

플라즈마 질탄화 & 후산화처리로 S45C강에 형성된 산화막의 마찰거동

정광호 · 이인섭[†]

동의대학교 신소재 공학과

Frictional behaviour of Oxide Films Produced on S45C Steel by Plasma Nitrocarburizing and Post Plasma Oxidation Treatment

Kwang ho Jeong and Insup Lee[†]

Department of Advanced Material Engineering, Donggei University, Busan 614-714

(2006년 11월 1일 접수, 2006년 12월 12일 최종수정본 발송)

Abstract The frictional behavior of oxide films on top of the plasma nitrocarburized compound layers was investigated in terms of post-oxidation treatment temperatures. The post-oxidation treatment at both temperatures(400°C, 500°C) produced magnetite(Fe₃O₄) films which led to a significant enhancement in corrosion resistance. However, this process did not result in any improvement in frictional behavior of the nitrocarburized surface. The wear mechanisms were governed predominantly by the abrasive action of the slider on the surface irrespective of the counterface material(SiC and Bearing steel). When the specimen was sliding against a SiC counterface, the oxide films were destroyed during the early stage of the sliding process and the wear debris of the oxide film at the sliding track had a great influence on the friction coefficient. On the other hand, when sliding against a bearing steel counterface, the slider was mainly worn out due to the much higher hardness of the surface hardened layer. The fluctuation of the friction coefficient of 400°C-oxidized/nitrocarburized specimen is much severer than that of 500°C specimen, due to the less amount of wear debris.

Key words plasma nitrocarburizing, plasma post oxidation, ϵ -Fe_{2.3}(N, C)compound layer, friction coefficient.

1. 서 론

표면처리 기술을 사용하면 비교적 적은 비용으로 부품이 필요로 하는 특성을 가지게 할 수 있다. 여러 가지 표면처리 기술 중 질탄화는 강 부품 표면에 HCP 구조의 질탄화 화합물 층을 10~20 μm 두께로 형성시키고 화합물 층 아래에 약 100~200 μm 정도의 확산 층을 형성시켜 내마모성, 내식성, 피로강도 등을 향상시킨다. 질탄화 처리 방법으로는 연육질탄화 또는 가스질탄화 등의 재래식 방법으로도 처리할 수 있지만, 위의 방법은 독성 가스나 열을 발생시키고, 가스의 소모량도 많으며 폭발의 위험도 가지고 있다. 반면 플라즈마 질탄화는 친환경적이고, 폭발의 위험이 없으며 공정시간도 짧고 에너지의 소모, 처리가스의 소모도 줄일 수 있어 재래식 질탄화 방법을 대체하는 공법으로 각광을 받고 있다.^{1,2)}

플라즈마 질탄화 방법을 이용하여 질탄화 처리한 다음 후산화 처리로 내식성을 현저히 증가시킬 수 있다. 산화처리로 화합물층 표면위에 약 1~2 μm 의 안정한 Fe₃O₄ 층이 내식성을 증가시키는 역할을 한다.³⁾ 이 산화층에 의

한 내식성의 향상에 관한 연구는 많이 진행되었지만, 이 산화막의 마찰거동에 대한 연구는 거의 이루어지지 않았다.⁴⁾ 따라서 이 연구에서는 S45C강의 산화처리 온도에 따른 산화 피막의 특성을 조사하고 산화 처리 온도와 상대재질에 따른 마찰거동을 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시편은 S45C강으로 조성은 Table 1에 나타내었다. 지름 22 mm, 두께 6 mm의 원반 형태로 가공 후 표면을 SiC 사포로 순차적으로 1200번까지 갈고 0.05 μm 알루미나 파우더로 경면연마하고 아세톤으로 초음파 세척을 실시하였다. 높은 경도와 비교적 우수한 인성을 가지는 단상의 ϵ -상(Fe_{2.3}(N, C))을 형성하는 질탄화 공정조건과 단상의 헤마타이드를 형성하고, 모재와의 밀착성이 우수하게 나타나는 산화공정의 최적조건으로 질탄화 처리하였다. 위의 최적 조건은 선 연구자들의 발표

Table 1. Chemical composition of S45C steel (wt%)

C	Si	Mn	P	S
0.43-0.50	0.15-0.35	0.60-0.90	Max 0.04	Max 0.05

[†]E-Mail : isloes@deu.ac.kr

와 본 실험실의 선 연구결과로 아래와 같이 얻을 수 있었다.^{1,2)} 질탄화처리하기 전 진공로에서 $H_2:Ar=1:4$ 비율로 $300^\circ C$ 에서 약 50분간 스퍼터링을 실시하여 표면을 깨끗하게 하고 질량이 큰 Ar가스로 처리함으로써 표면 Fe 원자의 표면결합력을 떨어트려 질탄화 공정에서 질소와의 반응, 그리고 표면에 결합을 형성하여 질소원자 또는 질화물의 재료내부로의 확산을 원활하게 한다. 질탄화처리는 가스 비율을 $H_2:N_2:CH_4=12:85:3$ 으로 하여 $570^\circ C$, 4 Torr에서 380 V로 3시간 동안 실시하였다. 질탄화처리 후 산화 처리는 질탄화 가스를 배기하고, 산화처리 온도까지 냉각 후 산화처리 가스를 주입하는 방식으로 수행하였다. 가스 비율을 $H_2:O_2=85:15$ 로 하여 3 Torr에서 700 V로 1시간으로 조건을 고정시키고, 온도에 따른 산화막 성질을 조사하기 위해 $400^\circ C$ 와 $500^\circ C$ 로 나누어서 실시하였다. 질탄화처리와 질탄화 후 산화처리를 한 시편 모두 진공로 내에서 냉각되었다.

각각의 온도에서 형성된 산화 막의 특성을 알아보기 위해 광학 현미경으로 단면을 관찰하고 SEM을 이용하여 산화 막 표면을 관찰하였다. 그리고 전기분극실험을 통하여 내식성 시험을 하고, XRD 분석을 통해 표면에 어떤 상이 형성되었는지 알아보았다. 마모시험은 비 윤활로 대기 (온도 $25^\circ C$ 습도 65%) 중에서 실시하였으며, Ball-on-disk 마모시험기를 사용 하였다. Fig. 1에 개략적으로 마모시험기의 형상을 나타내었다. 마모시험기의 시편홀더가 회전하고, 슬라이더는 고정되어 마찰이 일어난다. 이때 로드셀에서 걸리는 하중을 10초 간격으로 읽어 그래프를 나타내었다. 시편의 회전속도는 0.06 m/s 이고 하중은 약 2.4 N 이었다. 그리고 마모 트랙의 지름은 10 mm로 실험하였다. 슬라이더의 종류에 따른 마찰 거동을 알기위해 슬라이더는 베어링강 볼과 SiC 볼을 사용하였다. 볼의 지름은 3.2 mm이고 경도는 각각 $720\text{ HV}_{0.025}$, $2200\text{ HV}_{0.025}$ 이었다. 산화 막의 파괴 메커니즘을 알기위해

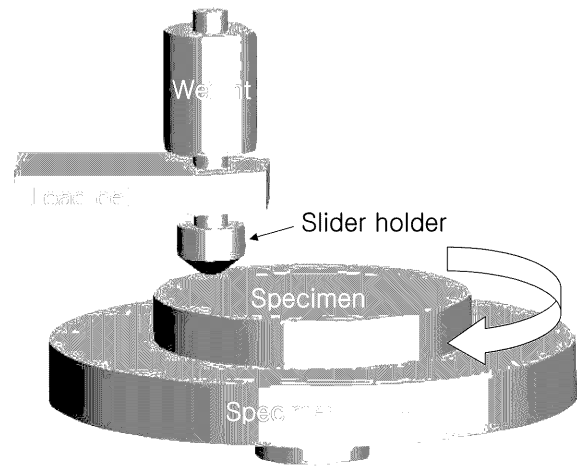


Fig. 1. Schematic diagram of ball-on-disk sliding friction tester.

마찰거리에 따라 광학현미경으로 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

플라즈마 질탄화와 $400^\circ C$, $500^\circ C$ 에서 각각 후 산화처리를 한 시편을 광학 현미경으로 관찰한 것을 Fig. 2에 나타내었다. $500^\circ C$ 에서 처리한 시편의 밝게 나타나는 화합물층 위에 얇은 산화층이 보이지만, $400^\circ C$ 에서 처리한 시편에는 보이지 않는다. 화합물 층이 밝게 보이는 것은 질탄화 처리로 에칭 용액(3% Nital)에 대한 내식성이 모재보다 증가한 것을 보여주며 산화 막의 두께는 처리온도의 영향이 큰 것을 보여준다. 표면경도는 $400^\circ C$ 에서는 $728.0\text{ HV}_{0.05}$ 로 나타났고 $500^\circ C$ 에서는 표면에 형성된 산화막이 쉽게 부스러져 정확한 경도 값을 얻을 수 없었다. 두시편의 단면에서 측정된 화합물 층의 경도는 둘 다 약 $630.0\text{ HV}_{0.025}$ 로 나타났고, 질탄화 한 시편의 표면경

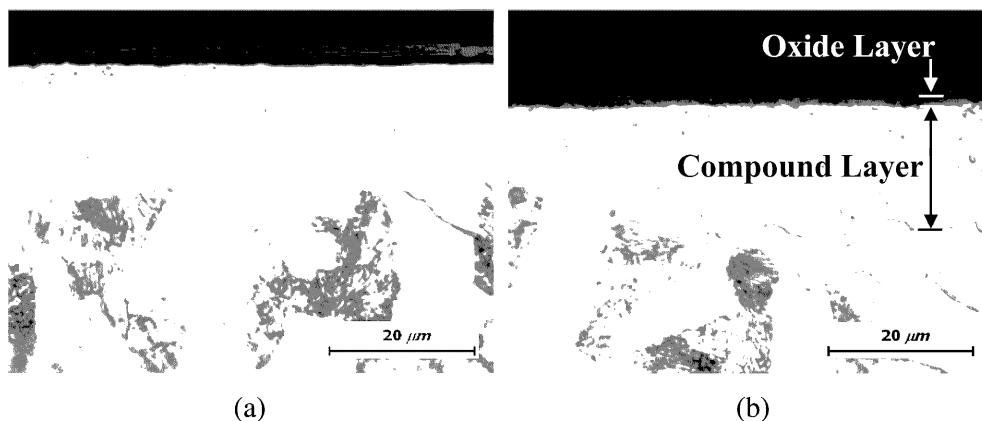


Fig. 2. Optical micrographs of cross-sections showing the morphology of the layered structure by plasma nitrocarburizing and then oxidation at (a) $400^\circ C$ and (b) $500^\circ C$ for 1 h.

도 650 HV_{0.05}와 거의 일치 했다. Fig. 3은 질탄화처리 후, 400°C, 500°C로 각각 후 산화처리한 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 400°C에서 처리한 시편은 Fe₃O₄의 덩어리가 여러 곳에서 형성되고 크게 성장 하지 못하여 표면이 거칠지만 500°C에서 처리한 시편은 Fe₃O₄가 잘 성장하여 표면이 매끈한 형상을 하고 있다.

Fig. 4는 부식전위를 측정된 결과를 보여주는데, 500°C에서 산화한 시편이 가장 좋은 결과를 가져왔고 400°C와 질탄화 한 시편은 크게 차이 나지 않았다. 이것은 Fig. 2와 Fig. 3의 광학 현미경 사진과 SEM사진의 결과와 마찬가지로 400°C에서는 산화막이 얇고 군데군데 덩어리진 형태로 생성되어, 표면을 균일하게 덮고 있지 않아서 이러한 양상을 보인 것으로 보인다. 반면 500°C에서 산화 처리한 산화 막은 Fig. 2와 같이 두껍고 Fig. 3과 같이 균일하게 형성되어 내식성이 향상된 결과를 보여준다.

Fig. 5는 SiC볼에 대한 질탄화, 400°C, 500°C에서 후 산화처리한 시편의 회전수에 따른 마찰 계수를 보여준다. 마

찰계수가 처음부분에는 각 시편에 따라 차이가 뚜렷이 나타나지만 회전수가 증가하면서 트랙 폭의 차이가 줄어들어 마찰계수의 차이도 줄어든다. 트랙 폭의 차이가 줄어드는 이유는 처음에는 시편의 표면특성, 슬라이더의 마모 정도가 마찰계수에 영향을 주었지만 회전수가 증가하면서 시편의 표면과 슬라이더의 마모 정도가 평준화되기 때문이다. 질탄화한 시편의 마찰계수가 가장 낮게 나타났고, 그다음이 400°C 후 산화처리 한 시편, 500°C 후 산화처리 한 시편 순으로 마찰계수가 높게 나타났다. 이러한 마찰계수의 양상의 원인은 Fig. 6의 일정 회전수에 따른 마모 트랙의 사진을 보면 알 수 있다. 질탄화에서는 마모트랙을 초기에는 확인하기 힘들지만 400°C 산화와 500°C 산화 처리한 시편에서는 초기에도 확실하게 트랙 부분이 나타난다. 여기서 주의 깊게 보아야 할 것은 5회 회전 후 찍은 사진인데, 400°C, 500°C모두 초기에 산화막이 파괴되는 것을 알 수 있다. Fig. 6의 b-5 cycles에서 밝게 나타나는 부분이 산화막이 부서져 평탄면을 이루게 되고 이 평탄면이 광학 현미경 하에서 밝

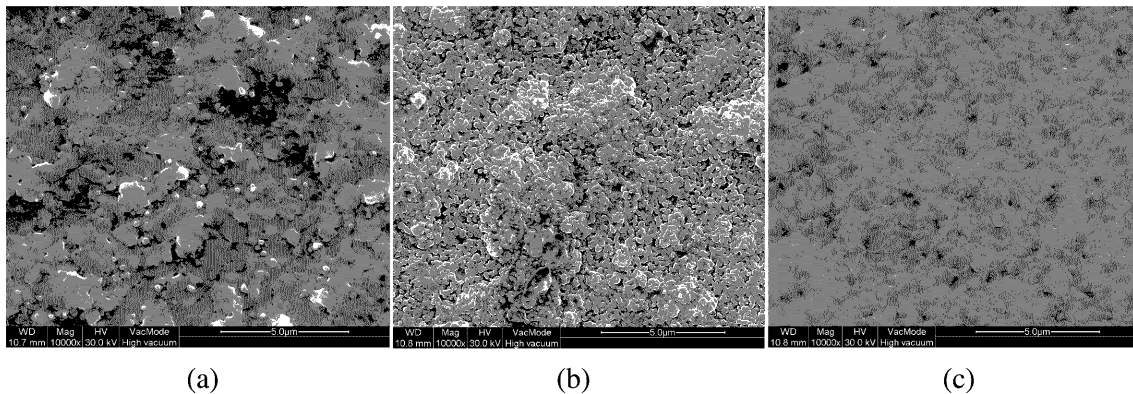


Fig. 3. Scanning electron micrographs showing the morphology of the (a) nitrocarburization, (b) 400°C oxidation and (c) 500°C oxidation treated surface.

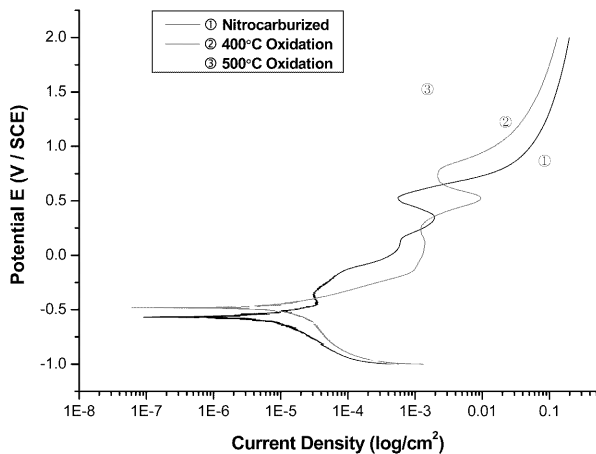


Fig. 4. Anodic potentiodynamic polarization curves of S45C steel after various treatments.

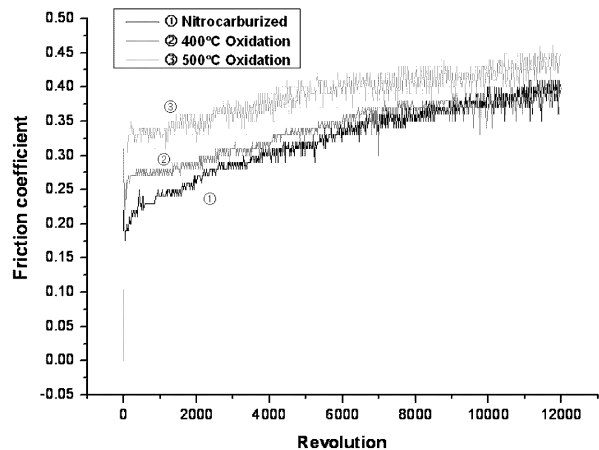


Fig. 5. Friction curves recorded for the test specimens sliding against a silicon carbide ball slider. (after 12,000 revolutions)

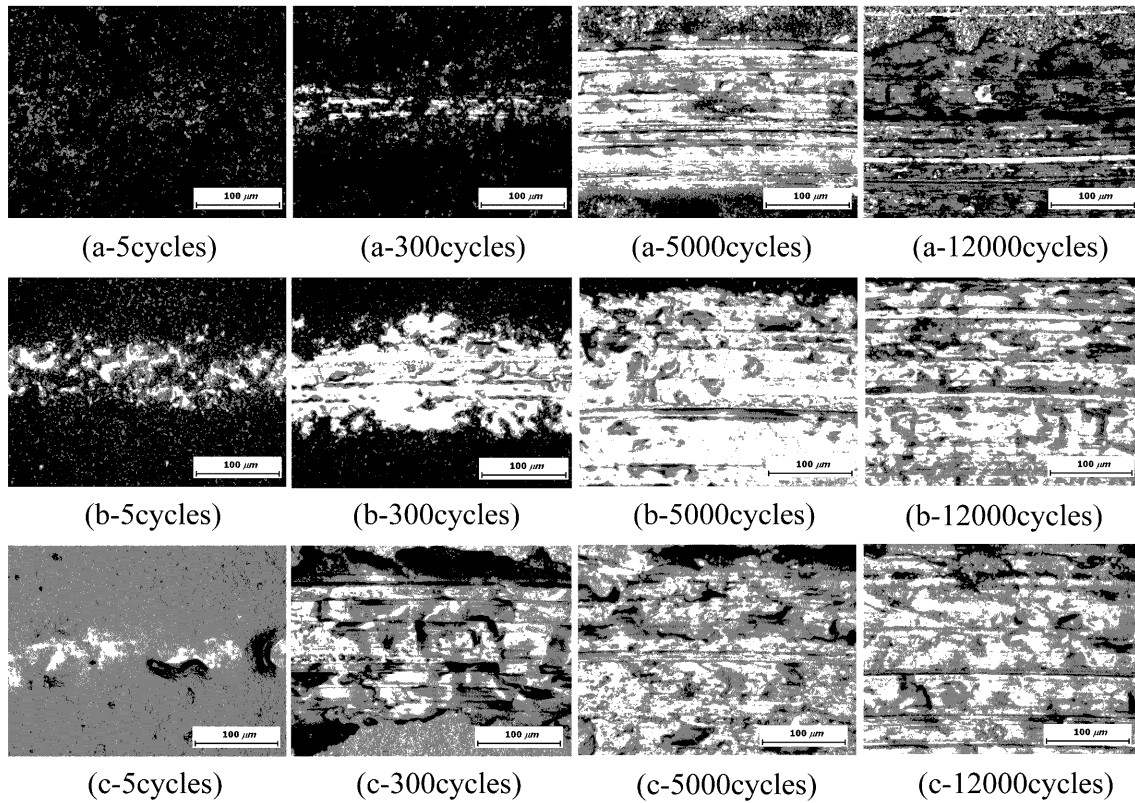


Fig. 6. Optical micrographs showing the sliding tracks produced after various indicated number of cycles on (a) nitrocarburization, (b) 400°C oxidation and (c) 500°C oxidation treated specimen by a silicon carbide slider.

게 나타난다. Fig. 6의 c-5 cycles에서도 산화막이 균열이 일어나고 부스러진 것을 알 수 있다. 300회 회전 후에는 마모 트랙의 폭이 넓어지고, 산화막이 평탄해진 평탄면의 면적이 크게 증가 하였다. 이 평탄면은 산화막이 부스러진 입자로 이루어 졌으므로 질탄화 한 시편에는 거의 나타나지 않는다. 그리고 산화막이 두꺼울수록 산화막의 입자가 많이 형성될 수 있으므로 평탄면이 더 넓게 형성된다. 따라서 500°C에서 산화한 시편의 실 접촉 면적이 증가하게 되고 마찰계수 또한 증가하게 된다. 위에서 보이듯이 이 실험에서 마모는 SiC 슬라이더와 산화막이 부스러진 입자간의 마찰이 주로 일어났다. 이 산화막 입자들이 이룬 평탄면은 마모 트랙에 오랫동안 남아있어 모재와 슬라이더간의 직접적인 접촉을 막아준다. 하지만 산화 처리를 하지 않은 시편에서는 비교적 빨리 붉은색의 헤마타이트(Fe_2O_3)가 형성되는 것을 알 수 있다. 헤마타이트는 마찰과정에서 화합물층이 슬라이더와 접촉하면서, 표면에서 소성변형 후 시편에서 떨어져 마멸 입자를 형성한다. 이렇게 형성된 마멸입자는 수직하중과 회전력에 의해 미 분쇄 되고 마찰열로 인해 산화되어 형성되거나 시편표면에서 변형과 이탈되는 과정 없이 바로 산화되어 형성된다.⁴⁾ Fig. 7은 베어링강 볼에 대한 400°C, 500°C에서 후 산화처리한 시편의 회전수에 따른 마찰 계수를 보

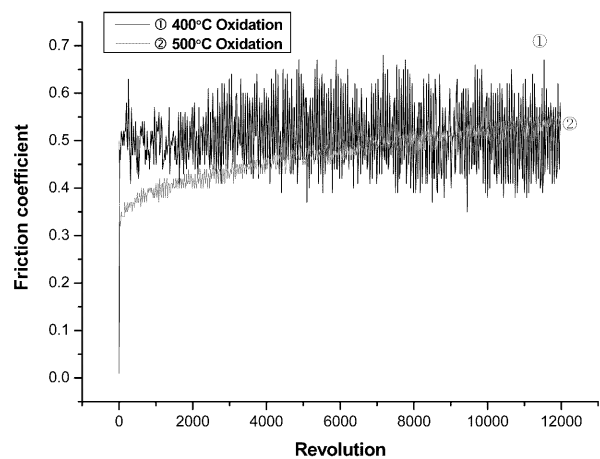


Fig. 7. Friction curves recorded for the test specimens sliding against a bearing steel slider. (after 12,000 revolutions)

여준다. 400°C 후산화 처리한 시편의 마찰계수의 변동 폭이 매우 넓게 나타난 반면 500°C 후산화 처리한 시편의 마찰계수 변동 폭은 좁고 안정적으로 나타났다. 이에 대한 이유는 Fig. 8 마모실험 후 베어링강 볼과 시편 트랙을 관찰한 사진을 보면 알 수 있는데, 이 사진에서 400°C 후 산화 처리한 시편을 시험한 볼의 경우 마모

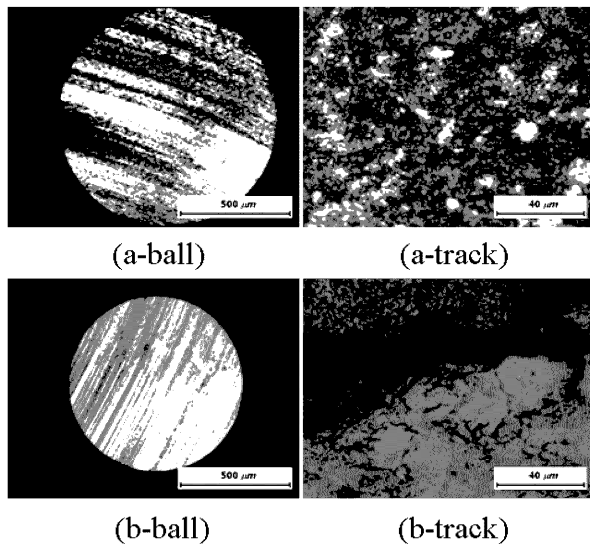


Fig. 8. Optical micrographs showing the sliding tracks and slider produced on (a) 400°C oxidation and (b) 500°C oxidation treated specimen by a bearing steel slider. (after 12,000 cycles)

가 심하게 일어난 것을 알 수 있고 트랙도 500°C와는 다르게 산화막의 부스러진 입자가 층을 이루지 않고 있다. 500°C에서 후 산화처리 한 경우 산화막이 두껍고 잘 부스러지는 특성 때문에 부스러진 입자가 많고, 따라서 산화막 입자의 평탄면을 쉽게 형성하여 마찰계수의 변동 폭이 좁고 안정적으로 나타났지만, 400°C에서 후산화 처리한 시편은 산화막의 두께가 얇고, 표면도 거칠다. 베어링강 볼의 경도는 SiC보다 매우 낮기 때문에 거친 표면에서 산화막을 충분히 떼어내지 못하고 오히려 베어링강 볼의 연삭이 이루어진다. 그래서 400°C에서 후산화 처리한 시편의 경우 회전수가 증가 하여도 표면에 평탄면이 형성되지 않아 거친 표면이 유지가 되고, 마찰계수의 변동 폭이 매우 넓게 나타난다. 400°C에서 처리한 시편의 경우 마찰 실험 후에도 유지된 거친 표면 사이에 붉은색 입자가 보이는데 이것은 주로 슬라이더에서 형성된 것으로 보이며 500°C에서 처리한 시편의 경우 산화막의 평탄면에 슬라이더에서 발생한 헤마타이트 입자가 섞여 관찰하기 힘든 것으로 생각된다. 다른 논문에서는 강 슬라이더의 경우 슬라이더의 재료가 시편의 트랙으로 옮겨

붙어 새로운 층을 형성하여 마찰계수에 영향을 준다고 보고되었지만,⁹⁾ 이 실험에서는 그러한 층을 발견할 수 없었고, 산화막이 부스러져 형성한 평탄면만이 마찰 계수에 영향을 주었다. 500°C에서 후 산화처리 한 경우 산화막 입자의 평탄면을 형성하여 마찰계수의 변동 폭이 좁고 안정적인 그래프로 나타났다.

4. 결 론

400°C, 500°C 모두 산화막을 형성 하였지만, 500°C에서 보다 두꺼운 산화막을 형성하였다. 따라서 500°C에서 더 좋은 내 부식성을 보였다.

SiC 볼에 대한 마찰 실험에서 슬라이더의 경도가 높아 400°C, 500°C 모두 산화층이 실험 초기에 부스러져 표면 조도와 상관없이, 부스러진 산화막의 평탄면이 적은 400°C에서 처리한 시편이 마찰 계수가 낮게 나타났다. 그리고 주된 마찰은 슬라이더와 마찰 초기에 부스러진 산화막 입자사이에서 일어나 모재와 슬라이더가 직접적으로 닿는 것을 막아 주었다. 베어링강 볼에 대한 마찰계수에서 슬라이더의 경도가 낮아 슬라이더의 마모가 많이 일어났다. 400°C에서 산화 처리한 시편은 거친 산화막 표면을 가지고 있어 슬라이더의 마모가 더 많이 일어나고, 마찰계수의 변동 폭이 넓게 나타났다. 500°C에서 산화 처리한 시편의 경우 산화막이 두꺼워 부스러진 산화막 입자에 의한 평탄면을 형성하여 마찰계수의 변동 폭이 좁게 나타났다. 산화막 입자에 의한 평탄면을 형성 하였으므로 SiC슬라이더와 마찬가지로 주된 마찰 거동은 부스러진 산화막 입자와 슬라이더 사이에서 일어났다.

참 고 문 헌

1. T. Bell, Y. Sun and A. Suhadi, *Vacuum*, **59**(1), 14 (2000).
2. S. Hoppe, *Surface and Coating Technology*, **98**(1), 1199 (1998).
3. K. H. Lee, K. S. Nam, P. W. Shin, D. Y. Lee and Y. S. Song, *Materials letters*, **57**(13), 2060 (2003).
4. C. X. Li and T. Bell, *Wear*, **256**(11), 1144 (2004).
5. Y. Sun, *Tribology international*, **40**(2), 208 (2007).