

새로운 열처리 기술(4)

이케나가 마사루(池永 勝)

일본 이바라기 대학 공학부 겸임교수

자료 번역 : 최창수*, 정인상

*경북대학교

Recent Technologies in Heat treatment

Ikenaga Masaru

Faculty of Engineering, Ibaraki University, Japan

Translation : Chang-Soo Choi* and In-Sang Chung

*Dept. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National University

이 자료는 일본금속press공업출판회에서 발간한 “앞으로의 熱處理 技術” <工學博士 池永 勝 著>을 저자의 허락을 얻어 번역한 것으로 다음과 같은 차례로 6회에 걸쳐 연재하는 네 번째 것이다. 이 책이 발간되고 벌써 10 여년이 지났기 때문에 시대에 맞지 않는 부분도 약간 있을 것이나 새로운 열처리 기술의 대체적인 흐름은 감지할 수 있을 것으로 판단된다. 차례: 1) 표면경화법의 전망, 2) 연질화와 복합열처리, 3) 진공열처리, 4) 화학증착법, 5) 물리증착법, 6) 레이저 열처리, 7) 질소를 이용한 열처리, 8) 플라즈마 열처리, 9) 이온 주입, 10) 금형 표면열처리와 과제, 11) 각종 데이터

7. 질소를 이용한 열처리

가스를 이용하는 분위기 열처리에서, 질소(N_2) 가스를 이용한 침탄, 질화, 어닐링, 켈칭 등에 관심이 모아지고 있다. 질소 가스에 의한 열처리는 주로 유럽과 미국의 가스공급회사에 의해서 개발되었다.

질소 가스는 대부분의 금속과 반응하지 않는 불활성가스이기 때문에 열처리용 분위기에 기본적으로 이상적인 사용되는 기본 가스이다. 고품질이 요구되는 경우에는 질소 가스와 함께 수소(H_2) 가스와 같은 다른 불활성가스가 혼합되어 사용되고 있다. 그러나 이러한 품질의 고급화 요구에 부응하기 위하여 질소 가스를 사용하면, 연료가스를 변성하여 사용하는 경우에 비해 값이 비싼 문제가 있다. 그럼에도 불구하고 질소 가스가 사용되는 일반적인 이유는 순도가 높기 때문이다. 그러므로 진공 열처리에 있어서는 가스 냉각의 프로세스용으로, 전자공업에서는 가열로를 이용하는 납땜 공정에, 그리고 고품질의 열처리 가공에는 항상 질소 가스가 사용된다. 한편, 요즘은 에너지 사정의 변화로 인하여 새로운 침탄 기술이 개발되고 있다.

미국의 열처리공장에서는 천연가스를 원료로 하는 분

위기 가스가 주로 이용되고 있으며, 천연가스 소비량의 약 25%가 분위기 가스로 사용되고 있으나, 천연가스 수급의 어려움으로 인하여 천연가스의 의존도가 점차로 낮아지고 있다. 이에 따라 개발된 기술이 질소를 기본으로 한 분위기 열처리이며, 질소 가스를 분위기로 하는 침탄은 그 일례이다. 질소 가스속에 의한 침탄의 기본 개념은, 수송가스로서 종래의 흡열형 가스인 RX 가스(40% N_2 , 40% H_2 , 20% CO)를 사용하지 않고 침탄성 분위기 가스를 침탄로 내에 직접 발생시켜, 보다 적은 침탄성 가스를 사용하여 효율적으로 침탄시키는 방법이다.

질소를 기본으로 하는 분위기 열처리는 기술적, 경제적으로 이점이 많은 까닭에 앞으로 보호용, 소결용 및 침탄용 분위기로써 아주 유망하다. 뿐만 아니라 열처리 작업에 있어서 안전성이 확보되고, 또한 가스의 소비량도 종래의 방법에 비해 아주 절약되므로 결국 변성로가 불필요하게 되어 에너지 비용을 절감할 수 있는 장점이 있다.

그림 7-1은 일본내의 N_2 , O_2 및 Ar 생산량의 변화를 나타내며, 그림 7-2는 LN_2 , C_4H_{10} 및 CH_3OH 의 가격지수의 변화이다. 이러한 변화가 앞으로 질소 가스

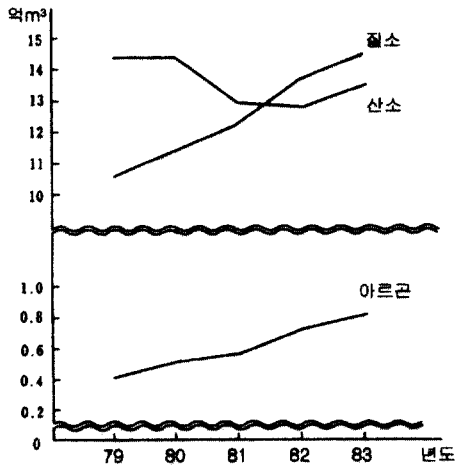


그림 7-1. 일본의 질소, 산소, 아르곤의 생산량 변화.

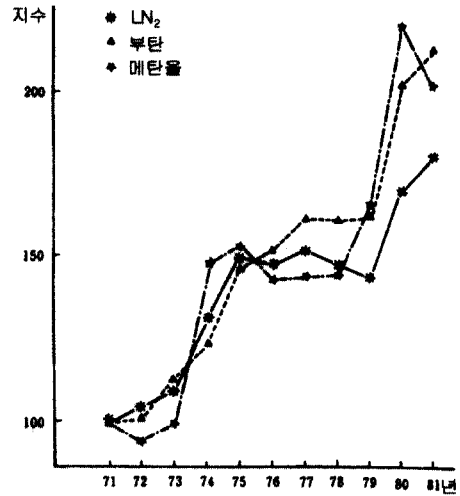


그림 7-2. 액체질소(LN₂), 부탄(C₄H₁₀), 메탄올(CH₃OH)의 가격지수 변화.

를 기본으로 한 분위기 열처리의 동향에 꽤 중요한 영향을 미치리라고 생각된다.

7-1. 질소 분위기의 종류와 특징

질소가스를 확보하는 방법은, 일반적으로 가스제조업체로부터 액체질소(LN₂)를 구입하는 방법과 공기 중으로부터 질소자동농축장치(PSA)를 이용해서 제조하는 방법이 있다. 그러므로 LN₂의 가격과 PSA의 설비투자비용 및 장래성을 검토하여 선택할 필요가 있다.

그림 7-3은 질소자동농축장치(PSA)의 개략도이다. 표 7-1에는 각종 열처리방법의 분위기가 예시되어 있다. 이 표에 의하면, 거의 모든 열처리에서 질소분위기로 바꿀 수가 있다. 질소분위기 열처리의 이점으로서 열처리 비

용 절감 외에도 (1)불활성 성분에 의한 안전성, (2)탄화수소계 가스(C₃H₈, C₄H₁₀ 등) 사용량의 절감, (3)유량 조절에 의한 경제성, (4)조작의 간편성 등을 들 수 있다.

7-2. 질소 분위기 광휘 열처리

일반적으로 분위기 열처리(어닐링, 노멀라이징, 퀴칭, 템퍼링)의 경우, 피처리재의 표면 산화와 탈탄을 억제하고 또 표면의 광택을 유지하기 위하여 여러 가지 방법이 사용되고 있다. 이러한 분위기 열처리의 새로운 방법으로서 질소 분위기를 이용한 광휘 열처리법이 증가되고 있다. 이 열처리의 목적은 분위기 가스의 절감은

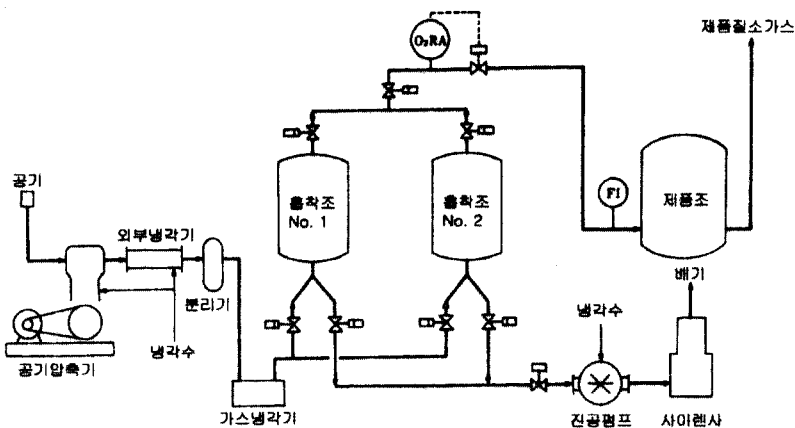


그림 7-3. 질소자동농축장치(PSA).

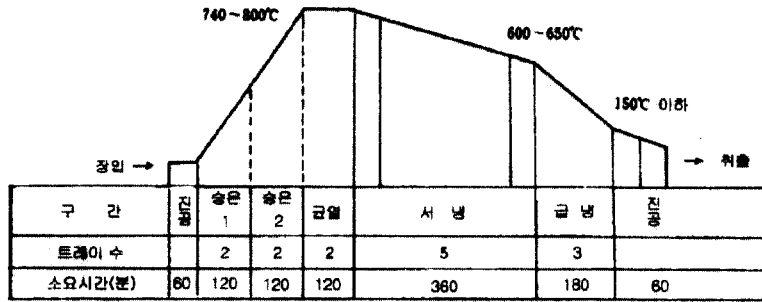


그림 7-4. 질소 분위기에 의한 구상화 어닐링의 가열 사이클.

표 7-1. 각종 열처리법의 분위기

처리	가스						
	N ₂	H ₂	Ar	N ₂ +H ₂	N ₂ +CH ₄	N ₂ +NH ₃	N ₂ +gase
어닐링	○	○		○	○		
어닐링(SUS)		○	○	○			
어닐링(전기재료)	○	○		○			
어닐링(비철)	○	○	○	○	○		
가 단 화	○				○		
경 화	○			○	○		
템 퍼 링	○			○			
응 력 제 거	○			○			
시 효	○		○	○			
침 탄							○
침 탄 질 화							○
탄 질 화							○
질 화						○	
납 땜		○	○	○			
소 결		○	○	○			○
정 화	○						
가스 켄 칭	○	○	○	○			
노 점 제 어	○						
회 석	○						

물론이고, 또한 분위기 가스의 제어를 용이하게 해서 안정된 품질을 얻는 것이다. 최근에는 가스 분위기 제어에 산소(O₂)센서가 이용되어 노내의 가스 분위기를 정확하게 제어하는 것이 가능하게 된 것도 주목할만하다.

그림 7-4는 질소 분위기의 연속로에서 구상화 어닐링을 실시하는 경우의 대표적인 가열사이클이며, 냉간단조 전의 어닐링에는 이 방법이 많이 적용될 것으로 예상된다.

표면의 광택에 미치는 질소 가스 중의 O₂ 양의 영향을 조사하기 위해, 액체질소가스 및 공업용 붐베에 담긴 질소가스를 이용해서 0.03%와 0.94%의 박강판을

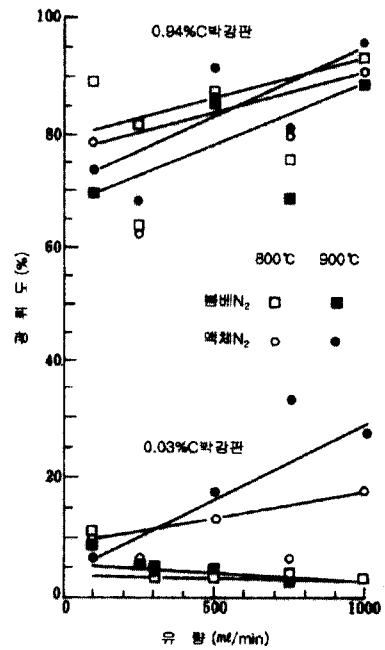


그림 7-5. 순도가 다른 질소가스에 있어서 가스공급량과 광택도.

800~900°C에서 어닐링을 실시하였다. 그림 7-5에는 질소 가스 공급량과 표면 광택성의 관계를 나타내었다. 질소 가스의 공급량이 0.1~1l/min 일 때, 0.03%C 강판의 처리 후 표면은 흑회색을 띠고 있었으며, 또한 중량의 증가가 확인되었다. 한편, 0.94%C 강판의 경우에는 처리 후에 색상의 변화없이 고광택을 유지하였으나 중량은 감소하였다. 두 가지 강판의 경우 모두에서 액체질소가스로 처리한 경우가 붐베에 담긴 기체질소를 사용한 경우보다 중량의 변화가 적게 나타났다. 중량이 증가한 0.03%C 강판을 X-선 회절로 조사한 결과, FeO로 확인된 산화물이 존재하였다. 그리고 0.94%C

강판의 C성분 분석결과, 질소 가스에 의해서 C량이 감소한 것으로 나타났으므로 상술한 증량감소는 탈탄에 의한 것임을 시사해주고 있다.

이상의 결과, 0.03%C 강판이 가열 후에 증량이 증가하고 광택성이 나빠지는 것은 FeO 산화막이 생성되었기 때문이며, 이것은 질소 가스에 포함된 O₂와 노벽, 시료에 흡착되어 있던 O₂ 및 수분 등에 의하여 산화되었기 때문이다.

그러나, 0.94%C 강판의 광택성이 저탄소강보다 양호한 것은 강 중에 들어있던 고용탄소에 의해 산화막이 환원되었기 때문으로 생각된다. 따라서 지속적인 환원반응에 의해 강판 중의 C가 소비되어 탈탄이 진행된다.

7-3. 질소 분위기 침탄

질소 분위기 침탄은 종래 사용하던 흡열형 가스인 RX 가스를 사용하지 않고, 질소 가스를 수송가스로 사용하고 침탄용으로 탄화수소가스를 첨가하여 소정의 탄소농도로 제어하여 강의 표면에 침탄시키는 방법이다. 이 기술은 변성로가 필요 없는 에너지 절약형의 침탄처리기술이다.

그림 7-6은 가스침탄을 실시할 경우, 여러 질소 분위기 방식과 종래의 RX 가스 방식을 비교한 자료이다.

표 7-2는 종래의 발열 및 흡열형 가스와 질소 분위기 가스를 비교한 자료이며, 그림 7-7은 각각의 가스 시스템의 한 예이다.

표 7-3은 각종 질소 분위기 침탄법과 그 원리 및 특징을 요약한 자료이다. 또 그림 7-8에는 (질소+메탄올)

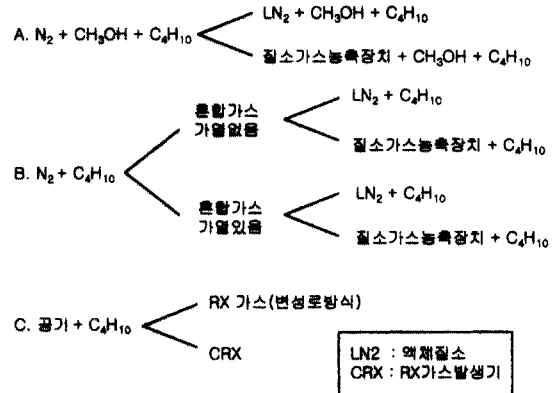
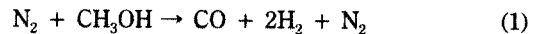


그림 7-6. 질소 분위기 가스 방식과 RX 가스 방식.

을 이용한 배관 개략도를 나타내고 있다. 그리고 표 7-4에는 그 장치를 이용해서 각종 처리를 하는 경우, 분위기 성분의 한 예이다. 질소+메탄올(CH₃OH)의 가스 분해반응은 다음과 같다.



이 (1)식에서 분해생성물인 CO가 침탄에 기여하는 것으로 알려져 있다. (N₂+메탄올)법에 의한 연속가스 침탄로의 개략도를 그림 7-9에 나타내었다. 이 경우, 처리 능력은 300 kg/h이고, 재질이 SAE 1010인 태핑 스크류를 열처리하는데 이용하며, 유효침탄층 깊이는 0.1~0.15 mm인 규격이다. 종래의 가스 침탄 분위기에서는 RX 가스 50 m³/h, 농축가스(C₄H₁₀) 0.5 m³/h를 첨가하

표 7-2. 분위기 가스의 비교

항 목		발열·흡열형 가스		순 질소 분위기 가스	
분위기 가스 발생기	설비	분위기가스 발생기 필요	×	배관, 냉각 기화기 불필요	○
		부탄 등의 대용량 공급설비 필요	×	소형설비로 가능	○
	보수	고온이므로 보수가 어려움	×	불필요, 년 1회 정기검사	○
		안정성	조성유량의 안정화가 어려워서 외기 조건에 따라 변동 심함	×	극히 안정
탄력성	유량, 압력의 변화에 대응이 어려움. 특히 발열형에서는 유량 감소에 대처가 어려움	×	응답성이 빠르고 확실함, 0~200% 정도의 탄력성	○	
가스의 안전성		연소 또는 폭발 한계내에 있음	×	특수한 경우를 제외하고 한계 외에 있음	○
가스의 독성		CO 등에 의한 독성이 큼	×	일반적인 경우 독성 없음	○
환경 조건		배출가스 처리 필요	×	일반적으로 필요 없음	○
경제성		가스량이 많아서 고비용	×	가스량이 적어서 저비용	○
노의 적용기술		확립되어 있음	○	어닐링 처리는 거의 확립되었으나 신기술 많음	△

표 7-3. 각종 질소 분위기 침탄법과 그 원리 및 특징

프로세스	원리	특징
N ₂ +탄화수소 가스	<ul style="list-style-type: none"> 수송가스로 질소가스 사용 탄소원은 메탄, 프로판 사용 탄소포텐셜의 조절은 포화치조정법 적용 	<ul style="list-style-type: none"> 통상의 침탄온도에서는 탄화수소가스의 미분해로 인하여 노내에 잔류가 생기기 쉬움 탄소포텐셜을 조절할 때 침탄기→확산기로의 변환이 곤란함 롯드 내에 침탄의 편차가 생기기 쉬움
N ₂ +CH ₄ +CO ₂ (CAP법)	<ul style="list-style-type: none"> 수송가스로 질소가스 사용 탄소원은 메탄, 프로판 사용 산화제로 CO₂가스 사용 	<ul style="list-style-type: none"> 산화제로 CO₂를 공급하여 노내에 잔류를 억제하여, CO₂+CH₄→2CO+2H₂ 반응에 의하여 CO가스 생성 분위기 혼합가스의 CH₄/CO₂ 비로 조절 분위기 제어가 어려움
N ₂ +탄화수소가스+공기 (AIRCO법)	<ul style="list-style-type: none"> 탄화수소가스+산화성가스(공기)사용하여 노내에서 변성실시 질소가스는 공급실에만 산화제로서 공기와 H₂O 사용 	<ul style="list-style-type: none"> 가스변성을 충분히 시켰기 때문에 가스량을 적게하고 체류시간을 늘리는 연구가 필요함 사용하는 가스량이 소량 CO, CO₂ 량의 측정이 필요분위기 제어가 어려움
N ₂ +메탄올 (UCAR-HTS법)	<ul style="list-style-type: none"> 가열실내에 메탄올 공급에 의하여 CO, H₂를 발생시켜서, 질소로 희석된 N₂ 40%, H₂ 40%, CO 20%의 RX 가스와의 동일한 조성 형성 	<ul style="list-style-type: none"> 종래의 제어시스템 사용 가능 가스의 공급, 정지, 유량변경이 아주 쉬움

표 7-4. 질소-메탄올법에 의한 각종 처리의 분위기 성분

공정	성분				질소/메탄올 비
	CO	H ₂	N ₂	기타	
침탄	17	34	49		50:50
침탄질화	17	34	49		50:50
오스트나이트계 침탄질화	13	26	41	NH ₃	40:40:20NH ₃
탈탄	11	30	55	H ₂ O	50:37:13H ₂ O
퀵칭	10	20	70		70:30
	20	40	40		40:60
납땜	5	10	85		85:15
	20	40	40		40:60
어닐링	5	10	85		85:15
	10	20	70		70:30

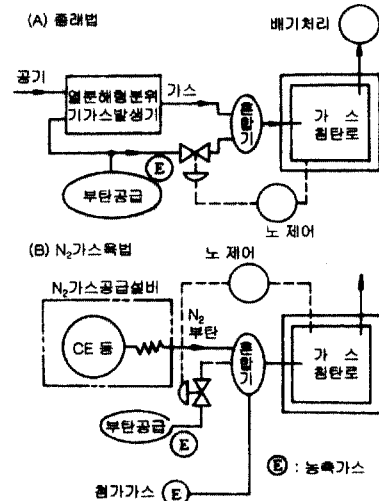


그림 7-7. 가스침탄법에 있어서 종래법과 질소분위기법.

여 열처리하였으나, 질소+메탄올법에서는 액체질소가스(순도:99.99%) 16 m³/h, 메탄올 15.3 m³/h를 첨가하고, 농축가스(C₄H₁₀)를 0.3 m³/h 첨가하여 분위기를 만들었다. CO₂가스 적외선에 의하여 노내 분위기 가스를 분석한 결과, CO 16~19%, CO₂ 0.08~0.1%, CH₄ 2.0~2.8% 등, 아주 안정한 침탄성 분위기가 조성되었으므로, 품질적으로는 종래의 RX법에 비해 차이가 거의 없으며, 실용적으로 사용 가능하다는 것이 확인되었다.

사진 7-1은 이 분위기 처리장치를 사용하여 실제로 열처리를 실시한 침탄급냉조직의 미세조직사진이다. 그

림 7-10은 질소+탄화수소계 가스+공기에 의한 침탄급냉에 의한 열사이클과 가스분석치의 결과이다.

다음으로, (질소+부탄)법을 사용한 배치식 침탄로의 개략도를 그림 7-11에 나타내었다. 이 노의 처리능력은 650 kg/charge로서 종래법에 의한 가스침탄에서는 RX 가스 15 m³/h, 농축가스(C₄H₁₀) 0.2~0.4 m³/h를 첨가하였지만, 이 (질소+부탄)법에서는 그림 7-12와 같은 처리조건으로 실시하였다. 질소 가스는 질소발생장치에 의한 질소를 사용하였고, N₂+O₂+C₄H₁₀계의 혼합가스를

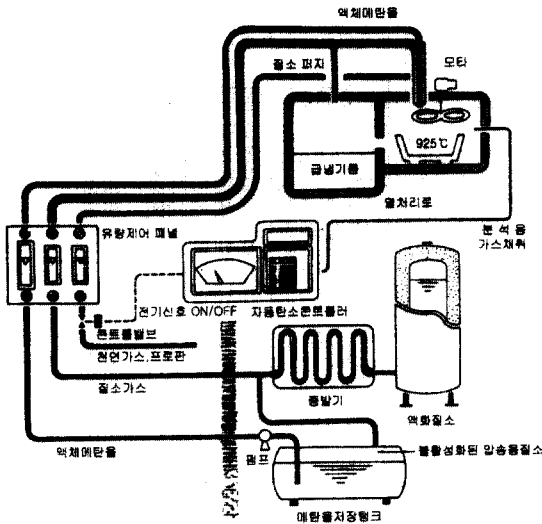


그림 7-8. 질소+메탄을법에 의한 개략구조도.

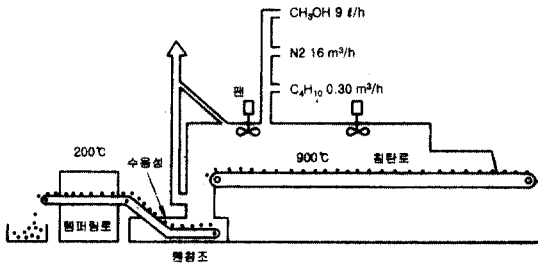


그림 7-9. 메쉬벨트식 연속침탄로의 개략도.

노 입구에서 미리 920°C로 가열하여 분해반응이 용이하게 일어나도록 하였다. 본 실험에 사용된 시료는 SCM415 재질의 기어로서 유효침탄층 깊이 0.9 mm,

표면경도 HRC 62를 목표로 하였다. 그림 7-12의 처리 조건에서 품질적으로는 다소 만족스러운 결과를 얻었지만, 본 방법의 (질소+부탄)법으로는 입계산화문제를 해결하기는 어렵다고 생각되고, 또 노내 기체 제어의 안정성에 있어서도 (질소+메탄을)법에 비하여 열세이므로 앞으로 실용화하기 위해서는 약간의 개선이 필요하다고 생각된다.

다음은 노내 기체의 제어에 사용되는 센서에 대하여 기술하고자 한다. 가스침탄로에서 노내 기체제어의 역사를 센서의 종류에 따라 비교하면, 듀셀의 노점검출기(露点檢出器)에 의한 H₂O 법이 그 시작이고, 적외선식 가스분석에 의한 CO₂ 수치법을 거쳐 현재는 O₂ 센서에 이르고 있다.

그러나 이것은 전체의 경향을 나타낼 뿐이고, 각 검출법에는 저마다의 장점이 있다. 사용하는 노의 종류, 작업내용, 사용자의 다양성 등이 있으므로 어느 방법이 가장 좋다고 할 수는 없다. 현재에도 많은 현장에서 듀셀이 사용되고 있는 실정이다. 그러나 기술의 발전에 따라 새로운 센서가 속속 개발되고 있으며, H₂O보다 CO₂가, CO₂보다 O₂가 우수하다고 하기 때문에 각 장점을 잘 파악해서 활용하는 것이 중요하다.

그림 7-13은 실제로 사용되고 있는 분위기 열처리 전용의 O₂ 센서의 단면구조도의 한 예이다. 그림 중에 튜브 형태의 지르코니아 유도체의 내측에 신선한 공기를 가득 채워서 외부를 피폭정기체(노내 기체)중에 두면, 지르코니아를 사이에 두고 양측에 산소농도의 차가 발생하게 된다. 이 농도차와 온도계수에 의해 유도체의 내외에 발생한 기전력을 백전극에 의해 검출하는 것이 산소농도감전지이다. 이 기전력은 다음 식으로 표시된다.

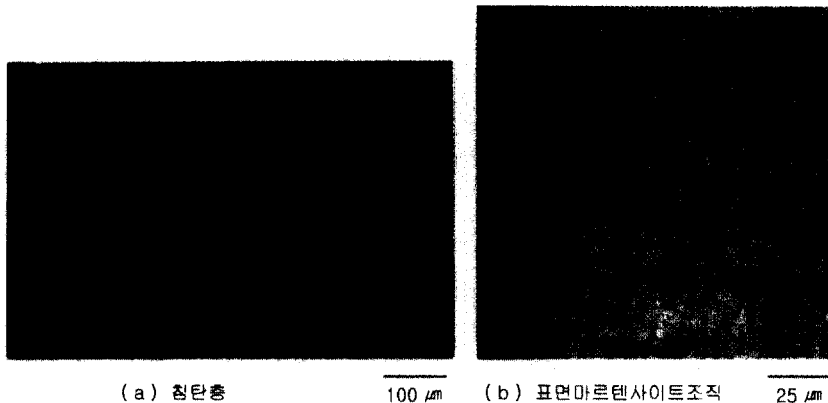


사진 7-1. 질소-메탄을법에 의한 침탄금냉조직(재질 : SAE 1010).

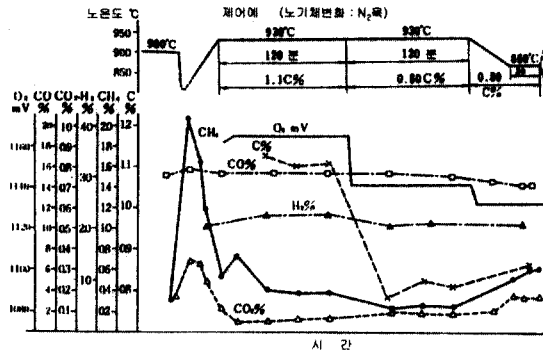


그림 7-10. 질소+탄화수소가스+공기에 의한 침탄급냉처리 공정과 가스 분석치.

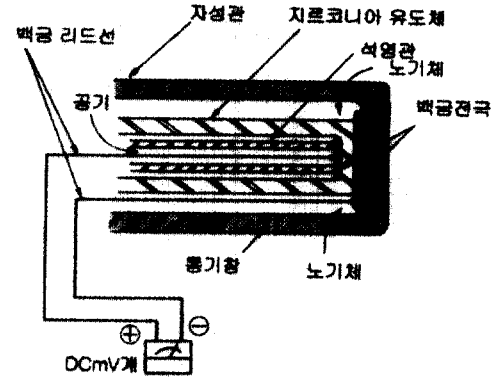


그림 7-13. O₂ 센서의 구조.

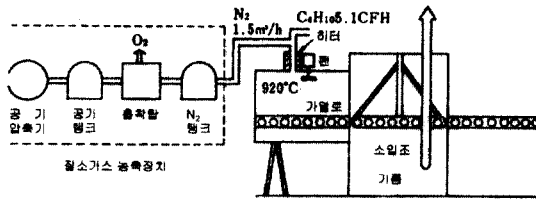


그림 7-11. 배치식 가스침탄로의 개략도.

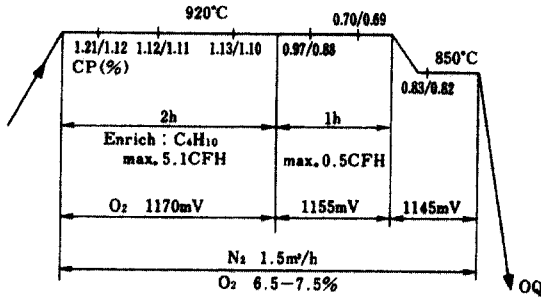


그림 7-12 가스침탄 가열사이클.

$$E \text{ (mV)} = 4.96 \times 10^{-2} T \cdot \log(P_{O_2}^*/P_{O_2}) \quad (2)$$

여기서 $P_{O_2}^*$ 는 공기중의 O₂ 분압=0.2095이고, P_{O_2} 는 피측정노기중의 미량 O₂ 분압이다. 따라서 기전력을 측정하면 P_{O_2} 를 구할 수 있고, 탄소의 활동도 α 를 구하는 다음 식으로부터 탄소의 포텐셜을 구할 수 있다.

$$\alpha = K' / K'' \cdot P_{CO} / P_{O_2}^{1/2} \quad (3)$$

K' 및 K''는 온도계수이며, P_{CO} 는 사용원료가스에 의해 대체로 결정된다. 결국 CH₄ 등 20%, C₃H₈, C₄H₁₀ 등 23.5%로 하면 좋다.

적외선식 분석계로 노내 기체중의 CO 농도를 실측해

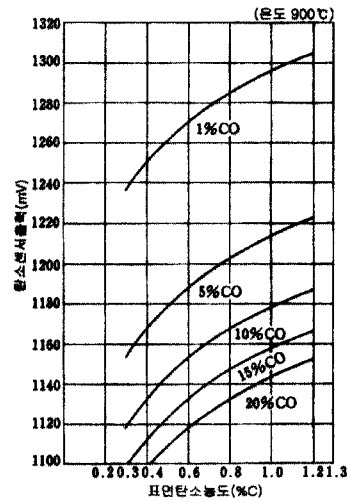


그림 7-14. 표면탄소농도와 O₂ mV와 CO%의 관계.

보면, 농도의 편차가 다소 있기는 하지만 P_{O_2} 가 아주 작기 때문에 실용상 문제는 없다. 따라서 노내 기체중의 O₂ 분압으로부터 α 를 구하는 것이 가능하다. 일반적으로는 사용원료별, 온도별로 기전력과 탄소포텐셜의 관계에 대한 자료가 이미 표와 그림으로 발표되어 있기 때문에 이러한 자료를 이용하면 좋다. 그림 7-14는 그 한 예로서, 탄소센서-출력치의 mV는 1000 mV 감소되어 있다. 이상이 O₂센서의 원리이며, O₂에 의한 노내 기체제어의 기본이다.

7-4. 질소분위기 연질화

질소 분위기 연질화법은 N₂+NH₃+CO₂의 3종류의 가스를 사용하는 방식으로서, 이러한 가스는 연질화처리 온도 500~570°C로 가열된 노내에서 다음과 같은 분해 반응을 한다.

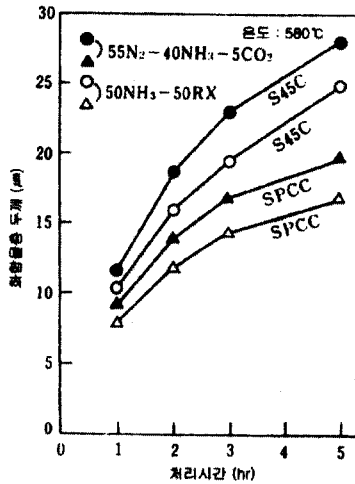
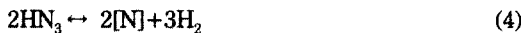


그림 7-15. 처리시간과 화합물 두께의 관계.

표 7-5. 가스혼합비에 따른 질소분위기 질화처리한 SKD 61 (퀵-템퍼링 재)의 화합물층 두께, 질화깊이 및 표면경도

가스혼합비 (%)	N ₂	NH ₃	N ₂	NH ₃	N ₂	NH ₃
	30	70	70	30	90	10
화합물층 두께 (μm)	10.0		8.4		1.0	
질화깊이(mm)	0.20		0.20		0.20	
표면경도 HV (100gf)	952		977		939	



즉, NH₃는 (4)식에 의해 분해되어 [N]을 발생시켜 강의 표면에 질소가 침입된다. 또 CO₂는 (4)식에 의해 발생된 H₂와 (5)식과 같이 반응해서 CO와 H₂O를 생성한다. 이렇게 생성된 CO는 (6)식과 같이 반응하여 CO₂를 공급하게 되어, 종래의 가스연질화와 같이 변성가스를 이용하지 않고도 침탄이 가능하다. 그림 7-15에는 질소 분위기의 연질화에서 처리시간과 화합물층 두께의 관계를 나타내고 있다. 강종에 관계없이 처리시간이 증가함에 따라 화합물층의 두께도 증가하는 경향을 보이고 있다.

N₂와 NH₃를 사용하는 질소 분위기 질화법은 가스 유량을 용이하게 조절할 수 있기 때문에, 종래 이온질화법으로만 가능하던 공구강의 표면처리에 있어, 화합물층의 형성을 억제하고 주로 질소화산층만을 형성시키는

처리가 가능하게 되었다. 표 7-5에는 가스혼합비를 변화시켜서 질소 분위기 질화처리한 SKD61의 화합물 두께, 질화층 깊이, 표면경도를 나타내고 있다. 이 표의 결과로부터 N₂/NH₃의 비를 변화시킴으로써 화합물층의 두께는 변화하지만 질화층의 깊이 및 표면경도는 거의 변하지 않는 것을 알 수 있다.

7-5. 질소 분위기 소결

Fe-C계 합금의 소결에 있어서는 일반적으로 H₂ 가스 혹은 흡열형 가스가 이용되고 있으나, 최근 그 분위기가 질소 분위기로 바뀌고 있다. 1150°C 부근에서 소결이 수행되는 질소 분위기 열처리로서는 질소+탄화수소계 가스+공기, 또는 질소+H₂+탄화수소계 가스의 두 가지의 방법이 고려되고 있다. 어느 방법에 있어서도 혼합분위기 가스의 탄소농도(탄소 포텐셜)의 제어가 중요하고, 이 결과가 소결체의 기계적 성질에 영향을 미치게 된다.

7-6. 앞으로의 동향

자원 및 에너지의 절약이란 관점에서 추측하건대, 앞으로 분위기 열처리의 주류는 질소 분위기 열처리로 이행되어 갈 것으로 생각된다. 질소 분위기 열처리의 실제 조업에 있어서 가장 중요한 관건은 안정된 질소 분위기의 제어가 될것이다. 이에 따라 우수한 제어기기의 개발이 급속하게 진행되고 있으므로, 표면 열처리 분야에서 질소 분위기의 채택이 앞으로 점점 늘어갈 것으로 생각된다.

참고문헌

1. 大友清光 : 熱處理, 21 (1981) 1, P. 22
2. 河田一喜 : 金屬臨時增刊號, 5 (1985), P. 28
3. 澤均 : 金屬臨時增刊號, 11 (1983), P. 47
4. 小林邦夫 : 熱處理, 21 (1981) 2, P. 102
5. 池永勝 : 日本熱處理奇術協會, 窒素ベースによる雰圍氣熱處理研究部會, 7 (1985), P. 34
6. 大阪酸素工業(株) : 技術資料
7. 畑本一, 藤田孝一 : 工業加熱, 5 (1984), P. 35
8. 神谷恭平, 太田捷利 : 金屬, 11 (1983), P. 1
9. 有信計器(株) : 技術資料
10. 大和久重雄 : 熱處理技術, アグネ, P. 367
11. 山中久彦 : 熱處理, 26 (1985) 5, P. 386
12. 萩原宏一, 和田昭三 : 熱處理, 26 (1985) 1, P. 77
13. 大同酸素工業(株) : 技術資料
14. 池永勝 : プレススクール, 187 (1985) 14, P. 25
15. 神谷恭平, 太田?利 : 熱處理, 26 (1986) 3, P. 221

〈기술강좌〉

8. 플라즈마 열처리

강의 침탄법의 역사를 살펴보면, 고체법, 액체법, 가스 법으로 발전되어 왔으며, 현재는 최신 기술인 플라즈마 를 이용한 (이온)침탄법이 적용되고 있다. 매우 새로운 기술인 플라즈마 열처리기술은 온도와 분위기를 제어에 부가적으로 전기적 에너지인 플라즈마를 이용함으로써 종래의 처리법에는 볼 수 없는 우수한 장점을 가지고 있다. 최근에는 플라즈마 열처리의 개발에 의하여 표면 경화기술의 진보가 현저하게 이루어지고 있으며, 또한 플라즈마 장치와 처리기술의 개발이 급속하게 이루어지고 있다.

플라즈마 열처리는 저진공의 가스분위기 중에서 글로우 방전에 의해 플라즈마화 된 가스이온의 충돌에너지에 의해 피처리재의 가열과 화학반응을 동시에 일으키는 기술로서, 종래의 열처리에 대한 이미지와는 달리 깨끗한 환경에서 작업이 이루어지게 되었으며, 또한 무공해 열처리 기술이다.

그림 8-1에 최근 주목을 받고 있는 플라즈마 열처리의 종류를 보여주고 있는데, 각각의 목적에 따라서 사용하는 방법의 차이가 있다. 앞으로는 그림 8-1에 나타난 종류 외에도 플라즈마를 이용한 열처리법과 표면처리법이 많이 개발될 것으로 생각된다.

8-1. 플라즈마질화*

플라즈마질화법은 글로우 방전을 이용한 기술이다. 글로우 방전이란 네온사인에서 볼 수 있는 것과 같이 부드럽게 느껴지는 빛을 동반하는 방전으로서, 압력이 수 Torr로 낮은 기체 중에서 일어나기 쉬운 지속적인 방전

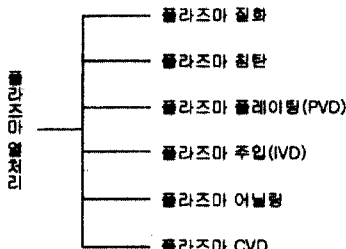


그림 8-1. 플라즈마를 이용한 여러 가지 표면처리.

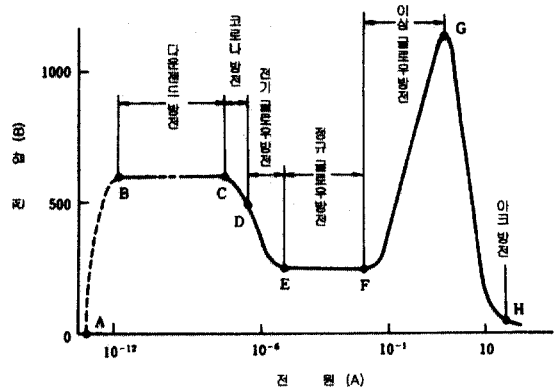


그림 8-2. 전류-전압특성곡선(1Torr Ne 중에서).

이다. 글로우 방전은 전기장(電氣場)에 놓여 있는 가스의 원자 또는 분자가 자기를 띄게 됨(勵磁)으로서 생성된다. 글로우 방전의 발생에 필요한 조건은 중~고진공 영역에서의 저압가스의 존재 및 가스압력에 따라 달라지지만, 진공용기 내의 두 전극 사이에 최저 300 V의 전압이 필요하다.

그림 8-2는 네온의 가스 방전현상을 나타내 주는 전류-전압특성 곡선이다. 이 그림에 의하면, 우선 전압이 0 V에서 점차로 상승하면 아주 적은 전류가 흐르다가, 전압이 더욱 상승하면 전자(電子)에 의한 기체의 여기(勵起)와 전리(電離)가 시작되어 광자와 이온이 발생하면서 전류가 증가하기 시작해서, 마침내 특정 전압에 도달하면 가장 약한 지속방전인 B-C사이의 다운젠드 방전이 일어난다.

그림 8-3은 플라즈마질화장치의 개략도이며, 사진 8-1은 외관 사진이고, 표 8-1은 장치의 규격이다. 플라즈마 질화장치의 주요부분은 진공반응기, 가스공급계, 전기장치 및 진공펌프 등이다. 진공반응기는 덮개와 노체로 이루어져 있으며, 덮개는 음극, 노체는 양극이고, 열전대 삽입단자, 가스 도입단자, 수냉 잭 등으로 이루어져 있으며, 플라즈마질화처리가 되는 피처리재는 절연된 상태로 진공로 내에 매달리거나 아랫부분에 위치하게 된다. 진공펌프에 의해 가스공급계로부터 적당한 처리가스를 충전시키면서 노내를 배기시켜 일반적으로는 0.1Torr~10Torr의 진공으로 유지하게 된다.

*주)일본에는 이온질화로 표기되어 있으나, ISO에서는 이온질화라는 용어를 사용하지 않고, 플라즈마 질화로 부르기로 되어 있으므로, 열처리 용어 중 이온이라는 단어가 붙어 있는 것은 모두 플라즈마로 번역하기로 하였다.(자료 정리자)

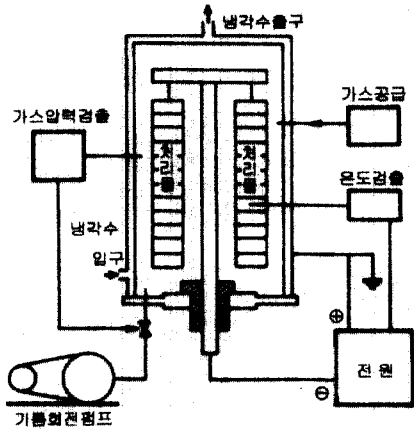


그림 8-3. 플라즈마질화장치.



사진 8-1. 플라즈마질화장치.

100 V에서 1500 V까지 조절 가능한 직류 전압을 노벽과 플라즈마질화되는 시료에 인가해서 시료를 음극, 노벽을 양극으로 결합시킨다. 이 포텐셜의 차이에 의해 처리가스의 분자 및 원자는 여기되어 이온화되고, 글로

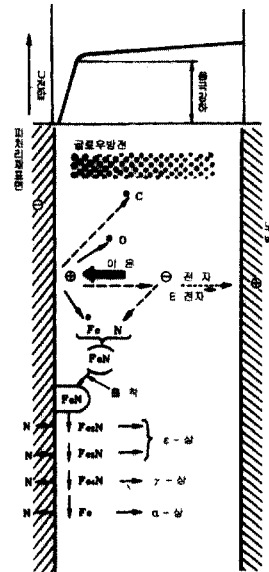
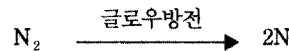


그림 8-4. 플라즈마질화시료의 표면반응.

우 방전이라고 알려진 전형적인 발광현상이 일어난다. 처리가스인 양이온은 음극 측의 시료 쪽으로 가속되어 거대한 운동에너지 지닌 채 시료의 표면에 충돌한다. 이로 인하여 열처리에는 별도의 가열장치가 필요 없다. 플라즈마질화의 가스반응은 다음과 같이 이루어진다.



플라즈마 상태에서 시료표면으로의 질소의 이동은 이온의 직접 충격에 의해 철 격자 내에 직접 이온(원자)이 흡수되어 질화가 이루어진다. 시료표면으로부터 분리된 철 원자와 시료표면 근처의 플라즈마 내에서 고도로

표 8-1. 플라즈마질화 장치의 표준 규격

형식	JIN-1SC	JIN-2SC	JIN-3SC	JIN-6SB	JIN-10SB	JIN-10SC	JIN-10SH	JIN-15SC
전원입력 V(3상)-kVA	200-20 (단상)	200-28	200-45	200-90	200-150	200-150	200-150	400-210
출력 (DC), V × A	800 × 13	800 × 25	800 × 35	800 × 75	800 × 130	800 × 130	800 × 130	800 × 188
노체내부 크기 (mm) Φ × H or L	500 × 600	600 × 700	700 × 1000	910 × 1500	910 × 2500	1300 × 1225	1200 × 1600	1300 × 2000
최대처리능력 (kg) (치구포함) m ³	100 0.65	200 1.25	300 1.75	1000 3.75	1000 6.5	3000 6.5	2000 6.5	3000 9.4
전원방식	사이리스터 방식							
온도제어방식	적외선방사 온도계를 이용한 자동온도제어 방식							
조작방식	반자동	전자동						

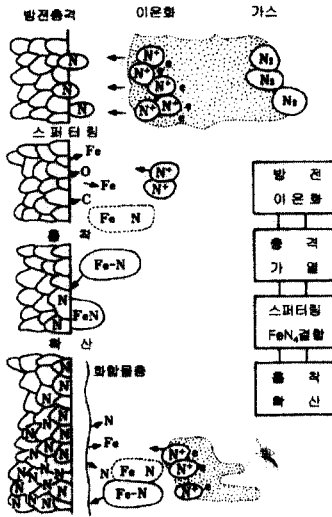


그림 8-5. 플라즈마질화의 반응 프로세서.

활성화된 질소원자가 결합한 후, 시료에 흡수되어 시료의 표면에 질화철로 석출한다. 그림 8-4 및 그림 8-5에는 플라즈마질화에 의한 시료표면반응의 과정을 나타내고 있다. 이 그림과 같이 층들에 의해 방출된 Fe 원자는 전자에 의해서 생성된 원자상의 질소와 결합하여 피처리재 표면에서 질화철인 FeN을 형성하고, 고온 이온의 충격에 의해 질소가 이탈하여 질소량이 적은 Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N, FeO 되며, 방출된 질소의 일부는 피처리재의 내부로 확산하고 일부는 다시 플라즈마 내로 되돌아가서 새로운 Fe 원자와 결합하여 질화를 촉진시킨다.

사진 8-2는 플라즈마질화처리한 각종 재료의 현미경조직사진이다. 표면의 백색층은 주로 ε-Fe₂3N이 주성분인 화합물로서 그 다음 내부에 질소확산층이 존재한다.

그림 8-6은 질소 가스량이 20% 및 80% 경우의 X-선회절 결과이다. 이 그림으로부터 N₂/H₂ 가스 비에 따라서 표면에 생성되는 화합물의 강도가 다르게 나타나고 있지만, 질소화합물은 어떤 조건에 있어서도 ε-Fe₂3N와 γ-Fe₄N인 것으로 확인되고 있다. 표 8-2에는 플라즈마질화한 각종 재료의 최적 질화 깊이와 경도를 나타내고 있다.

그림 8-7, 그림 8-8, 그림 8-9는 저탄소강, 중탄소강, 크롬몰리브덴강, 질화강, 합금공구강 및 스테인레스강 등을 이용해서 여러 가지 조건으로 플라즈마질화처리한 경우의 단면 경도분포곡선이다. 이 그림으로부터 처리시간의 증가에 따라 확산층의 깊이가 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 또 강종에 따라서 경도가 다른 것은 합금

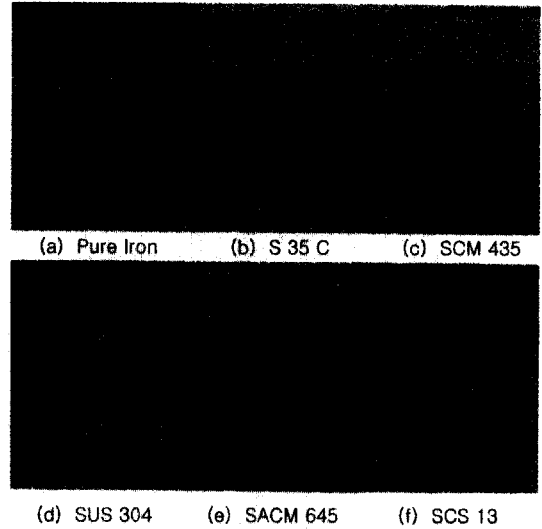


사진 8-2. 플라즈마질화처리한 각종 재료의 현미경조직사진(배율 280×3).

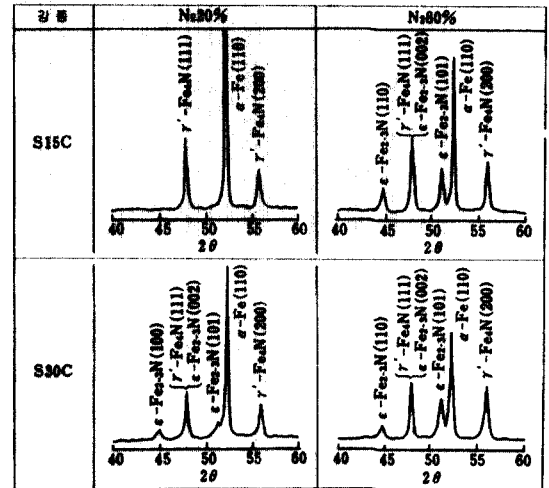


그림 8-6. 질소량에 따른 플라즈마질화 표면의 X선 회절 결과.

첨가원소의 질화물 생성에 의한 것으로 생각된다. 일반적으로 확산경화층은 피로강도를 향상시킨다고 알려져 있으며, 또한 표면의 질소 화합물층은 내마모성, 내소착성, 내식성 향상에 기여하므로 기계부품, 금형 등에 폭 넓게 이용되고 있다.

그림 8-10에는 각종 강재 중의 Cr 함량과 표면경도의 관계를 나타내고 있는데, Cr 함량의 증가에 따라 표면경도가 상승하는 경향이 있다.

표 8-2. 플라즈마질화에 있어서 각종 강재의 최적 질화층 깊이와 경도

강 종		화합물 층 두께 (μm)	질화층 깊이 (mm)	경도 (Hv)	비 고
표면처리용강	CK15	8~12	0.4	250~350	S15C
	14NiCr14	4~8	0.2	500~650	
	16MnCr5	4~8	0.5	500~650	
구조용강	CK45	8~12	0.4	300~450	S45C SWRH4B
	CK60	8~12	0.4	300~450	
	PV100	6~8	0.4	600~800	
	K456	6~8	0.4	600~800	
	Moultrex	6~8	0.4	600~800	SNCM431 SCM440
	ETG100	4~8	0.4	400~600	
	34CrNiMo6	3~6	0.4	500~600	
	42CrMo4	4~6	0.4	550~750	
	30CrMoV9	3~6	0.4	600~800	
스프링강	50CrV4	4~8	0.4	450~600	SUP10
	58CrV4	4~8	0.4	450~600	
베어링강	100Cr6	1~4	0.1	600~800	SUJ2
	100MnCrW4	1~4	0.1	450~500	
질화강	34CrAl6	6~10	0.4	900~1200	SACM1
	34CrAlMo5	6~10	0.4	800~1100	
	31CrMoV9	6~10	0.4	800~1000	
	34CrAlNi7	6~10	0.3	800~1100	
	32CrMoV1210	4~8	0.3	700~900	
공구강 (열간가공용)	X38CrMoV51	4~6	0.2	900~1200	SKD6
	X40CrMoV51	4~6	0.2	900~1200	
	X32CrMoV33	4~6	0.3	700~800	
공구강 (냉간가공용)	X165CrMoV12	없음	0.15	800~1100	SKD11
	X210Cr12	없음	0.15	800~1100	SKD1
	X100CrMoV51	4~6	0.2	1000~1200	SKD12
고속도강	S 10-4-3-10	없음	0.050.25	1200~1400	SKH51
	S 6-5-2	없음	0.050.25	1200~1400	
내열강	X15CrNiSi25-20	없음	0.1	800~1100	SUS310S
	X12CrNi25-21	없음	0.1	800~1100	
내식, 내산강	X20Cr13	없음	0.15	900~1100	SUS410
	X40Cr13	없음	0.15	1000~1200	SUS440B
	X90CrMoV18	없음	0.15	900~1100	
	X35CrMo17	없음	0.1	1100~1300	
	X12CrNi18-8	없음	0.1	900~1200	SUS302
	X5CrNiMo18-10	없음	0.05	900~1100	SUS316
	X5CrNiMo17-13	없음	0.05	900~1100	SUS317
	X10CrNiMoTi18-10	없음	0.1	900~1100	

내피로성, 내마모성에 관한 실험결과는 그림 8-11과 그림 8-12에 있으며, 처리하지 않은 재료에 비해 이러한 특성이 현저하게 향상된 것을 알 수 있다.

한편, 표 8-3의 염수분무시험 결과를 보면, 내식성이 경질크롬도금한 재료보다도 훨씬 우수한 것으로 나타나고 있다. 표 8-4는 금형의 수명시험 결과이며, 표 8-5

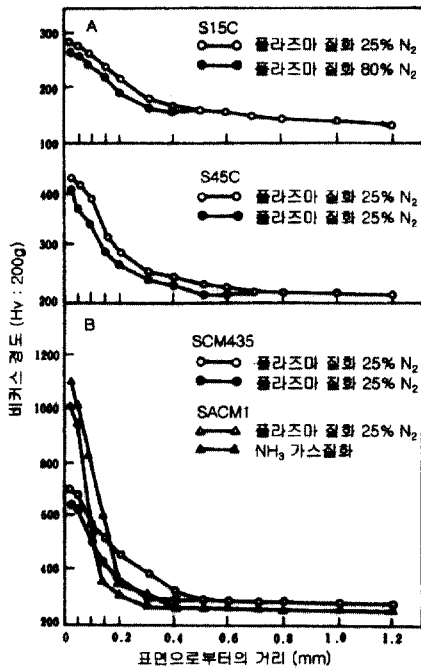


그림 8-7. 플라즈마질화한 각종 재질의 경도분포.

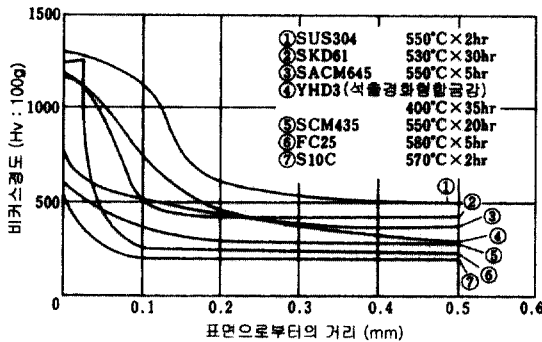


그림 8-8. 여러 가지 강종의 경도분포곡선.

는 적용 가능한 부품의 예이고, 사진 8-3은 실제로 이 처리를 적용한 부품의 사진이다. 여기에 제시된 예는 극히 일부이며, 여러 회사들이 공개하지 않고 플라즈마 질화처리를 실시하는 경우가 상당히 많다. 그러므로 이러한 처리의 응용분야는 점차로 확대되어 가고 있는 추세이다.

8-2. 플라즈마 침탄

플라즈마 침탄은 강에 침탄시키는 활성탄소를 플라즈마 방전의 일종인 직류 글로우 방전에 의하여 생성시켜

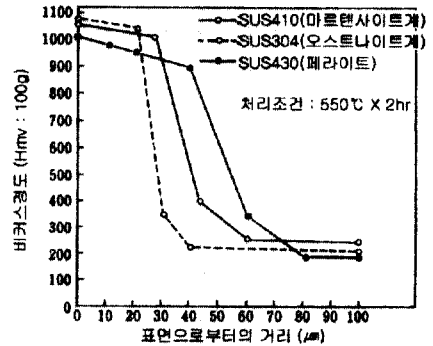


그림 8-9. 스테인레스강의 경도분포곡선.

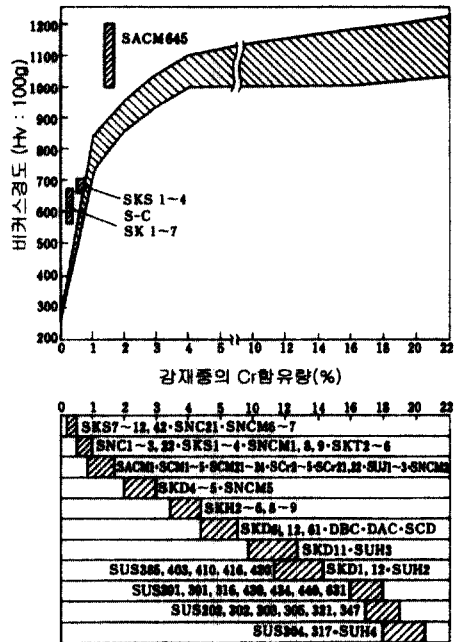


그림 8-10. 각종 강재 중의 Cr 함유량과 표면경도의 관계.

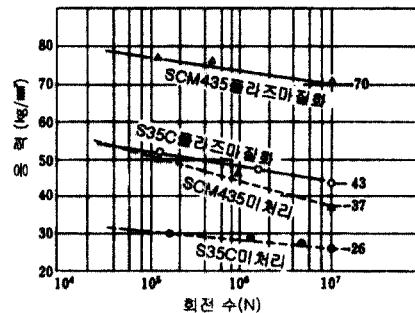


그림 8-11. 플라즈마질화한 S 35C, SCM 435의 회전굽힘피로시험 결과.

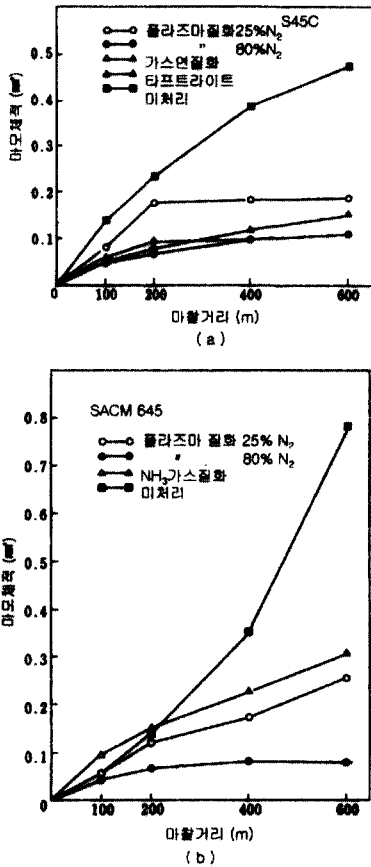


그림 8-12. 각종 질화처리한 강재의 마찰거리와 마모량의 관계.

서 이루어진다. 그림 8-13에 플라즈마 침탄 기구의 모델이 설명되어 있으며, 그림 8-14에는 그 반응모델이 설명되어 있다.

(1) 이온충돌에 의한 표면 세척(클리닝)

플라즈마 내의 수소이온(H₂⁺)이 음극강하에 의해 가속되어 피처리재의 표면에 충돌하면 피처리재 표면의 산화물이나 부착물이 제거된다. 이 작용은 이온충돌로 불

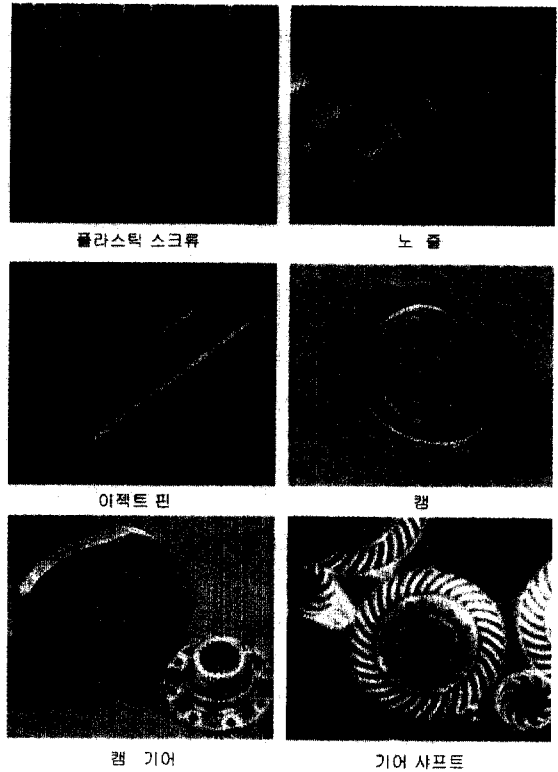


사진 8-3. 플라즈마질화 응용 예.

리는 일종의 스퍼터링 현상으로서, 처리재 표면을 클리닝하는 효과가 있다. 이러한 처리에 의하여 스텐인레스강과 티탄 등, 난침탄재료의 침탄이 가능하게 된다.

실제로 플라즈마 침탄 프로세스를 보면, 침탄처리를 행하기 전에 (Ar+H₂)가스만을 흘려서, H₂⁺와 Ar⁺에 의한 이온충돌을 일정시간 실시하여 표면 클리닝처리를 실시한 후에, CH₄ 가스를 도입하여 침탄처리를 실시한다.

(2) 강의 촉매작용에 의한 탄소의 포획

일반적인 가스 침탄과 마찬가지로, 열적으로 활성화된 탄소(C)가 열에너지에 의해 표면에 충돌하고, 강의 촉매

표 8-3. 염수분무시험결과(JIS Z 2371)

표면처리	시험시간	1시간	3시간	10시간	24시간
	표면처리없음		적색 녹 30%	적색 녹 50%	적색 녹 80%-전면
경질크롬도금		이상없음	적색 녹 5% (반점형태)	적색 녹 50%	중지
플라즈마질화처리		이상없음	이상없음	이상없음	이상없음
플라즈마질화후 버퍼연마		이상없음	이상없음	이상없음	이상없음

표 8-4. 금형수명시험결과.

품명	재질	처리조건 (°C × hr)	수명 (개수) (질화전) (질화전)	향상률 (%)	수명판정
커넥팅로드	SKD61 (DBC)	530 × 15	7,000 15,400	220	마모
크랭크 샤프트	SKD62 (KDA)	530 × 30	18,800 40,491	216	열균열 마모
크랭크 샤프트	SKD62 (KDA)	530 × 20	8,000 21,154	265	열균열 마모
프론트 하브	SKD62 (KDA)	530 × 20	18,776 42,294	226	열균열 마모
리버스 기어	ND21	530 × 8	8,000 16,423	206	열균열 마모
커넥팅로드	석출경화형	350 × 50	51,200 71,425	140	열균열 마모
커넥팅로드	석출경화형 (Ni-Cr-Mo-V)	420 × 35	15,000 34,500	230	열균열 마모

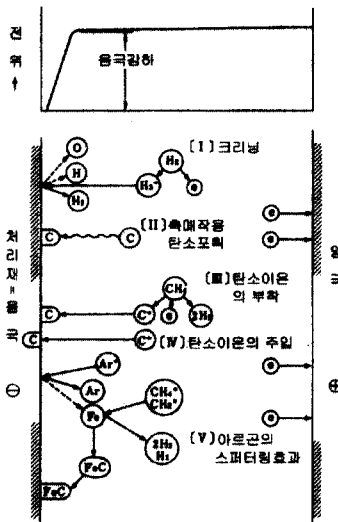


그림 8-13. 플라즈마 침탄 기구.

작용에 의해 표면에 포획되어 강의 내부로 확산한다.

(3) 탄소이온의 부착과 침투

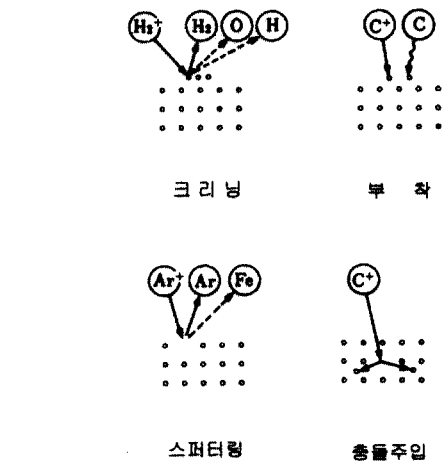


그림 8-14. 플라즈마 침탄의 반응 모델.

탄소이온(C⁺)이 음극강하에 의해 가속되어 강의 표면에 충돌할 때, 탄소이온이 직접 강의 내부로 침투되기도 하고 격자결함을 유발하기도 한다. 또한, 표면에 부착된 것은 내부로 확산해 들어간다.

표 8-5. 적용부품

적용목적	적용부품예
내마모성	크랭크축, 캠축, 클러치, 기어, 가이드부시, 로울러, 마찰판, 브레이크 내외륜, 회전바퀴 샤프트, 메달, 프레스 금형, 입출금형, 성형금형, 실린더
내용착성	흡배기변축, 밸브시트, 피스톤 링, 가이드 핀, 라이너, 실린더 라이너
내피로성	크랭크축, 캠축, 커넥팅 로드, 드라이브 샤프트, 커플링, 암, 레버
내열·내식성	다이캐스트금형, 플라스틱금형, 고무금형, 유리금형, 열간단조금형, 배기밸브, 밸브시트, 보빈, 드럼

(4) 아르곤이온(Ar⁺)의 스퍼터링 효과

아르곤이온이 음극효과에 의해 가속되어 강의 표면에 충돌할 때, 표면의 철 원자(Fe)를 튕겨낸다. 튕겨져 나간 철 원자가 플라즈마 내의 탄소와 결합하여 [FeC]가 생성되고, 강의 촉매작용에 의해 표면에 포획되어 탄소가 내부로 확산해 들어간다.

이상과 같이 종래의 가스침탄의 표면반응과 비교할 때, 플라즈마 침탄의 경우에는 플라즈마 상태의 활성화로 인한 반응의 촉진과 함께, 전술한 바와 같은 작용이 첨가되어 가속침탄이 이루어진다.

종래의 각종 침탄법과 비교해볼 때 플라즈마침탄은 다음과 같은 이점이 있다.

(1) 탄소의 공급속도가 빠르기 때문에 침탄 시간이 단축된다. 예를 들면, 처리온도 960°C에서 1시간(플라즈마 침탄 20분, 확산시간 40분)의 플라즈마침탄처리에서 유효 경화층 깊이는 0.8 mm이며, 이것은 종래의 침탄법에 걸린 시간의 약 1/2에 불과하다.

(2) 침탄 깊이와 탄소 농도의 조절이 용이하다. 종래 침탄법의 경우에는, 분위기 가스의 선정 및 탄소 농도의 조절 등이 아주 복잡해서 제어가 어려운 경향이 있었다. 그러나 플라즈마 침탄법에서는 처리에 적당한 가스량으로 소정의 가스압력 및 방전 밀도를 고려하여 플라즈마 침탄시간 및 확산시간을 선정하므로써 유효경화층 깊이와 표면 탄소농도를 정확하게 제어할 수 있다.

(3) 제품의 표면이 깨끗해서 재료의 광택성이 양호하다. 진공 중에서 가열되므로 표면의 산화물이 제거되고, 탈가스가 이루어지므로 표면이 깨끗해진다.

(4) 이상침탄층(탈탄층, 입계산화 등)이 생기지 않는다. 침탄급냉한 재료의 표면에 탈탄층이 형성되면 내마모성, 내피로성 등에 성능열화가 일어나게 된다. 그러나 플라즈마 침탄에서는 산소가 없는 진공 중에서 처리되므로 탈탄층과 입계산화가 생기지 않는다. 이런 사항은 처리 기술의 고도화에 수반되는 극히 중요한 것이다.

(5) 그을음이 발생되지 않으며, 또한 뒤틀림 변형 발생도 작은 것으로 알려져 있다. 이 밖에도 복합열처리를 시행하기가 용이하여 에너지 절감, 무공해 열처리 등의 측면에서도 유리한 점이 많다.

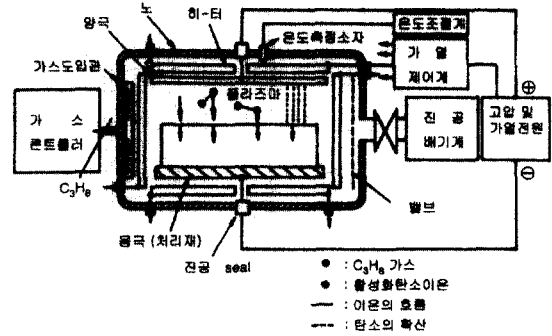


그림 8-15. 플라즈마침탄의 원리.

그림 8-15에 플라즈마침탄의 원리를 설명한다. 플라즈마 침탄의 주역은 플라즈마 방전에 의해 발생하는 활성화 탄소 이온이며, 큰 에너지를 가진 탄소이온을 재료의 표면에 충돌시켜 침탄이 빠르게 이루어진다. 플라즈마 침탄 반응은 다음 식과 같이 이루어진다. (C)r은 활성화 탄소이다.

표 8-6은 플라즈마침탄법과 이전부터 실시해오던 가스 침탄법, 그리고 진공침탄법에 대하여 비교 정리한 자료이다. 이러한 사항을 충분히 고려하여 적용하는 것이 중요하다고 생각된다.

8-3. 플라즈마 CVD

진공증착과 플라즈마플레이팅 및 스퍼터링 등은 물리적인 변화를 이용하는 박막생성 기술인데 비해, CVD는 화학반응을 이용해서 박막을 형성시키는 방법이다. 이 화학반응을 보다 낮은 온도에서 실시하기 위해 플라즈마를 이용하는 것이 플라즈마 CVD 방식이다. 플라즈마 내에서는 주입된 기체가 전리되고 화학적으로 극히 활성화되어 있기 때문에 저온에서도 피막이 용이하게 만들어진다.

최근에 플라즈마 CVD에 대한 연구가 급속하게 진행되어 실용화의 단계에 접어든 것으로 알려져 있다. 표 8-7에 여러 가지 증착법에 대한 비교자료를 수록하였다. 증착되는 물질로서는 비정질 실리콘, Si₃N₄, SiC, TiC, TiN 등 침탄기술이 적용되는 전자 부품 및 태양 에너지 분야의 물질에 관심이 모아지고 있다. 사진 8-4는 플라즈마 CVD 장치의 외관 모습이다.

플라즈마 내에서의 화학반응의 모식도를 평행평판형 전극의 경우를 예로 들어 그림 8-16에 나타내었다. 하부 전극은 접지되어 있으며, 상부 전극은 고주파 전력

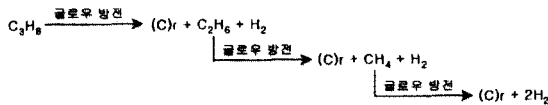


표 8-6. 각종 침탄법 비교

항 목	플라즈마침탄	진공침탄	가스침탄
노 형식	진공, 글로우방전이용 저항로(C ₂ H ₂)	진공분위기저항로 (CH ₄)	전기로/열소로 (RX가스 등)
기 종	3기종 (120~350 kg/b) 배치형	5~6기종 (10~500kg/b) 배치형	각종 배치/대형연속로
이용범위	다목적이용 가능	다목적 이용 가능(질화 제외)	침탄(질화)전용
품질에 미치는 영향 · 침탄층의 성질 · 표면의 청정도 · 결정입도 · 변형발생 · 내마모성 · 슬릿, 세공의 침탄 · 탈탄층의 발생(확산공정에서)	보통 우수 보통 작음 양호 우수 없음	보통 우수 조대 다소 큼 양호 양호 없음	보통 가능 보통 다소 큼 가능 가능 있음
침탄온도	930~960°C	1038°C	< 930°C
침탄시간	약 1시간	약 1시간	> 2시간
침탄효율	20~30%	< 20%	10~20%
침탄방지대책	마스크	마스크	방침제
조 작 성 · 노 조작 · C의 제어성 · 부대설비 · 기타	버턴조작 방전시간 · 가스유량 고압직류전류 퀵스타트 가능	버턴조작 가스압력(펄스) 가스제어계 퀵스타트 가능	버턴조작/자동연속 변성가스C농도 변성로 퀵스타트 곤란 조절필요
작업환경	우수	우수	가능
자원측면 · 전력소비량 · 가스소비량	다소 많음 극히 적음	다소 많음 극히 적음	다소 적음 (연소로의 경우 액체연료소비 많음) 극히 많음
유지비	소	중	대
신뢰성	좋음, 미세부 침탄가능	침탄편차, 고온침탄 미세부 침탄 어려움	분위기노점 조절 곤란, 모니터링에 의한 자동조정가능

표 8-7. 각종 증착법의 비교

처리법	원 리	피막 물질	결정 조직	처리온도 (°C)	두께 (μm)	밀착성	막밀도	표면 조도	영김성	응용
CVD	성분원소를 분자상으로 가스화해서, 화학반응에 의해 피막형성	TiN TiC TiCN Al ₂ O ₃ SiC 등	주상정	700~1,200	2~10	◎	○	△	◎	실용화
P-CVD	성분원소를 플라즈마로 분해 · 이온화해서 피막 형성	TiN TiC TiCN	미세립 상 정	~600	1~5	○	◎	○	○	연구단 계에서 실용화로
PVD	성분물질을 중발 · 이온 화해서 피막형성	주로 TiN 기타	미세립 상 정	200~600	1~5	○	○	○	△	실용화

◎: 아주 양호, ○: 양호, △: 다소 부적합

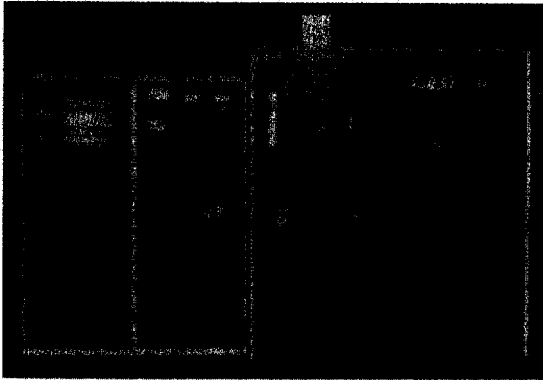


사진 8-4. 플라즈마 CVD 장치.

용이 일어나게 된다. 그리고 이 반응의 구동력이 되는 전자에너지, $Te(k)$ 는 다음식으로 표시된다.

$$Te = (q/k) \cdot 0.30 \cdot (Mm/Me)\lambda_{11} \cdot (E/P)$$

여기서 q 는 전자의 전하, k 는 볼츠만 상수, Mm , Me 는 각각 기체분자 및 전자의 질량, λ_{11} 는 0°C, 1기압에서의 평균자유행로(cm), E 는 전계강도(V/cm), P 는 압력(Torr)이다. 산소플라즈마의 경우 $Te=1.8 \cdot E/(eV)$ 이며, 일반적으로 플라즈마 발생은 표 8-7과 같은 조건으로 이루어지지만, Te 는 전압과 반응분위기의 압력뿐만 아니라 전극의 거리와 가스의 종류 등에 영향을 받는다.

이와 같이 플라즈마 내에서 생성되는 화학적 활성종은 아주 복잡하며, 질량분석, 발광분광분석 및 적외흡수분광 등을 이용해서 해석하고 있다. 비교적 연구가 진전되어 있는 SiH_4 와 NH_3 로부터 Si_3N_4 가 생성되는 반응계를 예시하면 다음과 같다.

SiH_4 의 플라즈마 분해 과정은 다음과 같이 일어난다.

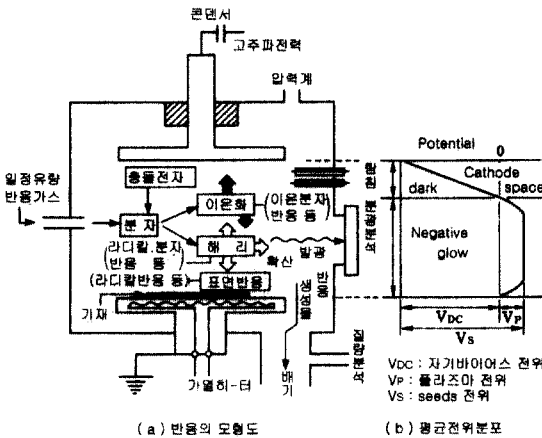
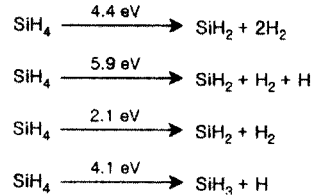
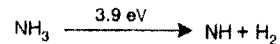


그림 8-16. 플라즈마 내부와 기체표면에서의 화학반응과 전위분포 모형.

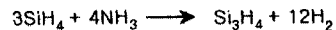
을 임피던스 회로를 통해서 정합해서 공급한다. 반응로 내를 진공으로 하였고 때문에 불활성 가스로 수회 세척한 후, 감압상태에서 반응성 가스를 유량 콘트롤러를 통해서 공급한다. 그 상태에서 일정시간 방전을 하면, 그림 8-16(b)와 같은 전위분포가 생겨서 방전공간의 전위는 두 전극전위보다도 항상 높은 상태에 있게 되어서, 이 seeds 전위, V_s 영역에서 가속된 높은 에너지의 전자가 반응성 가스분자에 충돌하여 해리에 의해 이온화 및 중성종이 생성된다. 이 때, 전극은 이온에 의한 충격을 받으며, 중성종은 확산하는 도중에 라디칼·분자반응 등을 일으키면서 기체에 도달하여 쌓이게 된다.

이와 같이, 고주파전력을 공급함으로써 반응의 구동력이 되는 에너지가 전자와 중성원자나 분자종들의 충돌에 의해 공급되기 때문에 본질적으로 낮은 온도에서 반

각 반응식의 에너지는 기체상태에 있는 분자의 표준생성열로부터 추정된 것이다. 또, NH_3 에 대해서는 다음의 반응이 일어나서 NH 라디칼이 만들어진다.



이상의 복잡한 반응을 단순화시키면 다음의 반응이 일어난다.



CVD의 경우에는 700°C 이상의 반응온도가 필요하지만, 플라즈마 CVD의 경우에는 300~500°C에서 Si_3N_4 의 피막이 생성된다. 이외에도 전자의 속도분포, 전자농도는 시험법으로 결정할 수가 있지만, 플라즈마 상태에서의 화학반응은 매우 복잡하기 때문에 기체상태의 반응에 대해서는 아직 밝혀지지 않은 부분이 많다.

플라즈마 내에서의 화학반응의 결과 금속기체 표면에서 생성되는 반응생성물의 석출온도를 표 8-8에 수록하

표 8-8. 상압 CVD법 및 플라즈마 CVD법에 의한 석출온도

화합물	반응물질	석출온도 (°C)	
		상압 CVD 법	플라즈마 CVD 법
Si ₃ N ₄	SiH ₄ , NH ₃	700~900	300~500
SiO ₂	SiH ₄ , N ₂ O	900~1200	200~300
Al ₂ O ₃	AlCl ₃ , O ₂	700~1000	100~500
TiN	TiCl ₄ , NH ₃	1000~1300	950~1000

였다. 이와 같이 반응생성물은 상압 CVD법의 경우보다 300~600°C 낮은 온도에서 생성되고 있다. 종래의 CVD법은 강의 내마모성을 향상시키는 분야에 채택되어 효과가 널리 인정되고 있으며, 앞으로는 이 분야에도 플라즈마 CVD가 적용될 것이라고 생각된다.

8-4. 앞으로의 동향

플라즈마를 이용한 플라즈마질화, 플라즈마침탄 및 플라즈마 CVD의 원리, 특징 및 장치의 구조에 대하여 간단하게 설명하였으며, 어느 분야의 열처리에도 적당한 처리기술이라고 여겨진다. 무공해, 깨끗한 작업환경 및 고품질을 얻을 수 있는 처리기술이므로 플라즈마의 용

용분야는 앞으로 계속 확대되어 갈 것이라고 예상된다.

뿐만 아니라 에너지 및 자원의 절약과 생산효율 향상의 측면에서 볼 때, 플라즈마를 이용한 플라즈마 보론화(보로나이드), 플라즈마 티타늄화(티타나이드) 등의 새로운 표면처리기술의 실용화도 그리 멀지 않다고 생각된다. 앞으로 이른, 장치, 용도 등에서 각각의 전문가로 이루어지는 유기적인 개발체제가 필요하다.

참고문헌

1. 山中久彦: 日刊工業新聞社, イオン窒化法, 1966, 7
2. 長田幸雄: 金屬臨時増刊號, 1981, 6, P. 20
3. 安井 毅, 廣瀬昌彦: 金屬臨時増刊號, 1981, 6, P. 25
4. 日本電子工業(株): 技術資料
5. 深澤正信, 竹内博次: 特殊鋼, 1983, 9, P. 26
6. 米田芳之: 金屬臨時増刊號, 1981, 6, P. 30
7. 中村雅知: 日本熱處理協會, 熱處理セミナー, 3, 1987, P. 2
8. 神港精機(株): 技術資料
9. 日刊工業新聞, 1984, 3. 6
10. 平竹 進: 日本熱處理協會, 第18回 學術講演大會, 1984, 5, P. 71
11. 池永 勝, 赤松勝也ら: 熱處理, 20, 1980, 3, P. 116
12. 宮下文煖彬, 宮谷義六: 關西大學工業技術研究所技苑, 47, 1986, P. 49