

Membrane용 오스테나이트계 304 스테인리스강 판재의 3점 굽힘피로 특성

이 태 호 · 김 성 준 · 김 형 식* · 김 철 만* · 홍 성 호*

한국기계연구원 재료공정연구부

한국가스공사 연구개발원*

(1999년 7월 25일 접수, 1999년 10월 8일 채택)

Three-Point Bending Fatigue Properties of Austenitic 304 Stainless Steel Sheets for Membrane

Tae-Ho Lee, Sung-Joon Kim, Hyoung-Sik Kim*, Cheol-Man Kim* and
Seong-Ho Hong*

Dept. of Materials Processing, Korea Institute of Machinery & Materials

**R&D Center, Korea Gas Corporation*

(Received 25 July 1999 ; Accepted 8 October 1999)

요 약

Membrane용 오스테나이트계 304 스테인리스강 판재의 3점 굽힘피로 특성에 관한 연구를 상온 및 LNG 온도인 -162°C , 변형률 0.43~1.70% 범위에서 수행하였다. 저온에서의 굽힘피로 특성이 상온보다 우수한 것으로 나타났고, 이는 변형유기 마르텐사이트 변태에 필요한 구동력이 적어서 보다 많은 양의 마르텐사이트를 함유했기 때문으로 판단된다. 상온 및 저온 모두에서 반복경화 현상이 관찰되었으며, 이러한 반복경화는 상온의 경우 피로주기가 반복됨에 따라 점진적으로 증가되지만 저온의 경우 초기 피로주기에서 급격히 증가된 후 점차로 감소하거나 일정한 값을 나타내었는데 이러한 차이는 저온의 경우 초기에 급격히 변형유기 마르텐사이트가 생성되지만 상온의 경우 변형유기 마르텐사이트 생성에는 일정한 소성변형의 축적이 필요하기 때문으로 생각된다. 기존의 JGA 연구결과와 비교해 볼 때 본 연구에서 사용된 국산소재의 굽힘피로 특성이 우수한 것으로 나타났다.

Abstract - Three-point bending fatigue properties of austenitic 304 stainless steel sheets were investigated at room temperature and LNG temperature(-162°C) in the strain range from 0.43 to 1.7%. The fatigue properties at -162°C were superior to those at room temperature due to the higher volume fractions of deformation-induced martensite. The cyclic hardening behavior owing to the deformation-induced martensite transformation was detected in both specimens. In room temperature testing, the mean load amplitude increased steadily with cycles, meaning that cumulative plastic incubation strain was required for martensite transformation. On the contrary, in -162°C tested specimen, the mean load amplitude increased

rapidly within a few cycles due to the rapid transformation of martensite, and slightly decreased after the maximum is reached probably due to dynamic recovery.

Key words : Austenitic 304 stainless steel sheets, 3-point bending fatigue, deformation-induced martensite and cyclic hardening

1. 서 론

최근 그 사용이 급격히 증대되고 있는 액화 천연가스(LNG : Liquefied Natural Gas)는 극저온 상태에서 저장 또는 운반되며 저장온도와 사용온도(상온) 사이에서 액화 및 기화가 반복되기 때문에 재료의 선택과 시설물 유지에 특별한 주의를 요한다. 초저온용 재료로 많이 사용되고 있는 합금으로는 오스테나이트계 스테인리스강, 저탄소 알루미늄 킬드강, Ni 함유 페라이트강 그리고 알루미늄 5083 등이 사용되고 있다. 이러한 초저온용 재료 중 오스테나이트계 304 스테인리스강은 다른 재료에 비해 열적, 전기적 특성이 우수하고 특별한 열처리를 행하지 않아도 되므로 제조가 간편하며, 용접성과 성형성이 우수하여 LNG용 설비의 파이프, 밸브용 소재나 LNG 탱크 내 membrane 소재로 많이 사용되고 있다.[1] LNG 탱크 내 membrane 소재의 경우 액화 및 기화가 반복되어 재료가 열피로를 받고, 저온에서 주름진 부위에 굽힘피로가 반복적으로 가해지기 때문에 실제 사용환경에서의 피로수명 평가 및 예측은 LNG 설비의 수명과도 연관되므로 매우 중요하다. 그러나 현재 굽힘피로 특성에 대해서는 정확한 실험방법이나 시편 및 지그에 대한 기준이 확립되어 있지 않은 상태이며, 매우 제한된 연구결과만이 보고되고 있다.[2]

준안정 오스테나이트계 스테인리스강에 $M_s \sim M_f$ 온도범위에서 소성변형이 가해지면 변형유기 마르텐사이트 변태(deformation-induced martensite transformation)가 발생하는 것은 잘 알려진 사실이며, 변형유기 마르텐사이트가 강의 기계적 특성에 미치는 중요성 때문에 많은 연구자들의 관심이 되어왔다.[3~12] 기존의 보고에 의하면 변형유기 마르텐사이트는 ϵ -마르텐사이트(*hcp* 구조)와 α' -마르텐사이트(*bcc* 혹은 *bct* 구조) 두 종류로 구별되며, 생성기구나 강종에 따라 형상 및 특성이 다양하게 나타난다.[3] 이러한 변형유기 마르텐사이트는 인장시험시 necking 형성을 억제하며

가공경화를 촉진시켜 균열연신율을 증가시키고 [4], 균열선단(crack tip) 부위에서 균열전파 에너지를 흡수하여 강의 파괴인성을 향상시킨다고 알려져 있다.[5~7] 그러나 기존의 연구 중 변형유기 마르텐사이트가 강의 피로특성에 미치는 영향에 대해서는 아직 많은 연구가 이루어지지 않았고, 서로 불일치되거나 상이한 점이 많다.[8~12]

본 연구에서는 LNG 탱크내의 membrane 소재로 사용되고 있는 오스테나이트계 304 소재의 굽힘피로 시험에 대한 실험방법을 확립하고, 실제 사용온도에서 굽힘피로 특성을 평가하였으며, 이러한 피로수명과 기존의 JGA(Japan Gas Association)에 보고된 데이터 [2]와 피로특성을 비교·분석하였다. 또한 변형유기 마르텐사이트의 존재가 강의 굽힘피로특성에 미치는 영향과 상온 및 저온에서의 변태 거동에 대해 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 재료는 오스테나이트계 304 스테인리스강이며, 화학조성은 표 1에 나타내었다. 상온 및 저온(-162°C) 굽힘피로시험은 Environmental chamber system(INSTRON社 model 3116, 사용범위 : -196~500°C)이 장착된 closed-loop servo-hydraulic testing machine(INSTRON 8501)을 이용하였으며, 두께 2mm, 길이 220mm 폭 25mm의 직사각형 판재 시편을 사용하였다. 굽힘피로 특성은 인장·압축이 반복되는 stroke control로 시험을 수행하였으며, 피로시험 이전에 시험편 중앙부에 가해지는 실제 변형량(strain)을 측정하였다. 변형량 변화는 gauge factor $2.15 \pm 1.0\%$ 의 strain gauge(CAS社)를 사용하여 일축 인장으로 변위량(displacement)이 0~27mm까지의 변형량을 측정하였으며, 변위량에 따른 하중 및 변형량 변화는 DSE(Data Shuttle Express) program을 이용하였다. 굽힘피로시험은 주파수 0.5Hz, sine 파형으로 총변형량($\Delta \epsilon / 2$) 0.4~

1.7%(변위량 : $\Delta P/2 = 7\sim 21\text{mm}$)의 범위에서 수행하였다. 저온시험시 온도측정은 T-type 열전대를 시험편에 점용접한 후 측정하였고 실제 시험온도에서 약 30분 정도 안정화시킨 후 시험을 수행하였다.

피로시험 후 미세조직 변화 및 파단면은 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다. 미세조직 변화는 글리세리거(30ml 글리세린 + 20~50ml 염산 + 10ml 질산) 에칭액을 사용하여 화학적 에칭 후 관찰하였으며, 파단면 분석은 가속전압 20kV의 JSM-5800 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 관찰하였다. 강내 변형유기 마르텐사이트 부피분율은 $\text{Mo K}\alpha$ 특성 X선을 이용한 X-선 회절분석으로 측정하였다. X선 회절분석 후 오스테나이트 부피분율은 마르텐사이트와 오스테나이트 회절선의 적분강도로부터 다음 식에 의해 계산하였다.[13]

$$V_\gamma = \frac{1.4I_\gamma}{(1.4I_\gamma + I_\alpha)}$$

where $(220)_\gamma$, $(211)_\gamma$ and $(211)_\alpha$

Table 1. Chemical composition of 304 stainless steel analysed.

(unit : wt.%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	N
304 S. S.	0.040	0.51	1.10	0.017	0.006	8.13	18.20	0.028

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 변형량 측정

그림 1은 gauge factor $2.15 \pm 1.0\%$ 의 strain gauge를 사용하여 굽힘피로 시험편 중앙부에서 측정된 변위량에 따른 변형량 변화를 나타낸 것이다. 일축 인장(uniaxial tension)으로 변위량($\Delta P/2$)이 0~27mm까지 증가됨에 따라 변형량($\Delta \epsilon / 2$)은 0~2.2%까지 거의 직선적으로 증가되는 경향을 나타내었다. 변형량 측정 후 실제 굽힘피로 시험시 상온의 경우 변형량이 0.4~1.7%(7~21mm), 그리고 저온의 경우 0.97~1.7%(13~21mm)의 범위에서 stroke control로 실험하였다.

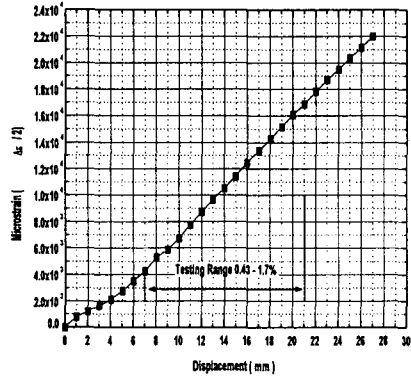


Fig. 1. The relationship between microstrain and displacement curve obtained from uniaxial tension test.

3.2. 굽힘피로 특성

그림 2는 변형량 0.43~1.70% 범위에서 상온 및 저온 굽힘피로시험 후 얻은 파단주기(number of cycles to failure)까지의 최대하중(maximum load) 변화를 나타낸 그림이다. 먼저 상온의 경우(그림 2(a)) 변형량 0.43%일 때 최대 하중은 거의 일정한 값을 나타내었고, 변형량이 증가됨에 따라 반복경화 현상(cyclic hardening)이 나타났으며 이러한 반복경화는 변형량이 클수록 증가되는 것을 관찰할 수 있다. 저온 시험의 경우(그림 2(b))에도 상온에서와 마찬가지로 반복경화 현상이 일어나고 변형량의 증가와 함께 증가되어 변형량이 1.7%일 때 최대 80kgf 정도였다. 유사한 조건의 상온 및 저온 시험결과를 비교한 그림 2(c)를 보면 이러한 반복경화 현상은 저온에서 훨씬 높은 것을 알 수 있고 최대하중도 저온의 경우가 훨씬 높은 것을 알 수 있다.

그림 3은 이러한 반복경화현상을 좀더 자세히 관찰하기 위해 변형량 1.50%로 상온 및 저온에서 굽힘피로시험을 수행했을 때 얻어진 피로주기에 따른 평균하중진폭(mean load amplitude, (최대하중-최소하중)/2) 변화를 나타낸 그림이다. 상온의 경우 피로주기가 반복됨에 따라 평균하중진폭은 점차로 증가되는 것을 알 수 있고, 저온의 경우 초기 피로주기에서 평균하중진폭은 급격히 증가해서 수십 피로

주기 이상에서는 다소 감소하거나 거의 일정한 값을 나타냄을 알 수 있다. 또한 그림 2에서 나타난 최대하중 변화와 마찬가지로 상온보다 저온의 경우가 평균하중진폭이 훨씬 큰 것을 관찰할 수 있다.

이러한 반복경화 현상은 변형유기 마르텐사이트의 형성 때문으로 알려져 있으며, 마르텐사이트 변태가 활발히 일어날수록 보다 현저하게 나타난다.[19~20] 그림 3에 나타난 것과 같이 상온과 저온의 반복경화 현상은 다소 차이가 있음을 알 수 있는데 상온의 경우 피로주기가 반복됨에 따라 평균하중진폭이 점진적으로 증가되는 반면, 저온의 경우는 초기 수~수십 피로주기 이내에 평균하중진폭이 급격히 증가되고 최대값을 나타낸 후 다시 일정하거나 감소되는 경향을 나타내었다. 이는 변형유기 마르텐사이트의 생성이 상온과 저온에서 다소 다른 형태를 나타냄을 알 수 있는데, 상온의 경우 마르텐사이트 변태에는 cumulative plastic incubation strain이 필요하기 때문에 일정 피로주기 이상에서 점진적으로 진행되지만[14] 저온의 경우 피로시험 초기에 마르텐사이트 변태를 일으키는데 필요한 구동력이 적어서[15] 초기에 모든 조직이 변형유기 마르텐사이트 변태를 일으킨 것으로 판단된다. 즉, 저온에서 관찰된 초기의 극심한 반복경화는 변형유기 마르텐사이트 변태로 생긴 미세조직 변화와 재료의 영률(Young's modulus)이 변화되었기 때문이며, 다시 감소되거나 일정한 값을 나타내는 이유는 전위의 재배열과 동적회복에 따른 전위밀도의 감소 때문으로 알려져 있다.[15]

그림 4는 0.4~1.7%의 변형량($\Delta \epsilon_t / 2$)에서 상온 및 저온 굽힘피로시험 결과를 동일한 조건에서 시험한 일본의 JGA(Japan Gas Association) 연구결과와 비교한 그림이다. 상온 및 저온 모두에서 총변형량이 증가될수록 피로수명은 감소하며, 동일한 총변형량에서 상온보다 저온의 피로특성이 더 우수하게 나타났다. 또한 모든 조건에서 국산소재의 굽힘피로특성이 우수하며, 일본 JGA 기준을 만족하는 것으로 나타났다.

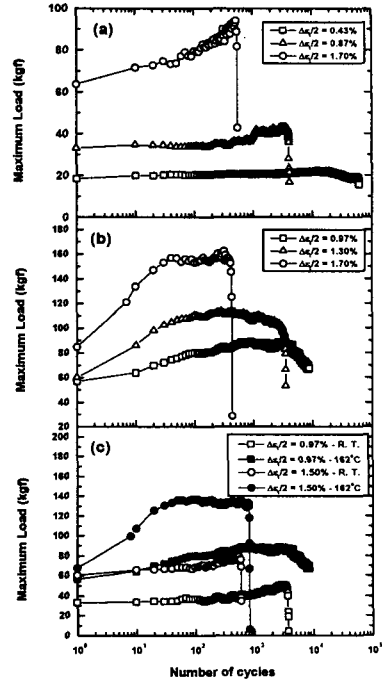


Fig. 2 Variations of maximum load with number of cycles after bending fatigue testing at (a) room temperature, (b) low temperature(-162°C) and (c) comparison of room temperature with -162°C.

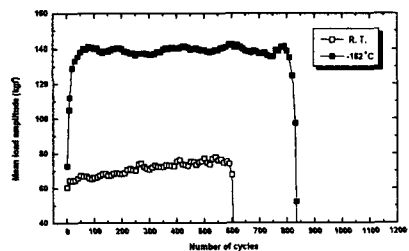


Fig. 3. Variation of mean load amplitude with number of cycles tested at room temperature and -162°C in strain amplitude($\Delta \epsilon_t / 2$) = 1.50%.

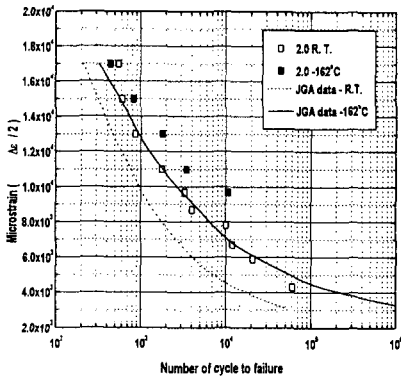


Fig. 4. Comparison of 3-point bending fatigue test results obtained in this study with JGA report.

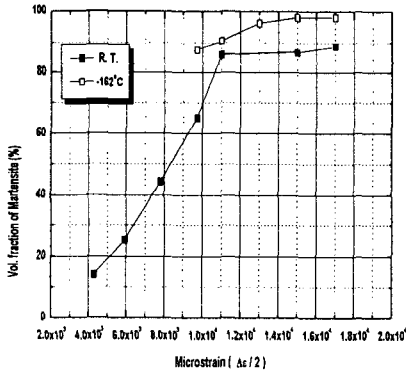
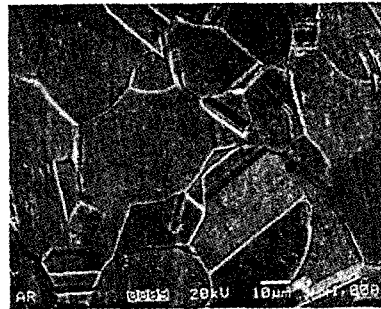


Fig. 5. Variations of deformation-induced martensite contents with microstrain.

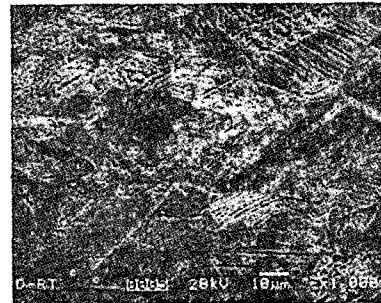
3.3. 변형유기 마르텐사이트 변태

그림 5는 피로시험 후 강내 마르텐사이트 부피분율을 X선 회절 분석을 이용하여 측정한 결과이다. 상온의 경우 변형량이 증가됨에 따라 마르텐사이트 부피분율은 거의 직선적으로 증가되는 경향을 나타내며, 변형량 1.0% 이상에서는 85% 정도의 일정한 값을 나타내었다. 그러나 저온 굽힘시험 후 마르텐사이트 부피분율은 90% 이상으로 거의 모든 기지조직이 마르텐사이트로 변태된 것으로 나타났다. 그림 6

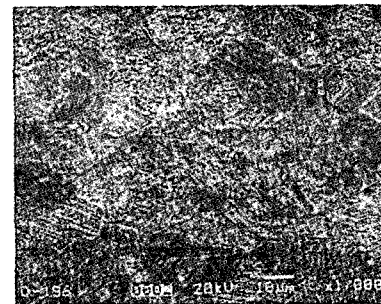
은 굽힘피로 시험 전·후의 미세조직을 주사전 자현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. 초기 오스테나이트 기지조직(그림 6(a))에서 오스테나이트 결정립 내부에 마르텐사이트가 형성된 것을 관찰할 수 있으며(그림 6(b), 보다 마르텐사이트 함량이 높은 저온에서는 거의 모든 기지조직이 마르텐사이트로 구성되어 있음을 알 수 있다(그림 6(c)).



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. SEM micrographs of 304 stainless steels ; (a) as-received, (b) $\Delta \epsilon / 2 = 0.8\%$ at room temperature and (c) $\Delta \epsilon / 2 = 1.7\%$ at -162°C .

오스테나이트계 스테인리스강 중 일부는 상온에서 준안정이며, 급냉이나 소성변형에 의해서 마르텐사이트 변태를 일으킨다. 열유기 마르텐사이트(thermally induced martensite)는 강을 마르텐사이트 변태개시 온도인 M_s 변태점 이하로 냉각시 생성되며, 변형유기 마르텐사이트(deformation-induced martensite)는 M_s 와 M_d (소성변형시 변형유기 마르텐사이트가 생성될 수 있는 임계온도)변태점 사이의 온도 구간에서 소성변형이 가해질 때 생성된다. 변형유기 마르텐사이트의 경우 생성온도나 오스테나이트의 안정도는 합금성분에 큰 영향을 받는데, T. Angel[16]은 30% 선변형된(pre-strained) 준안정 오스테나이트계 스테인리스강에서 50% 마르텐사이트가 변태가 발생하는 점을 M_d 온도로 정의하고 multiple regression 방법에 의해 강의 화학조성에 따른 M_d 온도를 아래의 식으로 결정했다.

$$M_d^{30} = 413 - 462(C+N) - 9.2Si - 8.1Mn - 13.7Cr - 9.5Ni - 18.5Mo$$

이 식에 의해 계산된 본 강종의 M_d 온도는 41.41°C였다. 따라서 상온이하의 온도에서 소성변형이 가해질 경우 변형유기 마르텐사이트가 생성될 수 있으며, 온도가 낮아짐에 따라 마르텐사이트 변태에 필요한 구동력이 감소하여 마르텐사이트 변태가 보다 쉽게 발생된다.

변형유기 마르텐사이트의 존재가 피로특성에 미치는 영향에 대해서는 강의 화학 조성이나 소성변형량에 따라 서로 상이한 점이 많다. Fukushima 등[8]은 18Cr-8Ni 스테인리스강의 저주기 피로특성에 관한 연구에서 상온보다 저온에서 변형유기 마르텐사이트 생성이 활발하며, 피로수명과 강도는 증가되어 저주기 피로특성이 향상된다고 하였으며, 이와는 반대로 G. R. Chanani 등[9]과 D. Hennessy 등[10]은 변형유기 마르텐사이트가 균일연신율을 증가시키는 역할을 하지만 단면수축율에 기초한 파괴인성이 감소하여 저주기 피로특성은 오히려 저하된다고 보고하였고, Y. Oshida 등[11]과 G. Baudry 등[12]은 변형유기 마르텐사이트의 생성은 소성변형 진폭에 따라 다른 양상을 나타내며, 변형유기 마르텐사이트는 균열생성 및 성장을 촉진한다고 보고하였다.

본 연구에서는 상온보다 저온에서의 피로특성이 우수한 것으로 나타났고, 이는 Fukushima 등[8]의 연구결과와 일치하였다. 저주기 피로시험시 총변형량이 적거나 상온에서 시험한 경우 피로수명을 좌우하는 인자는 균열의 생성이며, 총변형량이 크거나 저온에서 시험한 경우 중요한 인자는 균열의 성장으로 알려져 있다. 그리고 피로균열전파속도에 미치는 변형유기 마르텐사이트의 영향은 균열선단에서 에너지를 흡수하여 균열전파속도를 감소시킨다고 알려져 있으므로[5~7] 동일한 변형량에서 마르텐사이트 부피분율이 높은 저온의 경우가 균열성장을 억제하여 피로수명이 우수한 것으로 판단된다. 또한 기존의 연구결과[9~12]에서 변형유기 마르텐사이트가 강의 피로특성을 저하시키는 이유는 오스테나이트와 마르텐사이트의 계면에 에너지가 집중되어 균열생성과 성장을 촉진한다고 하였는데 본 연구에서는 그림 3에 나타난 것과 같이 변형초기에 거의 모든 조직이 급격히 마르텐사이트로 변태되므로 균열이 생성되기 어려우며 또한 균열생성보다 균열전파가 더 중요한 인자인 저온의 경우 변형유기 마르텐사이트가 균열전파에너지를 흡수하여 피로수명이 증가된 것으로 판단된다.

3.4. 파단면 관찰(Fractography)

그림 7~8은 상온 및 저온 굽힘피로 시험 후 얻어진 파단면을 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과이다. 그림 7에 나타난 것처럼 굽힘피로 시험시 균열은 시편의 양쪽 표면부위에서 발생되어 시편 내부로 진전되다가 중앙부에서 만나는 것을 관찰할 수 있다. 또한 피로 균열은 시편 표면의 여러 곳에서 동시에 발생되며 균열 시작점에서 균열이 진행됨에 따라 striation 간격은 점차로 증가됨을 관찰할 수 있다. 그림 8은 -162°C에서 총변형량 0.93 및 1.7%로 굽힘피로시험한 시편에서 관찰된 주사전자현미경 조직이다. 동일한 온도에서 총변형량이 증가됨에 따라 균열전파속도가 빨라져 striation 간격이 훨씬 넓은 것을 관찰할 수 있으며, 그림 7의 낮은 변형량인 경우와 비교해서 균열시작 지점에서 마르텐사이트 부피분율이 높은 것을 알 수 있고 동일한 총변형량에서 피로특성이 우수한 저온에서 striation 간격이 좁은 것을 관찰할 수 있다.

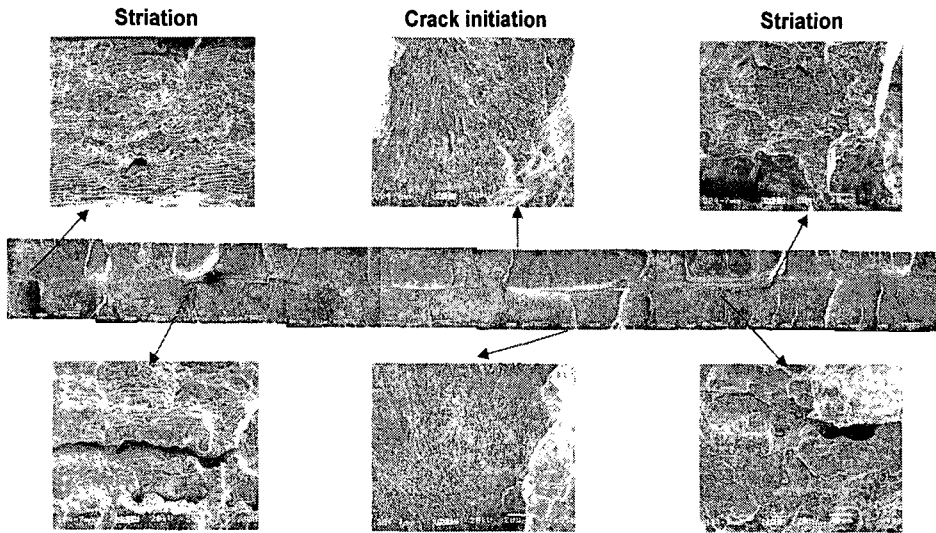


Fig. 7. SEM micrographs of fatigue fractured surface tested at room temperature showing crack initiation and crack propagation sites ($\Delta \epsilon / 2 = 0.4\%$).

	Crack initiation site	Crack propagation site
-162°C $\Delta \epsilon_t / 2$ = 0.97%		
-162°C $\Delta \epsilon_t / 2$ = 1.7%		

Fig. 8. SEM micrographs of fatigue fractured surface tested at -162°C ($\Delta \epsilon / 2 = 0.97$ and 1.7%).

4. 결 론

Membrane용 오스테나이트계 304 스테인리스강을 총변형량 0.4~1.7% 범위에서 상온 및 저온에서 3점 굽힘피로시험을 수행한 결과 다음의 결론을 얻었다.

(1) 변형량이 증가됨에 따라 피로수명은 감소하였고 동일한 조건에서 상온보다 저온 피로 특성이 우수한 것으로 나타났으며, 기존에 보고된 JGA 결과와 비교해서 상온 및 저온 굽힘 피로 특성이 우수하였다.

(2) 상온 및 저온 모두에서 변형유기 마르텐사이트가 생성되었으며, 필요한 변태 구동력이 보다 적은 저온에서 마르텐사이트 변태가 활발히 일어났다. 이러한 변형유기 마르텐사이트의 생성은 균열의 생성 및 성장을 억제하여 저온 피로특성을 향상시킨 것으로 생각된다.

(3) 상온 및 저온 모두에서 반복경화 현상이 관찰되며, 이러한 반복경화는 상온의 경우 피로주기가 반복됨에 따라 점진적으로 증가되지만 저온의 경우 초기 피로주기에서 급격히 증가된 후 점차로 감소하거나 일정한 값을 나타내었는데 이러한 차이는 저온의 경우 초기에 급격히 변형유기 마르텐사이트가 생성되지만 상온의 경우 변형유기 마르텐사이트 생성에는 일정한 소성변형이 축적되어야하기 때문으로 생각된다.

5. 참 고 문 헌

1. S. Z. Han, H. S. Kim, S. H. Hong and S. J. Kim : *J. of the Korean Institute of Gas*, **2**, 78 (1998)
2. Japan Gas Association Committee on LNG Inground Storage : "Recommended practice for LNG inground storage", March, 123 (1979)
3. D. Peckner and I. M. Bernstein : *Handbook of Stainless Steel*, Mc-Graw Hill Inc., 4-23 (1987)
4. P. C. Maxwell, A. Goldberg and J. C. Shyne : *Metall. Trans.*, **5A**, 1319 (1974)
5. S. D. Antolovich and B. Singh : *Metall. Trans.*, **2A**, 2135 (1971)
6. C. Bathias and R. M. Pelloux : *Metall. Trans.*, **4A**, 1265 (1973)
7. A. G. Pineau and R. M. Pelloux : *Metall. Trans.*, **5A**, 1103 (1974)
8. E. Fukushima, A. Goto, M. Ito and M. Fushimi : *J. Jpn. Inst. Metals*, **36**, 605 (1972)
9. G. R. Chanani and S. D. Antolovich : *Metall. Trans.*, **5A**, 217 (1974)
10. D. Hennessy, G. Steckel and C. Altstetter : *Metall. Trans.*, **7A**, 415 (1974)
11. Y. Oshida and A. Deguchi : *Fatigue Fract. Engng. Mater. Struct.*, **10**, 363 (1987)
12. G. Baudry and A. Pineau : *Mater. Sci. and Eng.*, **A28**, 229 (1977)
13. R. L. Miller : *Trans. ASM*, **61**, p.592 (1968)
14. M. Bayerlein, H. J. Christ and H. Mughrabi : *Mater. Sci. and Eng.* **A114**, L11 (1989)
15. M. Bayerlein, H. Mughrabi, M. Kesten and B. Meier : *Mater. Sci. and Eng.* **A159**, 35 (1992)
16. T. Angel : *J. Iron Steel Inst.*, **168**, 165 (1954)