

포스트 플라즈마를 이용한 질화의 질화층 형성에 미치는 전처리의 영향에 대한 연구

문경일[†] · 변상모 · 조용기 · 김상권 · 김성완
한국생산기술원, 생산기반본부, 플라즈마융합팀

A Study on the Effect of Pre-treatment on the Formation of Nitriding Layer by Post Plasma

Kyoung Il Moon[†], Sang Mo Byun, Yong Ki Cho, Sang Gweon Kim and Sung Wan Kim

Plasma Enhanced Technology Development Team, Production Technology Center, KITECH, Incheon 406-130, Korea

Abstract New post plasma nitriding can achieve a high uniformity that have been difficult in DC nitriding and have a high productivity comparable to gas nitriding. However, it has not a enough high nitriding potential for a rapid nitriding, because surface activation or ion etching in the general plasma nitriding cannot be expected. Thus, in this study, the effects of pre-treatments with oxidation and reduction gas have been investigated to improve the nitriding kinetics of post plasma nitriding. An effective pre-treatment consisting of oxidation and reduction resulted in the increase of surface energy of STD 11. This induced the surface hardness and the effective nitriding depth of STD 11. It is thought that the increase of the surface energy and the surface area with pre-treatment promote the nucleation of nitriding layer.

(Received 23 November 2004; accepted 3 January 2005)

Key words: Post plasma, Nitriding, Pre-treatment, Surface activation

1. 서 론

NPPN(New Post Plasma Nitriding) 질화 기술이란 시편외부에서 발생된 플라즈마에 질소 기체를 통과시킴으로써 활성화시켜, 질화를 일으키는 방법이다 [1,2]. 본 연구에서는 일정한 크기의 홀로 구성된 원통형 망을 시편 외부에 설치한 후 여기에 플라즈마를 발생시켜 에너지 밀도도 높이고, 온도 균일도를 높이도록 하므로써 처리 제품의 품질과 균일성을 향상시키도록 하였다.

NPPN 질화의 가장 큰 장점은 처리 시편에 글로우를 직접 가하지 않으므로 아크 등에 의한 표면 손상도 없고, 가스 질화와 같이 시편 형상의 제약도 없게 된다. 즉, 기존 이온질화법의 단점이 해결된다. 금속의 망이 작업공간을 둘러싸고 있고 이를 중심으로 이온 및 라디칼은 시편이 있는 내부로 이동하고 전자는 가까운 로 벽쪽으로 이동하게 되므로 온도 균일성이 향상된다. 또한, 이온 및 라디칼들이 플라

즈마 형성 망 내부에서 가스와 같이 거동하므로 가스 질화와 달리 질소 가스를 사용하면서도 가스 질화의 특성을 갖게 되어 대용량 처리와 hole의 질화처리가 가능하다. 즉, 가스 질화와 이온질화의 장점을 갖춘 차세대 질화법이다. NPPN 공정의 특징은 다음과 같이 정리될 수 있다.

- 화합물층의 생성 제어 가능
- 처리전후, 표면조도 변화 적음
- 처리전후, 변형 거의 없음
- 각종 PVD 코팅의 하지 코팅으로 적합함
(후처리 필요 없는 경면 질화)

한편, 표면에 전하가 직접 가해지지 않으므로 기존 이온질화법과 달리 이온들의 스퍼터링 효과에 의한 표면 부동태막 제거 및 활성화 과정이 없다. 따라서 효과적인 질화를 위해 표면 활성화처리 또는 질화 속도 향상을 위한 별도의 방법이 요구된다. 따라서, 본 연구에서는 포스트 플라즈마 질화법의 질화능을 향상시키기 위하여 표면 활성화처리로 산화, 환원 공

[†]E-mail : kimsw@kitech.re.kr

정을 수행하여 행하여 포스트 플라즈마 질화시 질화층 형성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 장비의 특징 및 실험 방법

Fig. 1은 포스트 플라즈마 질화장비의 내부 개념도와 장비 규격을 보여주는 사진이다. 포스트 플라즈마 장비는 크게 진공로 본체, 가열 장치, 진공장치, 전기공급 장치, 압력유지 장치, 가스유량 조절 장치 등의 6부분으로 구성되어 있다. 유효작업 공간이 600 mm 직경에 높이 900 mm로서 1회 400 kg 까지 처리할 수 있도록 설계되었다. 1×10^{-3} torr까지 진공도를 유지하면서 700°C 까지 열처리가 가능하고 플라즈마 발생장치로서 60 kW용량의 DC pulse 전원 공급 장치를 갖추고 있다. 본 장비의 가장 큰 특징은 기존의 이온 질화로와 달리, 보조히터를 장착하여 원활한 승온과 온도 유지가 가능하도록 하였다. 온도 조절은 상부와 하부 그리고 히터에 열전대(thermocouples)를 연결하여 온도 편차를 최소화할 수 있도록 하였다.

본 실험에서 사용한 시편은 금형강 재료인 SKD 11종 및 SKD 61종으로 직경 30 mm×높이 9 mm로 가공한 후, 켄칭 및 템퍼링을 실시하여 경도를 일정하게 유지하였다. 이들 시편에 대해 기계적 연마 후, 최종적으로 $0.3 \mu\text{m}$ 크기의 알루미나로 경면 연

마하였다. 준비된 시편을 장입하고 1×10^{-3} torr 까지 진공처리한 후, 전처리의 산화 온도까지 올린 후, 약 5~10 분간 균질화 처리를 행하였으며 10분에서 30 분간 산화 처리 후 질화온도까지 승온시키면서 약 10~30분간 환원처리를 수행하였다. 전처리 이후 곧바로 질소와 수소 첨가하여 질화를 행하였다. 제조된 시편에 대해 미세경도, 광학현미경, SEM 관찰, 표면에너지 분석을 통해 질화초기의 표면 특성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 금형강인 SKD 11종에 대해 전처리로서 산화와 환원을 수행한 후, 표면의 변화를 보여주는 SEM 사진으로서, 포스트 플라즈마를 이용한 질화 공정에서 전처리의 중요성을 보여주는 중요한 결과이다. 일반적으로, 전처리는 N_2O , H_2O , 공기, NF_3 가스 등 산화성 가스나 표면과 반응을 일으킬 수 있는 가스를 이용한 표면 활성화 공정으로서 가장 중요한 역할은 표면층의 잔류가스 등 불순물을 제거하여 금속의 표면 반응성을 높이는데 있다. 내식강 등 고크롬강과 같이 치밀한 내부식성 피막을 가진 소재와 같이 일반 가스로서 반응을 일으키기 힘든 경우는 수용액처리를 통해 전처리를 행하고 있다. 그럼에서 보듯이, 전처리 과정이 진행되면서 과립

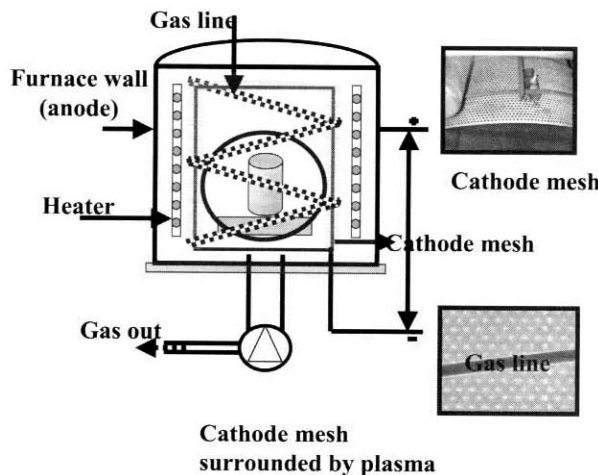


Fig. 1. Schematic drawing and specification of NPPN furnace.

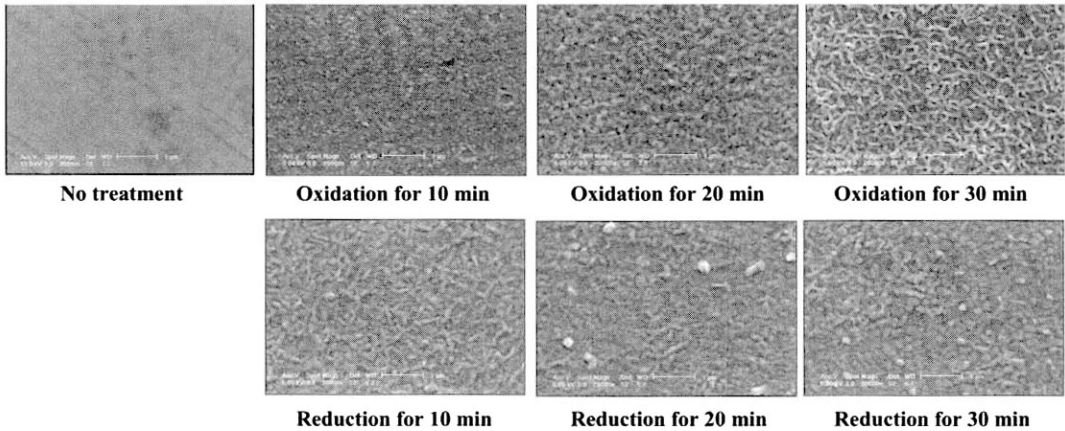


Fig. 2. SEM micrographs showing the changes of the surface morphology of STD 11 with pretreatment time of oxidation and reduction (X 20,000).

(granular) 형태의 새로운 표면이 증가되는 것을 쉽게 관찰할 수 있다.

Fig. 3은 전처리에 따른 표면 활성화 정도를 확인하기 위해 물에 대한 접촉각을 측정하여 그 결과를 찍은 광학현미경 사진이다. 산화 환원시간이 증가하면서 물방울이 넓게 퍼지는 것을 쉽게 확인할 수 있었다. 이로서 전처리 과정에 표면에너지가 급격히 증가하는 것을 간접적으로 확인할 수 있었다. 이렇게 얻어진 접촉각을 표면에너지 공식에 대입하여 계산한 결과를 Fig. 4와 Table 1에 정리하였다. 표 1에서 보여지듯이, 전처리 전 37 mN/m였던 표면 에너지 값이 전처리 후 70 mN/m로서 약 2배까지 증가함을 알 수 있었다. 특히, 그림 4의 전처리 시간에 따른 표면에너지 변화 곡선에서 보듯이, 산화 과정을 통해 포화 값을 보이다가 환원을 통해 다시 상승하는 경

향을 보이는 것을 확인하였다. 이로서, 적절한 시간의 산화후 환원을 행하는 것이 보다 효과적임을 확인할 수 있었다.

Fig. 5는 전처리를 행한 시편과 행하지 않은 시편의 포스트 플라즈마 질화후의 차이를 보여주는 그림이다. 전처리를 행하고 4 시간 질화처리한 시편의 표면 경도가 1100 HV 이상이였으며 경화 깊이가 55 μm 였으며 전처리를 행하지 않은 시편의 표면 경도가 770 HV이고 경화 깊이가 30 μm 로서 전처리 후 표면 경도 값이 50%이상 증가하였으며 경화 깊이도 2 배정도 증가하였다는 것을 알 수 있다. 특히 Fig. 6에 보이듯이 SEM을 통해 관찰된 질화 시편의 표면도 전처리를 행한 시편의 경우가 질화물이 매우 두껍고 균일하게 형성되어 있었다. 이를 통해 전처리를 통해 표면 활성화되어 에너지가 높은 표면

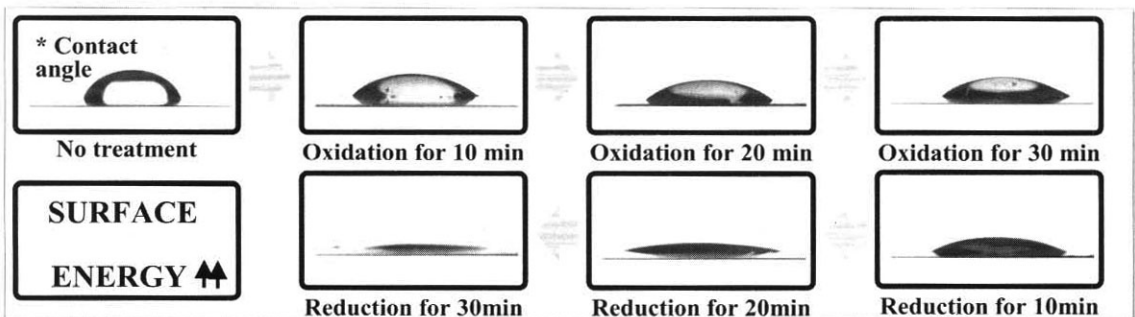


Fig. 3. Optical Micrographs showing the changes of the contact angles between the surface of STD 11 and water with pretreatment time of oxidation and reduction

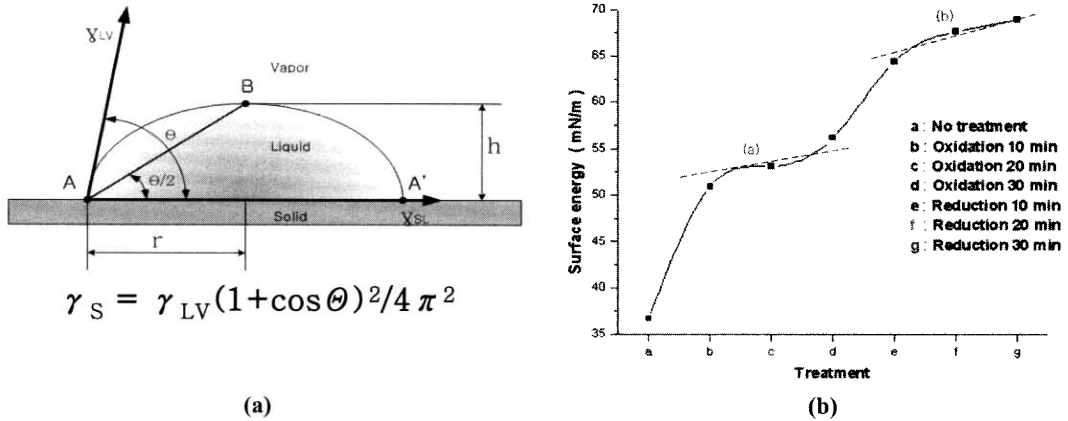


Fig. 4. (a) Schematic drawing showing the definition of energy (γ_s) associated with liquid-solid interface and the equation evaluating the energy (γ_s) and (b) Surface energy - pretreatment time curve.

Table 1. The contact angles and the calculated surface energies with pre-treating time of STD 1

Oxidation 10 min		Oxidation 20 min		Oxidation 30 min	
Contact angle	47.73	Contact angle	44.93	Contact angle	40.82
Surface energy	50.92	Surface energy	53.09	Surface energy	56.17
Reduction 10 min		Reduction 20 min		Reduction 30 min	
Contact angle	28.23	Contact angle	21.96	Contact angle	18.99
Surface energy	64.4	Surface energy	67.61	Surface energy	68.89
Unit		No treatment			
Contact angle	°	Contact angle	65.17		
Surface energy	mN/m	Surface energy	36.69		

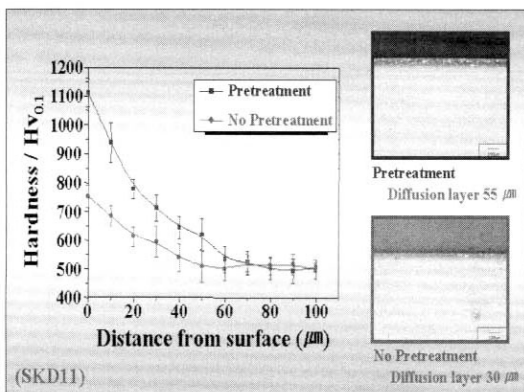


Fig. 5. Hardness profiles and optical micrographs of STD 11 prepared by nitriding for 4 hrs with or without pretreatment.

이 NPPN 질화가 더 효과적으로 이뤄지는 것임을 알았다.

Fig. 7은 플라즈마 질화시, 시간이 증가함에 따라 표면 질화물의 성장 거동을 보여주는 SEM 사진이다. 경면 연마된 시편 표면에 산화, 환원 반응 후 알갱이 형태의 새로운 표면이 형성되었으며 10분 질화 후, 시편 표면 전체에서 균일하게 질화물이 형성되어 성장되기 시작함을 알 수 있다. 30분 질화 후 이들이 점차 합체되기 시작하였으며 2~4시간 질화 후, 두꺼운 질화 층을 형성하기 시작함을 알 수 있었다. 질화 반응의 초기에 행해진 시편 표면에 대한 SEM 관찰 결과에 의하면, 표면층의 질화물 형성 과정은 일반적인 상 형성 과정인 핵 생성과 성장의 과정으로 일어나는 것으로 사료되었으며 이때, 산화, 환원으로 이루어진 전처리 과정을 통해 늘어난 활성화된 표면적이 질화물의 핵생성 사이트로서 중요한 역할을 하는 것으로 사료되었다.

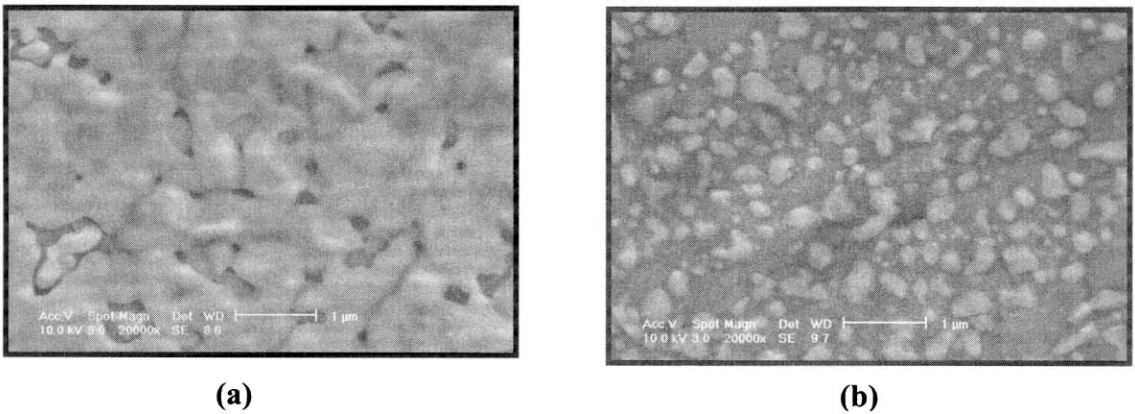


Fig. 6. SEM micrographs showing surface images of STD 11 prepared by nitriding for 4 hrs (a) with and (b) without pretreatment (× 20,000).

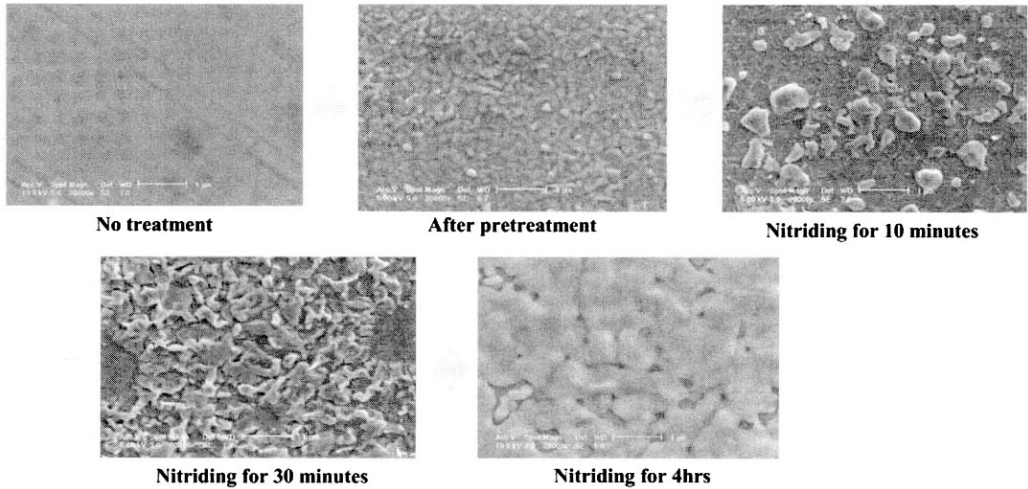


Fig. 7. SEM micrographs showing the surface morphologies of STD 11 with nitriding time (× 20,000).

4. 결 론

- 1) SKD11종을 30분씩 산화, 환원 처리한 시편의 표면에너지는 68.89 mN/m (erg/cm²)로 처리전 시편의 36.69 mN/m에 비해 2배 정도 증가하였다.
- 2) 전처리후 4시간 질화처리를 한 시편의 경우 전처리를 안 한 시편에 비해 경화깊이는 약 2배, 경도 값은 70%까지 증가하였다.
- 3) Post Plasma 질화시 질화물 형성 거동에 대한 관찰 결과, 질화물의 형성은 핵 생성 및 성장의 거

동을 보였으며, 산화, 환원시 높아진 표면 에너지가 핵생성을 촉진하는 것으로 사료된다.

참고문헌

1. T. Belmonte, T. Czerwiec, H. Michel, Fundamentals and applications of late post-discharge process, Surface and coating Technology 94-95 (2001), 261-267.
2. T. Bell, Y.sun, A. Suhadi, Vacuum 59 (2000), 14-23.