

X-선 회절법에 의한 철-질소 화합물층의 ϵ 과 γ 상 분율 해석

김 윤 기†

한밭대학교 신소재공학부

Fraction Analysis of ϵ and γ -iron Nitride in Compound Layer Using X-ray Diffraction

Yoon-Kee Kim†

Department of Advanced Materials Engineering, Hanbat National University, Daejeon, 305-719, Korea

(2005년 12월 2일 접수, 2006년 1월 16일 최종수정본 접수)

Abstract The fraction of ϵ and γ -iron nitride in compound layer is predicted by x-ray diffraction using direct comparison method. The validity of formulation models was checked by comparing calculated results with metallographic analysis of iron nitride compound layer grown on steel S45C by gas nitriding. The fraction of ϵ calculated by the three phase model, porous- Fe_3N / dense- Fe_3N / mixed layer with Fe_3N and Fe_4N , is 80 percent of that analyzed by etching technique. The ϵ fraction predicted by mixed layer model is 122 percent of that measured by microscope.

Key words x-ray diffraction, iron-nitride, fraction analysis, direct comparison method.

1. 서 론

강의 진화는 다른 표면경화법에 의하여 처리 후 변형이 적기 때문에 기계부품의 내구성 향상을 위해 널리 활용되고 있다. 가스진화, 염욕진화, 이온진화 등의 방법들에 의해 형성되는 화합물층은 처리조건에 따라 ϵ 상($\text{Fe}_2\text{3N}$)과 γ 상(Fe_4N)의 단독 및 혼합으로 구성된다.¹⁻⁶⁾ ϵ 상은 γ 상에 비하여 강도가 높고 내식성은 우수하나 취성이 크기 때문에 화합물층의 강도, 내마모성, 내식성 등의 차이를 유발한다.⁷⁻⁹⁾ 생성되는 화합물층은 진화과정에서 질소 포텐셜을 감소시킴으로서 ϵ 상에서 γ 상으로 변화된다.^{5,6)} 화합물층의 상분석은 x-선 회절법을 이용한 정성분석기술이 널리 활용되고 있으나, 화합물층의 특성을 결정하는 ϵ 상 및 γ 상의 분율 측정은 그 중요성에도 불구하고 등한시 되어왔다. Mridha 등은 여러 가지 에칭용액을 이용한 선택적 에칭으로 화합물층의 서로 다른 상을 분류하는 방법을 제안한 바 있다.³⁾ 그렇지만 금속학적 에칭은 방법이 복잡하고 에칭의 표준화가 부족하며, 분석부위가 국부적이다.

따라서 본 연구에서는 측정방법이 간단하고 빠르게 표준화가 가능한 x-선 회절법을 이용하여 화합물층의 상분율을 측정하고자 하였다. X-선 회절분석에 의한 상분율

분석법 중 직접비교법을 적용하여 진화처리된 강의 화합물층을 구성하는 ϵ 상과 γ 상의 분율을 예측할 수 있는 수식모델을 제시하고 가스진화처리된 S45C강의 금속학적 분석결과와 비교하였다.

2. 직접비교법을 이용하기 위한 R 값의 계산

X-선 회절에 의한 상분석은 혼합물 중의 어떤 상의 회절부피 강도가 그 상의 농도에 의존된다는 사실에 기초를 두고 있다. 회절강도와 농도와의 관계를 구하는 여러 가지 방법 중 직접비교법은 순수한 표준시료를 사용하지 않고 혼합물에서 나오는 다른 상의 특정한 회절선을 표준으로 삼고 있으며, 다결정시료에 직접 응용될 수 있다.¹⁰⁾ 따라서 다결정 시료인 화합물층을 구성하는 ϵ 과 γ 상의 분율 분석에 직접비교법을 활용하였다.

직접비교법에서 진화층이 ϵ 과 γ 두 상으로 구성되었다면 두 상에 의한 회절선의 강도 비는

$$\frac{I_\gamma}{I_\epsilon} = \frac{R_\gamma C_\gamma}{R_\epsilon C_\epsilon} \quad (1)$$

이다.¹⁰⁾ 여기서 I_γ, I_ϵ 는 각각 γ 과 ϵ 상의 특정한 회절선의 강도, C_γ, C_ϵ 는 각각 진화층에서 γ 과 ϵ 상의 분율로 $C_\gamma + C_\epsilon = 1$ 이다. 또한

†E-Mail : ykkim@hanbat.ac.kr

$$R = \left(\frac{1}{V}\right) \left[|F|^2 p \left(\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta} \right) \right] (e^{-2M}) \quad (2)$$

으로 Bragg angle (θ), 회절면 (hkl), 물질의 종류에 의존하는 상수이다. 따라서 C_γ/C_ε 는 I_γ/I_ε 의 측정과 R_γ/R_ε 의 계산에 의하여 얻을 수 있다. 또 $C_\gamma + C_\varepsilon = 1$ 의 관계를 이용하여 C_γ, C_ε 를 구할 수 있다.

그렇지만 화합물층의 x-선 회절결과와 직접비교법을 이용하여 γ' -Fe₄N상과 ε -Fe_{2.3}N상의 분율을 평가하는 것은 단순하지는 않다. 왜냐하면 질화처리 되는 강종의 탄소 함량 및 합금 성분에 따라 형성되는 탄화물 및 질화물의 양과 ε 상의 화학조성이 다양하고 평가하기 어렵기 때문이다. 따라서 본 연구에서는 단순화를 위하여 탄소의 농도 및 합금성분을 고려하지 않았으며, ε 상으로 Fe₃N 상만을 고려하여 화합물층의 γ' 상과 ε 상의 분율을 계산하였다.

FCC 구조의 γ' -Fe₄N상에서 철원자의 위치는 (0, 0, 0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$), (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)이고 질소원자의 위치는 ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$)이며 격자상수가 3.79 Å이다.¹¹⁾ Trigonal 구조의 ε -Fe₃N상에서 철원자의 위치는 (0, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$), ($\frac{2}{3}$, 0, $\frac{1}{3}$), ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{1}{3}$), (0, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$), ($\frac{1}{3}$, 0, $\frac{2}{3}$), ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{2}{3}$)이고 질소원자의 위치는 ($\frac{2}{3}$, $\frac{1}{3}$, 0), ($\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{1}{2}$)이며 격자상수가 $a = 4.71$ Å, $b = 4.71$ Å, $c = 4.39$ Å이고 축사이의 각은 90°, 90°, 120°이다.¹²⁾ 단위포의 부피(v)는 γ' -Fe₄N상은 $5.466 \times 10^{-29} \text{ m}^3$, ε -Fe₃N상은 $8.463 \times 10^{-29} \text{ m}^3$ 이다.

γ' 상과 ε 상의 회절선의 겹침이 없으며, 근접한 경우는 γ' 상의 (200)면과 ε 상의 (111)면이므로 이 두 회절선을 직접비교법에 사용하기 위하여 R 값을 계산하였다. 비교를 위하여 γ' 상의 (111)면과 ε 상의 (110)면에 대한 R 값도 계산하였다.

Table 1은 R 값 및 R 값을 구하기 위하여 계산 및 선정된 γ' 상과 ε 상의 구조인자(F), 온도인자(e^{-2M}), 다중인자(p) 등을 나타낸 것이다. 계산에 사용된 상수 값들은 Cullity가 제시한 값을 사용하였다.¹⁰⁾ ε 상의 (hkl)면 중 (111)과 (11 $\bar{1}$)인 경우 서로 다른 구조인자를 갖기 때문에 ε 상의 (111)면은 다중인자의 값으로 6을 취한다.

문헌자료에 의하면 γ' 상 회절선에서 (111) 및 (200) 회절선의 강도 비는 0.582이며, ε 상 회절선에서 (110) 및

(111) 회절선의 강도 비는 0.355이다.^{11,12)} Table 1에 나타난 R 값을 비교하면 γ' (111)과 (200)의 비는 0.559이며 ε (110)과 (111)의 비는 0.369로 문헌자료에서 제시하고 있는 회절선 강도비와 큰 오차 없이 잘 일치하고 있다.

3. 모 델

3.1 γ' -Fe₄N상과 ε -Fe₃N상 균일 혼합 모델

γ' -Fe₄N상과 ε -Fe₃N상이 질화층에 균일하게 혼합되어 있는 경우 두 상의 분율은 Table 1의 R 값을 식 (1)에 대입하고 $C_\gamma + C_\varepsilon = 1$ 의 관계를 이용하면

$$C_\varepsilon = \frac{1}{\left(1 + 0.877 \cdot \frac{I_\gamma}{I_\varepsilon}\right)} \quad (3)$$

이다. 식 (3)에 사용한 R 값에 해당하는 면에 의하여 회절된 x-선의 적분강도를 대입하여 질화층의 ε -Fe₃N 상의 분율을 알 수 있다. Fig. 1은 식 (3)을 이용하여 γ'

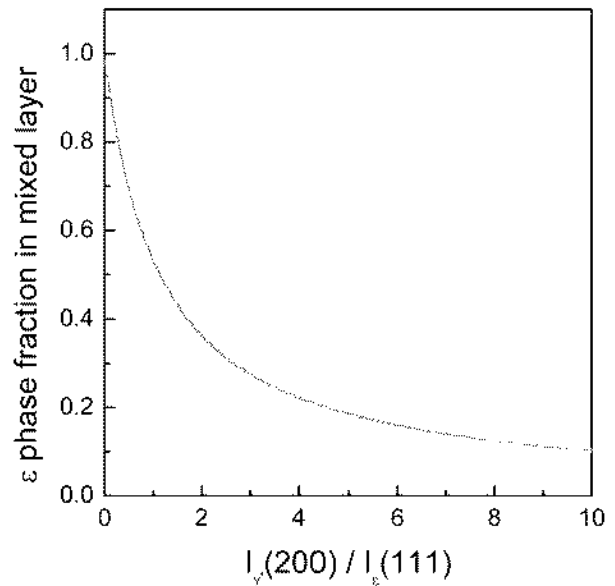


Fig. 1. Fraction of ε phase in compound layer predicted by mixed layer model as a function of integrated intensity ratio of γ' and ε -iron nitride.

Table 1. Calculated parameters of γ' -Fe₄N and ε -Fe₃N

	v (Å ³)	$ F ^2$	p	θ	$\frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}$	e^{-2M}	R
γ' (111)	54.66	4624	8	20.63	13.47	0.8731	145.6
γ' (200)		4972	6	24.005	9.575	0.8550	81.74
ε (110)	84.63	2240	6	19.11	15.97	0.8815	26.42
ε (111)		8297	6	21.805	11.90	0.8667	71.69

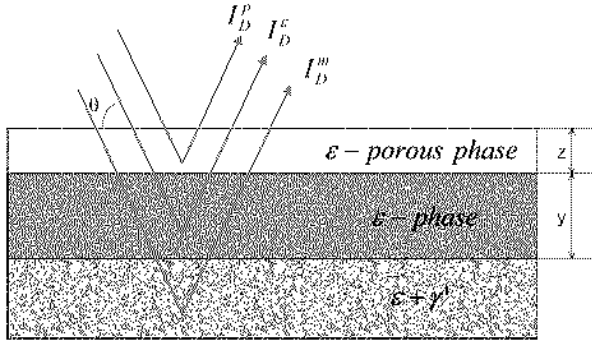


Fig. 2. Schematic diagram of diffraction of x-rays by three layers, porous-Fe₃N/ dense-Fe₃N/ mixed layer with Fe₃N and Fe₄N.

상의 (200) 회절선의 강도와 ϵ 상의 (111) 회절선의 강도비에 따른 ϵ 상의 분율을 나타낸 것이다.

3.2 3상 모델

질화 또는 연질화에 의해 형성되는 질화층의 표면에는 다공질의 백층(white layer)이 형성되는 경우가 있다.¹³⁾ 따라서 Fig. 2에 개략적으로 나타낸 바와 같이 질화층이 표면에서부터 일정 두께까지는 ϵ -Fe₃N상 다공질 층이 형성되고 그 하부에 ϵ -Fe₃N상이 형성되고 그 아래에 γ' -Fe₄N상과 ϵ -Fe₃N상이 혼합된 경우를 생각해 보자. 입사 빔의 강도를 I_0 (erg/cm²/sec), 입사빔의 단면적은 1 cm², 입사각을 θ 라고 했을 때, 표면에서부터 x 만큼의 깊이에 있는 두께 dx , 길이 l 의 층에 의해서 회절된 빔의 적분 강도는

$$dI_D = \frac{I_0 ab}{\sin\theta} e^{-2\mu x / \sin\theta} dx \quad (4)$$

이다.¹⁰⁾ 여기서 a 는 입사빔을 반사할 수 있도록 정확하게 배향된 결정립 수의 부피 분율, b 는 단위부피에서 입사에너지가 회절된 분율, μ 는 선흡수계수이다.

Fig. 2의 다공질 층의 미소면적에서 시료 밖으로 나온 회절빔의 강도는 식 (4)에 의해

$$dI_D^p = \frac{I_0 a'' b''}{\sin\theta} e^{-2\mu_\epsilon^p x / \sin\theta} dx \quad (5)$$

이다. 여기서, a'' 은 다공질 층에서 입사빔을 반사할 수 있도록 정확하게 배향된 결정립 수의 부피 분율이고, b'' 은 단위부피에서 입사에너지가 회절된 분율이다.

한편, 다공질층과 ϵ 층의 계면에 도달하는 x-선의 강도, 즉 깊이 z 에서의 입사 x-선의 강도는

$$I_0^z = I_0 e^{-\mu_\epsilon^p z / \sin\theta} \quad (6)$$

이다. 따라서 Fig. 2의 ϵ 층의 미소면적에서 ϵ 층의 밖으로 나온 회절빔의 강도는 식 (5)의 I_0 에 I_0^z 을 대입하면 된다. 그런데 ϵ 층 밖으로 나온 회절빔은 다시 다공질층을 통과하여 시료 밖으로 나오게 되므로 또다시 식 (6)의 관계식에 의해 다공질층에서 흡수된다. 따라서 ϵ 층의 미소면적에서 시료 밖으로 나온 회절빔의 강도는

$$dI_D^\epsilon = \frac{I_0 e^{-2\mu_\epsilon^p z / \sin\theta} ab}{\sin\theta} e^{-2\mu_\epsilon(x-z) / \sin\theta} dx \quad (7)$$

이다. 여기서 $x \geq z$ 인 경우만 의미를 가진다. 또한 $\epsilon + \gamma'$ 층의 미소면적에서 시료 밖으로 나온 회절빔의 강도는 식 (7)의 유도과 유사하게

$$dI_D^m = \frac{I_0 e^{-(2\mu_\epsilon z + 2\mu_\gamma y) / \sin\theta} a' b'}{\sin\theta} e^{-2\mu_m(x-y-z) / \sin\theta} dx \quad (8)$$

이다. 여기서 $x \geq y+z$ 인 경우만 의미를 가진다.

X선 회절실험에서 측정되는 회절빔의 강도는 Fig. 2에 나타낸 시료의 전체두께에서 회절된 것이다. 따라서 총 회절빔의 강도는 식 (5), (7), (8)을 다음과 같이 x 에 대하여 표면에서부터 시편두께 전체에 대해서 적분하여 얻을 수 있다.

$$I_D = \int_0^\infty dI_D = \int_0^z dI_D^p + \int_z^{y+z} dI_D^\epsilon + \int_{y+z}^\infty dI_D^m \quad (9)$$

X선 회절실험에서 측정되는 총 ϵ 상의 회절빔의 적분 강도는

$$\begin{aligned} I_D^\epsilon &= (I_D^\epsilon)_{\epsilon\text{-porous}} + (I_D^\epsilon)_{\epsilon\text{-phase}} + (I_D^\epsilon)_{\epsilon+\gamma'} \\ &= (I_D^\epsilon)_{\epsilon\text{-porous}} + (I_D^\epsilon)_{\epsilon\text{-porous}} + (I_D)_{\epsilon+\gamma'} C_\epsilon^m \end{aligned} \quad (10)$$

이다. 여기서 C_ϵ^m 은 $\epsilon + \gamma'$ 층에서 ϵ 상의 분율이다.

분말압분체의 경우 흡수계수는 다음과 같이 계산한다.¹⁰⁾

$$\mu_{\text{compact}} = \mu_{\text{solid}} \left(\frac{\rho_{\text{compact}}}{\rho_{\text{solid}}} \right) \quad (11)$$

여기서 ρ 는 밀도이다. 식 (11)을 이용하면 다공질 층의 선흡수계수를 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\mu_\epsilon^p = \mu_\epsilon \left(\frac{\rho_{\text{porous}}}{\rho_\epsilon} \right) = r \mu_\epsilon \quad (12)$$

마찬가지로 $a'' = ra$, $b'' = rb$ 로 쓸 수 있고, $a = a'$, $b = b'$ 이라고 가정하고 식 (9), (10), (12)를 이용하여 정리하면

$$(I_D^{\epsilon})_{\epsilon+\gamma} = \frac{BB'C_{\epsilon}^m}{B'+B+BB'C_{\epsilon}^m} I_D^{\epsilon} \quad (13)$$

이다. 여기서

$$B = \frac{r\mu_{\epsilon}e^{-2(r\mu_{\epsilon}z+\mu_{\epsilon}y)/\sin\theta}}{r^2\mu_m[1-e^{-2r\mu_{\epsilon}z/\sin\theta}]}$$

$$B' = \frac{\mu_{\epsilon}e^{-2(r\mu_{\epsilon}z+\mu_{\epsilon}y)/\sin\theta}}{\mu_m e^{-2r\mu_{\epsilon}z/\sin\theta} [1-e^{-2\mu_{\epsilon}y/\sin\theta}]}$$

이다. 식 (1)과 $C_{\gamma}+C_{\epsilon}=1$ 의 관계 및 식 (13)을 이용하여 x-선 회절실험에서 측정되는 ϵ 상과 γ 상의 회절선의 적분강도비와 $\epsilon+\gamma$ 층에서 ϵ 상의 분율 C_{ϵ}^m 과의 관계를 나타내면

$$\frac{I_D^{\gamma}}{I_D^{\epsilon}} = \frac{R_{\gamma}(1-C_{\epsilon}^m)BB'}{R_{\epsilon}(B'+B+BB'C_{\epsilon}^m)} \quad (14)$$

이다. $\epsilon+\gamma$ 층의 흡수계수 $\mu_m = \mu_{\gamma} + (\mu_{\epsilon}' - \mu_{\gamma})C_{\epsilon}^m$ 이므로 식 (14)를 $\epsilon+\gamma$ 층에서 ϵ 상의 분율 C_{ϵ}^m 에 대하여 정리하면

$$C_{\epsilon}^m = \frac{R_{\gamma}r\mu_{\epsilon}N - I_R R_{\epsilon} r\mu_{\gamma} \{r(1-L) + L(1-M)\}}{(I_R R_{\epsilon} + R_{\gamma})r\mu_{\epsilon}N + I_R R_{\epsilon} r(\mu_{\epsilon}' - \mu_{\gamma}) \{r(1-L) + L(1-M)\}} \quad (15)$$

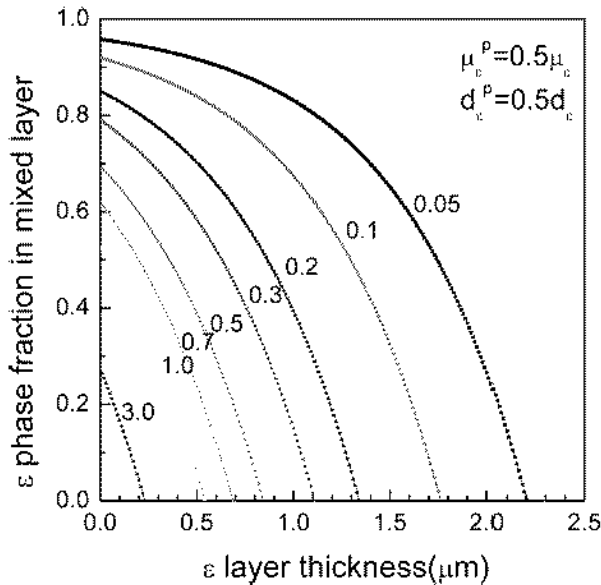


Fig. 3. Fraction of ϵ phase of mixed layer predicted by three phase model as a function of the dense- Fe_3N thickness at several intensity ratio of γ and ϵ -iron nitride.

이다. 여기서 $I_R = I_D^{\gamma}/I_D^{\epsilon}$, $L = e^{-2r\mu_{\epsilon}z/\sin\theta}$, $M = e^{-2\mu_{\epsilon}y/\sin\theta}$, $N = e^{-2(r\mu_{\epsilon}z+\mu_{\epsilon}y)/\sin\theta}$ 이다.

다공질 층의 두께(x)와 ϵ 상의 두께(y)를 아는 경우 x-선 회절실험에서 측정된 ϵ 상 회절선의 적분강도와 γ 상 회절선의 적분강도, Table 1에 나타낸 R 값, ϵ 상 및 γ 상의 선 흡수계수 값을 식 (15)에 대입하면 $\epsilon+\gamma$ 층에서 ϵ 상의 분율을 알 수 있다.

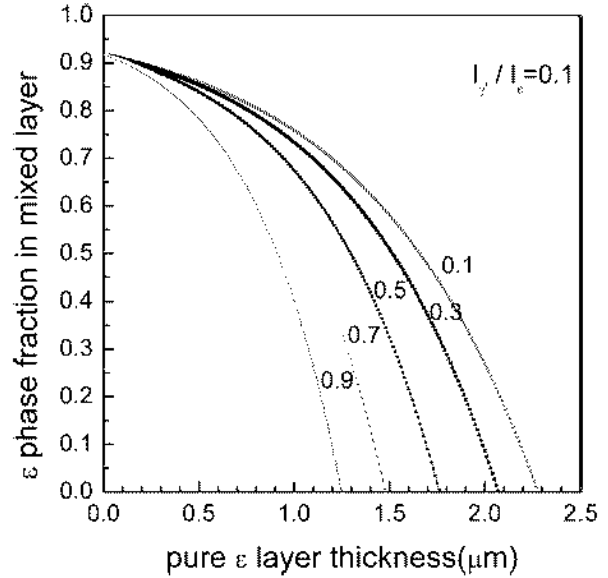


Fig. 4. Fraction of ϵ phase of mixed layer predicted by three phase model as a function of the dense- Fe_3N thickness at several density ratio of porous- Fe_3N and dense- Fe_3N .

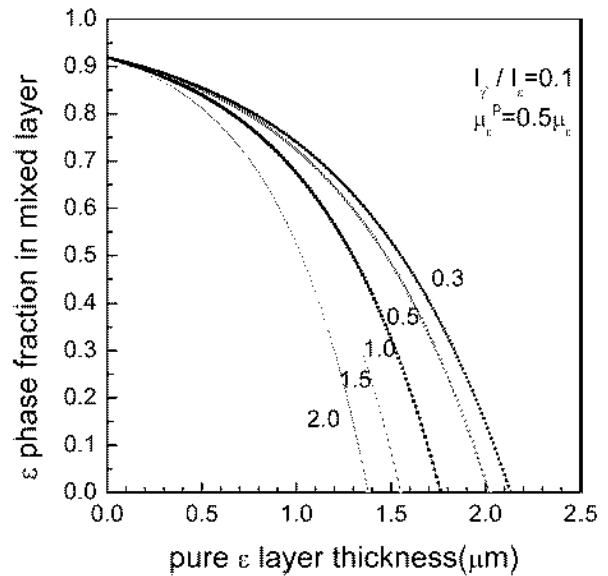
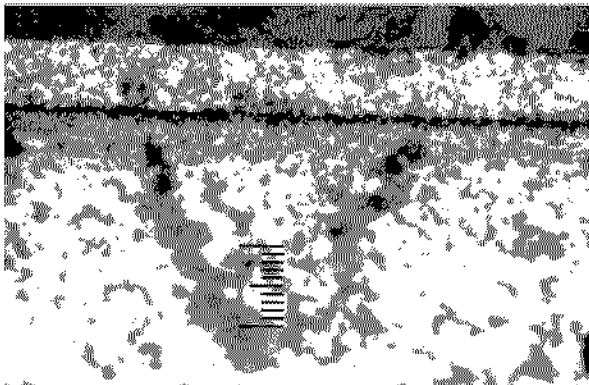
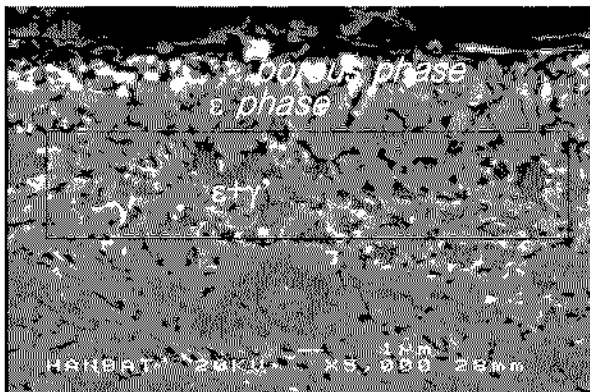


Fig. 5. Fraction of ϵ phase of mixed layer predicted by three phase model as a function of the dense- Fe_3N thickness at several thickness ratio of porous- Fe_3N and dense- Fe_3N .

식 (15)에서 다공질 층과 ϵ 상의 밀도비가 0.5, 다공질 층과 ϵ 상의 두께가 같다고 가정한 경우에 대하여 표면의 ϵ 상 두께에 따른 혼합층내의 ϵ 상의 분율을 Fig. 3에 나타냈다. 여러 가지 경우의 $\epsilon(111)$ 회절선의 적분강도와 $\gamma'(200)$ 회절선의 적분강도 비에서 혼합층내의 ϵ 상의 분율을 예측할 수 있다. 그렇지만 문제는 다공질 층과 ϵ 상의 밀도비 및 다공질 층과 ϵ 상의 두께를 정확히 알지 못하는 것이다. Fig. 4는 다공질 층과 ϵ 상의 두께가 같다는 가정 하에서 여러 가지 다공질 층과 ϵ 상의 밀도 비에서 표면의 ϵ 상 두께에 따른 혼합층내의 ϵ 상의 분율을 나타낸 것이다. 다공질 층의 밀도가 증가함에 따라 같은 ϵ 상 두께에서 혼합층내의 ϵ 상의 분율이 감소하게 됨을 알 수 있다. Fig. 5는 여러 가지 다공질 층과 ϵ 상의 두께비율에서 ϵ 상 두께에 따른 혼합층내의 ϵ 상의 분율을 나타낸 것이다. 다공질 층의 두께가 증가함에 따라 같은 ϵ 상 두께에서 혼합층내의 ϵ 상의 분율이 감소하게 됨을 알 수 있다. 따라서 3상모델을 이용하여 정확한 ϵ 상의 분율을 예측하기 위해서는 표면에 형성되는 다공질 층의 두께, ϵ 상의 두께 및 다공질 층의 밀도를 정확하게 아는 것이 필요하다.



(a)



(b)

Fig. 6. Micrographs of compound layer of steel S45C by gas nitriding at 540°C for 6 hours (a) optical (b) SEM

4. X선 회절과 분석모델을 이용한 화합물층의 상분석

S45C 강의 화합물층에서 ϵ 상 분율을 금속학적으로 분석한 결과와 모델을 이용하여 예측한 결과를 비교하고자 하였다. Fig. 6은 540°C에서 6시간 가스질화 처리된 S45C 강의 광학현미경 및 주사전자현미경 사진이다. 경면 연마된 화합물층에서 γ' 상을 선택적으로 예칭 하였다.^{2,3)} 주사전자현미경 사진에서 알 수 있듯이 표면부터 다공질 층, ϵ 상 층, $\epsilon+\gamma'$ 혼합층으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 또한, 다공질 층과 ϵ 상 층의 두께는 거의 같음을 알 수 있다. 한편, 광학현미경 사진으로부터 형성된 화합물층의 전체 두께가 6~7 μm 임을 알 수 있다. Fig. 6(b)의 $\epsilon+\gamma'$ 혼합층 중의 일부(직사각형의 내부)를 선택하여 이미지분석으로 측정된 밝은 부분(ϵ 상)의 면적을 이용하여 계산한 ϵ 상의 분율은 0.76이었다. Fig. 7은 Fig. 6에 나타낸 가스질화 처리된 S45C 시편을 Cu-K α x-선을 이용하여 분당 0.2°의 속도로 측정된 회절실험 결과이다. 여러 회절선 중 다른 회절선과의 중첩이 없으면서 이웃하고 있는 $\epsilon(111)$ 선과 $\gamma'(200)$ 선을 선택하여 두 회절선의 적분강도를 측정된 결과 $\epsilon(111)$ 선과 $\gamma'(200)$ 선의 적분강도비(I_R)는 약 0.09 이다.

주사전자현미경 분석과 x-선 회절실험분석 결과를 식 (15)에 대입하여 계산한 ϵ 상의 두께에 따른 혼합층의 ϵ 상 분율을 Fig. 8에 나타내었다. 이때, 다공질 층의 밀도는 ϵ 상 밀도의 50%로 가정하였다. 가스질화 처리된 S45C 강의 ϵ 상의 두께는 Fig. 6(b)의 주사전자현미경사

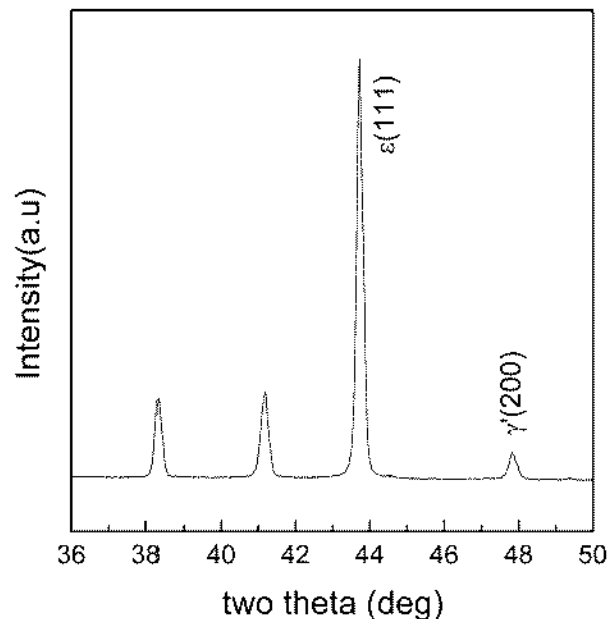


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of steel S45C after gas nitriding at 540°C for 6 hours.

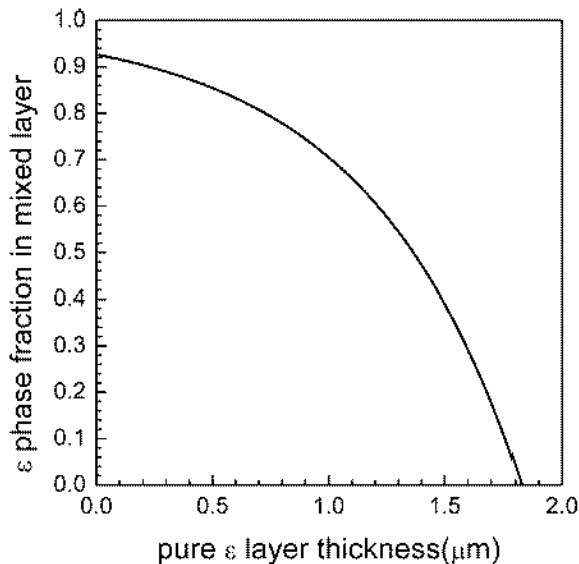


Fig. 8. ϵ fraction in mixed layer formed on steel S45C predicted by three phase model as a function of the dense- Fe_3N thickness.

진으로부터 약 $1.2 \mu\text{m}$ 임을 알 수 있으며 따라서 혼합층 내의 ϵ 상 분율은 Fig. 8로부터 약 0.60으로 예측되고 있다. 이 값은 주사전자현미경사진 분석에 의한 분율과 0.16의 차이가 발생하고 있다. 이 차이가 발생하는 이유는 ϵ 상이 Fe_3N 단일 상만으로 구성되었다고 가정했기 때문으로 사료된다. 가스질화에 의해 형성되는 화합물층의 ϵ 상은 Fe_{23}N 으로 Fe_3N 과 결정학적인 차이가 존재하기 때문에 Table 1에 계산된 R 값이 다르게 된다. 또한 Fe_{23}N 과 Fe_3N 의 선흡수계수의 차이가 계산식에 반영되지 않은 것도 오차의 주요 원인이다. 이 외에도 Fig. 4에 나타낸 바와 같이 다공질층의 밀도에 따라 예측되는 혼합층내의 ϵ 상 분율이 큰 차이를 보이기 때문에 다공질 층 밀도의 부정확성도 오차의 주요 원인이다. 또한 사용한 시료의 집합조직의 존재유무, 3상 모델의 계산과정의 단순화를 위하여 포함한 가정 등도 차이가 발생하는 원인으로 사료된다. 한편, 금속학적인 예칭에서도 관찰되고 있는 다공질 층과 ϵ 상의 두께 측정의 모호성, 예칭에 의한 ϵ 상과 γ 상 분석의 모호성 등으로 ϵ 상의 정확한 분율 측정이 어려웠다. 따라서 3상 모델의 개선을 위해서는 ϵ 상과 γ 상의 분율을 정확하게 측정할 수 있는 실험기법의 확립 및 다공질 층의 정확한 밀도 측정 등이 필요하다.

한편, Fig. 6의 가스질화 처리된 S45C 강의 ϵ 상 분율을 식 (3)의 균일혼합 모델로 계산하면 0.93으로 금속학적 분석결과에 비하여 0.17이 초과되고 있다. 표면에 ϵ 상이 층으로 형성된 화합물층의 경우 균일혼합모델로 계산된 혼합층에서의 ϵ 상 분율은 항상 과대하게 계산된

다. 따라서 균일혼합모델은 표면에 ϵ 상이 층상으로 형성되지 않는 경우에만 적용할 수 있다. 3상 모델에 의해 계산된 화합물층의 총 ϵ 상 분율은 화합물층 전체의 두께를 $7.0 \mu\text{m}$ 라고 하면 $(2.4+4.6 \times 0.6)/7.0=0.74$ 이다. 따라서 주사전자 현미경 사진 분석에 의한 면적비를 이용하여 계산한 ϵ 상 분율은 $(2.4+4.6 \times 0.76)/7.0=0.84$ 로 두 모델로 계산한 값의 중간정도에 해당한다.

5. 결 론

본 연구에서는 x-선 회절분석에 의한 상분율 분석법 중 직접비교법을 적용하여 질화처리된 강의 화합물층을 구성하는 ϵ 상과 γ 상의 분율을 예측하고자 하였다. ϵ 상과 γ 상이 균일하게 혼합된 화합물층과 표면으로부터 ϵ 상 다공질층, ϵ 상 층, 혼합층의 3층으로 구성된 3층상 화합물층의 두 가지 경우에서 ϵ 상과 γ 상에 의한 회절 x-선의 적분강도를 이용하여 각 상의 분율을 계산할 수 있는 수식모델을 제시하고 가스질화처리된 S45C강의 금속학적 분석결과와 비교하였다. X-선 회절분석으로 측정된 $\epsilon(111)$ 선과 $\gamma(200)$ 선의 적분강도를 이용하여 3상 모델로 예측된 혼합층에서의 ϵ 상 분율은 0.60으로 금속학적 분석결과 0.76과 비교하여 0.16이 적었다. 이론적 계산값과 금속학적 분석과의 오차를 줄이기 위하여 수식모델의 개선이 추가적으로 진행되어야 한다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 생산기반혁신기술개발사업의 지원에 의해 이루어졌으며, 이에 감사드립니다. 아울러 가스질화시편의 제공과 조직관찰에 도움을 주신 케이퍼티의 김영국대리께도 깊은 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. Y. Inokuti, N. Nishida and N. Oashi, Metall. Trans., **6A**, 773 (1975).
2. T. Liapina, A. Leineweber and E. J. Mittemeijer, Scripta Materialia, **48**, 1643 (2003).
3. S. Mridha and D. H. Jack, Metallography, **15**, 163 (1982).
4. V. I. Dimitrov, J. D'Haen, G. Knuyt, C. Quaeysaegens and L. M. Stals, Computational Materials Science, **15**, 22 (1999).
5. P. Corengia, G. Ybarra, C. Monia, A. Cabo and E. Broitman, Surface and Coatings Technology, in press.
6. T. G. R. Clarke, A. da Silva Rocha, A. Reguly and T. Hirsch, Surface and Coatings Technology, **194**, 283 (2005).
7. O. Öztürk, O. Onmus and D. L. Williamson, Surface and Coatings Technology, **196**, 341 (2005).
8. A. Celik, I. Efeoglu and G. Sakar, Mater. Charact., **46**, 39

- (2001).
9. E. Menthe, K.-T. Rie, J. W. Schultze and S. Simson, *Surface and Coatings Technology*, **74-75**, 412 (1995)
 10. B. D. Cullity, *Elements of x-ray diffraction*, 2nd ed., Addison-Wesley Publishing Company, Inc., Reading, Massachusetts, (1978).
 11. K. H. Jack, *Proceedings of the Royal Society of London*, Series A: Mathematical and Physical Sciences, **195**, 34 (1948).
 12. K. H. Jack, *Acta Crystallographica*, **5**, 404 (1952).
 13. M. L. Doche, V. Meynie, H. Mazille, C. Deramaix and P. Jacquot, *Surface and Coatings Technology*, **154**, 113 (2002).