

플라즈마질화에서 발생기 질소와 질화 속도에 관한 연구

김상권** · 김성완* · P. J. Brand**
한국생산기술연구원 열표면연구부

The Effect of Activated Nitrogen Species for Diffusion Rate during a Plasma Nitriding Process

Sang-Gweon Kim**, Sung-Wan Kim*, P. J. Brand**

*Surface Technology & Heat Treatment R&D Department, Korea Institute of Industrial Technology (KITECH),
7-47, Songdo, Yeonsu, Incheon, 406-840, R. O. Korea

**Transfer Center Tribology, Fraunhofer-Institute for Surface Engineering and Thin Films (IST),
Bienroder Weg 54 E, 38108, Braunschweig, Germany

Abstract Generally, plasma nitriding process has composed with a nitriding layer within glow discharge region occurred by energy exchange. The dissociations of nitrogen molecules are very difficult to make neutral atoms or ionic nitrogen species via glow discharge area. However, the captured electrons in which a double-folded screen with same potential cathode can stimulate and come out some single atoms or activated ionic species. It was showed an important thing that is called "What is a dominant component in this nitriding process?" in plasma nitriding process and it can take an effective species for without compound layer. During a plasma nitriding process, it was able to estimate with analyzing and identification by optical emission spectroscopy (OES) study. And then we can make comparative studies on the nitrogen transfer with plasma nitriding and ATONA process using plasma diagnosis and metallurgical observation. From these observations, we can understand role of active species of nitrogen, like N, N⁺, N₂⁺, N₂⁻ and NH_x-radical, in bulk plasma of each process. And the same time, during DC plasma nitriding and other processes, the species of FeN atom or any ionic nitride species were not detected by OES analyzing.

(Received April 8, 2010; Revised April 14, 2010; Accepted April 20, 2010)

Key words: neutral nitrogen, plasma nitriding, HCD effect, active species, dominant species, optical emission spectroscopy.

1. 서 론

DC 혹은 DC-pulse 전원을 철강소재에 직접 인가하는 질화공정은 제품의 표면을 따라 자유공간으로 전자방출을 하면서 글로우방전을 일으키고, 이곳을 지나는 중성가스가 전기장내에서 회전 및 진동 에너지 교환을 통해 활성 반응종을 생성하게 된다. 이때 생성된 반응종들은 철강소재의 표면을 스퍼터링하고 글로우방전의 영향으로 에너지 교환과 동시에 제품의 온도를 상승시킨다.

그러나 여전히 철강에서 질화 발생 기구는 의견이 분분하다. 특히, 활성화된 질소의 경우 강의 표면에

서 스퍼터된 철원자 혹은 표면 미세홀 등에 흡착되어 철-질소 화합물을 만들게 된다. 또, 플라즈마질화에서 확산에 의한 경화층은 질소분자가 완전 분해되어 철 표층에 흡착 혹은 반응한 중성원자만이 확산되어 내부로 들어가면서 형성된다.

Hudis의 경우 제품 표면에서 NH_x의 입자가 분해하여 질화물을 만든다고 말하고 있고, Taylor와 Hagstrum의 경우 N⁺가 제품의 표면에서 중성화되고 이것이 확산된다고 주장하였다[1-3].

Tibbetts의 경우는 중성원자 N에 의해 질화가 결정된다고 말하고 있다[4]. Matsumoto의 경우 N, NH_x-radical이 표면에 흡착되지만 속도 결정 단계로

[†]E-mail : kimsg@kitech.re.kr

서 느린 반응단계라고 언급하고 있다[5].

Petitjean과 Rusnak의 경우 글로우방전 영역에서 소재 표면 부근에서 형성된 N_2^+ , H_2^+ 가 일반적인 플라즈마질화의 주요한 요소라고 주장하고 있고, Zlatanovic과 Michalski는 플라즈마질화 공정중에서 중성입자의 중요성을 강조하면서 이온화입자들과 스퍼터링현상은 실제 질화층 형성에는 전혀 기여하지 않는다고 언급하고 있다[6-9]. 즉 가열된 소재와 원자 질소가 있으면 화학적으로 반응하고 이 후 연속적으로 소재 내로 확산해 들어간다는 개념을 설명하고 있다. 또, Hudis의 개념과 Petitjean, Ricard, Kulakoska-Pawlak 그리고 Zyrnicki는 NH 라디칼은 표면에 도달하기 전에 분해된다고 지적하고 있다[6, 10].

또한 Petitjean은 글로우방전 구역에서 진동과 회전에너지에 의한 가스온도를 측정 및 계산하였는데, 약 2 mm 부분까지 500~800°K를 가지고, 이 후 음극방전 약 20 mm까지는 이보다 낮은 400°K 정도의 온도를 가진다고 설명하고 있다. 즉 글로우방전 영역 내에서 약 793°K까지 외부 가열 없이 글로우방전에 의한 가열 원리를 설명하고 있다. 반면 글로우 영역에서 진동에 의한 온도는 수천도(2,500~4,000°K)로 높아 활동도를 가진 이온들의 움직임이 활발히 일어날 수 있는 조건이 된다. 질소의 진동열 (T_R)과 온도는 반대방향으로 변하는데, 가스가열은 음극 강하 구역에서 $N_2(x,v)$ 분자의 진동냉각(vibration quenching)에 의해 상승한다[6].

Xu와 Zhang은 H^+ 이온이 N^+ 보다 작은 질량으로 높은 운동에너지를 가지고, 같은 온도, 압력, 전압에서 N_2 분자와 NH_x 종을 활성화하고, 이의 충돌을 통해 원자질소를 만든다고 주장하고 있다[10].

Baravian 등은 300 Pa의 압력에서 N_2-xH_2 를 DC post-discharge내에서 관찰한 결과 N원자의 강도가 증가하면서, 0.1-1% 정도 수소가 포함된 경우에 H 원자가 높게 형성된다고 보고하고 있다[11].

Priest는 수소가 화학적으로 세정효과가 있는 것과 질화속도를 증가시키는데 기여를 한다고 언급하면서 NH_x 종을 만드는 것을 강조하고 있다[12].

Michel은 DC 플라즈마질화의 글로우방전영역내에 튜브를 넣어 각 활성종의 분석 및 모사작업을 통해 원자 질소의 발생에 대한 이야기를 언급하였다[13, 14].

또, 제품 표면에서 전자방출이 아닌 별도로 설치된 전극에서 글로우가 발생하는 포스트플라즈마에 의한 질소 이동에 대한 이론적인 모델이 PAN(Plasma Assisted Nitriding)의 개념을 소개하고 있다. 이는 음극전원 이외의 보조 음극을 설치하여 금속이온을 질화층에 넣어 새로운 화합물 혹은 질화물 형성을 기본 개념으로 말하고 있다. 특히, PAN의 경우 제품 표면에 직접적인 글로우방전을 발생시키지 않음으로 제품 형상에 따른 온도변화와 변형이 적고, 온도 균일도가 높은 것이 장점이나 진공 장치 내의 삼극 설치에 있어서 대면적으로 구성하는 문제를 해결하지 못해 실험실 수준에 머물고 있다[14].

Kim은 DC 플라즈마질화내에서 종의 활동을 Michel과 유사한 방법으로 측정을 시도하였고[15], 금형강내에서 미세홀에서의 HCD효과와 N_2^+ 등의 이온밀도 변화등 발생하는 플라즈마 종들의 관찰을 시도하였다[16].

또, 0.1~0.01 Torr의 진공도에서 동일한 전압을 가지는 두 장의 스크린 사이에 질소가스를 투입 후 일정한 간격으로 조절하면서 전계를 형성하면, 거리가 먼 경우 각 스크린의 양면에 글로우방전과 스퍼터링이 일어난다. 그러나, 평균자유행로를 고려한 일정거리를 유지하는 경우 두 장의 스크린 사이가 음극관과 같은 현상이 생기면서 전자가 스크린 사이에 구속된다. 이 때 투여된 질소분자는 평균자유행로가 긴 전자와 반복적으로 충돌하고 질소분자를 분해 혹은 여기 시켜 다양한 종을 형성할 수 있게 된다. 동시에 이러한 현상은 원자형태의 질소종이 다량 형성되도록 유도하는 역할을 한다(Fig. 1).

이 때, 이온 질화공정과 atomic nitriding(ATONA) 처리 후 각각의 조직 및 경도 등을 분석하여 형성되는 플라즈마종과 플라즈마질화에 의한 경화층 형성 거동을 살펴보고자 하였고, 이를 통해 질화 원리를 이해하고자 하였다.

2. 실험방법

Fig. 2는 DC 플라즈마질화 및 ATONA시험을 위한 장비의 모식도와 OES에 의한 플라즈마 종들을 관찰하기 위한 시험 변수를 그림으로 정리하였다. 이 때 사용된 시험편은 냉간금형강인 STD11을 퀘칭

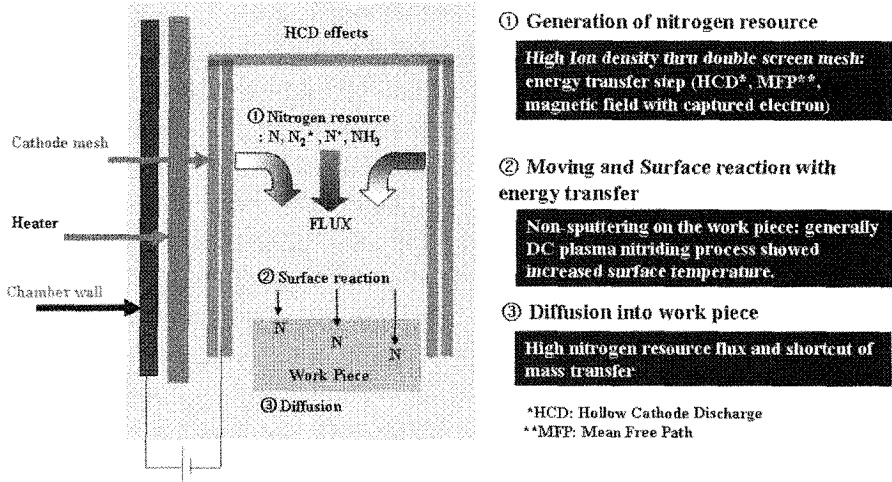


Fig. 1. Schematic model of the ATONA process and equipment.

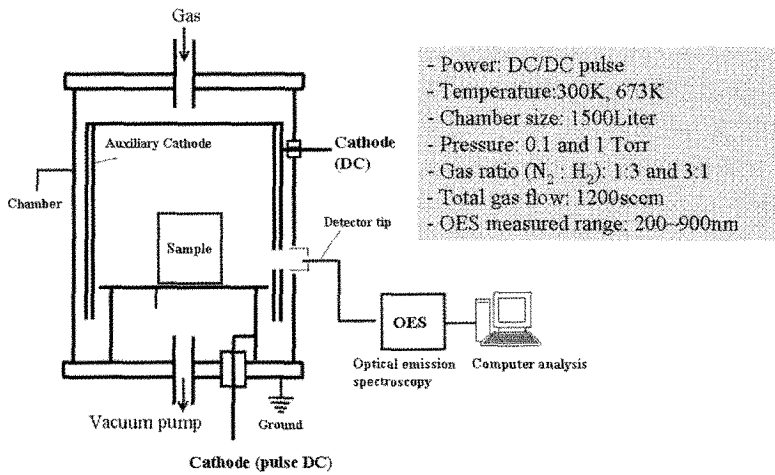


Fig. 2. Schematic diagram of OES analysis with process parameters.

후 500°C에서 2시간 템퍼링하여 소재경도를 650~700 HV가 되도록 준비하였다. 또, 질화 특성 관찰을 위해 에머리페이퍼로 #1500까지 연마후 1µm 알루미나 연마제로 경면 연마를 실시하였다.

DC 플라즈마질화와 ATONA의 주요 효과를 비교하기 위한 변수로서 진공도 0.1, 1 Torr, 온도 300 °K, 673 °K 및 질소 및 수소비를 1:3, 3:1로 바꾸어 실험을 실시하였다. 이 때 각 공정변화에 따라 OES를 이용하여 공정중 발생 혹은 생성되는 플라즈마 종들의 위치 및 강도를 측정하였으며, 공정시험 후 제품의 표면 및 단면의 미소 경도 프로 화일을

측정하고, 단면 조직을 관찰 및 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 질화 공정 내에서 활성 종의 역할을 관찰하기 위해 진공도, 온도, 질소 및 수소비 등의 변수에 따라 실험을 실시하였다. 이 때 OES(optical emission spectroscopy)를 이용 플라즈마 내의 반응종을 측정하였고, 그 분석결과를 Fig. 3과 Fig. 4에 표시하였다.

DC플라즈마 질화의 경우 진공도, 온도변화에 따른

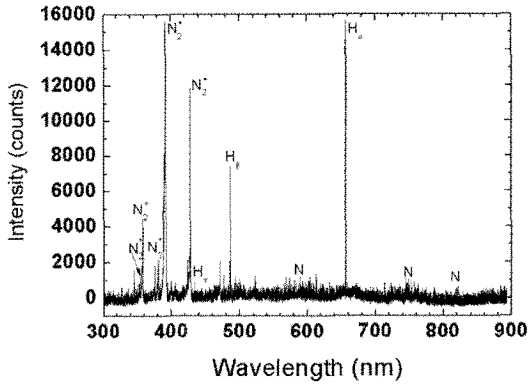
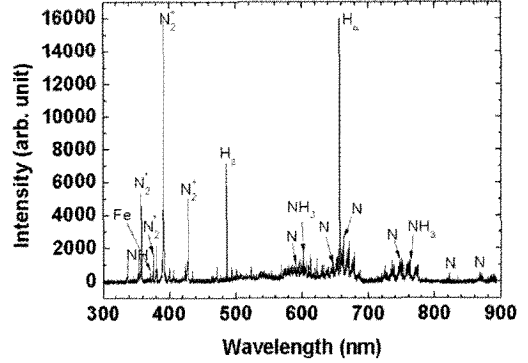


Fig. 3. The results of OES analysis of DC plasma nitriding process at 1 Torr, 673 °K, $N_2 : H_2 = 1 : 3$ ratio.

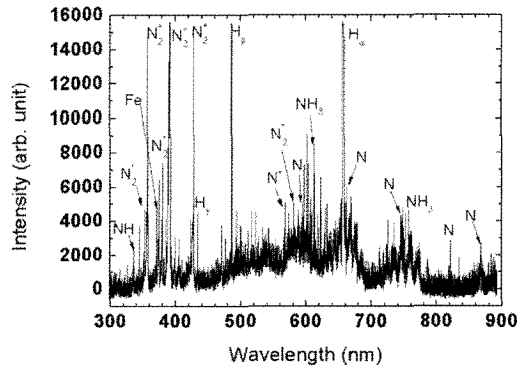
질화결과는 동일했으며, 질소 및 수소비 변화에 따라서는 수소의 강도가 바뀌는 것을 관찰할 수 있었으나 차이가 거의 없어 본 결과에서는 이를 제외하였고, Fig. 3에서는 질소와 수소비 1:3의 결과만을 나타내고 있다.

Fig. 4(a)는 0.1 Torr, 300 °K 조건에서의 ATONA 공정에서의 OES 결과를 보여 주고 있다. DC플라즈마질화 결과인 Fig. 3과는 조금 다른 원자 질소 형태의 피크가 많이 보이지만 Fig. 4(b), (c) 보다는 활성종이 약하게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이는 스크린전극을 상온에서 시험하려고 유지하다보니 표면이 산화된 상태로 시험하게 되어 전계형성이 제대로 되지 않는 등의 문제로 활성종에 필요한 충분한 전자가 균일하게 방출되지 못한 상태로 실험이 진행되어 나타나는 현상이다. Fig. 4(b), (c)는 0.1 Torr, 673 °K의 조건에서 질소 및 수소의 비를 1:3과 3:1로 변화시킨 경우, 공정에서 측정된 OES 분석 결과이다. 이 때 반응 중에 보여지는 주요 플라즈마 활성종으로는 N_2^+ , N_2^* 의 피크와 약한 N피크 그리고 DC플라즈마질화에 비해서 상대적으로 강한 H_α 및 H_β 를 관찰할 수 있었다. 또, DC 플라즈마 질화에서는 노이즈형태로서 잘 보이지 않았던 N, N^+ , NH_x 등 활성 반응종들이 ATONA 공정에서는 전체적으로 강도면에서 매우 크게 나타내어지는 특징을 보이고 있다.

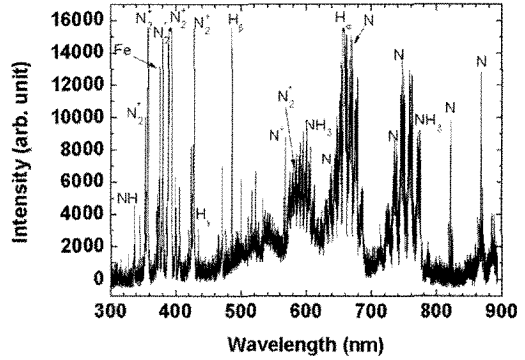
이는 DC플라즈마질화의 경우 상대적으로 스크린 사이에 비해 글로우방전의 좁고 그 사이공간에서 충



(a)



(b)



(c)

Fig. 4. The results of OES analysis for plasma species of ATONA process with changing each parameters: (a) 0.1 Torr, 300 °K, and $N_2 : H_2 = 1 : 3$, (b) 0.1 Torr, 673 °K, and $N_2 : H_2 = 1 : 3$, (c) 0.1 Torr, 673 °K, and $N_2 : H_2 = 3 : 1$.

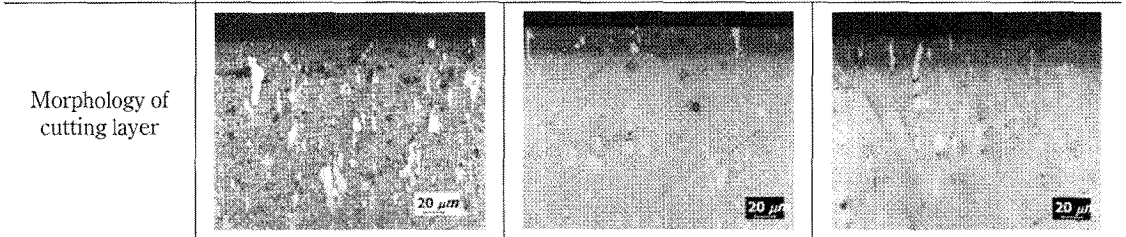
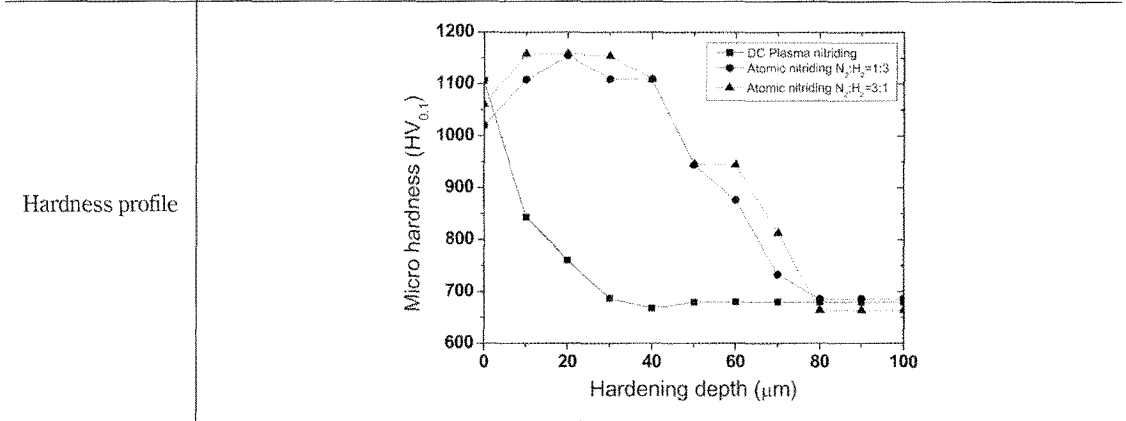
돌이 일어나 발생하는 질소분자의 분해로 N_2^* , N_2^+ 는 발생되나 N 혹은 N^+ 의 양은 매우 적다고 보여진다. 반면 상대적으로 고진공이며 같은 전압을 가진 스크린 구조를 가지는 ATONA 공정의 경우 스크린 사이에 구속된 높은 전자의 밀도와 운동량이 높아

Table 1. Summarize of dominant plasma species of DC plasma nitriding and ATONA process

Parameters	Process	DC plasma nitriding process (a)	ATONA process	
			Low (b)	High (c)
Vacuum		H _α activity decrease Dominant species : N ₂ [*] , N ₂ ⁺	~Torr	10 ⁻² ~10 ⁻¹
			Decreasing H _α activity	Increasing H _α activity
Temperature		No affected	300 °K	673 °K
			H _α and N ₂ [*] , N ₂ ⁺ activity	H _α , H _β and N ₂ [*] , N ₂ ⁺
Gas ratio (10 ⁻¹ Torr, N ₂ /H ₂)		H ₂ activity decrease	N ₂ [*] , N ₂ ⁺ , NH _x , N ⁺	Same left but more higher intensity

Table 2. Competition results of DC plasma nitriding and ATONA process

Process Result of analysis	DC plasma nitriding process (a)	ATONA N ₂ : H ₂ = 1 : 3 (b)	ATONA N ₂ : H ₂ = 3 : 1 (c)
Surface hardness	1100	1050	1100
Depth (matrix + 50 HV)	About 20 μm	35~40 μm	40~45 μm



질소 종의 반복적인 충돌이 유발되고 동시에 에너지 전달이 용이하여 다양하고 높은 활성도를 가진 종의 관찰이 가능한 것으로 보여진다. 특히 원자질소의 피크가 높게 보여지는 특징이 있었고, 이렇게 형성된 원자질소 및 유사종이 빠른 시간 내에 제품의 표면에 흡착 및 확산하여 깊은 경화층을 형성할 수 있는 것으로 판단된다. Table 1에서는 변수에 따라

DC 플라즈마질화 공정과 ATONA에서 변수에 따라 일어나는 플라즈마 종들의 변화에 대한 것을 정리하였다.

각 공정변수에 따라 얻어진 시험편의 분석결과를 Table 2에 정리하였다. DC플라즈마 조건인(a)와 ATONA의 진공도 등 변수에 따라 (b), (c)에 얻어진 결과를 정리하였다.

DC플라즈마질화 조건인 (a)와 ATONA 조건인 (b), (c)의 경우 경도 프로파일을 비교한 경우 DC 플라즈마질화 공정의 경우 급격히 떨어지는 형태를 보이지만, ATONA 공정의 경우 침탄과 유사한 확산 거동을 보이고 있다. Fig. 4(b), (c)와 같이 질소 및 수소가스비에 따른 OES 결과에서 플라즈마 종의 차이가 관찰되기 때문에 형성된 질화층의 경도변화 혹은 질화층에서 변화가 있을 것으로 예상했지만, 질화층의 깊이와 경도프로파일에서 크게 차이가 나타나지 않았다. 다만, ATONA 공정에서 질소 및 수소에 따른 질화거동의 경우 (b), (c)에서 보여주듯이 경도 프로파일에서는 큰 차이가 없었으나, 질소가 수소보다 많이 첨가되는 조건에서는 최표면층의 일부가 깨져나가는 현상이 관찰되었다.

이는 생성 종과 형성되는 표면조직에 어느 정도의 영향을 미치는 것으로 판단된다. 이에 대한 것은 추후 TEM등을 통한 미세분석으로 자세히 관찰할 여지를 보여준다.

또, 질화의 속도면에서는 동일한 질화온도에서 DC 질화의 경우 2시간처리 후 깊이가 20 μm 에서 750 HV 정도를 보였지만, 동일 시험조건에서 처리된 ATONA 샘플의 경우 50 μm 정도의 깊이에서 950 HV 이상의 높은 경도 값을 보인다.

4. 결 론

본 실험에서 일정거리로 떨어져 있으며, 전압이 같은 두 장의 스크린 사이의 평균자유행로를 고려하여 진공도를 바꾸면 글로우방전효과와 음극관효과가 동시에 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 압력 및 온도 등의 변수를 조절하여 실험하면서 각 조건에 따라 플라즈마 발생 종의 변화를 OES를 통해 살펴보았다. OES에 의해 관찰되는 결과는 실제 제품의 표면에서 일어나는 절대적인 이온의 양을 의미하지는 않지만 플라즈마 내에서 형성되는 주요 종의 변화를 살펴기에는 충분하였다.

DC플라즈마 질화 공정의 경우 다른 연구자들과 유사하게 N_2^* , N_2^+ 가 주 피크였고 N^+ 등은 매우 약한 강도를 보여주었고 있었다.

반면, ATONA 공정의 경우 질소 및 수소에 따라 강도의 차이는 나타났지만, DC질화 공정과는 다르게 N , N^+ , N_2^* , N_2^+ , NH_x 등 다양한 종들이 전체적으로 매우 강하게 나타났다.

Table 1의 OES 분석결과와 Table 2의 결과를 비교하면, ATONA 질화는 기존 DC플라즈마질화에 의해 얻어지는 경화층의 깊이에서 동일시간 처리시 2배 이상의 경화 깊이와 가스침탄과 유사한 형태의 경도 프로파일을 얻을 수 있었다.

따라서 플라즈마 내에서 생성되는 원자질소(N)종이 반응종으로서 많이 형성되면 철의 표면에서 화합물층의 형성없이 쉽게 표면에 흡착된 후, 분해반응을 거치지 않기 때문에 농도구배에 의해 빠른 속도로 확산된 질소의 양이 많고, 이로 인해 깊은 경화층이 형성된다고 판단된다.

참고문헌

1. H. Hudis, J. Appl. Phys. **44** (1973) 1489.
2. J. A. Taylor, G. M. Lanchester, A. Ignatien, J. W. Rablais, Chem. Phys. **68** (1978) 1776.
3. H. D. Hagstrum, Phys. Rev. **123** (1961) 758.
4. G. Tibbetts, J. Appl. Phys. **45** (1974), 5072.
5. O. Matsumoto, M. Kunuma, Y. Kanzaki, J. Less-Common. Met. **84** (1982) 157.
6. L. Petitjean, A. Ricard, J. Phys. **D17** (1984) 919.
7. K. Rusnak, J. Vlcek, J. Phys. **D26** (1993) 585.
8. M. Zlatanovic, A. Kunosic, B. Tomcik, "Proceedings of the Conference on Ion Nitriding", Cleveland OH, : A. Soc. for Met., (1990) 47.
9. J. Michalski, Surf. Coat. Tech. **59** (1993) 321.
10. B. Xu, Y. Zhang. Surf. Eng., **3** (1987) 226.
11. G. Baravian, A. Ricard, J. Harry, Int. 11th SPC **4** (1993) 1511.
12. J. M. Priest, M. J. Baldwin, M. P. Fewell, Surf. Coat. Tech. **145** (2001) 152.
13. H. Michel, T. Czerwiec, M. Gantois, D. Ablitzer, A. Ricard, Surf. Coat. Tech. **72** (1995) 103.
14. T. Czerwiec, H. Michel, E. Bergmann, Surf. Coat. Tech. **108** (1998) 182.
15. Y. M. Kim, J. U. Kim, J. G. Han, Surf. Coat. Tech. **151-152** (2002) 227.
16. Y. M. Kim, J. G. Han, Surf. Coat. Tech. **171** (2003) 205.