

## 오스테나이트계 스테인리스강의 고온질화

공정현 · 유대경\* · 박준홍\*\* · 이해우 · 성장현†

동아대학교 신소재공학과

\*현대제철 소형제강부

\*\*동아대학교 신소재 가공청정 공정개발 연구센터

## High Temperature Gas Nitriding of Austenitic Stainless Steels

J. H. Kong, D. K. Yoo\*, J. H. Park\*\*, H. W. Lee, J. H. Sung†

Department of Materials Science and Engineering, Dong-A University, Busan 604-714, Korea

\*Steel Making Department Hyundai Steel Company, Pohang 790-707, Korea

\*\*CANSMAC Dong-A University, Busan 604-714, Korea

**Abstract** This study examined the phase changes, nitride precipitation and variation in mechanical properties of STS 304, STS 321 and STS 316L austenitic stainless steels after high temperature gas nitriding (HTGN) at temperature ranges from 1050°C to 1150°C. Fine round type of Cr<sub>2</sub>N nitrides were observed in the surface layers of 304 and 316L steels, even more in STS 321. Additionally, square type of TiN was found in STS 321 austenitic matrix too. As a result of many precipitates in the surface layer of the STS 321, it was seen 370~470Hv hardness variation depending on the HTGN treatment conditions, and interior region of austenite represented 150Hv. The surface hardness value of STS 304 and STS 316L showed 255~320Hv, respectively. The nitrogen content was shown 0.27, 1.7 and 0.4% respectively at the surface layers of the STS 304, STS 321 and STS 316L. After the HTGN it was shown the improvement of corrosion resistance of the STS 321 and STS 316L compared with solution annealed steels in the solution of 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, whereas the STS 304 was not.

(Received October 2, 2007; accepted November 12, 2007)

**Key words:** Austenitic stainless steel, High temperature gas nitriding, TiN, Cr<sub>2</sub>N

### 1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 가공성과 내식성이 우수하여 제약산업, 주방기기, 건축용 내 외장재 및 식료품 산업 등에 적용되고 있으며, 또한 고온에서 기계적 성질이 우수하여 superheater, 열교환기, 보일러 등에 적용된다. 그러나 강도 및 표면경도가 낮아 강도 또는 내마모성을 필요로 하는 부품에는 사용이 제한되고 있다[1]

질소는 강력한 오스테나이트 안정화 원소로서 탄소보다 고용도가 높아서 강한 고용강화 원소이며 오스테나이트계 스테인리스강에서 질소의 함량이 0.4 wt.% 이상이면 고질소강으로 분류된다[2]. 또한 침입형 원소인 C, N 등은 오스테나이트계 스테인리스강의 항복강도 증가에 효과적이며, 질소는 다른 침입형

원소보다 강도 향상에 효과적이라고 알려져 있다[3]. 질소의 고용한도는 기지인 오스테나이트상과 Cr<sub>2</sub>N의 평형에 의해 결정되며, 질소가 고용한도 이상이 되면 Cr<sub>2</sub>N을 형성한다. 질소와 강한 친화력을 갖는 Ti, Nb 등이 첨가된 강은 질소와 이들 원소가 반응하여 TiN, NbN 등의 질화물이 형성된다. 저탄소 스테인리스강은 강도가 낮으므로 강도를 향상시키기 위해 탄소보다 고용강화 효과가 큰 질소를 첨가하여 인장강도를 증가시킨다[4-6].

오스테나이트상의 높은 질소 고용도를 이용하여 고온의 질소분위기에서 가압하여 강의 표면에서 내부로 질소를 침투 고용시키는 질소침투 열처리를 고온질화(High Temperature Gas Nitriding) 또는 고용질화(Solution Nitriding)라고 부른다[7]. Ti, Al, V, Nb 등의 원소들을 소량 함유한 오스테나이트계 스테인리

†E-mail : jhsung@dau.ac.kr

스강에 질소를 침투시키면 질소와 이들 원소와의 강력한 친화력 때문에 질소가 표면에서 내부로 침투 확산되며, 이들 원소는 오스테나이트상내의 고용도가 작기 때문에 질화물이 석출되고 이로 인해 최외각 표면층의 경도가 상승한다.

따라서 본 연구에서는 표면 내마모성과 강도를 향상시키면서도 내식성을 저하하지 않는 방법으로 STS 304, STS 316L 및 Ti이 함유된 STS 321 조성의 오스테나이트계 스테인리스강을 고온질화 한 후 표면과 내부의 상변화, 경도변화, 표면층에 석출된 석출물의 종류, 질소 함량변화, 인장성질변화 및 내식성 변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

시판되고 있는 STS 304, STS 321 및 STS 316L 오스테나이트계 스테인리스강(2mm 판재)을 분위로에서 질소가스 압력을  $1\text{kg/cm}^2$ 로 유지하고  $1050^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ 에서 10시간동안 유지 후 수냉하는 고온질화 처리(High Temperature Gas Nitriding: HTGN)를 하였다. 시료의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 일부의 강은 고온질화 처리 후 표면과 내부가 균일한 질소농도를 갖도록  $1150^\circ\text{C}$ 에서 2시간 고용화 어닐링 처리하였다(HTGN-SA처리).

열처리가 끝난 강은 연마 및 정마 과정을 거쳐 45 ml glyceline + 15 ml  $\text{HNO}_3$  + 30 ml HCl에서 에칭하여 표면과 내부의 조직변화, 질화물 석출을 광학현미경, 주사전자현미경(FESEM)을 사용하여 관찰하였고, 고온질화에 따른 최외각 표면에서 내부까지의 경도변화는 마이크로 비커스경도기(load = 100 g)로 측정하였다. 미세 석출물 및 기지의 상은 5% picric acid + 95% acetic acid 용액으로 jet polishing한 후 가속전압 200 KV의 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 최외각 표면층에서 내부로의 질소농도 변화는 GDS(Glow Discharge Spectro-

meter)로 분석을 하였다. 인장시험은 크로스헤드 속도를  $1\text{mm/min}$ 으로 정하여 상온에서 시험 하였다.

내식성실험은 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  수용액에서 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 시험편의 표면을 #1500 emery paper에서 연마 후 아세톤으로 세척하여 상온에서 실험하였다. 동 전위분극 측정의 전위주사속도는  $1\text{mV/sec}$ 로, potentiodynamic polarization법으로 평가하였다.

## 3. 실험결과

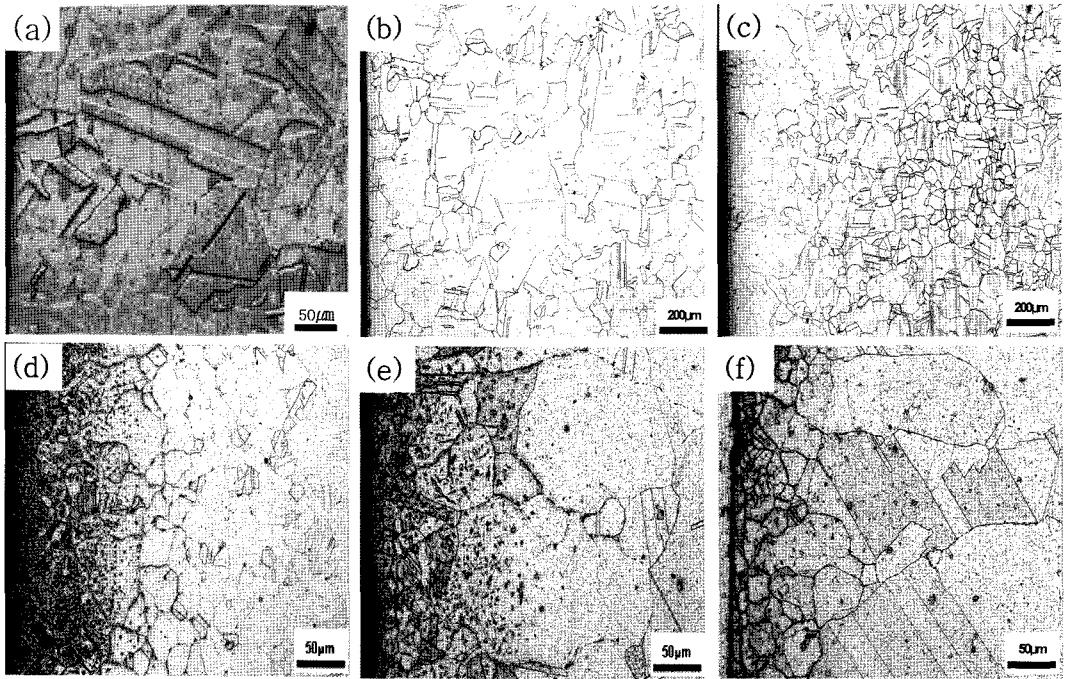
Fig. 1은  $1050^\circ\text{C}\sim 1150^\circ\text{C}$ 에서 고온질화 처리한 STS 304강, STS 321강 및 STS 316L강 표면과 내부의 광학현미경 조직사진이다. 표면과 내부 모두 오스테나이트상이며, STS 304 및 STS 316L강은 고온질화에 의해 뚜렷한 조직변화를 관찰할 수 없으나 STS 321강의 표면층은 결정립이 미세함과 동시에 미세한 석출물을 관찰할 수 있다.

Fig. 2는 고온질화 온도 변화에 따른 표면에서 내부로의 경도변화를 나타낸 것이다. STS 304강의 최외각 표면 경도는 약  $255\text{Hv}\sim 285\text{Hv}$ 를 보이고 있고 표면에서 내부로 갈수록 경도 값이 점차로 낮아  $180\text{Hv}$ 로 일정한 값을 보인다[8]. 표면층의 경도가 높은 이유는 오스테나이트 상에 질소침투에 의한 강화효과 때문으로 예상된다. Ti이 첨가된 STS 321강의 최외각 표면경도는 Fig. 1에서와 같이 Ti 질화물로 추정되는 미세한 석출물이 석출되어 약  $370\text{Hv}\sim 470\text{Hv}$ 로 높고 내부로 갈수록 경도값이 점차로 낮아져  $150\text{Hv}\sim 172\text{Hv}$ 를 보인다. 316L강의 최외각 표면경도는 약  $275\text{Hv}\sim 310\text{Hv}$ 를 보이고 있고 내부로 갈수록 질소의 고용량이 낮아짐에 따라 경도값도 점차로 낮아져  $150\text{Hv}\sim 175\text{Hv}$ 로 나타났다.

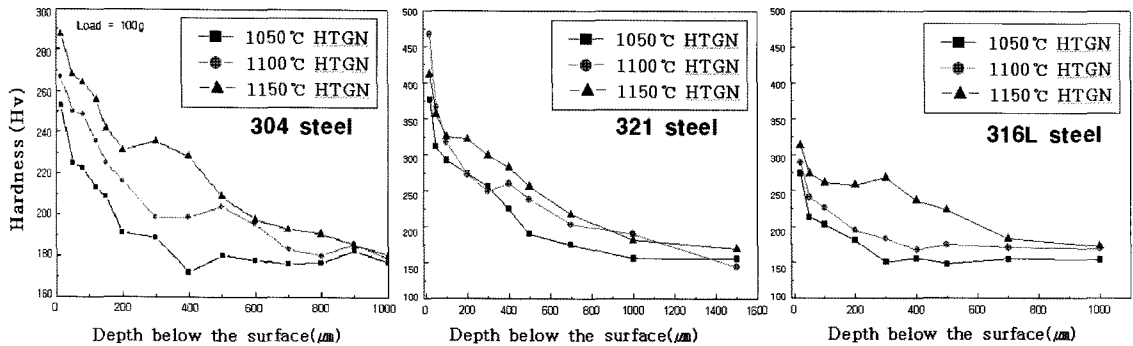
Fig. 3은  $1100^\circ\text{C}$ 에서 고온질화 처리한 강의 최외각 표면층을 주사전자현미경으로 관찰한 사진이다. STS 304강의 최외각 표면층에는 광학현미경으로 관

Table 1. Chemical composition of specimens (wt.%)

Specimens	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Fe
STS 304	0.04	0.45	1.04	0.02	-	18.4	8.2	-	-	Bal.
STS 321	0.04	0.51	1.38	0.019	0.002	17.6	9.73	-	0.25	Bal.
STS 316L	0.025	0.64	0.66	0.025	0.002	17.63	12.14	2.2	-	Bal.



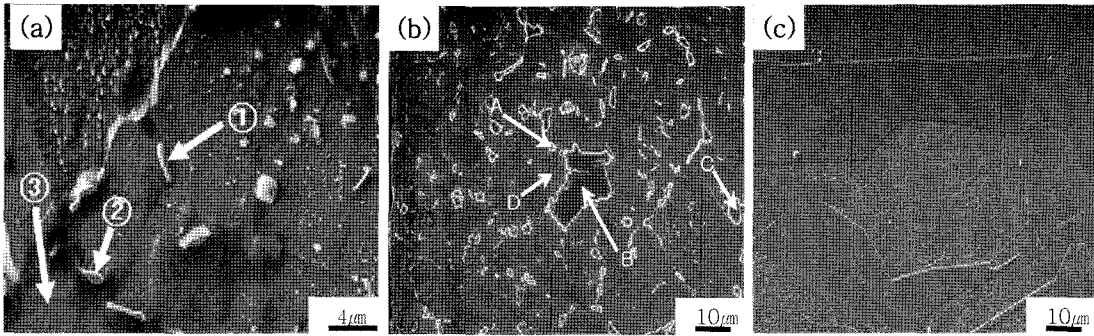
**Fig. 1.** Optical micrographs of STS 304, STS 321 and STS 316L austenitic stainless steels, HTGN-treated at different temperatures for 10 hrs. (a) STS 304, 1050°C, (b) STS 316L, 100°C, (c) STS 316L, 1150°C, (d) STS 321 1050°C, (e) STS 321, 1100°C, (f) STS 321, 1150°C.



**Fig. 2.** Hardness as a function of depth below the surface for STS 304[8], STS 321 and STS 316L austenitic stainless steels after HTGN treatment for 10 hrs.

찰되지 않았던 석출물이 관찰되었는데 오스테나이트 결정입계를 따라 2µm~5µm 크기의 막대형 석출물이 석출하였고 결정입내에는 각형 및 막대형 석출물이 보인다. 이들 석출물은 EDS 분석 결과 Cr과 N의 함량이 높은 것으로 보아 Cr<sub>2</sub>N으로 추정된다. 이러한 질화물 석출은 최외각 표면층의 경도를 상승시킨다고 생각된다. STS 321강은 입계 및 입내에 많은 양의 구형 석출물이 석출되었고 대형 석출물도

관찰되고 있다. 구형 석출물은 EDS 분석 결과 Cr과 N의 함량이 높은 것으로 보아 Cr<sub>2</sub>N으로 추정되며 대형 석출물은 Ti와 N의 함량이 높은 것으로 보아 TiN으로 추정된다. 이러한 많은 양의 석출물과 질소침투에 의한 고용 강화로 최외각 표면층의 경도가 가장 높게 상승한 것으로 생각된다. 한편 STS 316L강은 주사전자 현미경으로는 최외각 표면층에 석출물을 관찰할 수 없었다.

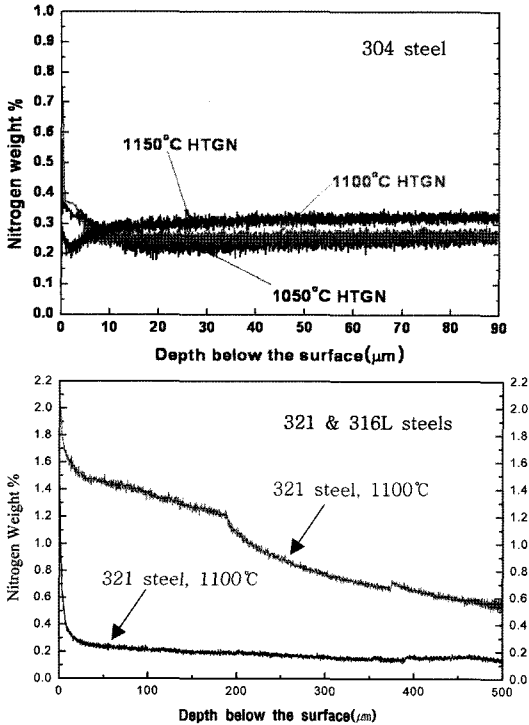


Mark	Fe	Cr	Ni	N
①	31.12	64.37	-	3.74
②	12.50	78.33	-	8.81
③	68.55	21.55	9.25	0.08

Mark	Fe	Cr	Ti	N
A	6.53	70.69	0.82	21.96
B	-	-	59.26	40.74
C	6.56	70.6	-	22.84
D	72.51	16.1	-	-

**Fig. 3.** SEM micrographs and EDS analysis results of the surface region for STS 304, STS 321 and STS 316L steels after HTGN treatment for 10 hrs. (a) STS 304 steel, 1100°C, (b) STS 321, 1100°C, (c) STS 316L, 1150°C.



**Fig. 4.** Changes in nitrogen contents of STS 304, STS 321 and STS 316L austenitic stainless with depth below the surface after HTGN treatment.

소농도 변화를 나타내었다. 1050°C~1150°C에서 고온질화 처리한 STS 304강의 표면에서 내부로의 질소 농도변화는 (a)에서의 같이 표면 10μm 지점에서 1050°C에서 0.25wt.%이며, 1100°C 및 1150°C는 각각 0.27% 및 0.28%로 비슷하게 나타났다. 최외각 표면에서 내부로의 깊이 변화에 따른 질소농도는 1050°C < 1100°C < 1150°C 순으로 나타났으며 질소침투 열처리 온도가 상승함에 따라 질소의 농도는 증가하였다. Fig. 2의 STS 304강에서 최외각 표면층의 경도값이 1050°C < 1100°C < 1150°C 순으로 나타난 이유는 질소농도 차이로 인한 질소의 고용 및 질화물 석출과 연관이 있는 것 같다. 321강의 질소농도는 최외각 표면에서 약 10μm 깊이에서 약 1.6%로 매우 높고 내부로 갈수록 감소하고 있다. 1100°C에서 STS 321강의 질소농도가 STS 304강의 질소농도 0.27% 보다 매우 높은 이유는 Ti첨가로 인하여 TiN 석출을 고려할 때, 질소와 Ti의 강한 친화력에 의해 질소가 표면에서 내부로 침투되기 때문으로 추정된다[9]. 한편, STS 316L강의 최외각 표면에서 약 5.4μm 깊이에서의 질소 농도는 약 0.5%이지만, 그 후 점차 감소되어 표면에서 내부로 진행할수록 질소농도는 STS 304강보다 낮다.

Fig. 4는 고온질화 처리한 후 표면에서 내부로 질

Fig. 5는 고온질화 처리 후 TEM-EDS 분석 결과

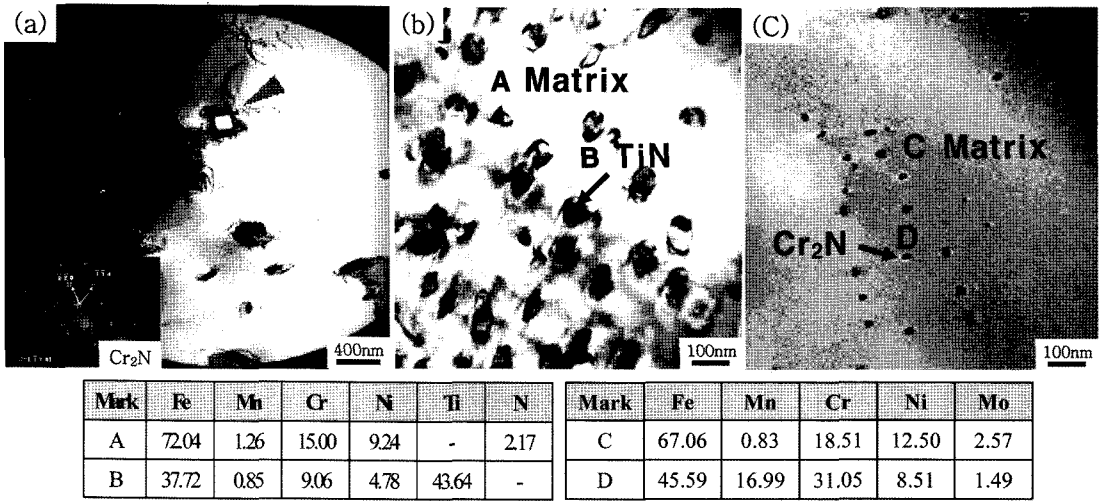


Fig. 5. TEM micrographs, diffraction pattern and EDS analysis results of the surface layer after HTGN treatment for 10 hrs. (a) STS 304, 1150°C, (b) STS 321, 1100°C, (c) STS 316 L, 1150°C.

를 나타낸 것이다. STS 304강의 최외각 표면층 석출물은 Fig. 3에서 입내에 존재하는 200 nm 크기를 갖는 각형의 미세 석출물을 나타낸 것으로 SADP에서 이 석출물은  $Z = [110]$ 의  $Cr_2N$ 으로 밝혀졌다. STS 321강은 70~100nm 크기의 각형 및 구형의 미세 석출물이 많이 존재하고 있고 이들은 TiN 및  $Cr_2N$  석출물로 추정된다. 이러한 석출물 분포는 최외각 표면층 경도를 약 470Hv로 크게 상승시킨 것으로 보인다. 주사전자현미경으로 관찰할 수 없었던 STS 316L강의 석출물은 (c)에서와 같이 약 40nm 크기의 미세한 구형 석출물이 존재하며 Cr의 함량이 높고 Fe의 함량이 낮은 것으로 보아  $Cr_2N$  질화물로 추정된다. 문헌에 의하면 STS 316L 조성을 가진 17Cr13Ni3Mo강의 1150°C에서 오스테나이트 상의 최대질소 고용도는 0.5%이며 그 이상에서는  $M_2N$ 이 석출된다고 하였다[10]. 본 실험에서 STS 316L강은 약 5.4 $\mu$ m 이하에서 0.5% 이상의 질소농도를 나타내고 있으므로 316L강 역시 최외각 표면에  $Cr_2N$ 이 석출된다고 예상할 수 있다.

고온질화 처리한 강의 일부는 2mm 판재 전체에 걸쳐 균일한 질소농도를 얻기 위하여 1150°C에서 2시간 고용화 어닐링 처리하였다(HTGN-SA처리). STS 304 및 STS 316L강은 이 열처리에 의해 균일한 질소농도(STS 304강: 0.22%, STS 316L강: 0.20%)를 얻을 수 있어 Fig. 6에서와 같이 경도값

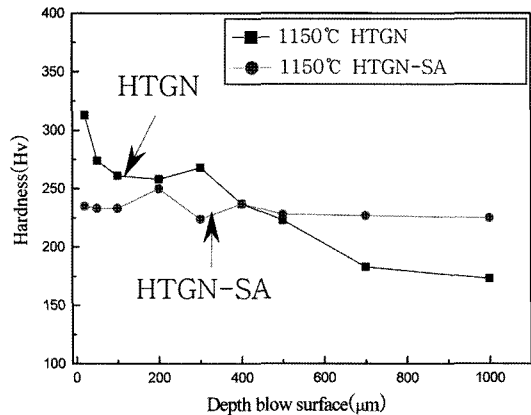


Fig. 6. Hardness variation of STS 316L steel after HTGN and HTGN-SA treatments.

이 균일하였다. 그러나 STS 321강은 1200°C에서 고용화 열처리하여도 표면층 결정립이 미세하고 석출물이 고용되지 않아 표면과 내부의 경도가 균일하지 않아 고용화 열처리 효과를 충분히 발휘하지 못할 것으로 예상되어 인장성질을 측정하지 않았다.

Fig. 7은 STS 304강 및 STS 316L강의 고용화 어닐링(SA), 1150°C 고온질화(HTGN) 및 고온질화 처리 후 고용화 어닐링 처리한(HTGN-SA) 시료의 인장성질을 나타낸 것이다. SA처리한 강 of 인장강도는 가장 낮지만 연신율은 가장 높게 나타난 반면 HTGN처리한 강은 인장강도는 크게 상승하였으나 연신율은 표면과 내부의 경도 차이에 따른 불균일

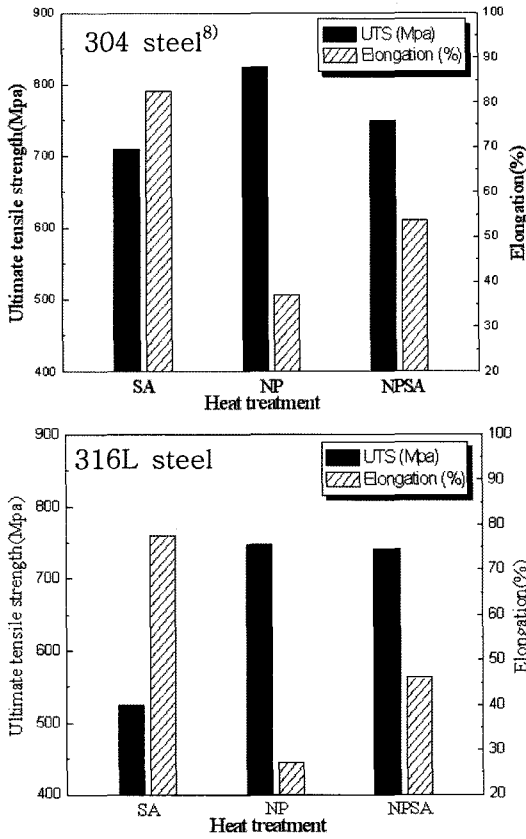


Fig. 7. Tensile properties of SA, HTGN and HTGN-SA treated STS 304 and STS 316L austenitic stainless steels.

변형으로 인해 가장 낮게 나타났다. HTGN-SA처리한 강은 HTGN처리한 강과 비교하여 인장강도는 감소하고 연신율은 상승하였다. 이는 오스테나이트 상에 질소 고용도 증가에 따른 고용강화 효과 때문으로 생각된다. HTGN-SA처리 후 STS 304 및 STS 304 L강의 질소농도가 각각 0.22% 및 0.20%인 것을 고려할 때 SA처리만 한 강과 비교하여 질소첨가강인 HTGN-SA강에서 304강은 강도 상승효과가 크지 않으면서 연신율이 크게 감소하였지만 316L강은 강도 상승효과가 매우 큰 것을 알 수 있다. 일반적으로 오스테나이트계 스테인리스강에 질소가 첨가되면 고용강화 효과에 의해 강도는 상승하지만 오스테나이트의 취성을 증가시킨다고 알려져 있다 [10]. 질소첨가에 의해 STS 316L강의 강도 상승효과가 큰 것은 SA처리 강은 침입형 원자의 양이 304강보다 작아 강도가 낮지만 질소가 첨가로 인하

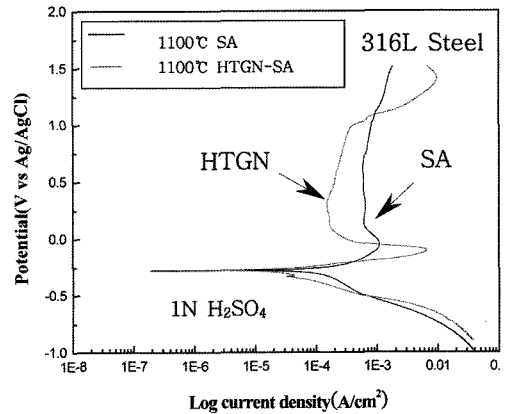
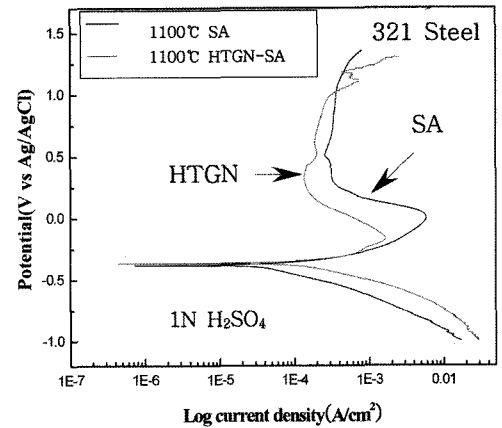
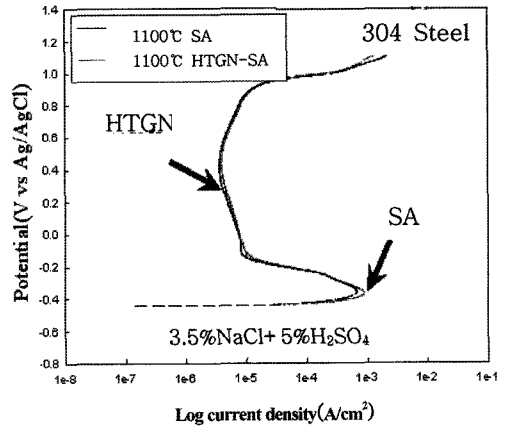


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves for STS 304, STS 321 and STS 316 L steels after HTGN treatment.

강도 상승효과가 더 커지기 때문으로 판단된다.

Fig. 8은 상온의 3.5%NaCl + 5%H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 potentiodynamic polarization법으로 내식성 실험

험한 결과이다. STS 304강은 1100°C에서 HTGN 처리한 시료가 1100°C에서 2시간 SA 처리한 시료보다 임계전류밀도( $I_c$ ) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도( $I_p$ )가 비슷하여 부식 저항성이 비슷하여 내식성은 크게 향상되지는 않았다. 상온 1N  $H_2SO_4$  수용액에서 내식성 실험한 STS 321강은, 1100°C에서 HGTN 처리한 시료와 1100°C에서 2시간 SA 처리한 시료의 내식성 비교 결과 HTGN 처리 한 시료가 SA 처리 한 시료에 비해 임계전류밀도( $I_c$ ) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도( $I_p$ )가 낮아서 부식 저항성이 우수 하였다. 1N  $H_2SO_4$  수용액에서 STS 316 L강을 1100°C에서 HTGN 처리 한 시료는 1100°C에서 2시간 SA 처리한 시료 보다 임계전류밀도( $I_c$ )는 높지만 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도( $I_p$ )가 낮아서 부동태 영역에서 부식 저항성은 우수하였다.

황산 용액에서 스테인리스강의 부식 저항성은 합금 원소 첨가량에 따라서 제안된 황산 저항 당량 지수 (SREN: Sulfuric-acid Resistance Equivalent Number)의 값으로 어느 정도 부식 저항성을 예측할 수 있다[11].

$$SREN = \%Cr + 1.5\%Ni + 0.5\%Cu + 3\%Mo + 2\%W + 20\%N$$

상기 식으로부터 고온질화 된 STS 321강의 SREN 값은 Fig. 4에서 최외각 질소 농도를 1.7%로 계산했을 때 66.2이며, STS 316L강의 SREN 값은 최외각 질소 농도를 0.4%로 계산했을 때 48.2이다. 황산 저항 당량 지수 관계식에서 고온질화 처리에 따른 최외각에 질소가 함유되어 고온질화 처리한 시료의 부식 저항성은 향상될 것이라고 생각된다.

#### 4. 결 론

STS 304, STS 321 및 STS 316L의 오스테나이트계 스테인리스강을 1050°C~1150°C에서 고온질화 열처리하여 표면층 상변화, 경도변화 질소농도 변화 및 내식성을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. STS 321 스테인리스강은 고온질화 처리 후 표면에는 미세한  $Cr_2N$  및  $TiN$ 이 석출되었으며, STS 304 및 STS 316L 스테인리스강의 표면층에는 수

nm 크기의  $Cr_2N$ 이 석출하였다.

2. STS 321 스테인리스강의 표면층 경도는 최대 470Hv, 내부는 150Hv를 나타내었으며, 최외각 표면층 질소농도는 1.7%이었으며, STS 304 및 STS 316L 스테인리스강의 표면층 경도는 각각 최대 285Hv, 370Hv, 내부는 180Hv 및 160Hv를 나타내었으며, 최외각 표면층 질소농도는 각각 0.27% 및 0.4% 및 이었다.

3. STS 304 스테인리스강은 질소침투열처리에 의해 부식 저항성이 개선되지 않은 반면에, 321 및 316L 강은 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도( $I_p$ )가 고용화 처리한 시료 보다 낮아서 부식 저항성이 우수하였다.

#### 후 기

본 연구는 산업자원부 지정 지역혁신센터사업 신소형재 가공청정 공정개발 연구센터의 지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. J. C. Bavay : Stainless Steels, Proceedings of the 1989 Spring School Organization, France (1993) 551.
2. M. O. Speidel : HNS 88, Lille, France, May 1988, The Institute of Metals, London (1989) 92
3. K. J Irvine, T. Gladman and F. B. Pickering : JISI, **199** (1969) 1017.
4. M. L. G. Byrnes, M. Grujicic and W. S. Owen : Acta Metall., **7** (1987) 1853.
5. L. A. Norstrom : Metal Science, June (1997) 208.
6. E. Werner : Mater. Sci. Eng., **A101** (1988) 93.
7. H. Berns and Sibine Siebert : ISIJ International, **36** (1996) 9271.
8. D. K. Yoo, D. W. Joo, I. S. Kim, C. Y. Kang and J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **15**(2) (2002) 57.
9. D. K. Yoo, H. J. Lee, C. Y. Kang, K. H. Kim, Y. H. Kim and J. H. Sung : Solid State Phenomena, **118** (2006) 149.
10. N. Akdut and J. Foct : ISIJ International, **36** (1996) 883.
11. CLI Brochure, FGD Equipments Metallic Solutions, (1994) 35.