

스테인리스강의 표면특성에 미치는 플라즈마질화의 영향

최한철, 김관휴*

광양대학 제철금속과, *전남대학교 금속공학과

Effects of Plasma Nitriding on the Surface Characteristics of Stainless Steels

H. C. Choe and K. H. Kim*

Department of Iron Manufacture and Metallurgical Eng., Kwang Yang College,
Kwang Yang City, Chonnam 545-800, Korea*Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University,
Kwangju 500-757, Korea

Abstract

Effect of plasma nitriding on the surface characteristics of stainless steel(SS) were investigated by utilizing wear tester, micro-hardness tester and potentiostat. The surface and corrosion morphology of plasma nitrided SS were analyzed by utilizing optical microscopy, SEM, XRD and WDX. It was found that plasma nitriding at 550°C, compared with 380°C, produced a good wear resistance and hardness as nitriding time increased, whereas Mo addition showed that wear resistance and hardness decreased.

Intergranular corrosion(IGC) resistance improved significantly in the case of plasma nitrided SS containing 4.05wt% Mo at 380°C because that nitrogen and Mo act synergistically to form a protective layer on surface which is responsible for the aggressive SCN^- ion. Plasma nitriding at 550°C decreased IGC as Mo content increased. Pitting improved in the plasma nitrided SS at 380°C for 30hr. The nucleation rate and number of pit in the plasma nitriding at 550°C decreased as Mo content increased owing to retard a nucleation and growth of chromium carbide or nitride in grain boundary.

1. 서 론

스테인리스강에서 내식성과 내마모성이 동시에 요구되는 경우에는 오래전부터 암모니아 가스에서 질화처리를 행해 오고 있으며 스테인리스강에 이 처리를 하려면 표면에 형성되어 있는 산화피막을 미리 제거하여야 하는 단점이 있으나 플라즈마질화

법(plasma nitriding)¹⁻²⁾은 표면의 산화피막을 제거할 필요가 없고³⁾ 질화처리의 온도와 질화층의 두께를 쉽게 조절 할 수 있을 뿐만아니라 침식과 마모에 대한 저항성이 강한 표면을 얻을 수 있으며 가스나 액체질화 보다 훨씬 경제적이기 때문에 이에 대한 연구⁴⁻⁹⁾가 계속 진행되고 있다. 지금까지의 대표적인 연구를 보면 Staines 등⁷⁻⁹⁾은 500°C

이상의 고온에서 플라즈마질화를 행할 경우, 질화층내에 기공이 많은 $M_{2-3}N$ type의 ϵ phase를 형성하여 내식성을 크게 감소시키며 CrN, Cr_2N 및 $Cr_{23}C_6$ 등의 Cr-질·탄화물이 형성되어 할로겐이온이 존재하는 분위기에서 공식저항⁹⁾을 크게 감소시킨다고 보고하였다. 이에 반해 Zhang 등⁹⁾은 400°C의 온도범위에서 플라즈마질화를 행하면 Cr-질·탄화물의 형성이 억제되어 내식성을 향상시킬 수 있다고 보고하였다. 그러나 이들은 스테인리스강을 플라즈마질화하는 경우의 공식거동과 입계부식거동에 대해서 자세히 조사하지 않았을 뿐만 아니라 플라즈마질화시간에 따른 표면특성과 내식성의 변화에 대한 고찰이 미미하다.

본 연구에서는 스테인리스강에 질소와 Mo가 공존할 때 부식저항을 증가시킨다는 연구결과¹⁰⁾를 토대로 여러 부식환경에서 질소와 Mo의 상승효과를 얻음과 동시에 내마모성을 부여 하기 위하여 오스테나이트계 스테인리스강에 Mo를 1.28-4.05wt%의 범위로 첨가하여 합금을 제조한 후, 이를 고온과 저온에서 플라즈마 질화처리를 행하므로써 질화시간에 따른 표면의 성질변화 및 부식거동을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시편은 AISI 304 스테인리스강과 Mo(99.8%)를 시료로 사용하여 Mo함량이 1.28-4.05wt%가 되도록 고주파유도도에서 용해한후 금형에 주입하여 10kg 중량의 Ingot를 만든

다음 이를 다시 1100°C에서 열간압연한 것이다. 열간 압연된 재료는 산세하여 산화스케일을 제거하고 두께가 2.0mm가 되도록 냉간압연한 후 적당한 크기로 절단하였으며 화학적 조성은 Table 1과 같다.

이와 같이 제조한 시편을 균질화시키기 위하여 1050°C의 아르곤 가스분위기에서 1시간 동안 유지한 후 0°C의 얼음물에 급랭하였다. 균질화처리한 시편은 1000 grit의 SiC페이퍼로 연마하고 깨끗이 세척한 후, 플라즈마질화장치의 음극에 설치하고 N_2 와 H_2 의 혼합가스(1:1)를 6 torr의 진공으로 유지시켜 380 및 550°C에서 10, 20 및 30 시간동안 Table 2와 같이 플라즈마질화하였다. 질화층의 깊이에 따른 경도는 micro-vickers경도계(日本 Matsuzawa社)를 사용하여 측정하였으며 질화표면의 내마모성은 Ogoshi사의 고속마모시험기(type OAT-U)를 사용하여 다음과 같은 식¹¹⁾으로 마모량을 구하였다.

$$W = B \{ r^2 \sin^{-1}(b/2r) - (b/2) \sqrt{r^2 - (b^2/4)} \};$$

B : width of slider, b : wear width, r : radius of slider

마모계로는 SCM 440을 사용하여 건식, 상온, 마모하중 2.1kg, 마모거리 100m 및 마모속도 0.62m/sec의 조건으로 시험하였다. 플라즈마질화된 시편 표면의 성분은 XRD 및 WDX를 사용하여 분석하였으며 질화층의 농도는 WDX를 사용하여 Fe, N 및 Cr분포를 조사하였다.

준비된 시편은 부식시험의 작업전극으로 사용하

Table. 1 Chemical composition of samples

Elements	C	Cr	Ni	Si	Mn	S	P	Mo	Fe
Chemical Composition (wt%)	0.060	16.14	10.55	0.757	1.07	0.002	0.025	0.09	bal.
	0.060	16.89	10.04	0.808	1.35	0.005	0.023	1.28	bal.
	0.059	16.71	10.09	0.730	1.13	0.006	0.027	2.22	bal.
	0.063	16.16	10.81	0.867	1.25	0.006	0.032	4.05	bal.

Table. 2 Samples and conditions of the plasma-nitriding

Samples	Mo contents (wt%)	Condition of Plasma Nitriding
3M0N1	0.09	Plasma Nitriding for 10hr at 380°C
3M0N2	0.09	Plasma Nitriding for 20hr at 380°C
3M0N3	0.09	Plasma Nitriding for 30hr at 380°C
3M1N1	1.28	Plasma Nitriding for 10hr at 380°C
3M1N2	1.28	Plasma Nitriding for 20hr at 380°C
3M1N3	1.28	Plasma Nitriding for 30hr at 380°C
3M2N1	2.22	Plasma Nitriding for 10hr at 380°C
3M2N2	2.22	Plasma Nitriding for 20hr at 380°C
3M2N3	2.22	Plasma Nitriding for 30hr at 380°C
3M4N1	4.05	Plasma Nitriding for 10hr at 380°C
3M4N2	4.05	Plasma Nitriding for 20hr at 380°C
3M4N3	4.05	Plasma Nitriding for 30hr at 380°C
5M0N1	0.09	Plasma Nitriding for 10hr at 550°C
5M0N2	0.09	Plasma Nitriding for 20hr at 550°C
5M0N3	0.09	Plasma Nitriding for 30hr at 550°C
5M1N1	1.28	Plasma Nitriding for 10hr at 550°C
5M1N2	1.28	Plasma Nitriding for 20hr at 550°C
5M1N3	1.28	Plasma Nitriding for 30hr at 550°C
5M2N1	2.22	Plasma Nitriding for 10hr at 550°C
5M2N2	2.22	Plasma Nitriding for 20hr at 550°C
5M2N3	2.22	Plasma Nitriding for 30hr at 550°C
5M4N1	4.05	Plasma Nitriding for 10hr at 550°C
5M4N2	4.05	Plasma Nitriding for 20hr at 550°C
5M4N3	4.05	Plasma Nitriding for 30hr at 550°C

였으며 기준전극은 포화칼로멜전극을, 보조 전극은 고밀도 탄소전극을 각각 사용하였다. 부식시험에 사용된 cell내의 전해액은 실험이 시작되기 60분전부터 끝날때까지 Ar가스를 흘려 보내 탈공기된 분위기를 유지하였다. 플라즈마질화 온도와 시간에 따른 Mo함유 스테인리스강의 양극분극특성은 0.1M H₂SO₄용액에서 75mV/min.의 전위주사속도로 조사하였고 플라즈마질화 온도와 시간에 따른 Mo함유 스테인리스강의 입계부식에 미치는 영향은 0.5M H₂SO₄와 0.01M KSCN의 혼합용액에서 EPR

(electrochemical potentiokinetic reactivation) 시험¹²⁾을 행하여 조사하였다. EPR시험이 끝난 시편은 광학현미경과 SEM을 사용하여 입계부식거동을 관찰하였다. 또 공식거동은 0.1M HCl전해액에서 CPPT(cyclic potentiodynamic polarization test) 방법¹⁴⁾을 사용하여 조사하였다. 공식의 핵생성속도는 정전압방법을 사용하여 조사하였는데 이방법에서는 0.1M H₂SO₄용액에서 700mV의 전위로 45분간 부동태피막을 형성한 후 0.1M HCl을 첨가하여 전류-시간곡선을 측정하였으며 CPPT가 끝난 시편은 광학현미경을 사용하여 부식된 표면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3. 1 플라즈마질화 표면과 단면

3. 1. 1 플라즈마질화층과 표면관찰

Fig. 1은 304SS, 3M2N1, 3M4N3 및 5M2N3의 표면에서 얻은 XRD peak를 JCPDS card index로 확인한 결과 304SS는 γ -Fe의 peak만이 존재하고 저온에서 질화한 경우는 질화시 간이 길어짐에 따라서 Fe₃N의 peak이 주로 나오고 있음을 볼 수 있고 고온에서 질화한 5M2N3은 Fe₃N, Fe₂₋₃N 및 CrN이 존재¹⁴⁾함을 알 수 있다.

Fig. 2는 5M4N3시편의 질화층 깊이에 따른 성분분화를 WDX로 분석한 것으로서, 질소는 화합

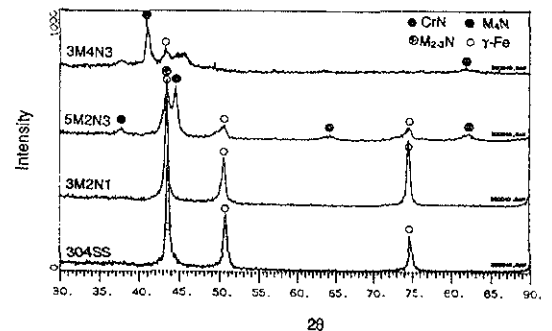


Fig. 1. XRD pattern for plasma nitrided stainless steels.

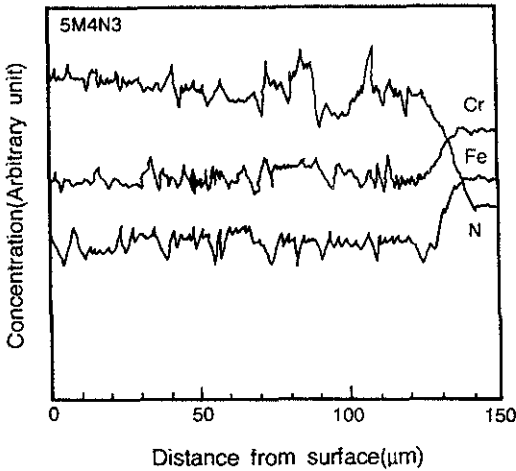


Fig. 2. WDX showing concentration profile across plasma nitrided layer of 5M4N3 sample.

플층에 해당되는 범위에서 높은 값을 보이다가 점점 감소되는데, 이는 화합물층에 형성된 질화물로부터 나온 질소로서 약 50 μm 정도의 범위에 해당되고 그 이상의 범위인 확산층의 범위에서 CrN의 형성에 참여 하였던 질소의 peak가 계속해서 나온 것으로 판단되며, 그 이후의 질소는 고용상태의 것으로 생각된다. 또 Fe와 Cr은 표면에서 (Fe,Cr)₂₋₃N형의 질화물 형성에 기여 하였던 것임을 알 수 있다.

3. 1. 2 플라즈마질화표면의 경도와 내마모성

Fig. 3은 플라즈마질화층의 깊이에 따른 경도변화를 조사하기 위하여 측정한 3M1N1, 3M4N3, 5M1N1 및 5M4N3시편의 micro-vickers경도로서 저온에서 플라즈마질화한 3M1N1과 3M4N3은 표면에서 약 800의 경도치를 보이다가 20 μm 깊이에서는 약간 감소하고 그 이상 깊어지면 경도가 크게 감소한다. 이는 질화처리된 경우 나타내는 경도가 주로 친화력이 강한 Cr 및 Mo등의 원소와 침입형질소가 반응하여 안정한 질화물을 형성하고 고용된 질소와 석출된 질화물에 의한 격자변형결과¹⁵⁾이며 20 μm 이상 깊어지면 질소고용층으로부터 벗어 나기 때문일 것으로 생각된다. 고온에서 플라즈마질화한 5M1N1시편의 경우는 50 μm 까지 일정한 경도를 보이다가 60 μm 정도에서는 증가하는데 이는

확산층에서 CrN이나 Cr₂₃C₆ 등의 탄화물을 형성²⁻³⁾한 결과로 생각되며 그이상에서는 다시 감소한다. 질화시간이 길어지면 120 μm 까지 높은 값을 보여 질화시간이 길어짐에 따라 질화층이 두꺼워짐을 알 수 있다. Fig. 4는 플라즈마질화된 3M2N, 3M4N, 5M2N 및 5M4N시편의 마모량변화를 플라즈마질

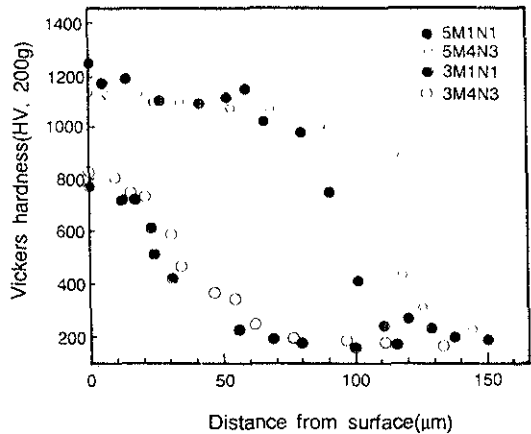


Fig. 3. Hardness profiles on the cross-section of the plasma nitrided layer of stainless steels.

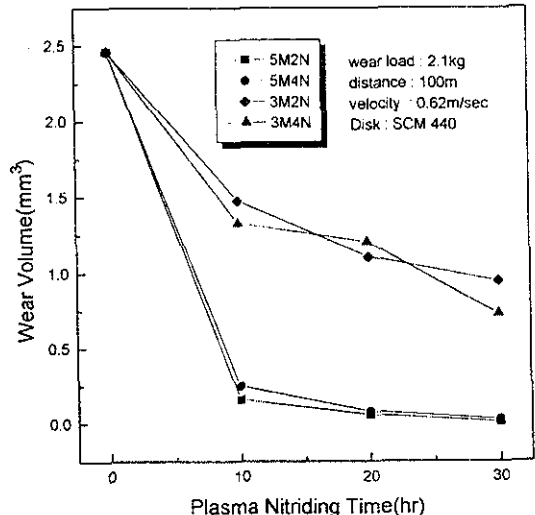


Fig. 4. Relationship between wear volume and plasma nitriding time for stainless steel containing Mo.

화 시간에 따라 나타낸 것이다. 이로부터 저온에서 플라즈마질화한 시편은 Mo량이 2.22wt% 나 4.05wt% 첨가의 경우 모두 질화시간이 길어짐에 따라 마모량의 감소가 완만함을 보이는데 이는 표면에 질화물형성으로 표면경도가 높기 때문이며 또한 마모면의 온도가 상승해도 충분한 강도를 유지하며 표면에 형성된 질화물이 고체윤활제로 작용하여 금속상호간의 마찰면사이에서 응착(cohesion)과 용착마모(adhesive wear)를 방지하기 때문이며¹⁵⁾ 저온질화와 같이 질화층이 얇게 형성된 경우라도 표면층의 질화물이 마찰단계에서 상대편 재료와의 사이에 생기는 응착 혹은 용착마모를 억제하는 역할로 마모를 감소시키기 때문¹⁶⁾에 저온에서 플라즈마질화한 경우도 마모량이 감소하였을 것이다. 고온에서 처리한 경우에는 저온처리때 보다 마모량이 현저히 감소하며 Mo함량이 2.22wt% 첨가 되었을때가 4.05wt% 첨가때 보다 마모량이 약간 감소되는데 경향을 보이는데 이는 Mo가 탄화물의 석출을 억제한 결과로 생각된다.

3.2 플라즈마질화 표면의 부식특성

3.2.1 질화된 스테인리스강의 양극분극거동

380 및 550°C에서 3M1N, 3M4N, 5M1N 및 5M4N 시편을 10, 20 및 30시간 질화한 후, 0.1M H₂SO₄ 용액에서 측정된 양극분극곡선으로 부터 플라즈마질화시간에 따른 부식전위의 변화를 Fig. 5에 나타내었다. 저온에서 질화한 3M4N의 경우는 질화시간이 길어짐에 따라 부식전위가 증가하지만 Mo함량이 낮은 3M1N은 반대로 감소함을 보인다. 고온에서 질화한 5M1N 경우는 질화시간이 길어짐에 따라 부식전위가 크게 감소하지만 Mo가 4.05wt% 첨가된 5M4N 경우는 증가함을 보이는데 이는 Mo가 탄화물석출을 억제하는 효과에 기인하기 때문으로 생각된다. 또 30시간 플라즈마질화처리 조건에서 질화온도를 380°C에서 550°C로 높여 처리하면 환성태전류밀도(critical current density for passivation : I_c)가 3M1N3의 경우 1.5×10^{-4} A/cm²에서 5M1N3의 경우인 1.7×10^{-2} A/cm²으로

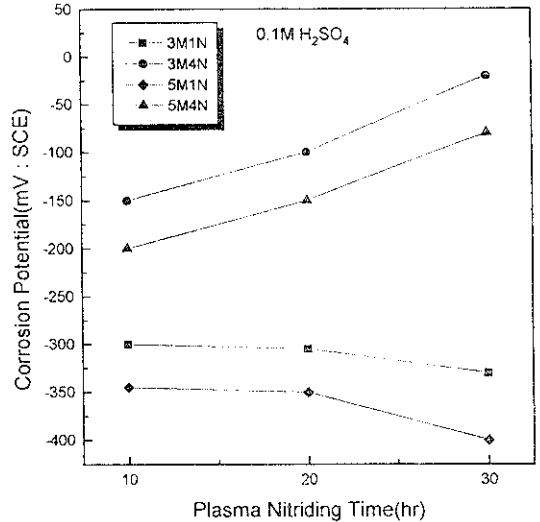


Fig. 5. Corrosion potential of stainless steels as a function of the plasma nitriding time 0.1M H₂SO₄ solution at 25°C.

크게 증가하여 부식이 심함을 예측할 수 있다. 이는 500°C 이상에서 플라즈마질화를 행할 경우 기공이 많은 ε(M₂₋₃N)형의 질화물을 형성함에 따라 내식성을 크게 감소시켰기 때문이다.

380°C와 550°C로 질화조건이 같은 경우 Mo함량이 1.28wt%에서 4.05wt%로 증가하면 부식 전위는 높게 나타나고 I_c는 3M1N3의 경우 1.5×10^{-4} A/cm²에서 3M4N3의 경우에는 6.0×10^{-5} A/cm²으로 크게 감소하는데 이는 질화층에 있던 질소가 N + 6OH⁻ → NO₃⁻ + 3H₂O + 5e⁻ 과 같이 반응할 때 NO₃⁻가 피막에 양이온선택층을 증가시킴과 동시에 MoO₄²⁻의 형성¹⁷⁻¹⁸⁾을 촉진시킨 결과 즉 Mo과 질소의 상승효과¹⁹⁾에 의해 내식성이 향상되는 것으로 생각된다. 위에서 고찰한 결과는 Fig. 6에서 더 명백해지는데, Fig. 6은 양극분극 시험후 시편들의 부식형태를 광학현미경을 사용하여 관찰한 것으로 (a)는 3M1N3, (b)는 5M1N3, (c)는 3M4N3 및 (d)는 5M4N3 시편들의 사진이다. (a)는 Mo함량이 1.28wt% 함유한 것으로 Mo함량이 적어서 표면에 불균일한 부동태피막을 형성함을 보인다. (b)

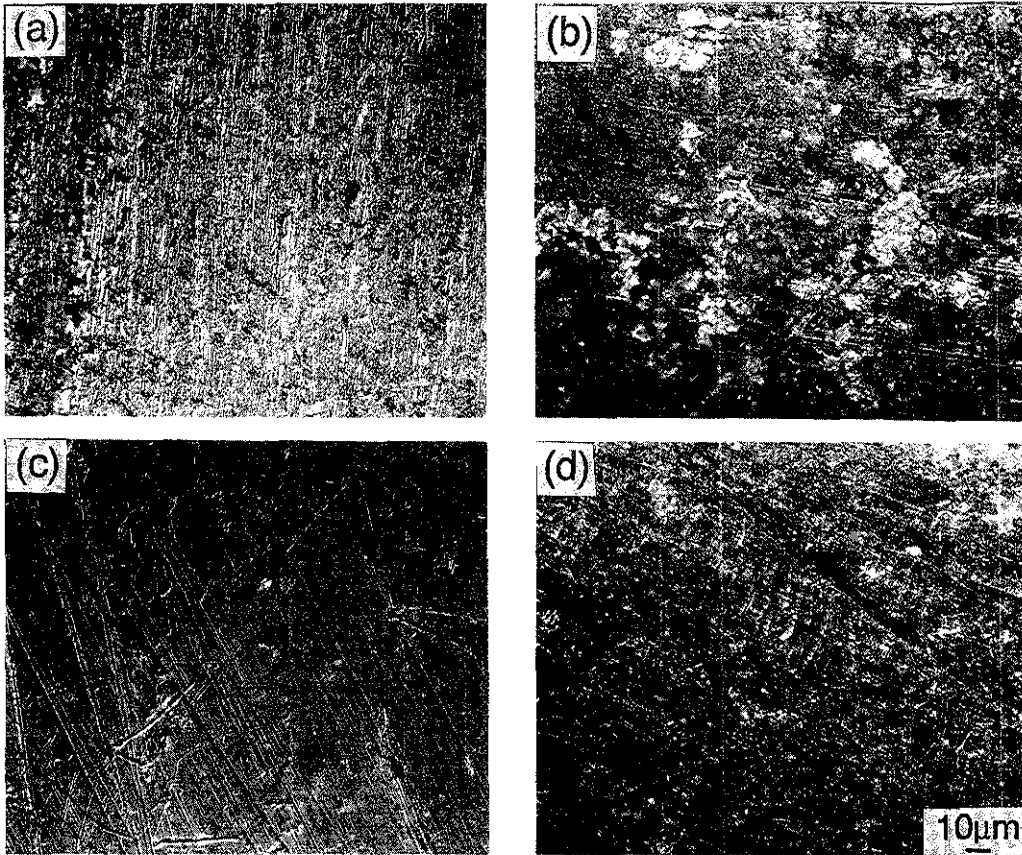


Fig. 6. Optical micrographs showing corrosion behavior of plasma nitrided samples after corrosion test in 0.1M H₂SO₄ solution at 25°C. (a) 3M1N3 (b) 5M1N3 (c) 3M4N3 (d) 5M4N3

는 같은 시편을 550°C에서 질화한 것으로서 표면이 훨씬 불안정하며 부식생성물을 많이 형성하나 Mo함량이 4.05wt%로 증가한 시편을 저온에서 처리하면 표면이 거의 부식이 되지 않고 깨끗한 상태로 남아 매우 안정한 상태임을 확인할 수 있다. 같은 시편을 고온에서 처리한 (d)의 사진을 보면 같은 질화온도에서 처리한 (b)에 비해 표면상태가 훨씬 안정함을 알 수 있다. 이는 위에서 고찰한 바와 같이 질소의 상승효과¹⁹⁾에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 저온에서 처리한 (c)에 비하면 다소 불안정한 양상을 보이는데 이는 500°C이상에서 질화 처리할 경우 기공이 많은 $\epsilon(M_{2-3}N)$ 형의 질화물을 형성하기 때문이다.

3. 2. 2 질화된 스테인리스강의 입계부식거동

Fig. 7은 380 및 550°C에서 3M1N, 3M4N, 5M1N 및 5M4N시편을 플라즈마질화한 후, EPR 시험으로부터 얻은 재활성화전류밀도의 변화를 플라즈마질화시간에 따라 나타낸 것이다. 질화시간이 증가함에 따라 재활성화전류밀도는 Mo가 4.05wt% 첨가된 시편을 380°C에서 질화한 3M4N의 것이 가장 낮고 또 처리시간에 따르는 감소율도 크다. 이는 표면에 형성된 질화물이 거의 M₂N상으로 기공이 없는 치밀한 표면을 갖을 뿐 아니라 Mo가 기지에 많이 존재하므로 표면에 MoO₄²⁻와 같은 부식 억제이온²⁰⁾을 많이 형성하였기 때문으로 생각된다. 또 3M1N시편은 질화가 20시간으로 길어짐에 따

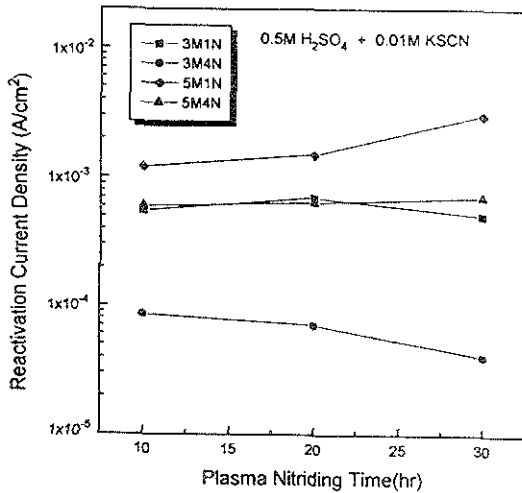


Fig. 7. Reactivation current density of stainless steels as a function of the plasma nitriding time in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN solution at 25°C.

라 약간 재활성화전류밀도 값이 증가하다가 30시간으로 되면 감소하는 경향을 보이는데 이는 M4N 상의 양이 증가하기 때문이다. 550°C에서 처리한 5M4N은 질화시간이 길어짐에 따라 재활성화전류밀도가 약간 증가함을 보이는데 고온에서 Mo함량의 효과로 탄화물형성억제가 크게 증가할지라도 질화시간이 길어짐에 따라 표면에 기공이 많은 M₂₋₃N 상의 형성량이 많아져 재활성화전류밀도가 증가한 것으로 생각된다. 5M1N의 경우는 고온에서 Mo를 4.05wt% 첨가한 경우에 비해 확산층에 Cr-질·탄화물의 형성을 억제할수 없기 때문에 질화시간이 증가함에 따라 재활성화전류밀도가 크게 증가하였을 것이다. Fig. 8은 EPR곡선을 나타낸 시편들의 부식형태를 광학현미경을 사용하여 관찰한 것으로 (a)는 3M1N3, (b)는 5M1N3, (c)는

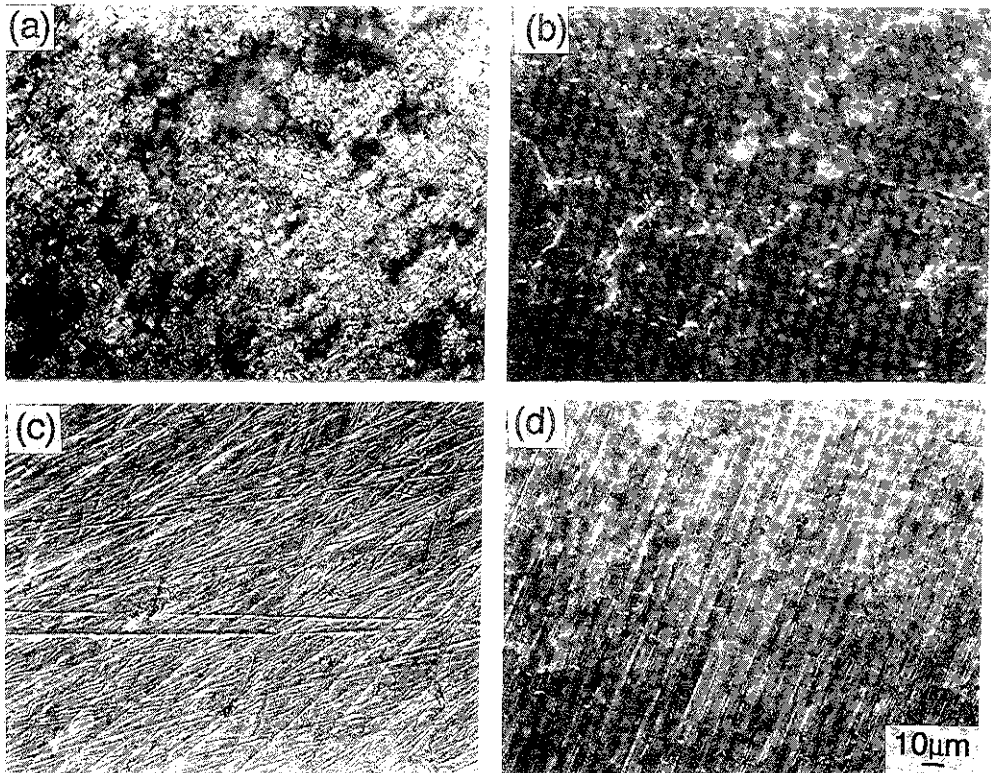


Fig. 8. Optical micrographs showing corrosion behavior of plasma nitrided samples after EPR test in 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN solution at 25°C. (a) 3M1N3 (b) 5M1N3 (c) 3M4N3 (d) 5M4N3

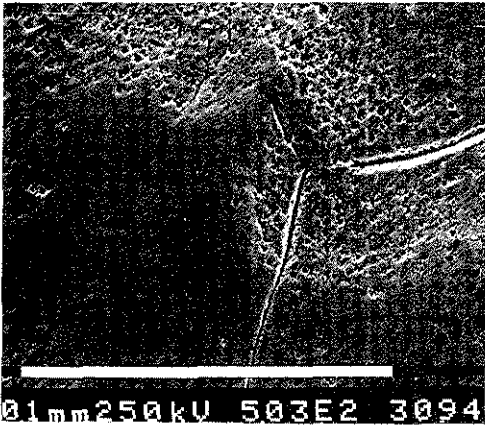


Fig. 9. SEM micrograph showing corrosion behavior of 3M1N3 with nitrided layer after EPR test in 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN solution at 25°C.

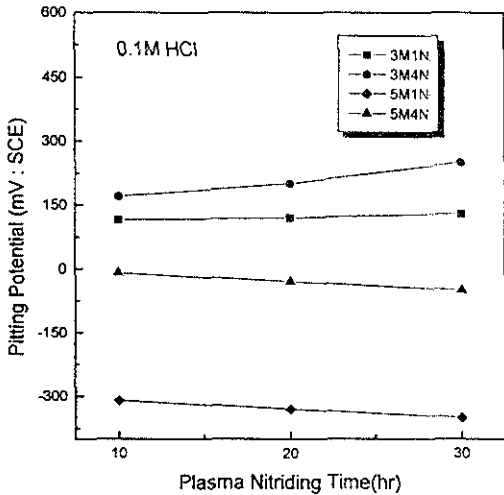


Fig. 10. Pitting potential of stainless steels as a function of the plasma nitriding time 0.1M HCl solution at 25°C.

3M4N3 및 (d)는 5M4N3의 것이다. 이들 사진에서 (a)의 경우는 부식생성물이 거의 떨어져 있어 부식정도를 알 수 없으며 (b)의 경우, 부식생성물 위로 입계를 따라 침식이 이루어진 것을 제외하고는 부식정도가 잘 관찰되지 않으며 (c)를 제외한 모든 시편에서 부식생성물이 관찰되고 있다. 특

히 고온에서 질화한 경우 부식생성물의 양이 많으며²¹⁾ 이때 형성된 부식생성물은 주로 질화층에 존재한 질소가 용출되면서 NH₄⁺ 이온을 함유한 부식생성물과 KSCN → K⁺ + SCN⁻ 및 Fe³⁺ + SCN⁻ → FeSCN²⁺의 반응시 형성되는 FeSCN₂⁻을 함유한 부식생성물²²⁾로 생각된다. Fig. 9는 부식생성물로 덮여진 부분에서 입계부식정도를 확인하기 위하여 저온에서 30시간 질화한 3M1N3 시편의 표면을 1.0μm의 Al₂O₃연마제로 5분동안 연마하여 부식생성물을 제거한 후 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 입계의 부식양상이 용체화처리된 스테인리스강의 경우²³⁾와 비슷하며 입계에 어떤 석출물도 존재하지 않았음을 알 수 있다. 또한 입계의 부식두께는 상당히 얇은 부식형태를 보여주고 있다.

3. 2. 3 질화된 스테인리스강의 공식거동

380 및 550°C에서 3M1N, 3M4N, 5M1N 및 5M4N 시편을 10, 20 및 30시간 플라즈마질화한 후, 0.1M HCl 용액에서 측정된 CPPT 곡선으로부터 플라즈마질화시간에 따른 공식전위(pitting potential : E_{pit})의 변화를 Fig. 10에 나타내었다. 여기에서 보면 Mo가 4.05wt% 함유된 3M4N을 저온에서 질화할 때 플라즈마질화 시간이 길어짐에 따라 E_{pit}가 증가하며 30시간 질화하였을 때 가장 높은 값을 보인다. 또 3M1N 시편의 경우도 HCl 용액에서는 E_{pit}가 질화시간에 따라 약간 증가함을 보인다. 그러나 고온에서 처리한 경우는 저온에서 처리한 경우에 비해 E_{pit}가 크게 낮아지며 질화시간이 길어짐에 따라 5M1N과 5M4N의 E_{pit} 감소 기울기가 비슷하지 만 약 300mV의 차를 보인다. 이와 같이 저온에서 30시간 질화한 경우 3M4N의 E_{pit}가 가장 높는데 이는 표면에 형성된 질화물이 거의 기공이 없고 치밀한 M₄N상이고 석출물역제 때문에 핏트핵생성 자리의 제공기회가 적었으며 MoO₄²⁻를 표면에 많이 형성하였기 때문에 Cl⁻에 대해 강한 특성을 보인 것으로 생각된다. 또한 질화된 질소가 수용액에 용출되어 다량의 NH₄⁺ 이온이 형성되므로 Cl⁻에 의한 침식을 억제하는 중화제로 작용²¹⁾하였기 때문이다. Mo의 첨가효과는 고온에서 크게

나타나며 5M1N시편의 E_{pit} 가 같은 질화조건에서의 5M4N에 비해 크게 감소하는데서 알수 있고 저온의 경우에 비해서도 크게 차이가 나는데 이는 고온에서 질화시간이 길어지면 표면에 기공이 많은 $M_{2-3}N$ 상의 형성량이 많아짐에 따라 핵생성할 수 있는 핏트자리가 크게 증가하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 11은 380 및 550°C에서 3M2N, 3M4N, 5M2N 및 5M4N시편을 10, 20 및 30시간 질화한 후, 0.1M H_2SO_4 용액에 0.1M HCl의 용액을 첨가한 후 측정된 전류-시간곡선으로 부터 플라즈마 질화시간에 따른 공식유도시간의 변화를 나타낸 것이다. 여기에서 보면 저온에서 질화한 3M2N과 3M4N은 질화시간이 길어짐에 따라 핏트 핵생성 속도가 느리고 특히 3M4N을 30시간 질화하였을 때가 가장 낮게 나타났으며 3M2N도 비슷한 경향이 있지만 핵생성 속도가 약간 빠르게 나타났다. 그러나 질화온도를 550°C로 높이면 5M2N의 경우 질

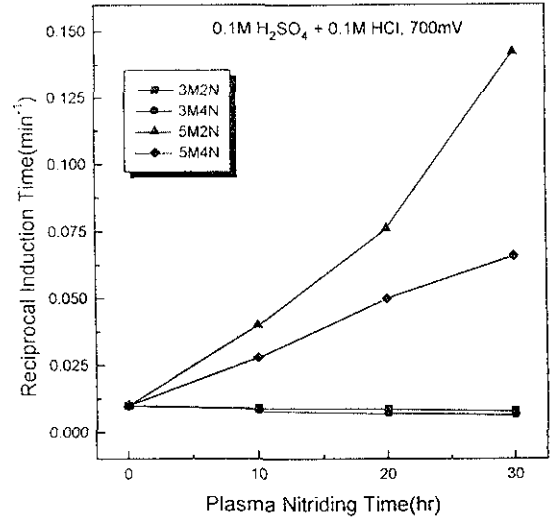


Fig. 11. The relationship between reciprocal induction time and plasma nitriding time for 3M2N, 3M4N, 5M2N and 5M4N samples from data obtained after potentiostatic test in 0.1M H_2SO_4 +0.1M HCl solution at 25°C.

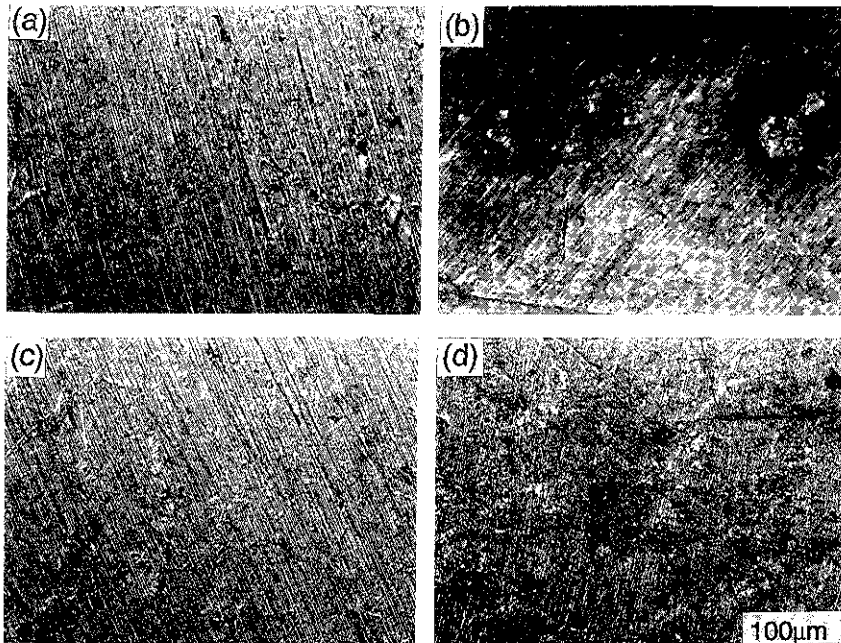


Fig. 12. Optical micrographs showing corrosion behavior of plasma nitrided samples after CPPT in 0.1M HCl solution at 25°C. (a) 3M1N3 (b) 5M1N3 (c) 3M4N3 (d) 5M4N

화시간이 길어짐에 따라 핏트 핵생성속도가 크게 증가하며 Mo함량이 4.05wt%로 증가된 경우에는 핏트 핵생성속도가 크게 둔화된 경향을 보이고 있다. 이 그림으로부터 저온에서 질화한 경우 표면에 γ' (M4N)상의 치밀한 질화층의 형성으로 안정한 피막을 유지하여 핏트핵생성이 어렵지만 고온에서 질화한 경우는 기공이 많은 ϵ (M₂₋₃N)상의 존재, 질화물 및 탄화물의 석출로 인하여 핏트의 핵생성 자리를 많이 제공하였기 때문임을 알 수 있다. 또한 동일한 처리 조건에서도 Mo함량이 증가하면 핵생성속도가 지연되는데 이는 재료내의 Mo가 질화물 및 탄화물의 석출을 방지하여 핏트의 핵생성 자리를 감소시켰기 때문으로 판단된다. Fig. 12는 CPPT후 시편들의 공식형태를 광학현미경을 사용하여 관찰한 것으로 (a)는 3M1N3, (b)는 5M1N3, (c)는 3M4N3 및 (d)는 5M4N3시편들의 사진이다. 이들 사진에서 (a)와 (c)의 경우는 저온에서 30시간질화 처리한 경우로 Mo함량이 적은 (a)의 핏트 수가 (c)에 비하여 많고 또 약간 크게 나타나 있다. 이는 수용액에서 Mo의 Cl⁻에 대해 부식억제효과를 확인할 수 있고 또 (c)의 경우는 질화된 소가 NH₄⁺로 용출하여 핏트의 성장을 방해²⁾ 하였기 때문에 핏트가 작게 나타났을 것이다. (b)와 (d)는 (a)와 (c)를 고온에서 질화한 경우로 표면의 부식형태가 저온질화때와 달리 나타나며 핏트의 크기와 수도 크게 증가함을 보이고 있는데 이는 앞의 공식전위와 핏트핵생성속도에서 고찰한 내용과 잘 일치한다. Mo가 4.05wt% 첨가 되면 핏트의 크기가 현저히 작아지고 있는데 이 또한 위에서 고찰한 바와 같이 MoO₄²⁻와 NH₄⁺이 Cl⁻의 침식을 억제한 효과로 생각된다.

4. 결 론

스테인리스강의 표면특성에 미치는 플라즈마질화의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 질화시간이 30시간으로 길어지면 질화층이 두꺼워지고 내마모성이 증가하며 550℃에서 처리

한 경우는 380℃의 경우보다 표면경도와 내마모성이 증가하고 층의 두께가 두껍다. 또 Mo함량이 증가하면 표면경도와 내마모성이 감소한다.

2) 0.1M H₂SO₄용액에서 부식실험한 결과, 질화시간이 길어짐에 따라 부식전위가 낮고 활성화 및 부동태전류밀도가 증가하며 Mo첨가량이 증가함에 따라 부식전위가 높고 활성화전류밀도가 감소한다. 550℃에서 질화처리하는 380℃에 비해 활성화전류밀도가 크게 증가한다.

3) 0.5M H₂SO₄+0.01M KSCN용액에서 부식실험한 결과, 질화시간이 길어짐에 따라 550℃에서 질화한 경우, 재활성화전류밀도가 증가한다. 380℃의 경우 재활성화전류밀도가 감소하고 Mo함량이 증가함에 따라 550℃에서 질화한 경우가 재활성화전류밀도의 감소 효과가 크게 나타난다.

4) 0.1M HCl용액에서 부식실험한 결과, 질화시간이 길어짐에 따라 550℃에서 질화한 경우, 공식전위가 감소하고 380℃의 경우는 공식전위가 증가하며 Mo의 함량이 증가함에 따라 공식전위가 높고 공식핵생성속도는 380℃의 경우와 Mo가 증가된 경우가 낮다.

5) 부식후 표면관찰 결과, Mo함량이 높고 저온에서 질화처리시간을 길게한 경우, 안정한 피막형성으로 표면부식이 거의 일어나지 않으며 550℃의 고온에서는 Mo함량이 낮고 질화시간을 길게 할수록 입계부식과 공식이 심하게 나타난다.

후 기

본 연구는 1995년도 전남대학교 자동차연구소의 국책공모과제 연구비지원으로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. C. Jindal, J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978)313
2. A. M. Staines and S. Hart, Surface Engineering, 5 (1989)285

3. A. Ramchandani and J. K. Demmis, Heat Treatment of Metals, (1988)34
4. C. K. Lee and H. C. Shih, Corros. Sci., 26 (1994)848
5. M. Samandi, B. A. Shedden, T. Bell, G. A. Collins, R. Hutching, and J. Tendys, J. Vac. Sci. Technol., 12(1994)935
6. H. Kato, T. S. Eyre, and B. Ralph, Surface Engineering, 10(1994)65
7. Z. L. Zhang and T. Bell, Surface Engineering, 1(1985)131
8. E. Rolinski, Surface Engineering, 3(1987) 35
9. A. M. Staines, Heat Treatment of Metals (1990)85
10. R. C. Newman and M. A. A. Ajjawi, Corros. Sci., 26(1986)1057
11. Ogoshi High Speed Universal Wear Machine Manual
12. S. M. Bruemmer, L. A. Charlot and B. W. Arey, Corros., 44(1988)328
13. D. Choi and G. S. Was, Corros., 48(1992) 292
14. H. Ogawa, Corros., 34(1978)52
15. 會根匠, 山中久彦, J. of the Japan Institute of Metals, 41(1977)621
16. A. J. Sedriks, Corros., 42(1986)376
17. Han-Cheol Choe, Dap-Chun Choi, Kwan-Hyu Kim, and Sung-Kill Hong, Corrosion Engineering, 45(1996)137
18. H. C. Choe, H. S. Kim, D. C. Choi, K. H. Kim, J. of Materials Science, 32(1997)1221
19. M. Sakashita and N. Sato, Corrosion Sci. 17 (1977)473
20. C. R. Clayton, J. Electrochem. Soc., 133 (1986) 2465
21. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, 33(1995) 475
22. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지, 29(1991) 979
23. 최한철, 문경태, 김관휴, 한국부식학회지, 21 (1992)239