

**研究論文**

## 플라즈마질화처리에 의한 13Cr 스테인리스강의 표면경화특성에 미치는 질화물형성원소첨가의 영향

박화순\* · 조희정\*\* · 박봉규\*\*\* · 강정윤\*\*\* · 中田一博\*\*\*\*

### Effects of Alloying Elements on Hardening of 13Cr Stainless Steels Using Plasma Nitriding Process

H. S. Park\*, H. J. Cho\*\*, C. Y. Kang\*\*\*, B. G. Park\*\*\* and K. Nakata\*\*\*\*

**Key words** : plasma nitriding (플라즈마질화), alloying elements (합금원소), surface hardening (표면경화), 13Cr stainless steels (13Cr 스테인레스강)

#### Abstract

The surface characteristics of 13Cr stainless steel systems by plasma nitriding were investigated. The plasma nitriding for the 13Cr steels, in which the nitriding forming elements such as Ti, V, W, Nb, Al, Zr and Si were added about 2~3wt. %, respectively, was performed.

In all nitrided specimens,  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>4</sub>N and CrN were detected as the nitrides with the  $\alpha$ -Fe in the nitrided layer. VN and  $\beta$ -W<sub>2</sub>N were also detected in 13Cr-3V and 13Cr-3W alloys. The growth of the nitrided layer was controlled by the diffusion process. The thickness of the nitrided layer was similar in the 13Cr-2Nb and 3Zr specimens to that of 13Cr (BM) specimen, while the others exhibited the thinner layer. The activation energy for the growth of the nitrided layer in the temperature range of 773~873K was about 130kJ/mol in 13Cr (BM), 13Cr-2Ti, 3W, 3Al, 3Zr and 3Si alloys. The hardness of the nitrided specimens was significantly increased above Hv1000, comparing to the non-nitrided specimen. The specimens with the nitrided forming elements revealed much higher hardness values and, especially, 13Cr-3Al, 3V and 3Si specimens were significantly hardened up to Hv1300.

※ 1997년 10월 27일 접수

\* 정회원, 부경대학교 공과대학 재료공학과

\*\* 비회원, 부산대학교 대학원 금속공학과

\*\*\* 정회원, 부산대학교 공과대학 금속공학과

\*\*\*\* 비회원, 大阪大學 接合科學研究所

## 1. 서 론

구조용 금속재료에 대한 내마모성이나 피로강도를 향상시키기 위한 표면경화법은 코팅법과 표면 확산침투법으로 대별할 수 있으며, 일반적으로 내박리성이나 코스트면으로부터 확산침투법이 공업적으로 널리 보급되어 있다<sup>1)</sup>. 특히 글로우(glow) 방전을 이용한 플라즈마/이온질화법(plasma/ion nitriding process, 이하 본문에서는 플라즈마질화법으로 표기함)은 종래의 가스질화법이나 염욕법에 비하여 에너지절약, 무공해등의 우수한 특징을 가지고 있다<sup>1-3)</sup>.

플라즈마질화법은, 그 일부가 실용화되어 있는 철강재료 뿐 만 아니라, 최근에는 Ti, Mo, Cu, Ni 및 그 합금 등의 비철계 금속재료에 대한 적용도 주목을 받고 있다<sup>4-7)</sup>. 그리고 플라즈마질화법에 의하면, N<sub>2</sub> + H<sub>2</sub>의 혼합가스를 사용함으로써, 이온의 충돌에 의한 피처리물의 청정화와 산화를 방지하는 등의 작용에 의하여, 강한 표면보호피막으로 덮인 스테인리스강의 내용착마멸성을 향상시키는 적절한 표면경화법으로서 플라즈마질화법의 적용이 검토되고 있다<sup>8-14)</sup>. 예를 들면, STS304강의 경우, 플라즈마질화표면층에 CrN, Cr<sub>2</sub>N등의 Cr질화물과 ε-Fe<sub>2-3</sub>N, γ'-Fe<sub>4</sub>N등이 형성되어 경도를 상승시키고 있다<sup>14)</sup>. 그러나 γ계 이외의 스테인리스강에 대한 연구는 비교적 적고, 특히 스테인리스강종의 질화특성에 미치는 첨가원소의 영향에 대한 연구는 거의 없는 상태이다.

따라서 본 연구에서는 마르텐사이트계인 13Cr계 스테인리스강에 주목하여, 이것에 대표적인 질화물형성원소인 Ti, Zr, V, Nb, W, Al 및 Si를 약 2 또는 3 wt. % 단독으로 첨가한 시료를 제작하였다. 그리고 이들 시험제작 13Cr강에 대하여 여러 조건에서 플라즈마질화처리를 실시함으로써, 질화층의 조직, 경도, 깊이 등의 경화특성에 미치는 첨가원소의 영향에 대하여 검토하였다.

## 2. 사용재료 및 실험방법

### 2.1 사용재료

본 연구에서는, 13Cr 스테인리스강과 여기에 대표적인 질화물형성원소인 Ti, Zr, V, Nb, W, Al 및 Si를 약 2 또는 3 wt. % 단독으로 첨가한 합금(이들 재료는 이하 각각 13Cr(BM), 13Cr-2Ti, 3Zr, 3V, 2Nb, 3W, 3Al 및 3Si재료 표기한다)을 사용하였으며, 이들 재료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 일반적으로, 질화물형성의 용이성과 안정성에 대하여는 그 표준생성자유에너지에 의하여 추정할 수 있으며, 본 연구에서 첨가한 각종 질화물형성원소의 823K에서의 표준생성자유에너지, ΔG<sup>0</sup>(kJ/g mol)는 ZrN, TiN, AlN, NbN, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, VN, Cr<sub>2</sub>N 및 CrN의 경우 각각 -584, -517, -481, -336, -235, -210, -118 및 -101로 알려져 있다. 그리고 W는 정확한 질화물의 표준생성자유에너지를 얻을 수 없었지만, 질화물을 형성하기 쉬운 재료

Table 1 Chemical compositions of materials used

Materials	Chemical compositions (wt. %)											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ti	V	W	Nb	Al	Zr
13Cr(BM)	0.11	0.28	0.28	0.005	0.001	13.00	0.001	0.021	0.001			
13Cr-2Ti	0.10	0.35	0.33	0.004	0.001	12.91	2.43	-	-	-	-	-
13Cr-3V	0.10	0.33	0.35	0.005	0.001	13.05	-	2.98	-	-	-	-
13Cr-3W	0.10	0.25	0.32	0.005	0.001	13.01	-	-	2.94	-	-	-
13Cr-2Nb	0.10	0.30	0.32	0.003	0.001	13.07	-	-	-	1.94	-	-
13Cr-3Al	0.10	0.29	0.34	0.007	0.001	12.95	-	-	-	-	3.08	-
13Cr-3Zr	0.11	0.31	0.32	0.004	0.001	12.81	-	-	-	-	-	3.29
13Cr-3Si	0.10	2.71	0.34	0.002	0.001	13.00	-	-	-	-	-	-

로 알려져 있어 첨가의 대상으로 하였다.

이들 재료는 진공 탈가스 고주파 용해로 각 종류당 10kg의 평형(平型) 주괴로 한 후, 열간단조에 의하여 8mm 두께의 판재로 가공하였다. 그리고 1023K에서 900s간 유지후 공냉하는 용체화열처리를 하였으며, 그 후 3(t)×60(w)×100(l)의 크기로 절삭 및 절단가공하였다. 플라즈마질화처리용 시험편은 3(t)×10(w)×10(l)의 크기로 하였으며, 질화처리전 시험편의 표면은 에머리페이퍼 # 800까지 연마하여, 아세톤중에서 초음파세척하였다.

## 2.2 실험방법

플라즈마질화처리는 진공실로 되어 있는 질화처리로의 로벽을 양극으로 하고, 이것과 음극에 배치한 시험편과의 사이에 직류전압을 300~500V로 공급하여 음극전체에 글로우방전을 일으켜서 실시하였다. 이때 시험편의 표면온도는 2색 방사온도계로 측정하였다. 반응가스로서는 공칭순도 99.9999%인 고순도의 질소와 수소가스를 사용하였으며, 이들 가스는  $N_2 : H_2 = 1 : 1$ 의 체적비로 미리 혼합한 후, 0.65Pa이하로 배기한 로내에 주입하였다. 질화처리시의 가스압력은 약 800Pa(6Torr)로 하였으며, 이 압력은 가스의 주입량을 조절함으로써 일정하게 유지하였다. 질화처리는 773, 823 및 873K의 세 온도에서 실시하였는데, 773 및 873K에서는 10.8ks간 유지하였으며, 823K에서는 3.6, 10.8 및 21.6ks로 유지시간을 변화시켰다.

질화처리전 및 질화처리후의 시험편을 중앙부에서 절단하여, 단면조직관찰용으로 사용하였다. 여기서 표면에 형성된 질화층을 보호하기 위하여 표면에 Ni 도금을 하였다. 절단 시험편은 베이크라이트 파우더로 마운팅하였으며, 에머리페이퍼 및 연마포로 경면연마를 하였다. 그 후 시험편은, 질화미처리재 및 질화층을 제외한 기지조직에 대하여는 피크린산 0.6g, 염산 9ml, 에틸알코올 60ml의 혼합용액에 의하여, 그리고 질화층은 5% 나이탈을 사용하여 3~10s간 에칭하였다. 미세조직의 관찰은 광학현미경 및 주사전자현미경(SEM)등을 사용하였다. 또 질화물형성원소첨가에 의한 13Cr(BM)강의 모재의 조직변화와 이들 합금의 질화처리에 의한 질화층 및 그 근방에서의 합금원소와 질소의 분포상태에 대하여는 EPMA를 사용하여 선

및 면분석을 하였다.

질화층의 두께는 시험편 단면을 에칭한 후에 나타난 변색층의 두께로 하였다. 이러한 질화층의 깊이는 단면경도분포의 측정결과와 상호 비교·검토하여 최종적인 결과치를 구하였는데, 에칭에 의하여 나타난 모재조직과의 상이영역의 두께는 질화에 의한 경화영역과 거의 일치하였다.

플라즈마질화처리전·후의 각 시험편의 표면 및 단면경도는 마이크로비커스경도계를 사용하여 주로 0.25N의 하중으로 유지시간 25sec로 측정하였다.

질화미처리재 및 질화처리재의 표면에 형성된 상의 검출에는, X선회절(XRD)법을 사용하였다. XRD분석은 관전압 40kV, 관전류 30mA로 하였으며,  $CuK\alpha$ 선을 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 13Cr 스테인레스강의 모재 조직에 미치는 첨가원소의 영향

합금원소 미첨가재인 13Cr(BM)의 질화미처리 상태의 미세조직을 Fig. 1에 나타내었다. 13Cr(BM)의 경우 페라이트와 탄화물이 혼재한 조직을 나타내었으며, 13Cr-3W, 3Zr 및 3Si재의 경우는 13Cr(BM)과 유사한 조직을 보였다. 또한 13Cr-2Ti, 3V, 2Nb 및 3Al재의 경우는 등축형의  $\alpha$ 상과 탄화물 및 금속간화합물로 추정되는 상이 혼재하는 조직으로 나타났다. 그리고 13Cr-3Zr의 경우는  $\alpha$ 상과  $Fe_3Zr$ 의 공정조직으로 추정되는 상이 Fig. 2에

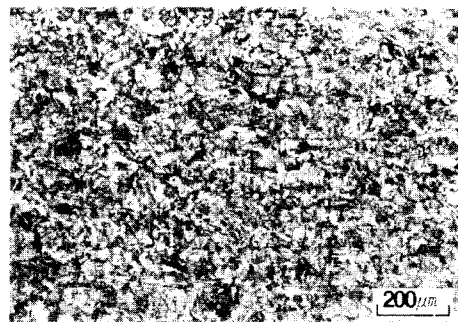


Fig. 1 Microstructure of 13Cr stainless steel before nitriding

나타내는 바와 같이 일부 관찰되었다. 이러한 각 합금에 있어서의 미세조직은 질화처리후에도 별다른 변화는 보이지 않았다. 그리고 이들 질화물형성원소 첨가재와 미첨가재에 대하여 미질화처리한 시편에 대하여 XRD시험을 해 보았으나, 대부분의 경우  $\alpha$ 상만이 검출되었다.

질화미처리재의 평균경도는, 13Cr(BM) 재의 경우는 약 Hv210 정도를 나타내었으며, 전 합금재에서 Hv200 전후의 경도치를 나타내었다. 이 중에서 13Cr-3V 및 3Zr재의 경우는 타재료와 비교하여 Hv170~180으로 비교적 낮은 값을 나타내었으며, 13Cr-3Si재의 경우는 약 Hv270으로서 높은 값을 나타내었다.

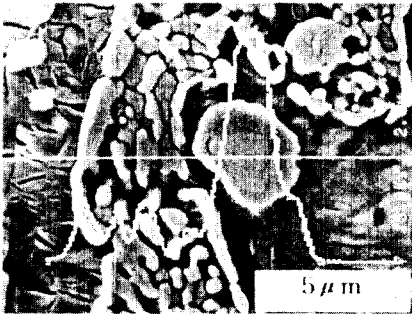


Fig. 2 EPMA line profile of Zr in the micrograph of 13Cr-3Zr

### 3.2 질화특성에 미치는 첨가원소의 영향

#### 3.2.1 질화층의 미세조직

어느 합금에서도, 플라즈마질화에 의하여 질화층은 부식층으로서 명확하게 관찰되었다. 질화층의 조직의 한 예로서 823K에서 21.6ks간 질화처리한 각 합금의 단면사진을 Fig. 3에 나타내었다. 어느 경우에서도 질화층이 명확하게 관찰되고 있으며, 13Cr-3Zr재의 경우는 모재중에 존재하였던 금속간화합물이 질화층에서도 그대로 관찰되었다. 또 13Cr-2Ti 및 3V재에서는 사진중에 나타나 있는 바와 같이 일부에서 균열이 발생하였다. 이러한 질화층내의 균열은 대부분 시료를 절단할 때 발생한 것들이며, 이것은 경화에 의하여 질화층이 취화되어 있는 것을 나타내고 있다. 그러나 어느 합금에서도 모재와 질화층 계면에서의 박리는 일어

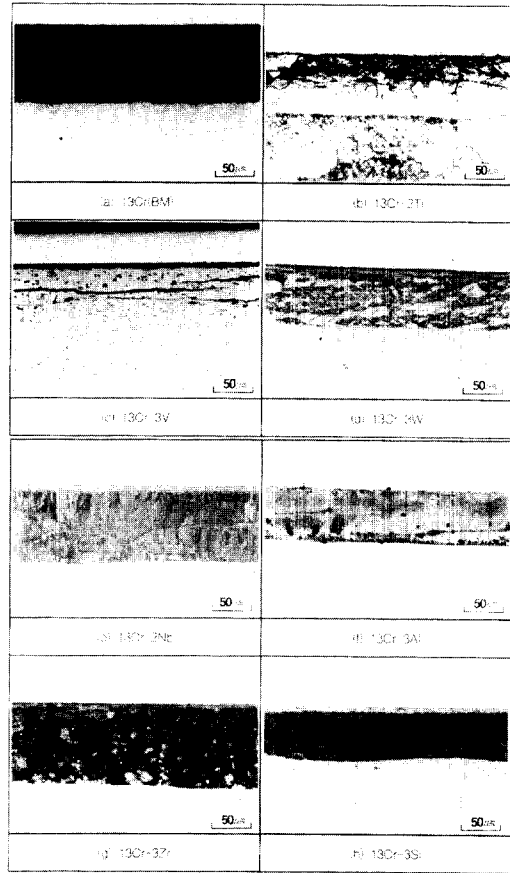


Fig. 3 Microstructures of the nitrated layer of 13Cr-base stainless steels, nitrated at 823K for 21.6ks

나지 않았다. 질화층은 대부분의 경우에 표면 근방의 화합물층과 확산층으로 구분되는 경향을 보였으며, 이것은 후술하는 단면경도분포에서 그 정도의 차이를 알 수 있다.

Fig. 4에 질화층에 대한 EPMA분석결과를 나타내었다. 질화층에 질소가 농축되어 있는 것을 볼 수 있으며, 일반적으로 표면에서 모재쪽으로 갈수록 그 농도가 낮아지는 경향을 나타내었다.

질화온도 및 질화시간의 변화에 따른 질화층의 미세조직의 변화는 거의 관찰되지 않았다. 질화시간의 변화에 따른 질화층 두께의 변화에 대하여 Fig. 5에 13Cr-3Zr 및 3Si를 예로 들어 나타내었다. 모든 합금에서 질화처리에 따른 단면조직의 변화

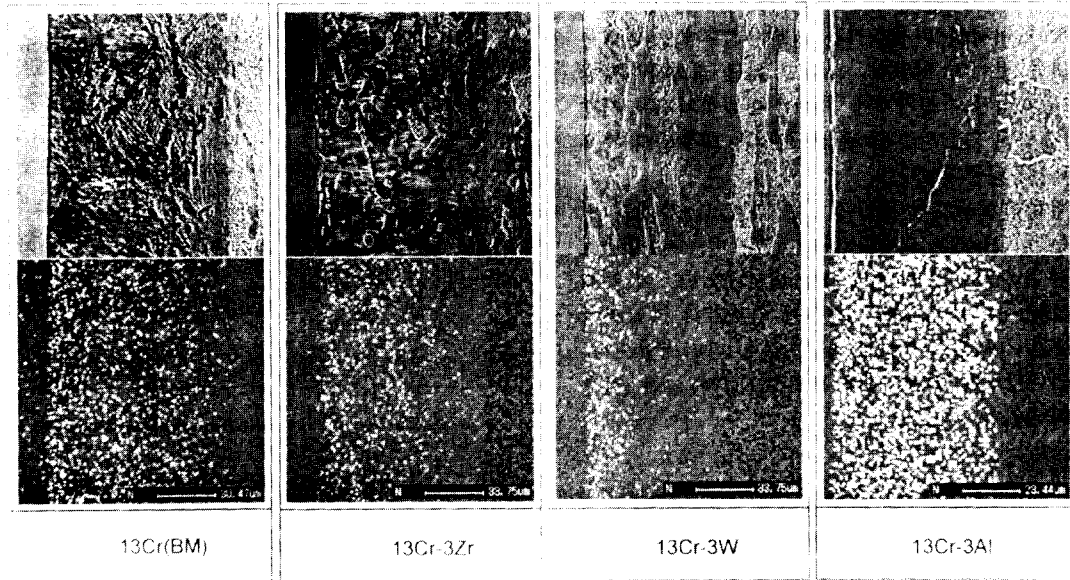


Fig. 4 EPMA result of the nitrated layer of 13Cr(BM), 13Cr-3Zr, 3W and 3Al, nitrated at 873K for 10.8ks

는 거의 관찰할 수 없었으며, 질화처리시간의 증가에 따라 질화층의 두께가 증가하는 경향을 나타내었다.

질화층의 형성조직을 밝히기 위하여, 823K에서 10.8ks처리한 질화처리재에 대하여, 질화층의 표면을 XRD에 의하여 분석하였는데, 그 결과의 한 예를 13Cr(BM)에 대하여 Fig. 6의 (a)에 나타내었다. 질화물로서  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N과 함께, CrN도 관찰되었다. 이들은 질화층의 기지조직을 형성하는  $\alpha$ 상중에 석출해 있는 것으로 생각되었다. 또  $\alpha$ 상의 피크가 모재의 경우와 비교하여 불명확한 상태로 나타났는데, 이것은 이들 질화물의 석출에 기인하는 것으로 생각되었다<sup>15)</sup>. 또 질화물형성원소첨가재에 대한 X선회절결과에 의하면, 13Cr(BM)재와 마찬가지로, 어느 합금에서도  $\alpha$ -Fe와 함께 질화물로서  $\epsilon$ -Fe<sub>2-3</sub>N,  $\gamma$ -Fe<sub>4</sub>N 및 CrN이 검출되었다. 그리고 그 외의 질화물로서는 13Cr-3W재에서는 VN이, 3W재에서는  $\beta$ -W<sub>2</sub>N이 일부의 질화처리조건에서 검출되었다. 그 예로서 13Cr-3W재의 823K, 10.8ks의 XRD의 결과를 Fig. 6의 (b)에 나타내었다.

각 합금의 질화처리후의 표면에 대하여 XRD시험결과 검출된 상을 Table 2에 정리하여 나타내었

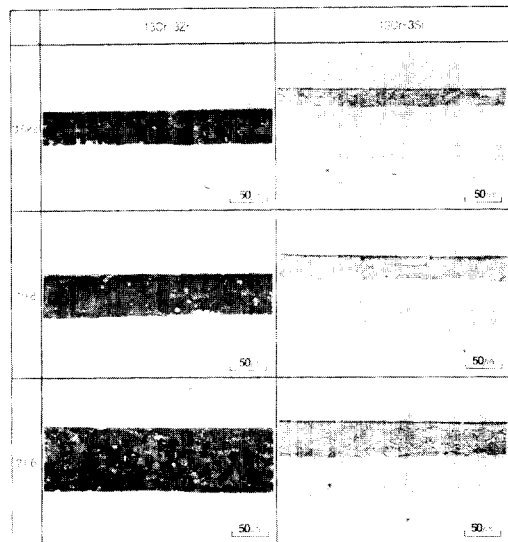


Fig. 5 Variation of the thickness of nitrated layer in 13Cr-3Zr and 3Si with different nitriding time at 823K

다. 또한 각 합금의 경우 질화처리조건 변화, 즉 질화온도 및 처리시간의 변화에 따른 질화물 형성상의 변화는 거의 관찰되지 않았다.

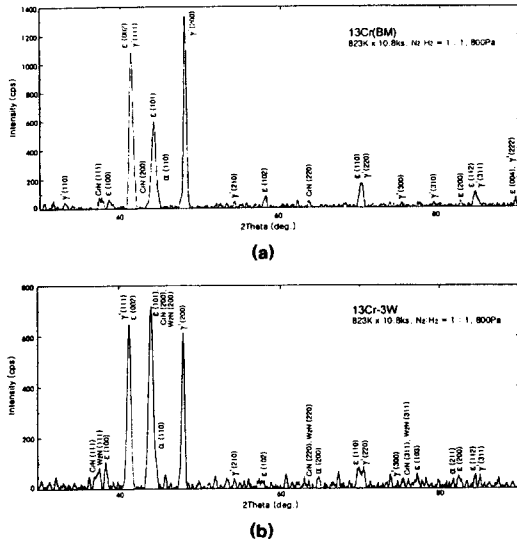


Fig. 6 X-ray diffraction patterns of (a) 13Cr(BM) and (b) 13Cr-3W nitrided at 823K for 10.8ks

Table 2 Identified phases on the surface of nitrided layer by X-ray diffraction

Materials	Identified phases
13Cr(BM)	$\alpha$ -Fe, $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N, CrN*
13Cr-2Ti	$\alpha$ -Fe*, $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N*, CrN*
13Cr-3V	$\alpha$ -Fe*, $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N, CrN, VN
13Cr-3W	$\alpha$ -Fe*, $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N, CrN, $\beta$ -W <sub>2</sub> N*
13Cr-2Nb	$\alpha$ -Fe*, $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N, CrN*, $\alpha'$ -NbN*
13Cr-3Al	$\alpha$ -Fe*, $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N, CrN*
13Cr-3Zr	$\alpha$ -Fe, $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N, CrN*
13Cr-3Si	$\alpha$ -Fe*, $\epsilon$ -Fe <sub>2-3</sub> N, $\gamma'$ -Fe <sub>4</sub> N, CrN*

\* means weak intensity of X-ray diffraction peak

3.2.2 질화층의 경도 및 두께

각 합금의 질화처리시간을 10.6ks로 하였을 경우의 질화처리온도에 따른 표면경도의 변화를 Fig. 7에 나타내었다. 모든 합금에서 약 Hv1000이상의 대단히 높은 경도를 나타내었으며, 플라즈마 질화처리에 의하여 경화가 현저하게 이루어져 있는 것을 알 수 있다. 먼저 질화물형성원소를 첨가

하지 않은 13Cr(BM)의 경우는, 질화층의 경도가 Hv950~1100 정도의 값을 보였다. 한편 질화물형성원소를 첨가한 합금의 경우는, 전체적으로 13Cr(BM)의 경도치와 비교하여 더욱 높은 값을 보였으며, 13Cr-3Al재의 경우는 최고 경도가 약 Hv1400으로 대단히 높은 값을 나타내었다. 그리고 13Cr-3Al, 3V 및 3Si재는 전(全) 처리온도범위에서 대부분 최고경도가 Hv1300이상을 보였다. 그리고 처리온도의 변화에 따른 표면경도의 변화는 비교적 적은 것으로 나타났다.

질화층은 모든 합금재에서 Hv950이상의 경도치를 나타내었으며, 823K에서 처리한 13Cr-3Zr재의 경우를 제외하면, 질화물형성원소를 첨가한 합금은 13Cr(BM)재보다 경도가 높았고, 특히 13Cr-3Al, 3V 및 3Si재는 높은 경도를 나타내었다. 이처럼 질화층이 경화하는 것은 기지조직중에 석출한 미세한 질화물이 격자에 불균일 스트레인을 발생시키기 때문이라고 알려져 있다<sup>15)</sup>. 또한 13Cr-3Si재를 제외한 타합금의 경우는 질화온도의 증가에 따른 경도의 변화가 전술한 바와 같이 질화층두께의 증가에도 불구하고 거의 동등하거나 감소하는 경향을 나타내었는데, 이 원인에 대해서는 질화물의 조대화에 의한 격자스트레인의 감소에 기인하는 것으로 생각된다<sup>16)</sup>.

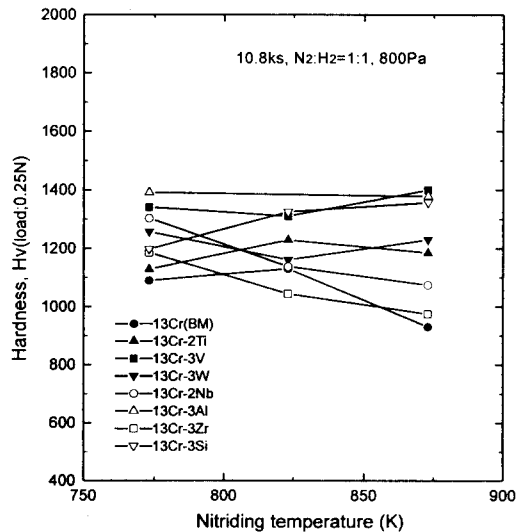


Fig. 7 Effect of the nitriding temperature on the surface hardness of nitrided layer

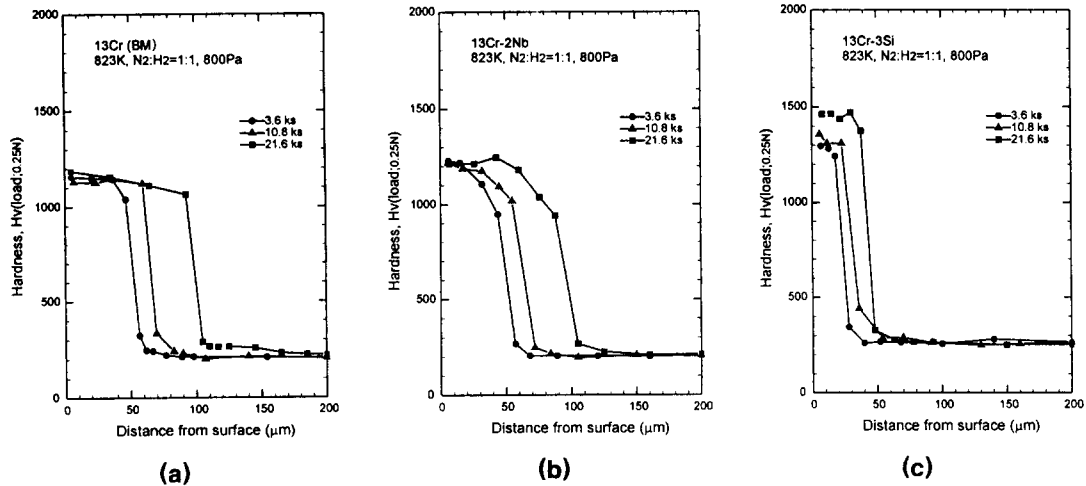


Fig. 8 Cross-sectional hardness distribution of the nitrided layer of (a) 13Cr(BM), (b) 13Cr-2Nb and (c) 13Cr-3Si

823K에서 질화처리한 13Cr계 스테인레스강의 단면경도분포의 예를 Fig. 8 (a), (b) 및 (c)에 나타내었다. 전술한 질화층의 미세조직에서 나타낸 바와 같이, 전합금에서 각각의 질화층과 경화역은 거의 일치하는 결과를 나타내었다. 전체적인 경향으로서는 질화시간의 증가에 따라 경화역의 폭이 증가하는 경향을 나타내었다. 또 질화층 표면근방의 최고경도는 질화시간에 큰 영향을 받지 않는 경향을 보였다. 그리고 질화층의 직하부에서는 그 정도는 작지만 모재보다 약간 높은 경도를 나타내는 부분이 존재하였다. 이 부분은 질화층의 선명한 부식의 정도와는 달리 약한 부식의 정도를 나타내었다. 그 예로서, 13Cr-3Zr재의 질화층부근의 광학현미경사진을 Fig. 9에 나타내었다. 에칭의 정도가 매우 약한 모재부와 비교하여 질화층의 직하부에 얇은 에칭층이 존재하는 것을 볼 수 있다. 그러므로 이 부분도 질화층의 일부로 생각되며, 또한 모재에 비하여 내식성이 열화한 부분으로 볼 수 있다. 그러나 경화 및 부식성의 정도로 보아, 매트릭스층의 Cr량이 충분하기 때문에 내식성의 열화가 비교적 적게 나타난 것으로 생각되어진다.

각 합금은 전술한 바와 같이, 플라즈마질화처리에 의하여 명확한 질화층을 형성시킨다는 것을 알았다. 그리고 그러한 질화층의 두께는 본 연구의 범위내에서는 약 20~100 $\mu$ m 정도로 형성되었다. 그리고 질화온도 및 시간의 증가에 따라서 질화층

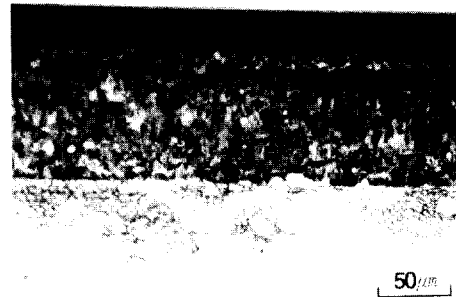


Fig. 9 Microstructure near the boundary of nitrided layer in 13Cr-3Zr

의 두께가 증가하는 경향을 보였다. Fig. 10에 823K에서 질화처리한 각 합금의 질화시간의 평방근과 질화층의 두께와의 관계를 나타내었다. 양자는 대체로 직선관계를 나타내며, 질화층의 성장은 확산지배에 의한 것임을 나타내고 있다. 13Cr(BM)과 질화물형성원소첨가재의 경우의 질화층의 두께를 비교하여 보면, 13Cr-2Nb 및 3Zr재를 제외하면, 전(全)처리조건에서 질화물형성원소첨가재의 경우가 미첨가재에 비하여 감소하는 경향을 나타내었다. 한편 13Cr-3Zr, 2Nb 및 13Cr(BM)의 경우가 타 합금에 비하여 질화층의 두께가 상대적으로 빠르게 증가하는 경향을 나타내었으며, 예를 들어 13Cr-2Nb의 경우는 13Cr-2Ti 및 3Si재의 결과와 비교하여 볼 때 약 2배 정도의 질화층의 두

계를 나타내고 있다. 이것은 질화층의 두께를 증가시키기 위하여는 Nb 및 Zr의 첨가가 효과적이라는 것을 의미하고 있다.

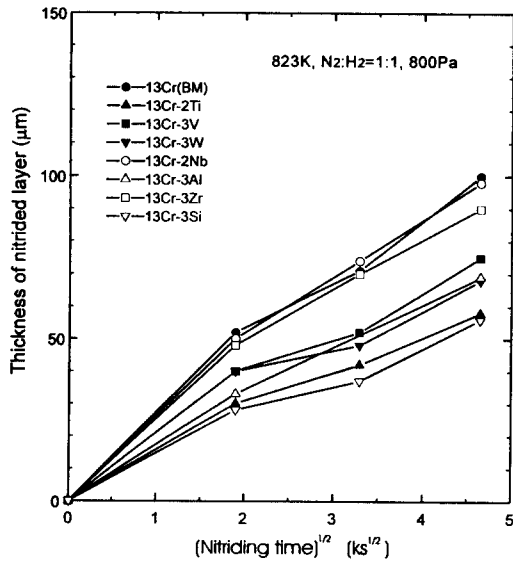


Fig. 10 Relationship between the thickness of nitrated layer and the square root of nitriding time

Fig. 10에서 알 수 있듯이 질화층의 두께는, 3.6ks이상에서는 전(全)처리온도의 범위에서 대체로  $x=(At)^{1/2}$  ( $x$ : 질화층의 두께,  $A$ : 속도정수,  $t$ : 시간)의 관계가 성립하였다. 따라서, 질화층은 확산에 율속되어 성장한다고 할 수 있다. 각 합금상에 성장하는 질화층의 성장속도 정수값  $A$ 와 온도와의 상관관계를 Arrhenius식으로 나타내고, 이때의 활성화에너지를 구하였다<sup>17)</sup>. 각 온도로부터 구한 속도정수  $A$ 의 값으로부터  $\ln A$ 의 값을 종축으로 하고, 질화온도의 역수  $1/T$ 과의 관계를 Fig. 11에 나타내었다. 여기서 773~873K의 온도범위에서의 질화층성장의 활성화에너지  $Q$ 를 구하여 보면, Table 3과 같이 되며, 합금의 종류에 따라서 값의 차이가 큰 것이 있음을 알 수 있다. 13Cr(BM)과 각종질화물형성원소를 첨가한 합금을 비교하여 보면, 13Cr-2Ti, 3W, 3Al, 3Zr 및 3Si재는 130kJ/mol 전후로 대체로 유사한 값을 나타내고 있으며, 13Cr-3V재는 더욱 높은 값, 그리고 13Cr-2Nb합금

에서는 더욱 낮은 값을 나타내고 있다. 시판되고 있는 STS430(조성: 0.12%C이하-1.0%Si이하-0.040%P이하-0.030%S이하-1.0%Mn이하-14~18%Cr강, JIS SUS430, AISI 430)에서 질소의 확산의 활성화에너지는 76kJ/mol로 보고되어 있는데<sup>18)</sup>, 본 연구에서 구한 13Cr(BM)의 질화층성장의 활성화에너지는 그것과 비교하여 전체적으로 비교적 큰 값을 나타내었다. 이러한 값의 차가 나타나는 이유에 대해서는 해명을 할 수가 없었는데, 질화물형성원소가 질소의 확산에 대하여 작용하는 단독효과 및 타합금원소와의 복합효과 등에 기인하는 것으로 생각되었다. 그리고 상기와 같은 경향은 19Cr계 스테인레스강에 대한 결과<sup>16)</sup>와도 대체로 일치하였다.

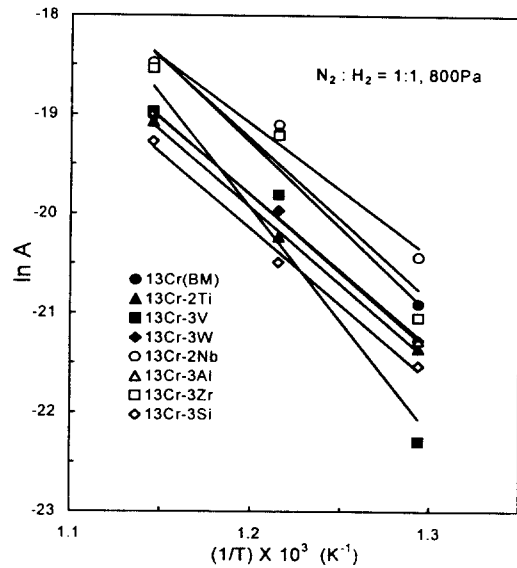


Fig. 11 Relationship between  $\ln A$  and the reciprocal nitriding temperature



**Table 3** Activation energy, Q, for the growth of nitrided layer

Materials	Q, kJ/mol (773~873K)
13Cr(BM)	134
13Cr-2Ti	128
13Cr-3V	188
13Cr-3W	126
13Cr-2Nb	110
13Cr-3Al	129
13Cr-3Zr	142
13Cr-3Si	126

#### 4. 결 론

플라즈마질화에 의한 13Cr계 스테인레스강의 질화특성에 대하여, 13Cr강에 대표적인 질화물형성 원소인 Ti, Zr, V, Nb, W, Al 및 Si를 약 2 또는 3 wt. % 단독으로 첨가한 시료를 사용하여, 여러 조건에서 플라즈마질화처리를 실시하였다. 이들 시험편에 대하여 질화층의 조직, 경도, 깊이 등의 경화특성에 미치는 첨가원소의 영향을 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 질화물형성원소의 첨가에 따른 모재조직의 변화는 크게 두 종류로 구분되었는데, 13Cr-3W, 3Zr 및 3Si재의 경우는 미첨가재인 13Cr(BM)재와 유사한 조직으로 관찰되었으나, 그 외의 합금재에서는 탄화물이 적게 관찰되는 등축형의 결정립으로 구성된 조직을 나타내었다. 그리고 질화처리에 의한 미질화부의 모재조직의 변화는 거의 관찰되지 않았다.

(2) 플라즈마질화처리한 13Cr강의 질화층표면에 대한 X선회절결과, 모든 합금에서 질화물로서  $\epsilon$ -Fe<sub>2.3</sub>N,  $\gamma'$ -Fe<sub>3</sub>N 및 CrN이 검출되었다. 그리고 첨가원소의 질화물로는 일부의 조건에서 VN 및  $\beta$ -W<sub>2</sub>N 등이 관찰되었다.

(3) 질화미처리재의 경도는 Hv170~230의 범위를 나타내었다. 질화처리재의 경우는 모든 합금이 Hv1000이상으로 질화미처리재와 비교하여 현저하게 경도가 증가하였다. 질화물형성원소첨가재는 모두 미첨가재와 비교하여 더욱 높은 경도값을 나타내었으며, 특히 13Cr-3Al, 3V 및 3Si재의 경우는

최고경도가 Hv1300이상으로 현저하게 증가하였다.

(4) 13Cr계 스테인레스강의 질화층 성장의 활성화에너지 Q는, 질화온도 773~823K의 온도 범위에서 13Cr-3V와 3Al을 제외하고는 130kJ/mol 전후의 대체로 유사한 값을 나타내었다.

(5) 질화층의 두께는 약 20~100 $\mu$ m 정도로 형성되었는데, 13Cr-2Nb 및 3Zr재의 경우는 13Cr(BM)과 비슷하였으며, 그 외의 합금에서는 작은 값을 나타내었다.

#### 후 기

본 연구는 1995년도 한국학술진흥재단의 자유공모과제 연구비지원에 의하여 수행되었습니다. 이에 감사를 드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. A. Fray : Stahl. u. Eisen., 43(1923), p. 1271
2. 赤況ら : 鐵と鋼, 49-10(1963), p. 1494
3. 박화순, 강정윤, 中田一博 : 대한용접학회지, 14-2(1996), p. 1
4. H. Bennek : Arch. Eisenhüttenw., 18(1944), p. 61
5. H. Knuppel : Stahl. U. Eisen., 78(1958), p. 1897
6. 松田福久ら : 溶接學會論文集, 10-3(1992), p. 378
7. 中田一博ら : 表面技術, 44-11(1993), p. 944
8. 中山 : "イオン窒化法", 1984, 日刊工業新聞社
9. 喜多ら : 日本金屬學會誌, 37-1(1973), p. 3
10. 廣瀬ら : 金屬材料, 13-4(1973), p. 85
11. 喜多ら : 日本金屬學會誌, 38-7(1974), p. 854
12. 喜多ら : 金屬材料, 15-7(1975), p. 26
13. 宇野ら : 日本金屬學會誌, 41-3(1977), p. 225
14. V. A. Phillips et al. : Trans. Met. Soc. AIME, 242-11(1968), p. 2415
15. E. J. Mittermeijer : Nitriding Response of Chro-

- mium-Alloyed Steels, J. of Metals 9(1985), p. 16
16. 中田一博, 國見宣明, 朴 和淳, 松田福久: 窒化物形成元素添加19Crステンレス鋼のプラズマ窒化による 表面硬化特性, 熱處理, 35-5(1995), p. 288
  17. J. Burke : The Kinetics of Phase Transformation in Metals, 1965, Pergamon Press LTD., p. 47
  18. 今井八郎, 福元一郎, 友松一郎: 熱處理, 25-4(1985), p. 185