

## 플라즈마 침류질화처리된 SKD61강의 표면경화층의 미세조직과 특성

이인섭<sup>†</sup> · 박 철\* · 박익민\*

동의대학교 신소재공학과

\*부산대학교 금속공학과

### Microstructures and Properties of Surface Hardened Layer on the Plasma Sulfnitrided SKD61 Steel

In Sup Lee<sup>†</sup>, Chul Park\*, Ik Min Park\*

Department of Advanced Material Engineering, Donggeui University, Busan 614-714

\*Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735

(2002년 5월 23일 받음, 2002년 7월 10일 최종수정본 받음)

**Abstract** Plasma sulfnitriding technology was employed to harden the surface of SKD61 steel. The plasma sulfnitriding was performed with 3 torr gas pressure at 580°C for 20 hours. Plasma sulfnitriding resulted in the formation of very thin 2-3 $\mu$ m FeS sulfide layer on top of 15-20 $\mu$ m compound layer, which consisted of predominantly  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N and a second phase of  $\gamma$ '-Fe<sub>4</sub>N. In comparison with plasma nitriding treatment, plasma sulfnitriding treatment showed better surface roughness and corrosion resistance due to the presence of the thin FeS layer, which coated microvoids and microcracks on top of the nitrided layer. It was also found that plasma sulfnitrided sample showed better wear resistance due to the presence of the thin FeS layer which acted as a solid lubricant.

**Key words** : Plasma sulfnitriding, FeS layer, Surface roughness, Wear properties

## 1. 서 론

최근 환경에 대한 중요성 및 저변형 표면개질법<sup>1)</sup>의 하나로 플라즈마 질화법<sup>2)</sup>이 주목을 받고 있다. 플라즈마 질화는 플라즈마의 높은 에너지를 이용하여 진공의 챔버 내에서 질소 가스의 이온화 과정<sup>3,4)</sup>, 이온들의 스퍼터링 과정, 그리고 화합물의 흡착 및 확산과정을 통해 우수한 표면특성을 가지는 질화층을 생성시키는 표면처리법이다.<sup>5)</sup> 이 방법은 처리 시간이 비교적 짧고 종래의 가스질화<sup>6)</sup> 및 염욕질화에 비하여 환경오염 물질의 배출이 전혀 없고, 미량의 가스를 사용하므로 유지비가 적게 들고, 처리 속도가 빠르고, 저온에서 처리하므로 소재의 변형이 없다는 장점을 가지고 있다.<sup>7,8)</sup> 플라즈마 침류질화는 기존의 플라즈마 질화<sup>10)</sup>시 이용되는 수소와 질소 가스등의 혼합가스 이외에 H<sub>2</sub>S 가스를 미량 주입하여 가혹한 조건에서도 자동차 부품용 열간단조 금형이나 기계부품 등에 안정된 내소착, 내마모, 자기 윤활성을 부가하는 유화물(FeS)층을 질화층 위에 형성시키는 기술이다.<sup>9)</sup> FeS층은 경도는 다소 낮지만, Hexagonal 결정구조를 가지기 때문에 고체 윤활제로서 많은 이점을 가지는 것으로 알려져 있다.<sup>10)</sup> 따라서 본 연구에서는 열간단조용 금형강으로 널리 사용되는 SKD61강을 플라즈마 침류 질화처리시켜 침류질화층의 조직분석 및 내식성, 내마모특

성 등을 평가하였다. 그리고 플라즈마 질화법과 서로 비교하여 침류질화처리가 더 우수한 기계적 특성을 부여함을 확인하였다. 따라서 플라즈마 침류질화기술을 실제 자동차 부품용 금형의 수명 향상 등 확대 적용을 위한 기초 자료를 확보하고자 하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편준비

본 실험에 사용된 시편은 SKD61강으로 마모 실험용(봉상,  $\varnothing 8\text{mm} \times 15\text{mm}$ ) 크기로 가공하였다. 균일한 조직을 얻기 위해 1030°C에서 120분간 유지한 후 쿨칭하여 600°C에서 3시간 템퍼링하여 시료로 이용하였다.

### 2.2 플라즈마 질화/침류질화

QT(Quenching and Tempering) 처리 후 각 시편은 표면을 1000grit까지의 Emery Paper로 연마한 후 탈지하고 아세톤 용액 속에서 10분간 초음파 세척, 건조시켜 실험을 행하였다. 그리고 글로우 방전 시 이물질에 의한 아크 발생을 최소화하기 위해 진공반응로 내부를 에탄올과 아세톤으로 충분히 세척 건조시킨 후 시편을 장입하였다. 초기 진공도를 0.6-0.8 torr로 하여 혼합가스(N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>S)를 투입하면서 글로우 방전을 일으킨 후 최종 진공도를 3torr로 하였다. 처리온도까지의 승온은 플라즈마 가열방식으로, 승온

† E-mail: islee@hyomin.donggeui.ac.kr

Table. 1 Plasma Nitriding/Sulfur Nitriding Conditions of SKD61 Steel.

Parameters	Ranges
Treatment temperature(°C)	580
Treatment time(hr)	20
Cooling	Furnace cooling
N <sub>2</sub> /H <sub>2</sub> mixing ratio	2/1
Amount of H <sub>2</sub> S(ppm)	500
Pressure(torr)	3
Input power	DC 800V-45KVA

속도는 10°C/min로 하여 실험을 행하였다. 세부조건은 Table 1에 나타내었다.

### 2.3 미세조직 관찰 및 상분석

질화와 침류질화처리된 각 시편의 미세조직을 관찰하기 위해 먼저 각 시편의 표면부를 관찰하였다. 그리고 시편의 중앙부를 종방향으로 절단하여 Emey Paper 1500grit까지 Polishing한 후 알코올을 흘려주면서 1 $\mu$ m의 Diamond Paste로 Micro-Polishing을 행한 후 에칭하였다. OM(광학현미경) 및 JEOL사의 JSM-5400 SEM(주사식 전자현미경)으로 화합물층과 확산층을 관찰하였다.

질화 및 침류질화처리된 시편의 표면부의 생성 화합물의 상을 조사하기 위해 Rigaku Model D/Max-2400 X선 회절분석기로 Cu K $\alpha$  X선을 이용하여 가속전압 40kV, 전류 밀도 40mA, 2 $\theta$ : 25-90deg., Scan speed: 4°/min, Scattering Slit 1°, Receiving Slit 0.3mm의 조건으로 X-선 회절(XRD) 분석을 행하였다.

### 2.4 미소경도 측정

플라즈마 질화 및 침류질화처리된 시편의 표면의 경도와 플라즈마 처리 결과 생성되는 화합물층과 확산층에 의한 경화 깊이를 조사하기 위해 깊이에 따른 경도값의 변화를 측정하였다. 경도 측정은 Micro-Vickers 경도기를 사용하여 표면과 절단 단면의 깊이에 따라 Loading Time 15초, Applied Load 50g의 조건으로 10회 측정하였다. 그리고 측정된 값들중 최저치와 최고치를 제외한 후 평균값으로 경도를 정하였다.

### 2.5 표면특성 분석

표면 조도를 측정하기 위해 측정식 표면조도측정기(The Form Talysurf Series 2)를 이용하였다. 측정식 표면조도 측정 방법은 Stylus Arm의 측침을 이용해 측침의 변위 또는 측침 상하 움직임의 속도를 전기적으로 검출하고 이것을 증폭 확대하는 방식이다. 본 실험에서는 측정 범위(Sampling Length)를 1.3mm로 하여 중심선 평균 거칠기(Ra: arithmetical mean deviation of the profile)로 나타내었다.

마모 실험을 위해  $\phi$ 8mm $\times$ 15mm의 봉상의 시험편을 PLINT사의 Pin on Disk Type 마찰 마모 시험기를 이용하여 마찰 계수와 마모량을 측정하는 방법으로 행하였다. 이 때 사용된 Disk의 상대재질은 QT 처리한 고탄소 Cr베

어링강(AISI52100)이었다. 실험 조건은 Dry condition에서 Sliding speed (0.5m/s), Applied load (80N), Sliding distance (1000m)의 조건을 일정하게 한 후 마찰 마모 특성을 조사하였다.

각 시험편들의 부식특성 평가를 위해 PC(개인용 컴퓨터)로 제어되는 Potentiostat(EG & G M273)를 사용하여 전기 화학적 분극 실험을 행하였다. 이 실험은 내식성을 평가하는 것으로 3.5% NaCl 수용액을 전해액으로 사용하였으며, 기준전극으로는 포화카르멜전극(SCE)을 대전극에는 탄소봉을 사용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

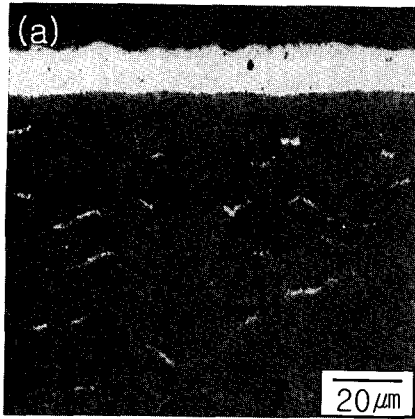
### 3.1 미세조직 관찰 및 상분석

Fig. 1의 (a)와 (b)의 플라즈마 질화처리된 시편의 표면부에 얇은 질화물층(백색)이 형성됨을 확인하였고, Fig. 1의 (c)와 (d) 플라즈마 침류질화처리된 시편은 질화물층 위에 수  $\mu$ m의 흑색의 유화물(FeS)층이 형성되었음을 알 수 있었다. 그리고 플라즈마 질화처리된 시편에서 화합물층 다음으로 확산층의 생성을 확인할 수 있었다. 이러한 확산층은 질화공정에서 최초로 생성된 FeN이 불안정한 상이므로 안정상인  $\epsilon$ (Fe<sub>2-3</sub>N)상과  $\gamma$ (Fe<sub>4</sub>N)<sup>11)</sup>상으로 변태되고 이때 여분의 질소가 모재 내부로 확산, 고용되어 형성된다. 이 확산층의 Grain Boundary를 따라 질화물로 여겨지는 석출물을 볼 수 있어 결정입계가 질소의 주요한 확산 통로로 사료된다. 플라즈마 침류질화처리된 시편의 화합물층과 확산층의 두께를 조사한 결과 유화물층은 수  $\mu$ m정도, 질화물층은 대략 15 $\mu$ m이고, 확산층의 두께는 약 300-350 $\mu$ m 정도였다.

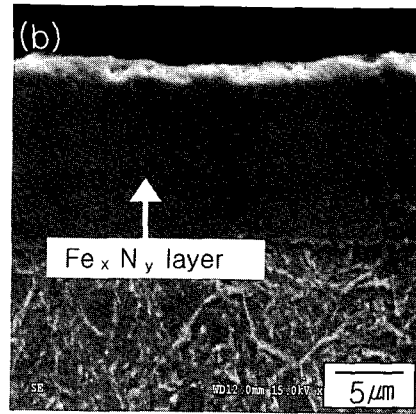
플라즈마 질화 및 침류질화처리된 시편의 표면부에 생성상을 확인하기 위해 X-선 회절 실험을 행하였다. Fig. 2의 XRD 분석 결과에서 보면, 플라즈마 질화처리된 시편의 경우 표면부에  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N상이 주로 존재하며, 제2상으로  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N이 존재하였다. 플라즈마 침류질화처리된 시편의 경우에는 표면부에 FeS상을 관찰되었으며,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N이 주상으로 존재하며,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N이 제 2상으로 존재하였다. 특히 플라즈마 침류질화처리에서 생성된 FeS가 우수한 기계적 특성을 보이는 점은 기계적 특성 평가를 통하여 확인하였다.

### 3.2 미소경도 측정

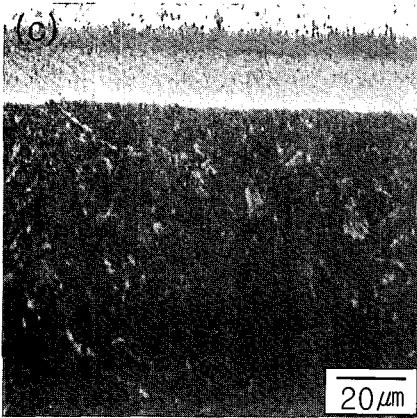
Fig. 3은 미소경도측정의 결과를 나타낸 것으로, Micro-Vickers 경도기를 이용하여 각 시편의 표면 경도를 측정하였다. 플라즈마 질화처리된 시편의 표면부의 경도가 향상되었음을 알 수 있었다. 이는 플라즈마 처리를 함으로써 표면에 경한 화합물층이 생성되었기 때문이며, 또한 내부로 들어갈수록 경도가 감소하는데 이는 심부로 갈수록 석출되는 질화물의 양과 기지금속내 질소의 농도가 감소하기 때문이다.<sup>12)</sup> 특히 플라즈마 질화처리된 시편의 경우 표면 경도가 Hv 1000이상으로 측정되어 침류질화처리된 것보다 높았다. 이것은 침류질화처리에 의해 형성된 유화철(FeS)층이 표면의 경도를 약간 떨어지게 한 것으로 사료된다. 그러나 내부의 경도는 플라즈마 침류질화처리된 경우가 다소 높게 측정되어졌다. 이는 최표면에 FeS층의 생성으로 질소원



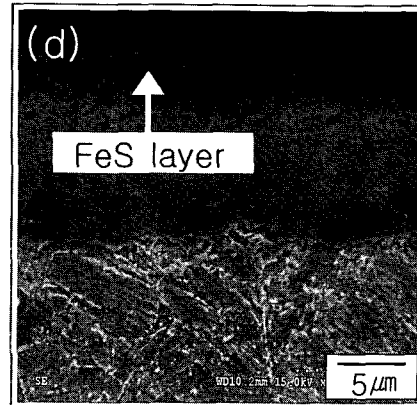
(a) Plasma nitrided SKD61(OM)



(b) Plasma nitrided SKD61(SEM)



(c) Plasma sulfnitrided SKD61(OM)



(d) Plasma sulfnitrided SKD61(SEM)

Fig. 1. Optical micrographs and SEM micrographs of plasma nitrided and sulfnitrided SKD61 steel.

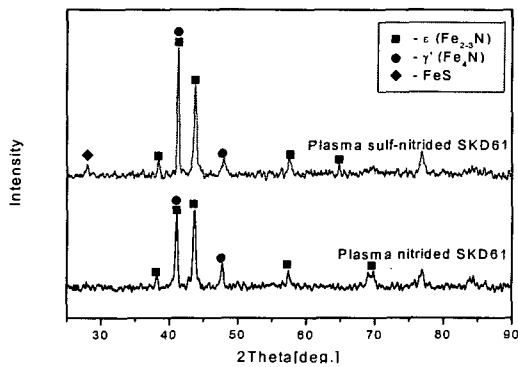


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of plasma nitrided and sulfnitrided SKD61 steel.

자가 외부로의 유출을 막아 더 많은 질소원자가 내부로 확산되었기 때문에 사료되어지며, 앞으로 이 부분에 대해서 더 많은 연구가 필요하다고 생각된다.

플라즈마 질화 및 침류질화처리된 시편의 깊이에 따른 단면 경도를 살펴보면 300μm 정도의 깊이까지 모재의 심부보다 높은 경도값을 측정할 수 있었다. 즉, 이 지점까지가 화

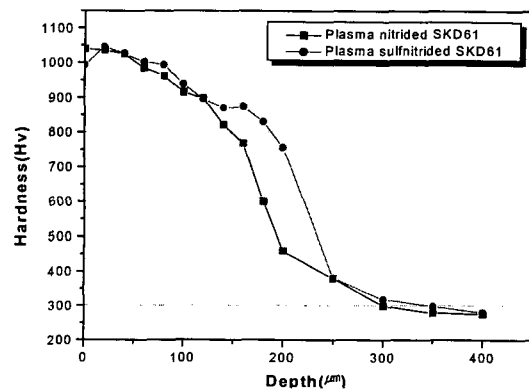


Fig. 3. Microhardness profiles of plasma nitrided and sulfnitrided SKD61 steel.

합물층 생성 및 질소의 확산으로 인한 확산층의 형성으로 경도 향상을 가져온 것으로 사료된다.

### 3.3 표면 특성 분석

플라즈마 처리 전과 후의 시편의 표면 조도의 변화를 관찰하기 위하여 QT처리, 플라즈마 질화 및 침류질화를 행한

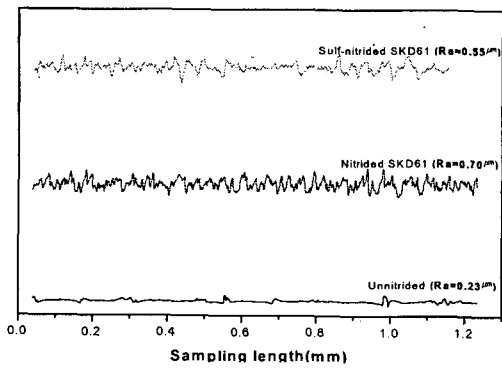


Fig. 4. Surface roughness profiles of plasma nitrided and sulf-nitrided SKD61 steel.

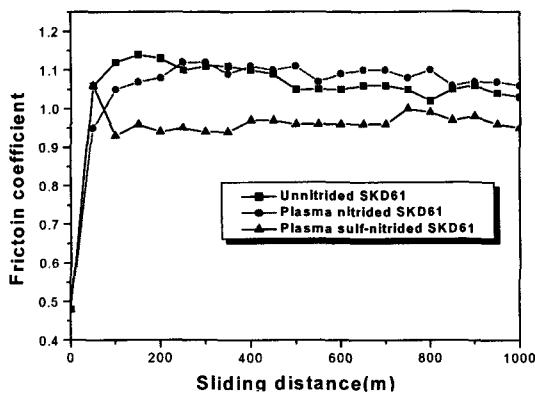


Fig. 5. Variation of the friction coefficient of plasma nitrided and sulf-nitrided SKD61 steel as a function of sliding distance in dry condition.

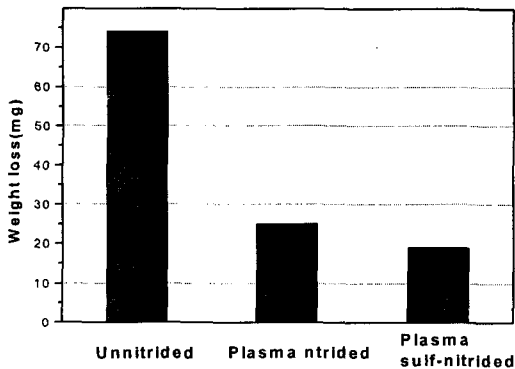


Fig. 6. Weight loss of plasma nitrided and sulf-nitrided SKD61 steel after wear test.

시편을 축침식 표면조도측정기를 이용해 표면조도를 측정하였다. Fig. 4에서와 같이 플라즈마 침류질화를 행한 것이 플라즈마 질화처리된 시편보다 Ra값이 낮음을 알 수 있다. 이는 유화물(FeS)층이 질화물층 위에 존재하는 미소기공이나 미세 균열을 피복하였기 때문으로 사료된다. 마찰마모 특성은 플라즈마 질화/침류질화처리된 시험편의 마찰계수와 마모량을 측정하는 방법으로 평가하였다. Fig. 5는 마찰마모 시험의 결과, 플라즈마 침류질화를 행한 시편이 질화처리를 한 것보다 마찰계수가 더 낮음을 알 수 있다. Fig. 6은 시험 후의 마모량을 측정하여 나타낸 것으로, 플라즈

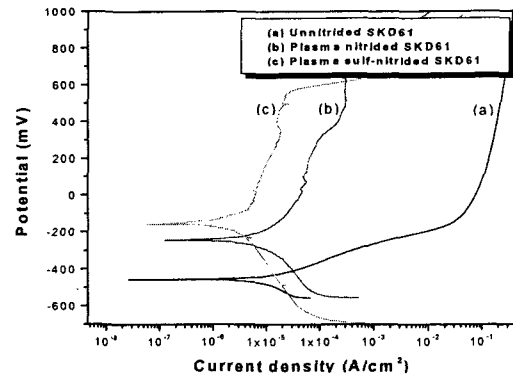


Fig. 7. Polarization behavior of plasma nitrided and sulf-nitrided SKD61 steel.

침류질화처리된 시편의 경우가 높은 마찰 저항성으로 인해 마모량이 적음을 알 수 있다. 이는 흑연처럼 FeS층은 Hexagonal 결정구조를 가지기 때문에 두 면이 서로 접촉할 때 기저면을 따라 슬라이딩함으로써 쉽게 소성 유동하여 고체 윤활제로써 역할을 한다. 따라서 마찰면의 금속간결합을 억제 할 수 있어 내마모성과 내소착성<sup>13,14)</sup>이 현저히 향상되어진다. 그러므로 플라즈마 침류질화에 의해 형성된 표면의 유화철(FeS)층이 재료의 마모 특성을 향상시킨다. 그리고 플라즈마 질화처리에 비하여 플라즈마 침류질화처리된 시편의 우수한 표면 조도가 내마모성의 향상에 영향을 미친 것으로 생각되어진다.

전기화학적 분석시험 결과(Fig. 7)에 의하면, 플라즈마 침류질화처리된 것이 부식전위가 높고, 부식전류밀도가 낮아 내식성이 향상되었음을 확인할 수 있었다. 이는 유화물층의 생성으로 질화물층의 균열이나 개기공을 피복하여 표면의 균질성이 향상되었기 때문으로 사료된다.

#### 4. 결 론

1) 열간단조용 금형강으로 주로 사용되는 SKD61강을 플라즈마 침류질화처리를 하여, 시편의 표면부에 300-350 µm의 확산층과 그 위에 15-20µm의 화합물층, 그리고 최표면부에 수 µm 정도의 유화물(FeS)층이 생성되었음을 확인하였다.

2) 플라즈마 침류질화처리된 시편의 화합물층은 ε-Fe<sub>2-3</sub>N이 주요 구성성분이고, 제2상으로 γ'-Fe<sub>4</sub>N이 존재하였다.

3) 플라즈마 침류질화처리된 시편은 최표면부의 연한 FeS층의 형성으로 인하여, 플라즈마 질화처리된 시편에 비하여 표면부의 경도는 다소 낮으나 심부로 갈수록 경도가 높게 측정되었다.

4) 플라즈마 침류질화처리된 시편은 플라즈마 질화처리된 시편에 비하여 고체윤활제의 역할을 하는 FeS층의 형성으로 인하여, 우수한 내마모특성(낮은 마찰계수, 적은 마모량)을 보여주었다.

5) 플라즈마 침류질화처리된 시편은 플라즈마 질화처리된 시편에 비하여 표면 조도 및 내부식성이 향상되었다. 이는 유화물층이 화합물층의 균열이나 개기공을 피복하여 표

면의 균질성이 향상되었기 때문이다.

#### 감사의 글

본 연구는 동의대학교 2001년도 학술연구조성비로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. P.A. Dearnley, Proceeding of surface Modification Tech. (VI), 151 (1992).
2. Siegfried Stramke, Wire World Int., **26**, 85 (1984).
3. P. Colligon, Heat Treatment of Metals, **3**, 67 (1982).
4. B. Chapman, Glow discharge processes-sputtering and plasma etching, p.240, John wiley, New York, U.S.A., (1980).
5. A. Szabo, H. Wilhelmi, Plasma Chemi. Plasma Processing, **4**, 89 (1984).
6. V.D. Yakhnina, F.Z. Izmailov, Heat Treatment and Mater. Sci., 480 (1977).
7. M.K. Lei, P. Wang, Wear, **209**, 301 (1997).
8. B. Podgornik, J. Vizntin, Surf. Coat. Tech., **108-109**, 454 (1998).
9. D.M. Zhuang, Y.R. Liu, Wear, **225-229**, 799 (1999).
10. Ning Zhang, Da-Ming Zhuang, Surf. Coat. Tech., **132**, 1 (2000).
11. J.S. Lee, D.C. Park, J. Inst. Sur. Eng., **31**(5), 266 (1998).
12. F.T. Hoffman, P. Mayr, ASM Handbook, Vol.18, 878 (1992).
13. P. Zhang, J. J Zhao, Surf. Coat. Tech., **131**, 386 (2000).
14. Zhang Ning, Applied Sur. Sci., **181**, 61 (2001).