

<論 文>

이온질화에 있어 확산층 및 합성층의 생성속도 및 질소의 활성화 에너지

성 환 태* · 유 봉 환** · 조 규 식***

(1984년 6월 12일 접수)

The Formation Rate and Activation Energy of Diffusion Layer and Compound Layer in Ion-Nitriding

Hwan Tae Sung, Bong Hwan Ryu and Kyu Sik Cho

Abstract

This paper deals with nitrogen diffusion velocity and activation energy in diffusion layer and compound layer in ion-nitriding, and presents observations on the effect of deformation according to nitriding methods.

During the experiment the activation energy and diffusion velocity of nitrogen have been examined in S45C steel samples. It is found that the results of an investigation correspond with the theoretical data and the ion-nitriding method offers less deformation than conventional salt-bath method of nitriding.

1. 서 론

이온질화법은 1~10 Torr의 질소 및 수소 혼합가스 분위기 중에서 글로우 방전을 이용한 표면경화법의 일종으로 많은 관심을 갖고 있고 최근에는 희박 분위기 가스로서 소량의 C₂H₆ 등의 침탄성 가스를 질소와 수소 혼합가스에 첨가하는 이온연질화법이 연구되고 있다.

이온연질화법이란 강의 변태점이 하에서 행하는 침탄 현상을 수반하는 이온질화법을 말하며 이온 침탄질화법이라고도 한다. 이온질화법은 피처리 부품의 협소부 또는 직경이 아주 작은 원통이나 스프로킷등과 같이

복잡한 형상을 갖는 경우에 있어서도 장치의 개량이나 처리조건의 적절한 설정에 따라 질화의 열룩이나 아아크 방전에 의한 부품손상이 없이 내마멸성을 증대시킬 수 있는 우수한 표면처리를 할 수 있다^(1,2).

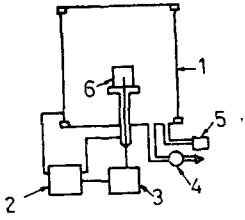
이온 질화가 실용화되고 많은 연구 논문이 발표되고 있으나 확산층 및 합성층의 생성속도 및 질소의 활성화 에너지에 대하여 계산한 결과는 거의 보고되지 않은 것으로 알고 있다.

본 논문에서는 S15C 및 S45C의 이온 질화에 있어서 확산층 및 합성층의 생성속도를 계산하였고 이를 기초로 질소의 활성화 에너지를 구하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 시편은 S15C 및 S45C 로서 직경 10

* 정회원, 경희대학교 공과대학
** 정회원, 숭실대학교 공과대학
*** 정회원, 공군사관학교



- 1. Vacuum chamber,
- 2. Electric unit
- 3. Regulating device,
- 4. Vacuum pump
- 5. Gas distribution,
- 6. Workpiece

Fig. 1 The ion-nitriding equipment

Table 1 Chemical composition of specimens

Specimen	Composition (%)				
	C	Si	Mn	P	S
S15C	0.13~0.18	0.15~0.35	0.30~0.60	below 0.030	below 0.035
S45C	0.42~0.48	0.15~0.35	0.60~0.90	below 0.030	below 0.035

mm, 길이 10mm 로 제작하고 변형실험의 시편은 가로 39.22mm, 세로 29.61mm, 높이 14.49mm 로 제작하여 연마지 1200 번으로 다듬질하여 연마기로 폴리싱 한 후 알코올로 세척하여 온도와 시간에 변화를 주면서 실험하였다. Fig. 1 에서는 사용한 시험장치의 개략도를 표시 하였으며 실험에 사용한 두 재료의 화학조성은 Table 1 과 같다.

3. 확산층의 생성속도 및 활성화 에너지

Fig. 2 에서는 가스조성을 $N_2 : H_2 = 80 : 20$ 으로 하고 3 Torr 압력에서 450~600°C 로 질화온도를 변화시켰을 때의 확산층 깊이 X_I 의 자승값과 질화시간의 t 관계를 도시하였고 Fig. 3 에는 처리된 시편의 금속 현미경 사진을 보였다.

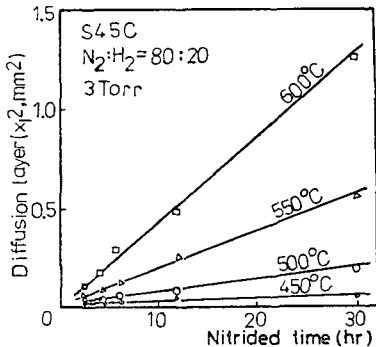


Fig. 2 Relation between diffusion layer and nitrated time



Fig. 3 The photo of compound and diffusion layers

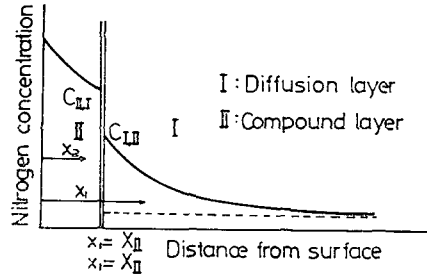


Fig. 4 Nitrogen concentration model

Fig. 2 에서는 어느 질화온도에서나 X_I^2 과 t 사이에 거의 직선관계가 성립하는 것을 알 수 있고 따라서 합성층 II 를 형성하면서 질소가 확산할 때 질소의 농도 분포를 Fig. 4 와 같이 모형화하고 확산층 I 에 대하여 확산방정식을 구하면 확산층 깊이 X_I 및 질화시간 t 에 있어서의 질소농도 C 는 다음과 같은 식으로 표시할 수 있다⁽³⁾.

$$C = C_{I, II} [1 - \text{erf}(K_I)] \quad (1)$$

$$\text{erf}(K_I) = (2/\pi^{1/2}) \int_0^{K_I} e^{-\eta^2} d\eta \quad (2)$$

$$K_I = X_I / 2(D_I t)^{1/2} \quad (3)$$

여기에서

D_I : 확산층 내에서의 질소의 확산계수

$C_{I, II}$: 확산층 (I) 의 합성층 (II) 과의 계면질소 농도이며 각 질화온도에 있어서의 α -Fe 의 포화질소농도로서 Fe-N 계 상태도에서 구할 수 있다.

시편의 질소초기 농도는 0 으로 하였으며 x 좌표의 원점은 시간 t 와 함께 이동하지만 그 이동거리 는 확산층 깊이에 비하여 충분히 무시할 수 있다. 실험에서 구한 확산층 깊이와 수식을 비교하기 위하여 300°C 시편에 의하여 과포화로 고용한 α -Fe 에서 γ' -Fe₄N 침상조직이 석출 가능한 한계 질소농도를 Fe-N 계 상태도에

서 구하면 0.015wt%가 얻어진다.

따라서 질소농도 $C=0.015\text{wt}\%$ 의 확산층 깊이가 X_I 이 되기 때문에 각 질화온도에서의 $C_{I, II}$ 에 대하여 식 (1)과 식 (2)에서 K_I 이 구하여진다. 그값을 K_{Ic} 라고 하면 식 (3)에서 다음과 같은 식으로 쓸 수 있다.

$$X_I^2 = (4K_{Ic}^2 D_I)t \quad (4)$$

식 (4)에서부터 Fig. 2의 각 직선의 기울기가 $4K_{Ic}^2 D_I$ 과 같다고 할 수 있으므로 각 질화온도에서 확산층 내 질소의 확산계수 D_I 을 구할 수 있다. Fig. 5는 D_I 의 상용대수 D_I 과 절대온도로 표시한 질화온도 T 의 역수 $1/T$ 의 관계를 나타낸 것이다.

Arrhenius 식

$$D_I = A_I \exp(-Q_I/RT) \quad (5)$$

여기서 A_I : 정수

$$R: 8.31\text{J/mol}\cdot\text{K} (1.99\text{cal/mol}\cdot\text{K})$$

으로 계산하면 확산층 중의 활성화 에너지 Q_I 은 $7.83 \times 10^4\text{J/mol}$ ($1.87 \times 10^4\text{cal/mol}$)이었다. 이 값은 $\alpha\text{-Fe}$ 중의 질소의 확산 활성화 에너지($7.53 \sim 7.79$) $\times 10^4\text{J/mol}$ 과 비교적 잘 일치하고 있다.

S15C 시편에 대하여 같은 실험을 한 결과 Q_I 이 7.53

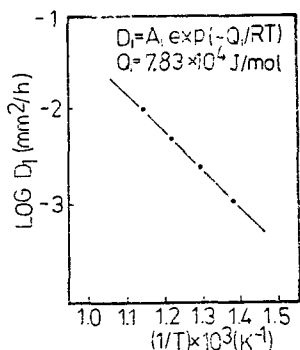


Fig. 5 Relation between temperature and diffusion coefficient in diffusion layer (S45C)

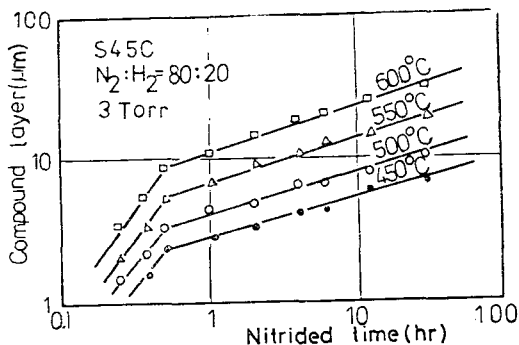


Fig. 6 Relation between compound layer and nitrated time

$\times 10^4\text{J/mol}$ 이 구하여졌고 이온질화에 의하여 생성되는 확산층의 생성속도는 일반적으로 $\alpha\text{-Fe}$ 중의 질소의 확산과 같은 경향을 갖고 S45C의 경우도 비슷한 결과가 얻어졌다. 확산층 중의 질소확산대수 D_I 에 있어서 S45C가 S15C보다 비교적 낮은 값을 나타내는데 이것은 탄소량이 많아지면 시편 기지내의 퍼얼라이트(pearlite)가 질소의 확산을 방해하기 때문인 것으로 판단된다⁽⁴⁾.

4. 합성층의 생성속도 및 활성화 에너지

Fig. 6에 가스압력 3 Torr에서 가스조성 $N_2:H_2=80:20$ 으로 하고 질화온도와 시간을 변화시켰을 때 합성층 두께 X_{II} 와 질화시간 t 의 관계를 대수그래프로 표시한 것이다. 합성층은 3%의 nital로 부식시켰을 경우 $7 \sim 8\mu\text{m}$ 의 백색층이 확인되었다. Fig. 6에서 각 질화온도와 함께 대수그래프 상에서는 대체로 0.5시간의 질화시간을 경계로 그 전후에서 각각 직선 관계가 성립되어 있고 0~0.5시간에서는 그 경향이 t 에 비례하고 그 이후에서는 $1/2t$ 에 비례하는 확산에 의한 것임을 알 수 있다.

합성층 내의 질소확산계수를 D_{II} 로 하였을 때 합성층 두께 X_{II} 는 다음과 같이 쓸 수 있다⁽⁵⁾.

$$X_{II} = 2K_{II} (D_{II}t)^{1/2} \quad (6)$$

Fig. 4에 표시한 바와 같이 시편표면에서 부터 거리를 각각 x_1, x_2 라고 하면 다음과 같은 방정식이 성립된다⁽⁶⁾.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_{II} \frac{\partial^2 C}{\partial x_2^2} \quad (0 \leq x_2 \leq X_{II}) \quad (7)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_I \frac{\partial^2 C}{\partial x_1^2} \quad (x_1 \geq X_{II}) \quad (8)$$

시편의 질소 초기 농도를 0으로 하고 $t > 0$ 에서 시편의 표면 질소 농도, 확산층의 합성층과의 경계면 질소 농도 및 합성층의 확산층과의 경계면 질소농도를 각각 $C_s, C_{I, II}, C_{II, I}$ 으로 하면 다음과 같은 초기 경계 조건

$$C_{II} = C_I = 0 \quad (t=0)$$

$$C_I(\infty) = 0 \quad (t > 0)$$

$$C_I(X_{II}) = C_{I, II} \quad (t > 0)$$

$$XC_{II}(II) = C_{II, I} \quad (t > 0)$$

$$C_{II}(0) = C_s \quad (t > 0) \text{이 주어지고}$$

$C_I(x_1)$ 과 $C_{II}(x_2)$ 의 일반해는 다음과 같이 된다.

$$C_I(x_1) = A_1 + B_1 \operatorname{erf} \frac{x_1}{2(D_I t)^{1/2}} \quad (x_1 \geq X_{II}) \quad (9)$$

$$C_{II}(x_2) = A_2 + B_2 \operatorname{erf} \frac{x_2}{2(D_{II} t)^{1/2}} \quad (0 \leq x_2 \leq X_{II}) \quad (10)$$

$K_{II} = \frac{X_{II}}{2(D_{II}t)^{1/2}}$ 이고 ϕ 는 합성층내의 질소확산 계수 D_{II} 와 확산층내의 질소 확산계수 D_I 의 비로서 $\phi = D_{II}/D_I$ 이라고 놓으면

$$A_1 = C_{I, II} / [1 - \text{erf}(K_{II}\phi^{1/2})], \quad B_1 = -A_1 \text{ 이므로}$$

$$C_I(x_1) = \frac{C_{I, II}}{[1 - \text{erf}(K_{II}\phi^{1/2})]} \left(1 - \text{erf} \frac{x_1}{2(D_I t)^{1/2}}\right) \quad (11)$$

또한 $A_2 = C_s, \quad B_2 = -(C_s - C_{II, I}) / \text{erf}(K_{II})$ 이므로

$$C_{II}(x_2) = C_s - \frac{C_s - C_{II, I}}{\text{erf}(K_{II})} \text{erf} \frac{x_2}{(D_{II}t)^{1/2}} \quad (12)$$

Fig. 7에서 볼 수 있는 바와같이 속도 $\frac{dX_{II}}{dt}$ 로 움직이는 경계층에서의 물질보존의 법칙에 따라

$$(C_{II, I} - C_{I, II}) \frac{dX_{II}}{dt} = -D_{II} \left(\frac{\partial C_{II}}{\partial x_2}\right)_{x_{II}^-} + D_I \left(\frac{\partial C_I}{\partial x_1}\right)_{x_{II}^+} \quad (13)$$

식 (11)과 (12)를 임의의 시간 t 에서 편미분 하면

$$\left.\frac{\partial C_I}{\partial x_1}\right|_{x_{II}^+} = \frac{-C_{I, II}}{1 - \text{erf}(K_{II}\phi)^{1/2}} \frac{K_{II}}{X_{II}} \phi^{1/2} \frac{2}{\pi^{1/2}} \exp(-K_{II}^2\phi) \quad (14)$$

$$\left.\frac{\partial C_{II}}{\partial x_2}\right|_{x_{II}^-} = \frac{-(C_s - C_{II, I})}{\text{erf}(K_{II})} \frac{K_2}{X_{II}} \frac{2}{\pi^{1/2}} \exp(-K_{II}^2) \quad (15)$$

또한 $\frac{dX_{II}}{dt} = \frac{2K_{II}^2 D_{II}}{X_{II}}$ 이므로 식 (14)와 (15)를 식 (13)에 대입하면

$$C_{II, I} - C_{I, II} = (C_s - C_{II, I}) \exp(-K_{II}^2) / \pi^{1/2} K_{II} \text{erf}(K_{II}) - C_{I, II} \exp(-K_{II}^2\phi) / (\pi\phi)^{1/2} K_{II} [1 - \text{erf}(K_{II}\phi^{1/2})] \quad (16)$$

이 된다.

식 (16)에서 ϕ 를 구하면 Fig. 5에서 D_I 을 알 수 있고 따라서 D_{II} 를 구할 수 있다. ϕ 를 구하는데 있어서 $C_s, C_{II, I}$ 및 $C_{I, II}$ 를 정해야 한다.

S15C 시편의 실험에 의하면 C_s 는 $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ 에 상당하는 11.35wt%이며 자 질화온도에서 합성층은 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 및 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 으로 이루어져 있다.

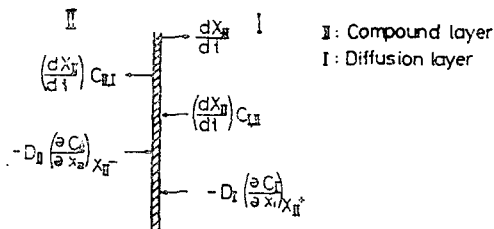


Fig. 7 The model of the conservation of material moving with a velocity dX_{II}/dt at the moving boundary

S45C의 시편표면에서도 S15C의 경우와 같이 $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ 이 생성되지만 이때의 $\xi\text{-Fe}_2\text{N}$ 은 즉시 N을 시편내부에 확산 시키면서 저 농도의 질화철인 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 혹은 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 이 된다고 분석된다⁽⁷⁾.

따라서 합성층의 확산층과의 경계면 질소농도 $C_{II, I}$ 은 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 의 최대고용 질소농도로 하였다. 확산층의 합성층과의 경계면 질소농도 $C_{I, II}$ 는 전술한 D_I 을 구할 때 사용한 값을 그대로 적용하였다. 이상과 같이 하여 경계면의 질소농도가 결정되면 실험결과 및 수식으로 부터 ϕ 를 구할 수 있다. 식 (6) 및 ϕ 의 정의 $\phi = D_{II}/D_I$ 에서 다음과 같은 식이 구하여 진다.

$$X_{II}^2 = (K_{II}^2 \phi D_I) t \quad (17)$$

한편 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 $t > 0.5$ 시간에서는 X_{II}^2 과 t 사이에는 거의 직선관계가 성립한다. 따라서 직선의 기울기가 식 (17)의 $4K_{II}^2 \phi D_I$ 과 같다고 보면 $K_{II} \phi^{1/2}$ 가 산출된다. 이 값을 식 (17)에 대입하여 K_{II} 를 구하고 위에서 계산한 $K_{II} \phi^{1/2}$ 로부터 ϕ 가 얻어진다. 질화온도에 따른 ϕ 의 값을 Table 2에 나타 내었다.

합성층내의 질소의 확산계수 D_{II} 는 확산층내의 D_I 에 비하여 매우 낮은 값을 나타내는 것을 알 수 있다. Fig. 8은 합성층 내의 질소의 확산계수 D_{II} 를 상용대수로 질화온도 t 의 절대온도 T 의 역수로 표시한 것이며 Arrhenius 식

$$D_{II} = A_{II} \exp(-Q_{II}/RT)$$

에서 S45C의 합성층 내의 질소의 확산활성화 에너지 Q_{II} 는 $9.63 \times 10^4 \text{J/mol}$ 임을 알 수 있다.

Table 2 ϕ according to nitriding temperature(S45C)

Temperature (°C)	450	500	550	600
$\phi (\times 10^{-3})$	1.15	1.47	1.85	2.39

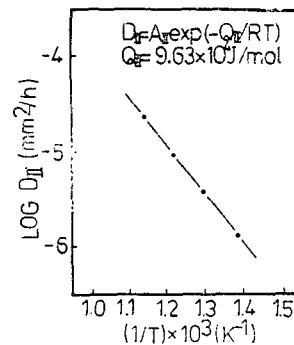


Fig. 8 Relation between temperature and diffusion in compound layer (S45C)

5. 질화처리 방법에 따른 변형량

이온질화 처리 및 염욕 질화 처리의 경우에 있어서 변형량을 측정하기 위하여 재료 S45C를 사용하여 가로 39.22mm, 세로 29.61mm, 높이 14.49mm의 크기로 시편을 만들었다. 질화처리 방법에 따른 변형량을 검토하기 위하여 이온질화 시편은 질소와 수소의 혼합율을 80 : 20으로 하여 3 Torr에서 3시간 처리한 결과와 염욕질화를 12시간 처리한 시편의 가로치수의 변화량을 Fig. 9에 표시하였다.

Fig. 9에서 알 수 있는 바와 같이 이온질화 처리 때의 변형량이 염욕 질화처리 때의 변형량보다 적게 나타남을 알 수 있으며 이는 질소이온이 sputtering에 의하여 octahedral site로 쉽게 침투할 수 있기 때문인 것으로 분석된다.

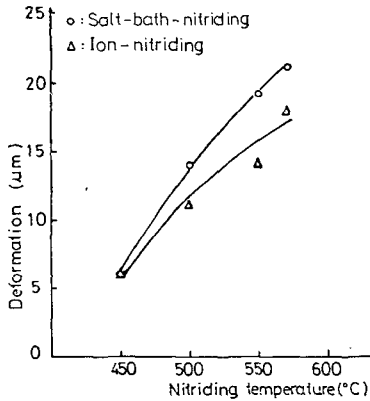


Fig. 9 Deformation according to nitriding methods

6. 결 론

본 연구에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 확산층의 생성속도가 $t^{1/2}$ 에 비례하는 것을 기초로 하여 확산 방정식을 계산하므로써 확산층내의 질소

의 확산계수 및 질소의 확산활성화 에너지를 구하였다.

- (2) 합성층의 생성속도는 질화초기 ($t < 0.5$ 시간)에는 t 에 비례하고 표면반응이 지배적이다. 그러나 그 이후는 $t^{1/2}$ 에 비례하며 확산에 의존하는 것으로 밝혀졌다.
- (3) 확산방정식에 경계조건을 주므로써 합성층내의 질소 확산계수 및 질소의 활성화 에너지를 구하였다.
- (4) 변형온도가 증가할수록 변형량이 증가되며 질화층의 깊이를 같게 했을 경우 이온질화처리가 염욕질화 처리때 보다 변형량이 적었다.

참 고 문 헌

- (1) B.H. Ryu, H.T. Sung and K.S. Cho, The Sliding Wear Characteristics of Ion-Nitrided Steel, Trans. of KSME, Vol. 8, pp.217~223, 1984
- (2) K.S. Cho and C.O. Lee, The Wear Characteristics of Ion-Nitrided Steel, Wear, 64, pp.303~310, 1980
- (3) C. Wanger, Diffusion of Lead Dissolved in Solid Silver Chloride, the Jour. of Chemical Phy., Vol. 18, pp.1227~1230, 1950
- (4) K.S. Cho and C.O. Lee, The Effects of Carbon on Ion-Nitriding, Trans. of the ASME, Vol. 102 pp.229~233, 1980
- (5) K. Keller, Harterei-Techn. Mitt., 26, p.120, 1971
- (6) C. Wagner, On the Solution of Diffusion Problems Involving Concentration-Dependent Diffusion Coefficients, the Jour. of Metals, Trans. of AIME, Vol. 4, pp.91~96, 1952
- (7) M. Hanson, Constitution of Binary Alloys, McGraw-Hill, p.673, London, 1975