

50% NH_3 - Air - N_2 가스분위기에서 Oxynitriding시 Compound Layer의 성장 특성에 미치는 공기첨가효과

金榮熙·李英淑*

동아대학교 공과대학 금속공학과 · *(주)일진단조

Effect of Air Additions on the Growth Characteristics of the Compound Layer during Oxynitriding in 50% NH_3 + Air + N_2 Atmosphere

Y. H. Kim, Y. S. Lee*

Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University

*IL JIN Industrial Co., LTD

ABSTRACT

In 50% NH_3 + Air + N_2 atmospheres, the effect of air additions on the growth characteristics of the compound layer during oxynitriding at 570°C for 2hr in carbon and alloy steels has been investigated.

The amount of apparent residual ammonia during oxynitriding has shown to be increased with air additions (9~36 Vol.%) and X-ray diffraction analysis of case oxynitrided has shown that the compound layer consist of ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$ phase and γ' - $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ phase.

In the case of carbon steels, the thickness of oxide layer, compound layer and porous layer and the amount of ϵ - $\text{Fe}_{2-3}(\text{N}, \text{C})$ phase in the compound layer were increased with additions of air in 50% NH_3 + N_2 atmospheres.

At the same gas composition, the thickness of oxide layer, compound layer and porous layer in alloy steels showed slightly thin layer thickness compared to those of carbon steels and the γ' - $\text{Fe}_4(\text{N}, \text{C})$ phase in the compound layer of alloy steels was found barely.

Therefore, the most obvious effect of air addition in the gas nitriding atmosphere has been found to increase further kinetics of nitriding reaction.

1. 서 론

gas oxynitriding 처리는 종래의 가스질화분위기인 NH_3 혹은 $\text{NH}_3 + \text{N}_2$ 혼합가스분위기에 공기, 산소 또는 수증기를 첨가하여 질화와 산화를 동시에 행하는 표면

개질기술의 일종으로, 철강 등의 표면에 질소와 산소를 동시에 확산, 침투시켜 화합물층(compound layer)을 형성함으로써 고온에서 재료의 내마모성 및 내소착성을 향상시키고, 그 화합물층 아래에 질소가 고용된 확산층(diffusion zone)이 재료의 표면에 압축응력을 형성시

켜 내피로강도 또한 현저히 증가시키는 표면열화학 처리방법으로 최근 자동차 부품 등에 확대 적용되고 있다.^{1, 2)}

Prenosil³⁾은 노점(dew point)이 높은 질화분위기에 서 형성된 ϵ -상내에서 산소의 존재를 밝혔으며, 또한 Bramly 등은 철표면에 대한 질소의 흡착속도에 미치는 산소의 촉매적 효과에 대한 연구⁴⁾를 발표하였고 가스질화처리에 대한 산소의 중요성에 대해서 Eckstein과 Lerche⁵⁾는 산소가 ϵ -질화물의 형성을 촉진시킨다는 연구결과에 의해 더욱 구체화되었다. 또한 Dawes 등⁶⁾의 연구 과정에서도 산소의 중요성이 나타나 있는데, 일례로, 탄소가 없는 분위기에서는 질화처리가 성공적으로 수행될 수 있지만 산소가 없는 분위기에서는 실제로 만족스러운 화합물층을 얻을 수 없다는 것이 입증되었다. 이같은 증거를 기초로 하여 Bell⁷⁾은 산소가 ϵ -탄질화물의 형성속도를 증가시킨다고 하였다.

본 연구에서는 암모니아와 질소의 혼합 가스분위기에 9%~45% 범위의 공기를 첨가하여 탄소강 및 합금강을 oxynitriding 처리할 시 가스분위기중의 노내 온도 변화와 현미경조직으로부터 산화물층, 화합물층의 두께 및 화합물층내의 기공층, ϵ 상, Fe₃N상의 형성 거동을 관찰하고, X-선 회절 시험 분석을 통하여 이들 상을 규명하여 화합물층의 성장 특성에 미치는 공기첨가효과를 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

본 실험에 사용된 시료는 시판용 보통 탄소강인 SM20C와 SM45C 및 Cr-Mo합금강을 두께 10mm, 가로 및 세로의 길이를 16mm로 절단하여 표면을 연마

후 시료로 사용하였으며, X-선 발광분석기(X-ray fluorescence analyzer, 日本 Rigaku 제작)로 분석한 각 시료의 화학성분은 Table. 1과 같다.

2.2 열처리

2.2.1 노말라이징(normalizing)

가공시 형성된 잔류응력을 제거하고 모든 시험편의 초기 현미경조직을 표준화하기 위하여 900°C에서 40분 동안 유지한 다음 공냉하였다. 노말라이징 처리에 사용된 로는 핏트형 로(Pit type furnace, 로내 유효치수 100mm ϕ ×400mmH, 10kW)이며, 이때 유지된 온도의 정확도는 $\pm 3^\circ\text{C}$ 로 측정되었다.

2.2.2 gas oxynitriding

oxynitriding 처리시 사용된 로는 Fig. 1과 같이 팬(fan)이 상, 하로 부착되어 있고, 가스가 하부에서 주입되도록 제작된 핏트형 로(Pit type furnace, 유효치수 300mm ϕ ×1200mmH, 35kW)를 사용하였으며, 시편을 로내에 장입하기 전에 N₂가스로써 30분간 퍼징(purging)하였다.

gas oxynitriding 분위기가스는 50%NH₃-Air-N₂의 혼합가스를 사용하였고, 총유량을 1Nm³/hr로 일정하게 하여 공기함량을 9%, 18%, 27%, 36% 및 45%로 변화시킨 후 570°C에서 각각 2시간 동안 처리한 후 상온의 수용성 냉매에 급냉하였다. 또한 로내 온도는 전위차계(potentiometer, Takeda사, model 6855)를 사용하여 온도 측정의 정확도를 $\pm 1^\circ\text{C}$ 이내로 유지하였고, oxynitriding 처리중 분해된 NH₃양은 뷰렛(burette)으로 측정하였으며, 열처리 사이클은 Fig. 2에 나타내었다.

Table. 1 Chemical composition of steels.(wt., %)

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Cu	Al
SM20C	0.232	0.218	0.374	0.012	0.018	0.008	0.004	0.013	0.021	0.033
SCr22	0.189	0.245	0.820	0.005	0.020	1.067	0.006	0.006	0.054	-
SCM22	0.205	0.246	0.758	0.014	0.011	0.995	0.160	0.052	0.091	-
SM45C	0.436	0.232	0.674	0.014	0.012	0.089	0.009	0.056	0.218	0.015
SCr4	0.427	0.276	0.745	0.014	0.013	0.959	0.017	0.089	0.019	0.024
SCM4	0.430	0.430	0.674	0.006	0.006	1.085	0.180	0.136	0.074	0.033

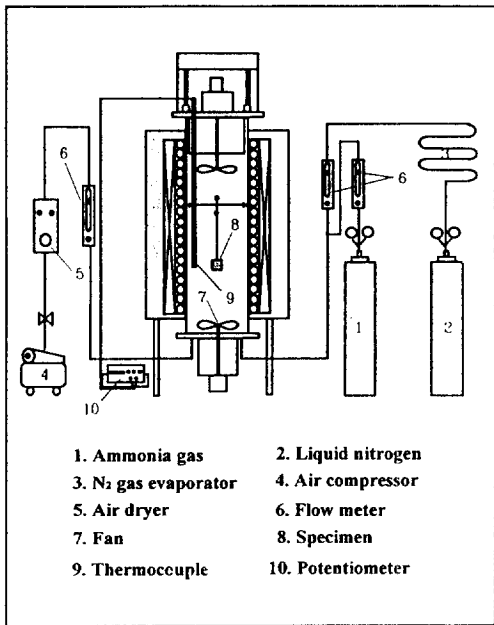


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for gas oxynitriding treatment

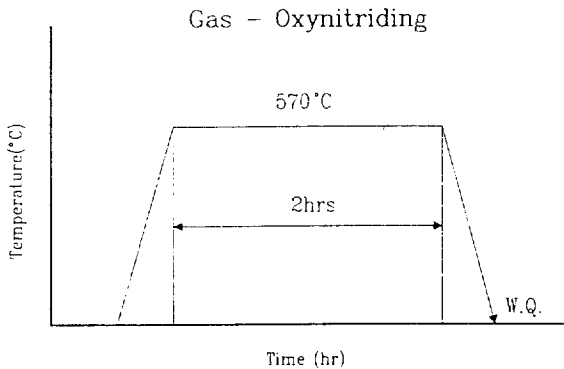


Fig. 2 Heat treatment cycle.

2.3 현미경 조직시험

oxynitriding 처리한 시편의 질화층을 관찰하기 위하여 현미경 조직시험용 시편 준비법에 준하여 시편을 제작한 후, 연마 및 정마를 거쳐 5% nital용액에 부식한 다음 광학현미경(optical microscope, Nikon, NEC-5)을 사용하여 산화물층(oxide layer), 화합물층(compound layer) 및 기공층(porous layer)의 두께를 측정하였으며, 층이 균일하게 형성된 임의의 부

위에서 5회 측정된 평균치를 그 층의 두께값으로 하였다. 또한 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope, JEOL, JSM-35CF)을 사용하여 공기첨가량에 따른 화합물층(compound layer)의 상조성 및 기공층의 형상을 관찰하였다.

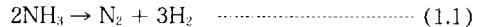
2.4 X-선 회절 시험

oxynitriding 처리한 시편의 표면에 형성된 화합물층의 상조성을 분석하기 위하여 X-선 회절시험기(X-ray diffractometer, Rigaku, D/MAX-II A)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 가스반응기구

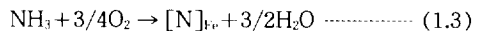
570°C의 oxynitriding 처리 온도에서 NH₃는 다음과 같이 분해된다.



(1.1)식에서의 분자상 질소(N₂)는 철강 중에 침투하거나 철(Fe)과 반응하는 것은 곤란하다. 왜냐하면, 분자상태의 질소(N₂)는 화학적 결합에 의해 안정할 뿐만 아니라 화학적 활성이 미약하기 때문이다. 그러나 고온에서 암모니아 가스 중에 철강이 존재하면 철강표면이 촉매가 되어 그 위에 원자상의 발생기질소(N)가 생성되고, 이 원자상의 질소(N)는 활성이 크고 반응성이 강하므로 철강표면에 침입하여 질화물 및 고용체를 만들어 질화층을 형성한다. 이때의 반응은



와 같으며, 이 반응은 oxynitriding시 일어나는 주된 질화반응을 나타낸다. 또한 첨가된 공기중의 산소(O₂)에 의해 NH₃의 분해가 촉진되는 반응은 최근의 자료⁽¹⁾에서 밝히고 있다.



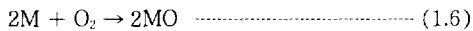
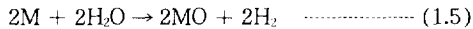
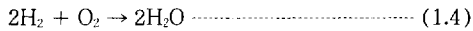
여기서 [N]_{Fe}는 강재표면에 확산하여 고용된 활성 질소이며, 반응식(1.2) 및 (1.3)에서의 질소활동도(nitrogen activity)는 각각 다음과 같다.

$$[a_N] = K_2 \times \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{1.5}}$$

$$[a_N] = K_3 \times \frac{P_{NH_3} \times P_{O_2}^{0.75}}{P_{H_2O}^{1.5}}$$

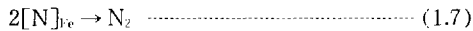
이때 K_2 및 K_3 는 각 반응식의 평형상수이며, P_{NH_3} , P_{O_2} , P_{H_2} 및 P_{H_2O} 는 각각 NH_3 , O_2 , H_2 및 H_2O 의 분압이고 $[a_N]$ 은 질소활동도를 나타낸다.

첨가된 공기중의 산소(O_2)와 반응(1.1) 및 (1.2)에 의해 발생한 수소(H_2)가 반응하여 형성된 수증기(H_2O)에 의해 일어나는 금속(M)의 산화반응과 첨가된 공기중의 산소(O_2)와 금속(M)이 직접 반응하여 일어나는 산화반응은



와 같으며, 일반적으로 (1.5)의 반응속도가 (1.6)의 반응속도보다 빠른 것으로 알려져 있다.⁸⁾

한편, 기공과 기공층의 형성 및 성장에 대한 주요 반응기구는 아래와 같은 반응으로 설명할 수 있다.



$$P_{N_2} = K_7 \times [a_N]^2$$

반응식 (1.7)에서 화합물층 내에서의 기공과 기공층의 형성 및 성장은 높은 질소활동도에 인한 결과로서 에너지적으로 볼 때 바람직한 자리 즉, 화합물층 표면 아래의 결정입계에 고용되어 있던 원자상의 질소원자(N)들이 탄소의 작용에 의해 안정한 질소분자(N_2)로 결합되어 가스분위기 중으로 방출된다. 이 때의 질소분자가 방출되는 압력은 수 kilobar 정도이며, 이 압력에 의해 기공 및 기공층이 형성되고 또한 성장하여, 화합물층의 표면바깥쪽으로 고리모양이 연결된 것과 같이 얇고 긴 홈이 발생된다. 또한 이것은 기름을 보존, 유지하는 성질을 갖고 있기 때문에 유회조건 아래에서 마찰특성을 향상시킨다.

3. 2 oxynitriding에 미치는 공기첨가효과

3. 2. 1 현미경 조직

Fig. 3은 SM45C에 대하여 570°C에서 2시간 동안 oxynitriding 처리한 경우 화합물층의 성장에 미치는

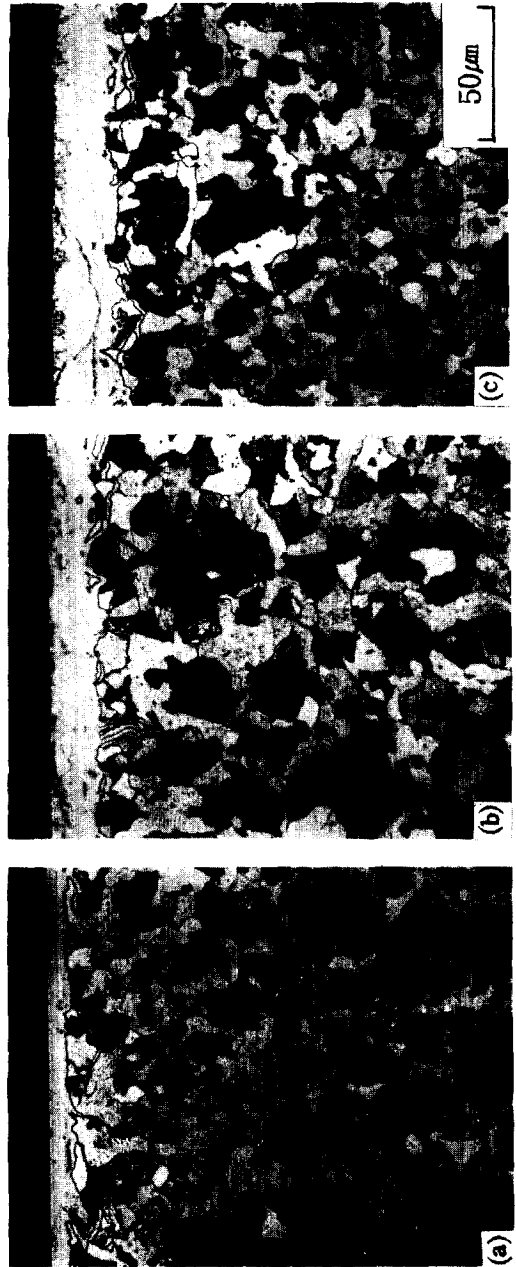


Fig. 3 Optical micrographs showing the effect of air additions on the thickness of compound layer of SM45C steel oxynitrided at 570°C for 2hrs in various 50%NH₃ + Air N₂ atmosphere : (a) 9% air (b) 27% air (c) 36% air

공기첨가량의 영향을 나타낸 것이다. 시료의 표면에는 백색의 화합물층이 보이며, 그 아래에 질소가 확산하여 페라이트 기지에 질소의 침입으로 질소가 고용된 확산층이 형성되어 있는 페라이트와 퍼얼라이트로 구성된 기지(matrix) 조직을 볼 수 있다. 또한 공기첨가량이 9%, 27% 및 36%로 증가함에 따른 화합물층의 두께는 각각 약 9.3 μ m, 19.4 μ m 및 23.3 μ m로서, 공기첨가량이 증가할수록 화합물층이 더 두껍게 성장하였음을 알 수 있는데, 이는 공기첨가량이 증가할수록 반응식 (1.3)의 질화기구와 함께 분해된 NH₃가스중의 H₂와 첨가된 공기중의 O₂와 반응하여 H₂O를 형성함으로써 심한 발열반응이 더욱 조장되어 실제 외부설정 온도인 레토르트(retort) 외벽온도보다 가스분위기중의 노내온도가 더 높아진 영향이라고 생각된다.

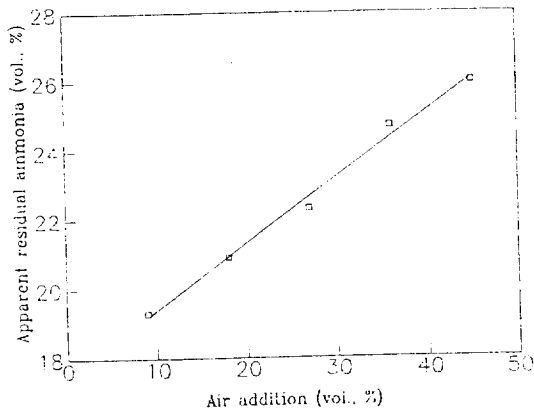


Fig. 4 Apparent residual ammonia content in 50% NH₃+N₂ atmosphere with various additions of air : oxynitriding at 570°C

공기첨가량에 따른 가스분위기중의 겔보기 잔류 암모니아 함량의 변화를 Fig.4에 나타내었다. 공기 첨가량이 증가할수록 겔보기 잔류 암모니아 함량이 거의 직선적으로 증가함을 알 수 있다. 이러한 결과는 공기첨가량이 증가할수록 가스분위기 중에 형성되는 H₂O 함량이 높아져서 뷰렛을 이용하여 잔류 암모니아 함량을 측정할 경우 상온에서 응축되는 H₂O 양이 증가하기 때문이다.

Fig. 5는 SM20C에 대하여 570°C에서 2시간 동안 oxynitriding 처리후 450°C에서 1시간 동안 시효처리

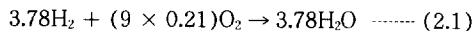


Fig. 5 Optical micrographs showing the depth of diffusion zone of SM20C steel aged at 450°C for 1hr after oxynitriding at 570°C for 2hrs in 50%NH₃ + Air + N₂ atmospheres with various addition of air :
(a) 9% (b) 27% (c) 36%

를 행한 것으로서 확산층의 깊이에 미치는 공기 첨가량의 영향을 나타낸 것이다. 화합물층 하부에 형성되는 확산층에는 질소원자만이 확산 침투되며, 질소가 침투된 깊이를 확산층의 깊이라고 한다. 특히 탄소강의 경우에 oxynitriding 처리 후 이를 공냉 또는 강제 냉각하여 시효처리(aging)를 행하면 기지에 Fe_4N 상의 침상결정이 석출되므로 이 경우 확산층을 침상층(needle zone)이라고도 한다. 이러한 확산층은 원리상 질화방법에 무관하고, 단지 처리온도와 시간 및 강의 화학조성에만 의존한다.¹⁵⁾

Fig. 5에서 알 수 있듯이 공기 첨가량이 증가할수록 확산층의 깊이가 증가함을 볼 수 있는데, 이는 Fig. 3의 경우와 마찬가지로 공기 첨가량이 증가할수록 분해된 NH_3 가스중의 H_2 와 첨가된 공기중의 O_2 가 반응하여 H_2O 를 형성하는 발열반응이 더욱 조장되어 노내온도가 증가되었기 때문이라 생각된다. 실제, 공기 첨가량이 9%, 27% 및 36%로 증가함에 따라 전위차계를 이용하여 가스분위기 중의 노내온도를 측정해본 결과 노내온도는 레토르트 외벽 온도보다 약 $11^\circ C$, $7^\circ C$ 및 $10^\circ C$ 만큼씩 증가하였다.

가스반응기구인 (1.4)에서 나타낸 바와 같이 공기첨가량이 9%인 경우에 분해된 NH_3 가스중의 H_2 는 첨가된 공기중의 O_2 와 반응하여 H_2O 를 형성하는 반응을 $570^\circ C$ ($843^\circ K$)에서 열역학적 평형론에 의하여 열함량(heat content)의 변화, 즉 ΔH 값을 계산하면 다음과 같다.



$$\Delta C_p = -11.0755 + 3.3024 \times 10^{-3}T \\ + 0.5568 \times 10^{-5}T^2 \text{ (cal/deg} \cdot \text{mole)}$$

$$\Delta H_{843} = \int \Delta C_p dT = -8229.27 \text{ cal}$$

위의 식 (2.1)로부터 ΔH 의 값이 0보다 작으므로 이 반응은 발열반응임을 알 수 있으며, 같은 방법으로 공기 첨가량이 27% 및 36%인 경우에 발생하는 가스 분위기 중의 열함량을 구해 보면 각각 -22636.84 cal 와 -30182.47 cal 로 공기첨가량이 증가할수록 열함량이 증가함을 알 수 있다. 따라서 공기첨가량이 증가할수록 노내온도가 증가되는 것은 가스분위기 중에서 식 (2.1)의 반응빈도가 높기 때문이라 생각된다.

3. 2. 2 X-선 회절시험 분석

안정한 ϵ -상내에서 탄소와 질소 용해도의 범위는 Nauman과 Langerscheid⁹⁾가 발표한 Fe-C-N상의 등온 상태도로부터 알 수 있다. 그러나 Wells와 Bell¹⁰⁾은 안정한 ϵ 상은 Nauman과 Langerscheid의 3원계 상태도에서 예측한 ϵ 상보다 적은 양의 침입형 원소함량을 가지면서 형성됨을 증명하였다. ϵ 상 중에서 산소의 존재는 상 경계에 어떠한 영향을 주는지 SMS 알 수 없지만, 최근에 Xu와 Li¹¹⁾는 산소와 같이 매우 낮은 분압을 가진 성분일지라도 상영역의 구조에 큰 변화를 일으킬 수 있다는 견해를 피력하였다. 그러므로 oxynitriding 처리에 의해 형성된 화합물층의 구조는 Fe-C-N계에 대한 Nauman과 Langerscheid의 해석에만 치중하여 설명할 수 없다. 따라서 최근에 Fe-C-N계의 재평가에 대해 상당한 관심이 집중되고 있다. Xu와 Li는 열역학적 계산으로부터 Nauman과 Langerscheid의 Fe-C-N 3원계 상태도에서 r' 영역이 정확하다는 것을 밝혔으나, ϵ 상 영역은 수정을 필요로 한다는 것을 밝히고 있다. 더군다나 Xu와 Li가 계산한 결과에 따르면 Wells와 Bell의 실험적 자료의 대부분이 정확하다는 것을 밝히고 있다. 더 많은 실험 자료가 Slycke 등¹²⁾에 의해 재평가되었으며, Nauman과 Langerscheid의 상태도와는 달리 $570^\circ C$ 부근에서 $\epsilon + Fe_3C$ 의 2상 영역이 존재한다는 것을 Mittemeijer 등¹³⁾, Colijn 등¹⁴⁾, Mittemeijer 및 Well와 Bell에 의해서도 밝혀졌다. 뿐만 아니라 질화처리중에 저합금강 중의 pearlitic cementite가 ϵ 상으로 변태한다는 것이 밝혀졌다^{11, 14)}. 따라서 변태전방에서 α , ϵ 및 Fe_3C 는 서로 접촉하고 있을 수 있으며, 이것은 $\alpha + \epsilon + Fe_3C$ 3상 영역이 존재함을 가리킨다. 이같은 실험적 자료를 토대로 하여 Slycke 등¹⁵⁾이 제안한 $570 \sim 580^\circ C$ 의 온도에서 Fe-C-N계에 대한 새로운 3원계 상태 도중 탄소 및 질소의 함량에 따라 그 일부를 Fig. 6에 나타내었다. 여기서도 볼 수 있듯이 oxynitriding 처리 분위기 중에는 탄소를 함유하는 가스성분이 없기 때문에 ϵ 상을 형성하기 위해서는 질소함량이 약 7% 이상 되어야 하며, 질소함량이 약 6%~7%에서는 ϵ 상과 r' 상이 공존하는 $\epsilon + r'$ 의 2상이 형성됨을 알 수 있으나, 시료 자체의 탄소함량과 질소함량에 따라 화합물층의 상조성은 여러 가지 형태로 형성될 것이라고 생각된다.

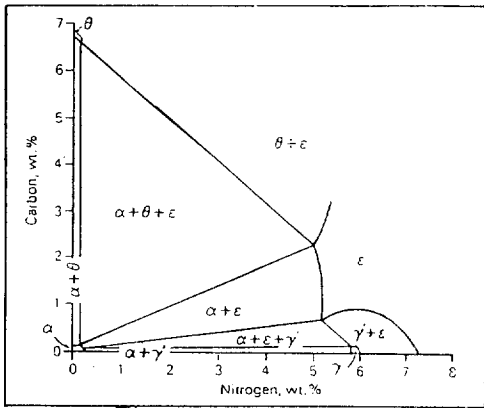


Fig. 6 Fe-C-N phase diagram at 570~580°C. Sizes of α , γ' and cementite(θ) files are not in scale.

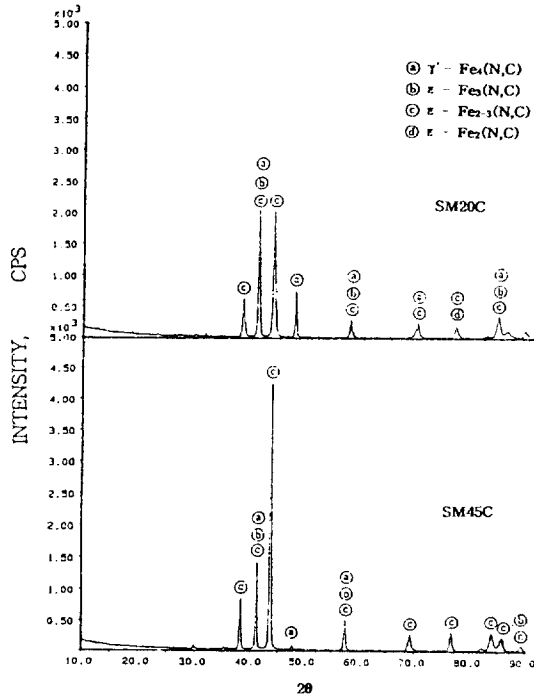


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of steels SM20C and SM45C oxynitrided at 570°C for 2hrs in 50% NH₃+36% Air+14% N₂ atmosphere.

Fig. 7의 (a)는 혼합가스 조성을 50%NH₃-36% Air-14%N₂로 일정하게 유지하여 570°C에서 2시간 동안 oxynitriding 처리한 SM20C의 화합물층을 X-선 회절시험 분석 결과를 나타낸 것이다. 이 경우 화합

물층은 주로 ϵ -Fe₂₃(N,C)상과 γ' -Fe₄(N,C)상으로 구성되어 있고, 소량의 ϵ -Fe₃(N,C)상과 ϵ -Fe₂(N,C)상이 공존하고 있는 것으로 나타났다. Fig.7의 (b)는 동일한 처리조건에서 SM45C의 화합물층의 X-선 회절시험 분석한 결과로서 (a)와 마찬가지로 화합물층은 주로 ϵ -Fe₂₃(N,C)상과 γ' -Fe₄(N,C)상 등으로 구성되어 있으나, 피크(peak)는 2 θ 가 43° 부근에서 매우 크고, 48° 부근에서 줄어든 것으로 보아 (a)의 경우보다 화합물층의 상조성중 ϵ -Fe₂₃(N,C)상이 많음을 알 수 있다. 이는 SM45C가 SM20C보다 ϵ 상의 형성을 촉진시키는 강종의 탄소 함량이 높기 때문이라 생각된다.

Fig. 8은 SM20C와 SM45C를 Fig.7과 같은 동일한 조건하에서 oxynitriding 처리한 경우 시료표면에 형성되는 화합물층의 상조성을 주사전자현미경(SEM)으로 나타낸 것이다. 여기에서도 볼 수 있듯이 SM45C가 SM20C보다 화합물층내의 γ' -Fe₄(N,C)상이 적음을 알 수 있는데, 이는 Fig.7의 결과와 일치한다.

3. 2. 3 화합물층의 두께변화

Fig. 9는 SM45C를 570°C에서 2시간 동안 oxynitriding 처리한 경우 화합물층의 두께변화에 미치는 공기 첨가량의 영향을 나타낸 것이다. 화합물층은 공기 첨가량이 증가함에 따라 더 두껍게 성장하지만, 화합물층의 상조성중 γ' -Fe₄(N,C)상은 감소함을 알 수 있는데, 이는 공기첨가량이 증가할수록 가스분위기 중의 노내온도가 증가하여 질소활동도가 증가되었기 때문이라 판단된다.

공기 첨가량을 36%로 일정하게 하여 SM45C, SCr4 및 SCM4를 570°C에서 2시간 동안 oxynitriding 처리한 경우 화합물층의 두께에 미치는 합금원소의 영향을 Fig.10에 나타내었다. 화합물층의 두께는 SM45C가 가장 두껍게 성장하였음을 볼 수 있으며, 합금강인 SCr4와 SCM4가 탄소강인 SM45C에 비해 두께가 다소 얇음을 알 수 있다. 일반적으로 화합물층은 합금원소, 특히 Cr, Mo, V, Al과 같은 질화물 형성 원소가 고용되어 있을 경우 질소가 내부로 확산 침투하여 질화물을 형성하게 되므로 이로 인해 화합물층의 성장이 억제되는 경향을 나타낸다.

Fig. 11, 12는 공기첨가량 및 겔보기 잔류 암모니아 함량에 따른 화합물층의 두께변화를 나타낸 것이다. 화합물층은 공기 첨가량이 9%에서 18%로 증가함에

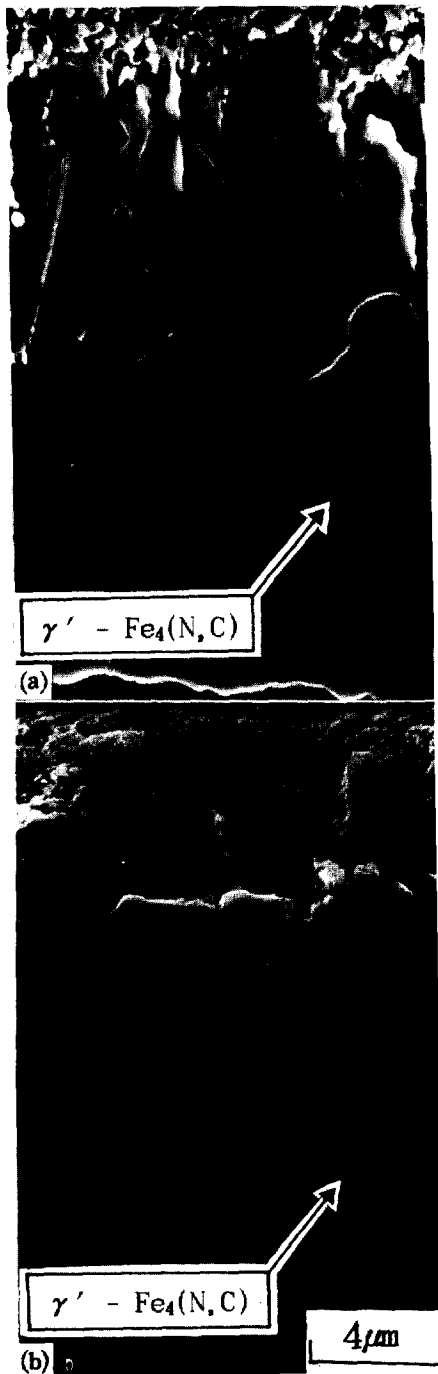


Fig. 8. SEM showing compound layer structure of (a) SM20C and (b) SM45C oxynitrided at 570 °C for 2hrs in 50% NH_3 + 36% Air + 14% N_2 atmosphere.

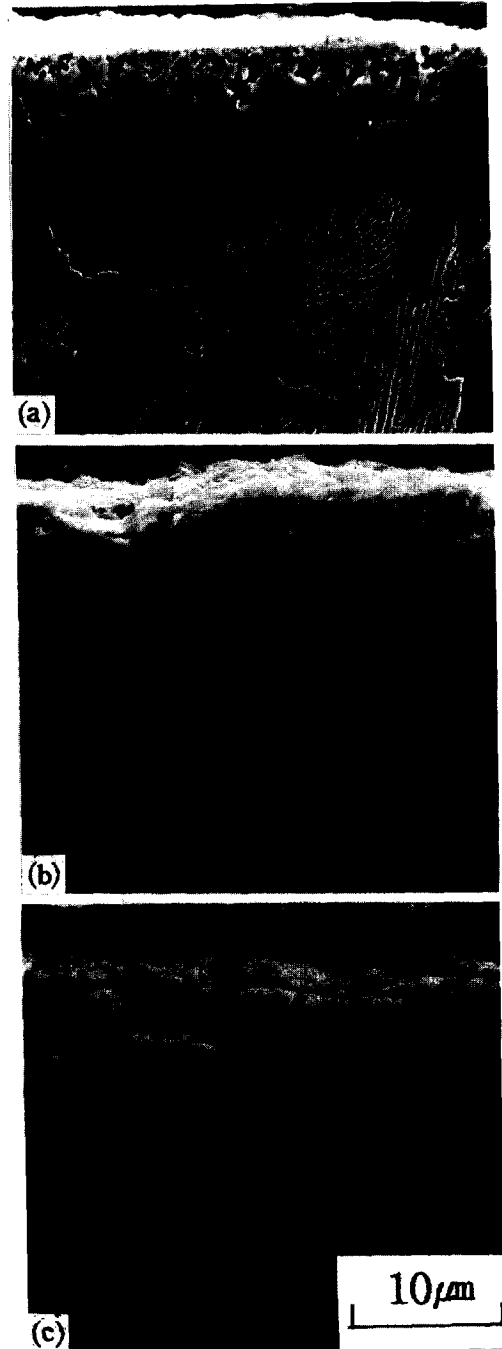


Fig. 9 SEM showing compound layer thickness of steel SM20C oxynitrided at 570 °C for 2hrs in 50% NH_3 + Air + N_2 atmosphere with various additions of air.
 (a) 9% (b) 27% (c) 45%

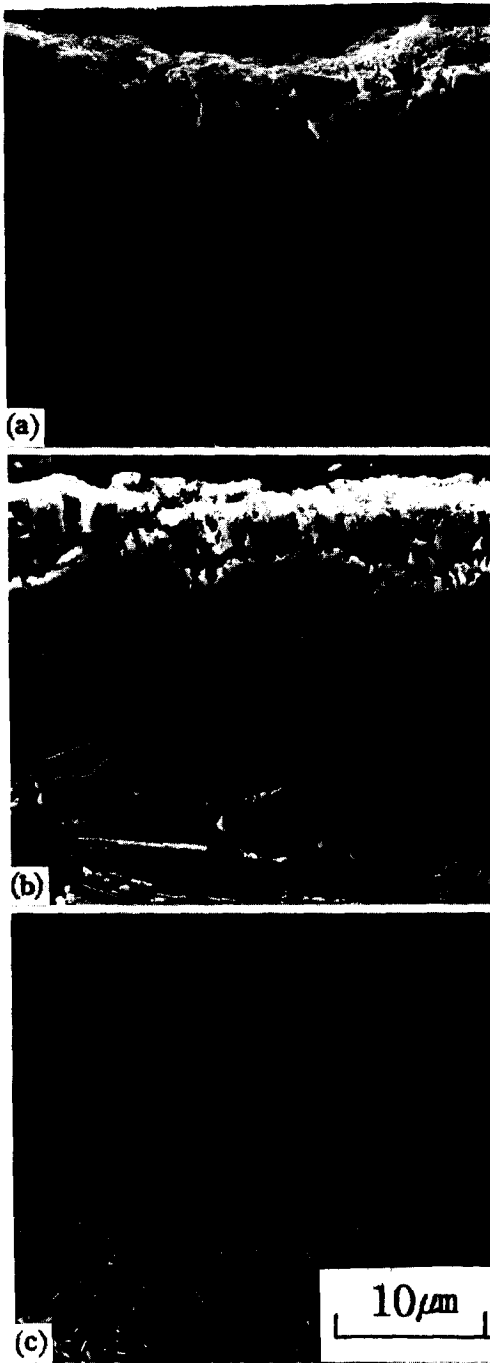


Fig. 10 SEM showing the thickness of compound layer of (a) SM45C (b) SCr4 and (c) SCM4 oxynitrided at 570°C for 2hrs in 50%NH₃+36% Air+14%N₂ atmosphere.

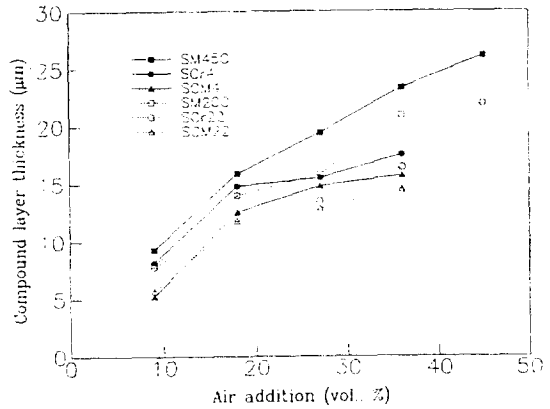


Fig. 11 Variation of compound layer thickness in various steels oxynitrided in 50%NH₃+N₂ atmosphere at 570°C for 2hrs with various additions of air.

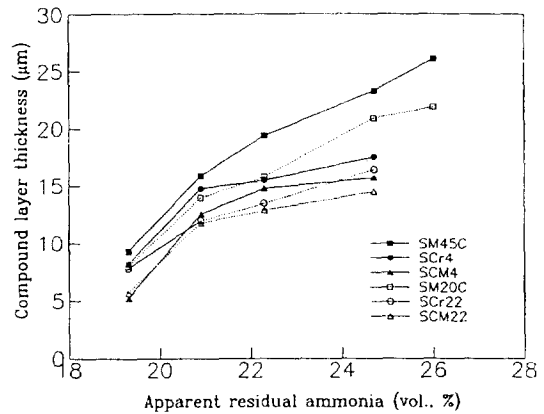


Fig. 12 Variation of compound layer thickness in various steels with the contents of apparent residual ammonia during oxynitriding at 570°C for 2hrs in various 50%NH₃+Air+N₂ atmospheres.

따라 급격히 증가하고, 이후 공기첨가량이 증가함에 따라 완만한 경향으로 성장함을 알 수 있다. 이러한 경향은 모든 강종에서 동일하게 나타남을 볼 수 있는데, 이 현상은 시료표면부의 microstrain과 석출 양상¹⁷⁾에 근거하기 때문이다. 즉 질소의 부분압에 따라 화합물층이 형성하는 데 필요한 잠복기를 거친 후 화합물이 핵 생성 및 성장을 하게 되면서 석출한 질화물이 국부적으로 격자의 유동을 초래하여 이에 따른 국부응력이 질소의 침입을 어느 정도 제한하게 되므로 화

합물층의 성장은 초기의 급속한 성장과 곧이은 둔화로 포물선의 성장양상을 나타내는 것으로 풀이된다. 탄소강의 경우 동일한 가스조성에서 SM45C가 SM20C보다 화합물층의 두께가 더 두껍게 성장함을 알 수 있는데, 이는 화합물층의 형성을 촉진시키는 강종의 탄소함량의 거동 차이 때문이라 판단되며, 이것은 Chen과 Hu의 연구결과¹⁸⁾와 일치한다. 또한 동일한 공기 첨가량 및 결보기 잔류 암모니아 함량에서 탄소강과 합금강의 화합물층 두께를 비교해 볼 때 합금강이 탄소강보다 두께가 더 얇음을 알 수 있다. 이는 합금 원소 중 Cr, Mo와 같은 질화물 형성원소가 표면에 확산, 침투된 질소에 대하여 높은 친화력을 갖는 질화물을 형성하기 때문에 질소가 더 이상 화합물층 내부로 확산이 어렵기 때문¹⁹⁾이라 생각된다.

3. 2. 4 산화물층의 두께 변화

oxynitriding 처리시 형성되는 산화물층은 가스분위기 조성과 강의 화학조성에 많은 영향을 받는다. 뿐만 아니라 산화물층은 처리시간에 비례하여 성장하며 주어진 시간에서 고온일수록 성장은 빠르게 일어날 것이다. 또한 산화물층의 성장속도는 합금원소의 영향을 받으며, Rhines 등²⁰⁾은 동일한 처리조건하에서 강종의 합금 원소 함량이 증가함에 따라 형성되는 산화물층의 두께는 감소한다고 하였다.

570°C에서 oxynitriding 처리시 시료표면에 형성되는 철산화물로는 시료표면의 최외측으로부터 Fe₂O₃, Fe₃O₄, Wustite(FeO+O₂의 고용체)가 있고, 합금산화물로는 SiO₂, MnO, Cr₂O₃ 등이 형성됨을 급속의 산화반응과 자유에너지와의 관계를 나타낸 엘링감(Ellingham) 도표²¹⁾에서도 볼 수 있으며, 또한 공기첨가량이 증가할수록 산화물층은 더 두껍게 성장함을 알 수 있다.

Fig. 13는 탄소강 및 합금강에 대하여 570°C에서 2시간 동안 oxynitriding 처리한 경우 산화물층의 두께 변화에 미치는 공기 첨가량의 영향을 나타낸 것이다. 여기에서도 볼 수 있듯이 시료표면에 형성되는 산화물층의 두께는 공기 첨가량이 증가할수록 모든 강종에서 증가함을 알 수 있다. 산화물층의 두께는 동일한 처리 조건에서 SM20C가 가장 두껍게 형성되고, 탄소강의 경우 SM20C가 SM45C보다 산화물층의 두께가 더 두껍게 형성됨을 알 수 있는데, 이는 강종의 탄소함량과

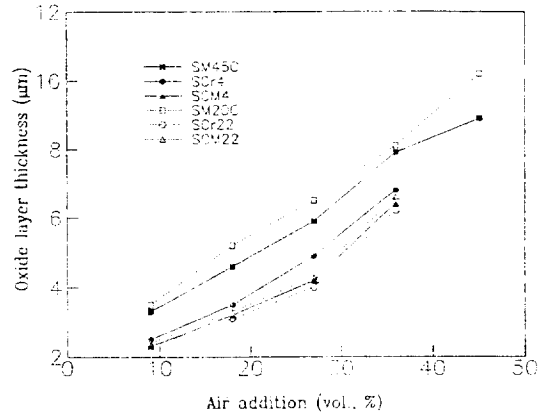


Fig. 13 Oxide layer thickness of various steels oxynitrided at 570°C for 2hrs in 50%NH₃ + N₂ atmospheres as a function of air additions.

Mn 함량 차이 때문이라 생각된다. 또한 합금강의 경우에 산화물층의 두께는 SCr4가 가장 두껍게 형성됨을 알 수 있으며, 뿐만 아니라 동일한 가스조성에서 합금강이 탄소강에 비해 형성되는 산화물층의 두께가 더 얇음을 알 수 있다. 이러한 이유는 강종에 존재하는 합금원소중 산소와의 친화도가 큰 합금원소 함량 차이 때문이라 생각되며, 특히 강종의 Cr, Mo 함량이 증가할수록 매우 안정하고 조밀한 합금 산화물이 시료 표면에 우선적으로 형성되어 철산화물의 성장을 억제하기 때문이라 판단된다.

3.2.5 기공층의 두께 변화

Fig. 14는 공기 첨가량을 달리하여 SM20C를 570°C에서 2시간 동안 oxynitriding 처리한 경우 화합물층 내에 형성되는 기공층의 두께변화를 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 기공층의 두께는 공기첨가량이 증가함에 따라 더 두껍게 형성되었으며, 공기 첨가량이 증가할수록 화합물층 내의 γ'-Fe₄(N,C)상이 감소함을 볼 수 있는데, 이는 Fig. 9와 같은 이유로써 설명될 수 있다.

결보기 잔류 암모니아 함량에 따른 기공층의 두께변화와 공기첨가량이 기공층의 성장거동에 미치는 영향을 Fig. 15 및 16에 나타내었다. 기공층의 두께는 동일 처리 조건에서 SM45C가 가장 두껍게 형성되고, 결보기 잔류 암모니아 함량 및 공기 첨가량이 증가할수록 모든 강종에 대해서 기공층의 두께가 증가함을 알 수 있다. 또한 동일한 가스조성에서 합금강이 탄소

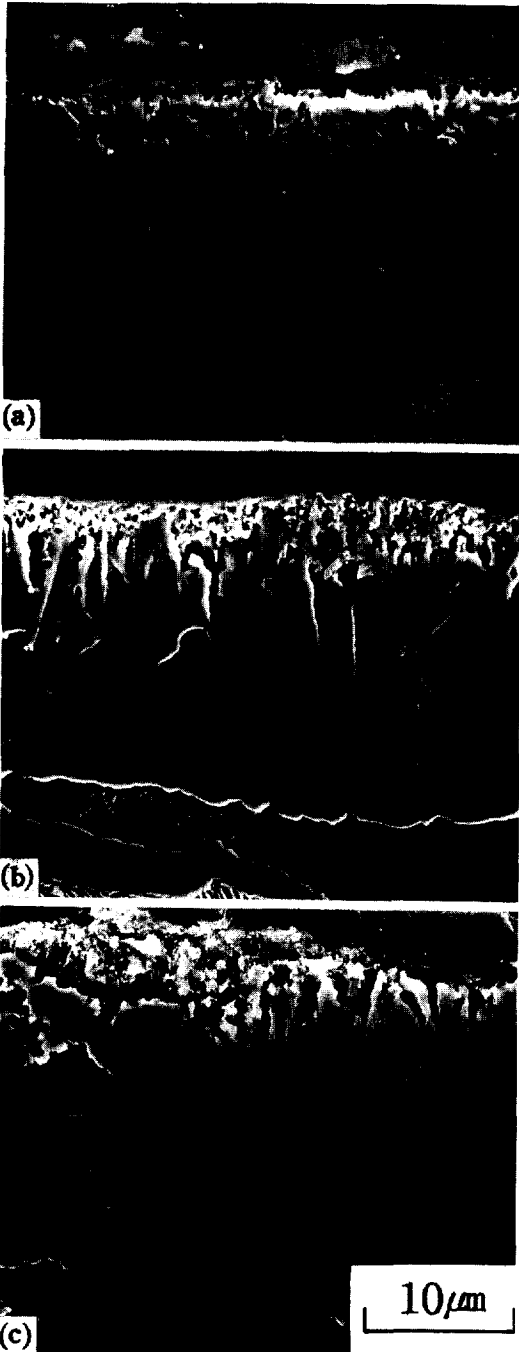


Fig. 14 SEM showing the effect of air additions on the thickness of porous layer of SM20C steel after oxynitriding at 570°C for 2hrs in various 50% NH₃ + Air + N₂ atmospheres.
(a) 18% air (b) 36% air (c) 45% air

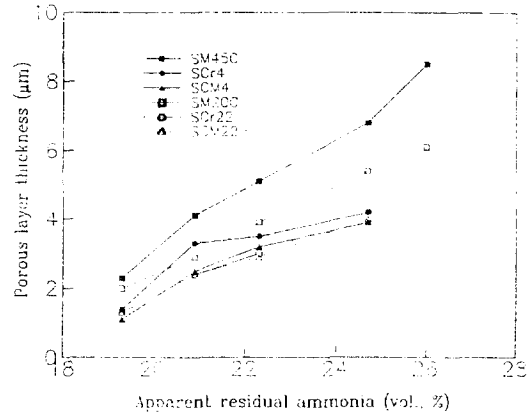


Fig. 15 Variation of porous layer thickness in various steels with the contents of apparent residual ammonia during oxynitriding at 570°C for 2hrs in various 50% NH₃ + Air + N₂ atmospheres.

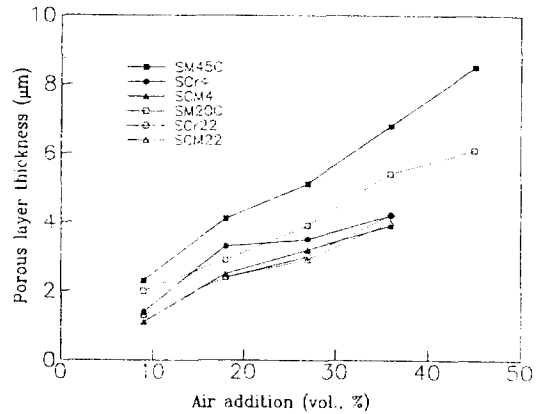


Fig. 16 Porous layer thickness of various steels oxynitrided at 570°C for 2hrs in 50% NH₃ + N₂ atmospheres with various additions of air.

강에 비해 기공층의 두께가 더 얇음을 알 수 있다. 화합물층내에 형성된 기공층은 ε-상에 질소가 포화된 상태, 즉 ε-상내의 질소원자와 평형상태에 있는 높은 압력의 질소분자와 Cottrell 분위기하의 전위와 관계된 질소원자간에 서로 결합하여 질소분자를 형성함으로써 국부적인 압축응력을 기피하여 안정화되기 때문에 형성되는데, 이는 강중의 합금원소가 많을수록 화합물층내의 기공층이 작게 형성되는 이유¹⁷⁾로 설명될 수 있다.

Fig. 17은 50% NH₃ + Air + N₂ 가스분위기에서 공기

첨가량에 따라 시료표면에 형성되는 화합물층의 두께 변화와 화합물층내에 형성되는 기공층의 두께변화와의 상호연관성을 나타낸 것으로서 서로 비례적인 관계가 있음을 알 수 있다.

Table. 2는 탄소강 및 합금강에 대하여 570°C에서 2시간 동안 oxynitriding 처리시 화합물층의 성장특성에 미치는 공기 첨가 효과를 나타낸 것이다. 공기 첨가량이 증가할수록 가스분위기중의 노내온도가 증가하

여 모든 강종에서 산화물층, 화합물층 및 기공층의 두께가 증가함을 알 수 있고, 동일한 가스조성에서 합금강의 경우 탄소강에 비해 각층의 두께가 다소 얇음을 알 수 있다.

4. 결 론

50%NH₃+ Air+N₂가스 분위기에서 탄소강 및 합금강에 대하여 oxynitriding 처리시 화합물층의 성장특성에 미치는 공기첨가 효과를 현미경조직 및 X-선 회절분석을 통해 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 50% 암모니아 분위기에서 공기 첨가량이 증가할수록 겉보기 잔류 암모니아 양은 증가한다.
- 2) 화합물층은 주로 ε-Fe₂₋₃(N,C)상과 γ'-Fe₄(N,C)상으로 구성되어 있다.
- 3) 탄소강의 경우 공기 첨가량이 증가할수록 산화물층, 화합물층 및 기공층의 두께는 두꺼워지고, 화합물층의 상조성중 ε-Fe₂₋₃(N,C)상의 양이 증가한다.
- 4) 동일한 가스조성에서 합금강이 탄소강에 비해 산화물층, 화합물층 및 기공층의 두께가 다소 얇고, 합금강의 화합물층의 상조성중 γ'-Fe₄(N,C)상은 극히 적다.

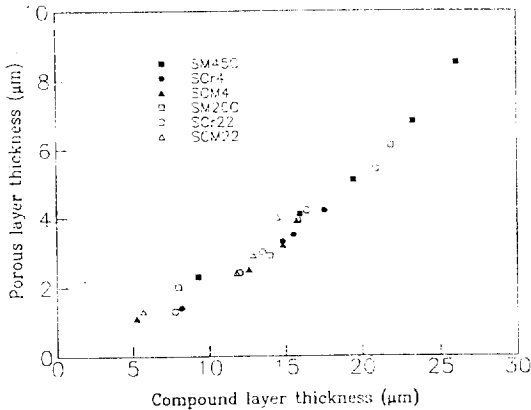


Fig. 17 Relationship between compound layer thickness and porous layer thickness of the steels after oxynitriding at 570°C for 2hrs in various 50%NH₃+ Air+N₂ atmospheres.

Table. 2 Effect of air additions on oxynitriding.

(Layer thickness : μm)

Gas Composition		NH _{3A R} (%)	SM45C			SC20C			SCr4			SCM4			SCr22			SCM22		
NH ₃ (%)	Air (%)		O.L	C.L	P.L	O.L	C.L	P.L	O.L	C.L	P.L	O.L	C.L	P.L	O.L	C.L	P.L	O.L	C.L	P.L
50	0	17.8																		
	9	19.3	3.3	9.3	2.3	3.5	8.0	2.0	2.5	8.2	1.4	2.3	5.3	1.1	2.3	7.8	1.3	2.4	5.7	1.3
	18	20.9	4.6	15.9	4.1	5.2	14.0	2.9	3.5	14.8	3.3	3.2	12.6	2.5	3.1	12.0	2.4	3.3	11.8	2.4
	27	22.3	5.9	19.4	5.1	6.5	15.8	3.9	4.9	15.5	3.5	4.2	14.8	3.2	4.0	13.5	3.0	4.3	12.9	2.9
	36	24.7	7.9	23.3	6.8	8.1	20.9	5.4	6.8	17.5	4.2	6.4	15.7	3.9	6.2	16.4	4.2	6.6	14.5	4.0
	45	26.0	8.9	26.1	8.5	10.2	21.9	6.1	*NH _{3A R} = apparent residual ammonia O. L. = oxide layer C. L. = compound layer P. L. = porous layer											

참 고 문 헌

1. 藤井, 伏見, 橋本 : 熱處理, Vol.22, No.2, p.105 (1981)
2. 松本, 山田 : 熱處理, Vol.24, No. 3, p.159 (1983)
3. B. Prenosil : "Structures of Layers Produced by Bath Nitriding and by Nitriding in Ammonia Atmospheres with Hydrocarbon Additions", Harterei-Technische Mitteilugen, April 1965, Vol.20, No.1, p.41 (Available Translation BISI 4720)
4. A. Bramley et al : "The Diffusion of Non-metallic Elements in Iron and Steel", Trans. of the Faraday Soc., May 1935, Vo.31, Part 5, p.707
5. H. J. Eckstein and W. Lerche : "Untersuchungen zur Beschliunigung der Nitierung in der Gasphase", Neue Nutte, April 1968, Vo.1, in press
6. C. Dawes, D. F. Tranter and R. W. Reynoldson : "sub-atmospheric oxynitrocarburizing", Heat Treatment 73. The Metals Society, Book 163, p. 109 (1975)
7. T. Bell : "ferritic Nitrocarburising", Heat Treatment of Metals, Vol.2, p.39 (1975)
8. D. R. Gaskell : "Reactions Involving Pure And A Gaseous Phase", Introduction to Metallurgicall Thermodynamics, Vol.2, p.262 (1981)
9. K. Naumann and G. Sangenscheid : "A Contribution to the Iron-Nitrogen-Carbon System", Archiv. fur das Eisenhutten, Sept. 1965, Vol.36, p.67 (Availaboe as BISI 4583)
10. A. Wells and T. Bell : "Structural Control of the Compound Layers Formed During Ferritic Nitrocarburising in Merhanol/Ammonia Atmospheres", Heat Treatment of Metals, Vol.10, p. 39 (1983)
11. Z. Xu and L. Li : "Phase Boundaries of Single Phase ϵ and γ' Fields in Fe-C-N Ternary Phase Diagram", Acta Merallurgica Sinica(English Edition), Series B, Vol.1, No.1, p.1 (1988)
12. J. Slycke, L. Sproge and J. Agren : "Nitrocarburising and the Ternary Fe-C-N Phase Diagram", Scandinavian Journal of Metallurgy, Vol.17, p.122 (1988)
13. E. J. Mittemeijer et al : Sctrpta Metall. Vol.14, p.1182 (1980)
14. P. F. Colijn et al : sonderbande der Praktischen Metallographie, Vol.12, p.81 (1981)
15. E. J. Mittemeijer : Jarterei-Technische Mitteilungen, Vol.36.2, p.57 (1981)
16. J. Slicke, L. Sproge and J. Argen : Scand. J. Metal., 17, p.122 (1988)
17. E. J. Mittemeijer, H. C. F. Rozendaal, P. F. Colijn, P. J. Van der Schaaf and R. Th. Furnee : Heat Treatment 81, Vol.60, p.107 (1981)
18. F. S. Chen and H. C. Hu : "Reserch of ferritic Nitrocarburising in Ammonia-Charcoal Gas Mixture", Tat., 13, p.79 (1983)
19. J. Slycke and L. Sproge : "on the Kinetics of Gaseous Nitrocarburising Process", Surface Engineering, Vol.1, in press (1989)
20. F. N. Rhines, W. A. Johnson and W. A. Anderson : Trans. AIME, 47, p.25 (1942)
21. H. J. T. Ellingham, Reducibility of Oxides and Sulfides in Metallurgical Processes, J. Soc. Chem. Ind., 63 : p.125 (1944)