

SM45C 탄소강의 플라즈마 침류질화 처리 시 H₂S, C₃H₈ 가스 첨가에 따른 미세조직 및 마찰계수의 변화

고영기* · 문경일** · 이원범** · 김성완** · 유용주*

*울산대학교 첨단소재공학부, **한국생산기술연구원 플라즈마응용팀

Micro Structure and the Coefficient of Friction with H₂S and C₃H₈ Gas Addition During Plasma Sulf-nitriding of SM45C Carbon Steel

Y.K Ko*, K.I Moon**, W.B Lee**, S.W Kim**, Y.Z You*

*Plasma enhanced technology Development Team, KITECH, Korea

**Department of Material science and Engineering, Ulsan University, Korea

Abstract Friction coefficient of SM45C steel was surprisingly reduced with H₂S and C₃H₈ gas during plasma sulf-nitriding. During the plasma sulf-nitriding, 100-700 sccm of H₂S gas and 100 sccm of C₃H₈ gas were added and working pressure and temperature were 2 torr, 500 - 550°C, respectively. As H₂S gas amount increased over 500 sccm, flake-like structures were developed on top of the nitriding layer and grain size of the nitriding layer were about 100 nm. The friction coefficient for the sample treated plasma sulf-nitriding under N₂-H₂S gas was 0.4 - 0.5. The structure became more finer and amorphous-like along with N₂-H₂S-C₃H₈ gas and the nano-sized surface microstructures resulted in high hardness and significantly low friction coefficient of 0.2.

(Received August 14, 2007; accepted September 5, 2007)

Keyword: Plasma sulf-nitriding, SM45C, H₂S & C₃H₈ Gas, Friction coefficient

1. 서 론

기계부품이나 자동차 부품은 마모로 인하여 기계의 효율이 떨어지고 또한 부품의 수명이 단축되고 있다. 따라서 마모로 인하여 발생하는 문제점들을 현실적으로 해결하기 위하여 많은 방법들이 연구되고 있으며, 이들 중 질화에 의한 방법이 가장 널리 쓰여 지고 있다[1, 2]. 이러한 가스질화나 플라즈마 질화처리에 의해서 생성된 질화층은 경도는 높으나 마찰계수는 0.8 정도의 높은 수치를 나타내고 있다. 이러한 내마모성을 향상시키기 위한 하나의 방법으로서 마이크로 펄스 플라즈마 침류질화가 연구되었으나 생성된 침류 질화층이 치밀하지 않은 결과가 보고되었다[3, 4]. 따라서 새로운 질화공정의 개발을 통해서 부품의 수명 향상에 기대되는 저마찰계수의 실현과 또한 이러한 공정에 따라 변화하는 미세조직을 연구함으로써 기존의 질화 공정을 향상 발전시키고 공구 및 자동차 부품 등에 적용하여 경제적인 공정과 함께 각각

의 물성 향상을 이룰 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구에서는 스크린공정과 이온질화 공정이 가능한 New Post Plasma Nitriding(NPPN) 장치를 사용하여 소제는 부싱 및 각종 기계 부품 등으로 널리 이용되는 SM45C강을 사용하여 고경도 및 윤활성이 뛰어난 질화층을 형성하려 하였다. 플라즈마 침류질화처리시에 H₂S 가스량의 변화와 C₃H₈ 가스를 첨가하여 이에 따라 변화하는 미세조직 및 마찰계수 특성을 관찰하였다. 또한 마찰계수 변화의 원인을 표면원소 및 표면 경도, 미세조직 측면에서 관찰하였다.

2. 연구 내용 및 실험 방법

실험 공정은 Table 1에 나타내었다. 기판에 직접 글로우 방전을 발생시켜 이온화된 가스가 기판으로 가속되도록 하였다. 공정 변수는 H₂S 가스량과 C₃H₈ 첨가에 따라 실험을 하였다.

*E-mail : yk21c@mail.ulsan.ac.kr

Table 1. Process parameters of plasma nitriding

Process	Pumping	Heating	Sputtering	Nitriding	Sulf-Nitriding	Cooling
가스 (sccm)	-	-	Ar : 500 H ₂ : 500	N ₂ : 3000 H ₂ : 1000 C ₃ H ₈ : 50	N ₂ : 3000 H ₂ : 1000 N ₂ -H ₂ S : 100~1000 (C ₃ H ₈ : 100)	N ₂
Pressure	3×10^{-3}	3×10^{-3}	1.25 Torr	2 Torr	2 Torr	500 torr
Time	15 min	1 h	1 h	h	2 h	-
voltage	-	-	500V	500V	550V	-

2.1 실험 준비

실험에 사용된 시편은 일반적으로 가장 많이 사용되는 SM45C 탄소강을 사용하였으며 시편의 열처리는 퀴칭과 템퍼링 처리 후 노말라이징 처리를 실시하였다. 그 후 시편은 연마 후 초음파 세척을 30분간 실시하여 장입 하였다.

2.2 Sulf-Nitriding

시편 장입후 진공배기를 실시하여 6×10^{-3} torr까지 배기하였다. 노내 분위기 온도는 약 550°C이었다. 플라즈마 세정은 Ar과 H₂로 1.25 torr의 압력에서 시편에 직접 바이어스 전압을 -500 V 인가하여 1시간 동안 실시 후 공정을 시작하였다. 질화 공정은 N₂:H₂ = 3:1(4l)에 C₃H₈가스를 50 sccm첨가하여 2 torr의 압력에서 2시간 처리하였으며 그 후 침류 질화 처리는 질화 처리와 같은 가스조건에서 N₂-H₂S(5%) 가스를 각각 100 sccm ~ 1000 sccm으로 변화시키면서 2시간 동안 실시하였다.

2.3 C₃H₈ Gas 첨가

침류질화 처리 조건의 N₂-H₂S(5%) 700 sccm 중 C₃H₈ 가스를 100 sccm 첨가하여 탄화성 가스가 침류질화에 미치는 영향을 고찰하였다.

2.4 분석

표면 조직과 단면 관찰은 주사전자현미경(SEM: HITACH S-4300)을 사용하여 관찰 하였다. 표면층의 상분석은 X선 회절 분석기(Rigaku RAD-3C)를 사용하여 2θ(20° ~ 90°) 값의 최표면의 상을 분석하였으며 원소분석으로 전자탐사미소분석기(Shimadzu EPMA-1400)를 사용하여 표면에서부터 중심방향으로 100 μm까지 선분석을 통하여 확인 하였다.

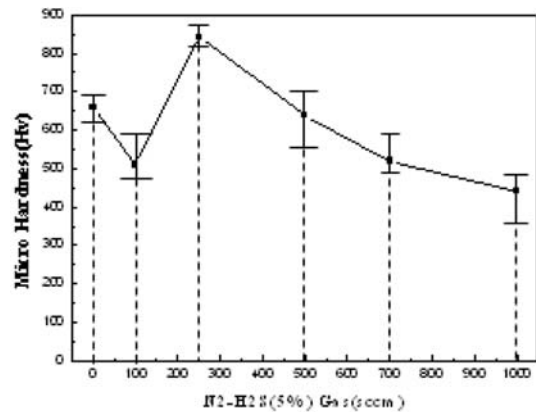


Fig. 1. Surface microhardness with H₂S gas amount variation.

마찰계수는 Pin-on-Disc 마찰 시험 방법을 이용하여 측정하였으며 이 때 볼로서 6 mm 직경의 SUJ2 재질의 볼을 사용하였고 약 50% 습도의 상온(≈25°C)에서 100 m의 거리까지 측정하였다. 이 때 회전속도는 3 m/s이며 시험하중은 5 N이었다[5].

3. 결과 및 고찰

3.1 H₂S 가스량에 따른 변화

Fig. 1은 각 조건들에 따른 미소 경도값을 보여주고 있다. 질화처리 전의 SM45C의 미소경도는 약 300 Hv이며 이온질화에서는 약 660 Hv를 나타냈다. 이에 반해 실험을 통하여 Fig. 1에서와 같이 H₂S 가스량의 증가에 따라 100 sccm에서는 500 Hv 이상을 나타냈으며 250 sccm에서 가장 높은 850 Hv의 미소경도를 나타냈다. 250 sccm 이상으로 가스량이 증가하게 되면 점차 미소경도가 낮아짐을 관찰하였다. 이러한 미소경도의 변화에 대한 이해를 위하여 표면의 미세조직을 관찰하여 보았다. Fig. 2와

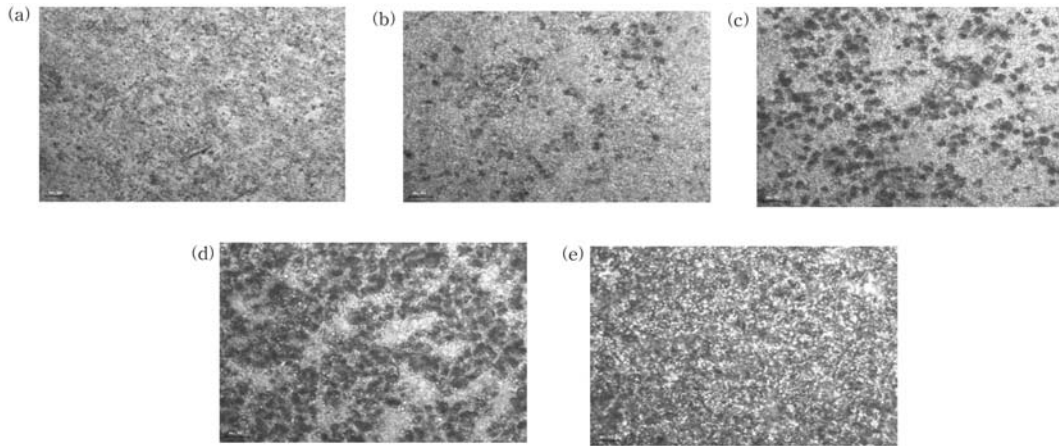


Fig. 2. Optical micrographs of the surface of sulf-nitriding with variation of N₂-H₂S (5%) gas amount (a) 100 sccm (b) 250 sccm (c) 500 sccm (d) 700 sccm (e) 1000 sccm.

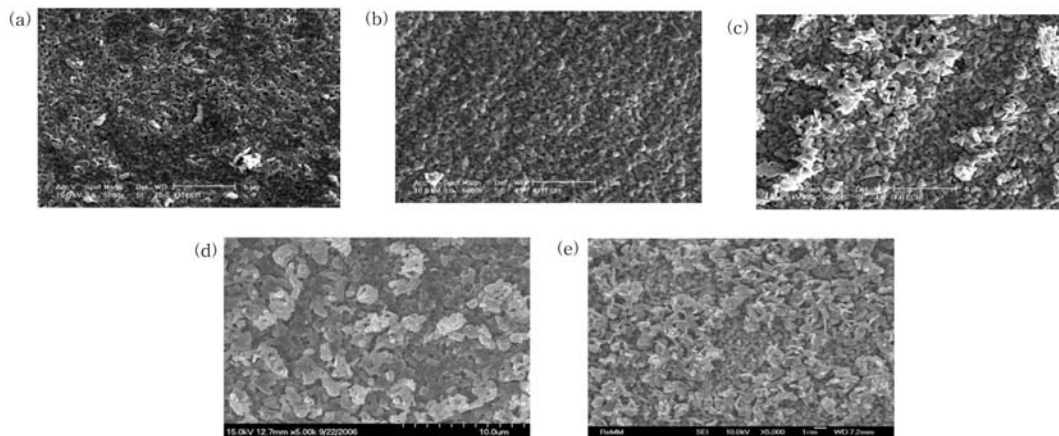


Fig. 3. SEM micrographs of the surface of sulf-nitriding with variation of N₂-H₂S (5%) gas amount (a) 100 sccm (b) 250 sccm (c) 500 sccm (d) 700 sccm (e) 1000 sccm.

Fig. 3은 각각 광학현미경 및 전자현미경을 사용하여 시편 표면의 조직을 관찰한 것이다.

Fig. 2에서 광학현미경 관찰 결과 H₂S 가스량이 증가함에 따라 표면에 검은 반점의 분율이 점차 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 1000 sccm에 이르면 이런 검은 반점이 표면 전체를 덮는 것을 확인할 수 있었다. 또한 Fig. 3의 전자현미경 분석 결과를 보면 H₂S 가스량이 증가하면서 기존의 질화층 위에 새로운 조직이 형성되는 것이 관찰 되었고 이 조직은 Flake 형태 하고 있었다. 이러한 Flake상 조직의 분율이 증가함을 알 수 있는데, 광학현미경

사진에서의 검은 반점은 이러한 Flake상 조직의 난 반사에 의한 현상이라 판단된다. 이러한 flake상 조직은 500 sccm에서 형성되기 시작하여 1000 sccm에서 가장 높은 분율을 보이는데 표면의 70% 이상이 이러한 조직으로 형성 되었다. Flake상 조직이 발견되기 시작하는 500 sccm에서 경도값이 감소하여 Flake 조직이 최대인 1000 sccm에서 경도는 최소값을 나타냈다. 이러한 표면에 형성된 Flake상 조직이 FeS 및 S원소와 관련된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 H₂S 가스 변화량에 따른 화합물층 두께 변화를 나타낸 것이다. H₂S 가스량이 증가 하면서

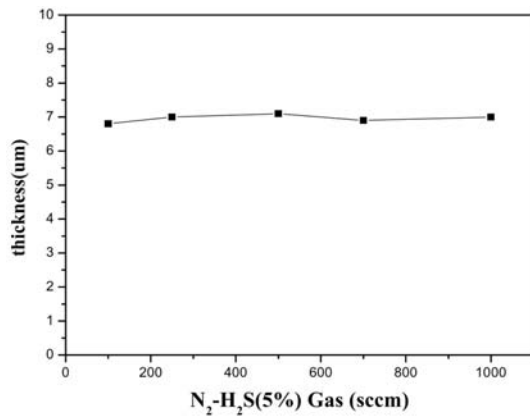


Fig. 4. Compound layer thickness of sulf-nitriding.

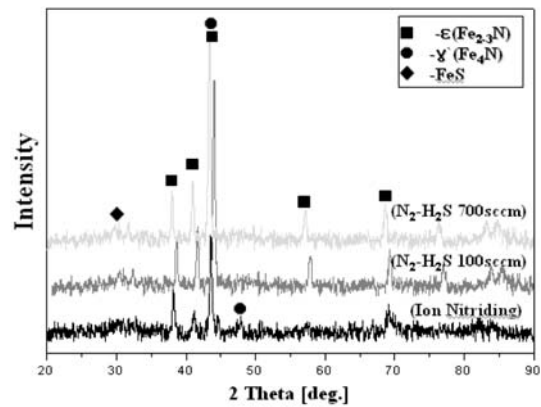
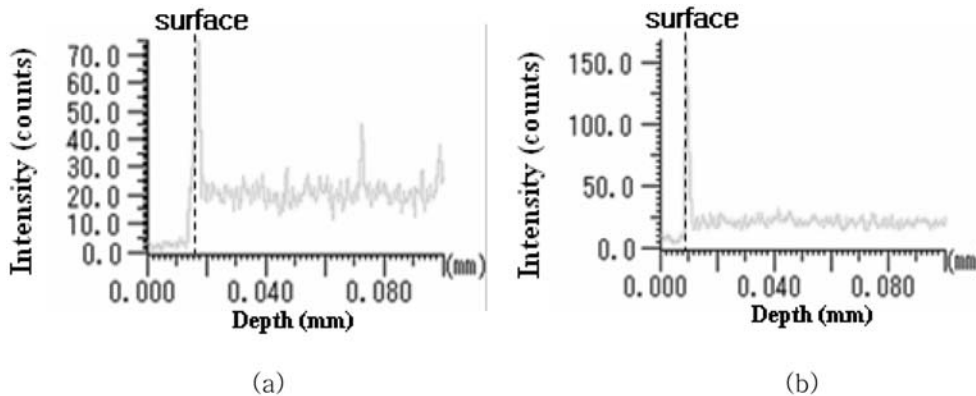


Fig. 5. X-ray Diffraction Patterns of sulf-nitriding.

Fig. 6. EPMA results of plasma nitriding sample under (a) N₂-H₂S (5%) 100 sccm, (b) N₂-H₂S (5%) 700 sccm.

화합물층은 H₂S 함량에 관계없이 7-8 μm으로 일정한 두께를 나타내었다. 이 결과는 H₂S 가스 첨가는 화합물층 두께에는 영향을 주지 않으며, Fig. 3의 SEM 결과에서 보듯이 H₂S 첨가는 최표면의 Flake 형태의 조직 형성에 대부분 영향을 주는 것으로 판단된다.

최표면에서 미세입자의 상분석을 위해 XRD 분석을 실시하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. XRD 분석결과 Fe_{2.3}N과 함께 FeS상의 형성이 이루어진 것으로 보이나 XRD 상의 FeS상의 peak는 다른 상들과 중복되므로 정확한 FeS상의 관찰은 쉽지 않다. 따라서 EPMA로 표면층에서 중심부근으로 100 μm까지의 선분석을 실시한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. EPMA 결과 S는 최상위 표면에서만 관찰되었으며, 또한 H₂S 가스량 증가에 따라 표면의

S농도가 증가함을 보인다. 이 결과는 H₂S 농도변화가 화합물층의 두께 변화에는 영향을 미치지 못하는 것을 의미한다. 또한, Fig. 5의 XRD 분석과 Fig. 6의 EPMA 결과는 S가 FeS 형태로 표면에 형성되며, 이것이 flake형태의 새로운 입자층에 FeS가 포함되어 있는 것으로 사료된다.

H₂S 가스량에 따른 SM45C 탄소강에 대한 마찰계수를 측정된 것을 Fig. 7에 나타내었다. 일반적으로 가스 질화에서는 0.8-1.0 이상, 이온질화에서는 0.6-0.8의 마찰계수가 측정[6, 7]되는데 비해 본 연구에서 제조된 플라즈마 침류질화 시편에서는 H₂S 가스의 첨가량에 따라 100-250 sccm에서는 이온질화와 비슷한 약 0.54의 마찰계수를 나타냈던 반면에 Fig. 7(d, e)의 500-700 sccm에서는 0.4 초반대의 마찰계수를 나타냈으며 Fig. 7(f)에서 첨가량이 더욱 늘

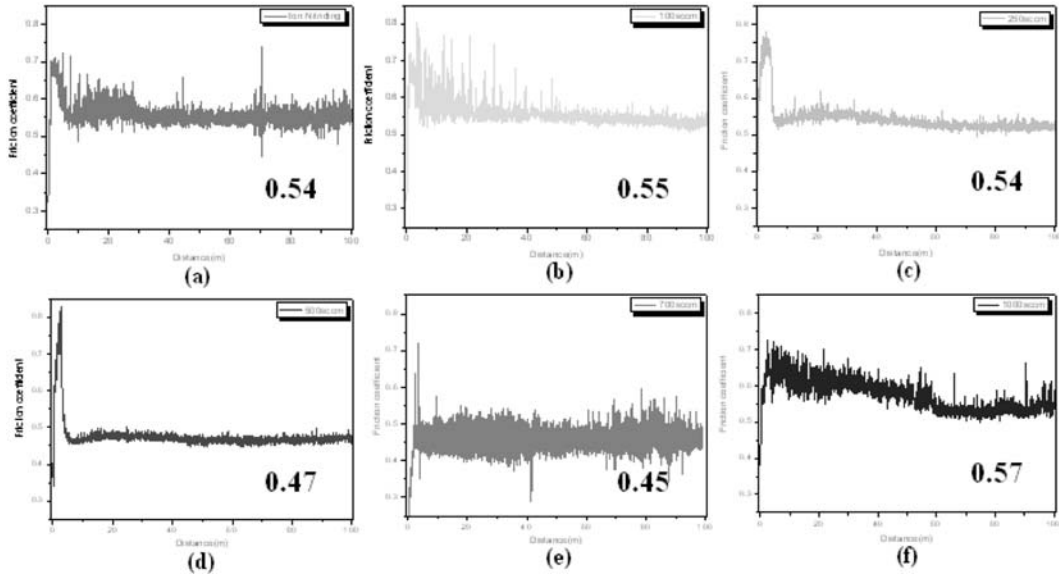


Fig. 7. Variation of the friction coefficient of plasma nitriding sample treated under (a) Ion Nitriding (b) N₂-H₂S (5%) 100 sccm (c) N₂-H₂S (5%) 250 sccm (d) N₂-H₂S (5%) 500 sccm (e) N₂-H₂S (5%) 700 sccm (f) N₂-H₂S (5%) 1000 sccm.

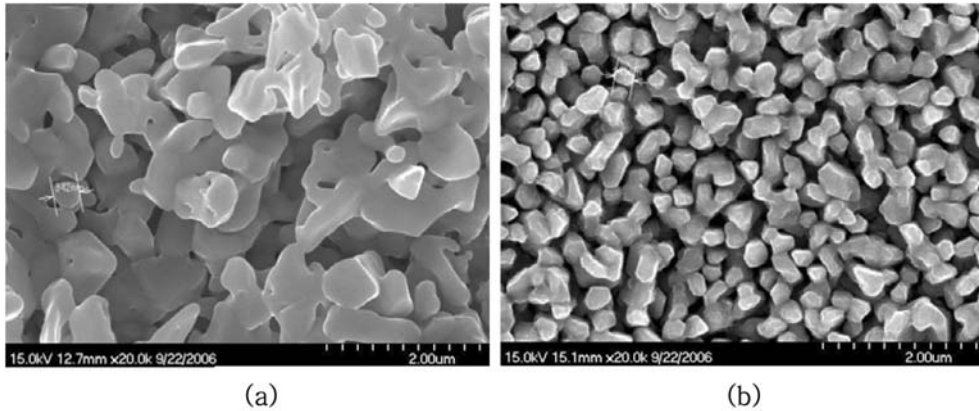


Fig. 8. Scanning electron micrographs with changing gas. (a) N₂-H₂S (5%) 700 sccm (b) C₃H₈ 100 sccm with N₂-H₂S (5%) 700 sccm.

어니면서 마찰계수는 다시 0.5대로 높아진 것을 확인 할 수 있었다. 따라서 500-700 sccm에서는 FeS 상을 갖는 flake 형태의 입자층이 고체윤활제 또는 화학물층을 보호하는 역할을 하게 되어 마찰계수가 낮아지는 것으로 사료된다[8, 9]. 그러나 1000 sccm에서는 마찰계수가 다시 높아지는데, 이것은 flake 형태의 입자층의 분율이 커지면서 표면 경도가 낮아지게 되며 이에 따라 마찰계수가 다시 높아지는 것으로 보인다. 따라서 H₂S 가스량 증가에 따라 S원소

를 갖는 입자층을 형성하게 되며 이러한 입자에 의하여 경도 및 마찰계수의 변화가 나타나게 되는 것으로 보여 진다.

3.2 C₃H₈ 가스의 첨가에 따른 변화

Fig. 8은 H₂S 가스 외에 C₃H₈ 가스를 첨가한 플라즈마 침류질화처리후 SEM 관찰 결과이다. C₃H₈ 가스를 첨가하지 않았을 때 결정립은 1-2 μm이며 Flake 형태의 새로운 입자층이 질화층 위에 형성되

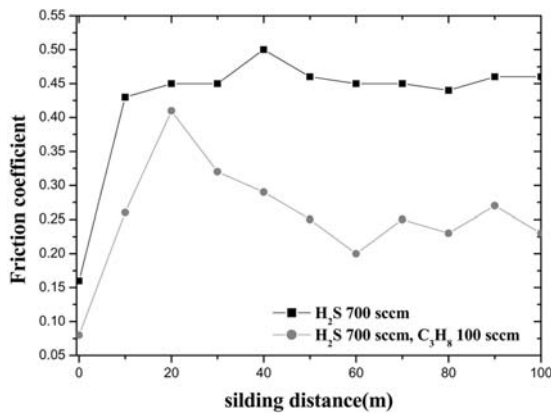


Fig. 9. Variation of the friction coefficient of (a) N_2 - H_2S (%) 700 sccm, (b) N_2 - H_2S (5%) 700 sccm, C_3H_8 100 sccm.

있던 반면, C_3H_8 가스를 첨가했을 때에는 입자층의 조직이 조밀하고 결정립 크기가 100 nm 미만으로 미세화 되는 것이 관찰되었다. 또한 미소경도는 N_2 - H_2S 700 sccm에서 520 Hv를 나타냈지만 C_3H_8 가스를 첨가한 조직에서는 720 Hv를 나타내 H_2S 가스량의 증가에 따라 경도가 감소되지 않고 유지되는 것을 관찰 하였다. C_3H_8 가스의 첨가로 Fig. 8(b)에서 보듯이 표면이 약 100 nm의 아주 미세한 결정립으로 성장 하면서 미세조직이 치밀해져 미소경도가 유지되는 것으로 판단된다. 따라서 이러한 미세조직의 변화로 인하여 마찰계수를 측정 한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 기존의 H_2S 700 sccm에서 0.45의 마찰계수는 C_3H_8 가스 첨가에 따라 0.2 초 반으로 낮아진 것을 관찰 하였다.

따라서 침투질화의 단점이던 낮은 표면 경도를 향상 시키고 이로 인한 고체윤활제의 역할도 증대시켜 저마찰계수를 얻을 수 있었을 것이라 판단된다. H_2S 가스첨가만으로는 이러한 요인을 만족할 수 없으며 C_3H_8 가스를 함께 첨가하여 고경도, 저마찰계수를 얻을 수 있었다.

4. 결 론

SM45C 탄소강에 대한 플라즈마 침유질화법으로 각 가스의 첨가에 따른 조사를 통하여 미세조직의

특성 변화와 마찰계수를 측정 한 결과 마찰계수의 저감을 이루었다. 다음은 실험을 통하여 나타났던 주요한 결과의 요약이다.

1. 미소경도는 H_2S 가스량 증가에 따라 점차 감소 하지만 C_3H_8 가스의 첨가로인하여 높은 미소경도(700 Hv 이상)를 일정하게 유지 할 수 있었다.
2. 표면의 미세조직은 H_2S 가스의 증가로 최표면에 새로운 조직층을 형성하는 입자들의 분율이 높아 지며, 여기에 C_3H_8 가스의 첨가로 입자 크기가 100 nm 미만으로 형성 되었다.
3. H_2S 가스량이 증가하여도 화합물층 두께의 변화는 일어나지 않으며 S는 최표면에서만 관찰되었다.
4. 마찰 계수는 H_2S 첨가에 의해 약 0.4를 나타냈 으며 C_3H_8 가스를 함께 첨가 했을 때는 마찰계수를 약 0.2까지 낮출 수 있었다. C_3H_8 가스의 첨가는 미세조직을 조밀하게 하면서 이에 따라 미소경도가 유지되는 것으로 판단되며 이러한 요인들에 의하여 저마찰계수를 구현 할 수 있었다고 판단되어 진다.

참고문헌

1. Insup Lee and Ikmin Park : Surf. Coat. Technol., **200** (2006) 354.
2. A. Szabo and H. Wilhelmi : Plasma Chemi. Plasma Processing, **4** (1984) 89.
3. 이재식, 박대철, 임영필, 성일홍, 유용주 : 한국표면공학회지 **31**(5) (1998) 266-277
4. 이재식, 김한근, 유용주 : 열처리공학회지 **14**(2) (2001) 81-88.
5. D. M. Zhuang and Y. R. Liu : Wear, **225-229** (1999) 799.
6. S. Hoppe : Surf. Coat. Technol. **98**(1998) 1199.
7. Ning Zhang and Da-Ming Zhuang : Surf. Coat. Technol. **132** (2000) 1.
8. P. Zhang and J. J. Zhao : The tribological properties of temperature ion sulfidized coating of steels, Surface & coatings technology, **131** (2000) 386-390.
9. Zhang Ning : Effect of sulphide layer on the tribological behavior of steels under boundary lubrication conditions, Applied surface science, **181** (2001) 61-67.