

## 스테인리스강의 가스질화에 미치는 열처리 조건의 영향에 관한 연구

김한군 · 황길수 · 선철곤  
부경대학교 재료공학부

### Effect of Heat Treatment Characteristic on the Gas Nitriding of Stainless Steels

H. G. Kim, G. S. Hwang and C. G. Sun

Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-739, Korea

**Abstract** Nitrided compound layer and diffusion layer structure were observed by SEM. The compound layer and the constituent of nitrided surface of STS 304, STS 316, STS 410 and SACM 645 steel were analysed using EMPA and XRD respectively. The depth of nitriding layer that is obtained from similar nitriding condition decrease in the order of SACM 645 > STS 410 > STS 316 > STS 304. Result of phase transformation of the nitrided at 550°C by XRD analysis were as follows; The austenitic stainless steel was mainly consist of  $Cr_2N$  accompanying with  $Fe_4N$  and  $Fe_{2-3}N$  phase and martensitic stainless steel was mainly consist of present  $Fe_{2-3}N$  +  $Cr_2N$  phase, but SACM 645 steel was  $Fe_{2-3}N$  phase present only.

(Received November 13, 2002)

**Key words:** Gas Nitriding, Austenitic stainless steel, Compound layer

#### 1. 서 론

강을 질화시키기 위하여 사용되고 있는 방법 중에서 가장 많이 사용되고 있는 것은 가스 질화법, 염욕 질화법 및 플라즈마 질화법이다. 이 중에서 염욕 질화법은 시설비가 많이 들지 않고 처리시간이 빠른 것 등의 장점이 있으나 사용되는 질화제가 청산염 계통의 맹독성 공해물질이기 때문에 사양화되어 가는 추세이며, 플라즈마 질화법은 세 가지 방법 중 가장 발달된 방법이지만 시설비가 고가인 점 등으로 대중적인 산업화에는 제한을 받는다. 여기에 비하여 암모니아 가스를 사용하는 가스 질화법은 암모니아 가스 자체가 유독 물질이기는 하지만 아직도 공업적으로 중요한 위치를 차지하고 있다[1,2].

오스테나이트계 스테인리스강은 우수한 내식성을 갖고 있으나, 강도가 낮고 염화물 등을 포함하는 분위기 중에서 응력 부식균열을 일으키기 쉬운 결점을 가지며, 또한 페라이트계 스테인리스강은 강도는 높지만 연성이 낮고 길바닥 부식과 일반적인 내식성이

낮으며 가공성이 떨어지기 때문에[3,4] 그 사용에 제한을 받는다. 이러한 스테인리스강에 높은 경도와 내마모성을 증대시키기 위하여 표면층을 질화시키는 경우가 있다. 스테인리스강 중에서 마르텐사이트계와 페라이트계는 비교적 쉽게 질화시킬 수 있으나 오스테나이트계 스테인리스강은 표면에 안정한 부동태 피막이 형성되어 있어서 일반적인 가스질화에 의해서는 처리가 어렵기 때문에 대부분 플라즈마(이온)질화법으로 질화시키고 있다. 그러나 플라즈마 질화처리는 장치설치비가 많이 들기 때문에 보다 저렴한 가격과 보편적인 방법으로 오스테나이트계 스테인리스강을 질화시키기 위하여 특별한 방법이 필요하다.

본 연구에서는 암모니아를 사용하는 일반적인 가스 질화법으로 스테인리스강을 질화시킬 수 있는 열처리 공법을 개발하기 위하여 표면의 부동태 피막을 제거할 수 있는 시편 표면처리와 가스 질화 시킨 후 오스테나이트계 스테인리스강의 질화 특성을 고찰하고 아울러 일반 질화용 강에 대한 질화특성과의 관계를 비교 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편준비

본 실험에 사용된 시편은 860°C에서 30분간 오스테나이트화 처리후 공냉하여 초기조직을 동일한 상태로 처리한 다음  $\phi 20 \times 6$  mm 크기로 절단 가공하여사용하였으며, KS의 STS 304, 316의 오스테나이트계 스테인리스강과 STS 410의 마르텐사이트계 스테인리스강, SACM 645 질화용 강을 사용하여 실험하였다.

사용한 시편의 성분은 분광분석기를 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 1에 나타내었다. 시편을 열처리하기 전에 양면 모두 #300~#1200로 연마하였고, 가스질화시킬 면은 연마지로 #2000까지 미세 연마한 후 광택연마 처리하였다.

### 2.2. 가스질화처리

부동태 피막을 제거하기 위하여 약 5% 묽은염산에서 3분간 산세처리를 하였다. 산세한 시편은 흐르는 물에서 수세한 다음 충분히 건조시킨 후 관상로에서 암모니아계의 약품을 이용하여 예비처리한 후 질화처리하였으며, 질화는 암모니아(NH<sub>3</sub>)가스만을 주입시켰으며, 암모니아 분해도는 15~20% 였다. 온도 변화에 의한 질화 특성을 고찰하기 위하여 각각 400°C, 430°C, 450°C, 500°C, 550°C 및 600°C 온도로 14시간씩 동일한 조건으로 가스 질화처리하였다.

### 2.3. 금속조직시험 및 경도시험

질화처리된 시편은 부식액으로 크롬산(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 사용하여 1A 이하의 전류 하에서 전해 부식시키고, 주사전자 현미경(SEM)을 사용하여 질화층 및 화합물층 등을 세밀하게 관찰하였다.

경도시험은 마이크로 비커스 시험기를 사용하여 하중 50 g, 유지시간 15초로 표면에서부터 중심부로 질화층을 측정하기 위하여 0.1 mm의 간격으로 유효 경화층이 되는 400 Hv되는 범위까지 3회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

### 2.4 X-Ray 회절시험 및 양극분극시험

각 시편에서 생성된 질화층 표면의 화합물들을 조사하기 위하여 550°C에서 동일한 조건으로 질화시킨 각각의 시편을 Cu-K $\alpha$  타겟, Ni필터를 사용하여 40 Kv, 30 mA 전압으로 scan speed 5°/min, 30°-90°의 주사각도 범위의 조건으로 X-Ray 회절시험을 실시하였다. 양극분극 시험은 분극시험용 포텐셔스타트와 그 부속장치를 이용하여 양극분극 시험편의 전위를 일정속도로 연속적으로 변화시켜 이에 수반되는 전류의 변화를 측정하는 동전위법으로 실시하였다. 이때 기준전극으로는 포화카로멜전극(S.C.E)을사용하고, 보조전극으로는 탄소봉을 사용하였다. 시험은 ASTM G5 규정에 의거, 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 약 1 hr 침지시켜 시편이 시험용액 환경에서 안정화된 후 실시하였으며, 시험전위는 개로전위(O.C.P)의 -0.5 V에서 +1.5 V까지, 주사속도는 5 mV/sec로 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 현미경 조직특성

Photo. 1은 오스테나이트계 스테인리스 STS 304 강에 대하여 400~600°C 범위의 온도에서 14시간 동안 질화처리하였을 때 조직변화를 나타낸 것이다. 여기서 관찰할 수 있는 바와 같이 모든 질화처리 온도에서 표면 층에 백층이 비교적 균일하게 형성되어 질화처리가 양호하게 이루어져 있고 질화처리의

Table 1. Chemical composition of the specimens

(wt. %)

| Specimens | Element |      |      |      |      |       |       |      |
|-----------|---------|------|------|------|------|-------|-------|------|
|           | C       | Si   | Mn   | P    | S    | Cr    | Ni    | Mo   |
| STS 304   | 0.04    | 0.45 | 1.84 | 0.02 | 0.02 | 19.31 | 7.71  | 0.29 |
| STS 316   | 0.02    | 0.55 | 1.44 | 0.02 | 0.02 | 16.9  | 10.53 | 2.18 |
| STS 410   | 0.15    | 0.41 | 0.46 | 0.02 | 0.02 | 12.51 | 0.54  | 0.05 |
| SACM 645  | 0.43    | 0.41 | 0.20 | 0.02 | 0.01 | 1.51  | 0.15  | 0.20 |

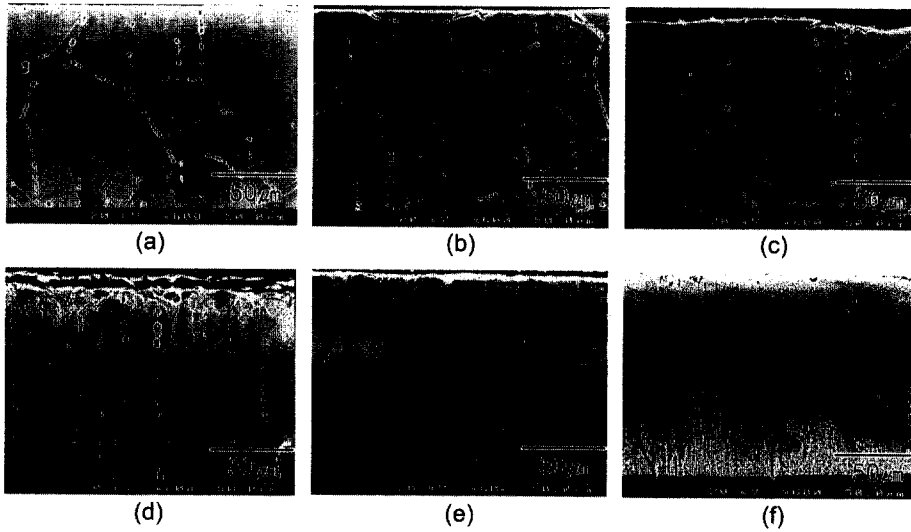


Photo. 1. Cross section of STS 304 gas nitrided at various temperature (a) 400°C, (b) 430°C, (c) 450°C, (d) 500°C, (e) 550°C and (f) 600°C.

효과가 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 450°C 이하의 질화 온도에서는 표면에 백층은 형성되어 있어도 식별할 수 있을 정도의 확산층은 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 500°C 이상에서는 백층 아래 상당한 깊이까지 확산층이 형성되어 있고 확산층의 깊이는 질화처리 온도가 증가할수록 증가하고 있다. 또한 확산층과 내부의 비확산층 사이에는 뚜렷한 경계가 나타난다. 한편 기지조직에 나타나는 떠 모양의 구상 석출물은 전해 부식시 흡수된 수소에 의한 미소한 백점 생성에 의한 것으로 추측된다[5].

### 3.2. 강종에 따른 질화경화층

Fig. 1은 오스테나이트계 스테인레스 STS 304, STS 316강과 마르텐사이트계 스테인레스 STS410 및 질화용 강 SACM 645강을 각각 400~600°C까지의 온도에서 동일한 조건으로 질화시켰을 때 질화처리 온도에 따른 경화층 깊이를 나타낸 것이다. 4 종류의 시편 모두 800 Hv 이상의 표면경도가 얻어졌고, 질화처리 온도가 증가함에 따라 질화 경화층 깊이가 증가하고 있다. 또한 강의 종류에 따라 질화 경화층 깊이가 동일한 질화처리 조건에서도 다르게 나타나고 있다. 즉 SACM 645강이 동일한 열처리 온도인 600°C에서 가장 깊은 질화 경화층 깊이를

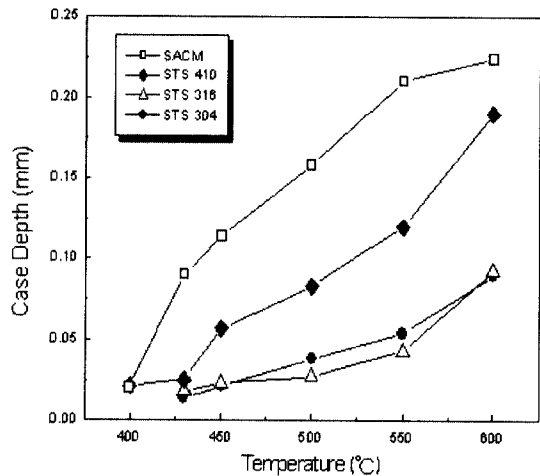


Fig. 1. Plots of nitriding thickness vs temperature.

나타내고, 그 다음이 STS 410, STS 316, STS 304 강의 순서이지만, STS 304와 STS 316강의 경우에는 서로 경도값이 비슷한 범위 이내에 있기 때문에 어느 것이 더 질화 특성이 우수하다고 단정하기는 어렵다. 이와 같은 경도값의 측정 결과와 경화층의 깊이는 동일한 조건에서 질화하였을 때 550°C에서 질화시킨 경우 질화 경화층 깊이는 SACM 645강이 0.21 mm STS 410강의 경우에는 0.14 mm, STS 304는 0.005 mm, STS 316강의 경우에

는 0.04 mm의 표면경화층 깊이가 얻어졌다.

### 3.3 EPMA 선 분석 및 X-Ray 회절분석

Fig. 2는 STS 410강을 550°C에서 14시간 동안 질화처리하였을 때 표면에서부터 중심부로 향하여 몇 가지 원소에 대한 선 분석 결과를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 질소는 표면 아래 약 0.025 mm 길이로 침투하였으며, 질소침투가 이루어진 화합물 층에서는 크롬, 니켈과 철은 상대적으로 낮게 나타나고 있는데, 이것은 Kuniyasu Gemma [6,7] 등의 실험결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 3은 4가지 강종의 표면층에 대한 X-Ray 회절시험을 한 결과이다. STS 304강의 회절시험결과  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N상과  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N상 및 Cr<sub>2</sub>N상이 복합되어 석출하고 있으며, STS 316강의 경우에서도 STS 304강과 비슷한 결과를 나타내고 있지만 주상이  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N상이다. STS 410강의 경우  $\epsilon$ 상인 Fe<sub>2,3</sub>N상이 주상을 이루고 Cr<sub>2</sub>N상도 석출하고 있다. 또한 SACM 645강의 경우에는 대부분  $\epsilon$ 상인 Fe<sub>2,3</sub>N상이 주요 성분을 이루고 있다. 따라서 550°C에서 14시간의 질화처리에 의한 질화표면층의 회절 특성은 STS 304 및 STS 316강 두 가지의 경우에는 비슷한 형태인 Fe<sub>4</sub>N 및 Fe<sub>2,3</sub>N상이 석출하고 있다. 또한 STS 410과 SACM 645강의 경우에도 상호간에 비슷한 형태의 질화물 생성특성을 나타내고 있다.

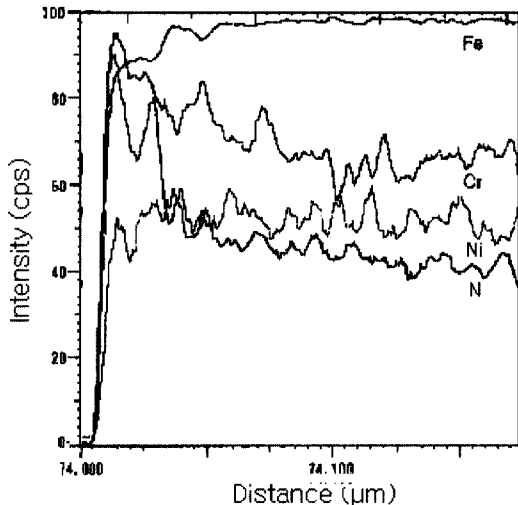


Fig. 2. EPMA line profile across nitrided case and substrate for STS 410 at 550°C.

### 3.4 양극분극곡선에 의한 내식특성

Fig. 4(a)와 (b)는 질화온도를 변화시켜 동일하게 질화처리한 오스테나이트계 스테인레스강과 질화처리 하지 않은 오스테나이트계 스테인레스강에 대한 양극분극곡선을 조합하여 나타낸 것이다. 원래 스테인레스강은 내식성이 우수한 합금으로 알려져 있다. 분극곡선에서 나타난 바와 같이 3가지 조건 모두 약 -400 mV를 기점으로 하여 뚜렷한 부동태 거동 영역을 형성하고 있으며, 부동태화 되어 가는 특성이 조금씩은 차이가 있는 것이 나타난다. STS 304강의 경우 Fig. 4(a)에서 보는 것처럼 질화 온도가 증가할수록 부동태 영역이 증가하므로 내식특성이 좋아진다고 할 수 있다. 반면에, STS 316강의 경우 질화 온도가 증가할수록 부동태 영역이 감소하므로 내식특성이 더 나빠지는 경향을 나타내고 있다. STS 304강의 경우 질화온도가 증가하면서, 표면에 내식성이 우수한  $\epsilon$ -Fe<sub>2,3</sub>N상이 주상으로 석출하였기 때문이라고 생각되지만, 질화 온도가 증가할수록 내식특성이 좋아진다는 것은 사실 그 차이가 극히 미세한 것이라 할 수 있다. 같은 오스테나이트계 스테인레스강이라 할지라도 STS 316강의 경우는 오스테나이트 스테인레스강의 전형적인 내식특성을 나타내고 있다.

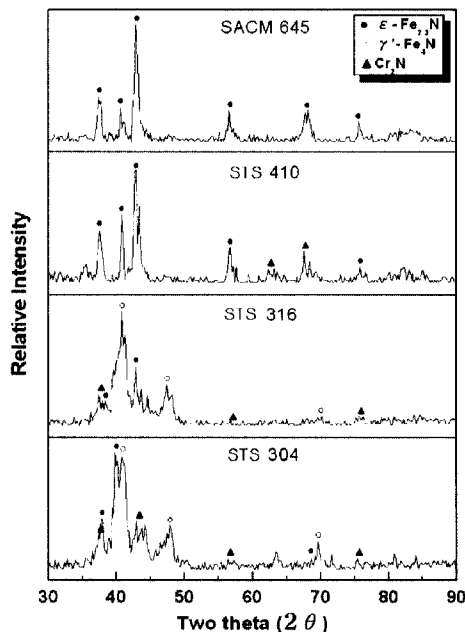


Fig. 3. X-ray diffraction pattern from the surface of gas nitrided at 550°C.

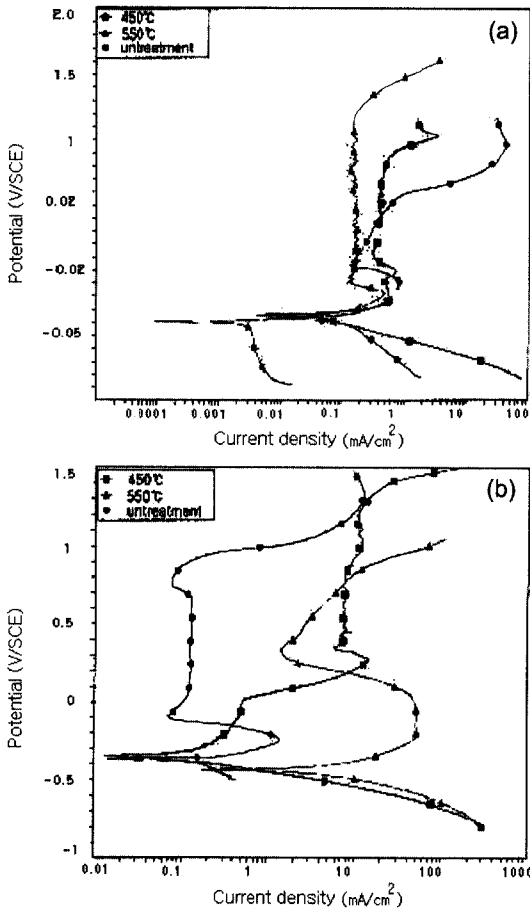


Fig. 4. Effect of nitriding temperature on polarization curves of (a) STS 304 and (b) STS 316 gas nitrided steels.

질화온도가 증가할수록 부동태 영역이 축소하고 있음을 관찰할 수 있고, 질화 처리하지 않은 시편이 가장 우수한 내식특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 질화온도가 증가할수록 표면에 크롬 질화물이 석출하면서 스테인레스강의 부식특성을 우수하게 하는 원소인 고용체 상태의 크롬이 고갈되어 나타나는 현상으로 생각된다[8,9].

#### 4. 결 론

오스테나이트계 스테인레스강과 마르텐사이트계 스테인레스강, 질화용강인 SACM 645강을 가스 질화 처리하여 질화 처리온도와 강의 종류에 따른 질화

특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 동일한 질화처리 조건에서 얻어진 질화 경화층 깊이는 SACM 645 > STS 410 > STS 316 > STS 304의 순서로 감소하는 질화경화층 깊이를 나타내었다.
2. STS 304 및 STS 316강을 430°C 이하에서 14시간의 질화처리한 조건에서 표면경도가 각각 800 Hv 이상의 경도값이 얻어졌지만 경화층 깊이를 측정할 수 있을 정도의 경화깊이는 얻어지지 않았다.
- 3) 550°C에서 질화처리한 오스테나이트계 스테인레스강에서는  $Cr_2N$ ,  $Fe_4N$  및  $Fe_{2.3}N$ 상이 주로 석출하였다.
4. 550°C에서 질화처리한 마르텐사이트계 스테인레스강에서는  $Fe_{2.3}N$  및  $Cr_2N$ 상이 석출하였으나 SACM 645강에서는  $Fe_{2.3}N$ 상만 석출하였다.
5. STS 304강과 STS 316강에 대한 부식특성은 STS 304강에서는 550°C > 450°C > 비 처리된 재료의 순서로 내식성이 감소하였고, STS 316강에서는 비 처리된 재료 > 450°C > 550°C의 순서로 내식성이 감소하였다.

#### 참고문헌

1. D. Pekner & I. M. Bernstein: "Handbook of Stainless Steel", McGraw-Hill Book Inc. USA (1987).
2. G. Guha & C. A. Clark: "Duplex Stainless Steel", R. A. Lula ed., ASM Metals Park, Ohio (1983) 355.
3. G. Herbsleb & P. Schwaab: "Duplex Stainless Steel", R. A. Lula ed., ASM Metals Park, Ohio (1983) 15.
4. S. Bernhardson, J. Oredsson & C. Martenson: "Duplex Stainless Steel", R. A. Lula ed., ASM Metals Park, Ohio (1983) 267.
5. A. Fry: "Stickstoff in Eisen", Stahl and Sonderstal, Kruppsche Monat-shefte", 43,(1923). p. 76.
6. 市井一男, 觀村附夫, 高嶽孝夫: 熱處理 25-4 (1985) 191.
7. Gemma and Kawakami: High Temperature Materials and Process. 8(4) (1989) 205.
8. K. Gemma and M. Kawakami: "High Temperature Material and Process", Vol. 8, No. 4(1989) 207.
9. 김한균, 정병호, 유용주: "스테인레스강의 질화", 한국 열처리공학회지, 15(6) (2002) 371.