

## 플라즈마 보로나이징기술 현황



남 기 석

(KIMM 재료공정연구부)

- '77 - '81 충북대학교 금속공학과(공학사)
- '81 - '83 연세대학교 금속공학과(공학석사)
- '89 - '95 연세대학교 금속공학과(공학박사)
- '85 - '86 인천제철(주) 기술개발부
- '96 금속재료 기술사
- '87 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



이 구 현

(KIMM 재료공정연구부)

- '70 - '74 동아대학교 금속공학과(공학사)
- '80 - '83 동아대학교 금속공학과(공학석사)
- '74 - '79 국방부 조병창 근무
- '80 - 현재 한국기계연구원 책임연구원



이 상 로

(KIMM 재료공정연구부)

- '73 - '79 서울대학교 금속공학과(공학사)
- '78 - '81 (주)삼미사
- '81 - '83 한국기계연구원 제조아금실
- '83 - '85 Stevens Institute of Technology 재료공학(공학석사)
- '85 - '89 Stevens Institute of Technology 재료공학(공학박사)
- '89 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

### 1. 서 론

최근 기계부품의 복잡한 요구성능을 만족시키기 위하여 다양한 표면처리 방법이 이용되고 있다. 그 중에서도 침탄과 질화 방법은 기계부품의 내마모성, 피로강도 등을 향상시키는 방법으로 오래 전부터 사용되어왔다. 그러나 이들 방법에 의존할 수 있는 정도는 HV700 kg/mm<sup>2</sup> 정도로 점차 고기능화 되는 기계부품의 요구조건을 충족시키기 어려워지고 있다. 보로나이징은 이를 극복할 수 있는 표면경화법으로 비교적 오래 전부터 알려지고 연구되어왔음에도 불구하고 그 기술보급이 다소 늦어지고 있으나 독일, 일본 및 러시아를 중심으로 연구 및 실용화가 활발히 이루어지고 있다.

보로나이징 방법으로는 분말법, 염욕법, 염욕 전해법, 가스법 등이 있으며, 최근에는 유동상로 및 저온 플라즈마를 이용한 방법 등이 개발되고 있다. 보론 원료인 B<sub>4</sub>C와 활성화제인 KBF<sub>4</sub> 등을 혼합하여 밀폐용기에 넣고 처리 물을 묻은 다음 분위기가스중에서 가열하는 분말법은 대형 및 소형부품에 이르기까지 다양하게 처리할 수 있다. 또한 작업온도를 정확하게 관리할 수 있으며, 설치비가 적게 들고 처리물 표면에 용융물 등이 부착되지 않기 때문에 비교적 깨끗한 표면을 얻을 수 있다.

염욕법은 붕사나 붕산 염욕에 B<sub>4</sub>C 등의 보론 원료를 혼합한 염욕내에서 가열하여 보로나이징하는 방법으로 다품종 소량의 소형부품의 처리는 용이하나 염욕의 점도가 높기 때문에 처리 후 부품 표면에 용융염 등이 그대로 남아있어 제거하기 어려운 단점이 있다. 그리고 붕사를 주

성분으로한 염욕중에서 처리물을 음극으로 하고, 용기, 또는 흑연 봉을 양극으로 하여 처리온도를 700~950°C, 그리고 전류밀도를 3~15 A/dm<sup>2</sup>로 유지하여 전해 처리하는 방법이다. 다른 어느 방법보다도 빠른 시간에 요구하는 보론 화합물 층을 수 있는 장점이 있으나 소형부품을 대량 생산하는데 에 적용할 수 없고, 처리조작도 다소 복잡하여 실제로 많이 이용되고 있지 않다. 또한 염욕에 의한 침식이나 용기의 내구성, 염욕의 열화 등도 문제가 된다.

보론 원료로 가스를 이용하는 가스법은 H<sub>2</sub>, 또는 Ar가스에 BCl<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 첨가한 분위기 중에 처리물을 가열하여 보론 화합물 층을 형성시키는 방법이다. 이것은 다른 방법에 비해 낮은 온도에서 처리할 수 있지만 처리가스가 유독하여 해로울 뿐만 아니라 폭발성이 있어 관리가 어려운 단점이 있다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>C, KBF<sub>4</sub>등의 혼합 분말을 Ar, N<sub>2</sub>가스로 유동화시켜 보론 화합물을 형성시키는 유동층 보로나이징법은 승온속도가 빨라 처리시간이 단축되며, 온도분포가 균일하여 균일한 두께의 보론화합물층을 얻을 수 있고, 보로나이징한 다음 즉시 퀘칭할 수 있는 등 여러 장점을 가지고 있다.

한편 플라즈마를 이용한 보로나이징 방법은 종래 보로나이징방법의 단점을 극복할 수 있어 앞으로 새로운 표면경화기술로 발전할 것으로 기대되며, 이에 그 연구개발 현황 및 응용 가능 분야를 기술하고자 한다.

## 2. 보로나이징의 원리, 장치 및 특징

그림 1은 플라즈마 보로나이징의 원리를 나타낸 것으로 반응용기를 양극으로 하고 처리물을 음극으로 하는 반응용기에 처리물을 장입한 다음 BCl<sub>3</sub> 등의 원료가스와 H<sub>2</sub> 가스를 혼합한 반응가스를 공급하고 반응용기내의 압력을 3~13 hPa로 유지하여 음극과 양극사이에 300~2000V의 전압을 인가한다. 그러면 전압이 상승함에 따라

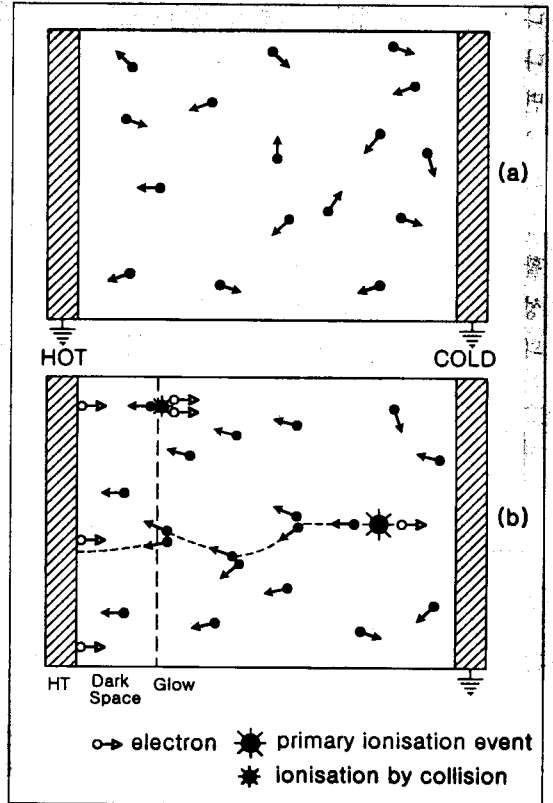


그림 1. 플라즈마와 가스 보로나이징시 가스분자 거동 차이  
(a) 가스 보로나이징, (b) 플라즈마 보로나이징

전류가 증가하는 비정상 글로우방전이 유지되고, 또한 음극강화 현상이 일어난다. 그리고 전자, 이온, 여기원자 및 분자 등으로 구성되는 플라즈마가 발생하며, 이때 가속된 전자는 보론 원자를 이온화시키는 한편 그 이온화된 보론 입자가 표면부근에서 음극과 양극의 전위 차로 인해 형성된 급격한 음극강화에 의해 고속으로 가속되어 피처리물 표면과 충돌하게된다. 가스 보로나이징의 경우 처리물 표면과 도입가스와의 상호작용이 무질서하나 플라즈마 보로나이징의 경우 비록 매우 적은 량의 가스가 분해 및 이온화되나 그들 대부분이 처리물로 이동하게된다.<sup>[1]</sup> 즉 더욱 더 많은 량의 이온 및 분자들이 처리물 표면에 충돌하게 되며, 이들의 운동에너지가 열에너지로 변환되어 피처리물의 온도를 높게된다. 그 과정에서 이온화된 보론이 직접 기지 내로 침투하게

나 반발작용에 의해 피처리물 표면으로부터 튀어나온 Fe원소가 보론 이온과 결합하여 처리물 표면에 흡착되어 FeB 화합물의 핵을 형성하게 되며, 이들이 확산 제2법칙에 따라 기지 내 침투되어 보론 화합물을 형성하여 표면을 경화시킨다. 즉 플라즈마 보로나이징은 1) 글로우방전에 의해 활성화된 가스상의 반응, 2) 처리물 표면의 활성 보론 및 보론 화합물의 화학적 흡착, 3) 확산의 3단계를 거쳐 이루어진다.<sup>[2]</sup>

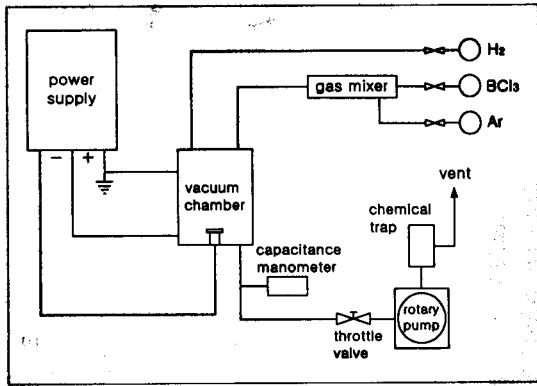


그림 2. 플라즈마 보로나이징 장치 구성

그 장치는 그림 2에서와 같이 진공반응챔버, 로터리펌프, 진공제어반 등으로 구성되는 진공시스템과 글로우방전을 위한 300~2000V의 DC, pulsed DC, 또는 RF 전원공급장치, 그리고 가스 혼합, 유량제어 및 폐가스 처리를 포함한 가스공급장치로 구성된다. 장치는 부식방지를 위해 내식용 스테인레스강으로 제작되며, 로터리펌프에는 fomblin오일이 사용된다. 그리고 배기가스는

50% NaOH가 담겨진 중화장치를 통해 배출시킨다. 보론 원료로는 표 1과 같은 많은 가스가 사용될 수 있으나 독성과 폭발성이 없으며, 가격이 저렴한 BCl<sub>3</sub>이 적합하나 부식방지 대책이 요구된다. 그 외에 플라즈마를 안정화시키고 이온화율을 높이기 위해 H<sub>2</sub> 및 Ar가스가 사용된다.<sup>[3]</sup>

플라즈마 보로나이징은 표면경화층의 조성과 상의 조절이 용이하여 인성이 우수한 FeB<sub>2</sub>의 단상을 얻을 수 있다. 그리고 표면 층의 보론 농도 및 구배를 크게하므로써 확산속도를 증가시키고 동시에 스퍼터클리닝에 의해 표면이 활성화되고, 표면의 확산장벽을 제거하므로써 처리속도가 빠른 특징을 가지고 있다. 처리온도를 낮출 수 있어 고온용로의 사용을 배제하여 에너지의 소비를 줄일 수 있으며, 가스의 소비량이 적다는 점 등 여러가지 경제적인 장점을 얻을 수 있다. 그리고 진공 중에서 미량의 처리가스를 사용함으로써 폐가스의 처리가 용이하여 환경오염을 방지할 수 있으며, 또한 보로나이징한 다음 즉시 퀘칭할 수 있는 등 작업성이 우수하다.

### 3. 국·내외 연구개발 현황

T. Wierzchon은 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 분위기의 플라즈마 보로나이징시 글로우방전의 역할에 대하여 연구하였다. 원자상태의 수소는 보로나이징시 보론염화물의 환원에 결정적인 역할을 하며, 따라서 BCl<sub>3</sub>을 활성 보론으로 환원시키는데 필요하였다. 그리고 글로우방전하에서 발생하는 음극 스퍼터

표 1. 보론을 함유하는 가스의 성질

Gas	Boron content (wt%)	Melting point(°C)	Boiling point(°C)	Remarks	Suitability
BF <sub>3</sub>	15.95	-127.1	-100.3	High stability	×
BCl <sub>3</sub>	9.23	-107.3	12.5	Corrosive	○
BBr <sub>3</sub>	4.32	-43.0	90.0	Explosive reaction with HO	×
B <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	39.08	-165.5	-92.5	Toxic, Explosive	×
(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> B	19.35	-161.5	-20.0	Carburizing tendency	×
(C <sub>2</sub> G <sub>5</sub> ) <sub>3</sub> B	11.04	-95.0	95.0	Carburizing tendency	×

링에 의해 처리물 표면이 이온 세정되며, 이것은 표면에너지를 높임으로서 보론의 화학적 흡착 및 확산을 용이하게 한다. 활성 보론, BCl 및 BCl<sub>2</sub> 입자들이 연속적으로 공급되면 보론화합물층의 형성이 가속되며, 처리물 표면 전체를 에워싸고 있는 음극강화 현상에 의해 보론 농도가 커지게 되고 이것에 의해 보론 화합물이 빠르게 형성된다. 처리변수를 동일하게 하여 플라즈마 보로나이징과 저압 가스보로나이징 방법에서 그 현상을 비교하였으며, 그 결과 미세한 입상 보론 화합물이 표면 전체에 균일하게 급격히 형성되었다. 즉 보론의 흡착으로 표면에 보론 화합물 피막이 형성되고, 그것이 기저 내로 확산되어 보론 화합물의 형성이 촉진된다. 또한 글로우방전 조건과 재료를 변화시켜 보로나이징한 결과 화학적 에칭과 Ar분위기에서 이온충격에 의한 에칭 현상이 나타났다.<sup>[3-4]</sup>

보론 원료로 BCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>B 및 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>B 가스를 사용하여 플라즈마 보로나이징한 결과 H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> 분위기에서 처리온도가 높고, 시간이 길어지는 경우 보론화합물층의 두께가 두꺼워지며, Fe<sub>2</sub>B상이 증가한다. 그리고 분위기가스 압력이 증가됨에 따라 보론화합물층의 두께가 두꺼워지며, 동시에 취약하고 박리가 쉬운 FeB상이 증가하게 된다. BCl<sub>3</sub>가스의 농도가 높아지는 경우 보론화합물층에서 FeB상이 증가하였고, BCl<sub>3</sub> 농도가 20%인 경우 두꺼운 보론화합물층을 얻을 수 있었다. 그러나 BCl<sub>3</sub>외의 보론 원료 가스에서는 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다. 또한 T. Wierzchon 등은 Ni 도금 층을 플라즈마 보로나이징하여 우수한 내마모 및 내식성을 얻었으며, 처리온도를 종래 900°C에서 650°C로 낮춤으로서 새로운 응용이 기대된다.<sup>[5]</sup>

그 외에 원료가스로 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 이용하고자 P. Casadesus 등은 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 열적 불안정성, 열분해기구, 처리공정변수 및 반응용기 형태결정, 보론화합물층 제어조건 등에 관해 연구하였으며, 기저와의 계면에 기공이 없는 우수한 보론화합물층

을 얻을 수 있었다.<sup>[6]</sup>

P. A. Dearnly 등은 BCl<sub>3</sub>-Ar-H<sub>2</sub> 분위기가스를 이용한 DC전원 방식의 플라즈마 보로나이징에 관한 연구를 하여 T. Wierzchon과는 다른 결과를 제시하였다. T. Wierzchon은 플라즈마 보로나이징에 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 분위기가스가 적합하다고 보고하였으나 BCl<sub>3</sub>을 0.5 vol% 이상 첨가하는 경우 방전전류가 감소하였으며, 충분한 가열을 위해 방전전압을 높여야만 했다. 그러나 방전전압을 높이는 경우 아-크가 발생하였으며, 따라서 H<sub>2</sub>량의 50%을 Ar으로 대체하고 BCl<sub>3</sub>의 양을 0.5 vol%이하로 유지하여 약 -550V에서 충분한 방전전류를 얻을 수 있었다 그리고 보론화합물층에서 많은 양의 기공이 존재하였으며, BCl<sub>3</sub>의 양이 0.3vol%인 경우가 0.1vol%인 경우보다 기공이 적었다. 이러한 기공의 발생은 T. Wierzchon과 마찬가지로 HCl, BCl<sub>3</sub> 등에 의한 기저의 부식에 기인한 것으로 추정하였다.<sup>[2]</sup>

E. Filep 등도 마찬가지로 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 분위기의 플라즈마 보로나이징에 관한 연구를 수행한 결과 방전전류가 감소하고 보론화합물층에서 많은 기공이 발생하였으며, 그 기공의 발생은 BCl<sub>3</sub>의 농도가 클수록 감소하였음을 보고하였다. 방전전류의 감소는 부(-)의 염소이온 형성과 시료 표면에서의 보론과 보론 화합물 형성에 따른 제2 전자방출 및 음극표면에서의 광전자방출거동의 변화에 기인하며, 치밀한 보론증착물이 확산장벽으로 작용하여 보론화합물층에 기공을 발생시키는 것으로 해석하였다.<sup>[7]</sup>

Nam 등은 pulsed DC 전원, 그리고 (1~3vol%) BCl<sub>3</sub>-(30~50vol%)H<sub>2</sub>-Ar Bal.의 분위기에서 플라즈마 보로나이징한 결과 앞의 연구자들과 마찬가지로 방전전류가 크게 낮아지고 아-크가 발생하였다. 그러나 100μs 이하의 펄스 지속 시간을 유지하고, 보조가열장치를 사용함과 동시에 Ar 가스량을 증가시킴에 의해 그 현상을 막을 수 있었다. 보론 원료가스로 BCl<sub>3</sub>가스를 사용하는 경우 그림 3과 같이 다량의 기공이 발생함

과 동시에 보로나이징속도가 늦었으며, 또한 기공으로 인해 경도가 낮았다. 그러나 500~700°C의 온도범위에서 BCl<sub>3</sub>의 농도를 1~3vol%로 하여 30~60분 동안 1차 보로나이징한 다음 800°C 이상에서 2차 보로나이징하는 경우 그림 4와 같이 보론화합물층에서 기공이 완전히 제거됨과 동시에 보로나이징속도가 크게 증가하였다. 그 결과 SM45C 강재에서 HV. 1650~1720 kg/mm<sup>2</sup>의 매우 높은 경도를 나타내는 FeB, Fe<sub>2</sub>B의 보론화합물층을 얻을 수 있었다.<sup>[8]</sup>

한편 A. Grill 등은 R.F. 전원과 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 이용하여 600°C 이하에서의 보로나이징 가능성을 조사

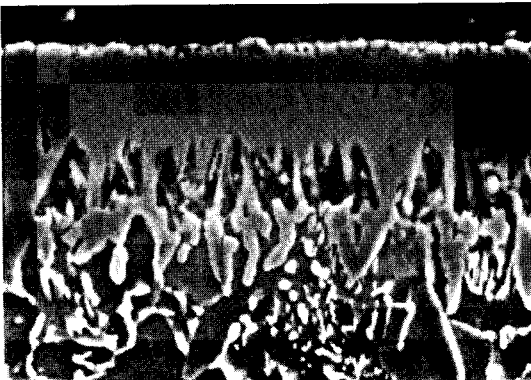


그림 3. 800°C에서 4시간 동안 보로나이징된 SM45C 강재의 주사전자 현미경 조직 (BCl<sub>3</sub> : 3vol.%, H<sub>2</sub> : 30vol.%, Ar : Bal., 처리압력 : 665Pa)

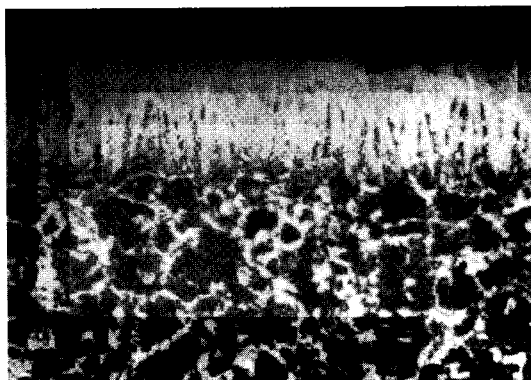


그림 4. 1차로 650°C에서 1시간 동안, 그리고 800°C에서 7시간 동안 보로나이징된 SM45C 강재의 광학 현미경 조직 (BCl<sub>3</sub> : 1.5vol.%, H<sub>2</sub> : 50vol.%, Ar : Bal., 처리압력 : 266Pa)

하였으며, 그 결과 FeB, Fe<sub>2</sub>B의 보론화합물층을 얻었으며, 스퍼터클리닝을 하지않은 경우 보론의 우선 확산을 촉진시킴으로 인해 보로나이징속도를 증가시켰다.<sup>[9]</sup> R. Avni 등은 R.F.전원과 BCl<sub>3</sub>-Ar분위기 가스를 이용하여 티타늄과 강재를 플라즈마 보로나이징하여 티타늄의 경우 HV3000 kg/mm<sup>2</sup>이상의 경도를 나타내는 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>층, 그리고 강재의 경우 HV2500 kg/mm<sup>2</sup>이상의 경도 값을 갖는 FeB 보론화합물층을 얻었으며, 보로나이징속도는 각각 4.5 μm/h, 4 μm/h이었다.<sup>[10]</sup>

F. Miyashita 등도 A. Grill 등과 같이 R.F. 전원 및 BCl<sub>3</sub>-Ar 분위기를 이용하여 500~700°C에서 순철과 합금강을 플라즈마 보로나이징하여 첨가 원소에 따른 처리속도에 대해 연구하였다. 그림 5는 플라즈마 보로나이징된 강재의 XDP결과를 나타낸 것으로 순철의 경우 FeB과 Fe<sub>2</sub>B의 보론화합물, SKH55의 경우 FeB, Fe<sub>2</sub>B와 함께 Cr<sub>2</sub>B, MoB의 보론 화합물, 그리고 SUS304의 경우 FeB, Fe<sub>2</sub>B, Cr<sub>2</sub>B 및 Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> 보론 화합물 얻어졌다. 그림 6은 보로나이징 온도 및 시간에 따른 각 재료별 보로나이징층의 두께변화를 나타낸 것으로 모든 재료에서 보로나이징온도가 높아지고 시간이 길어질수록 보론화합물층의 두께가 두꺼워졌으며, 500°C의 낮은 온도에서도 보로나이징이 가능함을 알 수 있다. 그림 7은 처리시간에 따른 보론화합물층 두께의 제곱 값을 나타낸 것으로 보로나이징시간에 비례함을 볼 수 있다. 한편 보로나이징속도는 합금원소의 첨가량에 따라 달라지며, Mn의 첨가는 순철 및 합금강의 보로나이징속도를 감소시키는 반면, C는 보로나이징속도를 증가시킨다.<sup>[11]</sup>

Kawasaki 중공업에서는 플라즈마 보로나이징 시 기체상 보론 원료의 단점을 극복하고자 보론 원료로 페이스트를 사용하고 글로우방전을 열원으로하여 보로나이징한 결과 600~750°C에서 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 이용한 플라즈마 보로나이징법과 비교하여 수배의 두께를 갖는 경도 HV 1000~1200 kg/mm<sup>2</sup>의 보로나이징층을 얻었다. 또한, Yon 등도

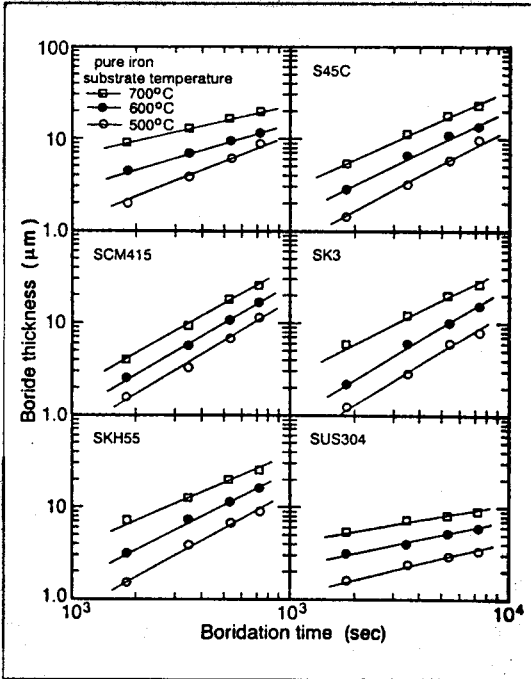


그림 5. 700°C에서 1시간 동안 플라즈마 보로나이징된 순철, SKH55 및 SUS304의 X-선 회절패턴.

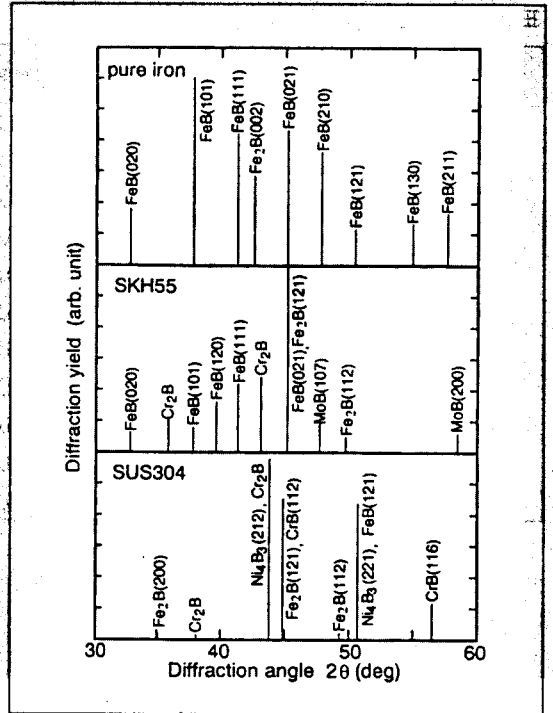


그림 6. 보로나이징 시간에 따른 보론 화합물의 두께 변화

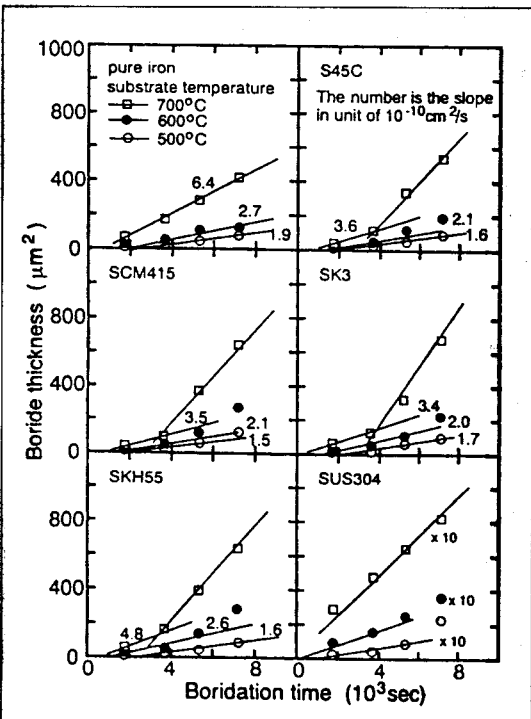


그림 7. 보로나이징 온도 및 시간에 따른 두께변화 제품의 관계

비정질보론과 붕사를 혼합한 페이스트를 보론 원료로 하여 동일한 방법으로 STD61, SUS304 등의 강재를 보로나이징한 결과 종래의 방법과 동일한 1400~2300 kg/㎠의 경도 값을 가지며, 처리깊이가 1.5배 깊은 보로나이징층을 얻을 수 있었음을 보고하였다.<sup>[12]</sup>

위에 기술한 바와 같이, 플라즈마 보로나이징 기술은 국내는 물론 프랑스, 독일, 영국, 폴란드, 일본 및 러시아 등에서 활발히 연구되고 있으나 아직 실용화되지 못하고 있다. 보론 원료로 ~10 vol%의 BCl<sub>3</sub>과 ~0.7vol%의 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가스가 연구되고 있으며, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>가스의 경우 독성과 폭발성을 가지며, BCl<sub>3</sub>는 장치의 부식은 물론 보론화합물층에 기공을 발생시키는 단점을 가지고 있다. 그리고 플라즈마 발생을 위해 주로 DC전원이 사용되고 있으나 일부 R.F.전원이 이용되고 있다. 플라즈마를 안정화시키고, 방전전류를 높이며, 환원 및 희석을 위해 H<sub>2</sub> 및 Ar가 사용되고 있다. BCl<sub>3</sub>

표 2. 보론 화합물의 성질

Boride	Hardness(HV)	Content of boron (wt%)	Density	Melting point(°C)	Thermal expansion coefficient(10 <sup>-6</sup> deg <sup>-1</sup> )	Crystal structure
Fe <sub>2</sub> B	1300~1700	8.3	1.39	1390	7.58	tetragonal
FeB	1800~2300	16.23	1.54	1540	23.0	orthorhombic
TiB <sub>2</sub>	2900~3100	31.10	4.45	2920	4.6	hexagonal
ZrB <sub>2</sub>	2000~2200	19.16	6.17	3040	5.9	hexagonal
HfB <sub>2</sub>	2700~2900	10.8	10.5	3250	6.3	hexagonal
VB <sub>2</sub>	2500~2700	29.8	5.28	2400	7.6	hexagonal
NbB <sub>2</sub>	2300~2500	8.88	6.97	3000	8.0	hexagonal
TaB <sub>2</sub>	2300~2500	10.67	12.7	3100	8.2	hexagonal
CrB <sub>2</sub>	1900~2100	29.5	5.6	2200	10.5	hexagonal
αMoB	2400~2600	10.1	8.3	2250	-	tetragonal
αWB	2800~3000	5.56	15.3	2800	6.7	hexagonal

- An exterior layer of orthorhombic FeB (a=4.053 Å, b=5.495 Å, and c=2.946 Å) with a hardness ~1900-2100 Kg/cm<sup>2</sup>
- An adjacent interior layer of body centered tetragonal Fe<sub>2</sub>B(a=5.078 Å and c=4.249 Å), with a hardness ~1800-2000 Kg/cm<sup>2</sup>

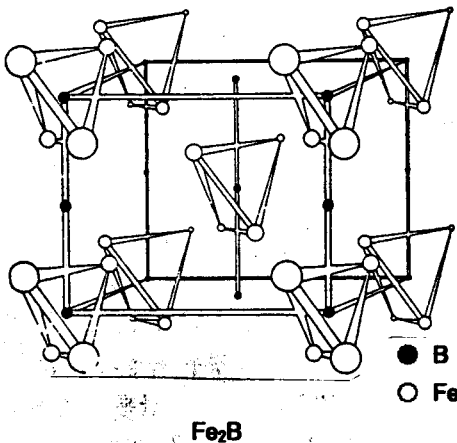


그림 8. Fe<sub>2</sub>B의 결정구조

을 보론 원료로 사용하는 경우 700°C 이상의 온도, 그리고 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 사용하여 600°C의 낮은 온도

에서 저합금강의 경우 만족할 만한 보로나이징 층을 얻을 수 있다. H<sub>2</sub>가스의 일부를 Ar으로 대체하여 방전전류의 감소를 막을 수는 있으나 처리물의 가열은 효과적이지 못하며, 별도의 보조 가열장치가 필요하다.

#### 4. 보로나이징기술의 응용실태

##### 4.1 기계부품

플라즈마 보로나이징기술은 아직 실용화되지 않았으나 앞으로 종래의 처리방법이 적용된 부품이 그 대상이 될 것이며, 이에 그 적용례를 기술한다. 다른 표면처리 방법과는 달리 보로나이징은 내마모, 내열응착, 내식, 경도 및 피로강도가 우수하며, 표 2<sup>[13]</sup>와 같이 물리화학적 특성이 우수한 보론화합물층을 거의 모든 금속기지에 형성시킬 수 있다. 철강재료에 형성되는 보론 화합물은 그림 8과 같이 FeB, Fe<sub>2</sub>B의 화합물이 형성되며, 조직은 틱니형태를 나타낸다. Fe<sub>2</sub>B 화합물의 경우 인성이 우수하여 FeB/Fe<sub>2</sub>B비를 제한하는 경우가 있다.<sup>[14]</sup>

그 한 예로 자동차 에어컨용 컴프레서 베인을 보로나이징하여 수명을 크게 향상시키고 있으며,

표 3. 보로나이징 기술이 적용된 철강 재료 부품

ASI	BSI	DIN	Applications
	-	St37	Bushes, bolts, nozzles conveyer tube, base plate, runner, blade, thread guides
1020	-	C15(Ck15)	Gear drive, pump shafts
1043	-	C45	Pins, guide rings, grinding disk, bolts
	-	St50-1	Casting inserts, nozzles, handles
1138	-	45S20	Shaft protection sleeeyes, mandrels
	-	Ck45	Swirl elements, nozzles(for oil burners), rollers, bolts, gate plate.
	-	C45W3	Gate plates
W1	-	C60W3	Clamping chucks, guide bars
D3	-	X210Cr12	Bushes, press tools, plate mandrels, punches, dies
C2	-	115CrV3	Drawing dies, ejectors, guides, insert pins
	-	40CrMnMo7	Gate plates, bending dies
H11	BH11	X38CrMoV51	Plungers, injection cylinder, sprue
H13	-	X40CrMoV51	Orifices, ingot molds, upper and lower dies and matrices for hot forming disks
H10	-	X32CrMoV33	Injection molding dies, fillers, upper and lower dies and matrices for hot forming
D2	-	X155CrVMo121	Threaded rollers, shaping and pressing rollers, pressing dies and matrices
-	-	105WCr6	Engraving rollers
D6	-	X210CrW12	Straightening rollers
S1	~BS1	60WCrV7	Press and drawing matrices, mandrels, liners, dies, necking ring
D2	-	X165CrVMo12	Drawing dies, rollers for cold mills
L6	BS224	56NiCrMoV7	Extrusion dies, bolts, casting inserts, forging dies, drop forges
-	-	X45NiCrMo4	Embossing dies, pressure pad and dies
O2	~BO2	90MnCrV8	Molds bending dies, press tools, engraving rollers, bushes, drawing dies, guide bars, disks, piercing punches
E52100	-	100Cr6	Balls, rollers, guide bars, guides
-	-	Ni36	Parts for nonferrous metal casting equipment
-	-	X50CrMnNiV229	Parts for unmagnetizable tools(heat treatable)
4140	708A42(En19C)	42CrMo4	Press tools and dies, extruder screws, barrels, non-return valves
4150	708A42(CDS-15)	50CrMo4	Nozzle base plates
4137	-	17CrNiMo6	Bevel gears, screw and wheel gears, shafts, chain component
5115	-	16MnCr5	Helical gear wheels guide bars, guiding columns
6152	-	50CrV4	Thrust plates, clamping devices, valve spring, spring contacts
302	302S25(En58A)	X12CrNiMo1810	Screw cases, bushes
316	316S16(En58J)	X5CrNiMo1810	Perforated or slotted hole screens, parts for the textile and rubber industries
-	-	G-X10CrNiMo189	Valve plug, parts for textile and chemical industries
410	410S21(En56A)	X10Cr13	Valve component, fittings
420	420S45(En56D)	X40Cr13	Valve component, plunger rods, fittings, guides, parts for chemical plants
-	-	X35CrMo17	Shafts, spindles, valve
Gray and ductile cast iron			Parts for textile machinery, mandrels, molds, sleeves



마모가 심한 베어링 플레이트에 적용하여 제품 수명을 대폭적으로 증가시키고 있다. 자동차부품에 구멍을 뚫는 것으로 강도와 인성이 높으며 마모에도 잘 견디어야 하는 펀치에 보로나이징 기술이 적용되고 있다. 그리고 매우 큰 동력을 전달하는 헬리컬기어에도 보로나이징기술이 활용되어 마찰속도가 8 m/s이상인 조건에서도 우수한 특성을 나타내었다.

화학산업에 사용되는 사이클론에도 보로나이징기술이 적용되며, 세라믹제품을 성형하는 금형에도 활용하여 3배 이상 수명을 향상시키고 있다. 또한 나사, 텀, 밸브 등에도 보로나이징하여 200~300시간 사용하던 것을 6000~7000시간까지 제품수명을 향상시키고 있다. 그리고 커파 그라이더 디스크에도 보로나이징기술이 적용되어 5배 이상 수명을 연장하고 있으며, 전문 사진가가 사용하는 16mm 카메라 필름 트랙도 내마모성을 높이기 위해 보로나이징한다. 컨베이어의 체인링크에도 보로나이징기술이 적용되는데 아직 연구 중이긴 하나 처리하지 않은 것에 비해 내마모 및 내식성이 뛰어난 것으로 밝혀지고 있다. 스테인레스강으로 제조된 볼 밸브의 볼에도 보로나이징기술이 쓰이고 있다.

그 외에 공구강으로 제작된 각종 다이캐스팅 금형, 압연롤, 프레스 금형, 인발금형, 냉간 및 열간단조금형 및 공구 등에 보로나이징기술이 적용된다. 알루미늄, 아연, 티타늄합금 등의 용융비철 금속 수송관과 부식이 심한 화학물질의 수송관, 그리고 엔진 타펫트 등에 적용된다. 초경합금으로 제작된 인발다이, 가이드 및 치수 측정기기 부품에도 보로나이징기술이 적용된다. 표 3은 지금까지 보로나이징기술이 적용되어 우수성이 입증된 금형을 비롯한 각종 기계부품의 예를 나타낸 것이다.<sup>[15]</sup>

### 4.2 전기전자부품

Mo 및 W 와이어에 B를 화학증착하여 NTC

(negative temperature coefficient) thermister을 제조하기 위한 연구가 이루어지고 있다. 종래의 산화물 thermister는 사용온도가 300°C로 제한되었으나 B 코팅된 Mo 와이어, 또는 판재는 800°C까지 저항치 대수와 온도사이의 관계가 직선적이다.<sup>[16~17]</sup>

대기중 고온에서 광에너지를 열에너지로 전환하기 위한 태양열흡수체로 흑연에 코팅된 두께 15~30 $\mu$ m의 ZrB<sub>2</sub> 및 TiB<sub>2</sub>층이 연구되고 있으며, 그중 ZrB<sub>2</sub>는 내산화성이 가장 좋다. 900Å의 ZrB<sub>2</sub>코팅 층의 경우 매력적인 광학성질을 가지며, 태양전지의 박막전극으로 1-2 $\mu$ m의 TiB<sub>2</sub> 코팅 층이 사용될 가능성이 있다. 또한 오디오의 마그네틱헤드에 보로나이징된 퍼멀로이가 사용되고 있다.<sup>[18~20]</sup>

### 4.3 원자로부품

TiB<sub>2</sub> 및 화학증착된 B를 원자로의 1차 벽 재료로 사용하기 위한 연구가 이루어져 화학증착된 TiB<sub>2</sub>가 열간 성형 B<sub>4</sub>C보다 좋은 것으로 나타났다. 한편 수소 아이소토프 트래핑 관점에서는 VB<sub>2</sub> 코팅층이 B보다 좋았다. 그러나 VB<sub>2</sub>코팅 층은 열피로 시험시 표면 직하에서 용융 현상이 나타났으며, 이를 개선하기 위한 연구들이 계속 진행되고 있다.<sup>[21~24]</sup>

## 5. 결 론

금형, 자동차, 항공기를 비롯한 각종 기계부품의 고속화, 경량화, 고출력화를 위해 이들에 사용되는 부품의 경우 고성능화 되지 않으면 안되게 되었다. 그 요구를 충족시키기 위해서 표면경화 기술의 중요성이 계속 확대될 것이며, 따라서 새로운 표면경화기술의 개발도 더욱 더 활발해지고 있다. 그 중 보로나이징기술은 부품의 변형도 적으면서 매우 높은 경도를 얻을 수 있고, 고온에서도 경도가 낮아지지 않는 등 우수한 특성을 가

지고 있어 장차 크게 활용될 것으로 기대된다.

현재 보로나이징 방법은 가스법, 분말법, 염욕법, 유동상법 등 여러 방법이 개발되어 있으나 처리원료, 장치, 보로나이징특성 및 작업성 측면에서 개선되어야 할 점들이 많아 크게 활용되지 못하고 있다. 그러나 최근에 연구되고 있는 플라즈마를 이용한 보로나이징기술은 종래 방법의 단점을 극복할 수 있어 크게 주목받고 있으며, 앞으로 이를 실용화하기 위해서는 지금까지 연구된 결과들을 면밀히 분석 조사하여 적합한 처리장치를 개발하고, 공정변수를 최적화 하여 특성이 우수한 보론화합물층을 제조하여야 할 것이다.

### 참 고 문 헌

- [1] M. Booth, T. Farril, and R. H. Johnson, Heat Treatment of Metals, Vol. 2, 1983, p. 45
- [2] P. A. Dearnley, T. Farrell, and T. Bell, J. Materials for Energy Systems, Vol. 8, No. 2, 1980, p. 128
- [3] T. Wierzchon, J. Michalski, and T. Karpinski, Proc. 2nd Int. Cong. on Heat Treat. of Materials of I.F.H.T. Oct. 1981, p. 375
- [4] T. Wierzchon, J. Michalski, and T. Karpinski, HTM, Vol. 38, No. 2, 1983, p. 57
- [5] T. Wierzchon, P. Bielinski, Materials and Manufacturing Process Vol. 10, No. 2, 1995, p. 309
- [6] P. Casadesus, C. Frantz, and M. Gantois, Met. Trans. A, Vol. 10A, Nov. 1979, p. 1739
- [7] E. Filep, Sz. Farks, and Z. Kolozsvary, Surface Engineering, Vol. 4, No. 2, 1988, p. 155
- [8] K. S. Nam, K. H. Lee, and S. R. Lee, Surface and Coating Technology, Vol. 98, 1998, p. 886
- [9] A. Grill, I. Finberg, and R. Avni, Materials Science and Engineering, Vol. 78, 1986, p. 201
- [10] A. Ravh, A. Inspektor, U. Carmi, and R. Avni, Thin Solid Films, Vol. 108, No. 39, 1983, p. 45
- [11] F. Miyashita, K. Yokota, Surface and Coating Technology, Vol. 84, 1996, p. 334
- [12] 牧村 實, 西山辛夫, 日本熱處理技術協會 第16回 學術講演大會豫告集, 1983, p. 9
- [13] 不二越表面強化研究會, 知りたい表面強化ジャパンマツニスト社, 1988, p. 52
- [14] H. Kunst and O. Schaaber, HTM, Vol. 22, No. 4, 1967, p. 275
- [15] H. J. Hunger and G. Trute, Heat Treatment of Metals, No. 2, 1994, p. 31
- [16] M. Prudenziati, Thin Solis Films, Vol. 36, 1976, p. 97
- [17] G. F. Cirri, G. Fidanzati, Thin Solis Films, Vol. 36, 1976, p. 487
- [18] E. Randich and D. D. Allred, Thin Solis Films, Vol. 83, 1981, p. 393
- [19] R. C. Linton, Thin Solis Films, Vol. 20, 1974, p. 17
- [20] C. Feldman, F. G. Satkiewicz, J. Less Common Met. Vol. 82, 1981, p. 183
- [21] B. L. Doyle and F. L. Vook, Thin Solis Films, Vol. 63, 1979, p. 277
- [22] K. L. Wilson and A. E. Pontau, Thin Solis Films, Vol. 83, 1981, p. 73
- [23] A. W. Mullendore, J. B. Whitely, and D. M. Mattox, Thin Solis Films, Vol. 83, 1981, p. 79
- [24] R. S. Plumb and W. A. Glaeser, Wear, Vol. 46, 1978, p. 219