



## 질소-프로판-공기분위기에서 저탄소 합금강의 침탄시 내부산화 특성에 미치는 가스조성의 영향

노용식·김성만\*·김영희·김한군\*\*·이상윤

동아대학교 금속공학과

\* 부일중합열처리

\*\* 부산공업대학 금속공학과

Effects of the Gas Composition on Internal Oxidation Characteristics  
of Low Carbon Alloy Steel during Carburizing in Nitrogen-Propane - Air Atmospheres

Y.S. Roh, S.M. Kim\*, Y.H. Kim, H.K. Kim\*\* and S.Y. Lee

Department of Matallurgical Engineering, Dong-A University

\*Booil Jonghap Heat Treatment Co.

\*\*Department of Metall, Pusan National University of Technology

### ABSTRACT

This study has been performed to investigate into the internal oxidation characteristics of low carbon steel with respect to the added amount of air in nitrogen-propane atmosphere after gas carburizing for various times at 930 °C.

The results obtained from the experiment are as follows :

- (1) Optical micrographs have shown that the internal oxidation is unlikely to occur in the gas atmosphere without air and that oxidized zone in the outer surface layer is formed in the gas atmosphere with air revealing that the depth of oxidized zone increases with increasing the added amount of air.
- (2) The formation of internally oxidized zone in the outer surface layer has been found to be inhibited as Ni content increases, i, e, the amount of alloying element increases.
- (3) The depth of oxidation has been measured to increase with almost parabolically gas carburizing time of up to 6 hours.

### 1. 서 론

가스 침탄시 침탄부품의 최외표면층(10~30 $\mu$ m)에 형성되는 내부산화는 부품의 기계적 성질에 악영향을 미

친다<sup>1-3)</sup>. 이 내부산화물은 산소와 친화도가 큰 원소, 특히 Cr, Mn, Ti, Al 등이 강중에 존재할 때 특히 쉽게 형성되며, 이때 가스 분위기중의 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 등의 기계 성분은 분해되면서 강 표면에 산소가 확산 침투되는 것

으로 알려져 있다<sup>4,5)</sup>.

Dawes와 Cooksey<sup>1)</sup>는 1% Cr 중의 내부산화물 방지하기 위해서는 분위기 내에 CO<sub>2</sub>의 함량이 0.2%이하이어야 하고, 1% Mn 강외의 경우는 CO<sub>2</sub>의 함량이 0.01%이하이어야 한다고 하였다. Chatterjee-Fisher<sup>4)</sup>는 순수한 Fe-Ni 계와 Fe-Mn 계는 Mn 함량이 0.8%이하이면 내부산화물이 생성되지 않으나, 각 합금계에 Si 첨가되면 내부산화물이 생성된다고 하였다. 일반적으로 모든 경화강은 어느정도의 Mn, Si 및 Cr 등을 함유하고 있으므로 분위기에 CO<sub>2</sub>함량을 0.15%이하로 할 경우에는 침탄층내에 탄화물이 생성되며, 많은 양의 잔류 오스테나이트가 남게 됨으로 일반적인 침탄시에는 내부산화물을 피할 수 없다. 내부산화가 발생된 층은 퀴칭시 충분한 마르텐사이트를 얻을 수 없고 베이나이트나 퍼얼라이트와 같은 다른상이 나타나는데, 이같은 부위를 연한층(soft layer)이라 하며, 기조직보다 낮은 탄소함량을 갖게되는 경우도 있다<sup>2,5)</sup>.

가스 침탄시 내부산화물의 형성을 억제하기 위한 방안은 분위기 가스중에 산소를 함유한 기체성분의 형성을 억제하거나 이들 가스 성분의 분압을 매우 낮게 할 때 가능하며, 또한 강재에 산소와 친화도가 큰 원소 대신 친화도가 매우 작은 원소를 첨가할때 가능하다.

따라서 본 연구에서는 0.2%탄소강에 Ni의 첨가함량을 달리한 시료를 N<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>분위기에 공기 첨가량을 변화시킨 분위기에서 침탄처리시 일어나는 내부산화 특성을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시 료

본 연구에 사용된 시료는 30kg 용량의 고주파 진공유도로에서 용해하였으며, 진공 주조한 잉곳을 30mm × 65mm의 단면적을 갖는 각재로 열간단조한 후, 단조중

에 형성된 잔류응력을 제거하고 모든 시험편의 현미경조직을 표준화하기 위하여 900°C에서 40분간 유지한 다음 공냉하였다. 이로부터 분석된 시료의 화학조성은 Table 1과 같다.

### 2.2. 침탄처리

침탄처리는 피트로(pit furnace, 유효치수 150mm × 300mmL, 15kW)에서 프로판 비율을 5.6%로 일정하게 하고, 질소 및 공기의 첨가비율을 달리하여 930°C에서 2시간, 4시간 및 6시간씩 처리후 상온의 물에 급냉하였다. 가스의 유량과 유속을 일정하게 하기 위하여 레귤레이터(regulator)와 유량계(flow meter)를 통하여 유입시켰으며, 이때 가스압력은 0.2kg/cm<sup>2</sup>이고 측정된 혼합가스의 총 유량은 0.8m<sup>3</sup>/hr 이었다. 각 처리조건에서 시편을 로내 장입하기 전에 잔존하는 검댕(soot)을 완전 제거하기 위하여 공기만 첨가하여 충분히 연소(burn out)시킨 후 N<sub>2</sub>가스로써 5분간 퍼징(purging)하였다.

### 2.3. 탄소농도 및 CO<sub>2</sub>함량측정

탄소포텐셜을 측정하기 위하여 침탄처리 각 조건에서 처리후 0.1%C의 박강판(steel foil)을 10분간 유지한후 상온에 급냉하였으며, 이로부터 채취된 시료를 습식분석하여 얻어진 탄소농도를 각 가스조성 분위기의 탄소포텐셜로 하였고, 분위기중의 CO<sub>2</sub>함량은 적외선식 분석계(infra-red analyser, ADC, model SB-100)을 이용하여 각 분위기중의 CO<sub>2</sub>함량을 측정하였다.

### 2.4. 현미경조직 시험

침탄후 퀴칭처리된 시편을 마운팅한 후 일반적인 현미경조직 시험용 시편 준비과정에 따라 연마와 정마후 부식하지 않은 상태에서 표면부에 생성된 내부산화층을 광학현미경(microscope, Nikon NEC-5)으로 관찰하였으며, 이때 내부산화층의 깊이는 여러 영역에서 시편당 5장의 광학현미경 사진을 800배로 촬영하여 측정된 깊이의 평균치를 내부산화층의 깊이로 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 내부산화기구

침탄처리시 강의 내부산화는 분위기 가스중의 H<sub>2</sub>O 및 CO<sub>2</sub> 농도가 높을 수록 즉, 노점(dew point)이 높고 온도가 높을수록 잘 일어난다.

강 내부에서 생성될 수 있는 산화에는 내부산화

Table 1. Chemical Composition of Specimens, wt. %

Steel	C	Si	Mn	Ni	Cr	Mo	Al
A	0.20	0.30	0.70	0.46	0.48	0.17	0.036
B	0.21	0.20	0.61	0.97	0.47	0.25	0.026
C	0.18	0.17	0.61	1.95	0.53	0.25	0.028

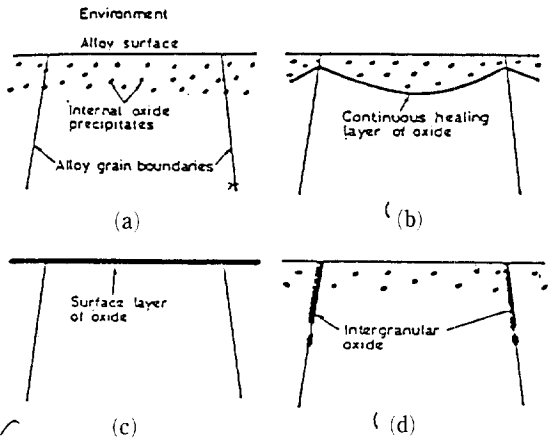


Fig. 1. Schematic representation of the four modes of internal/external oxidation.

(a) internal oxidation ; (b) development of healing layer at internal oxide/alloy interface ; (c) development of external oxide layer in absence of internal oxidation ; (d) intergranular oxidation.

(internal oxidation)와 내부입계산화(inter granular oxidation)의 두가지 형태가 있다. 내부산화는 합금원소중 산소와의 친화력에 다소 차가 있을때 강 표면에서 내부로 산소가 확산 침투하는 것으로 소저금속 내부로 산화물의 생성이 결정입계와 다른 미세조직의 영향을 받지 않고 결정입계와 결정입계로 같은 방법으로 산화물이 성장해 나가는 것을 말하며, 내부입계 산화는 결정입계로 산소가 확산됨과 성장해 나가는 것을 말하며, 내부입계 산화는 결정입계로 산소가 확산됨과 동시에 산소와의 친화도가 큰 결정입내의 Cr, Mn, Si 등이 입계의 산소를 향해 확산되어 여기서 산화물을 생성하는 것으로 산화물이 합금의 결정입계를 따라 생성하며 입내에서 보다 더 깊게 성장해 나가며, 망목상으로 생성된다<sup>6)</sup>.

Stott<sup>7)</sup> 등은 내부산화물을 형성하는 합금원소의 농도가 증가함에 따라 외부산화로 천이되며, 표면에 산화물이 급속히 생성될 경우 합금원소의 고농도쪽에서도 합금과 내부산화층의 계면에서 이상층(healing layer)을 초래한다고 제의하였으며, 이런 여러과정을 Fig.1 과 같이 도식적으로 나타내었다.

3.2. 분위기내 탄소포텐셜 및 CO<sub>2</sub> 함량변화

가스 침탄시 사용되는 침탄매체로는 여러가지 있으

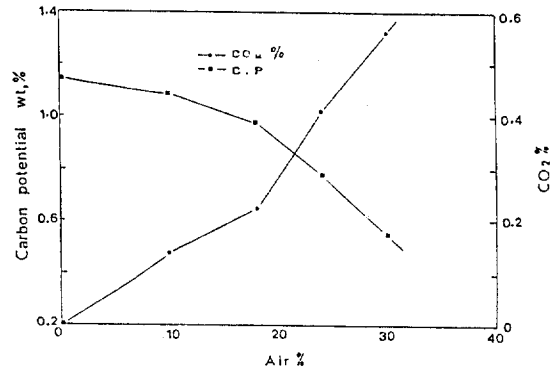
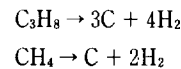


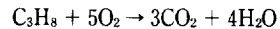
Fig. 2. Variation of carbon potential and CO<sub>2</sub>% with the amount of air for carburizing condition of 930°C and 2 hours.

며, 일반적으로 프로판과 부탄을 가스 발생장치에서 변성시킨 흡열형 가스(endothermic gas)가 많이 사용되고 있다. 본 연구에서는 가스 발생장치를 사용하지 않고 질소와 공기를 캐리어 가스(carrier gas)로 하고 엔리치 가스(enrich gas)로써 프로판을 사용하여 가스 침탄분위기를 형성시켜 최적 침탄조건을 얻고자 하였다. 따라서 질소-탄화수소계 가스의 침탄반응은 다소 복잡하며, 반응은 여러단계에서 일어날 것이며, 가능한 반응은 다음과 같다.

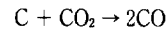
1) 탄화수소의 분해



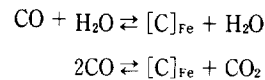
2) 탄화수소의 연소



3) 탄화수소 연소 생성물과 분해 생성물과의 반응에 의하여 CO를 생성한다.

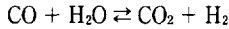


4) 수소와 다른 화학종에 의한 CO의 촉매분해에 의해 침탄은 진행된다.



여기서, [C]<sub>Fe</sub>는 오스테나이트중에 확산해 들어간 탄소이다.

5) 위의 반응에 의해서 형성된 CO, CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O는 준 평형에 도달하기 위하여 이른바 가역적인 물가스반응(water gas reaction)이 일어난다.



이 가운데 반응 4)가 주로 침탄과정으로 생각된다.

Fig.2는 930°C에서 2시간동안 침탄처리시의 공기 첨가량에 따른 노내분위기중의 탄소농도 분포 및 CO<sub>2</sub>함량의 변화를 나타낸다. 공기를 첨가하지 않은 질소-프로판만의 분위기에서는 연소반응을 일으킬 산소가 없으므로 단지 열적분해만 일어날 것이며, 공기 첨가량이 점차 증가하면 분위기중의 산소 농도증가로 연소반응은 우선적으로 일어나게 되고, 산소와의 미반응된 프로판은 열적분해를 일으키게 될 것이다. 공기 첨가량 18%까지는 CO<sub>2</sub>함량의 증가폭이 완만한 반면 공기 첨가량 24%이상으로 증가함에 따라 CO<sub>2</sub>함량이 급격히 증가함을 볼수 있고, 반대로 탄소포텐셜은 공기 첨가량 18%까지 감소폭이 완만한 반면 24%이상으로 증가함에 따라 감소 기울기가 급경사를 이루고 있음을 볼 수 있다.

### 3.3. 현미경조직 관찰

침탄처리중 생성되는 내부산화는 강의 화학조성과 침탄처리시 분위기 조건에 많은 영향을 받는다<sup>2)</sup>.

공기 첨가량 18%인 분위기하의 930°C에서 2시간동안 침탄처리한 Steel A, B 및 C의 침탄된 표면층의 현미경조직이다. 표면층에는 잔류 오스테나이트와 마르텐사



Fig. 4. Scanning electron micrographs of steel A gas-carburized at 930°C for 6 hours in the gas atmosphere of 76.4% nitrogen-5.6% propane-18% air.

이트가 호재되어 있음을 볼 수 있고, 특히 Ni 함량이 많아질수록 잔류 오스테나이트 양이 많아지며, 플레이트 마르텐사이트가 조대해짐을 볼 수 있는데, 이것은 Ni 이 오스테나이트 안정화 원소로 오스테나이트 영역을 확대시켜 오스테나이트의 변태를 억제시키기 때문이다.

Fig.4는 공기 첨가량 18%인 분위기에서 6시간동안 침탄처리한 Steel A의 표면층에 생성된 내부산화물을 보여주는 횡단면에 대한 주사전자 현미경조직으로 표면에 산화물층이 결정입계를 따라 망상으로 생성되어 있음을 볼 수 있다.

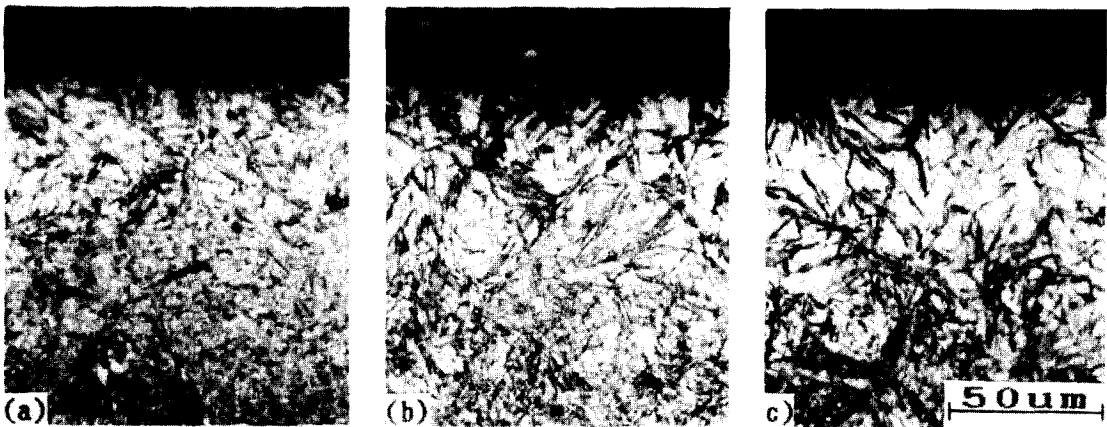


Fig. 3. Optical micrographs of steel A, B and C gas carburized at 930°C for 2 hours in an atmosphere with 18% of air.

(a) Steel A (b) Steel B (c) Steel C.

930°C에서 6시간 처리시 공기 첨가량에 따른 Steel A의 내부산화 관계를 관찰하기 위한 침탄된 표면층을 Fig.5에 나타낸다. 공기를 첨가하지 않는 (a)의 경우에는 내부산화 형성물이 관찰되지 않으며, 공기를 18% 첨가한 (b)의 경우에는 미세하게 형성된 내부산화층을 관찰할 수 있고, 공기 첨가량 30%인 (c)의 경우에는 (a)와 (b)에 비해 내부현상이 더욱 두드러짐을 볼 수 있다. 즉, 분위기중의 CO<sub>2</sub>와 H<sub>2</sub>O의 함량에 따라 내부산화층의 깊이는 급격히 증가한다. 공기 첨가량 30%인 분위

기하의 930°C에서 Steel A를 2시간, 4시간 및 6시간동안 침탄처리시 내부산화 형성변화를 Fig.6에 나타낸다. 처리시간이 증가함에 따라 내부산화층의 깊이는 점점 더 깊어진다. Fig. 7은 930°C에서 공기 첨가량 30%인 분위기하에 6시간동안 침탄처리한 Steel A, Steel B 및 Steel C의 내부산화층 변화를 나타낸다. 동일한 처리조건이지만 합금원소중 산소와의 친화도가 적은 Ni 함량이 많아질수록 내부산화층의 깊이는 얇아진다.

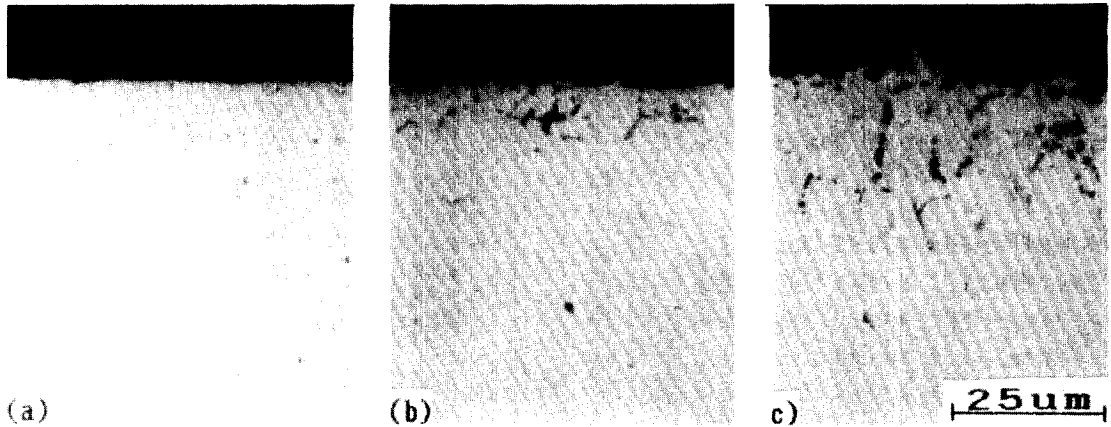


Fig. 5. Oxidized zones in steel A after gas carburizing for 6 hours at 930°C in the gas atmosphere with varying amounts of air.

(a) Air 0% (b) Air 18% (c) Air 30%

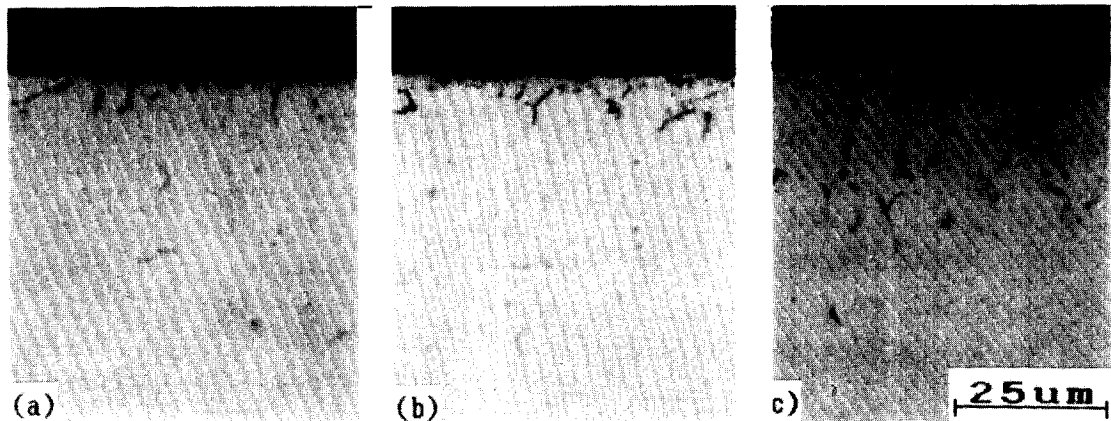


Fig. 6. Oxidized zones in steel A after gas carburizing for various treatment times in an atmosphere with 18% of air.

(a) 2hr. (b) 4hr (c) 6hr.

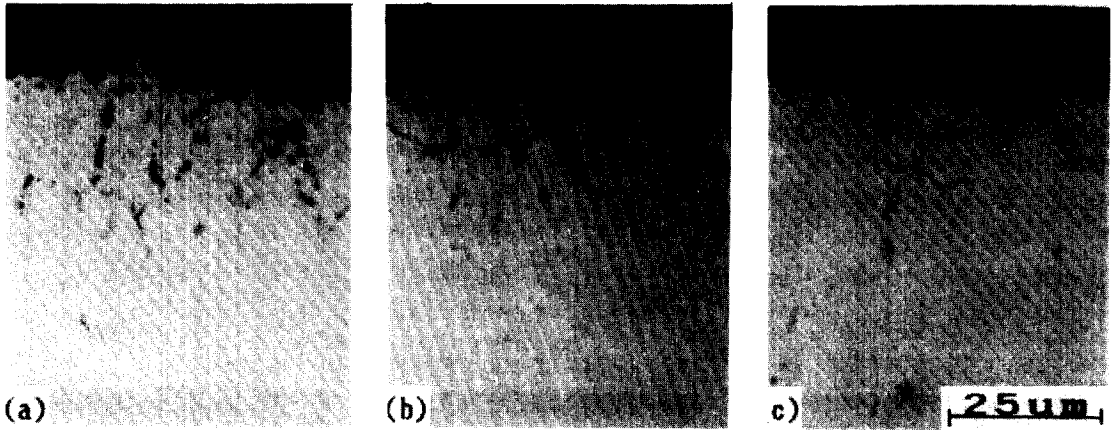


Fig. 7. Oxidized zones in steel A, B and C after gas carburizing for 6 hours at 930°C in an atmosphere with 30% of air.

(a) Steel A (b) Steel B (c) Steel C.

### 3.4. 내부산화층의 성장속도

외부 산화없는 경우 내부산화의 성장속도에 대한 설명은 여러 연구자<sup>9,10)</sup> 들에 의해 제안되었으며, 내부산화층의 침투깊이는 시간의 포물선 함수이며, 내부산화는 확산제어로 진행된다.

Chatterjee-Fischer<sup>4)</sup>는 내부산화를 확산제어 과정으로 고려하여 저 합금강에서 산화층의 성장식을 다음과 같이 제시하였다.

$$X^2 = b \cdot t \cdot e^{-Q/RT}$$

여기서, X는 내부산화층의 깊이(mm), Q는 활성화 에너지(J·mol<sup>-1</sup>), t는 시간(hr), T는 절대온도(°K), b는 상수이다.

내부산화층은 시간의 제곱근에 비례하여 성장하며, 주어진 시간에서 고온일수록 성장은 더욱 빠르게 일어난다. 내부산화층의 성장속도는 합금화 원소에도 영향을 받으며, Rhines 등<sup>11)</sup>은 Fick의 확산법칙으로부터 내부산화층의 성장속도에 대해 다음과 같은 관계를 유도하였다.

$$X^2 = t \frac{2C_0D_0 - 1.68D_M O/M}{C_M O/M - C_0/3}$$

여기서, X는 내부산화층의 깊이(mm), t는 처리시간(hr), C<sub>0</sub>는 최대 산소농도(%), C<sub>M</sub>는 본래 합금농도(%), D<sub>M</sub>는 합금원소의 확산계수, O/M는 생성된 산화물내 금속에 대한 산소의 증량비, D<sub>0</sub>는 산소의 확산계

수(mms<sup>-1</sup>)이 식으로부터 동일한 조건하에서 내부산화층은 합금화 원소의 함량이 증가함에 따라 감소함을 알 수 있다.

Fig.8은 공기 첨가량을 변화시킨 분위기속에서 6시간 동안 침탄처리한 Steel A, B 및 C의 내부산화층의 변화를 나타낸다. 공기 첨가량 10%의 분위기에서는 서로 들에 다소 차이가 있긴 하나 내부산화층의 깊이는 5µm 이하이며, 공기 첨가량이 증가함에 따라 내부산화층의 깊이도 증가한다. Steel A의 경우 공기 첨가량 18%까지는 내부산화층의 깊이가 15µm 이하로 완만한 반면

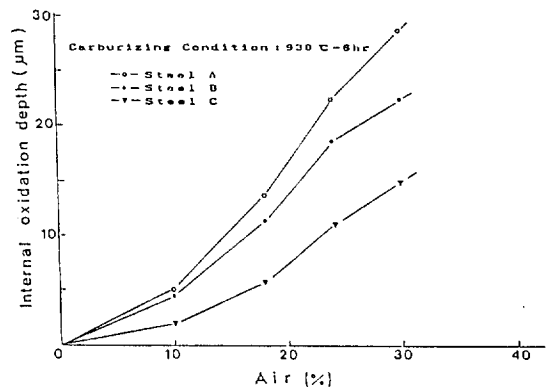


Fig. 8. Variation of internal oxidation depth with the amount of air for steels A, B and C gas-carburized at 930°C for 6 hours.

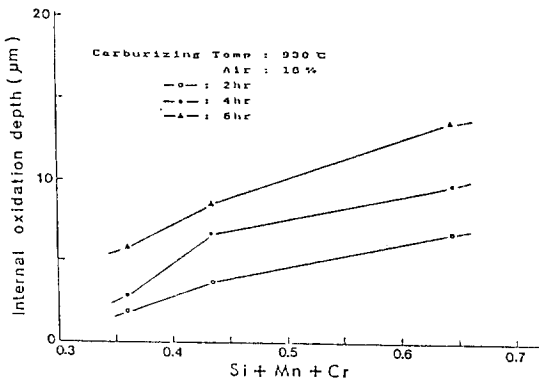


Fig. 9. Variation of internal oxidation depth with composition parameter Si + Mn + Cr (in wt. %).

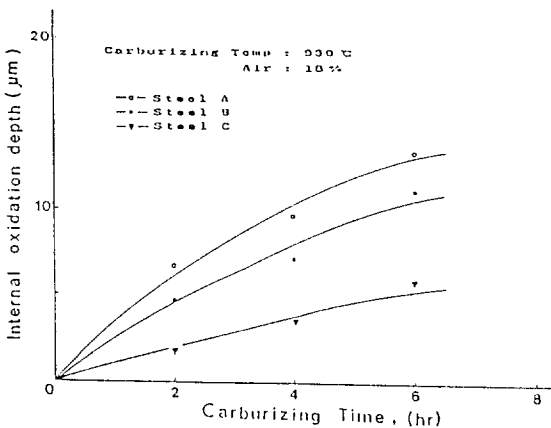


Fig. 10. Relationship between internal oxidation depth and carburizing time at 930°C in the gas atmosphere with air 18% in steel A, B and C.

24%이상으로 증가함에 따라 25 $\mu$ m 이상으로 급격히 증가함을 볼 수 있고, Ni 첨가량이 많은 Steel C의 경우는 공기 첨가량 24%까지는 내부산화의 깊이가 8 $\mu$ m 이하이나, 공기 첨가량이 30%로 증가함에 따라 약 20 $\mu$ m로 급격히 증가함을 볼 수 있다. 이것은 분위기중의 산소농도 증가로 연소반응이 우선적으로 일어나 노내 분위기중의 CO<sub>2</sub> 및 H<sub>2</sub>O 함량의 증대로 내부산화가 가속화되며, Steel C의 경우 산소와의 친화도가 낮은 Ni 함량이 많기 때문이다.

76% 질소-6% 프로판-18% 공기 분위기의 930°C에서 2시간, 4시간 및 6시간동안 침탄처리시 전체 합금

원소중 산소와의 친화도가 큰 원소들의 농도분율에 따른 내부산화층 생성깊이를 Fig.9에 나타낸다. 합금원소중 산소와의 친화도가 큰 원소의 농도분율이 증가함에 따라 내부산화층의 깊이는 더 깊어짐을 볼 수 있다. 침탄처리중에 친화도가 큰 합금화 원소들에 의해 생성된 내부산화물은 침탄층내에 불균일하게 분포하여 나타나며, Cr 계 산화물은 표면쪽의 바깥부분에만 생성되고, Mn 산화물은 소지금속 내부로 깊게 생성 성장하며, Si 산화물은 표면으로부터 가장 먼 거리의 내부까지 생성 성장하며 그 영향도는 Mn, Cr의 약 10배이다<sup>4,12)</sup>. 따라서 내부산화를 억제하기 위해서는 산소와의 친화력이 큰 원소의 첨가 억제가 요망된다.

공기를 18%첨가한 분위기속에서 2시간, 4시간 및 6시간동안 침탄처리한 Steel A, B 및 C에 대한 내부산화층의 깊이 변화는 Fig.10에 나타낸다. 처리시간이 증가함에 따라 내부산화층의 깊이는 지수적으로 증가하며, Ni 함량이 많은 Steel A와 B에 비해 내부산화층 깊이의 성장속도가 둔화됨을 볼 수 있다.

#### 4. 결 론

질소-프로판 분위기에 공기 첨가량을 달리하여 930°C에서 2시간, 4시간 및 6시간동안 침탄처리후 내부산화 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공기를 첨가하지 않은 질소-프로판 분위기에서는 내부산화물이 전혀 생성되지 않으나, 공기가 첨가됨에 따라 내부산화 형성층이 관찰되며, 공기 첨가량이 증가함에 따라 내부산화의 현상이 더욱 두드러짐을 알 수 있다.
- 2) 합금함량이 많을수록 즉, Ni 첨가량이 증가될 수록 내부산화층의 형성은 둔화되었다.
- 3) 내부산화층의 성장깊이는 처리시간이 증가함에 따라 6시간까지는 거의 포물선적으로 증가하였다.

#### 「후 기」

본 연구비는 상공부 주관의 공업기반기술 개발의 연구비 지원에 의하여 수행된 것의 일부로서 본 지원에 깊이 감사드립니다.

참고문헌

1. C. Dawes and R.J. Cooksey : Heat. Treat. Met. (Special Report No.95). 1966, p.77.
2. I.S. Kozlovskii, A.T.Kalinin, A.Novikova : Met. Sci. Heat Treat No.3, 1967, p.157.
3. T. Naito, H. Ueda and M. Kikuch : Met. Trans., 15A, 1984, p.1431.
4. Ruth Chatterjee-Fischer : Met. Trans., 9A, 1978, p.1553.
5. G. Parrish : American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 1981, p.1~21.
6. Y. Shida, F.H. Stott : Oxid. Met. Vol 18, 1982, p.93.
7. F.H. Stott, P.K.N. Bartlett, and, G.C. Wood : Oxid. Met, Vol 27, 1987, p.37.
8. E.C. Bain and H.W. Paxton : Alloying Element in Steel American Society for Metal. 1966, p.244.
9. C. Wagner : E. Elektrochem, Vol 63, 1959, p.772.
10. R.A. Rapp : Corrosion, Vol 21, 1965, p. 382.
11. F.N. Rhines, W.A. Johnson, and W.A. Anderson, Trans, AIME, Vol 147, 1942, p.205.
12. Kunio Namiki and Kenji Isokawa : Trans, ISIJ, Vol 26, 1986, p.642.