〈기술자료〉

21세기 질화 열처리기술의 발전전망

(Nitriding : Challengers for the Next Century)

- 정리 : 부경대학교 김한군 · 정태영
Han-Goon Kim, Tae-Young Chung

이 자료는 20세기를 보내고 새로운 21세기를 맞이하면서 차세대 열처리기술의 발전 방향에 대하여 지난호에 일본 "熱處理" 학회지 37권 3호에 게재된 21세기 열처리 기술의 발전전망에 대한 내용 중 "일반 열처리기술", "침탄 열처리기술" 및 "고주파 열처리기술"의 3편을 게재하였고, 계속해서 이번 호에 "질화 열처리기술" 및 "표면개질 열처리기술"을 게재하며, 다음 호에 나머지 부분인 "진공침탄 열처리기술"과 "유동상로 열처리기술"을 차례로 번역 정리하여 시리즈로 게재한다.

1. 시작하면서

철강의 표면경화법 중에서 질화법은 1923년 A.Fry가 Al 이나 Cr을 함유한 질화강을 NH_3 가스를 사용하여 약 500℃근방의 저온에서 가열하여 강의 표면에 아주 경한 질화층이 얻어지는 것을 발견하면서부터 시작되었다. 이 방법이 질화법의 시초이며 그 후 많은 연구가 이루어져 괄목할 만한 진보가 이루어졌다. 질화법으로서는 가스법, 염욕법 및 이온(프라즈마)질화법으로 대별된다. 각 질화법은 처리물의 가열방법과 질화에 필요한 활성질소(N)의 공급방법에 따라 크게 달라진다.

질화는 침탄경화 및 고주파 경화법과는 달리 NH_3 가스 중에서 약 500℃로 가열한 후 강의 표면에 N을 침투시켜 질화철의 경화층을 생성시키는 것이 특징이며, 그 후 퀜칭 등의 추가조작이 필요하지 않다. 또한 질화 처리온도는 다른 표면경화법과 달리 500~600℃의 α-Fe 영역에서 처리하기 때문에 질화처리를 실시하여도 질화에 의한 직접적인 치수변화가 없고 또한 질화층의 최표면층에는 안정한 압축응력이 존재하기 때문에 내마모성과 내피로성을 가지며, 약 600℃근방까지 온도를 상승시켜도 연화가 일어나지 않고 열적으로 안정하며, 내식성도 비교적 양호한 것 등 많은 이점이 있어서 공업적으로 광범위하게 이용되고 있다.

2. 가스질화법

2.1 질화 반응기구

질화법은 활성질소의 확산에 의하여 강표면에 고경도의 확산층을 얻는 것이지만, 이때의 질화기구는 (1)식의 반응과 같이 암모니아의 분해에 의해 생긴 발생기상태의 N을 강에 확산시켜 질화층을 얻는다.

$$NH_3 \rightleftharpoons N + 3H \qquad (1)$$

강에 분자상의 질소(N_2)로서는 극히 미량이 흡수되며 그 양은 0.0005%전후에 불과하다. 따라서 N_2상태로서는 사실상 거의 질화되지 않는다고 생

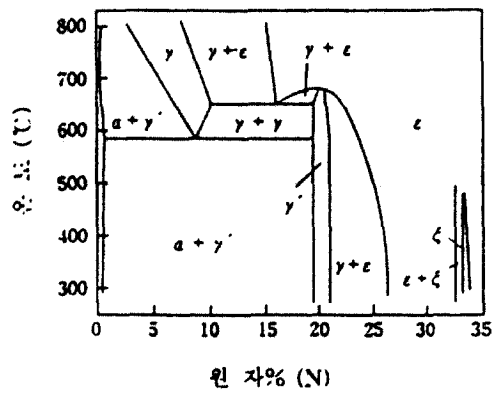

그림 1. 철과 질소계의 상태도

각하는 것이 좋다. NH_3는 질화처리 온도에서 쉽게 분해되어 그때 생긴 N이 강에 확산하여 질화물을 만들지만 그림 1에 나타낸 바와 같이 철과 질소의 화합물은 면심입방격자의 FeN과 조밀육방격자의 Fe_2N의 2가지 종류이며 질소의 최고함유량은 11.1%이다. 질소농도가 11%를 초과하게 되면 ε상이 생긴다. ε상(Fe_2N)은 인성이 부족하기 때문에 ε상의 생성을 가능한 피하지 않으면 안 된다.

순철, 탄소강 또는 Ni, Co 등은 질화에 의해서 경화되지 않지만, Al, Cr, Mo, Ti, V 등과 같이 안정하고 경한 질화물을 형성하는 금속원소를 함유한 합금강은 뚜렷이 경화된다. 즉 N과 화합하여 고경도의 질화물을 생성시키는 금속을 함유한 것은 현저히 경화된다. 다시 말하면 질화법은 다른 침탄경화나 고주파경화 등과는 달리 조직의 변화에 의하여 경화되는 것이 아니고, 경도가 높은 질화물을 만들어 경화되기 때문에 질화처리 후 퀜칭 등과 같이 급냉할 필요가 없다. 그러나 질화에 의한 경화설은 이미 많은 문헌에서 언급되었지만 발생기 상태의 원자상 질소가 높은 질화물을 만들어 그 미립자가 철격자와 슬립간섭을 일으켜 뚜렷한 응력을 발생시켜 높은 경도를 생성시킨다는 설과, 또는 질화물이 α철격자 중에서 발생하기 때문에 α격자의 응력을 발생시켜 이루어진다는 설이 있다.

2.2 NH_3 가스의 분해를 이용한 질화법

NH_3 분해법은 오래 전부터 이미 공업화되어 있는 방법으로써 가장 큰 단점은 질화작용에 유효하게 작용하는 활성질소 N이 극히 미량 존재한다는 것이다. NH_3 분해법에 의한 질화법은 비교적 간단하며, 질화처리 전에 피처리재를 퀜칭 템퍼링하여 소르바이트 조직으로 하여 소재의 균일 확산성을 증가시키고 표면을 충분히 청정하게 한 후 질화처리시킨다. 처리온도는 500~510℃이며 더욱 높은 온도에서 처리하면 질화층은 증가하지만 질화경도가 저하된다. 소정의 처리시간이 경과한 후 150℃이하까지 서냉시킨다. 질화반응은 배기가스를 수시로 분석하여 미반응의 NH_3가 80%정도 유지되도록 한다. 이 질화법은 앞서 나타낸 바와 같이 N가 질화작용에 효과적으로 작용하는 양이 적기 때문에 필요한 질화경도를 얻기 위해서는 대단히 장시간의 처리가 필요하다. 공업적으로는 50시간 이상 100시간 정도 실시하고 있다. NH_3 가스는 바로 분해하여 일단 N을 생성시키지만 그것은 노내 온도로는 극히 단시간에 분자상 N_2로 변하여 단순한 중성가스로서만 작용하게 되며, 따라서 NH_3의 유속을 상승시켜 처리재의 표면으로 분해반응시키는 것이 질화를 촉진하는 방법이 된다. 요는 유효하게 질화작용을 하는 N가 대단히 소량으로 있는 것이 주원인이다. 그 때문에 종래에는 장시간 처리가 요구되는 일반 구조용강에는 보급이 곤란하였다.

표준 질화강으로서는 JIS 규격 SACM 645(0.4~0.5%C, 1.3~1.7%Cr, 0.15~0.35%Mo, 0.7~1.2%Al)의 한 가지 종류만이 JIS에 규정되어 있지만 기타 외국에서는 상당히 많은 질화용 강종이 개발되고 있다. 또한 열간 금형용강에도 각종 질화강이 선정 사용되고 질화 처리함으로써 금형의 내구성을 향상시키고 있다. 예를 들면 다이캐스팅 금형, 프라스틱 금형강에서 나일론 수지의 몰드 성형시에 발생하는 HCl가스는 금형을 뚜렷이 침식시키는데 이것을 감소시키기 위하여 여러 가지의 독특한 질화강을 사용하여 질화처리를 실시하고 있다.

2.3 새로운 가스질화법

(1) 스테인리스강의 질화법

최근 스테인리스강에 질화가 요구되는 경우가 많이 있다. 오스테나이트계 스테인리스강(SUS 304)은 부동태막이 견고하기 때문에 질화가 곤란하다. 대개 전처리로서 질화 전에 산세처리를 하여 진공가열로서 부동태막을 제거한 후에 질화를 실시하고 있다. 최근 가스질화시에 염산이나 불산을 미량첨가하여 부동태막을 제거하면서 질화하는 방법이 개발되었다. 그러나 배기가스 중에 염화 암모니아나 불화암모니아가 함유되며, 냉각시 성분이 결정형태로 석출하여 배관 등을 막히게 하므로 정기적으로 배관을 청소하지 않으면 안되는 단점이 있다.

(2) 저농도 질화법

열간가공용 금형에 질화하는 경우 화합물층이 존재하면 치핑이나 히트체크, 고압력면에 의한 격리 등 금형수명이 단축된다. 그래서 최근에 특별히 요망되는 저농도 질화법이 개발되어 표면에 화합물층을 생성시키지 않고 알루미늄의 다이캐스팅 금형이나 프라스틱 금형 등의 수명을 대폭 연장시키고 있다. 또한 SKH 51의 드릴을 저농도 질화해서 표면에 화합물층을 생성시키지 않고 끝부분의 치핑을 억제하여 공구의 수명을 연장시키고 있다.

(3) 스프링강의 질화법

자동차 부품의 경량화를 목적으로 스프링강을 질화하여 피로강도를 높여서 스프링의 탄성을 향상시키고 있다. 화합물층은 크랙 발생기점이 되므로 화합물층의 두께를 2㎛이하로 억제하고 가능하면 화합물층이 존재하지 않도록 질화하는 것이 바람직하다.

3. 염욕 질화법

염욕에 의한 질화법도 이전의 NH_3분해법에 의한 단점을 보완하기 위하여 연구된 방법으로서, 신속질화 및 질화처리에 의한 여러 가지의 우수한 특징을 일반 구조용강에도 보급하는 것이 목적이다. 처리물에 작용하는 활성질소(N)을 풍부하게 하여 질화작업을 효과적으로 처리하게 하며, 종래에는 단순히 질화강(Al-Cr-Mo강)에만 가능했던 것을 많은 종류의 공구강, 구조용강에도 동일하게 질화처리하여 내마모성, 내피로성 등을 향상시키고 있다.

염욕질화법은 시안산소다(NaCNO) 혹은 시안산카리(KCNO)을 20~70% 함유한 혼합염을 사용하여 500~620℃로 용융시킨 염욕중에 처리부품을 침지시켜 처리하는 것으로 처리시간은 10분~2시간 정도가 보통이다. NaCNO를 주체로 하는 염욕법은 불안정 염을 안정화시켜 그 분해 속도를 조절하기 위하여 중성염, 탄산염 등을 첨가한 다원계 공정조성염에 의하여 신속질화를 가능하게 한 방법이다[2].

독일의 Degussa사에서는 연질화(Tuffride)라고 칭하여 NaCN + KCNO 의 혼합염을 사용하여 신속질화를 실시하고 있으며, 이것을 강제 분해시키기 위하여 염욕에 특별히 공기를 취입하는 방법을 사용하고 있다[3].

3.1 염욕 질화기구

강의 염욕 질화법에 관해서는 Kinzel[4]등에 의한 시안화염에 의한 것과 佐藤의 시안산염에 의한 것[5] 또는 小川의 염화물 + $CaCN_2$의 강제 분해법[6]등의 여러 가지 설 등도 각각 의미가 있는 것이다. 小川은 NaCNO를 주제로 하고 Degussa사에서는 KCNO에 의한 염욕질화법을 개발하였다.

그러나 이때 사용하는 주제의 반응은 전부 동일한 효과가 있지만, 단지 Degussa사의 경우 염욕에 공기를 취입하는 것이 다르며 전자는 안정한 다원계의 공정조성으로 되어 있는 것이 다르다.

종래의 염욕에 의한 액체침탄은 NaCN을 기제로 하지만 이것은 대기 중에서 용융하면 산화분해하여 청산염을 생성시키고 그에 따라 저온에서 분해되어 침탄 및 질화작용을 하는 것으로 알려져 있다. 즉

$$2NaCN + O_2 = 2NaCNO,$$

$$NaCN + CO_2 = 2NaCN + CO$$

청산염에 의하여

$$4NaCNO = 2NaCN + Na_2CO_3 + CO + 2N$$

이렇게 하여 액체침탄이 이루어 지게 된다. 그러나 Kinzel의 염욕질화법은 NaCN, KCN의 공정조성욕을 사용하기 때문에 그 분해온도가 고온이 되면 질화작용이 불합리하게 되어 공업화에 이용되지 않는다. 요는 처음부터 청산염을 사용하여 그것을 안정화시키고 분해속도를 조절하면 다음과 같은 반응에 의하여 질화가 진행된다.

$$5NaCNO = 3NaCN + Na_2CO_3 + CO_2 + 2N$$

즉 염욕질화는 청산염의 분해에 의하여 이루어지고 청산염의 단염은 불안정하여 변질, 열화 등이 쉽기 때문에 이것에 다른 첨가염을 가하여 필요한 반응을 일으키도록 한다. 그러나 높은 질화경도를

얻기 위해서는 처리온도가 500~600℃로 제한되지 않을 수 없기 때문에 질화성 혼합염욕의 융점은 질화온도 이하로 되어서 점성이 적고 물리화학적으로 안정한 조건이 필요하다.

액체질화는 염욕 연질화라고도 부르며 시안산염을 주성분으로 하는 염욕을 사용하여 비교적 단시간(30~180분)처리하여 질소와 탄소를 동시에 확산침투시키는 처리이다.

터프트라이드법은 염욕으로서 XCNO(X는 Na 또는 K)을 사용하여 570℃의 저온에서 티탄용기의 밑바닥 부분에서 공기를 취입하여 연강, 철강 부품을 처리하는 것이 특징이며, 종래의 NH_3 가스만 사용하는 가스 질화에 비하여 단시간 처리되며 강종에 따른 제한이 없다. 터프트라이드법은

$$NaCN \xrightarrow{O_2} NaCNO \text{ (또는 KCNO)}$$

$$NaCNO \xrightarrow{\text{열분해}} CO \text{ (침탄)} + N\text{(질화)} + Na_2CO_3$$

의 반응에서 알 수 있는 바와 같이 처리품의 표면에는 다량의 질소(8~9%)와 소량의 탄소를 함유하여 ε과 γ'상의 화합물층이 되며 내부는 질소가 침투한 확산층이 된다. 이 화합물층은 주로 내마모성을 향상시키고 내부의 확산층은 질소를 α철중에 과포화로 고용시켜 피로강도를 향상시키고 처리온도가 낮은 것은 변형이 극히 작게 된다. 그러나 터프트라이드법은 청산염류를 사용하기 때문에 공해문제가 심각한 현재로서는 공해방지 대책에 상당한 비용과 노력이 필요하며, 이들의 배수, 배기가스 등의 처리 코스트 면에도 영향을 미치게 된다. 최근에는 공해가 적은 저시안 농도의 터프트라이트법이 개발되었다.

4. 가스 연질화법

가스 연질화는 가스질화와는 달리 처리방법이 완전히 다르다. 질화를 침탄에 대체할 수 있는 강도, 정밀도를 필요로 하는 부품에 대하여 실시되고 있으며, 질화강이나 다이스강 등의 고급 재료에 사용하는 예가 많이 있지만, 이에 반하여 연질화는 탄소강 등을 주체로 한 저급 재료에 대한 처리가 많으며, 표 1 에 가스질화와 연질화를 비교하여 이들 특징의 차이점을 종합하여 나타내었다.

가스 연질화는 내마모성, 내소착성, 내피로성 등

표 1. 가스질화와 연질화의 차이점

질화법	가스질화	연질화
재질	고급강 SACM, SKH, SKD, SCM, SUP	저급강 SUP, 탄소강, 주철, STKM
목적 조성	확산층 Al, Cr과 N과의 화합물 (Fe-Al-N, Fe-Cr-N)	화합물층 Fe와 N과의 화합물 (Fe_3N, Fe_4N)
경화층깊이	깊다 0.1~0.3㎜	얕다 8~15㎛
표면경도	높다 HV 700~1200	낮다 HV 400~700
처리시간	길다 25~100시간	짧다 90~150시간
용 도	소량생산 금형류, 드라이브샤프트, 이그제크터빈, 캠	대량생산 OA부품, 자동차부품, 미싱부품

의 향상을 목적으로 하는 표면경화법이며 가스질화가 갖는 처리강재에 대한 제한성, 장시간처리 등의 결점을 개량하기 위하여 개발된 처리이다. 또한 시안 등에 의한 배수 공해문제의 해결 필요성도 요구되어 필연적으로 출연된 것이 가스 연질화이다. 터프트라이드법은 질소와 탄소의 확산을 이용하는 처리이며 가스연질화법은 주로 침탄성 가스와 NH_3가스의 혼합분위기 중에서 처리함으로서 질소와 탄소를 공급하고 원리적으로는 양자가 유사하다고 생각할 수 있지만 가스방출면에서 공해가 없는 것이 특징이다. 처리방법으로서는 흡열형 변성가스(Endo gas) 혹은 유기용제의 열분해가스 등의 침탄성가스 또는 질소가스 분위기중에 NH_3가스를 30~50% 첨가하여 550~600℃의 온도범위로 1~5시간 가열 유지하여 탄소와 질소를 동시에 침입 확산시켜 표면에 탄질화물을 형성시키는 방법이며, 질화시에 탄소의 존재가 질소의 확산을 촉진하는 역할이 크며 이러한 점이 NH_3가스만에 의한 종래의 가스질화와의 차이점이다. 이 처리에 의하여 생성된 탄질화물은 다른 연질화 처리와 같이 철을 주성분으로 하는 $\epsilon(Fe_{2-3}N)$상 및 Fe_4C의 혼합상이 표면근방에 있으며, 그 내부에는 확산층으로서 $\gamma'(Fe_4N)$상이 존재한다. 탄질화물의 생성량은 처리분위기, 온도, 강종 등의 차이에 따라 약간 다르다. 또한 침탄성 가스 외에 N_2, NH_3, CO_2 가스의 혼합 분위기를 사용한 방법도 최근 개발되어 있다.

5. 이온질화법

질화처리는 질소의 공급 매개체에 따라 고체질화, 액체질화, 기체질화로 분류되며, 이들 3가지 종류와는 다른 제4의 활성화상태, 즉 프라즈마상태를 이용한 것이 이온질화이다. 프라즈마는 전기에 Charge된 입자, 이온과 전자에 의하여, 다시 말하면 프라즈마 상태라는 것은 이온화된 가스의 원자 또는 분자의 집단이다. 순수한 열적과정으로는 프라즈마 상태로 되기 위하여 수십만도의 온도로 가스를 가열해야 된다. 가스중에 존재하는 Charge carrier가 연속적으로 형성된 전자는 양극측의 노벽을 향하여 가속되고 프라즈마 이온은 음극측의 처리재를 향하여 가속된다. 노벽과 처리물 사이에 생기는 전압강하는 음극 선단에서 2~3㎜부근에서만 일어나고 이것을 음극 강하라고 부른다. 처리물 표면에서의 충돌 및 이온화의 과정은 음극강하의 영역 내에서 일어난다. 처리가스의 완전한 프라즈마 상태가 되는 것은 처리물의 선단에서 직접 생성된다. 그로우 방전에서 프라즈마 중의 표면처리는 로벽 사이에 있는 거리에서는 특별한 영향이 없다.

음극강하에 있어서 프라즈마상태의 질소이온이 충돌 과정에서 형성되어 처리물의 표면으로 강력하게 가속된다. 사용전압 및 사용되는 입자의 수에 따라 다르지만 보통 수 eV에서 수백 eV까지의 운동에너지가 이러한 과정에서 생기며, 이들 값은 1만도에서 수만도의 프라즈마 온도에 달한다. 사용전압은 가열, 즉 고에너지로 전환된 후 운동에너지(Eion)의 형태로 처리물의 표면에 들어간다. 이것은 다음과 같은 과정에 의해 이루어진다.

5.1 이온질화기구

(1) 스파트링

이온이 처리물의 표면에 들어가면 Cr, Mo, Al, W 등의 합금원소와 함께 철의 금속원자와 분리되며, 이때 생기는 스파트링은 증발과정으로 생각할 수 있다. 즉 처리물의 표면에 대단히 가열된 이온이 침입하기 때문에 처리물의 일부가 국부적으로 미세한 면적에 심하게 가열되어 증발한다. 이러한 국부적인 온도는 수천도가 되지만 대단히 미세한 면적에 한정되어 처리물에는 전혀 해를 미치지 않는다. 표면의 평균온도는 요구되는 처리온도에 적합한 처리물온도와 정확히 일치하게 된다.

스파트링의 과정 중에 이온 에너지의 일부는 처리물 표면에서 원자와 전자로 분리되어 일(A)로 변환된다. 이리하여 분리된 입자의 운동에너지는 (Ekion)로 변환된다.

$$Eion \rightarrow A + Ekion$$

금속원소와 함께 C, O_2, N_2 등과 같은 비금속

원소도 또한 그림 2에 표시한 바와 같이 처리물에서 분리된다. 이러한 방법으로 처리물 표면은 탄화물, 산화물이 분리되어 청정화된다. 이들 원소는 대개 결정입계에 인접하여 2차 확산함으로써 표면에서 이루어지고 스파트링의 과정은 재료의 내부 깊은 곳까지 영향을 미친다. O_2는 스파트링에 의하여 처리물 표면에 균일하게 활성화되어 이것이 고크롬합금이나, 스테인리스강에 존재하는 견고한 산화물층을 제거하는 작용을 하게 된다.

(2) 가열

질소이온이 들어오면 처리물 표면의 최외각층에 침입하고 남아 있는 이온 에너지는 처리물을 가열시키기 때문에 열(Q)로 변환된다. 이리하여 처리물은 외부의 가열없이 필요한 온도에 도달할 수 있게 된다.

$$Eion \rightarrow A + Ekion + Q$$

만약 순질소를 대신하여 혼합가스를 사용하는 경우에는 H_2, C와 같은 다른 원소의 이온이 침입하여 가열시키게 된다.

(3) 응축

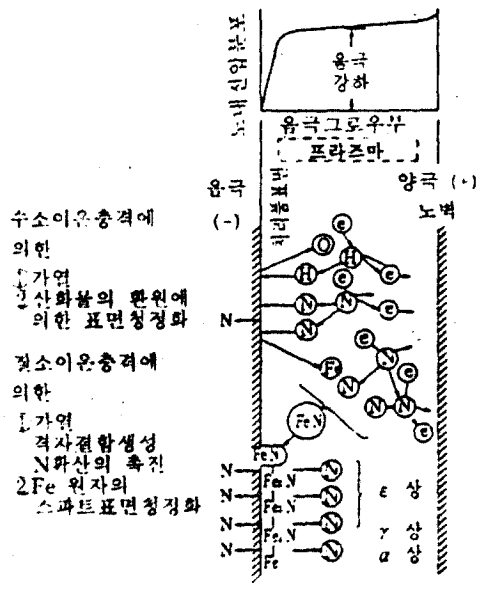

그림 2. 이온질화법의 원리

프라즈마 상태에서 처리물 표면으로의 질소의 이동은 이온충격에 의하여 철격자에 직접 이온의 흡수가 일어나며, 질소의 흡수를 지배하는 가장 중요한 인자는 앞에서 언급한 스파트링 과정과 관련된다. 처리물 표면에서 분리된 철원자는 처리물 표면근방의 프라즈마 중에 고도로 활성화된 질소와 결합하고 그 후 흡수되어 처리물 표면에 철질화물(FeN)로서 석출하게 된다. 질화철은 프라즈마 중에서 생성되어 이론적으로는 20.05wt%의 질소를 함유하고 그 표면이 대단히 냉각 응축되어 적당한 냉각에 의하여 그 대부분은 그 위치에서 저장된다. 이와 같이 냉각되지 않은 처리물 표면에서 응축된 FeN의 질화물은 불안정하며, 그림 2에 표시한 바와 같이 저농도의 질화물 Fe_2N, Fe_4N 및 Fe_8N으로 분해된다. 이러한 과정 중에 해리된 질소는 처리물 중에 확산하여 그 일부는 프라즈마 중에 되돌아간다.

스파트링과 응축의 2가지 과정은 암모니아가스, 질소, 수소가스 등 사용하는 가스의 형태에 따라 크게 의존하지만 이들의 상관관계는 압력 및 전압과 같은 다른 조건의 파라미터가 변하는 것에 따라 크게 영향을 받는다. 만약 가스압력이 낮은 경우에는 입자밀도가 저하하기 때문에 충돌확률이 감소하고 평균자유행정의 길이가 길어지며, 분리된

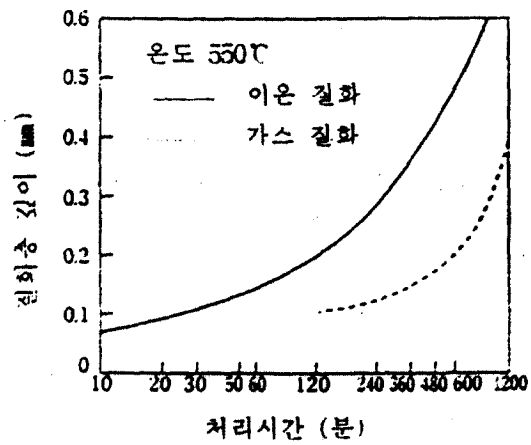

그림 3. 이온질화와 가스질화의 질화속도의 차이

원자는 처리물의 표면에서 멀리 떨어져서 역확산 할 확률이 감소된다. 이와 같은 처리조건의 파라미터는 산화층의 제거에도 관련되는 것으로 중요한 역할을 한다.

5.2 이온질화의 특징

5.2.1 질화기구

가스질화와 이온질화 양자의 질화속도를 비교한 것을 그림 3에 나타내었다. 재료는 질화강을 사용하고 모두 550℃에서 질화처리하였다. 이 그림에서 가스질화에 의해서는 550℃에서 0.4㎜의 질화층을 얻는데 20시간이 필요하였지만, 이온질화로서는 8시간이면 된다. 따라서 이온질화로서는 가스질화에 비하여 2~2.5배 질화속도가 빠르다. 그에 대한 이유를 검토해 보면 다음과 같다.

(1) 표면활성화

그로우방전 작용의 한 가지로 스파트링 작용이 있고 금속표면에 가열된 이온이 침입하면 그 표면이 국부적으로 수천도에 달하여 증발을 일으키며 스파트링은 증발의 과정과 동일하게 생각할 수 있고 스파트링에 의한 이온 에너지의 일부는 표면에서 원자와 전자를 분리하여 비산시켜 C, N_2, O_2와 같은 비금속원소는 표면에서 금속원소와 분리되어 표면을 두드리면서 배출되고 표면의 산화물, 탄화물이 환원된다. 이 경우 수소가스를 사용하면 노내 분위기 중에 잔류하는 산소에 의한 산화를 방지하며 처리물에 부착된 산화물의 환원 작용이 더욱 효과적으로 작용하게 된다. 따라서 처리물의 표면은 완전히 산화물이나 탄화물 등이 제거되어 Free한 상태가 되며 대단히 활성화된 광휘성이 있는 표면이 얻어진다. 그로 인하여 질화반응이 상당히 활발하게 되어 질소의 확산반응이 촉진된다.

(2) 고질소농도

이온질화로서는 그로우방전시 분위기 내에 존재하는 이온은 음극의 처리물로 향하여 이동하고 처리물 표면 바로 앞의 음극강하영역 내에서 고속으로 가속된다. 이온이 갖고 있는 높은 운동에너지에 의하여 처리물은 가열될 뿐만 아니라 그 표면에서 전자 및 원자도 방출된다. 표면을 두드리면서 빠져나가는 철원자는 이때 특별히 중요한 역할을 하며 이것이 방전프라즈마 내에서 원자상의 질소와 결합하여 철질화물(FeN)이 형성된다. 그 대부분은 흡착되고 그 결과 FeN으로서 표면상에 증기가 되어 흡착된다. 처리물 표면은 고온으로써 이온충돌 때문에 증기 상의 FeN은 대단히 불안정하여 질소를 방출하기 때문에 질소량이 낮은 화합물이 급속히 분해하며, 방출된 질소의 일부는 확산하여 시료 속에 침입하며 일부는 방전 프라즈마의 가스 중에 다시 돌아간다. 따라서 이온질화에 의하여 높은 질소가 공급되고 더욱이 이온충돌에 의하여 대단히 가속된 프라즈마 상태의 N 이온으로 강 중에 침입하기 때문에 질화속도가 신속하게 이루어 진다.

(3) 확산기구

가스질화의 초기단계에는 질소의 확산이 주로 결정입계 근방에서 일어난다. 그것은 NH_3가스의 촉매에 의한 분해가 에너지가 더욱 높은 강의 표면상에서 일어나고 질소는 결정입계에 존재하는 탄화물과 접촉하여 입계에서 작용하며 동시에 탄질화물로 변환된다. 따라서 탄화물이 질소를 소비하게 되고 더욱 결정입계의 계면에서 입계확산을 방해한다.

이러한 이유는 α철중에 미세한 탄질화물이 생성되는 가스질화로서는 입내확산이 지연된다. 또한 이온질화로서는 프로세스의 초기단계에 질소는 입내확산이 이루어지고 처리물의 전 표면에 프라즈마에 의한 질화철이 응집되어 처리물의 전면으로 확산이 일어난다. 더구나 표면에서 탄소가 일부 스파트링 작용에 의하여 두르리면서 빠져나감으로서 결정입계가 탈탄된 상태가 되며, 질소원자는 탄질화물이 존재하지 않는 결정입계 가까운 곳에 확산하여 확산속도가 대단히 빠르게 된다.

이상에서 나타낸 바와 같이 이온질화는 스파트링 작용에 의하여 표면이 활성화된 상태에서 이루어지기 때문에 질소농도가 상당히 높고 더구나 또 다른 확산기구에 의하여 질소의 확산을 추가로 촉

진시키는 것으로 생각된다.

5.2.2 화합물층 조성의 조정

이온질화는 분위기중의 가스조성을 조정함으로서 표면에 생성되는 화합물층의 조성을 조정할 수 있는 것이 지금까지의 질화법에 비하여 큰 특징이라고 할 수 있다. 그림 4는 분위기로서 N_2와 H_2 혼합가스를 사용한 경우 양자의 가스 혼합비율과 생성되는 질화층의 조성 및 두께를 나타낸 일례이다. 이 그림에서 N_2가스를 대단히 적게하면 화합물층이 생성되지 않고 확산층만이 존재하는 것도 가능하지만 이러한 경우에는 확산층의 깊이가 대단히 얕게 된다. N_2와 H_2의 가스 혼합비율은 N_2가 어느 한도 이상되면 확산층 깊이에 거의 영향을 미치지 않지만 화합물 층의 생성에는 중요한 인자가 된다. 또한 이온 질화처리한 부품의 인성, 내마모성 등에 관한 연구에서 알 수 있는 바와 같이 구조용강의 화합물층에는 주로 2가지 인자, 즉 질화물 조직의 균일성과 질화층두께가 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

질화물조직의 균일성에 관련하여 만약 화합물층인 γ'상과 ε상 어느 쪽에 단일상의 질화물이 존재

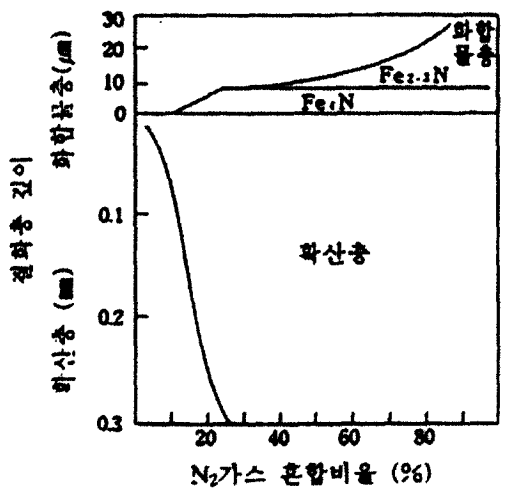

그림4 N_2 가스혼합 비율과 생성질화층의 관계

하면 기계적성질이 양호하게 된다. γ'단상은 두께가 약 8㎛이며 인성이 크고 ε단상의 화합물 층은 두께가 약 20㎛이며 내마모성 및 내식성이 대단히 우수하다.

5.2.3 스테인리스강에 대한 적용

스테인리스강의 표면은 Cr 산화물을 주체로한 부동태피막으로 덮여 있고 이 피막은 질소의 침입을 방해하기 때문에 질화가 곤란하다. 이전까지는 질화 전에 활성 수소가스를 사용하여 환원제거시키는 마르코마이징(Malcolmizing)법이 사용되었으며, 농질산으로 산세하여 산화물을 제거하고 질화처리를 실시하였다. 그러나 이온질화의 경우에는 N_2와 H_2의 혼합 가스를 사용하기 때문에 스파트링 작용에 의하여 승온시에 산화물의 표면을 청정화시키고 H 이온의 환원작용으로 진공로 분위기 중의 잔류산소가 적게 되어 스테인리스강 표면의 산화를 방지하고 승온 중에 산화피막의 생성이 일어나지 않을 뿐만 아니라 스테인리스강에 이미 존재하는 산화 피막을 제거하는 특별한 전처리를 필요로 하지 않고도 질화시킬 수 있기 때문에, 처리시간을 현저하게 단축시킬 수 있다.

6.마무리하면서

지금까지 각종 질화처리의 개요 및 특징에 관하여 나타내었다. 가스질화는 고경도, 내마모성, 내피로성이 양호하지만 장시간처리 및 질화시키는 강재에 대한 재한 등과 같은 결점이 있으며, 염욕질화는 단시간처리하고 전 강종에 적용이 가능하지만 배수처리시 CN의 제거대책이 필요하다. 가스질화는 내마모성, 피로강도가 양호하게 되어 주로 저합금강에 적용하며, 수처리 대책이 불필요하다. 이온질화는 질화성이 양호하여 화합물층의 조성과 조정이 가능하지만 형상이 큰 부품에는 사용이 곤란하고 질화처리후 급랭이 불가능한 것 등의 결점이 있다. 따라서 어떠한 질화법이라도 일장일단이 있게 마련이고 그 중에서 처리재료, 사용목적 등에

가장 적합한 질화법을 선정하면 된다. 강재의 표면경화 기술을 확산처리의 관점에서 보면 이전까지는 침탄처리가 주체였지만, 최근에는 열처리에 의한 응력을 극히 억제하기 위하여 질화처리의 필요성이 더욱 요망되고 있다. 실제로 이전보다도 처리시간이 단축되고 양산성이 높으며 또한 공해 등의 문제가 수반되지 않는 질화법을 주체로 한 표면경화 기술이 앞으로 무엇보다 발전할 가능성이 있는 것으로 기대된다.