

## 가스침류질화 기술과 그 응용\*

주식회사 일본테크노

口 澤 均

### 1. 서 언

침류질화법은 철강재료의 내마모성, 내소착성, 내균힘성을 개선할 목적으로 철강재료의 표면에 질화물 및 유화물을 생성시키는 표면경화법이다.

1953년에 프랑스에서 질화성 용융염에 유화물을 첨가한 용융염욕에 의해 처리하는 방법이 발표된 이래, 유럽을 중심으로 실용화를 위한 각종 연구가 행해졌다. 이들 방법에 의해 처리된 재료는 내마모성, 내소착성, 내균힘성의 개선에 뛰어난 효과를 보이지만, 염욕이 불안정한 것이 실용화의 난점이었다. 이 후 1973년경 안정한 용융염욕을 이용하는 Sursulf법이 프랑스의 하이드로메카닉마모연구소에서 개발되어 유럽을 시작으로 하여 세계 각국에서 실용화되고 있다.

염욕법의 경우 N 농도 및 S 농도를 별도로 제어하는 것이 곤란하므로 용융면에서 제약을 받는다. 그 점에 있어서 가스침류질화법은 N 농도 및 S 농도를 별도로 게다가 자유자제로 제어할 수 있으므로 품질, 가격, 양산성 면에서 가능성이 높고, 응용범위가 넓다. 가스침류질화법의 원리와 그 특징에 대해 아래에 개략적으로 서술한다.

### 2. 가스침류질화법의 원리

침탄 및 질화 분야에서도 공해대책 및 염욕의 안정성 관리문제로 용융염욕법은 경원시되어 가스분위 기법으로 바뀌고 있다. 마찬가지로 가스침류질화법은 용융염욕법의 새로운 방법으로 고려된 것이다. 지금까지 가스침류질화법은  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S}$ (유화수소) 혼합분위기에 의한 방법,  $\text{RX}$ 가스(침탄성가스)+ $\text{NH}_3+\text{H}_2\text{S}$  또는  $\text{CS}_2$ (이유화탄소) 혼합분위기에 의한 방법,  $\text{Ar}+\text{NH}_3+\text{H}_2\text{S}$  혼합분위기에 의한 방법 등 여러 방법이 발표되어 있다. 여기서는 이미 실용화되어 양산

부품의 처리가 행해지고 있는  $\text{CO}_2+(\text{NH}_3+\text{N}_2)+\text{H}_2\text{S}$  (=침탄성가스+질화성가스+침류성가스) 혼합분위기에 국한하여 서술할 것이다. 본 방식에서는 가스 질화(가스연질화 포함) 분위기에 유독가스인  $\text{H}_2\text{S}$ 를 침류성가스로 첨가하므로 가스의 공급방법, 장치의 밀폐(seal)방법, 장치의 구성재료, 배기가스의 처리방법 등에 대해 별도의 고안이 필요하다.

#### 2.1. 시스템의 개요

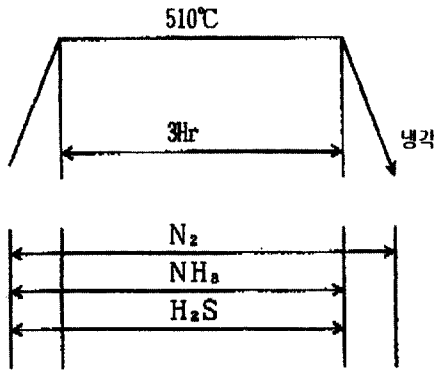
그림 1은 피트형 가스침류질화로의 시스템 구성도로, 침류질화로 본체는 감압CVD와 마찬가지로 진공 기밀구조로 되어 있으며, 피처리품의 반입·반출시에 부착된 진공펌프로 레토르트 내를  $1 \times 10^{-2}$  torr 까지 배기하고, 그 후  $\text{N}_2$ 가스로 대기압까지 복압하는 진공퍼지방식을 채용하고 있다. 또한, 처리중에 유독한  $\text{H}_2\text{S}$  및  $\text{NH}_3$ 가 절대로 새지 않도록 노체는 처음부터 배관 및 기기류를 포함, 시스템 전체가 가압에 대해서도 진공에 대해서도 대응 가능하도록 되어 있다. 배기가스처리는 우선 배기가스를 분해로(소형AX발생로)를 통과시켜 배기가스 등의 잔류 암모니아를  $2\text{NH}_3 \rightarrow \text{N}_2 + 3\text{H}_2$ 의 분해반응에 의해  $\text{N}_2$ 와  $\text{H}_2$ 로 분해한다. 다음으로 고온의 분해가스를 열교환기로 일단 냉각시킨 후 제거장치를 통과시켜 잔류하고 있는  $\text{H}_2\text{S}$ 를 환경규준이하의 농도까지 떨어뜨린다. 해로운 물질을 제거한 배기가스를 다시 연소통에서 연소시키고, 닥트를 통과시켜 옥외로 배기시키고 있다. 이렇게 본 시스템은 2중 3중의 안전대책을 마련하고 있어 다소 복잡하나, 유해한  $\text{H}_2\text{S}$ 와  $\text{NH}_3$ 를 사용함에도 불구하고 안전하게 가스침류질화처리를 할 수 있다.

#### 2.2. 처리사이클

가스질화(연질화 포함)와 마찬가지로 가스침류질화

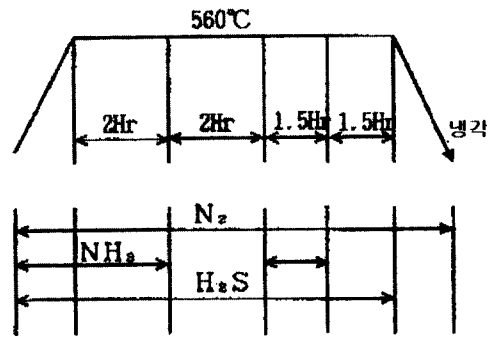
\* 번역 : 한국생산기술연구원 열·플라즈마 사업단 김성완

그림 1. 피트형 가스침류질화로의 시스템 구성도.



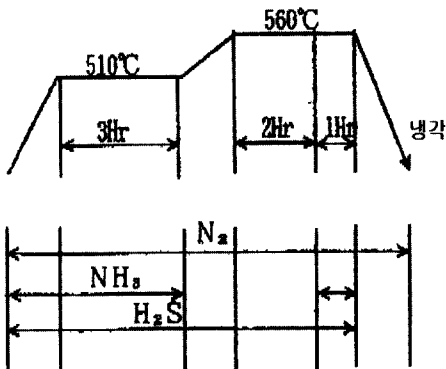
(재질 : SKD 61)

그림 2. 저온처리사이클과 결과.



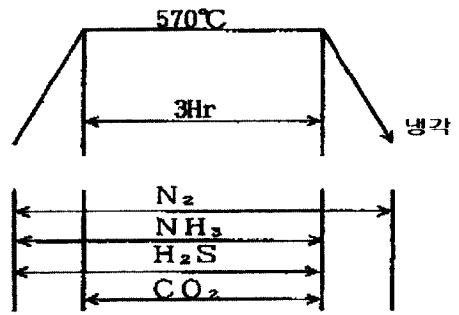
(재질 : SCM 435)

그림 4. 펄스처리사이클과 결과.



(재질 : SCM 435)

그림 3. 2단처리사이클과 결과.



(재질 : S 45C)

그림 5. 가스연질화에 대응되는 사이클과 결과.

도 강종 및 피처리품의 용도에 따라 처리사이클이 다르다. 기본적으로 가능한 한 경하고 치밀한 질소화합물층(백층)과 질소화산경화층 그리고 그 위에 고체 윤활성이 있는 침류층을 3~5 $\mu\text{m}$  형성시키는 것이 표준이다. 대표적인 처리사이클과 처리결과를 그림 2~5에 나타내었다.

2.2.1 저온처리

[특징] ● 저변형, 치수변화가 작다.

- 화합물층이 얇다.
- 확산경화층이 얇다.

[결과] ● 표면경도 : Hv 1100

- 화합물층 : 0 $\mu\text{m}$
- 경화깊이 : 50 $\mu\text{m}$
- 내부경도 : Hv 460 (재질 : SCM 435)
- 침 류 층 : 2.0 $\mu\text{m}$

2.2.2 2단처리

[특징] ● 화합물층이 얇다.

- 비교적 확산경화층이 깊다.

[결과] ● 표면경도 : Hv 739

- 화합물층 : 2.6 $\mu\text{m}$
- 경화깊이 : 0.11mm (Hv 400up)
- 내부경도 : Hv 275 (재질 : S 45C)
- 침 류 층 : 3.0 $\mu\text{m}$

2.2.3 펄스처리사이클

[특징] ● 화합물층이 얇다.

- 확산경화층이 깊다.

[결과] ● 표면경도 : Hv 725

(SCM 435, X550X4/5)

사진 1. 염욕침류질화 처리한 시험편의 표면조직 사진.

- 화합물층 : 5.4 $\mu\text{m}$
- 경화깊이 : 0.25mm (Hv 400up)
- 내부경도 : Hv 264  
(SCM 435, X550X4/5)
- 침 류 층 : 3.5 $\mu\text{m}$

2.2.4 가스연질화 대응사이클

[특징] ● 화합물층이 치밀하다.

- 탄소강대응

[결과] ● 표면경도 : Hv 676

- 화합물층 : 11.0 $\mu\text{m}$
- 내부경도 : Hv 260
- 침 류 층 : 4.3 $\mu\text{m}$   
(SCM 440, X550X4/5)

(SCM440, X550X4/5)

사진 2. 가스침류질화 처리한 시험편의 표면조직사진

2.3 침류질화층조직

사진 1은 염욕법으로 침류질화처리한 시험편의 표면조직 사진으로 두꺼운 질소화합물층(백층)의 표면에는 취약한 다공성층이 보이며 그 위로 침류층이 형성되어 있다. 사진 2는 가스침류질화 처리한 시험편의 표면조직사진으로 얇고 치밀한 질소화합물층의 표면에 다공성층은 보이지 않으며, 고체 윤활성이 있는 검정색의 침류층이 형성되어 있다. 또한 사진에서는 잘 보이지 않지만 SCM 435와 같은 합금강에서는 질소화합물층 아래 질소화산경화층이 형성되어 피로강도 향상에 기여하고 있다. 그림 6과 그림 7은 EPMA에 의한 S, N, Fe원소의 분석결과이다. 유감스럽게도 표준 시험편이 없어 정량치(wt%)를 알 수

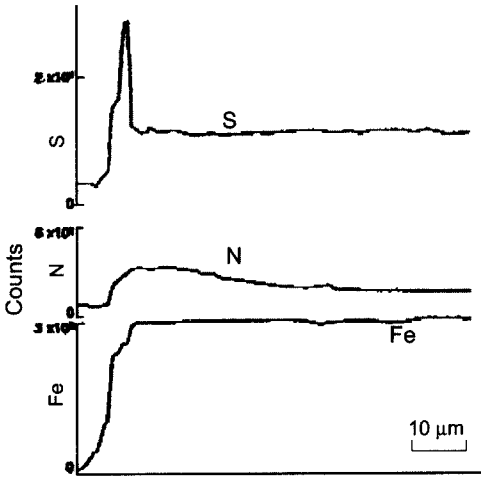


그림 6. 염욕법의 EPMA 분석 결과 (SKD 61 개량강, 570°C × 180분).

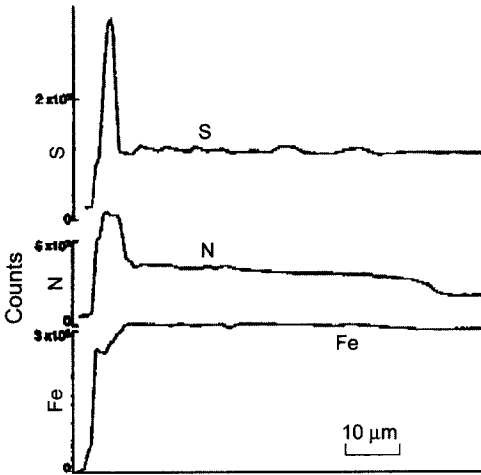


그림 7. 가스침류질화법의 EPMA 분석결과 (SKD 61 개량강, 570°C×180분).

없이 X선의 카운트 수로 그림을 작성하였다. 양쪽 모두 표층부에 S와 N이 농축되어 있으며 비슷한 S와 N의 농도구배가 보인다. 그런데 유형은 질소와 달리 α-Fe에 대해 거의 고용환을 가지지 않으므로 다행히도 침류질화에서 형성되는 침류층(FeS, Fe1-XS)은 강의 표면에 한정되고 내부에 확산되지 않는다.

### 3. 가스침류질화의 효과와 응용

가스침류질화는 많은 특징을 가지고 있으며, 아래

그림 8. 금속의 표면층.

에 주요한 특징과 응용 예를 서술하였다.

#### 3.1. 저변형

일반적으로 금속의 표면은 그림 8과 같이 다소의 차는 있지만, 전부 눈에는 보이지 않는 이상층으로 덮여있다. 다행히 H<sub>2</sub>S는 강한 환원성가스로 앞 공정에서 발생하는 표면의 질화 저해 인자들을 초기단계에서 제거하여 안정한 처리를 가능하게 하고 있다. H<sub>2</sub>S의 표면활성화의 효과는 저온에서 현저하며 430°C에서 스프링강의 처리, 480°C에서의 머레이징강의 시효처리를 겸한 처리, 마찬가지로 480°C에서의 공구류의 처리, 500°C에서 플라스틱금형의 처리 등에 효과를 발휘하고 있다.

#### 3.2. 내소착성 · 내균힘성

내소착성, 내균힘성 및 소음 (기어소리 등) 대책으로 침탄, 질화, 튜브소입 등으로 경화시킨 표면에 고체윤활피막처리 (예를 들면 저온침류, 데브리코팅, 류부라이트) 등이 널리 실시되고 있으나, 가스침류질화를 이용하면 1공정으로 목적을 달성할 수 있다. 그림 9는 각종 표면개질법의 소착시험 결과인데, 가스침류질화가 내소착성, 내균힘성에 효과가 있음을 보여주고 있다. 최근 한 자동차 메이커에서 밸런싱기에 가스침류질화를 실시하여 품질저하없이 대폭 코스트다운을 달성한 예가 있다.

#### 3.3. 스테인리스강의 질화

스테인리스강의 표면에는 견고한 부동태막(주로 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이 형성되어 있어, 전처리없이도 좀처럼 질화되지 않는다. 그래서 처리온도를 560°C까지 올려 H<sub>2</sub>S의 표면활성화 작용을 강력히 실시하면 스테인리스강의 부

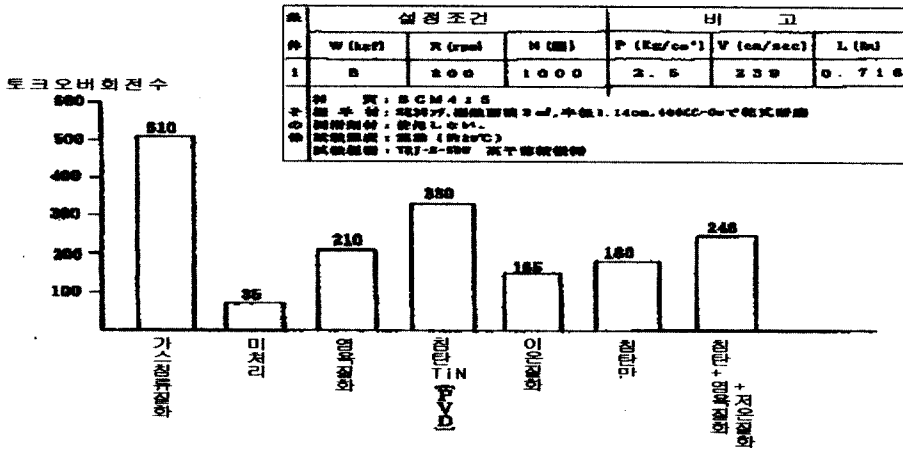


그림 9. 각종 표면개질처리법의 소착시험 비교.

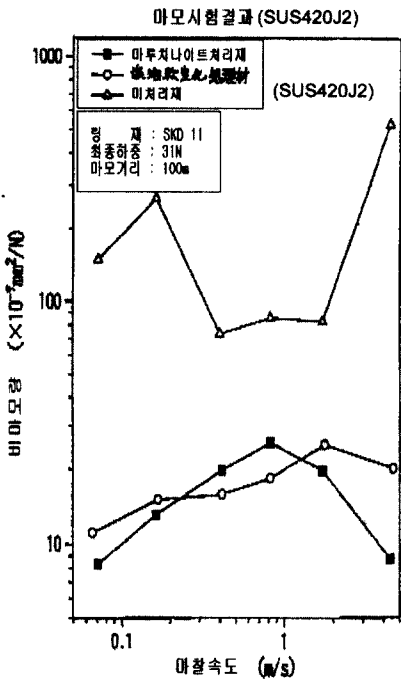


그림 10. 마모시험결과 (SUS420J2).

동태막은 환원, 제거되어 질화된다. 마르텐사이트계 스테인리스강 SUS440C의 가스침류질화 처리한 시험편의 내마모성을 조사하기 위해 대일식 마모시험기에서 마모시험한 결과를 그림 10에 나타내었다. SUS440C의 경우 시험속도영역에 있어서 비마모량이 적고, 우수한 내마모 특성을 가지고 있음을 알 수 있다.

### 3.4. 내마모성

하지의 치밀한 질화층과 표면에 형성된 윤활성이 있는 침류층의 조합이 내마모성의 향상에 효과를 발휘한다. 즉 질화층 위에 형성된 유화철이 마모저항을 저하시킴으로써 내마모성을 향상시키고, 또한 기계적 파괴 마모영역의 사용조건에서 표면이 부드러워져 마찰열에 의한 온도상승을 억제하여 응착현상이 방지되는 것으로 생각된다.

### 3.5. 기타

기어에 침류질화를 실시하면 기어면에서 이가 닿을 때의 발열을 억제할 수 있으며, 또한 템퍼링 연화저항이 크므로 내피칭성의 향상에도 유익하다. 더욱이 침류질화는 내피로성, 내식성 및 이형성의 향상에도 효과가 있다고 알려져 있다.

## 4. 결 언

가스침류질화는 품질, 코스트 및 생산성 등을 살펴볼 때 장래성이 있는 기술이다. 하지만 H<sub>2</sub>S를 비롯한 독성이 강한 가스를 침류 가스로 사용하기 때문에 안전성 측면에서 지금까지 경원시 되어왔으나, 반도체 산업의 눈부신 발전에 의해 독성가스를 안전하게 이용할 수 있게 되었다.

가스침류질화가 가스침탄과 가스질화처럼 산업계에 널리 보급될 것을 기대한다.