

열간단조용 STD 61강의 Boronizing처리에 의한 표면 물성 변화

A study on the boronizing treatment of hot forgeability of STD61 steel by the paste method

이영생, 차병득, 이대용*, 윤재홍

창원대학교 금속재료공학과

* 창원기능대학교 금속학과

경남 창원시 사림동 9번지 창원대학교 금속재료공학과 641-773

* 경남 창원시 중앙동 110 창원기능대학 금속학과 641-772

Abstract

Hot forgeability of STD 61 steel was boronized in boronizing paste mainly consisted of B_4C and $Na_2B_4O_7$ at various temperatures and times. Microhardness and thickness of boride layers were measured and distributions of B, Si, Cr and V on the cross section of specimen were observed by EPMA line analysis. Microscopic examination and results of EPMA showed that the boride layer consisted of two layers outer layer of FeB and inner layer of Fe_2B . Microhardness of these boride layers was in the range of Hv 1800~2300. Thickness of boride layer increased with times and temperatures. Si-rich α layer was formed between boride layer and matrix. Element such as Cr concentration as $Cr_{23}(B, C)_6$ beneath the boride layer.

1. 서론

최근 현장에서의 공구 수명의 연장을 통한 표준화 및 원가절감을 요구하는 경향이 늘어감에 따라 공구의 내구성 및 고온 절삭성 등이 더욱 절실하게 요구되어 지고 있다.

따라서 현재 이들 문제점들을 해결하기 위하여 새로운 재료개발 및 윤활방법의 개선과 같은 여러 가지 방법들이 검토되어지고 있으나 이들 중

에서 경제성 등의 종합적인 측면을 고려할 때 표면처리법이 가장 많이 응용, 적용되고 있다.

본 실험에 적용한 침봉법은 화합물상의 생성속도가 빠르며 C, N과 마찬가지로 boron의 원자반경이 비교적 작아서 확산침투가 용이하며 철강재 표면에 확산 침투 시켰을 FeB, Fe_2B 등의 철 boron 화합물을 생성하여 Hv 1600~1800 정도의 높은 표면경도를 얻을 수 있다. 그리고 고온에서도 경도가 저하되지 않고 생성된 화합물에 의한 압축잔류응력이 제품의 표면에 생성되어 부품의 피로 강도가 향상되는 등의 장점이 많으므로 boron을 이용한 표면개질법의 실용화 빈도도 점점 증가되는 추세이다¹⁾⁵⁾. 그중 paste 침봉층은 취급이 간단하고 기계부품의 표면경화를 원하는 부분에만 도포하여 열처리함으로써 기계부품 중에서 특정부분만 간단히 내마모성을 부여할 수 있는 장점을 가지고 있다⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 Zn, Al 등의 다이캐스팅 다이어나 압출 다이아 등의 소재로 널리 이용되고 있는 STD 61종 열간단조형강에 대하여 침봉처리를 실시하여 침봉처리시 처리온도와 시간에 따른 분화물층 물성변화에 대하여 조사하였다.

2. 실험방법

시편준비

표 1에 나타난 화학조성을 갖는 STD 61종 실험시편을 지름 10mm, 길이 10mm 크기의 환봉으

Table.1 Chemical composition of STD61 steel (wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
0.32~0.42	0.8~1.2	0.5	0.03	0.03	4.5~5.5	1.0~1.5	0.94

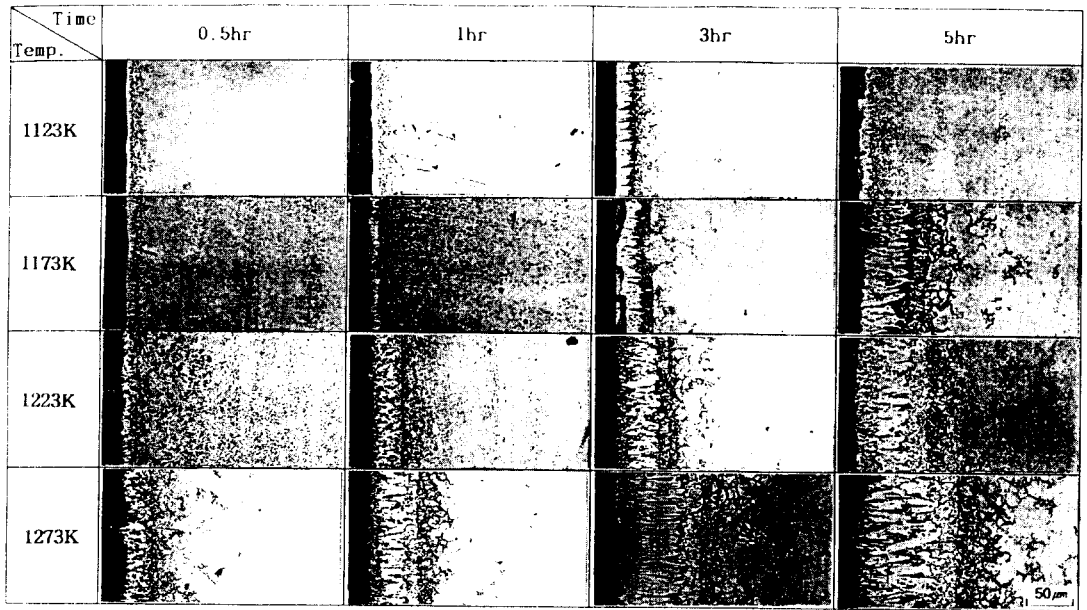


Photo 1. Microstructure of boride layer for STD61 steel

로 절단한 후 균일한 붕화물층 생성을 위한 전처리로서 표면을 #1000 emery paper로 연마한 후 diamond paste를 이용하여 1 μ m까지 연마하였고 아세톤에서 10분간 초음파 세척하여 완전히 탈지한 후 질소가스로 강제 건조시켜 실험에 사용하였다. 본 연구에 사용한 침봉처리용 paste는 Al 분말, B₄C, Na₂B₄O₇에 메틸알콜을 혼합하여 제조하였다.

침봉처리 순서는 예비처리 공정에 따라 준비된 시료표면에 paste를 도포한 후 333K로 유지된 desiccator 내에서 충분히 건조시켰다. 그리고 전기로(Carbolite사 HTC 14/30type)에 넣어 1123, 1173, 1223, 1273K에서 0.5, 1, 3, 5hr 동안 불활성 분위기 하에서 침봉처리를 실시하였다. 각각의 침봉처리한 시편은 표면물성변화를 관찰하기 위해서 절단면을 채취, 연마한 후 4% nital로 부식시켜 광학현미경 및 SEM(HITACHI사 S-2400)을 사용하여 조직변화를 관찰하였다. 그리고 침봉깊이와 단면경도분포는 미소경도계(Wilson사 Tukon 300, 하중 100g, Loading time 15sec)를 사용하였으며, EPMA(JOEL사 JXA-8600)를 사용하여 조성분석 및 line상 성분원소분포변화를 확

인하였다. 또한 XRD (Rigaku사, Cu target, scanning speed : 4° /min)에 의해서 표면에서 20, 40, 60, 80 μ m 지점에서의 붕화물의 형태를 조사하여 paste 침봉에 의한 시료표면 물성 및 조직변화를 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

침봉층의 관찰

1123, 1173, 1223, 1273K에서 각각 0.5, 1, 3, 5hr 유지한 후에 나타나는 침봉층의 미세조직을 사진 1에 나타내었다. 사진 1로부터 일단 침봉처리가 진행되면 사진 2의 도해적 해설로부터 알 수 있듯이 먼저 붕화물층이 형성되고 이 붕화물층에 고용되지 못한 Si가 기지조직 쪽으로 밀려나면서 붕화물층과 기지조직 사이에 편석되게 된다⁶⁾. 그래서 ferrite 안정화 원소인 Si에 기인하여 경도가 낮은 α -ferrite층이 생성되게 된다⁷⁾. 이 층을 α 층 혹은 Si편석층이라고 한다⁸⁾. 그리고 붕화물층과 α 층의 깊이는 침봉처리 온도가 높고 시간이 길수록 증가하며, 침봉층의 결정립도 성장함과 동시에 형상은 날카로운 끝부분이 점점 무디어 감을 볼 수 있다. 여기에서 공통적으로 관찰되는 침봉층의 형상적 특징은 tooth structure (치

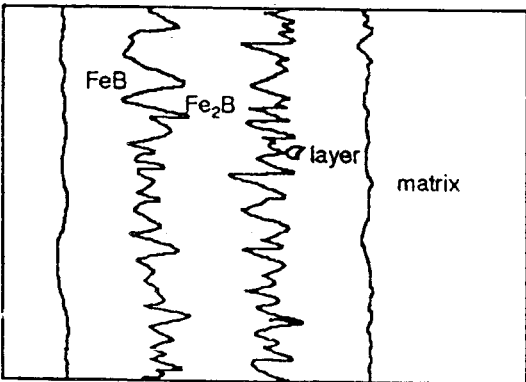
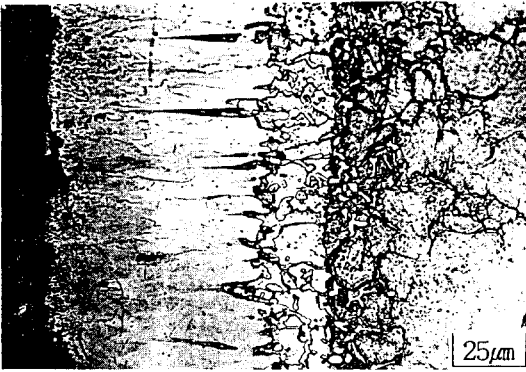


Photo 2. Microstructure of boride layer borinized at 1273K for 5hrs.

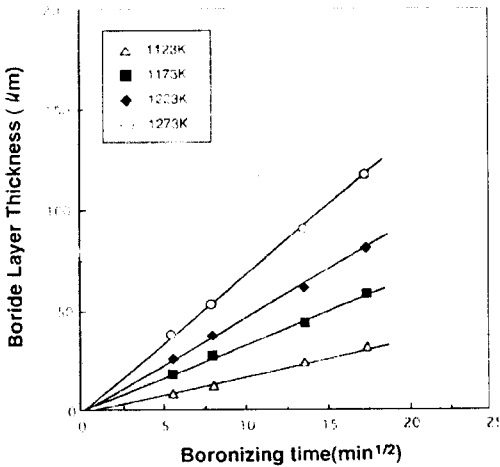


Fig 1. The thickness of boride layer plotted as a function of treating time.

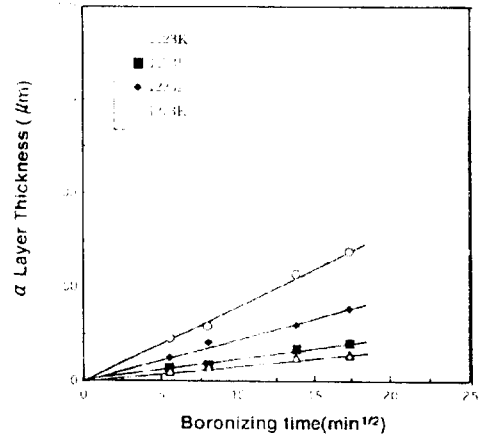


Fig 2. The thickness of α layer plotted as a function of treating time.

상조직)로서 이러한 치상조직을 이루는 이유에 대한 여러 연구자의 연구결과를 종합하면, 정방정격자 내에서의 확산계수가 뚜렷한 이방성을 나타내는 관계로 치상구조를 이루는 것으로 밝혀졌다. 특히, Hunger 등^{9,10)}은 최근의 연구에서 [100]방향의 boron 원자의 확산속도가 가장 빠르므로 [100]구조로 발달하는 경향이 강하다고 보고하였다. Beresnev 등¹¹⁾의 연구에 의하면 FeB와 Fe₂B의 성장방향이 같으며 치상구조가 형성된다고 설명하였다. 또한 모든 단면조직사진에서 기공이 관찰된다. 온도가 pore의 생성에 미치는 영향을 관찰해보면 1123K에서 침봉처리한 경우에는 미세한 소량의 기공이 관찰되나 1173K와 1223K에서 침봉처리한 경우는 봉화물층 전체에 걸쳐서 다소 조대화된 기공이 생성되어 있었다. 그리고 1273K 이상의 온도에서는 0.5hr 침봉처리한 경우에도 기공이 침봉층 전체에 걸쳐 형성되어 있었음은 물론이고 침봉처리 시간이 길어질수록 이러한 기공들이 침봉층과 α 층 사이에 집적되는 현상을 관찰할 수 있었다. 이러한 침봉층 내에서 존재하는 기공은 봉화물층이 높은 취성을 나타내는 원인 중의 하나이기도 하기 때문에 가능하면 생성을 억제할 필요가 있다. 또한 기공의 생성원인에 대한 片桐¹²⁾ 등의 연구에 의하면 침봉처리시 침봉제와 시편 사이에서의 화학반응에 의해서 화합물 형태로 Fe가 증발하기 때문이라고 하였다. 그 외에 치상조

직 성장시의 이웃하는 결정과의 계면에서의 성분 감소도 기공의 생성원인이라고 예상되나 아직 침봉처리시의 기공의 생성원인에 대한 명확한 연구 결과가 없는 실정이므로 이에 대한 상세한 실험이 필요하다고 사려된다. 이러한 시도의 하나로써 가열확산에 의해서 어느 정도 기공을 소멸시키는 연구결과를 얻었다^{13,14)}.

침봉층 깊이에 미치는 처리온도와 시간의 영향

침봉처리 온도와 시간에 따른 침봉층과 α 층의 깊이의 변화를 그림 1과 그림 2에 각각 나타내었다. 그림 1로부터 침봉층 및 그림 2로부터 α 층의 두께 d 는 모든 온도에서 처리시간 t 의 제곱근에 비례하면서 성장하고 있는데 이는 층성장이 체확산율속에 의해 진행되고 있음을 나타내고 있다. 또한 시간에 따르는 층성장은 초기단계에 잠복기가 없음을 의미하는 원점을 통과하는 직선관계가 성립하고 있음을 알 수 있다. 이와같은 직선관계는 新井⁴⁾등에 의해서도 보고되었다.

침봉층의 단면경도 분포

침봉처리용 paste를 시편에 도포한 후 453K/1hr의 승온속도로 승온하여 1123, 1173, 1223, 1273K에서 각각 0.1, 1, 3, 5hr 침봉처리 하였을때의 단면경도 분포변화를 그림 3~6에 나타내었다. 1123K에서 0.1hr과 1hr 동안 침봉처리한 경우 boron이 내부로 확산되기에 필요한 온도와 시간이 부족하여 경도측정이 가능한 정도의 침봉층 두께가 형성되지 않아 단면경도 분포의 측정이 불가능하였으므로 3hr과 5hr의 경우만 측정하여 표시하였다. 1173K이상에서 침봉처리할 경우부터는 현저히 침봉층과 기지조직 사이에 Si가 집적된 α -ferrite층의 형성 때문에 이 부위에서의 경도 값이 기지조직보다 낮음을 알 수 있다. 또한

1223K와 1273K에서 침봉처리한 경우의 단면경도분포를 보면 최대 Hv 2000정도의 높은 경도값을 보이며 침봉처리 시간이 길어질수록 Si의 집적에 의해 형성된 α 층의 두께도 두꺼워지며, 그 위치가 더욱 내부로 이동하여 감을 알 수 있다 또한 경화층의 깊이도 처리시간이 길어질수록 깊어졌다. 특히, 1273K, 5hr 침봉처리한 경우는 Hv2300 정도의 높은 경도값을 얻을 수 있었는데 이는 본STD61강의 시편에 함유된 다량의 합금원소가 boron과 반응하여 CrB, VB₂ 등의 붕화물과

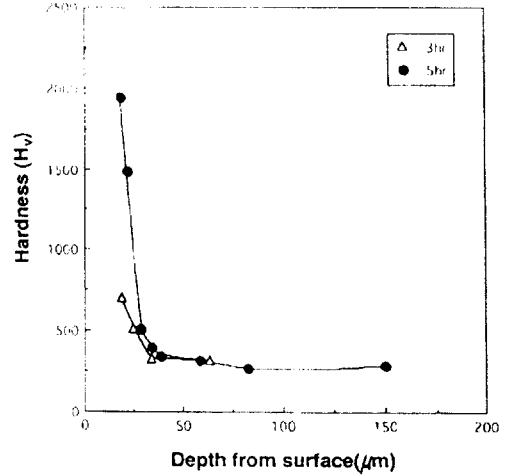


Fig 3. Change in hardness across the diffusion layer at various treating times (1123K)

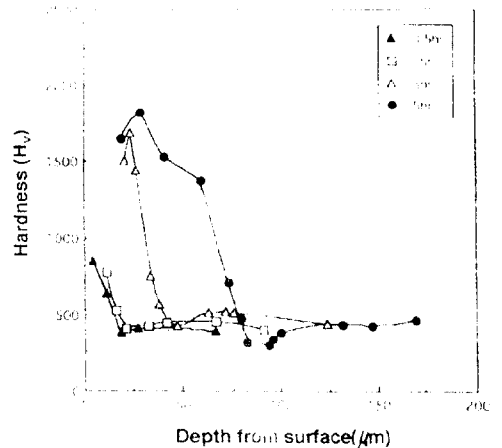


Fig 4. Change in hardness across the diffusion layer at various treating times (1173K)

V₂₃(B, C)₆, Cr₂₃(B, C)₅등의 붕탄화물을 형성하였기 때문이라고 사려된다.

단면 성분원소 분포의 변화

사진 2는 1123K에서 5hr 침봉처리한 시편의 단면사진을 나타내었다. 시편 표면층으로부터 FeB, Fe₂B, α 층, 기지조직의 순으로 명확히 조직을 구분할 수 있으며, 특히 FeB, Fe₂B층 사이에서는 부분적으로 원주방향에 따라 균열이 관찰되기도 한다. 이것은 FeB와 Fe₂B의 열팽창계수가 19와 7.8~9.2로 각각 차이가 있어서 급냉시

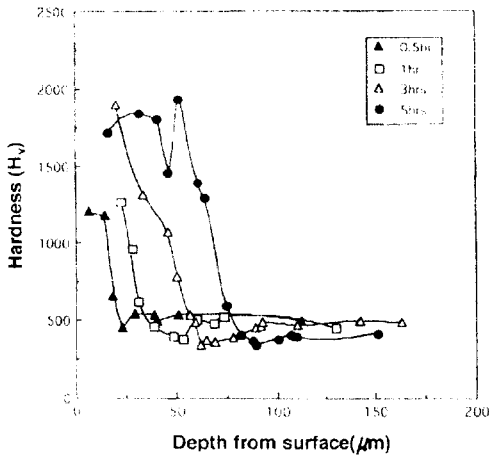


Fig 5. Change in hardness across the diffusion layer at various treating times (1223K)

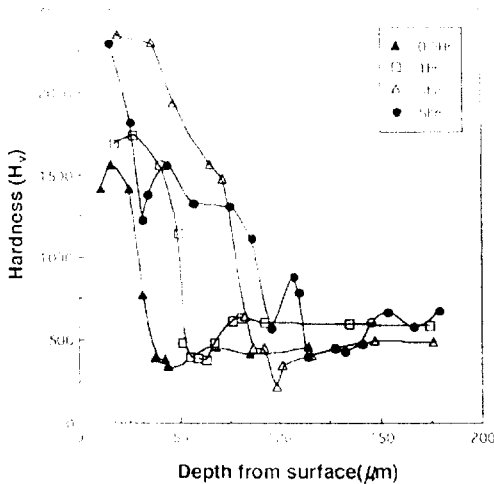


Fig 6. Change in hardness across the diffusion layer at various treating times (1273K)

경계부분에서 응력이 교차하기 때문에 사료된다. 이러한 이유로 취성이 강한 FeB층보다는 압축응력을 갖는 Fe₂B 단일층이 생성되는 것이 유리하다고 생각된다. 표 2에는 침봉층, α층, 기지조직 사이에서 성분원소의 정량적 분포상태를 나타내었다. 이것으로부터 침봉층이 FeB와 Fe₂B의 두 개의 층으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

Si는 침봉층이 표면에 형성되면서 시편의 내부로 밀려나서 침봉층 직하에 집적되어 결정구조를

austenite조직에서 ferrite조직으로 변화시킨다. 또한 Ni는 침봉층에 거의 고용되지 않으며 boron의 확산시 재료의 내부로 밀려나서 α층 직하에 집적되며 V와 Mo는 일부가 침봉층에 고용되기도 하나 대부분이 α층 직하에 집적됨을 알 수 있다. Cr은 B 및 C와 화합물을 생성하여 침봉층에 어느정도 고용되며 특히 침봉층 끝부분에 집적하나 α층에 고용도가 낮음을 알 수 있다. 新井등⁵⁾에 의하면 이때의 boron과의 사이의 생성물은 M₂₃(B, C)₆형태이며, 높은 Cr함량으로 인하여 Cr(B, C)₆형태의 봉탄화물이었다고 하였다.

이상의 사실들은 1223K에서 1, 3, 5hr 침봉처리한 시편에 대한 EPMA 선분석 결과에서 더욱 명확하게 알 수 있다. 먼저 사닛 3은 1223K에서 1hr 침봉처리한 경우의 Si, B, Cr, V에 대한 선분석 결과이다. 여기서 침봉층의 경우 당연히 boron의 함량이 많음을 알 수가 있으나 boron의 peak 강도를 볼 때 표면에서는 소량 FeB가 생성되기 시작하나 아직은 대부분이 Fe₂B형태의 봉화물층임을 알 수 있다. 또한 α층에서는 Si peak 강도가 대단히 큰 것으로부터 Si의 함량이 많은 것을 알 수가 있다. Cr peak 강도로부터 Cr은 앞서 언급한 Cr₂₃(B, C)₆형태의 봉탄화물로 존재하여 침봉층에도 분포하나 대부분 침봉층의 끝부분에 집적되며, α층에서는 그 고용도가 감소한다. 그리고 기지조직 내의 Cr peak의 돌출부가 존재하는 것으로부터 Cr 탄화물의 형태로 존재하리라고 사려된다. 이에 비해 V의 농도분포는 boron의 확산침투에도 불구하고 peak 강도가 변화하지 않는 것으로 보아 침봉층과 α층 그리고 기지조직에 대한 고용도의 차이가 거의없음을 알 수 있었다. 사진 5는 5hr 유지하였을 때의 단면조직사진과 B, Si, Cr 및 V의 분포거동을 나타낸 것으로 boron의 분포거동은 침봉층이 FeB나 Fe₂B와 같이 구성비가 다른 두 종류의 층상 봉화물로 구성되어 있음을 분명히 보여주고 있다.

그림 8은 1223K에서 3hr 침봉처리한 시편의 표면에서 약 20μm씩 연마한 후의 침봉층에 대한 XRD 분석결과이다. 20μm 연마 후의 측정결과에서는 격자상수가 1.473과 2.017임을 볼 수가 있는데 이 값은 FeB의 격자상수 값 중의 1.4736과 2.0116과 일치하므로 이 층이 FeB의 상이고, 40μm

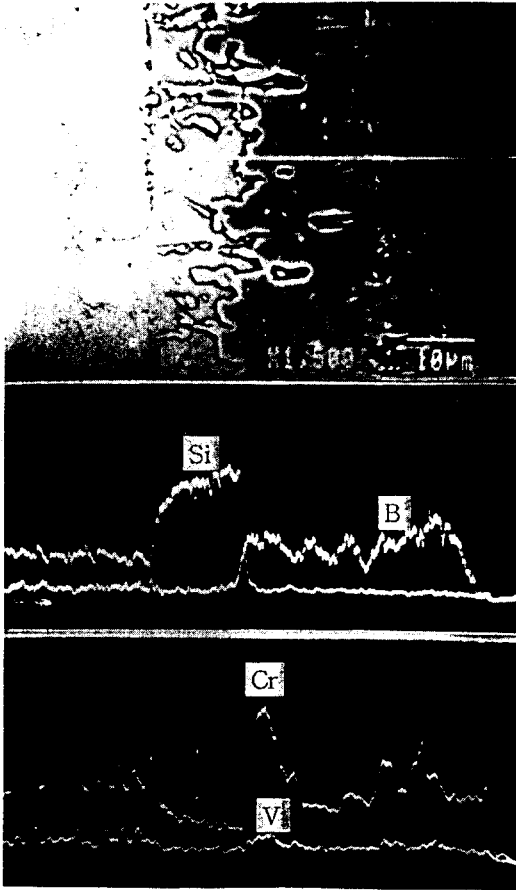


Photo 3. Variation of intensity of Si, B, Cr and V across the diffusion layer of STD 61 steel boronized for 1 hr at 1123K

연마 후에 관찰되는 d값 2.122는 Fe_2B 의 2.124와 일치되며 d값 1.473도 있으므로 이층은 FeB 와 Fe_2B 의 혼합층임을 알 수 있다. 또한 $60\mu m$ 연마하였을 경우는 d값 2.122만이 주도적으로 나타나므로 Fe_2B 만으로 이루어져 있으며, $80\mu m$ 연마한 층에서는 2.126의 d값과 $Fe_{3.5}B$ 의 대표적인 격자상수값인 2.14 및 2.02와 일치하는 2.142, 2.029가 측정되므로 이층은 Fe_2B 와 $Fe_{3.5}B$ 로 구성되어 있음을 확인하였다. 이상의 관찰에서 시편의 표면에서부터 boron이 확산침투되어 붕화물층을 형성하므로 시편의 내부로 갈수록 Fe-B의 화합물이 boron의 함량이 작아지는 FeB , Fe_2B , $Fe_{3.5}B$ 의 순으로 변화됨을 알 수가 있었으며 이것은 EPMA 분석에 의해 알 수 있었던 바와 마찬가지로 침봉층이 여러 종류의 화합물로 구성되어 있음을 알 수 있었다.

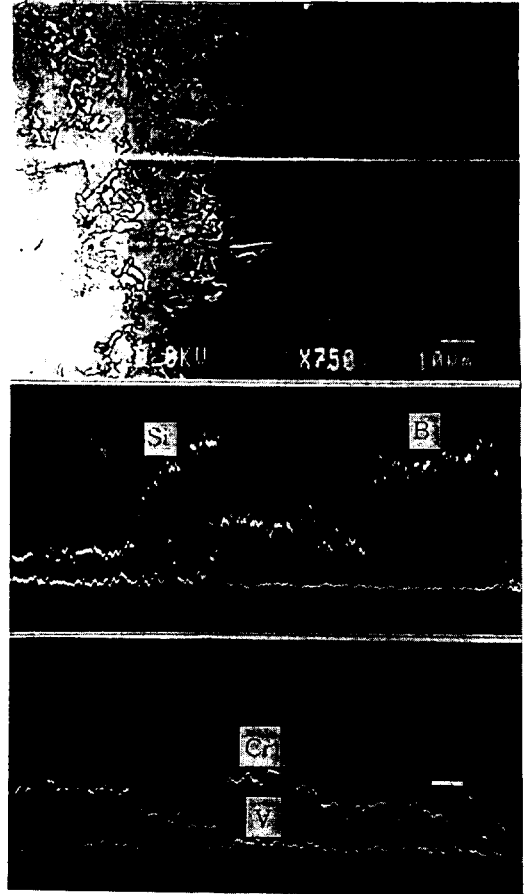


Photo 4. Variation of intensity of Si, B, Cr and V across the diffusion layer of STD 61 steel boronized for 5 hrs at 1223K

4. 결론

- 1) boron 확산처리의 온도와 시간이 증가함에 따라서 붕화물층의 깊이가 증가하였으며 붕화물층은 치상조직 (tooth structure)을 나타내었다.
- 2) 붕화물층의 최대 경도는 Hv 1600~2000이 얻어지며, boron의 확산침투로 내부로 밀려나 붕화물층 직하에 집적되는 Si의 영향으로 침봉층과 기지조직 사이에 낮은 경도값을 갖는 α -ferrite 층이 형성되었다.
- 3) 침봉처리시 형성된 모든 붕화물층에서 pore가 관찰되는데 특히, 1123K에서 5hr 침봉처리시 미세한 소량의 pore가 존재하나 처리온도가 증가할수록 조대해진 pore가 붕화물층 뿐만 아니라 α 상 사이에서도 관찰된다.

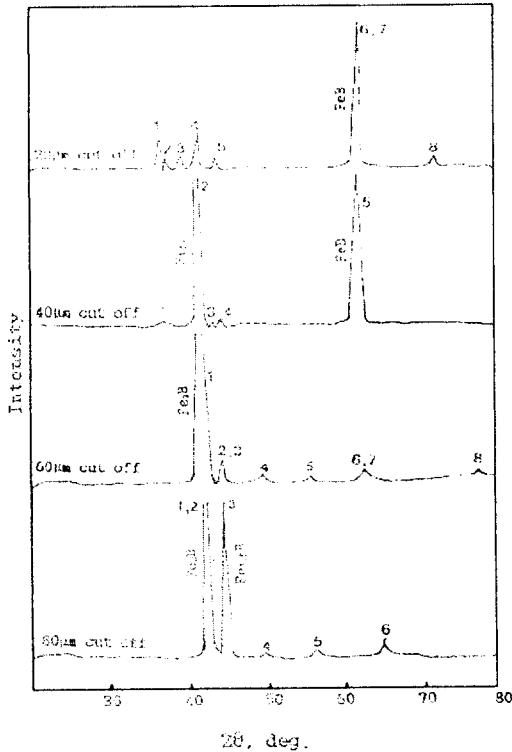


Fig 7. X-ray diffraction peaks obtained from boride layer formed on STD61 steel

- 4) 침봉처리 단면조직은 FeB, Fe₂B, Fe_{3.5}B, α 층, 기지조직으로 구분되었다.
- 5) 붕화물층에는 Fe붕화물 외에 V₂₃(B, C)₆, Cr₂₃(B, C)₆의 붕탄화물이 존재하며, 특히 Cr₂₃(B, C)₆는 붕화물층의 끝부분에 집적되어 있었으며, α 층에는 고용도가 낮았다. 그리고 V는 침봉층, α 층, 기지조직에 대하여 거의 비슷한 고용경향을 보였다.

사서

본 연구는 1995년 한국기계연구원 주관 과학기술처 특성 연구개발사업의 연구비지원으로 수행되었기에 이에 깊은 감사 드립니다.

참고문헌

1. H. Moisson : Comptes Rendus Hebdomadaire des séances de l'académie des Sciences., 120

(1985) 174

2. Alfred Grafvon Matsuschka : Boronizing, Heyden & son Inc. Philadelphia (1980) 16
3. H. Kunst : Kunststoffe 62 (1972) 726
4. Y. Li, Y. Zhang, S. Wang, and J. Zhang : Transactions of Metal Heat Treatment 13 (1992) 28
5. 김성오, 최진일 : 대한금속학회지, 26 (1988) 1113
6. 堀江皓, 小錦和憲, 大倉武博 : 鑄物, 61 (1988) 475
7. 堀江皓, 小錦和憲, 大倉武博 : 鑄物, 62 (1989) 208
8. 片桐敏夫, 藤井京子, 高本信次浪 : 日本金屬學會誌, 32 (1968) 602
9. H-J, Hunger and G. Trute : Heat treatment of Metals, 2 (1991) 3
10. H-J, Hunger and G. Trute : Heat treatment of Metals, 1 (1991) 31
11. B.I. Beresnev, L.V. Loladze and B.M. Efros : Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavednii, Chernaya Metallurgiya, 8 (1991) 103
12. 片桐敏夫, 藤井京子, 高本信次浪 : 日本金屬學會誌, 10 (1988) 1025
13. 池永明, 川本信 : 鑄物, 64 (1992) 376
14. 新井透, 水谷正義, 小松登 : 日本金屬學會誌, 38 (1974) 949
15. 布野雅裕, 杉本克久 : 日本金屬學會誌, 15 (1991) 412
16. 윤재홍, 김강형, 권동일 : 대한금속학회 추계학술발표대회 강연집 (1993)
17. 윤재홍, 김강형 : 대한금속학회 추계학술발표대회 강연집 (1993)
18. 新井透, 水谷正義 : 日本金屬學會誌, 38 (1974) 949