

## 금형공구강의 후산화와 침류질화에 의해 형성된 복합층의 조직과 특성에 관한 연구

이재식 · 김한군\* · 유용주

울산대학교 지역협력연구센터 기계부품 및 소재특성 평가 연구센터/첨단소재공학부  
\*부경대학교 공과대학 금속공학과

### The Microstructures and Properties of Duplex Layer on the Tool Steel Formed by Post-oxidation and Sulfnitriding

J. S. Lee, H. G. Kim\* and Y. Z. You

RRC/ReMM. School of Mat & Met. Eng, University of Ulsan  
\*Dept. of Me., Pukyong National University

**Abstract** The effects of post-oxidation and sulfnitriding treatments on the phase transformation in the nitrated case of tool steels have been studied. Dense and compact  $Fe_3O_4$  layer was formed at the outer surface of nitride compound layer by post-oxidation treatment and multi layer of iron sulfide(FeS) was formed in the compound layer by sulfnitriding treatment. The surface hardness decreased because of formation of the soft oxide or sulfide at the nitride surface. Diffusion layer of nitride case was not affected by post-oxidation treatment or sulfnitriding treatment of nitrated alloy tool steels.

(Received December 15, 2000)

**Key words:** Plasma nitriding, Micro-pulse plasma, STD11, STD61, Post-oxidation, Sulfnitriding

## 1. 서 론

각종 기계부품이나 자동차부품을 비롯한 구조용 부품의 고품질화, 고성능화 및 에너지 절감등을 위한 내마모성이나 내피로성, 또는 내열·내식성등과 같은 기계적, 물리·화학적 성질을 한 종류의 표면경화처리로서는 모두 충족할 만한 결과를 얻을 수 없으므로 여러 가지 처리를 병행하는 복합적인 표면개질처리가 검토, 시행되고 있다.[1]

플라즈마 질화처리후 연속적으로 실시하는 산화처리[2~4]는 질화층 표면위에  $Fe_3O_4$ 의 치밀한 산화피막을 생성시켜 내식성, 내마모성을 향상시키는 복합처리[1]의 한 방법이다. 기존의 후산화처리(post-oxidation)방법은 고온 수증기를 가공물에 분사시켜  $Fe_3O_4$ 의 얇은 피막을 생성시켰으나, 플라즈마 후산화처리법에서는  $Fe_3O_4$ 의 막을 질화처리후 진공상태에서  $O_2$ 나  $H_2O$ 를 가하여 산화막을 생성시키므로 가공물의 표면에 이물질로 인한 피막결함이 없는 것이 특징이며,  $H_2O$ 를 사용하는 것이 더욱 균일하게 처리되는 것으로 알려져 있다.[4,5]

$H_2$ - $H_2O$ 와 Fe의 평형상태도[4]에 의하면 약 500°C 전후의 수증기 분위기 중에서는 Fe의 표면에 산화물이 생성될 수 있으며 또한 처리온도에 따른 산화피막의 두께는 온도에 따라 지수적으로 증가되는 것으로 보고되고[6] 있다. 따라서  $H_2O$ 를 사용하는 후산화처리는 이 원리를 응용하여 철강재료를 수증기로 처리함으로써 표면에  $Fe_3O_4$ 의 산화피막을 생성시키는 방법이다.

그리고 합금표면에 형성된 흑색  $Fe_3O_4$  산화층은 고체 윤활제로 작용함으로써 내마모성 및 윤활성을 향상시키며 특히 내마모성이 우수하다는 보고[7~9]도 있다.

또 다른 복합처리인 침류질화처리(sulfnitriding)[10~13]에서는 철강재료의 내마모성, 내피로성 및 내소착성등을 향상시키기 위한 표면처리법으로서 질화층 표면에 황화철이 혼재토록 하는 방법이다. 질화처리 염욕에 황화물을 첨가하는 Sulf-Inuzu법이 발표되었으나 실용화되지 못하였으며, 그후 1973년경 보다 효율적인 용융염욕을 사용하는 Sursulf법[17]이 프랑스의 마모연구소에서 개발·실용화되었다. 침류질화처리 방법으로 종래부터 행해지고 있는 방법으로는 NaCN과  $Na_2S_2O_3$  등을 함유한

용융염에서 처리하는 염욕법[18,19]과  $\text{NH}_3\text{-H}_2\text{S}$  혼합가스 등을 이용한 기체법[18,20] 있으며, 최근에는 글로우방전을 이용한 플라즈마 침류질화법[7,8,12,13]에 대한 연구가 진행되고 있다.

플라즈마 침류질화처리 방법으로는 질화처리 가스분위 기중에,  $\text{H}_2\text{S}$  가스를 첨가하는 방법[12,13,21]과 보조음극으로  $\text{MoS}_2$ 를 사용하는 방법[8,21,22]이 연구되고 있다.

일반적인 금형에서는 질화처리만 행하여 사용되고 있으나, 사용되는 조건에 따라 마모와 피로 또는 부식 등의 문제가 발생되고 있다. 이러한 문제점들을 개선하기 위하여, 질화처리된 금형에 후산화처리에 의해  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  층이나 또는 침류처리에 의해  $\text{FeS}$  층을 형성시킨다면 그 수명과 정밀도가 향상될 것으로 추측된다.

따라서, 본 연구에서는 금형공구강인 STD11강과 STD61강을 마이크로펄스 플라즈마 장비로 글로우방전을 이용하여 질화처리한 후  $\text{H}_2\text{O}$ 를 사용하여 후산화처리하는 방법과 질화가스 분위기 중에  $\text{H}_2\text{S}$  가스를 첨가하는 방법으로 침류질화처리를 행하여 마이크로 펄스 플라즈마 기술을 이용한 후산화처리와 침류질화처리에 대한 기초자료를 얻고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편준비 및 열처리

본 연구에 사용한 시편은 금형 공구강인 STD11강과 STD61강으로 시편은 MPPN처리를 위한 열처리로서 어닐링과 Q/T(Quenching and Tempering) 처리를 행하였으며 어닐링은 각 시편마다 표준화된 조직을 얻기 위해 관상로(Carbolite, RHE, 17/10E)를 사용하여 870°C에서 각각 60분간 유지 후 노냉하였다. 그리고 STD11은 1070°C에서, STD61은 1020°C에서 퀘칭하여 500°C에서 템퍼링하여 시료로 사용하였다.

### 2.2. 질화처리 및 복합표면 개질처리

본 실험에서 사용된 장치는 마이크로 펄스 플라즈마 장치(RÜBIG, PN 50/80, Austria)를 사용하였고 490°C, 200Pa,  $\text{H}_2\text{:N}_2$  비율 80:20%에서 5시간 질화처리를 행하였다.

후산화처리는 질화처리후 증류수( $\text{H}_2\text{O}$ )를 사용하여 노내 압력을 700-900Pa로 유지하면서 동일 반응기내에서 연속으로 490°C에서 1시간 동안 행하였다.

그리고 침류질화처리는 마이크로펄스 플라즈마 장치를

이용하여 질화처리 후  $\text{H}_2\text{S}$  가스를 0.5% 주입하여 2시간 동안 행하는 2단 침류질화처리와 질화처리와 동시에 침류질화처리를 2시간 및 5시간 행하는 동시 침류질화를 하여 그 처리 방법에 따른 물성치를 비교 검토하였다.

### 2.3. 경도 측정 및 검사

마이크로 비커스 경도기(Mitutoyo, MVK-H1)를 사용하여 100 gf/15sec의 하중으로 경도를 측정하였으며, 시편의 최표면의 경도 측정시에는 knoop압입자를 사용하였다. 그리고 최표면으로부터 깊이에 따른 경도는 다이아몬드 압입자를 사용하여 10  $\mu\text{m}$ 씩 내부로 들어가면서 각 부위에서 3회 이상 측정하여 산술평균값을 그 경도치로 하였다. 실험한 시편은 5%나이트랄 부식액에 에칭(etching)한 다음 광학현미경(Carl Zeiss, EL-Einsatz)과 주사전자현미경(SEM, JOEL, JSM-820)으로 형성된 경화층을 관찰하고 EDS로 그 성분을 분석하였다.

또한, 전자탐사미소분석기(EPMA, Shimazu, EPMA-1400)를 이용하여 경화층의 단면에 대하여 표면에서 중심방향으로 질화물 형성원소와 경화층에 생성된 석출물의 선분석을 행하였으며 플라즈마 산화처리한 시편 산화물의 정량분석을 위하여 산화물층의 점분석을 행하였다.

그리고 생성된 경화층의 상을 조사하기 위하여 X선 회절분석(Rigaku, D/Max-1B)을 행하였다. 질화처리된 시편의 최표면에서 깊이에 따라 존재하는 상을 분석하기 위하여 표면으로부터 일정깊이까지 단계적으로 제거한 후 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 플라즈마 질화 후산화처리

기존의 방법은 고온수증기를 가공물에 분사시켜  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 얇은 피막을 생성시켜 왔으나, 후산화 처리법에서는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 의 막을 플라즈마 상태에서 질화처리후 저진공상태에서 생성시키므로 가공물의 표면에 이물질로 인한 피막결함이 없는  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 만이 존재하는 것이 특징[6]이다.

Fig. 1은 490°C, 200Pa,  $\text{H}_2\text{:N}_2$  비율 80:20%에서 5시간 질화처리한 시편과, 질화 후 490°C, 800Pa,  $\text{H}_2\text{O}$  분위기 하에서 1시간 동안 산화처리한 시편의 경도분포곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 두 강종 공히 표면경도는 약 Hv1170 정도로 질화처리한 시편의 표면경도인 약 Hv1350 보다 약 Hv180정도 낮으나, 경화깊이의 변화는 거의 없었다. 이와 같이 표면

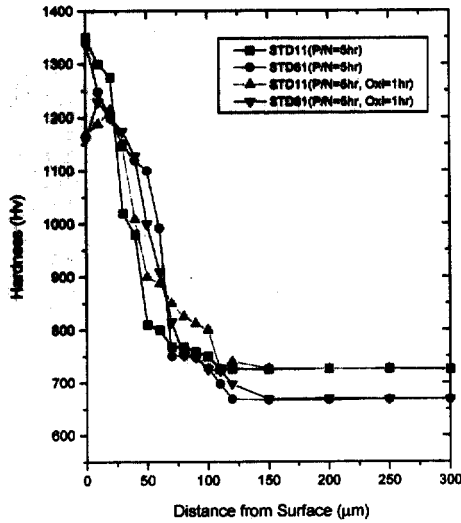


Fig. 1. Hardness profiles of STD11 and STD61 steels plasma nitrided and oxidized at 490°C for 1 hour.

경도가 낮아진 것은 산화처리에 의한 질화물 분해[4]로 인하여 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 산화피막층이 생성되었기 때문이다.

Fig. 2와 Fig. 3은 Fig. 1의 조건으로 산화처리된 시편의 표면에서 모재까지 경화층의 깊이에 따른 XRD 분석한 결과이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 최표면은 흑색 산화피막인 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 생성되었으며, 확산층에는 ε-Fe<sub>2.3</sub>N의 단상이 존재함을 확인할 수 있었다.

그리고 Fig. 1에서 후산화처리한 경우 표면층보다 내부에서 더 높은 경도치를 나타내는 것은 Fig. 2, Fig. 3을 보면 생성되어 있던 γ-Fe<sub>4</sub>N이 수증기중에 존재하는 산소에 의해 산화되어 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>로 되면서 질화물이 분해되고, 산화반응에 의해 분해되어 생성된 N의 일부는 가스 분위기로 방출되고, 나머지 일부가 내부로 확산되어 산화물층 밑에 존재하는 기존의 γ-Fe<sub>4</sub>N과 반응하여 경도가 높은 ε-Fe<sub>2</sub>N층이 형성[6,23]되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 Fig. 1의 조건으로 산화 처리된 시편의 SEM 조직사진을 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이,

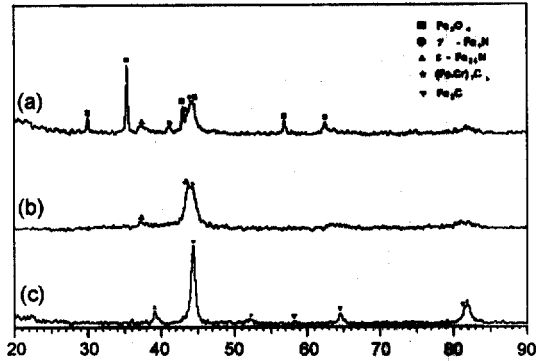


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of plasma nitrided and oxidized STD11 steel at 490°C for 1 hour; (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.

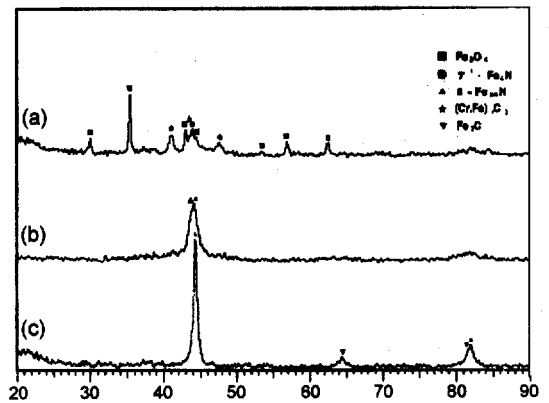


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of plasma nitrided and oxidized STD61 steel at 490°C for 1 hour; (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.

질화층의 최표면에 얇은 산화층이 형성되어 있는 것과 확산층의 조직은 미세하고 치밀함을 알 수 있다.

Fig. 5는 Fig. 1의 실험조건으로 산화처리된 STD11강을 확대한 사진이고, Table 1은 Fig. 5의 각점에 대해 정량분석한 결과이며 Fig. 6는 EPMA로 선분석한 결과이다. 이 그림들과 표에서 알 수 있는 바와 같이 선분석 결과에서는 표면층에만 산소가 존재함을 확인할 수 있었

Table 1. Chemical composition of the layer by EPMA.

Point	Element (wt.%)							
	Fe	O	N	C	Cr	Mo	V	
A (oxide layer)	60.5	28.1	1.2	0.92	9.1	-	0.1	
B (white layer)	79.7	-	9.4	0.97	7.3	0.6		2.0
C (diffusion layer)	76.8	-	8.5	4.0	9.0	0.2	1.5	

Fig. 4. Cross sectional view of STD11 and STD61 steels plasma nitrided and oxidized at 490°C for 1 hour in H<sub>2</sub>O vapor environment.

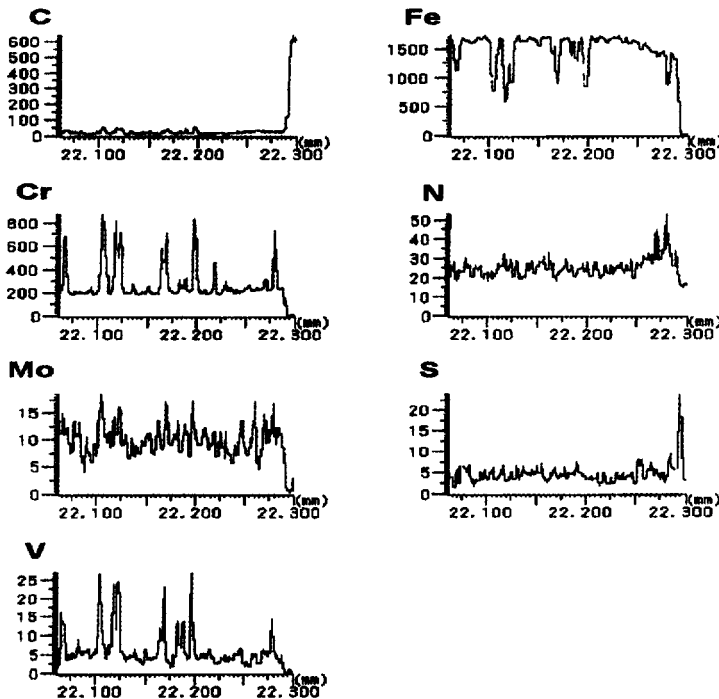


Fig. 6. EPMA line profiles of STD11 steel plasma nitrided and oxidized at 490°C for 1 hour.

Fig. 5. Cross sectional view of STD11 steels plasma nitrided and oxidized at 490°C for 1 hour in H<sub>2</sub>O vapor environment.

으며, 이는 각 층의 XRD 결과와도 잘 일치하고 있다. 그리고 점분석 결과에서는 산화층(A지점)에는 산소와 질소가 각각 28.1, 1.2wt.% 함유되어 있으나, 화합물층과 확산층(B와C지점)에는 산소는 존재하지 않았고 질소가 각각 9.4 및 8.5wt.% 존재하고 있으며, 이와같이 많은 질소가 존재하는 이유에 대해서는 앞으로 더 많은 연구가 필요하다.

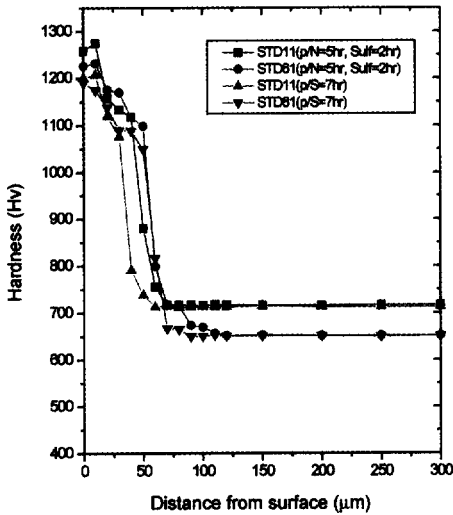


Fig. 7. Hardness profiles of STD11 and STD61 steels plasma nitrided and sulfinitrided at 490°C.

### 3.2. 플라즈마 침류질화처리

플라즈마 침류질화처리에서 철황화물을 생성하는 표면 반응은  $H_2S$  가스가 열에너지에 의해 표면에 흡착되고, 이때 플라즈마 중에 존재해 있는 전자 및 다른 이온과 준안정원자들의 충격에 의한 활성화 상태에서 일어난다.

황화물의 생성 및 확산속도는 황(S)의 공급원인 황화수소( $H_2S$ ) 가스의 분압 및 처리온도에 의하여 결정되어진다. 그러나  $H_2S$  가스의 양을 증가시키면 침류질화층

이 다공질층으로 되어 표면경도의 급격한 저하를 초래한다는 보고[3,24]도 있다.

Fig. 7은 490°C, 200Pa,  $H_2:N_2$ 비율 80:20%에서 5시간 질화 처리 다음 0.5%  $H_2S$ 를 첨가하여 490°C에서 2시간 침류를 행한 2단 침류질화 처리한 시편과, 질화가스에 0.5%  $H_2S$ 를 첨가하여 490°C에서 7시간 질화와 동시에 침류한 동시 침류질화처리 시편의 경도분포곡선을 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이, 표면경도는 가스 침류질화 및 염욕침류질화 경도[17~20]의 약 Hv400이하에 비해 훨씬 높은 약 Hv1200이상이었으며, 확산층의 경도분포는 질화 처리만 행한 경우와 거의 유사함을 알 수 있다. 그리고 2단 침류질화 처리한 경우가 동시 침류질화 처리한 경우보다 표면부에서 약 50Hv정도 높음을 알 수 있다. 이와 같이 표면경도가 높은 것은 가스침류질화나 염욕침류질화에서는 두꺼운 다공질의 침류층이 형성되거나 플라즈마 침류질화에서는 치밀한 침류층이 형성되기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 8와 Fig. 9은 Fig. 7의 실험조건으로 침류질화 처리한 시편의 SEM/EDS 분석결과를 나타낸 것이다. 사진에서 보는 바와 같이, 동시 침류질화 처리를 하였을 경우보다는 2단 침류질화 처리한 시편 조직이 치밀한 것을 볼 수 있다. 그리고 EDS 분석결과 STD11과 STD61에서 표면부인 A지점에서는 S가 검출되었으며, STD11강의 조직내 B지점의 검은 점들은 Cr-rich Fe인 것을 확인할 수 있었다. 그리고 질화처리한 시편과의 화합물

Fig. 8. SEM/EDS analysis of plasma sulfinitrided STD11 steel. (a) nitrided + sulfinitrided (b) sulfinitrided.

**Fig. 9.** SEM/EDS analysis of plasma sulfnitrided STD61 steel. (a) nitrided + sulfnitrided (b) sulfnitrided.

였을 경우는 (a)와 같이 단일의 백색화합물층이 형성되지만,  $H_2S$ 를 첨가하여 침류질화처리한 경우에는 (b)와 같이 서로 다른 여러 층으로 구성된 조직으로 나타났다.

이 조직은 플라즈마 침류질화처리에 형성되는 특유의 조직일 가능성이 많으므로 앞으로 이 분야에 대해 더 많은 연구가 필요할 것으로 생각된다.

또한, 2단 침류질화 처리한 시편을 EPMA를 이용하여 분석한 결과를 Fig. 11 및 Fig. 12에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이, 질소는 표면에서 약  $70\mu m$ 까지 존재하지만, S는 최표면에만 존재하고 있다. 이로 미루어 볼 때 황화물은 내부로 확산되지 못하고 오직 시편의 최외층에서만 형성됨을 알 수 있다.

Fig. 13는 침류질화층의 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 표면층은 황화물인 FeS와 질화물인  $\gamma-Fe_4N$  및  $\epsilon-Fe_{2.3}N$ 로 구성되어 있고, 확산층은  $\epsilon-Fe_{2.3}N$ 이 존재함을 확인할 수 있으며, 이와 같은 사실은 앞서 언급된 EPMA 분석결과와도 잘 일치되고 있다.

**Fig. 10.** SEM micrographs of plasma (a) nitrided (b) sulfnitrided.

층 구조를 비교 관찰하기 위하여 사진의 A지점을 확대하여 관찰한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이,  $H_2S$  가스를 첨가하지 않고 질화처리만 하

#### 4. 결 론

STD11강과 STD61강의 내식성, 내마모성 및 내소착성 등의 특성을 향상시키기 위한 복합표면개질처리로 질화처리후 산화처리 및 침류질화처리에 대한 실험 결

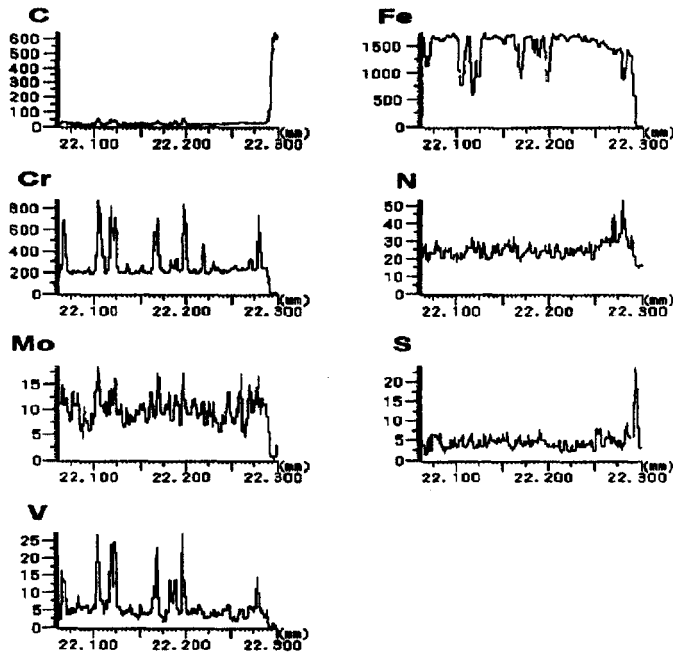


Fig. 11. EPMA line profiles of STD11 steel plasma nitrided and sulfnitrided at 490°C for 2 hours.

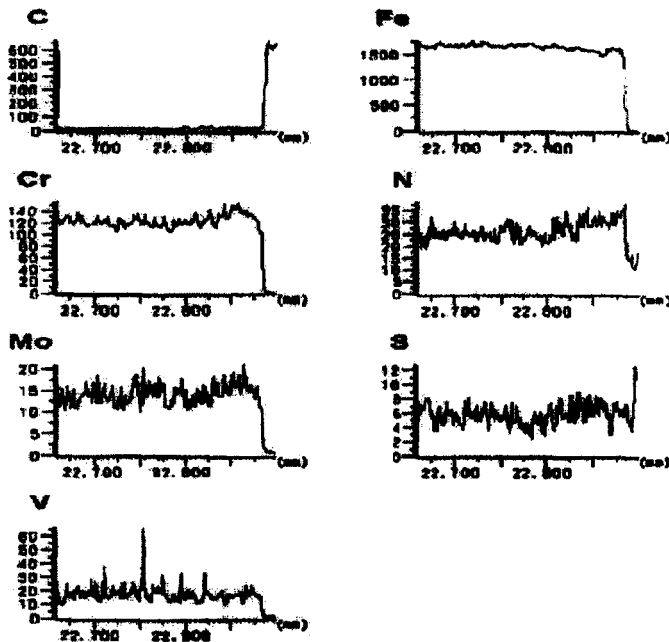


Fig. 12. EPMA line profiles across nitrided case and alloy substrate for STD61 steel plasma nitrided and sulfnitrided at 490°C for 2 hours.

과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 질화 후 산화처리한 시편은 질화처리한 시편보다

표면경도 저하되었다. 이것은 산화처리시 질화물이 분해 되고 대신에 최표면에 흑색의  $Fe_3O_4$  산화피막이 형성되

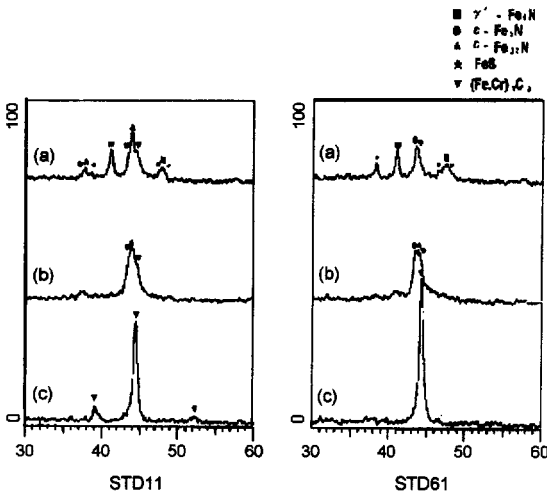


Fig. 13. X-ray diffraction patterns of plasma nitrided and sulfinitrided STD11 and STD61 steels at 490 °C for 2 hours; (a) surface (b) diffusion layer (c) substrate.

었기 때문이며, 확산층의 질화물은  $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 의 단상으로만 형성됨을 볼수 있다.

2) 침류질화한 시편 표면의 화합물층에는 FeS와 질화물이, 그리고 확산층에는  $\epsilon\text{-Fe}_{2.3}\text{N}$ 이 형성되어 있으며, 철황화물은 표면층에만 존재함이 관찰되었다.

## 후 기

본 논문은 한국과학재단 지정 울산대학교 지역협력연구센터(기계부품 및 소재특성 평가 연구센터)의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

## 참고문헌

1. R. Grün: Surface and Coatings Tech. 74-75(1995) 598.

2. S. Hoppe: Proceedings the 6th Inter. Seminar of IFHT(1997). pp 526.  
 3. S. strämke, U. Huchel, and J. Crummenauer: Finishing (1997) 8.  
 4. S. Hoppe and J. Elwart.: elektrowärme international 53 B.4(1995) B 229.  
 5. 裴圭鎬 plasma/ion 窒化熱處理法, 단군 (1996) pp. 211.  
 6. S. Hoppe: Surface and Coatings Tech. 98(1998) 1199.  
 7. S. P. Hong, R. Urao, M. Takeuch:, Y. Kojima: J. of Korean Ins. of Surf. Eng., 295(5) (1996) pp 615.  
 8. B. Edenhofer: Heat Treat. Met. 1(1994) pp 23.  
 9. H. Kunst: Con F. Advanage in surface Treatment/Paris (1986) pp 451.  
 10. E. Wang, T. Ma and F. Zhang: Wear. 129(1989) 159.  
 11. 금원열처리기보, 7(1993) pp 18.  
 12. 山口靜; 朝日直達, 兒島慶享, 増田富雄: 熱處理 27(4) (1987) 200.  
 13. 이재식, 박대철, 임영필, 성일홍, 유용주: 한국표면공학회지 31(5) (1998) 266.  
 14. J. C. Gregory: Heat Treatment of Metals 2(1975) pp 55.  
 15. 岡本康治, 苧野兵偉, 松田昭三, 多清: 熱處理. 20(3) (1980) pp 109  
 16. D. J. Grieve: Heat Treatment 73(1995) pp 163.  
 17. J. C. Gregory: Heat Treatment of Metals 2(1975) 55.  
 18. 百瀬治, 内田莊祐: 熱處理 25(2) (1985) 89.  
 19. B. Grellet; Conf: Advances in Surface treatments. Tech.-Appli.-Eff.Vol.5(1986) pp. 295.  
 20. 片桐敏夫 外: 日本金屬學會誌 51(10) (1987).  
 21. Robert Koppensteimer: MS Thesis(1996) Universtat Linz.  
 22. 洪晟, 寺門一佳, 横田仁志, 浦尾亮一: 表面技術 47(6) (1996) pp. 518.  
 23. M. A. J. Somers, B. J. Kooi, W. G. Sloof, E. J. Mittemeijer: Materials Science Forum 154 (1994) pp 87.  
 24. 百瀬治, 内田莊祐: 金屬表面處理技術 27(9) (1976) pp 447.