


고질소 스테인리스강의 열역학계산과 응용

	오 창 석
	(KIMM 공정연구부)
'87	서울대학교 금속공학과(학사)
'89	서울대학교 금속공학과(석사)
'93	서울대학교 금속공학과(박사)
'95 - '96	일본 Hokkaido Univ. 외국인연구원
'97 - '99	한전 전력연구원 선임연구원
'99 - '01	일본 NRIM STA Fellow
'01	현재 한국기계연구원 선임연구원

	이 태 호
	(KIMM 공정연구부)
'94	한양대학교 금속공학과(학사)
'96	한양대학교 금속공학과(석사)
'96 -	현재 한국기계연구원 선임연구원

	이 창 길
	(KIMM 공정연구부)
'90	서울대학교 금속공학과(학사)
'92	포항공과대학교 재료금속공학과(석사)
'96	포항공과대학교 재료금속공학과(박사)
'96 - '97	포항공과대학 CAAM Post-Doc
'97 -	현재 한국기계연구원 선임연구원

	김 성 준
	(KIMM 공정연구부)
'80	서울대학교 금속공학과(학사)
'82	한국과학기술원 재료공학과(석사)
'90	Univ. Illinois at Urbana-Champaign(박사)
'94 - '95	일본 NRIM STA Fellow
'82 -	현재 한국기계연구원 책임연구원

1. 서 론

탄소와 더불어 강의 대표적인 침입형 원소인 질소는 강의 특성향상을 위한 유효한 첨가원소로 이용되어 왔고 강 중의 고용질소의 거동을 규명하기 위한 연구 또한 오랫동안 이루어져 왔다. 침입형 원소로서 합금첨가효과를 비교하였을 때 탄소에 비해 질소는 다음과 같은 여러 가지 장점을 나타내고 있다.

- (1) 질소는 탄소에 비해 고용강화 및 결정립강화 효과가 크다.
- (2) 질소는 강력한 오스테나이트 형성능을 갖는 원소로 오스테나이트의 안정화에 필요한 Ni 함량을 줄일 수 있다.
- (3) 질소는 페라이트, 가공유기 α' 및 ϵ 마르텐 사이트 형성경향이 작다.
- (4) 오스테나이트 내의 고용도가 탄소에 비해 크므로 비슷한 강도수준에서 탄화물형성경향이 작다.
- (5) 내공식 특성 등 내식성이 우수하다.
- (6) 평면전위슬립의 촉진에 의해 피로특성과 전위와의 강한 상호작용으로 인해 고온 크리프 특성이 향상된다.
- (7) 고질소 스테인리스강의 항복강도 및 인장강도는 어닐링한 상태에서 통상의 200 및 300계열 스테인리스강에 비교하여 인성의 손실 없이 2~3.5배 크다.
- (8) 열간가공 후 후속 냉간가공에 의해 항복강도 2GPa 이상의 고강도 스테인리스강을 얻을 수 있다.

스테인리스강에 질소가 첨가되면 내식성과 기계적 특성이 크게 향상된다는 것은 잘 알려진 사실이지만 철계합금의 경우 액상에서의 질소고용도가 극히 제한되고 대기압하에서 고용될 수 있는 평형농도 이상의 질소를 강내에 주입하기 위해서는 특수한 용해주조공정이 요구되므로 경제성을 갖춘 대량생산에 의한 공업적 응용에는 한계가 있었다.

근래 유럽등지에서 범규화의 움직임을 보이고 있는 “인체 알레르기를 유발하는 금속사용의 제한(Directive 94/27/EC 1994)”이라는 관점에서 인체친화형 소재개발에 대한 새로운 수요가 발생하였고 “유한자원의 효율적인 리사이클링에 의한 환경부하의 저감”이라는 환경친화형 소재개발에 대한 요구가 증대되고 있는 것을 배경으로 고질소 스테인리스강 또는 고질소강에 대한 연구가 큰 주목을 받고 있다. 즉, 스테인리스강을 구성하는 기본 합금계인 Fe-Cr-Ni 계에서 주요 합금원소인 Ni의 함량을 제한하거나 다른 원소로 대체하고 이와 동시에 합금성분을 단순화하려는 일련의 시도 속에서 대기의 80%를 차지하고 있는 기체 원소인 질소를 활용하는 것이 인체친화형, 환경친화형 스테인리스강 개발에 당면한 문제를 해결하기 위한 가장 유력한 방법으로 대두되었다. 이러한 배경을 바탕으로 단순히 미량첨가원소가 아닌 주요 합금원소로서 질소가 다량 첨가된 새로운 스테인리스강의 제조방법, 물리화학적 특성, 가공방법, 기계적 특성, 합금설계방안에 대한 광범위한 연구가 유럽 및 일본에서 활발히 이루어지고 있으며 항공우주, 발전설비, 기계부품, 의료용 구조재료에서 식기, 장신구 등 생활용품에 이르기까지 다양한

분야로 적용범위를 넓혀가고 있다^[1-6].

일반적으로 고질소 스테인리스강은 오스테나이트계의 경우 0.4wt.%, 마르텐사이트(또는 페라이트)계의 경우 0.08wt.% 이상의 질소를 함유하는 스테인리스강으로 정의되고 있으며^[7], 2상(duplex) 스테인리스강의 경우 질소첨가에 의한 합금성분 단순화에 개발방향이 설정되어 있으므로 질소함량에 의한 분류는 이루어지고 있지 않다. 고질소 스테인리스강의 제조방법(표 1)은 크게 용해주조법과 분말야금법의 2가지로 분류할 수 있으며 이에 표면처리법인 고상질화법을 추가할 수 있다. 고질소 스테인리스강 제조에 있어서 가장 중요한 문제는 어떠한 제조방법을 채택함에 관계 없이 액상 또는 고상상태에서 다량의 질소를 주입할 수 있는 공정을 개발하는 것과 고용질소에 의한 특성을 최대화할 수 있는 합금설계기술을 확보하는 것으로 요약할 수 있다. 고질소 스테인리스강은 기존의 상용 스테인리스강과는 달리 Ni의 함량이 크게 제한(또는 Ni-free)되므로 질소고용도를 증가시키는 역할을 하는 원소인 Cr과 Mn의 함량조절이 합금설계 시 고려되어야 할 중요한 인자이다. 합금설계를 통하여 고질소 스테인리스강의 조성을 최적화하고 적절한 공정변수를 설정하기 위해서는 액상 및 고상에서의 질소고용도에 대한 정확한 정보가 우선적으로 확보되어야 하며 질소첨가 다원합금계에 존재하는 각 상들의 상안정성(phase stability)에 대한 정확한 평가가 필요하다. 즉, 고질소강의 합금설계를 위해서는 열역학계산을 이용하여 주어진 온도, 압력, 조성에서 액상 및 고상에서의 질소와 다른 합금원소의 상호작용

표 1. 대표적인 고질소강 제조방법

Molten Route Manufacturing	Powder Metallurgy
<ul style="list-style-type: none"> • Vacuum Induction Melting • Pressurized Electro-Slag Remelting • Pressurized Plasma Arc Remelting • Counter Pressure Casting Method 	<ul style="list-style-type: none"> • Powder production <ul style="list-style-type: none"> - Gas Atomization, Powder Nitriding • Consolidation <ul style="list-style-type: none"> - HIP, Pseudo-HIP(CERACON, STAMP process) Hot Extrusion, Metal Injection Molding, Osprey

용을 평가하는 것이 우선적으로 요구된다고 할 수 있다. 이러한 연구방법은 이미 수십 년 전부터 이루어져왔으며 근래 선진기술국에서는 경험적인 고전적인 열역학계산 대신에 컴퓨터를 활용한 계산 열역학(computational thermodynamics) 연구방법을 고질소강의 개발도구로 유용하게 활용하고 있다. 계산열역학에 신뢰성을 부여하기 위한 전제 조건인 질소함유 강에 대한 열역학 데이터베이스는 전세계의 연구자들에 의해 20여년간에 걸쳐 축적되었고 현재에도 계속되고 있는 철강계 데이터베이스의 지속적인 개선에 의해 그 신뢰성이 더욱 향상되고 있다.

본고에서는 강의 질소고용도에 대한 기존의 경험적인 고전열역학모델에 대한 적용성과 한계에 대해 검토하고 질소고용도에 미치는 각 합금원소의 영향에 대한 열역학계산 결과를 통하여 고질소 스테인리스강 합금설계의 기본적인 개념에 대하여 검토하였다. 또한 지금까지 보고된 상용 고질소 스테인리스강 합금계 및 한국기계연구원서 연구개발 중인 합금을 대상으로 상평형계산을 수행한 결과를 통하여 고질소 스테인리스강의 개발에 열역학계산이 활용될 수 있는 예를 소개하고자 한다.

2. 강의 질소고용도 : Sievert법칙과 경험식의 한계

강의 기본 합금계인 Fe-C 2원계에서 준안정상인 세멘타이트(Fe₃C)가 안정상인 흑연(graphite)에 비해 오스테나이트 중의 고용도가 크고 Fe-Fe₃C 준평형 상태도가 철강재료 연구에 있어서 기초적인 자료로 이용되는 것과 마찬가지로 고질소강의 기본 합금계인 Fe-N 2원계에서도 대기압하에서는 얻을 수 없는 준안정 상태도(그림 1)가 기본적인 상평형 자료로 활용된다. 그림 2에 나타난 온도에 따른 질소고용도 변화양상을 보면 Fe는 액상인 1600℃에서는 약 0.045wt.%의 질소를 고용하지만 온도가 감소함에 따라 고용도가 크게 감소하는 것을 알 수 있다. 특히 오스테나이트(γ)에 비해 페

라이트(δ, α)영역에서는 질소고용도가 극히 제한되기 때문에 액상으로부터 응고 시 소위 δ-페라이트 간극(gap)이 형성되고 이 온도영역을 거치면서 고용질소가 gas로 배출되어 버리거나 부유력이 작은 기포는 수지상 사이에 포획되어 응고 후 주조결함으로 남게 된다. 이러한 δ-페라이트 간극의 존재가 질소가압이 없는 통상적인 용해주조공정으로는 고질소 스테인리스강 제조가 용이하지 않은 가장 큰 원인으로 되고 있다. 따라서 합금성분,

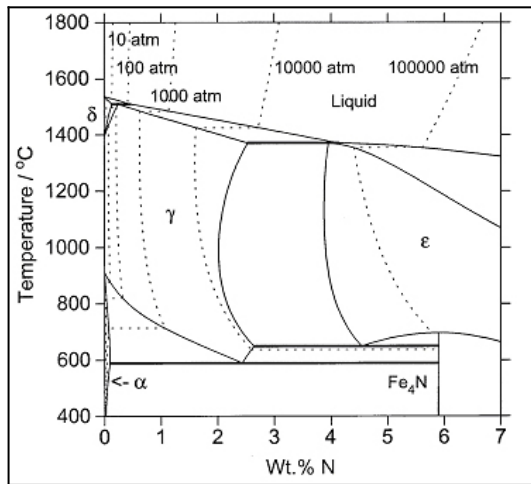


그림 1. The calculated Fe-N binary phase diagram with isobars of nitrogen pressure

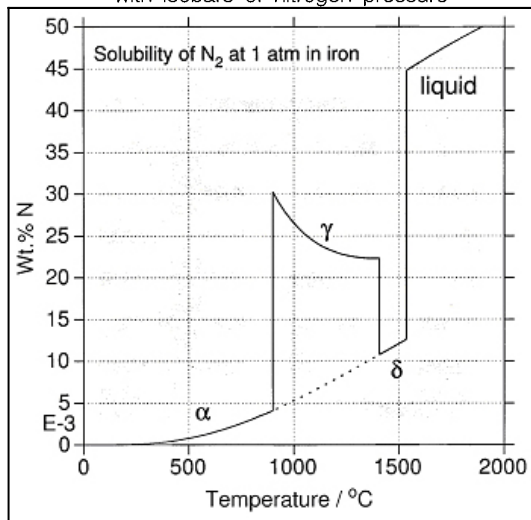


그림 2. The solubility of N in δ-ferrite, γ-austenite, α-ferrite and liquid Fe at P(N₂) = 1atm

질소분압, 온도 등의 공정변수에 따라 질소고용도를 예측, 제어하는 것이 고질소강 개발에서 선행되어야 할 주요 연구과제라 할 수 있고 이를 위해서는 먼저 Fe 및 Fe를 포함한 다원합금계에서의 질소고용도에 대한 이해가 필요하다.

Fe-N을 비롯한 M-N 2원계, Fe-M-N 3원계 및 다원계 합금의 액상 및 고상(주로 오스테나이트)에서의 질소고용도에 대한 연구는 1930년대부터 시작하여 현재에 이르기까지 많은 연구가 이루어지고 있다. 이러한 연구가 오랫동안 계속되고 있는 것은 다양한 합금계에 대한 질소고용도 자료가 아직까지도 부족하다는 것을 의미하며 많은 시간과 경비를 요하는 실험과 시행착오를 줄이기 위해 질소고용도에 대한 열역학해석과 수식화에 대해 다양한 시도가 이루어져왔다. 액상 및 고상에서의 질소고용도 계산에는 무한희석용액(infinite dilute solution)거동을 가정한 열역학모델식이 널리 이용되고 있으나 Cr, Mn을 주요 합금원소로 하고 경우에 따라 Mo, Si 등의 합금원소가 첨가되며 1기압 이상의 질소가스 가압상태에서 제조되는 고질소 스테인리스강에도 이러한 열역학모델이 적용될 수 있는가에 대한 검토가 필요하다. Fe-N 2원계에서 액상 Fe합금에 고용되는 평형질소농도는 다음과 같은 2원자 질소기체와 고용질소사이 에 성립하는 열역학 반응식으로부터 구할 수 있다.

$$\frac{1}{2}N_2(g) = \underline{N}(\%)_{(dissolved\ in\ liquid\ Fe)} \quad (1)$$

$$K = \frac{h_N}{\sqrt{P_{N_2}}} = \frac{f_N \cdot \%N}{\sqrt{P_{N_2}}} \quad (2)$$

여기서 $\%N$ 은 액상에 고용되는 질소농도, h_N 과 f_N 은 각각 1wt.% 활동도와 Henrian 활동도계수이다.

표 2. 강 의 질소고용도를 계산하기 위한 상호작용계수 (온도 1600℃)

원소	C	Si	Ni	W	Mo	Mn	Cr	V	Nb	Ti	Ref.
e_N^i	0.13	0.047	0.01	-0.002	-0.011	-0.02	-0.047	-0.093	-0.06	-0.053	[9]
	0.125	0.065	0.01	-0.0015	-0.01	-0.02	-0.045	-0.11	-0.06	-0.053	[10]

1600℃에서 식(1)의 반응에 대한 Gibbs에너지변화 $\Delta G^\circ(-RT \ln K)$ 값은 11,560cal/mol로 이때 평형상수 K 의 값은 약 0.045로 계산되고 질소분압과 고용질소농도의 관계는 다음의 식으로 표현할 수 있다.

$$\%N = \frac{0.045}{f_N} \cdot \sqrt{P_{N_2}} \quad (3)$$

식(3)에서 액상이 주어진 조성범위에서 무한희석용액거동($\%N \rightarrow 0, f_N \rightarrow 1$)을 따른다고 가정하면 질소분압이 1atm일 때 액상에 고용되는 질소농도는 약 0.045wt.%로 계산되고 이 값은 측정된 실험값과 거의 일치하며, 이 경우 2원자 기체원소의 고용도는 기체분압의 1/2승에 비례한다는 Sievert의 법칙이 성립한다.

이의 연장으로 다원계 합금에서는 다음과 같이 Wagner^[8]가 제안한 활동도계수의 Taylor 1차 근사식을 사용하여 활동도계수 f_N 을 계산하는 방법이 널리 이용되어 왔다.

$$\begin{aligned} \log f_N^{alloy} &= \log f_N^N + \left(\frac{\partial \log f_N^N}{\partial \%N} \right)_{\%N \rightarrow 0} \cdot (\%N) \\ &+ \left(\frac{\partial \log f_N^j}{\partial \%j} \right)_{\%j \rightarrow 0} \cdot (\%j) + \left(\frac{\partial \log f_N^k}{\partial \%k} \right)_{\%k \rightarrow 0} \cdot (\%k) + \dots \\ &= e_N^N \cdot (\%N) + e_N^j \cdot (\%j) + e_N^k \cdot (\%k) + \dots \end{aligned} \quad (4)$$

식(3)의 관계에서 일정한 질소분압에서 활동도계수가 작을수록 고용되는 질소농도가 커짐을 알 수 있고 이는 식(4)의 상호작용계수 e_N^i 가 큰 음(-)의 값을 나타낼 수록 질소고용도를 증가시키는 합금원소라는 것을 의미한다. 표 2는 이와 같은 방법으로 유도된 1600℃에서의 여러 합금원소들의 상호작용계수^[9,10]로 양(+)의 값을 갖는 C, Si, Ni는 질소고용도는 낮추는 원소, 음(-)의 값을 갖는

합금원소들은 질소고용도를 증가시키는 원소들임을 알 수 있다.

위와 같은 무한희석용액거동을 가정한 근사식이 다양한 합금조성 및 넓은 온도범위에서 질소고용도계산에 범용적으로 이용될 수 있기 위해서는 계산된 상호작용계수가 측정값을 실험 오차범위 안에서 재현할 수 있어야 한다. Fe에 비해 질소고용도가 큰 Cr의 경우 1800°C, 1atm 질소분압에서 질소 고용도는 5.3wt.%이고 이때 활동도계수 f_N 은 약 3.4로 무한희석용액거동($f_N \rightarrow 1$)과는 큰 차이를 보인다. 즉, 합금원소에 따라 또는 다원합금계에서는 합금원소 사이의 복잡한 상호작용에 의해 합금의 기체고용도가 Henry의 1법칙을 가정한 Sievert의 법칙에서 벗어나는 거동을 나타낼 수 있다. 이러한 문제점을 해결하기 위해서 Lupis와 Elliot^[11]는 Taylor 전개식의 2차항까지 고려한 다음과 같은 활동도계수식을 제안하였다.

$$\log f_N^{\text{alloy}} = \sum_{j=2}^m e_N^j \cdot (\%j) + \frac{1}{2} \sum_{j=2}^m r_N^j \cdot (\%j)^2 + \sum_{j=2}^m r_N^{j,k} \cdot (\%j) \cdot (\%k) + \dots$$

$$e_N^j = \left(\frac{\partial \log f_N^j}{\partial \%j} \right)_{\%j \rightarrow 0}, \quad r_N^j = \left(\frac{\partial^2 \log f_N^j}{\partial (\%j)^2} \right)_{\%j \rightarrow 0}$$

$$r_N^{j,k} = \left(\frac{\partial^2 \log f_N^{j,k}}{\partial \%j \partial \%k} \right)_{\%j, \%k \rightarrow 0} \quad (5)$$

최근 Grigerenko등^[12]은 질소첨가 합금강에 대한 여러 가지 실험자료에 바탕을 두고 Taylor 전개식의 3차항까지 고려한 다음과 같은 경험식을 제안하였다.

$$\log[\%N] = 0.51 \log P_{N_2} + (-293/T - 1.16) - (3757/T - 0.81) \cdot \sum_{j=1}^n e_N^j (\text{wt.}\%j) - 0.5(5132/T - 1.48) \cdot \sum_{j=1}^n r_N^j (\text{wt.}\%j)^2 - 0.167(8424/T - 3.06) \cdot \sum_{j=1}^n q_N^j (\text{wt.}\%j)^3 \quad (6)$$

식(4), (5) 및 (6)으로 표현되는 고전적인 열역학계산법과 경험식 이외에도 3원계 이상의 다원계 합금에서 질소고용도 계산을 위해 필요한 활동도계수 및 상호작용계수에 관한 표현식들이 여러 연구자들에 의해 제안되어 왔으며 다음과 같은 C 당량법과 Cr 당량법을 대표적인 예로 들 수 있다.

- C 당량법에 의한 활동도계수 계산식^[13]

$$[\%C]_{\text{eq}} = \sum_{j=1}^n K_N^j \cdot [\text{wt.}\%j]$$

$$0 \leq [\%C]_{\text{eq}} \leq 6 : \log f_N = 0.123[\%C]_{\text{eq}} + 0.003[\%C]_{\text{eq}}^2$$

$$-12 \leq [\%C]_{\text{eq}} \leq 0 : \log f_N = 0.123[\%C]_{\text{eq}} + 0.0025[\%C]_{\text{eq}}^2 \quad (6)$$

- Cr 당량법에 의한 활동도계수 계산식^[14]

$$-22 \leq [\%Cr]_{\text{eq}} \leq 22, 0 \leq P_{N_2} \leq 100 \text{ atm}$$

$$\log f_N = -0.048[\%Cr]_{\text{eq}} + 3.5 \times 10^{-4} [\%Cr]_{\text{eq}}^2 + 0.13[\%N] \quad (7)$$

이상과 같이 여러 연구자들이 질소고용도를 예측하기 위한 다양한 경험식을 제안해 왔으나 보고되고 있는 열역학 모델식과 모델 파라미터들은 합금원소의 종류, 농도, 적용 가능한 온도범위가 서로 달라 일관성을 갖고 있지 않다. 표 3에 그 하

표 3. 오스테나이트 고용체에서의 Cr, Mn과 N의 상호작용계수

Parameter	Temperature Dependence (K)	Values at 1200°C	Reference
e_N^{Cr}	-187/T + 0.029	-0.098	Georgiev et al. (1994) Zheng (1994) Kunze (1990)
	-320.6/T + 0.1127	-0.104	
	-145.8/T + 0.056 + 0.017log(T)	2.95	
e_N^{Mn}	-75.6/T + 0.0214	-0.0299	Georgiev et al. (1994) Zheng (1994) Kunze (1990)
	-135.5/T + 0.03567	-0.0563	
	-59.8/T + 0.0097	-0.0309	

나의 예로 여러 연구자들이 유도한 오스테나이트 고용체에서의 상호작용계수식과 1200℃에서의 값을 비교하여 나타내었다.

따라서 기존의 합금계 및 새로운 합금계에도 모두 적용할 수 있는 보다 일반화된 열역학계산법이 필요하다. 만약 질소를 포함한 스테인리스강 합금계에 대해서 액상, 오스테나이트, 페라이트 및 질화물 등 각각의 상에 대한 Gibbs 에너지가 온도, 합금조성, 질소압력을 변수로 정확히 수식화되어 있다면 주어진 온도, 조성, 질소분압에서 합금계의 자유에너지가 최소가 되는 평형상태를 계산함으로써 질소고용도를 간편하게 구할 수 있을 것이다.

3. CALPHAD법을 이용한 고질소 스테인리스강의 열역학 계산

3.1 CALPHAD법의 개요

CALPHAD(CALculation of PHase Diagram)법은 상평형의 열역학에 기반을 둔 경험적인 열역학계산법으로 1970년대 이후 컴퓨터의 발달과 5-60년대 이후 광범위하게 축적된 실험자료에 바탕을 둔 열역학데이터베이스의 고정도화에 힘입어 합금설계, 공정해석 등의 연구분야에 전세계적으로 널리 이용되고 있으며 그 적용분야도 다양해지고 있다. CALPHAD법은 합금계에 존재하는 각각의 상들의 열역학적 거동을 잘 표현할 수 있는 모델설정, 다양한 실험자료에 기초한 비선형 회귀분석에 의한 모델파라미터의 최적화, 일관성(self-consistency) 있는 데이터베이스 구축과 응용으로 구성된다. CALPHAD법은 최근에는 계산열역학(computational thermodynamics)라는 보다 넓은 범위의 연구분야를 포함하는 명칭으로 불리고 있으며 연구체계를 도식화하여 그림 3에 나타내었다.

CALPHAD법의 시발점이 되는 열역학모델로는 현재 전세계의 거의 모든 연구자들이 예외 없이 Hillert 등^[15, 16]이 제안한 부격자모델(sub-lattice model)을 기본 모델로 채택하고 있으며 이를 이용하면 일반적인 합금계 뿐만 아니라 산화물계, 규칙/불규칙변태

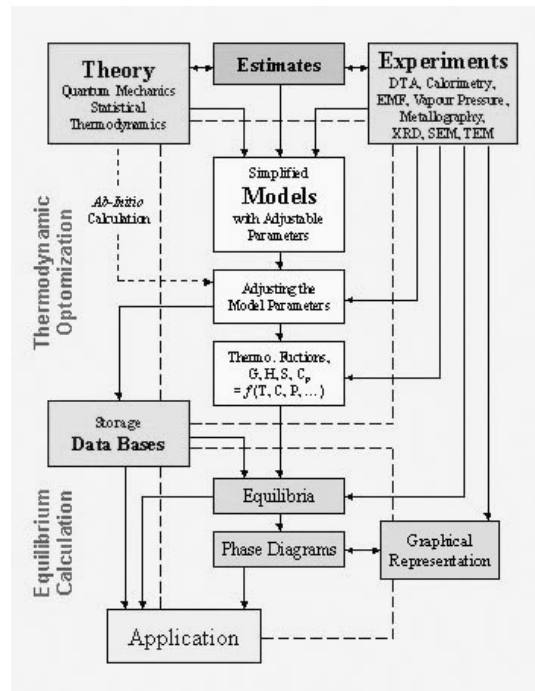


그림 3. Scheme of the CALPHAD method

가 나타나는 금속간 화합물계, 폴리머, 수용액 등 거의 모든 재료에 존재하는 상(phase)의 열역학 거동을 수식화하는 것이 가능하다. 현재 10개 이상의 원소, 100개 이상의 상으로 이루어진 다원계 다상합금계의 열역학계산이 가능한 상용 컴퓨터 프로그램이 개발되어 있으며 신뢰성있는 데이터베이스를 사용하면 실험오차를 크게 벗어나지 않을 정도의 정확성을 갖는 계산결과를 얻을 수 있다. 최근 CALPHAD법은 연구분야가 점차 확대되어 철강, Ni-기 초합금계의 확산변태, 비평형 응고, 화학증착, 접합 등 실제 재료공정 상에서 직면하는 문제를 예측할 수 있는 도구로 발전하고 있으며 Phase Field법과 같이 Cahn-Hilliard 방정식에 기초한 비평형 열역학, 클러스터 변분법(Cluster Variation Method)과 같은 통계열역학과의 접목을 시도하여 재료의 미세조직 내에서 나타나는 현상을 규명하기 위한 이론적 토대를 더욱 견고히 해나가고 있다. CALPHAD법에서 채택하고 있는 열역학모델, 수식화 방법 및 연구방법은 최근에 출판된 Saunders와 Modownik^[17] 및 Hillert^[18]의

저서에 자세히 소개되어 있으며 공업적인 응용분야에 대해서는 서유럽 7개 연구기관(LTPCM Grenoble, Association THERMODATA, IRSID, RWTH Aachen, KTH Stockholm, NPL, Harwell)의 콘소시엄인 SGTE(Scientific Group Thermodata Europe)에서 편집한 자료^[19]와 미국재료학회(MRS) 회보의 특집호^[20]가 출판되어 있다.

고질소 스테인리스강 합금계의 근간을 이루는 합금계(Fe-N, M-N, Fe-M-N 및 Fe-M₁-M₂-N 등)에 대한 열역학 수식화와 데이터베이스화는 스웨덴 Royal Institute of Technology (KTH Stockholm), Computational Thermodynamics 그룹의 연구자들에 의해 주도적으로 이루어져 왔으며^[21-38] 새로이 보고되는 실험자료를 바탕으로 열역학 데이터베이스는 지속적으로 개선되고 있으나 고온상인 δ-페라이트 영역에서 측정된 실험자료가 극히 제한되어 있어 이에 대한 실험과 열역학 파라미터의 보완이 요구되고 있다. 고질소 스테인리스강의 열역학계산은 KTH에서 개발한 상용 열역학계산 프로그램인 Thermo-Calc의 POLY3와 TCFE 2000 데이터베이스를 이용하여 수행하였다.

그림 4는 Cr 첨가량 15~26wt.%, Mn 첨가량 5~18wt.%의 여러 합금계에 대해 온도 1550~2000°C,

질소분압 0.88~8.88atm의 다양한 조건에서 측정된 질소고용도와 위에서 소개한 여러 경험식 및 CALPHAD법에 의해 계산한 질소고용도를 비교한 것이다. 그림에서 볼 수 있듯이 CALPHAD법에 의한 계산결과가 측정된 질소고용도를 넓은 범위에 걸쳐서 가장 잘 재현하고 있음을 알 수 있으며 이로부터 새로운 합금계에 대해서도 신뢰성 있는 계산 결과를 제시할 수 있을 것으로 판단된다.

3.2 고질소 스테인리스강에서 합금원소의 역할

앞 절에 기술한 바와 같이 Mo, Mn, Cr, V, Nb, Ti 등의 합금원소는 액상에서 강의 질소고용도를 증가시키는 것으로 알려져 있고 그 경향은 원소주 기울표상에서의 위치가 Fe자리에서 멀어질수록 크다. 그러나 V, Nb, Ti은 강력한 (탄)질화물 형성 원소로 희석용액의 조성 범위를 벗어나면 fcc구조를 갖는 M(C,N) 또는 MN형태의 (탄)질화물을 형성함으로써 오히려 액상에 고용된 질소를 소모하는 작용을 한다. 따라서 이러한 합금원소의 첨가량은 0.1~1wt.% 이하로 제한되어야 하고 합금설계 시 다른 특성의 향상을 목적으로 하지 않는 한 첨가에 의한 질소고용도 증가효과는 기대할 수 없다.

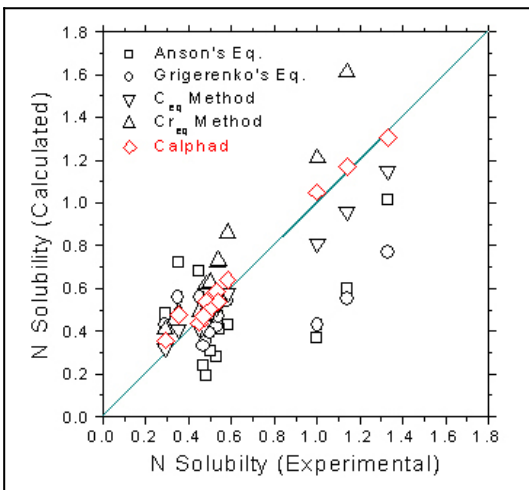


그림 4. Comparison between calculated and measured nitrogen solubilities for various Fe-Cr-Mn steels

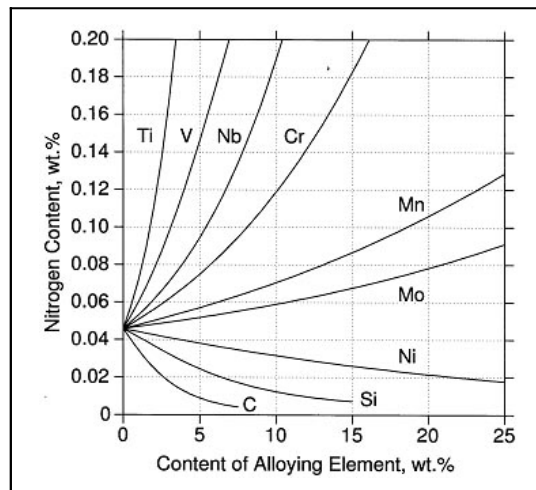


그림 5. The influence of alloying elements on the solubility of nitrogen in Fe at 1600°C

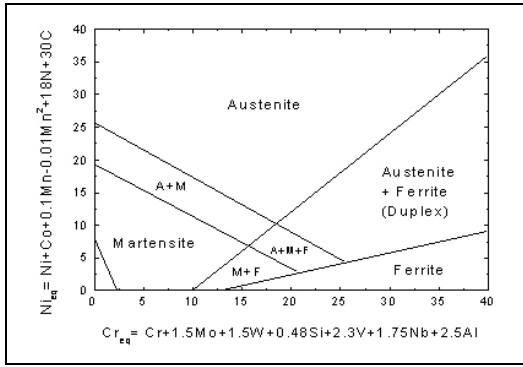


그림 6. The modified Schaeffler diagram for the high nitrogen stainless steel

따라서 오스테나이트계 스테인리스강의 경우 Fe, Cr, Mn, Mo, Ni, N의 6가지 원소를 주요 합금원소로 들 수 있고 질소첨가원으로 질화규소(Si₃N₄)를 활용한다면 Si를 추가적으로 고려할 수 있으며 제조공정 및 합금설계 방안에 따라 극히 단순화된 합금성분을 갖는 고질소 스테인리스강의 제조도 가능할 수 있다.

그림 5는 1600℃에서 합금원소 첨가에 따른 액상 Fe의 질소고용도 변화를 계산한 결과이다. 순수한 Fe의 질소고용도(0.045wt.%)를 기준으로 하였을 때 스테인리스강의 기본 합금원소인 Cr은 질소고용도를 크게 증가시키지만 Ni은 질소고용도를 감소시키는 상반된 효과를 나타내고 있으며 Mn이 Cr에 이어 질소고용도를 높이는데 효과적인 합금원소임을 알 수 있다. 스테인리스강 합금설계의 기본지침이 되는 Schaeffler도는 합금원소의 첨가효과와 용체화처리 후 나타나는 미세조직의 안정성을 고려하여 Speidel과 Uggowitzer^[39]에 의해 고질소 스테인리스강에 적합하도록 수정되었으며 이를 그림 6에 나타내었다. 수정된 Schaeffler도에서 Ni당량과 Cr당량은 각각 다음과 같은 식으로 표현된다.

$$Ni_{eq} = \%Ni + \%Co + 0.1 \cdot \%Mn - 0.01 \cdot (\%Mn)^2 + 18 \cdot \%N + 30 \cdot \%C$$

$$Cr_{eq} = \%Cr + 1.5 \cdot \%Mo + 1.5 \cdot \%W + 0.5 \cdot \%Si + 2.3 \cdot \%V + 1.75 \cdot \%Nb$$

이러한 Ni당량과 Cr당량 관계식으로부터 Cr함량이 16~18wt.%일 때 질소가 0.5wt.% 이상 기지 내에 고용되고 석출물의 형성이 억제된다면 합금성분이 극히 단순화된 Fe-Cr-N 3원계 만으로도 오스테나이트계 스테인리스강의 제조가 가능하고^[40-42], Cr함량의 증가에 의해 2상(duplex) 스테인리스강도 제조할 수 있다는 것을 알 수 있다^[43]. 또한 Ni-free, 비자성 오스테나이트계 스테인리스강을 제조하기 위해서는 δ-페라이트의 형성이 없어야 하므로 이를 위한 필요조건은 Schaeffler도에서 $Ni_{eq} \geq Cr_{eq} - 8$ 의 조건을 만족하는 범위가 된다. 따라서 합금설계를 위한 출발점으로 위의 당량식에 나타난 합금원소 들 특히 Cr, Ni, Mo, Mn과 질소와의 열역학적 상호작용을 이해하는 것이 필요하며 이는 M-N 2원계 상평형 관계로부터 유추할 수 있다.

3.3 질소를 포함한 다원계 상평형의 계산

그림 7, 8, 9, 10에 계산한 Cr-N, Mn-N, Mo-N, Ni-N 2원계 상태를 질소등압(isobar)선과 함께 나타내었다. 각각의 상태에서부터 질소고용도에 미치는 합금원소의 함량 및 질소분압 효과를 정량적으로 평가할 수 있으며 앞에서 고찰한 바와 같이 Cr과 Mn이 질소 고용도를 높이기 위해 효과적인 합금원소임을 확인할 수 있다. 페라이트와 오스테나이트 등 고용체를 제외하고 4개의 상태도에 존재하는 중간상은 hcp구조의 M₂N(ε)상(Cr₂N, Mn₂N, Ni₂N)과 fcc구조의 MN상(CrN, Mo₂N)이며 Mn-N 2원계에서는 Fe₄N(γ')과 같은 결정구조를 갖는 Mn₄N상이 존재한다. 이로부터 고질소 스테인리스강에서 C의 함량제어가 가능하고 3원계 화합물이 형성되지 않는다면 M₂N, MN 질화물이 고온에서 장시간 시효시 나타날 수 있는 평형 석출물임을 예상할 수 있다.

질소분압 1atm에서 강의 질소고용도에 미치는 합금 원소의 영향을 계산한 결과를 각각 그림 11, 12, 13, 14에 나타내었다. 그림 11에서 Cr함량이

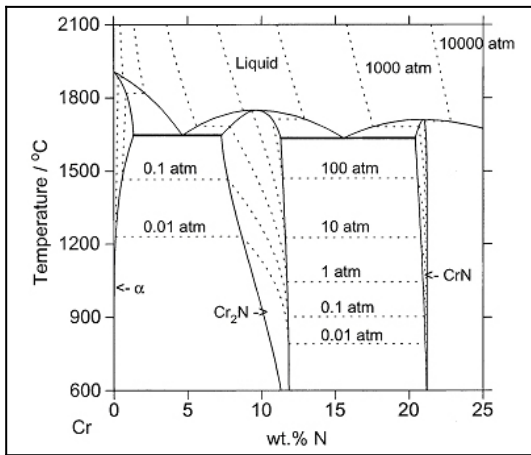


그림 7. The calculated Cr-N binary phase diagram with isobars of nitrogen pressure

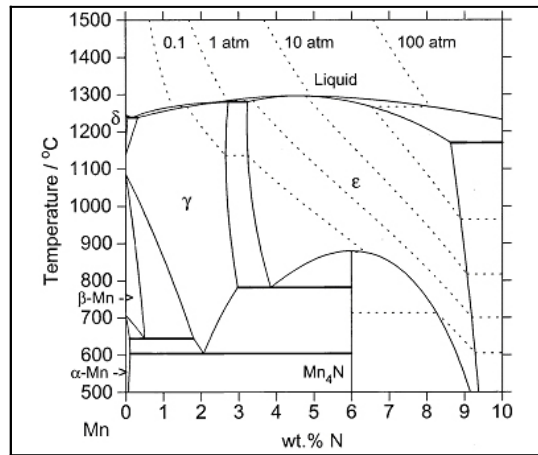


그림 8. The calculated Mn-N binary phase diagram with isobars of nitrogen pressure

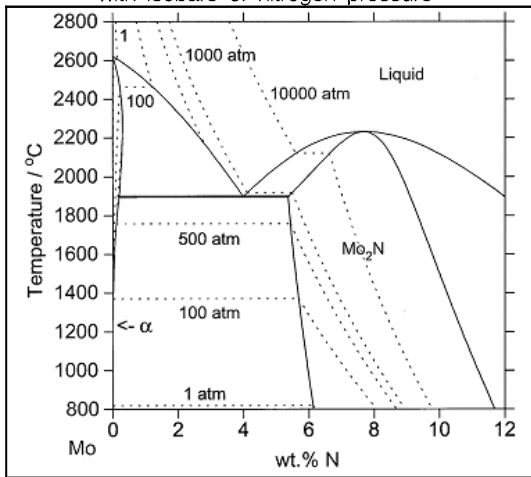


그림 9. The calculated Mo-N binary phase diagram with isobars of nitrogen pressure

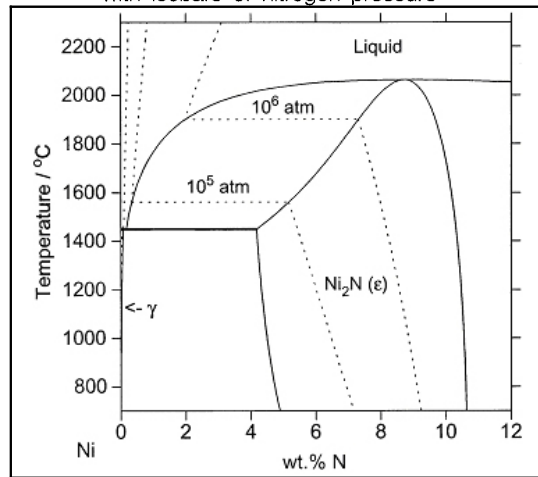


그림 10. The calculated Ni-N binary phase diagram with isobars of nitrogen pressure

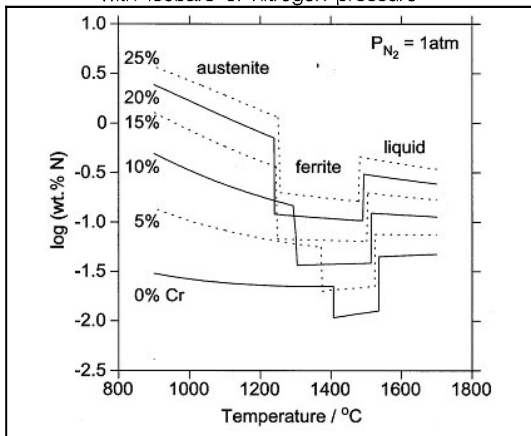


그림 11. The variations of N solubilities with temperature in the several Fe-Cr alloys

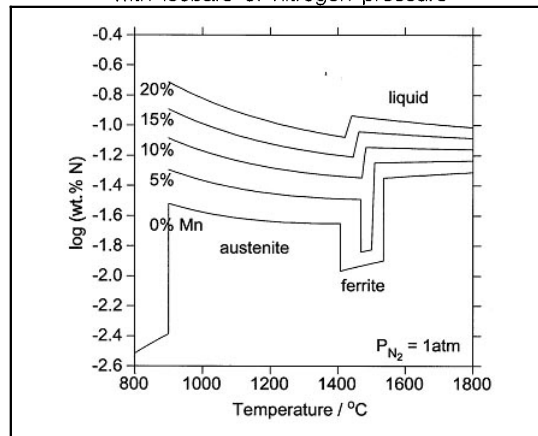


그림 12. The variations of N solubilities with temperature in the several Fe-Mn alloys

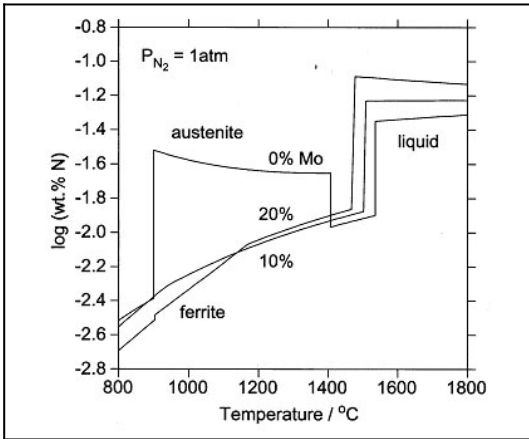


그림 13. The variations of N solubilities with temperature in the several Fe-Mo alloys

증가할수록 Fe(0%Cr)에 비해 액상, 페라이트, 오스테나이트에서 모두 질소고용도가 크게 증가하며 Fe와는 반대로 액상에서의 질소고용도가 온도가 감소함에 따라 오히려 증가하는 것을 알 수 있다. 그러나 Cr함량의 증가와 함께 δ -페라이트 간극의 깊이와 넓이 또한 증가하므로 단순히 Cr의 함량을 증가시키는 것 만으로는 질소고용도를 증가시킬 수 없음을 의미한다. Mn의 경우(그림 12)도 Cr과 마찬가지로 액상과 오스테나이트에서의 질소고용도를 증가시키며 5~10wt.%의 Mn함량에서 δ -페라이트 간극이 사라지는 것을 알 수 있다. 그러나 Mn의 함량이 어떤 임계값을 초과하면 Schäffler도의 Ni당량식에서 볼 수 있듯이 고용질소의 양이 충분하지 않을 경우 오스테나이트 안정화에 역효과를 나타낼 수 있다. 즉, Mn은 액상에서의 질소고용도를 증가시키는 유효한 원소이지만 오스테나이트의 안정화 효과는 Ni에 비해 현저히 떨어진다는 결론을 얻을 수 있다. 이러한 Fe-Cr-N, Fe-Mn-N 3원계에 대한 질소고용도 계산결과로부터 현재 개발된 또는 개발 중인 고질소 스테인리스강이 기존의 스테인리스강에 비해 Mn의 함량이 높고 Cr/Mn 성분비의 최적화가 필요한 가를 알 수 있다. Mo은 페라이트 형성원소이므로 1400°C 이하의 온도에서는 Fe(0%Mo)에 비해서 질소고용도가 크게 떨어지지만(그림 13) Mo의 첨가로 액상 및 페라이트

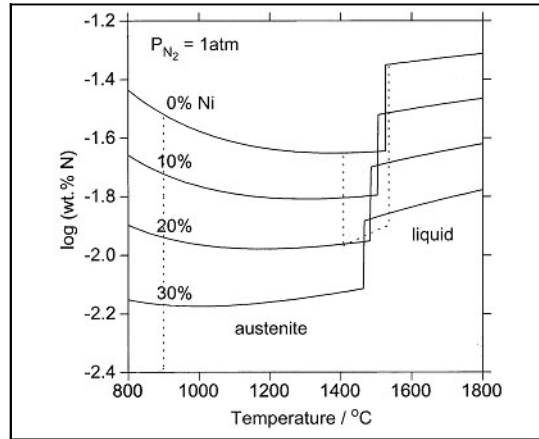


그림 14. The variations of N solubilities with temperature in the several Fe-Ni alloys

트에서의 질소고용도를 다소 증가시키는 효과를 얻을 수 있을 것으로 사료된다. Ni의 경우(그림 14) 이미 언급한 바와 같이 질소고용도를 크게 저하시키므로 오스테나이트 안정화를 목적으로 하지 않는 한 고질소 스테인리스강에서 첨가량은 제한되고 있다.

상용 오스테나이트계 고질소 스테인리스강 중 하나인 P900계열강(VSG Energie- und Schmiedetechnik사 제조)은 Ni을 함유하지 않은 Fe-18Cr-18Mn-0.9N을 기본조성으로 하고 있으며, 내공식 특성의 향상을 위해 2wt.%의 Mo이 첨가되고 있다(18Cr-18Mn-2Mo-0.9N, P900N-Mo강). 이외에도 여러 연구자 들에 의한 보고를 종합해 보면 PESR, 가압진공유도용해 및 통상적인 진공유도용해법으로 제조된 오스테나이트계 고질소강의 합금성분은 15~22wt.%Cr, 10~20wt.%Mn 조성범위를 기본으로 하고 있고 질소고용도를 떨어뜨리는 Ni 및 C의 함량은 극히 제한되고 있다. 그림 15는 1atm의 질소분압에서 Fe-18Cr-18Mn계를 기준으로 Cr, Mn함량을 변화시킨 몇 가지 합금계(15Cr-20Mn, 20Cr-10Mn, 20Cr-15Mn)를 대상으로 온도에 따른 질소고용도 변화를 계산한 결과이다. 그림에서 Fe-20Cr-15Mn 조성을 갖는 합금이 액상과 오스테나이트에서 모두 가장 큰 질소고용도를 나타내지

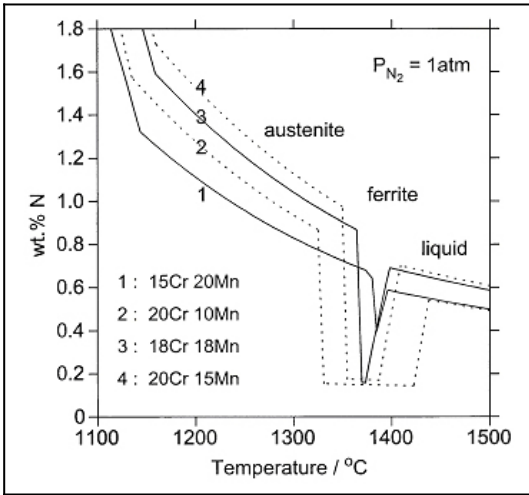


그림 15. The temperature dependences of the N solubilities in several Fe-Cr-Mn alloys at $P_{N_2}=1\text{atm}$

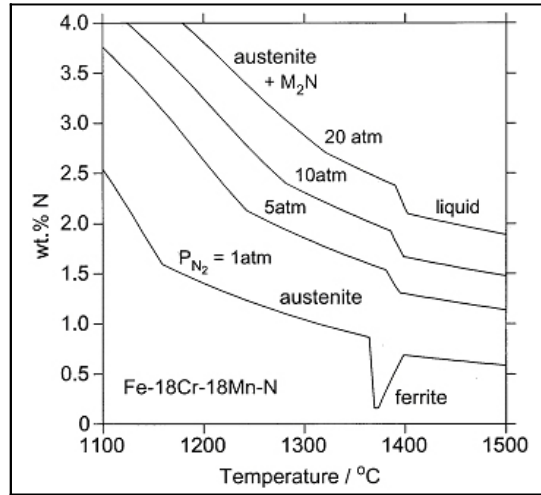


그림 16. The temperature dependences of the N solubilities in the Fe-18Cr-18Mn alloy at various N_2 pressures

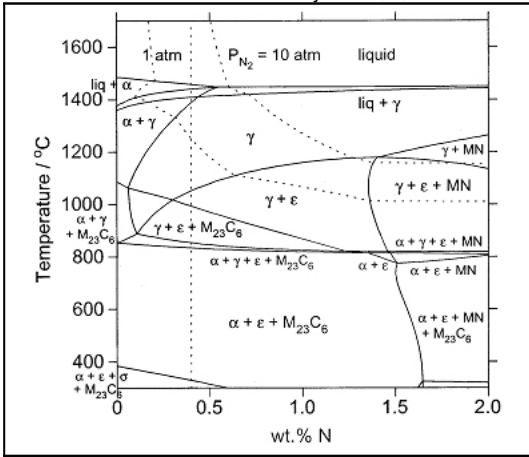


그림 17. The calculated isopleth of the Fe-16Cr-1Mo-0.3C-N alloy system

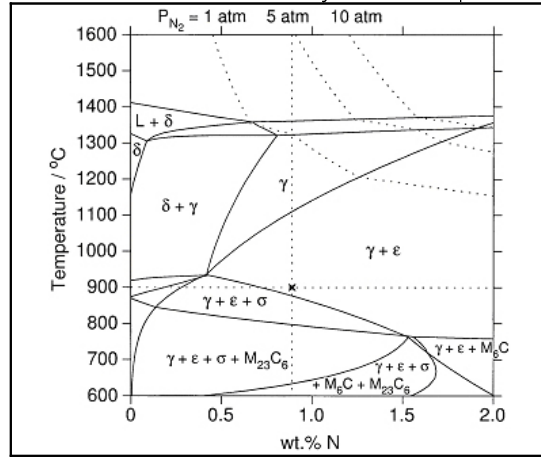


그림 18. The calculated isopleth of the Fe-18Cr-18Mn-2Mo-N alloy system

만 Fe-18Cr-18Mn 합금계에 비해 δ-페라이트 간극이 넓기 때문에 이러한 조성을 갖는 강을 제조하기 위해서는 질소가압공정이 필요함을 유추할 수 있다. 또한 Cr과 Mn의 상대적인 비율에 따라서 액상과 고상에서의 질소고용도가 크게 변하며 액상에서 질소고용도가 크다고 해서 고상(오스테나이트)에서도 질소고용도가 큰 것은 아니라는 것을 알 수 있다. 또한 4가지 합금계에서는 크기와 넓이의 차이가 있지만 모두 δ-페라이트 간극이 존재하므로 이의 형성을 피하기 위해서는 질소가압에 의해 액상에서의 질소고용도를 증가시키고 응고시 어느정도

가압이 유지되어야만 δ-페라이트의 형성이 억제될 수 있음을 시사하고 있다. 또한 고상질화처리에 의한 질소주입으로 고질소강을 제조할 경우에는 Mn보다는 Cr이 질소고용도를 지배하는 원소가 되므로 합금설계 방안이 주조용해에 의한 제조와는 달라져야 함을 알 수 있다. Fe-18Cr-18Mn 합금계에서 질소고용도에 미치는 질소 가압효과를 계산한 결과를 그림 16에 나타내었다. 그림에서 질소분압 5atm 이하에서 δ-페라이트 간극이 소멸되는 것을 알 수 있으며 압력이 증가하면 증가할수록 액상 및 고상에서 모두 질소고용도는 증가함을 볼 수 있다.

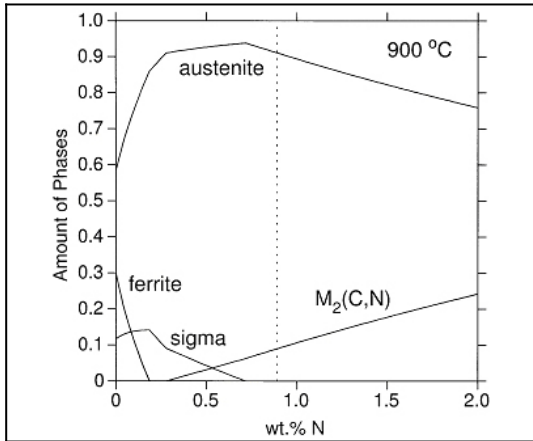


그림 19. The calculated fraction of phases in the Fe-18Cr-18Mn-2Mo-N alloy at 900°C

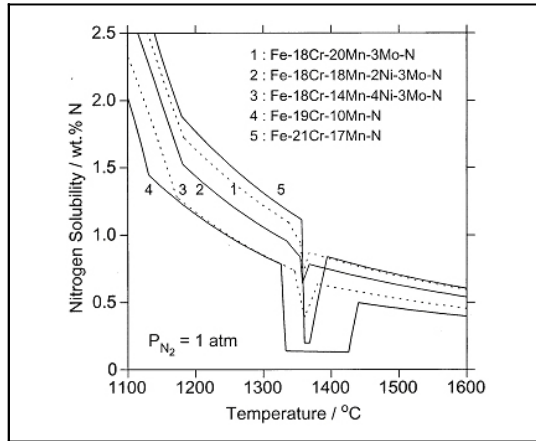


그림 20. The variations of N solubility with temperature in the five model alloys

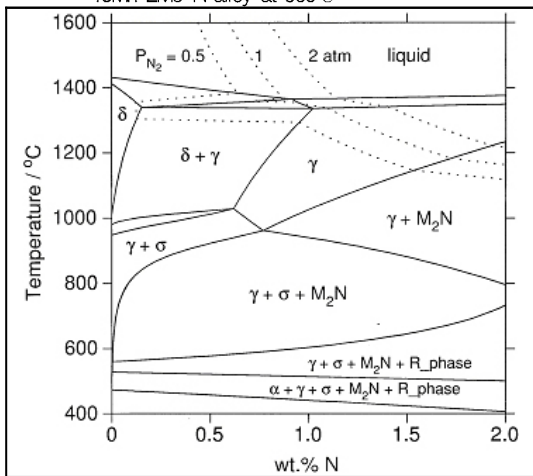


그림 21. The calculated isopleth of the Fe-18Cr-20Mn-3Mo-N alloy system

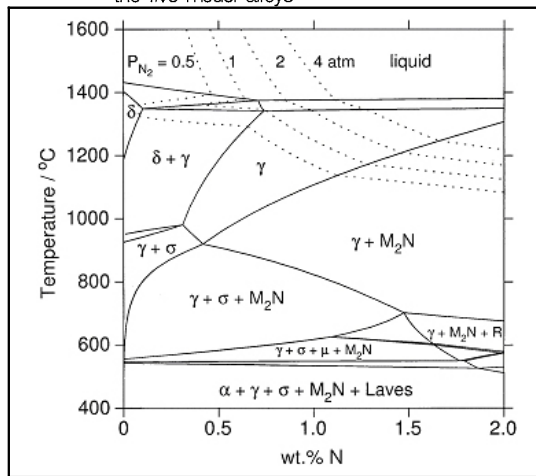


그림 22. The calculated isopleth of the Fe-18Cr-14Mn-4Ni-3Mo-N alloy system

3.4 고질소 스테인리스강 합금계의 상평형 계산과 적용

그림 17과 18은 고질소 스테인리스강 합금계인 Fe-16Cr-0.3C-N계(마르텐사이트계)와 Fe-18Cr-18Mn-2Mo-N계(오스테나이트계)의 수직단면도로 점선으로 나타낸 질소조성(0.4wt.%, 0.89wt.%)은 각각 상용화된 합금(CRONIDUR30, P900-2Mo)의 조성을 나타낸다. 이와 같이 다원계 상평형 계산으로 얻어지는 결과는 액상선 및 고상선 온도, 각 상들의 부피분율 등 합금설계에 필요한 기본적인 정보 뿐만 아니라 열간압연 및 용체화처리조건(heat

treatment window)의 설정, 장시간 시효 시 석출물의 형성경향 예측 등 다양한 정보를 제공해주고 있다. CRONIDUR30 합금을 예로 들면 질소분압이 10atm일 때 1500°C의 액상에서 질소고용도는 약 0.6wt.%이며 δ -페라이트의 형성 없이 오스테나이트가 초정인 강괴를 제조할 수 있음을 예상할 수 있다. 상평형 계산은 열역학적 평형을 기본적으로 가정하고 있어 속도론적 인자가 지배하는 상변태 거동 예측에는 적용하기 어려우나 400~800°C영역에서 장시간 템퍼링할 경우 마르텐사이트가 페라이트, 탄질화물인 $M_2(C,N)$ 과 $M_{23}C_6$ 탄화물로 분해될 것임을 시사하고 있다. 최근 C, N와 같이 확산

속도가 빠른 침입형 원소와 확산속도가 느린 치환형 원소를 분리하여 가상의 상평형(paraequilibrium)을 계산하고 석출상의 석출구동력을 계산하여 실험결과를 해석하려는 시도^[44, 45]가 활발히 이루어지고 있으며 이러한 계산방법을 이용하면 마르텐사이트계 고질소 스테인리스강의 템퍼링시 석출물의 석출과정에 대한 예측도 가능할 것으로 사료된다. 반면 고온의 경우에는 비교적 빠른 시간에 진평형(ortho-equilibrium)에 가까운 상태에 도달한다고 가정할 수 있으며 이때에는 평형 열역학계산에 의한 상분율의 예측이 유효한 정보를 제공할 수 있다. 그림 19는 900°C에서 Fe-18Cr-18Mn-2Mo-N 합금계의 상분율을 계산한 결과로 0.89wt.% 조성에서는 이 온도에서 장시간 열처리 시 오스테나이트 내에 약 10%의 M₂(C,N) 탄질화물이 분포된 미세조직이 얻어질 수 있음을 예상할 수 있다. 그러나 탄질화물의 석출은 인접한 오스테나이트 기지 내의 N를 소모하게 되므로 국부적인 N 결핍층이 형성되고 이는 시그마상의 석출을 유도함을 예상할 수 있다.

그림 20은 오스테나이트계 고질소 스테인리스강의 합금설계를 위해 5가지 모델 합금계에 대해 계산한 온도에 따른 질소고용도 변화 계산결과로 Fe-19Cr-10Mn 조성의 합금을 제외하고는 1atm의 질소분위기에서 통상의 진공유도용해법으로도 0.4wt.% 이상의 질소를 함유한 오스테나이트계 고질소 스테인리스강의 제조가 가능하다는 것을 시사하고있다. δ-페라이트 간극의 형성에 의한 질소농도 감소는 질소가압이 없으면 피하기 어려운 문제이지만 어느 정도의 질소수율 감소를 허용한다면 응고 시 형성되는 잔류 페라이트는 후속 열처리에 의해 오스테나이트로 변태되며 이는 본 연구자들의 실험에서도 확인할 수 있었다. 그림 21, 22는 Fe-18Cr-20Mn-3Mo-N, Fe-18Cr-14Mn-4Ni-3Mo-N 모델합금계의 수직단면도로 주조 후 측정된 질소농도는 계산으로 예측한 액상선 직상에서의 질소고용도 값과 일치하였다. Ni과 Mn의 함량변화에 의한 질소농도 변화거동도 정확하게 예측할 수

있었으며 주어진 온도, 압력, 질소농도에서 각 상들의 상안정성을 예측하고 열간압연 후의 용체화처리 조건을 설정할 수 있었다. 가압용해에 의한 합금강을 제조하기 위해 필요한 가압진공유도용해 주조로가 2002년 후반기에 한국기계연구원에 설치될 예정으로 있다. 본고에서 소개한 열역학 계산법과 가압진공 유도법에 의한 실험으로 보다 다양한 성분과 용도를 갖는 고질소 스테인리스강의 개발이 이루어질 것으로 기대되고 있다.

4. 결론

고질소 스테인리스강 개발에서 중요한 인자인 다원계 합금에서의 질소고용도 계산과 질소고용도에 미치는 합금원소들의 영향을 이해하는데 열역학 계산이 어떻게 적용될 수 있는가에 대하여 검토하였고 그 유효성을 입증할 수 있는 계산결과를 제시하였다. 새로운 실험자료의 축적과 열역학 데이터베이스의 개선 및 속도론적 인자인 확산계수 등의 확보가 지속적으로 이루어진다면 CALPHAD법으로 통칭되는 계산열역학적 연구방법은 향후 새로운 고질소 스테인리스강의 제조공정 및 합금설계에 더욱 신뢰성을 갖는 유용한 연구도구로 활용될 것이며 속도론 모델과의 연결해석을 통한 응고 거동의 해석과 고상질화공정에서의 확산반태해석 등 고질소 스테인리스강 개발 및 연구분야에서 점차 활용도를 넓혀갈 것으로 사료된다.

참고 문헌

1. For examples, Conference Proceedings of High Nitrogen Steels(HNS) held at Lille(France) 1988, Aachen (Germany) 1990, Kiev(Ukraine) 1993, Kyoto(Japan) 1996, Helsinki/Stockholm(Finland/Sweden) 1998.
2. V.G. Gavriljuk and H. Berns : High Nitrogen Steels, Structure, Properties, Manufacture, Applications, Springer-Verlag, Berlin

- (1999).
3. T. Rashev : High Nitrogen Steels, Metallurgy under Pressure, Academic Publishing House, Sofia (1995).
 4. 이태호, 이창길, 김성준 : 기계와 재료, 제12권, 4호 (2000) 80.
 5. 김성준 : 첨단소재(소재의 성형제조 기술), 제10집, 경상대학교 (2000) 48.
 6. 2000 신기술동향조사 보고서(차세대 철강), 기계/금속분야 제3권, 특허청 (2001) 9.
 7. M.O. Speidel : High Nitrogen Steels, HNS88, J. Foct and A. Hendry (Eds.) The Institute of Metals, London (1989) 92.
 8. J. Chipman : J. Iron Steel Inst., June (1955) 97.
 9. G.K. Sigworth and J.F. Elliot : Met. Sci., 8 (1974) 455.
 10. J. Menzel, W. Kirschner and G. Stein : ISIJ Int., 36 (1996) 893.
 11. C.H.P. Lupis and J.F. Elliot : Acta Metall., 14 (1966) 529.
 12. G.M. Grigerenko, Yu.M. Pomarin and V.Yu. Orlovskii : Adv. Spec. Electrometall., 6 (1990) 133.
 13. H. Feichtinger, A. Satir-Kolorz and Z. Xia-hong : High Nitrogen Steels, HNS '88, J. Foct and A. Hendry (Eds.) The Institute of Metals, London (1989) 75.
 14. A.G. Svyazhin, J. Siwka and Ts. Rashev : High Nitrogen Steels, HNS '98, H. Hännine et al. (Eds.) Trans Tech Publication Ltd., Uetikon-Zuerich (1999) 131.
 15. M. Hillert and L.-I. Staffanson : Acta Chem. Scand., 24 (1970) 3618.
 16. B. Sundman and John Ågren : J. Phys. Chem. Solids, 42 (1981) 297.
 17. N. Saunders and A.P. Miodownik : CALPHAD(Calculation of Phase Diagrams), A Comprehensive Guide, Elsevier Science Ltd., Oxford (1998).
 18. M. Hillert : Phase Equilibria, Phase Diagrams and Phase Transformations, Their Thermodynamic Basis, Cambridge University Press, Cambridge (1998).
 19. The SGTE Casebook, Thermodynamics at Work : K. Hack (Ed.) The Institute of Materials, London (1996).
 20. Computer Simulations from Thermodynamic Data, Materials Production and Development, MRS Bulletin, April (1999) 18.
 21. S. Hertzman and M. Jarl : Metall. Trans. A, 18A (1987) 1745.
 22. S. Hertzman : Metall. Trans. A, 18A (1987) 1753.
 23. S. Hertzman : Metall. Trans. A, 18A (1987) 1767.
 24. K. Frisk and M. Hillert : High Nitrogen Steels, HNS '88, J. Foct and A. Hendry (Eds.) The Institute of Metals, London (1989) 1.
 25. M. Hillert and C. Qiu : Metall. Trans. A, 21A (1990) 1673.
 26. K. Frisk : Metall. Trans. A, 21A (1990) 2477.
 27. K. Frisk : CALPHAD, 15 (1991) 79.
 28. K. Frisk : Z. Metallkd., 82 (1991) 59.
 29. K. Frisk : Z. Metallkd., 82 (1991) 108.
 30. H. Du and M. Hillert : Z. Metallkd., 82 (1991) 310.
 31. A.F. Guillermet and K. Frisk : Int. J. Thermophys., 12 (1991) 417.
 32. K. Frisk : Metall. Trans. A, 23A (1992) 639.
 33. K. Frisk : Metall. Trans. A, 23A (1992) 1271.
 34. C. Qiu : Metall. Trans. A, 24A (1993) 629.

35. C. Qiu : Metall. Trans. A, 24A (1993) 2393.
36. C. Qiu and A.F. Guillermet : Z. Metallkd., 84 (1993) 11.
37. K. Frisk and C. Qiu : Z. Metallkd., 85 (1994) 60.
38. K. Frisk and B. Uhrenius : Metall. Mater. Trans., 27A (1996) 2869.
39. M.O. Speidel and P.J. Uggowitzer : Proc. Materials Week '92, R.A. Lula (Ed.), ASM Int., Ohio (1993) 135.
40. Y. Ustinovshikov, A. Ruts, O. Bannykh and V. Blinov : Acta Mater., 44 (1996) 1119.
41. Y. Ustinovshikov, A. Ruts, O. Bannykh, V. Blinov and M. Kostina : Mater. Sci. Eng. A, A262 (1999) 82.
42. N. Nakamura, T. Tsuchiyama and S. Takaki : Mater. Sci. Forum, 318-320 (1999) 209.
43. J. Wang, P.J. Uggowitzer, R. Magdowski and M.O. Speidel : Scr. Mater., 40 (1999) 123.
44. G. Ghosh and G.B. Olson : Metall. Mater. A, 32A (2001) 455.
45. G. Ghosh and G.B. Olson : Acta Mater. A, 50 (2001) 2099.