

주철의 가스질화침탄처리

金榮熙 · 尹希在

동아대학교 공과대학 재료금속화학공학부

A Study on the Gaseous Nitrocarburising of Cast Irons

Y. H. Kim and H. J. Yoon

Division of Metallurgical and Materials, Chemical Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

Abstract We investigate the phase formation in the compound layer of cast irons during the gaseous nitrocarburising of four different cast irons, that contain different types of graphites in the shape and size. We examine the change in the surface roughness with the nitrocarburising time. The observation of cross-sectional microstructure and X-ray diffraction analysis indicate that the compound layer consists of single ϵ -Fe_{2,3}(N,C) phase and that its thickness increases in a parabolic manner with the treatment time. The surface roughness parameters, Rz and Ra increase with increasing treatment time. In other words, the roughness parameters increase as the thickness of compound layer increases. The parameters also depend on the shape and size of graphite in the individual cast irons.

(Received December 4, 2002)

Key words: Gaseous nitrocarburising, Cast iron, Surface roughness, Treatment time, Graphite shape, Graphite size, Compound layer, ϵ -Fe_{2,3}(N,C)

1. 서 론

질화침탄(nitrocarburising)공정은 철강 및 주철의 내마모성과 내식성 및 내피로강도 향상을 목적으로 철강재의 표면에 N와 C를 동시에 확산·침투시키는 열화학적 표면처리이다[1-3]. 이 처리에 의해 철계부품의 최표면에는 ϵ -Fe_{2,3}(N,C) 혹은 γ -Fe₄(N,C)의 단상 또는 이들의 혼합상으로 구성된 화합물층이 형성되어 내마모성 및 내식성이 향상된다. 또한 이 층 아래에 질소화산층이 형성되어 내피로강도가 향상된다[2,3].

일반적으로 주철은 구조한 상태의 것을 그대로 사용하거나 기계 마무리가공하여 사용하는 예가 많았으나 최근 산업의 발달로 인해 보다 고기능 및 고효율의 주철부품이 요구됨에 따라 표면특성을 더욱 향상시킬 수 있는 고주파나 질화 등의 표면개질공정에 관한 연구가 활발히 진행되고 있다[5,6]. 이 중 주철의 질화 및 질화침탄처리는 고주파처리에 비해 크랙 발생의 위험이 적고 치수 변형이 매우 적으며 복잡한 형상의 제품에도 균일한 처리가 가능하다는 장점

을 지닌다[4].

반면에 주철의 질화 및 질화침탄처리시 화합물층의 표면에는 흑연과 기지조직의 질소 및 탄소의 고용량에 의해 표면기복현상이 발생되고 화합물층 두께가 불균일하게 생성된다[6]. 이러한 현상은 내마모성 및 내식성을 향상시키는 화합물층의 균열 및 박리를 일으키며 치수적 안정성에도 문제를 야기한다. 이러한 주철의 표면상태는 흑연의 형상 및 크기에 크게 의존하며 처리조건에도 영향을 받는다[4,6].

따라서, 본 연구는 주철의 가스 질화침탄처리시 발생하는 표면층의 기복현상을 흑연의 형상과 크기 그리고 질화침탄처리 조건에 따라 분석, 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료

본 실험에서는 흑연의 형상 및 크기가 서로 다른 4종류의 주철을 봉상으로 제작하여 7 mm 두께로 절단한 다음 연마한 후 가스 질화침탄처리를 하였다.

Table 1. Chemical compositions of cast irons used in this study

(wt.,%)

Cast irons	C	Si	Mn	P	S	Mg	Type of graphite
1	3.31	2.00	0.89	0.06	0.01	-	A type flake
2	3.27	1.93	0.88	0.06	0.09	-	A type flake
3	3.24	2.18	0.72	0.06	0.04	-	D type flake
4	3.52	2.41	0.26	0.019	0.019	0.045	Spheroidal

Table 1에 그 화학조성을 나타내었는데 cast iron 1과 2는 A type의 편상흑연주철이고 cast iron 3은 D type의 편상흑연주철이며 cast iron 4는 구상흑연주철이다. Fig. 1은 이 4가지 주철에 대한 흑연의 형상과 크기를 보여준다. A type의 편상흑연주철 중 cast iron 1은 그 흑연의 크기가 조대한 반면 cast iron 2는 다소 미세하다.

2.2. 가스 질화침탄처리

가스 질화침탄처리는 가스를 하부에서 주입하고, 원활한 가스반응을 도모하기 위하여 상·하부에 팬이 장착된 핏트형로(유효치수: 500 mm ϕ ×1200 mmH, 35 kw)를 사용하였다. 65%NH₃-5%CO₂-30%N₂의 혼합가스분위기에서 처리시간을 0.5, 1, 2 및 4시간으로 변화시키면서 585°C의 온도에서 가스 질화침탄 처리 후 수냉하였다.

2.3. 현미경 조직시험

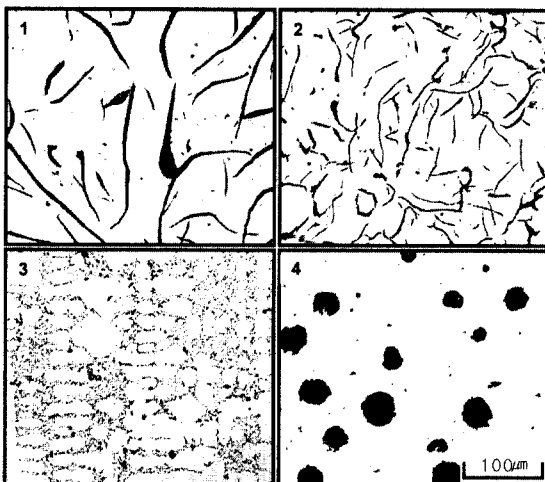


Fig. 1. Optical micrographs showing the shape and size of graphite in cast irons of this study.

광학 및 주사전자현미경을 사용하여 처리시간과 주철의 종류에 따른 화합물층의 두께를 측정하였으며 편상 및 구상흑연의 화합물층내 존재형태에 따른 화합물층의 생성거동을 관찰하였다.

2.4. X-선 회절시험

주철에 생성된 화합물층의 상조성을 분석하기 위하여 X-선 회절시험기(Philips Model PW1830)를 사용하였다. 이 때 Cu target과 Ni filter를 사용하여 35 kV, 20 mA의 튜브 전압, 전류조건하에서 시험하였다.

2.5. 표면거칠기 측정

가스 질화침탄 처리조건과 주철의 종류에 따른 표면거칠기를 측정하기 위하여 표면조도측정기(Hommel Model T1000)를 사용하였다. 표면거칠기의 지표로는 Rz(구간 최대거칠기의 평균값)와 Ra(평균거칠기)값으로 평가하였는데 5회 측정하여 그 평균값을 취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 현미경 조직변화

Fig. 2는 처리시간에 따른 화합물층의 조직변화를 4종류의 주철에 대하여 나타낸 그림이다. 4종류의 주철 모두 처리시간이 길어질수록 화합물층의 두께는 두꺼워졌다. A type의 편상흑연주철인 cast iron 1과 2를 보면 cast iron 1은 기지가 대략적으로 공석조성을 갖는 펄라이트조직임을 알 수 있고 cast iron 2는 초석펄라이트와 펄라이트가 혼합된 아공석조직임을 알 수 있다. 동일한 처리시간에서 cast iron 1은 cast iron 2에 비해 화합물층 두께가 두꺼운데, 이는 기지의 탄소함량 차이에 기인하는 것으로 보인다.

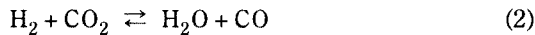


Fig. 2. Optical micrographs of cross-sections showing the effect of treatment time on the thickness of compound layer.

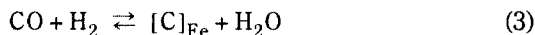
가스 질화침탄처리시 암모니아는 가장 쉽게 이용할 수 있는 활성질소원으로 아래와 같은 반응에 의해 주철표면에서 분해한다.



탄소와 산소기를 함유하고 있는 질화침탄분위의 성분함량은 역수성가스반응에 의존한다.



이 반응에 의한 CO의 생성은 CO₂가 탄소기를 함유한 공급원으로 사용될 때 높은 C활동도를 얻을 경우 중요하다. 585°C의 가스 질화침탄온도에서 침탄반응은 다음과 같다.



화합물층을 구성하는 원소로는 N, C 및 Fe로서 이 중 N는 반응식(1)에 의해 공급되고 C는 반응식(3)과 주철 중 흑연을 제외한 기지의 탄소량에 의존한다. 이 때 화합물층의 성장에는 기지중의 탄소가 활용되므로, 기지의 탄소함량이 높을수록 화합물층의

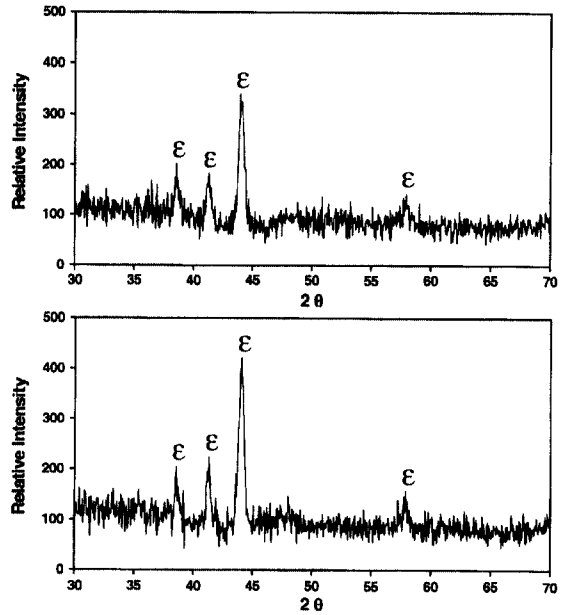


Fig. 3. XRD patterns taken from the surface of the cast iron no.2 nitrocarburised for different treatment times.

성장에 유리하게 된다. 한편, 그림에서 페라이트의 기지를 가지는 cast iron 3은 기지 중 낮은 탄소함량에 기인하여 cast iron 1, 2 및 4에 비해 가장 얇은 화합물층 두께를 나타냄을 주목할 수 있다.

3.2. 화합물층의 상분석

Fig. 3은 cast iron 2를 가스질화침탄처리시 처리 시간에 따라 형성된 화합물층의 X선 회절시험 결과를 나타낸 것이다. 처리시간에 무관하게 화합물층은 단상의 ε-Fe_{2,3}(N,C)상으로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 4종류의 주철 모두 동일하게 나타났다. ε-Fe_{2,3}(N,C)상은 γ-Fe₄(N,C)상에 비해 내마모성 및 내식성이 우수한 것으로 보고[2,7]되고 있으며 일반적으로 강에 Al, Cr, Mo 및 Ti 등과 같은 합금원소가 첨가되면 ε-Fe_{2,3}(N,C)상의 형성이 용이하다[2,8]. 일반적인 주철은 대략 1~3 wt.% 정도의 Si를 함유하고 있으며 이러한 Si은 주철의 기지 중에 고용되어 있다가 가스 질화침탄처리시 합금질화물을 형성하고[5] 확산·침투되는 질소원자의 내부 확산을 제한하여 표면층의 질소농도를 증가시키기 때문에 ε-Fe_{2,3}(N,C)상의 형성이 촉진되는 것으로 생각된다.

3.3. 화합물층의 두께변화

Fig. 4는 처리시간에 따른 화합물층의 두께변화를 정량적으로 나타낸 것으로 0.5, 1, 2 및 4시간으로 점차 증가되는 처리시간에 대해 cast iron 1의 화합물층 두께는 각각 9.7, 12.6, 20.4, 27.3 μm 이었고 cast iron 2는 각각 5.9, 8.6, 13.7, 17.0 μm 이었으며 cast iron 3은 5.0, 6.2, 8.0, 10.9 μm 으로 나타났고 cast iron 4는 6.1, 9.3, 16.0, 20.8 μm 으로 측정되었다. 편상 및 구상흑연주철 모두 처리시간이 길어질수록 화합물층은 두꺼워졌다.

한편 동일한 처리시간에서 cast iron 1의 화합물층 두께가 나머지 3종류 주철에 비해 가장 두꺼웠는데 이는 앞서 Fig. 2의 현미경조직에서 살펴본 바와 같이 기지내의 높은 탄소함량에 기인한 것이다. 즉 기지내의 펄라이트 분율이 높을수록 화합물층은 두껍게 생성되었다.

3.4. 표면거칠기의 변화

Fig. 5는 4종류의 주철을 가스 질화침탄처리시 처리시간에 따른 화합물층 표면의 평균거칠기, Ra값의 변화를 나타낸 것이다. 그림에서 보면 처리시간이 길어질수록 4종류의 주철 모두 Ra값이 증가하였으며, 동일한 처리시간에서는 cast iron 1, 2, 4 및 3의 순으로 Ra값이 낮게 나타났다. 흑연의 형상이 편상인 경우, 그 흑연의 크기가 조대할수록 표면거칠기는 증가하였으며 구상흑연주철은 A type의 편상흑연주철보다는 표면거칠기가 감소하였으나 D type의 편상흑연주철보다는 높은 표면거칠기를 나타내었다.

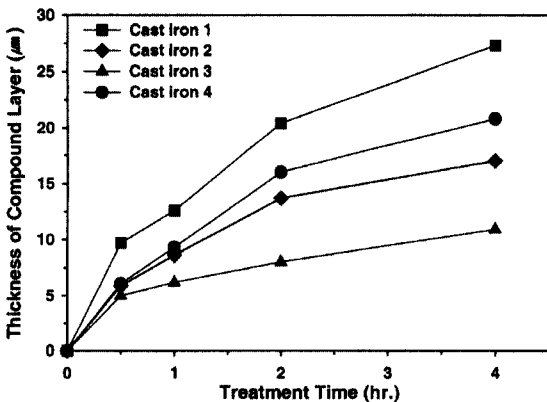


Fig. 4. Effect of treatment time on the compound layer thickness of the gaseous nitrocarburised cast irons.

Fig. 6은 처리시간에 따른 구간 최대평균거칠기, Rz값의 변화를 나타낸 그림으로 Ra값과 동일하게 처리시간이 길수록 Rz값이 높았으며, 동일한 조건에서 A type의 편상흑연주철, 구상흑연주철 및 D type의 편상흑연주철의 순으로 Rz값이 낮게 나타났다. 또한 편상흑연주철중에서는 그 흑연의 크기가 미세할수록 Rz값은 낮게 나타났다.

Fig. 7은 가스 질화침탄처리된 주철의 표면거칠기에 미치는 화합물층 두께의 영향을 보여주는 것으로서 동일한 주철에서 화합물층이 두꺼울수록 표면거칠기는 증가하였다. 가스 질화침탄처리시 N와 C의 내부확산은 흑연에 의해 방해받으며 이들 원소는 흑연을 통과하지 못하고 흑연 위의 기지조직에 집적되어 국부적인 화합물층의 팽창을 야기한다. 화합물층이 두꺼운 것은 주철표면에 N와 C의 농도증가를

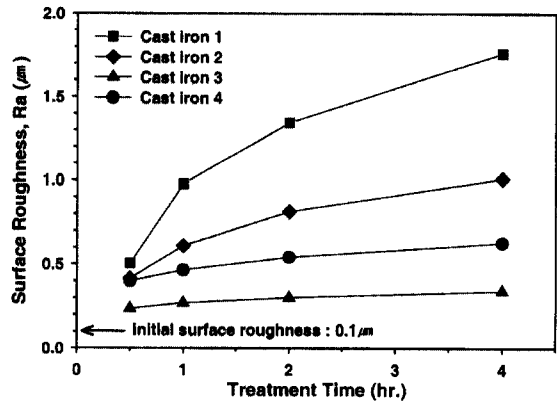


Fig. 5. Effect of treatment time on the surface roughness (Ra) of cast irons.

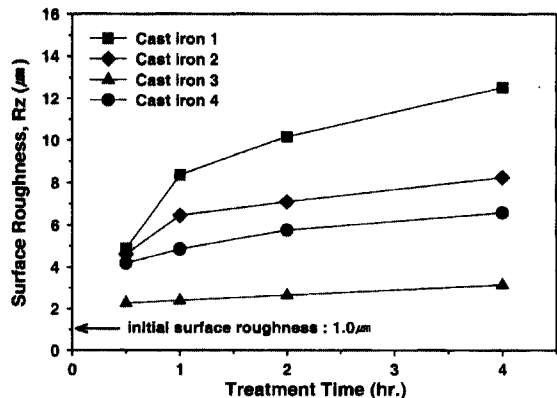


Fig. 6. Effect of treatment time on the surface roughness (Rz) of cast irons.

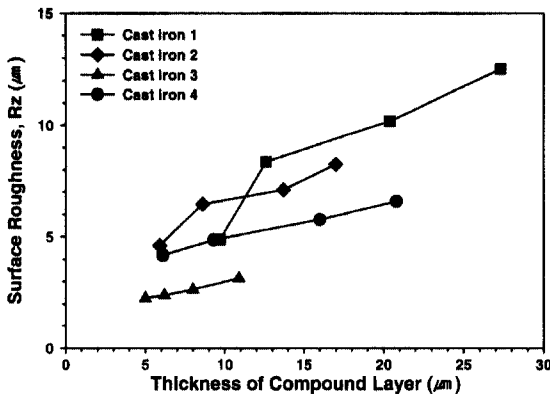


Fig. 7. Effect of compound layer thickness on the surface roughness (Rz) of cast irons.

의미하고 따라서 흑연 위의 기지조직에 N와 C의 원자가 더욱 많이 집적됨에 따라 표면거칠기가 증가하는 것으로 생각된다.

Fig. 8의 (a), (b) 및 (c)는 편상흑연주철에서 화합물층내 흑연의 존재형태에 따른 표면기복현상을 보여주는 그림이다.

흑연이 화합물층에 수평하게 존재하는 (a)그림을 보면 흑연 상부의 화합물층이 주변표면과 비교하여 다소 솟아 있음을 볼 수 있고 흑연 아래에는 화합물층이 관찰되지 않는다. 이는 가스 질화침탄처리로 N와 C가 표면에서 내부로 확산될 때 화합물층에 수평한 흑연에 의해 N와 C의 확산이 차단되어 흑연 위의 기지조직에 이들 원소가 집적되어 화합물층이 국부적으로 팽창하므로 표면기복현상이 발생된다. (b) 그림의 흑연이 화합물층에 수직으로 존재하는 경우에는 흑연의 선단부에서 화합물층이 돌출 되었으며, 이는 흑연의 선단부 주위의 기지조직에 N와 C의 농도가 증가하여 주변의 화합물층에 비해 팽창됨에 따라 돌출 된 것으로 생각된다. 그림(c)에서 흑연이 화합물층에 대각선으로 존재하는 경우에도 마찬가지로 확산·침투되는 N와 C가 흑연 상부의 기지조직에 집적되어 기복현상을 일으키고 동시에 흑연 상부와 아래가 흑연을 경계로 그 결합력을 상실하여 층이 서로 단절 및 분할되는 현상을 볼 수 있다.

가스 질화침탄처리 후 냉각시 기지와 화합물층은 동시에 수축되며 이때 수축되는 정도는 기지가 화합물층보다 더욱 크며 화합물층은 질소 및 탄소의 고용량에 따라 수축정도가 달라진다[6]. 또한 흑연은

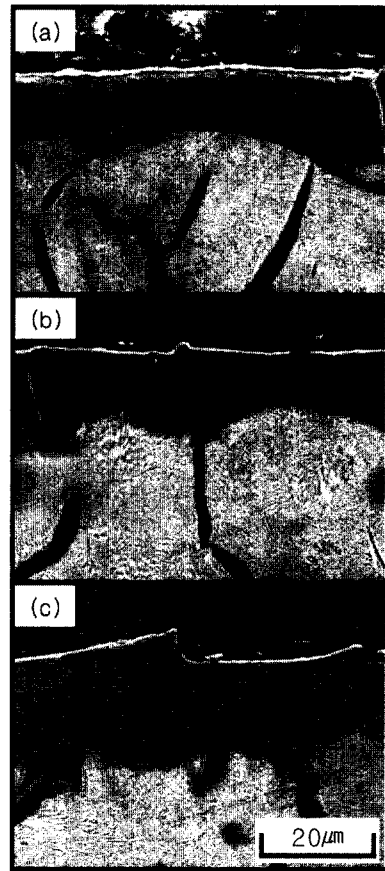


Fig. 8. Surface relief phenomena of compound layer for different positions of flake graphite.

기지와의 접합력이 거의 없으며 이로 인해 처리 후 냉각시 흑연과 인접한 곳의 화합물층이 불균일한 수축을 일으킬 경우, (c)그림에서와 같이 흑연을 경계로 화합물층이 단절 및 분할되는 것으로 생각된다. 흑연이 화합물층에 대각선으로 존재할 때 수직 및 수평으로 존재하는 것보다 기복현상이 두드러지게 관찰되었으며 이때 생성된 화합물층은 마모시バリ 및 균열을 쉽게 일으킬 것으로 예상된다[4,6].

Fig. 9는 표면거칠기에 미치는 편상흑연의 크기에 대한 영향을 보여주는 그림이다. cast iron 1, 2 및 3에서 흑연의 크기가 미세할수록 표면거칠기는 감소하였다. 한편, 기지의 탄소함량이 높을수록 두꺼운 화합물층이 생성되며 이러한 두꺼운 화합물층은 표면 거칠기를 증가시킨다. 따라서 3종류의 편상흑연주철 중 D type의 편상흑연주철은 그 흑연의 크기가 가장

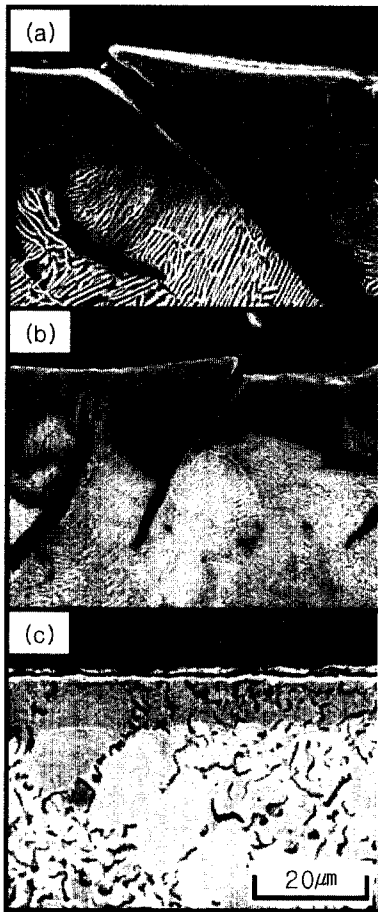


Fig. 9. SEM showing the effect of flake graphite size on surface roughness : (a) cast iron 1 (b) cast iron 2 and (c) cast iron 3.

미세하고 기저내의 낮은 탄소함량에 기인하여 동일한 처리조건에서 생성되는 화합물층의 두께가 가장 얇기 때문에 표면거칠기가 가장 낮은 것으로 생각된다.

Fig. 10의 (a)와 (b)는 구상흑연주철에 대한 표면기복현상을 나타낸 것으로 (a)그림을 보면, 구상흑연이 화합물층에 인접한 경우 구상흑연의 상부가 주위표면에 비해 솟아있음을 볼 수 있다. 편상흑연주철에서와 마찬가지로 가스 질화침탄처리시 확산·침투되는 N와 C가 흑연 위의 기지조직에 집적됨으로써 국부적인 부피팽창을 가져왔기 때문이다. 그림(b)는 흑연이 주철표면 밖으로 드러나 있는 경우를 보여주는 것으로 흑연과 화합물층 표면의 접점부위에서 기복현상이 관찰된다.

구상흑연주철에서는 화합물층이 단절된 형태의 극

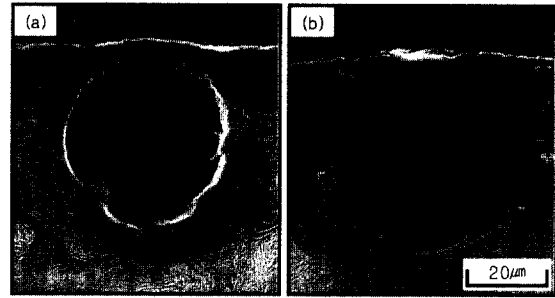


Fig. 10. Surface relief phenomena of compound layer for different positions of spheroidal graphite.

심한 기복현상은 관찰되지 않았으며 흑연입자가 구상으로 존재함에 따라, 이러한 구형면을 따라서 질소 및 탄소의 내부확산이 일정크기의 편상흑연에 비해 원활히 이루어지기 때문에 Fig. 5와 6에서 살펴본 바와 같이 구상흑연주철의 표면거칠기가 A type의 편상흑연주철보다 낮은 것으로 생각된다.

4. 결 론

4종류의 서로 다른 흑연형상 및 크기를 가진 편상흑연주철과 구상흑연주철을 585°C에서 여러 시간동안 가스 질화침탄처리를 실시한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 처리시간이 증가할수록 화합물층의 두께는 편상 및 구상흑연주철 모두 두꺼워졌으며, 표면거칠기 또한 증가하였다.
2. 편상흑연주철에서 흑연이 조대할수록 표면거칠기는 증가하였다.
3. 구상흑연주철은 A type의 편상흑연주철보다는 표면거칠기가 감소하였으나, D type의 편상흑연주철보다는 표면거칠기가 증가하였다.

참고문헌

1. E. Haruman, T. Bell and Y. Sun: Surface Eng., 8(4) (1992) 275.
2. J. Slycke and L. Sproge: Surface Eng., 5(2) (1989) 125.
3. L. Sproge and J. Slycke: Heat Treatment of Metals, 9(2) (1992) 15.
4. Bong-Yong Jeong, Min-Sun Hwang, Chong-mu Lee and Myung-Ho Kim: J. Kor. Inst. Met. & Mater.,

- 38(6) (2000) 823.
5. G. Nicoletto, A. Tucci and L. Esposito: *Wear*, 197 (1996) 38.
 6. J. Baranowska: *Sur. and Coat. Technol.*, 100 (1998) 271.
 7. K. Ibendorf and W. Schroret: *Surface Eng.*, 4(4) (1988) 327.
 8. T. Bell: *ASM International, Metals Handbook*, 4 (1991) 425.
 9. C. Dawes and D. F. Tranter: *Heat Treatment of Metals*, 1(2) (1985) 70.
 10. M. A. J. Somers and E. J. Mittemeijer: *Surface Eng.*, 3(2) (1987) 123.
 11. S. D. Chyou and H. C. Shin: *Corrosion*. 47(1) (1991) 31.
 12. C. Dawes: *Heat Treatment of Metals*, 4(4) (1990) 19.
 13. M. A. J. Somers: *Heat Treatment of Metals*, 27(2) (2000) 92.