

기계부품의 수명 향상을 위한 표면개질에 관한 연구

유용주

울산대학교 재료·금속공학부

<요약>

본 연구는 질화시간, 온도, 가스압력 및 조성이 공구강(SKD11, SKD61)의 질화층 두께, 경도 및 질화물 상형성에 미치는 영향과 질화처리후 글로잉처리가 질화층 상변화에 미치는 영향을 마이크로펄스 플라즈마 장비를 이용하여 연구하였다.

일반적으로 질화층은 두께가 얇은 화합물층과 그 아래에 두께가 비교적 큰 확산층으로 구분되어 관찰되었다. 질화층에 형성된 상은 처리조건에 따라 다소 달라지나 화합물층에는 γ' (Fe₄N), ϵ (Fe_{2~3}N) 및 Cr_{1.75}V_{0.25}N₂ 등과 같은 질화물만이 검출되었고 확산층에는 ϵ 질화물(Fe_{2~3}N)과 (Cr,Fe)₇C₃, Fe₃C와 같은 탄화물이 XRD 분석에 의하여 검출되었다.

질화처리에서 가스조성 중 질소의 양이 증가할수록 화합물층의 두께는 직선적으로 증가되며, 질화층 두께는 가스압력 200Pa일 때 최대가 되었고, 질화온도는 표면경도가 높고 모재의 경도감소를 피할 수 있는 490°C가 최적조건 이었다. 질화층은 포물선형으로 성장하며, 에서 온도 및 재질에 따라 결정되는 상수 k 는 490°C, 200Pa에서 SKD11강은 $0.04472 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$, SKD61강은 $0.05367 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ 이었다.

플라즈마 질화처리한 공구강을 글로잉 처리하면 표면경도는 다소 감소 되나 확산층의 깊이는 증가하며, 이때 화합물층은 (Cr,Fe)₇C₃ 및 Fe₃C의 탄화물로 변화되었고 확산층은 상변화가 없었다.

The Study on Surface Hardening Treatment for the Lengthening of the Life of Machine Parts

Young-Zoo Yoo

School of Material and Metallurgical Engineering

<Abstract>

The effect of gas composition, pressure, temperature and time on the case thickness, hardness and nitride formation in the surface of tool steels(SKD11 and SKD61) have been studied by micro-pulse plasma technique. Together with the effects of glowing treatment on the phase transformation in the nitrided case of tool steels have also been studied.

Typically, external compound layer and internal diffusion layer which is much thicker than compound layer was observed in the nitride case of tool steels. The relative amounts and kind of phases formed in the nitrided case changed with the change of nitriding conditions. Generally, only nitride phases such as γ' (Fe₄N), ϵ (Fe_{2~3}N), or Cr_{17.5}V_{0.25}N₂ phases were detected in compound layer, while nitride and carbide phases such as ϵ -nitride(Fe_{2~3}N), (Cr,Fe)₇C₃ or Fe₃C have been detected in the diffusion layer by XRD analysis.

The thickness of compound layer increased with the increase of nitrogen content in the gas composition. Maximum case thickness was obtained at gas pressure of 200Pa. The optimum nitriding temperature was 490°C at which temperature high have nitrided case was obtained without the decrease in the hardness of tool steel substrate. The nitrided case was thickened parabolically with nitriding time(t) and thus, the case depth(d) fits well with the typical parabolic equation ; $d = k\sqrt{t}$. The material constant k for SKD11 and SKD61 nitrided at 490°C(200Pa) were $0.04472 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ and $0.05367 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ respectively.

Plasma glowing treatment of nitrided tool steel thickened the diffusion layer of nitrided case and transformed nitride in the compound layer to carbide as (Cr,Fe)₇C₃.

1. 서론

첨단산업이 발전함에 따라 산업기계 부품에 대한 정밀성이 더욱 요구되고 있으며, 또한 재료가공을 위한 고경도 및 내마모성등의 성능을 갖는 절삭공구 및 금형등의 정밀도 유지와 수명향상을 위한 표면개질의 필요성이 점차 증대되고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위한 표면개질방법으로서는 침탄, 질화, PDT, CVD 및 PVD등이 있으며, 이 방법들 중 PDT(Plasma Diffusion Treatment)는 플라즈마의 높은 에너지를 이용하여 C, N, B 등의 원소를 금속이나 강의 표면에 확산·침투시켜 내마모성 및 내식성등의 기계적 성질을 향상시키는 표면경화처리 수단으로서 thermochemical treatment라고 한다. PDT에 의한 표면경화기술은 크게 plasma nitriding, plasma carburizing, plasma boronizing 등으로 구분되며, 그밖에 plasma sulfonitriding, plasma carbonitriding 과 같이 플라즈마 에너지를 이용하여 강표면에 특정 원소를 확산·침투시키는 여러 가지 기술들이 여기에 속한다¹⁾.

그 예로, 강의 표면에 질화층을 형성시켜 내마모, 내식성 및 내피로특성을 개선시키

는 질화법은 모재의 성질을 변화시키지 않고 표면을 경화시키는 방법의 하나이다^{1), 2)}. 그리고 질화법은 900°C 이상에서 처리되는 침탄법에 비하여 상대적으로 낮은 온도인 600°C 이하에서 처리되므로 변형 등 열처리 결함으로 인하여 처리할 수 없는 정밀부품을 거의 변형 없이 처리 가능하므로 중요한 부품의 표면경화에 많이 이용되고 있다.

한편, 질화법에는 가스질화, 염욕질화 및 플라즈마 질화 등이 있으며, 질화에 관한 최초의 연구 발표는 1905년 Bauer와 Voerman 및 1913년 Hanemann의 가스질화에 관한 것이 있었으나 실용화되지 못하였다. 그러나 1923년 독일 Krupp사의 Fry에 의한 합금강의 암모니아 가스질화에 관한 연구 결과가 Al, Cr, Mo 등의 합금원소를 함유한 합금강에서 공업적으로 인정받게 되어 강의 가스질화가 실용화되기 시작하였다^{3), 4)}.

그 후 1950년경 독일의 Degussa사에서 염욕질화법인 터프트라이드법(tufftride)이 개발되고, 1954년 미국의 Ford사에서 이 방법을 자동차 공업에 활용하면서부터 질화법이 널리 보급되었다.⁵⁾

그러나 가스질화법은 다량의 암모니아 가스를 사용하고 질화시간이 길며 생성된 질화물이 기지와의 박리현상이 크다는 결점이 있고, 염욕질화법은 주성분으로 시아나이트(MCNO)나 시안염류(CN⁻)가 사용됨으로 환경오염 문제가 있으며, 효과적인 질화층의 조성제어가 곤란하다는 단점을 가지고 있다.

따라서 완전 무공해이며 효율적인 새로운 질화기술의 개발 필요성이 대두 되었으며 이러한 요구에 부합되는 새로운 방법으로 글로우 방전에 의한 피처리물을 가열, 질화하는 플라즈마 질화법이 개발되게 되었다⁶⁾.

플라즈마 질화법은 Egan⁷⁾에 의해 처음으로 고안되었으나, 아크 발생제어등 기술적인 문제로 인하여 실제 산업에 응용되지 못하였다. 그러나 Berghaus 등⁸⁾이 장치를 개발함으로서 1960년대 초부터 산업에 응용되기 시작하였다.

플라즈마 질화법은 넓은 온도범위(400~600°C)에서 질화가 가능하며, 질화층의 생성상과 두께 조정이 용이하고 에너지 효율이 높다는 장점을 가지고 있으므로, 최근들어 기계공업과 자동차산업을 중심으로 활발히 산업화에 응용될 가능성이 높은 기술이다⁹⁾.

즉, 플라즈마 질화법은 로내 압력을 $10^{-2} \sim 10^{-3}$ torr 정도까지 배기한 후 질소와 수소 그리고 필요에 따라 아르곤 가스 등을 주입하여 로내의 압력을 처리조건에 맞추어 1~10torr로 유지하면서 작업하기 때문에 폭발위험성, 배기, 폐수 등의 문제점이 없다. 그리고 처리시편의 가열은 글로우 방전시 이온 충격력으로 신속히 가열되므로 특별한 가열장치가 필요없기 때문에 연소시 발생하는 공해물질이 없는 무공해 표면경화처리법이다.

또한, 이온 스퍼터링 효과에 의해 시편표면이 활성화되므로 신속한 질화가 행해지며, 또 시편의 세정과정이 수소에 의해 자동적으로 이루어지고, 온도 및 압력조절이 용이하여 시편 세정 등 특별한 전처리과정 없이도 간단히 시편을 질화시킬 수 있다. 이외에도 시편만 가열됨으로서 에너지 효율이 높고, 생성된 표면화합물층의 상 조절이 용이하여 취성을 갖는 ϵ -Fe_{2~3}N의 분율을 낮출 수 있으므로 후처리가 생략될 수 있는 등 여러 가지 장점을 가지고 있다^{9~14)}.

한편, 펠스 플라즈마 질화는 기존의 DC 플라즈마 질화에 비해 아크방전이 없으며, 형상에 따른 이온 밀집현상이 심하지 않고 HCD(Hollow Cathode Discharge)효과가 적어 hole 부분이나 복잡한 형상에도 균일한 질화층을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

또한 마이크로 펄스 플라즈마 질화는 펄스질화에 비해 아크방전 방지에 더욱 효과적이며 보다 균질한 질화처리 및 일정한 온도제어가 가능하다¹⁵⁻¹⁷⁾.

상기와 같은 여러 가지 표면경화처리방법이 금형의 수명을 연장시키기 위하여 적용되고 있다. 현재 통상적인 금형 열처리 방법으로는 대부분 Q/T처리후 사용하며, 수명연장을 위하여 질화처리, PVD, CVD방법들이 응용되고 있다. 그러나 금형은 생산도구로서 그 중요성이 매우 크고 부품 제조원가의 상당 부분을 차지하며, 또 제작기간이 비교적 길기 때문에 최적의 강종을 선택하여 오랫동안 사용할 수 있도록 가공하여야 한다. 금형은 그 사용온도에 따라 냉간금형, 온간금형, 열간금형등으로 나눌 수 있으며, 그 요구하는 성질도 제각기 다르다. 대표적인 냉간금형재로는 SKD11강이, 열간금형재로는 SKD61강이 주로 사용되며, 따라서 이들 재료의 수명연장방법에 대한 연구 필요성이 증가되고 있다. 한편, 금형공구강은 충격, 비틀림 및 굽힘과 같은 복잡한 하중을 받게 되며 이러한 하중들에 견딜 수 있는 기계적 성질과 아울러 내식성, 내마모성, 내열성 및 내피로성 등을 동시에 만족시킬 수 있는 PDT에 의한 표면경화처리법에 관한 연구가 필요하다.

이상과 같은 관점에서, 본 연구는 질화기구 및 반응에 관한 문헌¹⁸⁻²⁵⁾을 조사하여 PDT중 질화처리의 공정변수에 따른 질화처리의 최적조건을 검토하였으며, 아울러 플라즈마 글로잉처리에 대한 영향도 조사·검토하였다.

따라서 본 연구에서는 마이크로 펄스 플라즈마 장치를 이용하여 냉간공구강인 SKD11강과 열간공구강인 SKD61강의 PDT에 미치는 처리 공정변수의 영향 및 제반 특성을 규명하고, 가장 적합한 처리방법에 대한 조건제시와 기초자료를 얻고자 하였다. 또한 Q/T처리방법등 열처리가 질화처리에 미치는 영향과 함께 질화층의 온도에 따른 내구성을 조사함으로서 질화처리방법의 최적조건 및 사용온도범위 등을 제시하고자 하였다.

2. 이론적 배경

2-1 플라즈마 질화기구 및 질화층의 특성

플라즈마 질화법은 저압의 질소 분위기하에서 음극(cathode, \ominus) 인 피처리물과 양극(anode, \oplus) 사이에 전압을 가하면 피처리물 주위에 글로우 방전이 생기고, 이 방전으로 인하여 질소 원자가 철강표면으로 침투되는 것을 활성화시켜주므로 질화층을 쉽게 형성시키는 방법이다.

플라즈마 질화기구에 대한 여러 가지 학설이 있으나 아직도 명확히 규명되어 있지 않으며, 현재 가장 타당한 것으로 받아들여지고 있는 것은 Köbel이 제시한 모델로 그 개략도를 Fig. 2-1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 플라즈마 질화는 질화가스의 이온화 과정, 이온들의 음극 스퍼터링 과정 및 질화물의 음극 흡착과정과 확산과정 등으로서 다음과 같이 이루어진다.

① 질화가스의 이온화 과정

플라즈마 내에 주입된 NH_3 가스가 진공 중에서 방전에 의해 다음과 같이 분해하여 다량의 N^+ , N_2^+ 및 H^+ 를 형성하게 된다.



앞서 서술한 바와 같이 여기서 가스의 이온화에 필요한 에너지는 음극에서 방출되어 전계(electric field)에 의해 가속된 전자들과의 충돌에 의해 얻어지며, 높은 에너지의 기체 이온들은 전계 내에서는 피처리물인 음극을 향해 이동하는데, 이때 표면 주위에서 발생한 음극강하(cathode fall)현상에 의해 급격히 가속되어 피처리물에 충돌하게 된다.

② 이온들의 음극 스퍼터링 과정

상기의 충돌로 인하여 기체 이온의 운동에너지는 열에너지로 변환되고, 이 열에너지에 의하여 피처리물 표면의 온도상승 및 표면 청정효과와 함께 표면에 다수의 결함(defect)을 발생시킴으로서 질소의 침투 및 확산을 용이하게 하며, 이 과정이 스퍼터링이다. 이 스퍼터링 현상으로 피처리물 표면에서 Fe, C 및 O 등의 원자들과 전자들이 방출된다.

③ 질화물의 흡착 및 확산과정

음극과 양극사이에 가해진 전압에 의해 가속된 이온은 240eV 정도의 운동에너지를 가지며, 이 운동에너지(E_{ion})는 원자와 전자를 분리시키는 분리에너지(I)와 분리된 입자의 운동에너지(E_K^{ion}), 그리고 열(Q)로 변환된다.

$$E_{ion} = I + E_K^{ion} + Q \quad (2-3)$$

이때 발생되는 열은 전체의 약 60%가 되며, 이 열이 시편을 가열하게 되므로 다른 열원은 필요하지 않다.

그리고 가속된 가스이온의 충돌에 의해 음극 표면에서 진공 중으로 방출된 Fe 원자는 피처리물 주위의 플라즈마 내에서 초기에 생성된 중성원자들과 결합하여 FeN을 형성하고, 생성된 FeN의 일부는 에너지 상태가 높은 음극의 피처리물 표면에 흡착된다. 이 흡착된 최외각층에

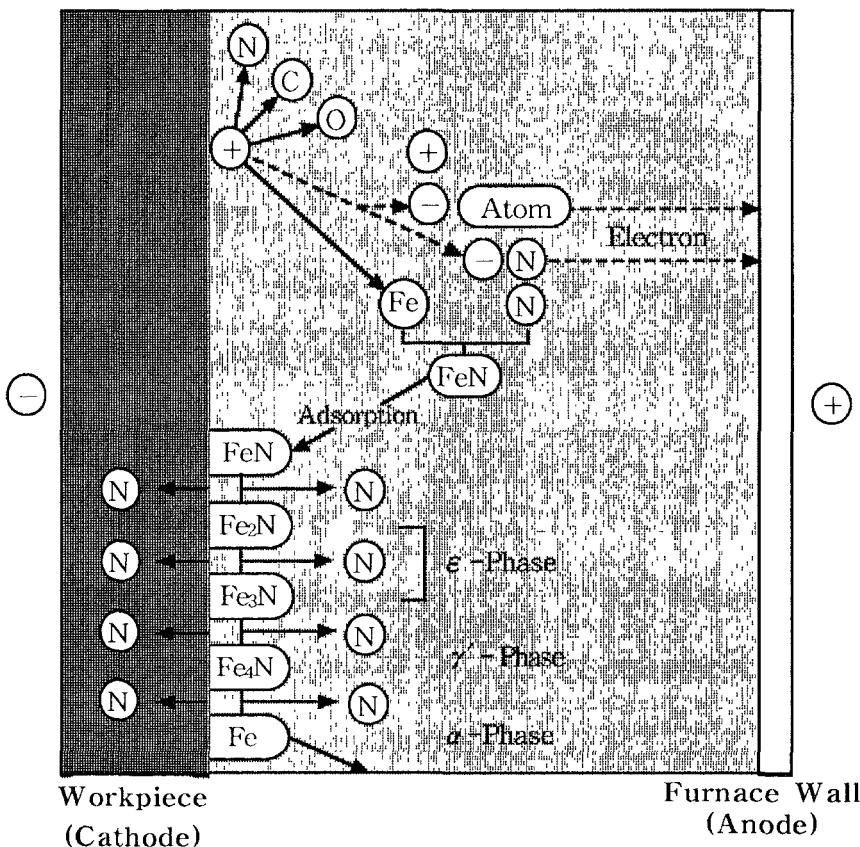


Fig. 2-1 Principle of plasma nitriding ^[48].

서 질소원자가 내부로 확산, 침투하여 Fe₂₋₃N(ε상), Fe₄N(γ'상) 등의 화합물층 (compound layer)과 확산층(diffusion layer)을 형성하게 되며, 그 생성 반응식은 다음과 같다^[53]



식(2-4)과 (2-5)에 의해 생성된 Fe₂N과 Fe₃N은 다음과 같이 반응하여 ε-질화물(ε-nitride)인 Fe₂₋₃N로 된다.



즉, 식(2-6)과 (2-7)에 의하여 형성된 Fe₄N과 Fe₂₋₃N이 표면에서 화합물층을 형성하며, 식(2-4), (2-5) 및 식(2-6)에서 분해, 생성된 질소가 내부로 확산하여 확산층을 형

성하게 된다.

또한, 질소이온은 음극표면에 충돌하여 음극표면에 존재하는 원자들을 진공중에 방출시키는 스퍼터링과 음극표면에 다수의 결합을 형성시켜 줌으로서 질소이온의 확산을 용이하게 하고, 또 음극의 온도 상승에도 크게 기여하는 것으로 알려져 있다⁴²⁾.

한편, 수소로부터 생성된 수소이온의 역할은 질소이온에 비해 질량이 작으므로 운동 에너지가 적어, 음극 스퍼터링이나 온도 상승에 미치는 영향은 작지만, 음극 표면의 산화물을 환원시키거나, 또는 글로우 방전을 용이하게 발생시킴과 동시에 안정화에 기여하는 것으로 알려져 있다⁴³⁾.

플라즈마 질화의 반응속도는 사용가스의 종류와 압력에 따라 달라지며, 일반적으로 사용되는 가스는 (H_2+N_2)의 혼합가스, NH_3 가스, 또는 (H_2+N_2+Ar+X)의 혼합가스 등이다.

가스압력이 플라즈마 질화처리를 위한 최적조건보다 너무 낮으면 음극 표면에서 분리되는 철원자의 평균자유행로(mean free path)가 길어져 플라즈마 내에서 질화물이 형성될 기회가 적어지며, 그 결과 질화물 흡착속도가 늦어져 질화층(화합물층과 확산층)이 감소된다. 또한 가스압력이 최적조건보다 너무 높으면, 음극 표면에서 분리되는 철원자의 평균자유행로가 짧아져 질소 가스가 이온화될 확률이 적어져 플라즈마 내의 질소이온이 감소하게 되어 질화층의 두께가 감소한다^{55 57)}.

따라서 플라즈마 질화는 가스비율 및 조성, 처리시간, 처리온도등 여러 공정변수인자(process variable factor)를 변화시킴으로서 Fig. 2-2에서 보는 바와 같이 여러개의 서로 다른 층들을 선택적으로 생성, 제어시킬 수 있다. 여기서 ϵ 상, γ' 상, 화합물층(compound layer)에 대해 서술하면 다음과 같다.

① ϵ 상(epsilon phase)

주로 $Fe_{2-3}N$ 으로 구성되어 매우 취약하고 단단하며 γ' 상보다 소성변형이 적고 높은 내식성을 갖고 있다.

② γ' 상(gamma prime phase)

주로 Fe_4N 로 구성되어 매우 강하고 표면다공질(porous)층이 없으며, 표면연마시 질화층의 박리현상이 발생하지 않으며, 광택이 미려하고 ϵ 상 보다 우수한 연성을 갖고 있다.

③ 화합물층(compound layer)

주로 ϵ 상, γ' 상 및 $\epsilon+\gamma'$ 상으로 구성된 복합층을 형성하며, 복합상인 경우 내부의 자체 응력으로 인한 균열이 발생하기 쉽고 내부 저항력이 약하다. 그러나 단상인 경우 표면다공질층이 발생하지 않고 균열에 강하며 조직이 치밀하고 내부응력이 전혀 없다.

따라서, 플라즈마 질화에 의하여 생성된 표면의 화합물층은 질소가 풍부한 ϵ 상($Fe_{2-3}N$) 및 γ' 상(Fe_4N)의 혼합상(mixing phase)을 이루고 있다.

그러나 ϵ 상과 γ' 상의 혼합상은 서로 불균일하게 구성되어 있어 미세균열이 발생하기 쉬우며, 상태도에서와 같이 질화처리 온도와 질소농도가 적절하지 않으면 일반적으로 저항력이나 마모에 약한 상이 생기기 쉽다. 따라서 3차원적인 응력을 피하기 위해

서는 $\epsilon + \gamma'$ 혼합상

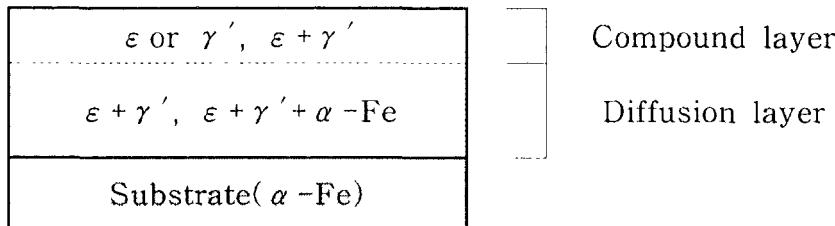


Fig. 2-2 Schematic diagram of the general structure of plasma nitrided layer⁵⁸⁾.

보다는 ϵ 상 혹은 γ' 상의 단상(single phase)을 생성시켜야 한다.

그리고 Fe-C-N 3원계 상태도⁵⁹⁾에 의하면 γ' 상은 거의 모든 범위에서 안정하게 얻을 수가 있고, 약 0.5%정도의 탄소를 첨가시킴으로서 ϵ 상을 얻을 수가 있으나, ϵ 상은 내식성은 뛰어나지만 연성이 거의 없다는 단점이 있다.

이와 같이 질화층 성분은 처리하는 강종이나 사용되는 가스 종류 및 혼합비율에 따라 다음과 같이 달라지게 된다. 즉, 가스 조성을 5%이하의 질소와 나머지는 수소가스로 하여 처리할 경우 화합물층은 생성되지 않고, Cr, Mo, V, Al, Ti 등의 질화물로 이루어진 확산층만이 형성되며, 주로 공구강의 질화처리에 적용된다.

그러나, 가스 조성을 15~30%의 질소와 나머지는 수소가스로 하여 처리할 경우, 약 1 μm 정도의 아주 얇은 화합물층이 형성되며, $\gamma'-\text{Fe}_3\text{N}$ 의 단상이 생성된다. 그러나 처리온도를 증가시키거나 처리시간을 길게함으로서 화합물층의 두께를 더 증가시킬 수 있으며, 이러한 가스조성은 주로 질화강의 처리에 많이 적용된다.

또한, 60-70%의 질소, 1-3%의 메탄과 30-40%의 수소가스를 혼합하여 질화처리할 경우 $\epsilon-\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ 조직의 단상화합물층을 얻을 수 있으며, 장시간 처리하면 경화층 깊이의 증가와 함께 화합물층 두께도 증가한다. 이러한 가스 조성비는 주로 비합금강의 처리에 응용된다. 이와 같이 여러 가지 조건에 의하여 생성되는 질화층은 앞에서 설명한 바와 같이 화합물층과 확산층으로 구분되며, 두 층의 성장속도는 상호 비례하는 것으로 알려져 있다.⁵⁷⁾

또한, 처리시간은 처리온도 및 질화층 깊이를 고려하여 설정해야 하며 Harries⁶³⁾의 식에 의하여 구할 수 있다.

$$d = k\sqrt{t} \quad (2-8)$$

$$t = (d/k)^2 \quad (2-9)$$

여기서, k 는 재질 및 온도에 따라 결정되는 상수이다.

식(2-8)에 의해서도 질화층의 두께는 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있으며 경화깊이를 결정하면 식(2-9)에 의해서 처리시간을 계산할 수 있다.

한편, Xia⁶⁴⁾ 등은 화합물층과 확산층의 성장속도를 다음과 같은 식으로 나타내었다.

$$\text{화합물총} : d_1(t) = k_1\sqrt{t} + k_2 t \quad (2-10)$$

$$\text{확산총} : d_2(t) = k_3\sqrt{t} \quad (2-11)$$

여기서, d_1 과 d_2 는 각각 화합물총과 확산총의 두께이고 k_1 , k_2 및 k_3 는 상수이다.

한편, 질화처리를 하므로서 강이 경화되는 원인에 대해서는 여러 가지 이론들이 제시되고 있다.

그 중에서 특히 Al-Cr계 질화강은 Al과 Cr이 질소와 결합하여 안정한 질화물 미립자를 만들고, 이들이 α -Fe격자 내에서 Slip간섭과 동시에 큰 변형을 일으켜 경화된다는 이론과, Al과 Cr이 α -Fe격자내에 존재하면 이들이 복질화물($\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{N}_z$)을 형성함으로서 질소원자 1개당 다수의 원자이동이 제한되어 격자에 큰 변형을 만들어 경화한다는 이론이 있다⁴⁰⁾.

2-2 마이크로 펄스 플라즈마의 특징

플라즈마는 전원공급형태로 볼 때 DC, pulsed DC, micro-pulsed DC로 나눌 수 있다.

플라즈마 처리과정에서 가장 중요한 요소는 표면온도 및 모재온도의 제어이다. 확산처리인 질화는 확산계수가 온도에 의존하므로 빠르고 효과적인 확산을 이루기 위해서 온도가 높을 수록 유리하다. 그러나 온도가 피처리물의 전처리온도 이상일 경우 조직의 변화가 초래되므로 정교한 온도조절이 절대적으로 요구된다.

피처리물 표면은 이온파의 충돌로 지속적으로 온도가 상승하게 되므로, DC플라즈마 질화에서는 재료의 과열을 방지하기 위하여 전압이 낮아야 하고 흐르는 전류의 양도 적어야 한다. 그러므로 이러한 전압감소는 재료의 질화처리에 어려움을 주게 된다.

그리고, DC플라즈마를 이용한 질화시 피처리물의 형상이나 표면에 존재하는 불순물에 의해 음극주위에 존재하는 이온들이 국부적인 밀집현상을 일으켜 그 부위의 온도를 증가시키며, 강력한 공간전하를 형성하여 아크를 발생하게 된다. 이러한 아크는 제품표면을 손상시키며 질화를 방해한다.

따라서 음극주위에 존재하는 공간전하의 국부적인 밀집현상을 파괴하여 아크 발생을 방지하는 펄스방전을 이용한 펄스 플라즈마 질화법이 개발되었다.

플라즈마 생성에 펄스전압을 사용할 경우, DC방전과는 달리 pause time(전압이 가해지지 않는 시간)이 존재함으로서 순간적으로 전자와 이온의 재결합 현상이 발생하여 이온의 국부적인 밀집형상을 파괴하고 아크발생을 방지할 수 있다. 따라서 피처리물의 온도가 상승하게 되면 pause time은 길어지고 온도가 낮아지면 pause time은 짧아진다. pause time이 길어지면 가스중에서 반응은 멈추게 되어 전공정이 멈추게 된다. 그러나 pause time을 아주 짧게 유지하면 이 시간 동안에도 가스중에서의 반응은 계속 진행하게 된다. 반응이 완전히 정지될 때의 pause time은 대략 1ms(1/1,000 sec.) 이하이다. pulse time이나 pause time이 μs 범위(1/1,000,000 sec.)에서 유지되면, pause time중에도 공정은 계속 진행됨으로 온도를 매우 효과적으로 제어할 수 있다⁶⁵⁾.

따라서 PPN(Pulse Plasma Nitriding)은 기존의 DC플라즈마 질화에 비해 아크방전이 없으며, 형상에 따른 이온밀집현상이 심하지 않고, HCD(Hollow Cathode

Discharge) 효과가 적어 hole 부분에도 균일한 질화층을 얻을 수 있는 장점을 가지고 있다.

한편, MPPN(Micro-Pulse Plasma Nitriding)은 PPN에 비해 아크방전이 일어나지 않으며 보다 균일한 질화처리가 가능하고 일정한 온도제어가 가능하므로 가공물의 형상이나 크기에 관계없이 다중적재가 가능하다.

MPPN이 PPN에 비해 균일한 질화처리가 가능한 이유는, pulse 전원의 glow off time에 부(negative)의 전압을 인가하여 전하의 중화속도를 더욱 빠르게 하기 때문이다. 일반 pulse 방식은 glow off time에 전하의 중화현상이 자연중화현상으로 제거되지만, micro-pulse는 축적된 전하를 부전압에 의하여 강제적으로 중화시키므로 pulse 방식보다 더욱 뛰어난 효과를 얻을 수 있다⁶⁶⁾.

2-3 플라즈마 질화처리의 장점 및 적용분야

플라즈마 질화 처리는 다른 표면경화 열처리기술에 비하여 다음과 같은 장점을 가진다.

이 처리법은 생성할 수 있는 질화층의 성분과 두께를 용이하게 조절할 수 있다. 즉, 작업조건에 따라서 화합물층이 없는 질화층 표면을 만들 수도 있고, 화합물층과 확산층의 두께를 용이하게 조절할 수도 있다⁶⁷⁾.

또한, 질화처리온도는 재료내 원소들의 종류 뿐만 아니라 플라즈마 구성원소의 종류에 따라 달라지며, 플라즈마에서는 많은 양의 하전입자가 생성되므로 상대적으로 낮은 온도에서 처리할 수 있다⁶⁸⁾.

한편, 질화처리시간은 플라즈마내에서 이온과 원자들의 수가 계속적으로 증가되므로 확산 가능한 원소들이 피처리물 표면에 빨리 침투되어 단축시킬 수 있다.

그리고 스퍼터링은 플라즈마 질화과정에서 피처리물의 표면에 이온충격을 가함으로서 표면을 청정화시키고 산화물층을 제거시켜 확산속도를 증가시키는 효과를 나타내며, 또 높은 에너지를 갖는 이온 충격으로 인하여 표면결합 농도를 증가시켜 금속 내부로의 확산을 가속화시켜 주는 역할을 한다^{2, 69)}.

에너지소비는 물질이동(mass transfer)과 가속화된 확산에 의해 감소시킬 수 있으며, 최근에는 에너지소비를 더욱 감소시키는 방법으로 보조열원장치와 hot wall system을 장비에 부착시켜 사용하고 있다⁶⁵⁾.

한편, 플라즈마 질화는 기계, 자동차부품, 금형, 공구등 여러 분야에 걸쳐 그 적용범위가 넓으며 앞으로 더욱 확대될 것으로 보인다.

3. 실험방법

3-1 시편준비 및 열처리

본 실험에 사용된 시편은 합금강인 SKD11강 및 SKD61강으로 시편의 화학조성은 분광분석기(TJA, Atom Comp. -181, USA)를 이용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 3-1에 나타내었다. 시편은 환봉을 $20\phi \times 40\text{mm}$ 크기로 절단하여 열처리를 행한 다음 탈

탄층을 제거한 후 기계가공하여 제작하였다.

MPPN처리를 위한 열처리로서 어닐링과 Q/T(Quenching and Tempering)처리를 행하였으며, 어닐링은 각 시편마다 표준화된 조직을 얻기 위하여 관상로(Carboline, RHF 17/10E)를 사용하여 870°C에서 각각 60분간 유지 후 냉하였다.

Q/T처리는 금형공구장으로서 갖추어야 할 기계적 성질을 부여하기 위하여 970°C, 1020°C 및 1070°C에서 60분간 유지한 후 공냉하였다. 그 후 인성을 부여하기 위해 100°C, 200°C, 300°C, 400°C, 500°C, 550°C 및 600°C에서 각각 60분간 유지후 공냉하므로 템퍼링하였으며, 같은 방법으로 2회 반복하여 실시하였다.

3-2 PDT(plasma diffusion treatment)

3-2-1 질화처리

본 실험에 사용된 PDT장치는 마이크로펄스 플라즈마 장치(RüBiG, PN 50/80, Austria)를 사용하였으며, 실험장치의 개략도는 Fig. 3-1와 같다.

균일한 질화처리를 위해 시편 표면에 존재하는 불순물이나 산화피막을 제거하기 위하여 표면을 연마지(#1200)로 연마한 다음 아세톤 중에서 초음파 세척한 후 트리클로로에칠렌(ClCH₂CCl₂)으로 최종 세정하여 로에 장입하였다. 질화처리는 시간, 온도, 압력 및 가스비율등의 변수를 Table 3-2와 같은 조건으로 실시하였다.

Table 3-1 Chemical composition of specimen (wt.%).

Element Specimens	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V	Fe
SKD11	1.43	0.18	0.41	0.02	0.01	11.20	1.10	0.28	Bal.
SKD61	0.41	1.12	0.41	0.02	0.01	5.2	1.23	1.10	Bal.

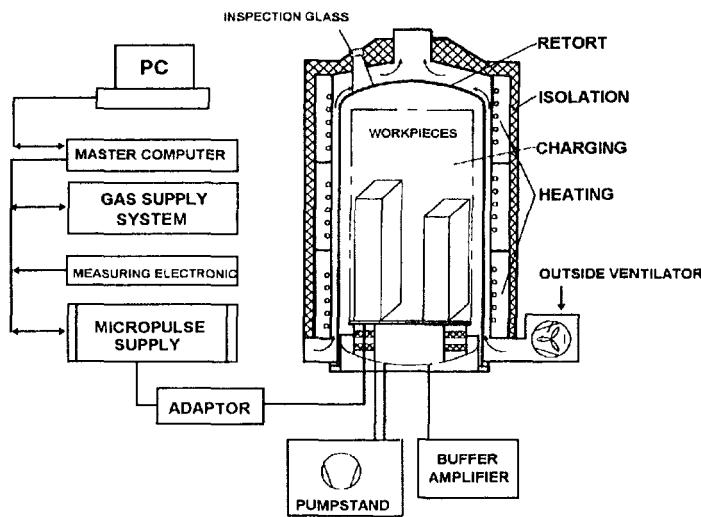


Fig. 3-1 Schematic diagram of micro-pulse plasma diffusion treatment apparatus.

Table 3-2 Micro-pulse plasma nitriding conditons.

Treatment Parameters	Sputtering	Nitriding
Gas(%)	Ar	8
	H ₂	92
	N ₂	—
	CH ₄	—
Pressure(Pa)	70	100, 200, 300
Voltage(V)	820	540 - 600
Current(A)	3 - 4	2 - 3
Pulse time(μs)	200	150 - 400
Pause time(μs)	80 - 100	80
Holding time(hr)	0.5	1, 3, 5, 7, 10
Temperature(℃)	450 - 540	460, 490, 520, 550

표에서 보는 바와 같이 공정변수들은 여러 가지 있으나 본 실험에서는 처리시간을 1, 3, 5, 7, 10시간, 처리온도를 460, 490, 520, 550°C, 처리압력을 100, 200, 300Pa 그리고 H₂:N₂의 가스비율을 각각 80:20, 60:40, 40:60%로 변화시켜 각각의 변수가 질화처리에 미치는 영향을 조사하였다.

3-2-2 플라즈마 글로잉

부품은 사용용도에 따라 질화층중 화합물층의 두께를 조절할 필요성이 있으며, 특히 내충격성을 요하는 공구강의 경우 화합물층을 제거하고 확산층의 두께를 증가시켜 내구성을 향상 시킬 수 있다.

이러한 화합물층 제거를 위해 질화처리 후 H₂가스만을 사용하여 플라즈마 글로잉처리를 각각 5시간과 7시간 동안 실시하였다.

3-3 경도측정 및 조직검사

각 실험조건하에서 처리된 시편의 경도를 측정에서 열처리(Q/T)된 시편은 로크웰경도기(Buehler, Macromet-3)를 사용하여 다이아몬드 압입자로 150kg의 하중으로 측정하였다.

그리고, 질화처리된 시편은 마이크로 비커스 경도기(Mitutoyo, MVK-H1)를 사용하여 측정하였으며, 측정시 가해 준 하중은 100gf/15sec이었으며, 시편의 최표면은 knoop압입자를 사용하고, 최표면으로부터 깊이에 따른 경도는 다이아몬드 압입자를 사용하여 10μm씩 내부로 들어가면서 각 부위에서 3회 이상 측정하여 산술평균값을 그 경도치로 하였다.

각 실험에서 처리된 시편을 연마한 후 5%나이탈 (5% nital, HNO₃ + CH₃OH) 및 피크린산(picric acid, C₆H₃N₃O₇ + NaOH + HCl + C₂H₅OH)부식액에 에칭(etching)한 다음 광학현미경(Carl Zeiss, EL-Einsatz)과 주사전자현미경(SEM, JOEL, JSM-820)으로 형성된 경화층을 관찰하고 EDS로 그 성분을 분석하였다.

또한, 전자탐사미소분석기(EPMA, Shimazu, EPMA-1400)를 이용하여 경화층의 단면에 대하여 표면에서 중심방향으로 질화물 형성원소와 경화층에 생성된 석출물의 선분석을 행하였으며 플라즈마 산화시편과 재가열한 시편의 산화물의 정량분석을 위하여 산화물층의 점분석을 행하였다.

3-4 X-선 회절시험

각 실험조건하에서 생성된 경화층의 상을 조사하기 위하여 X-선 회절분석(Rigaku, D/Max-1B)을 행하였으며 그 측정조건은 Table 3-3와 같다.

질화처리된 시편의 최표면에서 깊이에 따라 존재하는 상을 분석하기 위하여 표면으로부터 일정깊이까지 단계적으로 제거한 후 분석하였으며, 재가열한 시편은 표면층만 분석하였다.

Table 3-3 Condition of the XRD measurement.

Target/Filter	Cu-K α /Ni
Voltage/current	30kV/15mA
Scan speed	5°/min
Scanning angle range	10° ~ 100°

4. 질화처리에 미치는 열처리의 영향

4-1 Q/T 처리온도가 소재의 경도와 조직에 미치는 영향

4-1-1 SKD11강의 Q/T처리

본 실험에 사용된 SKD11강은 냉간단조금형, 프레스금형, 플라스틱금형, 절삭금형 및 절삭공구 등에 주로 사용되며, 유효사용 경도범위는 HRC57~62정도로 요구되는 기계적 성질에 따라 열처리조건을 조금씩 달리하고 있다^{[7][8]}. 열처리 실험조건의 열처리곡선과 같이, 970°C, 1020°C, 1070°C에서 펜칭처리하여 각 온도별로 템퍼링처리한 시편의 경도분포를 Fig. 4-1에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 970°C, 1020°C에서 펜칭한 후 200°C부근에서 템퍼링한 시편의 경도는 각각 HRC57 및 HRC59로서 SKD11강이 주로 사용되는 경도범위에 있으나 질화처리 온도구간인 500°C부근에서는 경도가 떨어지는 반면, 1070°C에서 펜칭한 후 템퍼링한 시편은 500°C부근에서 HRC61로서 최대경도를 나타내었다.

또한, 1070°C에서 펜칭한 후 각 온도별로 템퍼링처리한 결과 온도가 증가할 수록 조직이 미세화되고 마르텐사이트량이 증가하는 것을 알 수 있었다.

이와 같이 500°C의 템퍼링온도에서 최대경도를 나타내는 것은, SKD11강은 탄소가 약 1.4%로 많이 첨가되어 있어 잔류오스테나이트와 탄소량의 관계^{[7][8]}에서 펜칭처리후 잔류 오스테나이트량이 30%이상 많이 첨가하고 있으며, 오스테나이트화 온도가 증가 할수록 탄소의 고용량이 높아져 잔류오스테나이트량이 증가하고 이 잔류오스테나이트가 템퍼링후 냉각과정에서 마르텐사이트로 변태하며 또한, (Cr,Fe)₇C₃, Fe₃C등의 탄화물을 석출하기 때문이다. 따라서 본 실험에서는 1070°C에서 펜칭하여 500, 550 및 600°C 질화온도 부근에서 템퍼링하여 질화처리용 시편으로 사용하는 것이 가장 양호한 것으로 판단된다.

4-1-2 SKD61강의 Q/T처리

본 실험에 사용된 SKD61강은 열간단조금형, 알루미늄 압출다이스 및 다이캐스팅 금형 등에 사용되며, 1%정도의 V을 함유하고 있어 높은 적열경도와 열균열 및 마모

에 대한 저항성이 크며, 높은 작업온도에서부터 급격한 냉각을 견딜 수 있다⁷³⁾. 이 강의 유효사용 경도범위는 HRC50~57정도이며 요구되는 기계적 성질에 따라 열처리조건을 조금씩 달리하고 있다. 열처리 실험조건의 열처리곡선과 같이 970°C, 1020°C 및 1070°C에서 퀸칭처리하여 각 온도별로 템퍼링처리한 시편의 경도분포를 Fig. 4-2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 전체적으로 550°C의 템퍼링온도까지 경도가 HRC50~58로 일정하게 유지되지만 550°C 이상에서는 경도가 급속히 감소함을 알 수 있다.

또한, 1020°C에서 퀸칭한 후 각 온도에서 템퍼링한 결과 온도가 증가할 수록 조직이 미세화되며 특히, 500°C에서는 미세한 마르텐사이트와 솔바이트의 혼합조직을 보여주고 있으며 따라서 최대경도값을 나타냄을 알 수 있었다.

이는 SKD11강과는 달리 SKD61 강은 탄소함량이 약 0.4%로 퀸칭처리후의 잔류오스테나이트량이 약 5%로서 템퍼링에 의해 잔류오스테나이트가 마르텐사이트로 상변태가 일어나지만 경도의 변화는 크지 않은 것으로 사료된다.

한편, 970°C, 1020°C 및 1070°C의 모든 퀸칭온도에서 유효사용경도값을 나타내지만, 1070°C에서 퀸칭한 경우가 최대이며, 통상적으로 1020°C에서 가장 많이 실시하고 있다.

따라서 본 실험에서는 1020°C에서 퀸칭하고 500, 550 및 600°C에서 템퍼링한 후 질화처리용 시편으로 사용하는 것이 가장 적합하다고 하겠다.

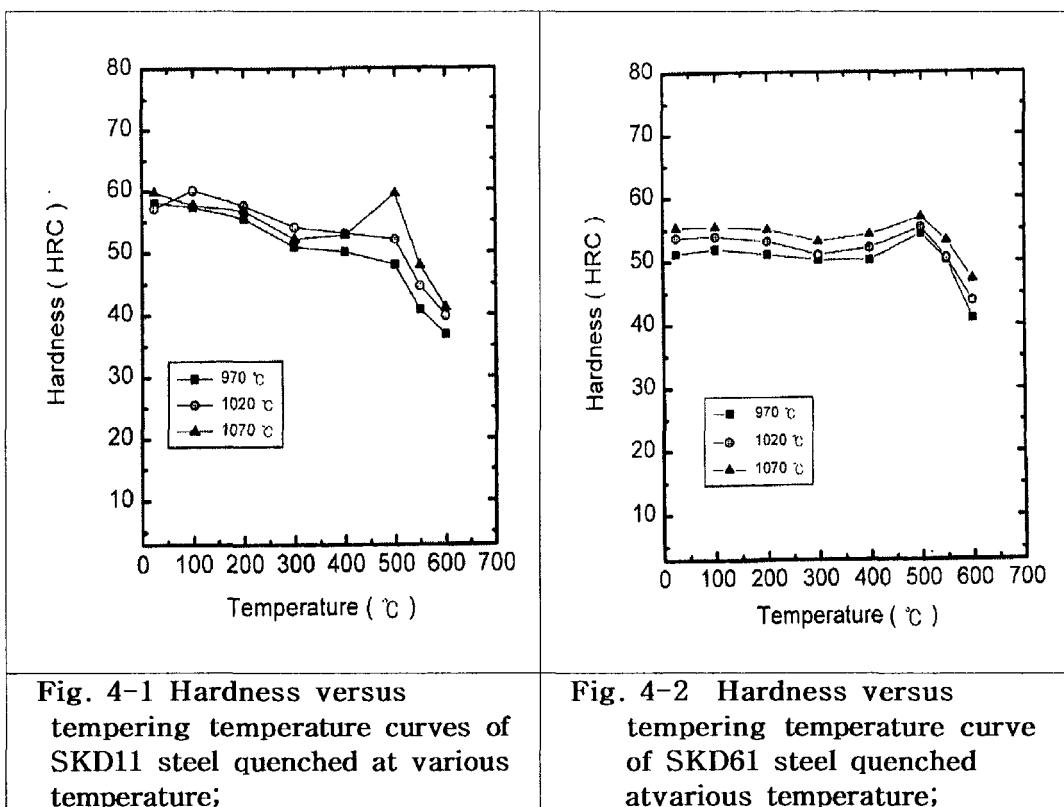


Fig. 4-1 Hardness versus tempering temperature curves of SKD11 steel quenched at various temperature;

Fig. 4-2 Hardness versus tempering temperature curve of SKD61 steel quenched atvarious temperature;

4-2 Q/T처리가 질화에 미치는 영향

질화처리에 미치는 열처리의 영향을 조사하기 위하여 본 실험에서는 어닐링처리한 시편 및 500°C, 550°C 및 600°C에서 템퍼링한 시편을 각각 질화처리하여 그 영향을 조사하였다.

4-2-1 열처리가 질화층에 미치는 영향

실제 산업현장에서 사용되는 강은 용도에 따라 Q/T처리를 행하고, 기계적 성질을 더욱 개선시키기 위하여 질화처리를 행하기 때문에 생성되는 질화층은 열처리의 영향을 많이 받고 있다.

어닐링한 시편과 퀸칭 후 500°C에서 템퍼링한 SKD11강 및 SKD61강을 490°C에서 5시간 동안 질화처리한 시편의 질화층 표면에서부터 내부로의 경도변화를 Fig. 4-3와 Fig. 4-4에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 어닐링과 Q/T처리한 경우 표면경도는 SKD11강은 각각 Hv1220 및 Hv1360이며, SKD61 강은 각각 Hv1200 및 Hv1350이었다. 또한, Fig. 4-3 및 Fig. 4-4의 조건으로 처리한 시편의 조직사진을 Photo. 4-1에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이, Q/T처리후 질화처리한 시편이 어닐링한 시편보다 질화층의 조직이 훨씬 더 치밀한 것을 볼 수 있으며 모재보다 경도값이 Hv50 이상 되는 부분까지를 질화층⁽⁴⁾으로 본다면 전체 경화층은 모두 약 100μm로 거의 동일함을 알 수 있다(Fig. 4-3, 4-4참조). 그러나 SKD11강과 SKD61강에서 동일하게 어닐링한 시편의 질화층은 표면에서부터 내부로 들어갈 수록 급격한 경도감소를 나타내고 있으나, Q/T처리 후 질화처리한 시편의 경도감소는 비교적 완만함을 알 수 있다. 이러한 현상은 질화처리전 열처리의 중요성을 말하는 것으로 Q/T처리를 하면 어닐링 처리한 경우보다 훨씬 많은 전위밀도의 증가가 일어나므로 이 증가된 전위가 고속화산로 역할을 하여 질소의 확산을 더욱 용이하게 할 것이다.

따라서 Q/T처리한 조직의 질화층이 어닐링처리한 경우보다 더욱 치밀해지며 전 질화층의 경도값도 어닐링한 시편보다 더 크게 되는 것으로 생각된다.

4-2-2 템퍼링온도의 영향

어닐링한 시편과 500°C, 550°C 및 600°C에서 템퍼링한 시편을 490°C에서 질화처리한 SKD11강과 SKD61강의 경도값을 조사하였으며 그 결과를 각각 Fig. 4-5 및 Fig. 4-6에, 그리고 조직사진을 Photo 4-2에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 표면경도는 큰 차이를 나타내지 않으나 SKD11강의 경우 500°C에서 템퍼링한 시편의 경도가 약 Hv1340으로 가장 높으며, SKD61강도 500°C에서 템퍼링한 시편의 경도가 약 Hv1350으로 가장 높게 나타났다. 그러나 어닐링한 시편의 표면경도는 SKD11강과 SKD61강 공히 약 Hv1200으로서 유사한 값을 나타내었으나, Q/T처리한 시편보다는 약 Hv150정도로 경도값이 낮았다.

또한, 사진에서 보듯이, 질화층 조직은 어닐링한 시편보다 Q/T 처리한 시편이 더욱 치밀하였으며, 500°C에서 템퍼링한 경우 가장 치밀한 질화층을 얻을 수 있었다. 이와 같이 템퍼링한 시편의 표면경도가 높은 것은 앞에서 언급했듯이, 질화처리전 Q/T처리에 의한 전위의 증식 및 집적에 의해 경도가 향상된 것으로 믿어지며 이로 인하여 치밀한 질화물층이 형성되기 때문인 것으로 사료된다.

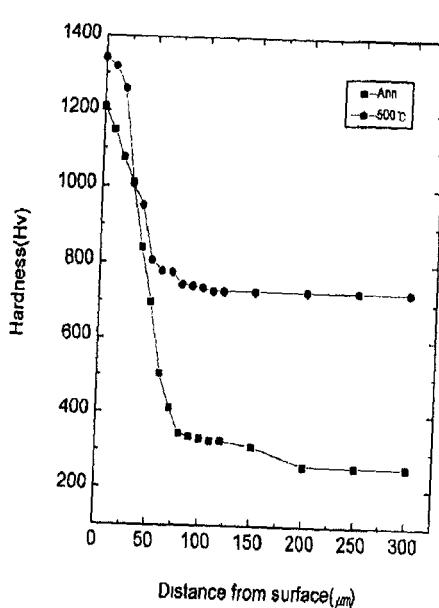


Fig. 4-3 Hardness profiles of SKD11 steel plasma nitrided at 490°C for 5 hours;
(a) annealed
(b) quenched (1070°C) and tempered (500°C).

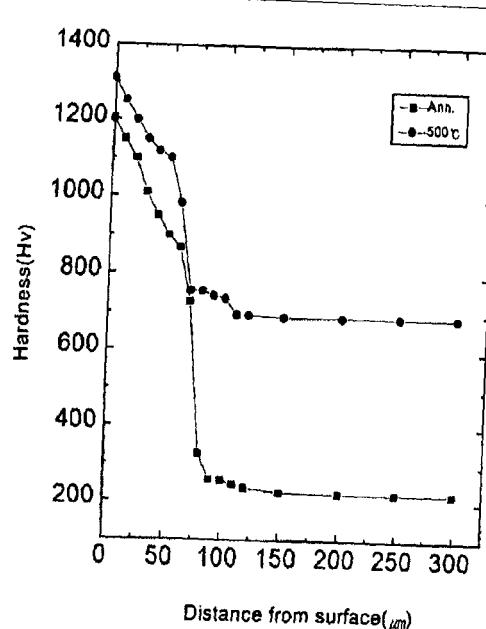


Fig. 4-4 Hardness profiles of SKD61 steel plasma nitrided at 490°C for 5 hours;
(a) annealed
(b) quenched (1020°C) and tempered (500°C).

한편, 이들 질화처리한 시편의 화합물 조성을 조사하기 위하여 X-선 분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 4-7 및 Fig. 4-8에 각각 나타내었다. 그림에서 보듯이, 전반적으로 어닐링한 시편은 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N의 비율이 비슷하나 Q/T처리한 시편은 γ' -Fe₄N의 양이 더 많아짐을 알 수 있다. 이것은 식(2-6)에서 나타낸 바와 같이 분해 및 생성된 N의 확산이 주를 이루었기 때문인 것으로 믿어지며 원자공공이나 전위는 확산에 기여하므로 집적되어 전 전위선을 따라 질소의 확산이 용이하게 되어 γ' -Fe₄N의 양이 많아지고 질화층의 조직도 더욱 치밀한 것으로 사료되어진다.

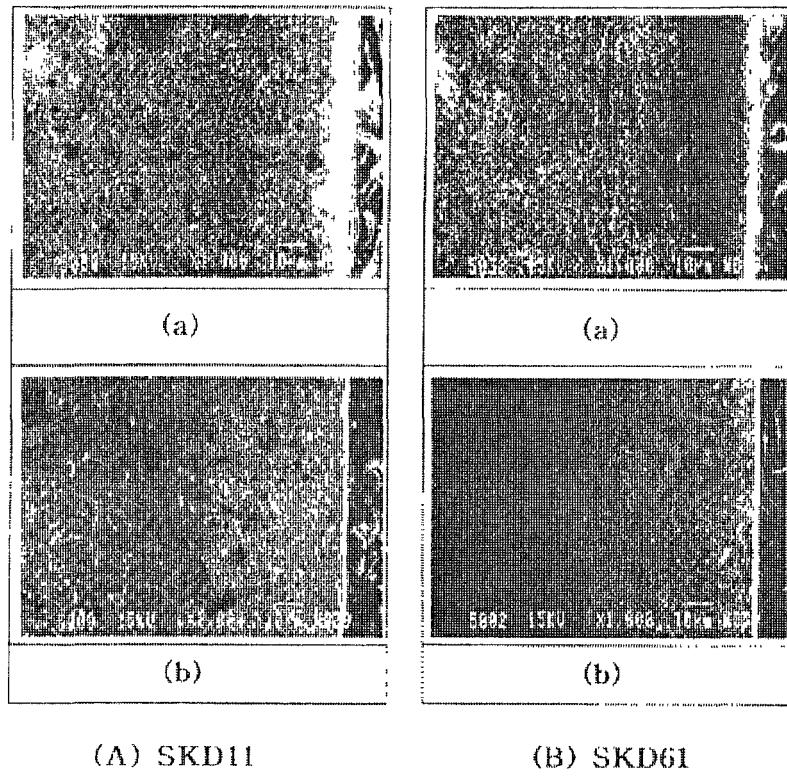


Photo. 4-1 Cross sectional view of SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided at 490°C for 5 hours;
 (a) annealed
 (b) quenched(1070°C) and tempered(500°C)

4-2-3 질화처리 온도 변화에 따른 영향

500°C에서 텁퍼링한 SKD11강 및 SKD61강을 460°C, 490°C, 520°C 및 550°C에서 5시간 동안 각각 질화처리한 후 경화깊이에 따른 정도변화를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 4-9 및 Fig. 4-10에 각각 나타내었다. 그럼에서 보는 바와 같이, 460°C에서 처리시 표면경도는 두 강종 공히 약 Hv1400정도로 가장 높았으며, 처리온도가 증가할 수록 표면경도값은 감소되어 550°C로 질화하였을 경우는 각각 약 Hv1180정도로 가장 낮았다. 또한 처리온도에 따른 경화깊이는 처리온도가 증가할 수록 더 깊어짐을 알 수 있었다. 이와 같이 높은 표면경도를 나타내는 이유는 질소확산시 표면에 형성된 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe_{2~3}N이 다량 공존하여 Cr, Mo 및 V 등의 미세한 질화물 석출에 의한 분산강화효과에 기인한 것으로 사료된다.

그리고 550°C에서 낮은 표면경도를 나타낸 것은 석출된 질화물입자들이 고온으로 인하여 조대화되고 불균일하게 분포됨으로서 분산강화효과가 감소되고, 또한 표면에서 혼합가스와 고온에서 반응시 수소에 의한 스퍼터링효과로 인한 질화물층의 분해가 일

어났기 때문⁷⁵⁾인 것으로 사료된다.

한편, 질화처리전 Q/T처리된 모재경도는 SKD11강은 약 Hv750이고, SKD61강은 약 Hv650이었다. 그러나 460°C 및 490°C에서 질화처리한 후에는 모재경도 변화가 거의 없었으나, 520°C에서 질화처리하였을 경우 SKD11강은 약 Hv680, SKD61강은 약 Hv560으로 경도가 각각 감소하였다.

한편, 550°C에서 질화처리하였을 경우 SKD11강은 약 Hv520, SKD61강은 약 Hv500으로 감소함을 확인할 수 있었으며, 이는 질화온도가 템퍼링온도보다 높으면 어닐링효과에 의하여 모재의 경도를 감소시키기 때문인 것으로 사료된다.

따라서 질화온도는 템퍼링 온도보다 10°C 이상 낮은 온도에서 처리하여야 모재의 경도를 유지할 수 있다는 것을 알 수 있었다.

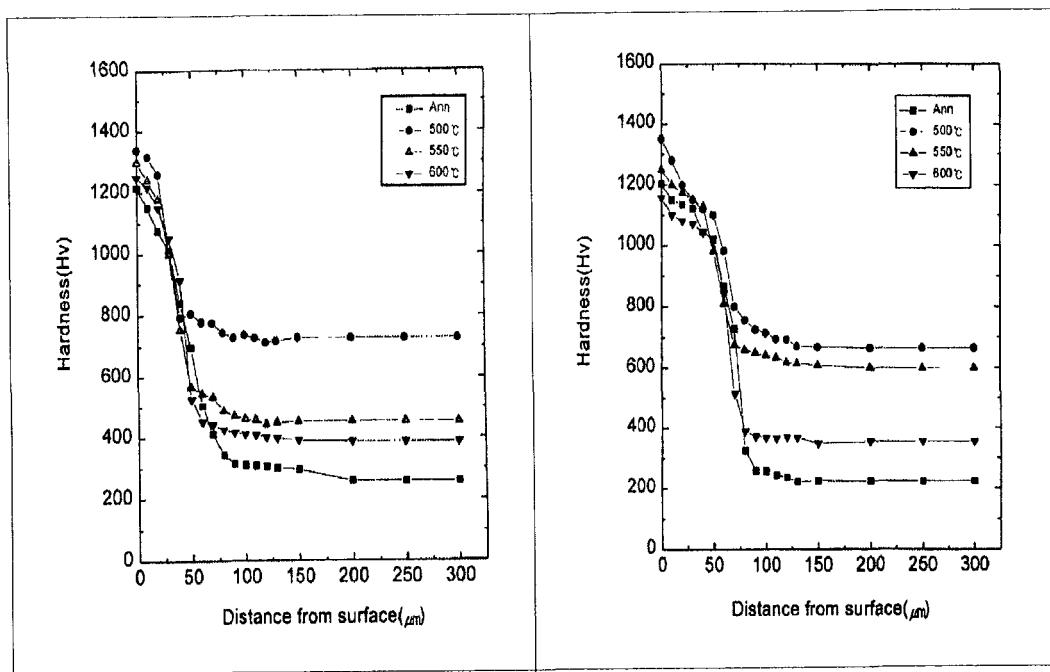


Fig. 4-5 Effect of tempering temperature on hardness profiles of SKD11 steel plasma nitrided at 490°C.

Fig. 4-6 Effect of tempering temperature on hardness profiles of SKD61 steel plasma nitrided at 490°C.

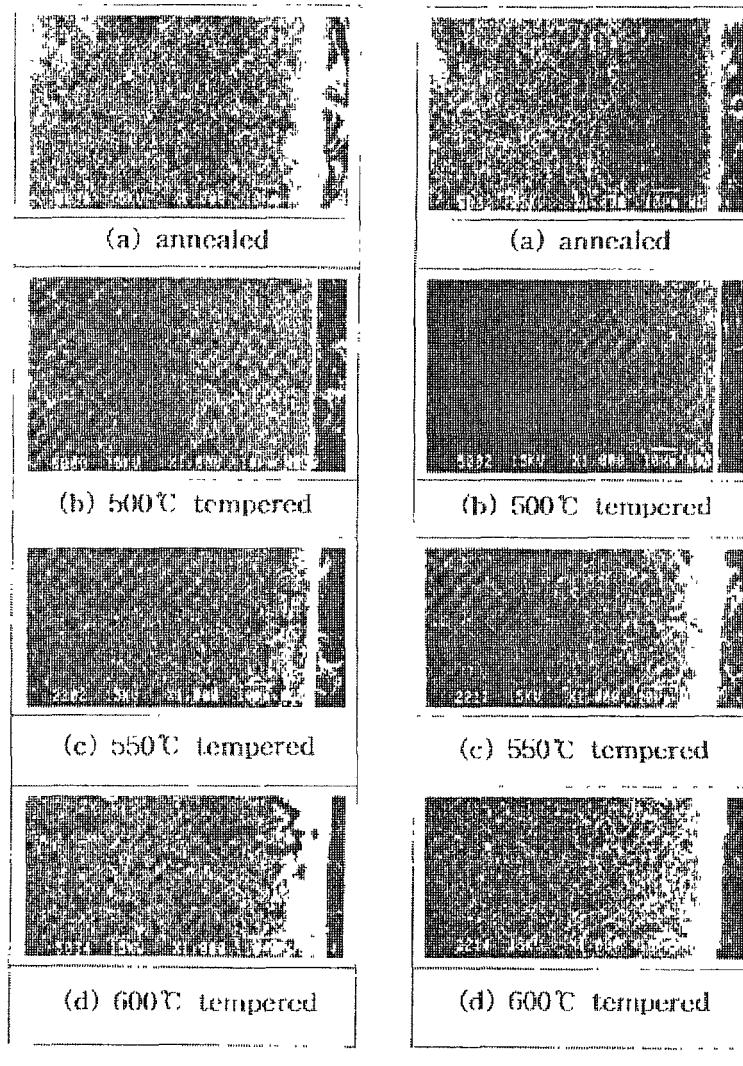


Photo. 4-2 Cross sectional view of SKD11 and SKD61 steel plasma nitrided at 490°C.

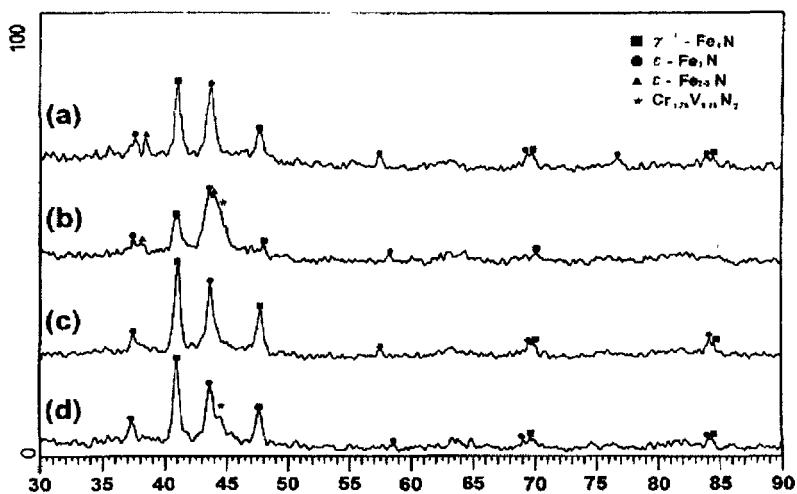


Fig. 4-7 X-ray diffraction patterns from the surface of plasma nitrided SKD11 steel pre-heat treated at various temperature;
 (a) annealed (b) 500°C (c) 550°C (d) 600°C.

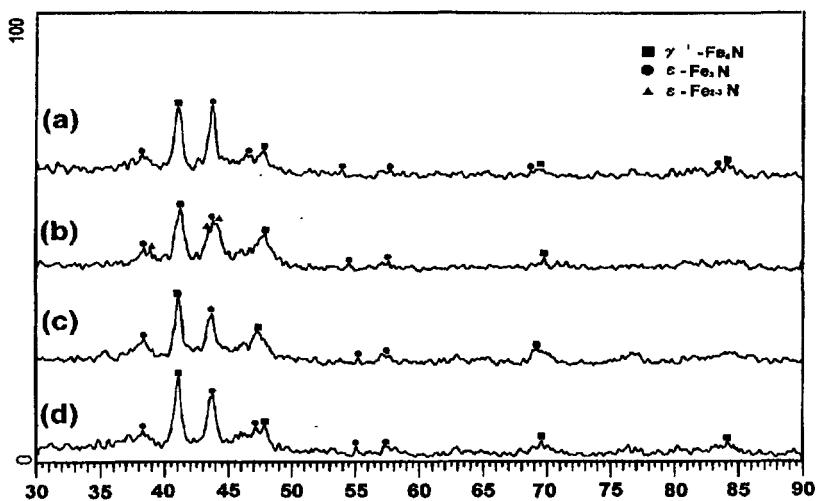


Fig. 4-8 X-ray diffraction patterns from the surface of plasma nitrided SKD61 steel pre-heat treated at various temperature;
 (a) annealed (b) 500°C (c) 550°C (d) 600°C.

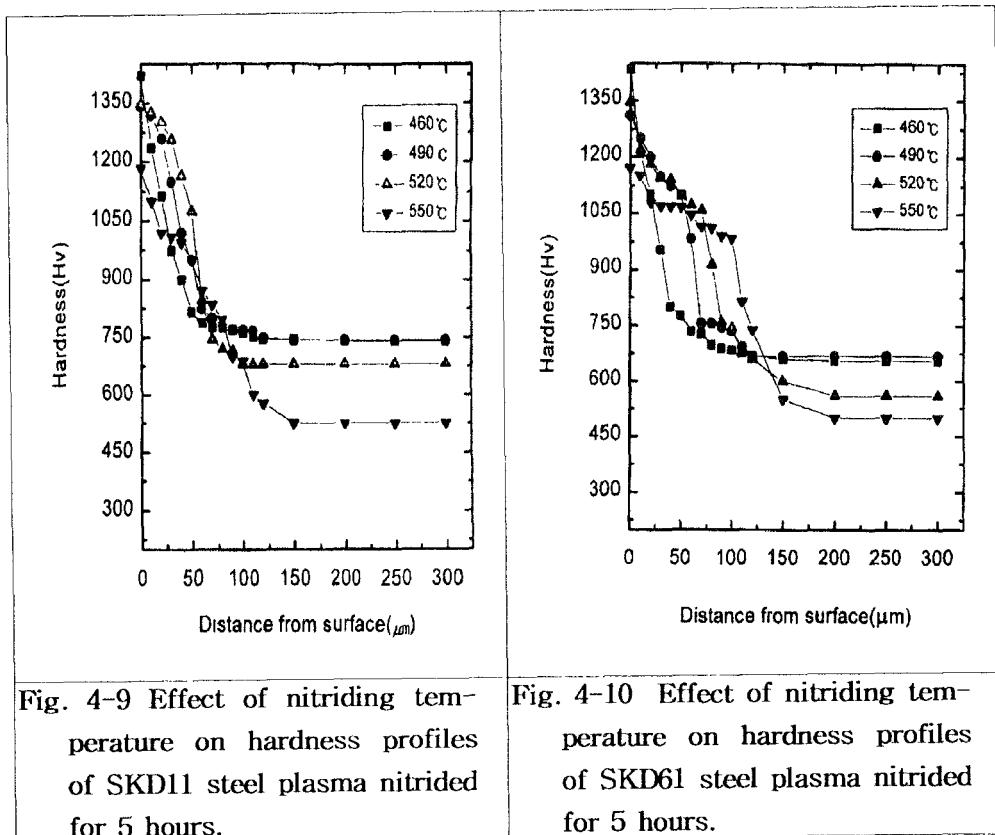


Fig. 4-9 Effect of nitriding temperature on hardness profiles of SKD11 steel plasma nitrided for 5 hours.

Fig. 4-10 Effect of nitriding temperature on hardness profiles of SKD61 steel plasma nitrided for 5 hours.

5. PDT에 의한 표면경화처리

5-1 플라즈마 질화처리

질화층은 일반적으로 화합물층과 확산층으로 구성되어 있으며 화합물층과 확산층을 합친 경화깊이를 전경화층이라 한다. 가스질화의 경우 화합물층 두께 및 조성의 제어가 어렵지만 플라즈마 질화의 경우는 처리조건을 달리 하므로서 질화층내의 화합물층 또는 확산층을 제어 할 수 있다.

일반적으로 Fe, Ni 및 Co를 함유한 합금에는 Cr, Al, Mo등 경화가 잘되는 원소가 많이 함유되어 있기 때문에 질소의 확산, 침투에 따르는 표면경화가 용이하다.

철강재료의 질화처리에서 얻어지는 표면경도는 재료 중에 첨가된 합금원소의 종류나 그 양에 따라 결정된다. 일반적으로 Cr, Mo, Al, Si, W, Ti 및 V등은 질소와 결합하여 화합물을 만들기 쉬우며 이러한 원소가 단수인 경우보다 복수인 경우 생성된 질화물이 복잡하고 미세화되어 경도를 크게 향상시킨다. 특히 많은 철강재료에 첨가되고 있는 Cr은 질화처리에 있어서 효과적인 원소이다⁶³⁾.

그러나 이러한 합금표면은 견고한 산화피막이 존재하므로 종래의 질화처리법으로는

표면경화에 어려움이 있었으나 글로우 방전을 이용한 플라즈마 질화처리법의 경우 스퍼터링 효과에 의해 산화피막층이 제거됨으로서 질소의 표면침투 및 확산이 용이하게 되어 질화가 가능하게 되었다.

5-1-1 질화시간의 영향

SKD11강과 SKD61강을 490°C에서 질화처리하였을 경우 처리시간에 따른 경도변화 결과를 Fig. 5-1 및 Fig. 5-2에 각각 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 표면경도는 처리시간에 관계없이 약 Hv1300으로 비슷하지만, 처리시간이 길어짐에 따라 확산은 깊어지거나 표면경도는 다소 감소하는 경향을 보인다. 이는 처리시간이 길어짐에 층은 깊어지거나 표면경도는 다소 감소하는 경향을 보인다. 이는 처리시간이 길어짐에 따라 초기에 형성되었던 미세한 질화물들이 조대화되어 기지의 격자변형이 완화³³⁾되었기 때문이다.

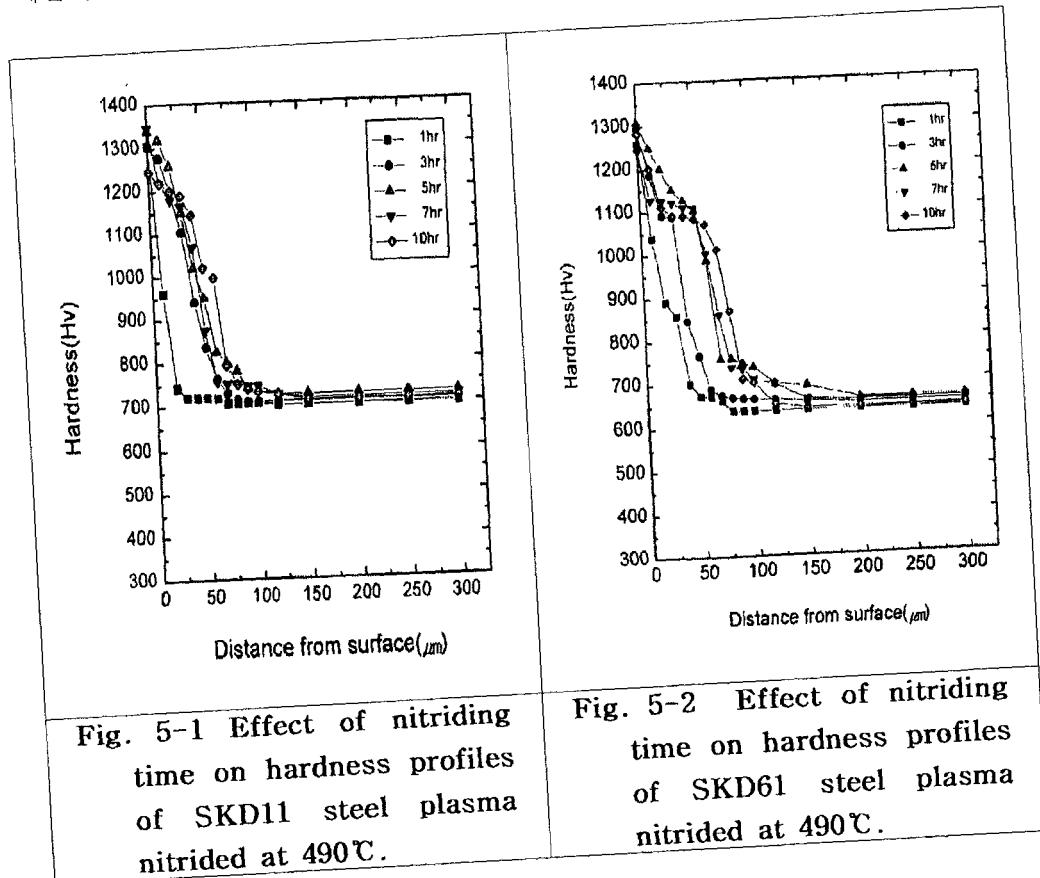


Fig. 5-1 Effect of nitriding time on hardness profiles of SKD11 steel plasma nitrided at 490°C.

Fig. 5-2 Effect of nitriding time on hardness profiles of SKD61 steel plasma nitrided at 490°C.

또한, 확산층은 높은 경도를 유지하다가 경화층의 깊이에 따라 급격히 감소함을 알 수 있는데 이는 표면층에는 질소 농도가 높아 많은 질화물을 형성하나 내부로 들어감에 따라 확산된 질소량의 감소로 질화물을 잘 형성하지 못하기 때문에 경도값이 급격히 감소한 것으로 사료된다.

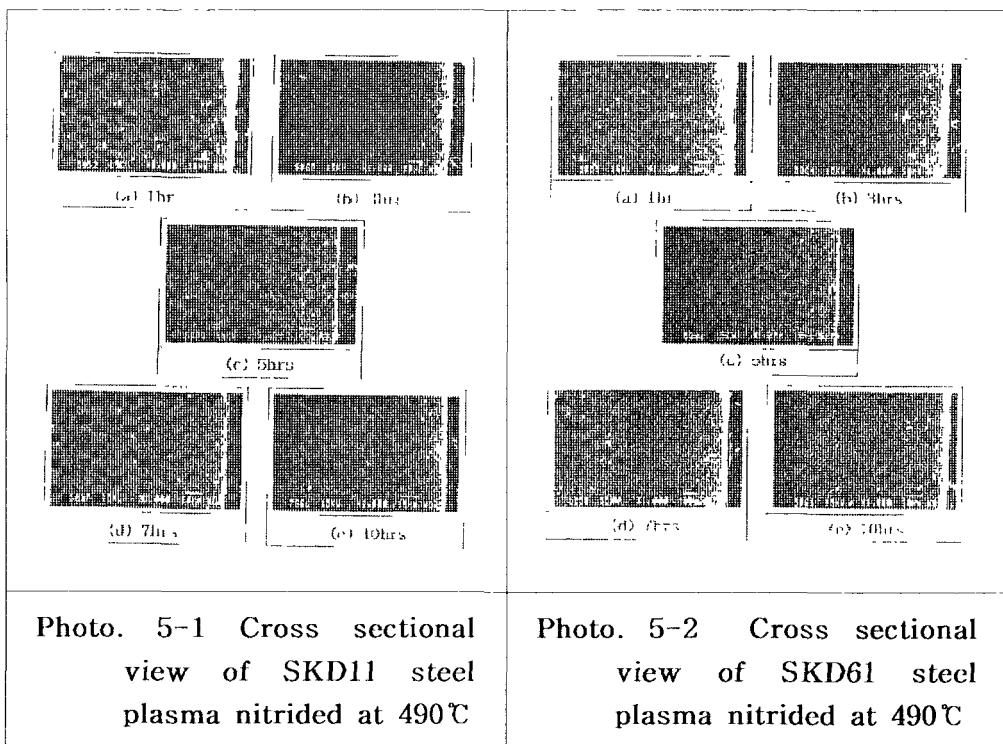
이와 같은 사실은 Fig. 5-1과 Fig. 5-2의 조건으로 질화처리한 시편을 SEM 조직사

진으로 나타낸 Photo. 5-1과 Photo. 5-2에서도 확인할 수 있었다.

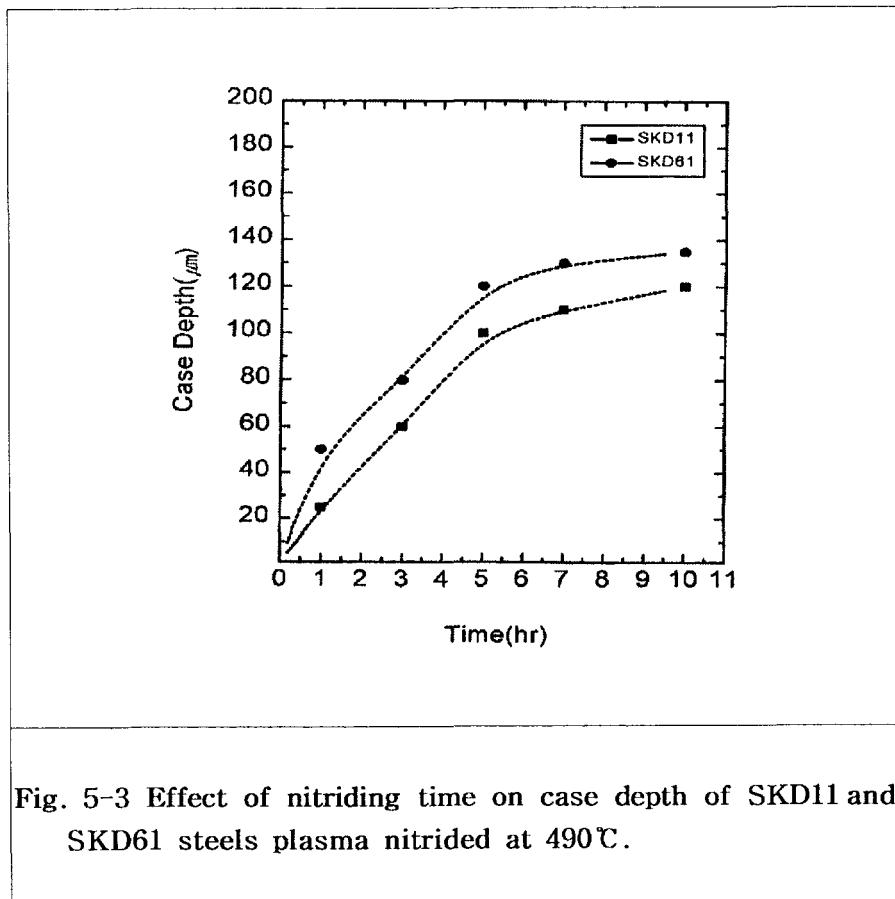
즉, 사진에서 보듯이, 처리시간이 길어짐에 따라 5시간까지는 질화층의 두께는 뚜렷이 증가하였으나 그 이후는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 또한, Fig. 5-3은 490°C에서 질화처리한 SKD11강과 SKD61강의 처리시간에 따른 경화깊이를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 5시간까지는 경화깊이는 급격하게 증가되지만, 그 이후는 완만한 증가경향을 나타내었다.

이러한 경향은 경화깊이가 질화시간에 따라 포물선적으로 증가한다는 결과보고²⁴⁾와 잘 일치함을 알 수 있었다.

한편, SKD11강보다 SKD61강의 경화깊이가 더 깊은 것은 질화방해원소인 C양을 SKD11강이 더 많이 함유하고 있어 M_3C 및 M_7C_3 등의 탄화물 존재로 인한 질화물생성이 어렵기 때문²⁵⁾인 것으로 생각된다. 또한, SKD11강이 전반적으로 경화층이 얕은 것은 SKD11강에는 Cr, Mo, V과 같은 질화물 형성원소가 많이 함유되어 있어 확산되어 온 질소원자가 우선적으로 이들 원소와 질화물을 형성하는 테에 소모되어 내부로 확산해 들어갈 수 있는 질소의 농도가 낮기 때문^{23), 27)}인 것으로 사료되며, 이러한 사실로 미루어볼 때 합금원소의 양이 증가할 수록 경화깊이는 낮아짐을 알 수 있다. 따라서 질화처리 시간으로 인한 질화물의 성장거동은 기지내 분포된 질화물 형성원소의 양 및 기지의 결정입도와 관련되며, 기지내 합금원소의 고용도가 크고 탄화물 및 결정입도가 미세할 수록 확산층은 두꺼워짐을 알 수 있다.



한편, 490°C에서 5시간 질화처리한 SKD11강과 SKD61강에 대한 XRD 및 EPMA 분석 결과를 Fig. 5-4~Fig. 5-7에 나타내었다. 그림에서 보듯이, SKD11강과 SKD61강 공히 XRD결과 표면에는 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂-₃N 및 Cr_{1.75}V_{0.25}N₂의 복질화물이, 확산층에는 ϵ -Fe₂N 및 ϵ -Fe₂-₃N 질화물이 생성되었으며, 모재에서는 Q/T처리에서 생성된 (Cr,Fe)₇C₃ 및 Fe₃C의 탄화물이 존재함을 알 수 있다.



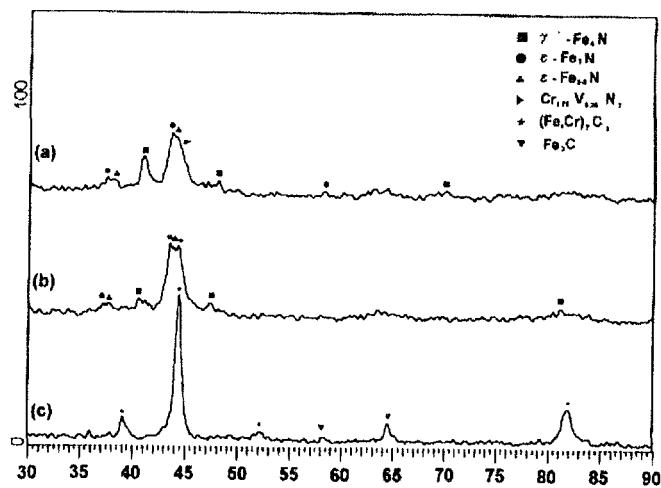


Fig. 5-4 X-ray diffraction patterns from the surface of plasma nitrided SKD11 steel at 490°C for 5 hours ;
 (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.

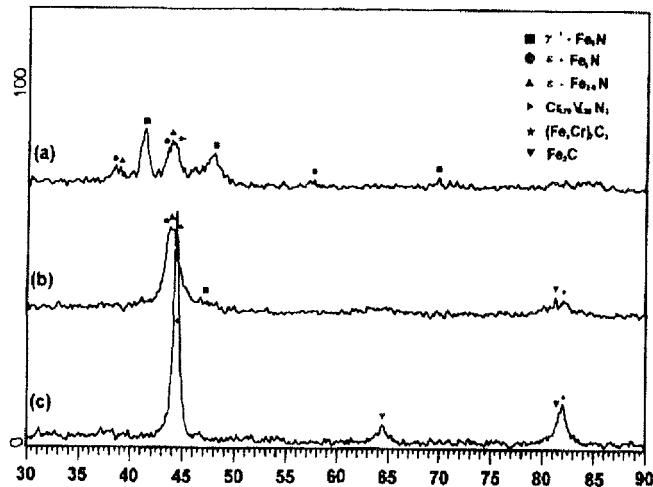
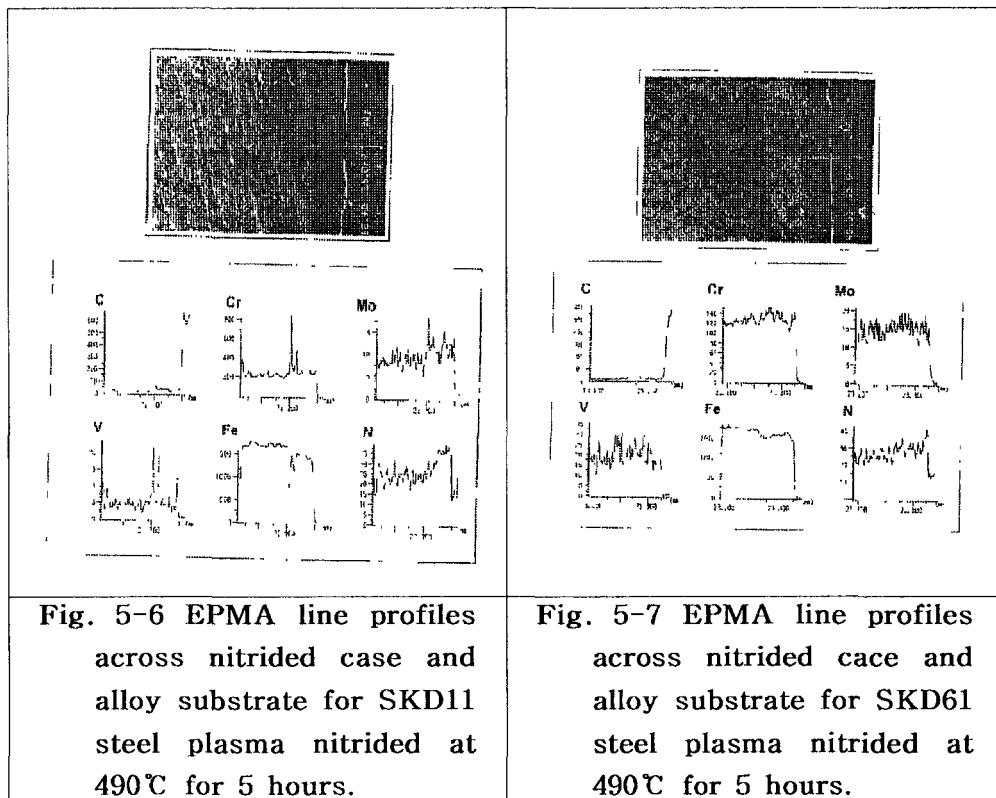


Fig. 5-5 X-ray diffraction patterns from the surface of plasma nitrided SKD61 steel at 490°C for 5 hours ;
 (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.



또한, EPMA 결과는 표면에서 내부로 150 μm 지점까지 주요원소들의 선분석을 실시한 것으로 그림에서 보는 바와 같이, Fe양이 감소하는 지점에서 N과 Cr, V등은 증가하며 이것은 복질화물이 검출된 XRD 결과와도 잘 일치하였다.

상기의 결과로부터 질화처리시간은 질화층의 형성에 많은 영향을 미치며 경화깊이는 초기에는 빠른 속도로 증가하지만 5시간 이후에는 포물선적으로 성장함을 알 수 있었다.

5-1-2 질화온도의 영향

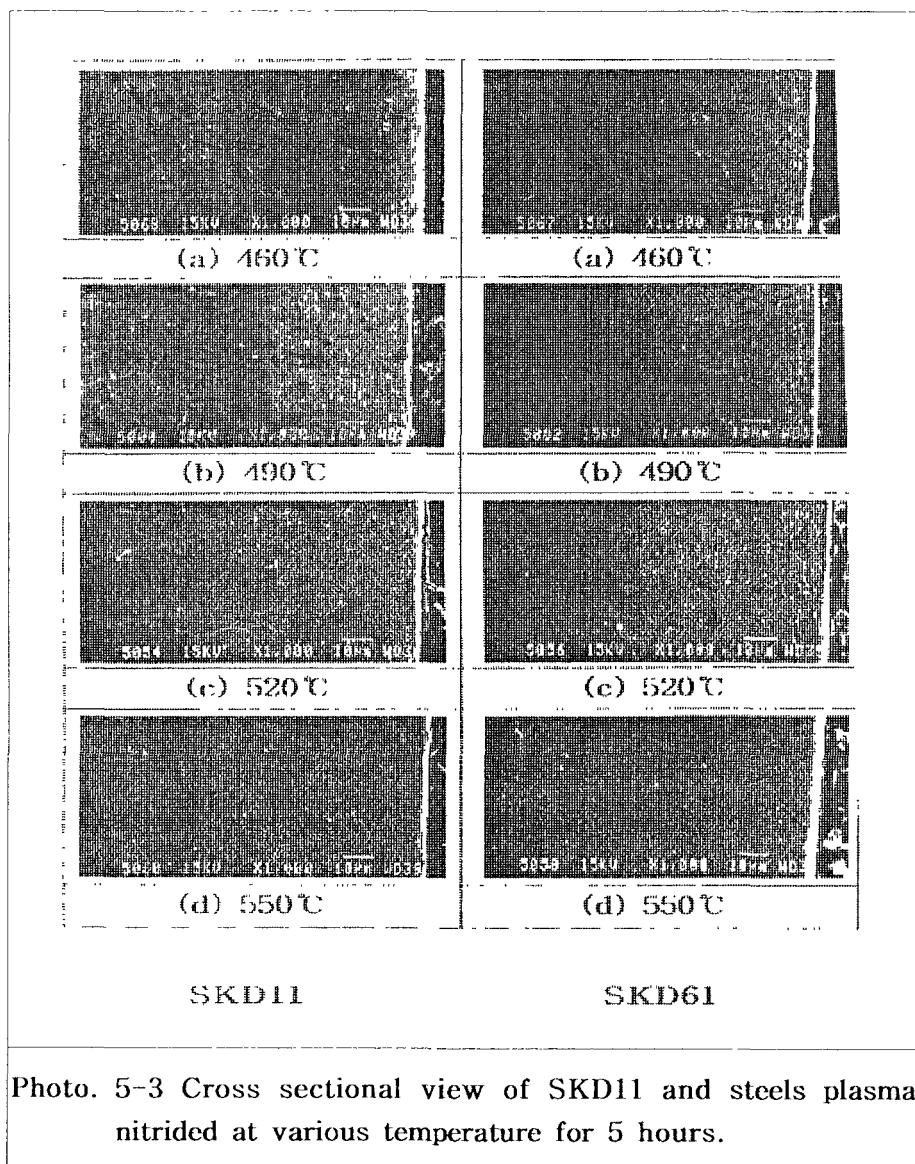
처리시간 5시간, 로내압력 200Pa의 조건에서 질화온도를 460, 490, 520°C 및 550°C로 변화시켜 질화처리한 SKD11강 및 SKD61강의 질화층 두께변화를 Photo. 5-3의 SEM 조직사진에서 확인한 결과 질화처리온도가 증가할수록 경화깊이가 증가되는 것을 확인할 수 있으며, 경도 및 조직사진에 의해 측정한 경화깊이를 Fig. 5-8에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 질화층의 두께는 SKD11강의 경우 460, 490, 520°C 및 550°C에서 각각 약 40, 100, 110 및 145 μm 이었고, SKD61강은 각각 약 80, 120, 140 및 165 μm 로서 처리온도가 증가함에 따라 두 강종 모두 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다.

한편, 온도와 경화깊이와의 관계를 규명하기 위하여 식(2-8) 및 식(2-11)의 $d=k\sqrt{t}$ 에서 상수 k 값을 Fig. 5-8의 결과로부터 계산한 결과를 Fig. 5-9에 나타내

었다.

그럼에서 온도가 증가할 수록 k 값은 거의 직선적으로 증가하였으며, 최적의 질화온도 조건인 490°C에서 SKD11강은 약 $0.04472 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ 그리고 SKD61강은 약 $0.05367 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ 이었다. 이러한 결과로 미루어 볼 때 질화처리온도에 따른 경화깊이는 거의 직선적으로 성장함을 확인할 수 있었다.

또한, Fig. 5-10은 460°C-550°C의 온도에서 5시간 동안 질화처리한 시편에 대한 XRD 분석결과이다.



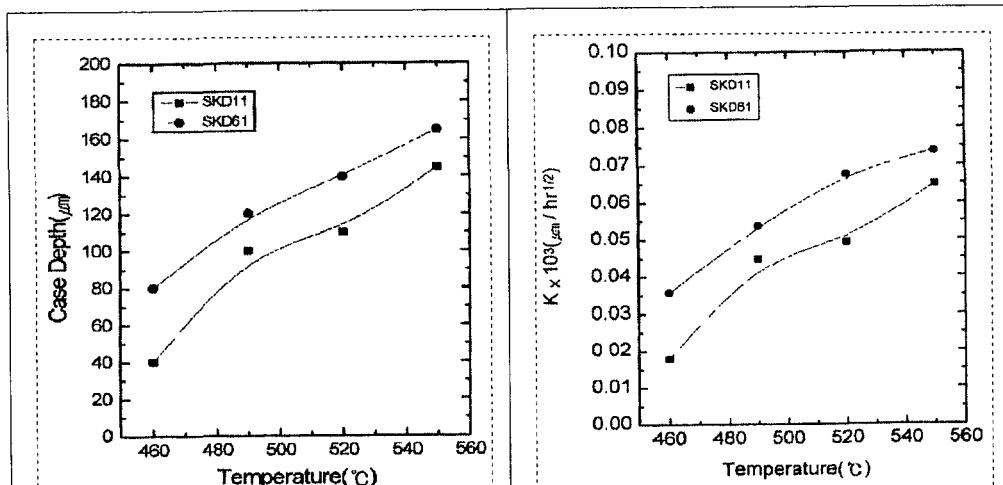


Fig. 5-8 Case depth of SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided at various temperature for 5 hours.

Fig. 5-9 Calculated values of constant k for SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided at various temperature

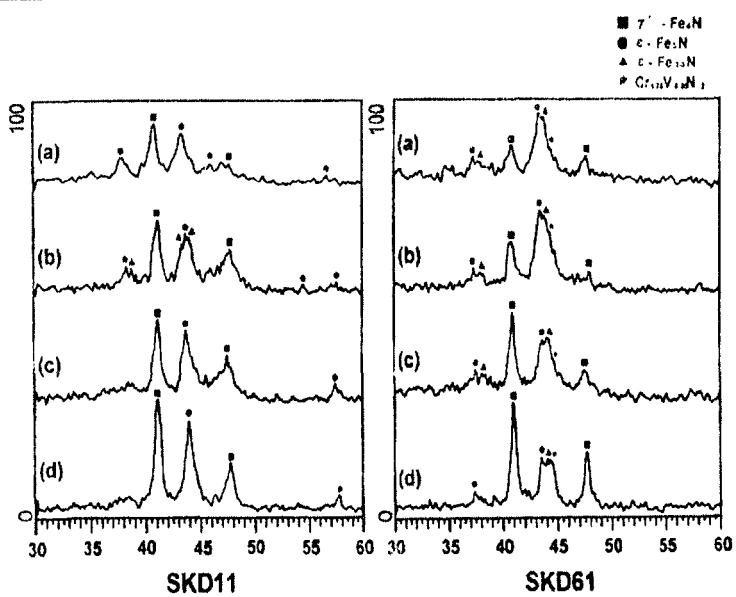


Fig. 5-10 X-ray diffraction patterns from surface of SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided at various temperature for 5 hours;
 (a) 460°C (b) 490°C (c) 520°C (d) 550°C.

그림에서 보는 바와 같이, 두 강종 공히 전 온도 구간에서 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N상이 공존하였으나, 온도가 증가함에 따라 γ' -Fe₄N상이 더 많이 생성되었음을 볼 수 있으며, 이와 같은 사실은 Bell 등¹⁰⁾의 실험결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

따라서, 본 실험에서 SKD11강과 SKD61강의 최적 질화온도는 490°C 그리고 질화처리 시간은 5시간임을 알 수 있었다.

5-1-3 가스압력의 영향

시편의 형상이 복잡하거나 직경이 작고 깊은 hole이 있는 경우 압력을 증가시키면 glow seam이 얇게 형성되어 균일한 질화층을 형성시킬 수 있다. 그러나 압력을 너무 증가시키면 아크가 발생하여 표면손상을 일으킬 수 있으므로 pulse time을 50μs³⁷⁸⁾ 정도로 조절해야 한다. 또한, 가스압력이 높으면 이온의 수가 많아 큰 전류가 흐르는 반면에 일정온도를 유지하기 위해서는 낮은 전압을 공급하여야 한다. 따라서 이온의 운동에너지가 비교적 작아져 금속 내부로 침투하지 못하고 진공중으로 튀어나오는 이온이 많아지게 된다. 그리고 가스압력이 낮으면 이온의 수는 적으나 높은 전압으로 인하여 각 이온이 갖는 운동에너지가 커지게 되며, 따라서 이온이 금속 내부로 침투할 확률이 크고 진공중으로 튀어나오는 수가 적다. 그러나 처리온도를 동일하게 유지하기 위해서는 가스압력이 낮을 때가 높을 때보다 더 큰 전압을 공급해야 하며, 이온이 갖는 에너지가 크기 때문에 같은 처리온도에서 가스압력이 너무 낮아지면 오히려 경화층의 두께는 감소한다⁷⁹⁾.

따라서 본 실험에서는 처리시간 5시간, 온도 490°C에서 로내 압력을 100~300Pa로 변화시켜 질화처리를 행하여 경도분포를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 5-11 및 Fig. 5-12에, 압력에 따른 경화깊이의 변화를 Fig. 5-13에 각각 나타내었다.

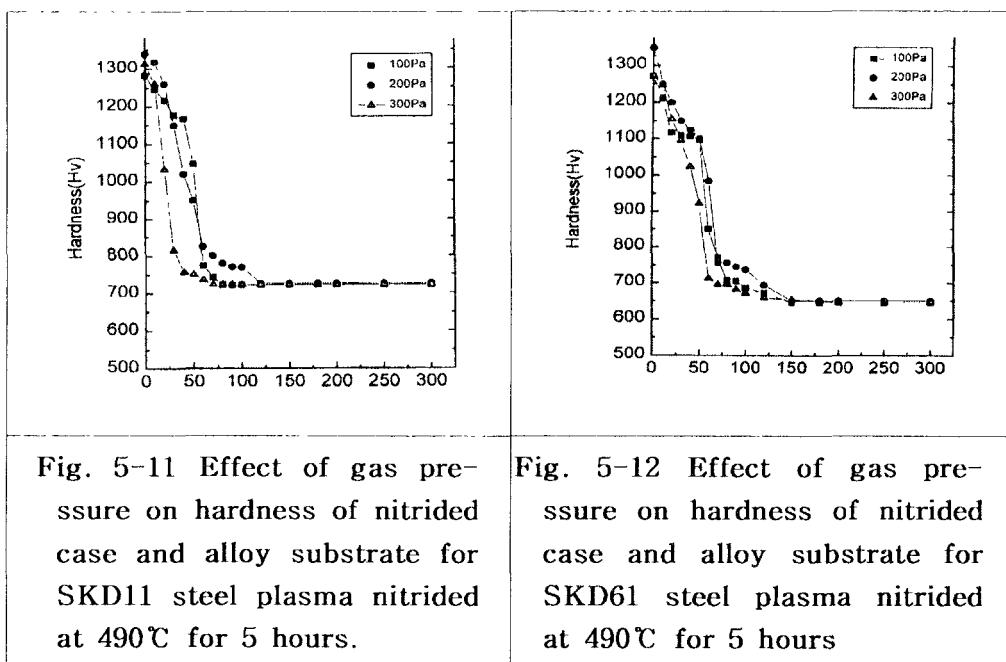


Fig. 5-11 Effect of gas pressure on hardness of nitrided case and alloy substrate for SKD11 steel plasma nitrided at 490°C for 5 hours.

Fig. 5-12 Effect of gas pressure on hardness of nitrided case and alloy substrate for SKD61 steel plasma nitrided at 490°C for 5 hours

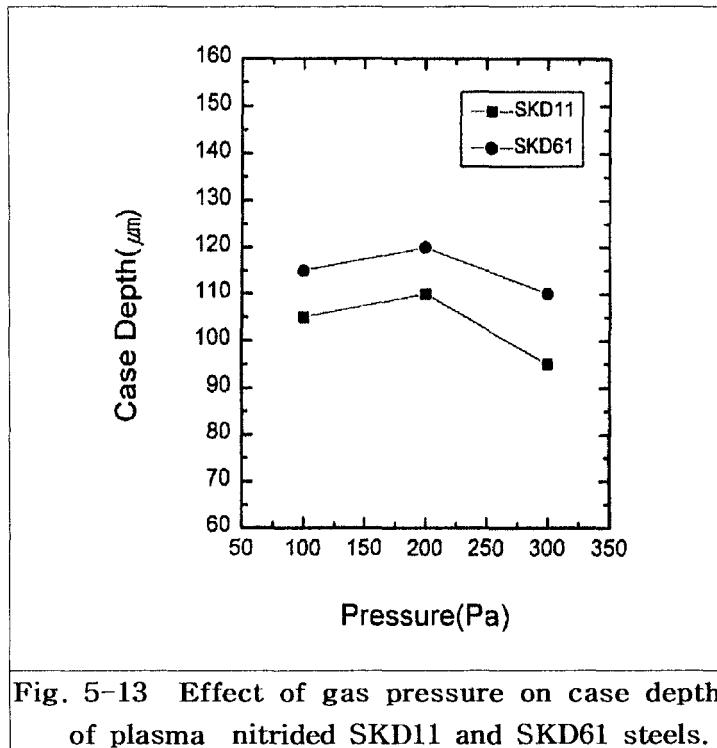


Fig. 5-13 Effect of gas pressure on case depth of plasma nitrided SKD11 and SKD61 steels.

그림에서 보는 바와 같이, SKD11강의 표면경도는 압력을 100, 200 및 300Pa로 변화 시켜 질화처리하였을 경우 각각 약 Hv1280, Hv1350 및 Hv1320정도이며, SKD61강은 각각 약 Hv1280, Hv1350 및 Hv1280이었다. 한편, 경화깊이는 압력에 큰 영향을 받지 않으나 SKD11강과 SKD61강 공히 압력이 200Pa일 때 최대의 경화깊이를 나타내고 있으며, 압력이 300Pa로 높아지면 오히려 최저 경화깊이를 나타내고 있다. 이러한 현상은 Fig. 5-13의 시편에 대한 조직을 SEM으로 관찰한 Photo. 5-14에서도 확인할 수 있었다.

플라즈마 질화시 가스압력이 최적조건보다 낮으면 음극표면에서 분리되는 철원자의 평균자유행로(mean free path)가 길어져 플라즈마 내에서 질화물을 형성할 기회가 적어 질화층이 성장하지 못하며, 압력이 높으면 음극표면에서 분리되는 철원자의 평균자유행로가 짧아져서 질소가스가 이온화될 확률이 적어지므로 질화물이 강의 표면에 흡착되는 속도가 늦어져 질화층의 두께가 감소된다⁵⁶⁻⁵⁷⁾. 그러므로 질화처리에서 압력은 처리물의 형상에 따라 적절히 변화시켜야 한다.

한편, Fig. 5-14는 압력변화에 따른 SKD11강 및 SKD11강에 대한 질화층의 X-선회절 분석결과를 나타낸 것으로 그림에서 보듯이 SKD11강의 경우는 주상으로 ϵ -Fe₂₋₃N이 생성되었으며, 그밖에 γ' -Fe₄N과 Cr_{1.75}V_{0.25}N₂등의 질화물이 형성되었음을 알 수 있었다. 이는 SKD11강과 같이 강력한 질화물 형성원소인 Cr성분을 많이 함유한 강에서는 질소와 Cr간의 반응으로 Cr질화물이 형성되고 질소는 표면에 고정되어 농도가 상승하여 ϵ -Fe₂₋₃N이 주상으로 형성되면서 확산층의 두께도 감소시키기 때문이다³⁹⁾.

그리나 SKD61강의 경우는 γ' -Fe₄N이 주상으로 생성되었고, 압력이 100, 300Pa에서는 기지에 (Fe,Cr)₇C₃의 탄화물이 존재하였으나, 200Pa의 경우에는 γ' -Fe₄N의 주상에 ϵ -Fe₂₋₃N이 혼합상으로 존재하고 있다.

이상과 같은 실험 결과에서 질화층의 두께, 경도 및 생성상으로 볼 때 본 실험에서 200Pa의 압력이 가장 좋은 조건인 것으로 사료된다.

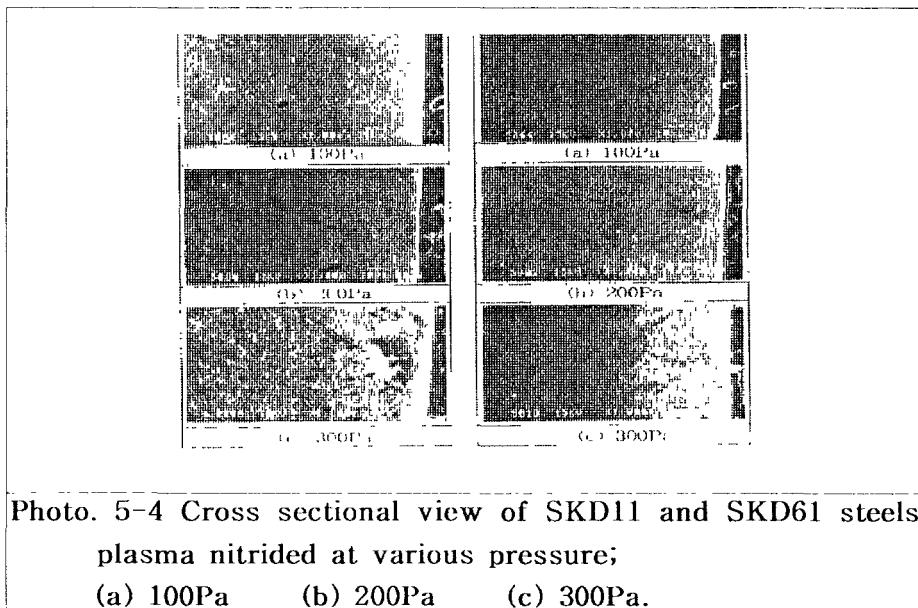


Photo. 5-4 Cross sectional view of SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided at various pressure;
 (a) 100Pa (b) 200Pa (c) 300Pa.

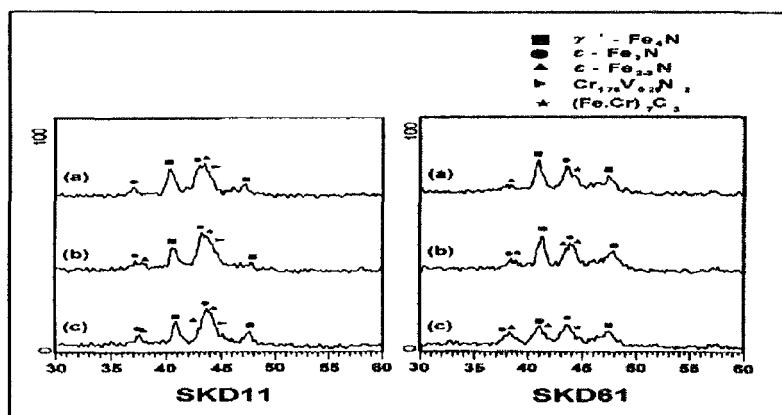


Fig. 5-14 X-ray diffraction patterns from surface of SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided at various pressure;
 (a) 100Pa (b) 200Pa (c) 300Pa.

5-1-4 가스조성의 영향

플라즈마 질화에 사용되는 가스는 일반적으로 N_2-H_2 , NH_3-H_2 및 $N_2-NH_3-H_2$ 혼합가스 그리고 연질화처리시는 이런 가스계에 CH_4 , C_3H_8 이나 CO 등의 가스가 소량첨가되어 사용되고 있다. 그러므로, 플라즈마 질화처리의 경우 이러한 여러 가스의 조성비율을 변화시키므로서 질화층 특히 화합물층의 생성을 쉽게 제어할 수 있다.

질화처리는 재질 및 사용용도에 따라 처리조건을 달리하여야 하며, 특히 질화층의 생성을 제어하는 인자중 가스조성 비율이 큰 영향을 미친다. 질화조건중 가스의 조성을 잘못 설정하면 소위 말하는 갈매기상과 같은 거대한 질화물이 석출되며, 이러한 거대질화물이 석출되면 금형 등에 사용되는 경우 표면박리 및 균열의 원인이 된다³⁰⁾. 플라즈마 질화처리된 강의 표면은 수~수십 μm 의 화합물층으로 덮혀 있으며, 이와 같은 화합물층은 기지를 구성하고 있는 철 및 강중에 함유된 합금원소들이 질화물로 되기 때문이다⁴³⁾.

질화온도 490°C, 처리시간 5시간, 압력을 200Pa로 일정하게 하고 $H_2:N_2$ 비율을 80:20, 60:40 및 40:60으로 변화시켜 질화처리하였을 경우 확산층과 화합물층의 두께변화를 Fig. 5-15와 Fig. 5-16에 각각 나타내었으며, 이들 시편의 SEM 조직사진을 Photo. 5-5에 나타내었다.

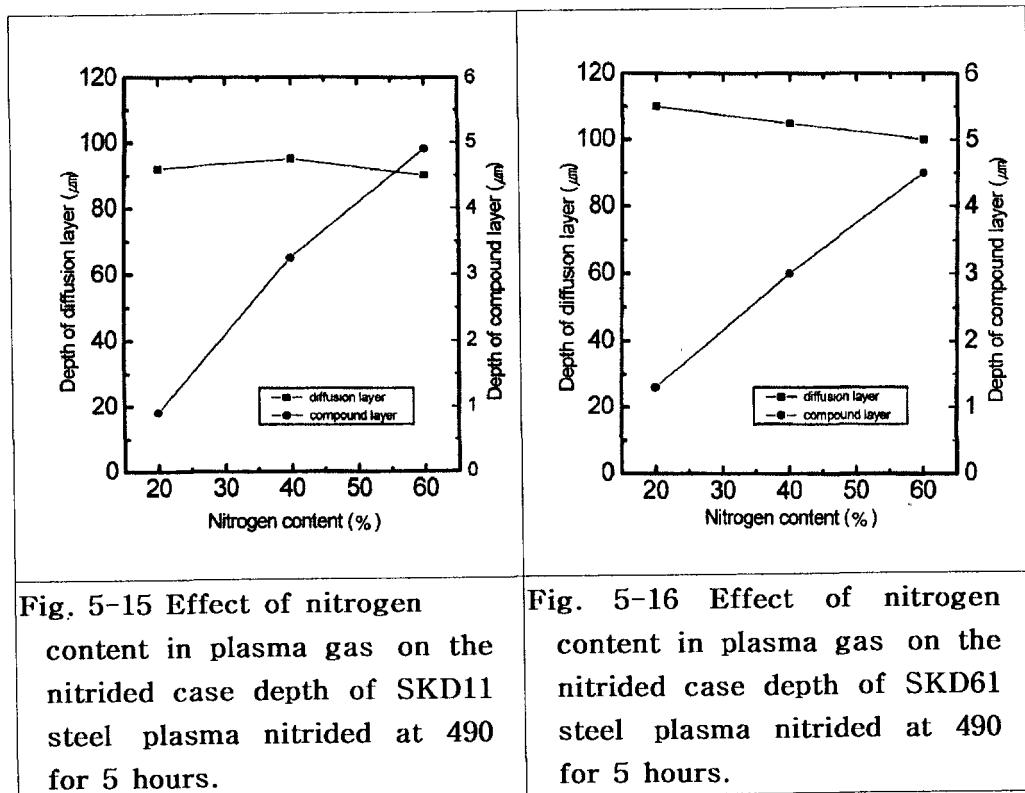
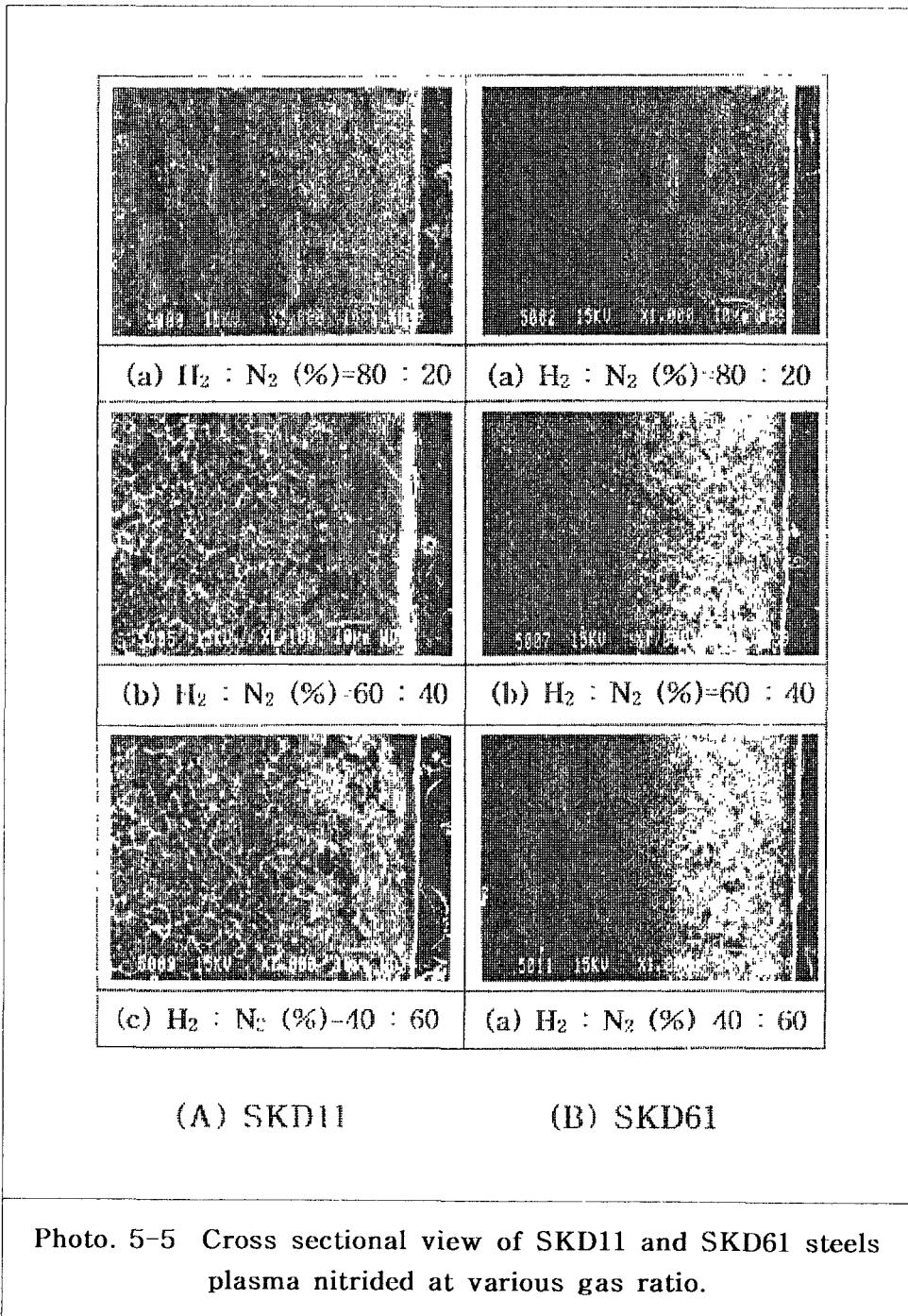


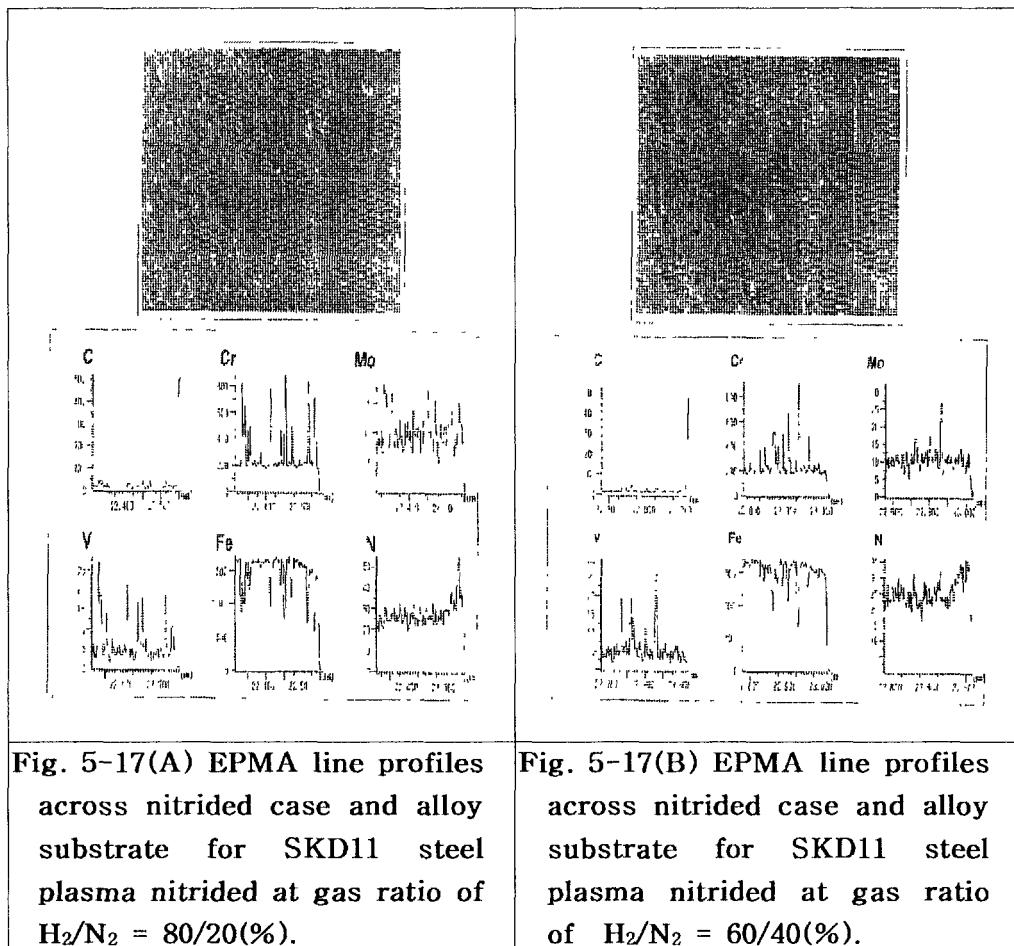
Fig. 5-15 Effect of nitrogen content in plasma gas on the nitrided case depth of SKD11 steel plasma nitrided at 490 for 5 hours.

Fig. 5-16 Effect of nitrogen content in plasma gas on the nitrided case depth of SKD61 steel plasma nitrided at 490 for 5 hours.



사진과 그림에서, N₂가스 량이 증가할 수록 SKD11강과 SKD61강 공히 화합물 층의 두께는 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있는 반면에 확산층은 질소의 농도가 증가할 수록 미세한 감소 현상을 보이고 있다. 이는 질소의 농도가 증가하여도 확산속도에는

큰 영향을 미치지는 않기 때문이며, 합금성분이 많을 수록 질소의 용해도가 증가하여 표면에 질화물이 집적되어 화합물층을 증가시킨 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 Stanislav등의 실험결과¹⁸⁾와 잘 일치하고 있다. 이러한 이유로 질소가스가 표면층에 집적된 것을 확인하기 위하여 EPMA를 이용하여 선분석을 행하였으며 그 결과를 Fig. 5-17에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, (a)와 (b)에서 질소는 표면으로부터 약 $70\mu\text{m}$ 까지 거의 일정하면서 넓게 분포되어 있으나, (c)에서는 약 $25\mu\text{m}$ 까지는 높게 분포되어 있으며 그 이후는 낮게 분포되어 있음을 볼 수 있다.



그리고 질소의 농도가 증가할 수록 Cr, Mo, V 등의 강력한 질화물 형성원소들과 질소와의 활발한 반응으로 인하여, 표면에 질소 농도가 증가되어 이들이 많이 검출되었으며, 이로 인하여 화합물층의 두께가 증가하는 것으로 밀어진다. 이것은 혼합가스 중 질소의 농도가 증가할 수록 화합물층의 두께가 증가하는 것과도 잘 일치함을 알 수 있었다.

한편, Fig. 5-18은 플라즈마 질화처리한 SKD11강과 SKD61강의 XRD 분석결과이

다. 그럼에서, 질소의 농도가 증가할 수록 γ' -Fe₄N이 감소하고 ϵ -Fe_{2~3}N상이 증가됨을 알 수 있다. 그리고 SKD11강은 γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{2~3}N 및 Cr_{17.5}V_{0.25}N₂의 복질화물이 생성되었고, SKD61강은 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe_{2~3}N의 혼합상이 생성되었다. 이는 SKD11강은 SKD61강에 비해 Cr 함량이 높아 복질화물이 형성된 것으로 사료된다.

따라서, 질화처리에 있어서 가스조성은 질화층의 형성에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있으며, 또한 질소의 양이 증가할 수록 화합물층의 두께가 증가하며, 생성되는 상은 ϵ -Fe_{2~3}N가 주상임을 알 수 있었다.

5-2 플라즈마 글로잉(plasma glowing)처리

큰 열충격이나 고부하를 받는 특히, 금형등의 표면은 내열경도가 높고 외력에 대한 저항력이 강한 인성이 있는 질화층이 필요하다. 종래의 질화법에서는 일반적으로 장시간 처리 후 최표면을 연마하여 사용하는 경우가 있었으나, 이는 화합물층의 두께가 매우 얇기 때문에 연마후 경도 저하와 질화층 두께 감소 등의 문제가 초래되므로 질화처리에 따른 내마모성, 내열성 및 내피로성 등 질화특성면에 문제가 야기된다. 그러나 플라즈마질화법에서는 ϵ 단상, γ' 단상 및 혼합상의 생성은 처리시간, 처리온도 및 가스비율에 의해 조정할 수 있으며 확산경화층만의 생성은 저질소 및 단시간 처리조건으로 가능하다.

그러므로 실제 부품의 사용용도에 알맞은 질화물층 즉 ϵ 단상 또는 γ' 단상 및 확산경화층만을 생성시켜야 하며, 이러한 질화물층의 선택은 재료의 내구성 측면에서 대단히 중요하다. 경화층의 두께가 두꺼운 것이 수명향상 측면에서 보다 효과적이기 때문에 장시간 처리하게 된다.

그러나 장시간 처리하는 경우에는 화합물층의 생성이 많으며, 이 층을 제거하기 위해 연삭(Lapping), 전해연마 및 H⁺이온의 스퍼터링 등을 이용하고 있다^{38, 65)}. 본 실험에서는 H⁺이온의 스퍼터링을 이용한 방법인 플라즈마 글로잉 처리를 행하여 이것이 질화층에 미치는 영향을 조사하였다.

490°C, 200Pa, H₂:N₂비율 80:20%에서 5시간 처리한 시편을 100% H₂분위기 하에서 7시간 글로잉처리한 시편에 대한 경도분포를 조사하였으며, 그 결과를 Fig. 5-19에 나타내었다. 그럼에서 보듯이, 질화처리 후 SKD11강의 표면경도는 약 Hv1350에서 Hv1200으로 약 Hv150정도 낮아졌고, 경화깊이에 따른 확산층의 경도는 약간 감소되었으나 거의 일정하게 유지되었으며, 그 두께는 글로잉 처리전 약 100μm에서 약 120μm 정도로 약 20μm 정도 증가된 것을 알 수 있다. 또한, SKD61강의 표면경도는 질화처리 후 약 Hv1350에서 Hv1100으로 약 Hv250정도 낮아졌으며, 확산층의 두께는 글로잉 처리전 약 110μm에서 170μm정도로 약 60μm 정도 증가된 것을 알 수 있다.

Photo. 5-6는 Fig. 5-19의 조건으로 질화 및 글로잉 처리된 시편에 대한 SEM 조직 사진을 나타낸 것이다.

사진에서 보듯이, 질화처리한 후는 매우 치밀한 조직상태로 되며, 글로잉처리한 경우

는 다소 조대해지고 확산층의 두께도 상당히 증가되었음을 알 수 있다.

한편, Fig. 5-20과 Fig. 5-21은 Fig. 5-19의 조건으로 질화 및 글로잉처리된 시편에 대한 XRD 분석결과이다. 그림에 나타난 바와 같이, 질화처리 후 표면층에는 두 강종 공히 γ' -Fe₄N, ϵ -Fe_{2~3}N 및 Cr_{1.75}V_{0.25}N₂의 질화물이 존재하였으나, 글로잉처리한 후는 표면에 (Fe,Cr)₇C₃ 및 Fe₃C의 탄화물이 존재하였으며, 확산층에는 (Fe,Cr)₇C₃ 및 Fe₃C 탄화물과 ϵ -Fe_{2~3}N 질화물의 단상이 존재함을 알 수 있었다.

상기 결과로부터 표면경도가 낮아지는 것은 글로잉처리에 의해 표면에 화합물층을 형성하고 있던 질소가 스퍼터링효과에 의해 분해되어 내부로 확산·침투됨으로서 확산층의 두께는 증가하며, 또 (Fe,Cr)₇C₃ 및 Fe₃C 등의 탄화물이 생성되어 경도의 저하를 초래하지만, 확산층은 ϵ -Fe_{2~3}N 단상이 구성됨으로서 경도변화가 거의 없는 것으로 사료된다.

또한, 이와 같은 사실은 Fig. 5-22와 Fig. 5-23의 EPMA 분석결과에서 보듯이, 특히 N 농도가 경화깊이에 따라 변하지 않고 거의 일정하며 기타 합금원소들의 농도분포를 관찰하므로서 확산층의 경도변화가 거의 없음을 확인할 수 있었다 (Fig. 5-5 및 Fig. 5-6 비교 참조).

따라서, 질화처리한 시편을 플라즈마 글로잉처리하였을 경우 표면경도는 감소하나 확산층의 깊이는 증가되며, 생성되는 상은 표면에는 질화물이 완전히 제거되어 (Fe,Cr)₇C₃ 및 Fe₃C 등의 탄화물이 그리고 확산층에는 ϵ -Fe_{2~3}N단상과 탄화물이 생성됨을 알 수 있었다.

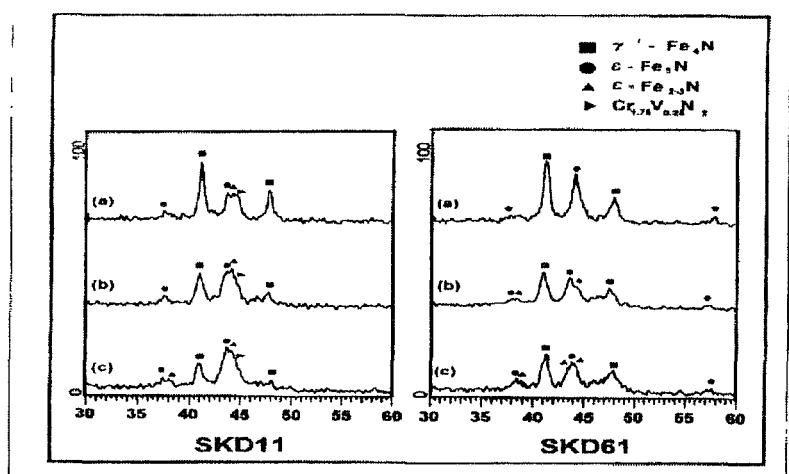


Fig. 5-18 X-ray diffraction patterns from the surface of SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided at various ratios.

- (a) H₂ : N₂ = 80 : 20 (%)
- (b) H₂ : N₂ = 60 : 40 (%)
- (c) H₂ : N₂ = 40 : 60 (%)

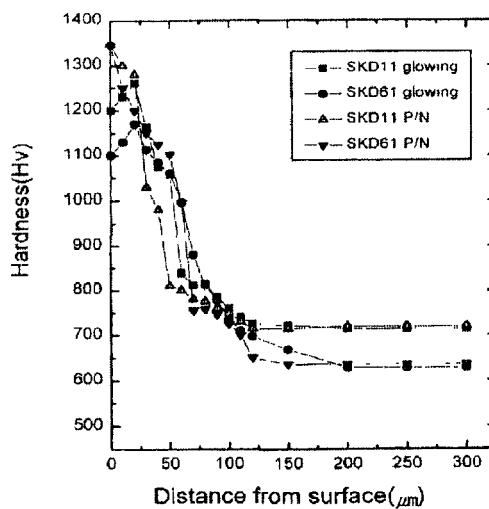


Fig. 5-19 Hardness profiles across nitrided case and alloy substrate for SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided and glowed at 490°C for 7 hours.

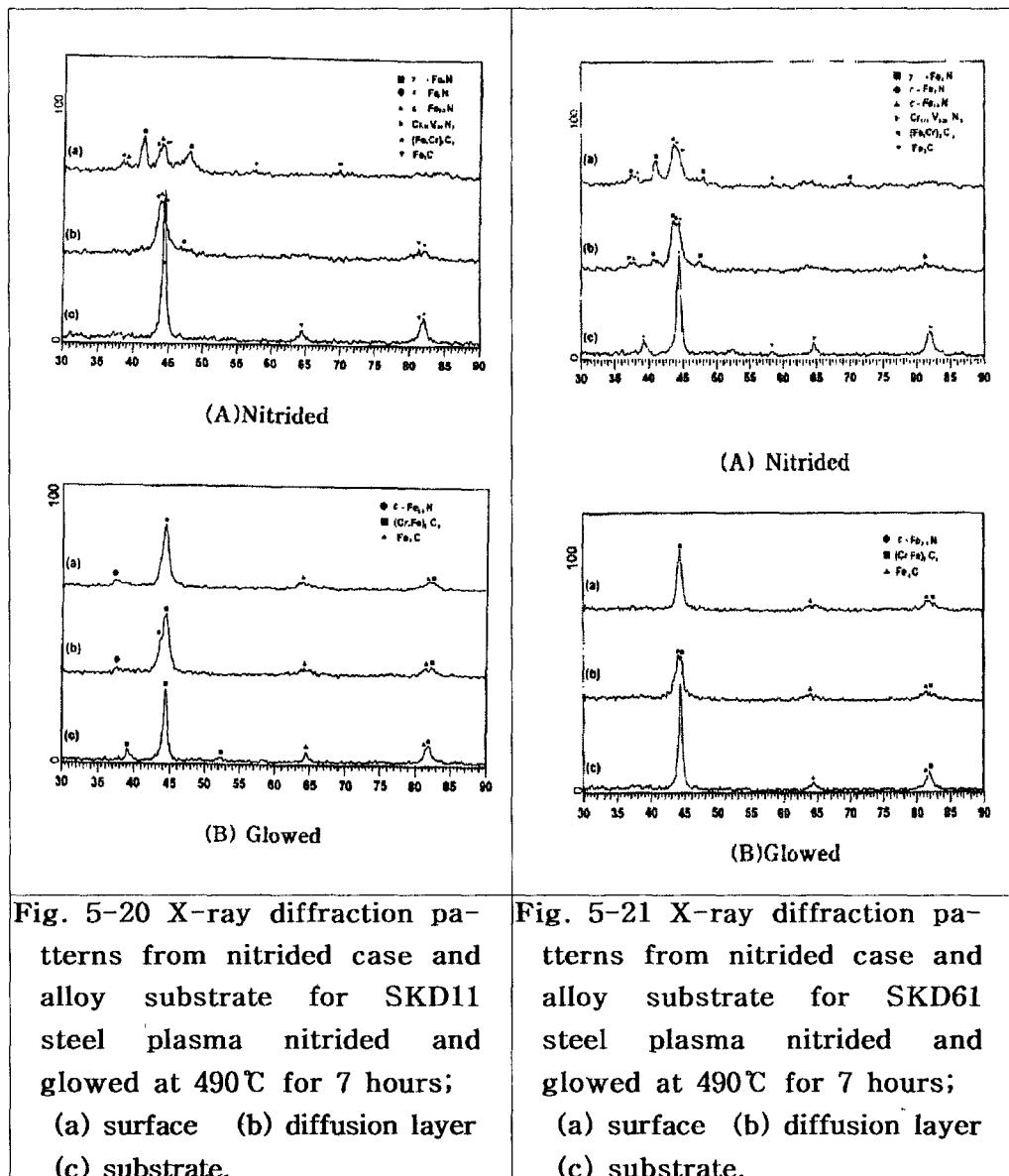


Fig. 5-20 X-ray diffraction patterns from nitrided case and alloy substrate for SKD11 steel plasma nitrided and glowed at 490°C for 7 hours; (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.

Fig. 5-21 X-ray diffraction patterns from nitrided case and alloy substrate for SKD61 steel plasma nitrided and glowed at 490°C for 7 hours; (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.

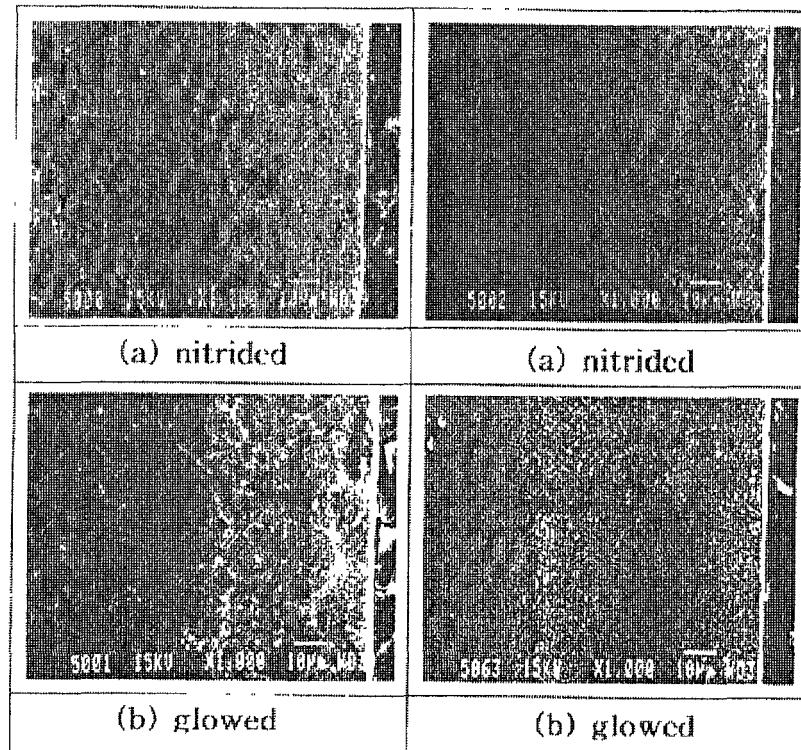


Photo. 5-6 Cross sectional view of SKD11 and SKD61 steels plasma nitrided and glowed at 490°C for 7 hours in H₂ gas environment.

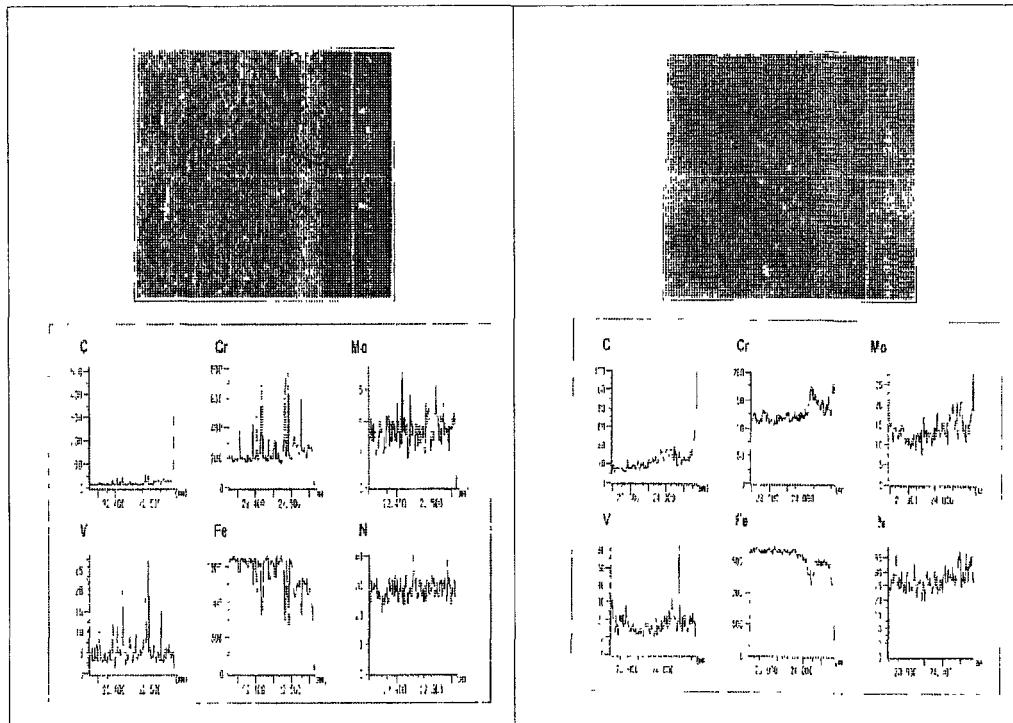


Fig. 5-22 EPMA line profile across nitrided case and alloy substrate for SKD11 steel plasma nitrided and glowed at 490°C for 7 hours.

Fig. 5-23 EPMA line profiles across nitrided case and alloy substrate for SKD61 steel plasma nitrided and glowed at 490°C for 7 hours.

6. 결론

냉간공구강인 SKD11강과 열간공구강인 SKD61강의 MPPN처리에 적합한 열처리 및 열처리가 질화처리에 미치는 영향에 대한 실험과, PDT처리에 의한 표면경화처리에서 플라즈마 질화에 미치는 영향을 조사하기 위하여 처리시간, 처리온도, 가스압력 및 가스비율을 변화시킨 실험과 플라즈마 글로빙실험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 플라즈마 질화처리에 적합한 사용경도를 얻기 위한 열처리법으로는 SKD11강은 1070°C 그리고 SKD61강은 1020°C에서 각각 훈칭한 다음 500°C에서 템퍼링할 경우 최

대경도를 얻을 수 있었으며, 이때의 경도는 각각 약 HRC63 및 약 HRC56 이었다.

2) 490°C에서 5시간 동안 질화처리하였을 경우 Q/T처리한 시편과 어닐링 처리한 시편의 경화깊이는 약 100 μm 로서 거의 같으나, Q/T처리한 경우가 더욱 치밀한 질화층을 형성함을 알 수 있었다.

3) 질화온도가 템퍼링온도를 넘어서게 되면 모재경도의 저하를 초래하게 되므로 질화온도는 템퍼링온도보다 10°C 이상 낮은 온도에서 처리해야만 모재의 경도를 유지할 수 있음을 알 수 있었다.

4) 처리시간에 따른 질화층의 성장속도는 5시간까지는 거의 직선적으로 성장하였으며, 표면의 백색화합물층의 경도는 약 Hv 1300으로서 처리시간에 관계없이 거의 일정하였다.

5) 처리온도가 증가할 수록 표면경도는 낮아지고 질화층 두께는 거의 직선적으로 증가하며, $d = k\sqrt{t}$ 에서 상수 k 는 최적의 질화 온도인 490°C에서 SKD11강은 약 $0.04472 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ 이고, SKD61강은 약 $0.05367 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ 이었다.

6) 처리압력은 시편의 형상이나 모양에 따라 조절할 필요가 있으나, 본 실험에서는 200Pa이 최적의 조건이었으며, 가스조성에서 질소 양이 증가할 수록 화합물층의 두께는 거의 직선적으로 증가하며 또한, Cr, Mo, V등 합금성분이 많을 수록 증가 하였으며, 확산층은 거의 일정하였다.

7) 질화처리한 시편의 XRD 분석결과 처리조건을 달리함에 따라 생성되는 상은 질화층의 표면인 화합물층에는 γ' -Fe₂N 과 ε -Fe_{2~3}N이 주상으로 존재하고 Cr₁₇V₀₂₅N₂ 등의 복질화물이 생성되었으며, 확산층에는 ε -Fe_{2~3}N의 주상에 (Cr,Fe)₇C₃ 등의 탄화물이 그리고 모재에는 Q/T처리에서 생성되었던 (Cr,Fe)₇C₃ 및 Fe₃C의 탄화물 등이 존재하였다.

8) 플라즈마 글로잉처리한 시편은 질화처리한 시편의 표면경도보다 다소 감소하였으나 확산층의 깊이는 증가하였으며, XRD 분석결과 표면에는 (Cr,Fe)₇C₃ 및 Fe₃C 등의 탄화물이 존재하였고, 확산층에는 ε -Fe_{2~3}N질화물의 단상과 탄화물이 그리고 모재에는 탄화물이 존재함을 알 수 있었다.

감 사

본 연구는 “과학기술부-한국과학재단 지정 울산대학교 기계부품 및 소재 특성평가 연구센터”의 지원에 의한 것입니다.

참고문헌

1. U. S. Byon, G. H. Lee, K. S. Nam, S. C. Kwon : J. of the Korea Inst. of Met & Mater., 5(4) (1992) pp. 375
2. K. T. Rie : Proc. of Plasma Surface Engineering : DGM. Inf, 1(1989)pp. 201
3. S. C. Kwon, G. H. Lee, M. C. Yoo : Proc. Int. Conf. on Ion Nitriding, Cleveland(1986) pp. 77
4. A. Fry : Stickstoff in Eisen, Stahl und Sonderstahl, Kruppsche Monatshefte, 43(1923) pp. 137
5. K. H. Prabhudev : Handbook of Heat treatment. of steels, McGraw-hill, pp. 182
6. ibid : pp. 263
7. W. Kovacs, W. Russell : Proc. Int. Conf. on Ion Nitriding, Cleveland (1986) pp.9
8. J. J. Egan : U. S. Patent NO. 3181029 (1931)
9. B. Berghaus : U. S. Patent NO. 3181029 (1965)
10. Y. Sun, T. Bell : Materials science & Eng., A140 (1991) pp.419
11. B. Edenhofer : Plasma Surface Eng., 1 (1989) pp. 257
12. R. Urao : Soc. of High Temp., 9(5) (1983) pp. 170
13. N. Yasumaru : J. Japan Inst. Metals 54(8) (1990) pp. 870
14. ASM Handbook 4 (1991) pp. 420
15. R. Grün, H. J. Günther : Materials sci. & Eng. , A140 (1991) pp. 435
16. U. Huchel, S. Dressler : Proc. of Int. Heat Treating Conf., Illinois (1994) pp. 143
17. J. Bougdira, G. Henrion & M. Fabry : J. Phys, 24 (1991) pp. 1076
18. J. Stanislav, V. Kubicek, P. Hubner, V. Prochazka : Plasma Surface Eng., 1 (1989) pp. 233
19. S. Yamamoto : Heat Treat., 27(2) (1987) pp. 91
20. 堀越康弘 : 型技術, 2(12) (1987) pp. 46
21. 曽根匠, 増井清徳, 出水敬 : 型技術, 2(12) (1987) pp. 63
22. J. L. R. Muzart, R. Binder, I. K. Arroyo, A. R. Desouza: J. of Met. Sci, Letters, 12(1993) pp. 773
23. Y. H. Kim, M. J. Kim : J. of the Korean Soc. for Heat Treat., 7(4) (1994) pp. 318
24. H. S. Cho, Y. S. Roh, H. K. Shin, S. Y. Lee : J. of the Korean Soc. for Heat Treat., 5(4) (1992) pp. 215
25. Th. Lampe, St Einsenberg, G. Laudien : Hart. Tech. Mitt., 46(5) (1991) pp. 308
26. T. Katagiri, K. Fujii, S. Ishiwata, Y. Ozeki, E. Takeuchi : J. Japan Inst. Metals, 51(10) (1987) pp. 930
27. O. Momose, S. Uchida : Heat Treat., 25(9) (1985) pp. 89
28. K. Okamoto, H. Ono, S. Matsuda, K. Kita : Heat Treat., 20(3) (1980) pp. 109
29. O. Momose, S. Uchida : J. Mat. Surface Tech., 33(4) (1982) pp. 18
30. B. Jousset : Metal Pro., (1954) pp. 76

31. J. C. Gregory : Heat Treat. of Metals, 2(1975) pp. 54
32. S. Y. Lee, J. W. Chung, S. S. Kim, J. G. Han : J. of the Korea Inst. of Met. & Meter., 34(9) (1996) pp. 1220
33. D. L. Cocke, M. J. Rajman, S. Veprek : J. Electrochem. Soc., 136(12), (1989) pp. 3655
34. K. Okamoto, S. Okazaki, S. Matsuda, K. Kita, T. Takase : Heat Treat., 18(6) (1978) pp. 316
35. T. Sone, E. Tsunasawa : Heat Treat., 27(5) (1987) pp. 270
36. Y. H. Shin, J. S. Kim : J. of the Korean Inst. of Met. & Meter., 29(6), (1991) pp. 631
37. D. H. Chun : J. of the Korean Inst. of Met. & Meter., 9(2) (1991) pp. 130
38. 日本電子工學(株) : プラズマ熱處理技術
39. 韓相旭 : 鋼의 窒化技術, (1983) 圖書出版 알파. pp. 126, 93
40. M. S. Son : Master thesis, Changwon univ. (1995)
41. D. M. Manos, D. L. Flamm : Plasma Etching, Plasma Materials Interactions (1988) pp. 241
42. K. J. Kong : Master thesis, UOU (1995)
43. B. Chapman : Glow discharge process sputtering and plasma etching, John Wiley & Sons, (1980) pp. 77
44. H. Siegerman, D. C. Hinson : The principles of plasma pp. 19
45. G. G. Tibbets : J. Appl. Phys 45 (1974) pp. 5072
46. F. E. Gifford : J. Vac. Sci. Tech. 10 (1973) pp. 85
47. A. Szabo, H. Wilhelmi : HTM 39 (1984) pp. 148
48. J. Kölbel : Köln, Westdeut. Verlag (1965) Nr. 1555
49. Yu. M. Lakhtin, Y. M. Krymskii : Protective Coating on Metal 2 (1970) pp. 197
50. M. Hudis : J. App. Phys. 44 (1973) pp. 263
51. C. K. Johnes, S. W. Martin, D. J. Struges, M. Hudis : Proc. of the Conf. Heat Treat., London (1973) pp. 71
52. K. Keller : HTM 26 (1971) pp. 120
53. B. Edenhofer : HTM 29 (1974) pp. 105
54. Xu. Bingzhang, Zhang Yingzhi : Surface Engineering, 3(3) (1987) pp. 226
55. 曾根鑑, 山中久彦 : 日本金屬學會誌, 40 (1976) pp. 908
56. 日本電子工業(株) : イオン窒化法 (1982) pp. 43
57. 山中久彦 : イオン窒化法 (1982) pp. 37
58. R. Urao : Proc Interfinish. so (1980) pp. 213
59. T. B. Massalski et al. : Binary alloy phase diagram and ternary iron alloys (1986) pp. 153, pp. 1278
60. 김성완, 김상권 : 생산기술연구원보고서 (1996) pp.20
61. M. Edamura, M. Mkimura, T. Kajikawa, K. Imai, S. Furuitsu and S. Kunise : J. of the Jap. Ins. of Metals, 43 (1979) pp. 1111
62. P. C. Jindal : J. Vac. Sci. Tech., 3 (1978) pp. 313

63. イオン窒化研究會：イオン/フ[°] ラス”マ 窒化法, (1982) pp. 43
64. Xia Lifang, Ma Xinxin, Sun Yue : Heat Treat. Tech. Seminar, Changwon (1995) pp. 131
65. RüBiG GmbH & co. KG : Tech. Data
66. J. S. Lee, Y. Z. You : UOU Report, 27 (2) (1996) pp. 35
67. K. T. Rie : Z. Metallkunde, 73 (1982) pp. 349
68. T. Bell, P. A. Dearnley : Proc. Int. Seminar on Plasma Heat Treat., Senlis (1987) pp. 13
69. T. Wierzchon, S. Pokrasen, T. Karpinski : HTM, 38 (1983) pp. 57
70. 松本伸 : 鑄鍛造と熱處理, 1 (1996)
71. J. S. Lee, W. S. Kim : J. of the Korean Soc. for heat treat., 3 (2) (1990) pp. 520
72. S. W. Jin : J. of the Korean Soc. for Heat Treat., 2 (1) (1989) pp. 39
73. KISKO Technical Data : pp. 364
74. 大和久重雄 : 鋼 热處理 アラカルト, 日刊工業新聞社 (1978) pp. 183
75. C. W. Kim, S. I. Lee : J. of the Kor. Ins. of Metals and Materials 24(5), 1986. pp. 22
76. L. Seybolt : Trans. of the Meta. Soc. AIME, 773 (1969) pp. 769
77. O. T. Inal and C. V. Robino : Thin solid films, 95 (1982) pp. 195
78. D. Pye; FWP Jurnal 3(1987) pp. 27
79. S. S. Chun : J. of the Kor. Ins. of Metals and Materials, 18(3). (1980). pp. 195
80. Y. Kuwabara : 型技術, 2(12) (1987). pp. 69