

## Characteristics of Two-Step Plasma-Assisted Boronizing Process in an Atmosphere of $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$

Kee-Seok Nam, Gu-Hyun Lee, Pyung-Woo Shin,\* Yo-Seung Song,\*\*  
Bae-Yeon Kim,\*\*\* and Deuk Yong Lee\*\*\*\*†

Surface Engineering Department, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon 641-010, Korea  
\*Department of Metallurgy and Materials Engineering, Changwon National University, Changwon 641-773, Korea  
\*\*Department of Materials Engineering, Hankuk Aviation University, Koyang 412-791, Korea  
\*\*\*Department of Advanced Materials Engineering, University of Incheon, Incheon 402-749, Korea  
\*\*\*\*Department of Materials Engineering, Daelim College of Technology, Anyang 431-715, Korea  
(Received April 21, 2006; Accepted May 24, 2006)

### $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ 분위기를 이용한 2단계 플라즈마 보로나이징 특성

남기석 · 이구현 · 신평우\* · 송요승\*\* · 김배연\*\*\* · 이득용\*\*\*\*†

한국기계연구원 표면연구부  
\*창원대학교 신소재공학부 금속공학과  
\*\*항공대학교 항공재료공학과  
\*\*\*인천대학교 신소재공학과  
\*\*\*\*대림대학 재료정보학과  
(2006년 4월 21일 접수; 2006년 5월 24일 승인)

#### ABSTRACT

A two-step plasma-assisted boronizing process was carried out on the AISI 1045 steel substrate to reduce the pore density introduced by a conventional single plasma boronizing process. The specimens were plasma boronized for 1 h at  $650^\circ\text{C}$  and subsequently for 7 h at  $800^\circ\text{C}$  in an atmosphere of  $\text{BCl}_3\text{-H}_2\text{-Ar}$ . The boride layer thickness was parabolic in boronizing time, a high HV reading of 1540 was found up to the boride layer thickness of  $25\ \mu\text{m}$ . It was found that the morphology of the boride layer prepared by the two-step boronizing process was changed from a columnar to a tooth-like structure and the pores in the borided steel were eliminated completely in comparison to those synthesized by the conventional single boronizing process, implying that it is highly applicable for enhancing the dense and compact coating properties of the low-alloy steel.

**Key words :** Boron trichloride, Plasma boronizing, Two-temperature-stage process, Pores

#### 1. 서 론

금속재료 표면에 붕소를 열화학적(thermochemical)으로 확산 침투시켜 HV 1300-2100의 우수한 경도값을 갖는 보로나이징 기술은 붕소화합물( $\text{Fe}_2\text{B}$ ,  $\text{FeB}$ )을 수십~수백  $\mu\text{m}$  깊이까지 형성시킬 수 있을 뿐만 아니라 내마모, 내식 및 고온 내산화특성등 우수한 장점으로 인하여 대체 표면경화기술로 주목받고 있다. 보로나이징법으로 염욕, 가스, 고체분말 및 페이스트 등을 이용한 여러 방법들이 연구 개발되어 세라믹, 스테인레스 금형 등 마모가 심한 기계 부품 등에 적용되고 있다.<sup>1-6)</sup>

상기 방법 중  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{B}_2\text{H}_6$  및  $(\text{CH}_3)_3\text{B}$  등의 가스를 이용한 기체법은 처리속도가 빠르고, 분위기가스 조절과 작업성등 좋은 장점으로 인하여 활발히 연구되고 있다.  $\text{B}_2\text{H}_6$  가스는 독성을 가지고 있으며,  $\text{BCl}_3$ 는 다량 사용하는 경우 처리설비의 부식 및 환경오염을 초래하게 되나 가장 적합한 원료가스로 알려지고 있다. 하지만, 부식으로 인해 기지와 붕소화합물 사이의 계면층에 많은 기공이 발생하여 충분한 기계적 성질을 얻지 못하고, 또한 처리속도가 늦은 단점을 가지고 있다.<sup>3,6)</sup>

플라즈마를 이용한 보로나이징법은 미량의 붕소 원료 가스를 사용함으로써 처리원료비를 줄일 수 있고 환경오염을 방지할 수 있다. 또한, 처리온도를 낮추고, 보로나이징 시간을 줄일 수 있으며, 붕소농도의 조절이 용이하여 다른 방법보다 우수한 특성을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다. 하지만,  $\text{BCl}_3$  가스를 이용한 기체법과 마찬가지로

†Corresponding author : Deuk Yong Lee  
E-mail : dylee@daelim.ac.kr  
Tel : +82-31-467-4835 Fax : +82-31-467-4830

로 기공이 많이 발생하고, 동시에 안정한 플라즈마를 얻기가 어려워 기술이 발전되지 못하고 있다.<sup>4,5,7-11)</sup> 본 연구에서는 붕소원으로 BCl<sub>3</sub> 가스를 이용한 기존 보로나이징법의 문제점을 극복하고, 우수한 경화특성을 얻을 수 있는 방법에 대하여 연구하였다. 실험적으로 2단계 플라즈마 보로나이징법을 이용하여 코팅하고, AISI 1045 탄소강 표면에 형성된 보라이드층의 미세조직과 기계적 특성을 평가하였다.

2. 실험 방법

플라즈마 보로나이징 기관용 시편은 AISI 1045 탄소강을 사용하였고 직경 30 mm, 두께 15 mm의 디스크 형태로 제작하였다. 모든 시편은 #1200의 에머리 페이퍼로 연마하였고, 에탄올을 이용하여 초음파 세척하였다. 본 연구에 사용된 플라즈마 보로나이징 실험장비는 한국 이온플레이팅사(Korea Ion Plating Co., Korea)에서 제작된 것으로 Fig. 1에 나타난 것처럼 보조히터를 갖춘 반응장치, 진공배기장치 및 펄스직류전원 장치로 구성되어 있다.

시편을 Fig. 1에서 보는 것처럼 음극상의 지그(Jig)에 장입한 다음 로터리 진공펌프를 이용하여 1 Pa의 초기진공도로 배기시켰다. Ar과 H<sub>2</sub> 가스를 공급하여 처리압력으로 유지하고 보조히터를 사용하여 목표 온도로 가열한 후 약 500 V의 펄스전원을 인가하여 30분동안 스퍼터링하여 세정하였다. Solkatronic사의 99.999% BCl<sub>3</sub> 가스를 공급하면서 266 Pa 및 665 Pa의 압력범위에서 목표 가스조성으로 유지한 다음 보조히터, 또는 400~1000 V의 전원을 인가하여 power density 0.5~2 W/cm<sup>2</sup>의 플라즈마 가열을 통해 처리온도로 유지하여 보로나이징하였다. 처리된 시편을 절단하여 마운팅하여 연마 한 후 입자크기 1 μm의 다이아몬드 페이스트로 최종 연마하였다. 4% 나이탈 용액으로 �칭하고 금속현미경 및 주사전자현미경을 이용하여

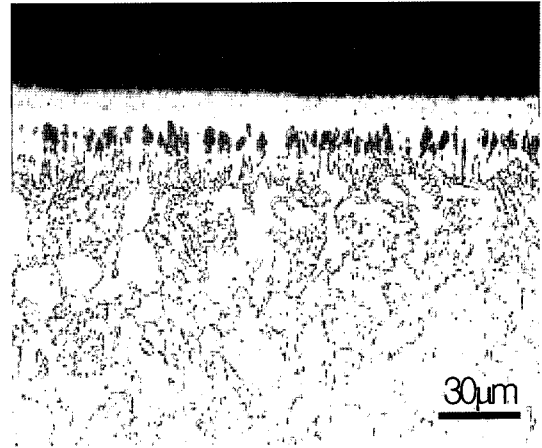


Fig. 2. Optical micrograph of cross section of the borided AISI 1045 steel prepared by a single plasma boronizing for 4 h at 800°C and 655 Pa in an atmosphere of 3 vol% BCl<sub>3</sub>, 50 vol% H<sub>2</sub>, and balance Ar. The specimen was furnace cooled in vacuum.

붕소화합물층의 두께, 기공 및 조직 형태 등을 관찰하였다. 비커스 미세경도기를 이용 100 g의 시험하중을 가하여 붕소화합물층의 단면경도를 측정하였다.<sup>12)</sup>

3. 결과 및 고찰

기존의 1단계 플라즈마 보로나이징을 800°C에서 4시간 수행하였다. Fig. 2는 AISI 1045 강재를 3 vol% BCl<sub>3</sub>, 50 vol% H<sub>2</sub> 및 Ar bal.로 이루어진 가스분위기에서 처리압력을 665 Pa, 그리고 보조히터를 사용하지 않고 약 2 W/cm<sup>2</sup>의 power density 하에서 플라즈마 가열만을 통해 온도를 800°C로 유지하여 4시간 동안 플라즈마 보로나이징한 시편의 광학현미경 단면조직사진이다. 최외곽 표면에 짙은 회색으로 보이는 FeB, 그 하부에 FeB<sub>2</sub>, 그리고 흑색의 기공이 많이 존재함을 볼 수 있다.<sup>4)</sup> 미세조직관찰 결과, 보라이드층은 수직상(columnar) 구조를 가진 FeB(4 μm)와 Fe<sub>2</sub>B(<30 μm)의 두상으로 구성되어 있었다. 기공은 기관과 Fe<sub>2</sub>B층 사이에서 BCl<sub>3</sub>의 부식성에 의하여 발생한 것으로 추정되며 기공도는 25%이었다. 기공의 발생 현상은 수소를 포함하는 BCl<sub>3</sub> 가스분위기 중에서 플라즈마 보로나이징이 이루어질 때 과잉의 원자상 B가 석출되어 플라즈마의 형성에 역효과를 초래하여 기공층이 형성되며, 또한 BCl<sub>3</sub>, 혹은 HCl 가스가 기지의 Fe와 반응하여 증기압이 높은 FeCl<sub>2</sub> 및 FeCl<sub>3</sub>을 형성하는 부식현상을 통해 기지와 붕소화합물간의 계면층에 기공이 발생된다고 보고되었다.<sup>4,11)</sup> 본 실험결과는 저자가 선행연구에서 XRD, SEM, XPS로 분석한 결과와 일치하였다.<sup>4)</sup>

기존의 1단계 보로나이징법의 문제점인 BCl<sub>3</sub>의 부식성을 억제하기 위하여 BCl<sub>3</sub>의 농도 및 압력, 처리온도를 낮

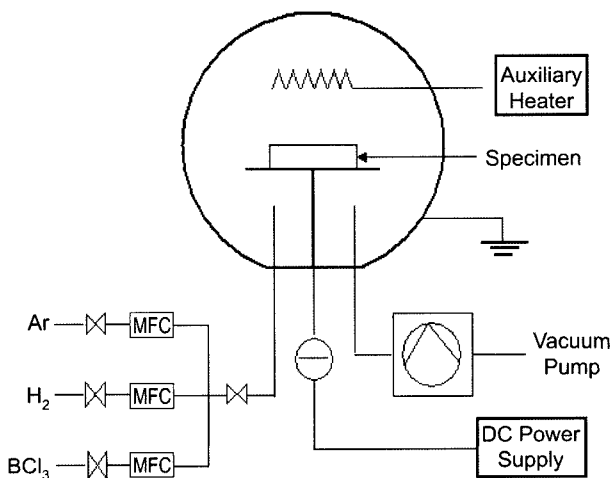
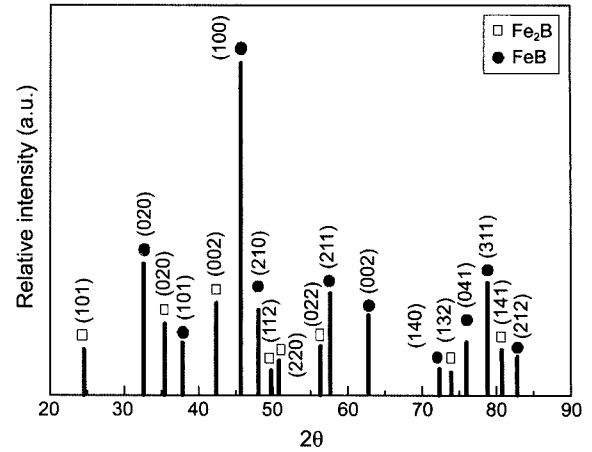


Fig. 1. Schematic diagram of plasma boronizing system.



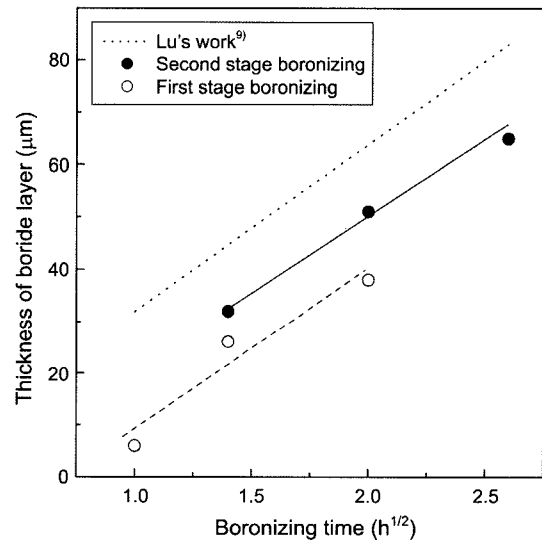
**Fig. 3.** Optical micrograph of the cross section of the borided AISI 1045 steel prepared by a two-step plasma boronizing process at 266 Pa in an atmosphere of 1.5 vol% BCl<sub>3</sub>, 50 vol% H<sub>2</sub>, and balance Ar. The specimen was plasma boronized for 1 h at 650°C and subsequently for 7 h at 800°C. Then, the specimen was air-cooled.



**Fig. 4.** XRD pattern of the surface of the boride layer prepared by a two-step plasma boronizing process at 266 Pa in an atmosphere of 1.5 vol% BCl<sub>3</sub>, 50 vol% H<sub>2</sub>, and balance Ar. The specimen was plasma boronized for 1 h at 650°C and subsequently for 7 h at 800°C. The specimen was then air-cooled.

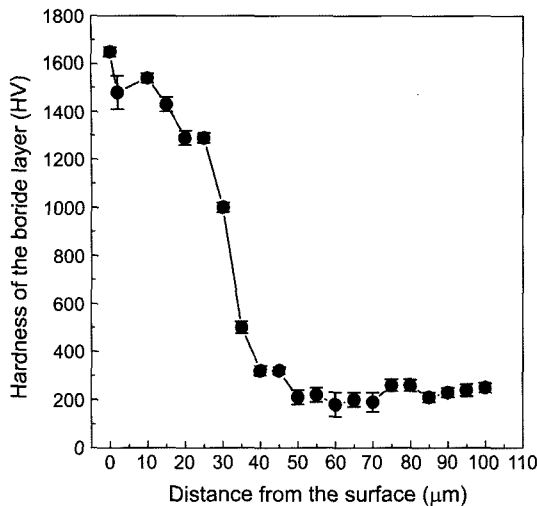
추는 것이 바람직한 것으로 추정되었다. Fig. 3은 처리압력을 266 Pa로 낮추어 1.5 vol% BCl<sub>3</sub>, 50 vol% H<sub>2</sub>, 그리고 Ar bal. 조성의 가스분위기에서 보조히터를 사용하고 약 0.5 W/cm<sup>2</sup>의 power density 플라즈마 분위기에서 650°C에서 1시간 1차 보로나이징한 후 800°C에서 7시간 2차 보로나이징한 미세단면조직이다. 플라즈마 보로나이징 후 시편은 공냉하였다. 2단계 플라즈마 보로나이징 처리 후 미세조직은 수지상 조직에서 치상(toothlike) 조직으로 변화하였다. 최외곽 표면에 짙은 회색의 FeB와 하부에 회색으로 나타나는 Fe<sub>2</sub>B의 두상이 형성되어 있음을 알 수 있다. 기존의 한단계 플라즈마 처리(Fig. 2)와는 달리 붕소화합물층에 기공이 존재하지 않고 조직이 치밀하였으며 코팅층 두께(~55 μm)는 두배정도 증가하였다. BCl<sub>3</sub> 가스의 농도가 3 vol%에서 1.5 vol%로 낮아지고, 보조히터 사용에 따른 낮은 밀도의 플라즈마 분위기 형성, 그리고 650°C의 낮은 온도에서 보로나이징이 이루어져 원소상 붕소의 과잉석출이 억제되며, BCl<sub>3</sub> 및 HCl 등에 의한 기지의 부식현상이 줄어들어 초기에 치밀한 붕소화합물층이 형성됨에 따른 것으로 추정된다. 코팅층의 상분석 결과 생성된 붕소화합물은 FeB와 Fe<sub>2</sub>B의 두상이었으며 Fig. 4에 나타나 있다.

보라이드층 두께와 보로나이징 시간과의 상관관계가 Fig. 5에 나타나 있다. 보라이드층의 두께는 보로나이징 시간에 포물선(parabolic) 관계로 성장하였다. 2단계 플라즈마 보로나이징 시 보라이드층의 성장속도는 Lu<sup>9)</sup>가 발표한 가스 보로나이징보다 느렸지만 Filep and Farkas<sup>11)</sup>의 플라즈마 보로나이징 결과와는 유사한 것으로 관찰되었다. 2단계 플라즈마 보로나이징 성장속도는 Fig. 5에서 보



**Fig. 5.** Variation of the boride layer thickness as a function of boronizing time. The boride layer was prepared by a two-step plasma boronizing process at 266 Pa in an atmosphere of 1.5 vol% BCl<sub>3</sub>, 50 vol% H<sub>2</sub>, and balance Ar. The specimen was plasma boronized for 1 h at 650°C and subsequently for 7 h at 800°C.

는 것처럼 1단계 보로나이징 성장속도보다 빠르게 관찰되었다. 보로나이징은 B이 기판 표면에 확산되어 가는 열화학적(thermochemical) 공정이다. 1단계 보로나이징 시 B의 과잉 석출과 보라이드층의 형성을 저해하는 FeCl<sub>2</sub>, FeCl<sub>3</sub> 화합물의 형성으로 인하여 Fig. 2에서 보는 것처럼 기공이 형성되었다. 기공의 형성은 보라이드층의 성장을 저해시켜 성장속도가 느린 것으로 추정된다. 특히, 결정



**Fig. 6.** Hardness curves of the borided AISI 1045 steel as a function of distance from the boride surface. The boride layer was prepared by a two-step plasma boronizing process at 266 Pa in an atmosphere of 1.5 vol% BCl<sub>3</sub>, 50 vol% H<sub>2</sub>, and balance Ar. The specimen was plasma boronized for 1 h at 650°C and subsequently for 7 h at 800°C.

입계에 존재하는 기공은 B의 확산속도를 급격히 저하시킨다. 1단계 보로나이징은 열화학적 공정으로 핵생성과 보라이드층 형성에 영향을 미쳤다. 하지만, 2단계 보로나이징은 보라이드층의 성장에 영향을 미친다. Fig. 3에서 보는 것처럼 계면에 기공이 존재하지 않고 치밀한 조직으로 인하여 결정입계 방향으로 B의 빠른 확산속도 때문에 보라이드층의 성장속도가 빠른 것으로 추정된다.

2단계 플라즈마 보로나이징 처리한 보라이드층 깊이에 따른 경도값의 변화가 Fig. 6에 나타나 있다. 코팅층이 25 μm까지 최고 HV 1540의 경도값이 관찰되었다. 800°C에서 1단계 보로나이징 한 보라이드층의 경도값(HV 1250-1500)과 2단계 보로나이징 한 보라이드층의 경도값(HV 1290-1540)과 유사하였지만 기공이 존재하지 않아 내마모가 요구되는 부품소재 등에 효과적일 것으로 추정된다. 2단계 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 플라즈마 보로나이징 한 보라이드층 깊이에 따른 경도값의 변화가 2단계 B-C 질화공정한 경우<sup>7)</sup>보다 완만하게 감소하였다. 경도값의 변화가 깊이에 따라 완만한 변화는 보라이드층의 취성이 완화되고 코팅층과 기판간의 결합력이 좋아진 것으로 추정된다. 그러므로, 기공이 존재하지 않는 2단계 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 플라즈마 보로나이징 공정은 탄소강이나 철강재료 표면특성을 조절하는데 효과적이었다.

#### 4. 결 론

기존의 플라즈마 보로나이징 시 발생하는 기공을 감소

시키기 위하여 AISI 1045 탄소강 기판에 2단계 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 플라즈마 보로나이징을 행하였다. 2단계 보로나이징은 650°C에서 1시간 1차 보로나이징 한 후 800°C에서 7시간 2차 플라즈마 처리하였다. 실험결과, 보라이드층은 FeB와 Fe<sub>2</sub>B 두상이었고 미세조직은 기공이 많은 수지상구조에서 기공이 존재하지 않는 치아상구조로 변화하였다. 2단계 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 플라즈마 보로나이징 처리법은 기존의 방법보다 탄소강 표면에 치밀한 코팅층 형성에 매우 효과적이었다. 실험결과, 2단계 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>-Ar 플라즈마 보로나이징의 경우 처리속도가 기존의 공정보다 빠르고 표면 경도값은 HV 1540이었다.

#### REFERENCES

1. A. Kuper, X. Qiao, H. R. Stock, and P. Mayr, "A Novel Approach to Gas Boronizing," *Surf. Coat. Technol.*, **130** 87-94 (2000).
2. J. H. Yoon, Y. K. Jee, and S. Y. Lee, "Plasma Paste Boronizing Treatment of the Stainless Steel AISI 304," *Surf. Coat. Technol.*, **112** 71-5 (1999).
3. H. J. Hunger and G. Lobig, "Generation of Boride Layers on Steel and Nickel Alloys by Plasma Activation of Boron Trifluoride," *Thin Solid Films*, **310** 244-50 (1997).
4. K. S. Nam, K. H. Lee, S. R. Lee, and S. C. Kwon, "A Study on Plasma-Assisted Boriding of Steels," *Surf. Coat. Technol.*, **98** 886-90 (1998).
5. T. Wierzchon, "The Role of Glow Discharge in the Formation of a Boride Layer on Steel in the Plasma Boriding Process," *Harterei-Tech. Mitt.*, **32** 57-66 (1985).
6. K. H. Lee, K. S. Nam, P. W. Shin, D. Y. Lee, and Y. S. Song, "Effect of Post-Oxidizing Time on Corrosion Properties of Plasma Nitrobarburized AISI 1020 Steel," *Mater. Lett.*, **57** 2060-65 (2003).
7. P. X. Yan and Y. C. Su, "Metal Surface Modification by B-C-Nitriding in a Two-Temperature-Stage Process," *Mater. Chem. Phys.*, **39** 304-08 (1995).
8. G. Bochmann and B. Ritzel, "Surface Morphology of Iron Specimens Boronized with BCl<sub>3</sub>-H-Mixtures," *Cryst. Res. Technol.*, **20** 1085-91 (1985).
9. T. S. Sudarshan, "Surface Modification Technologies"; pp. 567-609, Marcel Dekker Inc., New York, 1989.
10. E. R. Cabeo, G. Laudien, S. Biemer, K. T. Rie, and S. Hoppe, "Plasma-Assisted Boriding of Industrial Components in a Pulsed D.C. Glow Discharge," *Surf. Coat. Technol.*, **116-119** 229-33 (1999).
11. E. Filep, S. Farkas, and Z. Koiozsvary, "Boron Condensation from Glow Discharge," *Surf. Eng.*, **4** [2] 155-58 (1988).
12. Y. S. Song, I. Lee, D. Y. Lee, D. Kim, S. Kim, and K. Lee, "High-Temperature Properties of Plasma-Sprayed Coatings of YSZ/NiCrAlY on Inconel Substrate," *Mater. Sci. & Eng. A*, **332** 129-33 (2002).