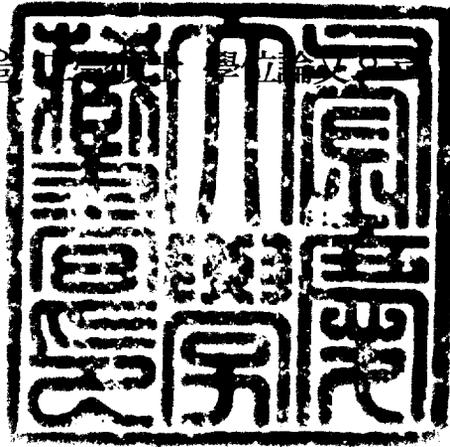


工學碩士 學位論文

鋼의 가스窒化에 미치는 熱處理  
條件의 影響에 관한 研究

指導教授 金 漢 軍

이 論文을 釜慶大學校 大學院 金屬工學科 黃吉洙 是出함



2002年 8月

釜慶大學校 大學院

金屬工學科

黃 吉 洙

# 黃吉洙의 工學碩士 學位論文을 認准함

2002年 6月 29日

主 審 工學博士 金 憲 珠



委 員 工學博士 吳 伊 植



委 員 工學博士 金 漢 軍



# 목 차

Abstract .....	1
제1장 서 론 .....	2
제2장 이론적 배경 .....	4
2.1 질화층의 특성 및 경화이론 .....	4
2.2 질화의 속도론적 개념 .....	10
2.2.1 질화속도의 이론적 배경 .....	10
2.2.2 어닐링한 AISI 316강의 질화물 생성특성 .....	12
2.2.3 냉간 가공된 AISI 316강의 질화 .....	19
2.2.4 속도론적 개념 .....	24
제3장 실험방법 .....	27
3.1 시편제작 .....	27
3.2 가스질화 열처리 .....	29
3.3 금속조직시험 및 경도시험 .....	32
3.4 X-Ray 회절시험 .....	33
3.5 양극분극시험 .....	34
제4장 실험결과 및 고찰 .....	36
4.1 질화층의 경도분포 .....	36
4.2 강종에 따른 현미경 조직특성 .....	44
4.3 EPMA 선 분석 및 X-Ray 회절 분석 .....	49
4.4 양극분극곡선에 의한 내식특성 .....	56
제5장 결 론 .....	59
참 고 문 헌 .....	61
감사의글 .....	63

# Effect of Heat Treatment Characteristic on The Gas Nitriding of Steels

Gil - Soo Hwang

*Department of Metallurgical Engineering  
Graduate School Pukyong national university*

## Abstract

While stainless steel exhibits superior corrosion resistance, it has low strength and show stress corrosion cracking in the chloride environment. This is the reason why the nitriding of the stainless steel is utilized. Nitriding of the stainless steel is usually carried out to increase the strength and durability of abrasion wear. Ferritic stainless steel and martensitic stainless steel are relatively easy for nitriding treatment, while austenitic stainless steel is difficult to treatment, since it is formed the stable passive state layer is formed on the surface. Therefore, some special methods are required to nitriding in austenitic stainless steel. The specimen were polished emery paper up to #2000 grit number. Acid cleaning for 3 minutes to water hydrochloric acid following by water cleaning were carried out before the heat treatment to remove the passive layer on the surface of the specimens. The specimen were nitrified at 400, 430, 450, 500, 550, 600°C, respectively for 14h with the ammonia gas atmosphere.

Nitrided specimen showed the effective hardened layer range of 400Hv. Compound layer and diffusion layer structure were observed by SEM. The compound layer and the constituent of nitrided surface were analysed using EMPA and XRD respectively. Polarization test for estimating the corrosion resistance of the nitrided specimen also conducted. The depth of nitriding layer that is obtained from similar nitride condition decreased in the order of SACM 645 > STS 410 > STS 316 > STS 304. Result of phase transformation of the nitrided at 550°C by XRD analysis were as following : Main phase of  $Cr_2N$  accompanying with  $Fe_4N(\gamma')$  and  $Fe_{2-3}N(\epsilon)$  phase for STS 304 austenitic stainless steel. Main phase of  $Fe_4N(\gamma')$  with  $Fe_{2-3}N(\epsilon)$  phase and  $Cr_2N$  phase for STS 316 austenitic stainless steel. Main phase of  $Fe_{2-3}N(\epsilon)$  whit  $Cr_2N$  phase for STS 410 martensitic stainless steel. Only  $Fe_{2-3}N(\epsilon)$  phase for SACM 645 steel.

## 제1장 서 론

강을 질화시키기 위하여 사용되고 있는 방법 중에서 가장 많이 사용되고 있는 것은 가스 질화법, 염욕 질화법 및 플라즈마 질화법이다. 이 중에서 염욕 질화법은 시설비가 많이 들지 않고 처리시간이 빠른 것 등의 장점이 있으나 사용되는 질화제가 청산염 계통의 맹독성 공해물질이기 때문에 사양화되어 가는 추세이며, 플라즈마 질화법은 세 가지 방법 중 가장 발달된 방법이지만 시설비가 고가인 점 등으로 대중적인 산업화에는 제한을 받는다. 여기에 비하여 암모니아 가스를 사용하는 가스 질화법은 암모니아 가스 자체가 유독 물질이기는 하지만 아직도 공업적으로 중요한 위치를 차지하고 있다.<sup>1)2)3)4)</sup>

오스테나이트계 스테인레스강은 우수한 내식성을 갖고 있으나, 강도가 낮고 염화물 등을 포함하는 분위기 중에서 응력 부식균열을 일으키기 쉬운 결점을 가지며, 또한 페라이트계 스테인레스강은 강도는 높지만 연성이 낮고 갈바닉 부식과 일반적인 내식성이 낮으며 가공성이 떨어지기 때문에<sup>5)6)7)</sup> 그 사용에 제한을 받는다. 이러한 스테인레스강에 높은 경도와 내마모성을 증대시키기 위하여 표면층을 질화시키는 경우가 있다. 스테인레스강 중에서 마르텐사이트계와 페라이트계는 비교적 쉽게 질화시킬 수 있으나 오스테나이트계 스테인레스강은 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 보다 저렴한 가격과 보편적인 방법으로 오스테나이트계 스테인레스강을 질화시키기 위하여 특별한 방법이 필요하다.

전통적인 질화 방법은 일반적으로 500℃ 이상의 온도에서 실시된다. 스테인레스강을 질화시키면 질화된 표면부에서 크롬 질화물이 석출된다. 그러나 이것은 오스테나이트

계 기지 내에서 크롬 농도의 고갈을 유도하여 질화층의 내식성이 감소하는 결과를 가져오기도 한다. 또한 질화 온도에서 예민화 영향 때문에 내식성과 같은 재료 특성을 악화시킨다. 따라서, 질화에 의해 얻어진 오스테나이트계 스테인레스강의 내마모성의 증가는 통상 질화 온도 증가의 정도에 따라 내식성의 손실을 동반하므로 질화층의 내식성을 향상시키기 위해 저온에서 오스테나이트계 스테인레스강을 질화 시키는 방법이 개발되었다.<sup>8)9)10)</sup> 이러한 방법은 약 550°C의 종래의 질화 온도보다 더 낮은 450°C 이하의 온도에서 실시한다. 이러한 방법에 의하여 저온에서, 플라즈마 질화가 이루어져 내식성과 함께 극히 높은 경도를 갖는 얇은 층을 얻을 수 있다. 이 방법은 이미 가스 질화에 의해서도 이루어졌고, 최근에, 300°C 에서 450°C사이의 온도에서 오스테나이트계 스테인레스강의 Plasma immersion ion implantation(PIII 혹은 PI<sup>3</sup>)에서도 실시되었다.<sup>11)12)13)</sup>

이상에서 살펴본 바와 같이 스테인레스강의 질화는 주로 플라즈마 질화 장치를 사용하고 있다. 그러나 플라즈마 질화는 장치설비가 워낙 고가이기 때문에 일반적인 가스질화 처리업체에서는 실용화하지 못하고 있다. 따라서 본 연구에서는 암모니아를 사용하는 일반적인 가스 질화법으로 스테인레스강을 질화 시킬 수 있는 열처리 공법을 개발하기 위하여 표면의 부동태 피막을 제거할 수 있는 시편표면 처리와 가스 질화시킨 후 오스테나이트계 스테인레스강의 질화 특성을 고찰하고 아울러 일반 질화용강의 질화특성과의 관계를 비교 고찰하고자 하였다.

## 제2장 이론적 배경

### 2.1 질화층의 특성 및 경화이론

플라즈마 질화는 가스비율 및 조성, 처리시간, 처리온도등 여러 공정변수인자(Process variable factor)를 변화시킴으로서 여러개의 서로 다른 질화층을 선택적으로 생성, 제어시킬 수 있다. 여기서  $\epsilon$  상,  $\gamma'$  상, 화합물층(compound layer)의 생성특성은 다음과 같다.

#### (1) $\epsilon$ 상(epsilon phase)

주로  $Fe_{2-3}N$ 으로 구성되어 매우 취약하고 단단하며  $\gamma'$  상보다 소성변형이 적고 높은 내식성을 갖는다.

#### (2) $\gamma'$ 상(gamma prime phase)

주로  $Fe_4N$ 로 구성되어 매우 강하고 표면 다공질(porous)층이 없으며, 표면 연마시 질화층의 박리 현상이 발생하지 않으며, 광택이 미려하고  $\epsilon$  상보다 우수한 연성을 갖고 있다.

#### (3) 화합물 층(compound layer)

주로  $\epsilon$  상,  $\gamma'$  상,  $\epsilon + \gamma'$  상으로 구성된 복합층을 형성하며, 복합상인 경우 내부의 자체 응력으로 인한 균열이 발생하기 쉽고 내부 저항력이 약하다. 그러나 단상인 경우 표면 다공질 층이 발생하지 않고 균열에 강하며 조직이 치밀하고 내부응력이 전혀 없다. 따라서, 가스 질화나 플라즈마 질화에 의하여 생성된 표면의 화합물 층은 주로 질소가 풍부한  $\epsilon$  상( $Fe_{2-3}N$ ) 및  $\gamma'$  상( $Fe_4N$ )의 혼합상(mixing phase)을 이루고 있다.

Fig 2.1은 Fe-N의 2원계 상태도<sup>14)</sup>로서  $\epsilon$  상 및  $\gamma'$  상의 혼합상이 나타나는 범위는

질소 약 6~8 wt.%로 비교적 넓은 농도범위를 지니고 있음을 알 수 있다. 그러나  $\epsilon$  상과  $\gamma'$  상의 혼합상은 서로 불균일하게 구성되어 있어 미세균열이 발생하기 쉬우며, 상태도에서와 같이 질화처리 온도와 질소 농도가 적절하지 않으면 일반적으로 저항력이나 마모에 의한 약한 상이 생기기 쉽다. 따라서 3차원적인 응력을 피하기 위해서는  $\epsilon + \gamma'$  혼합상 보다는  $\epsilon$  상 혹은  $\gamma'$  상의 단상(single phase)을 생성시켜야 한다.

Fig 2.2는 Fe-C-N 3원계 상태도를 나타낸<sup>15)</sup> 것으로  $\gamma'$  상은 거의 모든 범위에서 안정하게 얻을 수가 있고, 약 0.5%정도의 탄소를 첨가시킴으로써  $\epsilon$  상을 얻을 수가 있으나,  $\epsilon$  상은 내식성은 뛰어나지만 연성이 거의 없다는 단점이 있다.

이와 같이 질화층 성분은 처리하는 강종이나 사용되는 가스종류 및 혼합비율에 따라 다음과 같이 달라지게 된다. 즉, 가스조성을 5%이하의 질소와 나머지는 수소가스로 하여 처리할 경우 화합물층은 생성되지 않고, Cr, Mo, V, Al, Ti 등의 질화물로 이루어진 확산층만이 형성되며, 주로 공구강의 질화처리에 적용된다.

가스조성을 15~30%의 질소와 나머지는 수소가스로 하여 처리할 경우, 약 1 $\mu$ m 정도의 아주 얇은 화합물 층이 형성되며,  $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 의 단상이 생성된다. 그러나 처리온도를 증가시키거나 처리시간을 길게 함으로써 화합물 층의 두께를 더 증가시킬 수 있으며, 이러한 가스조성은 주로 질화강의 처리에 많이 적용된다. 또한 60~70%의 질소, 1~3%의 메탄과 30~40%의 수소가스를 혼합하여 질화처리 할 경우  $\epsilon - \text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 조직의 단상 화합물층을 얻을 수 있으며, 장시간 처리하면 경화층 깊이의 증가와 함께 화합물 층 두께도 증가한다. 이러한 가스조성비는 주로 비합금강의 처리에 사용된다. 이와 같이 여러 가지 조건에 의하여 생성되는 질화층은 앞에서 설명한 바와 같이 화합물 층과 확산층으로 구분되며, 두 층의 성장속도는 상호 비례하는 것으로 알려져 있다.

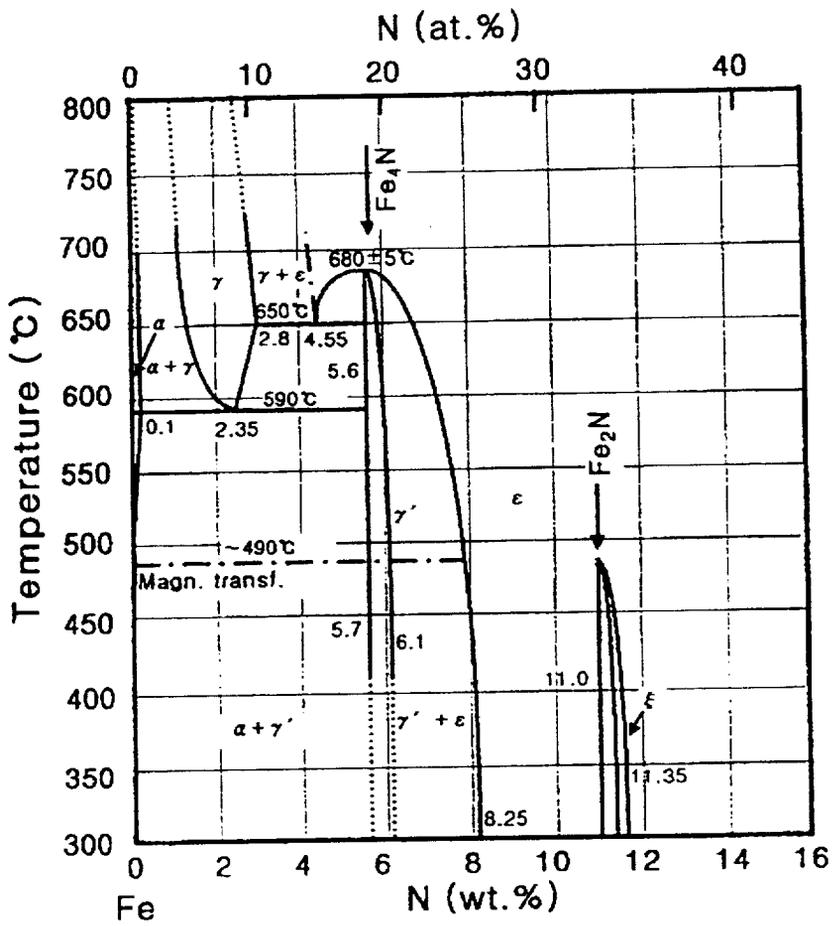


Fig. 2.1. Phase diagram of the iron-nitrogen binary

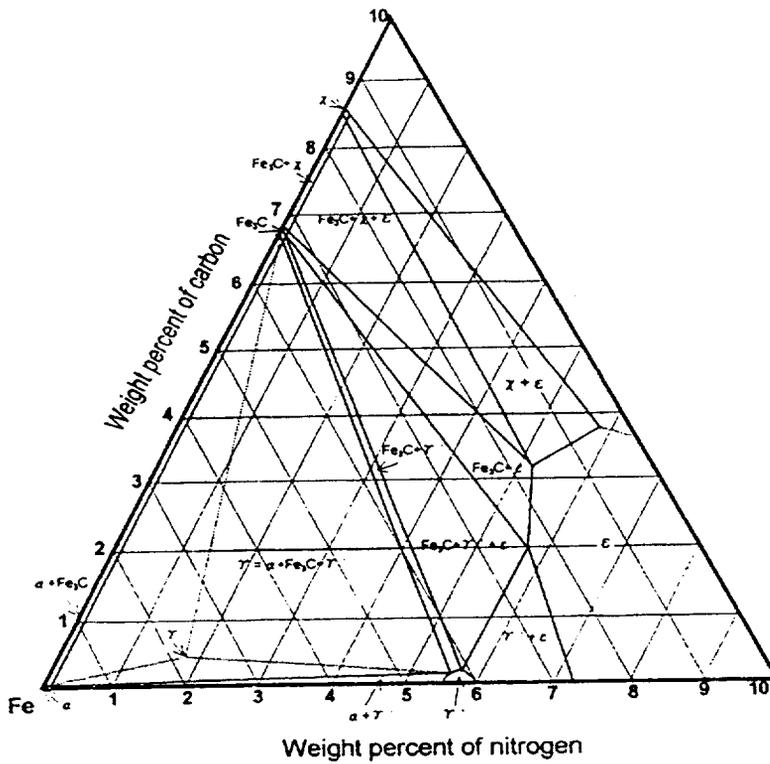


Fig. 2.2 Phase diagram of the iron-nitrogen-carbon ternary system at 565°C

일례로, Cr, Ni, W, Mo, V 및 Al 등 강력한 질화물 형성원소가 존재하는 강의 질화에서 확산층의 성장속도에 대하여 다음과 같은 실험식이 제시되었다.<sup>16)</sup>

경화층 두께를  $d$ 라 하면 아래와 같이 된다.

$$d = \sqrt{\frac{2NDt}{RX}}$$

여기서,  $N$  : 표면의 질소농도

$X$  : 시편의 합금원소농도

$R$  : 질화물에서 질소에 대한 합금원소의 비

$D$  : 페라이트 내에서 질소의 확산계수

$t$  : 질화시간

위 식에서 질화층 두께는 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있으며, 이 이론은 많은 연구자들에 의해 인정되고 있다. 또한 처리시간은 처리온도 및 질화층 깊이를 고려하여 설정해야 하며 Harries<sup>17)</sup>의 식에 의하여 구할 수 있다.

$$d = k\sqrt{t}$$

$$t = (d/k)^2$$

여기서,  $k$ 는 재질 및 온도에 따라 결정되는 상수이다. 위 식에 의해서도 질화층 두께는 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있으며 경화깊이를 결정하면 처리시간을 계산할 수 있다. 한편, 질화에 의하여 강이 경화되는 원인에 대해서는 여러 가지 이론들이 제시되고 있다.

그 중에서 특히 Al-Cr계 질화강은 Al과 Cr이 질소와 결합하여 안정한 질화물 미립자를 만들고, 이들이  $\alpha$ -Fe 격자 내에서 Slip간섭과 동시에 큰 변형을 일으켜 경화된다는 이론과, Al과 Cr이  $\alpha$ -Fe 격자 내에 존재하면 이들이 복합질화물( $Fe_xCr_yN_z$ )을 형성함으로써 질소원자 1개당 다수의 원자이동이 제한되어 격자에 큰 변형을 만들어 경화

한다는 이론이 있다.<sup>34)</sup> 또한, 질화처리 온도인 500℃ 전후에서는 질화처리 온도가  $\alpha$ -Fe의 재결정 온도 이하이기 때문에 격자변형이 그대로 잔류하여 이것이 질화층을 경화시킨다는 이론도 있다.<sup>17)</sup>

## 2.2. 질화의 속도론적 개념

### 2.2.1 질화속도의 이론적 배경

철-크롬합금의 질화는 자동차 산업등에 널리 사용되고 있으며 또한 오스테나이트계 스테인레스강을 사용하여 석유화학설비와 항공산업에도 사용된다. 오스테나이트계 스테인레스강의 질화 거동은 여러 가지 질화 방법을 이용하여 몇몇 연구가들에 의해 연구되었다. 고질소 포텐셜에서 철 크롬과 철-크롬-니켈 합금을 질화 함으로써 질화된 석출물의 다층(multilayer)의 크기는 화합물(또는 백상)층과 확산층 으로 나누어 질 수 있다. 철 질화물의 생성은 질소 포텐셜과 온도에 의존한다. 따라서 Lightfoot 와 Jack 의 보고에 따르면 백층의 생성은  $\text{NH}_3/\text{H}_2$  비율에 의해 통제되고 시편내의 백층으로부터 질소의 농도는 질화층의 성장을 초래한다. 빠른 질화 속도는 질소 용해도(분해도)가  $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}_{1-x}$ 와 동등할 때 얻어진다. 질화 속도는 그 후 감소하고  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 과 비슷한 질소 농도에 의해서 결정된다.<sup>18)</sup>

크롬을 포함하는 강에서는 질화 속도가 불연속적이 아니다.  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$  생성이 일어날 때, 높은 과포화는 이러한 합금에서  $\gamma\text{-Fe}_4\text{N}$ 을 형성하는데 필요하며 이러한 과포화는  $\text{Fe}_4\text{N}$ 이 존재할 때 유지된다. 질화 속도는 내부 질화 이론에 의하여 설명할 수 있다. 이것은 Hepworth 등의 유사한 내부 산화이론으로부터 유도된다. 이 이론을 크롬을 함유하고있는 강에 적용시키면 다음과 같다.

- (i) 질소농도는 직선적인 것으로부터 sub scale까지 다양하다.
- (ii) 표면에서 질소농도는 기체상과 평행하다.
- (iii) 질소와 크롬은 질화층의 내부한계에서 적절한 질화물과 평행상태에 있다.

크롬의 확산은 질소와 비교했을 때 느리다. 즉 확산식은 다음과 같이 층을 가로지르는 질소의 유동으로 표시할 수 있다.

$$\frac{dn}{dt} = D \frac{C-C'}{x} \quad \dots\dots\dots 1)$$

$dn/dt$ 는 질화 속도,  $x$ 는 층두께,  $C$ 는 질소 가스와 평행한 철에서 질소의 농도,  $C'$ 는 적절한 크롬 질화물과 평행한 질소농도,  $D$ 는 철에서 질소확산,  $C'$ 는  $C$ 와 비교하면 작고 거의 0에 가깝다. 시편의 단면 부위를 가로지르며 이동한 질소원자  $n$ 의 수는 두께  $x$ , 생성된 질화물에서 크롬의 질소의 비율  $r$ , 크롬 농도 $[Cr]$ (wt-%)

$$n = (\rho / 52)r[Cr]10^{-5}x \quad \dots\dots\dots 2)$$

$\rho$ 는 철의 밀도이다. 1)식과 2)식을 조합하면  $C$ 는  $[N]$ 으로 변환되고,  $C'=0$ 이 된다.

$$\frac{dx}{dt} = \frac{52}{14} \frac{1}{r} \frac{[N]}{[Cr]} \frac{D}{x} \quad \dots\dots\dots 3)$$

적분하면

$$x^2 = (52/7)r^{-1}([N]/[Cr])Dt \quad \dots\dots\dots 4)$$

암모니아에서 질화된 AISI 316 스테인레스강에 의해 얻어진 미세조직은 Billon과 Hendry<sup>19)</sup>에 의해 설명할 수 있다. 그리고 600~800℃에서 형성된 질화층 깊이에서 상의 분해는 X-선 분말회절에 의해 가능하게 된다.

## 2.2.2 어닐링한 AISI 316L강의 질화물 생성특성

550~800℃ 사이 온도에서 순수한 암모니아에서 질화시키면 균일한 질화층과 질화가 안된 중심과 표면사이에 확실한 경계층이 있는 계면을 생성시킨다. 100hr까지 질화 후, 질화 시간과 함께 모든 표면 깊이 제곱의 변화는 Fig. 2.3에서 나타낸다. 이러한 실험에 의하여 많은 결과가 얻어질 수 있고 실험 데이터는 United Kingdom Atomic Energy Authority Springfields Laboratories에서 측정하였다. 주어진 점들에 대한 데이터의 다양함은 Fig. 2.6 및 Fig. 2.7에서 선과 데이터점으로 보여진 것보다 더 크지 않다.

모든 질화온도에 대해 여기서 사용된 그래프는 2개의 선 부분으로 나누어질 수 있다. 질화 속도가 14hr 이하 질화 시간에서 속도가 늦어지면 더 많은 시간이 필요하다. Fig. 2.3에서의 두드러지는 특징은 550℃ ~ 600℃에서 얻어진 총 표면 깊이는 700℃보다 더 크다.

반면 600℃와 800℃에서 얻어진 질화 깊이는 거의 같다. Fig. 2.4에서 온도에 따른 표면 깊이의 다양성이 나타나있고 Lebrun<sup>20)</sup> 등의 결과와 비교하면 Fig. 2.3에 표시되어 있고 비정상적으로 가속된 질화 속도는 600 ~ 650℃ 사이에서 곡선의 불연속성이 확실히 드러나는 Fig. 2.4에서 나타난다. 똑같은 결과는 Lerner<sup>21)</sup>에 의해서도 보고되었다. 글로우 방전 또는 일반적인 가스 질화물에 의해 질화된 AISI 304 강에 대해 650 ~ 800℃ 사이의 온도에서 데이터는 500℃에 대한 표면 깊이 값을 합리적으로 만족시키는데 추정 될 수 있다. 그러나 550~600℃에서 질화 속도는 상당히 강화된다. 식(4)에 의해 주어진 질화 속도는 온도감소를 감소시키면 감소될 수 있다. 확산 계수 D는

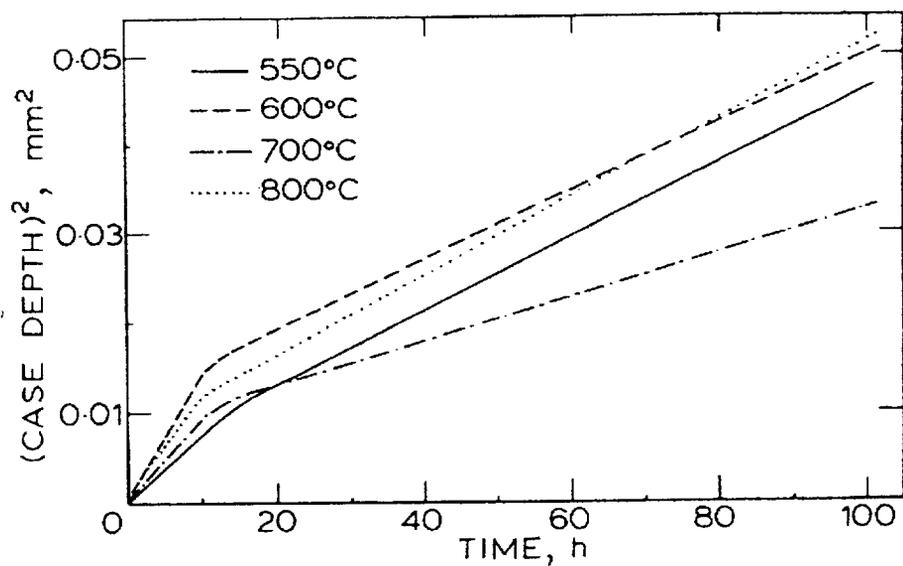


Fig. 2.3 Variation of square of case depth with nitriding time for AISI 316L steel in ammonia at temperatures in range 550 ~ 800°C, 20)

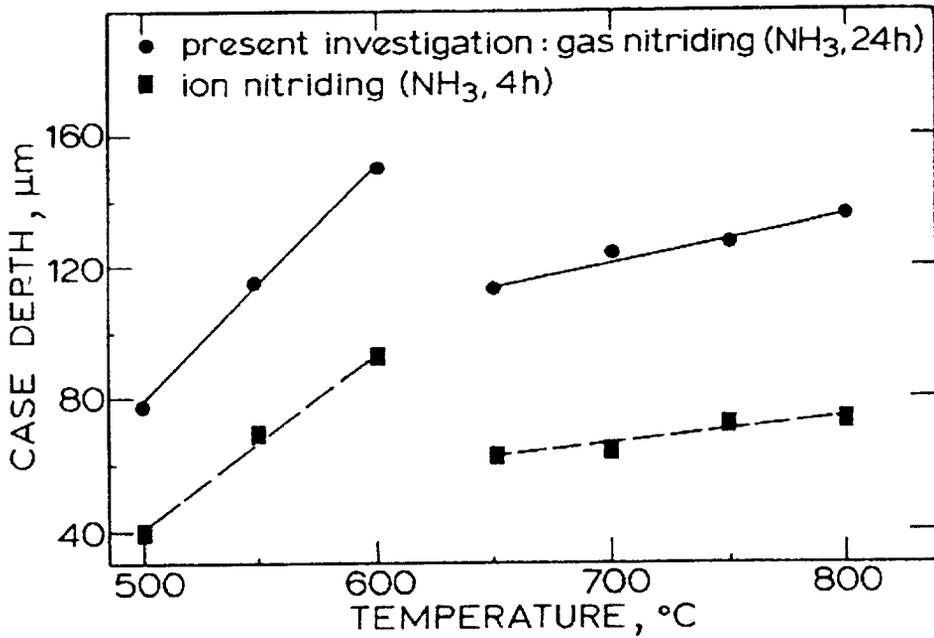


Fig. 2.4 Variation of case depth with nitriding temperature in the ammonia for AISI 316L steel gas nitrided for 24h and 18Cr - 10Ni stainless steel ion nitrided for 4h, 21)

온도의 함수이고 Arrhenius 식에 의해 나타낼 수 있다.

$$D = D_0 \exp(-\Delta H/RT) \dots\dots\dots 5)$$

$D_0$  는 빈도 인자,  $\Delta H$ 는 활성화 엔탈피,  $R$ 은 대기가스상수,  $T$ 는 절대 온도이다.  $D_0$  와  $\Delta H$ 는 온도에 독립적이나, 기지조직과 질소농도(오스테나이트 탄소에 탄소확산과 같이 유사함<sup>22)23)</sup>, 확산원소(질소)의 틸과 같은 인자에 의해 결정된다. 식 5)에서 확산 계수는 온도가 높아짐에 따라 증가한다는 것을 나타내고, 식 4)에 따르면 혼합기체와 평행한 기지에서 질소농도는 온도와 함께 감소한다. 질화 시간에 따라 표면 깊이의 제곱을 나타내는 선의 경사면은 질화 온도와 함께 감소한다. 더욱이 이 분석은  $X^2=X$ 에 대한 일정한 경사면의 단일선이 요구되고, 그림 1에서 경사면의 변화는 기구를 통제하는 2개의 속도를 나타낸다.

Fig. 2.3의 선의 경사부분에서 철-니켈 오스테나이트에서 질소의 용해도에 대한 Atkinson과 Bodsworth<sup>24)</sup>에서 질소를 이용하여 질소의 확산계수의 실험값을 계산할 수 있다. 이 값을 계산하여 식 4)에서 값으로 대치할 수 있고 이 값들은 Table 2.1에서 주어진 것과 비교할 수 있다. 첫 번째 경사면에서, 오스테나이트 내 질소의 확산에 의해 CrN이 석출된다면, 계산된 값과 700°C와 800°C에서 더 긴 질화 시간에서 두 번째 경사면과 일치하는 Grieveson과 Turkdugan<sup>33)</sup>의 사이에 잘 일치하고 값이 얻어진다. 이 온도에서 확산계수를 계산할 수 있고, 페라이트 내 질소의 확산에 의한 Cr<sub>2</sub>N의 석출이 조절되는 속도로 유지된다고 가정할 수 있다. 이러한 가정은, 질화층이 두꺼워질수록  $\alpha + Cr_2N$ 의 부분이 증가하는 것이 표면내부에 존재한다는 것을 보여주는 Billion과 Hendry의 X-선 자료에 기초한 것이다. 800°C에서 질화된 시편에서 곡선의 경사가 변화되는 것은 ~90 $\mu$ m 깊이에서 발생하고, 페라이트에서 Cr<sub>2</sub>N의 석출과 연

Table 2.1 Kinetic result for nitriding AISI 316L steel in pure ammonia

Nitriding Temp °C	Specimen									
	Carbon content, wt. %	Treatment	Slope 1* $\mu\text{ms}^{-1}$	Slope 2* $\mu\text{ms}^{-1}$	D <sub>cal</sub> for slope 1 $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$	D <sub>cal</sub> for slope 2 $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$	DN/r(Ref. 14) $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$	DN/r(Ref. 15) $\text{mm}^2\text{s}^{-1}$		
550	0.02	as received	0.220	0.114	$2 \times 10^{-7}+$	$9 \times 10^{-8}+$	$1.9 \times 10^{-9}$	$6.5 \times 10^{-6}$		
600	0.02	as received	0.405	0.103	$4 \times 10^{-7}+$	$1 \times 10^{-7}+$	$17.6 \times 10^{-9}$	$1.3 \times 10^{-3}$		
	0.02	20%CW	0.405	0.105	$4 \times 10^{-7}+$	$1 \times 10^{-7}+$				
	0.02	63%CW	0.255	0.088	$3 \times 10^{-7}+$	$9 \times 10^{-8}+$				
700	0.02	as received	0.269	0.067	$4 \times 10^{-7}+$	$1 \times 10^{-6}+$	$18.3 \times 10^{-8}$	$3.7 \times 10^{-3}$		
800	0.02	as received	0.289	0.124	$5 \times 10^{-7}+$	$2 \times 10^{-6}+$	$5.7 \times 10^{-7}$	$8.9 \times 10^{-3}$		
	0.02	20%CW	0.289	0.098	$5 \times 10^{-7}+$	$1 \times 10^{-6}+$				
	0.02	63%CW	0.289	0.126	$5 \times 10^{-7}+$	$2 \times 10^{-6}+$				

관될 수 있다. 그러므로,  $x < 90\mu\text{m}$ 이면, 질화물은 오스테나이트에서 CrN과 동등하게 발생하고,  $x > 90\mu\text{m}$ 이면, 페라이트에서  $\text{Cr}_2\text{N}$ 과 동등하게 발생한다. 17%니켈 합금에서 질소함량은 적정한 온도에서 페라이트 내 최대 용해도를 가진다. Table 2.1에 주어진 Lord와 Beshers<sup>25)26)32)</sup>의 값과 식(4)에서 계산된 값이 잘 일치하고 있는 것은 페라이트 내 실제 질소와 크롬농도가 불명확하다는 것을 고려하면 비교적 합리적이라고 할 수 있다.

550°C와 600°C에서 확산은 오스테나이트 내 질소의 확산에 의해 통제되어서 확산속도가 매우 높지만, 페라이트 내 질소의 확산에서 보면 매우 낮다.  $\alpha$ -페라이트 내 질소의 확산은 600°C에서 비정상적으로 높은 질화 속도를 설명하기 위해 필요하다. 그러나 이것은 현재의 결론 관점에서 보면 만족스럽지 못한데, 그것은  $\alpha$ 소량만이 500°C와 600°C에서 질화 된 시편에서 감지될 수 있다고 했는데, 800°C에서 질화 한 후에도 많은 양이 발견되었다. 그러나, Fig 2.5에서 낮은 온도에서도, 많은  $\gamma'-(\text{Fe,Ni})_4\text{N}$ 이 형성되고 있다. Billion과 Hendry<sup>18)</sup>와 Fig 2.5에서 볼 수 있는 바와 같이 백상의 균열이 발생한다. 백상의 균열은 잔류 응력으로 인해 나타난다. 또한, 24시간 후 Fig 2.5에서 이러한 사실에 확실히 증명된다. 잔류 응력과 관련된 두꺼운 백층은 겨우 질화 1시간 후에 형성된다. 또 미세한 측면과 횡단균열은 이 과정에서 초기단계에서 존재한다. 질화는 균열을 따라 확산되어서 금속 아래 질화 가스가 계속 증가함에 따라 용이하게 가속된다. 내부 층은 원래 층에 인접하는 백층에 의해 질소 포텐셜과 더 이상 평형을 이루지 않는다. 600°C나 550°C에서 질화 하면, 800°C에서 표면 깊이의 제곱에 대한 시간은 2개의 직선으로 나타낼 수 있다. 경사가 변화하는 것은  $\alpha$ 가 관찰되는 깊이에 일치하는  $\sim 120\mu\text{m}$  질화층 깊이에서 볼 수 있다. 균열의 영향을 무시할 수 있는 깊이를 결정하는 것은 어려운 일이므로 Fig. 2.3에서 확산 계수값을 결정하는 것은 어렵다.

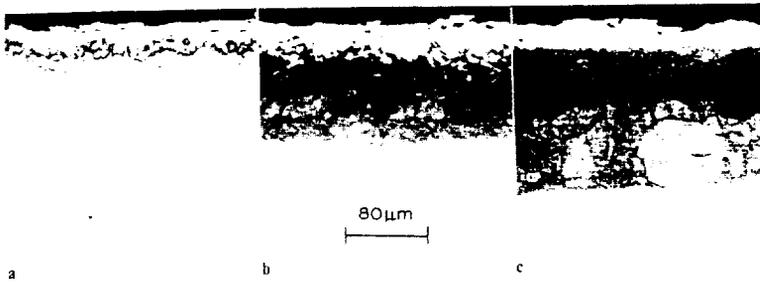


Fig. 2.5 Optical micrographs of AISI 316L steel nitrided in the ammonia at 600°C for periods indicated ; a 1h, b 10h c 24h(nital etch)

### 2.2.3 냉간 가공된 AISI 316L강의 질화

침입형 원자의 이동은 결정립계나 전위와 같은 금속결함이 존재하는 확산 경로에 의해 영향을 받는다. 따라서 냉간 가공된 합금에 대한 질화의 속도론은 어닐링된 재료들의 것보다 더 큰 질화 속도가 나타난다는 것을 예상할 수 있다. 압연에 의해 20%와 63% 냉간 변형시킨 AISI 316L의 시료는 질화 속도가 결정되는 동안 600°C와 800°C에서 순수 암모니아에서 질화한 것을 Fig. 2.6 과 2.7에 나타낸다. 그러나 20% 냉간 가공한 시료는 어닐링된 시료와 동일한 방법으로 반응한다는 것을 볼 수 있다. 그리고 63% 냉간 가공한 후 600°C에서 질화된 시료는(Fig. 2.6) 시료의 다른 방향 어디에서도 더 작은 표면 깊이를 가진다. 실제로 14시간 이상의 질화에 대한 속도는 곡선이 실제로 평행하기 때문에 세 개 시편 모두에 대해 동일하다. Fig. 2.7로부터 볼 수 있는 것과 같이 냉간 가공은 800°C에서 질화 거동에 대해 영향을 미치지 않는다.

냉간 가공된 그리고 질화된 시료의 미세 조직을 Fig. 2.8에 나타내고 있다. 그리고 압연 조직의 영향은 600°C에서 질화된 냉간 가공의 높은 등급을 가진 시료에서만 조직 잔존한다. 그러므로 질화 속도의 감소는 이러한 시료에 형성된 백색층의 형태와 조성에 대한 조직의 영향과 연관되어야만 한다. X-선 회절 연구에서 백색층에서의 상분포와 상들의 격자매개변수가 냉간 가공의 정도가 증가함에 따라 변하지 않고 600°C에서 질화한 후 나타난다는 것을 보여준다. 그러나 여기에 냉간 가공 금속 대강에 대한 결정학적 방위의 현저한 변화가 있다. 이것은 백색층의  $\gamma'-(\text{Fe,Ni})_4\text{N}$ 에 의해 나타난다. 어닐링된 그리고 20% 냉간 가공된 시료는 이러한 조직에 약간의 흔적이 나타나고 X-선 회절기에 대한 강한 반응이 {200}을 따라간다. 그러나 63% 냉간 가공된 시료는 명백한 {111}표면 방위를 나타낸다.

질화층 잔여물의 X-선 분석은 어닐링된 시료에서와 같은 상분포를 나타낸다. 그러

므로 심하게 냉간 가공된 시료에 대해 600℃에서 질화 속도를 감소시키는 것은 압연에 의해 야기된 적층조직(laminated texture)에 의해 시료 내부로 질소의 흐름을 감소시키는 결과를 초래한다. 냉간 가공이 질소의 명백한 확산성을 증가시킬 수 있다는 것이 사실이라면, 표면에서 더 쉬운 확산 경로는 표면에 평행하다. 실제 질화 속도는 표면에 평행한 압연 조직의 방위에 의해 감소된다. 단지 재결정이 일어나지 않을 때, 600℃에서 질화에 대해서만 더 작은 표면 깊이가 관측된다는 것을 주목해야만 한다. 시편은 63% 냉간 가공된 그리고 600℃에서 질화 하기 전에 800℃에서 동일한 조건 하에서 열처리 한 것이다.

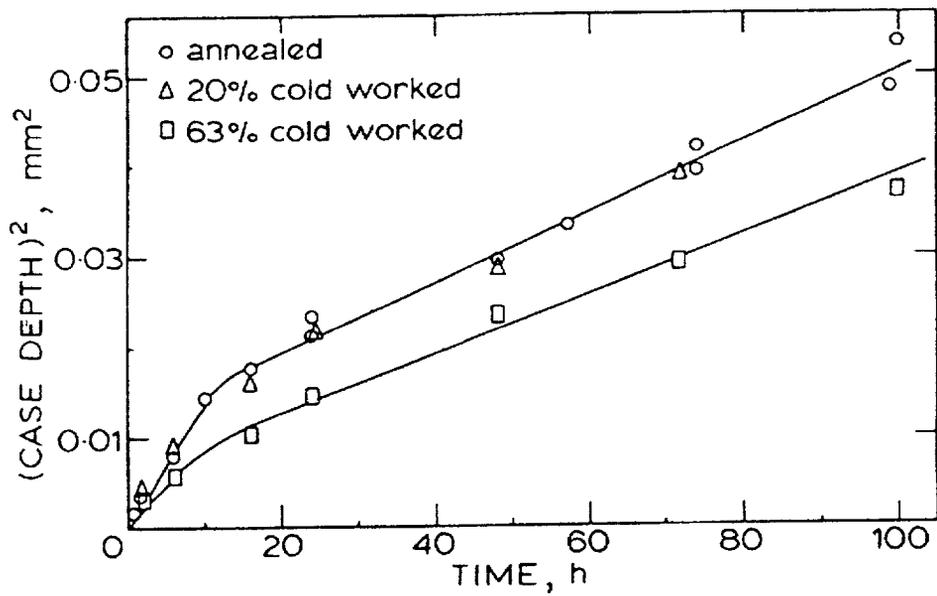


Fig. 2.6 Variation of surface of the case depth with nitriding time in the ammonia at 600°C for AISI 316L steel in three different conditions, 28)

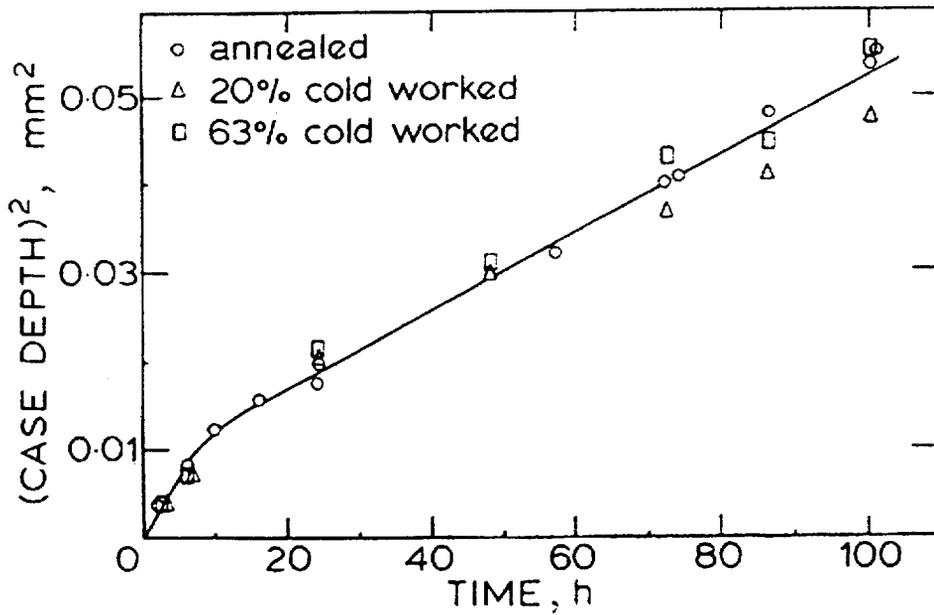


Fig. 2.7 variation of square of the case depth with nitriding time in the ammonia, 28)



Fig. 2.8 Optical micrographs of cold worked and nitrided AISI 316L steel nitrided in ammonia at 600°C : a. 20% reduction, b. 63%reduction

## 2.2.4 속도론적 개념

균열 생성을 야기시키는 극히 두꺼운 백색층의 형성과 그것에 의해 내부 sub scale 로의 질화 가스 침투는 600°C에서 암모니아 질화에 대해 비정상적일 정도로 급속한 질화속도가 얻어진다. 따라서 주어진 표면 깊이를 얻기 위해 요구된 질화의 시간만을 고려하면, 600°C에서 AISI 316강에 질화층을 얻는 것이 가능하다. 그리고 이러한 조건 들은 백층이 차후의 연마에 의해 제거될 때 사용할 수 있다. 600°C에서 질화 속도는 비록 그것이 재현성이 있다 하더라도 속도론적 모델에 의해 예측할 수 없다. 그러나 질화 속도는 표면특성, 상분포와 조직의 의존성 그리고 내부 확산층의 특성이 더 중요성이 있기 때문에 처리온도를 선택하는데 있어 결정적 인자가 될 수는 없다.

질화된 표면층의 형성에 대한 확산제어 성장 모델에서 그 층에서 모든 sub scale은 질화 시간 증가와 함께 더 두껍게 성장한다. 그러나 600°C에서  $\gamma'-(Fe,Ni)_4N$ 의 백색 층은 비록 광학현미경과 TEM에 동일하게 석출된  $\gamma'$ 상이 질화 동안 계속 형성된다 는 것을 나타내지만 1시간 이내에만 형성하고 일정한 두께를 유지한다. 암모니아의 접 촉 혹은 균열을 통해 하부 표면층으로 부분적으로 분해되는 암모니아는 조대한  $\gamma'$  백색층의 내부 표면과 평형이 되는 위의 질화 포텐셜 증가에 따라 질화 속도가 증가 한다.

같은 이유로서  $\gamma' + CrN$  하부 표면층은 실제로 관측된 것처럼 미세한  $\gamma'$  석출 물의 균질 핵 생성에 의하든지 결합에 의하여 물리적으로 분리되지 않은 백층의 성장 에 의해서  $\gamma' - Fe_4N$ 에 대해 과포화 되고 질소가 손실된다.

800°C에서 일반적인 내부 질화 이론은 암모니아 내 AISI 316강의 질화 속도를 예측 할 수 있다. 14시간 이하의 시간에 대한 질화 속도는 오스테나이트에서 질소의 확산에 의해 결정된다. 그러나 더 긴 시간에 대해서는, 페라이트 내 질소의 확산은 이미 정해 진 속도이다. 결과적으로 두 번째 단계는 첫 번째보다 더 느리다. 600°C에서 질화 곡

선의 형태는 속도 제어 프로세스와 유사한 변화를 나타낸다. 그러나 여기서 전체적인 층 두께는 백색층의 균열을 초래함으로써 증가될 수 있다.

냉간 가공된 페라이트계 강의 질화는 Rickerby<sup>27)</sup> 등에 의해 보고되었다. 여기서 설명된 원리는 오스테나이트계 강의 질화에 동일하게 적용될 수 있으며, 냉간 가공된 그리고 질화된 강의 전체 강도와 인성은 질화에 의해 얻어진 강도에 대한 증가와 재결정과 회복에 의해 생성된 강도의 손실의 복잡한 균형이 있다. 또한 그 과정들(회복, 재결정과 질화)의 시간 의존 특성은 시편의 교차 부분 조직의 단계적 변화를 초래한다. 표면에서, 냉간 가공된 조직은 질화물의 급속한 석출 때문에 잔존하고 이것은 전위 하부조직을 고착시키고, 연성 기지에 석출 강화 효과를 나타낸다. 그러나 더 큰 깊이에서, 회복과 최종 재결정이 일어날 것이며, 비록 질화가 상당히 높은 경화를 생성한다 할지라도 그것은 연성의 손실이 시편의 이러한 영역에 수반된다. 따라서 강화시키든지 질화에 의해 냉간 가공된 강을 일부러 취화 시키든지 요구되는 특성을 얻기 위해 상당한 범위의 양을 취하는 것이 필요하다.

질화 되는 동안  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N이 형성되는 온도에 대하여, AISI 316강은 sub scale 성장속도가 감소한 후 철 질화물의 표면층이 형성되는 동안 급속한 속도로 초기에 질화된다. 800°C에서 그 공정은 첫 번째 단계동안 오스테나이트 내의 CrN의 석출과 두 번째 단계동안 페라이트 내의 Cr<sub>2</sub>N의 석출에 의해 진행된다고 가정하면 관측된 바와 같이 내부 질화 이론은 유효할 수 있다. 700°C이하의 온도에서, 비록 질화된 표면 깊이의 제곱이 시간의 직선함수 일지라도 예상할 수 없게 높은 속도가 관측된다. 이것은  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N에서 잔류 응력 구배에 의해 야기된 질화 표면의 균열을 초래한다. 아래 영역까지 균열을 통해 암모니아의 접촉이 급속한 질화를 이끈다. 질화된 표면의 최종 두께는 철 질화물 형성, 초기 냉간 가공의 정도, 온도와 시간 등 몇몇 변수의 함수이다.<sup>28)</sup>

## 제3장 실험방법

### 3.1 시편제작

본 가스 질화실험에 사용된 시편은  $\phi 20$ 로 일반시중에서 판매되는 시편을 사용하였으며  $\phi 20 \times 6\text{mm}$  크기로 절단 가공하여 실험에 사용하였다.

본 실험에 사용된 시편은 KS 규격의 STS 304, 316 의 오스테나이트계 스테인레스강과 STS 410의 페라이트계 스테인레스강, SACM 645 질화용강을 사용하여 실험하였다.

본 실험에 사용된 시편의 모양은 Fig. 3.1 에 나타내었고 가공한 시편의 성분은 분광분석기를 사용하여 분석하였으며, 그 결과를 Table 3.1에 나타내었다. 시편을 열처리하기 전에 양면 모두 #300 ~ #1200로 연마하였고, 가스질화 시킬면은 연마지로 #2000까지 미세 연마한 후 광택연마처리 하였다.

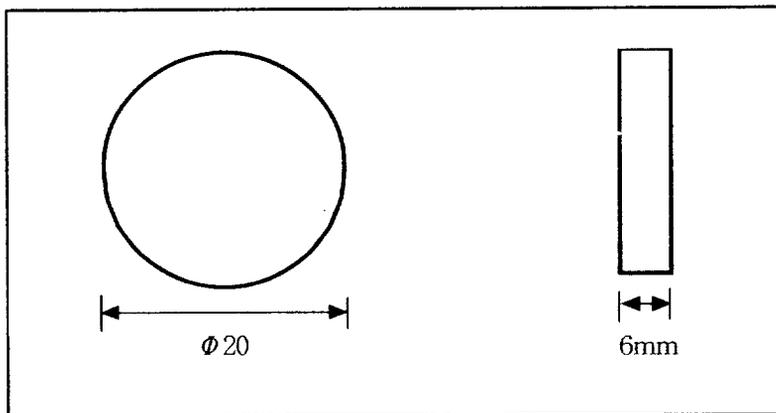


Fig. 3.1 Shape of Specimen

Table 3.1 Chemical composition of the specimens

unit : wt %

Material	Element							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
STS 304	0.04	0.45	0.29	0.02	0.02	19.31	5.71	0.29
STS 316	0.02	0.55	2.18	0.02	0.02	16.9	10.53	2.18
STS 410	0.15	0.41	0.08	0.02	0.02	12.51	0.54	0.05
SACM 645	0.43	0.41	0.20	0.02	0.01	1.51	-	0.20

## 3.2 가스질화 열처리

본 실험에서는 질화 처리 전 시험편을 앞에서 언급한 바와 같이 #300 ~ #2000 번까지 미세 연마한 후 광택연마 한 다음 스테인레스강의 특징인 산화 부동태 피막을 제거하기 위하여 약 5% 묽은염산에서 3분간 산세처리를 하였다. 산세한 시험편은 흐르는 물에서 수세한 다음 충분히 건조시킨 후 관상로에서 열처리하였으며, 예열 되는 동안에 시험편표면의 청정화를 위하여 수소가스를 주입시켰다. 질화는 암모니아( $\text{NH}_3$ )가스만을 주입시켰으며, 암모니아 분해도는 15~20% 였다. 온도 변화에 의한 질화 특성을 고찰하기 위하여 각각 400℃, 430℃, 450℃, 500℃, 550℃, 600℃ 온도로 14시간씩 동일한 조건으로 가스 질화처리 하였다.

Fig. 3.2는 본 실험의 과정을 나타낸 것이고, Fig. 3.3은 열처리 사이클을 나타낸 것이다.

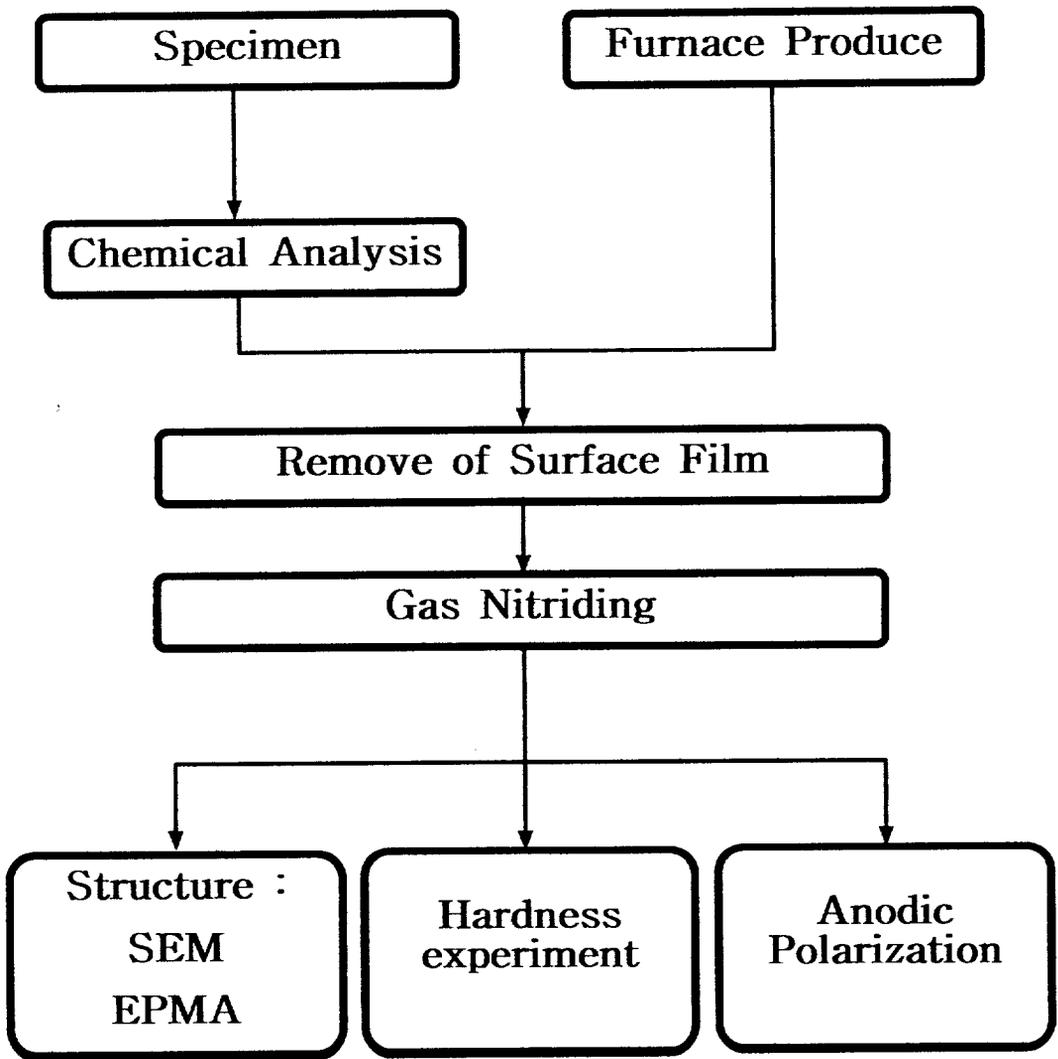


Fig. 3.2 Diagram of experimental procedures

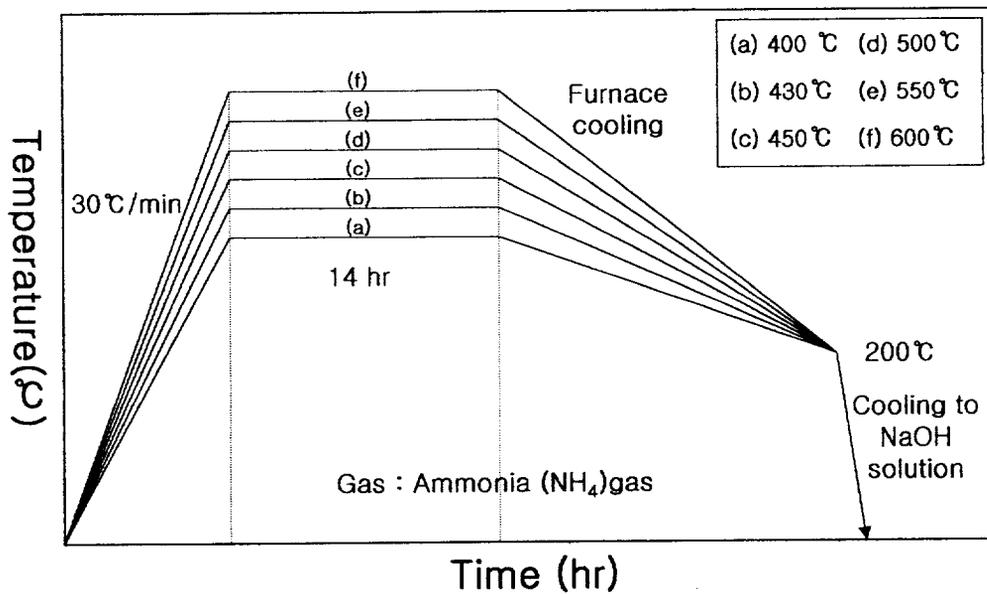


Fig 3.3 Schematic diagram of gas nitriding condition

### 3.3 금속조직시험 및 경도시험

조직 시험편은 각각의 조건에 맞게 열처리시킨 다음 미세 절단기를 사용하여 횡단면으로 교차 절단하여, 열간 마운팅을 하여 연마하였다. 연마시킨 시편은 크롬산( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ )에서 1A이하의 전류 하에서 전해 부식시키고, 주사전자 현미경(SEM)을 사용하여 질화층 및 화합물층 등을 관찰하였다. 또한, 질화된 층의 화합물층을 분석하기 위하여 EPMA로 선분석 하였다.

경도시험은 마이크로 비커스 시험기를 사용하여 하중 50g, 유지시간 15초로 표면에서부터 중심부로 질화층을 측정하기 위하여 0.1mm의 간격으로 유효 경화층이 되는 400Hv되는 범위까지 3회씩 측정하여 평균값을 구하였다.

### 3.4 X-Ray 회절시험

각 시편에서 생성된 질화층 표면의 화합물들을 조사하기 위하여 550℃에서 동일한 조건으로 질화시킨 각각의 시편을 X-Ray 회절시험을 실시하였으며 그 측정조건은 Table 3.2 와 같다.

Table 3.2 Condition of the XRD measurement

Target / Filter	Cu-K $\alpha$ / Ni
Voltage/current	40Kv/30mA
Scan speed	5 ° /min
Scan angle range	30 ° - 90 °

### 3.5 양극분극 시험

가스 질화 처리재를 비롯하여 미처리재에 대하여, 먼저 이들 시험편을 구리 리드선으로 연결한 후 에폭시로 냉간 마운팅 하였다. 그리고 시험편 표면의 양극작용을 위해  $10\text{mm}^2$ 만을 남기고 절연테이프로 피복 절연한 다음 부식시험 장치에 부착시켜 양극분극시험을 실시하였다. 분극곡선 측정은 전류의 정상 값이 얻어질 때까지 일정 전위를 유지하여 정상값을 얻은 후 이어서 다른 전위를 설정하여 재차 전류의 정상 값을 구하는 정전위법과 시험편의 전위를 일정속도로 연속적으로 변화시켜 이에 수반되는 전류의 변화를 측정하는 동전위법이 있다.

본 연구의 양극분극시험은 Fig. 3.4 와 같이 분극시험용 포텐셔스타트와 그 부속장치를 이용하여 양극분극 시험편의 전위를 일정속도로 연속적으로 변화시켜 이에 수반되는 전류의 변화를 측정하는 동전위법으로 시험을 실시하였다. 이때 기준전극으로는 포화카로멜전극(S.C.E)을, 보조전극으로 탄소봉을 사용하였다.

시험은 ASTM G5 규정에 의거,  $0.1\text{N H}_2\text{SO}_4$  용액에서 약 1hr 침지시켜 시험편이 시험용액 환경에서 안정화된 후 실시하였으며, 시험전위는 개로전위(O.C.P)의  $-0.5\text{V}$ 에서  $+1.5\text{V}$ 까지, 주사속도(Scan rate)는  $5\text{mV/sec}$ 로 하였다. 이들 시험결과는 분극 저항법과 타펠법을 이용하여 미 처리된 시험편과 가스 질화처리된 각 시험편들의 분극전위( $E_{\text{corr}}$ ), 부식전류( $R_p$ )을 조사하여 내식성을 비교하였다.

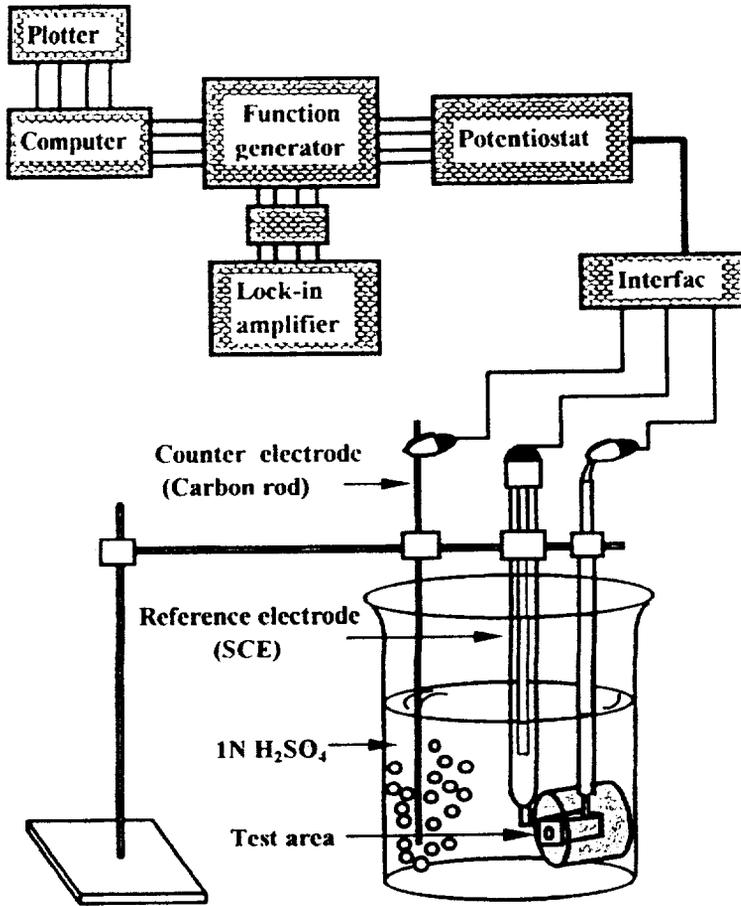


Fig. 3.4 Polarization test equipments and specimen set-up

## 제4장 실험결과 및 고찰

### 4.1 질화층의 경도분포

Fig. 4.1 은 STS 304 강을 400 ~ 600°C 까지의 온도범위에서 14시간 동안 질화시켰을 때 표면에서부터의 중심부로 거리에 따른 경도분포를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 STS304강의 경우 450°C이하에서 14시간 처리에서는 표면경도가 800HV 이상이 얻어졌지만, 비커스 경도기로 측정할 수 있을 정도의 질화 경화층 깊이가 얻어지지 않았다. 이에 반하여 500°C의 질화 온도에서는 표면아래 0.01mm지점에서 1172HV의 경도가 얻어지고, 표면경화 깊이는 0.038mm가 얻어졌다. 질화처리 온도가 600°C까지 증가할수록 표면경도가 증가하고 질화 경화층 깊이도 증가하였으며, 최고경도는 1400HV, 600°C에서 질화경화층 깊이는 0.08mm가 얻어졌다.

Fig. 4.2는 STS 316강의 질화처리 후에 얻어진 경도분포이며, 여기서는 450°C의 질화처리 온도에서 표면아래 0.01mm지점에서 501HV의 표면경도가 얻어졌다. 500°C, 550°C 및 600°C 각각의 온도에서 표면아래 0.01mm지점에서의 경도가 STS 304강의 경우보다 다소 낮게 나타났다.

Fig. 4.3은 STS 410강을 사용하여 질화처리 온도를 각각 400, 430, 450, 500, 550 및 600°C로 하였을 때 표면에서부터의 거리에 따른 경도분포를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 STS 410강의 경우 질화처리 온도가 증가할수록 표면 경도도 증가하고 있으며, 경화층 깊이도 증가하고 있음을 알 수 있다. 이것은 질화처리 온도가 높을수록 질소의 확산속도가 증가하기 때문에 표면 층의 화합물 층이 빨리 형성되고 확산속도의 증가로 내부까지의 질소의 이동속도가 증가하여 질화경화 층 깊이가 증가하

였기 때문이라고 생각할 수 있다. 그러나 질화 온도가 430°C이하에서는 표면경도가 증가하기는 하지만 본 실험에서 사용한 열처리 시간으로서는 측정가능 할 정도의 질화 경화층 깊이가 얻어지지 않았다.

Fig. 4.4는 질화용 강재로서 가장 많이 사용되는 SACM 645강을 3가지의 스텐레스강과 마찬가지로 동일한 열처리 조건으로 질화 시켰을 때 시편 표면에서부터 거리에 따른 경도분포를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 SACM 645강의 경우에는 앞의 스텐레스강과 비슷한 형태의 경도분포 특성을 나타내고 있다. 즉 질화처리 온도가 증가할수록 표면경도와 질화 경화층 깊이가 다같이 증가하고 있다. 그러나 550°C와 600°C의 질화 온도로서는 거의 비슷한 표면 경도와 질화 경화층 깊이를 나타낸다. 또한 500°C의 질화처리 온도에서도 550°C 및 600°C와 질화 경화층 깊이는 크게 차이가 나타나지 않지만 표면 경도는 다소 낮게 나타나고 있다. 또한 앞의 스텐레스강의 경우와는 달리 430°C의 질화처리에 의해서도 상당한 깊이의 질화 경화층 깊이가 얻어졌고 표면경도도 900Hv 이상이 얻어져 질화처리 효과가 뚜렷이 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 400°C에서 14시간의 질화처리에 의해서는 질화효과가 나타났다고 할 수 있을 정도의 질화 경화층 깊이가 얻어지지 않았다.

Fig. 4.5는 STS 304, STS 316, STS410 및 SACM 645강을 각각 400 ~ 600°C까지의 온도에서 동일한 조건으로 질화 시켰을 때 질화처리 온도에 따른 경화층 깊이를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 질화처리 온도가 증가함에 따라 질화 경화층 깊이가 증가하고 있다. 또한 강의 종류에 따라 질화 경화층 깊이가 동일한 질화처리 조건에서도 다르게 나타나고 있다. 즉 SACM 645강이 동일한 열처리 온도인 600°C에서 가장 깊은 질화 경화층 깊이를 나타내고, 그 다음이 STS 410, STS 316, STS 304 강의 순서이지만, STS 304와 STS 316강의 경우에는 서로 경도측정의 오차 범위 이내에 있기 때문에 어느 것이 질화 특성이 우수하다고 단정하기는 어렵다. 이상

의 경화깊이의 측정 결과 경화층의 깊이는 동일한 조건에서 질화하였을 때 550℃에서 질화시킨 경우 질화 경화층 깊이는 SACM 645강이 0.21mm STS 410강의 경우에는 0.14mm, STS 304는 0.005mm, STS 316강의 경우에는 0.04mm의 표면경화층 깊이가 얻어졌다.

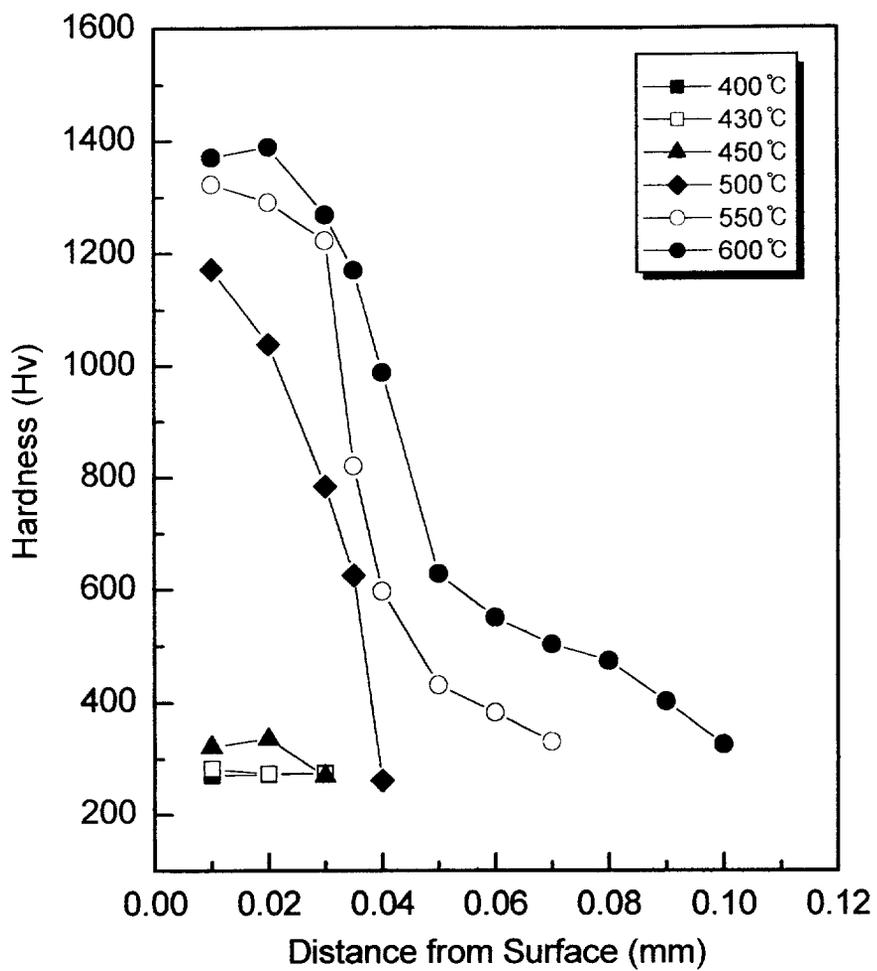


Fig. 4.1 Effect of nitriding temperature on hardness profile of STS 304

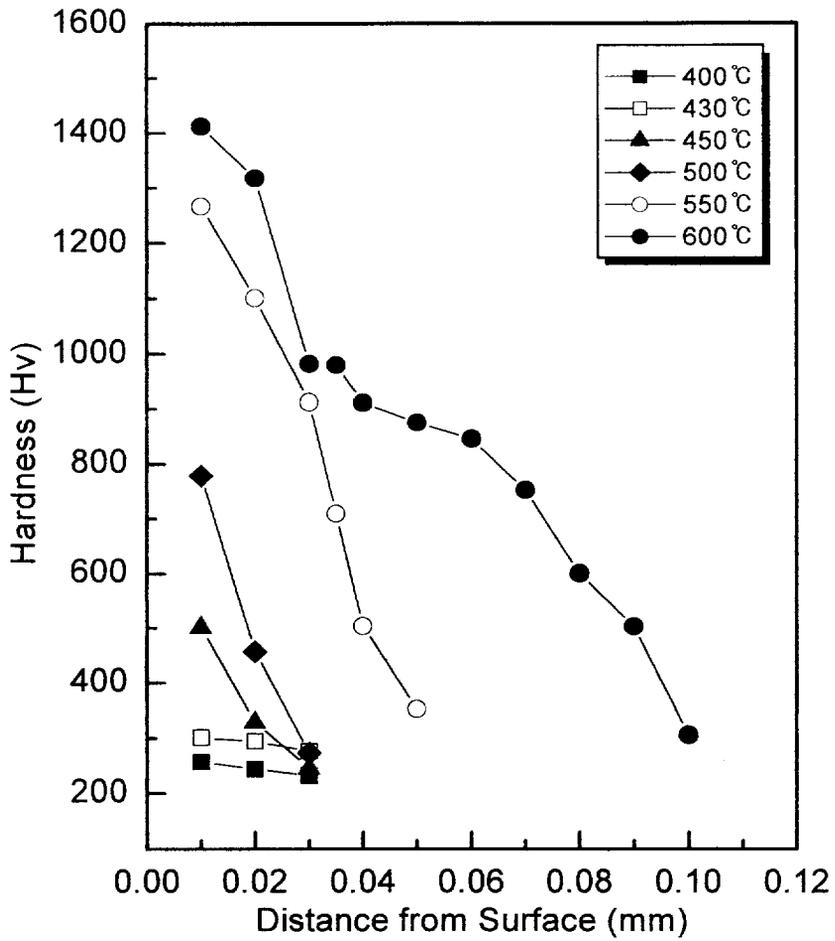


Fig. 4.2 Effect of nitriding temperature on hardness profile of STS 316

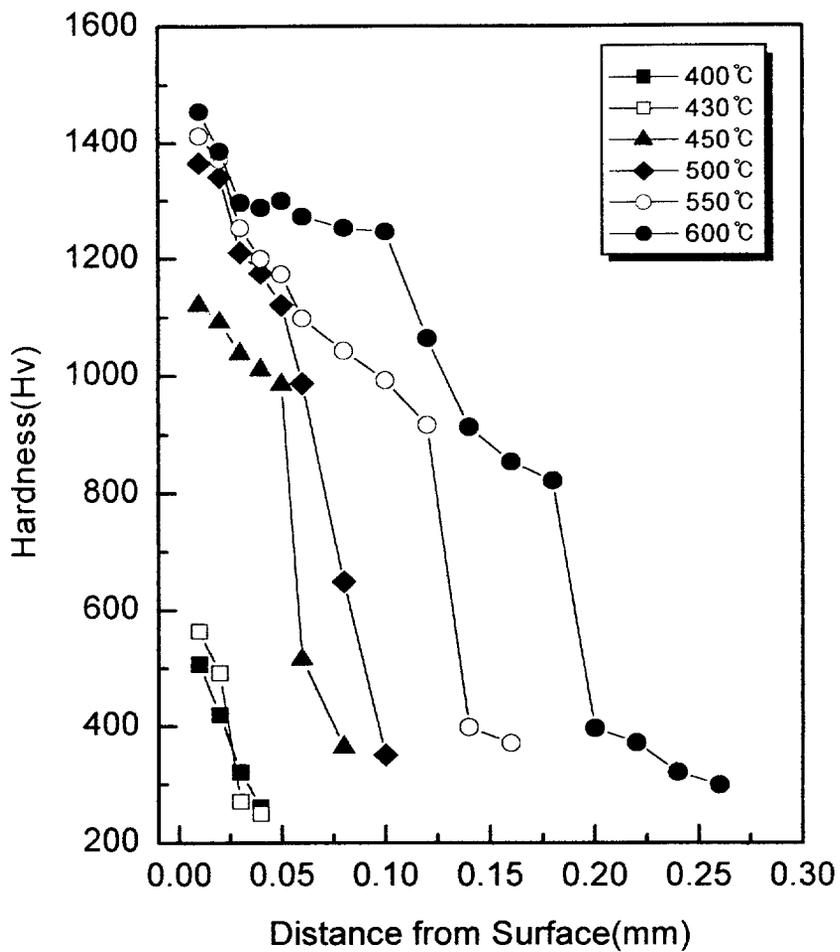


Fig. 4.3 Effect of nitriding temperature on hardness profile of STS 410

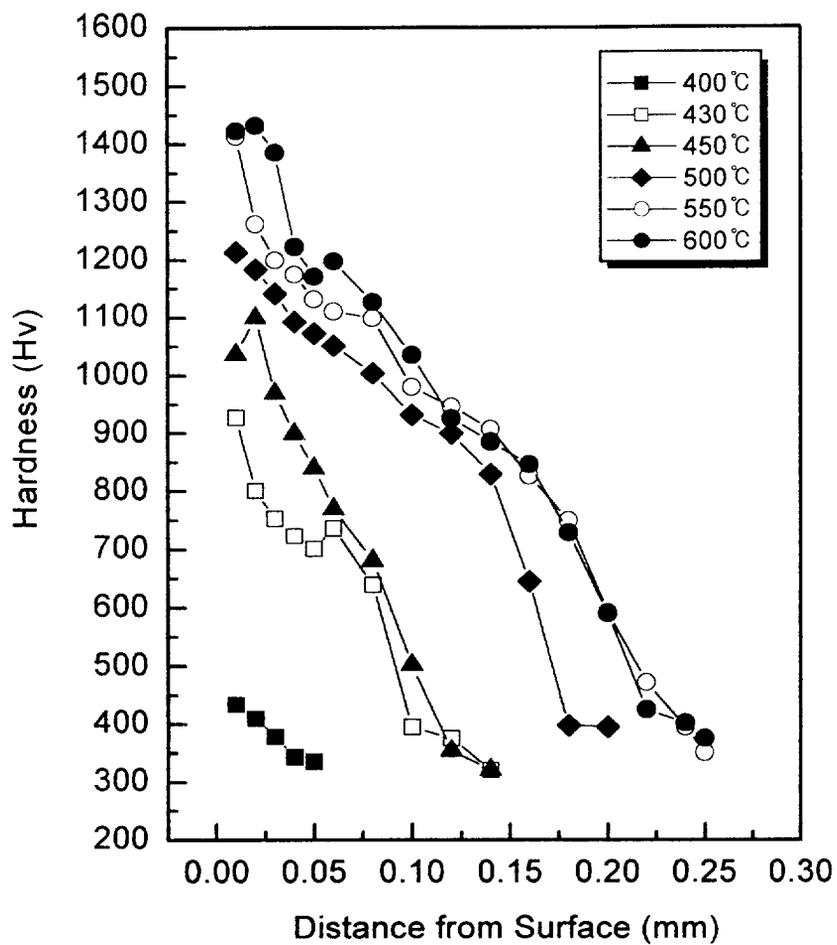


Fig. 4.4 Effect of nitriding temperature on hardness profile of SACM 645

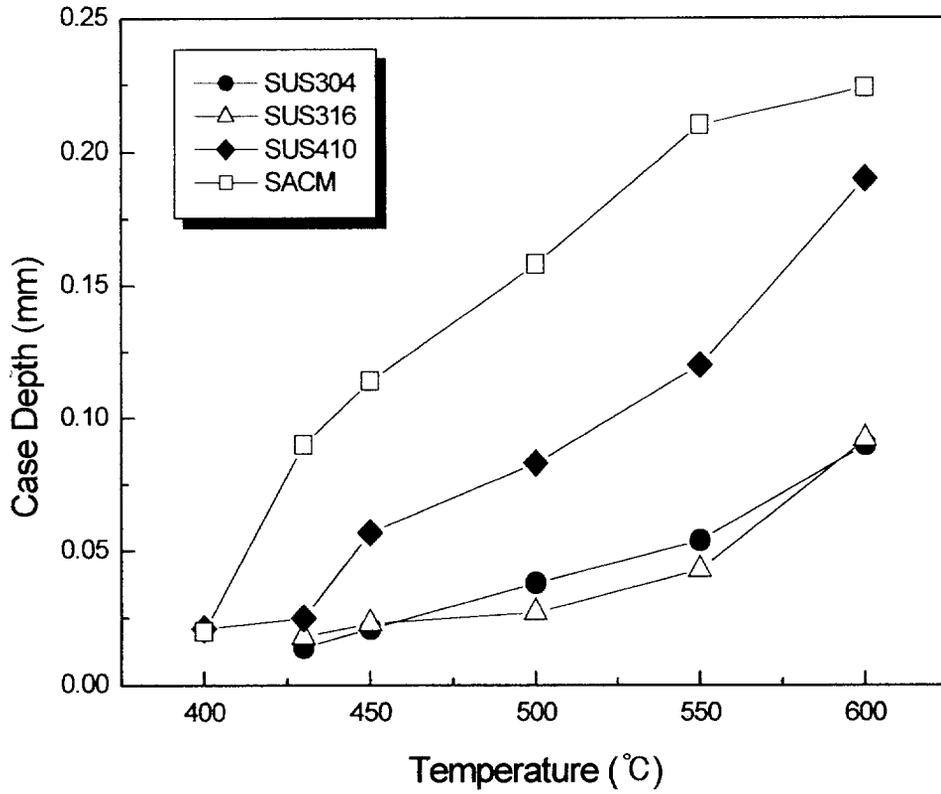


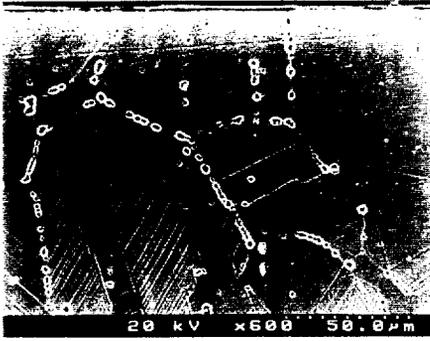
Fig. 4.5 Plots of nitriding thickness vs temperature

## 4.2 강종에 따른 현미경 조직특성

Photo. 1 및 Photo. 2는 오스테나이트계 스테인레스강인 STS 304 강과 STS 316 강에 대하여 400 ~ 600℃ 범위의 온도에서 14시간 동안 질화 처리하였을 때 조직변화를 나타낸 것이다. 여기서 관찰할 수 있는 바와 같이 질화처리한 모든 질화처리 온도에서 표면 층에 백층이 형성되어 질화처리가 이루어져 있고 질화처리의 효과가 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 450℃이하의 질화 온도에서는 표면에 백층은 형성되어 있어도 식별할 수 있을 정도의 확산층은 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 500℃ 이상에서는 백층 아래 상당한 깊이까지 확산층이 형성되어 있고 확산층의 깊이는 질화처리 온도가 증가할수록 증가하고 있다. 또한 확산층과 내부의 비 확산 층 사이에는 뚜렷한 경계가 나타나며, 내부의 비 확산층에는 결정입계를 따라 탄화물이 석출되어 있다.

Photo. 3은 마르텐사이트계 스테인레스강인 STS 410강을 400 ~ 600℃의 온도로 각각 14시간 질화 처리한 조직을 관찰한 사진이다. 오스테나이트계 스테인레스강과 마찬가지로 온도가 증가할수록 확산층이 상당히 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 500℃ 이상의 온도에서 질화처리한 시편에서는 백층, 화합물층, 확산층이 뚜렷하게 나타나고 있음을 관찰할 수 있다.

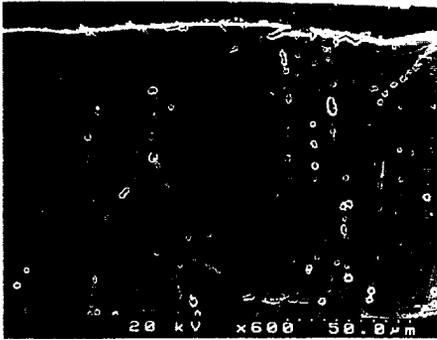
Photo. 4는 질화용강의 일종인 SACM 645강의 질화층을 관찰한 사진이다. 역시 온도가 증가할수록 확산층이 증가하는 것을 관찰할 수 있으며, 500℃이상의 온도에서 질화 처리한 시편에서는 백층, 화합물층, 확산층이 뚜렷하게 나타나고 있음을 관찰할 수 있다.



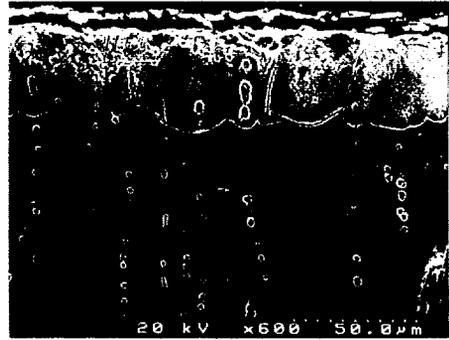
(a)



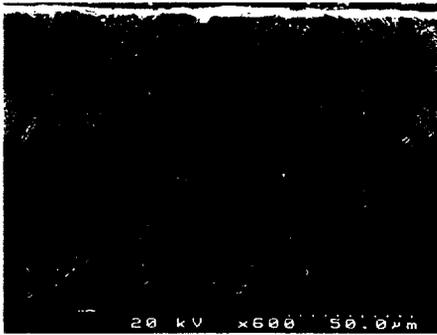
(b)



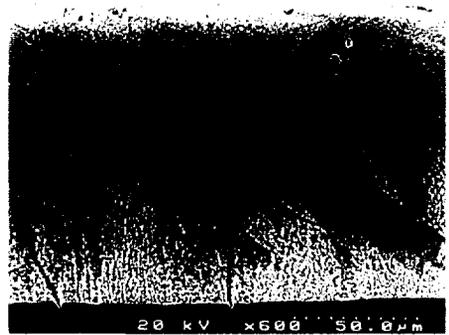
(c)



(d)

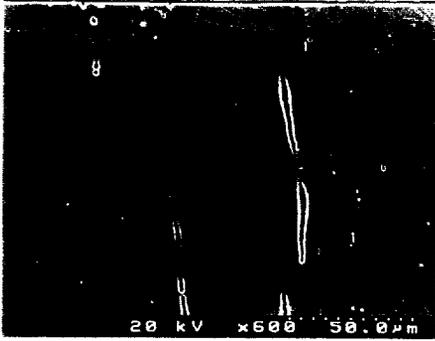


(e)

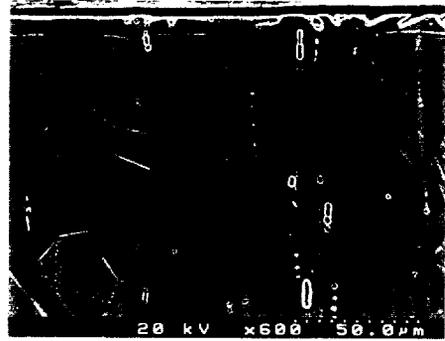


(f)

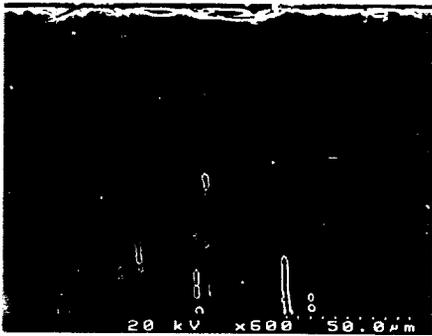
Photo. 1 Cross section of STS 304 gas nitrided at various temperatures (a)400°C, (b)430°C, (c)450°C, (d)500°C, (e)550°C and (f)600°C.



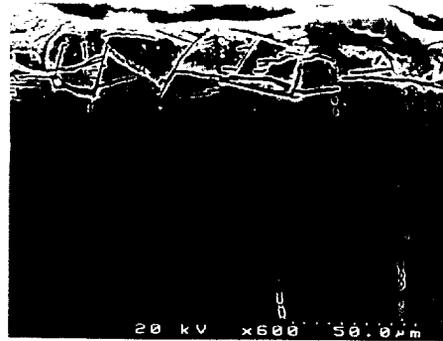
(a)



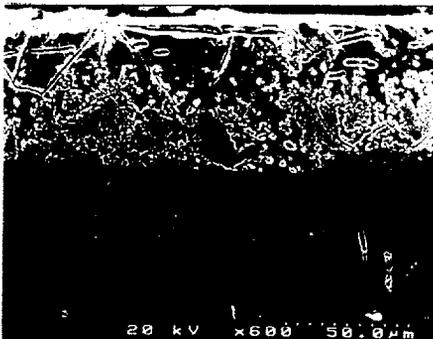
(b)



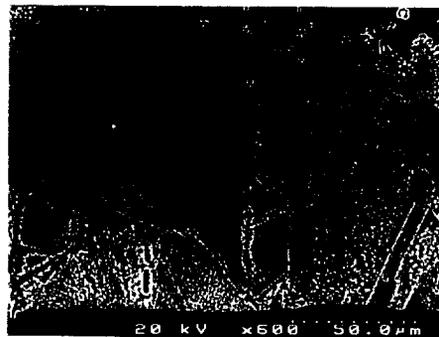
(c)



(d)



(e)

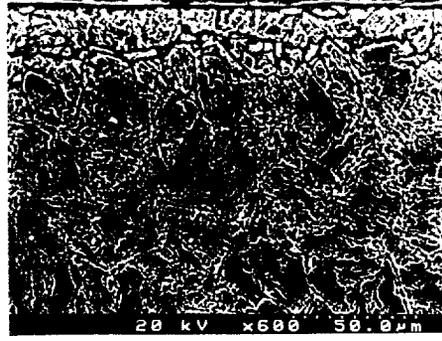


(f)

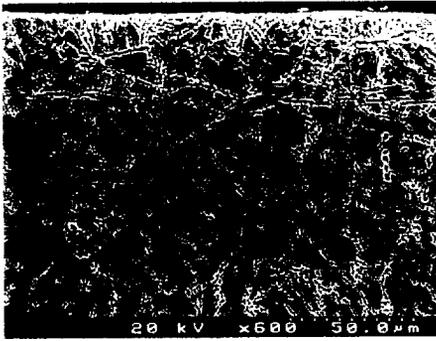
Photo. 2 Cross section of STS 316 gas nitrided at various temperatures (a)400°C, (b)430°C, (c)450°C, (d)500°C, (e)550°C and (f)600°C.



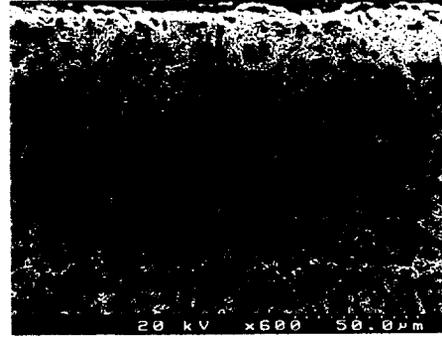
(a)



(b)



(c)



(d)

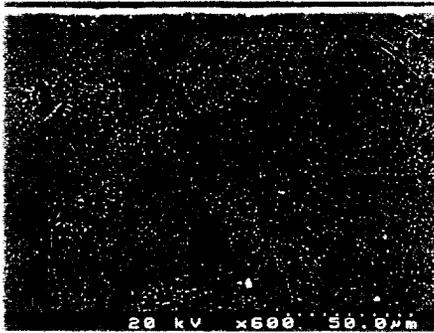


(e)

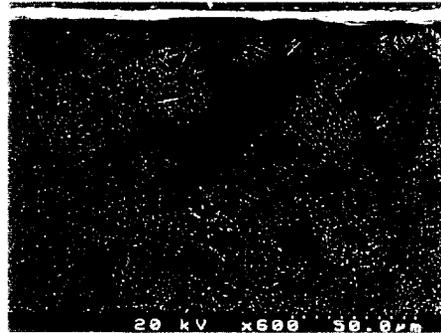


(f)

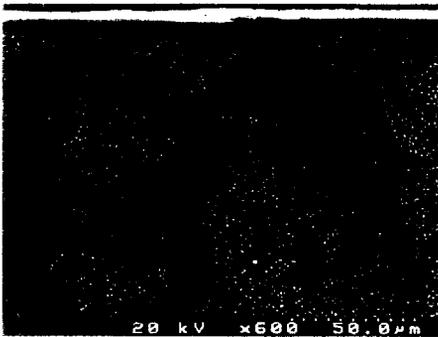
Photo. 3 Cross section of STS 410 gas nitrided at various temperatures (a)400°C, (b)430°C, (c)450°C, (d)500°C, (e)550°C and (f)600°C.



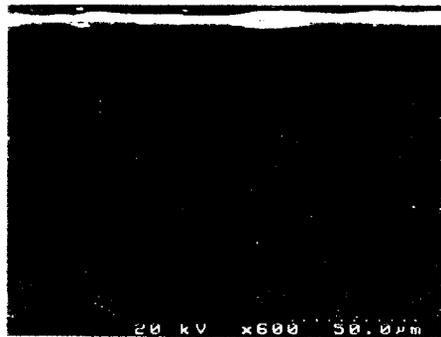
(a)



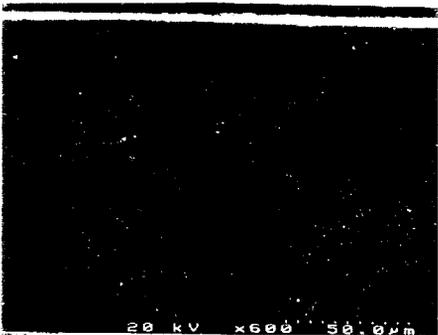
(b)



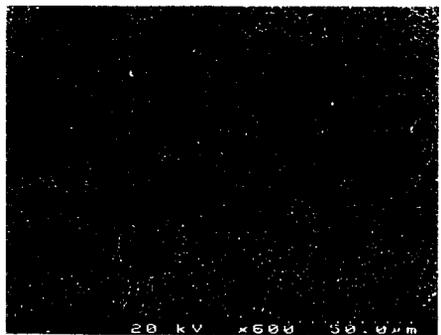
(c)



(d)



(e)



(f)

Photo. 4 Cross section of SACM 645 gas nitrided at various temperatures (a)400°C, (b)430°C, (c)450°C, (d)500°C, (e)550°C and (f)600°C.

### 4.3 EPMA 선 분석 및 X-Ray 회절 분석

Fig. 4.6 및 Fig. 4.7은 오스테나이트계 스테인레스강인 STS 304강과 STS 316강의 화합물층의 성분을 분석하기 위하여 표면에서 중심부로 EPMA로 선 분석 한 결과이다. 550°C에서 14시간 질화처리 하였을 때 표면에서 STS 304강의 경우 약 0.08mm 정도 질소가 침투하였으며, STS 316강의 경우 약 0.09mm정도 침투한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞의 경도 분포도와 조직사진을 관찰한 것과 같이 경화층의 깊이와 조직사진의 화합물층의 두께가 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.8 은 STS 410강을 550°C에서 14시간 동안 질화 처리하였을 때 표면에서부터 중심부로 향하여 몇 가지 원소에 대한 선 분석 결과를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 질소는 표면 아래 약 0.025mm길이로 침투하였으며, 오스테나이트계 스테인레스강과는 다르게 크롬은 질소 침투가 이루어진 표면에서 다소 높게 나타나고 있는데 반하여 니켈과 철은 질소 침투 깊이가 이루어진 표면 층에서 상대적으로 낮게 나타나고 있는데, 이것은 Kuniyasu Gemma<sup>7)12)</sup> 등의 실험결과와 잘 일치하고 있다.

Fig. 4.9는 질화용강인 SACM 645강을 550°C에서 14시간 질화처리한 시편을 선 분석한 결과이다. 경화깊이가 가장 깊었던 것처럼 역시 마찬가지로 질소가 가장 깊게 침투한 것을 알 수 있다. Fig. 4.10은 4가지 강종의 표면층에 대한 X-ray 회절시험 결과이다. STS 304강의 회절시험결과  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N 상과  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N상이 주상으로 하여  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N상과  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N상 및 Cr<sub>2</sub>N상이 복합되어 석출하고 있으며, STS 316강의 경우에서도 STS 304강과 비슷한 결과를 나타내고 있지만 주상이  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N상이다. STS 410강의 경우  $\epsilon$  상인 Fe<sub>2-3</sub>N상이 주상을 이루고 Cr<sub>2</sub>N상도 석출하고 있다. 또한 SACM 645강의 경우에는 대부분  $\epsilon$  상인 Fe<sub>2-3</sub>N상이 주요 성분을 이루고 있다. 따라서 550°C에서 14시간의 질화처리에 의한 질화표면 층의 회절 특성은 STS 304및 STS 316강 두 가지의

경우에는 비슷한 형태인  $\text{Fe}_4\text{N}$  및  $\text{Fe}_{2-3}\text{N}$ 상이 석출하고 있다. 또한 STS 410과 SACM 645강의 경우에도 상호간에 비슷한 형태의 질화물 생성특성을 나타내고 있지만 STS 410강의 경우 앞의 EPMA 선 분석한 결과처럼 상당량  $\text{Cr}_2\text{N}$ 상이 석출하고 있음을 알 수 있다.

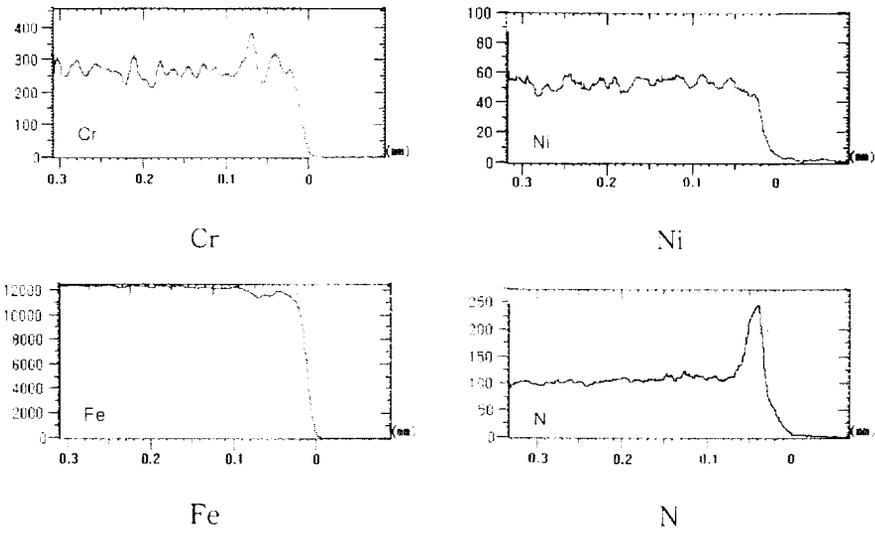
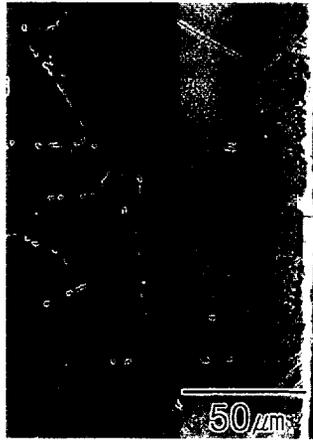
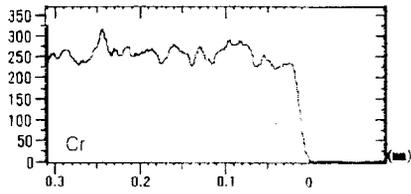
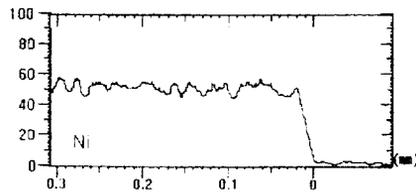


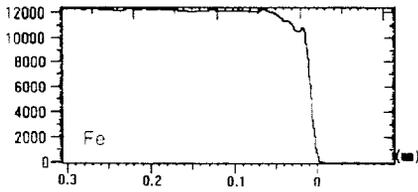
Fig. 4.6 EPMA line profile across to the nitrided case and substrate for STS 304 at 550°C



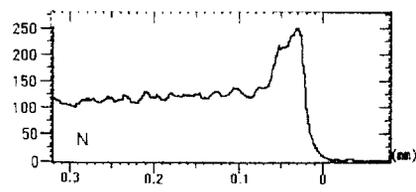
Cr



Ni

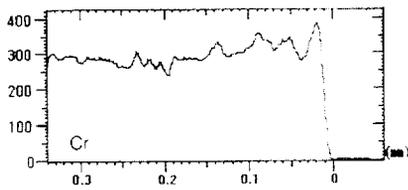


Fe

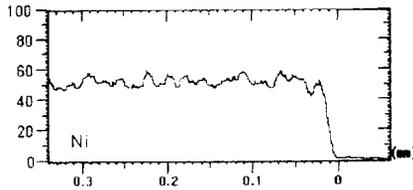


N

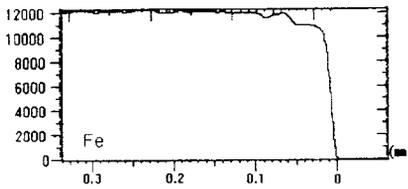
Fig. 4.7 EPMA line profile across to the nitrided case and substrate for STS 316 at 550°C



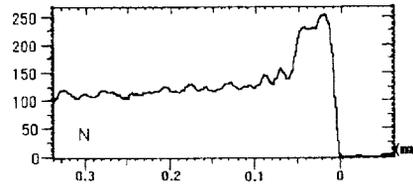
Cr



Ni

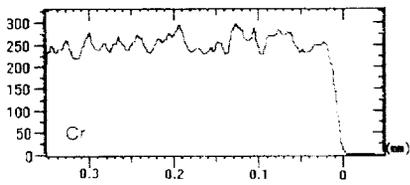
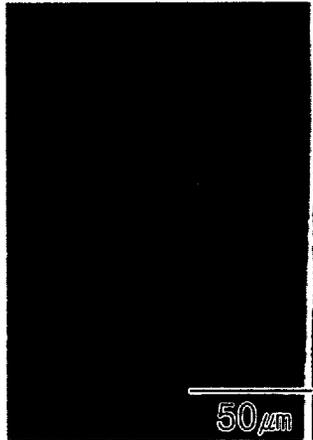


Fe

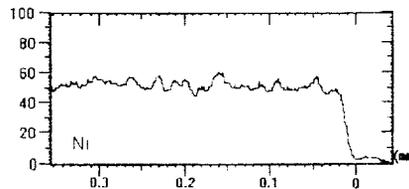


N

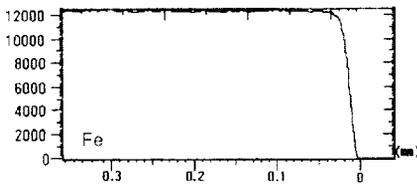
Fig. 4.8 EPMA line profile across to the nitrided case and substrate for STS 410 at 550°C



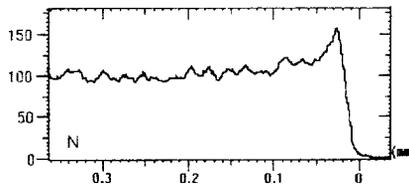
Cr



Ni



Fe



N

Fig. 4.9 EPMA line profile across to the nitrided case and substrate for SACM 645 at 550°C

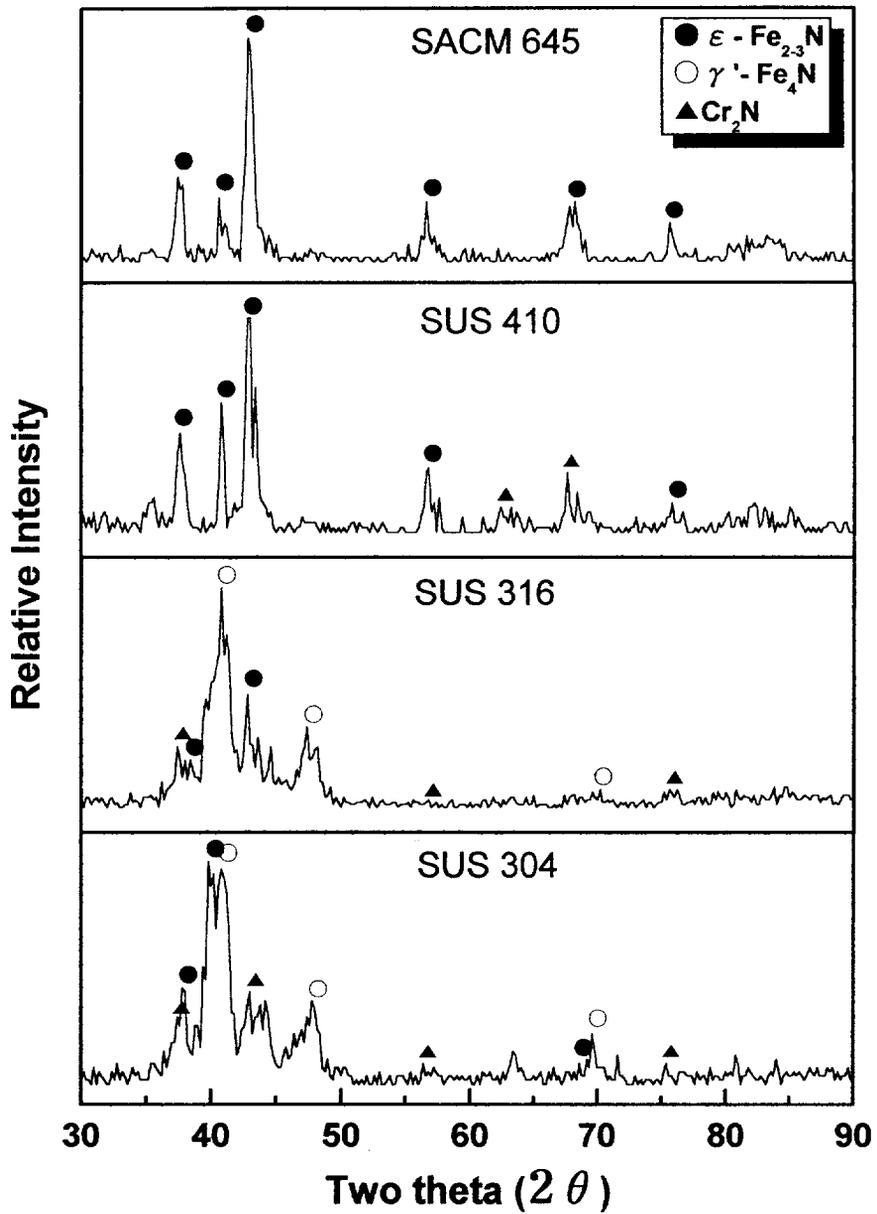


Fig. 4.10 X-ray diffraction pattern from the surface of gas nitrided at 550°C.

#### 4.4 양극분극곡선에 의한 내식특성

Fig. 4.11과 Fig. 4.12는 질화온도를 변화시켜 동일하게 질화처리한 오스테나이트계 스테인레스강과 질화처리 하지 않은 오스테나이트계 스테인레스강에 대한 양극분극곡선을 조합하여 나타낸 것이다. 원래 스테인레스강은 내식성이 우수한 합금으로 알려져 있다. 분극곡선에서 나타난 바와 같이 3가지 조건 모두 약 -400mv를 기점으로 하여 뚜렷한 부동태 거동 영역을 형성하고 있으며, 부동태화 되어 가는 특성이 조금씩은 차이가 있는 것이 나타난다. 같은 오스테나이트계 스테인레스강이라 할지라도 STS 304강과 STS 316강은 전혀 다른 특징을 나타내고 있다. STS 304강의 경우 질화 온도가 증가할수록 내식 특성이 좋아지는 반면, STS 316강의 경우 질화온도가 증가할수록 내식 특성이 더 나빠지는 경향을 나타내고 있다. 이것은 STS 304강의 경우 질화온도가 증가하면서, 앞에서 언급한 바와 같이 표면에 내식성이 우수한  $\epsilon$ -Fe<sub>2</sub>3N상이 주상으로 석출하였기 때문이라고 생각되지만, 질화 온도가 증가할수록 내식 특성이 좋아진다는 것은 그 차이가 극히 미세한 것이라 할 수 있다.

STS 316강의 경우는 오스테나이트 스테인레스강의 전형적인 내식특성을 나타내고 있다. 질화온도가 증가할수록 부동태 영역이 축소하고 있음을 관찰 할 수 있고, 질화처리하지 않은 시편이 가장 우수한 내식특성을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 질화온도가 증가할수록 표면에 크롬 질화물이 석출하면서 스테인레스강의 부식특성을 우수하게 하는 원소인 크롬이 고갈되어 나타나는 현상으로 생각된다. 하지만, 내식성이 감소하였다고 하지만 기타 다른 강종에 비해 여전히 우수한 내식 특성을 나타내고 있다.

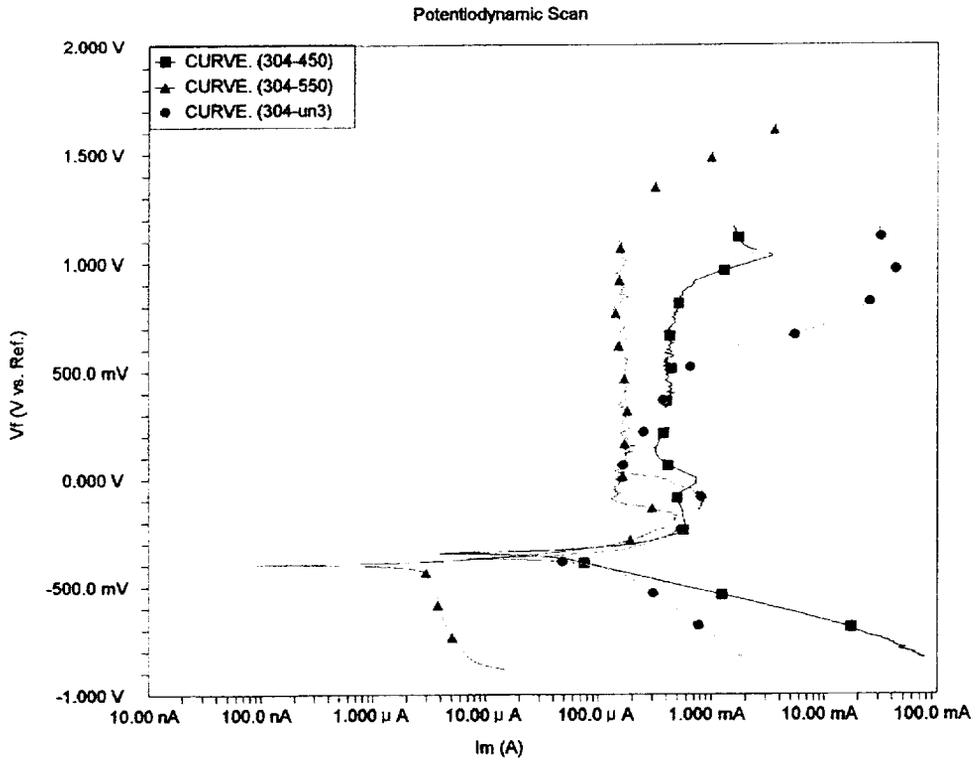


Fig. 4.11 Effect of nitriding temperature on polarization curves of STS 304 gas nitrided steels

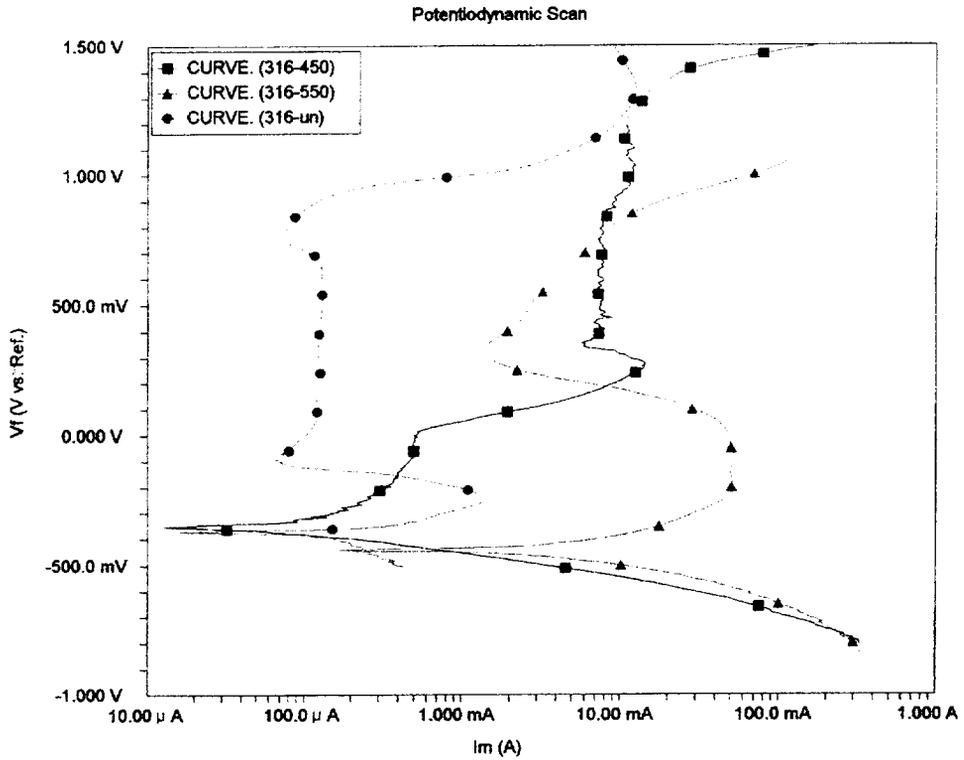


Fig. 4.12 Effect of nitriding temperature on polarization curves of STS 316 gas nitrided steels

## 제5장 결 론

오스테나이트계 스테인레스강과 마르텐사이트계 스테인레스강, 질화용강인 SACM 645강을 가스 질화 처리하여 질화 처리온도와 강의 종류에 따른 질화 특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 동일한 질화처리 조건에서 얻어진 질화 경화층 깊이는 SACM 645 > STS 410 > STS 316 > STS 304의 순서로 질화 경화층의 깊이가 감소하였다.
- 2) STS 304 및 STS 316강을 430℃이하에서 14시간의 질화 처리한 조건에서 표면경도가 각각 800Hv 이상의 경도값이 얻어졌지만 경화층 깊이를 측정할 수 있을 정도의 경화깊이는 얻어지지 않았다.
- 3) 동일한 질화 처리 조건에서 질화처리 온도가 증가함에 따라 경도값이 일반적으로 증가하였으며 4가지 강종에서 얻어진 최고경도는 약 1400Hv가 얻어졌다.
- 4) 550℃에서 질화처리한 시편의 XRD 분석결과 생성되는 상은 오스테나이트계 스테인레스강인 STS 304강의 표면질화층 성분은  $Fe_4N(\gamma')$ 상 과  $Fe_{2-3}N(\epsilon)$ 상을 주상으로 하여  $Cr_2N$ 상이 석출되었고, STS 316강은  $Fe_4N(\gamma')$ 상을 주상으로 하여  $Fe_{2-3}N(\epsilon)$ 상과  $Cr_2N$ 상이 복합되어 석출되었으며, 마르텐사이트계인 STS 410강은  $Fe_{2-3}N(\epsilon)$  상을 주상으로 하여  $Cr_2N$  상이 석출되었고 질화용 강인 SACM 645강은 오직  $Fe_{2-3}N(\epsilon)$  상만이 석출되었다.

- 5) 질화처리한 강을 EPMA로 선 분석하였을 때 SACM 645강종이 질소침투가 가장 깊게 나타났으며, 그 다음은 STS 410, STS 316, STS 304의 순서였다. STS 410강을 550℃에서 질화 처리하였을 때 표면층의 질소농도가 높은 부분에서 Cr의 농도는 높고 상대적으로 Ni과 Fe의 농도는 다소 낮게 나타났다.
- 6) STS 304강과 STS 316강에 대한 부식시험을 실시한 결과 STS 304강에서는 550℃ > 450℃ > 비 처리된 재료의 순서로 내식성이 감소하였고, STS 316강에서는 비 처리된 재료 > 450℃ > 550℃의 순서로 내식성이 감소하였다.

## 참 고 문 헌

- 1) D. Pekner & I. M. Bernstein : “Handbook of Stainless Steel” , McGraw-Hill Book Inc. USA(1987)
- 2) G. Guha & C. A. Clark : “Duplex Stainless Steel” , R. A. Lula ed., ASM Metals Park, Ohio (1983) 355
- 3) G. Herbsleb & P. Schwaab : “Duplex Stainless Steel” , R. A. Lula ed., ASM Metals Park, Ohio (1983) 15
- 4) S. Bernhardson, J. Oredsson & C. Martenson : “Duplex Stainless Steel” , R. A. Lula ed., ASM Metals Park, Ohio (1983) 267
- 5) A. Fry : “Stickstoff in Eisen; Stahl and Sonderstal, Kruppsche Monat-shefte” , 43,(1923). p. 76
- 6) 市井一男, 觀村附夫, 高喉孝夫, 熱處理 25-4(1985) 191
- 7) Gemma and Kawakami : High Temperature Materials and Process. Vol. 8, No. 4,(1989) 205.
- 8) Kuniyasu Gemma, Ryota Saitoh and Mamoru Kawakami : 熱處理, 37券 2號 (平成 9年 4月) 100.
- 9) Kazuto Hamaishi and Hidekazu Sueyoshi : 熱處理, 39券 6號 (平成 11年 12月) 305.
- 10) B. Billion & A. Hendry : “Surface Engineering” , Vol. 1No.2 (1985) 114
- 11) E. Menthe, K-T. Rie, J.W. Schultz, S. Simon : “Surface and Coatings Technology” 74-75(1995) 413
- 12) K. Gemma and M. Kawakami : “High Temperature Material and Process” , Vol. 8, No. 4(1989) 207.
- 13) 김한균, 정병호, 유용주 : “스테인레스강의 질화” 한국열처리 공학회지, (2002) 371
- 14) Ortud Kubaschewski, “Iron-Binary Phase Diagrams” , (1982) 68.
- 15) V. Raghunan, “Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys” , Part I, ASM Int. (1987) 158.

- 16) 韓相旭, 鋼의 窒化技術, 圖書出版 알파(1983), p 93-126.
- 17) 이재식, 마이크로 펄스 플라즈마에 의한 금형공구강의 질화처리에 관한연구 : 공학 박사 학위논문. (1997) 20.
- 18) J. P. Lebrun, H. Michel, and M. Gantois : Mem. Sci. Rev. Metall. (1972), 69, 727.
- 19) B. Billion and A. Hendry : Surf. Eng. this issue, 000-000
- 20) R. M Lerner : J. Iron Steel Inst. (1972) 210, 631.
- 21) L. E. Kindlimann and G. S. Ansell : Metall. Trans. (1970) 1, 63.
- 22) D. C. Unthank, J. H. Driver, and K. H. Jack : Met. Sci.(1974) 8, 29
- 23) B. J. Lightfoot and D. H Jack : In 'Heat Treatment' : (1975) 73, 59, London, The Metals Society.
- 24) E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, and P. J van der Schaaf : J. Mater. Sci. (1981) , 15, 3129
- 25) D. H. Jack and I. M. Stoney : Scand J. Metall. (1972) 1, 217
- 26) K. H. Jack : In 'Heat Treatment' 73, 39, (1975) London, The Metals Society.
- 27) M. T, Hepworth, R. P. Smith, and E. T. Turkdogan : Trans. AIME, (1966) 236, 1278
- 28) B. Billion and A. Hendry : Nitriding of Stainless Steel in ammonia : Part 2 : Surface Engineering (1985) Vol. 1No.2, 125.
- 29) C. Wells, W. Batz, and R. F Mehl : Trans. AIME, 1950, 188, 553
- 30) H. K. D. A Bhadeshia : Met. Sci. (1981), 15, 477
- 31) D. Atkinson and C. Bodsworth : J. Iron Seel Inst. (1970) 208, 587
- 32) A. E. Lord and D. N. Beshers : Acta Metall. (1966), 14, 1659
- 33) P. Grivenson and E. T Turkdogan : Trans AIME, (1964) 230, 407
- 34) M. S. Son : Master thesis, Changwon univ. (1995)

## 감사의 글

많은 포부와 꿈을 가지고 대학원에 들어와 바쁘게 생활하던 때가 엇그제 같은데, 2년이란 시간이 무척이나 짧고 아쉽게만 느껴집니다. 석사과정을 마무리하는 지금, 지난 일을 돌이켜 보면 여러 가지로 부족한 저에게 많은 용기와 지혜를 주신 많은 분들이 생각이 납니다.

우선, 본 논문이 결실을 맺기까지 많은 가르침과 인생의 밝은 등불이 되어주시며, 안내하는 인간이 되게끔 지도해주신 김한군 지도교수님께 진심으로 깊은 감사를 드립니다.

또한, 바쁘신 일과 중에도 논문심사를 맡아 많은 조언을 하여주시고 격려와 귀한 의견을 주신 김현주 교수님과 오이식 교수님께 감사를 드립니다. 학부와 대학원 생활을 하는 동안 전과목을 이수하면서 학문적 지도와 자상한 관심으로 성원과 용기를 베풀어주신 부경대학교 금속공학과 김창규 교수님, 이종문 교수님, 김무길 교수님, 정병호 교수님, 강창룡 교수님께 감사의 말씀을 드립니다.

그리고 연구를 수행하는 동안 제 연구에 많은 관심과 도움을 주신 이재식 박사님께 기도 머리 숙여 깊은 감사를 드립니다. 아울러 본 논문을 작성함에 있어서 자료정리와 실험을 하면서 힘든 내색없이 많은 도움을 준 우리 열처리 실험실의 동기 김윤현 군과 후배 김동희, 장현호, 황성진, 지금은 졸업한 신기근 군에게도 고마움을 전합니다. 또한, 대학원 2년 동안같이 연구하면서 고생했던 김태형 군과 임종민 선배 한테도 감사의 뜻을 전합니다. 제가 조교 생활하면서 힘들게 연구를 수행하고 있을 때 힘이 되어 주었던 근로학생과 금속공학과 실험실의 선·후배 동기들과 여러 교수님들께도 감사를 드립니다.

끝으로 저를 낳아 정성으로 기르시고, 언제나 저를 위해 잠 못 이루시는 사랑하는 부모님과 못난 저를 위해 정말 이쁜 딸을 맡겨주신 장인, 장모님에게 깊은 감사의 말씀을 드리고 싶습니다. 그리고, 내가 힘겨워 할 때마다 항상 용기를 주고 변함없이 옆에서 지켜봐 주는 세상에서 가장 사랑하는 나의 아내 보라와 함께 이 작은 결실의 기쁨을 나누고자 합니다.

2002년 6월 14일

황길수 올림