

열간금형용강의 회토류붕화처리에 관한 연구

金昌圭 · 尹在弘* · 蔣允石**

부경대학교 재료공학부

*창원대학교 재료공학과

**경남정보대학 기계시스템공학부

A Study on the Rare-earth Boronizing Treatment of STD 61 Steel

C. C. Kim, J. H. Youn* and Y. S. Jang**

Faculty of Metallurgical Science and Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739

*Dep. of Metallurgical Science and Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773

**Faculty of Mechanical system, Koyungnam College of Information and Technology, Pusan 617-701

Abstract The boronizing effects of STD 61 steel have been studied on the micro structure and hardness. The STD 61 Steel was soaked in molten salt, consisted of KCl, BaCl₂, NaF, B₂O₃, FeB, and Ce, at various temperatures and times. The boronizing conditions for the peak hardness were the temperature range of 900°C to 950°C for 5 hr and that of 1000°C for 3 hr, respectively. Four boride layers such as FeB, Fe₂B, α and matrix layer surface were observed from the microscopic surface examination. The thickness of boride layer was increased by increasing the boronizing time and the temperature. The structure of boride layer was tooth shape.

(Received March 15, 2000)

Key words: Boronizing, Boride layer, Tooth structure, Rare-earth.

1. 서 론

근래 급격한 기술의 발전에 따라 기계부품의 내구성의 향상이 요망되어, 금속재료의 내마모성, 내식성을 위한 재료의 표면층의 경화나 강화와 같은 표면개질의 연구가 활발하게 이루어지고 있다.

철계 재료의 표면에 보론을 침투시켜 표면경도를 높여 내마모성을 얻는 방법을 붕화처리라고 하며 강[1]이나 Ni기합금[2], Cu합금[3], Ag합금[4], Au합금[5] 등에 응용되고 있지만 금형용강에 응용한 연구는 적다.

본 실험에 적용한 붕화법은 화합물상의 생성속도가 빠르며 탄소(C), 질소(N)와 마찬가지로 보론의 원자반경이 비교적 작아서 확산침투가 용이하며 철강재 표면에 확산침투 시켰을 때 FeB, Fe₂B 등의 철보른계 화합물을 생성하여 1200Hv이상의 높은 표면경도를 얻을 수 있다. 그리고 고온에서도 경도가 저하되지 않고 생성된 화합물에 의한 압축잔류응력이 제품의 표면에 생성되어 부품의 피로강도가 향상되는 등의 장점이 많으므로 보론을 이용한 표면개질법의 실용화 빈도도 점점 증가되는 추세이다[6-10].

그리고 회토류 원소 세륨의 첨가는 강도, 인성, 내식성 등을 개선할 수 있고 그 존재형태가 강의 성능에 큰 영향을 미치므로 최근 회토류원소를 이용한 표면개질의 응용이 시도되고 있다[11]. 또한 질화나 침탄 등의 표면처리와는 달리 붕화처리법을 적용할 수 있는 재료의 범위가 광범위한 것이 특징이다[12]. 회토류원소를 첨가하여 붕화처리한 경우 보통의 붕화처리보다 내마모성이 1.5배 증가 할 뿐만 아니라 내유산 부식성이 약 16배 향상된다고 알려지고 있다[11].

따라서 본 연구에서는 열간금형용강(STD 61종)을 세륨이 첨가된 붕화처리를 하였을 때 처리온도와 시간에 따른 붕화층의 두께, 조직변화 및 경도 등에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제작

Table 1에 나타낸 화학조성을 갖는 STD 61 강 시편을 10×10×3 mm 크기로 절단한 후 그 상단부에 직경 3 mm의 관통공을 내었고 균일화 붕화물층 생성을

Table 1. Chemical composition of STD 61 steel (wt., %)

elemetn	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	V	Fe
specimen	0.40	0.1	0.36	0.25	0.18	0.14	0.17	5.21	1.15	0.87	bal.

위한 전처리로서 표면을 #2000 사포로 연마한 후 Al_2O_3 분말을 사용하여 $0.5 \mu m$ 까지 정마하였다. 그리고 아세톤 용액으로 초음파 세척한 후 건조시켜 실험에 사용하였다. 시편은 Fig. 1과 같이 제작하였다.

2.2. 봉화처리 및 실험

본 실험에서 사용된 용융염 봉화처리 장치는 Fig. 2에 나타내었다. STD61강 시편을 $900^\circ C$, $950^\circ C$, $1000^\circ C$

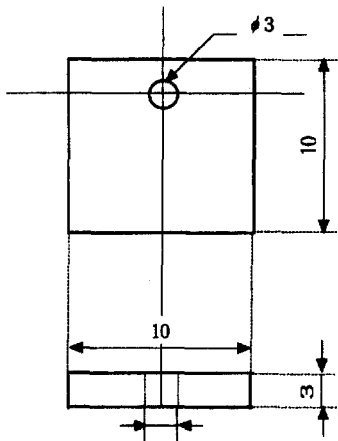


Fig. 1. Dimension of STD 61 specimen(unit:mm).

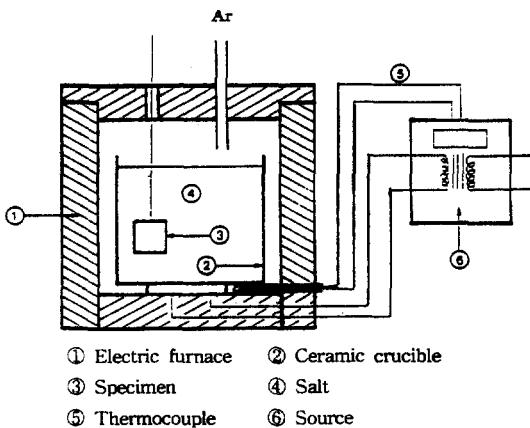


Fig. 2. Schematic diagram of experimental apparatus.

의 세라믹(Ceramic) 도가니속에서 표준용융염($KCl-BaCl_2-NaF-B_2O_3-FeB-Ce$)에 침적시킨 후 각각의 시료를 1 hr, 3 hr, 5 hr, 7 hr 동안 불활성가스 분위기에서 봉화처리를 하였다. 표준용융염의 화학적 조성은 Table 2와 같으며 봉화처리한 조건을 Table 3에 나타내었다.

각각의 봉화처리된 시료는 시료 표면에 부착된 염을 수세한 다음 아세톤으로 초음파 세척을 실시하였다. 그리고 표면물성 및 봉화층조직을 관찰하기 위하여 절단면을 채취하고 mounting한 후 Al_2O_3 분말로 연마한 후 5% nital로 부식시켜 광학현미경 및 SEM(HITA-CHI사 S2700)으로 표면층의 조직 변화를 관찰하였다.

그리고 봉화깊이와 단면경도분포는 마이크로 비커스 경도계(MATZUZAWA MAX하중 50 g)를 사용하였으며 표면층과 표면으로부터 내부로 $10 \mu m$ 씩의 간격으로 경도분포를 측정하였고 이 때 경도값을 3회 이상 측정하여 평균값을 구하였다. EPMA(SHIMAZU-1600)를 사용하여 상 조성분석 및 성분원소 분포 변화를 확인하였고 또한 XRD(RIGAKU사 Cu target, scanning speed: $4^\circ/min$)분석으로 표면에서 $20 \mu m$, $40 \mu m$, $60 \mu m$, $80 \mu m$ 지점에서의 봉화물의 상을 조사하였다.

Table 2. Chemical composition of salt. (unit:wt., %)

KCl	$BaCl_2$	NaF	B_2O_3	FeB	Ce
29.4	29.4	14.7	4.4	14.7	7.4

Table 3. Boronizing conditions

Specimen	Boronizing Temp. ($^\circ C$)	Boronizing Time (hr)	Air cooling Time (min)
STD 61 steel	900	5	60
		7	
	950	3	60
		5	
	1000	3	60
		5	
		7	

Fig. 3. Microstructures of boronized STD 61 steel at 900°C, 950°C and 1000°C.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세조직 관찰

Fig. 3은 STD 61강을 900°C, 950°C, 1000°C에서 각각 3시간, 5시간, 7시간을 유지한 후에 나타나는 붕화층의 광학현미경 미세조직이고 Fig. 4는 동일조건에서의 SEM조직이다.

Fig. 5의 도해적 해설로부터 알 수 있듯이 붕화처리가 진행되면 먼저 붕화층이 형성되고 이 붕화물층에 고용되지 못한 Si이 기지조직 쪽으로 밀려나면서 붕화물층과 기지조직 사이에 편석되게 된다[13]. 그래서 페라이트 안정화 원소인 Si에 기인하여 경도가 낮은 α -페라이트 층이 생성되게 된다[14].

이 층을 α 층 혹은 Si편석층이라고 한다[15]. 그리고 붕화층과 α 층의 깊이는 붕화처리 온도가 높고 시간이 길수록 증가하여 붕화층의 결정입이 성장함과 동시에 날카로운 끝부분의 형상은 점점 무디어 감을 볼 수 있다.

여기에서 공통적으로 관찰되는 붕화층의 형상적 특징

은 치상조직으로서 이러한 치상조직을 이루는 이유에 대한 여러 연구자의 연구결과를 종합하면 정방적 격자 내에서의 확산계수가 뚜렷한 이방성을 나타내기 때문인 것으로 밝혀졌다. 특히 Hunger등[16]은 최근의 연구에서 [100]방향의 보른원자의 확산속도가 가장 빠르므로 [100]구조로 발달하는 경향이 강하다고 보고하였다. Beresnev등[17]의 연구에 의하면 FeB와 Fe₂B의 성장 방향이 같으며 치상구조가 형성된다고 설명하였다.

또한 온도가 기공의 생성에 미치는 영향을 관찰하여 보면 900°C에서 붕화처리 한 경우에는 미세한 소량의 기공이 관찰되나 950°C와 1000°C에서 붕화처리한 경우는 붕화물층 전체에 걸쳐서 다소 조대한 기공이 생성되어 있다.

붕화처리 시간이 길수록 이러한 기공들이 붕화층과 α 층 사이에 집적되는 현상을 관찰할 수 있었다.

붕화층내에 존재하는 이러한 기공은 높은 취성을 나타내는 원인 중의 하나이기 때문에 가능하면 생성을 억제할 필요가 있다. 기공의 생성 원인에 대한 片桐등[18]의 연구에 의하면 붕화처리시 붕화제와 시편 사이에서

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the borided specimen at various temperature.

의 화학반응에 의해서 화합물 형태로 Fe가 증발하기 때문이라고 하였다. 그 외에 치상조직 성장시의 이웃하는 결정과의 계면에서의 성분감소도 기공의 생성원인이라고 예상되나 아직 봉화처리시의 기공의 생성원인에 대한 명확한 연구결과가 없는 실정이므로 이에 대한 상세한 실험이 필요하다고 사려된다. 이러한 시도의 하나로서 가열확산에 의해서 어느 정도 기공을 소멸시키는 연구결과를 얻었다[19, 20].

Fig. 11의 EPMA의 분석결과에서 알 수 있는 바와 같이 Ce이 모재 면에 수직으로 미세한 주상조직을 띄고 있으며 고농도영역이 보인다. 그리고 고농도영역은 950°C의 경우 약 30~40 μm 두께의 층에 존재하고 있었다.

3.2. 봉화층 깊이에 미치는 처리온도와 시간의 영향

Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 900°C에서 봉화처리 하였을 경우 봉화시간이 3시간일 때 약 44 μm, 5시간일 때 50 μm, 7시간일 때 52 μm의 봉화층이 형성되었고 950°C에서는 3시간일 때 52 μm, 5시간일 때 60 μm, 7시간일 때 66 μm이고, 1000°C에서는 3시간일 때 56 μm, 5시간일 때 67 μm, 7시간일 때에는 100 μm의 봉화층을 형성하였다.

이상에서 나타난 바와 같이 900°C, 950°C에서는 봉화처리온도와 시간에 비례하여 봉화층의 두께는 두껍게 형성되었으며 1000°C에서 3시간의 경우 경질의 FeB층이 형성되었으며 보론의 확산 침투층이 깊이 형성되고 있으며 5시간의 경우는 표면 FeB층의 박리현상을 나타내고 있으며 7시간의 경우는 봉화층 박리현상이 더욱 뚜렷하게 나타내고 있다. 이는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 봉화층의 박리현상으로 층간에 공간이 형성되어

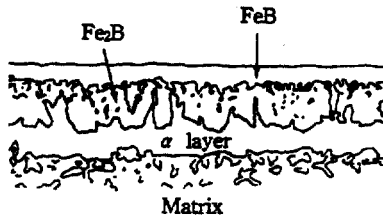


Fig. 5. Microstructures of boride layer of boronized STD 61 steel at 950°C for 7 hr.

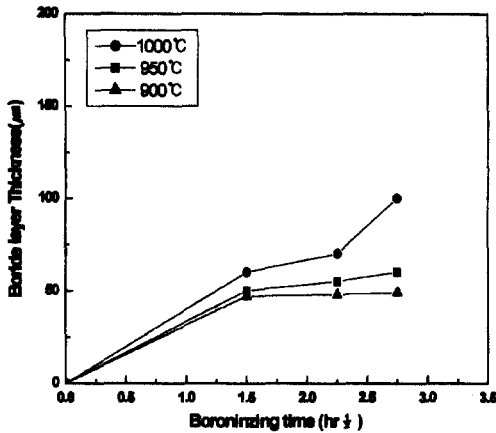


Fig. 6. The thickness of boride layer as a function of boronizing time.

보론의 확산이 저지되었기 때문으로 사료된다. 또한 각 온도에서 1시간 동안의 붕화처리한 경우는 붕화층이 거의 형성되지 않았다.

붕화처리온도와 시간에 따른 붕화층의 두께 변화를 Fig. 6에 나타내었다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이 붕화층의 두께는 모든 온도에서 처리시간의 제곱근에 비례하면서 성장하고 있는데 이는 층 성장이 체확산율속에 의해 진행되고 있음을 나타내주고 있다. 또한 시간에 따르는 층 성장은 초기단계에 잠복기가 없음을 의미하는 원점을 통과하는 직선

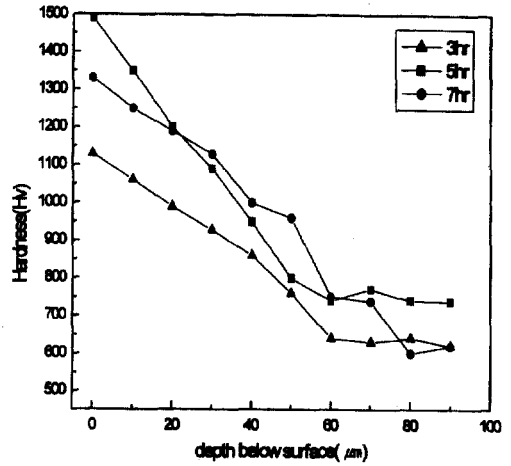


Fig. 7. Microhardness of STD 61 steel boronized at 990°C.

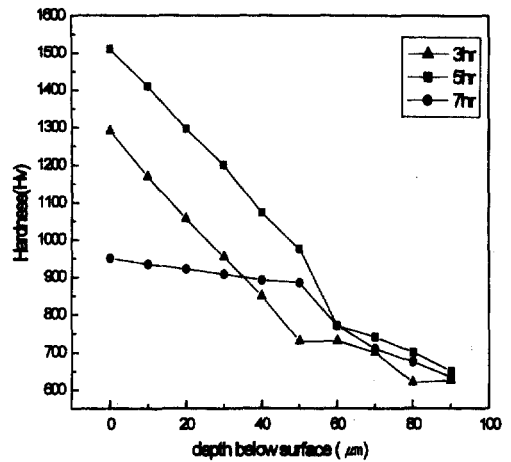


Fig. 8. Microhardness of STD 61 steel boronized at 950°C.

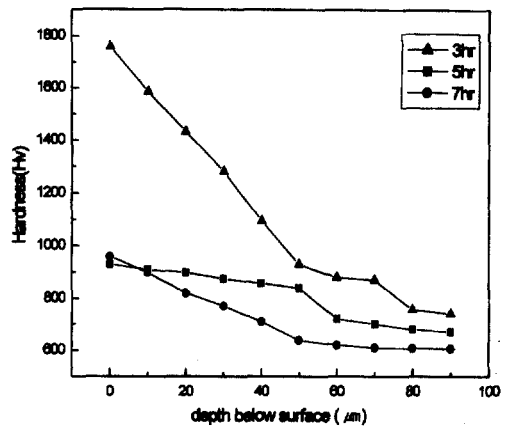


Fig. 9. Microhardness of STD 61 steel boronized at 1000°C.

관계가 성립하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 직선관계는 新井등[20]에 의해서도 보고되고 있다. 일반적으로 층 성장이 포물선 법칙을 따르는 경우 층 두께와 확산 시간과의 관계는

$$d=kt^{1/2} \quad (1)$$

로 나타낼 수 있다. 여기에서 d 는 층두께, t 는 처리 시간, k 는 층 성장의 속도이다.

3.3. 봉화층의 단면경도분포에 미치는 ce의 영향

봉화처리용 시편을 180°C/hr의 승온 속도로 승온하여 900°C, 950°C, 1000°C에서 각각 3 hr, 5 hr, 7 hr 봉화처리하였을 때의 단면 경도 분포변화를 Fig. 7~9에 나타내었다. 900°C에서 1 hr 동안 봉화처리한 경우 보론이 내부로 확산하는데 필요한 시간이 부족하여 경도 측정이 가능한 두께의 봉화층이 형성되지 않아 단면 경도 분포의 측정이 불가능하였으므로 3 hr, 5 hr 및 7 hr의 경우만 측정하여 표시하였다.

봉화처리온도가 950°C 이상에서는 봉화층과 기지조직 사이에 Si이 집적된 α -페라이트층의 형성이 나타났으며, 900°C와 950°C 온도에서는 5hr동안 봉화처리한 경우가 최대 Hv1500정도의 높은 경도값을 보이며, 봉화처리 시간이 7 hr인 경우는 봉화층이 각각 52 μm 및 66 μm 으로 가장 두꺼운 층을 형성함에도 불구하고 경도는 5hr동안 봉화처리한 경우가 최대 Hv1500정도의 높은 경도값을 나타내고 있다.

이는 장시간의 봉화처리로 인하여 봉화층과 기지조직 사이에 Si이 집적된 α -ferrite층의 폭이 커지기 때문으로 사료된다. 또, 1000°C에서는 3hr 봉화처리한 경우가 최대 1800Hv정도의 높은 경도값을 나타내었으며, 5 hr, 7 hr의 경우는 두꺼운 봉화층의 형성에도 불구하고 5 hr 보다 낮은 경도값을 나타내고 있다. 이는 Fig. 4에서 알 수 있는 바와 같이 고온과 장시간의 가열로 인하여 봉화층의 박리현상에 기인한 것으로 사료된다.

3.4. 봉화층의 성분 원소 분포의 변화

Fig. 10은 950°C에서 5 hr 봉화처리한 시편을 표면에서 약 20 μm 씩 연마한 후 봉화층에 대한 X-ray회절 분석 결과이다. 20 μm 연마 후의 측정 결과에서는 격자상수가 1.473과 2.017임을 볼 수가 있는데 이 값은 FeB의 격자상수 값 중의 1.4736, 2.0116과 일치하므로

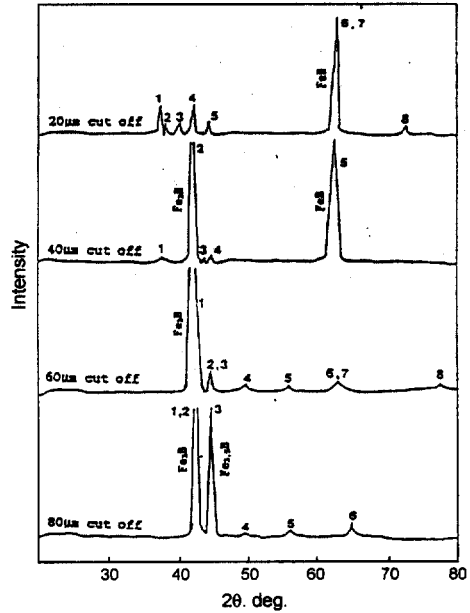


Fig. 10. X-ray diffraction peak obtained from boride layer formed on STD 61 steel.

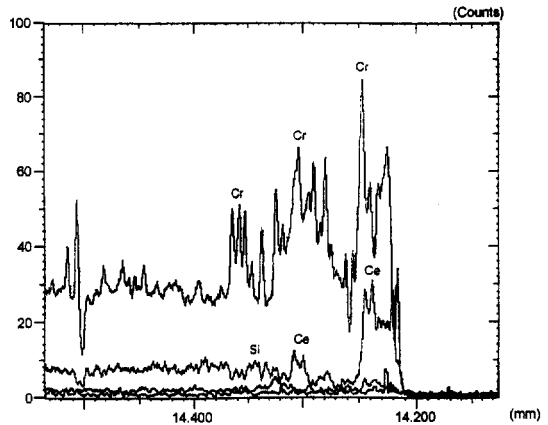


Fig. 11. Variation of Si, Ce and Cr peak intensity across the diffusion layer of STD 61 steel boronized for 5 hr at 950°C.

이 층이 FeB의 상이고, 40 μm 연마 후에 관찰되는 d 값 2.122는 Fe₂B의 2.124와 일치하므로 Fe₂B의 상임을 알 수 있고 또한 60 μm 을 연마하였을 경우는 d 값 2.122만인 것으로 보아 Fe₂B만으로 이루어져 있으며 80 μm 연마후의 층에서는 2.126의 d 값과 Fe_{3.5}B의 대표적인 격자상수 값인 d 2.14 및 2.02와 일치하는 2.142, 2.029값이 측정되므로 이 층은 Fe₂B와 Fe_{3.5}B로

구성되어 있음을 확인하였다.

이상의 관찰에서 시편의 표면에서부터 보론이 확산침투되어 붕화물층을 형성하므로 시편의 내부로 갈수록 Fe-B의 화합물이 보론의 함량이 적어지는 FeB, Fe₂B, Fe_{3,5}B의 순으로 변화됨을 알 수가 있었다.

Fig. 11은 950°C에서 5 hr, Fig. 12는 1000°C에서 5 hr 붕화처리한 경우의 Ce, Si, Cr에 대한 선분석 결과이다.

그리고 기지조직내의 Cr은 Cr peak의 돌출부가 존재하는 것으로 보아 Cr탄화물의 형태로 존재하리라고 사료된다. Ce는 표면층의 붕화물층에 분포하고 있는 것으로 나타났다.

4. 결 론

STD61 강을 KCl-BaC₂-NaF-B₂O₃-FeB-Ce를 주성분으로 하는 용융염 분위기에서 붕화처리를 실시하여 온도와 시간변화에 따른 조직, 경도의 변화를 조사한 결과 다음과 같은 결론을 하였다.

1) STD 61 강을 용융염 붕화처리에서 900°C, 950°C에서는 5시간 동안 처리하였을 경우가 1000°C에서는 3시간 동안 처리하였을 경우가 최대경도값을 얻을 수 있었다.

2) 붕화처리 단면조직은 표면부에서 FeB, Fe₂B, α층, 기지조직으로 구분되었다.

3) 보론 확산처리온도와 시간이 증가함에 따라서 붕화물층의 깊이는 증가하였으며 치상조직을 나타내었다.

4) 붕화물층에 Ce의 분포가 분균일하고 FeB층에 있어서 Ce의 고농도역이 보였다.

참고문헌

1. 河上護, 遠倉隆士, 森信義: 鑄鍛造と熱處理 (1986), 6, 17.
2. F. Matsuda, K. Nakata, Y. Nishio: Transaction of JWRI, 16 (1987), 1, 145.
3. F. Matsuda, K. Nakata, K. Tohmoto: Transaction of JWRI, 12 (1983), 1, 97.
4. F. Matsuda, K. Nakata, M. Morikawa: Transaction of JWRI, 14 (1985), 1, 55.
5. F. Matsuda, K. Nakata, M. Morikawa: Transaction of JWRI, 13 (1984), 1, 67.
6. H. Moisson: Comptes Rendus Hebdoma daires des Sances de l'acad mie des Sciences, 120 (1985), 174.
7. Alfred Grafvon Matsuschka: Boronizing, Hey den & Son Inc. Philadel -phia (1980), 16
8. H. Kunst: Kunststoffe 62 (1972), 726.
9. Y. Li, Y. Zhang, S. Wang, and J. Zhang: Transactions of Metal Heat Treatment 13 (1992), 28.
10. 김성오, 최진일: 대한금속학회지, 26 (1988), 1113.
11. 王立鐸, 市野良一, 冲猛雄: 熱處理, 32 No. 4 (1992) 215.
12. 김한삼, 주수식, 윤영식: 대한금속학회지, 34, No. 4, (1996), 491~497.
13. 堀江皓, 小綿和憲, 大倉武博: 鑄物, 61 (1989), 475
14. 堀江皓, 小綿和憲, 大倉武博: 鑄物, 62 (1990), 208
15. 片桐敏夫, 藤井京子, 高本信次郎: 日本金屬學會誌, 32 (1968), 602.
16. H.-J. Hunger and G. Trute: Heat Treatment of Metals, 2 (1991), 3.
17. B.I Beresnev, L.V. Loladze and B.M. Efros: Izvestiya Vysshikh Uchebnyky Zavedenii, Chernaya Metallurgiya, 8 (1991), 103.
18. 片桐敏夫, 藤井京子, 高本信次郎: 日本金屬學會誌, 10 (1988), 1025.
19. 池永明, 川本信: 鑄物, 64 (1992), 376.
20. 新井透, 水谷正義, 小松登: 日本金屬學會誌, 38 (1974), 949.