



냉간가공한 오스테나이트계 강재의 극저온 특성에 미치는 Ni 및 N의 영향

최진일^{a*}, 주기남^b, 강영환^b

^a단국대학교 신소재공학과(연구책임자), ^b한국원자력연구소

The Effect of Nickel and Nitrogen on Cryogenic Properties of Austenitic Stainless Steel

J. I. Choe^{a*}, Y. W. Kang^b, K. N. Choo^b

^aDepartment of Materials Science and Engineering Dankook University, Anseo, Cheonan 330-714

^bKorea Atomic Energy Research Institute, 150 Dujin Yusung Daejeon 350-353

(Received 18 July 2003 ; accepted 8 January 2004)

Abstract

Cryogenic characteristics of austenitic stainless steel based on 304 steel with nickel and nitrogen were investigated at room temperature and -196°C . The alloys were fabricated by vacuum arc furnace and cold working after homogenization treatment. The addition of nickel and nitrogen decreased the stability of δ -ferrite and induced the stability against the formation of martensite to result significantly in enhancing ductility at -196°C . Nitrogen reduced Md temperature, which was beneficial to the tensile strength and elongation at 25°C and -196°C .

Keywords : Cryogenic characteristics, Vacuum arc furnace, Stability of δ -Ferrite, Tensile strength, Elongation

1. 서 론

FCC결정구조를 갖는 오스테나이트계 스테인리스강은 연성-취성 천이온도가 존재하는 BCC에 비해 원활한 슬립계가 다양하게 존재하며¹⁾ 그 조직은 델타페라이트와 오스테나이트를 포함하는 듀플렉스 조직으로 나타내는데²⁾ 델타페라이트는 가공성 및 내식성을 악화시키고 자성을 띄고 있어 AISI 304 판 제조시 슬라브를 재 가열하고 다시 고온에서 열간압연하여 델타페라이트를 분해시켜 제거하는 열처리가 필요하다³⁾. 즉 고강도와 고연성을 동시에 만족시키기 위해 합금원소 및 열처리 조건에 의해 얻은 복합조직강을 상온에서 소성변형시켜 잔류 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태되는 소성유기변태강(TRTP강)이⁴⁾ 극 저온재료에 이용되고 있다⁵⁾.

오스테나이트 안정도는 델타페라이트에 대한 안정도와 마르텐사이트 변태에 대한 안정도로 구분되는데 델타페라이트는 일단 형성되면 델타상으로 변태되어 연성과 인성을 모두 낮추어 취성을 일으키므로 냉간압연 하기 전에 소둔하여 분해시키는 것이 필요하다. Heckel⁶⁾, Kajihara⁷⁾ 등은 Fe-Cr-Ni계에서 분해속도에 관해 연구하였는데 델타페라이트 분해를 위해서는 1050°C 이상의 열처리가 필요하며 분해속도는 Ni, Cr의 체적확산에 지배되었다. Pickering⁸⁾은 오스테나이트계 스테인리스강에서 합금원소의 영향을 Ni, Cr당량으로 표시하였는데 Ni, Mn과 같은 델타상 방해원소를 첨가하여 델타페라이트를 제거하였다. 또 오스테나이트의 마르텐사이트 변태에 대한 합금원소의 영향은 Ms와 Md에 영향을 미치므로⁹⁾ 이들을 이용하여 강의 냉간성형성을 측정하였다. 그런데 고강도와 고연성을 얻기 위해서는 준안정 오스테나이트를 가지는 강에서의 변형유기 마

*Corresponding author. E-mail : jichoe@dankook.ac.kr

르텐사이트 변태를 고려해야 하며 이 변태기구와 변태속도에 관해서는 Springfellow¹⁰⁾, Olson¹¹⁾ 등에 의해 많은 연구가 행해졌다. 즉 심한 냉간가공을 가하여 비탄성변형 중 변형에너지형태로 외부에서 에너지가 가해지면 Ms와 Md사이에서 마르텐사이트 변태가 유발된다는 것이다.

따라서 본 연구에서는 용해, 열처리, 열간압연 및 냉간압연을 거친 AISI 304 스테인리스강을 기본조성으로 하고 적층결함에너지를 증가시키고 연성-취성 천이온도를 낮추는 Ni과, 고용강화효과가 크나 적층결함에너지를 낮추는 N를 미량 첨가하고 이들 원소가 오스테나이트 안정도에 미치는 영향과 저온에서의 기계적 특성과 상변화에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용된 304계 오스테나이트 스테인리스강 제조를 위해 용해는 진공 아크로(Model AVAR4040-5)를 사용하여 강괴로 주조하고 균질화 처리와 열간압연을 거친 후 70% 냉간압연하여 두께 3 mm의 냉연강판으로 제조하였다. 표 1은 최종 시편의 화학조성을 나타낸 것인데 시험온도 -196°C에서는 인성이 현저히 저하하므로 이것을 보완하기 위해 오스테나이트 안정화 원소이며 오스테나이트 강 중 극저온에서 인장강도가 비교적 높은 값을 나타내는 10%Ni과 인성을 저하시키지 않는 범위에서 고용강화 효과가 높은 0.2%N첨가를 선택하여 제조하였다. 인장시험과 충격시험을 위한 시편의 치수는 그림 1과 같은데, 가공에 의한 변태상을 제거하고 첨가원소를 고용화 하기위해 1050°C에서 30분간 용체화처리 후 수냉하였고 수냉시 시편표면의 산화막 형성을 방지위해 포화옥살산에서 전해 연마하였다. 상변화는 X선회절(Shimadzu DP1)을 이용하였고, 마르텐사이트 변태량 측정에는 시편의 자기 투자율을 측정하여 α'마르텐사이트양을 측정하도록 고안된 상용 Ferriscope(Jeol)를 사용하여 측정하였다. 파면관찰을 위해 인장시험 후 주사전자현미경을 사용하여 변형 후 파단이 시편의 균일하게 늘어난 부위에서 행하였다.

Table 1. Composition of selected stainless steels

Type	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	Mo	Co	N
304	Bal.	0.06	0.87	1.32	0.03	0.02	0.44	7.76	17.83	0.21	0.15	
304+2Ni	Bal.	0.06	0.84	1.25	0.03	0.01	0.43	9.58	17.46	0.20	0.14	
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+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

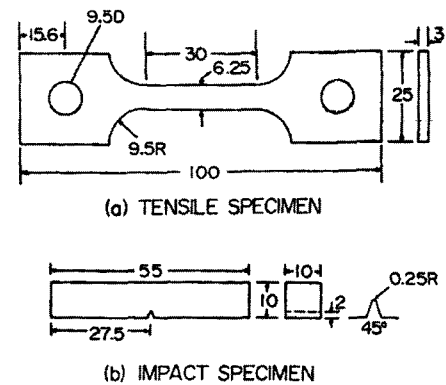


Fig. 1. Configurations of specimens for mechanical testing.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ni, N첨가에 의한 미세조직 변화

마르텐사이트에 대한 오스테나이트 안정도는 조성, 온도 및 소성변형에 의해 결정되므로 Pickering⁸⁾의 식을 고려하여 표 1 조성의 Ms, Md 온도를 구한 것이 표 2인데 Ni, N 첨가는 Ms, Md 온도를 감소시키며 N첨가 시 급격히 낮아진 것은 N이 변형에 의한 마르텐사이트 변태에 대한 오스테나이트를 안정화 시키는 강력한 원소임을 보이고 있다. 즉 Ms 온도 부근의 저온영역에서는 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하기 위해 필요한 구동력이 상대적으로 적기 때문에¹²⁾ 비탄성 변형의 초기단계에서 변형유기 마르텐사이트 변태를 유발하기에 충분한 내부변형에너지가 재료내부에 축적되나 Md 온도가 가까워지면 구동력 부족분이 커지므로 내부변형에너지가 충분히 커진 후 변형유기 마르텐사이트 변태를 일으키는 것으로 고려된다. 그림 2는 저온에서의 비탄성 변형량에 따른 변형유기 마르텐사이트 변태량을 나타낸 것인데 낮은 시험온도에서 높은 마르텐사이트분율을 보이고 있다. 이것은 저온일수록 마르텐사이트변태를 일으키기 용이하다는 것을

Table 2. The expected value of Ms and Md30

Type	304	304+2Ni	304+0.2N	304+2Ni+0.2N
Ms(°C)	-43.54	-92.19	-271.58	-273 이하
Md30(°C)	47.23	16.93	-38.03	-76.09

wt. %

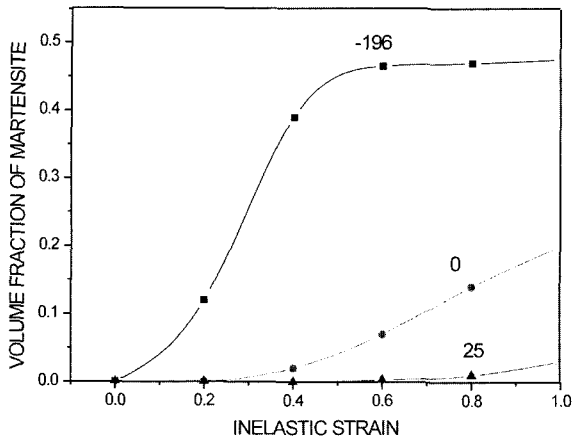


Fig. 2. Volume fraction of deformation induced martensite as a function of inelastic strain.

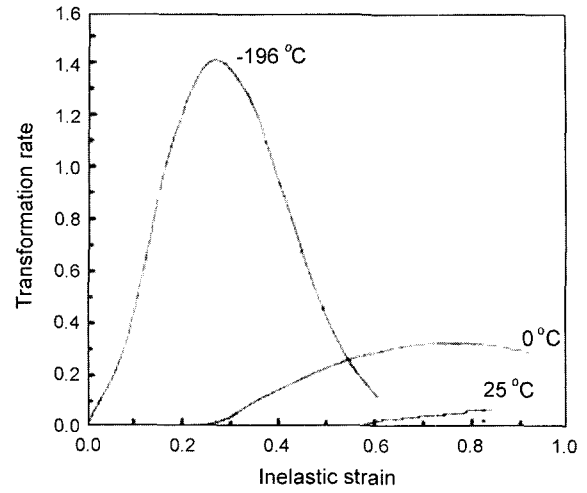


Fig. 3. Relationship between transformation rate $df/d\varepsilon$ and inelastic strain at the various test temperatures in 304N+0.2N stainless steel.

의미하며 초기에 급격히 분율이 높아지는 것은 변태를 일으키는데 충분한 내부변형에너지가 재료내부에 축적된 것으로 고려된다.

그런데 냉간 가공에 의해 변형에너지형태로 외부에서 에너지가 가해지면 전위등이 재료내부에 축적되는 내부변형에너지로 작용되어 이 내부변형에너지의 연속적인 이완과정에 의해 변형유기 마르텐사이트 변태가 일어나는데 그 변태 속도식은¹³⁾ 다음과 같다.

$$\frac{f}{f_s} = 1 - \exp\{-\beta(\varepsilon - \varepsilon_0)^n\}$$

- f: 마르텐사이트 체적분율
- f_s : 최대 마르텐사이트 체적분율
- β : 오스테나이트 안정화계수
- ε : 비탄성변형율
- ε_0 : 임계 비탄성변형율
- n: 변형모드 변수

그림 3은 304+0.2N강의 비탄성변형에 따른 변태속도를 나타낸 것인데 상온에서는 변태속도($df/d\varepsilon$)가 거의 일정하나 -196°C 에서는 변태속도가 초기

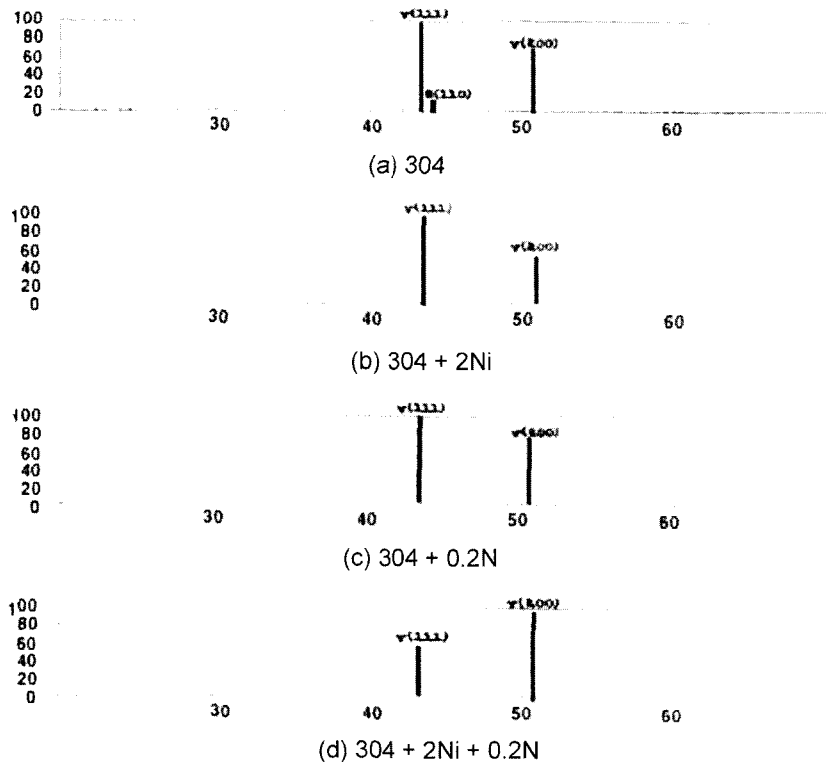


Fig. 4. X-ray diffraction analysis of tension specimens at -196°C .

Table 3. Yield strength, Tensile strength, Rockwell hardness, and Charpy impact value of alloys at 25°C and -196°C

Temp	25°C				-196°C			
Type	304	304+2Ni	304+0.2N	304+2Ni+0.2N	304	304+2Ni	304+0.2N	304+2Ni+0.2N
Yield strength(MPa)	262	232	378	334	545	436	553	523
Tensile strength(MPa)	675	551	611	625	1192	1281	1363	1469
Rockwell hardness(B)	84	90	77	84	97	99	97	103
Charpy impact(J/cm ²)	167	157	196	156	88	69	118	78

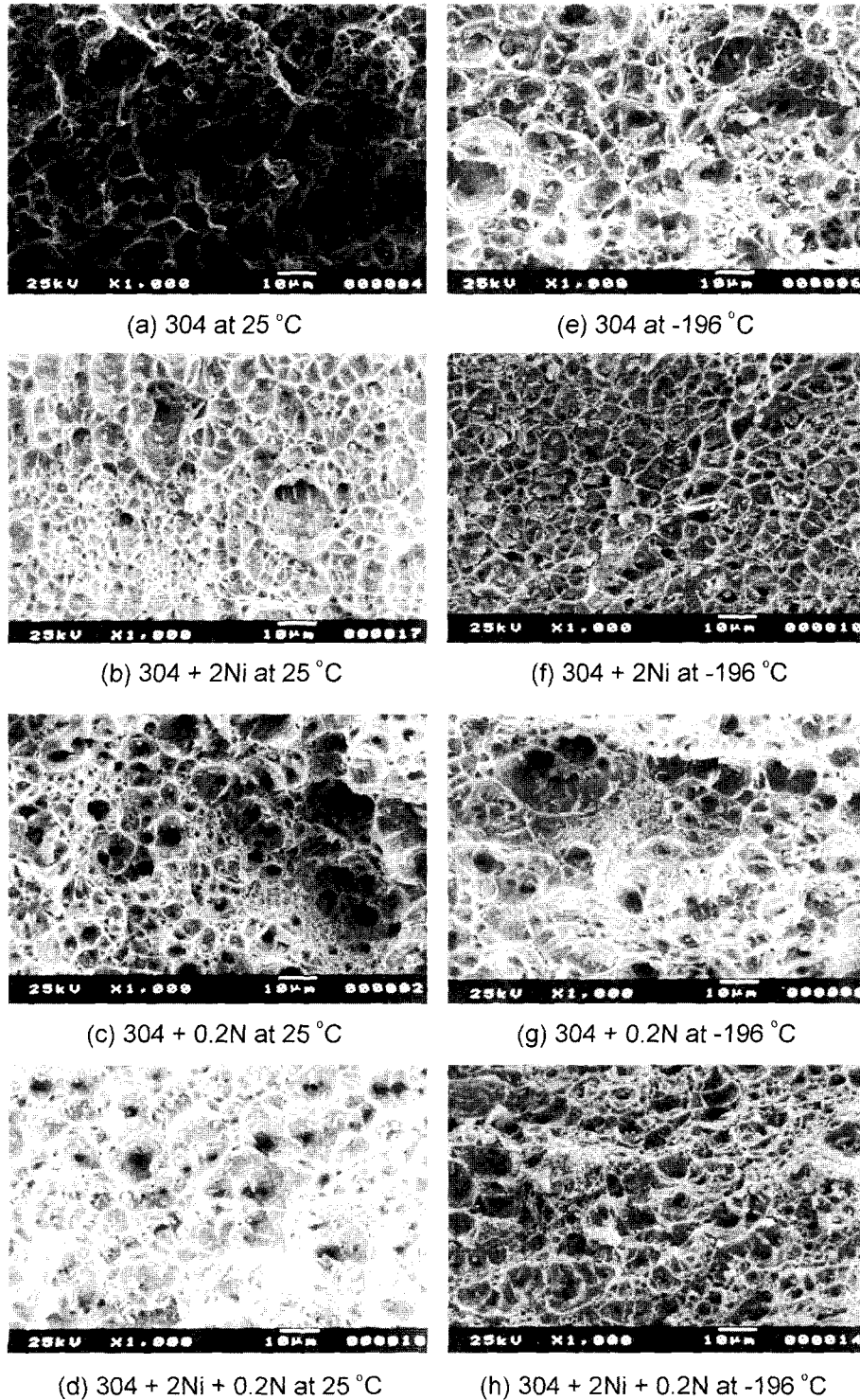


Fig. 5. SEM photos of specimens after tensile test at 25°C and -196°C.

에 급격히 증가한 후 감소하고 있는데 이것은 -196°C 에서는 안정화계수값 β 값이 매우 커서 마르텐사이트 변태가 빠른속도로 일어나서 포화값에 도달한 후 감소하는 것으로 고려되며 저온일수록 오스테나이트 안정화계수 값이 커져 최대 변태속도에 해당하는 비탄성 변형량이 감소하는 것을 보인다. 그림 4는 용체화처리 후 -196°C 에서 영점하(sub-zero) 처리한 상태에서 X선회절분석 결과인데 Ni, N 첨가한 강은 JCPDS카드와 비교하면 (111)면과 (200)면의 주된 피크를 갖는 오스테나이트 단상의 고용체가 형성되었음을 알 수 있으며 특히 N 첨가는 (111)면의 피크가 (200)면의 주된 피크를 갖는 결정으로 전환되는 것을 보이나 304강에서는 오스테나이트와 페라이트 2상이 존재하는 것으로 보아 Ni, N 첨가는 이미 언급한 Ms, Md 온도를 감소시켜 오스테나이트를 안정화 시킨다는 것과 일치하고 있다.

3.2 시험온도에 따른 기계적 성질 변화

표 3은 304계열의 4종합금의 인장강도, 항복강도, 경도 및 충격치를 상온과 -196°C 에서 10회 측정 후 평균값을 구한 것인데 극저온보다 상온에서 인장강도, 항복강도 및 경도가 모두 감소하고 있는 것은 재료내부에 축적되는 내부변형 에너지량이 감소하는 일반적인 현상이며 동일온도에서는 4종의 값 모두 큰변화를 보이지 않고 있는데 이것은 N 첨가의 경우 오스테나이트 안정도가 더 높기 때문에 더 적은 마르텐사이트 변태가 유발되지만 그림 5와 같은 질소의 고용강화 효과에 기인하여 변화가 없는 것으로 고려되며 Ni 첨가는 항복, 인장 및 경도값 모두 감소한 것과 충격치는 증가한 것으로 보아 인성과 경도, 강도는 반비례하는 것을 알 수 있다.

그림 6은 상온과 -196°C 에서의 각종 합금의 응력-변형을 곡선을 나타낸 것인데 시험온도 -196°C

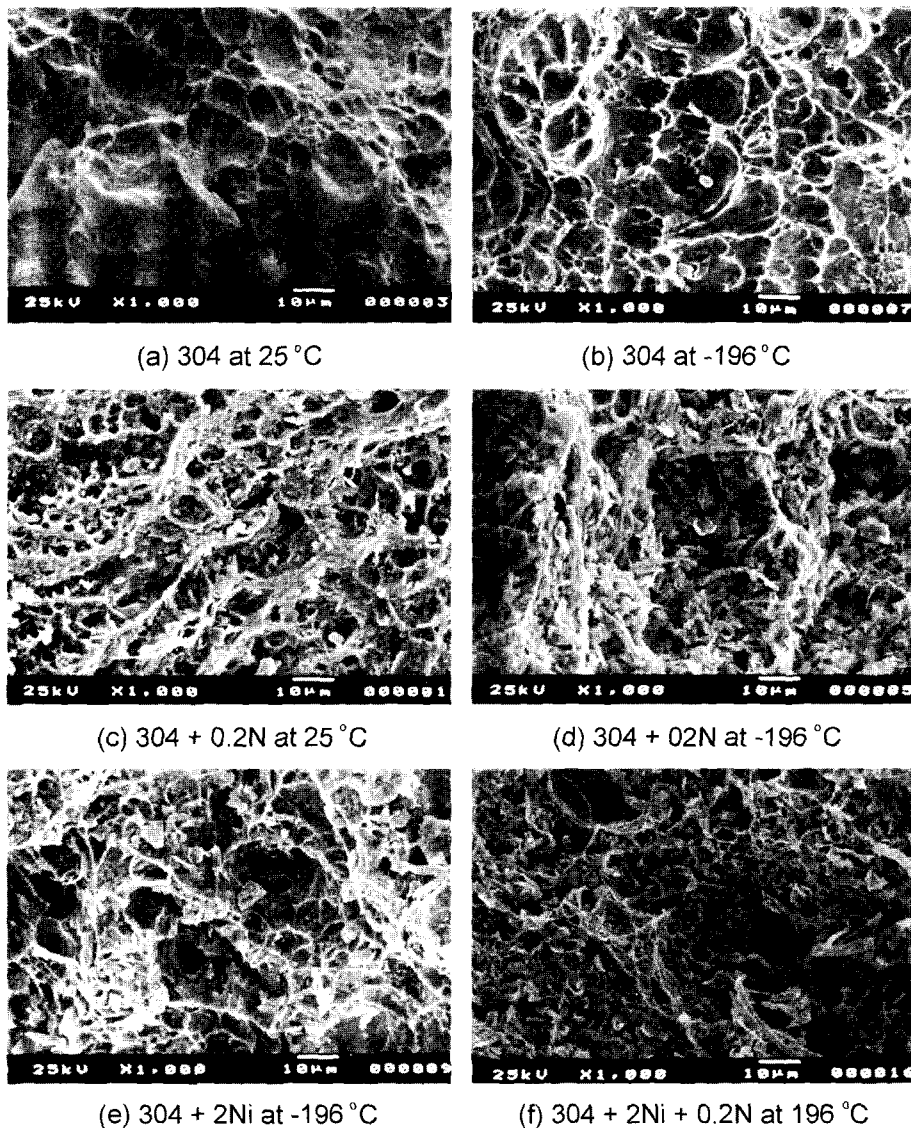


Fig. 6. SEM photos of specimens after impact test at 25°C and -196°C .

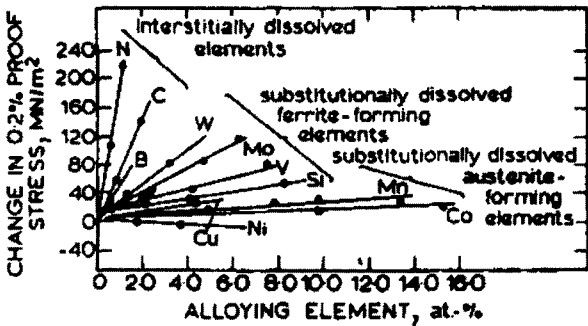


Fig. 7. Effect of solid solution hardening in austenite.

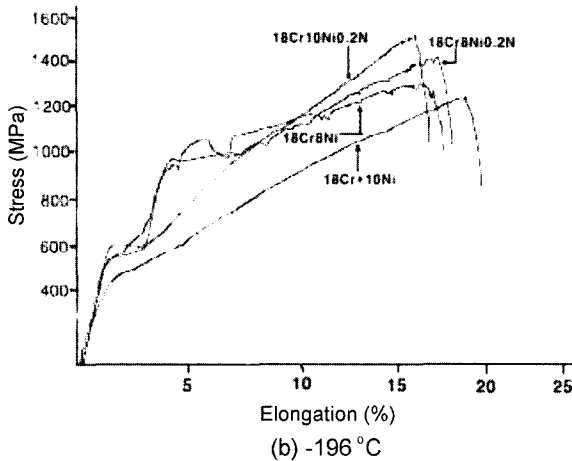
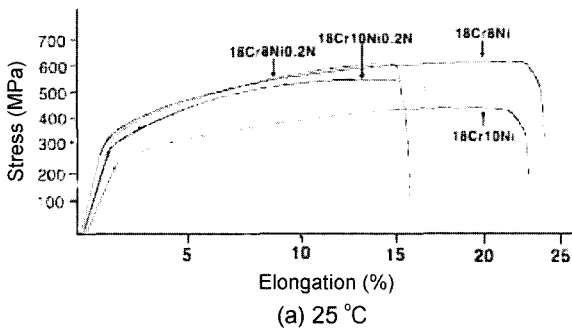


Fig. 8. Stress-strain curve of specimens at (a) 25°C and (b) -196°C.

에서 더 낮은 변형량을 보이고 있는데 이것은 오스테나이트 안정화가 감소할수록 마르텐사이트 변태가 변형의 전 영역에 걸쳐 균일하게 일어나 내부변형에너지의 연속적인 이완과 변태산물인 마르텐사이트가 가공경화를 감소를 억제시키는 효과로 인해 연성이 향상된 것에 기인한 것으로 고려되며 표 3의 인장강도, 항복강도, 경도 및 충격시험의 결과와 잘 일치하고 있다.

또 4종합금중 두 시험온도 모두에서 18Cr-10Ni합금이 연성이 우수한 것으로 나타난 것으로 보아 Ni이 연성을 증가시키는 원소임을 확인할 수 있었다. 그림 5은 25°C와 -196°C에서 처리한 4종합금을 인장 후 파면의 조직을 나타낸 것인데 304조직에 비

해 Ni 첨가한 것은 덩플의 직경이 작아지고 N 첨가한 것은 덩플의 깊이가 깊어지고 있는데 이것은 덩플 직경이 작고 깊어지면 덩플의 수가 많아져 에너지를 분산 흡수하는데 더 많은 에너지를 요구하기 때문에 더 높은 인장강도가 나타날 것으로 고려된다. 그림 6는 충격시험 후 파면의 전자현미경 조직을 나타낸 것인데 N첨가는 입자가 미세화 되나 침상의 형태로 변화되며 여기에 Ni이 첨가되면 침상으로의 변화가 완화되는 것으로 보아 Ni은 N첨가에 의한 인성감소를 완화해서 높은 강도와 연성을 동시에 얻을 수 있을 것으로 기대된다. 또 -196°C에서의 파면은 입자경계가 상온보다 명확하게 나타나고 있는데 이것은 저온에서의 충격 흡수에너지가 상온보다 낮은 것에 기인하여 입자간 결합력이 약해진 것으로 고려된다.

4. 결 론

304강에 니켈과 질소첨가에 따른 변형유기 마르텐사이트 변태 현상, 초저온 기계적 특성 및 미세조직의 변화를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 304강은 오스테나이트와 페라이트가 존재하나 Ni, N 첨가는 Ms, Md 온도를 감소시키고 변형유기 마르텐사이트 변태에 대해 오스테나이트를 안정화시켜 오스테나이트 조직만이 나타났다.
2. 변형유기 마르텐사이트 변태는 소성변형 중 재료내부에 축적되는 내부변형에너지를 구동력으로 하는데, 상온보다 극 저온에서 마르텐사이트 체적분율이 높고 변태속도가 빠르는데, 이것은 저온에서는 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하기 위한 구동력이 상대적으로 작아 변태를 유발하기에 충분한 내부 변형에너지가 재료내부에 축적된 것에 기인한 것이다.

3. 304강에 Ni 만의 첨가는 연성을 증가시키고 강도 감소를 가져오나 N를 첨가하면(304+2Ni+0.2N) 인장강도, 항복강도 및 경도등이 질소에 의한 고용강화 효과에 기인하여 강도, 경도가 감소하지 않는다.

4. 인장시험 후 파면 조직은 전형적인 연성과파괴인 덩플 형태였으며 충격시험 후 파면조직에서 질소첨가는 결정립이 침상으로 변화하나 니켈 첨가에 따라 침상으로의 변화를 억제하여 인성감소를 완화하였다.

후 기

이 연구는 2001년도 단국대학교의 연구비에 의해

연구되었으며 연구에 많은 도움을 준 KAERI에 감사드립니다.

참고문헌

1. Joseph R. Davis, *Stainless Steel*, (1994) 495-504.
2. Richard P. Reed, Alan E. Clark, *Materials at Low Temperature*, American Society for Metals, (1983) 390.
3. Y. Y. Lee, S. K. Kim, *J. Korean Inst. Metals Mater.*, 30 (1992) 1104.
4. G. R. Chansi, E. R. Parker, V. F. Zackey, *Metall. Trans.*, 2 (1971) 133.
5. R. P. Reed, R. P. Walsh, *Adv. Cryo. Eng.*, 34 (1988) 199.
6. R. A. Tanzilli, R. W. Heckel, *Trans. AIME.*, 242 (1968) 2313.
7. M. Kajihara, M. Kihachi, *Acta. Metall. Mater.*, 43 (1995) 807.
8. F. B. Pickering, *Physical Metallurgy and Design of Steels*, (1978) 226.
9. Y. W. Chang, E. C. Aifantis, *Constitution Laws for Engineering Materials, Theory and Applications*, (1987) 292.
10. R. G. Springfellow, D. M. Parks, G. B. Olson, *Acta Metall. Mater.*, 40 (1992) 1703.
11. G. B. Olson, M. Cohen, *Metall. Trans.*, 6A (1975) 791.
12. T. N. Durlu, *Acta Metall.*, 26 (1978) 1855.
13. T. K. Ha, Y. W. Chang, *Acta Metall Mater*, 46 (1998) 2741.
14. G. B. Olson, M. Cohen, *J. Less Common Metals*, 28 (1972) 107.