

## 〈研究論文〉

웨이로보론과 NaBF<sub>4</sub>에 의한 鋼材의 浸 硬化處理에 關하여Study on the Boriding of Steel in  
Ferroboron and NaBF<sub>4</sub> Powder Mixture

金 文 一\*    呂 運 寬\*\*  
Moon-Il Kim    Woon-Kwan Yeo

## ABSTRACT

The boronizing method using ferroboron and NaBF<sub>4</sub> powder mixture was studied for surface hardening of medium carbon steel.

This boride layer was compared with a boride layer that was formed in ferroboron and KBF<sub>4</sub> powder mixture.

The frequency factor and activation energy were discussed in this paper.

The main results obtained can be summarized as follow.

- 1) The optimum range of NaBF<sub>4</sub> content is 10 to 15% of weight to obtain a thick and dense boride layer.
- 2) The depth of the boride layer  $d$  was approximately expressed by the following equation:  
$$d = 100 \exp(-18,000/RT) \sqrt{t}$$
- 3) The oxidating resistance of boronized steel proved to be good at 800 °C but almost unacceptable near at 900 °C.
- 4) The NaBF<sub>4</sub> effect was the same as that reported for KBF<sub>4</sub>.

## 초      록

本研究에서는 웨이로보론과 NaBF<sub>4</sub> 粉末를 사용하여 中炭素鋼의 表面硬化를 爲한 硼化處理에 關하여 研究하였다.

그리고 여기서 生成된 硼化物層과 웨이로보론과 KBF<sub>4</sub> 粉末에 依해서 處理形成된 硼化物層과 를比較하였으며 또한 本處理에서의 振動數因子와 活性化에너지에 關해서도 檢討하여 보았으며 이에따르는 結果는 다음과 같다.

- 1) 웨이로보론에 硼化促進제로서는 10~15% 를 加하는것이 가장 좋은 效果를 나타내었다.
- 2) 硼化物層의 깊이는 대략적으로 다음 關係式으로 求할 수 있다.  
$$d = 100 \exp(-18,000/RT) \sqrt{t}$$
- 3) 硼化層은 약 800°C 에서는 훌륭한 耐酸化를 가진다.
- 4) 硼化處理에서 NaBF<sub>4</sub> 의 效果는 KBF<sub>4</sub> 의 效果와 同一함을 알았다.

\*연세대학교 교수

\*\*홍익공업전문학교 부교수

## 1. 緒 言

鐵鋼材製品의 表面硬化處理法으로서는 浸炭法, 窒化法, 靑化法, 高周波燒入法等 여러가지 方法이 알려져 있다. 그러나 最近 硼化處理에 의한 表面硬化法이 世界的으로 主目を 끌고 있으며 이는 鐵鋼表面에 硼素를 擴散浸入시켜 硼化物層을 形成시키는 方法으로서 氣體法<sup>(1)~(4)</sup>, 固體法<sup>(5)~(8)</sup>, 液體法<sup>(7), (9), (10), (11)</sup>, 電解法<sup>(12)~(22)</sup> 등이 開發되어 있으나 이들은 各各 長短點이 있다. 卽 氣體法은 腐蝕性, 毒性 또는 爆發性이 강한 氣體를 使用하게되는 缺點이 있으며 液體法은 處理後의 處理劑의 除去가 困難한 點이 있다. 또한 電解法은 特殊한 設備을 必要로하는 難點이 있으며 固體法은 大量生産이 困難하다. 以上과 같이 處理上의 難點은 있으나 被處理材가 鐵鋼材에만 限定되지 않고 Ni, Co, Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, W, Mo 등에도 可能하며 擴散된 層의 表面部는 微密한 硼素와 被處理材를 構成하는 元素와의 化合物 卽 Fe<sub>2</sub>B, Fe<sub>3</sub>B, Ni<sub>2</sub>B, Ni<sub>3</sub>B, Co<sub>2</sub>B, TiB<sub>2</sub>, CrB<sub>2</sub>, NbB<sub>2</sub>, Ta<sub>2</sub>B, Mo<sub>2</sub>B, W<sub>2</sub>B 등의 硼化物로서 이는 Quenching, Tempering 등의 加熱에 依해서도 硬度가 變化하지 않는 것이 特異하다. 또한 硼化物인 關係로 martensite에 比해 높은 硬度, 耐摩耗性, 耐蝕性, 耐酸化性은 優秀하나 靱性, 波勞強度가 낮으므로 用途에 따라서 浸炭과는 큰差異가 있다고 하겠다.

우리나라에서는 固體浸炭法이 盛行하고 있다. 이는 設費와 處理方法이 簡單한 理由라고 하겠다. 最近 N. Komatsu<sup>(6)</sup> 등은 固體浸炭에서 韋로보론과 KBF<sub>4</sub>를 使用하여 硼化處理後 處理劑의 固着이 없는 簡單한 處理法을 研究하여 그 處理條件과 組織等を 檢討한 바 있다. 本研究에서는 韋로보론과 NaBF<sub>4</sub>에 依한 浸硼處理에 依한 處理條件과 浸硼層의 性質 및 耐酸化等을 比較檢討하여 보았다.

## 2. 材料 및 實驗方法

### 2.1. 材料

本實驗에 使用한 主要材料는 市販되는 Ferro-Boron을 -170 mesh로 粉碎하여 浸硼劑로 使用 하였으며, 被處理鐵鋼材는 역시 市中에서 炭素鋼材를 구입하여 使用하였으며 Ferro-Boron과 炭素鋼材의 化學組成은 다음 Table 1과 Table 2와 같다.

Table 1. Chemical Composition of Ferro-Boron

成分	B	C	Si	Al	Fe
%	18.70	0.20	0.90	0.90	殘

Table 2. Chemical Composition of Steel

成分	C	Si	Mn	P	S	Fe
%	0.45	0.22	0.31	0.012	0.011	殘

擴散促進劑로서는 硼弗化소다 (NaBF<sub>4</sub>)를 使用하였으며 이는 HF, H<sub>2</sub>BO<sub>3</sub>, NaOH (一級試藥)으로 調製하여 -200 mesh의 粉末로서 添加하였다.

被處理劑인 炭素鋼은 15 mmφ×10mm의 크기로 切斷하여 emery paper로서 鋼材表面을 研磨하고 酸化物等을 除去하여 使用하였다.

### 2.2 實驗方法

#### 1) 浸硼處理와 組織

韋로보론과 NaBF<sub>4</sub>의 粉末을 9:1로 攪混合하여 鑄製도가니에 充填하고 그속에 被處理材인 鋼材를 埋沒하였다. 이는 미리 所定의 溫度로 加熱한 電氣爐中에 裝入하여 所定時間 加熱維持한 後 爐外部로 꺼내어 室溫까지 放冷하였으며 이들 操作은 모두 大氣中에서 이루어졌다.

이와같이 浸硼處理된 試片은 中心部를 切斷하여 그 斷面을 잘 研磨한 다음 p.p.p試藥<sup>(23)</sup> (黃血鹽 1g, 赤血鹽 10g, 苛性加里 30g을 100 cc의 물에 溶解한 溶液)을 液溫 60°C로 유지하고 15秒동안 腐蝕하여 金屬顯微鏡으로 觀察 檢討하였다.

浸硼層의 깊이는 試片中心部로 向해 櫛(빗살)狀으로 成長한 最先端과 凹凸部의 中位位置로부터 浸硼反應이 始作한 表面까지의 거리로 나타냈다.

#### 2) 硬度測定

組織檢査를 마친 試料를 Micro Vickers Hardness Tester를 使用하여 荷重 100 g下에서 測定하였다.

#### 3) 耐酸化性

試片을 Alumina boat에 담아서 700~900°C로 加熱한 Tube Furnace에 裝入하여 20時間과 40時間 維持한 後 大氣中에서 冷却하였으며 加熱中에는 爐 Tube의 兩端을 耐火物로 막아 두었다. 이때 發生하는 試片의 重量變化로 酸化度를 測定하였다.

## 3. 實驗結果

### 3.1. NaBF<sub>4</sub>의 添加量에 의한 影響

浸硼測定劑로서 Fe-B와 NaBF<sub>4</sub>의 適當한 配合比를 決定하기 爲하여 浸硼處理溫度와 時間을 900°C에서 4時間으로 一定하게 維持하고 NaBF<sub>4</sub>와 Fe-B의 混合比를 變化시켜 浸硼處理한 後 硼化物層의 깊이와 組織 및 表面狀態를 調査 檢討하였다. Fig. 1은 NaBF<sub>4</sub>와

Fe-B의 혼합비에 따르는 硼化物層의 두께變화를 表示한 것이다.

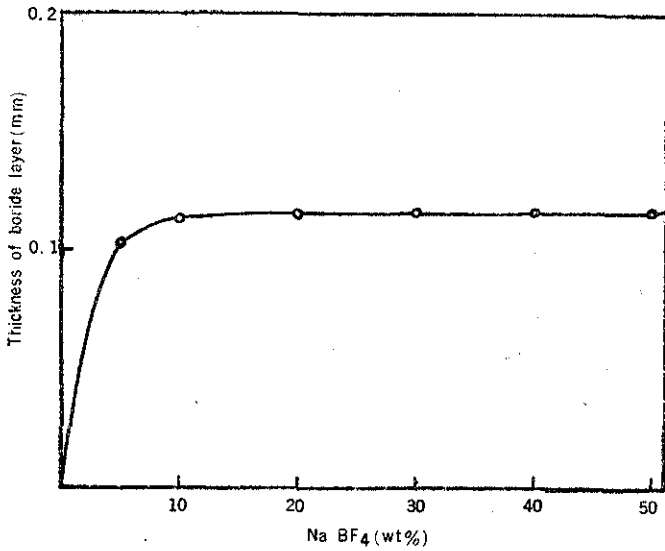


Fig. 1 Relation between thickness of boride depth and NaBF<sub>4</sub> content

이에 依하면 5% NaBF<sub>4</sub> 以上の 混合比에서는 混合比에 關係없이 硼化物層의 두께가 一定함을 알 수 있다.

또한 浸硼處理後의 表面狀態는 15% NaBF<sub>4</sub> 까지는 平滑한 깨끗한 表面이 얻어지나 20% NaBF<sub>4</sub> 以上の 混合比인 경우는 浸硼劑가 試料表面에 附着되어 粗雜한 狀態가 된다. 以上の 結果로부터 NaBF<sub>4</sub> 와 Fe-B의 適定 混合比를 9:1로 決定하였다.

3.2 浸硼處理溫度의 時間

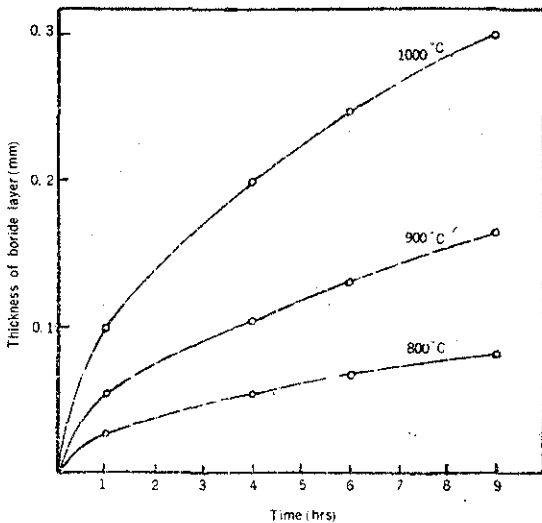


Fig. 2 Relation between thickness of the boride layer and treating time

Fig. 2는 Fe-B-10% NaBF<sub>4</sub>를 浸硼劑로 使用하고 處理溫度 800°C, 900°C 및 1000°C 때 時間의 變化에 따르는 硼化物層의 깊이 變화를 表示한 것이다.

Fig. 3은 浸硼處理時間을 1時間, 4時間, 6時間 및 9時間으로 一定하게 維持했을때 溫度變化에 따르는 硼化物層의 깊이의 變화를 表示한 것이다.

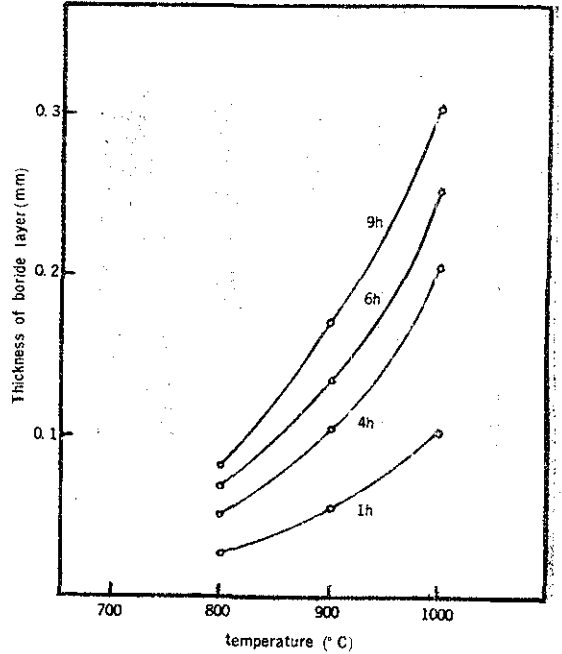


Fig. 3 Relation thickness of the boride layer and treating temperature

Fig. 2 및 Fig. 3에서 보는 바와같이 硼化物의 形成은 處理溫度가 높을수록 또한 處理時間이 길수록 材料 深部까지 形成됨을 알 수 가 있다. photo. 1은 硼化物層의 組織을 보이는 顯微鏡組織 寫眞이다.

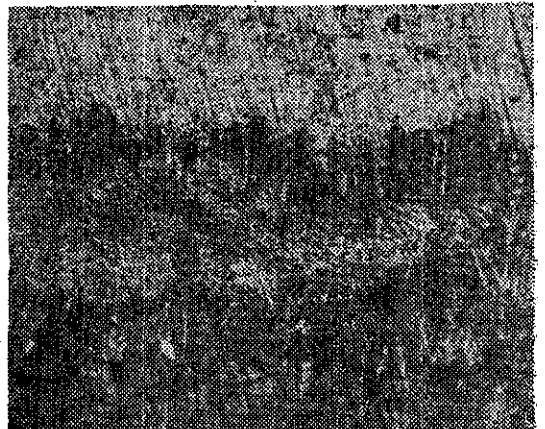


Photo. 1 Microstructure of boride layer etched with P. P. P. etchant (×100×4/1)

3.3 硬度

Fig. 4는 FeB-10% NaBF<sub>4</sub> 중에서 1000°C, 4時間 浸硼處理한 試片의 硼化層길이가 Vickers 微小硬度值의 關係를 나타낸 것이다. 表面側에 形成된 FeB 層은 1600~2000 HV의 硬度를 가지며 FeB 層直下는 硬度가 1000~1600 HV를 나타내고 있다. 이로서 表面은 FeB 化合物을 이의 直下에는 FeB가 形成<sup>(24)</sup> 되었음을 알 수가 있다.

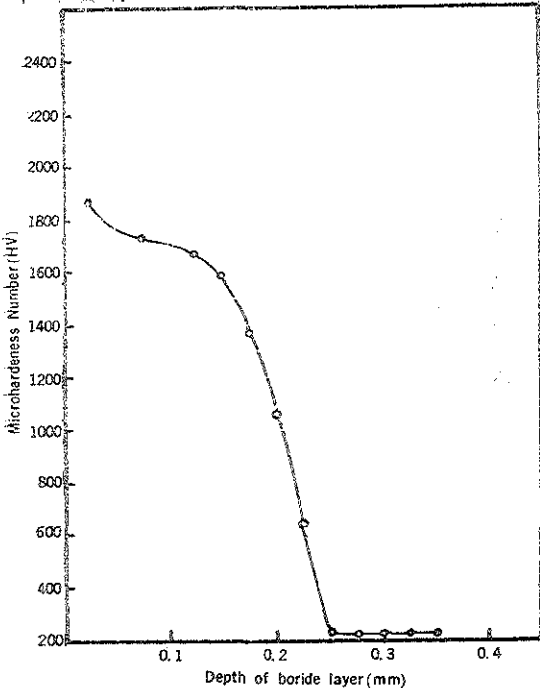


Fig. 4 Distribution of microhardness of boride layer

3.4 耐酸化性

前記 浸硼處理方法에 依해 900°C서 6時間, 800°C서 6時間 處理된 試片과 전혀 浸硼處理하지 않은 炭素鋼片 및 18-8 stainless steel 試片의 4 個에 對해서 高溫加熱時의 時間에 따르는 酸化增量을 比較한 것을 Fig. 5에 表示하였다.

浸硼處理하지 않은 一般炭素鋼片은 900°C에서는 勿論 700°C, 600°C에서도 時間에 比例하여 酸化增量이 大端히 큰것을 알 수 있으며 浸硼處理된 試片은 700°C에서 40時間까지는 酸化增量이 2 mg/cm<sup>2</sup> 以下로 18-8 stainless steel의 酸化增量 0.8의 約 2.5倍 程度임을 알 수 있다. 800°C에서는 900°C서 6時間 浸硼處理한 試片 (硼化層두께 130 μ)은 20時間만에 3.0 mg/cm<sup>2</sup>, 40時間에서 40 mg/cm<sup>2</sup>의 酸化增量을 나타내며 800°C서 6時間 處理한것 (硼化層두께 65 μ)은 20時間 加熱時 4.0 mg/cm<sup>2</sup>의 酸化增量을 나타내나 40時間 加熱時는 16 mg/cm<sup>2</sup>의 酸化增量을 나타내고 있다. 이때 stainless

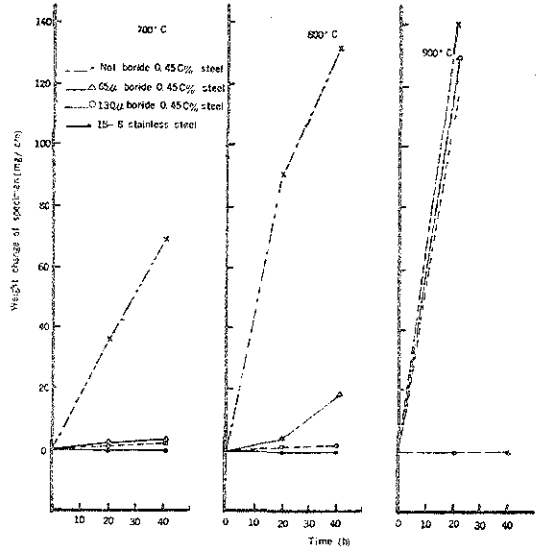


Fig 5 Oxidation rate of 65 μ and 130 μ boride 0.45% C steel and 18-8 stainless steel at 700°C, 800°C, 900°C

steel은 20時間에서 0.7 mg/cm<sup>2</sup>, 40時間에서 1.3 mg/cm<sup>2</sup>의 酸化增量만이 나타냈다. 그러나 900°C에 加熱한 경우는 stainless steel은 40時間에서 겨우 2 mg/cm<sup>2</sup>의 酸化增量만을 보이나 硼化處理한 試片도 硼化處理하지 않은 것과 거의 同一한 酸化增量을 나타내고 있다. 卽 900°C의 高溫에서는 硼化物의 耐熱性은 거의 完全히 消滅됨을 알 수가 있다.

4. 考察

浸炭處理 및 窒化處理에서와 같은 單一擴散에서는 濃度의 變化를

$$C = C_0 \left\{ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right\} \dots \dots \dots (1)$$

로 表示할 수 있다. 여기서 C는 거리 x에서의 濃度, C<sub>0</sub>는 境界面의 濃度이다. 따라서 擴散係數 D는 計算할 수가 있다. 그러나 近似式으로도 充分한 경우는 擴散길이 d로부터 擴散係數 D를 求할 수도 있다. 따라서 本 硼化處理에서도 다음과 같이 近似的으로 取扱할 수 있다.

$$d^2 = 2Dt \dots \dots \dots (2)$$

에서  $\sqrt{2Dt} = k$ 로 놓으면 浸硼깊이는 浸硼時間의 平方根에 正比例하여

$$d = k\sqrt{t} \dots\dots\dots(3)$$

로 쓸 수 있다. k는 浸硼時에 硼素의 浸透率이라 하며 D는 溫度依存性을 가지고 있으므로 k도 溫度에 依해서 變化한다. 鐵原子사이에 硼素原子가 侵入하기에는 活性化狀態를 지나야 된다. 卽 Energy 장벽을 넘기 爲해서는 活性化 Energy Q를 必要로 한다. 따라서 이 Q는 Arrhenius式에 따르므로

$$D = D_0 e^{-Q/RT} \dots\dots\dots(4)$$

로서 表示된다. 여기서  $D_0$ 는 原子의 振動數에 關係되는 것으로서 振動數因子다. R는 氣體常數로서 約 2 cal/mol이며 T는 絕對溫度이다.

(4)式을 다음과 같이 쓸 수도 있다.

$$\log D = \log D_0 - \frac{Q}{2.303RT} \dots\dots\dots(5)$$

따라서 log D와 1/T과는 比例하고 勾配  $Q/2.303R$ 로부터 Q值를 求할 수 있고 直線의 切片에서 log  $D_0$ 를 얻을 수 있다. (3)式의 k值은 D와 關係되므로 溫度에 依해 變化하며 常數를 A, B로 놓으면 이의 溫度依存性은

$$k = Ae^{-B/RT} \dots\dots\dots(6)$$

가되며 log k와 1/T를 plot하여 常數 A, B를 求할 수 있다. 浸硼깊이에 미치는 浸硼溫度와 浸硼깊이의 關係

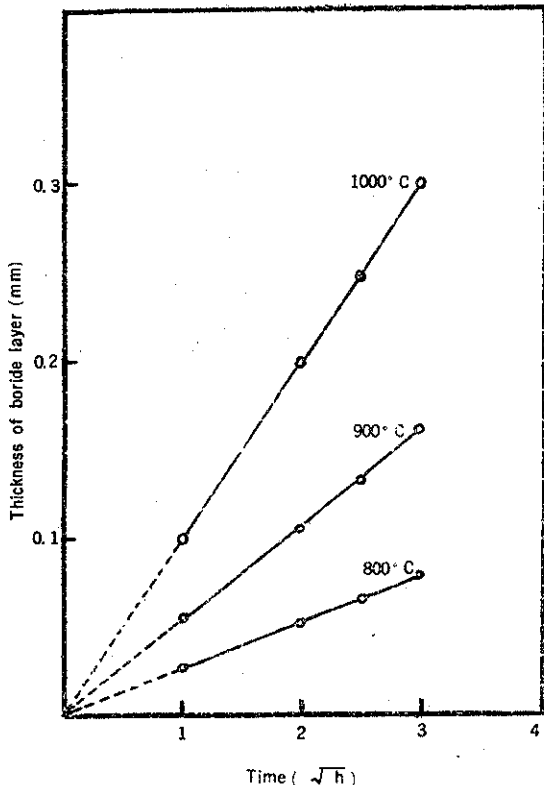


Fig. 6 Relation between boride depth and treating time

는 (3)式과 (6)式으로 다음과같이 表示할 수가 있다.

$$d = Ae^{-B/RT} \sqrt{t} \dots\dots\dots(7)$$

Fig. 2에서 處理時間을 平方根으로 plot한 것이 Fig. 6이다.

여기서 硼素浸透率 k를 求하면 다음과 같다. 800°C 때  $k_{800} = 0.0267$ , 900°C 때  $k_{900} = 0.0538$ , 1000°C 때  $k_{1000} = 0.1005$

Fig. 7은 Fig. 3을 從軸을 對數로 橫軸을 絕對溫度의 逆數 1/T로 表示한 것이다.

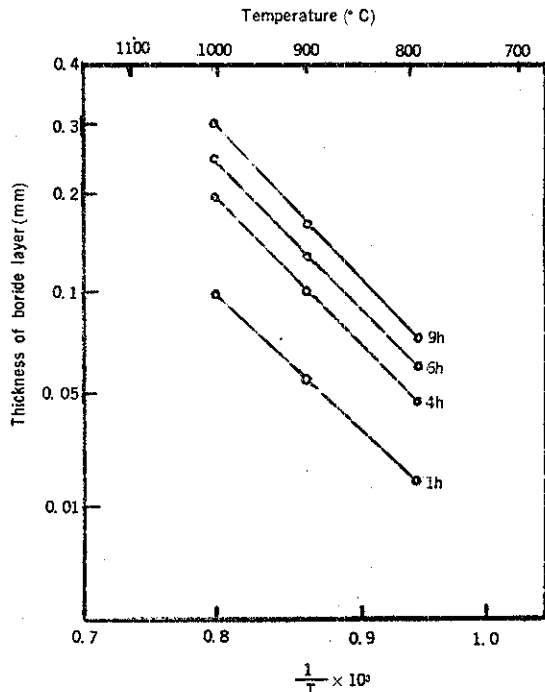


Fig. 7 Relation thickness of the boride layer and treating temperature

Fig. 8은 硼素의 浸透率의 對數值를 從軸으로 處理溫度의 逆數를 橫軸으로서 表示한 것이다.

Fig. 8에서 (6)式을 利用하여 振動因子數에 關係되는 A를 求하면  $A=100$ , 硼素原子의 侵入에 要하는 活性化 Energy 因子 B를 求하면 約 18,000 cal/mol가 얻어진다.

以上으로서 炭素鋼材에 對한 浸硼處理는 (7)式을 利用하여

$$d = 100 \exp(-18000/RT) \sqrt{t}$$

로서 表示할 수 있으므로 이式으로서 處理時間과 處理溫度와의 關係를 決定할 수 있다고 하겠다. 硬度는 WC-10%Co系의 超硬合金과 同程度의 硬度를 가지며 浸硼處理鋼材의 耐酸化度는 FeB 및  $Fe_2B$ 層의 酸化度에 依存하며 800°C에서도 耐酸性이 우수함은 熱間加

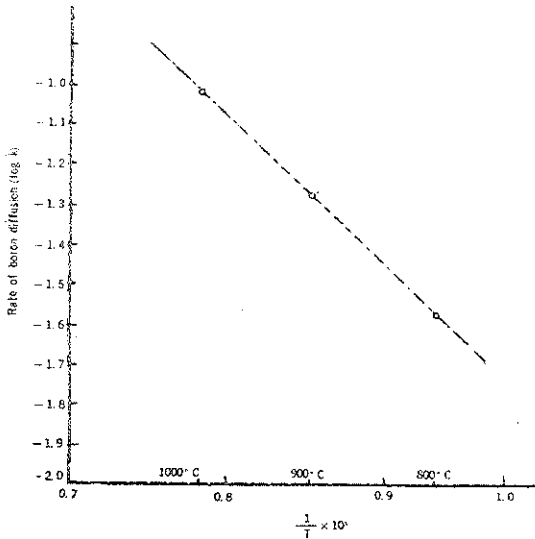


Fig. 8 Relation between rate of boron diffusion and treating temperature

工用 Dies 와 같이 高温에서 磨滅等の 問題가 되는 用途에 處理使用함이 有效하다고 할 수 있겠다. N. Komatsu<sup>(6)</sup>의 研究結果와 比較할때 浸硼處理에서 促進劑로서 KBF<sub>4</sub> 나 NaBF<sub>4</sub>는 同一한 구실을 한다는 것을 알 수 있다.

### 結 論

웨이브론과 浸硼促進劑 NaBF<sub>4</sub>를 使用하여 炭素鋼材에 浸硼處理를 行하여 그 處理條件과 結果를 數式으로 또한 處理材의 硬도와 耐酸化性を 比較檢討하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

(1) 浸硼處理時 웨이브론 粉末中에 浸硼促進劑로서 NaBF<sub>4</sub>의 適定 添加量은 10~15%가 좋았다.

(2) 浸硼處理時間(t)와 浸硼層(d)와의 關係는  $d=2Dt$ 로서 表現可能하며 90%로서 FeB(18.7% B)-10% NaBF<sub>4</sub>로서 0.45% 炭素鋼에 對한 浸硼處理時는 800°C 때  $k=0.0270$ , 900°C 때  $k=0.0538$ , 1000°C 때  $k=0.1005$ 되며 따라서

$$d=100 \exp(-18000/RT) \sqrt{t}$$

로 近似的으로 나타낼 수가 있다.

(3) 浸硼處理溫度는 鋼의 變態溫度以下에서 處理하여도 充分히 處理效果가 기대된다.

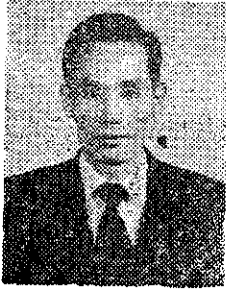
(4) 浸硼層의 깊이 130 μ인 0.45% 炭素鋼의 耐酸化성은 800°C 서 40時間 加熱時 18-8 stainless steel 과 거의 같은 4 mg/cm<sup>2</sup>의 酸化增量을 나타냈으며, 따라서 高温加工用 Dies 等に 그 處理效果가 기대된다. 그러나 800°C 以上の 高温使用은 期待할 수가 없다.

(5) 浸硼促進劑로서는 KBF<sub>4</sub> 나 NaBF<sub>4</sub>는 同一한 效果를 나타낼을 알았다.

### 參 考 文 獻

- 1) 片桐, 藤井, 高本: 日本金屬學會誌 31 (1967)904 32(1968)602. 32(1968)848.
- 2) 片桐, 高本: 日本金屬學會誌 32(1968)1025. 32(1968)1245. 32(1968)1245.
- 3) 片桐: 日本金屬學會誌 33(1969)746.
- 4) H. Kunst: V. D. I. 107(1965) 49.
- 5) 牟田, 戶田, 烏軒: 日本金屬學會誌 31 (1967)296. 32 (1968) 440.
- 6) 小松, 大林, 遠藤: 日本金屬學會誌 38 5 (1974) 379.
- 7) V. P. Glukhov: Boride Coatings on Iron and Steel (1970)
- 8) 小松, 大林, 遠藤: 日本金屬學會誌 38 6 (1974) 481.
- 9) 吉岡, 山本, 熊谷: 金屬表面技術 21 5 (1970)272. 21 5 (1970) 276.
- 10) 細川, 上田, 關: 金屬表面技術 22 9 (1971) 442.
- 11) 細川, 上田, 關: 日本金屬學會誌 37 6 (1973)611.
- 12) 河上: 日本金屬學會報 4 (1965) 623.
- 13) 山本, 川本, 吉岡: 金屬表面技術 22 (1971) 508.
- 14) H. C. Fiedler, R. T. Si8raski: Metla Progress, (1971) 101.
- 15) 楠, 島居, 朝倉, 小松, 新井, 松本: 鐵と鋼 58 10 (1973) 1407.
- 16) T. S. Dukarevich, M. V. Mosharov and A. S. Shigarev: Metal Science and Heat treatment Vol 15 (1973) 160.
- 17) 韓鳳熙, 朴鍾秀: 金屬學會誌 12 2 (1974) 115.
- 18) B. V. Babushkin, B. Z. Poyakov: Metal science and Heat treatment 15 (1973) 577.
- 19) G. I. Yukim: Metal Science and Heat treatment 13 (1971) 662.
- 20) H. C. Fiedler and W. J. Hayes: Metallurgical Transactions 14 (1970) 1071.
- 21) 韓鳳熙: 金屬學會誌 11 3 (1973) 227.
- 22) 烏井, 朝倉, 仲川, 小松, 新井, 遠藤: 鐵と鋼 59 9 (1973) 1287
- 23) 高本, 片桐, 藤井, 片桐: 日本金屬學會誌 31 (1967) 338.
- 24) 新井: 金屬材料 12 4 (1972) 33.

— 저 자 소 개 —



呂運寬교수는 서울대학교 금속과를 졸업(1957)하고 국방부 육군기술연구소 표면처리실 및 본 발야금실, 대한 중석 광업 주식회사 기술부 및 연구실을 거쳐 현재 홍익공업전문학교 금속과에 재직중이며, 한국금속표면공학회의 중신회원으로서 부회장의 중책을 맡고 있다.

金文一교수는 서울대학교 금속과를 졸업(1956)하고 과학기술연구소, 한양대학교 금속과를 거쳐 현재 연세대학교 금속과에 재직중이다.