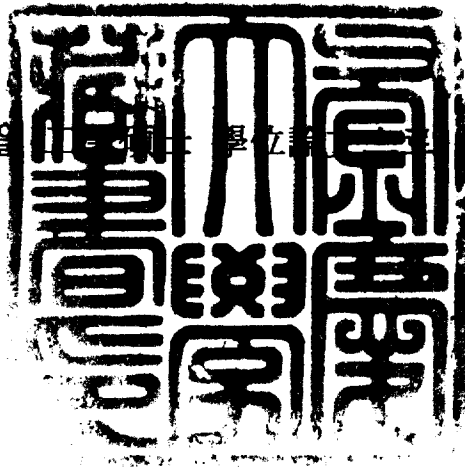


工學碩士 學位論文

플라즈마질화처리에 의한 SM강의 미세조직
특성에 관한 연구

指導教授 金 武 吉

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



2006年 2月

釜慶大學校大學院

金屬工學科

成海雄

成海雄의 工學碩士學位論文을 認准함

2005年 12月

主 審 工學博士 鄭炳琥



委 員 工學博士 姜昌龍



委 員 工學博士 金武吉



<목 차>

목 차	i
Abstract	iii
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	5
2.1 플라즈마 원리	5
2.1.1 글로우방전(glow discharge)	5
(1) 플라즈마	5
(2) 플라즈마의 생성방법	7
(3) 글로우방전의 종류	10
1) 직류방전	10
2) 고주파방전	16
(4) 스퍼터링(sputtering)	17
(5) 가열	17
2.1.2 플라즈마질화에 의한 질화층의 생성원리 및 그 장치	19
(1) 플라즈마질화에 의한 질화층의 형성	19
1) 클리닝(cleaning) 효과	19
2) 질화층의 생성	21
(2) 플라즈마질화장치의 구성 및 그 개요	22
2.2 플라즈마질화의 일반적 특징	25
2.2.1 무공해열처리	25
2.2.2 질화속도	26

(1) 표면의 활성화	26
(2) 고질소농도	28
2.2.3 질화층의 생성기구	29
2.2.4 화합물층 조성의 조절	32
2.2.5 균일성 및 에너지절감	36
3. 사용재료 및 실험방법	37
3.1 사용재료	37
3.2 실험방법	38
(1) 미세조직 관찰	38
(2) X선회절 시험	39
(3) EPMA 시험	39
(4) 질화층의 TEM 관찰	39
4. 실험결과 및 고찰	41
4.1 광학현미경 및 SEM에 의한 단면의 미세조직 특성	41
4.2 XRD에 의한 질화층 표면의 생성상	47
4.3 질화층의 성분원소 분포	55
4.4 TEM에 의한 질화물 관찰 및 상의 확인	61
5. 결론	70
참 고 문 헌	72
감사의 글	74

A Study on the Microstructural Properties of SM steels by Plasma Nitriding

Woong Hae Sung

*Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

Microstructural study of commercial medium/high carbon steels nitrided by plasma has been carried out, using Optical Microscope, Scanning Electron Microscope(SEM), Electron Probe Micro Analyzer(EPMA), Transmission Electron Microscope(TEM) and X-ray Diffraction (XRD).

The main results obtained are as follows.

In the case of plasma nitriding, the mixed phases consisting of γ' -Fe₄N and ϵ -Fe₂₋₃N were mainly observed in the nitrided layers near surface. But, the α'' -Fe₁₆N₂ phase was not observed.

In the compound layer, high concentration of nitrogen was uniformly distributed towards the parent steels, in line analysis of EPMA.

In the case of SM20C, γ' -Fe₄N were mainly formed with less ϵ -Fe₂₋₃N in XRD observation. But in TEM observation, γ' -Fe₄N were mainly observed in the nitrided layers especially in SM20C and SM40C. And also, the nitrided layers had submicron scale grains in all the samples investigated

1. 서 론

최근 산업계의 기술혁신은 실로 눈부실 정도의 발전을 거듭하고 있다. 이와 더불어 부품의 경량화에 대한 요구도 고조되고 있으며, 열처리분야에서도 고기능화, 고정도화(高精度化), 에너지절감, 무공해 작업환경 등이 요구되는 시대가 되어 있다. 이러한 산업계의 기술혁신에 있어서, 재료의 표면개질(表面改質, surface modification)이 새로운 기술분야로서 주목을 받고 있다. 부품의 내마모성, 피로강도 등의 특성을 향상시키기 위해서는 표면경화처리가 효과적인 방법이며, 현재 침탄처리, 고주파소입처리, 질화처리가 대표적인 표면경화처리로서 널리 적용되고 있다. 이러한 표면경화처리법은 상당히 오래 전부터 연구가 진행되어져 왔으며, 현재 표면개질 기술의 중심을 형성하고 있다¹⁾.

질화법은 1923년 Fry²⁾에 의하여 개발된 것으로 암모니아 가스에 의한 가스 질화법이 그 시초이며, 이 방법은 지금도 광범위하게 사용되고 있다.

일반적으로 강재의 표면경화를 위해 질화처리를 하면 표면부위에는 Fe-N계 질소화합물이 형성되며 그 안쪽에서는 질소화합물의 석출과 질소의 고용이 혼재하는 확산경화층이 형성된다. 이러한 화합물층이나 확산층의 형성은 질화온도, 질화시간, 질소분압 및 인가전압 등의 여러 처리변수에 좌우되는 것으로 알려져 있다. 한편 질화층은 질화되는 모재의 조건에 따라서도 많은 변화를 나타내지만 실제 산업현장에서는 기존에 사용되고 있는 재료에 표면처리를 통한 기계적성능 향상을 도모하고자 하는 것이 보통이다. 철강재료의 질화처리는 주로 철강재 기계부품의 내마모성, 내마찰성 및 피로강도의 향상을 위해 실시한다.

이러한 장점으로 인하여 질화처리는 가스질화, 염욕질화, 플라즈마질화법 등이 연구되었는데, 가스질화는 높은 표면경도 및 깊은 경화층을 얻기 위해 장시간 처리(48시간 이상)하는 단점이 있으며, 질화층에서의 다공질층이 생기기 쉬워 취성이 발생하여 질화층이 취약하기 때문에 사용이 곤란한 것으로 알려져 있다. 이러한 가스 질화의 단점을 보완하기 위한 방법으로 염욕에 의한 질화법이 개발되었다. 처리시간은 10min~2h 정도이다. 염욕으로 탄소강을 처리하는 경우는 α -Fe에 가능한 한 많은 N을 고용시킬 목적으로 570℃에서 처리후 급냉하여 과포화 고용체를 만들어 피로강도를 향상시킨다. 하지만 단점으로서 염욕으로서 시안염이나 시안산염을 사용하기 때문에 독성이 있는 물질로서 공해문제가 심각하다³⁾. 따라서 공해방지 대책에 상당한 비용과 노동력을 요구한다. 이러한 결점을 해결하기 위하여 글로우(glow)방전을 이용한 플라즈마질화법(plasma nitriding process or ion nitriding process)*이 개발되었다.

플라즈마질화법은 저압(수 백 Pa)의 분위기 중에서 글로우방전을 이용하여 질소가스를 이온화함으로써, 음극의 피처리재 표면에 충돌시켜 질화시키는 방법으로서 1944년에 Bennek 등⁴⁾에 의하여 그 가능성이 검토되었으며, 질화층의 취화(脆化)방지 및 질화시간의 단축 등이 연구·보고되었다⁵⁾. 그러나 실용화는 비교적 최근에 이루어졌다고 할 수 있으며, 상기의 장점과 더불어 에너지절감 및 무공해 표면경화법으로서 주목을 받게 되어 현재 가장 널리 이용되고 있는 질화법 중의 하나이다⁶⁾.

* 플라즈마방식에 의한 질화법은 현재 여러 용어로서 불려지고 있는데, 예를 들어, 플라즈마질화법(plasma nitriding process), 이온질화법(ion nitriding process), 플라즈마/이온질화법(plasma/ion nitriding process) 등이 그것이다. 본 연구에서는 플라즈마질화법으로 부르기로 한다.

철강재료에 대한 플라즈마질화법의 적용 예는 지금까지 많이 보고되어 있으며, 탄소강이나 저합금강에서는 표면경도가 Hv400~900, 고합금강에서는 Hv1000 이상의 경도가 얻어지며, 또한 내피로성도 향상되는 것으로 알려져 있다^{7~11)}. 그리고 질화처리에 의한 질화층의 형성기구나, 화합물층 및 확산층의 생성에 관여하는 처리조건의 영향, 질화층의 경도 및 깊이에 미치는 합금원소의 영향 등도 어느 정도 밝혀져 있다^{12~16)}.

스테인리스강의 경우에는, 강 표면에 강한 산화피막을 형성하기 때문에 염욕질화나 가스질화법으로는 처리가 곤란하며, 특별한 전처리가 필요하다.

그러나 플라즈마질화법은 노내의 분위기가 질소와 수소의 혼합가스로 구성되므로 질화재의 표면산화를 없애는 등의 특별한 전처리를 하지 않고도 질화처리를 할 수 있다는 특징을 가지고 있다^{6,17,18)}.

금속재료를 대상으로 한 플라즈마질화처리에 대해서는 지금까지 많은 연구가 이루어졌으며, 질화강을 비롯하여 일부의 철강, 및 스테인리스강 등의 경우에는 플라즈마가 이미 실용화되어 있는 것도 있다.

한편, 지금까지 플라즈마질화처리에 따른 미세조직 특성에 관한 연구는 주로 질화강, 스테인리스강, 난질화성금속 등을 대상으로 하였다. 그러나 그 용도 및 사용량에서 대단히 중요한 비중을 차지하고 있는 SM강에 대한 플라즈마질화처리시 미세조직 특성에 대한 상세한 연구는 단편적으로 매우 적은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 현재 시판되고 SM 강종에 대한 플라즈마질화 처리시 질화층의 미세조직적인 특성에 대하여 광학현미경, SEM, TEM 등을 사용하여 질화층의 화합물층과 확산층의 미세조직적 특성을 조사하였으며, 또한 XRD 시험에 의해 질화층 중의 생성상에 대한 조사 및 EPMA에 의한 질화층에

서의 탄소 및 질소농도 등의 분포도 조사하였다. 특히 TEM에 의한 화합물층의 미세조직 및 미세조직 중의 구성상에 대하여 결정학적으로 검토하였다.

2. 이론적 배경

2.1 플라즈마질화의 원리

질화는 질소의 공급매체 상태에 따라서 고체질화, 액체질화 및 기체질화로 분류된다. 이들 세 종류와는 달리 제 4의 상태, 즉 질소가스가 이온화되어 활성화 상태인 플라즈마(plasma)의 형태를 이용하는 것이 플라즈마질화(이온질화라고도 함)이다. 플라즈마는 하전(charge)된 입자인 이온과 전자로 구성되어 있다. 즉 플라즈마상태의 이온화된 가스는 원자 또는 분자로 형성된다. 이러한 플라즈마상태를 얻기 위해서는 순수한 열적과정의 경우에는 수 십만 K의 온도로 가스를 가열하여야 하며, 전기를 사용하면 글로우(glow)방전에 의해 플라즈마 상태를 쉽게 얻을 수 있다.

플라즈마질화처리는 이와 같은 글로우방전을 이용하는 것인데, 글로우방전시 그것에 수반되어 일어나는 플라즈마의 발생, 스퍼터링(sputtering)현상, 질소의 확산과정 등에 의하여 질화 된다.

이들 각각의 과정에 대하여 구체적으로 서술하면 다음과 같다.

2.1.1 글로우방전(glow discharge)

(1) 플라즈마

일반적으로 물질은 그 상태에 따라서, 고체, 액체, 기체의 세 종류로 분류되며, 고체상태인 물질에 에너지를 가하면(가열) 액체에서 기체상태로 점차 상이 변화한다. 더욱이, 기체를 충분히 가열하거나, 전류를 흘리면 제 4의 상태인 플라즈마가 된다.

보통 기체는 원자 또는 분자의 집단으로 열 운동에 의해 공간을 자유로이 움직이는 상태인데, 일반적으로 거시적 또는 미시적으로 전하(電荷)는 나타나지 않는다.

이에 비해 플라즈마는 전자와 이온의 집단이 열 운동을 하여 공간을 자유롭게 이동하는 상태이며, 이것을 전리(電離)기체라고도 부른다.

플라즈마는 1835년경 Faraday가 최초로 발견하였으며, Crookes는 1879년경 유리관 속의 압력이 매우 낮은 기체(10^{-3} mmHg정도)를 방전시킬 때 음극으로부터 방사선이 흘러나옴(cathode ray)을 관찰하였으며, 이를 제 4의 물질상태라고 불렀다¹⁹⁾.

플라즈마라는 이름은 미국의 과학자인 Langmuir가 1927년 저압력 수은 증기중의 방전을 연구하던 중, 긴 유리관속에서 저온의 발광부를 형성하는 전리기체가 그 전장(全長)에 걸쳐서 균일한 전기적·광학적 성질을 가지는 것을 발견함으로써 Crookes의 발견과 같은 제 4의 물질상태를 플라즈마라고 이름을 붙였다¹⁹⁾.

이 플라즈마는 전자, 이온 및 전하를 갖지 않는 전자기체, 이온기체, 중성기체 등 중성입자의 집단이 공존하는 것이라고 볼 수 있으며, 또 하전(荷電)입자의 집단으로 전자의 밀도와 이온의 밀도가 같아 거시적으로는 전기적 중성이 유지되는 것이다²⁰⁾.

이러한 플라즈마를 Fig. 2.1에 모식적으로 나타내었다.

플라즈마중에서는 해리(解離, dissociation), 여기(勵起, excitation), 전리(電離, electro-lytic dissociation or ionization)가 활발하게 일어나기 때문에 하전입자나 반응하기 쉬운 상태의 입자가 많이 생성되며, 자외선도 풍부하므로 플라즈마는 물리·화학적으로 보통 기체와는 전혀 다른 성질을 나타낸다.

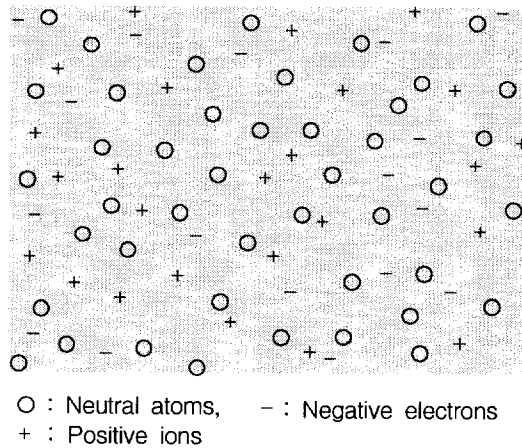


Fig. 2.1 Schematic of plasma

하전입자와 중성자의 충돌을 비교해 볼 때, 하전입자 사이에 충돌을 무시할 수 있는 플라즈마를 약전리(弱電離)플라즈마라고 하며, 반대로 하전입자 사이에 충돌이 지배적인 플라즈마를 강전리(強電離)플라즈마라고 한다.

또한 중성자가 없는 플라즈마를 완전전리플라즈마라고 한다. 본 연구에서의 플라즈마질화는 약전리플라즈마를 응용한 것이다.

(2) 플라즈마의 생성방법

일반적으로 플라즈마의 생성에는 기체방전이 이용된다. 기체방전으로는 직류(DC)방전, 고주파(high-frequency)방전 및 펄스(pulse)방전 등이 있다¹⁹⁾.

직류방전에 의한 방법은 Fig. 2.2의 (a)와 같이 두 전극사이에 직류전압을 가하여, 기체를 방전시켜 플라즈마를 만든다. 이 방법에 의한 플라즈마는 오

래 전부터 연구, 응용되고 있다. 그리고 공업적으로도 전원부와 전극관계 등이 비교적 낮은 비용으로 설정할 수 있다는 장점이 있다.

고주파전원을 사용하는 방법은, Fig. 2.2의 (b) 및 (c)와 같은 회로를 사용하여 고주파를 가해 플라즈마를 만들 수 있다. (b)는 절연물의 정전(靜電)용량을 통하여 기체 중에 관축방향(z 방향)으로 전류가 흐르며, (c)는 전자(電磁)유도전계에 의하여 방위각방향(θ 방향)으로 전류가 흘러서 플라즈마가 발생한다. 이와 같이 전극을 방전관 속에 직접 투입하지 않아도 방전이 얻어지기 때문에 고주파전원을 사용한 방전은 넓은 분야에서 응용되고 있다^{6,21)}. 그러나 Fig. 2.3에 나타낸 바와 같이, 상용 주파수영역(13.56MHz)의 고주파전원을 사용한 경우, 기체 중에 두 개의 전극을 넣어 고주파전압을 걸어 방전시키면 플라즈마에서 전자(electron)는 두 개의 전극이 교대로 음극-양극이 되어, 직류 글로우방전과 같이 된다. 그러나 이온(ion)은 그 속도가 작기 때문에 두 전극 중에서 어떤 한 개의 전극에 가속되어 도달하기 이전에 고주파의 주기가 바뀌고, 감속으로 인한 위상변화에 의하여 반대방향으로 가속되게 된다.

이와 같은 현상이 반복되어, 결국 대부분의 이온은 두 전극 사이에 머무르는 형태가 된다. 이러한 특징으로부터, 고주파방전의 전위는 스퍼터링 등에 이용되는 경우가 많다. 또 방전현상만으로 볼 때 전자의 공간전하도 중화되기 쉬운 상태가 되므로 효과적이라고 말할 수 있는데, 이때 정전하의 이온이 중앙에 머무르게 되어, 플라즈마의 전위가 두개의 전극보다 훨씬 상승하게 되는 결과를 가져온다.

그러나 음극강하의 발생은 이온을 처리재에 직접 가열하거나, 그 반응을 응용하는 플라즈마 질화에서는 불리한 점이다.

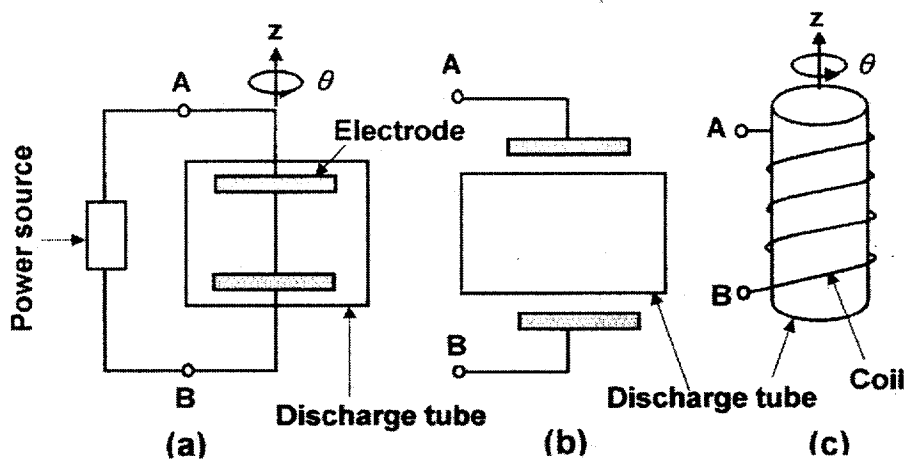


Fig.2.2 Schematic of gas discharge circuit

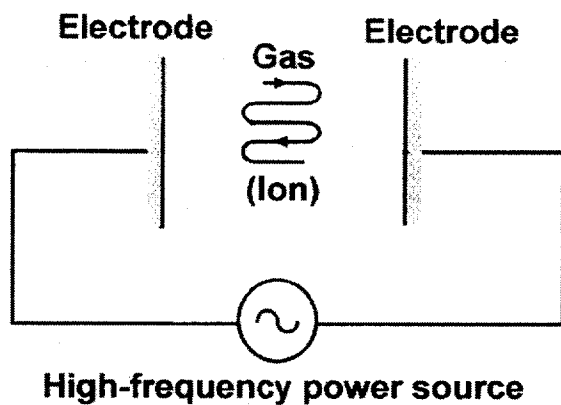


Fig. 2.3 Schematic of high frequency glow discharge and ion confinement

또한 펄스(pulse)방전은, 콘덴서(condenser) 등에 축적된 에너지를 순간적으로 방전시켜서 플라즈마를 만드는 방법과, 무접점 전자스위치(gate turn off thyristor, GTO)를 사용하여 고속으로 전류를 단절하여 방전을 일으키는 방법이 있다. 콘덴서에 의한 방전은 강력한 순간발광이나 고온플라즈마(핵융합 개발 등)의 발생 등에 이용되고 있다. 최근 이 두 가지 방전방식은 플라즈마 질화 등에도 응용되고 있다.

(3) 글로우방전의 종류(glow discharge processes)

1) 직류방전

글로우방전은 네온사인에서 볼 수 있는 방전현상과 같은 진공방전의 하나로써, 10^{-2} ~수 Torr의 저압력 기체 중에서 발생하기 쉬운 자속방전(self-maintained discharge)이다. 글로우방전은 물리적인 법칙에 의하면 전장(電場) 중에서 가스의 원자와 분자를 여기함으로써 발생한다. 글로우방전의 발생에 필요한 조건은 중, 고진공 영역에서 저압의 방전가스 존재 및 가스압력에 좌우되며, 진공실 내에 설치된 두 개의 전극 사이에 최저 300V의 직류전압이 필요하다.

이 때 방전발생에 필요한 스파크 전압은, 전극간의 거리 l 과의 곱, $p \times l$ 의 함수로 표시되며, 일반적으로 Paschen의 법칙이 적용되고 있다. 평행평판 전극의 경우, 스파크전압 V_s 는 다음 식으로 주어진다.

$$V_s = a \frac{pl}{\log pl + b}$$

여기서, a , b 는 방전가스의 종류, 압력 및 전극재료에 의하여 결정되는 상

수이며, 어떤 일정한 값의 $p \times l$ 에서 스파크 전압은 최소가 된다. 보통, 스퍼터방전에서는 최소 스파크전압보다 낮은 가스압력 범위에 있는데, 이 경우 가스압력을 너무 낮게 하면 전자와 가스분자와의 충돌이 감소하고, 전자에 의한 방전가스의 충돌전리가 적어지기 때문에, 방전의 발생이 곤란하게 된다. 한편, 방전은 방전전류의 값에 의하여 그 종류가 변화한다. Fig. 2.4는 네온가스방전의 현상에 미치는 전류와 전압의 영향을 표시한 곡선이다.

그림에서 A~B의 범위는 전압이 상승할수록 미소한 전류가 흐르는 가이저계수관(Geiger counter tube)의 영역이며, B~C의 범위는 전류가 가장 약한 자속방전인 타운센드방전(Townsend discharge) 영역으로 방전전류가 변해도 방전전압은 일정하게 된다. 또 C~D는 코로나방전(Corona discharge) 영역이다. 특히 공업적으로 형광등이나 글로우램프 등에 응용되는 E~F는 정규글로우방전(normal glow discharge) 영역으로써 글로우방전이 음극전면에 확대될 때까지의 영역에 해당하며, 전압이 일정하고, 비교적 낮은 전류에서도 안정하다. 그리고 F~G영역은 방전이 음극전면에 확대된 후, 음극부근의 강한 전기장에 의하여 강한 반발력이 생긴 전자들이 양극방향으로 가속되어 음극 주위에 있는 기체들이 이온화되는 이상(異常)글로우방전(abnormal glow discharge)영역으로, 이 범위에서 강력한 글로우 방전이 발생한다.

이 때, 음극 부근에 글로우 발광이 관측되기 때문에 글로우방전이라고 부르고 있다. 플라즈마질화 및 스퍼터링(sputtering), 이온플레이팅(ion plating) 등은 이상글로우방전 영역을 이용한 것이다.

이 글로우방전은 음극전류가 적으면 방전이 음극판의 일부에서 발생한다. 그러나 전류를 증가시키면, 방전 발생부의 전류밀도가 일정하게 유지되기 때문에 방전이 음극전면으로 확대된다. 방전이 음극전면으로 확대된 후,

전류를 증가시키면 음극전압이 증가하는 것을 알 수 있다.

글로우방전을 발생시키면, 글로우방전 고유의 방전 양상을 볼 수 있다. Fig. 2.5는 글로우방전의 발광분포(a), 빛의 강도(b), 전위분포(c), 전계강도(d), 전하밀도(e) 및 전류밀도(f) 관계를 나타낸 것이다. 방전전압의 대부분은 이온과 전자쌍을 발생시키는 음극 직전의 음극암부(陰極暗部, cathode dark space)에 걸려 있다. 이 음극 직전의 전위강하 V_c 를 음극전위강하(陰極電位降下, cathode drop)라고 부른다.

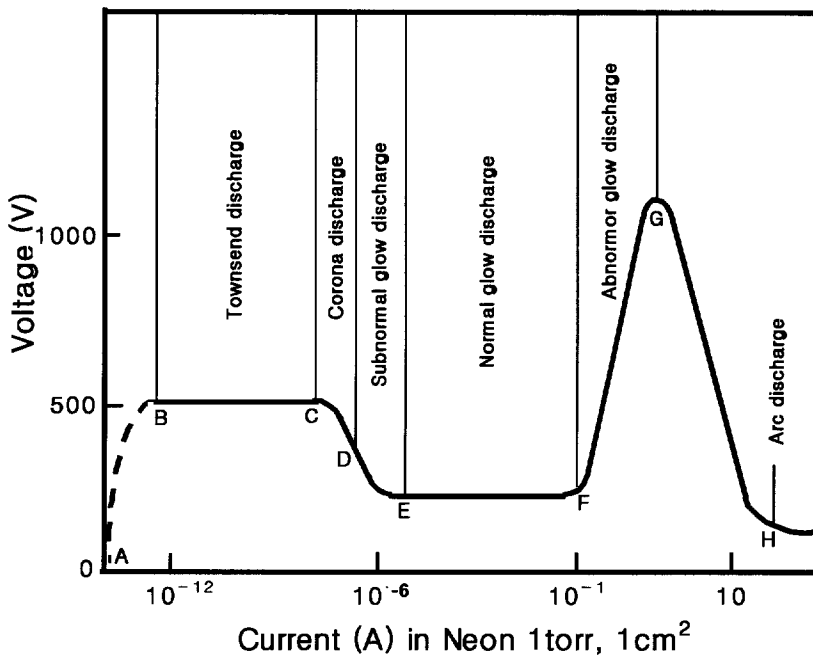


Fig. 2.4 Current vs. voltage characteristics of different types of discharge in neon in 1 torr

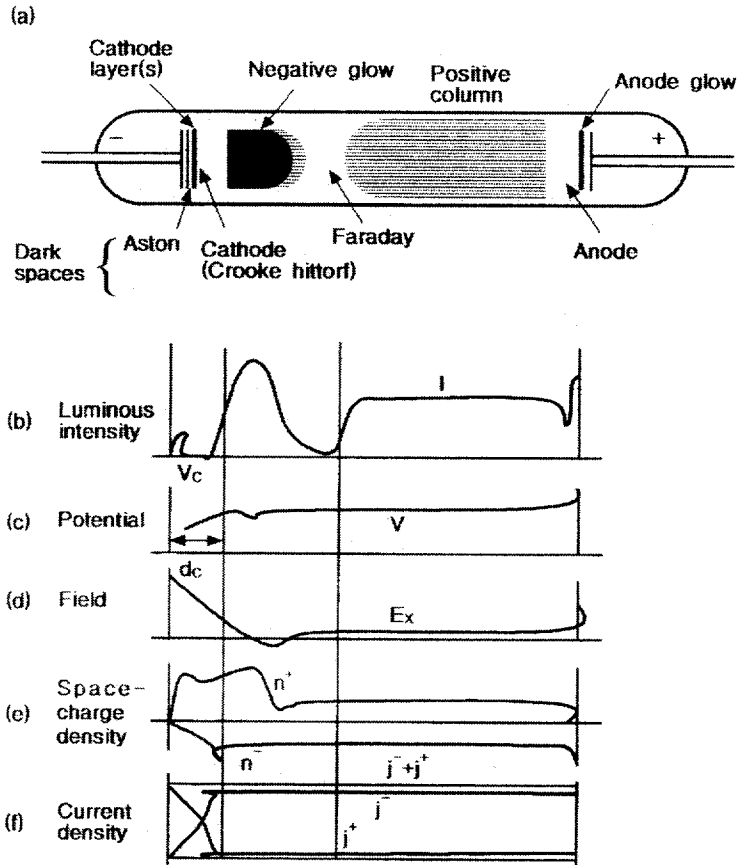


Fig. 2.5 The normal glow discharge in neon in a 50cm tube at $p=1$ torr

(a) Schematic for generating glow discharge, (b) The luminous distribution, (c) Potential distribution, (d) Electric field distribution, (e) Space charge density, (f) Current density distribution

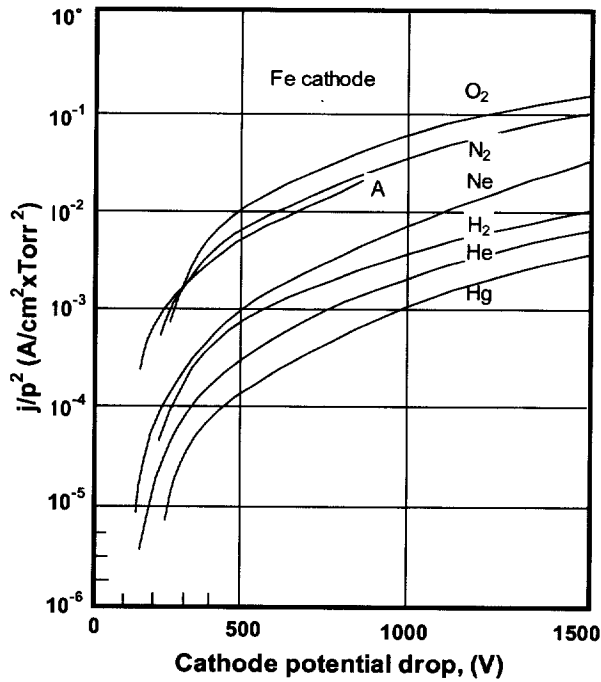


Fig. 2.6 Cathode potential drop in abnormal glow discharge

글로우방전은 음극강하가 존재하는 음극암부(cathode dark space, 陰極暗部)에서 전자가 가스분자를 충돌·전리함으로써 유지된다.

글로우방전의 스퍼터링에서, 입사이온에너지는 음극전위강하로 가속된 에너지와 같다. 통상 음극강하는 10~20V로 방전전압에 비하여 작고, 또 전극간의 거리가 짧으며, 양극주(陽極柱)에서의 전위강하를 무시할 수 있다는 것을 고려하면, 입사이온에너지는 방전전압과 거의 같다고 생각해도 좋다.

글로우방전에서 입사이온에너지는, 음극전위강하 또는 대체로 방전전압과 같다는 것을 알 수 있다. 한편, 음극전위강하의 값은 글로우방전을 유지하기 위하여 필요한 음극표면에 대한 입사이온의 2차 전자방출능(γ 효과) 즉, 음극강하영역에서 전자의 1차 전리계수와 관련이 있으므로, 음극재료, 방전가스이온의 종류, 방전가스압력, 음극전류밀도 등에 의하여 변화한다.

Fig. 2.6²²⁾은 Fe 음극의 경우에 음극전위강하와 음극전류밀도, 방전가스압력 p 와의 관계를 각종 가스에 대하여 나타낸 것이다.

여기서 음극전위강하의 최소 값은, 정규 글로우방전의 영역에서 얻을 수 있다.

플라즈마질화의 경우는 이상(異常)글로우방전을 이용하기 때문에, 음극전위강하는 이 최소값 보다 높으며, 통상 500~1000V 정도이다.

또 그림으로부터, 음극전위강하 또는 방전전압, 음극전류 또는 방전전류, 방전가스압력은 독립적으로 변화시킬 수 없다는 것을 알 수 있다.

예를 들어, 가스압력을 감소시키면 음극전위강하를 일정하게 하기 위해서 음극전류를 적게 할 필요가 있다. 이 경우, 음극전류를 일정하게 하면, 음극전위강하 또는 방전전압은 높아진다. 이러한 글로우방전 특유의 특성을 파악하여 플라즈마질화, 스퍼터방전을 실시한다.

그리고 스퍼터링중에 음극 타겟(target)부를 관찰하면, 음극암부가 확인된다. 음극암부의 길이는 음극강하영역에서의 전자와 가스분자의 충돌전리효과로 결정하기 때문에 보통 방전가스 중에 있는 전자의 평균자유거리(mean free path)와 동등하고, 또 방전가스의 압력을 p , 음극암부의 길이를 d 라고 하면, $p \times d$ 의 값은 방전조건에 의하여 다소 변화하는데 예를 들면, 이상글로우방전의 경우는, 정규글로우방전보다 일반적으로 적다.

2) 고주파방전

이상은 직류방전의 경우에 대한 것인데, 고주파방전의 경우는 교번(交番)전계에 의하여 정이온 및 전자는 방전공간을 전계방향으로 진동한다. 방전공간의 거리가 전자의 평균자유거리보다 짧아지는 낮은 가스압력에서는 전자와 가스분자와의 충돌전리가 이루어지지 않기 때문에 전자가 방전관 벽에 충돌하여 2차 전자가 생성되어 고주파방전이 발생한다. 그러나 통상의 충돌전리가 발생하기 쉬운 가스압력의 범위에서는 고주파방전의 자속(自續)조건도 직류방전의 경우와 동일한 것으로 볼 수 있다.

즉, 고주파방전에서 스파크전압의 진폭 V_s 는 2.1.1-(3)에서 언급한 바와 같이 직류방전의 경우, Paschen의 법칙과 유사한 특성을 나타낸다. 그리고 고주파전계의 주파수가 충돌전리에 미치는 효과를 고려하면, 스파크전압은 Paschen의 법칙을 확장하여 다음과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$V_s = f(pL, p/w)$$

상기 식을 사용하여, Paschen의 법칙과 유사한 최소 스파크전압을 얻을 수 있다. 이 경우 최소점보다 높은 가스압력에서는 주파수에 의한 변화는 없다.

주파수의 효과는 최소점보다 낮은 가스압력의 범위에서 현저하며, 일반적으로 주파수를 높이면 스파크전압은 낮은 가스 쪽으로 이동된다.

(4) 스퍼터링(Sputtering)

이온이 고체표면에 충돌하면, Fig. 2.7에 나타내는 바와 같은 여러 가지 현상이 발생하며, 이들 현상은 다방면에 이용되고 있다.

음극강하에 의하여 가속된 이온이 고체표면에 충돌할 때, 표면부근에서 전계방사(電界放射)된 전자에 의하여 중화되어 중성이 되는데, 운동량을 그대로 유지하면서 고체에 돌입한다. 그리고 표면부근의 고체내부에서는 구성 분자나 원자가 충돌하면서 서서히 에너지를 상실하고 정지하게 된다.

고체는 이들 다른 입자의 충돌에 의하여 결정이 손상을 받음과 동시에 결정격자를 구성하는 원자가 상호 충돌을 반복하여, 결국에는 표면의 분자나 원자가 외부로 방출되며, 이와 같은 현상을 스퍼터링이라고 한다²⁰⁾.

플라즈마질화의 경우, 이러한 스퍼터링효과에 의하여 질화처리 개시시의 처리재 표면에서 탄화물, 산화물층 등, 특히 난질화재인 고Cr합금강, 스테인리스강 등에 존재하는 강한 부착산화물을 제거하는데도 유효하며, 통상 Ar, H₂가 혼합된 N₂ base의 혼합가스를 사용한다.

(5) 가 열

음극강하에 의하여 강하게 가속된 이온의 운동에너지는 공급전압 및 이용되는 입자의 수에 의존하는데, 대체로 수 eV에서 수 100eV에 달하며, 이들 값은 10000℃에서 수 십만 K의 플라즈마 상태의 에너지와 일치한다. 이 운동에너지를 가진 플라즈마가 시료 표면에 충돌하고, 에너지 방출에 의하여 표면이 가열된다. 즉 질소이온의 일부는 시료 표면의 최외층에 침입하며, 그 외의 이온에너지는 시료를 가열시키는 열에너지로 변환

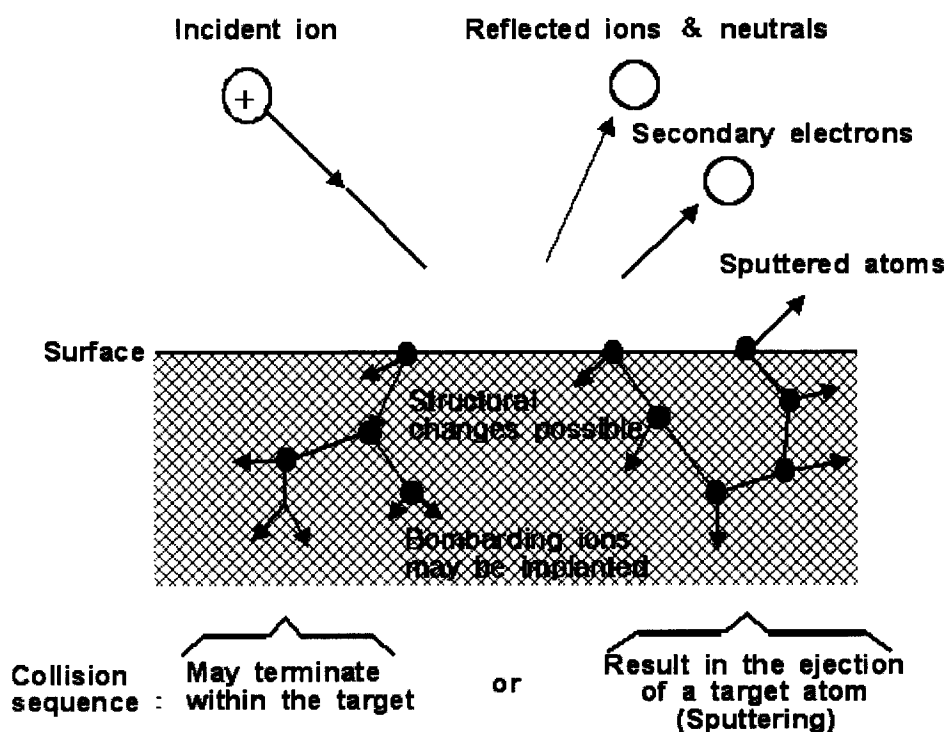


Fig. 2.7 Interactions of ions at iron surface

된다. 그리고 순 질소 대신에 혼합가스를 사용하면, H_2 , C, O_2 와 같은 다른 원소의 이온도 시료에 충돌·침입하여 가열될 수 있다.

그러므로 직류 플라즈마장치에는 이런 스퍼터링효과에 의한 피처리재의 자기(自己)가열 승온효과가 있기 때문에 발열체 등의 가열원이 없어도 질화가 가능하다는 특징을 가지고 있다.

2.1.2 플라즈마질화에 의한 질화층의 생성원리 및 그 장치

플라즈마질화는 전술한 바와 같이 글로우방전의 음극강하를 이용한 표면경화처리법이다. 즉, 플라즈마질화법은 충전 질화가스의 압력이 130~1300Pa (1~10 Torr)의 저장상태에서 피처리재를 음극으로 하고, 양극(陽極)과의 사이에 직류전압을 가하여 글로우방전을 발생시키고, 글로우중에서 형성된 질소이온을 피처리재의 표면에 충돌시켜 가열과 질화를 동시에 이루어지게 하는 표면경화법이다⁶⁾. 이하 플라즈마 질화에 의한 질화층의 생성원리 및 그 장치에 대하여 간략하게 서술한다.

(1) 플라즈마질화에 의한 질화층의 형성

1) 클리닝(cleaning) 효과

플라즈마질화처리는 먼저 고진공으로 용기내를 진공배기하며, 질화처리재에 전압을 가한다. 글로우방전이 발생하면서 스퍼터링효과에 의하여 처리재 표면은 전술한 바와 같이 이온이 충돌하여 C, O_2 등이 제거되면서 청정화된다. 일반적으로 처리재는 실온부근에서 가열, 승온하는 경우가 많은데,

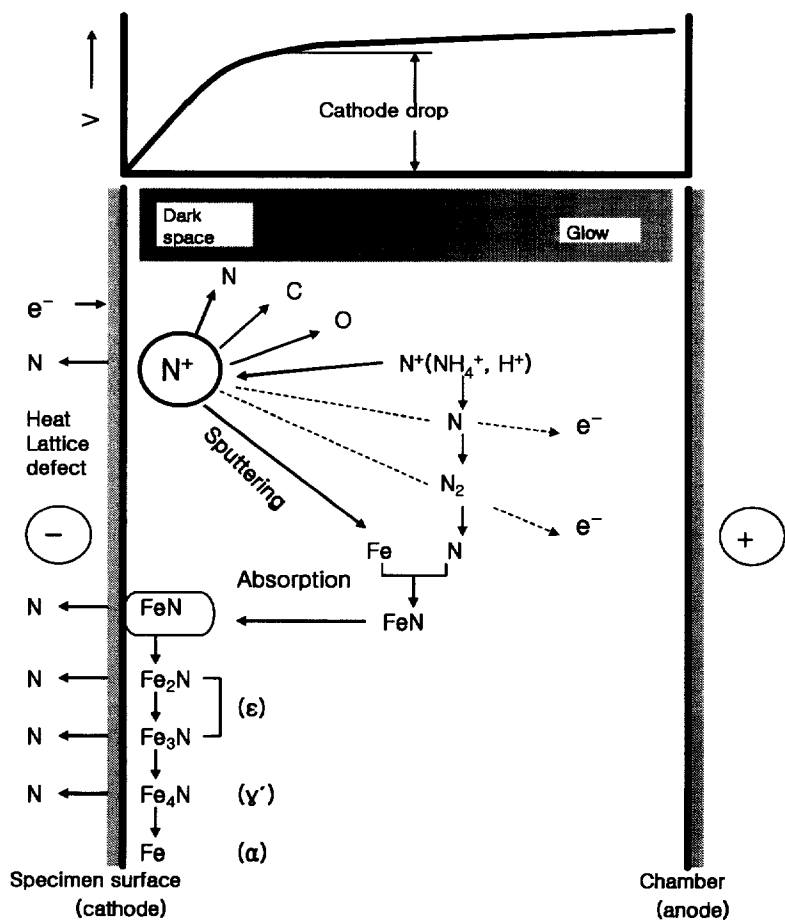


Fig. 2.8 General mechanism of plasma nitriding process for ferrous materials

300℃ 이하에서는 질화가 거의 진행되지 않기 때문에, 이 온도영역까지 스퍼터링에 의한 클리닝효과를 기대할 수 있는 것이 플라즈마질화의 장점이라고 할 수 있다.

2) 질화층의 생성

지금까지의 보고에 의하면, 플라즈마질화법에 의한 질화층의 형성과정에 대하여 크게 두 가지로 설명하고 있다^{6,22,23)}.

그 중 하나는 철강재료에 대하여 오래 전부터 알려져 온 것인데⁶⁾, 그 형성 기구를 Fig. 2.8에 나타내었다. 즉, 글로우방전중에 형성된 질소이온은 방전층의 음극강하부에서 가속되어 피처리재의 표면에 충돌한다. 이 때 피처리재 표면층의 원자중에서 일부는 스퍼터되며, 동시에 표면층은 가열된다.

스퍼터된 표면층의 구성원자중에서 Fe 원자는 글로우방전중 고도로 활성화된 질소와 결합하여 FeN을 형성한다. 이 FeN은 플라즈마중에서 생성되며, 또한 이것은 피처리재 표면에 흡착, 퇴적(堆積)되어, 표면층에 극히 얇은 FeN의 화합물층을 형성한다.

FeN이 생성된 시료의 표면은 냉각되어 응축된다. FeN 질화물은 일반적인 질화처리온도의 범위에서 불안정한 질화물이기 때문에, 보다 질소농도가 낮고 안정한 질화물인, Fe₂N, Fe₃N 및 Fe₄N의 순서로 분해한다.

이 때 방출된 질소원자의 일부는 모재 중으로 확산하여 질화 화합물층과 질소의 확산층으로 구성되는 질화층이 형성된다. 또 다른 질화층의 형성기구를 보면, 글로우방전중에 형성된 질소이온이나 암모늄이온이 피처리재의 표면 및 표면부근에 직접 침입하고, 피처리재 원자와 반응하여 질화물층을 형성하며, 그 후 이 질화물층을 통하여 내부로 질소가 확산되어 질화층이 성장된

다는 것인데, 이것은 Ti이나 Zr 등에 대한 플라즈마 질화처리에 적용되는 질화층 형성기구이다^{23,24)}.

상기한 바와 같은 플라즈마질화처리에 있어서, 스퍼터링과 응축의 두 가지 과정은 암모니아가스, 질소, 수소가스 등, 사용하는 가스의 종류에 따라 크게 의존하며, 사용가스의 압력 및 전압과 같은 질화처리조건의 변화에도 영향을 받는다. 예를 들어, 가스압력이 낮은 경우에는 입자밀도가 낮아지기 때문에 충돌확률이 감소하며, 평균 자유거리의 길이가 길어지고, 분리한 원자는 피처리재의 표면으로부터 멀리 떨어져 움직이므로 역확산의 확률이 감소한다. 이처럼 처리조건의 파라미터는 산화층의 제거에도 관련되기 때문에 중요하다. 즉, 진공로 내의 가스압력이 높은 경우에는 역확산이 증가한다. 그러므로 가스압력은 피처리재 최외층의 화합물층 두께를 제어하기 위하여 사용된다.

(2) 플라즈마질화장치의 구성 및 그 개요

본 연구에서 사용한 플라즈마질화장치는 주로 질화처리로, 전원제어계, 가스압력제어계, 배기계 및 온도제어계로 구성되어 있다. 노의 구성은 진공실로 되어 있는 질화처리로의 노벽을 양극으로 하며, 피처리재는 전기적으로 절연된 상태로 노내에 음극으로서 놓여진다. 이러한 양극과 음극사이에 직류전압을 가하여 음극전체에 글로우방전을 발생시킨다. 진공로는 진공펌프에 의하여 가스공급계로부터 적절한 처리가스를 충전시키면서 노내를 배기시키며, 일반적으로 0.1~20Torr의 진공을 유지할 수 있게 되어 있다.

전원제어계는 전력제어계(power controller)와 조작제어계 및 계기계로 구성되어 있다. 배기계는 대형기와 소형기로 분류할 수 있는데, 노내는 이

들 배기계에 의하여, 노내의 잔류 산소분을 제거하기 위하여 대체로 10^{-3} Torr 정도까지 배기 시킨다.

고진공이 필요한 경우에는 특수장치의 배기계가 사용되는 경우가 있다. 가스압력은 노내의 배기가 완료되면, 노내에 가스가 주입된다. 가스압력의 제어는 처리조건에 따라 조절할 수 있다.

온도제어계는 피처리재의 온도를 온도측정기로 측정하여, 설정온도가 될 수 있도록 전기유니트의 출력을 제어한다.

전압유니트는 불안정한 방전현상을 제어하기 위하여 고속도의 브레이커에 의하여 전류 및 전압을 조절할 수 있도록 설비되어 있으며, 출력은 주로 10~200kW의 것을 사용하고 있다.

플라즈마를 이용하고 있는 이온플레이팅, 플라즈마침탄, 플라즈마 CVD 등을 포함하는 모든 처리에서는 공통적으로 진공용기 내에서 처리한다는 것과, 피처리재에 고전압이 가해져 있고 플라즈마방전에 덮여 있다는 점이 통상적인 온도측정의 경우와 크게 다른 점이다. 플라즈마질화의 경우, 온도측정은 방사온도계 또는 열전대가 사용되고 있다.

방사온도계는 피처리재의 표면으로부터 방출되는 열에너지를 검출하여 온도측정이 이루어지므로, 방사온도계를 피처리재 측정점에 초점을 맞추어 측정한다. 한편 열전대에 의한 측정방법은 방사온도계와는 달리 피처리재의 표면상태에 영향을 받지 않는다는 장점을 가지고 있으나 전기적인 절연이 필요하다는 단점을 가지고 있다. 그러므로 플라즈마를 이용한 처리의 경우는 대체로 방사온도계에 의한 온도측정이 주류를 이루고 있다.

한편 질화처리온도는 시료에 응력이 잔류하지 않도록 성분 및 조성에 의존하나 대부분의 경우, 400~600℃의 범위에서 실시된다. 그리고 플라즈마

질화의 대표적인 특징은 350~400℃의 저온에서도 질화처리가 가능하며, 또 처리시간은 강종 및 요구되는 질화층의 깊이에 따라 달라지며, 일반적으로 20min~20hrs의 범위이다.

한편, 플라즈마질화는 당초 무공해 및 에너지절약 차원에서 새로운 표면경화법으로 각광을 받아왔으며, 현재는 대상품에 있어서도 모든 분야 및 재질로 그 적용이 확대되고 있다. 이러한 진전과 함께 강재 메이커에 의해 다양하고 새로운 질화용강이 개발되기 시작하였으며, 보다 플라즈마질화 처리기능을 향상시키는데 공헌하고 있다. 현재는 철강이 주류를 이루고 있으나, Al, Ti을 포함한 비철금속 및 신소재로의 처리도 최근 유망시 되고 있으며, 또 그와 관련된 연구가 이루어지고 있다.

요즈음 노동력의 부족에 의한 3D의 추방이라는 흐름 속에서, 공장의 환경정비에 적합한 설비의 도입, 장치의 완전자동화에 의한 에너지절감 및 안전면에서도 다시 주목을 받고 있으며, 지구환경보전에 대한 세계적인 움직임에 대해서도 한 역할을 담당하고 있다.

따라서 이들 플라즈마질화장치에 대한 요구내용도 점점 복잡화, 고도화, 세분화되고 있다. 플라즈마 자체가 아직은 심도 있는 기술이며, 아직 해명되어 있지 않은 면도 있지만, 플라즈마가 가지고 있는 능력은 대단히 크며, 이온 플레이팅, 마그네트론 스퍼터, 플라즈마 CVD, 플라즈마침탄, 플라즈마 중합(重合)이라고 하는 수많은 분야에서 이용되고 있다.

앞으로는 이들 분야 이외에도 플라즈마가 발전, 이용되어 갈 것으로 생각된다. 최근 일부 보고²⁵⁾된바 있는 것으로, PVD, CVD, 무전해도금 등의 처리와, 플라즈마질화를 조합한 복합처리가 지금부터 새로운 분야로 주목받을 것으로 예상된다. 또한 이들 복합처리를 단일 시스템으로 진행할 수 있는 장

치도 개발될 것으로 기대된다.

장치에 관해서는, 반도체, 소자(素子)관계의 새로운 개발, 새로운 시스템의 출현, 제어계기의 고기능화에 수반하여 크게 변화할 것이며, 금후는 더욱 더 컴퓨터화가 진행하여 보다 많은 대상품 및 재질에도 대응해 갈 수 있을 것으로 생각된다. 장치의 대형화에 있어서도 한층 더 진보가 있어 300~400kW급이 출현할 것으로 예상된다. 전원은 펄스전원의 경우, 더욱 주파수가 높은 10~20kHz에 달하는 고주파펄스화되어 아크방전이 발생하지 않고 보다 소형화되며 고능률화, 고정도화로 발전될 것으로 전망된다.

2.2 플라즈마질화의 일반적 특징

플라즈마질화법은 종래의 NH_3 가스질화법, 염욕질화법(Tufftride법), 가스연질화법 등에 비하여 여러 가지 우수한 특징을 가지고 있다. 이의 특징을 간략하게 서술하면 다음과 같다.

2.2.1 무공해열처리

현재 공해문제는 세계적으로 큰 관심의 대상이 되어 가고 있으며, 이에 대한 제약이 점차 심해져 가고 있는 실정이다. 플라즈마질화법은 주로 수소와 질소가스를 사용하고 있으므로, 공해문제는 전혀 없다. 따라서 플라즈마질화법은 무공해 질화법이라는 점이 최대의 장점이라고 볼 수 있다.

한편, 분해된 NH_3 가스를 사용하는 경우에도, 그 가스압력이 0.5~10Torr의 낮은 압력이므로 사용량이 대단히 적고, 이에 따른 공해의 우려도 거의 없다

고 할 수 있다. 이에 반하여 종래의 가스질화 및 염욕질화는 각각 다량의 암모니아가스 및 시안염류를 사용하고 있으므로, 이들 배출물에 대한 공해문제는 크다 하겠다.

현재의 플라즈마질화처리는 질소가스와 함께 수소가스를 병용하는 경우가 대부분인데, 이 때 취급 부주의로 인한 수소가스 폭발 등의 위험을 생각할 수 있다.

그러나 가스압력이 비교적 낮으므로 감압 용기중에서 처리하면 플라즈마질화중에 만일 공기가 혼입 된다 하여도 폭발의 위험은 없다. 그러므로 플라즈마질화에서는 유독가스, 배수 등에 관한 특별한 대책을 준비해야 할 필요성이 없으며, 안심하고 사용할 수 있는 처리법으로 작업환경의 개선에도 크게 유리하다.

2.2.2 질화속도

플라즈마질화는 가스질화에 비하여 질화속도가 빠른 것으로 알려져 있으며, 강전류 글로우방전에서 질화강의 플라즈마질화와 가스질화의 속도를 비교한 결과에 의하면, 플라즈마질화는 가스질화에 비하여, 0.4mm 이상의 질화층에서는 플라즈마질화의 경우가 약 1.4~3배정도 질화속도가 빠르다. 더욱이 0.2mm 이하의 얇은 경우에는 질화시간의 단축이 더욱 현저하여 약 2~4배 정도로 플라즈마질화의 경우가 빠르다^{26,27)}. 플라즈마질화의 경우 질화속도가 빨라지는 이유는 다음과 같다.

(1) 표면의 활성화

글로우방전의 작용은 스퍼터링의 작용원리와 같다. 만일 이온충격 작용이 정상음극강하인 경우, Table 2.1⁶⁾에 나타내는 바와 같이, Fe-N계에서는 음극강하가 215V이며, 이 경우 질소이온은 적어도 30eV의 운동에너지를 가지게 된다.

또 강한 이상(異常) 음극강하가 되면 운동에너지는 더욱 커진다. 그리고 보통 사용되는 전압 및 전류밀도에서 음극강하영역에 있는 가스이온의 평균 에너지는 약 50eV 정도가 되며, 이 에너지는 가스를 약 4×10^5 °C로 가열하는 열적에너지에 해당한다²⁸⁾.

이온화한 입자와 마찬가지로 중성입자도 거의 같은 정도로 높은 에너지를 가진다. 따라서 이 입자들의 높은 운동에너지로 인해 피처리재의 표면으로부터 금속원자를 충돌시켜 분리하면 떼어낼 수 있다. 이러한 현상이 전술한 바와 같은 음극스퍼터링(cathode sputtering)이다.

Table 2.1 Cathode drop of materials in various gas atmospheres (volt)

Element	Air	O ₂	N ₂	H ₂	CO ₂	He	Ne	Ar	Hg
Na	200	-	178	185	-	80	75	-	-
Cu	370	-	208	214	460	177	220	130	447
Ag	280	-	233	216	-	162	150	130	318
Au	285	-	233	247	-	165	158	130	-
Mg	224	310	188	153	-	125	94	119	-
Zn	227	354	216	184	410	143	-	119	-
Al	229	311	180	170	-	140	120	100	245
Mo	-	-	-	-	-	-	115	-	353
Fe	269	290	215	250	-	150	150	165	298
Ni	226	-	197	211	-	158	140	131	275

이러한 스퍼터링작용에 의해 이온에너지의 일부는 재료표면으로부터 원자와 전자를 분리·비산시키며, 특히 C, N₂, O₂와 같은 비금속원소는 표면에서 금속원소와 분리·방출되므로 표면층에 있는 산화물, 탄화물이 제거된다.

이때 수소가스를 사용하면, 노내 분위기 중의 잔류수소에 의한 산화방지작용과 피처리재에 부착된 산화물의 환원작용이 한층 효과적으로 작용한다고 알려져 있다. 그러므로 플라즈마의 초기단계에서 피처리재의 표면은 산화물, 탄화물 등이 제거된 상태가 되며 매우 활성화된 광휘성을 가진 표면을 얻을 수 있다. 따라서 질화반응이 대단히 활발하게 되어 질소가 확산반응을 촉진시키는데 기여한다고 생각된다.

(2) 고질소농도

글로우방전에서, 노내에 존재하는 분위기가스 이온은 음극의 시료 쪽으로 이동하여 시료표면의 음극강하 영역 안에서 강하게 가속된다. 이때 시료는 가스이온의 높은 운동에너지에 의하여 자동적으로 가열될 뿐만 아니라 표면층으로부터 전자와 원자도 방출된다.

표면에서 방출되는 Fe 원자는 방전플라즈마 내에서 원자상태의 질소와 결합하여 철질화물인 FeN이 형성되며, 그 대부분은 피질화처리재 표면에 증기의 형태로 흡착된다⁶⁾. 시료표면은 높은 온도와 이온충격 때문에 증기상의 질화물(FeN)이 대단히 불안정하게 되므로 질소량이 낮은 화합물로 급속히 분해되며 여분의 질소를 방출한다. 또 이때 방출된 질소의 일부는 확산에 의하여 시료 속으로 침입하고, 나머지는 방전플라즈마 가스로 다시 돌아간다.

한편, NH₃에 의한 가스질화의 경우에는, 질소와 수소로 해리되는데, NH₃ 가스는 질화온도에서 $2\text{NH}_3 \rightleftharpoons 2[\text{N}] + 3\text{H}_2$ 의 식과 같이 된다. 이러한 해리는

NH_3 가스, 단독으로는 비교적 발생하기 어렵지만, 강과 함께 가열되면 강의 촉매작용에 의하여 암모니아 가스의 해리반응은 현저하게 가속된다. 즉, NH_3 가스가 철 표면에 흡착하여 철에 촉매작용이 일어나고, 해리가 촉진되어 발생기의 질소가 철의 격자로 침입하여 확산한다. 더욱이, 질소는 결정립계 및 아입계(亞粒界) 또는 벽개면과 같이 침입하기 쉬운 곳으로 보다 우선적으로 확산한다.

그리고 강 표면에서 일정한 질소농도 이상이 되면 질화물이 형성되는데, 먼저 $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 이 생성되고 또 질소공급이 더욱더 진행되면 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 이 생성한다. 그러나 플라즈마질화에서는 가스질화에 비하여 농도가 높은 질소가 공급되며, 더욱이 이온충격에 의하여 대단히 가속화된 플라즈마상태의 에너지가 높은 질소이온으로 강에 침입하기 때문에 질화속도가 현저하게 증가하는 것으로 추정되고 있다.

2.2.3 질화층의 성장기구

동일한 재료를 사용하여 플라즈마질화 및 가스질화를 한 경우에는 표면부근에서 질소의 농도가 큰 차이를 나타내지 않는다. 그러나 모재의 표면층부근에서 탄소농도는 비교적 큰 차이가 나타나고 있으며, 가스질화의 경우에는 탄소농도의 변화가 거의 없는 반면에 플라즈마질화의 경우에는 가스질화보다 탄소농도가 낮아 표면부근에서 탈탄현상이 나타난다. 이것은 플라즈마질화의 원리에서 설명한 바와 같이, 강전류 글로우방전이 일어날 때 분위기중에 항상 존재하는 이온이 음극을 향하여 이동하고, 피처리재 표면의 음극강하영역으로 강하게 가속되기 때문이며, 또 이 이온은 높은 운동에너지

에 의하여 표면에서 충돌·방출되는 철 원자와 방전플라즈마 중의 원자상 질소와 결합하여 질화철이 된다. 이때 대부분은 흡착하여 FeN으로 표면위에 증기가 되고, 이온충격 때문에 분해하여 질소를 방출하면서 피처리재 표면에 질소가 확산 침투한다. 그러나 스퍼터링 작용에 의하여 피처리재 표면에서 금속원소와 분리된 C, N₂, O₂ 등의 비금속원소도 방출된다. 이 때 음극시편으로부터 분리되는 각각의 원자에 대한 분리에너지는 원소에 따라서 다르며, C 및 N₂는 Fe보다도 빠르게 결정격자로부터 해방된다.

그러므로 이온질화에서는 시료표면에 탈탄 현상이 발생하는 것으로 생각된다.

한편, 탄소량이 많은 시료에서는 구 오스테나이트 결정립계(Prior austenite grain boundary)에 탄소가 존재하여 탄질화물을 형성하고, 그 후 확산반응을 저해하게 된다. 그러나 무엇보다 먼저 결정립계를 따라 탈탄작용이 발생하지만, 입내 자체에서는 탈탄이 지연되기 때문에 연화는 일어나지 않는다. 이때 플라즈마질화 과정에서 침입한 질소는 모재로부터 방출되는 탄소와 거의 동일한 속도로 확산하기 때문에 질소확산이 용이하며 또한 신속하게 일어나고, 더욱이 철 격자내로 질소흡수가 용이하게 되는 것 등, 질화속도를 증대시키는 것으로 고찰되고 있다.

플라즈마질화에서는 가스이온의 충격 에너지작용으로 재료내부에 높은 밀도의 전위(轉位, dislocation)가 발생하기 때문에 질소확산이 상당히 높아진다는 연구결과가 보고²⁹⁾되어 있다. 이에 의하면, 금속표면층에서 이온충격으로 발생한 전위 때문에 질소의 확산속도가 증가됨을 실험적으로 입증하고 있으며, 이 결과에 의하면, 두께 0.1mm의 순철 박막에 음극스퍼터링을 적용시킴으로서 전위밀도가 증가하고, 전위의 이동방향은 질소원자의 확산방

향과 일치하고 있다. 또 이 때 스퍼터링 작용으로 박막의 표면층 온도는 300~400℃ 정도까지 가열되고, 이온충격에 의한 표면의 전위형성속도는 현저하게 커지며, 표면으로부터 0.05mm의 깊이까지 고밀도의 전위가 형성되고 있는 점으로부터 전위의 운동방향이 질소원자의 확산방향과 일치하고 있기 때문이라고 설명하였다.

플라즈마질화는 가스질화에 비하여 질화물을 흡수하는 시간이 상당히 단축된다. 그 원인은 질소의 확산이 가스질화에 비해 가속되는 것으로 생각할 수 있다. 즉, 음극스퍼터링 및 가스의 이온화는 재료표면을 활성화시키므로 질화층의 형성에 크게 공헌하는 것이다.

플라즈마질화에서 질소를 흡수하는 것은 주로 철의 스퍼터링과 표면에서 질화철(FeN)의 응축으로 인하여 일어나며, 이것이 확산을 현저하게 촉진시킨다.

플라즈마질화 초기에는 질소량이 많은 FeN이 시료표면에 응축하고, 이것으로부터 ϵ -Fe₂₋₃N, γ' -Fe₄N인 질화물로 직접 분해하여 방출된 질소원자가 페라이트에 포화하여 질화층을 형성한다. 이와 같이 플라즈마질화에서는 질소공급량이 풍부하므로 350℃의 저온에서도 질화처리하면 수 시간 후에 질화층을 형성할 수 있다. 그러나 가스질화에서는 철 질화물을 형성하는데에 약 1~2hrs 이 소요된다.

플라즈마질화 및 가스질화층의 미세조직에 대한 SEM 및 TEM의 관찰에 의하면²⁹⁾, 가스질화처리의 초기단계에서 질소의 확산경로는 주로 결정립계로서, 이것은 NH₃ 가스 촉매작용에 의한 분해로서 강 표면층에서 에너지가 더 높은 부위가 잘 일어난다. 이러한 부위는 표면으로 노출된 결정립계 영역이 여기에 해당함으로 질소는 입계확산(粒界擴散)이 일어난다. 그리고 결정립계에

도 탄화물이 많이 석출되어 있으므로 입계확산하는 질소원자는 입계탄화물과 반응하여 탄질화물로 변환되기도 한다. 그러므로, 입계탄화물은 질소를 소모시키고, 입계확산을 방해한다. 이런 이유 때문에 가스질화에서는 페라이트에 미세한 탄질화물이 생성되는 경향이 크며, 질소의 입내확산이 지연될 것으로 추정된다. 그러나 플라즈마질화는 프로세스의 초기단계에서 피처리재의 전체 표면에 플라즈마에서 질화철이 응집되기 때문에 질소의 입내확산이 일어나며, 재료전면에 질소확산이 일어난다.

더욱이 표면에서 탄소가 일부 스퍼터링 작용으로 충돌·방출되어 결정립계는 탈탄 상태로 되고, 질소원자는 질소확산을 방해하는 탄질화물이 존재하지 않는 결정립계를 따라 확산하기 때문에 가스질화의 경우보다 확산 속도가 대단히 빨라지게 된다. 플라즈마질화의 경우, 결정립계에 탄질화물이 석출하지 않는 부분은 표면으로부터 약 100 μ m 이상의 거리로써, 이것은 질화층의 취화를 현저하게 감소시키는 요인이 되기도 한다³⁰⁾.

이상과 같이 플라즈마질화가 가스질화보다 질화속도가 빠른 이유는 스퍼터링 작용으로 표면이 활성화 상태로 된다는 것과 질소농도가 대단히 높고, 상술한 바와 같은 질화층 성장기구의 차이 때문이다.

2.2.4 화합물층 조성의 조절

플라즈마질화에서는 다른 질화법과는 달리 분위기 가스의 조성을 조절할 수 있으며, 이에 따라 표면에 생성하는 화합물층의 조성도 조정할 수 있는 특징을 가지고 있다. 플라즈마질화에 사용되는 가스는 N_2 , H_2 및 NH_3 가스이며, N_2 가스만을 사용하면 가스의 순도 및 용기의 누출 등에 의한 O_2 의 영향을

받을 수 있기 때문에 글로우방전이 불안정하여 질화처리에 바람직하지 않다.

그리고 N_2 가스 또는 NH_3 가스만을 사용한 경우에는 플라즈마질화의 특징인 표면화합물층을 조정하는 것이 곤란하다.

따라서 실제적으로는 N_2 와 H_2 의 혼합가스를 사용하는 것이 화합물층의 조성을 조절하는데 가장 적합하다. 그리고 N_2 와 H_2 의 혼합가스의 혼합비율은 피처리재 표면에 있어서 질소이온의 농도에 영향을 미치므로 최종적으로는 표면의 질소농도를 결정하는데 중요한 인자가 된다.

N_2 와 H_2 의 혼합가스를 사용한 경우, 가스혼합비율과 질화층의 깊이와의 관계를 Fig. 2.9⁶⁾에 나타내었다. N_2 와 H_2 의 혼합가스에서 N_2 가스를 대단히 적은 비율로 하면 화합물층은 생성되지 않고 확산층만이 존재하게 되는데, 이 경우에는 확산층의 두께도 대단히 얇아진다.

N_2 와 H_2 의 가스혼합비율은 N_2 가 어느 정도 이상이 되면 확산층의 두께에 영향을 미치지 않지만, 화합물층의 생성에는 중요한 인자가 된다.

N_2 또는 N_2 와 H_2 의 혼합가스를 사용하는 경우에는 Fe-N계의 상태도³¹⁾에 의하여 처리되지만, 처리가스에 탄화수소계의 가스를 첨가하면 Fe-N-C의 3원계 상태도³²⁾에 의하여 질화층이 생성된다. 플라즈마질화처리한 구조용강의 인성, 내마모성 및 마찰저항 등에 관해서는 화합물층의 두 가지 인자, 즉 질화물조직의 균일성과 질화층의 두께가 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다³⁰⁾.

질화물조직의 균일성을 살펴보면, 화합물층이 γ' -Fe₄N 상과 ϵ -Fe₂₋₃N 상, 또는 이들 중에서 단일상의 질화물로 되어 있으면 기계적성질은 양호하다. 화합물층에서 서로 다른 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N 상이 혼합되면 이들 상의 격

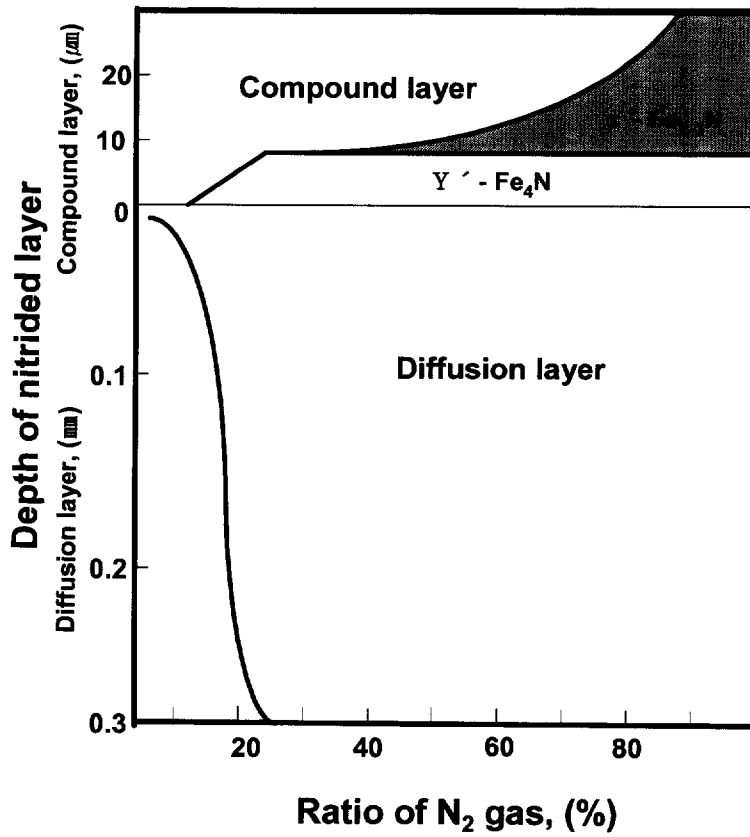


Fig. 2.9 The effect of mixing ratio of N_2/H_2 on the formation of nitrided layer

자구조 차이에 의해 혼합상의 경계에서 고유의 응력이 존재하고, 더욱이 외력이 작용하면 미세균열이 발생할 수 있다. 가스질화에서는 항상 γ' -Fe₄N 상과 ϵ -Fe₂₋₃N 상의 혼합상으로 이루어져 있으므로 화합물층은 특히 취성을 띄게 되고, 따라서 질화 후에는 ϵ -Fe₂₋₃N 상의 백색층을 기계적인 방법에 의하여 제거하는 것이 좋다³³⁾고 되어 있다.

그러나 염욕질화(鹽浴室化)에서는 대부분 ϵ -Fe₂₋₃N 단상으로 되어있어 화합물층에서 취성이 감소하는 것으로 알려져 있다. 질화층의 두께만을 고려하였을 경우에는 그 두께가 증가할수록 질화층의 인성이 감소하는 것은 잘 알려진 사실이다.

그러므로 이들 두 가지 인자를 기본으로 최적의 성질을 얻기 위해서는 화합물층이 단일 상이며, 더욱이 내마모성 및 내식성과 같은 특별한 성질이 요구되는 최소한의 두께가 필요하다.

따라서 플라즈마질화에서는 가스 및 처리조건을 적절히 제어함으로써 원하는 질화층 상의 생성 및 두께를 만족시킬 수 있다.

또한 화합물층의 조직은 주로 플라즈마중의 탄소량에 따라 결정된다. 탄소가 전혀 포함되어 있지 않은 플라즈마 중에서는 Fe-N의 2원계로부터 γ' -Fe₄N 단상을 얻을 수 있다. 그러나 플라즈마에 탄소가 첨가되면 ϵ -Fe₂₋₃N 상의 질화물 또는 ϵ -Fe₂₋₃N 계 탄질화물이 우선적으로 생긴다.

이러한 ϵ -Fe₂₋₃N 상의 생성은 Fe-N-C 3원계 상태도에서 보면 탄소함량이 증가하면 γ' -Fe₄N 상의 영역이 감소하기 때문이다. Fe-N-C 3원계 상태도에 의하면, 탄소는 질화물의 생성에 대하여 크게 영향을 미치고 있으며, ϵ -Fe₂₋₃N 상과 Fe₃C의 혼합상으로 되어 있는 화합물층은 γ' -Fe₄N 상과 ϵ

-Fe₂₋₃N 상의 혼합상과 마찬가지로 취성을 띄는데, 이 경우는 더욱 취화된다.

2.2.5 균일성 및 에너지절감

플라즈마질화에서는 피처리재 전체에 글로우방전이 일어나며, 이것에 의하여 스스로 가열되기 때문에 균일한 질화층을 얻을 수 있다. 따라서 약 1mm 정도로 좁은 틈이나 구멍의 내면에서도 균일하게 질화할 수가 있다. 가스질화의 경우에는 가스 해리도의 차이, 질화온도의 불균일성, 가스유동이 불량한 부분의 존재 등으로 인하여 질화층의 불균일성이 발생되기 쉬운 단점을 가지고 있다. 또한 플라즈마질화는 대형 중량물에 대해서도 간단하고 균일하게 처리할 수 있다는 장점을 가지고 있다.

그리고 플라즈마질화는 이온의 스퍼터링에 의한 표면의 활성화가 가능하고, 특히 질소농도가 높으며, 질소의 확산침투 양상이 다른 질화법과 차이가 있으므로, 다른 질화법에 비하여 질화속도가 상대적으로 빠르기 때문에 에너지 효율성의 관점에서 대단히 효과적인 방법이다. 또한 고밀도 글로우방전현상에 따라 피처리재가 자열(自熱)에 의하여 처리되므로, 외부가열식의 다른 처리법에 비하여 전기에너지의 소비가 적다는 특징도 가지고 있다.

3. 사용재료 및 실험방법

3.1 사용재료

본 연구에 사용한 재료는 시판되고 있는 봉재(棒材)를 구입하여, 구입한 상태 그대로 사용하였다.

구입한 상태의 봉재의 직경은 15~22mm 이었다. 시험편은 봉재로부터 표면 부위를 절삭하여 제거한 후, 두께 5mm의 크기로 표면 및 절단부를 기계연마 하였다. 그리고 실험의 편의상, 시험편을 세우기 위하여 외주에서 중심방향으로의 깊이 2mm를 절단하였으며, 표면을 에머리페이퍼 #800까지 연마하여 플라즈마 질화처리 하였다. 이 시험편의 크기 및 형상을 Fig. 3.1에 나타내었다. 본 장에서 사용한 재료는 앞서 언급한 바와 같이 시판되고 있는 사용되고 있는 저합금강인 SM강종으로 화학성분의 대략적인 특징은 다음과 같다.

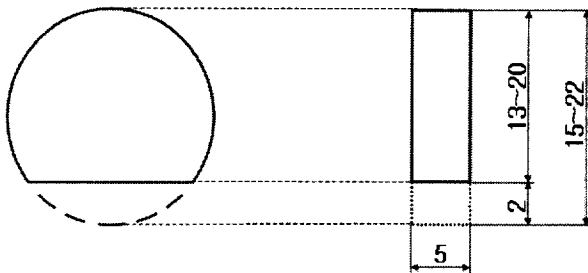


Fig. 3.1 Configuration of the specimen used for plasma nitriding

Table 3.1 Chemical compositions of materials used

Material *	Chemical composition (wt.%)										
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	O	Fe
SM20C	0.21	0.23	0.42	0.014	0.008	0.05	0.09	0.01			Bal
SM40C	0.39	0.25	0.70	0.026	0.028	0.02	0.12	0.01	-	-	"
SM45C	0.44	0.24	0.72	0.026	0.016	0.01	0.11	0.01	-	-	"

* Designations follow KS

기계구조용 탄소강으로서 KS에는 탄소함량이 0.21~0.44wt.%(화학조성은 이하 %로 기술함)까지가 규격화되어 있는데, 본 연구에서는 탄소함량이 약 0.2% 이상인 SM20C, 40C, 45C 및 55C 의 4종류를 사용하였다.

한편 이들 재료에 대한 화학적성분은 Table 3.1에 표시한 바와 같다

3.2 실험방법

(1) 미세조직 관찰

질화처리 후의 시편을 중앙부에서 절단하여, 단면조직을 관찰하였다. 시험편은 수지로 마운팅하였으며, 경면연마 후, 3% nital을 사용하여 실온에서 약 10~20sec동안 에칭한 것을 광학현미경 및 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, SEM)으로 관찰하였다. 질화층에서 화합물층의 두께는 SEM의 미세조직사진으로 측정하였으며, 확산층의 두께는 단면조직으로 관찰하였다.

(2) X선회절시험

질화층 표면의 형성상을 규명하기 위하여 X선회절(X-ray diffraction, XRD)법을 사용하여 관전압 40kV, 관전류 30mA로 CuK α 선을 사용하여 측정하였다.

(3) EPMA 시험

질화층 및 그 부근에서의 N, C, Fe 등의 농도분포상태를 전자탐침미소분석기(electron probe micro analyzer, EPMA)를 사용하여 분석하였다. 시험편은 상기의 미세조직 관찰용 시험편과 동일한 방법으로 준비하였으며, 이때 가속전압 10kV, 시료 전류 43 μ A, 전자프로브의 직경을 1 μ m로 하였으며, 분광결정(分光結晶)으로서는 스테아린산염(Pb-stearate, PbST) 및 불화리튬(LiF) 결정을 사용하여 질화층의 두께에 대한 수직방향으로 선분석(line analysis) 및 면분석(X-ray image)을 실시하였다.

(4) 질화층의 TEM 관찰

질화층의 미세조직을 더욱 상세하게 관찰하기 위하여, 화합물층의 질화물에 대하여 투과전자현미경(transmission electron microscope, TEM)을 사용하여 관찰하였다. 시험편은 SM20C 및 SM40C의 질화처리재를 대상으로 하였다.

TEM 관찰용 시험편은, 먼저 질화 시험편의 표면으로부터 약 1mm의 두께를 와이어카터로 절단한 후, 에머리 페이퍼에 의하여 약 100 μ m 두께의 박판으로 만들었다. 그 후 제트폴리싱(jet polishing) 및 이온밀링(ion milling)법에 의하여 박막으로 만든 후, TEM으로 관찰하였다. 이때 제트폴리싱의 전

그리고 이면부로부터 연마를 하였을 경우에는 표면에 존재하는 산화물층이 잔존할 가능성이 클 것으로 예상되었다. 따라서 표면에 형성된 화합물층의 경우에는 표면에 형성되어 있는 산화물 등의 이물질을 제거하기 위하여 표면으로부터 약 1~2 μ m 정도를 연마한 후에 이면부를 연마하여 박막을 제작하는 방법을 사용하였다. 박막제작 후의 시험편의 형상을 Fig. 3.2에 나타내었다. TEM 관찰조건은 가속전압 200kV, 파장 0.0251Å, 카메라 거리 820mm로 하였다.

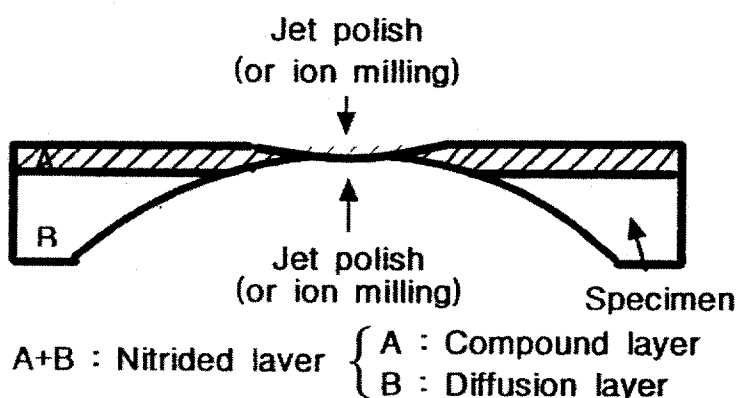


Fig. 3.2 Configuration of the specimen for TEM

4. 실험결과 및 고찰

4.1 광학현미경 및 SEM에 의한 단면의 미세조직 특성

플라즈마질화처리한 시편의 표면부근의 단면미세조직의 예를 기계구조용 저합금강인 SM강종을 Fig. 4.1에 나타내었다.

모든 강종에서 표면부근에 백색의 화합물층이 존재하고 있으며, 화합물층과 모재 사이에 위치하는 확산층중에는 조대한 석출물로서 $\gamma'-Fe₄N^(34,35)으로 생각되는 조대한 침상의 질화물이 관찰되었다. 이러한 침상의 질화물이 석출하는 것은 플라즈마질화처리 후, 시험편을 진공 중의 노내에서 냉각시키기 때문에 냉각속도에 따른 공석변태에 의한 석출 때문이다. 이러한 표면부근에서의 백색층의 형성과 더불어 그 내부에서 $\gamma'-Fe₄N으로 생각되는 조대한 침상이 관찰되는 경향은 재료의 종류에 관계없이 동일하게 관찰되었다.$$

$\gamma'-Fe₄N인 침상질화물은 상기의 Fig. 4.1에 나타난 바와 같이 일반 탄소강의 경우에는 대부분의 시험편에서 주로 페라이트(ferrite, α -Fe)의 입내에서 선명하게 관찰되었다.$

그리고 확산층에서 간혹 관찰되는 것으로 알려진 α'' -Fe₁₆N₂⁽³⁴⁾의 미세한 침상의 석출물은 본 연구에서 관찰되지 않았다.

Fig. 4.2에는 상기 강종중에서 대표적인 재료의 확산층에 대한 미세조직의 예를 나타내었다. 여기서 확산층의 미세조직은 표면부근에 형성된 화합물층에서 약 100 μ m 정도 떨어진 위치로써 비교적 대표적인 조직을 나타내는 곳을 선정하였으며, 상기의 Fig. 4.1에 나타난 것과 동일한 배율을 사용하였다.

주로 페라이트의 입내에서 잘 관찰되는 침상의 질화물은 화합물층에 인접

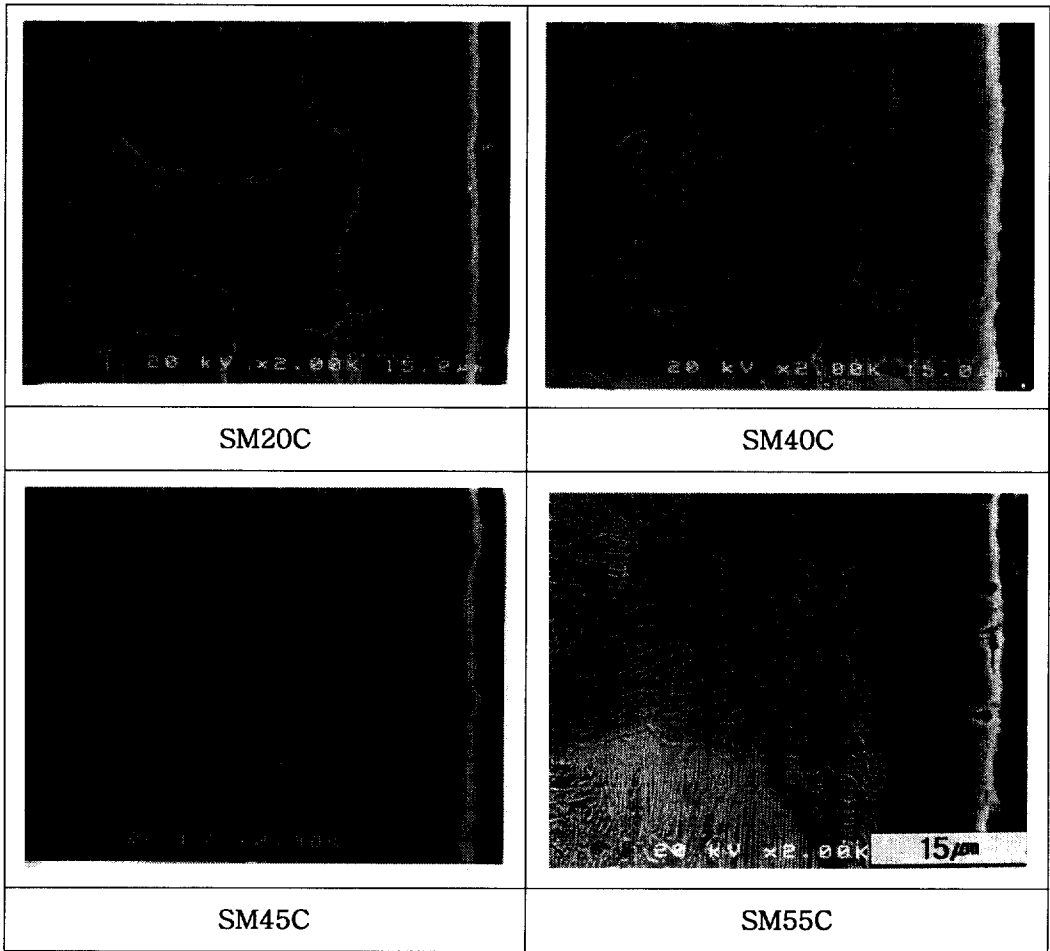


Fig. 4.1 Typical examples of SEM micrographs showing compound layer of SM group steels treated by nitriding

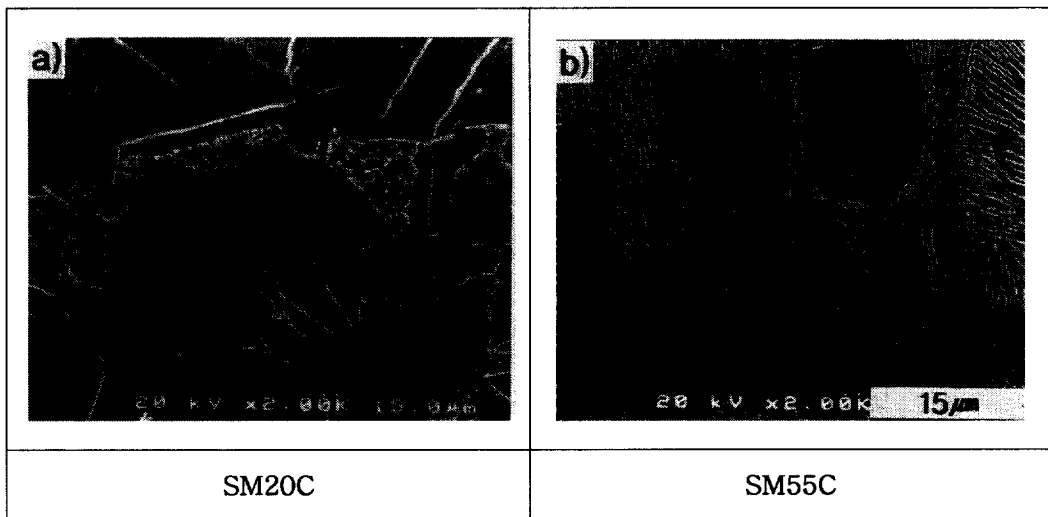


Fig. 4.2 Typical examples of SEM micrographs showing diffusion layer near compound layer of (a) SM20C and (b) SM55C treated by nitriding

한 부분보다는 확산층의 내부에서 조금 더 많이 관찰되는 경향을 보였다. 그러나 그 차이는 적게 나타났는데, 그 이유는 냉각속도가 표면에 비하여 늦기 때문으로 생각된다. 또 일반탄소강에 비하여 합금강의 경우, 침상의 질화물이 더욱 적게 관찰되는 경향을 보였다.

한편, 대체로 미세한 침상으로 석출되는 α'' -Fe₁₆N₂는 표면은 물론, 내부의 확산층에서도 역시 관찰되지 않았다.

γ' -Fe₄N(5.9%N)은 FCC 화합물로서, 일반적으로는 Fe 및 N에 소량의 고용도를 가지고 있으며, 5.3~6.1%N이고 격자상수 $a=3.78\sim 3.80\text{\AA}$ 으로 N이 많을수록 크며, 475~500℃에서 자기(磁氣)변태점을 가지고 있다. 그리고 탄소의 고용량은 거의 없는 것으로 보고 있다. 이것은 680℃ 부근에서 분해하는데, 과포화 페라이트를 서냉한 경우, 또는 급냉후 300℃에서 템퍼링(tempering)하면, 결정립계를 따라서 침상으로 석출한다.

페라이트는 BCC 결정구조로, 후술하는 Fig. 4.6의 Fe-N의 2원계 상태도에서 나타내는 바와 같이, 590℃에서 $\gamma = \alpha\text{-Fe} + \gamma'\text{-(Fe}_4\text{N)}$ 으로 공석변태가 일어나는데, 이때 공석점에서 탄소의 고용도는 0.02%로 대단히 작고, N의 고용도는 0.1%인데, 이러한 질소의 고용도는 약 300℃정도까지 거의 직선적으로 감소하여 고용도는 거의 0에 근접한다. 그러므로 대부분의 강에서 고용 N은 300℃ 근처에서 포화하게 되는데, 온도가 비교적 저온이기 때문에 석출이 느리고, 그대로 상온의 과포화 고용상태에 도달하게 된다. 이것은 나중에 극히 미세한 질화물인 α'' -Fe₁₆N₂로 석출하는데, 소량의 N으로도 경도 및 피로한도의 상승 등 기계적성질을 크게 개선하는 효과가 있으며, 또한 Fe 중에서의 C와 N의 큰 차이점이기도 하다.

Fig. 4.3에는 Fe-N계 및 Fe-C계의 페라이트에 대한 고용도를 비교하여 나

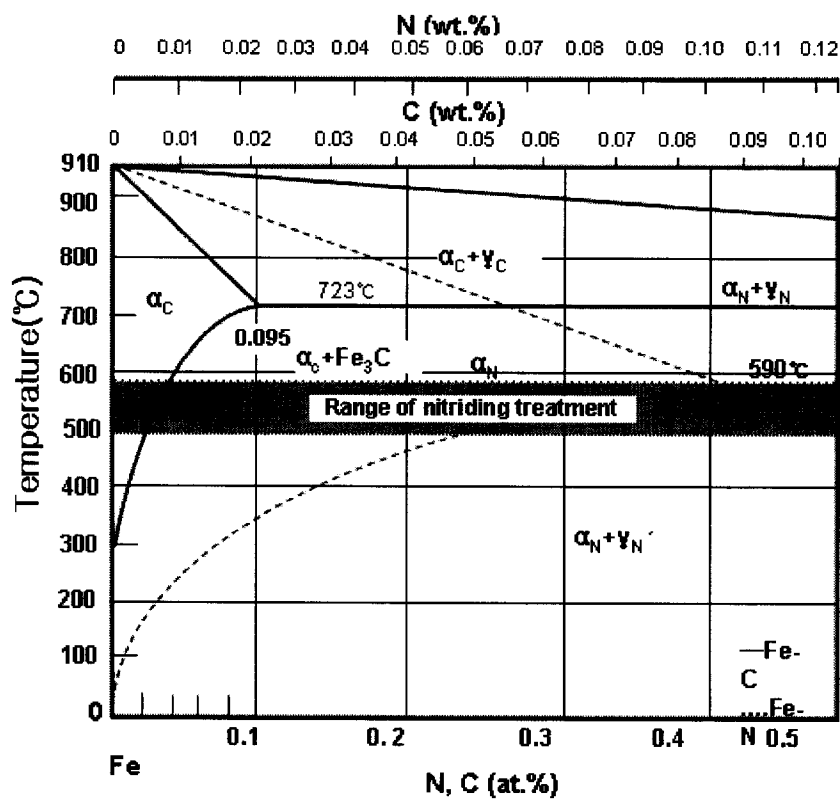


Fig. 4.3 Phase diagram of the iron-nitrogen, carbon

타낸 것이다.

이처럼 질화층의 형성형태는 질화처리의 경우와 유사하였다. 즉 표면부위에 백색으로 관찰되는 화합물층이 관찰되었다. 그리고 확산층내에서 조대한 침상의 질화물이 역시 관찰되었으며, 이들 침상질화물의 분포 및 관찰정도도 질화처리의 경우와 유사하였다.

Table 4.1에 탄소강의 질화처리에 의해서 형성된 화합물층의 두께를 나타내었다.

이들 화합물층의 두께는 광학현미경 또는 SEM에 의하여 표면부근의 백색층을 관찰 측정한 것이다.

Table 4.1 Depth of compound layers of the materials treated by nitriding

Materials	Depth of compound layer, (μm)
	Nitriding
SM20C	7.4
SM40C	9.6
SM45C	9.6
SM55C	9.1

질화처리에 의하여 표면부근에서 관찰되는 백색층인 화합물층은, Fig. 4.1에 나타낸 바와 같이, 확산층과 심부의 조직과는 전혀 다른 백색의 밴드상으로 표면부근에 형성되었기 때문에 그 구분을 명확하게 할 수 있었다. 각 재료에서의 질화처리에 의한 질화층에서의 화합물층은 표에 나타낸 바와 같이, 약 7.4~9.6 μm 의 범위로 형성되었다.

SM합금에서의 질화처리에 따른 탄소의 함량과 화합물층 폭과의 관계를 Fig. 4.4에 나타내었다. 탄소강에서의 이와 같은 결과를 보면, 탄소강의 경우에 화합물층은 탄소가 약 0.35%까지는 처리온도의 증가 및 질소가스량의 증가에 따라서 증가하는 경향을 보였다.

확산층의 경우는 침상의 질화물이 관찰되는 범위로 그 층의 깊이를 정할 수 있을 것으로 예상되지만, 일부의 시험재에서는 자체의 미세조직과 구분이 불분명하였기 때문에 별도로 측정하지 않았다.

4.2 XRD에 의한 질화층 표면의 생성상

플라즈마질화처리에 의해서 시료표면에 생성한 질화물에 대하여 X선회절법을 사용하여 검토하였다.

Fig. 4.5에 질화처리한 SM20C 및 SM45C의 표면에 대하여 X선회절 시험한 결과를 나타내었다. 그림중에 미처리한 SM20C에 대한 결과도 함께 나타내었는데, 여기서는 페라이트의 회절강도만이 관찰되었다. 한편 질화처리한 탄소강에 대한 결과에 의하면, 플라즈마질화처리에 의하여 페라이트의 회절선은 나타나지 않았으며, SM45C에 대한 결과에서와 같이, 주로 질화물인 γ '-Fe₄N과 일부의 ϵ -Fe₂₋₃N 회절선이 뚜렷하게 나타남으로써, 질화처리재의

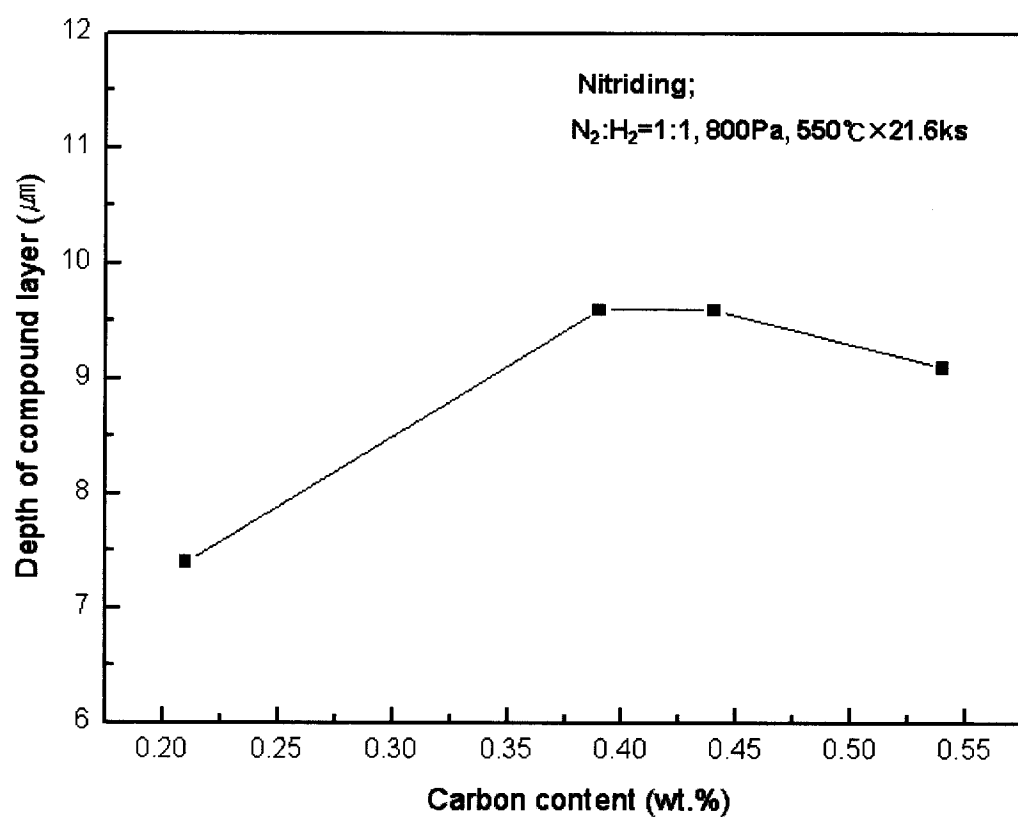


Fig. 4.4 Effect of carbon content on depth of compound layer in SM steels by nitriding

표면에는 질화물인 γ' -Fe₄N과 일부의 ϵ -Fe₂₋₃N이 생성되어 있으며, 그 혼합상으로 이루어진 것을 알 수 있었다. 그러나 탄소함량의 차이에 따른 명료한 회절 강도차가 나타났는데, 예를 들면, 그림에서 보는 바와 같이, 본 연구에 사용한 탄소강중에서 탄소의 함유량이 약 0.2%로 비교적 적은 SM20C의 경우에는 ϵ -Fe₂₋₃N 회절의 강도가 대단히 약하게 나타났다. 이들 재료에 있어서는 γ' -Fe₄N이 주로 형성되며, ϵ -Fe₂₋₃N는 잘 형성되지 않는 것으로 생각된다. 그러나 SM40C 및 45C에서는 그림 중의 SM45C에 대한 결과와 같이 γ' -Fe₄N과 함께 명료한 ϵ -Fe₂₋₃N의 회절강도가 관찰되었으며, 탄소함량이 상대적으로 적은 SM20C에 비하여 ϵ -Fe₂₋₃N이 보다 많이 형성되는 것으로 생각된다.

ϵ -Fe₂₋₃N(7.9%N)은 HCP 구조의 화합물로써, 후술하는 Fig. 4.6의 Fe-N 2원계 상태도에서 나타낸 바와 같이 2상 영역이다.

또 650℃에서의 공식변태는 ϵ -Fe₂₋₃N $\rightarrow$ γ + γ' -Fe₄N이며, 더욱이 Fe₂N에 비하여 보다 높은 N으로 ϵ -Fe₂₋₃N상의 영역이 존재하는 일반적인 성질을 가진다.

질화처리재의 표면에 대한 XRD 분석결과에 의하면, 화합물층의 표면부근에서는 γ' -Fe₄N와 ϵ -Fe₂₋₃N의 혼합상으로 형성되어 있다는 것을 알았다. 그러나 상기한 바와 같이, 강종 그룹에 따라서 γ' -Fe₄N와 ϵ -Fe₂₋₃N 회절강도에 차이를 보이는 결과도 나타났다. 이것은 강종에 따라서는 ϵ -Fe₂₋₃N의 생성량이 변화할 수 있다는 것을 의미하는 것이다.

Table 4.2⁵⁾에는 500~700℃범위에서 ϵ 상중의 N 및 C의 용해도를 나타내었다. 550℃에서는 ϵ 상중에 최대 3.8% C를 고용할 수 있기 때문에 탄소의 존재는 ϵ 상의 농도를 저하시켜서 낮은 N쪽에서도 ϵ 상의 생성을 용이하게 한다. 그런데, γ' -Fe₄N상은 Table 4.3⁵⁾에 나타내는 바와 같이, 탄소를 거의

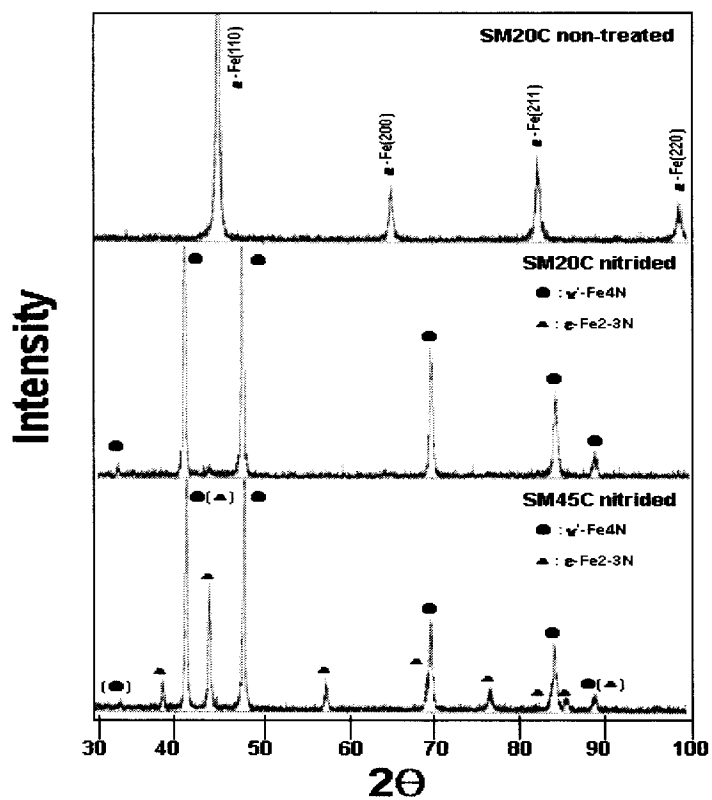


Fig. 4.5 Typical examples of X-ray diffraction patterns on surface of SM group steels of SM20C and SM45C treated by nitriding ((●) means weak or overlapped peak)

Table 4.2 Solubility of nitrogen and carbon of ϵ phase in Fe-N-C ternary systems at 500~700°C

Temp. (°C)	N (wt.%)	C (wt.%)
500	5.0 Min.	4.1 Max.
550	5.0 "	3.8 "
600	3.6 "	3.4 "
700	3.0 "	3.0 "
The sum of N+C in ϵ phase is about 8~11%		

Table 4.3 Solubility of nitrogen and carbon of γ' phase in Fe-N-C ternary systems at 500~600°C

Temp. (℃)	N (wt.%)	C (wt.%)
500	5.4~6.1	Almost insoluble (solubility : about 0.2%)
550	5.3~5.9	
600	5.2~5.7	
γ' is nonexistent above 680℃		

고용하지 않으며, 또한 680°C 이상에서는 존재하지 않는다.

한편 δ -Fe₂N(11.1%N)은 결정구조가 저심사방정(Base centered orthorhombic)의 화합물로, Fe 및 N을 소량 고용하는데, 생성온도가 400°C이하로, 고온에서 ϵ 상과의 경계면은 대단히 취약하고, 이것은 NH₃ 가스질화의 경우에만 나타나는 것으로 알려져 있다. 따라서 Fe-N의 2원계 및 Fe-N-C에서 고용도나 화합물에 대한 검토가 필요하다. 이에 따라 Fig. 4.6에 Fe-N의 2원계 상태도³¹⁾를, Fig. 4.7에는 565°C에서의 Fe-N-C 3원계 상태도³²⁾를 나타내었다. 그리고 Table 4.4⁶⁾ 및 1.5⁶⁾에는 Fe-N계 및 Fe-N-C계의 질화물의 성질을 각각 나타내었다.

먼저 Fe-N의 2원계 상태도인 Fig. 4.23에 의하면 약 6%N 전후에서 γ' 단상을 형성하며, 그 이하와 이상에서는 각각 $\alpha + \gamma'$, $\gamma' + \epsilon$ 을 형성한다. 그러므로 질화처리재의 모상중에 포함되어 있는 탄소의 함량을 무시하였을 경우에, 상기한 바와 같이 대부분의 γ' -Fe₄N과 일부의 ϵ -Fe₂₋₃N이 생성되어 있는 것으로 보아서 재료의 종류에 관계없이 화합물층 표면에서의 질소는 약 6% 또는 그보다 약간 높은 정도로 추정할 수 있다. 이것은 565°C에서 Fe-N-C 3원계 합금의 상태도인 Fig. 4.24를 참고로 하면, 565°C에서 γ' -Fe₄N과 일부의 ϵ -Fe₂₋₃N을 형성하기 위해서는 질소는 약 6~7.25%의 조성범위내에 있게 된다. 그리고 탄소의 경우는, γ' -Fe₄N에서 보면 500°C에서 약 0.2% 정도의 고용도 밖에는 가지고 있지 않다. 따라서 γ' -Fe₄N에 대한 탄소의 고용도는 대단히 적다고 할 수 있다. 그러나 ϵ -Fe₂₋₃N에서는 질소의 최저 고용도는 약 5.08%, 탄소의 최대 고용도는 약 3.7%로 상당량을 고용할 수 있다.

그러므로 Fe-N-C 3원계에서는 γ' -Fe₄N은 탄소를 거의 고용하지 않는데 반하여, ϵ -Fe₂₋₃N은 상당한 량의 탄소를 고용하는 탄질화물이며, 이것을 통상

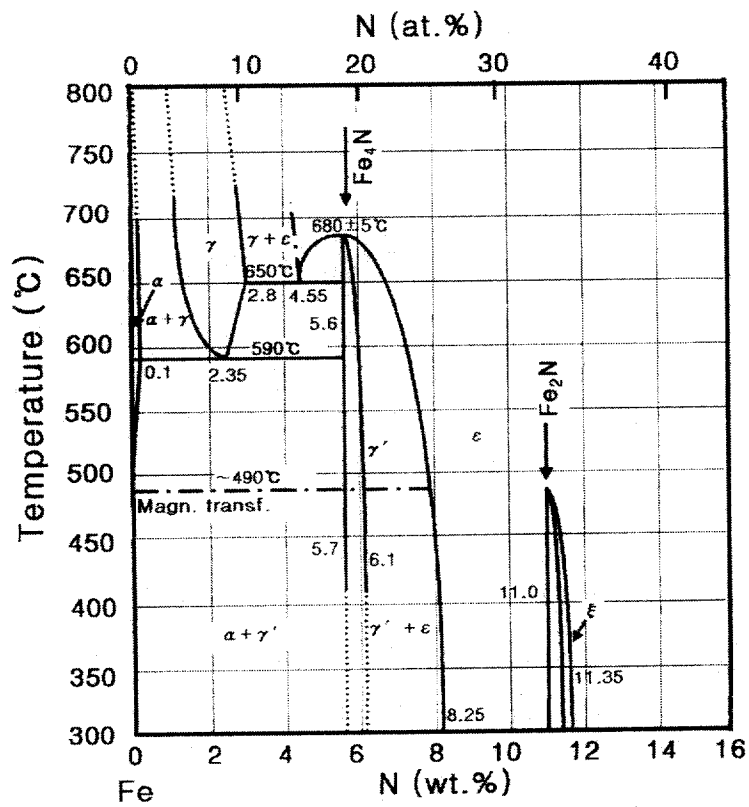
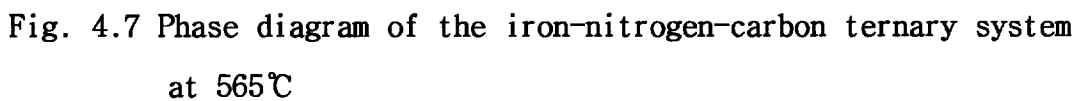


Fig. 4.6 Phase diagram of the iron-nitrogen binary system



$\text{Fe}_{2-3}(\text{CN})$ 으로 나타낸다. 이것은 표면으로부터 탄소가 공급되지 않는 상태의 조건, 즉 질화처리를 한 경우, 표면의 질소농도는 $\gamma' + \varepsilon$ 영역에서 ε 쪽에 가까운 농도였을 가능성이 크다는 것을 의미하고 있다.

이러한 질화 처리재 표면의 생성상에 대한 XRD 결과를 종합하여 Table 4.6에 나타내었다.

4.3 질화층의 성분원소 분포

질화층의 질소 및 탄소, 그리고 본 연구에 사용한 합금의 주성분원소 분포에 대하여 EPMA를 사용하여 검토하였다. 분석 대상 시험편으로써는, $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 과 극히 일부의 $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ 이 관찰되었던 SM20C와 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 과 일부의 $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ 이 확인되었던 SM40C와 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 과 비교적 $\varepsilon - \text{Fe}_{2-3}\text{N}$ 이 많이 나타난 것을 사용하였다.

Fig. 4.8은 질화처리한 SM40C에 대한 표면부근의 N, Fe 및 C의 분포를 나타낸 것이다. 표면부근의 화합물층이 형성된 부분에서 질소가 농화되어 있는 것을 알 수 있으며, 약간의 변화는 있으나 일정영역에서 거의 균일한 X선 강도를 보였다. 이와 같이 질소의 농화가 나타나는 영역은 광학 및 SEM에서 관찰한 바와 같이 표면부근의 화합물층을 의미하고 있는 것으로, 이 영역은 미세조직관찰에 의한 화합물층의 두께와 거의 일치하였다. 그리고 화합물층에 인접한 확산층에서 질소의 분포변화는 거의 나타나지 않았다. 그리고 Fe의 경우에는 화합물층에서 상대적으로 높은 강도를 나타내었던 부분(대체로 페라이트 영역에 해당함)에 비해 대체로 낮은 X선 강도를 나타내었다.

한편 탄소의 경우는 확산층에서 상대적으로 회절강도가 낮은 부분(대체로

Table 4.4 Physical properties of nitrides in Fe-N binary system

Phase		Crystal structure	Lattice constant(Å)			Gravity (g/cm ³)		Vol. expansion ratio		N(wt.%)
			a	b	c	D _m	D _x	D _m	D _x	
α	α -Fe	BCC	2.87			7.88				0
γ	γ -Fe	FCC	3.57 3.66			8.15 7.78				0 3.0
α' N-Martensite	α' -(Fe-N)	BCT	2.63~ 2.84		3.05~ 3.10					
α'' Metastable	α'' -Fe ₁₆ N ₂ α'' -Fe ₈ N	BCT	5.71~ 5.71		6.29					
γ'	γ' -Fe ₄ N	FCC	3.79 3.80 3.80			~6.57 ~7.11	7.22 7.20 7.18	~27	15.2 16.2 16.6	5.64 5.88 6.14
ϵ	ϵ -Fe ₂₋₃ N	HCP	2.70 2.72 2.74 2.77		4.38 4.39 4.41 4.42	~6.35 ~6.88	7.21 7.17 7.11 7.07	~33 ~40	17.2 18.9 21.4 25.2	7.00 7.72 9.00 11.00
ζ	ζ -Fe ₂ N	Ortho	$\frac{2.76}{a' = 2}$ a=5.52	4.63	4.44		7.05		25.7	11.05

D_m : Experimental value, D_x : Calculated value from lattice constant

Table 4.5 Physical properties of nitrides and carbides in Fe-N-C ternary system

Phase		Crystal structure	N		Temp. (°C)	C		N+C		C _{max} at.%N	Lattice constant(Å)		
			at.%	wt.%		at.%	wt.%	at.%	wt.%		a	b	c
α	α -Fe	BCC	0.4	0.3	590	0.04	0.01	0.44	0.11		~2.87		
γ	γ -Fe	FCC	6.8 5.0~9.0	1.8 1.3~2.4	565 600	9.86 7.9~10.6	2.3 1.8~2.5	15.66 12.9~19.6	4.1 3.1~4.9		~3.57~3.66		
γ'	Fe ₄ N	FCC	18.9~20.6 18.3~20.1 18.0~19.4	5.4~6.1 5.3~5.9 5.2~5.7	500 550 600	<0.9	<0.2	18.9~21.5 18.3~21.0 18.0~20.3	5.4~6.3 5.3~6.1 5.2~5.9	0.04	3.79		
ϵ	Fe ₂₋₃ N Fe ₂₋₃ (CN)	HCP	9.6~13.6 >17.4 >13.0 >11.0	2.6~3.8 >5.0 >3.6 >3.0	450 500 550 600 580	19.9 <16.6 <15.8 <14.1	5.0 <4.1 <3.8 <3.4	29.5~33.5 39	7.6~8.8 8~11	1.2 1.25	2.71 2.75		4.34 4.41
ζ	Fe ₈ N~ Fe ₈ C ₃ N	Ortho			450			33.5 36.0		3	2.71 2.75	4.83 4.85	4.42 4.38
Cementite	Fe ₃ C	Ortho	≤0.4 ~2.1	≤0.1 ~0.53	650	25	5.67	25 25	6.67 6.67	6.25 12.1	4.52	5.09	6.74
χ	Fe ₂₀ C ₃ Fe ₇ C ₃	Ortho			450 470 500 500			29.9~31.8 29.4~30.7		12.5	9.06	15.69	7.94

페라이트 영역에 해당함)과 대체로 유사한 X선 강도를 나타내었다. 이러한 경향은 표면부근에서 질화물의 화합물층이 형성되면서 Fe 및 C의 양이 상대적으로 저하하였다는 것을 의미하고 있다. 또한 확산층에서 관찰되는 Fe와 C의 회절강도 변화는 Fig. 4.3 등의 표면부근에서 미세조직 사진에서 나타낸 바와 같이, 확산층의 모재에서 미리 존재하고 있던 페라이트와 퍼얼라이트의 혼재에 기인하는 것으로써, Fe와 C의 X선 강도가 서로 상반되게 나타나는 것을 볼 수 있다.

Table 4.6 Identified phases and its intensities on surface of compound layers of the materials treated by nitriding

Materials \ Phase	Identified phase and its intensity* on surface of nitrided layer	
	Nitriding	
	γ' -Fe ₄ N	ϵ -Fe ₂₋₃ N
SM20C	●	○
SM40C	●	●
SM45C	●	◎/●
SM55C	●	●

* Observed: ●; very strong, ◎; strong, ●; weak, ○; very weak

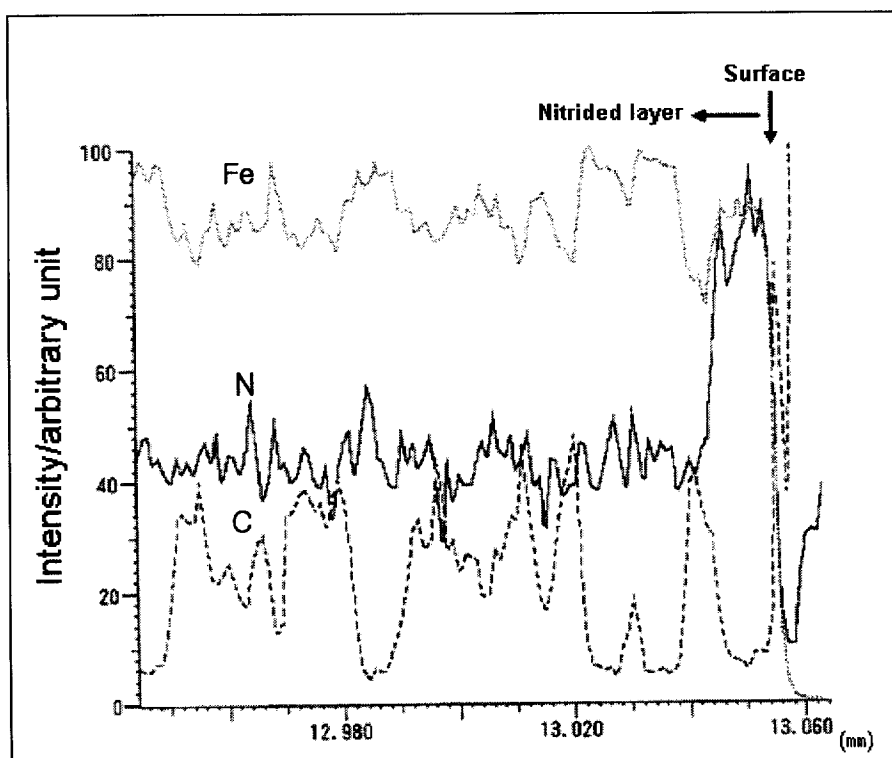


Fig. 4.8 EPMA line profile of N, Fe and C near surface on crosssection of SM40C treated by nitriding

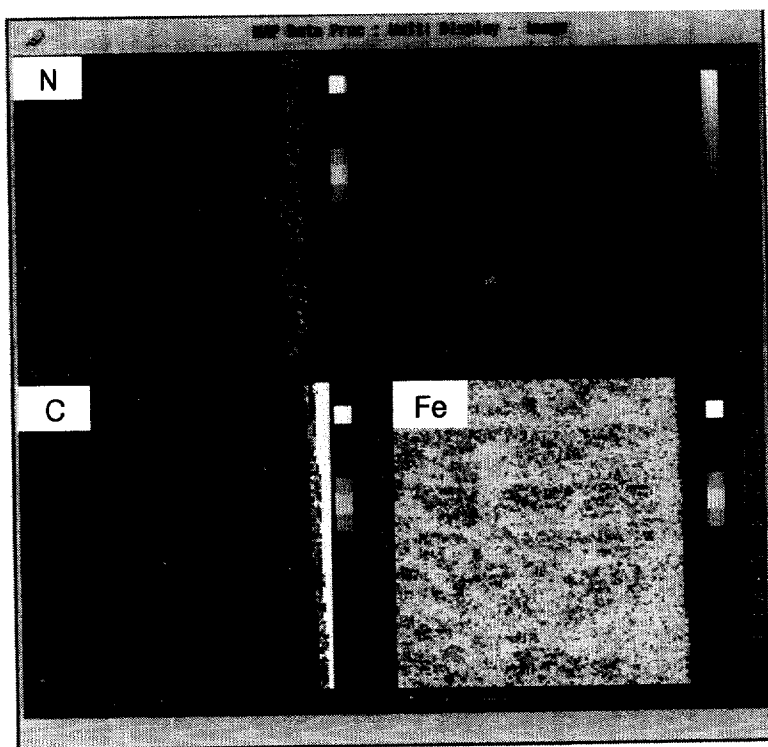


Fig. 4.9 EPMA mapping N, Fe and C near surface on crosssection of SM40C treated by nitriding

Fig. 4.9에 SM40C의 질화처리재에 대한 EPMA 면분석의 결과를 각각 나타내었다. 질화처리재 표면부근의 화합물층에서 질소가 확산층에 비해서 고농도로 균일하게 분포하고 있음을 보여주고 있다. 또 질화처리재의 경우, Fe와 C는 확산층에서 페라이트상에서 나타난 것과 유사한 저농도의 분포정도를 보였다.

4.4 TEM에 의한 질화물 관찰 및 상의 확인

질화층의 미세조직 및 생성상을 더욱 상세하게 검토하기 위하여, 화합물층에서 생성된 질화물의 미세구조에 대하여 TEM을 사용하여 관찰하였다. 시험재료는 SM20C 및 SM40C의 질화처리재를 대상으로 하였다. TEM 관찰 시험편은, 3.2의 실험방법에서 언급한 바와 같이, 표면부에 형성된 화합물층의 경우에는 표면에 형성되어 있는 산화물을 제거하기 위하여 표면으로부터 약 1~2 μ m 정도를 연마한 후에 이면(裏面)부를 연마하여 박막을 제작하였다.

Fig. 4.10의 (a) 및 (b)에 질화처리한 SM20C에서 화합물층의 미세조직 및 그에 대한 회절패턴을 각각 나타내었다. 이 미세조직에 대한 회절패턴에서 알 수 있듯이 γ' -Fe₄N이 확인되었으며, 그 외의 질화물은 확인되지 않았다. 미세조직중에는 불연속상의 형태로 보이는 것이 Fig. 4.11에 나타내는 바와 같이 관찰되었으나, 회절패턴에 의하면, 이것도 역시 γ' -Fe₄N임을 알 수 있었다. 미세조직은 크기가 1 μ m 전후 또는 그 이하의 대단히 미세한 입자(grain)로 되어 있었으며, 일부에서는 다량의 전위(dislocation)가 생성되어 있는 것이 관찰되었다.

Fig. 4.12의 (a) 및 (b)는 질화처리한 SM40C에서 화합물층의 미세조직 및



(a)

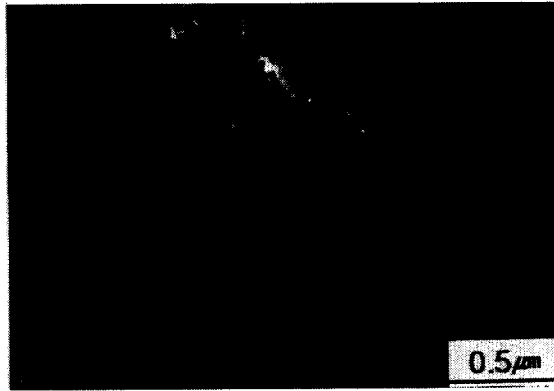


(b)

Fig. 4.10 Plane-view TEM micrograph and diffraction patterns of compound layer in plasma nitrided SM20C



(a)



(b)

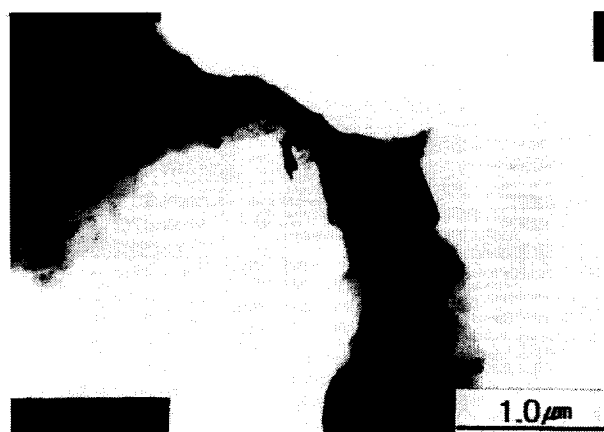
Fig. 4.11 Plane-view TEM micrographs of (a) bright field and (b) dark field image of compound layer in plasma nitrided SM20C

그에 대한 회절패턴을 각각 나타낸 것이다. (a)에서 흰부분은 구멍이고, 검은 부분은 미세조직으로 나타났다. 그리고 (b)의 회절패턴으로부터 미세조직의 상은 γ' -Fe₄N만의 상임이 확인되었다.

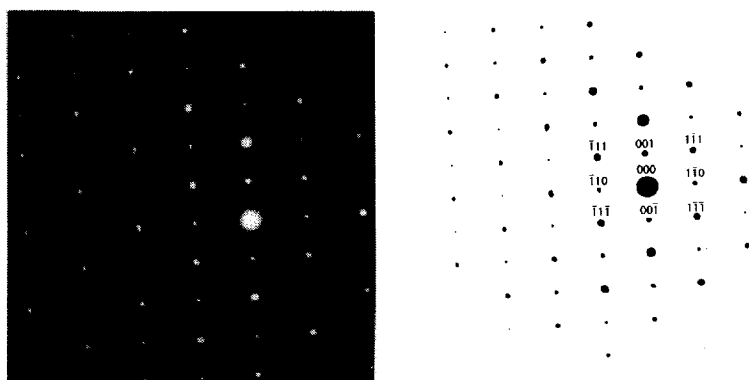
한편 Fig. 4.13의 (a), (b) 및 (C)와 같이 질화처리한 SM40C 화합물층의 일부 영역에 대한 미세조직과 회절패턴에서 γ' -Fe₄N과 α 와의 혼합조직이 나타나기도 하였다. Fig. 4.14의 (a), (b) 및 (c), (d)에서 (a)와 (b)는 각각 더욱 고배율(10만배)로 나타낸 bright field와 Dark field의 미세조직을 보인 것이며, (c)와 (d)는 Fig. 4.13과 마찬가지로 γ' -Fe₄N과 α 가 계면을 이루고 있는 혼합상의 예를 나타낸 것이다.

이러한 격자변형은 전술한 바와 같이, 탄소의 고용에 의해서 발생한 것으로 추정된다. 이렇게 플라즈마질화에 의한 표면생성층의 미세조직에 대한 검토는 지금까지 잘 알려져 있지 않으며, 일부의 연구에서는 화합물층에서의 생성상을 관찰하고 그것을 확인하는 정도의 결과를 보고하였다^{36~38)}. 한편 NH₃와 H₂의 혼합가스로 질화처리하여 제작한 Fe-2.2%N 합금을 서브-제로(sub-zero)처리함으로써 그 조직을 마르텐사이트화한 후, 가열과정에서 발생하는 마르텐사이트로부터의 γ' -Fe₄N의 석출에 관한 연구결과에 의하면³⁹⁾, 약 200℃ 이상의 온도에서 마르텐사이트로부터 γ' -Fe₄N이 석출하기 시작하며, 250℃ 이상에서는 γ' -Fe₄N의 석출이 완료되어 단상을 이루게 된다.

그런데 석출 완료된 γ' -Fe₄N은 마르텐사이트의 미세 쌍정으로부터 석출하였기 때문에 그 형태는 판상을 이루고 있음을 추정할 수 있다. 그러나 이러한 판상부가 더욱 미시적으로 보았을 때 결정방위가 잘 일치하는 γ' -Fe₄N 결정립의 집합체인지, 또는 그 자체가 단결정인지는 불명확한 것으로 보고하였다³⁹⁾. 이처럼 질화층에서 형성한 질화물에 대한 미세조직에 대해서는 지금까지 연



(a)



(b)

Fig. 4.12 Plane-view TEM micrograph and diffraction patterns of compound layer in plasma nitrided SM40C

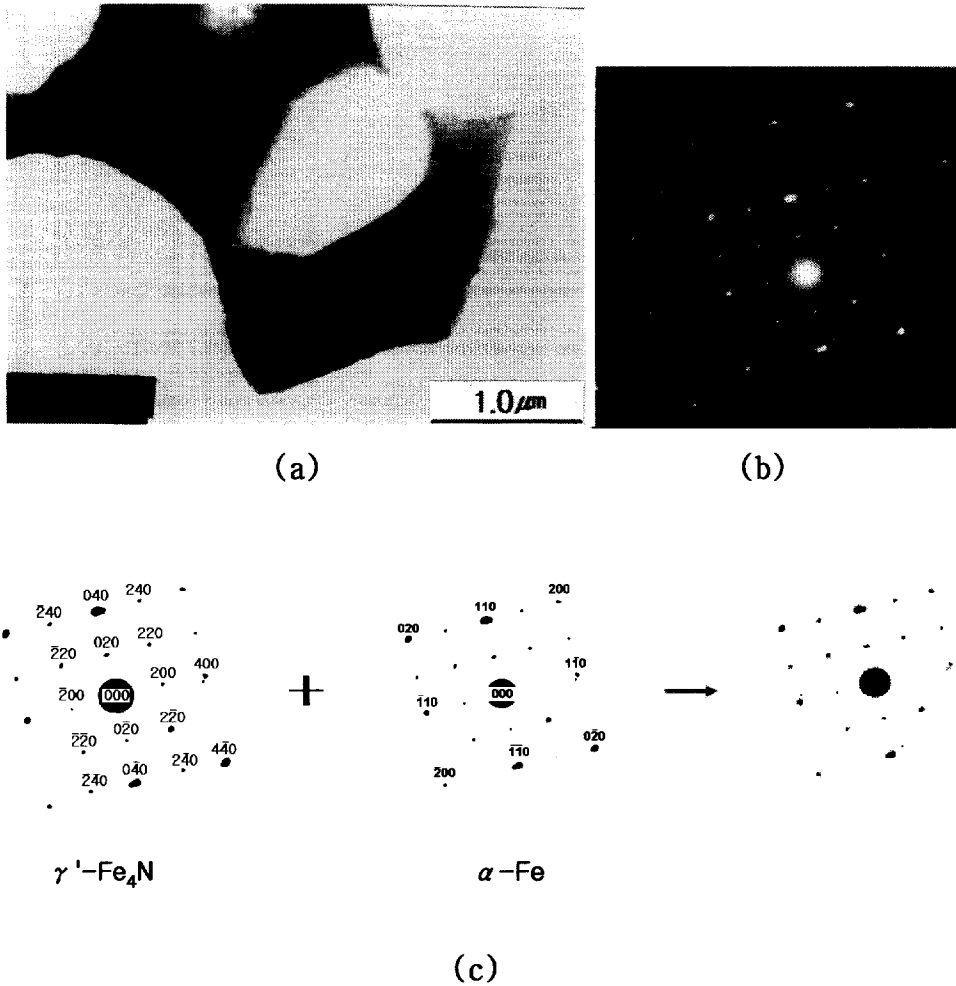
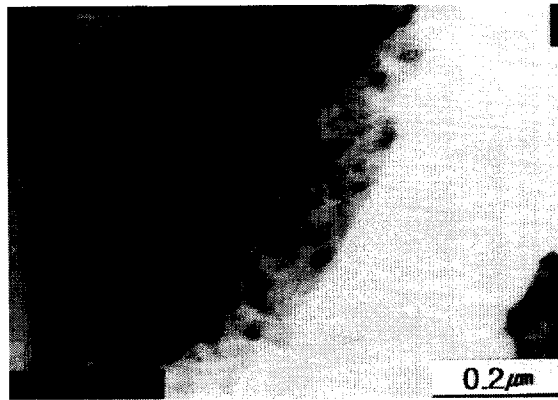
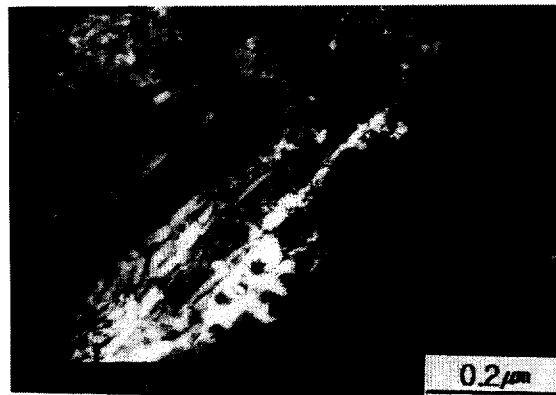


Fig. 4.13 Plane-view TEM micrograph and double diffraction patterns showing γ' and α phases of compound layer in plasma nitrided SM40C



(a)

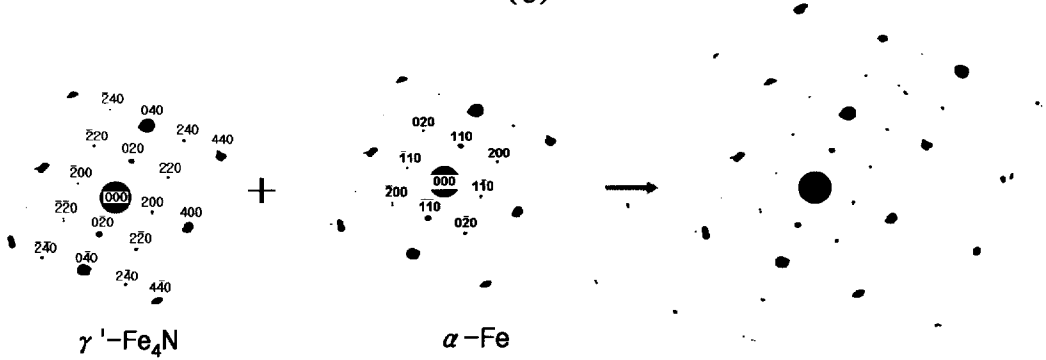


(b)

Fig. 4.14 Plane-view TEM micrographs and double diffraction patterns showing γ' and α phases of compound layer in plasma nitrided SM40C, (a) bright field micrograph, (b) dark field micrograph



(C)



(d)

Fig. Continued

구결과가 거의 없을 뿐만 아니라, 불명확한 점이 대단히 많다.

본 연구에서도 상기한 바와 같이 화합물층에 생성되어 있는 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N은 1 μ m 전후 또는 그 이하의 대단히 미세한 결정립의 형태를 이루고 있는 것으로 관찰되었다. 그리고 동일한 관찰부위에서도 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N 상이 어느 정도의 크기영역을 가지지 못하므로 명확하게 구분되어 나타나는 화합물층 영역은 관찰되지 않았다.

5. 결 론

본 실험에서 사용한 SM강에 대하여 플라즈마질화처리를 하였을 경우, 질화층의 미세조직적인 특성에 대하여 광학현미경, SEM, XRD, EPMA 및 TEM 등을 사용하여 검토하였다. 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

(1) 플라즈마질화처리한 시편의 단면미세조직을 관찰한 결과, 모든 종류의 시료에 대해 표면부근에서 화합물층이 존재하였으며, 모재내부로 형성되고 있는 확산층에서는 석출물로서 γ' -Fe₄N으로 생각되는 조대한 침상의 질화물 형성이 관찰되었다. 그리고 이 질화물은 대부분의 시험편에서는 주로 페라이트의 입내에서 명확히 관찰되었다.

(2) 질화처리에 의한 질화층의 화합물층 두께는 약 7.4~9.6 μ m의 범위로 형성되었으며, 탄소의 함량이 약 0.4%이하인 범위에서는 탄소량이 높을수록 화합물층의 두께가 증가되는 경향을 보였다.

(3) 질화처리재의 표면에 대한 XRD시험결과에 의하면, SM20C와 같이 탄소함량이 비교적 적은 경우에는 γ' -Fe₄N이 주로 형성되었으며, 약간의 차이가 있으나 ϵ -Fe₂₋₃N이 일부 혼재하는 형태를 보였다. 또, 탄소의 함량이 상대적으로 많은 그 이외의 탄소강에서는 ϵ -Fe₂₋₃N 상이 주로 형성되어 나타났다.

또한 탄소의 함량이 증가할수록 γ' -Fe₄N의 X선 강도가 약해지는 경향을 보였다.

(4) EPMA를 사용하여 질화처리재의 표면부근의 질화층에 대한 N, Fe 및 C 성분의 분포를 검토한 결과에 의하면, 표면부근의 화합물층이 형성된 부분에서 질소가 농화되어 있는 것을 알 수 있었으며, 화합물층의 영역에서는 각 성분의 조성이 거의 일정함을 보였다. 그리고 화합물층에 인접한 확산층에서의 질소 농도변화는 나타나지 않았다. 한편, 화합물층중의 Fe와 C 성분의 함량은 확산층중의 함량에 비하여 상대적으로 감소되는 경향을 보였다.

(5) 화합물층의 미세조직 및 생성 질화물에 대하여 TEM을 사용하여 검토한 결과에 의하면, 질화처리한 SM20C 및 40C의 화합물층의 상은 γ' -Fe₄N로 확인되었으며, 그 외의 질화물은 형성되어 있지 않음이 확인되었다. 한편, 화합물층의 미세조직은 입자의 크기가 약 1 μ m 전후의 대단히 미세한 결정립을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) M.K Kim, "Metallurgical Characteristics of Plasma Nitriding in Medium and high Carbon Low Alloy Steels", The Graduate School of Korea Maritime University, A Thesis for Degree, pp. 6~94, (1999)
- 2) A. Fry, "Stickstoff in Eisen, Stahl und Eisen", Kruppsche Monatshefte, 43(1923), p. 76
- 3) 赤澤 ら, 鐵と鋼, 49-10(1963), p. 1494
- 4) H. Bennek, Arch. Eisenhuttenw., 18(1944), p. 61
- 5) H. Knuppel, Stahl und Eisen, 78(1958), p. 1879
- 6) 山中久彦, "イオン窒化法", 日刊工業新聞社, (1984), pp. 5~62
- 7) Hiroshi Yamamoto, "The Effect of Recrystallization on Mechanical Properties of Doped Tungsten Wires", Journal of the Japan Institute of Metals, 37-1(1973), p. 3
- 8) 廣瀬 ら, 金屬材料, 13-4(1973), p. 85
- 9) 喜多清, 苧野兵衛, 中村廣, 岡崎章三, "タフトライド處理した軟鋼の疲勞強度と窒素の舉動", 日本金屬學會誌, 38-9(1974), p. 854
- 10) 喜多 ら, 金屬材料, 15-7(1975), p. 26
- 11) 苧野兵衛, 岡本康治, 松田昭三, 喜多清, "イオン窒化處理した鋼のころがり摩耗特性", 日本金屬學會誌, 41-3(1977), p. 225
- 12) V. A. Phillips, A.U. Seybolt, Trans. Met. Soc. AIME, 242-11(1968), p. 2415
- 13) A. U. Seybolt, Trans. Met. Soc. AIME, 245-4(1969), p. 769
- 14) 曾根 ら, 熱處理, 24-6(1984), p. 316
- 15) 枝村瑞郎, 牧村實, 梶川享志, 今井孝一, 古都敏, 國瀬悟, "鐵鋼のイオン軟窒化 處理條件が窒化層の特性に及ぼす影響", 日本金屬學會誌, 42-10(1978), pp. 936~942
- 16) G. H Jeong, M. H Kim, J. S Park, B. K Park and J. H Lee, "The Effect of Carbon Content on the Formation of Nitride Layer on to the Plasma Nitrided Cr-Mo Steels (in Korean)", J. Kor. Inst. Met. & Mater., 36-9(1998), pp. 1470~1476
- 17) 高瀬孝夫, 中村康彦, 住友誠, 喜多清, 苧野兵衛, "鐵2元合金のイオン窒化生成層について", 日本金屬學會誌, 40-7(1978), p. 663.
- 18) 廣瀬 ら, 熱處理(日本), 14-1(1974), p. 15
- 19) 後藤憲一, "プラズマの世界", 講談社, (1984)
- 20) Brian Chapman, "Glow Discharge Processes", John Wiley & Sons, (1980)
- 21) イオン窒化研究會編, イオン/プラズマ窒化法, 日本電子工業株式會社, (1992), pp. 63~121
- 22) A. von Engel and M. Steenbeck, "Elektrische Gasentladung" J. Springer, Berlin, II (1932), p. 68

- 23) M. Liu, D.M. Gruen, "Ion nitriding of Titanium and Zirconium by a DC-Glow Discharge Methode", High Temp. Sci., 10-1(1978), p. 53~65
- 24) B. Comcohub, "高融點被覆", 日ソ通信社(1973), p. 151~180
- 25) 表面技術協會編, "PVD・CVD皮膜の基礎と應用", 書店, (1994), pp. 1~210
- 26) B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals, 1(1974), pp. 27~59
- 27) 山中久彦, 金屬材料, 14-12(1974), p. 71
- 28) K. Brotzman, F. Eberhard, "Stahl und Eisen", 78(1958), p. 26
- 29) T. M. Noren, L. Kindon, "Stahl und Eisen", 78(1958), p. 1881
- 30) B. Edenhofer, Heat Treatment of Metals, 2(1974), p. 62
- 31) Ortrud Kubaschewski, 'IRON-Binary Phase Diagrams', (1982), pp. 68~69
- 32) V. Raghunan, "Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys", Part I, ASM Int.(1987), pp. 158~159
- 33) 日本金屬學會編, 新版材料編 鐵鋼 III, p. 326
- 34) G. R. Booker, J. Norbury and A. L. Sutton, J. Iron Steel Inst., 187(1957), p. 205
- 35) 大黒 貴, 金子 最, "PHACOMP", 日本金屬學會誌, 33(1969), p. 673
- 36) J. D'Haen, C. Quaeyhaegens, G. Knuyt, M. D'Olieslaeger and L.M. Stals, "Structure Analysis of Plasma-nitrided Pure Iron", Surface and Coatings Technology, 74-75(1995), pp. 405~411
- 37) K. Ozbaysal and O. T. Inal, "Structure and Properties of Ion Nitrided Stainless Steels", Journal of Materials Science, 21(1986), pp. 4318~4326
- 38) 山田修司, 濱田 紇, 今井順二, 中田一博, 松田福久, 川村良雄, 佐分利敏雄, "イオン窒化によるFeCrNiAl合金の表面硬化", 日本金屬學會誌, 58-5(1994), pp. 532~537
- 39) 今井勇之進, 泉山昌夫, 土屋正行 日本金屬學會誌, 29(1965), p. 1047

감사의 글

지난 연구실 생활을 한편의 논문으로 대신하기엔 많은 아쉬움이 남지만 본 논문이 완성되기까지 도움을 주신 많은 분들에게 감사의 마음을 전합니다.

본 논문을 지도해 주시고 학문의 길과 방향에 대해 항상 아낌없이 깨우침을 주시며 때론 아버지처럼 따뜻하게 보살펴 주신 김무길 교수님께 진심으로 감사의 마음을 전합니다. 그리고 부족한 제 논문을 지도해 주시고 대학에서의 학문적 성취를 위해 아낌없는 지도와 관심을 보여주신 정병호 교수님, 강창룡 교수님께도 큰 감사를 드립니다. 또한, 수업을 통해 많은 가르침을 주시고 깊은 관심으로 지켜 봐 주신 김창규 교수님, 오이식 교수님, 김한군 교수님, 이종문 교수님, 김현주 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

연구실의 많은 선배 후배님들에게도 고마움과 사랑을 전합니다. 특히, 부족한 저를 믿고 친형처럼 따라주었던 후배 박지호, 박기덕, 신철훈, 이현중, 이용석에게 고마운 마음을 전합니다. 그리고 2년의 대학원 생활 중 반 이상을 함께 조교생활을 하며 때론 술친구로서 많은 힘이 되어 준 신기근 선배에게도 감사의 마음을 전합니다. 또한, 같이 대학원 생활을 한 황성훈 선배, 박정욱, 이승대, 김재환, 배유명, 이도훈, 엄정호에게도 감사의 마음을 전합니다.

그리고 지금 이순간까지 항상 말없이 못난 저를 지켜봐 주시고 믿어주신 어머님과 지금은 하늘나라에 계신 아버님께 가슴깊은 감사와 사랑을 전하고 싶습니다. 또한, 보잘것없는 저를 사위로 맞아주신 장모님과 결혼식을 채 보시기전에 하늘나라로 가신 장인어른께 진심으로 감사드리며, 많이 부족한 저를 믿고 따라 준 아내 우진이와 매일 아침마다 울음으로 저의 잠을 깨우는 아들 수민이가 있기에 흔들림 없이 이 길을 걸었고 또한 걸어갈 수 있을 것이라 생각합니다.

한 집에 장남으로 하지 못 한 일들을 대신하여 챙겨주고 힘이 되어준 누나와 매형에게도 진심어린 감사의 말을 전합니다.

마지막으로 힘겨운 투병생활 중에서도 언제나 웃는 얼굴로 저를 맞이해 주셨던 아버지께 다시한번 감사와 존경에 마음을 전합니다.