

배기계 디커플러의 내구 향상을 위한 플라즈마 질화에 관한 연구

허 덕 재^{*1)} · 김 상 식²⁾ · 정 태 진³⁾ · 김 도 훈⁴⁾

고등기술연구원 제품기술연구센터¹⁾ · 고등기술연구원 플라즈마연구센터²⁾ · 군산대학교 기계공학과³⁾ · (주)SDB R&D센터⁴⁾

A Study on the Plasma Nitriding Application for the Durability Improvement of the Exhaust Decoupler

Deogjae Hur^{*1)} · Sangsik Kim²⁾ · Taejin Chung³⁾ · Dohoon Kim⁴⁾

¹⁾Product Design Technology Center, Institute for Advanced Engineering, 633-2 Goan-ri, Baegam-myeon, Yongin-si, Gyeonggi 449-863, Korea

²⁾Plasma Technology Center, Institute for Advanced Engineering, 633-2 Goan-ri, Baegam-myeon, Yongin-si, Gyeonggi 449-863, Korea

³⁾Department of Mechanical Design Engineering, Kunsan National University, Jeonbuk 573-701, Korea

⁴⁾SDB Bellows Co., Ltd., R&D Center, 642-12 Okho-ri, Soonsung-myeon, Dangjin-gun, Chungnam 343-892, Korea

(Received 21 November 2005 / Accepted 13 January 2006)

Abstract : This paper described the process of improving durability performance of the exhaust decoupler by the plasma nitriding. The properties of plasma nitriding treatment of AISI304 stainless steel were tested using specimens before applying plasma nitriding to a mesh ring. In order to analyse the effect of plasma nitriding treatment on the mechanical properties, SEM(Scanning Electron Microscopes), roughness and hardness tester were used. Based on specimen plasma nitriding, we could find appropriate condition for application to the mesh ring of decoupler. To confirm the improved durability performance, we compared the number of cycles, which reaches to fracture, of the nitrided decoupler and that of the unnitrided decoupler by the bending cyclic test. In this test, the durability and wear resistance of the mesh ring are significantly improved by plasma nitriding treatment.

Key words : Plasma nitriding(플라즈마 질화), Decoupler mesh ring(디커플러 메쉬링), Durability test(내구실험), AISI 304 stainless steel(AISI 304 스테인리스강), Wear resistance(내마모성)

Nomenclature

SEM : scanning electron microscopes
XRD : X-ray diffraction
HV : vickers hardness

1. 서 론

자동차 요소들의 기계적 성질은 대부분 충격성과 내마모성/내열성이 요구되며 관련 부품은 실린더 블록, 피스톤, 배기계 등 매우 많다. 이러한 성능을

갖추기 위해서는 흠집이나 마모에 견딜 수 있을 만큼 충분히 단단해야 하며, 충격에 견딜 수 있는 인성을 가져야 한다. 위와 같은 성질을 부여하기 위하여 표면만을 단단하게 하고 내부는 인성을 갖게 하는 방법으로 질화처리와 침탄처리 등의 표면 경화 방법이 사용되어 지고 있다. 오늘날에는 경제적이고 환경 친화적인 이온 질화법을 많이 사용하고 있으며, 자동차 부품에도 적용하고 있다.^{1,2)}

철강의 표면 경화법 중에서 질화법은 1923년 A. Fry가 Al이나 Cr을 함유한 강에 NH₃ 가스를 사용하

*Corresponding author. E-mail: djhur@iae.re.kr

여 약 550°C 근처의 저온에서 강의 표면에 아주 경한 질화층이 얻어지는 것을 발견하면서 시작되었다. 플라즈마 질화(plasma nitriding)는 금속의 표면에 질소를 침투시켜 금속의 내마모성 및 내식성을 향상시키는 금속 표면처리법으로 지속적인 연구가 진행되고 있다.³⁾

스테인리스강(stainless steels)은 오늘날 산업 분야에서 여러 가지 요소부품의 재료로 많이 사용하고 있다. 그러나 대부분의 스테인리스강은 표면 처리를 하지 않을 경우 비교적 낮은 경도와 낮은 내마모성을 갖기 때문에 이온 질화법을 적용하여 그 특성을 향상시킨다.^{4,5)} 스테인리스강의 표면은 Cr 산화물을 주체로 하는 부동태 피막으로 덮여있고, 이 피막은 질소의 침입을 방해하기 때문에 질화가 곤란하다. 이전까지는 질화 전에 활성 수소가스를 사용하여 환원시키는 마르코마이징(Malcolmizing)법을 사용하였으며, 농질산으로 산으로 세척하여 산화물을 제거하고 질화처리를 실시하였다. 그러나 이온 질화법은 N₂와 H₂의 혼합가스를 사용하기 때문에 스퍼터링 작용에 의하여 산화물의 표면을 청정화 시킨다. 또한 H⁺이온의 환원작용으로 진공의 잔류 산소가 적게 되어 스테인리스강 표면의 산화를 방지하고 산화피막 생성이 일어나지 않는다. 따라서 스테인리스강에 이미 존재하는 산화피막을 제거하는 특별한 전처리 공정 없이 질화시킬 수 있기 때문에 처리 시간을 현저하게 단축시킬 수 있다.

플라즈마 이온 질화에 영향을 주는 인자는 가스의 조성, 압력, 온도 및 처리시간 등이 있다. 본 연구에서는 플라즈마 이온 처리 공정 시간에 따른 AISI 304 스테인리스강의 표면 상변화 및 경도, 거칠기 및 표면 조직의 특성변화를 고찰하였다. 또한 이를 바탕으로 자동차의 배기계에 사용되는 부품 중 열적 내마모성, 인성 및 강도가 요구되는 디커플러 메쉬링의 내구성능 향상에 응용하였다. 즉, 오스테나이트 스테인리스강계열의 철사로 직조된 망사구조의 메쉬링에 플라즈마 이온 질화 처리하여 디커플러의 내구성능 향상에 관한 연구를 수행하였다.

2. 실험장치 및 방법

본 실험에서 사용한 시편은 Cr과 Ni가 각각

Table 1 Chemical composition (wt%) of AISI 304

C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	Fe
.05	18.9	9.2	0.8	2.0	.02	.03	balance

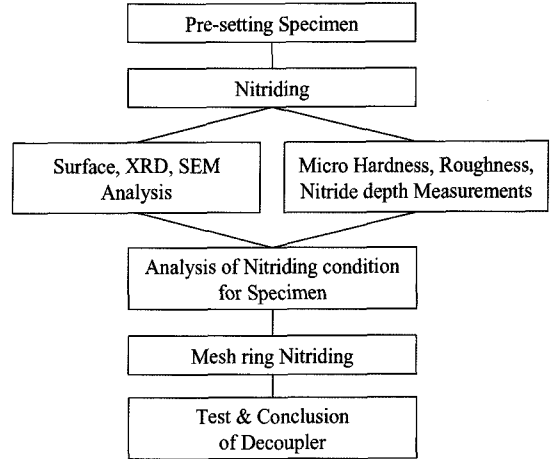


Fig. 1 Application procedure for the decoupler durability improvement

18.9%, 9.2% 함유된 AISI 304 스테인리스강이다. AISI 304 강의 자세한 화학적 성분은 아래의 Table 1과 같다. 실험은 경면 폴리싱 후 챔버에 장입하기 직전 이물질 제거를 위한 알코올 세정을 하였다. 세정된 시편의 질화 반응실험 및 결과를 바탕으로 디커플러의 메쉬링에 적용하였다. 개략적인 연구진행 흐름은 Fig. 1과 같다.

2.1 시편에 대한 이온질화

질화반응은 직류펄스(DC pulse) 플라즈마 이온질화 시스템을 이용하여 실험하였다. 전체 시스템의 구성은 반응 챔버와 높은 전압의 직류펄스를 발생시켜 플라즈마를 형성시키는 직류펄스 파워 공급장치가 있다. 그리고 반응 챔버를 진공으로 만들고 질화처리를 위하여 유입되는 가스를 지속적으로 공급하며 반응 챔버 내의 압력을 일정하게 유지시키는 반응 가스 공급시스템으로 이루어져있다. Fig. 2는 전체 시스템의 개략도이다.

샘플을 음극관 위에 놓은 후에 챔버의 초기진공도를 10⁻³ torr로하고 일정 온도를 유지하였다. 또한 Ar과 N₂ 가스를 주입하여 플라즈마 이온 질화 실험을 수행하였다. 시편은 3mm 두께의 지름 50mm의

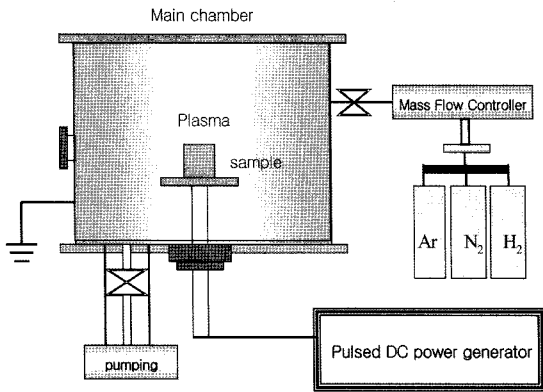


Fig. 2 Schematic drawing of the experimental set up for plasma nitriding

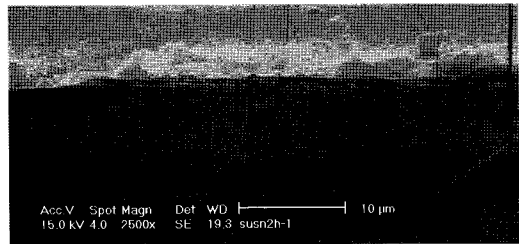
원판을 사용하였다. 시편의 단면과 표면의 관찰은 필립스의 XL30CP 전자 현미경으로 관찰하였고 질화층 표면의 상분석은 Cu Ka radiation을 사용한 XRD(X-ray diffraction)을 통하여 분석하였다. 미세 정도는 마이크로비커스경도기 100gf를 사용하여 측정하였다.

3. 시편실험 결과 및 고찰

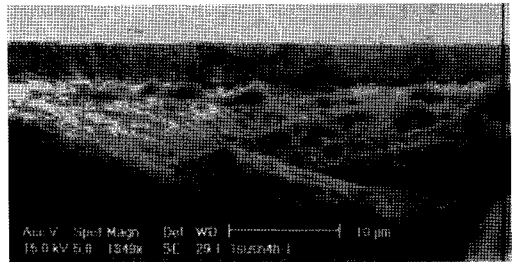
3.1 미세구조(Micro-structures)

AISI 304 스테인리스강 샘플의 질화층 두께 형상은 550°C의 공정온도에서 시간과 밀접한 관계를 가지고 있다.⁵⁾ 따라서 2, 4, 6시간의 공정시간에 대하여 각각 플라즈마 이온 질화 실험을 수행하고 그 결과를 고찰하였다. Fig. 3은 공정시간의 증가에 따라 샘플 표면의 질화층 두께 변화를 나타낸 것이다. 샘플 단면의 SEM 분석 결과 2시간의 공정 조건에서 형성된 질화층의 두께는 대략 0.5 μm , 4시간에서는 3 μm 를 형성하였고, 6시간 공정 조건에서는 대략 4~5 μm 로 질화층이 형성 되었으며, 플라즈마 이온 질화 공정시간 증가에 따라 일정 값에 수렴하고 있음을 알 수 있었다.

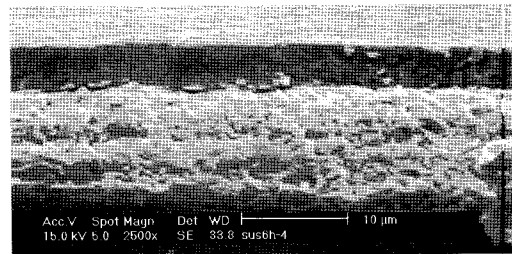
Fig. 4는 플라즈마 이온 질화 공정시간에 따른 샘플 표면의 SEM 분석 결과를 나타낸 것이다. 질화시간 변화에 따라 표면의 거칠기가 다르게 관찰되어 표면 프로파일러(surface profiler)를 통한 샘플 표면의 거칠기(roughness)를 측정해 보았다. 그 결과 2시간 질화샘플은 Ra 15nm로 처리하지 않은 모재의 표



(a) 2 hour



(b) 4 hour

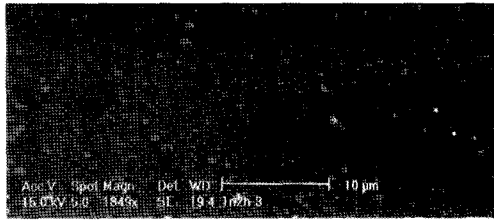


(c) 6 hour

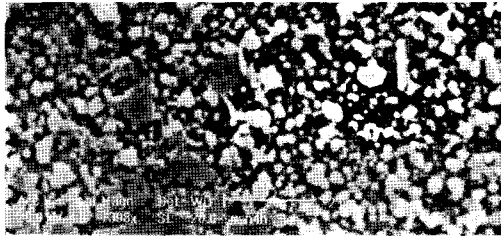
Fig. 3 SEM micrographs of nitrided layers thickness

면조도 Ra 10nm와 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나 4시간 공정 후 샘플의 거칠기는 75nm로 급격히 증가하고 있으며, 이는 Cr계 및 Fe계 질화물 생성에 의한 것으로 판단되며, 공정시간 6시간의 샘플에서는 55nm로 감소하고 있다. 이는 플라즈마 공정 중 질소 및 수소가스에 의한 리스퍼터링(resputtering)⁶⁾에 의해 표면의 조도를 감소시키는 것으로 판단된다. Fig. 5에는 플라즈마 이온 질화 공정 후 표면 거칠기 분석 결과를 도표로 나타내었다.

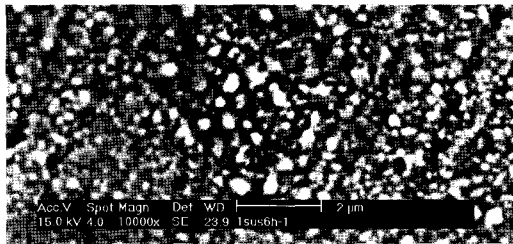
일반적으로 Al, Cr, Ti, Mo, V 원소는 질소와 쉽게 결합하여 강한 경도와 내마모성을 가지는 질화물을 형성하게 된다.⁷⁾ AISI 304 스테인리스강은 Table 1.에서 나타난 바와 같이 주성분이 Cr과 Fe로 이루어져 있어 이온 질화를 통해 CrN, Fe₄N, Fe₃N상이 이루어진다. 이는 XRD 분석을 통해 상변화를 확인 할 수



(a) 2 hour



(b) 4 hour



(c) 6 hour

Fig. 4 SEM micrographs of nitrided surface roughness

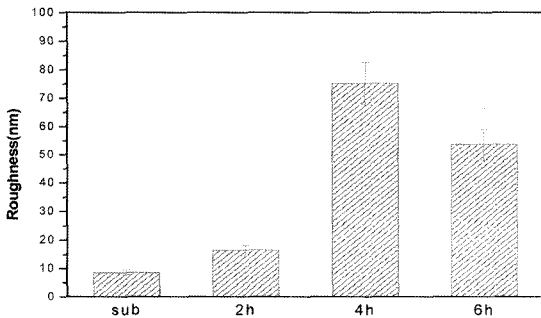


Fig. 5 Roughness of nitrided sample for various time

있었으며, Fig. 6에 나타냈다. 모재의 $2\theta=43.71, 50.92, 74.83$ 에서는 γ -Fe 상과 일치하는 (111), (200), (220)의 브래그리플렉션(Bragg reflection)이 관찰되었다. 이 상은 플라즈마 이온 질화 공정 시간이 늘어남에 따라 점차 강도가 감소함을 알 수 있었다. 4시간, 6시간의 플라즈마 이온 질화 공정을 통해 새로운 CrN상이 형성됨을 확인할 수 있다. 질화층에서

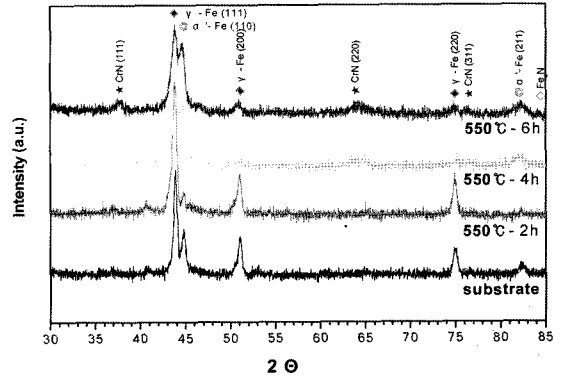


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of nitrided sample for various time

CrN상의 형성은 내식성을 향상 시킨다.⁷⁻⁹⁾ 이는 미소경도 변화에도 많은 영향을 미치게 된다.

3.2 미소경도(Micro-hardness)

Fig. 7은 공정시간 변화에 따른 AISI 304 스테인리스강의 경도 측정값을 나타낸 것이다. 플라즈마 이온 질화 후, AISI304 스테인리스강의 경도 측정값은 약 209HV에서 대략 900~1000 HV로 매우 크게 증가하였다. 그러나 2시간 처리 샘플에서는 처리하지 않은 샘플과 별다른 경도 변화를 보이지 않고, 오히려 경도 값이 낮아지는 현상이 나타났다. 이는 이온 질화 공정에 따른 질화층의 영향보다 온도 상승에 의한 상태의 변화가 더 큰 영향을 미쳤다고 생각한다.

공정시간 4시간 질화 처리 샘플의 경도값이 가장 큰 990~1010 HV 값을 나타냈고, 6시간 처리는 그보다 크진 않았지만 4시간 조건 샘플과 대략 비슷한 값을 나타내었다. 결론적으로 플라즈마 이온 질화

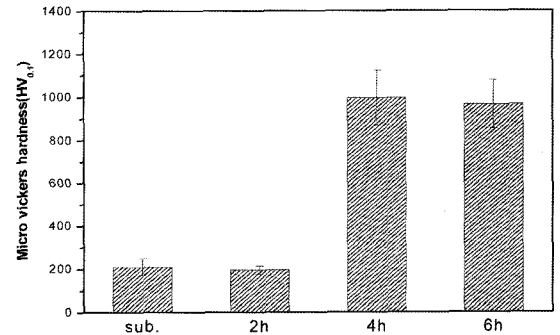


Fig. 7 Micro Vickers hardness of nitrided sample

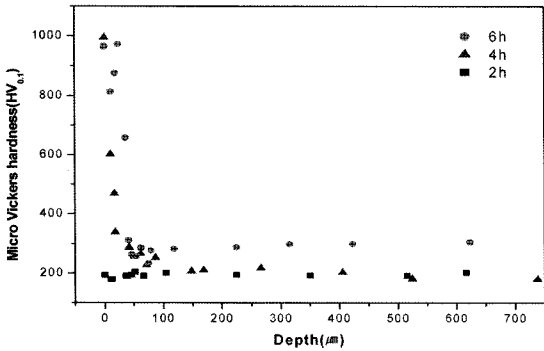


Fig. 8 Micro Vickers hardness with the depth of nitrided samples

의 공정시간은 질화층의 정도 변화에 많은 영향을 미친다.

Fig. 8은 플라즈마 이온 질화 시 공정시간에 따라 표면에서 깊이 방향으로 측정된 비커스 미소경도의 변화를 나타낸 것이다. 질소 침투에 따른 정도 변화는 표면의 화합물층으로 판단되는 질화층의 두께 정도까지만 비교적 높은 정도값을 보이고 내부 깊이에선 미소경도 값이 급격히 감소하였다. 그런데 공정시간이 4시간에서 6시간으로 증가함에 따라 깊이 방향의 정도 값은 샘플 표면에서의 분석한 정도 값과는 다르게 6시간 처리 샘플의 정도 값이 더 높은 값을 나타내고 있었다. 이는 본래 처리하지 않은 물질(substrate)의 정도 값보다 대략 100HV 높은 값을 보인다. 이를 통해 공정시간의 증가에 따라 샘플의 정도 값은 안정적으로 상승하고 깊이 방향으로 질소의 침투가 더 활발히 이루어진다고 판단된다. 따라서 공정시간이 길어지면 표면의 정도 증가 보다 내부의 정도 증가에 더 큰 영향을 주고 있다.

4. 메쉬링의 플라즈마 질화

메쉬링은 오스테나이트 스테인리스강계열에 부식 방지를 위한 Ti가 첨부된 탄소-0.05%, Cr-17%, Ni-11%를 주성분으로 하는 CLC 17-12-2Ti의 철사로 직조하여 만들어진다. 따라서 메쉬링의 주성분은 AISI304 스테인리스강과 유사하다. 그러므로 전 절의 플라즈마 이온 질화 샘플의 결과 분석으로부터 얻은 4시간 550°C의 플라즈마 이온 질화 조건을 디커플러 메쉬링에 적용할 경우 내식성, 내마모성,

내구성능의 향상을 꾀할 수 있을 것으로 판단할 수 있다.

따라서 시편 질화 공정에 준하여 4시간 550°C의 플라즈마 이온 질화 조건을 디커플러 메쉬링에 적용하여 이온 질화하였다. 메쉬링의 이온화 전후의 현상을 Fig. 9에 나타내었다. 그림 9에서 나타난바와 같이 질화 전후의 색상은 확연하게 다르게 나타나고 있다. 그리고 질화 전후의 메쉬링 강성변화를 고찰하기 위하여 Fig. 10과 같이 실험 장치를 구성하여 실시하였다. 실험조건은 360*140kgf/mm²의 메쉬링에 대하여 0.2mm/min으로 2mm 변형과 50,000N이 될 때까지 압축한 후 원점 복귀를 시키는 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 11에서 나타냈다. 플라즈마 이온 질화 전후의 메쉬링의 강성변화를 살펴보면 질화 전후 강성의 변화 형상은 유사하게 나타나고 있다. 그러나 질화 후의 강성이 질화 전의 강성보다 높게 나타나고 있음을 알 수 있었다. 이는 내식성 및 내마모성을 향상시킬 수 있는 질화층이 메쉬링 표면에 형성되어 정도의 증가가 있었음을 알 수 있다.

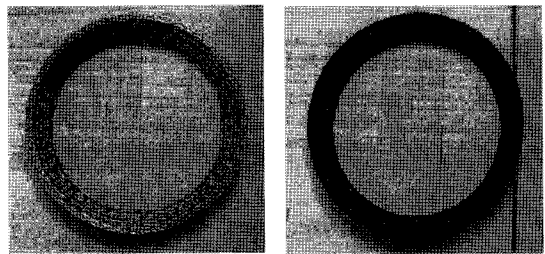


Fig. 9 Comparison of unnitrided mesh ring and nitrided

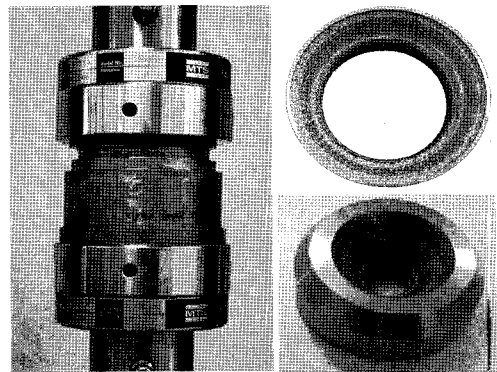


Fig. 10 Equipments for the stiffness test

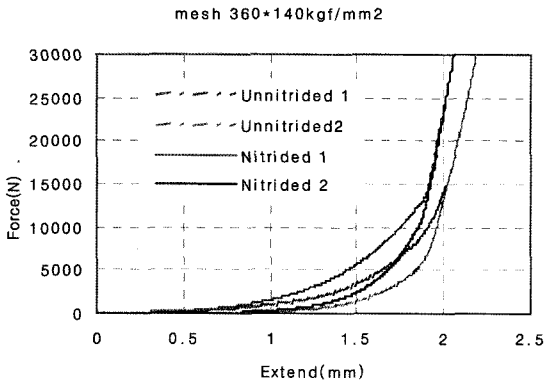


Fig. 11 Comparison of the stiffness of unnitrided mesh ring and nitrided

5. 디커플러의 내구 실험

디커플러의 내구 실험은 질화 전의 메쉬링을 장착한 디커플러와 질화 후의 메쉬링에 대하여 실험하였다. Fig. 12와 같이 가스온도 900~1000°C에서 ±4°의 굽힘 반복 실험으로 600,000cycle 내구성 실험을 수행하였다(Table 2). 그 결과 Fig. 13과 같이 질화 전의 메쉬링은 90,000~ 150,000 cycle에서 원래의 형상을 유지하지 못하고 파괴되었다. 그러나 질화 후의 결과는 600,000cycle 후 손상 없이 형상을 그대로 유지하고 있음을 알 수 있었다. 이는 메쉬링의 질화층 형성이 열적 내마모와 내구성의 향상을 3배 이상 증가 시켰음을 알 수 있다.

6. 결론

본 연구에서는 자동차 배기계에 사용하는 디커플러 메쉬링의 내구 성능 향상을 위하여 AISI 304 스테인리스강의 샘플을 대상으로 플라즈마 이온 질화에 대한 특성을 고찰하고, 이를 바탕으로 디커플러 메쉬링의 질화 처리를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

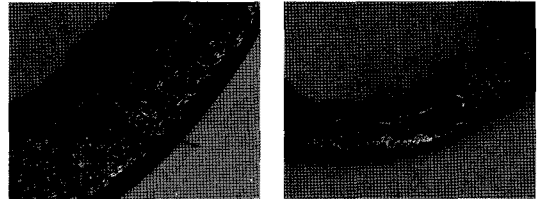
- 1) AISI 304 스테인리스강의 550°C 직류 펄스 플라즈마 이온 질화 약4시간 정도에서 3~5 μ m 두께의 질화층이 형성됨을 알 수 있었다. 경도는 약 209HV에서 900~1000 HV로 4~5배 증가하였다.
- 2) 질화 시간이 2시간인 경우 열적 변화에 의하여 경도가 낮아지는 현상과 4시간 이후부터는 일정

Table 2 Condition of durability test

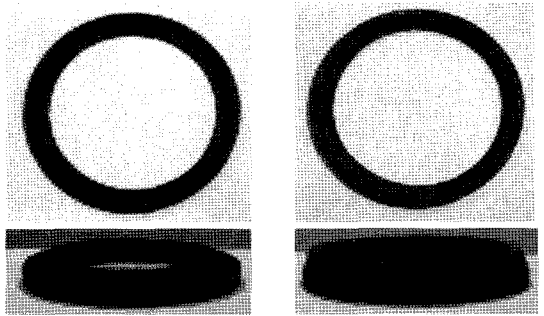
Item	Spec
Target cycle	600,000
Excitation amplitude	Bending ± 4 deg.
Frequency	10Hz
Gas temperature	900 °C



Fig. 12 Equipments for the durability bending test



(a) Plasma unnitrided mesh ring



(b) Plasma nitrided mesh ring

Fig. 13 Comparison of the unnitrided mesh ring and nitrided after durability test

값에 수렴해가고 조직의 거칠기가 안정화 되어 가는 특성을 보이고 있다.

- 3) AISI 304와 유사한 오스테나이트 스테인리스 강 계열의 철사로 직조된 디커플러 메쉬링에 550°C 4시간 직류 펄스 플라즈마 이온 질화를 시키므로 고온상태에서 메쉬링의 내구성능이 3배 이상 향상된 600,000 cycle을 만족시키는 결과를 얻을 수 있었다.

References

- 1) S. J. Won, B. S. Lim, J. Y. Ha and K. S. Nam, "A Study on the Fatigue Strength of SACM 645 Steel under Various Nitriding Methods and Time," Transactions of KSAE, Vol.9, No.1, pp. 216-221, 2001.
- 2) H. S. Ahn, J. Y. Kim and D. S. Lim, "Tribological Behavior of Plasma Sprayed Ceramic Coating for the Application to the Cylinder Liner in Engines," Transactions of KSAE, Vol.1, No.2, pp.89-102, 1993.
- 3) M. Ueda, G. F. Gomes, K. G. Kostov and H. Reuther, "Results from Experiments on Hybrid Plasma Immersion Ion Implantation/Nitriding Processing of Materials," Brazilian Journal of Physics, Vol.34, No.4B, pp.1632-1637, 2004.
- 4) M. Samandi, B. A. Shedden, D. I. Smith, G. A. Collins, R. Hutchins and S. Tends, "Micro-structure, Corrosion and Tribological Behavior of Plasma Immersion Ion-implanted Austenitic Stainless Steel," Surf. Coat. Technol. Vol.59 pp.261-266, 1993.
- 5) E. Rolinski, "Effect of Plasma Nitriding Temperature on Surface Properties of Stainless Steel," Surf. Eng., Vol.3, No.1, pp.35-40, 1987.
- 6) Donald L. Smith, Thin Film Deposition Principle and Practice, McGraw-Hill, New York, p.432, 1997.
- 7) Y. Sun, X. Li and T. Bell, "Low Temperature Plasma Carburising of Austenitic Stainless Steels for Improved Wear and Corrosion Resistance," Surface Engineering, Vol.15, No.1, pp.49-54, 1999.
- 8) J. Feugeas, B. Gomez, A. Craievich, "Ion Nitriding of Stainless Steels. Real Time Surface Characterization by Synchrotron X-Ray Diffraction," Surf. Coat. Technol. Vol.154, pp.167-175, 2002.
- 9) M. Samandi, B. A. Shedden, T. Bell, G. A. Collins, R. Hutchins and J. Tendys, "Significance of Nitrogen Mass Transfer Mechanism on the Nitriding Behavior of Austenitic Stainless Steel," J. Vac. Sci. Technol. B, Vol.12, No.2, pp.935-938, 1994.