

J. of the Korean Society for Heat Treatment
Vol. 8, No. 4, December, pp.289~301.

〈論 文〉

NH₃-Air-C₃H₈ 분위기에서 Nitrocarburising시 형성된 Compound Layer의 조직제어

金 榮 熙 · 崔 光 雄

동아대학교 공과대학 금속공학과

Structural Control of the Compound Layers formed during
Nitrocarburising in NH₃-Air-C₃H₈ Atmospheres

Y. H. Kim, K. W. Choi

Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University

ABSTRACT

The effect of Air/C₃H₈ gas addition on the compound layer growth of steels nitrocarburised in NH₃+Air+C₃H₈ mixed gas atmospheres was investigated. It is considered that amount of residual NH₃ was varied according to alternation of Air/C₃H₈ mixing ratio and volume content. The compound layer formed from nitrocarburising was composed of ϵ -Fe₂₋₃(C,N) and γ -Fe₄(C,N). According as Air/C₃H₈ mixing ratio increased, the superficial content of γ -Fe₄(C,N) within the compound layer was increased, at the same time the growth rate of compound layer and porous layer was increased. In the case of alloy steel at the fixed gas composition, the growth rate of compound layer and porous layer was worse than carbon steel and compound layer phase composition structure primarily consisted of ϵ phase. As the carbon content of materials was increasing in the given gas atmospheres, the growth rate of compound layer and porous layer was increased and the superficial content of ϵ -Fe₂₋₃(C, N) within the compound layer was increased.

1. 서 론

gas nitrocarburising 처리는 NH₃ 가스에 침탄성
가스 성분인 CO나 CO₂, 탄화수소, 혹은 흡열형가스

(endogas) 및 발열형가스(exogas) 등의 변성가스를
주입하여 처리품인 강재표면에 탄소와 질소를 동시에
확산침투시키는 처리방법으로서, 이때 형성된 화합물
층은 ϵ 상으로 구성되어 있으며, 처리분위기에 따라서

ϵ 상 외에 γ 상 혹은 시멘타이트(cementite) 상이 혼재하는 경우도 있다. 이때 화합물층이 주로 단상의 ϵ 상으로 형성된 경우에 재료의 내식성, 내마모성 및 내소착성 등이 우수한 것으로 알려져 있으며¹⁾, 단상의 ϵ 상으로 이루어진 화합물층을 얻기 위한 연구가 다수 있다.^{2,3,4)}

이러한 연구결과들에 따르면, 화합물층의 성장속도, 상조성 및 기공층 등은 처리온도, 시간 및 강종에 따라 변화하지만, 특히 nitrocarburising시 사용하는 분위기ガ스의 화학조성에 의해 좌우된다²⁾. NH₃-endothermic gas 혼합ガ스 분위기에서 nitrocarburising시 화합물층은 초기에 γ 상의 석출단계를 거쳐 형성하며, 메탄을 첨가한 분위기에서는 표면에 탄화물(시멘타이트)이 우선 석출하여 화합물층이 형성³⁾되는 것으로 알려져 있다. 한편, 메탄을과 암모니아 혼합ガ스 분위기에서 nitrocarburising시 메탄을 비율이 높아지면 soot가 형성되어 바람직하지 못한 결과가 나타난다.⁴⁾

한편, nitrocarburising시 표면 반응속도는 CO₂, 수분 등과 같은 산소기를 갖는 가스성분의 존재에 따라 변화한다⁵⁾고 알려져 있으며, 특히 Dawes⁶⁾는 최근 탄소가 없는 분위기에서는 질화처리가 성공적으로 수행될 수 있지만, 산소가 없는 분위기에서는 만족할 만한 화합물층을 얻을 수 없다는 연구결과를 통해 탄소보다는 산소의 역할을 부각시킴으로써, nitrocarburising보다는 oxynitriding, oxynitrocarburising 등으로 명령하여 기술하였으며, 이러한 관점에서의 연구가 다수 진행되었다.^{7,8,9)}

50%NH₃-50%ewogas 혼합ガス 분위기에서 nitrocarburising시 화합물층은 γ + ϵ 의 2상으로 형성되는 반면, 동일한 비율로 흡열형ガ스를 사용할 경우 주로 ϵ 상으로 이루어진 10~15 μm 두께의 화합물층이 형성되며¹⁰⁾. 이때 암모니아ガ스 분해도와 흡열형ガ스의 이슬점(dewpoint) 조절에 따라 화합물층의 조성이 달라진다.¹¹⁾

화합물층 표면부위에 형성되는 기공은 화합물층 내의 높은 질소활동도와 관계가 있는데^{3,12,14)}, 침입형 질

소원자가 결정입계 등과 같은 에너지적으로 안정한 자리에서 분자상질소로 재결합하면서 기공이 형성되며, 이때 기공은 수 Att 정도의 높은 질소분압에 의해 주위의 영역에 용력을 유발하면서 성장하고, 그 성장속도는 화합물층의 두께에 비례한다.

본 연구에서는 합금강 및 탄소강에 대하여 암모니아 가스분위기에 공기와 프로판 혼합ガ스의 함량 및 혼합비를 변화시켜 첨가하여 nitrocarburising 처리함으로써 분위기내의 탄소, 질소 및 산소의 활동도를 조절하였을 때 재료표면에 형성된 화합물층 및 기공층의 성장속도와 화합물층의 상조성 등의 변화에 미치는 혼합ガ스 분위기내의 질소, 탄소 및 산소의 활동도의 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 16~20mm² 시판용 AISI 1020 및 AISI 1045의 보통 탄소강, Cr계 및 Cr-Mo계 합금강 연마봉재를 10mm 두께로 절단후 #1500의 에머리 페이퍼에 연마한 후 사용하였다. Fe-N-C 삼원계 평형상태도를 참조하여 화합물층 상조성에 미치는 탄소의 영향을 조사하기 위하여, 각 합금계 시료의 탄소함량을 0.2% 및 0.4% 범위의 두 가지로 선정하였으며, X-선 빌광 분광 분석기로 분석한 각 시료의 화학성분은 표 1과 같다.

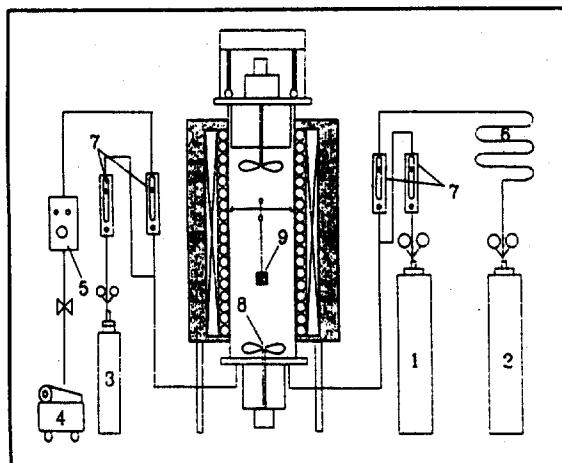
Table 1. Chemical composition of steels. (wt.-%)

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo
AISI 1020	0.202	0.218	0.374	0.012	0.018	0.008	0.004
AISI 5120	0.199	0.245	0.820	0.005	0.020	1.067	0.006
AISI 4120	0.205	0.246	0.758	0.014	0.011	0.995	0.160
AISI 1045	0.436	0.232	0.674	0.014	0.012	0.089	0.009
AISI 5140	0.427	0.276	0.745	0.014	0.013	0.959	0.017
AISI 4140	0.430	0.430	0.674	0.006	0.006	1.085	0.180

2.2 gas nitrocarburising

nitrocarburising시 사용된 로는 그림 1과 같이 상·하부에 팬(fan)이 부착되어 있고, 가스를 하부에서 주입할 수 있도록 특수제작된 팁트형로(유효치수 300mm×1000mmH, 35kW)를 사용하였으며, 시편을 로내에 장입한 후 10분간 질소가스를 퍼징(purging)하여 초기 분위기를 일정하게 하였다.

nitrocarburising시 분위기 가스는 NH₃-Air-C₃H₈의 혼합가스로, 총유량을 1N³/hr로 일정하게 하고 가스조성비는 암모니아를 50%, 70% 및 90%로 변화시켰으며, 잔여 가스성분으로서 공기와 프로판의 혼합비를 5:1, 15:1 및 25:1로 변화시켜 첨가하였으며, 처리온도 570°C에서 2시간 동안 처리하여 상온의 수용성 냉매에 급랭하였다. 또한 nitrocarburising시 분위기중의 잔류 암모니아 함량은 배기ガ스를 채취하여 뷰렛(buret)으로 측정하였다.



- | | | |
|-------------------|--------------------|----------------------------------|
| 1. Ammonia gas | 2. Liquid nitrogen | 3. Propan gas |
| 4. Air compressor | 5. Air dryer | 6. N ₂ gas evaporater |
| 7. Flow Meter | 8. Fan | 9. Specimen |

Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus for gas nitrocarburising.

2.3 혼미경 조직시험

nitrocarburising 처리한 시편의 화합물층 상조성, 기공층 및 화합물층 성장거동을 관찰하기 위하여 광학 혼미경과 주사전자현미경을 사용하였다. 화합물층 및 기공층의 두께는 그 층이 균일하게 형성된 임의의 5부위를 선정하여 각각 3회씩 측정한 후 그 평균치로 하였다. 또한, 100ml의 2%nital에 0.5ml의 염산을 첨가하여 화합물층 내에 형성된 Fe₄N상을 관찰하였다.

2.4 X-선 회절시험

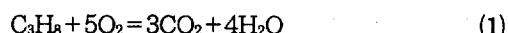
nitrocarburising 처리한 시편의 표면에 형성된 화합물층의 상조성을 분석하기 위하여 X-선 회절시험기(X-ray diffractometer, Cu-target, 25kV, 30mA)를 사용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

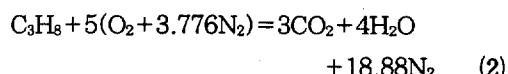
3.1 가스반응기구

3.1.1 프로판 분해반응

프로판가스 1mol의 완전연소반응시 필요한 산소량과 생성물을 다음과 같이 나타낼 수 있다.



일반적으로 공기는 질소, 산소, 수분(탄산가스, 수소 등의 미소성분은 무시) 등으로 이루어져 있으나, 실험에 사용된 전조공기의 경우 질소/산소의 몰비는 79.06/29.04=3.776으로 표준전조공기 4.776mol당 1mol의 산소가 존재한다. 따라서 프로판가스 1mol을 이론공기량과 반응시켰을 때의 완전연소반응식은 다음과 같이 나타낼 수 있으며, 이때의 이론공기량은 23.88mol이다.



위 식에서 보는 바와 같이 이론공기량에 의한 완전연소반응이 일어나는 경우의 반응생성물은 CO₂, H₂O 및 N₂만이 형성되지만, 불완전연소반응 즉, 공

기와의 접촉에 의한 프로판 분해반응이 일어나는 경우 반응의 중간생성물인 CO가스의 존재를 고려하여야 하며, 이 때의 CO가스 발생비율은 다음 식과 같이 쓸 수 있다.

$$\xi = \frac{(CO)}{(CO) + (CO_2)} \quad (3)$$

이때 CO₂, H₂O 및 N₂ 외에 CO, H₂ 가스와 미량의 CH₄이 발생하며, 공기/프로판 혼합비율이 낮을수록 CO가스 발생비율 ξ 는 증가한다.

3.1.2 가스교환반응(Gas exchange reaction)

nitrocarburising 처리온도인 560~580°C에서 주입하는 혼합가스 중의 암모니아 성분은 열역학적으로 불안정하기 때문에, 분해에 대한 강한 구동력으로 인해 다음 식과 같이 분해한다.



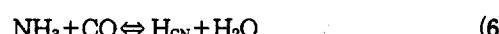
위의 암모니아 분해반응에 의해 생성된 분자상의 질소는 화학적 결합상태가 매우 안정하기 때문에 철 표면과의 반응에는 기여하지 않는다.

nitrocarburising 분위기내에 C-, O- 기가 존재하는 경우, 다음과 같은 반응이 일어난다.¹⁰⁾



nitrocarburising시 촉매반응이 원활하게 진행되는 경우, 위 반응은 500°C 이하의 낮은 온도에서도 거의 평형에 가까운 반응으로 진행되며, 위 반응에서 생성된 CO 가스의 양이 nitrocarburising시에 침탄반응의 주요인자로 작용한다.

또 다른 가스교환반응의 하나로 시안화수소의 생성 반응을 들 수 있다.



이때 생성되는 시안화수소는 0.05~1%(Vol.%)로 그 양이 비록 적지만 암모니아가 질소활동도(a_N)에 미치는 것과 동일한 수준의 기여를 하므로 그 중요성

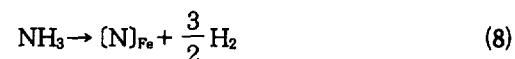
을 더하며, 이는 질화반응시 활성질소원자, [N]를 철 표면에 흡착시키는 매개체로서 NH₃와 HCN의 두 인자가 작용한다는 것을 의미한다^{2,13)}. 시안화수소반응의 평형식은

$$K_{HCN} = \frac{P_{HCN} \times P_{H_2O}}{P_{NH_3} \times P_{CO}} \quad (7)$$

이며, 여기서 K_{HCN}은 (7)식의 평형상수이며, P_i는 i 원소의 분압을 나타낸다.

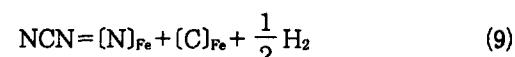
3.1.3 질량이동반응 (mass-transfer reactions)

nitrocarburising 철표면에 흡착된 활성질소원자가 확산침투하는 질화반응은 다음과 같이 나타낼 수 있다.



$$a' = K_3 \times \frac{P_{NH_3}}{P_{H_2}^{\frac{3}{2}}}$$

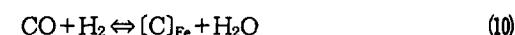
여기서 [N]_{Fe}는 활성화된 질소원자로서 철표면에 침입하여 Fe-질화물 및 고용체를 형성하며, K₃은 반응 (8)의 평형상수이다. 전술한 바와 같이 질화반응에 기여하는 또 하나의 활성질소공급원으로서 시안화수소가 있다.



$$a'' = K_9 \times \frac{P_{HCN}}{a_C \times P_{H_2}^{\frac{1}{2}}}$$

식에서 보는 바와 같이 1mol의 시안화수소가 분해하면 1mol의 질소원자 뿐만 아니라 동가의 탄소원자를 생성한다. Slycke⁵⁾ 등은 반응 (5), 반응 (6)의 가스교환반응이 평형반응이라는 가정하에서 반응 (8)과 반응 (9)의 질소활동도 값은 동일하다고 ($a' = a''$) 하였다.

nitrocarburising 온도에서 분위기내에 CO 가스와 H₂ 가스가 존재하는 경우 CO 가스의 환원반응을 통한 침탄반응이 빠른 속도로 일어난다.



$$a_C = K_{10} \times \frac{P_{CO} \times P_{H_2O}}{P_{H_2}}$$

여기서 K_{10} 반응(10)의 평형상수이다.

또 다른 질량이동반응의 하나로, 화합물층의 탈질 반응에 의한 기공과 기공층 형성 및 성장기구는 다음과 같은 반응으로 설명할 수 있다.



P_{N2} 는 질소가스의 평형가스분압이고, K_{11} 은 반응(11)의 평형상수를 나타낸다. 위 반응은 화합물층의 질소활동도가 극히 높은 경우에 일어나는 반응으로 화합물층 내에 존재하던 질소원자들이 화학적으로 불안정하게 되어 분자상의 질소(N_2)로 결합하여 기공의 핵을 형성하고, 반응의 결과 이 기공에 매우 높은 평형가스분압(P_{N2})이 작용하여 결정입계를 따라서 기공이 핵생성 및 성장하며 서로 연결되어 channel을 이루게 되며 질소분자는 분위기내로 방출된다.

3.2 Fe-N-C 평형상태도

Slycke 등²⁾이 새로이 제안한 570~580°C 온도범위에서의 Fe-N-C 3원계상태도의 중요한 특징은 α 와 ε 상이 직접 서로 접촉하고 있는 것을 관찰할 수 있다 는 것이다. 두 개의 3상평형($\alpha + \varepsilon + \gamma'$, α

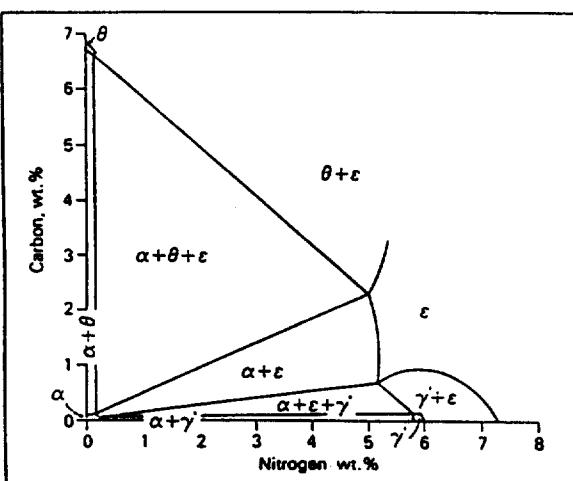


Fig. 2 Fe-N-C phase diagram at 570°C~580°C. Sizes of α , γ' and cementite(θ) fields are not to scale.

+cementite+ ε)과 하나의 2상영역($\alpha+\varepsilon$)으로 이루어진 것을 그림 2에서 볼 수 있다. 상태도에서 보는 바와 같이 탄소함량이 없는 경우 7.3wt%N 이상이 되어야만 ε 단상이 형성되는 데 반해 탄소함량이 약 0.6wt.% 증가함에 따라 약 5.2wt%N의 질소함량에 서도 영역이 형성되는 것을 볼 수 있으며, 이는 탄소의 ε 상 안정화효과에 기인한 것으로²⁾, γ 상(5.9%N)보다 질소함량이 낮은 경우(~5%N)에서도 형성될 수가 있다. 또한 Hertzman¹⁸⁾은 γ 상은 탄소용해도가 없는 것으로 취급, 화학양론적인 양 Fe₄N으로 주장하였으나, 실험한 결과¹⁶⁾ 0.1wt%C 내외의 탄소용해도를 가지는 것으로 나타났다.

3.3 화합물층 상조성

3.3.1 혼미경 조직

그림 3은 암모니아함량과 공기/프로판 혼합비율을 변화시켜 처리하였을 때 측정한 잔류암모니아함량을 배기ガ스중의 암모니아가스의 체적분율로 나타낸 것으로서, 주입하는 가스분위기중의 암모니아함량이 증가할수록, 공기/프로판 혼합비율이 높을수록 잔류암모니아양은 증가하였다.

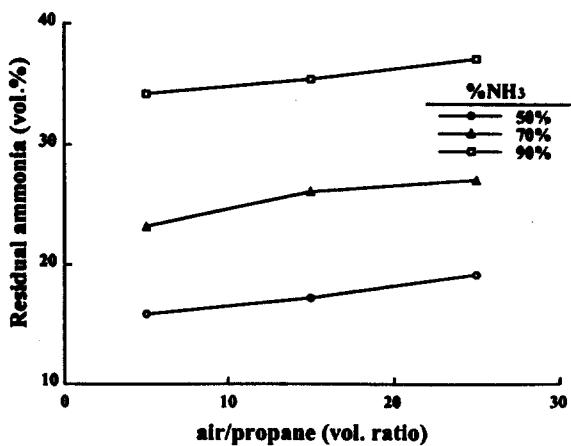


Fig. 3 Relationship of air/propane ratio residual ammonia percent. Showing the influence of ingoing ammonia content on residual ammonia percent.

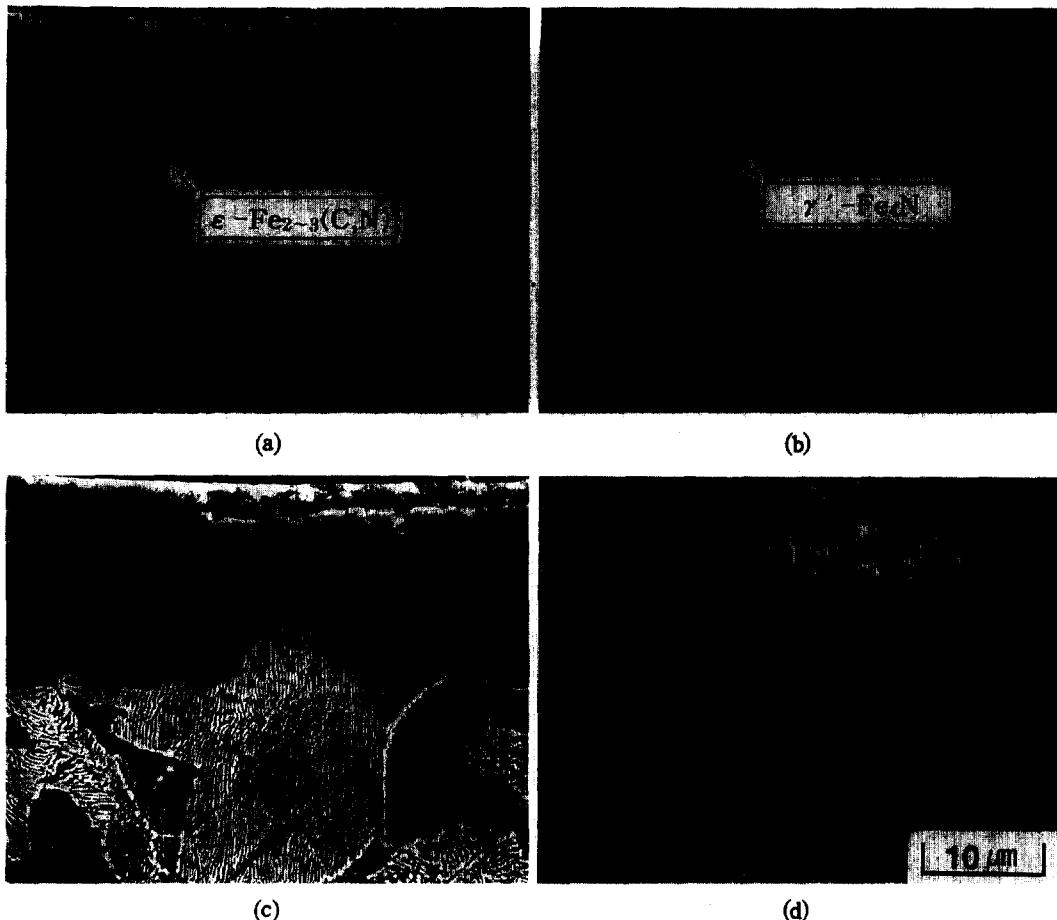


Photo 1. SEM micrographs of the nitrocarburised steels in 50%NH₃-50%(Air-C₃H₈) atmospheres at 570°C for 2hours.

(a) AISI 1020, 5:1 (b) AISI 1020, 25:1 (c) AISI 1045, 5:1 (d) AISI 1045, 25:1

사진 1은 50%NH₃ 분위기에서 공기/프로판 혼합비를 변화시켜 처리한 결과로서, 공기/프로판 혼합비가 증가할수록 잔류암모니아의 증가에 따른 질소활동도 향상으로 인해 5:1에 비해 25:1의 경우 화합물층의 두께가 증가하였으며, 이는 AISI 1020강과 AISI 1045강의 경우 모두 동일하게 나타났다. 한편, AISI 1020에 대하여 (a)와 같이 혼합가스를 5:1로 첨가한 경우에는 화합물층이 주로 ε상으로 구성되었으나, 혼합비율이 25:1인 경우((b))에는 화합물층 내에 다각

형의 움푹 패인 형상으로 나타난 γ상이 화합물층과 기지조직 사이의 계면에 존재하는 것을 볼 수 있다. 이는 프로판의 분해반응시 생성되는 가스성분의 차이에 기인하는 것으로, 5:1로 처리한 경우 프로판의 분해반응이 원활하게 진행되지 못하기 때문에 반응식(3)에 나타낸 것과 같이 CO 가스 생성비율 ξ 이 증가하고, 따라서 식(10)에 나타난 바와 같이 암모니아 가스가 분해되어 발생한 H₂ 가스와의 환원반응에 의해 탄소의 활동도가 높아지며, 이때 탄소의 ε상 안정화

효과²⁾에 의해 상태도에서와 같이 질소활동도가 낮은 상태에서도 ϵ 단상이 형성된다. 반면 25:1의 경우 nitrocarburising 초기에 페라이트로부터 변태된 γ 상이 시간이 경과함에 따라 분위기내의 질소활동도의 증가에 의해 화합물층의 표면부위는 $\gamma + \epsilon$ 영역을 거

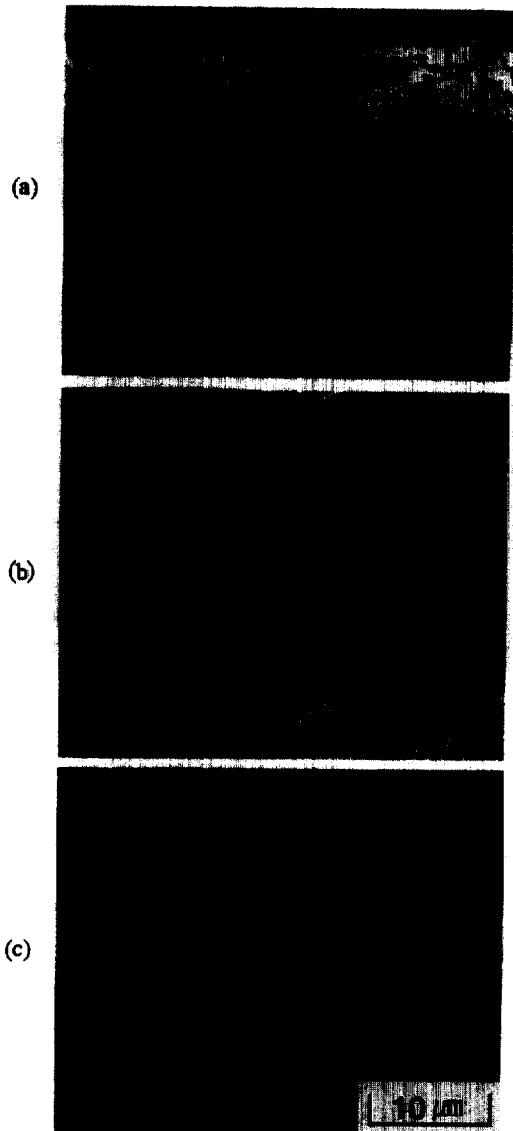


Photo 2. SEM micrographs of the nitrocarburised steel AISI 1045 at fixed air/propan mixing ratio with 25:1.

(a) 50%NH₃ (b) 70%NH₃ (c) 90%NH₃

쳐 ϵ 상으로 변태되지만¹⁷⁾ 화합물층과 기지조직과의 경계부위에서는 기지조직으로부터의 탄소의 확산에 의해 탄소활동도가 상승하여 γ 상내에 ϵ 상의 핵생성, 성장이 일어나 $\gamma + \epsilon$ 상의 2상으로 형성된 것으로 생각되며²⁾. 이는 상태도상에서 표면조성을 나타내는 점이 γ 단상으로부터 $\gamma + \epsilon$ 상으로 이동한 것과 일치하는 것으로서, Somers와 Mittermeijer의 연구결과^{17,19)}에서도 볼 수 있다.

암모니아 함량을 50%, 70% 및 90%로 변화시키고, 공기/프로판 혼합가스를 25:1의 비율로 첨가하였을 때의 현미경조직을 AISI 1045에 대해서 사진 2에 나타내었다. 주입하는 분위기ガ스중의 암모니아 함량이 증가함에 따라 잔여가스성분인 공기와 프로판 혼합가스의 양은 상대적으로 감소하여 프로판 분해반응에 의해 형성되는 CO가스의 양이 감소하며, 그로 인해 분위기내의 탄소활동도는 저하되어 사진에서와 같이 화합물층내에 γ 상이 많이 형성되었음을 볼 수 있다.

한편, Cr, Mo, V 등과 같은 합금원소들은 재료 내부에 탄화물, 시멘타이트 및 복합탄화물(complex carbide)의 형태로 미세하게 분포되어 있으며, nitrocarburising시 질소가 확산됨에 따라 탄화물 등이 보다 안정한 형태인 합금질화물 혹은 합금탄질화물을 형성하면서 탄소가 방출된다²⁰⁾.

이러한 자유탄소는 탄소고용도가 낮은 페라이트에는 고용되지 못하고 최표면 부위를 따라서 확산영역의 결정립계에 시멘타이트의 형태로 석출하며, 화합물층의 형성시 ϵ 상의 형성을 촉진시키는 역할을 한다²⁰⁾.

암모니아 함량 및 공기/프로판 혼합비율을 변화시켜 nitrocarburising 처리한 합금강의 화합물층이 ϵ 단상으로 형성된 것을 주사전자현미경을 통하여 관찰할 수 있었으며, 암모니아 함량이 50%인 경우 공기/프로판 비율이 5:1에서 25:1로 증가할수록 잔류암모니아량의 증가에 따른 질소활동도의 증가로 인해 화합물층의 두께가 증가하였지만, 암모니아를 90% 첨가한 경우에는 25:1의 경우 질소활동도는 높지만, 순수한 질화분위기에 가까운 반응으로 화합물층의 형성

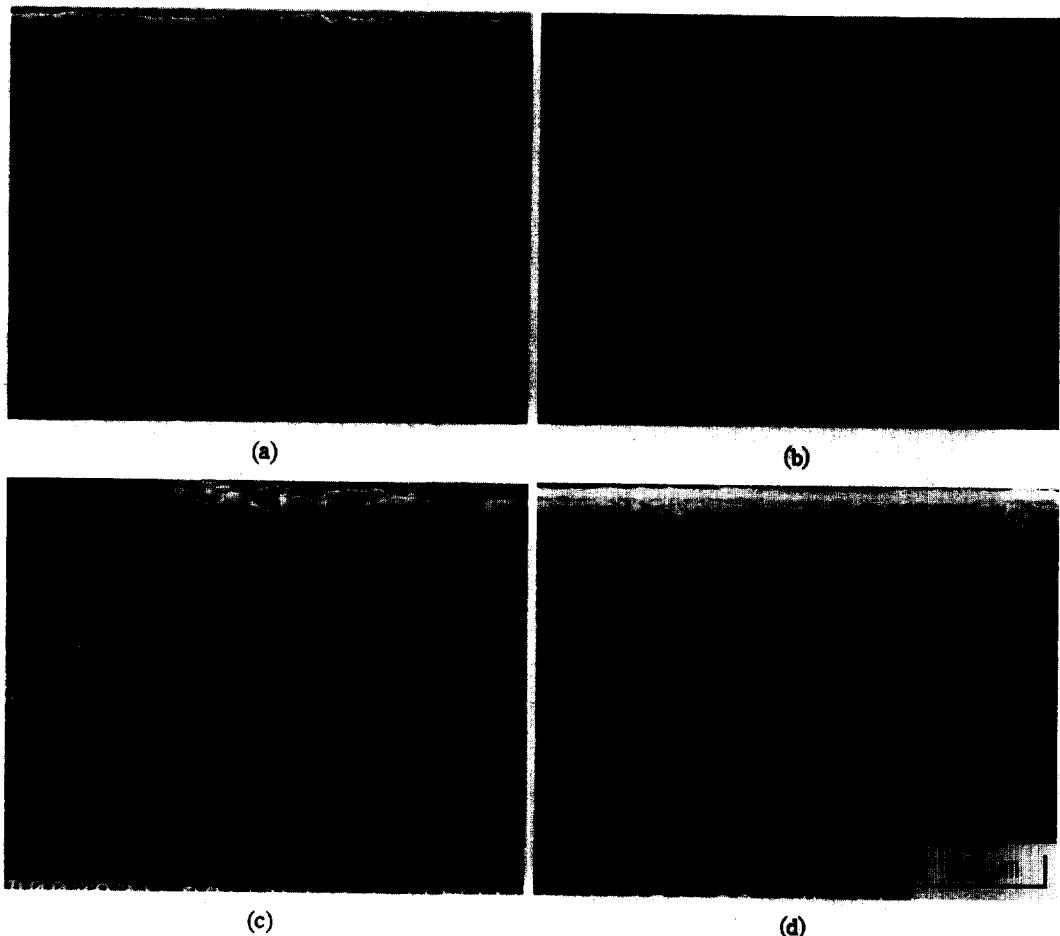


Photo 3. SEM micrographs of the nitrocarburised steel AISI 4140 : ingoing ammonia content and air/propane ratio is (a) 50%, 5:1 (b) 50%, 25:1 (c) 90%, 5:1 (d) 90%, 25:1

에 영향을 미치는 탄소 및 산소가 거의 형성되지 않음으로 인해 화합물층의 두께가 감소하는 것으로 나타났다.

이를 사진 3에 AISI 4140에 대해 나타내었다.

3.3.2 X-선 회절시험

화합물층에 형성된 상조성의 규명을 위하여 Cu K α X-선 회절시험을 실시하였다.

그림 4는 70% NH₃, 공기/프로판 비 25:1로 nitrocarburising 처리한 결과로서 (a)의 AISI 1020

은 주피크가 γ -Fe₄(N,C)이며, 2 θ 가 47°에서도 γ -Fe₄(N,C)의 높은 강도의 peak를 나타내고 있으나 (b)의 AISI 1045의 경우 γ -Fe₄(N,C)의 peak 강도는 저하되며 상대적으로 ϵ -Fe_{2~3}(N,C) peak 강도가 크게 나타남을 알 수 있다. 화합물층의 상조성이 ϵ + γ 으로 형성되었다 하더라도 기지조직 내의 탄소함량이 많아질수록 화합물층 내의 γ 상의 면적비는 상대적으로 감소하는 것을 알 수 있다. 또한 (c)의 합금 강 AISI 4140의 경우 Cr, Mo 질화물의 peak가 2 θ 가 40° 및 49°에서 나타났다.

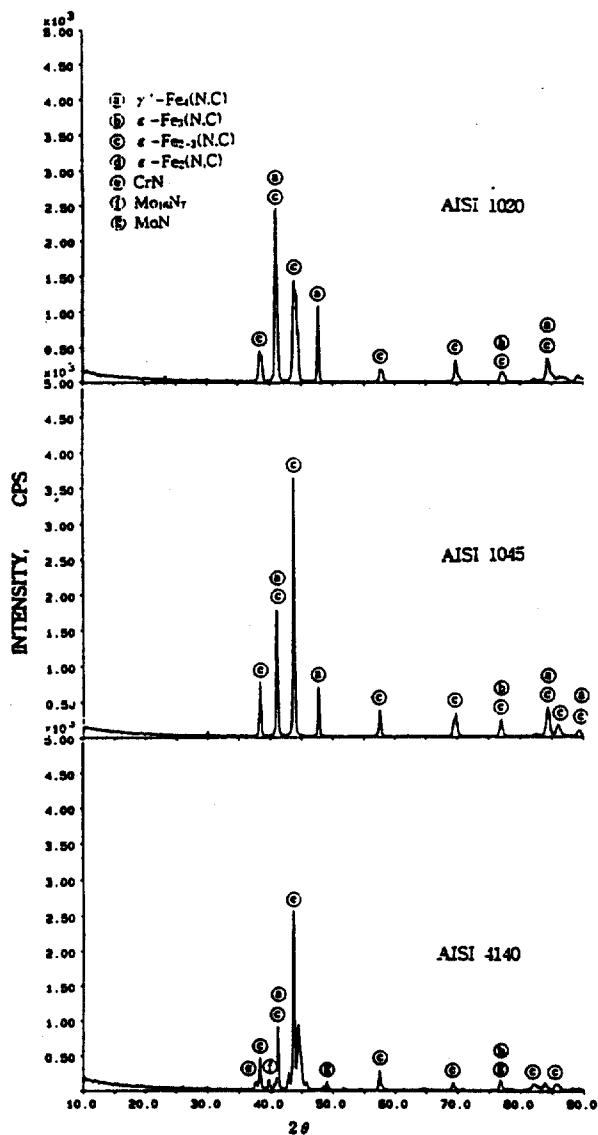


Fig. 4 X-ray diffraction of nitrocarburised steels at 70% NH₃-30% (Air-C₃H₈), where air/propan mixing ratio is 25:1.

3.3.3 화합물층 두께 변화

570°C에서 2hr 처리한 각 시편의 화합물층 두께를 광학현미경을 이용하여 측정한 결과 동일한 암모니아 함량에서 공기/프로판 비가 증가할수록 화합물층 두께는 증가하였으며, 그 결과를 그림 5에 나타내었다.

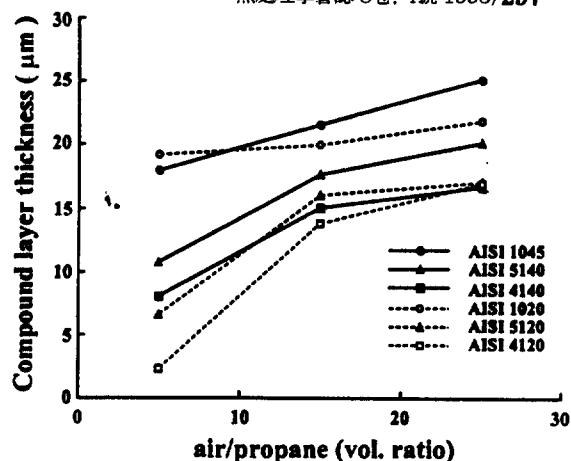


Fig. 5 Variation of compound layer thickness as a function of air/propane ratio at 50%NH₃-50%(Air-C₃H₈) atmospheres

일정한 암모니아 함량에서 공기/프로판 비가 증가할수록 잔류암모니아 증가에 의해 분위기내의 질소활동도는 향상되며, 재료의 화합물층 두꺼워지는 것을 알 수 있다. 한편 공기/프로판 비율이 5:1에서 25:1 까지 증가할수록 합금강의 화합물층 두께가 두꺼운 것을 알 수 있는데, 이는 분위기내의 산소활동도가 증가하기 때문이다. 즉 공기/프로판 비가 증가할수록 CO가스 생성비율 ξ 이 감소하여 탄소활동도는 감소하게 되며 산소활동도는 증가하게 되고, 그로 인해 시료 표면에 치밀한 산화피막보다는 내부산화물 혹은 다공성 합금산화물의 형성이 촉진되며, 낮은 탄소활동도는 질소의 확산을 방해하는 시멘타이트의 생성을 억제함으로써 화합물층의 성장속도가 빨라진다.²⁾

또한, 질소가 표면층으로 확산함에 따라 페얼라이트내의 시멘타이트(pearlitic cementite)가 분해하여 ϵ 상의 형성을 촉진하는 역할을 하기 때문에 재료내의 탄소함량이 많을수록 화합물층의 성장속도도 증가²²⁾하며, 이러한 경향은 탄소강이나 합금강 모두 동일하게 나타났다. 또한, 동일한 탄소함량의 재료를 비교해 보면 탄소강의 화합물층의 두께가 합금강에 비해 두꺼운 것을 알 수 있으며, 이는 재료내에 존재하는 합금원소에 의한 것으로, 두 가지로 나누어 설명할 수 있다. 첫째, 치밀하고 안정한 Cr, Mo 등의 합금산

화물이 시료표면에 얇은 막을 이루고 있어 질소 및 탄소의 흡착을 방해하기 때문이며²²⁾. 또한 표면층내에서 안정한 합금질화물 혹은 합금탄질화물이 우선적으로 형성되어, 화합물층의 형성에 소요되는 질소의 농도가 상대적으로 저하되는 것 또한 화합물층의 성장이 둔화되는 한 요인이 되기도 한다. 이때 화합물층은 확산제어성장을 하기 때문에 재료내에 합금원소의 양이 많을수록 화합물층 성장속도는 저하된다.

70%NH₃, 공기/프로판 비율 25:1로 처리한 결과를 사진 4에 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 동

일한 수준의 탄소함량을 가지는 AISI 1020, AISI 4120를 비교해 보면 AISI 1020의 화합물층 두께가 18.3 μm 로 14.8 μm 의 AISI 4120보다 두꺼운 것을 알 수 있으며, 이는 탄소함량 0.4%C 수준의 AISI 1045와 AISI 4140의 경우에도 동일한 경향을 나타내었으며, 그림 5의 결과와 잘 일치하고 있다.

그림 6은 공기/프로판 혼합비가 25:1로 일정한 분위기에서 암모니아 함량을 50%, 70% 및 90%로 변화시켰을 때, 표면에 형성된 화합물층의 두께를 나타낸 것으로서, 암모니아 함량이 증가할수록 화합물층

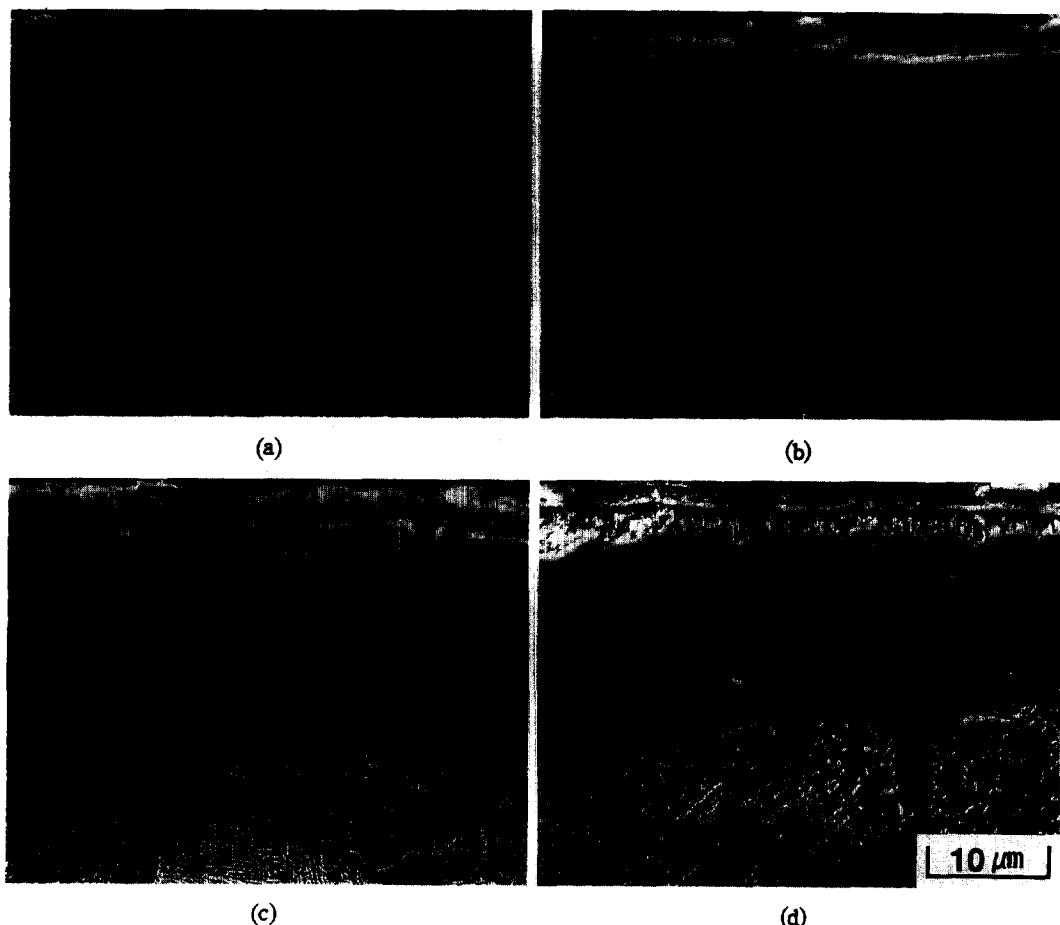


Photo 4. SEM micrographs of the nitrocarburised steel in 70%NH₃-30%(Air-C₃H₈) atmospheres at 570°C for 2hours, where air/propan mixing ratio was 25:1.

(a) 50%, 5:1 (b) 50%, 25:1 (c) 90%, 5:1 (d) 90%, 25:1

두께는 감소하고 있다. 이는 암모니아 함량이 증가할 수록 분위기내의 공기-프로판 혼합가스의 양은 줄어들어 탄소와 산소의 공급원인 프로판 분해반응이 미약하게 되므로, 탄소활동도와 질소활동도는 감소하고, 특히 90%암모니아 분위기에서는 거의 순수한 질화처리 분위기에 가까운 반응이 일어나므로 화합물층의 성장속도는 둔화된 것으로 생각된다.

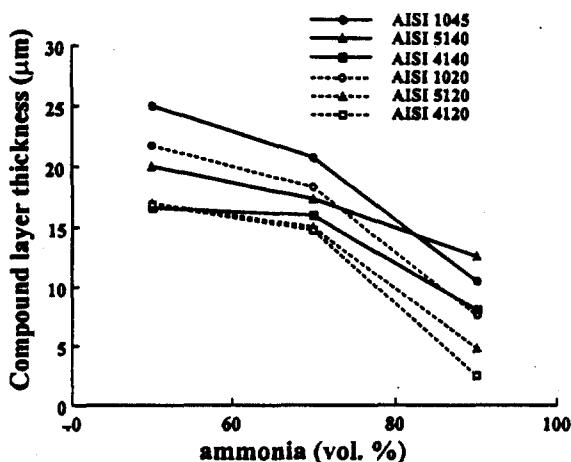


Fig. 6 Relationship between compound layer thickness and ingoing ammonia content at the same volume ratio of air/propane(25:1).

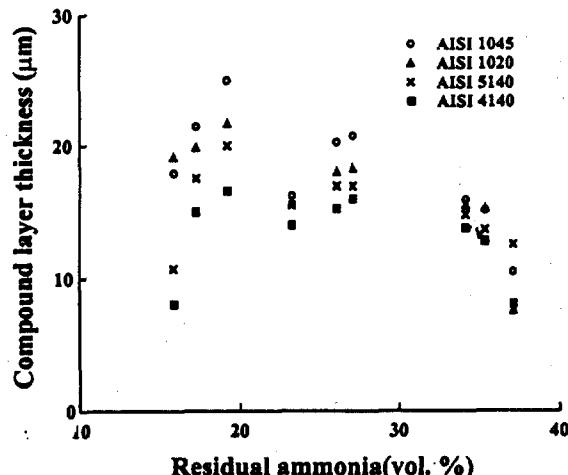


Fig. 7 Variation of compound layer thickness as a function of residual ammonia percent, showing the relation of compound layer thickness and alloying element content.

nitrocarburising시 측정한 분위기내의 잔류암모니아 함량에 따른 화합물층 성장속도변화를 그림 7에 나타내었다. 그림에서 보는 바와 같이 잔류암모니아가 증가함에 따라 화합물층 두께는 일정한 군(群)의 형태를 이루며 변화하는 양상을 보이고 있다. 50% 및 70% 암모니아 분위기에서 처리한 경우에는 각각 잔류암모니아량 즉, 질소활동도 증가에 의해 화합물층 두께도 증가한 반면, 90% 암모니아 분위기에서는 잔류암모니아량의 증가에도 불구하고 화합물층의 두께는 감소하였으며, 이는 분위기내의 탄소의 활동도가 미약하여 순수한 nitriding과 유사한 분위기에서 반응이 일어나기 때문인 것으로 생각된다.

3.3.4 기공층 성장속도 변화

상기한 바와 같이 기공층의 형성은 화합물층의 높은 질소활동도에 기인하는 것으로서, 화합물층내의 결정입계 등 에너지적으로 안정한 자리에 있던 질소의 활동도가 높아짐에 따라 분자상의 질소로 재결합하여 결정입계 등에 석출한다²³. 이때 ε상과 N₂ 가스 사이의 평형분압은 843K에서 25Pa 정도이며²³, ε상 내의 질소원자의 강한 재결합성향을 알 수 있다. 화합물층의 결정입계는 에너지 최소화효과에 의해 화합물층에 수직하게 형성되고, 재결합한 N₂ 가스는 결정입계를 따라 이동하여 분위기와 접촉하게 되며, N₂ 가스가 이동한 경로를 따라서 기공이 형성되며 서로 연결되어 성장하여 망상의 통로를 형성한다. 또한 질소활동도가 대단히 높은 경우 결정입계뿐만 아니라 ε상의 결정입내에서도 기공이 형성되기도 한다.

그림 8은 잔류암모니아함량에 따른 기공층의 성장속도를 나타낸 것으로서, 화합물층 성장과 마찬가지로 질소활동도의 변화에 따라 동일한 경향을 나타낸다. 즉 기공층의 성장속도는 각 암모니아함량에 따라 일정한 군의 형태를 취하며, 동일한 암모니아 량에서는 질소활동도가 증가함에 따라 기공층의 두께도 증가하며, 90% 암모니아 분위기에서는 반대의 경향을 나타내고 있으며, 위의 사진 4에서도 동일한 결과가 나타남을 알 수 있다.

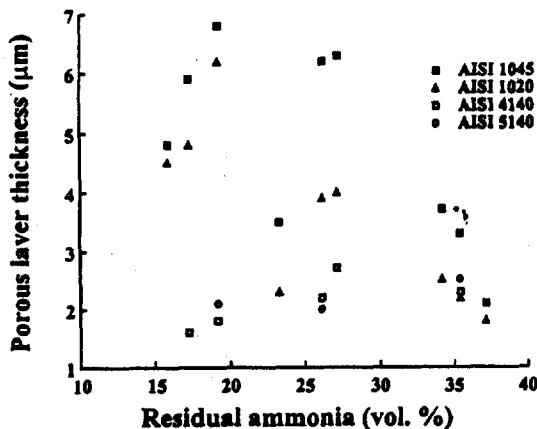


Fig. 8 Variation of porous layer thickness as a function of residual ammonia content. Porous layer thickness was increased as residual ammonia percent increased at constant ingoing ammonia content.

4. 결 론

NH₃+Air+C₃H₈ 혼합가스 분위기에서 탄소강 및 합금강에 대하여 nitrocarburising시 화합물층의 성장특성에 미치는 공기/프로판 첨가비율의 효과를 현미경조직 및 X-선 희석분석을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

- 주어진 암모니아함량에서 nitrocarburising시 공기/프로판 비가 증가할수록 잔류암모니아 양은 증가하였으며, 공기/프로판 비가 일정할 경우 암모니아 함량이 증가할수록 잔류암모니아 양은 증가하였다.
- 암모니아 함량이 50%인 경우, 화합물층 및 기공의 두께가 가장 컸으며, 70% 및 90%로 증가할수록 그 성장속도는 감소하였다.
- 공기/프로판 비가 증가할수록 화합물층내의 상조성은 $\gamma\text{-Fe}_4(\text{C},\text{N})$ 상이 많이 형성되었으며, 동시에 화합물층 및 기공층의 성장속도는 증가하였다.
- 동일한 가스조성에서 탄소강에 비해 합금강의 화

합물층 및 기공층의 성장속도는 둔화되며, 화합물층의 상조성은 주로 ϵ 상으로 이루어져 있다.

- 동일한 가스조성에서 재료내의 탄소 함량이 증가할수록 화합물층 및 기공층의 성장속도는 증가하였으며, 화합물층은 주로 ϵ 상으로 구성되었다.

참고문헌

- C. Dawes, D.F. Tranter and C.G. Smith : Met. Technol., 1979, 6, 60~68.
- J. Slycke and L. Sproge : kinetics of the gaseous nitrocarburising process, Surf. Eng., 1989, Vol. 5, No. 2, 125~140.
- A. Wells : PhD theses, University of Liverpool, 1982.
- A. Wells and T. Bell : Heat Treat. Met., 1983, (2), 39~44.
- B. Edenhofer : Heat Treat. Net., 1984, (4), 83~88.
- C. Dawes, D.F. Tranter and F.W. Reynolds : Sub-atmospheric oxynitrocarburising. Heat Treatment 73. The Metals Society, Book 163, 1975, 109~120.
- J. Wunning : A new process and layout for nitriding with an epsilon-phase bonding layer, Z. Wirtschaft. Fertigung. Feb. 1974, Vol. 69, No. 2, 80~85.
- J. Wunning : Z. Wirtschaft. Fert., 1977, 72, 152~154.
- Y.H. Kim, Y.S. Lee : J. Korean Soc. Heat Treatment, 3(1994) 206.
- F.W. Eysell : Z. Wirtschaft. Fert., 1982, 77, 292~299.
- C.H. Luiten : Z. Wirtschaft. Fert., 1973, 68, 482~485.
- B. Prenosil : Hart. Tech. Mitte. 1973, 28,

- 157~164.
13. J. Slycke and T. Ericsson : A study of reaction occurring during the carbonitriding process, *J. Heat Treating*, 1981, Vol. 2, No. 1, 3~19, and No. 2, 97~112.
14. J. Slycke and T. Ericsson : in 'Heat Treatment '81', 185~192: 1981, London, The Metal Society
15. J. Slycke and L. Sproge : Control of the compound layer in gaseous nitrocarburising, *Journal of Heat Treating*, Dec. 1991, Vol. 9, No. 2.
16. E.J. Mittemeijer et al : *Scripta metall.*, 1980, 14, 1182~1192.
17. M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer : *Surf. Eng.* 1987, 3, (8), 123~137.
18. S. Hertzman : Thesis 1985, Divising of Physical Metallurgy, Royal Institute of Technology, S-100, 44, Stockholm, Sweden
19. M.A.J. Somers and E.J. Mittemeijer : *Hart. Tech.*, Mitte., 1987, 42, 321~337.
20. J. Slycke : 'On the denotation of the nitrocarburising process on drawings', Internal Report, Atlas Copco MCT AB, Stockholm, Sweden, 1983.
21. H.C.F. Rozendaal, P.F. Colijn and E.J. Mittemeijer : in 'Heat Treatment '84', 31.1~31.16, 1984, London, The Metals Society.
22. F.S. Chen and H.C. Hu : Research of ferritic nitrocarburising in ammonia-charcoal gas mixture, *Tat.*, 13, 79~97, 1983.
23. B. Prenosil : *Aurterei-Tech. Mitt.*, 1973, 28, 157~164.