

## 플라즈마 질탄화처리된 SCM435강의 미세조직에 미치는 가스 조성의 영향

이 인 섭†

동의대학교 신소재공학과

### Influence of Ambient Gas Composition on the Microstructure of Plasma Nitrocarburised SCM435 steel

Insup Lee†

Department of Advanced Materials Engineering, Donggeui University, Pusan 614-714

(2002년 1월 4일 받음, 2002년 5월 13일 최종수정본 받음)

**Abstract** Plasma nitrocarburizing treatment was performed for SCM 435 steel by using a plasma ion nitriding system. The effects of the variation of nitrogen and methane contents upon the hardened layer was investigated. Both the thickness of the compound layer and the amount of  $\epsilon$  phase in the compound layer increased with increasing nitrogen content. However, the thickness of the compound layer decreased due to unstable plasma for an atmosphere containing 90%  $N_2$  gas content in the gas mixture. The amount of  $\epsilon$  phase in the compound layer increased with increasing  $CH_4$  gas content. For  $CH_4$  gas content more than 2% in the gas mixture, the thickness of the compound layer decreased due to the formation of  $\theta$  phase.

**Key words** : plasma nitrocarburising,  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}(N,C)$  compound layer, wear resistance, corrosion resistance

## 1. 서 론

산업용 재료의 사용 환경이 점점 더 가혹해짐에 따라 순철, 저탄소강 및 저합금강을 표면개질처리함으로써, 고경도, 내마모성, 내식성을 부여하여 고합금강의 대체용으로 이용하고 있다.<sup>1)</sup> 이러한 표면개질처리의 한 종류인 플라즈마 질탄화처리는 강표면에 질소와 탄소를 침투·확산시켜  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}(N,C)$ 와  $\gamma$ - $Fe_4(N,C)$ 의 철질탄화물로 이루어진 화합물층과 그 아래에 질소가 확산한 확산층을 형성시키는 방법으로 내마모성, 내피로성 및 내부식성을 향상시키는 열화학적 표면개질처리법이다.<sup>2~4)</sup>  $\epsilon$ - $Fe_{2-3}(N,C)$  화합물층은 질화에 의해서 생성된 화합물층( $\epsilon$ - $Fe_{2-3}N$ ,  $\gamma$ - $Fe_4N$ )에 비해 연성이 우수하다.<sup>5)</sup>

질탄화법에는 가스, 염욕, 플라즈마를 이용하는 방법이 있는데, 최근 환경적인 문제가 대두됨에 따라  $NH_3$  페가스나 페수( $NaCN$ ,  $KCNO$ ,  $KCN$  등의 유독성 시안화물)를 배출하는 종래의 가스나 염욕 질탄화법에 비해 오염물질의 배출이 거의 없고, 질탄화층의 생성상과 두께조절의 용이함 등 환경적·기술적으로 많은 장점을 지닌 플라즈마 질탄화법이 많이 연구되어 산업에 적용되고 있다.<sup>6~7)</sup> 특히 플라즈마 질화 혹은 플라즈마 질탄화 공정에 플라즈마 산화공정을 결합한 공정은 플라즈마 복합표면개질처리중 하나로서 연구되어지고 있는데, 이 방법은 질화 및 질탄화의 질소 화합

물층 위에 산화층을 형성하여 질화층의 표면에 존재하는 미소기공이나 개기공을 피복하여 내마모성과 내부식성을 향상시키는 방법이다.<sup>8,9)</sup> 종래의 가스나 염욕 질화 및 질탄화의 경우, 이미 NITROTEC, NIOX, NITROFLEX, TENIFER-QPQ, SURSULF-OXYNIT, NITROBLACK 등의 명칭으로 복합표면처리가 행해져 상용화되었다.<sup>9,10)</sup>

이에 본 연구에서는 기어류, 부속품, 후렌지류, 축류, 공구부품등에 기존의 질화법이 많이 적용되어 사용되어지고 있는 구조용 합금강인 SCM435강을 이용하여, 환경적·기술적으로 이점이 많은 플라즈마 질탄화 처리를 하여 경화층의 특성과 성장거동을 알아보았다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 플라즈마 질탄화처리

본 연구에 사용된 소재는 기계구조용 합금강인 SCM435강을 이용하였으며, 그 화학성분은 Table 1과 같다. 시편의 전처리는 850°C에서 1시간 유지후 유냉(oil quenching)을 하고 650°C에서 30분간 소려(tempering) 처리 후 공냉을 실시하여 미세조직을 균일화 시켰다. 열처리가 끝난 시편은 경면 연마 후 초음파 세척을 실시하였다. 이 시편을 펄스 플라즈마 이온질화장비에 장입하여, 진공도 50 mtorr로 배기한 후, 표면 청정을 위해 sputtering을 실시한 후(전압: 350V, GAS유량:  $H_2:Ar=20:80$ , 펄스:N-

† E-mail: islee@hyomin.donggeui.ac.kr

Table 1. Chemical composition of SCM435 steel.

NC	Mo	Cr	Mn	P	S	Si
0.39	0.19	0.95	0.80	0.005 이하	0.03	0.21

Table 2. Plasma nitrocarburising conditions.

Parameters		Ranges
Temperature (°C)		570
Heating rate		10°C/min
Pressure (torr)		4
Input voltage(V)		400
Pulse aspect	pulse on time/pulse off time(μs)	135/15
	pulse ratio	0.9
	frequency(nm)	6666.7
Time (hrs.)		5

on:1500μs, N-off:15μs, 처리시간:40min), 플라즈마 질탄화를 실시하였다.

플라즈마 질탄화는 질소, 수소, 메탄가스를 혼합한 처리 가스 분위기에서 보조열원을 이용하여 570°C로 승온시켜 펄스전원을 이용한 글로우 방전을 통해 플라즈마 질탄화 처리를 실시하였다. 처리가 끝난 시편은 상온까지 노냉시켰다. 처리변수로는 질탄화처리시 가스 분위기 중 N<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 농도의 영향을 중점적으로 살펴보기 위해 가스 분위기 중 N<sub>2</sub>와 CH<sub>4</sub> 농도만을 공정변수로 설정하고, 나머지 공정인자는 일정하게 유지하였다. 세부조건은 Table 2에 나타내었다.

2.2 질탄화층의 재료 특성 평가

질탄화층의 시편의 수직 절단면을 경면연마한 후 3% Nital 용액으로 10초간 1차 에칭을 한 후 Nital 용액에 1%의 염산을 첨가한 에칭액에 2차 에칭을 하여 화합물층 및 확산층의 미세조직을 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰하였다. 질탄화처리 후 표면에 생성된 상의 변화는 Cu-Kα선을 사용한 X선 회절시험기(model:Rigaku D/Max-200)를 이용하여 40kV, 30mA의 조건으로 행하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 N<sub>2</sub> 가스 농도에 따른 영향

Fig. 1은 570°C에서 5시간동안 4torr의 압력으로 분위

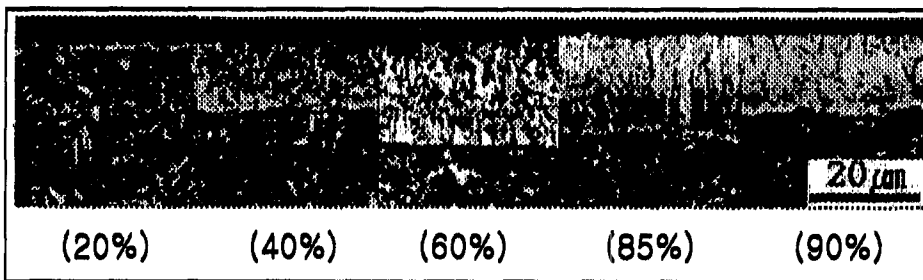


Fig. 2. Microstructures of compound layer on SCM435 steel treated with various N<sub>2</sub> gas compositions(CH<sub>4</sub>:2%).

기 gas 내 CH<sub>4</sub> 농도는 2%로 일정하게 유지한 후, 질소농도를 각각 20%~90%로 변화시켜 플라즈마 질탄화를 실시한 SCM435강의 표면 X-선 회절 분석 결과이다. 질소농도가 20%인 경우, 질소 함량이 낮은 관계로 질소 활성종의 수가 부족하여 거의 대부분 γ'상이며, 질탄화 처리된 화합물층의 두께도 매우 얇아 α철 peak의 강도가 높게 나타나고 있다. 질소 농도가 40%에서 85%로 증가할수록 γ'상의 peak 강도는 감소하고 ε상의 peak 강도가 증가하여, 화합물층내 ε상의 분율이 증대되어 감을 알 수 있다. ε-Fe<sub>2-3</sub>(N,C)상은 γ'상에 비해 질소 함량 분포의 차이가 더 크고, 질소를 더 많이 함유할 수 있다." 따라서 분위기 내 질소함량이 높아짐에 따라 플라즈마 내 질소 활성종의 수가 충분한 상태에서 ε상의 생성을 촉진하여 화합물층의 두께가 증가한 것으로 생각되어 진다. 질소 함량이 85%일 때는 γ'은 극히 일부만이 있을 뿐이며, 거의 대부분 ε상으로 이루어진 화합물층을 얻을 수 있었다. 그러나 질소농도가 90%가 되자 θ-Fe<sub>3</sub>C상이 생성되는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 2는 분위기 내 질소농도를 20~90%까지 변화시켜 플라즈마 질탄화처리한 SCM435강의 단면 미세구조를 보여주는 광학현미경 사진이다. X-선 회절 패턴에서 볼 수 있었듯이 질소 농도가 20%일 때는 화합물층의 두께가 매우 얇고, 질소 함량이 증가할수록 화합물층의 두께가 증가하는 것을 확인할 수 있다(Fig. 3). 질소 함량이 증가할수록, 질소 함량 분포의 차이가 더 크고, 질소를 더 많이 함유할 수 있는 ε상의 생성이 촉진되어, ε상이 빠르게 성장하였

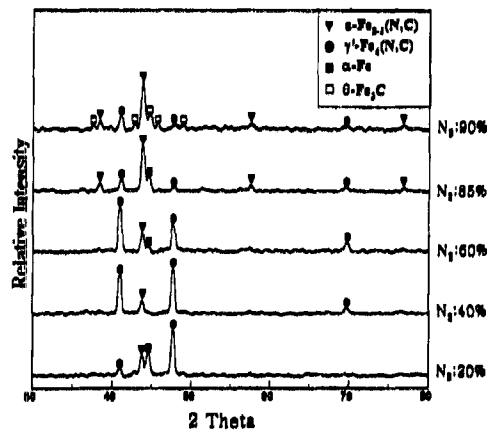


Fig. 1. XRD patterns of compound layer of SCM435 steel treated with various N<sub>2</sub> gas compositions(CH<sub>4</sub>:2%).

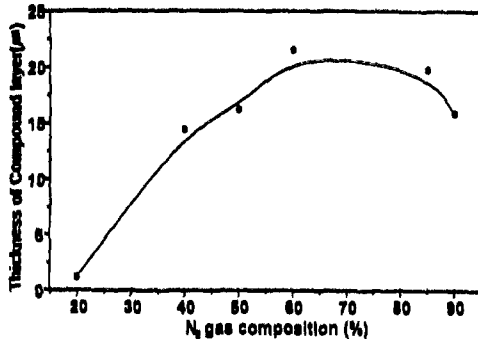


Fig. 3. Thickness of compound layer of nitrocarburized SCM435 steel as a function of N<sub>2</sub> gas content (CH<sub>4</sub>:2%).

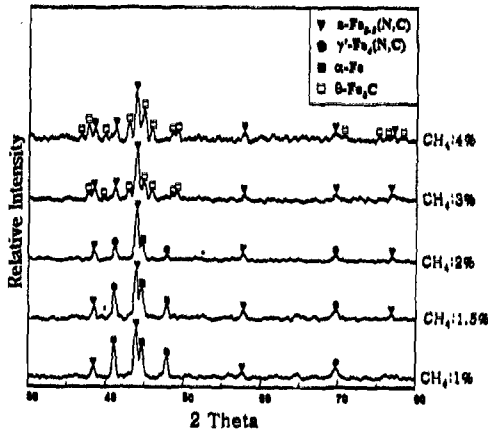


Fig. 4. XRD patterns of compound layer of SCM435 steel treated with various CH<sub>4</sub> gas compositions (N<sub>2</sub>:85%).

기 때문으로 생각되어진다. 그러나, 분위기 가스 내 질소 농도가 90%가 되면, 화합물층의 두께가 오히려 감소하는데 이는 분위기 가스 내 수소 농도가 10% 이하가 됨으로 인하여 플라즈마가 불안정해진 것에 기인한 것으로 생각되어진다. 주 철강재료의 플라즈마열처리에서 수소의 역할은 2차전자를 방출하여 플라즈마를 지속적으로 유지시키고 철강재료의 표면을 sputtering시켜서 표면을 활성화시켜서 질소이온의 확산을 촉진시킨다. 그리고 형성된 질화물의 산화를 억제하는 일도 합니다. 전체 가스중에 수소농도가 10% 이하가 되면 이러한 수소의 역할이 미약해지므로 플라즈마가 불안정해진다고 생각되어진다.<sup>11)</sup> 그러므로 질소 농도가 90%일 때 질소농도가 85%일 경우와 비교하여 상

대적으로 질소이온의 수도 적고, 질소의 확산이 늦어져서 화합물층의 두께도 감소한다고 생각되어진다. 그리고 상대적으로 탄소의 양이 많아져서 θ-Fe<sub>3</sub>C가 생성된다고 사료되어진다.

### 3.2 CH<sub>4</sub> 가스 농도에 따른 영향

Fig. 4는 분위기 중 N<sub>2</sub> 농도를 85%로 일정하게 유지하고, CH<sub>4</sub> 농도를 변화시켜 각각 플라즈마 질탄화를 실시한 SCM435강의 표면 X-선 회절 분석 결과이다. 분위기 가스 내 CH<sub>4</sub> 농도가 1%에서 2%로 증가할수록 γ상의 회절 peak 강도가 줄어들어 화합물층 내 ε상의 분율이 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나, 분위기 가스 내 CH<sub>4</sub> 농도가 3% 이상이면 θ상의 peak가 생성되고 θ상의 분율이 점점 증가하는 것을 알 수 있다. CH<sub>4</sub> 농도가 1%에서 2%까지는 CH<sub>4</sub> 함량이 많아질수록 화합물층 내 ε상이 안정한 상으로 되어 ε상이 증가하면서 화합물층의 두께도 증가하는 것을 확인할 수 있다 (Fig. 5, Fig. 6). 그러나, CH<sub>4</sub> 농도가 2%를 넘게 되면 화합물층의 두께가 감소하는 것을 확인할 수 있는데, 이는 분위기로부터 공급된 탄소가 화합물층 내에 과도하게 축적된 것에 기인된 θ상의 출현으로 N와 C의 확산을 방해하기 때문인 것으로 생각되어진다.

## 4. 결 론

SCM435강을 이용하여 플라즈마 질탄화 처리한 결과,

- 1) SCM435강을 이용해서 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>:CH<sub>4</sub>=85:15:2 (sccm)의 분위기에서 플라즈마 질탄화를 하여, 대부분 ε-Fe<sub>2-3</sub>(N,C)로 이루어진 18μm의 화합물층을 얻을 수 있었다.
- 2) 분위기 중 질소 가스 농도가 증가할수록, 화합물층 내 γ상의 양은 감소하고 ε상의 양은 증가하였고, 화합물층의 두께도 증가하였다. 그러나, 분위기 중 질소농도가 90%일 때는, 수소의 농도가 10%이하가 됨에 따라 플라즈마가 불안정해져 화합물층의 두께가 감소하였다.
- 3) 분위기 중 CH<sub>4</sub> 농도가 증가할수록, 화합물층 내 γ상의 양은 감소하고 ε상의 양은 증가하였다. 그러나, 분위기 중 CH<sub>4</sub> 농도가 2%를 초과하면 θ-Fe<sub>3</sub>C가 생성되어 화합물층의 두께를 감소시켰다.

### 감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 R05-2002-000687-0) 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

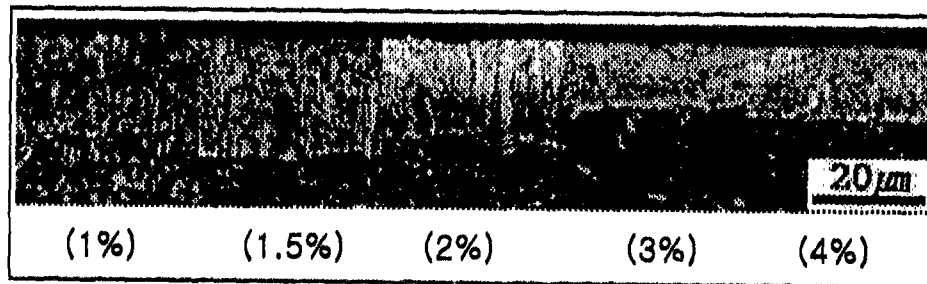


Fig. 5. Microstructures of compound layer on SCM435 steel treated with various CH<sub>4</sub> gas compositions (N<sub>2</sub>:85%).

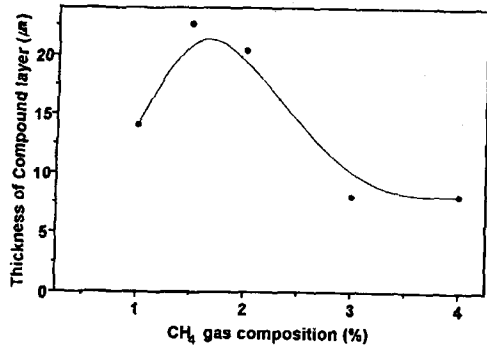


Fig. 6. Thickness of compound layer of nitrocarburized SCM435 steel as a function of CH<sub>4</sub> gas content (N<sub>2</sub>:85%).

### 참고 문헌

1. T. Bell, *Survey of heat treatment of engineering component*, The Metals Society, London (1976).
2. P. Astley, *Heat Treatment of Metals* 2, 51 (1975).
3. E. Harumann, T. Bell, and Y. Sun, *Surf. Eng.*, **8**, 275 (1992).
4. L. Wang and X. Xu, *Surf. coat. Tech.* **126**, 288 (2000).
5. T. Bell, Y. Sun, and A. Suhadi, *Vacuum*, **59**, 14 (2000).
6. C. Ruset, A. Bloyce and T. Bell, *Heat Treatment of Metals* 4, 95 (1995).
7. E. Huchel, and S. Dressler, *Proc. Int Heat Treating Conf. Illinois*, (1994) 143.
8. T. Bell, and S. Y. Lee, *Heat Treatment '73*, The metals Society, London 99 (1973).
9. C. Dawes, and D.F. Tranter, *Heat Treatment of Metals*, **12**, 70 (1985).
10. S. Hoppe, *Surf. Coat. Tech.* **98**, 1199 (1998).
11. L. Pettijean et al: 4th Int. Colloquium on Plasma and Cathodic Sputtering, Nice, (1982) 25.