

스테인리스강의 질화

김한군 · 정병호 · 유용주*

부경대학교 공과대학 재료공학부

*울산대학교 첨단소재공학부

Nitriding of Stainless Steels

H. G. Kim, B. H. Jung and Y.Z. You*

Division of Mat. Sci. and Eng., Pukyong National University, Pusan, Korea

**Met. Eng., University of Ulsan*

1. 서 론

스테인리스강은 철강의 최대결점인 녹의 발생을 방지하기 위하여 표층부에 부동태를 형성해서 녹이 슬지 않는 성질을 갖는 강으로 주성분으로서 크롬을 함유하는 특수강이라고 정의하고 있다. 스테인리스강은 성분상으로 크롬계와 크롬-니켈계로 대별할 수 있으며, 금속조직적으로는 크롬계에 속하는 것으로서 페라이트계와 마르텐사이트계로 나눌 수 있고 크롬-니켈계는 오스테나이트계로 구분된다. 이러한 3가지 종류의 스테인리스강 중에서 마르텐사이드와 페라이트계는 비교적 쉽게 질화시킬 수 있으나 오스테나이트계 스테인리스강은 표면에 안정한 부동태 피막이 강력하게 형성되어 있어서 일반적인 가스질화에 의해서는 처리가 어렵기 때문에 대부분 플라즈마(이온)질화법으로 질화시키고 있다. 그러나 플라즈마 질화처리는 장치설치비가 많이 들기 때문에 저렴한 가격으로 대중화시키기 위해서는 한계가 있다. 따라서 보다 저렴한 가격과 보편적인 방법으로 오스테나이트계 스테인리스강을 질화시키기 위하여 많은 연구가 필요하다.

스테인리스강은 함유된 합금성분 중 크롬이 함유되어 있더라도 모든 스테인리스강에 대하여 어느 정도는 질화시킬 수 있다. 스테인리스강을 질화시키면 내식성을 저하하지만 표면경도를 증가시키고 마찰계수를 적게하여 내마모성을 개선시킬 수 있다. 오스테나이트계 스테인리스강을 질화시키기 위해서는 스테인리스강에서 내식성을 갖게하는 역할을 하는 표면에 형성된 안정한 부동태 피막을 제거하여 표면을 활성화시키는 것이 중요하다. 이와 같은 부동태 피막은 연마작업이나 산세처리

하여 제거할 수 있지만 문제는 시간이 경과하면 공기중에서 또다시 쉽게 부동태 피막이 형성되기 때문에 일반적인 가스질화법으로 오스테나이트계 스테인리스강을 질화시키기 위해서는 특별한 방법이 필요하다. 이에 반하여 플라즈마를 이용하는 질화에서는 노내에 수소가스와 알곤가스를 동시에 투입하고 이들에 의한 프라즈마 발생시의 스파크팅 작용에 의하여 스테인리스강 표면에 형성된 부동태 피막을 효과적으로 제거할 수 있기 때문에 가스질화에 비하면 훨씬 쉽게 질화시킬 수 있다.

2. 오스테나이트 및 페라이트계 스테인리스강의 질화

300계 오스테나이트계 스테인리스강은 가장 질화시키기 힘든 강종이다. 그럼에도 불구하고 301, 302, 303, 304, 308, 309, 321 및 347계 스테인리스강은 질화시킬 수 없는 것은 아니다. 이와 같은 비자성강들은 퀸칭 처리에 의해서 경화시킬 수 있으며, 결과적으로 중심부 재료는 비교적 연하고 질화시킨 표면층은 가해지는 하중을 지탱하는데 제한을 받게된다. 이러한 사실은 비경화성 페라이트계 스테인리스강에서도 동일한 현상이다. 430 및 446계를 포함한 이러한 계열의 합금들도 만족스럽게 질화시킬 수 있다. 적당한 예비처리를 실시하면 이러한 합금들은 300계보다 다소 쉽게 질화시킬 수 있다.

2.1. 경화가능한 합금의 질화

경화시킬 수 있는 마르텐사이트계 합금들은 질화시 생성된 질화층을 고강도 중심부 조직이 지지하게된다. 이

러한 합금은 펜칭후 질화 온도보다 최소 15°C 이상 높은 온도에서 텁퍼링하여 질화처리 하여야 한다. 17-4PH, 17-7PH 및 A-286과 같은 석출경화용 합금들도 질화시킬 수 있다.

2.2. 질화처리 전의 조건

가스 질화를 하기 전에, 300 계열의 강들과 경화시킬 수 있는 페라이트계 강들은 기계 기공 용력을 완화시키기 위하여 어닐링 처리를 실시 해야 한다. 최대의 내식성을 얻기 위해 일반적으로 사용되는 표준 어닐링 처리를 실시하면 된다. 조직은 가능한한 거의 균일하게 하여야 한다. 이러한 이전 조건을 잘 처리하면 질화된 표면의 벗겨짐(*flaking*)이나 기포생성을 방지할 수 있다. 410 스테인레스에 대한 특별한 전처리는 표준 온도보다 더 낮은 온도에서 실시한다. 이렇게 하면 내부응력 감소와 함께 매우 균일하게 질화된 표면층을 얻을 수 있게 된다. 이것은 표면의 균열 또는 *spalling*을 방지하고 층성이 있는 결정립계 탄질화물 형성을 억제할 수 있다. 680°C에서 오스테나이트화시키 후 595°C에서의 텁퍼링시키면 탄화물을 균일하게 분산시키고 잔류 응력을 낮게 한다.

2.3. 질화용 강재의 표면 준비

스테인레스강의 질화는 저합금강의 질화에는 필요하지 않는 어떤 표면 특성이 요구된다. 첫째로, 스테인레스 합금을 보호하고 부식을 방지하는 크롬 산화물 피막을 제거하여야 한다. 이것은 환원분위기에서 습식 blasting, 산세, 화학적 환원 혹은 용융염에 침지(*submersion*) 혹은 그 밖의 몇 가지 프로세스를 실시하면 어렵지 않게 제거할 수 있다. 표면 처리는 질화로 내에 부품을 배치하는 과정부터 고려해야 한다. 만약 표면층에 대한 균일하고 완전한 부동태가 이루어지지 않았다면 환원성 수소 분위기나 할로겐 베이스의 적절한 약품으로 산화물을 제거해야 한다. 이때 사용하는 수소가스는 수분이나 산소가 존재하지 않는 건조한 상태가 되도록 하여야 한다.

질화시키기 전에 모든 스테인리스 부품은 표면에 불순물들이 없이 깨끗한 상태로 유지되도록 하여야 한다. 탈 부동태화 처리후 세심한 주의를 하여 손가락 지문에 의한 스테인리스강 표면이 오염되지 않도록 주의하여야 한다. 날카로운 모서리부분들은 1.6 mm이내의 반경이 되도록 가공하도록 한다.

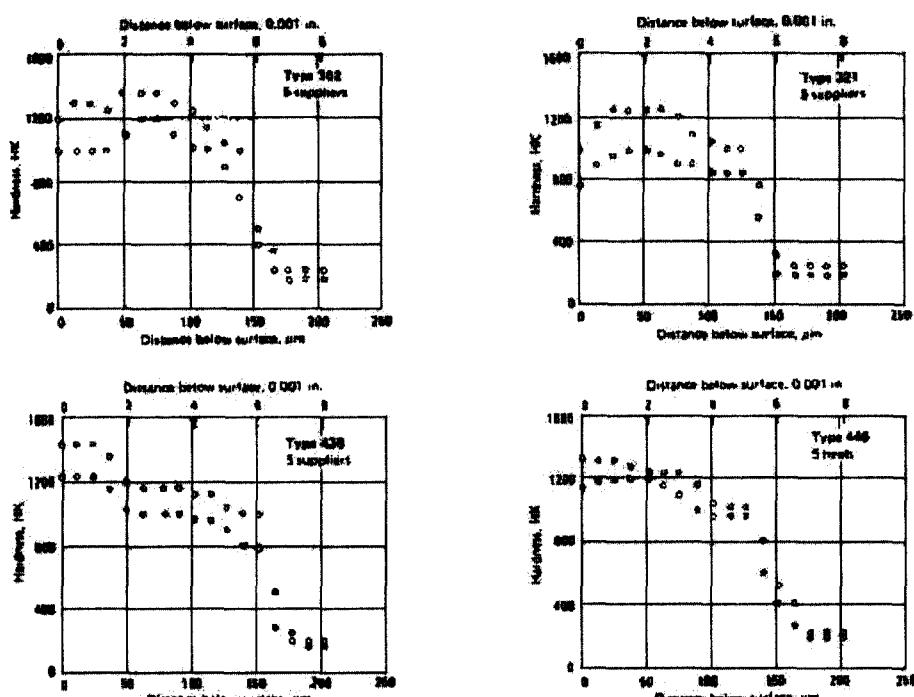


Fig. 1. 질화시키기 전에 어닐링처리한 4가지 종류의 스테인리스강에 대한 표면경화 깊이의 함수로서 나타낸 경도범위

2.4. 질화 사이클

일반적으로 스테인리스강은 필요한 표면층의 깊이에 따라 525-550°C 온도범위에서 20-48시간동안 단일 사이클로 질화시킨다. 암모니아 가스 분해율은 단일 사이클에 대해서는 20-35%로 한다. 금속표면에 대한 예비 탈부동태화처리를 제외하면 스테인리스강의 가스질화는 저합금강의 단일 사이클 질화와 비슷하다.

2.5. 질화결과

302, 321, 430 및 446계 스테인리스강에 대한 경도 구배를 Fig. 1에 나타낸다. 이것은 적절한 어닐링처리를 실시한 525°C에서 48시간 질화처리후의 조건이다. Fig. 2는 300 및 400계열 강에 대한 질화특성을 비교한 것이며, Fig. 3은 벨타입 이온 질화장치를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 질화깊이에 미치는 질화

온도의 영향과 마찬가지로 400계열 강에서 얻어진 결과들이 더 우수하다는 것을 알 수 있다. 이 그림에서 얻어진 값은 525 및 550°C의 온도에서 단일 질화시킨 것이다. 여기서 사용한 두 가지 강에 대하여 보다 고온에서 질화시키면 더 깊은 질화깊이가 얻어질 수 있다.

2.6. 스테인리스강 질화의 활용분야

스테인리스강을 질화시키면 내마모성과 표면경도는 증가하지만 질소가 크롬과 결합하여 크롬질화물을 형성하기 때문에 내식성이 저하된다. 결과적으로 스테인리스강에 대한 질화는 내식성이 손상되기 때문에 내식성이 중요한 강에 대해서는 적용하는 것이 그렇게 바람직스럽지 못하다. 예를들면 주물형태로 사용되는 347계강으로 만든 항공기의 캐빈 가열 시스템 고온밸브는 슬라이딩 버터프라이(sliding butterfly)의 마모작용 때문에 마모에 대한 저항성을 개선시키기 위하여 질화시키는 경우가 있다. 스테인리스강을 질화시켜 엔진 부품으로 사용할 때 엔진 작동중 팽창기에 밸브가 닫힌 위치에 있게 되면 염분이 있는 공기의 부식효과로 밸브가 그 위치에서 얼어버리고 이로 인하여 밸브가 열려질 수 없게 되는 경우가 있다.

이에 비하여 스팀 터빈 파워 제네레이터(steam-turbine power-generate) 제품은 고온의 스팀 분위기에서 작동하는 부싱과 밸브스팀을 422 및 410 스테인리스 소재를 사용하여 내마모성을 증가시키기 위하여 질화시켜 만족스럽게 사용된다. 이러한 대용량 부품들은 별 어려움 없이 20년 이상의 수명으로 사용된다. 이를테면 밝은 청색 산화막이 밸브스팀의 직경에 형성되어 성장하여 이것이 스팀과 부싱사이의 크리어런스를 감소시킨다. 그러나 성장조건은 부식작용에 의하여 이루어지지 않는다. 질화시킨 스테인리스강은 식품제조산업에도 사용된다. 그중 한 가지는 오랜지 쥬스의 에어레이션 작용을 위하여 사용되는 모터 샤프트용으로 사용되는 302계 스테인리스강을 대체하기 위하여 질화처리한 321계 스테인리스강을 사용하는 경우이다. 경화시키지 않은 302계 샤프트는 모터와 쥬스 사이의 고무의 밀봉부분에서 마모되어 3일이내에 누출이 발생한다. 이에 반하여 질화처리한 321계 샤프트는 27일을 사용하여도 마모되지않아 누출이 발생하지 않는다. 의료분야에서 사용되는 질화처리한 420기어 부품은 경화시키지 않은 스테인리스강 기어를 대체시켜 사용수명을 현저히 증가시키기도 하였다.

오늘날 사용되고 있는 합성섬유들은 마모작용이 심하

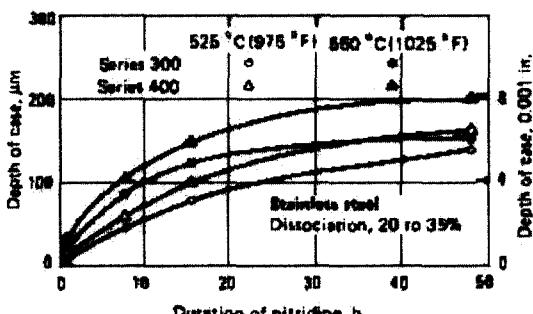


Fig. 2. 525 및 550°C에서 단일단계 질화시킨 300 및 400계열 스테인리스강의 질화특성에 대한 비교

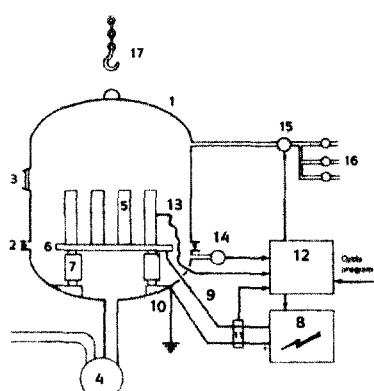


Fig. 3. 벨타입 이온 질화장치

여 사용 섬유기기에 대하여 고도의 내마모성을 필요로 한다. 섬유기기에 사용되는 기계부품들은 습도가 아주 높고 반복 사이클에 고속운동을 하며 고속으로 이동하는 섬유의 마모저항을 받게된다. 이러한 용도로 62-64HRC경도로 경화시킨 1095강으로 만든 전단날은 분당 90커트의 속도로 합성섬유를 절단할 때 약100만커트(4주간의 수명)를 사용하는 것이 정상적인 수명이다. 이에 비하여 0.04 mm질화깊이로 질화시킨 410스테인리스강을 대체 사용하면 500만커트 후에도 양호한 특성을 나타낸다.

질화시킨 스테인리스강의 표면층은 모재보다 내식성이 낮다. 그럼에도 불구하고 표면층의 내식 저항성이 적당한 경우도 있다. 예를들면 질화시킨 302 및 410계 스테인리스강은 섬유산업에서 일반적인 급힘조건에서는 잘 견디지만 염료액으로 사용되는 초산 분위기에서는 저항성이 매우 약하다.

질화처리한 스테인리스강은 무기질 산에 대한 내식성은 약하며, 할로겐 분말에 노출되면 급격히 부식하게 된다. 그러나 질화시킨 302계 피스톤은 액체 암모니아 분위기에서 펌퍼로 사용될 때 5년 이상 사용할 수 있다. 이때 질화처리하지 않은 300계열 합금으로 동일한 용도로 사용할 때 거의 6개월 정도 밖에 지속되지 못 한다. 질화시킨 17-4PH 임펠러는 여러 가지 형태의 수 압 펌퍼로 부식되지 않고 만족스럽게 사용되는 대표적인 경우이다.

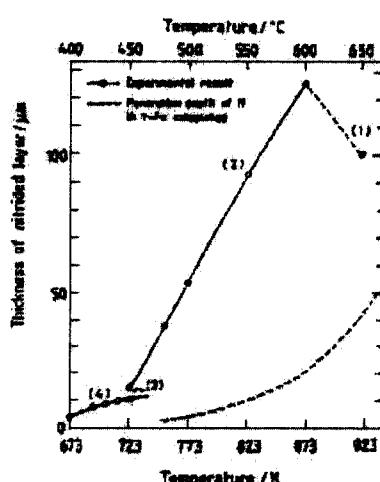


Fig. 4. 673°- 923°K 온도범위에서 25.2ks동안 암모니아 기스에서 질화시킨 SUS 304 스테인리스강의 온도에 대한 질화층 두께와의 관계

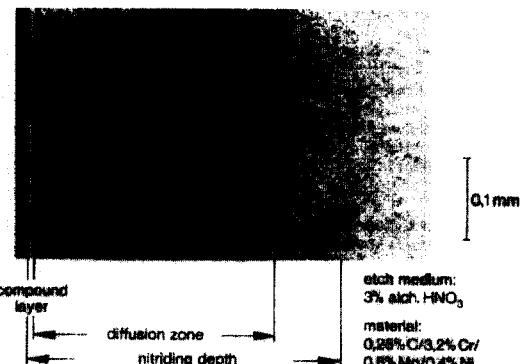


Photo. 1. 이온 질화강의 현미경조직

2.7. 오스테나이트계 스테인리스강의 질화반응

Photo. 1은 이온질화시킨 강의 현미경 조직을 나타낸 것이다. 304 오스테나이트계 스테인리스강에서 생성된 질화층의 성장에 대한 기본적인 거동을 Fig. 4에 나타낸다. 그림에 나타낸 실험적 플롯트는 Gemma 및 Kawakami 등에 의하여 작성된 것이다. 이들은 420°C 와 460°C 온도범위에서 질화속도의 불연속성이 나타나고, 이 온도이하에서 속도에 대한 온도의존성의 감소 현상이 나타나는데 이것은 이 온도에서 질화속도의 증가가 한계에 부딪혀 나타나는 현상이라고 하였다. 여기서 나타낸 곡선은 Grieveson 및 Turkdogan 등에 의하여 나타낸 γ -철상에서 질소확산에 대한 활성화에너지 ($Q=168.5\text{ kJ/mole}$)와 빈도인자($D_0=0.91\text{ cm/s}$)의 데이터로부터 계산한 것과 질소침투 깊이를 나타낸 것이다. 질화처리시의 온도에 따른 불규칙성을 Fig. 4 (1)-(4)에 나타내고 있다.

Fe-Ni-Cr합금강, 이를테면 304오스테나이트계 스테인리스강을 질화시킬 때 질소와 함께 용질원자로서 합금 내 크롬원자들이 합금표면으로부터 확산되어 크롬 질화물을 형성하는 것으로 일반적으로 생각하고 있다. 이러한 경우에 자유에너지-온도곡선은 합금내에서 이러한 질화물의 형성에 대한 열역학적인 고찰을 하기 위하여 사용될 수 있다. 또한 고체상태의 석출에 대한 “stufenregel” 개념과 석출물과 모상사이의 결정학적인 정합개념에 대한 지식이 이러한 경우에 동시에 고려되어야 한다.

질화속도가 촉진되는 경우에 질소의 확산속도는 같은 온도에서 γ -철중의 질소의 확산속도보다 빠르고 마찬가지로 α -철에서의 질소의 확산속도보다 지연된다고 하는 일종의 이상현상이 1972년 Lebrun, michel, Gantois

등에 의하여 처음으로 보고되었다. 이러한 원인에 대해서는 많은 연구보고들이 있다. 또한 이러한 특이한 현상 이외에 한번 질화시킨 오스테나이트계 스테인리스강은 그 다음의 2번째 질화에 대하여 뚜렷한 내질화성을 나타낸다고도 하였는데 이것은 실험적으로 증명되었다가 보다는 현장기술자들에 의하여 알려진 사실이라고 알려져 있다. 이러한 질화촉진과 내질화성은 서로 상반된 관계가 된다. 이와 같이 한가지의 합금계에서 일어나는 현상을 모순되지 않게 설명하기 위해서는 이에 대한 질화모델을 나타내어야 하며, 또한 이를 뒷받침할 실험적 검증이 필요하다.

2.7. 오스테나이트계 스테인리스강에 미치는 재질화처리의 영향

오스테나이트계 스테인리스강은 질화층 표면에서 뚜렷이 높은 농도(약 30at% 이상)의 질소과포화 고용체가 준안정적으로 형성되어 질화과정 중 이의 분해와 재생이 반복되어 이들이 질화를 촉진시키는 것으로 알려져 있다. 더욱이 이러한 현상은 다음과 같은 원인 때문에 일어나는 것으로 알려져 있다.

- 합금성분인 크롬질화물, Cr₂N과 CrN의 생성자유에너지가 약 430°C(Tc)에서 교차하는 것
- 질화촉진은 Tc를 초과하기 시작하여 질화상에서 오스테나이트상이 나타나는 온도(약 650°C)에서 이러한 촉진현상이 끝나는 것
- 크롬함유량이 약 16wt% 이상이 되는 것

이상과 같은 여러 가지의 관점을 종합하여 고찰하면 강을 재차 질화시키면 다음과 같은 경우를 생각할 수 있다. 재차 질화하기 전에 γ_{SN} 상이 질화층내에 잔류하고 있으면 재차질화에 있어서도 질화촉진이 계속된다. 그러나 이러한 상이 처음 초기질화시의 서명 중 혹은 높은 온도에 가열하여도 분해되지 않으면 이 강에서는 이미 질화촉진이 일어나지 않는다. 요컨대 질화층이 (오스테나이트+CrN) 구조가 되지 않으면 재질화에 의한 질소의 확산은 오스테나이트층의 확산계수(약 10-11cm²/s)에 따라 지배된다. γ_{SN} 상이 존재하지 않으면 재차의 질화에 의하여 새롭게 공급된 질소가 이미 존재하고 있는 질화층의 일부분에 도달될 때까지는 질화층의 성장에 기여하지 못한다. 이러한 사이에 조금이라도 질화층의 성장이 일어나면 그것은 초기의 질화층내 질소의 내부확산에 의한 것이다. 그러나 강표면에서 확산되고 있는 또 다른

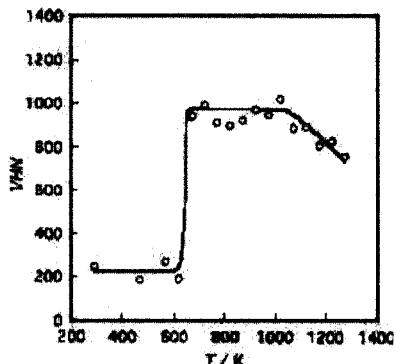


Fig. 5. 대기 중 예비 가열 온도에 따른 질화 처리한 시편 표면에서의 빅커스 경도 변화

질소원자가 질화층 깊숙한 곳에 도달하고 여기에 새로운 준안정 γ_{SN} 이 생기며, 이러한 것의 분해생성 사이클이 여기서 개시되면 그 시간 이후 재차 질화촉진이 일어나게 된다.

2.8. 오스테나이트계 스테인리스강의 질화 거동에 미치는 대기중 예비가열의 영향

kazuto Hamaishi 등은 오스테나이트계 스테인리스강의 가스질화를 촉진시키기 위하여 질화처리하기 전에 공기 분위기에서 예비가열하였으때 질화에 미치는 영향에 대하여 연구하였는데 이들은 여러 가지의 다른 온도의 대기중에서 예비가열하여 843k에서 20시간 가스질화처리하였을 때 표면경도와 예비가열 온도와의 관계를 연구하였으며, 이에 대한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 실온에서 623k까지의 온도 범위에서는 표면경도는 소재의 원래 경도(약 200)와 거의 변화가 없다. 673k에서 1023k의 온도범위에서는 경도가 대단히 높게(약 1000) 나타나고 있지만 1023k를 초과하면 경도가 다시 저하되고 있음을 알 수 있다.

동일한 시료에 대한 x선 회절시험 결과를 Fig. 3에 나타내고 있다. Fig. 3(a)는 예비가열 처리후 질화처리한 시료의 회절도형이며, 오스테나이트와 마르텐사이트 피크가 나타나고 있다. 용체화 처리후 다이아몬드 바후 연마한 시료의 회절형태도 이와 유사하다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 대단히 적은 CrN의 피크가 나타나고 있다.

Fig. 5(b)는 673k에서 예비가열 후 질화처리한 시료의 회절패턴이며, CrN이외에 Fe4N의 높은 피크가 나타나고 있다. 이것은 질화반응이 상당히 진행된 것을

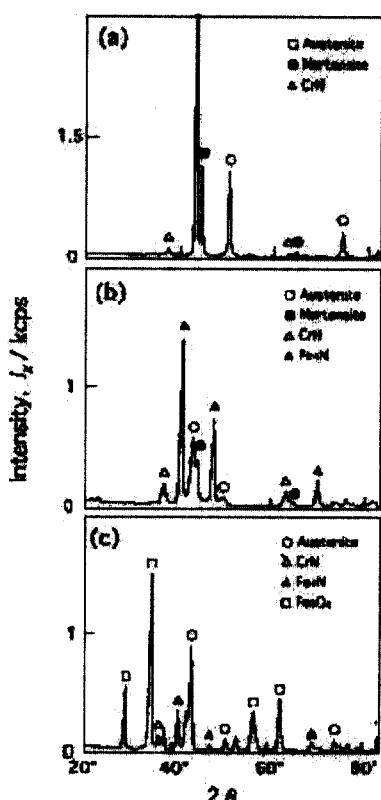


Fig. 6. 질화 처리한 시편 표면상의 X-선 회절 패턴. (a) 예비 가열 없는 경우 (b) 673K에서 1시간 공기 중에서 예비가열 (c) 1273K에서 1시간 공기 중 예비가열

나타낸다.

Fig. 6(c)는 1273K에서 예비가열처리후 질화시킨 시료의 회절 패턴이며, CrN와 Fe₄N이외에 Fe₃O₄의 피크도 나타나고 있으며, 피크 높이는 질화물의 피크보다 높다. 따라서 표면 부근에에는 질화물 뿐만 아니라 상당량의 Fe₂O₃가 공존하고 있음을 알 수 있다.

상기 시료의 횡단면 광학현미경 조직을 Photo. 2에

나타낸다. 사진 중 위의 회색 부분은 시료삽입용 수지이며, 아랫 부분의 백색 부분은 기지의 오스테나이트 조직이다. Photo. 1(a)는 573K에서 예비가열처리 후 질화시킨 시료의 조직이며, 국부적인 질화가 이루어져 있음을 알 수 있다. 또한 질화 반응은 원의 호와 같은 형상으로 진행되고 있음을 알 수 있다. Fig. 2에서 예비가열 온도가 623K까지 표면경도가 거의 변화하지 않는 것은 질화반응이 국부적이고 더구나 그 양이 대단히 적은 원인이라고 생각할 수 있다. 623K에서 예비가열 처리후 질화처리한 시료의 조직(Photo. 1(b))는 거의 균일한 두께의 질화층이 형성되고 있다. 623K에서 1023K까지의 논도 범위로 예비가열처리후 질화하면 표면경도가 VHN1000정도까지 높게 되는 것은 이와 같은 원인 때문이다. 1273K의 예비가열 후 질화처리한 조직(Photo. 1(c))을 보면 질화층의 윗 부분에 서로 다른 종류의 층이 나타나고 있다. x선 회절시험에서 검출한 Fe₃O₄(Fig. 2(c)참조)가 이것에 해당된다. 예비가열 온도가 1023K를 초과하면 질화처리후의 표면경도가 저하하는 것은 이와 같이 표면층에 Fe₃O₄층이 피복되어 그 아래에 질화층이 형성된 것으로 생각할 수 있다.

균일한 두께의 질화층이 얻어진 예비가열 온도영역에서 질화층의 깊이와 예비가열온도와의 관계를 Fig. 7에 나타낸다. 여기서 질화층의 깊이는 1000K부근에서 최대로되고 이 보다 높은 온도에서는 감소하는 경향을 나타낸다. 위에서 나타낸 바와 같이 이와 같은 높은 온도로 예비가열하면 질화처리후의 표면경도도 저하하며, 실용적으로 673K에서 1023K까지의 예비가열 온도가 적당하다.

3. 요 약

스테인리스강의 주요 특징은 우수한 내식성에 있다. 그럼에도 불구하고 스테인리스강은 질화시키면 스테인

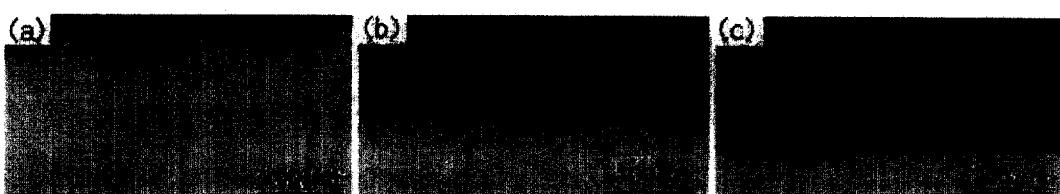


Photo. 2. 질화시편의 길이방향 단면의 광학 현미경조직 (a) 573 K에서 1시간 공기 중 예비가열 (b) 673 K에서 1시간 공기 중 예비가열 (c) 1273 K에서 1시간 공기 중 예비가열

리스강의 주요 특징인 내식성의 저하가 불가피하다. 그러나 경우에 따라서는 내식성이 다소 희생되더라도 내모성 향상을 목적으로 SUS 304소재를 이용한 피스톤링이나 SUS 420 J2소재를 사용하는 마이크로 샤프트 등과 같은 많은 제품에 대하여 질화처리를 실시하고 있다. 스테인리스 제품에 얼룩이 없는 질화처리를 실시하기 위해서는 앞에서 소개한 방법 이외에 표면활성화를 위한 분말처리법 등이 많이 사용되고 있으며, 그 예로 일본의 마테크(주)에서 제조하여 (주)사마루에서 시판하고 있는 활성분체질화제(APN법, DCA)을 사용하여 질화시키는 방법등도 있다. 이와 같이 외국에서는 프라즈마법이 아닌 일반 가스질화에 의한 스테인리스강의 질화에 대한 많은 연구가 이루어지고 산업화 되어 있지만 현재 국내에서는 이에 대한 연구가 거의 이루어지고 있

지 않은 실정이다. 따라서 앞으로는 국내에서도 이러한 분야에 대한 보다 많은 관심과 연구 및 기술보고 등이 활성화되어야 할 것으로 생각된다.

참고문헌

1. Gemma and Kawakami : High Temperature Materials and Process. Vol.8, No. 4,(1989)205.
2. Kuniyasu Gemma, Ryota Saitoh and Mamoru Kawakami : 熱處理. 37券 2號(平成9年 4月)100.
3. Kazuto Hamaishi and Hidekazu Sueyoshi: 热處理. 39券 6號(平成11年 12月)305.
4. Metals Handbook Ninth Edition Vol.4 209.
5. 특수강(1978)141.