

보로나이징(Boronizing)에 의한 에너지 및 원가절감

Energy Saving and Cost Down with Boronizing

E.S.K*서독 공학박사 FICHTL

번역: 김 성 완 (한국기계연구소)

1. 보로나이징이란?

보로나이징은 열에 의한 열화학처리방법의 (thermo-diffusion surface Treatment)의 일종으로 독일공업규격 DIN 17014에는 열화학적 처리에 의해서 강표면에 보론(boron)을 첨가시키는 작업으로 정의되어 있다. 열 에너지에 의해서 보론원자는 강표면의 금속격자로 확산되어 (그림 1참조)기재재료의 원자와 결합하여 여러가지 보론화합물(borides)을 형성한다. 가장 널리 사용되는 재료인 철의 경우 철보론화합물(Fe₂B)을 형성한다. 보론화합물은 보론이 내부로 확산되어 이루어지므로 그림 2와 같은 CVD, PVD및 전기도금등에서 생기는 코팅층과는 다르다.

2. 보로나이징 매체

보락스를 이용하는 액체보로나이징(전기분해 방식도 포

함)이나 가스보로나이징은 여러가지 단점이 있어 공업적으로 부적당하다. 그러나 활성보론탄화물(boron carbide)을 이용한 Ekabor Pack보로나이징은 공업적으로 널리 이용되고 있으며 보로나이징 매체로 사용되고 있는 종류는 표1에 나타내었다.

Ekdbor-1나 2는 정밀보로나이징 즉 치수변형을 엄격히 제어하여야 하는 경우 사용된다. 이 분말은 재사용 가능한데 이것은 앞서의 열처리 조건에 따라 약 20-25%정도 새로운 분말을 첨가하므로 항상 신선도를 유지할 수 있다.

Ekabor HM은 가장 강력한 보로나이징 효과를 갖고 있어 고합금강에 인성을 가진 탄화물을 만들거나 저합금강이 비합금강으로된 드릴의 처리에 사용된다.

대량생산부품이나 복잡한 형상의 부품은 그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이 Ekabor분말을 사용하거나 Paste를 이용하면 경제적으로 처리할 수 있다.

가장 최근 개발된 기술에 따르면 paste보로나이징은

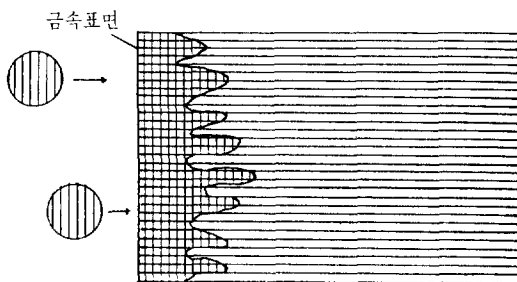


그림 1. 열화학처리시의 표면층의 형상(예. 보로나이징)

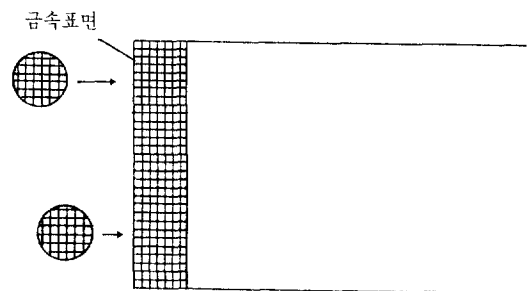


그림 2. C.V.D 및 PVD처리시의 표면층의 형상

표 1. 에카보 보로염

	Grain Size in μm	Compacted Density g/cm^3	Remarks :
Ekabor® 1	≤ 150	approx. 1.8	highest quality surface layer ; tends to bond together
Ekabor® 2	≤ 850	approx. 1.5	excellent surface layer ; simple unpacking of the part after treatment
Ekabor® 3	$\leq 1,400$	approx. 0.95	very good surface layer ; after treatment still good flowability of the powder
Ekabor® HM	≤ 150	approx. 0.95-1.50	for hard metal, small bore sizes and thick boride layers ; very good surface layers
Ekabor®-Paste		approx. 1.90	applicable universally ; immersion, brushing, sprayin(inert gas necessary)
Ekabor® WB	200-400	approx. 0.95	destined for boronizing in a fluidized bed in oxygen free gas atmospheres
Ekrit	≤ 420	approx. 1.55	cover material ; prevents oxygen penetration during boronizing with solid boronizing agents

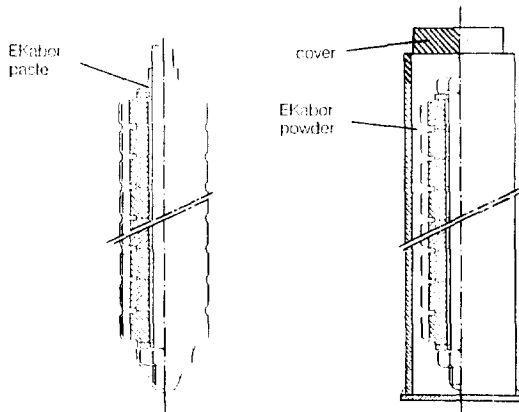


그림 3. 국부보로나이징 방법

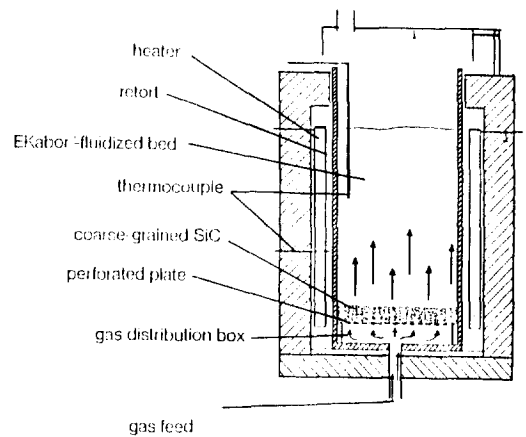


그림 4. 유동상로에서 보로나이징법

보호성가스 분위기에서 처리해야 한다. 로내의 공기를 뺀 다음 불활성가스를 충전시켜 보로나이징을 하면 매우 효과적으로 처리된다. 사용가스의 특성에 따라 보로나이징 효과는 크게 차이가 있다.

당사의 경험으로 Ar가스를 사용하는 것이 가장 좋다. 그리고 분해 암모니아 가스나 생성가스 또는 질소가스도 사용할 수 있다. 그러나 흡열성가스나 CO를 포함하는 가스는 사용할 수 없다.

Ekabor WB는 유동상로에서의 보로나이징을 위하여 개발된 보로나이징매체이다. 유동상로에서 보로나이징 처리하는 것은 다음과 같은 특징이다(참고 그림 4).

- 처리온도까지의 빠른 승온과 처리품을 직접 냉각시킬 수 있어 처리시간을 크게 단축시킬 수 있다.

- 빨리 움직이고 있는 입자와 보로나이징되는 부품사이의 높은 열전달 속도 때문에 온도분포가 균일하다.

- 부품을 임의로 장입하거나 빼낼 수 있어 연속 자동화가 가능하다.

- 보로나이징 처리후 직접 부품을 냉각시킬 수 있어 종래 보로나이징 시킨 후 다시 열처리를 시켜야 하는 재열처리과정을 피할 수 있어 시간은 더욱 줄일 수 있다.

- 대량 생산 부품에 있어 시간과 energy원가를 절감할 수 있다.

3. 보라이트층의 특성

3.1 경도

철강재료의 보로나이드층의 Vickers(HV)나 Knoop경도(HK 0.025)는 산화알루미늄의 경도값 범위인 1800~2100정도가 된다. 고합금강에서 경도값은 2400(HK, 0.025)까지 얻을 수 있다(316 SUS).

미소 경도시험은 표면에 수직으로 연마상태 또는 부식상태에서 측정할 수 있고 표면층이 두꺼울때는 단면에서도 측정가능하다. Knoop와 Vickers시험의 경우 측정하중이 커지면 보라이드층에 균열이 생기거나 스프링이 생기므로 정확한 값을 얻을 수 없다. Brinell이나 Rockwell시험 방법은 보라이드층의 경도측정에는 부적당하다. 그 이유는 이러한 시험 방법은 Fe₂B보분화합물층의 파괴와 기지를 변형시키기 때문이다.

그림 5는 SCM 4의 동적고온 경도값을 보이고 있는데 다른 처리 방법에 비해 보로나이징 처리가 훨씬 높은값을 보이고 있다.

3.2, abrasive내마모성

보로나이징층은 abrasive마모에 대한 내마모성은 대단히

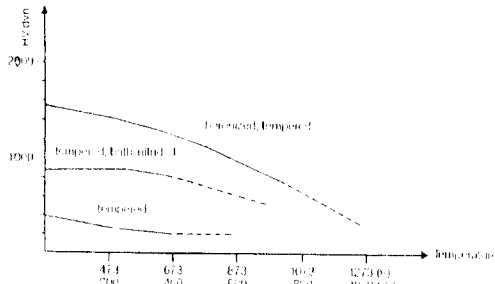


그림 5. AISI 4142강의 고온동적경도

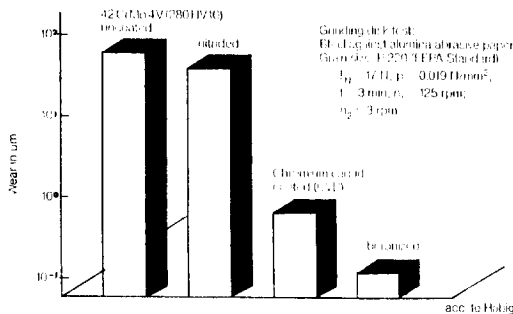


그림 6. AISI 4142강의 표면코팅방법에 따른 금형 마모특성 비교

우수하다. 그림 6은 AISI 4142(SCM 4)를 여러가지 열처리시킨 후 마모시험결과를 나타낸 것이다. 여기서 보로나이징 처리한 시편의 마모는 극히 작음을 알 수 있다.

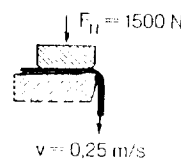
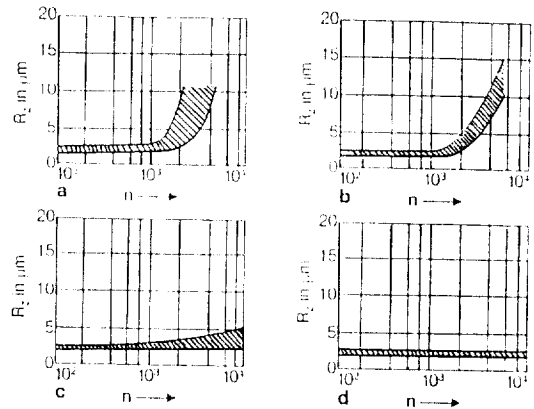
3.3. adhesive내마모성

보로나이징 adhesive마모에 대한 저항성도 좋다. 그림 7에 이러한 adhesive 내마모성을 deep drawing한 시험결과로 나타내었다. drawing으로 뽑은 알루미늄컵의 표면품질은 공구를 오래 사용할수록 더 좋아지는 것으로 나타났다.

3.4 내식성

보로나이징은 그림 8에서와 같이 저합금 재료의 무산화성산(non oxidizing acid)에 대한 저항성을 증가시킨다. 또 광불성 산성용액에서도 우수한 내식성이 있었고 보로나이징된 오스테나이트강은 염산에 대해 놀라운 정도로 우수한 내식성을 보인다. 따라서 보로나이징은 내식성을 요구하는데 널리 사용하고 있다.

그림 9는 보로나이징한 것의 SEM 조직으로 철-보라이드결정(Fe₂B)이 이빨 모양으로 철계기지위에 약 120 μm 성장되어 있음을 알 수 있다 (18%염산에서 수시간동안 끓이면서 부식시켜 얻은 조직임).



a Hard-chrome plated
b Vanadium coated
c Titanium carbide coated
d Boronized
acc. to Woska

그림 7. 여러가지 코팅층의 인발가공 회수에 따른 표면 특성 변화

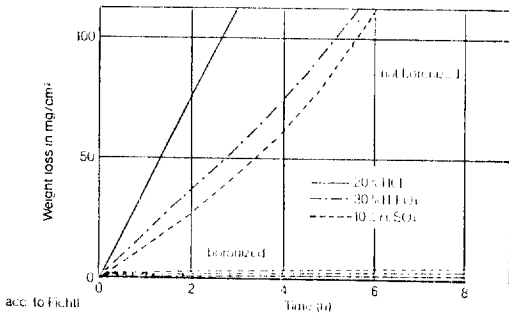


그림 8. 무산화성산 속에서 내식성 비교

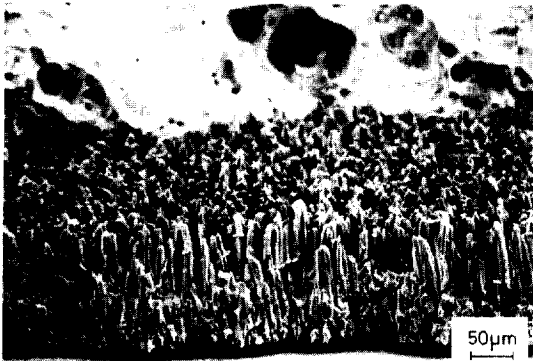


그림 9. Fe₂B 결정의 형상



그림 10. 연강에 생성된 320 µm 단상의 Fe₂B층

4. 보로나이징처리에 적합한 재료

다음의 재료는 일반적으로 보로나이징처리에 적합한 것들이다. 구조용강, 표면경화한 것, 소려된강 그리고 수강 및 내식강 등이다. 또 Armco강, 회수철, 구상흑연주철, 철소결제품도 보로나이징 처리가능하다. 금속에 보로나이징 처리를 적용한 예는 표 II (1+2)에 나타낸 바와 같다.

표면만 경화시켜야 되는 부품의 경우 값싸고 가공비가 많이드는 고탍강을 사용할 필요없이 많은 경우에 저합강을 보로나이징하여 사용할 수 있다.

그림10은 Fe₂B층을 약 300µm 성장시킨 연강의 조직이다. 보로이드층의 이러한 형태는 abrasive마모를 받는 부품에 적합하다.

공구강(X210 CrW12/AISI D6)을 Ekabor2로 920°C에서 4시간 동안 보로나이징 하게 되면 그림 11에서와 같이 약 50µm의 보로이드층을 얻을 수 있다.

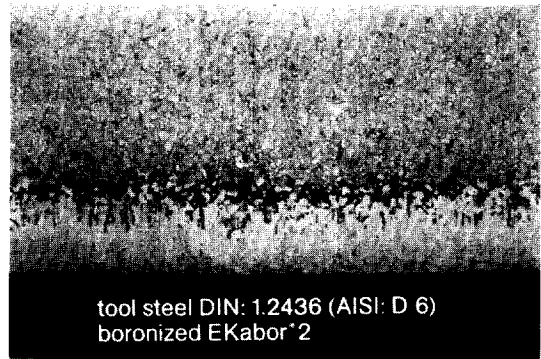


그림 11. 공구강에 생긴 보로나이징층

화학공장의 실비중 abrasive와 부식마모 및 corrosive wear받는 부품은 AISI 316Ti스테인레스강을 보로나이징하여 널리 사용된다.

그림 12에서 a)는 보로나이징만에 의해서 형성된 Fe₂B와 FeB로 2상으로 구성된 2중층이다. 이러한 층은 안정하지 않기 때문에 그림 12의 b)와 같이 확산소둔에

표 2. 보로나이징이 응용되는 재료 및 사용부품

Material Nos.	DIN Designations	AISI	Applications
1.0037	St 37		Pins of pinned disk mills, bushes, bolts, nozzles, pipe bends conveyor tubes, baffle plates, runners, base plates, blades, thread guides
1.0401 (1.1141)	C 15 (Ck 15)	C 1020	gear drives, pump shafts
1.0503	C 45	C 1043	pins, guide rings, grinding disks, bolts
1.0052	St 50-1		casting inserts nozzles, handles
1.0727	45 S 20	C 1138	shaft protection sleeves, mandrels
1.1191	Ck 45	C 1042	swirl elements, nozzles, rollers, bolts
1.1730	C 45 W 3		gate plates
1.1740	C 60 W 3	W 1	clamping chucks, guide bars
1.2080	X 210 Cr 12	D 3	bushes, press tools, plates, mandrels, punches, dies
1.2210	115 Cr V 3	C 2	drawing dies, ejectors, guides, insert pins
1.2311	40 cr Mn Mo 7		gate plates, bending dies
1.2343	X 38 CrMoV 51	H 11	plungers, injection cylinders, sprue
1.2344	X 40 CrMoV 51	H 13	orifices, ingot moulds, upper and lower dies and matrices for hot forming, disks
1.2365	X 32 CrMoV 33	H 10	injection moulding dies, fillers, upper and lower dies and matrices for hot forming
1.2379	X 155 CrV Mo 121	D 2	threaded rollers, shaping and pressing rollers, pressing dies and matrices
1.2419	105 WCr 6		engraving rollers
1.2436	X 210 CrW 12	D 6	straightening rollers
1.2550	60 WCrV 7	S 1	press and drawing matrices, mandrels, liners, dies, necking rings
1.2601	X 165 CrMoV 12	D 2	drawing dies, rollers for cold mills
1.2714	56 NiCrMoV 7	L 6	extrusion dies, bolts, casting inserts, forging dies
1.2767	X 45 NiCrMo 4		embossing die, pressure and pad and die
1.2842	90 MnCrV 8	O 2	moulds, bending dies, press tools, engraving rollers, bushes, drawing dies, guide bars, disks, piercing punches
1.3505 (2067)	100 Cr 6		balls, rollers, guide bars, guides
1.3912	Ni 36		parts for non-ferrous metal casting equipment
1.3947	X 50 CrMnNiV 229		parts for unmagnetizable tools-heat-treatable
1.4006	X 10 Cr 13	410	valve components, fittings
1.4034	X 40 Cr 13	420	valve components, plunger rods, fittings, guides
1.4122	X 35 CrMo 17		shafts, spindles, valves
1.4300	X 12 CrNi 188	302	screw cases and bushes
1.4401	X 5 CrNiMo 1810	316	perforated screens, slotted hole screens, parts for the textile and rubber industry
1.4410	GX 10 CrNiMo 189		valve plugs, parts for the textile and chemical industry
1.4541	X 10 CrNiTi 189	321	rings, conveyor jets, screw cases, parts for the chemical industry
1.4571	X 10 CrNiMoTi 1810	316 Ti	
1.6580	30 CrNiMo 8		rollers, heat-treatable machine components
1.6587	17 CrNiMo 6	4317	bevel gears, screw and wheel gears, shafts, chain components
1.7131	16 MnCr 5	5115	helical gear wheels, guide bars
1.7147	20 MnCr 5		
1.7225	42 CrMo 4	4140	press tools, extruder screws, rollers, extruder barrels and cylinders, plungers, rings, guides
1.7228	50 CrMo 4	4150	non return valves, dies
1.7707	30 CrMoV 9		extruder dies, disks, cylinders, bushings, nozzle base plates
1.8159	50 CrV 4 Gray cast iron, Nodular (graphite) cast iron	6152	thrust plates, clamping devices, valve springs, spring contact strip Parts for textile machinery, mandrels, moulds, sleeves

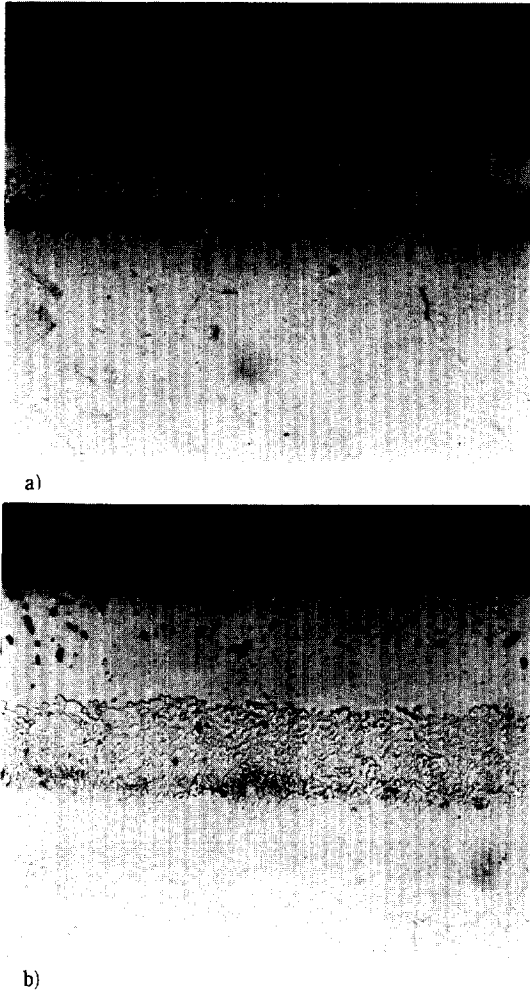


그림 12. AISI 316Ti 내식강의 보로나이징층 (a: 보로나이징처리안된 것 b: 보로나이징 및 확산처리된 것

의해서 Fe_2B 단층으로 바꾸어야 한다. 단일 상으로 Fe_2B 는 매우 안정하고 약간의 탄성을 띠게 된다.

그러나 질화용강 34Cr, Al, Ni7(재료 No, 1, 8550)과 같은 Al함유 합금강은 보로나이징에 적합치 않다. 또 Si의 함량이 0.5wt% 이상이 되는 강은 두꺼운 보라이드층을 얻는데는 적합하지 않다.

Al과 Si은 둘다 보론의 확산에 의해서 이동하여 확산층의 Fe_2B 층 아래로 모여서 ferrite를 형성시켜 극히 경한 보라이드층이 원래 기지재료보다 더 연한 층에서 걸려 있는 것과 같다.

만약 고면압을 받게되면 소위 "egg-shell"효과가 일어

난다. 극히 단단하고 두께가 두꺼우며 상대적으로 취성을 나타내는 보라이드층은 압력을 받아 그힘은 연성을 가진 중간층으로 전달되고 결과적으로 파괴된다.

Co와 Ni과 같은 금속들과 Co와 Ni를 함유하는 WC 기지도 보로나이징할 수 있다. 그러나 지금까지 얻어진 결과에 의하면 결합금속의 농도가 체적분율 6%이상이면 경한 금속만에 처리하는 것이 더 유리하다.

Cu는 보로나이징이 되지 않는다. 따라서 보로나이징하지 말아야 될 부분은 얇게 제작된 동판으로 포면을 덮어 사용하면 효과적이다.

기지 재료에 따라서 차이가 있지만 일반적으로 보로나이징 온도는 $800\sim 1050^{\circ}C$ 사이이다. 그러나 회주철과 WC는 예외이다. 회주철에서 보로나이징 온도는 회주철에 포함된 phosphide eutectic (steadite)이 $950^{\circ}C$ 에서 녹기때문에 $850\sim 880^{\circ}C$ 보다 높은 온도에서는 처리할 수 없다. 그 이유는 공정조적이 파괴되면 표면이 변화할 염려가 있다.

텅스텐과 다른 탄화물은 최대 $900^{\circ}C$ 에서 보로나이징할 수 있다. 온도가 더 높게되면 기지 금속이 보로나이징 될 뿐만 아니라 W의 변화가 일어나고 만약 Ti이나 Ta탄화물이 존재하게 되면 각각 보라이드가 석출될 수 있다.

$950^{\circ}C$ 이상에서 Cu는 Ekabor와 반응하여 공정조성의 형성되어 용융되기 시작한다. 따라서 동으로 침분방지 처리된 부품의 보로나이징 온도는 $930^{\circ}C$ 를 초과하지 못한다.

보로나이징처리 시간은 15분(예를 들면 drum형태 retort로에서 작은 부품을 처리할 때)에서 30시간(심하게 침식을 받는 부품)사이이다.

일반적으로 주로 사용되는 보로나이징 처리 시간은 1~8시간 정도이다. 가능하면 저온에서 장시간 처리하여 부품에 과부하를 주는것 보다 고온에서 단시간 처리하는 것이 더 바람직하다.

보로나이징 효과에 주로 영향을 주는 것으로 기지재료의 조성, 보로나이징온도 및 시간외에 가열속도(특별히 $700\sim 800^{\circ}C$ 범위)는 매우 중요하다. 보론원자의 확산속도는 $800^{\circ}C$ 이상되어야 비로서 기술적으로 또 실용적인 보라이드층을 생성하기에 적합하다. 반면 이미 $700^{\circ}C$ 부터 활성 보론의 연속적인 공급은 열화학적 반응에 의하여 이루어진다. 그러므로 $700\sim 800^{\circ}C$ 온도 범위를 급가열에 의하여 빨리 통과시키지 않으면 보론은 표면

에 쌓여서 가열되는 동안 이미 FeB상이 형성된다. 경험 상 이러한 층은 보로나이징이 후처리에 의해 제거될 수 없다. 이 FeB상은 보라이드 층이 두꺼울때의 문제를 일으킨다.

보로나이징분말은 열전도도가 매우 나쁘므로 너무 많은 양의 분말을 쓰지 않도록 해야한다. Paste나 유동상 보로나이징 처리는 그러한 경우에 매우 유리하다.

보라이드층의 열전도계수는 보통 철합금과 강에서 약 14X10⁻⁷이고 보로나이징후 온탕, 공기, 기름, Polymer용액에서 소입경화처리 한후 tempering을 하면 내부경도를 올리는 것도 가능하다. 그러므로 두께 120 μm 까지의 보라이드층의 tempering은 Crack의 생성없이 할 수 있으며, 보호성 가스인 불활성분위기, 진공 혹은 중성염에서 수행된다.

만약 시편크기에 보로나이징과 오스테나이징 시간이 같다면 고체 보로나이징 agent (Ekabor 2나 3)나 Ekabor paste 사용하여 보로나이징과 오스테나이징을 동시에 행한다. 이러한 조합된 처리를 위하여 유동상에 의한 보로나이징이 특히 적당하다.

5. 적용예

보로나이징된 표면은 그림 7에서 보여진 것처럼 cold welding에 의한 adhesive wear는 발생되지 않는다. 그러므로 그림 13과 같은 chip의 발생이 없는 shaping tool에 보로나이징시킨 결과 그 수명은 크게 증가되었다. 이것은 표면이 오랫동안 원래의 상태로 유지되기 때문에 공구의 수명이 향상될 뿐만 아니라 생산되는 부품의 표면 품질도 또한 양호하게 유지되기 때문에 공구의 수명은 향상된다.

그림 14에서 처럼 processing mineral이나 glassfibre 처리용 플라스틱용 압출 screw의 수명은 원래 200~300 시간 정도인데 보로나이징 처리로 6,000~7,000 시간으로 그 수명을 향상시킬 수 있다. 이것은 20~35 배정도 수명이 향상된 것이다. 압출 tip, 압출 cylinders와 nonreturn valve도 역시 보로나이징에 의해 성능이 향상된다.

그림15에서 처럼 ball valve의 boronizing처리하면 adhesive wear와 부식을 효과적으로 예방할 수 있다.

서독에서 대규모 보로나이징 응용은 첫번째는 고효율 내부연소엔진(Daimler Benz)의 부품에 적용되었다. 그

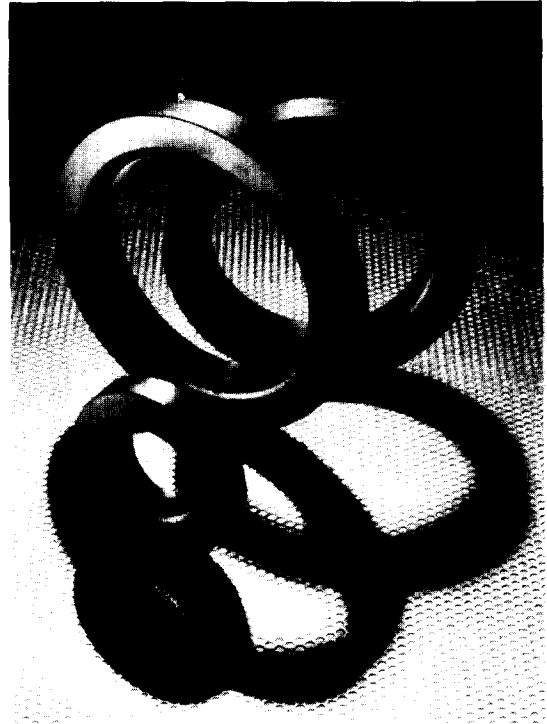


그림 13. 프레스공구

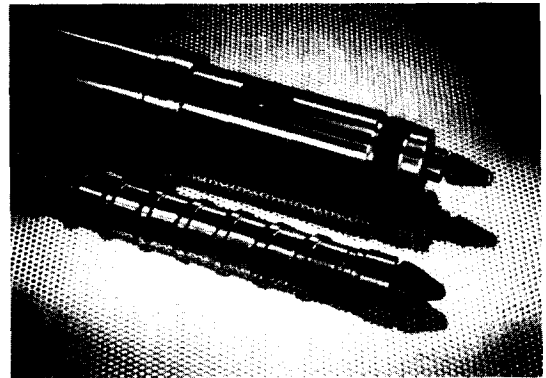


그림 14. 사출기스큐류

이후 Volkswagen과 Audi자동차의 디젤엔진중 그림16과 같은 Oil Pump의 drive gear를 보로나이징하여 큰 효과를 거두었다. (Ekabor1/920℃ 1.5시간)이 기어는 110℃의 각도로 서로 다르게 자리잡고 있다. 이빨의 flank charge는 수직 drive gear보다 상당히 높다. 보로나이징과 42Cr Mo4의 quenching강 (HRC 52-55)은

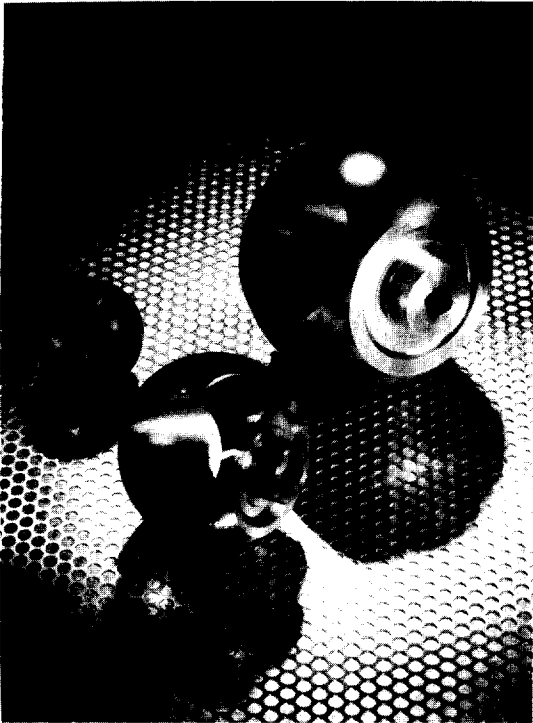


그림 15. 볼밸브용 볼

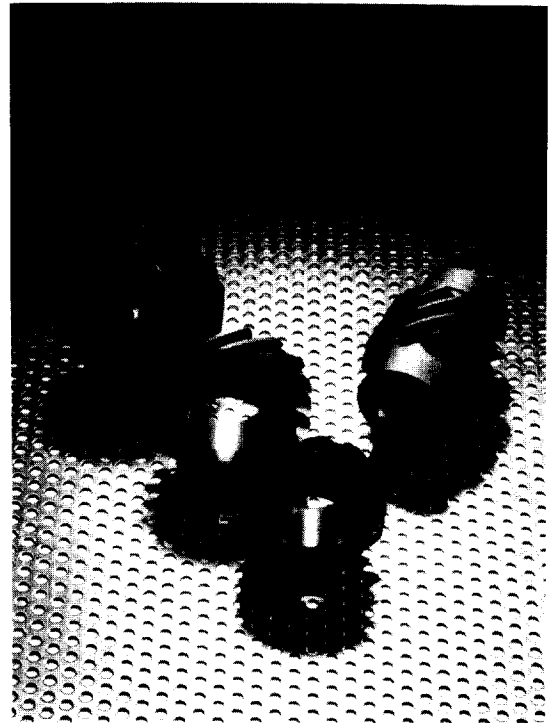


그림 16. 디젤엔진용 오일펌프의 드라이브기어

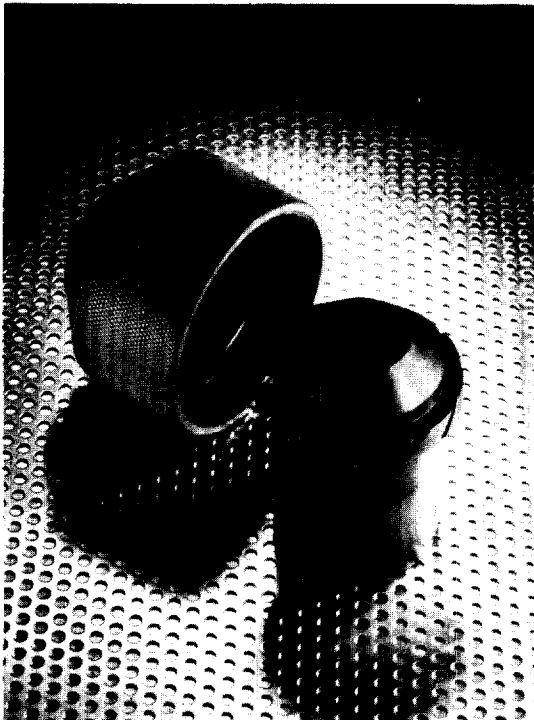


그림 17. 오일버너용 노즐과 스월부품

이러한 심한 adhesive wear에 대해서도 우수한 저항성을 보인다. 또한 보로나이징된 drive gear는 모든 BMW엔진의 부품으로 사용된다.

Oil firing의 사용과 액체 화공 폐기물의 처분을 위하여 화학공장의 그림 17에서와 같은 Burner nozzle, Swirl element와 injector tops에 보로나이징시켰다. 이러한 공정에서는 가열된 기름, 증기 혹은 폐기물은 8bar의 압력으로 nozzle를 통과하여 소각한다. 이러한 경우 대부분의 부품은 S45C로 만들어져 있는데 Ekabor 2로 900°C에서 6시간동안 보로나이징 시키면 예전에 만들어진 부품보다 2~3배 수명의 향상된다. hydrogen cyanide를 함유하고 있는 액체의 폐기물과 같이 타지 특별한 경우에 AISI 316Ti의 재료를 사용하는 것이 필요하다. 이것은 Ekabor 2로 850°C에서 6시간 보로나이징시키면 수명이 2~3배 증가된다.

그림 18은 같은 brown coal briquette 수송용 벨트의 수명은 상당히 연장시킬 수 있다. 이러한 부품은 수명이 약 10배까지 향상되나 이것은 벨트가 아직까지 사용

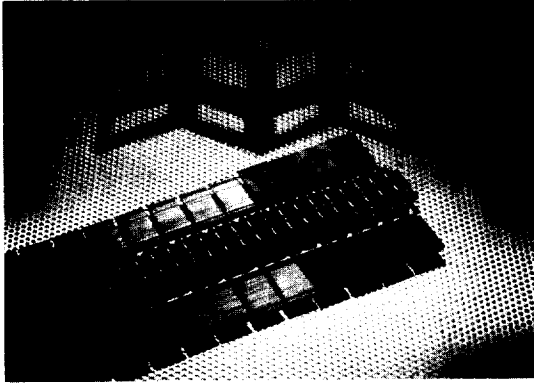


그림 18. 광산용 수송장비 체인

되고 있기 때문에 그 수명은 더 길어질 것으로 예상된다.

6. 결 언

보로나이드층의 특성에 대한 고찰, 보로나이징 기술과 산업현장에서 성공적인 적용예등에 대해서 설명하였다. 보로나이징기술은 최근 표면경화 기술의 하나로 자리를 굳힐만큼 기술이 성장되었다. 보로나이징 처리는 abrasive나 adhesive wear를 심하게 받는 경우에 특히 유효하다 하겠다.