

유동상열처리로에 의해 BORIDING처리한 철강재료의 미끄럼마모특성연구

李漢瑛 · 裴錫千

계명대학교 공과대학 재료공학과

Sliding Wear Properties of Borided Iron and Steel
in Fluidized Bed Furnace

Han-Young Lee and Seok-Choun Bae

Departement of Materials Engineering,

Keimyung University, Daegu, 704-701

ABSTRACT

Boriding is one of the chemical methods to achieve the case hardening of steel as well as nitriding or carburizing. The surface layer of the borided steel shows higher hardness and exhibits better resistance to corrosion or fatigue than the nitrided or carburized steel. The great majority of previous studies were confined to mild steel or some alloy steel. To enlarge the application, ductile cast iron (DCI) as a material for boriding has been tried in this study. Thus, sliding wear test has conducted using a pin-on-disc machine to compare between borided DCI and mild steel in fluidized bed furnace.

The results show that the wear resistance of borided DCI is improved. Especially it is more efficient in the case of occurrence of the mechanical wear.

1. 서 론

현재 자동차를 비롯한 각종 산업이 고성능화, 고강도화, 경량화 등의 추세로 각종부품의 소재로써 Al이나 세라믹 등의 신소재의 적용이 활발히 검토되고 있으나 아직도 사용되고 있는 소재의 대부분은 철강재료라 해도 과언이 아닐 것이다. 이것은 아직까지 가격이나 신뢰성 등의 측면에서 철강재료가 유리하기 때문이다. 이러한 상황에서 최근의 기존의 철강재료를 이용해 실용화의 측면에서 철강재료의 기계적 성질, 화학적 성질, 물리적 성질 등을 향상시킬 것을 목적으로 각종 표면경화법 및 표면개질법 등의 적용이

다수 연구검토되고 있다 할 수 있다.

그 결과 침탄 및 질화처리 등과 같은 화학적 표면개질법의 몇 종류는 그간 많은 연구에 의해 실제 널리 사용되고 있다.

그런데 침탄이나 질화처리와 동일한 화학적 표면개질법으로 boriding처리(일명 boronizing처리)가 있다. 이 boriding처리에 의해 생성된 화합물층은 상당히 고경도(1200~2000Hv정도)일 뿐만 아니라 내식성, 내산화성, 내피로성도 좋아 상당히 주목받았으나 근년까지는 처리보론의 순도의 측면에서 적용이 불가능하여 다른 방법에 비해 연구가 활발하지 못하였다. 그러나 최근에는 그 처리방법 및 특성에 대해 많은 연

구⁸⁾가 행해져 일부 부품에 실용화까지 되고 있다.

boriding처리방법⁹⁾으로는 일반적으로 고체법, 액체법, 기체법 등이 있으나 최근은 각종 열처리뿐만 아니라 표면처리까지 하나의 로 안에서 행할 수 있는 다목적 열처리로인 유동상열처리로가 개발되면서 이것을 이용하려는 연구¹⁰⁻¹²⁾가 다수 시도되고 있다 할 수 있다. 이것은 boriding처리를 유동상열처리로에서 행할 경우 다른 방법에 비해 손쉽게 처리할 수 있을 뿐만 아니라 로의 장점도 충분히 활용할 수 있기 때문이다.

이러한 최근의 boriding에 관한 연구경향을 분석해보면 대부분이 구조용탄소강 및 몇 종류의 합금강에만 국한하여 검토되고 있음을 알 수 있다. 그러나 범용화를 생각하면 적용 철강재료의 범위를 확대시킬 필요가 있다. 이러한 측면에서 생각한다면 내마모용 소재로써 많은 연구가 되고 있는 구상흑연주철(DCI)에의 적용은 boriding 처리의 특성연구에 있어 필수불가결한 항목으로 생각되어진다.

따라서 본 연구에서는 일반구조용탄소강과 구상흑연주철을 유동상열처리로에서 boriding처리를 행한 후 각각 형성된 화합물층을 조사분석하고 마모시험을 통해 각각의 마모특성을 비교검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작 및 boriding처리

시료제작을 위해 구상흑연주철의 용탕에서 25mm 두께의 Y-block을 제조하고 비교재료로써 시판의 0.45%C의 일반 구조용 탄소강 환봉을 사용하여 각각 마모시험편을 제작하였다. 이 때 시편의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1. Chemical compositions of specimen (wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Mg
DCI	2.67	2.95	0.45	0.03	0.012	0.052
Steel	0.45	0.20	0.75	0.02	0.017	-

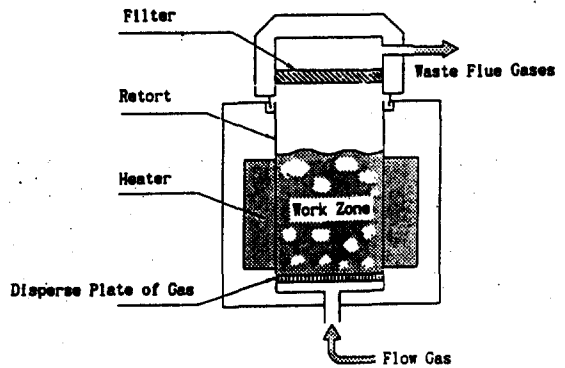


Fig. 1 Schematic diagram of fluidized bed furnace used in this study

일반적으로 유동상열처리로는 열매체 유동입자(일반적으로 알루미늄)를 사용함으로써 일반로에 비해 균열성이 좋고 열의 전달속도(처리속도)가 빨라지므로 처리후에도 열응력도 감소시킬 수 있다는 장점을 가지고 있다. Fig. 1에는 본 연구에 사용된 유동상열처리로의 모식도를 나타내었다. 그리고 본 연구에서는 boriding처리를 위해 열매체 유동입자점 보론의 부여제로써 B₄C가 주성분(이외에 성분 및 입경조절용 SiC, 반응촉진제 BF₃화합물 등이 소량 함유)인 시판의 입상 boriding처리재(독일산 EKabor)를 장입하였다. 그리고 boriding처리재를 bubbling시키기 위한 유동화가스로 질소가스를 사용하였으며 일부 처리재의 산화방지를 위해 소량의 수소가스도 유입시켰다.

boriding처리는 retort를 900℃로 균일하게 가열한 뒤 시편을 boriding처리재의 중앙에 장입시켜 40분 유지한 뒤 각각 공랭 및 유냉을 하였다. 이 때 공랭한 시편의 표면은 회색으로 청결하였으나 유냉한 시편은 국부적으로 흑색의 막이 씌워져 있음이 관찰되어 전 시편은 마모시험 전에 초음파 세척을 행해 표면을 청결히 하였다.

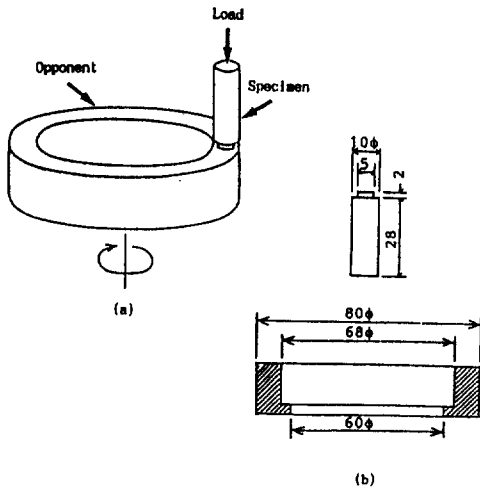


Fig. 2 (a) Schematic diagram of contact shape
(b) The shape and dimensions of test piece

2.2 마모시험

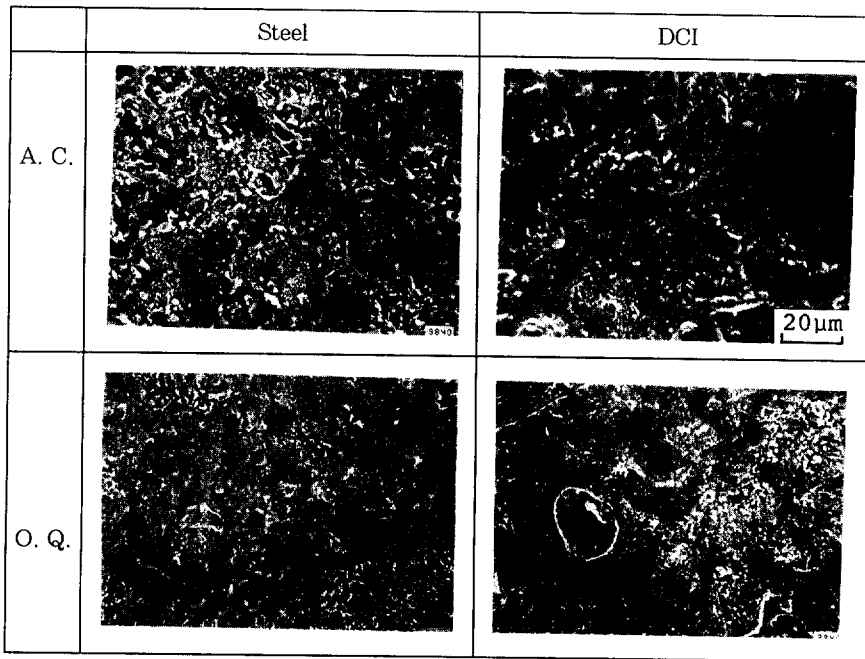
마모시험은 pin-on-disk식 마모시험기를 이용하였다. 시험시 시험편과 상대재의 접촉반경을 2.5mm로

하고 24.5N의 단일하중하에서 건조 마찰시켰다. 이때 시편 및 상대재의 형상과 접촉상태를 Fig. 2에 도시하였으며 상대재의 회전속도를 변화시켜 마모의 속도특성을 조사하였다. 사용된 상대재는 퀸칭 및 템퍼링처리한 0.58% C의 탄소강으로 경도는 약 $H_{RC}60$ 였다. 그리고 접촉면은 시험 전에 600#연마지로 연마한 뒤 초음파 세척하였다. 또한 본 연구의 마모시험은 화합물층에 국한하여 행하는 것을 원칙으로 하고 마모의 거리특성을 조사하기 위해 수정의 거리마다 마모량을 조사하였다. 이 때 마모량은 시험후 충분히 초음파세척을 한 후 증량감소정도로 평가하였다.

3. 실험결과 및 고찰

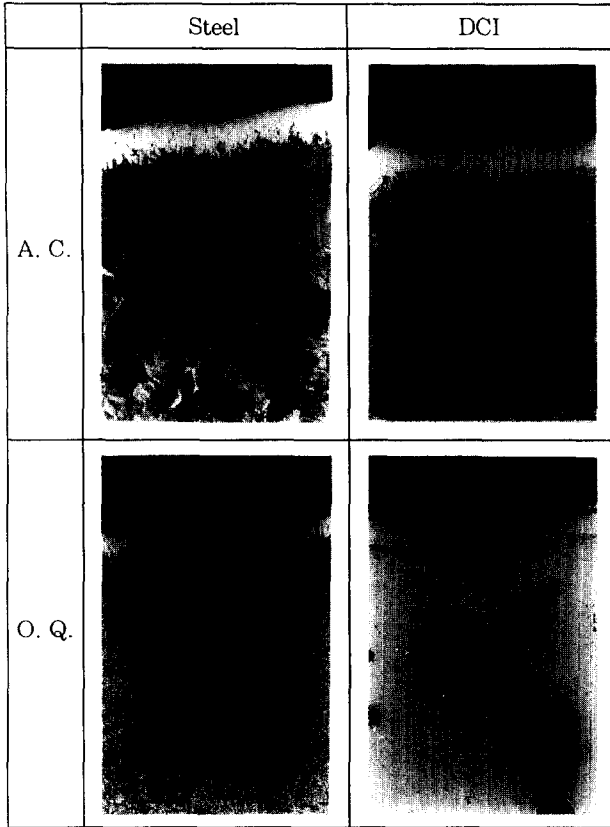
3.1 처리면의 관찰

Fig. 3은 boriding처리후 표면상태를 SEM으로 관찰한 것이다. 표면상태는 재료에 관계없이 유냉한 것이 공랭한 것에 비해 치밀하고 표면이 깨끗하다는 것을 알 수 있다. 그러나 유냉한 재료의 표면에는 다수의 미세 crack의 존재가 관찰되었으며 특히 구상흑연



* A. C. = Air Cooled, O. Q. = Oil Quenched

Fig. 3 Scanning electron micrographs of borided specimen surface

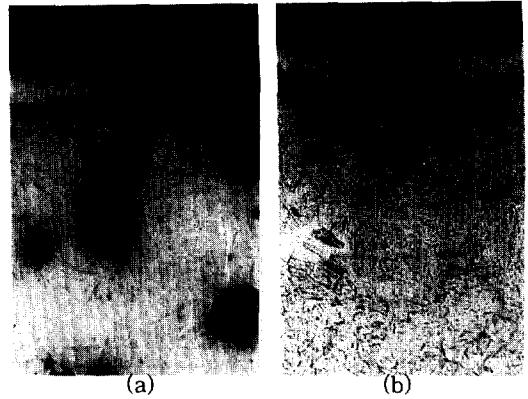


* A. C. = Air Cooled, O. Q. = Oil Quenched

Fig. 4 Sectioned optical micrographs of borided specimen surface (×200)

주철의 경우는 그들 균열이 대부분 흑연을 연결하는 형태를 나타내었다. 이들 균열은 열처리에 의한 화합물층의 상간의 열팽창계수차에 의해 발생한 것으로 생각되었으나 이들은 단면조사결과 최표면층부근에 국한된 것으로 확인되었다. 그리고 구상흑연주철의 경우 처리 후에도 표면에 흑연이 관찰되므로 도출한 구상흑연 위에는 붕소(또는 B)의 화합물층이 형성 안 된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 단면조직사진을 나타내고 있다. 탄소강의 경우는 일반적으로 알려진 설상형태를 나타내고 있으나 구상흑연주철의 경우 균일한 두께의 층을 형성하고 있음을 알 수 있다. 특히 화합물층에 흑연의 유무에 관계없이 두께가 일정함을 알 수 있다. 이러한 형



Specimen		Borided Layer	Substrate
DCI	Air Cooled	815	355
	Oil Quenched	965	934
Steel	Air Cooled	1038	206
	Oil Quenched	1209	693

Fig. 5 Microhardness of borided layer and substrate(Hmv/50g)
 (a) DCI(oil quenched, ×200)
 (b) Steel(oil quenched, ×200)

태의 차는 일반적으로 합금성분 중에 Si 및 C가 화합물층의 두께를 억제한다는 사실³⁾과 관련된 현상이라 생각된다. 그러나 본 연구에서는 동일한 조건에서 처리했음에도 불구하고 탄소강과 구상흑연주철에서 형성된 화합물층의 두께는 거의 같아 합금성분의 대소와 무관함을 알 수 있다. 그러나 이러한 결과는 본 연구에서 채택한 처리시간이 짧아 차이가 나타나지 않은 것으로 판단된다. 일반적으로 화합물층의 두께는 강종 및 처리시간에 따라 증가 정도가 틀리므로⁹⁾ 고합금강류에 속하는 구상흑연주철의 경우는 합금강의 boriding처리시에 관찰되는 합금원소의 성분의 재분포층의 형성이 예상되어 화합물층의 성장을 억제하므로 만일 처리시간을 더욱 확대하였다면 층의 두께가 탄소강에 비해 적어질 것으로 추측되어진다.

Fig. 4의 결과에서는 같은 재료라도 boriding처리 후 유능한 경우와 공랭한 경우 즉, 냉각속도에 따라

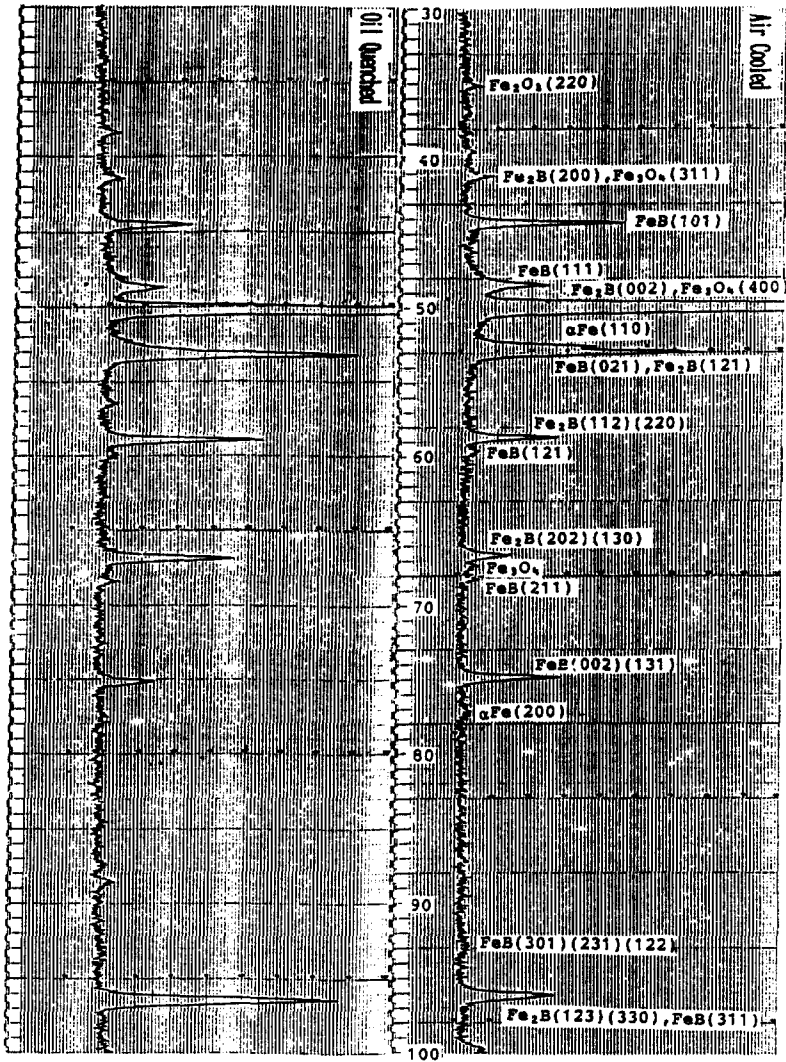


Fig. 6 X-ray diffraction patterns on surface layer of borided steel (CoK α , Fe-Filter)

생성되는 화합물층의 두께가 다르다는 것을 알 수 있다. 유냉한 경우가 화합물층의 두께가 적으므로 냉각 속도에 의한 확산시간 부족의 영향이라고도 생각할 수 있으나 유냉한 재료의 표면에 균열이 관찰된 점으로 미루어 상간의 열팽창계수의 차와 냉각속도의 대소에 의한 균열이 발생되고 그것이 일부 탈락되었기 때문으로 추측된다.

Fig. 5는 형성된 화합물층과 모재의 경도측정결과를 나타낸 것이다. 이 결과는 일반적으로 화합물층의 형성된 상종류에 따라 경도가 틀리나 이것을 고려하

지 않고 각 부위를 각각 5~6회 측정하여 평균치를 비교한 것이다. 각 재료의 화합물층은 유냉한 것이 공랭한 것에 비해 경하고 구상흑연주철에 비해 탄소강의 화합물층이 경한 것을 알 수 있다. 이것은 전술한 붕소화합물층의 상의 구성비 즉, Fe₂B와 FeB의 성분비율에 의한 것으로 추측된다. 그리고 본 연구에서는 측정을 하지 않았으나 냉각속도에 따른 잔류응력의 영향도 작용한 것으로 판단된다.

Fig. 6 및 Fig. 7은 탄소강 및 구상흑연주철의 화합물층의 X선회절 결과를 나타내고 있다. 탄소강에

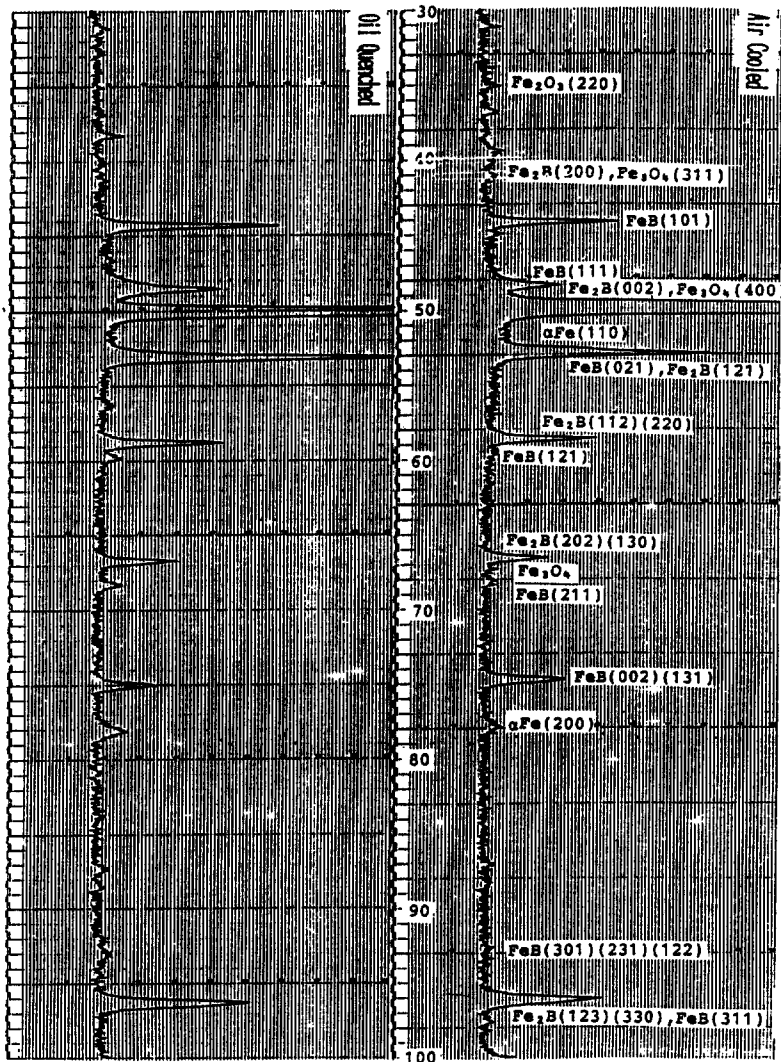


Fig. 7 X-ray diffraction patterns on surface layer of borided DCI (CoK α , Fe-Filler)

비해 구상흑연주철의 경우는 Fe₂B의 회절강도가 크고 FeB의 회절강도가 다소 적어졌음을 알 수 있다. 일반적으로 FeB의 경도가 Fe₂B보다 큰 것으로 알려져 있어 Fig. 5의 결과와 상응된다는 것을 알 수 있다. 또한 냉각속도에 따라서도 그 화합물층의 비율이 바뀔 수 있다. 탄소강의 경우는 전반적으로 Fe₂B의 회절강도는 냉각속도가 빨라짐에 따라 커지고 FeB의 회절강도는 감소한다는 것을 알 수 있다. 이 경우 당연히 경도의 감소가 예상되나 Fig. 5의 결과에서는 오히려 경도증가가 관찰되므로 이것은 잔류응

력의 영향으로 추측된다. 구상흑연주철의 경우는 냉각속도에 따라 FeB 및 Fe₂B의 방향성이 변화함을 알 수 있다. 따라서 냉각속도에 따른 경도의 변화는 FeB 및 Fe₂B의 비율과 그것에 따른 열팽창계수의 차로 인해 발생하는 잔류응력¹³⁾의 영향임이 분명하다.

3.2 마모시험결과

Fig. 8은 boriding처리재(공랭재)와 비처리재를 비교하기 위하여 속도 0.5m/sec, 하중 24.5N에서 마찰거리에 따른 마모정도의 변화를 나타내고 있으나

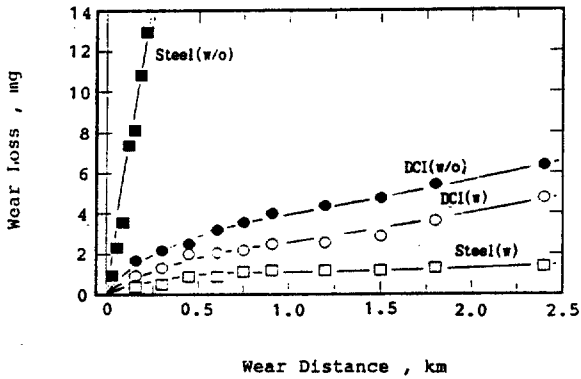


Fig. 8 Comparison of wear characteristics for distance of specimen with and without boriding (Speed:0.5m/sec, Load:24.5N)

어느 것도 boriding처리에 의해 내마모성이 크게 개선됨을 알 수 있다. 특히 탄소강의 경우가 현저함을

알 수 있다.

Fig. 9 및 Fig. 10은 boriding처리한 탄소강 및 구상흑연주철에 대해 여러 마찰속도하에서의 마찰거리와 마모량과의 관계를 나타낸 것이다. 그 결과 다소 오차는 있으나 대부분이 마찰거리에 따라 마모량의 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이들 관계에서 초기마모영역과 정상마모영역을 각 마찰속도에서 유추하는 것은 다소 무리가 있으나 대부분이 0.5km 이후의 변화에 대해 최소자승법을 적용했을 때 직선의 상관계수가 커지는 경향으로 이들 영역의 천이가 0.5km 부근이 됨을 추측할 수 있다. 따라서 여기서는 0.5km까지를 초기마모영역으로 간주하고 그 이후의 정상마모영역의 변화에서 각 속도에 따른 마모율을 계산하였다. 그 결과를 Fig. 11에 도식하였다.

각 재료의 마모율곡선은 철강재료의 일반적인 마모

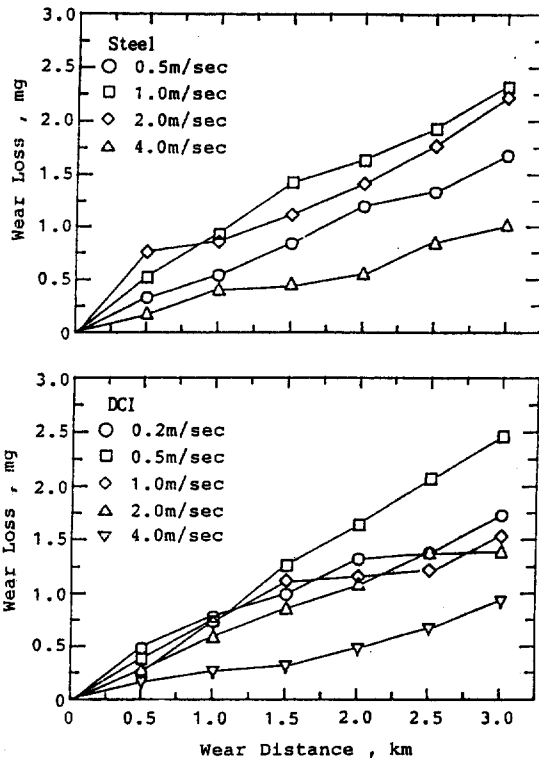


Fig. 9 Wear characteristics for distance of borided specimen at various sliding speed (Air Cooled)

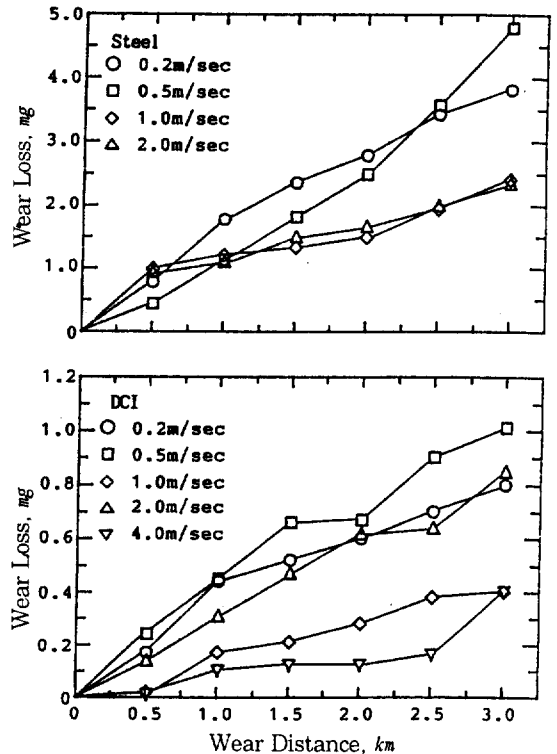


Fig. 10 Wear characteristics for distance of borided specimen at various sliding speed (Oil Quenched)

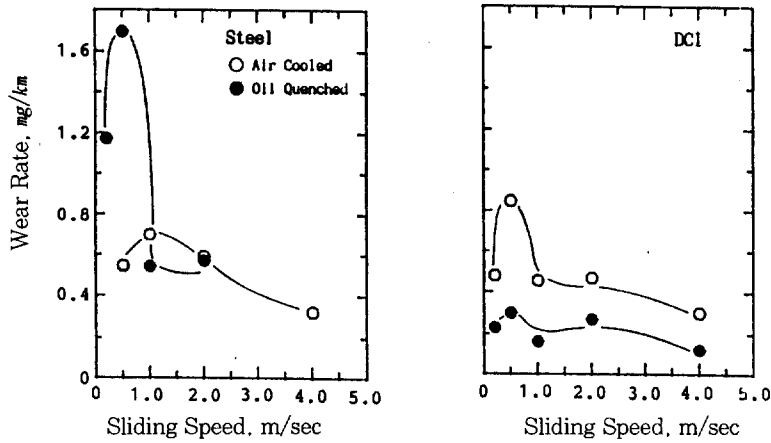


Fig. 11 Wear characteristics for sliding speed of borided specimen

곡선과 유사한 형태로 산화마모→기계적파괴마모(일명 휘면마모)→산화마모의 천이를 나타내는 형태임을 알 수 있다. 또한 각 마모영역의 마찰면 육안 관찰 결과에서도 다른 연구결과^{5,7)}와 마찬가지로 각 마모영역과 대응되는 광택과 색상이 관찰되었으나 본 연구에서 채택한 시험속도범위내에서는 용융마모의 흔적은 없었다.

그림에서 마모곡선은 재질에 따라 냉각속도에 크게 의존함을 알 수 있다. 탄소강의 경우는 냉각속도를 빨리 할수록 마모율이 큰 기계적 파괴영역이 저속으로 이동하고 그 비율도 커짐을 알 수 있다. 그러나 구상흑연주철의 경우는 냉각속도에는 의존하지 않으나 전반적으로 감소하고 있음을 알 수 있다. 이러한 현상은 유냉한 경우에 발생한 표면균열의 존재와 깊은 관련이 있을 것으로 생각되어진다. 즉 탄소강의 경우는 표면의 균열이 마찰에 의한 전단력에 의해 쉽게 전파하여 탈락하나 구상흑연주철의 경우는 흑연을 연결하는 형태이므로 균열선단의 둔화로 진전속도가 늦어지기 때문에 추측된다. 이렇게 생각하면 산화마모영역의 마모율은 재료의 종류에 관계없이 거의 동일하므로 기계적 파괴마모영역의 균열진전을 고려하면 구상흑연주철에 boriding처리의 적용은 탄소강보다 유리할 것으로 판단할 수 있다.

A. Graf Von Matuschka⁹⁾에 의하면 붕소화합물층이 FeB+Fe₂B의 두상으로 구성되면 기계적하중에 의해 FeB/Fe₂B의 계면에서 균열이 발생하는 것으로 알려져 있으나 본 마모시험뒤 이러한 흔적은 관찰할 수 없었다. 이것은 상간의 응력이 적기 때문으로 유동층열처리로에 의한 처리의 유효성을 나타내는 것으로 추측된다.

일반적으로 마모시험시 접촉면적이 변하면 접촉압력이 변화하므로 마모특성에 많은 영향을 미치게 된다. 본 연구에서는 pin-on-disk 시험기의 특성상 다소 접촉면적부위에 따라 마모의 정도의 차가 관찰되었으나 시편의 초기 접촉면적이 적어 시험후 접촉면적의 변화량에서 환산한 접촉압력의 변화는 무시할 수 있을 정도임이 확인되었다.

Fig. 12는 상기의 마모정도에 따른 마모면부위를 SEM으로 관찰한 결과의 일례(유냉재)를 나타내고 있다. 탄소강의 경우는 마모정도가 적은 부위(상부)의 마모면에서는 주로 FeB로 구성된 붕소화합물층의 설상의 틈이 관찰되고 마모정도가 많았던 부위(하부)에서는 Fe₂B 및 FeB의 조적이 관찰되고 있음을 알 수 있다. 또한 이들의 마모면은 전체적으로 매우 깨끗함을 알 수 있다. 그러나 구상흑연주철의 경우는 탄소강에 비해 화합물층의 틈이 적고 Fe₂B 및 FeB

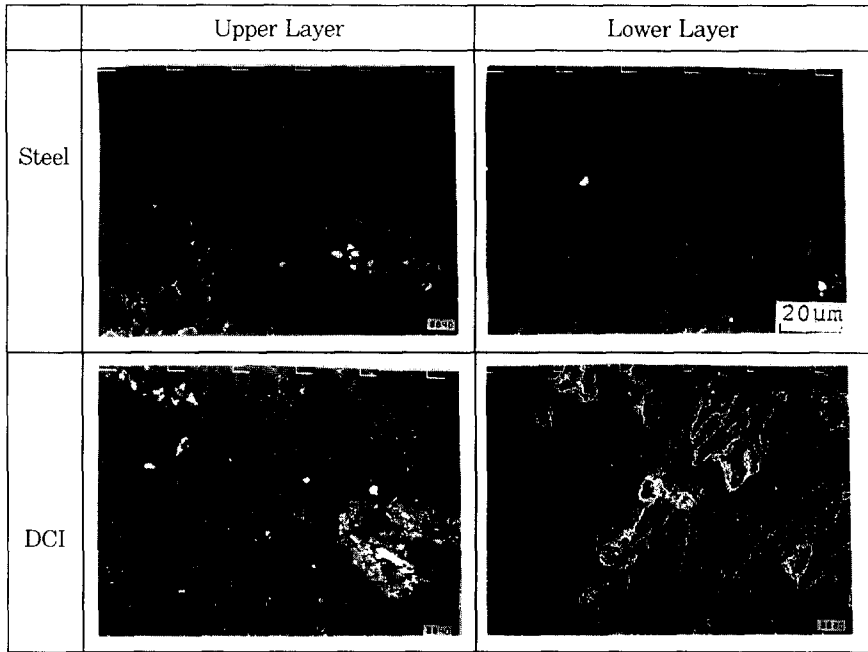


Fig. 12 Morphology of worn surface(Oil Quenched)

의 조직의 구분이 분명치 않다. 이것은 마모면이 거시적으로 plastic flow가 관찰될 정도로 거칠기 때문임을 알 수 있다. 이러한 plastic flow의 발생은 구상흑연주철에 생성된 붕소화합물층의 경도가 낮기 때문으로 이들은 쉽게 마모되거나 마모분이 재전이(repick-

up)되거나 변형되어 표면에 도출한 흑연위를 씌우게 되므로 마모율이 감소한다는 것을 알 수 있다. 결국 구상흑연주철의 boriding처리재의 내마모성 향상은 이와 같은 과정에 의함을 알 수 있다.

Fig. 13은 시험후의 단면조직사진으로 화합물층이 균일하게 마모된 것을 알 수 있다. 그러나 구상흑연주철의 경우 표면에 도출된 흑연은 시험후 탈락되어 없어졌음에도 불구하고 주위의 화합물층은 그대로 잔존하고 있음을 알 수 있다. 이로써 구상흑연주철에 boriding처리의 적용은 내마모성 측면에서 상당히 유용한 것임을 추측할 수 있다.

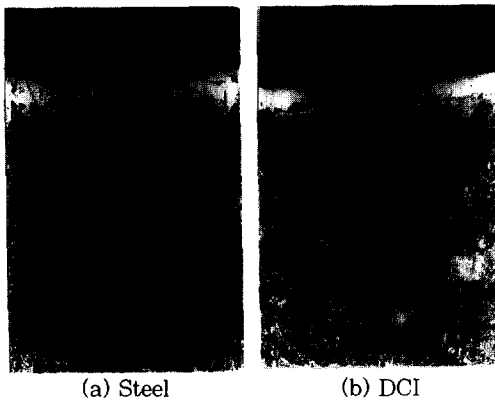


Fig. 13 Sectioned optical micrographs of borided surface after test(Air Cooled)

4. 결 론

유동층열처리로를 이용해 boriding처리한 탄소강 및 구상흑연주철의 화합물층을 각각 분석하고 각각의 마모특성을 비교검토해 본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) boriding처리후 생성된 화합물층은 재질에 따라 FeB 및 Fe₂B의 비율이 변화하여 조성질이 변화할 것이 예상되었다.
그리고 재질에 관계없이 처리후 냉각속도가 빠를수록 화합물층의 두께는 적고 표면은 깨끗하나 미세균열이 관찰되어 냉각속도에 따른 상간의 열팽창계수의 차로 인해 균열이 발생, 일부 탈락된 것으로 추측되었다.
- 2) 탄소강 및 구상흑연주철은 boriding처리에 의해 내마모성이 크게 향상되었고 마찰속도에 따른 각각의 붕소화합물층의 마모특성은 일반적인 철강재료의 마모특성과 유사하였다.
- 3) 마모곡선은 boriding처리후 공랭한 경우는 재질에 관계없이 거의 유사하였다. 그러나 유냉한 경우는 탄소강에서 기계적파괴영역의 마모율이 상당히 크게 나타난 반면 구상흑연주철에서는 전영역의 마모율이 감소하였다. 이것은 구상흑연주철의 표면에 존재하는 흑연이 균열선단을 둔화시키는 역할을 하기 때문으로 구상흑연주철의 boriding처리의 적용이 유효함을 나타내는 것으로 판단되었다.

후 기

본 연구는 1995년도 계명대학교 비사연구기금으로 이루어졌음.

참고문헌

1. 河上 護: 熱處理, 15(1975)2
2. 河上 護, 15(1975)30
3. 小林繁美, 紙谷 刷夫, 大室廣茂: 熱處理, 15(1975)33
4. E. Takeuchi, K. Fujii and T. Katagiri: WEAR, 55(1979)121
5. Y. Shibuya, Y. Imazawa and K. Kuwana: 鐵と鋼, 65(1979)2057
6. Y. Shibuya, Y. Imazawa and K. Kuwana: 鐵と鋼, 66(1980)532
7. 竹内榮一, 片桐敏夫, 藤井京子: 熱處理, 22(1982)156
8. J. Subrahmanyam and K. Gopinath: WEAR, 95(1984)287
9. A. Graf Von Matuschka: "BORIEREN". Delta, 1974 (岸本浩 譯, 1975)
10. 大和久重雄 外: 金屬1月號(流動床熱處理特輯), (1987)26
11. 福田 達, 腹部 壽: 金屬7月 臨時增刊號, (1987)102
12. 大和久重雄 外: 金屬11月號(ボロン特輯), (1990)2
13. 遠藤隆士, 河上護: 材料, 32(1983)114