

가스窒化法 (Gas Nitriding)

李 相 允

<東亞大學校 工科學・工博>

1. 序 論

가스窒化法은 페라이트 化學熱處理(ferritic thermochemical treatment)로서 窒素原子가 500 ~ 560°C의 溫度範圍에서 페라이트相 內에 擴散 滲透되므로 窒溫까지 冷却할 時 相變態가 일어 나지 않는다. 가스窒化法은 1920年代에 처음으로 利用되었으며 그 以後로 이의 適用範圍가 擴大되어 現在는 상당히 많은 種類의 鋼에 適用되고 있다.

窒化處理된 鋼에 附與되는 性質을 要約하면 다음과 같다.

1. 表面硬度 및 磨耗強度가 높다.
2. 템퍼링 및 高溫硬度에 대한 抵抗性이 크다.
3. 疲勞強度가 높고 疲勞노치敏感度가 낮다.
4. 스테인레스鋼 이외의 鋼에 대해서는 耐蝕性이 改善된다.
5. 치수의 安定性이 높다.

그림 1에 나타낸 Fe-N 平衡狀態圖에서 알 수 있는 바와 같이 가스窒化處理溫度에서 페라이트에 固溶되는 窒素의 濃度는 0.1%에 불과하며 窒素 含量이 이 값 以上으로 되면 Fe₄N γ' 窒化物이 形成되고 窒素濃度가 6% 以上으로 초과되면 γ' 窒化物은 ε 窒化物로 變化하기 시작하며, 500°C 以下에서 ε 窒化物이 形成되기 시작한다. 이相의 窒素 含量은 約 11%이며 化學

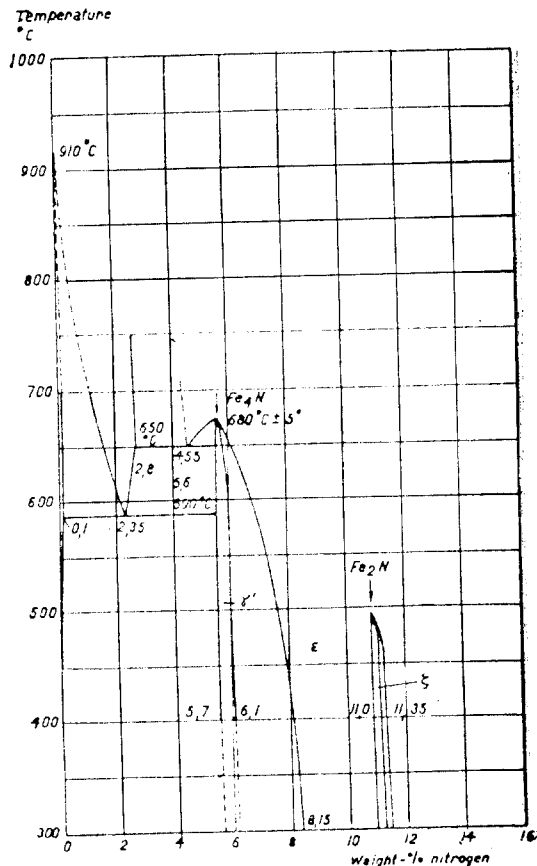


그림 1 Fe-N 平衡狀態圖

식은 Fe_2N 이다.

金屬顯微鏡으로觀察해보면 그림 2에 나타낸 바와 같이 γ' 와 ϵ 窒化物은白色層으로 나타나 보인다.窒化處理동안에 백색층의 두께가 두꺼워짐에 따라서窒素는鋼속으로 더 잘擴散해 간다.固溶限度를超過할 때窒化物은結晶粒界에서나, 어떤結晶學的 면을 따라서析出된다.

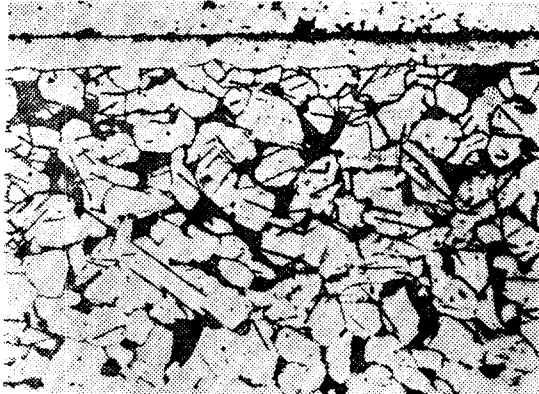
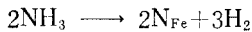


그림 2 500°C에서 10時間 동안 가스窒化處理된 0.15% C 鋼에서析出된針狀鐵窒化物을 가진擴散層과白色層($\times 500$)

2. 가스窒化理論

2.1. 암모니아의分解에 의한 가스窒化法

가스窒化法은本來約 510°C에서熱處理할 部品에 암모니아를流入시켜 실시하였다. 암모니아는 다음 식으로分解反應을 한다.



암모니아가分解되면發生期窒素原子가形成하여鋼에擴散滲透된다. 그림 3은 암모니아의分解反應과鋼에 흡수된窒素原子를圖式的으로 나타낸 그림이다.

가스窒化處理는表面硬化層의 깊이가 0.2~0.4mm 정도要求되는 部品에利用된다.窒化處理는精確한溫度調節器가 부착된電氣爐에서行한다.

窒化處理用固定具는가스와反應하지 않는材料를 선택해야 하며, Ni, 인코넬 및 이와 유사한合金이現想的이지만, 특히 25% Cr과 20% Ni가含有된耐熱鋼이 가장적당하다. 경

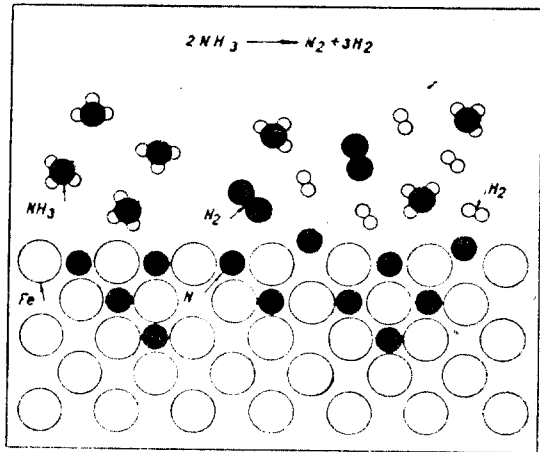
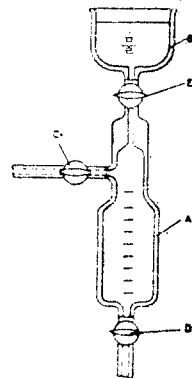


그림 3 가스窒化處理時 암모니아의分解의鋼中에서의窒素의擴散

우에 따라서,窒化處理用固定具를鋼板으로製作하여使用할 수도 있으나,鋼은가스와反應하여서 약간의가스가熱處理用 部品 固定具의內部表面을窒化하는데 소모될 것이기 때문에 새로製作한窒化用 部品 固定具 속에서初期窒化處理 동안에 일어나는反應을調節하기가 어렵다.

가스는 항상少量의水分을含有하고 있는데, 가스를窒化 部品 固定具 속에流入하기前에 이少量의水分을 제거해야 하며, 만약 그렇지 않을 경우水分은窒化處理된 部品에酸化를誘發시킨다. 이와 같은水分은生石灰乾溜裁置 속에通過시켜 주면 가장 잘除去시킬 수 있다.



工程의 필요성에 따라,窒化處理爐內에 암모니아가스가分解되었는지를點檢하기 위해서分解피펫(dissociation pipette)을利用하여排氣가스의組成을測定한다. 그림 4의概略圖는 보통 사용되는피펫裝置를 나타낸다.窒化處理過程 동안이나 혹은測定을 하기 위한準備

그림 4 窒化處理段階로서 가스를 탭(tap) C時排氣가스의組成을測定키 위한分解피펫와 D를 통과하겠끔한다. 測

◆ 解 說

定할 동안에 이 탭을 잠근 다음 탭 E를 열어준다. B에 담긴 물은 分解되지 않은 암모니아가스가 물 속에서 溶解되기 때문에 미터속으로 들어가서 암모니아에 의해서 먼저 占有된 體積을 채운다. 殘留가스 즉 水素와 窒素로 구성된 分解된 암모니아는 물 속에서 녹지 않는다. 그림 5는 分解도가 다른 경우에 대하여 물기둥의 높이에 대한 몇가지 예를 나타낸 것이다.

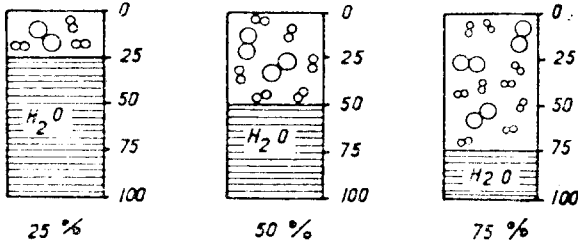


그림 5 分解도가 相異なる 경우에 대한 메타 내의 물기둥의 높이

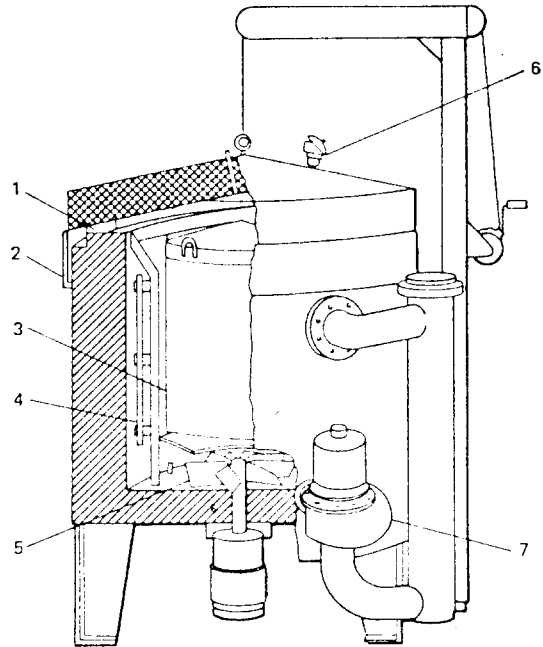
2.2. 암모니아 및 窒素 또는 水素에 의한 가스 窒化法

이 方法은 실제로 많이 使用하지 않으며 따라서 간단히 說明하고자 한다. 일반적으로 이 가스 窒化法에서 使用되는 가스의 組成은 20% 암모니아와 80%의 窒素 混合物이다. 암모니아 含量이 낮으면 窒素의 活動도가 낮아지므로, 表面 硬化層의 靱性이 向上된다. 그러나, 암모니아만으로 행한 窒化處理나 혹은 水素를 添加하여 窒化處理를 할 때 分解도를 증가시키면 이와 유사한 結果를 얻을 수 있다.

3. 가스 窒化 裝置

3.1. 垂直 리토오트 窒化爐(vertical retort nitriding furnace)

垂直리토오트 窒化爐는 그림 6과 같으며, 窒化處理할 部品을 熱處理 部品 固定具에 담은 후 加熱室(heating chamber)內로 내려 놓는다. 이 熱處理爐의 開閉裝置部分은 가스 漏泄을 방지할 수 있도록 密閉施設이 부착되어 있다. 雰圍氣가스는 爐의 上部로 들어가서 下部로 나오도록 순환시킨다.



1. 가스켓트 2. 오일 시일 3. 部品固定具 4. 加熱體
5. 순환용 팬 6. 熱電對 7. 냉각조립체
그림 6 垂直리토오트 窒化處理爐

3.2. 벨형 可動爐(bell-type movable furnace)

벨형 可動爐는 그림 7에서 보는 바와 같이 固定式爐이며, 雰圍氣가스 注入口 및 排出口, 調節 熱電對, 循環 팬(fan) 및 電力콘센트와 調整裝置가 부착된다. 窒化處理할 部品은 熱處理 部品固定具에 얹어서 爐低部의 熱處理 支持部 위에 位置시킨다. 熱은 加熱벨에서 공급되며 이 加熱벨을 리토오트 바로 위까지 강하시켜 爐低에서 리토오트의 平板部 위에 놓는다. 熱은 리토오트 벽을 지나서 雰圍氣가스가 순환할 때 放射 및 對流에 의해서 熱處理 部品에 전달된다. 冷却을 할 때는 加熱벨(heating bell)을 冷却벨(cooling bell)로 바꾸어서 行하며 冷却벨은 리토오트 벽 주위로 상승하는 공기를 뽑아내어 벨의 상단에서 밖으로 내 보낸다. 이와 같이 공기를 移動시키려던 冷却벨의 上部에 있는 팬을 돌려준다.

3.3. 箱型 可動爐(box-type movable furnace)

箱型 可動爐는 熱處理 部品 固定具를 위해서

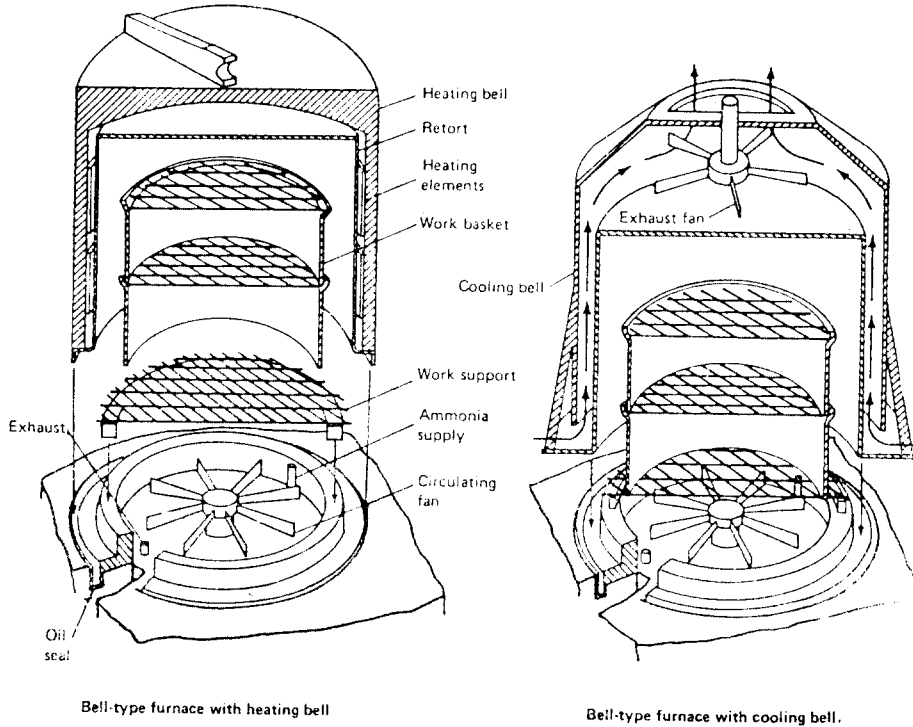


그림 7 벨형 可動爐

두 位置를 固定한 것으로서 窒化處理에 使用된다. 各 位置마다 霧圍氣가스 注入口와 排出口, 調節 熱電對, 循環팬 및 個個의 調整裝置가 부착되어 있다. 窒化處理할 部品 固定具에 넣고, 이 固定具를 每 位置마다 무거운 金屬板 위에 놓은 다음 熱處理 部品 위에 뚜껑을 덮은 후 微細한 Cr 鐵石을 채운 板의 홈 속에 놓는다.

熱은 爐殼의 벽을 따라 흘러서 가스霧圍氣가 循環될 때 放射 및 對流에 의해 傳達된다.

3.4. 管狀리토오트(tube retort)

튜우브의 內部直徑을 窒化處理할 때 튜우브의 양끝을 密封하면 튜우브 그 자체가 리토오트 역할을 한다. 암모니아 體積을 計算하여 튜우브 內에 注入하고, 양끝을 密封한 후 적당한 爐內에서 加熱한다. 熱處理를 한 후 大氣 中에서나 循環空氣 속에서 튜우브를 冷却시킨 다음 密封한 部分은 除去한다.

4. 가스窒化 方法

4.1. 窒化處理할 部品の 表面準備

硬化 및 템퍼링한 후 및 窒化處理하기 前에는 部品을 完全히 淸淨한다. 大部分의 部品은 蒸氣脫脂를 行한 直後에 窒化處理를 한다. 그러나, 버프연삭, 닦음질, 研削, 래핑 및 버어니싱과 같은 마무리가공을 행하면 窒化를 지연시키는 表面을 形成할 수 있으므로, 表面硬化層의 깊이가 均一하지 못하며, 변형이 일어난다. 이와 같은 方法으로 마무리 加工한 部品の 表面을 窒化處理前에 改善할 수 있는 方法이 두가지 있다.

한 方法은 蒸氣脫脂를 하고나서 窒化를 행하기 바로 前에 Al 酸化物 粒度(grit)로서 이들을 研磨淸淨한다. 殘留粒度는 部品을 爐에 裝入하기 前에 솔로서 털어주어야 한다.

두번째 方法은 磷酸鹽 鍍金을 얇게 行해준다.

4.2. 爐內 퍼어징(purging)

窒化處理를 시작할 때 部品를 裝入하고 爐를 封한 後 150°C 以上の 溫度까지 爐가 加熱되기 前에 爐內의 空氣를 排出시켜야 한다. 이것은 部品의 酸化를 防止하고 암모니아가 퍼어징 霧圍氣로서 利用될 때 爆發性 化合物의 生成을 막기 위한 것이다. 窒素는 우선적으로 퍼어징을 위해 암모니아 대신 使用하지만 部品의 酸化를 防止하기 위해서 위와 同一한 豫防措置를 취해야 된다.

無水암모니아를 使用하는 一般의인 퍼어징사 이클은 다음과 같다.

(1) 爐의 뚜껑을 닫고 可能한 한 빠른 流速으로 無水암모니아가스를 흘려보낸다.

(2) 이와 동시에 150°C에서 爐의 溫度를 調節한다. 이 溫度까지 爐를 加熱시키되, 이 以上 溫度를 높혀서는 안된다.

(3) 10%의 空氣와 90% 암모니아 또는 10% 以下の 空氣와 90% 以上の 암모니아가 爐內에 存在하는 程度까지 爐를 퍼어징시킬 때, 爐를 窒化處理 溫度까지 加熱할 수 있다. 퍼어징은 窒化處理가 끝난 다음 窒化處理 溫度로부터 爐를 冷却시킬 때에도 실시해준다. 이것은 部品를 끄 집어낼 때 인접영역으로 放出될 암모니아가스의 量을 줄이기 위하여 空氣로서 爐內에 殘留하는 암모니아가스를 묽게 하기 위한 操作이다. 암모니아가스의 濃度を 묽게 하면 爐 近處에서 作業하는 作業者의 不快感을 덜어 준다. 爐에 空氣를 流入시킬 때 處理될 部品이 150°C 以下로 冷却될 때까지 遲延시켜야 한다. 만일 爐 霧圍氣의 水素含量이 安全한 水準까지 低下되기 전에 空氣를 注入시키면 水素와 酸素의 爆發性 混合物이 形成될 可能性이 있다.

가. 非常 퍼어징

窒化處理 期間 동안에 암모니아가스의 供給이 中斷되거나, 供給線이 破壞될 경우 爐內가스의 收縮 때문에 空氣가 爐속으로 流入되면 큰 危險이 따른다. 이같은 危險性은 冷却期間 동안에 가장 크다. 爐內의 壓力을 높이기 위해서 乾燥한 窒素나 혹은 酸素가 發生하지 않는 가스를 爐 속에 送込시켜 주고, 非常 퍼어징裝置를 設置하여 安全한 壓力을 유지하는 것이 일반적인

慣例이다.

나. 分解度

窒化處理는 鐵과 다른 金屬元素에 대한 發生期 窒素의 親和度에 의거하여 실시한다. 發生期 窒素는 가스相의 암모니아가 加熱된 鐵鋼部品에 接觸할 때 分解하여 生成된다. 비록 窒化處理時 여러 다른 分解度를 유용하게 使用할 수 있다고 하여도 窒化處理는 約 15~30%의 分解度에서 시작하며, 이 값은 溫度가 約 525°C에서 前 處理期間에 따라서 4~10時間 동안 유지되어야 한다. 이 같은 초기 기간은 部品의 表面層 組織 속으로 窒素의 擴散이 進行하여 얇은 白色層을 形成한다.

大部分의 窒化處理 期間에 있어서 分解度는 비록 制御因子 즉, 암모니아 流入速度, 表面積 및 窒化處理溫度 등이 一定하게 유지된다 하여도 다소 變化가 일어난다. 특히 分解速度는 一般적으로 암모니아 流入速度가 一定하게 될 때 증가하는 경향이 있다. 그러나, 이같은 증가량은 일반적으로 窒化處理한 表面硬化層의 性質에 큰 영향을 미칠 程度는 아니다.

4.3. 爐冷(furnace cooling)

대부분의 窒化處理爐는 窒化處理의 末期에 爐의 冷却을 加速시킬 目的으로 熱交換器를 부착한다. 外部 水冷熱交換器를 使用할 때는 窒化處理를 完了한 後 電源을 遮斷하고 爐의 溫度를 대략적으로 55°C로 低下시킨다. 이 點에서 암모니아가스의 流速은 대략적으로 2배가 되며 冷却水가 熱交換器 속으로 들어간다. 熱交換器의 循環送風裝置도 역시 可動하고 熱交換器를 통하여 爐霧圍氣가 循環되겠끔 出入밸브를 열어준다. 爐를 통하여 흐르는 가스 流速이 安定化 되었을 때 그 流速은 실제 壓力에 要求되는 最少값으로 줄어들 수 있다. 150°C 또는 그 以下로 冷却한 後 爐를 열어도 된다.

5. 窒化能(nitridability)

窒化能은 鋼이 窒素를 흡수할 수 있는 能力이며 또한 窒素에 의해서 부여된 硬度的 증가로

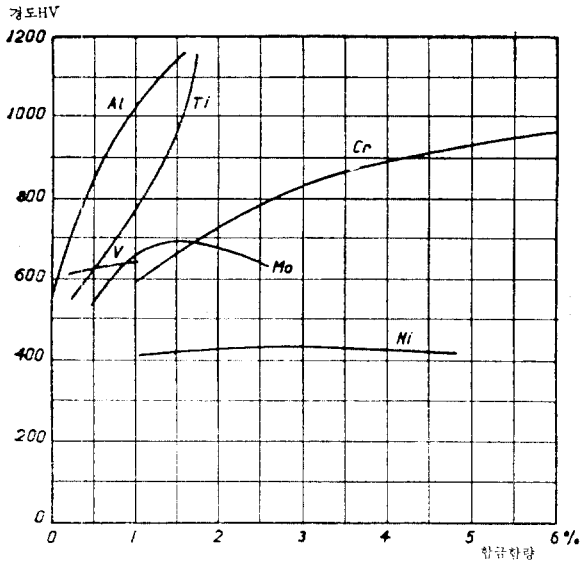


그림 8 0.35% 炭素鋼에 添加된 合金元素가 窒化處理後 硬度에 미치는 影響

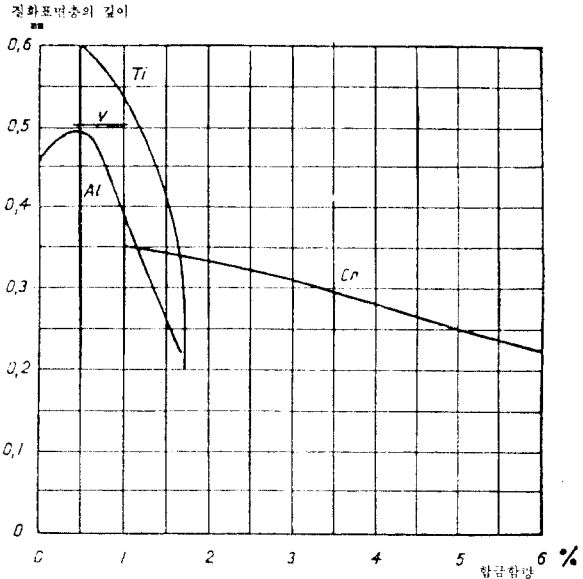


그림 9 520°C에서 8時間 동안 窒化處理했을 때 400Hv에서 測定된 窒化表面層의 깊이에 미치는 合金元素의 影響

나타낸다.

높은 表面硬度가 요구되는 窒化鋼의 組成을 결정할 때 Al, Cr 및 Mo 등과 같이 窒化物를 形成하는 合金元素에 重點을 둔다. 窒化處理後 表面硬度에 影響을 미치는 合金元素의 影響은 그림 8에서 나타낸 바와 같이 Al, Ti, Cr, Mo 및 V 順이다. 몇가지의 合金元素를 含有하고 있는 鋼에서 만일 合金元素가 따로따로 使用될 때보다도 더 높은 硬度값을 얻을 수 있다.

窒化層의 깊이는 그림 9에서 나타낸 바와 같이 合金元素의 含有量을 증가시킴에 따라 감소한다. 硬度의 증가에 가장 큰 影響을 미치는 Al과 Ti도 역시 그 含有量이 증가될 때 窒素가 鋼속으로 擴散하여 들어 가는데 가장 현저한 遲延效果를 미친다.

窒化處理의 硬度和 깊이에 대한 最適값은 대략적으로 Al이 1% 일 때 얻어지며, 이 組成은 또한 Al이 含有된 窒化鋼에서 일반적으로 使用되는 含量이다.

顯微鏡組織은 다음 두가지 方式으로 窒化能에 影響을 미친다. 自由페라이트의 含量이 높으면 窒素의 擴散이 잘 일어나며, 組織 內에서 炭化

物 含量이 낮을 時에 窒素의 擴散 및 硬度가 向上된다. 一般的으로 熱處理된 즉, 담금질하여 500~650°C에서 溫핑된 狀態의 合金鋼이 窒化處理를 하는데 使用된다. 이 溫度 範圍 內에서 炭化物의 析出 및 凝集이 일어난다. 炭化物析出은 結晶粒界에서 우선적으로 일어나기 때문에 이곳에서 強力한 障壁이 形成되며, 일반적으로 結晶粒 内部보다는 結晶粒界에서 더 빨리 일어나는 擴散은 結晶粒界에서 形成된 炭窒化物(carbonitride)과 窒化物(nitride)에 의해서 방해되기 때문에 여기서 擴散遲延效果가 현저하다. 熱處理 동안에 使用된 溫핑溫度의 影響을 그림 10에 圖示하였다.

그림 11은 炭素 含有量이 0.10~0.37%로서 3% Cr과 0.5%Mo를 含有하고 있는 窒化鋼에 대해서 상세한 實驗을 行한 것으로서, 여기서 溫핑溫度가 높을수록 鋼의 反應性은 炭素含量에 依存한다.

鋼 中에 存在하는 結晶粒度和 炭化物 分布도 窒化處理後 얻어진 表面粒度에 影響을 미친다. 結晶粒度가 커짐에 따라서 窒化物은 結晶粒界를 따라 析出된다. 만일 炭化物이 이미 結晶粒界에

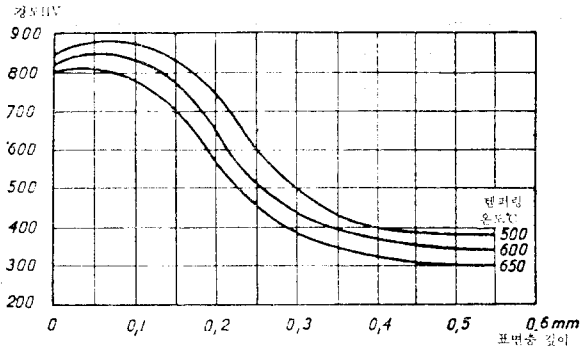


그림 10 510°C에서 60시간 동안 처리된鋼의窒化表面層이 깊이와 硬度에 미치는 템퍼링 溫도의 影響

서析出되었다면窒素는炭化物和 함께炭窒化物を形成함으로써成長한다. 이結果炭窒化물은表面層에 있는各結晶粒을變位시키므로白色層이變形되거나균열을 일으킨다.

表面層 깊이에 미치는處理時間의 影響은低合金鋼에 대하여 다음과 같이 간단한擴散式으로부터 유도된다.

$$D_N = k \sqrt{t}$$

여기서 D_N = 窒化層의 깊이

k = 常數

t = 時間

常數는 溫도와 材料의 函數이다.

窒素活動도窒化處理 동안에 또 하나의制御因子로서 역할을 한다. 擴散에 관한法則에 의하면窒素滲透도는鋼의最外層의窒素含量과溫度에 의해서 달라진다. 가스窒化法에서窒素活動도는分解度 및 가스의流速에 의해서制御되며 다음 式을適用할 수 있다.

$$A_N \approx a \cdot v$$

여기서 A_N = 窒素原子의 活動度

a = 分解度

v = 流速

結果的으로窒素의活動도는單位時間當鋼表面에서分解된암모니아分子數의函數이다. 一定壓力 및 溫度에서分解도는流速이 증가할 때 감소되지만 $a \cdot v$ 의 값을 증가시킨다. 그러므로 실제 操業에서窒素含量을分解度로서測定할 수 있으며, 流速에 의해서도 調査할 수 있다.

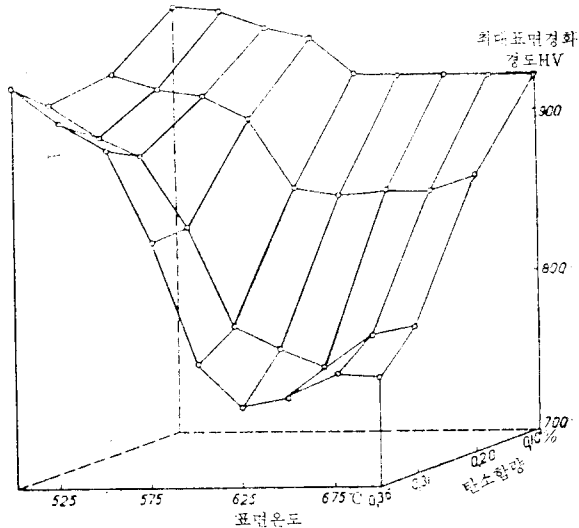


그림 11 窒化處理 前의炭素含量 및 템퍼링 溫度와窒化處理 後의 硬度 사이의 관계(템퍼링 時間: 100時間)

따라서 높은窒素活動도는 높은流速으로서 얻어지며, 높은流速은 낮은分解도를 나타낸다. 낮은窒素活動도는 낮은流速으로서 얻어지며, 이것은 높은分解도를 나타낸다. 만일流速이 너무 낮을 때 爐 內의 靛을設置하지 않았을 경우窒化處理 爐 內의 循環이不充分하게 된다. 이것은 爐 內의 位置에 따라서窒化가均一하지 못한結果를 초래한다.

窒化處理 初期에는 爐 內에 存在하는空氣를 신속하게 排出시켜 表面層에窒素含量이 높게 유지 되어야 하기 때문에 낮은分解度(높은 가스流速)가 사용되는 것이 일반적이다.

실제 操業에서는 靛이 부착되지 않은 爐라 할 지라도, 대략 50% 分解度로서 操業할 수 있음이 立證되었다. 높은分解도를 妥求한다면 靛이 부착된 爐를 사용하거나窒化溫度를 높여야 한다. 510°C에서分解도가 30~50% 까지 증가하는 것은約 25% 만큼암모니아 量의 감소를 의미한다. 만일 분해도를 50~60%로 증가시키면, 가스질화처리한 部品の 수명을 상당히 延長시킬 수 있다.

6. 치수變化

질화처리 동안에 表面層에서 일어나는體積 증

가 때문에 部品の 크기가 약간 커진다. 이와 같은 變化는 部品이 室溫까지 冷却되면 部品の 內部를 확장시키는 結果가 되므로 引張應力을 形成시키며, 表面層의 壓縮應力에 의해서 均衡이 유지되어 表面層과 內部的 塑性變形의 크기는 材料의 降伏強度, 表面層의 두께와 形成된 窒化物의 量과 性質의 影響을 받는다. 따라서 窒化處理된 部品の 成長 및 歪曲은 主로 組成, 템퍼링 溫度時間과 窒化處理 溫度, 表面層과 內部的 상대적인 두께 및 部品の 形狀에 의해서 支配된다. 成長은 또한 部品の 어떤 部位를 窒化處理가 되지 않겠끔, 막았을 때도 影響을 받는다.

成長의 量은 일반적으로 一定한 處理사이클에 의해서 서로 다른 時期에 窒化處理된 同一 部品에 대해서도 一定하다. 따라서 특수한 部品에 대한 成長의 程度를 實驗的으로 測定한 後 窒化處理를 하기 전의 最終 마무리加工을 할 때, 이 部品에 대해서 許容値를 둘 수 있다.

뾰족한 모서리나 구석자리는 窒化處理를 피해야 한다. 왜냐하면 成長이 일어나는 結果로서 뾰족한 구석에서 形成된 돌출부는 窒素 含量이 過多하여 떨어져 나오기 쉬우므로 주의하여야 한

다.

가. 安定化 處理

窒化處理된 部品에 있어서 表面層의 壓縮應力과 內部的 引長應力 사이에 均衡이 이루어져 있다. 만일 表面層 部分을 研磨하여 버리므로서 이 같은 均衡이 깨어진다면, 應力이 平衡에 도달할 때까지 서서히 치수 變化가 일어날 수도 있다. 이같은 變化를 막기 위해서 窒化處理된 部品은 거의 最終 치수까지 研磨한 後에 565°C 까지 한 時間 동안 加熱하여 最終的으로 研磨하거나 래핑을 해준다.

나. 應力除去

일반적으로 使用하는 標準節次는 窒化處理를 하기 前에 部品을 1次加工하고 應力除去를 行한 後 마무리加工을 한다.

다. 設計變化

경우에 따라서는 完全 應力除去한 部品도 窒化處理 동안에 歪曲을 일으킨다. 이것은 窒化作用 그 自體로부터 일어나는 體積變化에 의해서 유도된 높은 壓縮應力의 結果이다. 應力均衡을 改善할 目的으로 部品에 대한 生産計劃의 修正 또는 약간의 設計變更은 바람직하다.

