

전해침봉처리에서 환원제 첨가의 영향

최진일

단국대학교 공학대학 재료공학과

The effect of Reductants on the electro-boronizing

Jean-II Choe

Dept. of Materials Engineering, Dan Kook University
San 29 Anseo-dong, Cheon-an, Choongchungnam-do, Korea 330-714

Abstract

The effect of reductants (Ti, Si, Al, Mn, Fe) addition into molten Borax has been studied on oxidation resistance and the growth of boronized layer formed during electro-boronizing on the substrate such as carbon steel and STS 430. Experiments have been carried out at the current density of 0.5 A/cm² and in temperature range of 600~1000°C for 1~5 hours. The penetrated depth of the boron increased with addition of reductants(Ti, Si, Al) and decreased with addition of Mn and Fe. But excessive addition of reductants inhibited the boronizing due to an increase in viscosity of electrolyte. Oxidation resistance of the boronized carbon steel was improved but that of the boronized STS 430 decreased.

1. 서 론

모든 사용조건에 적합한 재료를 선택적으로 유용하게 사용하기 위하여 표면에 내식성, 내마모성, 내고온성을¹⁻²⁾ 부여하는 표면처리 또는 표면피복법이 많이 연구되고 있는데 이중 침봉법은 순금속 및 합금표면에 봉소를 확산침투시켜 금속간 화합물을 생성시키는 방법으로 소지금속의 10배 이상의 표면경도를 부여하므로 종래의 침탄, 질화, 고주파 열처리법보다 경도 및 내마모성이 우수해 철강소재 산업에서 주목³⁾받고 있다.

그런데 침봉법으로는 고체, 전해, C.V.D., Spraying, Building-up, Electrospark 등⁴⁾ 여러처리 방법이 있는데 이중 전해침봉법은 값이 싼 봉사를 사용하여 경제적이고 처리온도가 낮으며 침봉속도가

비교적 빠르고 조업이 복잡하지 않으며 다른 표면경화법에 비하여 소입시 생기는 취성이 없어 널리 사용⁵⁾되고 있다.

그런데 전해침봉법에서는 전해침봉시 환원제가 침봉층과 소지금속에 큰영향을 미치는데 환원제에 대해 정량적으로 연구한 보고는 거의 없다. 따라서 본 실험에서는 Carbon steel과 Austenite계 stainless steel을 모재로 하여 전해침봉시 형성되는 금속간화합물의 성장에 미치는 환원제 (Ti, Si, Mn, Al, Fe)의 영향을 정량적으로 비교 분석할 뿐만 아니라 침봉층의 깊이와 온도, 시간 및 전류밀도와 의 관계를 실험하여 활성 Boron의 거동을 살펴보고, 경도, 마모 및 내고온 산화실험으로 피복층의 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

2. 1. 재료 및 조직 검사

사용된 기재의 조성은 Table 1에 나타난 것과 같고 시편의 크기는 carbon steel은 $\phi 10\text{mm} \times 2\text{mm}$, STS 430은 $10 \times 10 \times 2\text{mm}$ 의 정사각형 판형으로서 표면은 emery paper로 연마한후 25% NaOH용액중에서 Supersonic cleaner로 10분간 탈지한 후 conc HNO₃로 산세하고 물로 씻고 alcohol로 탈수하여 건조하였다. 또 침봉처리한 시편은 emerypaper로 연마한 후 electro-polishing하여 PPP solution(황혈염, 적혈염 10g, 가성소오다 30g을 100cc의 증류수에 용해시킴)에 약 10초간 침적한 후 조직을 관찰하였으며 침봉층의 두께는 Fig. 1과 같이 측정하여 평균치를 구하였다. XRD(Rigaku Co.) 실험에서는 Fe₂B는 Cr target, FeB는 Cu target를 사용하여 Debye-Scherrer법으로 분석하였다.

2. 2. 장치 및 조건

Fig. 2는 본 실험장치의 개략도로서 로의 발열체를 보호하기 위하여 stainless steel pot에 넣고 그 속에 흑연도가니를 넣어 양극으로 하고 실험은 고온에서 실시되므로 시편을 Ni-Cr선에 매달아서 음극으로 사용하여 전해침봉실험을 행하였다. 이때의 전류밀도는 Regulated DC power supply를 사용하여 정류시킨 직류를 이용하여 0.5A/cm²로 일정하게 유지하였다.

전해액으로는 시판의 붕사(Na₂B₄O₇·10H₂O)를 사용하였는데 결정수는 전류밀도를 저하시키고 액

을 노화시키므로 600℃에서 2시간 가열하여 제거한 후 붕사 100g에 Si, Al, Fe(순도 98%, 입도

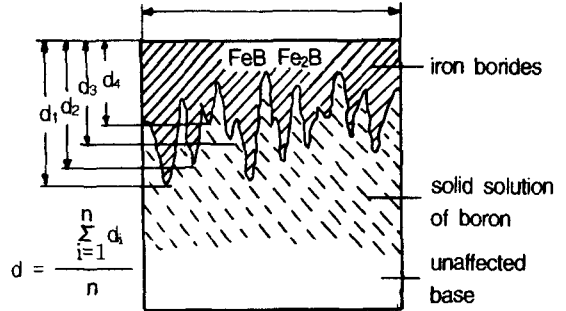
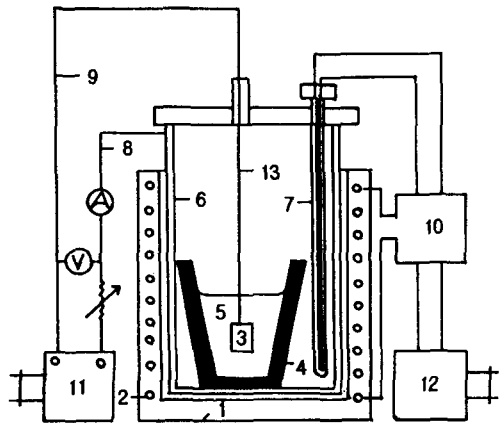


Fig. 1. Metallographic estimation of the layer thickness.



- 1. Crucible furnace
- 2. Kantal wire
- 3. Specimen
- 4. Graphite crucible
- 5. Electrolyte
- 6. Stainless steel pot
- 7. Thermocouple
- 8. Anode
- 9. Cathode
- 10. Temperature controller
- 11. Regulated DC power supply
- 12. Transformer
- 13. Ni-Cr wire

Fig. 2. Apparatus for electrolytic boronizing.

Table 1. Chemical composition of speimen (wt%)

element specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
Carbon Steel	0.12	0.28	0.90	0.043	0.039	—	—	bal.
Stainless Steel	0.12	0.75	1.00	0.04	0.03	16	0.60	bal.

325mesh)등의 환원제를 첨가하여 그 영향을 조사 하였는데 그 조성은 Table 2와 같다.

2. 3. 경도 및 산화 실험

침봉층의 미소경도는 Vickers Microhardness Tester(load:100g)를 사용하여 침봉층 표면으로부터 25 μ m정도의 간격으로 탄소강은 600 μ m까지 STS 430은 400 μ m까지 각 시편을 10회 측정하여 평균치를 구하였다.

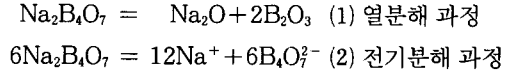
내산화성실험은 700~900 $^{\circ}$ C의 대기중에서 침봉 처리한 시편들을 5시간 등온가열한 후 냉각하여 시편의 단위면적당 산화 증량으로 고온내산화성을 측정하였다. 이 때 침봉처리한 시편은 온수로 부착 물을 제거한 후 supersonic cleaner에서 약 30분 간 표면을 세척하였다.

3. 결과 및 고찰

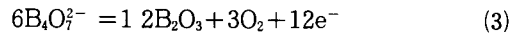
3. 1. Ti첨가에 따른 전해액과 시편의 영향

Fig. 3은 Carbon steel과 STS 430을 소지료하여 Table 2와 같은 여러 조성의 전해액에서 1000 $^{\circ}$ C의 온도에서 5시간 동안 일정한 전류밀도(0.5A/cm 2)로 침봉처리하였을 때 Ti 첨가량에 따른 침봉층변화를 나타낸 것인데 그림에서 나타난 바와 같이 증착층은 Ti첨가에 따라 급격히 증가하다가 전해액 D(30wt%)에서 최대치를 보인후 완만하게 감소하고 있는데 이것은 용내의 붕소가 열적분해와

전기화학적 분해가 동시에 진행되는 것으로 다음과 같이 나타낼 수 있다.



또, 양극에서는



음극에서는

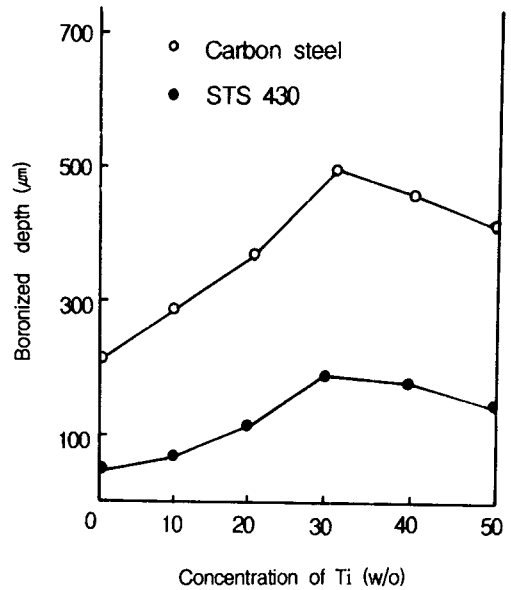
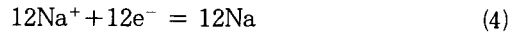
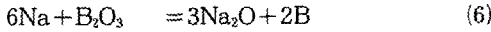
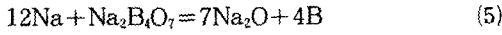


Fig. 3. Effect of electrolyte and specimen on the boronized depth. (1000 $^{\circ}$ C, 5hr)

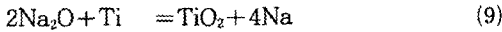
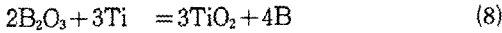
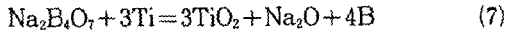
Table 2. Composition of electrolytes (Xi : Ti, Si, Al, Mn, Fe)

Electolyte	A	B	C	D	E	F
Na $_2$ B $_4$ O $_7$	100g	100g	100g	100g	100g	100g
NH $_4$ Cl	10	10	10	10	10	10
HCl	10	10	10	10	10	10
NaCl	10	10	10	10	10	10
Xi/Xi+B (%)	0	10	20	30	40	50
Xi	0	2.39	5.336	9.216	14.336	21.504

생성된 Na는 다시 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과 B_2O_3 와 반응하여



Ti첨가시



또, TiO_2 는 전기분해하여



즉 Ti은 (7), (8)식의 반응으로 활성붕소를 증가시키고 (9)식에서 생성된 Na는 시편의 Fe와 반응하지 않고 (5), (6)식에서와 같이 환원제로 이용되어 더욱 활성붕소량을 증가시키므로 반응층의 두께는 Ti첨가에 따라 급격히 증가하는 것으로 고려되며 Ti이 일정량 이상 첨가되면 전해액의 유동성이 다소 저하되어 활성붕소의 확산을 저해하기 때문에 반응층의 생성속도는 완만하게 감소된다고 생각된다.

또한 (7)식의 반응이 완전히 일어나기 위해서는 $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 100g에 대한 화학당량을 계산하면 Ti 41g이 필요한데 비해 첨가한 Ti량은 이보다 적은 양이므로 첨가한 Ti은 거의 전부가 붕사를 환원하는데 사용된다고 사료된다.

3. 2. Ti, Si, Mn, Al, Fe등 환원제 첨가와 전류밀도의 영향

Fig. 4는 전해액에서 Ti, Si, Mn, Al, Fe등을 Table 2와 같이 조성변화에 따라 900℃, 3hr, 0.5 A/cm²로 일정하게 유지시켰을때 침봉처리두께에 미치는 각종 환원제의 영향을 나타낸 것인데 그림에서 보는 바와 같이 침봉속도에 미치는 환원제의 효과는 Ti, Si, Al순으로 침봉층을 증가시키고 있는데 비해 Mn과 Fe는 침봉층을 감소시키고 있다.

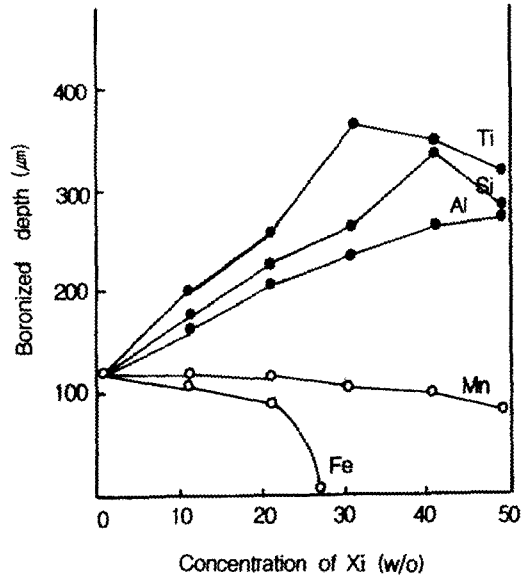


Fig. 4. Effect of reductant amount on the boronized depth of carbon steel. (900℃, 3hr, 0.5A/cm²)

이것은 Mn, Fe 첨가시 유동성은 좋게하나, Boron을 활성화 시키는 potential을 감소시키는 net anodic process⁷⁾에 기인하는 것으로 사료되며 Fig. 5의 (a)는 용융 Borax 내에서의 전자와 이온의 이동을 보여주고 (b)는 격자위치 내에서의 이동경로를 보여주고 있다. Fig. 6은 Ti첨가시 전해액 D에서 900℃, 3hr으로 일정하게한 후 전해 침봉처리시 전류밀도에 따른 침봉층 두께의 변화를 나타낸 것인데 그림에서와 같이 전류밀도가 0일때는 침봉층은 거의 형성하지 않고 0.5A/cm²까지는 급격히 증가하나 그 이상에서는 완만히 증가하고 있는데 이것은 화학반응에 의한 효과보다 전기화학적인 potential의 영향이 지배적이기 때문인 것으로 사료된다.

3. 3. 온도, 시간 및 전해액 조성에 따른 미시조직의 영향

Fig. 7은 전류밀도를 0.5 A/cm²로 일정하게하고 800-1100℃의 온도 범위의 전해액 D에서 Ca

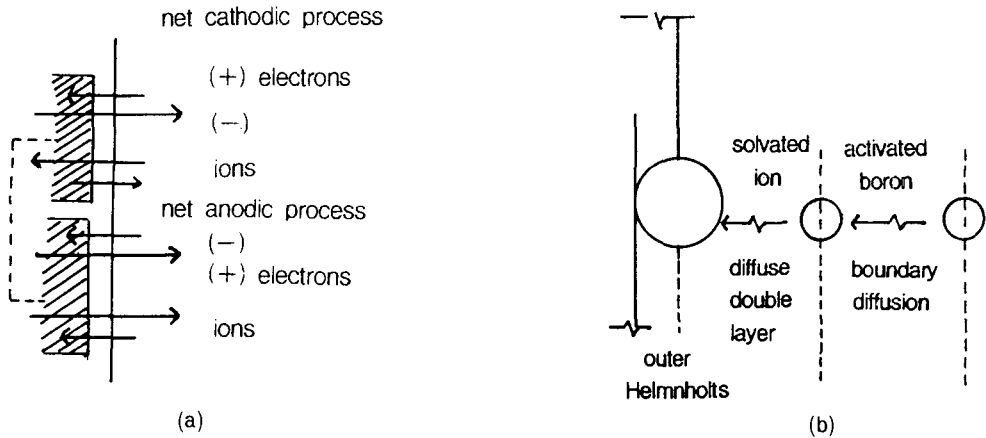


Fig. 5. Illustration of transport from electrolyte to activated boron in lattice site and the flow of electrons and ions.

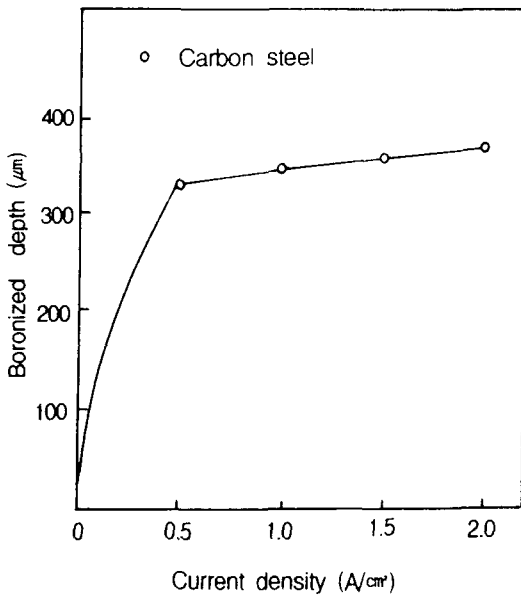


Fig. 6. Effect of current density on the boronized depth. (900°C, electrolyte D_{Ti})

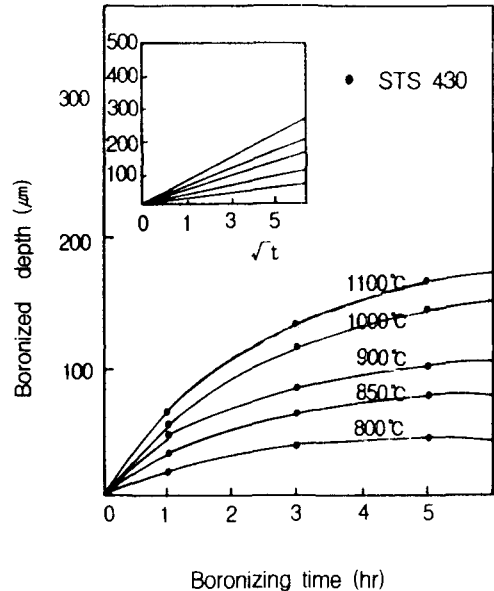


Fig. 7. Effect of boronizing time on the boronized depth. (0.5A/cm², electrolyte D_{Ti})

bon steel에 침봉처리를 하였을때 처리시간에 따른 침봉층의 두께변화를 나타낸 것인데 그림에서와 같이 침봉층의 두께는 초기에 급격히 증가하지만 시간이 경과함에 따라 점점 둔화되고 있는데 이것은 염욕 조성, 온도, 전류밀도, 재질이 일정할 때 침봉층의 두께와 전해시간과의 관계식 $d^2 = k^2 t$ 와 잘 일치하여 확산의 포물선측에 적용⁸⁾되며 이 식과

Arrhenius type의 식으로부터 온도와 시간의 함수로 나타내면 $d = K_0 \exp(-Q/RT) \cdot t$ 와 같다. 여기서 K_0 는 preexponential factor이고 Q 는 활성화에너지로서 Fig. 8로부터 $\ln K^2$ 과 T 의 기울기를 최소자승평균법으로 구한 활성화에너지 값은 Carbon steel의 경우 16.13kcal/mole °K, STS430은 26.7kcal/mole °K로 나타났다. 또 Fig. 9는 전

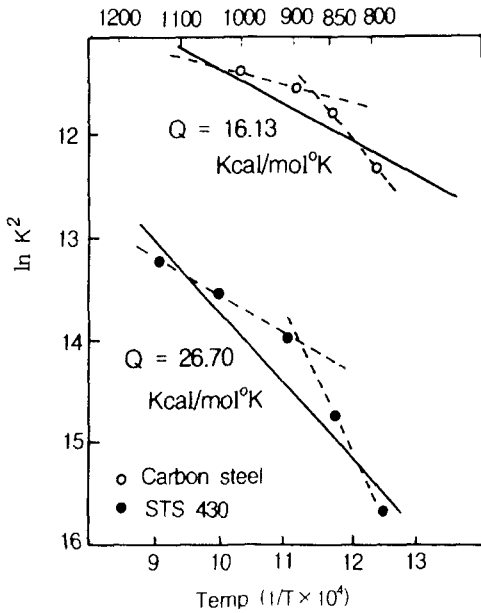
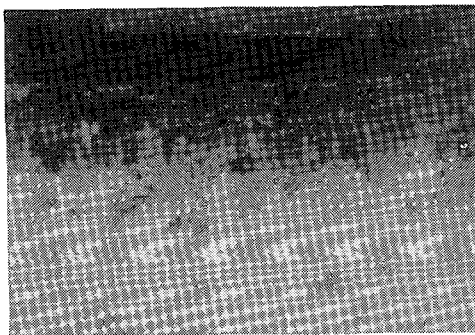


Fig. 8. Temperature dependence of growth rate for carbon steel and STS 430. (0.5A/cm², electrolyte D_π)

해액을 D로 하고 침봉처리한 Carbon steel의 단면 현미경 조직으로 (a), (b), (c)는 900°C에서의 시간에 따른 변화이고 (d)는 1000°C, 3hr에서 침봉처리한 것인데 사진에서 나타난 바와 같이 시편의 전반에 걸쳐 침상조직이 잘 발달되어 있음을 보여주고 있으며 침봉층의 표면부분인 짙은 부분은 붕소함유량이 높은 FeB이고 침봉층하부 부분인 옅은 부분은 Fe₂B로 사료되며 소지와 접하고 있는 부분은 V.D. Gdusaf가 보고⁹⁾한 바와 같이 탄소가 침봉층하부의 붕소고용층에 집적하여 미소탄화물을 형성하는 것으로 보여진다.

Fig. 10은 탄소강을 시편으로 하여 여러 조성에서 침봉처리한 시편을 Cu target을 사용한 X선 회절 pattern을 나타낸 것이고 Fig. 11은 Cr target을 사용한 것인데 Fig.10, 11과 Fe-B상태도에서 알 수 있는 바와 같이 철강에 침봉처리시 FeB와 Fe₂B가 형성되며, FeB는 body centered



(a) 1hr, 900°C



(b) 3hr, 900°C



(c) 5hr, 900°C



(d) 3hr, 1000°C

Fig. 9. Microstructure of boronized carbon steel. (electrolyte D, Ti)

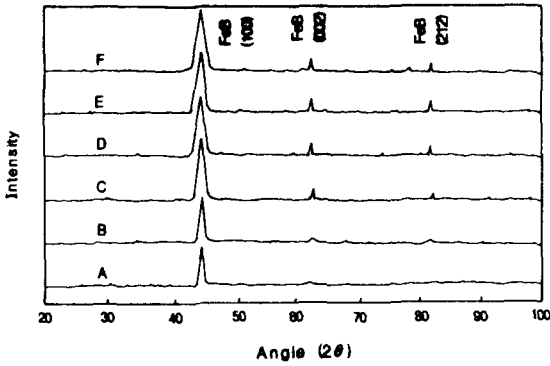


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of boronized carbon steel at 1000°C for 5hr. (Cu-target)

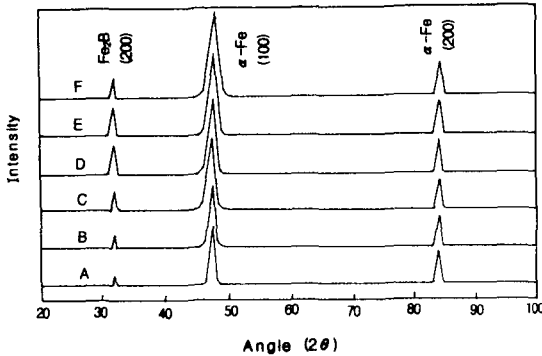


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of boronized carbon steel at 1000°C for 5hr. (Cr-target)

orthorhomic, Fe_2B 는 BCT구조를 가지며 Boron은 (002) texture에 우선적으로 확산되고 있는 것을 보여준다. 또, FeB (100), (002), (212) texture에 peak가 전해액 A, B, C에서 점점 성장되고 전해액 D, E에서 최정점에 달한 후 전해액 F에서 감소하고 있는 것을 보여주는데 이것은 Ti침가에 따른 전해액의 유동성 감소에 기인한 것으로 고려된다.

3. 4. 침봉층의 내산화성

Fig. 12는 전해액 D에서 5시간 동안 1000°C로 침봉처리한 경우의 미소경도분포로서 시편의 내부로 갈수록 경도는 감소하고 있으며 표면경도는 소

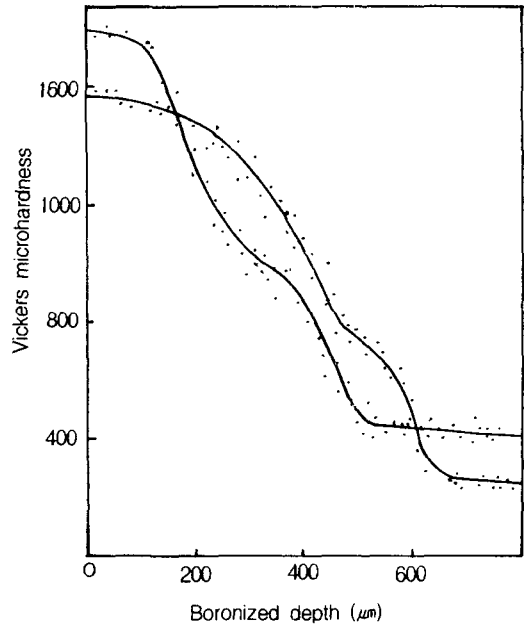


Fig. 12. Microhardness of the boronized specimen. (1000°C, 5hr, electrolyte D_{Ti})

지 금속에 비해 약 10배 정도 증가된 것을 보이고 있다. 또 침봉처리한 시편과 침봉처리하지 않은 시편을 700, 800, 900°C의 대기중에서 등온가열하여 산화실험을 한 결과는 Fig. 13과 같다. 그림에서 온도가 높아질수록 산화량은 증가하고 있으며 침봉처리하지 않은 carbon steel 외에는 비교적 낮은 산화량을 보이고 있는데 이것은 고온에서 장시간 가열시 침봉층의 붕소농도가 균일하게 되어 붕소가 시편내부로 확산하므로 침봉층 두께는 증가하나, 표면에서는 탈붕현상이 일어나므로 FeB 층이 소실되고 Fe_2B 층의 단층화가 일어나고 이것이 다시 산화하는 즉, $4Fe_2B + 3O_2 = 8Fe + 2B_2O_3$ 의 반응으로 $\alpha-Fe$ 를 생성하고¹⁰⁾ 또 표면의 붕소가 산화되어 생성된 B_2O_3 는 표면에서 보호작용을 하므로 Fe_2B 층이 존재할 때에는 생성된 $\alpha-Fe$ 의 산화손실을 어렵게 하여 내산화성을 향상시키며 또 Katakir¹¹⁾등에 의한 산화막의 X선 분석결과 700°C - 800°C에서는 $\alpha-Fe$, Fe_2B 가 존재하는것 이외에 $\alpha-Fe_2O_3$, Fe_3O_4 , B_2O_3 의 존재 가능성이 설정된

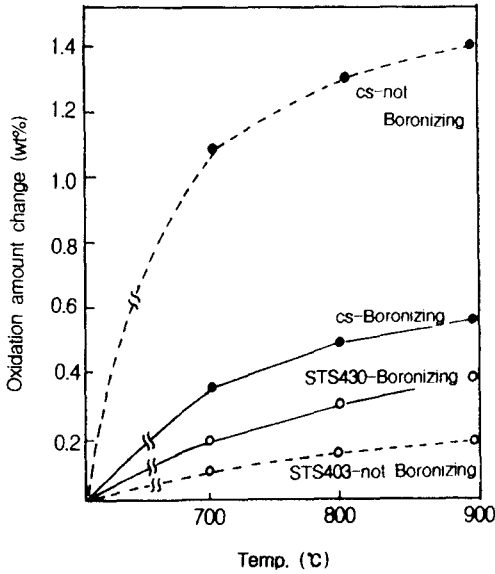


Fig. 13. Comparison of oxidation amount of both specimen with heating temperature. (5hr, in air)

것을 고려할 때 800°C 이하에서는 비교적 내산화성을 보유하는 것으로 사료된다. 또 탄소강의 경우 침봉처리한 것이 내산화성이 향상된 반면, STS 430의 경우 오히려 처리하지 않는 것이 더 우수한 내산화성을 나타내고 있다. 이것은 Cr과 Ni이 치밀한 산화막인 Cr₂O₃와 NiCr₂O₄를 형성하여 O₂의 확산을 저지하여 내산화성을 향상시키는 반면 침봉처리한 것은 Gd₂O₃가 보고⁹⁾한 붕소 확산시 철과 합금원소 원자간의 결합에너지의 변화에 기인하여 합금화하면 원자직경차에 의한 격자 strain에 의해 붕소와 합금원소간의 결합강도에 영향을 주어 붕소 확산을 저지시키는 즉 Cr은 침봉층과 소자금속 사이에 Cr₂B, CrB층을 형성하고 Ni는 Ni₂B, NiB를 형성하는데 Fe₂B상에 대한 Cr의 용해한은 10%이고 Fe₂B와 Ni₂B는 전율고용체를 형성한다는 것을 고려하면 동일온도, 시간에서는 STS430의 경우 탄소강보다 매우 침봉두께가 적고 치밀한 침봉층을 형성하지 못하므로 산화시 산화막층이 치밀하지 못하게 되어 산화가 내부까지 진행된 것으로 보인다. 더욱이 Karl Hauffe¹²⁾ 등에 의한 내산화실험 결과

특수강의 경우 침봉처리 하지않은 것이 침봉처리한 것보다 더 우수한 내산화성을 나타낸다는 보고와 일치하고 있는것을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 전해액 중 Ti, Si, Al량이 증가할수록 침봉층의 두께는 증가하나, Mn, Fe의 첨가는 침봉층의 감소를 가져왔다.

2) 침봉층의 깊이는 Ti, Si, Al순으로 증가하였으며, 일정량 이상의 첨가는 전해액의 유동성 저하로 인하여 침봉층은 감소하였다.

3) 일정한 환원제 첨가량에서 처리온도가 높을수록, 처리시간이 길수록 침봉층의 두께는 증가하였다. 또 동일조건에서 침봉처리시 STS 430은 탄소강의 침봉층에 비하면 1/3-1/4정도였다.

4) 침봉시 활성화에너지 값은 Carbon steel의 경우 16.13kcal/mole · K, STS430은 26.70kcal/mole · K로 나타났다.

5) 침봉처리에 의한 내산화성은 탄소강의 경우 900°C이하는 월등히 향상되었고, STS 430의 경우 침봉처리시 원자직경차에 의한 격자 strain에 의해 붕소확산을 저지시켜 침봉처리하지 않은 것이 더 우수한 내산화성을 나타내었다.

후 기

본 연구는 1993년도 포항종합제철주식회사의 연구비지원으로 수행된 연구의 일부로서 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. A. Bryant : J. mat. sci. 12(1977)1285
2. Kastur. L. ChoPra : Thin film Phenomena, McGraw-Hill Co, New York, (1969) chapter 2

3. 新井透 : 金屬表面技術, 26(1975) 283
4. John L. Vossen, Wener Kern : Thin film processes, Academic press Inc.(1980) Part 1
5. 小松登 : 日本金屬學會誌, 38 (974) 379
6. 한 봉희 : 대한금속학회지, 18 (1980).207
7. Sybil P. Parlcer : Physical chemistry source book, editor in chief, New York, St.Louis Francisco p.272~274.
8. 片桐敏夫 : 日本金屬學會誌, 32 (1968) 1025
9. V. D. Gduxaf : Boronizing of Iron and Steel.(1971)
10. Kunst. H. : Kuststoffe 62 (1972) 726
11. Katakiri and Komatsu : Metal stamping 12 (1978) 6
12. Karl Hauffe : Oxidation of metals (1965) chap. 4