

Nimonic 80A의 PIII에 미치는 질소이온주입량의 영향

유용주* · 천희곤* · 김대일* · 차병철* · 구경완**

*울산대학교 첨단소재공학부

**호서대학교 국방과학기술학과

The Effects of the Incident Nitrogen Ion Dose on the Plasma Immersion Ion Implantation of Nimonic 80A

Y.Z. You*, H.G. Chun*, D.I. Kim*, B.C. Cha* and K.W. Koo**

*School of Materials Science and Engineering, University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

**Dept. of Defense Science & Technology, Hoseo University, Chungnam 330-713, Korea

Abstract Nitrogen ion implantation in Nimonic 80A using plasma immersion ion implantation (PIII) was investigated at a pulse voltage of -60 kV and ion dose of $3 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$, $6 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$, $12 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$. PIII is an effective technology to improve the surface hardness and wear resistance of materials. And also this technology is not limited by the shape and size of materials. PIII would be a promising technique in the future. Surface hardness and wear resistance of the N^+ ion implanted Nimonic 80A were increased with the increase in the incident ion dose. The surface hardness of the untreated Nimonic 80A is 420 Hv, the hardness of implanted Nimonic 80A is 1050 Hv at N^+ ion dose of $12 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$. The wear loss of the untreated is 82.5 mg, the wear loss of the implanted is 0.004g at N^+ ion dose of $12 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$. The Cr_2N is detected on the surface of the implanted Nimonic 80A by XRD analysis.

(Received December 15, 2005; accepted January 3, 2006)

Key word: PIII, Nimonic 80A, Surface hardness

1. 서 론

최근 산업이 발달함에 따라 기계부품 등에 사용되 는 각종 비철 재료는 높은 내마모성과 내식성 등이 요구되고 있으며, 이 요구를 충족시키기 위해 많은 연구가 진행되어 새로운 표면개질 방법들이 개발되고 있다. 새로이 개발되는 방법들 중에서 PIII(Plasma Immersion Ion Implantation)는 재료의 표면에 이온을 주입함으로써 표면의 화학적 상태를 변화시키는 표면개질기술로서 재료 표면의 내마모성, 내식성, 피로 특성, 마찰 특성 등을 향상시키는데 큰 효과가 있다. 그리고 전기적 특성이나 광학적 특성을 변화시키는 데에도 널리 활용되고 있다.

PIII는 이온빔 대신 플라즈마를 이용해서 재료의 표면에 여러 가지 이온들을 주입하는 기술[1-5]로서, 표면개질에 충분한 이온 주입량과 주입 깊이를 효과적으로 얻을 수 있다. 또한 PIII는 종래의 이온주입 기술인 이온빔의 문제점으로 지적되고 있는 Line-of-

sight process의 한계를 극복할 수 있다. 따라서 3차원적인 공정으로 처리해야 할 표면적이 넓고 형상이 복잡한 소재의 표면개질이 가능하다는 것이 장점이다[6]. 현재 PIII를 이용한 질소이온의 주입은 표면경화 및 내마모성 향상 목적으로 상업적 응용이 시작되고 있는 시점이다.

그리고 재료에 따라 적절한 이온을 주입함으로써 표면경도, 내식성, 내마모성의 증대 및 마찰계수의 감소, 그리고 생체적용성의 증대 등의 특성을 부여할 수 있으므로 재료 전체를 특수합금으로 사용하지 않고도 기계 부품에 적합한 성질을 얻을 수 있다[6].

이온주입기술은 플라즈마를 발생시키고, 플라즈마 쉬쓰내의 이온을 가속시켜 고체표면에 주입시키는 방법으로서 이온의 가속전압을 조절함으로써 주입되는 깊이를 조절할 수 있다. 그리고 주입되는 이온의 전류를 측정함으로써 그 조성비(20~50 atom%)도 조절할 수 있다. 이온의 주입과정에서 상당한 밀도의

*E-mail : yzyou@mail.ulsan.ac.kr

Table 1. Chemical composition of specimen (wt.%)

Element Specimen	C	Si	Mn	S	Cr	Al	Ti	Fe	Ni
Nimonic 80A	0.076	0.02	0.02	<0.001	19.6	1.44	2.27	0.1	Bal

빈자리와 격자간 원자의 충돌이 발생되며, 이들이 표면의 내마모성 증대에 기여하는 것으로 이해되고 있다[7-9]. 특히 이 공정은 열역학적으로 성립되지 않는 비열역학적 방법에 의해 일어나는 과정이므로 침탄(浸炭)이나 질화(窒化) 등의 기술과는 달리 새로운 표면층을 형성할 수도 있으므로 용도에 적합한 표면 개질이 가능하다는 특징을 갖고 있다[10].

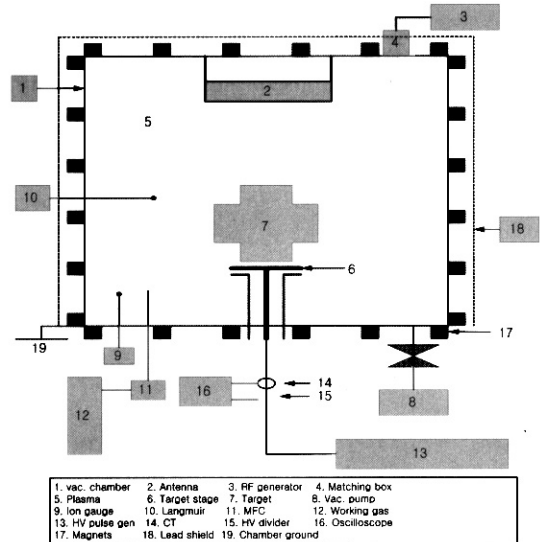
그리고 고용 한계나 확산계수 등의 제한을 받지 않고 표면경화층을 비교적 쉽게 또한 저온에서 단시간 내에 생성할 수 있다. 따라서 재료내부의 여러 가지 성질변화 없이 표면에만 민감한 기계적 성질의 향상이 가능하며[11-12] 더욱이 완전 무공해 기법으로 향후 상당한 응용이 예상 된다[13].

본 연구에 사용된 Nimonic 80A는 니켈 기지의 superalloy로서 항공기의 제트엔진과 발전소의 가스 터빈, 선박의 디젤엔진에 사용되고 있다[6]. 특히 선박의 저속 디젤엔진은 연료를 연소하기 위한 공기의 흡입구와 배기구가 동일하기 때문에 마모와 부식이 심하게 발생하여 엔진의 수명을 단축하는 원인이 되고 있다. 따라서 선박의 저속엔진의 흡입구와 배기구에 사용되는 Nimonic 80A는 높은 내식성과 내마모성이 동시에 요구되고 있다.

이상과 같은 관점에서 본 연구에서는 Nimonic 80A에 PIII법으로 질소를 표면에 주입하였을 경우, Ion dose가 질소의 주입에 미치는 영향을 조사 검토하였다. 또한 마모시험을 행하여 PIII처리가 내마모성에 미치는 영향을 조사하여 Nimonic 80A에 질소주입에 대한 기초자료를 제공하려 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 니켈기지 초내열 합금인 Nimonic 80A의 화학조성을 Table 1에 나타내었으며, 각재 시편은 25 mm×16 mm×7 mm로, 마모시편은 ϕ 20 mm×7 mm 크기로 제작하였다.

**Fig. 1.** Schematic diagram of PIII system.

가공한 시편의 이온주입을 위하여 질소(N_2) 플라즈마를 형성시킨 후 소재에 60 kV 고전압 바이어스를 인가하여 Ion dose를 변화시켜 실험을 행하였다. 한편 주입장치의 Target stage size는 70 mm이고, 장비 개략도를 Fig. 1에 나타내었으며, 실험조건은 Table 2와 같다.

각 실험조건하에서 처리된 시편의 표면경도는 knoop를 이용한 마이크로 비커스 경도기(Mitutoyo, MVK-H1)를 사용하여 측정하였고, EPMA(Shimadzu, EPMA-1600)와 AES 분석을 행하였다. 그리고 FESEM(HITACHI, S-4200)과 SEM(JOEL, JSM0820)을 사용하여 질소주입된 표면과 단면을 관찰하였고, X선 회절분석(PHILIPS, XPERT)을 행하였다. 그리고 구형의 Silicon Nitride(Si_3N_4) 구를 사용한 Ball-on-disc type의 마모시험기(R7B, PD-102)를 사용하여 내마모성을 측정하였으며, 마모시험의 조건은 120 rpm, 3600 cycle, 30 N으로 하였다.

CMS100 DC corrosion test system(Germany Instrument)을 이용하여 분극시험을 행하였으며, 이때

Table 2. Experimental condition

Treatment No.		Dose ($10^{17} \#/\text{cm}^2$)	Working Time (min)	Duty of pulse	H.V.pluse (Kv)	Working Pressure (mTorr)
Room Temperature	# 1	3	30	30usec, 100Hz	-60	1
	# 2	6	60	30usec, 100Hz	-60	1
	# 3	12	120	30usec, 100Hz	-60	1

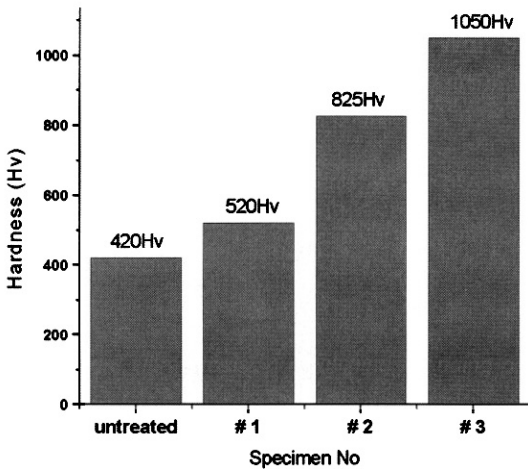


Fig. 2. Hardness of Nimonic 80A N₂ ion implanted.

전해액은 3.5 wt.% NaCl, PH8.0의 수용액을 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 경도

Fig. 2는 상온에서 가속전압 60 KV로 하여 Nimonic 80A에 질소이온 dose를 $3 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$, $6 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$, $12 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$ 로 주입시킨 후 표면의 경도값을 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 이온주입 되지 않은 Nimonic 80A의 경도는 420 Hv 이나, 상온에서 이온주입된 표면 경도값은 질소이온 dose량의 증가에 따라서 520 Hv, 825 Hv, 1050 Hv로 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 질소이온의 주입에 의한 표면경도의 증가는 이온 주입에 따른 전위 등의 결함이나 질화물이 형성되기 때문이다. 이온주입에 따른 결함의 형성과정은 다음과 같이 설명할 수 있다. 즉 가속된 주입 N⁺와 시편원자의

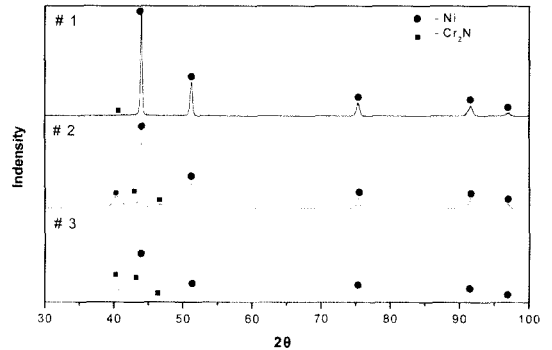


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Nimonic 80A N₂ ion implanted.

충돌로 Nimonic 80A의 표면에 연쇄적인 변위가 생기며, 이 변위들에 의하여 전위나 공공 등의 점결함이 형성과 이동이 발생하게 된다. 또한 가속된 N⁺이 Nimonic 80A의 내부로 확산해 들어갈 때 N⁺의 운동에너지에 의한 thermal spike heating으로 변위에 의하여 발생된 결함의 일부가 확산소멸될 수도 있다[14]. 한편 thermal spike heating으로 매우 국부적인 시편이 용융될 수도 있으며 용해된 부분은 급냉되므로 주입된 이온의 케직에 따라 몇 개의 원자반경 크기의 비정질을 형성할 수도 있다. 이상과 같은 현상들은 재료의 경도를 증가시키는 원인이 된다. 또 ion dose량이 증가할수록 펄스시간비가 증가하게 되는데, 펄스 시간비가 증가할수록 활성화 질소분자이온인 N₂⁺농도가 증가하게 되며, 그에 따라 반응속도도 증가하게 된다. 이런 플라즈마 활성화 질소성분의 증가가 반응성 질소의 표면활성도를 높이므로 질화 반응성이 증가하고, 동시에 내부 활동도와 구배가 커져 질화층 성장속도가 증가하게 된다.

Fig. 3은 N⁺이 주입된 Nimonic 80A의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는바와 같이 $3 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$ 의 질소이온이 주입된 시편 #1에서는

Ni peak만 나타나지만, Ion dose양을 $6 \times 10^{17} \# / \text{cm}^2$ 과 $12 \times 10^{17} \# / \text{cm}^2$ 으로 주입 이온량을 증가시킨 시편 #2와 #3에서는 Cr_2N 이 검출되었고, 주입량이 많아질수록, Cr_2N 상이 많아지는 것을 알 수 있다. 표면에 이온주입된 질소가 Cr과 결합하여 Cr_2N 의 준안정 상태로 형성된 것을 확인할 수 있다. 그러나 XRD분석결과에서는 Ni의 질화물은 검출되지 않았다. 그것은 Cr이 강력한 질화물 형성원소이고, Ni은 질소확산을 저지하는 원소이기 때문이다. 이 때문에 N_2 는 친화력이 높은 Cr과 결합하여 크롬질화물인 Cr_2N 을 형성시키고, Ni과는 결합을 하지 못하여 Ni의 질화물을 검출할 수 없는 것이다.

이상의 결과에서 보는 바와 같이 Dose량이 증가함에 따라 전위 또는 점결함의 밀도가 증가됨으로써 주입량이 증가함에 따라 경도가 증가하는 것이다. 또한 질화물 형성 원소인 Cr을 19.6 wt.%를 함유하고 있는 것을 고려하여 불 때 질소가 과포화로 주입되면 매우 경한 Cr_2N 을 형성하게 된다. 따라서 dose량이 증가함에 따라 Cr_2N 도 증가될 것이므로 이 또한 경도증가에 기여할 것으로 생각된다.

다른 금속재료에 질소이온 이외에 B^+ 및 C^+ 등의 이온들을 주입한 이후에도 상당한 경도의 향상이 발

표되고 있으며, 본 실험에서 관찰된 경도증가와 동일한 현상이 보고되었다.

3.2 내모성

Fig. 4는 질소 주입된 Nimonic 80A의 주입 ion dose에 따른 마모량을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 처리되지 않은 Nimonic 80A의 마모량은 0.0825 g으로써 많은 마모 손실이 있었음을 알 수

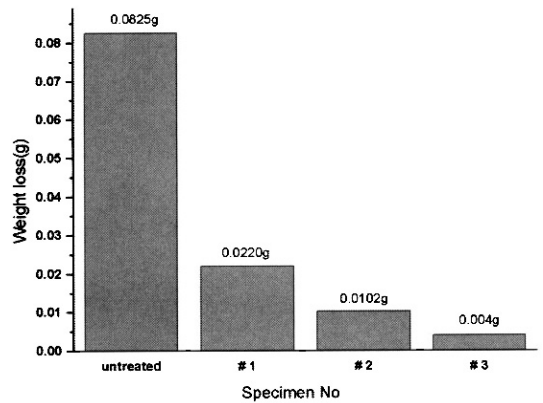


Fig. 4. Weight loss of Nimonic 80A N_2 ion implanted.

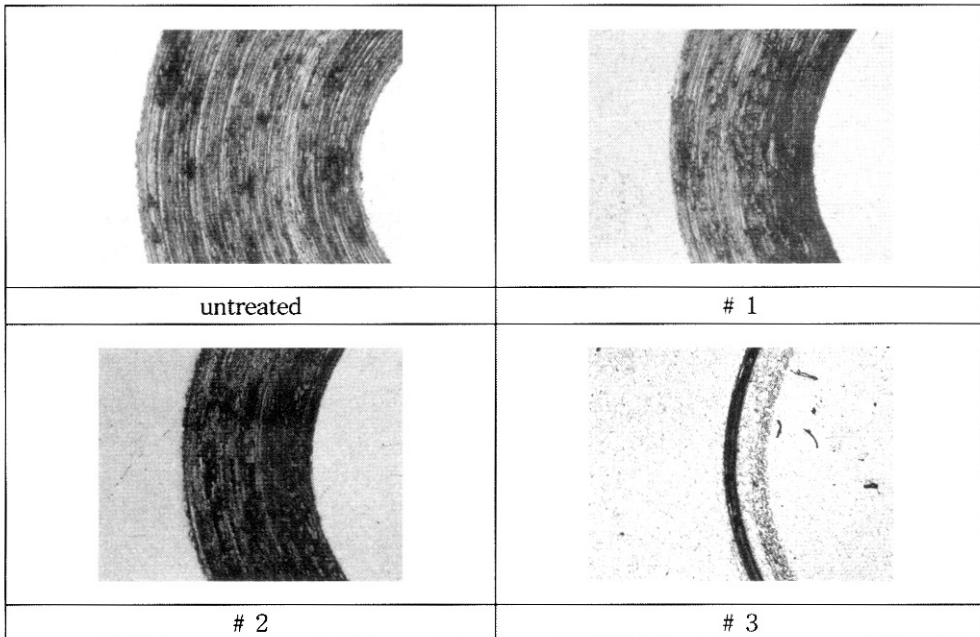


Photo. 1. Optical micrographs of Nimonic 80A N_2 ion implanted($\times 50$).

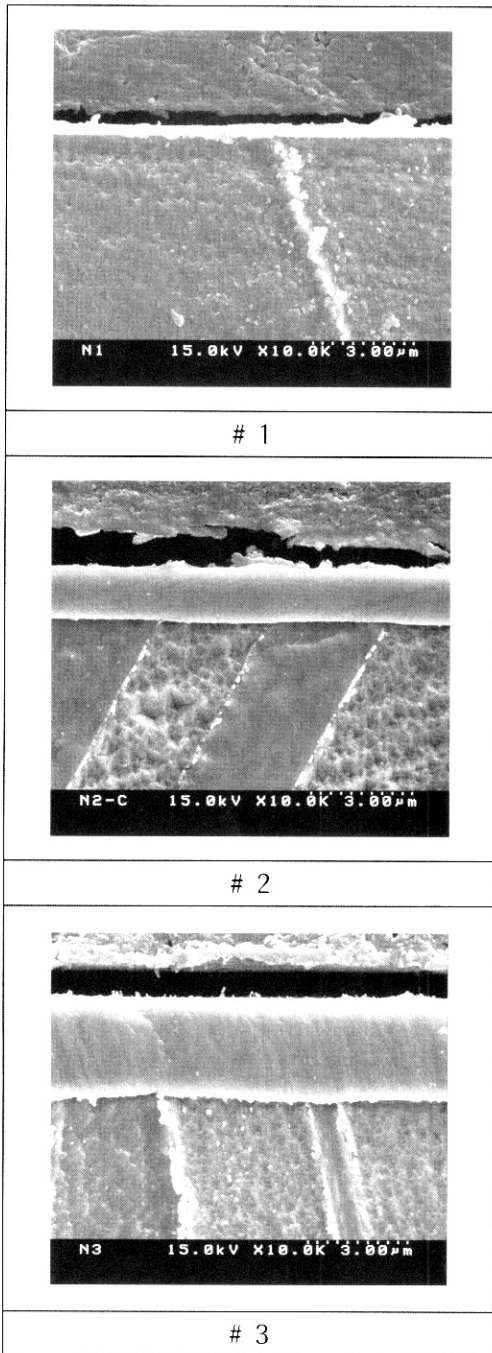


Photo. 2. FESEM micrograph of cross-section of Nimonic 80A N_2 ion implanted ($25^\circ C$).

있다. 그러나 ion dose가 $3 \times 10^{17} \# / cm^2$ 일때는 마모량이 0.0221 g이며, Ion dose량이 $6 \times 10^{17} \# / cm^2$

와 $12 \times 10^{17} \# / cm^2$ 로 증가할 경우는 각각 0.0102 g과 0.0004 g이다. PIII 처리하지 않은 시편의 마모량 0.0825 g에 비해 매우 향상된 내마모성을 나타내고 있다. 이상과 같이 마모량을 비교한 결과를 보면, 질소를 이용한 PIII처리한 Nimonic 80A와 처리하지 않은 Nimonic 80A의 마모량에 많은 차이가 있음을 알 수 있다. N_2 주입 이온량이 증가할수록 마모량이 감소하는 것은 주입량이 증가할수록, Nimonic 80A에 존재하는 Cr과 치밀한 질화물이 더 많이 형성되기 때문이며, 이 생성된 질화물이 내마모성을 향상시킨 것으로 생각 된다. 이 결과는 경도가 주입 이온량이 많을수록 표면의 경도가 증가하는 것과도 일치한다. Photo. 1은 마모시험 후 마모 트랙을 나타낸 것이다. 사진에서 보는바와 같이 처리되지 않은 시료는 비교적 넓은 마모 트랙을 보이고 있다. 그리고 처리된 # 1과 # 2 시편은 모재부까지 마모가 크게 진행된 것을 볼 수 있지만 시편 # 3은 가장자리만 마모가 진행된 것을 볼 수 있다.

즉 주입량이 증가함에 따라서 마모 트랙의 폭과 깊이가 감소하는 것은 N^+ 이 과다하게 주입 됨으로써 표면부에서 더 많은 양의 Cr_2N 이 생성됨으로써, 내마모성이 향상되는 것으로 사료된다.

Photo. 2는 ion dose에 따른 N^+ 이 주입된 Nimonic 80A 단면의 FESEM사진을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이 주입층은 N^+ dose양이 많아질수록 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 크롬의 질화물층이 많이 형성된 결과로 유추되며, 질소 주입량이 많아질수록 경도가 증가하는 이유와 마모량이 적은 결과와 동일한 이유 때문인 것이다.

3.3 주입 깊이

Fig. 5는 Nimonic 80A에 질소이온 dose를 $3 \times 10^{17} \# / cm^2$, $6 \times 10^{17} \# / cm^2$, $12 \times 10^{17} \# / cm^2$ 주입시킨 후 AES 분석을 행하여 표면에서부터 내부로의 질소의 농도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 주입량이 증가함에 따라서 질소의 주입 깊이와 농도가 증가하는 것을 알 수 있다. 또한 다른 성분분석에서 Ni, Cr, N의 깊이에 따른 농도변화로 인하여 이온주입된 Nimonic 80A의 최표면층과 중간층, 모재부를 확인할 수 있었다. 그리고 주입된 질소와 모재부의 Ni, Cr의 AES의 peak를 살펴보면

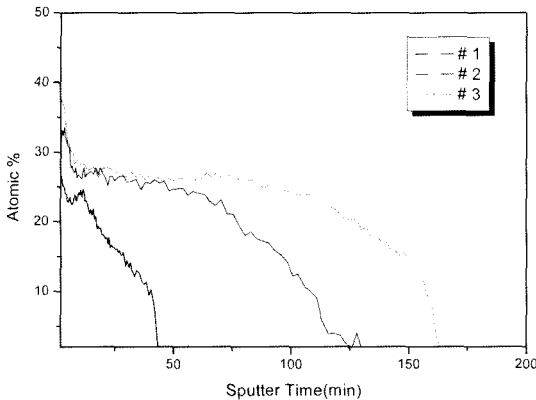


Fig. 5. Nitrogen profile of N_2^+ implanted Nimonic 80A.

20~100분에 걸친 sputter 시간 동안 상호 완전한 형태로 교차하였으며, 이것은 Ni과 Cr이 상호 확산된 형태를 나타내고 있는 것으로 생각된다. 질화층과 모재부의 상호확산은 이온 충격으로부터 격자 결합의 생성에 의해 증진되며 이로 인하여 표면경도의 증가와 마모량의 감소를 나타내게 되는 것으로 생각된다.

4. 결 론

PIII 방법으로 Nimonic 80A 시편에 질소 Ion dose를 $3 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$, $6 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$, $12 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$ 로 변화시키며 주입 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ion dose의 양이 증가할수록 표면의 경도는 급격하게 증가하며, 주입하지 않은 경우의 경도는 420 Hv이나 Ion dose가 $12 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$ 일 때 1050 Hv를 나타내었다.

2) 질소이온주입처리를 한 경우 마모량은 현저히 감소하였으며, 마모손실은 주입하지 않은 경우 82.5 mg이나 Ion dose가 $12 \times 10^{17} \#/\text{cm}^2$ 일 때 4 mg으로 급격한 감소를 나타내었다. Ion dose의 양이 증가할수록 내마모성이 증가하였다.

3) Nimonic 80A에 N_2 이온을 주입한 결과 Cr_2N 상이 형성되었으며, 질소이온의 주입량의 증가에 따라 Cr_2N 의 생성량도 증가하였다.

참고문헌

1. A. Anders (Ed.), "Handbook of plasma immersion ion implantation and deposition", Wiley, New York (2000) 553-568.
2. L. Tan, G. Shaw, K. Sridharan and W.C. Crone, *Mechanics of Materials*, **37** (2005) 1059-1068.
3. S. Namba (Ed), "Ion Implantation in Semiconductors", Plenum Press, New York (1974).
4. M. Iwakai, *Thin Solid Films* **101** (1983) 223.
5. J. k Hirvonen, *J. Vac. Sci. Tech.* **15** (1978) 1662.
6. Dong Kwon Kim, Dong Young Kim, Seog Hyeon Ryu, Dong Jim Kim, "Jof Mat. Proc. Tech." **113** (2001) 148-152.
7. S. Thomas Prcaus, *Physics Today*, Nov. **37** (1984) 38.
8. P. Sioshansi, R. W. Oliver, and F. D. Matthews, *J. Vac. Sci. Technol.*, O-1A3(6) (1985) 2670.
9. L. E. Rehn, S. T. Picaraux, and H. Wiedersich, *American Society for Metal*, Ohio (1987).
10. 金弘球, 金慶洙, 吉相哲, 熱處理技術 産業研究院, 1990, 420-449.
11. J. k Hirvonen, *Ion Implantation*, Acad. Press (1980).
12. G. Dearnaley, *J. Metall. Sep.* (1982) 18.
13. A. Chen et al., *Surf. & Coat. Technol.*, **82** (1996) 305.
14. *ibid* 1) : 149.