

STS 431 마르텐사이트계 스테인리스강의 고온 가스 질화 열처리에 따른 상변화

유대경* · 공정현** · 이해우** · 강창룡*** · 김영희**** · 성장현****†

*현대제철(주)

**동아대학교 신소재공학과

***부경대학교 신소재공학부

****동아대학교 클러스터사업단

Phase Changes of the STS 431 Martensitic Stainless Steel after High Temperature Gas Nitriding Treatment

D. K. Yoo*, J. H. Kong**, H. W. Lee**, C. Y. Kang***, Y. H. Kim****, J. H. Sung****†

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

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

***Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

****Knowledge-based Mechanical Parts and Materials R&D Cluster, Dong-A University Busan 604-714, Korea

Abstract This study has investigated the surface phase change, hardness variation, surface precipitates, nitrogen content and corrosion resistance in STS 431 (17Cr-2Ni-0.2C-0.01Nb) martensitic stainless steel after high temperature gas nitriding (HTGN) treatment at the temperature range between 1050°C and 1150°C. The HTGN-treated surface layer appeared Cr₂N of rod type, carbo-nitride of round type and fine precipitates in the austenite matrix. On the other hand the interior region where the nitrogen was not permeated, exhibited martensite phase. The surface hardness showed 250~590 HV, depending on the HTGN treatment conditions, while the interior martensitic phase represented 520 HV. The permeation depth of nitrogen increased with increasing the HTGN-treated temperature. The nitrogen concentration of the surface layer appeared approximately ~0.17% at 1100°C. On comparing the corrosion resistance between solution-annealed and HTGN-treated steels, the corrosion resistance of HTGN-treated steel was superior to that of solution-annealed specimens.

(Received October 24, 2008; accepted November 21, 2008)

Key word: STS431 (17Cr-2Ni-0.2C-0.01Nb), High temperature gas nitriding (HTGN), Austenite matrix, Cr₂N, carbo-nitride, Corrosion resistance

1. 서 론

일반적으로 고질소 스테인리스강의 구분은 스테인리스강의 종류에 따라 달라지며 마르텐사이트계 강은 질소를 0.08 wt.% 이상 함유한 경우, 오스테나이트계 강은 기지에 0.4 wt.% 이상의 질소를 함유한 경우를 고질소강이라고 부르고 있다[1]. 고질소 스테인리스강에서 질소는 탄소보다 고용강화에 효과적으로 작용하여 결정립 미세화에 의해 강도를 증대시키며 [2, 3] 강력한 오스테나이트 안정화 원소로서 오스테나이트 안정화에 필요한 Ni의 함량을 낮출 수 있어

경제적이다. 또한 인성의 저하없이 항복강도 및 인장강도가 향상되고 더불어 pitting 저항성이 우수한 것으로 보고되고 있다[4, 5].

고온의 질소분위기에서 기압, 강의 표면에서 내부로 질소를 침투 고용시키는 확산 프로세스를 고온질화(High Temperature Gas Nitriding-HTGN) 또는 고용질화(Solution Nitriding)라 부른다[6]. 고온질화를 통해 강의 표면에 침투된 질소의 농도는 온도, 질소 압력 및 합금 성분의 농도에 따라 달라진다. 질소의 농도는 Fick's 제2법칙을 따라 표면에서 거리가 멀어짐에 따라 감소하며 경화층 깊이는 고온질

†E-mail : jhsung@dau.ac.kr

화 시간과 온도에 의존한다. 질소의 고용도를 증대시키는 합금 원소인 Ti, V, Nb, Cr, Mo 및 Mn을 소량 함유한 스테인리스강에 질소를 침투시키면 질소와 이들 원소와의 강력한 친화력 때문에 질소가 표면에서 내부로 침투 확산된다[7-9]. Cr은 스테인리스강에서 가장 중요한 합금원소로 질소의 고용도를 증가시키지만 고용체 상태에서 Ti, Zr, V 및 Nb와 비교하면 질화물 형성 경향이 낮다고 보고되어 있다[10]. Ni 역시 스테인리스강에서 중요한 합금 원소이지만 질소의 고용도를 감소시키므로 고질소강에서는 첨가량이 제한적이다[11].

본 연구에서는 STS 431 마르텐사이트계 스테인리스강을 이용하여 고온질화(HTGN) 한 후 표면과 내부의 미세조직 변화 및 경도변화, 표면층의 석출물 종류, 질소 함량 변화, 내식성변화에 대하여 연구하였다.

2. 실험방법

시판되고 있는 STS 431 마르텐사이트계 스테인리스강(50Φ 환봉)을 고온질화에 사용하였다. 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시료는 가로 × 세로 × 두께를 15 mm × 50 mm × 7 mm 크기로 절단하여 표면을 연마지(#1500)로 연마한 후 고온질화 열처리 시료로 사용하였다. HTGN 처리는 질소분위기로부터 질소압력을 1 kg/cm²로 유지하고 1050°C~1150°C 온도범위에서 50°C 온도 간격으로 10시간 동안 유지 후 수냉하였다. 열처리가 끝난 시료는 연마 및 정마 과정을 거친 다음 10 ml CH₃COOH + 10 ml HNO₃ + 15 ml HCl에서 에칭한 후 표면과 내부의 미세조직변화, 질화물석출, 경도변화를 광학현미경, 주사전자현미경(FESEM)을 사용하여 분석하였고 HTGN 처리에 따른 최외각 표면에서 내부기지의 경도 변화는 마이크로 비커스 경도기(Load = 100 g)로 측정하였다. 미세 석출물 및 기지의 상 분석은 5% picric acid + 95% acetic acid 용액을 사용하여 jet polishing한 다음 투과전자현미경(TEM)을

이용하여 관찰하였다. HTGN 처리가 끝난 시료의 최외각 표면층에서 내부로의 질소농도 변화는 GDS(Glow Discharge Spectrometer)를 이용하여 분석하였다. 고온질화 처리한 시료의 내식성은 고용화어닐링(SA) 처리한 시료의 내식성과 비교분석하였으며, 상온의 1 N H₂SO₄ 수용액에서 Ag/AgCl을 기준전극으로 사용하여 양극분극 실험에 의해 평가하였다.

3. 실험결과

Fig. 1은 1050°C~1150°C에서 HTGN 처리 후 퀘칭한 STS 431강의 표면과 내부의 광학현미경조직 사진이다. (a)는 1050°C에서 HTGN 처리한 강 조직으로 최외각 표면층에 검게 보이는 부분은 마르텐사이트 상, 가운데 흰 부분은 오스테나이트 상, 내부는 마르텐사이트 상으로 추정된다. (d)는 (a)를 확대한 사진으로 최외각 표면층은 마르텐사이트 조직을 보이고 있고 결정립계에 흰색의 오스테나이트 상이 존재하고 있다. 강력한 오스테나이트 형성원소인 질소가 표면에서 내부로 침투될 때 결정입계를 따라 우선 침투되므로 결정입계의 질소농도가 입내보다 높기 때문에 급냉 하더라도 결정입계에 길쭉한 형태의 오스테나이트가 존재하는 것으로 추정된다. 1100°C에서는 그림(b)에서와 같이 최외각 표면층에 많은 석출물이 보이며 결정입계를 따라 석출물이 존재하고 가운데 흰 부분은 오스테나이트 상, 내부는 마르텐사이트 상이 존재하고 있다. 1150°C에서는 그림(c)에서와 같이 최외각 표면층에 마르텐사이트 상은 거의 없고 오스테나이트 기지에 많은 석출물이 존재함을 알 수 있다. 즉, 표면은 강력한 오스테나이트 형성원소인 질소가 침투되어 퀘칭하여도 고온의 오스테나이트 상(흰색)이 유지되고 석출물이 석출되었지만 내부는 마르텐사이트 상으로 변화하였다. 또한, HTGN 처리 온도가 상승함에 따라 질소 침투 층 깊이는 깊어지는 것을 알 수 있으며 1150°C에서 약 1.5 mm의 침투 깊이를 나타내었다.

Table 1. Chemical composition of specimen

(wt.%)

Specimen	C	Si	Mn	Ni	Cr	Nb	Fe
STS431	0.2	0.35	0.74	1.98	17.42	0.01	Bal.

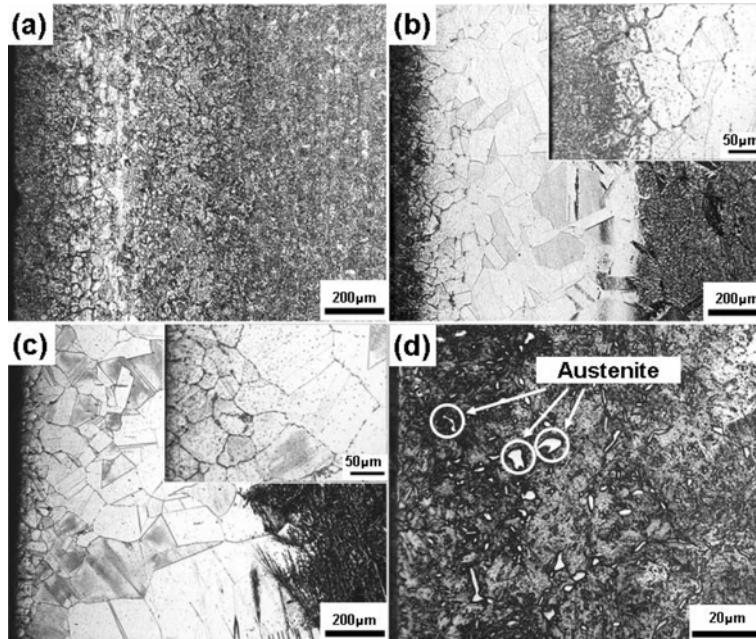


Fig. 1. Optical micrographs of STS 431 martensitic stainless steel after high temperature gas nitriding (HTGN) at various temperatures for 10 hrs; (a) 1050°C, (b) 1100°C, (c) 1150°C and (d) Enlarged view of the (a).

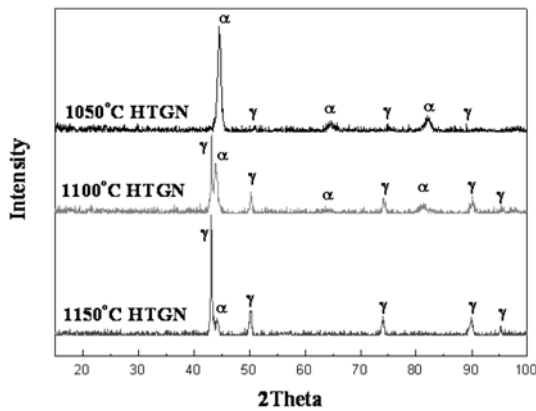


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the outermost surface after HTGN treatment at various for 10 hrs.

Fig. 2는 1050°C~1150°C 온도에서 10시간 HTGN 처리 후 최외각 표면층에 존재하는 상을 확인하기 위하여 표면층을 X-ray 회절시험 한 것이다. 각각의 온도에서 γ 상과 α 상이 존재하고 있다. HTGN 처리 온도가 높아질수록 γ 상 피크는 증가하고 α 상 피크는 감소하고 있으며, 여기서 α 상 피크는 마르텐사이트 상으로 판단된다.

Fig. 3은 각 온도별로 10시간 HTGN 처리 후 열

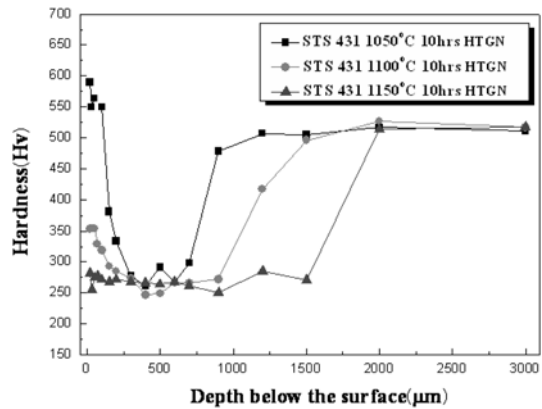


Fig. 3. Changes in hardness as a function of depth below the surface after HTGN treatment at various temperatures for 10 hrs.

처리 온도 변화에 따른 표면에서 내부로의 경도변화를 나타내었다. 최외각 표면은 마르텐사이트 상이 가장 많은 1050°C에서 590 HV를 보이지만 1100°C 및 1150°C에서는 약 250~350 HV를 나타내고 있다. HTGN 처리 후 표면층의 상변화로 인해 오스테나이트 상으로 변한 부분의 경도는 약 250~270 Hv로 급히 감소하지만 마르텐사이트 상이 존재하는 약 880µm~1500µm 이상에는 경도 값이 약

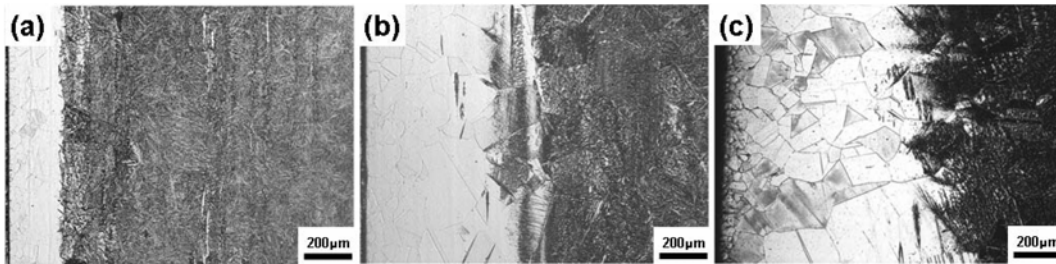


Fig. 4. Optical micrographs of HTGN treated martensitic stainless steel at 1150°C for various time; (a) 1 hr, (b) 5 hrs and (c) 10 hrs.

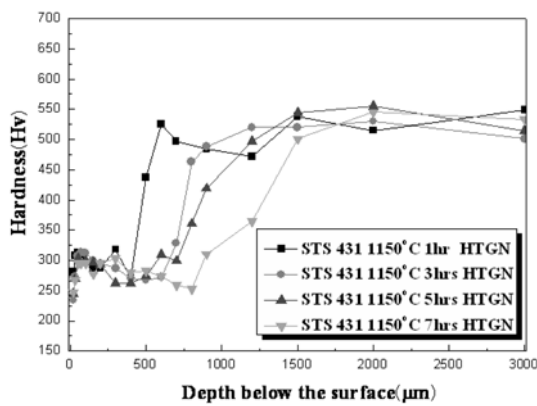


Fig. 5. Changes in hardness as a function of depth after HTGN treatment at various temperatures for 10 hrs.

520 HV까지 상승한 다음 일정하게 나타내고 있다.

Fig. 4는 1150°C에서 HTGN 처리 시간변화에 따른 표면과 내부의 조직사진이다. HTGN 처리 시간

이 증가함에 따라 질소 침투층 깊이는 깊어지며 Fig. 1과 Fig. 4에서 HTGN 처리 온도와 시간이 증가함에 따라 질소 침투층 깊이는 깊어짐을 볼 수 있다. 질소의 확산의 Fick's 제 2법칙에 따라 질소가 침투 확산되는 거리가 깊어짐에 따라 감소하게 되며 질소 침투층 깊이는 질소침투 열처리 시간과 온도에 의존하게 된다[6].

Fig. 5는 1150°C에서 각 시간별로 HTGN 처리 후 열처리 시간 변화에 따른 표면에서 내부로의 경도변화를 나타내었다. 표면층의 오스테나이트 상으로 변한 부분의 경도는 약 225~310 HV를 나타내며 여기서 질소침투층 깊이는 최저 경도값의 깊이로 정하였다. 1시간 HTGN 처리한 경우의 질소침투층 깊이는 약 400 µm이며 7시간 HTGN 처리한 경우의 질소침투층 깊이는 약 820 µm로 증가하고 있다.

Fig. 6은 1100°C에서 HTGN 처리 후 표면층을 주사전자현미경으로 관찰한 조직이다. (a)그림에서 입

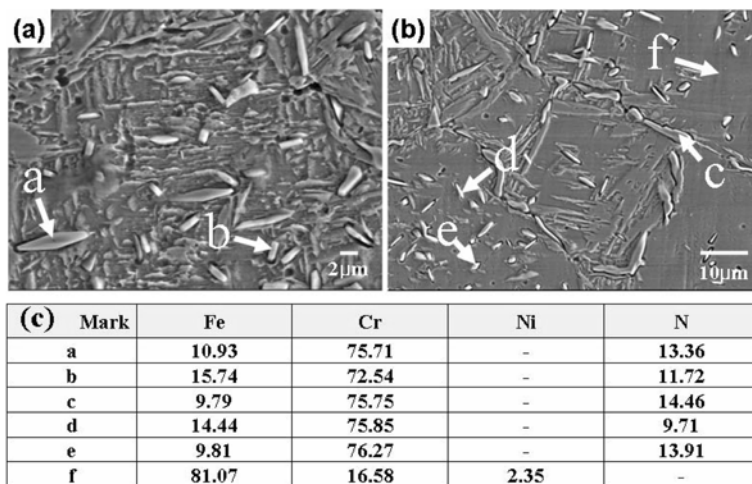


Fig. 6. SEM micrographs and EDS analysis result of surface layer after HTGN treatment at 1100°C for 10 hrs. (a) high magnification (b) low magnification and (c) EDS analysis result.

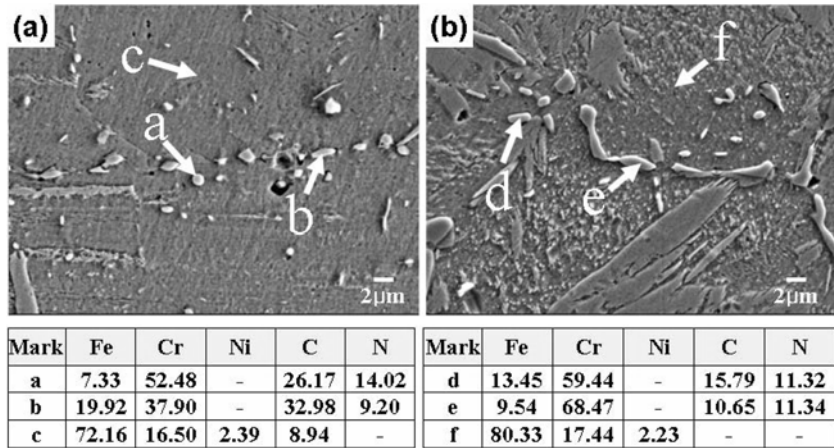


Fig. 7. SEM micrographs and EDS analysis result of solution-annealed surface layer at 1100°C for 2 hrs after HTGN treatment at 1100°C and 1150°C, respectively; (a) 1100°C HTGN-SA and (b) 1150°C HTGN-SA.

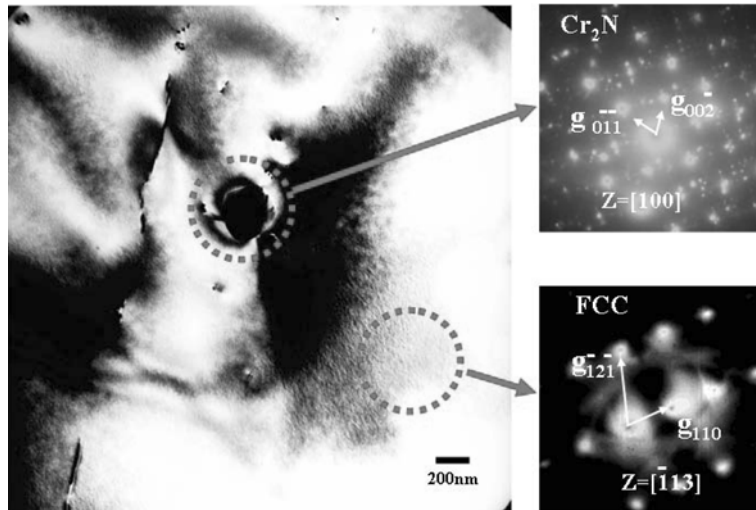


Fig. 8. TEM micrograph and SAD patterns at the surface layer after HTGN treatment at 1150°C for 10 hrs.

내에 많은 석출물이 관찰되며 mark a는 8 μm 크기의 마름모형 석출물과 mark b는 2 μm 크기의 막대형(각형) 석출물이 관찰된다. 마름모형 및 각형 석출물을 EDS 분석 결과 Fe의 함량이 낮고 Cr 및 N의 함량이 매우 높은 것으로 보아 MN 또는 M₂N 질화물로 추정된다. (b) 그림에서는 입내 및 입계에 많은 석출물을 관찰할 수 있으며 Fe의 함량이 낮고 Cr 및 N의 함량이 높다.

Fig. 7은 1100°C 및 1150°C에서 HTGN 처리한 다음 1100°C에서 고용화 어닐링한 강의 표면층을 주사전자현미경으로 관찰한 조직이다. (a) 및 (b) 그

림에서 수 μm 크기의 구형, 사각형 및 침상 형태의 많은 석출물이 관찰되며 EDS 분석 결과 각각의 석출물은 Cr, C 및 N의 함량이 높은 것으로 보아 탄질화물로 추정된다.

Fig. 8은 1150°C에서 HTGN 처리 한 후 최외각 표면층의 석출물 TEM 관찰 및 회절패턴을 분석한 그림이다. 300 nm 크기의 미세한 각형 석출물이 존재하며 회절패턴 분석 결과 Z = [100]의 Cr₂N으로 확인되었으며 기지는 FCC 구조의 오스테나이트 인 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 1100°C에서 10시간 HTGN 처리 후 표

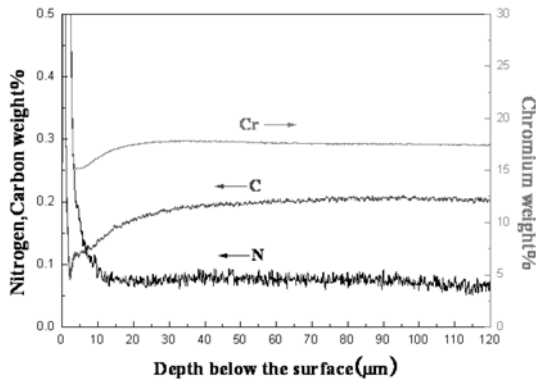


Fig. 9. Changes in nitrogen content with depth below the surface after HTGN treatment at 1100°C for 10 hrs.

면에서 내부로의 질소 농도 변화를 나타낸 것이다. 1100°C에서 HTGN 처리한 시료의 경우 최외각 표면에서 내부로 5 μm 지점에서 질소농도가 약 0.17 wt.% 이며 내부로 갈수록 감소하고 있다. 표면에서 내부로의 Cr농도 변화는 약 3 μm 지점에서 최소값을 보인 후 서서히 증가하고 있으며 Cr의 농도가 최외각 표면층에서 최소값을 나타내는것은 고온에서 HTGN 처리에 의해 질소가 표면에서 내부로 침투될 때 질소와 친화력이 큰 Cr, Nb, Ti와 같은 치환형 원소들도 내부에서 표면으로 이동하기 때문이라고 알려져 있다[12]. 이와 같이 HTGN 처리한 마르텐사이트계 스테인리스강의 질소침투 표면층은 열처리 온도변화에 따른 질소와 Cr의 함량변화에 의해 최외각 표면은 마르텐사이트 또는 오스테나이트 상, 중간 표면층은 오스테나이트 상 및 내부는 마르텐사이트 조직을 나타내고 있다.

Fig. 10은 1100°C에서 10시간 HTGN 처리한 강과 1150°C에서 고용화 어닐링한 강을 상온에서 1 N H₂SO₄ 수용액으로 potentiodynamic polarization으로 내식성 실험한 결과를 나타낸 것이다. HTGN 처리 후 입계에 석출한 석출물로 인해 Cr 결핍이 발생하였으나 1100°C에서 10시간 HTGN 처리한 강이 1150°C에서 1시간 고용화 어닐링 처리(SA)한 강보다 입계전류밀도(I_c), 초기 부동태화 전위(E_{pp}) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도(I_p)가 낮아서 부식저항성이 우수하였다. HTGN 처리에 의해 오스테나이트 상으로 변한 표면층의 질소 농도 증가 때문으로 추정되며 이러한 현상은 질소에 의한 Cr-

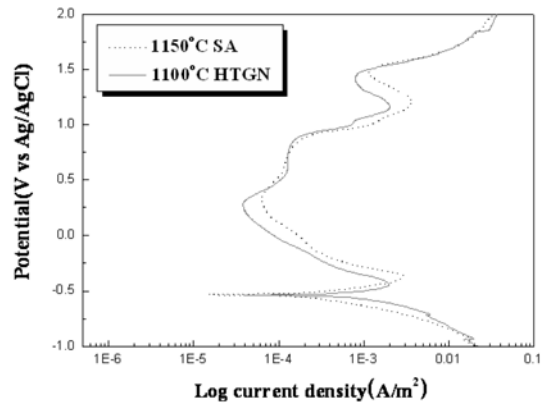


Fig. 10. Potentiodynamic polarization curves in the solution of 1 N H₂SO₄ after HTGN and SA treatments.

rich carbides의 성장 및 핵생성을 방해 또는 저하시키는 질소의 에민화 효과 및 고질소강에서 부동태를 증가시키는 질소의 역할로 설명할 수 있다[13]. 고질소 마르텐사이트계 스테인리스강의 내식성에서 탄소는 부동태 전류 밀도를 증가시키는 반면 질소는 부동태 전류 밀도를 증가시키지 않으며 질소에 의해 탄소를 대체할 때 경도의 저하 없이 내식성을 향상시킨다고 보고되고 있다[14]. 황산 용액에서 스테인리스강의 부식저항성은 합금 원소 첨가량에 따라서 제안된 황산 저항 당량 지수(SREN: Sulfuric-acid Resistance Equivalent Number)의 값으로 어느 정도 부식 저항성을 예측할 수 있다[15].

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

상기 식으로부터 HTGN 처리된 마르텐사이트강의 SREN 값은 Fig. 10에서 최외각 질소 농도를 0.17%로 계산했을 때 24.1이며 황산 저항 당량 지수 관계식에서 Ni의 합금 첨가량을 저감하더라도 질소침투 열처리 시 질소 농도 증가에 따른 황산저항 당량 기여도가 높아 내식성 향상에 기여할 것으로 추정된다.

Fig. 11은 1150°C에서 1시간 고용화어닐링 및 1050°C~1150°C로 10시간 HTGN 처리 후 상온에서 5% H₂SO₄ 용액에서 100시간 침지한 시료의 무게감량을 측정된 결과이다. 고용화어닐링한 강과 HTGN 처리한 강을 비교해 볼 때 무게감량은 고용화어닐링한 강이 크게 나타났으며, HTGN 처리 온

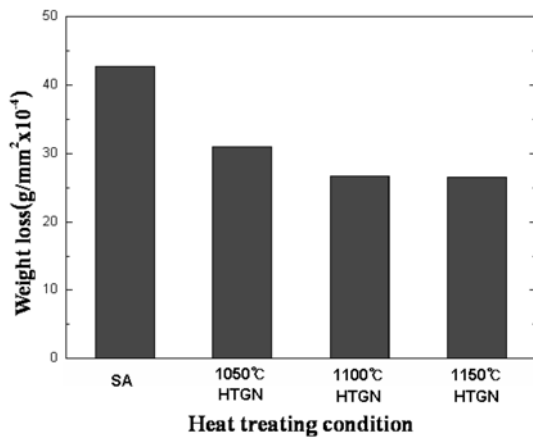


Fig. 11. Effect of HTGN temperature on the weight loss after immersion in the solution of 5% H₂SO₄ for 100 hrs.

도가 상승함에 따라 무게감량은 감소하고 있다. 이는 수퍼마르텐사이트계 스테인리스강의 HTGN 처리에서 HTGN 처리 온도가 상승함에 따라 무게감량이 감소한다는 보고[9]와 일치한다. 1100°C 및 1150°C에서 무게감량이 거의 비슷한 것은 두 강 모두 HTGN 처리 온도에서 최외각 표면층의 질소침투층 깊이가 깊게 나타나 무게감량이 비슷한 것으로 추정된다. Fig. 1에서와 같이 HTGN 처리 온도가 상승할수록 질소침투층 깊이가 깊고 오스테나이트 상에 고용된 질소 함량 증가로 HTGN 처리 온도가 상승함에 따라 무게감량은 감소하고 있다.

4. 결 론

STS 431 마르텐사이트계 스테인리스강을 1050°C~1150°C에서 HTGN 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. HTGN 처리 후 최외각 표면층은 열처리 온도 변화에 따른 질소와 Cr의 함량변화에 따라 마르텐사이트 또는 오스테나이트 상, 중간 표면층은 오스테나이트 상 및 내부는 마르텐사이트 조직을 나타내었다.
2. HTGN 처리 후 최외각 표면층에는 질소와 Cr의 강한 친화력에 의해 Cr₂N 및 탄질화물이 석출되었고 최외각 표면층 경도는 최대 590 HV, 최소 250 HV를 나타내었으며 내부는 520 HV를 나타내었다. HTGN 처리 후 질소 침투층 깊이는 온도가 상승함에 따라 증가하였으며, 표면에서 5 μm 깊이

서의 질소농도는 1100°C에서 0.17%이었다.

3. HTGN 처리한 시험편을 상온에서 1 N H₂SO₄ 용액으로 potentiodynamic 시험한 결과 활성태 영역에서 임계전류밀도(I_c), 초기 부동태화 전위(E_{pp}) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류밀도(I_p)가 고용화처리(SA)한 강보다 낮아서 부식저항성이 우수 하였다.

후 기

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RTI04-01-03) 지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. Speidel, M. O., Proc. 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, The Institute of Metals, J. Foct and A. Hendry London (1989) 92.
2. M. L. G. Byrnes, M. Grujic and W.S. Owen : Acta Metall., **35** (1987) 1853.
3. E. Werner : Mater. Sci. Eng., A, **101** (1988) 93.
4. J. W. Simmons : High-nitrogen alloying of stainless steels, Microstructural Science, Vol. 21, ASM International, Metals Park, OH (1994) 33.
5. M. O. Speidel and R. M. Pedrazzoli : Mater. Perform., **31** (1992) 59.
6. H. Berns and Sibine Siebert : ISIJ International, **36** (1996) 927.
7. D. K. Yoo, J. U. Park, D. W. Joo, K. D. Kim and J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **13**(3) (2000) 151.
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 and J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **19**(1) (2006) 3.
10. A. H. Satir-Kolorz and H. K. Feichtinger : A. Metallkde, **82** (1991) 689.
11. J. W. Simmons : Materials Science and Engineering **A207** (1996) 159-169.
12. D. K. Yoo, H. J. Lee, C.Y. Kang, K. H. Kim and J. H. Sung : Proceedings of the 3rd Asian Conf. on Heat Treatment of Materials, Nov. 10-12, Gyeongju, Korea (2005) 291.
13. H. Hanninen : Material Science Forum Vol. **318-320** (1999) 479.
14. A. A. Ono, Master Thesis, Escola Politecnica-Univ. of Sao Paulo, Sao Paulo (1995) 111.
15. CLI Brochure, FGD Equipments Metallic Solutions (1994) 35.