

講演

침탄 열처리 기술의 최근 발전 동향

방 건 용

한국 표준 연구소 재료연구실

1. 머릿말

침탄 처리를 하면 재료의 특성이 개선된다는 사실은 오랜 옛날부터 알려져 왔으나 실제적으로 침탄을 목적으로 한 열처리 기술이 고안되어 사용되기 시작한 것은 그렇게 오래되지 않는다. 옛날부터 쓰인 목탄의 불완전 연소를 이용한 침탄방법은 1940년대 까지도 사용되어 왔다. 19세기 말에 가스침탄이 고안되기 시작하여 1910년 미국인 Machlet에 의해 상업적인 열처리로서 처음 개발되면서 가스침탄 기술이 본격적으로 보급되기 시작하였고 이 방법이 갖고 있는 여러 가지 장점때문에 지금까지 계속 개선되어 오면서 사용되고 있다. 우리나라에서는 가스 침탄 열처리가 1970년대 부터 보급되어 지금은 널리 쓰이고 있다.

이 글에서는 침탄 열처리 기술의 최근 발전 동향을 간략하게 가스 발생 방법과 가스 분위기 제어 기술에 초점을 맞추어 설명하고 최근 주목을 받고 있는 진공침탄 열처리와 플라즈마 침탄 열처리를 소개하겠다. 먼저 기술 발전 동향을 설명하기전에 열처리 기술 발전과 관련된 신기술의 기초에 대한 이해가 쉽도록 침탄 열처리의 원리를 다음 절에서 설명하겠다.

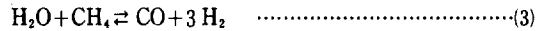
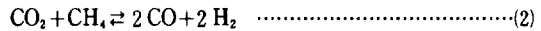
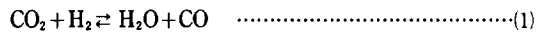
2. 가스침탄의 원리

가스침탄과 관련된 열화학반응은 분위기 가스의 로내반응과 금속표면에서의 침탄반응의 두가지로 크게 나눌 수 있다.

그림 1은 침탄 열처리의 전체적인 반응을 보여주고 있는데 이를 보면 침탄 열처리가 간단한 화학반응식에 의한 것이 아니라 매우 복잡한 반응에 의해 이루어 지는 것임을 알 수 있다. 여기서는 먼저 로내 가스 반응과 표면 침탄 반응의 두가지로 나누어 살펴 보겠다.

(가) 로내 분위기 가스 반응

그림 1에서 보듯이 분위기 가스의 평형상태에서의 화학반응식은 아래의 식과 같이 나타내어 질 수 있다.



변성로식 침탄 열처리의 경우, 변성로 방식에 따른 분위기 가스의 주요 성분은 표 1과 같이 가스에 따라 다르며 널리 쓰이고 있는 RX 가스(302 급)의 주요 성분은 N₂, CO, H₂임을 알 수 있다. 여기서 질소가스는 불활성이므로 반응식과 관계없으며 CO 및 H₂는 소량의 H₂O, CO₂ 및 CH₄와 함께 평형관계를 유지하고 있다. 가스 침탄 열처리는 위와 같은 성분의 가스를 만드는 방법에 따라 크게 변성로식과 적주식으로 나눈다. 이 두가지 방식의 가장 큰 차이점은 분위기 가스가 만들어 지는 곳이라고 볼 수 있는데 변성로 방식은 탄화수소계 가스를 변성로에서 열 분해하여 공급하고

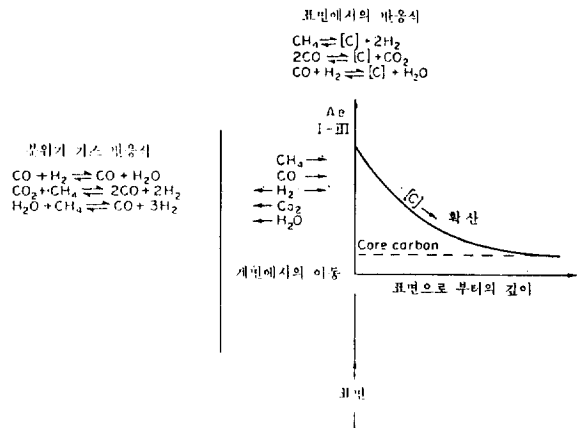


그림 1. 침탄 열처리 과정중 일어나는 열화학 반응.

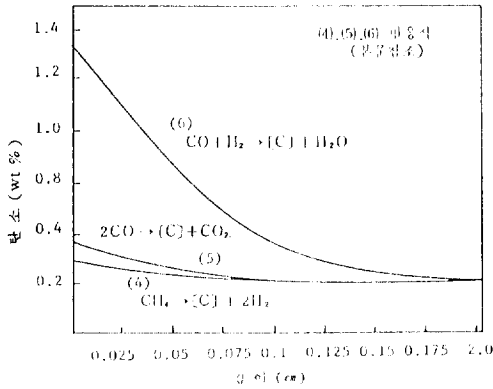
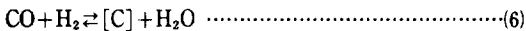
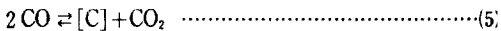
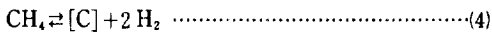


그림 2 침탄 반응식에 따른 침탄속도.

적주식은 알콜 등의 탄화 수소계 액체를 고온의 로 안에 직접 적주하여 열분해를 일으키면서 분위기 가스를 만드는 방식이다.

(나) 표면 침탄 반응

분위기 가스는 강재의 표면에서 아래와 같은 반응에 따라 분해되며 탄소는 원자 상태로 침투하게 된다.



위의 표면 반응식에서 보면 필요한 탄소의 공급원은 CO 가스와 CH₄ 가스임을 알 수 있다. 그러나 탄소의 공급속도가 위 세가지 반응식마다 모두 같은 것은 아니다. 그림 2에서 볼 수 있듯이 (4), (5)식에 의한 탄소의 공급량은 (6)식에 의한 탄소의 공급량에 비해 매우 적음을 알 수 있다. (6)식을 보면 CO, H₂ 및 H₂O의 분압을 알 경우 열역학적 반응식에 의해 침투된 탄소의 양을 계산할 수 있다. 일반적으로 로안의 CO, H₂ 가스의 분압은 거의 변하지 않으므로 H₂O

의 분압을 측정하여 로안의 탄소 potential 을 계산하는 방법이 오래전부터 쓰여왔다.

3. 가스 침탄기술의 발전 동향

3.1 분위기 가스 공급 방법의 개선

앞서 살펴 보았듯이 침탄 열처리를 위해서는 침탄에 필요한 탄소의 주공급원인 CO 가스가 있어야 하며 이 CO 가스를 어떤 방법으로 만들어 공급하는가에 대한 기술 개발이 꾸준히 이루어져 왔다. 가스 침탄 열처리 기술이 개발되었던 초기에는 변성로를 따로 설치하여 분위기 가스를 만든 다음 로안에 공급하는 방식이 사용되었다. 이 방법은 Ni 촉매를 사용하여 고온에서 탄화수소 가스를 열분해 하는 것으로서 성분이 일정한 분위기 가스를 안정적으로 공급할 수 있다는 장점이 있다.

그러나 변성로의 가격이 매우 비싸므로 열처리 로의 높은 온도를 직접 이용하는 방법이 강구되었고 이 결과 50년대 말에 알코올을 직접 로 안에 주입하여 열분해 시키면서 분위기를 만드는 기술이 개발되었다. 이 방법은 변성로에 필요한 시설투자가 별로 들지 않는 장점이 있으나 안정적인 분위기 유지가 쉽지 않은 단점도 있다. 현재는 유럽지역과 일본에서 많이 쓰이고 있으나 주로 pit 로에 널리 쓰이고 있고 국내에서도 보급이 확대되고 있는 추세이다. 적주식의 방법에는 최근 일액식, 이액식 등이 있고 적주체에 따라 분위기 가스의 성분이 다르다. 그러나 알코올만이 주입되면 가스 성분은 CO 33%, H₂ 67%가 되며 CO 량이 많아 많은 량의 제품을 침탄 처리하는데 유리하나 그만큼 그을음이 생기기 쉽다는 단점도 있다.

위와 같은 두가지 방식이 모두 침탄 열처리에 적용되어 오다가, 70년대의 원유 파동때문에 변성로식 침탄 방식을 많이 쓰던 미국에서는 에너지 소모량이 많은 이 방식으로 채산성을 맞추기가 어렵게 되었다. 이를 극복하기 위하여

표 1 침탄 열처리 분위기 가스의 종류별 성분 및 이슬점

종류	반응식	성분 (부피 %)					이슬점 (°C)
		N ₂	CO	CO ₂	H ₂	CH ₄	
102	발열반응	71.5	10.5	5.0	12.5	0.5	실온 ~ 4
201		97.1	1.7	—	1.2	—	- 40
202		75.3	11.0	—	13.2	0.5	- 40
302	흡열반응	39.8	20.7	—	38.7	0.8	- 4 ~ - 21
402	목탄이용	64.1	34.7	—	1.2	—	- 29

개발된 방식이 불활성 가스인 질소를 이용한 것으로서 기존의 적주식과 마찬가지로 알코올을 직접 주입하여 분위기 가스를 만드나 가스의 성분은 흡열식 변성로 가스(RX 가스)와 거의 같고 여러가지 조업상의 장점들이 있다. 이를 적주식과 구별하여 N₂-based 분위기라고 하며 장점들은 아래와 같다.

- (1) 경제성-변성로에 대한 설비 투자가 필요없다.
- (2) 안정성-불활성 가스인 질소를 사용하므로 비상시의 경우, 안전 확보가 용이하다.
- (3) 신뢰성-정전이 되거나 가스공급이 중단되어도 질소 가스는 저장탱크에서 공급이 가능하다.
- (4) 신속성 및 가변성-변성로 방식과 달리 단속조업이 가능하며 분위기를 맞추는데 시간이 덜 걸린다.

특히 이 방법은 CO 가스 성분이 많아서 그을음이 생기기 쉽고 단속조업시 분위기 안정에 많은 시간이 걸리는 기존의 적주식 보다 장점이 많아서 미국에서 널리 보급되고 있고 국내에서도 보급단계에 있다. 단점이 있다면 액체질소를 저장하기 위한 시설이 필요하고 알코올의 순도에 주의할 기우려야 된다는 점이다.

실제로 이 방식으로 조업했을 경우의 경제성 분석 결과를 보면, 꼭 필요한 만큼의 가스를 필요한 시간동안 소모하므로 약 1/3 정도만큼 에너지 절약이 되는 것으로 알려져 있으나 이 보다도 침탄처리에 걸리는 시간이 단축되고, 주말 등에 로를 사용하지 않을 때는 질소가스를 채워 두었다가 월요일에 정상조업을 신속하게 다시 할 수 있는 장점에 의한 경비 절약 및 생산성 향상이 큰 것으로 알려져 있다. 국내에서도 액체질소를 구하는 것이 반도체 공업의 발달로 몇 년전 보다 수월해졌으므로 많이 보급될 것으로 예측된다.

3. 2 가스 성분 측정 및 제어기술

침탄이 잘 일어나도록 하려면 분위기 가스의 성분을 잘 조절하는 것이 중요하다. 성분의 조절은 결국 성분의 측정이 가능하다는 것을 전제로 하는데 침탄 열처리의 최종 결과인 침탄량을 직접 측정하는 것이 가장 바람직하나 열처리 도중에 제품을 꺼내어 탄소량을 분석하는 것이 불가능하므로 간접적인 방법으로 분위기 가스의 성분을 분석하는 방식이 사용되어 왔다.

식 (5)와 (6)을 보면 침탄된 탄소의 양은 분위기 가스 중의 CO와 CO₂의 함량을 알거나 (식 (5)), CO, H₂ 그리고 H₂O의 함량을 알면(식 (6)) 평형 관계식으로 부터 계산이 가능하다. 이들 가스 성분의 함량은 기체이므로 분압으로 표

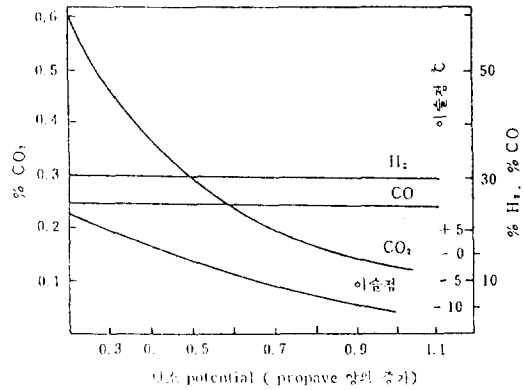


그림 3 탄소 potential 변화에 따른 분위기 가스 분압의 조성변화.

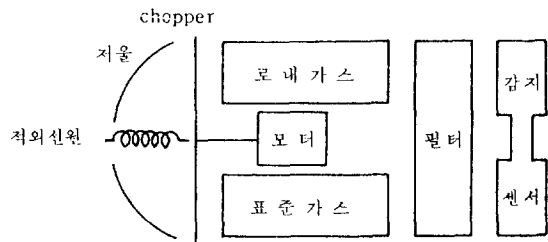


그림 4 적외선 CO₂분석계의 개략도.

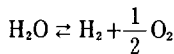
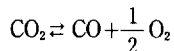
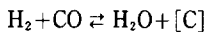
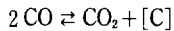
시될 수 있는데 다행히도 그림 3에서 보는 바와 같이 탄소 potential이 바뀌어도 CO 가스와 H₂가스의 분압은 거의 일정하다. 이것은 다시 말해 CO₂나 H₂O의 분압을 측정하면 탄소 potential을 간접적으로 쟈 수 있다는 것이 된다. CO₂나 H₂O의 분압이 탄소 potential에 따라 별로 변화하지 않으면 CO 가스와 H₂가스의 분압이 거의 일정하다는 것이 쓸모가 없어질텐데 그림 3에서 보듯이 CO₂와 H₂O의 분압은 비록 성분함량이 적으나 탄소량에 따라 예민하게 변화한다. 따라서 CO₂가스의 분압이나 H₂O의 분압을 측정하면 탄소 potential의 간접적 측정이 가능해 진다.

이 가운데 H₂O의 분압은 이슬점을 측정하면 분압으로의 환산이 가능하므로 손쉬운 방법으로서 널리 보급되었다. 여기에는 주위의 온도를 CCl₄등으로 낮추면서 이슬점을 재는 Dew Cup 방식과 단열 팽창에 의한 온도강하를 이용한 Arnor방식의 이슬점 측정장치가 있다. 이슬점 측정방식은 손쉽고 장치비용이 싸다는 장점때문에 지금도 쓰이고 있다.

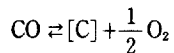
그러나 이슬점 측정은 측정시간이 오래 걸리고 개인오차

가 크며 부정확하다는 단점때문에 보다 정확한 CO₂분석기가 개발되었다. 그 원리는 그림 4와 같이 적외선을 가스 중에 통과시킬 때 흡수되는 적외선의 양이 CO₂의 양에 비례한다는 것을 이용한 것으로서 로점계보다 정확하다. 이 장점과 함께 로내 분위기 제어를 자동화하지 못하는 로점계의 치명적인 결점을 극복할 수 있다는 장점 때문에 장치의 가격이 매우 비쌌음에도 불구하고 보다 정밀한 탄소 potential의 제어를 위해 널리 쓰였다. 국내에서도 일부 대기업은 공장 설립 초기에 CO₂분석제를 함께 도입, 설치하였으며 로내 가스 성분의 분석보다는 변성로 가스 성분의 조절에 많이 사용하였다.

앞의 화학 평형식에는 없으나 로내에는 극미량의 산소가 존재하며 그 분압은 ~10⁻²⁰기압 정도에 불과하다. 이 산소는 로내에서 CO, H₂, CO₂, H₂O와 아래식과 같이 평형을 이루고 있어 이들 가스의 분압에 변동이 생기면 O₂의 분압에도 변동이 생긴다.



위의 식들을 모두 정리하면 아래와 같은 식이 유도된다.



여기서 CO 가스의 분압이 일정하므로 산소가스의 분압을 측정하면 탄소 potential을 측정할 수 있다. 이론적으로는 위의 식처럼 가능한 것이나 실제적으로 산소의 분압을 측정할 수 있게 된것은 70년대 말 부터이며 80년대 들어 열처리 업계에 보급되기 시작하였다. 실제적인 측정상의 어려움은 산소의 분압이 너무 낮아서 산소에 매우 예민한 감지 센서가 없으면 안된다는 점이었는데 고체전해질 원리를 이용한 지르코니아 센서가 개발되면서 이 문제가 해결되었다. 그림 5는 산소센서의 기본원리를 보여 주고 있는데 지르코니아의 내외부에 있는 산소 분압의 차이에 의해 산소가 이온화되어 지르코니아를 지나면서 생기는 기전력을 측정하여 산소분압을 잴 수 있게 되어 있다. 더구나 이 센서의 재질이 세라믹 계통이어서 내열성이 좋다는 점이 분석속도가 거의 즉시적이라는 장점에 더하여 또다른 장점으로 부각되었다. 즉 CO₂분석기와 달리 로안에 센서를 직접 장입할 수 있

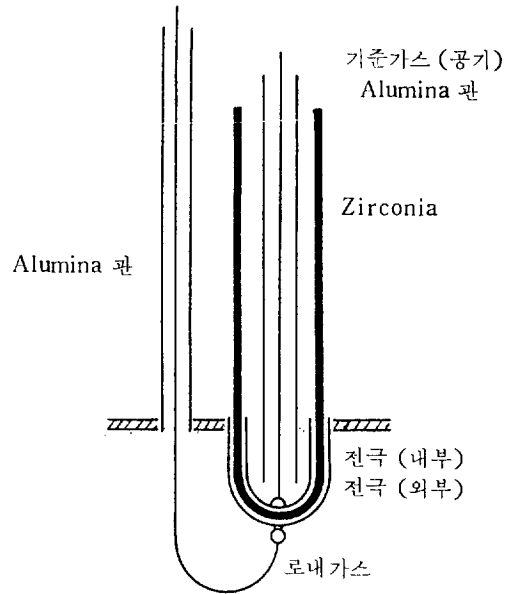


그림 5 산소센서의 개략도.

게 된 것이다. 최근에는 이 센서의 내구성을 늘리기 위한 개선이 많이 이루어졌고 CO₂분석기 보다는 값이 싸다는 장점 때문에 널리 보급될 것으로 예측되며 구미에서는 산소센서와 N₂-base 분위기 열처리로의 접목을 위한 시도가 이루어지고 있다. 국내에서도 현재 보급되기 시작하고 있는 단계이며 특히 침탄깊이를 정밀제어 해야 되는 얇은 제품의 침탄에 유리한 것으로 나타나고 있으며 항공기 부품의 열처리에 필수적으로 쓰일 것으로 예상되고 있다.

4. 새로운 침탄 열처리 기술

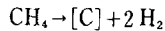
지금까지 소개된 침탄 열처리기술의 발전동향은 기본적으로 가스 분위기 침탄 기술로서 평형 화학 반응식에 기초를 둔 것이었다. 평형상태에서 침탄이 일어나므로 침탄깊이의 조절이 비교적 쉽다는 장점이 있으나 반응속도가 느려 침탄에 소요되는 시간이 길다는 단점이 있다. 여기에 더하여 분위기의 안정화가 매우 중요하므로 로의 기밀성이 양호해야 되고 내화 벽돌에 분위기 가스가 침투하여 안정화되는데 걸리는 시간이 길다는 단점때문에 개발된 기술이 진공 침탄 열처리이다.

진공침탄 열처리는 70년대 초에 미국 Hayes 사에 의해 개발되었으며 아래와 같은 여러가지 장점이 있어 시설투자

비가 많이 든다는 단점에도 불구하고 보급이 확산되고 있는 추세이다.

- (1) 제품을 장입하고 곧바로 진공상태로 만들기 때문에 분위기 안정화에 지장이 되는 잔류공기를 쉽게 제거할 수 있어 곧장 침탄조업에 들어 갈 수 있다.
- (2) 진공로이므로 기밀성이 완벽하며 O₂, CO₂, H₂O 등의 산화성 가스가 없으므로 표면층의 입계 산화를 방지할 수 있다.
- (3) 위와 마찬가지로 이유로 산화되기 쉬운 Cr, Mn, Si 등이 포함되어 있는 난침탄성 소재의 침탄이 가능하다.

첫번째 장점의 결과로는 조업시간이 단축되어 생산성이 높아진다는 점이 있고, 여기에 더하여 비평형 상태로 CH₄ 가스를 150~600 torr 정도의 압력을 유지하면서 계속 흘려 넣고 침탄조업을 비교적 높은 온도인 980~1050°C에서 수행하므로 침탄속도가 매우 빠르다는 장점이 있다. 반응식은 아래와 같으며 평형 반응식이 아닌데 주의하기 바란다.



이 결과 생산성이 매우 높아서 경쟁력 확보에 유리하나 침탄속도가 빠르다는 점이 단점으로도 작용하여 얇은 깊이의 침탄에는 불리하다. 그리고 CH₄ 가스를 필요한 만큼 소량만 흘려 보내므로 연료가 많이 절약되고 공해가 거의 없다는 장점도 있다. 그러나 무엇보다도 큰 장점은 두번째 것으로서 입계산화층이 존재하지 않아 침탄처리된 제품의 기계적 특성이 크게 향상되는 것으로서 피로강도가 거의 두배이상 커진다는 보고도 있다.

진공 침탄 열처리가 장점만 있는 것은 아니며 비평형조업이기 때문에 탄소 potential의 측정이 불가능하여 침탄량의 조절에는 거의 감각 및 경험에 의존하는 know-how가 많이 요구된다. 또한 CH₄의 열분해에 의한 탄소의 공급량이 많아 검댕이 쉬 생기기 쉬우며 이 결과 흑연 발열체의 수명이 단축되는 현상도 나타난다.

최근 들어 진공기술을 이용한 침탄이라는 점에서는 비슷하나 진공에 더하여 플라즈마 기술을 이용한 플라즈마 침탄 열처리 기술이 개발되었다. 이것은 이온질화 열처리와 기본 원리는 같은 것으로서 사용가스는 CH₄에 더하여 Ar 과 H₂ 를 사용하며 1~20 torr 의 기압에서 처리제품에 200~850 V 의 전압을 걸고 방전하여 플라즈마 상태에서 탄소를 유리시켜 침투시키는 것으로서 진공침탄 열처리의 장단점이 거의 그대로 적용된다. 이 방법을 진공침탄 열처리와 비교해 보면 침탄시간이 보다 짧고 Ar 과 H₂의 sputtering 현상에 의해 피처리 제품의 표면이 깨끗해 지는 효과가 있으며 3mm 이상의 깊은 침탄이 요구되는데 유리하다. 침탄시간은 예를 들면, 0.90%C, 0.5mm 깊이의 침탄에 소요되는 시간이 950°C에서 15분에 지나지 않을 정도로 빠르다.

그러나 이 기술은 아직도 개발단계에 있어 안정화 되지 않았고 설비비가 매우 많이 들고(진공+전원) 진공 침탄 열처리와 같이 침탄량의 조절을 경험에 의존해야 한다는 단점이 있다.

5. 맺는말

지금까지 침탄열처리 기술의 발전동향을 침탄의 기본원리에 바탕을 두고 간략히 살펴 보았다. 앞으로도 계속 새로운 기술의 개발 및 발전이 기대되며 여기서 다루지 않았으나 유동상로 침탄 열처리 같은 새로운 기술도 개발되어 보급되고 있다. 우리나라의 현재 기술 수준이 비록 지금은 높지 않다 하더라도 곧 발전되리라 믿으며 새로운 기술을 적용할 때 여러가지 문제가 생길 경우, 그 기술이 이미 널리 알려져 안정화된 것이면 기술을 탓하기 보다 왜 우리에게 이것이 제대로 안되는지 알아내어 문제를 해결하는 자세로 임한다면 더 빠르게 기술정착이 이루어지리라 믿는다. 앞으로는 우리나라에서 새로운 열처리 기술이 개발되기를 기대하면서 이 글을 끝까지 읽어 주신 분에게 감사드린다.