

플라즈마 침질탄화처리시 처리시간이 화합물층의 특성에 미치는 영향

박율민 · 신평우 · 조효석* · 남기석* · 이구현*

창원대학교 재료공학과, *한국기계연구원 표면기술연구부
(2000년 3월 2일 접수)

The influence of treatment time on the microstructure of plasma nitrocarburised compound layer

Y. M. Park, P. W. Shin, H. S. Cho,* K. S. Nam,* and K. H. Lee

Dept. of Metallurgy & Materials Science, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea

*Dept. of Surface Engineering, KIMM, Changwon, 641-010, Korea

(Received March 3, 2000)

요 약 - 플라즈마 침질탄화처리는 보통탄소강, 저합금강 등에 내마모성, 내식성 및 내피로성 향상에 사용되어 있으며 자동차 부품, 기계류 부품, 공업용 공구 등에 적용할 수 있는 표면경화열처리이지만 내마모성 및 내식성을 향상시키는 단상의 ϵ 화합물층을 생성시키기는 어려운 문제점으로 남아 있다. 따라서 본 연구에서는 탄소강과 저합금강에 대해 질소와 CH_4 가스농도를 변화시켜 플라즈마 침질탄화처리를 실시하여 단상의 ϵ 화합물층 생성가능성과 시간을 변화시켜 화합물층의 생성과정을 고찰하였다. ϵ 화합물층은 질소농도가 증가할수록 형성이 용이하였고 CH_4 가스농도가 증가할수록 ϵ 화합물층의 형성이 용이하였지만 시멘타이트상이 생성되었다. 화합물층은 10분이 경과한 후 생성되었고 γ 상으로부터 시작되었으며 처리시간이 10시간 이상이 되면 화합물층내에 시멘타이트상이 생성되어 화합물층의 두께가 감소하였다.

Abstract - Plasma nitrocarburising is a thermochemical heat treatment, and can be used for plain carbon steels and low alloy steels to improve wear, corrosion and fatigue resistance. The process is performed on automotive parts, machinery parts and engineering tools. However, it is still facing problems in obtaining a mono ϵ phased compound layer. Therefore, the aim of this research is to investigate the possibility of forming a mono ϵ phased compound layer using a gas mixture of nitrogen and methane. It was found that high nitrogen contents were essential for the production of ϵ phase compound layer and with increasing methane content in the gas mixture, ϵ phase compound layer was favoured. In addition, when the methane content was further increased, cementite was observed in the compound layer. γ phase was produced after 10 minutes treatment time and cementite was formed in the compound layer resulting in decreasing the thickness of the compound layer.

1. 서 론

침질탄화처리는 표면경화처리의 화학열처리 종류로서 지난 수 십년 동안 많이 사용된 방법이며 값싼 철강재료 즉 보통탄소강, 저합금강 등에 내마모성, 내식성 및 내피로성 향상에 사용되어 왔다. 그리고 자동차 부품, 기계류 부품, 공업용 공구 등에 적용할 수 있으며 염욕, 가스 및 플라즈마를 매체로 사용한다 [1-3]. 침질탄화처리는 질소와 탄소가 동시에 철강재료의 표면으로 확산 침투하여 최표면층에는 화합물층과 그 아래에 주로 질

소가 확산된 확산층으로 이루어져 있으며 화합물층은 조밀육방격자의 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}(\text{N},\text{C})$ 과 면심입방격자의 $\gamma\text{-Fe}_4(\text{N},\text{C})$ 으로 구성되어 있고 확산층에는 침상의 질화물이 석출되어 있다. 일반적으로 화합물층은 내마모성과 내식성, 확산층은 내피로성향상에 기여를 하는데 화합물층의 조성이 단상의 ϵ 상보다 ϵ 상과 γ 상의 혼합상인 경우 내마모성과 내식성의 기계적성질이 저하되며 확산층에는 질소가 과포화 고용된 상태일 때 내피로성이 향상된다고 보고되고 있다. 플라즈마 침질탄화처리는 가스와 염욕 침질탄화처리에 비해 저압의 진공용기에서 수

소 질소 및 탄화가스를 이용하여 처리하므로 인해 폭발 위험성, 폐수 등의 문제가 없으며 가열과정 역시 진공 용기 내부에서 방전에 의해 이루어지고 연소시 발생하는 N_xO_y 를 포함하는 공해물질의 배출이 없고 에너지 효율이 높은 등의 많은 장점을 가지고 있어 최근 주목 받고 있는 표면경화 열처리방법이다. 현재 플라즈마 침질탄화처리에 많은 연구를 하였음에도 불구하고 단상의 ϵ 화합물층을 형성시키기는 어려운 문제점으로 남아 있으며 대부분의 화합물층은 ϵ 상과 γ 상 또는 ϵ 상과 시멘타이트상으로 구성되어 있고 이러한 혼합상의 화합물층은 방위가 서로 불일치하기 때문에 마모시에 미스크랙을 유발시켜 내마모성을 저하시키는 요인으로 작용하고 있다 [4-6]. 가스조성, 처리압력, 처리온도, 처리시간, 전류밀도, 냉각속도 등을 변화시켜 플라즈마 침질탄화처리를 하면 다양한 화합물층의 조직을 얻을 수가 있어 본 연구에서는 S20C, S45C 및 SCM 440강에 대해 질소와 CH_4 가스를 변화시켜 각 강종의 최적가스분위기를 설정하여 570°C, 4 torr에서 처리시간을 변화시켜 화합물층의 생성과정과 내마모성과 내식성을 향상시키는 단상의 ϵ 화합물층 생성가능성을 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 재료는 S20C 및 S45C의 시판용 탄소강과 구조용 합금강인 SCM 440으로 지름 3 cm, 두께 0.8 cm로 기계가공하여 표면을 연마포 #800까지 연마한 후 표면오염의 영향을 제거하기 위해 아세톤으로 탈지처리 하였으며 시료의 화학조성은 표 1에 나타내었다.

플라즈마 침질탄화처리는 펄스 질화장치를 사용하였으며 시편의 가열은 $Ar+H_2$ 혼합가스 분위기로 초기 10^{-2} torr에서 점차적으로 4 torr로 증가시켰으며 가열속도는 $10^\circ C/min$ 이다. 570°C에서 처리시간을 5분에서 10시간까지 달리하여 침질탄화처리 후 노냉하였다.

플라즈마 침질탄화처리된 표면의 미세조직을 관찰하기 위해 현미경 조직시험용 시편준비법에 의하여 연마 및 정마한 후 2.5% Nital에 1차 부식하였고 다시 이 부식액에 미량의 HCl을 첨가한 용액에 2차 부식시켰으며 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 화합물층의 미세조직 특성을 관찰하였다.

플라즈마 침질탄화 처리에 의해 형성된 화합물층의 조성을 분석하기 위해 X선 회절시험기를 사용하였으며

이때의 조건은 Cr K_{α} 와 V filter를 사용하여 회절각 30-90°, scanning rate $4^\circ/min$ 으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 화합물층 미세조직

3.1.1 질소 및 CH_4 가스변화

그림 1은 질소농도를 40%에서 90%로 변화하여 570°C, 4 torr에서 3시간 동안 플라즈마 침질탄화처리 후 냉각하였을 때 S45C강의 미세조직으로서 (a) 및 (b)에 나타낸 바와 같이 경화층은 최표면의 화합물층과 그 아래의 확산층으로 구성되어 있으며 화합물층은 ϵ - $Fe_{2.3}(N,C)$ 상과 γ - $Fe_4(N,C)$ 상이 혼합된 조직임을 알 수가 있다. 화합물층내의 ϵ 상과 γ 상의 위치는 처리되는 재료에 따라 다르며 순철의 경우 ϵ 상은 화합물층의 최표면에 존재하고 서로방위가 다른 원주형의 결정으로서 질소확산 방향과 평행하게 성장한다 [7]. 반면에 γ 상은 화합물층의 내부에 위치하며 다각형 형태로 존

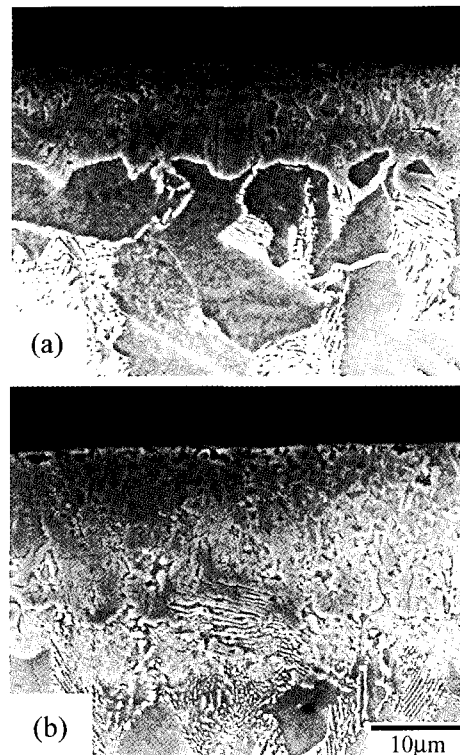


그림 1. Micrograph of compound layers on S45C treated with various nitrogen gas compositions (a) 40% N_2 and (b) 90% N_2 .

재한다. 탄소강과 합금강의 경우 ϵ 상은 화합물층내에 규칙적으로 분포되어 있지만 γ 상은 화합물층내에 불규칙적으로 분포되어 있는 복합상으로 존재한다. 플라즈마 침질탄화처리된 표면층은 가스와 염욕 침질탄화처리된 표면층보다 기공층이 적게 형성되는데 이는 처리압력이 가스와 염욕보다도 낮기 때문이다. 그림 1(a)에서 기공층은 낮은 질소농도로 인해 관찰되지 않으며 질소농도가 90%로 높은 (b)에서만 관찰할 수 있고 기공층은 ϵ 상의 결정립을 따라 형성되며 표면층에 수직한 방향으로 존재하고 있는 것을 볼 수가 있다. 기공층의 분포는 화합물층의 최표면에서 최대이며 화합물층내의 ϵ 상 깊이가 증가함에 따라 감소하는데 이는 기공층의 생성은 에너지적으로 안정한 결정립계와 관련한 ϵ 상내의 높은 질소활동도와 관련이 있기 때문인 것으로 생각된다. 확산층에는 침상의 Fe_4N 질화물이 석출한 것을 그림 1(a) 및 (b)에서 관찰할 수 있으며 이는 노냉으로 인해 페라이트상에서 질소고용도가 초과되어 페라이트상으로부터 질소가 확산할 시간이 충분하기 때문인 것으로 생각된다. 한편 이러한 시편을 급냉을 하면 확산층에는 침상의 Fe_4N 질화물이 관찰되지 않고 급냉에 의해 질소가 과포화 고용되어 기지조직과는 구별이 되지 않고 시편을 300°C에서 1시간 동안 템퍼링처리를 하면 과포화 고용된 질소가 페라이트상에 Fe_4N 질화물로 석출한다 [8]. 그림 2는 질소농도변화에 따른 S45C강의 표면층 X선 회절분석결과로서 화합물층은 γ 상과 ϵ 상으로 혼합되어 있는 것을 볼 수가 있다. 질소가 40%인 경우 화합물층은 대부분의 γ 상과 소량의 ϵ 상으로 이루어져 있으며 질소농도가 증가함에 따라 화합물층내의 γ 상

분율은 감소하고 ϵ 상 분율은 증가하고 있다. 일반적으로 ϵ 상은 γ 상보다 많은 양의 질소를 함유할 수 있어 질소농도가 90%인 경우 높은 질소활동도로 인해 화합물층내에 ϵ 상 생성을 용이하게 하여 그림 1(b)의 미세조직사진과 그림 2의 X선 회절분석결과와 잘 일치하고 있다. 그림 3과 4는 질소농도가 90% 조건하에서 CH_4 가스를 0%에서 2%로 변화하여 침질탄화처리 후 냉각하였을 때 S45C강의 미세조직사진과 X선 회절분석결과를 나타내고 있다. CH_4 가스가 0%인 경우 화합물층은 단상의 γ 상으로 구성되어 있고 CH_4 가스농도가 증가함에 따라 γ 상 분율은 줄어들고 ϵ 상의 생성은 용이하게 됨을 알 수가 있다. CH_4 가스농도가 2%일 때 화합물층에는 시멘타이트상이 생성되어 γ 상, ϵ 상 및 시멘타이트상의 복합상으로 구성되는 것을 볼 수가 있다. 한편 CH_4 가스가 0%, 1.5% 및 1.75% 일 때 화합물층의 두께는 7.3 μm , 9.1 μm 및 10 μm 로 증가하며 CH_4 가스가 2%일 때는 화합물층의 두께는 9.5 μm 로 감소한다. 이는 CH_4 가스가 증가하면 γ 상이 탄소를 흡수하여 γ 상의 안정화를 감소시키며 화합물층내

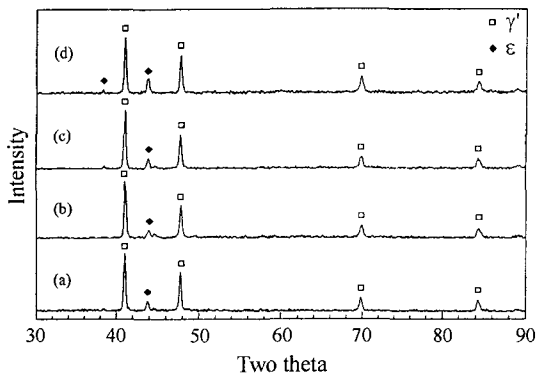


그림 2. XRD patterns of compound layers on S45C treated with various nitrogen gas compositions (a) 40% N_2 , (b) 60% N_2 , (c) 80% N_2 and (d) 90% N_2 .

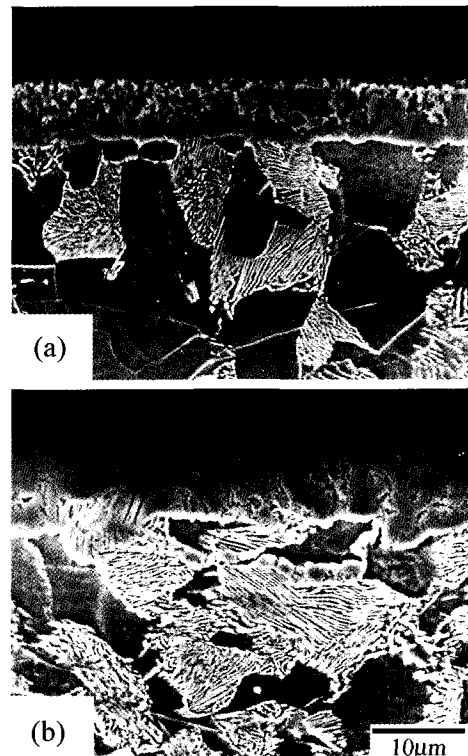


그림 3. Micrograph of compound layers on S45C treated with various CH_4 gas compositions (a) 0% CH_4 and (b) 1.75% CH_4 .

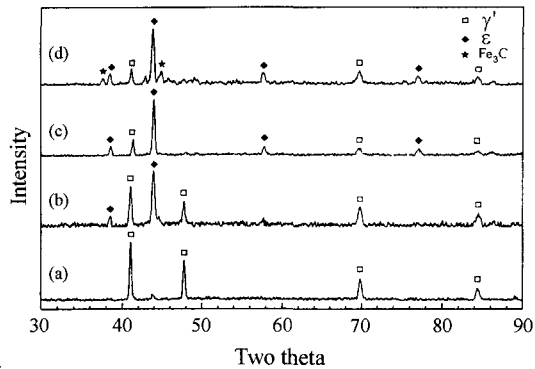


그림 4. XRD patterns of compound layers on S45C treated with various CH₄ gas compositions (a) 0%CH₄, (b) 1.5%CH₄, (c) 1.75%CH₄ and (d) 2%CH₄.

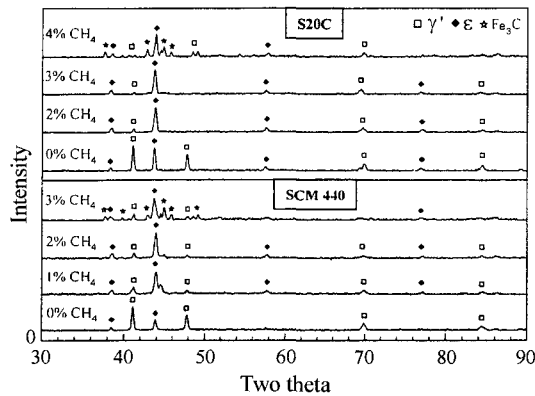


그림 5. XRD patterns of compound layers treated on S20C and SCM 440 with 90%N₂ and various CH₄ gas compositions.

에 ϵ 상의 생성을 촉진시킨다. ϵ 상이 화합물층내에 생성되면 질소농도구배는 γ' 상보다 ϵ 상에서 더욱 더 크기 때문에 질소확산을 촉진시켜 화합물층두께가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 CH₄ 가스가 2%인 경우 화합물층두께가 감소하는데 이는 화합물층내에 시멘타이트상 생성과 관련이 있다. 시멘타이트상은 질소와 탄소의 확산을 방해하는 장벽역활을 하여 화합물층의 두께가 감소하는 것으로 생각된다. 그림 5는 S20C와 SCM 440강에 대해 질소농도가 90%일 때 CH₄ 가스를 변화

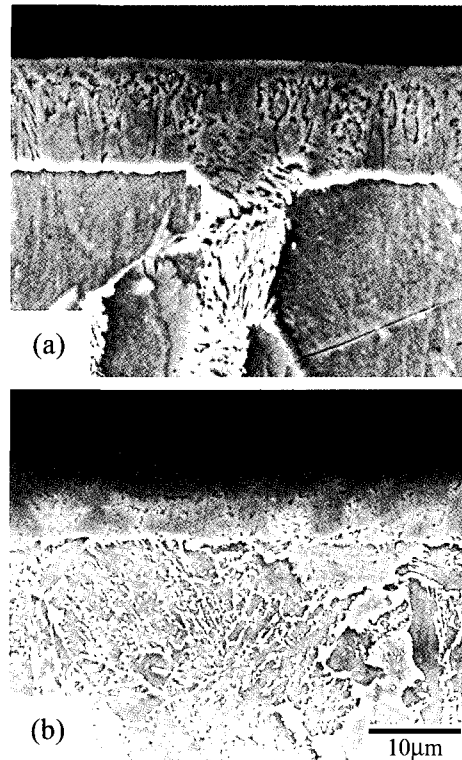


그림 6. Micrograph of compound layers treated with 90%N₂ and various CH₄ gas compositions on (a) S20C and (b) SCM 440.

시켜 플라즈마 침질탄화처리한 X선 회절분석결과를 나타내고 있다. S20C와 SCM 440강의 화합물층조성은 ϵ 상과 γ' 상의 혼합상으로 구성되어 있으며 S45C강과 유사한 경향을 나타내고 있지만 CH₄ 가스농도가 각각 4%와 3%일 때 시멘타이트상이 생성되기 시작한다. 이는 표 1에서 나타낸바와 같이 각각의 강에 함유된 탄소와 함금함량이 다르기 때문에 시멘타이트상이 생성되는 CH₄ 가스조성범위가 다르게 나타나고 있다. 그림 6은 S20C와 SCM 440강에 대해 질소농도가 90%, CH₄ 가스농도가 각각 3%와 2%일 때의 현미경조직사진으로 화합물층은 ϵ 상과 γ' 상의 혼합상으로 구성되어 있고 그림 5의 X선 회절분석결과와 잘 일치하고 있다.

표 1. Chemical composition of the materials used

Materials	Element							
	Fe	C	Si	S	P	Mn	Cr	Mo
S20C	99.1	0.23	0.24	0.016	0.012	0.4	-	-
S45C	98.4	0.47	0.23	0.015	0.021	0.82	-	-
SCM 440	97.45	0.41	0.24	0.018	0.022	0.69	1.01	0.16

3.1.2 처리시간변화

그림 7과 8은 S45C강에 대해 처리시간을 변화시켜 플라즈마 침질탄화처리 하였을 때 화합물층의 현미경조직사진과 X선 회절분석결과를 나타내고 있다. 처리시간이 5분인 경우 화합물층은 아직 생성되지 않았으며 처리시간이 10분인 경우 대부분의 γ 상과 소량의 ϵ 상으로 구성되어 있는 것을 알 수가 있다. 염욕 침질탄화 처리에서 탄소강의 화합물층생성은 강의 초기조직인 시멘타이트와 페라이트 영역으로부터 시작되며 [9] 시멘타이트와 ϵ 상결정은 하나의 탄소원자가 국부적으로 변형된 것을 제외하고는 조밀육방격자로 서로 관련이 많아 쉽게 치환반응이 가능하다 [10-11]. 질소와 탄소가 결정입계를 따라 확산하면 시멘타이트는 질소와 탄소를 함유하여 ϵ 상으로 변태하여 화합물층의 생성은 ϵ 상으로부터 시작된다. 그러나 플라즈마 침질탄화에서 화합물층의 생성은 γ 상부터 시작됨을 알 수 있는데 그 이유는 플라즈마 열화학처리에서 항상 일어나는 스퍼터링 효과로서 탈탄과 관련이 있기 때문이다 [12]. 표면의 탄소농도감소로 의하여 질소보다 탄소의 용해도가 낮기 때문

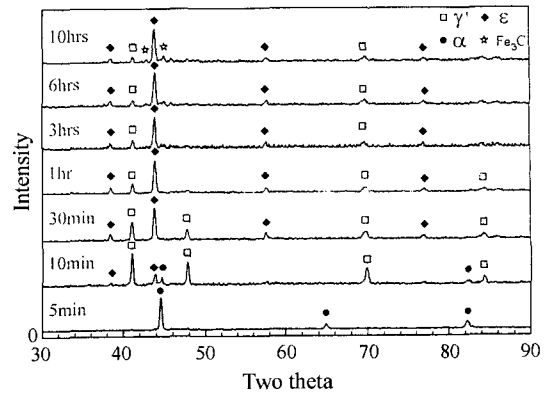


그림 8. XRD patterns of compound layers on S45C treated for various treatment times.

에 질소만이 화합물층 생성에 관련하게 된다. 따라서 표면에 질소의 흡착으로 페라이트철은 질소의 용해도 한계까지 질소를 용해하여 γ 상을 생성한다. 처리시간이 증가함에 따라 화합물층과 확산층사이에서 감소된 탄소 활동도는 침질탄화 분위기로부터 탄소의 확산으로 보충

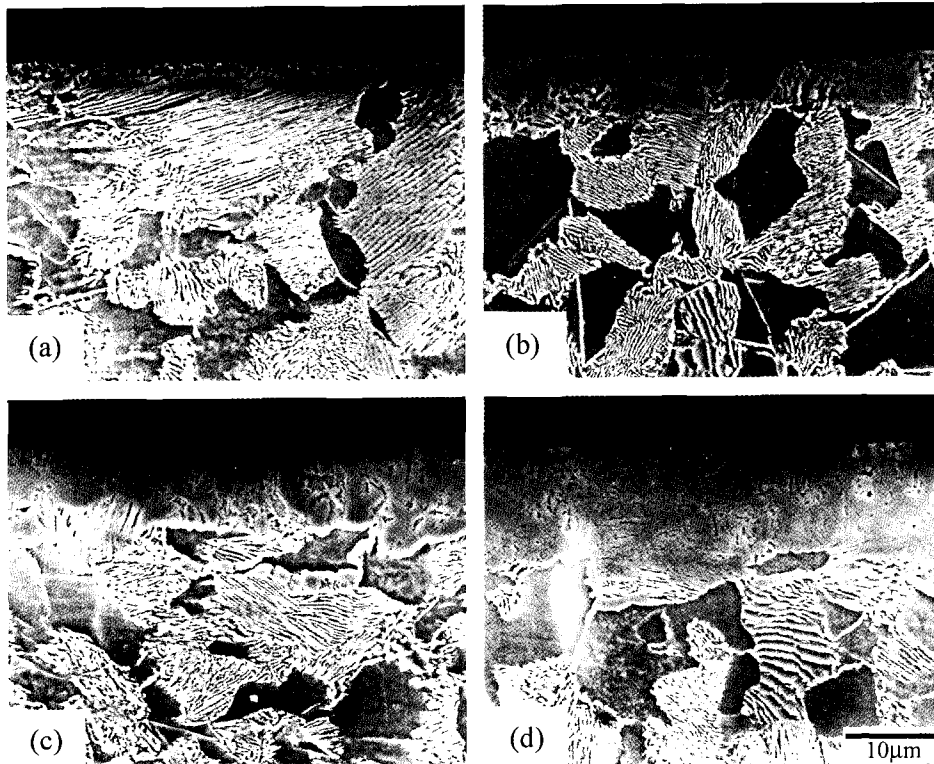


그림 7. Micrograph of compound layers on S45C treated for various treatment times.

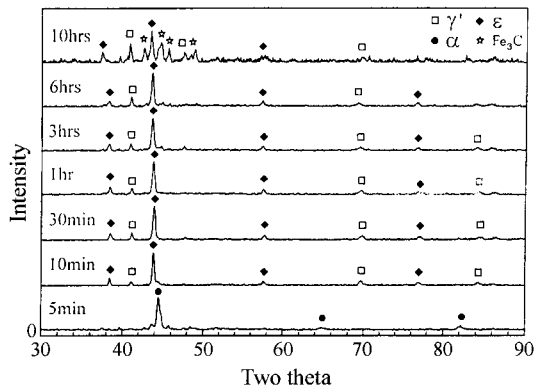


그림 9. XRD patterns of compound layers on SCM 440 treated for various treatment times.

되며 증가된 탄소 활동도는 γ' 상의 안정화를 감소시킨다. 결국 ϵ 상은 기지조직과 γ' 상 사이에서 핵생성하기 시작한다(그림 7b). 강 내부로부터의 탄소공급에 의해 탄소활동도는 증가하여 확산층과 화합물층사이의 ϵ 상을 안정화시키며 $\epsilon + \gamma'$ 상 아래에 질소농도가 낮은 새로운 ϵ 상이 형성된다(그림 7c). 처리시간이 증가함에 따라 질소와 탄소의 확산으로 전체 화합물층내의 질소 활동도가 ϵ 상과 평형이 되는 조건에서 화합물층은 대부분 ϵ 상으로 생성될 수 있다(그림 7d). 한편 처리시간이 10시간인 경우 과잉의 탄소축적으로 인해 화합물층내에 시멘타이트가 석출하기 시작하는 것을 X선 회절분석결과로 알 수가 있다. 그림 9는 SCM 440강에 대해 처리시간을 변화시켜 플라즈마 침질탄화처리 하였을 때 화합물층의 X선 회절분석결과를 보여주고 있으며 화합물층의 생성 과정은 탄소강과 비슷한 경향을 나타내고 있다. SCM 440강에 함유되어 있는 C과 같은 합금원소는 탄소와 결합하여 탄화물로 강내부에 분포하고 하는데 침질탄화 초기에 질소가 확산을 하면 합금원소는 탄소보다도 질소와의 친화력이 강하기 때문에 질화물로 치환된다. 이러한 과정에서 생성된 탄소원자들은 탄소고용도가 낮은 페라이트에 고용되지 못하고 확산영역의 결정입계에 시멘타이트로 석출하여 ϵ 상을 안정화시키며 탄소강에 비해 단시간에 ϵ 상이 형성되는 것을 알 수가 있다.

4. 결 론

탄소강과 합금강에 대해 질소와 CH_4 가스를 변화시켜 각 강종의 최적가스분위기를 설정하여 570°C , 4

torr에서 처리시간을 변화시켜 화합물층의 생성과정과 내마모성과 내식성을 향상시키는 단상의 ϵ 화합물층 생성가능성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 플라즈마 침질탄화처리 후 생성된 화합물층은 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}(\text{N,C})$ 과 $\gamma'\text{-Fe}_4(\text{N,C})$ 으로 구성되어 있고 ϵ 상은 화합물층내에 규칙적으로 분포되어 있지만 γ' 상은 화합물층내에 불규칙적으로 분포되어 있는 복합상으로 존재하며 확산층에는 침상의 Fe_4N 질화물이 석출한 것을 관찰할 수 있었다.

(2) 질소가스농도가 증가할수록 ϵ 상의 생성이 용이하였으며 CH_4 가스농도가 S20C, S45C 및 SCM 440강에 대해 각각 3%, 1.75% 및 2%일 때 최적의 ϵ 상이 생성되었고 그 이상의 CH_4 가스농도일 때는 시멘타이트상이 생성되기 시작하였다.

(3) 화합물층의 생성은 모든 강종에 있어 γ' 상으로부터 시작되며 10분이 경과 후 ϵ 상이 생성되기 시작하여 시간이 증가함에 따라 ϵ 상은 안정화되고 처리시간이 10시간인 경우 과잉의 탄소축적으로 인해 화합물층내에 시멘타이트가 석출하기 시작하였다. 한편 합금강의 경우 탄소강보다도 ϵ 상의 생성이 용이하고 빨리 생성되었다.

참고문헌

- [1] T. Bell and S. Y. Lee, Heat Treatment '73, The Metals Society, London, 99 (1973).
- [2] C. Dawes and D. F. Tranter, Heat Treat. Met., **3**, 70 (1985).
- [3] T. Lampe, S. Eisenberg and G. Laudien, Surface Engineering, **9**, 69 (1993).
- [4] E. Harumann, T. Bell and Y. Sun, Surface Engineering, **8**, 275 (1992).
- [5] T. Sone, E. Tsunasawa and K. Yamanaka, Trans. Jpn Inst. Met., **22**, 237 (1981).
- [6] A. Budesw, D. Firrao and M. Rosso, Heat Treatment '84, The Metals Society, London, 32.1 (1985).
- [7] K. T. Rie and T. Lampe, Heat Treatment '84, The Metals Society, London, 33.1 (1985).
- [8] K. Abiko and Y. Imai, Trans. JIM, **18**, 113 (1977).
- [9] J. Slycke and L. Spruge, Surface Engineering, **5**, 125 (1989).
- [10] D. H. Jack and K. H. Jack, Materials Science and Engineering, **11**, 1 (1973).
- [11] E. J. Mittemeijer, W. T. M. Straver, P. F. Colijn, P. J. Schaaf and J. A. Hoeven, Scripta Metallurgica, **14**, 1189 (1980).
- [12] B. Xu and Y. Zhang, Surface Engineering, **3**, 226 (1987)