

수퍼 마르텐사이트계 스테인리스강의 질소침투 열처리

유대경 · 성장현[†]

동아대학교 신소재공학과

A Study on Nitrogen Permeation Heat Treatment of Super Martensitic Stainless Steel

D. K. Yoo, J. H. Sung[†]

Dept. of Materials Science and Engineering, Dong-A University,
840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

Abstract The phase changes, nitride precipitation and hardness variations of 14%Cr-6.7Ni-0.65Mo-0.26Nb-0.05V-0.03C super martensitic stainless steel were investigated after nitrogen permeation heat treatment at a temperature range between 1050°C and 1150°C. The nitrogen-permeated surface layer was transformed into austenite. The rectangular type NbN, NbCrN precipitates and fine round type precipitate were coexisted in the surface austenite layer, while the interior region that was free from nitrogen permeation kept the martensitic phase. The hardness of surface austenite showed 280 Hv, while the interior region of martensite phase represented 340 Hv. When tempering the nitrogen-permeated steel at 450°C, a maximum hardness of 433 Hv was appeared, probably this is attributed to the secondary hardening effect of the precipitates. The nitrogen concentration decreased gradually with increasing depth below the surface after showing a maximum of 0.3% at the outmost surface. The strong affinity between nitrogen and Cr enabled the substitutional element Cr to move from interiors to the surface when nitrogen diffuse from surface to the interior. Corrosion resistance of nitrogen permeated steel was superior to that of solution-annealed steel in the solution of 1N H₂SO₄.

(Received December 6, 2005; accepted December 30, 2005)

Key words: Nitrogen permeation heat treatment, Super martensitic stainless steel, Surface phase change, Tempering, NbN, NbCrN

1. 서 론

마르텐사이트계 스테인리스강은 오스테나이트계 스테인리스강보다 내식성은 떨어지지만 강도가 높고, 고온 내산화성이 우수하며 Cr과 Ni의 함량이 낮아 경제적이다. 그러나 탄소의 함량이 높아 용접성 및 인성이 저하되며, 300°C~550°C 템퍼링할 때 취성이 발생하는 단점이 있다[1]. 따라서 탄소함량을 매우 낮추는 저비용의 AOD/VOD 정련기술 발달과 더불어, 인성 향상을 위해 Ni 첨가한 제3세대 수퍼 마르텐사이트 강이 개발되었다[2]. 이 수퍼마르텐사이트 강은 용접 후 열처리 공정을 생략하고 탄화물 석출을 방지하여 내식성을 향상시킴으로써 해상용 구조물, 화학플랜트 등에 적용 가능하게 되었다[3]. 한편, 스테인리스강의 강도 및 내식성을 개선하는 방법

으로 질소를 첨가하여 고용강화와 함께 FCC기지의 적층결합에너지를 낮추어 강화시키는 방법이 소개되고 있다[4-6]. 스테인리스강에 질소가 첨가되면 결정립이 미세화되고, 인성이 향상되며[7-9], 탄소의 확산 속도를 늦추어 탄화물 석출을 지연시켜 내식성을 향상시킨다고 알려져 있다[10]. 스테인리스강에 질소를 첨가하는 방법의 하나로 최근 개발된 고용질화법(Solution Nitriding)은 스테인리스강을 고온의 질소 분위기에서 가압에 의해 강의 표면에서 내부로 질소 원자를 침투, 고용시킨 후 급랭함으로써 높은 표면경도와 내식성을 향상시킬수 있는 새로운 표면개질 방법이다[11-13]. 강력한 오스테나이트 형성원소인 질소가 표면에서 내부로 침투되면, 침투되는 질소의 함량에 따라 표면층은 오스테나이트 또는 마르텐사이트 조직을 나타내며, 내식성은 질소를 첨가한 스테인리

[†]E-mail : jhsung@dau.ac.kr

스강보다 현저히 우수하다[14-15].

본 연구에서는 질소가 첨가되지 않은 슈퍼 마르텐사이트 강에 고용질화법을 이용하여, 1050°C~1150°C의 고온의 질소 분위기에서 가열, 가압하여 오스테나이트 상에 질소를 침투, 고용시킨 후 급랭한 다음 표면과 내부의 상변화, 경도변화, 질소함량 변화 및 내식성 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

고주파 진공유도로를 사용하여 질소와 친화력이 큰 Cr, Nb, V 등을 첨가시킨 슈퍼 마르텐사이트 강을 제조하였다. 화학조성은 중량%로 Fe-0.03C-0.31Si-0.71Mn-14.18Cr-6.69Ni-0.65Mo-0.26Nb-0.05V이다. 시료는 약 20 kg의 잉곳으로 제작한 후 열간압연에 의해 12 mm판재로 만들었다. 이 판재를 가로×세로×두께가 12×50×12 mm의 크기로 절단하여 표면을 연마한 후 질소침투 열처리 시료로 사용하였다. 질소침투(Nitrogen Permeation : NP) 열처리는 가스 압력조절이 가능한 수직 튜브(tube)로써 질소가스 압력을 1 kg/cm²로 고정시켜 1050°C~1150°C의 온도범위(주로 1150°C)에서 10시간 유지 후 수냉하였다. 열처리가 끝난 시료는 연마 및 정마 과정을 거쳐 45 ml glycerine + 15 ml HNO₃ + 30 ml HCl에서 에칭하여 표면과 내부의 조직변화, 질화물 석출을 광학현미경(OM), 주사전자현미경(FESEM) 및 EDS를 사용하여 분석하였다. 질소침투에 따른 최외각 표면에서 내부기지의 경도 변화는 마이크로 비커스경도기(load = 100g)로 측정하였다. 미세 석출물

및 기지의 상 분석은 5% picric acid + 95% acetic acid 용액을 사용하여 jet polishing한 다음 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 질소침투 열처리가 끝난 시료의 표면에서 내부로의 질소농도 변화는 GDS(Glow Discharge Spectrometer)로 분석을 하였다. 내식성은 상온의 1N H₂SO₄ 수용액에서 potentiodynamic polarization법으로 평가하였다. 또한 질소침투 열처리 후 5% H₂SO₄수용액에서 24시간 침지 후 무게감량 변화를 조사하여 질소침투 열처리 온도변화에 따른 내식성을 평가하였다

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 1050°C~1150°C에서 질소가스 압력을 1 kg/cm²로 고정하여 10시간동안 질소침투 열처리한 후 표면과 내부의 조직변화를 나타낸 광학현미경 사진이다. (a), (b) 및 (c)에서 표면층은 오스테나이트 상이 보이고 있으며 내부기지는 마르텐사이트 조직을 보인다. 이는 고온의 질소 분위기에서 열처리하면 오스테나이트상의 높은 질소 고용도로 인해 질소가 표면에서 내부로 침투하여 표면층이 오스테나이트 상으로 변태된 것이다[11]. 또한 질소침투 열처리온도가 상승함에 따라 침투 층 깊이가 깊어지고 있다.

Fig. 2는 1150°C에서 10시간 질소침투 열처리한 강 표면층과 내부기지의 석출물 사진과 EDX로 분석결과이다. 표면층 오스테나이트 상에는 (a)와 같이 많은 석출물들이 존재하고 있다. 이 석출물은 질소가 표면에서 내부로 침투할 때 강력한 질화물 형성원소인 Nb과 질소가 상호작용하여 형성된 것으로

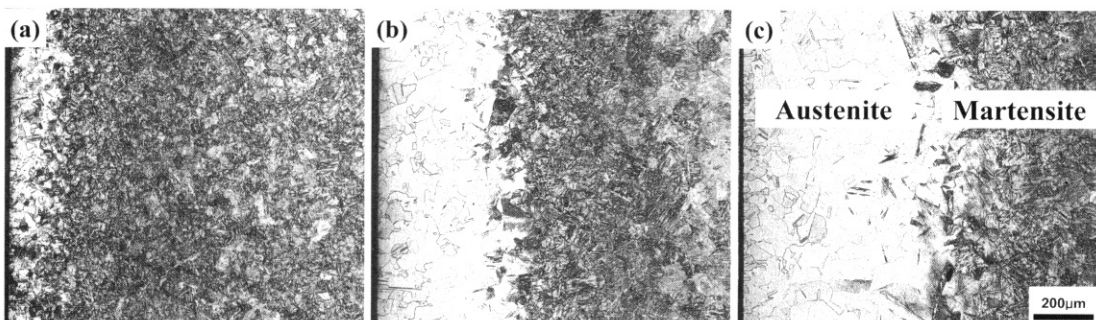


Fig. 1. Optical micrographs of nitrogen-permeated super martensitic stainless steel showing the surface and interior phases after heat treating in the 1 kg/cm² nitrogen gas atmosphere for 10 hrs; (a) 1050°C, (b) 1100°C and (c) 1150°C.

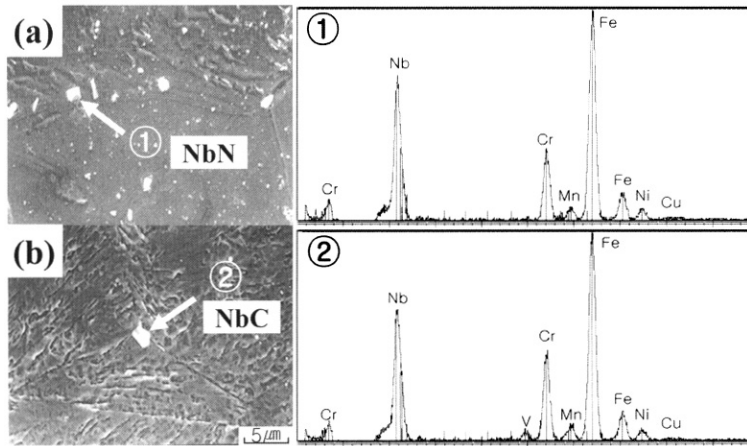
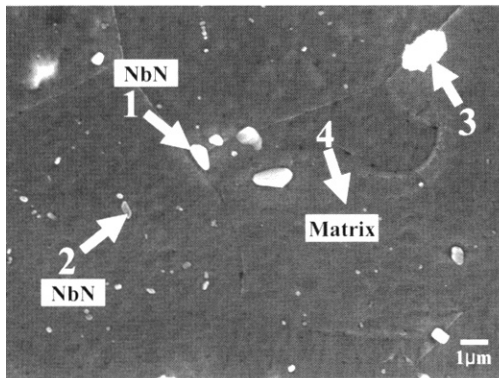


Fig. 2. EDX spectrum of surface and interior precipitates after nitrogen permeation heat treatment at 1150°C for 10 hrs; (a) surface and (b) interior.



Mark	(wt. %)				
	Fe	Cr	Ni	Nb	V
1	54.57	17.83	4.45	21.18	1.97
2	50.82	18.19	4.23	24.12	2.54
3	67.46	15.71	7.10	9.02	0.71
4	76.67	13.75	8.07		

Fig. 3. SEM micrograph and EDS analysis result of surface precipitates after nitrogen permeation heat treatment at 1150°C for 10 hrs.

생각된다.

EDX분석에서 표면층의 석출물은 ①에서와 같이 Nb피크가 높은 것으로 보아 NbN로 추정된다. 내부 기지는 (b)에서와 같이 표면기복이 존재하는 것으로 보아 마르텐사이트임을 알 수 있고, 표면층에서 보다 석출물이 적다. 이 내부기지는 질소가 침투되지 않은 마르텐사이트 상으로서 ②와 같이 Nb피크가 높은 것으로 보아 석출물은 NbC상으로 추정된다.

Fig. 3은 질소침투 표면층의 석출물을 자세히 분석하기 위하여 Fig. 2(a)의 1150°C에서 10시간 질소 침투 열처리한 시료의 표면층 석출물을 분석한 것이다. 약 1 µm크기의 장방형의 석출물과 함께 미세한 석출물이 입계와 입내에서 관찰되고 있다. 석출물 1

과 2는 Nb의 함량이 높은 것으로 보아 NbN로 추정되며, 질소침투 열처리시 질소와 Nb의 강한 친화력에 의해 입계 및 입내에 석출된 것으로 추정된다. 이와 같은 NbN의 석출로 인하여 기지의 Nb함량은 4에서와 같이 고갈되어 있다.

Fig. 4는 1050°C~1150°C에서 10시간 동안 질소침투 열처리한 시료의 표면에서 내부로 깊이 변화에 따른 경도 변화를 나타낸 그림이다. 표면층은 질소침투에 의해 오스테나이트 상으로 상변태하여 경도가 낮지만 최외각 표면은 Fig. 2의 (a)에서와 같이 석출물 석출로 인해 경도가 280 Hv로 높고 내부로 갈수록 경도는 감소하다가 오스테나이트와 마르텐사이트의 경계에서 급격히 경도가 상승하여 마르텐사이

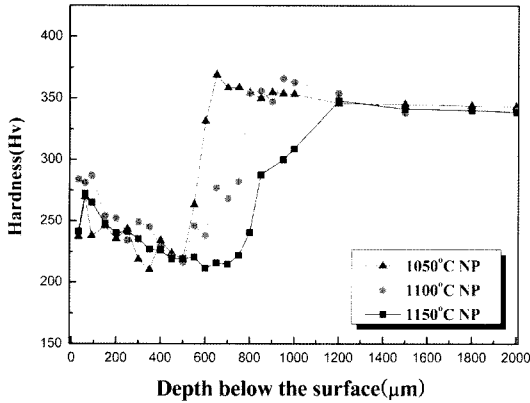


Fig. 4. Hardness as a function of depth below the surface after nitrogen permeation treatment at various temperatures for 10 hrs.

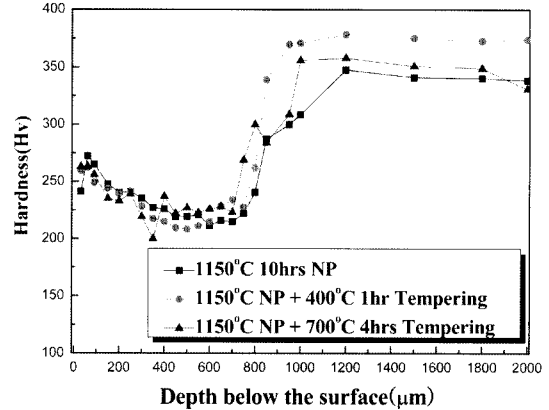


Fig. 6. Changes in hardness as a function of depth below the surface after tempering at 450°C and 700°C.

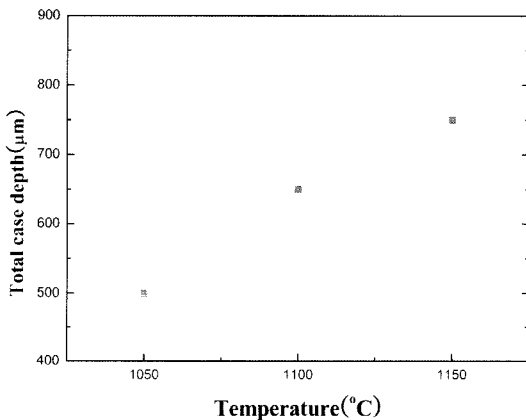


Fig. 5. Relationship between total case depth and temperature.

트 단상에서 평균 경도값은 약 340 Hv로 상승하였다. 또한 질소침투 온도상승에 따라 침투깊이(급격히 온도가 상승하는 지점)는 깊어지고 있다.

Fig. 5는 1050°C~1150°C에서 10시간 동안 질소 침투 열처리한 강의 질소침투 처리온도 변화에 따른 침투층 깊이 변화를 나타낸 그림이다. 여기서 질소 침투층 깊이는 경도가 급격히 상승하는 지점의 중간 경도를 취하였다. 질소침투 열처리 온도가 상승함에 따라 침투층 깊이도 증가됨을 알 수 있다. 이는 Fig. 1의 광학현미경 사진 및 Fig. 3의 표면에서 내부로의 경도 변화에서도 알 수 있다. 질소 침투 깊이를 경도값의 변화로서 확인한 결과

1050°C에서는 약 500 μm이며 1100°C에서는 650 μm, 1150°C에서는 750 μm로 직선적으로 깊어짐을 볼 수 있다.

Fig. 6은 1150°C에서 질소침투 열처리한 시료를 400°C에서 1시간 및 700°C에서 4시간 템퍼링한 시료의 표면에서 내부로 깊이 변화에 따른 경도 변화를 나타낸 것이다. 질소 침투 열처리 후 템퍼링 하여도 최외각 표면층은 오스테나이트 상을 유지하여 경도는 질소침투 열처리만 한 경우와 비슷하지만, 내부 마르텐사이트 상의 경도는 400°C에서 1시간 템퍼링한 시료가 약 375 Hv로 템퍼링 전의 경도에 비해 약 35 Hv 높게 나타났으며 질소침투 층 깊이도 약 60 μm 깊어짐을 알 수 있다. 수퍼 마르텐사이트 강을 템퍼링할 때 템퍼링온도 변화에 따른 경도의 변화는 450°C까지는 경도가 증가하여 최대 값을 보인 후 그 이상의 온도에서는 경도가 감소한다고 알려져 있다[16]. 450°C까지 경도가 증가하는 이유는 석출물의 2차경화와 관계있으며 450°C 이후의 경도감소는 잔류 오스테나이트의 체적분율을 증가와 관련되고, 650°C 이상에서의 미약한 경도 상승은 냉각도중 잔류 오스테나이트가 다시 마르텐사이트로 변하기 때문으로 알려져 있다[16]. 본 실험에서 Fig. 6의 마르텐사이트 기지의 템퍼링 온도에 따른 경도차이는 비록 작은 값이지만, 400°C에서는 2차경화로 인해 경도가 가장 높고 700°C에서는 냉각도중 잔류 오스테나이트가 마르텐사이트로 다시 변태하기 때문으로 생각된다.

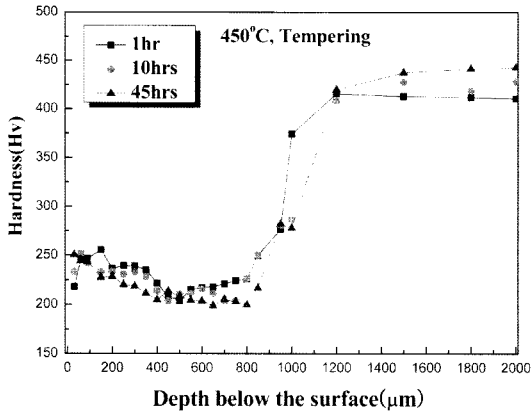


Fig. 7. Changes in hardness as a function of tempering time at 450°C after nitrogen permeation at 1150°C.

2차경화에 의한 경도상승을 알기 위하여 수퍼 마르텐사이트 강을 템퍼링할 때 최대경도를 보이는 450°C에서[16] 시간을 변화시켜 템퍼링한 경우의 경도값을 Fig. 7에 나타내었다. 질소침투 열처리 후 템퍼링하면 최외각 표면층을 템퍼링 전의 질소침투 처리만한 표면층 경도값과 비교하여 오스테나이트 조직에서는 경도변화가 거의 없지만 내부 기지에서는 400°C 템퍼링한 시료보다 증가하여 최대 433Hv를 나타내고 있다. 24시간 템퍼링한 시료의 경도가 가장 높지만 그 차이는 작다.

Fig. 8은 1150°C에서 10시간 질소침투 열처리한

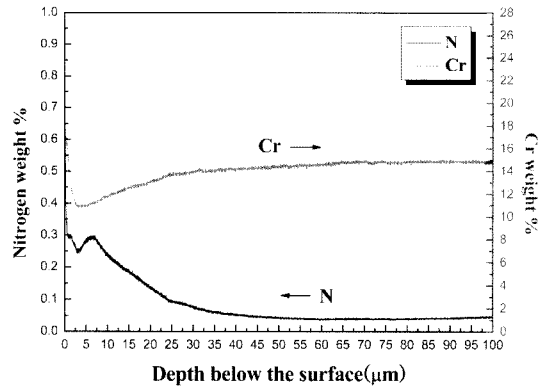


Fig. 8. Changes in nitrogen and Cr contents with depth below the surface after nitrogen permeation at 1150°C for 10 hrs.

후 표면에서 내부로 질소농도 변화를 나타낸 것이다. 질소농도는 최외각 표면으로부터 7.5 μm 지점에서 약 0.3%이지만 내부로 갈수록 감소되어 표면에서 약 60 μm지점에서 약 0.04%로 일정한 값을 보이고 있다. 최외각 표면층에서 질소 농도가 높은 것은 표면층으로 질소침투로 인한 질소농도 상승과 더불어 Fig. 2 및 3에서와 같은 질화물 석출로 인한 질소농도 증가로 판단된다. 실제로 오스테나이트상의 경도는 Fig. 6에서와 같이 질화물 석출로 인해 최외각 표면에서 높게 나타났다. 또한 Cr농도는 최외각 표면에서 높게 나타난 후 약 3 μm지점에서 최소값을

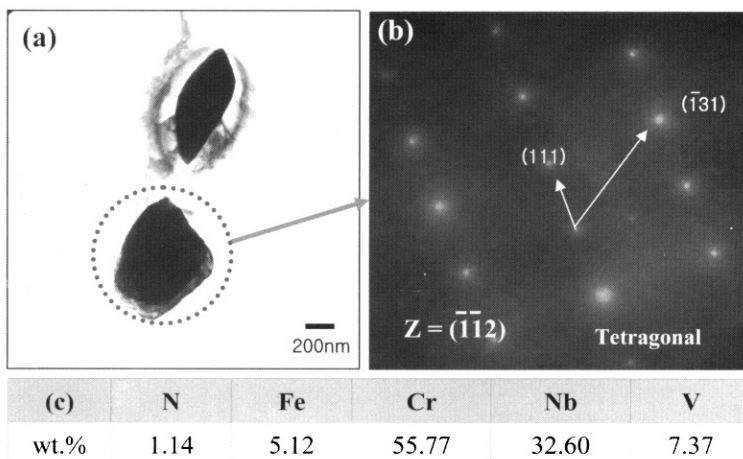


Fig. 9. TEM micrograph, SAD pattern and EDX analysis results at the surface layer after nitrogen permeation at 1150°C for 10 hrs; (a) bright field image, (b) SAD pattern and (c) EDX analysis result.

보인 다음 약 35 μm 까지 서서히 증가하고 있다. 최외각 표면층에서 Cr의 이러한 농도변화는 고온의 질소 분위기에서 열처리 시 질소원자는 표면에서 내부로 확산되지만, 질소와 Cr의 강력한 친화력으로 인하여 치환형 합금원소인 Cr원자도 내부에서 표면으로 움직인다는 것을 의미한다.

Fig. 9는 1150°C 온도에서 10시간 질소침투 열처리한 표면층의 TEM-EDS 및 회절패턴 분석한 결과이다. 760nm 크기의 각형 석출물을 분석한 결과 (b)에서와 같이 NbCrN 으로 밝혀졌다. 이 NbCrN 을 EDS분석한 결과 (c)를 Fig. 3의 SEM-EDS결과와 비교하면 Cr과 Nb의 함량이 높게 나타났다. 이 석출물은 질소와 Nb를 복합 첨가한 스테인리스강에서 대칭의 tetragonal 결정의 미세한 NbCrN 질화물이 석출한다는 보고와 일치한다[17-19].

Fig. 10은 1150°C에서 10시간 질소침투 열처리한 시료와 1150°C에서 1시간 고용화 어닐링 한 시료를 상온에서 1N H₂SO₄ 수용액에서 potentiodynamic polarization법으로 내식성 실험한 결과이다. 동 전위분극 곡선에서 질소침투 열처리한 시료가 고용화 처리(SA)한 시료보다 임계전류밀도(I_c) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도(I_p)가 낮아서 부식 저항성이 우수하였다.

Fig. 11은 각 온도에서 10시간 질소침투 열처리 후 상온에서 5% H₂SO₄ 용액에 24시간 침지한 후 무게감량 시험 결과이다. 질소침투 열처리 온도가 상승함에 따라 무게감량은 감소하고 있다. 이는 Fig. 5에서와 같이 질소침투 온도가 상승할수록 질소침투 깊이가 깊고 오스테나이트 상에 고용된 질소 함량 증가 때문이라고 추정된다.

4. 결 론

수퍼 마르텐사이트계 스테인리스강을 1050°C~1150°C 온도범위에서 질소침투 열처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질소침투 열처리 후 표면층은 오스테나이트 상으로 변화하였고 최외각 오스테나이트 상의 표면층에는 NbN, NbCrN 및 미세한 구형석출물이 석출되었으며 내부는 마르텐사이트 조직을 나타내었으며, 질소 침투 층 깊이는 온도가 상승함에 따라 증가하였다.

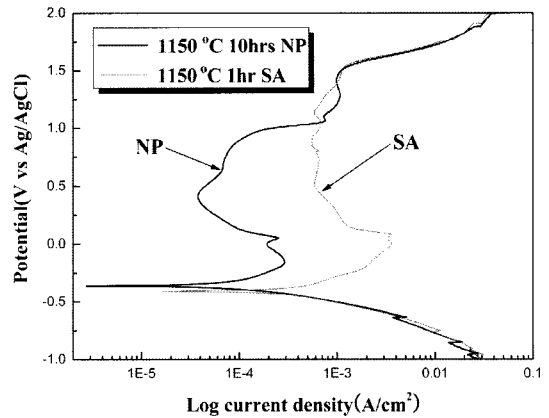


Fig. 10. Potentiodynamic polarization curve for super martensitic stainless steel in the 1 N H₂SO₄ solution at room temperature.

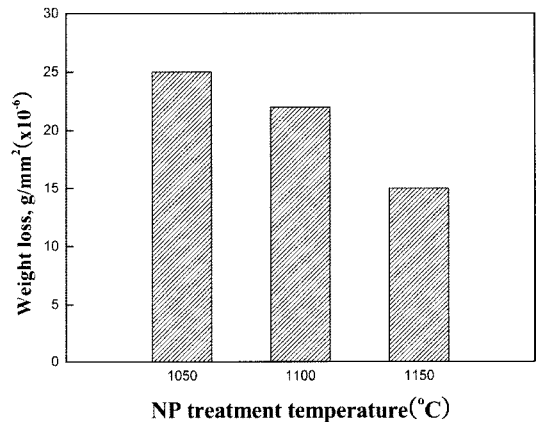


Fig. 11. Effect of nitrogen permeation temperature on the weight loss after immersion in the solution of 5% H₂SO₄.

2. 표면층 오스테나이트상의 경도는 최외각 표면층에서 석출물 석출로 인해 280 Hv를 보인 후 서서히 감소하였고 내부 마르텐사이트 상 경계에서 급히 증가하여 340 Hv를 나타내었다. 질소침투 열처리 후 450°C에서 템퍼링하면 2차경화에 의해 내부 마르텐사이트 기지 경도는 433 Hv로 증가하였으며, 템퍼링 시간 증가에 따른 정도 값 차이는 크지 않았다.

3. 최외각 표면층에서 질소농도는 0.3%를 나타낸 후 서서히 감소하였다. 질소와 Cr, Nb의 강한 친화력에 의해 질소가 표면에서 내부로 침투 확산될 때, 치환형 합금원소인 Cr은 내부에서 표면으로 확산되어 최외각 표면에 Cr농도가 높게 나타났으며 표면에

서 깊이가 깊어질수록 최소농도를 보인 후 서서히 증가하였다.

4. 상온에서 1N H₂SO₄ 용액으로 potentiodynamic 시험 결과 활성태 영역에서 임계전류밀도(I_c), 초기 부동태화 전위(E_{pp}) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도(I_p)가 고용화 처리(SA)한 시료 보다 낮아서 부식저항성이 우수 하였다.

후 기

이 논문은 2004년도 동아대학교 학술연구지원재단의 학술연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. O. Mitsuo : *Materia Japan*, **35** (1996) 409.
2. Supermatensitic Stainless Steel, 99' Proceedings Brussels, Belgium May **27-28** (1999) 25.
3. H. J. Niederau : *Stainless Steel Castings*, ASTM STP **756** (1982) 382.
4. 村田威雄 : 鋼の物性と窒素, *アグネ技術センタ*, (1994) 28.
5. R. J. Ilolar, H. E. Hanninen and K. M. Ullakko : *ISIJ Int.* **36** (1996) 837.
6. K. Oda, N. Kondo and K. Shibata : *ISIJ Int.*, **30** (1990) 625.
7. J. C. Rawer, N. A. Gokcen and R. D Pehlke : *Metallurgical Transaction A*, **24A**, November (1993) 2521.
8. J. O. Nilsson : *Materials Science and Technology*, **8** (1992) 685.
9. J. Foct and N. Akdut : *Scripta Metallurgica*, **29** (1993) 153.
10. P. J. Uggowitzzer, R. Magdowski and M. O. Speidel : *ISIJ Int.*, **36** (1996) 901.
11. H. Berns : *ISIJ International*, **36** (1996) 738.
12. H. Berns and S. Siebert : "9th Int. Cong. on Heat Treat and Surf. Eng. & Franch Open Int. Conf. on Heat Treat." France, **26-28 Sep.** (1994) 175.
13. H. Berns and S. Siebert : *ISIJ International*, **36** (1996) 927.
14. J. Charles, Dr-Ing: "Forth International Conference DUPLEX STAINLESS STEEL", Glogow, Scotland, **1** (1994) Paper KI.
15. H. Berns : *ISIJ International*, **36** (1996) 909.
16. E. S. Park, D. K. Yoo, J. H. Sung, C. Y. Kang, J. H. Lee and J. H. Sung : *Metals and Materials International*, Vol. 10, No. 6 (2004) pp. 521.
17. Y. Sawaragi, H. Teranishi, H. Makiura, M. Miura and M. Kubota : *Sumitomo Metals*, **37** (1985) 166.
18. R. Ayer, C. F. Klein and C. N. Marzinsky : *Metall Trans A*, **23** (1992) 2455.
19. D. H. Jack and K. H Jack : *JISI*, **210** (1972) 237.