



이온질화된 공구강 표면의 산화 및 공식거동

최한철^a, 이호종^{b*}, 정용운^b

^a조선대학교 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터, ^b순천대학교 재료금속공학과

Corrosion and Oxidation Behaviors of Ion-nitrided Tool Steels

Han-Cheol Choe^a, Ho-Jong Lee^{b*}, Yong-Woon Jeong^b

^aDepartment of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials, College of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

^bDepartment of Materials Science and Metallurgical Engineering, Suncheon National University, Chonnam 540-742, Korea

(Received 17 May 2005 ; accepted 9 June 2005)

Abstract

SKD11 steel has been widely used for tools, metallic mold and die for press working because of its favorable mechanical properties such as high toughness and creep strength as well as excellent oxidation resistance. The ion nitrided tool steel containing Mo results in improvement of corrosion resistance, strength at high temperature and pitting resistance, especially in Cl⁻ contained environment. But the Mo addition causes a disadvantage such as lower oxidation resistance at elevated temperature. In this study, several effects of ion-nitriding on the oxidation characteristics for SKD11 steel with various oxidation temperature were investigated. SKD11 steels were manufactured by using vacuum furnace and solutionized for 1 hr at 1,050°C. Steel surface was ion nitrided at 500°C for 1 hr and 5 hr by ion nitriding equipment. Ion nitrided specimen were investigated by SEM, OM and hardness tester. Oxidation was carried out by using muffle furnace in air at 500°C, 700°C and 900°C for 1 hr, respectively. Oxidation behavior of the ion nitrided specimen was investigated by SEM, EDX and surface roughness tester. The conclusions of this study are as follows: It was found that plasma nitriding for 5 hr at 500°C, compared with ion nitriding for 1 hr at 500°C, had a thick nitrided layer and produced a layer with good wear, corrosion resistance and hardness as nitriding time increased. Nitrided SKD11 alloy for 1 hr showed that wear resistance and hardness decreased, whereas surface roughness increased, compared with nitrided SKD11 alloy for 5 hr. The oxidation surface at 900°C showed a good corrosion resistance.

Keywords : Ion nitriding, Oxidation, Corrosion, SKD11

1. 서 론

최근 가공기술의 발달로 인하여 각종 운송용기계, 가정용 전기, 전자제품, 산업기계, 사무용기계, 전자기기, 광학기계, 유리용기, 완구류, 건축재료 등에 필요한 대부분의 제품을 만드는 과정에서 많은 공구가 사용되고 있다. 산업사회가 고도화됨에 따라 금형가공을 비롯하여 금속을 성형하여 설계 및 제작에 이르기까지 모든 공구를 사용하여 로봇을 이

용하여 자동으로 가공하게 되며 공구의 수명이 제품의 제작공정을 좌우하게 되고 경제적인 측면에서 수명의 연장이 필수적이다.

여러 산업현장 중에서도 금형의 사용은 필수적이며 최소의 공정으로 제품을 생산할 수 있고 금형에 의하여 가공된 제품의 균일성과 정밀도가 뛰어나고 호환성이 좋으며 짧은 시간에 대량 생산이 가능하고 생산의 자동화가 용이하기 때문에¹⁾ 이를 가공하기 위한 공구의 수요가 크게 증가하고 있음에도 불구하고 공구의 수명이 산화와 마모 등으로 단축되어 가공제품의 정확도가 감소하게 되는 문제점도

*Corresponding author. E-mail : hjlee@sunchon.ac.kr

발생된다. 이런 이유로 금형산업이 선진국에 비하여 낙후되어 있으며 정밀한 금형의 제작과 설계에 요구하는 부분에서도 뒤져 있는 형편이다. 최근에는 방전가공기 및 CNC공작 기계등의 발달로 NC 기계 가공, 자동가공시스템 등을 적용하여 정밀도를 향상시키고 가공시간 단축이 가능해 가공비를 절감하고 동시에 공구소재의 기계적인 성질이 많이 개선되었음에도 불구하고 그와 비례하여 가공방법이 더욱 심하고 가공에 의한 변형이 더욱 크게 제한이 되어 있어 장시간의 공구의 수명을 보장할 수 있는 공구의 표면처리가 절실히 요구된다.

표면처리중 이온질화법은 Egan²⁾에 의해 처음 보고된 플라즈마의 용이한 조절이 가능해짐에 따라 급격한 발전을 거듭하여 이미 저합금강의 표면경화 목적³⁾으로 사용되고 있으며 고온에서 행하는 침탄에 의한 경화와는 달리, 이온 질화의 경우 플라즈마를 이용한 저온공정이 가능함으로 재료의 변형을 최소화하면서도 표면경화를 행할 수 있는 장점이 있다. 또한 가스연질화, 가스질화, 염욕질화와는 달리 경제적이고 무공해의 특징을 나타내며, 비철 등의 재료에도 질화가 가능하여 정밀한 규격을 요하는 미세 부품의 표면경화에 응용되고 있다³⁻⁵⁾. 플라즈마에 의한 질화는 가스질화와 달리 스퍼터링 현상에 의해 질소이온과 Ar 이온이 연속적으로 질화대상물에 전달됨으로서 표면산화막을 파괴하여 제거하고, 첨가된 Ar gas가 플라즈마현상에 의해 질소 원자에 대한 질화 대상물의 흡착 및 확산을 용이하게 하는 현상과 가속된 질소이온에 의해 Fe 원소가 스퍼터링된 후 다시 질소이온과 결합하여 FeN, Fe₂N, Fe₃N, Fe₄N 등을 형성하는 것이다⁶⁾. 이때 질화층의 형성에 사용되는 질소의 공급원은 재료의 표면에 형성된 질화물의 분해과정에서 생성된 질소이며, 전형적인 확산 거동을 통하여 내부로 확산하여 질화물을 형성하여 공구나 금형의 표면에 표면 특성을 개선할 수 있다. 이와 같이 공구의 수명을 향상시키기 위하여 표면에 이온질화처리를 행하며 절삭공구 및 내마모성 공구분야에 응용할 수 있는 표면처리 조건확립이 필요하며 내마모과정 중에 혹독한 부식분위기나 산화분위기에서 질화표면의 특성을 조사할 필요가 있다.

본 연구에서는 공구강의 수명을 개선하고자 SKD11 강을 500°C에서 각각 1시간 및 5시간 이온질화처리하여 이온질화층의 경도와 표면을 조사하였고 아울러 이온질화처리한 각 합금 시편을 700°C, 800°C 및 900°C의 고온에서 산화시험하여 고온 내산화성 및 내식성에 미치는 이온질화처리조건의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시편은 SKD11 강을 사용하였으며 그 화학적 조성은 표 1과 같다. 시편의 가공 및 열처리는 관상로를 사용하여 SKD11을 재료의 균일화를 위해 약 1시간 동안 약 1000°C의 온도로 유지한 다음 약 0°C 얼음물에 급냉시켰다. 열처리가 끝난 각각의 시편은 약 10×10 mm²으로 절단한 후 #2000의 SiC 연마지로 연마하여 시편의 표면상태를 최대한 균일하게 표면거칠기를 부여하였다. 또한 이온질화와 부식시험용 등의 시편으로 사용하기 위하여 최종 마무리 연마를 1 μm의 알루미나 분말로 습식연마하여 시편의 표면상태를 최대한 균일하게 하여 표면거칠기에 따른 영향을 최소화 하였다.

Table 1. Chemical composition of samples

Elements	C	Si	Mn	Cr	V	Mo	Fe
SKD11	1.60	0.40	0.60	13.00	0.5	1.20	bal.

시편표면에 이온질화 처리를 하기위해 균질화 처리한 시편을 1 μm의 알루미나까지 정연마하고 초음파세척기로 에탄올에서 세척한 후, 공구강을 이온질화장치의 음극에 장입하고 질화층의 깊이를 증가시키기 위하여 각각 500°C의 온도에서 1 및 5시간까지 질화를 하였으며 작업 전 미리 Ar gas를 일정량 흘려보내 1시간동안 pre-sputtering을 실시하고 pre-sputtering이 끝난 시편은 Ar과 N₂ gas를 각각 1:1의 비율로 챔버 내에 용입하여 0.5 torr의 압력으로 유지시킨 후 600 V, 15 mA의 전압과 전류로 플라즈마 방전을 일으켜 이온질화를 수행하였다. 이온질화된 시편의 표면과 층의 분석은 화합물층과 확산층의 구별이 쉽게 되는 Marbles reagent (10 g CuSO₄+ 50 ml HCl+ distilled water) 용액에서 Etching한 후 SEM과 광학현미경을 사용하여 관찰하였고 표면에 형성된 상은 XRD를 사용하여 분석하였다. 질화층의 경도는 마이크로비커스 경도계를 사용하여 각각 하중 50 g, 하중작용시간 30초로 각 시편당 5회의 시험을 행한 후 평균치를 택한다. 시편의 내마모성은 마모시험기를 사용하여 측정하였으며 상대 마모재료는 공구강의 내마모시험에 사용되는 SCM440강을 사용하여 건식, 상온, 마모하중 7.2 kg, 마모거리 50 m, 마모속도 1.3 m/sec의 조건으로 하였다. 마모량은 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 마모시험후의 흔적을 관찰하여 계산하였다. 마모량을 다음의 식⁷⁾으로 구하여 표로 나타낸 것이다.

$$W = Br \left[r^2 \sin^{-1} \left(\frac{b}{2r} \right) - \left(\frac{b}{2} \right) \sqrt{r^2 - \left(\frac{b^2}{4} \right)} \right]$$

여기서 B는 마모재의 폭, b: 마모자극의 폭, r: 마모재의 반경이다. 이온질화처리시편의 표면의 표면 거칠기는 표면조도계를 사용하여 조사하였다. 1시간과 5시간 이온질화처리된 SKD11강의 고온에서 산화거동을 조사하기 위하여 700°C, 800°C 및 900°C에서 1시간, 2시간 및 3시간동안 산화 분위기에서 산화를 시행한 후 질화온도, 질화시간 및 산화온도에 따른 영향을 비교 검토하였다. 산화 시험이 끝난 시편은 광학현미경을 사용하여 산화층의 표면 Morphology를 관찰하였으며 각종 조건에서의 산화 정도는 SEM을 사용하여 산화층의 표면과 산화 전 후의 질량 비교를 통하여 분석하였다. 또한 산화를 통하여 형성된 상 및 성분은 EDX를 사용하여 비교, 분석하였다.

산화 및 이온질화된 시편의 부식특성을 알아보기 위하여 전기화학적 부식시험은 EG&G사의 263A Potentiostat을 사용하였고 전해액은 실험이 시작되기 30분전부터 실험종료 때까지 고순도의 아르곤가스를 유입시켜 용존산소를 충분히 제거하였으며 상온에서 교반기와 온도계를 이용하여 전해액을 일정한 조건으로 맞추어 주었다. 이 실험에 사용된 corrosion cell은 기준전극으로 포화칼로멜전극(SCE: saturated calomel electrode)을, 보조전극은 고밀도 탄소전극을, 작업전극은 준비된 시편을 사용하였다. 양극분극시험은 25°C의 0.9% NaCl 용액에서 100 mV/min의 주사속도로 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 이온질화층과 표면

그림 1은 열처리 후의 시편 표면을 Nital reagent (10 ml/ HNO₃ + 1 l/ distilled water)에서 에칭한 후 광학현미경을 통해 관찰한 SKD11의 표면사진과 이온질화된 표면을 SEM으로 촬영한 사진으로, 사진

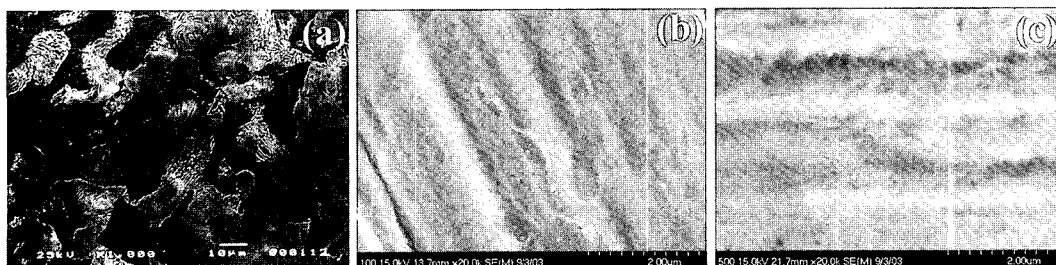


Fig. 1. Scanning electron micrograph showing microstructure and ion-nitrided surface of SKD 11 samples: (a) microstructure, (b) ion-nitriding for 1 hr, (c) ion-nitriding for 5 hrs.

(a)에서 보면 SKD11의 경우 다량의 펄라이트조직과 페라이트상이 형성되어 있으며 이는 약 0.8% 이상의 탄소를 함유한 강에서 흔히 나타나는데 1.4 wt%의 탄소를 함유한 SKD11의 경우 오스테나이트(γ -Fe)를 A₁ 온도 이하로 냉각시키면 페라이트(α -Fe)나 시멘타이트(Fe₃C)에 대해 동시에 과포화되기 때문에 공석변태가 나타나 그림과 같은 조직이 형성된다. 그러나 약 0.45 wt% C를 함유하고 있는 SM45에서는 탄소가 고용되어 있는 페라이트 조직만을 형성하고 있으며 입계의 형성이 뚜렷하게 나타나 있다⁶⁾.

사진 (b)는 SKD11강을 1시간 질화처리한 사진이며 (c)는 SKD11강을 5시간 동안 질화한 시편의 사진이다. 전체적으로 표면에 균일한 질화물의 형성을 보이고 있다. 특히 표면에서 기공이 존재한 형태를 보여 500°C 이상에서 장시간 질화처리를 행하였기 때문에 주로 기공이 있는 ϵ (M₂₋₃N)상의 질화물⁸⁻¹⁰⁾로 덮여 있음을 예측할 수 있다. (b)는 5시간 질화한 경우로 질화 표면에 부분적으로 균일하지 않은 부분은 있지만 비교적 균일한 표면을 보이며 질화시간을 길게 하여 10시간으로 하면 (c)에서 알 수 있듯이 더 균일한 표면을 보인다.

그림 2는 SKD11의 질화처리 하지 않은 경우와

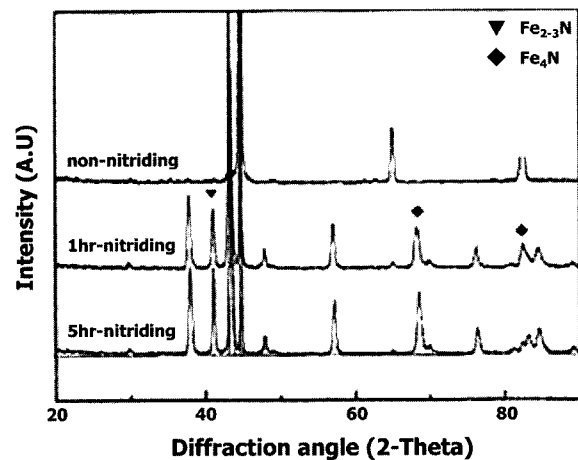


Fig. 2. XRD pattern for non-nitriding, 1 hr-nitriding and 5 hr-nitriding of SKD 11 sample.

질화처리를 1시간 및 5시간 행한 경우의 표면을 X-선 회절기를 이용하여 얻은 XRD 회절패턴이며 질화하지 않은 경우는 α -Fe(BCC)구조를 보이고 있으나 질화처리를 한 경우는 Fe_2N , Fe_3N 등의 상이 나타나고 있다. 따라서 주로 고온에서 형성된 질화상은 $Fe_{2,3}N$ 이며 질화시간이 길어짐에 따라 $Fe_{2,3}N$ 상의 피크가 뚜렷하게 나타나 주로 ϵ 상의 $Fe_{2,3}N$ 상이 형성되었음을 확인할 수 있다. 이온질화의 시간에 따라 Fe_3N 질화물이 주로 형성되며 질화층에는 기공이 없는 γ' (Fe_4N)상의 질화물에서 질화시간이 증가함에 따라 다량의 기공을 포함하고 있는 $\epsilon(Fe_{2,3}N)$ 상으로 변화^{6,8-10}함을 알 수 있다. 1시간 이온질화한 경우는 Fe_4N 과 $Fe_{2,3}N$ 상이 형성되고 있음을 알 수 있다. 5시간으로 장시간 질화처리를 하면 질화하지 않은 것에 비하여 Fe_4N 외에도 Fe_2N , Fe_3N 질화물이 형성됨을 나타낸다. Fe_2N , Fe_3N 질화물은 내마모성이 매우 우수하며 Fe_4N 은 내식성이 우수하고 M_2N , M_3N 질화물은 M_4N 에 비해 경도는 높으나 취약하고 질화물 내부에 다량의 기공을 포함^{6,8}하고 있는 것으로 보고되어 있다. 또한 표 2에서 알 수 있듯이 질화표면의 경도는 질화시간이 증가함에 크게 증가하였으며 1시간 질화하는 경우가 5시간 질화한 경우보다 경도가 낮게 나타나 질화층의 두께가 낮게 형성되었음을 알 수 있다.

그림 3은 이온질화 층을 관찰하기 위하여 Marbles reagent(10 g $CuSO_4$ + 50 ml HCl + 50 ml distilled water)에서 에칭한 후, SEM을 사용하여 SM45의 질화층단면을 촬영한 사진으로 여기에서 보면 질화시간이 증가할 수록 질화층의 두께가 두껍게 나타나

고 있다. 이온질화를 1시간처리한 (a)는 SKD11의 것으로 표면에 화합물층과 확산층 및 고용체화층으로 구분되어 층이 형성되고 그 밑에는 앞의 시편조직에서 고찰한 페라이트 조직이 나타나고 있다. (b)의 경우 질화시간을 5시간으로 하여 촬영한 것으로 질화층이 두꺼워 지며 질화층과 시편의 기지와 명백한 경계선을 보이고 있다. 또한 1시간 질화보다 5시간 질화의 경우가 질화층이 두껍게 나타나는 것을 알 수 있는데 이는 Cr, Mo, W, V 등을 함유한 강에서 이온질화두께 d 는¹¹⁾

$$d = (2NDt/RX)^{1/2}$$

식에 따라서 합금원소의 농도에 따라 이온질화속도가 감소하며 SKD11의 경우 위의 식과 같이 합금원소가 다량 함유되어 5시간보다 질화속도가 느리게 되어 층이 다소 얇게 나타난 것으로 판단된다. 여기서 N은 표면질소농도, X는 시편의 합금원소농도, R은 질화물에서 합금원소에 대한 질소농도의 비, D는 페라이트에서 질소의 확산계수, t는 질화시간이다. 그러나 고온에서 장시간 가열을 하게 되면 조직의 변화가 발생되고 강도와 인성에 있어서 재료의 기지조직의 변화가 있을 수 있을 것으로 생각된다. 합금강의 경우 합금원소의 영향으로 이온질화 속도가 매우 낮으며 Zhang 등¹¹⁾의 보고에 의하면 합금강을 570°C에서 이온질화하여 그 표면을 XRD로 조사한 결과 sublayer 1은 주로 fcc인 $\gamma'((Fe,Cr,Ni)_4N)$ 과 오스테나이트, Cr으로 구성되고 최외각 표면에는 hcp의 ϵ 상이 존재하며 sublayer 2는 오스테나이트, 페라이트 및 Cr으로 구성되며 페라이트상은 질화층의 외각에서 내부로 갈수록 증가한다고 하였으며 sublayer 3은 질소가 고용된 fcc 구조를 갖게 된다. 따라서 본 연구에서도 Cr, Mo, V, Mn 등의 합금원소에 의하여 $\gamma'((Fe,Cr,Mo)_4N)$ 과 hcp의 ϵ 상등이 존재한 것으로 생각된다.

Table 2. Hardness of SKD11 with plasma nitriding time

Nitriding Time \ Hardness(Hv)	0 hr	1 hr	5 hr
SKD11	600	620	650

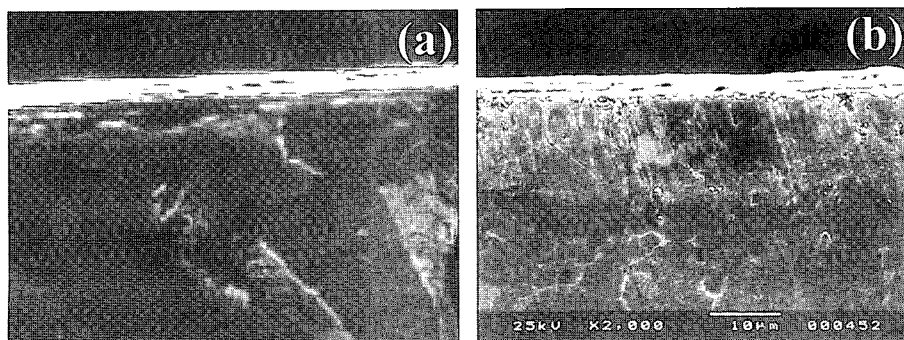


Fig. 3. Scanning electron micrograph showing the ion-nitrided layer of SKD 11 samples: (a) ion-nitriding for 1 hr, (b) ion-nitriding for 5 hrs.

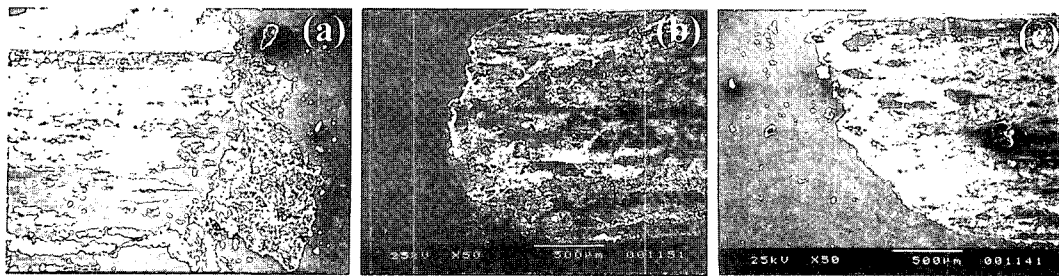


Fig. 4. Scanning electron micrograph showing the wear trace of ion-nitrided samples: (a) non-nitriding, (b) ion-nitriding for 1 hr, (c) ion-nitriding for 5 hrs.

3.2 이온질화층의 내마모성

그림 4는 이온질화된 SKD11을 질화시간에 따라 마모특성을 SEM으로 조사한 것으로 여기서 (a)는 SKD11을 이온질화하지 않은 시편의 것이고 (b)는 이온질화를 1시간 및 (c)는 5시간 처리한 경우의 것을 나타낸다. 여기에서 SKD11강을 질화하지 않은 경우의 마모양상은 심한 scuffing 현상이 나타나고 있지만 이온질화를 5시간 한 경우는 이 현상이 크게 줄어들음을 알 수 있다. 이는 표면에 형성된 질화물의 영향으로 내마모성이 크게 향상된 것을 알 수 있으며 질화시간을 10시간으로 길게 하면 (b)에 비하여 그 현상은 크게 줄어들음을 알 수 있어 내마모성이 우수함을 알 수 있다. 이온질화 후의 시편의 마모면을 나타내는 SEM사진에서 질화시간이 길어짐에 따라 마모면적이 줄어들음을 볼 수 있는데 이는 질화시간이 길어짐에 따라 Fe_2N 의 형성이 가속화되어 표면의 경도가 증가하기 때문으로 생각된다. 질화층은 마모면의 온도가 상승해도 충분한 강도를 유지하며 표면에 형성된 질화물이 고체윤활제로 작용하여 금속상호간의 마찰면사이에서 응착을 방해하고 용착을 방지하기 때문에 마모가 감소되며 만약 질화층이 충분치 않은 경우라도 표면층에 형성된 질화물이 마찰 및 마멸단계에서 상대편 재료와의 사이에 생기는 응착 혹은 용착을 억제하는 역할에 의해 마모를 감소시키기 때문에 단시간 이온질화하였을 경우라도 질화층으로 인해 처리하지 않는 경우보다 마모량이 감소하였을 것이다⁷⁾. 또 질화시간을 5시간으로 길게 하면 표면의 거칠기가 크게 줄어들어 내마모성이 증가한다는 것을 알 수 있는데 이는 $Fe_{2,3}N$ 의 질화물의 형성량이 크게 증가하였기 때문으로 생각된다. 5시간 질화는 표 3에 나

타난 바와 같이 1시간 질화보다 마모량이 적게 나타나며 이온질화시간이 길어짐에 따라 마모량이 크게 감소되는 특성을 나타낸다. 이는 질화시간이 길어짐에 따라 질화표면에 형성된 질화층에 의한 영향인 것으로 생각된다.

3.3 이온질화표면의 고온산화후 표면특성

그림 5와 6은 SKD11을 500°C에서 1시간 및 5시간 동안 질화처리한 시편을 대기분위기에서 500°C, 700°C, 900°C로 1시간 동안 산화시험한 후 SEM과 EDX로 관찰한 조직으로 산화온도가 증가할수록 표면의 거칠기가 증가되었고 질화시간의 길고 짧음에 관계없이 900°C에서는 구상형태의 산화스케일이 다량 형성된 것으로 나타났다. 일반적으로 Cr을 함유한 강은 고온산화 분위기에서 스케일/금속(scale/metal, 이하 S/M) 계면에 Cr_2O_3 보호 피막을 형성하나 온도의 상승 또는 산화시간이 길어짐에 따라 스케일이 성장하고 이로 인하여 보호 피막이 파괴되면 표면 산화물은 nodular 형태로 성장한다. 이때 Ni는 주로 S/M 계면의 안쪽에 존재하며, 경우에 따라 스케일 내에서 spinel oxide를 형성하여 산화속도를 감소시키는 것으로 알려져 있는데 특히, Ni는 보호피막이 파괴된 부위에 농축되어 존재하는 경향¹²⁾이 있다. 따라서 그림 5와 6은 산화시험 초기에 질화표면이 고온의 산소와 접촉할 때 산소가 흡착되어 스케일이 지속적으로 성장함에 따라 산화물의 부피가 팽창함으로 인하여 반응 생성물에 균열이 심하게 발생되면 반응가스는 그 틈을 따라 anion으로서 자유롭게 내부로 확산되고 Cr 및 Fe 등 금속은 cation으로 외부로 확산이 증대되어 산화스케일이 급속하게 성장하나 표면 질화물이 강한 보호성 산화피막을 형성하여 산화에 저항하기 때문에 특별히 얇은 판상 형태의 산화스케일이 생성된 것으로 판단된다. 또한 Mo를 함유하고 있기 때문에 공구강에서는 전반적인 산화가 급속히 진행되었는데 이는 Mo 산화물의 기화에 기인하는 것으로 생각된다.

Table 3. Wear volume of SKD11 with plasma nitriding time

Wear Volume (mm ³)	Nitriding Time		
	0 hr	1 hr	5 hr
SKD11	4.5	2.5	1.3

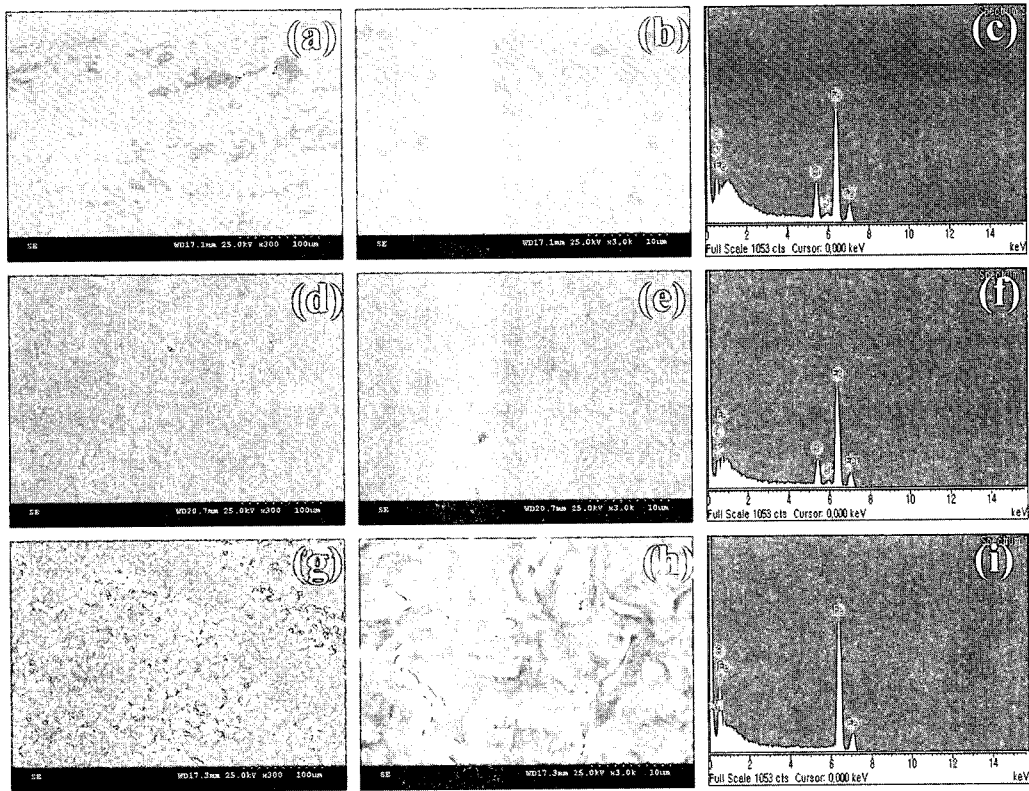


Fig. 5. Scanning electron micrograph and EDX showing the oxidation surface of ion-nitrided samples: (a) 1 hr nitriding, 500°C oxidation $\times 300$, (b) 1 hr nitriding, 500°C oxidation $\times 3000$, (c) EDX, (d) 1 hr nitriding, 700°C oxidation $\times 300$, (e) 1 hr nitriding, 700°C oxidation $\times 3000$, (f) EDX, (g) 1 hr nitriding, 900°C oxidation $\times 300$, (h) 1 hr nitriding, 900°C oxidation $\times 3000$, (i) EDX.

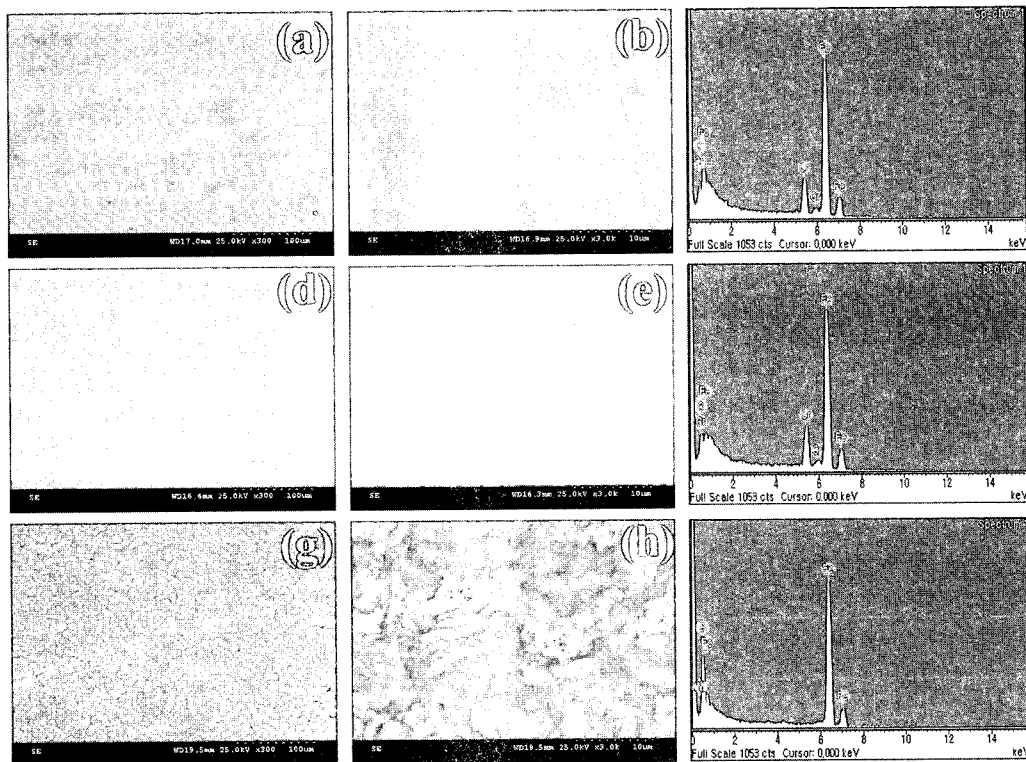


Fig. 6. Scanning electron micrograph and EDX showing the oxidation surface of ion-nitrided samples: (a) 5 hr nitriding, 500°C oxidation $\times 300$, (b) 5 hr nitriding, 500°C oxidation $\times 3000$, (c) EDX, (d) 5 hr nitriding, 700°C oxidation $\times 300$, (e) 5 hr nitriding, 700°C oxidation $\times 3000$, (f) EDX, (g) 5 hr nitriding, 900°C oxidation $\times 300$, (h) 5 hr nitriding, 900°C oxidation $\times 3000$, (i) EDX.

예를 들어 Mo 함유 공구강의 산화반응에서 Mo의 기화가 진행된다는 사실은 여러 연구자들에 의해 보고^{13,14)}되어 있다. 즉 산화물 내의 Mo의 형태는 대부분 MoO₃이며 고온으로 갈수록 Mo의 기화는 기체상간의 확산이 율속 단계로 작용하는 것¹³⁾으로 알려져 있으며 특히 스케일에 균열 또는 기공을 형성케 한다. 또한 액상으로 존재하는 일부 MoO₃는 Fe 또는 Cr과 반응하여 MoO₃와 bulk oxide 계면에 Fe₂O₃ 또는 Cr₂O₃를 석출시켜 보호피막으로서의 기능을 상실시켜 산화속도를 직선적으로 증가시키는 것으로 보고되고 있다. 특히 900°C에서 산화시험한 경우처럼 산화온도가 높을수록 산화물 입자의 크기가 점점 성장한다는 것인데 이러한 스케일의 성장기구는 수분을 함유한 가열로 분위기에서 Fe-Cr계 스테인리스강의 성장기구와 유사¹⁵⁻¹⁷⁾한 점이다. 즉 스케일내에 있는 각각의 스케일층은 Fe-oxide, Mo-oxide, Cr-oxide가 외부에서 안쪽으로 순차적으로 적층되어 하나의 단일층을 형성하고, 단일층간에는 미세한 틈이 존재하며 스케일 내부에는 다공질의 조직을 갖게되는데, 그 조성은 MoFe₂O₄, Fe₂O₃와 (Cr,Fe)₂O₃로 혼재된 스케일¹⁸⁾이라고 제시되어 있다.

온도상승과 함께 Cr₂O₃ 피막이 형성되면 기지금속으로부터 Fe 이온의 공급이 원활하지 못해 spinel oxide 외부에 양이온 결핍현상이 유발되고, Fe 이온은 spinel로부터 해리하여 산소분압이 높은 가스/스케일 계면쪽으로 이동하여 성장함에 따라 spinel 내부에는 기공이 생성되고 S/M 계면에 Cr₂O₃가 다시 성장하였다가 파괴되는 과정을 반복하면서 성장이 진행되기 때문으로 판단된다. 이온질화로 인해 형성된 CrN 및 Fe_xN 질화물층이 고온 산화시험동안 모재중의 주요 산화촉진 원소인 Fe 또는 Mo와 산소와의 접촉을 차단함으로써 이온질화처리에 따라 고온내산화성은 증가되며 이는 Mo를 다량 함유하고 있는 강에서 개선효과는 더운 두드러질 것

로 생각된다.

표 4는 산화표면의 EDX분석을 나타낸 결과로 질화층의 두께가 두꺼운 5시간 질화한 경우가 1시간 질화한 경우에 비하여 산소함량이 증가됨으로써 산화성이 높음을 알 수 있다. 이는 이온질화로 인해 형성된 CrN 및 Fe_xN 질화물층이 고온 산화시험동안 모재중의 주요 산화촉진 원소인 Fe 또는 Mo와 산소와의 접촉을 차단함으로써 이온질화처리에 따라 고온내산화성은 증가된 것으로 생각되고 900°C에서 시험한 산화물층의 성분은 Fe와 Cr이 거의 대부분을 차지하는데 이로부터 Mo의 영향은 주로 700°C 이하의 저온에서 나타남을 알 수 있다. 이는 앞에서 설명한바와 같이 Mo의 증기압이 매우 낮기 때문에 700°C 이상의 고온에서는 대부분 기화하고 표면에 거의 남아있지 않기 때문으로 생각된다. 따라서 저온 산화물층의 형성에 주요 영향을 미치는 합금원소는 Fe, Cr, Mo이며 그 중 특히 Cr과 Mo가 산화물층 형성에 많은 기여를 하나 산화온도가 고온으로 올라갈수록 산화물층의 형성에는 Fe와 Cr만이 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

표 5와 6은 강도와 표면의 거칠기를 나타내고 있는데 산화온도가 증가함으로써 강도가 감소하고 표면의 거칠기가 크게 증가함을 보이고 있다. 특히 질화시간을 5시간 처리한 경우는 1시간 처리한 경우에 비하여 강도가 높고 그림 7에서 확인할 수 있듯이 거칠기는 낮아 내산화성이 우수함을 보였다.

Table 4. The variation of Cr, O, and N concentration with oxidation temperature and nitriding time of SKD 11 samples

Oxidation Temp	Nitriding Time	Oxygen Conc. (wt%)	Nitrogen Conc. (wt%)	Cr Conc.
500°C	1 hr	18.81	12.30	13.44
	5 hr	10.94	13.00	10.77
700°C	1 hr	17.11	10.25	11.41
	5 h	12.90	11.53	11.89
900°C	1 h	37.56	8.35	-
	5 h	30.48	10.65	-

Table 5. The variation of hardness with oxidation temperature and nitriding time of SKD 11 samples

Oxidation Temp	Nitriding Time	Hardness (Hv)
500°C	1 hr	531.0
	5 hr	564.2
700°C	1 hr	304.8
	5 h	350.3
900°C	1 h	334.6
	5 h	420.8

Table 6. The variation of surface roughness with oxidation temperature and nitriding time of SKD 11 samples

Oxidation Temp	Nitriding Time	Surface Roughness (Ra: um)
500°C	1 hr	0.05
	5 hr	0.12
700°C	1 hr	0.73
	5 h	0.83
900°C	1 h	4.33
	5 h	4.78

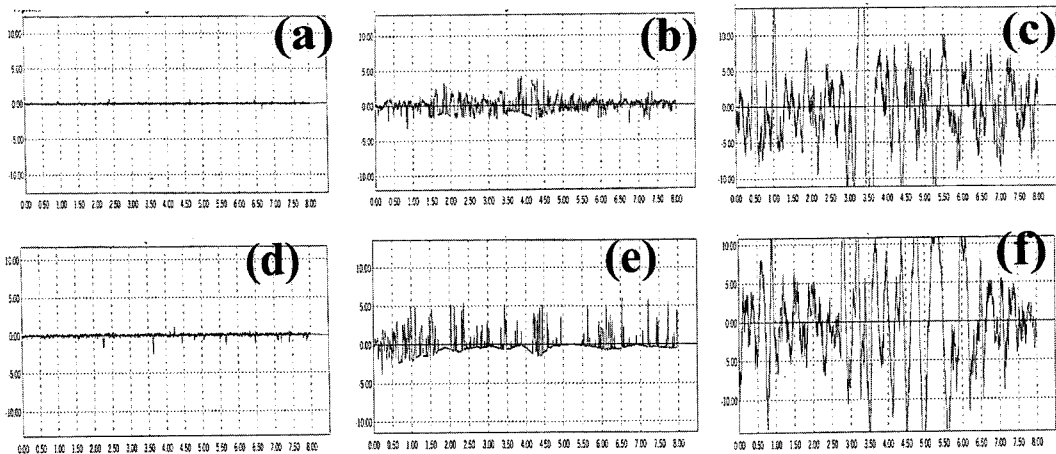


Fig. 7. Surface roughness of ion-nitrided samples: (a) 1 hr nitriding, 500°C oxidation, (b) 1 hr nitriding, 700°C oxidation, (c) 1 hr nitriding, 900°C oxidation, (d) 5 hr nitriding, 500°C oxidation, (e) 5 hr nitriding, 700°C oxidation, (f) 5 hr nitriding, 900°C oxidation.

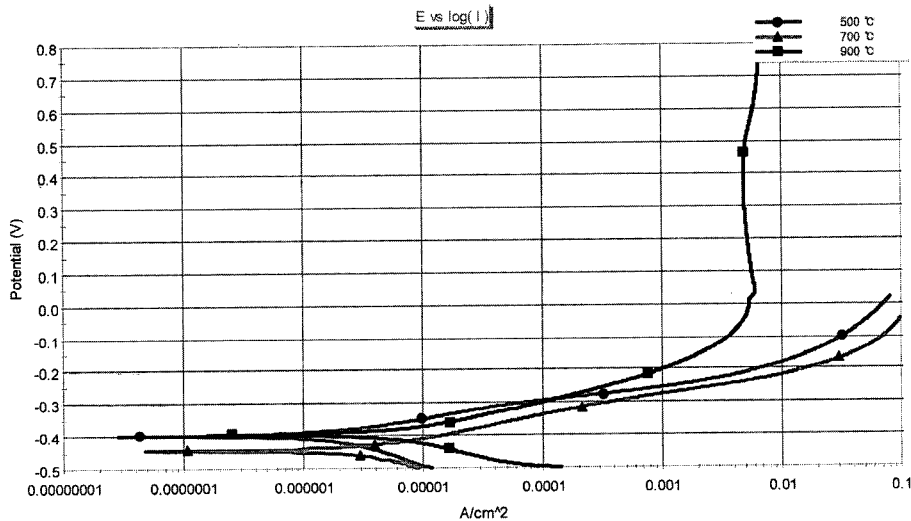


Fig. 8. Anodic polarization curves of ion-nitrided samples: 1 hr nitriding, 500, 700 and 900°C oxidation.

3.4 이온질화후 산화된 표면의 부식특성

그림 8은 1시간동안 이온질화된 시편을 500°C, 700°C 및 900°C에서 산화시킨 후 0.9% NaCl 용액에서의 양극분극곡선으로 산화의 온도가 900에서 부식전위(E_{cor})는 높게 나타나고 I_c (critical anodic current density)는 낮음을 보인다. 여기에서 보면 같은 이온질화처리 시간일지라도 산화온도가 낮은 경우에는 I_c 값이 큰 값을 보여 재료표면의 산화막과 관련이 있음을 예측할 수 있다. 또한 질화한 경우는 일반적으로 질화하지 않는 경우에 비하여 낮은 I_c 와 I_p (current density at passive region)값을 보이는데 아래 식에서¹⁹⁾ 보는 바와 같이 시편에 존재한 질소가



과 같이 반응할 때 NO_3^- 가 피막에 양이온선택층을

증가시킴과 동시에 MoO_4^{2-} 의 형성을 촉진시켜 내식성이 향상되는 Mo와 질소의 상승효과²⁰⁾에 기인한 것으로 보인다. 또 500°C 고온에서 질화처리한 경우는 저온질화의 경우²²⁾보다 이들 값이 크게 증가하는데 이는 500°C 이상에서 이온질화를 행할 경우 기공이 많은 ($M_{2,3}N$)형의 질화물을 형성함에 따라 내식성을 크게 감소시켰기 때문이다. 질화처리된 시편은 산에서²¹⁾ 회색의 질화층이 검은색으로 변하면서 표면에 암모니아이온을 함유한 부식생성물의 피막을 형성하므로 인해 부동태영역에서 분극곡선이 불안정하게 나타난다. 이는 암모니아이온 함유피막이 음이온에 의해 불안정한 분극의 양상을 보이기 때문으로 생각되며 전위가 더욱 증가되면 부식생성물이 시편표면으로 부터 박리되는 현상²²⁾을 부식시험과정 중에 관찰할 수 있었다. 산화온도에 따라서는 900°C에서 산화한 시편이 내식성이 우

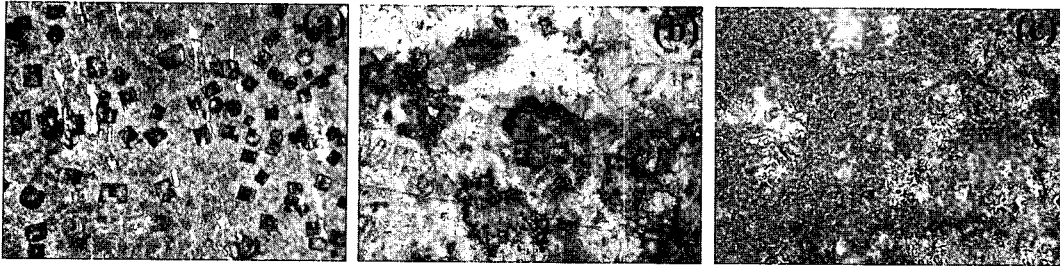


Fig. 9. Optical micrograph showing the corrosion surface of ion-nitrided samples: (a) 1 hr nitriding, 700°C oxidation × 200, (b) 1 hr nitriding, 700°C oxidation × 200, (c) 1 hr nitriding, 900°C oxidation × 200.

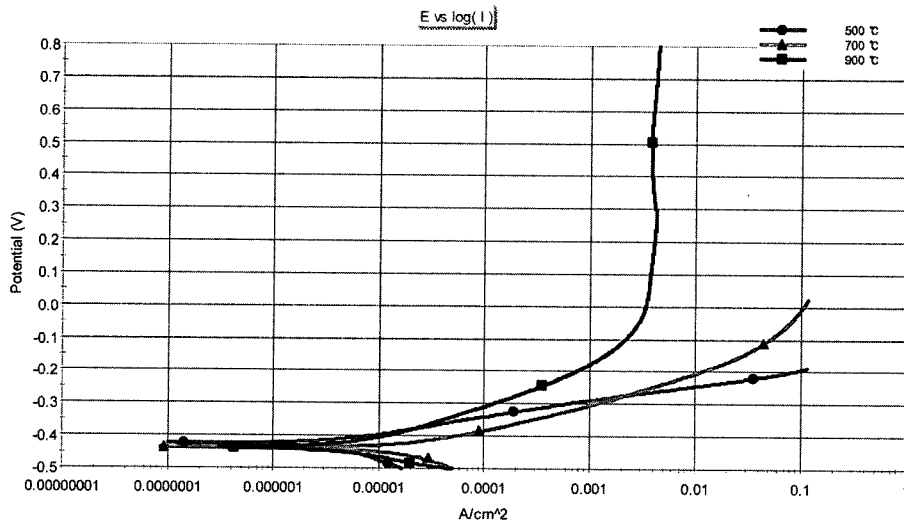


Fig. 10. Anodic polarization curves of ion-nitrided samples: 5 hr nitriding, 500, 700 and 900°C oxidation.

수함을 보인다.

그림 9는 1시간 이온질화 후 산화시킨 시편을 양극분극시험을 행한 후 부식거동을 조사하기 위해 광학현미경으로 촬영한 표면사진이다. (a)는 500°C, (b)는 700°C 및 (c)는 900°C에서 산화한 시편의 부식 사진으로 부식생성물사이로 공식(검은부분)이 보이고 있다. 또 고온에서 산화한 부식사진인 (b)는 부식생성물을 부풀게(spalling) 하면서 그 생성물로 덮여져 있다. 그러나 700°C에서는 Cr산화막의 형성으로 공식의 발생수와 자리가 많지 않음을 알 수 있다. (c)는 900°C로 증가시킨 경우로 거의 공식이 발생되지 않아 질화표면을 산화시킨 경우 내식성이 우수함을 보이고 있다.

그림 10은 500°C에서 5시간 이온질화를 행한 후 500°C, 700°C 및 900°C에서 산화시킨 시편의 양극분극곡선이다. 900°C에서 산화한 경우는 부식전위 (E_{corr})가 높게 나타나며 I_c (critical anodic current density) 및 I_p 가 낮음을 보였으며 500 및 700°C에서 산화한 경우는 900°C에 비하여 낮은 E_{corr} 값을 나타내며 반대로 I_c 및 I_p 가 높게 나타나고 있다. 이는 Mo와 이온질화된 질소의 상승효과와 표면에 형

성된 부식생성물중 NH_4^+ 가 Cl^- 에 대해 공식억제제²³⁾로 작용하였을 뿐만 아니라 산화시에 Cr 산화피막을 형성함으로써 내식성이 우수하게 되었다. 그림 10은 각각의 산화온도에서 양극분극곡선을 나타낸 것으로 질화시간이 1시간인 그림 8과 비교하여 보면 질화시간이 5시간인 경우가 내식성이 우수하고 900°C에서 산화처리한 경우가 상승효과로 인하여 내식성이 증가되었음을 보인다.

그림 11은 5시간 이온질화 후 산화시킨 시편을 양극분극시험을 행한 후 부식거동을 조사하기 위해 광학현미경으로 촬영한 표면사진이다. (a)는 500°C, (b)는 700°C 및 (c)는 900°C에서 산화한 시편의 부식 사진으로 (a)시편 표면에 형성된 부식생성물과 함께 많은 공식이 보이고 있다. 이들 공식자리는 $Fe_{2.3}N$ 질화물의 기공이 존재했던 자리로 예측할 수 있으며 고온에서 산화가 된 경우는 표면에 Cr산화막을 형성함으로써 내식성이 증가되어 공식의 수가 크게 감소함을 보여 양극분극곡선과 잘 일치함을 보인다. 이는 질소의 용출에 의한 부식억제 역할 뿐만 아니라 Mo 이온에 의한 공식억제효과로 질소와 Mo의 상승효과가 뚜렷함을 보인다.

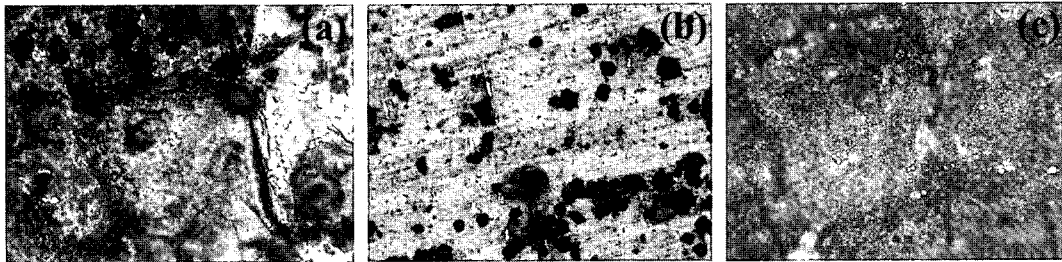


Fig. 11. Optical micrograph showing the corrosion surface of ion-nitrided samples: (a) 5 hr nitriding, 700°C oxidation ×200, (b) 5 hr nitriding, 700°C oxidation ×200, (c) 5 hr nitriding, 900°C oxidation ×200.

4. 결 론

금형 및 공구강용으로 사용되는 SKD11강의 내산화성과 부식특성에 미치는 이온질화의 영향을 조사하기 위하여 질화층을 형성시킨 후 500°C, 700°C 및 900°C에서 1시간동안 산화시킨 후 내산화성과 내식성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 기지의 조직은 SKD11공구강에서 펄라이트 조직을 형성하였다. 이온질화표면은 XRD분석결과 주로 Fe_{2.3}N과 Fe₄N이 형성되었고 질화층의 두께는 1시간 처리에 비해 5시간 처리의 경우가 두꺼워졌다.

2) 마모시험결과 내마모성은 질화시간이 증가할수록 크게 증가하였으며 마모량은 1시간 질화의 경우가 5시간 보다 높게 나타났다.

3) 질화표면의 거칠기는 이온질화된 경우 크게 감소하였으며 질화시간이 증가함에 따라 감소되는 경향이며 1시간 처리한 경우보다 5시간 처리한 경우가 매끄러운 표면이 형성됨을 알 수 있다.

4) 산화특성은 질화시간이 길수록 900°C의 고온에서 Cr산화피막의 형성으로 내산화성이 증가하였고 산화표면의 내식성은 Mo와 질소의 영향으로 증가하였다.

참고문헌

1. F. D. Jones, Die Design and Die Making Practice, Mech. Pub. Co., (1952) 23.
2. J. J. Egan, U.S. Patent 1837256, (1931).
3. Gas Nitriding, Metal Hand Book, 8th Ed., ASM, Metal Park, OH, 2 (1964) 149.
4. A. S. Korhone, E. H. Sirvio, Thin Solid Films, 96 (1982) 103.
5. A. Maclahniak, T. Karpinsk, Ind. Heat., April, (1980) 42.
6. J. Kobel, Die Nitroschichtbildung bei der Glimmenladung, For schungr-bericht des Londas NRW Nr1555, Westdeutscher Verlag, Koln/opladen, (1965).
7. H. C. Choe, K. Y. Hwang, K. H. Kim, J. Japan Inst. Metals, 64 (2000) 79.
8. U. B. Byon, G. H. Lee, K. S. Nam, C. K. Won, J. K. Inst. Met. Mat., 30 (1992) 375.
9. R. Hugon, G. Henrion, M. Fabry, Surface and Coating Technology, 59 (1993) 82.
10. M. Ohring, The Materials Science of Thin Films, 110, Academic Press INC., America. San diago, (1992).
11. Z. L. Zhang, T. Bell, Surface Engineering, 1 (1985) 131.
12. G. C. Wood, Corrosion Sci., 2 (1962) 173.
13. E. A. Gulbransen, K. F. Andrew, F. A. Brassart, J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 16.
14. S. S. Brenner, J. Electrochem. Soc., 102 (1955) 16.
15. A. U. Seybolt, Trans. Metall Soc., AIME., 245 (1969).
16. D. A. Prokoshikin, B. N. Arzamazov, E. V. Ryahchenko, Mikhailov, Protective Coatings on Metals, 3 (1971) 1.
17. Ogoshi High Speed Universal Weal Machine MANUAL Tokyo Testing Machine MFG CO., LTD.
18. B. Feignberg, Manufaot. Eng. Manage., 67 (197) 16.
19. Ya. M. Kolotyrykin, "Passivity of Metals", R. P. Frankentel and J. Kruger Eds., (1978) 479.
20. A. J. Sedriks, Corros., 42 (1986) 376.
21. S. D. Chyou, H. C. Shin, Corros., 47 (1991) 31.
22. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, 31 (1993) 1052.
23. R. C. Newman, T. Shahrabi, Corros. Sci., 27 (1987) 827.