

## FeAl/SiC<sub>p</sub> 복합재료의 공정변수에 따른 플라즈마 질화 특성

박지환 · 김수방 · 박윤우  
성균관대학교 금속 · 재료공학부

### Effect of Process Parameters on Plasma Nitriding Properties of FeAl/SiC<sub>p</sub> Composites

J. H. Park, S. B. Kim, Y. W. Park

Division of Materials Science and Engineering

Sungkyunkwan University, 300 Chunchun-dong, Suwon, Korea, 440-746

(Received November 9, 1999)

**Abstract** This study was to analyse the relationship between process parameters of the sintered composite and plasma nitriding properties with pulsed DC plasma. Fe-40at%Al/SiC<sub>p</sub> composites of full density were fabricated by hot pressing at 1100~1150°C. Sintered Fe-40at%Al and Fe-40at%/SiC<sub>p</sub> alloys were nitrided under pulsed DC plasma. Excellent surface hardness in the FeAl alloys could be obtained by plasma nitriding. ( $H_v$ : 100gf, diffusion layer: 1100~1450 kg/mm<sup>2</sup>, matrix: 330~360 kg/mm<sup>2</sup>) The wear resistance of FeAl/SiC<sub>p</sub> composites were improved about by 4~6times than FeAl and nitrided FeAl/SiC<sub>p</sub> were improved about 2 times than FeAl/SiC<sub>p</sub> matrix.

#### 1. 서 론

FeAl계 금속간 화합물의 경우 원자간의 결합이 강하여 강도와 경도가 높고, 경량이며 고온에서의 산화 및 내부식성도 우수해서 고온구조용 재료로서 많은 연구가 이루어져 왔으나, 대기 중에서의 환경취화로 인한 불충분한 연성으로 많은 잠재성에도 불구하고 실용화에 많은 어려움이 있었다. 그러나, 최근에는 미국의 Oak Ridge National Lab. 등에서 알루미늄이 36~40at.%까지 함유한 FeAl 합금에 미량의 합금원소 및 세라믹 강화상의 첨가로 인하여 위와 같은 문제점의 개선이 이루어져 실용화의 가능성을 보여주고 있다.<sup>1-3)</sup>

그리고, FeAl 금속간 화합물을 기지로 하고 미세한 세라믹입자들로 강화된 복합재료의 제조시 재료조직내의 미세한 결정립과 첨가된 세라믹 강화상의 균일한 분포를 위해서 분말야금법으로 제조하는 것이 매우 유리하며, 분말야금법으로 제조시에 야기되는 기공 또는 내부 결함의 효과를 최소화하기 위하여 hot pressing을 이용하여 가압소결하는 것이 조직

이 균일하고 밀도가 상승한 합금을 얻기에 유리하다.<sup>4)</sup>

Hot pressing으로 제조된 FeAl기지 복합재료는 열에너지뿐만 아니라 외부에서의 유압에 의한 기계적 에너지에 의해서 성형체 내부의 기공 등의 결함을 최소화하여 기계적 특성을 향상시킬 수 있다. 이렇게 제조된 성형체에 플라즈마 질화처리를 이용한 열화학적인 표면처리를 수행함으로써 표면경도의 증가와 내마모성의 향상, 피로강도의 증가 및 내식성이 매우 향상될 수 있으므로 합금의 표면조건을 개선함으로써 내열성 및 내마모성이 요구되는 고온, 고압의 가혹한 환경에서도 표면특성의 향상으로 우수한 물성을 유지할 수 있다.<sup>5)</sup> 그러나, 이러한 장점에도 불구하고 FeAl 합금에 대한 표면처리 특성에 관한 연구는 아직 미비한 실정이다.

종래에 많이 사용되던 표면열처리인 염욕 도금공정이나 가스질화등은 소결체 내부의 기공과 상호작용을 일으켜서 표면개질의 감소를 가져오거나 소결체 내부의 결함을 유발할 수 있으며, 세라믹이나 금속간 화합물과 같은 취성재료나 복합재료 등의 표면처리 방법으로는 적당하지 않다.<sup>6)</sup>

플라즈마를 이용한 질화공정은 이러한 단점이 발생하지 않으며, 상기의 공정보다 표면 처리된 층의 연속성이 더 우수하며, 일반적인 질화보다 낮은 공정 온도와 적은 열변형 및 무공해 공정이라는 장점을 가지고 있다.<sup>7)</sup>

소결체의 질화공정에서 DC방식의 플라즈마 질화법이 사용되고 있는데 표면의 화합물층이 매우 취약하고 표면층이 국부적으로 박리되는 현상으로 인해 pulsed DC 방식의 플라즈마 질화법으로의 응용이 이루어지고 있다. Pulsed DC 플라즈마는 낮은 방전전압, DC 방전과 비교하여 상대적으로 높은 이온화율과 pulse 지속시간의 제어에 의한 처리물의 균일한 온도제어 및 순간적인 이온과 전자의 재결합을 통한 공간전하의 해소로 아크제어가 용이하다.<sup>8)</sup> 따라서, 내열성, 내마모성, 고온·고압의 가혹한 작업환경이 요구되는 FeAl계 복합재료의 표면처리시 상기와 같은 장점을 가진 pulsed DC 플라즈마 질화가 적당할 것이라 생각되며 따라서 N<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>의 혼합비와 플라즈마 질화 처리시간과 hot pressing 조건에 따른 플라즈마 질화 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

FeAl계 금속간 화합물 제조시 Höganäs사의 Fe분말(평균 입도 45 μm)과 Johnson Matthey사의 40at%의 Al분말(평균 입도 75 μm)을 Johnson Matthey사의 α-SiC particle 분말(평균 입도 1.5 μm)과 함께 볼밀링에 의해서 24시간동안 혼합하였으며, SiC<sub>p</sub>의 분율을 각각 0~10vol%로 변화시켰다.

혼합된 분말을 60MPa의 압력으로 30분간 냉간 성형한 후에 압분체를 10<sup>-3</sup>Torr의 진공분위기에서 1000~1200°C의 소결온도로 가압소결하였다. 몰드는 graphite를 사용하였으며, 몰드 내벽과 시편 사이에 BN을 도포한 carbon foil을 삽입하여 몰드와 시편과의 반응을 차단하였으며, 몰드의 임계압력(50MPa)내에서 가압하여 소결하였고 몰드내의 열이 외부로 방출됨을 방지하기 위하여 SiO<sub>2</sub> 분말을 시편의 아래위로 5 mm정도 도포 하였다. 소결유지시간은 1시간에서 3시간까지 유지하였으며, 소결공정중에 20~40MPa의 압력으로 가압하여 소결체 내부의 기공감소를 유도하였다.

그림 1의 공정도에서 온도상승시 분당 20°C로 상

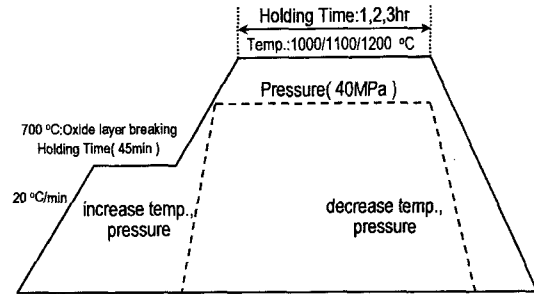


Fig. 1. Temperature-time-pressure diagrams for hot pressing.

승시켰으며, 소결시 활발한 분말간 확산을 위해 분말 입자를 싸고 있는 산화막을 제거할 목적으로 700°C에서 45분간 유지하였다. 소결압력을 가할 때 소결온도 30°C 이전부터 가압하여, 소결유지온도에서 원하는 압력이 정확히 가해지도록 하였으며, 소결유지시간이 종료하면 가압을 중지하여서 유압이 서서히 빠져나가도록 방지하였다. 또한, 소결체가 압력에 의한 효과를 충분히 받게 하기 위해서 냉간가압한 시편 자체의 두께가 15 mm 이상이 넘지 않도록 하였다. 소결된 성형체는 연마하여 X선회절분석 및 광학현미경과 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰하였으며, 아르키메데스의 원리를 이용한 측정법으로 소결체의 밀도를 측정하였다. 제조된 소결체를 마이크로 커터기로 절단한 후 연마하여, 초음파 세척 후 그림 2의 플라즈마 질화 장비에 장입하여 5×10<sup>-3</sup> Torr의 초기 진공도까지 배기 하였으며, 표면의 이물질이나 산화막의 제거를 위해서 1.5×10<sup>-1</sup>Torr의 아르곤 분위기에서 30분간 플라즈마 세정을 행하였다.

플라즈마 세정 후에 질소와 수소의 비를 각각 3:1

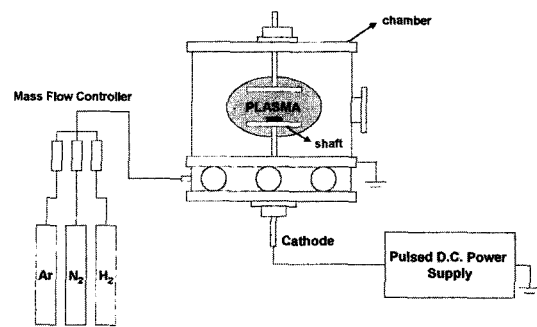


Fig. 2. A schematic diagram of pulsed DC plasma nitriding system.

과 1:3 으로 혼합한 분위기에서 pulsed DC전원을 이용하여 글로우 방전시켜 550°C의 처리온도에서 플라즈마 질화처리를 실시하였다. 질화처리된 시편을 수직 절단 연마하여 에칭액(33 ml HNO<sub>3</sub>+33 ml HCl+33 ml H<sub>2</sub>O+1 ml HF)으로 부식시킨 후 광학 현미경 및 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰하였다.

질화층의 경도분포는 마이크로 비커스 경도기를 이용하였으며, 측정하중은 100 g으로 하였고, 질화층의 표면화합물의 분석은 Cu-Kα선을 이용한 X선 회절시험기를 사용하였다.

플라즈마 질화에 의한 경화층의 내마모성은 암슬리식 마모시험기를 사용하여 평가하였다. 상대재로서는 지름 46 mm, 두께 5 mm의 roter(오스테나이트계 Ni주철)를 사용하였으며, 이때의 하중은 80N, 마모거리는 1,000 m로 일정하게 하였고, 마모속도는 3 m/sec로 유지하였다. 비마모량은 W<sub>s</sub>는 다음식에 의해 계산하였다.<sup>9)</sup>

$$W_s = (B^3)/(8 r p l) \quad (\text{mm}^3/\text{Nm})$$

W<sub>s</sub>: 비마모량 (mm<sup>3</sup>/Nm)    r: roter의 반경(mm)  
 B: roter의 두께(mm)        p: 하중(N)  
 b: 마모흔의 길이(mm)      l: 마모거리(m)

### 3. 결과 및 고찰

그림 3은 실험재료로 사용한 FeAl 금속간 화합물의 hot pressing 하는 동안 소결기구를 나타낸 것이

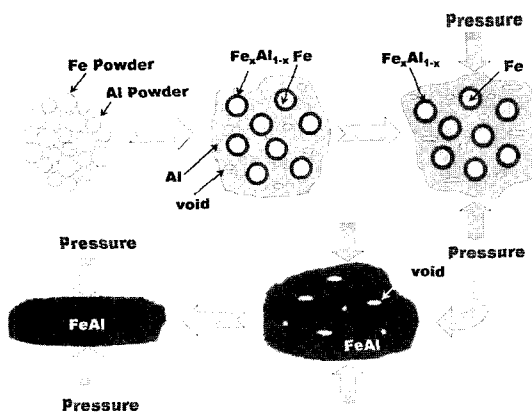


Fig. 3. A schematic diagram of Fe-Al diffusion mechanism during hot pressing.

다. 온도의 상승 중에 천이액상의 형성에도 불구하고, 1000°C이하의 소결온도에서는 이론적 밀도에 도달하지 못한다. 그 이유는 그림 3에서의 Al과 Fe의 확산 기구의 모식도와 같이 소결초기에 액상의 Al이 Fe입자의 주위를 감싸게 되면, Al이 Fe로의 반응확산으로 인해 화합물의 생성 및 기공이 발생하게 된다. 이때 기공이 발생한 이유는 Al이 Fe 방향으로의 우선적인 확산에 지배를 받는 Kirkendall 효과에 기인한 것으로 알려져 있으며, M. Inoue, Y. Itoh 등의 연구에 의하면 이러한 기공의 발생이 1000°C이하에서 활발히 일어남을 관찰하였다.<sup>4)</sup> 발생한 기공은 소결이 진행되면서 증가한 소결온도와 소결압력으로 인하여 소멸 및 감소하게 된다.

일반적인 소결의 경우 Fe와 Al의 반응확산으로 인한 Kirkendall 효과로 인해 생성된 기공들이 내부에 존재하게 되며, 소결체에 남게 되는 기공들은 플라즈마 질화처리시 비교적 큰 기공들은 일부 표면에서 개기공 형태로 존재하기 때문에 질화처리된 소결체의 내마모성과 내부식성을 저하시키는 역할을 하게 된다.<sup>6)</sup> 따라서, hot pressing으로 제조할 경우 이러한 문제점들을 보완할 수 있다.

Hot pressing으로 제조한 시편을 아르키메데스의 원리로 밀도를 측정하여 그림 4와 같이 이론적 밀도에 근접한 소결체를 제조할 수 있었다. 그림 4에서 보는 바와 같이 소결시간이 증가함에 따라 밀도가 상승함을 알 수 있다. FeAl/SiC<sub>p</sub> 복합재료의 제조시에 SiC 첨가량이 증가할수록 밀도의 상승이 비교적 낮은 것을 알 수 있는데, 10vol% SiC를 함유한 소결체의 경우에는 소결시간이 1시간인 경우에 이론적 밀도에 90%정도 밖에 도달하지 못함을 알 수 있으며, SiC가 첨가되지 않은 FeAl의 경우에는 소결시간 1시간일 때 이론적 밀도의 93%까지 도달한 것을 알 수 있다. 따라서, 첨가된 SiC가 소결시 Fe와 Al사이의 반응확산의 경로를 방해하는 불순물로서 작용할 것으로 생각되며, SiC의 첨가량이 증가할수록 Fe와 Al분말간의 활발한 반응확산을 위해 충분한 소결시간의 유지가 필요하다.

M. Inoue등의 연구에 의하면 hot pressing으로 1200°C이상에서 제조한 소결체의 경우 FeAl기지와 SiC 강화상간의 반응으로 화합물층이 생성되었지만, 1150°C이하에서 소결한 시편의 경우에는 반응층의 급격한 감소 및 반응층의 존재가 관찰되지 않음을 보

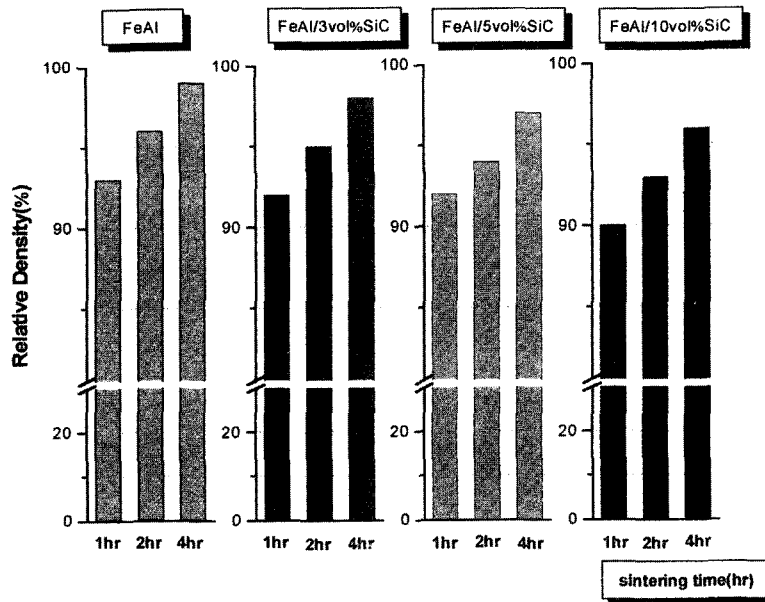


Fig. 4. The density of sintered FeAl/SiC<sub>p</sub> composites prepared by hot pressing.

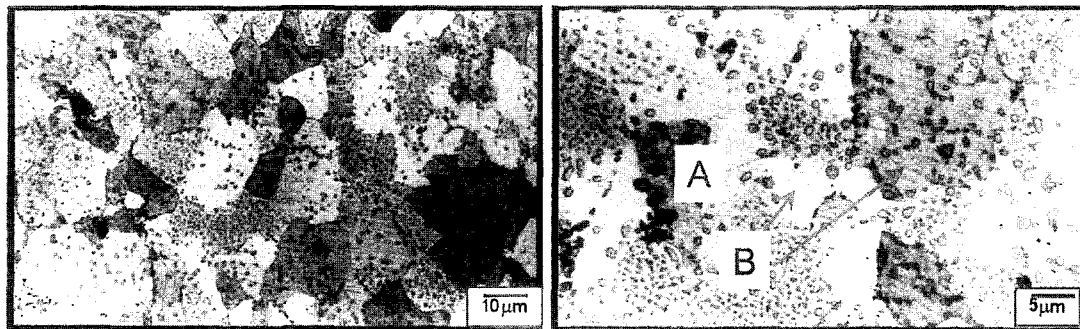


Fig. 5. Optical micrographs of sintered FeAl/5vol%SiC<sub>p</sub> composites. (A: SiC particles, B: FeAl matrix)

고하였다.<sup>4)</sup> 따라서, 이와 같은 결과를 토대로 hot pressing을 이용하여 가압소결한 결과 1150°C이하에서 제조한 시편에서 그림 5와 같이 FeAl기지 내에 SiC 입자가 고르게 분포되었으며 SiC 강화상이 전천하에 존재함을 관찰하였고 XRD분석에서도 화합물은 검출되지 않았다.

Hot pressing으로 제조된 FeAl과 FeAl 복합재료를 플라즈마 질화처리하여 표면에서부터 수직절단 연마하여 그 미세조직을 관찰한 결과 그림 6의 (a)와 (b)에서처럼 질소가 침투 확산층은 미세조직상에서 모재와 뚜렷하게 구분이 된 것을 알 수 있다. 또한 마이크로 비커스로 표면에서 시편내부까지 10 µm의 간격으로 심도경도를 측정된 결과 그림 6의 그

래프와 같이 경도값이 모재값에 비해 매우 상승하였으며, 질화처리 시간이 증가할수록 질화층의 두께와 내부로의 심도경도의 분포도 증가함을 알 수 있다. 경도 분포를 살펴보면 질화층에서 FeAl의 모재의 경도(100gf, H<sub>v</sub>: 330~360)보다 매우 향상된 경도층(H<sub>v</sub>: 1100~1450)을 얻을 수 있었는데, 이는 질소의 침투 확산으로 인한 경도 상승이라 생각되며, FeAl계 금속간 화합물이 플라즈마 질화처리에 의해 효과적으로 표면 경화됨을 알 수 있다.

소결체에 있어서 질소의 확산정도는 시편의 처리 온도와 혼합가스 조성 및 플라즈마 파워에 의해서 영향을 받게 되며,<sup>10)</sup> 시편 내부의 기공의 존재로 인해 서도 질소의 확산거리가 영향을 받게 되는데, 그림 7

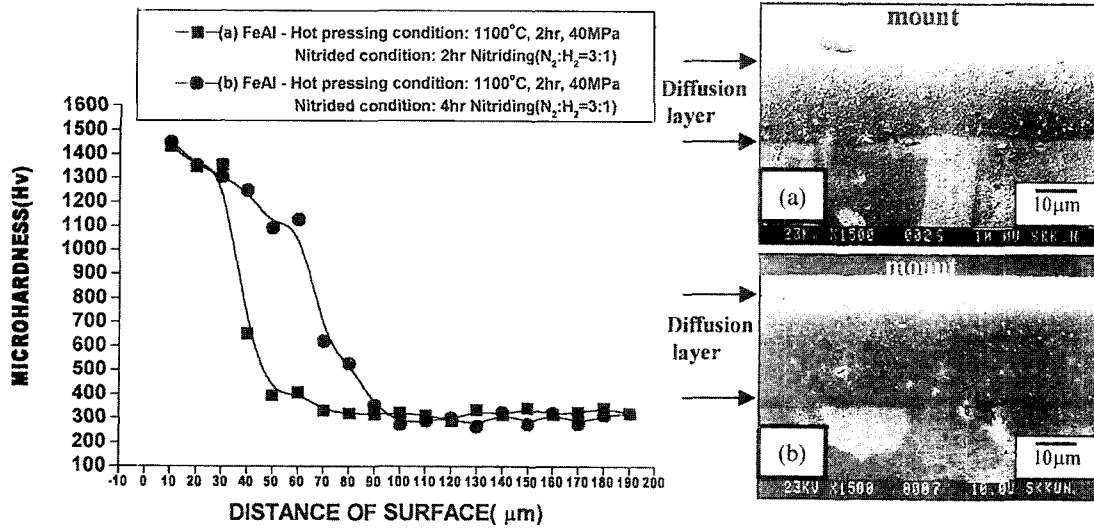


Fig. 6. Hardness distribution and SEM micrographs of nitrided FeAl alloys.

의 (a), (b)를 관찰하면 hot pressing시에 소결유지시간이 감소할수록 내부에 기공이 상대적으로 많이 생성된 것을 알 수 있으며, 소결유지시간이 상승할수록 기공은 매우 감소하였다. 그림 7의 (a)와 (b)를 질화

처리한 결과 그림 7의 (c)와 (d)에서처럼 기공이 어느 정도 존재하는 소결체에서 확산층의 깊이가 더 증가한 것을 알 수 있으며, 이는 기공을 통한 질소의 확산이 활발히 이루어져 소결체의 표면에서 내부로

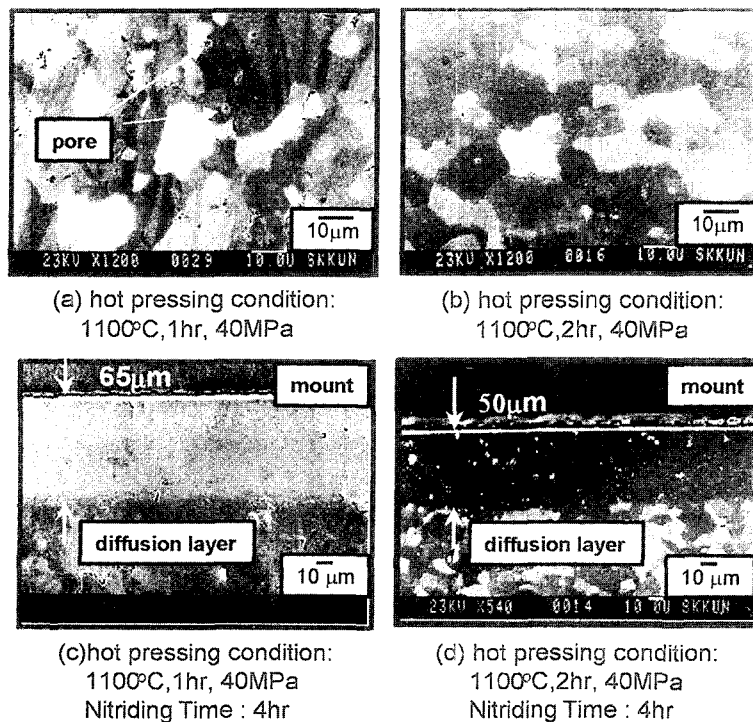


Fig. 7. SEM micrographs of sintered and nitrided FeAl.

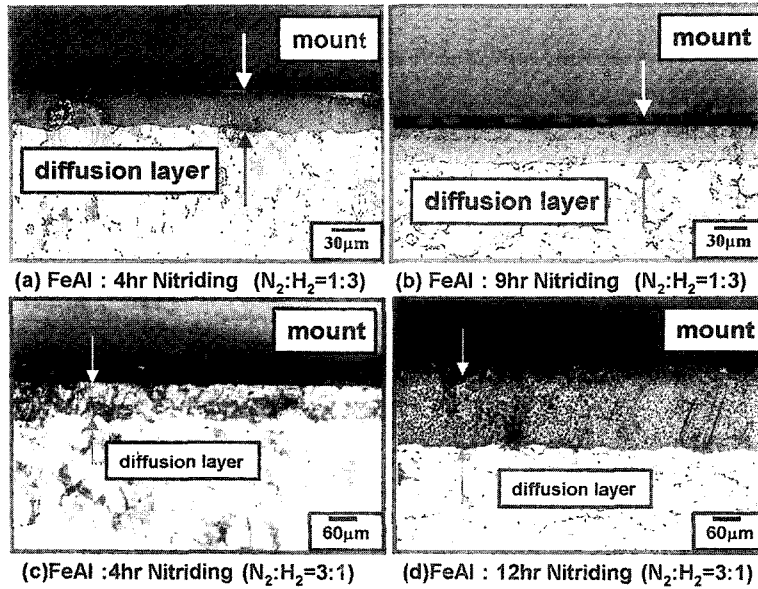


Fig. 8. Optical micrographs of sintered and nitrided FeAl.

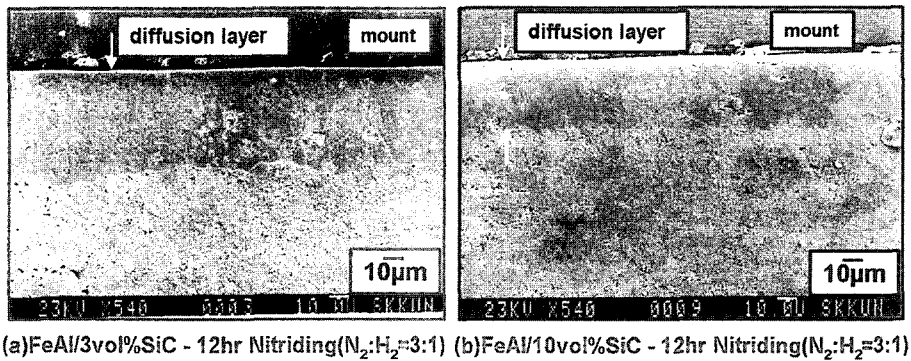


Fig. 9. SEM micrographs of nitrided FeAl/ SiC<sub>p</sub> composites.

의 질소의 침투확산이 활성화되어 확산층이 증가한 것으로 생각된다.

동일한 밀도를 가진 시편을 질소와 수소의 혼합비를 질소 : 수소 = 1 : 3과 3 : 1로 각각 변화시킨 조건 하에서 질화처리한 결과 질소와 수소의 비가 1 : 3인 경우에는 질화처리시간이 그림 8의 (a)와 (b)와 같이 4시간에서 9시간으로 증가하여도 확산층의 증가가 거의 없음을 알 수 있으며, 질소와 수소의 비가 3 : 1인 경우에는 그림 8의 (c)와 (d)처럼 질화처리시간이 증가할수록 확산층의 증가가 이루어짐을 알 수 있다. 이는 질소의 분율이 감소할수록 플라즈마내의 질소 활성화종의 밀도가 낮게 되며, 이로 인해 질소의 침투 깊이가 감소하게 된 것이라 여겨진다.

또한, SiC 입자의 첨가량에 의해서도 확산층의 깊이가 변화하게 된다. SiC의 첨가량이 증가할수록 확산층의 깊이가 감소하는 경향을 보이게 되는데, 동일한 질화조건과 소결조건 하에서 SiC가 첨가되지 않은 소결체의 확산층인 그림 8의 (d)를 SiC가 첨가된 그림 9의 (a), (b)의 미세조직과 비교할 때 SiC의 첨가량이 증가하면서 확산층의 깊이가 현저히 감소한 것을 비교 관찰할 수 있다. 이는 첨가된 SiC가 플라즈마 질화처리시 질소의 확산을 방해 및 지연시킨 것이라 생각된다.

그림 10은 소결체를 질화처리하여 SiC의 첨가량이 0~10vol%일 경우 생성되는 확산층의 두께를 그래프로 나타내었다. 확산층의 두께와 처리시간의 제곱근

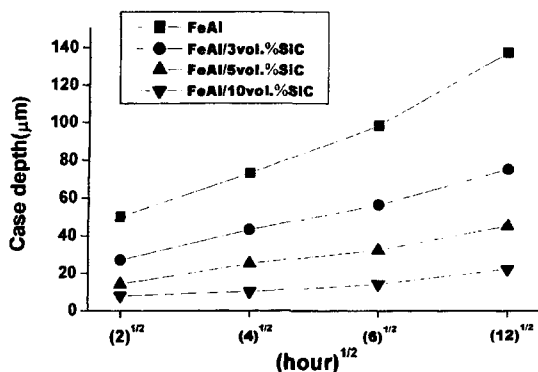


Fig. 10. A variation of the case depth with the nitriding time.

의 관계가 그림 10과 같이 선형적인 관계를 나타냄을 관찰하였으며, SiC의 첨가량이 증가할수록 확산층의 두께가 매우 감소함을 알 수 있다. 따라서, 동일한 질화처리 조건하에서 질화처리시간이 증가하면서 SiC의 첨가량에 따른 확산층 두께의 감소 정도를 예상할 수 있으리라 생각된다.<sup>11)</sup>

그림 11은 플라즈마 질화시 질화처리시간을 4, 6, 12시간씩 변화시킨 소결체의 표면을 X선 분석 실험한 것이다. X선 분석 실험결과 플라즈마 질화 처리시간이 4시간인 경우 표면의 화합물층이 Fe<sub>4</sub>N과 Fe<sub>2.3</sub>N, AlN로 구성되어 있으며, 질화처리 시간이 6시간이상인 경우에는 Fe<sub>4</sub>N과 미량의 AlN이 형성되었음을 알

수 있고, SiC가 첨가된 시편의 경우에도 질화시간이 증가할수록 Fe<sub>4</sub>N과 AlN으로 구성되어 있다.

질화층 표면에서의 철질화물인 Fe<sub>4</sub>N상과 Fe<sub>2.3</sub>N상이 혼합된 화합물층의 경우 Fe<sub>4</sub>N상과 Fe<sub>2.3</sub>N상의 계면에서의 결합이 취약하며, 서로 다른 열팽창계수를 가지므로 미세균열이 발생하기 쉽고, 외부의 충격에 대한 저항력이 약해지게 된다.<sup>8)</sup> 따라서, 이러한 취약성을 피하기 위해서 FeAl계 합금의 경우 질화시간의 증가로 인한 Fe<sub>4</sub>N상으로의 단상의 생성이 유리하며, 질화처리 시간을 6시간 이상으로 유지한 경우에는 Fe<sub>4</sub>N상이 감소하여 Fe<sub>4</sub>N과 AlN만이 형성된다. 이러한 화합물층은 미량의 AlN의 형성으로 인한 격자변형으로 화합물층의 부근에서 경도의 상승효과를 가져올 수 있으며, 강인하고 내마모성이 우수한 표면층을 얻을 수 있다.

이론적 밀도의 95%이상을 가지는 소결체를 질화처리한 시편의 내마모 특성을 관찰한 결과 그림 12와 같다. SiC 첨가량이 증가할수록 비마모량이 감소하여 내마모특성이 증가하는 경향을 보였다. 이는 강화상으로 첨가된 SiC와 같은 세라믹스 분말의 경우 분말 입자들이 기지에 비해 경하므로, 마모시 기지에서 미세한 입자형태로 돌출부와 같은 역할을 하게 되면서 강화상이 상대재와 기지층과의 직접적인 마모현상을 감소시켜줌으로 인해 비마모량의 감소효과

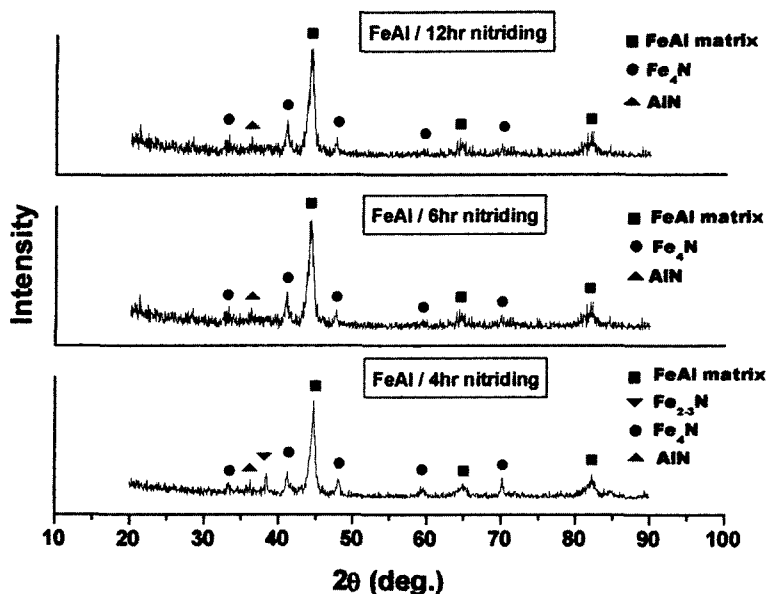


Fig. 11. X-ray diffraction patterns of nitrided surface of FeAl.

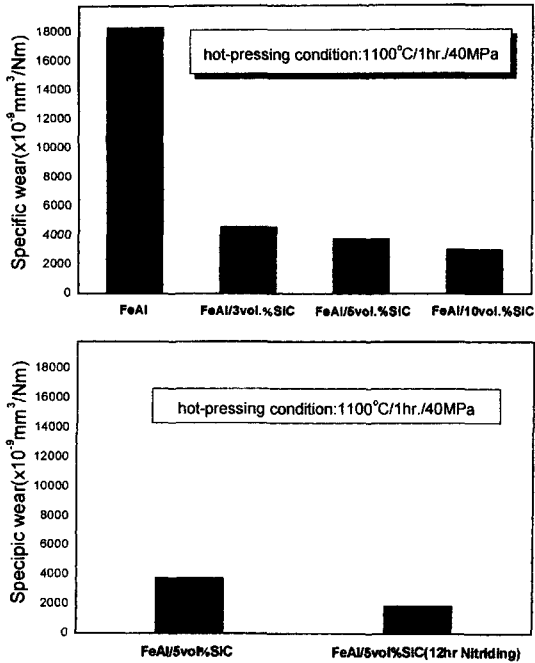


Fig.12. A specific wear of sintered and nitrided FeAl/SiC<sub>p</sub> composites.

를 가져온 것이라 생각된다. 또한, SiC가 함유된 FeAl 복합재료를 질화처리하여 그 표면의 내마모성을 측정할 결과 질화전보다 내마모성특성이 약 2배 정도 증가한 것을 관찰하였다. 따라서 고온, 고압과 내마모성이 요구되는 가혹한 환경에서 질화처리한 FeAl/SiC<sub>p</sub> 소결체는 우수한 표면특성을 유지할 것이라 여겨진다.

#### 4. 결 론

1. Hot pressing으로 FeAl계 합금을 제조한 결과 소결온도 1000~1150°C에서 소결압력 40MPa의 조건에서 성공적으로 full density에 근접한 건전한 소결체를 제조할 수 있었다.

2. FeAl계 합금을 질화처리시 높은 표면경도값을 얻을 수 있었으며, 혼합가스중에 질소와 수소의 비가 1:3 인 경우에는 질화처리시간이 4시간에서 9시간으로 길어져도 확산층의 증가가 이루어지지 않았으며, 3:1인 경우에는 질화처리시간이 길어질수록 확산층

이 증가하는 경향을 보였다.

3. FeAl/SiC<sub>p</sub> 복합재료의 플라즈마 질화처리시 SiC의 첨가량이 증가할수록 질소의 침투확산층이 감소하였다. 이는 SiC가 질소의 확산을 방해 및 지연시킨 것이라 생각된다.

4. 이론적 밀도의 90%이상의 소결밀도를 가진 소결체중에서 95%미만의 이론적밀도를 가진 소결체가 질소의 확산침투가 더욱 용이하였으며, 이는 내부에 존재하고 있는 미세기공들이 질소의 확산침투의 경로로서 작용한 것이라 생각된다.

5. 플라즈마 질화처리한 소결체의 표면의 화합물층을 분석한 결과 질화처리시간이 4시간인 경우 Fe<sub>2.3</sub>N, Fe<sub>4</sub>N, AlN로 구성되었으나 질화처리시간이 6시간 이후부터는 Fe<sub>4</sub>N과 AlN만 형성되었다.

6. FeAl과 FeAl/SiC<sub>p</sub> 복합재료의 내마모특성을 비교한 결과 SiC의 분율이 증가할수록 내마모성이 매우 증진되었으며, 질화처리한 FeAl/SiC<sub>p</sub> 복합재료는 질화처리전보다 2배정도 내마모성의 향상을 보였다.

#### 참 고 문 헌

1. M. Inoue, K. Suganuma and K. Niihara: Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **460** (1997) 755
2. I. Baker, P. R. Munroe: International Materials Reviews, **42** (1998) 181.
3. C. T. Liu, E. P. George, P. J. Maziasz and J. H. Schneibel: Mater. Sci. and Eng., **A258** (1998) 84.
4. M. Inoue, H. Nagao, K. Suganuma and K. Niihara: Mater. Sci. and Eng., **A258** (1998) 298.
5. K. T. Rie, F. Schnatbaum: Mater. Sci. and Eng., **A140** (1991) 448.
6. N. C. Periera, F. G. Mittelstadt and A. Spinelli: J. of Mater. Sci., **30** (1995) 4817
7. T. Spalvins: Ion Nitriding, ASM International, PA (1986).
8. B. Podgomik, J. Vizintin and V. Leskovsek: Surf. and Coat. Technol., 108-109 (1998) 454
9. H. Grimm, J. Ruge: Welkstofftech, **8** (1977) 389.
10. P. Bruzzoni, S. P. Bruhl, B. J.A. Gomez, Liliana Nosei, M. Ortiz and J. N. Feugeas: Surf. and Coat. Technol., **110** (1998) 13.
11. 정구환, 김명호, 박주승, 이종현, 대한금속학회지, **36** (9), (1998) 1470.