

## SCM440강의 마이크로 펄스 플라즈마 질화 및 후산화처리시 질소농도에 따른 특성변화

李相琪·鄭潑相\*·李在植\*\*

대구기능대학 재료기술학과, \*경북대학교 금속공학과, \*\*울산대학교 재료금속공학부

Effects of Nitrogen Contents on the Nitriding Characteristics of the Micro-Pulse  
 Plasma and Post Oxidation Treated SCM440 Steel

S. K. Lee, I. S. Chung\* and J. S. Lee\*\*

Dept. of Mat. Tech., Taegu Polytechnic College, Taegu 703-015, Korea

\* Dept. of Met. Eng., Kyungpook National University, Taegu 702-701, Korea

\*\*Dept. of Met. & Mat. Eng., University of Ulsan, Ulsan 680-749, Korea

**ABSTRACT** This study was carried out to investigate the surface characteristics of SCM440 steel nitrided with various nitrogen contents for 7 hours at 520°C by using micro-pulse plasma nitriding apparatus of hot wall type. The effects of oxidation treatment was also investigated on plasma nitrided in 30% nitrogen and post oxidized SCM440 steel at 500°C in H<sub>2</sub>O atmosphere.

The  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N and  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N phases were detected in compound layer of the nitrided steel. As the content of nitrogen in plasma gas increased with 30, 50, 70% on the micro-pulse plasma nitriding for SCM440 steel, the thickness of compound, diffusion layer and the surface hardness were increased. From the wear test results, the best wear resistance was appeared in the condition of ductile  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N phase formed specimen at 30% nitrogen, whereas that of the treated with 50% and 70% nitrogen decreased owing to the exfoliation of brittle  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N phase in the compound layer.

On the nitrided and subsequently oxidized SCM440 steel, the surface layer consisted of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N, and  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N phases. In these treatments, the dissolution of nitrides affect hardness and hardening depth in compound and diffusion layers. For the nitrided in 30% nitrogen and post oxidized specimen at 500°C for 1 hour, the wear resistance was lower than that of the only nitrided one in 30% nitrogen but higher than those of the nitrided ones in 50 and 70% nitrogen.

**Key words :** Nitriding, Micro-pulse Plasma, Gas composition, Post oxidation, Wear resistance

### 1. 서 론

플라즈마 질화법은 글로우 방전(glow discharge)에 의해 재료 표면 속으로 질소를 침투, 확산시켜

재료의 경도, 내마모성 및 내식성을 향상시키는 방법으로 기존의 가스질화, 염욕질화에 비해 처리 온도가 낮고 속도가 빠르다. 또한 암모니아 가스 및 CN<sup>-</sup>이온 배출에 의한 공해 및 입계산화, 내부

경도 저하와 변형을 방지할 수 있는 동시에 사용 조건에 따라 표면에 생성되는 각 화합물층의 조절이 용이한 특징이 있다<sup>4)</sup>.

질화처리시 질화층 형성에 중요한 역할을 하는 처리온도, 시간, 압력, 가스농도 등의 공정변수 중 질소농도는 표면에 생성되는 화합물층과 확산층의 조성에 매우 큰 영향을 준다. 즉 질소농도 변화에 의해 표면층에 생성되는 달라진 상들로 인하여 기계적, 화학적 성질에 미치는 영향이 크므로 재료 종류와 사용 목적에 적합한 가스의 농도 제어 및 조정은 불가피하게 된다.

최근 정밀기계를 비롯하여 자동차, 항공기, 선박용 엔진의 주요 부품들은 보다 가혹한 환경하에서 내마모, 내피로, 내식, 내열성 등의 기계적, 화학적 성질 중 2가지 이상의 복합적 성질개선이 요구되고 있다. 이러한 목적으로 사용되는 복합처리 중 유럽 등지에서 570~580°C 에서 플라즈마에 의한 침질탄화처리 후 연속적으로 산화처리(plasma nitrocarburizing and post oxidation)하는 IONITOX5) 혹은 PLASOX<sup>®</sup> 단일공정은 표면에 높은 경도의 철 탄질화물( $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>NC<sub>1-x</sub>,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>NC<sub>1-y</sub>)층 위에 생성된 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 낮은 마찰계수로 인하여 내마모성, 내식성을 향상시키는 방법이다. 특히 마모저항의 개선은 경도가 큰  $\epsilon$ 질화물의 높은 질소함량 때문이다. 그러나 이들 처리는 후속 공정에서 1차 처리시 여러 변수에 의해 변화된 성질들로 인해 최종 표면에 미치는 영향을 무시할 수 없으며, 또한 약 520°C부근에서 플라즈마 질화 후 산화처리에 대한 구체적 보고는 거의 없다. 따라서 본 연구에서는 SCM440 강을 퀘칭 및 템퍼링으로 모재를 경화시킨 후 마이크로 펄스 플라즈마(이하 MPP라 한다) 질화장치를 이용하여 520°C에서 질소농도 변화에 의한 질화처리와 질화 후 산화처리

를 각각 실시한 다음 조직 및 경화층의 깊이, 생성상의 분석과 더불어 경도 및 마모시험으로 이들 표면특성을 고찰 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시료 및 열처리

본 실험에 사용된 시편은 구조용 합금강인 SCM440으로 그 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 구조용 합금강으로서 갖추어야 할 기계적 성질을 부여하기 위하여 예비 열처리로서 시편을  $\phi$  16 x 160mm의 크기로 절단하여 어닐링한 다음 퀘칭은 870°C에서 60분 유지 후 유냉하였으며, 템퍼링은 570°C에서 60분 유지 후 급냉하였다.

### 2.2 MPP 질화장치와 질화 및 산화처리조건

본 실험에서 사용된 장치는 hot wall 형식의 MPP 질화장치(R BiG, PN 50/80, Austria)로 Fig. 1은 장치의 개략도를 나타내고 있다.

MPP 질화처리 과정은 1차적으로 표면 산화물층 제거와 확산속도를 증가시키기 위하여 60Pa의 H<sub>2</sub>분위기(Ar4%포함)에서 40분 스퍼터링

Table 1. Chemical composition of SCM440 steel (wt.%).

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
0.412	0.244	0.804	0.016	0.023	0.967	0.164	bal

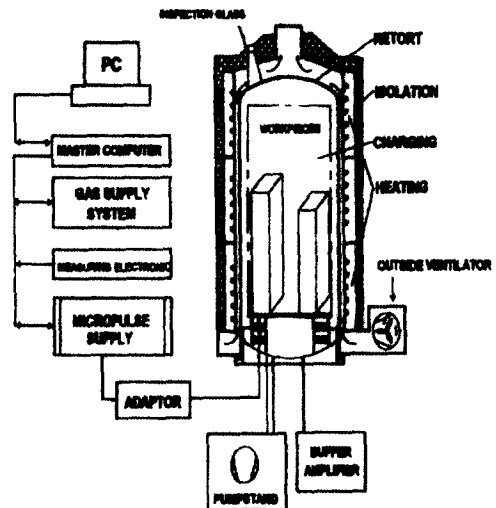


Fig. 1. Schematic diagram of micro pulse plasma nitriding apparatus.

(sputtering) 후 250Pa에서, H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>비율을 70/30, 50/50, 30/70(체적%)의 분위기(CH<sub>4</sub> 1%포함)에서 펄스인가와 정지시간을 각각 130, 60μs로 520°C에서 7시간 질화처리 하였으며, 처리 후 N<sub>2</sub>분위에서 냉각하였다. 또한 재료의 제 성질을 향상시키기 위한 일환으로 MPP 질화처리 조건 중 H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>=70/30의 비율로 질화처리한 후 500°C의 H<sub>2</sub>O 분위기에서 각각 0.5, 1.0, 1.5시간동안 산화처리를 실시하였다.

2.3 미세조직 및 X-선회절, EPMA분석시험

시편의 미세조직을 관찰하기 위하여 4% 나이탈 용액으로 부식시킨 후 주사전자현미경을 사용하여 표면 질화층을 관찰하였다. 질화처리로 생성된 표면 경화층의 상분석을 위하여 Cu target, scan speed 50/min의 조건으로 X-선 회절분석(Rigaku, D/Max-1B)을 하였다. 또한 전자탐사미소분석기(EPMA-1400, Shimadzu)를 이용하여 경화층의 단면에 대하여 표면에서 중심방향으로 질화물 형성 원소와 경화층 생성물의 선분석 및 mapping을 실시하였다.

2.4 기계적 성질 시험

MPP 질화 및 산화처리된 시편의 경도를 측정하기 위하여 마이크로 비커스경도기(Mitutoyo, MVK-H<sup>11</sup>)를 사용하였으며 최외층은 누우프 압자로, 표면깊이에 따른 경도는 다이아몬드 압자로 5회 측정하여 최대치와 최소치를 제외한 산술 평균치로서 나타내었다.

마모시험은 대기 중 무윤활 상태에서 load on disc type의 마모시험기(UK, PLINT TE-53)를 사용하였다. Fig. 2는 본 실험에 사용된 마모시험의 모식도를 나타낸 것이다. 직경 12.7mm, 길이 12.7mm인 마모시편의 상대재로서는 초경합금(Hv 1000, 직경 60mm, 두께 20mm)의 회전 원판을 사용하였으며 마모조건은 마찰하중 42N, 마찰거리 1000m, 마찰속도 2m/sec로 시편을 상단에 고정시켜 하단의 상대 마모재의 회전에 의한 마모시험을

실시하였다. 시험 후 비마모량을 구하여 상대적인 비교치로 활용하였으며 이때 비마모량은 시편 및 상대재의 마모까지 고려하여 식 (1)을 이용하여 측정하였다.

$$W_s = V / (P \times S) \dots \dots \dots (1)$$

여기서 V=(A<sub>1</sub>+ A<sub>2</sub>)\*L이며 A<sub>1</sub>= (1/2)r<sub>2</sub><sup>2</sup>(θ<sub>2</sub> - sinθ<sub>2</sub>), A<sub>2</sub>= (1/2)r<sub>1</sub><sup>2</sup>(θ<sub>1</sub> - sinθ<sub>1</sub>)이고, W<sub>s</sub>:비마모량(mm<sup>3</sup>/Nm), P:하중(N), V:마모체적(mm<sup>3</sup>), S:마찰거리(m), L:마모길이(mm), A<sub>1</sub>: 상대마모재의 원호면적(mm<sup>2</sup>) A<sub>2</sub>: 시편의 원호면적(mm<sup>2</sup>), θ<sub>1</sub>:시편의 각도, θ<sub>2</sub>:상대마모재의 각도, r<sub>1</sub>:시편의 반경(mm), r<sub>2</sub>: 상대마모재의 반경(mm) 이다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 MPP 질화처리에 의한 조직 및 질화층 두께

질화처리된 표면부근의 조직은 석출경화로 강화된 확산층(diffusion layer)과 이에 의해 지지된 γ'(Fe<sub>4</sub>N)와 ε(Fe<sub>2-3</sub>N)질화물을 가진 화합물층(compound layer)으로 구성되며 화합물층과 확산층의 두께, 상 조성, 경도는 질화처리 변수와 첨가된 합금원소의 량에 의해 변화될 수 있다.<sup>1-2)</sup> 또한 화합물층과 확산층의 조직은 재료의 탄소량뿐만 아니라 혼합가스 중 탄소 함량에 의존한다.<sup>4)</sup> 이와 같이 여러 조건에 의해 생성되는 질화 경화층의 깊이는 다음과 같이 나타낼 수 있다.<sup>7)</sup>

$$d = (2NDt/RX)^{1/2} \dots \dots \dots (2)$$

여기서 d는 확산층의 두께, N은 표면의 질소농

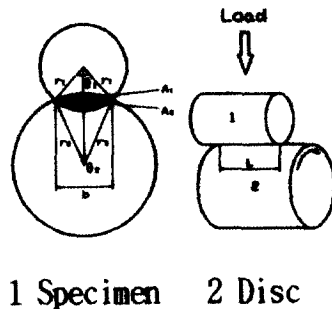


Fig. 2. Schematic diagram of apparatus for wear test.

리한 경우의 SEM 조직으로, C는 화합물층, D는 확산층을 나타낸다. Fig. 3은 이 조건에서 화합물층 및 확산층의 두께변화를 나타낸 것이다. 사진에서 관찰되듯이 질화층은 최외각 표면의 백색부분에서 일정깊이의 화합물층(C)과 화합물층 이후 확산층(D)으로 구성되어 있으며 이들 조직의 조성은 후술하는 상분석에서  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 및  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N상의 혼합 조직임을 알 수 있다. 또한 화합물층이 매우 균일한 것은 MPP의 경우 짧은 시간 가동⇒정지⇒가동을 통한 펄스전압의 사용으로 순간적인 이온과 전자의 재결합에 의한 국부적 이온밀집 현상이 방지되었기 때문으로 생각된다.

한편 질소농도가 30, 50, 70%로 증가함에 따라 화합물층의 두께는 약 12.5, 15.0, 15.7 $\mu$ m로 증가하였으며 확산층의 경우 역시 후술하는 경도 변화에서 살펴보면, 질소농도 증가에 따라 약 290, 310, 340 $\mu$ m로 비례하여 증가하고 있어 식 (2)에서의 예측과 잘 일치하고 있다. 이와 같이 표면질소의 농도가 증가하면 높은 에너지상태의 질소이온이 음극표면에 충돌하여 음극표면에 존재하는 원자들을 진공중에 방출시키는 스퍼터링과 아울러 다수의 공공(vacancy)을 생성시키는 효과로 인하여 질소이온의 확산을 용이하게 한 결과<sup>8)</sup>, 질화층의 깊이가

Photo. 1. SEM microstructure of SCM 440 steel on plasma nitrided in a) 30% N<sub>2</sub>, b) 50% N<sub>2</sub>, and c) 70% N<sub>2</sub>

여기서 d는 확산층의 두께, N은 표면의 질소농도(at.%), D는 페라이트 내 질소의 확산계수, t는 질화시간, R은 질화물에서 질소와 합금원소의 비, X는 모재합금 원소 농도 (at.%)를 각각 나타낸다. 즉 확산층 두께는 질소농도, 확산계수, 시간의 증가에 따라 증가한다.

Photo. 1은 SCM440강 질화처리의 최적조건인 템퍼링 마르텐사이트(tempered martensite)조직의 시편을 520°C에서 질소 농도를 변화시키면서 질화처

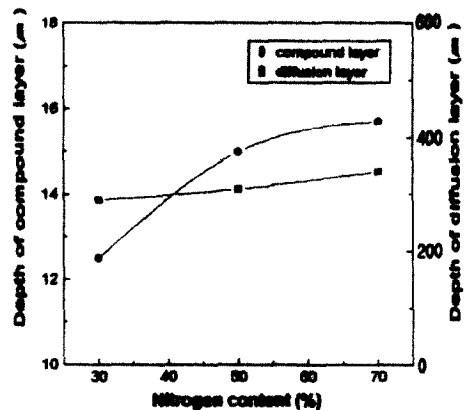


Fig. 3. Effect on nitrogen content in plasma gas on the compound and diffusion layer of nitrided SCM440 steel at 520°C for 7 hrs.

증가된 것으로 판단된다.

3.2 질소농도 변화에 의한 생성상

Fig. 4는 질화처리시 질소농도에 따른 표면 생성상의 XRD 분석 결과로 질소농도에 관계없이  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N(이하  $\gamma'$  상이라 한다) 및  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N 상(이하  $\epsilon$  상이라 한다)의 혼합상이 생성되어 있는 것을 볼 수 있다. 질소농도가 30%의 경우는  $\gamma'$  상이, 50%일 때는  $\gamma'$  상과  $\epsilon$ 의 혼합상이, 70%일 때는  $\epsilon$  상이 주로 생성됨을 알 수 있다.

화합물층에서  $\gamma'$  단상을 얻기 위한 전형적 조성은 75% H<sub>2</sub>와 25% N<sub>2</sub>이고,  $\epsilon$  단상은 70% N<sub>2</sub>, 27% H<sub>2</sub> 및 3% CH<sub>4</sub>이라고 알려져 있으며<sup>3)</sup>, 浦尾 등<sup>9)</sup>은 H<sub>2</sub>와 N<sub>2</sub>의 혼합분위기 중 질소농도 30%이하에서는  $\epsilon$  질화물이 형성되지 않는다고 하였다. 본 실험에서도 질소농도가 증가할수록  $\gamma'$  상의 양이 점차적으로 감소하고,  $\epsilon$  상의 양이 증가되는 것으로 미루어 위 내용에 잘 부합되고 있는 것을 확인할 수 있다. 이것은 N 포텐셜(potential)이 낮을수록  $\gamma'$  상이, N 포텐셜이 높을수록  $\epsilon$  상이 생성될 것으로 예측되는 Fe-N 상태도<sup>10)</sup>의 결과와도 잘 일치하고 있다. 질소농도가 높은 경우  $\epsilon$  상이 주 상으로 형성

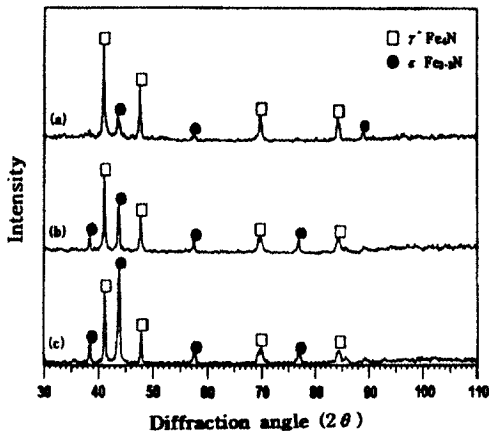


Fig. 4. XRD patterns from the surface plasma nitrided SCM440 steel at various nitrogen contents. (a) 30% N<sub>2</sub>, (b) 50% N<sub>2</sub>, and (c) 70% N<sub>2</sub>

된 것은 재료 중 C량과 혼합가스 중 H<sub>2</sub> 및 CH<sub>4</sub>의 촉매작용에 의한 영향도 큰 것으로 생각된다. 또한, 질소농도에 관계없이 화합물층에서 최대치를 이루었던 주요 상들의 피크(peak)치가 확산층에서 점차 감소하는 경향과 더불어 모재에서는 페라이트 상만이 관찰되었다.

한편 SCM440 강에는 강력한 질화물 형성원소인 Cr, Mo을 소량 함유되어 있으나 이들 Cr, Mo 질화물의 피크를 확인할 수 없었던 것은 시료 중 상당량의 질화물 형성원소가 함유되어 있지 않으면 미세한 석출물로 인하여 X선 회절 분석에는 잘 관찰되지 않는다고 한 浦尾 등<sup>9)</sup>의 실험결과와도 잘 일치하고 있다. 그러나 후술하는 경도변화에서 나

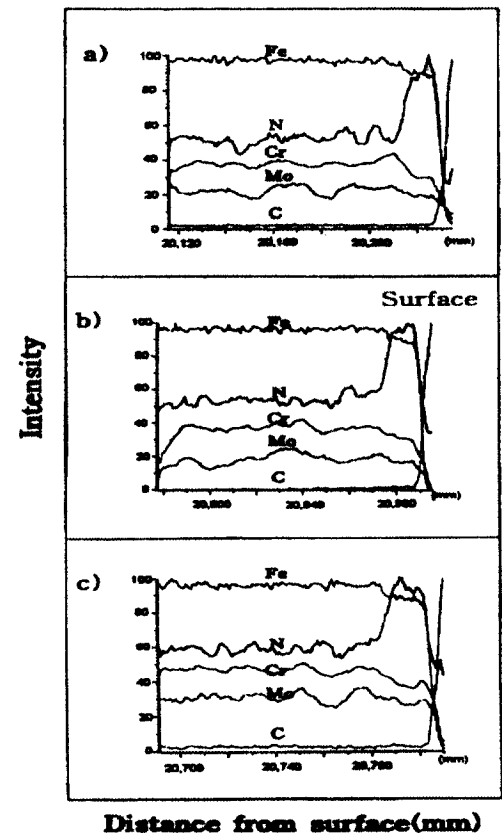


Fig. 5. EPMA line across nitrided surface and alloy substrate of plasma nitrided SCM440 steel in 30% N<sub>2</sub> a), 50% N<sub>2</sub> b), and 70% N<sub>2</sub> c)

탄산 높은 경도를 고려하면 극히 미약하나마 합금 원소에 의한 영향도 다소 존재하는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 표면에서의 질소농도를 확인하고자 EPMA로 선분석을 실시한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서와 같이 질소농도는 Fe농도가 급격히 감소되는 표면에서부터 증가하기 시작하여 약 20~30 $\mu\text{m}$  지점까지 비교적 일정한 범위에서 최대 피크를 이룬 후 감소하는 경향을 나타내고 있다. 즉 표면층은 질소농도가 높을수록 다수의 질화물형성에 의해 화합물층이 증가하는 것으로 미루어 앞서 조직사진과 XRD결과가 잘 일치하고 있다.

Photo. 2는 질소농도 30%로 질화처리한 경우의 EPMA 분석결과를 화상처리한 사진으로 표면부근에서의 합금원소에 대한 거동을 보여주고 있다. 사진에서 관찰되듯이 질화물 생성원인 질소농도는

표면에서 매우 균일하게 집적된 후 내부로 갈수록 감소된 분포를 나타내고 있다. 반면, Fe의 경우는 거의 전 범위에 걸쳐 일정하게 분포되다가 표면에서 농도가 급감하고 있으며 이 감소된 부분만큼 질소농도가 차지하고 있음을 관찰할 수 있다. 따라서 Fe와 N의 화합에 의한  $\text{Fe}_x\text{N}$ ,  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  등의 질화물이 확산에 의해 쉽게 생성되고 있음을 추정할 수 있다.

### 3.3 질소농도 변화에 의한 경도분포

Fig. 6은 모재 경도 약 Hv 345가 되는 SCM440강을 520°C에서 질소 농도를 30, 50, 70%로 변화시켜 7시간 MPP 질화처리한 경우의 경도변화 분포이다. 이때의 표면경도는 질소농도의 증가에 따라 각각 Hv 734, 752, 764로 증가하였다. 이것은 질소농도가 높은 경우, 소위 백층(white layer)이라 불

Photo. 2. Behavior of alloy elements on plasma nitrided SCM440 steel in 30%  $\text{N}_2$  by EPMA mapping.

리는 화합물층에서 hcp구조의  $\epsilon$ 상이 주요 상으로 형성된 결과 표면경도가 높아지게 되는 반면, 질소농도가 낮은 경우는 인성이 있는 fcc구조의  $\gamma'$ 상이 주요 생성상으로 작용한 결과 표면경도는 다소 감소하는 것으로 생각된다.<sup>11)</sup>

또한 확산층은 기지를 구성하는 합금원소의 석출로 경도를 증가시키게 되는데, 전술한 Photo. 2의 결과에서 강력한 질화물 형성원소인 Cr의 산포된 양상으로 보아 이들도 확산층의 경도증가에 다소 영향을 미친 것으로 사료된다. 이러한 경도분포는 표면에서 내부로 들어갈수록 감소하며 질소농도가 30%에서 70%로 변화될 때 경도를 향상시키는  $\epsilon$ 상이 표면에서 모재쪽으로 갈수록 점차 감소하는 XRD 분석결과와 잘 일치하였다.

한편, 표면에서 모재층 경도 약 Hv 345까지의 거리를 전 경화층이라 볼 때 질소농도가 30, 50, 70%로 증가할수록 그 두께는 각각 약 450, 500, 500 $\mu$ m이었으며, 질화층은 모재경도보다 약 Hv 50 이상으로 정의하였을 때 각각 약 300, 320, 350 $\mu$ m로서 질소농도가 증가할수록 경도와 더불어 질화층 두께도 증가하였다.

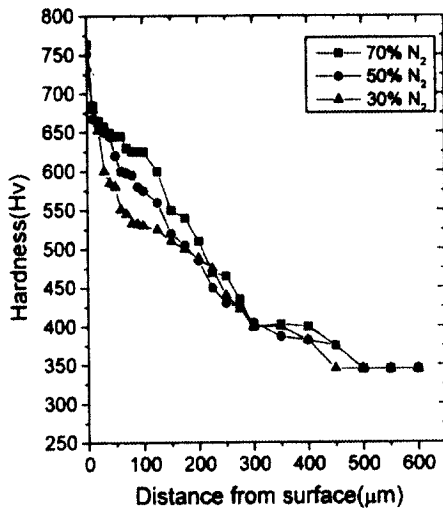


Fig. 6. Hardness distribution on distance from surface in plasma nitrided SCM440 steel in various nitrogen contents.

### 3.4 MPP 질화처리한 표면층의 내마모 특성

Fig. 7은 질소농도를 변화시키면서 520°C에서 7시간 질화처리 후 마모시험으로 얻어진 조건들을 식 (1)에 적용하여 산출된 비마모량을 나타낸 것이다. A는 퀀칭/템퍼링한 경우로 비마모량이 약 0.36mm<sup>3</sup>/Nm인 반면 B, C, D는 질소농도 30, 50, 70%로 변화시켜 MPP 질화처리한 경우로 이들은 각각 약 0.29, 0.31, 0.32mm<sup>3</sup>/Nm였다. 즉 질소농도가 증가할수록 비마모량은 증가하고 있으며 퀀칭/템퍼링한 시편에 비해 상대적으로 각각 19.4, 13.9, 11.1% 향상되어 질소농도를 낮게 처리할수록 마모 저항에 유리함을 보여주고 있다.

Photo. 3은 질소농도 변화에 따라 질화처리한 SCM440 강의 마모시험 후 시편을 수직으로 세워 비마모면과 선 접촉된 마모면 경계부근을 SEM으로 관찰한 결과이다. 여기서 B는 마모면과 비마모면의 경계(boundary)를 나타내며, C는 화합물층을, 그리고 E는 박리현상이 일어난 것을 각각 표시한다. 그림에서 관찰되듯이 질소농도에 관계없이 비마모면에서 마모면으로 갈수록 화합물층(C)이 점차 감소되고 있음을 알 수 있다. 질소농도 30%로 질화처리 후 마모시험한 a)에서는 마모 후에도 잔

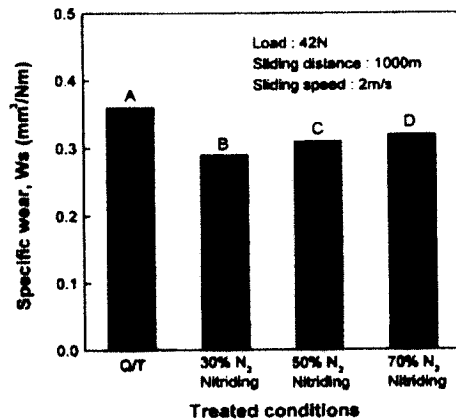


Fig. 7. Variation of specific wear of quenched and tempered(A), and of plasma nitrided SCM440 steel in 30% N<sub>2</sub>(B), 50% N<sub>2</sub>(C), and 70% N<sub>2</sub>(D).

Photo. 3. SEM microstructure of unworn and worn surface in boundary on plasmanitrided SCM440 steel in a)30%N<sub>2</sub>, b)50%N<sub>2</sub> and c)70%N<sub>2</sub>

류 화합물층이 남아있는 양상으로 박리현상이 나타나지 않은 반면, 질소농도 50%의 b)는 마모 후 양상이 a)와 유사하나 마모면에서 잔류 화합물층이 거의 소멸한 것을 확인할 수 있으며 일부 박리현상(E)도 관찰되었다. c)는 질소농도 70%로 처리한 경우로 a), b)경우보다 두터운 화합물층이 마모면에서 감소됨과 아울러 심한 박리현상(E)을 나타내었다.

이러한 경향은 Fig. 4의 XRD와 Fig. 7의 비마모량 분석결과에서 나타나듯이 질소농도가 낮을수록 표면에 인성이 있는  $\gamma'$  상에 높은 경도의  $\epsilon$ 상의 양이 감소된 관계로 화합물층에서 낮은 비마모량을 나타내어 마모저항이 증가한 것으로 생각된다. 반면 질소농도가 50%이상으로 높아지면 그에 상응하여 화합물층과 표면경도는 증가하였으나  $\epsilon$ 상이 증가하여 상대마모재인 초경합금의 높은 경도에 의해 취약한 화합물층이 박리 소실(E)된 것으로 해석된다. 따라서  $\epsilon$ 상이 본 실험의 마모시험조건에서와 같이 동적 하중하의 국부적 응력을 받는 경우에는 부적합하다는 것을 제시할 수 있다. 실제

기어 제조업체의 경우,  $\gamma'$  질화물에 비교적 적은  $\epsilon$ -질화물을 화합물층에 형성시키거나 화합물층이 전혀 없는 표면을 요구하고 있다<sup>1)</sup>. 이와 같은 결과로 미루어 본 실험에서 마모저항이 가장 우수한 조건은 질소 농도 30%로 처리한 경우였으며 이 범위 전후로 처리하는 것이 공업적으로 이용하기에 바람직하다고 사료된다.

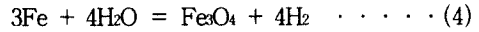
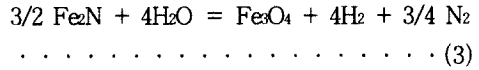
### 3.5 MPP 질화처리 후 산화처리 특성

#### 3.5.1 산화시간에 따른 조직 및 산화층 두께

Photo. 4는 SCM440 강을 질화처리한 시편 중 마모저항이 가장 우수한 30% N<sub>2</sub>의 조건을 선택하여 500°C의 H<sub>2</sub>O분위기에서 각각 0.5, 1.0, 1.5시간 동안 연속적으로 산화처리한 경우의 조직변화를 나타낸 것이다. 여기서 M은 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 산화피막층을 나타낸 것으로 사진에서와 같이 표면 최외각층에서 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 얇은 산화피막층의 두께가 시간증가에 따라 각각 약 0.3, 0.75, 1.2 $\mu$ m로 증가하였다. Hoppe<sup>5)</sup>는 산화물층과 온도와의 관계에서 산화물층 두께는 처리온도에 의존하고 500°C 부근에서는 시간의 제곱근에



비례한다는 사실을 확인하였으며 이것은 질화물층의 pore부분을 산화물로 채워주기 때문인 것으로 추측된다. 즉, 내부구역은 식 (3)에 의한 질화물의 분해로 성장되는 반면, 외부구역은 식 (4)의  $Fe_3O_4$ 의 형성에 의해 성장된 결과  $Fe_3O_4$ 의 내부구역은 미세한 결정을 가지며 외부구역은 표면에 대해 수직적인 방책역할을 하게 되는 것으로 보여진다.



이로부터 산화층의 두께변화도 질화층에서의 두께변화처럼 온도뿐 아니라 시간의 변화에 따라 지속적으로 증가되는 포물선 법칙에 의존할 것으로 예측된다.

3.5.2 산화처리 시간에 의한 생성상

Fig. 8은 SCM440 강을 질소농도 30%로 질화처리 후 1시간 산화처리한 경우의 XRD 분석결과이다. 최외각 표면에  $Fe_3O_4$ 의 산화피막층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있으며 아울러 시간증가에 따라 이들 피크가 점차 증가하는 경향을 보여주고 있다. 이것은 Photo. 4의 결과와 같은 경향을 나타낸다. 또한 질화처리한 Fig. 4의 XRD분석결과와 비교하면 최외각층에  $Fe_3O_4$  산화물이 생성된 것을 볼 수 있으며 그 이후 표면에서 모재쪽으로 갈수록 주요 상인  $\gamma'$  상이 점차 감소되고  $\epsilon$ 상 역시 동일한 경향을 나타내었다. 따라서 표면 생성상은 아주 미세한  $Fe_3O_4$ 의 산화피막층에  $\gamma'$  및  $\epsilon$ 상이 혼재한 조성을 알 수 있다.

Fig. 9는 산화시간 변화에 따른 시편의 최외각층

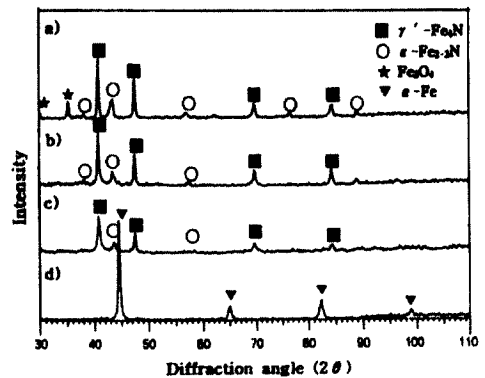


Fig. 8. XRD patterns from the surface of plasma nitrided and post oxidized SCM440 steel at 500°C for 1 hr. a) surface, b) compound layer, c) diffusion layer and d) substrate

Photo. 4. SEM microstructure of SCM 440 steel on plasma nitrided and post oxidized at 500°C for a) 0.5 hr, b) 1 hr and c) 1.5 hrs

의 산소농도 분포를 확인하기 위하여 표면에서 중심부로 EPMA 선분석한 결과를 나타낸 것이다. 처리시간이 0.5, 1.0, 1.5시간으로 증가함에 따라, 최외각층에서 산소의 농도가 나타나기 시작하여 각각 약 11, 11, 15 $\mu$ m 부근에서 최고치를 이룬 후 감소하고 있으며, 질소는 Fe 농도가 급격히 감소하는 구간에서부터 각각 약 20, 27, 23 $\mu$ m까지 비교적 균등한 분포를 이룬 후 점차 감소하는 경향으로 이들 구간 범위에서 각각 산화물층과 질화물층이 존재하는 것으로 판단된다. 표면에서 산소농도는 1.5시간 산화처리된 경우가 가장 높게 나타났으며 시간증가에 따라 산화피막층이 증가하는 Photo. 4의 결과와 잘 일치하고 있다. 아울러 질화물의 분해는 1시간 처리에서 가장 높게 나타나 이로 인한 표면의 성질변화에 영향을 줄 것으로 예상된다.

3.5.3 산화처리 시간에 따른 경도분포

Fig. 10은 SCM440 강을 MPP 질화처리한 후 산화처리한 경우 시간변화에 따른 경도 분포를 나타낸 것으로 그림에서와 같이 0.5, 1.0, 1.5시간 산화처리한 경우 표면경도는 각각 Hv 840, 750, 900으로 1시간 처리가 0.5, 1.5시간 처리한 경우보다 낮게 나타났다. 이것은 Fig. 9의 b)에서와 같이 질화물의 분해가 다른 처리조건에 비해 높게 나타났기 때문이며 질화처리한 경우와 비교하면 가장 이상적인 경도분포임을 판단할 수 있다. 반면 질화물의 분해가 가장 적었던 0.5, 1.5시간 처리의 경우 표면경도는 높았으나 확산층의 경도가 1시간처리한 경우보다 낮게 분포된 것을 볼 수 있다. 또한, 전 경화층의 깊이는 시간증가에 따라 각각 약 550, 600, 700로 나타나 질소농도 30%로 질화처리한 경우보다 증가한 것을 알 수 있다. 이러한 경향은 내부구역에서 식 (3)에 의한 질화물의 분해로 확산층의 깊이가 증가한 것으로 사료되며 내부 미세결정을 갖는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층이 시간증가에 따라 질화층의 pore부분을 일부 채워  $\gamma'$  및  $\epsilon$  질화물과 혼재한 양상으로 나타나 이것이 경화층의 깊이 및 경도분포에 다소 영향을 준 것으로 판단된다.

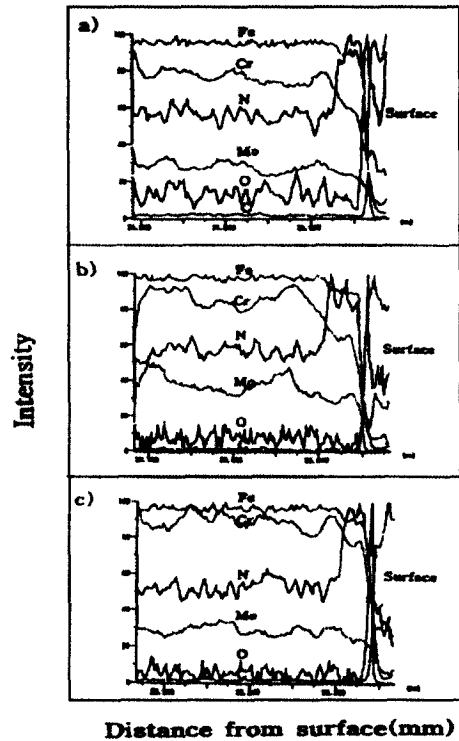


Fig. 9. EPMA line profiles across nitrided surface and alloy substrate of plasma nitrided and post oxidized SCM440 steel at 500°C for a) 0.5 hr b) 1.0 hr c) 1.5 hrs.

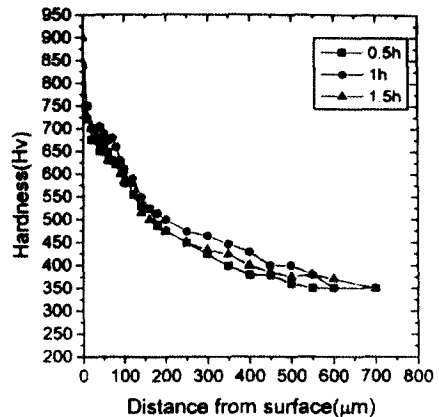


Fig. 10. Hardness distribution on distance from surface of plasma nitrided and post oxidized SCM440 steel at 500°C for various time.

### 3.5.4 질화처리 후 산화처리한 표면의 내마모 특성

질소농도 30%로 520°C에서 7시간 질화처리 후 500°C에서 산화처리한 시편 중 가장 이상적인 경향을 나타내는 1시간 처리의 경우를 선택, 실험방법에서 언급한 조건으로 마모시험을 실시한 후 비마모량을 산출한 결과 약 0.30mm<sup>3</sup>/Nm로 나타났다. 퀴칭/템퍼링의 경우와 비교하면 약 16.7%의 비마모량의 향상을 보인 반면 질소농도 30%로 질화처리한 경우보다 약 2.7% 감소하였으며 질소농도 50, 70%로 처리된 경우보다는 각각 2.8%, 5.6% 향상되었다.

Photo. 5는 마모시험 후 시편을 수직을 세워 비마모면과 선 접촉으로 마모된 면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것으로 사진 a)에서와 같이 마모되지 않은 표면에서는 질소농도 30%로 질화처리한 경우와 비교하면 화합물층 위 또 하나의 새로운 층이 생성된 것을 관찰할 수 있다. 이 층이 Photo. 4 및 Fig. 8의 조직사진과 XRD분석결과에서 나타난 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 산화물층임을 확인할 수 있으며 외부 표면에서 방책역할을 하고 있음을 나타내고 있다. 그러나, 산화물층이 화합물층과의 계면에서 구분될 정도로 결합상태가 완전하지 못한 관계로 사진 b)에서와 같이 비마모면과 마모면의 경계(B)에서 마모면으로 갈수록 박리현상(E)이 발생한 것을 알 수 있으며 c)는 시편의 마모면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타낸 것이다.

Rozendaal 등<sup>12)</sup>에 의하면 균일한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층이 ε상의 표면위를 덮어주면 ε상에 대한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 체적비(pilling bedworth ratio)는 1 : 1.7로, Fe에 대한 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>의 체적 비가 2.0이상인 경우보다 훨씬 작아 압축응력 상태의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층뿐 아니라 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>층의 spalling도 발생되지 않는다고 보고하고 있다.

그러나, 500°C에서 시간변화를 제외한 공정변수를 MPP 질화처리조건과 동일하게 산화처리한 본 실험에서는 이와 같은 충분조건을 충족시키지 못하였음을 Fig. 8의 XRD분석결과로 확인할 수 있다. 즉 최외각 표면 일부에서만 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>상이 피크를 이루어 γ 및 ε질화물층을 완전히 덮어 주지 못한

Photo. 5. SEM microstructure of surface on plasma nitrided and post oxidized SCM440 steel at 500°C for 1 hour. a) unworn surface, b) behavior of unworn and worn surface in boundary, c) wear debris in surface sliding direction from left to right in the figure.

데 기인하여 생성된 표면층이 쉽게 박리현상을 일으킨 것으로 해석된다. 한편, 플라즈마 침질탄화 후 산화처리로 생성되는  $Fe_3O_4$ 의 산화물층은 질화물 표면과 비교하여 낮은 응축 경향을 갖는 세라믹 형상의 산화물에 의한 낮은 마찰계수에 기인하여 부식 저항과 윤활 및 무윤활 상태에서 마모저항을 증가시킨다는 보고<sup>5,6)</sup>도 있으나, 본 실험에서는 마모저항이 다소 감소되고 있는 것으로 미루어 공정변수에 대한 고려가 필요할 것으로 해석된다.

그러나 질화층 위에서의 산화층의 거동은 전술한 낮은 비마모량, 마모면에서의 낮은 박리현상과  $Fe_3O_4$ 의 산화물층이 화합물층위의 표면에서 방책 역할을 하고 있는 것으로 미루어 내마모성 향상에 어느 정도 기여하는 것으로 판단된다.

따라서 질화처리 후 연속적인 공정으로 산화처리한 경우, 1시간 처리의 경우가 가장 적합한 것으로 나타났으나 이들 처리 역시 온도, 시간, 압력 등의 공정변수 조건에 따라 뚜렷한 성질향상이 기대되므로 이에 대한 제반 연구는 추후 해결해야 할 과제인 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

SCM440강을 퀘칭/템퍼링한 후 질소농도를 30, 50, 70%로 변화하면서 520°C에서 7시간 MPP질화처리와 질소농도 30%로 질화처리후 연속적으로 500°C에서 0.5, 1.0, 1.5시간 산화처리한 경우 생성된 표면층의 특성을 실험한 결과는 다음과 같다.

1) SCM440강을 MPP질화처리시 질소농도가 30, 50, 70%로 증가할수록 화합물층과 확산층, 표면경도는 증가하였으며

2) XRD 분석결과 화합물층에는  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N상 및  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N상이 검출되었다.

3) 질화처리된 SCM 440 강 의 표면층의 마모시험 결과 마모저항이 가장 우수한 조건은 연성의  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N상 형성에 의한 질소농도 30%로 처리한 경우인데 반하여 질소농도가 50, 70%에서의  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N상은 박리현상으로 마모저항이 감소하였다.

4) 질소농도 30%로 질화처리 후 연속적인 산화처리한 SCM440 강 의 표면층은  $Fe_3O_4$ ,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N상으로 구성되어 있으며 질화물 분해가 정도와 경화깊이에 영향을 주었다.

5) 질화처리 후 1시간 산화처리한 SCM440강의 마모시험결과, 마모저항은 질소농도 30%로 질화처리한 것보다 감소하였으나, 질소농도 50%, 70%의 경우보다 향상되었다.

#### 참 고 문 헌

1. U. Huchel, S. Bramers, J. Crummenauer, S. Dressler and S. Kinkel : "Single cycle, combination layers with plasma assistance", *Surface and Coatings Technology*, 76(1995)211
2. U. Huchel and S. Dressler : *Proc. Int. Heat Treating Conf. Illinois*, (1994)143
3. ASM Handbook, vol4, (1991)420
4. K. T. Rie : *Proc. of Plasma Surface Engineering*, DSM. Int., 1(1989)201
5. St. Hoppe : "Fundamentals and Applications of the Combination of Plasma nitrocarburing and Oxidizing", *PSE 96 fifth Int. Conf. on Plasma Surface Engineering*, 1996.
6. R BiG GmbH & Co. KG : *Tech. Data*.
7. 김성완, 김상권 : *생산기술연구원 보고서*, (1996)20
8. 邊應善, 李建煥, 南基錫, 權植哲 : *大韓金屬學會會報*, 5(1992)375
9. 浦尾豪一 : "鐵鋼のイオン窒化技術とその研究", *高温學會誌*, 9( 1983)170
10. T. B. Massalski et al : "Binary alloy phase diagram and ternary iron alloys", (1986)153
11. L. G. Jones : "Basic principles and applications of ion/plasma nitriding with focus on AISI 4140", *IND. HEAT*, 54(1987)12
12. H. C. F. Rozendaal, P. F. Colijn, E. F. Mittermijer : "Heat Treatment '84", 2-4 May, London, (1984)Captions