

Al 함유 13%Cr 스테인리스강의 표면 질소침투 열처리에 미치는 첨가원소 탄소의 영향

(13%Cr 스테인리스강의 고질소 표면침투 열처리)

유대경 · 박진욱 · 주동원 · 김기돈* · 성장현

동아대학교 금속공학과

*포항종합제철(주) 기술연구소

Effect of Carbon Content on the Nitrogen Permeation Heat Treatment in Aluminum Bearing 13%Cr Stainless Steels

D. K. Yoo, J. U. Park, D. W. Joo, K. D. Kim*, and J. H. Sung

Department of Metallurgical Engineering, Dong-A University, Pusan, 604-714

*POSCO Technical Research Laboratories, Pohang, Korea, 790-785

Abstract This study aims to investigate the effect of carbon content on the surface nitrogen permeation of 13%Cr-1.8%Al alloyed stainless steels. The surface nitrogen permeation was performed at 1050°C~1200°C in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere. The nitrogen permeated surface layer of the specimen containing 0.03%C consists of AlN, martensite and retained austenite phases, while the surface layer of the specimen containing 0.14%C appears the AlFe₃C_x phase including former three phases. The specimen containing 0.14%C shows lower total case depth than that containing 0.03%C at the nitrogen permeation temperatures of 1050°C and 1100°C, while the total case depth of the specimen containing 0.14%C is remarkably increased at the temperature of 1150°C and 1200°C due to the increase in the retained austenite content. Martensitic phase, AlN and AlFe₃C_x precipitate of the nitrogen permeated surface layer cause to increase the surface hardness of 550~600Hv.

(Received February 9, 2000)

Key words: Surface nitrogen permeation, 13wt%Cr stainless steel, Carbon addition effect, Solution nitriding, Surface phase change, AlN, AlFe₃C_x

1. 서 론

고온의 질소분위기에서 가열에 의해 스테인리스강의 표면에서 내부로 질소를 침투확산하여 고용시키는 열처리를 고용질화라고 부른다[1]. 고용질화의 원리를 이용하여 Al이 첨가된 13%Cr 스테인리스강을 고온의 질소 분위기에서 열처리하면, 질소와 Al의 강한 친화력과 오스테나이트상의 높은 질소 고용도로 인하여 표면에서 내부로 질소가 침투한다[2]. 따라서 13%Cr 조성의 스테인리스강에서는 Al과 같은 질소와 친화력이 큰 합금원소가 첨가되지 않으면 질소가 침투되기 어렵다[2]. 그러나 13%Cr 스테인리스강의 표면 질소침투 열처리시 Al첨가량을 증가시키면, 질화물의 석출량이 증가하고 질소침투층 깊이가 깊어지지만, 소정의 Al함량 이상이 되면 내부기지가 페라이트 단상으로 변하여 질소침투층 깊이가 얕아진다고 보고되어 있다[2].

탄소는 강력한 오스테나이트 형성원소이기 때문에 질소침투 열처리 온도에서 Al에 의한 페라이트 형성효과를 상쇄시키고 기지조직을 페라이트+오스테나이트상으로 만들어 질소침투를 용이하게 함과 동시에 고온에서 장시간 유지함에 따른 내부기지조직의 조대화를 방지할 것으로 예상되지만, 탄소는 질소의 고용도를 감소시키기 때문에 질소침투 열처리시 표면에서 내부로 질소가 침투될 때 내부에서 표면으로 이동하여 질소침투를 방해한다고 보고 되어있다[3].

따라서 본 연구에서는 Al을 함유한 13%Cr 스테인리스강에 오스테나이트 형성을 촉진시키고 내식성을 향상시킨다고 알려진 Cu를 첨가한 조성에 탄소를 0.03% 및 0.14%로 변화시킨 2종류의 시료를 이용하여, 고온에서 질소침투 열처리시 표면층의 석출물 석출과 상변화, 질소침투층 깊이변화, 경도변화, 내부조직변화 등에 미치는 탄소첨가의 영향을 조사하였다.

Table 1. Chemical composition of specimens.(wt. %)

specimen No.	C	Si	Cr	Cu	Al	Fe
MS8	0.03	0.15	13.27	2.07	1.80	bal.
MS9	0.14	0.16	13.5	2.01	1.81	bal.

2. 실험방법

고주파 진공유도로를 사용하여 Al과 Cu가 복합 첨가된 2종류의 탄소함량이 다른 13%Cr스테인리스강을 제작하였다. Table 1에 시료의 화학조성을 나타내었다. 각각의 시료는 약 20 kg의 ingot로 제작한 후 열간압연에 의해 약 12 mm판재로 만들었다. 이 판재를 가로 × 세로 × 두께가 15 × 50 × 12 mm의 크기로 절단하여 표면을 연마한 후 질소침투 열처리시료로 사용하였다.

연마가 끝난 시료의 질소침투열처리는 가스 압력조절이 가능한 수직튜브(tube)로에서 질소가스압력을 1 kg/cm²로 고정시켜 1050°C~1200°C의 온도범위에서 1~24시간 유지 후 퀸칭하였다.

열처리가 끝난 시료는 연마 및 정마과정을 거쳐 부식시킨 후 광학현미경, 주사전자현미경, Energy Dispersive X-ray(EDX), Glow Discharge Optical Spectrometer(GDOS) 및 X선 회절기를 이용하여 열처리 조건변화에 따른 표면과 내부의 상변화, 잔류오스테나이트 체적분

율, 질소침투층 깊이 및 표면층의 질소농도를 분석하였다. 표면층에 석출된 석출물의 종류를 분석하기 위해서 열처리 전 시료를 얇은 chip을 얻어 질소침투 열처리한 다음 10%Br-metanol법[4]으로 석출물을 추출하여 X선 회절분석하였다. 질소침투에 따른 표면층 및 내부기지의 경도 변화는 미소경도기(하중 200 g 및 1 kg)를 사용하여 표면에서 내부로 깊이 변화에 따른 경도변화를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

질소와 친화력이 큰 Al과 오스테나이트 형성을 촉진시키는 Cu를 복합 첨가한 13%Cr스테인리스강을 질소분위기에서 열처리하면 표면에서 내부로 질소가 침투되어 표면층의 상변화가 예상된다. 따라서 본 연구에서는 1.8%Al을 함유한 13%Cr스테인리스강에 탄소를 0.03% 및 0.14%첨가한 시료를 질소가스분위기에서 열처리한 후 탄소함량차이에 따른 표면층의 석출물분석, 표면층의 상변화 및 질소침투층 깊이를 조사하였다.

3.1 질소침투 열처리에 의한 조직변화

Fig. 1은 1050°C~1150°C에서 질소가스 압력을 1 kg/cm²로 고정하여 10시간동안 질소침투 열처리 후 표면과 내부의 조직변화를 나타낸 광학현미경 사진이다. 탄소의 함량이 0.03%인 MS8시료는 (a) 및 (b)에서와

Fig. 1. Optical micrographs of the nitrogen permeated specimens showing the surface and interior phases after heat treating in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere for 10 hrs ; (a)MS8, 1050°C, (b)MS8, 1150°C, (c)MS9, 1050°C, and (d)MS9, 1050°C.

같이 표면층에 석출물이 보이고 있고 내부기지는 고온에서 장시간 가열하여 페라이트상이 조대화되었다. 페라이트 상으로는 질소침투가 어려울 것이라 생각하였지만 질소와 Al의 강한 친화력으로 인해 질소가 침투되었으며 석출물이 석출되었다. 1150°C에서는 질소침투층 깊이가 더 깊고 표면층에 많은 침상 또는 각형의 석출물이 보인다. 탄소의 함량이 0.14%인 MS9시료는 1050°C에서는 (c)와 같이 표면층의 석출물과 함께 내부

의 페라이트기지 내에 미고용 탄화물들이 보이고 있으며, 이 미고용 탄화물의 입계고착(grain boundary pinning)효과에 의해 페라이트 결정립이 미세하다. 온도가 1150°C로 상승하면 (d)에서와 같이 페라이트 기지 내에 미고용 탄화물이 고용되어 페라이트결정립이 조대할 것으로 예상하였으나 오스테나이트상(상온조직은 마르텐사이트상)의 출현으로 인한 2상혼합조직의 결정립성장 억제효과[5]에 의해 결정립이 미세하다. 한편 표면층

Fig. 2. SEM micrographs of the nitrogen permeated specimens showing the surface and interior phases after heat treating in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere at 1100°C ; (a)MS8, 5hrs, (b)MS8, 24hrs, (c)MS9, 5hrs, and (d)MS9, 24hrs.

Fig. 3. SEM micrographs of the nitrogen permeated specimens showing the surface precipitate morphologies after heat treating in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere ; (a)MS8, 1100°C, 5hrs and (b)MS9, 1150°C, 10hrs..

에 존재하는 석출물의 량은 탄소함량이 낮은 MS8시료보다 많다. 이 사진에서 1050°C에서는 MS8시료가, 1150°C에서는 탄소함량이 높은 MS9시료가 질소침투층 깊이가 더 깊음을 알 수 있다.

Fig. 2는 1100°C에서 시간변화에 따른 질소침투층 깊이 변화를 나타낸 SEM사진이다. 시간이 증가함에 따라 질소침투층 깊이가 깊어지고 있으며 질소침투층과 기지의 경계가 뚜렷하다. 탄소의 함량이 낮은 MS8시료의 내부기지는 페라이트 단상이며 질소가 침투된 표면층에는 많은 석출물이 존재하고 있다. 탄소함량이 높은 MS9시료는 (c) 및 (d)에서와 같이 내부는 페라이트+마르텐사이트의 2상 혼합조직을 보이고 있다. 질소침투층 깊이는 탄소함량이 낮은 MS8시료가 탄소함량이 높은 MS9시료보다 더 깊음을 볼 수 있다. (c) 사진과 Fig. 1의 (c) 사진을 비교해볼 때 탄소함량이 높은 MS9시료는 1050°C 10시간에서 미고용 탄화물이 존재하고 있었지만 1100°C, 5시간에서는 미고용 탄화물이 고용되어 페라이트+오스테나이트조직으로 변한 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 1100°C 및 1150°C에서 각각 5시간 및 10시간 질소침투 열처리한 시료의 표면층에 보이는 석출물의 SEM사진이다. 탄소의 함량이 적은 MS8시료와 탄소의 함량이 많은 MS9시료 모두 조대한 각형과 침

상의 석출물이 보이고 있으며 표면기복이 존재하는 것으로 보아 질소침투 표면층에 마르텐사이트상이 존재함을 알 수 있다. 이것은 질소침투 열처리시 질소와 Al의 강한 상호작용에 의해 침투된 질소가 표면층을 페라이트상에서 오스테나이트상으로 변화시키고 이 오스테나이트상이 급냉에 의해 마르텐사이트상으로 변태된 것이라고 판단된다. EDX분석에서 탄소의 함량이 낮은 MS8시료는 A와 같이 AlN상으로 추정되는 Al피크가 높은 석출물만 보이지만, 탄소의 함량이 높은 MS9시료는 B와 같이 Al피크만 높은 석출물과 C와 같이 Al과 Fe피크가 모두 높은 석출물의 2종류가 존재하고 있다.

표면층에 존재하고 있는 상을 조사하기 위하여 1100°C와 1150°C에서 10시간동안 질소침투 열처리한 시료를 X선 회절 분석하여 Fig. 4에 나타내었다. 탄소의 함량이 적은 MS8시료는 대부분 α-Fe피크가 보이고 AlN 및 γ-Fe피크가 미약하게 나타났다. 탄소의 함량이 높은 MS9시료는 γ-Fe피크가 대부분을 이루고 있지만

Table 2. The retained austenite contents after nitrogen permeation treatment.

		10hrs	24hrs
MS8	1100°C	3.0%	0.2%
	1150°C	15.8%	19.5%
MS9	1100°C	79.5%	79.2%
	1150°C		

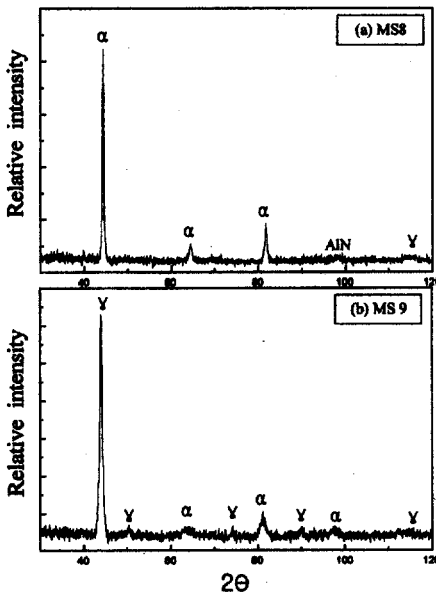


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the surface layer after heat treating in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere for 10 hrs ; (a)MS8, 1100°C and (b)MS9, 1150°C.

Fig. 5. SEM micrographs of the nitrogen permeated specimens showing the extracted precipitate morphologies after heat treating in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere for 24 hrs ; (a)MS8, 1100°C and (b)MS9, 1150°C.

α -Fe피크도 존재하고 있다. 이 α -Fe피크는 Fig. 3의 표면기복으로 보아 마르텐사이트상이라고 생각된다.

Table 2는 질소침투 열처리후 X선 회절분석법으로 구한 시료의 잔류 오스테나이트 체적분율[6]을 나타낸 것이다. 1100°C 및 1150°C에서 질소침투 열처리한 두 시료의 잔류 오스테나이트의 체적분율은 시간이 증가하여도 비교적 큰 차이는 없지만 1100°C에서는 탄소함량이 높은 MS9시료가 탄소함량이 낮은 MS8시료보다 잔류 오스테나이트의 체적분율이 높다. MS9시료는 1100°C에서 1150°C로 온도가 상승함에 따라 잔류오스테나이트의 체적분율이 15~20%에서 79%로 급격히 증가함을 알 수 있다. 이것은 1100°C에서보다 1150°C에서 많은 양의 질소가 침투되었다는 것을 의미한다. 따라서 1150°C에서 표면층에 석출물이 더 많다는 것을 Fig. 1에서 볼 수 있다.

Fig. 5는 1100°C와 1150°C에서 24시간 질소침투 열

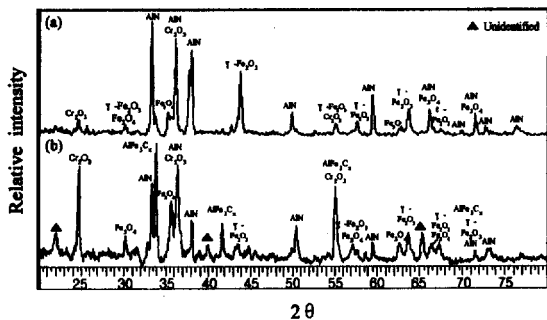


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the extracted precipitates after heat treating in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere for 24 hrs; (a)MS8, 1100°C and (b)MS9, 1150°C.

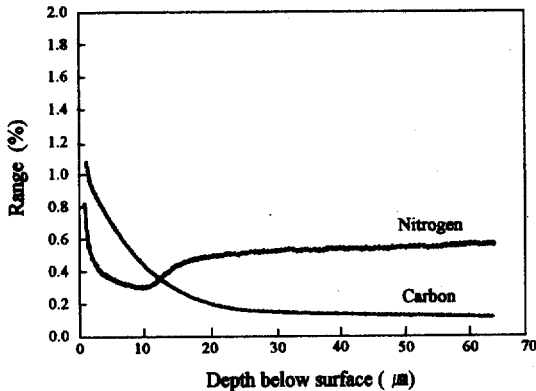


Fig. 7. Changes in nitrogen and carbon contents of MS9 specimen with depth below surface after heat treating in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere at 1200°C for 10 hrs.

처리한 시료를 10%Br-metanol법으로 표면층 석출물을 추출한 후 추출된 석출물의 SEM사진이다. 탄소의 함량에 관계없이 석출물은 대부분 판상 또는 침상을 보이고 있으며 가끔 봉상(round type)의 석출물이 보인다. 이들 석출물을 X선 회절 분석한 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 두 시료 모두 AlN피크가 대부분을 이루고 있으며 강도가 낮은 산화물 피크가 존재한다. 이 산화물 피크는 석출물을 추출하기 위하여 표면적이 넓은 얇은 chip을 질소침투 열처리하였기 때문에 가스중의 수분과 시료표면과의 반응에 의해 생긴 산화물로 추정된다. 탄소의 함량이 높은 MS9시료는 AlN피크 이외에도 $\text{AlFe}_3\text{C}_x(\text{AlFe}_3\text{C}_{0.5})$ 의 탄화물피크가 존재하고 있다. MS9시료의 표면층의 EDX분석에서 Fig. 3의 C와 같이 Al과 Fe의 함량이 높은 석출물 피크가 존재하는 것으로도 AlFe_3C_x 상을 확인 할 수 있다. 이 AlFe_3C_x 탄화물은 탄소함량이 높은 MS9 시료에서 질소침투 표면층에 존재하고 있으며 내부기지에는 존재하지 않는 것 같다. 삼각형으로 표시한 피크를 밝힐 수 없었지만, 고영질화를 하면 질화물 또는 탄질화물이 생긴다고 보고하고 있기 때문[1,2]에 탄질화물이라고 추정되지만 확실치 않다.

3.2 경화층 깊이 변화에 미치는 탄소첨가의 영향

Fig. 7은 탄소함량이 0.14%인 MS9시료를 1200°C에서 10시간동안 질소침투열처리 후 Glow Discharge Optical Spectrometer를 이용하여 표면에서 내부로 깊이 변화에 따른 질소와 탄소농도 변화를 나타낸 그림이다. 표면에서 내부로 갈수록 탄소의 농도는 계속 감소하고 있지만, 질소의 농도는 최외각 표면층에서 약간

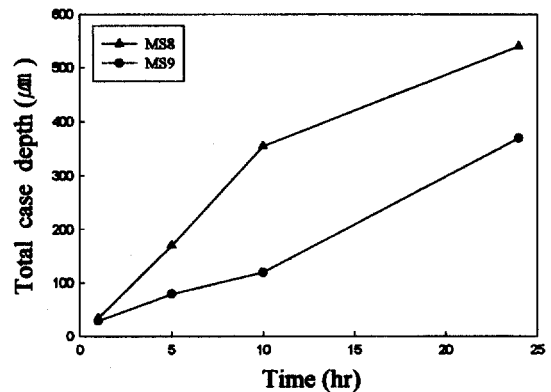


Fig. 8. Variation of total case depth with time for MS8 and MS9 specimens after nitrogen permeation treatment in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere at 1100°C.

감소한 후 다시 증가하고 있다. 질소침투 열처리 시료표면은 질소포텐셜은 높지만 탄소포텐셜은 낮기 때문에 질소가 표면에서 내부로 이동할 때 탄소는 내부에서 표면으로 이동하여 질소침투를 방해한다. 더욱이 질소는 탄소의 활동도를 증가[7]시키기 때문에 표면으로 탄소의 이동을 촉진시킨다고 생각된다. Fig. 7에서 표면에서 약 1 μm까지는 질소의 농도가 감소된 것은 내부에서 표면으로 이동하는 탄소의 방해역할 때문이라고 생각되며 이 지점까지 탄소의 농도는 높다. 이 지점 이상에서 내부로 갈수록 질소농도가 증가된 것은 질소침투를 방해하는 탄소의 농도가 낮아졌기 때문이라고 생각된다.

Fig. 8은 1100°C에서 1~24시간 질소침투 열처리한 시료의 전 경화층깊이(total case depth)를 나타낸 그림이다. 탄소의 함량이 낮은 MS8시료는 시간이 증가함에

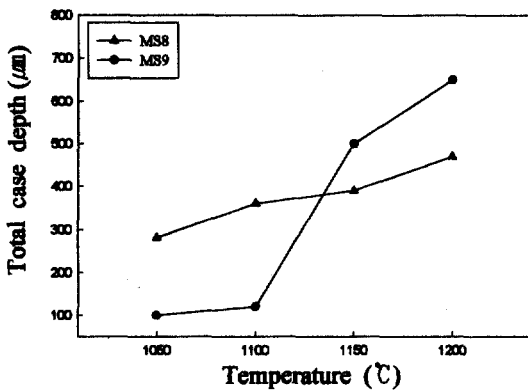


Fig. 9. Variation of total case depth with temperature for MS8 and MS9 specimens after nitrogen permeation treatment in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere for 10 hrs.

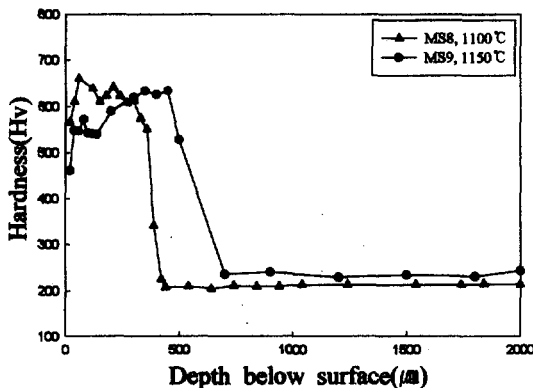


Fig. 10. Hardness as a function of depth below surface after nitrogen permeation treatment in the 1 kg/cm² for MS8 and MS9 specimens at 1100°C and 1150°C respectively.

에 따라 포물선 모양으로 전 경화층 깊이가 급히 증가하고 있지만 탄소의 함량이 높은 MS9시료는 시간이 증가함에 따라 전 경화층깊이는 비교적 완만한 직선형태로 증가하고 있다. 탄소함량이 높은 MS9시료는 탄소가 질소의 침투를 방해하기 때문에 전 경화층깊이가 비교적 완만하게 증가하고 있다고 추정된다.

Fig. 9는 1050°C~1200°C에서 10시간동안 질소침투 열처리 하였을 때 온도변화에 따른 전 경화층 깊이변화를 나타낸 그림이다. 탄소함량이 낮은 MS8시료는 온도 증가에 따라 전 경화층 깊이가 비교적 완만하게 증가하고 있다. 반면에 탄소함량이 높은 MS9시료는 1050°C와 1100°C에서는 MS8시료보다 전 경화층깊이가 100~120 μm으로 낮지만, 1150°C이상에서는 경화층 깊이가 급격히 증가하여 1150°C에서 500 μm, 1200°C에서 650 μm으로 탄소함량이 낮은 MS8시료의 전 경화층 깊이보다 더 깊다. 이는 비록 탄소가 질소의 침투를 방해하여도 Table 2에서와 같이 MS9시료는 표면층의 잔류 오스테나이트의 체적분율이 1100°C, 10시간의 15.8%에서 1150°C, 10시간의 79.5%로 급격하게 증가한 것에 기인한다고 생각된다. 즉 MS9시료는 1100°C에서보다 1150°C에서 비록 기지의 오스테나이트 체적분율이 작아도(Fig. 2(c)와 Fig. 1(d)비교), 질소의 확산침투가 훨씬 활발하여 침투층 깊이가 더 깊어졌기 때문이라고 생각된다.

Fig. 10은 1100°C와 1150°C에서 10시간동안 질소침투 열처리한 시료의 표면에서 내부로 깊이변화에 따른 경도변화를 나타낸 그림이다. 질소침투 표면층은 석출물 석출과 마르텐사이트 변태로 인하여 550~650Hv의 경도를 보이며 내부기지의 경도값은 페라이트 단상 또는 페라이트+마르텐사이트조직으로 인하여 200~250Hv를 나타내는데 탄소함량이 낮은 MS8시료가 탄소함량이 높은 MS9시료보다 최외각 표면에서 경도가 약간 높다. 이는 MS8시료의 잔류오스테나이트 체적분율이 MS9시료보다 작기 때문이라고 생각된다. 또한 탄소의 함량이 높은 MS9시료는 잔류 오스테나이트 체적분율이 높아 최외각 표면층의 경도가 크게 감소하리라고 예상하였지만 Fig. 1에서와 같이 표면층에 질화물 석출량이 많아 경도는 550Hv로 약간 저하하였다.

4. 결 론

1.8%Al을 함유한 13%Cr 스테인리스강에 0.03% 및 0.14% 탄소를 첨가한 2종류의 시료를 1050°C~1200°C의

온도범위에서 질소침투 열처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질소침투층 깊이는 온도상승에 따라 증가하였고 두 시료 중 1050°C 및 1100°C에서는 탄소의 질소침투 방해효과에 의해 0.14%C를 함유한 시료의 침투층 깊이가 더 얇았지만 1150°C이상에서는 잔류오스테나이트 함량 증가에 기인하는 확산효과의 증가로 0.14%C를 함유한 시료의 질소침투층 깊이가 더 깊었다.

2. 질소가 침투된 표면층의 조직은 0.03%C를 함유한 시료의 경우 AlN+마르텐사이트+잔류오스테나이트이며, 0.14%C를 함유한 시료에서는 이들 3상 이외에 $AlFe_3C_x$ 의 탄화물이 석출되었다.

3. 페라이트 또는 페라이트+마르텐사이트 조직을 가진 내부기지는 200~250Hv의 경도를 보인 반면, 질소가 침투된 표면층은 석출물 석출 및 마르텐사이트 변태로 인해 550~650Hv의 높은 경도를 보였다. 잔류 오스테나이트의 체적분율이 높은 0.14%C시료의 최외각 표면층의 경도는 550Hv로 나타났다.

후 기

이 논문은 1998학년도 동아대학교 학술연구조성비(일반 과제)에 의하여 연구되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. H. Berns, & S. Siebert: ISIJ International 36 (1996) 927.
2. 윤삼석, 김기돈, 이해우, 강창룡, 성장현 : 열처리공학회 12(1999)226.
3. 허중서, 주동원, 강창룡, 성장현 : 대한금속학회지 37 (1999)257.
4. 大倉 : 日本金屬學會誌, 24(1960)241.
5. 阿部, 日裏, 石田, 西澤 : 鐵と鋼 70(1984)2026.
6. R. L. Miller : Trans. of the ASM 57(1964)894.
7. H. Berns and R. L. Juse : "Proceeding the 6th International Seminar of IHFT", Kyongju, Korea, Oct. 15~18 (1997)388.