[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 14, No. 4 (2004)

플라즈마 산질화처리된 SCM435강의 표면경화층의 미세조직과 특성

전은갑 · 박익민* · 이인섭**†

대우정밀(주) 기술연구소 개발1부
*부산대학교 금속공학과
**동의대학교 재료금속공학과

The Characteristics of the Oxide Layer Produced on the Plasma Nitrocarburized Compound Layer of SCM435 Steel by Plasma Oxidation

Eun-Kab Jeon, Ik-Min Park* and Insup Lee**†

Department of 1, Technical Center, Daewoo Precision Industries Co., LTD., Busan 619-873
*Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea
**Department of Materials and Metallurgical Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea

(2004년 2월 11일 받음, 2004년 4월 12일 최종수정본 받음)

Abstract Plasma nitrocarburising and post oxidation were performed on SCM435 steel by a pulsed plasma ion nitriding system. Plasma oxidation resulted in the formation of a very thin ferritic oxide layer 1-2 μm thick on top of a 15~25 μm ε-Fe_{2-3}(N,C) nitrocarburized compound layer. The growth rate of oxide layer increased with the treatment temperature and time. However, the oxide layer was easily spalled from the compound layer either for both oxidation temperatures above 450°C, or for oxidation time more than 2 hrs at oxidation temperature 400°C. It was confirmed that the relative amount of Fe_2O_3, compared with Fe_3O_4, increased rapidly with the oxidation temperature. The amounts of γ'-Fe_4(N,C) and θ-Fe_3C, generated from dissociation from ε-Fe_{2-3}(N,C) phase during O_2 plasma sputtering, were also increased with the oxidation temperature.

Key word plasma oxynitrocarburising, plasma nitrocarburising, ε-Fe_{2-3}(N,C) compound layer, plasma oxidation

1. 서 론

금형, 자동차 및 각종 기계부품 또는 공구로 사용되는 재료의 표면특성, 즉 내마모성, 내식성, 내피로특성을 향상시키기 위해서 플라즈마 이온질화처리를 한다. 플라즈마를 이용하면 종래의 가스질화 및 염욕질화에 비하여 환경오염 물질의 배출이 전혀없고, 미량의 가스를 사용하므로 유지비가 적게들고, 처리속도가 빠르고, 저온에서 처리하므로 모재의 변형이 없고, 다공층이 거의 없는 질화층을 요구조건(γ', ε 상의 단상화 가능)에 맞게 선택할 수 있는 등 장점이 많다.[1] 플라즈마 질탄화 공정은 플라즈마 이온질화 과정에서 GLOW 방전을 발생시키는 데 사용되는 질소/수소의 혼합가스에 소량의 탄화수소(CH_4 또는 C_3H_8)를 첨가한 가스를 이용하는 공정이다. 이러한 질탄 화공정은 질화 공정에 비하여 한층 더 내마모성과 내부식성이 우수한 화합물층을 얻을 수 있다.[2]

그리고 질탄화 공정후 바로 산소 가스를 이용하여 다시 GLOW 방전을 발생시켜 산화철(Fe_3O_4)을 화합물층 위에 형성하여 가혹한 조건에서의 부식, 마찰, 마모에 대하여 안정된 내부식성, 자기윤활성, 내소착성, 내마모성을 부가하는 복합경화층을 생성할 수 있다.[2] 특히 코팅된 산화철은 내부식성을 매우 향상시킨다는 실험결과가 보고되고 있다. 이러한 복합경화층을 성공적으로 개발한다면 부식과 응력이 동시에 작용되는 펌프 부속품, 피스톤 라드(piston rod), guide sleeves, spring washers 등의 재료의 표면 경화에 적용시킬 수 있다. 따라서 저급 소재인 저탄소 합금강 혹은 중탄소 합금강을 이용하여 플라즈마 표면처리를 통하여 내마모성, 내부식성, 내피로성 등을 확보한다면 사용자가 요구하는 극심한 환경에서 이러한 소재의 사용이 가능하므로, 즉 고급 소재의 대체가 가능하므로 원가절감이 가능하다.

이에 본 연구에서는 기어류, 부속품, 후렌지류, 축류, 공구부품등에 기존의 질화법이 많이 적용되어 사용되어지고 있는 구조용 합금강인 SCM435강을 이용하여, 환경적·기술적으로 이점이 많은 플라즈마 질탄화와 플라즈마 산화공정을 결합한 플라즈마 산질화처리를 하여 경화층의 특성과 성장거동을 알아보았다.

†E-Mail : islee@dongeui.ac.kr

2. 실험 방법

2.1. 플라즈마 산질화처리

본 연구에 사용된 소재는 기계구조용 합금강인 SCM435 강을 이용하였으며, 그 화학성분은 Table 1과 같다. 시편의 전처리는 850°C에서 1시간 유지 후 유냉(oil quenching)을 하고 650°C에서 30분간 소려(tempering)처리 후 공냉을 실시하여 미세조직을 균일화시켰다. 열처리가 끝난 시편은 경면 연마 후 초음파 세척을 실시하였다. 이 시편을 펄스 플라즈마 이온질화장비에 장입하여, 진공도 50 mtorr로 배기한 후, 표면 청정을 위해 sputtering (전압 : 350 V, GAS유량: H_2 : Ar=20:80, 펄스:N-on:1500 μs, N-off:15 μs, 처리시간:40 min)을 실시한 후, 플라즈마 질탄화를 실시하였다. 플라즈마 질탄화는 질소, 수소, 메탄 가스를 혼합한 처리가스 분위기에서 보조열원을 이용하여 570°C로 승온시켜 펄스전원을 이용한 글로우 방전을 통해 Table 2의 조건으로 플라즈마 질탄화처리를 실시하였다. 처리가 끝난 시편은 배기 후 산화온도까지 노냉시켰다. 플라즈마 산화처리는 플라즈마 산화온도(350, 400, 450, 500°C)에서 산소 가스만의 분위기(O_2: 200sccm, 550 mtorr)에서 플라즈마를 형성시켜 시간(15 min, 30 min, 1 hr, 2 hr)을 변화시키면서 산화처리를 실시하고 배기 후 노냉하였다.

2.2. 플라즈마 표면경화층의 재료물성 평가

산질화처리된 시편의 수직 절단면을 경면연마한 후 2% Nital 용액으로 1차 에칭 후 1%의 염산을 Nital용액에 첨가한 에칭액에 2차 부식을 하여 산화층 및 질탄화층의 미세조직을 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰하였다. 산질화처리 후 표면에 생성된 상의 변화는 Cu-Kα선을 사용한 X선 회절시험기(Model: Rigaku D/Max-200)를 이용하여 40 kv, 30 mA의 조건으로 행하여 관찰하였다. 플라즈마 산질화된 시편의 표면의 경도와 플라즈마 처리 결과 생성되는 산화물층, 화합물층과 확산층에 의한 경화깊이를 조사하기 위해 깊이에 따른 경도값의 변화를 측정하였다. 경도측정은 Micro-Vickers 경도기를 사용하여 표면과 절단 단면의 깊이에 따라 Loading Time 15초, Applied Load(a) 100 g의 조건으로 10회 측정하여 최저치와 최고치를 제외한 후 평균값으로 하였다.

Table 1. Chemical composition of SCM435 steel.

C	Mo	Cr	Mn	P	S	Si
0.39	0.19	0.95	0.80	0.005 이하	0.03	0.21

Table 2. Plasma nitrocarburising conditions.

Parameters		Ranges
Temperature (°C)		570
Heating rate		10°C/min
Pressure (torr)		4
gas composition N_2: H_2: CH_4 (sccm)		170:30:4
Input voltage (V)		400
Pulse aspect	pulse on time/pulse off time(μs)	135/15
	pulse ratio	0.9
	frequency(Hz)	6666.7
Time (hrs.)		5

3. 결과 및 고찰

플라즈마 질탄화에 의해 강의 표면에 ε상이 거의 대부분이며, γ'상을 약간 포함한 15~25 μm의 질탄화 화합물층이 형성되며, 그 바로 아래 탄소와 질소가 확산됨으로써 형성된 ε과 γ'상의 질화물과 α철로 이루진 약 150~350 μm의 확산층이 생성된다. 그리고, 바로 in-situ로 행해지는 플라즈마 산화처리에 의해 질탄화 화합물층의 최표면층에 Fe_3O_4(Magnetite)가 대부분을 차지하며 일부 Fe_2O_3(Hematite)를 포함하는 1~2 μm의 플라즈마 산화층이 형성된다. 이 공정에 의해 형성된 조직의 경도 특성을 확인해 보기 위해 플라즈마 질탄화 후 400°C에서 30분 동안 플라즈마 산화처리를 한 시편을 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 경도를 측정한 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 측정 결과, 표면경도는 Hv900을 넘었으며, 확산층의 깊이(Hv400이 되는 지점까지)는 200 μm를 넘게 나타난다. 산화물이 질화물에 비하여 경도가 낮으므로, 표면경도가 작을 것으로 예상이 되어지나, 플라즈마 질탄화 후 플라즈마 산화처리를 통해 경도 값이 크게 변화하지 않는다. 이는 산화층의 두께가 매우 얇기 때문에 표면경도에 미치는 산화층의 역할은 질화층에 비하여 매우 미약한 것으로 사료되어진다.

Fig. 2는 570°C에서 메탄가스 농도를 2%로 하여 플라즈마 질탄화처리를 한 후 400°C에서 30분간 O_2분위기에서 플라즈마 산화처리한 SCM435강의 단면 SEM 미세조직 사진이다. 플라즈마 질탄화 후 플라즈마 산화처리를 한 플라즈마 복합표면처리 조직은 질탄화층위에 1~2 μm의 얇은 산화막이 형성되어 있으며, 표면으로부터

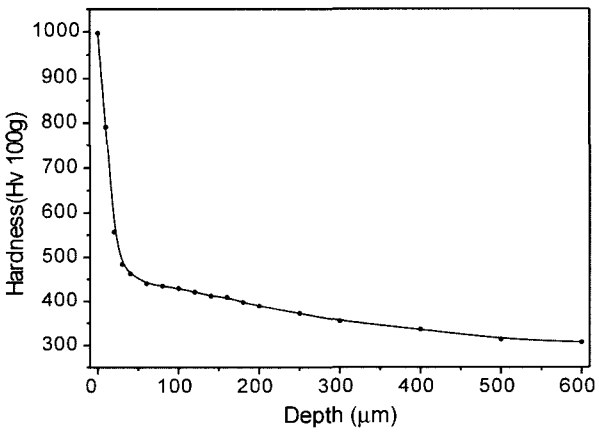

Fig. 1. Variation of hardness with the depth below the surface of oxinitrocarburized SCM435 steel.

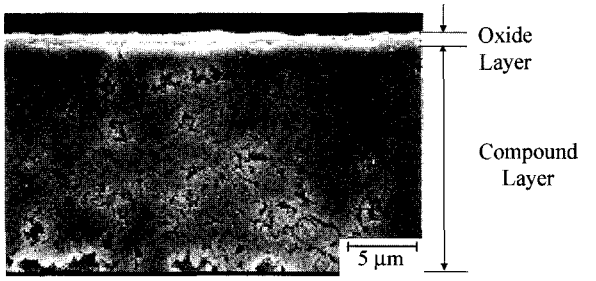

Fig. 2. Scanning Electron Micrographs of cross-sections prepared from plasma oxynitrocarburized SCM435 steel.

표면의 수직방향으로 형성된 기공을 산화물이 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 표면의 안정된 엷은 산화막이 형성되어, 질탄화층과 기공을 피복하여 내마모성과 특히, 내부식성 향상에 크게 기여한다.[1-3] 플라즈마 산화처리로 생성되어지는 철산화물의 상은 주로 Fe_3O_4 (Magnetite)와 Fe_2O_3(Hematite)가 생성되어 지는 것으로 알려져 있는데, 순철의 경우, 산화물상의 생성은 Fe_2O_3상이 생성되어 처리시간이 길어짐에 따라 Fe_3O_4상의 생성이 증가하는 경향을 보이나, 질탄화 후 산화처리의 경우, 표면 화합물층의 ε-Fe_{2-3}(N,C)상이 Fe_3O_4(Magnetite)의 핵생성을 촉진하여 Fe_3O_4상이 먼저 생성된 후 처리시간이 길어짐에 따라 Fe_2O_3(Hematite)가 증가하는 것으로 보고되고 있다.[4] 그러므로 플라즈마 산화처리는 처리 온도와 처리 시간을 적절히 조절하여, 플라즈마 산화처리시 과도한 산화물층의 성장에 의해 산화층의 균열 및 박리의 발생을 최대로 억제하고, 과도한 스퍼터링에 의한 플라즈마 질탄화에 의해 형성된 ε상 화합물층이 너무 얇아져서 경화 특성이 나빠지는 것을 막아야 할 것으로 생각된다. 그래서 본 연구에서는 플라즈마 산화처리시 처리온도는 350~500°C, 처리시간은 15분~2시간 변화시켜, 그 조직과 X-선 회절도형을 조사함으로서, 최적의 플라즈마 산화처리 조건을 찾고자 하였다.

3.1. 산화온도에 따른 영향

플라즈마 질탄화후 플라즈마 산화시 산화온도의 영향을 확인하기 위하여 350~500°C로 온도를 변화시켜 1시간 동안 처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 산화온도가 증가할수록 Fe_3O_4의 peak 강도가 증가하고, ε상의 peak에 대하여 상대적으로 γ'상의 peak 강도가 증가하였다. 이는 산화온도가 증가할수록 산소 활성종의 활동도가 커지고 스퍼터링이 강하게 일어나 더 많은 ε상을 분해하여 산화물과 γ'상을 더 많이 생성하였기 때문으로 생각된다. Fe_3C의 생성은 O_2 플라즈마에 의해서 질탄화공정으로 형성된 ε층을 스퍼터링 시켜서 질소와 함께 방출된 C원자가 다시 Fe원자와 결합해 Fe_3C로 되어 에너지상태가 높은 시편표면에 흡착되어서 내부로 확산된 결과이다. 산화온도가 증가할수록 Fe_3C상의 비율이 높아지는 이유는 Fe_3O_4와 γ'상이 증가하는 이유와 일치한다. 한편, 400°C 가 넘어서면서

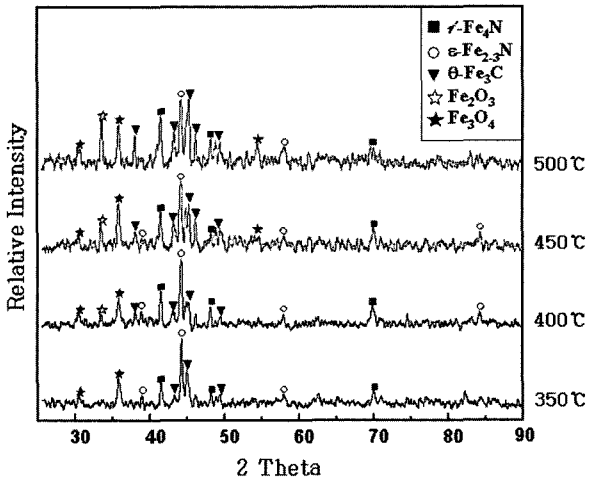

Fig. 3. XRD patterns of oxide layer on SCM435 steel treated at 400°C for various oxidation times.

Fe_2O_3상이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었는데 이는 플라즈마 내 산소 활성종의 수가 증가하여 Fe_3O_4가 더 안정된 상인 Fe_2O_3로 변태되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 4의 플라즈마 산화온도에 따른 산화층의 표면사진을 보면, 산화 온도가 증가할수록 산화물의 입자의 크기가 증가하고, 산화물입자들이 합체, 성장하는 것을 관찰할 수 있다. 그러나 450°C와 500°C에서 1시간 플라즈마 산화 처리한 시편의 경우, 초음파 세척만으로도 쉽게 산화물층이 박리되는 것을 본 실험에서는 확인할 수 있었다. 이는 산화물층의 과도 성장에 기인되는 것으로 사료된다. 결과적으로 산화시간을 1시간으로 고정한 상태에서 산화온도를 변화시켜 플라즈마 산화처리를 하였을 때, 본 실험에서는 400°C에서 처리한 시편의 산화물층이 가장 잘 성장되었고, 박리도 일어나지 않았다.

3.2. 산화시간에 따른 영향

Fig. 5는 400°C에서 15분~2시간으로 플라즈마 산화처리한 시편들의 X-선 회절분석 결과이다.

산화시간이 증가함에 따라 Fe_2O_3상의 peak가 Fe_3O_4상에 비하여 상대적으로 소폭 증가하는 것을 확인할 수 있다. 2시간 처리한 경우, 1시간 처리한 것에 비해 산화물의 peak가 크게 증가하지 않았는데, 이는 산화물층이 일부 박리되었기 때문으로 생각된다. Fig. 6은 산화 시간 변화에 따른 표면 SEM 사진이다. 15분 처리한 경우, 산화물 핵이 화합물층의 ε상위에 생성되어 일부 결합되어 성장하고 있는 것이 관찰되며, 시간이 경과할수록 산화물층이 표면에 넓게 서로 결합되어 성장하는 것을 관찰할수 있다. 산화시간이 30분을 지나 1시간이 되면 표면층은 거의 산화물로 피복되는 것을 관찰할 수 있으나, 2시간이 되면 일부 산화물이 박리가 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 그러므로 400°C로 산화 온도를 고정한 경우, 산화시간은 30분을 넘게 하여 1시간을 넘지 않게 하는 것이 좋은 것으로 생각된다.

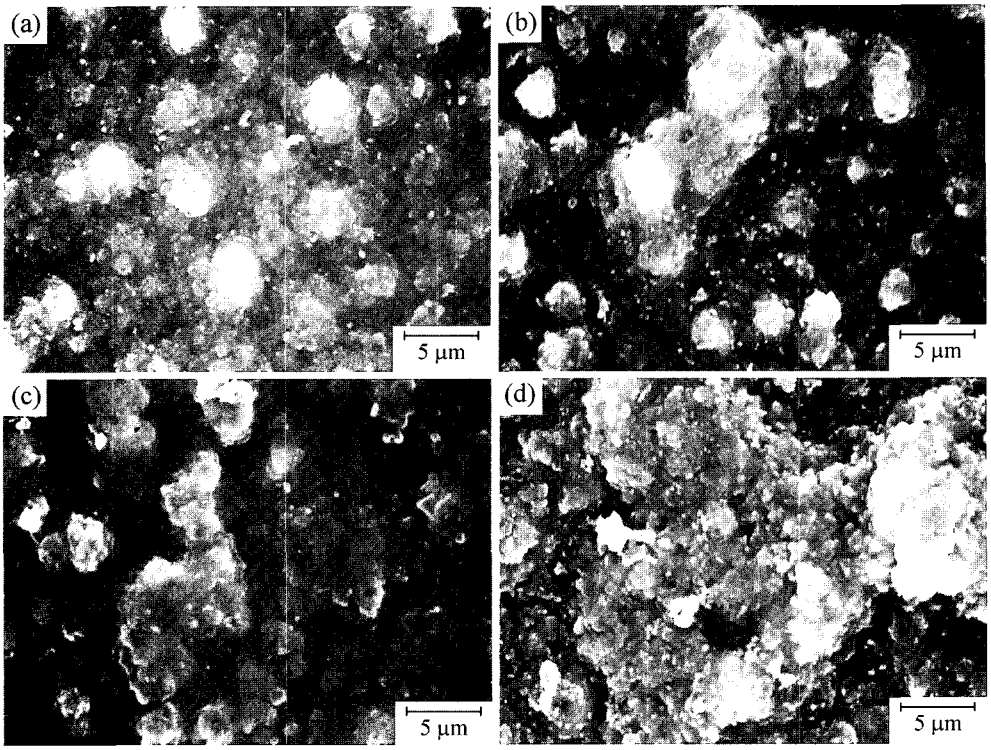

Fig. 4. Microstructures of surface on SCM435 steel treated for various oxidation temperature (oxidation time: 1 hr.).(a) 350°C (b) 400°C (c) 450°C (d) 500°C

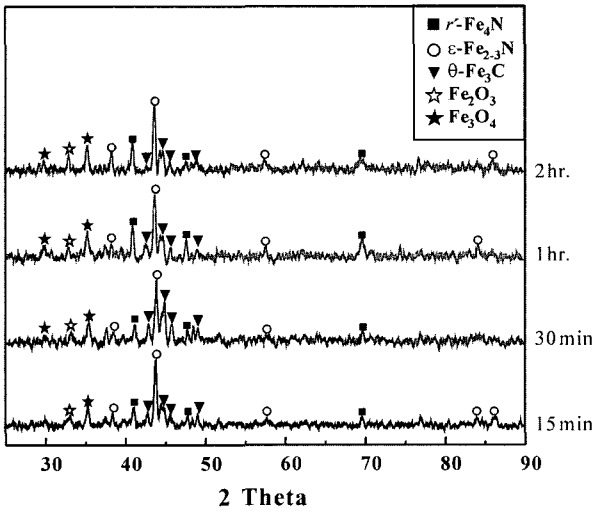

Fig. 5. XRD patterns of oxide layer on SCM435 steel treated at 400°C for various oxidation times.

4. 결 론

SCM435강에 대해 메탄가스 농도를 2%로 하여 570°C, 4 torr에서 5시간 플라즈마 질탄화처리후, 산화온도를 350°C에서 500°C, 산화시간을 15분에서 2시간으로 변화하여 플라즈마 산화처리를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. ε화합물층위에 생성된 산화물층은 Fe_3O_4(Magnetite)가 주상을 이루었으며, 산화온도가 증가할수록 Fe_3O_4의 peak 강도가 증가하고, 400°C가 넘어서면서 Fe_2O_3상이 급격히 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

2. O_2 플라즈마에 의한 ε층의 스퍼터링에 의한 분해로 질소와 함께 방출된 C원자가 다시 Fe원자와 결합해 Fe_3C가 생성되어진다. 산화온도가 증가할수록 Fe_3C상의 비율이 높아지고, ε상의 peak에 대하여 상대적으로 γ'상의 peak 강도가 증가하였다.

3. 산화시간을 1시간으로 고정한 상태에서 산화온도를 변화시켜 플라즈마 산화처리를 하였을 때, 산화 온도가 증가할수록 산화물의 입자의 크기가 증가하고, 산화물입자들이 합체, 성장하였다. 400°C에서 처리한 시편의 산화물층이 가장 잘 성장되었고, 박리도 일어나지 않았다. 그러나, 450°C와 500°C에서 처리한 시편의 경우, 산화물층이 쉽게 박리되었다.

4. 화합물층 표면에 생성된 산화물층은 산화시간이 증가함에 따라 성장하여 400°C에서 1시간 처리하였을 때, 산화물층이 화합물층 표면 전반에 걸쳐 1-2 μm의 얇은 막을 형성하였다. 하지만 산화시간이 1시간을 넘어 2시간이 되자, 산화층의 성장속도는 크게 감소하였으며, 부분적으로 박리가 일어났다.

감사의 글

본 연구는 한국과학재단 목적기초연구 (과제번호 R05-2002-000687-0)지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

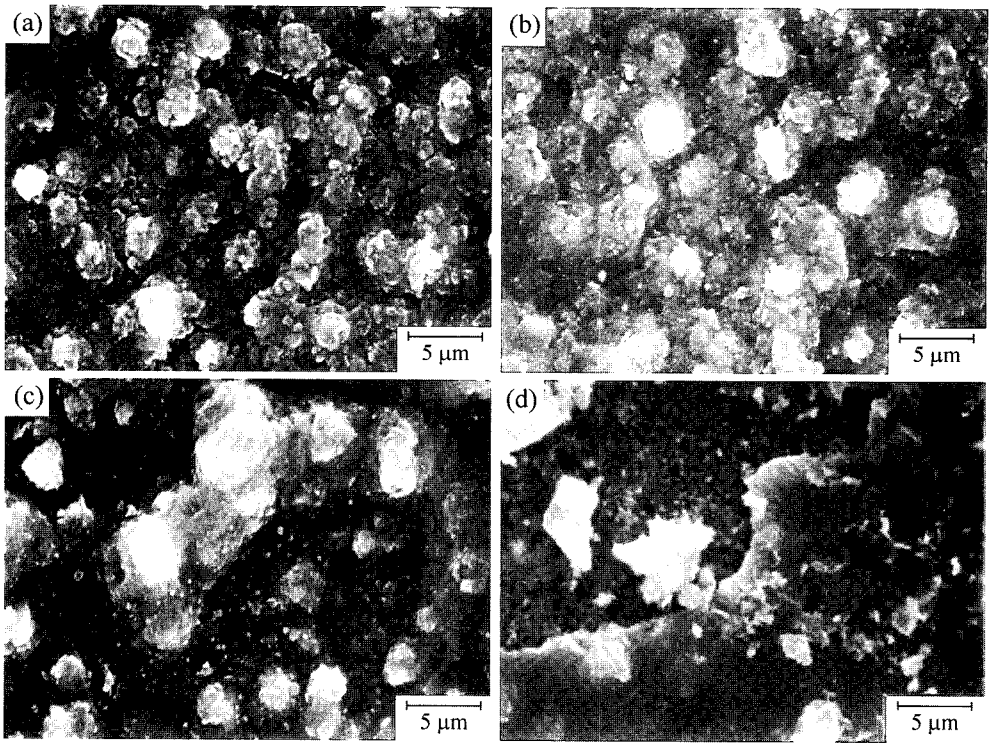

Fig. 6. Microstructures of surface on SCM435 steel treated for various oxidation time (oxidation temperature: 400°C). (a) 15 min (b) 30 min (c) 1 hr (d) 2 hr (split)

참 고 문 헌

1. T. Bell, Y. Sun and A. Suhadi, Vacuum, **59**, 14 (2000).
2. S. Hoppe, Surf. Coat. Technol., **98**, 1199 (1998).
3. F. Borgioli, E. Galvanetteo, A. Fossati and T. bacci, Surf. Coat. Technol., **108-109**, 454 (1998).
4. R. H. Jutte, B. J. Kooi, M. A. J. Somers and E.J. Mittemeijer, Oxid. Metals, **48**, 87 (1997).