

## 오스테나이트 스테인리스 강의 펄스 직류 플라즈마 질화처리층 조직 및 성분

박정렬 · 국정한\*

포항제철(주) 기술연구소, \*한국기술교육대학교 산업기계공학과  
(1996년 8월 5일 접수)

### Structures and components of pulsed DC-plasma-nitrided layers of an austenitic stainless steel

Jeong-Real Park and Jeong-Han Kook\*

Technical Research Lab's, Pohang Iron & Steel Company Ltd.

\*Dept. of Industrial Mechanical Eng'g, Korea University of Technology & Education

(Received August 5, 1996)

**요 약** - 오스테나이트 스테인리스강 304L을 고질소 저압 분위기에서 400~600°C 범위내의 온도변수 50° 간격차이에 따라 펄스 직류 플라즈마를 발생시켜 펄스작용 시간비에 따라 5시간씩 질화처리를 실시하였다. 처리 온도 500°C를 전후하여 질화처리층의 상과 조직이 현저히 다르게 형성되었다. 500°C미만 범위에서 저온일수록 펄스작용 시간비가 높을 때 질화층은 일종의 비화학량론적인 질화 스테인리스강으로 형성되었고 박피막을 이루며 균열이 많이 발생했다. 처리온도가 500°C보다 높을 때는 온도가 높아지거나 펄스작용 시간비가 50 s/100 s로 높아짐에 따라 질화층은 CrN 및 Fe<sub>4</sub>N 위주로 구성되어 주상정 조직을 이루며 균일하게 성장하며 무균열층이 된다. 500°C에서는 저온 조직 및 상과 고온 조직 및 상이 혼합된 질화층이 형성되며 취성이 대단히 크다.

**Abstract** - Austenitic stainless steel type 304L has been nitrided under the low pressure of high nitrogen environment for 5 hours by the square-wave-pulsed-d.c. plasma as a function of temperature 400~600°C and of pulsation. At the temperature range lower than 500°C and at the relatively high ratio of pulse duration to pulse period, nonstoichiometric stainless steel nitride has been developed in the form of a thin layer which has many cracks. At the temperature range higher than 500°C, with the increasing temperature or with the increasing ratio of the pulse duration to pulse period up to 50 s/100 s, the nitrided layer was composed mainly of CrN and Fe<sub>4</sub>N phases and became thick, uniform, columnar and nearly crack-free. The nitrided layer at 500°C was mixed with the low-temperature layer and the high-temperature layer and was very brittle.

## 1. 서 론

플라즈마 또는 이온질화처리[1]는 질소성분의 기체를 피처리체 위에서 플라즈마 활성화시켜 피처리체 표면에 열화학 확산작용(간단히 플라즈마 확산처리)을 발생시키는 표면개질의 일종이다. 사용되는 플라즈마는 비평형 플라즈마[2]로서 글로우 방전을 이용하며, 고온의 전자가 중성의 질소분자의 일부를 원자화, 이온화 및 활성화시켜 반응성이 높은 상태로 만들어주며 피처리체의

표면도 가열 및 스파터링 시킨다. 글로우 방전 중에서도 아-크 방전 직전의 높은 전압과 전류의 직선 비례 관계가 있는 비정규 글로우 방전을 이용한다[3]. 피처리체가 도체인 경우 피처리체에 직류 음극을 가하여 피처리체 표면형상을 따라 플라즈마 층을 집중시켜 표면 플라즈마화하여 플라즈마와 표면간의 상호작용에 의해 표면이 질화처리된다. 안정된 비정규 글로우 방전을 유지하기 위해서는 아-크 방전억압이 필요하며 1970년대 이후 다 이리스트 제어회로 차단기의 개발에 따라 상기와 같은

플라즈마 질화처리를 비롯한 플라즈마 확산처리와 플라즈마 화학 및 물리 증착처리도 산업화되었다[4].

플라즈마 질화처리는 플라즈마를 구성할 기체의 조성, 압력, 인가전압, 온도 및 처리시간변수를 조정해야 한다. 철강부품의 경우[1, 3~5] 질소 및 수소의 혼합기체(메탄기체가 미량첨가되기도 함), 압력 100~1000Pa, 직류전압 300~1000V, 온도 350~600°C, 10시간 내외 또는 수십 시간 처리한다. 그러나 온도조절은 플라즈마 발생 인가전압 또는 공급 기체 압력의 조절에 의해 시도되었다. 이런 플라즈마의 주가열 효과를 배제하고 반응 활성화원으로 사용하기 위해 보조 가열(및 냉각) 장치(가열경우 hot wall) 및 제어장치를 설치하여 처리로 내의 균일한 온도 분포를 달성하게 되었고, 플라즈마 파위는 인가 전압을 사각형 펄스화시킴으로써 펄스조절을 플라즈마 질화처리의 독립변수로 이용할 수 있게 되어 처리반응을 조절할 수 있게 되었다[4, 6]. 이런 펄스 직류 플라즈마는 기타 확산처리와 증착처리에도 이용되게 되었다[7]. 특히 플라즈마 질화처리의 경우 활성화된 성분들의 수명은 약 10 msec 범위로서 [1, 8~10] 방전후(post discharge)에도 수명시간 동안 질화처리가 이루어지며[1, 4], 이 수명이 펄스주기의 상한치로 정해진다. 또한 이런 펄스의 주기는 아크 방전 발생 필요시간(약 100 msec 범위)보다 짧으므로 아크 방전 발생 가능성을 더욱 줄일 수 있으며[11] 처리체의 기하학적 깊숙한 곳에도 플라즈마 침투를 가능케 하는 장점이 있다[12, 13]고 보고되고 있지만 논의의 대상이 되고 있다[14]. 그러나 이런 펄스 직류 플라즈마 질화처리의 장점에도 불구하고 펄스 전원은 연구나 산업분야에 아직 활발히 사용되지 않고 있는 상황이다. 본질적으로는 펄스 직류 주기당 펄스 작용시간을 변화시킴으로써 플라즈마 물질전달에 의한 활성화 성분의 규명 및 역할과 표면에서의 스파터링 효과와 반응성을 연구하는 반응변수로 이용할 수 있다.

스테인리스강 중에서도 오스테나이트계 스테인리스강(austenitic stainless steel: ASS)으로 제조된 부품은 내식성 및 내열성이 우수하여 각 중 밸브, 샤프트 및 부싱으로 사용될 수 있지만 표면이 연하고 마찰계수가 커서 내마모성은 대단히 약하다. 이런 단점을 개선하기 위해 일반적으로 암모니아 기체를 이용하여 부품을 기체 질화 처리후 사용한다. 플라즈마 질화처리는 기체 또는 염욕질화대비 저온처리가 가능하고, ASS 부동태 피막을 스파터링에 의해 쉽게 제거 가능하고, 처리시간 단축이

가능하고, 무공해 및 효율적 공정이어서 기존 질화처리에서 플라즈마 질화처리로 대체하기 위해 상당히 연구되어 왔다[15~17]. 그 결과 기체질화에서 보다 우수하게 ASS 표면에 철질화물(Fe<sub>3</sub>N) 및 크롬질화물(CrN)로 구성된 질화층이 형성되었다. 특히 570°C에서 형성된 질화층이 가장 경하고 (1200 HV 0.3), 마찰계수도 감소하여 내마모성이 우수하다고 보고되고 있다. 그러나 이런 질화물층은 중성 수용액에서는 소재와 유사한 높은 내식성을 나타내나, 산성염화물 용액에서는 소재보다 내식성 특히 내공식성이 대단히 감소하며 이는 질화층 내 및 질화층 아래소재 ASS 합금성분중 Cr이 CrN으로 질화되어 Cr함량이 ASS 내식확보를 위한 최소치인 11% 이하로 내려가기 때문으로 설명된다[8]. 내마모성을 높은 수준으로 유지하면서 내식성도 소재와 동등수준 이상으로 확보할 수 있는 ASS 플라즈마 질화처리 변수조절 연구가 진행되어 기체 질화처리에서는 도저히 달성될 수 없는 저온(400~500°C)플라즈마 질화처리에서 두 성질을 겸비한 질화층이 발견되어 관심을 모았다[19, 20]. 이런 질화층은 1% 이상의 질소를 포함한 수소와의 혼합기체 667Pa 저진공도에 300~650 V의 완전직류전압으로 ASS 표면을 음극화하여 400~500°C 범위(특히 저온부쪽)에서 2시간 이상 플라즈마 질화처리할 때 수 μm 두께로 생성된다고 보고되고 있다[19, 20].

이런 질화층을 X선 회절분석 결과 소재인 ASS나 철질화물 Fe<sub>3</sub>N과 동일한 면심입방격자 구조를 가지며, 회절각도는 일정한 값이 아니고 약간 넓은 범위에 걸쳐 있고 질화처리 조건이나 질화층 위치에 따라 약간씩 변하며 평균적으로 ASS의 회절각보다 작고 Fe<sub>3</sub>N의 회절각에 가깝다고 보고되고 있다. 질소 분율이 높은 분위기에서 형성된 질화층 또는 표면층 최외각부에 형성된 질화층의 회절각은 Fe<sub>3</sub>N의 회절각보다 작거나 비슷하고, 표면층 내부 질화층의 회절각은 Fe<sub>3</sub>N과 ASS의 회절각의 중간값을 가진다. 또한 이런 질화층은 Fe<sub>3</sub>N과 같이 상온에서 강자성을 띄며, 높은 경도(약 1000 HV 0.01)와 강산에서도 부식되지 않는 높은 내식성을 나타낸다고 알려져 있다. 이런 유용한 질화층을 "S-phase"[19, 20] 또는 "expanded austenite"[21~24]로 명명되었으며, 플라즈마 질화처리 외에 ASS 소재표면을 350~450°C 온도에서 질소 이온 주입법에 의해서도 형성되었고[21~23], 또한 상온 질소이온 주입후 400°C로 가열해서도 형성되었으며[24], magnetron sputtering에 의해서도 형성시킬 수 있고[25], 마르텐사이트 스테인리스 강의 플라즈마 질화처

리층에서도 발견된다고 보고되고 있다[26].

그러나 아직까지 오스테나이트 스테인리스 강의 플라즈마 질화처리시 생성되는 이런 "S-phase"를 포함한 질화층의 정확한 조직분석과 플라즈마 파워에 따른 질화층 조직의 변화과정은 잘 밝혀지지 않았다. 특히 펄스 직류 플라즈마를 이용한 펄스변수에 따른 상기 질화층의 조사연구는 거의 실행된 바 없다. 본 연구에서는 304L ASS를 고질소 저압 분위기에서 400~600°C 온도 범위에서 펄스 직류 플라즈마 질화시키면서 온도와 펄스 변화에 따른 질화층 조직 및 성분을 분석하여 질화반응을 더 잘 이해하고 개선 및 응용 방향을 설정하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 재료 및 플라즈마 질화처리

본 실험에 사용한 ASS 시편 재료는 AISI type 304L stainless steel (SS)로서 선정사유, 화학조성(간략히 주요 성분 중량기준으로 18%Cr, 10%Ni, 70%Fe). 용체화처리, 크기 및 거울면 연마에 관해서는 이전의 실험[27]과 동일한 조건이었다.

플라즈마 질화처리 조건도 이전의 실험조건[27]과 동일하나 실험 온도범위를 넓혔다. 즉 처리로를 충분히 진공 배기후(진공능 0.01Pa) 비활성 환원 분위기(80%Ar+20%H<sub>2</sub>) 600Pa 및 총기 체공속도 10 l/h 하에서 시편을 음극으로 sputter cleaning시키면서 필요시(500°C 이상) 보조열원으로 가열하면서 실험하고자하는 온도로 승온시켰다. 승온과정에서 시편 음극의 전압을 증가시켜가며 최종 420 V로 고정하고 플라즈마 펄스 작용시간비(PD/PP=pulse duration μs/pulse period μs : 간단히 펄스 시간비)는 실험하고자 하는 시간비로 처음부터 고정하였고 승온 마지막 과정에서 아르곤은 전량 질소로 대체되었다. 승온과정은 30분 정도였다. 실험온도는 각각 400, 450, 500, 550 및 600°C였으며 펄스 시간비는 각각 PD=50 μs로 고정시키고 PP=2,000~100 μs를 변수로 선택하였다. 플라즈마 질화처리 시간은 5시간이었으며 처리된 시편은 진공 노냉되었다.

### 2.2 질화층 분석방법

이 전의 분석[19, 20, 27]과 같이 질화표면은 X선 회절(XRD) 분석후 단면으로 연마 및 부식하여 광학 현미경으로 질화층 조직을 관찰하였다. 특히 본 실험에서는

질화층의 구성물 분포와 성분의 변화를 조사하기 위해 질화층 단면에 대해 성분 중심의 back-scattering electron image (BEI-COMPO)와 질화 ASS 성분원소인 Fe, Cr, Ni 및 N의 electron probe microanalysis (EPMA) 선분석을 질화층 깊이방향으로 실시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 XRD 분석

본 실험의 304L ASS의 플라즈마 질화처리 온도와 플라즈마 펄스 시간비에 따라 형성된 질화 처리층을 이전의 분석과 동일하게 XRD분석 및 판정하여[27] 검출된 상의 회절강도 즉 구성상의 다소 판정결과를 정리하면 Table 1과 같다.

즉 400 및 450°C에서 플라즈마 파워가 증가할수록 "S-phase"가 주요 상으로 형성되며 또한 플라즈마 파워와 온도가 증가할수록 질소와 친화력이 큰 크롬 그 다음 철의 저 질소분율의 질화물 순으로 부수적으로 생성된다. 이런 질화물 외에 소재 ASS가 항상 검출되며 이 경우 일반 XRD의 X-ray 침투깊이를 25 μm 정도로 가정하면 질화물 두께는 그 이하이거나 또는 질화층 내에 질화물과 ASS가 섞여 있을 수 있다.

500°C에서는 플라즈마 펄스 시간비가 낮을 때는 질소와 친화력이 큰 크롬질화물 특히 저 질소분율의 질화물(Cr<sub>2</sub>N)이 생성되다가 펄스 시간비가 증가함에 따라 "S-phase"와 저 질소분율의 철질화물(Fe<sub>4</sub>N)이 생성되며 크롬 질화물은 고질소 분율의 질화물(CrN)로 대체되어 생성된다. 또한 펄스 시간비가 증가함에 따라 XRD분석 결과에 소재 ASS가 나타나지 않는 점으로 보아 질화층 두께가 25 μm이상으로 성장하여 질화층의 표층 부위쪽만 XRD분석됨을 유추할 수 있다. 550 및 600°C에서는 "S-phase"는 나타나지 않고, 플라즈마 펄스 시간비가 증가할수록 또한 온도가 증가할수록 크롬 질화물 외에 철 질화물이 증가하며 니켈 질화물도 약간 검출된다. 또한 이런 질화물들도 저질소 분율에서 고질소 분율로 생성되며, 소재 ASS도 점점 검출되지 않아 전체 질화층의 두께는 증가함을 유추할 수 있다. 특히 600°C 결과를 살펴보면 펄스 시간비가 가장 적을 때(PD/PP=50 μs/2,000 μs)는 질화물 두께가 얇아서 소재 ASS의 XRD peak와 질화물의 주요 성분인 고질소 분율인 CrN의 XRD peak이 강하게 검출되었다. 펄스 시간비가 약간 높아질 때(PD/PP=50 μs/500 μs)는 질소 반응성이 높아져 질

**Table 1.** XRD-identified surface phases of the pulsed-d.c.-plasma-nitrided ASS\* 304L as a function of pulsation and temperature

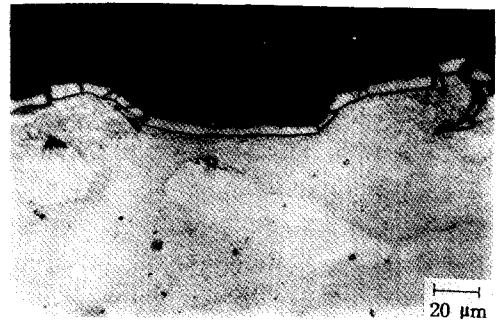
temp.(°C)	400	450	500	550	600
pulse**(PD/PP)					
50/2,000		strong: ASS	strong: ASS		strong: CrN, ASS weak: Cr <sub>2</sub> N, Fe <sub>2</sub> N, Ni <sub>3</sub> N
50/1,000	strong: ASS	strong: ASS	strong: Cr <sub>2</sub> N weak: ASS	strong: Cr <sub>2</sub> N CrN, ASS	
50/500	strong: ASS	strong: Cr <sub>2</sub> N weak: ASS	strong: Cr <sub>2</sub> N weak: ASS	strong: CrN, Cr <sub>2</sub> N, Fe <sub>2</sub> N weak: ASS	strong: Cr <sub>2</sub> N weak: Fe <sub>2</sub> N, CrN, Ni <sub>3</sub> N
50/3300			strong: "S", Fe <sub>2</sub> N, CrN weak: ASS		
50/20	strong: "S" weak: ASS	strong: "S" weak: Cr <sub>2</sub> N, Fe <sub>2</sub> N, ASS	strong: Fe <sub>2</sub> N, CrN, "S"		
50/100			strong: Fe <sub>2</sub> N CrN, "S"	strong: Fe <sub>2</sub> N, CrN weak: Cr <sub>2</sub> N	strong: Fe <sub>2</sub> N weak: CrN, Cr <sub>2</sub> N, Fe <sub>2</sub> N, Fe <sub>2</sub> N, Ni <sub>3</sub> N

\*ASS = austenitic stainless steel  
\*\*PD/PP = pulse duration (μs)/pulse period (μs)

화층 두께가 증가하여 소재는 검출되지 않고 주요 질화물로 오히려 저질소 분율의 Cr<sub>2</sub>N이 검출된다. 이는 질화층 특히 표면부의 CrN 외에 질화층 내에 많이 형성된 Cr<sub>2</sub>N이 X-ray 침투 깊이 내에 많이 검출되어 주요 상을 이룬 것으로 해석된다. 펄스 시간비가 가장 높을 때(PD/PP = 50 μs/100 μs)에는 질화물 두께는 아주 두꺼워질 것이고 결과적으로 소재 ASS의 구성성분이 모두 질화물을 구성한 것으로 해석된다.

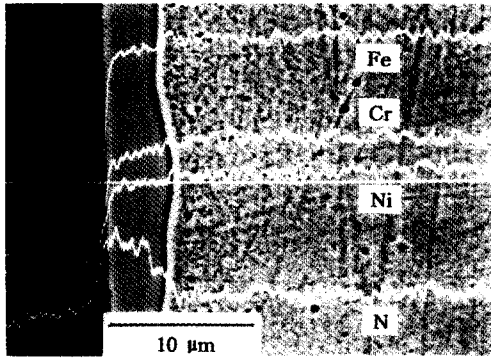
**3.2 미세조직 및 성분 분석**

Fig. 1 및 Fig. 2는 시편온도 400°C에서 펄스 시간비 PD/PP = 50 μs/200 μs의 직류 420 V의 질소 플라즈마에 의해 생성된 질화층 단면의 광학현미경 조직사진과 BEI-COMPO/EPMA 분석사진이다. 본 질화층은 Table 1에서 검출된 "S-phase" 질화물로 구성되어 있지만 Fig. 1에 나타나는 바와같이 미세조직에서는 본래 거울면으로 연마된 소재표면이 질화 플라즈마에 의해 스퍼터링되어 많이 파여지고 거칠어지면서 두께 5 μm 내외의 질화물 피막을 이룬다. 그러나 본 실험조건 하에서 어떤 부위는 피막



**Fig. 1.** A photomicrograph of a cross section of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed (PD/PP = 50 μs/200 μs) d.c. 420 V at 400°C for 5 hours. HCl + H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution etching.

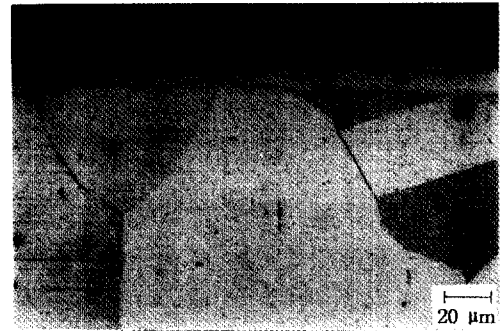
이 형성되지도 않았고 또한 피막에 균열이 생겨 연속성을 이루지 못 하기도 하고 소재 내부로 패임이 생겼을 때 그 틈새 속에도 피막이 형성되어 있다. 이런 "S-phase" 피막물은 그 자체로는 내식성이 대단히 높다고 보고되고 있지만[19, 20], 연속성을 이룰 수 없어 소재 ASS에 틈새



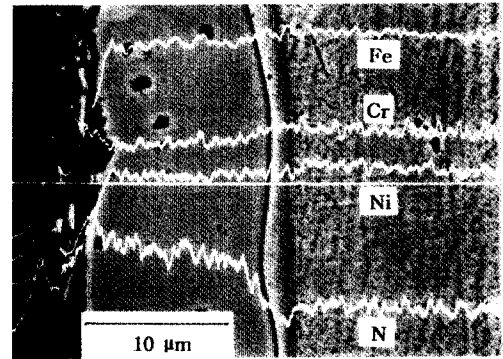
**Fig. 2.** A micrograph of BEI-COMPO and EPMA of a cross section of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed (PD/PP = 50 μs/200 μs) d.c. 420 V at 400°C for 5 hours. HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution etching. EPMA: Fe K<sub>α</sub> 10 keps, Cr K<sub>α</sub> 3 keps, Ni K<sub>α</sub> 3 keps and N K<sub>α</sub> 1 keps.

부식을 일으킬 수 있고 또한 내마모성이 균일하지 못 계되므로 무균열의 균일한 피막 형성을 위한 플라즈마 질화처리 기술의 개발(일예로 플라즈마 유지변수 조정)이 산업적 응용을 위해서는 필수적이다. 본 질화층 단면의 BEI-COMPO조직은 피막과 그 아래 1 μm 정도의 띠층과 그 아래 소재를 나타낸다. EPMA에 의하면 "S-phase"인 피막은 Fe, Cr 및 Ni를 함유하지만 소재 속의 본래 량보다 조금 적다. 한편 피막 내 질소량은 피막의 표면부위에서는 많고 소재와의 계면 쪽으로 갈수록 감소한다. 이런 결과로부터 피막 구조는 Fe<sub>4</sub>N과 유사한 "S-phase"를 가지되[19] (Fe, Cr, Ni)<sub>x</sub>N<sub>1-x</sub>로서 소재쪽으로 갈수록 x값이 증가하여 피막이 끝날 때는 x값이 충분히 증가하여 질화물이 되지 못하고 질소 확산층이 될 것으로 해석된다.

Fig. 3 및 Fig. 4는 시편온도 450°C에서 펄스 시간비 PD/PP = 50 μs/200 μs의 질화 플라즈마에 의해 생성된 질화층 단면의 광학현미경 조직사진과 BEI-COMPO/EPMA 분석사진이다. 본질화층은 Table 1에 나타난 바와 같이 "S-phase"를 주 성분으로 하여 Cr<sub>2</sub>N 및 Fe<sub>4</sub>N으로 구성되어 있지만 Fig. 3에 보인 바와 같이 본 피막에는 동공이 많으며 소재 결정립계의 연장선을 따라 피막 내에 균열이 있으며 피막 자체에도 균열이 발생되어 있어 현상태로는 산업적으로 유용한 치밀하고 균일한 피막을 이루지 못하고 있다. BEI-COMPO에서 나타난 바와 같이 본 질화물 피막은 두께 10 m 내외로서 피막내 Fe, Cr 및 Ni의 깊이 방향 함량은 소재보다 약간 낮고



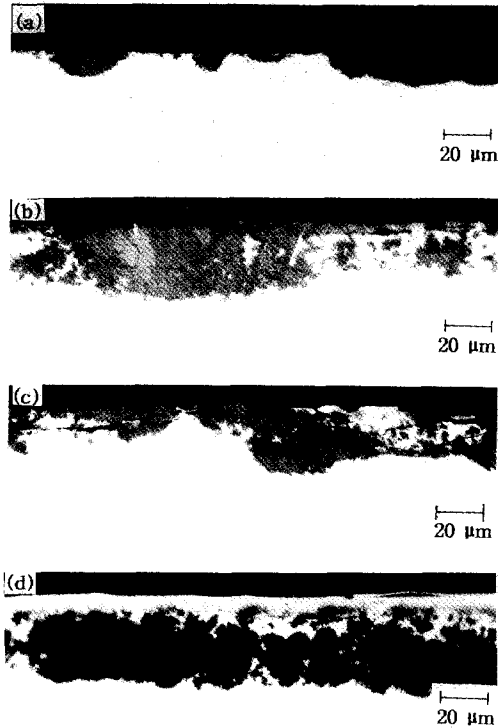
**Fig. 3.** A photomicrograph of a cross section of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed (PD/PP = 50 μs/200 μs) d.c. 420 V at 450°C for 5 hours. HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution etching.



**Fig. 4.** A micrograph of BEI-COMPO and EPMA of a cross section of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed (PD/PP = 50 μs/200 μs) d.c. 420 V at 450°C for 5 hours. HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution etching. EPMA: Fe K<sub>α</sub> 10 keps, Cr K<sub>α</sub> 3 keps, Ni K<sub>α</sub> 3 keps and N K<sub>α</sub> 1 keps.

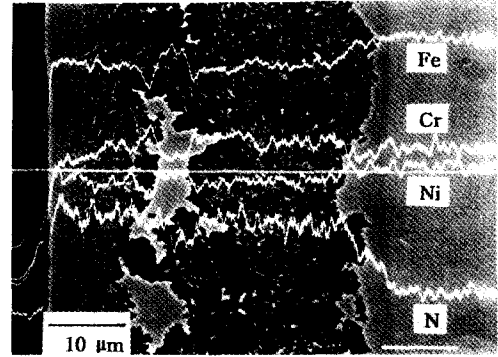
비교적 균일하지만 질소는 피막 깊이에 따라 감소한다. BEI-COMPO에서도 피막물 내에 각 질화물의 구분은 안 되지만 EPMA 선분석 결과는 표면부에 Cr량이 조금 많고 Fe량이 조금 적으므로 표면부에 Cr<sub>2</sub>N이 생겨 있다고 판단된다. 이는 표면부에 본 논문 후미에 언급할 반응형 질소 플라즈마 성분이 많아 Cr성분과 질화물을 쉽게 형성한다고 볼 수 있다. 시편온도 450°C나 400°C에서 펄스 시간비를 더 증가시키면 이미 고정시킨 플라즈마 전압이나 기체압력을 감소시키지 않는 한 시편온도가 증가하므로 펄스 시간비를 더 증가시키지 않았다.

Fig. 5는 시편온도 500°C에서 펄스 시간비의 증가에 따라 생성된 질화층의 광학현미경 조직사진을 나타낸다. 플라즈마 파워가 약할 때(PD/PP = 50 μs/500 μs)는



**Fig. 5.** Photomicrographs of cross sections of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed [PD/PP = 50/500 (a), 50/330 (b), 50/200 (c) and 50  $\mu$ s/100  $\mu$ s (d), respectively] d.c. 420 V at 500°C for 5 hours. Nital etching.

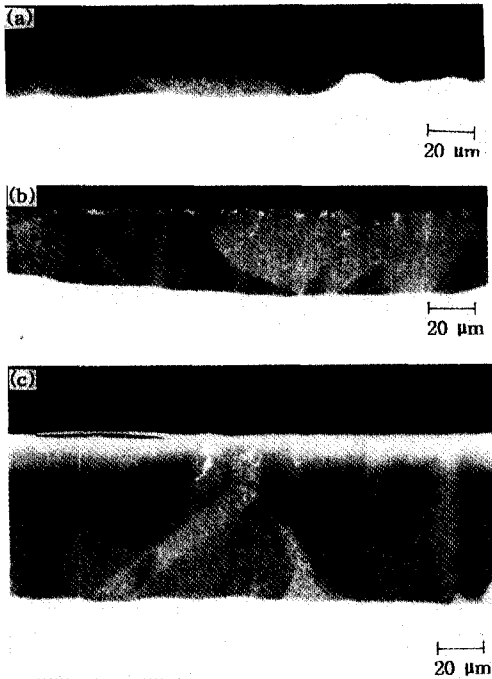
Cr<sub>2</sub>N 질화층이 형성되나 두께가 대단히 불균일하게 형성된다. 플라즈마 파워가 약간 증가할 때(PD/PP = 50  $\mu$ s/330  $\mu$ s)는 "S-phase"와 Fe<sub>4</sub>N 및 CrN 주성분의 질화층이 형성되지만 질화층 전체가 취성이 커서 조직시험 시편준비시 쉽게 깨어지고 박리가 발생한다. 플라즈마 파워가 더 증가할 때(PD/PP = 50  $\mu$ s/200  $\mu$ s) 형성된 질화물은 "S-phase"가 상대적으로 줄어들고 Fe<sub>4</sub>N 및 CrN이 많아진다. 박리도 약간 줄어들고 두께도 비교적 균일해 지지만 질화층은 여전히 취성을 나타낸다. 플라즈마 파워가 더욱 증가할 때(PD/PP = 50  $\mu$ s/100  $\mu$ s) 질화층은 여전히 Fe<sub>4</sub>N 및 CrN 위주로 "S-phase"가 포함된 질화물로 구성된다. 본 질화층은 약 10  $\mu$ m의 표면층과 약 30  $\mu$ m의 내부층으로 이루어 지며 두 층간의 박리도 없고 각 층은 펄스 시간비가 작을 때 비해 균일해 진다. 가끔 질화층 표면에서 일부의 박막박리가 발생하기도 한다. 본 질화층의 BEI-COMPO 및 EPMA 분석결과가 Fig. 6에 나타나 있다. 표면층은 nital에 의



**Fig. 6.** A micrograph of BEI-COMPO and EPMA of a cross section of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed (PD/PP = 50  $\mu$ s/100  $\mu$ s) d.c. 420 V at 500°C for 5 hours. Nital etching. EPMA: Fe K $\alpha$  10 kcps, Cr K $\alpha$  3 kcps, Ni K $\alpha$  3 kcps and N K $\alpha$  1 kcps.

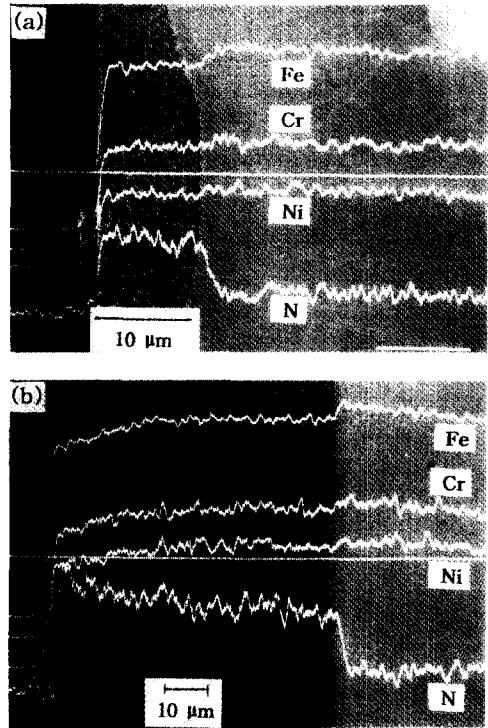
해 에칭되지 않아 조밀한데(compact) 반해 내부층은 에칭이 되어 기공성이 있게(porous) 나타난다. 광학현미경 조직사진에서는 분간하기 어려운 표면층과 내부층 사이에 또한 내부층과 소재 사이에 에칭되지 않는 조밀한 부위가 나타난다. 표면층은 충분히 질화되어 전체가 질화물(Fe<sub>4</sub>N, CrN 및 "S-phase")로 되며 저합금강의 강질화시 나타나는 회백색의 Fe<sub>4</sub>N층과 유사하게 나타난다. 내부층은 아직 질소가 충분히 확산해 오지않아 전체가 질화물이 되지 못하고 먼저 질소와 친화력이 큰 Cr성분은 대부분 질화될 것이고 Fe성분은 일부 질화되고 나머지는 Ni성분과 함께 금속상태로 남을 것이다. 특히 Ni성분량이 충분하지 못한 부위는 Fe성분이 많아져 nital에 쉽게 에칭되어 기공성이 있는 조직을 만들 것이다. 그러나 Ni량이 농축된 부위는 고 Ni강이 되어 nital에 에칭되지 않고 금속상태로 남아 있을 것이다. 이런 금속조직이 Fig. 6의 표면층과 내부층 경계에 섬모양으로 남아 있으며 EPMA결과 성분도 확실히 Fe와 Ni량이 많고 Cr과 N량이 현저히 적다. 또한 내부층과 소재 사이의 계면층에서는 Fe와 Ni성분량이 많고 Cr성분량이 적으며 계면층 깊이에 따라 N량은 현저히 감소하고 있다. 본 계면층(비록 광학현미경 미세조직이나 SEM조직에서도 관찰되지 않지만)도 질화층이므로 내부층으로 볼 수 있으며 전체 내부층 두께는 약 37  $\mu$ m로 두껍게 형성되어 있다.

Fig. 7 및 Fig. 8은 시편온도 550°C에서 펄스 시간비의 증가에 따라 생성된 질화층의 nital에 에칭된 단면의 광학현미경 조직사진과 BEI-COMPO/EPMA 분석사진을



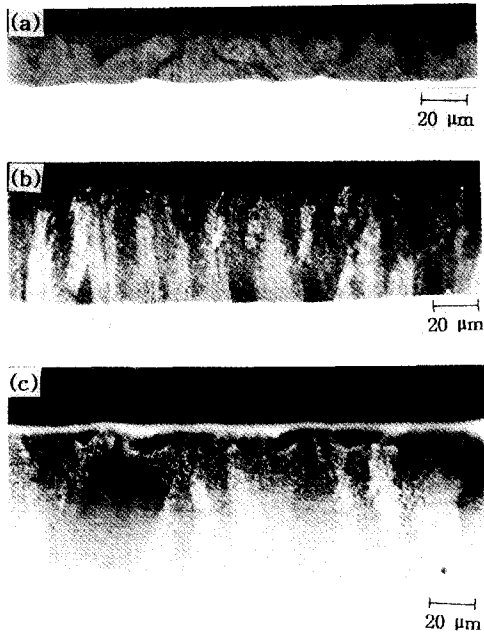
**Fig. 7.** Photomicrographs of cross sections of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed [PD/PP = 50/1000 (a), 50/500 (b) and 50 μs/100 μs (c), respectively] d.c. 420 V at 550°C for 5 hours. Nital etching.

나타낸다. 플라즈마 파워가 약할 때(PD/PP = 50 μs/1,000 μs)는 반응성 활성 질소 성분량이 충분하지 못하여 일부 표면은 질화가 되지 않았거나 되더라도 얇게(2~3 μm) 되었는데 대부분의 표면은 10 μm 내외의 질화물이 형성되었다. 이런 질화층은 Table 1의 XRD 분석결과 주로 Cr<sub>2</sub>N과 CrN으로 구성되어 있다. BEI-COMPO 조사결과 상당히 치밀한 조직을 나타내며 EPMA 분석결과 질화층에는 소재대비 Fe 및 Ni량이 약간 적고 N성분의 양은 질화층 전체에 걸쳐 많고 깊이에 따라 변화량이 비교적 적다. 즉 질화물이 비교적 균일하게 분포되어 있다. 펄스 시간비가 증가하여 PD/PP = 50 μs/500 μs일 때는 Fig. 7(b)에서 보는 바와 같이 질화가 상당히 진행되어 질화층 두께는 30 μm내외로서 질화되기 전 본래 소재의 결정립 잔영을 나타내면서 질화층은 약간의 주상정 형상의 성장을 나타낸다. 질화층 표면부 가까운 백색의 섬모양의 조직 및 내부의 미세한 백색 섬모양 조직은 Fig. 5(d)와 같이 질화가 불충분한 부위를 나타낸다. 전체 질화층은 크롬질화물들 외에 철질화물도



**Fig. 8.** Micrographs of BEI-COMPO and EPMA of cross sections of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed [PD/PP = 50/1000 (a) and 50 μs/100 μs (b), respectively] d.c. 420 V at 550°C for 5 hours. Nital etching. EPMA: Fe K<sub>α</sub>, 10 keps, Cr K<sub>α</sub>, 3 keps, Ni K<sub>α</sub>, 3 keps and N K<sub>α</sub>, 1 keps.

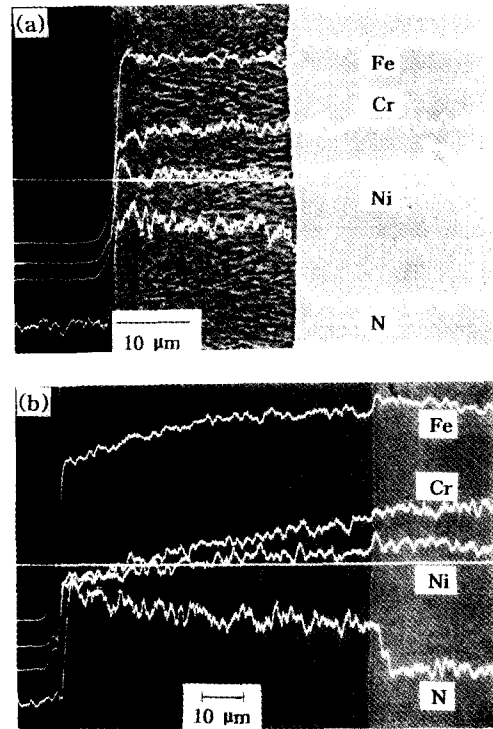
형성된다. 펄스 시간비가 아주 증가하여(PD/PP=50 μs/100 μs) 질소 플라즈마 파워가 아주 높아졌을 때는 질화가 많이 진행되어 Fig. 7(c)에서와 같이 질화층 두께는 65 μm 내외로 성장하며 약간의 주상정 형상의 성장을 나타낸다. 그러나 질화층 내면부는 질화되기 전 본래 소재의 결정립 잔영을 나타낸 반면 표면부(10 μm 이내)는 잔영이 없고 회백색의 Fe<sub>4</sub>N 위주로 CrN이 가미된 층을 나타낸다. 에칭후 표면에 약간의 박막박리가 발생하는데 이는 Fig. 5(d)와 유사하게 표면부의 강력한 질화에 의해 표면층의 부피팽창에 의해 발생한 박리로 생각된다. Fig. 8(b)와 같이 본 질화처리 BEI-COMPO 조사결과 표피층 5 μm이내 부위는 층중양 부위와 성분이 달라 contrast가 다르게 나타나며 EPMA 분석결과 이 표피층에는 N 및 Fe 성분이 많고 Cr 및 Ni 성분이 주위보다 적으므로 Fe<sub>4</sub>N이 표피층의 주성분을 이룬다. 내부층 깊이에 따른 N 감소량은 대단히 완만하여 질화물 분포가 대



**Fig. 9.** Photomicrographs of cross sections of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed [PD/PP = 50/2000 (a), 50/500 (b) and 50  $\mu$ s/100  $\mu$ s (c), respectively] d.c. 420 V at 600°C for 5 hours. Nital etching.

단히 균일함을 나타낸다.

Fig. 9 및 Fig. 10은 시편온도 600°C에서 펄스 시간비의 증가에 따라 생성된 질화층의 nital에 에칭된 단면의 광학현미경 조직사진과 BEI-COMPO/EPMA 분석사진을 나타낸다. 펄스 시간비가 대단히 낮아(PD/PP = 50  $\mu$ s/2,000  $\mu$ s) 플라즈마 파워가 대단히 약하고 질소분압도 480 Pa로 대단히 낮지만 플라즈마 질화는 활발히 진행되어 Fig. 9(a)에서 보는바와 같이 25  $\mu$ m 정도의 질화층이 형성되며 본 질화층은 미세한 주상정 형태로 성장했으며 Table 1에서와 같이 CrN과 ASS 주성분에 소량의 Cr<sub>2</sub>N, Fe<sub>4</sub>N 및 Ni<sub>3</sub>N의 질화물로 구성되어 있다. 본 질화층을 자세히 조사해 보면 Fig. 10(a)에서와 같이 3  $\mu$ m 정도의 표면층이 있으며 이 표면층과 내부 질화층의 경계에는 Cr과 Ni성분이 적고 N성분이 많고 Fe성분이 있어 Fe<sub>4</sub>N로 이루어져 있다고 판단된다. 펄스 시간비가 PD/PP = 50  $\mu$ s/500  $\mu$ s으로 증가되었을 때는 Fig. 9(b)에서 보는 바와 같이 두께 55  $\mu$ m의 대단히 잘 발달된 주상정 구조의 질화물이 형성되었으며 Table 1의 XRD결과에 의하면 본 질화물의 표면부는



**Fig. 10.** Micrographs of BEI-COMPO and EPMA of cross sections of the plasma nitrided surface of ASS 304L by the pulsed [PD/PP = 50/2000 (a) and 50  $\mu$ s/100  $\mu$ s(b), respectively] d.c. 420 V at 600°C for 5 hours. Nital etching. EPMA: Fe K $\alpha$ , 10 keps, Cr K $\alpha$ , 3 keps, Ni K $\alpha$ , 3 keps and N K $\alpha$ , 1 keps.

Cr<sub>2</sub>N 주성분과 약간의 Fe<sub>4</sub>N, CrN 및 Ni<sub>3</sub>N으로 구성되어 있다. 펄스 시간비가 더욱 증가하여 PD/PP = 50  $\mu$ s/100  $\mu$ s로 되었을 때는 Fig. 9(c)와 같이 두께 75  $\mu$ m의 잘 발달된 주상정 구조의 질화물이 형성되었으며 약간의 본래 소재 결정립 잔영이 나타나며, 본 질화물의 표면부는 Table 1의 XRD 분석결과 주성분은 Fe<sub>4</sub>N이며 그 외 약간의 CrN, Cr<sub>2</sub>N, Fe<sub>3</sub>N, Fe<sub>2</sub>N 및 Ni<sub>3</sub>N으로 구성되어 있다. 특히 본 질화층 표피부 약 5  $\mu$ m 두께층은 회백색으로 550°C의 동일조건에서 형성된 표피부의 광학현미경 조직 및 XRD 분석결과와 비슷하다. 또한 Fig. 10(b)에서도 본 부위는 질화층의 중앙부와 성분 차이에 의해 contrast도 다르게 나타난다. 특히 BEI-COMPO 조직에서 질화층 내에 미세한 동공들이 생성되어 있다. 유사한 동공들이 탄소강[29] 또는 합금강[8]의 플라즈마 질화 및 질탄화 처리시 플라즈마 파워가 높을 때 많이 발생하며, 발생기구는 많이 확산하는 질



소원자들의 결합에 의한 분자화 및 연결화에 의해 발생한다고 잘 알려져 있다[8, 29]. 본 실험의 미세한 동공들도 이와같은 질소동공으로 생각된다. 이런 동공들은 본 실험에서와 같이 질소 플라즈마 파워를 낮추어 즉 펄스 시간비를 낮추어 확산질소의량을 감소시켜 방지할 수 있을 것이다.

이상과 같은 펄스 직류 플라즈마 질화는 기체질화와 근본적으로 반응매체가 달라 기체반응 열역학이나 속도론으로 설명될 수 없다. 그러나 이런 플라즈마를 실제적으로 본 실험과 유사한 질화처리 조건에서 플라즈마 진단 즉 플라즈마 성분분석(optical emission spectroscopy : OES)에 의하면 펄스 시간비가 증가할수록 활성화 질소분자 이온  $\text{Na}_2^{+}$  성분과 활성화 질소분자  $\text{N}_2^+$  성분이 증가한다고 알려져 있다. 특히  $\text{N}_2^{+}$  농도가 가장 많이 증가하며, 그에 따라 질화반응 속도도 증가한다고 보고되고 있다[7, 8, 10]. 아직 세부적인 플라즈마 물질전달 및 반응단계는 밝혀지지 않은 상태이지만 이런 플라즈마 활성화 질소 성분의 증가가 반응성 질소의 표면활동도를 높혀서 질화반응성이 증가하고, 동시에 내부 활동도와의 구배가 커져 결국 질소의 확산 속도가 증가하면서 질화물이 생성되어 질화층 성장속도도 일단 간단히 증가한다고 해석할 수 있다. 온도증가는 질화반응물의 열적인 활성화 및 확산이동 활성화를 가속화시켜 준다.

#### 4. 결 론

(1) 오스테나이트 스테인리스강 304L을 비교적 열적으로 크게 활성화되지 않는 500°C 미만의 저온에서 펄스 직류 플라즈마 질화시킬 때 펄스 작용시간비가 크게 증가할 때 "S-phase" 중심의 박막 질화층이 형성되며 이는 비화학량론적인  $(\text{Fe, Cr, Ni})_x\text{N}_{1-x}$  조성의 성분비를 가진다. 본 질화층은 불균일하고 균열이 발생되므로 산업적 활용을 위해 안정된 피막형성을 위한 플라즈마 조절이 필요하다.

(2) 500°C보다 높은 온도에서의 처리에서는 온도가 증가하거나 펄스시간비가 증가할수록 질화층은 CrN 및 Fe<sub>4</sub>N 위주로 후막으로 형성되며 주상정조직으로 성장한다.

(3) 500°C 부근에서 형성된 질화층은 저온때 형성된 조직과 고온때 형성된 조직이 혼합되어 나타나며 취성이 대단히 커서 잘 부서진다.

(4) 펄스 시간비가 증가된 플라즈마 파워가 높을 때 형성된 질화층 내에 특히 표면부층에 질소 동공이 형성될 수 있다.

#### 참고문헌

1. H. Michel, T.Czerwicz, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Ricard, *Surf. Coat. Technol.* **72**, 103 (1995).
2. B. Eliasson and U. Kogelschatz, *IEEE Trans. on Plasma Sci.* **19**, 1063 (1991).
3. T. Spalvins, Proc. ASM's 2nd Int. Conf. on *Ion Nitriding/Carburizing*, 1 (Cincinnati, OH, USA, 1989).
4. K.-T. Rie, Proc. ASM's 2nd Int. Conf. on *Ion Nitriding/Carburizing*, 45 (Cincinnati, OH, USA, 1989).
5. Y. Sun and T. bell, *Mat. Sci. & Eng.* **A140**, 419 (1991).
6. R. Grun, Proc. ASM's 1st Int. Conf. on *Ion Nitriding*, 143 (Cleveland, OH, USA, 1986).
7. K.-T. Rie and J. Wohle, *Mat. Sci. & Eng.* **A139**, 37 (1991).
8. K.-T. Rie and F. Schnatbaum, *Mat. Sci. & Eng.* **A 140**, 448 (1991).
9. J. Bougdira, G. Henrion, M. Fabry, M. Remy and J. R. Cussenot, *Mat. Sci. Eng.* **A140**, 15 (1991).
10. R. Hugon, G. Henrion and M. Fabry, *Surf. Coat. Technol.* **59**, 82 (1991).
11. W. L. Kovacs, Proc. ASM's 2nd Int. Conf. on *Ion Nitriding/Carburizing*, 211 (Cincinnati, OH, USA, 1989).
12. S. C. Kwon, G. E. Lee and M. C. Yoo, Proc. ASM's 1st Int. Conf. on *Ion Nitriding*, 77 (Cleveland, OH, USA, 1986).
13. R. Grun and H. J. Gunther, *Mat. Sci. Eng.* **A140**, 435 (1991).
14. W. L. Kovac, Proc. ASM's 2nd Int. Conf. on *Ion Nitriding/Carburizing*, 211 (Cincinnati, OH, USA, 1989).
15. T. Spalvins, *J. Vac. Sci. Technol.* **A3(6)**, 2329 (1985).
16. A. M. Staines, *Heat Treat. Metals*, 85 (1990).
17. P. Kuppusami, A. L. E. Terrance, D. Sundararaman and V. S. Raghunathan, *Surf. Eng.* **9**, 137 (1993).
18. J. Flis, J. Mankowski and E. Rolinski, *Surf. Eng.* **5**, 151(1989).
19. K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, *Techn. Report of Kansai University, Japan*, **27**, 135 (1986).
20. P. A. Dearnley A. Namvar, G. G. A. Hibberd and T. bell, Proc. 1st Int. Conf. on *Plasma Surf. Eng.* 219 (1988).

21. M. E. Chabica, D. L. Williamson, R. Wei and P. J. Wilbur, *Surf. Coat. Technol.* **51**, 24 (1992).
22. M. Samandi, B. A. Shedden, D. I. Smith, G. A. Collins, R. Hutchings and J. Tendys, *Surf. Coat. Technol.* **59**, 261 (1993).
23. X. Li, M. Samandi, D. Dunne and R. Hutchings, *Surf. Coat. Technol.* **71**, 175 (1995).
24. F. Bodart, Th. Briglia, C. Quaeysaegens, J. D'Haen and L. M. Stals, *Surf. Coat. Technol.* **65**, 137 (1994).
25. A. Saker, Ch. Leroy, H. Michel and C. Frantz, *Mat. Sci. Eng.* **A140**, 702 (1991).
26. A. Leyland, P. R. Stevenson, A. Matthews and D. B. Lewis, *Surf. Coat. Technol.* **63**, 608 (1993).
27. 박정렬, 한국열처리공학회지 제 8권, 제 4호, 255 (1995).
28. I. Barin and O. Knacke, *Thermochemical Properties of Inorganic Substances-Supplement*, Berlin, Springer (1979).
29. T. Lampe, Ph. D. dissertation, Technical University of Brawnschweig, Germany (1985).