

플라즈마질화 및 침질탄화처리한 탄소강의 경도와 내마모특성

김무길·정병호·박화순*·이병찬·신성하**·이재식***
 부경대학교 금속공학과, *부경대학교 재료공학과
 부경대학교 금속공학과 대학원, *울산대학교 재료·금속공학부

Characteristics of Hardness and Wear-Resistance of Plasma-Nitrided and Nitrocarburized Carbon Steels

M. K. Kim, B. H. Jung, H. S. Park*, B. C. Lee, S. H. Shin** and J. S. Lee***
 Dept. of Metall. Eng., Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
 *Dept. of Mat. Eng., Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea
 **Dept. of Metall. Eng., Graduate School, Pukyong National University, Korea
 ***Dept. of Met. and Mat. Eng., University of Ulsan 680-749, Korea

ABSTRACT Commercial carbon steels containing 0.2~0.55 wt.%C were plasma-nitrided or plasma nitrocarburized at 550°C for 21.6Ks using H₂-N₂ or H₂-N₂-CO mixed gas respectively. The characteristics of hardening and wear-resistance of each treatment were studied and compared. And also microstructure of nitrided layer and nitrides formed in compound layer near surface were studied. All plasma-nitrided steels investigated showed remarkable increase of surface hardness with the increase of carbon content. But nitrocarburized steels resulted in higher surface-hardness than plasma-nitrided steels, which means that nitrocarburized has higher surface-hardening effect. Plasma-nitrided steels showed hardness increase in through-thickness direction near surface. And also nitrocarburized steels showed similar hardness distribution in through-thickness direction to that of plasma-nitrided steel. However, nitrocarburized steels had higher cross-sectional maximum-hardness than plasma-nitrided steels as much as 100 Hv. Wear test showed that the amount of specific wear was reduced by both plasma-nitriding and nitrocarburized, showing that the amount of specific wear was not related to the hardness. But non-treated specimen showed that the amount of specific wear was related to the hardness.

Key words : Carbon steel, Plasma-nitriding, Nitrocarburizing, Surface-hardness, Compound layer, Hardness distribution, Wear resistance, Specific-wear

1. 서 론

최근 산업계의 기술혁신은 부품의 경량화 뿐 아니라, 열처리분야에서도 고기능화, 고정밀화, 에너지절감, 무공해 작업환경 등이 요구되는 시대가 되

어 있다. 이러한 산업계의 기술혁신에 있어서 재료의 표면개질(surface modification)은 새로운 기술분야로서 주목을 받고 있으며 그 중에서 재료 그 자체의 기본적인 성질은 변화시키지 않고 표면의 경도만을 증가시켜 그 재료의 내마모성을 향상시키

는 방법은 오래 전부터 연구가 진행되어 왔으며, 현재 표면개질 기술의 대부분은 이러한 표면경화 처리법으로 진행되고 있다¹⁾. 이 방법은 철강재료를 중심으로 많이 이용되고 있으며, 그 중 가장 널리 이용되고 있는 것이 질화법으로, 가스 및 염욕 질화법의 단점²⁾을 보완하기 위해 글로우(glow)방전을 이용한 플라즈마질화법(Plasma nitriding process)은 저압의 분위기 중에서 질소가스를 이온화시키고, 음극의 피처리물 표면에 충돌시켜서 질화하는 방법으로 질화시간 단축, 에너지 절감 및 무공해 표면경화법으로 주목을 받고 있는 방법 중의 하나이다³⁻⁵⁾. 이 방법은 플라즈마의 높은 에너지를 이용하여 C, N, B 등의 원소를 철강재료의 표면에 확산·침투시켜 높은 표면경도에 의한 내마모성의 향상 및 내피로성, 내식성을 향상시키는 것으로 알려져 있으며⁶⁻⁸⁾, 질화층의 형성기구나 화합물층 및 확산층의 질화물 생성에 관여하는 처리조건의 영향, 질화층의 경도 및 깊이에 미치는 합금원소의 영향 등도 어느 정도 밝혀져 있다⁹⁻¹¹⁾.

그러나 현재까지 플라즈마질화처리에 의한 질화 특성의 계통적인 연구는 질화강, 스테인리스강, 난질화금속 등을 주로 그 대상으로 하고 있으나¹²⁾, 가장 보편적으로 많이 사용되는 탄소강에 대한 연구는 단지 비교 데이터용이거나 실용화에 따른 부분적인 연구·검토만 되어 온 실정이며 엔진부품, Shaft Gear, Chain 등 그 용도 및 사용량에서 볼 때 중요한 비중을 차지하는 탄소강의 플라즈마질화처리에 의한 경도 및 내마모 특성에 대한 체계적인 연구가 적은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 기계구조용 부품으로 널

리 사용되는 탄소강을 H_2+N_2 및 H_2+N_2+CO 의 혼합가스를 사용하여 플라즈마질화 처리하였을 경우 탄소함량에 따른 질화층의 조직과 특성에 대하여 조사하고 동시에 표면에 형성된 질화물과 경도가 내마모특성에 미치는 영향을 비교·분석하여 플라즈마 질화법의 확대적용을 위한 기초자료를 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 사용재료

본 연구에 사용한 재료는 탄소 함유량이 0.2~0.55 wt.% 범위인 SM20C, 35C, 45C 및 SM55C의 4종의 시판용 탄소강으로서 그 화학조성은 Table 1과 같다. 구입한 봉재는 표면부위를 절삭한 후 두께 5mm의 크기로 하였고, 표면은 에머리페이퍼 #800까지 연마하여 질화처리용 시험편으로 사용하였다.

2.2 플라즈마질화처리

플라즈마질화처리는 시간, 온도, 압력 및 가스비율 등의 여러 가지 변수가 있으나, 본 실험에서는 질화처리전 0.7Pa이하로 배기시킨 후, 로 내에 반응가스를 $H_2 : N_2 = 1 : 1$ 의 체적비로 혼합하여 800Pa의 일정한 압력으로 처리한 시험(플라즈마질화, Plasma nitriding)과 반응가스를 $H_2 : 20\%CO-80\%N_2 = 1 : 4$ 의 비율로 혼합하여 270Pa의 압력에서 처리한 시험(플라즈마침질탄화, Plasma nitrocarburizing)으로 구분하였다.

각각의 처리온도와 시간은 550°C, 21.6Ks로 동일

Table 1. Chemical composition of materials used

Material	Chemical composition (wt.%)									
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	N	O
SM20C	0.21	0.23	0.42	0.014	0.008	0.05	0.09	0.01		
SM35C	0.36	0.29	0.74	0.015	0.018	-	-	-	-	-
SM45C	0.44	0.24	0.72	0.026	0.016	0.01	0.11	0.01	-	-
SM55C	0.54	0.26	0.69	0.022	0.011	0.05	0.19	0.02	-	-

하게 하였으며, 시험편의 가열속도는 약 40°C/min, 냉각속도는 질화온도로부터 400°C까지는 약 70°C/min로 냉각하였고, 400°C에서 실온까지는 노냉하였다.

2.3 미세조직 및 질화물 관찰

각 실험에서 처리된 시험편은 연마 후 3% nital로 에칭한 다음 주사전자현미경(SEM)으로 형성된 경화층을 관찰하였고, 질화층 표면의 생성상은 X-선 회절(XRD)법에서 CuK α 선을 사용하여 규명하였다. 또, 화합물층 및 확산층의 N, C, Fe에 대한 농도분포상태는 전자탐침미소분석기(EPMA)를 사용하여 분석하였다.

2.4 질화층의 경도시험

질화처리 후 각 시험편에 대한 경도는 100gf/15sec 조건으로 비커스경도기를 이용하였는데, 표면경도 및 단면경도는 다이아몬드 압입자로, 화합물층은 Knoop 압입자를 이용하여 측정하였다. 또 표면의 질화층으로부터 내부로의 단면경도분포는 압자에 의한 압흔의 끝부분이 최대한 화합물층의 표면에 근접하도록 하여 약 20 μ m의 간격으로 측정하였고, 확산층에서는 대부분 30~40 μ m의 간격으로 모재까지 측정하였다.

2.5 내마모시험

마모시험은 오고시(Ogoshi)식 마모시험기를 사용, 대기중에서 시험편의 건조마찰에 의한 마모흔적의 폭으로부터 마모체적을 구하고, 그것을 하중과 마찰거리로 나눈 비마모(specific wear)량으로 내마모성을 평가하였다. 이때 마모시험의 조건으로는 최종하중 2Kg, 마찰거리 100m로 하였으며, 마찰속도는 2m/sec로 일정하게 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 질화층의 미세조직 및 생성상

질화처리된 시료의 경화층은 화합물층과 확산층

으로 구성되는데, 가스질화처리시에는 화합물층 생성제어가 어렵지만 플라즈마질화시에는 처리조건을 달리함으로써 경화층내의 화합물층을 제어할 수 있다¹¹⁾.

Fig. 1은 플라즈마 질화 및 침질탄화처리한 시험편의 단면조직을 나타낸 것으로 두 시험편 공히 표면의 백색화합물층과 내부의 확산층으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 화합물층은 순철의 경우에는 치밀한 γ' -Fe α N만 형성되지만 처리온도에 따라 ϵ -Fe α 3N이 형성된다. 또한 시험편의 탄소함량과 혼합가스 중에 첨가된 탄소량에 따라서도 생성상의 조직 및 성장속도에 많은 영향을 미친다. 이는 Fig. 2의 XRD 결과에서도 알 수 있으며 각 시험편의 탄소함량에 따른 화합물층의 생성상을 Table 2에 종합 정리 하였다. 또한, 화합물층의 두께는 약 7-15 μ m였으며 탄소함량이 높을수록 그 두께는 더 증가된 것을 알 수 있다.

이러한 결과는 Y. Sun과 T. Bell¹⁶⁾ 등이 실험한 결과인 탄소함량의 증가에 따라 ϵ -Fe α 3N상 및 두께가 증가한다는 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다. 한편, 화합물층에서 높은 농도의 질소는 내부로 확산되며 에너지적으로 유리한 우선성장방향으로 성장하여 침상형태로 급속히 형성되는데²⁰⁾, 탄소함량에 의존하는 확산층의 조직은 Fig. 1에서 알 수 있듯이 침상의 γ' -Fe α N과 일부 α'' -Fe α N₂ 석출물이 페라이트 입내에 잘 나타나 있다. 그러나 탄소함량이 높을 경우에는 이러한 침상의 석출물들이 잘 보이지 않음을 알 수 있는데, 이것은 Fe α C상이 많이 형성되어 확산층에서 확산된 질소가 감추어지기 때문¹⁹⁾으로 생각된다.

Fig. 3의 a 및 b는 SM45C강의 질화 및 침질탄화한 시험편 표면에서 내부쪽으로 N, Fe 및 C의 분포를 조사한 EPMA 분석 결과로서, 표면부근의 화합물층이 형성된 부분에서 질소가 집적되어 있음을 알 수 있고 탄소의 경우는 확산층에서 상대적으로 회절강도가 낮은 부분과 대체로 유사한 X-선 강도를 나타내고 있다. 이러한 경향은 표면부근에서 화합물층이 형성되면서 Fe 및 C의 양이 상대적

Fig. 1. Cross sectional view of carbon steels (a, b : SM20C, c, d : SM55C) plasma nitrided(a, c) and nitrocarburized(b, d)

으로 저하하였음을 의미한다. 이러한 결과는 XRD 결과와도 잘 일치함을 알 수 있다.

나타내지는 않았으나 질화물의 미세조직 및 생성상에 대한 상세한 검토를 위하여 TEM 분석한

결과에서도 질화처리한 SM20C의 회절패턴에서 FCC 구조의 γ' -Fe₄N이 확인되었으며, 미세조직의 크기는 1 μ m 이하의 대단히 작은 입자로 구성되어 있고 일부에서는 다량의 전위가 생성되어 있음

Table 2. Identified phases and its intensities on surface of compound layers of the materials treated by nitriding and nitrocarburizing

Materials	Identified phase and its intensity on surface of nitrided layer			
	Nitriding		Nitrocarburizing	
	γ' -Fe ₄ N	ϵ -Fe ₂₋₃ N	γ' -Fe ₄ N	ϵ -Fe ₂₋₃ N(CN)
SM20C	●	○	⊙	●
SM35C	●	⊙	×	●
SM45C	●	●/⊙	×	●
SM55C	●	⊙	×	●

* observed : ● ; very strong, ● ; strong, ⊙ ; weak, ○ ; very weak, × ; Not observed

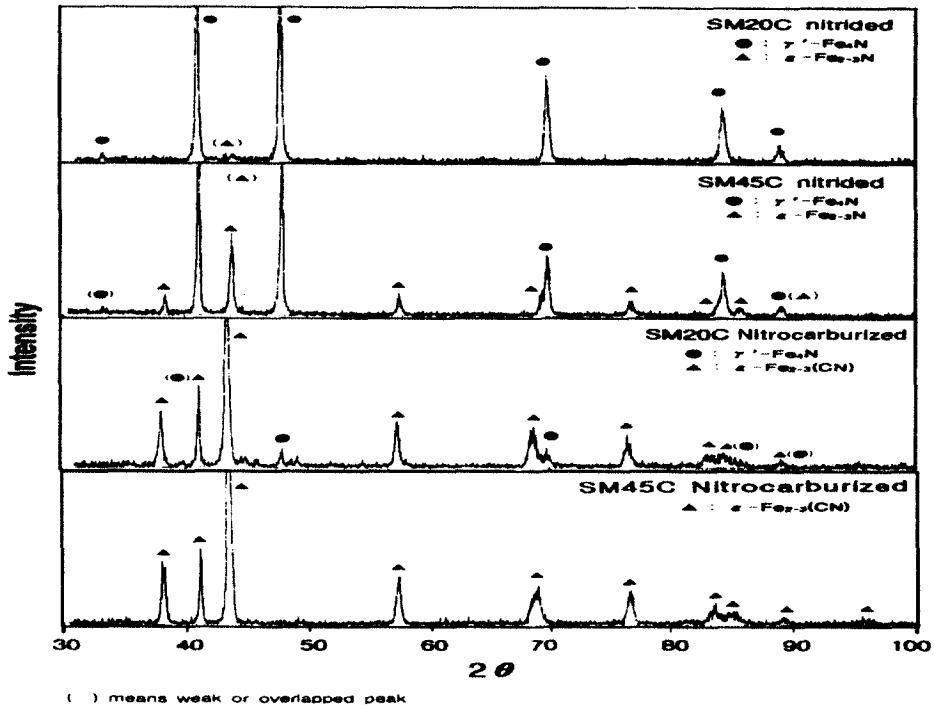


Fig. 2. X-ray diffraction patterns from the surface of carbon steels plasma nitrided and nitrocarburized

이 관찰되었다⁶⁾.

또한, 침질탄화 처리한 SM20C의 회절패턴은 이중회절(double diffraction)의 형태로서 HCP구조의 ϵ -Fe₂₋₃(CN)과 FCC 구조의 γ' -Fe₄N이 혼합되어 있음이 확인¹⁶⁾되었다. 이 결과 또한 XRD 결과와도 잘 일치함을 알 수 있었다.

3.2 경도변화

Table 3은 미처리재와 질화처리한 시편의 표면

경도에 대한 평균값과 표면경화율을 나타내었다. 표면경화율은 질화처리재의 표면경도(H_{VN} & H_{Vs})에 대한 미처리재의 표면경도(H_{VB})의 비로 계산한 것이다. 표에서 나타난 것과 같이 미처리재의 경우 탄소함량이 증가할수록 경도값은 증가하며, 질화처리시 역시 탄소함량이 높을수록 표면경도는 증가함을 Fig. 4의 결과로 알 수 있다. 이와 같은 이유는 기지내의 탄소 및 혼합가스중의 탄소함량이 화합물층내의 탄소고용과 관계가 있으며

Table 3. Surface hardness and hardening ratio of the materials before and after nitriding/nitrocarburizing

Materials	Non-treat. (H _{VB})	Nitriding		Nitrocarburizing	
		Hardness (H _{VN})	Hardening ratio (H _{VN} /H _{VB})	Hardness (H _{Vs})	Hardening ratio (H _{Vs} /H _{VB})
SM20C	164	550	3.35	717	4.37
SM35C	197	611	3.10	736	3.74
SM45C	231	647	2.80	748	3.24
SM55C	259	675	2.61	750	2.90

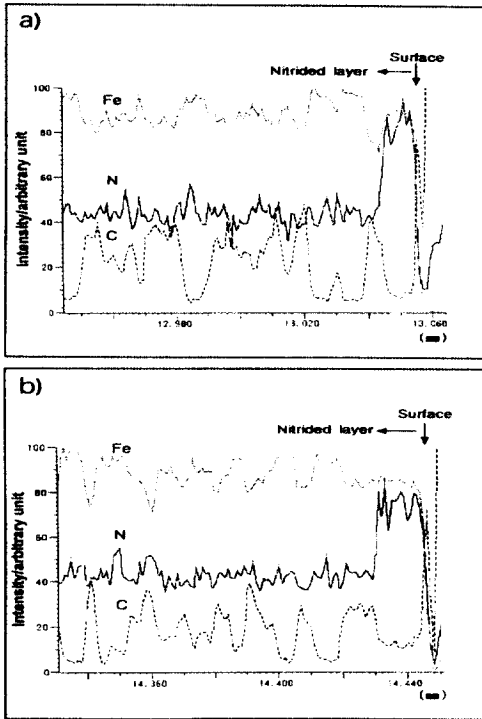


Fig. 3. EPMA line profile of Fe, N and C near surface on cross-section of SM45C steel plasma nitrided(a) and nitrocarburized(b)

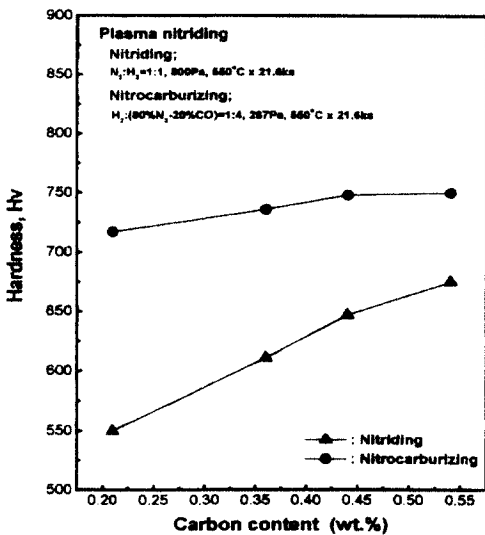


Fig. 4. Effect of carbon content on surface hardness in carbon steels after nitriding and nitrocarburizing

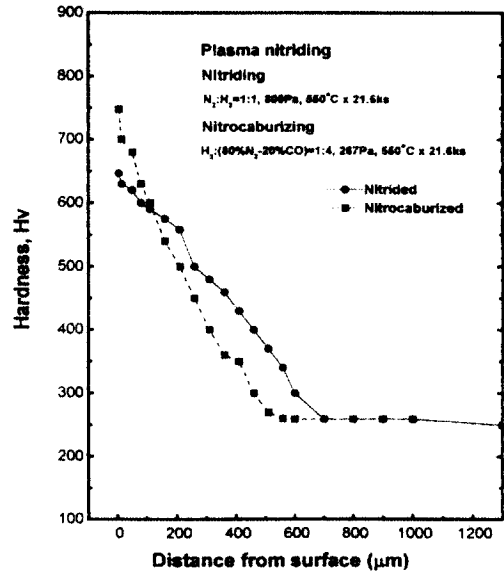


Fig. 5. Hardness distribution on cross-section of plasma nitrided and nitrocarburized SM45C

탄소농도가 증가할수록 ϵ -Fe₂₋₃N 상이 증가하여 경도가 증가된 것으로 사료된다. 즉 Fe-N-C 3원계 상태에서 살펴보면 ϵ -Fe₂₋₃N 상이 고용할 수 있는 탄소농도는 500°C에서 4.1 wt%, 600°C에서 3.2 wt%인 반면, γ' -Fe₃N 상이 고용할 수 있는 탄소농도는 500~600°C 범위에서 0.2 wt%로 상당히 적은 것을 알 수 있는데 이는 탄소가 ϵ -Fe₂₋₃N 상의 형성을 촉진시키는 원소이기 때문이다^{4,18)}. ϵ 상의 형성이 증가되면 경도가 증가하는 이유는 ϵ 상은 HCP 구조이고 경도가 높아 소성변형이 적고 내식성이 높은 반면, γ' 상은 ϵ 상보다 우수한 연성을 갖는 질화물의 특성때문¹¹⁾에 탄소함량이 높을수록 경도가 증가되는 것으로 사료된다.

Fig. 5는 질화 및 침질탄화 처리한 SM45C강의 경도분포를 대표적으로 나타낸 것으로서 질소의 농도가 높은 표면에서는 γ' 상과 ϵ 상의 화합물층이 형성되어 경도가 높으며 표면층에 집적된 여분의 질소는 내부로 확산되어지며 확산층에서 경도는 점점 감소함을 알 수 있다.

한편, Fig. 5에서 알 수 있듯이 확산층의 두께는

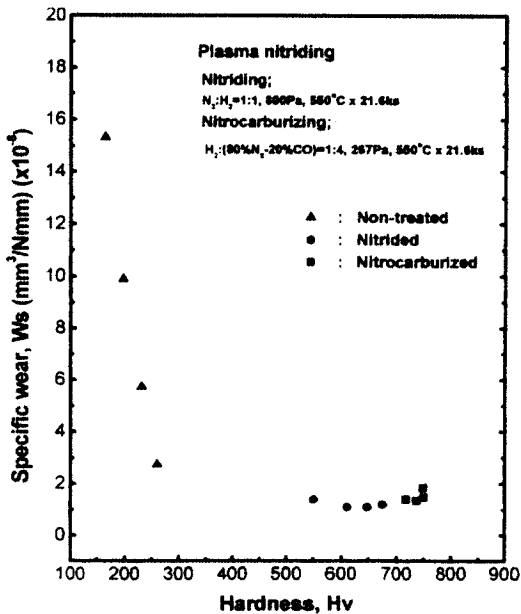


Fig. 6. Relation between surface hardness and specific wear of carbon steels before and after nitriding/nitrocarburizing

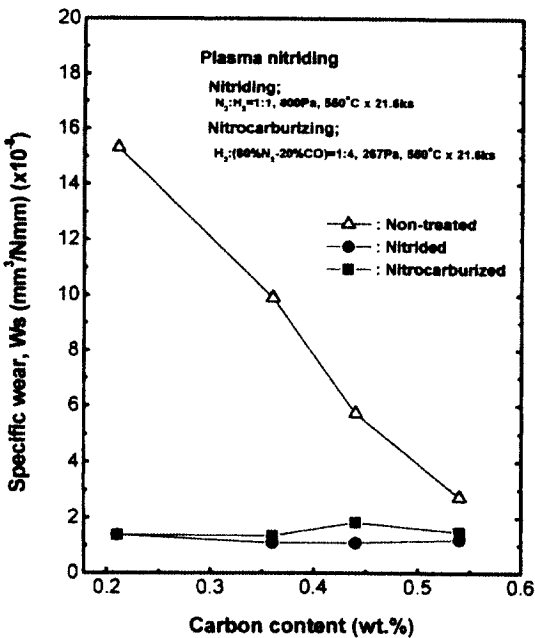


Fig. 7. Effect of carbon content on specific wear of carbon steels before and after nitriding/nitrocarburizing

침질탄화처리 보다 질화처리한 경우가 더 큰 것을 알 수 있다. 이는 질화처리시 압력의 영향에 기인한 것으로 생각된다. 즉 플라즈마 질화시 가스압력이 최적조건보다 낮으면 음극표면에서 분리되는 철원자의 평균자유행로(mean free path)가 길어져 플라즈마내에서 질화물을 형성할 기회가 적어 질화층이 성장하지 못하며, 압력이 높으면 철원자의 평균자유행로가 짧아져 질소가스가 이온화될 확률이 적어지므로 질화물이 강표면에 흡착되는 속도가 늦어져 질화층의 두께가 감소한다. 그러므로 질화처리에서 가스압력은 처리물의 형상에 따라 적절하게 변화시켜야 한다¹¹⁾.

3.3 내마모성의 변화

Fig. 6은 마모시험의 결과를 나타낸 것으로 표면경도와 비마모량과의 관계를 나타내었다. 미처리재의 경우 경도가 높을수록 비마모량 값이 낮으며, 질화 및 침질탄화처리재의 경우 미처리재에 비하여 매우 높은 경도를 나타냄에도 불구하고 경도값에 관계없이 일정하고 낮은 비마모량을 나타내며, 질화처리재는 표면경도값이 낮은데도 비마모량이 유사하게 나타났다. 이것은 질화처리시 생성되는 질화물이 탄소함량의 증가에 따라 주상인 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N의 혼합상으로 되며 이들 혼합상 경계에 고유의 응력이 존재하기 때문에 내마모성이 증가되는 반면⁵⁾, 침질탄화처리시는 ϵ -Fe₂₋₃(CN)의 단상이 생성되어 내마모성이 낮을 것으로 예측되지만 탄소에 의한 격자스트레인의 증가와^{5),15)} 화합물층의 두께가 질화처리재보다 크기 때문에 비마모량에 따른 내마모성의 차이는 없는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 비마모량에 미치는 탄소함량의 영향을 나타낸 것으로 미처리재는 탄소함량이 증가할수록 비마모량이 직선적으로 감소하는 경향을 나타내고 있는데, 이것은 탄소함량이 많을수록 마모에 대한 저항이 크다는 것을 의미하고 있다. 한편 질화처리재의 경우는 Fig. 6의 경도와 비마모량과의 관계에서와 같이 탄소함량에 관계없이 전체적으로 낮은 일정한 값을 나타내는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

4. 결 론

탄소함량이 0.2~0.55 wt.%C의 범위인 시판용 탄소강을 H_2+N_2 및 H_2+N_2+CO 의 혼합가스를 사용하여 550°C에서 21.6Ks(6hrs)로 플라즈마 질화 및 침질탄화처리시 경도 및 내마모특성에 대하여 조사하였으며, 이에 미치는 질화층의 미세조직과 표면 생성상을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질화층은 화합물층과 확산층으로 구성 되었으며, 화합물층 두께는 약 7~15 μm 정도였다. 화합물층의 생성상은 질화의 경우 탄소함량이 증가할수록 주상인 γ' -Fe₄N과 ϵ -Fe₂₋₃N상이 혼합되어 나타났다, 침질탄화의 경우는 ϵ -Fe₂₋₃(CN)이 주상으로 나타났다.

2) 표면경도는 미처리재에 비하여 크게 증가하였으며 재료 및 가스중의 탄소함량이 높을수록 높은 경향을 나타내어 침질탄화의 경우 질화처리보다 약 Hv100 정도 높게 나타났다. 3) 질화 및 침질탄화처리에 의하여 비마모량은 현저히 감소하여 내마모성이 크게 향상되었으며, 미처리재에 대한 경도와 비마모량의 관계는 상관성을 나타내었으나, 처리재의 경우 경도에 크게 관계없이 전체적으로 비마모량이 낮은 일정한 값을 나타내었다.

참고문헌

1. H. S. Park, C. Y. Kang and K. Nakada : J. of KWS, 14-2, (1996), PP. 1~9
2. 赤澤 ちかお : 鐵と鋼, 49-10, (1963), PP. 1494
3. H. Bennek : Arch. Eisenhüttenw, 18, (1944), PP. 61
4. H. Knappel : Stahl and Eisen, 78, (1958), PP. 1879
5. 山中ク彦 : イオン窒化法, 日刊工業新聞社, (1984), PP. 5~62
6. 喜多清, 苧野兵衛, 中村廣ら : 日本金屬學會誌, 38-9, (1974), PP. 854
7. 苧野兵衛, 岡本康治, 松田昭三ら : 日本金屬學會誌, 41-3, (1977), PP. 225
8. N. Dingremont, E. Bergmann et al. : Surface and Coatings Technology, 76-77, (1995), PP.218~224
9. 曾根 ちかお : 熱處理, 24-6, (1984), PP. 316
10. 枝村瑞郎, 牧村實ら : 日本金屬學會誌, 42-10, (1978), PP. 936~942
11. 李在植 : 蔚山大學校 博士學位論文, (1997)
12. H. S. Park, H. J. Cho and K. Nakada et al. : J. of KWS, 16-1, (1998), PP. 88~97
13. 松田福久, 中田一博ら : 溶接學會論文集, 9-2, (1991), PP. 311~317
14. 鄭求桓, 金明鎬, 朴注承等 : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 36-9, (1998), PP. 1475
15. イオン窒化研究會編 : イオン/プラズマ窒化法, 日本電子工業株式會社, (1992), PP.63~121
16. 金武吉 : 韓國海洋大學校 博士學位論文, (1999), PP. 47
17. 市井一男, 藤村侯夫 : 高瀬孝夫, 熱處理, 25-4, (1985), PP. 191
18. Y. Sun, T. Bell : Materials Science and Eng., A140 (1991) PP. 419~434
19. K.T. Rie : Plasma surface Eng., 1, (1989), PP. 201~218
20. F. Mahboubi, M. Samandi, D. Dunne, A. Bloyce and T. Bell : Surface and coating Technology, 71, (1995), PP. 135