

자동차 엔진부품용 Shaft에 플라즈마 산질화기술 적용

전은갑* · 박익민* · 이인섭†

동의대학교 재료금속공학과

*부산대학교 금속공학과

The Application of Plasma Nitrocarburizing and Plasma Post Oxidation Technology to the Automobile Engine Parts Shafts

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

Department of Advanced Materials Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea

†Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea

(2006년 10월 4일 받음, 2006년 11월 1일 최종수정본 받음)

Abstract Plasma nitrocarburizing and plasma post oxidation were performed to improve the wear and corrosion resistance of S45C and SCM440 steel by a plasma ion nitriding system. Plasma nitrocarburizing was conducted for 3h at 570°C in the nitrogen, hydrogen and methane atmosphere to produce the ϵ -Fe_{3.5}(N, C) phase. Plasma post oxidation was performed on the nitrocarburized samples with various oxygen/hydrogen ratio at constant temperature of 500°C for 1 hour. The very thin magnetite (Fe₃O₄) layer 1-2 μm in thickness on top of the 15~25 μm ϵ -Fe_{3.5}(N, C) compound layer was obtained by plasma post oxidation. A salt spray test and electrochemical testing revealed that in the tested 5% NaCl solution, the corrosion characteristics of the nitrocarburized compound layer could be further improved by the application of the superficial magnetite layer. Throttle valve shafts were treated under optimum plasma processing conditions. Accelerated life time test results, using throttle body assembled with shaft treated by plasma nitrocarburizing and post oxidation, showed that plasma nitrocarburizing and plasma post oxidation processes could be a viable technology in the very near future which can replace Cr⁶⁺ plating.

Key words plasma post oxidation, plasma nitrocarburizing, ϵ -Fe_{3.5}(N, C) compound layer, wear resistance, corrosion resistance.

1. 서 론

최근 자동차 부품산업은 EU 폐차 규제(EU Directive 2000/53/EC)에 따라, M1차량(9인승 이하 승용, 승합차, RV 등), N1차량(차량 총중량 3.5 TON 이하의 트럭) 및 이들 차량의 정비용으로 사용되는 유럽수출용(동유럽 포함) 차량의 모든 재료 및 부품에 대하여, 사용되는 재료 및 부품에는 납(Pb), 카드뮴(Cd), 6가 크롬(Cr⁶⁺) 및 수은(Hg)의 4가지 사용을 제한하여, 다양한 표면처리 방안이 제안되고 있으며, 이에 따라 열처리 및 표면경화처리 또한 다양화되고 발전하는 추세이다. 또한, 일반적으로 자동차, 중장비 등 운송용 기계부품이나 금형의 경우 기술, 경제적 요인으로 인하여 원가 절감을 위해 높은 실재 강도를 요구하고 있으며 특히 T/M용 기어류나 축류 등 구동 파드의 핵심 부품은 저금 소재인 저탄소 합금강 혹은 중 탄소 합금강을 이용하여 칩삭 혹은 질화 처

리와 같은 표면경화물 통해 강도 및 내마모성, 내식성을 확보하고 있다. 최근에는 자동차 및 각종 기계부품 또는 공구로 사용되는 재료의 표면특성, 즉 내마모성, 내식성, 내피로 특성을 향상시키기 위해서 플라즈마 이온 질화처리를 한다.¹⁾ 플라즈마 질산화 공정은 플라즈마 이온 질화 과정에서 GLOW 방전을 발생시키는 데 사용되는 질소/수소의 혼합가스에 소량의 탄화수소(CH₄ 또는 C₃H₈)를 첨가한 가스를 이용하는 공정이다. 이러한 질산화공정은 질화 공정에 비하여 한층 더 내마모성과 내식성이 우수한 화합물층을 얻을 수 있다.²⁾ 그리고 질산화 공정 후 바로 산소 가스를 이용하여 다시 GLOW 방전을 발생시켜 산화철(Fe₃O₄)을 화합물층 위에 형성하여 가혹한 조건에서의 부식, 마찰, 마모에 대하여 안정된 내식성, 자기윤활성, 내소착성, 내마모성을 부가하는 복합경화층을 생성할 수 있다.³⁾ 따라서 자동차 부품에서 널리 사용되는 Cr⁶⁺ 도금을 대체할 수 있는 기술로서 제안되고 있다. 이에 본 연구에서는 기어류, 부속품, 후렌지류, 축류, 공구부품 등에 기존의 질화법이 많이 적용

*E-Mail : isloos@deu.ac.kr

되어 사용되어지고 있는 S45C강 및 SCM440강을 이용하여, 환경적·기술적으로 이점이 많은 플라즈마 질탄화와 플라즈마 산화공정을 결합한 플라즈마 산질화처리를 하여 경화층의 특성과 내식성을 연구하여 C_{10} 노급을 대체할 수 있는 기술을 개발하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 플라즈마 질탄화 및 후산화 처리

본 연구에 사용된 소재는 S45C 강과 SCM440 강을 이용하였으며, 그 화학성분은 Table 1과 Table 2와 같다. 시편의 전처리는 850°C에서 1시간 유지 후 유냉(oil quenching)을 하고 650°C에서 1시간 소려(tempering)처리 후 공랭하여 미세조직을 균일화시켰다. 열처리가 끝난 시편은 경면 연마 후 초음파 세척을 실시하였다. 이 시편을 플라즈마 이온침화장치에 상입하여, 진공도 50 mtorr로 배기한 후, 표면 청정을 위해 sputtering (전압: 350 V, GAS유량: $H_2:Ar=40:160$ sccm)을 실시한 후, 플라즈마 질탄화를 실시하였다. 플라즈마 질탄화는 질소 85%, 수소 12%, 메탄가스 3%를 혼합한 처리가스 분위기에서 고조열원을 이용하여 570°C로 가열하고 3시간 동안 펄스 전원을 이용한 클로우 방전을 통해 Table 3의 조건으로 플라즈마 질탄화처리를 실시하였다. 플라즈마 질탄화 처리 후, 10^{-2} Torr까지 배기 후, 플라즈마 산화 처리온도(500°C)까지 냉각하였다. 플라즈마 산화처리는 H_2 및 O_2 혼합 gas의 유량을 200 sccm으로 유지하여 압력이 3-4 Torr

Table 1. Chemical composition of S45C steel.

C	Mn	P	S	Si
0.43-0.5	0.6-0.9	0.04max	0.05max	0.30max

Table 2. Chemical composition of SCM440 steel

C	Mo	Cr	Mn	P	S	Si
0.38-0.43	0.10-0.30	0.9-1.2	0.60-0.85	0.03 이하	0.03 이하	0.15-0.35

Table 3. 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)		170:24:6
Input voltage(V)		400
Pulse aspect	pulse on time/pulse off time(μ s)	135/15
	pulse ratio	0.9
	frequency(Hz)	6666.7
Time (hrs.)		3

인 상태가 되도록 하였으며, 700 V, pulse on time/ pulse off time=135/15 μ s의 펄스전압을 가해주었다.

2.2 플라즈마 표면 경화층의 재료물성 평가

산질화처리된 시편의 수직 절단면을 경면연마한 후 2% Nital 용액으로 1차 예칭 후 1%의 연산을 Nital용액에 첨가한 예칭용액에 2차 부식을 하여 산화층 및 질탄화층의 미세조직을 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰하였다. 산질화처리 후 표면에 생성된 상의 변화는 Cu-K α 선을 사용한 X선 회절시료기(Model: Rigaku D/Max-200)를 이용하여 40 kV, 30 mA의 조건으로 행하여 관찰하였다. 플라즈마 산질화 처리한 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 100 g의 조건으로 10회 측정하여 최저치와 최고치를 제외한 후 평균값으로 하였다. 플라즈마 질탄화와 플라즈마 산화처리의 내식성을 조사하기 위해 전기화학적 분극 시험을 실시하였다. 시험 상치는 3극 cell 내에서 PC로 제어되는 Potentiostat/Galvanostat(EG&G M273)를 이용하여, 표준전극으로는 포화 카르멜 전극(SCE), 상대전극으로는 고밀도 탄소봉을 사용하였으며, 5% NaCl 수용액을 전해액으로 사용하였다. 분극 조건으로는 시료조건에 노출면적은 0.64 mm²으로 하였으며, 2 mV/sec의 scan speed로, 700-1000 mV까지 측정하였다. 그리고 염수분무시험 (Salt Spray Test)은 대우정밀 연구소에서 수행되었고, 5% NaCl의 수용액에서 144시간 유지한 후 적락의 생성 유무를 확인하였다.

2.3 작동내구시험

소형자동차의 엔진에 필요한 공기량을 제어하는 Throttle body에 조립되는 Shaft를 S45C강 및 SCM440강의 재질로 제작하였다. 최적의 조건으로 표면 처리된 Shaft를 Throttle body에 조립하여 자동차 고객사 규격의 Design Validation Test에 만족할 수 있도록 작동내구시험을 100만회 실시하였다. 작동 내구시험을 한 후 Throttle body 몸체에서 Shaft를 제거하여 Shaft 표면의 마모정도를 현미경사진을 통하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 질탄화에 의해 강의 표면에 ϵ 상이 거의 대부분이며, γ' 상을 약간 포함한 15-25 μ m의 질탄화 화합물층이 형성되며, 그 바로 아래 탄소와 질소가 확산됨으로써 형성된 ϵ 과 γ' 상의 질화물과 α' 철로 이루어진 약 150-350 μ m의 확산층이 생성된다. 그리고 바로 in-situ로

행해지는 플라즈마 산화처리에 의해 질탄화 화합물층의 최 표면층에 1~2 μm 두께의 Fe_3O_4 (Magnetite) 산화층이 형성된다.⁵⁾ 이 공정에 의해 형성된 조직의 경도 특성을 확인해 보기 위해 플라즈마 질탄화 후 500°C에서 1시간 동안 플라즈마 산화처리를 한 시편을 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 경도를 측정된 결과를 Fig. 1에 나타

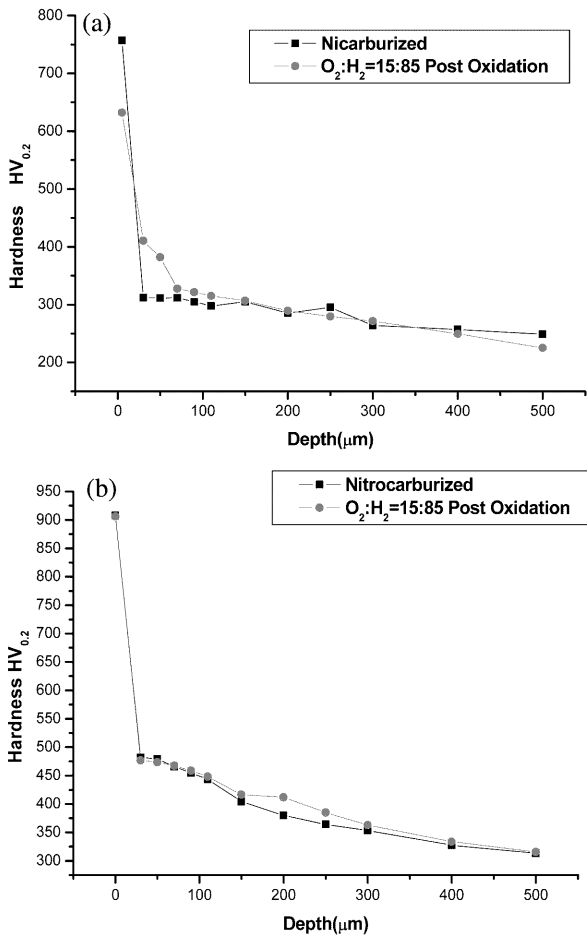


Fig. 1. Microhardness distribution over the cross-sections of the Nitrocarburized and Post-Oxidized Layer : (a) S45C Steel, (b) SCM440 Steel.

내었다. 측정 결과, S45C 강은 표면경도가 HV 630을 넘었으며, SCM440 강은 표면경도는 HV 900을 넘었다. 산화층의 깊이는 S45C 강은 300 μm , SCM440 강은 200 μm 를 넘게 나타난다. 산화물이 질화물에 비하여 경도가 낮으므로, 표면경도가 작을 것으로 예상되나, 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 플라즈마 질탄화 처리 후 500°C에서 H₂ 및 O₂ 혼합가스를 200 sccm으로 유지한 후 수소와 산소의 비율 85:15로 1시간 동안 플라즈마 후산화 처리한 S45C 강과 SCM440 강은 단면 SEM 미세조직 사진이다. 플라즈마 질탄화 후 플라즈마 산화처리를 한 플라즈마 복합표면처리 조직은 질탄화층위에 1~2 μm 의 얇은 산화막이 형성되어 있으며, 표면으로부터 표면의 수직방향으로 형성된 기공을 산화물이 덮고 있는 것을 확인할 수 있다. 이러한 표면의 안정된 얇은 산화막이 형성되어, 질탄화층과 기공을 피복하여 내마모성과 특히, 내식성 향상에 크게 기여한다.^{4,5)} 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_3 상이 생성되어 처리시간이 길어짐에 따라 Fe_3O_4 상의 생성이 증가하는 경향을 보이나, 질탄화 후 산화처리의 경우, 표면 화합물층의 $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}(\text{N}, \text{C})$ 상이 Fe_3O_4 (Magnetite)의 핵생성을 촉진하여 Fe_3O_4 상이 먼저 생성된 후 처리시간이 길어짐에 따라 Fe_2O_3 (Hematite)가 증가하는 것으로 보고되고 있다.⁶⁾

본 실험실의 선행 연구에서 수소에 비하여 산소의 조성이 지배적이면, 헤마타이트(Fe_2O_3)와 마그네타이트과 혼합된 산화층이 생성되는 것을 발견하였다.⁷⁾ 따라서, 본 연구는 내부식성이 탁월한 1-2 μm 두께를 가진 단상의 마그네타이트(Fe_3O_4)를 생성하기 위해 O₂조성을 5%에서 20%까지 변화시키면서 플라즈마를 생성하여 산화공정을 수행하였다. Fig. 3은 플라즈마질탄화 후 500°C에서 1시

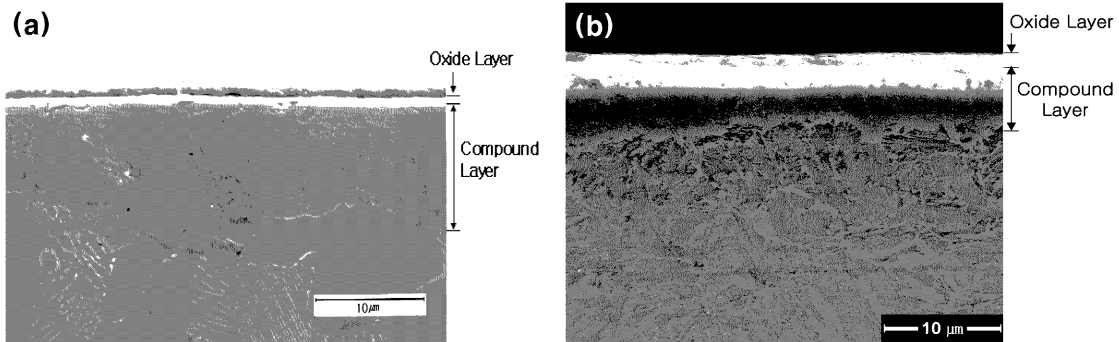


Fig. 2. SEM Micrographs of the cross-sections of the Plasma Post Oxidized Layer of Nitrocarburized steel : (a) S45C steel, (b) SCM440 steel.

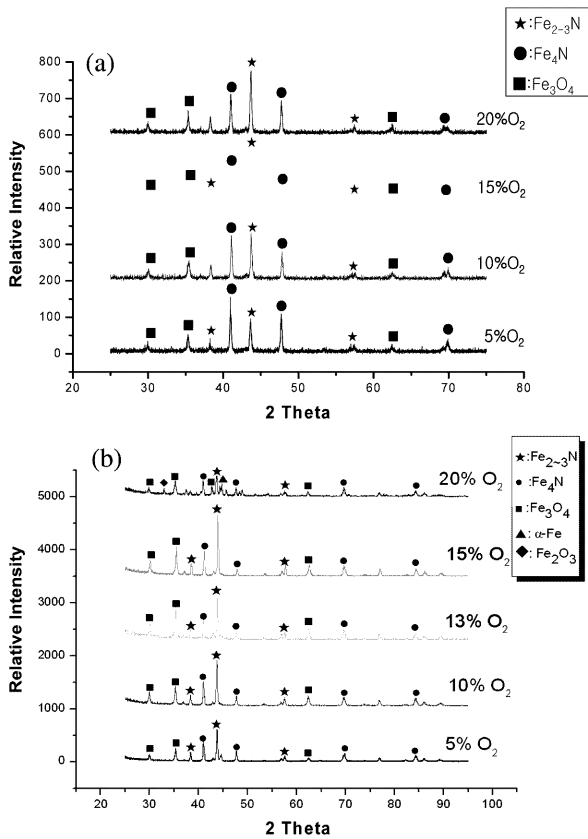


Fig. 3. XRD patterns of oxide layer on steel for various gas ratio (O_2/H_2): (a) S45C steel and (b) SCM440 steel.

간동안 H_2 및 O_2 혼합 gas의 유량을 200 sccm으로 유지한 후 수소와 산소의 조성비를 변화시켜가면서 플라즈마 후산화처리된 S45C 강 및 SCM440 강의 표면 X-선 회절 분석 결과이다. 산소조성이 20% 이상이 되면 산화층의 밀착력이 매우 약하여, X-선 회절실험 시 시편을 시편지지대에 부착시키기 위하여 사용하는 스킴치테이프에도 산화층이 분리되어지는 것이 관찰되었다. 산소조성 15%에서 마그네타이트의 양이 최대가 되며 ϵ 상에서 γ' 상으로 변태도 최소가 되었다.

내식성을 평가하기 위하여 분극시험과 염수분부시험을 동시에 실시하였다. 분극시험결과를 Fig. 4에 나타내었다. 분극 곡선에서 부식전위(E_{corr})가 높고, 부식 전류밀도(I_{corr})가 낮을수록 내식성이 우수하다고 할 수 있다. 분극시험 결과 S45C 강 및 SCM440 강에서 미처리된 모재에 비해 플라즈마 질탄화 처리된 시편이 전류밀도가 낮고, 부식전압이 높아서, 내식성이 월등히 향상되었음을 알 수 있으며, 플라즈마 질탄화와 후산화 처리된 시편은 플라즈마 질탄화 처리된 시편에 비하여 현저 내식성이 더 향상됨을 확인할 수 있다.

5% NaCl분위기에서 방치하였을 때의 염수분부시험의 결과는 시험 후 시편 표면사진으로 알 수 있는 데, 이

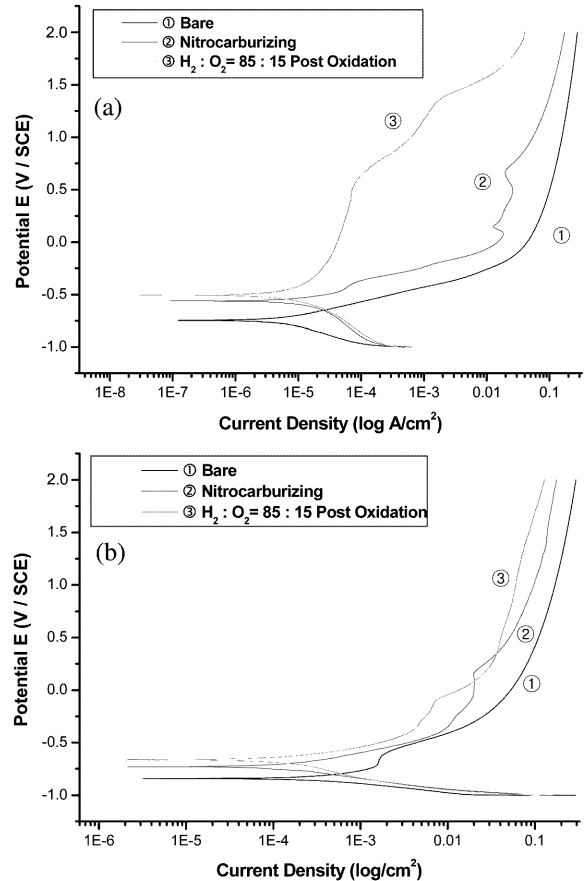


Fig. 4. Anodic potentiodynamic polarization curves of steel: (a) S45C steel and (b) SCM440 steel.

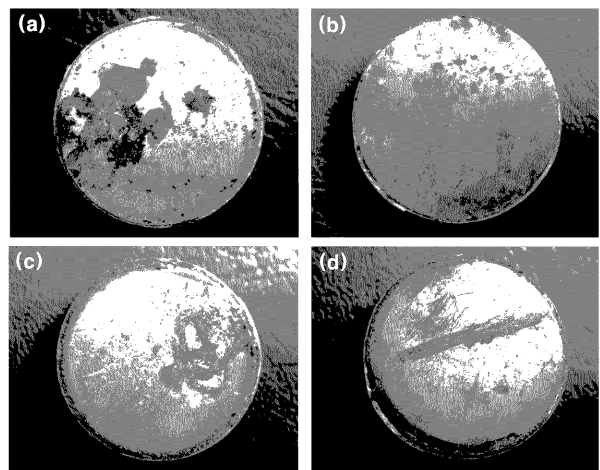


Fig. 5. Photographs of samples after treating 5% NaCl salt spray test for 144 hours: (a) S45C steel Nitrocarburizing, (b) S45C steel Nitrocarburizing + Post oxidation, (c) SCM440 steel Nitrocarburizing and (d) SCM440 steel Nitrocarburizing + Post oxidation.

는 Fig. 5에 나타나있다. S45C 강 및 SCM440 강에서 플라즈마 질탄화 처리한 제품의 경우 24시간에서 적목

이 발생하였고, 질탄화 및 후산화 처리된 시편은 144시간 방치하였을 때에도 적층이 발생하지 않고 양호하였다. 따라서 후산화 처리된 시편의 경우 표면에 내식성이 강한 마그네타이트(Fe_3O_4)층이 형성되어 내식성 향상에 기여하는 것을 질탄화 처리된 시편과 비교하여 알 수 있다.

Fig. 6은 Throttle body로서 최적조건하에서 플라즈마 처리된 Shaft를 이용하여 제작하였다. Throttle body의 몸체는 Al-Si 합금인 ALDC 8종(KS D6006)으로 구성되어

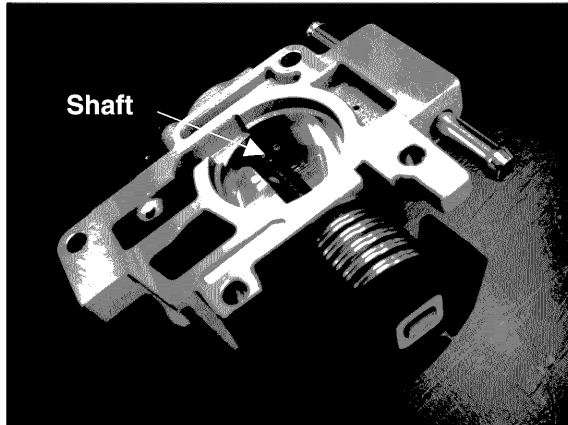


Fig. 6. Photographs of Throttle body assembled with shaft treated by plasma nitrocarburising and post oxidation.

있으므로, Throttle body 몸체와 플라즈마 질탄화 및 후산화 처리된 Shaft가 마모될 수 있도록 기계 가공하여 작동내구시험을 실시하였다.

Fig. 7은 작동내구 시험을 하고 난 뒤의 Shaft의 단면으로 마모가 된 부분과 마모가 되지 않은 부분을 비교하여 작동내구시험 후 마모의 정도를 나타내었다. S45C 강으로 제작한 Shaft의 작동내구시험 한 경우, 마모되지 않은 부분의 화합물층이 $11.09 \mu m$ 이나 작동시험 후 마모된 부위는 $7.46 \mu m$ 로 감소하였고, SCM440 강으로 마모되지 않은 부분에는 화합물층이 $10.98 \mu m$ 이었으나 작동부위는 $10.36 \mu m$ 로 감소하였다. 그러나 내구시험 후 작동성능에 이상이 없어야 하는 자동차 제작사 Spec의 Design Validation Test 판정기준에는 합격하여 기존의 Shaft에 널리 적용되는 Cr^{6+} 도금 공정을 대체할 수 있는 가능성을 충분히 나타내었다.

4. 결 론

S45C 강 및 SCM440 강에 대해 메탄가스 농도를 3%로 하여 $570^{\circ}C$, 4 torr에서 3시간 플라즈마 질탄화처리 후, 산화온도를 $500^{\circ}C$ 에서 산소농도를 5~20%로 변화하여 1시간동안 플라즈마 산화처리를 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

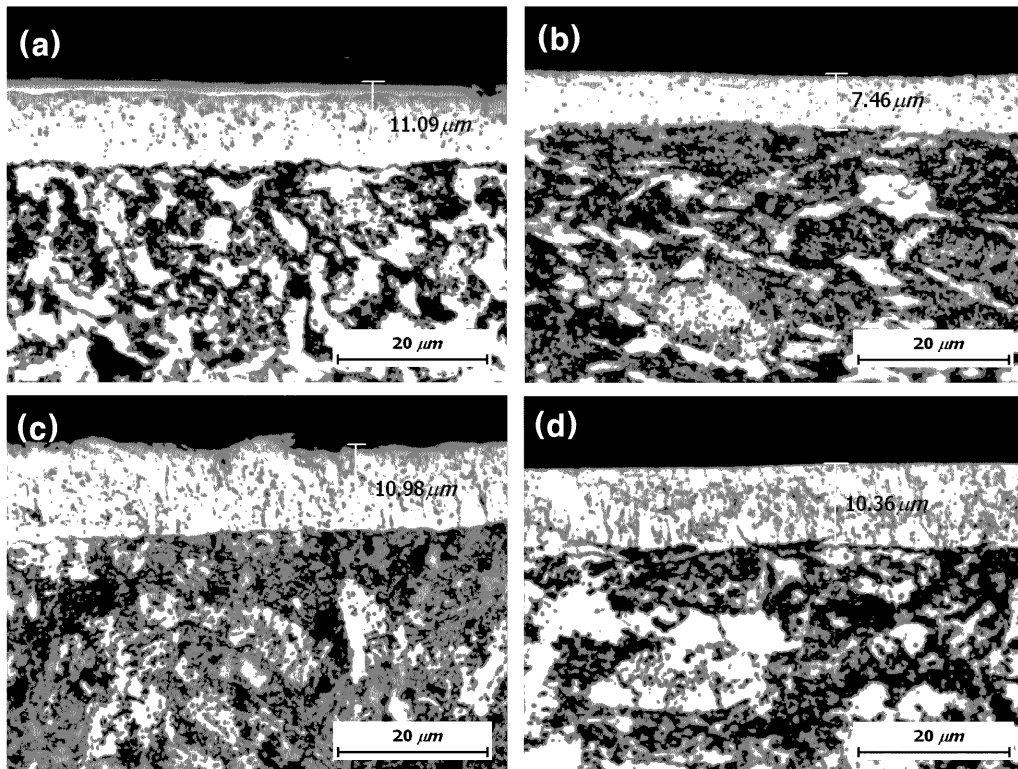


Fig. 7. Optical Micrographs of the Cross-Section of the Shaft for accelerated life test : (a) Frictionless part on S45C steel, (b) Frictional part on S45C steel, (c) Frictionless part on SCM440 steel and (d) Frictionless part on SCM440 steel.

1. 플라즈마 질탄화 후 500°C에서 1시간 동안 플라즈마 후산화처리를 한 S45C 강의 경우, 표면 경도는 HV 630을 넘었으며, 화합물층의 두께는 10-15 μm 이고, 확산층의 깊이는 300 μm 정도임을 알 수 있다. 플라즈마 질탄화 후 플라즈마 산화처리를 통해 경도 값이 100가량 감소하였다. SCM440 강의 표면경도는 HV 900, 확산층의 깊이는 200 μm 정도로 확인되었다.

2. 단상의 마그네타이트(Fe_3O_4)를 생성하기 위해 O_2 조성은 반드시 20%이하 (H_2 조성 80%)인 환원성 분위기가 필요하고, 최적의 플라즈마 후산화 공정인자는 산소조성 15%, 산화온도 500°C, 및 산화시간 60-90 min.으로 도출되었다. 이 조성에서, 표면에 Fe_3O_4 가 1-2 μm 생성되고, 마그네타이트의 양이 최대가 되며, 그리고 ϵ 상에서 γ 상으로 변태도 최소가 되었다.

3. 분극시험과 염수분무시험을 통하여 모든 강종에서 플라즈마 질탄화 및 후산화 처리한 시편의 경우 질탄화 처리된 시편보다 내식성이 향상됨을 확인할 수 있었다. 따라서 후산화 처리 시 강의 표면에 Fe_3O_4 층을 형성시켜 플라즈마 질탄화된 시편보다 내식성을 향상시키는 결과를 얻었다.

4. 플라즈마 질탄화 및 후산화 처리한 Shaft를 Throttle body에 적용하여 작동내구시험 한 결과 자동차 제작사 규격을 만족하여 차후 Cr^{VI} 도금을 대체할 수 있는 기

술로서 가능성을 보여주었다. 그리고 SCM440 강의 표면 경도가 높아 S45C 강 보다 마모량이 적었다.

감사의 글

This work was financially supported by the National Research Laboratory (Development of Functional Metal Matrix Materials Composite Materials) project from Ministry of Science and Technology of Korea.

참고문헌

1. T. Bell, Heat Treat. Met., 2(2), 39 (1975).
2. E. Harumann, T. Bell and Y. Sun, Surface Engineering, 8, 275 (1992).
3. L. Wang and X. Xu, Surface and Coating Technology, 126, 288 (2000).
4. T. Bell, Y. Sun and A. Subadi, Vacuum, 59, 14 (2000).
5. S. Hoppe, Surface and Coating Technology, 98, 1199 (1998).
6. R. H. Jutte, B. J. Kooi, M. A. J. Somers and E. J. Mittermeijer, Oxidation of Metal, 48, 87 (1997).
7. Eun-Kab Jeon, Ik-Min Park and Insup Lee, Kor. J. Mater. Res., 14(4), 265 (2004)