[논문] 열처리공학회지, 제22권 제6호(2009)
J. of the Korean Society for Heat Treatment, *Vol. 22, No. 6, (2009) pp. 361~367*

3%Cr-Mo-V강의 2단 가스질화처리를 통한 표면경화 및 내마모성 연구

정 길 봉†
국방기술품질원, 창원대학교 재료공학과

A Study on Wear Resistance and Surface Hardening of 3%Cr-Mo-V Steel by Two-step Gas Nitriding

G. B. Jung†
Defense Agency for technology and Quality(DTAQ), Changwon Center, Changwon 641-160, Korea
Dept. of Materials Engineering, Changwon National University, Gyeongnam 641-773, Korea

Abstract The two-step gas nitriding was adopted to increase the depth of surface hardening in 3%Cr-Mo-V steel. The two-step gas nitriding consisted of Step I; 520°C × 20 hrs and Step II; 550°C × 70 hrs. The layer of two-step gas nitriding showed better uniformity and deeper nitriding layer than one-step gas-nitriding layer. The maximum surface hardness showed the value of 850 Hv. The maximum depth of nitrogen permeation showed 750 μm (350 Hv). X-ray diffraction analysis showed that compound layer was mainly consisted of CrN and ε-Fe_3N phases. These phases were presumed contributing to surface hardening and wear resistance. However, the corrosion resistance of gas-nitrided Cr-Mo-V steel were not improved in the solution of 1 N HCl and NaOH. Therefore, it is necessary that the continuous study for improvement of corrosion resistance hereafter.

(Received October 28, 2009; Revised November 6, 2009; Accepted November 10, 2009)

Key Words : *two-step gas nitriding, compound layer, wear resistance, corrosion resistance, CrN, ε-Fe_3N*

1. 서 론

산업분야 구조용 소재는 기본 물성 외에 고경도, 내식성 및 내마모성 등을 부여하기 위해 다양한 방법의 표면처리를 개발, 사용하고 있다. 특히, 방산부품 중 총열소재의 내경 코팅은 고온, 고압 하에서 견디며, 내마모성까지 요구하고 있다.

총열과 같은 실린더 형태의 내경부위 내마모성 향상을 위한 표면처리방법을 85년부터 90년 초까지 방산관련 업체에서 연구[1-3]를 수행한 바 있다. 그러나, 그 당시 대형물의 질화처리를 위한 국내 업체의 시설과 기술은 열악한 상태이었다. 2001년에 국내 업체에서 이온질화장비를 해외로 부터 도입함에 따라 이온질화법을 방산 총열부품에 적용할 수 있었다[4].

이온질화는 열처리변형이 적어 후가공이 불필요한 장점이 있으나, 내경 길이방향으로 질화층이 불균일하고, 질화처리 온도와 시간이 증가할수록 질화층의 입자 조대화 현상[5]으로 경도감소가 일어나고, 유효경화 깊이도 0.5 mm를 넘지 못해 적용상의 한계가 있었다.

일반적인 가스질화처리 조건은 500~550°C, 20~100 hrs이 표준으로 되어 있는데, 질화를 촉진시키기 위해서는 Al, Cr, Ti, V, Mn 등 안정된 질화물을 만드는 합금원소가 강에 함유되어 있어야 한다. 특히 Al과 Cr을 함유하는 강은 경화하기 쉽고 질화강 외에 다이스강, Cr-Mo강을 질화해도 비교적 높은 경도를 얻을 수 있다. 종래 두꺼운 질화층을 얻기 위해서는 50~100 hrs이란 장시간 처리가 불가피하여, 질화반응을 촉진시켜 단시간에 질화처리할 목적으로 여러 가지 시도가 행하여지고 있다. 500~520°C, 550°C의 2단 질화법이나, 500°C, 590~650°C, 500°C의 3단 질화법이 그 예이다.

최근 국내기술로 2단 가스질화공정을 로(爐)분위기에서 H_2, N_2, NH_3 농도를 자동 제어하여 총열에 적용하고자 하는 연구[6]가 시작되었다.

본 연구에서는 일반적인 질화강이 아닌 방산총열소

†E-mail : dqaajgb@hanafos.com

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

Material	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	V
Cr-Mo-V	0.35	0.24	0.54	0.009	0.003	2.78	0.85	0.27

Table 2. Mechanical properties of as received specimen

Material	Y.S (kg/mm^2)	T.S (kg/mm^2)	El (%)	R.A (%)	Impact value (-40^oC, J)	Hardness (HRC)
Cr-Mo-V	89	105.5	21.5	68.5	52.0	31.6

Table 3. Heat treatment condition of specimen

Process	Heat treatment condition			Hardness	Microstructure
	Quenching	Tempering	S. R. A		
	$920^oC \times 4$ hr, Oil quenching	$630^oC \times 8$ hr, Air cooling	$580^oC \times 4$ hr, Air cooling	HRC 32	Tempered martensite

*S.R.A: Stress Relief Annealing

재로 개발된 3%Cr-Mo-V강을 사용하여 이온질화의 한계 깊이인 0.5 mm를 극복하고자 2단 가스질화처리를 적용함으로써 표면에 고 경도의 질화층 형성과 질화층 깊이를 증대시킴으로써 내구수명을 향상시키고자 하였으며, 이를 위해 표면질화층의 미세조직분석, 경도분포, 내식성 및 내마모성 등 표면특성평가를 실시하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 시편은 방산부품용 소재인 3%Cr-Mo-V강, Ø40 mm×10 mm 환봉을 사용하였다. 사용소재의 규격대비 화학조성과 기계적 성질을 Table 1과 2에 나타내었다. 또한, 소재 가공 상태의 열처리조건을 Table 3에 나타내었다. 입도(Grain size)가 미세할수록 질소의 확산이 용이하기 때문에 ASTM Grain size No 8~9수준을 선택하였다.

Fig. 1에 열처리 사이클을 나타낸 바와 같이 2단 가스질화처리는 질소분위기에서 NH_3를 1 kg/mm^2 유지하면서 Step 1에서는 $520^oC \times 20$ hrs를 유지하고, Step 2에서는 $550^oC \times 70$ hrs 유지후 로냉(Furnace cooling)하였다. 이때 보조지그를 부착하여 각 부위별 온도편차를 최소화하여 질화층의 분포 균일화 및 질화층 깊이를 증대시켰다. Fig. 2에 열처리 장치도를 나타내었다.

열처리가 끝난 시료의 표면과 내부의 조직변화, 질

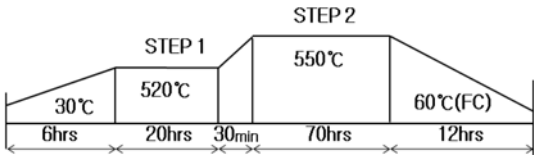


Fig. 1. Schematic diagram of a heat cycle for two-step gas nitriding.

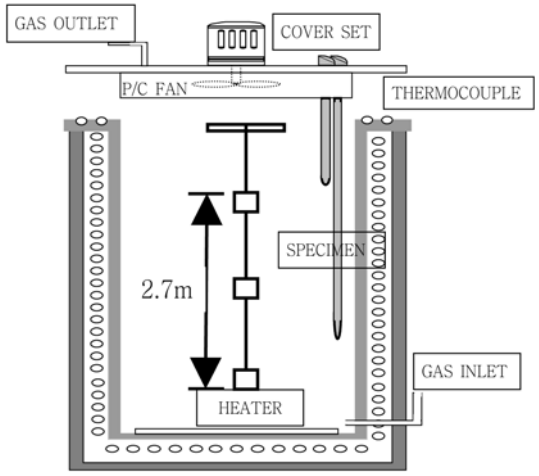


Fig. 2. Schematic diagram of gas nitriding.

화물석출, 경도변화를 광학현미경, 투과전자현미경(TEM, HITACHI H-600), 주사전자현미경(SEM-EDS, HITACHI S-2400)과 비커스경도기를 사용하여 조사하였다. 이때 표면 질화층에 형성된 상분석은

X-선 회절 분석기(X-Ray Diffractometer; XRD, X-Pert APD System, Philips)를 이용하여, CuKα1선 (λ = 1.54056 Å)으로 5°/min의 주사속도로 2θ = 20~80°의 범위에서 얻었다.

또한, 단면 조직관찰은 시편을 절단하여 기계연마한 후 10% nital 부식액으로 부식시킨 후 SEM을 이용하여 표면 및 단면의 미세조직과 질화층의 두께를 조사하였다. 이때 질화층의 깊이는 모재경도의 1.1배인 350 Hv까지 측정하였다.

표면 질화층의 마찰거동을 통한 내마모성을 조사하기위해 왕복구동 방식의 마찰마모시험기(TE77 AUTO, Plint & Partner)를 사용하여 상온과 450°C에서 마모시험을 실시하여 마찰계수와 마모흔을 조사하였다. 이때 상대재로는 직경 9.525 mm인 스테인리스 강구(Type 304, Hv 227)를 사용하였으며, 무윤활 상태로 거리 16 mm, 2.5 Hz, 0.161 m/s, 10 N, 10 min의 조건하에서 마찰마모가 일어나도록 하였다. 이때 시험 중에 발생되는 마모입자는 제거하지 않았다.

또한, 1 N HCl, 1 N NaOH 용액에서 Potentio-dynamic test를 실시하여 소재의 내식성을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석

Fig. 3은 가스질화 처리 후의 XRD 분석 결과이다. 질화 처리 전에는 Fe의 결정상만 보였으나 표면경화 처리 후에는 CrN, Fe_3N 질화물과 Cr_3C_2, Fe_3C의 탄화물이 나타났다. 여기서 Cr_3C_2, Fe_3C 등의 탄화물은 Tempering시 석출된 생성물로 사료된다. 이러한 미세하고 단단한 탄화물과 질화물 등이 기지내에 석출하여 격자 간 변형을 일으키기 때문에 경화된다고 일반적으로 알려져 있으나, 합금 원소량이 적으므로 통상의 현미경 조직이나 XRD로 확인할 수 있는 것은 주로 Fe 질화물이 대부분이다[7].

Fig. 4는 표면경화 처리 후의 조직을 SEM을 이용하여 관찰한 것으로 5 μm 이내의 얇고 균일한 백색층(white layer)의 화합물층(compound layer)이 보이며, 이 백색층이 XRD 분석 결과에 비추어 볼때 ε-Fe_3N상으로 판단되며, 그 아래 확산층(diffusion layer)은 질소의 농도구배에 의해 γ'-Fe_4N이 형성되었으리라 추정된다. Fig. 5에 Fe-N의 diagram[8]를 나타내었는데 ε-Fe_3N상과 γ'-Fe_4N상의 혼합상이 나타날 질소함량 범위가 20~26 at%로 비교적 넓은 것을 알 수 있다.

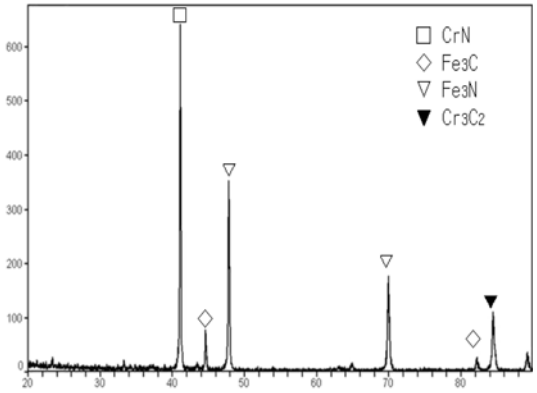


Fig. 3. XRD patterns of gas nitrided Cr-Mo-V steel.

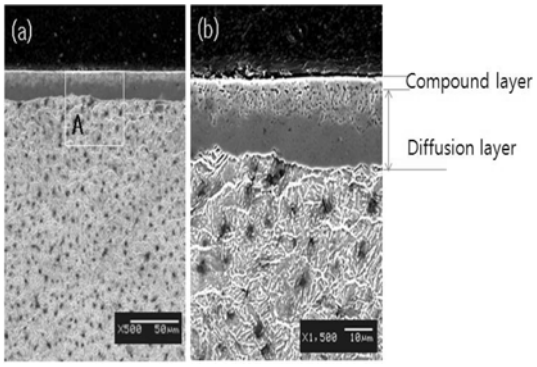


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of Cr-Mo-V steel after gas nitriding (a) cross-section of nitriding depth (b) viewed section of A area at high magnification.

Fig. 6에 입계에 석출된 석출물 관찰을 위해 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였는데, 선출된 지역의 diffraction pattern의 분석으로부터 면간거리 d와 면간각도 θ의 계산치[9, 10]를 ASTM(11-65)와 비교해 볼 때 CrN으로 유추된다. 즉, 550°C 이상의 고온에서 생성된 CrN이 표면 최외층에서 부터 질소의 확산에 의해 입계를 따라 석출될 경향이 크기 때문에 부식에 의해 CrN의 입계주위가 쉽게 부식되어 검은 반점으로 나타난 것으로 보인다.

Fig. 7은 질화처리 후의 질화층의 Point별 EDS분

석결과를 나타내었다. point A와 B는 Fe와 N의 비율이 높아 Fe_3N으로 보이며, 내부로 갈수록 N의 농도가 감소됨을 알 수 있다. 또한, point C에서는 N 함량이 검출되지 않았지만 Fig. 8에 나타난 경도증가 양상을 보인 질화층 깊이까지는 확산된 것으로 추정된다.

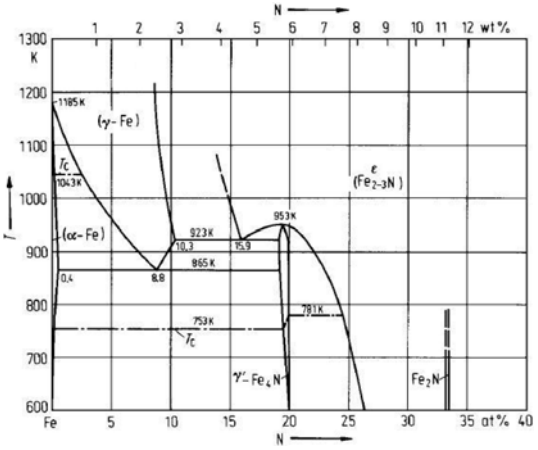


Fig. 5. Phase diagram of Fe-N system.

3.2 경도 시험

Fig. 8에 2단 가스질화 이후에 표면 질화층의 깊이에 따른 경도분포를 나타내었다. 표면 최외층은 850 Hv 정도의 높은 경도를 보이며, 질화층 최대깊이는 750 μm으로 나타났다. 이는 기지내에 질소와 친화력이 강한 Cr, Mo, V등과 같은 합금원소가 질소 확산에 의해 질화물을 형성하여 기지내에 미세하게 분포함에 따라 경도 향상에 기여한 것으로 여겨진다.

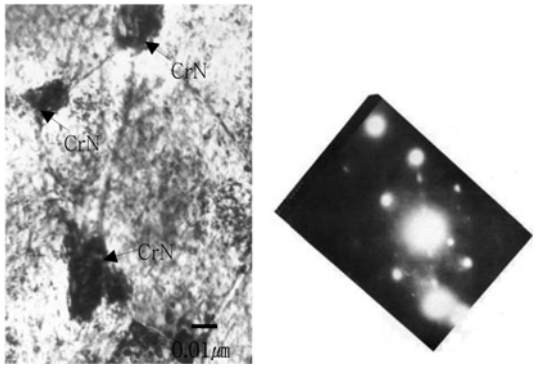


Fig. 6. TEM micrograph of surface layer after gas-nitrided.

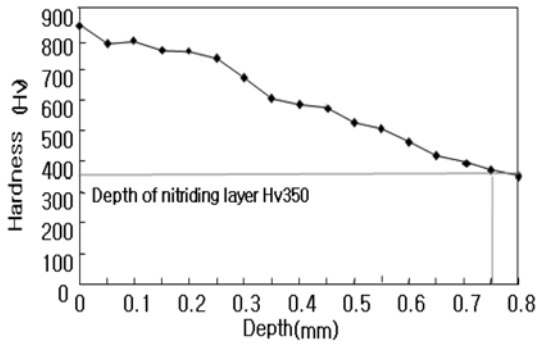
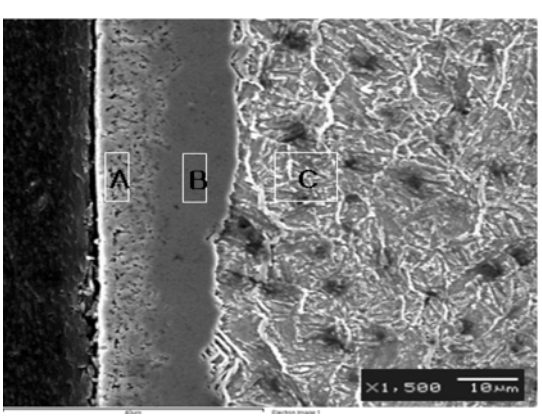


Fig. 8. Hardness as a function of depth below the surface after nitrogen permeation in Cr-Mo-V steel.



Point A

Element	Weight%	Atomic%
C K	4.67	22.47
N K	7.66	31.62
Si K	0.23	0.47
V K	0.23	0.26
Cr K	1.82	2.03
Fe K	41.71	43.16
Totals	56.33	

Point B

Element	Weight%	Atomic%
C K	3.66	19.90
N K	5.69	26.57
V K	0.24	0.31
Cr K	1.50	1.89
Fe K	43.87	51.33
Totals	54.97	

Point C

Element	Weight%	Atomic%
C K	4.59	31.35
Cr K	2.00	3.15
Mn K	0.37	0.55
Fe K	44.16	64.94
Totals	51.12	

Fig. 7. EDS point patterns of cross-sectional layer after gas nitriding of Cr-Mo-V steel.

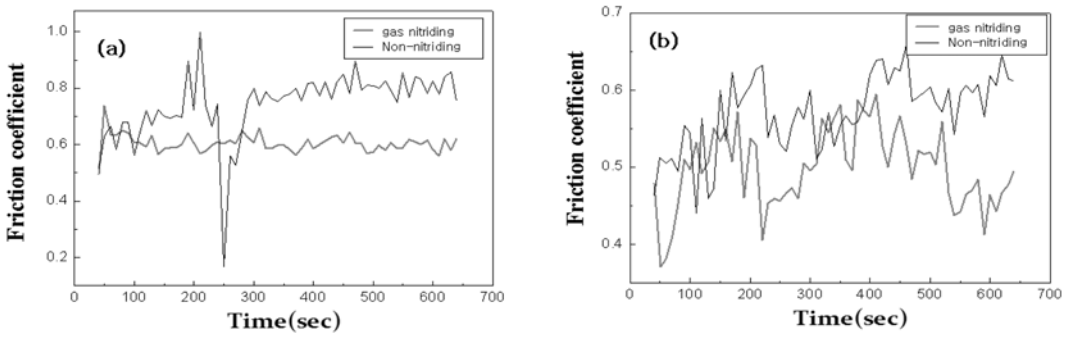


Fig. 9. Friction coefficients of Cr-Mo-V steel at measured (a) room temperature and (b) 450°C.

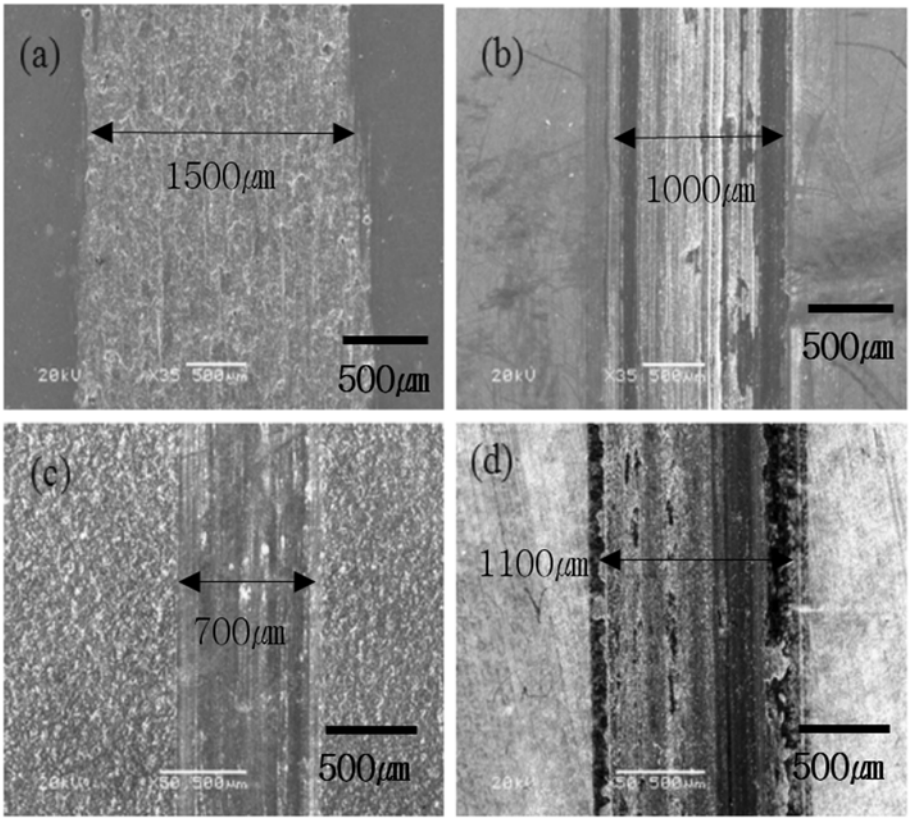


Fig. 10 Wear trace of Cr-Mo-V steel (a)Non-nitriding at room temperature (b)non-nitriding at 450°C, (c)gas nitriding at room temperature (d) gas nitriding at 450°C.

3.3 내마모성 시험

Fig. 9에 가스질화처리 된 시편과와 질화처리를 하지않은 시편에 대해 마찰시험을 실시하였다. 가스질화처리 된 시편의 마찰계수는 상온에서 0.6045와 450°C에서 0.4988로써 질화처리 하지 않은 소재의 0.743, 0.572보다 적게 나타났다. 또한, 상온일 때보다 450°C일 때 마찰계수가 더 작게 나타나 고온에서 내마모성이 더 우수한 것으로 나타났다.

일반적으로 마모는 표면경도의 영향을 많이 받는데 Fig. 10의 마모흔을 비교해보면 상대적으로 표면경도가 높은 질화처리를 한 시편의 상온과 고온 450°C에서의 마모흔이 훨씬 작음을 알 수 있었다.

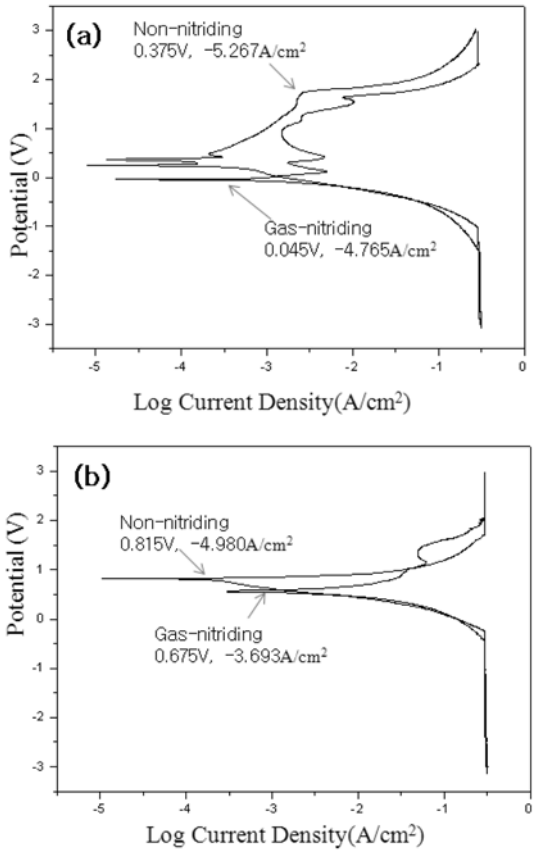


Fig. 11. Potentio-dynamic polarization curves of Cr-Mo-V steel in a solution of 1 N; (a) NaOH and (b) HCl.

또한, 질화처리를 하지 않은 상온의 시편은 마모면이 다소 거칠고, 고온에서의 시편은 부분적으로 debris가 발생한 흔적이 보여 심한 마모 양상을 보인 반면에, 질화처리한 상온에서의 시편은 마모면이 상당히 매끄럽고, 마모흔도 작아 mild wear한 양상을 보였다.

3.4 내식성 시험

Fig. 11은 1 N의 HCl과 NaOH에서 Potentio-dynamic test한 결과이다. 1 N의 HCl수용액에서 가스질화한 시편에서의 초기부동태화 전위 및 부동태화 전류 밀도가 0.675 V, −3.693 A/cm^{2}이고, 질화처리를 하지 않은 시편에서는 0.815 V, −4.980A/cm^{2}로 나타났고, 1 N의 NaOH 수용액에서 가스질화한 시편에서는 −0.045 V, −4.766 A/cm^{2}이고, 질화처리를 하지 않은 시편에서는 0.375 V, −5.266A/cm^{2}으로 나타났다. 질화처리를 하지 않은 시편이 HCl과 NaOH의 수용액모두에서 내식성이 다소 우수한 것으로 나타났다.

일반적으로 가스질화한 경우 e-Fe_3N상이 주로 나타나며 이 ε-Fe_3N상이 이온질화에 비해 내식성이 우수한 것으로 보고[11]되고 있다. XRD분석 결과에서 확인한 바와 같이 Cr함량이 높기 때문에 500°C 이상의 고온에서의 질화처리시에는 표면에서의 질소의 고용량이 증가되어 여분의 질소가 생기면 Cr과 결합하여 크롬화합물을 형성함에 따라 CrN이 결정입계에 석출되고 Cr 결핍영역이 표면처리 시 형성되어 내식성이 다소 떨어진 것으로 추정된다.

4. 결 론

질화강으로 상용화 되어 있는 Cr-Mo-V강의 2단 가스질화처리 후 아래와 같은 결론을 얻었다.

1. 가스질화처리 후의 표면질화층은 25 μm 정도이며 이때 나타난 상은 ε-Fe_3N과 CrN이며, 내부 질화층은 Fe질화물과 크롬탄화물이 미세하게 석출된 조직으로 사료된다. 또한, 표면 깊이별 경도를 측정한 결과 최대경도는 850 Hv 정도이며, 질화층 최대 깊이는 750 μm로 나타났다.
2. 가스질화 처리한 시편과 질화처리를 하지 않은 시편을 상온 및 고온 마찰 마모 시험을 한 결과, 가스질화 처리한 시편이 질화처리를 하지 않은 시편보다 마모흔과 마찰계수가 작게 나타나 내마모성이 더 우수한 것으로 보인다.
3. 1 N의 HCl과 NaOH에서의 분극 내식성시험 결과, 가스질화처리를 한 것과 질화처리를 하지 않은 것을 비교해 볼 때 가스질화처리를 한 것이 초기부동태화 전압이 낮고 전류밀도가 높아서 질화처리를 하지 않은 것보다 내식성이 떨어지는 것으로 나타났다.

참고문헌

1. 홍영준 : 소구경 총열의 연질화 특성에 관한 연구, 국방품질검사소 (1984).
2. 조창기 : 3%Cr-Mo-V강의 질화특성에 관한연구, AMSD-419-85046, 국방과학연구소 (1985).
3. 조창기 : 포열소재용 3%Cr-Mo-V강의 마모 및 피로수명에 관한 연구, AMSD-711-86296, 국방과학연구

소 (1986).
4. 조창기 : 포열소재용 3%Cr-Mo-V강의 마모 및 피로 수명에 관한 연구, AMSD-711-86296, 국방과학연구소 (1986).
5. 김문일 : 이온질화법에 의한 표면강화에 관한 연구, 연세대학교 산업기술연구소 (1987).
6. 최중환, 정길봉 : 30미리 포열의 2단 가스질화처리를 통한 내구수명 향상, 제13회 지상무기체계발전 세미나, 국방과학연구소 (2005).
7. 仁平宣弘, 김성완 : 금형의 열처리 및 표면경화기술, 한국열처리협동조합 (1990) 107-119.
8. Metal Handbook : 8th edition (ASM), **2** (1964).
9. J. w. Edington : Electron diffraction in the electron microscope, Dep. Met. and Mat. Sci, Uni. Cambridge, England (1975).
10. M. V. Heimendahl : Electron microscopy of materials, Academic press (1980).
11. 曾根匠, 山中久參 : 窒化鋼の イオン について, 日本金屬學會誌, **40** (1976) 980-914.