

工學碩士 學位論文

오스테나이트계 스테인리스강의
가스窒化에 미치는 豫備處理의 影響

指導教授 金 漢 軍

이 論文을 工學碩士 學位請求論文으로 提出함



2003年 8月

釜慶大學校 大學院

金屬工學科

金 侖 玄

金 侖 玄의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 6月 30日

主審 工學博士 鄭 炳 琥



委員 工學博士 金 憲 珠



委員 工學博士 金 漢 軍



목 차

Abstract	1
제1장 서 론	2
제2장 이론적배경	4
2.1 질화 이론	4
2.1.1 개 요	4
2.1.2 질화층의 특성 및 경화이론	6
2.2 질화의 속도론적 개념	11
2.2.1 질화 속도의 이론적 배경	11
2.2.2 속도론적 개념	13
제3장 실험방법	16
3.1 시편제작	16
3.2 예비처리	18
3.3 암모니아 분해도 측정 및 가스질화 열처리	19
3.4 조직 및 경도시험	22
3.5 X-Ray 회절 시험	23
제4장 실험결과	24
4.1 예비처리의 영향	24
4.1.1 예비처리온도와 처리시간과의 관계	24

4.1.2 예비처리 후 대기중 노출시간이 질화에 미치는 영향	26
4.1.3 예비처리된 시편의 표면층 X-Ray 회절 분석	32
4.2 강종에 따른 질화층의 미세조직특성	34
4.3 EPMA 선분석 및 X-Ray 회절분석	37
제5장 결론	44
참 고 문 헌	45
감사의 글	47

Effect of Pre-Treatment on The Gas Nitriding of Austenitic Stainless Steels

Yoon-Hyun Kim

*Department of Metallurgical Engineering, Graduate School.
Pukyong National University*

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 up 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 in nitriding steels at 440°C ~600°C. The nitriding surface of stainless steels and SACM 645 steels were precipitated to Fe₄N, Fe₂₋₃N and Cr₂N after nitrided at temperature range from 440 to 600°C

제1장 서론

철강의 최대 결점인 녹의 발생을 방지하고 개선시킬 목적으로 현재 공업적으로 가장 많이 사용되고 있는 대표적인 합금이 스테인리스강이다. 스테인리스강은 성분상으로 Cr계와 Cr-Ni계로 대별할 수 있으며 금속조직학적으로 Cr계는 페라이트계와 마르텐사이트계, 그리고 Cr-Ni계는 오스테나이트계로 크게 나눌 수 있다. 일반적으로 스테인리스강의 내식성은 그 표면에 형성되는 부동태 피막에 기인하는 것이지만, 그 특성은 사용환경에 따라서 달라진다. 스테인리스강 중에서 내식성 재료로서 중요한 것은 페라이트계와 오스테나이트계이다. 오스테나이트계 스테인리스강은 전체 스테인리스강 생산량의 약 60% 이상을 차지할 정도로 현재 공업용으로 가장 많이 사용되는 강종으로 내식성은 물론 용접성 및 인성에 있어서도 우수하므로 부가가치가 높은 용도에 많이 사용되고 있다.

스테인리스강을 질화시키면 내식성을 저하시키지만 표면경도를 증가시키고 마찰계수를 낮게하여 마모저항을 증가시키기 때문에 고압상태에 사용되는 밸브류나 노즐류를 비롯한 내마모성과 내산화성이 동시에 요구되는 부품에는 질화처리하여 사용되고 있다. 300계열의 오스테나이트계 스테인리스강은 가스질화시키기 가장 어려운 강종에 속하며, 이 합금은 키텐처리에 의하여 경화시킬 수 없는 강종이다. 이러한 강종을 중심부는 연하고 인성이 있는 상태를 유지하면서 표면만 경화시킬 수 있는 열처리 방법 중에서 가장 보편적으로 사용될 수 있는 방법 중의 하나가 질화처리이다. 그러나 오스테나이트계 스테인리스강은 표면에 생성된 부동태 피막 때문에 암모니아를 사용하는 가스질화에 의해서는 질화가 어려워 플라즈마 질화법을 많이 사용하고 있다. 그러나 플라즈마 질화법은 장치설치비가 고가이기 때문에 일

반적인 가스질화처리와 같은 저렴한 가격으로 대중화시키기에는 한계가 있다. 따라서 보다 저렴한 가격으로 오스테나이트계 스테인리스강을 질화시키기 위한 열처리 공법의 개발이 필요하다.

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 가스질화에 의한 질화처리가 가능한 열처리 공법의 개발과 더불어 가스질화에 미치는 예비처리의 영향을 연구·조사하고자 하였다.

제2장 이론적 배경

2.1. 질화 이론

2.1.1 개 요

침탄이 오스테나이트상태의 강에 확산현상에 의한 침입형 합금원소를 침투시킨 후 오스테나이트에서 마르텐사이트로 상변태시켜서 높은 표면경도를 얻는 오스테나이트계 열화학 열처리(Austenitic thermochemical treatment)인데 비해, 질화처리는 500~590℃범위의 온도에서 페라이트상에 질소원자를 침투시켜 실온까지 냉각할 때 아무런 상변태가 수반되지 않는 페라이트계 열화학 열처리(Ferritic thermochemical treatment)이다. 이 방법은 1920년대 말부터 처음으로 사용되기 시작하여 그 사용이 증가되고 있다.

강의 질화층 깊이를 좌우하는 주요인자는 처리시간, 온도, 질소활동도 및 강의 성분이다. Fig 2.1 의 철-질소 평형 상태도에서 알수 있는 바와같이 보통 사용되는 질화 온도에서는 질소가 철에 고용되지만, 그 한계는 0.1 wt.% 이내의 범위이다. 질소함량이 이 범위를 초과하면 γ' 질화물(Fe_4N)이 형성되기 시작한다. 질소 함량이 6 wt%를 초과하면 γ' 질화물은 ϵ 질화물(Fe_{2-3}N)로 변하기 시작한다. ϵ 와 γ' 질화물을 현미경으로 관찰하면 백층(white layer)이라고 부르는 흰 표면층으로 나타나며 질화 시 질화시간이 증가함에 따라 이러한 백층의 두께가 증가함과 동시에 질소가 강 내부로 점차 확산되어 간다.

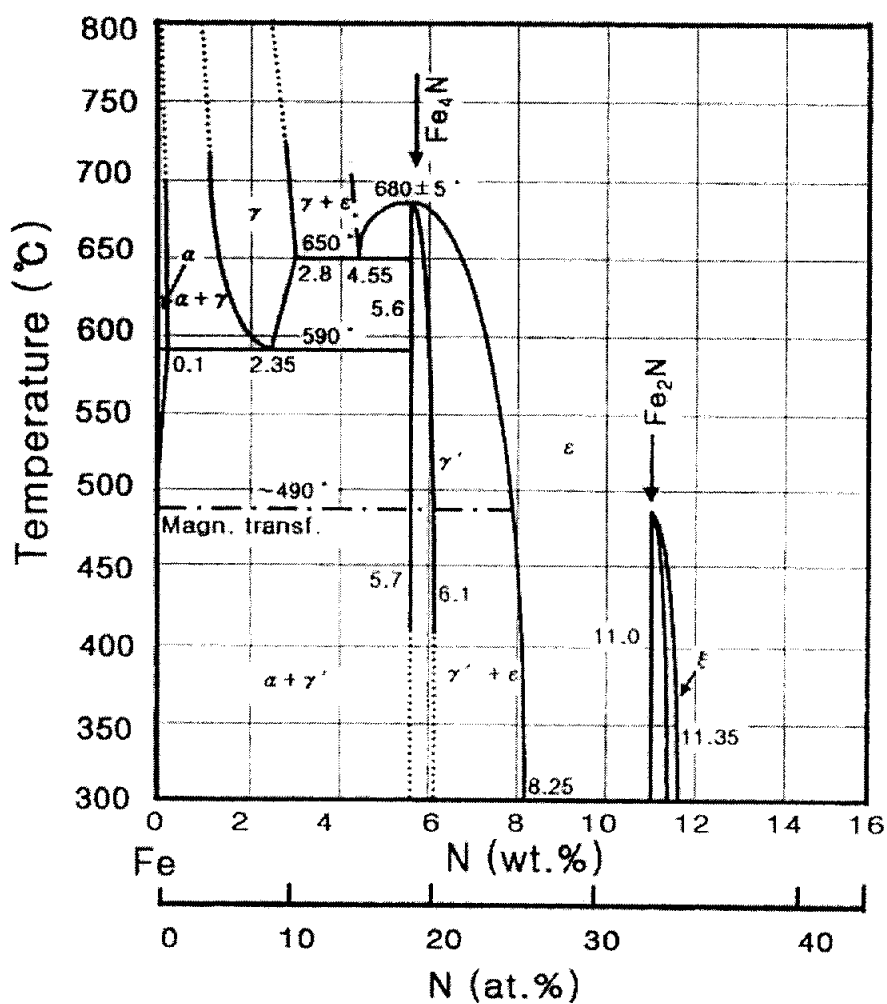


Fig. 2.1 Phase diagram of the iron-nitrogen binary system⁵⁾

2.1.2 질화층의 특성 및 경화이론

질화는 가스비율, 조성, 처리시간 및 처리온도 등의 공정변수인자(Process variable factor)를 변화시킴으로서 여러가지의 서로 다른 층들을 선택적으로 생성, 제어시킬 수 있으며, ϵ 상, γ' 상, 화합물층(compound layer)의 특성은 다음과 같다.

(1) ϵ 상(epsilon phase)

주로 $\text{Fe}_{2.3}\text{N}$ 으로 구성되어 매우 취약하고 단단하며 γ' 상보다 소성변형이 적고 높은 내식성을 갖고 있다.

(2) γ' 상(gamma prime phase)

주로 Fe_4N 로 구성되어 매우 강하고 표면다공질(porous) 층이 없다. 그리고 표면 연마시 질화층의 박리현상이 발생하지 않으며 광택이 미려하고 ϵ 상보다 좋은 연성을 갖고 있다.

(3) 화합물층(compound layer)

주로 ϵ 상, γ' 상, $\epsilon + \gamma'$ 상으로 구성된 복합층을 형성하며, 복합상인 경우 내부의 자체 응력으로 인한 균열이 발생하기 쉽고 내부 저항력이 약하다. 그러나 단상인 경우 표면다공질층이 생성되지 않고 균열에 강하며, 또 조직이 치밀하고 내부 응력이 전혀 없다. 가스 질화나 플라즈마 질화에 의하여 생성된 표면의 화합물층은 질소가 풍부한 ϵ 상($\text{Fe}_{2.3}\text{N}$) 및 γ' 상(Fe_4N)의 혼합상을 이루고 있다.

Fig 2.1의 Fe-N의 2원계 상태도⁵⁾에서 볼 수 있는 바와같이 ϵ 상 및 γ' 상의 혼합상이 나타나는 범위는 질소 약 6~8 wt.%로 비교적 넓은 농도범위를 지니고 있

음을 알 수 있다. 그러나 ϵ 상과 γ' 상의 혼합상은 서로 불균일하게 구성되어 미세균열이 발생하기 쉬우며, 질화처리 온도와 질소 농도가 적절하지 않으면 일반적으로 저항력이나 마모에 약한 상이 생기기 쉽다. 따라서 3차원적인 응력을 피하기 위해서는 $\epsilon + \gamma'$ 혼합상 보다는 ϵ 상 혹은 γ' 상의 단상을 생성시켜야 한다.

Fig 2.2는 Fe-C-N 3원계 상태도를 나타낸¹⁵⁾ 것으로 γ' 상은 넓은 범위에서 안정하게 얻을 수가 있고, 약 0.5 wt.% 정도의 탄소를 첨가시킴으로서 ϵ 상을 얻을 수가 있으나, ϵ 상은 내식성은 뛰어나지만 연성이 거의 없다는 단점이 있다.

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

그러나, 가스조성을 15~30 wt.%의 질소와 나머지는 수소가스로 하여 처리할 경우, 약 1 μ m 정도의 아주 얇은 화합물층이 형성되며, $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 의 단상이 생성된다. 그러나 처리온도를 증가시키거나 처리시간을 길게 함으로써 화합물층의 두께를 더 증가시킬 수 있으며, 이러한 가스조성은 주로 질화강의 처리에 많이 적용된다.

또한 60~70 wt.%의 질소, 1~3 wt.%의 메탄과 30~40 wt.%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 화합물층 두께도 증가한다. 이러한 가스조성비는 주로 비합금강의 처리에 응용된다. 이와 같이 여러 가지 조건에 의하여 생성되는 질화층은 앞에서 설명한 바와 같이 화합물층과 확산층으로 구분되며, 두 층의 성장속도는 상호 비례하는 것으로 알려져 있다.

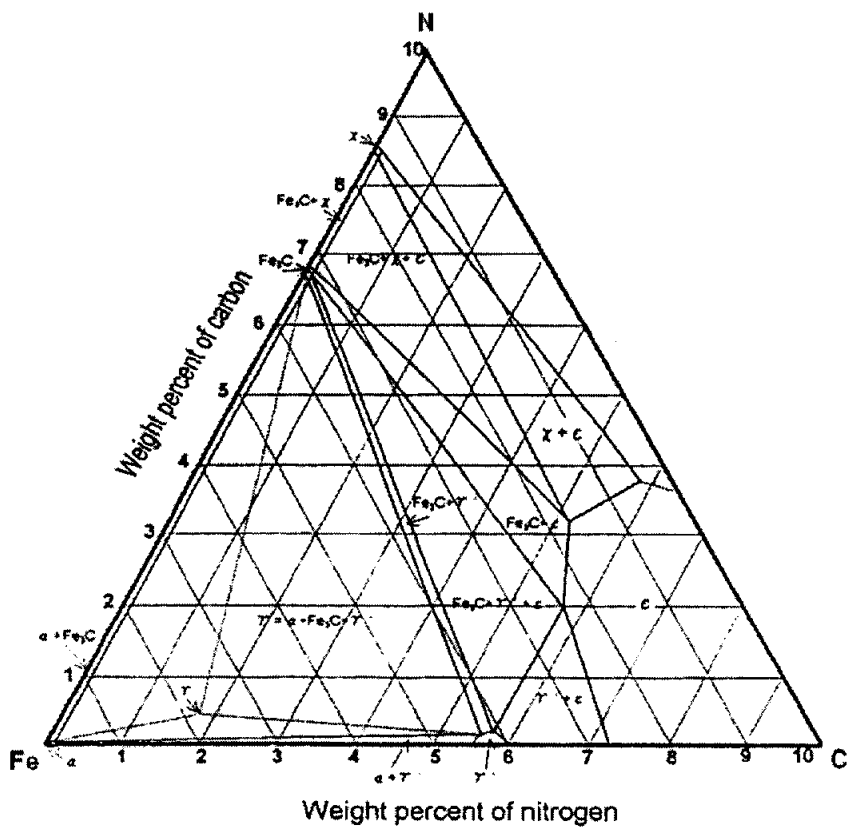


Fig. 2.2 Phase diagram of the iron-nitrogen-carbon ternary system at 565°C⁵⁾

일례로, Cr, Ni, W, Mo, V 및 Al등 강력한 질화물 형성원소¹⁶⁾가 존재하는 강의 질화에서 확산층의 성장속도에 대하여 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 식에 의하면 질화층 두께는 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있으며, 또한 처리시간은 처리온도 및 질화층 깊이를 고려하여 설정해야 하는데, 이는 Harries¹⁷⁾의 식에 의하여 구할 수 있다.

$$d = k\sqrt{t} \text{ (단, } t = (d/k)^2 \text{)}$$

여기서, k 는 재질 및 온도에 따라 결정되는 상수이다.

위 식에 의해서도 질화층 두께는 시간의 제곱근에 비례함을 알 수 있으며 경화 깊이를 결정하면 처리시간을 계산할 수 있다.

질화처리에 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 α -Fe격자 내에서 Slip 간섭과 동시에 큰 변형을 일으켜 경화된다는 이론과, Al과 Cr이 α -Fe격자 내에 존재하면 이들이 복합질화물

($\text{Fe}_x\text{Cr}_y\text{N}_2$)을 형성함으로서 질소원자 1개당 다수의 원자이동이 제한되어 격자에 큰 변형을 만들어 경화한다는 이론이 있다. 또한, 질화처리 온도인 500°C 전후에서는 α -Fe의 재결정 온도 이하이기 때문에 격자변형이 그대로 잔류하여 이것이 질화층을 경화시킨다는 이론도 있다.¹⁷⁾

2.2. 질화의 속도론적 개념

2.2.1 질화속도의 이론적 배경

철(Fe)-크롬(Cr) 합금에 대한 질화처리는 자동차 산업 등에 널리 사용되고 있으며, 또한 오스테나이트계 스테인리스강을 사용하여 석유화학 설비와 항공산업에도 사용된다. 오스테나이트계 스테인리스강의 질화 거동은 여러 가지 질화 방법을 이용하여 몇몇 연구가들에 의해 연구되었다.²⁰⁾ 고질소 포텐셜에서 철 크롬과 철-크롬-니켈 합금을 질화 함으로써 질화된 석출물의 다층(multilayer)의 크기는 화합물 (또는 백층)층과 확산층으로 나누어 질 수 있다. 철 질화물의 생성은 질소 포텐셜과 온도에 의존한다. 따라서 Lightfoot 와 Jack²²⁾의 보고에 따르면 백층의 생성은 NH_3/H_2 비율에 의해 조절되고 시편내의 백층으로부터 공급되는 질소는 질화층을 성장시키게 된다. 빠른 질화 속도는 질소 용해도(분해도)가 $\epsilon\text{-Fe}_2\text{N}$ 과 동등할 때 얻어진다. 질화 속도는 그 후 감소하고 $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 과 비슷한 질소 농도에 의해서 결정된다.¹⁸⁾

크롬을 포함하는 강에서는 질화 속도가 불연속적이 아니다. $\gamma'\text{-Fe}_4\text{N}$ 생성이 일어날 때, 이러한 합금에서 γ' 질화물을 형성하기 위해서는 질소함유량이 높은 과포화 상태가 필요하며 이러한 상태는 Fe_4N 이 과포화 상태로 존재할 때 유지된다. 질화 속도는 내부 질화 이론에 의하여 설명할 수 있다. 이것은 Hepworth²⁷⁾ 등의 유사한 내부 산화이론으로부터 시작하며, 이 이론을 크롬을 함유 하고있는 강에 적용시키면 다음과 같다.

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

크롬의 확산속도는 질소에 비하여 느리다. 즉 확산식은 다음과 같이 층을 가로지르는 질소의 유동으로 표시할 수 있다.

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

여기서, dn/dt 는 질화 속도, x 는 층두께, C 는 질소 가스와 평형한 철에서 질소의 농도, C' 는 해당되는 크롬 질화물과 평형한 질소농도, D 는 철에서 질소의 확산 계수인데, C' 는 C 와 비교하면 작고 거의 0에 가깝다. 한편 두께 x 로 생성된 질화물에서 크롬 내의 질소의 비율을 r , 그리고 크롬 농도가 $[Cr](wt. \%)$ 일 때 시편의 단면 부위를 가로지르며 이동하는 질소원자의 수 n 은 다음과 같다.

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

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

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

그리고 (3)식을 적분하면 다음의 (4)식과 같게 된다. 즉,

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

한편, 암모니아에서 질화된 AISI 316 스테인리스강에 의해 얻어진 미세조직은 Billon과 Hendry¹⁹⁾에 의해 설명할 수 있다. 그리고 600~800℃에서 형성된 질화층에 대한 상의 분석은 X-선 분말회절에 의해 가능하다.

2.2.2 속도론적 개념

균열 생성을 야기시키는 극히 두꺼운 백색층의 형성과 그것에 의해 내부 subscale로의 질화 가스 침투는 600℃에서 암모니아 질화에 비해 비정상적일 정도로 빠른 질화속도가 얻어진다. 따라서 주어진 질화층 깊이를 얻기 위해 정해진 질화의 시간만을 고려하면, 600℃에서 AISI 316강에 질화층을 얻는 것이 가능하다. 그리고 이러한 조건들은 백층이 차후의 연마에 의해 제거될 때 사용할 수 있다. 600℃에서 질화 속도는 비록 그것이 재현성이 있다 하더라도 속도론적 모델에 의해 예측할 수 없다. 그러나 표면특성, 상분포와 조직의 의존성 그리고 내부 확산층의 특성이 중요하기 때문에 질화속도만이 처리온도를 선택하는데 있어 결정적 인자가 될 수는 없다.

질화된 표면층의 형성에 대한 확산제어 성장 모델을 보면, 표면층에서 subscale까지는 질화 시간의 증가와 함께 더 두껍게 성장한다. 그러나 600℃에서 γ'

$-(\text{Fe,Ni})_4\text{N}$ 의 백색층은 비록 광학현미경과 TEM에서 동일하게 석출된 γ' 상이 질화시는 계속 생성되지만 1시간 이내에만 생성하고 그 이후에는 일정한 두께를 유지한다. 암모니아의 접촉 혹은 균열을 통해 하부 표면층으로 부분적으로 분해되는 암모니아는 조대한 γ' 백색층의 내부 표면과 평형이 되는 질화 포텐셜의 증가에 따라 질화 속도가 증가한다.

같은 이유로서 $\gamma' + \text{CrN}$ 하부 표면층은 실제로 관측된 것처럼 미세한 γ' 석출물의 균일 핵생성에 의하든지 결함에 의하여 물리적으로 분리되지 않은 백층의 성장에 의해서 $\gamma' - \text{Fe}_4\text{N}$ 에 대해 과포화 되고 질소가 손실된다.

800°C에서 일반적인 내부 질화 이론은 암모니아 분위기 내에서 AISI 316강의 질화 속도를 예측할 수 있다. 14시간 이하의 시간에 대한 질화 속도는 오스테나이트 상에서 질소의 확산에 의해 결정된다. 그러나 더 긴 시간에 대해서는, 페라이트상 내의 질소의 확산은 이미 정해진 속도이다. 결과적으로 두 번째 단계는 첫 번째보다 더 느리다. 600°C에서 질화 곡선의 형태는 속도 제어 프로세스와 유사한 변화를 나타낸다.

냉간 가공된 페라이트계 강의 질화는 Rickerby²⁷⁾ 등에 의해 보고되었다. 여기서 설명된 원리는 오스테나이트계 강의 질화에 동일하게 적용될 수 있으며, 냉간 가공되고 또 질화된 강의 전체 강도와 인성은 질화에 의해 얻어진 강도에 대한 증가와 재결정과 회복에 의해 생성된 강도의 손실 등, 복잡하다. 또한 그 과정들(회복, 재결정과 질화)의 시간 의존 특성은 시편 조직의 단계적 변화를 초래한다. 한편, 냉간 가공된 조직은 질화물의 급속한 석출 때문에 잔존하고 이것은 전위 하부조직을 고착시키고, 연성 기지에 석출 강화 효과를 나타낸다. 그러나 더 큰 깊이에서, 회복과 최종적으로 재결정이 일어날 것이며, 비록 질화가 상당히 높은 경화를 생성한다

할지라도 연성의 손실이 수반된다. 따라서 강화시키든지 질화에 의해 냉간 가공된 강을 일부러 취화 시키든지 요구되는 특성을 얻기 위해 상당한 범위의 양을 취하는 것이 필요하다.

질화 되는 동안 γ' -Fe₄N이 형성되는 온도에 대하여, AISI 316강은 subscale 성장속도가 감소한 후 철 질화물의 표면층이 형성되는 동안 급속한 속도로 초기에 질화 된다. 800℃에서 그 공정은 첫 번째 단계에서 오스테나이트 내의 CrN의 석출과 두 번째 단계에서 페라이트 내의 Cr₂N의 석출에 의해 진행된다고 가정하면 내부 질화 이론은 유효하게 된다. 700℃이하의 온도에서, 비록 질화된 표면 깊이의 제곱이 시간에 직선적인 함수가 될지라도 예상할 수 없게 높은 속도가 관측된다. 이것은 γ' -Fe₄N에서 잔류 응력 구배에 의해 야기된 질화 표면의 균열을 초래한다. 따라서 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.²⁸⁾

제3장 실험방법

3.1 시편제작

본 실험에 사용된 시편은 일반 시중에서 판매되는 강종을 사용하였으며 $\phi 20 \times 6\text{mm}$ 크기로 절단 가공하여 실험에 사용하였다. 시편은 KS 규격의 STS 304, 316의 오스테나이트계 스테인레스강과 STS 410의 페라이트계 스테인레스강, SACM 645 질화용강을 사용하였다. 시편의 모양은 Fig. 3.1에 나타난 바와 같이 디스크형으로 절단하였으며, 가공한 시편의 성분은 분광분석기를 사용하여 분석하여, 그 결과를 Table 3.1에 나타내었다.

시편은 우선 균질한 조직을 얻기 위하여 STS 304, 316 시편은 1085°C 에서 20분간 가열한 후 로냉하였으며, STS 410, SACM 시편은 1085°C 에서 20분간 가열한 후 공냉하였다. 그 후 질화 처리에 앞서 모든 시험편은 #320~#2000까지 미세 연마한 후 광택연마처리 하였다

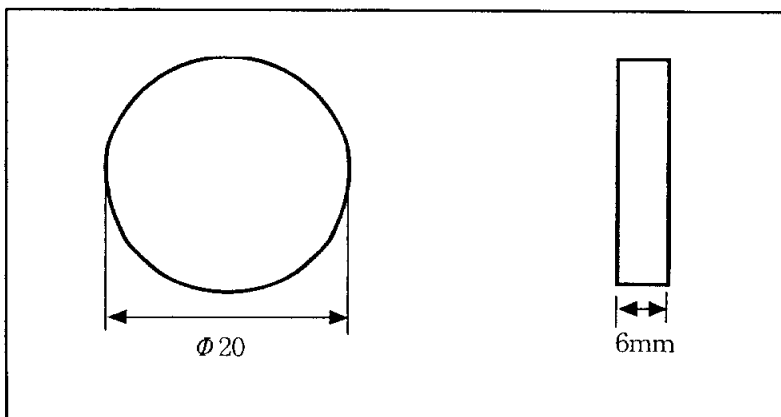


Fig. 3.1 Geometry of Specimen

Table 3.1 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	2.15
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

3.2 예비 처리

예비 처리 전 시험편은 앞서 언급한 바와 같이 #300 ~ #2000 번까지 미세 연마한 후 광택연마 한 다음 스테인레스강의 특징인 산화 부동태 피막을 제거하기 위하여 약 5%의 묽은염산에서 3분간 산세처리를 하였다. 산세한 시험편은 흐르는 물에서 수세한 다음 충분히 건조시킨 후 관상로에서 Ar가스와 함께 환원성 분위기를 제공하는 매체를 사용하여 다양한 온도/시간의 조건(Table 3.2)으로 예비처리를 실시하였다. 또 예비처리 후 가스 질화에 필요한 활성화 효과의 지속성을 검증하기 위하여 예비처리 후 각각 5분, 10분, 20분, 40분, 1시간, 2시간, 4시간, 8시간, 16시간, 32시간, 64시간 대기 중에 방치한 후 질화처리를 실시하였다(Fig. 3.3참조).

3.3 암모니아 분해도 측정 및 가스질화 열처리

예비처리한 시편은 조건에 따라 암모니아(NH_3)가스만을 주입시켰으며, 암모니아 가스의 분해도는 65~75% 의 범위에서 실시하였다. 이때 암모니아 가스의 분해도를 측정하기 위하여 Fig. 3.2에 나타난 암모니아 분해 측정용 피펫을 사용하였다. 즉 질화 중이거나 분해도를 측정하기 위하여 준비중일 때는 C탭과 D탭을 통하여 가스를 통과시킨다. 암모니아의 분해도를 측정하고자 할 때는 E탭을 열고 C탭과 D탭을 닫는다. 이때 분해되지 않고 남아있는 암모니아는 물속에 녹기 때문에 이전에 암모니아에 의하여 차지하고 있던 만큼의 체적에 해당하는 B위에 있던 물이 미터 속으로 빨려 내려오게 된다. 남아있는 가스, 즉 분해된 암모니아는 질소와 수소로 이루어져 물속에 녹지 않기 때문에 수주 높이의 비율에 해당하는 것이 미분해 암모니아의 양에 해당한다.

가스질화 처리는 600℃에서 6시간 동일한 조건으로 실시하였다. 한편, 온도 변화에 의한 질화 특성을 고찰하기 위해 500℃에서 15분 예비처리하여 각각 440℃, 520℃ 및 600℃에서 질화처리를 실시하였다. Fig 3.3은 본 실험의 질화 조건을 나타낸 그림이다.

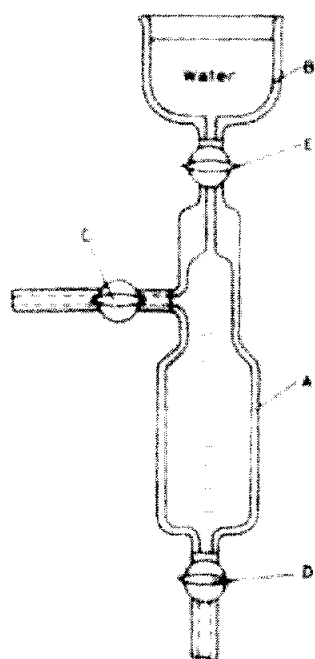


Fig. 3.2 Decomposition pipet for nitriding

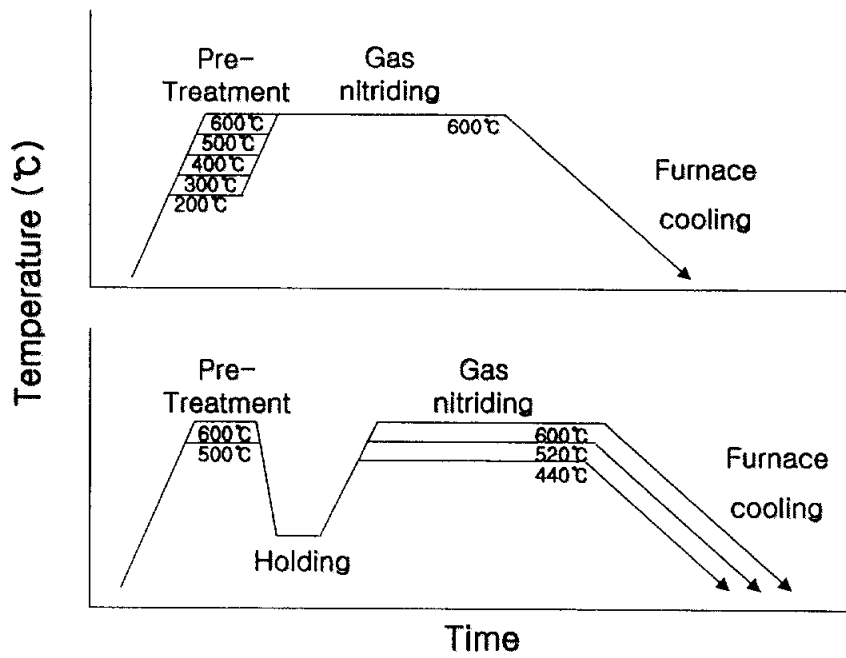


Fig. 3.3 Schematic diagram of the gas nitriding condition

3.4 조직 및 경도시험

조직 시험편은 각각의 조건에 맞게 열처리시킨 다음 미세 절단기를 사용하여 횡단면으로 절단하고, 열간 마운팅 후 연마하였다. 연마시킨 시편은 크롬산(Cr_2O_3)에서 1A이하의 전류 하에서 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 하중 50g, 유지시간 10초로 표면에서부터 중심부로 $20\mu\text{m}$ 의 간격으로 유효 경화층이 되는 400Hv가 되는 범위까지 3회씩 측정하여 평균값을 구하여 사용하였다.

3.5 X-Ray 회절시험

각 시편에 생성된 질화층에서 화합물층의 특성을 규명하기 위하여 550℃에서 동일한 조건으로 질화시킨 후 각각의 시편에 대하여 X-Ray 회절시험을 실시하였다. 이때 사용한 측정 조건은 Table 3.2 와 같다.

Table 3.2 Condition of X-Ray Diffraction

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

제4장 실험결과

4.1 예비처리의 영향

4.1.1 예비처리온도와 처리시간과의 관계

Fig 4.1은 질화가 이루어지기 위해 필요한 처리온도에 대한 최소 예비처리 시간을 나타낸 그림이다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 가스질화 처리가 이루어지기 위해서 예비처리 최하온도는 200℃가 필요하였으며 이때 요구되는 최소 예비처리 시간은 45분이었다. 그리고 300℃, 400℃, 500℃ 및 600℃에서는 각각 15분, 15분, 5분 및 5분이 요구되었다. 이와 같이 예비처리온도가 높을수록 가스질화를 위하여 요구되는 최소 유지시간은 대체로 감소하는 경향을 나타내며, 가장 경제적인 예비처리 조건은 500℃에서 5분간의 조건이다.

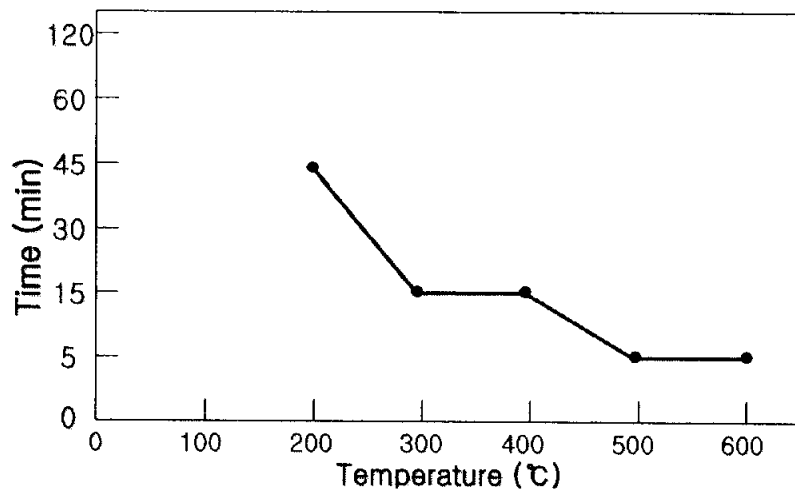


Fig. 4.1 Minimum pre-treatment time required for nitriding of austenitic stainless steels at various temperature

4.1.2 예비처리 후 대기중 노출시간이 질화에 미치는 영향

Fig. 4.2는 STS 304 강을 600℃에서 5분간 예비처리를 실시한 다음 각각 처리 후 유지시간 없이 즉시, 40분, 8시간 그리고 64시간 동안 대기 중에 방치한 다음 600℃에서 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 않는 것으로 나타났다. 따라서 본 예비처리에 의하여 스테인리스강에 형성되는 부동태 피막이 효과적으로 제거되었고, 스테인리스강을 암모니아 분위기에서 가스질화 시키기 위하여 필요한 시간 동안 스테인리스강의 표면을 활성화된 상태로 유지할 수 있는 실질적인 기간 동안 효과가 지속될 수 있는 조건이라고 생각되어 64시간 이후의 지속효과 여부에 대해서는 실험을 생략하였다. 그리고 각각의 조건에서 경화층 깊이는 약 110 μ m로 나타났다.

Fig. 4.3은 STS 316 강을 Fig. 4.2에서와 동일한 실험 조건 하에서 질화 시킨 후 얻어진 경도분포이다. STS 316 강 역시 STS 304 강과 유사한 경도분포가 얻어졌으며, STS 316 강의 경우 경화층 깊이는 약 90 μ m로 나타났다.

Fig. 4.4는 STS 410 강의 경도분포이며, 오스테나이트계 스테인리스강보다는 경화깊이가 현저하게 깊게 나타나는 것을 볼 수 있다. 질화에 의한 경화층 깊이도 대기중 방치에 의해서 크게 영향을 받지 않음을 알 수 있다. 이때 얻어진 경화층 깊이는 0.16mm에서 0.20mm까지의 범위이다.

Fig. 4.5는 질화용 강재로 많이 사용되는 SACM 645강을 스테인리스강의 질화특성과 비교 분석하기 위하여 3가지 스테인리스강과 동일한 조건으로 질화 시켰을

때 시편 표면에서부터 거리에 따른 경도분포를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 SCAM 645 강에서도 오스테나이트계 스테인리스강 및 마르텐사이트계 스테인리스강과 비슷한 질화 특성을 나타내기는 하지만 표면의 최대경도가 1000~1180 Hv에서 시작하여 표면에서부터 거리가 멀어짐에 따라 스테인리스강에 비하여 다소 완만한 경도저하가 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 완만한 경도저하 특성은 400 Hv의 경도값에 도달할 때까지 지속되고 있다. 이러한 현상은 SACM 645 강이 본 실험에 사용된 스테인리스강에 비하여 강력한 질화물 형성원소인 Al이 많이 함유되어 질소확산 침투 후 Al이 Al 질화물을 쉽게 형성하여 석출 경화에 기여하고 질화 경화층 깊이를 증가시키는 것에 기여한 결과로 생각된다. 한편, SACM 645강에서 얻어진 질화 경화층 깊이는 스테인리스강의 질화에서 보다 훨씬 깊은 0.28mm에서 0.38mm까지의 깊이가 얻어졌다.

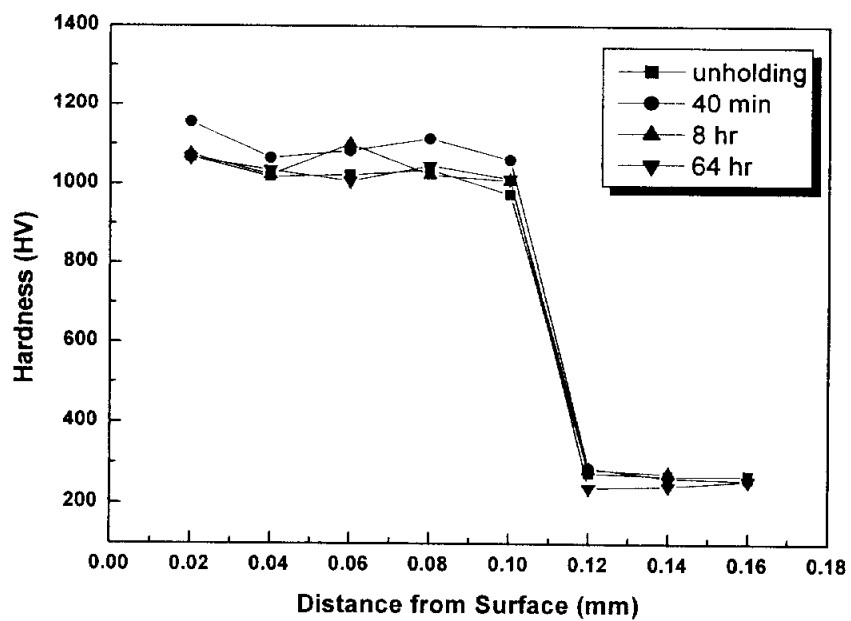


Fig. 4.2 Effect of holding time on hardness profile of STS 304 at 600°C.

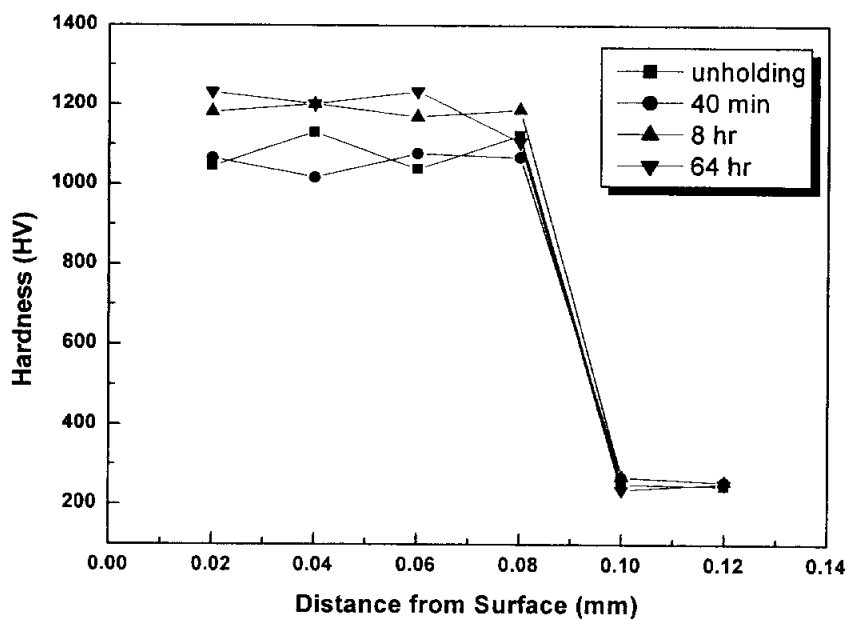


Fig. 4.3 Effect of holding time on hardness profile of STS 316 at 600°C.

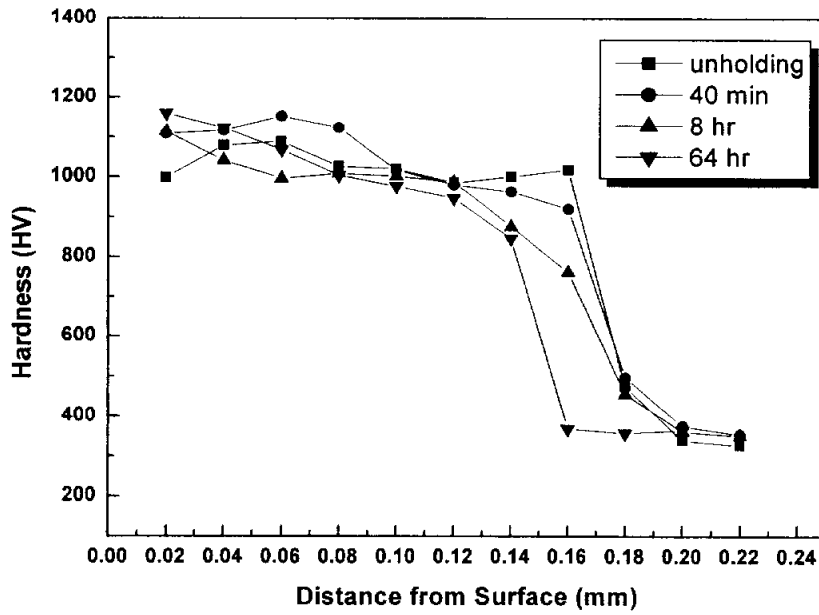


Fig. 4.4 Effect of holding time on hardness profile of STS 410 at 600°C.

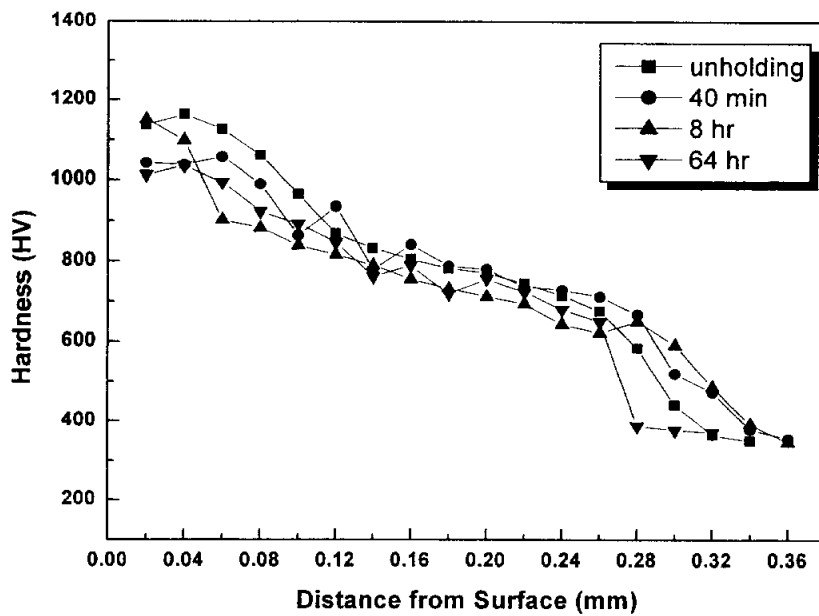


Fig. 4.5 Effect of holding time on hardness profile of SACM 645 at 600°C.

4.1.3 예비처리된 시편의 표면층 X-Ray 회절 분석

앞의 실험에서 얻어진 예비처리의 영향을 규명하기 위해 즉 예비처리에 의한 표면 활성화 효과를 확인하기 위해 단지 예비처리만을 실시한 시편의 X-Ray 회절 분석을 실시하였다. Fig. 4.6에서 볼 수 있는 바와 같이 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304강과 316강의 X-Ray 회절 분석에서 대기중 방치 없이, 5분, 32시간 및 64시간 동안의 방치에서 나타나는 결과로는 예비처리의 영향을 규명할 수 없었다.

본 연구에서는 예비처리의 효과를 분석하기 위해 예비처리 후 또 다른 분석 방법으로 연구하지 못하였으며, 앞으로 이러한 결과의 영향을 분석하기 위한 새로운 연구가 요망된다.

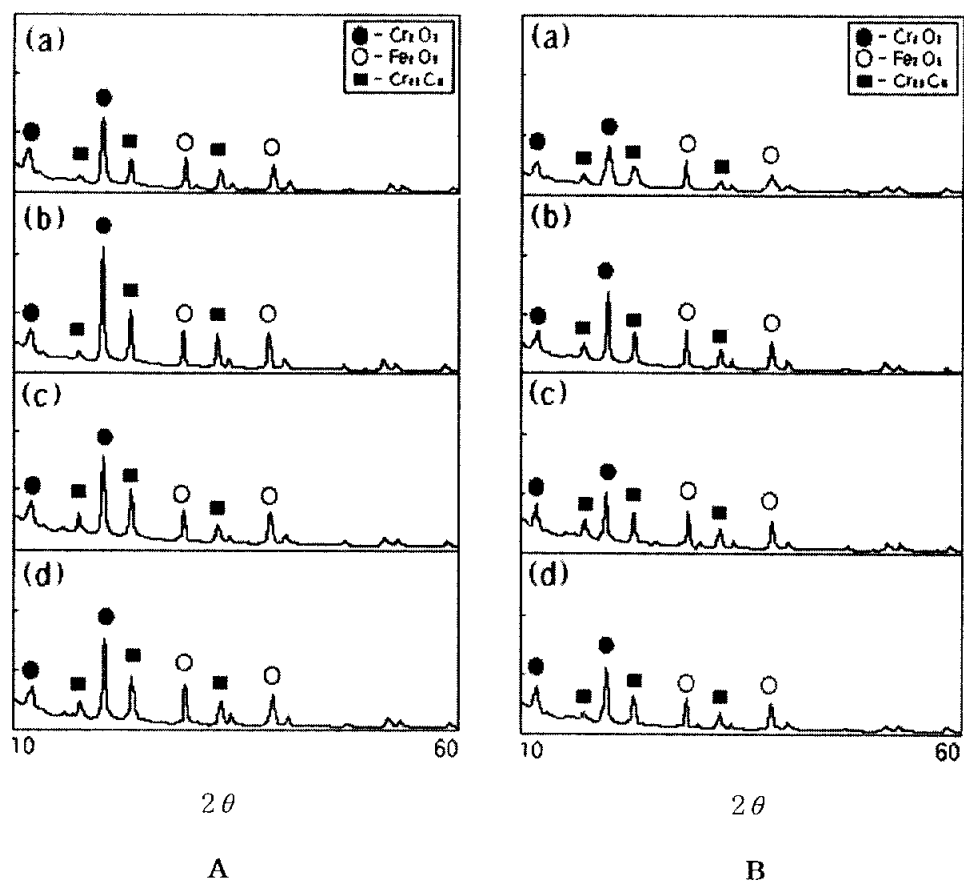


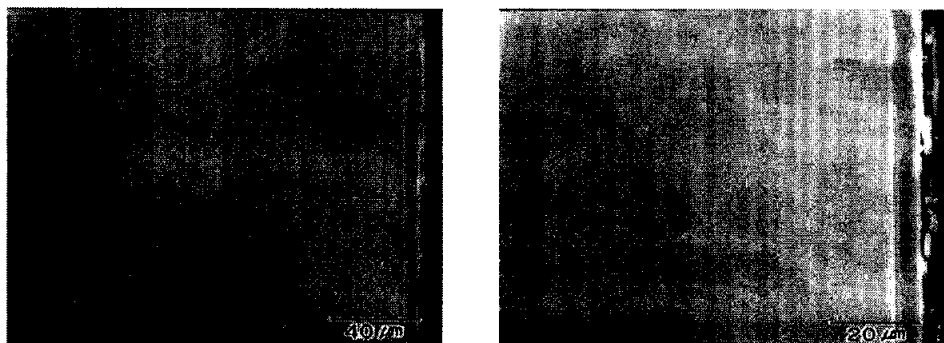
Fig. 4.6 X-ray diffraction peaks from the surface after Pre-treatment

A. STS 304 (a)un-holding, (b)5 min, (c)32 hr, (d)64 hr

B. STS 316 (a)un-holding, (b)5 min, (c)32 hr, (d)64 hr.

4.2 강종에 따른 질화층의 조직 특성

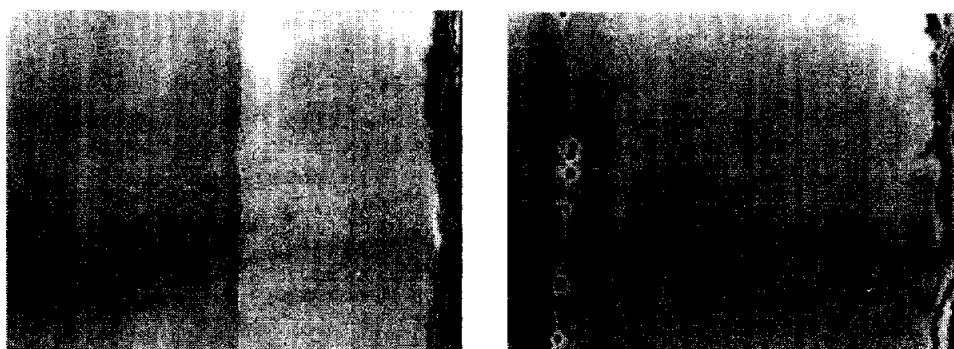
Photo. 1 및 Photo. 2는 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304 강과 STS 316 강에 대하여 500℃에서 15분간 예비처리 후 440℃, 520℃, 600℃의 온도에서 각각 6시간 동안 질화 처리하였을 때 미세조직 사진을 나타낸 것이다. 조직 사진에서 관찰할 수 있는 바와 같이 모든 질화처리 온도에서 표면 층에 질화층이 형성되어 있어 500℃에서 15분간의 예비처리에 의하여 효과가 나타나고 있음을 알 수 있다. 그러나 440℃의 질화 온도에서는 표면에 백층은 형성되어 있어도 현미경 상으로 식별할 수 있을 정도의 확산층은 나타나지 않고 있음을 알 수 있다. 이것은 440℃에서 6시간의 질화처리로서는 상대적으로 질화처리 온도가 낮은데도 불구하고 질화처리 시간이 충분치 못하여 표면의 백층 생성에 의하여 충분한 표면경도는 얻어지지만 확산층이 식별될 수 있을 정도로는 질화처리 시간이 부족하였기 때문이라고 생각된다. 이에 반하여 520℃, 600℃에서는 표면에 백층이 생성되어있을 뿐만 아니라 백층 아래 상당한 깊이까지 확산층이 형성되어 있고 확산 층의 깊이는 질화처리 온도가 증가할수록 증가하고 있다. 또한 확산 층과 내부의 비 확산 층 사이에는 뚜렷한 경계가 나타나 있으며, 내부의 비 확산 층에는 결정입계를 따라 탄화물이 석출되어 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

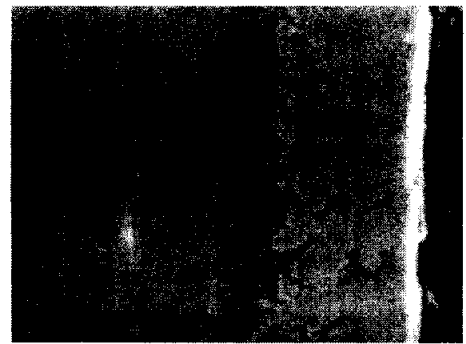


(c)

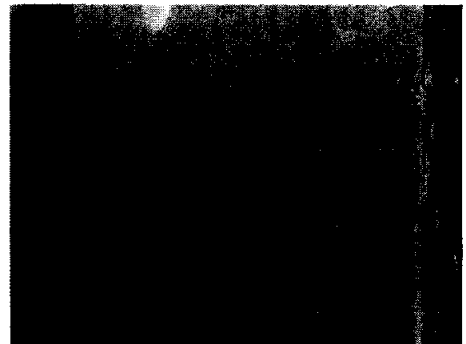
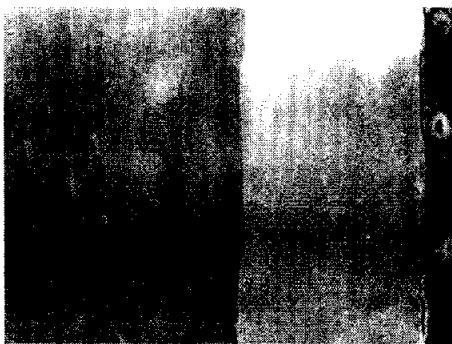
Photo. 1 SEM Microstructures of STS 304 gas nitrided at various temperature after pre-treatment. (a)440℃ (b)520℃ and (c)600℃



(a)



(b)



(c)

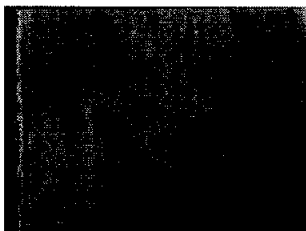
Photo. 2 SEM Microstructures of STS 316 gas nitrided at various temperature after pre-treatment. (a)440°C (b)520°C and (c)600°C

4.3 EPMA 선 분석 및 X-Ray 회절 분석

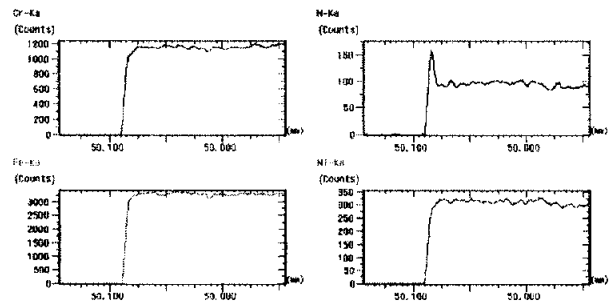
Fig. 4.7 및 Fig. 4.8은 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304강과 STS 316강의 화합물층의 성분들을 조사하기 위하여 표면에서 중심부로 EPMA에 의한 선 분석 결과이다. 520℃에서 6시간 질화처리 하였을 때 표면에서 STS 304강의 경우 약 0.08mm 정도 질소가 침투하였으며, STS 316강의 경우 약 0.09mm 정도 침투한 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 앞의 경도분포와 미세 조직에서 관찰한바와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.9 에서 Fig. 4.12는 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304, STS 316강과 마르텐사이트계 스테인리스강인 STS 410강 및 질화용강인 SACM 645강 등 4가지 강종의 표면층에 대한 X-ray 회절시험 결과이다. STS 304 시편의 X-Ray 회절 분석결과 생성되는 상의 표면 질화층 성분은 각각의 온도에서 $\text{Fe}_4\text{N}(\gamma')$ 과 $\text{Fe}_{2-3}\text{N}(\epsilon)$ 의 복합상이 주상으로 나타났으며, Cr_2N 상도 부분적으로 석출되었다. STS 316 시편의 경우 $\text{Fe}_{2-3}\text{N}(\epsilon)$ 이 440℃와 520℃에서 주상으로 석출되었으나 600℃에서는 $\text{Fe}_{2-3}\text{N}(\epsilon)$ 과 $\text{Fe}_4\text{N}(\gamma')$ 이 주상으로 석출되었다. 마르텐사이트계인 STS 410강은 440℃에서는 $\text{Fe}_{2-3}\text{N}(\epsilon)$ 과 Cr_2N 의 복합상에서 520℃에서는 $\text{Fe}_{2-3}\text{N}(\epsilon)$, $\text{Fe}_4\text{N}(\gamma')$ 및 Cr_2N 의 상들이 주상으로 석출되었으며, 600℃에서는 $\text{Fe}_{2-3}\text{N}(\epsilon)$ 과 $\text{Fe}_4\text{N}(\gamma')$ 이 주상으로 나타났으며 Cr_2N 상도 부분적으로 석출되었다.

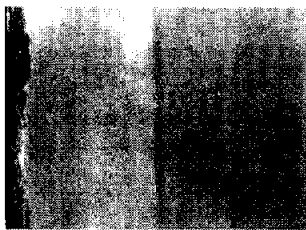
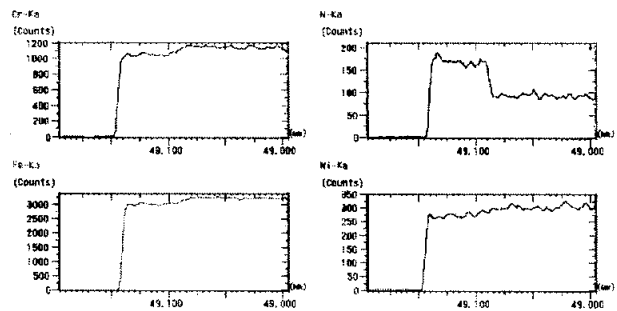
또한 SACM 645강의 경우에는 각각의 온도에서 대부분 ϵ 상인 Fe_{2-3}N 상이 주로 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 440℃, 520℃ 및 600℃의 온도에서 6시간의 질화처리에 의한 질화표면 층의 회절 특성은 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304 및 STS 316강 두 가지의 경우에는 비슷한 형태인 Fe_4N 및 Fe_{2-3}N 상이 석출하고 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

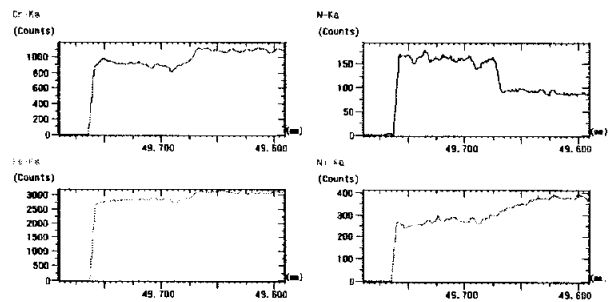
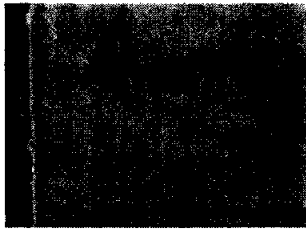
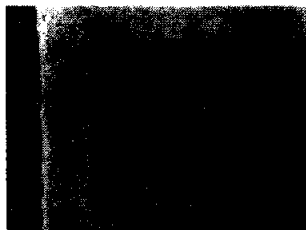
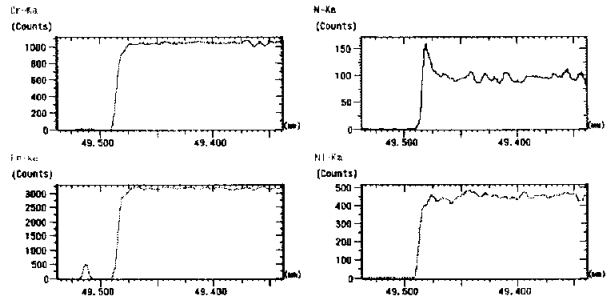


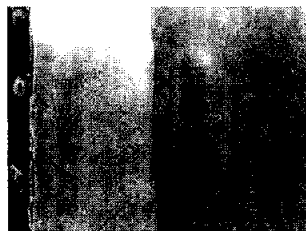
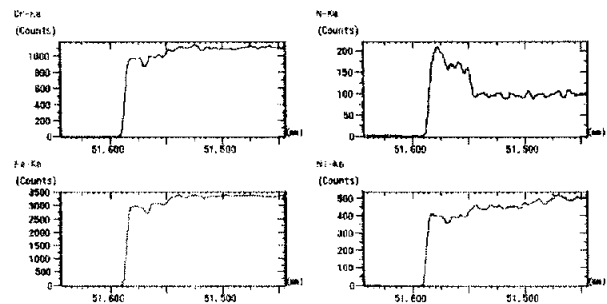
Fig. 4.7 EPMA line profile for STS 304 nitride at various temperature.
(a)440°C (b)520°C and (c)600°C



(a)



(b)



(c)

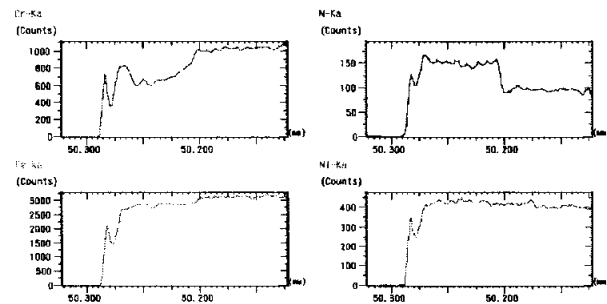
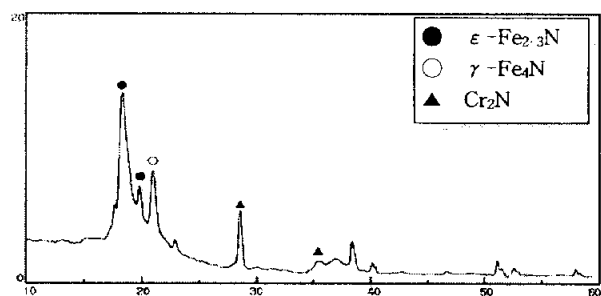
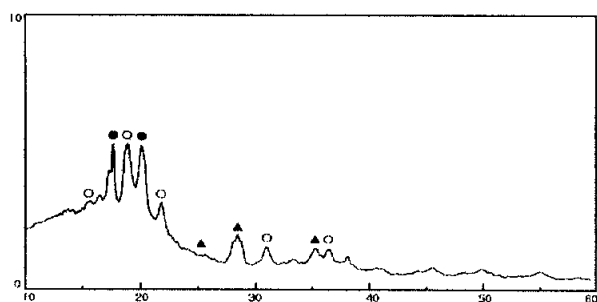


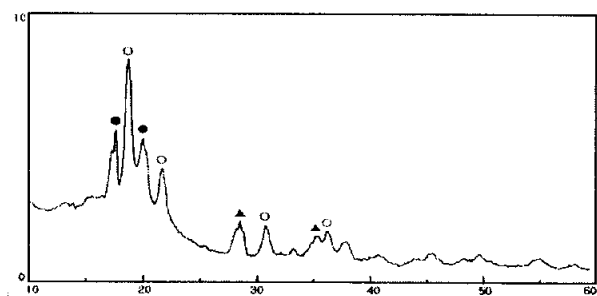
Fig. 4.8 EPMA line profile for STS 316 nitride at various temperature.
(a)440℃ (b)520℃ and (c)600℃



(a)

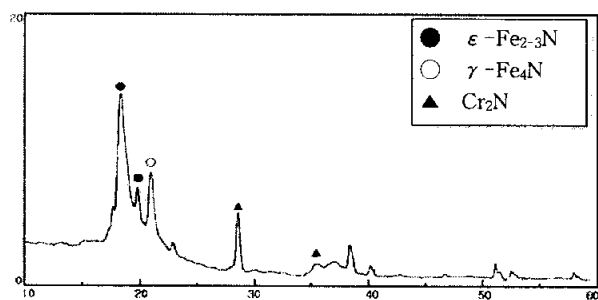


(b)

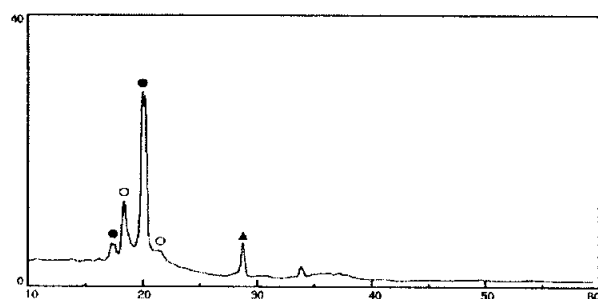


(c)

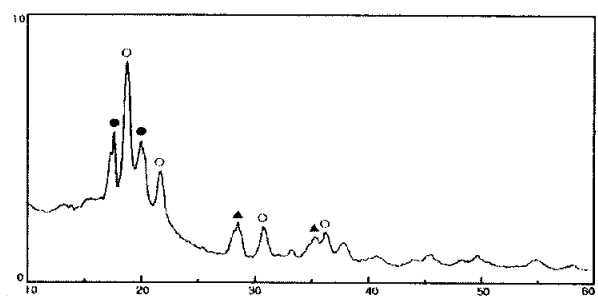
Fig. 4.9 X-ray diffraction peaks from the surface after gas nitriding treatment of STS 304. (a)440℃, (b)520℃, (c)600℃



(a)

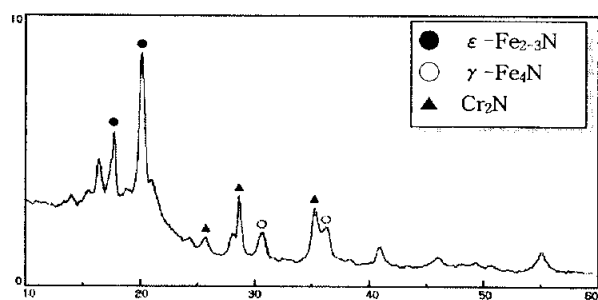


(b)

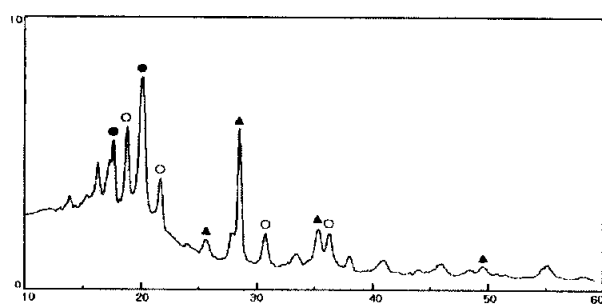


(c)

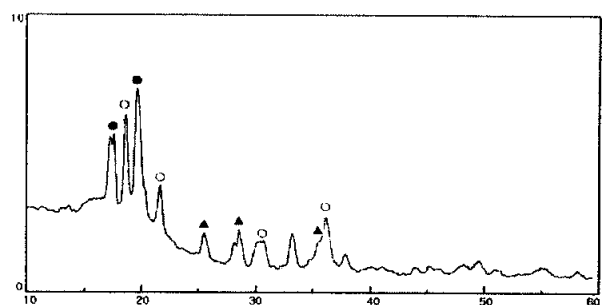
Fig. 4.10 X-ray diffraction peaks from the surface after gas nitriding treatment of STS 316. (a)440°C, (b)520°C, (c)600°C



(a)

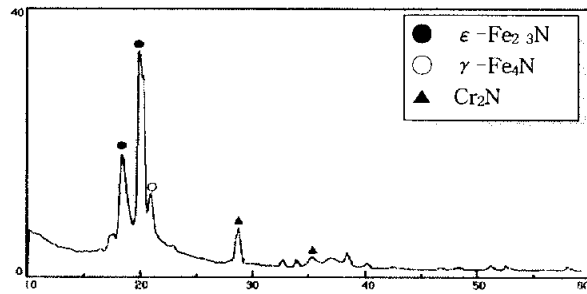


(b)

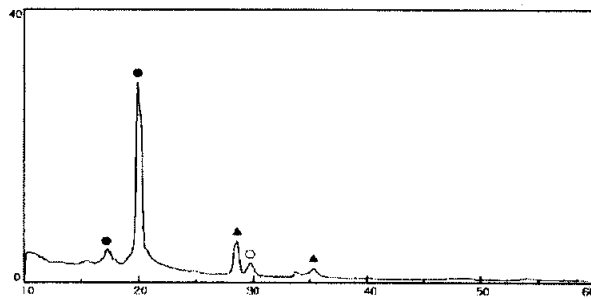


(c)

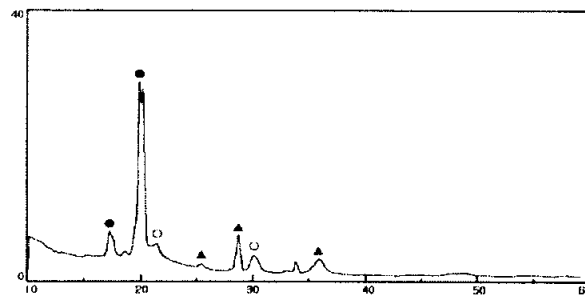
Fig. 4.11 X-ray diffraction peaks from the surface after gas nitriding treatment of STS 410. (a)440°C, (b)520°C, (c)600°C



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.12 X-ray diffraction peaks from the surface after gas nitriding treatment of SACM 645. (a)440°C, (b)520°C, (c)600°C

제5장 결론

오스테나이트계 스테인리스강의 가스질화법을 개발하기 위하여 소정의 온도와 분위기에서 예비처리를 실시하여 효과적인 가스 질화가 이루어질 수 있는 열처리 공법의 개발과 이에 따른 예비처리효과를 연구한 결과는 다음과 같다.

- 1) 질화처리를 가능하게 하는 예비처리온도에 대한 최소 예비처리시간은 200℃, 300℃, 400℃, 500℃ 및 600℃에서 각각 45분, 15분, 15분, 5분 및 5분이었다.
- 2) 200℃ ~ 600℃ 범위 온도에서 예비처리를 실시한 결과, 동일한 예비처리 조건에서 처리온도가 높을수록 부동태 피막이 효율적으로 제거되었다.
- 3) 표면활성화처리 후, 대기중에서 경과 시간에 따른 그 후의 가스질화에 미치는 영향을 분석한 결과, 64시간까지의 유지 시간에 의해서도 표면활성화처리 효과가 유지되었다.
- 4) 오스테나이트계 스테인리스강인 STS 304강을 500℃, 15분 간 예비처리하여 440℃, 520℃ 및 600℃로 질화처리한 경화층 깊이는 각각 5 μ m, 60 μ m 및 90 μ m가 얻어졌으며, STS 316 강은 각각 8 μ m, 40 μ m 및 80 μ m로 나타났다.
- 5) 440℃ ~ 600℃ 범위의 온도에 질화처리 후 스테인리스강 및 질화용강의 X-ray 회절 시험 결과 질화표면층은 Fe₄N(γ'), Fe₂₋₃N(ϵ) 및 Cr₂N 상이 석출하였다.

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) p.355
- 3) G. Herbsleb & P. Schwaab : “Duplex Stainless Steel” , R. A. Lula ed., ASM Metals Park, Ohio (1983) p.15
- 4) S. Bernhardson, J. Oredsson & C. Martenson : “Duplex Stainless Steel” , R. A. Lula ed., ASM Metals Park, Ohio (1983) p.267
- 5) 김무길, 플라즈마 질화처리한 중,고탄소저합금강의 내식특성에 관한 연구 공학 석사 학위논문. (1999) pp.16-17
- 6) A. Fry : “Stickstoff in Eisen, Stahl and Sonderstal, Kruppsche Monat-shefte” , 43,(1923) p.76
- 7) Gemma and Kawakami : High Temperature Materials and Process. Vol. 8, No. 4,(1989) p.205
- 8) Kuniyasu Gemma, Ryota Saitoh and Mamoru Kawakami : 熱處理, 37卷 2號 (平成 9年 4月) p.100
- 9) Kazuto Hamaishi and Hidekazu Sueyoshi : 熱處理, 39卷 6號 (平成 11年 12月) p.305
- 10) B. Billion & A. Hendry : “Surface Engineering” , Vol. 1No.2 (1985) p.114
- 11) E. Menthe, K-T. Rie, J.W. Schultz, S. Simon : “Surface and Coatings Technology“(1995) p.413
- 12) K. Gemma and M. Kawakami : “High Temperature Material and Processes” , Vol. 8, No. 4(1989) p.207
- 13) 김한균, 정병호, 유용주 : “스테인레스강의 질화” 한국열처리 공학회지, (2002) p.371

- 14) Ortud Kubaschewski, "Iron-Binary Phase Diagrams" , (1982). pp.68-69
- 15) V. Raghavan, "Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys" , Part I, ASM Int. (1987), pp.158-159
- 16) 韓相旭, 鋼의 窒化技術, 圖書出版 알파(1983), pp 93-126
- 17) 이재식, 마이크로 펄스 플라즈마에 의한 금형공구강의 질화처리에 관한연구 공학박사 학위논문. (1997) pp.20-27
- 18) J. P. Lebrun, H. Michel, and M. Gantois : Mem. Sci. Rev. Metall. (1972), p.69, p.727
- 19) B. Billion and A. Hendry : Surf. Eng. this issue.
- 20) R. M Lerner : J. Iron Steel Inst. (1972) p.210, p.631
- 21) L. E. Kindlimann and G. S. Ansell : Metall. Trans. (1970) 1, p.63
- 22) D. C. Unthank, J. H. Driver, and K. H. Jack : Met. Sci.(1974) 8, p.29
- 23) B. J. Lightfoot and D. H Jack : In 'Heat Treatment' 73, 59 : (1975), London, The Metals Society.
- 24) E. J. Mittemeijer, A. B. P. Vogels, and P. J van der Schaaf : J. Mater. Sci. (1981), 15, p.3129
- 25) D. H. Jack and I. M. Stoney : Scand J. Metall. (1972) 1, p.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, p.1278
- 28) B. Billion and A. Hendry : Nitriding of Stainless Steel in ammonia : Part 2 : Surface Engineering (1985) Vol. 1No.2, pp.125-129
- 29) C. Wells, W. Batz, and R. F Mehl : Trans. AIME, 1950, p.188, p.553
- 30) H. K. D. A Bhadeshia : Met. Sci. (1981), 15, p.477
- 31) D. Atkinson and C. Bodsworth : J. Iron Steel Inst. (1970) p.208, p.587
- 32) A. E. Lord and D. N. Beshers : Acta Metall. (1966), p.14, p.1659
- 33) P. Grivenson and E. T Turkdogan : Trans AIME, 1964, p.230, p.407

감사의 글

2년이라는 길고도 한편으로 짧은 기간동안 깊은 사랑과 믿음으로 공학석사과정을 무사히 마칠 수 있도록 이끌어 주신 김한군 지도교수님께 머리 숙여 감사를 드립니다.

아울러 바쁘신 와중에도 논문심사를 맡아 많은 조언을 하여주시고 격려와 귀한 의견을 주신 정병호 교수님과 김현주 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

또한, 학부와 대학원 생활을 하는 동안 학문적 지도와 자상한 관심으로 성원과 용기를 베풀어주신 부경대학교 금속공학과 김무길 교수님, 오이식 교수님, 김창규 교수님, 이종문 교수님, 강창룡 교수님께 감사의 말씀을 드리며, 제 연구에 많은 관심과 도움을 주신 이재식 박사님께도 감사 드립니다.

학부와 대학원 과정을 함께 땀흘리고 많은 도움을 준 동기 정상훈 군에게 깊은 감사를 드리며 동기 김호성, 김웅진과 후배 김성재, 이원희, 정상훈, 이승대, 황성훈, 박정욱 군에게도 감사를 드립니다. 아울러 본 논문이 완성되기까지 많은 실험과 자료정리에 있어 힘든 내색없이 묵묵히 도움을 준 장현호, 황성진, 노광준, 남옥주, 김형숙 후배에게도 감사 드립니다.

끝으로 저를 낳아 기르시고, 언제나 저를 믿고 말없이 지켜봐 주시는 사랑하는 아버지, 어머니, 그리고 삶의 지침이 되고 많은 도움을 주신 큰누나, 형, 작은 누나와 함께 이 작은 결실의 기쁨을 나누고자 합니다.

2003년 7월

김 윤 현 드림