

스팀처리된 소결강의 플라즈마 질화 및 연질화 특성

박주승 · 김종하*

국립기술품질원 금속과, 대우자동차 재료시험팀*

Characteristics of Plasma Nitriding and Nitrocarburizing of Steam Treated Sintered Steels

Joo-Seung Park and Jong-Ha Kim*

Division of Metallurgy, National Institute of Technology and Quality,
Kwacheon 427-010, Korea,

*Material Testing Team, Daewoo Motor Company, Incheon 403-714, Korea

(Received October 31, 1997)

ABSTRACT Characteristics of plasma nitriding and nitrocarburizing for steam treated sintered steels were studied. Fe-0.8%C powder containing Ni, Cu were sintered at 1120°C and steamed at 520°C. Temperature of plasma nitriding and nitrocarburizing was varied from 500°C to 600°C. Gas mixture of nitriding was set at N₂: H₂=80:20 (vol.%), but CH₄ gas was added 1~2 vol.% for nitrocarburizing. Steam treatment for sintered steels brought not only the formation of oxide layer but also decarburizing near the surface. Decrease in hardness near the surface resulted from the formation of ferrite due to decarburizing. Thus, the low hardness was recovered not with plasma nitriding but with plasma nitrocarburizing. Wear resistance properties of steamed specimens and nitrocarburized specimens were better than those of nitrided specimens according to the pin-on-disk wear test. On the other hand, the fatigue life of steamed specimen was shorter than that of nitrocarburized specimen.

1. 서 론

기계부품의 내마모나 내피로성의 향상을 위한 표면처리로서 고주파처리, 침탄처리, 질화처리 등이 널리 적용되고 있다. 그러나 최근에는 재료의 변형을 최소화함으로써 후가공을 생략할 수 있는 표면처리 방식으로서 질화처리법이 주목받고 있다. 질화처리 방식으로는 염욕질화나 가스질화법이 주류를 이루어 왔으나, 이들에 비해 무공해이면서 변형이 가장 적은 플라즈마 질화 및 연질화법에 대한 관심이 고조되고 있다. 특히 소결강의 경우, 염욕질화는 재료의 내부로 염이 유입되어 내식성을 저하시킬 뿐만 아니라 염을 제거하기 위한 세척도 쉽지가 않다. 또한 가스질화는 재료의 기공을 따라 처리가스가 깊게 침투하기 때문에 재료의 내부가 취약해지고 변형도 플라즈마 질화에 비해 큰 단점이 있다. 그러나 플라즈마 질화는 이러한 문제점을 일으키지 않기 때문에 소결강의

질화에 적합한 방식인 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 본 연구에서는 자동차부품으로 사용되는 소결기어에 플라즈마 질화처리를 함으로써 마모 및 반복 피로를 받는 클러치기어로의 적용 가능성을 검토해 보고자 했으며, 특히 소결밀도를 향상시키기 위해 적용된 스팀처리가 이후의 플라즈마 질화 및 연질화 특성에 미치는 영향을 고찰해 보았다.

2. 실험방법

2.1. 시편준비

본 연구에 사용된 소결분말은 철계 분말에 성형성의 향상을 위해 Ni, Cu 등을 첨가한 것으로 그 화학 성분은 Table 1과 같다. 소결은 800°C에서 10~20분간 탈락스 공정을 거친 후 1120°C에서 30분간 행하였다. 스팀처리가 플라즈마 질화 및 연질화에 미치는 영향을 살펴보기 위해 일부 시편은 520°C에서 3시간

Table 1. Chemical composition of sintered steel

Fe	C	Cr	Mo	Mn	Ni	Cu
bal.	0.75	0.07	0.32	0.11	4.20	1.57

동안 스팀처리를 거쳤으며 이 공정후 제품의 밀도는 6.95에서 7.05 g/cm³로 향상되었다.

2.2. 플라즈마 질화 및 연질화처리

플라즈마 질화 및 연질화처리를 할 때 시편 중에 존재하는 가공유와 같은 불순물은 아크발생의 원인이 되므로 제거되어야 한다. 특히 소결품의 경우는 개기공 속으로 가공유가 함입되어 있기 때문에 500℃에서 2시간 동안 진공로 중에서 탈유처리를 행하였다. 플라즈마 질화 및 연질화온도는 500~600℃로 변화시켰으며, 가스조성은 N₂:H₂=80:20(vol.%)을 기본조성으로 하고 연질화처리의 경우 CH₄가스를 N₂ 가스대신 1~2% 치환하였다.

2.3. 질화특성 평가시험

시편을 단면으로 절단하고 경면연마한 후 3% Nital 용액으로 부식하여 화합물층 및 확산층의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하였다. 경도분포는 마이크로 비커스 경도기를 이용하여 측정하였으며 하중은 50 g으로 하였다. 소결 시험편의 경우 경도가 다른 상들의 혼재 뿐만이 아니라 기공의 영향으로 인해 경도값의 산포가 크므로 최소한 5번 이상 측정된 값의 평균치로부터 경도값을 구하였다. 스팀 및 질화처리에 따른 상의 변화는 Cu-Kα선을 사용한 X선 회절 시험기를 이용하여 행하였다. 표면 근처의 Ni, Cu 등의 농도변화는 Energy Dispersive Spectrometer(EDS)로, C, N의 농도변화는 Wavelength Dispersive Spectrometer(WDS)로 관찰하였다.

2.4. 마모시험

마모시험은 Plint사의 TE67 모델의 Pin-on-Disk type 마모시험기로 행하였다. 핀은 크롬몰리브덴강으로 850℃에서 침탄질화 및 확산처리하였다. 핀끝은 반경 3 mm의 반구형태로 가공하였다. 디스크는 Table 1과 같은 조성의 소결강을 1120℃에서 30분간 소결한 후 520℃에서 3시간 스팀처리하였으며 이후 온도 및 가스조성을 변화시키며 플라즈마 질화 및 연질화처리하였다. 마모시험 중 윤활유는 SAE 80을 사용하였다.

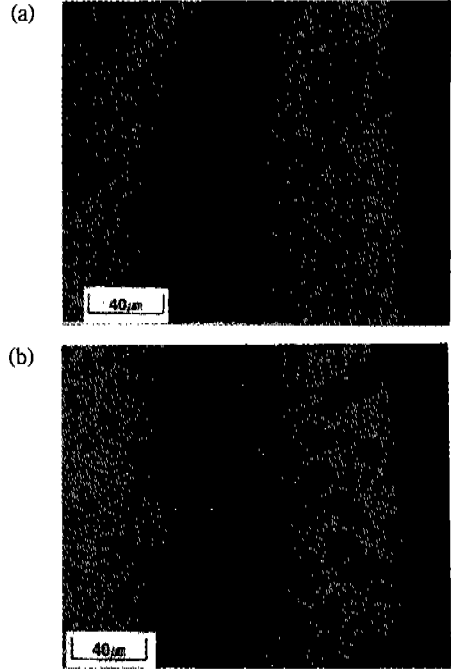


Fig. 1. Optical micrographs of sintered steels with the following nitriding; (a) 550 °C, 5 hours, N₂:H₂=80:20 (vol. %), (b) 600 °C, 5 hours, N₂:H₂=80:20 (vol. %).

2.5. 피로시험

피로시험은 자동차부품용 소결강으로 제작된 클러치기어를 선택하여 왕복 회전운동을 행하였다. 왕복 회전주기는 1/10초, 토오크는 1.5 kNm의 조건으로 반복 피로시험을 행하였으며 클러치기어의 파단까지의 반복횟수를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 스팀처리하지 않은 소결강의 플라즈마 질화 및 연질화 조직

소결강을 스팀처리하지 않고 플라즈마 질화처리한 경우의 질화온도에 따른 특성을 살펴보기 위해 N₂:H₂=80:20(vol.%)의 가스조성에서 질화온도를 500~600℃로 변화시켰다. Fig. 1은 질화온도의 변화에 따른 미세조직을 보여주는 광학현미경 사진으로 질화온도가 550℃인 (a)의 경우에는 전형적인 소결강의 질화조직인 화합물층과 펄라이트가 보이고 있다. 반면, 질화온도가 600℃로 높아졌을 경우에는 (b)에 보이는 것처럼 표면 화합물층 밑에 검은색의 조직이 나

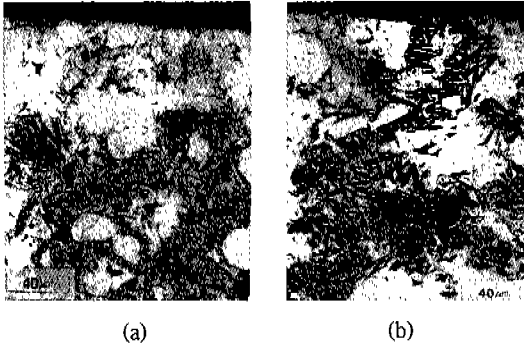


Fig. 2. Optical micrographs of sintered steels with the following nitrocarburizing; (a) 550 °C, 8 hours, N₂: H₂: CH₄=79: 20: 1(vol. %), (b) 600 °C, 8 hours, N₂: H₂: CH₄=78: 20: 2(vol. %).

타나고 있는데, 이는 γ-Fe에서 α-Fe와 γ(Fe₄N 질화물)의 공석반응에 의해 생성되는 braunite조직인 것으로 알려져 있다.⁴⁾

Fig. 2는 스팀처리하지 않은 소결강에 플라즈마 연질화처리를 한 시편의 단면 광학현미경 초직사진이다. Fig. 2의 (a)는 550 °C에서 N₂: H₂: CH₄=79: 20: 1(vol. %)의 가스조성으로 8시간 동안 처리한 경우로 플라즈마 질화처리한 경우에 비해 화합물층이 잘 발달되어 있음을 보여주고 있다. Fig. 2의 (b)는 600 °C에서 N₂: H₂: CH₄=78: 20: 2(vol. %)의 가스조성으로 8시간 동안 처리한 경우로 화합물층 뿐만 아니라 베이나이트조직도 균대균대 보이고 있다. 이러한 베이나이트조직은 표면으로부터 0.1 mm 이내에서만 보이고 내부에서는 펄라이트조직이 보이고 있는데 이는 표면부위의 냉각속도가 내부보다 빨랐기 때문인 것으로 사료된다.

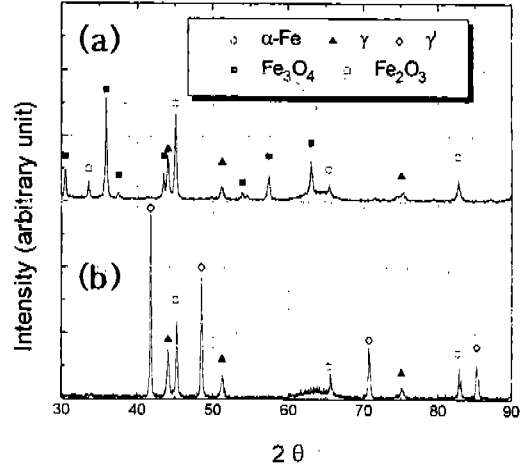


Fig. 3. Results of X-ray diffraction according to the methods of surface treatment; (a) steaming (520 °C, 3 hours), (b) nitriding (600 °C, 5 hours, N₂: H₂=80: 20), (c) nitrocarburizing (600 °C, 5 hours, N₂: H₂: CH₄=78: 20: 2).

3.2. 스팀처리한 소결강의 플라즈마 질화 및 연질화 조직

표면조직의 치밀화 및 윤활성, 내마모성 등을 향상시키기 위해 시편을 소결후 520 °C에서 3시간 동안 스팀처리하였다. 표면부위에는 Fe의 산화작용으로 Fe₃O₄ 층이 형성되었음이 X선 회절시험 결과인 Fig. 3의 (a)에서 보여졌다. 스팀처리 후의 광학현미경 조직사진을 살펴보면 Fig. 4의 (a)에서와 같이 흰색의 ferrite가 표면부에 발달되어 있는데 이는 스팀처리에 의해 산화와 동시에 탈탄이 일어났기 때문인 것으로 사료된다. Fig. 5는 스팀처리한 시편편의 탄소농도를 WDS로 측정한 결과로 표면부위의 탈탄을 확인할 수

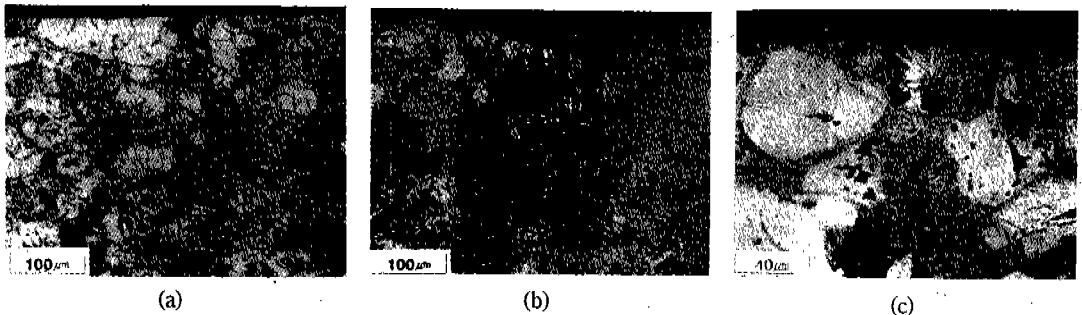


Fig. 4. Optical micrographies of steam treated sintered steels with the following surface treatment; (a) non-surface treatment, (b) nitriding at 550 °C, 5 hours, N₂: H₂=80: 20(vol. %), (c) nitrocarburizing at 550 °C, 5 hours, N₂: H₂: CH₄=79: 20: 1(vol. %).

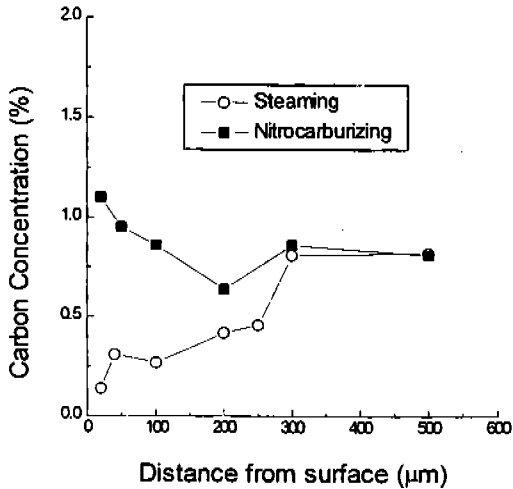


Fig. 5. Changes of carbon concentrations at near surface of sintered steels after steaming and/or nitrocarburizing.

있다.

Fig. 4의 (b)는 스팀처리한 소결강에 플라즈마 질화처리를 한 광학현미경 조직사진으로 표면부근에서 흰색 ferrite상의 분율이 줄어들지 않고 있음을 알 수 있다. 플라즈마 질화에서는 일반적으로 표면부위에 탈탄현상이 발생하므로⁵⁾ 이러한 현상은 오히려 가속화될 것으로 예상된다.

스팀처리로 인한 탈탄은 Fig. 6의 경도분포에서 보이는 것처럼 표면으로부터 0.1 mm내외까지 경도의

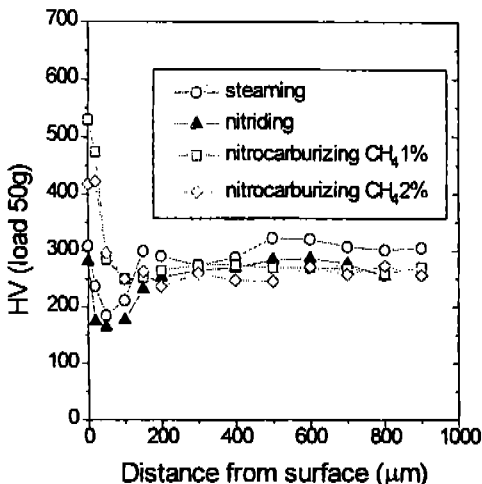


Fig. 6. Hardness distributions of surface treated sintered steels.

Table 2. Results of XRD of sintered steels with different surface treatment

Methods of treatment	Temperature of Nitriding/Nitrocarburizing	
	550℃	600℃
Nitriding	$\gamma+\alpha$	$\gamma+\alpha+\gamma$
Steaming+itriding	$\gamma+\alpha+\gamma$	$\gamma+\alpha+\gamma$
Nitrocarburizing	$\gamma+\epsilon$	$\gamma+\epsilon+\gamma$
Steaming+Nitrocarburizing	$\gamma+Fe_3C$	$\gamma+Fe_3C$

저하를 가져오고 있다. 플라즈마 질화처리에 의해서는 경도 저하가 회복이 되지않고 있지만 탄소의 공급으로 가탄이 된(Fig. 5) 플라즈마 연질화처리를 한 경우에는 경도저하가 회복되고 있다.

한편, Fig. 4의 (c)는 플라즈마 연질화처리한 시험편의 미세조직으로 입자 내부에 미세한 탄화물이 석출되어 있는 것이 보인다.

3.3. 소결강의 플라즈마 질화 및 연질화에 의한 상 변화

소결강의 스팀처리는 이후 플라즈마 질화나 연질화처리를 하였을 때 표면부의 상형성에도 스팀처리를 하지 않은 경우와 다른 경향을 보이고 있다. Table 2은 스팀처리 유무에 의한 플라즈마 질화 및 연질화 처리 때의 표면부 상형성을 플라즈마 질화 및 연질화 처리 온도에 따라 정리한 결과이다.

플라즈마 처리온도가 Fe-N 이원계 상태도에서의 공석온도인 590℃⁶⁾보다 높은 600℃의 경우에는 소결강 내부의 Ni의 불균일한 분포로 $\gamma-(Fe,Ni)$ 상이 나타난다. 그러나 스팀처리를 한 경우에는 스팀처리하지 않은 경우와 달리 γ 상이 생성되는 공석온도보다 낮은 처리온도에서도 $\gamma-(Fe,Ni)$ 상이 생성되어 있다. 이는 소결강의 성분원소 중 Ni, Cu 등이 γ 상의 생성을 조장시켰기 때문일 것으로 추정된다. 스팀처리 후의 표면부위의 Ni, Cu 및 Fe의 농도를 EDS로 분석한 Fig. 7의 결과는 실제 표면부의 Ni, Cu농도가 높아졌음을 보여 이러한 추정을 뒷받침하고 있다.

플라즈마 연질화처리를 한 경우에도 전처리로 스팀처리의 유무에 따라 생성되는 상이 달라지고 있다. 스팀처리를 하지 않은 경우에는 γ 과 ϵ 또는 γ 상이 연질화 처리온도에 따라 나타나고 있지만(Fig. 8), 스팀처리를 한 시험편의 경우에는 ϵ 이나 γ 상이 나타나지

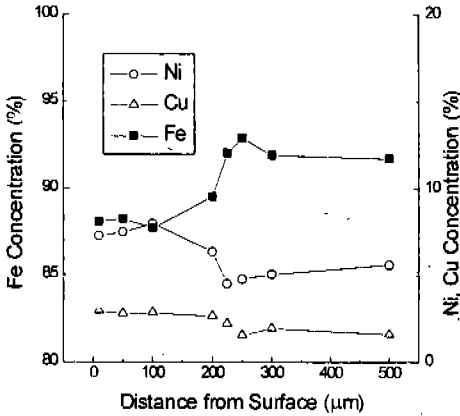


Fig. 7. Changes of Fe, Ni and Cu concentrations at near surface of sintered steel after steaming.

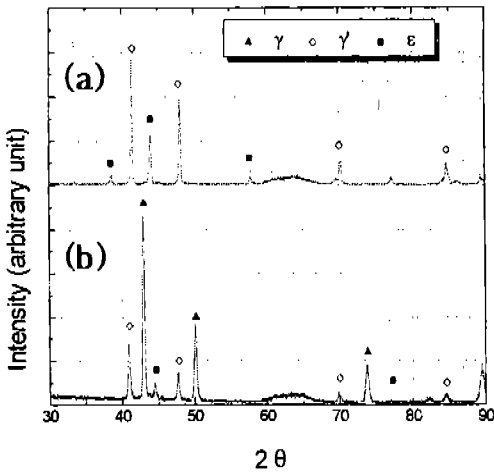


Fig. 8. Results of X-ray diffraction according to the temperature of nitrocarburizing for the steam untreated sintered steels; (a) 550 °C, 8 hours, N₂:H₂:CH₄=79:20:1, (b) 600 °C, 8 hours, N₂:H₂:CH₄=79:20:1.

않고 Fe₃C 탄화물상이 나타나고 있는데(Fig. 9) 이 또한 스팀처리의 유무때문인 것으로 사료된다. 스팀처리한 경우에는 표면부의 Ni, Cu의 농도도 아울러 높은데(Fig. 7) 이들은 탄소나 질소의 확산을 방해하므로⁷⁾ 표면부위에는 일시적으로 국부적인 탄소의 농도가 높아져 탄화물이 형성될 가능성이 높게된다. 또한 스팀처리를 하지 않은 경우는 Fig. 2의 조직사진에 나타난 바와 같이 표면부위에 베이나이트조직이 보이고 있는데 이는 표면부위의 냉각속도가 비교적 빨랐음을 의미한다. 그러나 스팀처리를 한 경우에는 표면부위에 베이나이트와 같은 조직이 보이지 않는 것

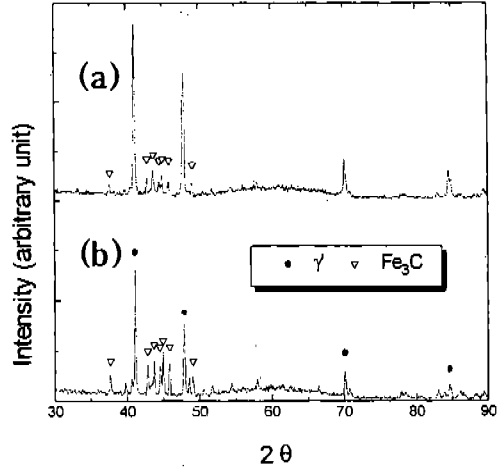


Fig. 9. Results of X-ray diffraction according to the temperature of nitrocarburizing for the steam treated sintered steels; (a) 550 °C, 5 hours, N₂:H₂:CH₄=79:20:1, (b) 600 °C, 5 hours, N₂:H₂:CH₄=79:20:1.

으로 보아 스팀처리를 하지 않은 경우에 비해 냉각속도가 느려 냉각과정중 고용되지 못한 탄소가 Fe₃C상의 생성을 조장했을 것으로 사료된다.

한편, 스팀처리에 나타났던 Fe₃O₄나 Fe₂O₃와 같은 산화물은 플라즈마 질화나 연질화처리를 한 경우에는 사라지는데, 이는 carrier gas인 수소와의 환원반응 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 소결강의 마모 및 피로 특성

소결강의 마모특성을 살펴보기위해 실험방법에서와 같은 Pin-on-Disk type의 마모시험을 행하였다. 마모량의 평가는 마모트랙의 단면적을 비교하는 것으로 대체하였는데 이는 소결강의 경우 마모시험시 재료 내부로 윤활유가 유입되어 무게 비교가 불가능하기 때문이다. 마모트랙의 단면적은 표면조도기로 단면형상을 얻은 후 영상분석기로 면적을 계산하여 얻었다.

일반적으로 마찰재의 마모현상은 마찰재료의 경도, 표면상태와 같은 특성뿐만 아니라, 마모하중, 상대속도, 마모환경 등의 시험조건에 따라서도 다르게 나타나므로⁸⁾ 어떤 소재의 내마모 특성은 적용조건과 근접한 시험조건에서 평가해야만 한다. 본 연구에서는 자동차용 기어류에 사용되는 소결강의 질화처리 방식에 따른 내마모 특성을 살펴보기 위해 고회중,

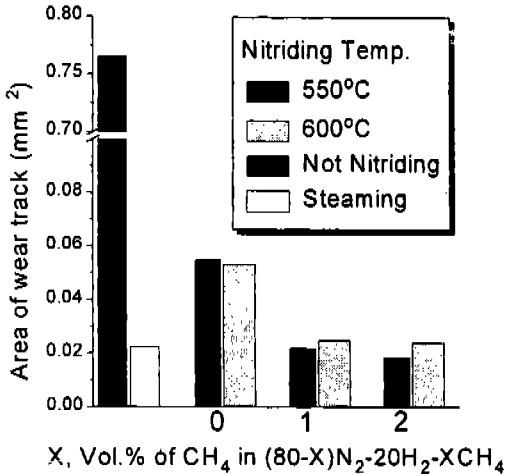


Fig. 10. Results of wear testing at 875N load and 0.25 m/s speed with differently nitrocarburized specimens.

저속의 마모조건을 선택하였다.

Fig. 10은 핀의 부하하중이 875N, 핀과 디스크의 상대속도가 0.25 m/s인 시험조건에서 플라즈마 질화 및 연질화처리에 따른 마모량을 비교한 결과이다. 소결강의 표면에 아무런 처리를 하지 않은 경우에 비해 표면에 스팀처리나 플라즈마 질화, 플라즈마 연질화 처리를 한 경우의 마모량이 현저히 적었다. 또한 질화처리를 한 경우보다는 연질화처리를 한 경우의 마모량이 상대적으로 더 적은 것으로 나타났다.

한편 스팀처리한 시험핀의 경우는 플라즈마 질화 처리한 경우와 비슷한 정도분포를 가짐에도 불구하고 플라즈마 질화 시험핀보다 적은 마모량을 보이고 있다. 이는 Table 3에 보여지는 바와 같이 표면의 상태가 질화처리한 경우보다 평탄할 뿐만 아니라 표면

Table 3. Surface roughness of surface treated sintered steels

Surface treatment	Condition of surface treatment	Surface roughness (μm)	
		Ra	Rz
Steaming	520°C, 3 hour	0.564	6.489
Plasma nitriding	550°C, 5 hour H ₂ : H ₂ =80:20	0.547	8.184
Plasma nitrocarburizing	550°C, 5 hour N ₂ : H ₂ : CH ₄ = 79:20:1	0.870	11.294
	550°C, 5 hour N ₂ : H ₂ : CH ₄ = 78:20:2	1.143	10.334

Table 4. Fatigue life of surface treated sintered steels

Test condition	Steaming	Plasma nitrocarburizing
torque : 1.5 kNm frequency : 10 Hz	fracture at 220,580 cycles	fracture at 723,060 cycles

산화층이 마모시 윤택성을 향상시키기 때문인 것으로 사료된다. 그러나, 스팀처리한 경우 플라즈마 연질화처리한 경우처럼 내마모성은 향상이 되지만 Table 4에 보여지는 바와 같이 Torsional Fatigue Test에 의한 피로수명은 현저히 낮은 것을 알 수가 있다.

4. 결 론

1. 스팀처리는 소결강의 표면에 산화층을 형성시킴과 동시에 탈탄현상도 일으켰다. 이러한 탈탄은 표면으로부터 0.1 mm 내외까지 ferrite를 형성시켜 경도를 저하시켰다.

2. 플라즈마 질화처리는 스팀처리로 인한 표면부 정도저하를 회복시키지 못했으나, 플라즈마 연질화 처리는 탄소의 공급으로 인해 경도가 회복되었다.

3. 스팀처리는 표면부의 Ni, Cu 농도를 높여 γ(Fe, Ni) 상의 형성을 조장시켰다.

4. 스팀처리 후 플라즈마 연질화처리한 경우에는 스팀처리하지 않은 경우에 비해 탄소의 확산지연과 느린 냉각속도로 인해 표면부위에 Fe₃C 상이 석출하였다.

5. 부하하중 875N, 상대속도 0.25 m/s의 마모조건에서 행한 Pin on Disk 마모시험 결과, 스팀처리와 플라즈마 연질화처리한 경우가 내마모성이 우수하였지만, 스팀처리만 한 경우는 이후 플라즈마 연질화처리한 경우에 비해 내피로성이 현저히 낮았다.

참 고 문 헌

1. K. T. Rie and St. Eisenberg: in Intern. Seminar on Plasma Heat Treatment, 21-23 September, 1987, Senlis, France, PYC Edition, Paris (1987) 241.
2. K. T. Rie and F. Schnatbaum: Mater. Sci. and Eng., **A140** (1991) 448.
3. M. Ikenaga, K. Akamatsu, K. Kamei and T. Takase: J. Japan Soc. for Heat Treatment, **20**(3) (1980) 116.
4. C. V. Robino and O. T. Inal: Mater. Sci. and Eng., **59** (1983) 79.

5. 山中久彦: 이온窒化法, 日刊工業新聞社, 東京 (1976) 40.
6. M.Hansen: *Constitution of Binary Alloys* (1958) 671
7. K. T. Rie and F. Schnatbaum: in *Proc. of ASM's 2nd Intern. Conf. on Ion Nitriding/Carburizing*, Cincinnati, Ohio, USA, 1989, ASM Edition, Ohio (1989) 82.
8. K. Holmberg and A. Matthews: *Coatings Tribology*, Elsevier, Amsterdam (1994) 92.