

## 中, 高炭素低合金鋼의 플라즈마窒化 特性에 관한 研究

金 武 吉\* · 金 基 俊\*\*

### Metallurgical Characteristics of Plasma Nitriding in Medium and high Carbon Low Alloy Steels

본 연구는 현재 시판되고 있는 일반구조용 및 기계구조용강, 탄소공구강 및 베어링 강등으로 그 중요성과 함께 많이 사용되고 있는 중, 고탄소강 및 중, 고탄소 저합금강 19종을 사용하여 플라즈마질화처리에 의한 제질화특성에 대하여 금속학적인 관점에서 검토한 것이다. 플라즈마질화 및 연질화에 의하여 표면경도와 단면경도분포를 측정하여 각 강종 그룹에서의 경화의 특성을 검토하였으며, 나아가 표면경도와 화학성분과의 관계 및 질화에 따른 내마모성의 향상을 확인하였다. 또한 이러한 경화와 미세조직과의 관계에 대하여 질화층 표면에 대한 상(相)의 확인, 질화층의 미세조직 및 질화층에서의 주요 화학성분의 분포, TEM에 의한 화합물층의 미세조직 관찰 등을 통하여 고찰하였다. 그리고 질화층이 생성되었을 경우, 내식성의 변화를 양극분극시험을 통하여 명확히 하였다.

본 연구에서 얻어진 결과는 각 장에서 상세히 서술하였는데, 이하 주요한 결과를 총괄하면 다음과 같다.

제 1장은 서론으로서, 본 연구와 관련된 지금까지의 연구내용, 경과 및 본 연구의 필요성 및 목적에 대하여 서술하였다.

제 2장에서는, 플라즈마질화의 기본원리로서 글로우방전에 의한 플라즈마의 생성과 그때 발생하는 스퍼터링현상 및 자기가열승온효과에 대하여 고찰하였다. 그리고 플라즈마질화에 의한 질화층의 생성원리로서 클리닝효과와 질화층의 생성 및 그 기구에 대하여 서술하였으며, 또한 플라즈마장치의 구성 및 그 개략을 논하였다. 그리고 플라즈마질화의 여러 가지 특성을 다른 질화방법과 비교하여 무공해성, 질화속도, 확산기

\* 한국해양대학교 대학원 기관공학과 재료공학

\*\* 한국해양대학교 재료공학과 교수

구, 화합물층의 조성과 그 균일성 및 에너지적인 관점 등에서 고찰하였다.

제 3장에서는, 현재 시판되고 있는 19종의 중, 고탄소강 및 중, 고탄소 저합금강을 대상으로 하여  $N_2+H_2$  및  $N_2+H_2+CO$ 의 혼합가스를 사용하여  $550^\circ C$ 에서 21.6ks동안 플라즈마 질화 및 연질화처리를 하였을 경우의 경화특성에 대하여 검토하였다. 본 연구에서 사용한 재료는 탄소함량의 범위가 약 0.2~1.0wt.%이며, 합금성분으로서는 Ni, Cr, Mo이 소량 포함되어있는, 19종을 사용하였는데, 이들 강종은 현재 시판되고 있는 거의 모든 강종이 포함된 것이다. 플라즈마질화 및 연질화처리에 의한 경화특성에서는 경화의 정도와 화학성분과의 관계도 중회귀분석을 이용하여 병행·검토하였다. 또한 플라즈마 질화 및 연질화처리에 의한 내마모성의 변화에 대해서도 검토하였다. 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 미처리재의 표면경도는 SM강종의 경우, Hv160~260, STC 및 STB 강종에서는 경도가 Hv200~375의 범위에 있었으며, 기계구조용 합금강인 SCr, SCM 및 SNCM 강종에서는 Hv185~340의 경도를 나타내었다.
- (2) 질화처리재의 표면경도는 Hv550~770의 범위로 미처리재보다 크게 증가하였으며, 표면경화율은 1.7~3.8배로 나타났다. 또한 일반탄소강을 비롯한 전강종에서 탄소량이 높은 재료에서 더 높은 경도를 나타내었으나 저합금강에서는 탄소함량의 차이에 따른 표면경도값의 차이는 그다지 크지 않았다.
- (3) 연질화처리재의 표면경도는 약 Hv715~860의 범위로, 질화처리재의 경우보다 약 Hv100정도 더 높은 값으로써, 표면경화가 더욱 현저하게 나타나는 경향을 보였다. 따라서 연질화처리재의 표면경화율은 미처리재에 비해 4.6~7.6배 정도 더 높게 나타났다. 또한 질화처리재의 표면경화율보다 1.3~2.0배 증가하여 나타났다. 또 합금원소가 표면경도에 미치는 영향도 적게 나타났다.
- (4) 질화처리에 의한 질화층의 단면최고경도는, SM강종의 경우 Hv550~735의 범위이며, 탄소량이 높을수록 더욱 높은 경도값을 나타내었다. 그 외의 강재에서는 Hv665~850의 범위를 나타내었다. 한편, 일부 탄소강과 탄소공구강에서 약  $100\mu m$  전후까지 높은 경도를 나타내는 경화영역이 관찰되었으며, 저합금강은 표면에서 약  $400\mu m$ 부근의 확산층영역까지 비교적 높은 경화가 나타났다. 그리고 이들 경화영역의 형성에 미치는 주된 합금원소는 Cr인 것으로 나타났다.
- (5) 연질화처리에 의한 질화층의 단면최고경도는 SM강재에서 Hv785~906, 그 외의 강재에서는 Hv787~914의 범위이며, 질화처리한 것보다 Hv 100정도로 높게 나타났

다. 확산층의 경화에 있어서 SM강재와 저 Cr탄소공구강의 경우는 경화가 거의 일어나지 않았으며, 그 외의 저합금강에서는 화합물층과 그에 인접한 확산층영역까지 경화가 나타났다.

- (6) 질화처리한 전강종을 대상으로 표면경도와 합금성분과의 상관성에 대하여 중회귀 분석한 결과에 의하면, 기여율 95% 이상의 다음과 같은 상관관계식이 얻어졌다.

$$Hv = 303 \cdot C - 172 \cdot Si - 266 \cdot Mn - 108 \cdot Ni - 327 \cdot Cr - 263 \cdot Mo + 787$$

상기 식의 적용범위는, 탄소강그룹의 경우 C: 0.21~0.54wt.%(이하, 원소의 함량은 wt.%로 동일함), 중, 고탄소 저합금강그룹에서는 C: 0.20~0.49%, Si: 0.22~0.31%, Mn: 0.61~0.81%, Ni: 0.07~1.72%, Cr: 0.46~1.16%, Mo: 0.02~0.21%이다.

- (7) 연질화에 의한 표면경도와 합금성분과의 상관성에 대하여 중회귀분석한 결과에 의하면, 기여율 98% 이상으로 질화처리의 경우보다 더 양호한 다음과 같은 상관관계식이 얻어졌다.

$$Hv = 64 \cdot C - 4.05 \cdot Si - 8.85 \cdot Mn - 19 \cdot Ni + 53 \cdot Cr + 259 \cdot Mo + 705$$

이 식의 적용범위는 C: 0.20~1.05%, Si: 0.21~0.33%, Mn: 0.29~0.98%, Ni: 0.04~1.72%, Cr: 0.11~1.46%, Mo: 0.01~0.21%이다.

- (8) 표면경도 Hv375이하의 미처리재는 모재의 경도값이 증가할수록 비마모량이 직선적인 비례관계로 감소하였으며, 표면경도 Hv550~860의 질화 및 연질화처리재에 대한 비마모량은 강종 및 표면경도의 차이에 관계없이  $(1.0 \sim 2.2) \times 10^{-8} (\text{mm}^3/\text{Nmm})$  범위의 일정한 값으로써, 매우 적게 나타났다.

제 4장에서는 제3장에서 사용한 합금에 대하여 플라즈마질화 및 연질화처리를 하였을 경우, 질화층의 미세조직적인 특성에 대하여 광학현미경, SEM, XRD, EPMA 및 TEM 등을 사용하여 검토하였다. 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- (1) 플라즈마질화처리한 시편의 단면미세조직을 관찰한 결과, 모든 종류의 시료에 대해 표면부근에서 화합물층이 존재하였으며, 모재내부로 형성되고 있는 확산층에서는 석출물로서  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N으로 생각되는 조대한 침상의 질화물 형성이 관찰되었다. 이 질화물은 일반 탄소강에서 주로 나타나며, 대부분의 시험편에서는 주로 페라이트의 입내에서 선명하게 관찰되었다. 그러나 저합금강의 경우, 페라이트의 양이 적고 탄화물이 많이 존재하는 관계로 침상 질화물의 존재 및 그 정도가 불명확하였다. 그리고 연질화처리에 의한 질화층의 미세조직도 질화처리의 경우와 유사한 경향을 보였다.

(2) 각 재료에서의 연질화의 경우가 질화에 비해 화합물층의 두께가 약간 증가하는 경향을 보였다. 질화 및 연질화처리에 의한 질화층의 화합물층 두께는 약 7.0~15.0  $\mu\text{m}$ 의 범위로 형성되었다. 탄소강그룹인 SM재의 경우, 탄소의 함량이 약 0.4%이 하인 범위에서는 탄소량이 높을수록 화합물층의 두께가 증가되는 경향을 보였다. 그러나 그 외의 강종에서는 대체로 질화와 연질화에 따른 화합물층 폭의 변화는 거의 없었다.

한편, 이러한 탄소함량이 화합물층 형성에 미치는 영향은 연질화처리의 경우에는 질화처리에 비해 그 정도가 감소하였다.

(3) 질화 및 연질화처리재의 표면에 대한 XRD시험결과에 의하면, 질화처리재의 경우는 SM20C, 25C와 같이 탄소함량이 비교적 적은 경우에는  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ 이 주로 형성되었으며, 약간의 차이가 있으나  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ 이 일부 혼재하는 형태를 보였다. 탄소의 함량이 상대적으로 많은 그 이외의 탄소강에서는  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$  상이 주로 형성되어 나타났다. 그리고 연질화처리의 경우에는 재료의 종류에 따라서  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ 이 일부 존재하는  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{CN})$ 상이 주로 나타났으며, 그 외의 탄소강에서는 거의  $\epsilon$ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{CN})$  단상으로 형성되어 있음을 알 수 있었다.

또한 탄소의 함량이 증가할수록  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ 의 X선 강도가 약해지는 경향을 보였다. SCM강종 그룹에서는  $\gamma'$ - $\text{Fe}_4\text{N}$ 의 X선 강도는 거의 관찰되지 않았다.

(4) EPMA를 사용하여 질화처리재의 표면부근의 질화층에 대한 N, Fe 및 C 성분의 분포를 검토한 결과에 의하면, 표면부근의 화합물층이 형성된 부분에서 질소가 농화되어 있는 것을 알 수 있었으며, 화합물층의 영역에서는 각 성분의 조성이 거의 일정함을 보였다. 그리고 화합물층에 인접한 확산층에서의 질소 농도변화는 나타나지 않았다. 한편, 화합물층중의 Fe와 C 성분의 함량은 확산층중의 함량에 비하여 상대적으로 감소되는 경향을 보였다.

(5) 연질화처리재에 대한 N, Fe 및 C의 분포는 다음과 같다. 화합물층에서 N의 농도는 연질화처리의 경우가 질화처리의 경우에 비하여 상대적으로 약간 증가되는 경향을 보였다. 그리고 화합물층내에서의 탄소는 연질화처리재의 경우가 질화처리재에 비하여 상대적으로 많은 양이 존재하였으며, 더욱이 모재의 탄소함량이 0.5%범위인 일부 시편에서는 화합물층의 탄소농도가 모재부의 탄소농도보다 크게 증가하는 경향이 나타났다.

(6) 화합물층의 미세조직 및 생성 질화물에 대하여 TEM을 사용하여 검토한 결과에 의하면, 질화처리한 SM20C 및 40C의 화합물층의 미세조직에 대한 회절패턴으로

부터  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N상임이 확인되었으며, 그 외의 질화물은 형성되어 있지 않음을 확인하였다. 한편, 화합물층의 미세조직은 입자의 크기가 약 1 $\mu$ m 전후의 대단히 미세한 결정립을 나타내었다.

- (7) 연질화처리한 SM20C 및 40C의 화합물층에 대한 TEM미세조직 및 회절패턴의 검토 결과에 의하면, 미세조직에 대한 회절패턴으로부터 화합물층이  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>3(CN)의 주된 상임이 확인되었다. 그리고 SM20C의 연질화 화합물층의 일부는  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>3N과  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N상의 혼합조직임이 확인되었다. 이것은 질화층표면에 대한 XRD시험의 결과와도 일치한다. 그리고 각 상의 크기는 대체로 약 1 $\mu$ m 이하로 서브-미크론 수준의 미세한 결정립으로 구성되어 있었다. 한편, 이러한 서브 그레인(sub grain)의 크기도 질화처리에 비해 연질화의 경우가 약간 감소되는 경향을 보였다.

제 5상에서는, 플라즈마질화 및 연질화처리한 중, 고탄소강 및 중, 고탄소 저합금강의 내식특성에 대하여, 예비실험을 통한 SM20C, SM40C, SCr420, SCM440, SNCM439 및 STC3의 7종류를 대상으로 하여, 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 약 1hr 침지시키는 ASTM 표준시험법에 따른 양극분극시험을 통하여 검토한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 자연전위는 미처리재에서 각 재료에 따라 약간의 차이를 보였지만, 대체로 +150~+200mV의 범위에서 거의 유사한 전위 분포를 나타내었다. 질화 및 연질화처리한 시편은 질화처리의 종류에 관계없이 모재에 비하여 상당히 높은 +500~+600mV의 범위로써 모재의 전위를 귀(noble)한 방향으로 상승시켰으며, 자연전위 변화에 미치는 영향은 부식발생 확률이 감소한다는 것을 추정할 수 있었다.
- (2) 미처리재의 경우, SM20C, STC3, SNCM439는 비교적 안정된 부동태 특성을 갖는 반면, 나머지 4종은 부동태유지전류가 상대적으로 높거나 불안정한 부동태특성을 나타내었다.
- (3) 질화 및 연질화처리의 분극저항(Rp)값은 1.95~1.45 $\times 10^3(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 범위를 나타내었는데, 미처리재에서는 1.55~7.35 $\times 10^3(\Omega \cdot \text{cm}^2)$ 으로 질화 및 연질화처리가 상당한 내식성의 향상을 보였다. 그러나 질화와 연질화처리한 재료의 종류에 따른 내식성의 차이는 거의 없었다.
- (4) 양극분극시험후의 표면부근의 단면조직에 대한 관찰결과, 질화 및 연질화처리에 의한 질화층조직은 부식에 의해서 화합물층이 거의 용해된 것을 제외하고는 재료 및 질화처리 자체에 의한 변화는 크게 나타나지 않았다.

