

## 17-4 PH Stainless 강의 질소침투 열처리

유대경 · 성장현<sup>†</sup>  
동아대학교 신소재공과

### A Study on the Nitrogen Permeation Treatment of 17-4 PH Stainless Steel

D. K. Yoo, J. H. Sung<sup>†</sup>

Department of Materials Science and Engineering, Dong-A University,  
840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

**Abstract** The surface phase changes, the hardness variations, the nitrogen contents and the corrosion resistances of 17-4 PH stainless steel have been investigated after nitrogen permeation (solution nitriding) at a temperature ranges from 1050°C to 1150°C. The phases appeared at the nitrogen-permeated surface layer were shown to martensite plus austenite and austenite, depending on the variation of nitrogen and chromium contents. And the surface hardness was also depended on the phases appeared at the surface layer from 370 Hv to 220 Hv. The precipitates exhibited at the nitrogen-permeated surface layer were niobium nitride, niobium chromium nitride and carbo-nitride in the austenite and martensite matrices. The surface nitrogen contents were followed by the Cr contents of the surface layers, representing 0.55% at the temperatures of 1050°C and 1150°C respectively, and 0.96% at 1100°C at the distances of 60 μm from the outmost surface. From the comparison of the corrosion resistances between nitrogen-permeated and solution-annealed steels, nitrogen permeation remarkably improved the corrosion resistance in the solution of 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> due to the increase of nitrogen content in the surface austenite phase.

(Received February 13, 2006; accepted March 10, 2006)

**Key words:** Nitrogen permeation treatment, Solution nitriding, 17-4 PH, Niobium nitride, Surface phase change

### 1. 서 론

고온의 질소분위기에서 가열하여 강의 표면에서 내부로 질소를 침투 고용시키는 고용질화(solution nitriding)는 고온질화(high temperature nitriding)라고 부르기도 한다. 고온질화는 주로 Cr, Mo, Mn 및 W와 같이 오스테나이트 상에 질소의 고용도가 높은 원소를 함유한 스테인리스강에서 수행되고 있으며, Ti, Nb 및 V와 같이 질화물을 쉽게 형성하는 원소를 함유한 강은 질소침투와 함께 질화물이 석출하여 내식성이 저하되므로 이들 원소를 가급적 첨가하지 않고 균일한 오스테나이트 영역에서 고온질화한다고 알려져 있다[1, 2]. 따라서 주로 오스테나이트계, 마르텐사이트계 및 2상계 스테인리스강을 사용하여 고온질화 온도에서 오스테나이트 상에 높은 질

소 고용도를 이용하여 표면에서 내부로 질소를 침투 확산시키고 있다.

17-4 PH (precipitation hardening) 스테인리스강은 약 3 wt.%의 Cu를 함유한 석출경화 형 스테인리스강으로 oil 라인의 밸브류, 화학장치 설비, pump shafts, gear류, jet engine 부품 등 다양한 분야에 사용되고 있다. 이 강은 용체화 처리하면 마르텐사이트 조직을 나타내며 고강도 및 고인성을 얻지만 경도는 그다지 높지 않다[3]. 따라서 480°C~620°C 범위에서 시효처리 하여 정합의 Cu-rich cluster를 마르텐사이트 기지에 석출시켜 석출경화 시킨다[4-9]. 이 강의 중요한 특징은 제조가 용이하고, 강도와 연성이 우수하며 내식성이 탁월한 것이다.

본 연구는 Nb이 함유된 17-4 PH 스테인리스강을 이용하여 질소침투 열처리한 후 표면과 내부의 상변

<sup>†</sup>E-mail : jhsung@dau.ac.kr

**Table 1.** Chemical composition of 17-4 PH stainless steel

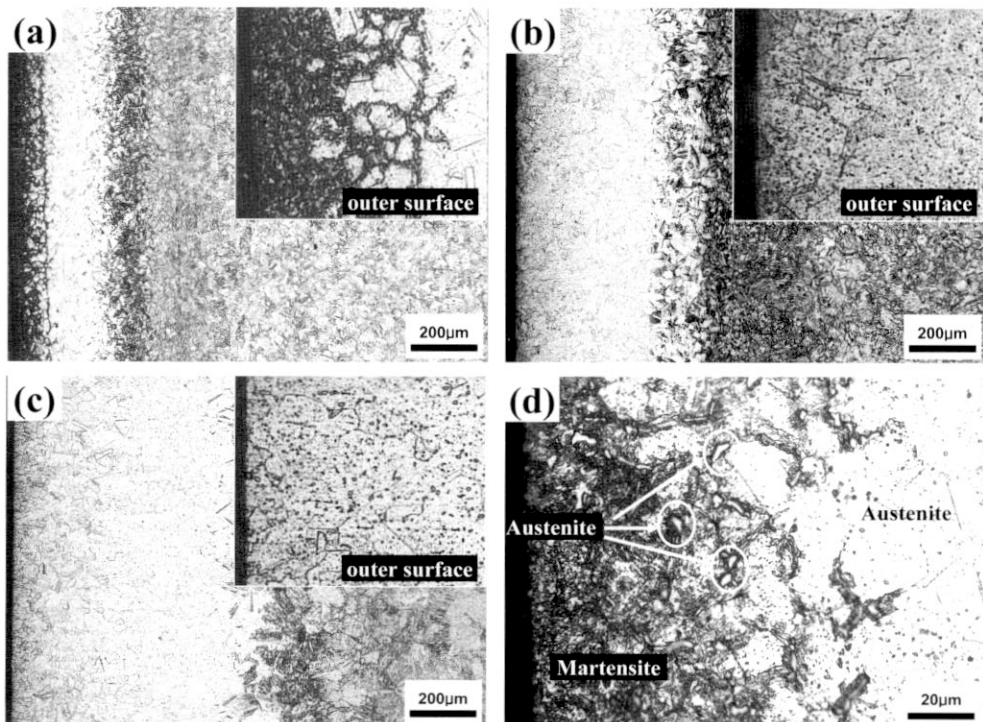
Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Nb	Cu
17-4 PH	0.039	0.37	0.68	0.027	0.004	15.71	4.18	0.22	0.284	3.12

화, 경도변화, 표면층의 석출물 종류, 질소함량 변화 및 내식성 변화를 조사하여 내식성을 가진 다양한 분야에 적용할 목적으로 실험하였다.

## 2. 실험방법

시판되고 있는 직경이 55 mm인 환봉형태의 17-4 PH 스테인리스강을 질소침투 열처리기에 사용하였으며 화학조성은 Table 1과 같다. 질소침투(Nitrogen Permeation : NP) 열처리는 질소분위기 로에서 질소 압력을 1 kgf/cm<sup>2</sup>로 유지하고 1050°C~1150°C에서 10시간동안 열처리 후 수냉하였다. 열처리가 끝난 시료는 연마 및 정마 과정을 거쳐 45 ml glyceline +

15 ml HNO<sub>3</sub> + 30 ml HCl에서 부식시켜 표면과 내부의 조직변화와 질화물 석출을 광학현미경(OM)과 주사전자현미경(SESEM)을 사용하여 분석하였다. 질소침투에 따른 최외각 표면에서 내부로의 경도변화는 100 g의 하중을 가하여 마이크로 비커스경도기로 측정하였다. 미세 석출물 및 기지조직 분석은 5% picric acid + 95% acetic acid 용액을 사용하여 상온에서 45 V, 30 A에서 제트 폴리싱 한 후 가속전압 200 KV의 투과전자현미경(TEM)으로 관찰하였다. 질소침투 열처리가 끝난 시료의 최외각 표면층에서 내부로의 질소농도 변화는 GDS(Glow Discharge Spectrometer)로 분석하였다. 내식성 실험은 상온에서 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에 Ag/AgCl을 기준전극으로



**Fig. 1.** Optical micrographs of 17-4 stainless steel after nitrogen permeation heat treatment at various temperatures for 10 hrs (a) 1050°C (b) 1100°C (c) 1150°C (d) enlarged view of the (a) outer region.

사용하고 시험편은 표면을 #2000 emery paper에서 연마 후 아세톤으로 세척하여 실험하였다. 동 전위 분극 측정의 전위주사속도는 1 mV/sec로 potentiodynamic polarization법으로 평가하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 1050°C~1150°C에서 10시간 질소침투 열처리 후 켄칭한 17-4 PH강의 표면과 내부의 조직이다. 1050°C에서는 (a)와 같이 최외각 표면층에 검게 보이는 부분은 마르텐사이트 상, 가운데 흰 부분은 오스테나이트 상, 내부는 마르텐사이트 상으로 판단된다. (d)는 (a)를 확대한 사진으로 최외각 표면층은 마르텐사이트 조직을 보이고 결정입계에 길쭉한 오스테나이트 상이 존재하고 있다. 강력한 오스테나이트 형성원소인 질소가 표면에서 내부로 침투될 때, 결정입계를 따라 우선 침투되므로 결정입계의 질소농도가 입내보다 높아 급냉하면 길쭉한 형태의 오스테나이트가 결정입계에 존재한다고 생각된다. 1100°C 및 1150°C에서는 (b) 및 (c)에서와 같이 최외각 표면층에 마르텐사이트 상은 거의 없고 오스테나이트 기지에 많은 석출물이 존재함을 알 수 있다. 즉, 표면은 강력한 오스테나이트 형성원소인 질소가 침투되어 켄칭하여도 고온의 오스테나이트 상(흰색)이 유지되고 석출물이 석출되며, 질소가 거의 침투되지 않은 내부는 마르텐사이트 상을 유지 하였다. 질소침투층 깊이는 온도가 상승함에 따라 깊어지는 것을 알 수 있으며 1150°C에서 약 1 mm의 침투깊이를 나타내었다.

Fig. 2는 각각의 온도에서 질소침투 열처리 후 최외각 표면층에 존재하는 상들을 확인하기 위하여 표면층을 X-ray 회절시험 한 것이다. 각각의 온도에서  $\gamma$ 상과  $\alpha$ 상이 존재하지만 질소침투 열처리온도가 높아질수록  $\gamma$ 상 피크는 증가하고  $\alpha$ 상 피크는 감소하고 있다. 여기서  $\alpha$ 상 피크는 마르텐사이트로 예상된다. 또한 1100°C 및 1150°C에서는 NbN 피크가 존재하고 있다. 이와 같은 X-ray 분석 결과에 따라 Fig. 1(a)의 최외각 표면층은 많은 량의 마르텐사이트와 함께 길쭉한 형태의 오스테나이트가 공존하고 있고, 비록 X-ray 피크로는 확인되지는 않았지만 NbN도 공존하고 있는 것을 예상할 수 있다. 또한 Fig. 1

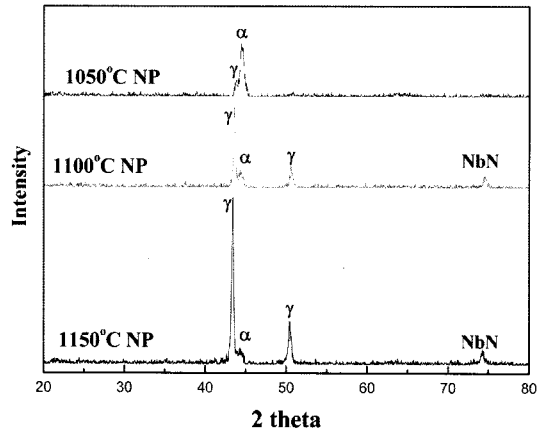


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the surface layer after nitrogen permeation heat treatment at various temperature for 10 hrs.

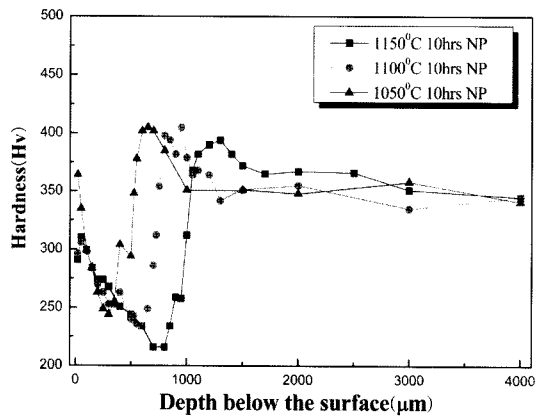


Fig. 3. Hardness as a function of the depth below the surface after nitrogen permeation treatment at various temperatures for 10 hrs.

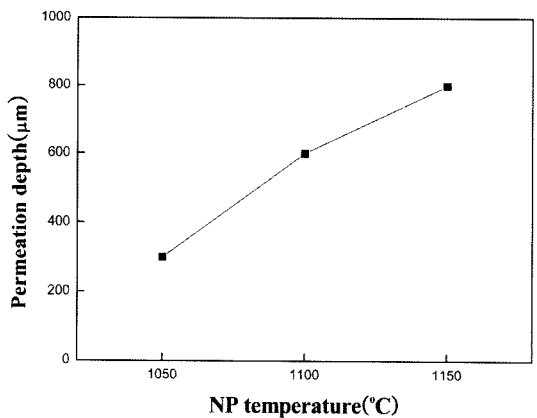


Fig. 4. Variation of the permeation depth with temperature after nitrogen permeation treatment for 10 hrs.

(b) 및 (c)의 표면층은 오스테나이트, 마르텐사이트 및 NbN이 존재함을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 질소침투 열처리 후 온도 변화에 따른 표면에서 내부로의 경도변화이다. 최외각 표면은 마르텐사이트 상이 가장 많은 1050°C에서 370 Hv를 보이지만 1100°C 및 1150°C 에서는 약 300 Hv를 보이고 있다. 질소침투 열처리 후 표면층이 오스테나이트 상으로 변환 부분의 경도는 약 220~250 Hv로 급히 감소하지만 마르텐사이트 상이 존재하는 약 500  $\mu\text{m}$ ~1100  $\mu\text{m}$  이상에서는 경도 값이 약 400 Hv까지 상승한 후 서서히 감소하여 내부 기지는 340 Hv를 보이고 있다.

Fig. 4는 10시간 질소침투 열처리 온도변화에 따른 질소침투 층 깊이 변화이다. 이 그림에서 질소침투 층 깊이는 Fig. 3에서 최저값을 보이는 경도의 깊이로 정하였다. 1050°C에서 질소침투 층 깊이는 300  $\mu\text{m}$ 이며, 1150°C로 온도가 상승함에 따라 질소침투 층 깊이는 800  $\mu\text{m}$ 로 증가하고 있다.

Fig. 5는 질소침투 열처리 후의 최외각 표면층의 질화물을 나타내는 TEM-EDS 결과로서 200 nm 500 nm 크기의 square 및 rod type의 미세 석출물이 존재하고 있다. (a)사진의 왼쪽에 mark ① 및 ②는 제한시야 회절패턴(SADP)이다. 기지 ①은  $Z = [111]$ 의 FCC 오스테나이트 구조를 갖고 있으며, 사각형 석출물 ②는  $Z = [122]$ 의 NbN 로 밝혀졌다. (b)는 석출물의 EDS분석 결과로 기지는 Nb가 질화

물 석출로 소모되어 a와 같이 Nb가 검출되지 않았으며, c는 Cr과 Nb의 함량으로 보아 NbCrN으로 추정된다.

Fig. 6은 질소침투 처리한 강의 최외각 표면층의 주사전자현미경(FESEM) 사진이다. (a)는 1050°C에서 질소침투 열처리한 것으로 입계를 따라 구형 석출물과 함께 입내에 3.7  $\mu\text{m}$  크기의 길쭉한 석출물이 관찰된다. 길쭉한 석출물을 EDS 분석 결과 a에서와 같이 Fe 및 Cr의 함량이 낮고 Nb의 함량이 매우 높은 것으로 보아 NbN으로 추정된다. (b)는 1100°C에서의 석출물이다. 질소와 Nb, Cr 등의 강한 친화력에 의해 미세 석출물이 많이 보인다. EDS 분석 결과 b와 같이 입내 1.5  $\mu\text{m}$  크기의 blocky 형태의 석출물은 Cr과 Nb의 함량이 높은 것으로 보아 NbCrN으로 추정된다. 질소와 Nb를 복합 첨가한 스테인리스강에서 대칭의 tetragonal 결정의 미세한 NbCrN 질화물 석출을 보고하고 있다[10-12]. (c)는 1150°C에서의 석출물로서 수백 nm 크기의 미세 석출물이 석출되었으며, EDS 분석 결과 석출물 c 및 d는 Cr과 Nb의 함량이 높다. 비록 데이터의 신뢰성 문제로 정량적 표시는 하지 않았으나 C와 N이 동시에 많은 량이 감지되었고, 따라서 이들은 탄 질화물로 추정된다. 기지를 성분 분석한 e 및 f는 Nb과 같은 강력한 질화물 형성원소가 검출되지 않은 것으로 보아 Nb는 모두 질화물 석출에 소모된 것으로 판단된다.

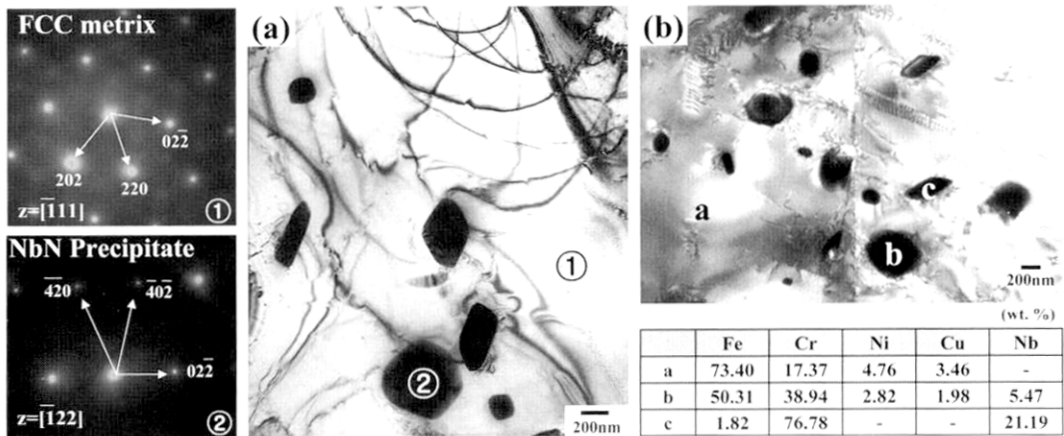
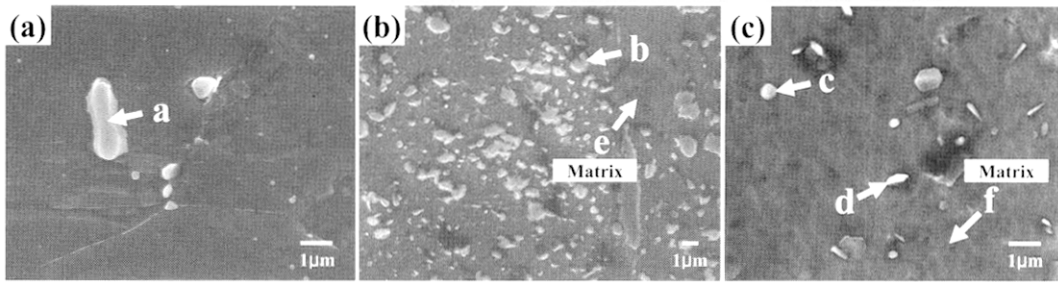


Fig. 5. TEM micrograph, EDS and SAD patterns of the surface region after nitrogen permeation heat treatment at 1150°C for 10 hrs (a) bright field image and SAD patterns (b) EDS analysis results of mark a, b and c.



Mark	Fe	Cr	Ni	Cu	Nb
a	26.14	7.48	1.14	-	65.25
b	59.47	26.74	3.64	2.71	7.43
c	60.72	25.75	3.35	2.50	7.67
d	57.06	28.40	3.13	2.26	9.15
e	77.55	15.56	4.11	2.79	-
f	74.42	17.49	5.06	3.02	-

Fig. 6. SEM and EDS analysis results of surface region after nitrogen permeation treatment at various temperatures for 10 hrs (a) 1050°C (b) 1100°C (c) 1150°C.

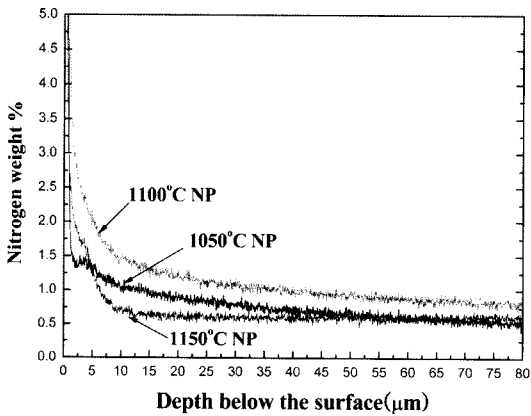


Fig. 7. Changes in nitrogen content with the depth below the surface after nitrogen permeation treatment at various temperatures for 10 hrs.

Fig. 7은 1050°C~1150°C에서 질소침투 열처리 한 시료의 표면에서 내부로 질소농도 변화이다. 최외각 표면에서 5 µm 지점에서의 질소농도는 1100°C에서는 약 2.0%로 가장 높고 1050°C 및 1150°C에서는 각각 1.3%이며 내부로 갈수록 질소농도가 감소하고 있다. 60 µm 지점에서는 질소농도는 1100°C에서는 0.96%, 1050°C 및 1150°C에서는 0.55%로 나타났다. 즉, 표면층에서의 질소 농도는

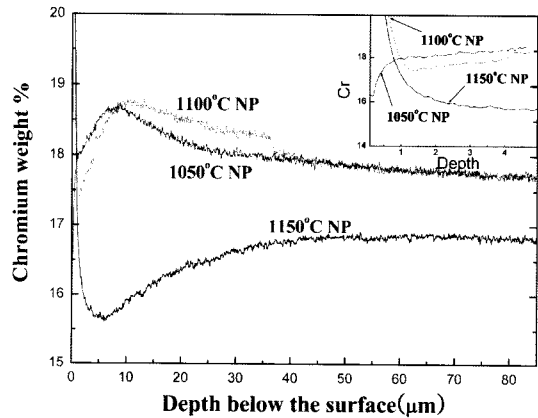


Fig. 8. Changes in chromium content with the depth below the surface after nitrogen permeation treatment at various temperatures for 10 hrs.

1100°C에서 가장 높다. 최외각 표면층의 질소농도가 열처리 온도변화에 따라 특별한 경향성을 가지지 못하는 이유를 규명하고, 표면층의 조직변화를 조사하기 위하여 표면층의 Cr농도변화를 조사하였다.

Fig. 8은 각 온도에서 질소침투 열처리 후 표면에서 내부로의 Cr농도 변화를 나타낸 것이다. Cr농도는 1050°C 및 1100°C에서는 약 9 µm 지점에서 최대값을 보인 후 감소하고 있지만 1150°C에서는 약 5 µm 지점에서 최소값을 보인 후 서서히 증가

하고 있다. 그러나 최외각 표면의 Cr 농도를 자세히 관찰한 Fig. 8의 상부그림은 1100°C와 1150°C에서는 표면에서 질소농도 증가, 1050°C에서는 질소농도가 감소하고 있다. 고온에서 질소침투 열처리에 의해 질소가 표면에서 내부로 침투될 때 질소와 친화력이 큰 Cr, Nb, Ti과 같은 치환형 원소들도 내부에서 표면으로 이동하고 TiN 및 NbN과 같은 질화물이 형성된다고 알려져 있다[13]. 본 실험에서도 1100°C 및 1150°C에서는 내부에서 표면으로 Cr 원자가 이동하고 있으나, 1050°C에서는 이러한 현상이 관찰되지 않는다. 이는 비교적 낮은 질소침투 열처리온도인 1050°C에서 Cr 원자가 내부에서 표면으로 확산되지 않았기 때문이라고 예상할 수 있다. 1100°C에서 최외각 표면의 질소농도가 Fig. 7에서와 같이 가장 높은 이유는 이온도에서 Cr 농도가 가장 높은 것과 관련된다고 생각할 수 있으나 더 많은 검토가 필요하다. Cr 농도의 최대값과 최소값을 비교하면 1050°C 및 1100°C가 1150°C보다 약 3% 높다. Fig. 1 (a) 사진에서 1050°C에서 열처리한 경우에 표면층에 마르텐사이트가 형성된 이유는 페라이트 형성원소인 Cr 농도가 높기 때문이라고 생각할 수 있다. 그러나 1100°C에서 마르텐사이트가 형성되지 않은 이유는 Fig. 7에서와 같이 오스테나이트 형성원소인 질소농도가 표면층에서 가장 높기 때문이라고 생각된다. 이와 같이 질소침투 열처리한 17-4 PH 석출경화형 스테인리스강의 최외각 표면층은 열처리 온도변화에 따른 Cr의 함량변화에 따라 질소의 함량이 변하고 이에 따라 최외각 표면층 조직도 마르텐사이트 또는 오스테나이트 상을 보이고 있다.

Fig. 9는 1150°C에서 10시간 질소침투 열처리한 시료와 1150°C에서 1시간 고용화 어닐링한 시료를 상온의 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 수용액에서 potentiodynamic polarization법으로 내식성 실험한 결과이다. 1150°C에서 10시간 질소침투 열처리(NP)한 시료가 1150°C에서 1시간 고용화 처리(SA)한 시료 보다 임계전류밀도(I<sub>C</sub>), 초기 부동태화 전위(E<sub>pp</sub>) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도(I<sub>p</sub>)가 낮아서 부식저항성이 우수하였다. 이러한 현상은 질소 침투 열처리에 의해 오스테나이트 상으로 변한 표면층의 질소 농도 증가하였기 때문으로 알려져 있다. 즉, 질소가 첨가된 강의 표면층에 존재하는 질소는 부동태 층의 국

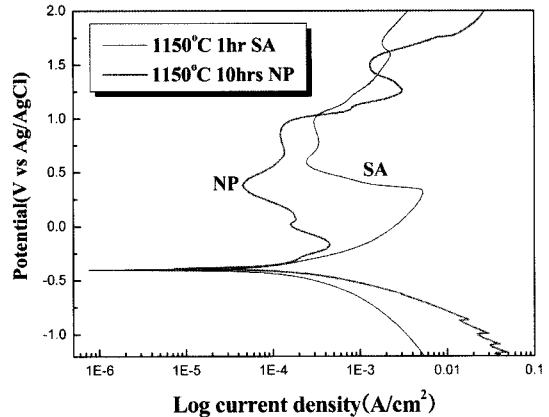


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves for 17-4 PH stainless steel in the solution of 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> after nitrogen permeation treatment.

부적과피 직후에 파괴된 금속표면에 N<sup>-</sup>(-전하를 가진 질소)가 집적되어 pit의 급속한 재 부동태화를 촉진하기 때문에 부식저항성이 우수하다[14].

#### 4. 결 론

17-4 PH 석출경화형 스테인리스강을 1050°C~1150°C에서 질소침투 열처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질소침투 열처리 후 최외각 표면층은 열처리 온도변화에 따른 질소와 Cr의 함량변화에 따라 마르텐사이트 또는 오스테나이트 상, 중간 표면층은 오스테나이트 상 및 내부는 마르텐사이트 조직을 나타내었다.
2. 질소침투 열처리 후 최외각 표면층에는 질소, Nb, Cr 등의 강한 친화력에 의해 NbN, NbCrN 및 탄질화물이 석출되었고 최외각 표면층 경도는 최대 370 Hv, 내부는 340 Hv를 나타내었다. 질소농도는 표면층의 Cr함량에 의해 달라지며, 표면에서 60 μm 깊이에서 1050°C 및 1150°C에서 각각 0.55%, 1100°C에서는 0.96%이었다.
3. 상온에서 1 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액으로 potentiodynamic 시험한 결과 활성태 영역에서 임계전류밀도(I<sub>C</sub>), 초기 부동태화 전위(E<sub>pp</sub>) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류 밀도(I<sub>p</sub>)가 고용화 처리(SA)한 시료 보다 낮아서 부식저항성이 우수 하였다.

## 후 기

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업[RT104-01-03] 지원으로 수행 되었습니다.

## 참고문헌

1. H. Berns : ISIJ International, **36** (1996) 909.
2. H. Berns and S. Siebert : ISIJ International, **36** (1996) 927.
3. W. F. Smith : Structure and Properties of Engineering Alloy, 2nd Edition, McGraw-Hill, 1993, pp. 328.
4. H. Berns : Materials Australia, **33** (2001) 21.
5. K. C. Antony : J. Metals **15** (1963) 922.
6. L. W. Tsay, W. C. Lee, R. K. Shiue, J. W. Wu : Corros. SCI. **44** (2002) 2101.
7. S. Isogawa, H. Yoshida, H. Hosoi and Y. Tozawa : J. Mater. Process. Technol. **74** (1998) 298.
8. U. K. Viswanathan, P. K. K. Nayar, R. Krishnan : Mater. SCI, Technol. **5** (1989) 346.
9. H. J. Rack and D. Kalish : Metall. Trans. **5** (1974) 1595.
10. Y. Sawaragi, H. Teranishi, H. Makiura, M. Miura and M. Kubota : Sumitomo Metals, **37** (1985) 166.
11. R. Ayer, C. F. Klein and C. N. Marzinsky : Metall Trans A **23** (1992) 2455.
12. D. H. Jack and K. H. Jack : JISI **210** (1972) 237.
13. 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, pp. 291.
14. H. J. Grabke : ISIJ International, **36** (1996) 777.