

## 진공 및 방전을 이용한 표면경화기술

### Surface Hardening Technique Using Vacuum and Electro-discharging

차 용 수

동우열처리공업(주)

#### 1. 머릿말

금속재료에 대한 진공기술의 이용은 꽤 오래 전부터 진공용해, 진공탈가스, 진공증착, 진공폴림처리, 진공소결 등으로 알려져 왔고, 이들 처리는 현재도 널리 각 분야에 응용되고 있다. 이들 프로세스는 가열 후의 냉각속도를 그다지 문제로 하지 않는 분야, 즉 노내에서 급냉의 필요가 없는 한정된 분야에 이용되어 왔다. 1960 년대에 진공기술의 급속한 발달과 함께 노내에 부착한 냉각용 팬(FAN)에 의한 가스냉각 및 기름담금질이 가능한 진공로가 개발되었고, 현재는 물을 냉각매체로 하는 진공열처리로가 개발되고 있다. 최근 각광을 받고 있는 진공표면경화기술을 간단히 소개한다.

#### 2. 분위기로서의 진공

일반적으로 진공이라고 불려지고 있는 분위기는 엄밀한 의미에서의 진공은 아니고, 압력이 대기압이하로 잘 감압되어 있는 공간이며, 그 감압의 정도는 남아있는 가스의 압력으로서 진공압이라고 부른다. 진공 중에는 미량의 가스가 존재한다.

한편, 보통 사용되고 있는 순도가 좋은 불활성가스도 대개 0.1%의 반응성 불순물가스를 포함하고 있으며, 이 정도의 순도는 표준상태의 분압으로 환산하면 대략 1 Torr의 진공압에 상당한다. 따라서 시판되고 있는 불활성가스를 그대로 사용하면, 불순물가스가 가열된 금속과 반응을 일으키므로 정제할 필요가 있다. 그러나 정제를 하더라도 1 ppm 정도까지 순도를 올리기 위하여는 정제비용, 순도 유지 등의 점에서 고도의 설비와 기술을 필요로 한다. 1 ppm의 불순물가스가 남아있는 경우 진공으로는  $10^{-3}$

Torr의 진공압에 해당한다. 이 때문에 진공을 사용하는 것은, 잘 정제된 불활성가스를 분위기로서 사용하는 것보다도 훨씬 간편하게 값싼 분위기를 얻을 수 있으며, 노벽 및 처리재의 표면에 흡착하고 있는 가스를 제거할 수 있는 이점도 있다.

#### 3. 진공열처리

진공열처리는 꽤 오래 전부터 실험실적 및 소규모로 이용되어 온 열처리법이지만, 근년 미국에서 항공, 우주산업 및 전산기산업 등의 부품에 높은 정도와 신뢰성이 있는 열처리가 요구되고 있으며, 이에 합치하는 것으로서 급속히 발달해 왔다. 진공열처리의 특징을 들면 다음과 같다.

##### 3.1 광휘열처리

금, 백금류를 제외한 많은 금속은 산소, 수증기, 탄산가스 등의 산화성가스 중에서 가열하면 산화작용을 받아서 산화물이 된다.

광휘열처리는 열처리중에 일어날 수 있는 산화반응을 방지하고, 광휘성이 있는 표면을 유지하면서 열처리를 행하는 방법이다. 광휘열처리법은 종래에는 분위기가스 및 Ar, N<sub>2</sub>, He 등의 불활성가스 중에서 행하는 방법이지만, 산화하기 쉬운 Cr, Ti, Ta, Mo, W 등의 금속 및 합금은 이들 가스중에 포함되어 있는 미량의 산화성가스가 혼재하면 산화하여 소모된다. 스테인레스강 등도 Cr이 많이 포함되어 있으므로 산화하기 쉽고, 광휘성이 있는 표면을 얻기는 어렵다. 진공열처리는 산화하기 쉬운 금속 및 합금에서도 광휘열처리가 가능하다.

### 3.2 열처리변형의 감소

진공열처리를 행한 것은, 그 변형의 발생이 대단히 적다고 보고되어 있고, 종래의 염욕열처리에 의한 변형량에 비하여 1/5~1/10이다. 진공열처리에 의하여 열처리 후의 후가공량을 극히 적게할 수 있으므로 비용절감에 대한 메리트가 크다고 할 수 있다. SKD 11의 롤링다이스의 진공열처리를 예를 들어 설명한다. 950°C에서는 퀘칭이 불충분하기 때문에 치수변화는 0.04%로서 거의 나타나지 않는다. 1050°C에서는 가열시간에 의한 영향은 거의 없고 변화율은 0.08%로 대단히 작다. 1100°C에서는 치수변화가 현저히 커져서 0.19%이다. 염욕열처리한 것은 진공열처리보다 치수변화가 더 커서 0.25%가 된다.

이와 같이 변형량이 작은 이유는 처리재의 승온방법에 원인이 있는 것 같다. 진공중에서 열의 전달은 복사만으로 이루어지므로 다른 가열방법에 비하여 처리재의 승온은 상당히 완만하다. 이 때문에 승온중에도 처리재의 표면과 중심의 온도차는 극히 작고, 비교적 균일하게 팽창수축이 일어난다고 추정된다. 그러나 염욕가열에서는 표면의 가열이 급속히 이루어지고, 표면과 중심과의 온도차가 생긴다. 이 때문에 열팽창의 정도가 다르며, 특히 변태점을 통과할 때 내부와 외부에 큰 비틀림이 생기고 탄성한계를 넘는 경우 변형으로 나타나며 변형량도 크다.

### 3.3 수명의 연장

일반적으로 가스를 흡장하거나 표면에 탈탄층이 존재하는 재료에서는 기계적 성질이 현저히 저하하지만, 진공중에서 금속을 가열하면 탈가스효과로 이들 흡장된 가스가 방출되어 제품의 강도가 향상되고, 표면에 탈탄층이 없어지며, 내마모성이 개선되어 종래의 것보다 수명이 연장된다고 발표되어 있다. 스테인레스강용 나사의 냉간전조다이스에 대하여 실험한 결과, 종래의 염욕처리한 다이스에서는 평균성형가공갯수는 대개 2~2.5만개였으나, 진공열처리한 다이스에서는 약 8~9.5만개가 되어 약 3~4배의 수명연장이 확인되었다. 또 진공열처리 및 염욕열처리한 SKH 9의 십자형(十字形)나사 성형편치의 내구성 시험결과, 냉간가공한 스테인레스강을 피성형재로 하여 십자형 편치가 결손된 때를 내구성한계로 하였다. 진공가공 냉간한 것은 염욕열처리한 것에 비하여 약 3배의 수명연장, 진공기름담금질한 것은 약 6.5배의 수명연장이 되었다. 상기의 실험결과는 종래의 것에 비하여 수명이 연장된 경우이지만, 모든 진공열처리가 수명연장으로 반드시 되는 것은 아니고 강종, 사용목적 등에 따라 차이가 있으

며, 그 원인은 분명하지 않지만 진공열처리한 경우 그 처리조건이 최적이었는지 아닌지가 문제이다.

### 3.4 열처리후의 후가공의 생략

진공열처리한 것의 표면은 진공가열에서의 탈스케일링 작용에 의하여 산화물의 산소가 제거되고, 가열중에 일어날 수 있는 산화반응을 방지하여 침탄, 탈탄층이 없는 광휘성이 유지된 것이 얻어지고, 열처리변형도 작으므로 열처리후의 후가공을 대폭 감소시킬 수 있으며, 경우에 따라서는 전혀 후가공을 요하지 않고 진공열처리한 그대로 사용할 수 있다. 후가공공정의 단축, 대폭적인 코스트다운 등의 이점이 있다.

### 3.5 작업간소화

진공열처리에서는 작업조건, 예를들면 가열온도, 보지 시간 등을 작업전에 세팅해 놓고 동일 열처리조건을 반복하여 노의 조작을 거의 전부 자동화할 수 있다. 종래의 염욕열처리, 분위기 열처리에서는 작업조건, 숙련도 등으로 품질이 고르지 못한 경우가 있으나, 진공열처리에서는 그 열처리조건의 일정화·자동화가 이루어지므로 동일 로트 내의 품질의 편차가 작고 균일성이 좋다. 따라서 진공열처리에서는 조작에 의한 경험 및 작업숙련도 등을 필요로 하지 않으며 노 주위가 깨끗하고 연기, 악취가 없는 등 작업환경도 대단히 양호하며, 폭발의 위험도 없으므로 공해 대책, 안전대책의 면에서도 큰 이점이 있다.

## 4. 진공침탄법

진공침탄법은, 진공기름담금질로에 발열체로 그래파이트클로스(graphite cloth)를 사용한 진공로의 발명에 따라 가능하게 되었다. 즉 종래의 퀘칭, 템퍼링 외에 진공침탄처리 방법을 부가하여, 처리재를 장입하고 노내 분위기를  $10^{-2}$ Torr 정도로 감압, 약 1030°C의 고온가열 후 정제된 메탄가스 및 부탄가스를 직접 도입하여 침탄을 하는 방법이다. 진공중에서의 고온침탄이므로 침탄시간이 단축되고 청정한 침탄층을 신속·균일하게 얻을 수 있다.

진공침탄로는 진공로본체, 가스공급장치 및 제어반으로 구성되고, 노본체는 종래의 기름퀘칭 진공열처리로 그대로이며 가스공급장치와 침탄제어용장치가 추가되어 있다. 제어반은 온도, 진공도 및 침탄량제어를 위하여 설치되어 있다. 노내에 도입된  $CH_4$ 가스는 분해하여  $CH_4 \rightarrow [C] + 2H_2$ 의 반응이 일어나고, 직접 C가 진공가열중에 활성화된

표면에 접촉하여 침탄이 진행된다. 일반가스침탄은 CO, CO<sub>2</sub>의 혼합가스 중에서 처리함에 대하여 진공침탄의 경우는 거의 O<sub>2</sub>가 존재하지 않는 분위기로서, 침탄-확산공정을 반복해서 행하여 침탄이 완료되면 N<sub>2</sub>가스를 도입하여 냉각실에서 550°C~600°C까지 냉각 후, 다시 담금질온도로 가열함으로써 결정립미세화를 한 후 담금질온도로 유지하여 기름냉각을 행한다. 진공침탄법의 특징을 들면 다음과 같다.

#### 4.1 침탄시간단축

고온침탄이 가능하므로 침탄시간을 현저히 단축시킬 수 있고, 특히 침탄층이 3mm 이상인 경우 또는 종래 침탄이 곤란하였던 스테인레스강, 규소강 등에 대단히 유리하다.

#### 4.2 무공해, 작업환경 양호

진공침탄의 배기에는 대기오염가스가 전혀 없으므로 무공해이고, 진공로 전체가 수냉되므로 노벽은 20°C 전후로 유지되어 열방출이 없고 작업환경이 양호하다.

#### 4.3 변성로의 불필요, 침탄층 균일

진공침탄프로세스에서는 가스발생용의 변성로가 필요 없고 직접 천연가스를 사용한다. 침탄전에 진공중에서 가열되므로 표면이 극히 청결하게 되어 침탄성가스와 반응하기 쉬운 상태로 되므로 부품의 각 부분이 균일하게 침탄된다.

#### 4.4 탄소농도제어의 정확성

과잉침탄이 없고, 요구된 탄소농도 설정용 및 침탄깊이 설정용 제어장치에 의하여 침탄처리의 각 인자가 정확히 제어된다.

### 5. 이온질화법

철강의 내마모성, 내피로성 등을 향상시키기 위하여 여러가지 표면경화법이 실용화되어 있고 그 중의 하나가 질화법이다. 이 방법은 NH<sub>3</sub>가스에 의한 질화법으로 A.Fry에 의하여 개발되어 약 50년 경과한 오늘날에도 널리 이용되고 있다. 종래의 가스질화의 장점은 다른 열처리보다 높은 경도와 열처리변형을 매우 작게 할 수 있는 점이지만 Cr, Al, Mo 등을 포함하는 질화강만 처리할 수 있고 처리에 장시간을 요한다. 이에 처리시간을 단축하기 위하여 여러가지 연구가 시도되었고 이온화된 가스 중에서 질화하면 효과적임을 알게 되었다.

이온질화장치는 진공로, 진공펌프, 전기 유니트 및 가

스공급계로 되어 있고, 감압된 진공로중에 피처리물을 음극으로, 진공로를 양극으로 세팅하며, 진공로는 N<sub>2</sub> 혹은 N<sub>2</sub>를 포함하는 저압가스분위기(0.5~10 Torr)로 하여 직류 300~1000 V의 전압을 통전하면 피처리물의 표면에 글로우방전이 생긴다. 이 경우 압력이 1~수 Torr 인 저압가스로서 이상글로우방전 영역에서는 글로우방전이 일어나기 쉽고 피처리물의 표면에서 약 2~3mm 부근에서 급격한 전압강하가 일어난다. 분위기 중의 N<sub>2</sub>는 글로우방전에 의하여 이온화되어 높은 운동에너지로 가속된 양이온(N<sup>+</sup>)이 되며 음극을 향하여 이동해서 피처리물의 표면에 충돌한다. 충돌한 이온의 운동에너지는 열에너지로 변환되어 피처리물을 가열한다. 따라서 이온질화에서 종래의 질화처리처럼 가열장치 및 보온설비를 필요로 하지 않는다. 한편 충돌의 반작용으로서 피처리물의 표면으로부터 원자 및 전자가 튀어 나오고 노내가 N<sub>2</sub>이면 플라즈마 중에서 전자에 의하여 분자상의 N<sub>2</sub>에서 생긴 원자상의 N과, 스파터링으로 튀어나온 Fe 원자가 결합하여 질화철을 형성한다. 이 질화철이 이온충격과 고온이므로 증발하여 N이 강의 내부로 확산하여 질화가 이루어진다. 이때 음극으로부터 튀어나온 Fe 원자는 유력한 N의 Carrier가 된다. 이온화된 H<sup>+</sup>이온은 피처리물의 표면에 충돌함으로써, 가열시킴과 동시에 재료중의 산화물을 환원하여 표면의 스케일을 제거하고, 활성화된 표면이 형성되며 N의 확산에 크게 기여한다. 이온질화의 특징을 열거하면 다음과 같다.

#### 5.1 무공해

이온질화는 종래의 가스나 염욕에 의한 질화와 크게 달라서 공해의 대상이 되는 물질을 사용하지 않으므로 전혀 무공해한 처리이다. 이온질화에서는 N<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>가스를 사용하므로 공해문제가 없고 0.5~10 Torr의 저압이므로 폭발, 화재의 염려도 없으며 작업환경개선에도 크게 도움이 된다.

#### 5.2 질화속도가 빠르다.

가스질화와 이온질화의 질화속도를 비교한 결과, 가스질화에서는 550°C에서 0.4 mm의 질화층을 얻기 위하여 20 hr을 요하지만 이온질화에서는 약 8 hr이다. 따라서 이온질화에서는 가스질화에 비하여 약 2~2.5배 질화속도가 빠르다. 그 요인에 대하여 검토해 보면, 피처리물의 표면을 이온으로 스파터링하면 이온에너지의 일부는 표면으로부터 원자와 전자를 분리 비산시킨다. C, N, O와 같은 비금속원소는 표면으로부터 금속원자에서 떨어져 튀어

나오므로 표면은 산화물, 탄화물이 없는 상태로 되며, 활성화된 광휘한 표면이 되어 질화반응이 상당히 활발하게 된다. 또 음극스파터링에 의하여 피처리물의 표면에서 튀어나온 Fe 원자는 표면부근의 플라즈마 중에서 이온화된 N 과 결합하여 비교적 N 농도가 높은 FeN 을 형성하며, 이 FeN 은 이론적으로 20.05%를 함유하고 있다. FeN 은 질화온도에서 강의 표면에 흡착하여 불안정하므로 N 을 방출하면서 N 량이 낮은 화합물로 급속히 분해하여  $Fe_{2-3}N$ ,  $Fe_4N$ ,  $\alpha Fe$ 로 되고, N 의 일부는 확산에 의하여 피처리물의 표면에서 내부로 침입한다. 가스질화에서는  $NH_3$  가스가 강의 표면에서 촉매작용에 의하여 분해하여 발생기 상태의 N 으로 침입하고, 표면에서 일정한 N 농도 이상으로 초과하면 질화물이 형성된다. 이온질화에서는 가스질화에 비하여 매우 가속된 플라즈마상의 N 이온으로서 농도가 높은 N 이 공급되므로 현저히 질화속도가 크다.

### 5.3 화합물층의 조성의 조정가능

종래의  $NH_3$  가스에 의한 가스질화에서는 질화층의 최외층에  $\epsilon + \xi$  상이 존재하여 화합물층이 박리를 일으키고 상당히 취화되어 있음이 일반적으로 잘 알려져 있다. 이온질화에서는 가스조성을 변화시켜서, 표면에 생성하는 화합물층의 조성을 조정할 수 있으며, 이는 종래의 질화법에서는 할 수 없는 장점이고, N 량이 적은 경우 이온질화에서는  $\gamma$  단상을 생성할 수 있다. 또  $\gamma$  단상은 전혀 C 를 고용하지 않으므로 C 의 도움을 받아서 N 량을 많이 하여 질화하면  $\gamma'$  상이 억제되어  $\epsilon$  단상을 만들 수 있으므로 질화층의 취화를 방지할 수 있다.

### 5.4 스테인레스강의 질화가 가능함

이온질화에서는 스테인레스강의 질화가 용이하다. 스테인레스강의 표면은 크롬산화물을 주체로 한 부동태피막이 형성되어 있으므로 질화가 곤란하였다. 종래까지는 질화전에 피막을 활성화 수소가스로 환원제거하거나 산세법으로 제거한 후 질화처리를 하였으나, 이온질화에서는  $H^+$  이온의 환원작용과 이온충격에 의하여 표면청정이 이루어지므로 전처리없이 단시간에 질화처리할 수 있다.

### 5.5 질화층의 균일성

가스질화에서는  $NH_3$  가스의 분해율의 차에 의하여 길고 큰 피처리물의 질화시 질화층이 불균일하였으나, 이온질화에서는 피처리물의 전체면에 균일한 글로우방전이 일어나므로 균일한 질화층이 얻어진다. 또 약 1 mm 정도의 가

느다란 슬리트형 구멍이나 작은 구멍의 내면도 균일하게 질화할 수 있다. 이온질화의 큰 특징으로서 수 미터의 긴 물건, 수 톤 이상의 대형 중량물의 질화를 간단히, 균일하게, 처리할 수 있는 점이며 다른 처리에서는 전혀 찾아볼 수 없는 특징이다.

## 6. 이온침탄법

이온질화가 개발된 이래,  $600^\circ C$  이하의 온도에서 이온질화처리를 해왔다. 이는 이온질화장치에는 외부가열설비가 없고 가스이온의 충돌만으로 가열하므로  $600^\circ C$  이상의 온도로 승온하는 것은 곤란하였다. 여기서 진공로를 이용하여 외부가열함으로써  $900^\circ C$  이상으로 가열하여  $CH_4$ 나  $C_3H_8$ 의 탄화수소계 가스만을 도입하여 철강의 표면경화에 대한 플라즈마를 이용한 프로세스로서 이온침탄법이 개발되었다.

이온침탄법은, 처리품을 진공로에 넣고 탄화수소계 가스의 감압분위기 중에서 가열함과 동시에, 음극의 처리품과 전극사이에 직류전압을 인가하여 글로우방전을 일으켜 플라즈마를 발생시킨다. 분위기중의 C 는 글로우방전에 의하여 이온화하여 높은 운동에너지를 가진 양이온  $[C]^+$  이 되고 처리물표면에 충돌시켜서 침탄을 행한다. 일반침탄 처리는, 활성화된 C 를 철강표면에서 반응시켜 내부로 확산시키는 방법이다. 이 활성화된 C 를 얻는 방법으로서 가스침탄에서는  $2CO \rightarrow [C] + CO$  에 의하여 CO 가스의 열분해반응을 이용한다. 진공침탄법에서는  $CH_4 \rightarrow [C] + 2H_2$ ,  $C_3H_8 \rightarrow 3[C] + 4H_2$  에 의하여  $CH_4$ ,  $C_3H_8$ 의 열분해로 활성화 C 를 얻는다. 이온침탄에서는 가스의 열분해반응뿐만 아니고 글로우방전플라즈마를 작용시켜서 높은 에너지의 C 이온을 처리물표면에 충격하여 표면청정화와 동시에 침탄을 시키는 방법이며 보다 효과적인 침탄이 가능하다. 이온침탄법의 특징을 들면 다음과 같다.

### 6.1 탄소공급 속도가 빠르다.

진공가열에 의하여 표면이 활성화된 처리물에 큰 운동에너지를 가진 C 이온이 충돌하므로 침탄시간이 단축된다. 종래의 가스침탄법과 비교하여 약 50%의 시간단축이 가능하다.

### 6.2 침탄층의 제어가 용이하다.

침탄깊이를 제어하는 인자로서 온도, 시간, 분위기가스의 탄소농도 등이 있다. 종래의 방법으로는 분위기가스의

선정, 탄소농도의 제어가 복잡하고, 처리물의 승온중부터 침탄성가스를 도입하므로 침탄층깊이의 편차가 생기기 쉽고 제어가 곤란하였다. JIS의 S15CK를 사용하여 일정 가스압력하에서 960°C, 2hr 이온침탄시 방전전류밀도를 변화시킨 경우 유효침탄경화층 깊이와 표면탄소농도의 변화상태를 보면, 방전전류밀도의 증가에 대하여 깊이 및 탄소농도는 둘다 증가하여 제어가 용이하다. 이온침탄에서는 처리량에 맞는 가스량으로, 소정의 가스압력을 설정하면, 전류밀도조정에 의하여 깊이와 탄소농도의 제어가 정확히 된다.

### 6.3 표면 청정화, 변성로 불필요

진공중에서 가열하므로 처리물표면의 산화물이 제거되어 탈가스가 되고, 처리물의 표면이 청정화되며 종래의 가스 침탄법에서는 변성로의 복잡한 관리에 의하여 생성된 변성가스가 필요하지만, 이온침탄법에서는 생가스를 직전 노내에 넣는 것만으로 족하고 변성로는 필요없다. 이온질화 및 진공침탄은 이미 실용화 단계에 와 있으나 이온침탄 프로세스는 개발되어 아직 일천한 기술이며 앞으로 종래의 방법이 가지고 있는 경제적 및 공해등의 문제도 이 프로세스를 채용함으로써 해결할 수 있을 것이다.

## 7. 이온플레이팅법

이온플레이팅법이 처음으로 문헌에 발표된 것은 1963년 미국의 D.M. Mattox에 의한 것이다. 초기의 Mattox 등의 실험은 특히 우주개발에 관련된 신기술의 일환으로서 NASA에서 실용화의 연구가 행하여 졌으며, 예를 들면 로켓트, 인공위성 등, 진공 혹은 진공에 가까운 상태에서 사용되는 베어링 등의 마찰부분에서의 내마모성, 윤활성의 개선을 목적으로 금, 은 등의 이온플레이팅을 행한 것은 유명하다. 이온플레이팅기술은  $10^{-2}$  정도의 저진공 중에서 각종 원소를 이온화하여 가속하고, 기관(피도금재)에 조사(照射)하여 증착을 행하는 방법이다. 플레이팅작업은 진공용기내에 기관을 두고, 그 하부에 증발원인 도금재를 용해하는 포트나 도가니를 설치한다. 먼저  $10^{-4}$  Torr 이하의 진공용기내에 Ar 가스 등의 불활성가스를 도입하여  $10^{-1} \sim 10^{-3}$  Torr 정도의 진공상태를 만든다. 다음에 기관과 증착원 사이에  $-1 \sim -5$  keV의 전압을 인가하여 글로우방전을 일으키게 한다. 불활성가스는 일부 이온화되어 기관을 때려서 스파터링을 일으키며 이에 따라 기관표면이 클리닝(Cleaning)된다. 표면의 청정화가 끝난

다음, 증발금속은 저항가열이나 전자비임가열에 의하여 증발되고, 플라즈마내에 들어가서 일부가 이온화된다. 이 이온은 기관을 둘러싸고 있는 글로우방전의 음극압부(dark space 부)의 강한 전계에 의하여 가속되므로, 기관 표면은 높은 에너지를 가진 금속이온과 가스이온에 조사되어 스파터에칭도 행하여진다. 따라서 이온플레이팅에서는 퇴적과 스파터에칭이 동시에 일어나고 있으므로 피막이 형성되기 위하여는 퇴적속도가 스파터에칭속도보다 상회하는 것이 필요하다.

이온플레이팅법은 스파터링법과 원리 및 구조상 유사하고 둘 다 글로우방전을 이용한다. 다른 점은 스파터링법에서는 간접적으로 가속됨에 대하여 이온플레이팅법에서는 직접적이다. 양자의 에너지를 비교하면 이온플레이팅에서는 약 5 keV에 달하고 치고 들어가는 증착원자이온의 운동에너지는 상당히 크다. 상기의 방법은 NASA 방식(DC 방식)이라고 하며, 가장 간단한 방법이지만 이 DC 방식은 이온플레이팅법의 기본이 되는 것이고, 더 나아가서 열전자에 의하여 이온화를 촉진시키는 다음극방식, 증발 원으로서의 금속원자를  $10^2 \sim 10^3$ 의 과(Cluster)로 한 고진공형의 클러스터방식 및 화합물코팅에 적합한 고주파여기 방식 등이 있다. 이온플레이팅법의 특징은 다음과 같다.

### 7.1 밀착성이 양호하다.

종래의 산세 및 탈지법 등의 금속세정법보다 앞에서 언급한 강력한 스파터에칭법으로 흡착물, 산화물 등의 표면층을 제거하여 신선한 표면을 만들 수 있다. 피막형성초기에는 금속과 피막의 경계면이 교반혼합작용을 받아서 일부의 고에너지금속이온은 기관의 표면 밑으로 침투되어 약간의 이온임플란테이션(ion implantation)이 이루어진다. 그 침투깊이는  $50 \sim 150 \text{ \AA}/\text{keV}$ 라고 말해지고 있으며, 이와같이 피막과 기관이 경고히 접합되어 밀착성이 향상된다. Mattox는 밀착력의 관점에서, 이온플레이팅으로 얻어지는 주된 요인으로는 ① 표면이 스파터링되어 피막이 형성되기 시작하기까지 청정상태가 유지된다. ② 외부가열없이 표면을 고온으로 할 수 있으며, 기관표면에 고에너지의 flux를 공급하여 확산, 화학반응 등이 촉진된다. ③ 기관과 피막이 물리적인 혼합으로 조직이 변화하여 증착피막의 핵이 만들어져서 성장한다. 이때문에 이온플레이팅한 피막의 밀착력은 양호한 것으로 고찰된다.

### 7.2 전면에 걸쳐서 균일한 코팅이 된다.

진공증착법에서는 고진공중에서 처리되므로 증발물질

의 평균자유행정은 증발원과 기관 간의 거리에 비하여 충분히 길고, 증발분자는 충돌함이 없이 직진하며 증발원으로부터 그늘진 부분에는 부착하지 않는다. 플라스틱의 장식용 진공도금 등 전면코팅을 필요로 하는 경우에는, 회전치구를 이용하지만 구멍의 내면의 코팅은 불가능하다. 그러나 이온플레이팅에서는 통상  $10^{-2} \sim 10^{-3}$  Torr 정도의 저압중에서 이루어지고, 이 압력은 진공증착에 비하여 10~100 배 높으므로 증발분자의 평균자유행정은 짧아져서 직진성을 잃고 확산에 의하여 돌아 들어갈 수 있게 된다. 한편 이온이 된 증발원자는, 기관을 둘러싼 dark space 를 통하여 가속되고 전계에 따라 힘을 받기 때문에 더욱 더 잘 돌아 들어가게 된다. 습식도금에서는 각진 부분에 이상부착이 일어나고, 진공증착 및 스파터링에서는 그늘진 부분의 퇴적이 방해됨에 대하여 나사산 부분은 촉진되어 피막이 형성되기 쉽다. 그러나 이온 플레이팅에서는 이온충격효과가 크므로 산부분이 스파터링으로 깎여지고 스파터링한 입자가 끝부분을 매우기때문에 요철에 부착함이 없이 균일한 두께로 코팅할 수 있다.

### 7.3 기관의 청정화

이미 말한 바와같이 기관의 청정화때문에 전처리로서 ion bombarding 에 의한 스파터에칭을 이용한 표면클리닝과 기관의 승온이 동시에 이루어지고, 피막형성전 및 피막형성중에도 상당한 스파터링이 일어나서 증착직전에 기관의 표면이 재오염됨이 없이 피막을 형성할 수 있다. 종래의 방식에서는 표면의 청정화와 증착이 별도의 공정으로 처리되었으나, 이온플레이팅법에서는 동시에 병행하여 행할 수 있다. 강판에서는 약  $0.3 \text{ mA/cm}^2$  정도의 전류밀도로 약 30 분간 처리를 행하면 수  $\mu\text{m}$  의 표면층을 얻을 수 있다. 기관표면의 청정화는 우수한 피막을 얻기 위하여 극히 중요하며 이온플레이팅법의 큰 특징이다.

### 7.4 퇴적속도

이온플레이팅의 퇴적속도는 증발방식 및 증발재료의 종류에 따라 다르지만, 일반적으로 습식도금보다 빠르며 약  $2 \sim 20 \mu\text{m/min}$  이다. 질적으로 동등한 피막이 얻어지는 스파터링법의  $0.01 \sim 1 \mu\text{m/min}$  에 비하여 상당히 빠르고, 소위 후막코팅범위에 속한다. 또 이온플레이팅법은 습식도금에서는 불가능 내지는 곤란한 것으로 되어 있는 Ti, Al, Ta 등의 도금도 가능하고, 어떤 조합의 도금이더라도, 어떤 기관에도 원리적으로는 실시가 가능하며 이중의 원소를 동시에, 또는 순차적으로도 행할 수 있고, 합금도

금도 가능하다.

## 8. 활성화반응증착법

최근 이온플레이팅법 중에서 특히 주목을 받고 있는 것은 R. F. Bunshah 에 의하여 개발된 활성화반응증착법 (ARE 법)으로, TiC 를 비롯한 천이금속의 탄화물, 질화물, 산화물 등의 증착이다. 종래까지는  $1000^\circ\text{C}$  부근의 고온에서 실시되는 CVD 법(화학기상도금법)으로 얻어지는 이러한 화합물이  $600^\circ\text{C}$  이하의 저온에서, 밀착성이 좋은 피막이 얻어지는 등의 특징이 있다. ARE 법에서는 증발원에 고전압의 전자총을 사용하고 있는데 이는 실용적인 화합물증착막의 대다수는 Si, B 등을 제외하면, 활성으로 용점이 높은 천이금속의 화합물이기 때문이다. 프로브(Probe)는 증발원과 기관사이에 삽입되, 증착에 방해가 되지 않도록 링 형상의 것을 사용하며, 증발원 근처의 전자를 끌어들여서 방전하도록 +극에 인가한다. 전압은 도입된 가스분압 및 프로브의 위치 등에 의존하지만, 통상은 수 10 V 로 충분하다. 반응가스는 탄화물의 증착에는  $\text{C}_2\text{H}_2$ , 질화물의 증착에는  $\text{N}_2$  나  $\text{NH}_3$ , 산화물에는  $\text{O}_2$  가 도입된다. 복합화합물에는 혼합가스(TiC-TiN에는  $\text{C}_2\text{H}_2$  와  $\text{N}_2$  의 혼합가스)가 사용된다. 돌아 들어가게 할 필요가 있을 때에는 가스산란효과를 기대하여 Ar 이나  $\text{H}_2$  가스를 가하여 증발시의 진공도를 약간 저하시킨다. 가스도입 위치, 프로브의 위치 및 증착거리 등은 높은 경도를 얻기 위하여 극히 중요하다. 기관은 증착 전은 Ar 방전 중에 -로 인가하여 Ar 이온에 의한 스파터클리닝을 행하여서 밀착성을 높이기 위하여 진공조로부터 절연되어 있고, 기관의 배면에 위치하는 히타로 가열하는 것이 좋다. ARE 법에 의한 화합물의 증착에서는 TiC 로  $\text{H}_v 3800$ , TiN 으로  $\text{H}_v 1800$ , NbC 로  $\text{H}_v 2000$ , VC 로  $\text{H}_v 2000$  의 경한 피막이 얻어진다. ARE 법의 특징을 CVD 법, TD 법과 비교하면 CVD 법, TD 법이 탄화물의 표면피복에 약  $1000^\circ\text{C}$  의 고온을 요함에 대하여 ARE 법에서는 증착전의 클리닝에 충분히 배려를 하면 상온에서도 꽤 밀착성이 좋은 피막을 얻을 수 있다. 가장 엄격하게 밀착성이 요구되는 고속도강, 다이스강 등의 공구, 금형에의 TiN, TiC 의 내마모성 표면피복의 경우에도 뜨임처리온도 이하인  $550^\circ\text{C}$  의 가열로 충분하다. 따라서 담금질, 뜨임처리하고 치수를 엄밀하게 다듬질한 후 변형의 염려없이 정밀공구의 표면피복을 할 수 있으므로 다른 방법에는 없는 이점이다.

ARE 법에서는 CVD 법과 같이 탄화물형성에 모재 중의 C를 필요로 하지 않으므로 모재의 C 함유량에 전혀 좌우되지 않고, C 함유량이 높은 공구강에만 한정되지 않는다. 또한 증발원의 투입전력을 변화시켜 증착거리를 바꿈으로써 피복형성속도를 자유로 제어할 수 있고, 막의 형성속도를  $1\mu\text{m}/\text{min}$  이상으로 올리는 것도 가능하다.

### 9. 끝맺음

진공 및 방전을 이용한 표면경화기술로서 진공침탄, 이온질화, 이온플레이팅, 활성화반응증착법 등은 종래의 처

리법에 없는 많은 우수한 특징을 가지며 표면경화법으로서 광범위하게 응용될 수 있다. 그러나 이들 기술은 만능은 아니고, 이들 기술로 표면경화를 함으로써 많은 이점이 있는 부품도 있고, 결점이 많은 경우도 있으므로, 이들 프로세스의 진수를 알고 그 이점을 선택해야 한다. 장래의 표면경화법의 과제는 무공해, 자원절약, 에너지절약에 의한 유효이용화이고, 앞으로 이들 기술의 광범위한 개발이 요망된다.

※ 본문의 내용은 동우열처리공업(주)의 합작회사인 일본 동경열처리공업(주)의 기술자료를 참고로 한 것이다.