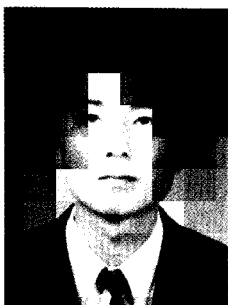


질소첨가강의 특성과 개발현황



이 태 호

(KIMM 재료기술연구부)

- '90 - '94 한양대학교 금속공학과 (학사)
- '94 - '96 한양대학교 금속공학과 (석사)
- '96 - 현재 한국기계연구원 연구원



김 성 준

(KIMM 재료기술연구부)

- '76 - '80 서울대학교 금속공학과 (학사)
- '80 - '82 한국과학기술원 재료공학과 (석사)
- '85 - '90 미국 Univ. of Illinois at Urbana-Champaign 금속공학과 (박사)
- '94 - '95 일본금속재료기술연구소 STA Fellow
- '82 - 현재 한국기계연구원 책임연구원

철강에 질소를 첨가하는 연구는 20세기초부터 진행되어 왔으나 강내에서의 고용도와 주입기술의 어려움 때문에 공업적으로 이용되는 폭이 좁았다. 그러나, 지난 10여년 전부터 제강기술의 발전과 함께 강에서의 질소첨가에 대한 보다 많은 연구가 진행되어 최근에는 상용 고질소강도 출현하게 되었다. 지금까지의 연구결과 그 동안 가장 문제가 되어왔던 질소고용도의 한계점은 용탕위에서의 질소분압을 증가시키는 방법과 질소의 고용도를 증대시키는 합금원소를 첨가함으로써 합금내 질소 고용도를 증가시킬 수 있게 되었다.

일반적으로 고질소강이란 대기압하에서 고용한계 이상으로 질소가 첨가된 강을 말하며 페라이트계 강 경우 0.08wt.% 이상, 그리고 오스테나이트계 강에서는 0.4wt.% 이상의 질소를 함유한 합금을 말한다.^[1] 철강에 탄소대신 질소를 첨가할 경우에는 다음과 같이 여러 가지 이점들이 있다고 알려져 있다.^[2-6] 1) 질소는 탄소보다 효율적인 고용강화원소이며 Hall-Petch방정식의 K인자를 크게 하여 입계강화를 보다 촉진한다. 또한 탄소의 경우 강도의 증가를 가져오는 반면 인성의 저하를 가져오지만 질소의 경우 인성의 저하없이 강도의 증가를 가져온다. 2) 질소는 오스테나이트 안정화 원소이며 따라서 오스테나이트 강화원소이면서 값비싼 원소인 니켈의 함량을 감소시킬 수 있다. 3) 질소첨가는 페라이트 형성을 감소시킴으로 해서 변형유기 α' 마르텐사이트와 ϵ 마르텐사이트의 형성을 억제한다. 4) 질소는 탄소보다 고용도가 크므로 동일한 강화효과를 가져오는 함량에서 석출물의 조대석출을 억제한다. 5) 질소첨가는 공식 저항성을 향상시킨다.

이상과 같은 질소첨가의 이점으로 최근에는 탄소를 질소로 대체함으로써 고강도, 고인성 및 우수한 내식성을 지니는 고질소강에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 글에서는 오스테나이트계 스테인리스강을 중심으로 고질소 스테인리스강과 연관된 공정기술 및 특성에 관한 소개와, 고질소 오스테나이트계 스테인리스강에서의 질소 고용도, 질소첨가 용해기술, 고질소강의 고온안정성 및 질소첨가가 기계적 특성과 내식성에 미치는 영향, 그리고 고질소강의 응용 등에 관해 살펴해보았다.

1. 강 의 질소고용도

대기압하, 1600℃의 액상 철에서 0.045wt.%밖에 되지 않는 질소의 낮은 고용도는 고질소강 제조에 가장 큰 장애물이다. 이러한 액상 철내의 낮은 질소고용도는 1) 질소고용도를 증가시키는 합금원소의 첨가와 2) 용탕상부의 질소압력의 증가로 증가될 수 있다.

먼저 강내에 첨가되는 합금원소의 영향을 살펴보면, Cr이나 Mn을 첨가할 경우 질소의 고용도는 증대되며 반대로 Ni는 질소의 고용도를 감소시킨다. Cr이 질소고용도에 미치는 영향을 기준으로 1600℃에서 액상철의 질소고용도에 미치는 합금원소의 영향을 그림 1.에 나타내었다.^[7] 질소고용도를 증가시키는 원소 중 Ti, Zr, V, Nb과 같은 원소들은 강한 질화물을 형성원소이다. Cr은 스테인리스강에서 내식성을 향상시키는 가장 중요한 합금원소일 뿐 아니라 Ti, Zr, V, Nb 원소처럼 강하게 질화물을 형성하지 않으면서 질소고용도를 증대시킨다. Ni는 스테인리스강에서 중요한 합금원소이지만 질소고용도를 감소시키므로 고질소강에서는 첨가량이 제한되고 있다. Mn은 Ni과 비슷한 오스테나이트 강화원소이지만 질소의 함량은 증가시키기 때문에 고질소강을 제조할 때 질소고용도의 증가를 위해 가장 많이 사용된다.

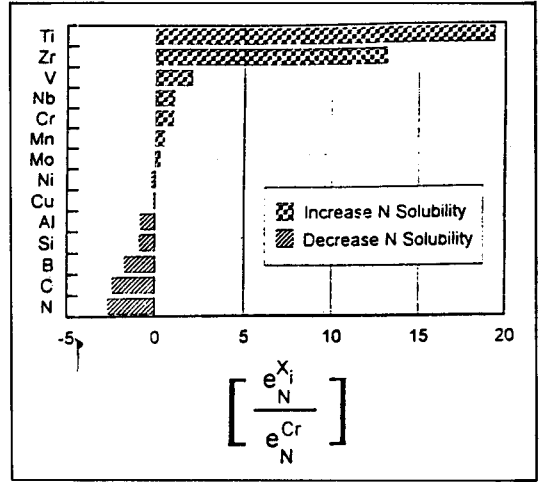


그림 1. Effect of various alloying element on nitrogen solubility in liquid Fe at 1600℃, normalized to the effect of Cr (interaction coefficient for element divided by Cr coefficient)

한편 질소고용도를 결정하는 또 다른 인자는 질소의 분압(partial pressure)이다. 일반적으로 액상 철에서의 질소고용도는 Sievert 법칙에 따라 용탕상부 기체상태의 질소압력의 1/2승에 비례하여 증가한다.^[7] 이러한 질소압력과 용탕내에서의 질소고용도와의 관계를 식 (1)과 (2)에 나타내었으며 1600℃에서 질소고용도에 영향을 미치는 합금원소의 영향을 표 1.에 나타내었다. 그러나 고압 및 질소고용도가 높은 범위에서는 질소고용도가 이러한 Sievert 법칙에서 벗어나 질소압력의 1/2승보다 작게 증가한다고 알려져 있다.

$$\text{Sivert's law : } [\%N] = \frac{0.0396}{f_N} \times \sqrt{P_{N_2}} \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \log f_N = & e_{M[Cr]} \times [\%Cr] \\ & + e_{M[C]} \times [\%C] + \dots \end{aligned} \quad (2)$$

표 1. 1,600°C에서의 N 용해도 계산에 대한 인자

Element	C	Si	Ni	W	Mo	Mn	Cr	V	Nb	Ti
a_N Element	0.125	0.065	0.01	-0.0015	-0.01	-0.02	-0.045	-0.11	-0.06	-0.053

2. 용해 및 공정기술(Melting and processing technology)

고질소강을 제조하기 위해 사용되는 용해 및 공정기술은 다음과 같다.^[8-11]

- 1) HIP(Hot-isostatic-pressure) melting
- 2) 가압유도로 용해 (Pressurized induction melting)
- 3) 가압 플라즈마 용해 (Pressurized plasma melting)
- 4) PESR(Pressurized electroslag remelting)
- 5) Nitrogen gas purging

이러한 방법들은 기체-용탕의 계면에서 질소 기체분자가 분해되어 용탕내에 원자질소 상태로 흡수되는 반응을 이용하는 방법과 질화금속이나 화합물을 직접 용탕내로 장입하는 두가지의 원리를 이용하는 방법으로 대별할 수 있다. 두방법 모두 액상 금속 내에 잔존하는 총질소량은 용탕과 용탕상부 질소압력의 열역학적 평형상태에 의해 결정된다.

위에서 언급된 여러 가지 고질소강 제조방법 중 1), 2)의 두가지 방법은 기체-용탕의 계면에서 이원자 질소기체분자가 분해되어 용탕내에 원자상태로 흡수되는 $N_2 \leftrightarrow 2N$ 의 반응을 이용하는 방법으로 이때 질소의 함량을 좌우하는 중요한 인자는 기체와 용탕계면의 표면적, 액체상태의 대류, 그리고 N_2 의 압력 등이다. 200MPa압력하에서 HIP법에 의해 용해할 경우 4wt.%까지 질소를 함유할 수 있지만 이 방법은 실험실 규모의 생산에 한정된다. 가압유도로 용해로 보다 큰 규모의 강괴를 제조할 경우 대기압에 비해

매우 과포화된 질소를 함유한 액체금속을 다룰 때의 위험도가 크다는 것이 문제점이다.^[8]

Plasma-arc remelting시 질소는 plasma arc 내에서의 질소가스의 분해에 의해 원자형태로 용탕내에 공급된다. Torkov 등에 의해 발표된 최근 연구결과에 의하면 이 방법의 이점은 질소 함유 합금을 첨가하지 않고도 높은 질소고용도를 지닌다는 점과 개재물 함유량이 적다는 데 있다.^[10] 그러나 용탕상태에서 온도구배가 큰 이유로 강괴의 종방향과 횡방향으로 합금원소의 편석이 발생하는 문제점이 있다.

가장 많이 사용되고 있는 상용화된 고질소강 제조방법은 PESR법으로 최대 4.2MPa의 질소가스 압력하에서 20톤의 잉고트를 제작할 수 있다.^[9] 이 방법에서 질소는 안정한 입상의 질화물 형태로 소모성 전극에 첨가되어 재용해시 지속적으로 용탕내에 주입된다. 입상의 질소첨가제는 FeCrN (8-10wt.%N), CrN (4-10wt. %N), 그리고 Si_3N_4 (25-30wt.%)이 사용되어지며 이렇게 질소첨가제를 슬래그에 첨가하는 방법은 가장 저렴하며 가장 많이 사용되고 있는 방법이다.

Holzgruber에 의해 제안된 액상금속내에 질소가스를 주입하는 방법은 질소가 질화물 첨가제를 사용하여 첨가되지 않아도 용탕내에 첨가될 수 있다는 점을 제외하면 PESR법과 유사하다.^[11] Si_3N_4 와 같은 질소함유 첨가제를 사용하는데 가장 큰 문제점 중의 하나는 질화물 첨가제를 용탕내부에 첨가할 때 용탕내 조성에 변화를 가져온다는 점이다. Holzgruber에 의해 제안된 ESR (Electroslag remelting)법은 질소가스를 용탕바닥으로부터 첨가하며 시스템의 압력은 액상과 슬래그의 질소함유량을 유지하는데 사용된다.

3. 질소첨가가 강의 기계적 특성에 미치는 영향

3-1. 질소에 의한 강화

치환형 원소 중 페라이트 안정화원소인 W, Mo, V, Si, Cr 등은 항복강도를 증가시키지만 오스테나이트 안정화원소인 Cu, Co, Mn, Ni 등은 항복강도에 거의 영향을 미치지 않거나 Ni의 경우 항복강도를 다소 감소시킨다. 침입형 원소인 N, C, B 등의 원소는 오스테나이트계 스테인리스강의 항복강도를 위의 치환형 원소보다 훨씬 증가시키며 질소의 경우 다른 침입형 원소보다 강도증가에 가장 효과적이라고 알려져 있다.^[12] 이러한 질소의 강화효과는 Fe-17Cr-10Mn-5Ni 합금에서 질소함량 증가에 따른 항복강도와 인장강도의 변화를 나타낸 그림 2.에서도 잘 알 수 있다.^[13]

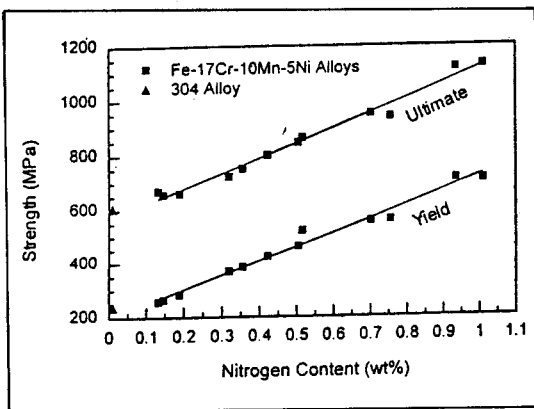


그림 2. Strengthening of austenitic stainless steel by interstitial nitrogen

또한 질소첨가에 의한 결정립계 강화를 살펴보면 질소의 첨가는 Hall-Petch 방정식의 K 인자를 증가시킨다고 알려져 있으며 이에 관한 연구는 많이 발표되어 있다.^[2-3] 이는 슬립이 입계간 이동이 어려운 슬립면의 평면배열로 설명되어지며, Cr-N 원자간의 단범위구획도의 형성과 질소첨가에 의한 적층결합에너지의 감소에 기인

한다고 보고되었다.^[1,12] 오스테나이트강의 인장강도에 기여하는 질소의 효과는 항복강도보다도 인장강도에서 더욱 현저한데, 이는 가공경화속도를 크게 증가시켜 주는 적층결합에너지를 질소가 현저히 낮춰주기 때문이라고 볼 수 있다. 여러 가지 Ni-Cr계 오스테나이트강에서 적층결합에너지에 영향을 미치는 합금원소에 대해 Schramm 등이 연구한 바에 의하면 아래와 같이 표현된다.^[14]

$$\text{Ni-Cr-C계} : \text{SFE} = 4 + 1.8 [\% \text{Ni}] - 0.2 [\% \text{Cr}] + 410 [\% \text{C}]$$

$$\text{Ni-Cr-N계} : \text{SFE} = 34 + 1.4 [\% \text{Ni}] - 1.1 [\% \text{Cr}] - 77 [\% \text{N}]$$

$$\text{Ni-Cr-Si계} : \text{SFE} = 32 + 2.2 [\% \text{Ni}] - 1.1 [\% \text{Cr}] - 13 [\% \text{Si}]$$

$$\text{Ni-Cr-Mn-Mo계} : \text{SFE} = -53 + 6.2 [\% \text{Ni}] + 0.7 [\% \text{Cr}] + 3.2 [\% \text{Mn}] + 9.3 [\% \text{Mo}]$$

이와 같이 재료강도를 높여주는 적층결합에너지의 감소에 대한 합금원소의 영향을 살펴보면 질소에 의한 감소가 가장 크며, Ni-Cr-N계의 경우 질소에 의해 현저히 적층결합에너지가 감소할 수 있음을 알 수 있다. 이외에 Stoltz는 Fe-Ni-Cr-Mn-N계에 질소의 영향을 조사하였는데, 비교적 다량으로 질소를 첨가하면 적층결합에너지가 저하한다고 보고하였다.^[14] 한편 Cu, Nb, 등 다른 성분들에 관한 연구결과를 보면 양 원소 모두 Ni보다도 적층결합에너지를 높인다고 보고되고 있다.^[14]

STS304와 같은 오스테나이트계 스테인리스강은 낮은 적층결합에너지($\sim 20 \text{ mJ/m}^2$)와 평면전위배열(planar dislocation array)로 특성지워지는 초기 변형조직을 갖는다. 반대로 높은 적층결합에너지를 지니는 Ni($\sim 128 \text{ mJ/m}^2$)와 같은 FCC 금속은 일반적으로 낮은 적층결합에너지를 지니는 금속에 비해 훨씬 낮은 변형율에서 발생하는 cross-slip에 의한 cell 형태의 전위구조를 지닌다. 평면전위구조(planar dislocation

structure)는 cross-slip을 감소시켜 가공경화와 slip band의 형성을 용이하게 한다. 오스테나이트계 스테인리스강에서는 질소함량이 증가됨에 따라 평면전위구조와 변형쌍정을 형성할 수 있는 경향이 증가된다고 알려져 있다.^[15] 이러한 평면전위배열의 형성은 적층결합에너지가 낮은 것과 연관이 있는데 이는 적층결합에너지가 감소되면 부분전위간격(partial dislocation separation)이 증가하고 평면전위구조의 형성과 cross-slip이 감소되기 때문이다.

오스테나이트계 스테인리스강에서 질소첨가가 유동응력에 미치는 영향은 크게 thermal component와 athermal component의 두가지로 구분된다. 먼저 thermal component는 질소첨가에 의한 고용강화에 기인되며, 질소함량의 1/2승에 비례한다. Athermal component의 경우 질소첨가에 의한 결정립계 강화에 기인되며 질소함량에 정비례한다고 알려져 있다.^[3,13] 200-600°C 온도 범위에서 탄소함유강은 온도가 증가됨에 따라 유동응력이 감소하지만 고용강화 원소로 질소를 첨가할 경우 온도증가에 따라 유동응력은 큰 영향을 받지 않는다. 한편 탄소함유강은 -269°C까지 온도를 감소시킬 경우 유동응력이 다소 감소하지만 질소함유강은 온도가 감소함에 따라 유동응력의 증가한다. 23°C에서 질소첨가가 유동응력에 미치는 영향은 탄소를 첨가한 경우보다 약 20% 크지만, -269°C에서는 탄소를 첨가한 경우보다 300% 이상 높은 강도를 나타낸다. Fe-26Cr-31Ni-2Mn-3Mo 합금에서 이러한 질소첨가와 온도변화가 항복강도에 미치는 현상은 그림 3에 나타내었다.^[2] 이와 같이 저온에서의 고질소강의 높은 강도 때문에 초전도 자석의 housing에 응용되고 있다.^[16] Fe-Cr-Mn-N강은 극저온에서 심한 취성을 보이지만, 이러한 취성은 온도가 감소함에 따라 유동응력의 증가를 완화시키는 Mo와 Ni과 같은 원소를 첨가함으로써 줄일 수 있다.^[17] 따라서 Mo와 Ni 함량을 높인 합금을 사용하는 것이 저온에서는 유리하다.

Owen 등에 의해 제안된 저온강화기구는 1)

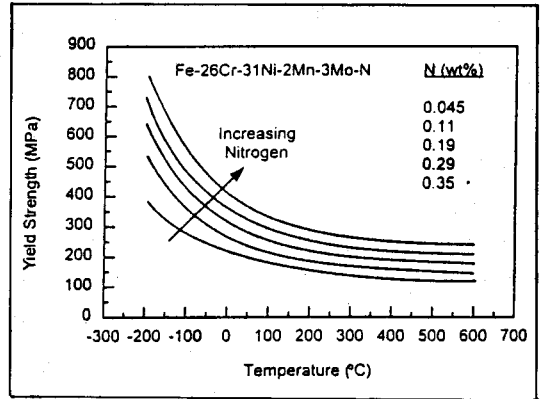


그림 3. Influence of nitrogen on the temperature sensitivity of flow stress in austenitic stainless steel

Cr-N cluster의 존재와 2) 슬립면을 따라 이동하는 전위움직임에 의한 질소의 disordering에 의해 평면슬립배열(planar slip array)이 형성되는 것으로 알려져 있다.^[16-17] 이러한 평면슬립배열은 소성변형 후 질소함유 오스테나이트계 스테인리스강의 하부조직의 특징이며 이는 평면슬립배열을 형성할 경우 결정립계간의 전위이동이 어렵기 때문에 강화를 가져오는 것으로 알려져 있다.

오스테나이트계 스테인리스강의 경우 열처리에 의해 강화되기 어려우므로 냉간가공이 강도를 증가시키는데 효과적인 방법으로 이용되고 있다. 냉간가공을 통해 고질소강은 2000MPa 이상의 높은 강도를 지니게 할 수 있다. Fe-18Cr-(7-18)Mn-N 합금의 항복강도에 미치는

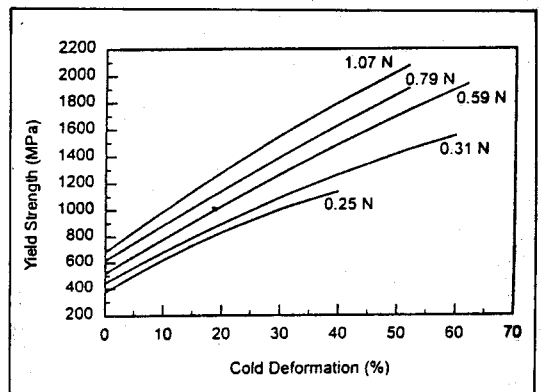


그림 4. Effect of cold deformation on the yield strength of Fe-18Cr-(7-18)Mn steels

냉간가공량의 영향을 그림 4.에 나타내었으며 Fe- (17-20)Cr-10Mn- 5Ni 합금에서 질소의 함량이 증가됨에 따라 strain hardening rate가 변화되는 양상을 그림 5.에 나타내었다. Soussan 등^[18]에 의해 보고된 바에 의하면 Fe-18Cr-8Ni-N 합금에서 질소함량을 0.25wt%까지 증가시켰을 때 강도계수(K_1)은 증가하였으며 이에 따른 변형저항도 증가되었다. 그러나 질소첨가가 가공경화지수에 미치는 영향은 거의 없는 것으로 보고하였다.

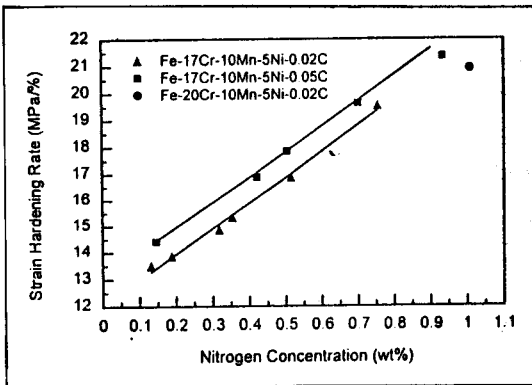


그림 5. Influence of interstitial nitrogen on the effective strain hardening rate of Fe-(17-20)Cr-10Mn-5Ni stainless steels

3.2 충격인성(Impact toughness)

충격인성은 오스테나이트계 스테인리스강에서 질소첨가 효과를 나타내는 가장 좋은 예이다. Fresher와 Kubisch는 고압용해에 의해 이상조직 X8 CrNiMo27 5 강에서 1% 이상의 질소를 첨가하여 완전히 오스테나이트만을 함유하는 조직을 형성시키고 기계적 특성과 부식특성을 연구한 결과 충격인성은 항복강도와 함께 증가하였으며 탄소함유의 경우는 연신율은 증가하였으나 충격인성은 감소하였다.^[19] 또한 질소첨가강은 저온에서도 높은 충격인성을 유지하는 것으로 연구되었다. Speidel의 보고에서는 18Cr-18Mn 조성의 오스테나이트계 스테인리스강의 충격인성에 미치는 질소와 탄소첨가영향은 거의 상반된 결과를 나타내었다.^[1] 탄소첨가와와는 다르게

질소를 첨가한 경우 저온에서도 우수한 파괴인성을 유지하는 것으로 나타났다. 즉, 질소함유 JCS강의 경우 4K에서 1200MPa이상의 항복강도와 200MPa $m^{-1/2}$ 의 파괴인성을 지니는 것으로 보고되어 질소함유 오스테나이트계 스테인리스강이 극저온 산업(cryogenic industry)에서도 사용될 수 있음을 암시하고 있다.

3.3 Creep 특성

질소함유강에서의 질소첨가에 따른 creep 특성의 변화에 관한 연구는 낮은 질소함량을 첨가했을 경우에 한정되어 있지만 질소가 첨가되었을 경우 1000℃까지 creep 저항성이 증가한다고 보고되고 있다.^[20] 질소에 의한 고용강화는 탄소에 의한 고용강화보다 고온에서 보다 효과적이며, 상용합금에서 탄소첨가보다 훨씬 석출을 억제한다. 이러한 인자들은 creep에 의한 변형에 대한 저항성이 보다 크고 균열생성을 보다 억제할 수 있음을 의미한다. Matsuo 등에^[20] 의해 보고된 바에 의하면 700-1000℃에서 Fe-25Cr-20Ni강의 탄소함량을 0.008, 0.03, 0.07wt.%로 변화시키고 질소함량을 0.01, 0.1, 0.2 wt.%로 변화시킨 합금의 creep 시험결과 탄소함량이 가장 낮은 강에서 질소함량이 증가됨에 따라 최소 creep 속도가 감소하는 것으로 나타났다. 그림 6. $M_{23}C_6$ 탄화물이 입계 혹은 입내로 석출한 0.03, 0.07wt.%의 탄소함유강에서도 최소 creep 속도가 질소함량이 증가됨에 따라 감소하였다. 따라서 질소에 의한 고용강화는 1000℃의 고온까지도 매우 효과적이며 이는 탄소함량에 무관한 것으로 밝혀졌다. 이러한 질소에 의한 고용강화는 질소의 첨가로 subgrain의 형성이 억제되며, 이는 질소가 첨가되지 않은 강에 비해 균일하게 분포된 전위밀도를 높이기 때문으로 알려져 있다. 0.02-0.12wt.% 질소를 첨가하고 탄소함량이 0.013-0.049wt.%인 316합금의 creep 특성 시험결과 질소는 rupture 인성을 감소시키지 않으면서 rupture 강도를 증가시켰으며 550℃에

서 탄소첨가의 경우보다 효과적인 강화현상을 나타내었다.^[21] 탄소에 의한 강화는 조대한 $M_{23}C_6$ 탄화물의 석출로 결정립계 취성을 나타내었으며 rupture 인성의 감소를 가져왔다. 반면 질소가 첨가된 경우 최소 creep 속도를 감소시켰으며, 2차 creep의 시간을 길게하여 rupture 시간을 연장시켰다. 질소에 의한 rupture 강도의 증가는 최소 creep 속도의 감소와 2차 creep 시간의 증가에 기인된다. 이러한 질소첨가에 의한 creep rate의 감소는 creep시 평면슬립배열 사이의 간격이 넓기 때문에 전위상승벡터의 증가로 설명된다. 이는 Howell 등에 의해 연구된 0.1wt.% 질소를 함유한 316L 스테인리스강에서 질소원자의 pinning 작용에 기인한 1차 크립시(111)면에서 전위의 multipole이 형성되어 정상상태의 크립시에도 계속 존재한다는 사실로 입증되고 있다.^[22]

^{12}Cr 마르텐사이트계 스테인리스강에서도 역시 탄소대신 질소를 첨가할 경우 크립속도가 감

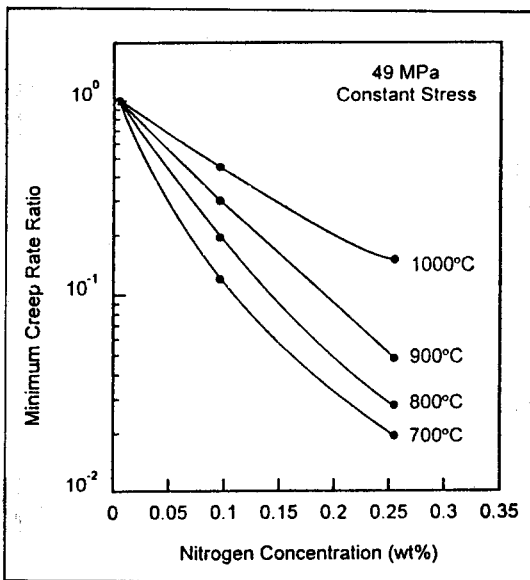


그림 6. Minimum creep rate ratio (ratio of minimum creep rates of nitrogen-containing alloys to nitrogen-free alloy) as a function of nitrogen concentration in Fe-25Cr-28Ni alloys

소한다고 보고되고 있으며 이는 질소가 첨가되지 않은 경우 형성된 조대한 탄화물에 비해 미세한 질화물과 탄질화물과 이들의 높은 안정성이 크립저항성을 향상시키기 때문으로 알려져 있다.^[1] 고질소강은 creep중 질화물을 석출시키지 않으므로 질소에 의한 강화효과를 계속 유지할 수 있다. 따라서 이러한 사실로 미루어 볼 때 질소는 탄소보다 creep 특성증가에 보다 효과적이다. 그러나 질소첨가가 creep 특성을 향상시킨다는 사실은 creep 온도에서 빠르게 질화물을 석출하는 고질소강에는 적용되지 않는다. 질소함량이 높은 강도의 경우 creep 특성은 합금의 고온안정성과 질화물의 형성이 강도, 유동용력, 균열생성과 전파등에 미치는 영향이 고려되어야 한다.

3.4 피로특성

질소는 오스테나이트계 스테인리스강의 피로 특성에 효과적이다. Degallaix^[23] 등이 오스테나이트계 스테인리스강에서 질소첨가가 피로특성에 미치는 영향에 대하여 연구한 바에 의하면 피로 특성을 향상시키기 위해서는 1) 변형이 국부적으로 집중되면 균열이 생성되기 쉬우므로 균일한 소성변형을 나타내야 하며 2) 초기 균열전파시를 포함해서 피로균열전파에 대한 저항성이 좋아야 한다. AISI 316L강에서 질소의 첨가는 상온 저주기 피로특성을 향상시켰는데 이는 전위와 용질원자의 상호작용이나 낮은 적층결합에너지에 기인한 평면슬립과 보다 균일한 변형 때문에 균열전파의 초기상태가 길어졌기 때문으로 보고되고 있다. 평면슬립이 증가될수록 국부적인 변형에 대한 저항성을 증대시키며, persistent slip band의 형성이 어렵게되어 균열생성을 억제한다고 알려져 있다.^[23]

3.5 내마모성

질소첨가는 높은 가공경화 때문에 내마모성을

증가시키며 고체상에서의 질화처리나 표면 질소주입은 내마모성을 향상시킨다. 이러한 우수한 내마모성은 Hadfield's manganese steel이나 고탄소 마르텐사이트계 강보다 우수한 것으로 보고되고 있다.^[24]

4. 질소첨가강의 고온안정성

Fe-Cr-Mn-Ni합금에 질소를 첨가할 경우 얻어지는 여러 가지의 이점중의 하나는 탄소와 비교해서 보다 높은 고용도를 지니므로 고용강화효과를 높인다는 점이다.^[5] Ti, Nb, V과 같은 강한 질화물 형성원소를 함유하지 않은 합금에서 질소고용도의 한계는 오스테나이트와 Cr₂N의 평형에 의해 결정된다. 질소가 이 한계이상으로 첨가되었을 때는 Cr₂N의 형성이 용이해진다. 비록 고질소강에서 높은 질소함량(~1wt.%)이 유지될 수 있다고 해도 이는 열적으로 불안정하며 약 600-1050℃의 온도범위에서 질화물이 석출되기 쉽다.^[25-26] 이러한 질화물의 석출은 합금조성이나 온도에 큰 영향을 받지만 Werner^[26] 등에 의해 보고된 바와 같이 약 900℃에서는 1분간의 짧은 시효시간에도 질화물의 석출이 관찰되었다.

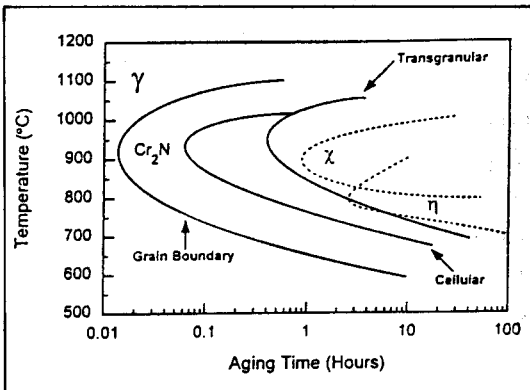


그림 7 Time-temperature-precipitation(TTP) diagram for grain boundary, cellular and transgranular nitride precipitation and intermetallic formation in annealed high-nitrogen stainless steel (Fe-19Cr-5Mn-3Mo-0.024C-0.69N)

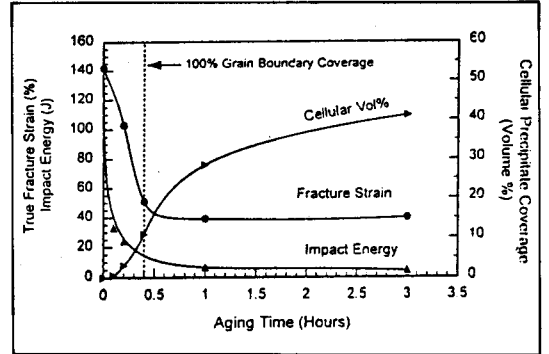


그림 8. Influence of grain boundary and cellular Cr₂N precipitation on the impact toughness and tensile ductility of an Fe-19Cr-5Mn-5Ni-3Mo-0.024C-0.69N alloy aged at 900℃

Cr₂N 석출은 일반적으로 결정립계를 따라 처음 석출되며 시효시간이 증가됨에 따라 불연속적인 cellular 석출을 하고 어떤 합금에서는 결정립 내부를 가로지르는 transgranular 석출을 보이기도 한다. Fe-19Cr-5Mn-5Ni-3Mo-0.024C-0.7N을 기본조성으로 하는 합금의 시간, 온도, 석출(TTP) 변화에 따른 석출거동 곡선을 그림 7.에 나타내었다.^[25] 이 곡선에서 알 수 있는 바와 같이 고질소강은 일반적인 오스테나이트계 강처럼 급속한 화합물들이 석출되기 쉽다.

모든 질소가 고용체내에 침입형으로 존재하는 고질소강의 경우 높은 강도와 인성을 나타낸다고 해도 질화물 유기 취성을 나타내기가 쉽다. 결정립계를 따라 존재하는 그리고 cellular 형태의 불연속적인 질화물의 분포는 충격인성이나 연성에 치명적인 역할을 한다.^[25] Holm 등은^[27] 냉간가공된 Fe-19Mn-18Cr-0.06C-0.58N 합금을 500와 800℃에서 시효시켰을 때 충격인성이 감소되는 이유는 결정립계와 cellular 형태로 존재하는 M₂₃(CN)₆와 (CrFeMn)₂N의 석출때문으로 보고하였다. Simmons 등은^[28] Fe-19Cr-5Mn-5Ni-3Mo-0.02C-0.7N 합금에서 700 및 900℃의 시효처리가 Cr₂N의 석출거동 및 기계적 특성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. Cr₂N의 석출은

항복강도와 인장강도에는 큰 영향을 미치지 않았지만 소성변형성을 감소시켜 취성을 야기시키는 것으로 보고되었다. 이러한 결정립계 및 cellular 석출이 파괴변형량과 충격에너지에 미치는 영향을 그림 8에 나타내었다.

5. 질소첨가가 강의 내식성에 미치는 영향

스테인레스강은 표면에 생성되는 산화피막의 치밀하고도 높은 화학적 안정성으로 인하여 뚜렷한 부동태 거동을 보이므로 다른 합금에 비해 내식성이 우수하여 부식환경에서의 설비재료에 주로 사용되고 있다. 그러나 부식환경중에 염소이온(Cl⁻)등의 공격적 음이온이 존재하는 공식과 같은 국부부식에 민감하여 합금첨가원소를 조절함으로써 공격적 음이온에 대한 부식저항성을 향상시키고자 하는 연구가 많이 진행되고 있다.^[29]

스테인레스강에서 주로 일어날 수 있는 부식 손상형태는 1) 공식 (Pitting corrosion), 2) 틈부식 (Crevice corrosion), 3) 응력부식균열 (Stress corrosion cracking), 4) 입계부식 (Grain boundary corrosion) 등이 있다. 이러한 부식손상을 극복하여 오스테나이트계 스테인레스강에 높은 내식성을 부여하기 위해서는 1) 치밀하고 강한 부동태 피막의 형성, 2) 안정한 오스테나이트 조직, 3) 저탄소 함량, 4) 높은 강도 등이 요구된다.^[29] 스테인레스강의 주성분인 Cr과 Ni은 아주 용이하게 부동태를 만들며 특히 Cr의 경우 매우 안정된 부동태피막을 형성 시킴으로써 산화현상을 방지하게 된다. 이와 함께 부동태 형성에 크게 기여하는 합금원소는 Mo, N 등이 있는데, 이들 원소에 의해 부동태전류가 감소되며, 활성태 영역도 더욱 좁아지게 되어 부동태강화에 따른 내식성이 크게 향상된다. 또한 최근에는 N 및 Mo의 첨가에 의한 두 원소간의 복합상승효과 (Synergistic effect)를이용해 산화피막을 더욱 치밀하게 만들거나, Ni나 Mo의 함량을 증가시키고 Si, N의 첨가하며 C를 극히 낮은 수준으로

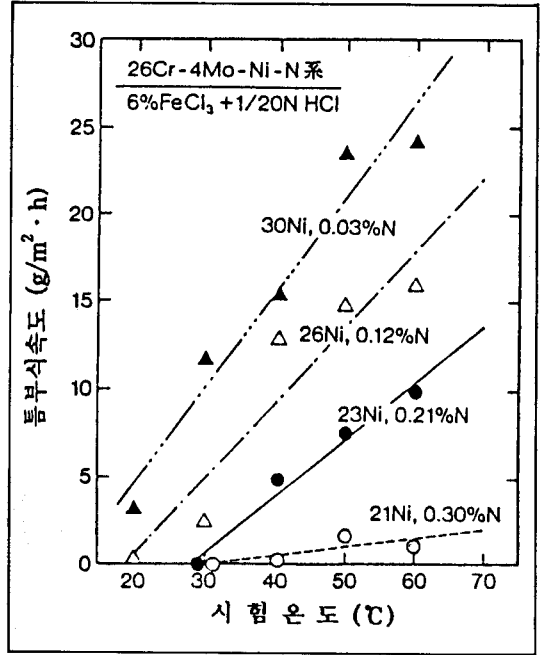


그림. 9 Influence of interstitial nitrogen on crevice corrosion

억제시켜 부식성을 크게 향상시키는 고질소강에 대한 실용화도 이루어지고 있다.^[30] 특히 이와 같은 원소중 질소는 틈부식에 대한 질소원소의 영향을 나타낸 그림 9에서 알 수 있는 바와 같이 틈부식의 발생한계 온도를 높임과 함께 내부식속도를 크게 낮추는 역할을 한다. 질소가 Cr, Mo에 비해 내식성을 크게 개선시키는 효과에 대해서는 많은 연구가 이루어져 왔다. 질소가 내식성을 향상시키는 기구로는, 1) 용출된 질소가 NH₄⁻를 생성한 공식내의 pH 저하를 억제시킨다는 설, 2) 부동태 피막과 금속계면에 농축된 질소가 공식의 발생을 억제시킨다는 설, 3) NO₃⁻가 부식억제제로 작용한다는 설 등 여러 이론이 있으나 현재까지 확정된 설은 없다.^[30]

오스테나이트계 스테인리스강에서 특히 질소의 첨가는 공식저항과 응력부식균열저항에 효과적이라고 알려져 있으므로 이에 대해 보다 자세히 살펴보기로 한다. 일반적으로 상용 오스테나이트계 스테인리스강의 공식저항성은 Cr과 Mo

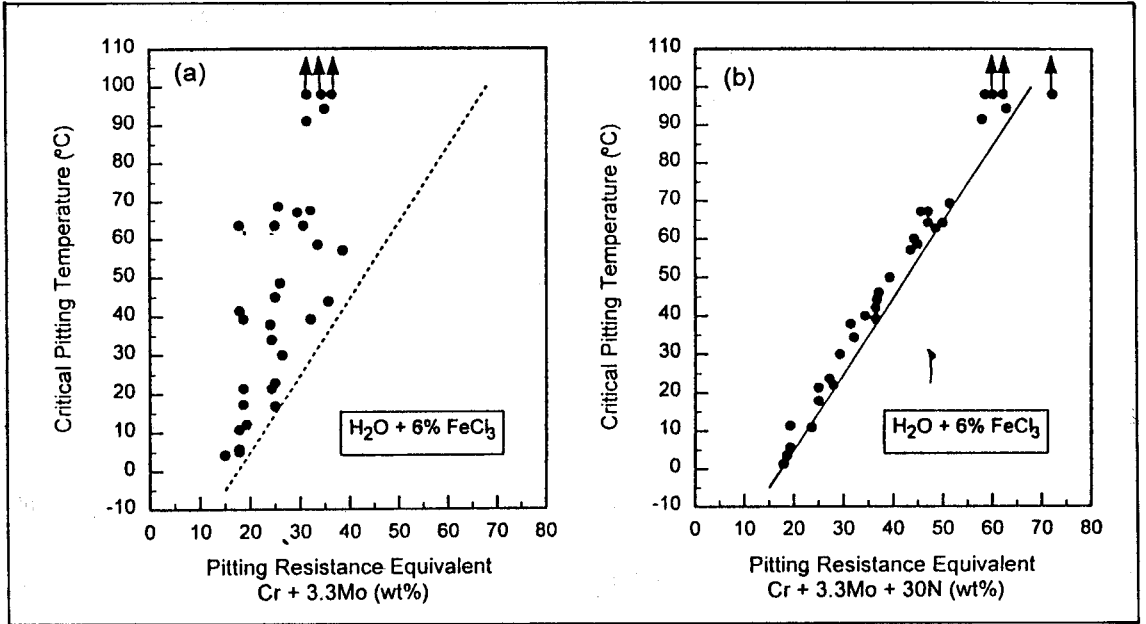


그림. 10 Correlation between pitting resistance equivalent and pitting temperature for nitrogen containing austenitic stainless steels; (a) nitrogen concentration not taken into account and (b) nitrogen content of alloy considered

함량의 함수이며 pitting resistance equivalent (PRE)는 일반적으로 $PRE = 1[Cr] + 3.3[Mo]$ ([wt%])과 같이 나타낸다. 질소첨가강의 경우 이 식은 질소의 효과를 나타내기 위하여 $PRE = 1[Cr] + 3.3[Mo] + x[N]$ 으로 주어지며 여기서 x는 13에서 30 사이의 값을 지닌다. 이 식의 x값에 대한 최근의 연구결과를 보면 Speidel과 Pedrazzoli^[6] 그림 10. 질소첨가 오스테나이트계 강에 x=30을 적용할 경우 실험결과와 가장 잘 일치하는 것으로 확인되었으며, 보다 최근에 Speidel과 Magdowski^[31]은 x=20을 사용하는 것이 가장 적합하다고 보고하고 있다.

7. 고질소강의 응용

고질소강은 발전산업, 조선사업, 철로, 극저온 공정, 화학장비, 압력용기 그리고 핵발전소 등의 산업에 유용하게 적용될 수 있다. 일반 합금보

다 고질소강이 유용하게 사용될 수 있는 이유는 1) 높은 항복강도, 인장강도 그리고 연신율, 2) 균형있는 강도와 파괴인성의 조합, 3) 높은 가공경화, 4) 변형유기 마르텐사이트의 형성억제, 5) 낮은 자성, 그리고 6) 공식 등의 부식저항성 때문이다. 고질소강이 특히 유용하게 사용되어지리라고 생각되거나 사용되고 있는 분야는 1) 고강도와 높은 온도에서 사용되며 항복강도가 900MPa 이상 요구되는 볼트재료, 2) 강한 자성을 띠는 초전도 자석을 지탱할 수 있어야 하므로 낮은 마르텐사이트 형성이 요구되며 높은 탄소계수, 낮은 열적 전기저항성이 요구되는 초전도 자석 housing, 그리고 3) wire rope, spring, ski edge, 그리고 첼로휠 등이 있다.^[1, 16]

현재 고질소강이 상업적으로 가장 많이 적용되고 있는 분야는 발전터빈의 generator retaining ring인데 이는 1000MPa 이상의 높은 항복강도와 적당한 연신율, 높은 가공경화율, 낮은 자성, 그리고 부식저항성이 요구되기 때문이다.

이 retaining ring에서 요구되는 높은 강도는 탄화물-질화물 석출을 촉진시키는 냉간가공에 의해 얻어질 수 있다. 그러므로 가능한한 조대한 석출을 억제시킬 수 있는 재료를 사용하는 것이 바람직하다.^[32] 고질소강 중 유럽에서 생산되는 Fe-18Cr-18Mn-0.6N강은 500℃에서 석출에 민감한 Fe-18Mn-4Cr-0.6C 합금과 Fe-8Mn-8Ni-4Cr-0.6C 합금을 대체하는 재료로 많이 사용되고 있다.^[32]

8. 요약

대기압하 액상 철 내에서의 제한된 질소의 고용도는 고질소강을 생산하는 장애물이었으나 용탕상부의 질소 압력을 증가시키는 가압용해법과 질소고용도를 증가시키는 원소첨가에 의해 극복되고 있다. 그러므로 1wt.% 이상의 질소를 함유하는 상용합금을 생산할 수 있게 되었으며, 이에 대한 연구도 보다 활발해지고 있다.

질소는 매우 효과적인 고용강화 원소이며, 고질소 오스테나이트계 스테인리스강은 일반 탄소함유 오스테나이트계 스테인리스강보다 200-350% 높은 항복강도를 지닌다. 그러나 고질소강은 열적으로 안정하지 못하며 Ti, V, Nb과 같은 강한 질화물 형성원소가 존재하지 않을 때 넓은 온도범위에서 Cr₂N을 석출시켜 파괴인성을 떨어뜨리기도 하나 낮은 온도범위에서는 Cr₂N의 석출이 효과적으로 억제되므로 저온 충격인성은 높게 유지된다. 질소는 고용되어있을 때 효과적인 강화를 나타내며 질화물의 석출시 연성이나 충격인성에 나쁜 영향을 미친다. 한편 질소의 첨가는 공식이나 틸부식 저항에 매우 효과적이며 creep 특성 향상에도 효과적인 것으로 알려져 있어 이들을 이용하기 위한 다양한 연구가 요구된다. 질소첨가에 의한 많은 이점은 고질소강의 사용범위를 넓혀갈 것으로 기대된다.

참고 문헌

- [1] M. O. Speidel, Properties and applications of high nitrogen steels, in J. Foct and A. Hendry(eds), HNS 88, Lille, France, May 1988, The Institute of Metals, 1989, p.92
- [2] M. L. G. Byrnes, M. Grujicic and W. S. Owen, Acta Metall., 35 (1987) p.1853
- [3] E. Werner, Mater. Sci. Eng. A, 101 (1988) p.93
- [4] R. P. Reed, J. Metals, March (1989) p.16
- [5] M. Kikuchi, M. Kajihara and K. Frisk, High Nitrogen Steels, Proc. of 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, HNS 88, Lille, France, May 1988, The Institute of Metals, 1989, p.63
- [6] M. O. Speidel and R. M. Pedrazzoli, Mater. Perform., 31 (1992) p.59
- [7] A. H. Satir-Kolorz and H. K. Feichtinger, S. Metallkde, 82 (1993) p.73
- [8] J. W. Simmons, D. G. Atteridge and J. Rawers, J. Mater. Sci., 27 (1992) p.6105
- [9] J. Menzei, G. Stein and P. Dahlmann, High Nitrogen Steels, Proc. of 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by G. Stein and H. Witulski, HNS 90, Aachen, Germany, October 1990, Verlag Staheisen GmbH, Dusseldorf, 1990, p.365
- [10] G. F. Torkhov, Y. V. Latash, R. P. Fessler, A. H. Clauer, E. E. Fletcher and A. L. Hoffmanner, J. Metals, 30 (1978) p.20
- [11] W. Holzgruber, Process technology for high nitrogen steels, in J. Foct and A. Hendry(eds), HNS 88, Lille, France, May 1988, The Institute of Metals, 1989, p.39

- [12] K. J. Irvine, D. T. Llewellyn and F. B. Pickering, JISI, 199 (1961) p.153
- [13] J. W. Simmons, Mater. Sci. Eng. A, 207 (1996) p.159
- [14] 村田威雄 : 鋼の物性と窒素, アグネ技術センタ(1994), p.28
- [15] L. E. Murr, Res Mechanica, 9 (1983) p.159
- [16] R. P. Reed and N. J. Simon, Nitrogen strengthening of austenitic stainless steels at low temperature, in J. Foct and A. Hendry(eds), HNS 88, Lille, France, May 1988, The Institute of Metals, 1989, p.180
- [17] M. Harzenmoser, R. P. Reed, P. J. Uggowitzer and M. O. Speidel, High Nitrogen Steels, Proc. of 2nd Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by G. Stein and H. Witulski, HNS 90, Aachen, Germany, October 1990, Verlag Staheisen GmbH, Dusseldorf, 1990, p.197
- [18] A. Soussan, S. Degallaix and T. Magnin, Mater. Sci. Eng., A142 (1991) p.169
- [19] J. Frehser and Ch. Kubisch, Berg Hüttenmänn. Monatsh., 108 p.369
- [20] T. Matsuo, N. Morioka, S. Kaise, M. Kikuchi and R. Tanaka, High Nitrogen Steels, Proc. of 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, HNS 88, Lille, France, May 1988, The Institute of Metals, 1989, , p.213
- [21] T. Nakazawa, H. Abo, M. Tanino, H. Komatsu, T. Nishida and M. Tashimo, High Nitrogen Steels, Proc. of 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, HNS 88, Lille, France, May 1988, The Institute of Metals, 1989, p.180
- [22] P. R. Howell, J. O. Nilsson, A. Horsewell and G. L. Dunlop, J. Mater. Sci., 16 (1981) p.2860
- [23] S. Degal laix, J. I. Dickson and J. Foct, High Nitrogen Steels, Proc. of 1st Int. Conf. High Nitrogen Steels, ed. by J. Foct and A. Hendry, HNS 88, Lille, France, May 1988, The Institute of Metals, 1989, p.387
- [24] U. R. Lenel and B. R. Knott, Metall. Trans., 18A (1987) p.847
- [25] J. W. Simmons, Microstructural development in high-nitrogen stainless steels, PhD. Dissertation, Oregon Graduate Institute of Science & Technology, Beaverton, OR, 1993
- [26] E. Werner, P. Uggowitzer and M. O. Speidel, Proc. of 5th Int. Conf. on the Mechanical Behavior of Materials, Vol. 1, Beijing, 1987, p.419
- [27] H. Chandra Holm et al., Scripta Metall., 21 (1987) p.513
- [28] J. W. Simmons, J. C. Rawers and D. G. Atteridge, Microstructural Science, Vol. 20, The International Metallographic Society, Columbus, OH, and ASM International, Metals Park, OH, 1993, p.311
- [29] D.C.Hilty and T.F.Kavaney, Handbook of Stainless and steel, McGraw Hill, (1977)
- [30] 宇城 工, 材料と環境, 41 (1992), p.337
- [31] P. J. Uggowitzer, R. Magdowski and M. O. Speidel, Metall. Ital.,86 (1994) p.347
- [32] R. Presser and J. M. Silcock, Metal Sci., 17 (1983) p.241