펄스직류방전과 유도결합방전의 복합에 의한 SCM440강의 이온질화

김윤기*

한밭대학교 공과대학 신소재공학부

Ion Nitriding Using Pulsed D.C Glow Discharge Combined with Inductively Coupled Plasma

Yoon-Kee Kim*

Department of Welding and Production Engineering, Hanbat National University

(Received April 16, 2010 ; revised April 27, 2010 ; accepted April 29, 2010)

Abstract

SCM440 steels were nitrided using pulsed dc plasma combined with inductively coupled plasma (ICP) generated by 13.56 MHz rf power in order to enhance case hardening depth. The case hardening depth was increased with rf power. The effective case-depth with ICP at 900 watt was as 1.6 times as that nitrided without ICP. The hardening depth was also increased up to 1.45 times. The compound layers formed on top surface were dense and thin when pulsed dc plasma was combined with ICP.

Keywords: Ion nitriding, Deep case hardening, ICP, Pulsed dc plasma, Nitrogen diffusion

1. 서 론

강의 표면경화법으로 질화처리는 처리온도가 550°C 내외로 900°C 내외의 온도에서 진행되는 침탄이나 고주파경화에 비하여 매우 낮으며, 처리 후 급랭을 필요로 하지 않아 표면경화처리 후 변형 발생이 매우 적기때문에 고비용의 후가공 처리가 없어 제품의 생산비용측면에서 커다란 이점이 있다. 그러나 질화처리는 침탄처리 또는 고주파경화처리에 비하여 유효 경화깊이가 0.3 mm 내외로 침탄 또는 고주파처리에 비해 상대적으로 얇기 때문에 전체 표면경화처리 분야의 약 10% 정도에서만 적용되고 있다. 따라서 많은 연구자들이 저합금강의 질화깊이를 향상시키려는 연구를 진행해 왔다^{1,2)}. Zysk 등은 강중의 Cr 함량이 질화경화깊이에 미치는 영향을 연구하여 16시간의 처리를 통해 최대경화깊이 0.5 mm를 발표하였다³⁾. Karamis 등은 100시간의 질

화처리를 통해 최대질화깊이 0.9 mm, 유효경화깊이 0.4 mm의 결과를 발표한 바 있다²⁾. 그러나 이러한 결과들은 여전히 침탄이나 고주파경화처리에 비하여 유효경화깊이가 얇고, 처리시간이 매우 길기 때문에 생산비용적 측면에서 공업적으로 활용이 곤란하다. 제한된 질화처리온도와 시간에서 질화경화깊이를 침탄처리와 같이 깊게 하기 위해서는 질화반응에 참여하는 활성화된 질소의 농도를 증가시키는 것이 필수적으로 요구된다. 반응가스 중 질소의 분압이 일정한 조건에서 활성화된 질소 농도는 플라스마 밀도에 의해 주로 조절된다. Kim 등은 앞선 연구에서 기존의 이온질화에서 사용되고 있는 펄스직류방전보다 전자밀도가 높은 유도결합방전(inductively coupled plasma)을 펄스직류방전과 동시에 형성시킨 경우 활성화된 질소의 농도가 증가되며 ICP 안테나로부터의 거리에 따라 질화경화깊이가 변화됨을 확인하였다⁴⁾.

따라서 본 연구에서는 펄스직류방전과 유도결합방전을 동시에 형성하여 질화처리시 질화처리공정

*Corresponding author. E-mail : ykkim@hanbat.ac.kr

변수 및 유도결합방전 파워에 따른 질화경화깊이의 변화를 조사하고 그에 따른 질화층의 조직 및 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

펄스직류방전과 유도결합방전을 동시에 형성하기 위하여 제작된 이온질화장치의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 펄스직류가 연결된 시편이 놓이는 cathode plate와 유도결합방전을 위한 안테나가 마주 보도록 설치하였다. 안테나는 1/4인치 스테인레스강을 사용하였으며 하단부는 나선형으로 2와 1/2 회 감아 설치하였다. 유도결합플라즈마는 13.56 MHz r.f 파워소스(ENI ACG-10B)를 사용하였으며, 플라즈마에 출력이 최대로 전달되도록 자동 매칭 시스템을 사용하였다. 그림 2는 r.f 안테나 주위로 형성되는 플라즈마밀도의 공간분포를 예측하기 위하여 HFSS(high frequency structure simulator) code를 이용하여 안테나 주위에 형성되는 전기장의 분포를 전사모사한 결과이다. 이때 챔버내부는 진공으로 가정하였기 때문에 실제 질화처리가 진행되는 조건과는 다소 차이가 있다. 전기장의 세기는 r.f 안테나 주위에서 크며, 나선형으로 감은 안테나 면의 중앙부에서는 전기장의 밀도가 낮은 반면 최외곽 링을 중심으로 좌우의 전기장 밀도가 큰 것을 알 수 있다. 따라서 본 연구에서는 시편을 전기장의 세기가

Fig. 1. Schematic diagram of pulsed dc ion nitriding apparatus with ICP.

큰 최외곽 링에서 5 cm 하부에 위치하도록 하여 질화처리 하였다. 안테나로부터의 거리가 가까울수록 질화깊이의 향상이 크며 15 cm 이상에서는 ICP의 효과가 없다⁴⁾. 발광분광분석기(optical emission spectrometer(OES), Jobin-Yvon Spex TRIAX 550)를 사용하여 펄스직류방전과 비교하여 펄스직류방전과 ICP를 복합으로 사용한 경우 플라즈마내에 발생하는 활성종의 변화를 관찰하였다.

본 연구에서 사용된 SCM440강의 시편조성은 표 1에 나타내었다. 디스크형태의 시편을 SiC 사포를 이용하여 1200번까지 순차적으로 연마한 후 알루미늄 슬러리로 경면처리 하였으며, 알코올과 아세톤에서 초음파세척 후 질화반응로에 장입하였다. 유도결합방전이 질화층깊이 향상에 미치는 영향을 관찰하기

Fig. 2. Distribution of electric field around rf antenna simulated using HFSS code.

Table 2. Experimental parameters for nitriding

RF power (W)	200~900
Cathode voltage (V)	-550
Pulse duration (μ s)	50
Pulse repetition (μ s)	350
Total pressure (Pa)	400~800
Temperature ($^{\circ}$ C)	560
Nitriding time (h)	4

Table 1. Chemical composition of SCM440 steel

(Wt %)

Fe	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo
Bal.	0.38-0.43	0.15-0.35	0.6-0.85	<0.03	<0.03	<0.25	0.9-1.2	0.15-0.3

위하여 표 2에 나타난 바와 같은 공정조건에서 질화실험을 진행하였다. 유도결합방전의 영향을 평가하기 위하여 파워를 200 W~900 W까지 변화시키며 이온질화처리 하였다. 질화처리는 일정한 조성의 $H_2(20\%)$ 와 $N_2(80\%)$ 의 혼합가스를 사용하였다.

질화처리된 시편은 단면을 절단하여 마운팅하여

Fig. 3. The micro-hardness depth profiles of SCM440 steels nitrided using pulsed dc plasma and ICP at several different rf power.

경면연마를 한 후 5% 나이트랄용액에 15초간 에칭하였다. 질소가 침투한 부분의 에칭속도가 빠르기 때문에 구조의 차이가 발생하므로 주사전자현미경을 이용하여 질화층의 깊이 측정과 미세구조 분석을 진행하였다. 또한 마이크로비커스경도기를 사용하여 단면경도를 측정(100 gf, 10 sec)하였다. 이때 모재의 경도보다 50 $Hv_{0.1}$ 이상의 경도값을 갖는 부분까지를 질화층으로 하여 질화층의 두께를 평가하고 비교하였다.

3. 결과 및 고찰

질화처리에 있어서 질화층의 깊이에 미치는 rf 출력의 영향을 평가하기 위하여 200 W에서 900 W까지 변화시키며 질화처리 하였다. 그림 3은 여러 rf 출력에서 4시간 동안 질화처리된 SCM440 시편의 깊이방향 미세경도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있듯이 펄스직류방전만을 이용하여 질화처리된 시편의 질화층 두께보다 펄스직류방전과 유도결합방전의 복합방전에 의하여 처리된 시편의 질화경화 깊이가 더 깊다. 또한 rf 출력이 증가됨에 따라 질화경화 깊이가 증가됨을 알 수 있다. rf 세기의 증가는 rf 안테나 주위에 형성되는 전기장의 세기를 증가시키게 되며 그에 따른 전자의 에너지증가는 시편내로 확산할 수 있는 질소의 양에 영향을 주는 질소활성종 및 질소이온의 농도를 증가시켜

Fig. 4. The cross sectional SEM images of compound layers on SCM440 steel nitrided using pulsed dc plasma and ICP at (a) 0 W, (b) 400 W, (c) 600 W, (d) 800 W.

결과적으로 질화경화깊이가 증가되는 것이다⁴⁾. 본 실험조건에서는 질화압력 600 Pa에서 rf 출력이 900 W일 때 질화경화깊이가 최대가 됨을 알 수 있었다. 또한 그림 4에 나타난 바와 같이 펄스직류방전에 의해 질화처리된 시편에 비하여 펄스직류방전과 ICP를 복합한 플라즈마를 사용하여 질화처리된 시편의 화합물층이 더 치밀하게 형성되었음을 알 수 있다.

질화는 표면으로부터 질소원자가 내부로 확산되어 진행되기 때문에 표면에서의 질소원자농도를 증대시키는 것으로부터 질화경화깊이를 향상시킬 수 있다. 일반적인 비정상상태(nonsteady-state diffusion) 확산은 Fick의 제2법칙을 따른다. 본 실험에서 사용한 시편의 경우 두께가 70 mm로 확산경화깊이에 비하여 두꺼우므로 반무한고체로 가정할 수 있으며, 식 (1)에 나타난 반무한고체에서 일정한 표면농도를 가정한 Fick의 제2법칙의 해를 이용하여 표면에서의 질소원자농도를 상대비교하는 것이 가능하다⁵⁾.

$$\frac{C_x - C_0}{C_s - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (1)$$

여기서 C_0 는 확산전 시편내에 존재하는 질소의 농도, C_s 는 표면에서의 질소원자농도, C_x 는 t 시간 후 깊이 x 에서의 질소농도, D 는 철내에서 질소원자의 확산계수이다. 펄스직류방전과 비교하여 ICP를 동시에 형성하였을 때 rf 출력의 세기에 따른 플라즈마내 질소농도의 변화를 비교하기 위하여 그림 3에 나타난 SCM440강의 경도값 450 Hv에 해당하는 깊이를 이용하였다. 동일한 경도값을 갖는다는 것은 그 위치에서 SCM440강 내부에 존재하는 질소의 농도가 유사하다고 생각할 수 있다. 따라서 450 Hv에 해당하는 깊이에서의 질소농도는 C_x 로 일정하다

Fig. 5. The optical emission spectra observed from pulsed dc with and without ICP at 900 W.

고 가정하자. 또한 확산전 SCM440강 내부에 존재하는 질소의 농도 C_0 는 단순화를 위하여 0으로 가정하자. 560°C의 α -철내에서 질소원자의 확산계수 D 는 $8.57 \times 10^{-12} \text{ m}^2/\text{s}$ 이다⁶⁾. 표 3은 ICP 형성 rf 출력의 세기에 따른 SCM440강의 표면에서의 질소농도를 나타낸 것이다. ICP를 사용하지 않은 경우에 비하여 900 W의 파워로 ICP를 형성한 경우 표면에서의 질소농도가 약 1.4배 증가되어야 함을 알 수 있다.

그림 5는 펄스직류방전과 900 W의 파워로 ICP를 동시에 형성한 복합플라즈마와 펄스직류방전만의 OES peak을 나타낸 것이다. ICP를 복합한 경우 새로운 peak의 발생은 없으며, 전체적으로 모든 peak의 세기가 증가되는 것을 알 수 있다. 이것으로부터 ICP를 동시에 형성함으로써 플라즈마내에 활성화된 물질의 양이 증가됨을 알 수 있으며, 결과적으로 시편표면에서의 질소원자농도가 증가될 것을 예상할 수 있다. Kim 등은 900 W의 rf 출력에서 N_2 (337.1 nm) peak과 N_2^+ (391.4 nm) peak의 발광강도가 직류펄스방전만을 사용하는 경우에 비하여 각각 2.1배, 2.7배 증가됨을 확인하였다⁴⁾. ICP 방전에 의해 증가된 활성화종의 증가량과 표 3에 나타난 표면에서 필요로 하는 질소농도 증가량과 상당한 차이가 있음을 알 수 있다. 이것은 계산의 단순화를 위하여 질화공정진행중에 형성되는 화합물층을 고려하지 않았기 때문으로 사료된다. 그림 4에 나타난 바와 같이 표면쪽에 10~20 μm 두께의 화합물층이 형성되어 있으며, 이 화합물층은 α -철에 비하여 질소의 확산속도가 매우 낮다. 따라서 동일한 시간의 질화처리에 의하여 표 3에 나타난 깊이에서 확산에 의하여 동일한 질소농도를 얻기 위해서는 표 3에 나타난 표면질소농도보다 더 높은 질소농도가 필요할 것이며, 이것은 OES 결과의 경향과 잘 일치한다. 표면에서 질소농도의 정확한 계산을 위하여 화합물층의 상분석을 진행하고 화합물층의 두께 영향 등을 고려하여 계산할 필요가 있다.

그림 6은 rf 출력을 각각 800 W, 900 W로 고정시

Table 3. Surface concentration of nitrogen atom at several rf power calculated using eq. (1) and Fig. 3

rf power (W)	X (mm)	$\frac{x}{2\sqrt{Dt}}$	$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$	$\frac{C_s}{C_x}$
0	0.25	0.3558	0.3851	1.626
600	0.27	0.3843	0.4130	1.704
800	0.33	0.4697	0.4944	1.978
900	0.38	0.5409	0.5555	2.250

Fig. 6. The effect of total pressure on nitriding depth at 800 W and 900 W.

키고 질화압력의 변화에 따른 질화특성의 변화를 나타낸 것이다. ICP가 형성되는 범위 및 세기는 압력에 따라 변화되며 압력이 높은 경우 안정된 ICP를 얻기 위해서는 큰 rf 세기가 요구된다. rf세기 800 W의 경우 질화압력을 400 Pa, 500 Pa, 600 Pa에서 질화를 진행하였으며 rf세기 900 W의 경우는 800 W보다 높은 질화압력범위인 600 Pa, 700 Pa, 800 Pa에서 질화를 진행하였다. 그림 6에서 보듯이 rf 출력 800 W의 경우는 질화압력이 증가할수록 질화경화깊이가 증가됨을 알 수 있다. 반면 rf세기가 900 W인 경우 작동압력의 증가에 따른 질화경화깊이는 질화압력의 증가에 따라 증가하다 감소하는 경향을 보인다. 즉, 질화압력이 800 Pa인 경우 질화경화깊이는 질화압력 700 Pa의 경우에 비하여 감소하였다. 이와 같이 압력의 영향이 최대값을 갖는 형태를 갖는 이유는 다음의 두 가지 현상의 조합으로 설명될 수 있다. 압력이 증가함에 따라 전자의 평균자유경로(mean free path)가 감소함에 따라 충돌 횟수의 증가로 rf에 의해 형성되는 전기장으로부터 전자의 가속이 제한되어 질소가스의 이온화 및 활성화가 감소되어 시편내부로 유입되는 질소의 양은 줄어들게 된다. 반면 질화압력의 증가는 단위부피당 존재하는 질소분자의 수가 증가되므로 동일한 전자의 에너지에서 형성되는 활성화된 질소 및 이온의 수가 증가되어 시편내부로 유입되는 질소의 양은 증가하게 된다. 따라서 일정압력까지는 후자의 영향이 크고 그 이상이 되면 전자의 영향이 크게 되어 압력이 증가됨에 따라 질화경화깊이는 증가하다 감소하는 형태를 보이게 된다. 또한 질화경

화깊이가 최대가 되는 압력은 rf 출력이 증가됨에 따라 증가될 것으로 사료된다. 본 실험에서는 펄스 직류방전과 ICP 복합공정에서 장비의 안전성을 고려하여 rf 출력은 최대 900 W로 제한하였으며 이때 질화압력이 700 Pa인 조건에서 질화경화깊이가 최대가 되었다.

본 연구에서 각각의 질화변수들의 최대 질화경화깊이 조건인 rf 세기 900 W, 질화압력 700 Pa, RF 안테나로부터 시편간의 거리 5 cm, 펄스 음전압 550 V, 처리온도 560°C에서 4시간동안 pulsed dc 플

Fig. 7. The micro-hardness depth profiles of SCM440 steel nitried using pulsed dc plasma with and without 900 W ICP.

Fig. 8. Cross sectional SEM images of SCM440 at 700 Pa using (a) pulsed dc plasma and 900 W ICP, (b) pulsed dc plasma.

라즈마와 ICP 복합에 의해 처리된 시편과 동일 조건에서 ICP만을 제거한 펄스직류방전으로 처리된 시편의 깊이방향 미세경도 분포를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 펄스직류방전과 ICP 복합의 경우 질화경화깊이가 pulsed dc 플라즈마만으로 질화처리된 시편에 비하여 45% 증가되었으며 유효경화깊이는 60%가 향상된 것을 알 수 있다. 또한 전체 질화경화층의 미세경도값이 펄스직류방전을 이용한 경우에 비하여 높다. 이것은 시편내로 유입된 질소의 절대량이 증가되었음을 의미한다. 그림 8은 주사전자현미경을 사용하여 관찰된 SEM 사진이다. 그림에서 보듯이 펄스직류방전과 ICP를 복합하여 사용한 경우가 펄스직류방전만을 사용한 경우 보다 질화층의 두께가 증가된 것을 확연히 시각적으로 알 수 있다.

4. 결 론

질화경화깊이 향상을 위하여 플라즈마내 활성화된 질소의 농도를 증대시키기 위한 방안으로 기존에 사용되고 있는 펄스직류방전보다 전자밀도가 높은 유도결합플라즈마를 펄스직류방전과 복합하여 사용하였다. SCM440강의 ICP를 추가한 복합플라즈마에 의한 질화처리는 압력 700 Pa, rf 출력 900 W에서 4시간 처리에 의해 기존의 펄스직류방전에 의한 질화처리에 비하여 약 1.6배의 유효질화경화깊이 증가가 가능함을 확인하였다. Fick의 확산 2차

법칙을 이용하여 단순화한 계산으로부터 1.6배의 유효경화깊이 증가를 얻기 위해서는 시편표면에서의 질소농도가 펄스직류방전을 사용하는 경우에 비하여 40% 이상 증가되어야 함을 추정하였다. 펄스직류방전과 ICP를 복합한 질화법을 고정밀도와 동시에 깊은 표면경화깊이를 요구하는 부품의 표면처리에 활용함으로써 기존의 침탄, 고주파처리 및 질화처리의 단점을 극복할 수 있을 것으로 기대된다.

후 기

본 연구는 산업자원부 산업기반기술개발사업과 지식경제부 국가플랫폼기술개발사업의 연구비 지원으로 진행되었습니다.

참고문헌

1. H. Mallener, M. Schulz, HTM 48 (1993) 166.
2. M. B. Karamis, A. M. Staines, Heat Treatment Metals, 16 (1989) 79.
3. J. Zysk, J. Tacikowski, E. Kasprzycka, HTM 34 (1979) 263.
4. Y. K. Kim, J. M. Baek, K. H. Lee, Surf. Coat. Tech., 142-144 (2001) 321.
5. W. D. Callister, Materials Science and Engineering: An Introduction, 7th ed., John Wiley & Sons, Inc., York, (2007) 115.
6. E. A. Brandes, Smithells Metals Reference Book, 6th ed., Butterworths, (1983) 13-64.