

플라즈마 산질화처리 조건이 강의 내식성에 미치는 영향

이구현 · 남기석 · 이상로 · 조효석 · 신평우* · 박물민*

한국기계연구원 표면기술연구부

*창원대학교 금속재료공학과

The Characteristics of Corrosion Resistance during Plasma Oxinitrocarburising for Carbon Steel

K. H. Lee, K. S. Nam, S. R. Lee, H. S. Cho, P. W. Shin* and Y. M. Park*

Dept. of Surface Engineering, KIMM, Changwon, 641-010, Korea

*Dept. of Material Science and Engineering, Changwon National University, Changwon, 641-773, Korea

Abstract Plasma nitrocarburising and post oxidation were performed on SM45C steel using a plasma nitriding unit. Nitrocarburising was carried out with various methane gas compositions with 4 torr gas pressure at 570°C for 3 hours and post oxidation was carried out with 100% oxygen gas atmosphere with 4 torr at different temperatures for various times. It was found that the compound layer produced by plasma nitrocarburising consisted of predominantly ϵ -Fe_{2.3}(N,C) and a small proportion of γ -Fe₄(N,C). With increasing methane content in the gas mixture, ϵ phase compound layer was favoured. In addition, when the methane content was further increased, cementite was observed in the compound layer. The very thin oxide layer on top of the compound layer was obtained by post oxidation. The formation of oxide phase was initially started from the magnetite(Fe₃O₄) and with increasing oxidation time, the oxide phase was increased. With increasing oxidation temperature, oxide phase was increased. However the oxide layer was split from the compound layer at high temperature. Corrosion resistance was slightly influenced by oxidation times and temperatures.

(Received March 12, 2001)

Key words: Plasma nitrocarburising, Compound layer, Oxide layer, Oxidation time, Oxidation temperature, Corrosion resistance

1. 서 론

페라이트 침질탄화(ferritic nitrocarburising)처리는 Fe-N계의 공석온도 직하인 550-580°C의 페라이트상 영역에서 실시하는 화학열처리(thermochemical treatment)로서 질소와 탄소를 동시에 강 내부로 확산침투시켜 최표면층에는 화합물층(compound layer)과 그 아래에는 확산층(diffusion zone)을 형성하여 비교적 저가의 탄소강과 저합금강에 내마모성, 내피로성 및 내식성 향상을 위해 적용되고 있는 표면경화 열처리방법이다[1-3]. 그러나 산업이 발달함에 따라 자동차, 기계, 금형 및 공구류의 사용환경이 가혹해지고, 고성능화됨에 따라 각종 복합표면경화기술을 도입하여 내마모성, 내피로성, 내식성 등의 표면특성을 더욱더 향상시키는데 적용되고 있다. 그 중 침질탄화처리 후 산화처리를 하는 산질화 복합표면경화기술이 NITROTEC[4], SURSULF-OXYNIT

[5], NITROBLACK[6], IONIT-OXI[7]등의 명칭으로 널리 이용되고 있다. 산질화 복합표면경화기술에는 염욕, 가스 및 플라즈마 분위기를 이용한 방법이 있는데 염욕법은 KCN등의 공해 물질이 배출되어 환경을 오염시킴으로 인해 점차 사용되지 않고 있으며 가스분위기를 이용한 처리 방법이 주류를 이루고 있다. 플라즈마를 이용한 방법은 처리가스의 소모량이 대단히 적고 에너지를 절감할 수 있으며 염욕 및 가스를 비롯한 종래의 처리방법보다 우수한 특성을 얻을 수 있는 등의 여러 장점을 가지고 있다.

산질화기술은 침질탄화시 기공층을 함유한 화합물층을 형성하고 산화처리시 치밀한 산화층을 화합물층위에 형성하여 특히 내부식성 향상에 큰 영향을 미치게 되어 종래 침질탄화는 물론, 크롬도금층보다 한층 더 우수한 내식성을 부여할 수 있어 침질탄화, 또는 6가 크롬도금의 대체 기술로 발전하여 자동차, 기계를 비롯한 각종 부품에 적용되고 있다. 한편 부식특성은 화합물층내의 ϵ

상분율, 화합물층에 형성되는 기공의 양 및 형태, 그리고 Fe_3O_4 산화물의 양 및 구조 등에 의존하며 이들은 철강소재의 합금성분, 침질탄화의 분위기 가스조성, 처리온도 및 시간, 그리고 산화처리의 처리온도 및 처리 시간에 영향을 받는다[8].

따라서 본 연구에서는 마모 및 내식성이 우수한 화합물층과 산화층을 얻기 위하여 SM45C강에 대해 메탄가스 농도를 변화시켜 최적의 침질탄화분위기 가스조성을 설정하고 산화처리온도 및 산화처리시간을 달리하여 산질화처리를 실시한 다음 표면층에 형성된 산화층에 대해 조사하였다. 한편 분극특성시험을 통해 산질화처리조건에 따른 부식특성을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 연구에 사용된 재료는 시판용 탄소강인 SM45C강으로 지름 18 mm, 두께 5 mm로 기계가공하여 표면을 연마포 #800까지 연마한 후 표면오염의 영향을 제거하기 위해 아세톤으로 탈지처리 하였으며 시료의 화학조성은 Table 1에 나타내었다.

2.2. 플라즈마 침질탄화 및 산질화처리

플라즈마 침질탄화 및 산질화처리는 펄스 질화장치를 사용하였으며 시편의 가열은 $Ar+H_2$ 혼합가스 분위기로 초기 10^{-2} torr에서 점차적으로 4 torr로 증가시켰으며 가열속도는 $10^\circ C/min$ 이었다. 침질탄화처리는 메탄가스 농도를 1%에서 3%로 변화하여 $570^\circ C$ 에서 3시간동안 처리하였으며 산질화처리는 $570^\circ C$ 에서 혼합가스($90\% N_2 + 8\% H_2 + 2\% CH_4$)를 주입하여 3시간동안 플라즈마 침질탄화처리를 한 다음 $400^\circ C$ 로 냉각해서 처리시간을 5분에서 1시간까지 달리하여 100% 산소분위기에서 산화처리를 실시하였다. 또한 산화처리 온도를 $350^\circ C$ 에서 $500^\circ C$ 로 변화시켜 30분 처리하였다.

2.3. 미세조직관찰

플라즈마 침질탄화처리된 표면의 미세조직을 관찰하기 위해 현미경 조직시험용 시편준비법에 의하여 연마 및

정마한 후 2.5% Nital에 1차 부식하였고 다시 이 부식액에 미량의 HCl을 첨가한 용액에 2차 부식시켰으며 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 화합물층의 미세조직 특성을 관찰하였다.

2.4. X선 회절시험

플라즈마 산질화 처리에 의해 형성된 화합물층의 조성을 분석하기 위해 X선 회절시험기를 사용하였으며 이때의 조건은 Cr K α 와 V filter를 사용하여 회절각 $2\theta \sim 90^\circ$, scanning rate $4^\circ/min$ 으로 하였다.

2.5. Potentiostat 시험

산화처리조건에 따른 내식성의 변화를 고찰하고자 Potentiostat 시험을 하였으며 본 실험에 사용된 전해액으로는 3.5% NaCl 수용액을 사용하였으며 Potentiostat 시험 조건을 동일하게 하기 위해 실험전 고순도 N_2 가스를 전해액속에 1시간 동안 주입하여 수용액내의 용존산소를 제거하였다. 이때 Potentiostat 시험은 일반적으로 이용되고 있는 3극 Cell(flat type cell)내에서 행하였으며 그 장치도를 Fig. 3에 나타내었다. 전기화학적인 변수를 가해주거나 측정하기 위한 장치로서는 Potentiostat/Galvanostat(EG&G PARC Model No. 273A)를 사용하였으며 이때 전위를 측정하기 위하여 표준 전극(reference electrode)으로는 포화 카르멜 전극(SCE)을 사용하였으며 상대 전극(counter electrode)으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였으며 시료전극(working electrode)의 노출면적은 1.0 cm^2 으로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 침질탄화처리에 의한 경화층변화

Fig. 1은 질소가스농도가 90%일 때 메탄가스농도를 1%에서 3%로 변화하여 4 torr, $570^\circ C$ 에서 3시간동안 플라즈마 침질탄화처리 후 냉각하였을 때의 SM45C강의 X선 회절분석결과로서 화합물층은 $\gamma-Fe_4(N,C)$ 상, $\epsilon-Fe_{2.3}(N,C)$ 상 및 시멘타이트상으로 혼합되어 있는 것을 볼 수 있다. 메탄가스가 1%인 경우 화합물층은 γ 상과 ϵ 상의 혼합상으로 구성되어 있고 메탄가스농도가 증가함에 따라 γ 상 분율은 줄어들고 ϵ 상의 생성은 용이하게 됨을 알 수가 있으며 메탄가스농도가 3%인 경우 화합물층내에 시멘타이트상이 생성되었다. 메탄가스농도가 증가하면 γ 상이 탄소를 흡수하여 γ 상의 안정화를

Table 1. Chemical composition of the pure iron.

	C	Si	Mn	P	S
SM45C	0.47	0.23	0.82	0.021	0.015

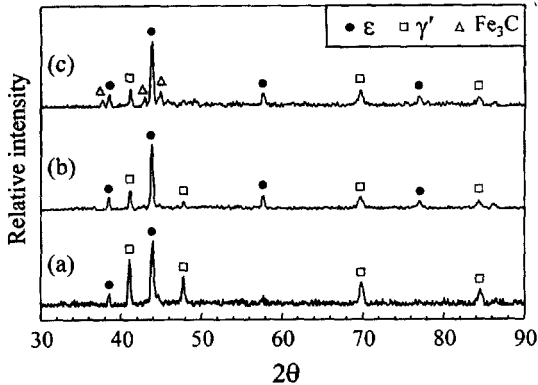


Fig. 1. XRD patterns of compound layers on SM45C treated with various CH₄ gas compositions (a) 1% CH₄ (b) 2% CH₄ and (c) 3% CH₄.

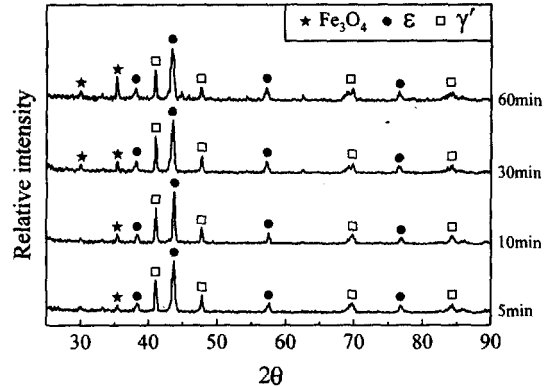


Fig. 3. XRD patterns of oxide layer on SM45C treated at 400°C for various oxidation times.

감소시키며 화합물층내에 ε상의 생성을 촉진시키기 때문이다[9]. Fig. 2는 메탄가스농도변화에 따른 미세조직사진을 나타내고 있다. 경화층은 최표면의 화합물층과 그 아래의 확산층으로 구성되어 있으며 화합물층은 ε상과 γ상이 혼합된 조직임을 알 수가 있다. 메탄가스농도가 증가함에 따라 γ상 분율은 줄어들고 ε상의 분율이 증가하고 있다. 한편 화합물층의 두께는 메탄가스농도가 1%, 2% 및 3%일 때 5.5 μm, 7.1 μm 및 6.4 μm이다. 이는 메탄가스농도가 증가하면 γ상이 탄소를 흡수하여 γ 상의 안정화를 감소시키며 화합물층내에 ε상의 생성을 촉진시키기 때문이다. ε상이 화합물층내에 생성되면 질소농도구배는 γ상보다 ε상에서 더욱 더 크기 때문에 질소확산을 촉진시켜 화합물층 두께가 증가하는 것으로 생각된다. 메탄가스농도가 3%일 때 화합물층의 두께는 오히려 감소하는데 이는 화합물층내의 시멘타이트상의 생성과 관련이 있다. 화합물층내의 시멘타이트는 질소의 확산에 대해 장벽역할을 하여 화합물층생성을 억제하여 화합물층의 두께가 감소[10]하는 것으로 생각된다.

3.2. 산질화처리시간에 따른 산화층변화

Fig. 3은 메탄가스농도를 2%로 하여 침질탄화처리를 한 후 400°C의 산소분위기에서 5분에서 1시간 동안 처리시간을 변화시켜 산화처리한 경우의 X선 회절분석결과를 나타내고 있다. 산화시간이 5분일 때 경화층은 침질탄화처리시 형성된 화합물층의 조성인 ε상 및 γ상과 산화처리시 형성된 산화물인 마그네타이트(Fe₃O₄)상으로 혼재되어 있는 것을 알 수가 있다. 산화시간이 증가함에 따라 산화물 피크강도는 높아지며 처리시간이 60분

Fig. 2. Micrograph of compound layers on SM45C treated with various CH₄ gas compositions (a) 1% CH₄ (b) 2% CH₄ and (c) 3% CH₄.

인 경우 산화물 피크강도는 급격히 증가하고 있다. 강에 대한 산화물상의 생성은 헤마타이트(Fe_2O_3)상 생성으로부터 시작하며 처리시간이 증가함에 따라 Fe_3O_4 상의 생성이 우세한 경향을 나타내지만 ϵ 화합물층의 조성에서는 ϵ 상이 Fe_2O_3 상보다도 Fe_3O_4 상의 핵생성을 촉진시켜 산화물상의 조성은 단상인 Fe_3O_4 상만으로 존재하고 있다[11]. Fig. 4는 산화시간변화에 따른 산화물 생성 표면사진을 나타내고 있다. 산화시간이 5분인 경우 화합물층위에 구형의 산화물입자가 생성되기 시작하며 산화시간이 10분인 경우 화합물층 전반에 걸쳐 입자크기가 서로 다른 산화물입자가 분포되어 있는 것을 볼 수가 있다. 산화시간이 증가함에 따라 산화물입자들은 합체, 성장을 하여 화합물층위에 산화층을 형성하며 새로운 산화물입자들이 산화층위에 새로이 생성되는 것을 관찰할 수가 있다. 일반적으로 산화물층의 생성과 성장은 산화시간증가에 따라 포물선적으로 증가하는 것으로 알려져 있다. Fig. 5는 메탄가스농도를 2%로 하여 침질탄화처리한 후 400°C 의 산소분위기에서 30분 동안 산화처리한 미세조직사진을 나타내고 있다. 경화층의 최외각에는 얇은 Fe_3O_4 상의 산화층이 생성되어 있는 것을 알 수가 있으며 그 아래에는 대부분의 ϵ 상과 소량의 γ 상이 혼합된 화합물층이 존재하고 있다. 일반적으로 화합물층

은 내식성을 향상시키지만 화합물층내에 미소기공층이 존재하면 오히려 내식성을 저하할 수가 있다. 그러나 침질탄화처리 후 산화처리를 하면 화합물층내의 미소기공들이 치밀한 산화물로 피복됨으로써 침질탄화처리보다도 더욱 우수한 내식성을 얻을 수 있게 되며 이는 Fig. 2(b)와 Fig. 4(c)의 사진에서 관찰할 수가 있다.

3.3. 산질화처리온도에 따른 산화층변화

Fig. 6은 메탄가스농도를 2%로 하여 침질탄화처리를

Fig. 5. Micrograph produced by plasma oxinitrocarburizing.

Fig. 4. Morphologies of oxide layer on SM45C treated at 400°C for various oxidation times (a) 5 min, (b) 10 min, (c) 30 min and (d) 60 min.

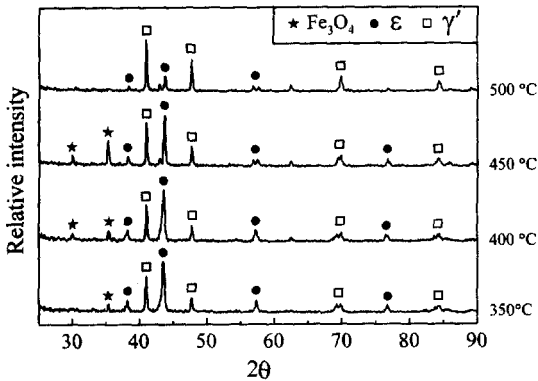
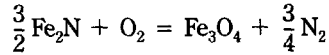


Fig. 6. XRD patterns of oxide layer on SM45C treated for 30 min at various oxidation temperatures.

한 후 산화처리온도를 350, 400, 450 및 500°C로 변화시켜 30분 동안 산화처리한 X선 회절분석결과를 나타내고 있다. 산화처리온도가 350°C인 경우 소량의 Fe₃O₄상의 피크가 감지되었고 산화처리온도가 400°C 및 450°C로 높아질수록 Fe₃O₄상의 피크가 증가하는 것을 볼 수가 있다. 한편 산화처리온도가 500°C인 경우에는 Fe₃O₄상의 피크가 감지되지 않았고 침질탄화처리시 형성된 화합물층의 조성중 ε상의 피크는 감소하고 γ상의 피크가 증가하는 것을 알 수가 있다. 산화물생성과정에

서 산소가 표면에서 강 내부로 확산할 때 우선 화합물층을 통과하게 된다. 이때 산화물의 생성은 다음과 같은 식에 의해 생성된다.



이로부터 산화물의 생성은 질화물의 분해로 생성되며 [8] 질화물의 분해로 인해 화합물층의 조성은 ε상에서 γ상으로 변하며 생성된 산화물층은 화합물층과의 내부용력차이로 박리가 된 것으로 생각된다. Fig. 7은 산화처리온도변화에 따른 산화물 생성 표면사진을 나타내고 있다. 산화처리온도가 높을수록 생성되는 산화물입자의 양이 증가하며 또한 산화물입자들이 합체, 성장하는 것을 관찰할 수가 있다. 한편 처리온도가 450°C인 경우에는 국부적으로 산화층과 화합물층사이에 박리가 된 것을 알 수가 있으며 500°C인 경우에는 산화물입자들을 관찰할 수가 없고 침질탄화처리시 형성된 화합물층의 표면만 볼 수가 있는데 이는 산화물층과 화합물층간의 내부용력차이로 인해 산화물층이 박리가 되었기 때문이라 생각된다.

3.4. 산질화처리시간에 따른 부식특성

Fig. 7. Morphologies of oxide layer on SM45C treated for 30 min at various oxidation temperatures (a) 350°C, (b) 400°C, (c) 450°C and (d) 500°C.

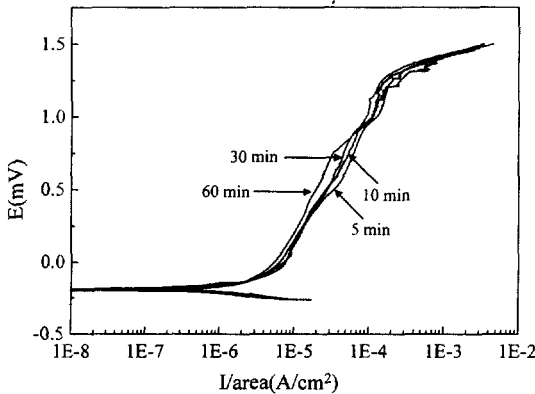


Fig. 8. Comparison of the potentiodynamic polarization diagrams for various oxidation times.

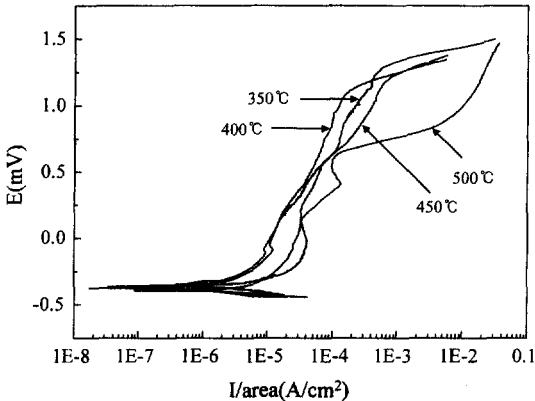


Fig. 9. Comparison of the potentiodynamic polarization diagrams for various oxidation temperatures.

Fig. 8은 산화처리시간 변화에 따른 분극시험 결과를 나타내고 있는데 산화시간이 증가함에 따라 부식전위값은 유사한 값을 나타내고 있지만 부식전류밀도값은 산화시간 증가에 따라 미세하게 낮아지는 것을 알 수가 있다. Fig. 3과 Fig. 4에서 산화시간이 증가함에 따라 산화물입자의 양이 증가하여 부식전류밀도값에 미세하게 영향을 미치지만 Fig. 5에서 알 수 있듯이 산화층의 두께가 대단히 얇기 때문에 부식거동에는 거의 영향을 미치지 않은 것으로 생각된다. 한편 본 실험에서 부식거동에 영향을 미치는 것은 산화처리 전의 형성된 화합물층의 상 조성으로서 4가지 시편 모두 화합물층의 조성이 대부분 ϵ 상이므로 동일한 부식거동을 나타내고 있다.

3.5. 산질화처리온도에 따른 부식특성

Fig. 9는 산화처리온도 변화에 따른 분극시험 결과를 나타낸 것으로 산화처리온도변화에 따라 부식전위는 동일한 값을 나타냄을 볼 수가 있다. 산화처리온도가 350°C와 400°C인 경우 산화물입자의 양과 입자들의 성장으로 인해 400°C에서 부식전류밀도값이 낮게 나타나지만 450°C경우는 산화층의 국부적인 박리 때문에 전류밀도값이 높게 나타나고 있다. 한편 500°C경우는 산화층의 박리와 화합물층의 조성이 대부분 γ 상이므로 전류밀도값이 현저히 증가한 것을 알 수가 있다. 이상의 결과로부터 부식거동에 영향을 미치는 것은 산화층과 화합물층의 상 조성이지만 본 실험에서는 산화층의 두께가 대단히 얇기 때문에 화합물층의 조성이 내식성향상에 크게 기여를 한 것으로 생각된다. 화합물층의 조성이 γ 상보다 ϵ 상일 경우 내식특성이 현저하게 우수한 것으로 나타났다.

4. 결 론

SM45C강에 대해 메탄가스농도를 1%에서 3%로 변화하면서 570°C, 4 torr에서 3시간 플라즈마 침질탄화처리 후 산화시간을 5분에서 60분, 산화온도를 350°C에서 500°C로 변화하여 산화처리를 실시하여 부식특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 플라즈마 침질탄화처리 후 생성된 경화층은 최표면의 화합물층과 그 아래의 확산층으로 구성되어 있으며 메탄가스농도가 증가함에 따라 γ 상 분율은 줄어들고 ϵ 상의 생성은 용이하게 됨을 알 수가 있었다. 한편 메탄가스농도가 3%인 경우 화합물층내에 시멘타이트상이 생성되어 화합물층의 생성을 억제하였다.
- 2) ϵ 화합물층에 대한 산화물상의 생성은 Fe_2O_3 보다도 Fe_3O_4 로부터 시작하며 처리시간이 증가함에 따라 산화물입자들은 합체, 성장을 하여 화합물층위에 산화층을 형성하였다.
- 3) 산화처리온도가 높을수록 생성되는 산화물입자의 양이 증가하지만 처리온도가 500°C인 경우에는 산화물층과 화합물층간의 내부응력차이로 인해 산화물층이 박리가 되었다.
- 4) 산질화처리 후 부식특성은 산화층의 두께가 대단히 얇기 때문에 거의 영향을 미치지 않았고 산질화처리 후의 화합물층 조성이 부식특성에 크게 영향을 미쳤다. 화합물층의 조성이 γ 상보다 ϵ 상일 경우 내부식특성이 현저하게 우수한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. T. Bell: Survey of heat treatment of engineering components, The Metals Society, London, (1976).
2. T. Bell and S. Y. Lee: Heat Treatment '73, The Metals Society, London, (1973) 99.
3. T. Lampe, S. Eisenberg and G. Laudien: Surface Engineering, 9 (1993) 69.
4. C. Dawes and D. F. Tranter: Heat Treat. Met., 3 (1985) 70.
5. P. Mas and B. Grellet: Le sursulf oxynit, Rev. Part. Metall., 28 (1986) 105.
6. J. Poliseo: Cutting Tool Eng., 10 (1987) 24.
7. S. Hoope and J. Elwart: Elektrowarme Int., 53 (1995) B229.
8. S. Hoope: Surface and Coatings Technology, 98 (1998) 1199.
9. K. T. Rie and T. Lampe: Heat Treatment '84, The Metals Society, London, (1985) 33.1.
10. J. Slycke and L. Spröge: Surface Engineering, 5 (1989) 125.
11. R. H. Jutte, B. J. Kooi, M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer: Oxidation of Metals, 48 (1997) 87.