

Nitrocarburising 처리된 탄소강의 내식특성에 미치는 Post Oxidation 효과

金榮熙 · 鄭光孝*
 동아대학교 공과대학 금속공학과
 *일진산업(주) 기술개발부

The Effect of Post Oxidation on Corrosion Characteristics
 of Gas Nitrocarburised Carbon Steels

Y.H. Kim and K.H. Jung

Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Pusan 604-714
 *IL JIN Industrial Co. Ltd., Kyung Ju, Korea, 780-130

ABSTRACT The effect of post oxidation, water-quenched after holding in air for 5~420 seconds or cooling or furnace cooling, on corrosion resistance and phase formation characteristics of the surface layer of SM20C and SM45C carbon steels after gas nitrocarburising in the NH_3 -5% CO_2 - N_2 gas atmosphere at 580°C for 3hours is studied. The compound layers of two steels consist of ϵ - $\text{Fe}_2\text{-}3\text{N}$, γ' - Fe_4N and Fe_3O_4 phases, however, the quantity of γ' - Fe_4N phase increases for the furnace cooled specimen compared to that of air cooling specimen. With increasing NH_3 content in the gas mixture and also increasing the keeping time in the air after gas nitrocarburising, the ϵ - $\text{Fe}_2\text{-}3\text{N}$ phase of compound layer increases, while the decreased current density recognizing the improvement of corrosion resistance are shown. the passive current density of SM45C steel is lower than that of SM20C steel at the same nitrocarburising conditions.

Key Words: nitrocarburising, post oxidation, corrosion resistance, compound layer, oxide layer, ϵ - $\text{Fe}_2\text{-}3\text{N}$, γ' - Fe_4N , Fe_3O_4 , potentiostat.

1. 서론

페라이트계 질화침탄(nitrocarburising)은 철강금속의 페라이트영역인 560~580°C의 온도에서 철강부품의 표면에 질소와 탄소성분을 확산 침투시키는 열역학적 처리로서, 주로 질소의 역할에 의해 표면 화합물층과 그 아래의 확산영역이 형성된다.¹⁾ 일반적으로 질화침탄처리된 철강구조용품은 내마모

성을 향상시키기 위한 목적으로 산업에 폭 넓게 이용되어 왔으며, 질화침탄처리시 형성된 화합물층이 지니는 부식에 대한 저항성은 Hanaman²⁾에 의해서 전기 부식 화학적으로 검토되기 시작하여, Ibendorf³⁾는 화합물층의 상조성과 합금질화물에 미치는 내식성의 영향을, Chyou⁴⁾등은 스테인리스강에 이온질화를 함으로서 화합물층의 부식거동을 조사 보고하였다.

또한 Li Zhi Zhang⁵⁾ 등은 질화침탄처리된 강에 산화처리에 의해서 피팅(pitting) 저항성이 증가하고, Wahl⁶⁾은 질화처리후 산화처리를 실시함으로써 경질 크롬 도금보다 우수한 내식성을 나타낸다고 보고 한 바 있다.

그러나, 가스 질화침탄처리 후 산화처리를 함으로서 내식성이 증가하는 영향에 대하여 전기부식화학의 부식 거동의 관점에서는 거의 검토되지 못하였다.

따라서 본 연구에서는 580°C에서 NH₃-CO₂-N₂ 가스 분위기에서 NH₃가스 함량을 변화시켜 탄소강을 처리한 후 대기중에 일정시간 유지한 다음 상온의 수용성 냉매에 급냉하여 산화처리를 실시하였으며 현미경 조직, X-선 회절시험 및 potentiostat 시험을 통하여 화합물층의 상조성 및 내식성에 미치는 산화처리의 영향을 조사 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 시판용 보통 탄소강으로 18mm ϕ 의 봉재를 7mm 두께로 절단하여 표면을 #1500까지 연마포에 연마한 후 가스 질화침탄처리하였으며, 그 화학성분은 Table 1과 같다.

2.2 가스 질화침탄처리

가스 질화침탄처리시 사용된 로는 상·하부에 팬이 부착되어 있고, 가스를 하부에서 주입할 수 있도록 특수제작된 핏트형로(유효치수 : 300mm ϕ × 1000mmH, 35kw)를 사

용하였다. 분위기 가스는 NH₃-CO₂-N₂의 혼합가스를 사용하였으며, 총유량을 1.2Nm³/hr로 일정하게 유지하였고, 가스조성비는 CO₂ 가스를 5%로 고정하고, 암모니아 가스를 30%, 50% 및 70%로 변화시키면서 잔여 가스 성분을 N₂ 가스로 하였으며, 580°C에서 3시간 처리하였다. 또한, 산화처리는 가스 질화침탄처리한 후 대기중에서 5~420초 동안 유지한 후 상온의 수용성 냉매에 급냉하였으며, 대기중에서 공냉 또는 무산화 분위기에서 100°C까지 냉하였다.

2.3 현미경 조직 시험

가스 질화침탄처리 후 산화처리한 시편의 화합물층의 상조성, 기공층 및 산화물층 두께를 관찰하기 위하여 광학 현미경과 주사전자 현미경을 사용하였다. 화합물층 상조성 및 기공층을 세밀히 관찰하기 위하여 5% 나이탈 용액에 미량의 염산을 첨가한 용액을 사용하였다.

2.4 X-선 회절 시험

가스 질화침탄처리 후 산화처리조건에 따른 화합물층의 상조성을 분석하기 위하여 X-선 회절 시험기(X-ray diffractometer, Philips, PW1830)를 사용하였다. 이때의 시험조건은 Co 타겟과 Fe 필터를 사용하여 40kV, 35mA로 하였으며, scan speed를 2°/min로 하였다.

2.5 potentiostat 시험

산화처리에 따른 내식성의 변화를 고찰하고자 potentiostat 실험을 실시하였으며, 본 실험에 이용된 전해액으로 3.5% NaCl 수용액(pH 6.0)을 사용하였다. 이때 potentiostat 실험은 일반적으로 이용되고 있는 3극 셀

Table 1. Chemical composition of the specimen(wt%)

steels	c	si	Mn	P	S
SM20C	0.20	0.17	0.41	0.012	0.012
SM45C	0.47	0.19	0.69	0.012	0.012

(flat type cell)내에서 행하였으며, potentiostat시험 조건을 동일하게 하기 위하여 실험전 고순도(99.999%) N_2 가스를 전해 액속에 1시간 동안 주입하여 용존 산소를 제거하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 조직변화

Fig. 1은 580°C 에서 3시간 동안 가스 질화 침탄처리 후 대기 중에 5초간 유지하여 수용성 냉매에 급냉하였다. NH_3 첨가량이 30%, 50% 및 70%로 증가함에 의해 로내의 질소 활동도가 증가하여⁷⁾ 두 강종 모두 화합물층의 두께는 두껍게 나타났으며, 화합물층 내에는 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 상과 부식에 민감한 $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ 상이 형성되었다. SM45C 및 SM20C강의 경우 재료내의 탄소함량의 차에 의해 형

성되는 화합물층의 두께와 상조성 및 기공층의 두께가 다르게 나타났다. SM20C강의 경우 초기에 형성된 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 상 안쪽의 $\gamma\text{'-Fe}_4\text{N}$ 상이 확산영역의 경계부위에서 형성된 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 상에 의해서 우선적으로 잠식되면서, 화합물층의 중간부위에서 $\epsilon+\gamma\text{'}$ 이상영역이 이루어진 형태를 나타내며, 재료내의 탄소함량이 높은 SM45C강에서는 $\epsilon+\gamma\text{'}$ \rightarrow ϵ 의 변태 시간이 짧기 때문에 동일한 분위기에서 처리한 SM20C강에 비해 적게 형성되었다.⁸⁾

Fig. 2는 가스 질화침탄처리 후 대기중에 냉각한 광학 현미경 조직으로 Fig. 1와 같은 경향을 보이나, 확산층은 느린 냉각속도로 인해 확산영역에 고용된 질소 원자가 Fe_4N 침상결정으로 석출되어 나타났다. 이는 Fe-N 상태도에서 약 590°C 부근의 페라이트내 질소고용도가 0.1wt%이며 상온에서 거의 0(zero)%로 감소하지만, 실제로 Fe_4N 의 침

Fig. 1 Optical micrographs showing the compound layer of carbon steels nitrocarburised at 580°C for 3hours in the atmospheres of 50% NH_3 +5% CO_2 +45% N_2 . After treatment, the specimens were held in air 5 seconds and then water-quenched.

12/Nitrocarburising 처리된 탄소강의 내식특성에 미치는 Post Oxidation 효과

상결정의 석출은 530°C 부근의 온도에서 강제 시효에 의해서 나타나는 조직으로, 냉각시에 공기중에 유지되면서 느린 냉각속도에 의한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 로냉하였을 때의 조직으로 화합물층은 ϵ -Fe₂₋₃N상이 변태하여 대부분 γ' -Fe₄N상으로 이루어진 것을 볼 수 있다. 이는 가스 질화침탄처리시 형성된 ϵ -Fe₂₋₃N상이 로냉되면서 ϵ 상에 비해 질소 함량이 낮은 γ' -Fe₄N상으로 질소가 확산되고, 또한 화합물층에서 로분위기내로 탈질반응이 일어났기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 4는 SM20C강을 가스 질화침탄처리 후 냉각조건에 따른 주사 전자 현미경 조직을 나타내었다. 대기중에서 각각 5, 120 및 420초로 유지 후 수냉한 (a), (b), 및 (c)의 경우 유지 시간에 따른 화합물층내의 상조성에 뚜렷한 변화가 없지만 로냉한 (d)의 경우 화합물층의 대부분이 γ' -Fe₄N상으로 이루어져 있는데 이는 가스 질화침탄시 질소 질화침탄시 질소의 확산·침투에 의해서 형성된 ϵ -Fe₂₋₃N상이 서냉으로 질소가 확산하여 $\epsilon+\gamma'$ 상으로 변태되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 5의 SM45C강의 경우, 동일처리후 SM20C강에 비해 (a), (b) 및 (c)에서는 화합물층의 상조성이 대부분 ϵ -Fe₂₋₃N상으로 형성되어 있지만 (d)는 로냉으로 인해 ϵ -Fe₂₋₃N상이 $\epsilon+\gamma'$ 상으로 변태하여 소량의 ϵ -Fe₂₋₃N상이 존재하였으며, Fig. 4의 SM20C강과 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 6과 7은 SM20C 및 SM45C강을 580°C에서 각각 3시간 동안 가스 질화침탄처리 후 대기중에서 5, 180 및 420초 동안 유지후 급냉하였을 때와 로냉하였을 때의 X-선 회절 시험한 결과로서 화합물층의 상조성은 주로 ϵ -Fe₂₋₃N상과 γ' -Fe₄N상으로 구성되

었으며, SM20C강의 경우 2θ 각도가 48°에서 γ' -Fe₄N상의 피크강도가 51°의 ϵ -Fe₂₋₃N상보다 크게 나타났으나, 로냉의 경우에는 대부분 γ' -Fe₄N상을 나타내었다. SM45C강의 경우도 소량의 γ' -Fe₄N상과 ϵ -Fe₂₋₃N상이 공존하고 있는 것으로 나타났으며 2θ 각도가 52°의 ϵ -Fe₂₋₃N상의 피크강도가 매우 높고, 48°에서 γ' -Fe₄N상의 피크강도가 낮은 것은 SM45C강이 SM20C강보다 ϵ -Fe₂₋₃N상의 형성을 촉진시키는 강종의 탄소함량이 높기 때문이라 사료된다. 또한 5초동안 유지하여 바로 수냉한 것에 비하여 대기중에 유지한 시간이 길어질수록 Fe₃O₄의 산화물 피크 강도가 높게 되는 것을 볼 수 있으며, 로냉의 경우에는 화합물층은 γ' -Fe₄N상이 주피크를 나타냈으며 산화물은 검출되지 않았다.

3. 2 부식특성

Fig. 8은 SM45C강을 연마한 뒤 580°C에서 유지한 후 대기중에 공냉함으로써 산화처리한 것과 50%NH₃-5%CO₂-45%N₂ 가스 분위기 580°C에서 3시간 가스 질화침탄처리 후 대기중에 유지함으로써 산화처리한 시료를 3.5%NaCl 중성(pH 6.0)에서 동전위 분극 시험 결과를 나타낸 것으로서 SM45C강을 연마후 산화처리한 경우의 분극거동을 살펴보면 A와 B 영역에서 강표면에 형성된 Fe₃O₄가 용해되는 영역을 지나 그 이상에서는 강내부로 계속 부식됨을 볼 수 있지만 가스 질화침탄처리 후 산화처리한 경우는 A와 B영역의 Fe₃O₄가 용해되는 과정은 동일하지만, 0.2V 이상에서는 전류밀도가 변동되지 않는 부동태 영역을 나타내었다.

3.2.1 공기중 유지시간에 따른 부동태 전류밀도의 변화

Fig. 9와 10은 SM20C 및 SM45C강을

Fig. 4 SEM micrographs showing the effect of cooling conditions on the phase composition in compound layer of SM20C steel nitrocarburised at 580°C for 3hours in the gas atmospheres of 50%NH₃ + 5%CO₂ + 45%N₂.

Fig. 5 SEM micrographs showing the effect of cooling conditions on the phase composition in compound layer of SM45C steel nitrocarburised at 580°C for 3hours in the gas atmospheres of 50%NH₃ + 5%CO₂ + 45%N₂.

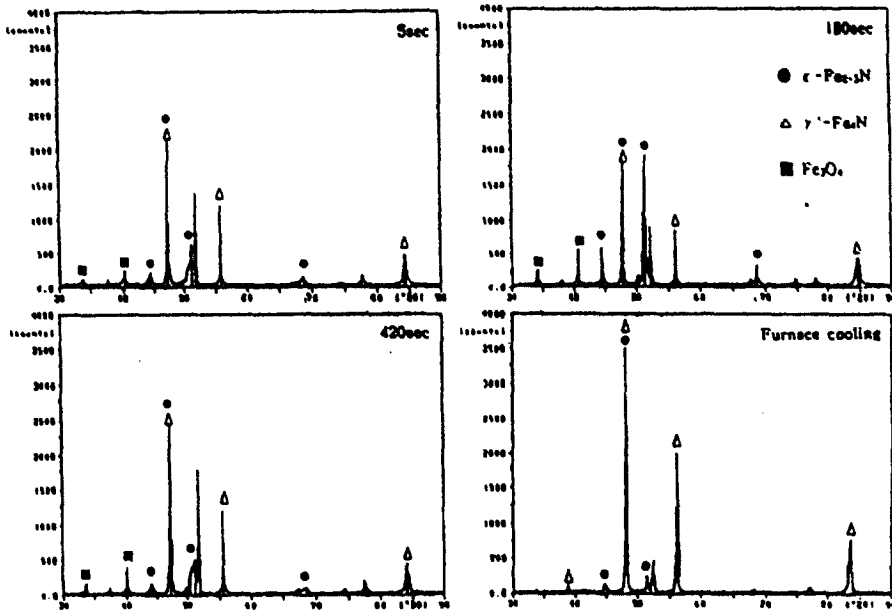


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of SM20C steel with cooling condition after nitrocarburised at 580°C for 3hours in the atmospheres of 50%NH₃ + 5%CO₂ + 45%N₂.

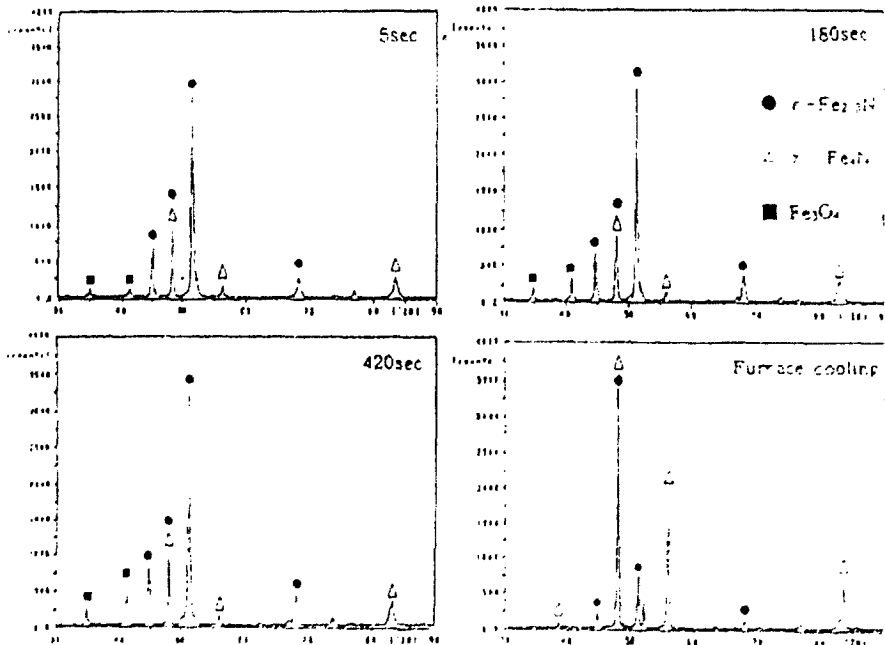


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of SM45C steel with cooling condition after nitrocarburised at 580°C for 3hours in the atmospheres of 50%NH₃ + 5%CO₂ + 45%N₂.

50% NH₃-5%CO₂-45%N₂ 가스 분위기에
 서 가스 질화침탄처리후 대기중 유지시간
 에 따른 부동태 전류 밀도값을 나타낸 것으
 로서, Fig. 9의 SM20C강은 대기중 유지시
 간이 5, 120, 180, 420초와 공기냉각 했을
 때 450mV의 전위값에서 각각의 부동태 전
 류 밀도값은 193, 131.6, 124.2, 111.4 및 93.1
 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 나타내었으며, SM45C강의 경우는
 대기중의 유지시간이 상기와 동일 조건일
 때 동일 전위값에서 각각의 부동태 전류 밀
 도값은 129.3, 117.3, 105.5, 103.2 및 88 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$
 로 부동태의 전류밀도는 낮게 나타내었다.
 이러한 현상은 SM45C강의 경우 SM20C강
 에 비하여 재료내의 탄소 함량이 높기 때문
 에 화합물층내의 $\epsilon\text{-Fe}_{2-3}\text{N}$ 상이 많이 존재하
 며, 화합물층의 최표면에 형성되는 기공층의
 두께도 두껍게 형성되기 때문에 기공층으로
 산화물층이 잘 형성됨으로서 내식성이 좋은
 것으로 사료된다. 이러한 경향은 30% 및
 70%NH₃ 에서도 유사하게 나타나고 있다.

3.2.2 암모니아 첨가량에 따른 부동태 전류밀도 변화

Fig. 11과 12는 SM20C 및 SM45C강을 580
 °C에서 3시간 가스 질화침탄처리후 공냉하
 였을 때 주입 NH₃ 가스 함량에 따른 부동태
 전류밀도의 변화를 나타내며, 주입 NH₃ 가스
 의 함량이 증가할수록 부동태 전류밀도 값
 이 감소하였다. 이는 주입 NH₃ 가스 함량이
 증가할수록 화합물층의 상조성이 대부분 $\epsilon\text{-}$
 Fe_{2-3}N 상으로 이루어지며, 또한 화합물층의
 최표면에 형성되는 기공층의 두께도 증가하
 여 산화처리시 기공층이 산소로 채워져서
 내부식성을 향상시키는 것으로 판단된다. 또
 한 동일한 NH₃ 가스 함량에서 SM20C와
 SM45C강은 비슷한 범위의 부동태 전류밀도
 를 나타내었다. 이것은 가스 질화침탄처리시
 주입 NH₃ 가스의 함량이 증가함에 따라 형
 성된 화합물층의 상조성, 즉 화합물층이 $\epsilon\text{-}$
 Fe_{2-3}N 의 단상으로 이루어지지만 화합물층
 의 최표면에 형성되는 기공층이 내식성 향

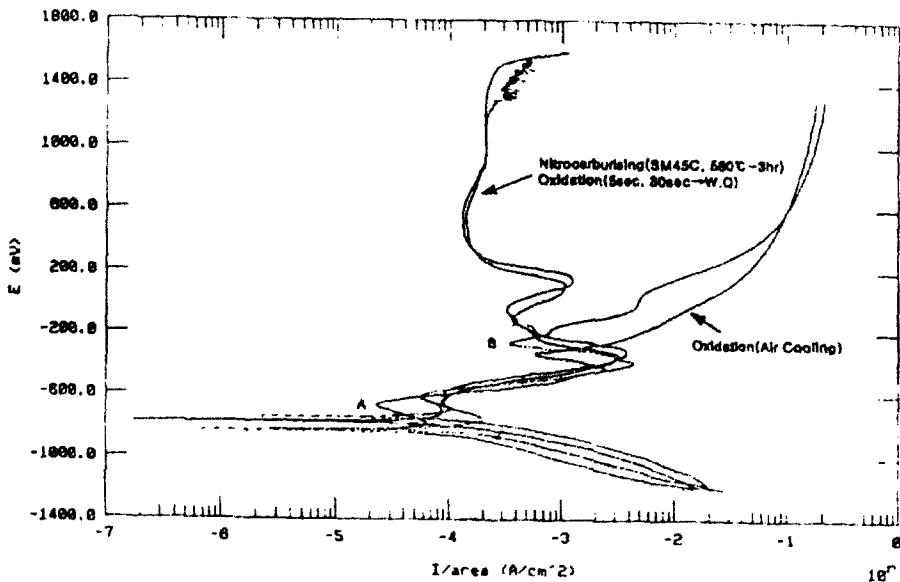


Fig. 8 Polarization curves of SM45C steel in the air oxidized after nitrocarburising on SM45C steel.

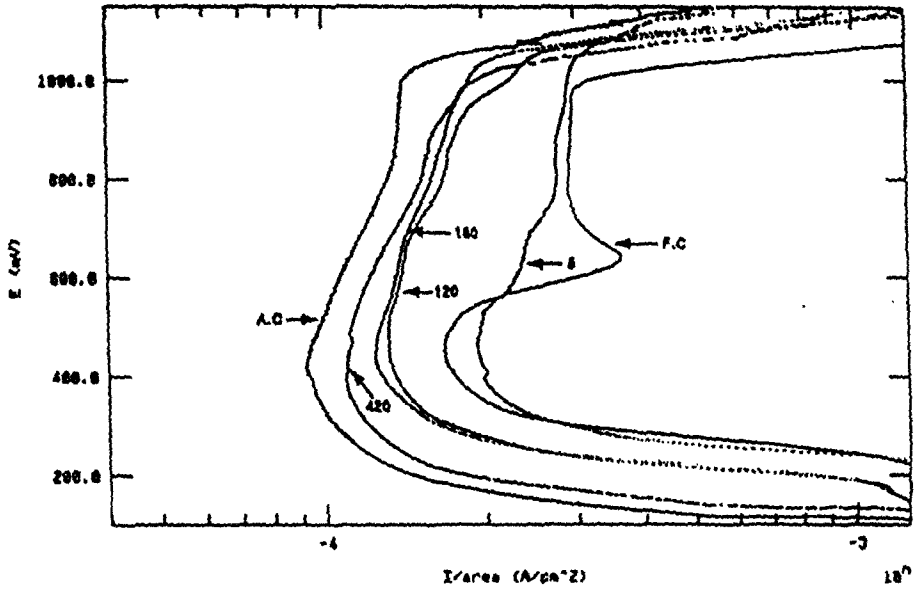


Fig. 9 Influence of holding time in air on passive current density of SM20C steel nitrocarburised in the atmospheres of 50%NH₃+5%CO₂+45%N₂.

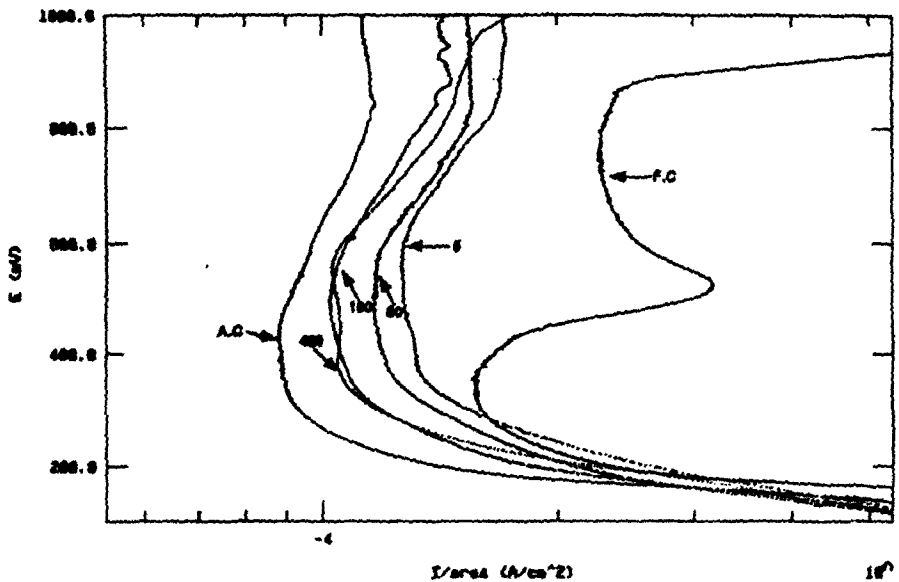


Fig. 10 Influence of holding time in air on passive current density of SM45C steel

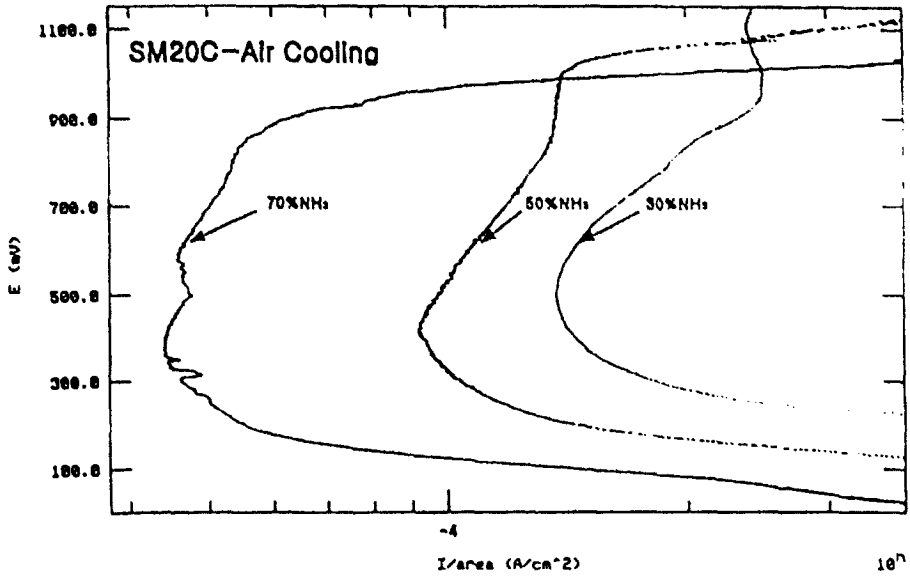


Fig. 11 The effect of NH₃ content on passive current density of SM20C steel air-cooled after nitrocarburised at 580°C for 3hours.

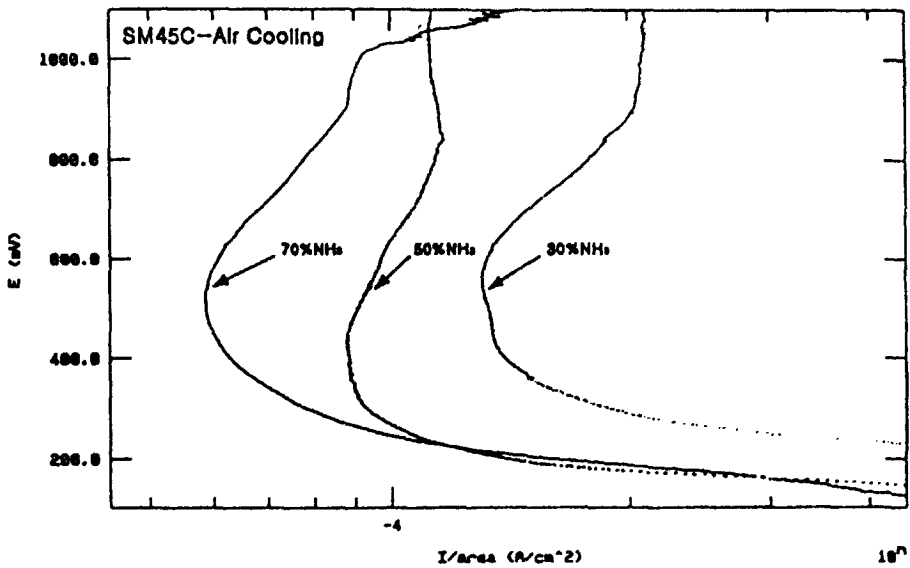


Fig. 12 The effect of NH₃ content on passive current density of SM45C steel air-cooled after nitrocarburised at 580°C for 3hours.

상에 중요한 인자로 작용한다고 사료된다.

4. 결론

50%NH₃+5%CO₂+45%N₂가스 분위기에서 SM20C 및 SM45C강을 580°C에서 3시간 동안 가스 질화침탄처리후 대기중에서의 일정 시간 산화처리 하였을 때 나타나는 내식특성을 조사한 연구로부터 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. X-선 회절분석결과 대기중에서 유지한 경우 ϵ -Fe₂-3N, γ '-Fe₄N 및 Fe₃O₄상을 나타내었으며 로냉한 경우 주로 γ '-Fe₄N상과 소량의 ϵ -Fe₂-3N상을 나타내었다.

2. 가스 질화침탄처리 분위기 가스중 NH₃의 함량이 증가할수록 화합물층의 ϵ -Fe₂-3N상은 증가하였으며, 또한 부동태 전류밀도는 감소하였고, 동일조건에서 SM45C강은 SM20C강에 비해 낮은 부동태 전류밀도값을 보였다.

3. 동일 가스분위기에서 질화침탄처리후 대기중에서 유지시간이 증가할수록 부동태 전류밀도값은 감소하였다.

참고 문헌

- 1) C. Dawes, D. F. Tranter : Heat Treatment (1979) 60-68
- 2) F. Hanaman : doctoral dissertation, Technical University of Berlin (1913)
- 3) K. Ibendorf and W. Schroret : Surface Eng., 4 (1998) 327-334
- 4) S.D. Chyou and H. C. shih : corrosion, 47 (1991) 31-34
- 5) Li Zhi Zhang, Yang Qi, Yao Tiangui, Yu Decai, Ni Xiaoming : Heat treatment and surface Engineering New Technology and Practical Applications (1988) 343-348
- 6) Wahl R., Z. F. wirtsch Fertigung 75 (1983) 281-287
- 7) L. Sproge and J. Slycke : Heat Treatment of Metals (1992) 15-20
- 8) J. Slycke and L. Sproge : Surface Eng., 5 (1989) 125-140