

플라즈마 침질탄화처리된 순철의 화합물층 특성

조 효 석 · 이 상 윤* · T. Bell**

한국기계연구원 표면기술연구부

*동아대학교 금속공학과

**영국 버밍엄대학교 금속재료공학과

The Characteristics of Compound Layers Formed during Plasma Nitrocarburising in Pure Iron

H. S. Cho, S. Y. Lee* and T. Bell**

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

*Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714, Korea

**School of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, England

Abstract Ferritic plasma nitrocarburising was performed on pure iron using a modified DC plasma unit. This investigation was carried out with various gas compositions which consisted of nitrogen, hydrogen and carbon monoxide gases, and various gas pressures for 3 hours at 570°C. After treatment, the different cooling rates (slow cooling and fast cooling) were used to investigate its effect on the structure of the compound layer.

The ϵ phase occupied the outer part of the compound layer and γ phase existed between the ϵ phase and the diffusion zone. The gas composition of the atmosphere influenced the constitution of the compound layer produced, i.e. high nitrogen contents were essential for the production of ϵ phase compound layer. It was found that with increasing carbon content in the gas mixture the compound layer thickness increased up to 10%. In the gas pressure around 3 mbar, the compound layer characteristics were slightly effected by gas pressure. However, in the low gas pressure and high gas pressure, the compound layer characteristics were significantly changed. The constitution of the compound layer was altered by varying the cooling rate. A large amount of γ phase was transformed from the ϵ phase during slow cooling.

(Received February 7, 2000)

Key words: Plasma nitrocarburising, Compound layer, Diffusion zone, Pure iron, Gas composition, Gas pressure, Cooling rate

1. 서 론

페라이트 침질탄화(ferritic nitrocarburising)처리는 Fe-N계의 공석온도 직하인 550-580°C의 페라이트상 영역에서 실시하는 화학열처리(thermochemical treatment)로서 비교적 저가의 탄소강과 저합금강에 내마모성, 내피로성 및 내식성 향상을 위해 적용되고 있는 표면경화 열처리방법이다[1]. 침질탄화처리에는 질소와 탄소를 동시에 철강재료의 표면으로 확산침투시켜 최표면층에는 화합물층(compound layer)과 그 아래에 질소가 주로 확산된 확산층(diffusion zone)으로 구성하며 가스, 염욕 및 플라즈마 매체를 사용하여 실시하고 있다[2-4]. 화합물층은 조밀육방격자의 ϵ -Fe_{2.3}(N,C)과 면심입방격자의 γ -Fe₄(N,C)으로 구성되어 있고 확산층에는 침질의 질화

물이 석출되어 있다. 일반적으로 화합물층은 내마모성과 내식성, 확산층은 내피로성 향상에 기여를 하는데 화합물층의 조성이 단상의 ϵ 상일 경우보다 ϵ 상과 γ 상의 혼합상인 경우 내마모성과 내식성이 낮으며 확산층에 질소가 과포화 고용된 상태일 때 내피로성이 향상된다고 보고되고 있다. 가스와 염욕 침질탄화처리에 의해 이러한 단상의 ϵ 상 화합물층과 질소가 과포화된 확산층을 생성할 수가 있다. 플라즈마 침질탄화처리(plasma nitrocarburising)는 가스와 염욕 침질탄화처리에 비해 N_xO_y를 포함하는 배출가스와 공해문제가 적고 에너지 효율이 높기 때문에 최근 주목받고 있는 표면경화 열처리방법이다. 플라즈마 침질탄화처리에 대한 많은 연구가 이루어져 왔으며 대부분의 연구는 CH₄와 CO₂를 포함하는 탄화가스에 대한 연구로서 화합물층은 취약한 ϵ +

시멘타이트상 또는 $\epsilon + \gamma$ 상의 혼합상이며 단상의 ϵ 상 화합물층 생성에는 어려움이 있다[5-9]. 화합물층의 조성에 영향을 미치는 인자로는 가스조성, 압력, 온도 및 시간이 있으며 냉각속도 또한 중요한 역할을 하고 있다[10-15].

따라서 본 연구에서는 순철에 대해 570°C에서 질소와 CO 가스조성변화와 처리압력을 달리하여 3시간동안 플라즈마 침질탄화처리를 실시한 후 서로 다른 냉각속도로 냉각하여 화합물층의 조직변화를 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 순철을 4.4 × 4.4 × 0.8 cms 로 기계가공하여 표면을 연마포 #800까지 연마한 후 표면오염의 영향을 제거하기 위해 아세톤으로 탈지처리 하였으며 시료의 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2 플라즈마 침질탄화처리

플라즈마 침질탄화처리는 플라즈마 질화장치(plasma nitriding unit, 독일 Klöckner Ionon사제, 20kW)를 사용하였으며 혼합가스 분위기는 초기 0.1 mbar에서 단계적으로 처리압력으로 증가시켰으며 가열 중 승온속

도는 10°C/min로 유지하였다. 혼합가스의 총유량은 20 l/hr로 일정하게 유지하였고 570°C에서 3시간 유지 후 서냉하였다. 한편 급냉을 하기 위해 노 내부를 특별 제작 하였으며 그 개략도를 Fig. 1에 나타내었다.

2.3 미세조직 관찰

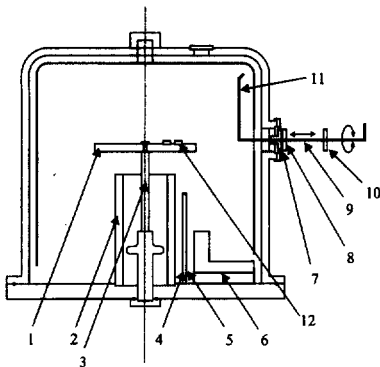
플라즈마 침질탄화처리된 표면의 미세조직을 관찰하기 위해 현미경 조직시험용 시편준비법에 의하여 연마 및 정마한 후 5% nital에 1차 부식하였고 다시 이 부식액에 미량의 HCl을 첨가한 용액에 2차 부식시켰으며 광학현미경(Neophot, Carl Zeiss) 및 주사전자현미경(JEOL 6300)을 사용하여 화합물층의 미세조직 특성을 관찰하였다.

2.4 X선 회절시험

플라즈마 침질탄화 처리에 의해 형성된 화합물층의 조성을 분석하기 위해 X선 회절시험기를 사용하였으며 이때의 조건은 Cr K α 와 V filter를 사용하여 회절각 30-80°, scanning rate 1.5°/min으로 하였다. Cr K α 는 약 14 μ m 까지 침투되기 때문에 화합물층 전체의 조성을 확인할 수 있다. 화합물층의 깊이에 따른 조성변화를 분석하기 위하여 ϵ 상과 γ 상으로 혼합된 화합물층에 대해 2-3 μ m 두께로 화합물층을 연마한 후 Cu K α 로 X선 분석시험을 하였으며 화합물층이 완전히 제거될 때까지 반복 실시하였다. Cu K α 는 약 4 μ m 침투되기 때문에 화합물층의 조성변화를 깊이에 따라 정확하게 분석할 수가 있다.

Table 1. Chemical composition of the pure iron.

	Fe	C	Si	S	P	Mn
Pure iron	99.96	0.006	0.009	0.014	0.010	0.035



1:Support plate, 2:Quartz tube, 3:Additional rod, 4:Quartz shield, 5:Stainless steel shield, 6:Quench tank with silicone vacuum oil, 7:Sealing system, 8:Limiting device, 9:Push-pull rod, 10:Limiting device, 11:Blade, 12:Samples for fast cooling

Fig. 1. Schematic diagram of in-chamber oil quench system.

2.5 경도시험

질소의 확산깊이를 관찰하기 위하여 비커스 미소경도기(Leitz, 측정하중 : 100 gf, 지속시간 15초)를 사용하였으며 질소확산 깊이는 심부경도값의 33% 이상 깊이로 정의하였다.

2.6 화학분석시험

플라즈마 침질탄화처리 후 화합물층과 확산층내에 확산해 들어간 질소와 탄소 용질원자의 농도변화를 분석하기 위해 글로우방전분석기(glow discharge spectrometry, GDS-750 QDP, LECO)를 사용하여 최표면에서부터 깊이에 따른 농도변화를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2. Micrograph of compound layers on pure iron treated with various nitrogen gas compositions; (a)slow cooling and (b)fast cooling.

3.1. 화합물층 미세조직

3.1.1. 질소가스변화

Fig. 2(a)는 질소농도를 50% 및 80%로 변화하여 570°C의 온도에서 3시간동안 플라즈마 침질탄화처리 후 서냉하였을 때의 미세조직으로서 경화층은 최표면의 화합물층과 그 아래의 확산층으로 구성되어 있으며 화합물층은 ϵ -Fe_{2.3}(N,C)상과 γ -Fe₄(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[8]. 반면에 γ 상은 화합물층의 내부에 위치하며 다각형 형태로 존재한다. 확산층에는 침상의 Fe₄N 질화물이 석출한 것을 관찰할 수 있으며 이는 서냉으로 인해 페라이트(α)상에서 질소고용도가 초과되어 α 상으로부터 질소가 확산할 시간이 충분하였기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 3은 화합물층내의 상위치를 명확하게 규명하기 위해 화합물층을 2-3 μ m 정도 간격으로 연마한 후 Cu K α 를 사용하여 X선 회절분석시험한 결과를 나타내고 있다.

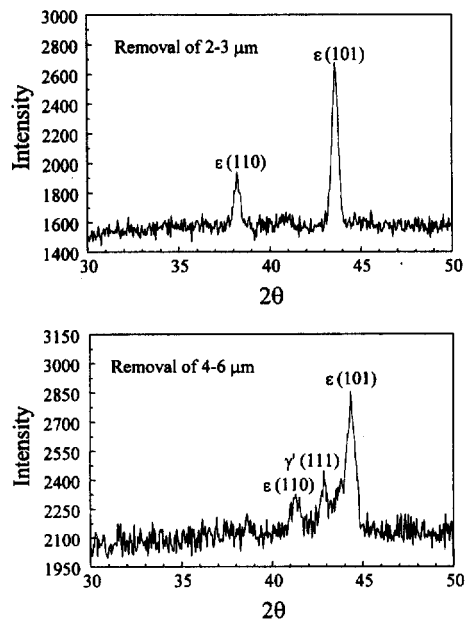


Fig. 3. X-ray depth profiling pattern of a predominantly ϵ phase compound layer on pure iron.

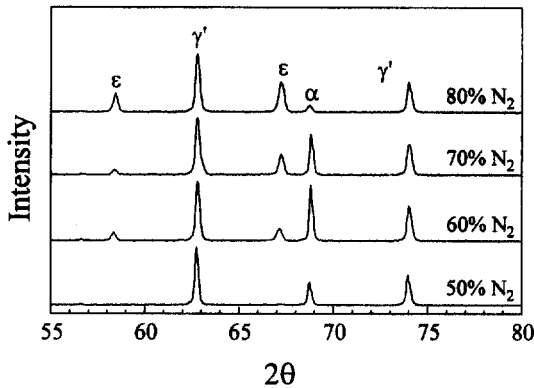


Fig. 4. XRD patterns of compound layers on slow cooled pure iron treated with various nitrogen gas compositions.

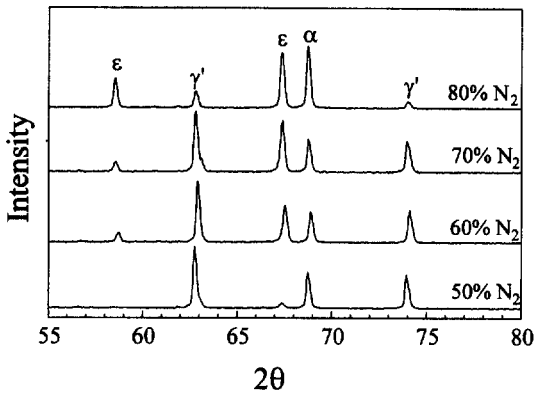


Fig. 5. XRD patterns of compound layers on fast cooled pure iron treated with various nitrogen gas compositions.

초기 2-3 μm 정도 연마한 경우 X선 피크에서는 단지 ϵ 상만 감지되었으며 4-6 μm 정도 연마한 경우 X선 피크는 γ' 상만 나타나고 있다. X선 회절분석결과로부터 ϵ 상은 화합물층의 최표면에 γ' 상은 화합물층의 내부에 존재하는 것을 알 수 있으며 현미경조직사진과 잘 일치하고 있다. Fig. 4는 질소농도변화에 따른 표면층의 X선 회절분석결과로서 화합물층은 γ' 상과 ϵ 상이 혼합되어 있는 것을 볼 수 있다. 질소가 50%인 경우 화합물층은 단상의 γ' 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 80%인 경우 높은 질소활동도로 인해 화합물층내에 ϵ 상 생성을 용이하게 하는 것으로 생각된다. Fig. 2(b)와 5는 플라즈마 침질탄화처리 후 급냉하였을 때의 미세조직과 X선 회절분석결과를

Fig. 6. Scanning electron micrograph showing the pores within the compound layer on pure iron.

나타내고 있다. 경화층은 Fig. 2(a)와 같이 화합물층과 확산층으로 구성되어 있지만 확산층에는 침상의 Fe_4N 질화물이 관찰되지 않고 급냉에 의해 질소가 과포화되고 용되어 기지조직과는 구별이 되지 않는다. 이러한 시편을 300°C에서 1시간동안 템퍼링처리를 하면 과포화되고 용된 질소가 α 상에 Fe_4N 질화물로 석출한다[16]. 질소가 50%인 경우 화합물층은 대부분 γ' 상과 소량의 ϵ 상으로 구성되어 있으며 질소농도가 증가함에 따라 역시 화합물층내의 γ' 상 분율은 감소하고 ϵ 상 분율은 증가하고 있다. 한편 서냉 보다도 급냉하였을 때 ϵ 상의 생성이 용이함을 알 수가 있는데 이러한 결과는 Rie와 Lampe[8]가 언급한 Fe-C-N 3원계에서 γ' 상의 고용한계 때문에 서냉시 ϵ 상으로부터 석출한다는 결과와 화합물층의 최표면 보다도 내부의 ϵ 상에서 γ' 상으로 변태한다는 결과와 잘 일치하여 화합물층의 최표면에는 ϵ 상이 화합물층 내부에는 ϵ 상이 변태한 γ' 상이 존재하고 있는 것을 알 수가 있다. Fig. 6은 화합물층에 존재하는 기공층을 보여주고 있다. 플라즈마 침질탄화처리된 표면층은 가스와 염속 침질탄화처리된 표면층보다 기공층이 적게 형성되는데 이는 처리압력이 가스와 염속보다도 낮기 때문이다. 기공층은 낮은 질소농도(50%, 60% 및 70%)에서는 관찰되지 않으며 높은 질소농도(80%)에서만 관찰할 수 있고 기공층은 ϵ 상의 결정립계를 따라 형성되며 표면층에 수직인 방향으로 존재하고 있는 것을 볼 수가 있다. 기공층의 분포는 화합물층의 최표면에서 최대이며 화합물층과 확산층 계면으로 갈수록 기공층은 감소하는데 이는 기공층의 생성은 에너지적으로 안정한 결정립계에서 우선 생성하고 ϵ 상내의 높은 질소활동도로 인해 질소분자를 형성한 후 표면으로 빠져 나온 것으로

Fig. 7. Micrograph of compound layers on slow cooled pure iron treated with various CO gas compositions; (a)1% CO (b) 5% CO (c)10% CO and (d)15% CO.

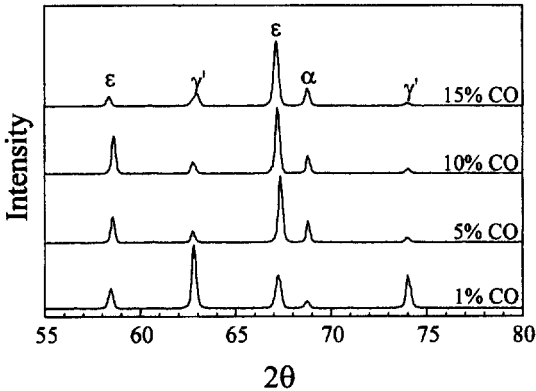


Fig. 8. XRD patterns of compound layers on slow cooled pure iron treated with various CO gas compositions.

생각된다.

3.1.2. CO 가스변화

Fig. 7과 8은 질소농도가 80% 조건하에서 CO 가스를 1%에서 15%로 변화하여 침질탄화처리 후 서냉하였을 때의 미세조직과 X선 회절분석결과를 나타내고 있다. CO 가스가 1%인 경우 화합물층은 γ상과 ε상의 혼합상으로 구성되어 있고 CO 가스농도가 증가함에 따라 γ상 분율은 줄어들고 ε상의 생성은 용이하게 됨을

알 수가 있다. 한편 화합물층의 두께는 CO 가스가 10%까지 10.3 μm에서 11.0 μm로 증가하고 15%에서는 7.4 μm로 감소한다. 이는 CO 가스가 증가하면 γ상이 탄소를 흡수하여 γ상의 안정화를 감소시키며 화합물층 내에 ε상의 생성을 촉진시키기 때문이다. ε상이 화합물층 내에 생성되면 질소농도구배는 γ상보다 ε상에서 더욱 더 크기 때문에 질소확산을 촉진시켜 화합물층 두께가 증가하는 것으로 생각된다. 그러나 CO 가스가 15%인 경우 화합물층두께가 감소하는 것은 수소가스 농도가 5%로 낮기 때문이다. Xu와 Zhang[17]에 의하면 플라즈마 열처리에서 수소가스는 재료표면을 스퍼터링(sputtering)하는 역할과 질소보다도 적은 질량으로서 높은 운동에너지를 가짐으로써 활성화 질소원자를 생성하는데 필요한 에너지를 낮추는 중요한 역할을 하므로 분위기 중의 수소농도가 10%이하이면 2차전자방출과 스퍼터링효과가 떨어져 플라즈마 열처리를 저하시키는 요인[18]이 되므로 화합물층의 두께가 감소한다고 생각된다. Fig. 9와 10은 앞의 조건을 급냉하였을 때의 미세조직과 X선 회절분석결과를 나타내고 있다. 화합물층의 조성은 서냉 보다도 ε상의 분율이 높으며 화합물층 두께는 Fig. 7과 유사한 경향을 나타내고 있다.

3.1.3. 가스압력변화

Fig. 9. Micrograph of compound layers on fast cooled pure iron treated with various CO gas compositions; (a)1% CO (b) 5% CO (c)10% CO and (d)15% CO.

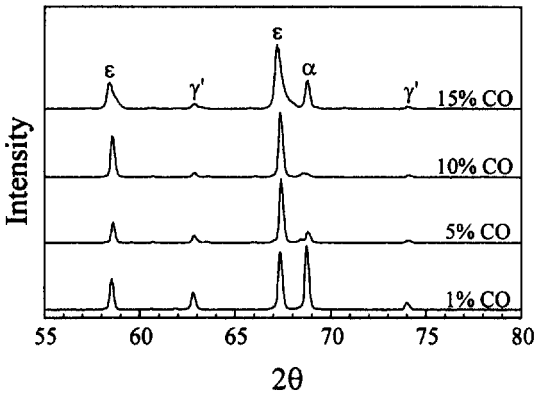


Fig. 10. XRD patterns of compound layers on fast cooled pure iron treated with various CO gas compositions.

Fig. 11은 60% N₂+25% H₂+15% CO 가스분위기에 서 침질탄화처리 후 서냉하였을 때의 미세조직을 나타 내고 있다. 낮은 가스압력(0.75 mbar)일 때 화합물층은 ε상과 γ상의 혼합상으로 구성되어 있고 압력이 증가함에 따라 화합물층조성은 변화하지 않지만 화합물층두께는 증가하고 있다. 높은 가스압력(9 mbar)일 때 화합물층 두께와 화합물층내의 ε상 분율은 현저히 감소함을 나타 내는데 이러한 이유는 음극강화영역의 두께와 관련이 있기 때문이다[13,19]. 높은 가스압력일 때 플라즈마에

Table 2. The depth of diffusion zone resulting from different gas compositions.

Gas Composition			Depth of Diffusion Zone (mm)
N ₂	H ₂	CO	
80	19	1	0.86
80	15	5	0.92
80	10	10	0.97
80	5	15	0.83
50	45	5	0.81
60	35	5	0.82
70	25	5	0.87

서 가스입자의 밀도는 증가하고 충돌할 확율이 높기 때문 에 전자의 평균자유거리가 짧아져 가속운동에너지가 낮아 진다. 이에따라 가스와 충돌하여 이온화시킬 확율이 떨어 지므로 공간중의 이온의 수가 감소하여 화합물층의 두께 가 감소하는 것으로 생각된다. 한편 압력이 9 mbar 이상 으로 증가하면 음극강화영역의 길이가 감소하고 2차전자 는 가스분자를 여기시킬 충분한 에너지가 없어 결국 플라 즈마는 불안정 하게 되거나 없어지는 현상이 나타났다.

3.2. 표면층의 농도분석

Fig. 12는 80% N₂+15% H₂+5% CO 가스분위기에

Fig. 11. Micrograph of compound layers on slow cooled pure iron treated with various gas pressures; (a)0.75 mbar (b)3 mbar (c)5 mbar and (d)9 mbar.

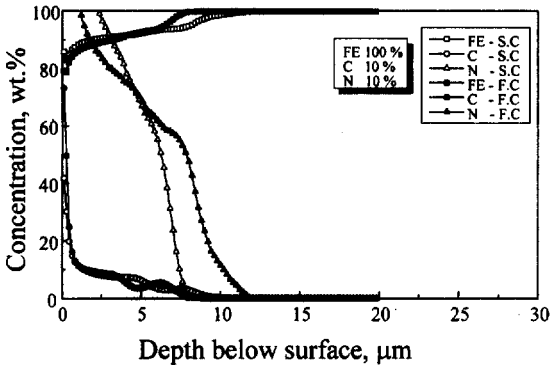


Fig. 12. Depth concentration profiles of nitrogen and carbon obtained by GDS for slow and fast cooled pure iron.

서 침질탄화처리 후 서냉과 급냉한 시료의 깊이에 따른 탄소와 질소농도 분석결과를 나타내고 있다. 탄소농도는 화합물층의 최표면에서 최고이고 깊이가 깊어짐에 따라 감소하며 표면아래의 한 지점에서 다시 탄소농도가 증가한 후 화합물층과 기지조직사이의 계면에 이르면 탄소농도는 감소한다. 질소농도는 표면으로부터 깊이가 증가함에 따라 연속적으로 감소하고 있다. 따라서 서냉시 표면으로부터 기지조직으로 질소와 탄소가 확산하는 것을 알 수가 있고 그 결과 화합물층 최표면의 질소와

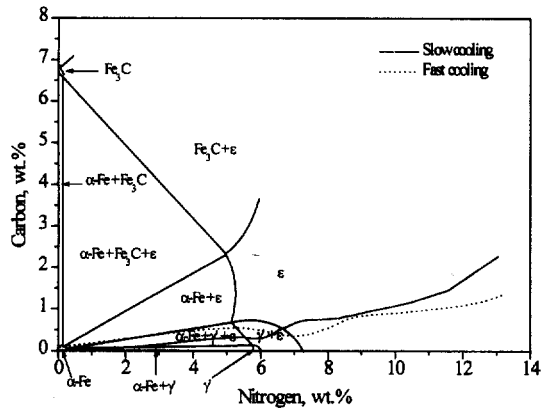


Fig. 13. Isotherm of the Fe-N-C system overlaid with the compositions obtained from GDS through compound layers of pure iron after slow and fast cooling.

탄소농도가 감소하고 화합물층과 확산층 계면을 기지조직 내부로 이동시킨다. Fig. 13은 질소와 탄소 농도 분포를 Fe-N-C 3원계 상태도와 연관시킨 결과로서 질소와 탄소농도분포는 ε+γ과 ε+γ+α-Fe 영역을 통과하고 있으며 급냉한 시편의 조성은 γ상 영역에서 더 멀리 떨어져 있는데 이는 보다 많은 ε상이 존재하는 것을 의미한다. 이러한 결과는 앞의 미세조직사진과 X선 회절결과와 잘 일치하고 있다.

3.3. 확산층 깊이

침질탄화 처리온도인 570°C에서 페라이트에 대한 질소의 고용도는 탄소보다 10배 높으므로 침질탄화처리시 질소만이 확산한다. Table 2에 질소와 CO 가스변화에 따른 확산층의 깊이를 나타내었다. 서냉된 시편의 확산층에는 조대한 침상의 Fe_4N 질화물이 석출하여 정확한 확산층깊이를 측정할 수가 없어 급냉된 시편에 대하여 확산층깊이를 측정하였다. 80% 질소가스 조성에서 확산층은 CO 가스가 10%까지 증가하고 15% CO 가스인 경우 감소하는데 이는 앞서 설명한 것처럼 수소가스농도가 낮아 플라즈마가 불안정하기 때문인 것으로 생각된다. 5% CO 가스 조성에서는 질소가스가 증가함에 따라 확산층의 깊이는 약간 증가하고 있다.

4. 결 론

순철에 대해 질소농도를 50%에서 80%, CO 가스를 1%에서 15%, 처리압력을 0.75 mbar에서 9 mbar로 변화하면서 570°C에서 3시간 플라즈마 침질탄화처리 후 서냉과 급냉된 표면층을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마 침질탄화처리 후 생성된 경화층은 최표면의 화합물층과 그 아래의 확산층으로 구성되어 있으며 화합물층은 ϵ - $Fe_{2.3}(N,C)$ 상과 γ - $Fe_4(N,C)$ 상이 혼합된 조직이며 화합물층 최표면에는 ϵ 상이 화합물층과 확산층 계면에는 γ 상이 존재하였다.
2. 질소가스농도가 증가할수록 ϵ 상의 생성이 용이하며 높은 질소가스농도에서 기공층의 존재가 관찰되었다. CO 가스농도가 증가할수록 ϵ 상의 생성이 용이하고 화합물층의 두께는 CO 농도 10%까지 증가한 후 15%인 경우는 감소하였다.
3. 냉각속도에 따라 화합물층의 조성은 변화하며 서냉시 플라즈마 침질탄화처리에 의해 생성된 화합물층의 ϵ 상으로부터 γ 상으로 변태하였다.

4. 낮은 가스압력(0.75 mbar)과 높은 가스압력(9 mbar)에서는 처리압력인 3 mbar보다도 화합물층의 두께가 감소하며 γ 상의 생성이 용이하였다.

참고문헌

1. T. Bell: Survey of heat treatment of engineering components, The Metals Society, London, (1976).
2. T. Bell and S. Y. Lee: Heat Treatment '73, The Metals Society, London, (1973) 99.
3. C. Dawes and D. F. Tranter: Heat Treat. Met., 3 (1985) 70.
4. T. Lampe, S. Eisenberg and G. Laudien: Surface Engineering, 9(1993)69.
5. J. Hadfield: MSc Thesis, University of Birmingham, (1986).
6. E. Harumann: PhD Thesis, University of Birmingham, (1992).
7. T. Sone, E. Tsunasaawa and K. Yamanaka: Trans. Jpn Inst. Met., 22(1981)237.
8. K. T. Rie and T. Lampe: Heat Treatment '84, The Metals Society, London, (1985) 33.1.
9. A. Budesw, D. Firrao and M. Rosso: Heat Treatment '84, The Metals Society, London, (1985) 32.1.
10. T. Bell: Gaseous and Plasma Nitrocarburising, Metals Handbook, 4(1991)425.
11. K. Sachs and B. Clayton: Heat Treatment of Metals, 2 (1979)29.
12. A. M. Howaston: Introduction to Gas Discharge, Pergamon, London, (1965).
13. S. C. Brown: Introduction to Electrical Discharges in Gases, John Willey & Sons, (1966).
14. C. Ruset, A. Bloyce and T. Bell: Heat Treatment of Metals, 4(1995)95.
15. H. S. Cho: PhD Thesis, University of Birmingham, (1998)
16. K. Abiko and Y. Imai: Trans. JIM, 18(1977)113.
17. B. Xu and Y. Zhang: Surface Engineering, 3(1987)226.
18. L. Pettijean et al.: 4th Int. Colloquium on Plasma and Cathodic Sputtering, Nice, (1982)25.
19. A. M. Howaston: Introduction to Gas Discharge, Pergamon Press, London, (1965).