

# AISI304L 강에 저온 플라즈마침탄 처리 시 처리조건에 따른 표면특성평가

이인섭\*

\*동의대학교 신소재공학과

## The Influence of Treatment Condition During Low Temperature Plasma Carburizing of AISI304L Stainless Steel

Insup Lee\*

\*Department of Advanced Materials Engineering, Donggeui University, Busan, Korea

**KEY WORDS:** Austenitic stainless steel 오스테나이트계 스테인레스강, Low temperature plasma carburizing 저온 플라즈마침탄, Expanded austenite 확장된 오스테나이트, Corrosion resistance 내식성

**ABSTRACT:** A low temperature plasma carburizing process was performed to AISI 304L austenitic stainless steel to achieve the enhancement of surface hardness without a compromise in their corrosion resistance. Attempts were made to investigate the influence of the processing temperatures on the surface-hardened layer during low temperature plasma carburizing in order to obtain the optimum processing conditions. The expanded austenite ( $\gamma_c$ ) was formed on all the treated surfaces. Precipitates of chromium carbides were detected in the hardened layer (C-enriched layer) only for the specimen treated at 500°C. The hardened layer thickness of  $\gamma_c$  increased up to about 35  $\mu m$ , with increasing treatment temperature. The surface hardness reached about 1000 HK<sub>0.05</sub>, which is about 4 times higher than that of the untreated sample (250 HK<sub>0.05</sub>). Minor loss in corrosion resistance was observed for the specimens treated at temperatures of 310°C-450°C compared with untreated austenitic stainless steel. Particularly, the precipitation of chromium carbides at 500°C led to a significant decrease in the corrosion resistance.

### 1. 서 론

오스테나이트계 스테인레스강은 우수한 성형성과 뛰어난 내식성으로 미국 스테인레스강 총 생산량의 65~70%를 점유하고 있다. 하지만 표면경도가 낮아 쉽게 마모가 일어나고 해수 분위기에서 Pitting 부식이 일어나는 단점이 있다(Smith, 1981). 오스테나이트계 스테인레스강의 표면경도를 증가시키는 방법에는 가스 및 염욕 침탄, 질화와 플라즈마를 이용한 침탄, 질화법 등이 있다. 특히 플라즈마를 이용한 처리법은 염욕 또는 가스를 이용한 처리법에 비교하여 친환경적이며, 가스의 소모량을 줄이고, 처리시간을 줄이는 등 많은 이점이 있다. 그리고 플라즈마의 스퍼터링 효과에 의해 스테인레스강 표면에 존재하는 산화막을 제거하여 표면처리 시 질소 및 탄소가 보다 원활하게 부품내부로 침투할 수 있는 장점이 있다. 플라즈마질화 및 침탄 처리된 오스테나이트계 스테인레스강은 경도 및 내마모성을 증가시킬 수 있으나, CrN 및 CrC의 석출로 인한 Cr 고갈영역의 존재로 인한 부동태피막이 손상되어 내식성은 원소재와 비교하여 현저하게 감소한다. 이를 해결하기 위하여 Y. Sun은 저온(350°C~450°C)에서 플라즈마질화 처리를 실시하여 표면에 질소를 주입하면, 질화물(CrN)을 생성하지 않고 질소가 과포화된

확장된 오스테나이트 상( $\gamma_N$ )을 표면에 생성하였다(Sun, 2005a). 그리고 표면에 형성된  $\gamma_N$  상은 표면경도를 증가시켜서 내마모성을 향상시킬 뿐만 아니라, 원소재보다 우수한 내식성을 가진다. 따라서 오스테나이트계 스테인레스강의 저온 플라즈마 질화 처리는 내식성의 저하없이 표면경도를 증가시킬 수 있는 획기적인 기술이다. 그러나 저온 플라즈마질화 처리를 통해 표면에 형성되는 경화층은 장시간 처리하여도 얇고, 경화층과 모재 사이에서 경도의 급격한 감소가 일어나므로 Load bearing capacity가 떨어진다. 그리고 표면에 형성된 경화층 두께의 균일성이 떨어지는 단점이 있다. 이러한 단점은 질소 대신 탄소를 이용하여 저온 플라즈마침탄 처리를 하면 해결될 수 있다. 동일한 온도의 오스테나이트 상에서 탄소의 확산 계수가 질소보다 높으므로, 탄소가 과포화된 확장된 오스테나이트(Expanded austenite,  $\gamma_c$ ) 영역은  $\gamma_N$ 에 비교하여 두꺼운 경화층을 짧은 시간에 얻을 수 있다. 그리고 경화층 두께의 균일성도 저온 플라즈마질화 처리에 비해 매우 우수하다(Sun, 2005b). 저온 플라즈마 침탄법에 의하여 생성된  $\gamma_c$ 층은 높은 표면경도와 내마모특성을 보여주고 있으나, 내부식성은 연구자들의 연구결과가 여전히 일치하고 있지 않다. Y. Sun 등의 보고에 의하면 저온 플라즈마 침탄 처리된 304L 및 316L 스테인레스강은 미처리재에 비하여

교신저자 이인섭: 부산광역시 부산진구 가야동 산24, 051-890-2287, islee@deu.ac.kr

본 연구는 2010년 창원에서 개최된 대한금속재료학회 추계학술대회에 발표된 논문을 근간으로 하고 있음을 밝힙니다.

Pitting potential이 4배나 증가하여 부식특성이 향상되었다(Sun et al., 1999). Motoo Egawa 등의 연구에 의하면 플라즈마침탄 처리된 316과 304는 미처리재와 비슷하고, 304, 321 및 347은 미처리재에 비하여 내식성이 저하되었다(Egawa et al., 2010). J. Garcia Molleja 등은 플라즈마 침탄처리된 316L 스테인레스강의 내식성은 표면에 수백 나노미터 크기의 미세한 탄화물의 석출로 인하여 미처리재에 비하여 저하되었다고 보고하였다(Garcia Molleja et al., 2010).

선진국에서도 스테인레스강의 저온 플라즈마질화 기술에 비하여 저온 플라즈마침탄 기술에 대한 연구는 그다지 활발하게 이루어지지 않으나, 국내에서는 전무한 실정이다. 따라서 본 실험에서는 AISI 304L강에 저온 플라즈마침탄 처리를 처리시간(15시간), 공정압력 및 가스조성을 일정하게 유지하고 실시하여, 표면경화층의 미세조직, 표면경도 및 내식성에 미치는 처리온도의 영향을 체계적으로 조사하였다.

### 2. 실험방법

이 실험에 사용된 AISI304L 시편의 조성은 Table 1에 나타나 있다.

디스크 형태의 시편( $\phi 25\text{mm} \times h5\text{mm}$ )을 SiC 사포를 이용하여 1200번까지 순차적으로 연마 후 알루미늄 슬러리로 경면처리 하였다. 아세톤에서 초음파 세척하여 Plused-DC 플라즈마 질화 장비에 넣고, 대기 공기의 영향을 최소화하기 위해 초기배기를 50mTorr 이하까지 실시한다. 플라즈마 침탄을 실시하기 전, 300°C에서 공정온도까지 상승하는 동안(약 40분) 질량이 크고 화합물을 형성하지 않는 Ar가스와 플라즈마를 안정화 시키는 역할을 하는 H<sub>2</sub>가스 분위기에서 스퍼터링 처리함으로써 스테인리스강 표면에 산화막을 제거하고, 표면 Fe원자의 결합력을 떨어뜨려 침탄공정에서 C원자의 재료내부로 확산을 원활하게 한다. 저온 플라즈마침탄 처리는 스퍼터링 처리가스를 50mTorr 이하까지 배기하고, H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, Ar가스를 주입하여 4Torr로 처리 압력을 고정하고, 310°C~500°C의 에서 15시간 동안 실시하였다. 모든 시편은 진공로 내에서 냉각되었다. 공정 변수를 Table 2에 상세하게 나타내었다.

저온 플라즈마침탄 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

**Table 1** Chemical composition of AISI304L stainless steel (wt.%)

Material	Fe	C	Mn	Si	Cr	Ni	P	S
AISI304L	Bal	0.03	2.00	1.00	18.0-20.0	8.0-12.0	0.045	0.03

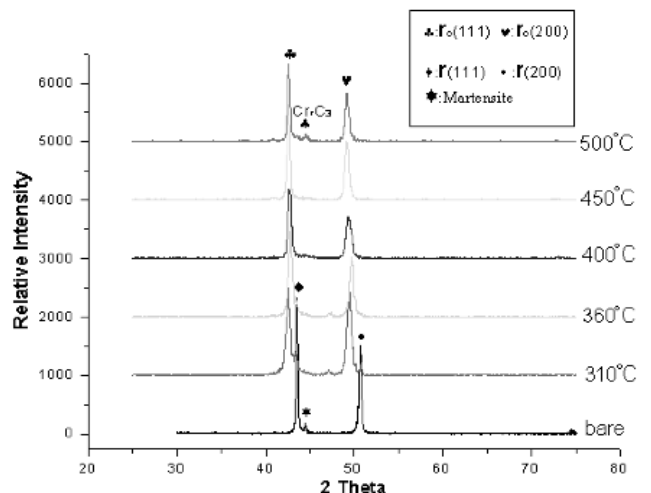
**Table 2** Experimental parameters for plasma carburizing process

Temp.	Time	Discharge voltage	CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> /Ar gas ratio	Working pressure
310°C~500°C	15 h	500 V	5/75/20	4 Torr

(Rigaku D/Max-200)를 이용하여 저온 플라즈마 침탄처리한 시편의 상 분석을 실시하였다. 시험조건은 Cu-K $\alpha$ 의 단색광 필터를 이용하였으며, 40kV 30mA의 Power에서 FT모드로 0.01°를 1 스텝으로 하여 정지시간을 1초로 설정하였으며, 회절각은 30~75°로 하였다. 경도측정은 마이크로비커스 경도계(Mitutoyo Knoop 하중 50g, 하중시간 15sec)로 시편의 표면경도를 측정하였다. 경도는 표면에서 8회 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, 700V, 20mA로 측정하였다. 시편의 내식성을 평가하기 위하여 동전의 분극실험을 실시하였다. 실험장치는 3극 Cell 내에서 PC로 제어되는 Potentiostat (Solartron)를 이용하여, 기준전극(Reference electrode)으로는 3.5% KCl Ag/AgCl 전극을 사용하였다. 상대전극(Counter electrode)으로 Pt 망을 사용하고 스캔속도는 0.016mV/s로 고정하였다. 상온의 3.5% NaCl 수용액을 전해액으로 사용하였으며, 노출면적은 1cm<sup>2</sup>으로 설정하였다.

### 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 공정압력, 가스조성, 처리시간(15h)을 고정하고, 처리 온도를 310°C~500°C로 변화시키면서 저온 플라즈마침탄 처리된 시편의 XRD 결과이다. 미처리 시편(Bare)의 마르텐사이트 피크는 시편의 제조과정에서 냉간가공에 의한 소성변형으로 오스테나이트 일부가 마르텐사이트로 변태되어 형성된 것으로 생각된다. 미처리재의 오스테나이트 피크에 비해 처리된 시편의 피크는 모두 2-Theta 값이 작은 쪽으로 이동하였고, 피크의 폭도 넓게 나타났다. 이 결과는 다른 논문에서 보고한 것과 일치하며 탄소(C)의 격자내 고용에 의해 오스테나이트상( $\gamma$ )의 격자팽창이 일어나 면간거리가 증가하여 2-Theta 값이 작은 쪽으로 피크가 이동하였다. 모든 방향으로 격자가 똑같은 비율로 확



**Fig. 1** XRD patterns of carburized layers produced on AISI304L at various treatment temperatures

장이 일어나지 않고, 피크의 폭이 넓게 나타나 결정성이 원소제와 비교하여 떨어졌다. 이동된 2-Theta 값은 처리온도의 변화와 거의 무관하게 일정하게 나타났다. 이것은 X-선이 감지할 수 있는 영역인 표면 1~2 $\mu\text{m}$  이내에 형성된 Expanded austenite인  $\gamma_c$ 가 저온 플라즈마 침탄으로 고용할 수 있는 고용량의 한계가 있는 것으로 생각되며 향후 보다 세밀한 연구가 필요하다. 그리고 이러한 격자변형은 표면경도를 높이는 역할을 한다. Fig. 1의 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 처리한 경우 미량의 탄화물  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  피크가 발견되었다. 이것은 격자가 수용할 수 없을 정도로 탄소의 고용량이 증가하여 격자 외부로 방출된 여분의 탄소가 Cr과 결합하여 생성된다고 사료된다.  $\text{Cr}_7\text{C}_3$  석출물이 생성되면 그 주변에 Cr이 고갈된다. 고용된 Cr이 충분하지 않으면 표면에 부동태 피막인 아주 얇은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  피막의 생성에 지장을 준다. 즉 불안정한  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  피막이 존재하면 내식성이 저하되어 부식이 쉽게 잘 일어난다.

Fig. 2는 플라즈마침탄 처리된 시편의 단면 광학현미경 조직 사진이며, 처리온도(310 $^{\circ}\text{C}$ ~500 $^{\circ}\text{C}$ ) 변화에 따른 미세조직의 변화 양상을 보여주고 있다. 모든 시편에서 탄소가 과포화된 확장된 오스테나이트(Expanded austenite,  $\gamma_c$ ) 영역이 표면층에 생성되어서 모재와 뚜렷하게 구별된다. 이 영역은 부식액인 왕수(50% HCl + 30% HNO<sub>3</sub> + 20% H<sub>2</sub>O)에 대해 내식성이 모재보다 우수하여 전체적으로 모재에 비하여 밝게 나타난다. 이 영역의 두께는 310 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 2 $\mu\text{m}$ 이고 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 35 $\mu\text{m}$ 에 도달한다. 온도가 증가함에 따라서 이 경화층의 두께가 증가하는 것은 탄소의 확산속도가 결정적으로 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 그리고 XRD자료(Fig. 1)에서 확인되었던 미처리재의 마르텐사이트는 조직사진에서 검은 색의 가늘고 긴 선으로 나타났으며, 압연방향과 평행하게 생성된 것을 알 수 있다. 그리고 플라즈마 처리후 생성된 경화층에도 마르텐사이트 상의 일부는 사라지고, 나머지는 국부적으로 계속 존재함을 알 수 있다.

Fig. 3은 GDS 분석 결과로 얻은 탄소(C)의 농도 분포로 보다 정확한 경화층의 깊이를 알 수 있다. 처리온도가 증가할수록 표

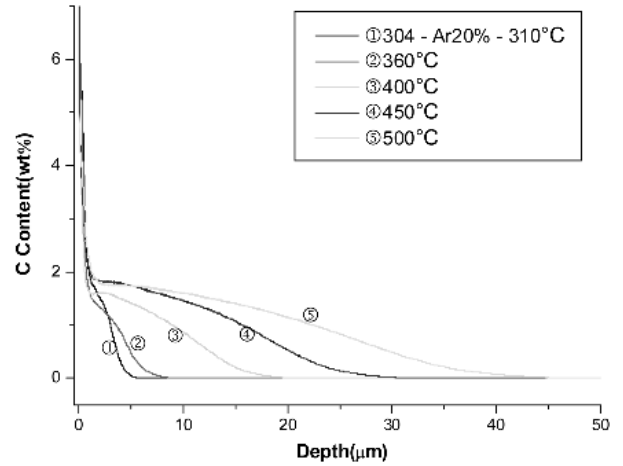


Fig. 3 Carbon concentration profiles of carburized layer produced on AISI304L steel

면 농도와 확산된 깊이가 증가하여 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 약 40 $\mu\text{m}$ 까지 도달하였으며, 고용량도 500 $^{\circ}\text{C}$ 에서 처리된 시편은 오스테나이트 상에서 탄소(C) 고용한계인 0.03%(Sedriks, 1996)를 훨씬 넘어 최대 2%까지 증가한 것을 볼 수 있다. 이것은 처리온도가 너무 낮아 석출물의 핵생성 및 성장이 원활하지 않은 상태에서 전기적 바이어스로 플라즈마 상태로 탄소(C)를 주입하여 과포화 상태에 이른 것으로 생각되며, 비교적 에너지가 높은 결정립계에 형성된 석출물 또한 전체 탄소(C) 양을 증가시키는 역할을 하였다. 온도가 증가하면서 확산계수가 지수함수적으로 증가하게 되고 이로 인해 같은 시간(15h) 동안 처리하였지만, 온도가 증가함에 따라 확산층도 깊어지게 된다. 시편 내부로의 확산이 일어나기 위해서는 탄소 원자가 시편 표면으로의 침투가 우선적으로 일어나야 한다. 이러한 침투가 일어나기 위해서는 높은 에너지의 충돌이 필요하다. 탄소(C)원자는 Ar 및 H<sub>2</sub>가스 분위기 를 이용한 프리스퍼터링 시 완전히 제거되지 않은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 막을

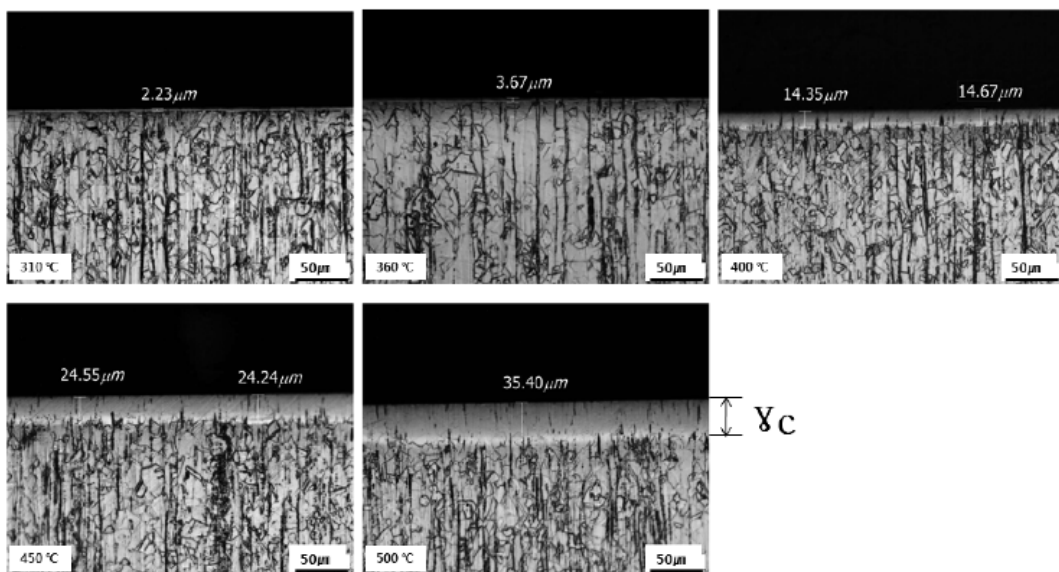


Fig. 2 Optical micrographs of cross-sections of plasma treated AISI304L steel at various temperatures

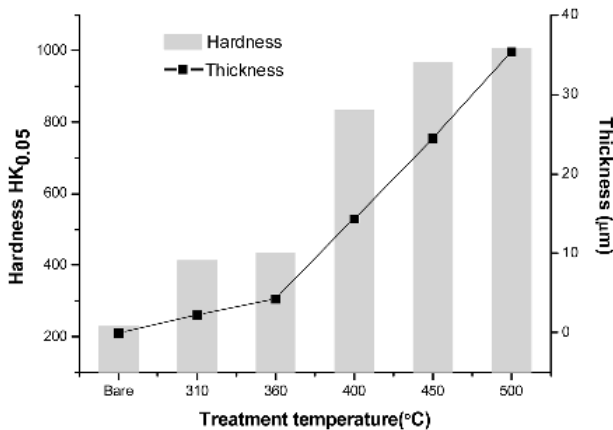


Fig. 4 Thickness and surface hardness of carburized layer produced on AISI304L steel

파괴하거나 통과해야 하며, 금속 표면에서 금속원자간의 결합력을 떨어트리거나 상쇄시켜야만 침투가 가능하기 때문이다. Ar가스의 원자량은 탄소(C) 보다 약 3배 이상 크므로 같은 바이어스 내에서도 충돌시 에너지가 훨씬 크다. 즉 침탄시 주입된 Ar이온은 잔류하고 있는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막의 추가적인 제거 및 모재의 표면에 결합을 형성시킨다. 따라서 Ar이온의 주입은 탄소(C)의 확산이 유리한 환경을 만들어 주어 탄소(C)의 확산을 원활하게 하여 두꺼운 경화층의 형성을 쉽게 한다.

표면처리 온도에 따른 경화층의 깊이 및 표면경도를 Fig. 4에 나타내었다. 석출물이 형성되는 온도까지 실험을 실시하였으며, 경화층의 두께는 확산에 의해 지배되고, 확산은 온도에 지수 함수적으로 증가 하므로 온도가 증가함에 따라 경화층의 깊이도 크게 증가하여 500°C에서 처리된 시편의 경우 약 35µm까지 증가한 것을 알 수 있다. 저온 플라즈마 침탄처리한 시편의 표면 경도는 모재에 비하여 약 4배 이상 증가 하였으며,  $\gamma$ 상의 특징과 일치한다.  $\gamma$ 상은 오스테나이트상에 다량의 탄소(C)가 침입형 원자로 존재하여 격자변형이 크게 일어나 표면경도를 크게 증가시킨다. 따라서 경도분포는 침입형 원자의 농도 분포와 일치하는 경향이 있다. 그리고 경화층의 두께가 증가할 때 경도 또한 같이 증가하는 것을 알 수 있다. 이는 처리온도가 높을수록 두께가 증가하면서 모재부의 영향을 감소시켜 경도가 증가하는데 기여하였다. Fig. 4에 나타난 경화층의 두께는 Fig. 2의 조직사진에서 얻은 값이며, Fig. 3의 GDS 분석 결과와 약간 차이가 난다. GDS 분석 결과 얻은 경화층의 두께는 조직사진에서 얻은 두께 측정결과 보다 약 5µm 정도 두껍게 나타난다.

Fig. 2의 조직사진에서 경화층이 전체적으로 모재에 비하여 밝게 나타나 에칭 용액에 대한 내식성은 증가한 것으로 보이나, Fig. 5의 동전위 분석실험 결과에서 모든 온도에서 처리된 시편이 미처리재에 비하여 부식전류도 높고, 부식전위도 낮았서 내식성이 저하된 것을 알 수 있다. 특히 500°C에서 처리된 것은 스테인레스강의 고유성질인 부동태 영역이 사라지고 이것은 Fig. 1의 XRD 분석에서 확인한 바와 같이 경화층에 형성된 석출물의 영향으로 피팅 부식이 보다 심하게 일어나 내식성이 감소한 것으로 생각된다(안석환 등, 2009). 즉 저온 플라즈마 처리

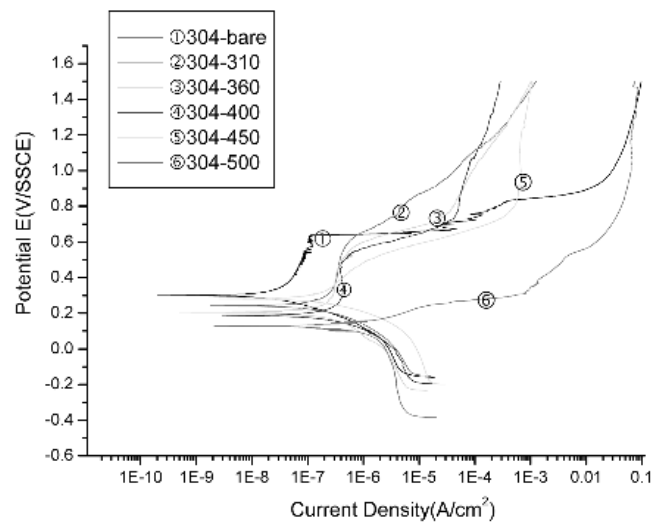


Fig. 5 Anodically potentiodynamic polarization curves of carburized layer produced on AISI304L steel

로 인하여 미세한 석출물 (Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub>)이 형성되고, 이 석출물 주변에 Cr 결핍영역이 발생하여 표면의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>막이 손상이 일어나서 내식성이 현저하게 감소하였다. 310°C~450°C에서 처리된 시편은 전체적으로 거의 유사한 부식특성을 보여준다. 즉 스테인레스강의 고유성질인 부동태영역을 보여주고 있으나, 미처리재에 비하여 부식전류값이 10배 이상 증가하였고, 부식전압도 감소하여 내식성이 미처리재에 비하여 미소하게 감소하였다. 이는 XRD 및 SEM에서 발견 및 관찰되지 않는 아주 미세한 탄화물이 경화층(Expanded austenite,  $\gamma$ )에 석출되어서 내식성이 저하되었다고 사료된다.

#### 4. 결 론

(1) 모재와 구별되는 Expanded austenite( $\gamma$ )층이 처리온도(310°C~500°C) 구간에서 모두 형성되었고, 500°C에서 처리된 시편에서 Cr<sub>7</sub>C<sub>3</sub> 석출물이 생성되었다.

(2) 경화층은 처리온도가 증가할수록 두께가 증가하여 500°C에서 약 35µm까지 도달하였고, 시편의 표면경도는 모재에 비하여 약 4배 이상 증가 하였으며 약 1000 HK<sub>0.05</sub>에 근접하였다.

(3) 310°C~450°C에서 처리된 시편은 전체적으로 거의 유사한 부식특성을 보여주고, 스테인레스강의 고유성질인 부동태영역을 보여주고 있으나 저온 플라즈마침탄 처리로 미세한 탄화물이 석출되어, 미처리재보다 내식성이 미소하게 저하되었다. 500°C에서 처리된 것은 부동태 영역이 사라지고 내식성이 크게 저하되었다.

#### 후 기

이 논문은 2010년도 교육과학기술부의 재원으로 한국연구재단의 지역대학우수과학자 사업(20100004951) 지원, 중소기업청에서 지원하는 2010년도 산학연 공동기술개발사업(No. 00042888)의

연구수행의 결과 및 동의대학교 2009년도 학술연구조성비 (2009AA190)로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

### 참 고 문 헌

- Egawa, M., Ueda, N., Nakata, K., Tsujikawa, M. and Tanaka, M. (2010). Effect of Additive Alloying Element on Plasma Nitriding and Carburizing behavior for Austenitic Stainless Steels, *Surf. Coat. Technol.*, Article In Press.
- Garcia Molleja, J., Nosei, L., Ferron, J., Bemporad, E., Lesage, J., Chicot, D. and Feugeas, J. (2010). "Characterization of Expanded Austenite Developed on AISI 316L Stainless Steel by Plasma Carburization", *Surf. Coat Technol.*, Vol 204, pp 3750-3759.
- Sedriks, J. (1996). *Corrosion of stainless steels*, 2nd ed., John Wiley & Sons, New York.
- Smith, W.F. (1981). *Structure and Properties of Engineering Alloy*, 2nd ed., McGraw-Hill, New York.
- Sun, Y., Li, X.Y. and Bell, T. (1999). "Low Temperature Plasma Carburizing of Austenitic Stainless Steels for Improved Wear and Corrosion Resistance", *Surf. Eng.*, Vol 15, No 1, pp 49-54.
- Sun, Y. (2005a). "Enhancement in Corrosion Resistance of Austenitic Stainless Steels by Surface Alloying with Nitrogen and Carbon", *Mater. Letter.*, Vol 59, pp 3410-3413.
- Sun, Y. (2005b). "Kinetics of Low Temperature Plasma Carburizing of Austenitic Stainless Steels", *Mater. Proc. Tech.*, Vol 168, pp 189- 194.
- 안석환, 강홍주, 서현수, 남기우, 이건찬 (2009). "0.2% N을 첨가한 수퍼 2상 스테인리스강의 열처리 조건에 따른 특성 평가 - 제3보: 부식특성", *한국해양공학회지*, 제23권, 제5호, pp 85-91.

---

2010년 12월 15일 원고 접수

2011년 2월 10일 심사 완료

2011년 2월 10일 게재 확정