

## STD11 고속도 공구강의 고온 가스질화 처리 및 템퍼링에 관한 연구

공정현\* · 강창룡\*\* · 성장현\*\*\*†

\*동아대학교 신소재공학과

\*\*부경대학교 신소재공학과

\*\*\*신소형재가공청정공정개발연구센터

### A Study on the High Temperature Gas Nitriding and Tempering in STD11 steel

Jung Hyun Kong\*, Chang Yong Kang\*\*, Jang Hyun Sung\*\*\*†

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

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

\*\*\*Center for Advanced Net Shape Manufacturing and Clean Process, Dong-A University,  
840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

**Abstract** The effects of the high temperature gas nitriding (HTGN), tempering and subzero treatment of STD11 steel have been investigated. HTGN treatment was carried out at 1050°C, 1100°C and 1150°C for 1 hr. in an atmosphere of 1 kg/cm<sup>2</sup> nitrogen gas. Tempering and double-tempering were performed at 550°C for 1hr. The surface layer of HTGN-treated steel appeared the precipitates of M<sub>2</sub>N, M<sub>7</sub>C<sub>3</sub> and M<sub>23</sub>C<sub>6</sub> in the matrix of austenite. However, the interior region exhibited martensite with the precipitation of carbides. The nitrogen content of the surface layer appeared ~1.35 wt.%, ~0.83 wt.% and ~0.56 wt.% at the HTGN treatment temperature of 1050°C, 1100°C and 1150°C, respectively. The surface hardness of double-tempered and subzero-treated steel measured the maximum value of 828 Hv, 960 Hv, 750 HV after HTGN treatment at the 1050°C, 1100°C and 1150°C, respectively. These hardness value increased above 230~420 Hv compared with the HTGN-treated steel due to the decrease in retained austenite and existence of fine precipitates.

(Received August 5, 2009; Accepted August 10, 2009)

**Key words:** HTGN, SKD11 steel, double tempering and subzero treatment

### 1. 서 론

오스테나이트상의 높은 질소 고용도를 이용하여 고온의 질소분위기에서 가압하여 강의 표면에서 내부로 질소를 침투 고용시키는 확산 프로세스를 고온 가스 질화(High Temperature Gas Nitriding; HTGN) 또는 고용질화(solution nitriding)로 부르며[1, 2] 강의 표면에 침투된 질소의 농도는 온도, 질소 압력 및 합금 성분의 농도에 따라 달라진다. 고온 가스질화(HTGN)는 주로 Cr, Mo, Mn, 및 W이 첨가된 강과 같이 오스테나이트 상에 질소의 고용도가 높은 원소를 함유한 강에서 수행되고 있다. Cr은 강에서 가장 중요한 합금원소로 질소의 고용도를 증가시키지

만 고용체 상태에서 Ti, Zr, V 및 Nb와 비교하면 질화물 형성 경향이 낮다고 보고되어 있다[3-5]. 그러나, 질소의 고용도를 증가 시키는 합금 원소인 Ti, V, Nb, Cr, Mo 및 Mn을 소량 함유한 강에 질소를 침투시키면 질소와 이들 원소와의 강력한 친화력 때문에 질소가 표면에서 내부로 침투 확산된다[5-7].

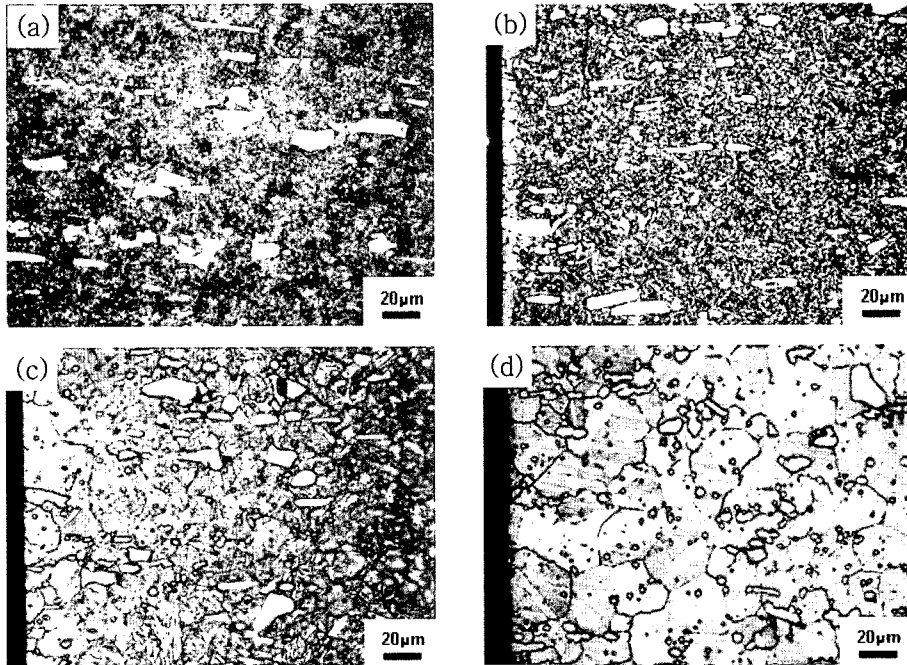
이러한 고온 가스질화에 대한 활발한 연구에도 불구하고, 비교적 Cr 함량이 낮고 높은 탄소 함량을 가진 냉간 공구강의 고온 가스질화에 연구는 거의 없다.

따라서, 본 연구에서는 냉간 공구강인 STD11 강을 이용하여 고온 가스질화(HTGN)한 후 표면과 내부의 상변화, 경도변화, 질소 함량변화 및 석출물의

†E-mail : jhsung@dau.ac.kr

**Table 1.** Chemical composition of specimens (wt.%)

Specimen	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	Mo	N	Fe
STD11	1.50	0.220	0.256	0.023	0.013	12.00	0.229	0.276	0.834	0.014	Bal.

**Fig. 1.** Optical micrographs of STD11 steels after high temperature gas nitriding treatment at various temperatures for 1 hr. (a) as-received (b) 1050°C, (c) 1100°C and (d) 1150°C.

거동을 조사하였고, 고온 가스질화(HTGN)후 템퍼링 한 강에 대해서도 상변화 및 경도변화를 조사하였다.

## 2. 실험방법

시판되고 있는 STD11 냉간 공구강을 고온 가스질화 처리(High Temperature Gas Nitriding: HTGN)에 사용하였다. 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시료는 가로세로두께를 10 mm × 30 mm × 5 mm 크기로 절단하여 표면을 연마한 후, HTGN 처리 시료로 사용하였다.

HTGN 처리는 수직 관상로에서 질소 가스압력을 1 kgf/cm<sup>2</sup>로 유지하고 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 1시간 동안 유지 후 유냉 하였으며, 템퍼링은 Ar gas 분위기에서 1시간 유지 후 유냉을 실시하였다. 더블 템퍼링이 끝난 시료는 액체 질소(-196°C)에서 30분간 서브제로 처리하였다. 각각의 처리가

끝난 시험편은 연마 및 정마 과정을 거쳤다.

조직은 10 ml HNO<sub>3</sub> + 15 ml HCl + 10 ml acetic acid 에서 에칭한 후 광학현미경 및 주사전자현미경(FESEM)을 사용하여 관찰하였다. HTGN 처리 후, 표면에서 내부로의 경도 변화는 마이크로 비커스 경도기(load = 300 g)로 측정하였다.

HTGN 처리가 끝난 시료의 표면에서 내부로의 N, C 및 Cr의 농도 변화는 GDA(Glow Discharge Spectrometer Analysis)를 이용하여 분석하였다. 또한, 미세 석출물 및 기지의 상분석은 X-선 회절 시험을 이용하였다.

## 3. 실험결과

### 3.1 고온 가스질화 처리에 따른 상변화

Fig. 1은 단조/분괴 압연 후 구상화 열처리 된 원소재와, 원소재를 각각 1050°C, 1100°C 및 1150°C

에서 HTGN 처리한 STD11강 단면의 조직사진이다. 원소계는 탄화물과 함께 구상화된 탄화물이 관찰되고 있다. 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 1시간 HTGN 처리한 조직사진은 모두 큰 초정 탄화물들(흰색)이 관찰되고 있는데, 탄화물의 양은 처리온도가 높아질수록 감소하고 있다. 그리고, HTGN 처리한 조직의 표면층에는, 강력한 오스테나이트 안정화 원소인 질소의 침투로 인해 오스테나이트상이 관찰되고 있는데, 처리 온도가 높아질수록 오스테나이트상 영역이 더욱 확장되고 있으며, 결정립이 커지는 것을 알 수 있다.

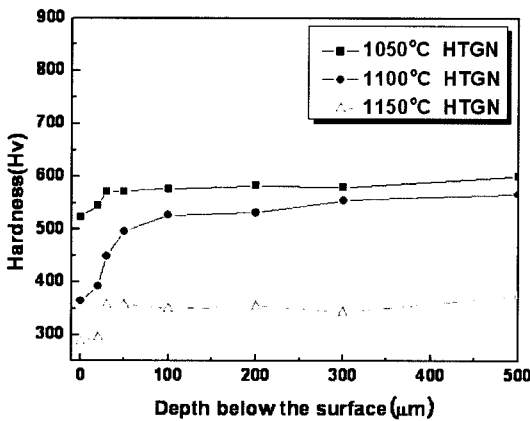
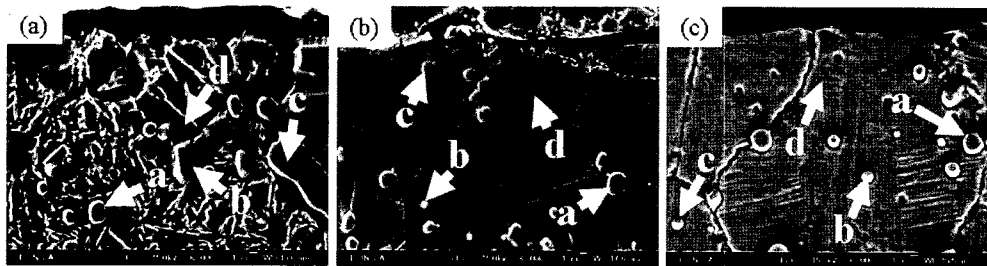


Fig. 2. Hardness as a function of depth below the surface for HTGN-treated STD11 steel at 1050°C, 1100°C and 1150°C for 1 hr.

Fig. 2는 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 각각 1시간 HTGN 처리한 STD11 강 의 표면에서 내부로 의 경도 변화를 나타낸 것이다. 각 온도에서 HTGN 처리한 강 의 표면은 강력한 오스테나이트 형 성원소인 질소가 침투하여 최외각 표면이 내부보다 낮은 경도 값을 보이고 있다[8]. 내부로 갈수록 경도는 다시 상승하여 약 500 μm 이상에서 1050°C는 약 605 Hv, 1100°C는 590 Hv, 1150°C는 약 355 Hv로 일정하다. 또한, HTGN 처리 온도가 상승할수록 표면과 내부 경도는 모두 감소하고 있다. 일반적으로, 강에서 오스테나이트화 온도가 높아질수록 탄화물의 분해량은 커지며, 기지에 고용된 탄소의 양이 많아질수록 Ms 점은 낮아진다고 보고되고 있다[11]. 따라서, 본 실험에서 HTGN 처리온도가 높아질수록 탄화물의 분해량이 많아지고 분해된 탄소가 기지내로 고용되면서 Ms 점은 점점 낮아져서 냉각시 변태되는 마르텐사이트의 양은 적어지며 상대적으로 잔류 오스테나이트 양은 많을 것으로 판단된다.

Fig. 3은 HTGN 처리한 강 의 최외각 표면의 SEM-EDS 분석 결과이다. 세 사진 모두 1~3 μm 크기의 round type 석출물들이 관찰되고 있으며, 이러한 석출물의 양은 HTGN 처리 온도가 높아질수록 감소하고 있다. 그리고, 결정립의 크기는 Fig. 1 의 조직사진에서와 같이 온도가 높아질수록 매우 조대해지고 있다. STD11 공구강의 탄화물 석출과 관



	wt.%							wt.%							wt.%					
	Fe	C	N	Cr	V	Mo		Fe	C	N	Cr	V	Mo		Fe	C	N	Cr	V	Mo
a	37.74	10.87	1.59	45.60	1.75	2.45	a	36.83	18.03	-	40.73	1.93	2.47	a	32.03	5.06	1.17	59.87	1.87	-
b	35.88	13.30	-	47.16	1.75	1.91	b	75.14	13.92	4.27	6.66	-	-	b	34.03	5.49	0.46	58.50	1.52	-
c	36.02	11.85	-	47.96	1.75	2.44	c	33.76	26.14	-	37.84	1.05	1.22	c	34.50	4.85	0.39	57.93	2.33	-
d	86.50	5.32	-	8.18	-	-	d	64.53	26.37	-	9.10	-	-	d	80.55	2.81	1.07	14.36	-	1.21

Fig. 3. SEM micrographs and EDS analysis results of surface layer after HTGN treatment at (a) 1050°C, (b) 1100°C and (c)1150°C.

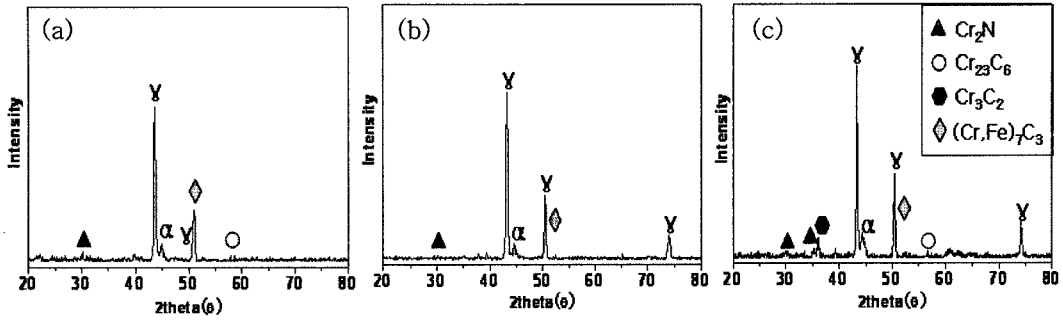


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of STD11 steel after HTGN treatment at various temperature for 1hr. (a) 1050°C, (b) 1100°C and (c) 1150°C.

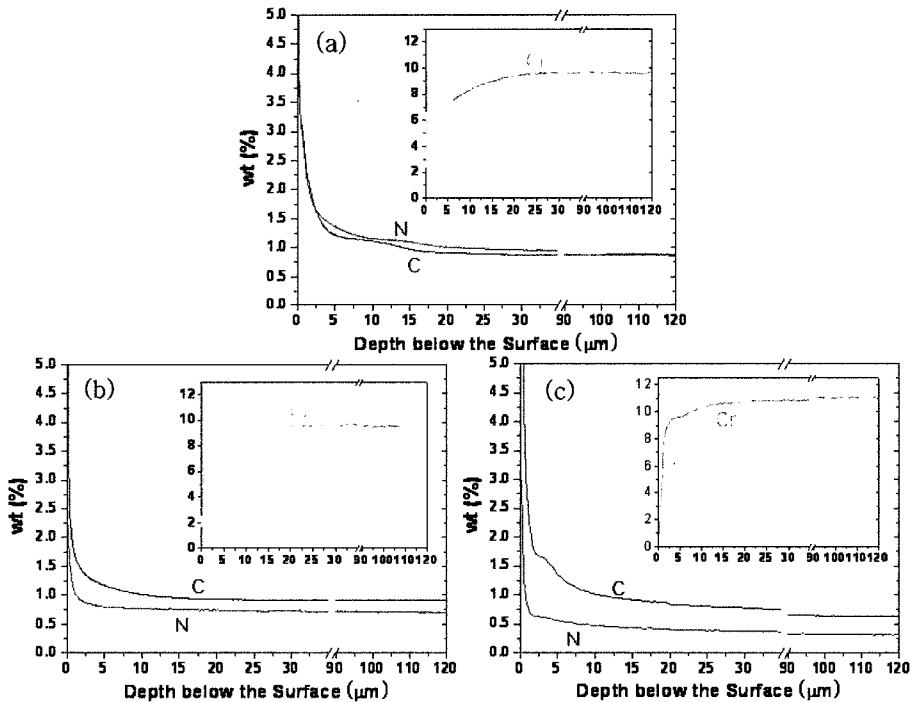


Fig. 5. Changes in C, N and Cr contents with depth below the surface after HTGN treatment at various temperature. (a) 1050°C, (b) 1100°C and (c) 1150°C.

련한 보고에 의하면, 탄화물은 완전한 고상이 되기 전에 고액 공존(mushy zone) 영역인 1250°C에서  $M_7C_3$  탄화물이 생성되기 시작하며, 완전한 고상영역인 1140°C 영역에서  $M_{23}C_6$  탄화물이 생성되고, 460°C 이하에서는 또 다른 종류의 탄화물인  $M_3C_2$ 가 생성된다고 한다[11]. 본 연구에서 각 온도에서 HTGN 처리한 시험편의 EDS 분석결과, Cr, 탄소 및 질소의 함량을 고려해 볼때  $M_7C_3$  또는  $M_{23}C_6$  type의 탄화물 및  $M_2N$  형태의 질화물이 존재하는 것으로 생각된다.

Fig. 4는 표면층에 존재하는 상을 확인하기 위하여 HTGN 처리한 표면을 X-ray 회절시험 한 것이다. 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 모두  $\alpha$ (마르텐사이트) 피크와  $\gamma$ (오스테나이트) 피크가 관찰되고 있으며, 또한 처리온도가 높아질수록  $\gamma$  피크는 더욱 강하게 나타나고 있다. 이것은, 고온이 될수록 고용되는 탄화물의 양이 많아지고 잔류 오스테나이트 양이 많아지기 때문이다. 그리고,  $Cr_2N$  및  $(Cr, Fe)_7C_3$ ,  $Cr_{23}C_6$ ,  $Cr_3C_2$  형태의 탄화물 피크가 관찰되고 있다. Fig. 5는 HTGN 처리한 STD11 강 표면에서

내부로 탄소, 질소 및 Cr의 농도 변화를 나타낸 것이다. 최외각 표면에서 약 5  $\mu\text{m}$  지점의 질소 농도는 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 각각 1.35 wt.%, 0.80 wt.% 및 0.56 wt.% 나타내었고, 120  $\mu\text{m}$  지점에서는 각각 0.85 wt.%, 0.70 wt.% 및 0.31 wt.%를 보였다. 즉, 질소의 함량은 HTGN 처리 온도가 상승할수록 점차 낮아지고 있다. 고온 가스질화 처리에 의해 질소가 표면에서 내부로 침투될 때 질소와 친화력이 큰 Cr, Nb, Ti 과 같은 치환형 원소들은 내부에서 표면으로 이동하며  $\text{Cr}_x\text{N}$ , TiN 및 NbN과 같은 질화물이 형성된다고 알려져 있다 [7]. 본 실험에서 Cr 함량을 분석한 결과, 내부에서 일정한 값을 보이고 있으나 최외각 표면부터 5  $\mu\text{m}$  지점까지 그 함량은 상대적으로 낮다. 이것은 질소가 침투될 때 질소와 강력한 친화력을 가진 Cr이 내부에서 표면으로 이동하여 Cr 고갈지역이 나타나기 때문으로 판단된다[9]. 탄소는 질소의 침투를 방해하는 대표적인 원소로써, HTGN 처리 온도가 높아질수록 질소의 거동과는 반대로 표면에서 더욱 높게 나타나고 있다. 이것은, 앞에서 언급한바와 같이 온도가 상승할수록 많은 탄화물의 분해로 인해 기지에 고용되는 탄소의 함량이 많아지고, 이 탄소는 탄소 포텐셜이 '0' 인 표면으로 이동하는 탈탄 과정이 진행되기 때문이라고 판단된다. 즉, 질소가 표면에서 내부로 이동할 때 탄소는 내부에서 표면으로 이동하며, 고온이 될수록 이러한 현상은 더욱 현저하여 고온에서는 질소함량이 낮아지고 있다고 생각된다.

### 3.2 고온 가스질화 후 템퍼링에 따른 상변화

STD11 강은 1.5%의 높은 탄소함량과 합금원소의 첨가로 경화능이 뛰어나고, 강도대비 인성이 우수할 뿐만 아니라, 높은 내마멸성으로 인해 공구강 소재 및 금형용 소재로 널리 사용되고 있다[8, 11]. 그러나, 높은 탄소함량으로 인해 Ms 와 Mf 점이 저하되어 많은 양의 잔류 오스테나이트를 생성하며 이러한 경향은 앞에서 본 것처럼 HTGN 처리온도가 높아질수록 더욱 뚜렷하다. 따라서, 본 연구에서 HTGN 처리 후 잔류 오스테나이트를 제거시켜 표면 경도 및 내마모성 향상을 위해 더블 템퍼링 후 subzero 처리를 하였다.

Fig. 6은 HTGN 처리된 강의 2차 경화 효과가

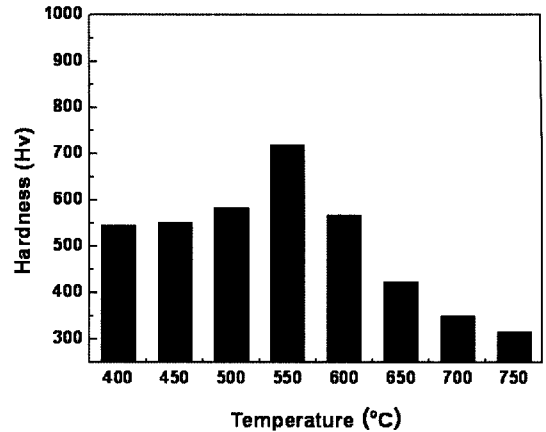
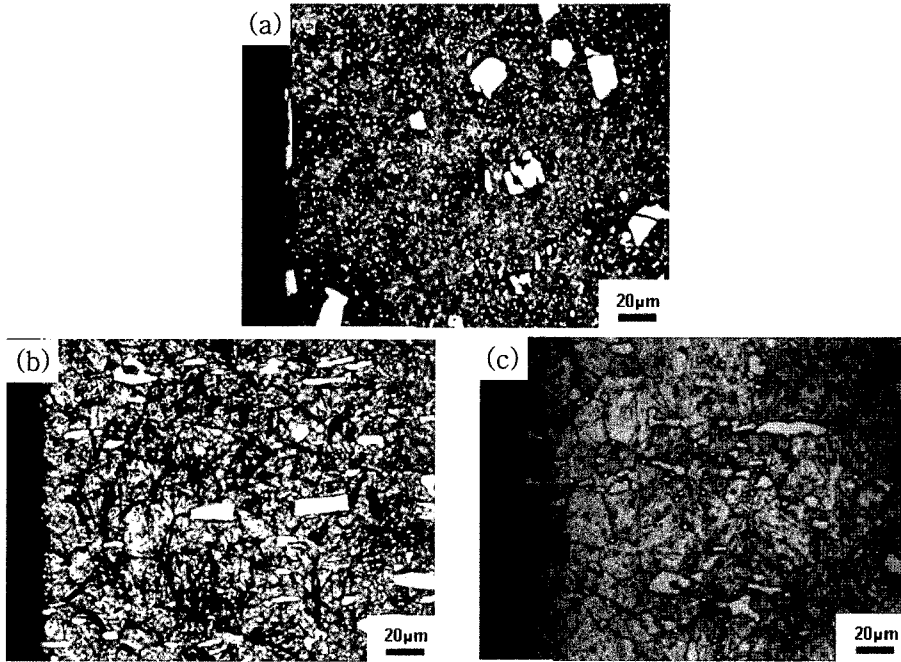


Fig. 6. Variation in the hardness as a function of the tempering temperature after HTGN treatment at 1100°C.

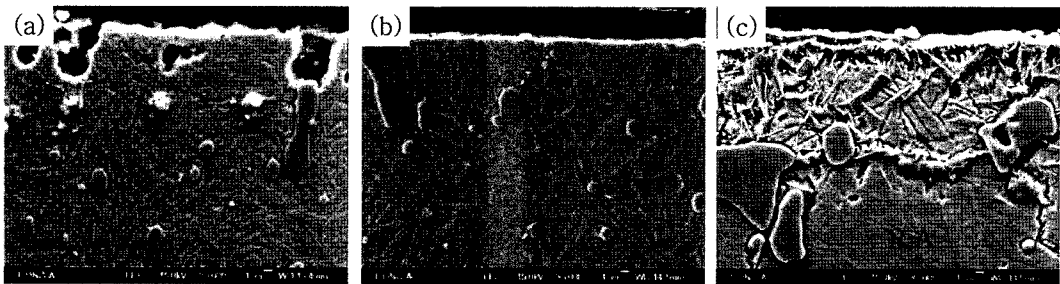
나타나는 템퍼링 온도를 찾기 위해 1100°C에서 1시간 HTGN 처리 후 400°C에서 750°C까지 각각 1시간 템퍼링하여, 표면 경도를 측정하였다. 2차 경화는 550°C에서 나타났으며 약 720 Hv의 경도값을 보이고 있다. 따라서, 본 연구에서는 HTGN 처리 후 550°C에서 1차 템퍼링 및 2차 템퍼링 후 subzero 처리하여 미세조직 변화 및 경도 변화를 조사하였다.

Fig. 7과 Fig. 8은 HTGN 처리 후 550°C에서 더블 템퍼링 및 subzero 처리한 광학현미경 및 SEM 조직사진이다. HTGN 처리만 실시한 Fig. 1의 광학현미경 조직사진과 Fig. 3의 주사전자 현미경 조직사진과 비교해보면, 표면에 존재하였던 대부분의 오스테나이트상이 템퍼드 마르텐사이트상으로 변태되었다. 또한, 1  $\mu\text{m}$  이하의 미세 석출물도 관찰된다. 더블 템퍼링 및 subzero 처리 후 이러한 미세 석출물은 2차 경화 현상과 함께, 강의 경도를 상승시키는 원인이 된다고 알려져 있다[12]. 1150°C에서 HTGN 처리한 Fig. 7(c)와 Fig. 8(c)에서는 최외각 표면층이 템퍼드 마르텐사이트로 변태되었으나, 표면층 안쪽은 여전히 잔류 오스테나이트상이 존재하고 있다. 따라서, 표면에서 경도가 일시적으로 감소하는 영역이 있을 것으로 생각된다.

Fig. 9는 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 HTGN 처리 후, 550°C에서 더블 템퍼링 및 subzero 처리한 강의 표면을 X-ray 회절시험 한 것이다. HTGN 처리 후  $\gamma$  피크의 강도가 높게 나타났으나, 더블 템퍼



**Fig. 7.** Optical micrographs of double-tempered and subzero-treated STD11 steels after HTGN treatment for 1 hr.  
 (a) 1050°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment.  
 (b) 1100°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment.  
 (c) 1150°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment.

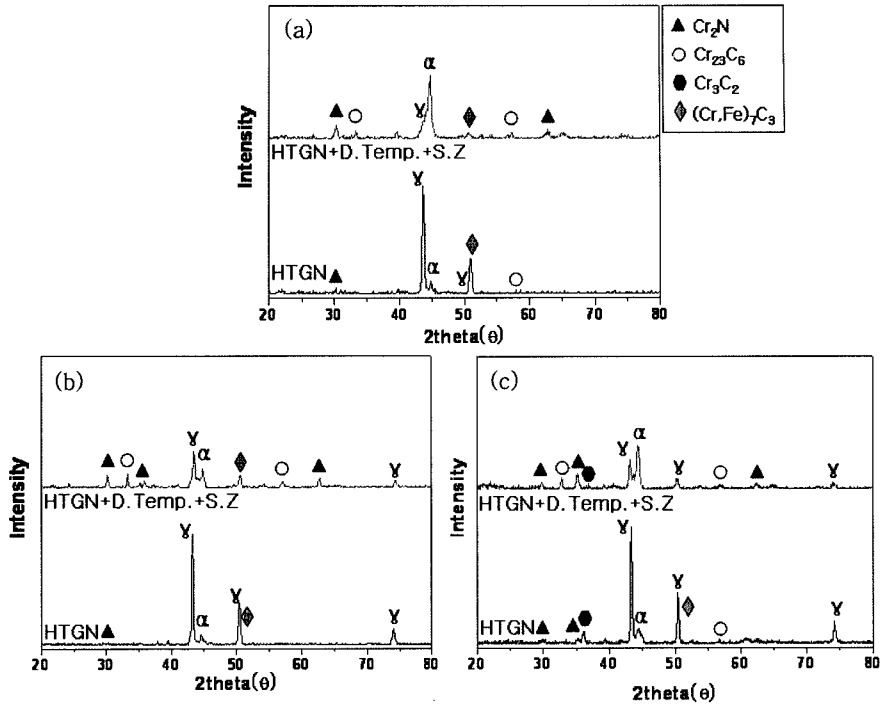


**Fig. 8.** SEM micrographs of duouble-tempered and subzero-treated STD11 steels after HTGN treatment for 1 hr.  
 (a) 1050°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment.  
 (b) 1100°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment.  
 (c) 1150°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment.

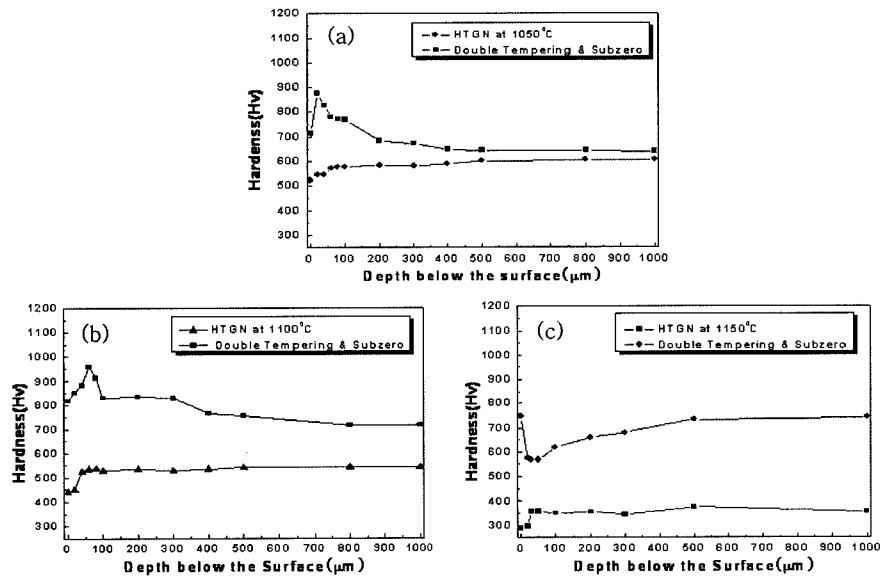
링 및 subzero 처리 후  $\gamma$  피크의 강도는 감소하였고,  $\alpha$  피크의 강도는 상대적으로 증가하였다. 따라서, 더블 템퍼링 및 subzero 처리 후 잔류 오스테나이트가 대부분 제거된 것으로 보이지만, 표면에 침투된 질소 원자의 영향으로 오스테나이트 상이 완전히 제거되지는 않았다. 또한,  $Cr_2N$  질화물 및 탄화물 역시 계속 검출되었다.

Fig. 10은 각 온도에서 HTGN 처리 한 경도값과

550°C에서 더블 템퍼링 및 subzero 처리 한 강의 표면에서 내부로의 경도 변화를 나타낸 것이다. 각각의 온도에서 HTGN 처리 후 더블 템퍼링 및 subzero 처리한 결과 모두 표면 및 내부 경도가 상승하였다. 1050°C에서 HTGN 처리한 더블 템퍼링 및 subzero 처리한 시험편의 최외각 표면 경도는 약 715 Hv이며, 최고경도는 표면에서 약 20  $\mu m$  지점에서 828 Hv를 나타내었다(a). 이것은 HTGN 처



**Fig. 9.** X-ray diffraction patterns of double-tempered and subzero-treated STD11 steel after HTGN treatment for 1 hr. (a) 1050°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment. (b) 1100°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment. (c) 1150°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment.



**Fig. 10.** Hardness as a function of depth below the surface for HTGN, double tempered, and subzero-treated in STD11 steel. (a) 1050°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment. (b) 1100°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment. (c) 1150°C HTGN + 550°C double tempering + subzero treatment.

리한 시험편의 동일지점 표면 경도보다 약 230 Hv 이상 상승한 것이다. 1100°C에서 HTGN 처리한 후 550°C에서 더블 템퍼링 및 subzero 처리 한 시험편의 최외각 표면 경도는 815 Hv를 나타내었고, 최외각 표면에서 약 60  $\mu\text{m}$  지점에서는 약 960 Hv로 최고 경도를 나타내었다(b). 역시, HTGN 처리 후 2차 템퍼링 및 subzero 처리 한 표면경도가 HTGN 처리만한 동일지점에서의 표면경도보다 약 420 Hv 상승하였다. 1150°C에서 HTGN 처리한 후 550°C에서 더블 템퍼링 및 subzero 처리 한 시험편의 최외각 표면 경도는 약 750 Hv를 나타내었고, 20~50  $\mu\text{m}$  지점에서 경도값은 일시적으로 감소하였다(c). 이것은 서브제로 처리 후에도 여전히 오스테나이트상 잔류하기 때문으로 판단된다.

#### 4. 결 론

STD11 강을 1050°C, 1100°C 및 1150°C에서 HTGN 처리 한 후, 550°C에서 더블 템퍼링 및 subzero 처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. STD11 강을 1시간 HTGN 처리 한 결과 약 5  $\mu\text{m}$  지점에서 질소의 함량은 1050°C는 약 1.35 wt.%, 1100°C에서 약 0.83 wt.%, 1150°C에서는 0.56 wt.% 이었으며, HTGN 처리온도가 상승할수록 질소의 양은 침투깊이 전체에 걸쳐 감소하였다. 이것은, 온도가 상승할수록 많은 탄화물의 분해로 인해 기지에 고용되는 탄소의 함량이 많아져, 표면에서 내부로 침투, 확산하는 질소의 이동을 방해하기 때문으로 판단된다.

2. HTGN 처리 후 표면에는  $\text{Cr}_2\text{N}$  및  $\text{M}_7\text{C}_3$   $\{(\text{Cr,Fe})_7\text{C}_3\}$ ,  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  형태의 질화물 및 탄화물이 석출되었다. 이러한 질화물 및 탄화물은 더블 템퍼링 및 subzero 처리 후 미세하게 형성, 분산되어 표면 경도를 상승시키는 것으로 판단된다.

3. HTGN 처리 후 오스테나이트상이 생성되어, 최외각 표면 경도는 내부 경도보다 약 100~150 Hv 낮게 나타났다. 그러나, 550°C에서 더블 템퍼링 및

subzero 처리하여 오스테나이트 상이 템퍼드 마르텐사이트 상으로의 변태하여 표면 최고경도는 각각 828 Hv, 960 Hv 및 750 Hv를 보였다. 이 값은 HTGN 처리만 한 동일지점의 경도값 보다 약 230 Hv~420 Hv 상승된 값이다.

#### 후 기

본 연구는 산업자원부 지정 지역혁신센터사업 신소재개발공정정공정개발연구센터 지원으로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. H. Berns and Sibine Siebert : ISIJ International, **36** (1996) 927-931.
2. D. K. Yoo and J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **19** (2006) 39.
3. A. H. Satir-Kolorz and H. K. Feichtinger, A. Metallkde, **82** (1991) 689.
4. D. K. Yoo, J. U. Park, D. W. Joo, K. D. Kim and J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **13**(3) (2000) 151-157.
5. D. K. Yoo, D. W. Joo, Insoo Kim, C. Y. Kang and J. H. Sung : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **15** (2002) 5764.
6. J. W. Simmons : Materials Science and Engineering **A207** (1996) 159-169.
7. D. K. Yoo, H. J. Lee, C. Y. Kang, K. H. Kim, Y. H. Kim and J. H. Sung : Solid State Phenomena **118** (2006) 149-154.
8. 김문일 역 : 熱處理 가이드북 공구강의 熱處理 Chapter. **8** (1994) 261-301.
9. V. G. Garvriľjuk and H. Berns : High Nitrogen steels (1999) 215-218.
10. J. H. Kong, J. H. Sung, S. G. Kim and S. W. Kim : Solid State Phenomena **118** (2006) 115-120.
11. K. -J. Hong, W. -G. Kang, J. -H. Song, I. -S. Chung and K. -A. Lee: J. Kor. Inst. Met. & Mater. **46**(12) (2008) 800-808.
12. H. W. Lee, J. H. Kong, D. J. Lee, H. Y. On and J. H. Sung : Materials and Design **30** (2009) 1691-1696.
13. J. H. Kong, D. J. Lee, H. Y. On, J. H. Sung and H. W. Lee : Met. Mater. Int. **15**(2) (2009) 179-185.