

초기 스퍼터링조건이 스테인리스강의 이온질화시 질화층 형성거동에 미치는 영향

The Effects of Sputtering conditions in Pre Sputtering on the Formation Behavior of Nitride Layer in the Ion Nitriding of Stainless Steel

최상진, 손명숙, 이대용*, 윤재홍

창원대학교 금속재료공학과

경남 창원시 사림동 9번지 창원대학교 재료공학과 641-773

경남 창원시 중앙동 110번지 창원기능대학 금속학과* 641-772

Abstract

Stainless steels in general has passive film having strong corrosion resistance on surface. Therefore it must be necessarily removed by etching in mixing solution of sulfuric and chloric acid before Nitriding treatment. But in the ion nitriding, nitride layer was easily formed because passive film was removed without difficult by sputtering effect. The removal extent of these passive films was greatly effected by gas mixing ratios and pressure and holding times of pre sputtering factors in pre sputtering stage. As a results of experiment it has been known that pre sputtering pressure and holding time was not nearly effective on the formation behavior of nitride layer. But when Ar/H₂ gas mixing ratios was 1/2 (vol%) was the most effective of the all pre sputtering conditions. It was resulted from the combination of mechanical reaction by Argon bombardment and chemical reaction by reduction of hydrogen on the passive film.

1. 서 론

이온질화법은 이온의 스퍼터링 효과에 의해 시편 표면이 활성화¹⁾되므로 신속한 질화능력²⁾과, 시편의 cleaning과정이 수소 가스에 의해 자동적으로 이루어 지고, 온도조절, 압력조절이 용이하여 시편의 전처리과정 없이도 간단히³⁾ 시편을 질화시킬 수 있다. 또한 스테인리스강과 같이 최표면층에 Cr₂O₃를 주체로 하는 Cr₂O₃·Fe₂O₃·NiO의 조성을 갖는 5nm정도의 치밀한

부동태피막을 형성하는 재료표면에 대해서도 질화층을 형성시킬 수 있다는 것이다. 종래까지의 질화법에서는 부동태피막을 형성하는 재료에 있어서 필히 질화처리하기 전에 활성수소 가스로 부동태피막을 환원제거하거나⁴⁾, 진한 HCl과 진한 HNO₃을 3:1로 혼합한 용액에 과산화수소를 소량 첨가시켜 산세제거한 후 알칼리성 동도금욕에서 2.5×10⁻⁴mm두께의 동도금을 하여 산화를 방지한 후 질화처리를 하는 전처리가 필요하다.⁴⁾ 또한 산화피막층 제거 후 가스법에 의한 질화시 NH₃ 가스 중에 수분이 함유되어 있다면 분해하여 산소가 발생하고 이것이 가열 중에 또 다시 스테인리스강의 표면에 부동태피막을 형성하기 때문에 질화를 방해한다.⁵⁾ 그러나 이온질화의 경우 질소와 수소의 혼합가스를 사용하여 승온시 초기 스퍼터링 작용에 의한 세정 효과와 수소이온의 환원작용에 의한 로내 분위기중의 산소 포텐셜 저하효과 때문에 스테인리스강의 기존의 표면 부동태피막층을 제거시킬 뿐만 아니라 승온중에 산화피막이 생성되는 경향을 억제할 수 있어서 질소의 확산 침투가 용이하게 되어 질화처리가 가능하게 된다. 따라서, 본 연구에서는 오스테나이트계 스테인리스강 표면에 질화층을 형성시킬 때 승온 단계시 초기 스퍼터링의 변수가 부동태피막층에 어떠한 영향을 미쳐서 다음 단계의 질화처리에 그 영향이 이어지는 가를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용한 시편은 7mm 두께의 Ø15mm STS 304 스테인리스강으로서 그 화학조성은 표1과 같고 이를 1050℃의 진공분위기에서 1시간동안 가열 후

가압냉각하여 균질화처리하였다. 균질화된 시편은 표2와 같이 초기 스퍼터링 조건을 변화시키면서 10mbar의 압력으로 450℃, 520℃, 그리고 570℃에서 150분간 N₂/H₂ : 4/1(vol.%) 혼합가스를 사용하여 질화처리 하였다. 질화처리 후 질화층 깊이와 단면경도 분포는 SEM(HITACHI사 S-2400)과 미소경도계(Masuzawa사 MXT-70, Loading time 15sec)를 사용하여 조사하였고, 생성된 화합물상은 XRD(Rigaku사, Cu target)으로 조사하였다. 그리고 초기 스퍼터링 후의 부동태피막층의 제거정도를 확인하기 위해 마그네트론 스퍼터링 장치(LEYBOLD-HERAEUS사 Z-400)로 표3에 나타난 AES 조건하에서 표면분석하였다.

서 각각 150분동안 이온질화한 STS 304 스테인리스강의 단면경도분포변화를 나타내고 있다. 450℃에서 이온 질화 처리한 경우 Ar/H₂:1/2(vol%)일때를 제외하고는 생성 질화층의 두께는 가스혼합비 변화에 거의 영향을 받지 않으며 최대경도는 HV1100, 최대 질화층 깊이는 약 20μm로서 질화층의 경도와 깊이가 다른 질화온도일 때에 비하여 미약함을 알 수 있다. 이온질화 실험은 각각의 실험온도에서 동일한 로내압력을 유지하면서 행해졌는데 상대적으로 낮은 450℃의 이온질화 온도에서는 방전전력이 낮으므로 질화에 필요한 충분한 질소이온을 공급하지 못했을⁵⁾, 뿐만 아니라 시편의 온도가 520℃와 570℃에 비해 상대적으로 낮아 질소의

Table. 1 Chemical composition of STS 304 stainless steel (wt.%)

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr | Cu |
|------|------|------|-------|-------|------|-------|------|
| 0.04 | 0.49 | 1.74 | 0.036 | 0.007 | 9.09 | 18.20 | 2.10 |

Table 2. Pre-sputtering process factors and paramaters.

| Factor | Parameter | Working pressure (mbar) | Gas mixing ratio (Ar/N ₂ /H ₂ (vol%)) | Holding time (min) |
|------------------|-----------|-------------------------|---|--------------------|
| Gas mixing ratio | | 6 × 10 ⁻¹ | only Ar | 60 |
| | | 6 × 10 ⁻¹ | Ar / H ₂ : 4 / 1 | 60 |
| | | 6 × 10 ⁻¹ | Ar / H ₂ : 1 / 2 | 60 |
| | | 6 × 10 ⁻¹ | only N ₂ | 60 |
| | | 2.5 | only H ₂ | 60 |
| Holding time | | 6 × 10 ⁻¹ | Ar / H ₂ : 4 / 1 | 30 |
| | | 6 × 10 ⁻¹ | Ar / H ₂ : 4 / 1 | 60 |
| | | 6 × 10 ⁻¹ | Ar / H ₂ : 4 / 1 | 90 |
| Working pressure | | 4 × 10 ⁻¹ | Ar / H ₂ : 5 / 1 | 60 |
| | | 2 | Ar / H ₂ : 5 / 1 | 60 |

*Plasma power is the same in the all condition.
*Applied voltage (Amp.) : 700V (1.0A)

Table 3. Treatment conditions of AES specimen

| Parameter | Working pressure (mbar) | Plasma power (W) | Pt coating time (sec) |
|-------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|
| Gas Mixing ratio | | | |
| comparision sample (non sputtering) | | | |
| only Ar | 6 × 10 ⁻¹ | 360 | 90 |
| only H ₂ | 8 | 360 | 90 |
| Ar/H ₂ (vol%) : 1/2 | 7 × 10 ⁻¹ | 360 | 90 |
| only N ₂ | 9 × 10 ⁻¹ | 360 | 90 |

Pt coating : * Plasma power : 110W
* Working pressure(mbar) : 5.5 × 10⁻³ (under Ar gas)

3. 실험결과 및 고찰

가스혼합비의 영향

초기 스퍼터링 변수중 처리 가스혼합비의 변화에 따라 스퍼터링한 후 Fig. 1은 450℃, Fig. 2는 520℃에

확산속도가 느리기 때문이다. 그리고, Ar/H₂:1/2(vol%)의 경우는 수소가 많은 환원성 분위기에 아르곤의 충격효과가 추가된 분위기에서의 초기 스퍼터링 조건이므로 스테인리스강 표면의 부동태피막이 다른 초기 스퍼터링조건에서 보다 효과적으로 제거되어 시편표면이

활성화되었기 때문에 질화층 깊이와 경도가 증가하는 효과가 나타났다. 일반적으로 종래의 개스질화법 및 염욕질화법으로는 450℃ 정도의 저온에서는 질화가 용이하지 않지만 이온질화법에서는 이온들의 이러한 효과적인 스퍼터링 효과에 의해 질소의 확산이 용이할 뿐만 아니라 질소 이온이 음극강하 영역에서 가속됨으로서 450℃ 정도의 저온에서도 질화가 가능하다.

초기 스퍼터링시의 가스혼합비를 변화시키면서 520℃에서 동일한 조건으로 질화한 Fig. 2의 결과를 보면 초기 스퍼터링시의 가스혼합비 변화에 따라 질화층의 최대 경도값은 HV1200~1320으로 450℃에서의 질화일때의 HV1000~1100에 비하여 증가하고, 질화층의 깊이도 상당히 증가하였다. 이때 아르곤가나 질소가스만으로 스퍼터링을 하고 질화처리를 하였을때는 각각 40μm, 50μm 정도의 질화층이 얻어졌지만 수소가스를 첨가하여 수소가스 혼합비율을 Ar/H₂=1/2로 높였을 때 얻어지는 질화층의 두께는 약 60μm 정도로 10~20μm 정도의 질화층 증가를 보였다. 520℃까지 시편온도를 상승시키기 위해서 DC power를 증가시켰기 때문에 질화에 필요한 충분한 질소이온이 생성, 공급되었고, 처리온도가 상승하였기 때문에 질소의 내부확산이 용이해졌기 때문이라고 사려된다. 초기 스퍼터링시의 가스혼합비를 변화시키면서 570℃에서 동일한 조건으로 질화한 경우는 질화층 깊이가 조건에 따라 40μm~85μm로 증가한 것이 관찰되었고 최대경도값은 HV1000~1190 정도로 오히려 감소하였다. 이는 일반 질화강의 질화처리에서도 관찰할 수 있는 현상으로 질소의 내부확산이 용이해졌기 때문으로 사려된다. 초기 스퍼터링시 Ar/H₂:1/2 (vol%)의 경우는 아르곤이온의 질량은 수소이온의 질량보다 훨씬 크기 때문에, 스테인리스강 표면의 치밀한 산화피막을 큰 가속에너지로서 두드려 효과적으로 제거시키는 기계적인 작용과 스테인리스강 표면의 산화를 방지하고, 스퍼터링되어 개스분위기 중에 존재하는 산소의 포텐셜을 낮추는 역할을 하는 수소이온의 화학적 작용이 조합된 상호작용이라고 할 수 있겠다.⁶⁾ 그리고 아르곤과 수소분위기 중에서도 H₂비율이 높은 경우가 더욱 깊은 질화층을 나타내고 있는 것으로 미루어 보아 두가지 효과중 수소이온에 의한 화학적 작용이 아르곤이온에 의한 기계적 작용보다 질화층 형성속도에 있어서 더 우세한 변수임을 알 수 있다. 또한, 스퍼터링 압력이 감소하면 입자들의 평균자유행로가 길어져 전자가 가속받을 수 있는

거리가 길어지므로 전자들의 평균에너지는 증가하게 되고, 이는 높은 에너지를 갖고 있는 전자에 의해 여기되는 이온의 양이 증가되어 일정압력까지는 스퍼터링 속도가 증가하게 된다. 스퍼터링에서 로내압력의 감소는 DC전력밀도 증가와 같은 영향을 미칠 수 있고, 이는 상대적으로 높은 압력에서 더욱 고에너지로서 스퍼터링하기 때문에 탈산작용을 배가시켜 시편표면을 더욱 활성화 할 것이다.⁷⁾ 그러므로 초기 스퍼터링 인자 중 스퍼터링시의 로내압력이 후의 이온질화 거동에 미치는 영향을 조사하기 위해서 스퍼터링시의 로내압력을 0.4mbar, 2mbar로 변화시키면서 실험하여 본 결과 Fig. 4에 나타난 바와 같이 로내 압력 2.0mbar 압력까지는 압력의 변화에 거의 무관하게 55μm 정도의 질화층이 형성되었다. 즉 로내 압력 2.0mbar 압력까지는 로내 압력에 무관하게 스퍼터링 효과가 동일함을 알 수 있었다. 또한 초기 스퍼터링 시간을 30분, 60분, 90분으로 변화시키면, Fig. 5에 나타난 바와 같이 스퍼터링 시간 90분까지 질화층 깊이 변화에 무관함을 보이고 있다.

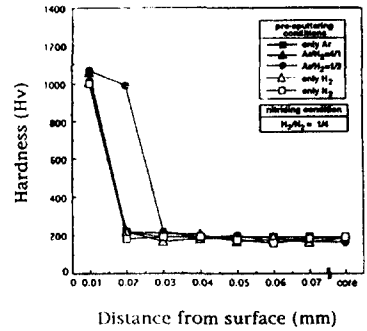


Fig.1 Hardness change from surface of the SUS304 which was ion-nitrided at 450℃ for 150min after presputtering under various conditions.

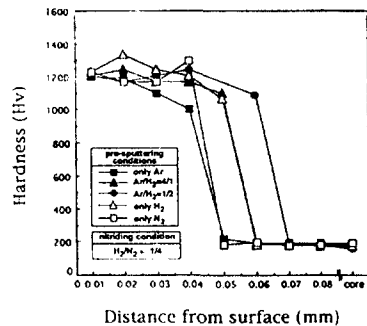


Fig.2 Hardness change from surface of the SUS304 which was ion-nitrided at 450℃ for 150min after pre-sputtering under various conditions.

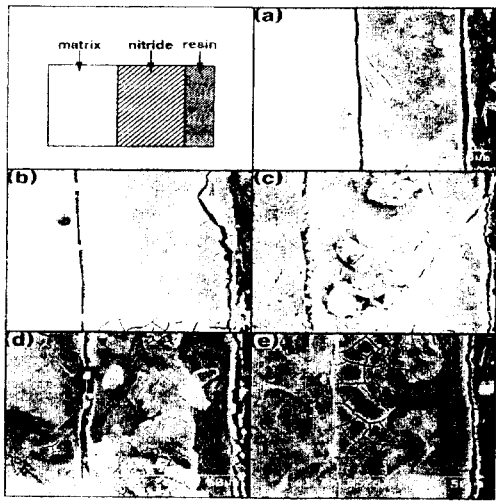


Fig.3 SEM micrographs of the nitride layer of the ion nitrided specimen at 520°C for 150min after pre sputting under various condition. (a) only Ar (b) Ar/H₂:4/1(vol%) (c) Ar/H₂:2/1(vol%) (d) only H₂ (e) only N₂

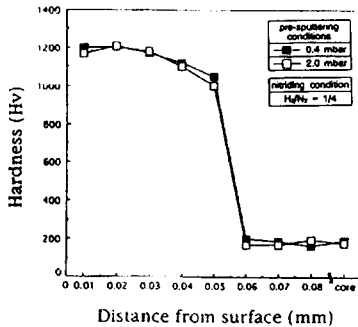


Fig.4 Hardness distribution as a function of distance from surface of the nitrided SUS304 at 520°C for 150min after presputting according to the pressure change into the furnace

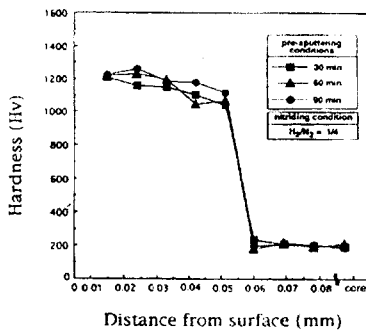


Fig.5 Hardness distribution as a function of distance from surface of the nitrided SUS304 at 520°C for 150min after presputting according to the pressure change into the furnace

생성 화합물상 조사

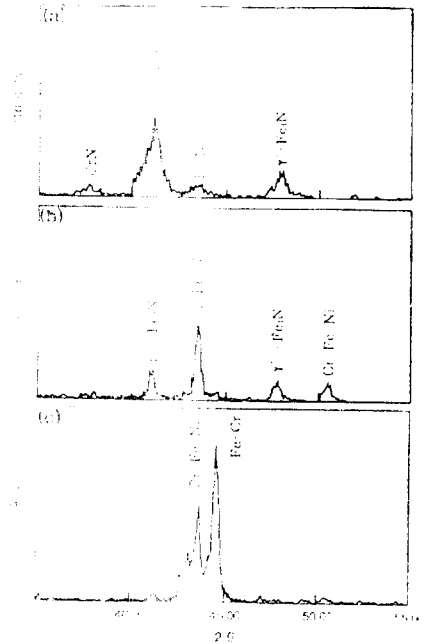


Fig. 6. X-ray diffraction patterns according to depth of ion nitrided specimen at 520°C for 150min. (a) The surface (b) 25µm cut off (c) 50µm cut off.

Fig. 6은 H₂가스를 사용하여 초기 스퍼터링 후 520°C에서 150분간 이온질화처리한 시편을 표면에서 모재내부 약 25µm, 50µm까지 연마한 후 각각 X선 회절을 실시한 결과이다. 표면에서 25µm 내부 지점부터는 CrN상이 존재하지 않으며, γ'-Fe₄N상의 회절강도와 폭도 감소함을 알 수 있다. 이와같이 25µm지점부터 CrN상이 존재하지 않는 것은 최표면에서의 CrN상 생성과 부동태피막 형성을 위하여 표면직하의 Cr이 표면으로 이동하여 표면직하 부분에서는 상대적으로 Cr농도가 낮은 층이 존재하기 때문으로 사료된다.

AES에 의한 표면 분석

Fig. 7은 초기 스퍼터링시의 개스 혼합비 변화에 의한 부동태 피막층의 제거 후 시편표면 근방의 성분 원소의 분포거동을 알아보기 위해 AES분석한 Depth profile의 결과이다. 이때 전체 피크 높이는 분석되는 성분에 거의 비례하여 증가하며⁹⁾, 계면의 폭이 상당히 넓게 나타난 것은 표면 거칠기에 기인하는 것으로 생각된다. Fig. 7에서 에칭 초기에는 산화방지를 위해 코팅한 Pt가 100%의 상대값을 보이며, 계면부분에서는 산화피막층의 O와 Fe가 나타나고 점차 에칭시간이 길

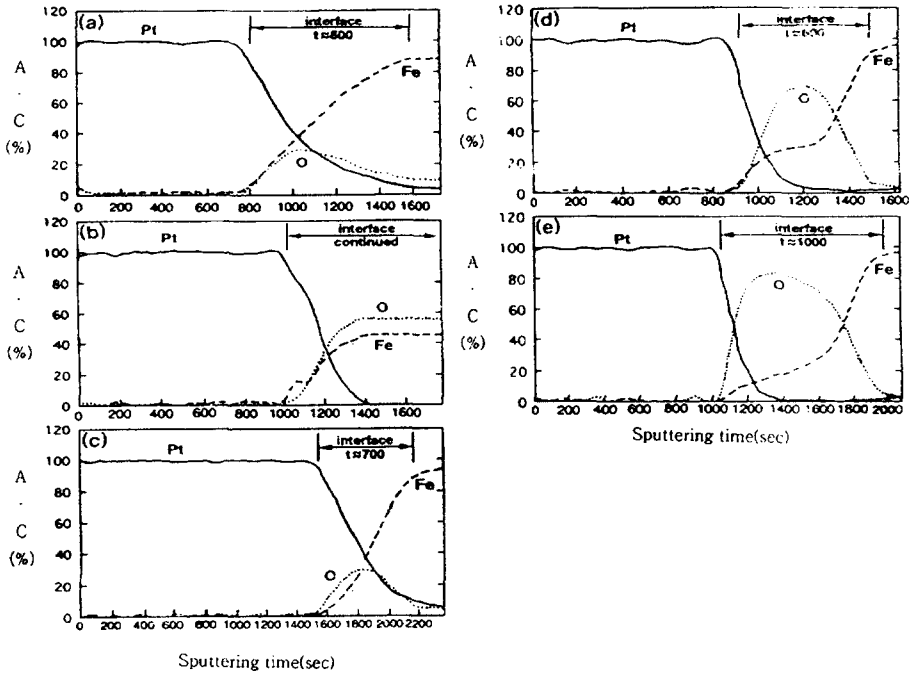


Fig. 7 AES depth profile of non sputtered specimen and presputtered specimens undervarious presputtering condition. (a) non sputtered (b) only Ar (c) Ar/H₂ : 1/2(vol%) (e) only N₂

어질수록 모재의 Fe가 주도함을 알 수 있다. depth profile의 결과는 표면을 아르곤이온으로 에칭하면서 시간의 함수로 얻은 것이므로 에칭시간은 표면에서부터의 깊이에 비례한다. 따라서 계면에 존재하는 산소 농도가 모재의 산소농도와 거의 같아질 때까지의 스퍼터링 시간을 산화피막층으로 생각할 수 있다.

계면의 산소농도가 거의 제거될 때까지의 에칭시간으로 나타낸 것이다.

Fig. 에서 가장 짧은 에칭시간을 나타내는 것은 역시 Ar/H₂ : 1/2(vol%)의 조건으로, 이 조건에서 산화피막층이 가장 효과적으로 제거되고 있음을 의미한다. 산화피막층의 효과적인 제거는 스테인리스강의 질화에 있어서 질화층 형성을 위한 활성화에너지와 관계되고, 이것은 앞서의 SEM 조직사진과 질화깊이 측정결과와 잘 일치한다.

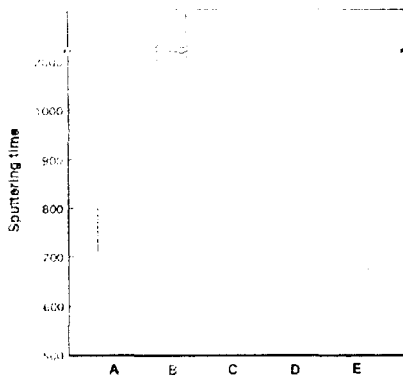


Fig. 8. Etching time up to the elimination of interfacial oxygen peak by Ar ion milling on STS 304 after presputtering. (a) non sputtered (b) only Ar (c) only H₂ (d)Ar/H₂ : 1/2(vol%) (e) only N₂

Fig. 8는 Fig. 7의 결과를 초기 스퍼터링 조건과

산화피막 성장 후의 이온절화 거동

Fig. 9는 부동태피막층 두께 이상으로 성장한 산화피막층을 가진 STS 304강의 경우에 있어 초기 스퍼터링시의 가스혼합비가 후의 질화처리에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 결과를 나타내고 있다. 900℃에서 120분 동안 인공 산화처리 후 가스혼합비를 변화시키면서 초기 스퍼터링한 후 520℃에서 150분간 질화처리한 경우인데, 앞서의 결과와는 전혀 반대의 경향을 나타내고 있다. 그러나 이 결과는 스테인리스강의 고온산화 거동을 살펴봄으로써 이해할 수 있다. 오스테나이트계 스테인레스 강 대표 강종인 STS 304강은 고온산화분위기에서 산화피막/모재 계면에 Cr₂O₃보호피

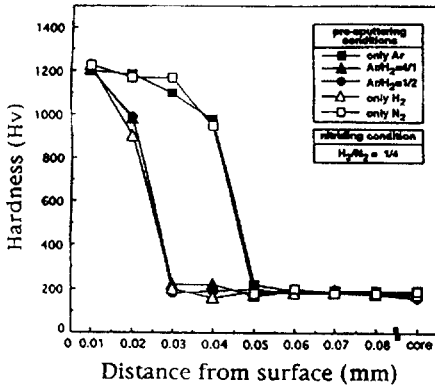


Fig. 9 Hardness distribution as a function of distance from surface of the ion nitreted STS 304 after presputtering at various presputtering conditions on the oxidized STS 304 at 900°C for 12min.

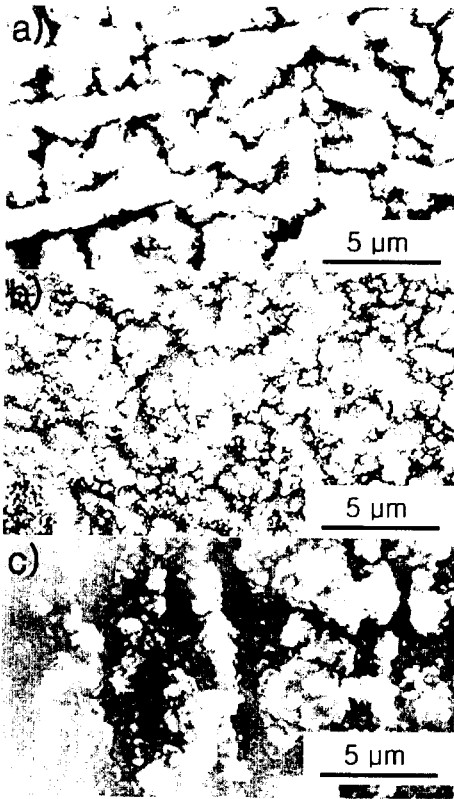


Fig.10 SEM micrographs on the surface of the sputtered specimen after oxidation at 900°C for 120min. (a) after oxidation (b) sputtering by Ar gas after oxidation (c) sputtering by hydrogen gas after oxidation.

막을 형성하나 스케일 성장과 함께 피막에 균열이 발생되면 nodular 산화물의 성장을 수반한다. nodular 산

화물의 성장은 급속하게 진행되며 다층 스케일을 형성하고 다량의 기공과 미소 균열을 함유하게 된다.¹⁵⁾ 따라서 900°C에서 120분동안 산화시킨 시편은 nodular 산화물 형성으로 스케일층이 급격하게 성장하게 되고, 이 성장한 산화피막층은 질소가 확산할 때 큰 방해장벽으로 작용한다. Fig. 9 결과로부터 산화피막층의 조성이 달라지고 두께가 임계두께 이상 증가하면 수소이온의 환원에 의한 화학적작용보다 아르곤이온의 충격 파괴 효과에 의한 기계적작용이 질화속도에 더 지배적임을 알 수 있고, 이것은 Fig. 10을 통해 확인할 수 있다. Fig. 10은 Fig. 9의 결과를 확인시켜 주는 사진으로서 (a)는 900°C에서 120분동안 인공 산화처리한 후의 표면형상을, (b), (c)는 (a)와 동일 조건으로 산화처리 후 아르곤이온과 수소이온으로 각각 스퍼터링한 후의 표면형상을 나타내고 있다. Fig. 10의 사진으로부터 (a)는 STS 304강의 고온산화에 의해 생성되는 nodular 산화물 성장에 따라 다량의 기공을 함유한 형상임을, (b)는 질량이 큰 아르곤이온의 스퍼터링에 의해 nodular 산화물이 효과적으로 제거된 형상임을, (c)는 아르곤이온에 비해 상대적으로 적은 가속에너지를 가지는 수소이온의 스퍼터링으로 nodular 산화물이 제거되지 못하고 다공성의 표면으로 남아 있는 형상임을 알 수 있다. Fig. 9와 Fig. 10의 결과는 임계치 이상의 두께로 성장한 산화피막층을 가진 스테인리스강을 질화하기 위해서는 질소의 확산이 가능할 만큼의 두께로 산화피막층을 먼저 감소시켜야 하고, 두꺼워진 산화피막층을 효과적으로 감소시키는 것은 수소이온보다 질량이 큰 아르곤이온임을 나타내고 있다.

4. 결 론

초기 스퍼터링시의 변수가 질화속도에 미치는 영향을 조사하기 위해 STS 304 스테인리스강을 이용하여 초기 스퍼터링의 여러가지 조건하에서 질화한 결과로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 가스혼합비의 초기 스퍼터링 변수 중에서 스퍼터링 압력과 유지시간은 질화속도 증가에 거의 무관하고, 가장 크게 영향을 미치는 것은 가스혼합비로 나타났다.

2. 초기 스퍼터링시 H₂가스의 첨가는 수소이온의 환원작용에 의해 스테인리스강 표면에서의 산화를 방지하며, 표면에서 스퍼터링되어 분해된 산화물층의 산소 포텐셜을 낮추는 역할을 한다.

3. 초기 스퍼터링시의 가스혼합비 변화에서 수소에 의해 질화속도가 지배되는 것으로 관찰되었고, 가스혼합비변화에서 가장 효과적인 조건은 Ar/H₂:1/2 (vol%) 경우로 나타났다. 이는 질량이 큰 아르곤이온의 효과적인 충격효과에 기인한 기계적작용과 수소이온의 환원작용이 동시에 작용한 결과로 판단된다.

4. 자연 부동태피막층 두께 이상으로 인공적으로 성장시킨 산화피막층을 가진 스테인리스강의 효과적인 질화를 위해서는 수소에 비해서 질량이 큰 아르곤이온의 충격에 의한 기계적작용으로 산화피막층을 질소의 확산침투가 용이한 임계두께 이하로 제거시키는 것이 오히려 후의 질화처리에 효과적이다.

후기

본 연구는 한국과학재단 지정 창원대학교 공작기계기술연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참 고 문 헌

1. B. Berghaus, : 1 U.S Patent 3181029W, 1965.
2. 이상로, 남기석, : 무공해 표면 경화 처리법 개발, 과학기술처(UCE 189-562·C), (1985)
3. B. Edenhofer and T.J. Bewley, : Heat Treatment (1976), Metal Soc., London, (1978), 7.
4. "표면열처리", 원창출판사, (1991), 74.
5. 不二越表面強化研究會 : 知りたい表面強化, ジッパンマシニズト社, (1988).
6. 山中久彦, : イオン窒化法, 日刊工業新聞社, (1976), 51.
7. Brain Chapman, : Glow Discharge Process, Willey-Interscience Pub. New York(1980).
8. 한봉희 : X선 회절, 반도출판사, (1990), 56.
9. 천성순 : 大韓金屬學會誌, 18, (1980), 607.