



## AISI 316L stainless steel에 저온 플라즈마 침탄 및 질화처리 시 가스조성이 표면특성에 미치는 영향

이인섭<sup>a\*</sup>, 안용식<sup>b</sup>

<sup>a</sup>동의대학교 신소재공학과, <sup>b</sup>부경대학교 신소재공학과

### Effects of Gas Composition on the Characteristics of Surface Layers Produced on AISI316L Stainless Steel during Low Temperature Plasma Nitriding after Low Temperature Plasma Carburizing

Insup Lee<sup>a\*</sup>, Yong-Sik Ahn<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Dongeui University, Busan 614-714, Korea  
<sup>b</sup>Division of Materials Science & Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea  
 (Received April 22, 2009 ; revised April 30, 2009 ; accepted June 30, 2009)

#### Abstract

The 2-step low temperature plasma processes (the combined carburizing and post-nitriding) offer the increase of both surface hardness and thickness of hardened layer and corrosion resistance than the individually processed low temperature nitriding and low temperature carburizing techniques. The 2-step low temperature plasma processes were carried out for improving both the surface hardness and corrosion resistance of AISI 316L stainless steel. The influence of gas compositions on the surface properties during nitriding step were investigated. The expanded austenite ( $\gamma_N$ ) was formed on all of the treated surface. The thickness of  $\gamma_N$  and concentration of N on the surface increased with increasing both nitrogen gas and Ar gas levels in the atmosphere. The thickness of  $\gamma_N$  increased up to about 20  $\mu\text{m}$  and the thickness of entire hardened layer was determined to be about 40  $\mu\text{m}$ . The surface hardness was independent of nitrogen and Ar gas contents and reached up to about 1200 HV<sub>0.1</sub> which is about 5 times higher than that of untreated sample (250 HV<sub>0.1</sub>). The corrosion resistance in 2-step low temperature plasma processed austenitic stainless steels was also much enhanced than that in the untreated austenitic stainless steels due to a high concentration of N on the surface.

*Keywords: Plasma nitriding, Plasma carburizing, Expanded austenite*

## 1. 서 론

강에서의 질소는 오스테나이트 안정화 원소이며, 탄소보다 효율적인 고용강화 원소이며, 항복강도, 인장강도 및 연신율을 동시에 증가시키는 원소이다. 그리고 Cr 결핍영역 형성을 발생시키는 탄화물생성을 억제하여, pitting 부식 저항성을 높이는 것으로 알려져 있다<sup>1,2)</sup>. 이와 같이 질소는 여러 가지 이점으로 인해 스테인리스강의 질소 고용도를 높이기 위해 많은 연구자들이 활발히 노력하고 있다.

304 오스테나이트계 스테인리스강은 소재의 가공성과 내식성이 요구되는 분야에 널리 이용되지만, 해수 분위기에서 pitting 부식이 일어나는 단점이 있다. 이를 해결하기 위하여 몰리브데넘을 첨가한 강이 316 스테인리스강이다. 그러나 표면경도가 낮아 쉽게 마모가 일어나므로 표면처리가 필요하다. 스테인리스강의 표면에 수 nm 정도의 두께의 Cr 산화물인 부동태피막이 존재하여 침입형원소인 질소 및 탄소의 침투를 힘들게 한다. 따라서 가스 및 염욕을 이용하여 스테인리스강의 표면경도화처리시 많은 어려움이 예상된다. 플라즈마를 이용하면 플라즈마의 스퍼터링 효과에 의하여 표면에 존재하는

\*Corresponding author. E-mail : islee@deu.ac.kr

산화막을 제거하여 질소와 탄소의 침투를 원활하게 할 수 있어서 경도 및 내마모성을 증가시킬 수 있다. 그러나 플라즈마처리된 오스테나이트계 스테인리스강의 내식성은 CrN의 석출로 인한 Cr 고갈 영역의 존재로 감소한다. 이를 해결하기 위하여 Sun 등<sup>3,7)</sup>은 저온(350~450°C)에서 플라즈마 질화처리를 실시하여 표면에 질소를 주입하면, 질화물(CrN)을 생성하지 않고 N이 과고용된 오스테나이트상( $\gamma_N$ )을 생성할 수 있다. 그리고 표면에 형성된  $\gamma_N$  상은 표면경도를 증가시켜서 내마모성을 향상시킬 뿐만 아니라, 원소재보다 우수한 내식성을 가진다. 따라서 오스테나이트계 스테인리스강의 저온 플라즈마 질화처리는 내식성의 저하없이 표면경도를 증가시킬 수 있는 획기적인 기술이다.

저온 플라즈마 질화처리를 통해 표면에 형성되는 경화층은 얇고, 경화층과 모재사이에서 경도의 급격한 감소가 일어나므로 load bearing capacity가 떨어진다. 그리고 표면에 형성되는 경화층이 균일하게 형성되지 않는 단점이 있다<sup>3,7)</sup>. 동일한 온도에서 오스테나이트 상 내부에서 C는 N보다 확산 계수가 크고, 석출물 형성 온도도 N보다 높아 플라즈마 침탄처리는 플라즈마 질화보다 높은 온도에서 처리가 가능하다<sup>3)</sup>. 따라서 보다 짧은 시간 내에 경화층의 두께를 향상시키기 위하여 플라즈마 침탄과 플라즈마 질화처리를 동일한 로 내에서 연속적으로 실시하였다(2-step 공정)<sup>8)</sup>. 짧은 시간 내에 침탄처리에 의한 두꺼운 경화층, 즉 C가 과고용된 오스테나이트상( $\gamma_C$ )을 형성시킬 수 있어서, load bearing capacity를 확보할 수 있다. 후속 공정으로 질화처리 온도까지 냉각시킨 후 질화처리하면 침탄처리만 한 표면보다 더 높은 경도와 내식성을 확보할 수 있다. 본실험은 플라즈마 침탄 후 질화 처리단계에서, 질화층 형성을 촉진시키기 위하여 플라즈마의 밀도를 향상시키고 활성화질소를 많이 형성시키는 비활성 가스인 Ar가스<sup>9)</sup>와 N의 공급원인 N<sub>2</sub>가스의 양을 변화시켜 그에 따른 표면경화층의 조직 및 특성을 관찰하였다.

## 2. 실험방법

이 실험에 사용된 AISI316L시편의 조성은 표 1에 나타내었다. 디스크 형태의 시편( $\Phi 22 \text{ mm} \times h 5 \text{ mm}$ )을 SiC 사포를 이용하여 1200번까지 순차적으로 연마한 후 알루미늄 슬러리로 경면처리 하였다. 아세톤에서 초음파 세척하여 Plused-DC 플라즈마 질화장비에 넣고, 대기 공기의 영향을 최소화하기 위해 초기배기를 50 mTorr 이하까지 실시한다. 플라즈마 침탄을 실시하기 전, 300°C에서 공정온도(500°C)까지 상승하는 동안 (약 40분) 질량이 크고 화합물을 형성하지 않는 Ar gas와 플라즈마를 안정화 시키는 역할을 하는 H<sub>2</sub> 가스의 혼합분위기에서 스퍼터링 처리함으로써 스테인리스강 표면에 산화막을 제거하고, 표면 Fe 원자의 결합력을 떨어트려, 침탄 공정에서 C 원자의 재료내부로의 확산을 원활하게 한다.

저온 플라즈마 침탄 처리는 스퍼터링 처리가스를 50 mTorr 이하까지 배기하고, H<sub>2</sub>, Ar, CH<sub>4</sub> 가스를 주입하여 4 Torr로 처리압력을 고정하여, 500°C에서 15시간 동안 실시하였다. 위의 처리온도는 본 실험실에서 수행하여 얻은 석출물을 형성하지 않는 최대 온도이다. 온도측정은 플라즈마 질화장치에 설치된 열전대 탐촉자에 세라믹애자를 씌워 여분의 시편에 접촉시켜 측정하였다. 침탄처리후, 연속적인 공정으로 침탄처리가스를 50 mTorr 이하까지 배기하고, 온도가 400°C에 도달하면, 질화처리가스 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>(15~45%), Ar(0~20%) 가스를 주입하여 2 torr로 처리압력을 고정하고, 5시간 동안 처리하였다. 모든 시편은 진공로 내에서 냉각되었으며, 상세한 처리조건을 표 2에 나타내었다.

저온 플라즈마 2-step 처리한 시편의 단면 미세구조를 관찰하기 위해 SiC 연마지와 알루미늄 슬러리를 이용하여 경면처리 후 왕수(50% HCl + 30% HNO<sub>3</sub> + 20% H<sub>2</sub>O)에 약 1분간 부식시켜 광학현미경(Olympus)을 이용하여 관찰하였다. X-선 회절시험기(Rigaku D/Max-200)를 이용하여 저온 플라즈

Table 1. Chemical composition of AISI316L stainless steel

Fe	C	Mn	Cr	Ni	Mo	Si	S	P
Bal.	0.03	2.00	16.0-18.0	10.0-14.0	2.00-3.00	1.00	0.03	0.045

Table 2. Experimental parameters for 2-step plasma process

Step	Temp.	Time	Discharge voltage	Working pressure
Carburizing	500°C	15 h	500 V	4 Torr
Nitriding	400°C	5 h	600 V	2 Torr

마 2-step 처리한 시편의 상 분석을 실시하였다. 시험조건은 Cu-K $\alpha$ 의 단색광 필터를 이용하였으며, 40 kV 30 mA의 Power에서 FT모드로 0.01°를 1 스텝으로 하여 정지시간을 1초로 설정하였으며, 회절각은 30~75°로 하였다. 경도측정은 마이크로비커스 경도계(Mitutoyo 하중 100 g 하중시간 15 sec)로 시편의 표면경도를 측정하였다. 경도는 표면에서 10회 측정하여 최대값과 최소값을 뺀 나머지 값을 산술평균값으로 하였다. 표면에서 깊이에 따른 N 및 C의 농도분포를 확인하기 위해 GDS(Glow discharge spectrometer) 분석을 실시하였으며 분석 방법은 Zn 도금 층 정량분석 프로그램인 Zn method를 이용하였으며, 700 V, 20 mA로 측정하였다. 시편의 내식성을 평가하기 위하여 동전위분극실험을 실시하였다. 실험장치는 3극 Cell 내에서 PC로 제어되는 Potentiostat(Solartron)를 이용하여, 기준전극으로는 3.5% KCl Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 상대전극으로 Pt 망을 사용하고 스캔속도는 2 mV/s로 고정하였다. 상온의 3.5% NaCl 수용액을 전해액으로 사용하였으며, 노출면적은 1 cm<sup>2</sup>으로 설정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

저온플라즈마 2-step 공정을 실시한 시편의 단면을 그림 1에 나타내었다. 모든 시편의 경화층은 왕수 (50% HCl+30% HNO<sub>3</sub>+20% H<sub>2</sub>O)에 대해 내식성이 모재부 보다 우수하여 전체적으로 밝게 나타난다. 이것은 다른 논문에서 보고한 C에 의해 확장된 오스테나이트 영역(Expanded austenite C- $\gamma_C$ )

및 N에 의하여 확장된 오스테나이트 영역(Expanded austenite N- $\gamma_N$ )의 특징과 일치하며 에칭용액에 대한 내식성이 뛰어난 것을 보여준다<sup>3-8)</sup>. 전체적인 경화층의 두께는 침탄공정 시 결정되므로 거의 일정한 값을 가지고 약 40  $\mu$ m이다.

시편 표면의 N 및 C의 농도분포를 분석한 GDS 실험결과를 그림 2에 나타내었다. 질화처리 시 N<sub>2</sub>의 농도가 높아질수록 표면의 N 농도가 높아지지만, 35% N<sub>2</sub>와 45% N<sub>2</sub> 시편에서 처리가스중의 N 농도는 증가하였지만 시편표면의 N농도는 거의 비슷하고 17% 이상 증가하지 않는 것으로 나타났다. 그리고 N<sub>2</sub>의 농도가 높아질수록  $\gamma_N$  층의 두께도 증가하였고, 45% N<sub>2</sub> 시편에서 20  $\mu$ m 이상으로 확인되었다. 표면부에서 질소 농도가 높아지면서, 침탄 시 존재하던 C는 내부로 확산되어 표면부에 거의 사라진 것을 확인할 수 있다. 표면에서 내부로 갈수록 N의 농도가 떨어지면서, C의 농도는 다시 증가하여 최고점에 이른 후 점차적으로 감소한다. 이것은 C의 농도분포는 N 농도분포의 영향을 많이 받고 있는 것을 보여주며, 질화처리 시 침투한 N은 C를 보다 내부로 확산시키는 역할을 하는 것으로 생각된다. 전체적인 경화층( $\gamma_N$ 층 +  $\gamma_C$ 층)의 두께는 대략 40  $\mu$ m 이상으로 확인되었다. Ar 가스를 주입하면 모재내의 결합력을 떨어뜨리고, 결정결함을 형성시켜 침입형 원자의 확산을 원활하게 한다. 따라서 Ar양이 증가할수록 N의 침투깊이가 깊어지는 것을 확인할 수 있다. 표면의 N농도는 10% Ar 시편과 20% Ar 시편이 거의 동일하게 나타났으며, 그 이유는 20% Ar의 경우가 10% Ar에 비하여 많

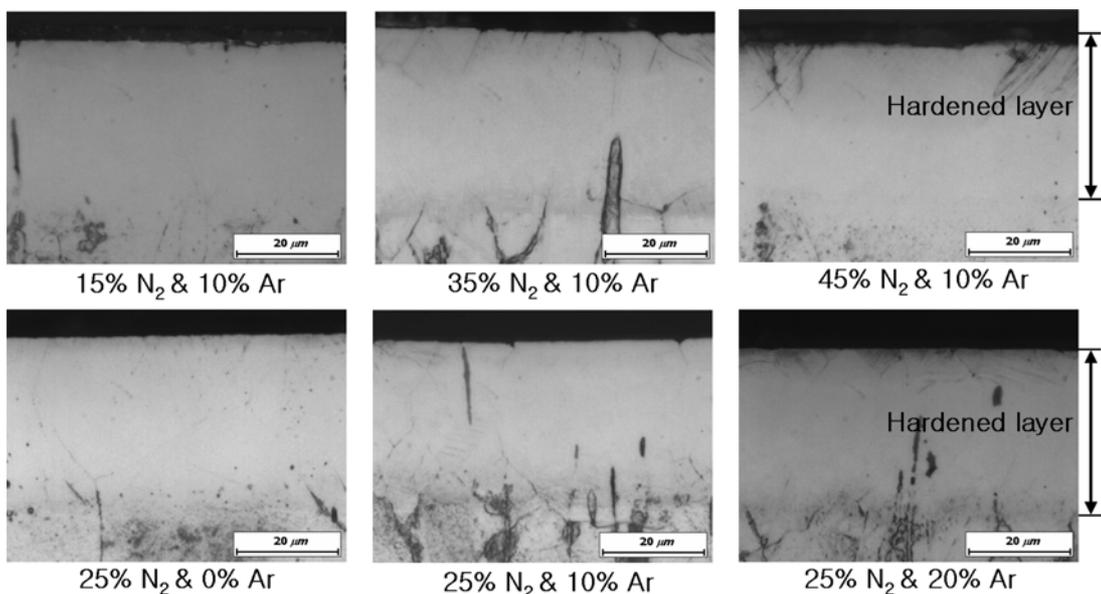


Fig. 1. Optical micrographs of cross-sections of plasma carburized + nitrided (C+N) AISI316L stainless steel with various gas compositions at nitriding step.

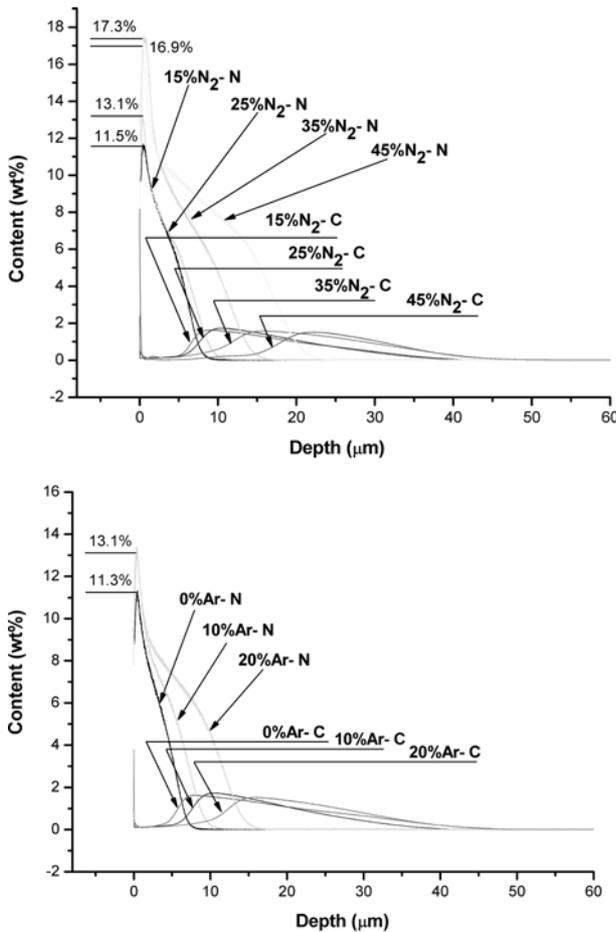


Fig. 2. Nitrogen and carbon concentration profiles of carburized+nitrided layers produced on AISI316L stainless steel with various gas compositions at nitriding step.

은 결합을 발생시키더라도 플라즈마 분위기 내의 N 농도가 25%로 일정하여 표면농도도 일정한 것으로 생각된다. Ar양이 증가할수록 C의 농도분포도 표면내부로 깊게 확산되어 있는 것을 알 수 있다.

그림 3은 침탄처리 후 질화처리 시 N<sub>2</sub> 및 Ar 가스의 양을 변화하면서 처리된 시편의 XRD분석 결과이다. 모든 시편에서  $\gamma_N$ 상이 형성되었고 석출물은 검출되지 않았다. N<sub>2</sub> 조성에 따른 XRD 분석에서 표면의 N농도가 높을수록 동일 피크를 나타내는 2 theta 값이 작아지는 것을 통해 격자변형량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이러한 격자변형은 표면 경도를 높이는 역할을 하며, N의 고용량이 늘어남으로 격자 변형정도가 심해지고 그 결과 피크가 2 theta 값이 낮은 쪽으로 이동하였다. 그리고 질화처리 시 Ar 양이 증가 할수록 (111)면과 (200)면의 2 theta 값이 점점 작아지는 경향을 보이는데, 이것은 Ar의 주입으로 플라즈마 밀도를 증가시켜 시편 내부로 침투가 가능한 에너지를 가지는 N의 농도가 증가하고, 시편표면에 Ar의 스퍼터링율이 높아져

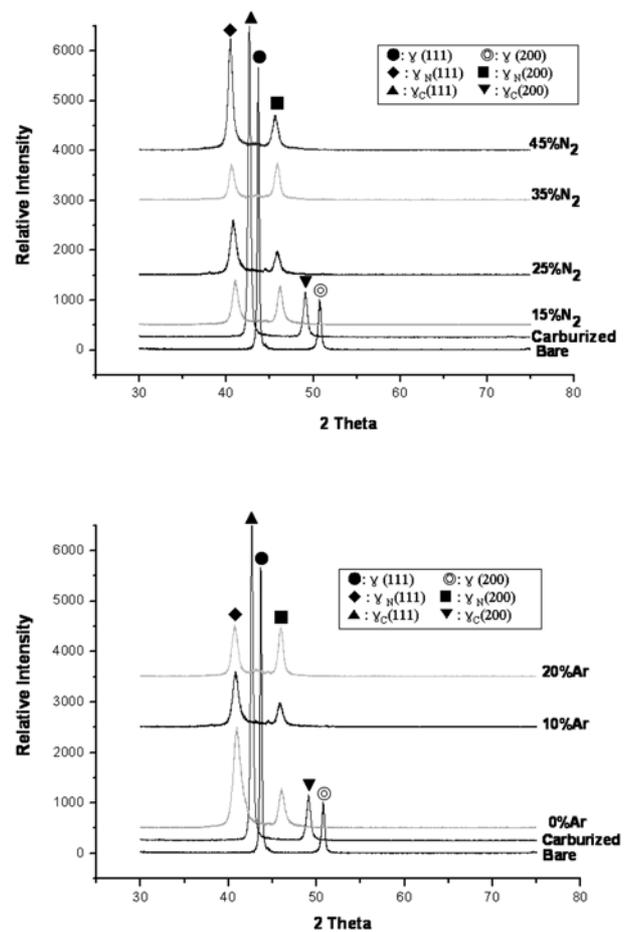


Fig. 3. XRD patterns of carburized + nitrided (C+N) layers produced on AISI316L stainless steel with various gas compositions at nitriding step.

표면원자의 결합력을 떨어뜨리게 된다. 따라서 많은 양의 N이 침투하여 2 theta 값이 감소한 것으로 사료된다. 0% Ar의 경우 Ar의 충돌이 없어 결정성이 우수하게 나타나 결합농도가 낮은 것을 보여준다.

저온 플라즈마 2-step 공정처리 후 시편의 표면경도 및 경화층의 두께를 그림 4에 나타내었다. 모든 시편이 미처리재(250 HV<sub>0.1</sub>) 보다 경도가 약 4배 이상 증가하였고, 침탄처리후의 경도(850 HV<sub>0.1</sub>) 보다 크게 증가된 것을 확인할 수 있다. 침입형 원자는 격자변형을 일으켜 표면경도값을 증가시키므로, 표면경도는 표면의 N농도에 영향을 받고,  $\gamma_N$ 층의 두께에도 영향을 받는다. 그림 2에서 확인한 바와 같이 N<sub>2</sub>와 Ar 가스의 양이 증가할수록 표면의 N양이 증가하고 N의 침투깊이도 증가하므로  $\gamma_N$ 층의 두께와 표면경도가 증가가 예상된다. 그러나  $\gamma_N$ 층의 두께가 대략 7~20  $\mu\text{m}$ 까지 변해도, 표면경도값은 약 1200 HV<sub>0.1</sub>로 큰 변화가 없는 것으로 나타났다. 이것은  $\gamma_N$ 층의 두께가 얇거나  $\gamma_N$ 층 아래에  $\gamma_C$ 층이 없는 경우 하중지탱능력이 떨어져 표면경도가 낮게 나타나지만, 2-step 공정으로 10  $\mu\text{m}$  이상의  $\gamma_N$ 층과

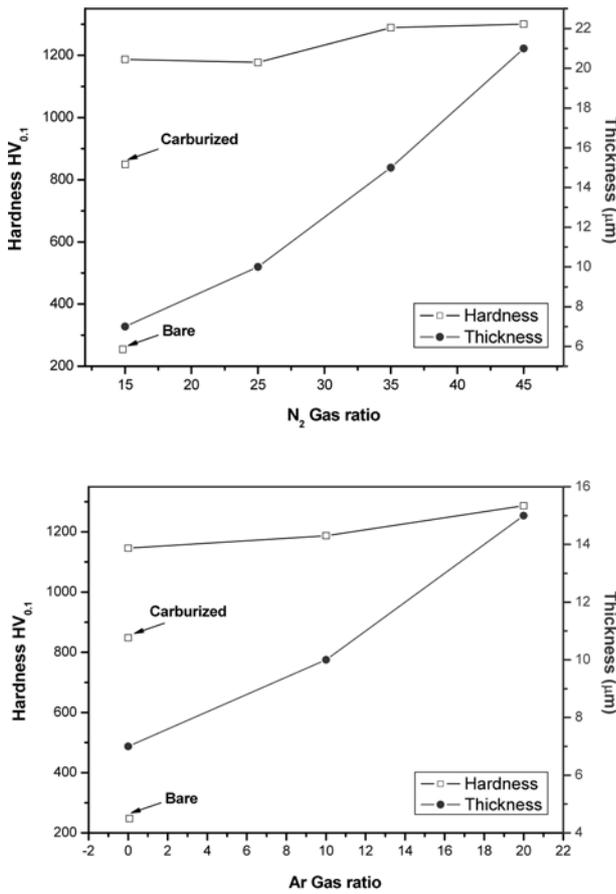


Fig. 4.  $\gamma_N$  thickness and surface hardness of carburized + nitrided layers produced on AISI316L stainless steel as a function of gas ratios at nitriding step.

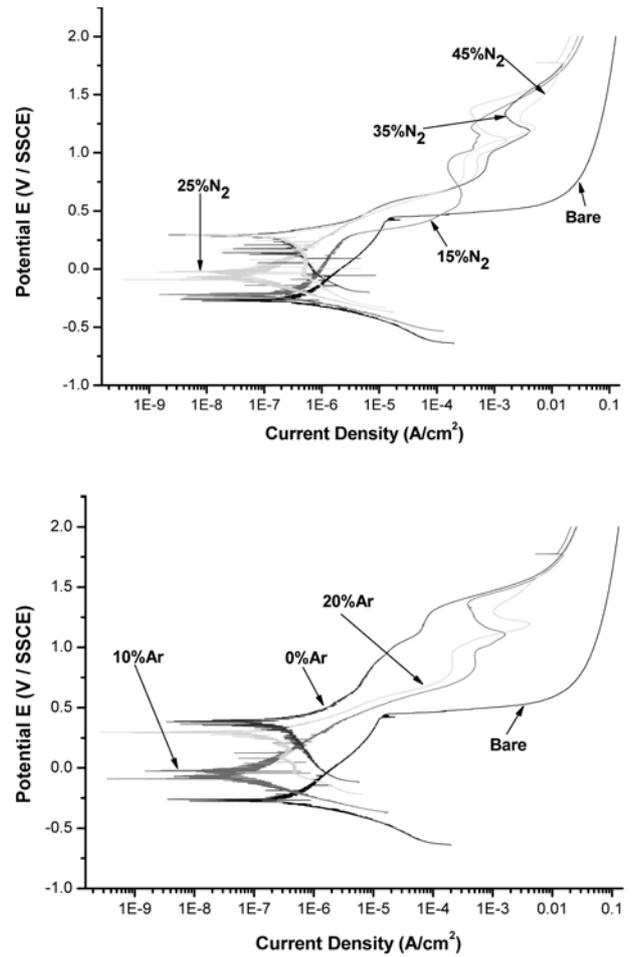


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of carburized + nitrided layers produced on AISI316L stainless steel with various gas compositions at nitriding step.

약 30  $\mu\text{m}$ 에 이르는  $\gamma_c$ 의 영향으로 충분한 하중지탱능력을 확보하여 질화단계의 변수에 상관없이 거의 일정한 경도값을 유지하는 것으로 사료된다.

저온 플라즈마 공정의 가장 큰 특징은 내식성을 저하시키지 않고 표면경도를 증가시키는 것이다. 표면경도값의 증가는 그림 4의 결과를 통하여 확인하였고, 내식성 평가는 그림 5를 통해 할 수 있다. N<sub>2</sub> 조성에 따른 부식전위의 변화는 그림 2 GDS결과에서 나타난 표면 질소농도 분포와 흡사한 경향을 나타내며, 35% N<sub>2</sub>와 45% N<sub>2</sub>의 시편의 표면 N 농도가 거의 동일하여 부식 거동도 거의 일치하는 것으로 나타났다. 반면 Ar 조성에 따른 결과는 표면의 N 농도와 다른 경향을 나타내었다. 0% Ar의 경우 표면 N 농도는 10% 및 20% Ar에 비하여 적어도, 표면처리 시 이온의 충격이 적어 표면의 결함이 적어 내식성이 뛰어난 것으로 생각되며, 10% Ar과 20% Ar의 표면 N 농도는 거의 같지만 경화층의 결정 방향성의 차이로 내식성의 차이가 나타난 것으로 생각된다. 10% Ar과 20% Ar으로 형성된 경화층의 결정 방향성은 그림 3의 XRD분석 결과

로 확인할 수 있다. 미처리재와 10% Ar 시편까지는 (200)면 보다 (111)면의 피크가 크게 높게 나타나지만, 20% Ar시편의 경우 (200)면과 (111)면의 피크가 거의 동일하게 나타났다. 이것은 표면층의 면이 Ar 충돌의 영향으로 재배열이 일어난 것으로 보인다. FCC 단위격자 내에서 침입형원자가 침투하기 쉬운 octahedral site에 존재한다고 볼 때, (111)면의 경우 1층이 제거되었을 때 3/4의 octahedral site가 개방되고 그다음 층이 제거되었을 때 1개의 octahedral site가 개방된다. 결국 2개의 (111)면이 제거되었을 때 1과 3/4의 octahedral site가 개방된다. 반면 (200)면의 경우 1개의 층이 제거될 때마다 1개의 octahedral site가 개방된다. 따라서 개방되는 octahedral site가 많은 (200)면이 많을수록 개방되는 N 원자의 수가 늘어나고 내식성이 또한 우수한 것으로 사료된다. 내식성이 증가하는 원리는  $\gamma_N$ 의 경우 금속이 부식이 일어날 때 고용된 N이 용출되어 금속 표면에 모여 부식속도를 늦추고 NH<sub>4</sub><sup>+</sup>기를 형

성하여 pH를 증가시켜 passivation 능력을 향상시키는 역할을 한다<sup>10)</sup>.

동의대학교 2008년도 학술연구조성비로 수행된 연구임.

#### 4. 결 론

1. 처리가스 내의 N<sub>2</sub>와 Ar이 증가하면 시편내의 N 농도와 N의 침투깊이가 증가하는 것으로 나타났다.
2. 저온플라즈마 처리한 모든 시편에서  $\gamma_N$ 상이 형성되었으며, 석출물은 형성되지 않았다.
3. 저온플라즈마 처리한 모든 시편의 표면경도는 미처리재 보다 약 4배 이상 증가하였다.
4. 저온플라즈마 처리한 모든 시편의 내식성은 미처리재 보다 우수하게 나타났으며, 표면의 N농도, 결합농도, 결정방향이 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다. 특히 표면에 (111)면 보다 (200)면의 농도가 높을수록 내식성이 우수한 것으로 나타났다.

#### 후 기

이 논문은 2008년 교육과학기술부의 재원으로 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2008-521-D00174)및

#### 참고문헌

1. T.-H. Lee, Y.-C. Jung, S.-J. Kim, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37 (1999) 400.
2. C. E. Pinedo, J. Vatavuk, S. D. de Oliveira, A. P. Tschiptschin. Mater. Sci. For., 318 (1999) 233.
3. Y. Sun, Mater. Proc. Tech., 168 (2005) 189.
4. Y. Sun, Mater. Letter., 59 (2005) 3410.
5. Y. Sun, E. Haruman, Vac., 81 (2006) 1.
6. Y. Sun, Mater. Sci. Eng., 404 (2005) 124.
7. Z. Cheng, C. X. Li, H. Dong, T. Bell, Surf. Coat. Tech., 191 (2005) 195.
8. K.-H. Jeong, I. S. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 46 (2008) 125.
9. B. Larisch, U. Brusky, H.-J. Spies, Surf. & Coat. Tech., 116 (1999) 205.
10. H. Baba, T. Kodama, Y. Katada, Corrosion Science, 44 (2002) 2393.