

Austenite계 Stainless강의 저온특성변화에 관한 N의 영향

김정욱 · 최용* · 최진일
단국대학교 신소재공학과
*선문대학교 재료공학부

The study on cryogenic properties of austenitic stainless steels by the addition of Nitrogen

J. O. Kim, Y. Chol* and J. I. Choe

Department of Materials Science and Engineering Dankook University, Anseo, Cheonan 330-714
*Division of Materials, Sunmoon University, Cheonan

Abstract The effects of N i and N addition to 304 stainless steel on mechanical properties and microstructure were investigated within temperature ranged from -196°C to 25°C The addition of nickel and nitrogen induced the stability against the formation of martensite to provide significantly enhanced ductility at -196°C and reduce the Md temperature. Fe-18Cr-10Ni-0.2N alloy showed the γ phase in deformed structure which it was beneficial to enhance the tensile strength and elongation at 25°C and -196°C.

(Received February 14, 2002)

Key words: 304 Stainless steel, cryogenic properties, r-phase

1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 저온에서 인성을 저하시키지 않는 특성으로 인하여 액화저장탱크, 극한지역에서의 강관 및 bearing과 같은 구조재료에 이용되고 있는데 [1,2] 이것은 FCC구조가 BCC구조와 HCP구조에 비해 원활한 Slip계가 존재하며, 또한 BCC구조는 비교적 높은 온도에서 연성-취성 천이 온도가 존재하는데 비해 FCC구조를 갖는 오스테나이트계 스테인리스 강은 천이 온도가 낮아 저온에서 우수한 인성을 나타내기 때문이다. [3] 그런데 구조용 저온재료의 성질 개선은 a) Ni, Mn, Al, N와 같은 합금원소, b) 제어압연 등을 통한 변형속도 변화, c) 결정립미세화 같은 substructure제어 등에 의존하며 이들이 미세구조에 영향을 미쳐 강도와 인성을 변화시킨다. [4]

Davis[5]는 Mn, N와 같이 적층결함에너지를 감소시키는 원소는 연성-취성 천이 온도를 증가시키고 N과 같이 적층결함에너지를 증가시키는 원소는 천이온도를 감소시키며, 변형량과 적층결함에너지에 따른 glide, twin, shear band 등의 변형 형태를 나타냈으며, Pickering[6]은 항복응력과 원소 및 상과의 관계를 나타냈으나 주로 Fe-Mn-Cr계 조성에서 실험하였다. 본 연

구에서는 오스테나이트와 페라이트경계에 해당하는 18Cr-8Ni(STS304)강을 기본 조성으로 하여, Fe-Ni합금 중 Ni함량에 따른 인장강도 변화에서 인장강도가 가장 높게 나타나는 10%Ni함량과 인성을 저하시키지 않는 범위에서 고용강화효과가 높은 0.2%N첨가 강을 제조하여 상온 및 저온에서 기계적 특성과 미세조직의 변화를 연계하여 첨가원소인 N, N+Ni의 상관관계와 열처리 영향이 저온에서 오스테나이트 상의 안정화에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본실험에서 사용한 Ni과 N을 첨가한 304스테인리스강을 진공 아크로를 사용하여 30 kg의 강괴로 주조한 후 저온에서의 인장시험이 가능하도록 Ar분위기에서 1100°C로 12시간 균질화처리하고 70% 냉간압연 한 후, 가공에 의한 변태상을 없애고 첨가원소를 고용화시키기 위해 1050°C에서 30분간 용체화처리한 후 수냉하였다. 수냉시의 산화막 형성을 제거하기 위해 포화옥살산으로 에칭하였다. 최종시편의 조성은 Table 1과 같으며 인장 시험편과 충격시험편의 규격은 Fig. 1과 같다. 각 시험은 상온과 -196°C에서 행하였는데 -196°C실험은 액체

Table 1. Composition of selected stainless steels wt.%

Type	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	N
304	Bal.	0.06	0.87	1.32	0.35	0.02	0.44	7.76	17.83	0.21	0.15	
304+0.2N	Bal.	0.05	0.86	1.20	0.04	0.01	0.46	7.74	18.09	0.21	0.17	0.19
304+2Ni	Bal.	0.06	0.84	1.25	0.03	0.01	0.43	9.58	17.46	0.20	0.14	
304+2Ni+0.2N	Bal.	0.05	0.85	1.24	0.03	0.01	0.43	9.64	17.74	0.21	0.18	0.2

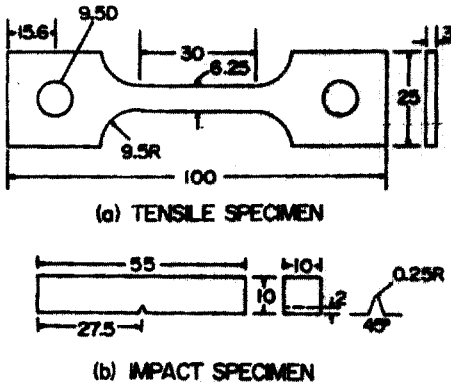


Fig. 1. Configurations of mechanical testing specimens.

질소에서 실시하였다. 파면관찰은 충격시험과 인장시험 후 주사전자현미경을 이용하여 변형 후 파단이 일어난 시편의 균일하게 늘어난 부위에서 행하였다.

각 시험편의 상변화는 Cu-K α 특성 x-선을 이용한 X 선 회절분석(Shimadzu DP-1)에 의하여 조사하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직에 미치는 N의 영향

저온에서의 취성을 개선하기 위해서는 안정한 오스테나이트 조직을 유지하는 것이 주 요인인데 오스테나이트 상의 안정도는 δ 페라이트에 대한 오스테나이트 안정도와 마르텐사이트 변태에 대한 안정도로 구분된다[7]. δ 페라이트는 일단 형성되면 급격히 δ 상과 오스테나이트로 변태하며 생성된 δ 상은 연성과 인성을 모두 낮추어 취성을 일으키는데 이것은 주로 성분에 의존하므로[8] Fig. 2와 같은 δ 상 안정화원소를 고려하여 Ni, Mn과 같은 δ 상 방해원소를 첨가하여 δ 페라이트를 제거할 수 있다는 것을 알 수 있다. 그런데 마르텐사이트에 대한 오스테나이트 안정도는 조성 외에 온도와 소성변형에 의해서도 변화되므로[9] 이들을 고려하여야 한다.

Table 2는 304강에 2%Ni과 0.2%N을 첨가했을 때

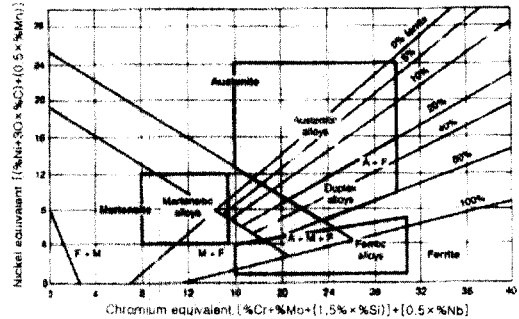


Fig. 2. Schaeffler constitution diagram for stainless steels.

Table 2. The expected value of Ms and Md30.

Type	304	304+0.2N	304+2Ni	304+2Ni+0.2N
Ms(°C)	-43.54	-271.58	-92.19	-335.58
Md30(°C)	47.23	-38.03	16.93	-76.09

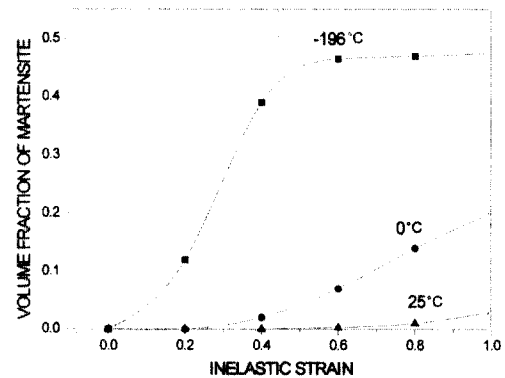


Fig. 3. Volume fraction of deformation induced martensite as a function of inelastic strain.

의 Ms와 Md값을 Pickering의 관계식[6]에서 구한것으로 Ni과 N을 첨가한 것이 Ms, Md온도가 모두 낮아졌으며 특히 N첨가 시 급격히 낮아진 것은 N이 변형에 의한 마르텐사이트 변태에 대한 오스테나이트를 안정화시키는 강력한 원소임을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 304스테인레스강에 대한 각 처리온도에

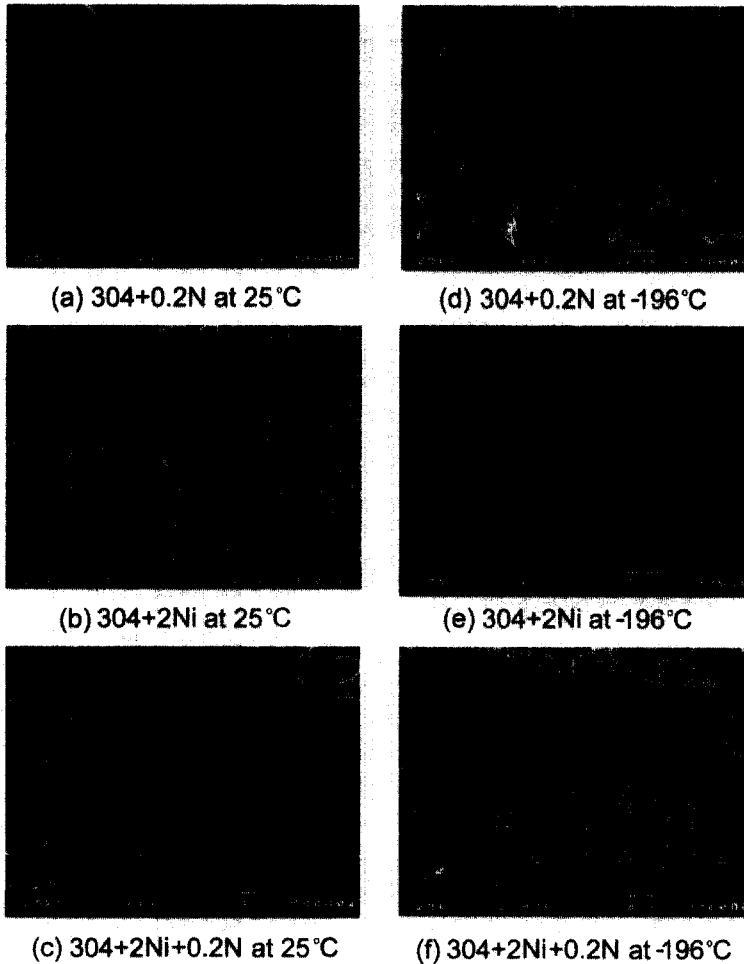


Photo. 1. SEM photos of specimens after tensile test at 25°C and -196°C.

서의 비탄성변형량에 따른 변형유기 마르텐사이트 변태량을 나타낸 것으로 낮은 처리온도에서 높은 마르텐사이트 분율이 얻어진다는 것을 알 수 있다.

이것은 Ms부근의 저온영역에서는 오스테나이트의 안정도가 낮아 마르텐사이트 변태를 일으키기 용이하다는 것을 의미하며 그림에서 나타난 바와 같이 저온에서는 초기에 급격히 분율이 높아지는 것은 비탄성 변형의 초기단계에서 마르텐사이트 변태를 일으키는데 충분한 내부변형에너지가 재료내부에 축적된[10] 것으로 고려된다. 반면에 Md부근의 온도에서는 비탄성변형량이 임계변형량에 도달하여 내부변형에너지가 충분히 커진 후 마르텐사이트 변태가 일어나기 때문에 상온에서 마르텐사이트 분율이 작은 것으로 판단된다.

또, 시험온도를 25°C와 -196°C에서 행한 2%Ni 및 304강, 0.2%N첨가한 강을 인장 후 파면의 조직과 충격시험 후 파면의 조직을 나타낸 것이 Photo 1, 2인데 사진에서의 파면은 전형적인 연성파괴인 dimple형태로서 Ni이 첨가된 것은 dimple의 직경이 작아지고 N첨가는 dimple의 깊이가 깊어지는 것을 보인다.

이것은 dimple 직경이 작고 깊어지면 dimple의 수가 많아져 에너지를 분산 흡수하는데 더 많은 에너지를 요구하기 때문에 더 높은 인장강도가 얻어질 것으로 고려된다.

Photo. 2에서는 N첨가 시 입자는 미세화 되나 침상의 형태로 변화되며 Ni이 증가하면 (e), (f)에서와 같이 침상으로의 변화가 완화된 것을 보인다. 따라서 Ni첨가

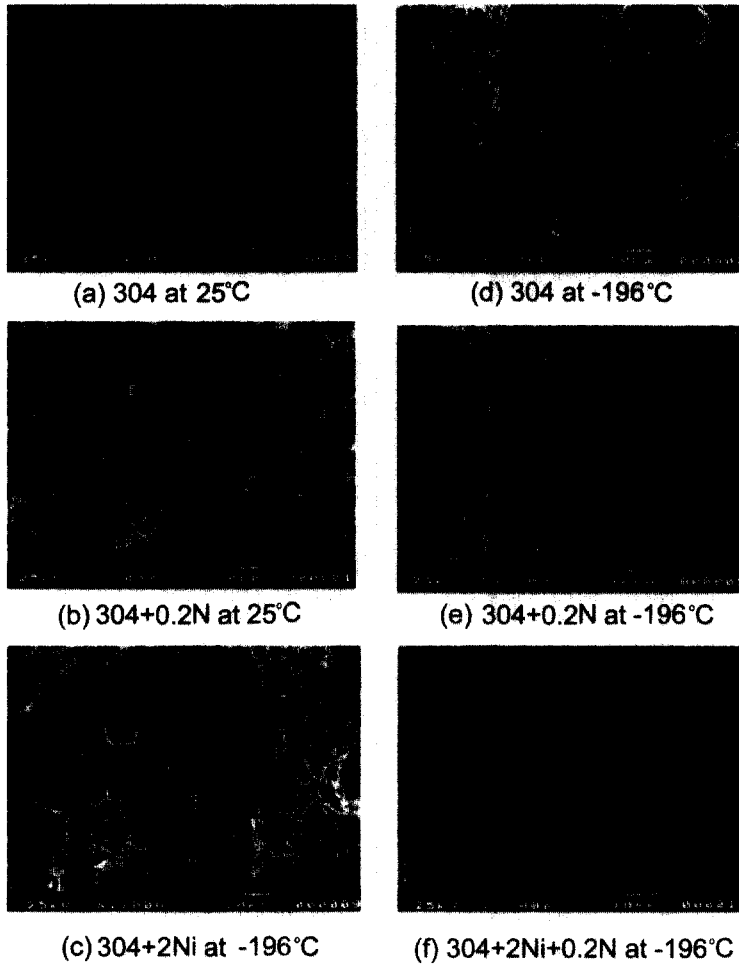


Photo. 2. SEM photos of specimens after impact test at 25°C and -196°C.

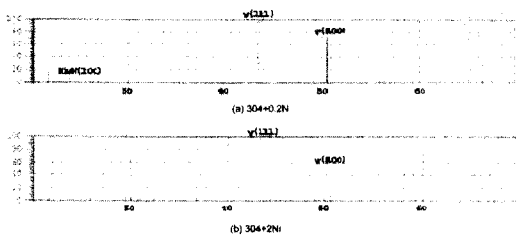


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of tension specimens at -196°C.

는 N첨가에 의한 인성감소를 방지해서 우수한 강도와 연성을 동시에 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또 -196°C에서의 파면의 입자경계가 상온에서보다 명백하게 구분되고 있는데 이것은 저온에서의 냉각효과로 인하여 입자간 결합력이 약해지기 때문에 상온보다 저온에서 충

격흡수에너지가 낮아지는 것에서 기인하는 것으로 고려된다.

Fig. 4는 304강에 Ni 및 N첨가에 따른 상의 변화를 보기 위해 용체화처리 후 -196°C에서의 sub-zero처리를 한 상태에서의 X선 회절분석 결과인데 Ni, N이 첨가된 강에서는 δ 상이나 ϵ 상이 존재하지 않고 γ 상만이 존재하는 것으로 보아 Ni, N은 강력한 오스테나이트 안정화원소임을 확인할 수 있었다.

3.2 기계적 성질에 미치는 N의 영향

304강에 Ni 및 N를 첨가한 합금의 온도에 따른 기계적 성질의 변화를 보기 위하여 인장시험 후 상온과 -196°C에서의 용력-변형량 도표를 구한 것이 Fig. 5 이고 이를 토대로 온도에 따른 0.2% offset항복강도와 인

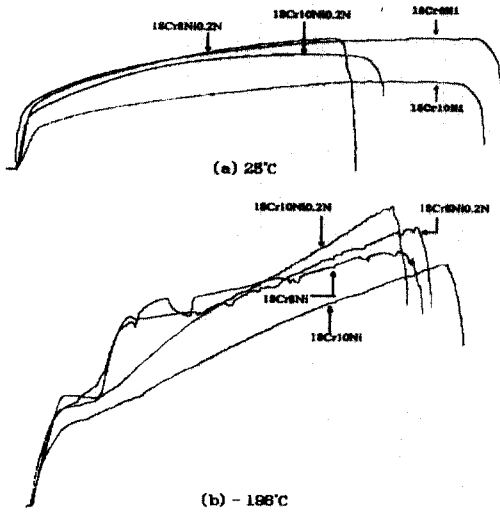


Fig. 5. Stress-strain curves of specimens at (a) 25°C and (b) -196°C.

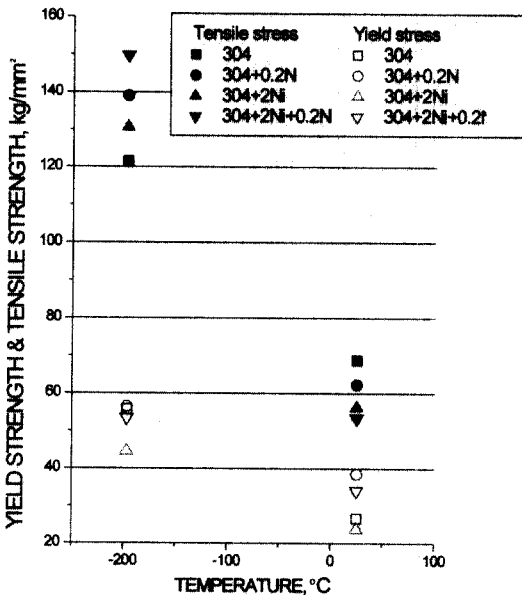


Fig. 6. Yield and tensile strength as a function of temperature for varying alloy added N and Ni.

장강도를 조사한 것이 Fig. 6이다. Fig. 5와 Fig. 6에서 나타난 바와 같이 4 종류의 합금 모두 상온보다 저온에서 인장강도와 항복강도가 높은 것을 보이고 있는데 이것은 온도가 감소할수록 재료내부에 축적되는 내부변형 에너지량이 커지는 것에 기인한 것으로 고려된다.

또 인장강도와 Fig. 7의 경도시험에서도 304+2Ni+

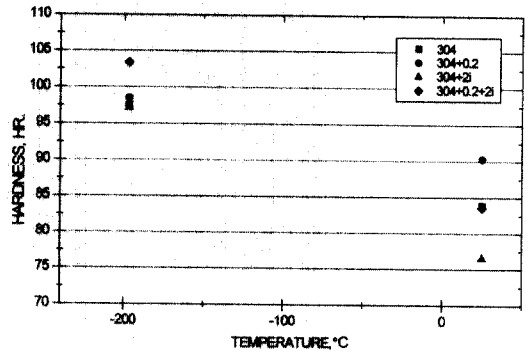


Fig. 7. Hardness (HRC) at 25°C and -196°C.

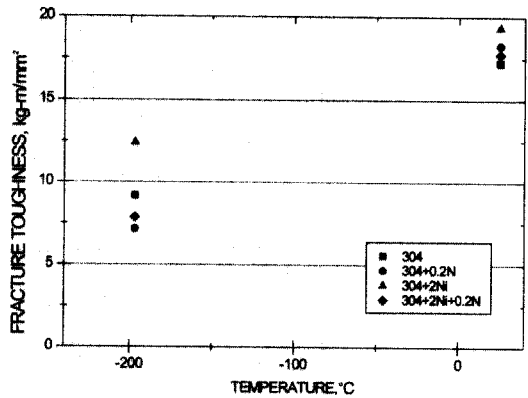


Fig. 8. Fracture toughness at 25°C and -196°C.

0.2N 합금이 저온시험에서 가장 큰 값을 보이고 있는데 이것은 N이 변형에 의한 오스테나이트의 마르텐사이트 변태를 억제할 뿐 아니라 강력한 고용강화 효과를 주는 것에 기인한 것으로 고려된다.

Fig. 8은 25°C와 -196°C에서의 각 합금의 충격시험치를 조사한 것인데 저온에서의 충격시험치가 낮은 것은 저온일수록 입자간 결합력이 약해지므로 파괴 시 충격흡수에너지가 낮아지는 것으로 고려되며 N을 첨가하지 않은 합금과 Ni을 증가시킨 합금이 더 높은 인성을 보이고 있다. N첨가의 경우는 Photo. 2에서 충격시험후의 파면이 전형적 연성과괴인 dimple rupture를 보이거나 N 첨가하지 않은 경우 cleavage fracture를 보이는 것에서 N, Ni은 오스테나이트 안정화 원소이나 N은 인성을 낮추고 Ni은 인성을 높이는 원소임을 확인할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 304오스테나이트계 스테인리스강에

Nickel과 Nitrogen첨가에 따른 저온에서의 기계적 성질과 미세조직을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Fe-18Cr-8Ni강에 Ni과 N첨가는 Ms, Md 온도를 낮추고 오스테나이트상만을 나타내었다. 이로부터 Ni과 N 모두 마르텐사이트변태에 대해 오스테나이트를 안정화시키는 원소임을 확인할 수 있었다. 또 상온보다는 저온에서 효과적으로 나타났는데 이것은 저온일수록 재료내부에 축적되는 내부변형에너지량이 커지는 것에 기인하였다.

2) N 첨가는 인장강도, 항복강도를 증가시키고 인성은 감소하였으나 10%이상의 Ni함유량에서는 내부변형 에너지의 연속적 이완의 결과에 기인하여 강도와 인성 모두 증가하였다.

3) 충격시험 후 미세조직 관찰결과 N첨가는 결정립이 침상으로 변화되어 인성이 감소하나 Ni첨가에 따라 침상으로의 변화가 방지되어 우수한 강도와 연성을 동시에 얻을 수 있는 것으로 볼 수 있다.

후 기

이 연구는 2001년도 단국대학교의 연구비에 의해 연

구되었으며 아울러 Fe-Cr-Ni-N합금용해 및 압연을 도와 주신 한밭대학교 강세선 박사님께 감사드립니다.

참고문헌

1. Richard P. Reed and Alan F. Clark ; "Materials at low temperature", American Society for metals (ASM), (1983), 390
2. 김청균, 김영규, 홍성호 ; LNG 저장탱크 시스템의 안전기술, 가스산업과 기술, (1997)
3. Joseph R. Davis ; "Stainless steel", (1994), P495~504
4. G.B.Olson and M.Cohen ; Metall. irons 6A, (1975), P. 791
5. J.W.Morris and E.N.C. Dalder ; J.Met. 37, (1985), P24
6. F.B.Pichering ; Physical metallurgy and the design of steels, (1978), P. 226~268
7. T.Iwamoto, T.Tsuta and Y.Tomita ; Int. Mech Sci, 40, (1998), 173
8. P.H.Adler, G.B. Olson and W.S Ower's ; Metall. Trans, A17, (1986), P. 1725
9. R.G.Strngfellow, D.M.Parks and G.B.Olson ; Acta. Metall. Mater. 40, (1992), P. 1703
10. E.W. Hart ; J. Eng. Mater. Tech, 104, (1984) P. 322