오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-2Ni 합금의 연성-취성 전이 거동에 미치는 침입형 원소의 영향

황병철[†]

서울과학기술대학교 신소재공학과

Effect of Interstitial Elements on Ductile-Brittle Transition Behavior of Austenitic Fe-18Cr-10Mn-2Ni Alloys

Byoungchul Hwang[†]

Department of Materials Science and Engineering,
Seoul National University of Science and Technology, Seoul 139-743, Korea

(2013년 09월 29일 접수 : 2013년 10월 29일 최종수정 : 2013년 10월 30일 채택)

Abstract The effect of interstitial elements on the ductile-brittle transition behavior of austenitic Fe-18Cr-10Mn-2Ni alloys with different nitrogen and carbon contents was investigated in this study. All the alloys exhibited ductile-brittle transition behavior because of unusual low-temperature brittle fracture, even though they have a face-centered cubic structure. With the same interstitial content, the combined addition of nitrogen and carbon, compared to the sole addition of nitrogen, improved the low-temperature toughness and thus decreased the ductile-brittle transition temperature (DBTT) because this combined addition effectively enhances the metallic component of the interatomic bonds and is accompanied by good plasticity and toughness due to the increased free electron concentration. The increase in carbon content or of the carbon-to-nitrogen ratio, however, could increase the DBTT since either of these causes the occurrence of intergranular fracture that lead to the deterioration of the toughness at low temperatures. The secondary ion mass spectroscopy analysis results for the observation of carbon and nitrogen distributions confirms that the carbon and nitrogen atoms were significantly segregated to the austenite grain boundaries and then caused grain boundary embrittlement. In order to successfully develop austenitic Fe-Cr-Mn alloys for low-temperature application, therefore, more systematic study is required to determine the optimum content and ratio of carbon and nitrogen in terms of free electron concentration and grain boundary embrittlement.

Key words ductile-brittle transition, austenitic alloys, interstitial element, grain boundary segregation, intergranular fracture.

1. 서 론

오스테나이트계 고질소강(HNS, high-nitrogen steel)인 Fe-Cr-Mn-N 합금은 질소 첨가에 의해 연성이나 인성의 큰 저하 없이 강도와 내식성이 향상되는 것으로 나타나 대표적인 구조용 재료로 많은 관심을 받고 있다.¹⁻³⁾ 그러나 다량의 질소를 포함하는 고질소강을 제조하기 위해서는 가압 진공유도용해(PVIM, pressurized vacuum induction melting) 또는 PESR(pressurized electro slag re-

melting)과 같은 고가의 설비가 요구되며, 복잡한 제조공정을 거쳐야 하는 문제점이 있다. 가압 공정의 경우 응고 시 질소 고용도를 급격히 감소시키는 δ-페라이트 영역을 줄이기 때문에 액상 상태에서 높은 질소 함량을 확보할 수 있지만, 기존 스테인리스강 제조에 이용되었던 제조공정 설비를 개조하거나 새로운 설비를 도입해야 하는 등 상업화에 어려움이 많다. 따라서 AISI 200계열(Fe-Ni-Mn-N) 합금이나 고질소강이 갖는 Lean Alloy 개념(Ni, Cr, Mo 등 고가의 합금원소 이용을 줄이거나 저가원소

[†]Corresponding author

E-Mail : bhwang@seoultech.ac.kr (B. Hwang, Seoul Nat'l Univ. of Sci. and Tech.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

로 대체)을 구현하면서도 제조공정 자체에서도 가압 공정을 배제할 수 있는 새로운 패러다임의 전환이 침입형 원소인 질소와 탄소를 복합 첨가한 고침입형 합금(HIA, high-interstitial alloy)의 개발을 통해 시도되었다.^{2,4,6)} HIA는 질소와 함께 또 다른 침입형 원소인 탄소를 추가적으로 활용하기 때문에 HNS와 비교할 때 가압 공정을 거치지 않고도 안정된 오스테나이트 기지조직을 확보할 수 있고, 첨가되는 두 침입형 원소의 함량이나 비에 따라 강도, 연성, 내식성, 저온인성, 내마모성 등 다양한 물성을 구현할 수 있는 장점이 있다.⁷⁻¹⁰⁾

한편 HNS는 면심 입방정(face-centered cubic) 구조를 갖는 일반적인 합금과 달리 저온에서 일어나는 취성 파괴에 의한 연성-취성 천이 거동이 자주 관찰된다. Defilippi가 deformation faulting을 그 원인으로 처음 제시한 이후 많은 연구자들이 슬립밴드 균열, 쌍정 층상(twin lamellar)의 파괴, 강한 평면 소성유동(planar plastic flow), 변형 쌍정(deformation twin)의 교차, ϵ -마르텐사이트의 형성 등의 다양한 기구를 제시하였다.¹¹⁻¹³⁾ 그러나 질소와 탄소를 복합 첨가한 HIA의 연성-취성 천이 거동과 취성 파괴 기구에 대한 연구는 아직까지 많이 부족한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 시험 온도별 충격 시험과 파면 분석을 통해 다양한 함량의 질소와 탄소를 갖는 HIA의 연성-취성 천이 거동과 취성 파괴 기구를 분석하고 이에 미치는 침입형 원소의 영향을 체계적으로 고찰해 보고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 재료는 질소와 탄소의 함량이 각기 다른 4 종류의 Fe-18Cr-10Mn-2Ni 합금이다(Table 1). 이들은 일정한 질소 분압하에서 진공 유도용해로를 이용하여 제조한 후 12 mm 두께로 열간 압연하였다. 균일한 오스테나이트 단상 조직을 얻기 위하여 열역학 계산 결과로부터 얻어진 평형 상태도에 기초하여 적절한 온도를 설정한 후 1,100~1,230 °C 온도에서 30 분간 용체화 처리하였다. 각 시편들의 미세조직은 염산 30 ml + 질산 20 ml + 에탄올 50 ml 용액으로 에칭한 후 광학현

미경과 EBSD(electron back-scattered diffraction)로 관찰하였다. 시편들 중 0.6N 시편은 질소만 첨가된 HNS이며, 0.4N-0.2C, 0.4N-0.4C, 0.4N-0.6C 시편들은 질소와 탄소가 모두 첨가된 HIA이다.

충격 시험은 ASTM E23 표준 시험법에 따라 10 × 10 × 55 mm의 Charpy V-notch 충격 시편으로 가공한 후 -196 °C ~ +100 °C의 온도 범위에서 실시하였다. 연성-취성 천이 온도(DBTT, ductile-brittle transition temperature)는 hyperbolic tangent fitting을 통해 상부 흡수에너지(USE, upper-shelf energy)와 하부 흡수에너지의 평균에 해당되는 에너지를 가지는 온도로 결정하였다. 충격 시험 후 -196 °C, -120 °C, +25 °C(상온) 에서 파괴된 시편의 파면을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 또한 SIMS(secondary ion mass spectroscopy, model: Nano-SIMS 50, CAMECA)를 이용하여 미세조직 내 질소와 탄소 원자들의 분포를 관찰하였다. Nano-SIMS는 탐침 역학을 하는 1차 이온을 50 nm 이하로 집속시켜 고체 표면을 고해상도로 관찰할 수 있는 장비이다.

3. 결 과

오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-2Ni 합금의 미세조직을 광학현미경과 EBSD로 관찰하여 Fig. 1에 나타내었다. 모든 시편들은 용체화 처리에 의한 어닐링 쌍정들이 나타나 오스테나이트 단상 조직을 가지는 것을 알 수 있었다. 시험 온도에 따른 충격 흡수에너지를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 시편들은 시험 온도가 낮아짐에 따라 충격 흡수에너지가 특정한 온도 구간에서 뚜렷하게 감소하는 전형적인 연성-취성 천이 거동을 나타내었다. HIA의 상부 흡수에너지는 HNS보다 높지만, 탄소 함량이 높아질수록 대체로 감소하였다. 같은 침입형 원소 함량을 가진 시편들(0.6N 시편과 0.4N-0.2C 시편)에서 HIA의 DBTT는 HNS보다 45 °C 정도 낮았다.

충격 시험으로 파괴된 시편의 파면을 SEM으로 관찰하여 Fig. 3에 나타내었다. 상온에서 파괴된 모든 충격 시편들은 미소 공동의 형성과 합체에 의해 작고 큰 덩어리들이 복합적으로 형성된 연성 파괴를 나타내었다. 이

Table 1. Chemical composition of the austenitic Fe-18Cr-10Mn-2Ni alloys.

Alloy system	Specimen	Chemical composition(wt. %)					Interstitial element(wt. %)	
		Cr	Mn	Ni	N	C	Total content	C/N ratio
High-nitrogen steel (HNS)	0.6N	18.57	10.01	2.05	0.53	0.02	0.55	0.04
	0.4N-0.2C	18.34	10.08	2.10	0.34	0.23	0.57	0.68
	0.4N-0.4C	18.38	9.98	2.11	0.34	0.43	0.77	1.26
	0.4N-0.6C	18.35	9.98	2.10	0.29	0.66	0.95	2.28

Fig. 1. (a)-(b) Optical micrographs and (c)-(d) EBSD analysis results showing the microstructure of the austenitic Fe-18Cr-10Mn-2Ni alloys: (a) and (c) 0.6N specimen, and (b) and (d) 0.4N-0.2C specimen.

Fig. 2. Charpy impact energy plotted as a function of test temperature for the austenitic Fe-18Cr-10Mn-2Ni alloys. Ductile-brittle transition temperature(DBTT) and upper-shelf energy(USE) are shown in the Figures.

들은 상당량의 소성 변형으로 인해 덩플들의 크기는 오스테나이트 결정립 크기와 유사하며, 일부 영역에서는 오

스테나이트 결정립계나 쌍정 경계에서 생성된 공동들에 의한 미세한 덩플들이 나타나기도 한다.

Fig. 3. SEM fractographs of Charpy impact specimens of the austenitic Fe-18Cr-10Mn-2Ni alloys tested at -196°C , -120°C , and $+25^{\circ}\text{C}$ (room temperature).

그러나 -120°C 에서 파괴된 충격 시편들을 보면, 서로 다른 파면 양상을 나타낸다. 0.6N 시편은 약간의 덩플들과 함께 입내(transgranular) 형태의 취성 파면이 존재하는 반면, 0.4N-0.2C 시편은 여전히 상온과 같은 연성 파괴 양상을 나타내었다. 0.4N-0.6C 시편의 경우 덩플들이 일부 존재하지만, 오스테나이트 결정립계에서는 균열들이 자주 관찰되었다. 시편들의 취성 파괴 양상을 비교하기 위해 -196°C 에서 시험된 충격 시편들의 파면을 관찰하였다. 0.6N과 0.4N-0.2C 시편들은 덩플을 일부 포함하는 연성 파괴 영역과 함께 입내 형태의 취성 파면이 나타난 반면, 0.4N-0.4C나 0.4N-0.6C 시편들은 전형적인 입계(intergranular) 형태의 파괴 양상을 나타내었다. 0.6N과 0.4N-0.2C 시편들에서 나타난 입내 취성 파면은 활성화된 $\{111\}$ 슬립면으로 알려져 있으며,^{12,13)} 그 면 위에는 슬립선들이 서로 교차되어 있다. 같은 침입형 원소 함량을 갖는 시편들(0.6N 시편과 0.4N-0.2C 시편)에서 HIA는 저온에서 충격 파괴 시 연성 파괴 영역이 상대적으로 많아 HNS보다 높은 흡수에너지와 낮은 DBTT를 나타낸다. 그러나 HIA에서 탄소 함량이 상대적으로 높은 0.4N-0.4C와 0.4N-0.6C 시편들은 저온에서 일어나는 상당량의 입계 파괴로 인해 0.4N-0.2C 시편보다 흡수에너지가 낮으며, 탄소 함량이 높아질수록 DBTT가 증가되었다(Fig. 2).

4. 고 찰

일반적으로 고질소강은 대기압하에서 고용 한계 이상의 질소를 함유한 강으로 오스테나이트계의 경우 질소 함량이 0.4 wt.% 이상이다. 오스테나이트계 고질소강인 Fe-Cr-Mn-N 합금은 내식성이 우수하고, 질소 함량의 증가나 온도 감소에 따라 항복 강도가 증가되며, 강도 증가에 따른 연성 및 인성의 저하가 크지 않아 우수한 강도/연성 조합을 얻을 수 있다.^{1,3,6)} 그러나 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn-N 합금의 경우 면심 입방정 구조의 합금에서 나타나지 않는 연성-취성 천이 거동이 자주 나타나 첨가되는 질소 함량에 제약이 있는 실정이다.^{1,2)} 실제로 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn-N 합금의 DBTT는 질소 함량에 크게 의존한다. 잘 알려진 경험식(DBTT ($^{\circ}\text{C}$) = $300[\%N] - 303$)에 따르면,¹³⁾ 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn-N 합금이 -20°C 이하의 온도에서 사용되기 위해서는 질소 함량이 0.95 wt.% 이하로 설계되어야 한다. 발전기용 retaining ring에 사용되는 오스테나이트계 Fe-18Cr-18Mn-N 합금의 경우 GE(General Electric) 규격에 따라 질소의 첨가량이 0.80 wt.%로 제한되어 있다.¹⁴⁾ 따라서 질소 첨가를 통해 강도를 증가시키면서도 저온인성의 저하를 최소화하기 위한 다양한 연구들이 필요한 실정이다.

Bernauer와 Speidel은 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn 합금의 DBTT에 미치는 질소와 탄소의 영향을 보고한 바 있

Fig. 4. Comparison of ductile-brittle transition temperatures(DBTTs) measured by Charpy impact tests and calculated by empirical equation ($DBTT(^{\circ}C) = 300[\%N] + 100[\%C] - 303$) for austenitic Fe-Cr-Mn alloys investigated in this study and literatures.¹²⁻¹⁵⁾

다.^{3,15)} 그들이 제한한 경험식($DBTT(^{\circ}C) = 300[\%N] + 100[\%C] - 303$)에 따르면, 질소와 탄소의 함량이 높아질수록 DBTT가 모두 증가되며, 탄소는 질소에 비해 그 영향력이 1/3 정도이다. 본 연구에서 제조된 오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-2Ni 합금과 함께 문헌에서 얻어진 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn 합금의 DBTT를 위의 경험식으로부터 계산된 DBTT와 비교하여 Fig. 4에 나타내었다.¹²⁻¹⁴⁾ 대부분의 결과들은 질소나 탄소 함량에 비례하여 측정된 DBTT가 모두 증가함으로써 계산된 DBTT와 직선적인 상관관계를 잘 만족하였다. 그러나 본 연구에

서 제조된 오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-2Ni 합금이나 Fe-18Cr-10Mn-(Ni,Mo,Cu)-(0.35~0.55)N 합금의 DBTT는 경험식으로 계산된 DBTT보다 50~120 °C 이상 높았다. 실제로 위 경험식의 경우 최대 탄소 함량이 0.35 wt.% 까지 제한되어 있기 때문에 HIA의 DBTT를 예측하는 데는 한계가 있는 실정이다.^{3,15)} 본 연구에서 제조된 0.35 wt.% 이상의 탄소 함량을 갖는 0.4N-0.4C 시편과 0.4N-0.6C 시편의 DBTT는 경험식으로 예측된 DBTT보다 60 °C, 100 °C 정도 각각 높았는데, 이는 Mn, Ni이나 질소, 탄소와 같은 오스테나이트 안정화 원소의 함량이 낮아 충격 시험 시 변형유기 마르텐사이트 변태가 일어나 저온인성이 저하되기 때문으로 볼 수 있다. Hwang 등¹⁶⁾은 오스테나이트 안정도가 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn-N 합금의 저온인성에 영향을 미치는 것으로 보고한 바 있다.

한편 오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-2Ni 합금은 같은 질소 함량에서 탄소 함량이 증가함에 따라 DBTT가 증가되는 모습을 나타내었다(Fig. 2, Fig. 4). 이는 각각 0.43과 0.66 wt.%의 탄소를 함유한 0.4N-0.4C 시편과 0.4N-0.6C 시편의 경우 저온에서 입계 파괴가 야기되어 저온인성이 저하되기 때문이다. 오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-2Ni 합금에 존재하는 침입형 원소의 분포에 대한 Nano-SIMS 분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 탄소 함량이 상대적으로 높은 0.4N-0.6C 시편은 오스테나이트 결정립계에 탄소와 질소가 많이 편석되어 있는 반면, 0.6N 시편은 탄소나 질소의 편석이 거의 나타나지 않았다. 이는 일정 함량 이상의 탄소가 과잉으로 첨가된 HIA의 경우 오스테나이트 결정립계에 탄소나 질소가 편석되어 입

Fig. 5. Secondary ion mass spectroscopy analysis results showing the distribution of carbon, nitrogen, and iron of the austenitic Fe-18Cr-10Mn-2Ni alloys. The source was Cs^+ ion at 16 keV as the primary ion and the image field diameter was about 60 μm.

계 파괴를 야기시킬 수 있음을 의미한다. 이들 침입형 원소들은 용체화 처리 과정에서 결정립계에 편석된 것으로 생각된다.

또한 Gavriljuk은 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn 합금의 자유전자 농도에 미치는 질소와 탄소의 영향에 대한 연구를 통해 질소와 탄소의 복합 첨가는 질소나 탄소의 단독 첨가에 비해 자유전자 농도를 크게 증가시키는 것으로 보고하였다.^{4,5)} 이러한 질소와 탄소의 복합 첨가는 원자 간의 금속성 결합을 강화시켜 연성과 인성을 향상시키는 동시에 강도를 증가시키는 것으로 알려져 있다. 또한 Gavriljuk에 의해 최근 개발된 HIA의 경우 C/N 비가 0.57인 합금은 0.84인 합금보다 40 °C 정도 DBTT가 낮고, 상대적으로 높은 파괴에너지를 갖는 우수한 인성을 나타내었다. 따라서 같은 0.6 wt.%의 침입형 원소 함량을 갖는 시편들에서 HIA(0.4N-0.2C 시편)는 HNS(0.6N 시편)에 비해 높은 흡수에너지와 낮은 DBTT를 갖는 우수한 저온인성을 나타낼 수 있다(Fig. 2). 그러나 상대적으로 높은 탄소 함량을 갖거나 C/N비가 높은 0.4N-0.4C이나 0.4N-0.6C 시편은 앞서 설명한 바와 같이 탄소나 질소의 결정립계 편석에 의해 입계 파괴가 야기됨으로써 저온인성이 저하되어 DBTT가 오히려 증가될 수 있다.

5. 결 론

오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-2Ni 합금에 대한 질소와 탄소의 복합 첨가는 질소나 탄소의 단독 첨가에 비해 자유전자 농도 증가에 의한 금속성 결합이 강화되어 저온인성이 향상되고, DBTT가 낮아지는 것으로 확인되었다. 그러나 질소와 탄소가 복합 첨가된 HIA에서 일정량 이상의 탄소 첨가는 탄소나 질소의 결정립계 편석으로 인해 입계 파괴가 야기됨으로써 저온인성이 저하되고, DBTT가 높아질 수 있다. 따라서 우수한 저온인성과 낮은 DBTT를 갖는 오스테나이트계 Fe-Cr-Mn 합금을 제조하기 위해서는 자유전자 농도와 결정립계 편석 관점에서 침입형 원소인 질소와 탄소의 함량이나 비율에 대한 적절한 조절이 필요할 것으로 생각된다.

References

1. M. O. Speidel, C. Kowanda, M. Diener, HNS 2003 (High Nitrogen Steels), Schaffhausen, Switzerland, Institute of Metallurgy, ETH, Zurich (2003).
2. N. Akdut, B. C. De Cooman, H. S. Kim, Proceedings of 1st Int. Conf. Interstitially Alloyed Steels (IAS 2008), Pohang, Korea (2008).
3. J. Bernauer, G. Saller, M. O. Speidel, in Proceedings of 7th Int. Conf. High Nitrogen Steels, eds. N. Akdut, B. C. De Cooman, J. Foct, (GRIPS media GmbH, Ostend, Belgium, Sept. 2004). p. 529.
4. V. G. Gavriljuk, B. D. Shanina, H. Berns, Acta Mater., **56**, 5071 (2008).
5. V. G. Gavriljuk, B. D. Shanina, H. Berns, Mater. Sci. Eng., A, **481-482**, 707 (2008).
6. F. Schmalt, H. Berns, V. G. Gavriljuk, in Proc. 7th Int. Conf. High Nitrogen Steels (GRIPS media GmbH, Ostend, Belgium, Sept. 2004) p. 437.
7. H-Y. Ha, T-H. Lee, C-S. Oh, S-J. Kim, Scr. Mater., **61**, 121 (2009).
8. T-H. Lee, E. Shin, C-S. Oh, H-Y. Ha, S-J. Kim, Acta Mater., **58**, 3173 (2010).
9. L. Mujica, S. Weber, W. Theisen, in Proceedings of 1st International Conference on High Manganese Steels (HMnS 2011), ed. Y-K. Lee (Yonsei University, Seoul, Korea, 2011) p. B-20.
10. V. G. Gavriljuk, B. D. Shanina, H. Berns, Acta Mater., **48**, 3879 (2000).
11. P. Müllner, C. Solenthaler, P. J. Uggowitzer, M. O. Speidel, Acta Metall. Mater., **42**, 2211 (1994).
12. Y. Tomota, Y. Xia, K. Inoue, Acta Mater., **46**, 1577 (1998).
13. P. J. Uggowitzer, R. Magdowski, M. O. Speidel, ISIJ Int., **26**, 901 (1996).
14. B. Hwang, T-H. Lee, Kor. J. Mater. Res., **23**, 483 (2013).
15. M. O. Speidel, M. Zheng-Cui, in HNS 2003 - High Nitrogen Steels (Institute of Metallurgy, ETH, Zürich, 2003). p. 63
16. B. Hwang, T-H. Lee, S-J. Park, C-S. Oh, S-J. Kim, Mater. Sci. Eng., A, **528**, 7257 (2011).