

304L 스테인리스강의 저온 플라즈마질탄화 및 2-step 플라즈마 프로세스
 Low temperature plasma nitricarburizing and 2-step plasma processes of
 304L austenitic stainless steels

이인섭
 동의대학교, 신소재공학과

초 록 : 저온 플라즈마 기술을 이용하면 오스테나이트계 스테인리스강의 내식성과 표면경도를 동시에 증가시킬 수 있다. 여러 가지 처리방법 중 질탄화와 2-step 공정으로 처리한 AISI304L강의 표면을 분석하였다. 처리한 모든 시편의 표면은 expanded austenite(γ_N)이 형성되었고, 표면 경도도 모재보다 약 4배 이상 증가 하였다. 저온플라즈마 질탄화 공정의 경우 경화층의 두께가 최대 15 μm 밖에 형성되 않았 만 2-step공정의 경우 질탄화 공정보다 짧은 시간으로 약 2배의 경화층을 얻을 수 있었다. 두 가지 공정 모두 온도와 시간이 증가할수록 경화층의 두께가 두꺼워졌 만, 과도하게 높은 온도와 긴 공정시간은 석출물을 형성 시켰다. 석출물이 형성되 않은 시편의 경우 내식성이 증가하였다.

1. 서 론

AISI304L 스테인리스강은 뛰어난 성형성과 내식성으로 여러 분야에 사용된다. 하지만 표면경도가 낮아 쉽게 마모가 일어나고 해수 분위기에서 pitting 부식이 일어나는 단점이 있다. 이를 개선시키는 방법으로 표면에 다량의 N을 주입하여 N에 의해 확장된 오스테나이트상 (γ_N)을 형성시키는 방법이 있으며, 표면에 형성된 γ_N 상은 표면경도를 증가시켜서 내마모성 및 내침식성을 향상시킬 뿐만 아니라, 최표면의 손상된 부동태 피막의 재생력까지 증가시킬 수 있어서 오스테나이트계 스테인리스강의 내식성을 향상시킨다[1-6]. γ_N 상을 형성시키는 방법으로는 플라즈마 질화, radio-frequency 질화, plasma source ion-implantation, plasma immersion ion implantation 등이 있다 [1]. 여러 가지 방법 중 플라즈마 질화 및 플라즈마 침탄은 일반 탄소강 분야에서 이미 상용화 되어있어서, 오스테나이트계 스테인리스강에 대한 처리 기술이 개발되면, 추가적인 장치의 설치 없이 바로 적용하여 양산적용이 가능한 장점이 있다. 저온 플라즈마질화처리 시 경화층의 경도는 크게 증가하 만, 두께가 균일하 않고, 경화층의 두께도 두껍 않을 뿐만 아니라, 경화층과 모재사이에서 경도의 급격한 감소가 일어나므로, 박리가 일어나기 쉬운 단점이 있다. 저온 플라즈마 침탄처리의 경우도 질화 처리와 동일하게 표면경도가 크게 증가하 만, 표면경도가 질화처리보다는 낮다. 그러나 경화층 두께가 비교적 균일하고, 경화층의 두께도 두꺼우며, 표면에서 내부로의 경도분포도 완만하여 질화 처리 기술의 단점을 보완할 수 있다 [1, 7]. 이러한 연구결과를 배경으로 오스테나이트계 스테인리스강에 C와 N을 동시에 저온에서 주입하는 저온 플라즈마 질탄화 기술이 최근에 개발되어 활발한 연구가 이루어졌다 [1-8]. 저온 플라즈마 질탄화 보다 짧은 시간동안에 두꺼운 경화층을 형성시키기 위하여 본 실험실에서 고안한 2-step 공정은 침탄처리와 질화공정을 단계적으로 실시하는 처리법이다. 플라즈마 질탄화의 경우 침탄과 질화를 동시에 실시하므로 공정변수가 침탄과 질화 두 가지 모두를 만족시켜야 하 만, 2-step공정의 경우 두 공정을 단계적으로 실시하여 각각의 단계에 가장 적합한 공정 변수를 적용하여 처리할 수 있는 장점이 있다. 본 실험에서는 저온 플라즈마 질탄화와 저온 플라즈마 2-step공정으로 형성된 표면 경화층의 특성을 조사하였다.

2. 본 론

2.1 실험방법

이 실험에 사용된 AISI304L시편의 조성은 Table 1에 나타내었다. 디스크 형태의 시편 ($\Phi 25\text{mm} \times h5\text{mm}$)을 SiC사포를 이용하여 1200번까지 순차적으로 연마 후 알루미늄 슬러리로 경면처리 하였다. 아세톤에서 초음파 세척하여 Plused-DC 플라즈마 질화 장비에 넣고, 대기 공기의 영향을 최소화하기 위해 초기배기를 50 mTorr이하까지 실시한다. 플라즈마 침탄을 실시하기 전, 300°C에서 공정온도까지 상승하는 동안 (약 40분) 질량이 크고 화합물을 형성하지 않는 Ar가스와 플라즈마를 안정화 시키는 역할을 하는 H₂가스 분위기에서 스퍼터링 처리함으로써 스테인리스강 표면에 산화막을 제거하고, 표면 Fe원자의 결합력을 떨어뜨려, 침탄 공정에서 C원자의 재료내부로의 확산을 원활하게 한다. 저온 플라즈마 질탄화 처리는 스퍼터링 처리가스를 50 mTorr이하까지 배기하고, H₂, N₂, CH₄ 가스를 주입하였으며, 특히 처리시간(20-40h)과 처리온도(380-430°C)를 조절하여 시간 및 온도에 따른 표면층의 특성을 평가하였다. 모든 공정의 처리압력은 4 Torr로 고정하고, 처리가스조성 또한 일정하게 유지 하였다. 저온 플라즈마 침탄 처리는 스퍼터링 처리가스를 50 mTorr이하까지 배기하고, H₂, Ar, CH₄ 가스를 주입하여 4 Torr로 처리압력을 고정하여, 470°C에서 25시간 동안 실시하였다. 연속적인 공정으로 침탄처리가스를 50 mtorr 이하까지 배기한 후 질화처리가스 H₂, N₂ 및 Ar 가스를 주입하여 2 torr로 처리압력을 고정하고, 370°C에서 5시간 동안 처리 하였다. 모든 시편은 진공로 내에서 냉각되었으며, 상세한 처리조건을 Table 2에 나타내었다. 광학현미경을 이용하여 단면을 관찰하였고, 시편 표면의 상 분석을 위해 XRD (Rigaku D/Max-200)분석을 실시하였다. 표면경도를 마이크로 비커스 경도계 (Mitutoyo 하중 10g, 하중시간 15sec)를 이용하여 측정하였다. 내식성 평가를 위해 상온 (25°C)의 3.5% NaCl용액 내에서 동전위분극실험을 실시하였고, 기준 전극은 3.5% KCl Ag/AgCl 전극을 사용하였다. N원자와 C원자의 농도분포를 확인하기 위해 GDS시험을 실시하였다.

Table 1 Chemical composition of AISI304L stainless steel.

Fe	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
Bal.	0.03	2.00	1.00	18.0 -20. 0	8.0- 12.0	0.045	0.03

Table 2 Experimental parameters for low temperature plasma processes.

Processes	Temp.	Time	working pressure
Nitrocarburizing	380°C-	20-40h	4Torr

		430°C		
2-step	Carburizing	470°C	25h	4Torr
	Nitriding	370°C	5h	2Torr

2.1 결과 및 고찰

Fig. 1은 공정압력, 가스조성, 처리시간(20h)을 고정하고, 처리온도를 380~430°C로 변화 시키면서 저온플라즈마 질탄화 처리한 시편의 XRD 결과이다. 미처리한(Bare)시편의 마르텐사이트 피크는 시편의 연마과정 또는 제조과정에서 냉간가공에 의한 소성변형으로 오스테나이트 일부가 마르텐사이트로 변태되어 형성된 것으로 생각된다. 미처리재의 오스테나이트 피크에 비해 처리한 시편의 피크는 모두 2-Theta 값이 작은 쪽으로 이동하였고, 피크의 폭도 넓게 나타났다. 이 결과는 다른 논문에서 보고한 것과 일치하며 N 또는 C에 의해 오스테나이트상($\gamma_{N,C}$)의 확장이 일어나면 간거리가 증가하여 2-Theta 값이 낮은 쪽으로 피크가 이동하였다. 모든 방향으로 격자가 똑같은 비율로 확장이 일어나 않으므로 피크가 넓게 나타나 결정성이 떨어졌다[1, 9-11]. Fig 1의 430°C에서 처리한 경우 Cr_2N 피크가 발견되었으며 Fig. 2에서도 확인할 수 있다.

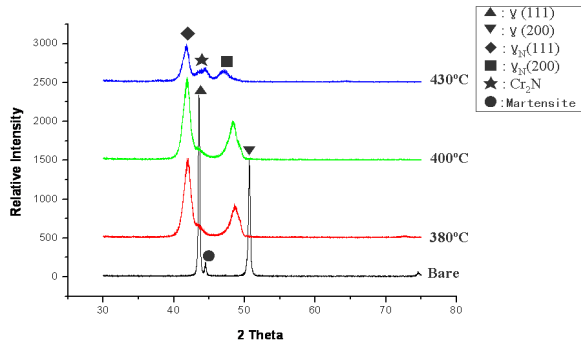


Fig. 1 XRD patterns of nitrocarburized layer produced on AISI304L with various temperatures.

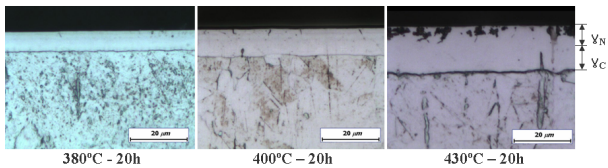


Fig. 2 Optical micrographs showing hardened layers produced on AISI304L stainless steel by plasma nitrocarburizing in $N_2 / H_2 / CH_4$ atmosphere for 20 hours at various temperatures.

확산계수는 온도에 수함수적으로 변화하므로 온도는 확산계수에 매우 큰 영향을 미친다. Fig. 2와 Fig. 3에서 보듯이 온도변화에 따라 두께의 변화가 뚜렷이 나타난다. Fig. 1에서도 확인하였듯이 430°C에서는 γ_N 영역에서 석출물이 형성되어 에칭용액(30% $HNO_3 + 50\% HCl + 20\% H_2O$)에 대한 내식성이 떨어져 부식이 일어난 것을 볼 수 있다. 반면 Fig. 2의 다른 시편들은 모재보다 하얗게 보이므로 내식성이 오히려 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 γ_N 상에 존재하는 높은 농도의 N의 영향이며 강에서의 N은 오스테나이트 안정화 원소이며, 탄화물형성으로 인한 Cr결핍영역 형성을 억제하여 pitting 부식 저항성을 높이는 것으로 알려져 있다 [1, 12].

Fig. 3은 처리온도에 따른 시편의 N과 C의 분포를 나타낸

것이다. 모든 시편에서 N의 농도가 높은 구역과 C의 농도가 높은 구역이 뚜렷하게 구별되며 온도가 증가할수록 각각의 농도와 확산된 깊이가 증가하였다. 온도가 증가하면서 확산계수가 수함수적으로 증가하게 되고 이로 인해 같은 시간(20h)동안 처리하였 만, 온도가 증가함에 따라 확산층도 깊어 게 된다. C의 높은 확산계수 때문에 γ_N 영역보다 내부에 γ_C 영역이 형성되고, 그리고 N의 농도가 높아 C 보다 고용도가 높은 것을 알 수 있다. Fig. 2에서 나타난 두께와 거의 일치하며, 단면사진에서 어렵듯이 구별되는 γ_N 영역과 γ_C 영역과도 일치한다.

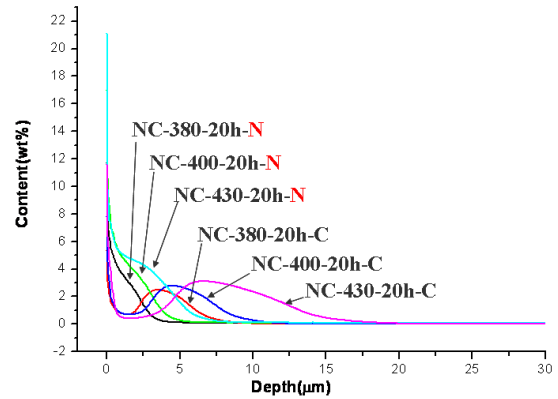


Fig. 3 Nitrogen and carbon concentration profiles of nitrocarburized layer produced on AISI304L steel with various temperatures.

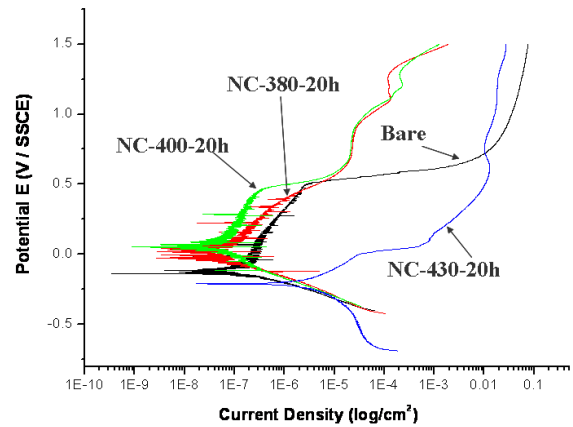


Fig. 4 Anodically potentiodynamic polarization curves of nitrocarburized layers produced on AISI304L with various temperatures.

저온 플라즈마의 가장 큰 특징은 내식성을 저하시키 않고 경화층을 형성하는 것이다. Fig. 4는 동전위분극실험 결과를 나타낸 것이다. XRD분석에서 나타난 것과 같이 430°C에서 처리한 시편의 경우 석출물의 영향으로 부동태 영역이 사라졌으며, 부식전위 값이 처리한 않은 시편보다 낮아졌고, 부식전류 값이 상승 하였다. 반면, 400°C에서 처리한 시편의 경우 부식전위가 높아졌고, 부식전류값이 낮아져 내식성이 보다 우수해진 것을 알 수 있다. 그리고 400°C에서 20시간 처리한 시편과 미처리 시편 모두 약 0.5V에서 전류밀도값이 급격히 증가하는 피팅부식의 양상을 보인다. 하 만, 일어난 후의 전류밀도 값은 약 10000배 낮아져 내식성이 월등히 우수한 것을 알 수 있다.

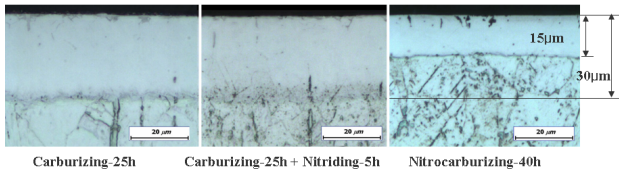


Fig. 5 Optical micrographs showing hardened layers produced on AISI304L stainless steel by plasma nitrocarburizing, carburizing and 2-step plasma treatment.

저온플라즈마 질탄화 공정과 비교하여 2-step 공정은 비교적 짧은 시간 내에 두꺼운 경화층을 형성시킬 수 있다. Fig. 5는 질탄화 처리를 40시간 처리한 시편과 2-step 공정을 실시한 시편의 단면 사진이다. 모재보다 밝게 나타나는 경화층의 두께가 2-step 공정의 처리시간이 약 10시간 짧음에도 불구하고 약 2배정도 두꺼운 것을 알 수 있다. 이 전체적인 두께는 침탄처리 시 결정되며, 침탄공정은 동일한 온도에서 오스테나이트상내부에서 N보다 확산 계수가 큰 C를 주입시키고, 석출물 형성 온도도 N보다 높아 플라즈마 침탄처리는 플라즈마 질화보다 높은 온도에서 처리가 가능하다 [11]. 따라서 짧은 시간 내에 침탄처리에 의한 두꺼운 경화층을 형성시킬 수 있어서, load bearing capacity를 확보할 수 있다. 후속 공정으로 질화처리 온도가 냉각시킨 후 질화처리하면 침탄처리만 한 표면보다 더 높은 경도와 내식성을 확보할 수 있다.

저온플라즈마 침탄과 2-step공정 처리한 시편의 XRD분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 미처리재 보다 침탄 처리한 시편의 2theta값이 격자변형에 의해 낮은 쪽으로 이동하였고, 침탄처리 후 질화처리가 실시한 경우 2theta값은 더욱 낮은 쪽으로 이동하였다. 이것은 질화처리 시 침투한 질소가 격자변형을 더 크게 일으킨 것이며, 높은 에너지로 저온에서 주입하여 결정성은 크게 떨어지는 것으로 나타났다.

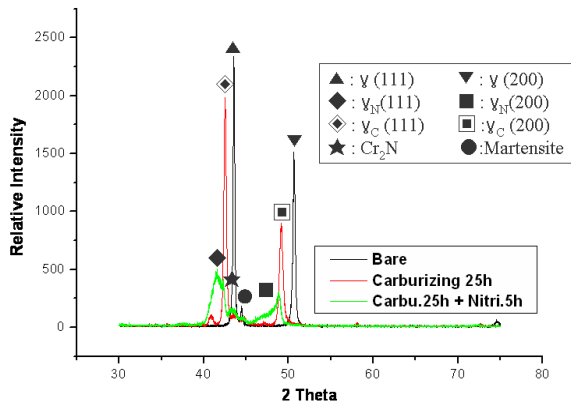


Fig. 6 XRD patterns of low temperature plasma treated layers produced on AISI304L with various methods.

Fig. 7은 저온플라즈마 질탄화처리와 2-step 처리한 시편의 동전위분극실험 결과이다. Fig. 4의 400°C-20h시편의 경우 내식성이 미처리재 보다 상승하였으나, 처리시간을 40h으로 증가시킨 경우 Fig. 5에서도 나타난 것처럼 석출물이 형성되어 내식성이 모재보다 떨어지는 것으로 나타났다. 반면 2-step 처리한 경우 내식성이 미처리재 보다 증가하였고, pitting 전위의 경우 질탄화 처리한 시편보다 우수하게 나타났다.

Fig. 8은 저온플라즈마 질탄화 처리와 2-step 처리한 시편의 표면 경도값을 하중을 달리하여 측정한 값이다. 40h시편

의 경우 내식성이 떨어므로 20h처리한 시편을 선택하였으며, 경화층의 두께가 동일한 침탄 처리한시편의 경도도 나타났다. 경화층 두께의 영향으로 하중이 증가할수록 표면 경도가 떨어진다. 하 만 2-step 공정의 경우 하중이 200g인 경우에도 경도가 1000HV_{0.2} 까 유 되는 것을 알 수 있다. 이것은 침탄처리 형성된 두꺼운 경화층의 영향이며 얇은 경화층을 가진 질탄화 처리한 시편은 경도가 하중이 증가할수록 경도가 급격히 떨어지는 것을 알 수 있다.

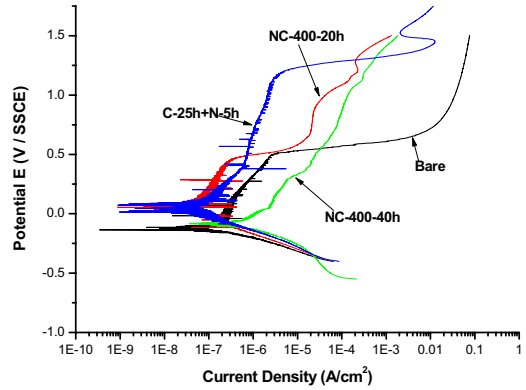


Fig. 7 Potentiodynamic polarization curves of nitrocarburized and 2-step treated layers produced on AISI304L

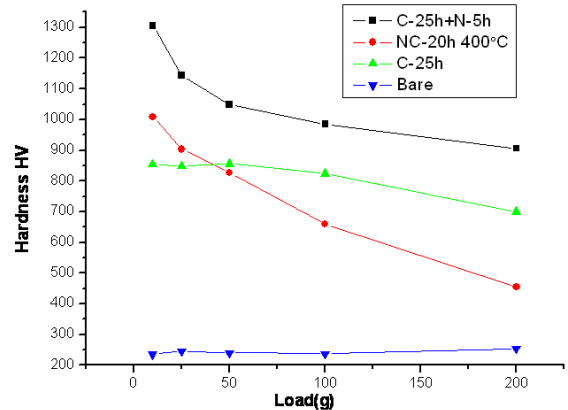


Fig. 8 Comparison of surface hardness of between bare and various treated specimens as a function of indentation loads.

3. 결 론

1. 저온플라즈마 질탄화 시 과도한 온도와 시간의 증가는 석출물을 형성하여 내식성을 감소시켰다.
2. 저온플라즈마 질탄화를 40시간 동안 실시하여도 경화층의 두께는 약 15µm밖에 되지 않은 반면 2-step 공정에서는 약 30시간의 공정시간으로 약 30µm의 경화층을 얻을 수 있었다.
3. 석출물이 형성되지 않은 저온플라즈마 질탄화 처리한 시편과 2-step 공정 처리한 시편의 내식성은 모재보다 증가하였으며, 특히 2-step 처리한 시편의 경우 pitting 전위가 크게 증가하였다.
4. 2-step 공정처리한 시편의 경우 표면의 질화층의 영향으로 높은 경도를 가며 두꺼운 침탄층의 영향으로 압입하중이 증가하여도 표면경도가 크게 떨어지지 않았다.

참 고 문 헌

- [1] Zhao Cheng, C.X. Li, H. Dong, T. Bell, Low temperature plasma nitrocarburising of AISI 316 austenitic stainless steel, Surf. & coat. tech., 191, 195, 2005.
- [2] E. Menthe, A Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K.-T. Rie, Improvement of the mechanical properties of austenitic stainless steel after plasma nitriding Surf. & coat. tech., 133-1134, 259, 2000.
- [3] H. Dong, P.-Y. Qi, X.Y. Li, R.J. Liewellyn, Improving the erosion-corrosion resistance of AISI316 austenitic stainless steel by low-temperature plasma surface alloying with N and C, Mater. Sci. Eng., 431, 137, 2006.
- [4] Y. Sun, T. Bell, Wear, Dry sliding wear resistanc of low tmperature plasma carburised austenitic stainless steel, 253, 689, 2002.
- [5] I.E. Saklakoglu, N. Saklakogu, K.T. Short, G.A. Collins, Characterization of austenitic stainless steel after plasma immersion nitrogen and carbon implantation. Mater. & Desi., 28, 1657, 2007.
- [6] Chih-Neng Chang, fan-Shiong Chen, Wear resistance evaluation of plasma nitrocarburized AISI316L stainless steel, Mater. Chemi. & Phys., 82, 281, 2003.
- [7] Fan-Shiong Chen, Chih-Neng Chang, Effect of CH4 addition on plasma nitrocarburizing of austenitic stainless steel, Surf. & coat. tech., 173, 9 2003.
- [8] Y. Sun, Mater. letter., Enhancement in corrosion resistance of austenitic stainless steels by surface alloying with nitrogen and carbon 59, 3410, 2005.
- [9] Y.Sun, Kinetics of low temperature plasma carburizing of austenitic stainless steels, Mater. proc. tech., 168, 189 2005.
- [10] C.blawert, H. Kalvelage, B.L. Mordike, G.A. Collins, K.T. Short, Nitrogen and carbon expanded austenite produced by PI3 Surf. & coat. tech., 136, 181 2001.
- [11] Y.Sun, E. Haruman, Effect of carbon addition on low-temperature plasma nitriding characteristics of austenitic stainless steel, Vac., 81, 1, 2006.
- [12] Tae-ho Lee, Yun-Chul Jung, Sung-joon Kim, Precipitation characteristics and effect of nitrogen in superaustenitic Fe-22Cr-21Ni-6Mo-(0.3N) stainless steels, J. Kor. Inst. Met. &Mater., 37, 400 1999.