<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 2, 2011.

doi: 10.5695/JKISE.2011.44.2.055

분말붕소법을 이용한 오스테나이트계 스테인리스 316L강의 기계적 특성 향상을 위한 연구

차병철, 방현배, 조형호, 정우창*

한국생산기술연구원 동남권기술실용화본부

Characteristics of Boronized 316L Austenitic Stainless Steel by Powder Boronizing

Byungchul Cha, Hyunbae Bang, Hyungho Jo, Uoochang Jung*

Korea Institute of Industrial Technology, Busan 618-230, Korea

(Received March 14, 2011 ; revised April 28, 2011 ; accepted April 29, 2011)

Abstract

In this study, the mechanical properties of boronized 316L austenitic stainless steel have been investigated. Boronizing was carried out in solid medium consisting of Ekabor powder at 900°C and 1000°C for 2, 4 and 8 hours, respectively. The properties of sample were analyzed by field emission scanning electron microscope, X-ray diffractometer, Glow discharge spectrometer, micro-hardness tester and ball-on-disk wear tester. Increasing the boronizing time and temperature, the hardness of boronized samples were shown over Hv 2000 and the thickness of boride layers were also increased linearly. XRD patterns of samples were revealed the presence of borides such as FeB, Fe₂B, CrB, Cr₂B and Ni₃B. Friction coefficient of boronized STS 316L was shown the low value at 900°C for 8 hours and 1000°C for 4 hours, respectively.

Keywords: Austenitic stainless steel, Powder boronizing, Surface treatment, FeB, Fe₂B, CrB, Hardness

1. 서 론

수송, 기계부품과 발전소, 화학설비 등의 모든 산업 분야에 사용되는 철강재료는 각 적용분야에 요구된 특성을 만족시키기 위하여 다양한 소재를 개발하고 있다. 이러한 지속적인 소재개발에도 불구하고 더욱 가혹해 지는 산업환경과 요구되는 다양한 기능적 특성을 만족시키기 위하여 기존소재에 비해 기계적, 전기화학적 특성의 향상과 장수명화를 위한 표면처리법에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 일반적으로 사용되는 표면처리 방법으로는 고주파 경화법, 화염경화법 등의 물리적 방법과 질소, 탄소 붕소 등의 침입형 원소를 열 또는 플라즈마 에너지를 이용하여 표면내부로 확산시키는 화

학적 방법이 실시되고 있다.

붕소처리법은 열화학적 확산 표면처리 방법으로 작은 크기의 붕소(B) 원자가 처리물의 표면에서 내부로 확산되며 원소재와 결합에 의해 Fe₂B층 또는 FeB/Fe₂B 층의 붕소화합물을 형성하는 것으로 철강재료¹⁾ 및 특수합금강²⁾에 적용할 수 있으며 Ti와 같은 비철강재료³⁾에도 적용이 가능하다. 그리고 형성된 붕소화합물은 탄소와 질소를 이용한 침탄과 질화처리에 비해 더 높은 경도와 우수한 내마모특성을 나타내어 침식현상을 방지할 수 있으며 염산, 황산, 인산 등의 산에 대한 부식저항성^{4,5)}이 우수한 것이 특징이다. 붕소처리 방법으로는 고체, 액체, 기체 및 플라즈마 상태를 이용하여 처리할 수 있지만, 고체상태인 분말처리법은 처리장비가 비교적 간단하며 작업이 용이하고 처리물의 형태에 제약을 받지 않으며 처리 후 미려한 표면을 얻을 수 있는 장

*Corresponding author. E-mail : bccha76@yahoo.co.kr

점⁶⁾이 있어 기계 부품 및 고온, 고압 분위기의 노즐 및 밸브에 적용되고 있다.

오스테나이트계 스테인리스강은 높은 부식저항성을 가지고 있어 화학, 건설 및 해수를 이용한 발전 설비 등에 사용되고 있다. 하지만 낮은 표면경도에 의해 마찰, 마모 저항성이 부족하여 부품산업의 적용에 한계점이 있어 이를 해결하기 위한 다양한 표면처리^{7,8)}가 실시되고 있다.

본 실험에서는 316L 오스테나이트계 스테인리스강의 경도와 내마모 특성을 향상시키기 위하여 분말 고체법을 이용한 붕소처리를 실시하였으며 처리온도와 시간의 증가에 의한 형성된 붕소화합물층과 확산층을 관찰하였으며 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 $\varnothing 22 \times 6$ mm의 디스크 형태의 316L 오스테나이트계 스테인리스강(STS 316L)으로 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 디스크 형태의 시편을 #220에서 #1200의 연마지와 기계적 폴리싱을 실시하여 경면처리 후, 표면의 오염물 제거를 위해 아세톤과 알코올을 이용하여 각각 15분간 초음파 세척을 실시하였다. 붕소처리에는 스테인리스 용기에 90 wt.% SiC, 5 wt.% B₄C, 5 wt.% KBF₄의 화학적 조성을 가진 Ekabor 분말과 시편을 장입하였으며, 용기의 중앙에 처리시편을 위치시켜 밀봉하였다. 진공열처리로를 이용하였고 아르곤 가스를 주입하여 불활성 분위기에서 900°C, 1000°C에서 각각 2, 4, 8시간 동안 처리한 후 노냉을 실시하였다.

마이크로 비커스 경도계를 이용하여 처리된 시편의 경도를 측정하였고 마모특성은 Ball-on-Disk 방식의 마모테스터기를 이용하였다. 마모실험 조건은 상대마모재로 S45C 베어링강을 이용하였으며 25 N의 하중과 100 rpm의 속력으로 300 m 진행하였고, 마모실험 후 3차원 측정기를 이용하여 마모트랙의 깊이와 너비를 측정하였다. 처리시편의 단면조직과 두께를 측정하기 위하여 45 ml/ HCl, 1 ml/ HNO₃, 20 ml/ CH₄를 혼합한 용액으로 에칭한 후에 전계방출 주사현미경(FE-SEM)을 이용하여 단면을 관찰하였으며 CuK α 1의 단색광 필터에 20~90°의 범위를 25 kV의 출력을 사용한 X선 회절분석기(XRD)를 이용하여 붕소처리 된 STS 316L의 표면상과 글로우

방전 분광기(GDS)를 이용하여 깊이로 따른 원소들의 정량을 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세구조

900°C, 1000°C의 온도에서 각각 2, 4, 8시간 처리된 STS 316L 시편의 화합물층 두께와 단면조직을 확인하기 위하여 에칭 후 FE-SEM을 이용하여 관찰하였다. 그림 1은 900°C와 1000°C에서 8시간 처리된 시편의 단면조직을 관찰한 것으로 높은 밀도의 화합물층과 모재사이에 편평한 계면이 형성된 것을 알 수 있는데, 이는 Fe₂B, FeB, CrB, NiB, Cr₂B 등의 붕소화합물층과 보론이 고용체로 존재하는 확산층, 그리고 붕소의 영향을 받지 않은 모재로 구성된 것을 확인할 수 있다. 일반적으로 철강재를 붕소처리하게 되면 FeB-Fe₂B/확산층/모재로 구성되며 Fe₂B와 계면사이에 이빨 또는 수지상^{6,9)}으로 불리는 톱니형태의 단면구조를 형성하게 된다. 이러한 이유는 합금원소의 농도에 의한 것으로 알려져 있으며 합금원소의 함량이 적은 저합금강이나 주강에서는 기동형태로 성장하는 붕소화합물을 방해할 원소가 부족하기 때문에 톱니형태의 계면구조가 잘 나타나지만, 이때 생성된 격자불일치와 높은 응력에 의해 화합물층과 모재와의 박리현상이 일어나게 된다. 본 연구에 사용된 STS 316L과 같은 고합금강에선 기동형태로 성장하는 붕소화합물의 외각에 합금원소들이 위치하게 된다. 이로 인해 활성 보론의 흐름이 방해받게 되고 원활한 성장을 하지 못하여 편평한 계면구조를 나타내게 되는데, 이로 인하여 모재와의 밀착력이 우수한 층을 형성하는 것으로 알려져 있으며^{10,11)} 그림 1에서 확인할 수 있었다. 900°C에서 8시간 붕소처리된 시편을 글로우방전 분광기를 이용하여 분석한 결과를 그림 2에 나타내었다. 표면에서 20 μ m까지 약 보론이 15 wt.%를 유지하다 점차적으로 감소하였고 50 μ m 이상의 깊이까지 보론이 확산되어있음을 확인할 수 있었으며 고온의 장시간 처리에도 크롬의 함량 변화는 나타나지 않음을 확인하였다. 또한 28 μ m 깊이에서 니켈의 질량분포가 높은 이유는 생성된 붕소화합물에 의해 Ni의 확산이 방해를 받아 더 이상 표면으로 확산하지 못하고 화합물층의 아래에 응축된 것으로 사료된다. 붕소처리에 있어 처리온

Table 1. Chemical composition of 316L austenitic stainless steel

C	Si	Mn	P	S	Ni	Mo	Cu	Ti	B	N	Cr	Fe
0.018	0.43	1.35	0.029	0.028	10.1	2.06	0.34	0.01	0.01	0.046	16.62	Bal

Fig. 1. Images of cross-section of boronized STS 316L. (a) 900°C, 8 hr, (b) 1000°C, 8 hr.

Fig. 2. GDOS depth profile of boronized STS 316L at 1000°C for 8 hours.

도와 합금의 화학적 조성 그리고 처리시간은 화합물층의 두께에 큰 영향을 미치는 요소로서 그림 3과 같이 처리온도와 시간이 증가하게 되면 화합물층의 두께 역시 증가하였다.

3.2 XRD 분석

900°C에서 2, 4, 8시간 붕소처리된 시편의 상변화를 XRD를 이용하여 분석하여 그림 4에 나타내었다. 붕소처리된 STS 316L 시편은 FeB, Fe₂B, CrB,

Fig. 3. The thickness of boronized STS 316L samples as a function of temperature and time.

Fig. 4. XRD patterns of boronized STS 316L at 900°C for different time.

Ni₃B 등의 붕소화합물이 주된 상으로 나타났으며, 특히 처리시간이 증가할수록 FeB의 (210) 방향을 제외한 나머지 결정성장과 Fe₂B상의 결정성장은 점차적으로 감소하였고 Ni₃B상의 결정성장이 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 이러한 이유로는 Cr에 비해 비교적 확산속도가 느린 Ni이 장시간처리에 의해 표면으로 확산하여 화합물층에 존재하는 것¹²⁾으로 사료된다.

3.3 기계적 특성

900°C와 1000°C에서 각각 2, 4, 8시간 붕소처리된 STS 316L의 변화된 경도와 마모특성을 분석하였다. 처리하지 않은 STS 316L의 경도는 평균 Hv 175로 측정되었으며 900°C와 1000°C에서 처리시간의 변화에 따른 경도분포를 그림 5에 나타내었다. 900°C에서 붕소처리한 시편 모두 Hv 2000 이상의 표면경도를 보였고 처리시간이 증가함에 따라 경화층의 깊이도 점차적으로 증가하였다. 900°C보다 높

Fig. 5. Hardness profiles of boronized STS 316L. (a) 900°C, (b) 1000°C.

은 1000°C에서 처리된 시편의 경우 8시간 처리된 시편에서 Hv 2195의 최대 경도값이 측정되었으나 경화층의 경도분포가 일정하지 못하였으며 45~65 μm 의 모재깊이에서는 4시간 처리된 시편보다 낮은 경도를 나타내었다. 이러한 원인은 1000°C 이상의 온도에서 장시간 봉소처리되면 입계의 크기가 증가하게 되고 CrB와 Ni₃B상의 생성이 증가하며 봉소의 확산을 방해하여 경도하락이 발생하는 것으로 보고되었다^{13,14)}.

900°C와 1000°C에서 봉소처리된 STS 316L의 마모특성을 분석하기 위하여 베어링강을 이용하여 25 N의 하중과 100 rpm의 속력으로 300 m의 거리를 측정한 후 나타난 마찰계수의 변화를 그림 6에 나타내었다. 일반적으로 경도가 증가하게 되면 마찰계수는 감소¹⁵⁾하게 되며 그림 5의 경도결과에서 높은 표면경도와 깊은 경화층을 나타낸 900°C, 8시간 처리된 시편과 1000°C, 4시간 처리된 시편의 마찰계수가 가장 낮게 나타났다. 마찰계수는 상대재의 마모와 흡착에 의해 높아질 수 있으므로 이를 3차원 측정기를 이용하여 처리되지 않은 시편과 900°C, 8시간 처리된 시편의 마모트랙을 맵핑하여 그림 7에 나타내었다. 처리되지 않은 시편의 경우,

Fig. 6. The change of friction coefficient of boronized STS 316L as a function of temperature and time.

Fig. 7. 3D profile images of the worn surface of boronized STS 316L.

베어링강에 의해 생성된 마모트랙은 매우 넓고 깊
이 파였지만 붕소처리된 시편에서는 상대재의 마모
에 의한 표면손상이 일어나지 않음을 확인하였다.

4. 결 론

본 연구는 316L 오스테나이트계 스테인리스강을
고체처리법인 분말법을 이용하여 900°C와 1000°C
에서 각각 2, 4, 8시간 동안 붕소처리를 실시하여
변화된 화학적 조성과 기계적 특성을 다음과 같이
나타내었다.

1. 붕소처리온도와 시간에 의존적인 열화학적
표면처리법으로 처리온도와 시간이 증가하면 붕소
화합물층의 두께는 선형적으로 증가하였고 다량의
합금원소에 의한 편평한 계면이 형성되었다.

2. STS316L을 붕소처리를 하게 되면 FeB, Fe₂B,
CrB, Cr₂B, Ni₃B으로 구성된 붕소화합물이 형성되
를 XRD 통해 분석하였으며 처리시간이 증가할수
록 FeB와 CrB, Ni₃B의 화합물이 증가하였다.

3. 붕소처리온도와 시간의 증가에 의해 경도와 경
화층의 깊이가 증가하였으며, 낮은 마찰계수를 나
타내었고 3차원 측정결과 마모시험 후 표면손상이
발생하지 않았다. 하지만 1000°C 이상의 고온에서
8시간 처리된 시편의 경우 처리물의 경도증가가 크
게 없었으며 오히려 마찰계수가 증가함을 확인하였다.

참고문헌

1. I. Özbek, B. A. Konduk, J. T. Blucher, B. C. Giessen,

Vacuum, 65(3-4) (2002) 521.
2. D. Mu, B. L. Shen, X. Zhao, Materials & Design,
31(8) (2010) 3933.
3. K. G. Anthymidis, P. Zinoviadis, D. Roussos, D.
N. Tsipas, Mater. Res. Bull., 37(3) (2002) 515.
4. I. Campos, M. Palomar, A. Amador, R. Ganem, J.
Martinez, Surf. Coat. Technol., 201(6) (2006) 2438.
5. G. K. Kariofillis, G. E. Kiourtsidis, D. N. Tsipas,
Surf. Coat. Technol., 201(1-2) (2006) 19.
6. C. Meric, S. Sahin, B. Backir, N. S. Koksall,
Materials & Design, 27(9) (2006) 751.
7. E. Menthe, K. T. Rie, Surf. Coat. Technol., 116-
119 (1999) 199.
8. K. Marchev, C. V. Cooper, J. T. Blucher, B. C.
Giessen, Surf. Coat. Technol., 99(3) (1998) 225.
9. V. Jain, G. Sundararajan, Surf. Coat. Technol., 149(1)
(2002) 21.
10. M. Carbucicchio, G. Palombarini, J. Mater. Sci. Lett.,
6(10) (1987) 1147.
11. I. Campos-Silva, M. Ortiz-Dominguez, O. Bravo-
Barcenas et al., Surf. Coat. Technol., 205(2) (2010)
403.
12. I. Campos, M. Farah, N. Lopez, G. Bermudez et
al., Appl. Surf. Sci., 254(10) (2008) 2967.
13. K. Genel, I. Ozbek, C. Bindal, Mater. Sci. Eng.
A, 347(1-2) (2003) 311.
14. D. C. Lou, J. K. Solberg, O. M. Akselsen, N. Dahl,
Mater. Chem. Phys., 115(1) (2009) 239.
15. N. M. Mikhin, K. S. Lyapin, Russian Physics
Journal, 13(3) (1970) 317.