

〈 論 文 〉

## 304L 스테인리스 강의 플라즈마 질화처리

朴 正 烈

포항종합제철주식회사 기술연구소

Plasma Assisted Nitriding of Stainless Steel Type 304L

J. R. Park

Technical Research Laboratories, POSCO, S. Korea 544-090

### ABSTRACT

Stainless steel type 304L has been nitrided in the low pressure (600Pa) and high nitrogen (80% N<sub>2</sub>+20% H<sub>2</sub>) environment for 5 hours by the square-wave-pulsed-d.c. plasma as a function of temperature 400~550°C and pulsation. At the lower temperature range of 400~500°C and at the relatively high ratio of pulse duration to pulse period, "S-phase" has been developed in the form of thin nitrided surface layer which has many cracks, leading to be nearly impossible for the industrial anti-wear and anti-corrosion applications. At the higher temperature up to 550°C with the increasing ratio of the pulse duration to pulse period up to 50μs/100μs, the nitrided layer, whose growth rate has increased also, has been composed mainly of CrN and Fe<sub>4</sub>N phases and has become thick, uniform and nearly crack-free.

### 1. 서 론

종래 철강부품의 대부분의 플라즈마 질화처리<sup>1~4)</sup>는 질소 및 수소의 혼합기체(메탄기체가 미량 첨가되기도 함.)로 구성된 압력 100~1000Pa 분위기에서 직류전압 300~1000V로 표면 플라즈마를 발생시켜 온도 350~600°C 범위에서 10시간 내외 또는 수십 시간 처리된다. 그러나 온도조절은 플라즈마 발생전압 또는 공급 기체 압력의 조절에 의해 시도되었다.

이런 플라즈마의 추가열 효과를 배제하고 반응 활성화원으로 사용하기 위해 보조 가열장치(소위 hot wall) 및 제어장치를 설치하여 처리로 내의 균일한 온도 분포를 달성하게 되었고, 플라즈마 파위는 발생전압을 사각형 펄스화시킴으로써 펄스조절을 플라즈마 질화처리의 독립변수로 이용할 수 있게 되어 처리 반응을 조절할 수 있게 되었다<sup>3,5)</sup>. 특히 플라즈마 질화처리의 경우 활성화된 성분들의 수명은 약 10msec 범위로서<sup>1,6~8)</sup> 본 수명이 펄스주기의 상한치로 정해지

면 처리시 플라즈마 방전은 계속될 수 있다. 또한 이런 펄스의 주기는 아크 방전 발생 필요시간(약 100msec 범위)보다 짧으므로 아크 방전 발생 가능성을 더욱 줄일 수 있으며<sup>9)</sup>, 처리재의 깊숙한 홈에도 플라즈마 침투를 용이하게 하는 장점이 있다고도 보고되고 있다.<sup>11,12)</sup>

한편 오스테나이트 스테인리스강(austenite stainless steel : ASS)으로 제조된 부품은 내식성 및 내열성이 우수하지만 표면이 연하고 마찰계수가 커서 내마모성은 대단히 약하다. 개선을 위해 일반적으로 암모니아 기체를 이용한 기체 질화 처리후 각종 벨브, 샤프트 및 부싱으로 사용되어 왔다<sup>12)</sup>. 플라즈마 질화는 기체 또는 염욕질화대비 저온처리가 가능하고, ASS 부동태 피막을 sputtering에 의해 쉽게 제거 가능하고, 처리시간 단축이 가능하고, 무공해 및 효율적 공정이어서 기존 질화처리에서 플라즈마 질화 처리로 대체하기 위해 상당히 연구되어 왔다<sup>13~15)</sup>. 그 결과 기체 질화에서보다 우수하게 ASS 표면에 철질화물(Fe<sub>3</sub>N) 및 크롬질화물(CrN)로 구성된 질화층이 형성되었다. 특히 570℃에서 형성된 질화층이 가장 경하고(1200 HV0.3), 마찰계수도 감소하여 내마모성이 우수하다고 보고되고 있다.

그러나 이런 질화물층은 중성 수용액에서는 소재와 유사한 높은 내식성을 나타내나, 산성염화물 용액에서는 소재보다 내식성 특히 내공식 부식성이 대단히 감소하며, 이는 질화층내 및 질화층 아래 소지 ASS 합금성분 중 Cr이 CrN으로 질화되어 Cr 함량이 ASS 내식확보를 위한 최소치인 11% 이하로 내려가기 때문으로 설명된다<sup>6)</sup>. 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℃)플라즈마 질화처리에서 두 성질을 겸비한 질화층이 발견되어 관심을 모았다.<sup>16,17)</sup>

이런 질화층은 1% 이상의 질소를 포함한 수소와의 혼합기체 667Pa 진공공도에 300~650V의 완전직류 전압으로 ASS 표면을 음극화하여 400~500℃ 범위

(특히 저온부쪽으로 갈수록)에서 2시간 이상 플라즈마 질화처리할 때 수  $\mu\text{m}$  두께로 생성된다고 보고되고 있다<sup>16,17)</sup>. 이런 질화층을 X선 회절분석 결과 소재인 ASS나 철질화물 Fe<sub>3</sub>N과 동일한 면심입방격자 구조를 가지며, 각 결정면에 따른 회절각은 비교적 넓고 일정한 값이 아니고 질화처리 조건이나 질화층 위치에 따라 약간씩 변하며 일반적으로 ASS의 회절각보다 작고 Fe<sub>3</sub>N의 회절각에 가깝다. 또한 이런 질화층은 Fe<sub>3</sub>N과 같이 상온에서 강자성을 띄며, 높은 경도(1000HV0.01)와 강산에서도 부식되지 않는 높은 내식성을 나타낸다고 알려져 있다. 이런 유용한 질화층을 "S-phase"<sup>16,17)</sup> 또는 "expanded austenite"<sup>18)</sup>로 명명되었다.

그러나 아직까지 이런 "S-phase"에 관한 정확한 구조분석과 생성과정은 잘 밝혀지지 않았고, 특히 플라즈마 질화처리에서 플라즈마 활성화 성분 및 플라즈마 파워에 따라 상기 질화층이 어떻게 형성되는지 거의 연구된 바가 없다. 또한 산업적 응용성도 밝혀진 바 없는 실정이다. 본 연구에서는 304L ASS을 아직 실험된 바 없는 사각형 펄스 직류 플라즈마로 저온 질화처리하면서 펄스 변수별, 처리온도별 형성된 질화층을 분석하여 플라즈마 질화반응을 더 잘 이해하고 산업적 응용 가능성을 조사하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 재 료

본 실험에 사용한 시편재료는 AISI type 304L ASS로서 화학조성은 Table 1과 같다. 일반 304 ASS의 경우 C 함량이 0.08%까지 되므로 플라즈마 질화처리시 이 탄소가 Cr성분과 반응하여 탄화물 또는 탄질화물을 석출시켜 질화효과 파악에 영향을 미칠 수 있으므로 극저탄소를 포함한 304L SS을 선택하였다. 직경 25mm의 봉 상태로 입수하여 1050℃로 가열하여 1시간 동안 용체화 처리후 수냉하여 가공경화 현상을 제거하고 균일한 오스테나이트상 조직을 갖도록 열처리하였다.

**Table 1.** Chemical composition (wt.%) of the test material ASS\* 304L

element	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
ASS* 304L	0.025	0.37	1.48	0.026	0.003	18.04	10.13	69.93

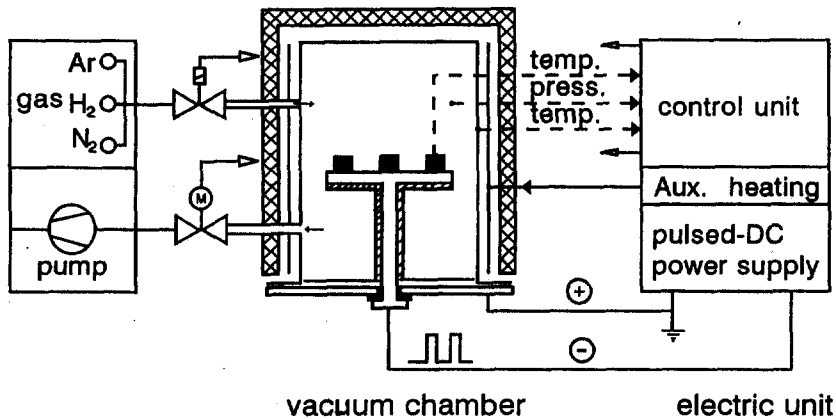
\* ASS=austenitic stainless steel

직경 20mm 및 두께 5mm의 원반형으로 절단하여 원 반면을 최종 거울면 조도까지 연마하고 에틸알콜 속 에서 초음파 세척한 후 플라즈마 질화처리에 사용하 였다.

2.2. 플라즈마 질화처리

본 처리는 Fig. 1과 같은 실험용 플라즈마 확산 처 리장치에서 실시되었다. 본 장치는 플라즈마 발생장

치로 사각형 펄스 직류 전원을 사용하였다. 플라즈마 파위는 펄스전압 외에도 펄스 작용시간 및 펄스 발생 주기를 자유변수로 조절할 수 있다. 처리 시편의 온 도는 플라즈마에 의한 시편 표면의 sputtering 가열 효과 외에 보조가열기를 갖추어 일정온도를 유지시킬 수 있다. 상기 시편 3개를 Fig. 1과 같은 처리장치 내 의 직경 80mm 음극원반(SS소재) 상에 균일 배열하여 Table 2와 같은 조건하에서 플라즈마 질화처리를 실



**Fig. 1.** A schematic of the pulsed d.c. plasma nitriding apparatus.

**Table 2.** Parameter ranges for the pulsed d.c. plasma nitriding

parameter	range
gas composition	80% N <sub>2</sub> + 20% H <sub>2</sub>
gas flow rate	total 10 l/h
pressure	600 Pa
temperature	400~550℃ (50℃ interval)
plasma generating potential	420V d.c.
plasma pulse duration / pulse period (PD (μs) / PP (μs))	square wave with respect to the ground {50/2000, 50/1000, 50/500, 50/200, 50/100}
treatment time	5hr

시하였다. 처리 순서는 먼저 진공배기 후(진공능 0.01Pa) 아르곤 기체를 흘리면서 충분한 재진공 배기 후, 80% Ar+20% H<sub>2</sub> 분위기 600Pa를 유지하면서 최종 실험할 주기적인 플라즈마 펄스 작용시간 비 (pulse duration PD 50 $\mu$ s/pulsation period PP 최대 2000 $\mu$ s : 간단히 펄스 시간비)의 420V 전압을 가해 시편표면을 sputtering시키면서 필요시(500 $^{\circ}$ C 이상) 보조열원을 사용해 30분 내에 실험온도로 승온하면서 아르곤을 질소로 대체한 후 5시간 동안 플라즈마 질화처리를 실시하였다. 모든 기체는 실험용 고순도(99.999%)급을 사용하였다. 펄스 플라즈마 작용시간은 50 $\mu$ sec로 고정하고 이 기간 동안 420V 균일 직류 플라즈마 전압이 가해지고 펄스 휴식시간 동안은 전압이 가해지지 않는 완전한 사각형 펄스를 사용하였다. 처리온도는 400~550 $^{\circ}$ C 구간에서 50 $^{\circ}$ C 간격으로 구별하였다. 처리후 시편은 진공에서 노냉되었다.

2.3. 분석방법

플라즈마 질화처리된 표면은 X선 회절(XRD) 분석되었다. 회절조건은 Cu K $\alpha$ 선을 사용한 참고문헌 16과 동일하였으며 회절각(2 $\theta$ )은 30~80 $^{\circ}$ 였다. 처리

전 시편은 비자성이었고, 처리면은 자석으로 자성을 정성측정하였으며, 자성을 감지하기 어려울 경우 실에 매어 자석에 의한 비플림으로 판정하였다. 처리된 질화층 단면을 만들어 연마 및 부식후 금속조직학적 광학현미경 조직을 관찰하였다. 부식용액은 HCl+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 용액 또는 nital을 사용하였다.

3. 결 과

3.1. XRD 분석

400 및 450 $^{\circ}$ C, 500 $^{\circ}$ C 및 550 $^{\circ}$ C에서 플라즈마 펄스 시간비의 변화에 따라 질화처리된 304L SS 표면에 형성된 질화층의 주요한 XRD 결과를 Fig. 2~4에 나타내었고, 그 상분석 결과를 Table 3에 정리하였다.

저온 400 $^{\circ}$ C에서 플라즈마 펄스 시간비가 낮을 때는 질화층 형성에 필요한 플라즈마 파워가 충분치 못하여 본 XRD로 검출될만한 질화층이 형성되지 않았지만, 비교적 펄스 시간비가 높을 때는 주로 "S-phase"<sup>16,17)</sup>로 구성된 질화층이 형성되었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 제일 회절 결정격자면 S1과 제일 격자면 S2에 대한 회절결과가 40.529도 및 46.248

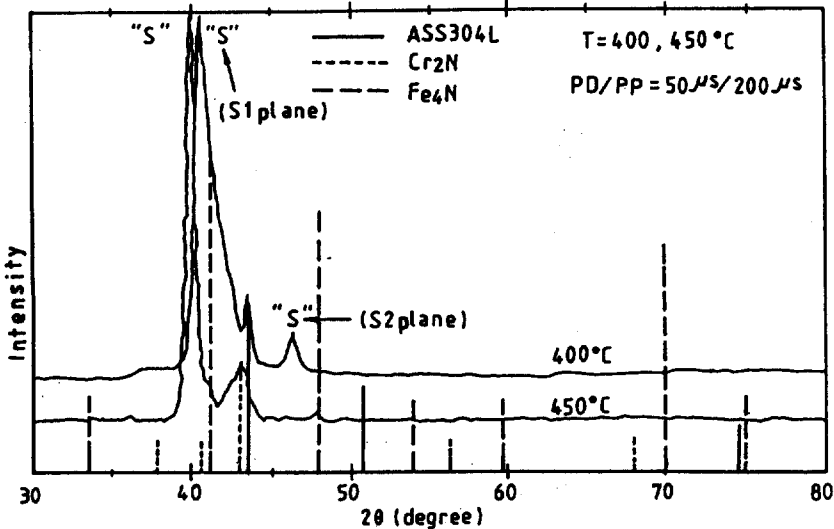


Fig. 2. XRD patterns of the pulsed plasma nitrided surfaces of ASS 304L by the d.c. 420V pulsation PD/PP=50 $\mu$ s/200 $\mu$ s at 400 and 450 $^{\circ}$ C, respectively, for 5 hours.

도에서 나타났다. 본 실험에서는 S3, S4 및 S5면에 대한 회절강도<sup>16)</sup>가 나타나지 않으므로 본 S-phase는 S1 격자면에 대해 대단히 우선 배향되어 있다. 또한 S1 회절 피크의 폭이 넓어 본 격자면을 따라 원자 단위의 구역에서 잔류응력이 큼을 나타낸다. Ichii 등<sup>16)</sup>

에 의하면 S1, S2, S3 등의 회절각이 Fe<sub>4</sub>N의 결정면들의 표준회절각보다 조금씩 낮게 대응되었지만 본 결과에서는 S1 및 S2에 대한 회절만 나타나므로 대응관계를 규정하기 어렵지만 역시 낮은 회절각을 보여 준다. 펄스 시간비가 50 $\mu$ s/200 $\mu$ s보다 높을 때는

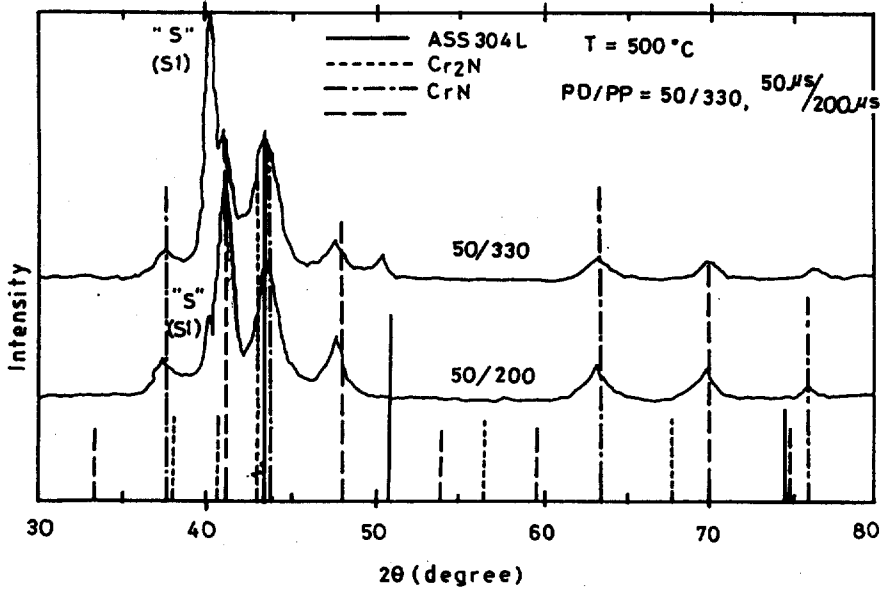


Fig. 3. XRD patterns of the pulsed plasma nitrided surfaces of ASS 304L by the d.c. 420V pulsation PD/PP=50 $\mu$ s/330 $\mu$ s and 50 $\mu$ s/200 $\mu$ s, respectively, at 500 $^{\circ}$ C for 5 hours.

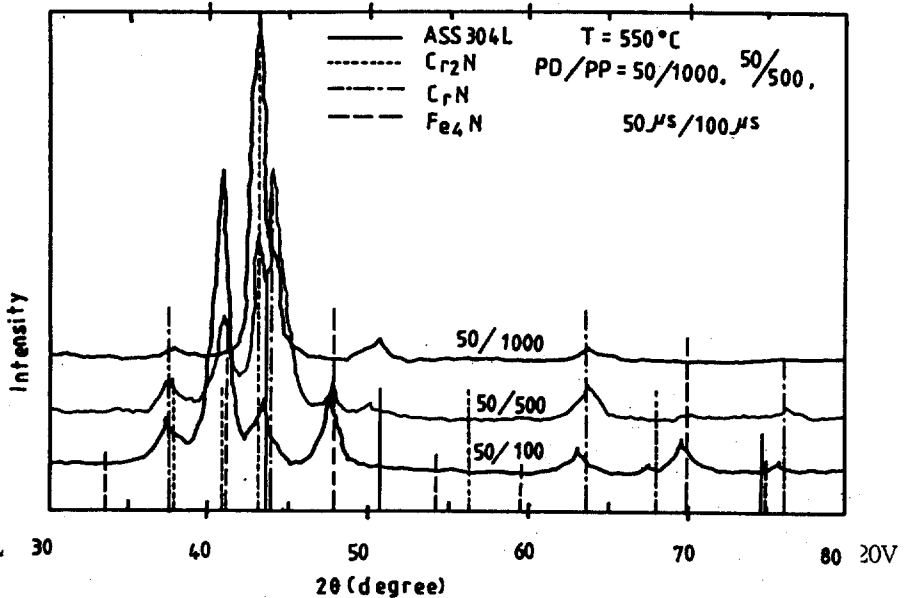


Fig. 4. XRD patterns of the pulsed plasma nitrided surfaces of ASS 304L by the d.c. 420V pulsation PD/PP=50 $\mu$ s/1000 $\mu$ s, 50 $\mu$ s/500 $\mu$ s and 50 $\mu$ s/100 $\mu$ s, respectively, at 550 $^{\circ}$ C for 5 hours.

**Table 3.** XRD-identified surface phases of the pulsed d.c. plasma nitrided ASS\* 304L as a function of pulsation and temperature

temp(°C) pulse** (PD/PP)	400	450	500	550
50/2000		ASS	ASS	
50/1000	ASS	ASS	major : Cr <sub>2</sub> N minor : ASS	major:Cr <sub>2</sub> N, CrN, ASS
50/500	ASS	major:Cr <sub>2</sub> N minor:ASS	major:Cr <sub>2</sub> N minor:ASS	major:CrN, Cr <sub>2</sub> N, Fe <sub>4</sub> N minor:ASS
50/330			major:"S", Fe <sub>4</sub> N, CrN minor:ASS	
50/200	major:"S" minor:ASS	major:"S" minor:Cr <sub>2</sub> N, Fe <sub>4</sub> N, ASS	major:Fe <sub>4</sub> N, CrN, "S"	
50/100			major:Fe <sub>4</sub> N, CrN, "S"	major:Fe <sub>4</sub> N, CrN minor:Cr <sub>2</sub> N

\* ASS=austenitic stainless steel

\*\* PD/PP=pulse duration ( $\mu$ s) / pulse period ( $\mu$ s)

본 실험 조건상 플라즈마의 sputtering의 가열효과가 커서 시편표면 자체를 냉각시킬 수 없어 400°C로 유지할 수 없으므로 높은 플라즈마 파워로써 질화처리 할 수 없었다.

450°C에서도 펄스 시간비가 낮을 때는 질화층이 검출되지 않았다. 시간비가 50 $\mu$ s/500 $\mu$ s에서는 Cr<sub>2</sub>N 주성분 질화층이 검출되었고, 시간비가 더 증가하여 50 $\mu$ s/200 $\mu$ s로 되었을 때는 S-phase 주성분 외에 Cr<sub>2</sub>N 및 Fe<sub>4</sub>N 상들이 약간씩 검출된다. S-phase는 S1에 대해서만 회절이 나타나며 그 각도도 39.911도로서 400°C의 결과보다 감소하고, 회절 피크의 폭도 대단히 감소하여 단일 피크형태를 나타낸다. 펄스 시간비가 더 증가하면 역시 sputtering 가열 효과에 의해 시편온도가 서서히 증가하므로 다른 조건을 일정하게 두고 플라즈마 파워를 증가시킬 수 없었다.

500°C에서 질화처리하면 450°C에서보다 낮은 펄스 시간비에서 Cr<sub>2</sub>N으로 구성된 질화층이나 S-

phase가 검출된다. S1면의 회절각은 40.145~40.120도로 측정되었다. 펄스 시간비가 더욱 증가하면 질화층의 주성분은 S-phase 또는 Cr<sub>2</sub>N보다 Fe<sub>4</sub>N 및 CrN상으로서 질화가 격화된다.

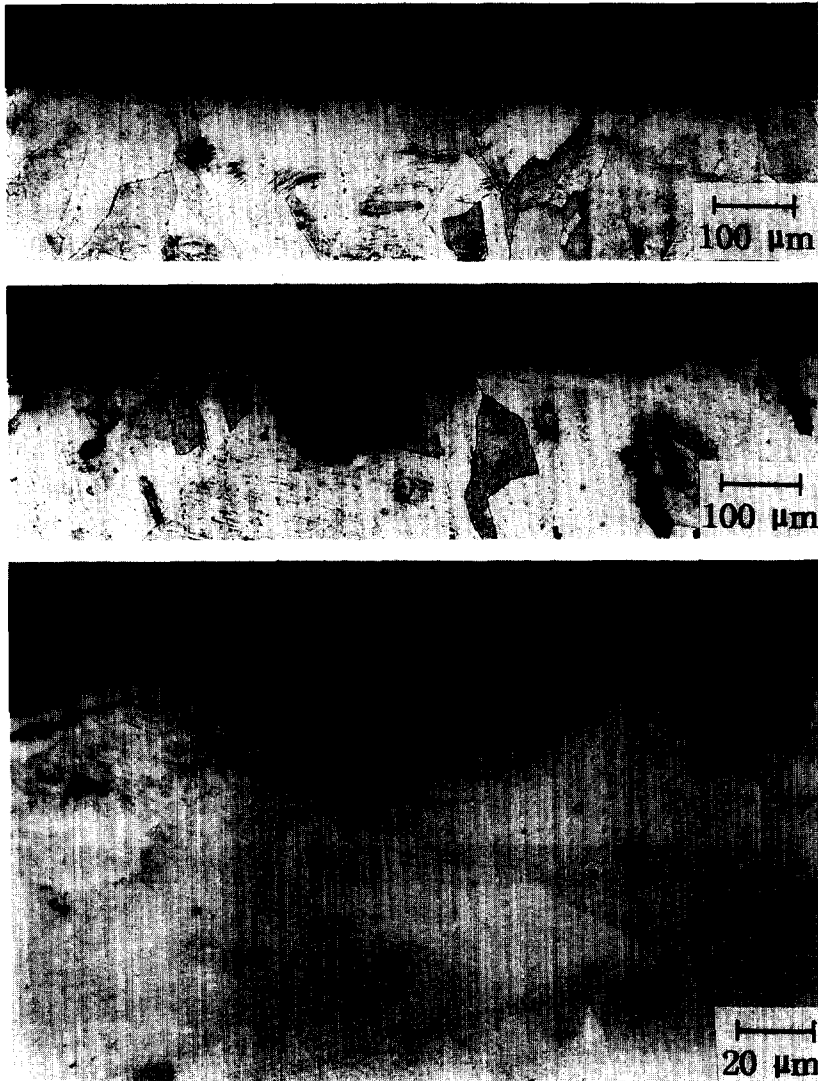
550°C에서 생성된 질화층은 500°C에서보다 CrN 및 Fe<sub>4</sub>N의 구성비가 더욱 많아지고 S-phase는 검출되지 않았다.

### 3.2. 자성감지

Table 3에서와 같은 S-phase를 비롯한 질화물이 검출된 모든 질화층은 자성을 띄며 온도가 높을수록, 플라즈마 펄스 시간비가 증가할수록 자성은 커지는 경향을 보였다.

### 3.3. 광학 현미경 조직

400°C에서 플라즈마 펄스 시간비가 높을 때 즉 S-phase가 검출된 시편의 단면 미세조직은 Fig. 5에

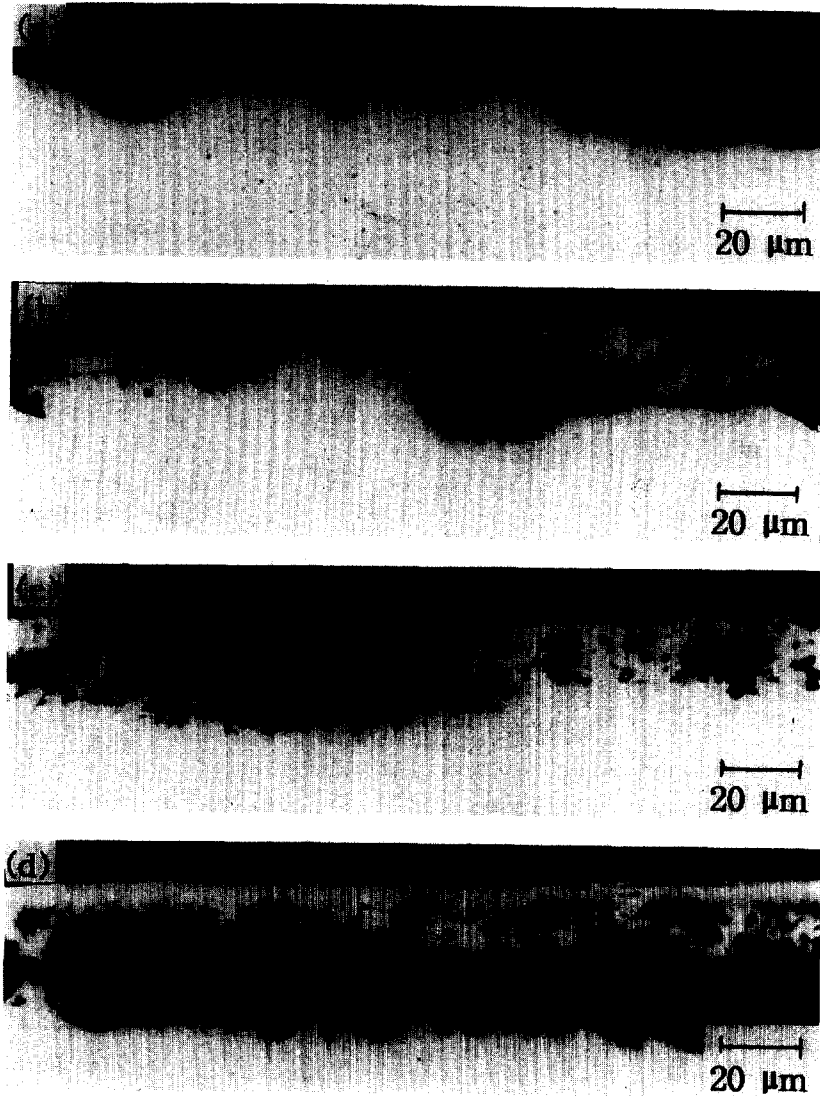


**Fig. 5.** Photomicrographs of cross sections of the pulsed plasma nitrided surface of ASS 304L by the d.c. 420V pulsation PD/PP=50 $\mu$ s/200 $\mu$ s at 400 $^{\circ}$ C for 5 hours. HC1+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> solution etching.

나타난 바와 같이 거울면 같이 연마된 표면이 많이 파여진 상태에서 피막층으로 덮혀 있다. 이 피막층의 두께는 부위별로 균일하지 않으며, 본 실험조건 하에서 어떤 부위는 피막층이 형성되지도 않았다. 또한 이 피막층은 미세조직 상태에서 균열이 생겨 연속성

을 이루지 못하며, 소지철 내부로 틈새 패임이 생겼을 때 그 틈새 속에도 형성되어 있다. 450 $^{\circ}$ C에서 형성된 S-phase 질화층을 가진 시편의 단면 미세조직도 Fig. 5와 유사하였다.

500 $^{\circ}$ C에서 플라즈마 펄스 시간비의 증가에 따라

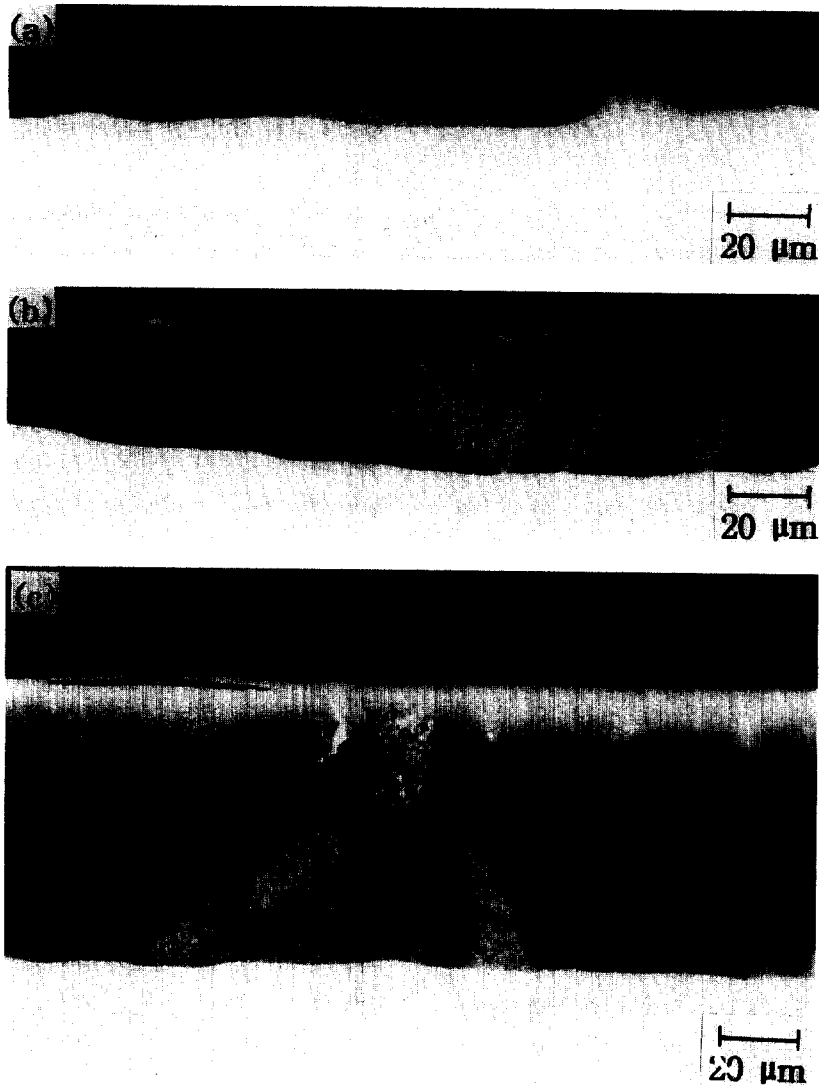


**Fig. 6.** Photomicrographs of cross sections of the pulsed plasma nitrided surface of ASS 304L by the d.c. 420V pulsation PD/PP ratio: (a) 50/500, (b) 50/330, (c) 50/200 and 50 $\mu$ s/100 $\mu$ s, respectively, at 500 $^{\circ}$ C for 5 hours. Nital etching.

형성된 질화층 단면 미세조직은 Fig. 6과 같다. 먼저 펄스 시간비가 낮을 때 즉 50 $\mu$ s/500 $\mu$ s일 때 미세조직은 표면 피막층이 없고 일부 부위에서는 질화층이 형성되지도 않았다. 50 $\mu$ s/330 $\mu$ s일 때 질화층 표면부가 심하게 부서져 있으며 내면부의 두께도 대단히 불

균일하게 나타난다. 50 $\mu$ s/200 $\mu$ s로 증가하면 대체로 질화층 표면부 균열은 줄어들고 내면부의 두께도 비교적 균일해진다. 펄스 시간비가 높을 때 즉 50 $\mu$ s/100 $\mu$ s일 때 질화층 표면에만 미세한 층상 균열만 약간 존재하고 내면부를 포함한 질화층 전체 두께도 균





**Fig. 7.** Photomicrographs of cross sections of the pulsed plasma nitrided surface of ASS 304L by the d.c. 420V pulsation PD/PP ratio:(a) 50/1000, (b) 50/500 and (c)  $50\mu\text{s}/100\mu\text{s}$ , respectively, at  $550^\circ\text{C}$  for 5 hours. Nital etching.

일해진다.

$550^\circ\text{C}$ 에서 플라즈마 펄스 시간비의 증가에 따라 형성된 질화층 단면 미세조직은 Fig. 7과 같다. 펄스 시간비가 낮을 때 즉  $50\mu\text{s}/1000\mu\text{s}$ 일 때는 질화력이 충분치 못하여 일부 표면은 질화되지 않는 등 불균일

하고 얇은 질화층 형성을 나타낸 반면 펄스 시간비가  $50\mu\text{s}/500\mu\text{s}$  및  $50\mu\text{s}/100\mu\text{s}$ 로 증가할수록 즉, 플라즈마 파워가 커질수록 질화층 두께가 균일해지고 증가한다. 이 질화층은 표면 피막층이 없고, 질화층 내에 소지철의 결정립의 형태가 잔영으로 남아 있으면서,

질화층은 주상정 조직(columnar structure) 성장을 나타낸다. 펄스 시간비가 클 때 ( $50\mu\text{s}/100\mu\text{s}$  일 때) 질화층 표층에 미세한 층상 균열이 발생하고 있다.

#### 4. 고 찰

ASS 304L의 주요 성분원소인 Cr과 Fe는 강력한 질화물 형성 원소이고 Ni는 질소확산을 저지하는 원소로 알려져 있으므로<sup>36)</sup>, 본 플라즈마 질화처리에서 형성된 질화층은 Cr 및 Fe의 질화물과 질소 확산층으로 구성될 것이다. 그러나 저온(400, 450 및 500℃)에서 비교적 높은 플라즈마 펄스 시간비, 즉 높은 플라즈마 파워 상태에서 형성된 질화층은 이런 질화물이나 질소확산층이 아니고 Ichii 등<sup>16)</sup>과 Dearnley 등<sup>17)</sup>이 관찰한 S-phase가 본 실험에서도 나타났다. Ichii 등은 ASS 304를 400℃와 500℃에서 직류 플라즈마 질화처리후 Cu K $\alpha$  XRD 분석결과 S-phase의 제1 회전면(S1)의 회절각 40.5~42.0도, S2 회절각 46.0~48.5도, S3 회절각 68.3~71.8도의 가변적인 회절각이 나타남을 조사하였고, 내부 미소 잔류응력이 크며 질화층 조직은 표면질화물 박막으로 형성되어 있으며, 자체침입이 조사되었다. Dearnley 등은 ASS 316을 450℃와 500℃에서 유사처리결과 S1은 40.06~39.99도, S2는 45.93~46.23도 범위에서 검출하였으며, S3 및 그 이상의 회절면은 검출되지 않았다고 한다. 본 연구결과에서는 S1은 40.529~39.911도 범위에서, S2는 46.248도에서 검출되었고 그의 Ichii 등의 결과와 유사한 결과를 얻었다. 이런 S-phase는 질화 피막물로서 XRD 분석 결과로부터 유추할 수 있는 단순한 "expanded austenite"<sup>18)</sup>로 볼 수 없으며, 비화학량론적인 질화물 피막으로 추정된다. 자세한 분석이 더 요구된다.

이런 피막물이 형성된 조건(Table 3)과 그 때에 형성된 질화물 미세 단면조직(Fig. 5, 6)을 비교하면, S-phase 피막물은 균열이 심하게 발생해 있으며, 피막이 두꺼울 경우 최외 표면에 형성되어 있음을 유추할 수 있다. 비록 S-phase 자체로는 경도와 내식성이

높을지라도<sup>16,17)</sup> 이런 균열을 수반할 경우 오히려 피막물의 박리 및 틈새 부식을 촉진할 수 있으므로 이런 상태로는 산업적 적용이 불가능하다. 건전한 피막 형성을 위한 처리조건 유무의 면밀한 조사연구가 필요하다.

본 직류 펄스 플라즈마 질화처리층 상분석 결과(Table 3)로부터 알 수 있듯이 펄스 시간비가 커질수록 주요 생성 질화물이 S-phase 또는 Cr<sub>2</sub>N에서 CrN 및 Fe<sub>4</sub>N 화합물로 조성이 변하고 있다. 즉 본 질화처리시 질소 분압과 처리 온도가 일정하여 일반 반응 열역학적 개념으로 볼 때 일정한 해당 질화물이 생성되어야 하지만 실제적으로 펄스 시간비 변수인 플라즈마 파워에 따라 주요 생성질화물 조성이 바뀌고 질화속도도 달라진다. 본 실험결과(Table 3)에서는 펄스 시간비가 높을수록 금속원자 한 개당 화합되는 질소 갯수가 증가하며(Cr<sub>2</sub>N+N→2CrN), 크롬 질화물 외에도 철 질화물 Fe<sub>4</sub>N도 생성되고 질화층 성장속도도 증가하므로 마치 반응성 질소의 활동도가 대단히 증가한 것과 같은 결과를 발생시킨다.

실제적으로 본 실험과 유사한 질화처리 조건에서 플라즈마 펄스 시간비 변화에 따른 플라즈마 진단, 즉 성분분석(optical emission spectroscopy : OES)에 의하면 펄스 시간비가 증가할수록 활성화 질소 분자 이온 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 성분과 활성화 질소 분자 N<sub>2</sub> 성분, 특히 활성화 질소 분자이온 N<sub>2</sub><sup>+</sup> 농도가 가장 많이 증가하며, 그에 따라 질화 반응속도도 증가한다고 알려져 있다<sup>1,6,8,19)</sup>. 아직 세부적인 플라즈마 물질전달 및 반응단계는 밝혀지지 않은 상태이지만 이런 플라즈마 활성화 질소 성분의 증가가 반응성 질소의 표면 활동도가 높아져서 질화반응성이 증가하고, 동시에 내부 활동도와외 구배가 커져 결국 질소의 확산속도가 증가하므로 질화층 성장속도도 일단 간단히 증가한다고 해석할 수 있다.

한편, 일정 펄스 시간비에서 본 실험 범위 내의 온도의 증가효과도 상기 펄스 시간비 증가효과와 유사한 질화 활성화 결과를 일으킨다. 간단히 열적 반응 활성화는 플라즈마에 의한 반응 활성화와 유사한 활성화 효

과를 가져오며, 바로 이런 플라즈마 활성화가 표면 질화 반응 온도를 낮추는 주요 수단으로 이용되고 있다.

## 5. 결론

(1) 304L 스테인리스 강의 직류 펄스 플라즈마 질화처리시 400~500℃ 온도 범위에서 펄스 시간비가 비교적 높을 때 표면 질화층으로서 "S-phase"가 생성되며, 이 질화층은 균열이 잘 생겨, 마찰력 감소 및 내마모성과 내식성 향상을 위한 산업용으로 현재 적용하기 어려우므로, 무균열 피막형성 조건도출을 위한 조사연구가 필요하다.

(2) 플라즈마 펄스 시간비가 증가할수록 플라즈마 내에 활성화된 질소 분자이온과 활성화된 질소 분자 성분이 크게 증가하여 결과적으로 반응성 질소의 표면 활동도도 증가하여 질화층 내에 질소구성비가 높아진 크롬질화물(CrN) 뿐만 아니라 철질화물(Fe<sub>3</sub>N)도 생성되고 질소 확산이 많아져 질화층 성장속도도 증가한다.

(3) 질화처리 시편온도 400~550℃ 범위에서 온도가 증가할수록 열 활성화에 의해 펄스 시간비 증가와 마찬가지로 질소구성비가 높은 크롬질화물과 철질화물이 생성되고 질소 확산속도가 높아져 질화층 성장속도도 높아진다.

## 참고문헌

- H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer and A. Ricard, Surf. Coat. Technol. 72 (1995) 103.
- T. Spalvins, Proc. ASM's 2nd Int. Conf. on Ion Nitriding/Carburizing, Cincinnati, Ohio (1989) 1.
- K.-T. Rie, Proc. ASM's 2nd Int. Conf. on Ion Nitriding/Carburizing, Cincinnati, Ohio (1989) 45.
- Y. Sun and T. bell, Mat. Sci. & Eng. A140 (1991) 419.
- R. Grun, Proc. ASM's 1st Int. Conf. on Ion Nitriding, Cleveland, Ohio (1986) 143.
- K.-T. Rie and F. Schnatbaum, Mat. Sci. & Eng. A140 (1991) 448.
- J. Bougdira, G. Henrion, M. Fabry, M. Remy and J. R. Cussenot, Mat. Sci. Eng. A140 (1991) 15.
- R. Hugon, G. Henrion and M. Fabry, Surf. Coat. Technol. 59 (1991) 82.
- W.L. Kovacs, Proc. ASM's 2nd Int. Conf. on Ion Nitriding/Carburizing, Cincinnati, Ohio (1989) 211.
- S.C. Kwon, G. E. Lee and M. C. Yoo, Proc. ASM's 1st Int. Conf. on Ion Nitriding, Cleveland, Ohio (1986) 77.
- R. Grun and H. J. Gunther, Mat. Sci. Eng. A140 (1991) 435.
- J.G. Parr and A. Hanson, An Introduction to Stainless Steel, American Society for Metals, Ohio (1971) 23.
- T. Spalvins, J. Vac. Sci. Technol. A3(6) (1985) 2329.
- A.M. Staines, Heat Treat. Metals (1990) 85.
- P. Kuppusami, A.L.E. Terrance, D. Sundararaman and V. S. Raghunathan, Surf. Eng. 9 (1993) 137.
- K. Ichii, K. Fujimura and T. Takase, Techn. Report of Kansai University, Japan. 27 (1986) 135.
- P.A. Dearnley A. Namvar, G.G.A. Hibberd and T. Bell, Proc. 1st Int. Conf. on Plasma Surf. Eng. Garmisch-Partenkirchen (1988) 219.
- X. Li, M. Samandi, D. Dunne and R. Hutchings, Surf. Coat. Technol. 71(1995) 175.
- K.-T. Rie and J. Wohle, Mat. Sci. & Eng. A139 (1991) 37.