

플라즈마 질화 온도에 따른 스테인레스 강의 내식성 연구

The study of corrosion resistance property of stainless steels with Plasma Nitriding Temperature

여국현^{a*}, 박용진, ^b김성철, 김상권, 이재훈
^{a*}한국생산기술연구원 인천지역본부(E-mail:readyguy@kitech.re.kr)
^b미래씨모텍(주)

초 록: 스테인레스강의 내식성을 향상시키기 위한 고농도 침입형 질화층(S-phase)처리를 하는 논문들이 발표되고 있지만 테스트 시편이 아닌 실제 제품이나 가공품등의 질화 처리 하였을 경우 내식성향상이 아닌 저하되는 것을 볼 수 있다. 스테인레스강의 제품화 과정에서 압연 및 기계가공에서 발생하는 각종 문제, 가공경화로 인한 현상 및 질화 처리후 표면개질의 석출상이나 입계로부터 시작되는 크랙이 내식성을 저감시키는 경향을 살펴보았다. 이러한 경향은 봉재나 두꺼운 소재보다는 가공소재인 판재나 형상이 있는 제품에 더 심하게 나타나는 것을 보여준다. 소재의 관리와 질화 온도 및 여러 가지 변수에 의해 최적화 되어 S-phase 질화층을 형성해야 내식특성을 유지 할 수 있다.

1. 서론

산화전해질 환경에서 사용하는 부품소재 및 연료전지 분리막과 같은 소재로는 오스트나이트계 스테인레스강을 예를 들 수 있다. 하지만, 스테인레스강의 소재내에 함유된 크롬에 의한 자연산화막의 형성으로 인해 연료전지 부품을 스테인레스강으로 바로 사용하기는 어려운 점이 있다. 이러한 문제를 해결하기 위하여 스테인레스의 질화에 관한 연구등이 많이 진행되고 있다. 그러나 플라즈마 질화 혹은 가스질화 처리한 실험결과는 얻어지는 산포도는 매우크고 특별한 경우를 제외하고서는 내식성의 결과가 반대로 얻어지고 있다. 이에 대한 논의나 결과에 대하여 실험과 분석을 통하여 알아 보고자 한다.

2. 본론

본 연구에서는 스테인레스 소재인 페럴을 온도변화별 내식특성을 알아보기 위하여 Table1과 같이 실험을 실시하였다.

Table 1. Experiment conditions

Temp(°C)	350~500
Vacuum Pressure(torr)	0.1
Gas ratio(sccm)[N ₂ :H ₂]	1:9
CH ₄ (N ₂ :1%)	20
Process time(hr)	4
Screen Power(kw)	8~12

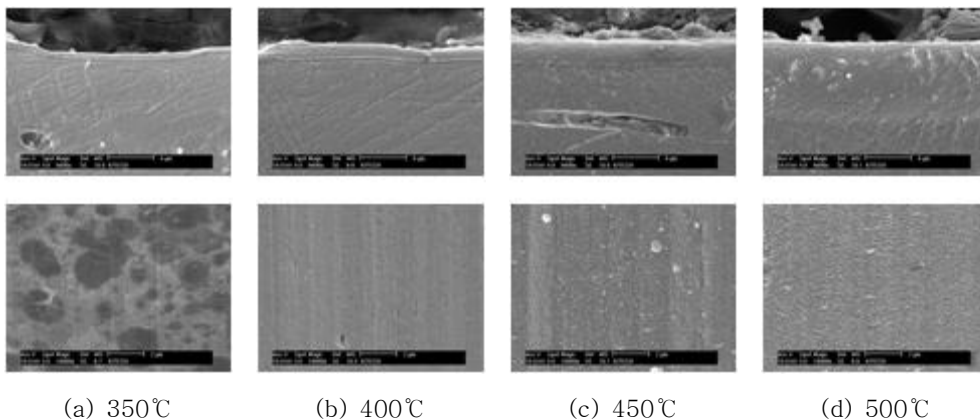


Fig1. Surface and cross section of stainless steels.

질화공정에 있어서 이중스크린에 DC Power를 인가하여 플라즈마 고밀도 플라즈마 발생 시켜 S-phase층이 생성되도록 실험을 실시하였다.[1] Fig1은 페럴 소재의 플라즈마 질화처리시 온도변화별 표면 및 단면사진을 보여주고 있다. (a)의 사진을 보면 350°C에서는 확산 하지 못하여 탄소가 표면에 잔류하는 것을 확인할 수 있다. (b)의 사진은 질화층의 2~3μm 정도이며, 표면상태의 사진을 보면 나노사이즈의 질화생성물을 확인할 수 있다. (C)의 사진을보면 온도증가에 따른 질화층의 두께는 2~4μm정도이지만 표면사진을 보면 질화물의 크기나 사이즈가 증가한 것을 확인할 수 있다. (d)의 사진을보면 질화층의 두께는 8μm정도로 증가한 것을 확인할 수 있으며, 질화층의 결정방향으로 크랙이 발생하는 것을 확인할 수 있다. Fig2의 XRD결과에서도 $\gamma(111)$ 에서 온도가 증가함에 따른 질화처리후 S(111)의 S-phase 면이 점점 CrN(200)층이 주로 이루어 지는 것으로도 확인할 수 있다. 500°C 이상의 경우에는 탄화물인 Cr₂₃C₆가 생성됨을 확인할 수 있었다. Fig3은 부식시험 후 질화 층의 부식거동을 확인한 결과이다. 입계를 따라 크롬고갈이 형성되며 입계부식이 발생함을 확인할 수 있다. 표면 사진에서 입계가 커 부식시험시 입계를 따라 (F)등이 이동되어 모재 부식을 일으키는 원인이 된다. [2][3]

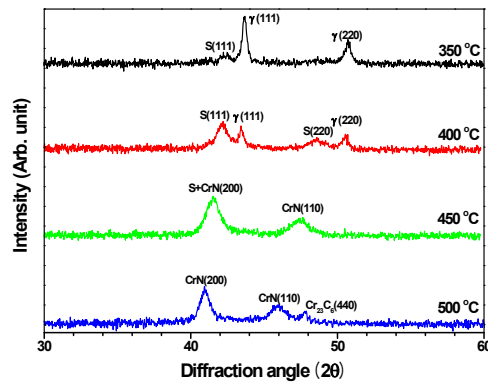


Fig. 2. Comparison of XRD

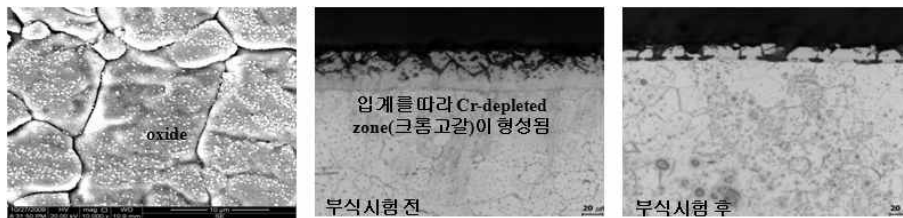


Fig. 3. Surface and cross section of stainless steel.

3. 결론

스테인레스의 질화에서 S-Phase가 내식성 향상에 큰 영향을 준다고 하였으나 대부분의 연구 결과와 반대되는 결과를 확인하여 분석을 실시하였다. 질화층이 깊다고 해서 내식성이 증가하는 것이 아니라는 것을 확인할 수 있었다. 몇 가지 내식성의 저하의 원인을 정리하면 다음과 같다.

- 1) 질소 농도가 너무 높을 경우 brittle하여 질화층이 제거되는 경우
- 2) Cr 석출물의 생성으로 불균일한 부동태막을 형성하여 galvanic corrosion이 형성되는 경우
- 3) 질화층의 응력이 SFE이상으로 커지는 경우
- 4) 입계에 부식물질이 들어가 계면에서 성장하는 경우

위와 같은 많은 요인들이 있다. 즉 높은 온도에서 질화처리시 CrN 생성이 용이해 부식에 영향을 주는 반면 낮은 온도에서 질화 처리시 확산이 이루어지지 않아 질화 층의 생성이 안되는 경우가 있다. S-Phase 질화 시 CrN의 과도한 석출이 없는 내식성이 향상된 S-Phase층을 얻기 위해서는 질화의 온도 및 여러 가지 변수제어에 의해 최적화된 질화 공정을 찾는 것이 중요하다.

참고문헌

1. Sang-Gweon Kim Sung-Wan Kim and P. J. Brand, Journal of the Korean Society for Heat Treatment, 2010.
2. C.X. Li and T. Bell, Corrosion Science 46 (2004) 1527 - 1547.
3. F.A.P. Fernandes et al., Surface & Coatings Technology 204 (2010) 3087 - 3090.