

진공산질화기술에 의한 쾌삭강의 내부식성 향상기술

문경일[†] · 김상권 · 김성완
한국생산기술연구원, 플라즈마응용팀

A Study on the Corrosion Resistance of Free Cutting Steels after Oxy-Nitriding

Kyoung Il Moon[†], Sang Gweon Kim, Sung Wan Kim

Plasma Enhanced Technology Development Team, KITECH, Incheon 406-800, Korea

Abstract Nitriding or carburizing of carbon steels results in good mechanical properties such as high surface hardness and wear resistance but it has no affection on the corrosion resistance. Corrosion properties of nitriding and carburizing steels could be deteriorated. So, recently, there have been great demand for oxy-nitriding to enhance both mechanical properties and corrosion resistance. In this study, the corrosion resistance of carbon steel, S35C, and free cutting steel, SUM222, are prepared by vacuum nitriding and vacuum post-oxidation were compared with those treated by nitriding. After vacuum post-oxidation, 5 μm oxide layer was formed on the nitride layer with 20~30 μm depth. Potentio-dynamic polarization curve in corrosion test showed that the corrosion potential after post oxidation was increased from 200 mV to 800 mV in S35C and from 600 mV to 1200 mV in SUM222. SEM analyses showed that pores was increased and surface roughness became rougher with post oxidation. However, the formation of Fe_3O_4 resulted in the enhanced corrosion resistance of steels.

(Received February 17, 2006; accepted March 2, 2006)

Key words: Nitriding, Post oxidation, Corrosion resistance, Potentio test

1. 서 론

기계류 부품의 표면 마찰 특성 및 내식 특성을 동시에 향상시킬 수 있는 질화 후 산화처리를 하는 산질화 기술이 최근 6가 크롬 대체 기술의 수요와 자동차 부품의 고기능화 요구에 따라 주목 받고 있다. 산질화 기술은 원가가 저렴한 탄소강 및 저합금강에 연질화를 통해 단시간 내에 질소와 탄소를 침질, 침탄시켜 화합물 층을 형성시킨 후, 산화분위기 중에서 화합물 층 위에 Fe_3O_4 층을 형성시켜 내마모성, 내식성을 향상시키는 공정이다[1, 2]. 특히, 쾌삭강은 가공이 용이해 기계부품으로서 수요가 증가하는 추세이다. 그러나, 강 내부에 함유되어 있는 황으로 인해 반응생성물이 형성되고, 이것이 질화층에 영향을 미쳐 일반적인 질화의 경우 질화가 어려운 문제점이 남아있다.

Fig. 1은 산질화 기술이 적용되는 부품의 일예를

보여주고 있다. 일반적으로 연질화/산질화된 처리된 용품은 속 업쇼바, 가스 스프링, 유압용 부품, 수도용 부품, 굴삭기 축, 전기, 기계용 부품, 가이드레일, 윈도우 와이퍼등 사용 용도가 다양하다. 질소 및 탄소의 확산 및 화합물 층의 형성에 따라 재료의 내피로 특성 내마모 특성은 크게 개선되지만 이러한 질화 기술은 내식 특성에 기여가 거의 없거나 오히려 피팅 부식을 일으키기 쉬운 조건을 만들어 내식성 관점에서 산화층 및 폴리머 함침에 의한 내부식성 향상 방법이 모색되어 왔다.

현재까지 산질화 관련한 연구는 가스 질화 방법 및 플라즈마 질화 등을 이용하여 많은 연구가 진행되어 왔으나 최신 기술이라 할 수 있는 저압 질화 방법에 의한 연구는 국내의 경우 전무한 상태이다.

저압 질화 기술은 종래의 가스질화법과 같이 쉽게 제품을 장입하여 진공에서 질화를 실시하기 때문에 기존 가스질화에 비해 1/30 정도의 암모니아가스만

[†]E-mail : kimoon@kitech.re.kr

Table 1. 시편의 조성

	% C	% Si	% S	% Mn	% Pb
S35C	0.35~0.40	0.10~0.40	<0.35	0.50~0.80	-
SUM222	<0.14	<0.03	0.32~0.40	1.00~1.50	0.20~0.35

**Fig. 1.** Examples of mechanical parts treated by post oxidation.

을 소비하면서 표면조도가 우수한 질화를 실시하고 동시에 독특한 활성화 반응을 활용함으로써 기존의 질화법에 비해 다양한 질화공정을 적용할 수 있는 기술적인 장점을 가지고 있으며, 이온질화법의 제한되는 금형과 산질화등을 함께 실시하면서도, 로내의 손상없이 산질화를 실시할 수 있는 등의 장점을 가진 새로운 진공 질화법이다. 특히, 이온 질화법은 수소와 질소의 혼합가스를 사용, 피처리물을 음극으로 하여 직류 글로우 방전을 발생시켜, 가열 승온과 질화를 동시에 이루게 되는데, 이온질화의 환경친화가스를 사용하는 장점에도 불구하고 플라즈마 발생으로

인한 온도 불균일, 공정 중 스퍼터링 효과에 의한 표면조도 변화 등의 단점이 있어 새로운 기술이 요구되고 있다. 반면, 저압질화법은 이러한 단점을 해결하기 위해 진공 중에서 행하는 질화과정으로서 암모니아가스와 활성가스로 아산화질소가스를 사용하며 확산계수가 큰 페라이트구간에서 질화를 행함으로써 질화 속도가 빠르고 화합물의 형성을 제한할 수 있음은 물론, 형성이 필요할 경우 화합물의 조성 및 치밀성을 비교적 자유롭게 조절할 수 있는 최신 질화법이다. 저압질화법의 장점을 정리해 보면 다음과 같다.

1. 화합물층의 생성을 막을 수 있으며 형성상의 조절이 가능하다.
2. 표면조도가 거의 변하지 않아 후 연마작업이 생략 가능하다.
3. 균일 가열 및 신속 질화로 변형이 극히 적다.
4. 각종 하드코팅의 하지처리기술로 적합하다.
5. 스테인레스등 난질화재의 질화처리가 용이하다.
6. 내식성이 뛰어난 산화층의 형성도 가능하다.

본 연구에서는 저압 질화로를 이용하여, 탄소강과 저합금강에 질화와 후 산질화 처리를 행하여, 형성된 질화물층 및 산화물층이 내식성 향상에 미치는 영향에 관하여 조사하였다.

2. 실험 방법

Table 1에 본 실험에 사용된 시편의 조성을 표시하였다. 탄소강 소재인 S35C와 쾌삭강재료인 S7가 첨가된 저합금강으로서 SUM222를 사용하였다. 두 시편에 대해 화합물층을 S35C의 경우에는 20 μm , SUM222는 30 μm 되도록 저압 질화처리를 행한 후, 로내의 분위기를 산화 분위기로 변경하여 후산화처리를 행하였다. 이때 질화 및 산질화 조건은 기존 연구 결과에서 S45C에 대해 최적 내식성을 보

인 조건에 대해 진행하였다[3]. 질화 처리는 500~540°C 범위에서 질소 가스와 암모니아 가스를 300 mbar의 압력으로 유지하며, 면적을 계산하여 최적화 유량을 투입하며 실시하였다. 사용한 저압 질화로는 생산기술연구원이 보유한 최대 처리 용량이 500 Kg의 로를 사용하였다. 처리 시간은 S45C에서 최대 내식성을 보인 20 μm 의 화합물층이 형성될 수 있는 3~4시간으로 하여 결정하였다. 후산화처리는 S45C에서 최대 내식성을 보인 5 μm 의 산화층을 형성시킬 수 있도록 250°C~500°C 범위에서 10분에서 90분간 행하였다. 최종 산질화 처리후 질소 가스를 강제로 주입시켜 상온까지 빠른 시간에 냉각을 실행하였다.

최적의 후산화처리는 450°C에서 30분 처리를 통해 얻을 수 있었으며 따라서, 이 조건을 부식 실험 시편 제조를 위한 표준 공정으로 채택하였다. 이렇게 얻어진 시편의 특성을 현미경 조직 관찰, 부식 전위 측정, 염수침적시험 및 SEM에 의한 미세조직 관찰을 이용하여 조사하였다. 본 실험에서 부식 전위 측정 및 염수 침적 시험은 ASTM 규격집의 G5-94³와 G85-98³의 내용을 참조하여 행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 2 (a)은 S35C 시편의 질화 및 후산화 처리후 현미경 조직사진이다. 그림에서 보듯이 확산층 내의 페라이트 입계 내에서 침상 질화물을 볼 수 있고, 화합물 층의 두께는 약 20 μm 정도였고, 후산화처리에 의해 표면층에 산화막이 2~3 μm 정도 형성되었으며 화합물 층의 표면부위에만 미세한 기포가 형성되는 형태의 화합물 층을 형성하고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 2 (b)의 SUM222 캐삭강의 경우, 합금 원소의 효과로 입계에 질화물이 내부까지 형성한 것을 관찰할 수 있었으며, 확산 층이 더욱 뚜렷하고 페라이트 조직 내에서 판상의 질화물 층을 볼 수 있다. 캐삭강에서는 30 μm 정도의 화합물 층이 형성되어 있고, 질화층과 화합물 층의 계면에는 매우 치밀한 질화 층을 형성하였고, 화합물 층의 전반을 거쳐 미세한 기공이 고르게 형성되어 있음을 관찰할 수 있었다. 이것은 황의 영향으로 후산화처리 이전에 생성

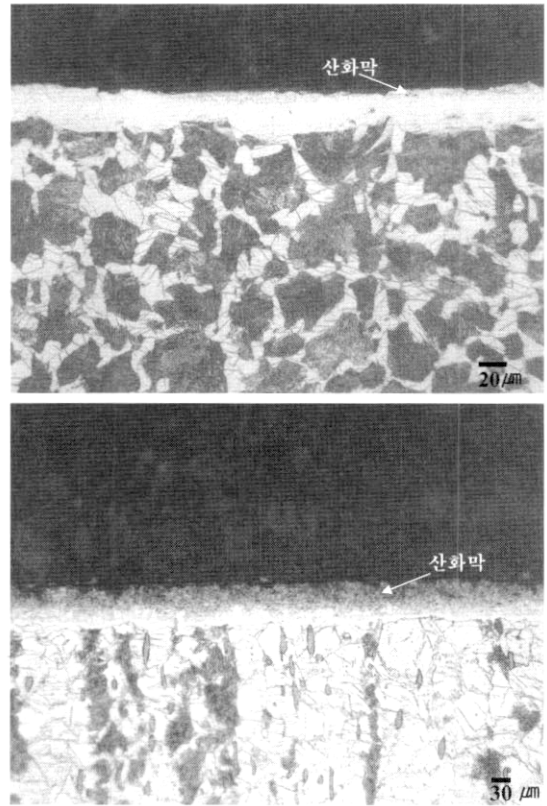


Fig. 2. Microstructures of nitrided and post oxidized steels (a) S35C, (b) SUM222.

되어 있음을 알 수 있다. 산화층은 화합물 층의 표면에 약 2~3 μm 정도 두께로 형성되어 있고, 표면을 따라 성장 속도가 약간의 차이가 있음을 알 수 있었다. 이와 같이 같은 열처리 사이클의 공정을 적용하여도 탄소강과 캐삭강에서 확인한 것과 같이 산질화 효과가 차이가 있으므로 강종에 따라 산질화 적용시 최적 공정을 찾는 과정이 필요함을 확인하였다.

Fig. 3와 4은 질화처리와 산화 처리된 S35C와 SUM222 시편의 부식 전위 측정 결과를 나타낸다. 후산화 처리에 따라 S35C의 경우에는 200 mV에서 800 mV로 SUM222에서는 600 mV에서 1200 mV으로 부식 전위가 증가하여 내식성이 향상되었음을 알 수 있었다. 초기 부식전위가 SUM222가 높은 것은 부식특성에 영향을 미치는 탄소함량이 낮아 내식성이 좋은 α 철의 분율이 높기 때문이다. 이는 Fig. 2에서 보듯이 광학사진전처리에서 나이탈에 의해 부식되지 않아 흰색으로 보이는 α 철의 분율을 비교해서

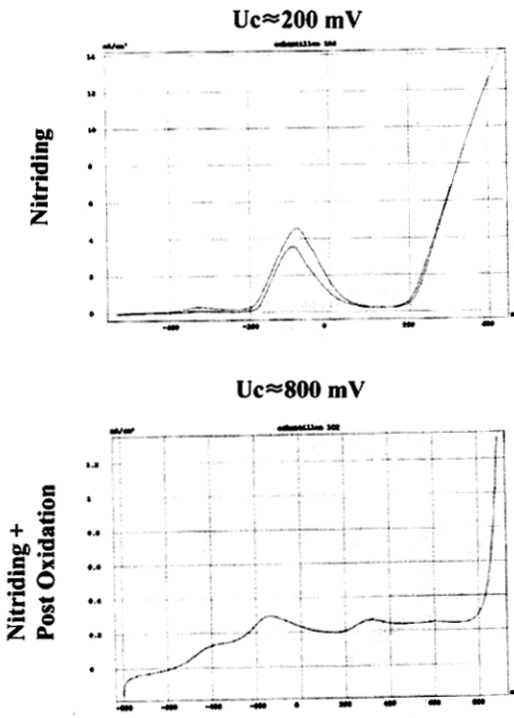


Fig. 3. The polarization curves of S35C after nitriding and post oxidation.

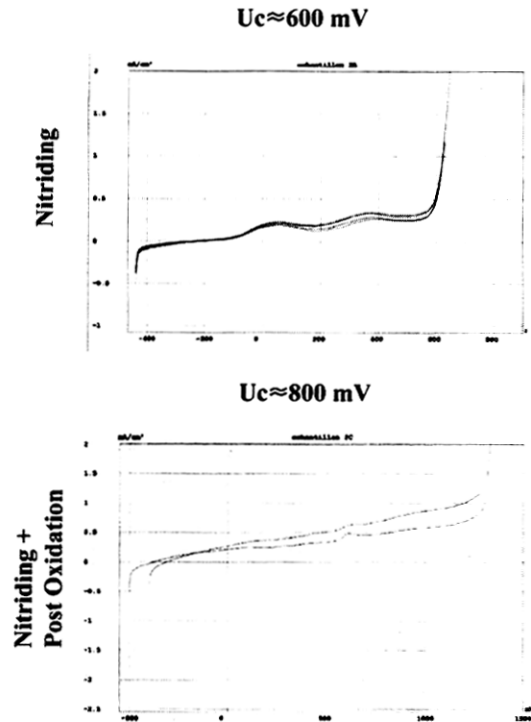


Fig. 4. The polarization curves of SUM222 after nitriding and post oxidation.

도 쉽게 알 수 있다. 또한 산질화처리후 측정된 부식 전위는 실험 후 표면분석결과 표면에 피팅(pitting)이 형성되는 전위로 관찰되었다.

이러한 부식 전위 측정 결과를 검증하기 위하여 상온에서 3.5 wt%의 염수를 이용하여 염수침적시험을 실시하였다. 이때, 농도 및 확산에 의한 분극 형성을 방지하기 위하여 공기를 불어 넣었다. Fig. 5은 후 산화처리 전후 염수 침적 실험된 S35C의 시편 형상을 나타내는 사진이다. 사진에서 보듯이 질화만 처리된 시편의 경우, 17시간 이후 이미 시편 전체가 부식이 진행되었고, 이미 부식이 시편전체에 균일하게 진행되어 이후 추가적인 시험은 의미가 없었다. 반면, 질화 후산화를 행한 경우, 17시간까지는 전혀 부식이 진행됨이 없었고, 약 170시간 이후 부터 시편 표면에 피팅이 관찰되었다. Fig. 6에서처럼 SUM 222의 경우도 질화만 행할 경우, 17시간 이후에 시편 전체에 걸쳐 손상된 것을 확인할 수 있었지만 질화와 산질화후에는 170시간 이후에도 미량의 녹이 관찰되었다. 후 산화 처리를 통해 부식 전위가

상승한 이유는 치밀한 산화물 층이 표면 형성됨으로 표면에서 반응을 방지함으로써 반응에 대한 부식전위가 높아지기 때문으로 사료된다.

결국, 질화 및 후 산화처리에 의해 내산성이 크게 개선되어 질화층만 형성시킨 경우보다 2~4배 향상되는 결과를 가져온다. 또한, SUM222가 S35C 보다 부식 특성이 좋은 이유는 SUM222에 형성된 포러스하고 두꺼운 화합물과 그 위에 균일하게 형성된 산화물 층이 S35C보다 SUM222의 경우가 보다 전위차를 높게 만들기 때문이다. 본 실험에서 염수 침적법의 비교 시험법으로서 행한 분극 시험은 내식성 평가에 있어 매우 빠르고 만족스러운 결과를 나타냈으며 따라서, 신속평가법의 하나로써 실용성이 높다고 판단된다. 추후 염수분무시험법과 비교하여 보편화 시킬 수 있을 것으로 사료된다.

Fig. 7은 산질화 전후의 두 시편의 표면조직을 보여주는 SEM 사진이다. S35C의 미세 조직의 경우, 산질화전에 미세 기공을 잘 볼 수 있으나 산화에 의해 균열이 발생하였으며 표면 거칠기가 나빠지는

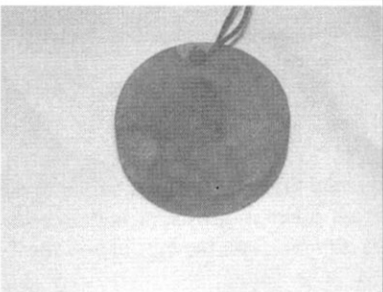
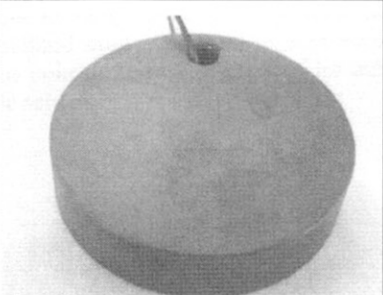
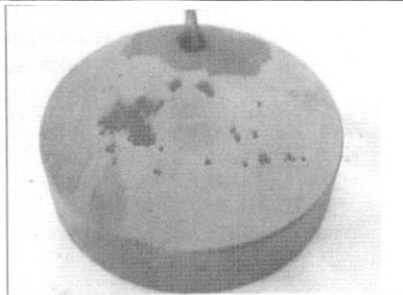
	After 17 hrs	After 170 hrs
Nitriding		No data
Nitriding + Post Oxidation		

Fig. 5. S35C specimens treated by nitriding and post oxidation and salt spray tested at room temperature for 17 and 170 hours.

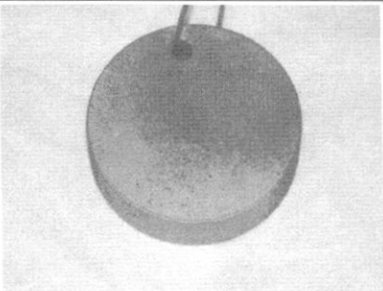
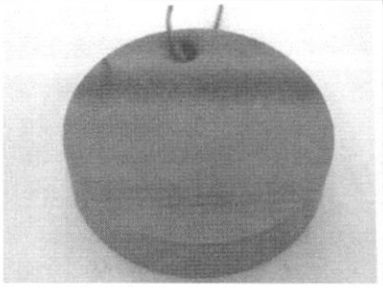
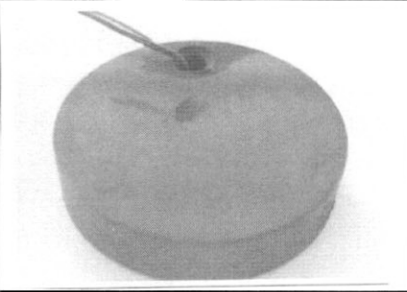
	After 17 hrs	After 170 hrs
Nitriding		No data
Nitriding + Post Oxidation		

Fig. 6. SUM222 specimens treated by nitriding and post oxidation and salt spray tested at room temperature for 17 and 170 hours.

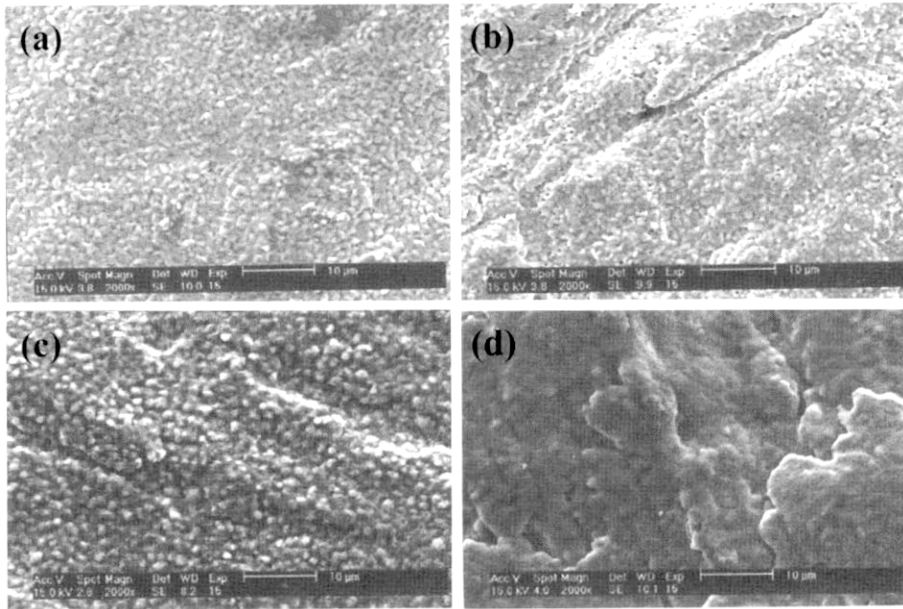


Fig. 7. SEM micrographs of (a), (b) S35C and (c), (d) SUM222 treated by nitriding and post oxidation.

것으로 나타났다. SUM222의 경우, 황의 영향으로 질화단계에서 이미 탄소강에 비해 표면 거칠기 및 기공 증대 효과가 뚜렷하였으며 후산화처리에 의해 그 정도가 심화되고 있다. 즉, 후산화처리에 의해 미세기공이 더 생성되었으며 표면 거칠기가 변화하였으며 최종적으로 치밀한 산화층인 Fe_3O_4 층을 생성시켜, 이에 따라 내부식성이 향상되는 것으로 나타났다. 그렇지만, 후산화처리전의 미세 조직에 따른 산화층 형성 과정에 대한 자세한 고찰은 추가적인 실험을 통해 가능할 것이다.

4. 결 론

후 산화 처리의 영향 평가를 통하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있다.

1) 최적조건의 질화와 산질화 처리를 통하여 S35C 시편의 경우, 20 μm 의 화합물 층과 2~3 μm 의 산화물 층을 형성시켰으며, SUM222 시편의 경우, 30

μm 의 화합물 층과 마찬가지로 2~3 μm 의 산화물 층을 형성시켰다.

2) S35C와 SUM222 강 모두에서 후 산화처리에 의해 내부식성이 질화 처리만 실시한 경우보다 최대 4배까지 향상됨을 알 수 있었다.

3) 화합물 층과 산화물 층이 치밀하게 형성되는 SUM222 강종이 S35C강종에 비해 부식전위시험을 실시한 결과 우수한 부식 특성을 나타내었다.

참고문헌

1. M. L. Doche, V. Meynie, H. Mazille, C. Deramix, and P. Jacquot, Surface and Coatings Technology **154** (2002) 113.
2. T. Wierzchon, I. Ulbin-Pokorska, and K. Sikorski, Surface and Coatings Technology **130** (2000) 274.
3. 2010산업혁신기술과제보고서, “저온저압질화 공정의 표면제어에 따른 제품화 공정 및 특성분석기술개발” 2005.
4. Annual Book of ASTM Standards 2002, Vol. 03. 02.