[논문] 열처리공학회지, 제23권 제3호(2010)
J. of the Korean Society for Heat Treatment, *Vol. 23, No. 3, (2010) pp. 142~149*

스테인리스강의 기계적 성질에 미치는 예비처리 후 가스질화조건의 영향

김용현† · 김한군
부경대학교 금속공학과

Effect of Gas Nitriding Characteristics on the Mechanical Properties after Pre-Heat Treatment of Stainless Steels

Y. H. Kim†, H. G. Kim
Division of Metallurgical Engineering, Pukyung National University. Busan 608-737, Korea

Abstract Austenitic stainless steel is more or less difficult with conventional gas nitriding treatment, but it can be nitrided after appropriate pre-heat treatment. The pretreatment was more effective upon nitriding for austenitic stainless steel than martensitic stainless steel. Both thickness and microhardness measurements indicated that effect of the nitriding treatment was more sensitive in austenitic stainless steel than martensitic stainless steel with nitriding time. Fatigue strength was most increased with SACM 645 steel among three steels.

(Received March 26, 2010; Revised April 7, 2010; Accepted April 13, 2010)

Key words: *Gas nitriding, Pre-heat treatment, Austenitic stainless steel*

1. 서 론

스테인리스강은 내식성을 필요로 하는 공업소재에 많이 사용되고 있는 합금강이다. 스테인리스강이 우수한 내식성을 나타내는 것은 Cr함유량이 많아서 표면에 안정된 피막을 형성하기 때문이다[1, 2].

스테인리스강의 표면에 형성된 부동태 피막은 내식성적인 측면에서는 도움이 되지만 내마모성을 향상시키기 위하여 강을 질화시키고자 할 때는 질소가 내부로 침투하는데 방해 작용을 한다. 특히 고 Cr합금이나 스테인리스강을 질화시키고자 할 때는 이러한 부동태 피막 때문에 암모니아 가스를 사용하는 일반적인 가스질화법으로는 질화처리가 어려운 것으로 알려져 있다[3]. 따라서 일반적인 암모니아가스를 사용하는 가스질화법으로 스테인리스강을 질화시키기 위해서는 질화처리 하기 전에 산세나 활성수소가스 중의 가열에 따른 부동태 피막의 제거 등 특수한 공법이 사용되어야 한다. 스테인리스강은 가스질화법으로 질화시키기 위하여 현재까지 많은 연구들이 이루어지고 있으며, 이러한 연구의 최초성공은 Jones[4]에 의하여 이루어졌으며 이에 대한 연구가 계속되고 있다[5].

현재까지 개발되어 사용되고 있는 질화방법은 가스질화, 플라즈마질화 및 산질화 등 몇 가지 방법이 개발되어 공업적으로 실용화되어 있다. 그러나 플라즈마 질화법은 설비가 고가이고, 유지비가 많이 소요될 뿐만 아니라 부품 크기가 대형인 것은 처리하기가 어려운 단점을 갖고 있다.

스테인리스강을 가스질화법으로 질화가 어려운 것은 표면에 형성되는 부동태 피막으로 인하여 질화속도가 불균일하기 때문이다. 이러한 불균일성은 Lebrun 등[6]이 처음으로 발견하였고, 이들은 600°C 근방에서 질화속도가 갑자기 감소한다고 보고하였는데, 이러한 사실은 Edenhofer 등[7] 이 그 후 실험으로 다시 증명한 바 있다. 이들은 이러한 원인이 질화층에서 $r \rightarrow \alpha$로의 변태현상 때문이라고 보았지만, Billon 등[8]은 AISI 316 오스테나이트계 스테인리스강에서 질화속도에 영향을 미치는 것은 질화층에서 형성되는 미세한 균열 때문이라고 보고하였다. 그러나 Gemma 등[9]은 STS 304 스테인리스강의

†E-mail : dong98@kps.co.kr

Table 1. Chemical composition of the specimens

Specimens	Chemical composition(wt.%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
STS 304	0.04	0.42	1.84	0.03	0.01	17.68	7.67	0.12
STS 410	0.13	0.41	0.45	0.02	0.01	11.98	0.31	0.12
SACM 645	0.46	0.27	0.41	0.01	0.01	1.56	0.05	0.13

질화에서 새로운 현상을 발견하였다. 이들은 420°C 및 460°C의 온도 범위에서 질화속도가 불연속적이라고 하였으며, 이러한 온도 이하에서는 질화속도는 온도에 보다 덜 민감하고, 질화물의 생성속도가 급격히 감소하는 것은 질화속도의 가속화가 끝난 결과라 보고하였다.

본 연구에서는 마르텐사이트계 스테인리스강인 STS 410강, 오스테나이트 스테인리스강인 STS 304강에 대하여 가스질화처리하기 전에 염화암모늄으로 예비처리를 실시하였으며, 질화용강인 SACM 645강에 대해서는 예비처리하지 않고 질화를 실시하여 질화처리의 효과를 비교하였다. 또한 520°C에서 가스질화를 실시하여 각 강종의 특성에 따른 경도 특성 및 피로 특성에 미치는 영향을 고찰하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

본 실험에 사용된 시편은 일반 시중에서 판매되는 STS 304강, STS 410강 및 SACM 645강을 사용하였으며, Ø15×10 mm 크기로 절단가공하여 실험에 사용하였다. 시편은 우선 균질한 조직을 얻기 위하여 1085°C에서 20분간 가열하여 초기 조직을 균질화하였고, 그 후 질화처리에 앞서 모든 시험편은 #320~#2,000까지 미세연마한 후 광택연마처리하였다. 시편의 모양은 디스크 형으로 가공하여 사용하였으며, 시편의 성분은 분광 분석기를 사용하여 분석한 결과는 Table 1과 같다.

2.2 예비처리 및 가스질화처리

스테인리스강의 표면에 형성되어 있는 부동태 피막을 제거하고 표면이 활성화 상태를 유지하여 가스질화에 의하여 표면에서부터 내부로 질소원자가 용이하게 침투할 수 있도록 유지하는 것이 스테인리스강의 질화를 성공시킬 수 있는 중요한 과정이다[10]. 따라서 본 연구에서는 이러한 문제를 효과적으로 해결하기 위하여 2단계로 나누어 표면 활성화처리를 실시하였다. 우선 시료를 염산 용액에서 3분간 산세처리를 실시하였다. 산세처리한 시편을 유리관(Ø22×100 mm)에서 유리관 내부체적의 20%에 해당하는 염화암모늄 23.2 g을 넣고 밀봉하여 환원시켰다. 환원성 분위기에서 표면의 부동태 피막을 제거하기 위한 예비처리 온도는 300°C에서 3시간 유지하였다. 여기서 사용한 예비처리 온도와 시간은 이전의 연구에서 가장 적합한 예비처리 조건으로 결정된 것이다[11]. 가스질화처리는 일반 공업적인 방법으로 사용하는 것과 동일한 방법으로 520°C에서 24, 48 및 72시간 유지하여 질화시켰다. Fig. 1은 본 실험에 사용된 예비처리 후 가스질화 열처리 과정을 나타낸 것이다.

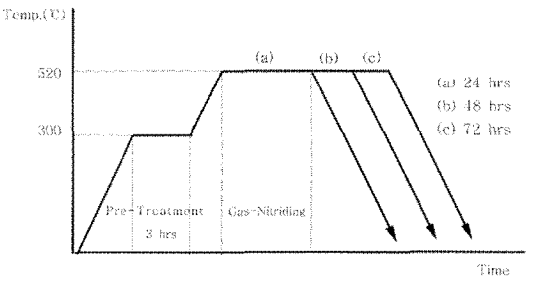

Fig. 1. Heat treatment cycles of pre-treatment and gas nitriding treatment.

2.3 조직 및 경도시험

금속조직 시험은 부식액으로 왕수 및 나이탈을 사용하였으며, 광학현미경 및 SEM을 이용한 질화층 및 산화층 등을 관찰하였다. 질화 경화층 깊이를 측정하기 위한 경도시험은 마이크로 비커스시험기를 사용하여 표면에서부터 중심부로 20 μm의 간격으로 측정하였고, 유효 경화층 깊이는 표면에서 400 Hv까

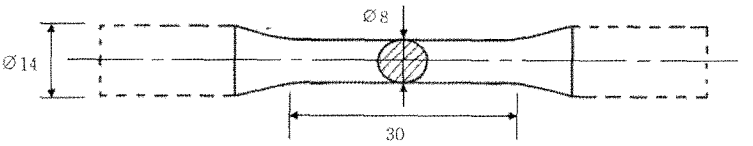

Fig. 2. Fatigue test specimen. : mm.

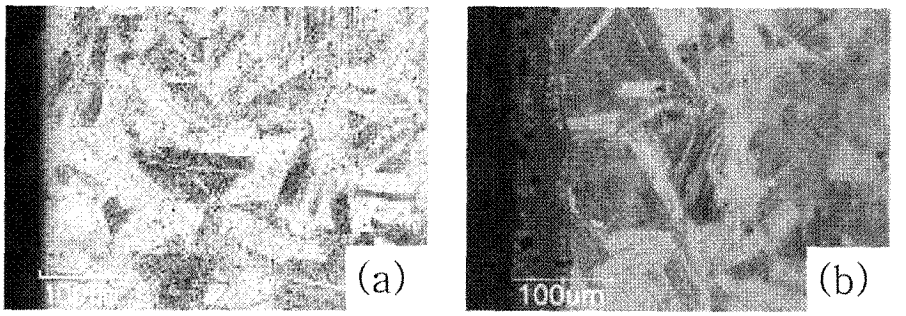

Photo. 1. Optical microstructures of STS 304 stainless steel after gas nitriding treatment for 48 hrs. (a) no pre-heat treatment specimen (b) pre-heat treatment specimen.

지 도달하는 거리로 규정하였으며, 모두 3회씩 측정하여 그 산술평균치를 사용하였다. 질화시간에 따른 표면에서부터 중심부까지의 질소의 분포 특성을 고찰하기 위하여 EPMA 분석을 실시하였다.

2.4 피로시험 및 파단면 분석

재질별 열처리 조건에 따라 기계적 성질을 평가하기 위하여 Fig. 2와 같이 시험편을 제작하여최대하중 10 ton인 Instron 8501 장비로 인장강도를측정하였으며, 피로시험 및 파단면에 대한 분석을 실시하였다. 파단면에 대해서는 주사전자현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 질화시간에 따른 질화층의 조직 특성

Photo. 1은 예비처리의 효과를 확인하기 위하여 STS 304강에 대하여 예비처리를 실시한 경우와 예비처리를 실시하지 않은 경우에 대하여 520°C에서 48시간 가스질화처리한 결과에 대한 광학현미경 조직사진이다. 예비처리를 실시하지 않은 (a)의 경우는 질화층이 나타나지 않았으나, 예비처리를 실시한 (b)는 질화층이 뚜렷이 나타나고 있음을 알 수 있으며, 염화암모늄을 이용한 예비처리의 효과가 입증되고 있음을 알 수 있다.

Photo. 2는 STS 410강 및 STS 304강을 예비처리를 실시한 다음 24, 48 및 72시간 동안 가스질화한 경우와 예비처리를 실시하지 않고 동일한 시간 동안 가스질화 시킨 SACM 645의 주사전자현미경 사진을 나타낸 것이다. 여기서 (a)는 24시간, (b)는 48시간, (c)는 72시간 가스질화처리한 경우이다. STS 410강을 24시간 질화처리한 경우는 사진에서 보는 바와 같이 STS 304강에서 보다는 질화층인 백층이 깊게 나타나고 SACM 645강에서는 상대적으로 얕게 나타나지만, 질화시간의 증가에 따라 질화층의 깊이가 점차 증가하고 있다.

3.2 경도시험

3.2.1 경도분포 특성

Fig. 3은 3시간 예비처리 후 24시간 가스질화처리한 STS 304강, STS 410강 및 SACM 645강에서의 표면으로부터 20 μm 간격으로 측정한 경도분포를 나타낸 것이다. SACM 645강에서 표면경도가 가장 높게 나타나고, STS 410강의 경우는 표면에서는 경도가 1,178 Hv로 높지만, 표면에서 40 μm 아래 지점에서는 426 Hv로 급격히 감소하였다. STS 304강의 경우도 표면에서 900 Hv이지만 40 μm 지점에

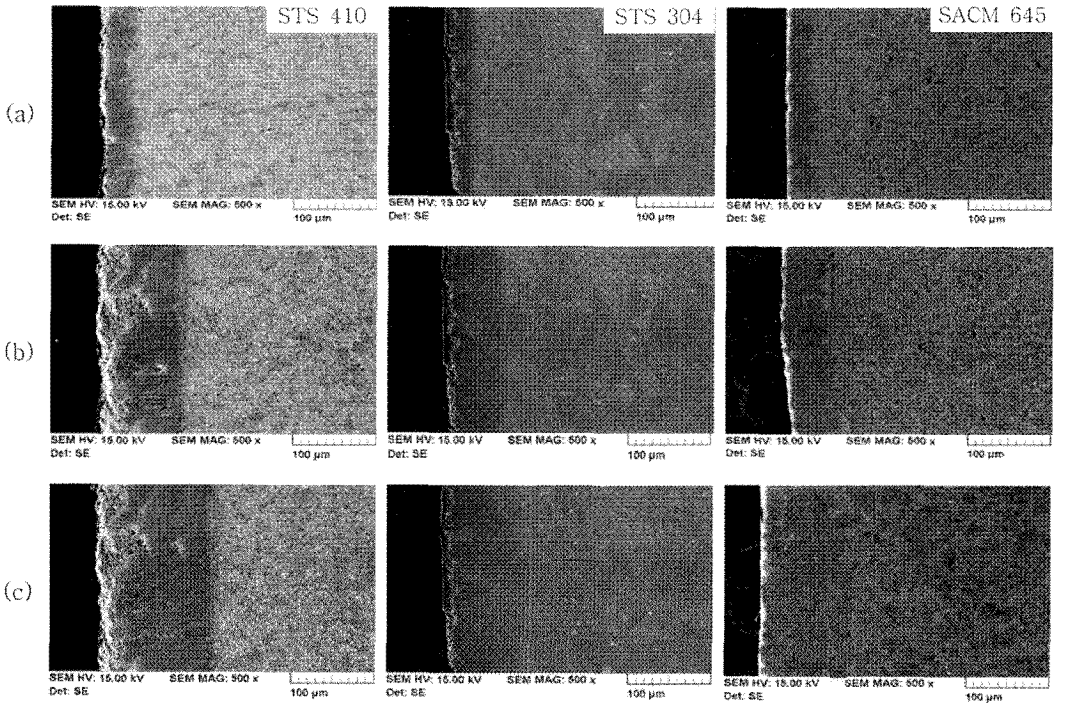

Photo. 2. SEM microstructures of STS 410, STS 304 and SACM 645 steels after gas nitriding in ammonia gas atmosphere for (a) 24 hrs, (b) 48 hrs and (c) 72 hrs.

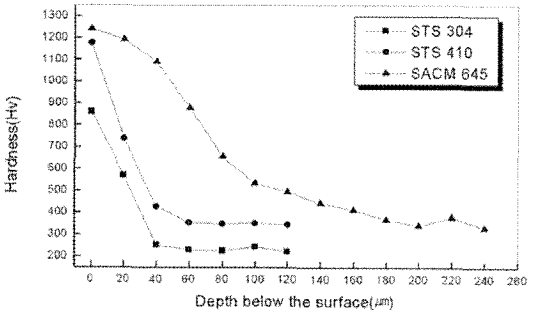

Fig. 3. Microvickers hardness of STS 304, STS 410 and SACM 645 steels after gas nitriding treatment for 24 hrs at 520°C.

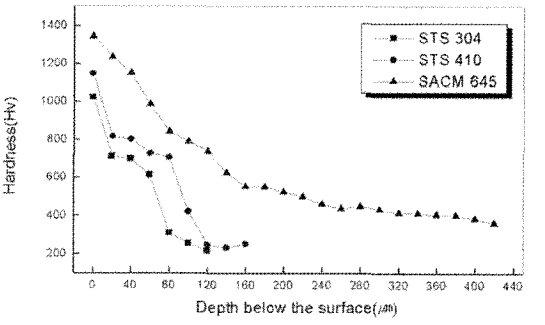

Fig. 4. Microvickers hardness of STS 304, STS 410 and SACM 645 steels after gas nitriding treatment for 48 hrs at 520°C.

서는 251 Hv로 급격히 감소됨을 알 수 있다. SACM 645강에서는 표면경도가 1,235 Hv로 3개 강종 중 경도가 가장 높으며, 중심부로 갈수록 점차 감소하는 경향을 나타낸다. STS 304강의 경우는 3개 강종 중 경도가 상대적으로 낮게 나타나고 있으며, STS 410강의 경우 SACM 645강과 비슷한 표면경도를 나타내고 있지만 내부로 들어감에 따라서 경도가 감소하는 경향을 나타내는데, 이것은 SACM 645강에 비하여 Cr 등의 합금원소 함유량 때문이라고 생각할 수 있다[12]. STS 304강의 경우에는 Photo. 1에서와 같이 예비처리를 하지 않고 바로 가스질화처리를 실시한 경우에는 질화가 이루어지지 않았으나 예비처리를 실시한 결과 표면경도가 900 Hv 정도로 나타났다.

Fig. 4는 예비처리를 실시한 다음 STS 410강, STS 304강에 대하여 48시간 가스질화 한 경우와

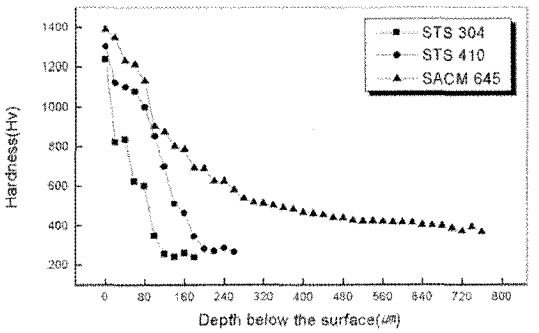

Fig. 5. Microvickers hardness of STS 304, STS 410 and SACM 645 steels after gas nitriding treatment for 72 hrs at 520°C.

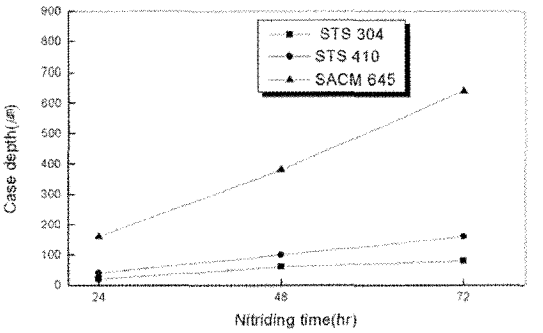

Fig. 6. Case depth as function of nitriding time after gas nitriding for 24 hrs, 48 hrs and 72 hrs in STS 304, STS 410 and SACM 645 steels.

SACM 645강에 대하여 동일한 시간 질화처리한 결과 표면으로부터의 경도를 측정한 것이다. 3개 강종에서 Fig. 3에서 보다 표면경도가 증가하고 있으며, 이것은 질화시간이 길어짐에 따라 표면층에 형성된 백층의 증가에 따른 것으로 생각할 수 있고, STS 410강과 STS 304강에서는 이러한 경향이 많아 STS 304강을 24시간 질화시에는 표면 아래 40 μm 지점의 경도가 251 Hv이지만, 48시간 질화 시에는 700 Hv로 급격히 증가됨을 알 수 있다. 이러한 결과는 STS 410강에서도 비슷한 경향을 나타나고 있다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 동일한 질화깊이 내에서 STS 304의 경도가 가장 낮은 이유는 기지조직이 STS 304는 오스테나이트이며, STS 410은 투루사이트 + 솔로바이트 조직이고 SACM 645는 페라이트 + 탄화물로서 가장 높은 경도 값을 나타내는 것으로 생각된다.

Fig. 5는 예비처리를 실시한 다음 STS 410강, STS 304강에 대하여 72시간 가스질화한 경우와 SACM 645강에 대하여 동일한 시간 질화처리한 결과 표면으로부터의 경도분포를 나타낸 것이다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 질화시간이 72시간까지 길어짐에 따라 시험편의 표면 분포경도가 1,300 Hv~1,400 Hv로 증가하는데, 특히 STS 304강의 경우는 24시간 질화시 900 Hv에서 1,235 Hv로 크게 증가되는 것을 알 수 있다.

3.2.2 질화 경화층 깊이에 미치는 영향

Fig. 6은 가스질화처리 후 질화처리 시간에 따른 표면에서 400 Hv가 되는 곳까지의 거리를 경화깊이로 나타낸 것이다. STS 304강의 경우는 24시간 질화시 질화 경화층의 깊이가 20 μm이고, 48, 72시간 질화시 60 μm에서 80 μm으로 증가되며, STS 410강에서는 24시간 질화시 경화층의 깊이가 40 μm이고, 48, 72시간 질화에는 100 μm에서 160 μm으로 증가되어 스테인리스강에서는 질화시간에 따른 경화층의 깊이가 비슷한 경향으로 증가되는 것을 알 수 있다. 반면, 질화용 강인 SACM 645강에서는 24시간 질화시 160 μm인 경화층의 깊이가 질화시간이 48시간에서 72시간으로 길어짐에 따라 280 μm에서 640 μm으로 급격히 증가되어 질화층의 증가속도가 스테인리스강 보다 빠르게 상승됨을 알 수 있다.

3.3 피로특성에 미치는 영향

3.3.1 피로 시험 결과

Fig. 7은 STS 304강을 0, 24, 48 및 72시간 질화처리 후 얻어진 피로강도를 나타낸 것이다. 이때 피로시험을 위해 사용한 적용응력은 항복응력의 80%에 해당되는 637 MPa를 사용하였다. 질화처리 시간이 24시간에서 48시간으로 길어짐에 따라 사이클 수는 1.2배수는 1고 있으며, 질화시간이 72시간으로 더욱 길어지면 피로강도는 오히려 감소1. 경향을 나타내고 있다. 이것은 질화시간이 24시간에서 48시간으로 길어지면 질화층이 표면경화 효과에 의한 압축응력이 발달하게 되고 이것이 피로강도를 증가시킨 것이다[13]. 질화처리 시간이 48시간에서 72시간으로 길어짐에 따라 표면층에 생성되는 백층두께가 증가할 뿐만 아니라 γ' 질화물의 석출이 증가하여 취성이 증가하게 되고 이에 따라 피로강도를 저하시

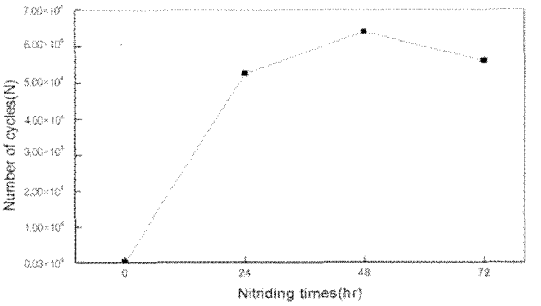

Fig. 7. Fatigue characteristics of austenitic stainless steel after gas nitriding treatment for various times.

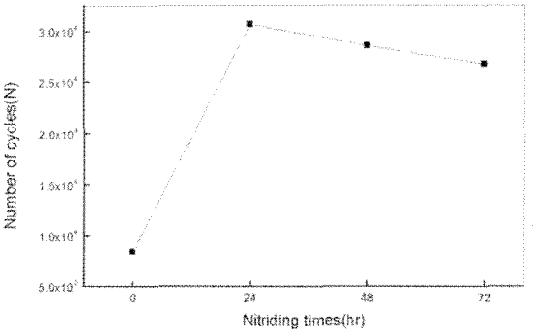

Fig. 8. Fatigue characteristics of STS 410 steel after gas nitriding treatment for various times.

킨 결과라고 생각된다[14].

Fig. 8은 STS 410강에서 0, 24, 48 및 72시간 질화처리 후 피로 강도를 비교하여 나타내었다. 피로시험에 사용한 적용응력은 항복응력의 90%에 해당되는 558 MPa를 적용하여 실시하였다. 24시간 질화시킨 경우에는 피로강도는 증가하다가 질화시간이

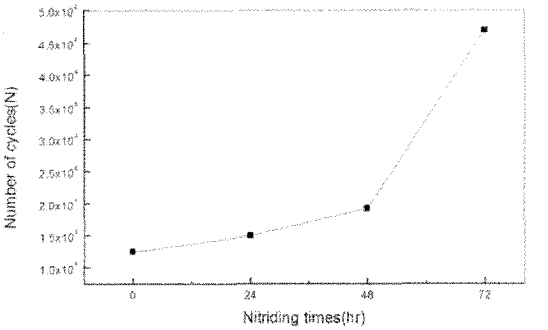

Fig. 9. Fatigue characteristics of SACM 645 steel after gas nitriding treatment for various times.

24시간에서 72시간으로 더욱 길어질수록 피로강도는 오히려 약간 감소하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 9는 SACM 645강에서 24, 48 및 72시간 질화처리 후 피로강도를 비교하여 나타낸 것이다. 피로시험에 사용한 적용응력은 항복응력의 80%에 해당되는 736 MPa를 적용하였고, 그 결과 질화시간이 증가됨에 따라 피로강도도 증가되는 경향을 나타내고 있다. 질화시간이 24시간에서 48시간으로 길어짐에 따라 사이클 수는 1.2배 증가하지만 질화시간이 72시간으로 길어지면 피로강도는 급격히 증가되는 경향을 나타내고 있다[13].

3.3.2 파단면 분석

Photo. 3은 STS 304강의 예비처리 후 48시간 질화 처리한 경우 파단사진을 나타낸 것이다. (a)에서 볼 수 있는 것처럼 질화된 표면층에서는 강(river) 모양의 무늬를 갖는 전형적인 벽개파괴(cleavage

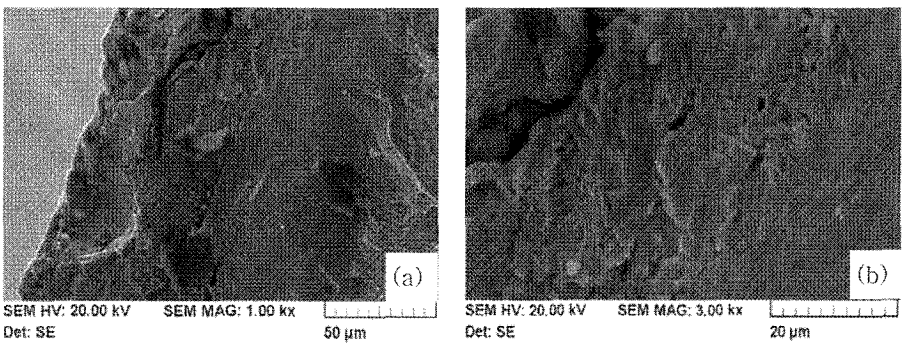

Photo. 3. Fatigue fracture of fracture surface in STS 304 stainless steel after gas nitriding treatment for 48 hrs. (a) Fracture surface of out layer (b) Fracture surface of center.

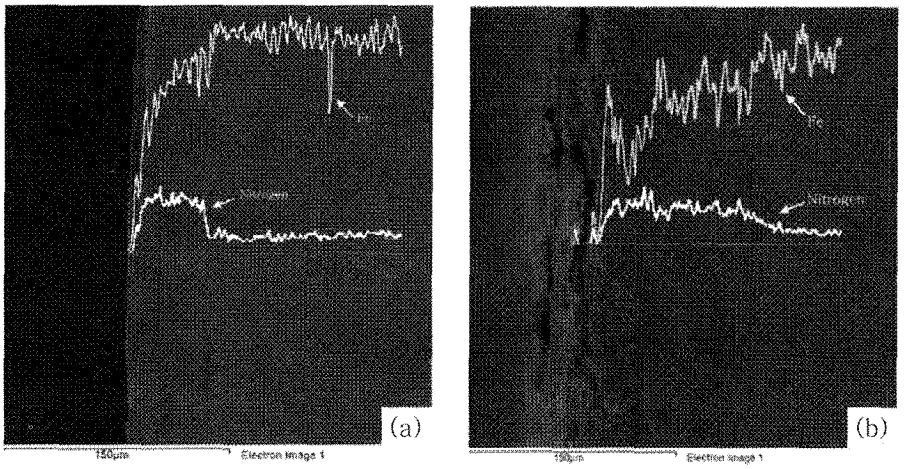

Photo. 4. EPMA line profiles across from surface to center of gas nitriding treatment steels for 48 hrs after pre-heat treatment. (a) STS 304 (b) STS 410.

fracture)의 형태가 나타나고 (b)와 같이 질화가 이루어지지 않은 중심부에서는 소성변형으로 진행된 전단파괴의 현상을 나타내었다.

3.4 EPMA분석

Photo. 4는 STS 304강, STS 410강에 대하여 예비처리 후 48 hr 질화한 경우 표면으로부터의 질소의 농도 분포를 측정한 EPMA분석 결과이다. (a)는 STS 304강을 3시간 동안 예비처리 한 다음 암모니아 가스 분위기에서 48시간 질화처리한 시편의 표면에서부터 내부로 향하여 질소와 Fe의 농도 분포를 측정한 EPMA사진이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 표면에서 내부로 들어감에 따라 질소 농도는 감소하고 있는데 반하여, Fe농도는 그에 반비례하여 증가하는 현상을 나타내고 있다. 여기서 측정한 경화깊이는 60 μm이며, 이것은 앞의 경도 측정에서 얻어진 결과와 잘 일치하고 있다. (b)는 STS 410강을 동일한 시간동안 예비처리하고 동일한 시간 가스질화시켰을 때 얻어진 현미경 사진에서 얻어진 EPMA사진이다. 여기서도 STS 304강과 전체적으로 비슷한 경향을 나타내지만, 질화층의 깊이가 100 μm 정도로 STS 304강 보다 훨씬 깊게 나타나는 것을 알 수 있다. 여기서 알 수 있는 바와 같이 STS 410강은 STS 304강 보다 동일 시간 및 동일 조건에서 가스질화시켰을 때 질화 깊이가 훨씬 깊고 질화 특성이 우수하게 나타나는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

염화암모늄을 이용하여 300에서 3시간 예비처리를 실시한 다음 24, 48 및 72시간 가스질화한 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304강, 마르텐사이트계 스테인리스강인 STS 410강과 동일한 질화조건으로 질화처리 한 일반 질화용강인 SACM 645강에 대하여 질화처리 시간에 따른 기계적 성질 변화 및 조직적 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. STS 304강은 염화암모늄을 환원재로 사용하여 예비처리한 다음 암모니아 가스질화를 시켜 균 일한 질화층을 형성하였다.

2. 3개의 강종 모두 질화시간이 증가함에 따라 표면경도가 증가하지만, 특히 STS 304강에서 예비처리 효과로 질화시간 증가에 따른 질화층 경도 증가 비율이 가장 높게 나타났다.

3. STS 304, STS 410과 SACM 645강에서 부터의 경도 값은 SACM 645강 > STS 410강 > STS 304강의 순으로 나타나고, 질화시간이 증가하면 3개 강종의 표면 경도값의 차이는 감소하였다.

4. 질화처리에 의하여 피로강도는 증가하였고, SACM 645강에서 질화시간의 증가에 따른 피로강도의 증가효과가 가장 크게 나타났다.

5. EPMA분석 결과 동일조건에서 가스질화시켰을 때 STS 304강 보다 STS 410강의 질화경화 층 깊

이가 깊고 질화특성이 양호한 것으로 나타났다.

참고문헌

1. Shoichi Kikuchi, Yasuhito Nakahara and Jun Komotori : International Journal of Fatigue, **32** (2010) 403.
2. J. F. Lin, K. W. Chen, C. C. Wei and C. F. Ai : Surface & Coatings Technology, **197** (2005) 28.
3. Liang Wang, Shijun Ji and Juncai Sun : Surface & Coatings Technology, **200** (2006) 5067.
4. B. J. Jones : Iron and Steel.(London), Advance Copy, No. **8** (1999) 169.
5. Nishimoto Akio and Akamatsu Katsuya : Plasma Processes and Polymers, **6**(1) (2009) s306.
6. J. P. Lebrun, H. Michel and M. Gantois : Memoires Scientifiques Revue Metallurgie, **69** (1972) 727.
7. B. Edenhofer : Harterei-tech. Mitt., **30** (1975) 204.
8. B.Billon and A. Hendry : Surface Eng., **1** (1985) 114.
9. K. Gemma and M. Kawakami : High Temperature Materials andProcess, **8**(4) (1989)205.
10. Kazuto Hamaishi and Hidekazu Sueyoshi : 熱處理 **39**(6) (2000) 305.
11. H.G. Kim and Y.H. Kim : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **17**(5) (2004) 278.
12. W. Möller, S. Parascandola, O. Kruse, R. Günzel and E. Richter : Surface & Coatings Technology, **116-119** (1999) 1.
13. Kari-Erik Thelning : Steel and It's Heat Treatment, (1984) 70.
14. Kuniyasu Gemma, Ryota Saitoh and Mamoru Kawakami : 熱處理 **37**(2) (1997) 100.