

액화천연가스 저장용 페라이트계 Ni 첨가강의 물성 및 개발 동향

한 승 전, 김 형 식*, 홍 성 호*, 김 성 준

한국기계연구원 재료기술연구부

*한국가스공사 연구개발원

(1998년 11월 12일 접수, 1998년 12월 4일 채택)

State-of-the-Art of the Ni-bearing Ferritic Steels for LNG Storage Facilities

Seung Zeon Han, Hyoung-Sik Kim, Seong-Ho Hong and Sung-Joon Kim

Department of Materials Engineering

Korea Institute of Machinery and Materials

**R&D Center, Korea Gas Corporation*

(Received 12 November 1998; Accepted 4 December 1998)

요 약

액화천연가스 저장용 소재로 널리 사용되고 있는 Ni 함유 페라이트 강은 2-3%, 5.5%, 9% 그리고 13% Ni 강으로 크게 분류되고 그 중에서도 경제성이 있으며 -196°C 까지의 온도에서 파괴인성과 용접성이 매우 우수한 9% Ni강이 가장 많이 사용되고 있다. 저온에서의 우수한 파괴인성은 Ni 첨가에 의한 잔류 오스테나이트 및 페라이트의 안정화 그리고 열처리효과에 기인한다. 최근 액화천연가스 저장탱크의 대형화에 따라 보다 두껍고 인성이 큰 소재가 요구되며, 따라서 이에 부응하는 저온용 Ni 함유 페라이트 강의 개발동향을 소개하였다.

Abstract - The mechanical properties, heat treatment and the history for the development of Ni-bearing ferritic steels for the application at low temperatures are reviewed. Ni-bearing ferritic steels are classified into 2-3% Ni steels, 5.5% Ni steel, 9% Ni steel and 13% Ni steel., of which 9% Ni steels are most widely used for the large LNG storage tanks owing to their excellent fracture toughness up to -196°C . The effect of retained austenite on the tensile properties and toughness was precisely discussed. As the size of LNG storage tank increases, thicker plates are needed. Thus, the recent efforts for the improvement of low temperature toughness and homogeneity are also introduced.

Key words : Ferritic nickel steel, low temperature, LNG storage tank, toughness

1. 서론

액화천연가스란 메탄을 주성분으로 하는 천연 가스를 영하 162°C 로 냉각하여 그 부피를 1/600로 줄인 무색 투명한 초저온 액체를 말하며 석탄, 석유와 같은 다른 화석 연료들에 비해 환경부담이 적고 경제적이기 때문에 날로 수요가 급증하고 있는 실정이다. 이러한 액화천연가스의 수송, 저장 등이 대형화되면서 수반될 수 있는 비극적인 사고가 발생되지 않기 위해서는

초저온에서의 설계, 재료, 용접, 시공, 관리 등 여러 가지 기술들이 선행되어야 한다. 그 예로 1950년대 미국의 경우 극저온 냉매의 저장과 수송장치를 제작하였지만, 저온에서의 제한된 지식만을 가지고 설계를 했기 때문에 폭발 및 화재사고가 일어나 131명이 사망하는 결과를 초래하였다. 그러므로, 액화 천연가스의 수송 및 저장은 점차로 대형화함에 따라 초대형 재해의 원인이 될 수 있으며 이러한 가스의 저장 및 운송 탱크의 소재는 매우 까다로운 안정성을 요구한다. 이에 선진각국은 저온용 소재의 개발 및 안

정성과 신뢰도 평가에 만전을 기하고 있다.

현재 초저온(액화질소온도: 77K) 및 극저온(액체헬륨온도: 4K)기술은 에너지 송전기술, 의료, 화학공업, 기초과학 등에 연결되어 활발하게 연구가 진행되고 있다. 저온기술의 응용은 액화천연가스(LNG)의 저장에서부터 핵융합 발전을 위한 초전도 자석의 개발에 이르기까지 응용 범위가 매우 넓으나 응용의 실용화는 이에 사용되는 재료의 개발에 의하여 이루어진다고 하여도 과언이 아니다.

일반적으로는 -10℃ 이하에서 사용되는 소재를 저온용 소재라고 하며 주로 저온에서의 취성 파괴가 없는 FCC 및 HCP 구조를 가진 오스테나이트계 철강, 알루미늄합금, 니켈합금, 그리고 티타늄합금이 많이 사용되고 있다[1]. 그러나 Ni를 함유한 페라이트계 철강도 액화천연가스 온도까지는 안정하게 사용할 수 있다는 것이 밝혀짐에 따라 오스테나이트 강에 비해 가격 경쟁력에서 절대적인 우위를 점하고 있는 페라이트계 Ni강에 대한 관심이 증대하게 되었고 대부분의 대형 LNG 저장탱크는 페라이트계 Ni강으로 건설되고 있다. 국내에서는 현재 저온용이라는 구체적인 사양의 소재가 생산되고 있지는 않지만 국내에서 생산되고 있는 소재중에서 저온에서도 사용할 수 있는 것으로는 AISI 304, 304L, 316, 316L 등의 스테인리스강과 알루미늄 합금이 있으며 9%니켈강도 포항제철에서 개발되어 적용 단계에 있다. 그러나 국내에서 생산되는 소재의 경우 지금까지는 주로 내식용 또는 상온에서의 구조용 소재로만 이용되어 왔으며 국산 소재의 저온 물성에 대한 Data base가 확보되지 않아 저온에서는 사용실적은 거의 없는 실정이다.

본 고에서는 저온에서 사용되는 재료중 저온용 철강 소재의 종류에 대해 간단하게 요약하고 그 중, 현재 LNG 탱크의 대형화 추세에 맞추어 경제성을 지니고 있어서 많이 사용되고 있는 니켈함유 페라이트계 저온용강에 대한 기계적인 물성과 열처리 공정, 그리고 최근의 개발동향 등에 대하여 소개하고자 한다.

2. 저온용 강 종류

표 1에 저온에서 액화하는 여러 가지 액화가스, 저온에서 적용되는 여러 가지 기술 그리고 사용되고 있는 철강재료를 나타내었다. 일반적으로 사용온도가 낮아질수록 재료의 가격은 상승하는 것을 알 수 있으며 따라서 저가형 저온소재의 개발이 연구의 큰 목적중 하나가 되고 있다. 표에서 예시된 저온용 강은 크게 4가지로

분류할 수 있으며 그 각각을 아래에 간략하게 설명하였다[2].

(1) 저탄소 알루미늄킬드강

Si-Mn계 저탄소강을 normalizing 혹은 담금질(quenching) 및 뜨임(tempering) 처리한 것으로서, Al 첨가와 열처리를 통해 결정립을 미세화한 페라이트·퍼얼라이트강을 말한다. 소량의 Ni 및 Cr을 첨가하여 필요한 강도를 증가시키며, 일본의 JIS규격에서는 저온압력용기용 탄소강으로 규정되어 있다. 최저 사용온도는 -60℃ 이고 용접성이 양호하며 용접예열은 일반적으로 불필요하다고 알려져 있다.

(2) 저온용 고장력강

액화가스를 가압형 탱크 혹은 반가공형 탱크에 저장하는 경우는 압력이 높고, 온도는 그다지 낮지가 않다. 그 때문에 인성이 우수한 열처리형 저합금 고장력강이 이러한 경우에 사용된다.

(3) Ni 함유 페라이트강

일반적으로 강에 Ni를 첨가하면 저온 인성이 증가한다. 그림 1에 Ni의 첨가량에 따른 충격흡수 에너지 전이 곡선의 변화를 나타내었는데, 그림과 같이 Ni이 첨가됨에 따라 전이온도가 낮아짐을 확인할 수 있다. Ni의 양이 0.5%, 1.5%, 2.25%, 3.5%, 5%, 8%, 9%등의 강이 알려져 있지만 그 중에서도 3.5% Ni강을 normalizing한 강과 9% Ni강을 담금질한 후 뜨임처리 (QT)한 재료가 제일 많이 사용되고 있다.

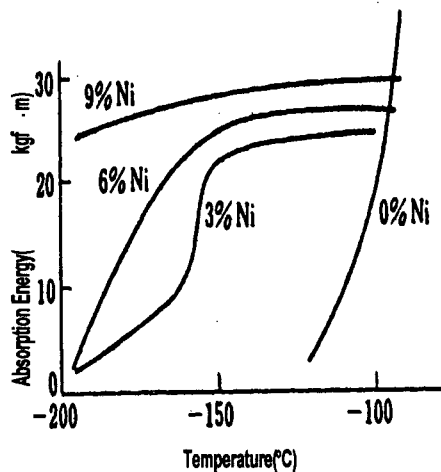
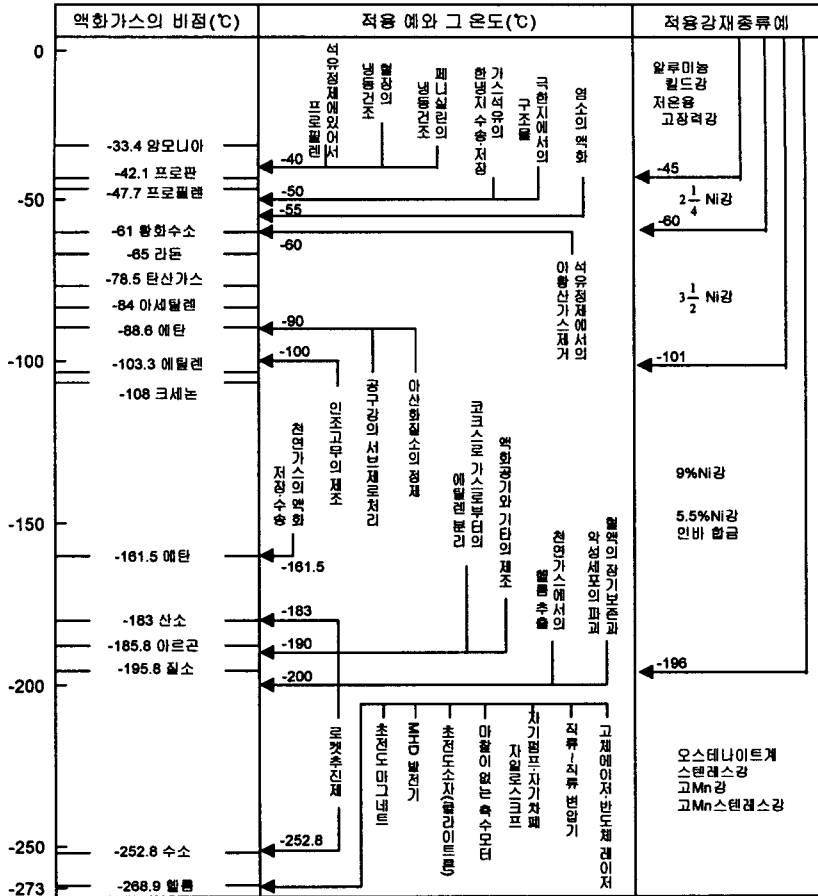


Fig 1. Ni addition effect on the variation of Charpy V-notch absorption energy with temperature change.

Table 1. Various steels for low temperature application



9% Ni강을 LNG 저장용 탱크로 많이 사용하고 있지만, 9%의 Ni중 값이 싼 Mn으로 Ni을 일부 치환하고 이에 따라 증가된 취화 민감도를 Mo등을 첨가하여 억제시키며, 특수한 열처리를 통해 인성증가를 위해 잔류 오스테나이트를 증가시킨 5.5% Ni강이 현재 개발중에 있다. 이 내용은 다음 4절에서 구체적으로 설명하고자 한다.

(4) 오스테나이트계 강

오스테나이트계 강은 저온에서도 인성이 저하지 않기 때문에 -196°C 이하의 온도에서도 사용되어질 수 있다. 과거에는 저온용 강으로 오스테나이트계 강을 위주로 한 철강재료가 주로 사용되었지만 경제적인 면을 고려하여 현재 질소를 함유한 고 Mn강, 고 Mn 스테인레스강 등의 개발이 현재 독일과 일본을 중심으로 선진 각국에서 개발되고 있는 중이다.

위에서 언급한 바와 같이 대체적으로 볼 때,

선진국에서는 LNG온도(111K)나 액화질소 온도에서 사용할 수 있는 강재에 대한 연구는 거의 완료하여 상업적으로 생산하고 있다. 저온용 소재의 사용기준은 저온 실험방법의 표준화 및 규격화가 여전히 진행중이어서 명확하지는 않지만 일본원자력연구소(Japan Atomic Energy Research Institute)는 1982년 대형 초전도 자석에 사용되는 극저온 강재를 개발하기 위한 계획에 착수하였고, 이 강재는 304 LN, 316 LN 등과 같은 일반 오스테나이트계 스테인레스강보다 4K의 온도에서 보다 높은 강도와 파괴 인성이 요구된다고 명시하였다. JAERI가 설정한 구조용 극저온 재료가 갖추어야 할 공업적 성질의 목표는 다음과 같다.[3]

- 1) 항복강도 : 1,200 MPa 이상
- 2) 파괴 인성 : 200 MPa m^{1/2} 이상
- 3) 피로 특성 : 316 오스테나이트 스테인레스강 유사
- 4) 투자율: 설정기준은 없으나 비자성체가 바람직

5) 부식 저항성 : 양호

6) 가공성 및 용접성 : 양호

이상과 같은 기준은 비록 공업용으로 사용되고 있는 소재들의 사양만큼 구체적이지는 않지만 극저온용 실험방법론에 큰 지침이 될 만하다고 할 수 있다.

3. 니켈강의 유래 및 분류

J.S.Marsh[4]에 의하면, 최초로 만들어진 인공 Ni강은 Cronstedt(1754년)에 의해 제조되었으며 Ni강이 보다 널리 보급된 것은 1885년 프랑스에서 ferro-Ni가 공업적 규모로 생산되면서 부터이다. 1889년에는 Ni강의 기계적 성질에 관한 연구보고[5]가 발표되었는데 J.Riley의 보고[5]는 ferro-Ni로 제조된 시판 3~50% Ni강의 실온에서의 기계적 성질을 요약한 것이다. 10% 이하의 Ni를 함유하는 강의 뛰어난 기계적 성질은 광범위한 수요자와 연구자들의 주목을 받게 되었으며, 1899년에는 Ni강에 관한 심포지움도 개최되어, Ni강은 탄소강, Mn강과 함께 가장 보편적인 합금강이 되었다. D.H.Brown[6]의 보고에는, Ni강에 관한 50편 이상의 참고문헌이 소개되어 있으며, Ni강에 대한 관심이 급속히 증가된 점을 반영하고 있다. 그러나, 충격에 대한 성질에 관해서는 Ni강이 보통강과 비교해서 훨씬 뛰어난 충격특성을 나타내고 있음을 소개하고 있을 뿐이다. Ni강은 당시까지는 아직 저온용 재료로서 이용되지 않았고, 그러한 상태는 1930년대 초까지 이어졌다.

그러나, 이후 저온용강의 출현을 촉진하게 된 액화가스 기술이 비슷한 시기에 발명되고 있었다. 즉, 액체산소(1877년), 액체질소(1894~95년), 액체수소(1895년), 액체산소의 액화공기로부터의 분리(1902년), 액화헬륨 (1908년) 등이다. 1910년에는 액화석유가스 (LPG; liquefied petroleum gas)도 시판되게 되었다.

R.A.Hadfield[7]는 2원계, 3원계철합금의 -182°C에서의 인장특성을 조사하였다. 그는 당시 얻어질 수 있다고 생각된 대부분의 철합금에 대해 실험을 하고, Ni강이 -182°C에서도 연성적으로 뛰어난 점을 보이며 취성파괴되기 어려운 강으로서 저탄소합유 Ni강을 제안하였다. 그러나, 노치 감수성이 있는 점, 금속의 순도가 나쁘면 취화되기 쉬워진다는 점, 취화되기 쉬운 정도와 강도는 일반적으로 관계가 없다는 점 등은 일찍부터 인식되었던 것이다.

이렇게 하여, 저온기술, Ni강 제조법, 충격시험법 등 니켈을 함유하는 페라이트계 저온용강 탄생에 필요한 조건이 이 시기에 정비되었다.

그 후 약 30년간의 잠복기를 거쳐 INCO사에서 1944년 -196°C까지 취성파괴 하지 않는 페라이트계 강을 찾기 위해 3-15%의 범위로 Ni을 변화시킨 저탄소 Ni강의 저온인성을 검토하였다. 그 결과 C=0.12max, Mn=0.35-1.00, Si=0.15-0.30, P=0.04max, Ni=8.0-10.0 의 조성을 가진 강을 double normalizing하고 annealing 처리한 강을 -196°C까지 사용할 수 있는 가장 경제적인 강으로 발표하였고 이후 용접성 및 기타 검토를 거쳐 1963년에 ASTM에 규격화 된 이후 가장 많이 사용되고 있다. 그리고 9% Ni강 연구결과를 바탕으로 보다 경제성이 있는 5.5% Ni강, 액체헬륨온도에서도 취성천이하지 않는 11-13% Ni강의 연구가 진행되고 있다.

니켈합유 고장력강을 크게 분류하면 강도 및 용접성이 우수한 일반 고장력강, 내후성이 우수한 내후성 고장력강, 저온에서의 노치인성이 우수한 저온용강의 세 종류가 있다. 고장력강이 사용되는 용접 구조물은 용접에 의한 결함이 생길 가능성이 있고 잔류응력의 존재에 의해 취성파괴가 일어날 위험성이 있어 일반 고장력강도 충분한 노치인성을 갖추어야 한다. 다음 표 2에 상업용 Fe-Ni 합금의 종류, 사용온도, 규격, 그리고 화학성분을 나타내었다.

표 2에서 알 수 있듯이 상품화된 니켈강으로는 2.25~3.5%, 5~5.5% 8~9% 니켈강이 있다. 각 그룹의 합금을 간략하게 비교하면, 3.5% 니켈강은 액화 에틸렌 (169K) 또는 이보다 높은 온도의 가스들 즉 에탄, 아세틸렌, 이산화탄소, 프로판 등의 저장이나 수송 설비에 사용되며 9% 니켈강은 LNG(111K), 액화산소(90K), 액화질소(77K)에 사용된다. 5~5.5% 니켈강은 LNG 용 구조물에 사용을 목적으로 9% 니켈강보다 저렴한 대체강으로서 개발되었다. 이외에도 액화헬륨온도에서 사용하기 위하여 개발된 12~13% 니켈강이 있다. 미국에서 개발된 12% 니켈강은 완전히 페라이트 상으로 되어 있으며 침입형 원소를 감소시키기 위하여 0.25% Ti을 첨가하고 적당한 열처리로 결정입자의 크기를 감소시켜 연성-취성 천이온도를 4K 이하로 내린 것이다. 그러나 제조공정의 문제 때문에 상업화에는 어려움을 겪고 있다. 일본에서 개발된 13% 니켈강도 완전히 페라이트 상으로 되어 있으며, 2~4%의 Mo와 1~2%의 Cr을 함유하고 있다. 또한 침입형 원자를 감소시키기 위하여 Nb, Ti, V 등을 첨가하기도 한다. 그러나 침입형 원자를 줄이기 위하여 매우 순수한 성분으로 합금을 만들어야 하기 때문에 상업화하는데 문제가 있다. 이와 같이 페라이트 내의 침입형 원자를 줄이고자 노력하는 것은 페라이트의 인성을 증가시키기 위해서다. Ni 합유 페라이트계 합금의 저온

Table 2. Composition of nickel steels[8-11]

Alloy	Min. Serv. Temp (K)	ASTM Standard	Composition (%)											
			C(max)			Mn		P (max)	S (max)	Si	Ni	Mo	Cr	
			≤2"	2"~4"	4"<	≤2"	2"<							
2 _{1/4} Ni	213	A203	Grade A	0.17	0.20	0.23	0.70 max	0.80 max	0.035	0.040	0.15 -0.40	2.10 -2.50		
			Grade B	0.21	0.24	0.25			0.035	0.040	0.15 -0.40	2.10 -2.50		
Grade D	0.17		0.20	-	0.035	0.040			0.15 -0.40	3.25 -3.75				
Grade E	0.20		0.23	-	0.035	0.040			0.15 -0.40	3.25 -3.75				
5Ni	102	A645	0.13			0.30 -0.60	0.025	0.025	0.20 -0.40	4.75 -5.25	0.20 -0.35			
5.5Ni	77		0.13			0.90 -1.90	0.030	0.035	0.15 -0.40	5.0 -6.0	0.10 -0.30	0.10 -1.00		
8Ni	102	A553 TypeII	0.13			0.90 max	0.035	0.040	0.15 -0.40	7.50 -8.50				
9Ni	77	A353	0.13			0.90 max	0.035	0.040	0.15 -0.40	8.50 -9.50				
		A553 TypeI	0.13			0.90 max	0.035	0.040	0.15 -0.40	8.50 -9.50				

기계적 강도 및 인성에 관해서는 여러 가지 사실이 있지만 다음 절에 이에 대해 고찰하였다.

4. 저온에서 니켈강의 기계적 성질

상온 및 저온에서의 Ni 첨가강의 기계적 성질 변화는 예로부터 많은 연구자들의 논란과 주제가 되어 왔다. Pense와 Stout[12]가 2, 2.5, 5, 8 그리고 9% Ni강의 기계적 성질을 포함한 각종 물성치를 리뷰한 이래 미국, 일본 그리고 유럽 등지에서 상업용 Ni 합금에 관련된 제반 물성치를 정리하였고 본고에서는 그 내용들을 간략하게 소개하고자 한다.

4-1. 9% Ni강의 저온인성

온도의 변화에 따른 Ni강의 파괴인성은 그림 2와 같이 Ni의 첨가량에 따라 변화한다. 그림 2에서와 같이 Ni량이 증가할수록 연성-취성 천이온도(ductile-to-brittle transition temperature)가 감소하며 9% Ni강의 경우 천이온도가 50K 정도로 낮아짐을 알 수 있다. 이러한 천이온도의 감소는 Ni의 첨가이외에 제조공정상의 열처리로도 어느 정도 감소시킬 수 있다고 보고되고 있다. 비록 취성을 가진 BCC 구조의 니켈강에서 연성-취성 천이가 일어난다고 하여도 이 천이온도가 최저 사용 온도보다 낮으면 안전하게 사용할 수 있다. 이러한 이유로 표 1 및 표 2에 나타난 바와 같이 합금의 사용가능 온도가 Ni 첨가량에 역비례 관계를 가진다.

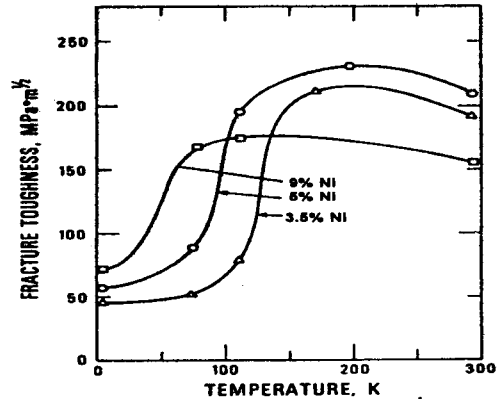


Fig 2. Fracture toughness of 3.5, 5 and 9% Ni steels at temperatures between 4 and 300K[13]

니켈강 내에 존재하는 Ni이 저온 인성을 증가시키는 이유로는 다음과 같은 세 가지가 거론되고 있다.

- 1) Ni이 경화능(hardnability)을 증가시킨다. 즉 Ni은 proeutectoid ferrite의 형성을 억제하고 베이 나이트나 마르텐사이트로의 변태를 촉진한다. 이와 같은 변태는 결정입자를 미세화시켜 연성-취성 천이온도를 저하시킨다.
- 2) Ni은 온도가 저하하여도 cross-slip이 잘 일어나게 하여 벽개파괴(cleavage fracture)보다 소성 변형이 먼저 일어나게 하여 저온 인성을 증가시킨다.

3) Ni은 오스테나이트를 안정화시킨다. 순철에 Ni이 7% 이상 첨가되면 오스테나이트와 페라이트가 모두 안정하다.

한편 니켈강은 C, P, S의 함량을 감소시킴으로써 인성을 증가시킬 수 있다. 페라이트상 내의 탄화물은 취성파괴의 생성점으로 작용하므로 C의 함량을 줄임으로써 연성-취성 천이온도를 감소시킬 수 있다. 황화물 개재물은 연성파괴의 기점으로 작용하기 때문에 S의 함량을 줄임으로써 upper shelf toughness를 증가시킬 수 있다. P는 결정입계에 편석되어 500°C 근처에서 서냉시킬 때 뜨임취성(temper embrittlement)을 유발시킨다. P를 0.005% 이하로 줄이면 그림 3과 같이 9% 니켈강의 인성은 77K에서 상당히 증가한다.

Brophy와 Miller는 저온인성에 미치는 열처리 온도와 미세조직의 영향을 검토한 결과[14] 소둔시 역변태된 오스테나이트(γ)가 생성되는 초기 온도영역에서의 열처리로 저온인성이 매우 좋아진다고 보고했다. 이것은 γ 상이 고농도의 Ni과 C를 함유하여 저온에 이를 때까지 안정하며, 탄화물이 충격치를 낮추지만 안정한 오스테나이트는 탄화물보다 인성이 좋기 때문에 거시적인 인성치를 증가시킬 수 있기 때문이다. 그리고 저탄소 페라이트는 안정한 γ 상보다 인성이 높지만 주위의 γ 상이 기지중의 탄소농도를 낮추므로 페라이트의 인성을 더욱 향상시킨다.

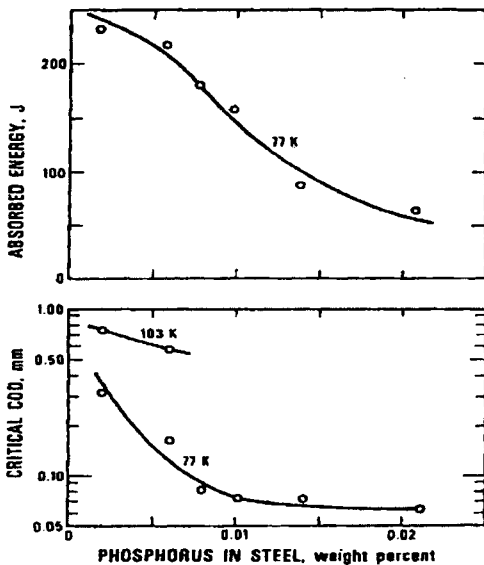


Fig 3. The effect of phosphorus on the fracture toughness of 9% Ni steel

9% Ni강에서 잔류 γ 가 저온인성에 미치는 영향은 지금까지도 여러 가지 이론이 분분하지만 Hardwick[15]은 9% Ni강의 잔류 γ 는 기지로부터 취화 탄화물을 제거하고, 결정립을 작게 하고, 취성균열 전파의 장벽으로 작용한다고 설명하고 있다. 또한 Marshall, Hechemann 그리고 Troiano[16]등은 가열온도 및 시간을 변화시켜, 실온과 -196°C에서 γ 와 충격치의 상관관계에 대해 조사하였다. 이때 안정한 잔류 γ 량의 증가에 따라 충격치가 상승하고, 잔류 γ 가 기지내의 불순물 농도를 가능한 한 적게하여 인성을 향상시킨다고 보고하였다.

또한 Kron[17] 등은 quasi-cleavage 파면을 관찰하고, 잔류 γ 에서도 기지와 마찬가지로 파면이 평활하므로 잔류 γ 는 장벽으로 작용하지 못한다고 하여 잔류 γ 와 충격치에는 상관관계가 없다고 발표하였다. 또한 crack barrier설도 부정하였고 이에 반해, 탄소량의 감소에 따른 뜨임조직을 페라이트 + 뜨임 마르텐사이트로 하여도 높은 인성이 얻어지는 것은 잔류 γ 의 효과보다는 Ni이 풍부한 마르텐사이트 기지 자체의 인성에 의한 것이라고 보고했다. 그리고 大岡[18,19]은 불순물의 영향을 배제하기 위하여 Fe-0.1C-9Ni을 진공용해 후 뜨임처리하여 -196°C까지 안정한 잔류 γ 를 생성시켜 충격특성을 조사한 결과 앞서의 Marshall[16]의 결과와는 달리 충격치와 잔류 γ 량이 비례관계에 있지 않고, 550°C 이상의 뜨임온도에서는 잔류 γ 가 오히려 인성의 측면에서 유해하다고 하였다. 또한 투과전자현미경(TEM) 관찰을 통하여, 550°C 이상에서 생성한 비교적 큰 잔류 γ 는 충격시에 균열 전면에서 마르텐사이트 변태하고 응력집중을 높여 벽개파괴를 유발하고 있는 것을 밝혔다. 따라서 9% Ni강의 고인성은 주로 뜨임처리된 마르텐사이트와 베이나이트가 적당히 회복연화한 페라이트 기지에 의한 것이지만 뜨임초기에 나타나는 미세하게 분산된 0.1 μ m 이하의 잔류 γ 는 인성에 유해하지 않다고 결론을 내렸다.

니켈강의 저온인성특성에 대한 학문적인 고찰에는 여러 가지 이론이 분분하지만, 니켈강은 이미 여러나라에서 상업화되어 사용되고 있으며 다음 표3에는 미국의 ASTM 규격에서 규정하는 니켈강의 Charpy 충격요구치를 나타내었다. 5% 니켈강과 9% 니켈강은 77~300K 범위에서 서로 비슷한 Charpy 충격인성값을 갖는다. 5%, 5.5%, 9% 니켈강의 경우에 대하여 살펴볼 때 동적 파괴인성은 5%니켈강의 경우 정적 파괴인성의 2배 정도 되나 다른 경우에는 거의 하중속도에 영향을 받지 않는 것으로 나타났다.

Table 3. Impact test requirement of ASTM

Alloy	ASTM Standard	Test Temp. (°C)	CVN energy (J)	Lateral expansion (mm)
21/4% Ni	A203	(*)	27(*)	-
3.5% Ni				
5% Ni	A645	-170	Long.:34 Trans.:2 7	0.38
8 Ni	A553 Type II			
9% Ni	A353	-195		
	A553 Type I			

*: The test temperature and orientation shall be agreed between the purchaser and supplier

균열전과 정지시험의 결과를 보면 9% 니켈강은 NNT 열처리보다 QT 열처리하여 사용하는 것이 좋은 것으로 나타났다.

4-2. Ni강의 피로특성 및 용접

니켈강의 피로특성을 살펴 보면 그림 4와 같이 저온일 경우(77K) 오히려 상온(297K)보다 피로수명이 길어지는 현상을 보여주고 있으며 균열 전파속도는 111K와 295K에서 5%, 5.5%, 9% 니켈강이 거의 비슷하나 5%와 5.5% 니켈강의 경우는 77K에서, 9% 니켈강의 경우는 4K에서 전파속도가 빨라지는 것으로 나타났다. 그림 5에 나타난 9% 니켈강의 피로균열 전파속도의 온도에 따른 변화를 보면 상온부터 76K까지는 균열전파속도에 큰 변화가 없으나 4K가 되면 급격히 빨라짐을 알 수 있다. 따라서 액체 질소 온도까지는 9% 니켈강을 안전하게 사용할 수 있으나 액체 헬륨 온도에서는 사용이 곤란함을 알 수 있다.

니켈강의 용접 특성은 거의 비슷하며 대부분의 용접 방법으로 용접이 가능하나 대형 탱크 건설 시에는 GMAW, SMAW, SAW 등을 사용하며 용접전 열처리나 용접후 열처리는 필요하지 않은 것으로 보고되고 있다.

4-3. 강도변화

온도에 따른 니켈강의 강도변화를 합금의 종류 및 열처리 방법에 따라 살펴 보면 그림 6과 같다. 항복강도는 열처리 조건에 따라 많이 달라지는데 QT 열처리된 9% 니켈강의 강도가 가장 높고 NNT 열처리된 9%강이 그 다음이며 5.5% 니켈강, 5% 니켈강 순으로 항복강도가 낮아진다. 이에 반하여 인장강도는 NNT 열처리된 9% 니켈강이 가장 높으며 다음으로 QT 열처리된 9% 니켈강, 5.5% 니켈강 및 5% 니켈강의 순서로 낮아진다.

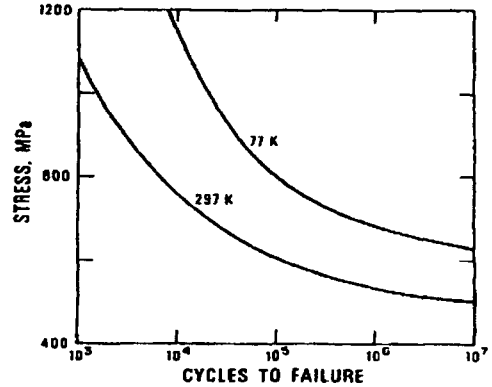


Fig 4. Flexural fatigue (R=-1) strength of 9% Ni steel at 77 and 297K.

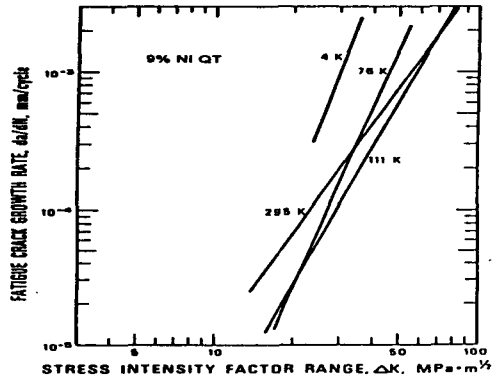


Fig 5. Fatigue crack growth rates for 9% Ni steel.

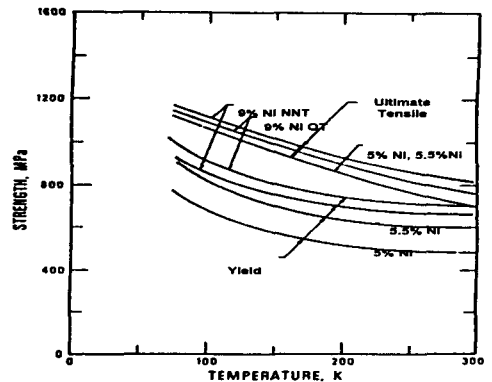


Fig 6. Yield and tensile strength of 5, 5.5 and 9% Ni steels at temperatures between 77 and 300K

한편 온도에 따른 항복강도와 인장강도의 변화 양상은 비슷하다. 5~9% 니켈강의 변형률은 상온과 저온에서 25~35% 정도가 되는 것으로 알려져 있다.

5. 니켈강의 열처리

철강재료가 열처리조건에 따라 기계적 물성에 큰 차이를 보인다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다. Ni강의 규격화된 열처리는 Ni 함량 및 합금사양에 따라 다르고, 열처리 조건에 매우 민감하게 작용하는데 일반적으로 알려진 열처리법을 요약하면 다음과 같다.

2.25% 니켈강과 3.5% 니켈강은 normalizing 또는 normalizing 후 595℃ 이상의 온도에서 30분 동안 뜨임처리하여 페라이트+ 펄라이트 조직으로 만들어 각각 -60℃와 -100℃까지의 저온용 강재로 사용하고 있다 다른 니켈강과 마찬가지로 normalizing의 목적은 페라이트와 펄라이트 조직의 미세화에 있다.

5% 니켈강이나 5.5% 니켈강을 열처리할 때에는 QLT라고 하는 3 단계 열처리를 한다. 첫 번째 단계에서는 강을 오스테나이트화 한 뒤 물에 담금질하여 마르텐사이트 조직을 얻는다. 뜨임(tempering)이라고 부르는 두 번째 단계에서는 A₃ 직하의 온도까지 가열하여 페라이트와 오스테나이트의 층상조직(lamellar structure)을 만들어 물에 담금질하면 페라이트와 마르텐사이트의 층상조직이 생성된다. Reversion annealing이라고 부르는 세 번째 단계에서는 층상조직을 A₁ 직상의 온도까지 가열하여 5~10%의 오스테나이트가 여러 곳의 계면(interface)에서 생성되도록 함으로써 충분한 탄소가 용해될 수 있도록 하여 저온에서 사용할 때에도 안정하도록 만든다. 이 경우에도 뜨임취성을 방지하기 위하여 열처리한 후 급냉시켜야 한다.

9% 니켈강의 열처리에는 두 가지 방법이 주로 사용되고 있는데 그 하나는 NNT(double normalizing and tempering : ASTM A 353)이고 다른 하나는 QT(quenching and tempering : ASTM A 553 type I)이다.

1) NNT 열처리에서는 첫 번째 normalizing으로 베이나이트 + 마르텐사이트 조직을 만드는 데, 900±15℃에서 유지한 후 공냉시킨다. 두 번째 normalizing은 790±15℃에서 유지시킨 후 공냉시키는데 이 때 미세한 결정입자의 오스테나이트를 만들어 냉각시킴으로써 미세한 베이나이트 + 마르텐사이트 조직을 만든다. (α+γ)상의 영역인 565~605℃의 온도에서 유지하여 뜨임처리하면 5~10%의 오스테나이트가 생성되고

나머지 페라이트는 탄화물이 석출되며 뜨임처리된다. 탄소를 비롯한 침입형 원자는 페라이트로부터 오스테나이트로 용해되어 들어가 페라이트의 인성을 증가시키고 오스테나이트를 안정화시킨다. 보다 높은 온도에서 뜨임처리하면 오스테나이트가 더 많이 생기겠지만 불안정하여 냉각시 변화가 일어난다. 뜨임처리 후 냉각시킬 때에는 뜨임취성이 발생하지 않도록 급냉시켜야 한다.

2) QT열처리의 경우에는 강을 800~925℃의 온도로 가열하여 오스테나이트화 시킨 후 물에 담금질하여 주로 마르텐사이트로 된 조직을 얻은 뒤 이를 565~605℃의 온도에서 가열하여 뜨임처리시킴으로써 5~10%의 오스테나이트를 만든다. 이 경우에도 뜨임취성이 발생하지 않도록 급냉시켜야 한다.

그림 7은 9% 니켈강의 열처리시 항복강도, 충격치, 잔류 오스테나이트의 양 등에 미치는 뜨임 온도의 영향을 나타낸 것이다. 잔류 오스테나이트와 항복용력은 서로 거의 반비례의 관계에 있음을 알 수 있으며 가장 중요한 특성인 충격치는 550℃ 부근에서 뜨임처리할 때 가장 높게 나타나는 것을 보여주고 있다.

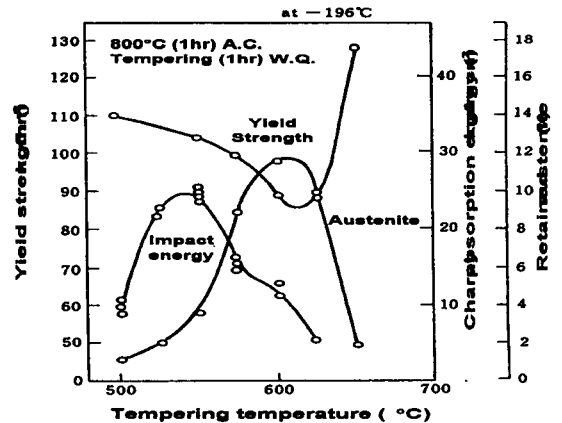


Fig 7. The effect of tempering temperature on the yield strength, impact energy measured at -196℃ and the amount of retained austenite of 9% Ni steel.

6. 최근의 개발동향

니켈강은 이미 상업적으로 시판되어 널리 사용되고 있는 재료이지만 LNG 저장탱크의 크기가 증대됨에 따라 적용되는 소재의 두께가 두꺼워지면서 보다 안전하고 신뢰성이 높은 재료를 만들기 위한 연구는 꾸준히 진행되고 있다. 강

판의 두께가 50mm 정도까지 증가하게 되면 열처리시 소입성의 저하에 의해 강도가 저하하고 변형에 대한 구속도 증가하게 되어 안정성의 확보를 위해서는 모재 및 용접부에 보다 높은 인성을 필요로 하게 된다. 그리고 대형화에 따른 소재의 불균질성도 큰 문제로 대두된다.

이러한 문제점들을 해결하기 위하여 시도되고 있는 방법으로는 우선 합금성분(C, Ni, Al, Si, Nb 등)의 조절, 불순물(P, S, O, Sn, Sb, As 등)의 저감, 열처리조건의 개선 등이 연구되고 있다.

신일본제철에서는 니켈함유강의 인성개선을 위해 이상역 소입법 (intercritical heat treatment)을 개발하였는데 이 방법은 담금질과 뜨임처리 중간에 이상영역으로 가열한 후 급냉하는 처리를 첨가하여 저온인성을 현저히 개선시키는 것이다.[20]

한편 Kawasaki 제철의 연구진들은 50mm 이상의 두께를 가지는 강판의 인성을 향상시키기 위하여 Si의 함량을 줄이고 소량의 Nb를 첨가시키는 방법을 시도하여 좋은 결과를 얻었다.[21] 이들은 Si가 감소됨에 따라 전반적으로 인성이 개선되는 것과 특히 용접열영향부의 인성이 획기적으로 개선되는 것을 밝혀내었는데 이는 Si의 함량을 낮춤으로써 섬모양의 마르텐사이트 생성이 억제되기 때문이라고 하였다.[22] 그리고 Nb는 오스테나이트 조직의 미세화에 기여하여 인성을 향상시키는 것으로 보고하고 있다.

이 밖에도 P와 S의 극저화를 위한 제강방법에 대한 연구가 여러 제조회사들에 의해 이루어지고 있으나 제조공정의 경우 외부로 잘 노출되지 않기 때문에 정확한 내용을 파악하기는 어려운 실정이다.

7. 결 론

액화 천연가스 저장탱크용 소재로서의 니켈 함유 페라이트강은 기존의 오스테나이트 스텔레 강에 비해 경제적으로 저렴하지만, 열처리 및 기타 제조공정이 매우 까다로운 단점이 있다. 현재까지의 연구 및 개발 결과를 종합하면, Ni 함량과 이를 보완하는 첨가원소의 영향이 우선적으로 기계적 성질에 영향을 미치고, 제조공정상의 열처리과정이 역시 기계적 성질 및 제반 물성에 지대한 영향을 미친다. 따라서 이러한 결과를 혼합하여 저온에서 사용되기 위한 최적의 물성을 얻어낸 합금이 현재 상업적으로 시판되고 있는 니켈강이라 할 수 있다. 그러나 현재의 상업용 니켈강은 거시적인 기계적 성질을 지

표로 하여 규격화한 것으로 여전히 개발의 여지가 있는 것은 사실이다. 국내의 경우 아직 충분한 물성 Data base가 확보되어 있지 않으므로 재료의 개발과 함께 이 분야의 연구에도 많은 관심을 기울여야 할 것이다.

참고문헌

1. H. I. McHenry: "Materials at Low Temperature", eds. R. P. Reed and A. F. Clark, ASM, Metals Park, OH, (1983), pp.371-412.
2. K. Shibata: "構造材料[I], 金屬系", 東京大學出版部, (1978), pp.71-78.
3. H. Nakajima, et al., "Development of the New Cryogenic Structural Material for Fusion Experimental Reactor" Advances in Cryogenic Engineering-Materials, **30** (1984), p.219.
4. J. S. Marsh: Alloys of Iron and Nickel vol. I-Special Purpose Alloys, McGraw-Hill (1938).
5. J. Riley: J. Iron and Steel Inst., **35** (1989) p.45.
6. D. H. Brown: Trans Am, Inst. Mining Engrs., **29** (1989) p.569.
7. R. A. Hadfield: J. Iron and Steel Inst., **67** (1905) p.147.
8. Annual Book of ASTM Standards, "Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, 9% Nickel, Double-Normalized and Tempered", Designation: A 353/A 353M-82, vol. 01.04, ASTM, Philadelphia, PA, pp.263-265(1983).
9. Annual Book of ASTM Standards, "Standard Specification for Pressure Vessel Plates, Alloy Steel, Quenched and Tempered 8 and 9% Nickel", Designation: A 553/A 553M-82, vol. 01.04, ASTM, Philadelphia, PA, pp.455-457(1983).
10. Annual Book of ASTM Standards, "Standard Specification for Pressure Vessel Plates, 5% Nickel Alloy Steel, Specially Heat Treated", Designation : A 645/A 654M-82, vol. 01.04, ASTM, Philadelphia, PA, pp.558-561(1983).
11. Z. S. Basinski: Aust. J. Physics, **13** (1960), p.354.
12. A. W. Pense and R. D. Stout: Fracture Toughness and Related Characteristics of Cryogenic Nickel Steels, WRC Bulletin 205, Welding Research Council, New York

- (1975).
13. R. L. Tobler: *Cryogenics*, **16** (1976), p.669.
 14. G. R. Brophy and J. Miller: *Trans. ASM*, **41** (1948), p.1185.
 15. D. Hardwick: *J. Iron and Steel*, **34** (1961), p.414.
 16. C. W. Marshall, R. F. Hechemann and A. R. Troiano: *Trans. ASM*, **55** (1962), p.135.
 17. M. Kron et al. : *Mem. Sci. Rev. Met.*, **58** (1961), p.901.
 18. 大岡: *日本金屬學會誌*, **30** (1966), p.435.
 19. 大岡, 三村, 天野: *日本金屬學會誌*, **30** (1966), p.442.
 20. N. Saitoh, R. Yamaba, H. Muraoka and O. Saeki: *新日鐵技報*, No.348 (1993), p.25.
 21. T. Kubo, A. Ohmori, and O. Tanigawa: *Kawasaki 製鐵技報*, **30** (1998), p.167
 22. T. Kubo, A. Ohmori, Y. Ishii and O. Tanigawa: *CAMP-ISIJ*, **9** (1996), p.437