

스테인레스강의 가스질화 후 내식특성에 미치는 열처리조건의 영향

김한군[†] · 김용현

부경대학교 신소재공학부

Effects of Heat Treatment on Corrosion Resistance Properties of Gas Nitrided Stainless Steels

H. G. Kim[†], Y. H. Kim

Division of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Pusan 608-737, Korea

Abstract Gas nitriding and post oxidation were performed on stainless steels and SACM 645 steel. With increasing gas nitriding time, the increasing rate of nitrided layer was most rapid on SACM 645 steel and the nitriding depth of nitrided layer was most narrow on STS 304 steel among three steels. Corrosion resistance was increased with post oxidation on stainless steels and with increasing time the effect of corrosion resistance was decreased to compare with relatively short gas nitriding time. An improvement effect of corrosion resistance was consisted of predominantly on austenitic stainless steel by post oxidation after gas nitriding among three steels and it was relatively less influenced on martensitic stainless steel.

(Received August 25, 2009; Accepted September 4, 2009)

Key words : Gas nitriding, Post oxidation, Corrosion resistance, Austenitic stainless steel, Martensitic stainless steel.

1. 서 론

스테인레스강의 일반적인 특징은 내식성이 우수하여 부식 환경에서의 산업설비로 주로 사용된다. 스테인레스강에서 내마모성을 필요로 하는 경우에는 일반적으로 이온질화[1, 2]를 실시하여 경도를 증가시켜 필요한 성질을 얻는다. 그러나 가스질화나 연질화를 실시하기 위해서는 표면에 생성되는 Cr_xO 때문에 질화를 성공적으로 시키기 위해서는 특별한 전처리가 필요하다[3, 4]. 스테인레스강은 우수한 내식성으로 그 수요가 증가하고 있지만, 스테인레스강을 질화시키면 표면경도 및 내마모성은 증가하지만 내식성이 저하된다[5, 6]. 이는 질소가 크롬과 결합하여 질화 후 모재의 내식성을 감소시키기 때문이다[7-9]. 따라서 내식성을 중요시 하는 강에서는 질화 처리 후 내식성을 개선시킬 수 있는 방법이 필요하다. 이러한 문제점을 해결하기 위하여 개발된 산질화공정은 질화 깊이를 깊게하고 표면층에 산화피막을 형성시켜 스테인레스강 질화시 내식성을 증가시킬 수 있는 방법으로 사용되고 있다[10]. 산질화의 방법으로는 암모

니아 가스 중에 산소를 첨가한 분위기 중에서 질화 처리하거나, 질화처리 후 수증기를 투입하는 복합처리법 등이 있다. 피처리물 표면에 산화층(Fe_3O_4)을 생성시켜 내식성, 내마모성, 내피로성, 강도 향상뿐만 아니라 환경 친화적인 방법으로 알려져 있다[11].

산질화의 원리는 질화 처리표면 화합물 층의 최외곽에 형성된 다공질 표면에서 로내의 산소와 철원자가 결합하여 산화 피막을 형성시키고, 내부로 산소가 들어가 산화철 형태로 결합하여 이러한 반응이 반복되어 산화층이 성장되어 산화피막이 생성된다. 이때의 산화층(Fe_3O_4 , 검은녹)은 붉은녹(Fe_2O_3)과 달리 일정량의 산화막을 형성하며, 더 이상 확산이 진행되지 않는 특징이 있다[12, 13].

본 실험은 마르텐사이트계 스테인레스강인 STS 410, 오스테나이트 스테인레스강인 STS 304강에 대하여 가스 질화 처리하기 전에 300°C의 환원성 분위기에서 예비처리를 실시하였다. 질화용강인 SACM 645강에 대해서는 예비처리 하지 않고 질화를 실시하였고, 실험에 사용한 전 강종에 대하여 가스 질화 후 산소 첨가법을 이용하여 표면 층에 산화처리를

[†]E-mail : hgkim@pknu.ac.kr

Table 1. Chemical composition of the specimens

Material	Chemical Composition(wt, %)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al
STS 304	0.04	0.42	1.84	0.03	0.01	17.68	7.67	0.08
STS 410	0.13	0.41	0.45	0.02	0.01	11.98	0.31	0.09
SACM 645	0.46	0.27	0.41	0.01	0.01	1.56	0.05	0.82

실시하여 스테인레스강과 일반 질화용 강에 대한 질화 처리 후의 기계적성질 및 내식특성에 미치는 영향을 상호 비교 고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제작

본 실험에 사용된 시편은 일반 시중에서 판매되는 강종을 사용하였으며, Ø15×3 mm 크기의 디스크 형태로 가공하여 사용하였다. 시편은 오스테나이트계 스테인레스강인 STS 304, 마르텐사이트계 스테인레스강의 STS 410 및 질화용강인 SACM 645를 사용하였다. 시편은 우선 균질한 조직을 얻기 위하여 1085°C에서 20분간 가열하여 초기 조직을 일정하게 균질화 처리하였다. 그 후 질화 처리에 앞서 모든 시험편은 #320~#2000까지 미세 연마한 후 광택연마처리 하였다. 가공한 시편의 성분은 분광 분석기를 사용하여 분석하였으며, 그 결과는 Table 1과 같다.

2.2 가스질화 및 산화처리

시험편의 질화처리는 300°C에서 3시간 염화암모늄을 이용하여 스테인레스강의 표면에 형성되어 있는 부동태 피막을 제거처리하는 예비처리를 실시한 다음 암모니아를 사용하는 가스질화처리법으로 520°C에서 24 hr, 48 hr, 72 hr까지 질화시켰다. 질화처리 한 시편에 대하여 400°C에서 1.5 hr 동안 산소 분위기에서 산화처리 한 후 공랭시켰으며, 이때 사용한 열처리 사이클은 Fig. 1과 같다.

2.3 금속조직 및 경도시험

금속조직 시험은 부식액으로 왕수 및 나이탈을 사용하여 부식시키고, 주사전자현미경을 사용하여 질화층 및 산화층 등을 관찰하였다. 질화 경화층 깊이를 측정하기 위한 경도시험은 마이크로 비커스 시험기를

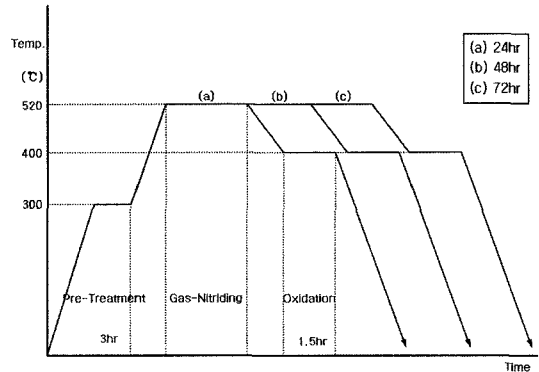


Fig. 1. Heat treatment cycles of post oxidation after gas nitriding.

사용하여 표면에서부터 중심부로 20 μm의 간격으로 측정하고, 유효 경화층 깊이는 400 Hv까지 도달하는 거리로서 측정하고, 전 시편에 대하여 3회씩 측정하여 그 산술평균치를 유효경화층 깊이로 하였다.

2.4 Potentiostat시험

산화처리된 시험편의 내식성의 변화를 관찰하기 위해 Potntiostat시험을 실시하였으며, 시험에 사용된 전해액은 0.5% H₂SO₄용액을 사용하였다. 동일한 시험조건을 유지하기 위해 N₂가스를 30분간 주입하여 수용액내의 용존산소를 완전히 제거하였다. 수소속의 온도는 30°C로 일정하게 유지하였으며, 주사속도는 0.3330 mV/s로 하여 100 mV까지 측정하였다. 사용한 시험 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타내었다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 표면조직 특성

Photo. 1은 STS 410, STS 304 및 SACM 645 강에 대하여 각각 24 hr, 48 hr, 72 hr 가스질화 시킨 다음 1.5 hr 산화처리한 시편의 주사전자현미경 조직사진을 나타낸 것이다. STS 410 시편을 24 hr

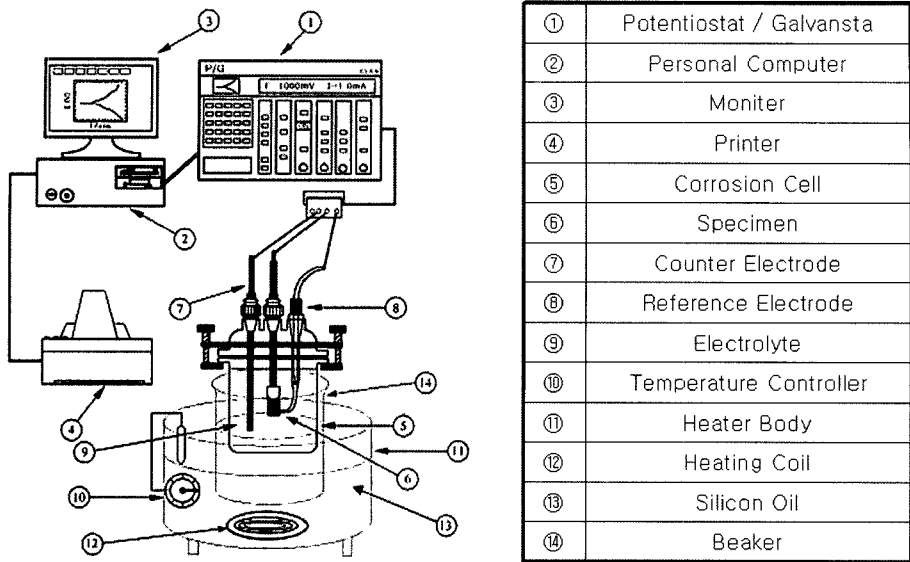


Fig. 2. Schematic diagram of polarization test equipment.

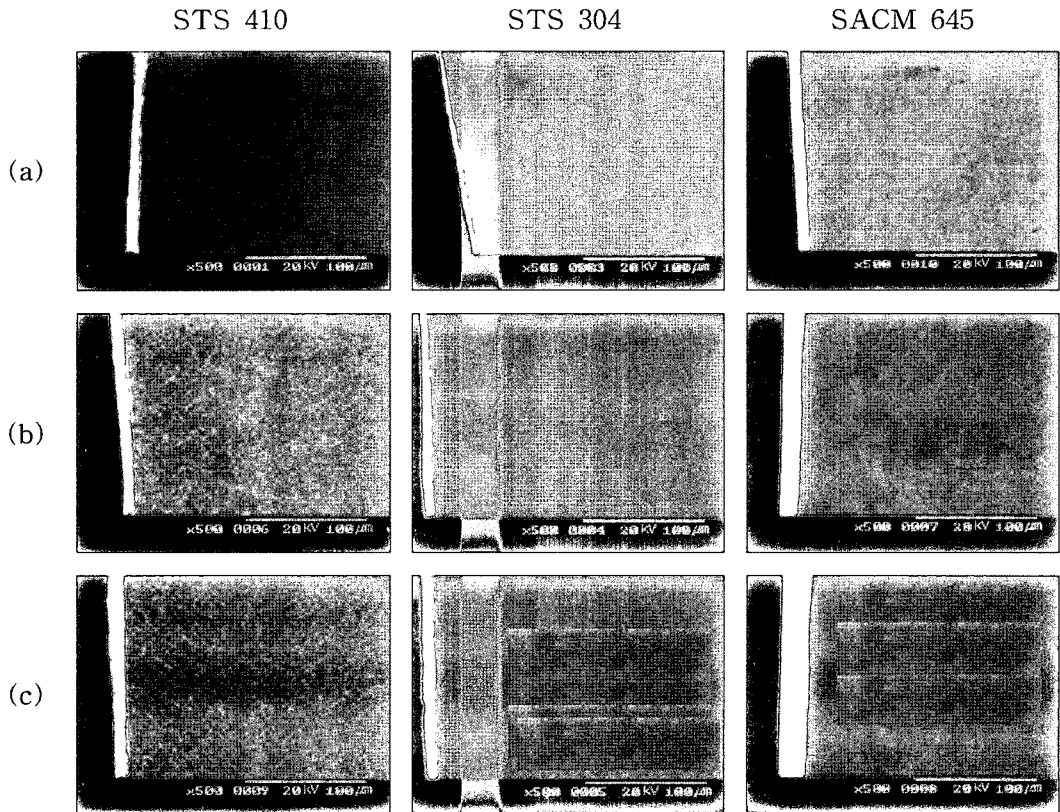


Photo. 1. SEM microstructures of STS 410, STS 304 and SACM 645 steels post oxidized for 1.5hr after gas nitriding treatment at 520°C. Gas nitriding time after pre-treatment : (a) 24 hr (b) 48 hr and (c) 72 hr.

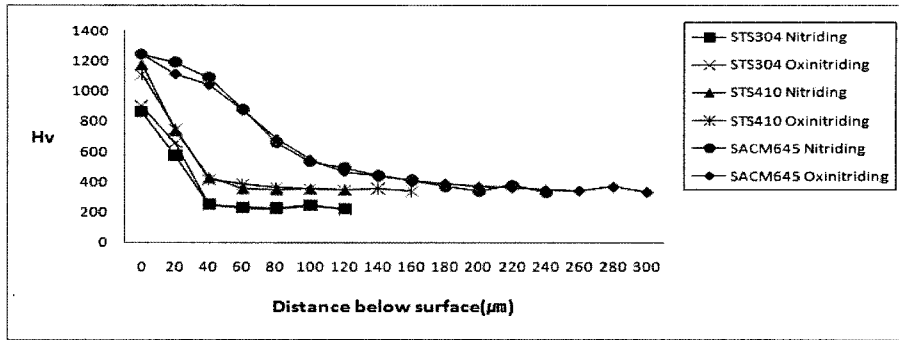


Fig. 3. Vickers hardness comparison between nitriding and oxinitriding treatment of the STS 304, STS 410 and SACM 645 specimens after pre-heat treatment for 3 hr at 300°C, and followed by oxidized for 1.5hr after gas nitriding treatment for 24 hr.

가스질화시킨 후 산화처리한 사진(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 표면층에 산화층이 나타나 있고, 그 아래 층에 질화된 백층 조직이 나타나며, 내부로 들어 감에 따라 질소의 확산 층이 나타나고 있음을 알 수 있다. 질화 시간을 증가시킨 48 hr, 72 hr 가스 질화 처리 후 산화처리한 사진(b), (c)에서는 가스질화시간의 증가에 비례하여 질화층의 깊이가 증가하고 있다. 이러한 현상은 STS 304 및 SACM 645강에서도 비슷한 경향을 나타내고 있다[14].

3.2 경도분포 특성

3.2.1 표면으로 부터의 경도변화

Fig. 3은 300°C에서 3시간 예비처리를 실시한 다음 24hr 가스질화 한 시험편에 1.5 hr 산화처리한 STS 304, STS 410 및 SACM 645강에 대하여 가스질화만 실시 한 경우와 가스질화 후 다시 산화처리를 실시한 경우에 대하여 표면으로부터 내부로 향하여 20 μm 간격으로 경도 분포를 나타낸 것이다. 여기서 볼 수 있는 바와 같이 3가지 강종 중 가스 질화처리만 실시한 경우와 산화처리까지 실시한 경우 공히 SACM 645강의 표면 경도가 가장 높게 나타나며, 그 값은 1230 Hv 정도이다. 질화용 강인 SACM 645의 질화성이 가장 우수하고 이것은 이 강에 함유된 질화물 형성원소인 Al의 영향 때문이다[9].

STS 304강의 경우에는 표면 경도 뿐 만 아니라 표면 아래의 경도 분포도 3가지 강종 중 가장 낮게 나타나고 있다. 이것은 STS 304 강이 오스테나이트계 스테인레스 강이며, Table 1에서 보는 바와 같이 크롬 니켈 망간 등 합금원소 함유량이 높고 이들

합금원소가 질소가 강 내부로 확산할 때 확산 속도를 지연시키는 작용을 하기 때문인 것으로 생각할 수 있다. STS 304강의 경우에도 질화와 산질화의 경우 표면 경도가 거의 비슷하게 나타나고 있으며, 표면 경도는 900 Hv 정도이다.

STS 410 강 의 경우에는 표면 경도가 SACM 645와 거의 비슷한 표면 경도를 나타내지만 내부로 들어감에 따라 경화 깊이가 감소하는 경향을 나타내는데, 이것은 SACM 645에 비하여 상대적으로 크롬 등의 합금원소 함유량이 높아서 표면 경도는 비교적 높지만, 합금원소가 질소가 내부로의 확산을 방해하여 상대적으로 내부로 들어감에 따라 질화깊이가 감소하는 원인으로 생각할 수 있다. STS 410강의 경우 표면 경도 및 경화 깊이는 3개 강종 가운데 중간적인 특성을 나타내고 있으며, 이러한 원인은 합금원소의 함유량에 따른 결과로 생각 할 수 있으며 STS 410 강은 크롬의 함유량이 3개 강종 중 중간 정도 함유되어 있고 니켈 및 다른 원소의 영향도 이와 비슷한 영향을 미친 것으로 생각된다.

STS 304강의 경우에는 예비처리하지 않고 바로 가스질화 처리한 경우에는 질화가 이루어지지 않았으나, 예비처리를 실시한 경우에는 Fig. 3에서 보는 바와 같이 표면 경도가 900 Hv 정도로 질화처리 효과가 나타났다. 그러나 STS 304 강 의 경우 표면 경도나 표면아래 경도 모두 3가지 강종 중 경도 분포가 가장 낮게 나타났다.

Fig. 4는 예비처리 다음 48시간 가스 질화 한 후 1.5 hr 산화처리 한 STS 304, STS 410 및 SACM 645에서의 표면으로 부터의 경도분포를 나타

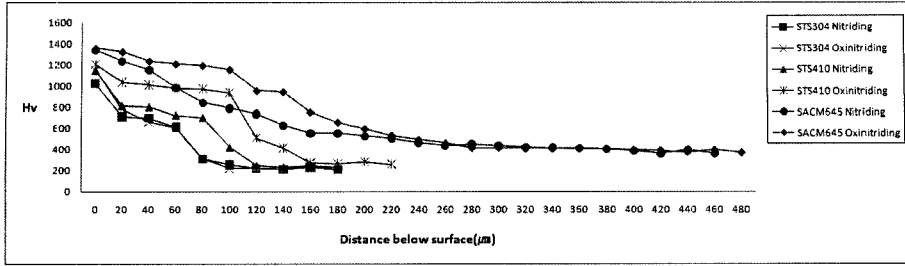


Fig. 4. Vickers hardness comparison between nitriding and oxynitriding treatment of the STS 304, STS 410 and SACM 645 specimens after pre-heat treatment for 3 hr at 300°C and followed by oxidized for 1.5 hr after gas nitriding treatment for 48 hr.

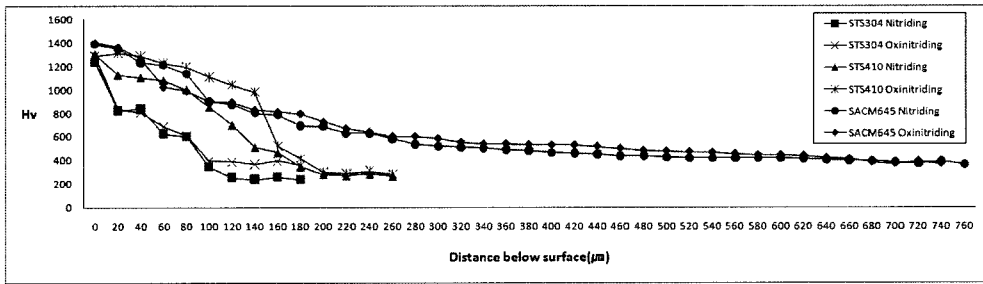


Fig. 5. Vickers hardness comparison between nitriding and oxynitriding treatment of the STS 304, STS 410 and SACM 645 specimens after pre-heat treatment for 3 hr at 300°C, and followed by oxidized for 1.5 hr after gas nitriding treatment for 72 hr.

낸 것이다. 모든 시험편에서 산화처리를 실시한 경우와 실시하지 않은 경우에 표면경도는 거의 비슷하지만 내부로 들어갈수록 산화처리를 실시한 경우의 표면으로부터의 경도가 가스질화 시 보다 다소 높게 나타났다. 이것은 가스질화 후 다시 산화 처리를 실시할 때 표면층의 백층이 내부로 확산함에 따른 질화층의 증가로 생각할 수 있다. 24시간 질화시킨 경우에 비하여 표면 경도 및 경화층 깊이가 질화 시간에 비례하여 증가하고 있음을 알 수 있으며, STS 304강의 경우 표면 경도 증가가 많이 나타난다. 48시간 가스질화 시킨 경우에도 24시간 질화시킨 경우와 같이 질화특성이 가장 좋은 강종은 SACM 645이며, 가장 낮은 강종은 STS 304강종임을 알 수 있다.

Fig. 5는 예비처리 후 72 hr 가스질화처리 한 경우와 1.5 hr 산화처리를 실시한 경우의 표면에서부터의 경도변화를 나타낸 것이다. 질화시간이 72시간으로 증가되면 모든 시험편의 표면에서의 경도가 Hv 1300~1400까지 증가하는데 특히 STS 304강의 경도 증가 폭이 크게 나타남을 알 수 있다. 여기서

도 질화 후 다시 산화처리 하였을 때 질화층이 다소 높게 나타나는데, 이것은 앞의 24시간 처리한 경우와 비슷한 경향을 나타낸다. 표면에서 내부로 들어감에 따른 경도 분포특성은 앞의 경우와 같이 SACM 645강의 경우가 가장 높게 나타나며, STS 304 강도의 경우가 가장 낮게 나타나고 있다.

3.2.2 질화경화층 깊이

Fig. 6은 가스질화 시간에 따른 시험편에 대한 산화처리를 실시한 경우, 표면에서부터 400 Hv가 되는 곳까지의 거리를 나타내는 질화경화층 깊이를 나타낸 것이다. STS 304의 경우는 가스질화시간이 24 hr에서 48 hr 증가됨에 따라 경화층 깊이는 40 μm에서 60 μm으로 증가하고, 가스질화시간을 48 hr에서 72 hr으로 증가시키면 80 μm으로 증가하여 질화시간에 비례하여 경화층이 증가하는 것을 알 수 있다. STS 410의 경우는 24 hr 가스질화 후 산화처리한 경우는 20 μm이고 48 hr 가스질화 후 산화처리하는 100 μm으로 증가 하였으며, 72 hr 가스질화처리 후 산화처리 한 경우는 180 μm으로 증가되어 질화

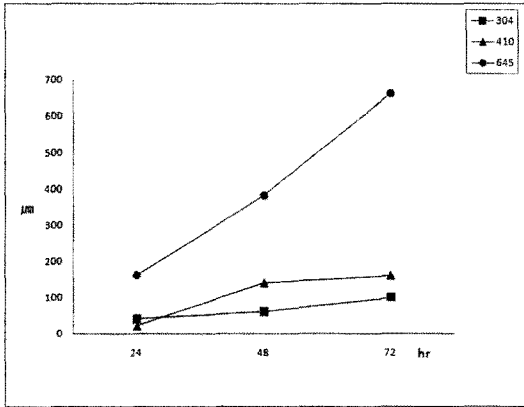


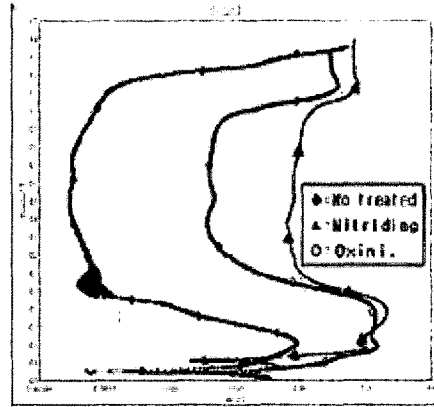
Fig. 6. Hardening depth of post oxidation treated STS 304, STS 410 and SACM 645 steels after gas nitriding for 24 hr, 48 hr and 72 hr.

처리 시간에 증가함에 따라 경화깊이가 증가되고 있다. SACM 645 강에도 가스질화처리 시간이 24 hr, 48 hr, 72 hr로 증가함에 따라서 경화깊이가 160 µm, 380 µm 및 660 µm으로 증가하는데, 질화경화층 깊이가 증가 속도가 스테인레스강에 비하여 빠르게 상승함을 알 수 있다. 여기에 비하여 STS 304강의 경우가 시간 증가에 따른 질화경화층 깊이증가 속도가 가장 낮으며, 동일한 질화처리시간에서 질화경화층 깊이도 가장 낮게 나타난다.

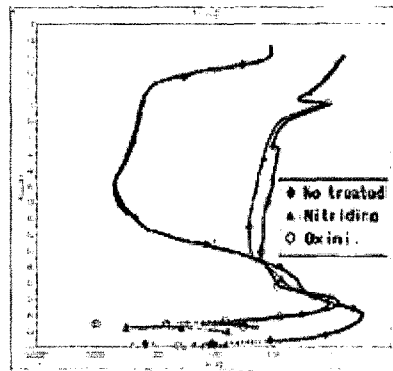
3.3 가스질화 후 산질화 처리에 따른 부식특성

3.3.1 강종에 따른 분극곡선

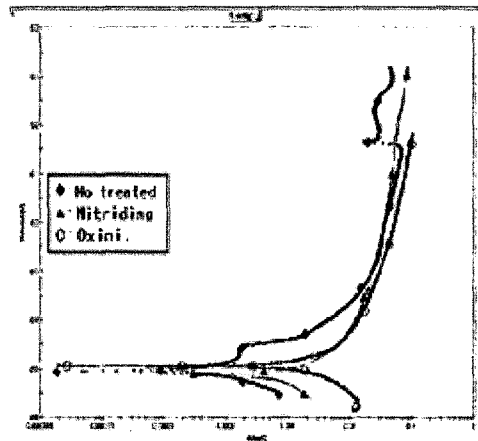
Fig. 7은 STS 304, STS 410 및 SACM 645 강에 대하여 가스 질화처리를 실시하지 않은 시험편과 24 hr 가스질화 처리 한 시험편 그리고 가스질화 처리 후 1.5시간 동안 산화처리한 시험편에 대한 양극 분극시험을 실시한 결과이다. 그림(a) 및 (b)의 스테인레스강의 경우 가스질화를 실시하였을 때 가스 질화처리를 하지 않은 경우 보다 내식성이 현저히 감소하는 것을 알 수 있는데, 이것은 합금원소 함량에 의한 스테인레스강의 질화특성 때문이다[9]. 여기에 비하여 질화용강인 SACM 645강은 질화전후 내식성의 변화가 심하지 않다. 가스질화처리 후 다시 산화처리한 경우 내식성 개선효과는 STS 304강의 경우가 나머지 2가지 강종에 비하여 크게 나타났다. 그림(b)의 STS 410의 경우는 산화처리 시 약간의 내식성의 향상을 보이지만, STS 304에 비하여 증가



(a) STS 304



(b) STS 410



(c) SACM 645

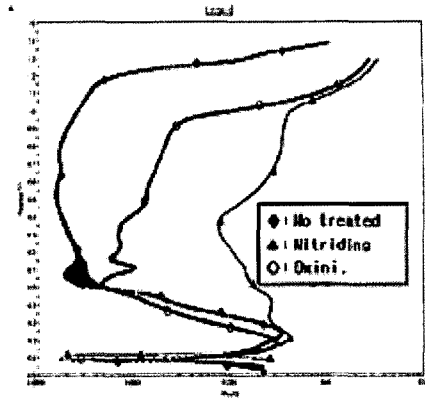
Fig. 7. Comparison of potentiodynamic polarization diagrams to the nirtiding and oxynitriding treatment after gas nitriding treatment for 24 hr.

폭이 크지 않다. 그림(c)의 SACM 645에서는 부동태 영역이 나타나지 않고 있는데, 이것은 내식성이 강한 스테인레스 강의 부식성을 시험하기 위해 전해액으로 5%의 H₂SO₄ 용액을 사용하였고, 스테인레스 강의 산질화에 의한 내식성 개선효과를 비교할 목적으로 SACM 645강에서도 동일한 전해액을 사용한 결과로 생각된다.

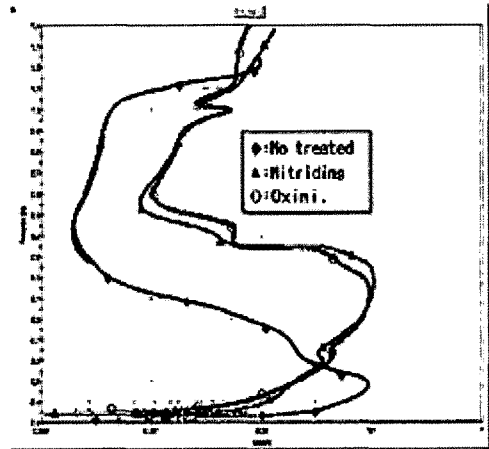
Fig. 8은 STS 304, STS 410 및 SACM 645 강에서 질화처리하지 않은 시험편에 대한 48시간 가스질화 처리 한 시험편과 1.5시간 산화 처리한 시험편에 대한 양극 분극곡선을 비교한 것이다. 그림(a)의 STS 304의 경우는 Fig. 7과 같이 가스질화처리만 실시한 경우보다 산질화처리하였을 때 부동태 영역이 증가되어 내식성이 크게 향상됨을 알 수 있다. 그림(b)의 STS 410에서는 STS 304강에 비하여 내식성의 변화가 심하지 않으며, (c)의 SACM 645에서는 Fig. 7에서처럼 부동태 영역이 나타나지 않고 있다.

Fig. 9는 STS 304, STS 410 및 SACM 645강을 질화처리 하지 않은 시험편과 72시간 가스질화 처리 한 시험편 및 질화처리 후 다시 1.5시간 산질화 처리 한 시험편에 대한 양극 분극곡선을 비교한 것이다. 그림(a)의 STS 304의 경우는 산화처리 시 부동태 영역이 약간 증가하는 것으로 나타나며, 그림(b)의 STS 410에서는 부동태 영역의 변화가 비교적 적으며, 그림(c)의 SACM 645에서는 앞의 Fig. 7과 Fig. 8에서처럼 부동태 영역이 나타나지 않고 있다.

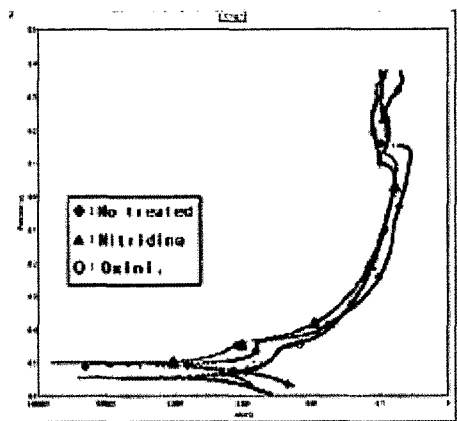
STS 304의 경우에는 질화처리 시간이 24 hr, 48 hr에서는 산질화처리에 의하여 내식성의 증가폭이 크지만 72 hr 처리 시에는 변화폭이 상대적으로 작게 나타남을 알 수 있다. 이것은 질화층 중 백층의 증가폭이 장시간 질화시킨 경우에 상대적으로 깊어져서 내식성에 미치는 영향이 덜 민감해진 것으로 생각된다. STS 410은 질화처리하기 전후의 내식성에는 질화후 내식성이 많이 감소하지만 본 실험조건 중 비교적 장시간에 해당하는 72시간의 경우에는 질화후 산질화처리 후에 내식성에는 비교적 큰 차이가 나지 않고 있다. SACM 645에서는 질화처리 및 산질화 처리후 내식성의 변화에 큰 차이가 나타나지 않았다.



(a) STS 304

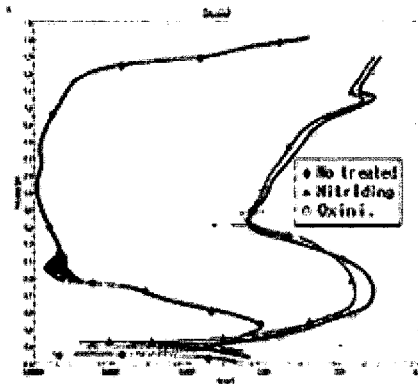


(b) STS 410

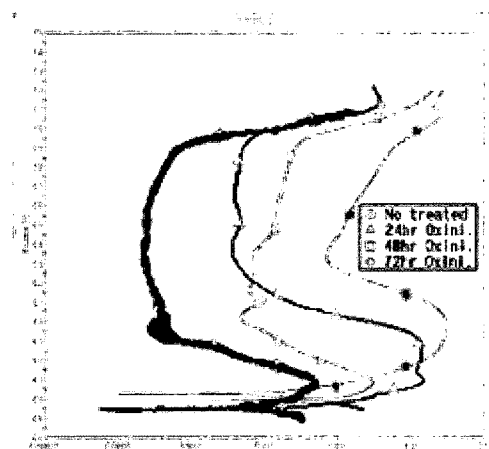


(c) SCAM 645

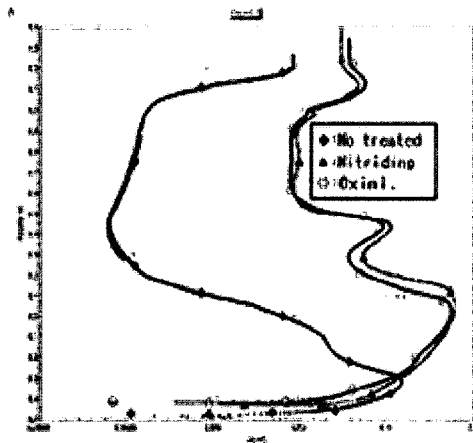
Fig. 8. Comparison of potentiodynamic polarization diagram to the nirtiding and oxynitriding treatment after gas nitriding treatment for 48 hr.



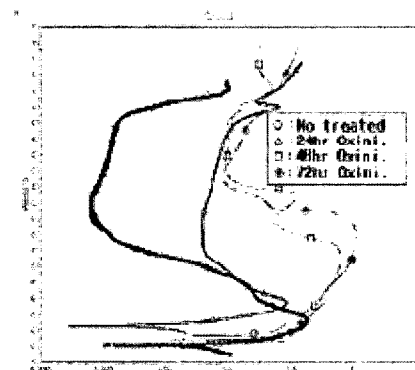
(a) STS 304



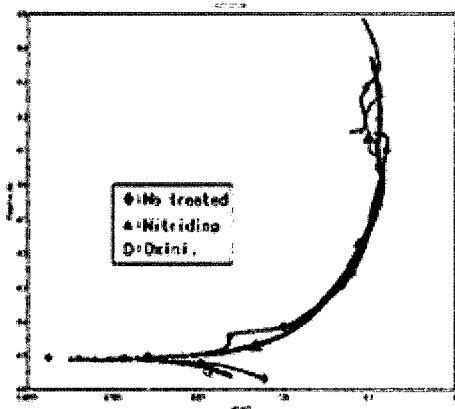
(a) STS 304



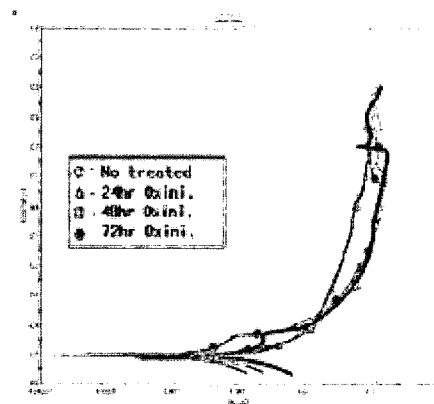
(b) STS 410



(b) STS 410



(c) SCAM 645



(c) SCAM 645

Fig. 9. Comparison of potentiodynamic polarization diagrams to the nirtiding and oxynitriding treatment after gas nitriding treatment for 72 hr.

Fig. 10. Comparison of potentiodynamic polarization diagrams to the nirtiding and oxynitriding treatment after gas nitriding treatment for various times.

3.3.2 가스 질화시간의 변화에 따른 산질화 처리시 양극분극곡선의 분포특성

Fig. 10(a)에서 볼 수 있는 바와 같이 STS 304에서는 가스질화시간이 증가 할수록 산질화처리에 의한 내식성 개선효과가 다른 강에 비하여 상대적으로 많이 나타나고 있다. STS 410의 경우에는 내식성 개선효과가 STS 304 보다는 못하지만 산질화처리에 의하여 내식성 개선효과가 나타나고 있으며, 그림(b)의 STS 410에서는 48 hr, 72 hr에서는 부동태 영역의 변화가 적고, SACM 645에서는 부동태의 영역이 나타나지 않고 있다.

4. 결 론

스테인레스강을 환원성 분위기에서 예비처리한 다음 24시간에서 72시간까지 가스질화 후 1.5시간 산화처리를 실시하여 여러 가지 조건에서 기계적 성질 및 내식성에 미치는 영향에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 질화시간이 상대적으로 짧은 경우의 표면경도는 SACM 645 > STS 410 > STS 304순으로 나타나고, 질화처리 시간이 증가되면 표면경도는 3개의 강종에서 거의 비슷한 값이 얻어졌다.

2. 질화처리 시간증가에 따른 질화경화층 증가속도는 SACM 645강이 가장 빠르고, 동일한 시간질화 후 경화층 깊이는 STS 304강에서 가장 낮게 나타났다.

3. 스테인레스 강에서 가스질화처리 후 산화처리에 의하여 내식성이 증가하며, 시간이 증가 할수록 산화처리시 내식성에 미치는 영향은 짧은 시간에 비하여 상대적으로 감소한다.

4. 질화시간이 증가하면 가스질화 후 산화처리에 의한 내식성 개선효과가 질화시간이 짧은 경우보다 덜 민감하게 나타났다.

5. 세 개의 강종 중 오스테나이트계 스테인레스강인 STS 304에서 산질화처리에 따른 내식성의 향상 효과가 가장 크게 나타나며, 마르텐사이트계 스테인레스강인 STS 410에서는 증가폭이 상대적으로 작게 나타났다.

감사의 글

이 연구는 2008년도 부경대학교 기성회 학술연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. M Staines and S. Hart : Surfae Engineering, **5** (1989) 285.
2. P. C Jindal : J. Vac. Sci Technol., **15** (1978) 313.
3. A. U. Seybolt : Trans. Met. Soc. AIME, **245** (1969) 769.
4. A. M Staines : Heat Treatment of Metals, **4** (1990) 85.
5. W. E. Jones : Power Metall, **2** (1981) 101.
6. Stanley Mocarski and D. William Hall : Am. Power metall int, **23** (1987) 109.
7. E. Menthe, A. Bulak, J. Olfe, A. Zimmermann, K. T. Rie : Improvement of the Mechanical Properties of the Stainless Steel after Plasma Nitriding, Surf Coat. Technol., **1133** (2000) 259.
8. E. Y. Jeng, I. M. Park and I. S. Lee : Korea Journal of Materials Research, **14**(4) (2004) 265.
9. K. -E. Thelning Steel and its Heat Tretment, Second edition (1984) 492.
10. P. Mas and B. Grellet : Le Sursulf Oxynit, Rev. Part. Metall, **28** (1986) 105.
11. J. Poliseor : Cutting Tool Eng. **10** (1978) 24.
12. T. Bell, Y. Sun and A. Suhadi : Vacuum (2000) 14.
13. S. Hoppe : Surface and Coating Techology (1998) 1199.
14. K. H. Jeng and I. S. Lee : Korea Journal of Materials Research, **16**(12) (2006) 766.