

표면개질에 의한 기계구조용강의 마멸특성에 관한 연구

박흥식[†] · 우규성*

동아대학교 기계공학부, *부산기능대학 메카트로닉스학과

A Study on Wear Characteristics of Machine Structural Steel by Surface Modification

Heung-Sik Park[†] and Kyu-Sung Woo*

Division of Mechanical & Industrial System Engineering, Dong-A University

*Department of Mechatronics, Busan Polytechnic College

Abstract – The surface modification of automobile parts is of great technological importance for the improvement of corrosion resistance, wear resistance, fatigue strength and so on. Recently, research on the development of the technology of surface modification substituting 6-balance chrome process has progressively been achieved in automobile parts. Although the innovation technology for the improvement of the corrosion-resisting and wear resistant properties through post oxidation after nitrocarburising process had attracted a great attention. For this, anodically potentiodynamic polarisation testing was carried out to corrosion resistance and friction and wear experiment according to applied load and sliding distance was carried out to evaluate the wear resistance of machine structural steel with nitrocarburising and non-nitrocarburising SM45C. The presumed wear volume was calculated with the image processing for evaluation of wear resistance of two materials. The results show that the nitrocarburising had a distinguished corrosion resistance and wear resistance than non-nitrocarburising.

Key words – machine structural steel, corrosion resistance, wear resistance, nitrocarburising.

1. 서 론

자동차, 산업 및 건설기계, 수동기계, 우주 항공기계, 가전 및 사무용 기기 등 철강 재료가 구성되는 소형재 부품의 열처리, 도금처리는 대기 및 수질오염 등의 환경적 문제를 가져오는 심각한 실정에 있다. 특히 유럽연합(EU)에서는 ‘자동차 recycling 법규’ 및 ‘가전 recycling 법규’를 제정하여 2003년에 유럽시장에 판매되는 차량에 대해 유색 아연도금 사용을 금지[1-3]하는 등 전세계적으로 환경문제가 대두되고 있다. 또한 현재 철강산업은 대부분 3D업종으로 분류되어 있고, 특히 열처리와 도금업종에 있어서 연구 인력의 급격한 감소와 현장생산의 기피가 심각한 실정에 있다.

현재 자동차 부품으로 사용되고 있는 가스 스프링 로드는 기존의 고주파 열처리 및 고주파 템퍼링 후 경질크롬도금에 의하여 제조되므로 이로 인한 환경적 공해문제와 폐수처리가 큰 문제로 되고 있다. 이를 위하여 공해성 도금처리 대응으로 질화침탄 공정에 관한 연구[4-6]가 활발히 진행되고 있다.

일반적으로 질화침탄 처리는 가스, 염욕 및 플라즈마를 매체로 하며, 이중 가스법과 염욕법이 상업적으로 널리 사용되고 있지만 염욕법은 독성 화학물질인 시안산염의 사용으로 인해 환경공해를 유발하여 친환경적인 측면에서 염욕법보다는 가스법에 대한 선호도가 크다 [6].

이처럼 현재 기계부품 및 자동차 부품에 사용되고 기계구조용강을 기존에 사용되는 열처리와 도금처리 공정을 새로운 표면개질법인 가스 질화침탄처리(gaseous

[†]주저자 · 책임저자 : parkhs@mail.donga.ac.kr

nitro-carburizing)로 대체함으로써 소재의 치수를 변화시키지 않을 뿐만 아니라 원가절감에도 큰 기여를 하리라 예상된다. 그러나 가스 질화침탄처리에 의한 기계구조용강 소재의 부식특성 및 마멸특성에 대해서는 아직 연구가 미흡한 실정이므로 보다 상세한 연구가 진행될 필요가 있다.

따라서 본 연구에서는 기계구조용강을 이용하여 가스 질화침탄 처리하여 동전위분극 실험을 통한 내식성과 마찰마멸실험을 통하여 실험조건에 따른 마멸체적을 컴퓨터 영상처리를 통하여 마멸특성을 조사하는 것을 목적으로 하였다.

2. 실험 방법

2-1. 표면개질 처리

본 연구에 사용한 시편으로는 가스스프링으로 사용되는 기계구조용강인 SM20C와 SM45C를 사용하여 노멀라이징한 후 가스 질화침탄법을 실시하였다.

Fig. 1은 가스 질화침탄법의 열처리 사이클을 나타낸 것으로, 기존의 570~580°C에서 암모니아, 질소 및 탄소를 함유하는 이산화탄소의 혼합가스분위기에서 nitrocarburising시 생성되는 γ 상의 함량을 줄이고, 보다 높은 내식성과 내마멸성을 얻기 위하여 70%NH₃-10%CO₂-20%N₂의 혼합가스 분위기에서 630°C에서 austenitic nitrocarburising 후 550°C에서 ferritic nitrocarburising을 실시하였다. 가스 질화침탄처리는 가스를 노 하부에서 주입하고, 원활한 가스반응을 도모하기 위하여 상, 하부에 교반 팬(fan)이 장착된 핏트형로(pit type furnace), 이의 유효치수:500 mmφ × 1200 mmH, 35 kw이며, 총 유량을 2.0 m³/hr로 하였다. 그리고 표면층에 산화물층을 형성하도록 하기 위하여 질화침탄 후 550°C에서 1 hr 동안 N₂ 가스분위기에서 후에 산화(oxidation) 처리 실시한 후 수냉하였다.

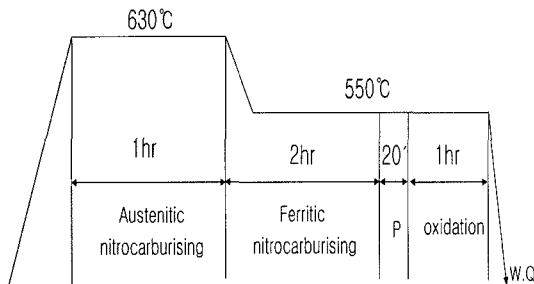
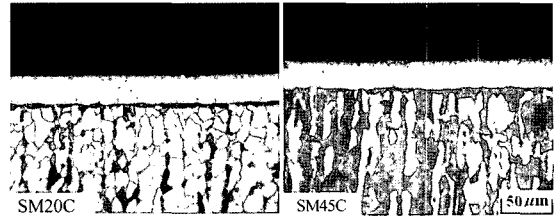
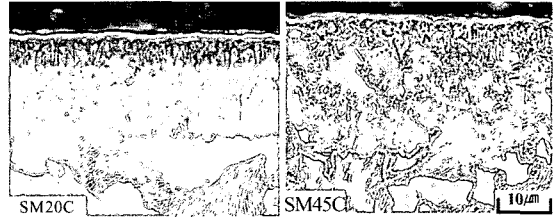


Fig. 1. Gas nitrocarburising cycle.



(a) Optical micrographs



(b) S.E.M.

Fig. 2. Optical micrographs and SEM showing the thickness of compound layer by nitrocarburising.

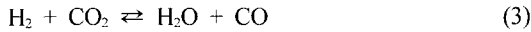
2-2. 현미경 조직

가스 질화침탄에서 형성되는 화합물층의 두께 변화는 주로 강의 화학 조성, 가스 조성 및 처리 시간과 온도에 의존하며, 그 아래의 확산층 두께는 강의 화학조성 및 처리시간과 온도에 의존[6]한다고 알려져 있다.

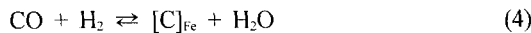
Fig. 2는 가스 질화침탄 처리한 SM20C와 SM45C의 표면층 하부의 화합물층을 나타낸 것으로, (a) 광학현미경과 (b) S.E.M.사진이다. 이것은 연마된 시료를 3% 나이탈(nital)에 부식시켜 관찰하였다. 그림에서 SM20C와 SM45C의 두 시료 모두 (a) 광학현미경의 백층으로 나타나 있는 부분의 최표면층에는 2-3 μm 두께의 Fe₃O₄인 산화물층이며, 그 하부에는 Fe₃(CN)의 화합물층과 미량의 Fe₄N이며[3], (b) S.E.M.에서는 그 두께가 약 25 μm 정도가 되는 것을 볼 수 있다. 그리고 이 화합물층의 하부에는 미세한 기공이 형성되어 있다. 그리고 화합물층의 하부에는 원래의 모지(matrix)의 조직이다. 이 화합물층의 두께는 일반적으로 합금강보다는 기계구조용 탄소강이 두껍게 나타나며, 합금함량이 많을수록 그 두께는 얇다[5]고 알려져 있다. 가스 질화침탄처리시 주입되는 혼합가스 중의 암모니아는 처리온도에서 열역학적으로 불안정하여 반응식 (1)과 같이 쉽게 열분해되며, 탈수소반응에 의해 반응식 (2)와 같이 활성질소원자 [N]_{Fe}가 철 표면에 흡착 및 확산·침투하는 질화반응이 일어난다.



처리분위기내에 탄소와 산소기가 존재하는 경우에는 다음의 역수성 가스반응이 일어난다.



이 반응에 의한 CO의 생성기는 CO₂가 탄소를 함유한 공급원으로 사용될 때 높은 탄소 활동도를 얻을 경우 중요하며 H₂, CO₂, H₂O 및 CO가스의 성분함량은 주입가스의 몰 비에 따라 변화한다. 역수성 가스반응에 의한 CO가스와 암모니아의 분해로 생성된 H₂가스는 철 표면에서 다음의 침탄반응을 일으킨다.



주입가스성분 중 CO₂ 함량의 증가는 반응식 (3)에 의해 CO가스 생성을 증가시키고 식 (4)에 의해 침탄반응을 증대시켜 화합물층내 탄소 농도를 높게 된다. Fe-C-N 삼원계 상태도에 의하면 탄소는 화합물층내 ε-Fe₃(N,C)상을 안정화시키는 효과가 있다[4]. 따라서 주입가스 중 CO₂ 함량이 증가하면 화합물층내 ε-Fe₃(N,C)상의 분율이 증가하고 이때 생성된 ε-Fe₃(N,C)상은 C의 높은 고용도를 가지므로 화합물층의 성장속도를 촉진시켜 층두께를 두껍게 한다. 또한 재료 자체가 함유하고 있는 탄소도 전술한 바와 같은 동등한 효과를 나타내어 높은 탄소함량을 지닌 재료일수록 화합물층의 두께는 두꺼우며 ε-Fe₃(N,C)상의 분율도 증가된다[5].

Fig. 3은 X-선 회절시험기를 사용하여 가스 질화침탄 처리한 (a) SM20C와 (b) SM45C 시편의 화합물층의 상조성을 분석한 것이다. 이때 시험조건은 Cu target과 Ni filter를 사용하여 35 kV, 20 mV로 시험하고 scan speed를 6°/min으로 하였다. 두 시료 모두 최표면에 형

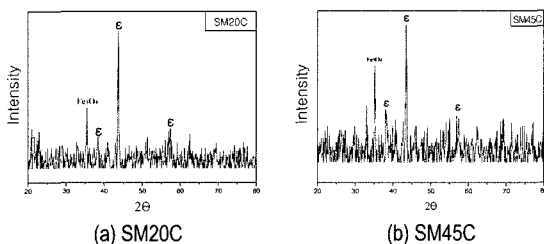


Fig. 3. XRD patterns for nitro carburising and post oxidation treated SM20C and SM45C.

성된 Fe₃O₄인 산화물층과 화합물층인 ε-Fe₃(CN)의 단상으로 형성되어 있다는 것을 알 수 있다. 일반적으로 가스 질화침탄시 화합물층은 공정변수에 따라 층두께, 화합물층의 상 조성 및 구성성분의 분포상태 등이 달라지며, 이때 형성된 상중 특히 ε-Fe₃(CN)상은 가스의 조성, 처리온도 및 시간 등의 변수를 제어하여 ε-Fe₃(CN) 단상의 형성은 중요한 기술로 평가된다.

2-3. 내식성 실험

가스 질화침탄처리후 전기화학적인 부식특성을 알기 위하여 동전위 양극분극 시험(anodically potentiodynamic polarization testing)을 하였다. 양극분극 시험은 상온에서 3.5%NaCl수용액(pH 6.0)을 사용하여 일반적으로 널리 이용되고 있는 3극 셀(flat type cell)내에서 행하였다. 전기화학적인 변수를 가해주거나 측정하기 위한 장치로는 Potentiostat/Galvanostat를 사용하였으며, 2 mV/sec의 주사속도로 전위를 -2.0~2.0 V 범위로 변화시키면서 동전위법을 이용하여 분극시험을 하였다. 이때 시료전극(working electrode)과 기준전극(reference electrode) 그리고 상대전극(counter electrode)으로는 각각 시험편, 백금망 및 은-염화은(Ag/AgCl)전극을 사용하였으며 시료전극의 노출면적은 1.0 cm²로 하였다.

2-4. 내마멸성 실험

내마멸성 실험을 위하여 Fig. 4와 같은 ball on disk 형의 윤활마찰 마멸시험기를 사용하였다. 실험재료는 표면개질 처리한 SM20C와 SM45C 두 시료 중에서 실험의 중복성을 피하기 위하여 SM20C는 제외하고, SM45C와 질화침탄한 SM45C를 사용하였다. 시험편의

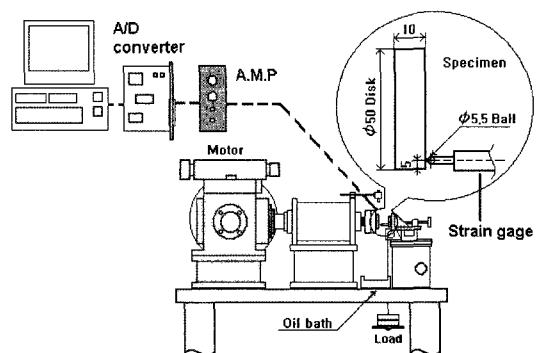


Fig. 4. Schematic diagram of ball on disk wear tester.

형상은 직경 50 mm, 두께 10 mm의 디스크로 가공하였으며, 상대재료인 볼 시험편은 직경 5.5 mm의 순도 99.7% 알루미늄나 세라믹스(Al_2O_3) 볼을 사용하였다. 마찰실험 전 디스크 시험편은 emery paper #1200으로 표면조도를 $0.2 \mu m R_{max}$ 로 일정하게 정밀 연마한 후 모터 주축 스피들에 장착하였고, 볼 시험편은 볼 홀더부에 고정한 후 볼 홀더부에 사하중을 걸어 일정하게 회전하는 디스크 시험편에 가압하여 윤활마찰실험을 수행하였다. 실험에 사용한 윤활유는 기계유를 사용하였으며, 시험편 접촉점 하부에 오일 베스(oil bath)를 설치하고 윤활유는 순환펌프로 시험편 접촉점에 공급하였다. 시험편인 디스크에 가하는 작용하중은 3 kg, 6 kg, 9 kg 및 12 kg으로 변화시켰으며, 미끄럼속도는 8.78 mm/sec로 일정하게 하였다. 그리고 미끄럼거리는 200 m로 설정하여 실험을 행하였다. 마찰계수 측정을 위하여 ball 시험편 홀더부에 Strain gauge를 부착하여 이 때 발생하는 마찰력을 증폭기를 통하여 증폭하고 증폭되어진 신호를 컴퓨터로 받아들였으며, 이를 자체 구축한 마찰계수 알고리즘을 이용하여 실시간으로 마찰계수를 구하였다.

실험 후 총 마멸체적의 계산은 마멸입자의 두께를 대표경과 대등하다고 가정하고, 마멸입자의 면적에 이 대표경[7,8]을 곱하여 총 마멸체적을 추정하였다. 여기서 대표경은 영상처리한 한개 마멸분 면적의 평방근을 의미한다. 즉, 마멸체적은 마멸분이 분포되어 있는 시료 샘플의 영상 한 장 내에 포함되어 있는 마멸입자들 중의 하나의 마멸입자 체적을 V_j 라 하고, 영상 내의 전체 입자개수를 n 으로 두었을 때 20장의 영상 전체의 총 마멸체적 V_i 를 식 (5)로부터 구하였다[9].

$$V_i = \left(\sum_{j=1}^{20} \sum_{l=1}^n V_{jl} \right) \quad (5)$$

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 질화침탄 처리에 의한 내식성 평가

Fig. 5는 가스 질화침탄처리한 SM20C와 SM45C 시험편의 분극곡선을 나타내는 것으로 autenitic nitrocarburising처리의 시험결과 화합물층을 구성하는 상이 ϵ -Fe₃(N,C)상인 경우 동전위 분극시험한 결과, 형성된 부동태 영역은 화합물층에 기인한 것으로 Chyou와 Shin 등은 반응식(6)에 의해 부동태 영역이 생성된다고 보고하였다.

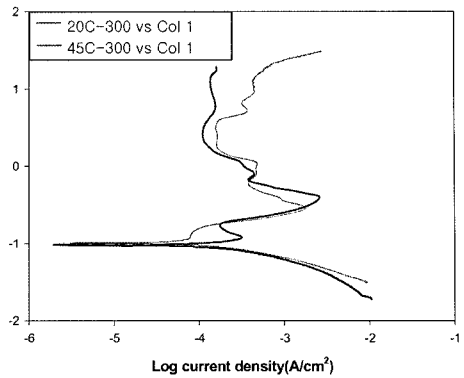
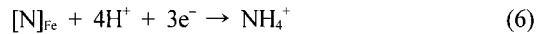


Fig. 5. Anode polarization curves measured in 3.5%NaCl solution for SM20C and SM45C.



한편, 화합물층의 상조성에 따른 내식성 변화는 부동태 전류밀도값으로 분석되며, 본 연구에서는 화합물층의 성장 및 상 조성에 영향을 미치는 강의 화학조성과 열처리의 온도 변화에 따른 전기화학적 부식특성을 조사하였다. 실제로 5%NaCl 염수분무 시험을 하였을 때 1000 hr이상 발청이 일어나지 않은 것을 확인하였다.

3-2. 작용하중에 따른 내마멸성 평가

Fig. 6은 질화침탄 전의 SM45C와 질화침탄 후의 SM45C의 작용하중 증가에 따른 평균 마찰계수를 나타낸 것이다. 두 재료 모두 작용하중이 증가할수록 마찰계수는 서서히 감소하며, 질화침탄 한 경우가 하지 않은 경우 보다 그 값이 작다는 것을 알 수 있다. 작용하중의 증가에 따라 마찰계수가 서서히 감소하는 것은 마찰면의 온도상승에 의한 산화물층의 형성으로 마

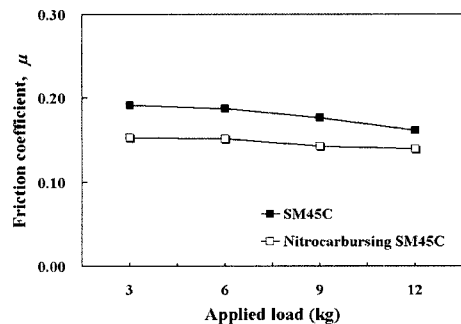


Fig. 6. Variation of friction coefficient on applied load.

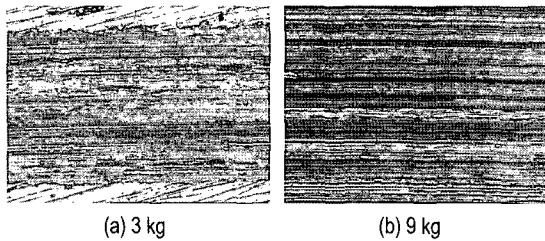


Fig. 7. Photograph. of rubbed surface of SM45C on applied load.

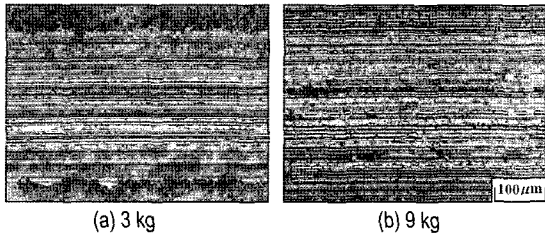


Fig. 8. Photographs of rubbed surface of nitrocarburising SM45C on applied load.

찰면의 전단응력의 감소의 영향으로 생각된다. 그리고 질화침탄 후의 시험편이 질화침탄 전의 시험편 보다 마찰계수가 작은 값을 가지는 것은 질화침탄 처리한 시험편의 경우, 전술한 바와 같이 후산화 처리에 의하여 마찰면의 최표면층에는 2-3 μm 두께의 Fe₃O₄인 산화물층으로 인하여 마찰초기부터 이것이 윤활작용을 한 결과라고 생각된다. 그리고 볼 시험편에 의한 이산화물층은 미끄럼거리가 진행됨에 따라 탈락될 것으로 생각되지만, 이의 영향은 실험이 종료되는 미끄럼 거리에 영향을 받는다고 생각된다.

Fig. 7과 Fig. 8은 작용하중의 증가에 따른 질화침탄 전의 SM45C와 질화침탄 후 SM45C의 마찰면을 나타낸 것으로, (a) 3 kg 및 (b) 9 kg이다. Fig. 7의 SM45C의 경우 부분적으로 응착마멸에 의한 마찰트랙 방향으로 깊은 홈과 정상마멸이 혼재하여 형성되어 있지만, Fig. 8의 질화침탄한 SM45C의 경우는 얇은 홈을 가진 응착마멸과 마멸트랙 폭이 좁은 정상마멸이 주로 형성되어 있다. 그리고 두 재료 모두 작용하중이 (b) 9 kg의 경우는 마찰면의 온도상승에 의하여 (a) 3 kg의 경우 보다 마찰면의 산화가 진행된 것을 볼 수 있다.

Fig. 9는 역시 질화침탄 전과 후의 SM 45C의 실험 완료(미끄럼거리 200 m) 후 작용하중의 증가에 따른

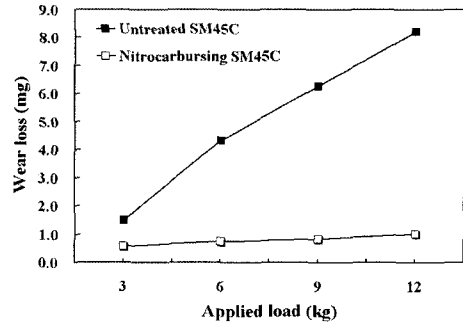


Fig. 9. Comparison of wear loss with SM45C and nitrocarburising SM45C on applied load.

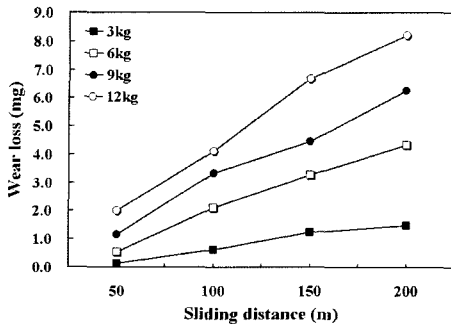
전체 마멸량을 나타낸 것이다. 이것은 식 (6)에 의하여 컴퓨터 영상처리에 의하여 마멸체적을 계산하고 이를 중량으로 환산하여 나타낸 것이다. 두 재료 모두 작용하중이 증가함에 따라 마멸량도 거의 비례적으로 증가하지만 질화침탄 전의 SM45C가 질화침탄 후의 SM45C 보다 증가율이 훨씬 크다는 것을 알 수 있다. 특히 질화침탄 한 것은 질화침탄 전에 비하여 작용하중이 12 kg의 경우 거의 8배 정도로 마멸량이 적다는 것을 볼 수 있다. 이것은 질화침탄 후의 마찰면 표층은 화합물층인 ε-Fe₃(CN)의 단상으로 형성되어 있어 이것이 현저히 내마멸성을 현저히 증가시킨 결과라고 생각된다.

3-3. 미끄럼거리에 따른 내마멸성 평가

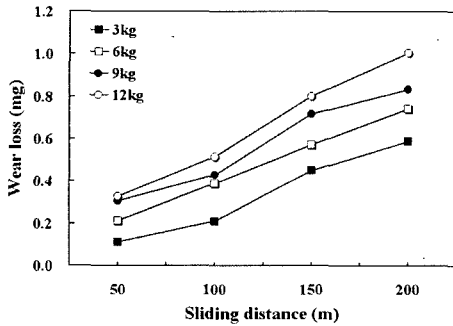
Fig. 10은 각 작용하중에서 (a) 질화침탄 전과 (b) 질화침탄 후의 SM45C의 미끄럼거리의 증가에 따른 마멸량을 나타낸 것이다.

두 재료 모두 미끄럼거리가 증가할수록 마멸량은 증가하고 있다. 그리고 질화침탄 한 경우가 하지 않은 경우 보다 마멸량의 증가율은 훨씬 작다는 것을 볼 수 있다. 이것은 전술한 바와 같이 질화침탄에 의하여 최표면층에 형성된 Fe₃O₄인 산화물층과 화합물층인 ε-Fe₃(CN)은 마멸량의 저감에 큰 영향을 준다는 것을 알 수 있다. 특히 후산화공정에 의하여 생성되는 산화물층은 내식성의 증가와 및 초기마멸을 감소시켜 마멸에 큰 역할을 한 것으로 생각된다.

Fig. 11은 작용하중 3 kg에서의 실험완료 후의 (a) SM45C, (b) 질화침탄한 SM45C의 마멸분을 나타낸 것이다. 이것은 윤활유 중 마멸분을 공경(孔徑) 0.45 μm의 멤브레인 필터(membrane filter)로 채취한 것이다. 질화침탄 전의 마멸입자는 그 크기가 비정형적이고, 또



(a) SM45C



(b) Nitrocarburising SM45C

Fig. 10. Comparison of wear loss with SM45C and nitrocarburising SM45C on sliding distance.

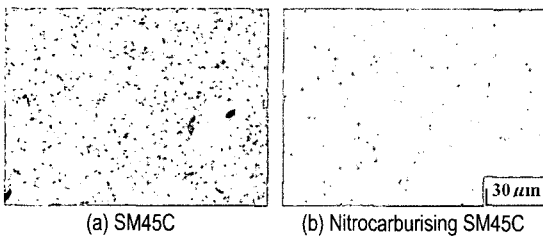


Fig. 11. Comparison of wear debris with SM45C and nitrocarburising SM45C on sliding distance.

한 입자 수도 많은 것에 비하여 질화침탄 한 마멸입자는 대체로 거의 정형적이며 그 수도 적다는 것에서 마멸량이 훨씬 적다는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

자동차 가스스프링의 재료로 주로 사용되는 기계구

조용강인 SM20C와 SM45C를 가스 질화침탄 처리한 후 염수 분무시험에 의한 내식성과 SM45C를 이용하여 윤활마찰 시험기를 통하여 각 실험조건에 따른 마찰마멸 실험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Austenitic nitrocarburising 후 550°C에서 ferritic nitrocarburising 실시하면 ε 단상으로 구성된 화합물 층을 얻을 수 있다.

2. 질화침탄 처리에 의하여 생성된 화합물 층인 ε-Fe₃(CN)상과 Fe₃O₄ 산화물로 구성된 질화-산화층은 부동태 피막을 형성하여 우수한 내식성을 가진다.

3. 질화침탄으로 최표면층에 형성된 Fe₃O₄의 산화물 층은 마찰시 초기마멸을 감소 시키는 효과가 있다.

4. 질화침탄으로 최표면층에 형성된 화합물 층인 ε-Fe₃(CN)은 우수한 내마멸특성을 나타낸다.

후 기

이 논문은 2004 학년도 동아대학교 학술연구비(공모 과제) 지원에 의하여 연구되었음.

참고 문헌

1. M. A. J. Somers, "Heat Treatment of Metals," No. 4, pp. 92-102, 2000.
2. J. Slycke and L. Sproge, "Surface Engineering," Vol. 5, No. 3, pp.125-140, 1989.
3. Y. Ko *et al.*, "Measurements of Power Losses in Automobile Drive Train," SAE., Paper, 840054.
4. L. Sproge and J. Slycke, "Heat Treatment of Metals," No. 2, pp.15-20, 1992.
5. Setffen Hoppe, "Surface and Coatings Tech.," Vol. 98, pp.1199-1204, 1998.
6. T. Bell, "Gaseous and Plasma Nitrocarburising," *ASM Handbook*, Vol.4, ASM International, pp.425-436, 1991.
7. W. W. Siefert and V. C. Westcott, "A Method for the Study of Wear Particles in Lubricating Oil," *Wear*, Vol.21, pp.27-42, 1972.
8. A. D. H. Thomas, T. G Davies and A. R. Luxmoore, "Computer Image Analysis for Identification of Wear Particles," *Wear*, Vol.142, pp.213-226, 1991.
9. 서영백, 박홍식, 전태옥, 김형자, "화상처리에 의한 기계윤활운동면의 마멸분 형태해석," 한국윤활학회지, 제12권, 제3호, pp.72-78, 1996.