

## 技術解説

# 열간가공 공구강의 플라즈마 질화

## Plasma Nitriding in Hot Work Tool Steel

성 장 현

동아대학교 금속공학과

### 1. 서 론

플라즈마 질화(plasma nitriding)의 기본원리는 이미 잘 알려져 있으며 플라즈마 질화처리된 부품의 재질이 많이 향상된다는 보고는 있지만, 처리공정에서 일어나는 문제점을 자세히 관찰하고 질화된 표면층의 형성에 영향을 주는 열처리 요인을 이해하는 것은 매우 유익하다.

부품을 효과적으로 열처리하기 위해서는 재질에 필요한 기계적성질을 얻기 위한 재료의 기본온도-시간사이클만을 알아서는 안되며, 그보다 더 상세하게 부품의 각 부분에 전 열처리과정을 통해서 적용할 수 있는 열전달 조건을 이해해야 한다. 특히 화학열처리(thermochemical treatment)의 경우에는 한 부품이 다른 부품에 영향을 주는 표면효과 즉 부품에 존재하는 구멍(hole)부분, 다른 제한된 공간부분, 표면상태 등에서 일어나는 표면반응의 정도를 알아둘 필요가 있다. 그러나 이러한 기술자료는 문헌을 통해서 얻기 어렵고 특히 플라즈마 질화와 같이 최신 열처리의 경우는 매우 드물다.

플라즈마 질화에 영향을 주는 인자는 가스의 조성, 가스의 압력, 온도 및 처리시간이다. 가스의 조성은 압력이 일정할 때 온도는 플라즈마의 전압과 전류에 의하여 결정된다. 공업적으로 현재 사용 중인 플라즈마 질화의 가스 조성은 암모니아 분해가스인 75%수소와 25%질소를 혼합한 가스를 많이 사용하며 플라즈마 질화처리시 공구강의 표면에 형성되는 백층(white layer)에 미치는 압력온도 및 시간의 영향을 알 필요가 있다.

플라즈마 질화시에 부품간의 간격 부분에 있는 구멍이나 들어간 부분, 그리고 실드(shild)의 거리는 질화의 균일성 및 플라즈마의 열처리 효과성의 측면에서 큰 영향을 준다. 실제로 많은 영향을 주는 것은 음극 암공간(cathode dark space) 즉, 부품인 음극과 음극글로(negative glow)사이에서 있는 플라즈마 영역의 거동이다. 이 음극 암공간은 전기장의 세기가 높고 양(positive)의 전하를 가진다. 따라서 음극강하(cathode fall)현상이 이 공간 영역에서 일어난다. 그림 1은 음극강하,  $V_c$ 가 음극 암공간의 깊이  $D$ 와 압력  $P$ 에 미치는 영향을 나타낸 것이다.

음극 암공간에 있는 전자는 표면에서 반대방향으로 이동하는 빔(beam)과 같으며 두 개의 평판으로 된 음극을 서로 마주 보도록 두면 빔은 반대방향으로 향하게 되어 음극 글로가 합쳐진다. 이러한 방전의 성질은 두

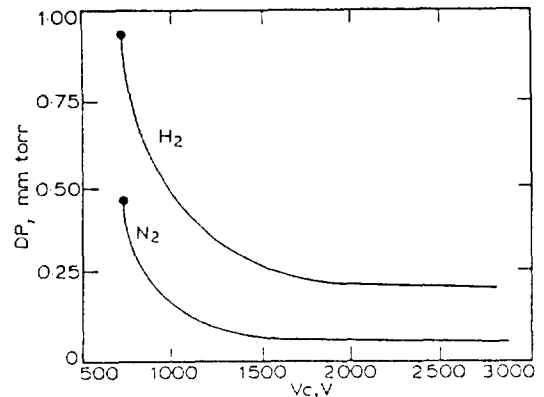


그림 1. 수소와 질소분위기에서 음극암공간과 압력의곱 DP와 음극강하  $V_c$ 와의 관계

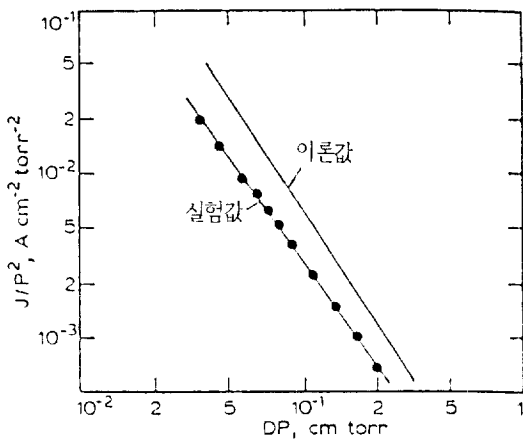


그림 2. 일정한 가스압력에서 얻어진 전류밀도와 공형음극 방전의 관계

음극 사이의 거리에 따라 대단히 달라진다. 구멍부분이 있는 음극도 이와 비슷한 효과를 나타내며 구멍부분의 직경과 길이에 따라 방전 효과가 다르고, 이러한 음극을 공형 음극방전(hollow cathode discharge)이라고 한다.

그림 2에서는 가스압력 P가 일정할 때 전류밀도 J는 음극간의 거리가 감소함에 따라서 즉, 음극 암공간거리 D가 감소함에 따라 증가함을 알 수 있다. 음극사이의 거리를 줄이므로써 음극 암공간이 압축되며 음극 강하 전력 Vc가 유지되기 때문에 그 구배가 더 가파르게 되고 이온 밀도가 증가한다. 이러한 결과 이온속도와 운동 에너지가 증가한다. 공형 음극 영역에서는 음극의 스파터링(sputtering)이 증가하고 국부적으로 온도가 높아진다.

## 2. 플라즈마 질화

부품의 기하학적 형상이 플라즈마 질화에 미치는 영향을 분석하기 위하여 표 1과 같은 조성을 가진 열간가공 공구강을 두 가지 다른 형상으로 제작하였다. 직경 72 mm 원판(disc)의 두께를 각각 18 mm와 37 mm로 하

표 1. 열간가공 공구강의 화학조성(wt %)

C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Fe
0.35	0.95	0.4	5.0	1.0	1.0	bal

고 37 mm 두께의 원판 둘레에 직경 2-12 mm의 구멍을 뚫어 배치하고 18 mm 두께의 원판 둘레에 30-60° 및 90°의 V형홈을 파서 배치한 다음 플라즈마 질화하기 전에 초음파 탈지하고 세척하였다. 진공 펌프를 사용하여 진공실의 압력을 10<sup>-3</sup>torr로 한 다음 질소와 수소 혼합가스를 취입하여 압력을 약 15 torr로 증가시켰다. 다시 진공실의 압력이 10<sup>-3</sup>torr가 되도록 가스를 빼 다음 수소 가스만으로 다시 채워서 약 2torr가 되게 하였다. 가스의 유속은 100 cm<sup>3</sup>/min로 유지하였으며 압력은 로타리 펌프에 있는 발브로써 조정하였다.

플라즈마 질화처리에 사용된 가스는 50% N<sub>2</sub>-50% H<sub>2</sub> 혼합가스이며 질소는 순도가 99.995% 이상의 것을 사용하였다. 부품은 먼저 수소 분위기에서 가열하여 질화온도에 도달하기 전에 질화반응이 일어나지 않도록 하였다. 처리온도인 500°C에 도달하여 온도가 안정되면 질소가스를 취입하여 수소와 같은 양의 혼합가스가 되도록하고 혼합 가스의 유속은 100 cm<sup>3</sup>/min로 하고 압력은 1~8 torr 사이의 적절한 값으로 조정하였다.

## 3. 온도의 영향

공형 음극의 영역에서 경도 측정은 부품 표면 아래 1 mm깊이에서 실시하였으며, 템퍼링(tempering) 곡선을 사용하여 경도 측정 영역에서 플라즈마 질화 온도와 연관시켰다. 이 경도는 질소 확산이 경도값에 미치는 영향을 피하기 위해 부품의 표면 아래 1 mm깊이에서 측정하였다. 부품의 표면과 표면아래 1 mm깊이 사이의 온도차는 10°C/mm의 온도구배를 유지하는데 필요한 압력이 4.2 w/cm<sup>2</sup>로 됨에 따라 최소이다. 최대 출력 10 kw이고 전류밀도는 3 w/cm<sup>2</sup>인 경우, 전류 밀도의 증가가 압력의 증가를 일으키는 공형 음극의 영역일지라도 온도구배는 뚜렷하지 않다. 즉 실제 표면온도와 질화층 내의 온도는 표면아래 1 mm에서 측정된 값에서 불과 2°C 또는 3°C 변화한다.

중심부 재료의 템퍼링 특성을 이용하여 공형 음극 영역에 인접한 부분의 온도를 예측할 수 있다. 가스 압력이 2 torr일 때 공형음극에서의 과열현상은 직경 4-10 mm의 구멍에 대해서 60°C까지 변화하고, 4 torr에서는 그 영향이 감소하여 40°C 까지 변하지만 직경 4~5 mm의 구멍에서만 영향을 준다. 압력이 증가하여 8 torr에서는 그 영향이 거의 없다.

4. 경화층 깊이의 영향

그림 3은 플라즈마 질화 압력이 경화층 깊이 및 경도 변화곡선에 미치는 영향을 나타낸 것이며 가스압력이 경화층 깊이에 많은 영향을 미친다는 것을 알 수 있다. 4mm이상의 직경을 가진 구멍은 전체가 모두 균일한 경화층 깊이를 갖고 있다. 그러나 부품 표면에서의 경도변화는 온도의 영향으로 인해서 심하게 일어난다.

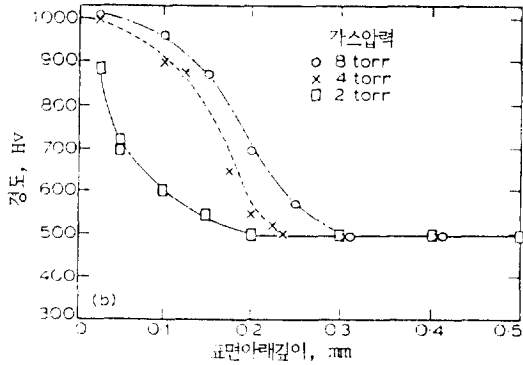


그림 3. 플라즈마 질화압력이 경화층깊이와 경도변화곡선에 미치는 영향

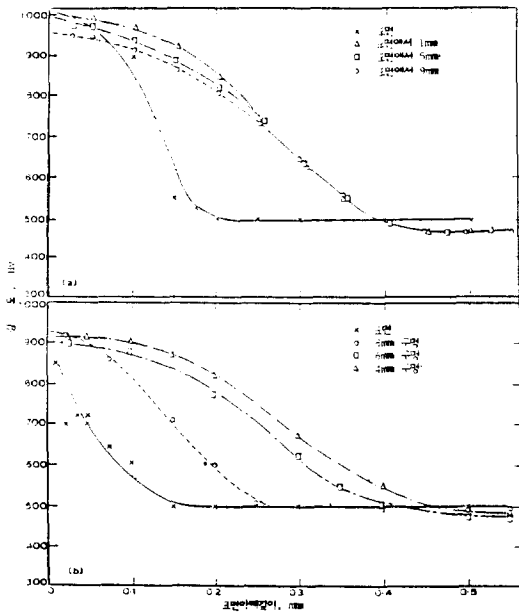


그림 4. 플라즈마 질화된 열간공구강의 경도변화곡선 (a) 가스압력 = 4 torr (b) 가스압력 = 6 torr

즉, 그림 4에서 보는 바와 같이 (a)는 4 torr에서 질화 처리된 열간가공 공구강에 대해서 경도값은 4 mm 직경의 어느 깊이에서나 일정하지만 표면에서는 상당히 다르게 나타나며, (b)는 2 torr에서 질화했을 경우로 경도변화곡선은 구멍의 직경에 따라 달라진다.

구멍의 직경이 4 mm이하인 경우 구멍의 벽을 따라서 부분적 질화 현상이 일어난다. 2mm 직경을 가진 구멍의 1~3 mm와 3 mm 직경을 가진 구멍의 4~12 mm에서 경도값은 그림 5에서 나타낸 것처럼 가스압력에 따라 경화 정도가 다르며 이와같이 구멍의 직경이 작은 경우 압력이 높을수록 경화층 깊이가 더 크다는 것을 알 수 있다.

그림 6(a) 및 (b)에서 30° 및 90° V자형홈의 모퉁이 부분에서는 질화가 되지 않으며 가스 압력이 증가함에 따라 경화깊이가 증가함을 알 수 있다. 따라서 홈간격과 가스압력이 질화에 영향을 미치는 것을 알 수 있고 홈 간격과 가스 압력의 곱의 값이 약 12 mm torr 이하이면 질화가 되지 않는다.

그림 7은 플라즈마 질화의 가스 압력과 홈 간격의 관계를 나타낸 것이며 홈의 각도가 플라즈마 질화에 미치는 영향은 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

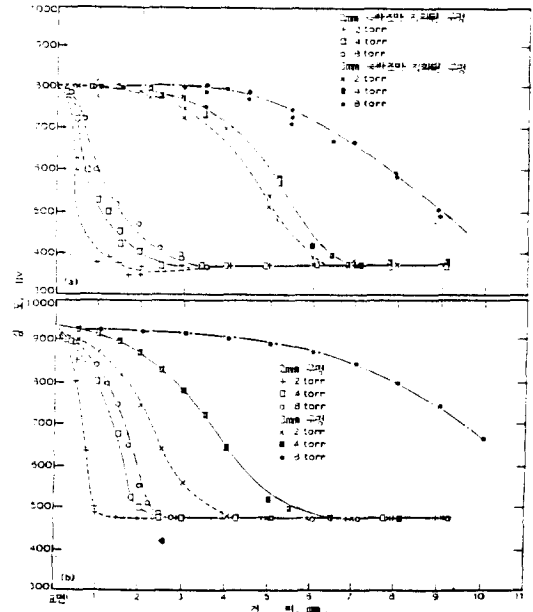


그림 5. 플라즈마 질화처리된 2 mm 및 3 mm 구멍에서의 가스압력에 대한 경도변화곡선

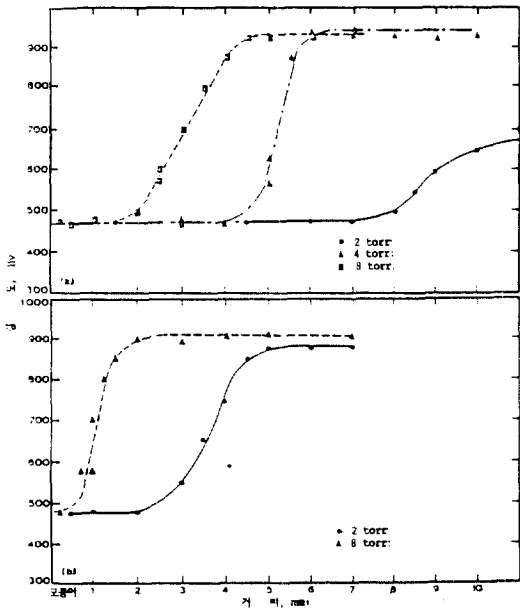


그림 6. 플라즈마 질화처리된 열간가공 공구강의 홈 모퉁이로부터 측정된 경도변화곡선  
(a) 30°홈 (b) 90°홈

### 5. 표면 형상의 영향

플라즈마 질화시 부품 표면에서 스파터링이 일어남으로써 구멍 주위에 흰색의 둥근 형태가 예상치 않게 나타나는데 그 크기와 색깔은 구멍의 크기, 가스 압력 및 재질에 따라 다르다. 이러한 흰색의 원은 공형 음극 효과가 심하게 일어나서 과열된 것이며, 최외 표면층에서만 일어나므로 경화층 깊이에는 거의 영향을 주지 않는다. 홈이 있는 부품도 역시 비정상적인 스파터링 효과를 나타내지만 실제로 그다지 중요한 것 같지 않다.

그러나 플라즈마 질화 중 표면이 연마되는 현상이 일반적으로 일어난다. 거친 표면 부위에서는 충돌하는 이온의 밀도가 증가하므로 스파터링에 의해서 표면에 있는 금속 원자가 제거된다. 스파터링함에 따라 표면의 돌기 부분을 제거함으로써 표면을 매끈하게 하며, 스파터링 속도는 가스 압력이 증가함에 따라 증가한다. 반면에 표면을 연마한 다음 플라즈마 질화처리하면 표면의 조도(roughness)가 0.23 μm 이하인 경우 표면이 다소 거칠어지는 경향을 볼 수 있다.

### 6. 백층의 형성

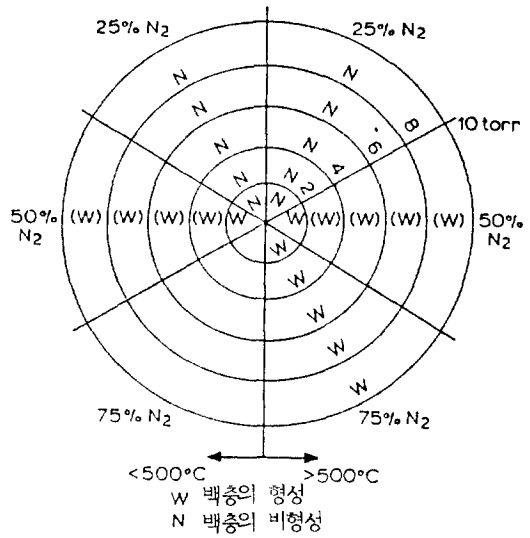


그림 7. 백층의 형성에 미치는 가스압력, 가스조성 및 온도의 영향

그림 7은 열간가공 공구강을 플라즈마 질화처리 후 표면에 형성된 백층(white layer)에 미치는 가스 압력, 가스 조성 및 온도의 영향을 나타낸 것이며, 혼합가스 중 질소량이 많을 때 백층의 형성에 도움을 준다. 플라즈마 질화가스의 압력이 2~10 torr 범위내에서 가스 압력이 증가됨에 따라 백층의 형성이 증가됨을 알 수 있다.

### 7. 맺는말

전류밀도의 큰 증가와 음극강하의 두께감소로 인하여 공형음극효과가 생기며 이로 인하여 이온(ion)의 에너지 증가를 일으킨다. 이 결과 유입되는 열이 증가되어 질화깊이의 증가, 표면경도의 저하 및 중심부의 과도한 텀퍼링이 생기게 된다.

공형음극이 생기는 조건을 차폐효과(shield effect)와 조그만 구멍 및 홈을 질화시키는 능력에 있다. 구멍의 폭과 플라즈마 질화 압력의 곱이 20 mm torr 이하일 때 구멍내에 공형음극이 발견되었다.

글로(glow)가 더 이상 들어가지 않는 구멍의 크기는 설정하기는 어려웠다. 즉 2~3 mm 직경의 작은 구멍에서 부분적으로 질화가 일어났다. 이것은 부분적으로는 구멍내로 플라즈마가 유입됐기 때문이지만, 부분적으로는 구멍의 중심과 가장자리사이의 전장강도(electric field strength)의 변화때문에 이온의 편향(deflection)이 생겼

기 때문이다. 이 현상이 구멍내에 들어가는 이온을 구멍 가장자리에서 충돌하게 만들어 질소를 차단(occlusion) 시킴으로서 경화를 일으키게 만들었다. 결과적으로 평평한 표면에 비교될만한 균일한 경화깊이와, 표면 아래 경도는 구멍의 폭과 가스 압력이 20 mm torr을 초과할때 생긴다. 직경 2~3 mm를 조금넘는 작은 구멍들은 균일하게 질화가 되지만(가스 압력과 재질에 따라 다르다) 공형음극효과 때문에 평면질화보다도 더큰 경화층깊이를 나타낸다. 직경 2~3 mm이하에서는 구멍의 입구부분만이 부분적으로 질화된다. 비슷하게 차폐를 목적으로 사용되는 차폐물(mask)은 부품의 3mm이내 이어야 한다.

공형음극효과로 인한 국부과열을 피하기 위해서 공간에 부품들을 잘 배열하여야 한다. 예를 들면 2 mm torr에서 10 mm거리를 두어서 부품간격과 압력의 곱이 20보다 커야 한다.

표 1의 열간가공 공구강의 경우에는 V형 구멍의 간격  $\times$  가스압력의 값이 12 mm torr를 초과하지 않으면 질화가 거의 되지 않는다. 이 사실은 조그만 기어(gear)를 질화시킬때 재질에 중요한 영향을 미친다. 따라서 질화 정도를 확립시키기 위해서는 몇번의 시행착오를 겪어야 한다.

단면이 복잡하게 변하는 부품들은 균일한 온도를 유지하기 어렵다. 예를 들면 단면이 작고 불쭙튀어나온 핀이 큰 부분에 붙어 있는 경우 핀은 큰 부분보다 매우 가열된다. 이것은 튀어나온 체적때문에 넓은 면적의 플라즈마가 생기기 때문이다. 스파터링효과 때문에 플라즈마 질화가 진행되는동안 연마도 가능하다. 백층의 형성을 방지하기 위해서는 2 torr 정도의 낮은 압력에  $H_2-N_2$  혼합가스중 질소를 25%정도로 낮추어 사용하여야 한다.