

## 오스테나이트 침질탄화 처리한 고탄소 크롬 베어링강의 표면층 분석

金 倉 奭 · 陳 載 寬 · 金 東 健

전북대학교 공과대학 금속공학과

Analysis of Surface Compound for Austenitic Nitrocarburized  
High Carbon Chromium Bearing Steel

C. S. Kim, J. K. JIn and D. K. Kim

Department of Metallurgical Engineering,  
Chonbuk National University, Chonju 560-756

### ABSTRACT

To investigate the characteristics of nitrocarburizing for high carbon chromium bearing steel, it was undertaken 4 hours holding at 850°C in the atmosphere containing 60% endothermic gas and 40% ammonia.

The microstructure of nitrocarburized surface consists of  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N, Fe<sub>3</sub>C and Fe<sub>3</sub>(C,N), and the  $\epsilon$ -nitride was rich in the surface-internal part.

The nitrocarburized surface contains a larger volume fraction of primary carbonitrides and has more retained austenite and is slightly harder than the interior.

### 1. 서 론

침질탄화처리는 특히 두께가 얇은 부품의 항복강도와 피로강도를 증가시키는 질소 확산층과 내마모성 및 내부식성을 부여하도록 탄소량이 적고 질소함량이 많은(nitrogen-rich) 화합물층을 형성시켜 주는 기법으로 외관상의 아름다움은 물론 비용의 절감, 부품중

량의 감소 효과를 가져오며 설비와 처리물질의 개발로 환경오염도 크게 줄일 수 있어 휠 베어링으로부터 완충기에 이르기 까지 그 적용이 확대되는 추세이다.

침질탄화 처리시 표면에  $\eta$ 상,  $\epsilon$ 상,  $\gamma$ 상의 질화물과 Fe<sub>3</sub>C와 Fe-(C,N) 등이 단일층 또는 두 가지 이상의 혼합된 화합물층이 형성된다. 이때 각 상의 생성과 관련된 열팽창계수의 차이에 의하여 이러한 화합물층

에서 높은 내부응력이 발생하게 된다. 서로 다른 결정구조를 갖는 계면은 매우 약하게 되므로 응력에 의하여 파괴되지 않도록 하기가 매우 힘들다. 따라서 베어링에서 회전접촉 응력이 지속적으로 가해질 때 화합물층간에 내부응력이 집중되어 피로크랙을 유발시킬 수 있다.<sup>1-3)</sup> 또한 각각의 화합물들의 기계적 성질이 서로 다르기 때문에 처리 부품에 요구되는 기계적 성질에 적합한 화합물층의 성분과 함량을 정량화할 필요가 있다.

침질탄화 처리는 비교적 고온(A<sub>3</sub> 온도 이상)에서 재료의 표면에 질소와 탄소를 동시에 확산시켜 표면 부위를 N-rich 마르텐사이트로 경화시키는 일종의 열화학적 표면처리로서 염욕질화, 가스연질화, 침탄처리등의 표면층보다는 더욱더 복잡한 혼합물 상태로 되어 있다. 따라서 철강재료를 표면처리할 때 표면층의 미세구조, 기계적인 성질 및 화합물층의 성장거동을 알아야 함은 매우 중요한 과제이다.

Fe-N 공석온도(590℃) 이하에서 처리하는 페라이트 침질탄화법(ferritic nitro-carburizing)에 대한 연구와 표면층 개발은 많이 이루어졌지만 오스테나이트 침질탄화(austenitic nitrocarburizing)처리시 표면층의 미세구조해석은 거의 연구가 이루어져 있지 않았다.<sup>4-5)</sup>

따라서 본 연구는 회전접촉 피로거동을 규명하는데 기초자료가 될 수 있도록 870℃에서 침질탄화 처리한 표면층의 미세구조와 특성들을 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제작 및 침질탄화처리

본 연구의 대상 소재는 고탄소 크롬 베어링강으로서 대표적인 STB-2와 100CrMn6이며 화학조성은

**Table 1.** Chemical composition of specimen used

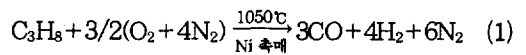
Steel Grade	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	Ti	O
STB-2	1.02	0.25	0.31	0.02	0.015	1.53	0.20	0.026	0.0010	7ppm
100CrMn6	1.03	0.62	1.12	0.02	0.018	1.49	0.25	0.021	0.0010	8ppm

(wt.%)

표 1과 같으며 조직관찰, 및 XPS 분석용 시편을 제작하였다.

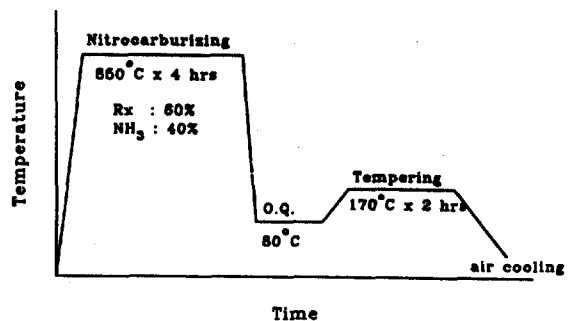
침질탄화처리는 전열식 침질탄화로를 이용하였다. 침질탄화처리에 사용된 분위기 가스는 흡열형 변성로에서 1050℃로 가열된 heating chamber내의 Ni촉매를 통과시킴으로서 식(1)과 같은 반응을 통해 일산화탄소, 수소 및 질소의 혼합가스인 흡열형 변성가스(endo-gas 또는 RX gas)에 암모니아(NH<sub>3</sub>)를 혼합시켰다.

흡열형 변성가스의 변성반응은 다음과 같다.



로내 분위기는 40% 암모니아가스와 60% 흡열형 변성가스의 혼합가스를 10m<sup>3</sup>/hr의 유속으로 노내로 유입시켰다. 로내 분위기 조절은 이슬점(dew point)이 -10℃되도록 하였으며 질소 포텐셜은 표준 암모니아 피펫(standard ammonia pipette)을 사용하여 측정된 미분해 암모니아량이 22%가 되도록 하였다.

열처리 조건은 그림 1에 나타난 바와 같이 850℃에서 4시간 유지시킨 후 80℃ 오일에 켄칭하여 170℃에서 2시간 템퍼링 처리하였다.



**Fig. 1** Heat treatment cycle

## 2.2 침질탄화 표면층분석

### (1) 조직 관찰

침질탄화처리된 시편을 2% 나이탈과 4% 피크린산으로 부식시킨 다음 마르텐사이트 기지조직과 질탄화물의 표면층 분포상태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였다.

### (2) 표면층 경도시험

경도시험은 현미경 조직을 관찰한 다음 빅커스 미소경도기(vickers microhardness)를 사용하여 표면으로부터 50 $\mu\text{m}$ 까지는 20g의 하중으로 측정하였고 그 이상 600 $\mu\text{m}$ 까지는 200g의 하중으로 하중시간을 20초로 측정하여 표면층의 경도변화를 확인하였다.

### (3) 화합물층의 표면분석

화합물층은 상에 따라 기계적, 물리적, 화학적 성질

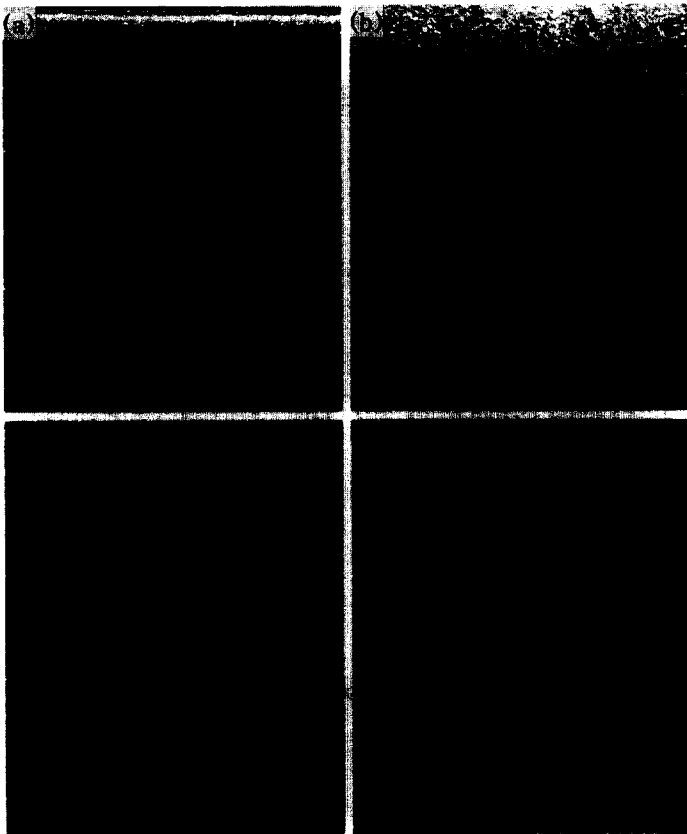
이 크게 다르므로 회전접촉 피로특성에 미치는 침질탄화 표면층을 XPS분석장비로 C, N, O 및 화합물 상태를 표면으로부터 깊이에 따라 분석하였다.

## 3 실험 결과 및 고찰

### 3.1 침질탄화층의 미세조직 및 경도분포

사진 1은 STB-2와 실리콘과 망간이 첨가된 100CrMn6를 850 $^{\circ}\text{C}$ 에서 4시간 동안 침질탄화처리한 후 80 $^{\circ}\text{C}$  오일에 퀴칭하여 170 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간 템퍼링 처리한 시편을 2% 나이탈과 4% 피크린산으로 부식시킨 다음 주사전자현미경으로 표면으로부터 깊이 별로 비교 분석하였다.

표면 최외층의 화합물층과 확산층은 구별할 수 없으



**Photo 1.** SEM micrographs showing carbonitride with depth below surface after nitrocarburizing  
(a) STB-2 (b) 100CrMn6

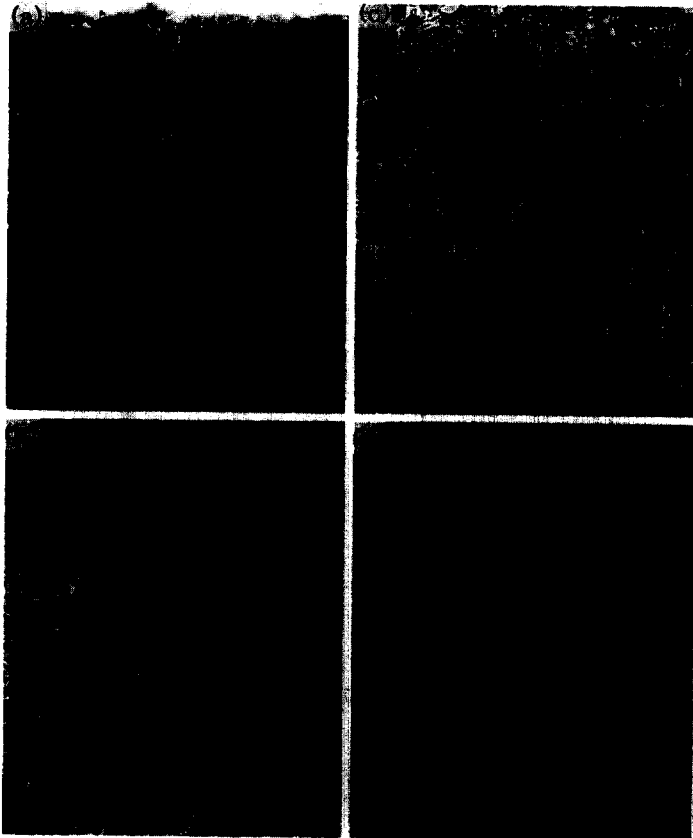
나 침질탄화 깊이(화합물층+확산층)가 약 0.25mm로 확인되었고 실리콘과 망간의 영향으로 100CrMn6 시편에서 질소와 탄소의 확산 깊이가 약간 깊게 나타났다. 또한 최외표면의 백색부위는 약 2~3 $\mu\text{m}$  정도이며 금속산화물로서 주로  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 와  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 로 구성되어 있으며, 표면으로부터 약 30 $\mu\text{m}$  깊이까지는 XPS 분석 결과  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$  및  $\text{Fe}_3\text{N}$  질화물로 확인되었다. 30 $\mu\text{m}$  이상에서는 커다란 질탄화물이 형성되었는데, STB-2와 100CrMn6를 동일한 침질탄화 처리했을 때 질탄화물의 크기, 분포 형상이 약간 다르게 나타나고 있다. STB-2에 비해서 100CrMn6의 표면층은  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$  질화물이 깊게 형성되어 있으며 조대한 질탄화물이 미세하고 균일하게 분산되어 있다.

사진 2는 STB-2의 탄화물 상태와 기지조직을 관찰하기 위하여 4% 피그린산으로 약하게 부식한 다음 2% 나이탈로 추가 부식하여 최외면층, 질탄화물층 및 중심조직을 확대 조사하였다.

(a)는 마르텐사이트 입자가 조대하게 나타나며 미용해 탄화물이 중심조직에 비해서 매우 작고 미세하게 분포되어 있다.

(b)와 (c)는 질탄화물이 나타나는 경계와 질탄화물이 형성된 중심부를 나타냈다. XPS 분석결과 세멘타이트와 질탄화물 [ $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$ ]이 크게 생성되었으며,  $\eta$ ,  $\epsilon$  상 및  $\gamma'$  질화물이 혼합되어 있는 조직이다.

(d)는 중심부의 조직사진으로서 템퍼드 마르텐사이트와 미용해 탄화물이 미세하게 분포되어 있다.



**Photo 2.** SEM micrographs showing matrix structure and carbonitride with depth below surface after nitrocarburizing of STB-2

사진 3은 100CrMn6의 탄화물 상태와 기지조직을 확대 관찰한 것이다. STB-2의 사진 3과 비교해서 보면  $\epsilon$ -질화물층의 깊이가 더 깊게 나타났으며 마르텐사이트 입자가 약간 미세해 졌다. 질탄화물의 크기, 형태, 분포를 비교해 보면 STB-2보다 100CrMn6에서 구형의 질탄화물이 미세하고 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 중심부의 조직사진 (d)에서 보면 STB-2의 템퍼드 마르텐사이트 입자가 예리한 반면에 100CrMn6에서는 약간 둔화되어 있으며 조대한 미용해 탄화물이 균일하게 분포되어 있다. 즉 망간을 첨가시킴으로서 잔류 오스테나이트량이 많아지고 상대적으로 템퍼드 마르텐사이트의 플레이트는 둔해지며, 냉각능효과로 구형의 미용해 탄화물이 조대하게 나타난다고 생각한다.

사진 2와 사진 3에서 탄화물상태와 기지조직을 비교해서 보면 100CrMn6의  $\epsilon$ -질화물층의 깊이가 더 깊게 나타났으며 마르텐사이트 입자가 약간 미세해 졌다. 질화물의 크기, 형태, 분포를 비교해 보면 STB-2 보다 100CrMn6 에서 구형의 질탄화물이 미세하고 균일하게 분포되어 있음을 알 수 있다. 중심부의 조직사진 (d)에서 보면 STB-2의 템퍼드 마르텐사이트 입자가 예리한 반면에 100CrMn6에서는 약간 둔화되어 있으며 조대한 미용해 탄화물이 균일하게 분포되어 있다. 즉 망간을 첨가시킴으로서 잔류 오스테나이트량이 많아지고 상대적으로 템퍼드 마르텐사이트의 플레이트는 둔해지며, 냉각능 효과로 구형의 미용해 탄화물이 조대하게 나타난다고 생각한다.



**Photo 3.** SEM micrographs showing matrix structure and carbonitride with depth below surface after nitrocarburizing of 100CrMn6

그림 2는 침질탄화 표면층을 수직으로 절단하여 50 $\mu\text{m}$ 까지는 20g 하중으로 그 이상은 200g 하중으로 미소경도 변화를 측정 한 결과이다. 표면과 내부의 경도는 60~70Hv 정도의 미세한 차이를 나타낼 뿐 거시적으로 볼 때는 경도차이가 거의 나타나지 않는다.

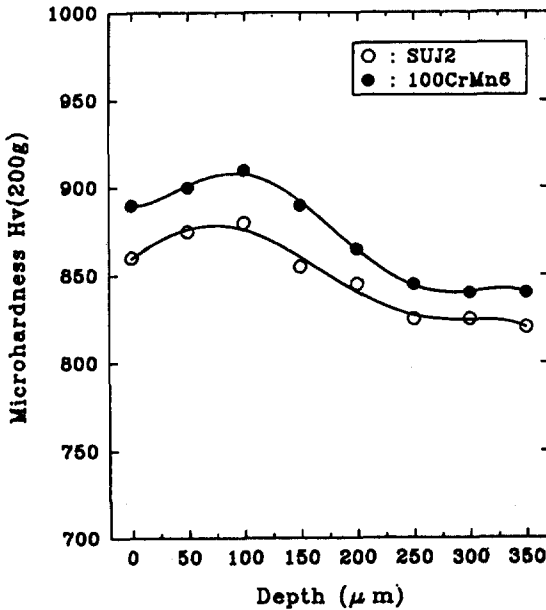


Fig. 2 Microhardness profile with depth below surface after nitrocarburizing treatment for 4 hours at 850 $^{\circ}\text{C}$ , followed by oil quenching

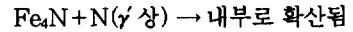
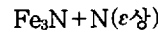
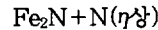
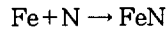
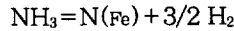
### 3.2 침질탄화층의 표면분석

철강재료를 표면처리할 때 표면층의 미세구조, 기계적인 성질 및 화합물층의 성장거동을 알아야 함은 매우 중요한 과제이다. 침질탄화 처리시 표면에 만들어지는 화합물층에는  $\eta(\text{Fe}_2\text{N})$ ,  $\epsilon(\text{Fe}_3\text{N})$ ,  $\gamma(\text{Fe}_4\text{N})$ ,  $\text{Fe}_3\text{C}$  및  $\text{Fe}_3(\text{C},\text{N})$  등의 여러 가지 화합물이 혼재하게 되는데, 각각의 화합물들의 기계적 성질이 서로 다르기 때문에 처리 부품에 요구되는 기계적 성질에 적합한 화합물층의 성분과 함량을 정량화 해야 할 필요가 있다.

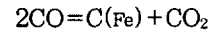
침질탄화 처리는 비교적 고온( $A_3$ 온도 이상)에서 재

료의 표면에 질소와 탄소를 확산시켜 표면을 경화시키는 열화학적 표면처리의 일종으로 염욕질화, 가스연질화, 침탄처리 등의 표면층보다는 더욱더 복잡한 혼합물 상태로 되어 있다.

암모니아가스의 분해반응과 질소의 포텐셜에 따라 강재의 표면에 생기는 화합물층은 다양하게 변화된다.

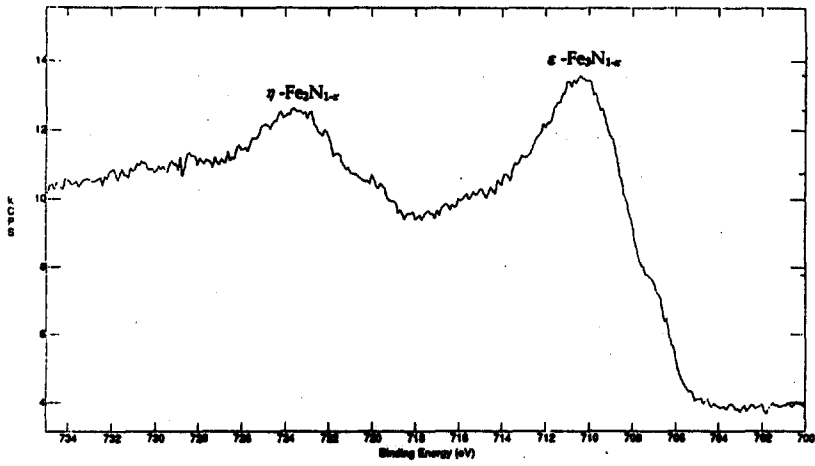


또한 흡열형 RX 가스는 침탄포텐셜을 가지며 이 가스 중에 함유된 CO에 의해 다음과 같은 침탄반응이 일어난다.

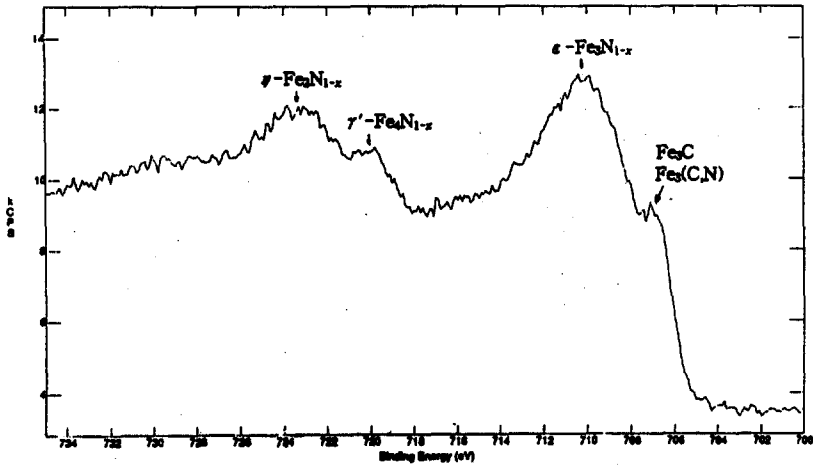


강재 표면으로 확산해 들어가는 활성탄소  $\text{C}(\text{Fe})$ 는  $\epsilon$ 상에 고용이 잘될 뿐만 아니라  $\eta$ 상에 고용되면 이미 고용되어 있던 질소를 외부로 방출하게 되므로  $\text{Fe}_2\text{N}(\eta)$ 은  $\text{Fe}_3\text{N}(\epsilon)$ 으로 변화하게 된다. 탄소원자는 철의 체심입방격자(BCC)에서는 확산이 쉽게 일어나지 않지만  $\gamma$  철의 면심입방격자에서는 확산이 쉽게 일어난다. 탄소원자보다 확산계수가 큰 질소는 면심입방격자의  $\text{Fe}_4\text{N}$ 을 형성하지만 탄소원자가 확산해 들어가서 침입형 위치에 있는 질소를 치환한다. 질소량이 증가하면  $\text{Fe}_4\text{N}$ 은 더 쉽게 질소와 치환하여  $\epsilon$ -질탄화물을 형성할 수 있다. 삼원계 Fe-C-N 상태도에 의하면 적은량의  $\text{Fe}_3\text{C}$ 가 포함된  $\epsilon$ -질화물( $\text{Fe}_3\text{N}$ ) 혹은 질탄화물( $\text{Fe}_{2-3}\text{C}, \text{N}$ )로 이루어져 있다.<sup>6)</sup>

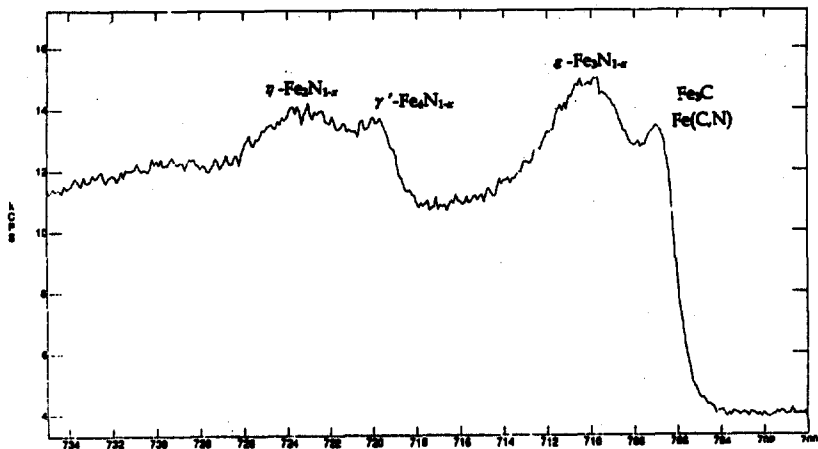
화합물층에 시멘타이트가 존재하게 되면 이것이 화합물상에 고용되어서 경도를 증가시키게 된다. 이때 기지조직에 존재하는 시멘타이트는 기지조직과 화합물층 사이의 중간조직에 있는  $\epsilon$ 상에 고용되며 이미  $\epsilon$ 상에 고용되어 있던 질소를  $\epsilon$ 상 밖으로 배출시키게 된다. 따라서 표면에 시멘타이트는 점점 줄어들게 되고 대신  $\epsilon$ 상이 점차 성장하게 된다.



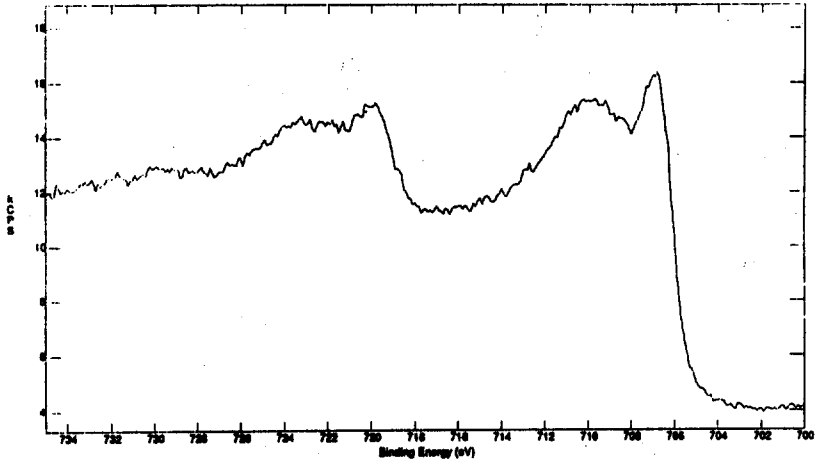
(a) at surface



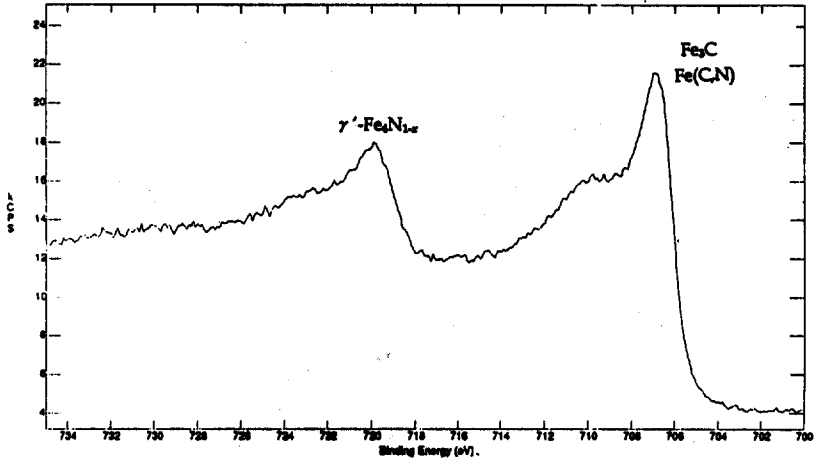
(b) at 0.05mm depth below surface



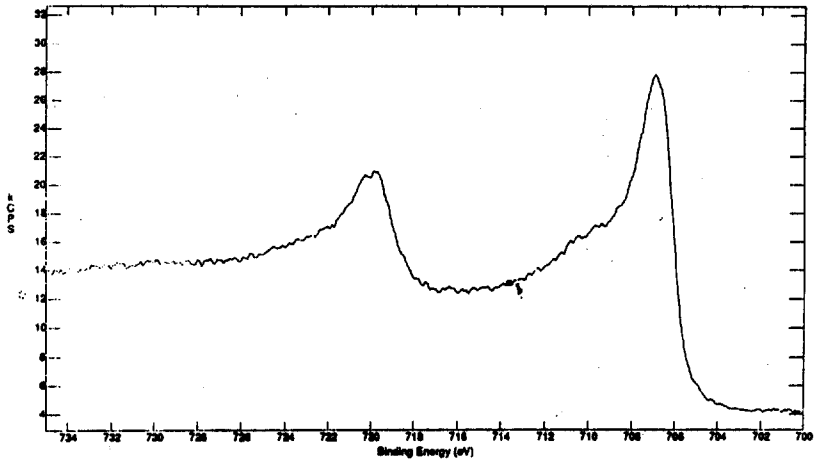
(c) at 0.10mm depth below surface



(d) at 0.15mm depth below surface

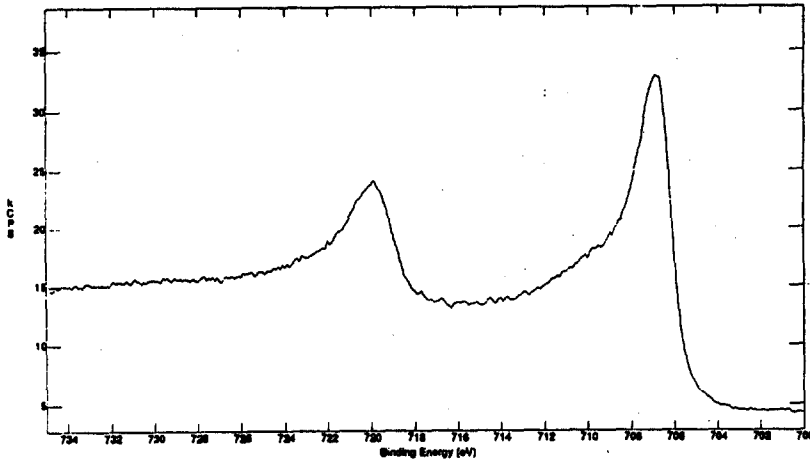


(e) at 0.20mm depth below surface



(f) at 0.25mm depth below surface





(g) at 0.30mm depth below surface

Fig. 3 The XPS spectrum of Fe with depth below surface

그림 3은 STB-2를 침질탄화처리한 후 XPS분석한 질탄화물의 거동을 깊이별로 나타낸 것이다. Fe-원소에서 Core-Level의 전자 결합에너지는 2P1/2각에서 719~723eV, 2P3/2 각에서 706~713eV를 갖는다. 이때 C 및 N가 화합물을 형성할 때 화합물 형태에 따라서 전자 결합에너지는 다음과 같이 다르게 된다.

- $\eta$ -Fe<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub> : 722~723 (eV)
- $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> : 719~722 (eV)
- $\epsilon$ -Fe<sub>3</sub>N<sub>1-x</sub> : 708~713 (eV)
- Fe<sub>3</sub>C or Fe<sub>3</sub>(C,N) : 706~708 (eV)

즉 표면층에  $\eta$ 상 질화물과  $\epsilon$ -상 질화물이 혼합되어 있고 0.05mm 깊이에서  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> 질화물과 Fe<sub>3</sub>(C,N), Fe<sub>3</sub>C 탄화물들이 성장하여 0.20 $\mu$ m 이상에서는  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> 질화물이 지배적으로 형성되어 있음을 확인하였다.

또한 탄소의 1S 결합에너지는 284~285eV, 질소의 1S 결합에너지는 379~398(eV)를 갖는데 표면층으로부터 깊이에 따라 측정된 결과가 그림 4와 같이 나타났다. 최외표면은 질소가 화합물상태로 존재하기 때문에 고용량이 적고, 0.25mm까지 질소가 확산

층으로 고용되고 있음을 알 수 있다. 그림 4는 탄소, 질소 및 화합물상태를 종합적으로 표시한 것이다. 여기에서 침질탄화처리 초기에 확산 고용된 질소는 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 나 표면 밖으로 분해되지 않고 오히려 내부쪽으로 확산 침투되고 있음을 알 수 있다.

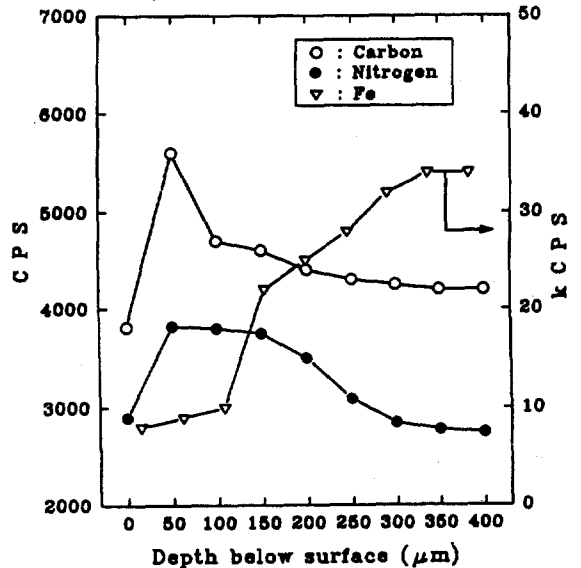


Fig. 4 Nitrogen and carbon profile with depth below surface after nitrocarburizing

#### 4. 결 론

STB-2와 100CrMn6를 40% 암모니아가스와 60% 흡열형 연성가스의 혼합가스 분위기를 사용하여 850℃에서 4시간 침질탄화처리한 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 침질탄화처리된 표면의 현미경조직은 30~40 $\mu\text{m}$  까지 미세한 질화합물층과 250~300 $\mu\text{m}$ 까지 조대한 질탄화물로 구성되어 있는 확산층으로 구별되어 있다.
2. STB-2에 비해 100CrMn6에서 미세한 질화물층은 약 10 $\mu\text{m}$  더 깊고, 확산층의 질탄화물은 구형으로 균일하게 분포되어 있다.
3. 표면 침질탄화 확산층과 중심부와의 경도구배는 약 50Hv 정도로서 미소한 차이를 나타냈다.
4. 표면 질화합물층은  $\eta$ -(Fe<sub>2</sub>N<sub>1-x</sub>) 및  $\epsilon$ -(Fe<sub>3</sub>N<sub>1-x</sub>) 질

화물이 많고 내부 확산층은  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N<sub>1-x</sub> 질화물, Fe<sub>3</sub>C 및 Fe<sub>3</sub>(C,N) 혼합물로 구성되어 있다.

#### 참고문헌

1. Y. Fujita and T. Hoshino : Koyo Engineering journal Vol.126(1984)28
2. 會田 : 摩擦の話 (1971)63, 岩波
3. F.K. Cherry : Heat Treatment of metals, 1, (1978)1~5
4. R. Osterlund and O. Vingsbo : Metall. Trans. A, 11(1980)701
5. D. Scott : Treatise on Materials science and Technology, 13(1979)321
6. J.M. Beswick : Metall. Trans. A, 18(1987) 1897