

〈研究論文〉

機械部品の 低温浸黄處理에 의한 耐磨減性向上에 關한 研究

韓允熙* 金元洙* 李熙雄*

A Study on the Wear resistance improvement of Machine parts by Low temperature Sulfurizing

S. H. Han, W. S. Kim and H. W. Lee

The conditions for the formation of low temperature sulfurized layer and wear characteristics are as follows ;

1. Salt bath KSCN 98%~K₂S 2% showed porous sulfurized layer.
2. Sulfurized layer thickness at 200°C and 30minutes time was about 10μm.
3. Sulfurized layer thickness increased with time.

1. 서 론

내마멸성 향상을 위한 종래의 표면처리 가공법은 대부분이 고온에서 처리됨으로서 워틀링, strain, 칫수변화 등이 문제가 되어 있었다. 이와 같은 변형에 문제점이 없으며 내마멸성을 향상시키는 저온침황법을 프랑스 Hydromecanique et Frottement의 Caubet가 개발하여¹⁾ 유럽, 미국등지에서는 tap, drill, cutter 등 공구류, 냉간금형 punch, 압형 dies 등 금형류, worm, piston, cylinder, 베벨기아 등 자동차부품류 방적기부품, 착암기 피스톤 등 내마멸성을 요하는 재료에 광범위하게 적용되고 있으며 앞으로 더욱 광범위하게 응용되리라 전망된다. 침황법은 비교적 새로운 기술로서 아직 기술적으로 미완성 단계이며 명확한 처리조건이 잘 알려져 있지 않다. 그러나 침황층의 마멸특성에 대해서는 많은 연구²⁻⁷⁾가 있으며 좋은 결과를 나타내고 있다.

우리나라에서는 이에대한 공업화 연구는 물론 기초연구의 진행도 되고 있지 않은 형편이어서 본

연구에서는 강재의 강도, 경도저하를 일으키지 않고 변형을 주지않는 180°C~200°C의 염욕중에서 직류전원을 사용하여 전기분해반응을 일으키며 10분~30분 정도 처리하여 음이온을 확산전착시켜 수μm 정도의 FeS 화합물층을 강재표면에 형성시키는 조건과 마멸특성을 규명하여 각종 공구 및 각종 기계부품의 내마멸성 향상을 위한 조건을 규명하는 실험을 실시하였다.

2. 실험방법

2. 1. 시 편

본 실험에서 사용한 시편은 열간연된 재료로서 그 화학성분은 Table 1과 같다.

Table. Chemical composition of experiment specimen

| Element | C | Si | Mn | P | S |
|---------|-------|-------|------|-------|-------|
| wt % | 0.098 | 0.012 | 0.45 | 0.013 | 0.020 |

시편은 침황처리 하기전 900°C에서 1시간 normalizing 하였고 시편의 표면에 녹이나 유지류가 있으면 침황처리에 결함이 생길 수 있으므로 표면을 100번 연마지에서 시작하여 1000번 연마까

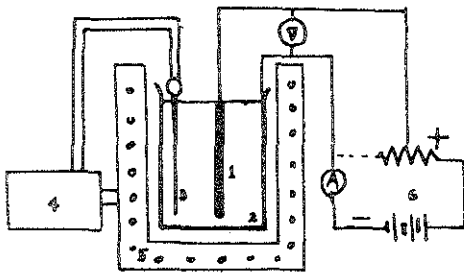
지 연마하였으며 처리직전 알코올로 닦아서 사용하였다.

2. 2. 염욕조성

염욕의 성분으로 KSCN, K₂S는 공업용을 사용하였으며 여러가지 비율로 염욕성분을 조성하여 가장 좋은 결과가 나타나는 염욕조성을 선택하여 실험하였으며 본 실험의 경우는 KSCN 98%, K₂S 2%이었고 전류밀도는 0.02A/cm², 처리온도는 200°C로 하였으며 처리시간은 10분, 20분, 30분으로하여 결과를 얻었다.

2. 3. 침황처리

침황처리는 Fig. 1과 같이 시편을 양극으로 하고 욕조를 음극으로 하였으며 전류밀도는 0.02 Amp/cm², 처리온도는 200°C, 처리시간은 10분, 20분, 30분으로 하였다.



1. specimen (anode)
2. crucible (cathode)
3. thermocouple
4. temperature controller
5. heater
6. rectifier

Fig. 1. Schematic experiment apparatus

2. 4. 현미경조직 관찰

처리된 시편은 5%의 nital용액에 부식시켜 조직을 관찰하였다.

2. 5. X-선 실험

처리된 시편은 X-ray diffractometer를 사용하여 Co target로 30Kv, 15mA로서 조사하여 상 분석을 하였다.

2. 6. E.P.M.A 실험

Scanning Electron Microscope를 이용하여 성분 분석을 표면층에서부터 실시하여 황의 농도변화를 측정하였다.

2. 7. 마멸실험

Ohkoshi식 신속마멸시험기로 침황시편의 내마멸성을 측정하였다. 이 시험기의 특징은 회전되는 원판에 의해 시편에 가해지는 하중(p)이 마찰거리(l₀)의 제곱근에 비례하게 되어 있어서 시험도중 마멸흔이 증대되어도 접촉압력은 항상 일정하게 유지되게 되어 있다. 마멸시험시 회전원판으로는 경질주조합금인 Stellite를 사용하였고 마멸의 척도로서는 부피인 마멸량(W)과 단위접촉압력, 면적 및 거리당의 마멸량인 비마멸량(W_s)을 사용하였으며 다음과 같은 관계식을 가지고 있다.

$$W = Bb_0^3/12r \quad W_s = Bb_0^3/8rp_0l_0$$

$$p = p_0/Bb_0$$

B : 회전원판의 두께 (3mm)

r : 회전원판의 반지름 (15mm)

b₀ : 마멸흔의 폭

p₀ : 최종하중

Ohkoshi식 신속마멸시험기에서는 마멸조건으로 마멸거리, 마찰속도, 마멸최종하중을 변화시킬 수 있으며 본 실험에서는 마찰속도를 0.56-4 m/sec의 7단계 마찰거리를 66.6m ~ 600m의 5단계로 변화시켜 가면서 비윤환상태로 시험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 염욕조성

여러가지 염욕을 조성하여 실험을 해본 결과 KSCN 98% K₂S 2%의 조성에서 가장 좋은 결과를 얻었으므로 염욕조성으로 고정하여 10분, 20분, 30분간 침황실험을 하였다.

Photo.1는 처리시간이 30분일 경우의 현미경

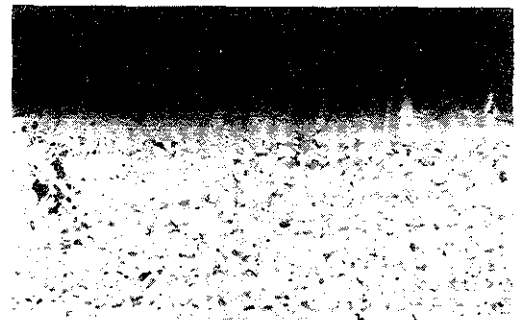
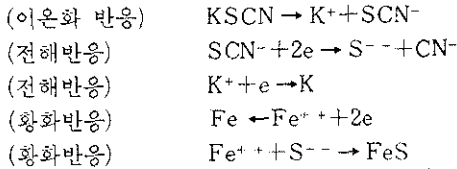


Photo 1. Microstructure of Sulfurized layer treated in 98% KCNS-2% K₂S salt bath at 200°C for 30 min

사진을 보여주고 있다. 표면층은 황화철의 다공 질층을 형성하고 있다.⁸⁻¹⁰ 염욕내에서 KSCN이 다음과 같이 전극전해를 하여 철표면에 황화철을 형성한다고 생각된다.⁸⁾



그러나 이경우 KSCN가 반응의 주물질이지만 KSCN 100%인 경우에는 바람직한 황화물층이 나타나지 않았다. 이것은 순수한 KSCN으로 염욕을 조성했을 경우에는 위의 반응이 잘 일어나지 않기 때문으로 생각된다. 따라서 본 실험에서는 첨가제로 K_2S 를 사용하였으며 K_2S 가 2% 들어갔을 경우 그림과 같은 황화물층을 얻을 수 있었다. 앞으로의 실험결과는 모두 98%의 KSCN와 2%의 K_2S 용액에서 얻어진 것이다. 그림에서 나타난 바와 같이 황화물은 200°C에서 30분간 처리하여도 10 μ m정도로 아주 미량 생성되어 있음을 볼 수 있다. 보통 침황처리를 하기 위해서는 표면경화를 위해서 침탄처리를 미리 하거나¹¹⁾ 질화처리를 동시에 실시하는데^{12,13)} 본 실험의 경우 미리 이와같은 처리를 하지 않았기 때문에 사진에는 이들 조직이 보이지 않는다.

3. 2. X-선 회절실험절

Fig.2은 Co target를 사용한 X-선 회절실험에 의한 회절 Pattern을 나타내고 있다. 10분 처리한 시편의 경우 α -Fe의 양이 매우 많이 나타나

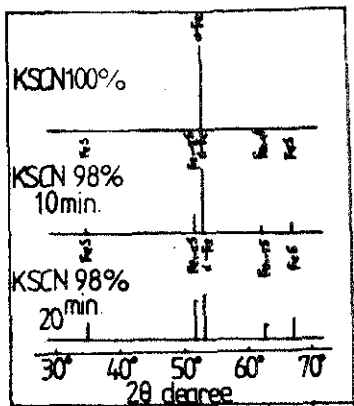


Fig. 2 X-ray diffraction pattern of sulfurized layer, 30KV 5mA, target Co, filter Fe

고 있으며 FeS 양은 미량 나타나고 있는데 비해 30분 처리한 시편의 경우 α -Fe 양이 감소하고 있으며 $Fe_{1-x}S$ 와 FeS의 양은 증가하고 있음을 볼 수 있다.¹⁰⁾ 이것으로 볼때 처리시간이 길면 황의 확산거리가 길어져 재료의 내부에도 상당량 황화물층이 형성되며 표면은 거의 황화

물층으로 덮혀 있음을 알 수 있다. KSCN을 100% 사용한 경우에는 그림과 같이 황화물이 나타나고 있지 않음을 볼 수 있다.

3. 3. E.P.M.A 실험

주사전자현미경(S.E.M)를 이용하여 유황분석을 한 결과를 Fig. 3 나 나타내었다. 처리시간이 길 경우 침황층의 깊이가 증가하였으며 표면층의 황의 농도 역시 처리시간이 길 경우에 높게 나타나고 있다. 따라서 침황은 시간이 갈수록 깊어지며 표면층은 X-선 회절실험에서와 같이 황의 농도가 증가하고 있음을 알 수 있다.

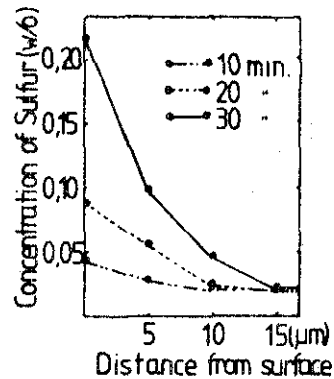


Fig. 3. Concentration of sulfurized layer by E.P.M.A. test

3. 4. 마멸실험

침황처리한 시편을 Ohkoshi식 신속마멸 시험기를 이용하여 Fig. 4, Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 나타나 있듯이 비마멸량(W_s)이나 마멸량(W) 침황처리한 시편의 경우가 처리되지 않은 시편의 경우 보다는 2-3배가 낮다. 그러나 오랜 시간동안 처리한 경우에는 내마멸성이 감소되고 있음을 볼 수 있다.

마멸현상은 여러가지 요인이 복잡하게 얽혀서 나타나기 때문에 그 분류 방법 또한 다양하다.¹⁴⁾ 즉 마멸형태에 따라서는 산화마멸, 기계적 마멸, 응용마멸로 분류하고 발생기구에 따라서는 응착

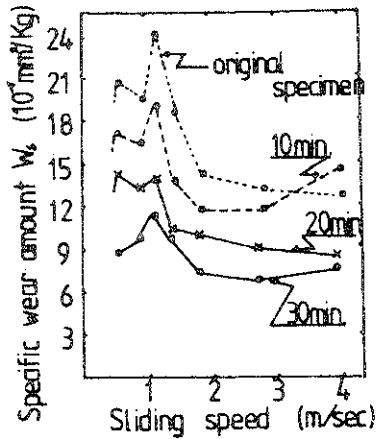


Fig. 4 The relation of specific wear amount and speed, (sliding distance 100m, final weight 6.3kg)

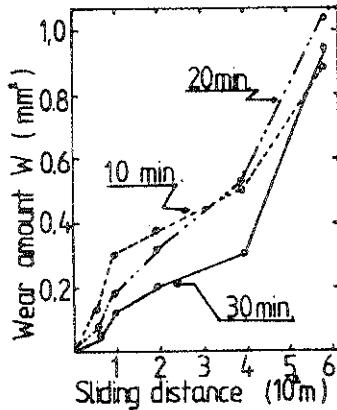


Fig. 5 The relation of wear amount and sliding distance, (sliding speed 1.5m/sec, final weight 6.3kg)

마멸, 연삭마멸, 부식마멸로 분류하고 있다. 위의 결과에서 보면 1-1.25m/sec의 마멸속도에서는 비마멸량이 증가되는데 이것은 마멸속도가 커짐에 따라 시편과 회전판판사이에 마찰된 소립자가 많이 있게 되며 따라서 마멸량이 오히려 급속히 증가되는 것이 보이는데 이것은 처음에는 윤활제로서 작용하지만 그 층이 얇기 때문에 일단 황화물층이 제거되면 그 마멸량이 급속히 증가되기 때문이라고 생각된다. 원래 침황처리를 할 때에는 소지금속을 고탄소강을 사용하거나 연강을 쓸 경

우에는 침탄처리를 하여 표면에 martensite를 형성시켜서 적당한 강도를 유지시키거나 질화처리를 동시에 실시하여야 하는데 본 실험의 경우 이와 같은 처리를 하지 않고 직접 침황처리를 하였기 때문에 표면층의 황화물층이 내마멸성 향상에 큰 기여를 하지 못했다고 생각된다. 황화물층의 깊이는 30분 처리한 시편의 경우 10 μ m 정도 밖에 되지 않으므로 이 경우 이 층이 내마멸성 향상에 기여한다고 생각하기 어렵다. 물론 짧은 거리의 마찰에는 약간의 증가를 보이고 있으나 실제 기계재료에 사용될 경우에는 반드시 표면경화 처리가 필요하리라고 생각된다. 마멸된 뒤의 마멸층으로 볼 때 침황층의 마멸은 기계적 마멸의 형태를 가지며 소립자의 영향을 받는 것으로 보아 연삭 마멸이 주기구가 되고 있다. 마멸량 W와 마찰거리 l_0 와의 관계에는 세가지 유형이 있다. W와 l_0 가 직선적 관계를 가지는 것과 초기 마멸이 큰 것, 그리고 초기 마멸이 작으나 점차 그 마멸량이 커지는 것의 세가지가 그것이다. Fig. 6에서 나타난 바와 같이 침황시편의 마멸은 초기 마멸은 작으나 점차 그 마멸량을 커지고 있는 세번째의 관계를 가지고 있음을 알 수 있다. 이것은 침황층의 황화철이 초기에는 윤활제로 작용하므로 마멸이 쉽게 일어나지 않으나 황화물이 없어진 다음에는 빠른 속도로 일어나기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

이상의 실험에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 침황처리는 황화철을 시편표면에 형성시켜 마찰계수를 작게하여 내마멸성을 증가시킨다.
2. 본 실험에서는 침황처리 조건이 98% KSCN - 2% K₂S 염욕조성에서 200°C, 30분 처리할 경우가 최고의 침투깊이를 얻을 수 있었다.
3. 처리시간이 길수록 황산층의 깊이는 증가한다.
4. 처리시간이 길수록 표면의 유향의 농도는 증가한다.
5. 내마멸성의 증가를 위해서는 침황처리 전에 표면의 경화를 시키거나 고탄소강을 사용하는 것이 좋다.

후 기

본 연구는 1981년도 문교부 학술연구 조성비에 의해서 수행되었다.

참 고 문 헌

1. D. J. Griere; Heat Treatment, 73, 163 (1973)
2. F. P. Bowden and D. Tabor; Friction and Lubrication of Solids, Oxford Univ. Press, 229 (1950)
3. E. Mitchell and C. Dawes; Metal Treatment and Drop Forging, 31 (3) 49 (1964)
4. R. B. Waterhouse; Wear, 8, 421 (1966) 421
5. J. C. Gregory; Wear, 9, 249 (1967)
6. F. D. Waterfall; Engineering, 187, 113 (1959)
7. F. D. Waterfall; Metal Treatment and Drop Forging, 293 (1962)
8. 岩野利彦; 金屬, 51 (6) 76~81 (1981)
9. 岡本康治外; 熱處理, 20 (3) 109~115 (1980)
10. 百瀬治, 内田莊祐; 日本金屬學會志, 45 (7) 718~722 (1981)
11. 野牧武, 桑山昇; 金屬臨時增刊號, (3) 33~37 (1977)
12. 磯谷彰男中, 中島耕一; 金屬, 43 (7) 37~41 (1973)
13. B. Pugh; Friction and Wear, (1973)

* 질 의 응 답 *

㉠ 장식크롬도금의 피복력을 현장에서 간단히 알아볼 수 있는 방법은 없는가?

㉡ 크롬도금의 피복력은 극부적인 전류밀도, 크롬도금욕의 성능 및 하지도금상태등 3가지 요소에 의해 결정되는 것이므로 현장에서 종합적인 피복력을 조사함에는 크롬도금욕만을 단독으로 혈설시험을 행할것이 아니라 실제 라인중에서 다음과 같은 "두루마리판 시험"을 하는것이 좋다.

"두루마리판 시험" 폭 6~10cm의 황동 박판을 항상 두루마리 상태가 일정하게 "소용불이" 형상으로 만든것을 시험편으로 사용한다. 이것을 필요에 따라 소정의 위치에 배치해 표준공정에 따라 도금한다. 크롬도금후 이 시험편을 커서 내면의 도금상태에 따라 피복력을 판정한다.

"두루마리판" 대신 굽힘음극판 (bend cathode) 를 사용하여도 비교판정이 가능하다.

㉢ 사제트욕을 사용하여 요철이 많은 부분에 크롬도금을 하고자 하는데 움푹한 부분에 피복을 좋게 하려면 어떻게 하는것이 좋은가?

㉣ 우선 움푹한 부분에 전류를 높여서 요철부분의 극부적인 전류밀도를 평균화 하는것이 필요함으로 크롬도금의 광택범위를 넓혀도록 하는 작업관리(온도, 전류밀도, 황산의 양, 3가크롬, 철분, 불화물 첨가량 등)를 철저히 하고 탱크내의 물건배치, 절이의 설계를 연구 검토하여야 한다.

다음에 크롬도금의 피복력을 약화하는 원인이 될 수 있는대로 배제하여야만 한다.

첫째로 하시니켈도금욕의 아연, 구리 6가크롬이온이 허용량을 넘지 않도록 불순물관리를 철저히 하고, 둘째로 크롬도금욕중에 니켈도금욕이물어 들어가서 염소이온이 증가하거나 보조 양극이 용해하여 철이온이 증가하는 것을 철저히 막도록 관리를 해야 한다.

㉤ 유효면적이 넓고 요철이 많은 플라스틱제품에 장식크롬도금을 하고싶은데 크롬도금탱크 설계시 요점은 무엇인가?

㉥ 절이설계도와도 관련이 되어야만 되는 것이지만 일반적으로 다음과 같은 점에 주의하여 설계하여야 한다.

① 일반적으로 크롬도금탱크는 니켈이나 구리도금탱크보다 극간을 넓게하는 것이 좋다. 특히 움푹한 부분에 피복을 좋게 하려고 하면 충분한 극간거리가 필요하다.

② 도금유효면, 특히 피막두께를 지정한 부위의 막두께를 보증하면서 생산능력이 확보될수 있도록 설계한다.

③ 절이의 최상단과 최하단에 배치한 물품에 전류가 집중하는 것을 피하기 위해 a) 액면의 조정이 가능하도록 설계를 하고, b) 도금욕중에 양극이 잠기는 길이를 조정하기 쉽도록 설계한다.