

한국표면공학회지  
Journal of the Korean Institute of Surface Engineering  
Vol. 30, No. 1, Feb. 1997  
<연구논문>

## 硼砂와 鹽化나트륨 混合溶融浴에서 炭素鋼의 電解硼化處理

李斗煥·金正基·金漢三\*·金壽植

인하대학교 공과대학 금속공학과

\*인하공업전문대학 금속과

## Electrolytic Boronizing on Carbon Steels in Fused Salt of Borax and Sodium Chloride Mixture

D. H. Lee, J. K. Kim, H. S. Kim and S. S. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Inchon 402-751

Department of Metallurgical Engineering, Inha Technical Junior College, Inchon 402-752

### Abstract

The electrolytic boronizing on carbon steels in the mixture of  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  and NaCl was conducted at 750~950°C for 1~6 hours under 0.5A/cm<sup>2</sup> current density. The microstructure and microhardness of the boronized layer was studied. The effect of the additive such as  $\text{CaCl}_2$  or NaOH on the formation of boronized layer was also investigated. The boronized layers were composed of two sublayers, i.e., FeB and  $\text{Fe}_2\text{B}$ , which have tooth structure. The average layer thicknesses of the low carbon steel and SM45C boronized at 900°C for 4 hours were 153 and 138  $\mu\text{m}$ , respectively. The thickness of the two sublayers was significantly increased with increasing boronizing temperature. To obtain a single  $\text{Fe}_2\text{B}$  layer without FeB sublayer, the boronized materials were homogenized at 950°C for 4 hours. It was found that the single layer with a microhardness  $\text{Hv} \approx 1120\sim1250$  was formed.

The calculated activation energies for the formation of boronized layer on the low carbon steel and SM45C were 18.7 and 12.6 Kcal/mol, respectively.

### 1. 서 론

봉화(硼化)처리법은 침탄 및 질화처리에서의 탄소와 질소처럼 보론의 원자반경이 비교적 작아서 확산 침투가 용이한 것을 이용한 것으로 철강표면에 확산 침투시켰을 때 FeB 및  $\text{Fe}_2\text{B}$  등의 보론화 합물을 형성하며 1800~2100Hv정도의 높은 경도를 얻을 수 있을 뿐만 아니라 질화나 침탄등의 표

면처리와는 달리 봉화처리법을 적용할 수 있는 재료의 범위가 광범위한 것이 특징이다. 또한 일반 강외에 주철 및 내열강 등 특수용도강은 물론, 티타늄, 니켈, 코발트, 텅스텐카바이드계 부품에도 적용할 수 있으며 내식성 특히 염수, 염산, 황산, 인산에 대해서 뛰어난 내식성을 나타낸다.<sup>1, 2)</sup> 봉화 처리 방법은 여러 가지가 있는데, 비교적 실시가 용이한 액체법에서는 B,C와 같은 고가의 봉화제

를 사용하여야 하며, 봉화처리시간이 길고, 분말봉화법은 장시간을 요하고 봉화층이 다공질이 되기 쉬우며, 기체봉화법은 원료로 쓰는  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  등은 고가이며 특히  $\text{B}_2\text{H}_6$ 는 불안정하고 폭발성이 있고, 용융육봉화법은 장시간을 요하고 염욕의 절성이 크다는 결점을 가지고 있다. 그러나 본 연구에서 실시한 전해봉화법은 용융점이 비교적 낮고 값이싼 봉사(borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )를 주성분으로 하고 보다 낮은 온도와 짧은 시간에 필요한 두께의 철봉화물층이 기대되며 봉화층의 밀착성이 좋고 제품의 변형도 거의 없으며 제품이 대형이거나 대량 생산하는데에도 가장 실용적인 방법으로 생각된다. 또한 봉사는 고온에서도 안정하여 증발이 극히 적고 피복속도가 느린 경우에도 충분히 긴 시간 동안 유지할 수 있는 장점을 가지고 있다. 그러나 현재까지 강의 전해봉화처리에 관한 연구로는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NH}_4\text{Cl}-\text{NaCl}-\text{KCl}$ 계에서와  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에  $\text{B}_4\text{C}$ ,  $\text{SiC}$ ,  $\text{Al}$ ,  $\text{Ti}$ ,  $\text{Mn}$  등을 첨가하여 전해봉화처리한 논문이 발표되어 있는 정도이다.<sup>3-5)</sup> 따라서 본 연구에서는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  등의 각종 염을 첨가한  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 와의 2원계 및 3원계의 용융염에서 탄소강에 봉화처리하여 생성된 봉화층의 두께를 비교 검토하였으며 이어 각종 염중에서 가장 우수한 결과가 얻어졌으며 비교적 염가이고 그 자원도 풍부한  $\text{NaCl}$ 을 선택하여  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7-\text{NaCl}$ 의 2원계의 용융염에 대해서 탄소강에 전해봉화처리를 할 때의 최적조건을 구하여 봉사와 염화나트륨 혼합육에서 강에 전해봉화처리법의 공업적 기초를 확립하고자 본 연구를 수행하였다.

## 2. 실험방법

### 2. 1 시편준비 및 실험장치

본 연구에서는 시편중에 함유되어있는 원소의 농도와 종류에 의하여 봉화층의 생성에 큰 영향을 미치므로 합금원소가 극히 소량함유되어있는 저탄

소강(포항제철(주))과 구조용 강으로 많이 사용하고 있는 0.42%C가 함유되어있는 SM45C강의 두종류의 시편을 택하여 전해봉화처리실험을 실시하였고 각 시편의 조성은 Table. 1에 나타내었다. 각각의 시편은  $10 \times 15 \times 2.8\text{mm}$ 로 제작하여 사용하였다. 봉화처리전 시편의 예비처리는 봉화처리후

Table 1. Chemical composition of the substrate used (wt. %)

element specimen	C	Si	Mn	P	S
low carbon steel	0.04	TR	0.17	0.01	0.009
SM45C	0.42	0.24	0.71	0.016	0.005

의 봉화층의 물리화학적 성질에 영향을 미칠 뿐만 아니라 봉화속도에 현저한 영향을 미치며, 경우에 따라서는 생성된 봉화층 표면의 두께가 불균일해지는 등 대단히 나쁜 영향을 초래하기 때문에 대단히 중요하다고 할 수 있다. 따라서 먼저 각 시편의 봉화처리할 면을  $\text{SiC}$  연마포로 #800까지 연마한 후 알코올용액이 들어있는 비이커에 담아 10분간 초음파 세척하여 완전히 탈지한 후 건조시켜 실험에 사용하였다.

봉사(borax,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ )는 화학용 1급시약을 사용하였으며 전류효율을 저하시키고 봉화효과를 저해하는 결정수를  $600^\circ\text{C}$ 에서 1시간동안 유지시켜 제거한 후 사용하였고,  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  등은 화학용 1급시약을 사용하였다.

실험장치는 Fig. 1과 같이 로내의 발열체를 보호하기 위하여 스테인레스강 용기(stainless steel pot)를 넣고 그 속에 흑연도가니를 넣었다. 열전대도 부식을 막기 위해서 스테인레스강의 보호관을 씌웠으며 시편은 SUS304선으로 끊어 음극에 연결하였고 전해액이 들어있는 흑연도가니를 양극으로 해서 정류기를 조절하여 전류밀도를 일정하게 유

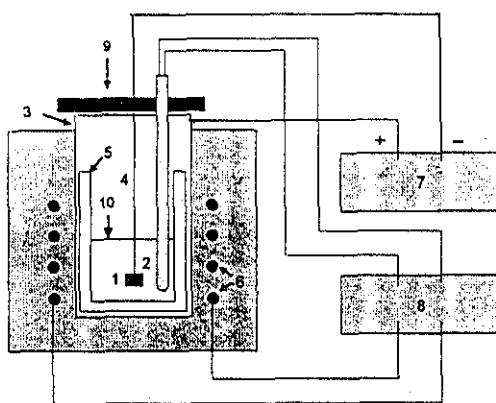


Fig. 1 Experimental apparatus for electrolytic boronizing 1. specimen 2. thermocouple 3. airless pot 4. stainless wire 5. graphite pot 6. kanthal wire 7. DC regulated power-supply 8. controller 9. cover 10. electrolyte

지하였다. 그리고 온도는 자동온도조절기로 소정의 온도에 일정하게 유지하였다.

## 2. 2 전해붕화처리

$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 를 기본전해액으로 하여 기타 염의 첨가시 전해액의 유동성 및 생성붕화층의 변화를 규명하고자  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에  $\text{NaCl}$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaCl-NaOH}$ ,  $\text{NaCl-CaCl}_2$ , 등 각종 염을 혼합하였고 각 전해온 조건에서 저탄소강에 750°C, 800°C에서 2시간동안 전해붕화처리를 실시하여 그 특성을 비교·검토하였다. 또한 각각의 모재에 대하여 붕화층과 기지조직을 구별하기 위하여 2% nital(2%  $\text{HNO}_3$  + 98% alcohol)로 에칭하고, FeB와  $\text{Fe}_2\text{B}$ 를 구별하기 위하여 피크린산 나트륨(Picric acid 0.5g +  $\text{NaOH}$  12.5g +  $\text{H}_2\text{O}$  25ml)으로 에칭한 후 광학현미경으로 관찰하였다. 붕화처리 후에 시편을 상온 까지 서냉시키면 염을 제거하기가 곤란해지고 염을 제거할 때 붕화층이 충격으로 박리될 경우가 생기며, 기지조직의 입체가 성장하여 모재의 강도가 떨어지므로 급냉을 통하여 염을 제거하는 방법

을 채택하였으나 고온에서 급냉하면 모재와 철봉화물, FeB와  $\text{Fe}_2\text{B}$ 간의 열팽창계수 차이로 인하여 모재와 붕화층간의 박리현상과 특히 생성된 FeB와  $\text{Fe}_2\text{B}$ 간에 국부적인 박리현상이 나타나므로 200°C~300°C까지 로냉시킨 후 시편을 꺼내 수냉시키고 초음파세척 후 염을 제거하였다.

각 전해붕화처리된 시편은 생성된 붕화층 대체수직으로 절단하고, SiC 연마포(#100~#2000) 및 디아이몬드 페이스트( $1-3 \mu\text{m}$ )로 차례로 연마하여 아세톤으로 초음파세척하고 에칭한 후에, 광학현미경을 사용하여 단면의 미세조직을 관찰하였다. 또한 붕화층의 X-선 회절분석에는 Phillips사의 X-선 회절분석기를 사용하였으며, 이때 분석조건은 X-선 source :  $\text{CuK}\alpha$  (Ni filter), 가속전압 40KV, 가속전류 25mA, 주사속도 0.05°, RFS : 2000cps,  $2\theta = 20^\circ \sim 100^\circ$  이었다. 그리고 Zwick Werkstoff-Prüfmaschinen사의 T3212B 마이크로비커스 경도시험기를 사용하여 단면의 미소경도를 측정하였다. 이때 측정조건은 하중 300g, 배율 X400, 하중시간 15초였다.

## 3. 실험결과

### 3. 1 붕화층의 두께에 미치는 전해액의 영향

800°C이하의 저온에서 유동성이 우수하고 전해붕화처리가 가능한 전해액의 조건을 규명하고자  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  등을 단독 또는 혼합하여 첨가한 후 750°C, 800°C에서 2시간동안 0.5A/cm<sup>2</sup>의 전류밀도로 전해붕화처리를 하여 전해액의 조성에 따른 생성 붕화층의 두께의 영향을 검토한 결과가 Fig. 2와 Fig. 3과 같으며 각 조성의 전해액에 대하여 정성적으로 유동성을 평가한 결과를 Table. 2에 나타내었다. Fig. 2와 Fig. 3 및 Table 2를 비교하여 보면  $\text{NaOH}$ ,  $\text{CaCl}_2$  어느 경우나 각각 그 양이 증가함에 따라 유동성이 저하되고 형성된 붕화층의 깊이가 감소되는 경향을

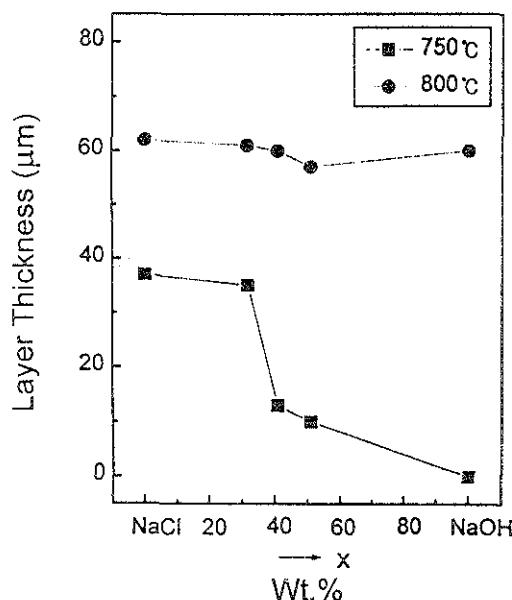


Fig. 2 The layer thickness of low carbon steel boronized at 750°C and 800°C for 2 hours under 0.5A/cm<sup>2</sup> current density using various electrolytes with 16.7wt.% ((1-x)NaCl · xNaOH) + 83.3wt.% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> compositions

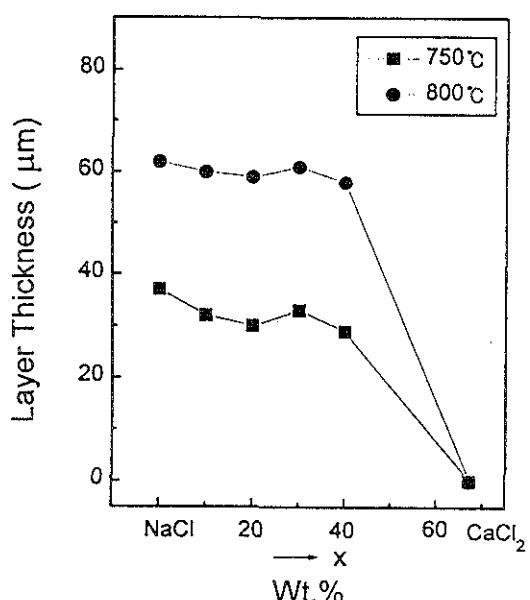


Fig. 3 The layer thickness of low carbon steel boronized at 750°C and 800°C for 2 hours under 0.5A/cm<sup>2</sup> current density using various electrolytes with 16.7wt.% ((1-x)NaCl · xCaCl<sub>2</sub>) + 83.3wt.% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> compositions

Table 2. Fluidity of electrolytes with various compositions for boronizing

Composition of electrolytes	Fluidity	
	800°C	750°C
16.7wt.%NaOH+83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	○	×
16.7wt.%NaCl+83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	◎	○
16.7wt.%((NaCl+NaOH)+83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	◎	△
16.7wt.%((2NaCl+3NaOH)+83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	○	△
16.7wt.%((3NaCl+2NaOH)+83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub> )	○	○
15.2wt.%NaCl+1.5wt.%CaCl <sub>2</sub> +83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	○	○
13.8wt.%NaCl+2.9wt.%CaCl <sub>2</sub> +83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	○	○
12.9wt.%NaCl+3.8wt.%CaCl <sub>2</sub> +83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	○	○
11.8wt.%NaCl+4.9wt.%CaCl <sub>2</sub> +83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	○	○
5.5wt.%NaCl+11.2wt.%CaCl <sub>2</sub> +83.3wt.%Na <sub>2</sub> B <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	×	×

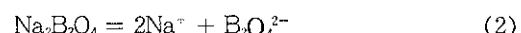
◎ : excellent, ○ : good, △ : bad, and × : worse

나타내고 있으며 또한 800°C 이상의 고온에서 유동성이 개선되면 생성된 봉화층의 두께는 거의 비슷하게 생성되었다.

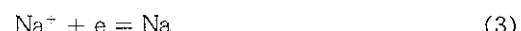
이와 같이 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 전해용에서 강재에 B가 침투하는 과정은 다음과 같이 열적 분해와 전기화학적 분해의 2가지 경우를 고려할 수 있다. G. I. Yukin<sup>6</sup>의 보고에 의하면 고온에서는 전해용의 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>의 일부가 Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 열적 분해되며 즉,



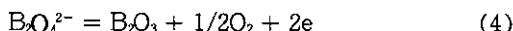
Na<sub>2</sub>B<sub>2</sub>O<sub>4</sub>는 다음과 같이 전기분해한다.



음극시편에서



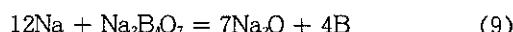
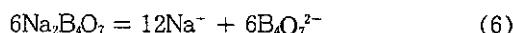
양극에서



음극시편에서 석출한 Na는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 환원한다.



또한 清岡 鐘一<sup>7)</sup>, 鳥井 強三<sup>8)</sup> 등에 의하면 전기화학분해로 인하여 액상의  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  직접  $2\text{Na}^-$ 와  $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$ 으로 분해한다.



이상의 반응으로 시편이 부착되어 있는 음극에서 는 B와 Na이, 양극에서는  $\text{O}_2$ 가 생성되며 이와 같은 반응으로 강재에 B가 침투하여 철봉화층을 형성하게 된다.

그러나 800°C 이하의 온도에서는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 의 점성이 커지므로 전기전도도가 매우 저하되고 전해액의 저항이 매우 커져 전해봉화처리가 불가능하였다. 따라서 본 실험과 같이 각종 염이 첨가된 전해액에서 봉화층의 두께가 증가된 원인은 용점이 낮아지고 유동성이 양호해지며 전기전도도가 큰 전해액내에서 전기화학적 분해로 생긴 활성 B가 쉽게 모재로 이동할 수 있으므로 800°C 이하의 온도에서도 전해봉화처리가 가능하고 봉화층이 형성되었다고 사료된다.

Fig. 2, Fig. 3과 Table. 2에서 나타난 바와 같이  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에 NaCl을 단독으로 첨가하였을 경우 750°C에서도 전해봉화처리가 가능하였고 전해액의 유동성이 양호하였으며, 생성된 봉화층이 가장 두꺼웠으므로  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-NaCl}$ 의 전해액이 가장 양호하였다.

Fig. 4는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에 첨가한 NaCl의 무게비를 변화시키면서 실현한 결과로써  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과 NaCl의

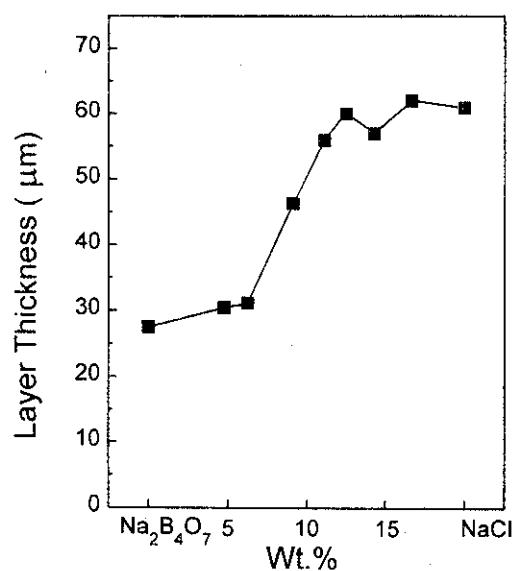


Fig. 4 The layer thickness boronized at 800°C for 2 hours under 0.5A/cm<sup>2</sup> current density using various NaCl contents in  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$

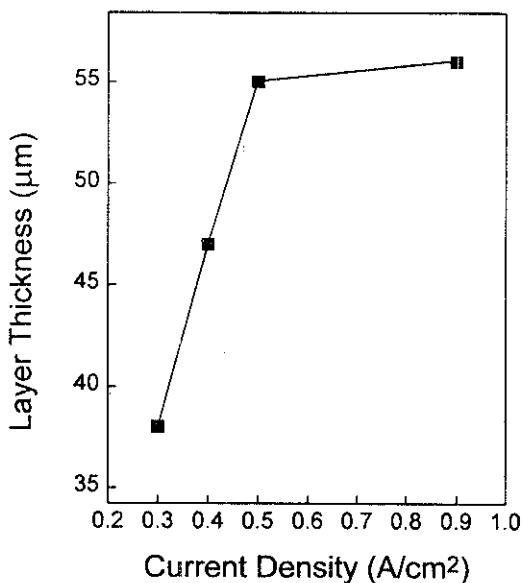


Fig. 5 The layer thickness boronized at 800°C for 2 hours under various current densities

무게비가 7:1(12.5wt.% NaCl) 이상에서는 봉화층의 두께가 거의 일정한 경향을 보이고 있으며 또한 NaCl의 양이 적어질수록 즉, 상대적으로 B의 양이 많아질수록 전해욕을 반복·사용하는 실제 공업적인 측면에서 볼 때 7:1의 조성이 유리하다고 판단되었다.

Fig. 5는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -NaCl의 전해욕내에서 전해봉화처리시 전류밀도의 영향을 검토하기 위하여 800°C 2시간 전해봉화처리할 때 전류밀도를  $0.3 \sim 0.9 \text{ A/cm}^2$ 으로 변화시키면서 실험한 결과를 나타낸 것이다. 전류밀도가  $0.5 \text{ A/cm}^2$  이상에서는 생성된 봉화층의 깊이가 거의 일정하였으므로 전류밀도는  $0.5 \text{ A/cm}^2$ 이 적당하다.

### 3. 2 X-선 회절분석 및 광학현미경 관찰

Fig. 6은 위의 조성을 갖는 전해욕에서 750 ~ 900°C의 각 온도에 대하여 2시간동안 전해봉화처리된 시편 표면의 X-선 회절분석 결과이다. (a)는

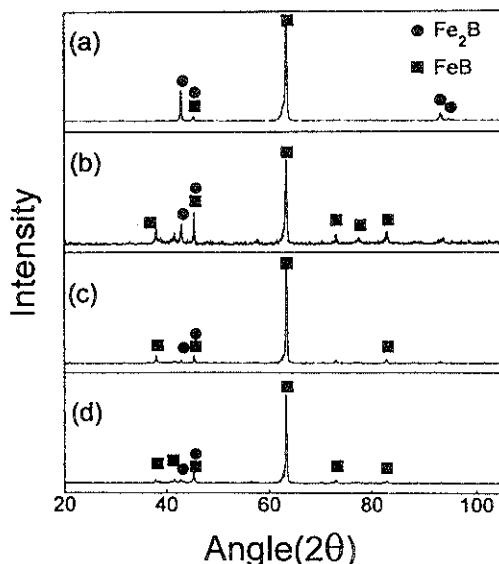


Fig. 6 XRD patterns for the surface of the layers boronized at (a) 750, (b) 800, (c) 850, (d) 900°C for 2 hours under  $0.5 \text{ A/cm}^2$  current density.

750°C에서 전해봉화처리한 결과로서 FeB와  $\text{Fe}_2\text{B}$ 의 회절선이 나타나고 있으며 봉화층은 FeB와  $\text{Fe}_2\text{B}$ 의 두상으로 구성되었음을 알 수 있다. (b), (c), (d)는 각각 800°C, 850°C, 900°C에서 봉화처리한 결과로서 봉화처리온도가 증가함에 따라 FeB의 회절선이 성장하고 있으며  $\text{Fe}_2\text{B}$ 는 점차 감소하고 있다. Fig. 7과 Fig. 8에 저탄소강과 SM45C를 800°C에서 각각 1, 2, 4, 6시간 전해봉화처리한 시편의 단면을 나타내었다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 봉화처리시간이 길어질수록 봉화층의 두께가 증가하고 있으며 생성된 FeB,  $\text{Fe}_2\text{B}$

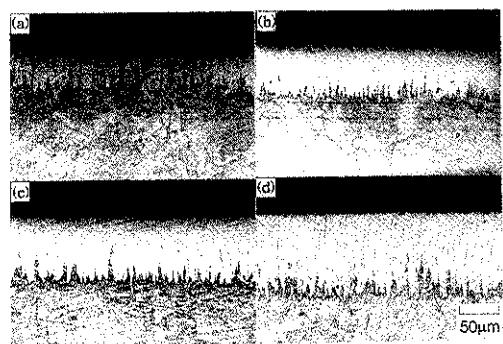


Fig. 7 Optical micrographs of the coating layer of low carbon steel formed at 800°C for (a) 1 hour, (b) 2 hours, (c) 4 hours, (d) 6 hours

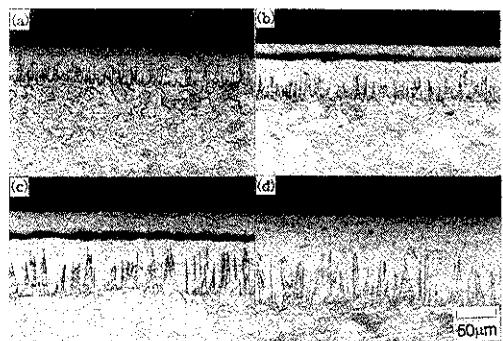


Fig. 8 Optical micrographs of the coating layer of SM45C formed at 800°C for (a) 1 hour, (b) 2 hours, (c) 4 hours, (d) 6 hours

B의 두 봉화층의 계면은 저탄소강과 SM45C 모두 치상구조(tooth structure)의 형태를 갖는다. 이와 같이 봉화층의 구조가 치상구조를 가지게되면 모재와의 접촉면적이 증가하여 봉화층과 모재와의 접착력이 향상되어 박리 등의 문제점이 개선될 수 있다. 미세조직사진의 관찰과 X-선 회절분석의 결과로부터 봉화층은 FeB와  $Fe_2B$ 의 2상으로 구성되었다는 것을 알 수 있으며, 또한 봉화처리온도가 높아짐에 따라 FeB와  $Fe_2B$ 층이 성장함을 알 수 있고, 분밀법, 액체법 등 다른 봉화법으로 생성된 봉화층과 비교하면 본 전해봉화법으로 생성된 FeB층이 더 두껍게 생성되는 것을 알 수 있다. 이는 다른 봉화처리에 비하여 전기화학적인 작용으로 인하여 동일 온도, 동일 시간동안에 더 많은 B가 강재로 침투·확산하여 FeB층이 더 두껍게 생성되었다고 사료된다.

Fig. 9와 Fig. 10은 저탄소강과 중탄소강에 각 처리온도와 각 시간에서 전해봉화처리하여 생성된 봉화층의 두께를 나타낸 것이다. 이 결과로서 900 °C, 4시간 전해봉화처리에서 저탄소강과 SM45C에 생성된 봉화층의 두께는 각각 153  $\mu m$ 와 138  $\mu m$ 이었다. SM45C가 저탄소강에 비해 봉화층의 두께가 얇게 생성된 이유는 봉화처리시 B가 강재에 침투됨에 따라 봉화층 하부에 생성되는 미소탄화물이 봉소의 확산을 방해하고 또 봉화층에의 낮은 고용도 때문에 탄소가 봉화층을 통하여 확산하지 못하기 때문이며, 이로 인하여 Fig. 7과 Fig. 8에 나타난 것과 같이 SM45C가 저탄소강보다 완만한 치상구조를 하고 있는 것이라 사료된다. 또한 Fig. 9와 Fig. 10은 봉화층의 두께  $d$ 와 봉화처리시간  $t$ 가  $d = kt^{1/2}$ 의 관계에 대체로 잘 일치하고 있음을 나타내고 있는데, 여기서  $k$ 는 봉화층 성장 속도상수로서<sup>9-10</sup>,  $k = k_0 \exp(-Q/RT)$ 로 나타낼 수 있다. 여기서  $k_0$ 는 성장속도상수의 상수항이고  $Q$ 는 활성화 에너지,  $R$ 은 기체상수, 그리고  $T$ 는 절대온도를 나타낸다. 이로부터 Arrhenius plot하면 Fig.

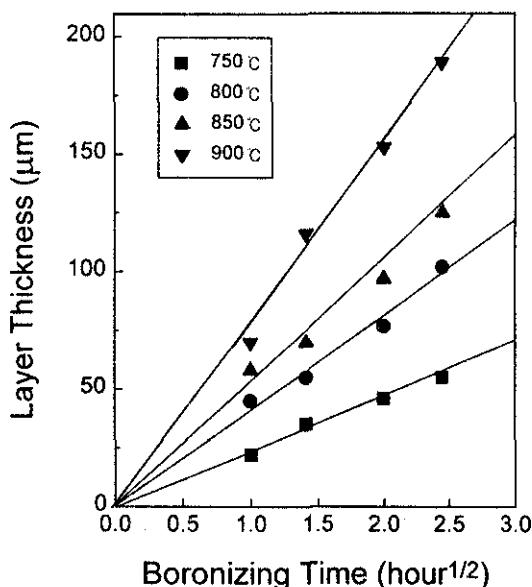


Fig. 9 The layer thickness of low carbon steel boronized at various temperatures and times under 0.5A/cm<sup>2</sup> current density

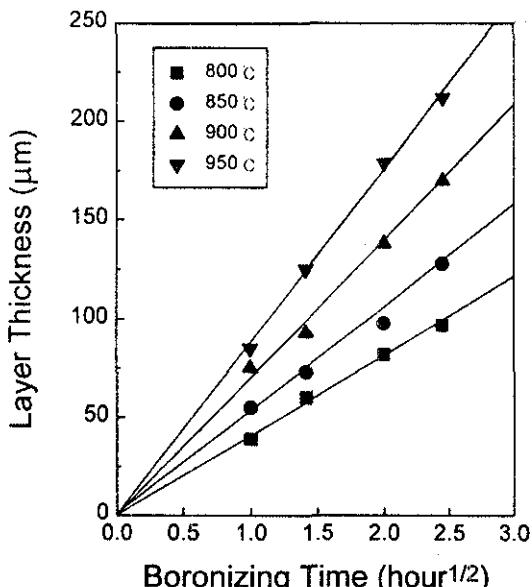


Fig. 10 The layer thickness of SM45C boronized at various temperatures and times under 0.5A/cm<sup>2</sup> current density

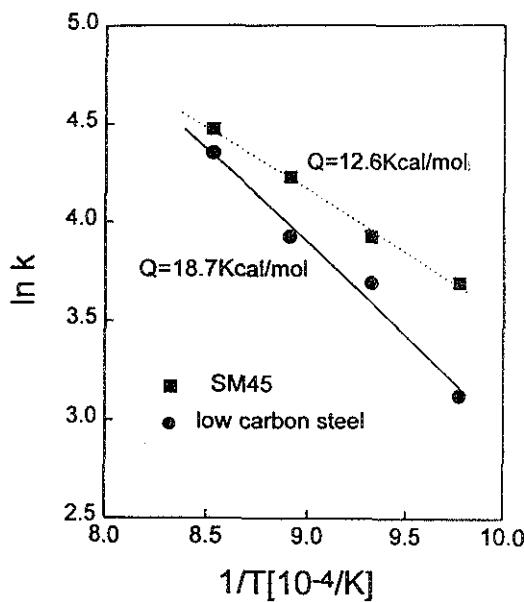


Fig. 11 The relationship between the layer growth constant and temperature

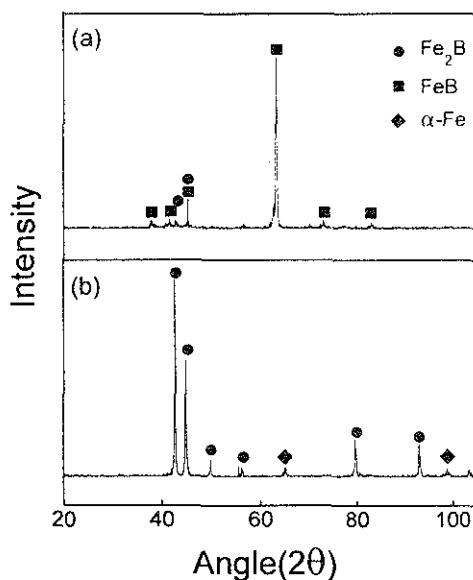


Fig. 12 XRD patterns for the surface of (a) SM45C boronized at 900°C for 2 hours (b) SM45C boronized at 900°C for 2 hours and then homogenized at 950°C for 4 hours

11과 같으며 여기서 활성화에너지는 각각 저탄소강이 18.7 Kcal/mol, SM45C는 12.6 Kcal/mol로 계산되었다.

생성된 FeB와  $Fe_2B$ 층의 200°C ~ 600°C 사이에서의 열팽창계수는 FeB가  $23 \times 10^{-6} deg^{-1}$ 이고  $Fe_2B$ 는  $7.85 \times 10^{-6} deg^{-1}$ 인데 이들 경계면에서는 이러한 열팽창계수 차이로 인하여 냉각속도를 매우 완만히 하지 않으면 거의 모든 경우 박리현상이 발생하였으며 심하게는  $Fe_2B$ 층이 거의 모든 표층에 걸쳐 떨어져나가는 현상이 발생하였다. 이러한 단점을 보완하고 모재와의 접합력을 증가시키기 위하여 우선 냉각속도를 완만히 하여 두 층간의 열팽창으로 인한 박리를 방지한 후, 균질화 열처리를 실시하였다. 저탄소강 및 SM45C를 900°C 2시간 봉화처리 후 950°C 4시간 균질화 열처리를 실시한 시편의 X-선회절분석을 한 결과  $Fe_2B$ 회절선은 사라지고  $Fe_2B$ 회절선만이 관찰되었으며 Fig. 12에 SM45C의 균질화열처리한 X-선회절분석 결과를 나타내었다.

### 3.3 미소경도측정

Fig. 13과 Fig. 14는 저탄소강 및 SM45C에 대하여 일정한 처리시간에서 온도를 750°C ~ 900°C로 변화시켜 봉화처리한 단면의 미소경도로 봉화층의 경도는 약 1050 ~ 1850 Hv로 불균일하게 나타났으며 온도가 상승함에 따라 최대경도를 나타내는 부위가 내부로 이동함을 알 수 있다. 또한 최고 경도값은 저탄소강과 SM45C의 경우 모두 비슷하게 나타났으며 FeB와  $Fe_2B$ 의 경계부분에서 경도값이 급격히 떨어지는 것으로 나타났는데 이것은 FeB,  $Fe_2B$ 의 열팽창계수의 차이로부터 생성된 내연(內然)상간응력(substantial interphase stress)<sup>11-13</sup>에 기인되는 취성과 FeB에는 인장응력,  $Fe_2B$ 에는 압축응력의 잔류응력이 작용하기 때문이라 사료되며 FeB와  $Fe_2B$ 의 두상으로 생성되는 모든 시편의 경계면에서 이와 같은 현상이 발생하였다. 그러나

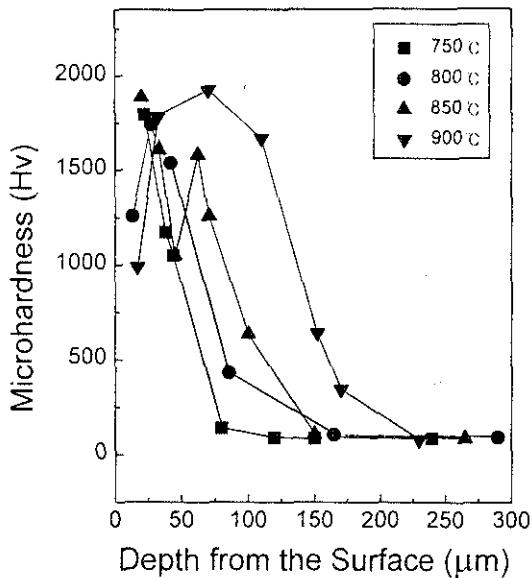


Fig. 13 The relationship between microhardness and the depth from the surface for the coating layer on low carbon steel boronized at 750, 800, 850, and 900°C for 4 hours

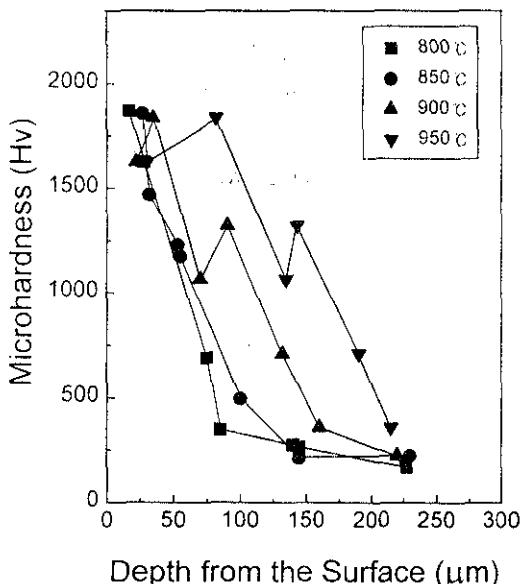


Fig. 14 The relationship between microhardness and the depth from the surface for the coating layer on SM45C boronized at 800, 850, 900, and 950°C for 4 hours

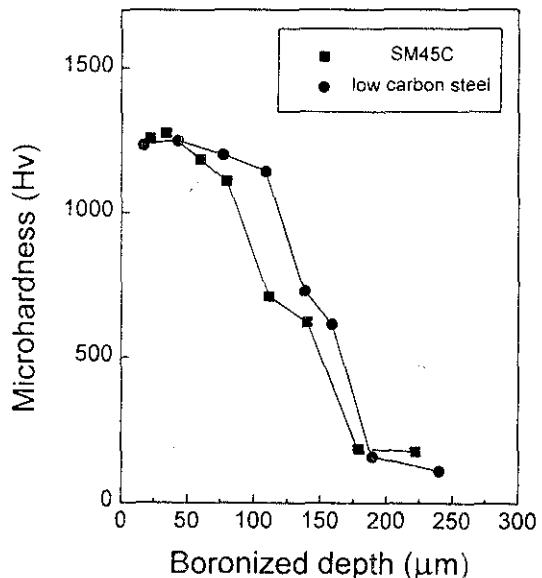


Fig. 15 The relationship between microhardness and the depth from the surface for the coating layer on low carbon steel and SM45C boronized at 900°C for 2 hours and then homogenized at 950°C for 4 hours

Fig. 15에서와 같이 균질화 열처리를 통하여  $\text{Fe}_2\text{B}$ 의 단상으로 봉화층이 형성된 경우 경도가 약 1120~1250 Hv로 다소 감소하지만 봉화층내에서 균일한 경도분포를 나타내며  $\text{FeB}/\text{Fe}_2\text{B}$  경계면에서 급격히 경도가 감소하는 결함이 제거되었다.

#### 4. 결 론

봉사와 염화나트륨의 혼합 용융에서 저탄소강과 SM45C강을 모재로하여 전해봉화처리를 실시한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에  $\text{NaCl}$ ,  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaOH}$  등 각종염을 5:1의 무게비로 첨가하여 800°C 이하의 온도에서 전해봉화처리하여 유동성과 생성된 봉화층의 두께를 비교한 결과  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 에  $\text{NaCl}$ 을 단독으로 첨가한 전해용이 가장 적합하였다.

2)  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - $\text{NaCl}$ 의 전해욕의 가장 적합한  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 과  $\text{NaCl}$ 의 조성비는 7:1(무게비)이었으며 가장 적당한 전류밀도는  $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 이었다. 이 조건에서 저탄소강과 SM45C에 전해붕화처리를 실시하여  $900^\circ\text{C}$ , 4시간에서 각각  $153\ \mu\text{m}$ ,  $138\ \mu\text{m}$ 의 붕화층을 얻었으며, 붕화층의 경도는 약  $1050\sim1850\text{Hv}$ 로 나타났다.

3) 전해붕화처리를 실시하여 생성된 붕화층은  $\text{FeB}$ 와  $\text{Fe}_2\text{B}$ 의 2상으로 존재하였으며 전해붕화처리후  $950^\circ\text{C}$ , 4시간 규질화열처리를 실시하여  $\text{Fe}_2\text{B}$ 의 단상의 붕화층이 생성되었으며 붕화층의 경도는 약  $1120\sim1250\text{Hv}$ 이었으며 그 경도분포는 균일하였다.

### 후 기

본 연구는 1995년도 인하대학교 교내연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

1. 新井 透：金屬材料, 12 (1972) 33
2. 河上 譲：熱處理 11 (1771) 32
3. H. Y. Young : Yunsei Engineering Report, 12 (1980) 57
4. J. I. Choe : 韓國表面工學會誌, 26 (1995) 110 ~118
5. B. H. Hann : 大韓金屬學會誌, 15, (1977) 31 ~36
6. G. I. Yukin : Metal Science and Heat Treatment 19(7) (1971) 662
7. 清岡 鐘一：金屬, 45 (1972) 125
8. 鳥井 強三：鐵と鋼 59 (9) (1973), 12871. 新井 透：金屬材料, 12 (1972) 33
9. 新井, 藤田, 水谷, 小松：日本金屬學會誌, 40 (1976) 925
10. 新井, 遂, 藤田浩紀, 小松, 登：日本金屬學會誌, 41 (1977) 442
11. Nicholson M. E. : J. Metals 9 (1957) 1
12. Hutterer K., Krainer E. : Metal 27 (1973) 1 ~13
13. Fiedler H. C., Hayer W. J. : Metallurg. Trans. 1 (1970) 1071