

AISI 304 스테인레스 강의 이온질화에 의한 질화층의 생성 상과 부식특성

신동훈, 최 운, 이재호, 김형준, 남승의

홍익대학교 금속·재료공학과

Forming Phases and corrosion properties of Nitride layer During the Ion Nitriding for AISI 304 Stainless Steels

D. H. Shin, W. Choi, J. H. Lee, H. J. Kim, S. E. Nam

Dep. of Met. & Mat. Sci., Hong Ik Univ., Seoul 121-791, Korea

Abstract

In this study, the behavior of ion nitriding of AISI 304 stainless steel was investigated using plasma ion nitriding system. The characteristics of ion nitriding, and their microstructures, and physical properties were investigated as a function of process parameters. Important conclusions can be summarized as follows.

Firstly, it was found that growth of nitride layer in ion nitriding are mainly affected by N_2 partial pressures and nitriding temperatures for AISI 304 stainless steels. The N_2 partial pressure plays an important role in ion nitriding since it determines the incoming flux of nitrogen species onto specimen surfaces. Nitriding temperature is also important because it determines the diffusion rates of nitrogen through nitride layers. While both parameters affects the characteristics of ion nitriding, nitriding temperature shows more dominant effects. While kinetics of nitriding are controlled by nitrogen diffusion through nitride layers in AISI 304 stainless steel. In the case of AISI 304 stainless steels, constant concentration profiles of N and alloying elements such as Cr and Ni are observed through nitride layers.

Secondly, nitride layer consists of the upper white layer having various nitride phases and the underneath diffusion layers. The thickness of white layer increases with N_2 partial pressures and nitriding temperatures. The thickness of diffusion layer is increased by increasing nitriding temperatures.

Finally, nitriding of stainless steels show slightly low their corrosion resistance properties. However, passivation properties, which is normally observed in stainless steels, were still observed after ion nitriding.

1. 서 론

고온에서 행하는 침탄에 의한 표면 경화와는 달리, 이온 질화의 경우 플라즈마를 이용한 저온 공정이 가능하고, 가스연질화, 가스질화, 염욕질화와는 달리 경제적이고 무공해의 특징을 갖고 있다¹⁾. 또한 비철 재료 및 정밀한 규격을 요하는 미세 부품의 표면경화에 응용되고 있다. 하지만 질화층의 형성시 여러 가지 공정변수(작업온도, 작업압력, N₂/H₂의 혼합비, 인가 전원)에 의해 생성되는 질화상이 결정되며 이에 따라 부품의 기계적 특성도 결정되어 진다.

내부식성이 요구되는 부품에 사용되는 스테인레스 강 의 질화는 강중에 다량 함유된 원소(Cr)에 의해 질소의 확산이나 효율적인 질화물의 형성이 어렵고 특히, 표면에 생성되는 Cr_xO에 의해 가스 질화나 가스연질화의 경우 특별한 전처리가 필요하다²⁾. 반면, 이온질화의 경우 플라즈마에 의해 형성된 이온의 bombardment효과로 쉽게 표면 산화층을 제거할 수 있으며, 진공중에서 행해지는 공정이므로 공정중에 산화층의 발생을 억제할 수 있다.

본 연구에서는 상용되는 304 오스테나이트계 스테인레스강을 사용하여 공정변수에 따라 질화상의 생성거동과 상변화 거동을 관찰하여 질화층의 물리적 특성과 연관 관계를 규명하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 304 오스테나이트계 스테인레스강(18Cr-8Ni)을 이용하여 이온질화 장비에서 질화층을 형성하였다. 인가전원은 DC를 사용하였으며 세부적인 시편 제조 조건은 표 1과 같다.

제조된 시편은 질화층의 물리적 특성을 평가하기 위하여 미소경도계를 사용하여 질화층의 깊이에 따른 경도를 측정하였으며, 질화층의 상변화를 관찰하기 위하여 일정한 깊이로 질화층을 제거하

Table 1. Experimental conditions of specimen preparation

conditions	range
initial pressure	5×10 ⁻⁶ Torr
input power	DC, 400 V, 15 mA/cm ²
presputtering	Ar ⁺ bombardment, 1 hr
N ₂ /H ₂ gas mixing ratio	5/1, 3/1, 1/1, 1/3, 1/5
nitriding time	3~7 hr
nitriding temperature	400~600 °C
nitriding pressure	0.4, 10 Torr

며 X-선 회절분석을 실시하였다. SEM을 통하여 질화층의 형상 및 질화깊이를 확인하였으며, 질화층의 미세구조 관찰에는 TEM을 사용하였다. 또한, potensio/galvano stat를 이용하여 양극 분극 곡선을 구함으로써 질화층의 부식 특성을 예측하였다. 사용한 용액은 1N 황산 용액이었으며, computer interface를 통한 corrosion program을 이용하였다. Flat cell system에서 electrode는 측정하고자하는 시편을 working electrode로, grid 상의 백금 전극은 counter electrode로, Ag/AgCl 전극은 표준 전극으로 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 N₂/H₂가스의 혼합비에 따른 질화층의 성장거동

그림 1과 그림 2에 시편의 온도 500°C, 전류밀도 15 mA/cm², 질화 압력 0.4 Torr 및 질화시간 5hr로 고정된 시편의 N₂/H₂가스의 혼합비에 따른 질화층의 깊이, 경도 및 표면 질화상을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 수소가 첨가되지 않은 공정조건의 경우 질화상의 형성은 이루어지지 않았으나, 수소분압 20%의 조건에서 최대의 질화층 성장속도를 나타내었으며, 900 Hv 이상의 경도를 나타내었다. X-선 회절분석 결과 생성되는 질화상으로는 (Cr, Fe)₂N_{1-x}, Fe_xN(X=2, 3, 4), CrO상 등으로 관찰되었으며, 수소의 양에 변함없이 일정

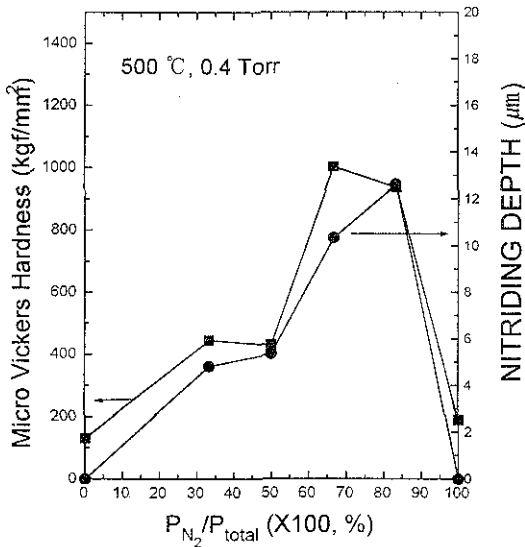


Fig. 1 Nitriding depth and surface hardness against gas mixing ratios.

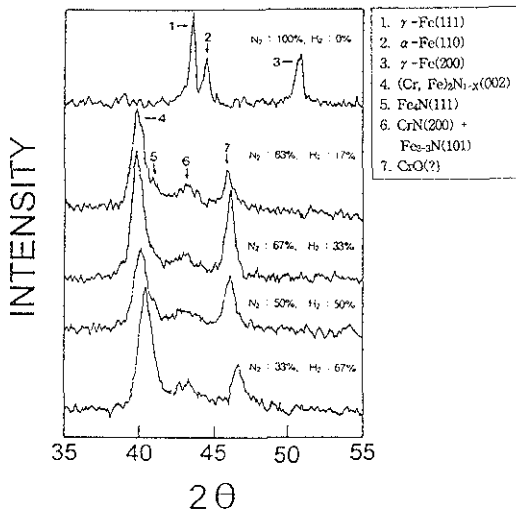


Fig. 2 XRD patterns as a function of gas mixing ratios.

한 질화상을 나타내었다. 이온질화시 질화층의 형성에 미치는 수소의 영향은 수소가 첨가된 경우 질소이온은 질화 대상물의 표면을 스퍼터링 하고 수소는 이 표면에 흡착되어 표면을 활성화시키는 것으로 연구되었다. 따라서 질화 대상물의 표면은

보다 낮은 에너지 상태가 되므로 질소의 흡착이 용이하고 표면에 도달한 질소 이온은 증성화되어 질소-공공의 결합을 형성, 보다 빠른 확산을 보이는 것으로 연구되었다^{3,4)}. 본 연구에서도 미량의 수소 첨가로서 질화층을 형성할 수 있었으며 수소의 분율이 증가함에 따라 질소의 상대적인 양이 감소하므로 질화층의 두께가 감소하는 경향을 나타내었다.

3. 2 질화층의 성장거동

그림 3에 질화 시간에 따른 질화층의 성장거동을 나타내었다. 500 °C, 0.4 Torr에서 제조된 시편과 600 °C, 0.4 Torr에서 제조된 시편의 경우 약 4.5배 정도의 질화층 성장속도 차이를 보이고 있으나, 600 °C, 0.4 Torr와 600 °C, 10 Torr에서 제조된 시편의 경우 약 1.3배 정도의 질화층 성장속도의 차이를 보이고 있다. 이는 질화층의 형성이 온도에 민감하게 작용하는 확산과정을 통하여 이루어지는 것을 보여주는 결과이며, 작업압력의 증가시 질화층의 성장속도가 다소 증가하는 것은 상대적으로 질소이온의 농도가 증가하여 확산에 사

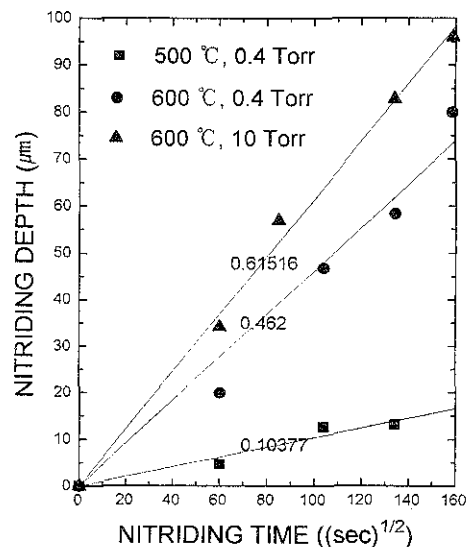


Fig. 3 Nitriding depth against the nitriding times.

용되는 질소의 양이 증가한 원인으로 판단된다.

이와 같은 질화층의 성장 거동은 다음과 같은 식으로 나타내어지며⁵⁻⁷⁾ 이 식을 통해 구해진 Kp를 표 2에 나타내었다.

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

d : 질화층의 두께

K_p : 상수 (확산계수, 질소의 농도, 합금원소 양 등의 함수)

t : 질화시간

Table 2. Variation of Kp

conditions		Kp (μm/sec ^{1/2})
0.4 Torr	500 °C	0.01085
	550 °C	0.0534
	600 °C	0.229
10 Torr	500 °C	0.27804
	550 °C	0.32702
	600 °C	0.3766

3. 3 질화 온도 및 압력

그림 4에 질화온도 및 압력을 변화시켜 제조한 질화층 두께를 나타내었다. 질화압력 0.4 Torr의 경우 4, 10 Torr의 경우와는 달리 낮은 질화층 성장속도를 나타내었으며, 질화온도 500~600°C의 온도구간에서 급격한 질화층 성장속도 변화를 나타내었다. 질화압력에 따른 질화층 성장속도의 차이는 공급되는 질소양에 의한 것으로 판단된다. 또한, 질화온도에 따른 질화층의 성장거동은 전형적인 확산거동으로서 질화층의 성장을 제어하는 원소로서는 질소뿐만 아니라 크롬원소도 영향을 미치는 것으로 연구되었다⁸⁾.

그림 5에 질화온도 및 압력에 따른 질화층의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 모든 공정조건에서 질화층 표면과 내부는 서로 다른 질화상이 형성되는 것으로 나타났으며, 표면에 형성되는 질화상은 질화온도에 큰 영향을 받는 것으로 나타났다. 반면, 질화층의 내부는 대부분의 공정조건에서 CrN과 Fe₂₋₃N상이 형성되는

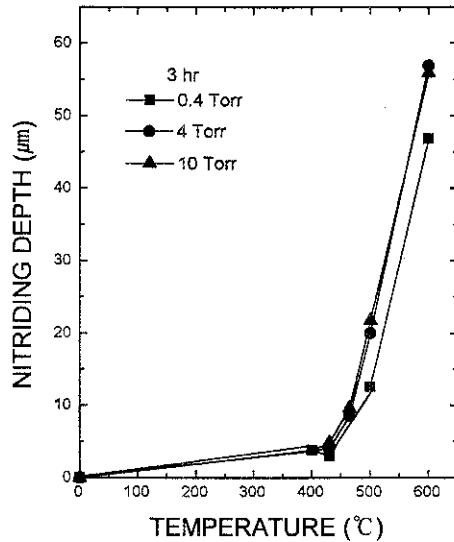
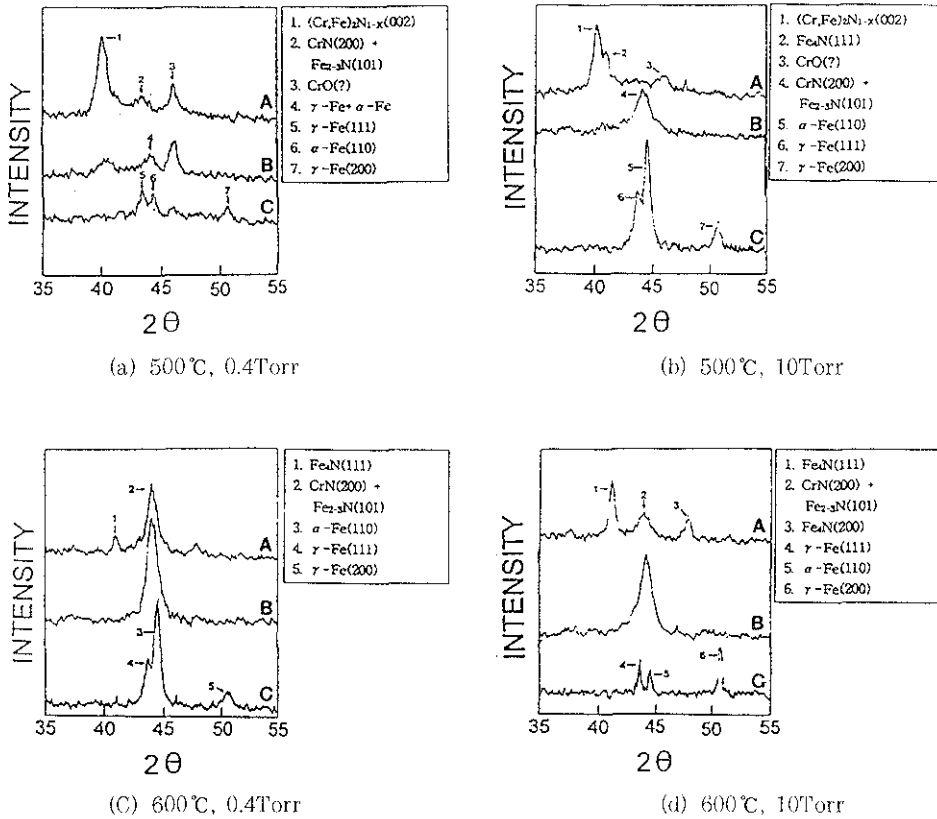


Fig. 4 Nitriding depth against the nitriding temperatures.

것으로 나타났다. 500°C에서 제조된 시편의 경우 표면에 형성되는 상으로는 (Cr, Fe)₂N_{1-x}, Fe₄N, CrN+Fe₂₋₃N 및 CrO와 같은 상이 관찰되었으나, 600°C에서 제조된 시편의 경우는 Fe₄N, CrN+Fe₂₋₃N과 같은 질화상이 관찰되었다. 질화층의 표면은 플라즈마에 의해 직접적인 영향을 받는 영역이므로 질화온도 500°C에서 생성된 (Cr, Fe)₂N_{1-x}상은 스퍼터링 현상에 의해 발생한 것으로 판단된다. 반면, 질화온도 600°C의 경우는 상대적으로 온도가 높으므로 (Cr, Fe)₂N_{1-x}상이 분해되어 CrN이나 Fe_xN화합물을 형성하는 것으로 판단된다. 질화압력은 질화층 표면의 상변화는 유발하지 않았지만 생성되는 질화상의 양에 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 즉, 질화온도 500°C와 600°C에서 질화 압력이 증가함에 따라 (Cr,Fe)₂N_{1-x} 및 Fe₂₋₃N상의 peak 강도가 감소하며 Fe₄N상의 peak 강도가 증가하는 것으로 나타났다.

그러나 위와 같이 표면에서 생성되는 여러 가지 질화상에도 불구하고 질화층 내부에서 관찰되는 상으로서의 모든 조건에서 CrN+Fe₂₋₃N상만이 관찰되었다. 이러한 원인으로는 질화층의 표면에서



A : surface B : diffusion layer C : nitrid/substrate interface

Fig. 5 XRD patterns with the depth of nitride layer.

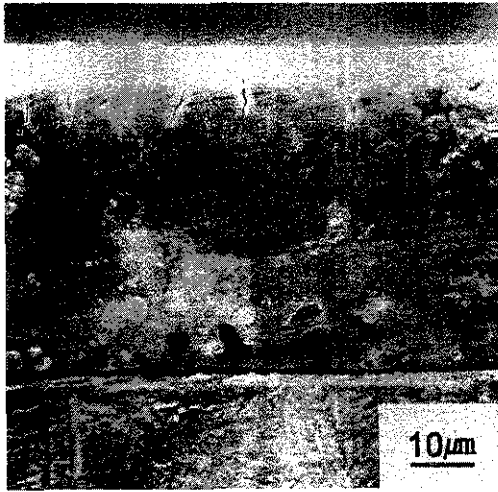
는 플라즈마에 의한 영향으로 매우 다양한 질화상이 형성되지만 질화층의 내부에서는 질소가 질화 대상물의 온도에 의해 확산하며 일어나는 평형반응에 의하여 안정한 질화상인 CrN과 $Fe_{2-3}N$ 상이 형성되는 것으로 판단된다.

3.4 질화층의 구조

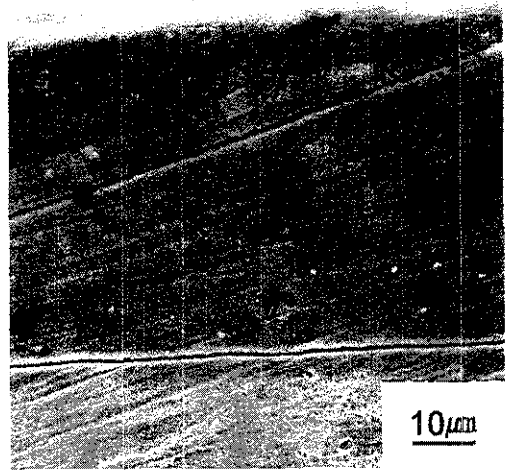
사진 1에 500°C, 10Torr와 600°C, 10Torr에서 제조된 시편의 질화압력에 따라 제조된 질화층을 왕수로 식각후 SEM관찰 결과를 나타내었다. 질화층은 두가지 층으로 구분되었으며, 그림 5의 X-선 회절분석 결과와 비교하여 보면 질화층의 표면은 플라즈마의 영향을 받아 여러 질화상이 혼합되어

있는 층이며, 내부는 질소의 확산에 의해 생성된 CrN이 다수 함유된 층이다. 사진에서 관찰할 수 있듯이 질화층에 형성된 균열은 질화층 형성에 따른 부피팽창에 의한 것으로 판단되며, 본 연구에서는 10 μ m의 질화층이 형성될 경우 부피팽창에 의해 약 1 μ m의 질화층이 시편의 표면 밖으로 팽창하고 9 μ m의 질화층이 시편의 표면 아래에서 생성되는 것으로 나타났다. 또한 질화층과 기지사이의 계면은 SEM관찰시 행한 왕수의 식각에 의해 매우 뚜렷하게 나타났으며, 균일한 질소의 확산이 진행된 것을 알 수 있다.

사진 2에 500°C, 10Torr와 600°C, 10Torr에서 제조된 질화층 표면의 TEM관찰 결과를 나타내었다. 사진의 명시야 상에서 알 수 있듯이 조직은

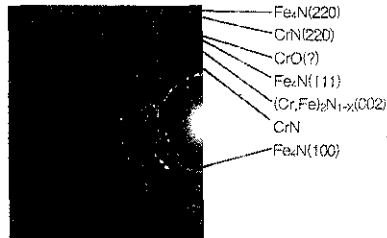


(a) 500°C, 10Torr, 3hr

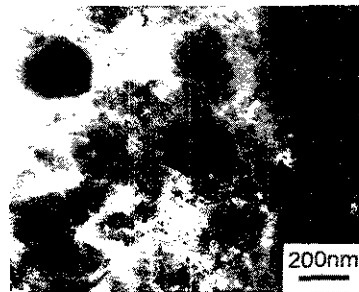


(b) 600°C, 10Torr, 3hr

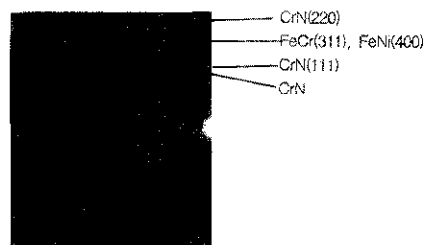
Photo. 1 SEM images of nitride layer.



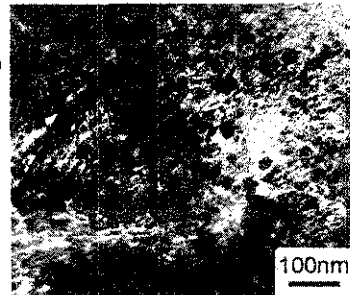
(a) D. P. 500°C, 10 Torr



(b) B. F. 500°C, 10 Torr



(c) D. P. 600°C, 10 Torr



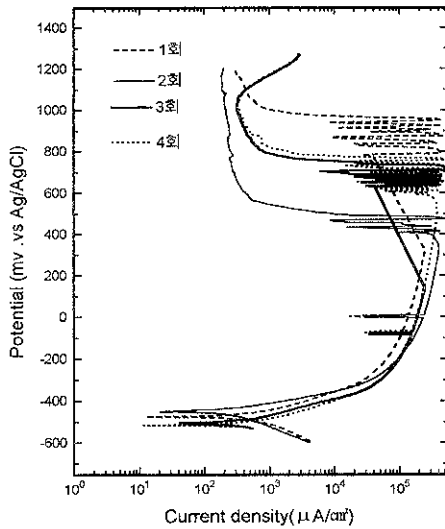
(d) B. F. 600°C, 10 Torr

Photo. 2 TEM images of surface of nitrid layer.

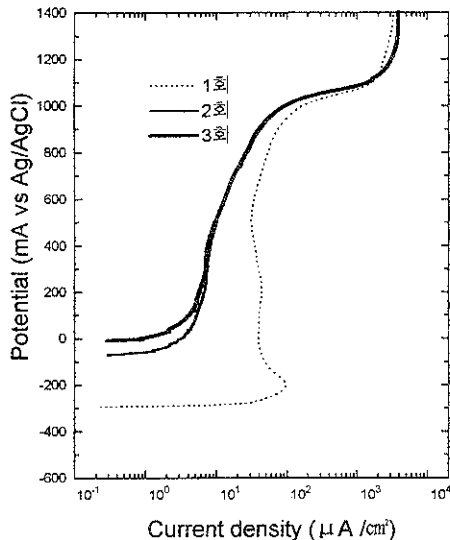
매우 미세한 구조를 가지고 있다. 또한 회절 패턴에서 관찰할 수 있듯이 질화 온도나 압력이 증가할수록 다수의 CrN의 패턴이 관찰된다.

3.5 질화층의 부식거동

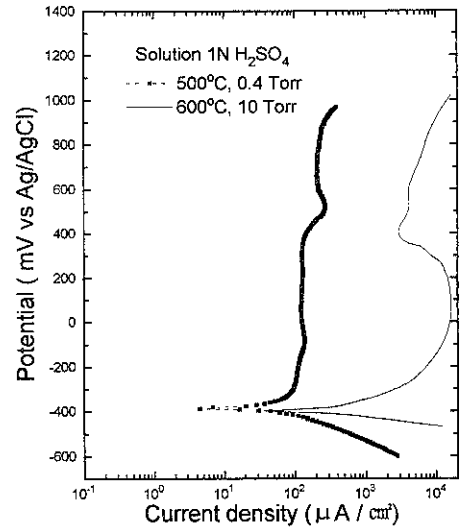
그림 6에 순철, AISI 304 스테인레스 강 및 질화층의 분극 곡선을 나타내었다. 그림에서 질화층



(a) pure iron



(b) AISI 304 stainless steel

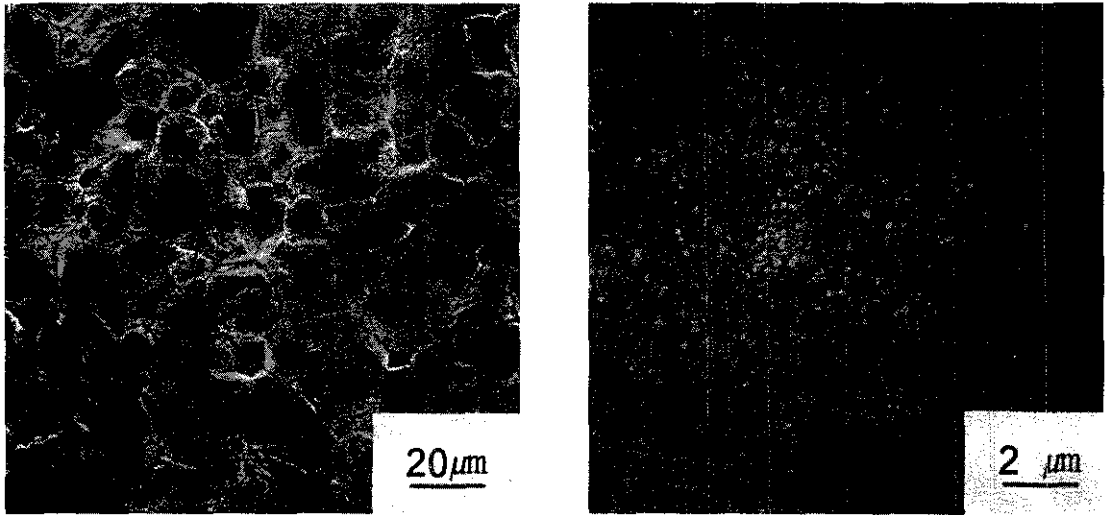


(c) nitrided AISI 304 stainless steel

Fig. 6 Repeated anodic polarization curve in de-aerated 1N H₂SO₄ solution at room temperature.

의 분극 곡선을 살펴보면 500°C, 0.4 Torr에서 제조된 질화층의 경우에는 AISI 304 스테인레스 강과 같은 부동태 현상³⁾이 나타나지만 600°C, 10 Torr에서 제조된 시편의 경우에는 순철의 경우와 같이 부동태 현상이 나타나지 않았다. 이러한 현상은 앞서도 언급하였듯이 500°C에서 제조된 시편의 경우 표면에는 (Cr, Fe)₂N_{1-x} 및 CrO와 같은 상이 존재하지만, 600°C에서 제조된 시편의 경우는 Cr이 모두 CrN으로 질화되어 부식특성을 개선시키는 Cr의 영향을 소실하였기 때문인 것으로 판단된다.

사진 3은 질화층의 분극 곡선을 얻은 후 표면을 관찰한 SEM결과로서 부동태 현상을 나타내는 500°C, 0.4 Torr시편의 경우는 입계 부식이 일어난 것을 확인할 수 있지만 600°C, 10 Torr에서 제조된 시편의 경우는 내부에 미세한 석출물이 관찰되었다.



(a) 500°C, 0.4Torr

(b) 600°C, 10Torr

Photo. 3 SEM images of corroded surface.

4. 결 론

이온질화시 공정조건에 따른 304 오스테나이트 스테인레스 강의 이온 질화에 의해 형성된 질화상과 질화층의 부식 특성에 관한 연구에서 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) 질화층의 성장 거동은 질화압력 보다 질화온도에 영향을 받았으며, 질화온도가 500°C에서 600°C로 증가함에 따라 질화층 성장속도가 4.5배정도 증가하였다.

2) 질화층의 표면과 내부에 형성된 질화상을 조사하기 위한 X-선 회절분석과 TEM관찰 결과, 플라즈마에 의해 직접적인 영향을 받는 표면에서는 질화온도 500°C에서 제조된 질화층의 경우는 $(Cr, Fe)_2Ni_{1-x}$, Fe_4N , $CrN+Fe_2-3N$ 및 CrO 가 형성되었으며, 질화온도 600°C에서 제조된 질화층의 경우는 CrN 이나 Fe_xN ($X=2, 3, 4$)과 같은 질화상이 형성되었다. 그러나 질화층 내부에는 질화온도에 무관하게 $CrN+Fe_2-3N$ 상이 형성되었다.

3) 질화층의 부식 특성은 500°C, 0.4 Torr에서

제조된 질화층의 경우 스테인레스 강과 같은 부동태 현상을 나타낸 반면, 다수의 CrN 을 형성한 600°C, 10 Torr에서 제조된 질화층의 경우 부동태 현상이 나타나지 않았으며, 부식특성이 저하된 것으로 나타났다. 따라서, $(Cr, Fe)_2Ni_{1-x}$ 와 같은 질화상의 형성은 우수한 내부식성을 나타내는 것으로 관찰되었다.

후 기

이 논문은 1995년도 홍익대학교 교내 연구비와 1997년도 교육부 학술연구조성비(신소재 N-97-203)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

1. S. U. Byon, G. H. Lee, K. S. Nam and C. K. Won, J. K. Inst. Met. Mat., 5, 375(1992)
2. A. U. Seybolt, Trans. Met. Soc. AIME, 245, 769(1969)
3. A. Szasz, D. J. Fabian, A. Henry and Z.

- Szaszne-csih, *J. Appl. phys.*, 66, 5598 (1981)
4. A. Szasz, D. J. Fabian, *Phys. Stat. Sol.*, 152, 117 (1989)
 5. D. H. Jack, *Scand. J. Metallurgy*, 1, 217 (1972)
 6. D. H. Jack, "Chemical Metallurgy of Iron and Steel" The Iron and Steel Institute, London, (1973)
 7. D. H. Jack, *Heat Treatment*, '73, The Metals society, London, (1973)
 8. D. H. Shin, W. Choi, H. M. Inn, H. J. Kim and S. E. Nam, *J. Korean Institute of Metals and Materials*, 35, 1001 (1997)
 9. A. J. Sedriks, *National Association of Corrosion Engineers*, 376 (1986)