

## 特輯 : 재료의 플라즈마 표면 처리기술

# 플라즈마 보로나이징기술 현황

남기석 · 이구현

## Current Status of Plasma Assisted Boronizing Technology

K. S. Nam and K. H. Lee



남기석/한국기계연구원  
재료공정연구부/1958  
년생/표면경화기술, 내  
열내식코팅기술



이구현/한국기계연구원  
재료공정연구부/1952  
년생/열처리, 트라이볼  
로지

### 1. 서 론

최근 기계부품의 복잡한 요구성능을 만족시키기 위하여 다양한 표면처리방법이 이용되고 있다 그 중에서도 침탄과 질화방법은 기계부품의 내마모성, 피로강도 등을 향상시키는 방법으로 오래 전부터 사용되어 왔다 그러나 이들 방법에 의해 얻을 수 있는 경도는 HV700정도로 점차 고성능화되는 기계부품의 요구조건을 충족시키기 어려워지고 있다. 보로나이징은 이를 극복할 수 있는 표면경화법으로 비교적 오래전부터 알려지고 연구되어 왔음에도 불구하고 그 기술보급이 다소 늦어지고 있으나, 독일, 일본 및 러시아를 중심으로 연구와 실용화가 활발히 이루어지고 있다.

보로나이징방법으로는 분말법, 염욕법, 염욕전해법, 가스법 등이 있으며, 최근에는 유동상로 및 저온플라즈마를 이용한 방법 등이 개발되고 있다. 보론의 원료인  $B_4C$ 와 활성화제인  $KBF_4$  등을 혼합하여 밀폐용기에 넣고 소재를 묻은 다음, 분위기가스중에서 가열하는 분말법은 대형 및 소형부품에 이르기까지 다양하게 처리할 수 있다 또한 작업온도를 정확하게 관리할 수 있으며, 설치비가 적게들고 소재표면에 용융물 등이 부착되지 않기 때문에 비교적 깨끗한 표면을 얻을 수 있다.

염욕법은 봉사나 봉산염욕에  $B_4C$  등의 보론원료를 혼합한 염욕내에서 가열하여 보로나이징하는 방법이다. 다ansom 소량의 소형부품의 처리는 용이하나, 염욕

의 점도가 높기 때문에 처리 후 부품표면에 용융염 등이 그대로 남아있어 제거하기 어려운 단점이 있다. 그리고 봉사를 주성분으로한 염욕중에서 소재을 음극으로 하고, 용기, 또는 흑연봉을 양극으로 하여 처리온도를  $700\sim950^{\circ}C$ , 그리고 전류밀도를  $3\sim15A/dm^2$ 로 유지하여 전해처리하는 방법이다. 다른 어느 방법보다도 빠른 시간에 요구하는 보론화합물층을 얻을 수 있는 장점이 있으나, 소형부품의 대량생산에 적용할 수 없고, 처리조작도 다소 복잡하여 실제로 많이 이용되지 않는다. 또한 염욕에 의한 침식이나 용기의 내구성, 염욕의 열화 등도 문제가 된다.

보론원료로 가스를 이용하는 가스법은  $H_2$ , 또는 Ar 가스에  $BCl_3$ ,  $B_2H_6$ 을 첨가한 분위기 중에 소재를 가열하여 보론화합물층을 형성시키는 방법이다. 이것은 다른 방법에 비해 낮은 온도에서 처리할 수 있지만 처리가스가 유독하여 해로울 뿐만아니라 폭발성이 있어 관리가 어려운 단점이 있다.  $Al_2O_3$ ,  $B_4C$ ,  $KBF_4$ 등의 혼합분말을 Ar,  $N_2$ 가스로 유동화시켜 보론화합물을 형성시키는 유동층 보로나이징법은 승온속도가 빨라 처리시간이 단축되며, 온도분포가 균일하여 균일한 두께의 보론화합물층을 얻을 수 있고, 보로나이징한 다음 즉시 담금질할 수 있는 등 여러 장점을 가지고 있다.

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

## 2. 보로나이징의 원리, 장치 및 특징

Fig. 1은 플라즈마 보로나이징의 원리를 나타낸 것이다. 반응용기를 양극으로 하고 소재을 음극으로 하는 반응용기에 소재을 장입한 다음,  $BCl_3$ , 등의 원료가스와  $H_2$  가스를 혼합한 반응가스를 공급하고, 반응용기 내의 압력을 3~13hPa로 유지하여 음극과 양극사이에 300~2000V의 전압을 인가한다. 그러면 전압이 상승함에 따라 전류가 증가하는 비정상 글로우방전이 유지되고, 또한 음극강하 현상이 일어난다. 그리고 전자, 이온, 여기원자 및 분자 등으로 구성되는 플라즈마가 발생하며, 이때 가속된 전자는 보론원자를 이온화시키는 한편, 그 이온화된 보론입자가 표면부근에서 음극과 양극의 전위차이로 형성된 급격한 음극강하에 의해 고속으로 가속되어 소재표면과 충돌하게 된다. 가스보로나이징의 경우 소재표면과 도입가스의 상호작용이 무질서하지만, 플라즈마 보로나이징의 경우 비록 매우 적은 양의 가스가 분해 및 이온화되어 대부분이 소재로 이동하게된다<sup>1)</sup>. 즉, 더욱 더 많은 양의 이온

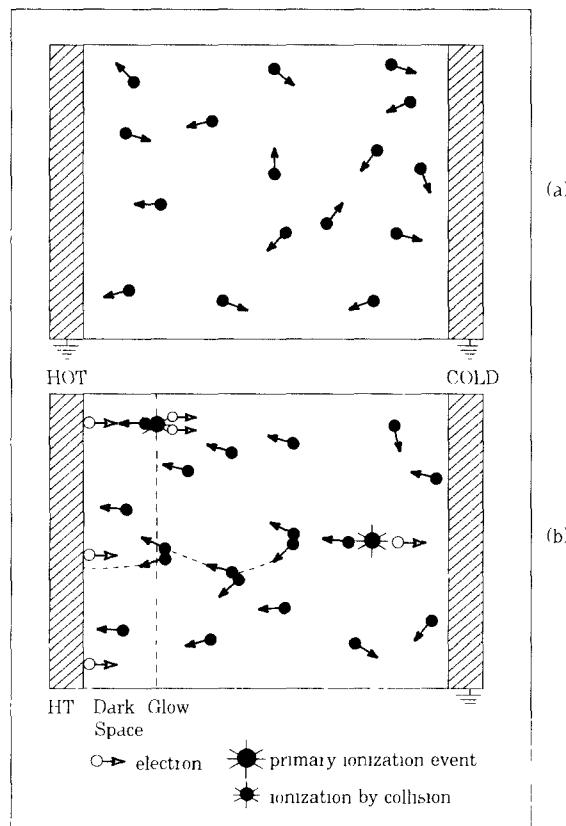


Fig. 1 Schematic diagram showing essential differences in molecular motion between (a) gaseous and (b) plasma treatment<sup>1)</sup>

및 분자들이 소재표면에 충돌하게 되며, 이들의 운동 에너지가 열에너지로 변환되어 소재의 온도를 높이게 된다. 그 과정에서 이온화된 보론은 직접 소재내부로 침투하거나, 반발작용에 의해 소재표면에서 방출된 Fe원소가 보론이온과 결합하여 소재표면에 흡착되어 FeB 화합물의 핵을 형성한다. 이들이 확산 제2법칙에 따라서 소재내부로 침투되어 보론화합물을 형성하여 표면을 경화시킨다. 즉, 플라즈마 보로나이징은 1)글로우방전에 의해 활성화된 가스의 반응, 2)소재표면에 활성 보론 및 보론화합물의 화학적흡착, 3)확산의 3단계를 거쳐 이루어진다<sup>2)</sup>.

그 장치는 Fig. 2에서와 같이 진공반응챔버, 로터리펌프, 진공제어반 등으로 구성되는 진공시스템과 글로우방전을 위한 300~2000V의 DC, pulsed DC, 또는 RF 전원공급장치, 그리고 가스혼합, 유량제어 및 폐가스처리를 포함한 가스공급장치로 구성된다. 장치는 부식방지를 위해 내식용 스테인리스강으로 제작되며, 로터리펌프에는 fomblin오일이 사용된다. 그리고 배기ガ스는 50% NaOH가 담겨진 중화장치를 통해 배출시킨다. 보론원료로는 Table 1과 같은 많은 가스가 사용될 수 있으나 독성과 폭발성이 없으며, 가격이 저렴한  $BCl_3$ 이 적합하지만, 부식방지대책이 필요하다. 그 외에 플라즈마를 안정화시키고 이온화율을 높이기 위해  $H_2$  및 Ar가스가 사용된다<sup>3)</sup>.

플라즈마 보로나이징은 표면경화층의 조성과 상의 조절이 용이하여 인성이 우수한  $FeB_2$ 의 단상을 얻을 수 있다. 그리고 표면층의 보론농도 및 구배를 크게 하므로써 확산속도를 증가시킴과 동시에 스퍼터링에 의해 표면이 활성화되고, 표면의 확산장벽을 제거하므로써 처리속도가 빠른 특징을 가지고 있다. 처리온도를 낮출 수 있으므로 고온용 진공로의 사용을 배제하여 에너지소비를 줄일 수 있으며, 가스의 소비량이 적다는 점 등 여러가지 경제적인 장점을 얻을 수 있다. 그

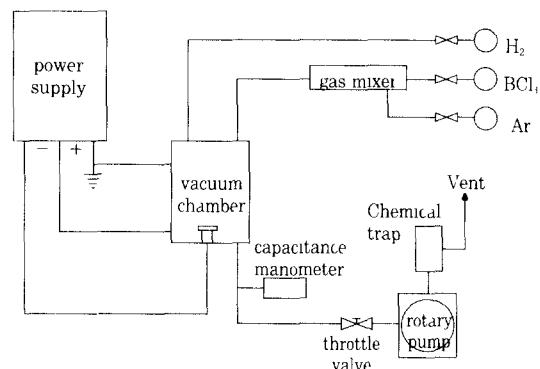


Fig. 2 Schematic layer of plasma boronizing facility.

Table 1. Properties of major boron bearing gases

Gas	B 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>2</sub> B	19.35	-161.5	-20.0	Carburizing tendency	×
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> B	11.04	-95.0	95.0	Carburizing tendency	×

리고 진공 중에서 미량의 처리가스를 사용하므로 폐가스의 처리가 용이하여 환경오염을 방지할 수 있고, 보로나이징한 다음 즉시 담금질할 수 있는 등 작업성이 우수하다.

### 3. 국·내외 연구개발현황

T. Wierzchon 등<sup>3,4)</sup>은 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 분위기의 플라즈마 보로나이징 시 글로우방전의 역할에 대하여 연구하였다. 원자상태의 수소는 보로나이징 시 보론염화물의 환원에 결정적인 역할을 하므로 BCl<sub>3</sub>을 활성보론으로 환원시키는데 필요하였다. 그리고 글로우방전에서 발생하는 음극스퍼터링에 의해 소재표면이 이온세정되어, 표면에너지가 높아짐으로써 보론의 화학적흡착 및 확산이 용이하게 된다. 활성보론, BCl 및 BCl<sub>2</sub> 입자들이 연속적으로 공급되면 보론화합물층의 형성이 가속되며, 소재표면 전체를 에워싸고 있는 음극강하현상으로 보론농도가 커지게 되어 보론화합물이 빠르게 형성된다. 처리변수를 동일하게 하여 플라즈마 보로나이징과 저압가스 보로나이징의 현상을 비교하였으며, 그 결과 미세한 입상 보론화합물이 급격히 표면전체에 균일하게 형성되었다 즉, 보론의 흡착으로 표면에 보론화합물 피막이 형성되고, 그것이 기지조직으로 확산되어 보론화합물의 형성이 촉진된다. 또한 글로우방전 조건과 재료를 변화시켜 보로나이징한 결과, 화학적에칭과 Ar분위기에서 이온충격에 의한 에칭현상이 나타났다.

보론원료로 BCl<sub>3</sub>, (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>B 및 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>B가스를 사용하여 플라즈마 보로나이징한 결과, H<sub>2</sub>-BCl<sub>3</sub> 분위기에서 처리온도가 높고 시간이 길어지는 경우 보론화합층의 두께가 두꺼워지며, Fe<sub>2</sub>B상이 증가한다. 그리고 분위기ガ스압력이 증가함에 따라 보론화합물층의 두께가 두꺼워지고, 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>와 다른 보론원료가스에서는 만족할 만한 결과를 얻지 못하였다. 또한 T. Wierzchon 등<sup>5)</sup>은 Ni도금층을 플라즈마 보로나이징하여 우수한 내마모 및 내식성을 얻었으며, 처리온도를 종래 900°C에서 650°C로 낮춤으로서 새로운 응용이 기대된다.

그 외에 원료가스로 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 이용하기 위하여, P. Casadesus 등<sup>6)</sup>은 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>의 열적 불안정성, 열분해기구, 처리공정변수 및 반응용기 형태결정, 보론화합물층 제어조건 등에 관해 연구하였으며, 기지조직의 계면에 기공이 없는 우수한 보론화합물층을 얻을 수 있었다.

P. A. Dearnly 등<sup>2)</sup>은 BCl<sub>3</sub>-Ar-H<sub>2</sub> 분위기ガス를 이용한 DC전원방식의 플라즈마 보로나이징에 관한 연구를 하여 T. Wierzchon<sup>3,4)</sup>과는 다른 결과를 제시하였다. T. Wierzchon은 플라즈마 보로나이징에 BCl<sub>3</sub>-H<sub>2</sub> 분위기ガ스가 적합하다고 보고하였으나, BCl<sub>3</sub>을 0.5vol % 이상 첨가하는 경우 방전전류가 감소하였으며, 충분히 가열하기 위하여 방전전압을 높여야만 했다. 그러나 방전전압을 높이는 경우 아크가 발생하였으므로, H<sub>2</sub>의 50%를 Ar으로 대체하고 BCl<sub>3</sub>를 0.5vol % 이하로 유지하여, 약 -550V에서 충분한 방전전류를 얻을 수 있었다. 보론화합물층에는 많은 기공이 존재 하였으며, BCl<sub>3</sub>가 0.3vol.%인 경우가 0.1vol.%인 경우보다 기공은 적었다. 이러한 기공의 발생은 HCl, BCl<sub>3</sub> 등에 의한 기지조직의 부식에 기인한 것으로 추정하였다.

E. Filep 등<sup>7)</sup>도 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. 염소이온의 형성과 소재표면에 보론과 보론화합물의 형성으로 제2전자 방출과 음극표면에서의 광전자방출 거동이 변화함에 따라서 방전전류가 감소

하였으며, 치밀한 보론증착물이 확산장벽으로 작용하여 보론화합물층에 기공을 발생시키는 것으로 해석하였다.

Nam 등<sup>8)</sup>은 pulsed DC전원과 (1~3vol %)BCl<sub>3</sub>-(30~50vol.%)H<sub>2</sub>-Ar의 분위기에서 플라즈마 보로나이징한 결과도 마찬가지로 방전전류가 크게 낮아지고 아크가 발생하였다. 그러나 100μs이하의 펄스지속시간을 유지하고, 보조가열장치를 사용함과 동시에 Ar 가스를 증가시켰을 때, 이러한 현상을 막을 수 있었다. 보론원료가스로 BCl<sub>3</sub>가스를 사용하는 경우, Photo 1과 같이 다량의 기공이 발생함과 동시에 보로나이징속도도 높었으며, 기공으로 인하여 경도가 낮았다. 그러나 500~700℃의 온도범위에서 BCl<sub>3</sub>의 농도를 1~3vol.%로 하여 30~60분 동안 1차 보로나이징한 다음, 800℃ 이상에서 2차 보로나이징하는 경우, Photo 2와 같이 보론화합물층에서 기공이 완전히 제거 되었으며, 보로나이징속도도 크게 증가하였다. 그 결과 SM45C강에서 1650~1720kg/mm<sup>2</sup>의 매우 높은 경도를 나타내는 FeB, Fe<sub>2</sub>B의 보론화합물층을 얻을 수 있었다.

한편 A. Grill 등<sup>9)</sup>은 R.F.전원과 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>을 이용하여 600℃ 이하에서 보로나이징의 가능성을 조사하였다. 그 결과 FeB, Fe<sub>2</sub>B의 보론화합물층을 얻었으며, 스퍼터링을 하지 않은 경우 보론의 확산을 우선적으로 촉진시킴으로써 보로나이징속도를 증가시켰다. R. Avni 등<sup>10)</sup>은 R.F.전원과 BCl<sub>3</sub>-Ar 분위기ガ스를 이용하여 티타늄과 강재를 플라즈마 보로나이징하였다. 티타늄의 경우 3000kg/mm<sup>2</sup> 이상의 경도를 나타내는 Ti<sub>3</sub>B<sub>4</sub>층, 그리고 강재의 경우 2500kg/mm<sup>2</sup> 이상의 경도를 갖는 FeB 보론화합물층을 얻었으며, 보로나이징속도는 각각 4.5μm/h, 4μm/h 이었다.

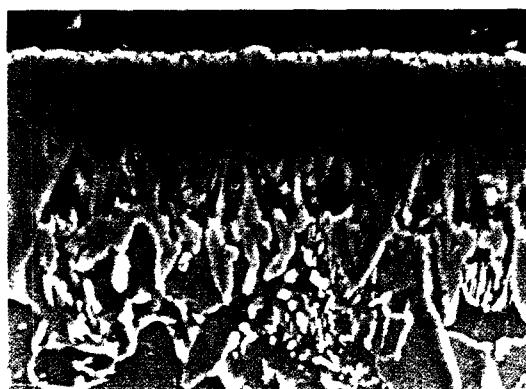


Photo. 1 SEM micrograph of the boride layer on SM45C, which was formed at 800℃ for 4hrs in 3vol %BCl<sub>3</sub>-30vol.%H<sub>2</sub>-Ar mixed gas with 665Pa.

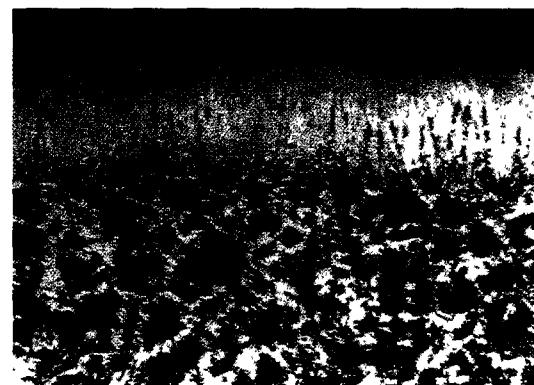


Photo. 2 Optical microstructure of the boride layer on SM45C obtained by the modified boronizing process, which was first treated at 650℃ for 1hr and then treated at 800℃ for 7hrs, respectively, in 1.5vol.%BCl<sub>3</sub>-50vol %H<sub>2</sub>-Ar mixed gas with 266Pa.

F. Miyashita 등<sup>11)</sup>도 A. Grill 등과 같이 R.F.전원 및 BCl<sub>3</sub>-Ar 분위기를 이용하여 500~700℃에서 순철과 합금강을 플라즈마 보로나이징하여 첨가원소에 따른 처리속도에 대해 연구하였다. Fig. 3은 플라즈마 보로나이징된 강재의 XRD 결과를 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 보론화합물, 그리고 STS 304의 경우 FeB, Fe<sub>2</sub>B, Cr<sub>2</sub>B 및 Ni<sub>4</sub>B<sub>3</sub> 보론화합물을 얻을 수 있었다. Fig. 4는 보로나이징온도 및 시간에 따른 각 재료별 보로나이징층의 두께변화를 나타낸 것으로, 모든 재료에서 보로나이징온도가 높아지고 시간이 길수록 보론화합물층의 두께가 두꺼워졌으며, 500℃의 낮은 온도에서도 보로나이징이 가능함을 알 수 있다. Fig. 5는 처리시간에 따른 보론화합물층 두께의 제곱값을 나타낸 것으로 보로나이징시

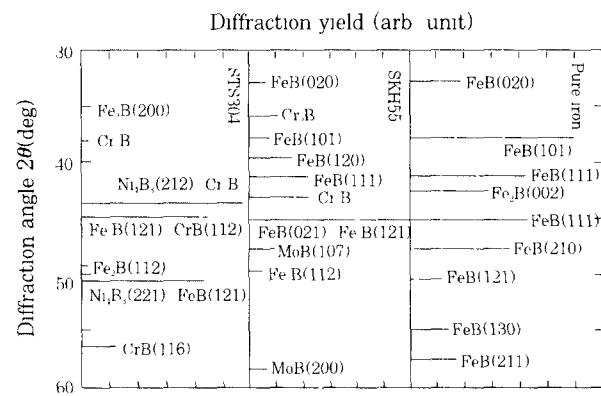


Fig. 3 XRD patterns of glow discharge boronized pure Fe, SKH 55 and STS 304 at 700℃ for 1h<sup>11)</sup>

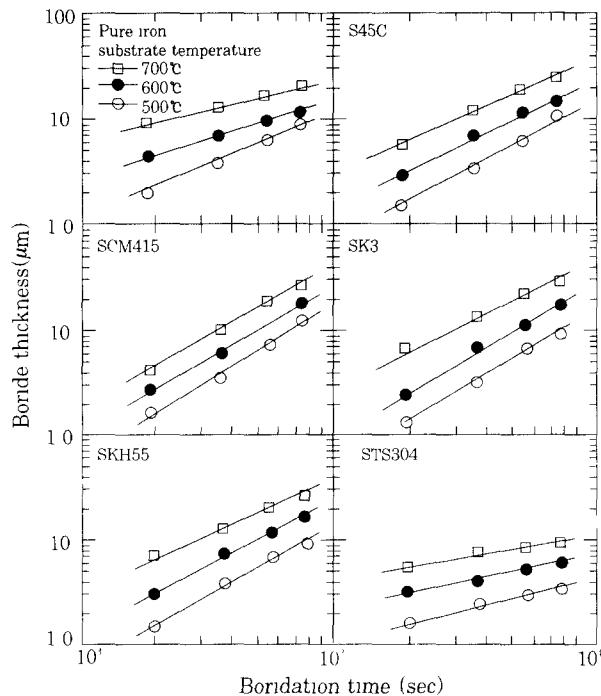


Fig. 4 Thickness of boride as a function of boronizing time for the substrate temperatures indicated<sup>11)</sup>

간에 비례함을 볼 수 있다 한편 보로나이징속도는 합금원소의 첨가량에 따라 달라지며, Mn의 첨가는 순철 및 합금강의 보로나이징속도를 감소시키는 반면, C는 보로나이징 속도를 증가시킨다.

Kawasaki 중공업에서는 플라즈마 보로나이징시 기체 보론원료의 단점을 극복하기 위하여 페이스트를 사용하였다. 글로우방전을 열원으로 보로나이징한 결과, 600~750°C에서  $B_2H_6$ 을 이용한 플라즈마 보로나이징법과 비교하여 수배의 두께를 갖는 경도 1000~1200kg/mm<sup>2</sup>의 보로나이징층을 얻었다. 또한 Yon 등<sup>12)</sup>도 비정질보론과 봉사를 혼합한 페이스트를 보론원료로 하여 동일한 방법으로 STD 61, STS 304 등의 강재를 보로나이징한 결과, 종래의 방법과 동일한 1400~2300kg/mm<sup>2</sup>의 경도를 가지며, 화합물층의 두께가 1.5배 증가하였음을 보고하였다.

이와같이 플라즈마 보로나이징기술은 국내는 물론 프랑스, 독일, 영국, 폴란드, 일본 및 러시아 등에서 활발히 연구되고 있으나 아직 실용화되지 못하고 있다. 보론원료는 ~10vol.%의  $BCl_3$ 과 ~0.7vol %의  $B_2H_6$ 가스가 주로 연구되고 있으며,  $B_2H_6$ 가스의 경우 독성과 폭발성이 있으며,  $BCl_3$ 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 회

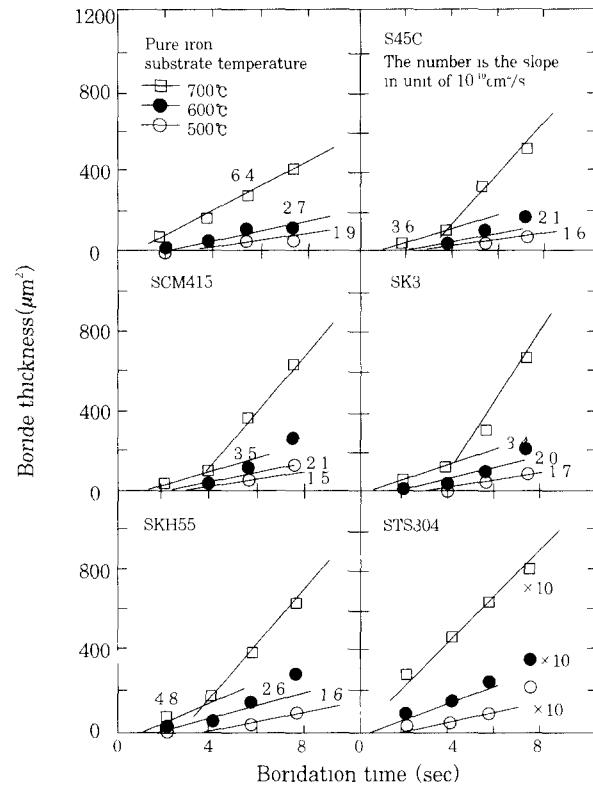


Fig. 5 The square of the boride thickness as a function of the substrate temperature and boronizing time. The numbers are the slopes of the straight lines<sup>11)</sup>.

석을 위해  $H_2$  및 Ar이 사용되고 있다.  $BCl_3$ 을 보론원료로 사용하는 경우 700°C 이상의 온도, 그리고  $B_2H_6$ 을 사용하여 600°C의 낮은 온도에서 저합금강을 만족스러운 수준으로 보로나이징할 수 있다.  $H_2$ 가스의 일부를 Ar으로 대체하여 방전전류의 감소를 막을 수는 있으나 소재의 가열에는 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 것이므로 이에 대한 응용을 알아보겠다. 다른 표면처리 방법과는 달리 보로나이징은 내마모, 내열응착, 내식, 경도 및 피로강도가 우수하며, Table 2<sup>13)</sup>와 같이 물리화학적 특성이 우수한 보론화합물층을 거의 모든 금속기지에 형성시킬 수 있다. 철강재료에 형성되는 보론화합물은 Fig. 6과 같이 FeB,  $Fe_2B$ 이며, 조직은 톱니형태를 나타낸다.  $Fe_2B$  화합물의 경우 인성이 우수하여 FeB/ $Fe_2B$ 비를 제한하는 경우가 있다<sup>14)</sup>.

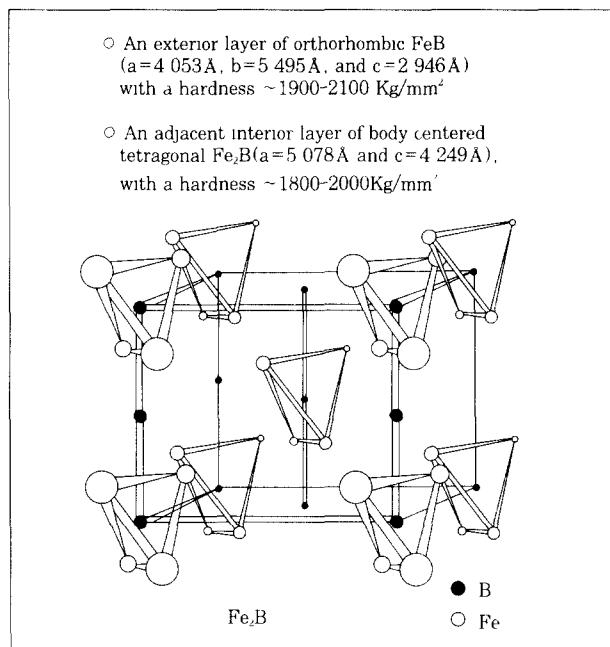


Fig. 6 Body-centered tetragonal unit cell of  $\text{Fe}_2\text{B}$ ; after Hume-Rothery<sup>14)</sup>.

그 한 예로 자동차에어컨용 컴프레서베인을 보로나이징하여 수명을 크게 향상시키고 있으며, 마모가 심한 베어링플레이트에 적용하여 제품수명을 대폭적으로 증가시키고 있다. 자동차부품에 구멍을 뚫는 것으로 강도와 인성이 높으며 마모에도 잘 견디어야 하는 편치에 보로나이징기술이 적용되고 있다. 그리고 매우 큰 동력을 전달하는 헬리컬기어에도 보로나이징기술이 활용되어 마찰속도가  $8\text{ m/s}$ 이상인 조건에서도 우수한 특성을 나타내었다.

화학산업에 사용되는 사이클론에도 보로나이징기술이 적용되며, 세라믹제품을 성형하는 금형에도 활용하

여 3배 이상 수명을 향상시키고 있다. 또한 나사, 텁, 밸브 등에도 보로나이징하여 200~300시간 사용하던 것을 6000~7000시간까지 제품수명을 향상시키고 있다. 그리고 커피 그라인더 디스크에도 보로나이징 기술이 적용되어 5배 이상 수명을 연장하고 있으며, 전문사진가가 사용하는 16mm 카메라 필름트랙도 내마모성을 높이기 위해 보로나이징한다. 컨베이어의 체인링크에도 보로나이징기술이 적용되는데 아직 연구 중이긴 하지만, 처리하지 않은 것에 비해 내마모 및 내식성이 뛰어난 것으로 밝혀지고 있다. 스테인리스강으로 제조된 볼밸브의 볼에도 보로나이징기술이 적용되고 있다.

그 외에 공구강으로 제작된 각종 다이캐스팅 금형, 압연롤, 프레스금형, 인발금형, 냉간 및 열간단조금형 및 공구 등에 보로나이징기술이 적용된다. 알루미늄, 아연, 티타늄합금 등의 용융비철금속 수송관과 부식이 심한 화학물질의 수송관, 그리고 엔진 타ペット 등에 적용된다. 초경합금으로 제작된 인발다이, 가이드 및 치수 측정기기 부품에도 보로나이징기술이 적용된다. Table 3은 지금까지 보로나이징기술이 적용되어 우수성이 입증된 금형을 비롯한 각종 기계부품의 예를 나타낸것이다<sup>15)</sup>.

#### 4.2 전기전자부품

Mo 및 W와이어에 B을 화학증착하여 NTC (negative temperature coefficient) thermister를 제조하기 위한 연구가 이루어지고 있다<sup>16, 17)</sup>. 종래의 산화물 thermister는 사용온도가  $300^\circ\text{C}$ 로 제한되었으나 B코팅된 Mo와이어 또는 판재는  $800^\circ\text{C}$ 까지 저항치 대수와 온도사이의 관계가 직선적이다.

Table 2. Properties of boron compounds

Boride	Hardness (HV)	Content of boron(wt%)	Density	Melting point(°C)	Thermal expansion coefficient ( $10^{-6}\text{deg}^{-1}$ )	Crystal structure
$\text{Fe}_2\text{B}$	1300~1700	8.3	1.39	1390	7.85	tetragonal
FeB	1800~2300	16.23	1.54	1540	23.0	orthorhombic
$\text{TiB}_2$	2900~3100	31.10	4.45	2920	4.6	hexagonal
$\text{ZrB}_2$	2000~2200	19.16	6.17	3040	5.9	hexagonal
$\text{HfB}_2$	2700~2900	10.8	10.5	3250	6.3	hexagonal
$\text{VB}_2$	2500~2700	29.8	5.28	2400	7.6	hexagonal
$\text{NbB}_2$	2300~2500	8.88	6.97	3000	8.0	hexagonal
$\text{TaB}_2$	2300~2500	10.67	12.7	3100	8.2	hexagonal
$\text{CrB}_2$	1900~2100	29.5	5.6	2200	10.5	hexagonal
$\alpha\text{MoB}$	2400~2600	10.1	8.3	2250	-	tetragonal
$\alpha\text{WB}$	2800~3000	5.56	15.3	2800	6.7	hexagonal

대기중 고온에서 광에너지를 열에너지로 전환하기 위한 태양열흡수체로 흑연에 코팅된 두께 15~30 $\mu\text{m}$ 의 ZrB<sub>2</sub> 및 TiB<sub>2</sub>층이 연구되고 있으며, 그중 ZrB<sub>2</sub>는 내

산화성이 가장 좋다 900 $^{\circ}\text{C}$ 의 ZrB<sub>2</sub> 코팅층의 광학성 질이 매우 우수하며, 태양전지의 박막전극으로 1~2 $\mu\text{m}$ 의 TiB<sub>2</sub> 코팅층이 사용될 가능성도 있다 또한 오디오

Table 3. Proven applications for borided ferrous materials

AISI	BS	DIN	Applications
1020	-	St37	Bushes bolts, nozzles conveyer tube, base plate, runner, blade, thread guides
1043	-	C15(Ck15)	Gear drive, pump shafts
	-	C45	Pins, guide rings, grinding disk, bolts
	-	St50-1	Casting inserts, nozzles, handles
1138	-	45S20	Shaft protection sleeves, mandrels
1042	-	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 Parts for textile machinery, mandrels, molds, sleeves
Gray and ductile cast iron			

의 마그네틱헤드에 보로나이징된 퍼밀로이가 사용되고 있다<sup>18~20)</sup>

#### 4.3 원자로부품

TiB<sub>2</sub> 및 화학증착된 B을 원자로의 1차 벽재료로 사용하기 위한 연구가 이루어져 화학증착된 TiB<sub>2</sub>가 열간 성형 B<sub>4</sub>C보다 좋은 것으로 나타났으며, 한편 수소 isotope trapping 관점에서는 VB<sub>2</sub> 코팅층이 B보다 좋았다. 그러나 VB<sub>2</sub> 코팅층은 열피로시험시 표면직하에서 용융현상이 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 가지고 있어 장차 크게 활용될 것으로 기대된다

현재 보로나이징방법은 가스법, 분말법, 염욕법, 유동상법 등 여러 방법이 개발되어 있으나 처리원료, 장치, 보로나이징특성 및 작업성측면에서 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 보존화합물층을 제조하여야 할 것이다.

### 참 고 문 헌

1. M. Booth, T. Farrll, and R. H. Johnson, Heat Treatment of Metals, V.2(1983), p.45
2. P A. Dearnley, T. Farrell, and T. Bell, J Materials for Energy Systems, V.8, No.2(1980), P 128
- 3 T Wierzchon, J Michalski, and T. Karpinski, in 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, V.38, No.2(1983), p.57
5. T. Wierzchon, P. Bielinski, Materials and Manufacturing Process V.10, No 2(1995), p.309.
6. P. Casadesus, C. Frantz, and M. Gantois, Met. Trans., V.10A, Nov.(1979), p.1739.
7. E. Filep, Sz. Farks, and Z. Kolozsvary, Surface Engineering, V.4, No.2(1988), p.155
8. K. S Nam, K H. Lee, and S. R. Lee, Surface and Coating Technology, V.98(1998), p.886
9. A. Grill, I. Finberg, and R. Avni, Materials Science and Engineering, V.78(1986), p 201.
10. A. Ravh, A. Inspektor, U Carmi, and R. Avni, Thin Solid Films, V 108, No.39(1983), p.45.
11. F Miyashita, K. Yokota, Surface and Coating Technology, V.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, 知りたい表面強化シャバソマツニスト社(1988), p.52
14. H. Kunst and O. Schaaber, HTM, V 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, V.36(1976), p.97.
17. G. F. Cirri, G. Fidanzati, Thin Solis Films, V.36(1976), p.487
18. E. Randich and D. D. Allred, Thin Solis Films, V.83(1981), p.393.
19. R C. Linton, Thin Solis Films, V.20(1974), p.17.
- 20 C. Feldman, F. G. Satkiewicz, J. Less Common Met. V.82(1981), p.183.
21. B L. Doyle and F. L.Vook, Thin Solis Films, V.63(1979), p.277.
22. K. L. Wilson and A. E. Pontau, Thin Solis Films, V.83(1981), p 73.
23. A. W. Mullendore, J. B. Whitely, and D M. Mattox, Thin Solis Films, V.83(1981), p 79.
24. R S. Plumb and W. A. Glaeser, Wear, V.46(1978), p.219.