

Nb 이 첨가된 STS 444 페라이트계 스테인리스강의 고온질화 열처리시 조직변화

공정현 · 유대경* · 이해우 · 김영희 · 성장현†

동아대학교 신소재공학과

*현대제철 소형제강부

Phase Changes during High Temperature Gas Nitriding of Nb Alloyed STS 444 Ferritic Stainless steel

J. H. Kong, D. K. Yoo*, H. W. Lee, Y. H. Kim, J. H. Sung†

Department of Materials Science and Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

*Steel Making Department, Hyundai Steel Company, Pohang 790-707, Korea

Abstract This study has been investigated the effect of high temperature gas nitriding (HTGN) heat treatment of STS 444 (18Cr-0.01Ni-0.01C-0.2Nb) ferritic stainless steel in an atmosphere of nitrogen gas at the temperature range between 1050°C and 1150°C. The surface layer was changed into martensite and austenite with the nitrides of NbCrN by HTGN treatment. Due to the precipitation of nitrides and martensite formation, the hardness of the surface layer showed 400Hv~530Hv. The nitrogen concentration of the surface layer appeared as 0.05%, 0.12% and 0.92%, respectively, at 1050°C, 1100°C and 1150°C. When the nitrogen is permeated from surface to interior, Nb and Cr, which have strong affinities with nitrogen, also move from interior to surface. Therefore it is considered that this counter-current of atoms promotes the formation of NbCrN at the surface layer.

(Received October 2, 2007; accepted November 13, 2007)

Key words: High temperature gas nitriding, Ferritic stainless steel, NbCrN, Nitride

1. 서 론

오스테나이트상의 높은 질소 고용도를 이용하여 고온의 질소분위기에서 가압하여 강의 표면에서 내부로 질소를 침투 고용시키는 확산 프로세스를 고온질화(High temperature Gas Nitriding: HTGN) 또는 고용질화(solution nitriding)라고 한다[1]. 고온질화를 통해 강의 표면에 고용된 질소의 농도는 고온질화 온도, 질소 분위기 압력 및 합금 성분의 농도에 따라 달라진다[2]. 질소의 농도는 Fick's second law을 따라 표면에서 거리가 멀어짐에 따라 감소하며 경화층 깊이는 고용질화 시간과 온도에 의존한다[3-4]. 고온질화는 주로 Cr, Mo, Mn, W등과 같이 오스테나이트 상에 질소의 고용도가 높은 원소를 함유한 스테인리스강에서 수행되고 있다. 질소의 고용도를 증대 시키는 합금 원소인 Ti, V, Nb, Cr, Mo 및

Mn을 소량 함유한 스테인리스강을 고온질화하면 질소와 이들 원소와의 강력한 친화력 때문에 질소가 표면에서 내부로 침투 확산된다[5]. 질소의 고용도가 거의 없는 페라이트계 스테인리스강은 고온질화 온도에서 표면에서 내부로 질소가 침투되기 어려워, 아직까지 페라이트계 스테인리스강에 고온질화를 한 예는 없으나 최근 페라이트계 스테인리스강에도 고온질화시키는 연구가 진행되고 있다[6].

본 연구는 Nb 함유 STS 444 페라이트계 스테인리스강을 이용하여 고온질화 한 후 표면과 내부의 상변화, 경도변화, 질소 함량변화 및 내식성변화를 조사하였다.

2. 실험방법

시판되고 있는 STS 444 페라이트계 스테인리스강

†E-mail : jhsung@dau.ac.kr

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

Specimen	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu	Nb	Fe
STS 444	0.01	0.08	0.24	18.94	0.01	2.18	0.01	0.08	0.2	Bal.

(2mm 판재)을 분위기 및 가스압력 조절이 가능한 질소분위기로부터 질소가스 압력을 1kg/cm^2 로 유지하고 $1050^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ 에서 10시간 동안 유지 후 수냉하였다. 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 열처리가 끝난 시료는 연마 및 정마 과정을 거쳐 45ml glycoline + 15ml HNO_3 + 30ml HCl에서 에칭하여 표면과 내부의 조직변화, 질화물 석출을 광학현미경(O.M), 전계 방출형 주사전자현미경(FESEM, Field Emission Scanning Electron Microscopy, Jeol JSM 6700F)을 사용하여 분석하였고, 질소침투에 따른 최외각 표면에서 내부까지의 경도 변화는 마이크로 비커스경도기(MATUZAWA MXT 70, load = 100g)를 사용하여 표면에서 내부로 깊이 변화에 따른 경도변화를 측정하였다. 미세 석출물 및 기지의 상 분석은 5% picric acid + 95% acetic acid 용액 속에서 twin-

jet electropolisher를 이용하여 상온에서 45V, 30A에서 jet polishing한 다음 가속전압 200KV로 투과전자현미경(TEM, Transmission Electron Microscope, JEM 2010)으로 관찰하였다. 고온질화 처리가 끝난 시료의 최외각 표면층에서 내부로의 질소농도 변화는 GDS(Glow Discharge Spectrometer, JY1000RF)로 분석을 하였다. 내식성실험은 상온에서 1N H_2SO_4 수용액에서 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 시험편의 표면을 #1500 emery paper에서 연마 후 아세톤으로 세척하여 potentiostat(EG & G 273)를 사용하여 실험하였다. 동전위 분극측정의 전위주사속도는 1mV/sec로 potentiodynamic polarization법으로 평가하였다. 시료의 내식성은 고온질화 처리하지 않고 1100°C 에서 2시간 고용화 어닐링 처리만 한 시료(SA처리 시료)를 사용하여 고온질화 처리한 시료와 상대 비교하였다.

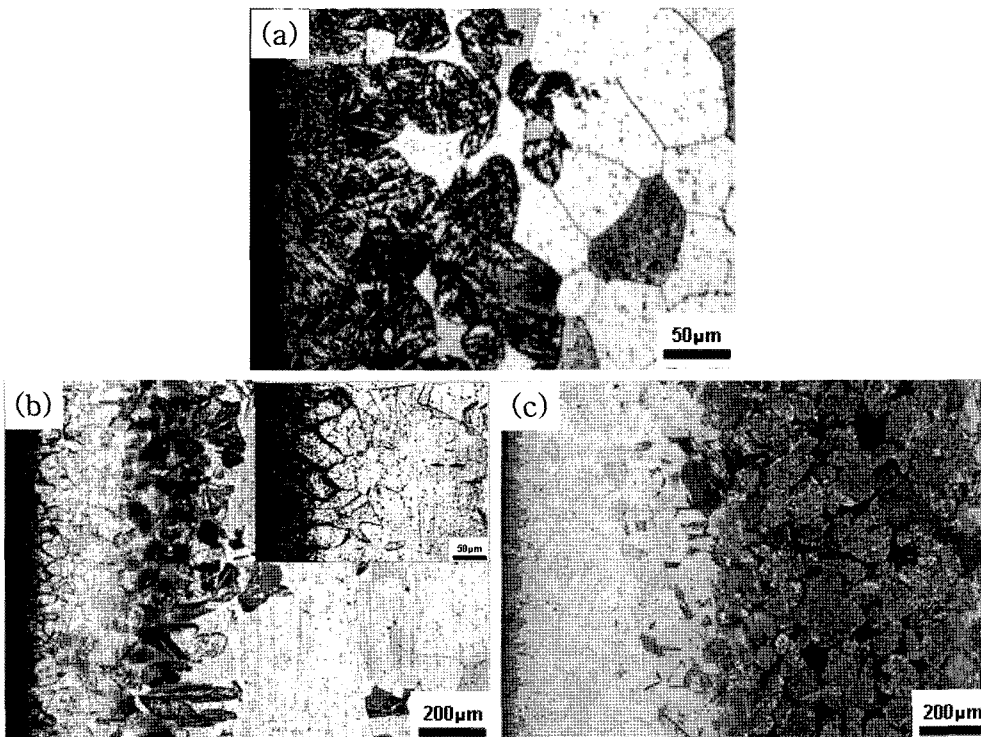


Fig. 1. Optical micrographs of STS 444 steel after HTGN treatment at various temperatures for 10 hrs. (a) 1050°C (b) 1100°C (c) 1150°C .

3. 실험결과

Fig. 1은 1050°C~1150°C에서 고온질화 처리한 STS 444강의 표면과 내부의 광학현미경 조직사진이다. 강력한 오스테나이트 형성원소인 질소와 Cr, Mo, Nb 등의 강한 친화력으로 인해 질소가 표면에서 내부로 침투되어 표면층 조직이 마르텐사이트 및 오스테나이트 상으로 변태하였다[5]. 1050°C에서 고온질화 처리 한 경우 최외각 표면층에는 마르텐사이트 상이 보이고 있으며, 내부는 페라이트 상이 보인다. 1100°C에서는 최외각 표면층에 검은 부분은 마르텐사이트 및 오스테나이트의 혼합조직으로 생각되며 중간층은 대부분 오스테나이트 상으로 생각되며, 약 370 μm 이상에서는 다시 마르텐사이트 상 많아지고 있다. 1150°C에서는 표면층은 대부분 오스테나이트 조직으로 생각되며 약 600 μm 이상에서 다시 마르텐사이트가 형성되어 마르텐사이트 + 페라이트 상이 존재함을 알 수 있다. 또한 고온질화 처리 온도가 상승함에 따라 질소 침투 층 깊이가 깊음을 알 수 있다. 이들 표면층에 형성된 상을 확인하기 위하여 표면층을 X선회절 분석하였다.

Fig. 2는 1050°C~1150°C에서 고온질화 한 강의 최외각 표면층을 X선회절 시험한 결과이다. 1050°C에서 고온질화 한 강은 표면에 α 피크만 존재하고, 1100°C와 1150°C에서는 α 와 γ 피크가 공존하고 있어 α 상과 γ 상의 2상 조직임을 알 수 있다. 열처리 온도가 높아질수록 γ 상 피크는 증가하고 α 상 피크는 감소하고 있으며, 여기서 α 상 피크는 페라이트 또는 마르텐사이트 + 페라이트 혼합 상으로 예상된다.

Fig. 3은 고온질화 처리 온도 변화에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. 표면층 경도는 400Hv~530Hv로 1150°C에서 1시간 SA처리한 강의 경도 201Hv보다 약 200Hv~330Hv 상승하였으며, 내부로 갈수록 경도는 낮아져서 1050°C에서는 약 200 μm 이상의 페라이트 상에서는 250Hv로 일정하다. Fig. 1의 광학현미경 조직 사진에서, 1050°C에서는 (a) 사진에서와 같이 최외각 표면층이 마르텐사이트로 상변화하여 경도값이 상승하였다고 생각된다. 1100°C에서는 (b) 사진에서와 같이 최외각 표면층의 마르텐사이트 + 오스테나이트 상에서 경도값은 높지만 중간층의 오스테나이트 상이 대부분인 곳에서 경도값은 감

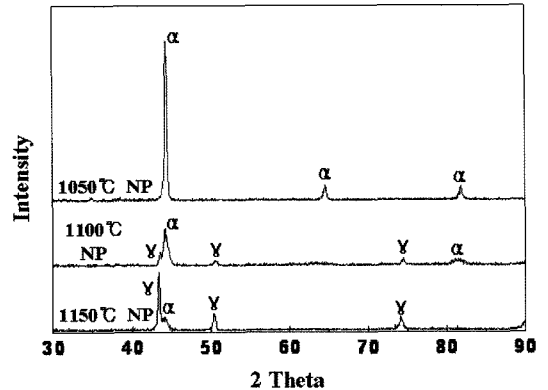


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the surface layer after HTGN treatment at various temperature for 10 hrs.

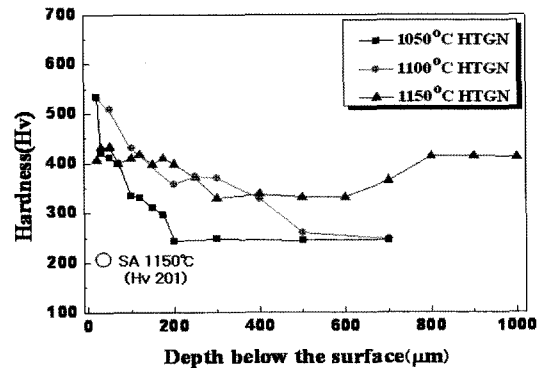


Fig. 3. Hardness as a function of depth below the surface after HTGN treatment at various temperatures for 10 hrs.

소하다가 다시 마르텐사이트가 많아지는 약 300 μm 에서 약간 상승한 후 내부 페라이트 상에서는 일정한 경도값을 나타낸다. 1150°C에서는 최외각 표면층은 대부분 오스테나이트 상으로 상변태하여 경도값이 가장 낮지만 내부도 질소가 깊이 침투되어 경도가 낮아지지 않으며 마르텐사이트로 상변화가 시작되는 약 600 μm 이상에서는 다시 경도값이 상승하고 있다. 내부 오스테나이트 상에서도 경도가 낮아지지 않는 이유는 석출물이 석출되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 4는 1050°C~1150°C에서 고온질화한 강의 최외각 표면층의 주사전자현미경 조직사진과 EDS 분석결과이다. 약 1 μm 이하의 작은 석출물과 함께 5 μm 내외의 각형 석출물, 5~10 μm 길이의 needle 형태 침상 석출물도 관찰되고 있다. EDS

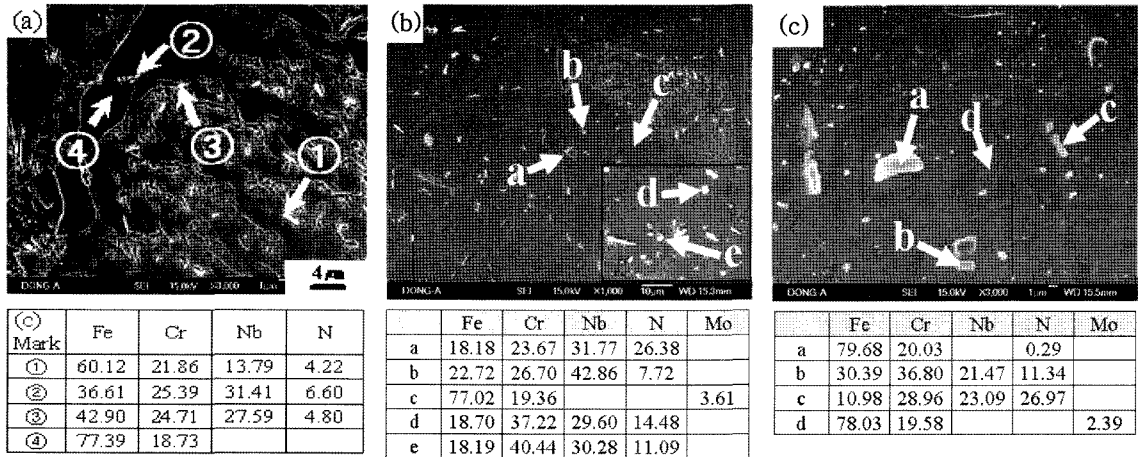


Fig. 4. SEM micrographs and EDS analysis result of surface layer after HTGN treatment for 10 hrs. (a) 1050°C (b) 1100°C (c) 1150°C.

분석결과 1050°C, 1100°C 및 1150°C 모두 Nb과 N의 함량이 높게 나타난 것으로 보아 NbCrN 복합 석출물로 추정되며, Cr₂N으로 추정되는 대형 석출물도 관찰된다. 이러한 Cr₂N, TiN 및 NbCrN 복합 석출물은 스테인리스강의 고온질화 열처리 시 표면에 석출되어 표면 경도를 상승시킨다는 보고가 있으며, 특히 질소와 Nb이 복합 첨가된 스테인리스강에서는 대칭의 tetragonal 결정의 NbCrN 질화물 석출이 보고되고 있으며[7-9], NbCrN 질화물 석출에 따른 고온강도가 향상된다는 보고도 있다[10].

Fig. 5는 고온질화 처리한 강의 표면에서 내부로의 원소의 농도 변화를 나타낸 그림이다. 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 질소농도는 (a)에서와 같이 최외각 표면에서 10μm 지점에서 각각 0.05%, 0.12 및 0.92%를 나타내고 내부로 갈수록 서서히 감소하고 있다. Fe-Cr-N 상태도는 19%Cr 조성에서 단상 오스테나이트에서 Cr₂N이 석출(오스테나이트 + M₂N 구역)되려면 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 각각 약 0.77%N 이상, 0.89%N 이상 및 1.12%N 이상이 되어야 한다[11]. 본 실험에 사용된 시료는 Mo과 강력한 질화물 형성원소인 Nb이 첨가되어 Fe-Cr-N 상태도를 직접 적용하기 어렵지만 각각의 온도에서 질소농도를 고려해볼 때 Cr₂N이 석출되지 않는 온도로 생각되지만 Fig. 4에서와 같이 질화물이 석출되었다. 그 이유는 Mo첨가에 의한 오스테나이트 단상구역의 축소[11]와 함께 강력한 질화물 형성원소인

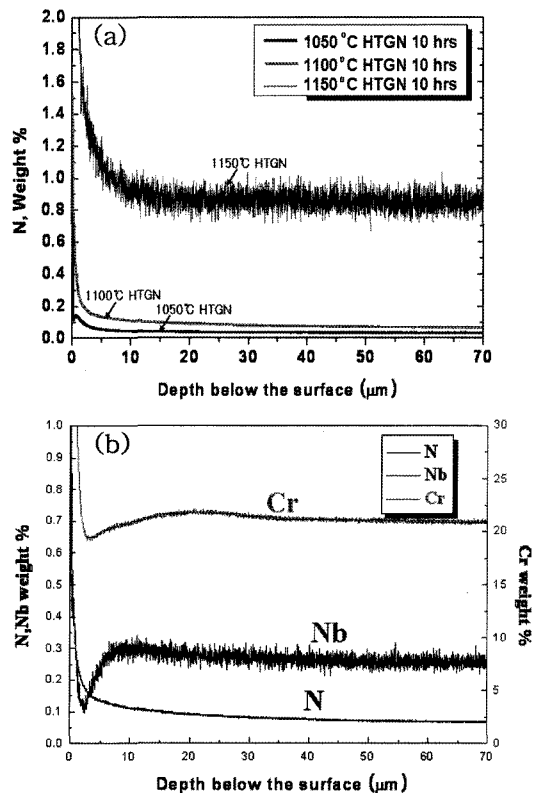


Fig. 5. Changes in nitrogen, Nb and Cr contents with depth below the surface after HTGN treatment for 10 hrs. (a) Nitrogen (b) Cr, Nb and nitrogen at 1100°C.

Nb 첨가에 의한 NbCrN이 석출되었기 때문에 판단된다. 또한 (b)에서와 같이 1100°C에서 Nb의 농도는 최외각 표면으로부터 3μm 지점에서 최소값을 보

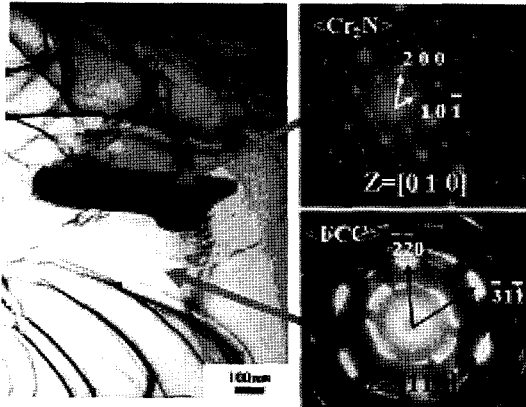


Fig. 6. TEM micrograph and SAD patterns of the surface layer after HTGN treatment at 1100°C for 10 hrs.

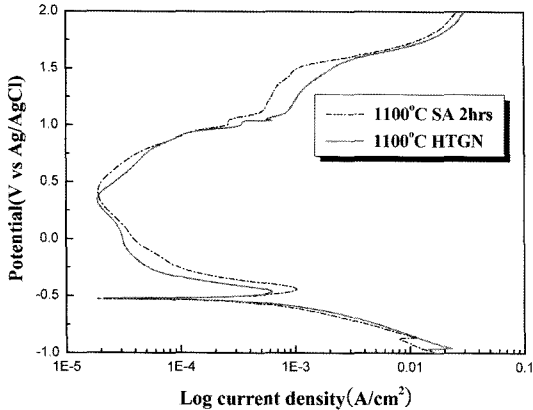


Fig. 7. Potential dynamic polarization curve in the solution of 1 N H₂SO₄ at various treating conditions.

인 후 10 μ m 지점까지 약 0.3wt.%로 증가하다가 내부로 갈수록 서서히 감소하고 있고, Cr의 농도 역시 최외각 표면에서 최소값을 보인 후 다시 상승한 다음 서서히 감소하고 있다. 이와 같이 질소와 친화력이 큰 Nb 및 Cr과 같은 원소의 농도가 최외각 표면에서 최소값을 갖는 현상과 Cr 및 Nb의 농도가 시료의 농도보다 높은 이유는 질소가 표면에서 내부로 침투 시 이들 치환형 원소들도 내부에서 표면으로 이동하기 때문이라고 판단된다[6]. 이로 인하여 NbCrN이 형성된다고 예상할 수 있다.

Fig. 6은 1100°C에서 10시간 질소침투 열처리한 강외각 표면층의 투과전자 현미경 조직과 회절 pattern을 나타낸 것이다. 고온질화 처리 후 FCC 기지에 750nm 크기의 rod 형태의 미세석출물이 관찰되었으며, 이것은 Z = [010]의 Cr₂N 질화물로 밝

혀졌다. 앞에서 밝힌바와 같이 Cr₂N 질화물은 질소 함량이 0.89% 이상에서 나타나므로 이 질화물은 최외각 표면에서 생성된 질화물로 판단된다. 따라서, 고온질화 처리 후 표면층에는 NbCrN과 Cr₂N이 공존함을 알 수 있다.

Fig. 7은 고용화 어닐링(SA)한 강과 1100°C에서 10시간 고온질화한 강을 상온에서 1 N H₂SO₄ 수용액으로 potentiodynamic polarization법으로 내식성 시험한 결과이다. 1100°C에서 고용화 처리(SA)한 강보다 질소침투 열처리한 강이 임계전류 밀도(I_c) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류밀도(I_p)가 낮아서 고용화 처리한 시료보다 부식저항성이 우수한 것으로 나타났다. 이것은 표면층에 많은 질화물의 석출에도 불구하고, GDS 분석결과 질소가 침투된 표면의 질소함량이 높아 표면 기지조직의 일부가 오스테나이트 상으로 변태하였기 때문으로 판단된다.

4. 결 론

STS 444 페라이트계 스테인리스강을 1050°C~1150°C에서 고온질화 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고온질화 처리 후 표면층은 질소침투에 의해 마르텐사이트 및 오스테나이트로 상변화 하였다. 고온질화 처리된 표면층은 많은 양의 NbCrN이 석출되어 최대 530Hv의 경도값을 나타내었다. 최외각 표면층의 질소 농도는 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 각각 0.05%, 0.12% 및 0.92%로 나타났다.
2. 표면에서 내부로 질소가 침투될 때 질소와 강한 친화력을 가진 Nb 및 Cr도 내부에서 표면으로 이동하여 NbCrN의 형성을 촉진시킨다고 판단된다.
3. 상온에서 1N H₂SO₄ 수용액으로 potentiodynamic polarization법으로 내식성 시험한 결과, 고온질화 처리한 강이 고용화 어닐링 한 강보다 내식성이 향상되었다.

후 기

본 연구는 산업자원부 지정 지역혁신센터사업 신소재 가공정공 공정개발 연구센터의 지원으로 수행되었음.

참고문헌

1. H. Berns and Sibine Siebert : ISIJ International, **36** (1996) 927-931.
2. A. H. Satir-Kolorz and H. K. Feichtinger : A. Metallkde, **82** (1991) 689.
3. D. K. Yoo, D. W. Joo, Insoo Kim, C. Y. Kang, J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **15** (2002) 57.
4. D. K. Yoo, J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **19** (2006) 39.
5. D. K. Yoo, J. U. Park, D. W. Joo, K. D. Kim and J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **13**(3) (2000) 151.
6. D. K. Yoo, H. J. Lee, C. Y. Kang, K. H. Kim, Y. H. Kim, J. H. Sung : Solid State Phenomena, **118** (2006) 149.
7. Y. Sawaragi, H. Teranishi, H. Makiura, M. Miura and M. Kubota : Sumitomo Metals, **37** (1985) 166.
8. Ayer R, Klein CF, Marzinsky CN. : Metall. Trans., A **23** (1992) 2455.
9. Jack D. H, Jack KH. : JISI **210** (1972) 237.
10. J. Erneman, M. Schwind, P. Liu, J. O. Nilsson, H. O. Andren, J. Agren : Acta Materialia **52** (2004) 4337.
11. V. G. Gavriyuk and H. Berns : High Nitrogen Steels, Springer-Verlag, Berlin-New York (1999) p. 96, p. 206, p. 254.