

Al-Cr의 동시확산과 플라즈마 질화의 복합처리에 의한 표면 특성향상에 관한연구

梁峻赫, 李商律, 韓銓建*

한국항공대학교 항공재료공학과 재료공정연구실
*성균관대학교 금속공학과 플라즈마 응용재료연구실

A Study on the Duplex Treatment of Simultaneous Aluminizing-Chromizing and Plasma Nitriding for Improvement of Surface Properties

J. H. Yang, S. Y. Lee, J. G. Han*

Department of Materials Engineering, Materials Processing Laboratory,
Hankuk Aviation University, Ko Yang, KyungKi-Do, 412-791, Korea
*Department of Metallurgical Engineering, Plasma Applied Materials Laboratory,
SungKyunKwan University, Suwon, KyungKi-Do, 440-746, Korea

Abstract

A duplex surface treatment process of simultaneous aluminizing-chromizing process followed by plasma nitriding was performed on AISI H13 steel and STS 403 steel. The properties of these duplex-treated steels were investigated and were compared with those of steels treated by single process of either simultaneous aluminizing-chromizing or plasma nitriding, in terms of microstructure, microhardness and high temperature wear resistance. Simultaneous aluminizing-chromizing process was done using a 2-step coating cycle and plasma nitriding process was done at 530°C for 1.5 hour. AISI H13 steel and STS 403 steel showed a FeAl compound layer of approximately 350 μ m thickness on the surface after simultaneous diffusion coating and nitrided layer of approximately 70~80 μ m formed after the subsequent plasma nitriding process. The microhardness was improved much more by the duplex surface treatment than only by plasma nitriding. In addition the duplex treated specimens showed an improved high temperature wear resistance.

1. 서 론

최근 급격한 기술의 발전에 따라 기계부품의 내구성 향상이 요구되어 금속재료의 내마모성, 내부

식성을 높이기 위한 재료표면층의 새로운 경화처리법에 관한 연구가 활발히 행해지고 있으며, 금형의 수명 향상이나 고온, 고압상태에서 작동되는 밸브류와 노즐류 등의 부품에 사용되는 스테인레

스강의 내마모성, 내고온성을 부여하기 위한 여러 종류의 표면경화 처리를 실시하고 있다. 특히 pack cementation을 이용한 확산피복처리 기술은 불균일하고 복잡한 형상의 제품에 피복이 용이하고 온도, 시간 및 pack의 조성들의 변수를 조절하므로써 재생산이 용이하다는 등의 우수한 특징이 많아서 중요한 공업분야에 있어서 그 적용은 점차로 중요시 되고있다.^{1,2)} 그 중에서도 알루미늄을 확산피복하는 칼로라이징 처리는 고온에서의 내산화성과 내유화성이 뛰어나고, 크롬을 확산피복하는 크로마이징 처리는 표면에 크롬의 조성이 높아지게 되어 스테인레스강이나 내산강의 대응으로써 내산화성 및 내열성을 요구하는 장치나 파이프등에 적용된다.³⁾ 그러나 이처럼 각각 단일 원소만을 피복시킬 경우 몇몇 문제점이 발생하는데, 예를들면 알루미늄만을 단독 피복시에는 고온산화 분위기에서는 강하나 모재표면에 크롬의 결핍으로 내식성이 상대적으로 약하며, 반대로 크롬만을 단독 피복시에는 내식성이 강하나 고온산화 분위기에는 약하다는 단점이 있다. 이에 크롬과 알루미늄을 각 원소씩 차례로 확산 피복시키거나 두원소를 동시에 확산피복시키는 처리법의 연구가 확대되고있다. 그러나 이러한 방법을 통해서도 내식성과 내산화성의 증가는 피할 수 있으나 표면의 경화나 내마모성의 향상은 기대하기 힘들다. 한편 내마모성의 향상을 위한 표면처리 방법으로 플라즈마 질화법은 높은 내마모성을 얻을수 있고 단시간 처리가 가능하며 또 글로우 방전을 이용하므로 저온 처리가 가능하고 질화층의 최표면층의 상태를 조절할 수 있는 등 많은 장점이 있어 많이 이용되고 있다.^{4,7)} 본 연구에서는 열간금형재료인 AISI H13강과 고온 고압용 노즐 및 밸브재료인 STS 403강의 내식성, 내산화성의 향상과 동시에 내마모성과 표면경도 향상을 목적으로 알루미늄과 크롬을 pack cementation을 이용하여 동시에 확산시키고, 그 후 크롬-알루미늄 확산층에 플라즈마 질화를 실시하는 복합처리 공정에 관한 실험을 수행하

였으며 복합표면 처리방법에의해 형성된 표면 처리층의 미세구조를 분석하였고 또한 복합표면 처리층이 강의 경도 및 고온 내마모 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 열간금형 재료로 사용되고 있는 조절처리한 AISI H13강과 발전소 steam turbine nozzle plate용 부류소재로 널리 사용되고 있는 STS 403강을 사용하였으며 사용한 시편의 화학성분은 Table. 1에 나타내었다. 전처리인 동시확산 처리는 Ar 분위기에서 2단계공정의 pack cementation방법을 사용하였다.^{8,9)} 시편을 분말에 장입한 후 1단계 공정온도인 750°C에서 5시간 유지 후 다시 2단계 공정온도인 1060°C에서 10시간 처리 후 노냉하였다. 본 실험에서 2단계 공정을 사용한 이유는 우선 기상확산에 의해 기저 표면에 외층을 형성시킨 후 형성된 외층을 고상확산에 의해 균일하게 기지내로 확산을 유도 할 수 있기 때문이다. pack에 사용한 분말은 모합금 분말인 크롬 분말 (20wt%), 알루미늄 분말 (5wt%)과 소결방지제 역할을 하는 Al₂O₃ 분말 (72wt%) 그리고 환성제인 NH₄Cl (3wt%)를 10시간 불밀을 사용하여 혼합 후 사용하였다. 플라즈마 질화는 시편 표면의 오염물질 제거와 활성화를 목적으로 수소이온으로 30분간 스퍼터링을 실시한 후에 펄스 D.C. 530~540V, 작업진공도 2.4~2.5 torr, 처리온도 530°C로 할로우캐소드 방법으로 1.5시간 동안 처리한 후 진공분위기에서 노냉시켰다. 처리된 시편의 표면에 형성된 화합물층의 특성을 분석하

Table 1. Chemical compositions of specimens used in the work

element (wt%)	Fe	Mn	C	Cr	Si	Mo	V	P	S
AISI H13	Bal	0.5	0.37	5.0	1.0	1.3	1.0	0.03	0.03
STS 403	Bal	1.0	0.15	11.5	0.5	-	-	0.04	0.03

기 위하여 광학현미경, SEM, XRD, EDS 분석을 실시하였으며 화합물층의 깊이에 따른 경도변화는 마이크로 버커스 미소경도기를 사용하여 10 μ m 간격으로 측정하였다. 마모 특성을 관찰하기 위하여 500 $^{\circ}$ C에서 마모실험을 상대재로는 Al₂O₃ ball을 사용하여 선속도 0.4m/sec, 하중 1.5kg, 마모 거리 5km로 수행한 후 시편의 무게 변화, 마모 흔적의 마모된 부피를 측정하였으며 SEM을 통해서 마모흔적의 형태를 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 특성

동시확산 처리한 AISI H13강의 단면 사진을 Fig. 1a)에 나타내었다. 알루미늄과 크롬의 확산에 의하여 뚜렷한 특징이 없는 조직구조를 이루고 있으며 알루미늄과 크롬의 확산층 두께는 약 350~360 μ m로 측정되었다. Tempered martensite 조직인 모재와 뚜렷한 경계를 보이며 경계부에는 확

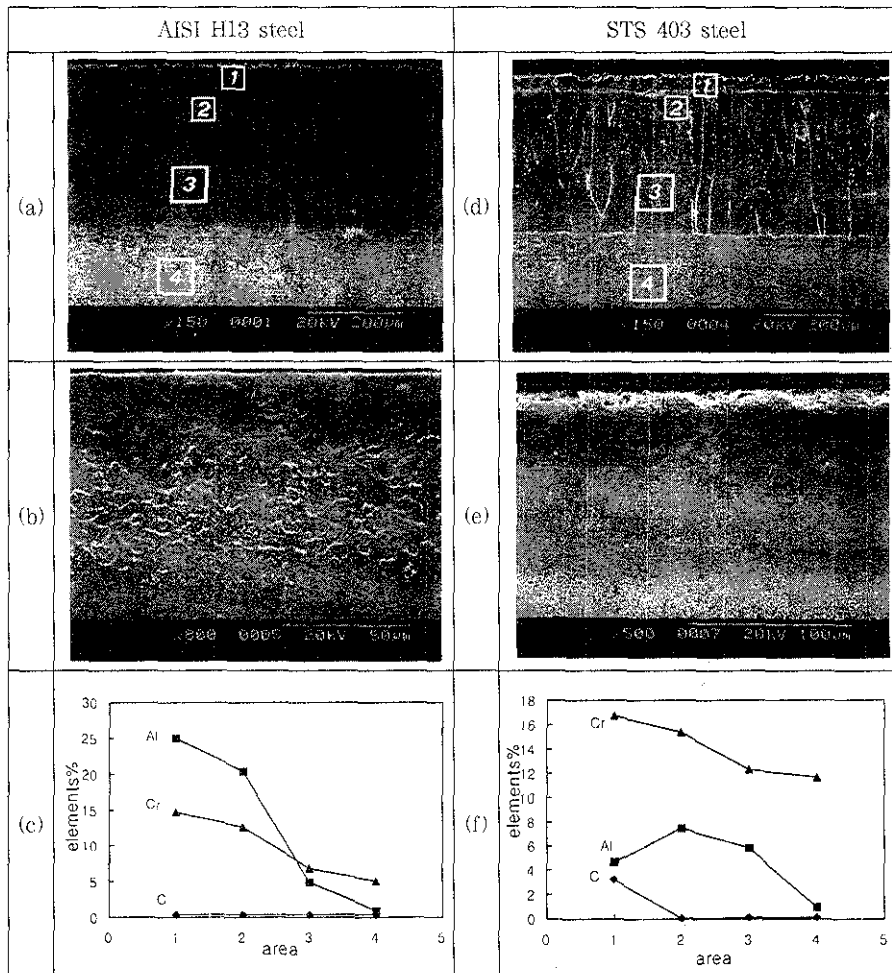


Fig. 1. Cross-sectional SEM micrograph of specimens, (a) & (d) after simultaneous Al-Cr diffusion coating, (b) & (e) after plasma nitriding only, (c) & (f) EDS elements analysis

산에 의한 방향성을 가지며, 표면에는 약간의 기공층이 관찰되었다. 이 기공층은 연속되는 플라즈마 질화처리실시에서 조밀한 질화층의 형성을 방해하므로 제거한 후 플라즈마 질화를 실시하였다. Fig. 1b)는 이온질화처리층의 미세조직에 전처리인 동시확산처리가 미치는 영향을 보기위하여 동시확산층의 형성 없이 530°C에서 1.5시간 동안 플라즈마 질화처리만을 실시한 시편의 단면 사진으로 7 μm 정도로 백색층인 화합물층과 70 μm 정도의 내부 확산층으로 구분되었다. Fig. 1c)는 AISI H13강의 동시확산후 각지역의 EDS 성분분석 결과로서 알루미늄과 크롬 모두 표면에서 최대값을 가지며 모재쪽으로 갈수록 감소하는 경향을 보였다. 탄소의 함량은 AISI H13강의 기존 탄소량인 0.37wt%에서 변화가 없는 것으로 측정되었다. 또한 알루미늄과 크롬의 동시확산층에 플라즈마 질화처리를 하는 복합처리 후에는 Fig. 2a)에서 보여주는 바와 같이 질화층, 확산층, 모재로 뚜렷한 구분을 보이며 질화층의 두께가 70~80 μm 로 플라즈마 질화처리만 실시하였을 때와 층의 두께는 유사함을 보이며 이는 질화 처리 시간이 동일하여 질소의 내부 확산되는 시간이 동일하기 때문으로 사료된다. Fig. 2b)는 Fig. 2a)에 나타낸 복합처리시편의 표면에서부터 모재까지 EDS line profile 결과로 표면에서 모재쪽으로 가면서 동시확산층까지 알루미늄과 크롬은 연속적으로 감소하다가 확산층 이후에는 급속히 감소하는 형태를 보이며 질소는 표면 질화층에서만 보이다가 감소하였다. 또한 Fig. 2c)는 Fig. 2a)에 나타낸 복합처리 시편에서 ①, ②, ③ 지역의 EDS 성분분석 결과로 복합처리층에 해당되는 ①번 지역에서는 질소와 알루미늄, 크롬이 상대적으로 다량 검출되었으며 ②번 지역인 동시확산층에서는 질소는 거의 검출되지 않았고 알루미늄과 크롬이 검출되었다. ③번 지역은 모재에 해당되며 AISI H13강에 이미 포함되어있는 크롬의 양이 검출되었으며 알루미늄은 검출되지 않았다. ②번지역에서 검출된 크롬의 양은 모

재에 해당되는 ③번 지역의 크롬의 양과 유사하지만 ②번 지역에서의 알루미늄의 양은 모재의 알루미늄의 양보다 상대적으로 많이 검출되었으며 이것은 알루미늄의 열역학적 활동도가 크롬보다 월등하기 때문에 더욱 많이 확산되어 있는 것으로 사료된다.

Fig. 1d)는 STS 403강의 알루미늄과 크롬의 동시확산 후 단면 사진이다. 그림에서 보여 주는 바와 같이 알루미늄과 크롬이 침투한 층내는 확산방향으로 방향성을 가지고 있었다. Fig. 1e)에는 STS 403강을 530°C에서 1.5시간동안 플라즈마 질화 처리만을 행한후의 단면 사진이다. 표면에 15~20 μm 의 화합물층이 관찰되며 90~100 μm 의 확산층이 관찰되었다. AISI H13강보다 화합물층과 질소 확산층의 깊이가 증가하였으며 이는 STS 403강이 질화능이 높은 크롬의 양이 AISI H13 강보다 많아 질화층 깊이가 증가한 것으로 사료된다. Fig. 1f)는 STS 403강의 동시확산처리 시편의 각지역에 대한 EDS 성분분석 결과이다. ①번 지역에서의 탄소의 함량은 3.25wt%로 현저히 많이 검출되었고 이에 반하여 ②번 지역에서는 약 0.05wt%로 STS 403강의 기존 탄소 함량인 0.15wt%에 비해 오히려 감소하였다. 이는 ②번 지역에서 ①번 지역으로 탄소의 확산이 일어난 것으로 사료되며, 또한 ①번 지역에서 크롬의 함량이 다른 지역에 비하여 높은 양을 나타내었다. 이로서 ①번 지역은 (Fe(Cr))계 탄화물을 형성한 것으로 사료되며 알루미늄의 양은 오히려 ①번 지역에 비하여 낮은 양을 나타내었다. ①번 지역의 탄화물층은 플라즈마 질화처리시 질화능의 저하를 가져오므로 제거 후 플라즈마 질화 처리를 실시하였다.

이에 반해 동시확산 후 플라즈마 질화를 복합처리한 Fig. 2d)의 경우에 70~80 μm 의 질화층이 형성되었다. Fig. 2e)는 Fig. 2d)의 표면에서부터 모재쪽으로 EDS line profile 결과로서 AISI H13강에서와 마찬가지로 질소는 질화층이후 급격히 감소하였고 크롬과 알루미늄은 모재쪽으로 갈수록

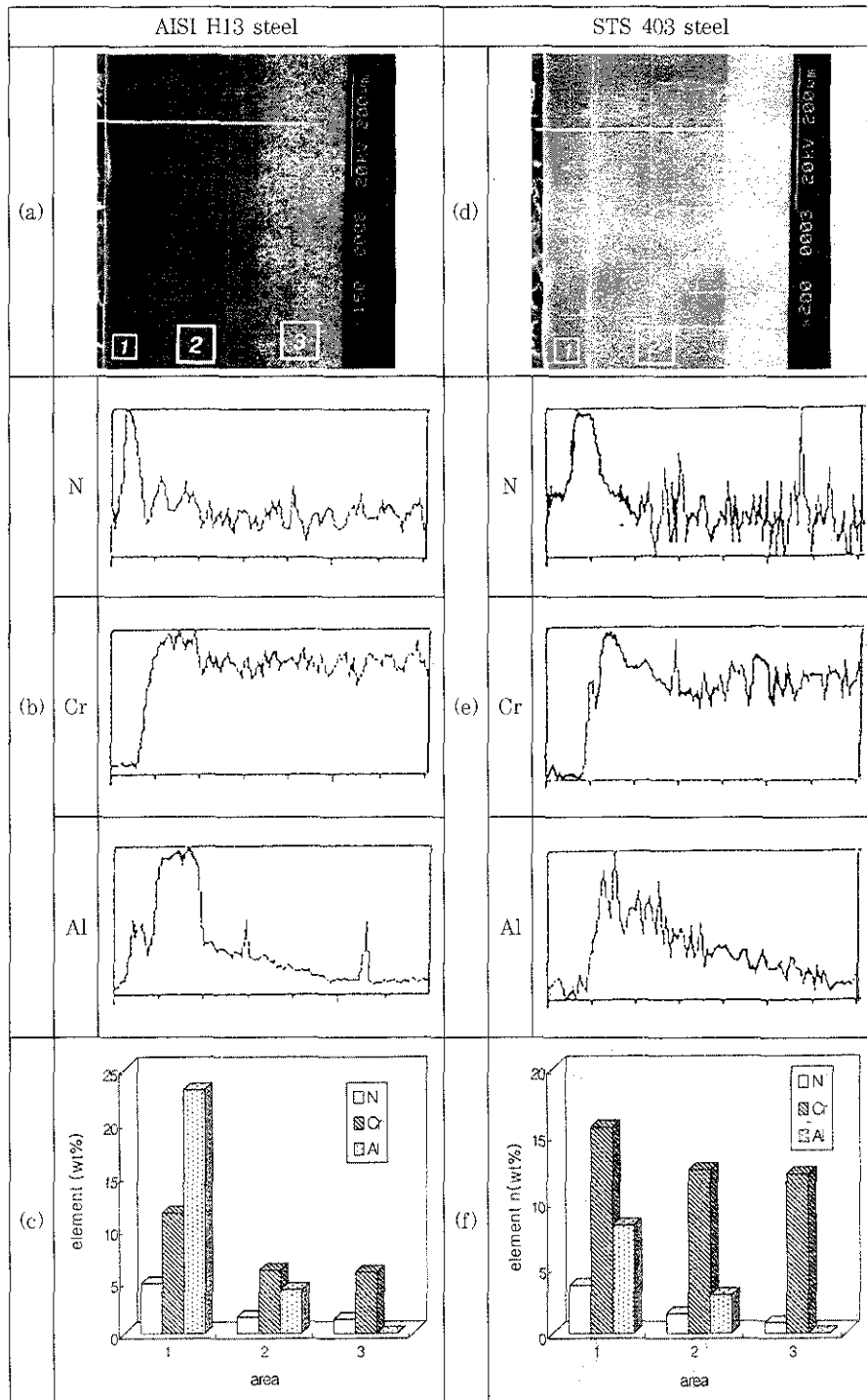


Fig. 2 Cross-sectional SEM micrograph of specimens, (a) & (d) after simultaneous Al-Cr diffusion coating & plasma nitriding, (b) & (e) EDS line profile, (c) & (f) EDS elements analysis

점차 감소하다가 모재에 도달하여 기존의 모재가 포함된 크롬과 알루미늄양이 되었다. Fig. 3f)는 각 처리층별 EDS 성분 분석을 실시한 것으로 ①번 지역에서는 크롬과 알루미늄 확산층에 질소가 다량 고용되어있는 형태로 되어있음을 알 수있었다. ②번 지역에서는 AISI H13강의 경우와 마찬가지로 크롬의 양은 감소 하였지만 알루미늄은 높은 활동도의 영향으로 남아 있다.

AISI H13강에 각각 동시확산과 플라즈마 질화만을 실시한 시편과 두 처리를 복합적으로 실시한 시편의 XRD 분석결과를 Fig. 3a)에 나타내었다. XRD분석 결과 동시확산 후 AISI H13강의 표면에는 FeAl상만이 형성되어 있었으며 이는 단일상으로 우수한 코팅층을 이룬다고 보고된 바 있다.^{10,11)} 크롬은 Fe에 고용도가 커서 화합물형성에 관여하

지는 않고 FeAl계 화합물에 고용되어져 있는 것으로 사료된다. 이에 반하여 플라즈마 질화만을 실시하였을 시에는 표면에 $Fe_{2-3}N$ 과 Fe_3N 의 질화물이 형성되어 있음을 알 수 있다. 복합처리한 시편에 대한 XRD 결과에서는 Fe계 질화물상을 나타내는 peak도 관찰되고 있지 않으며 FeAl peak의 강도가 감소 되면서 broadening 되어있다. 이는 동시확산 후 형성된 FeAl계 화합물에 질소 이온이 다량으로 고용되어 있는 것으로 분석되며 이러한 고용 효과를 통해서 표면처리층의 경도에 많은 영향을 끼칠 것으로 사료된다.¹¹⁾ STS 403 강인 Fig. 3b)의 경우에서도 Fig. 3a)의 경우와 같은 양상으로 플라즈마 질화만을 실시하였을 경우 $Fe_{2-3}N$, Fe_3N 의 화합물 peak를 관찰할 수 있었고 동시확산 후에는 FeAl상의 peak를 나타내었다. 동시확산 후 플라즈마 질화를 하는 복합표면 처리에서는 질소의 고용으로 인하여 peak의 broadening 현상이 나타남을 확인하였다.

3.2 복합표면 처리층의 경도분포 및 고온마모 특성

AISI H13강과 STS403 강에 대한 단면 미소경도 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4a)에 나타낸 AISI H13강의 경우에는 동시확산층에서 경도 감소가 나타나고 있으며 플라즈마 질화만을 실시한 경우에 질화층의 최대표면 경도는 900Hv 정도로 측정되었으며 내부로 갈수록 완만한 경도 분포를 나타냈다. 그러나 동시확산 후 플라즈마 질화를 복합적으로 처리한후의 최대 단면 미소 경도값은 표면에서 약 1500Hv 이상의 높은 값으로 나타났으며 이는 동시확산된층에 플라즈마 질화 처리과정중에 질소가 다량으로 확산된 후 고용되면서 고용강화 효과를 유지하고 있으며 질소와 친화력이 강한 알루미늄과 크롬으로 인하여 질소의 고용한도가 증가 되었기 때문으로 사료된다. 결국 플라즈마 질화만 실시하였을 경우보다 훨씬 우수한 표면 경도향상을 얻을 수 있었다. Fig. 4b)에 나

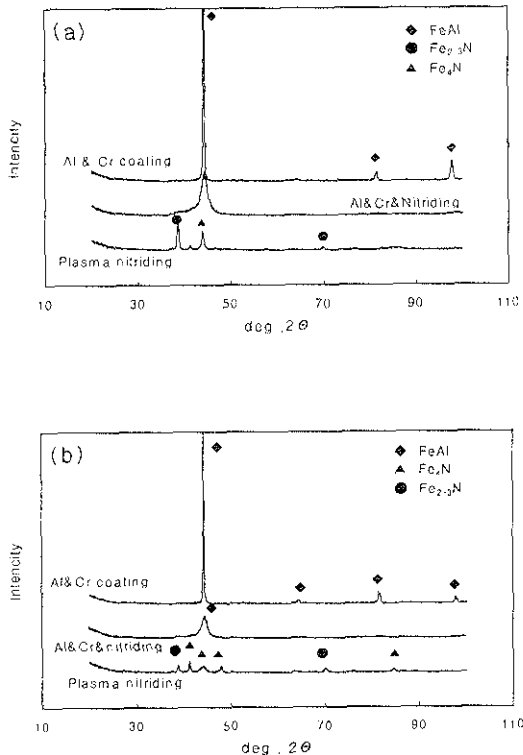


Fig. 3 XRD patterns after different treatments on: (a) AISI H13 steel (b) STS 403 steel

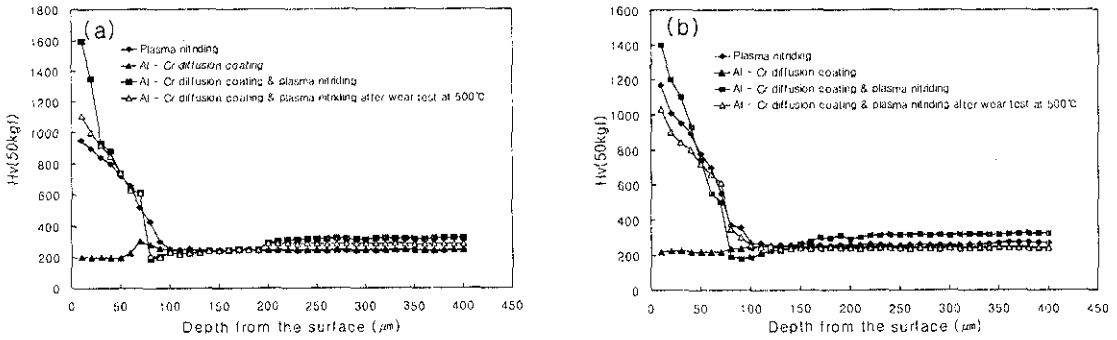


Fig. 4 Cross-sectional microvickers hardness profiles after different treatments on (a) AISI H13 steel (b) STS 403 steel

타낸 STS 403 강 의 단면 미소경도 분포로 복합표면 처리층의 AISI H13강과 유사하게 나타났으며 플라즈마 질화만을 실시하였을 경우보다 복합표면 처리한 경우가 훨씬 높은 경도 분포를 보였으며 이

역시 질소의 고용효과에 의한 것으로 사료된다.

AISI H13강에 대한 500°C에서의 고온 마모시험 후 마모흔적을 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5a)에서 보여주듯이 알루미늄과 크롬 동시확산 처리된 시

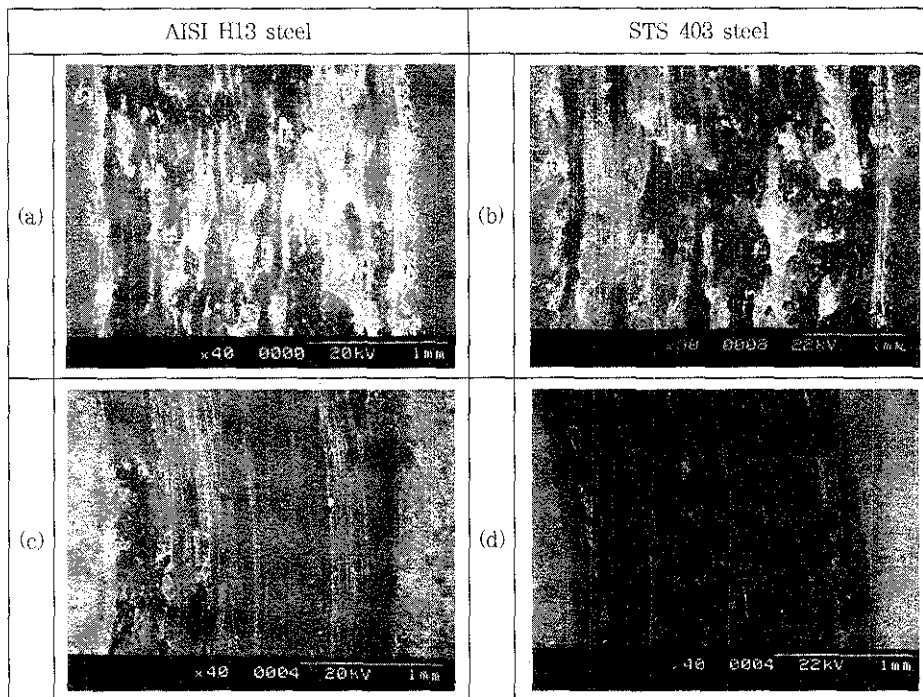


Fig. 5 SEM micrograph after the wear test at 500°C on (a) simultaneous Al-Cr diffusion coating on AISI H13 steel (b) simultaneous Al-Cr diffusion coating on STS 403 steel (c) simultaneous Al-Cr diffusion coating & plasma nitriding on AISI H13 steel (d) simultaneous Al-Cr diffusion coating & plasma nitriding on STS 403 steel

편은 응착마모거동에 의한 마모흔적을 나타내고 있다. 응착 마모거동은 마찰면의 미세한 돌기의 응착과 이러한 응착의 반복이 주 원인이 되어 발생하며 응착부위가 끊어진 형상을 나타낸다. 이에 비하여 동시확산 후 플라즈마 질화처리한 후 고온 마모시험한 Fig. 5b)에서는 전형적인 연삭 마모거동을 나타내고 있다. 연삭 마모거동은 상대적으로 곧고 날카로운 경우 상대면을 파괴하여 마찰력을 가하면 응착강도와 돌기의 예리성에 의하여 마모가 발생하는 것으로 흠집 자국이나 끝이 파인 흠들이 마모 방향으로 나타나는 모양을 가진다. 복합처리에 의하여 고온 마모 기구가 응착마모에서 연삭마모로 변하게 됨은 플라즈마 질화처리에 의한 표면 경도향상에 기인하는 것으로 사료된다. Fig. 5b) d)에 STS 403강의 500°C에서의 고온 마모 실험후 마모흔적을 나타내었다. STS 403강에 알루미늄과 크롬을 동시확산 후 고온 마모 시험한 Fig. 5b)는 Fig. 5a)에서처럼 응착마모를 보이고 있으며 Fig. 5d)의 STS 403강에 복합처리한 시편의 고온 마모 흔적 역시 Fig. 5c)의 경우처럼 연삭 마모 거동을 나타내었다.

각 시편의 고온 마모 후 마모 부피와 무게 감소량을 Fig. 6에 나타내었다. 알루미늄과 크롬을 동시 확산 시킨 경우보다 동시확산 후 플라즈마 질화를 실시한 복합처리한 시편의 마모부피가 약 1/4로 줄어 들었으며 무게 감소량은 복합처리한 경우가 더 적게 나타났다. 따라서 복합처리에 의하여 고온에서의 내마모성이 동시확산만 실시했을 경우보다 크게 향상 되었다는 것을 알 수 있다. Fig. 6에서 STS 403강이 AISI H13강보다 상대적으로 무게감소량이 적은 것은 STS 403강의 모재 특성상 AISI H13강보다 고온에서 우수한 내산화성이 있기 때문으로 사료된다. 고온 마모 시험 결과 복합 처리된 시편이 마모 부피와 무게 변화 그리고 마모 흔적면에서 우수한 결과를 보여 주는 것은 플라즈마 질화 결과 형성되는 높은 표면 경도와 알루미늄과 크롬이 동시에 확산 처리된 시편

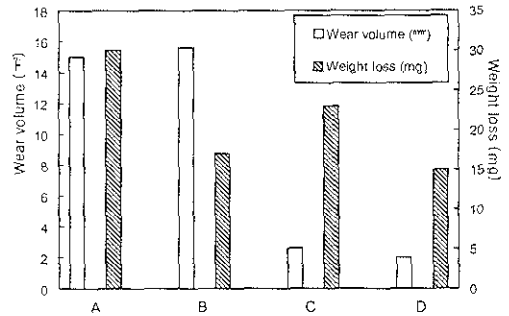


Fig. 6 Results from the wear test at 500°C. (A : simultaneous Al-Cr diffusion coating on AISI H13, B : simultaneous Al-Cr diffusion coating on STS 403 steel. C : simultaneous Al-Cr diffusion coating & plasma nitriding on AISI H13 steel D : simultaneous Al-Cr diffusion coating & plasma nitriding on STS 403 steel)

이 고온에서 가지는 표면 안정성이 복합처리에 의하여 동시에 유도되어 시편의 표면에 높은 경도와 내산화성이 동시에 유도된 결과로 사료된다. 또한 Fig. 4에 500°C에서 마모시험을 한 후에 AISI H13강과 STS 403강의 단면 경도분포의 변화를 마모시험전의 경도 분포를 함께 나타냈다. 500°C에서 1.5km의 거리를 마모 시험하는데 소요된 시간은 약 3시간 정도로서 복합처리된 AISI H13강의 경우에는 표면에서의 경도값이 약 1100HV 정도로 약간 감소하는 결과를 보이고 있으며 이는 복합처리층에 고용되어져 있던 질소가 복합처리층에서 이탈되어서 경도의 감소가 나타난 것으로 사료된다. 또한 STS 403강의 경우에서도 고온 마모시험 후 경도가 감소하는 경향을 나타내었다.

5. 결 론

AISI H13강과 STS 403 강에 알루미늄과 크롬을 동시에 확산 후 플라즈마 질화처리의 복합표면처리한 분 실험에서 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 알루미늄과 크롬을 동시확산한 결과 표면에 FeAl상이 형성되었고 플라즈마 질화처리만을 실시한 경우는 Fe₃N 계 화합물상이 관찰되었다. 한편, 복합처리된 경우에는 질화물이 형성되지 않았으며 표면에 형성된 FeAl상이 다량의 질소원자를 고용하고 있는 것으로 관찰되었다.

2) 미소경도 측정결과 플라즈마 질화만 실시한 시편의 단면최대경도는 Hv900 정도인데 비하여 동시확산 후 플라즈마 질화를 실시하는 복합처리인 경우 Hv1500 이상으로 높은 표면 경도를 얻을 수 있었다. 이는 동시확산층에 다량의 질소가 고용되어 경도의 향상에 기여하는 것으로 사료된다.

3) 고온 마모 시험 결과 복합처리한 시편이 동시확산만을 실시한 경우보다 더욱 우수한 내마모성을 나타내었으며 이는 복합처리에 의하여 형성된 높은 경도와 내산화성이 동시에 유도되었기 때문으로 사료된다.

후 기

본 연구는 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재분야)에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

6. 참고문헌

1. D. H. Boone, D. A. Crane, and D. D. Whittle : Thin Solid Films, 84 (1981) 39
2. E. I. Meletis, S. Yan : J. Vac. Sci. Technol. A, 11 (1993) 25
3. P. Felix and E. Erdos : Werkst. Korros., 23 (1972) 626
4. A. Takei, A. Ishida, et al : Proceeding of 9th ICMC, Toronto, Canada (1984)
5. J. Stanislav, V. Kubic, P. Hubner, V. Prochazka : Research and Development Laboratories, ZEZ Prague, CSSR, 233
6. 정재원, 이상윤, 한전건 : 대한금속학회, 35 (1997) 1734
7. 윤재홍, 이상로 : 창원대학교 출판부, 표면공학 (1996) 86
8. 박영호, 김 혁 : 대한금속학회, 34 (1996) 77
9. E. Godlewska and K. Godlewski : Oxid. Metal., 22 (1984) 77
10. A. Bahadur, O. N. Mohanty : Mat. Trans., JIM, 31 (1990) 948
11. 이상윤, 정재원 : 대한금속학회, 34 (1996) 1220