

## 최신 질화기술

### The Newest Nitriding Technique

김 한 군

부산공업대학 금속공학과

#### 1. 서 론

강의 질화법이 개발된 것은 1920년 독일의 Fry에 의하여 암모니아 가스중에서 강을 질화시킨 것이 최초로 비교적 오래된 방법에 속한다. 한편 최근에 사용이 증가하고 있는 이온질화법의 경우에도 이것이 개발된 시기는 비교적 오래된 방법으로서, 1932년 독일의 Berghause가 개발하여 특허를 받은, 질소가스 또는 암모니아 가스를 이용하여 개발한 것이 시초이다. 처음에는 이 방법을 주로 그로우 방전질화라고 불렀으나, 현재에는 이온질화 혹은 플라즈마 질화라고 불리어지는 것이 일반적이다. 개발된 후 처음 수년동안 이 방법은 산업적인 규모로 그렇게 광범위하게 사용되지는 못하였는데, 그 이유는 이러한 방법이 정확히 사용되기 위하여 필수적인 기술적인 다양성과 비교적 고가인 시설비등의 문제가 해결되지 못하였기 때문이었다.

1960년대 중반부터 그로우 방전현상을 이용한 질화시설이 활발하게 이용되기 시작하고 있는데, 최근에는 그동안 비교적 많은 연구가 이루어져 몇 가지 기술적인 문제점이 보완되면서 이 방법에 대한 인기가 날로 고조되어 가고 있다.

앞으로 무공해 열처리법으로 발전이 기대되고 있는 이온질화는 플라즈마 방전을 이용한 재래식 질화를 발전시킨 한 가지 방법이라 생각할 수 있다. 진공속에서 고압의 전기에너지는 플라즈마를 형성하게 되며, 이것을 통해 질소 이온이 가속되어 피처리재상에 충돌한다. 이러한 이온충돌은 피처리재를 가열시키고, 표면을 청정하게 하며 활성이 있는 질소를 생성시키게 된다. 공정상 야금학적 다양성으로 인하여 탁월한 칫수제어와 표면 마무리상태를 유지할 수 있게 한다. 이온질화는 일

반적인 질화법에서 보다 낮은 온도에서 처리하며, 백층 성분과 백층두께 조절이 용이하며, 내피로성을 증가시키는 동시에 자동화가 용이한 것등의 많은 특징이 있기 때문에 앞으로 실용적인 측면에서 많은 이용이 기대되고 있는 방법이다. 따라서 본 기술해설에서는 점차 심각해지고 있는 공해문제를 고려할 때 여러가지 질화처리법 중 무공해작업이 용이한 이온질화에 대하여 중점적으로 해설하고자 한다.

#### 2. 이온질화의 원리

저압의 가스를 함유한 진공용기속의 두 전극 사이에 충분히 높은 전압을 걸게되면, 전류가 흐르면서 빛이 방출하게 된다. 형광등이나 네온램프 같은 것은 이러한 가스방전 튜브에서 빛을 방출하는 대표적인 보기에 속한다. 이온질화에서 피처리 부품은 직류 전원의  $\ominus$ 극에 연결되는 음극으로 사용된다. 내부의 금속제 진공용기는 양극으로 사용되며 전극 사이의 전압강하는 전극 사이전 구역에서 직선적으로 일어나지 않는다. 음극근방에서 급격한 전압강하가 일어나는데, 이것을 음극폴(cathode fall)이라 부르며, 상당량의 음극근방의 방전 에너지를 수용하게 되는데, 여기서 그로우층이나 그로우시임(glow seam)이 음극표면을 둘러싸고 있는 것이 관찰된다.

음극 피처리재 근방의 방전층 일부는 전자와 양이온의 플라즈마로 되어 있다. 양이온은 음극쪽으로 작용하는 전장에 의해서 가속되며, 이와 비슷하게 전자는 양극쪽으로 이동하게 된다. 피처리재에 양이온이 충돌하여 열을 발생시키고, 피처리재 표면에서 원자가 방출되

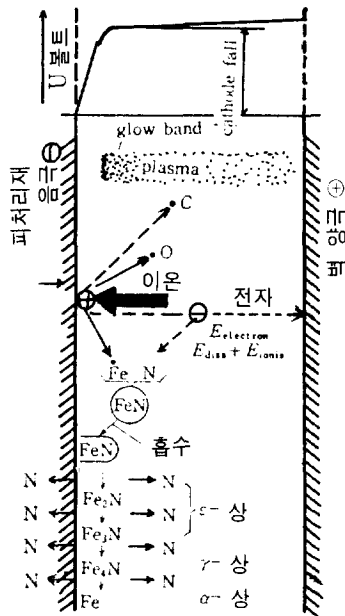


그림 1. 이온질화의 원리

어 표면을 청정화시킨다. 이러한 이온의 충돌에 의한 표면층 원자의 제거과정을 스파터링(sputtering)이라 부른다. 중성적인 2원자 질소분자와 전자의 충돌에 의하여 질화에 필요한 이온상태 혹은 활성이 있는 단원자 질소를 생성시키게 된다.

그림 1은 이온질화의 원리를 표시하는 것으로, 1-10torr의 저압 질소가스와 수소가스의 혼합가스중에서 피처리재와 로재와의 사이에 직류 전압을 걸면 그로우 방전이 발생함과 동시에 가스중에 이온이 발생한다. 이온은 음극에 충돌하여 열에너지로 변하며 피처리재를 가열하는 한편, 스파터링에 의하여 표면에서 비산된 철 원자가 원자상의 질소와 결합하여 FeN로 되어 피처리재 표면에 흡착하므로써, 고온과 이온충격에 의하여 저위의 질화물을 분해하여 질소를 방출하며, 일부는 철중에 흡수하고 일부는 플라즈마에 복귀하여 질화를 촉진한다.

### 3. 각종 질화법의 비교

이온질화는 반복된 야금학적 결과를 초래하며 질화층

의 제어가 용이한데, 이러한 질화층의 제어에 의하여 우수한 내피로성, 내마모성 및 경화층에 연성이 부여된다. 더욱이 공정자체가 고도의 칫수 안정을 얻을 수 있게 되어 있고, 처리후 2차작업이 불필요하다는 것, 저온저압이 가능하며 표면상태를 양호하게 유지할 수 있다는 것 등의 특징이 있는데, 이러한 이온질화의 특징을 요약하면 다음과 같다.

- 1) 질소가스 단독으로 질화가 이루어지므로 무공해 조업이 된다.
- 2) 질소 포텐셜이 높아서 질화층의 생성이 단시간에 이루어진다.
- 3) 그로우 방전으로 인하여 가열이 일어나기 때문에 특별한 가열장치를 필요로 하지 않는다.
- 4) 피처리재만을 가열하기 때문에 전력소비가 적고, 런닝 코스트가 낮다.
- 5) 간단한 방법에 의하여 질화방지가 가능하므로 국부적 질화가 용이하다.
- 6) 질화층을 최상의 표면상태로 유지하기 용이하다.
- 7) 350-590°C 전후의 온도에서 처리되기 때문에 열변형이 적다.
- 8) 처리후의 표면상태가 깨끗하고, 2차 가공이나 후처리의 필요성이 적다.
- 9) 길이가 긴 형상이나 중량이 큰 제품에도 처리가 가능하다.
- 10) 화재 및 폭발의 위험성이 없다.

이상의 이온질화의 일반적인 특징이지만 질소가스와 함께 프로판, 부탄, 경우에 따라서는 부탄등과 혼합하여 사용하면 연질화도 가능하다. 그러나 이온질화의 결점으로서의 경비가 많이 소모된다는 것과, 전기적 연결을 위한 정확한 고정장치가 필요하며, 다른 단시간에 이루어지는 침질탄화처리에서 보다는 장시간의 처리시간이 필요하며 탄소강에 대한 켈칭을 실시하기 어렵다는 것 등이 있다.

이온질화법과 종래의 몇 가지 많이 사용되고 있는 질화법에 대하여 표 1에 상호 비교하여 나타내며, 그림 2는 이온질화한 강과 가스질화한 강의 피로강도의 차이를 상호 비교하여 나타낸 것이다.

### 4. 공정

이온질화시 사용되는 가스는 일반적으로 수소와 질소

표 1. 각종 질화법의 비교

		이온질화법	염욕질화법	가스연질화법	가스질화법
질화원리		진공로내에서 그로우방 전을 일으켜, N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> 및 그외의 가스단독 혹은 혼합가스분위기에서 질소를 확산시킨다. 암모니아가스의 경우 분해반응은 2 NH <sub>3</sub> → N <sub>2</sub> + 3 H <sub>2</sub>	XCN, XCNO, X <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (X는 알칼리금속) 용액에서의 반응에 의하여 N, C가 확산된다. 예를 들면 2 XCN + O <sub>2</sub> → 2 XCNO 2 XCNO → CO + 2 N + X <sub>2</sub> 2 CO → C + CO <sub>2</sub>	RX가스 50%, NH <sub>3</sub> 가스 50%의 분위기중에서 N와 C를 강에 확산시킨다. 2 NH <sub>3</sub> → 2 N + 3 H <sub>2</sub> 2 CO → C + CO <sub>2</sub>	NH <sub>3</sub> 가스분위기중에서 N를 확산시켜 질소와 친화력이 강한 원소와 질화물을 형성시킨다. 2 NH <sub>3</sub> → 2 N + 3 H <sub>2</sub>
적용강종		전 강 종	전 강 종	전 강 종	질 화 강
처리조건	온도	350-570°C (일반)	560-580°C	560-580°C	500-540°C
	열원	방전현상에 의한 자열	외부전기 가열	외부전기 가열	외부전기 가열
처리시간	시간	15분~20시간 (일반)	15분~3시간 (일반)	15분~6시간 (일반)	40~100시간 (일반)
	질화제	N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> , 침탄성 단독 혹은 혼합가스	XCN, XCNO (X는 알칼리금속)	RX가스, NH <sub>3</sub> 가스	NH <sub>3</sub> 가스
변형	부분질화	대단히 용이함	어려움	어려움	어려움
	변형	극소	작음	비교적 적음	약간 있음
처리후 세정		불필요	필요함	필요함	불필요
공해	배수, 기름처리	불필요	필요함	필요함	불필요
	유해, 유독물질	전혀없음	케임	연소가스	연소가스
작업환경		대단히 좋음	중지않음	보통	보통
최외곽층의 단상화		γ', ε의 단상화 가능	불가능	불가능	불가능
연비	소량	(1) : 극소	(2) : 보통	(1) : 많음	(1) : 많음
	전력	중간정도	많음	많음	많음

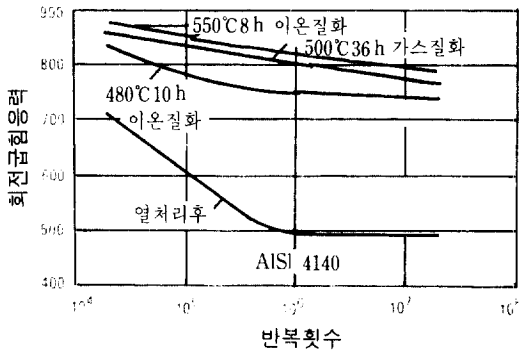


그림 2. 피로강도에 미치는 영향

의 혼합가스가 사용되는 경우가 많다. 피처리재의 이온질화후의 조직 특성상 탄소를 첨가해야할 필요가 있을 경우에는 베탄을 첨가하기도 한다. 수소는 세정을 목적으로 사용하거나, 그로우를 이용하여 질화하지 않고 가열만을 목적으로 할 때 사용된다. 그로우 작업중 가스압력은 30-400Pa (0.3-4m bar, 0.2-3 torr)범위로 조절한다.

이온질화과정을 몇 가지 단계로 나누어 보면 다음과 같다. a) 예비세정, b) 피처리재의 고정, c) 진공펌프 작동, d) 이온충돌 (ion bombardment)에 의한 세정, e) 질화, f) 냉각, g) 검사.

이온질화 시킬때 피처리재는 미리 깨끗이 세정하여야 한다. 소량의 기름이나 녹, 이물질등이 있어도 작업시간을 대단히 지연시키는 결과를 초래한다. 기름을 제거하기 위하여 증기탈지를 실시하기도 하는데, 움푹 들어간 형상을 갖는 피처리재는 완전히 세정하기가 어려운 경우가 있다. 소량의 녹이나 스케일등을 이온충돌에 의하여 세정시키는 것이 가능하기는 하지만 시간이 오래 걸리기 때문에 생산원가를 높게하는 결과가 초래되므로 화학적 혹은 연마세정을 실시하는 것이 유리한 방법이다.

5. 앞으로의 전망

산업이 고도화될수록 공해문제 및 근로조건 문제등이 더욱 심각해져 가고 있는 것은 세계적인 추세이다. 지

금까지 공해산업으로 취급되고 있는 열처리 분야도 이러한 문제에 대하여 점차 관심을 갖지 않을 수 없다.

금속 표면경화법에 속하는 질화처리에 있어서도 현재 까지 사용되고 있는 재래식 질화법에 의해서는 이러한 작업조건이나 환경개선에 한계가 있다. 재래식 방법보다 한걸음 앞선 이온 질화법을 도입하므로서 에너지 절약, 무공해 작업 환경, 에어컨 분위기에서도 조업이 가능한 작업조건 및 제품 표면층 성분제어에 의한 기계적 성질 향상으로 인한 제품의 고급화가 가능한것등, 이러한 분야에 대한 보다 깊이있는 연구와 조업법에 대한 많은 발전이 이루어질 것으로 사료된다.

#### 6. 참고문헌

1. 河上 護 : 熱處理, 26券, 1號, p. 62, 1987.
2. T. L. Elliott : Tribology, Int., April, p. 121, 1978.
3. S. Bor and Ö. Ertugrul Atasoy : Met., Trans. Vol. 8A, p. 975, 1977.
4. Korotchen, V., and T., Bell : Heat Treatment of Metals, 4, p. 88, 1978.
5. Staines, A.M., and Bell, T. ; Thin Solid Films, 86, p. 201, 1981.
6. K.E.Thelning : Steel and it's Heat Treatment, 2nd Ed., p. 501, 1984.
7. Metals Handbook 9th Ed., Vol. 4, p. 213, 1981.
8. D.M.Mulett and M.A.Tayler : Metal Progress, p. 18, 1985.