

## 염욕질화와 환경

김성완

한국생산기술연구원 나노표면기술팀

### Salt Bath Nitriding and Environment

#### 1. 머리말

최근 마모, 표면피로, 마찰문제의 증대와 부품경량화에 따라 질화 및 가스연질화의 수요가 점차 증대되고 있다. (그림 1 열처리 시장구성비의 변화 참조) 질화방법에는 염욕, 가스, 이온, 진공질화방법이 알려져 있어 각 방법의 장점과 단점을 고려하여 채택되고 있다. 이중 염욕질화는 국내에서는 일반적으로 품질이 나쁘고 공해를 일으킨다고 잘못 인식되어 있는 반면 선진국에서는 그 투자가 계속 증대되고 있어 그 원인을 살펴보고자 한다.

지금까지 자동차에 사용되는 밸브류의 열처리에는 염욕만이 가능하다. 물론 아주 특별하게 Formula1과 같은 경주용으로 특별히 제작하는 경우에는 이온질화나 DLC같은 신기술을 적용하지만 양산품질의 균일성과 가격면에서는 타방법으로는 거의 불가능하기 때문이다. 또한 최근 크롬사용규제에 따라 가장 확실하게 대체 가능한 방법으로 800시간 염수분무시험시 내구성을 보이는 염욕산질화를 응용한 새로운 표면개질방법이 유럽에서 널리 채택되고 있다.

유럽에서는 50년대 시안을 30% 이상 함유한 염을 개발(1세대)한 이래 80년대 시안성분을 1%이하로 줄인

알카리염을 소개하였고(2세대 염욕질화) 99년에는 완전 중성염에다 활성 및 부동태막 제거용 첨가제를 개발 retro diffusion현상을 이용, 신속하게 깊은 질화층과 타 방법에서 얻을 수 없는 고경도층을 얻을 수 있는(HSS의 경우 비커스로 2000까지) 새로운 3세대 기술이 소개되어 조용한 혁명이 일어나고 있다.

그럼에도 불구하고 국내에서는 무관심과 정보부족으로 아직 1세대 구닥다리 염욕열처리기술만 알고있어 안타까운 실정이다. 이에 본고에서는 프랑스의 H.E.F 사의 여러 기술자료를 번역, 정리하여 하나의 원고로 만들어 국내 기술자들의 참고자료로 제공하고자 하였다. 여기에서는 가격대비 우수한 품질을 제공할 수 있는 염욕질화 기술을 시행하는 가운데 당면하게 되는 공해문제에 대한 실제적인 대안을 제공할 수 있는 기술적 방법을 정리해보았다. 또한 새로운 염욕에 따른 공해문제와 처리 비용을 절감할 수 있는 개발중인 방법도 소개한다.

#### 2. 염욕 연질화의 열처리품질 및 환경

염욕질화, 연질화, 산질화기술은 최근 종래 25-30%수준의 시안성분을 1% 이하로 낮춤으로 기술수준과 환경기술의 수준도 향상되었다. 그럼에도 불구하고 사용자 입장에서는 아직도 다음과 같은 공해문제를 안고있다.

- 암모니아 성분의 가스발생

따라서 환경규제에 부응하면서도 생산원가와 품질을 만족시킬 수 있는 방법을 지속적으로 찾아내어야 한다. 주어진 환경에서 재현성이 뛰어나고 품질이 우수한 질화층을 얻기 위해서 염욕에서는 정확한 조성의 염을 사용하여 주기적으로 조정하여 쓰는 것이 필수적이다.

##### 2.1. 가스에 대하여

로(爐) 상부에서 고체입자와 에어로졸, NH<sub>3</sub>, CO/CO<sub>2</sub>

그림 1. 열처리 시장구성비의 변화

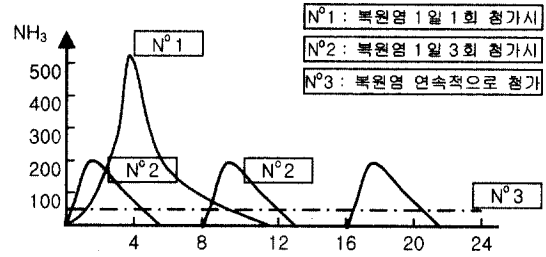


그림 4. 1일 암모니아가스 발생농도

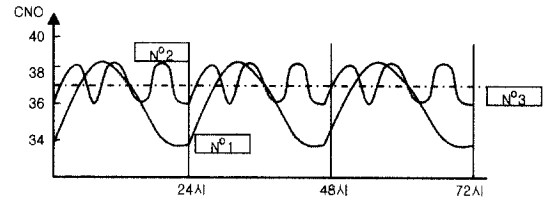


그림 5. 복원염 첨가빈도에 따른 질화능의 변화

1

그림 2. 폐가스 및 에어로졸 배기장치

그림 3. 소입수 및 세척수

등을 1차로 시간당 4~5000m<sup>3</sup>/h 흡배기하고 2단계로 소입 시기에 중앙집중적으로 12~15000m<sup>3</sup>/h 강력흡입한다.

따라서 환경규제에 부응하면서도 생산원가와 품질을 만족시킬 수 있는 방법을 지속적으로 찾아내어야 한다. 주어진 환경에서 재현성이 뛰어나고 품질이 우수한 질화층을 얻기 위해서 염욕에서는 정확한 조성의 염을 사용하여 주기적으로 조정하여 쓰는 것이 필수적이다.

**2.2. 냉각수 및 세척수**

물이 깨끗할수록 염의 분해능이 좋고 세척이 잘 될수록 처리제품의 표면이 좋아지므로 냉각수와 세척수는 주기적으로 교체하여야 한다. (가능하면 유소입이나 polymer quenching은 피할 것)

최종냉각수에서 염이 흘러나가지 않게 주기적으로 검사하여 5mg/L 이하로 유지하여 한다.

**2.3. 염의 관리**

질화능의 유자를 위해 복원염을 첨가하는 방법에 따라 암모니아 발생량이 크게 차이가 있다.

그림. 4에서 보이는 바와 같이 1일 1회 복원염 첨가시 최소 300ppm 이상 500ppm까지 NH<sub>3</sub> 가스가 발생한다. 복원염의 첨가를 자동으로 하여 주기적으로 넣어주는 경우 NH<sub>3</sub> 발생량을 5ppm 이하로 유지하는 것이 가능하다. 더욱이 이렇게 복원염을 첨가하면 질화층을 일정하게 유지할 수 있어 질화층의 두께 및 품질의 재현성도 그림. 5에서 보이는 바와 같이 얻을 수 있다.

**2.4. 염욕의 정제기술**

금속제 바구니 또는 세라믹 필터를 사용하여 철산화물, 그래파이트 및 염의 찌꺼기를 걸러주는 것으로 주기적으로 조업을 중단하고 수동으로 하는방법과 자동거름장치가 이용되고 있다.(그림. 6 참조) 이 방법에 의해 피 처리재 kg당 10~60g 정도의 염이 제거된다.

이 방법에 의하면 비용이 들지만 폐기물 처리비용이 감소될 뿐만 아니라 화합물층의 품질이 그림 7에서와 같이 향상된다. 이와 같이 염의 농도관리등 환경요인을 관리하면 피처리물의 품질은 즉, 염욕 열처리시 생기는 문제인 염의 잔류표면 산화물, 화합물층의 불균일 문제 등이 크게 개선되어 좋은 열처리결과를 얻게 된다.

질화층의 품질을 더욱 개선하기 위해 기본염의 화학

그림 7. 표면층의 금속현미경 조직

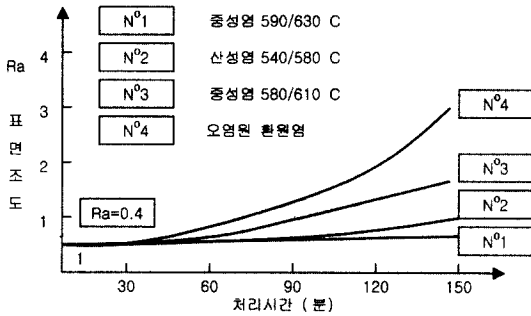


그림 8. 질화시 표면조도의 변화

조성에 첨가제를 차례대로 첨가하는 방법이 최근 개발되었다.

예를 들면 촉매제/활성제를 미량 첨가시켜 처리시간을 극히 단축시키고 표면조도가 나빠지는 것을 방지한다.(일반적으로 처리시간이 길어질수록 조도가 나빠진다.) 그림. 8참조

### 2.5. 부동태막 제거제를 첨가

Beilby 층의 제거나 Cr, Ni, Si, V을 함유한 고합금강의 부동태막을 신속히 제거할 수 있어 통상 60분에서 90분이 소요되던 것을 10-15분 사이에 화합물층을 얻을 수 있다.(표. 1, 그림. 9)

표 1. 화합물층의 두께변화(피처리재 30CrVMo4)

염의종류	두께 (30 분)	두께 (30 분)	두께 (30 분)	두께 (30 분)
기존 CN- 염욕	2~3μm	4~6μm	8~9μm	10~12μm
환원염욕	3~4μm	6~9μm	11~13μm	15~17μm
산화성염욕	6~8μm	12~14μm	18~22μm	24~28μm
염욕 + 활성제 + 부동태막 제거제	8~12μm	15~20μm	28~30μm	38~44μm

### PROFILS QUANTITATIFS PAR SDL

Soupapes Acier au Chrome - Silicium

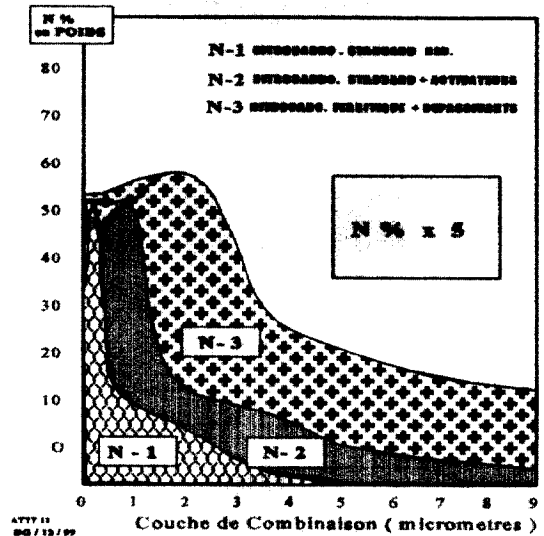


그림 9. 표면층의 질소분포(Cr-Si계 Valve강)

### 2.6. 산화제의 첨가

산화공정을 제어하므로 1단계에서는 산질탄화 처리를 하여 상을 안정화시키는 동시에 표 층에는 철산화물을 그림. 10에서와 같이 형성시킨 후 2단계에서는 3-8m정도 두께에 걸쳐 철 및 리튬 산화물의 치밀한 산화물층을 형성시켜 내식성을 크게 향상시킨다.

이와 같이 첨가하는 촉매제, 활성제, 산화제등은 미량 이어서 환경규제규격의 하한선보다도 작아 공해와는 아무 관련이 없다.

처리시간을 단축시킨다거나 화합물층에 금속성분이 고용되는 것을 방지하거나(Retro diffusion과 염이 표면과 반응하여) 염의 농도 및 유지 관리하는 기술적인 혁신에도 불구하고 화합물층에 산화물이 생성되거나 조도가 나빠지거나 한 룯트 내에서 여러 색상이 나타나는 문제 등에 대한 위험이 상존하고 있어 가볍고 형상이 단순한

표 2. 염색질화의 원가구성 및 공해처리비용

원가구성중 공정비용			공해처리비용	
소모품	염	10 / 17%	처리비용	슬러지 2 / 6%
	전기	8 / 12%		물 2 / 7%
	치공구	5 / 7%		가스 0.5 / 1%
	퍼니싱	2 / 3		
	계	25 / 39%		
인건비	생산	3 / 15%	계	4.5 / 14%
	시험검사/품질관리	5 / 8%		
	계	4.5 / 14%		
감각상각		25 / 11%	감각상각	2 / 6%
일반관리비+이윤		22 / 39.5%	총액	6.5 / 20%
			투자이익	12~32%

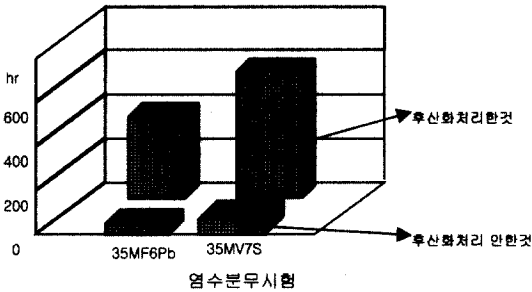


그림 10. 산질화 및 후처리

부품의 경우 텀블링타입의 치구를 사용하는 경향이 최근 증대되고 있다. 이 방법에 의하면 회전에 의해 산화물이 부착되거나 조도가 나빠지는 것을 방지하여 표면 품질을 향상시킨다.

또는 센터레스, 쇼트피닝, (주)마이크로소프트 블라스트 등이 이용되기도 한다.

(주) 마이크로소프트 블라스트와 같은 기계적방법을 활용한 결과 유지비용의 절감 및 찌꺼기발생을 줄일 수 있어 폐기물 처리비용을 크게 절감할 수 있다. 또 기계적

표 3. 염색질화에서 공해처리비용(유럽기준, 단위 F)

가스		물		슬러지	
방법	비용	방법	비용	방법	비용
단순배기	15,000 ~ 50,000	외부의뢰	0.5 F/L 7 F/L	외부의뢰	2.5 F/L10 F/L
강력배기	90,000 ~ 250,000	산화처리 + 중화	5,000 ~ 20,000F/L 50+60 T/M	회석 + 화학처리	7,000 ~ 10,000
필터	50,000 ~ 300,000	Evaporator	150,000 ~ 250,000 (용량에 따라)		
단순세척	80,000 ~ 180,000	Decanlation+Recycle	50,000 ~ 120,000	고상에서 리사이클 0.5~1 F/kg	
자동세척	250,000 ~ 350,000	진공 Evap	250,000 ~ 700,000		

인 방법은 비교적 간단하고 저렴하므로 공해요인 감소와 열처리품질 향상에 기여가 가능하다.

### 3. 공해처리비용

환경규제가 심화됨에 따라 염색질화 및 연질화에서의 공해처리비용도 최근 증가되면서 새로운 처리방법을 모색하게 되어, 처리원가의 10~20%정도가 되어 15% 정도는 생각하여야 한다.

현재 가장 좋은 방법은

- 가스와 먼지 : 입자필터와 세정조
  - 물 : 양이적은 경우(산화+중화 후 배출), 양산시(리사이클링)
  - 염 슬러지 찌꺼기 : 소량( 회수), 대량( 리사이클링)
- 표. 2, 3은 이러한 처리비용의 예를 보이고 있다.

### 4. 염색라인에서 공해방지대책

4.1. 가스에 의한 공해

간단하지만 효과적으로 그림과 같이 흡입하여 필터링 하여 잡아내고 그래도 배출되는 미량의 암모니아와 입자는 세척탑에서 잡아준다.

수처리방안

1. 외부용역 (간단하지만 비용이 고가임)
  2. 산화 및 Ph조절후 집수 후 방출
  3. 증류한 후 외부전문가에 위탁
  4. 진공증류 및 압축한 후 물은 재활용
- 최근에는 세척공정을 생략하고 micro shot blast 하는 방법이 개발중임

고형폐기물

1. 산화된 염을 개질하여 carbonate 만듬
2. 온수속에 녹아있는 염을 carbonate 만듬
3. 외부용역을 준다.

5. 제3세대 신염욕질화기술

고합금강에서는 부동태막이 생기기 쉽고 가공경화가 잘 일어나서 가공유에 극압제가 첨가되어 있어 가공중 쉬 베일비 레이어가 생기거나 질화층이 생성되어 질화시 질소의 확산을 어렵게 만들어 질화가 되지 않거나 확산층이 얇아질 수 있다. 3세대 염욕질화에서는 첨가제에 부동태막을 제거하는 성분이 들어있어 질화가 잘 될 뿐만 아니라 처리 전후 표면조도의 변화가 극히 적어 표면 품질이 우수하다. 또 첨가제 중에는 활성제가 첨가되어 질소의 활동도가 높아 단시간에 깊은 질화층

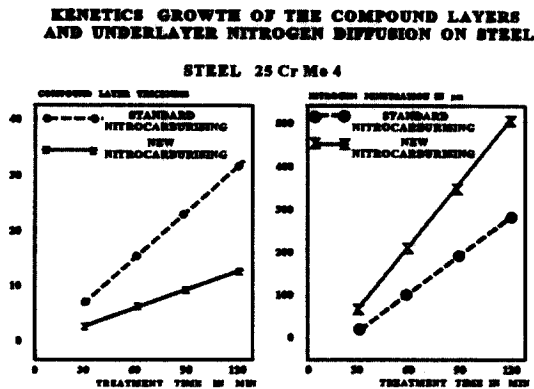


그림 11. 25CrMo4 강의 화합물층 생성과 질화깊이

을 얻을 수 있다. 이러한 것은 공정에서 환경요인을 청정하게 관리 할 때 염의 조성이 일정하여 질화초기에는 부동태막이 제거되면서 질소가 직접 확산해 들어간 후 합금원소의 역확산이 일어나서 화합물층을 형성하는 과정으로 되어있어 기존의 질화방법에서 화합물층이 먼저 생성되는 모델과 다르다고 개발자는 소개하고 있다.

그림 11에서는 크롬-몰리브덴에서 화합물층의 생성과 질화깊이를 보여주고 있는데 신질화 방법은 질소의 확산이 Fick의 법칙을 따르고 있으나 활동도계수가 커서 질화속도가 기존 질화보다 빠름을 알 수 있다. 따라서 동일조건에서 처리하면 질화깊이가 훨씬 깊고 같은 질화깊이를 얻는데 시간을 단축할 수 있어 생산성 향상이 가능하다. 또 질화 처리온도가 490°C에서 650°C의 범위로 확대되어 임의조정이 가능하여 고속도강을 540°C에서 처리하여 화합물층의 생성없이 질소의 확산만으로 표면층의 경도를 2000 Hv 까지 얻고있다.

6. 산업에의 적용

새로이 소개된 3세대 염욕질화기술은 생산기술의 관점에서 온도, 시간제어, 산화층의 형성등의 변수를 자유자재로 제어 가능하여 유연성이 매우 큰 것으로 알려져 있다. Retro diffusion이 단시간에 일어나므로 45분 이내에 공정이 처리되므로 표면조도의 변화를 막을 수 있다.

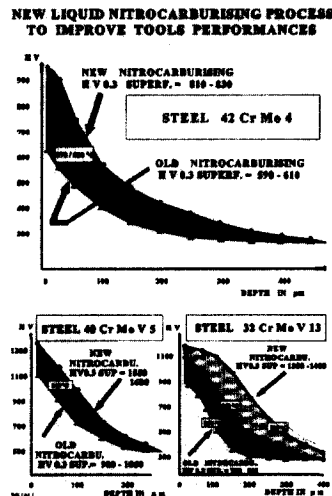


그림 12. 새로운 염욕기술의 적용에 따른 경도분포의 차이

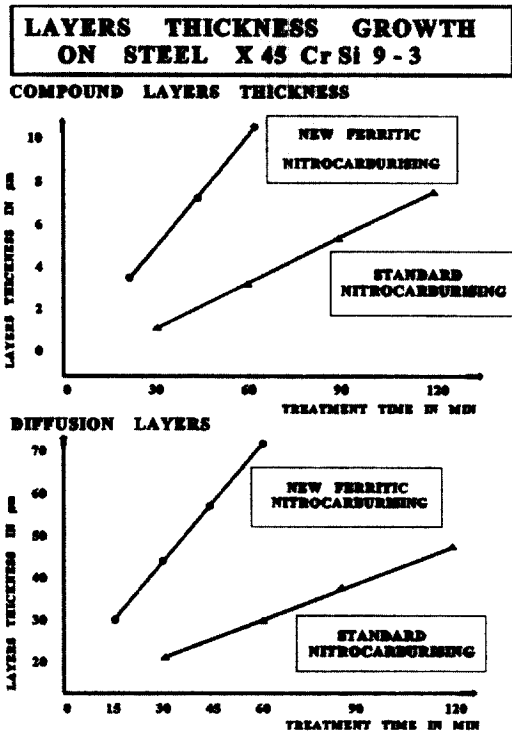


그림 13. 시간의 변화에 따른 확산층의 두께변화

그림 12에서는 드라이빙 피어언과 열간단조편치에 적용한 경우로 질화깊이가 깊어 내압 특성이 현저히 개선되고 더욱이 표면경도가 크게 증대되어 수명을 크게 향상시킨 예로서 여기서는 현미경조직과 경도분포를 나타내고 있다.

그림 13에서는 X45CrSi9-3 소재로 된 흡기밸브를 처리할 때 시간의 변화에 따른 화합물 및 확산층의 두께변화를 보이고 있다. 기존의 염욕질화방법에 비해 1/3정도 시간에 원하는 층을 얻을 수 있다.

그림 14는 탄소강에 경질 크롬도금하여 사용하는 유압기부품을 오스테나이트 연질화처리를 적용한 예로 화합물층 경도가 평균 800~850 Hv를 얻을 수 있고 질소 확산에 따라 하지층도 물성이 증가되어 경질 크롬도금을 대체한 예이다.

지금까지 고온에서 작동되는 주요 자동차부품 즉 이로운 캐비테이션 고온 마찰이 문제가 되는 부품인 밸브 터버차저부품, 이그조스트 커프링부품에 성공적으로 적용되고 있다는 보고도 있다. 또한 고속도강 및 금형강을 사용하는 경우에는 스테라이트코팅을 대체하거나 기존의 경질코팅을 경제적으로 대체한 사례도 있다. 또한 캄샤프트나 타펫트, 캠팔로우 에서는 고주파가공 또는 칩탄

Comparison tests of friction show that under conditions of standard use, the coefficient of friction and the wear resistance of this type of layers are definitively higher than hard chromium (Tabl- 1).

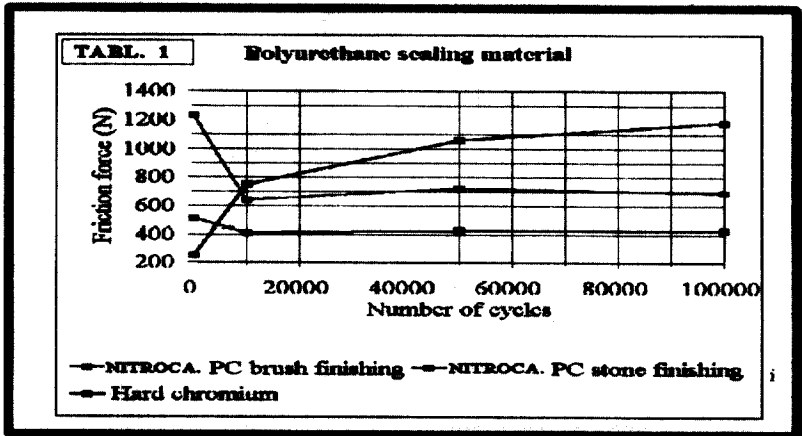


그림 14. 탄소강에 적용된 오스테나이트에 연질화 처리

질화의 복합화를 통하여 고성능화를 기한 예가 있다.

제3세대 염욕질화처리를 하면 기존의 염욕질화에 비해 단시간에 치밀하고 균일한 화합물 층을 얻을 수 있을 뿐 아니라 질소침투깊이도 깊어 저탄소강의 경우 표면경도가 비커스경도 150~200 Hv, 중탄소강에서는 300~500 Hv 고합금강 또는 하이스강에서는 770 내지 800Hv 의 높은 값을 얻을 수 있다. 특수한 첨가제를 이용한 신염욕질화기술은 크롬대체 뿐만 아니라 보다 약조건에서 사용되는 부품에 적용할 수 있을 뿐 아니라 경제성이 높은 생산기술로 압출, 다이캐스트금형, 롤러 및 자동차부품에 널리 적용될 것으로 예상된다.

## 7. 맺음말

우리는 공해문제로 인해 사양기술로만 인식하고 있던 염욕질화기술은 서구에서는 지속적으로 개발하여 공해가 없는 청정기술로 새로 태어나면서 품질의 향상을 가져와 품질 및 가격에서 경쟁력을 갖추고 새로운 강자로 도약하고 있는 사례를 살펴 보았다. 여기에 소개한 신염욕질화기술의 조기도입을 통한 기계부품의 성능 향상도 기대하면서 아울러 한편 우리가 현재 사용하고 있는 기술도 더욱 개량할 여지가 없는지 돌아봐야 한다.