[논 문] 한국재료학회지
Kor. J. Mater. Res.
Vol. 17, No. 1 (2007)

오스테나이트 스테인리스강의 극저온 특성

정찬회 · 김순국 · 이준희† · 정세진* · 김익수*
동아대학교 신소재공학과
*(주)NK

An Extremely Low Temperature Properties of Austenite Stainless Steels

Chan-Hoi Jung, Soon-Kook Kim, Jun-Hee Lee†, Se-Jin Jeong* and Ik-Soo Kim*
Dept. of Advanced Materials Engineering, Donga University, 840, Hadan2-dong, Saha-gu, Busan, 604-714, Korea
*NK Co., LTD., 497, Shinpyung-dong, Saha-gu, Busan, 604-030, Korea

(2006년 12월 8일 받음, 2007년 1월 16일 최종수정본 받음)

Abstract The effects of immersion time in the liquid nitrogen and deformation-induced martensitic transformation on the behavior of austenite stainless steels used for the hydrogen storage tank of auto-mobile at cryogenic temperature were investigated. With increasing of immersion time in the liquid nitrogen, the tensile strength of all austenite stainless steels at cryogenic temperature was increased because the martensite transformation of unstable austenite. The restraint of crack generation and transmission also increased the tensile strength by the active α' transformation. The elongation decreasing of 321 steel is not the mechanical deformation of austenite phase but the stress induced martensite phase during the tensile test.

Key words An extremely low temperature, Austenite stainless steel, mechanical property.

1. 서 론

지구의 환경보존과 에너지원의 효율적인 이용을 위하여 재료 경량화[1]와 함께 고효율의 환경친화적 청정에너지 기술개발이 시급하며 이를 위해서는 미래의 에너지 매체로 우수한 특성을 가지고 있는 수소에너지 관련기술의 개발이 필요하다. 이에 따라 환경파괴 및 화석에너지 고갈에 대한 궁극적 해결책으로 수소에너지 기술개발 중요성이 증대될 뿐만 아니라 수소의 제조, 저장 및 수송 분야를 포함한 수소에너지 이용기술 확보는 미래 21세기 에너지안보 및 국가 경쟁력을 결정하는 중요한 요소이다.

에너지원으로써 수소의 장점은 연료로 사용할 경우 연소 시 극소량의 NOx 발생을 제외하고는 공해물질이 생성되지 않으며 직접연소에 의한 연료 또는 연료전지 등으로 사용이 간편하다. 그리고 수소는 가스나 액체로 쉽게 수송할 수 있고 고압가스, 액체수소 및 Metal hydride 등의 다양한 형태로 저장이 용이하다. 또한 수소는 무한정인 물을 원료로 하여 제조할 수 있고 사용 후에는 다시 물로 재순환되며 수소는 산업용 기초소재부터 일반 연료, 수소자동차, 수소비행기, 연료전지 등 현재 에너지 시스템에 사용되는 대부분의 분야에 이용될 수 있다.

이와 같이 수소를 사용하는 수소에너지 시스템에서 수소 저장기술은 수소의 제조 및 이용기술을 연결하는 기술로 효율적인 에너지체계를 구축하는 중요한 기술의 하나이다. 현재 기체, 액체 및 수소저장합금에 의한 수소 저장기술이 개발되어 실용화 또는 상용화되고 있다. 그러나 현재까지는 고압 기체에 의한 수소 저장기술이 가장 널리 상용화되어 있지만 사용압력이 고압이므로 안전성이 항상 문제로 대두되고 있다.

따라서 대용량, 저가 및 장수명의 수소저장용 합금개발 요구에 따라 액체수소 저장용기용으로써 소재의 극저온 특성거동을 파악하고 또한 서로 상이한 연구결과[2-16]로 보고되는 α' 변태에 대해 조사하고자 준안정 오스테나이트 스테인리스강인 304강과 316L 및 321강의 극저온 환경에서의 조직 및 기계적 특성을 조사하였다.

2. 실험 방법

소재는 대표적인 오스테나이트 스테인리스강 중 304, 316L 및 321강의 판재를 선택하였다. 선택한 각각의 판재를 KS B 0801의 14B호 시험편으로 가공하여 극저온 환경을 유지하고자 인장시험편을 액체질소 챔버에 16주까지 침적·유지시켰다.

†Corresponding author
E-Mail : jhlee@dau.ac.kr (J. H. Lee)

인장시험(Shimadzu AG-1 10KN, speed: 10 mm/min)은 유지환경과 동일하게 액체질소 침적 하에서 하였다. 그리고 미세조직은 왕수부식액(염산 40 ml, 질산 30 ml, 아세트산 20 ml, 글리세린 10 ml)을 이용하여 부식 후 관찰하였다. 그리고 극저온에서 기계적 특성 증가 원인을 파악하고자 광학현미경과 FESEM-EDX(Field Emission Scanning Electron Microscope with Energy Dispersive X-ray Spectrometer, LEO 1530FE)를 이용하여 미세조직 및 파단면에서의 개재물 존재유무 등을 조사하고 이에 대해 고찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 성분 및 미세조직

Table 1과 Fig. 1은 합금별 오스테나이트 스테인리스강의 화학조성과 액체질소 침적 및 인장시험 전 미세조직이며 Fig. 2는 액체질소에 16주 침적·유지 후 관찰한 인장시험 전 미세조직으로써 액체질소에 장시간 유지하여도 오스테나이트 조직을 형성하고 있음을 확인하였다.

Fig. 3은 액체질소 침적유지시간에 따른 304강의 인장강도 시험 시 가해진 인장력에 의해 연신 변형된 부분의 미세조직이다. 미세조직은 인장시험 시 가해진 인장력에 따라 연신되며 변형된 형태를 나타내고 있지만 액체질소 침적시간에 따른 조직적 차이는 크게 나타나지 않는다.

Table 1. The chemical compositions of austenite stainless steels.

ASIS	Chemical Composition (wt%)					
	Cr	Ni	C	Mn	Mo	etc.
304	19.00	9.00	0.08			
316L	17.00	12.00	0.03	2.50		
321	18.00	10.20	0.08			Ti5°C

Mn: 2.00% max. S: 0.03% max.P: 0.045% max. Si: 1.00% max.

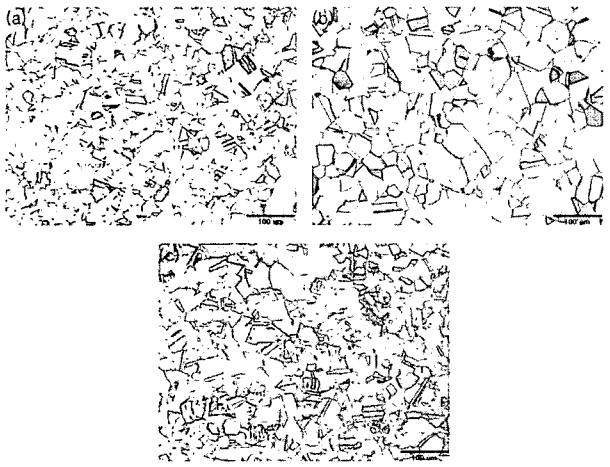

Fig. 1. The original microstructures of austenite stainless steels(×200); (a) 304 (b) 316L (c) 321.

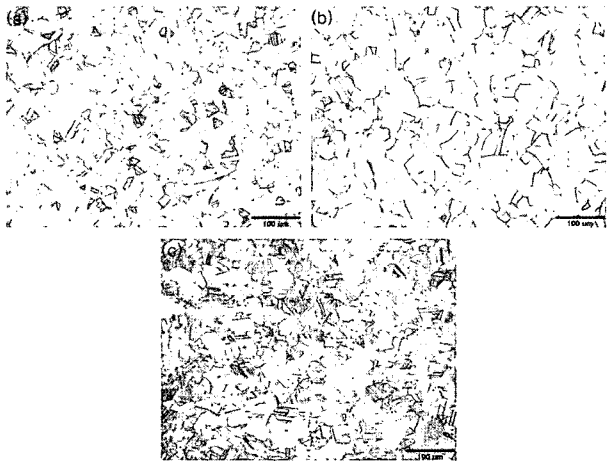

Fig. 2. The microstructures of austenite stainless steels after immerse liquid nitrogen during 16 weeks(×200); (a) 304 (b) 316L (c) 321.

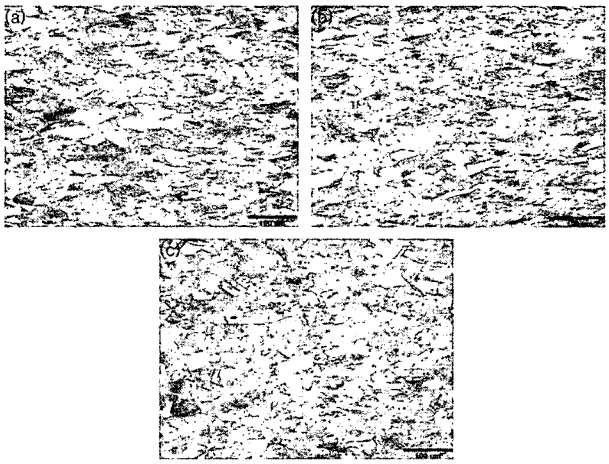

Fig. 3. The microstructures of 304 stainless steel on the deformed area after tensile test versus the immersion time in liquid nitrogen(×200); (a) None (b) 8 week (c) 16 week.

Fig. 4와 Fig. 5는 각각 액체질소 침적유지시간에 따른 316 L 및 321강의 인장강도 시험 시 변형된 부분의 미세조직이다. Fig. 2의 304강과 마찬가지로 인장시험 시 가해진 힘에 따른 연신 및 변형된 미세조직을 나타내고 있으나 액체질소 침적시간에 따른 조직적 차이는 거의 나타나지 않는다.

이상과 같은 조직적 특성에 대하여 고찰하면 다음과 같다. 일반적으로 오스테나이트 스테인리스강은 Cr 및 Ni의 함량이 낮으면 오스테나이트가 열역학적으로 상온에서 불안정하며 냉간가공에 의하여 상당히 강화시킬 수 있는 특성을 가지고 있다. 또한 미세조직은 안정성에 따라

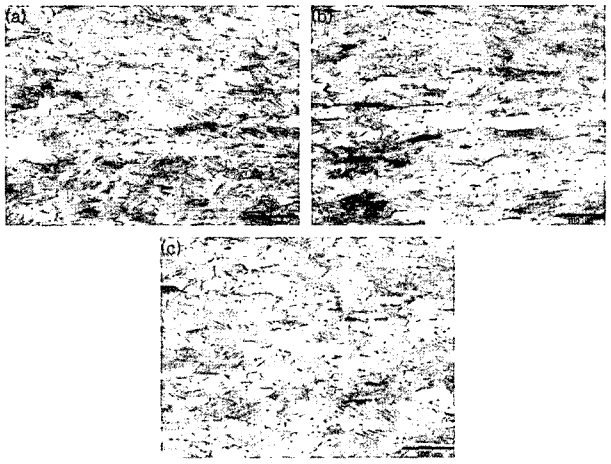

Fig. 4. The microstructures of 316L stainless steel on the deformed area after tensile test versus the immersion time in liquid nitrogen(×200); (a) None (b) 8 week (c) 16 week.

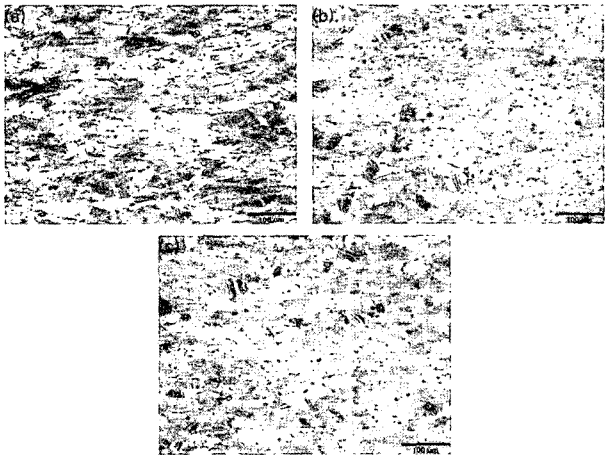

Fig. 5. The microstructures of 321 stainless steel on the deformed area after tensile test versus the immersion time in liquid nitrogen(×200); (a) None (b) 8 week (c) 16 week.

안정 및 준안정 오스테나이트로 분류되는데 안정 오스테나이트 미세조직은 냉간가공 후에는 오스테나이트 조직이지만 준안정 오스테나이트 미세조직은 냉간가공에 의해 일부 변태하여 마르텐사이트와 오스테나이트의 혼합조직이 나타날 수 있다. 본 연구에서도 일부 변태한 마르텐사이트 조직을 관찰할 수 있었으며 쌍정으로 판단되는 조직도 일부 관찰되었다.

3.2 기계적 특성

Fig. 6은 액체질소 침적유지시간에 따른 각각의 오스테나이트 스테인리스강의 항복강도, 인장강도 및 연신율 결과이다.

Fig. 6(a)의 304강은 액체질소 침적시간 2주까지는 인장강도와 연신율이 약간 증가한 후 일정한 값을 유지하

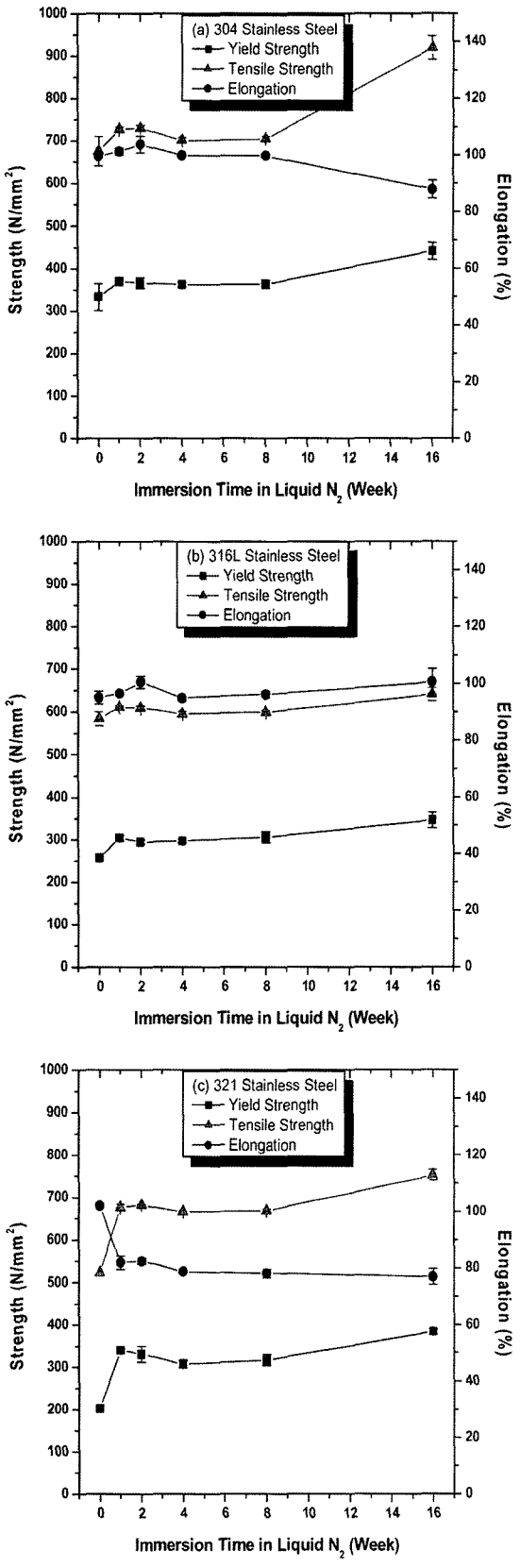

Fig. 6. The yield strength, tensile strength and elongation of austenite stainless steels versus the immersion time in liquid nitrogen; (a) 304 (b) 316L (c) 321.

고 있다가 16주에서 인장강도가 크게 증가하였고 연신율은 일정량 감소하였다. 인장강도와는 달리 항복강도는 2주 이후 꾸준히 일정한 값을 유지하다가 16주에서 증가하였다. 그리고 Fig. 6(b)의 316 L강은 304강의 경우와 침적시간 초기에는 유사한 경향을 나타내고 있지만 304강과는 달리 인장강도의 급격한 증가뿐만 아니라 연신율의 감소가 나타나지 않았다.

그러나 Fig. 6(c)의 321강은 304 및 316 L강과는 다른 기계적 특성거동을 보여주고 있다. 전술한 합금과는 달리 액체질소 침적시간 1주부터 항복 및 인장강도가 크게 증가하여 일정하게 유지되고 연신율은 이와 반대로 1주부터 급격하게 감소하여 유지되고 16주까지 관찰한 결과 큰 변화를 나타내지 않았다.

이상과 같은 기계적 특성거동의 이유에 대하여 고찰하면 다음과 같다. 상온 또는 이보다 낮은 온도에서 소성변형시키면 오스테나이트의 일부가 마르텐사이트로 변태할 수 있고 또한 일정량의 소성변형 후에는 변형경화효과가 가속되어 나타나므로 인장시험 중 가속된 가공경화는 불안정한 오스테나이트로부터 마르텐사이트를 형성시켜 인장강도 및 연신율의 증가가 발생할 수 있다.[17] 또한 조직관찰 결과 준안정 오스테나이트의 변형경화현상이 정상적인 안정 오스테나이트보다 변형경화효과가 가속되어 나타나기 때문으로 판단된다. 즉 일반적으로 상온보다 극저온에서의 강도가 더 높은 것은 인장시험 시 가해지는 하중에 의해 불안정한 오스테나이트의 일부가 마르텐사이트로 변태하였기 때문으로 판단된다.

3.3 파단면 관찰

Fig. 7에서 Fig. 9는 액체질소 침적유지시간에 따른 파단면 관찰 결과이며 Fig. 10은 파단면에 존재하는 개재

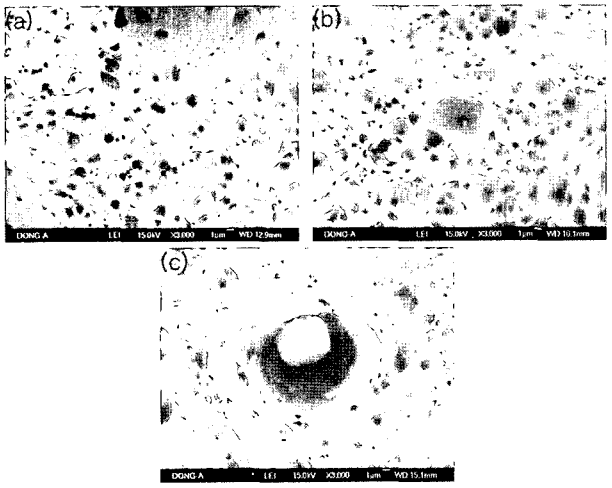

Fig. 7. The fracture photographs of 304 stainless steel versus the immersion time in liquid nitrogen(×3K); (a) None (b) 8 week (c) 16 week.

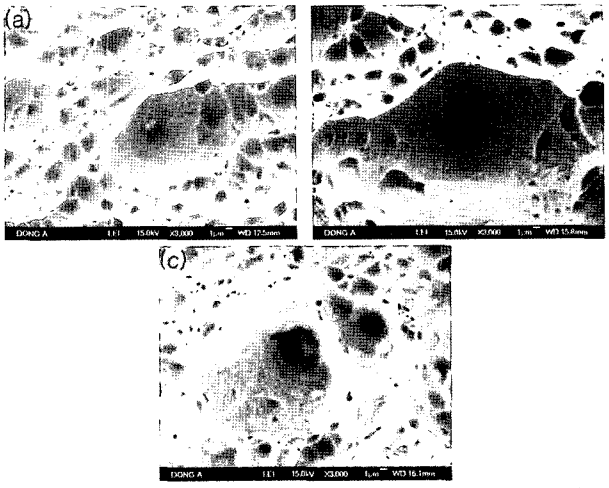

Fig. 8. The fracture photographs of 316L stainless steel versus the immersion time in liquid nitrogen(×3K); (a) None (b) 8 week (c) 16 week.

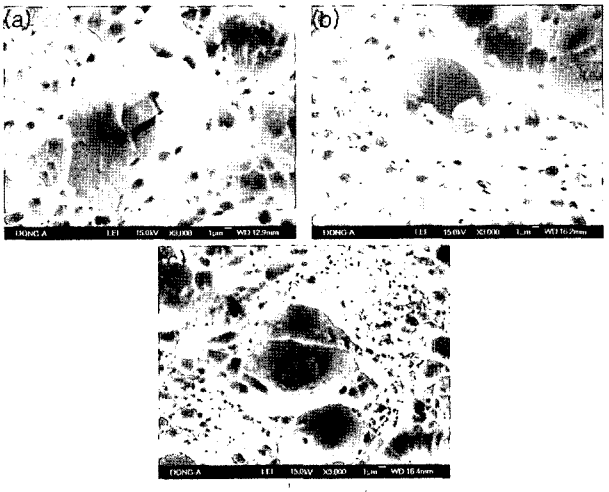

Fig. 9. The fracture photographs of 321 stainless steel versus the immersion time in liquid nitrogen(×3K); (a) None (b) 8 week (c) 16 week.

물의 FESEM-EDX 결과이다. 파단면 관찰 결과 소재 내부에 Cr, Mn 화합물 및 Ti계 첨가제가 존재하고 있었으며 이러한 개재물은 극저온 기계적 특성에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 사료된다.

그러므로 극저온 기계적 특성거동은 다음과 같이 생각할 수도 있다. 극저온에서 증가하는 인장강도는 적층결함에너지가 낮고 응력유기 마르텐사이트 생성량이 많아 가공경화도가 증가되기 때문에 생긴 현상으로 판단할 수 있다.

일반적으로 오스테나이트 스테인리스강의 기계적 특성은 γ상의 안정도와 α' 상변태의 영향을 많이 받는다. 이들이 미치는 영향은 준안정 오스테나이트 스테인리스강

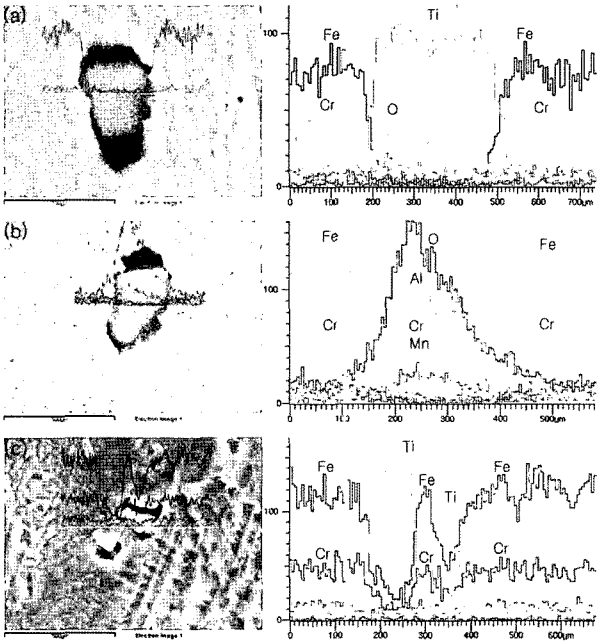

Fig. 10. The FESEM-EDX results of austenite stainless steels (×10K); (a) 304, (b) 316L, (c) 321.

에서 α' 상변태가 일어날 경우 가공경화량 증가, 응력 상승 및 γ상과 α'상의 강도차이에 의한 γ/α'상 계면의 응력집중 등으로 파괴의 생성 및 전파속도가 증가한다. 반면에 균열 선단의 소성변형범위 내에서 α' 상변태가 일어나면 파괴의 전파속도를 저하시키고 또한 균열생성 후 균열선단에 생성된 α'상은 균열선단의 변형에너지를 흡수하고 잔류응력을 형성하여 균열 전파 및 발생 억제 효과 때문에 강도가 증가한다. 즉 인장강도 시험 시 저온에서의 활발한 α' 변태로 균열의 발생 및 전파가 억제되기 때문에 상온에 비해 강도가 우수해지는 것으로 설명할 수 있다.[17-25]

그리고 극저온에서 신율의 증가는 오스테나이트 상에 의해 지배된다고 판단된다. 극저온에서 신율이 증가하는 기구는 현재 두 가지 설이 있는데 인장시험 후 오스테나이트 기지에 쌍정이 발생하여 신율이 증가한다는 쌍정 형성설과 변형에 의하여 마르텐사이트가 형성됨으로써 합금의 연성이 증가하는 trip 현상설이 있으나 이 두 가지 모두 정확한 증거를 제시하지 못하고 있다. 그러나 본 연구에서 인장강도의 거동특성과 연계하여 고찰하면 인장변형에 따른 오스테나이트 상의 기계적 변형상이 아니고 변형 중 오스테나이트상이 변태한 마르텐사이트상에 의한 결과일 가능성이 크다고 판단된다.

4. 결 론

극저온에서 오스테나이트 스테인리스강의 기계적 특성 변화거동에 대하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 모든 합금의 경우 극저온에서의 인장강도 거동은 액체질소 침적·유지시간 16주까지 확인한 결과 큰 변화거동을 나타나지 않았다.

2. 상온에 비해 극저온에서 인장강도가 증가한 이유는 인장 시 불안정한 오스테나이트가 마르텐사이트로 변태하였기 때문으로 판단된다.

3. 극저온에서의 우수한 인장강도는 인장시험 시 저온에서의 활발한 α' 변태로 균열의 발생 및 전파가 억제되기 때문으로 사료된다.

4. SUS 321강의 연신율 변화거동은 인장변형에 따른 오스테나이트 상의 기계적 변형에 의한 것이 아니고 변형 중 오스테나이트상이 변태한 응력유기 마르텐사이트상에 의한 결과일 가능성이 크다고 판단된다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부 지방기술혁신사업의 지원(RTI04-01-03)으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. S. K. Kim, C. W. Jang, J. H. Lee, C. H. Jung, Y. G. Seo and C. G. Kang, Kor. J. Mater. Res., **16**(8), 516 (2006).
2. T. Nakamura, M. Tominaga, H. Murase and Y. Nishiyama, Testu-to-Hagane, **69**, 471 (1982).
3. K. Hoshino and K. Mukai, Testu-to-Hagane, **69**, 631 (1983).
4. G. Baudrt and A. Pineau, Mater. Sci. and Eng., **A28**, 229 (1977).
5. H. Suto and H. Kaga, J. Jpan. Inst. Metal, **37**, 1158 (1973).
6. G. R. Chanani, S. D. Antolovich and W. W. Gerberich, Metall. Trans., **3A**, 2661 (1972).
7. C. Bathias and R. M. Pelloux, Metall. Trans., **4A**, 1265 (1973).
8. S. D. Antolovich and B. Singh, Metall. Trans., **2A**, 2135 (1971).
9. A. G. Pineau and R. K. Pelloux, Met. Trans., **5**, 1103 (1974).
10. E. Fukushima, A. Goto, M. Ito and M. Fushimi, J. Jpan. Inst. Metal, **36**, 605 (1972).
11. H. Izumi, H. Sunada and G. Shinoda, J. Jpan Soc. Strength & Fracture Meter., **14**, 173 (1979).
12. G. R. Chanani and S. D. Antolovich, Metall. Trans., **5A**, 217 (1974).
13. K. Tsuzaki, E. Nakanishi, T. Maki and I. Tamura, Trans. ISIJ, **23**, 834 (1983).
14. D. Hennessy, G. Steckel and C. Altstetter, Metall. Trans., **7A**, 415 (1976).
15. K. Mukai, K. Hosino and T. Fujioka, Testu-to Hagane, **65**, 1756 (1979).
16. T. Udoguchi, K. Kasahara, M. Kitagawa, T. Tsunenari, T. Ichihara and N. Sakamoto, Pressure Eng. Japan, **19**, 169 (1981).

17. Do-Yeal Ryoo, Soo-Chan Lee, Yong-Deuk Lee and Jung-Yoon Kang, J. Kor. Inst. Met. & Meter., **39**(12), 1391-1391 (2001).
18. H. M. Lee, G. W. Bahng, J. J. Lee, J. K. Han and R. P. Reed, J. Kor. Inst. Met. & Meter., **28**(7), 567-573 (1990).
19. T. Ogata, K. Ishikawa, R. P. Walsh, Adv. Cryo. Eng., **34**, 233 (1988).
20. H. M. Lee, S. H. Nahm, Y. H. Huh, J. J. Lee and G. W. Bahng, J. Kor. Inst. Met. & Meter., **28**(11), 970-976 (1990).
21. ASTM Standard E 8 : Annual Book of ASTM Standards, ASTM, 03. 01, p.130, Philadelphia, USA, (1984).
22. W. G. Dobson and D. L. Johnson, Adv. Cryo. Eng., **30**, 185 (1984).
23. R. P. Reed, Adv. Cryo. Eng., **7**, 448 (1961).
24. D. T. Read and R. L. Tobler, Adv. Cryo. Eng., **28**, 17 (1982).
25. M. C. Juhas, D. B. Duncan and R. D. Streit, Cryogenics, **23**, 603 (1983).