

구상흑연주철의 마이크로 펄스 플라즈마 질화에 미치는 공정변수의 영향에 관한 연구

김무길* · 이철민* · 권성겸* · 정병호* · 이재식** · 유용주** · 김기준***

A study on the Effect for Process Parameters on the Micro-pulse
Plasma Nitriding of Ductile Cast Iron

M. K. Kim · C. M. Lee · S. K. Kweon · B. H. Jeong · J. S. Lee · Y. Z. You · K. J. Kim

Key words : Plasma nitriding(플라즈마 질화), Ductile cast iron(구상흑연주철), Process
parameter(공정변수), Case hardening(표면경화)

Abstract

The effect of time, temperature and gas composition on the case hardened thickness, hardness and nitride formation in the surface of ductile cast iron(GCD400) have been studied by micro-pulse plasma technique.

Typically, external compound layer and internal diffusion layer which is much thicker than compound layer was observed in the nitride hardening of ductile cast iron. The relative amount and kind of phases formed in the nitrided hardening changed with the change of nitriding conditions. Generally, only nitride phases such as γ' (Fe₄N), or ϵ (Fe₂₋₃N) phases were detected in compound layer by XRD analysis.

The thickness of compound layer increased with the increase of nitrogen content in the gas composition. The optimum nitriding temperature was obtained at 520°C. The nitrided hardening thickened parabolically with nitriding time(t) and thus, the case hardened layer(d) fits well with the typical parabolic equation ; $d=k\sqrt{t}$. The material constant k for GCD400 nitrided at 520°C was $0.04919 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$.

* 부경대학교(원고접수일 : 99년 12월)

** 울산대학교

*** 한국해양대학교

1. 서 론

첨단산업이 발전함에 따라 산업기계부품에 대한 정밀성이 더 요구되고 있으며, 고경도, 내마모성, 내식성 등의 성질을 갖는 재료의 용도에 따라 표면개질의 필요성이 점차 증대되고 있다. 이러한 요구를 만족시키기 위한 표면개질 방법으로는 침탄, 질화, PDT, CVD, PVD 등이 있으며, 이 방법들 중 PDT(Plasma Diffusion Treatment)는 플라즈마의 높은 에너지를 이용하여 C, N, B 등의 원소를 금속표면에 확산 침투시켜 내마모성 및 내식성 등의 기계적 성질을 향상시키는 표면경화처리 수단으로서 '열화학적 처리' 라고도 한다.

PDT에 의한 표면경화기술은 크게 plasma nitriding, plasma carburizing, plasma boronizing 등으로 구분된다.¹⁾

플라즈마 질화법은 비교적 저온에서 처리가 이루어지기 때문에 열영향에 의한 조직변화 또는 변형이 적고, 또한 단시간에 균일한 표면경화층을 얻을 수 있다는 장점을 가지고 있다. 또한 에너지절약형의 무공해 표면처리기술이라고 하는 특징뿐 아니라 질화속도가 종래의 가스질화 보다도 신속하며, 경도, 내마모성 등의 특성을 용이하게 부여하는 것이 가능하여 소재의 다용도, 다기능화 혹은 고급재의 고정밀도, 고기능화를 도모하는 수단으로서 연구되고 있다.²⁾

이것과 관련한 예로써, JIS SUS304강은 플라즈마질화 표면층에 CrN, Cr₂N 등의 Cr 질화물과 ε-Fe₂₋₃N, γ'-Fe₄N이 형성되어 경도를 상승시킨다고 보고된바 있다³⁾. 또 페라이트(ferrite)계와 마르텐사이트(martensite)계인 19Cr 및 13Cr 스테인리스강에 대하여 질화물 형성원소인 Ti, Zr, V, Nb, W, Al, Si를 첨가하여 질화특성을 검토한 결과에 의하면, 미세한 질화물의 석출에 의하여 Hv900 이상의 높은 경도와 함께 내마모성이 개선된다는 최근의 보고도 있다⁴⁻⁶⁾.

또한 철강재료 이외의 비철금속재료에 대한 플라즈마질화처리는, 질화물을 형성하기 쉬운 Ti과 그 합금, Zr, Al 및 질화물생성원소인 V_A, VI_A 족 원소의 질화물은 Hv1000 이상의 경도가 얻어진다는 것과 이들 재료에 대한 최적의 질화조건에 대하

여 보고되어 있다⁷⁻⁹⁾.

일반적으로 접동부, 회전부 등에 사용되는 일반 주철재료들은 경도, 내마모성이 요구될 때 고주파 카칭, 가스 질화에 의하여 표면을 개질하여 사용하고 있으나 이 방법들의 대부분은 변형, 균열, 변색이 생기기 쉽고 형상, 크기에 제한이 있기 때문에 일부의 부품밖에 응용되지 않아 그다지 보급되고 있지 않다¹⁰⁾.

한편, 구상흑연주철은 강과 비슷한 강도를 갖고 연성, 인성도 비교적 좋으므로 기계 구조용 부재로서 특히 사용용량이 높을 때와 충격하중이 걸리는 경우에 적절한 재료이다. 특히 구상흑연주철 중 자동차용, 선박용 주물, 제철기계, 공작기계용의 주물로 사용되는 GCD400은 기계적 강도값이 더욱 요구되고 있다. 따라서 충격, 비틀림 및 굽힘과 같은 복잡한 하중들에 견딜 수 있는 기계적 성질과 아울러 내식성, 내마모성, 내열성 및 내피로성들을 동시에 만족시키기 위해서는 기존의 표면개질법보다 PDT에 의한 표면경화처리법의 적용에 관한 연구가 필요하다.

그러나, 구상흑연주철에 관한 PDT의 적용 및 연구는 극히 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 마이크로 필스 플라즈마장치를 이용한 페라이트 기지 구상흑연주철인 GCD400의 PDT처리에 있어서 질화층의 조직학적 특성을 규명하여 플라즈마질화에 미치는 공정변수의 영향에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

2. 실험방법

2-1. 시편가공 및 열처리

본 실험에서 사용된 시료는 페라이트기지 구상흑연주철인 GCD400으로 시료의 화학성분을 Table 2.1에 나타내었다. 시편은 25×15mm 크기로 절단하였고 질화처리전의 열처리는 530°C에서 60분간 유지후, 노냉하여 응력제거 어닐링처리를

Table 2.1 Chemical composition of specimen

Material	Chemical composition(wt.%)					
	C	Si	Mn	Mg	P	S
GCD400	3.78	2.82	0.09	0.05	0.02	0.01

실시하였다.

2-2. 질화처리

본 실험에서 사용된 PDT장치는 마이크로 펄스 플라즈마 장치(Rübig, PN 50/80, Austria)이며 실험장치의 개략도는 Fig. 2.1과 같다.

균일한 질화처리를 위해 시편 표면에 존재하는 불순물이나 산화피막을 제거하기 위하여 표면을 연마지(#1200)로 연마하고 아세톤에 초음파 세척한 다음 메탄올로 최종 세정하여 건조시킨 후 질화로에 장입하였다. 질화처리는 시간, 온도, 가스비를 등의 변수를 Table 2.2와 같은 조건으로 실시하였다.

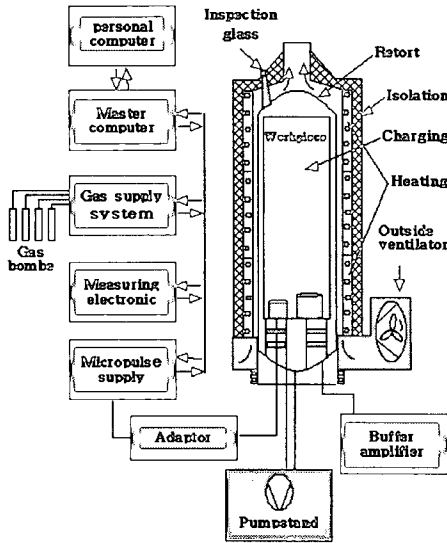


Fig. 2.1 Schematic diagram of micro-pulse plasma diffusion treatment apparatus

Table 2.2 Micro-pulse plasma nitriding conditions

Parameter	Treatment	Sputtering	Nitriding
	Gas(%)	Ar	5
H ₂		95	28, 49, 70
N ₂		70, 49, 28	
CH ₄			2
Pressure(Pa)		60	265
Voltage(V)		800	480-510
Pulse time(μs)		80	120
Pause time(μs)		80	90
Holding time(hrs)		40min	3, 5, 7, 10
Temperature(°C)		480-540	490, 520, 550

Table에서 보는 바와 같이 시편은 가스압력을 265Pa의 조건에서 질화처리 시간을 3, 5, 7 및 10 시간, 처리온도를 490, 520 및 550°C 그리고

H₂ : N₂의 가스비율을 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7로 처리한 후, 실온까지 냉각하였다. 그리고 각각의 변수가 질화처리에 미치는 영향을 조사하였다.

2-3. 경도측정 및 조직검사

미처리 시편의 경도는 브리넬경도기를 사용하여 측정하였다. 그리고, 질화처리 후의 각 시편에 대하여, 마이크로 비커스 경도기를 사용하여 표면경도 및 단면경도를 측정하였다. 질화처리 시편의 표면경도는 100gf의 하중으로 측정하였으며, 하중 유지시간은 25sec로 하였다. 시편의 최표면은 knoop 압입자를 사용하고, 최표면으로부터 깊이에 따른 경도는 Pyramid 압입자를 사용하여 10μm의 간격으로 3회 이상 측정하여 산술평균값을 그 경도값으로 하였다. 각 실험조건에서 처리된 시편은 횡단면을 절단하고 연마한 후, 5%나이트 부식액에 에칭한 다음, 광학현미경과 주사전자현미경으로 형성된 질화층을 관찰하고, 또 EPMA를 이용, 경화층의 단면에 대하여 표면에서 중심방향으로 질화층의 선분석을 실시하였다.

2-4. X-선 회절시험

각각의 질화처리 조건하에서 생성된 질화층 표면의 화합물을 조사하기 위하여 X-선 회절시험을 실시하였으며 그 측정조건은 Table 2.3과 같다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 질화시간의 영향

520°C에서 질화처리 하였을 경우 처리시간에 따른 경도변화를 Fig. 3.1에 나타내었다. 표면경도와 질화층의 변화는 3, 5, 7, 10시간으로 처리함에

Table 2.3 Condition of the XRD measurement

Target/Filter	Cu-K α/Ni
Voltage/current	30Kv/15mA
Scan speed	4°/min
Scan angle range	20°-100°

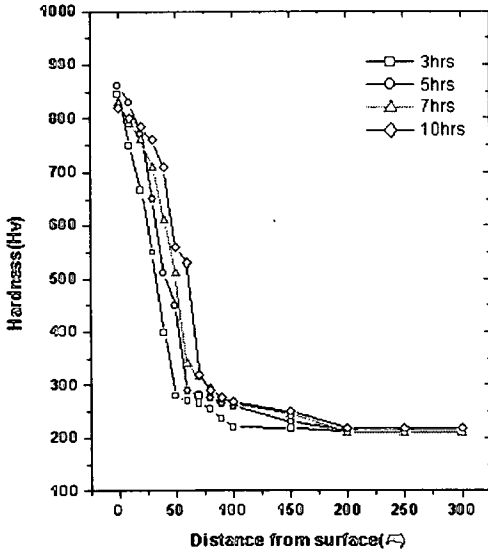


Fig. 3.1 Effect of nitriding time on hardness profiles of GCD400 plasma nitrided at 520°C

따라 표면경도의 값은 약 Hv 830 전·후의 유사한 경향을 나타냈다. 특히 질화처리 시간이 길어짐에 따라 질화층의 깊이는 비례적으로 깊어지나 표면 경도는 질화처리 시간이 증가할수록 다소 감소하는 경향을 보였다.

이는 처리시간이 길어짐에 따라 초기에 형성되었던 미세한 질화물들이 조대화되어 격자변형이 완화¹¹⁾되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 확산층은 높은 경도를 유지하다가 경화층의 깊이에 따라 급격히 감소함을 알 수 있는데

이는 표면층에는 질소 농도가 높기 때문에 많은 질화물을 형성하지만 내부로 들어감에 따라 확산된 질소량의 감소로 질화물을 잘 형성하지 못하기 때문에 경도값이 급격히 감소한 것으로 사료된다. 이와 같은 사실은 Fig. 3.1의 조건으로 질화처리한 시편의 SEM 조직사진을 나타낸 Fig. 3.2에서도 확인할 수 있었다.

즉, Fig. 3.2에서 처리시간이 3시간일 때 보다 10시간의 경우, 처리시간이 길어짐에 따라 질화층의 깊이가 증가됨을 알 수 있었다. 그리고 기지조직인 페라이트 입계와 입내에 강재의 경우¹⁰⁾에서 볼 수 있는 질화물보다 비교적 조대한 질화물의 형성을 관찰할 수 있었다.

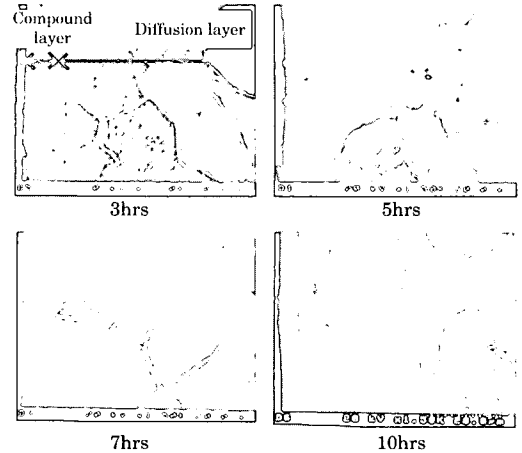


Fig. 3.2 Cross sectional view of GCD400 plasma nitrided at 520°C

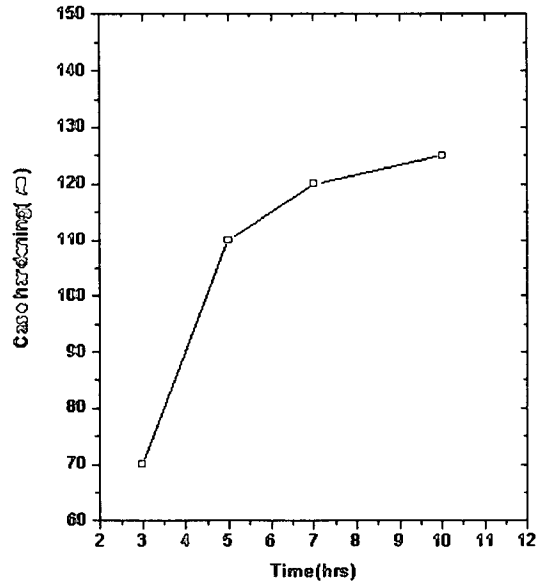


Fig. 3.3 Effect of nitriding time on case hardening of GCD400 plasma nitrided at 520°C

Fig. 3.3은 520°C에서 3, 5, 7, 10시간 동안 질화처리한 GCD400의 처리시간에 따른 경화깊이의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 경화깊이를 모재의 경도값보다 Hv50이상인 부분까지 측정¹²⁾한 결과, 경화깊이가 5시간까지는 급격하게 증가되지만, 7, 10시간의 경우에는 완만한 증가경향을 나타내었다. 따라서 본 실험에서 5시간이 최적

의 실험조건인 것으로 사료된다. 이러한 경향은 경화깊이가 질화시간에 따라 포물선적으로 증가한다는 결과보고¹²⁾와 잘 일치함을 알 수 있었다.

520°C에서 3시간 및 10시간 질화처리한 시편의 질화층에 대한 XRD분석결과를 Fig. 3.4에 나타내었다. 이들 결과에 의하면 3시간인 경우 주된 ϵ -Fe₂₋₃N상의 X선 강도와 함께 상대적으로 강도가 약한 γ' -Fe₄N상으로 나타났으며 그 외 ϵ -Fe₂₋₃N상과 γ' -Fe₄N상이 일부 혼합되어 있는 화합물층으로 나타났다. 10시간의 경우에는 γ' -Fe₄N상의 주 최절강도와 함께 상대적으로 강도가 약한 일부의 ϵ -Fe₂₋₃N상과 혼합상[○(△)]으로 나타났다. 두 시편 모두 표면에 γ' -Fe₄N상과 ϵ -Fe₂₋₃N상이 존재함을 알 수 있었으며 처리시간이 길수록 ϵ -Fe₂₋₃N상이 감소하고, γ' -Fe₄N상이 증가함을 알 수 있었다.

또한, Fig. 3.5(a), (b)는 각각 520°C에서 3시간 및 10시간 동안 질화처리한 시편의 EPMA 결과이다. 이것은 질화층 표면으로부터 모재까지 분포되어 있는 주요원소들의 선분석을 실시한 것이다. 여기서 질소는 표면에서 10시간의 경우 3시간 처리한 것보다 많이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

상기의 결과들로부터 질화처리시간은 질화층의 형성에 많은 영향을 미치며 질화깊이는 초기에는

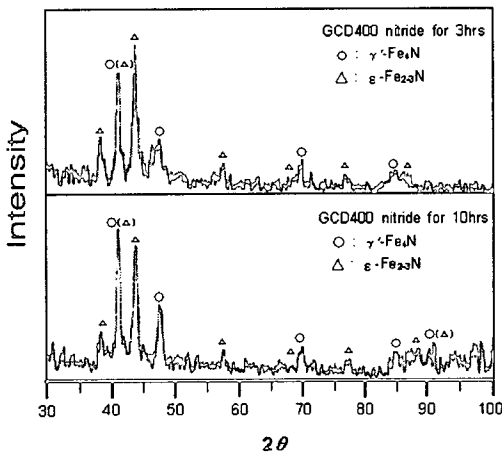


Fig. 3.4 X-ray diffraction patterns from the surface of GCD400 plasma nitrided at 520°C for 3 and 10hrs

빠른 속도로 증가하지만 일정시간 이후에는 증가속도가 둔화되었음을 알 수 있었다.

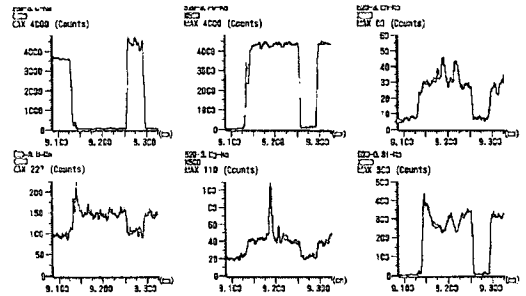
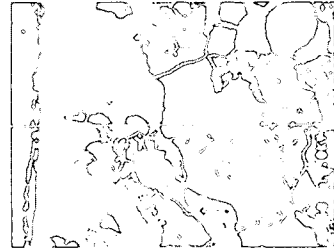


Fig. 3.5(a) EPMA line profiles across nitrided case hardened layer and substrate for GCD400 plasma nitrided at 520°C for 3hrs

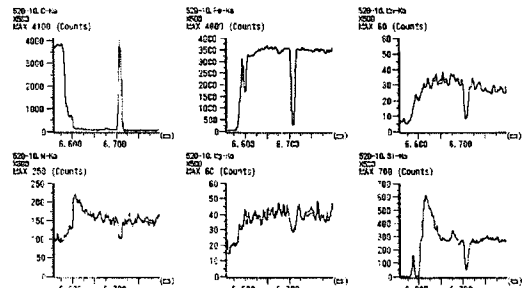
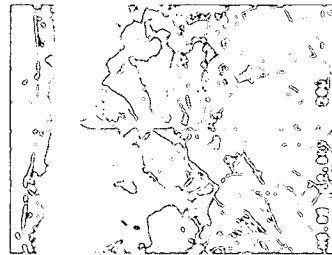


Fig. 3.5(b) EPMA line profiles across nitrided case hardened layer and substrate for GCD400 plasma nitrided at 520°C for 10hrs

3-2. 질화온도의 영향

Fig. 3.6은 질화처리 시간을 5시간, 반응가스 H₂:N₂를 3:7, 가스압력 265Pa의 조건에서 질화온도 490, 520, 550°C로 변화시켰을 때의 경도 분포를 나타내었다. 경도분포곡선에서와 같이 처리온도가 증가함에 따라 질화층이 증가함을 알 수 있다. 이것은 온도변화에 따른 질화층의 두께를 나타낸 Fig. 3.7의 SEM 조직사진에서도 알 수 있듯이 질화처리 온도가 증가되면 화합물층과 확산층의 두께가 증가하게 되어²⁾ 경화 깊이가 증가되는 것을 확인할 수 있었다.

그리고 경도 및 SEM 조직사진에 의해 측정된 경화깊이를 Fig. 3.8에 나타내었다. 즉, 온도변화에 따른 경화깊이와의 관계를 살펴본 결과, 질화층의 두께는 490, 520 및 550°C에서 각각 약 80, 110 및 115μm로서 처리온도가 높아짐에 따라 증가함을 알 수 있었다. 520°C까지는 비교적 급속한 증가현상을 보였고 그 이상의 온도에서는 증가하는 경향이 둔화되었다. 따라서 본 실험에서 최적의 질화온도를 520°C로 하였다.

한편 온도와 경화깊이와의 관계를 규명하기 위하여 Harries¹³⁾식($d=k\sqrt{t}$)의 k 값을 Fig. 3.8에서

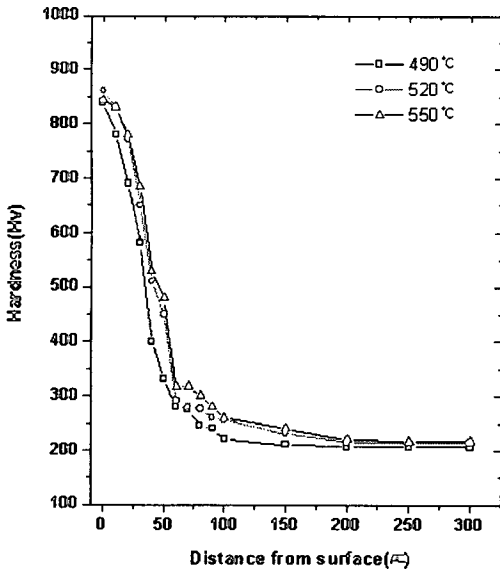


Fig. 3.6 Effect of nitriding temperature on hardness profiles of GCD400 plasma nitrided for 5hrs

계산한 결과를 Fig. 3.9에 나타내었다.

Fig. 3.9에서 온도가 증가할수록 k 값은 증가하였으며 최적의 질화온도인 520°C에서 GCD400의

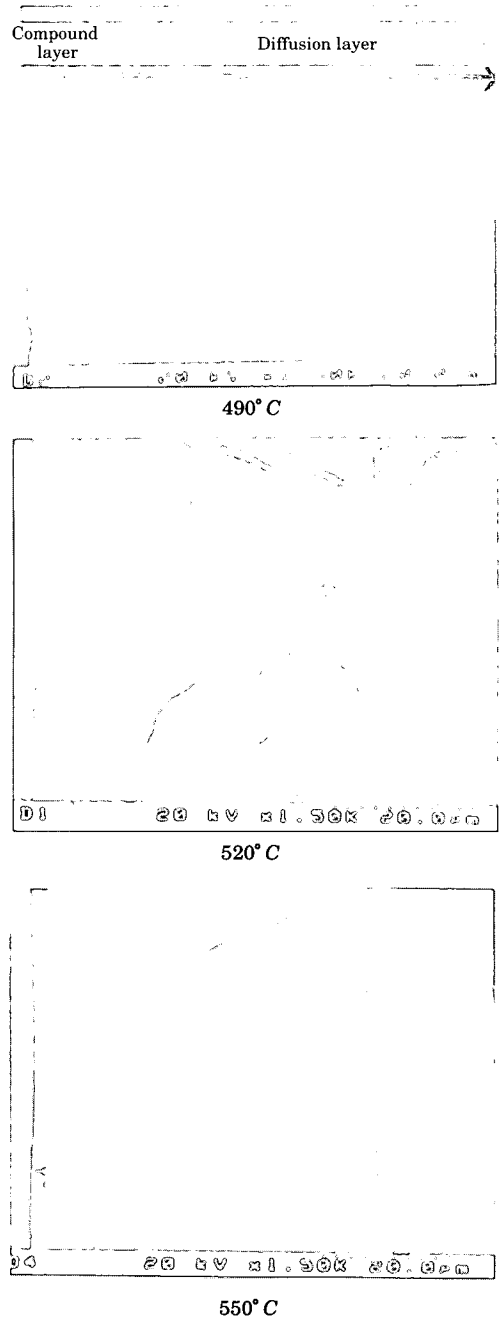


Fig. 3.7 Cross sectional view of GCD400 plasma nitrided at various temperature for 5hrs

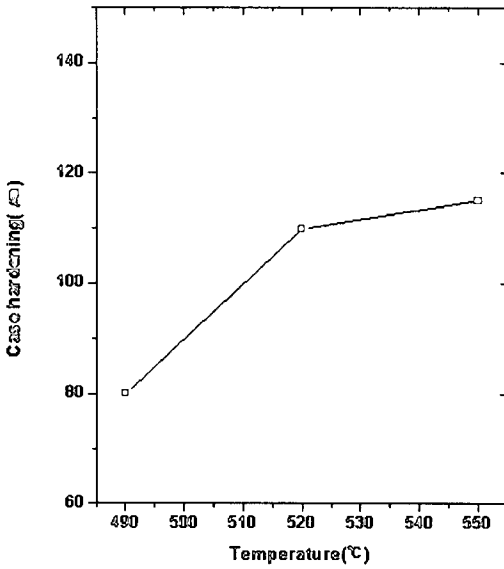


Fig. 3.8 Case hardening of GCD400 plasma nitrided at various temperature for 5hrs

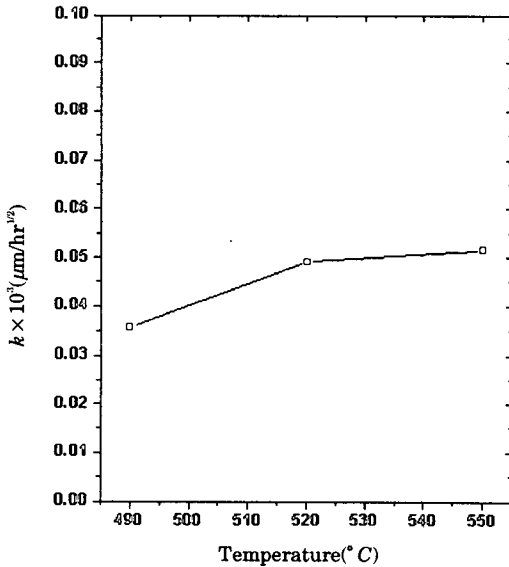


Fig. 3.9 Calculated values of constant k for GCD400 plasma nitrided at various temperature for 5hrs

k 값은 약 $0.04919 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ 이었다. 이러한 결과로 미루어볼 때 질화처리온도가 높을수록 경화깊이가 증가됨을 확인할 수 있었다.

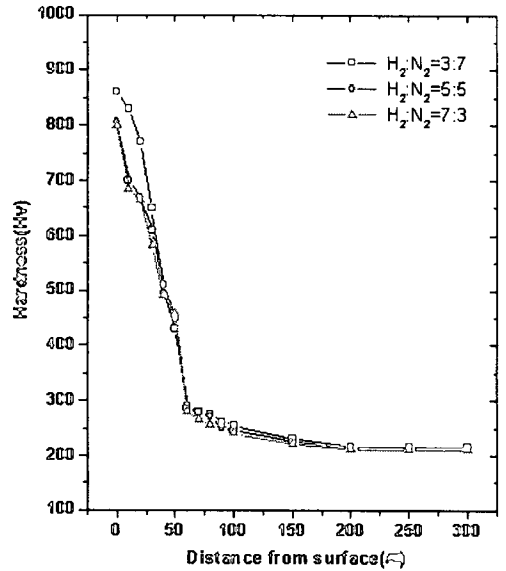


Fig. 3.10(a) Effect of gas ratio on hardness profiles of GCD400 plasma nitrided at 520°C for 5hrs

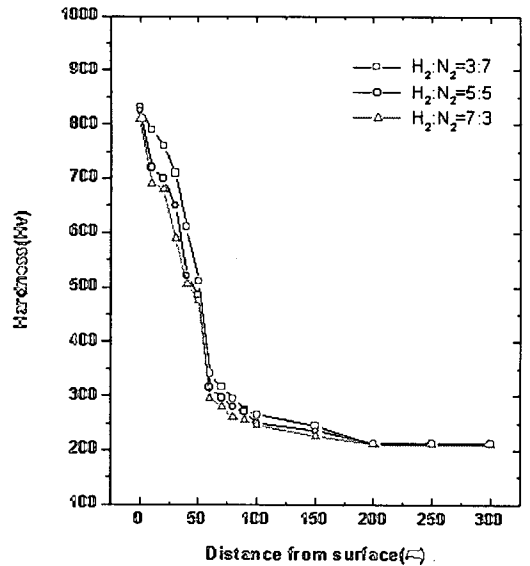


Fig. 3.10(b) Effect of gas ratio on hardness profiles of GCD400 plasma nitrided at 520°C for 7hrs

3-3. 가스조성의 영향

질화온도 520°C, 가스압력을 265Pa로 일정하

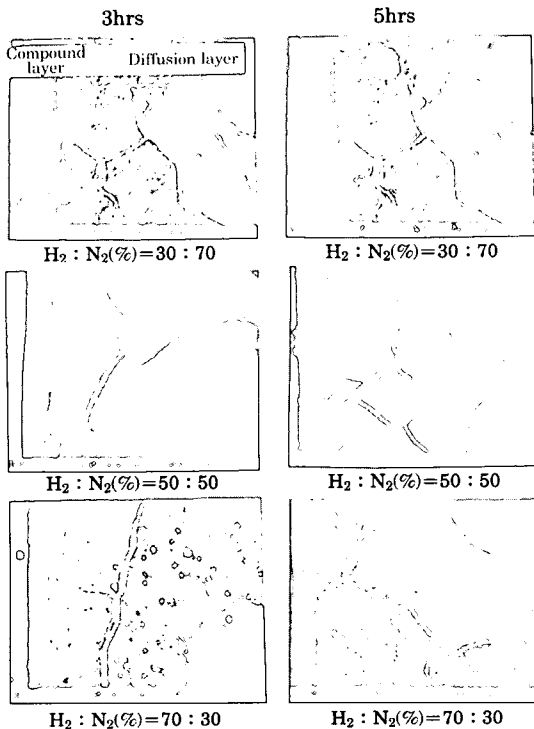


Fig. 3.11 Cross sectional view of GCD400 plasma nitrided at various gas ratio

게 하고 처리시간을 5시간 및 7시간, H₂ : N₂의 가스비율을 7 : 3, 5 : 5, 3 : 7로 변화시켜 질화처리 하였을 경우의 경도분포를 Fig. 3.10(a), (b)에 나타내었으며, 이들 시편의 SEM 조직을 Fig. 3.11에 나타내었다.

Fig. 3.10(a), (b)에서 볼 수 있는 바와 같이 가스 조성의 영향은 질소량이 증가함에 따라 화합물층의 두께는 다소 증가하였으나 확산층은 큰 변화가 보이지 않았다. Fig. 3.11의 SEM 조직사진에서도 Fig. 3.10(a), (b)와 유사한 결과를 나타내었다. 그리고 확산층에 큰 변화가 없는 것은 질소의 농도가 증가하여도 확산속도에는 큰 영향을 미치지 않기 때문이라고 생각되며, 화합물층이 증가한 것은 질소 농도가 증가할수록 질소의 용해도가 증가하여 표면에 질화물이 집적되었기 때문인 것으로 사료된다. 이와 같은 현상은 Stanislav 등의 실험결과¹⁴⁾와 잘 일치하고 있다. 따라서, 질화처리에 있어서 가스 조성은 질화층의 형성에 상당한 영향을 미치는 것을 알 수 있으며, 또한 질소의 양이 증가할수록 화

합물층의 두께가 증가하는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

구상흑연주철(GCD400)의 마이크로 펄스 플라즈마 질화에 미치는 공정변수인 처리시간, 온도, 가스비율에 관하여 조사·연구한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 처리시간이 증가됨에 따라, 표면경도는 시간에 관계없이 거의 일정하였으나, 질화층 두께는 증가하였다.
2. 처리온도가 높을수록 경화깊이가 증가됨을 확인할 수 있었으며, $d = k\sqrt{t}$ 에서 GCD400의 상수 k 는 최적의 질화온도인 520°C에서 약 $0.04919 \times 10^3 \mu\text{m} \cdot \text{hr}^{-1/2}$ 이었다.
3. 혼합가스 중 질소량이 증가됨에 따라 화합물층의 두께가 거의 직선적으로 증가되었으나, 질화층 깊이는 큰 변화가 없었다.
4. 질화처리한 시편의 XRD 분석결과, 질화층 표면인 화합물층에 γ' -Fe₄N상과 ϵ -Fe₂₋₃N상이 존재함을 알 수 있었으며, 처리시간이 길수록 ϵ 상이 감소하고, γ' 증가함을 알 수 있었다.

참고문헌

1. U. S. Byon, G. H. Lee, K.S. Nam, S. C. Kwon, "J. of the Korea Inst. of Met & Mater", 5-4 (1992) pp. 375
2. 山中久彦, "イオン窒化法", 日刊工業新聞社, p. 35, (1984)
3. 市井一男, 藤村侯夫, 高瀬孝夫, 熱處理, 25-4(1985), p. 191
4. K. Nakata, N. Kunimi, H-S Park and F. Matsuda, "Surface Hardening of 19%Cr Stainless Steels Containing Nitride Former by Plasma Nitriding (in Japanese)", Netsushori, 35-5(1995), pp. 288 ~294
5. H. S. Park, H. J. Cho, C. Y. Kang, B. G. Park and K. Nakata, "Effects of Alloying Elements on Hardening of 13Cr Stainless Steels Using Plasma Nitriding Process(in Korean)", Journal

of KWS, 16-1(1998), pp. 88~97

6. M.K, Kim et al., "Characteristics of Hardness and Wear-Resistance of Plasma-Nitrided and Nitrocarburized Carbon Steels", Journal of the Korean Society for Heat Treatment, 12-2(1999), pp. 166~173
7. 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
8. B. Comcobob, "高融點被覆", 日・ソ通信社(1973), p. 151~180
9. F. Matsuda et al., Trans. JWRI., 12-2(1983), p. 111
10. Kenji Ishijima, Yasuji Tomuro and Tatuyuki Edano, "Mechanical Properties and Rolling Wear Characteristics of Ion Nitrided Cast Iron", 鋳物, 62-6(1990), p. 436
11. S.P. Hong, R. Urao, M. Takeuchi, Y. Kojima, "The 2nd Korea-Japan Symposium on Plasma and Thin film Tech." (1996), p. 81
12. 李在植, "博士學位論文", 蔚山大學校 大學院, (1997), pp. 67~99
13. オン窒化研究會, "イオン/プラズマ窒化法, (1982), p. 43
14. J. Stanislav, V. Kubicek, P. Hubner, V. Prochazka, "Plasma Surface Eng." 1(1989), p. 233

저 자 소 개

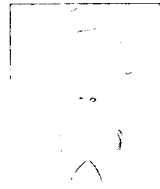
김무진(金武鎭)

1943년 10월생. 1972년 인하대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1985년 한국해양대학교 기관공학과 졸업(석사). 1999년 동대학원 졸업(박사). 1979년~현재 부경대학교 재료공학부 교수, 당학회 종신회원.



정병호(鄭炳浩)

1950년 9월생. 1973년 부산대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 1978년 부산대학 대학원 금속공학과 졸업(석사). 1989년 동대학원 졸업(박사). 1985년~현재 부경대학교 재료공학부 교수, 당학회 회원



김성걸(金成걸)

1964년 8월생. 1998년 경일대학교 산업공학과 졸업. 2000년 부경대학교 대학원 재료공학부 금속공학과 재학중. 1992년~현재 대구 기성대학 재료기술학과 교수, 당학회 회원.



이원민(李元敏)

1971년 7월생. 1998년 부경대학교 공과대학 금속공학과 졸업. 2000년 부경대학교 대학원 재료공학부 금속공학과 재학중, 당학회 회원.

