

가스침窒炭化法에 관한 研究

李 相 允* · T. Bell**

*東亞大學校 金屬工學科

**英國 버밍엄大學校 金屬材料工學科

Study on Gaseous Nitrocarburizing Treatment

S. Y. Lee and T. Bell

*Professor, Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University Pusan 604-714

**Professor, Dept. of Metallurgy and Materials, The University of Birmingham, England

ABSTRACT

This study has been carried out to evaluate gaseous nitrocarburizing treatment undertaken for pure iron at 570°C in an atmosphere containing 50% endothermic gas, generated from natural gas, and 50% ammonia. The results obtained from the experiment are as follows :

- 1) The microstructure of gaseous nitrocarburized pure iron consists of the compound layer on the surface and the diffusion zone beneath it. The compound layer progresses uniformly into ferrite with a thickness of 20 μ obtained after treating for 3 hours.
- 2) Chemical analysis has shown that the compound layer has a C/N ratio of 0.19 and that the average combined interstitial content of the compound layer is about 30 atomic percent, which is close to the lower limit of the ϵ -carbonitride phase field in Fe-C-N phase diagram.
- 3) X-ray diffraction analysis has revealed that the compound layer consists mainly of the c.p. h. phase, ϵ -Fe₃(C.N) and a small amount of Fe₄N and traces of ferrite are also present in the compound layer.
- 4) The microhardness of the compound layer is about 600 V.H.N and shows a relatively sharp fall-off at the compound layer/diffusion zone interface.
- 5) The average actual degree of ammonia dissociation is calculated to be 27% for a gaseous nitrocarburizing treatment carried out at 570°C.

1. 緒 論

表面硬化法에서 化學熱處理法에 속하는 浸窒炭化法(nitrocarburizing process)은 철강제품의 耐摩減性(anti-scuffing property), 疲勞限度(fatigue limit)등을 향상시키는데 많이 사용되어 왔다.¹⁾ 浸窒炭化法으로서 널리 사용된 두가지 熱處理法은 특허를 받은 터프트라이드法(Tufftride

process)²⁾ 과 설피느즈法(Sulfinez process)³⁾이며 이 두가지 열처리법은 모두 시안化合物을 주로 함유하는 熔融鹽浴槽(molten salt bath)에서 실시한다. 설피느즈法은 프랑스에서 개발되어 주로 사용되었고 터프트라이드法은 독일에서 개발되어 미국, 영국, 일본 등지에서 널리 사용되었으며 국내에서도 현재 사용되고 있는 실정이다. 터프트라이드法의 용융염은 알카리金屬 시안化合物과 시안酸鹽으로 주로 구성되

어 있으며 시안산염이 570°C에서 열처리 중 분해되면서窒素와炭素가 철강재 부품의 표면에 공급되어 표면에化合物層(compound layer)을 형성하며 그 아래에擴散層(diffusion layer)이 되는데 확산층의 경도와 피로한도를 증가시키기 위해서도 처리온도로부터油冷 또는水冷하여 확산층으로 확산된 질소가 페라이트(ferrite)내에 고용된 상태로 있어야 한다. 처리온도가鐵-窒素系⁴⁾의共析溫度보다 낮기 때문에 퀴칭(quenching)할 때相變態는 일어나지 않으며 따라서浸窒炭化處理에 의한 변형은 거의 일어나지 않는다.

鹽浴槽에서 실시하는浸窒炭化法은 1960년대와 1970년대 초까지 많이 연구되고 사용되어 왔으나^{5)~11)} 더 효과적인 열처리기술 개발이 필요하고 특히公害問題가 대두됨에 따라 가스霧圍氣爐에서 실시하는 공해가 없고 열처리효과가 우수한 가스浸窒炭化處理 중 일어나는 질소 및 탄소의 역할과 이에 따른 조직학적 특성을 고찰하고자 한다.

2. 實驗方法

2.1 試片準備

가스浸窒炭化反應과窒素-炭素의 상호역활을 검토하기 위하여基準試料로서純鐵(Johnson Matthey製, 불순물량 20 ppm)을 사용하였다.

현미경조직, X-선회절분석 및 경도시험을 위하여 직경 25 mm 및 두께 6 mm의 원판형 시편을 만들었으며 화학분석용으로 직경 25 mm 및 길이 75 mm의 원통형 시편을 준비하였다. 모든 시편은 600°C에서 1시간 동안殘留應力除去處理를 하였다.

2.2 熱處理

가스浸窒炭化處理에 사용된 열처리로는 Ipson T 4 sealed quench furnace이며 50% 吸熱型가스(endothermic gas)와 50% 암모니아가스의 혼합가스를 8.5 m³/hr의流速으로 로내로 유입시켰다. 처리온도는 염욕침질탄화처리와 같은 570°C에서 실시하였고 1시간내에서 8시간까지 유지한 다음 70°C로 유지된 기름에 퀴칭하였다. 분위기가스의 탄소포텐셜(carbon potential)은 로내의露點(dew point) 0°C±1°C에 해당하는 CO₂량 0.09%로 유지하였으며 질소포텐셜은 표준 암모니아 피펫(standard ammonia pipette)을 사용하여 측정된 미분해 암모니아량이 32%가 되도록 하였다.

2.3 顯微鏡組織試驗

가스浸窒炭化處理된 순철시편의 페라이트(ferrite)결정입계를 뚜렷하게 나타내기 위하여 5% nital에 부식시킨 다음 광학현미경을 사용하여 표면층의 조직을 관찰하였고 화합물층과 확산층을 자세히 관찰하기 위하여 주사전자현미경을 사용하였다.

2.4 化學分析

가스침질탄화처리된 시편의 탄소농도는 Quantovac 분석기를 사용하여 표면층의 평균농도를 직접 측정 분석하였으며 측정깊이는 25 μ 정도이므로 탄소확산이 이루어진 깊이까지 단계적으로 연마하면서 측정하였다.

질소농도는 Kjeldahl 습식분석법¹²⁾에 의하여 측정분석하였으며 분석용 시료는 직경 25 mm 및 두께 3 mm의 원판으로 하여 각각 무게를 측정하였다. 각각의 원판을 원주표면을 직경이 다르게 연마한 다음 다시 무게를 측정하여 연마에 의한 중량감소를 구하였다. 각 원판시료에 남아 있는 질소량을 분석 측정하여 연마하지 않는 직경 25 mm 원판질의 질소량과의 차로서 연마된 층의 질소량을 결정하였다.

2.5 X線 回折分析

표면에 형성된 화합물층의 조직분석은 Siemens 수평형 diffractometer를 사용하여 실시하였다. 표면이 평탄한 원판형 시편을 시편지지판의 표면과 일치하도록 시편의 표면을 조정하였으며 다음과 같은 회절조건을 사용하였다.

Aperture 1°, detector 0.1 mm, Goniometer speed 0.5°/min,

Chart speed 2 cm/min, Target metal Co, Filter Fe

2.6 硬度試驗

경도시험은 현미경조직을 관찰한 다음 빅커스 미소경도기(Vickers microhardness)를 사용하여 화합물층은 25 g의 하중으로, 그리고 확산층은 200 g의 하중으로 측정하여 硬度變化曲線을 얻었다.

3. 實驗結果

3.1 顯微鏡組織

가스침질탄화처리로부터 얻어진 현미경조직의 형태에 영향을 미치는 인자로서는 (1) 원재료의 화학조성, (2) 基地組織의 현미경 조직을 결정하는 前處理, (3) 표면으로 확산되어 화합물층과 확산층을 형성하는 질소 및 탄소의 첨가, (4) 확산층에서析出되는 영향을 주는 처리 온도로부터冷却速度등을 들 수 있다. Fig. 1은 570°C에서 3시간 동안 처리한 후 기름에 퀴칭한 순철의 현미경조직을 나타낸 것이다.



Fig.1 Optical micrograph of pure iron after gaseous nitrocarburizing treatment for 3 hours at 570°C, followed by oil quenching.



Fig.2 Scanning electron micrograph showing the uniform penetration of the compound layer on the surface of pure iron.

표면에 화합물층이 형성되어 있으며 그 두께는 20 μ 이다. 화합물층 아래에 확산층이 있으나 원래의 기조직과 구별할 수 없으며 이는 퀸칭에 의해서 질화물의 형성이 억제되었기 때문이다. 만약 이 시편을 템퍼링온도로 재가열하면 페라이트에 과포화 고용된 질소는 Fe₄N 질화물을 형성하여 특정한 결정면에 따라 석출될 수 있다.

순철의 표면에 형성된 화합물층의 성장은 Fig. 2에 나타난 바와 같이 확산층 내부로 균일하게 일어남을 알 수 있다. 그러나 연강에서는 화합물층이 페라이트 결정입계를 따라서 우선적으로 성장하며¹⁶⁾ 이는 결정입계에 따라 침입형

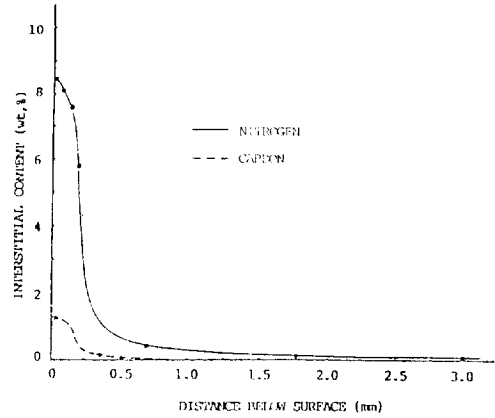


Fig.3 Nitrogen and carbon profiles of pure iron after a gaseous nitrocarburizing treatment of 3 hours, at 570°C followed by oil quenching.

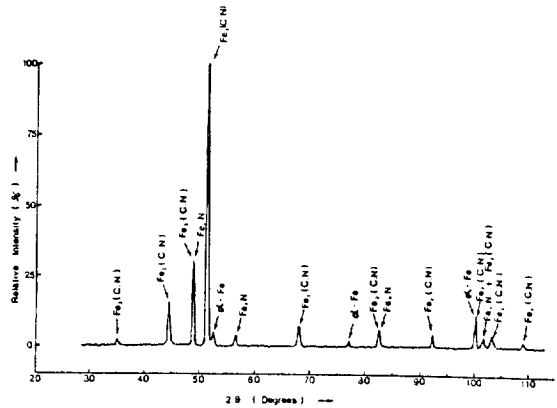


Fig.4 Diffractometer tracing from the compound layer on the surface of gaseous nitrocarburized pure iron.

원소의 확산이 보다 빠르게 일어나기 때문이라고 생각된다.

3.2 表面層 分析

순철을 570°C에서 3시간 동안 가스침탄화처리했을 때 얻어진 표면층의 화학분석결과는 Fig. 3에서 보는 바와 같다. 화합물층과 확산층의 계면에서 급격한 질소량의 변화가 나타나고 확산층에서의 질소농도는 過飽和狀態임을 알 수 있다. 화합물층에서는 탄소의 확산이 다소 있었으나 확산층에서는 실제로 거의 없음을 보여주고 있다.

化合物層을 X선 회절시험한 결과 Fig. 4에서와 같이 γ -Fe₄N 및 α -Fe가 소량있으며 그 외는 모두 회절강도가 가

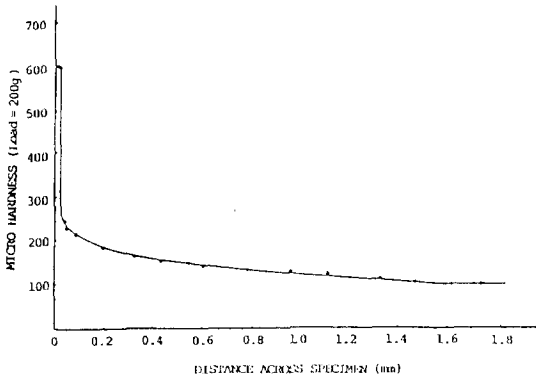


Fig.5 Hardness profiles of pure iron after a gaseous nitrocarburizing treatment for 3 hours at 570°C, followed by oil quenching.

장 큰 세개의 회절선을 포함해서 稠密六方격자의 ε-炭窒化物(carbonitride)인 Fe₃(C, N)으로 구성되어 있다. 2θ = 35.1°에서 超格子(superlattice)회절선이 확인되었으며 Kosting 과 Hendricks¹⁸⁾에 의하면 超格子에서는 ε-窒化物의 질소원자가 규칙적으로 어느 침입형 위치를 점유한다고 하였으며 Jack¹⁹⁾은 초격자회절선을 확인하면서 이는 결정 격자의 각 층에 있는 평면체 침입형위치의 3분의 1이 점유되어 있다고 하였다. Jack²⁰⁾은 또한 X-선 회절시험자료를 면밀하게 분석하여 ε-탄화질화물은 근본적으로 ε-질화물과 유사하며 같은 결정구조를 갖고 있음을 밝혔다. 따라서 화학분석시험 결과 자료로부터 화합물층의 조밀육방격자는 ε-탄화질화물인 ε-Fe₃(C, N)임을 확인 할 수 있다.

가스침질탄화처리온도는 570°C에서 3시간 동안 처리 후 기름에 냉각된 순철의 경도는 Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 화합물층에서 600 VHN로서 비교적 높음을 알 수 있다. 이 값은 연강의 경우와 비교해서 큰 차이가 없다.¹⁶⁾ 경도값은 화합물층-확산층 계면에서 급격히 변화하며 확산층에서 경도 증가는 작고 냉각속도의 영향도 매우 작음을 알 수 있다.

3.3 가스窒炭化反應機構

가스침질탄화처리온도에서 질화반응과 침탄반응이 동시에 일어나는데 이 가운데 질화반응이 질소의 固溶度(solubility)가 탄소보다 페라이트相(phase)에서 현저히 크기 때문에 주요 반응이 되며 다음과 같은 암모니아가스의 분해반응이 강제 표면에서 일어난다.



여기서 N_(Fe)는 活性窒素(active nitrogen)로서 강제 표면으로 확산해 들어가서 화합물층 및 확산층을 형성한다(3.1). 식에 의한 암모니아 분해반응은 여러 인자의 영향을 받는다. 첫째, 가스유속이며 유속이 증가하면 오히려 분해도가 감소한다. 둘째, 表面狀態이며 너무 매끈하게 연마된 표면은 오히려 분해도가 감소한다. 따라서 연마정도를 알맞게 해야 한다. 셋째, 溫度이며 570°C에서의 열분해도는 높지 않으나 열분해는 온도가 증가함에 따라 증가한다. 넷째, 金屬表面積이며 시편의 표면적, 로내 금속재 고정구 등의 전체 표면적이 넓으면 분해가 증가한다. 그 외 다른 변수도 있을 수 있으나 질소 포텐셜을 일정하게 유지하기 위해 위의 네가지 인자를 유의하여 조절할 필요가 있다. 본 실험에서 얻어진 實際分解度(actual degree of dissociation)는 평균 17%이었으며 이에 따른 화합물층의 질소량은 평균 7.56 w/o에 해당된다.

吸熱型가스는 침탄포텐셜을 가지며 이 가스 중에 함유된 CO에 의해 다음과 같은 浸炭反應(carburizing reaction)이 일어난다.



여기서 C_(Fe)는 강제 표면으로 확산해 들어가는 活性炭素(active carbon)이다. 탄소원자는 γ철의 면심입방격자에서는 일반적으로 확산이 쉽게 일어나지만 철의 체심입방격자에서는 그렇지 않다. 그러나 암모니아의 촉매분해에 의하여 형성된 활성질소원자는 철의 체심입방격자에서도 확산능이 충분히 있다. 질소량이 증가함에 따라 격자는 팽창하면서 처리온도에 따라서 γ 또는 γ'-Fe₄N으로 바뀐다. 가스 침질탄화온도에서 페라이트 격자는 늘어나면서 면심입방격자의 Fe₄N 격자로 바뀐 다음 탄소원자가 확산해 들어가서 침입형위치에 있는 질소를 치환한다. 질소량이 증가하면 Fe₄N은 더 쉽게 질소와 치환하여 ε 炭窒化物를 형성할 수 있다. 화합물층에는 주로 이 ε상이 있으며 여기에 함유된 평균 탄소량은 1.05 w/o이다.

화학분석자료로 부터 화합물층내의 총 침입형원소량은 표면으로부터 깊이가 증가함에 따라 약간 감소함을 나타낸다. 그러나 평균 총 침입형 원소(C+N)량은 29.6 a/o이며 이 값은 Fe-C-N 상태도에서 ε 탄화질화물의 광범위한 영역에서 낮은 값에 해당된다. 이러한 관점에서 화합물층에서 Fe₄N이 다소 있음이 확인된 것은 타당하다고 볼 수 있다.

化合物層의 C/N비는 0.19이며 이 값은 터프트라이드처리된 화합물층에서 보다 다소 낮다. 화합물층에서 탄소와

질소의 상호비율의 중요성을 평가하는 것은 어렵지만 내마모성을 향상시키기 위하여 C/N 비가 낮은 것이 좋다고 생각된다. C/N 비가 높은 경우 화합물층에서 Fe_3C 가 형성할 수 있으며 따라서 내마모성이 감소되는 경향이 있다.

화합물층 아래에 형성된 擴散層의 현미경조직은 처리온도로부터 서냉하면 板狀 $\gamma'-Fe_4N$ 이 석출하고 급냉하면 확산된 질소는 페라이트에 고용되므로 석출물이 형성되지 않으며 확산층의 현미경조직은 침질탄화처리에서는 모두 같다. 확산층의 경도는 페라이트의 침입형원자에 의한 固溶強化 (solid solution strengthening)에 기여할 수 있는 질소량에 따라 달라진다. 그러므로 가스침질탄화처리 후 기름에 퀘칭하는 것이 서냉하는 경우 보다 더 높은 경도를 나타낸다.

4. 結 論

純鐵을 50% 암모니아 가스와 50% 흡열형가스의 혼합가스 분위기를 사용하여 570°C에서 실시한 가스침질탄화처리 실험으로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 가스침질탄화처리된 순철의 현미경조직은 표면에 화합물층과 그 아래에 확산층으로 구성되어 있으며 화합물층은 페라이트 내로 균일하게 성장하고 그 두께는 3시간 처리했을 때 20μ 이다.

2) 화학분석 결과 화합물층에 질소 및 탄소가 함유되어 있으며 C/N 비는 0.19이다. 화합물층의 평균 총 침입형 원소량은 약 30 a/o이며 이 값은 Fe-C-N 상태도의 ϵ -탄질화물 영역에서 하한계치에 해당된다.

3) X선 회절분석으로부터 화합물층은 주로 조밀육방격자의 $\epsilon-Fe_3(C, N)$ 이며 소량의 $\gamma'-Fe_4N$ 및 α -철로 구성되어 있다.

4) 화합물층의 경도는 600 VHN 이고 화합물층 제면에서 급격히 감소한다.

5) 가스침질탄화반응이 570°C에서 일어났을 때 암모니아의 실제 분해도는 평균 27%이다.

參考文獻

1. T. Bell, "Survey of the Heat Treatment of Engineering Components", Iron and Steel Institute, 1793, p.1.
2. British Patent No.891, 568.
3. British patent No.640, 536.
4. V.G.Paranjpe, M.Cohen, M.B.Bever and C.F. Floe, Trans. A.I.M.E., 1950, vol.188, p.261.
5. U.S.Patent No.2, 707, 159.
6. Cassel Manuel of Heat Treatment and Case Hardening, 7th ed., p.1.
7. U.S.Patent No.3, 022, 204.
8. "Tufftride" Kolene Corporation Bulletin, TT-66, 1966, p.1.
9. E.Mitchell and C.Dawes, Metal Treatment and Drop Forging, 1964, Jan, p.3.
10. J.C.Gregory, Wear, 1966, p.249.
11. V.V.Bogdanov, Y.M.Lathjkin, G.N.Neustroev and A.I.Ryazanoa, Metal Science and Heat Treatment, 1968, p.3.
12. J.C.Gregory, Metal Forming, Aug. 1968, p.3.
13. M.Terasawa, Y.Yoshioka and K.Asami, Proc. of 11th Japan Congree on Materials Research, 1968, p.39.
14. C.Dawes and A.G.Duce, Metal Treatment and Drop Forging, 1964, June, p.265.
15. S.Y.Lee, M.Eng. Thesis, University of Liverpool, August, 1972.
16. S.Y.Lee and T.Bell, Heat Treatment '73, 1973, Dec, p.99.
17. The Determination of Nitrogen in Steel, B.I.S.R. A., Special Report, 1958, No.62, p.1.
18. S.B.Hendricks and P.R.Kostion, Z.Krist., 1930, vol.74, p.511.
19. K.H.Jack. Proc. Royal Soc., 1948, vol.195, p.34.
20. K.H.Jack, Acta Cryst., 1952, vol.5, p.404.