 보론화합물을 형성하며 1800-2100Hv정도의 높은 경도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 내식성 특히 그 중 에서도 내산성이 뛰어나서 염수, 염산, 황산, 인산에 대해서 뛰어난 내식성을 나타낸다.

Al 확산열처리법은 지금까지 주로 항공기 공업분야에서 터빈블레이드의 고온 부식 저항성을 향상시키기 위하여 개발되었다. 따라서 항공기용 소재로 널리쓰이는 Ni기 합금에 대한 연구가 대부분을 차지하고 있으며 Fe기합금의 코팅은 취성이 대단히 강해서 열충격에 의해서 쉽게 파괴 되는 문제점을 가지고 있어 지속적인 연구개발이 이루어지지 않고 있다. 그러나 근래에 와서 에너지관련 시설의 내부식성을 향상시키는 방법으로 Fe기합금에 대한 Al 확산 코팅 기술의 중요성이 다시 인식 되면서 순철이나 스텐레스강에 대한 Al 확산 코팅에 대한 연구가 진행 되고 있는 상황이다.

저탄소강에 침붕처리와 Al 확산열처리의 복합처리를 실시하면 보론의 확산처리에 의한 내마모성의 향상과 Al 확산열처리에 의한 고온 내식성이 동시에 향상되는 효과를 얻을 수 있을 것이며, 또한 단독으로 처리시에 생기는 취성, 즉 Al 확산시 확산표면에 생기는 금속간화합물에 의한 취약성이 충분히 개선될 수 있을 것으로 기대된다. 따라서 본 연구에서는 강위에 내마모, 내식성을 향상시키는 침붕처리와 Al 확산열처리의 복합 처리를 실시하여 매우 우수한 기계적강도, 내식성 및 내마모성을 갖는 새로운 재료의 개발 을 위한 기초자료를 얻기 위하여 불순물의 영향을 최소화할 수 있으며 상업적으로 생산되는 저탄소강을 모재로서 사용하였다.

2. 실 험 방 법

본 연구에서 사용한 시편은 저탄소강(포항제철(주))을 사용하였으며 그 조성은 표 1에 나타내었다. 이 시편을 20×20×2㎜로 제작하여 사용하였으며 침붕처리(boronizing)전에 먼저 각 시편의 침붕처리할 면을 연마포로 연마한후 아세톤 용액이 들어있는 비이커에 담아 10분간 초음파세척한후 건조시켜 침붕처리를 실시하였다. 침붕처리는 취급이 간단하고 기계부품의 표면경화를 원하는 부분에만 paste보론화제를 도포해서 특정부분만 간단히 내마모특성을 부여할 수 있는 특징을 가지고 있는 paste보론법을 선택하여 950℃의 온도에서 5시간 동안 침붕처리를 실시하였다. 침붕처리가 완료된 시편을 Al-Al_2O_3-NH_4Cl 혼합분말과 함께 자체제작한 스테인레스팩 속에 넣고 팩의 두껑을 닫은 후 머플로(muffle furnace)의 중앙에 위치시키고 소정의 온도에서 알곤가스 분위기하에서 Al 확산열처리를 실시하였다. 이때 혼합분말의 조성은 Al은 5%, 소결방지제인 Al_2O_3는 90%, 활성화제인 NH_4Cl은 5%이었고, Al 확산열처리 온도범위는 850-1050℃이며 유지시간은 1-7시간 이었다. 시료를 담는 스테인레스 팩은 실험전에 충분히 Al 확산열처리를 실시하여 Al이 스테인레스 팩으로 확산해가는 손실을 최대한 막았다. Al 확산열처리를 실시한 시편의 고온내산화성을 검토하기 위하여 Al 확산열처리를 실시한 시편을 950℃로 유지시킨 머플로에 넣고 20시간을 단위로하여 20시간마다 무게변화를 측정하여 120시간동안 고온내산화성시험을 실시하였다. 이와같은 여러방법에 의하여 실시된 시편의 단면조직을 관찰하기 위하여 2% nital로 에칭을 한후에 광학현미경으로 관찰하였으며, 표면으로부터 내부로 Al의 농도분포를 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 Al에 대한 선분석을 실시하였으며, 확산열처리를 실시한 후에 생성되는 상을 조사하기 위해서 Phillips

Table. 1 Chemical composition of substrate

	C	Si	Mn	P	S
함량(%)	0.04	TR	0.17	0.01	0.008

사의 X-선 회절분석기를 사용하였다. 이때 분석조건은 X-선 source : CuKα (Ni filter), 가속전압 40KV였다. 또한 확산열처리후 생성된 표면층의 경도측정을 위하여 Zwic Werkstoff-Prüfmaschinen사의 T3212B Micro Vickers Hardness Tes-ter를 사용하여 단면의 미소 경도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 X-선회절분석

저탄소강에 950℃에서 5시간 침붕처리를 실시한 후 이 시편을 다시 850℃-1050℃의 온도범위에서 5시간동안 일정하게 유지하면서 Al 확산열처리를 실시하여 얻어진 시편을 X-선회절분석한 결과 그림 1과 같았다.

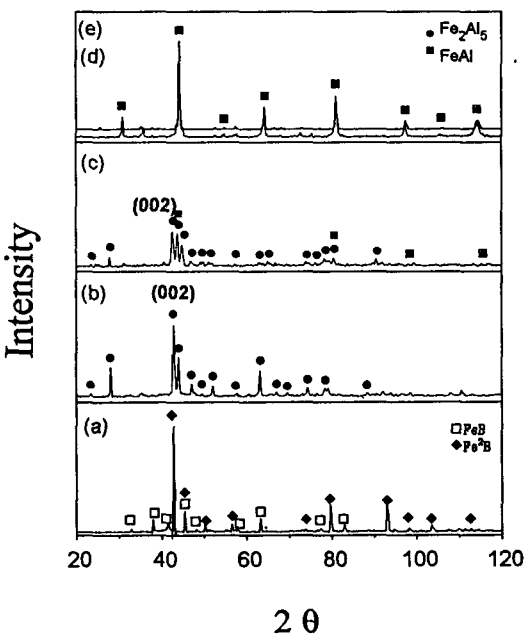

Fig.1 X-ray diffraction patterns of specimens aluminized at various temperatures (boronized at 950℃ for 5hr)
(a) boronizing (b) 900℃, 5hr (c) 950℃, 5hr (d) 1000℃, 5hr (e) 1050℃, 5hr

그림 1의 (a)는 Al 확산열처리를 하기전에 950℃에서 5시간동안 침붕처리를 실시한 시편으로서 FeB와 Fe_2B의 두상이 나타났다. 이 시편을 900℃에서 Al 확산열처리를 한 결과 (b)와 같이 Fe_2Al_5의 회절선이 관찰되었으며 보론화합물의 회절선은 나타나지 않았다. Fe-Al의 2원계상태도에서 알 수 있는 바와 같이 Al 확산열처리 온도에서 ξ-$FeAl_2$, θ-$FeAl_3$ 및 η-Fe_2Al_5의 3개의 금속간화합물이 나타난다. 그러나 본 연구의 경우에는 η-Fe_2Al_5의 단일상만이 관찰되는데 이는 η상의 매우 높은 격자결함(lattice defects)[1-3]이나 공공농도(vacancy concentration)[4]가 ξ상이나 θ상에서 보다 η상내에서 더 큰 상호확산능을 유발시키기 때문이라고 하는 보고와 일치한다. 또한 침붕처리에 의한 보론화합물 이 나타나지 않은 것은 B가 Al에 의하여 내부로 확산되어서 보론화합물이 나타나지 않았기 때문이다. (c)는 950℃의 결과로서 FeAl과 Fe_2Al_5의 회절선이 모두 관찰되었으며 FeAl의 회절선이 성장하면서 Fe_2Al_5의 회절선은 현저하게 감소하였다. 이는 이 온도에서 FeAl과 Fe_2Al_5가 공존하고 있으며 Fe_2Al_5가 상대적으로 적게 존재하고 있음을 나타내는 것으로, 다른 연구에서도 Fe_2Al_5와 $FeAl_3$[5], 또는 α-고용체[6]가 공존한다고 보고하고 있다. (d)는 1000℃의 결과로서 Fe_2Al_5의 회절선은 사라지고 FeAl의 회절선만이 성장하였으며 (e)는 1050℃의 결과로서 FeAl의 회절선이 현저하게 성장하였음을 알 수 있다. 따라서 본 실험에서 사용한 성분의 혼합분말로 Al 확산열처리를 실시하였을때 850℃-900℃에서는 Fe_2Al_5가 형성되었고, 950℃부근에서 Fe_2Al_5와 FeAl이 동시에 형성되었으며 1000℃ 이상의 온도구역에서는 FeAl의 단일상이 나타났다. 다른 연구보고에 따르면 강에 Al 확산열처리를 실시할때 Fe_3Al과 FeAl상이 주로 형성되며 때때로 Fe_2Al_5나 $FeAl_3$상이 형성된다고 보고하고 있다.[7-8] 그러나 본 실험에서는 FeAl과 Fe_2Al_5만이 관찰될뿐 Fe_3Al과 $FeAl_3$는 관찰되지 않았다.

3 2 미세조직관찰

사진 1은 침붕처리(950℃, 5시간)를 실시한후 이 시편의 표면에 다시 Al 확산열처리를 실시한 시편의 단면조직을 나타낸 것이다. (a)는 950℃에서 5시간동안 침붕처리만 실시된 시편의 단면조직을 나타낸 것으로 침붕처리에 의한 전형적인 치상조직을 나타내고 있다. 이 시편을 다시 850℃에서 Al 확산열처리하여 단면조직사진을 검토한 결과 (b)와 같이 표면층에 알루미나이드(Aluminide)층이 형성되었으며 침붕층은 내부로 확산하여 알루미나이드층의 밑에 존재하고 있음을 관찰할 수 있었으며 알루미나이드층과 보론화합물층의 경계면은 약간의 치상형태(tooth structure)를 나타내고 있다. 이 알루미나이드층은 그림 1, (b)의 X-선 회절분석에서 확인한 바와같이 Fe_2Al_5의 상으로서 Al이 표면에서 부터 내부로 확산하여 Fe와 결합한 형태인 것으로 Al의 활동도가 높아 Fe_2Al_5의 상이 형성된 것이다.[9] HDA(Hot dip aluminizing)법으로 Al 확산열처리를 실시한 경우 알루미나이드층은 완전한 치상구조를 나타내며 이것을 고온(900℃/10min)에서 열처리를 실시할 경우 치상구조가 많이 완화된다는 보고가 있다.[10] 본 실험에서는 HDA후

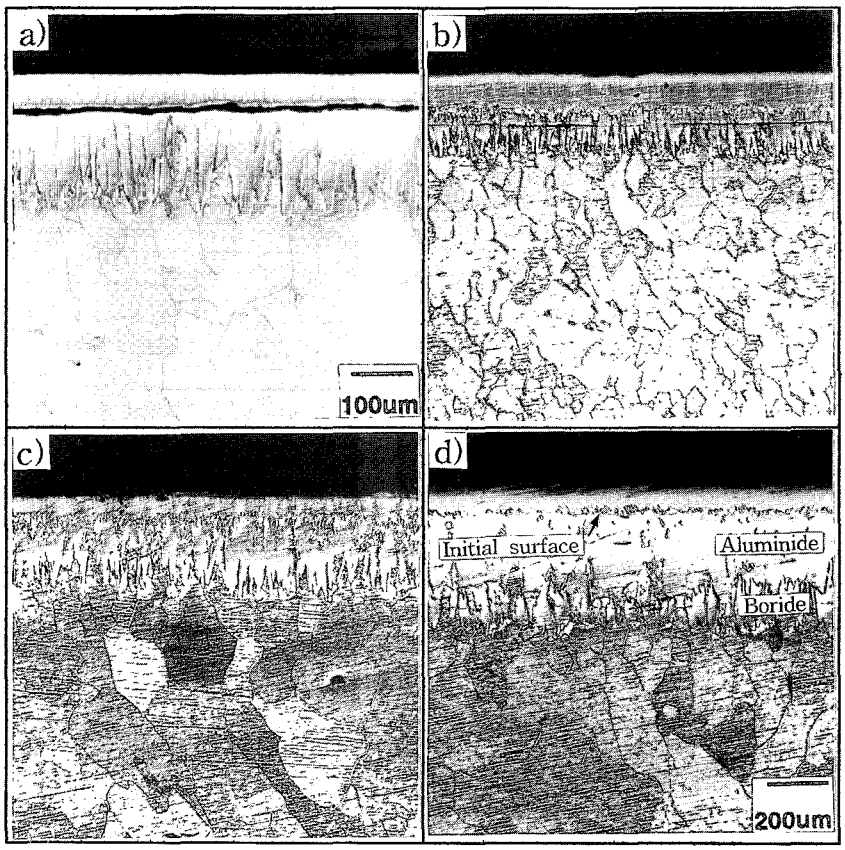

Photo.1 Optical micrographs of specimens aluminized at various temperatures
(a) Boronizing(950℃ 5hr) (b) 850℃, 5hr
(c) 950℃, 5hr (d) 1050℃, 5hr

열처리까지 실시한 형태의 구조를 나타내고 있다. 이와 같이 Fe_2Al_5상의 경계면이 치상구조를 나타내는 것은 앞에서도 언급한 바와 같이 높은 격자결함이나 공공농도에 기인하는 것으로 Heumann과 Dittrich가 제시한 Fe_2Al_5의 3차원 모델을 보면 c축상에 공공이 존재함을 알수 있다.[11] 즉 결함농도가 높은 c축방향으로 Fe_2Al_5상이 더 빠르게 성장하는 것이다. c)는 950℃에서 Al 확산열처리한 시편의 단면으로 저온과 고온에서 확산열처리한 경우의 중간적인 형태를 보이고 있다. 여기서도 약간의 치상형태가 관찰되고 있다. d)는 1050℃에서 Al 확산열처리한 시편의 단면조직으로 알루미나이드층이 모재와 직접계면을 이루고 있는 부분이 관찰되고 있으며 알루미나이드층의 가운데에 경계가 존재하고 있음이 확실하게 관찰되었는데 이 경계는 950℃에서 5시간 침붕처리하였을때 나타난 침붕층의 표면(Al 확산처리전의 initial surface)으로 사려된다. 알루미나이드층이 초기 시편의 표면을 기준으로 내부와 외부로 모두 성장하였음을 나타내며 모재의 Fe이 외부로 확산하여 Al과 결합한 형태라고 생각되어진다.[12] Fe가 모재의 외부로 확산하여 Al 확산피복층을 형성하는 것은 Al 확산열처리법에서 피복이 이루어질때 나타나는 특성으로서 Al의 피복되는 기구로서 설명 할 수 있다[13]. Al 확산열처리의 기구에는 두가지가 있다. 첫번째는 2단계과정으로 Al농도가 높고 처리온도가 낮을때 Al이 피복재 내부로 확산해서 피복층이 형성되는 경우이며 두번째는 1단계과정으로 Al농도가 낮고 처리온도가 높을때 모재금속이 외부로 확산해서 Al과 결합하므로서 피복층이 형성되는 경우이다. 저온에서는 HALT(High Activity Low Temperature)의 전형적인 조직을 나타내며, 고온에서는 LAHT (Low Activity High Temperature)의 전형적인 조직을 나타내었다.

사진 2는 950℃에서 확산처리한 시편의 단면을 SEM으로 Al에 대한 line profile을 한 것으로서 알루미나이드층내에서 Al의 농도의 변화가 있으며

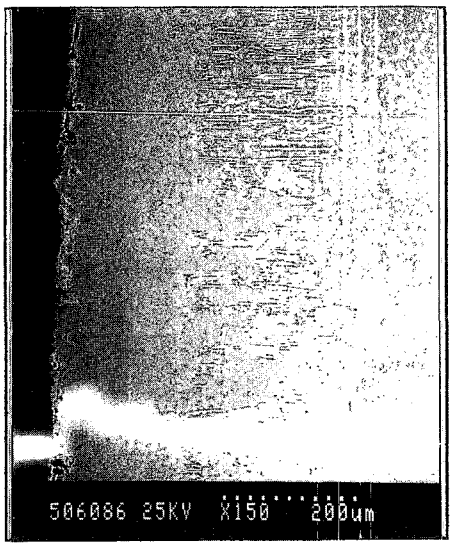

Photo. 2 Scanning Electron Micrographs of specimens aluminized at 950℃, 5hr (boronizied at 950℃ for 5hr)

표면쪽이 농도가 높고 모재쪽이 농도가 낮았다. X-선회절분석과 line profile로부터 검토한 결과 표면쪽이 Al의 농도가 높은 Fe_2Al_5층이고 그 안쪽이 FeAl층이라고 사려된다. 이와같이 외부와 내부가 다른 상이 나타나는 현상은 Ni기 Superalloy에 Al 확산처리를 실시할때 생기는 것과 같이 표면층은 Ni_2Al_3층이 그 아래에 NiAl층이 형성되는[9] 것과 유사한 형태를 보여주고 있다.

950℃의 일정온도에서 Al 확산열처리시에 열처리시간에 따른 알루미나이드층의 두께를 나타낸 결과 그림 2와 같았다. 확산열처리 시간이 증가함에 따라 알루미나이드층의 두께는 증가하는 경향을 나타내었으며 특히 $d = k \times t^{1/2}$의 관계식에 잘 일치하였다. 이때 1시간동안 확산열처리를 하였을 경우 알루미나이드층의 두께는 약 120㎛이었으며, 7시간에는 250㎛이었다.

그림 3은 알미늄확산처리온도에 따른 층두께의 변화를 나타낸 것으로 950℃에서 층두께에 약간의 감소를 보이고 있는데이는 혼합층의 형성에 기인하는 것으로 사려된다. 각 온도별로 $d = kt^{1/2}$의 식에

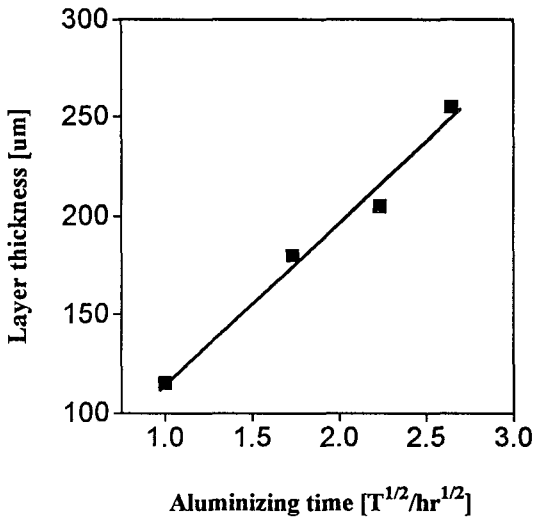

Fig. 2 The relationship between aluminized layer thickness and aluminizing times (Aluminizing temperature : 950℃)

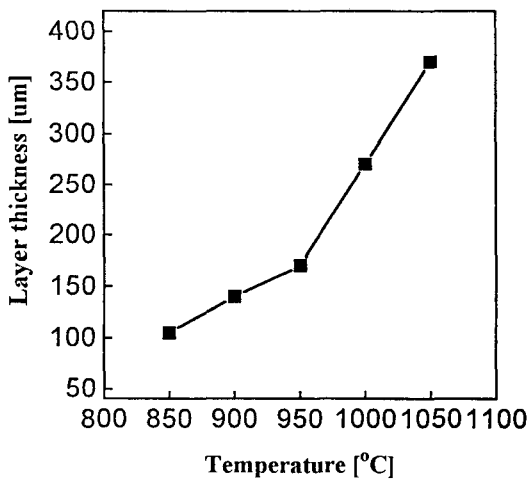

Fig. 3 The relationship between aluminized layer thickness and aluminizing temperatures (Aluminizing time : 5hr)

서 k값을 구하고, k는 확산계수의 Dimension(cm^2/s)을 가지기 때문에 온도의존성을 다음의 Arrhenius 식에 의해서 나타낼 수 있다.

$$k = k_o \exp(-Q/RT)$$

위의 식에서 Q는 알루미나이드층 형성의 활성화 에너지에 해당한다. 따라서 위의 식에 따라 Arrhenius plot을 하고 이로부터 알미늄확산처리시의 활성화 에너지를 구하였다. Al 확산열처리의 Arrhenius plot은 그림 4에 나타내었다. 저온구간(850℃－950℃)에서의 활성화에너지는 110kJ/mole이며 고온구간(950℃－1050℃)에서의 활성화에너지는 210kJ/mole이었다. 저온구간에서 활성화에너지가 낮은 것은 Fe_2Al_5내의 높은 결함농도로 확산이 더쉽다는 사실과 일치하고 있으며, 고온구간에서의 활성화에너지가 Fe와 Al의 상호확산에너지 200－230kJ/mole[14]와 비슷하다는 것은 흥미로운 사실이다.

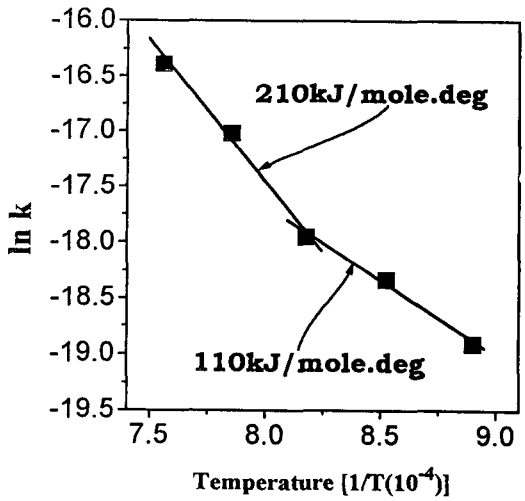

Fig. 4 Arrhenius plot for aluminizing of boronized (950℃, 5hr) low carbon steel

3. 3 미소경도측정

그림 5는 Al 확산열처리후 미소경도의 분포를 나타낸 것으로 Al 확산열처리 온도가 증가할수록 알루미나이드와 침붕층의 경도가 감소하고 있음을 알 수 있었다. 알루미나이드층은 처리온도가 높아지면서 표면층의 생성물이 Fe_2Al_5에서 FeAl로 변하는데 경도의 변화는 이것에 기인하는 것으로 사려된다. 즉 850℃에서 Al 확산열처리를 하여 얻어

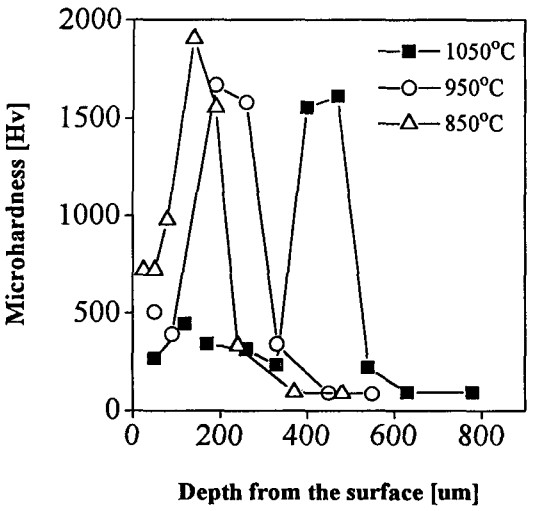

Fig. 5 Microhardness comparison of specimens aluminized at various aluminizing temperatures (boronized at 950℃ for 5hr)

진 Fe_2Al_5층의 미소경도는 1050℃에서 Al 확산열처리하여 얻어진 FeAl층의 미소경도보다 2배 정도 높은 것을 알 수 있다.

침붕처리만 하고 열처리를 할 경우에는 열처리온도가 침붕처리온도 보다 높아지게 되면 경도가 감소하였는데 Al 확산열처리를 할시에는 침붕층의 경도가 처리온도가 높아짐에 따라 감소하지만 침붕처리만 한 경우보다 낮아지지는 않았다. Koda[15]와 Kim[16]등에 의하면 강과 스테인레스에 Al의 확산처리시 표면쪽에 $FeAl_3$와 Al의 혼합으로된 층이 존재하며 이 혼합층과 모재사이에 $FeAl_3$와 Fe_2Al_5의 혼합으로된 순합금층이 존재하는데 600-800Hv의 경도를 보인다고 보고된바 있는 데 본 실험에서는 850℃와 900℃에서는 표면쪽에 Fe_2Al_5의 단일층이 형성되었고 $FeAl_3$나 Al은 관찰할 수 없었으며 미소경도값은 약 700Hv 이었다. 1000℃와 1050℃에서는 FeAl단일층이 형성되었으며 이때 미소경도값은 약 300Hv 이었으며 950℃에서만 FeAl과 Fe_2Al_5의 혼합층이 나타났으며 약 300-600Hv 이었다.

3. 4 고온내산화성

알루미나이드층은 알루미나이드층에 존재하는 Al의 선택적인 산화에 의해 고온에서 표면에 Al_2O_3 보호피막을 형성하여 더이상의 산화가 진행되는 것을 억제하므로 고온에서의 내산화성이 우수하다. 이러한 고온내산화성을 결정하는 것은 Al의 공급원에 달려있다. 즉 Al의 공급원이 지속적으로 Al_2O_3보호피막을 형성할 수 있게 Al을 공급해줄때 우수한 고온내산화성을 유지할 수 있다.

그림 6은 여러온도에서 Al 확산열처리를 실시한 시편을 950℃의 공기분위기에서 반복고온산화실험을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 침붕처리와 Al 확산열처리를 실시하지 않은 저탄소강은 20시간만에 급격한 무게감소를 보였다.

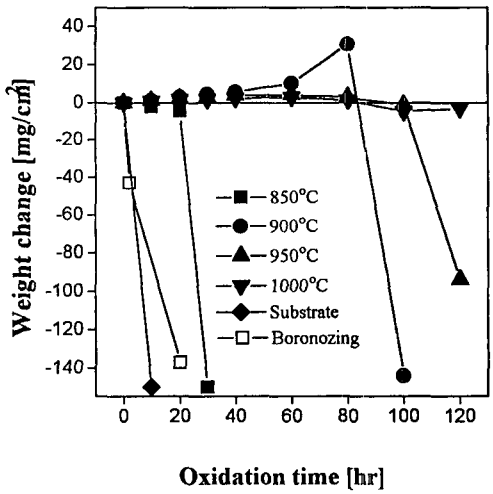

Fig. 6 High temperature oxidation test result (at 950℃, air) of specimes aluminized at various temperatures (boronized at 950℃ for 5hr)

이것은 저탄소강이 전혀 보호피막을 형성하지 못하기 때문이다. 침붕처리만을 실시한 시편의 경우 탄소강보다는 우수하였으나 고온산화에 대한 저항성은 그다지 우수하지 못하였다. 또한 침붕처리한 시편에 850℃에서 Al 확산열처리를 한 시편은 초기 20시간까지는 소량의 무게 감소량이 나타나고

40시간만에 급격한 무게감소량을 나타냈는데 이는 열충격에의한 알루미나이드층의 박리에 의한 것으로 사려된다. 알루미나이드층의 Al의 농도 저하에 의해서 Al_2O_3보호피막이 형성되지 못해서 파괴가 일어난 것이 아니라 Al_2O_3 보호피막이 피막이 냉각도중에 열충격으로 많은 양의 Al을 포함하는 Fe_2Al_5층의 일부와 함께 박리되어 급격한 무게감량을 나타낸 것으로 사려된다.[1] 900℃에서 Al 확산열처리를 한 시편은 80시간만에 파괴가 일어났다. 이것은 시편 표면에서 산화되기 시작한 부분이 시간이 지남에 따라 심하게 산화되어서 알루미나이드층을 통과하여 모재에까지 도달하여 파괴가 일어났다. 950℃에서 처리한 시편은 100시간까지는 우수한 고온내산화성을 나타내었으나, 120시간에서 급격한 무게감소를 보이고 있는데 이것도 국부적인 산화에 의한 것이었다. 그러나 1000℃에서 Al 확산열처리를 한 시편은 120시간후까지도 우수한 보호 피막을 형성하였으며 80시간까지는 무게가 증가 하였는데 이는 표면층의 산화로 Al_2O_3 보호피막이 형성되면서 무게증가가 있었던 것으로 사려되며, 그 이후에 무게감소는 이러한 보호피막의 박리에 의한 것으로 사려된다. 또한 저온에서 확산처리로 얻어진 Fe_2Al_5층은 표면상태가 상당히 거칠은 코팅층이었고, 고온에서 확산처리를 하여 얻은 FeAl층은 매끄러운 코팅층이었는데 표면의 성상도 고온에서의 내산화성에 상당한 영향을 끼치는 것으로 사려된다.

그림 7은 반복고온산화한 시편의 X-선회절분석 결과로서 표면에 형성된 층은 α-Al_2O_3와 β-Al_2O_3층임을 알 수 있었다. Al_2O_3층이 고온에서 산화에 대한 장벽구실을 하여 더이상의 산화가 진행되는 것을 어느정도 막아주는 보호피막의 역할을 한다. Al 확산열처리온도가 높아 질수록 α-Al_2O_3와 β-Al_2O_3의 회절선들이 성장하고 있음을 알 수 있는데 이는 Al 확산열처리온도가 증가함에따라 고온산화시 균일하고 치밀한 α-Al_2O_3와 β-Al_2O_3의 보호피막이 형성된다는 것을 나타낸다. 또한 FeAl의 회절선들이 관찰되고 있는데 Fe_2Al_5의 회절선은 관찰할 수가 없었다. 즉 반복고온산화동안 열처리효과에 의해서 Fe_2Al_5가 FeAl로 상변태되었음을 확인할 수 있었다.

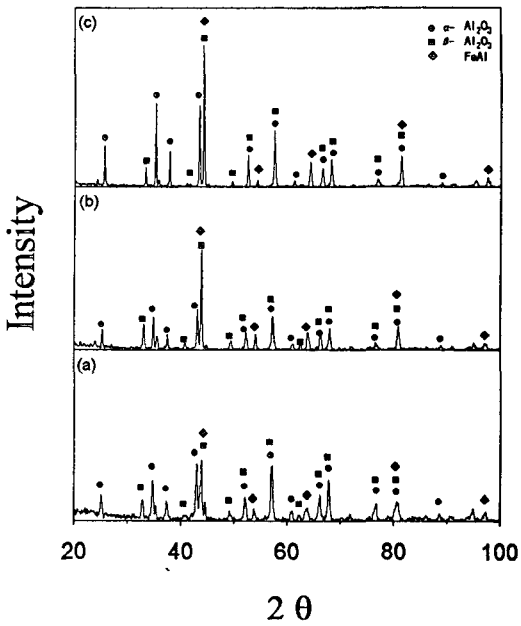

Fig. 7 X-ray diffraction patterns after high temperature oxidation test of specimens aluminized at various temperatures (boronized at 950℃ for 5hr)
(a) 900℃, 5hr (b) 950℃, 5hr
(c) 1000℃, 5hr

사진 3은 반복고온산화실험을 한 시편의 단면조직사진들이다. 사진 3의 (a)는 850℃에서 Al 확산열처리를, (b)는 900℃에서 Al 확산열처리를 한 것으로 산화층이 상당히 두껍게 발달되었고 특히 표면쪽이 심하게 산화되었음을 알수 있다. 이것은 표면의 산화층이 산화에 장벽구실을 제대로 하지 못하였음을 나타낸다. 950℃와 1000℃에서 Al 확산열처리를 한 것으로 산화층이 비교적 균일하게 형성되었다.

사진 4는 반복고온산화실험한 시편의 산화피막층을 확대한 사진으로 a)와 b)는 각각 850℃와 900

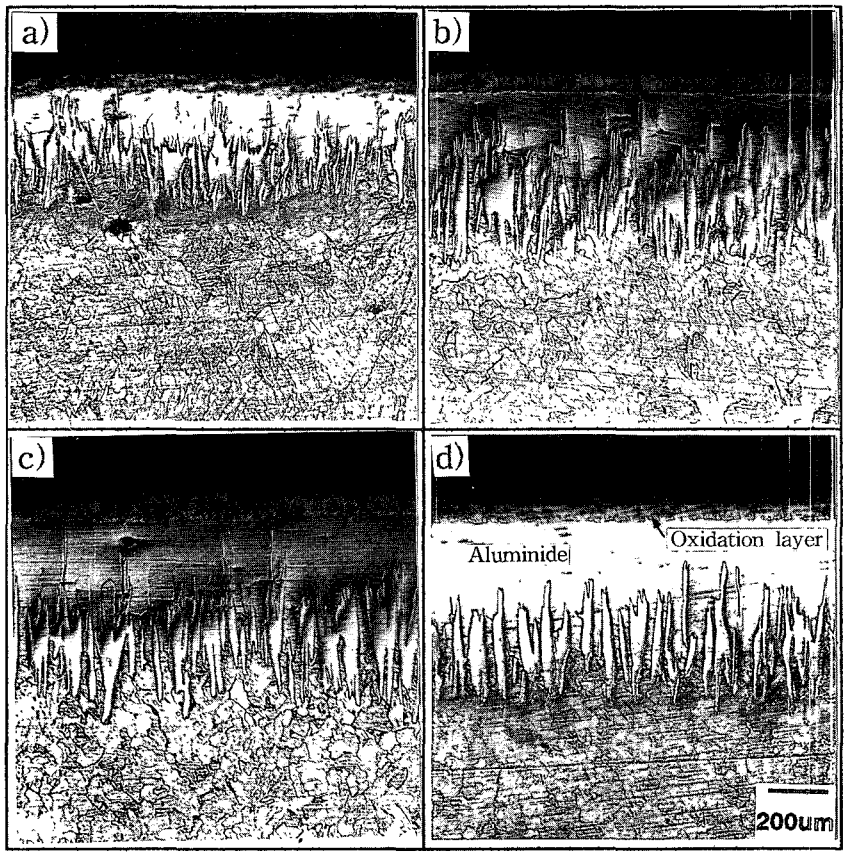

Photo. 3 Optical micrographs after high temperature oxidation test of specimens aluminized at various aluminizing temperatures after boronizing at 950℃, 5hr [×50]
(a) 850℃, 5hr (b) 900℃, 5hr (c) 950℃, 5hr (d) 1000℃, 5hr

℃에서 Al 확산열처리한 시편으로 표면이 심하게 산화되었음을 알 수 있었으며 또한 산화층의 계면이 불균일하며 일부분이 깊게 산화되었음을 알 수 있다. 이는 850℃와 900℃에서 Al 확산열처리한 알루미나이드층이 Fe_2Al_5상으로 이루어져 있으며, 앞에서도 언급한 바와같이 Fe_2Al_5상의 c축을 따라 공공이 존재함으로[11] 이 공공을 따라 산소가 우선적으로 확산하여 산화가 일어난 것이라 사려된다. c)는 950℃에서 확산열처리한 것으로 앞의 두 시편보다는 산화가 덜하나 산화거동은 비슷한 것으로 사려된다. d)는 1000℃에서 확산열처리한 것으로 표면의 산화층이 얇고 균일하게 형성되었음을 관찰할 수 있었다.

사진 5는 900℃와 1000℃에서 Al 확산열처리 후 고온산화실험을한 시편의 SEM사진으로 Al에 대한 line profile을 실시한 결과 900℃의 경우에는큰 변화가 없는데, 이는 고온에서 보호피막으로서의 역할을 하는 표면의 산화층이 치밀하지 못하여 보호피막으로서의 역할을 제대로 수행하지 못하고 있음을 나타내는 것이며, 1000℃의 경우에는 표면부근에서의 Al의 농도가 매우 높아졌다가 낮아짐을 알 수 있는데 즉 1000℃에서 Al 확산열처리를 한 경우에는 표면산화층이 균일하고 치밀한 산화층을 형성하고 있음을 알 수 있

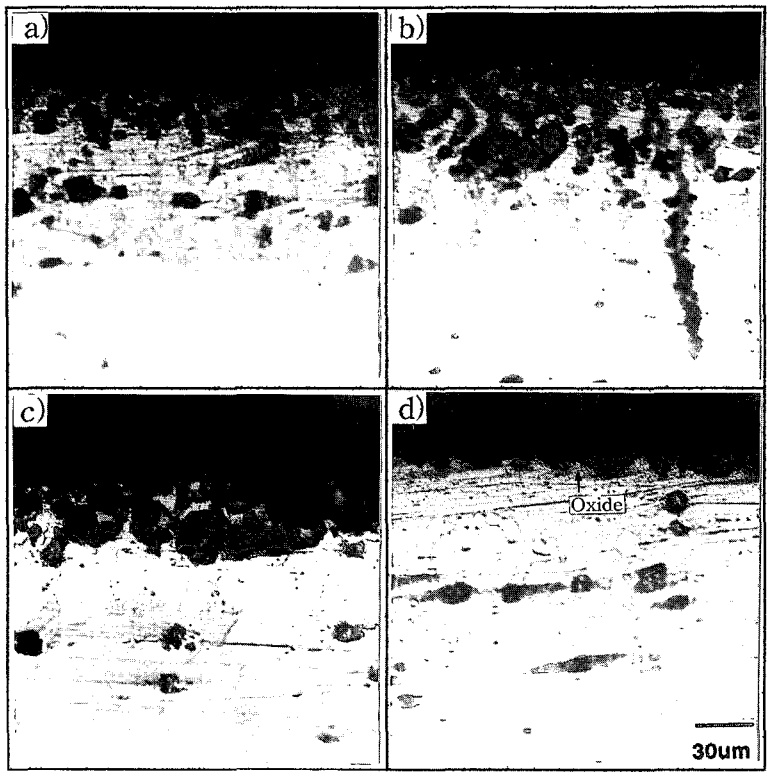

Photo.4 Optical micrographs show oxidation behavior of specimens aluminized at various aluminizing temperatures after boronizing at 950℃, 5hr [x400]
(a) 850℃, 5hr (b) 900℃, 5hr (c) 950℃, 5hr (d) 1000℃, 5hr

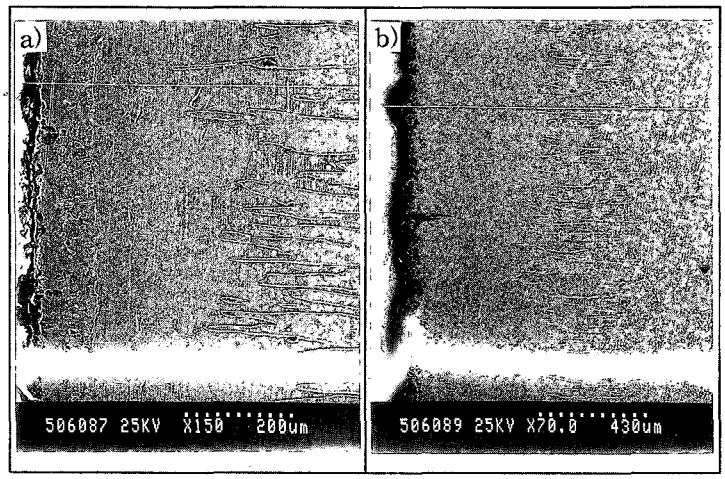

Photo.5 Scanning Electron Micrographs after high temperature oxidation of specimens aluminized at various aluminizing temperatures after boronizing at 950℃, 5hr
(a) 900℃, 5hr (b) 1000℃, 5hr

으며 고온산화에 대한 저항성이 더 크다는 것을 알 수 있었다.

Philling과 Bedworth에 의하여 제안된 보호성산화피막의 가장 중요한 조건중에 하나가 연속성의 조건(the condition of continuity)이다.[17] 즉

$$1 < \frac{V_{MO}}{V_M} < 3$$

이며 여기서 V_{MO}는 금속산화물의 체적이고 V_M은 산화물을 형성하는 금속의 체적이다. Zuck[18]는 이 연속성의 조건을 calorizing으로 얻어지는 Al 코팅층에 적용하였다.

$$즉,\ 1 < \frac{V_{MAl}}{V_M} < 3$$

이며 여기서 V_{MAl}은 알루미나이드의 체적이다. 알루미나이드 형성에 적용된 금속과 알루미나이드의 체적비는 코팅의 연속성과 잔류응력의 수준을 특징짓는 중요한 요소이다. Bahadur와 Mohanty[10]에 의하면 이 조건에 만족하는 알루미나이드는 FeAl과 Fe_3Al뿐이다. 즉 강에 Al 확산열처리시 표면의 코팅층이 FeAl과 Fe_3Al상으로 이루어질때 고온산화에 대한 우수한 보호특성을 나타낸다고 한다. 본 실험에서는 FeAl과 Fe_2Al_5의 상이 형성 되었으며 FeAl상의 코팅층이 Fe_2Al_5상의 코팅층보다 매우 우수한 보호특성을 나타내었다.

그림 8은 고온산화실험후에 피복층의 경도 변화를 나타낸 것으로 고온산화실험후 침붕층과 알루미나이드층의 경도는 모두 약간의 감소를 나타내었는데, 침붕층은 고온에서의 장시간 유지로 침붕층에서 모재 내부로 보론이 확산하고 알루미나이드층은 산화피막을 형성하기 위하여 알미늄이 소모되어 각각의 피복층에서 확산원소의 농도가 저하되기 때문이라 사려된다. 그러나 큰 변화는 없는 것으로 보아 고온의 가혹한 환경에서도 우수한 특성을 유지할 수 있다고 사려된다.

위의 결과를 종합하여보면 저온에서 확산처리로 얻어진 Fe_2Al_5상의 알루미나이드층은 코팅층내의

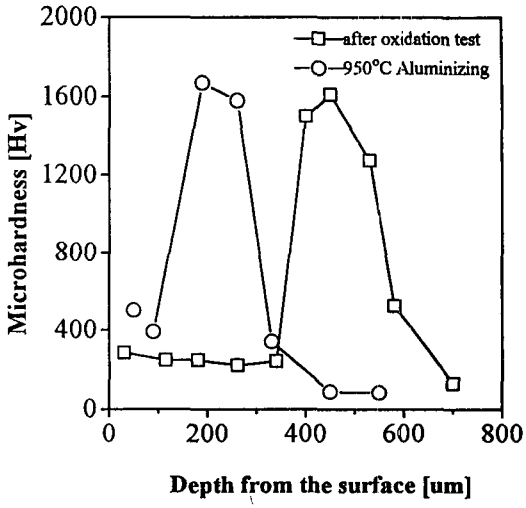

Fig. 8 Comparison of microhardness after oxidation test

높은 결함농도로 고온산화에 대한 보호피막으로서의 역할을 제대로 하지 못하였으며 고온에서의 확산처리로 얻어진 FeAl상의 알루미나이드층이 우수한 보호피막을 형성하였으며 매끈한 알루미나이드 표면을 얻을 수 있었다.

본 연구에서는 Al과 B의 혼합화합물층을 얻고자 하였으나 각각의 원소분말을 사용한 확산처리법으로는 혼합화합물층을 얻을 수 없었고 혼합화합물층을 얻으려면 Al과 B의 합금분말을 사용하여야 할것으로 사려된다.

5. 결 론

침붕처리한 저탄소강에 Al을 확산처리한 피복층의 특성에 관한 결과를 요약하여 보면 다음과 같다.

1) Al확산처리온도에 따라 생성되는 알루미나이드층은 850℃~900℃의 온도에서는 Fe_2Al_5상으로 이루어졌고, 950℃에서는 Fe_2Al_5와 FeAl의 두상이 형성되었으며, 1000℃~1050℃에서는 FeAl의 단일상이 얻어졌으며, Al 확산열처리시의 알루미나이드층의 생성에 따른 활성화 에너지는 저온구간

(850℃－950℃)에서는 110kJ/mole이었고 고온구간(950℃－1050℃)에서는 210kj/mole이었다.

2) 850℃～900℃에서 Al 확산열처리 후에 얻어지 시편의 미소경도값은 약 700Hv 이었으며 950℃의 경우 약 300－600Hv 이었고 1000℃～1050℃의 경우에는 약 300Hv이었다.

3) 반복고온산화실험결과 850℃～900℃에서 얻어진 Fe_2Al_5층은 산화층과 함께 박리되어 급격한 손실이 일어났으며, 또한 코팅층내의 높은 결함농도로 산화층이 불균일하였고 국부적인 산화가 일어났다. 1000℃에서 생성된 FeAl층은 급격한 손실도 없었으며 산화층이 균일하게 형성되어 고온산화에 대한 우수한 보호피막을 형성하였다.

후 기

본 연구는 1994년도 포항종합제철의 연구비 지원에 의해 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. G. Coburn, : "Aluminized Steel-Its applications and Uses" Metallurgia, 59, (1959) 17-20
2. K. G. Coburn : Metals, 1 (1959) 38
3. S. G. Denner and Young-Wu-Kim : High Temp. Prot. Coatings, Ed. by S. C. Singhal, Conf. Proc. Met. Soc. AIME, (1983) 233
4. G. Langewscheid and G. Klein : Prakt. Met., 5 (1977) 251
5. V. R. Ryabov, V. I. Yumatoba, V. F. Grabin and A. P. Butnik : Prot. Coatings on Metals, Ed. Samsonov, 4 (1972) 98
6. E. Gebhardt and G. W. Osrowski : Z. Metallk, 44 (1953) 154
7. A. Bahadur and O. N. Mohanty : Structure -Property Corelation in Calorized Mild Steels, presented in the Annual Technical Meting of Indian Institute of Metals, Nov. 1985
8. A. Bahadur and O. N. Mohanty : Mater. Trans., JIM, 31 (1990) 948
9. E. LANG : Coatings for High Temperature Applications 53
10. A. Bahadur and O. N. Mohanty : Mater. Trans., JIM, 32, No11 (1991) 1053-1061
11. T. Heumann and S. Dittrich : Z. Metallk., 50 (19959) 617
12. Deger M., Riehle M., Schatt W. : Neue Hutte 17 (1972) 6, 341-348
13. G.W. Goward and D.H.Boone : Oxidation Metals, 3 (1971) 475
14. H. C. Akuezve and D.P. Whittle : Metal sci. 17 (1983) 27
15. 片夫 : 日本金屬學會誌 32. 9. (1968) 848
16. M. I. Kim : 鐵鋼材料의 選擇포인트 (1977)
17. N. B. Philling and R. E. Bedworth : J. Inst. Metals, 29 (1923) 529
18. N. P. Zuck : Course in the Theory of Corrosion and Protection of Metals (in Russion), Metallugia, Moscow, (1976) 472