

스테인리스강의 가스질화에 미치는 전처리의 영향

김한군[†] · 김윤현

부경대학교 신소재공학부

Effect of Pre-Treatment Characteristics on the Gas Nitriding of Stainless Steels

H. G. Kim[†] and Y. H. Kim

Division of Metallurgical Engineering, Pukyong national university, Busan 608-737, Korea

Abstract Effect of pre-treatment on the gas nitriding process of austenitic stainless steels has been investigated and the following results were obtained. Minimum pre-treatment time was decreased to 5min with increasing treatment temperature from 200°C to 600°C. Surface activation effect by the pre-treatment was maintained in the air to holding time of 64hr, judging from the analysis result of gas nitrided specimens. The Depth of nitrided layer of STS 304 and 316 stainless steels were ranged from 5 μ m to 90 μ m at 440°C-600°C. The X-ray diffraction intensity for austenitic stainless steels were increased as nitriding temperature from 440°C to 600°C.

(Received 12 March 2004; accepted 3 September 2004)

Key words : Gas Nitriding, Austenitic stainless steel, Pre-treatment

1. 서 론

스테인리스강은 상온 및 고온에서 내식성이 필요한 공업용 소재로서 많이 사용되고 있다. 기계공업 및 화학공업재료로 사용되고 있는 스테인리스강은 우수한 내식성 뿐만 아니라 훌륭한 기계적 성질이 동시에 요구되는 경우가 많이 있다. 이러한 기계적 성질중 충분한 강도와 경도를 얻기 위하여 열처리 하게 되면 인성이 저하되는 경우가 대부분이다. 따라서 인성의 저하를 최소화 하면서 표면에 대한 내마모성을 증가시킬 수 있는 방법중 질화처리가 공업적으로 널리 사용되고 있으나 오스테나이트계 스테인리스강에 대한 질화처리는 플라즈마 질화에 의해서 비교적 쉽게 처리할 수 있으나 암모니아 가스를 사용하는 가스질화법으로서는 상당히 어려운 것으로 생각되어 왔다. 이것은 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 형성되어 있는 부동태 피막 때문이며 이로 인하여 오스테나이트계 스테인리스강은 일반적인 가스 질화법에 의해서는 질화 시키기 어려운 것으로 알려져 있다¹⁾. 이러한 오스테나이트계 스테인리스강과 고크롬 합금강에 대하여 존²⁾에 의하여 처음으로 질화처리가

이루어진 이후 이에 대한 연구가 계속되고 있다^{3~7)}.

오스테나이트계 스테인리스강도 적절한 예비처리로 표면에 형성되어 있는 부동태 피막을 제거하고 표면을 활성화시키면 가스질화처리가 가능하다. 오스테나이트계 스테인리스강에 형성된 부동태 피막은 연마작업이나 산세처리하여 쉽게 제거할 수 있지만 제거 후 빠른 시간 내에 공기중에서 또 다시 쉽게 부동태 피막이 형성되기 때문에 일반적인 가스질화법으로 오스테나이트계 스테인리스강을 질화시키기가 어렵게 된다.

따라서 본 연구에서는 질화 열처리전 예비처리를 실시하여 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 생성되어 있는 부동태 피막을 효과적으로 제거하여 표면을 활성화시켜 줌으로써 간단한 예비열처리에 의하여 암모니아를 사용하는 일반 가스질화가 효율적으로 이루어질 수 있는 열처리 공법을 개발하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 제작

본 실험에 사용된 시편은 일반 시중에서 판매되는

[†]E-mail : hkk@pknu.ac.kr

강종을 사용하였으며 $\phi 20 \times 6$ mm 크기로 절단 가공하여 실험에 사용하였다. 시편은 KS 규격의 STS 304, 316의 오스테나이트계 스테인레스강과 오스테나이트계와 질화특성을 비교하기 위하여 STS 410의 마르텐사이트계 스테인레스강, SACM 645 질화용강을 사용하였다. 시편의 모양은 디스크형으로 절단하였으며, 가공한 시편의 성분은 분광분석기를 사용하여 분석하여, 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

시편은 우선 균질한 조직을 얻기 위하여 1085°C에서 20분간 가열하여 초기 조직을 균질화 처리하였다. 그 후 질화 처리에 앞서 모든 시험편은 #320~#2000까지 미세 연마한 후 광택연마처리 하였다.

2.2 예비 처리 및 가스질화처리

스테인레스강의 특징인 산화 부동태 피막을 제거하기 위하여 약 5%의 묽은염산에서 3분간 산세처리를 하였다. 산세한 시편은 관상로에서 Ar가스와 함께 환원성 분위기의 매체를 사용하여 다양한 온도/시간의 조건으로 예비처리하여 표면을 활성화시켰다. 또 예비처리 후 가스 질화에 필요한 활성화 효과의 지속성을 확인하기 위하여 Fig. 1과 같이 예비처리 후 각각 5분에서 64시간까지 다양한 시간으로 대기 중에 방치한 후 질화처리를 실시하였다. 질화처리는 Fig. 1의 열처리 사이클에 나타난 바와 같이 440, 520 및 600°C의 온도에서 6시간동안 암모니아 가스를 주입하여 실시하였으며, 이때 암모니아 가스의 분해도를 측정하기 위하여 Fig. 2와 같은 장치를 사용하였다⁸⁾. 질화로 내의 가스가 작업중일때 D탭과 C 탭을 닫고 E탭을 열어 D에 있는 물이 A속으로 흘러내려 분해도를 측정하였다.

2.3 조직 및 경도시험

금속 조직 시험은 크롬산(Cr₂O₃)에서 1A이하의 전

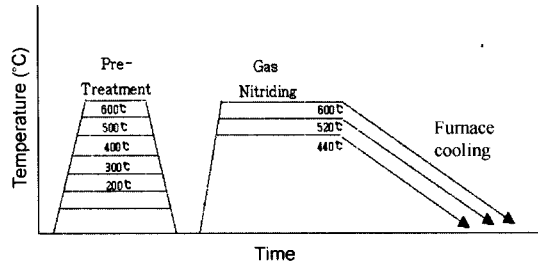


Fig. 1. Heat treatment cycles of the gas nitriding.

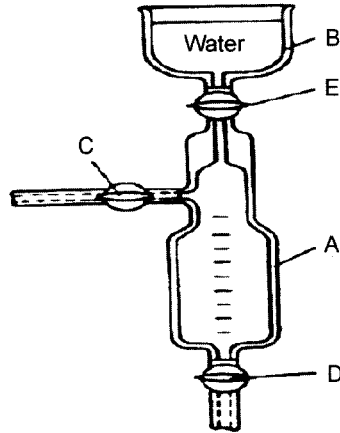


Fig. 2. Dissociation pipette for nitriding.

류로 전해 부식시키고, 주사전자 현미경(SEM)을 사용하여 질화층 및 화합물층 등을 관찰하였다. 또한, 질화된 층의 화합물층을 분석하기 위하여 EPMA로 선 분석하였다.

질화 경화층 깊이를 측정하기 위한 경도시험은 마이크로 비커스 시험기를 사용하여 표면에서부터 중심부로 20 μm의 간격으로 유효 경화층 깊이 400Hv까지 3회씩 측정하여 평균값을 구하여 사용하였다.

2.4 X-Ray 회절시험

각 시편에 생성된 질화층에서 화합물층의 특성을

Table 1. Chemical composition of the specimens

Material	Chemical composition (wt.%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
STS 304	0.04	0.45	0.75	0.02	0.02	19.77	8.71	0.25
STS 316	0.02	0.52	0.86	0.02	0.02	16.9	10.85	0.15
STS 410	0.13	0.40	0.08	0.02	0.02	12.51	0.69	0.05
SACM 645	0.43	0.40	0.20	0.02	0.01	1.51	-	0.20

규명하기 위하여 550°C에서 동일한 조건으로 질화시킨 후 각각의 시편에 대하여 X-Ray 회절시험을 실시하였다. 이때 사용한 측정 조건은 Table 2와 같다.

Table 2. Conditions of X-Ray Diffraction

Target / Filter	Mo-K α /Zr
Voltage/current	40Kv/30mA
Scan speed	5°/min
Scan angle range	10° ~ 60°

3. 실험결과 및 고찰

3.1 예비처리의 영향

3.1.1 예비처리온도와 처리시간과의 관계

Fig. 3은 암모니아 가스 분위기에서 질화시키기 전에 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 형성되어 있는 부동태 피막을 제거하기 위하여 석영튜브로 만들어진 예비처리로에서 고체 환원제를 투입하여 스테인리스강의 표면을 활성화 시켰을때 질화가 이루어지기 위하여 요구되는 처리온도와 시간과의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 가스 질화 처리가 이루어지기 위한 가장 낮은 예비처리 온도는 200°C가 필요하였으며, 이때 요구되는 최소 예비처리 시간은 45분이었다. 그리고 300°C, 400°C, 500°C 및 600°C에서는 각각 15분, 15분, 5분 및 5분이 필요하였다. 이와 같이 예비처리온도가 높을수록 가스질화를 위하여 요구되는 최소 예비처리 유지시간은 대체로 감소하는 경향을 나타내며, 가장 경제적인 예비처리 조건은 500°C에서 5분간의 조건이었다.

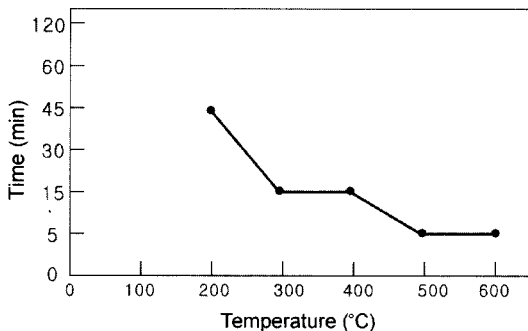


Fig. 3. Minimum pre-treatment time required for nitriding of an austenitic stainless steel at various temperature.

3.1.2 예비처리 후 대기중 노출시간이 질화에 미치는 영향

Fig. 4는 STS 304 강을 600°C에서 5분간 예비처리를 실시한 다음 각각 처리 후 유지시간 없이 즉시, 40분, 8시간 그리고 64시간 동안 대기 중에 방치한 다음 600°C에서 6시간 동안 질화 시켰을 때 표면에서부터 중심부로 향하여 거리에 따른 경도분포를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 STS 304 강은 예비처리 후 64시간까지의 대기중 방치에 의해서도 경도값에 큰 변화를 나타내지 않고 예비처리에 의한 활성화 효과가 지속되어 효율적인 질화가 이루어졌다. 따라서 본 예비처리에 의하여 개발된 방법으로 스테인리스강에 형성되는 부동태 피막이 효과적으로 제거됨과 동시에 스테인리스강을 암모니아 분위기에서 가스질화 시키기 위하여 필요한 시간 동안 스테인리스강의 표면을 활성화된 상태로 유지할 수 있는 실질적인 기간 동안 효과가 지속될 수 있었으며, 각각의 조건에서 경화층 깊이는 약 110 μ m로 나타났다.

Fig. 5는 STS 316 강을 Fig. 4에서와 동일한 실험 조건 하에서 질화 시킨 후 얻어진 경도분포이다. STS 316 강 역시 STS 304 강과 유사한 경도분포가 얻어졌으며, STS 316 강 경우 경화층 깊이는 약 90 μ m로 나타났다. 오스테나이트계 스테인리스강의 가스질화처리에 의하여 표면층에 균일한 질화효과를 확인하기 위하여 표면에 대한 무작위로 실시한

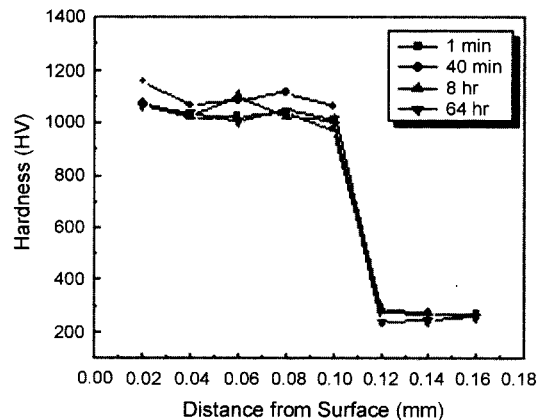


Fig. 4. Effect of holding time on hardness profiles of STS 304 at 600°C.

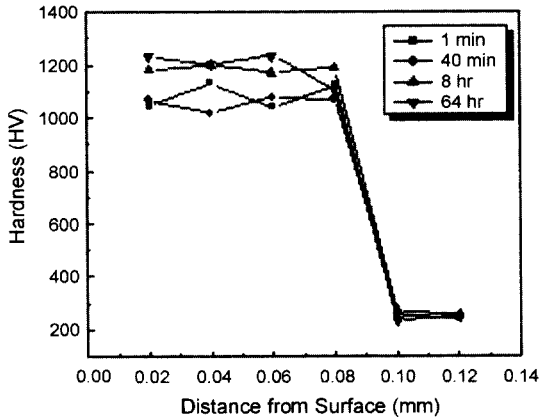


Fig. 5. Effect of holding time on the hardness profiles of STS 316 at 600°C.

경도시험에서 모두 900~950HV의 균일한 표면경도가 얻어졌다.

3.2 강종에 따른 질화층의 조직 특성

Photo. 1은 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304 강과 STS 316 강에 대하여 500°C에서 15분간

예비처리 후 440°C, 520°C, 600°C의 세가지 온도에서 각각 6시간 동안 질화 처리하였을 때 미세조직 사진을 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 모든 질화처리 온도에서 표면 층에 비교적 균일한 질화층이 형성되어 있으며, 백층아래에는 균일한 확산층이 나타나고 있음을 알수있다. 백층의 깊이는 동일한 가스질화 시간에서 질화처리온도가 증가 할수록 뚜렷이 증가하고 있다.

3.3 EPMA 선 분석 및 X-Ray 회절 분석

Fig. 6은 0.03 μm 알미늄 분말을 사용하여 폴리싱한 STS 304 스테인리스강의 표면에 대하여 실시한 X-선 회절시험 결과이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 낮은 온도에서 질화시킨 (a)의 경우에는 ε-Fe_{2,3}N 질화물이 주로 석출하고 γ-Fe₄N 및 Cr₂N도 일부 석출하고 있다.

또한 520°C에서 가스질화시킨 (b)의 경우에는 상대적으로 γ-Fe₄N의 강도가 높고 ε-Fe_{2,3}N의 강도는 낮아지고 있으며, 이러한 현상은 질화처리 온도가

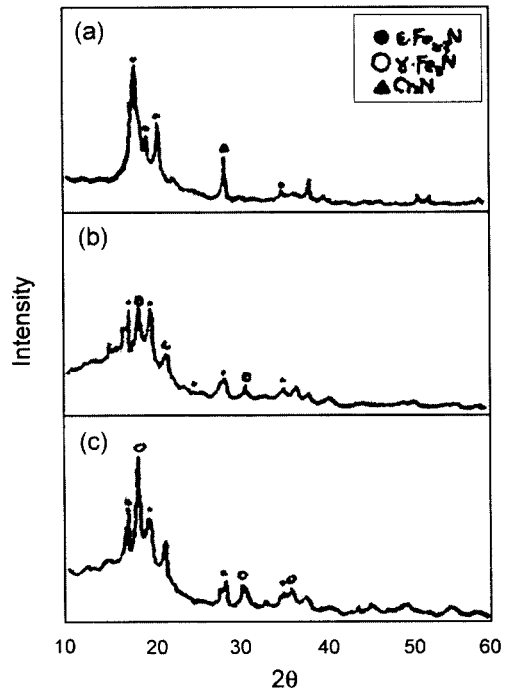


Fig. 6. X-ray diffraction patterns from the surface of STS304 stainless steel gas nitrided in ammonia gas in the temperature range 440~600°C for 6h.

Photo. 1. SEM Microstructures of STS 304 and 316 gas nitrided at various temperature after pre-treatment. STS 304 (a)440°C (b)520°C (c)600°C, STS 316 (d)440°C (e)520°C and (f)600°C.

600°C까지 높아 질수록 더욱 뚜렷이 증가하고 있다. Gemma^{1, 5)} 등은 SUS 304강을 저온에서 질화처리하였을 때 X선 회절시험 결과를 분석하였는데, 480°C 이하에서 CrN 및 γ -Fe₄N 질화물이 석출하고 480°C 이상에서 γ 질화물과 CrN이 석출한다고 하였으나 본 실험에서는 이와 다소 차이가 있는데, 이것은 본 실험에서 실시한 가스 질화의 경우 상대적으로 질화시간이 짧아 γ 질화물이 미처 석출하지 않은 것으로 생각된다.

4. 결 론

오스테나이트계 스테인리스강의 가스질화법을 개발하기 위하여 소정의 예비처리를 실시하여 질화시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 스테인리스강의 표면에 형성되어 있는 부동태 피막은 본 실험실에서 개발한 환원 예비처리에 의하여 효과적으로 제거되었다.
2. 환원 예비처리의 가장 경제적인 조건은 500°C에서 5분간의 예비처리로 64시간까지의 활성화처리 효과가 지속되었다.
3. 오스테나이트계 스테인리스강에 대한 가스질화처리에서 900~950HV의 표면경도가 얻어졌다.
4. 오스테나이트계 스테인리스강의 가스질화특성은

동일한 온도에서 STS 316강보다 STS304강이 깊은 경화층 깊이를 나타내었으며 STS410 및 SACM강은 이보다 더 깊은 질화경화층 깊이가 얻어졌다.

5. 440°C~600°C 온도범위에서 가스질화시켰을 때 질화처리 온도가 증가할수록 γ -Fe₄N의 강도가 높아지고 ϵ -Fe_{2,3}N의 강도는 낮게 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2002학년도 부경대학교 기성회 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. Kayuto Hamaishi and Hidekayu Sueyoshi, 熱處理 39卷 6號 (1999), 305.
2. Jones, B. J., Iron And Steel Inst., (London), Advance Copy No. 8 (1937) 169.
3. K. Gemma and M. Kawakami, High Temperature Materials and Process, Vol. 8, No. 4 (1989) 205.
4. Lebrun. J.-P., Michel. H. and Gantois. M. Hem. Sci. Rev. Metall., 6 (1972) 727.
5. Edenhofer, B., Harterei-Tech.Mitt., 30 (1975) 204.
6. Billon. B. and Hendry. A., Surface Eng., 1 (1985) 114.
7. Gemma. k. and Kawakami. M. J. Japan, Inst. Metals, 52 (1988) 701.
8. K.-E. Thelning, Steel and Its Heat Teatment, Second Ed. (1984) 498.