

질화처리의 기초와 질화계처리

이 준 연
광덕열처리

The Fundamentals and Combination Heat Treatment of Nitriding

Lee Jun Youn
Kwang Duk Heat Treatment Co.

질화처리의 기초와 질화계처리
市井一男(Ichii Kazuo)
關西大學工學部先端 Material工學科
*일본열처리 기술협회 2005년 No. 5 Vol. 45 게재문

있다. 위의 2권은 이번 기술해설을 작성하면서 참고
로한 부분이 적지 않다.

1. 시작하며

(사)일본열처리 기술협회 서부지부는 매년 특정 테
마를 두고 강습회를 개최하고 있다. 2003년도는 「최
근의 질화계 표면경화 기술에 관한 강습회」로서,
2004년 2월 10일(화) 오전 9시부터 오후 4시 30분
까지, 오오사카시 텐노우지쿠에 있는 호텔 ‘위이너
오오사카’에 참가자 152명을 맞이 하게 되었다. 앞
으로 언급하는 내용은 그때 강습회에서 사용된 text
를 정리한 것이다. 질화처리의 시작은 뒤에도 언급되
겠지만, 1923년이다. 18년 후엔 100주년을 맞이하게
된다. 많은 사람들의 예지에 의해 진보, 발전해온 질
화계처리는 현재사회에 불가결한 공업기술이 되어있
다. 이러한 시기에 역사를 되돌아 보고 미래를 향하
여 생각하는 것은 진심으로 의미있는 일이라고 생각
한다. 2003년 12월 미국ASM International이
「Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing」
이란 도서를 출판한다는 광고가 웹사이트에 나와있
는 것을 보았다. 질화와 관계되어 있는 분들께 권하
고 싶은 책이다. ASM International 에서는, 이전
에도 「Source Book on Nitriding」 (1977) 이 출판
되어 있지만, 일본 관계단체 중에서 Web의한 소장
은 1개소 뿐이었다. (사)일본열처리협회는 소장하고

2. 질화처리의 시작

질화처리는 1923년 Krupp사(독일)의 Dr. Adolf
Fry(1892~1974)에 의해 새로운 표면경화법으로서
질소의 유효이용이 Stahl und Eisen에 발표된 것이
최초라고 되어 있다. 그로부터 약 반년 후, 일본철강
협회지 「鐵과 鋼」 제 10권에 이 논문의 초록(抄錄)
이 소개되어 있다. 내용을 요약하면,

「철과 질소의 화합물은

Fe_2N (N : 11.1%), 440°C까지 안정

Fe_4N (N : 5.9%), 560°C까지 안정

480°C 이하에서 자성을 띠. 순철을 암모니아에서
680°C로 가열처리하면 외층은 N:8% 이상으로 입
상(粒狀)조직, 내층은 Fe_4N 쌍정, 680°C에서 급랭
하면 침상(針狀)조직.

내, 외층 사이에 오스테나이트 조직 존재

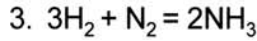
Ti, Cr, Mn, Al, V 을 포함하는 합금강은 매우
단단한 외층을 만든다.

(室井 : Muroi) 」

라고 하는 것이었다.

여기에서 질화처리에 암모니아를 사용하고 있는 것
에 주목한다. 암모니아는 시안아미드(생석회)법 등에
서 제조되고 있었지만, 1908년 독일의 Fritz Haber
가 공기 중의 질소로부터 합성법을 확립하여, 성분원

소로부터 암모니아를 합성하는 특허를 출원하고, 1911년 BASF(Badischen Anilin und Soda Fablic AG)의 Carl Bosch(의형제)와 합성공장을 건설하여, 1913년에는 하루 5ton의 생산을 개시하였다. 이 2명은 모두 노벨 화학상을 수상하였다. Fry에 의해 1923년 강의 질화법이 개발되기 10년 전에, 공기 중의 질소로부터 암모니아가 생산되기 시작하고 있었다는 것은 질화처리의 시작과 무언가의 연결고리가 있지 않았나 하는 느낌이 든다. 앞서 언급하였던, ASM도서에 따르면 American Gas Company의 Machlet가 1913년의 강의 질소흡수에 관해서 특허를 취득한 것에 의해, 「질화처리의 아버지」는 Fry라고 하더라도, 「질화처리의 선구자」는 Machlet라고 언급하고 있다.



<1>식의 H₂, N₂, NH₃는 理科年表에 의하면 모두 산업혁명의 발상지인 영국에서, 1766, 1772, 1774년에 Henry Cavendish, Daniel Rutherford, Joseph Priestley 에 의해 각각 발견되었다.

Table 1. NH₃, N₂, H₂의 성질

가스의 종류	밀도 (Kg/m ³)	융점 (°C)	끓는점 (°C)	용해도 (cm ³) (20°C/cm ³ 의 물에 대해)	증발엔트로피 (KJ · mol ⁻¹)
NH ₃	0.771	-77.7	-33.48	702	23.35
N ₂	1.25	-209.86	-195.8	0.016	5.58
H ₂	0.0899	-259.14	-252.87	0.018	0.904

Table 2. 3H₂ + N₂ = 2NH₃의 평형반응에 있어서의 NH₃의 체적률(vol%)과 온도와의 관계

온도 /°C	압력 /atm								
	1	10	30	50	100	200	300	600	1000
300	2	(-)	(-)	49	52	63	71	82	93
400	0	(-)	(-)	15	25	36	47	65	80
450	(-)	4	6	(-)	16	(-)	36	54	69
500	0	1	3	6	11	18	26	42	58
600	0	(-)	(-)	2	5	8	14	23	31

* (-): 측정치 없음

NH₃가스의 성질은 잘 알려져있는 대로 공기보다 가벼우며, 독특한 냄새를 갖고 있고, 염산과의 반응에서 하얀 연기를 발생시키고, *네스라시약에서 갈색의 침전을 생성한다. 또, 환원작용으로서는 적열(赤熱)의 금속산화물을 환원하여 금속을 생성하고 질소가스를 발생시킨다. <Table 1>에서 알 수 있듯이 NH₃가스는 1기압, -77.7°C에서, 또 20°C에서는 8.46기압에서 액체가 되기 때문에 NH₃ 가스를 사용하는 질화처리에서는 액체 NH₃ 가스가 사용된다. 더욱 더, -33.4°C(기화점)에서의 증발엔트로피(증발열)이 크다. 이것은 NH₃가 냉동기에도 사용되는 이

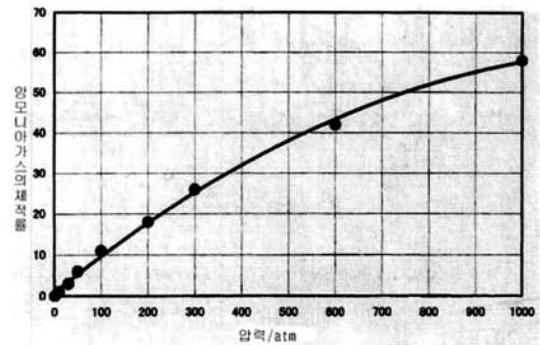


Fig. 1. 3H₂ + N₂ = 2NH₃ 평형반응에 있어서의 체적률(%)와 압력(atm)의 관계.

유이기도 하다. <Table 2>는 <1>식의 평형시의 NH₃가스의 체적률과 온도 및 압력을 표시하고 있다.

<Fig. 1>은 온도가 500°C에서의 NH₃ 가스의 체적률과 합성조건을 나타내고 있다. 압력이 높고, 온도가 낮은 쪽이 발열반응인 <1>식의 반응은 오른쪽으로 진행하여 르샤트리에의 원리를 따르고 있다. 압력이 100기압에서의 평형정수는 일정치에서 벗어나기 시작한다고 언급하고 있다.

4. NH₃가스질화계처리

순수한 NH₃가스를 사용하여 철강재료를 질화하는 경우는 <1>식에서 나타낸 반응이 역으로 진행하여, NH₃가 N₂와 H₂로 분해된다. 이 때에 생성되는 질소가 철강에 흡수된다. 즉, 물리화학적으로는 2원분자구조의 가스가 금속에 흡수되는 경우인 지-베르(Siebert)법칙에 따라 질화가 진행된다. N₂의 압력이 1 bar와 평행하고 있는 철에 대하여 다음식의 표준 자유에너지(cal)는 아래와 같이 보고 되어 있다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{2}N_2 = N (\% \text{ in } \alpha\text{Fe})\Delta G^\circ &= 8347 + 9.9T \\ \frac{1}{2}N_2 = N (\% \text{ in } \gamma\text{Fe})\Delta G^\circ &= -1920 + 15.2T \\ \frac{1}{2}N_2 = N (\% \text{ in } \delta\text{Fe})\Delta G^\circ &= 6083 + 11.8T \end{aligned}$$

즉, γFe만은 온도가 상승하면 N의 용해도가 감소한다. 일반적으로, NH₃가스에 의한 질화처리는 해리도가 약 18%(배기가스중에 N₂ + H₂ 가스 30%, NH₃ 가스 70%, 이러한 배기가스가 되는 경우를 해리도 30%라고 하는 경우도 있는 듯 하다.)의 처리 온도 500~525°C가 표준이 되어있다. 가스압력 50-80 mmHg, 처리온도 527°C로 한 경우의 평형정수는 약0.003으로 계산되어 진다.

순질화처리는 NH₃ 가스만으로 행하여지지만, 처리 시간이 많이 걸리므로 2단 질화법이나 고압질화법 등의 개선책이 취하여지고 있다. NH₃ 가스에 소량의 공기, 산소, 수증기를 첨가한 경우의 질화법인, 산질화법 역시 주성분은 NH₃ 가스이지만, 질화와 동시에 표면에 산화물 층을 형성시키는 처리로서 질화계처리라고 할 수 있다. 장점으로서 질소에 의한 A₁변태점의 저하로 인한 소입온도를 낮추는 것이 가능하다.

5. 염욕질화계처리와 연질화처리

NH₃가스질화법이 발표되고 나서 6년 뒤인 1929년, 미국 오하이오주에서 개최된 질화처리의 심포지움 보고서에 Fry가 명예부의장으로서 이름과 사진이 게재되어 있다. 또, 발표자로서의 기재도 있지만, 맨 처음 언급한 도서 - Practical Nitriding and Ferritic Nitrocarburizing -에서는 그의 친구, Aubert가 Fry를 대신하여 발표했다고 쓰여있다. 또 이 심포지움에서 The Union Carbide and Carbon Research Laboratory의 Kinzel과 Egan은 「용융 시아나이드」에 의한 강의 질화에 관하여 발표하고 있다.

일반적으로, Tufftride 라고 불리우는 처리는 「독일에서는 Tenifer 처리」로서 널리 알려져 있는 염욕질화법이다. 독일의 Degussa AG(뒤에 언급될 Durferrit GmbH는 그룹회사)에서 개발되어, 1960년에 일본의 금속열처리업체에 소개되었다. 이 처리의 특징은 Ti포트를 사용하는 것, 포트바닥으로부터 CN-ONO 염욕 중에 공기를 불어 넣는 것 등이다. 처리온도는 580°C에서 30~120분 처리된다. 개발의 역사는 1920년에 Hermann Schlosser senior가 미국여행 중에 자동차용 내마모부품이 시안욕(浴)으로 열처리되어지는 것을 견학하고나서부터 연구가 시작되었다고 한다. 아마도 디트로이트의 The Kolene Corp가 아닐까라고 생각한다. 그는 독일로 돌아와, 1928년 Durferrit GmbH für Glüh-und Härteretechnik사를 설립하였다. 질화는 아니지만, 고체침탄체인 KG6나 KG30 역시 이 회사에서 개발되었다. 티포트라이드 개발과정에 있어서는 상당한 고생과 노력으로 이루어졌다고 사사(社史)에는 기재되어 있다. 현재에도 전세계적으로 실용화되어있는, 역사적인 처리 방법이다. 표면에는 C·N의 화합물(ε상)을 생성하고, 내부에는 질화층이 형성되어진다. 바로 이 ε상이 내마모성과 내식성을 향상시키고, 내부의 질화층이 피로강도도 향상시킨다. 염욕질화처리에 있어서 염욕 중에 K₂S 등의 유(硫)화물을 첨가하면, 표면에 유화물을 형성하여, 내마모성이 향상된다. 이 방법은 Sur Sulf법(염욕침류질화법)으로 불리며, 1953년 프랑스의 HEF 사(하이드로 메카닉마모연구소)에 의해 개발되었다. 또, 처리 표면에 금속 티타늄을 전기도금한 후 염욕처리하면, Ti의 탄소화합물이 생성되어 표면에 고경도

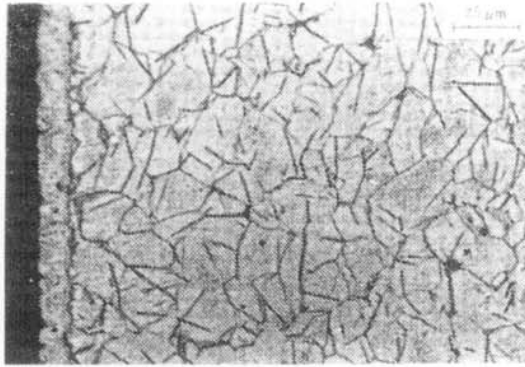


Fig. 2. 550°C, 3 h 가스연질화 처리한 연강(C 0.04%)의 현미경조직.

의 합금질화층을 형성시키는 방법도 보고되어 있다.

터프트라이드 처리법에서 얻어지는 표면개질층을, 가스를 써서 형성시키는 처리방법이 개발되었다. 가스연질화(Soft Nitriding)로 불리고 있다. 침탄성가스와 NH₃ 가스를 사용한다. 미국의 입센인더스트리사의 특허가 1970초에 인가되어, 나이템퍼로 불리었다. 이 이외에도 나이트로테크처리(영국의 Lucas사)가 잘 알려져 있지만, 그 밖에도 많은 처리명이 있어, 각 회사의 트레이드마크가 되어있다.

<Fig. 2>는 가스연질화 시의 대표적인 현미경조직이다. 최표면에 ε상이 형성되어, 내부는 템퍼링에 의해 질화물(γ')상의 석출을 볼 수 있다. 통상적으로 질화처리 후의 템퍼링은 행하여지지 않으므로, 질소는 αFe에 과포화 고용하여 피로강도를 올리고 있다. Cr, Al 등의, Fe 보다 질소와 친화력이 강한 합금원소를 포함하는 경우는 처리 중에 이들 원소와 질소의 화합물이 석출되게 된다.

6. 플라즈마(이온)질화계처리

플라즈마를 이용하여 강을 표면처리 한다고 하는 생각은 1932년 독일의 Berghaus에 의해 제안 되었다. 공업화에 진전을 본 것은 1967년 Klckner-Ionon GmbH(당시 서독)의 Berna-Ionics Ltd.(스위스)에 의존하는 부분이 크다. 플라즈마처리는 수 Torr의 혼합가스(N₂, H₂등) 플라즈마 속에서, 처리온도 550°C 정도로 처리된다. 공작물의 가열에는 직접 통전가열과 간접가열이 있으며 플라즈마에는 직류, 교류가 있다. 최근 액티브 스크린 플라즈마라는 상호

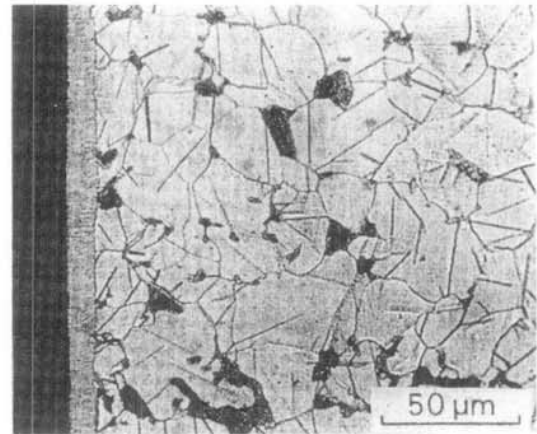


Fig. 3. 550°C에서 이온 연질화한 S150의 현미경조직.

로 공작물에 직접 통전(通電)하지 않는 처리방법이 개발되었다. 플라즈마질화는 처음에는 이온질화라고 불리웠었다. 이온질화의 특징에 대해서는 여기에서 언급하지 않겠지만, 원리적으로는 질화, 침탄, 연질화 등의 열처리가 가능하다고 한다.

<Fig. 3>에 이온질화의 현미경조직을 나타낸다. 일본에 있어서 질화처리의 3할이 플라즈마처리라는 보고도 있다. 현미경조직은 가스나 염욕질화처리와 거의 다르지 않다. 플라즈마를 이용한다고 하는 관점에서부터 이온주입에 관하여 언급하여 둔다. 이 기술은 각종 이온을 가속기에서 가속하여 시료표면에 두드려(bombarding)넣는 방법이다. 처음엔 실온에서 처리되었으나, 공작물의 온도를 400°C 정도로 하여 N⁺이온을 스테인레스강에 주입하면 플라즈마(이온) 질화와 같은 방식으로 S상이 형성된다. 그 밖에 레이저를 이용한 처리 역시 비교적 새로운 질화처리 기술로, 금후 복합처리 기술의 개발이 기대된다.

7. 진공질화계처리

진공 속에서 질화처리는 불가능하지만, 진공침탄이라고 하는 용어가 사용되고 있다. Metals Abstracts에도 Vacuum Carburizing을 사용하고 있으므로, 질화의 경우는 진공질화(Vacuum Nitriding)이 된다. 앞에서 언급한 바와 같이 질화는, 1/2N₂ = N(in Fe)로 나타내지므로 평형정수는

$$K = \alpha_N / \sqrt{P_{N_2}}$$

(일반적으로 N₂가스의 압력과 N%의 사이에 헨리의 법칙이 성립한다.)

이므로, N₂가스가 일정하더라도 흡수되는 질소는 합금원소에 의해 변한다. 최근, 컴퓨터를 이용한 계산 소프트웨어가 개발되어(예를 들면 마테리아;(2005)2, 광고페이지) 간단하게 α_N이나 상태도가 계산가능하도록 되었다. Ruhr대학(독일)의 Berns가 개발한 Solution Nitriding Process는 진공 중에서 질소분압을 컨트롤하여 질화하는 방법이다.

8. 고체질화계처리

Degussa사(Durferrit GmbH는 Degussa그룹에 속해 있었지만, 1997년부터 H.E.F 그룹으로 들어갔다)가 KG6나 KG30의 고체침탄제를 개발한 것은 앞서 언급하였다. 그러나, 고체질화제를 개발하고 있었던 것은 거의 알려져 있지 않다. 최근 디·시안·디아미드분말을 이용한 고체질화의 보고가 있었다. 암모니아합성법의 하나로 시안아미드(생석회)법에 대해서는 앞서 언급하였다. 즉, 생석회분말을 사용하면, 탄소와의 반응으로 암모니아 분위기가 생성된다. 이때문에 질화처리가 가능하지는 것이라 생각된다. 고체질화계 처리는 특수한 대형부품 등에 필요한 처리이다. 뒤르 이을 연구 개발이 기대된다.

9. 질화처리의 물리화학

1953년에 Pearson and Ende가 질화물에 관한 열역학의 논문을 발표하였다. 화학평형과 관련 있는 질화처리는 열역학 제량(諸量)이 공업적으로도 필요하다.

8Fe + N₂ = 2Fe₄N, N₂ + 3H₂ = 2NH₃의 방울식에 대한 표준 자유에너지가 계산식은 물론 그래프도 보고되어 있다. 이들 2식의 데이터로부터 질소화합물의 생성조건이 예측가능하다. 질소와의 친화력이 큰 Cr이나, Al이 첨가된 강에서는 CrN이나 AlN이 형성되기 쉬우며, 질소가 그들에게 소비되므로, 현미경 조직에서는 ε상 → γ상; γ₂상 → γ상 + α상으로 변화하여 조직에 영향을 주게된다. 또 동시에 α상이나 γ상 중에서 질소의 활량(活量; potential)이 영향을 받아, 각각의 상중 질소량도 영향을 받는다. Fe-N₂원소평형상태도를 <Fig. 4>에 표시한다. 이 상태도는

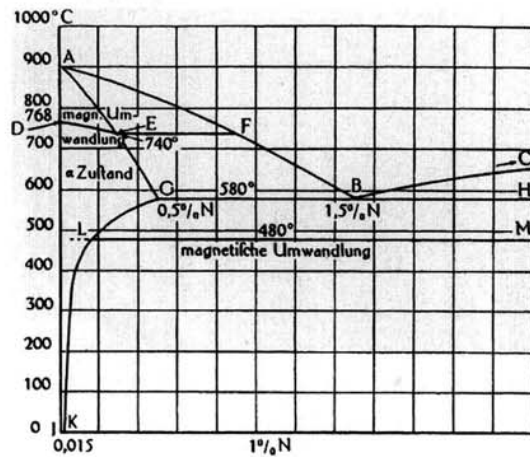


Fig. 4. 1923년에 Fry가 발표한 Fe-N의 2원계 평형상태도.

Fry에 의해 연구된 것이다. 또, Hausen and Andreko의 2원계평형상태도에서는 처리온도가 공석을 넘지 않는 부분으로, 저질소 측으로부터 고질소측으로 α, β, γ, ζ상이 존재한다. Fe-N-C의 3원계 평형상태도는 1969년 독일의 Naumann and Lagenscheid에 의해 발표되었다. 그 후 ASM International로부터 출판된 Fe-N-C의 3원계 평형상태도는 거의 그들의 데이터가 전재(轉載)되어 있다. Fe-N 2원계의 Fe₄N과 평행하는 α상으로의 질소 고용도는 공식온도 590°C(863 K)에 있어서 0.1 mass%(N₂ = 1 bar)이다. 질소가 강에 흡수되면, 상태에서 보아, 표면으로 내부확산이 일어나, 공식온도이하에서는 조직도 표면으로부터 ε상(ζ상일 경우도 있음) → ε상 + γ상 → γ상 → γ상 + α상 → α상과 같이 변화한다.

<Fig. 5는> 질화층의 대표적인 현미경조직으로, 표면에 화합물층(백층이라고도 불린다)과 내부에 확산층이 관찰되어진다. 현미경조직과 원소(흡수된 질소와 강중의 합금원소)의 관계는 꽤나 복잡하다. Fe-N-C계에서는 γ상중의 탄소용해도가 500~600°C에서 매우 낮다는 것, 또, α상의 탄소용해도가 질소에 비해 작다(질소에 비해 약 1/10이라고 말해지고 있다)는 것으로부터, 연질화 처리에서는 앞에 언급한 것과 같이 표면에 ε상(ε상은 탄소의 고용도가 크다)을 형성하여, 내부에는 질소량이 많은 확산층을 갖는 것이 필요하다.

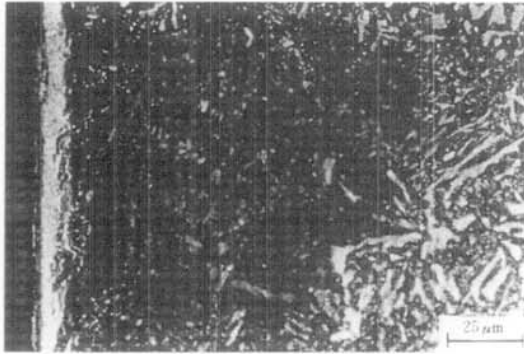


Fig. 5. 가스산화한 질화강 (SACM 645)의 현미경조직.

10. 질화용강

다른 여러 나라와 비교하면 일본의 표면질화용 강은 규격의 수가 적다는 소리를 귀에 접하게 된다. 그러나, 열처리기업의 팜플렛을 보게 되면 보통강에서 특수강까지 온갖 강종이 침탄이나 질화처리가 가능하다고 되어있는 경우가 많다. 각국의 표면질화용강을 조사한 결과로는 외국에 비하여 적고 SACM645 뿐이다. 전년도 침탄기술에 관한 강습회가 개최되어, 당시, 새롭게 개발된 고온침탄강의 보고가 있었다. 표면질화용 강에 있어서도 침탄기술과 맺어진 새로운 강종의 탄생이 기대된다.

11. 맺으며

기원전으로부터 행해지고 있었던 침탄처리 기술의 역사에서 보면 질화계처리의 역사는 깊지 않다. Fry가 질화처리기술을 완성시키고 나서, 82년이 흐르고 많은 사람들의 노력과 고생에 의해 개량, 개발되어

현재에 이르게 되었다.

(사)일본열처리 기술협회의 초대회장 고 三島徳七(Mishima Tokushichi)선생(1893-1975)이 독일과 일본에서 장소는 다르지만, Fry와 같은 세대에 같은 분야에서 활약했었던 것에는 깊은 인연이 있다고 느끼지 않을 수 없다.

질화와 침탄은 발견된 역사적 경위에 차이점은 있지만, 강의 경화처리라는 관점에서 보면 유사한 효과와 처리방법을 갖는다. 질화처리에서 개발되어진 기술은 수년을 기다리지 않고 침탄기술에 응용되어, Nitrogen “S”상의 기술은, 약 10년 정도 지나 Carbon “S”상의 기술이 개발되었다. 연질화처리 기술의 경우에는, 염욕질화, 가스연질화, 플라즈마 연질화처럼 같은 성질을 얻어내기 위해 장치, 방법이 개발되었다. QPQ처리기술이 개발되었을 때에도, 가스처리, 플라즈마처리에서도 같은 성질을 얻을 수 있는 것이 추찰(推察)되었다. 최근, Sulzer AG의 METAPLAS IONON 은 플라즈마를 이용하여 IONIT OX 처리기술을 완성시켰다. 더욱이, 앞에 언급하였지만, 진공침탄처리 기술이 있다면, 진공질화처리 기술이 있을 수 있다라는 생각으로, 전술한 것처럼 SolNit 처리가 개발되었다.

마지막으로, 본 원고를 쓰는 데에 오오사카 부립 산업기술총합연구소의 공학박사 曾根匠(Sone Takumi)부장에게는 현미경 사진의 전재를 허가받고, 또, SAS technical centre의 공학박사 源馬國恭선생에게는 질화강의 규격조사 결과의 교시를 받았다. 여기에 기록하여 감사의 마음을 전한다.

(2005. 5. 9)