

플라스마 이온증착 기술을 이용한 스테인리스강의 질화처리에 관한 연구

김재돌† · 박일수* · 옥철호**

(원고접수일 : 2007년 10월 12일, 심사완료일 : 2008년 1월 6일)

Research of Nitriding Process on Austenite Stainless Steel with Plasma Immersion Ion Beam

Jae-Dol Kim† · Il-Soo Park* · Chul-Ho Ok**

Abstract : Plasma immersion ion beam (PIIB) nitriding process is an environmentally benign and cost-effective process, and offers the potential of producing high dose of nitrogen ions in a way of simple, fast and economic technique for the high plasma flux treatment of large surface area with nitrogen ion source gas. In this report PIIB nitriding technique was used for nitriding on austenite stainless steel of AISI304 with plasma treatment at 250~500°C for 4 hours, and with the working gas pressure of 2.67×10^{-1} Pa in vacuum condition. This PIIB process might prove the advantage of the low energy high flux of ion bombardment and enhance the tribological or mechanical properties of austenite stainless steel by nitriding. Furthermore, PIIB showed a useful surface modification technique for the nitriding an irregularly shaped three dimensional workpiece of austenite stainless steel and for the improvement of surface properties of AISI 304, such as hardness and strength

Key words : Plasma(플라스마), Plasma immersion ion beam (플라스마 이온증착), Nitriding (질화처리)

1. 서 론

AISI 304등의 스테인리스강은 화학, 식품 및 기계부품 산업에 널리 사용된다. 그러나 스테인리스강은 높은 내식성에도 불구하고 낮은 경도와 강도로 인하여 산업적 적용에 한계가 있다^[1]. 이러한 문제

해결을 위하여 학자들에 의한 많은 노력이 이루어지고 있다^{[2]-[7]}. 그 중에서 질소와 탄소를 이용한 확산법에 의한 표면경화가 대부분을 차지하는데, 염욕질화처리, 가스질화처리, 그리고 플라스마 질화와 같은 많은 기술들이 산업에 적용되고 있다^[8]. 그러나 이러한 기술들은 열처리 과정 중에서 질

† 교신저자(동명대학교 냉동공조공학과), E-mail: kjd@tu.ac.kr, Tel: 051)620-3573

* 동명대학교 냉동공조공학과

** 부산정보대학 기계자동차공학부

소의 느린 확산속도로 인하여 개선된 기계적 특성을 얻기 위해서는 저온의 작업 온도가 요구되므로 가열 및 냉각시간이 길어지게 되어 긴 작업시간이 필요하게 된다. 한편 이온증착에 의한 질화는 표면에 질소를 주사하여 개선된 질화층을 형성 시키는 방식으로, 높은 전압의 이온빔이 사용되는 기술이다. 하지만 이온주입은 처리비용이 높고, 복잡한 장치가 사용되며 3차원적인 시험편의 처리에 있어서도 기술적용의 한계가 있다.

따라서 최근에 플라스마 이온증착(PIIB) 질화법이 기존의 이온 질화 기술을 대체하는 기술로 개발되기 시작하였다⁽⁹⁾. 이 방식은 고밀도의 플라스마가 시험편을 완전히 둘러싸고 있으며, 시험편에 작용하는 음극전압에 의하여 질소이온을 시험편 쪽으로 가속시키는 방법이므로 시험편의 전체표면이 동시에 질소이온에 의한 집중타격이 이루어지기 때문에, 기존의 기술들에 비하여 작업시간을 줄일 수 있다. 그리고 기존의 이온빔 질화법은 타겟 회전 장치가 있어야 3차원 물체를 처리 할 수 있었지만, PIIB 법에서는 타겟 회전 장치 없이도 가능하게 되었다⁽¹⁰⁾.

본 실험에서는 PIIB 질화법으로 AISI 304 오스테나이트 스테인리스강에 질소로 질화처리하고, 처리조건에 따른 질화된 표면의 질소농도 분포와 미세구조 및 표면경도에 미치는 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

시험편으로는 상용 AISI 304 오스테나이트 스테인리스강을 선정하였으며, 시험편의 화학적 조성 및 기계적 성질은 각각 Table 1과 Table 2에 나타내었다. 시험편의 크기는 10 mm 지름과, 3 mm 두께의 원편형 시험편을 실험에 사용하였으며, 시험편의 한쪽 표면을 경면처리하고, 시험 전 시험편은 1.07×10^{-1} Pa의 진공에서 Ar 이온빔으로 20분간 표면의 이물질을 제거하는 크리닝 작업을 하였다.

Table 1 Chemical composition of AISI 304

Cr	Ni	Mn	C	Mo	P	S	Fe
18.08	9.43	1.56	0.08	0.2	0.022	0.01	Bal.

Table 2 Mechanical properties of AISI 304

Hardness (HB)	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)
187 Max.	45 Min.	205 Min.

Fig. 1은 본 실험에 사용된 장치로서, 고밀도의 이온빔을 시험편표면에 집중타격 하기 위해 제작되어진 플라스마 이온증착(PIIB) 장치이다.

AISI 304 시험편을 진공 챔버속의 작업 테이블 위에 놓고 초기압력을 7.47×10^{-4} Pa로 조절한 후에 순수한 질소 가스를 챔버에 주입시켜, 2.67×10^{-1} Pa의 작업 압력으로 조절하였으며 가스 유량조절은 미세 유량 조절기(MFC)를 이용하였다.

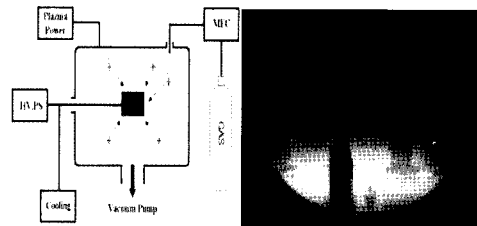


Fig. 1 Schematic diagram of PIIB system for nitriding

질소 이온을 시험편으로 가속시키기 위하여 3 keV의 DC 전압을 사용하였으며, 질화시의 시험편 온도에 따른 PIIB 질화의 특성을 관찰하기 위하여 표면의 손상을 줄이기 위해서 질소이온 집중타격 시간을 4시간으로 고정하였다. 시험편 표면의 온도 측정은 열전대를 사용하였으며, 그 밖의 PIIB 질화 조건은 Table 3과 같다.

Table 3 Processing conditions for nitride by PIIB

First pressure (Pa)		7.47×10^{-4}
Working pressure (Pa)		2.67×10^{-1}
Working time (min)		240
Plasma	Applied voltage (eV)	200
	Discharge current (A)	2.25
PIIB	Energy (KeV)	3
	Current (A)	2.5
Substrate temperature		250~500°C

질화된 시편의 질소 분포는 마이크로미터의 분석이 가능한 GDOS를 사용하여 분석하였으며, 질화시킨 AISI 304 표면의 미세구조 변화는 XRD로 분석하였고, 성분의 조성변화는 SEM의 EDS로 분석하였다. 그리고 기계적 성질은 비커스 미소 경도계로 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 질화온도에 따른 질화된 AISI 304표면의 질소 분포 분석

PIIB 법에 의한 AISI 304 질화를 위하여 3 keV, 2.5 A의 질소 플라즈마에 의해 4시간 동안 질화하였다. 이러한 조건으로 이루어진 ion bombardment는 시험편의 표면온도를 상승시키나, 질화하는 동안 열 확산효과를 더욱 높이기 위하여, 보조 히터로 시험편온도를 250~400°C까지 유지하였다. 질화된 시험편의 질소성분 깊이 분포는 Fig. 2와 같다. 본 실험에서 가장 중점적인 성분은 질소이므로 질소의 분포만을 나타내었다.

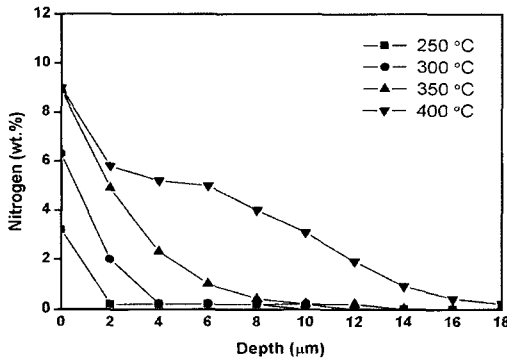


Fig. 2 GDOS depth profiles of nitrogen concentration in the nitrated specimens with substrate temperature range 250~400 °C

Fig. 2의 결과는 400°C의 온도로 처리한 시험편에서 가장 높은 질소농도와 표면으로부터 더 깊이 질소가 침투되었음을 보여 준다. 질소는 대략 17μm의 깊이까지 분석되었으며, 이것은 PIIB 처리에 의해 매우 활성적인 확산이 일어난 것을 나타낸

다^[11]. 즉, 일반 타겟을 이용한 플라즈마 증착에 비해 PIIB장치는 전체 챔버의 질소성분의 농도가 높기 때문에 확산 깊이가 깊고 질화 온도에 비례함을 알 수 있었다.

3.2 질화한 시편의 진공 풀림 후의 질소 분포 분석

Fig. 3은 PIIB 질화법으로 질화된 시편을 350°C의 온도에서 24시간 동안 진공 풀림한 후의 질소분포를 표면으로부터 깊이에 대하여 측정하여 나타낸 것으로서, 확산에 의하여 표면에 집중적으로 분포하였던 질소의 분포가 내부로 이동하였음을 알 수 있다. 표면에서의 질소농도는 감소하였으며 질화층의 분포는 표면에서 수 마이크로미터의 위치에서부터 증가하였고, 진공 풀림 후의 깊이에 따른 질소 성분의 감소가 풀림을 하기 전보다 완만해진 결과를 보였으며 이는 다른 연구자의 실험결과^[12]와도 거의 유사한 현상이 볼 수 있다.

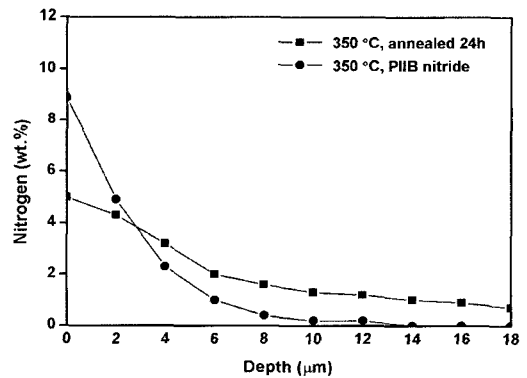


Fig. 3 GDOS depth profile for nitride sample after annealing under vacuum

3.3 AISI 304의 PIIB 질화 된 표면의 미세구조와 상 분석

Fig. 4는 질화된 AISI 304 시험편 표면에 대한 SEM 사진이다. 질소이온에 대한 집중타격에 의하여 결정계면에 우선적으로 스파트링을 일으키는 것을 알 수 있으며, 플라즈마 처리에 의한 결정모양과 크기는 결정계면에서 연결고리와 같은 구조를 하고 있으나 일정하게 나타나지는 않았다.

이는 결정계면을 따라 일어나는 우선적인 스파 트링에 의해 결정의 모양과 크기가 매우 불규칙하게 나타난 것으로 생각된다. 또한, 평행한 모양을 이루는 몇몇 쌍정들은 계면의 내부에서 관찰되었다. 이러한 결함들은 특정한 결정방향을 따라 일어나는 질소의 우선적인 확산 때문으로 생각할 수 있다⁽¹³⁾.



Fig. 4 SEM micrographs obtained for ion implanted specimens

Fig. 5는 모재(a)와 이온 처리된 시험편(b)을 SEM의 EDS로 분석한 결과이며, (b)의 경우 Fe, Cr 그리고 Ni와 함께 질소이온의 플라스마 질화에 의한 질소의 분포가 나타났다.

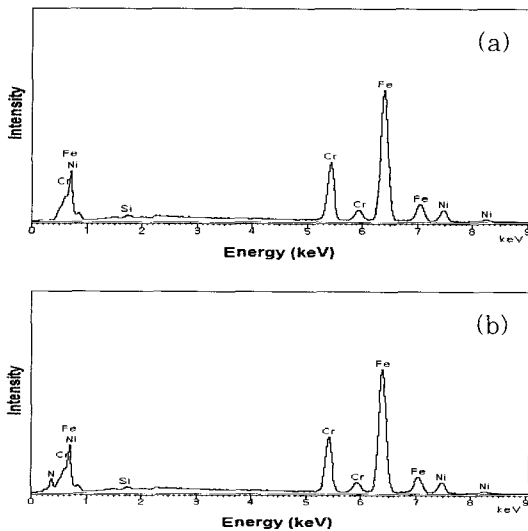


Fig. 5 EDS analysis obtained from for the PIIB nitrided specimens of (a) untreated and (b) substrate temperature of 500 °C

Fig. 6은 AISI 304를 4시간 동안 Table 3.과 같은 온도로 PIIB 질화처리를 한 후 XRD 분석을 한 결과이다. 모재의 분석 결과인 Fig. 6(a)은 전형적인 오스테나이트의 파형을 나타낸다. 그리고 300 ~ 500°C의 범위로 시험편 온도를 변화시켰을 때 폭이 넓은 파형이 오스테나이트 파형과 동시에 나타났다. 그러나 시험편 온도가 더욱 증가할수록 질화층이 증가함에 따라 오스테나이트 파형이 줄어들었다.

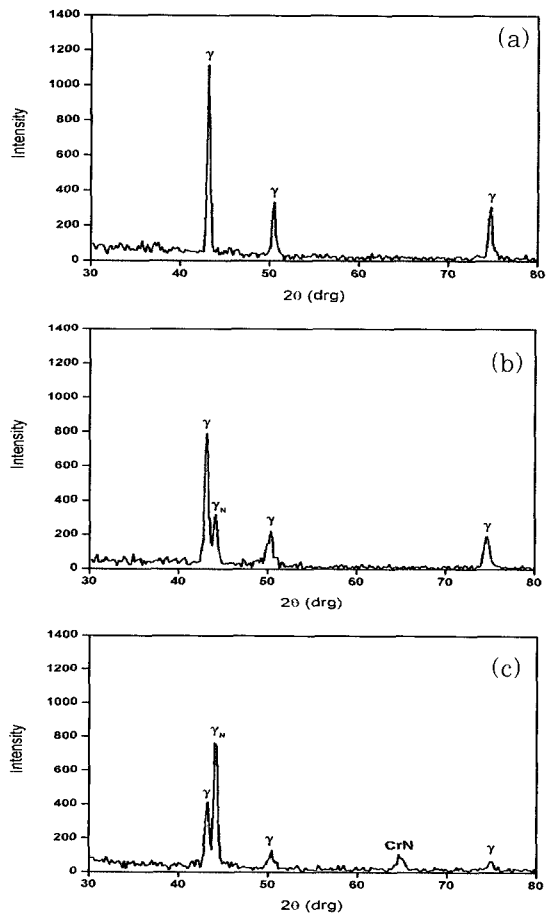


Fig. 6 XRD patterns obtained from the nitrided specimen a) Untreated, b) 350 °C and c) 500 °C

이는 폭이 넓은 파형은 준 안정한 상으로 확장된 오스테나이트인 γN 과 관련이 있기 때문이며, γN 상은 모재 속으로 질소가 침투하여 포화 되어 생성된다. 또한, 고용체 속에 침투한 질소에 의해 내부

응력이 유발된다^[14]. XRD 분석결과 질화층이 FCC γ 상을 유지하면서 질소를 함유한다는 사실을 알 수 있었으며, γ 의 상변화는 FCC구조의 사이로 질소가 침투 되면서 생성된 γ N상을 형성하기 때문에 발생한 것으로 생각되어 진다. 그러므로 오스테나이트의 파형은 오른쪽으로 이동하고 폭이 넓어지는데, 이는 고용체 속에 질소가 침입하여 격자가 확장되었기 때문인 것으로 판단된다. 하지만 시험편의 온도가 450 °C 미만일 때, PIIB 질화된 오스테나이트계 FCC 격자의 고용체에서 질소가 분석되었으며, 450 °C 이상에서 처리된 시험편의 XRD 결과에서는 질화층에 CrN이 관찰되었다.

3.4 표면 경도

Fig.7은 100g의 하중으로 5회 미소경도시험을 한 질화층 표면의 미소경도이며, 질화 온도와 경도와의 관계를 나타낸다. PIIB 질화를 한 시험편이 높은 표면 경도를 보였으며, 높은 질화효과를 나타내었다. 질화처리 된 시험편의 경우 모재에 비하여 평균 두 배 가량의 경도 증가를 보였으며, 400 °C 이상에서 질화된 시험편의 경도는 대략 1200 Hv로 모재와 비교하여 5배가량 증가하였다. 질화층의 고경도는 일반적으로 질화층 속의 질화크롬과 관련이 깊은 것으로 생각되며, 오스테나이트구조 속에 질소의 포화가 고경도를 나타내는 주원인으로 판단된다.

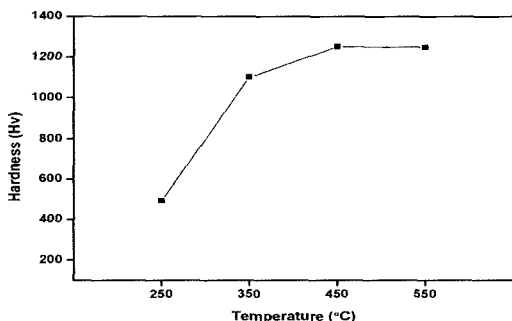


Fig. 7 Results of the microhardness tests

4. 결 론

PIIB 질화법으로 AISI 304 오스테나이트 스테

인리스강에 질화시켜, 처리조건에 따라 질화된 표면의 질소농도분포와 미세구조 및 표면경도를 알아본 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) PIIB법에 의한 질화시 질소의 높은 농도와 깊은 분포는 시험편의 처리 온도에 따라 의존하고 있음을 알 수 있었다.
- (2) 질화처리된 시험편을 진공에서 풀림처리 하였을 때, 표면에 집중적으로 분포된 질소를 내부로 확산시키는 효과를 가져왔다.
- (3) XRD 분석을 통하여 질화표면층 내에서 준안정한 상인 γ N이 관찰되고, CrN 석출물이 검출되어 고경도가 얻어질 수 있음을 알 수 있었다.
- (4) 질화처리 한 시험편의 표면경도는 시험편 온도에 비례하여 증가하였으며, 특히 시험편 온도 450 °C 이상에서는 1200 Hv 이상의 고 경도를 나타내어, 표면경도가 모재에 비해 약 5배가 상승한 결과를 얻었다.

참고문헌

- [1] S. Mändl, R. Günzel, E. Richter and W. Möller, Surface and Coatings Technology, Vol. 100-101(1998), pp. 372-376.
- [2] B. Larisch, U. Brusky and H. -J. Spies, Vol. 116-119 (1999), pp. 205-211.
- [3] S. J. Bull, A. M. Jones and A. R. McCabe, Surface and Coatings Technology, Vol. 83(1996), pp. 257-262.
- [4] E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann and K. T. Rie, Surface and Coatings Technology, Vol. 133-134(2000), pp. 259-263.
- [5] V. Singh, K. Marchev, C. V. Cooper and E. I. Meletis, Surface and Coatings Technology, Vol. 160(2002), pp. 249-258.

- [6] Y. Jirásková, G. Brauer, O. Schneeweiss, C. Blawert, W. Anwand and P. G. Coleman, Applied Surface Science, Vol. 194(2002), pp. 145-149.
- [7] C. Blawert, B. L. Mordike, G. A. Collins, K. T. Short and J. Tendys, Surface and Coatings Technology, Vol. 103-104(1998), pp. 240-247.
- [8] E. Richter, R. Günzel, S. Parascandola, T. Telbizova, O. Kruse and W. Möller, Surface and Coatings Technology, Vol. 128-129(2000), pp. 21-27.
- [9] S. Picard, J. B. Memet, R. Sabot, J. L. Grosseau Poussard, J. P. Rivière and R. Meiland, Materials Science and Engineering A, Vol. 303(2001), pp. 163-172.
- [10] S. Leigh, M. Samandi, G. A. Collins, K. T. Short, L. Wielunski and P. Martin, Surface and Coatings Technology, Vol. 85(1996), pp. 37- 43.
- [11] X. L. Xu, L. Wang, Z. W. Yu and Z. K. Hei, Surface and Coatings Technology, Vol. 132(2000), pp. 270-274.
- [12] X. B. Tian, Y. X. Leng, T. K. Kwok, L. P. Wang, B. Y. Tang and P. K. Chu, Surface and Coatings Technology, Vol. 135(2001), pp. 178-183.
- [13] L. Wang, X. Xu, Z. Yu and Z. Hei, Surface and Coatings Technology, Vol. 124(2000), pp. 93-96.
- [14] L. Wang, X. Xu, B. Xu, Z. Yu and Z. Hei, Surface and Coatings Technology, Vol. 131(2000), pp. 563- 567.
- [15] 박일수, 옥철호, 김재돌, 플라즈마 이온증착 기술을 이용한 스테인레스강의 질화처리에 관한 연구, 한국마린엔지니어링학회 전기기술대회

논문집(2007), pp. 349-353.

저 자 소 개



김재돌(金在堃)

1965년생, 1991년 부산수산대학교 냉동공학과 졸업, 1993년 부산수산대학교 대학원 냉동공조공학과 졸업(공학석사), 1996년 동대학원 졸업(공학박사), 현재 동명대학교 공과대학 냉동공조공학과 조교수



박일수(朴一秀)

1962년생, 1985년 동아대학교 기계공학과 졸업, 1991년 동아대학교 대학원 기계공학과 졸업(공학석사), 1996년 동아대학원 졸업(공학박사), 현재 동명대학교 공과대학 냉동공조공학과 전임강사



옥철호(玉哲昊)

1969년생, 1991년 동아대학교 기계공학과 졸업, 1996년 동아대학교 대학원 기계공학과 졸업(공학석사), 2000년 동아대학원 졸업(공학박사)