

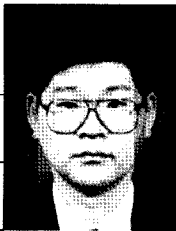
플라즈마를 이용한 표면경화기술 현황



남 기 석

(KIMM 표면기술연구부)

- '77 - '81 충북대학교 금속공학과(학사)
- '81 - '83 연세대학교 금속공학과(석사)
- '89 - '95 연세대학교 금속공학과(박사)
- '85 - '86 인천제철(주) 기술개발부 대리
- '96 금속재료 기술사
- '87 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



이 구 현

(KIMM 표면기술연구부)

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



전 윤 조

(한국이온질화센터 대표)

- '76 - '80 한국항공대학 기계공학과(학사)
- '83 - '87 럭키금성 근무
- '87 - '94 일본전자공업(주) 서울사무소장
- '94 - 현재 한국이온질화센터 대표

1. 머릿말

최근 기계부품의 복잡한 요구성능을 만족시키기 위하여 다양한 표면경화 방법이 이용되고 있다. 그 중에서도 질화, 침탄 및 보로나이징기술이 기계부품의 내마모성, 피로강도 등을 향상시키기 위한 방법으로 오래 전부터 사용되었다. 이들은 N, C, 및 B 원소를 처리물 표면에 확산시켜 경화시키는 것으로 종래 염욕 및 가스분위기를 이용한 방법이 쓰여왔으나 필요한 표면경화층을 얻는데 장시간이 소요될 뿐만아니라 공해를 발생시킨다.

그러나 플라즈마를 이용한 방법은 저압의 진공용기에서 수소, 질소, 및 탄화수소가스 등의 혼합가스를 이용하여 처리하므로 인해 폭발 위험성, 폐수등의 문제가 없으며, 가열 과정 역시 진공용기 내부에서 방전에 의해 이루어지고, 연소시 발생하는 공해물질의 배출이 없는 등 공해가 발생하지 않는다. 그외에도 처리속도가 빠르고, 다양한 조직을 얻을 수 있고, 처리온도가 낮아 변형이 발생하지 않는 등 수 많은 장점을 가지고 있다. 이에 플라즈마를 이용한 표면경화법은 새로운 기술로 각광을 받고 있으며, 따라서 본고에서는 이들 기술의 전반적인 개요를 살펴보고 앞으로의 기술개발 동향을 알아보려고 한다.

2. 플라즈마 질화

2.1 질화원리

저압의 질소 기체 분위기에서 음극으로 사용되고 있는 피처리물과, 양극으로 사용되고 있는

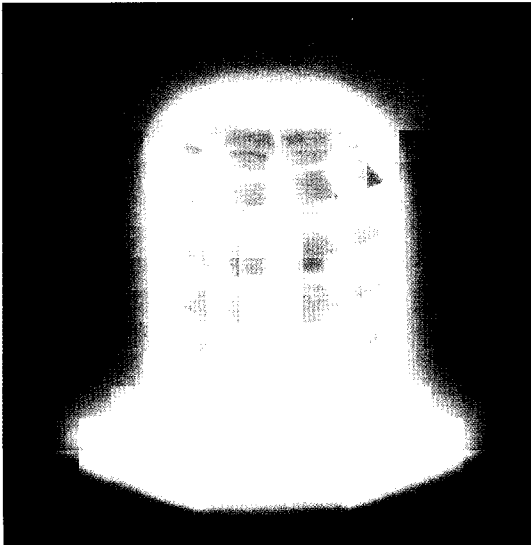


그림 1. 글로우 방전 현상

진공용기에 400-800V의 전압을 가하여 주면 피처리물 주위에 그림 1과 같이 글로우 방전이 발생되고 이 글로우 방전이 질소원자의 표면침투를 활성화시켜 질화층을 형성시키는 방법이다. 그림 2는 그 원리를 설명하기 위해 제시된 것으로 Kölbel등에 의해 제안된 것이다. 이 이론에 의하면 피처리물 주위에 형성된 글로우 방전 영역에 존재하고 있는 높은 에너지의 기체 이온들이 전장의 영역내에서는 피처리물 표면을 향해 이동하며 그 표면주위에서 급격한 전압 강하 현상에 의해 고속으로 가속되어 충돌한다. 그 충돌로 인하여 기체이온의 운동에너지는 열에너지로 변환되고 피처리물의 표면온도를 상승시키며 충돌에 의한 음극 스퍼터링 현상으로 피처리물 표면에서 Fe, C, O, 원소들과 전자들이 방출된다.

이때 방출된 Fe원자는 피처리물 주위에 있던 질소원자들과 결합하여 FeN을 형성하며, FeN분자는 흡착작용에 의하여 피처리물 표면에 존재하게 되고, 최외층에서 질소원자가 내부로 확산 침투하여 Fe₂N(ϵ 상), Fe₄N(γ' 상) 등의 백색의 화합물층과 확산층이 형성된다. 사용되는 가스는 주로 질소와 수소이며, 글로우방전 내에서 질소 이온(N⁺, N²⁺)과 수소이온(H⁺, H²⁺)으로 변환되

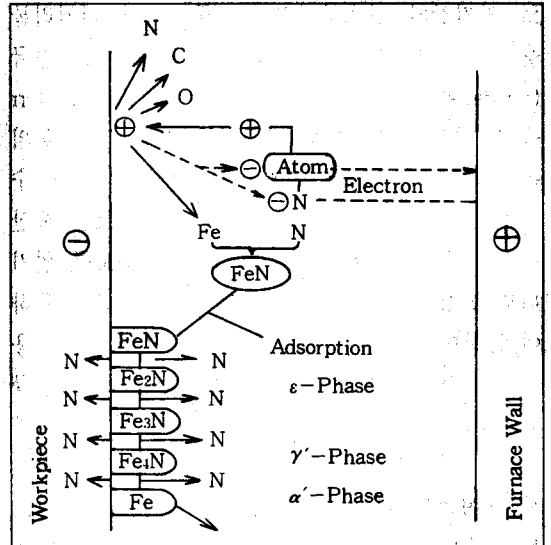


그림 2. 플라즈마 질화 원리

거나 중성원자로 분해된다.

여기에서 기체의 이온화에 필요한 에너지는 음극에서 방출되는 전자가 전장에 의해 가속되어 얻어지며, 이온화된 입자들은 전기장에 의해 음극을 가격하게 된다. 수소이온은 질소 이온에 비해 질량이 작으므로 운동에너지가 낮아 음극 스퍼터링이나 온도 상승에 기여하는 정도는 작지만, 음극표면의 산화물을 환원시키거나 글로우방전을 용이하게 하며 안정화시키는데 기여하는 것으로 알려져 있다. 질소이온은 음극표면을 가격하여 표면에 존재하는 원자들을 진공중에 방출시키는 스퍼터링과 표면에 다수의 공공결함을 형성시켜줌으로서 질소의 확산을 용이하게 하며, 음극의 온도상승에 크게 기여하는 것으로 알려져 있다.

즉 플라즈마질화는 진공중에서 기체의 이온화 과정, 음극 표면의 스퍼터링, 음극표면의 이온반응, 질화물의 음극 흡착 및 질소원자의 확산 현상에 의해 질화층이 형성되는 것으로 알려져 있다.

2.2 질화방법 및 장치

플라즈마 질화 장치는 그림 3과 같이 진공 반응

로, 전기장치, 가스공급장치로 구성되며, 피처리물을 음극(cathode)으로 하고, 진공로의 벽은 양극(anode)이 된다. 진공로는 초기 진공도가 10^{-3} torr 을 유지할 수 있도록 설계되어야 하며 피처리물의 온도가 $500^{\circ}\text{C} \sim 560^{\circ}\text{C}$ 이므로 로벽을 냉각시킬 수 있는 수냉장치가 갖추어져 있다. 진공펌프는 생산용의 경우 빠른 시간내에 10torr의 진공도를 얻기 위해 부스터펌프와 로터리베인펌프를 함께 사용하여야 하며 적외선 온도측정 장치나 열전대를 사용하여 표면온도를 측정한다. 전기장치는 전원공급장치와 제어장치로 구성되어 있으며, 전원은 직류전원을 사용하고 제어장치는 온도, 압력 및 아크를 제어하는 기능을 가지고 있다. 사용되는 가스는 N_2 , H_2 , NH_3 , Ar, CH_4 , O_2 및 공기가 쓰이며, 이들을 공급하기 위해 가스유량계가 사용되나 최근에는 MFC를 이용하고 있다. 이들 장치를 이용하여 플라즈마 질화외에 질화침탄 및 산질화기술이 개발되어 사용된다.

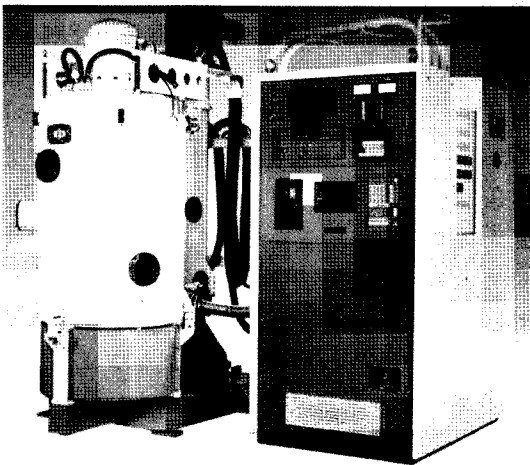


그림 3. 플라즈마 질화장치

2.3 질화기술의 특징

다른 질화법에 비해 이온들의 스퍼터링 효과에 의해 시편표면이 활성화 되어 질소원자의 확산을 촉진시켜 가스질화법에 비해 2~2.5배 이상의 질화 속도를 얻을 수 있다. 에너지의 효율적

이용면에서도 일반적인 질화법과는 달리 피처리물 자체만 가열되므로 열 손실이 매우 적으며 질화시 사용되는 가스의 양도 가스질화법에 비해 1/250~1/300 정도이므로 처리비용을 대폭 감소시킬 수 있다. 그러나 처리장치는 고전압 전원장치, 진공로, 진공펌프, 제어장치 등이 필요하므로 인해 초기 시설투자 비용이 상대적으로 높다는 단점을 가지고 있다.

N_2 와 H_2 혼합가스를 조절하여 상의 제어가 가능하며, 단상을 얻을 수 있고 두께조절이 용이하다. 그 화합물층은 기공이 없이 치밀하며, 연마후에도 질화층이 박리되지 않고 높은 광택성을 유지한다. 치수변형은 처리온도에 좌우되며, 퀘칭템퍼링온도 이하에서 처리되기 때문에 내부경도가 낮아지지 않는다. 또한 진공상태에서 처리되므로 입계산화가 일어나지 않으며, 다른 질화법에 비해 제품의 수명을 연장시킬 수 있고, 표면조도의 변화가 거의 없어 특별히 후처리공정이 필요하지 않다.

최근에는 분말성형된 자동차 부품의 표면경화 수요가 증대되고 있는데 이 경우 플라즈마 질화법이 가장 적합한 것으로 알려져 있다. 그림 4는 이온질화된 자동차용 안전벨트핀을 나타낸 것이다. 가스질화의 경우 질소가스가 분말 성형 제품의 기공을 통해 침투하여 질화층을 형성함으로써 인성을 떨어뜨리며, 염욕질화는 잔류염이 기공내부에 존재하였다가 사용도중에 외부로 방출되므로 인해 적용제품의 수명을 단축시킨다. 그러나 플라즈마 질화법을 적용하면 표면에만 질화층을 형성시킴으로서 목적으로하는 제품의 수명연장을 기대할 수 있다.

3. 플라즈마 침탄

3.1 침탄원리

플라즈마 침탄은 0.1-10torr의 진공용기내에 처리가스를 공급 처리, 제품을 음극으로 하고 양극과의 사이에 직류고전압을 가하여 발생하는 비

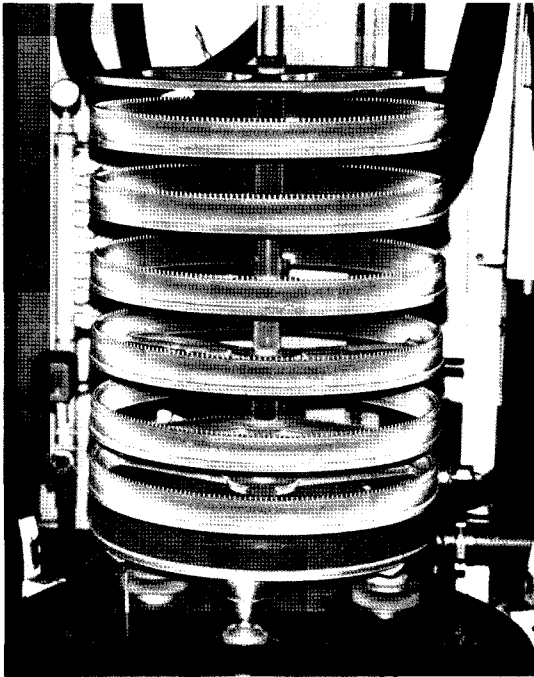


그림 4. 플라즈마 질화된 자동차용 안전벨트핀

정상글로우방전을 이용하는 것이다. 이때, 처리 가스로는 Ar, H₂의 캐리어 gas와 CH₄ 또는 C₃H₈이 사용되고, 발생된 C⁺이온이 처리물에 충돌하여 침탄이 이루어진다. 또한, 필요한 깊이까지 탄소침투는 확산에 의해 진행된다. 그 과정은 복잡한 기구에 의해 진행되며, 스퍼터크리닝제로 H₂와 Ar을 사용하고 침탄제로 CH₄을 이용하는 경우의 대표적인 침탄 기구를 기술하면 다음과 같다.

먼저 음극강하에 의해 가속된 수소이온(H²⁺)이 처리물의 표면에 충돌하여 산화물, 또는 부착물을 제거 세정하는 제I현상, 열적으로 활성화된 탄소가 표면의 촉매작용에 의해 포획 확산되는 제II현상, 탄소이온(C⁺)이 표면에 충돌 그대로 부착되어 내부로 확산되는 제III현상, 가속된 탄소이온이 표면에 충돌 직접 내부로 침투하거나 격자결함을 유발시키는 제IV현상, 그리고 제V현상인 알곤 이온(Ar⁺)에 의한 Sputtering효과로 나눌 수 있으며, 표면으로부터 튀어 나온 Fe원자는 플라즈마 속의 탄소이온과 결합 FeC을 형성

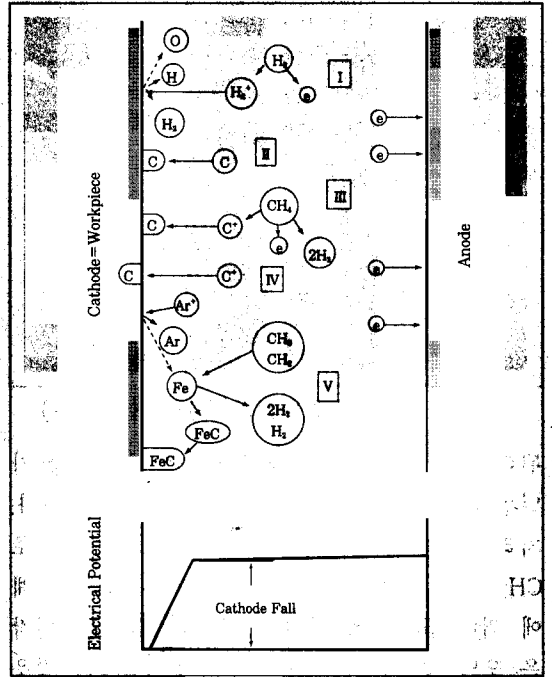


그림 5. 플라즈마 침탄원리

하고 탄소는 촉매작용에 의해 표면에 포획되어 내부로 확산된다. 그림 5는 침탄원리 및 방법을 나타내고 있으며, 종래의 가스침탄과는 달리 플라즈마 침탄의 경우 침탄성 가스의 분해 및 활성화에 의한 반응 촉진과 더불어 전술한 I, III, IV 및 V의 현상이 부가되어 급속한 침탄이 이루어진다.

3.2 침탄방법 및 장치

플라즈마 침탄장치는 그림 6과 같으며, 침탄실, 냉각실, 진공차단밸브, 처리가스공급계, 직류방전전원, 진공배기계, 온도 및 가스제어계로 구성되어 있으며, 침탄한 다음 냉각실로 옮겨져 냉각을 하는 2실형 및 침탄과 냉각을 같은 실에서 행하는 1실형이 있다. 사용 진공도는 0.1-10torr의 범위이며, 플라즈마 발생을 위한 방전전압은 기체의 종류, 압력 등에 따라 크게 달라지나 전압은 250~800V, 전류는 100mA-수십A 그리고 전력은 처리면적 1cm²당 0.1~1W범위에서 사용

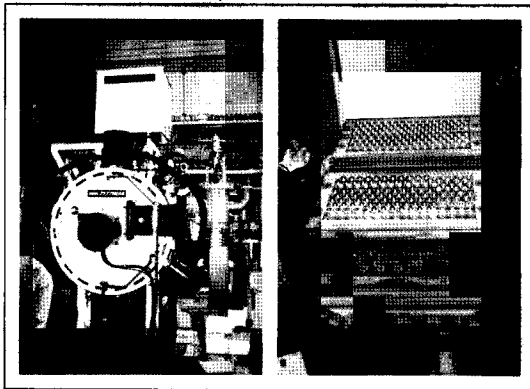


그림 6. 플라즈마 침탄장치(좌)와 처리물(우)

된다. 가열은 흑연 발열체를 이용한 전기저항 가열방식으로 가열온도는 500~1200°C 범위이다. 처리가스는 알곤 및 수소이외에 침탄용으로 CH₄, LNG, C₃H₈이 사용되며, 대기관 가스공급계에 의해 균일하게 분산 공급된다. 그리고, 냉각은 오일 및 가스분무식이 있으며, 1실형의 경우 가스분무법이 사용된다.

또한, 처리공정은 그림 7에서와 같으며, 로내의 압력을 10⁻²-10⁻³torr까지 감압하고 처리물의 온도를 900°C 이상으로 가열한다. 균열이 이루어지면 로내에 수소가스를 도입하여 압력을 0.5-1torr 정도로 유지하고 처리물 주변의 고전압 전극을 양극으로 하고 처리물대를 음극으로하여

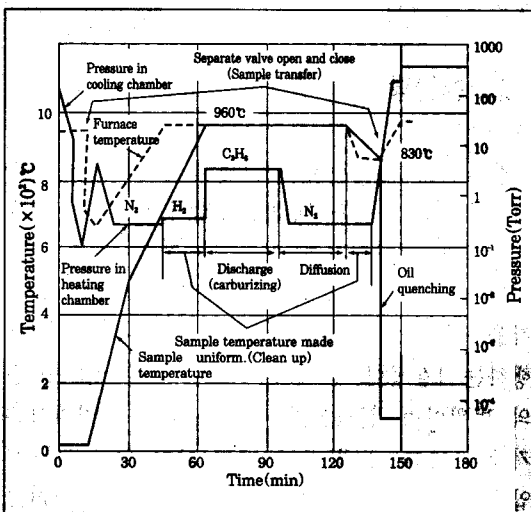


그림 7. 플라즈마 침탄공정

두 전극사이에 수 100V의 직류전압을 일정시간 동안 가한다. 이 때, 수소가스는 글로우방전에 의해 전리되고 활성화된 수소이온이 처리물의 표면 전체를 충격하므로써 세정이 이루어진다.

표면의 세정이 완료되면 로내에 CH₄ 또는 C₃H₈가스를 공급하고 로내 압력을 수 torr로 유지하여 두 전극사이에 수 100V의 직류전압을 가한다. 그러면 분위기 가스는 비정상 글로우방전을 일으켜 플라즈마 상태로 되며, 탄소이온이 형성된다.

탄소이온은 음극강하에 의해 높은 운동에너지를 얻어 처리물 표면을 타격 내부로 확산하게 된다. 이 때, CH₄ 또는 C₃H₈ 가스는 플라즈마 방전 중 일정량 연속적으로 공급하고 동시에 같은 량의 가스를 배기시키며, 유량은 처리온도가 일정한 경우 표면탄소량 및 침탄깊이에 직접적인 영향을 미치지 때문에 매우 정밀하게 조절하여야 한다. 처리물 표면적의 대소에 의한 탄소 공급의 과부족은 플라즈마 방전중의 가스조성을 질량분석계로 측정하여 CH₄량을 제어하는 방법을 사용한다. 플라즈마 침탄의 경우 침탄원리 및 기구측면에서 종래 탄소포텐셜 개념이 적합하지 않기 때문에 직접적인 탄소 포텐셜의 측정이 어려우며 표면탄소농도 및 유효침화 깊이는 CH₄ 또는 C₃H₈가스유량, 이온 전류밀도, 처리온도 및 시간을 조절하여 얻게된다.

한편, 침탄이 완료되면 확산과정을 거친다음 직접 그 온도에서 냉각하는 방법, 퀘칭온도까지 내린다음 다시 퀘칭온도로 가열하여 오일 또는 가스 냉각하는 방법이 있다. 가열실의 압력은 배기가스량 및 도입되는 가스량을 고려하여 결정한다.

3.3 침탄기술의 특징

구조적으로 침탄 및 퀘칭을 동일장치내에서 할 수 있고 연속작업 및 자동화가 매우 용이하다. 더구나, 외벽을 수냉하는 내부가열식 진공로

이기 때문에 열의 방산이 없고 가스누출이 전혀 없으며, 따라서 폭발 등의 재해발생이 없다. 한편, 종래 침탄법의 경우 변성로가 필요하고, 분위기가스의 선정 및 탄소농도의 조절이 매우 복잡하며, 또한 처리물을 가열하는 도중 침탄성가스를 도입하여야 하기 때문에 불균일한 침탄층이 얻어질 수 있다. 그러나, 플라즈마 침탄의 경우 처리량에 적합한 가스량 및 압력을 설정하여 방전전류밀도를 제어하므로써 요구하는 표면탄소농도 및 경화깊이를 얻으며, 가스의 공급 및 글로우방전은 처리물 전체가 균일하게 가열된다음 필요한 시간만큼 가한다.

가스침탄의 경우 전처리가 충분하지 못해 피처리물에 오일이나 산화물이 부착되어 그대로 장입되면 불순물이 가스조성을 변화시켜 분위기 관리가 어려워진다. 그러나, 플라즈마 침탄은 간단한 탈지 정도의 전처리를 하면 침탄에 영향을 미치지 않는다. 그리고, 처리하지 않는 부위는 판으로 덮어 처리표면에 플라즈마가 발생되지 않게 하므로써 간단하게 침탄을 방지할 수 있다. 또한, 진공중에서 가열하기 때문에 처리물 표면의 산화피막이 제거되고 탈가스가 이루어져 표면이 청정화되며, 퀘칭한 다음에도 표면이 광택을 유지한다.

짧은 시간내에 표면탄소농도를 높일 수 있으며, 가스침탄과 비교하여 농도구배가 크기 때문에 확산속도가 증가하여 처리시간이 대폭 단축된다. 그리고, 소비된 분위기가스중의 탄소량과 확산침투된 탄소량의 비를 침탄효율이라하면 플라즈마 침탄의 경우 55%, 변성로 및 메탄을 열분해 방식 침탄은 수%~20%정도이다.

조업 압력이 낮기 때문에 그을음의 발생이 없어 가스침탄과는 달리 탄소농도를 크게 높일 수 있다. 기계부품의 경우 내마모 요구가 점차 증대되고 있어 고농도 침탄법이 크게 기대된다. 그리고, 진공로에서 처리하기 때문에 가스의 치환속도가 빠르고, 가스 종류 및 공급량의 선택폭이 커서 질화, 질화침탄 등의 다양한 표면경화에 적

용할 수 있다.

진공침탄의 경우 미분해 가스가 로내에 체류 처리제품, 가열선, 절연애자등 구성품에 그을음을 발생시키므로써, 유지보수가 필요하며 처리비용이 높게된다. 그러나, 플라즈마 침탄은 수 torr의 낮은 압력에서 글로우방전을 일으키기 때문에 침탄효율이 우수함과 동시에 그을음이 발생하지 않으며, 사용되는 가스량도 수 l/min정도로 대단히 경제적이다. 더구나, 전처리시간이 매우 단축되어 소비전력이 절감된다. 또한, 배기된 가스는 대부분 H₂이므로 공해가 없으며, 미량이기 때문에 안전하다.

처리물의 표면에 탈탄층 또는 입계산화층이 형성되면 내마모성 및 내피로특성이 낮아지며, 또한 이상층 부근의 퀘칭능을 저하시켜 불완전조직을 가져올 수 있다. 입계산화 및 탈탄층의 방지를 위해 산소를 함유하지 않는 분위기에서 침탄을 하면 좋으나 종래의 가스침탄법은 실제로 어렵다. 그러나, 플라즈마 침탄은 진공상태에서 처리하고 O₂, 및 H₂O를 함유하지 않는 가스를 사용하므로 침탄층이 균일하다.

분위기압력이 수 torr로 낮으며, 또한 처리온도가 비교적 낮고 피처리물의 열용량이 균일하기 때문에 변형의 발생이 매우 적다. 그리고, 플라즈마가 처리물 근방에서 발생되기 때문에 처리가스의 분해가 표면 가까이에서 이루어지며, 또한 탄소이온이 고속으로 처리물 표면에 충돌하므로 움푹 들어간 곳의 침탄이 균일하게 이루어진다.

진공 및 플라즈마 발생장치에 기인하여 설비가 고가이므로 초기투자비가 크다. 그러나 전력비, 가스비, 유지 및 보수비의 절감을 기할 수 있고 동시에 기계 가공라인에 직접 설치하므로 제조원가를 줄일 수 있다. 이상과 같이 플라즈마 침탄 기술은 많은 특징을 가지고 있으며, 그 장점을 요약하면 다음과 같다.

- ① 많은 양의 부품도 신속하게 처리 할 수 있으며, 즉 짧은 시간내에 부품표면의 탄소농

도를 높일수 있으므로 단시간내 침탄처리가 가능하다.

- ② carbon flux는 플라즈마 값, 즉 주로 전류밀도에 관계되므로 가스침탄에서와 같은 로의 시즈닝이 필요하다.
- ③ 가스침탄시에는 정규적으로 로를 burn-out 해주어야 하나 플라즈마 침탄시에는 필요하다.
- ④ 가스침탄시에는 수소취성 현상을 가져올 수 있으나 플라즈마 침탄에서는 피할 수 있다.
- ⑤ 낮은 전류밀도를 사용하고 짧은 시간에 플라즈마 침탄하는 경우에는 뾰족하거나 날카로운 부위에도 탄화물이 석출되지 않는다.
- ⑥ 매우 균일한 표면을 얻을 수 있고 침탄직후 퀘칭할 수 있다.
- ⑦ 고합금강도 연점이 없이 경화시킬수 있다.
- ⑧ 디젤 이젝터노즐에서와 같이 아주작은 구멍이 있는 부품도 처리할 수 있다.
- ⑨ 입계부근의 산화물발생이 없다. 즉 일반적으로 산화반응에 따른 화합물은 조직내 이상층을 형성하게 되고, 이 이상층은 강도저하를 가져오게되나 플라즈마침탄에서는 이런 염려없이 강도는 물론 내마모, 내피로성을 갖는 고품질의 침탄 경화층을 얻을 수 있다.
- ⑩ 표면탄소농도와 경화층 깊이를 정확하게 조절하는 것이 가능하다.
- ⑪ 재료의 화학적 조성에 그다지 민감하지 않다.
- ⑫ 그을음 발생이 없어 환경오염 방지면에서 매우 효과적이다

한편, 이와같은 수 많은 장점외에 다음과 같은 단점을 기지고 있다.

- ① 플라즈마 침탄시에는 진공로외에도 플라즈마 발생장치등이 필요하므로 일반 가스침탄의 경우보다 초기 투자 비용이 비싸다.
- ② 부품은 바스켓내에 각각 개별적으로 장입 해주어야 한다. 즉 부품은 음극과 모두 접

촉되어야 할 뿐만 아니라 부품과 부품사이의 간격도 최소 10mm정도는 유지시켜 주어야 균일하고도 좋은 표면을 얻을 수 있으므로 스크류 체인부품, 볼트류 및 너트류 등은 플라즈마 침탄이 적합치 않다.

- ③ 퀘칭시에는 진공로에서는 아직까지 사용되지 않았던 hot oil(~100℃)을 사용해야 하는 단점이 있다.

4. 플라즈마 보로나이징

4.1 보로나이징원리

그림 8은 플라즈마 보로나이징의 원리를 나타낸 것으로 반응용기를 양극으로 하고 처리물을 음극으로 하는 반응용기에 처리물을 장입한 다음 BCl₃ 등의 원료가스와 H₂ 가스를 혼합한 반응가스를 공급하고 반응용기내의 압력을 2~10torr로 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 보론 원자를 이온화시키는 한편 그 이온화된 보론 입자가 표면부근에서 음극과 양극의 전위차로 인해 형성된 급격한 음극강하에 의해 고속으로 가속되어 피처리물 표면과 충돌하게된다. 가스보로나이징의 경우 처리물 표면과 도입가스와의 상호작용이 무질서하나 플라즈마 보로나이징의 경우 비록 매우 적은 량의 가스가 분해 및 이온화되나 그들 대부분이 처리물로 이동하게된다. 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 침투하거나 반발작용에 의해 피처리물 표면으로부터 튀어나온 Fe원소가 보론 이온과

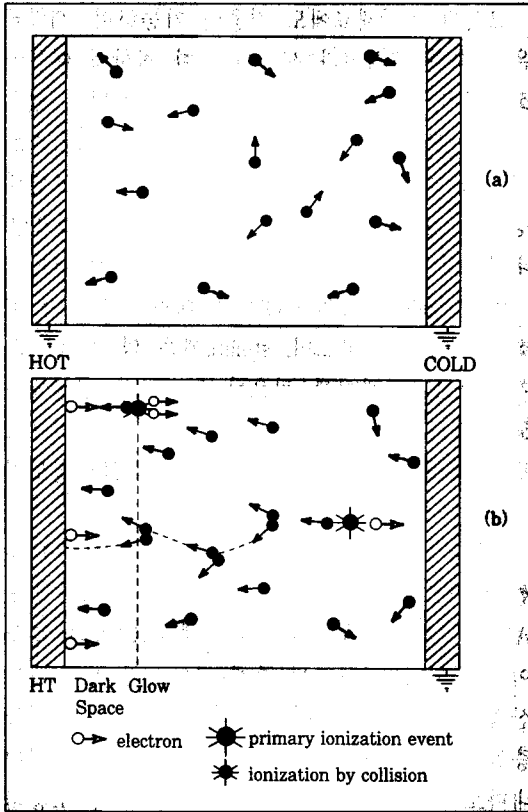


그림 8. 보로나이징의 원리

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 표면에서의 활성 보론 및 보론 화합물의 화학적 흡착, 3) 확산의 3단계를 거쳐 이루어진다.

표 1. 보로나이징의 원료

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

4.2 보로나이징 방법 및 장치

처리장치는 진공반응챔버, 로터리펌프, 진공 제어반 등으로 구성되는 진공시스템과 글로우방전을 위한 300~2000V의 DC, pulsed DC, 또는 RF 전원공급장치, 그리고 가스혼합, 유량제어 및 폐가스 처리를 포함한 가스공급장치로 구성된다. 장치는 부식방지를 위해 내식용 스테인레스강으로 제작되며, 로터리펌프에는 formblin오일이 사용된다. 그리고 배기가스는 50% NaOH가 담겨진 중화장치를 통해 배출시킨다. 보론 원료로는 표 1과 같은 많은 가스가 사용될 수 있으나 독성과 폭발성이 없으며, 가격이 저렴한 BCl₃이 적합하나 부식방지 대책이 요구된다. 그 외에 플라즈마를 안정화시키고 이온화율을 높이기 위해 H₂ 및 Ar가스가 사용된다.

4.3 보로나이징특징

플라즈마 보로나이징은 표면경화층의 조성과 상의 조절이 용이하여 인성이 우수한 FeB₂의 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 사용함으

로 인해 폐가스의 처리가 용이하여 환경오염을 방지할 수 있으며, 또한 보로나이징한 다음 즉시 퀘칭할 수 있는 등 작업성이 우수하다.

5. 연구개발동향

5.1 플라즈마 질화기술

플라즈마 질화는 주철과 저탄소강에서부터 스테인레스강에 이르기까지 넓은 범위의 철강재료에 적용이 가능하다. 오스테나이트계 스테인리스강은 질화처리로 표면의 경도가 상승하여 내마모성이 높아지지만 내식성이 상당히 저하하게 된다. 그림 9는 스테인강으로 제조된 기계부품의 이온질화상태를 나타낸다. 그러나 400°C에서 질화처리를 하게 되면 표면 경도도 상승하며, pitting corrosion에 대한 저항성도 향상된다. 저합금강이나 탄소강에 비하여 고합금강이나 스테인리스강은 질화층이 상대적으로 얇은 특성이 있으며, 이 질화층에는 질소가 과포화된 화합물(S상)이 존재하고 있다.

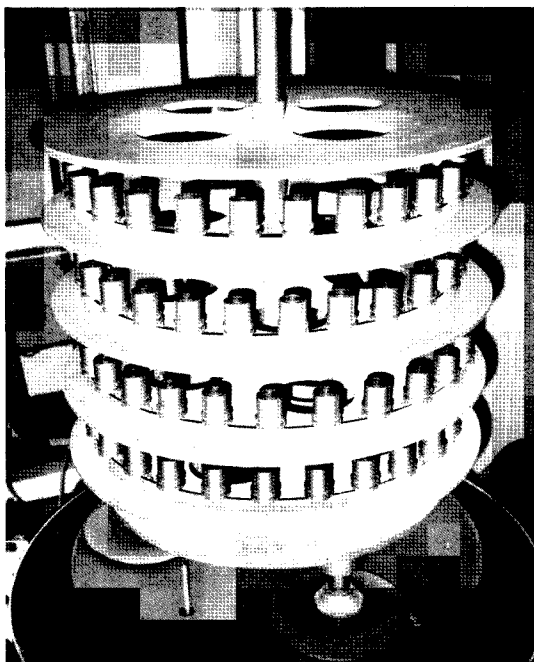


그림 9. 플라즈마 질화된 스테인레스강 부품

그외에 비철재료에도 적용이 가능하며, Ti합금은 우수한 내식성과 생체에 대한 적합성 때문에 화학설비, 또는 생체재료에 많이 적용되고 있으나 내마모성이 낮다. 질소와 알콘의 혼합가스로 750~900°C의 범위에서 플라즈마질화하면 표면의 경도가 상당히 증가하는 것을 볼 수가 있으며, 내식성이 떨어지지 않고 내마모성이 개선된다.

또한 Co계 합금인 stellite에 대한 플라즈마 질화가 시도되고 있으며, stellite에는 약 3%의 Fe가 있으므로 경화에 필요한 질화물의 형성에는 도움이 되지 않으나, Cr이 다량 함유되어 있으므로 질화물을 형성하여 HV1300까지 표면경도가 상승한다.

자동차의 부품에 적용되는 Al과 Al 합금에 대한 플라즈마 질화 연구도 많이 추진되고 있다. AlN의 낮은 자유에너지 때문에 질화물의 형성이 기대되지만, 표면에 존재하는 Al₂O₃의 고밀도 산화물때문에 질화가 어려우나 미리 이 산화물층을 제거할 수 있으면 질화물이 쉽게 형성되어 내마모성과 내식성의 개선이 가능하다. 보통의 질화보다 낮은 10⁻⁴~10⁻⁵torr의 높은 진공도에서 특별히 낮은 산소분압을 유지하도록 확산진공펌프를 장착한 플라즈마 질화장치를 사용하여 Al을 질화할 수가 있다.

한편, Cr도금층에 있어서 플라즈마 질탄화하는 경우 처리온도 900°C에서 표면경도를 HV2400까지 높일 수 있으며 연질 Cr도금층의 초경도화를 달성할 수 있었다 900°C로 단순 열처리한 도금층과 내식성을 비교하였을 때 플라즈마 질탄화한 도금층의 부식전류밀도가 훨씬 낮아지는 것으로 나타났다. 따라서 연질 Cr도금층도 내마모성 및 내식성이 필요한 곳에 적용이 가능하며 그 경도 상승은 Cr질화물(CrN, Cr₂N)과 탄화물(Cr₃C₂, Cr₂C)의 생성에 의한 것으로 나타났다.

최근에는 플라즈마 질화첨탄한 다음 산화하는 내식성이 우수한 산질화방법이 개발되어 크롬도금을 대체하고 있으며 그림 10은 그 조직을 나타낸다.

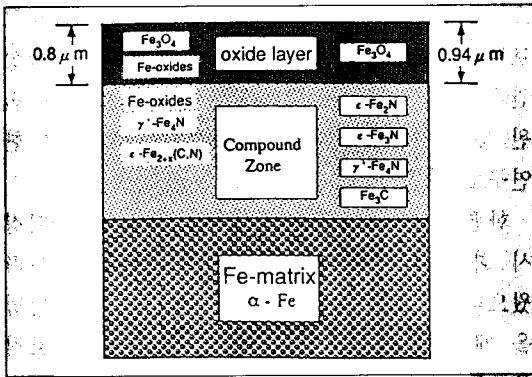


그림 10. 플라즈마 산질화 조직도

5.2 플라즈마 침탄기술

Cr이 다소 높은 강, 즉 스테인레스강등에도 적용할 수 있을 뿐만아니라 고망간, 비자성강등 가스침탄 방법으로는 처리하기 어려운 강에도 적용할 수 있다. 이런 종류의 강들은 플라즈마 침탄기술을 제외하고는 처리하기가 곤란한데 이것은 분위기 가스중의 산소나 H₂O 등에 의해 산화물을 생성하게되고 이 산화물이 입계나 표면부에 이상조직으로 작용하게 되기 때문이다. 플라즈마 침탄은 Ar이나 H₂에 의한 스퍼터링효과를 이용하므로 이상층의 형성을 막을 수 있다.

그림 11은 마르텐사이트의 기지에 구상의 탄화물을 분산강화시킨 고농도 침탄조직으로 보통의 침탄법보다 마모, 피로 및 고온연화 저항이

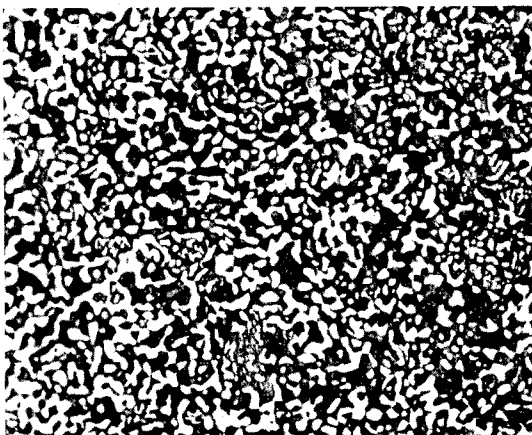


그림 11. 플라즈마 고농도 침탄조직

우수한 기계적 성질을 나타낸다. 처리방법은 크게 두가지로 나누어지며, 그 중 하나는 침탄강을 사용 탄소포텐셜을 허용 한계 이상으로 유지하고 가열 방법을 조절하여 표면탄소농도를 높이는 방법이다. 그리고, 다른 한 방법은 Cr등 탄화물을 형성하기 쉬운 원소가 함유된 재료를 이용 탄소포텐셜을 높여 침탄하므로써 표면탄소농도를 높이는 것이다.

플라즈마 침탄은 분위기가스의 안정화 시간이 필요없고 순간적인 가스치환이 빠르며, 또한 분류식 가스냉각법을 사용할 경우 자유로운 가열 및 냉각이 가능하다. 한편, 재료중에 Cr을 첨가하는 방법은 Cr의 농도를 높일수록 탄소농도가 증가하게 되나 입계산화가 일어나기 쉬우므로 통상의 가스침탄에서는 수% 정도에 불과하다. 그러나, 플라즈마 침탄의 경우 이러한 우려가 전혀 없으며, 고농도 침탄용강 외에 적용 강종으로 열간금형강(SKD61 등) 및 고속도강 등도 고려될 수 있다. 근래, 자동차부품, 베어링, 건설 및 토목용 기계, 종이 성형롤 등 광범위한 산업영역에 걸쳐 고농도 침탄법의 적용이 검토되고 있으며, 앞으로 그 중요성이 크게 증대될 것으로 기대된다.

인쇄기, 압연기 등과 같은 대형 베어링에서는 고부하가 걸리기 때문에 3-4mm 정도의 깊은 침탄이 요구된다. 그 경우 침탄시간의 단축이 중요하나 900-950°C에서 처리하는 종래 침탄법은 수십시간이 필요하다. 플라즈마 침탄은 표면탄소농도가 높기 때문에 확산속도가 빨라 동일한 온도에서 20-30% 정도 처리시간이 단축된다. 또한, 고온조업이 가능하기 때문에 조건에 따라 50% 이상의 시간 단축이 가능하다.

종래의 침탄법으로는 분위기가스중의 미량 산소에 의해 생성되는 산화피막이 침탄을 방해하기 때문에 스테인레스 강재의 경우 침탄이 어렵다. 그러나, 플라즈마 침탄은 Ar과 H₂ 혼합가스를 이용한 이온충격으로 표면산화물이 제거되며, 무산화조업으로 산화되기 쉬운 스테인레스강 및 Mn 비자성강과 같이 침탄이 어려운 재료의

침탄이 가능하다.

근래 전기, 음향, 철도 및 원자력 등의 산업분야에 전자기특성을 활용한 기술이 크게 발전되고 있으며, 그 구조물의 부품 및 기계부품 재료로 비자성강재가 사용되고 있다. 일반적으로 비자성강이라 하면 Ni-Cr계 오스테나이트강이 대표적이거나 높은 강도를 얻을 수 없고, 경도를 증가시키기 위해 심한 냉간가공을 하면 자성을 띄게 되는 문제가 있다. 그 대체용 강으로 고망간 비자성강이 있다. 오스테나이트 스테인레스강에 비해 강도가 높고, 투자율이 낮으며 또한 내식성이 뛰어나고 더불어 가격이 저렴하기 때문에 적용분야가 확대되고 있다. 그 강재의 내마모성을 향상시키고 동시에 투자율에 저해하지 않는 표면경화법으로 플라즈마 침탄법에 의한 고농도침탄기술이 적용되고 있다. 또한, 내식성을 요구하는 식품공업 및 자동차 부품, 그리고 내마모성과 비자성 재료를 필요로 하는 전자기기나 음향기기 부품 분야의 중요부품에 사용되기 시작하였다.

보통 가스침탄의 경우 분위기가 대기압이기 때문에 소결품의 경우 중심부까지 침탄이 이루어져 처리물 중심부의 인성이 저하된다. 또한 Cr, Mn을 함유한 경우 산화되기 쉬우므로 표면층 뿐만 아니라 중심부까지 입계산화가 발생 기계적 성질이 저하되는 결점이 있다. 또한, 진공 가스퀵칭법의 경우 경도구배가 없어 심부의 인성이 저하되며, 잔류응력 효과에 의한 피로강도의 향상효과를 기대할 수 있다. 그러나, 플라즈마 침탄법은 입계산화가 일어나지 않아 Cr-Mn소결품도 높은 강도를 얻을 수 있음과 동시에 중심부의 인성 및 피로특성의 향상을 기할 수 있다.

5.3 플라즈마 보로나이징기술

BCl_3-H_2 분위기를 이용한 플라즈마 보로나이징시 글로우방전에 대한 연구가 이루어졌으며, 원자상태의 수소가 보로나이징시 보론염화물의 환원에 결정적인 역할을 하고, BCl_3 을 활성 보론

으로 환원시키는데 필요함을 규명하였다. 그리고 보로나이징변수에 따른 처리속도 및 상의 생성 관계가 연구되었다. 또한 R.F. DC, 또는 펄스전원 등 전원형태에 따른 보로나이징 특성에 대한 연구도 이루어졌다.

한편 BCl_3-H_2 분위기의 플라즈마 보로나이징시 화합물층내의 기공이 발생하여 사용이 어려웠으나 Nam 등은 기공을 제거할 수 있는 방법을 개발하였으며, 그림 12는 그 보로나이징조직을 나타낸다.

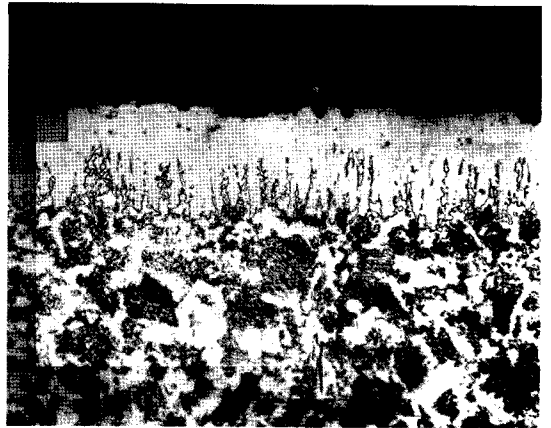


그림 12. 플라즈마 보로나이징 조직

R. Avni 등은 R.F.전원과 BCl_3-Ar 분위기 가스를 이용하여 티타늄과 강재를 플라즈마 보로나이징하여 티타늄의 경우 $HV3000Kg/mm^2$ 이상의 경도를 나타내는 Ti_3B_4 층, 그리고 강재의 경우 $HV2500 Kg/mm^2$ 이상의 경도 값을 갖는 FeB 보론화합물층을 얻었다.

Kawasaki 중공업에서는 플라즈마 보로나이징시 기체상 보론 원료의 단점을 극복하고자 보론 원료로 페이스트를 사용하고 글로우방전을 열원으로 하여 보로나이징한 결과 $600\sim750^\circ C$ 에서 B_2H_6 을 이용한 플라즈마 보로나이징법과 비교하여 수배의 두께를 갖는 경도 $HV 1000\sim1200 Kg/mm^2$ 의 보로나이징층을 얻었다. 또한, Yon 등도 비정질보론과 붕사를 혼합한 페이스트를 보론 원료로 하여 동일한 방법으로 STD61,

SUS304 등의 강재를 보로나이징한 결과 종래의 방법과 동일한 1400~2300Kg/ml의 경도 값을 가지며, 처리깊이가 1.5배 깊은 보로나이징층을 얻을 수 있었음을 보고하였다.

6. 맺음말

플라즈마 질화기술이 표면경화기술로 산업화 된지도 4반세기가 되었으며, 유럽을 중심으로 정착되었다. 특히 종래 염욕질화법의 중심지였던 독일, 프랑스에서 뿐만 아니라 러시아와 일본에서도 공해 문제의 해결 방안으로 널리 확산 보급되고 있다. 마찬가지로 플라즈마 침탄기술도 항공기, 증장비 및 자동차부품을 중심으로하여 적용되기 시작하고 있다.

즉 자동차부품은 가스침탄법의 입계산화방지과 고농도 침탄법의 적용을 통한 피로 및 마모 저항 특성 개선을 위해 적용이 검토되고 있다. 그리고 선박엔진, 감속기 기어, 증장비 부품의 고심도침탄과 스테인레스강 등 난침탄재의 침탄에 대한 기술 수요가 발생하고 있으며, 이들에 대한 플라즈마 침탄법의 적용이 조만간 이루어질 전망이다.

한편 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, 따라서 이들 플라즈마를 앞으로 새로운 표면경화기술로 발전할 것으로 보인다.

참 고 문 헌

[1] Edenhofer "Industrial process, Application and Benefits of plasma Heat Treatment" International semina on plasma Heat Treatment 1987, p399.

[2] 변응선, 이건환, 남기석, 권식철, 대한금속학회 회보 제5권 4호, p375, 1992.

[3] 이구현, 남기석, 대한용접학회지, 제17권, 제1호, P.12, 1999.

[4] 김영섭, 박정렬, 대한용접학회지, 제17권, 제1호, P.6, 1999.

[5] 米田芳之 "眞空イオン浸炭 プロセス" 熱處理 19卷 6號, p363, 1987.

[6] ヤユブス, "プラズマ 浸炭の實用性" 鑄鍛造と熱處理, p39, 1988.

[7] 中材雅之 "プラズマ浸炭とその應用" 金屬臨時増刊號, 1984, p48

[8] 阿久律幸一 "プラズマ浸炭の原理と應用" 熱處理 30卷 6號, p327, 1990.

[9] 長田幸雄 "プラズマ浸炭" 熱處理 27卷 6號, p340, 1987.

[10] P. A. Dearnley, T. Farrell, and T. Bell, J. Materials for Energy Systems, Vol. 8, No. 2, P.128, 1980.

[11] 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.

[12] T. Wierzchon, J. Michalski, and T. Karpinski, HTM, Vol. 38, No. 2, P. 57, 1983.

[13] T. Wierzchon, P. Bielinski, Materials and Manufacturing Process Vol. 10, No. 2, P. 309, 1995.

[14] P. Casadesus, C. Frantz, and M. Gantois, Met. Trans. A, Vol. 10A, P. 1739, Nov. 1979.

[15] E. Filep, Sz. Farks, and Z. Kolozsvary, Surface Engineering, Vol. 4, No. 2, P. 155, 1988.

[16] K. S. Nam, K. H. Lee, and S. R. Lee, Surface and Coating Technology, Vol. 98, P. 886, 1998.

[17] 남기석, 이구현, 대한용접학회지, 제17권, 제1호, P.20, 1999.