<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 44, No. 3, 2011.

doi: 10.5695/JKISE.2011.44.3.075

저압가스질화에서 탄소강의 초기 화합물층 형성 거동

김윤기^{a*}, 김상권^b

^a한밭대학교 공과대학 신소재공학부, ^b한국생산기술연구원 열표면연구부

Behavior of Initial Formation of Iron Nitride on Carbon Steel at Low Pressure Gas Nitriding

Yoon-Kee Kim^{a*}, Sang Gweon Kim^b

^aDepartment of Welding and Production Engineering, Hanbat National University

^bSurface Engineering and Heat Treatment R&D Division, Korea Institute of Industrial Technology

(Received April 29, 2011 ; revised June 28, 2011 ; accepted June 29, 2011)

Abstract

Growth behaviors of iron-nitride on S45C steels at low pressure gas nitriding were examined. Surfaces of the steels covered with fine and porous oxide during the pre-oxidation using N_2O gas. Well faceted particles connected with them were observed after 1 min nitriding. They grew steadily and filled inter-pores during additional nitriding process. From the X-ray diffraction analysis, γ' -iron nitride was dominantly formed at the initial stage but the amount of ϵ -iron nitride was rapidly increased as nitriding treatment time. The porous layer was formed on the particles and thickened up to half of nitride layer after 60 min nitriding. The observed growth behaviors were discussed in internal stress related with volume expansion involved in transforming from iron to iron-nitrides.

keywords: Low pressure gas nitriding, Iron-nitride, Growth behavior, Carbon steel

1. 서 론

질화처리는 강의 표면경화법으로서 내마모성과 내피로성 향상을 위하여 침탄처리 및 고주파열처리와 함께 오래 전부터 사용되어 왔다. 특히 공정온도가 900°C 내외인 침탄처리에 비하여 질화처리온도는 550°C 내외로 낮아 급랭처리가 필요하지 않기 때문에 질화처리 후 제품의 변형발생이 매우 적어 고비용의 후가공이 없어 경제적이다. 그러나 질화처리는 침탄처리에 비하여 처리시간이 길고 유효경화깊이가 0.3 mm 내외로 얇기 때문에 가격이 높은 질화강을 이용하는 제품에 한하여 제한적으로 사용되고 있다. 따라서 많은 연구자들이 침탄이 적용되고 있는 강을 대상으로 질화깊이를 향상시키는

연구를 진행해 왔다¹⁻⁴⁾. 그러나 침탄을 대체하기에는 유효경화 깊이가 얇고 또한 처리시간이 매우 길어 상업적 활용성이 매우 낮다.

질화처리의 경우 처리온도가 낮아 α -Fe중의 질소원자 확산계수는 900°C 침탄의 경우 탄소원자 확산계수의 약 100분의 1로 작기 때문에 근본적으로 제한된 시간에서 질화깊이를 침탄처리와 같이 깊게 하는 것은 매우 어렵다⁵⁾. 또한 질화반응에 참여하는 활성화된 질소의 농도를 증가시켜 확산구배를 증가시킬 수 있으나, 이 경우 강의 표면에 질화물이 형성되는 문제가 있다. α -Fe중의 질소원자 확산계수에 비하여 질화물 중의 질소원자 확산계수는 550°C에서 γ' 상의 경우 약 50분의 1, ϵ 상의 경우 약 300분의 1로 매우 작아 표면에 질화물 층이 형성되는 경우 유효경화 깊이의 향상을 기대할 수 없다^{6,7)}. 따라서 질화물 층이 생성되지 않은 상태에서 질소

*Corresponding author. E-mail : ykkim@hanbat.ac.kr

농도구배를 최대치로 하면 질화의 속도를 높일 수 있다. 그러나 질화물 층의 생성 및 성장을 효과적으로 제어하는 것이 어렵기 때문에 최근에도 질화물의 핵생성 및 성장에 대한 연구 및 전산모사 결과가 지속적으로 발표되고 있다⁸⁻¹⁰⁾. 한편, Bernal 등은 순철의 질화물 층 초기생성과 성장을 주사전자현미경으로 관찰하였으나 마이크로웨이브 플라즈마의 post-discharge를 이용한 질화로써 가스질화와는 상당한 차이가 있는 실험분위기의 결과이다⁸⁾.

따라서 본 연구에서는 최근 국내에서 상용화되고 있는 가스질화법 중 질화물의 생성을 조절할 수 있는 저압가스질화법을 이용하여 탄소강 및 금형강의 질화거동을 조사하고자 하였다. 질화초기 시간에 따른 ϵ 상과 γ 상의 분율, 표면형상, 공극률 등의 질화거동을 조사하고 저압가스질화에서의 핵생성기구 및 성장기구를 고찰하였다.

2. 실험방법

강의 질화층 형성거동을 연구하기 위하여 사용한 시편은 현재 국내에서 상용되고 있는 탄소강으로 S45C를 사용하였으며 표 1에 화학적 조성을 나타내었다. S45C강은 퀸칭(850°C, 2 hr, 유냉) 및 템퍼링(500°C, 3 hr, 수냉)을 실시하였다. 디스크형태의 시편을 SiC 사포를 이용하여 2000번까지 순차적으로 연마하여 표면조도를 일정 수준으로 균일하게 하였다.

저압가스질화는 표 2에 나타난 바와 같이 540°C, 300 mbar의 압력에서 N_2O 가스와 NH_3 가스를 이용하여 실시하였다. 질화처리를 위한 공정은 여러 단계를 거쳐서 진행되었다. 챔버를 진공배기 후 질소가스 분위기에서 400°C까지 승온 하였다. 표면활성화처리는 질소가스를 제거한 후 N_2O 가스를 주입하여 10분간 실시하며 이 때 질화온도인 540°C까지 승온시켰다. N_2O 가스와 NH_3 가스를 투입하여 1분~60분간 질화처리 후 더 이상의 질화처리가

되지 않도록 배기 후 질소분위기에서 냉각하여 질화초기 시간별 저압가스질화 시편을 제작하였다.

냉음전계방출주사전미경을 이용하여 질화층의 표면형상을 측정하였으며, 이미시아날라이저를 이용하여 표면 공극률을 측정하였다. Micro Vickers 경도계를 이용하여 표면경도를 측정(100 gf, 10 sec)하였으며, 질화층의 상분석을 위하여 X-선 회절분석을 실시하였다. 회절분석은 Cu $K\alpha$ 선을 이용 2 θ 범위를 20~80°로 하여 4°/min 및 0.2°/min의 속도로 측정하였다. X-선 회절분석 결과를 바탕으로 ϵ 상과 γ 상 혼합모델을 이용하여 질화물의 상분율을 계산하였다¹¹⁾.

3. 결과 및 고찰

강의 질화과정에서 표면에 형성되는 질소화합물의 계면성장거동을 이해하기 위하여 S45C 강을 540°C에서 1분, 5분, 10분, 30분, 60분 처리하여 분석하였다. 그림 1은 S45C 강의 질화처리 시간에 따른 표면형상의 변화를 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 질화처리 1분 후 표면은 약 200 nm 이하의 결정립들로 구성되어 있으며, 결정립계에는 다수의 공극들이 존재하는 것을 알 수 있다. 표면관찰에 의하면 질화처리 시간이 증가함에 따라 결정립의 크기가 증가하며 공극은 감소함을 알 수 있다. 이미시아날라이저를 이용하여 측정한 표면 공극률은 1분 질화처리의 경우 약 5%이며 10분 질화처리 시 2%, 60분 처리시 1% 이하였다.

그림 2는 질화 처리 시간에 따른 S45C 강의 X-선 회절결과이다. X-선 회절선의 분석 결과 질화초기에 형성되는 물질은 ϵ 상과 γ 상임을 알 수 있다. 질화처리 초기에는 γ 상의 회절선이 ϵ 상의 회절선보다 뚜렷하지만 질화처리시간이 증가됨에 따라 ϵ 상의 회절선의 세기(intensity)가 크게 증가함을 알 수 있다. 이것은 질화초기에는 γ 상이 우선적으로 형성되나 처리시간의 증가에 따라 γ 상보다 ϵ 상이

Table 1. Chemical composition of S45C steel

(Wt %)

	Fe	C	Si	Mn	Cr	Mo	V	Cu	Al, P, S
S45C	Bal.	0.43-0.48	0.15-0.35	0.6-0.85	-	-	-	-	<0.04

Table 2. Experimental parameters of low pressure gas nitriding

Parameters	Heating	Pre-treatment	Nitriding	Cooling
Temperature (°C)	400	400-540	540	-
Gas	N_2	N_2O	N_2O/NH_3	N_2
Pressure (mbar)	1100	300	300	1100
Duration (min)	20	10	1~60	10

Fig. 1. SEM images of S45C steel nitrided at 300 mbar and 540°C for (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min.

Fig. 2. X-ray diffraction spectra of S45C steels nitrided at 300 mbar and 540°C at several treatment time.

빠르게 증가함을 보여준다. 또한 철에 의한 회절선의 세기가 질화처리시간이 증가함에 따라 감소하여

Table 3. The percentages of ϵ phase calculated with mixed model of ϵ and γ' phase at several nitriding treatment time

Nitriding time (min)	1	5	10	30	60
ϵ phase ratio	0.43	0.46	0.58	0.91	0.97

30분 처리시편에서는 거의 윤곽정도만 보이며 60분 처리 시편에서는 관찰되지 않음을 알 수 있다. 이것은 표면에 형성되는 화합물 층의 두께가 처리시간이 증가함에 따라 두꺼워지고 있음을 의미한다.

표 3은 S45C강의 질화처리시간에 따른 ϵ 상의 분율을 화합물의 균일 혼합모델을 이용하여 계산한 결과이다¹¹⁾. 질화초기에 형성된 화합물에는 γ' 상의 비율이 ϵ 상보다 다소 높으며 질화가 진행됨에 따라 ϵ 상의 분율이 증가하여 10분에서는 ϵ 상의 존재량이 γ' 상보다 많다. 계속적으로 질화가 진행됨에 따라 ϵ 상의 존재량은 빠르게 증가하여 30분에서는 90%

이상이 된다. 이후 ϵ 상 분율 증가는 둔화되며 60분에서의 ϵ 상 분율은 97%까지 됨을 알 수 있다. 이것으로부터 S45C 강의 질화에서 질화물의 형성은 최초의 짧은 시간 내에 γ 상이 형성되고 곧이어 ϵ 상이 형성되며 시간이 지남에 따라 ϵ 상이 빠르게

성장함을 알 수 있다.

저압가스질화법에는 일반 가스질화법과는 달리 저압에서 적은 양의 암모니아를 사용함에도 불구하고 암모니아의 흡착률을 올려 질화의 속도와 침투량을 증가시키기 위한 산화공정이 포함되어 있다.

Fig. 3. SEM images of S45C steels after N_2O oxidation at (a) 400°C, (b) 50°C.

Fig. 4. Cross-sectional SEM images of S45C steels nitrided at 300 mbar and 540°C for (a) 1 min, (b) 5 min, (c) 10 min, (d) 30 min, (e) 60 min.

그림 3은 산화공정 후 강의 표면을 나타낸 것으로 온도에 따라 강의 표면에 형태와 크기가 다른 산화막이 형성됨을 보여준다. 400°C에서 N_2O 가스에 의한 산화물은 크기가 미세하고 틈이 많아 표면적이 증가된 것을 보여주는 반면 500°C의 경우는 산화물의 크기가 매우 큰 것을 알 수 있다. 이것이 질화물 형성 초기에 남아있어 질화물의 성장거동이 아일랜드 형태의 조직을 형성하는 것으로 판단된다. 산화공정에서 형성된 산화물은 암모니아의 흡착과 질화반응 중 발생하는 수소에 의해 환원되며, 동시에 산화물 표면에서부터 질화물로 성장되는 과정에서 공극이 형성되는 원인으로 판단되었다. 이 과정에서 산화물의 표면적이 매우 넓고 형성된 기공으로 인해 질화물의 형성이 빠르게 진행되는 것으로 사료된다. 초기 산화공정만이 아닌 질화 공정 중 계속 투입되는 N_2O 가스는 최표면을 산화시키고 산화물은 암모니아가스에 의해 다시 환원되게 된다. 따라서 최표면에 형성된 γ 상과 ϵ 상을 통하여 철의 미세한 공극이 이루어지기 때문에 산화물과 질화물을 반복형성하는 표면은 점점 더 미세화되어 암모니아의 흡착속도를 향상시키고 질소의 확산이 넓은 층을 통하여 깊어지는데 기여한다. 이러한 원인으로 인해 일반 가스질화에 비해 저압가스질화에 있어서 질화속도와 형성되는 상에서 차이가 있고, 조직관찰결과에서도 차이가 있음을 알 수 있었다.

그림 4는 S45C 강의 질화처리 시간에 따른 단면형상의 변화를 관찰한 주사전자현미경 사진이다. 질

화처리 1분후 단면사진으로부터 약 500 nm 미만의 결정립층이 형성되었음을 알 수 있다. 표면관찰에서는 결정립계에 다수의 공극이 관찰되었으나 단면 관찰에서는 연속적인 막 형태로 되어있음을 알 수 있다. 질화처리 시간이 증가됨에 따라 막의 두께는 증가하고 있으며, 10분 질화처리 시편에서부터 화합물층이 상당히 다공성 구조를 갖고 있음을 알 수 있다. 30분 처리된 시편의 경우 화합물층의 상부는 하부에 비하여 결정립의 크기가 작고 다공성 구조를 보임을 알 수 있다. 그림 2 및 표 3에 나타낸 바와 같이 10분 질화처리된 시편에서부터 ϵ 상이 현저히 나타나며 30분 처리 시편에서는 ϵ 상이 90% 이상인 결과로부터 다공성 구조를 보이고 있는 화합물층은 ϵ 상으로 사료된다.

그림 5는 1분 질화 처리된 S45C 강의 표면 굴곡 및 입자의 높이를 관찰하기 위하여 시편을 기울여서 측정한 주사전자현미경사진이다. 결정립의 표면에 면이 잘 발달한 입자형태들의 연결임을 알 수 있다. 이것은 생성된 화합물 결정립들이 표면에너지를 낮추기 위하여 표면에너지가 작은 면들의 조합으로 표면을 구성하고 있다고 사료된다. 표 4는 α -Fe, Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N 의 단위격자부피 및 Fe 원자당 부피를 나타낸 것이다. 표 4에서 알 수 있는 바와 같이 질화물이 됨에 따라 부피가 최대 약 25% 증가되며 질소의 조성이 증가함에 따라 부피팽창이 더 크게 된다. 질화초기에는 강의표면에서 내부로 질소가 침투 확산되면서 강의 표면에 압축응력이 형성되게 된다. 표면에서 질소포텐셜이 충분히 큰 경우 강의 표면에서 질소의 공급이 내부로 질소의 확산보다 많아 표면의 질소농도가 증가되며 표면에는 부피팽창이 가장 큰 ξ 상(Fe_2N)이 매우 얇게 형성된다. 그러나 ξ 상은 불안정하여 ϵ 상($Fe_{2.3}N$)과 γ 상(Fe_4N)으로 분해된다. 초기에는 화합물층의 두께가 얇아 질소원자는 내부로 지속적으로 확산되며 상대적으로 농도가 낮은 γ 상(Fe_4N)이 성장하게 될 것이다. 그러나 부피팽창에 따른 응력의 증가에 대한 완충이 필요하게 되어 강의 표면에는 일정한 간격을 두고 질화물이 형성되게 될 것이다. 또한 부피팽창에 따른 압축응력의 발생은 질화물 사이에

Fig. 5. Tilting SEM images of S45C steel nitrided at 300 mbar and 540°C for 1 min.

Table 4. Crystal structures and volumes per an iron atom of α -Fe, Fe_2N , Fe_3N , Fe_4N ¹²⁾

Phase	Composition (wt.% N)	Crystal structure	Lattice constant (Å)		Volume per an iron atom (Å ³ /Fe-atom)
			a	c	
α -Fe	0	Body centered tetragonal	2.86		11.70
Fe_2N	11.1	Base centered orthorhombic	2.764	4.420	14.76
Fe_3N	9.6	Trigonal	2.748	4.409	14.41
Fe_4N	6.1	Face centered cubic	3.79		13.61

Fig. 6. SEM images of two different growth methods of iron-nitride (a) secondary nucleation and growth, (b) grain growth.

존재하는 강의 표면에서 내부로 질소가 확산되는 것을 억제하게 되어 결과적으로 이 부분에서는 질화물들이 형성되지 못하도록 한다. 오히려 압축응력을 제거하기 위하여 철원자들이 표면위쪽으로 이동하게 되고 이 철원자들은 질소원자와 결합하여 질화물이 표면위에서 입자형태로 지속적으로 성장하도록 한다. 이와 같은 과정의 반복으로 질화물들은 성장하게 되고 결과적으로 그림 5와 같은 표면형상을 보이는 것으로 사료된다. 그림 6은 10분 질화처리된 화합물층의 표면사진으로서, 그림 6(a)로부터 일차적으로 만들어진 입자의 표면에서 2차적으로 작은 입자들이 형성되어 입자간 공간을 채워나감을 알 수 있다. 또한 그림 6(b)는 일차적으로 형성된 입자들이 성장하며 이웃 입자와 연결되는 전형적인 모습을 보여주고 있다.

입자들의 계속적인 성장은 막을 형성하게 되며, Fe 및 질소의 표면확산이 이루어지는 동안 질화물은 계속하여 3차원 성장을 하게 되며, 이 과정에서 일부의 채워지지 않은 하부의 공간은 그림 4(d)에서 관찰되는 바와 같이 공극으로 남게 된다. 질화물 형성 초기 단계에는 상대적으로 부피팽창이 적은 γ 상이 우선적으로 핵생성과 성장되며 일부 질소농도가 높은 곳에서는 ϵ 상의 형성도 가능할 것이다. 질화물 입자의 성장이 진행되어 입자와 입자가 만나게 되면 표면이동을 통한 Fe의 공급이 제한되며 결과적으로 Fe의 농도가 적은 ϵ 상의 성장이 유력해 질 것으로 사료된다. 또한 화합물 층이 막을 형성하게 되면 Fe가 표면으로 이동할 수 없게 되고 질소가 화합물 층을 통해 내부로 확산되어 화합물 층이 성장하게 될 것이다. 그림 1에 나타난 주사전자현미경사진에서 질화시간이 증가함에 따른 결정립계에 존재하는 pore의 감소와 그림 2에 나타난 S45C 강의 X-선 회절분석에서 질화시간이 증가함에 따른 ϵ 상의 회절선 세기의 증가는 위에서 제

시한 질화물의 성장거동과 잘 일치하고 있다.

4. 결 론

저압가스질화법에 의한 탄소강의 질화공정에서 질화물의 성장거동을 관찰하였다. 저압가스질화 공정에서 초기에 형성된 산화물은 낮은 온도인 400°C 구역에서 약 10분간 형성시킨 경우 500°C에서 형성된 산화물의 크기에 비해 매우 작았다. 산화물로 인해 질화물들은 결정립형태로 형성되었으며 질화시간이 증가됨에 따라 결정립계 공극을 채우며 성장하였다. 화합물 층은 초기에는 γ 상이 우선적으로 형성되었으나 질화가 진행됨에 따라 ϵ 상이 지속적으로 증가되어 30분 후에는 ϵ 상이 90%, 60분 후에는 97%가 되었다. ϵ 상이 형성됨에 따라 질화층의 상부는 다공성 구조를 보였으며 처리시간이 증가됨에 따라 다공성 구조의 두께도 지속적으로 증가되었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 산업기반기술개발사업과 지식경제부 국가플랫폼기술개발사업의 연구비 지원으로 진행되었습니다.

참고문헌

1. H. Mallener, M. Schulz, HTM, 48 (1993) 166.
2. M. B. Karamis, A. M. Staines, Heat Treatment Metals, 16 (1989) 79.
3. J. Zysk, J. Tacikowski, E. Kasprzycka, HTM, 34 (1979) 263.
4. Y. K. Kim, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 43 (2010) 91.
5. H. Y. Kim, S. J. Park, Surface Heat Treatment, Wonchang Publishing. Co. (2003) 218.

6. D. Heger, D. Bergner, HTM, 46 (1991) 331.
7. M. Keddad, M. E. Djeghlal, L. Barrallier, Entropie 239-240 (2002) 110.
8. J. L. Bernal, O. Salas, U. Figueroa, J. Oseguera, Surf. Coat. Technol., 177-178 (2004) 665.
9. M. Keddad, M. E. Djeghlal, L. Barrallier, Mater. Sci. Eng. A, 378 (2004) 475.
10. V. I. Dimitrov, J. D'Haen, G. Knuyt, C. Quaeys, L. M. Stals, Comput. Mater. Sci., 15 (1999) 22.
11. Y. K. Kim, Kor. J. Mater. Res., 16 (2006) 85.
12. K. H. Jack, Acta Cryst. 5 (1952) 404.