

고질소 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 석출거동



이 태 호

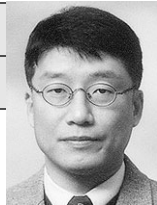
한국기계연구원

- 공정연구부 선임연구원
- 관심 분야: 전자현미경을 이용한 미세 조직분석, 고질소 스테인리스강
- E-mail : lth@kmail.kimm.re.kr

오 창 석

한국기계연구원

- 공정연구부 선임연구원
- 관심분야 : 합금계의 열역학 계산 및 상변태 수치모사
- E-mail : cs oh@kmail.kimm.re.kr



이 창 길

한국기계연구원

- 공정연구부 선임연구원
- 관심 분야: 상변태, 재료의 기계적 성질 미세조직 분석
- E-mail : cglee@kmail.kimm.re.kr

김 성 준

한국기계연구원

- 공정연구부 책임연구원
- 관심 분야: 금속상변태, 철강재료 신합금 개발, 재료의 가공열처리
- E-mail : sjkim@kmail.kimm.re.kr



1. 서 론

질소의 첨가는 스테인리스강의 내식성 및 기계적 특성 향상에 크게 기여하나 질소고용도의 제한과 주입공정의 난이성 때문에 대량 생산과 적극적인 공업적 응용에는 한계가 있었다^[1-4]. 그러나, 최근 질소분위기에서의 유도용해법, PESR (Pressurized Electro-Slag Remelting) 법, 고상질화(solution nitriding)법 및 분말야금법 등 다양한 제조공정 기술의 발전으로 새로운 고질소강들이 개발되었다. 기존의 스테인리스강과 대비되는 고질소 스테인리스강의 개념을 도식화하여 그림 1에 나타내었다. 기존의 스테인리스강에 대한 연구는 내식성, 기계적 특성 등 강의 제반특성 향상에 주력하였으나, 고질소 스테인리스강은 이러한 특성향상 측면과 함께 1) 근래 유럽 등지에서 법규화의 움직임을 보이고 있는 "인체 알레르기 유발하는 금속사용의 제한(Directive 94/27/EC 1994)^[5]"이라는 인체친화적인 관점과 2) "유한한 자원의 효율적인 리사이클링에 의한 환경부담의 저감^[3-4]"이라는 환경친화적인 측면을 고려한 새로운 개념의 합금이다. 즉, 스테인리스강의 주요 합금원소인 Ni을 다른 원소로 대체하고 합금성분을 단순화하려는 일련의 시도 속에서 질소를 활용하는 것이 이러한 문제를 해결하기 위한 가장 유력한 방법인 것으로 보고되었다^[1-5]. 이러한 배경을 바탕으로 주요 합금원소로서 질소가 다량 첨가된 새로운 스테인리스강의 제조방법, 물리

화학적 특성, 가공방법, 기계적 특성, 합금설계 방안에 대한 광범위한 연구가 유럽 및 일본에서 활발히 이루어지고 있다.

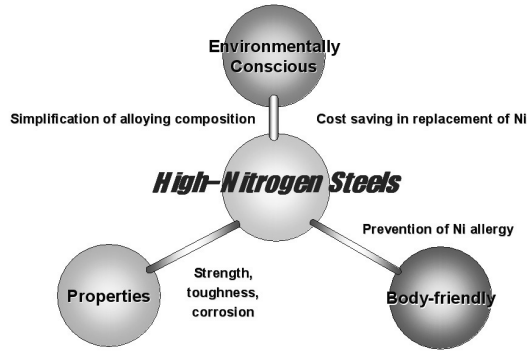


그림 1. 고질소강 개념도

오스테나이트계 스테인리스강을 고온에서 장시간 유지하면 M_7C_3 , $M_{23}C_6$, M_6C , MC 등 다양한 종류의 탄화물과 함께 σ , χ , η 등 금속간 화합물이 형성되어 기계적 특성 및 내식성에 나쁜 영향을 미친다^[6-12]. 이러한 고온 석출거동은 1) 합금조성, 시효전 변형량 그리고 시효온도 및 시간에 따라 다양한 양상을 지니며, 2) 여러 석출상들이 단순한 형상(morphology)이나 화학조성의 차이만으로는 정확히 구별되기 어려우며, 3) 몇 가지의 석출상에 대해서는 아직 정확한 결정학적 특성이 잘 알려져 있지 않기 때문에 매우 복잡하다. 특히, 고질소 오스테나이트계 스테인리스강의 경우 아직 개발이 진행 중에 있기 때문에 고온 석출거동에 관해서는 많은 연구가 진행되지 않았다. 본 고에서는 1) 현재까지 여러 문헌에 보고된 일반 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 석출거동, 2) 질소첨가가 석출거동에 미치는 영향과 질화물 석출거동에 대해 살펴보았다.

2. 오스테나이트계 강재에서 관찰되는 석출상

오스테나이트계 스테인리스강에 있어서 기계적 특성 및 내식성을 저하시키기 때문에 석출상 형성은 바람직하지 못하다. 하지만, 고온에서 사용되는 대부분 오스테나이트계 스테인리스강에서 석출물은 항상 생성되기 때문에 이를 제어하고 생성기구를 규명하기 위한 연구는 중요하며 현재까지 많은 연구자들에 의해 연구가 진행되어 왔다. 오스테나이트계 강재에서 관찰되는 석출상 중 가장 대표적인 것은 금속간 화합물, 탄화물 그리고 질화물로 구분될 수 있다.

2.1 금속간 화합물

오스테나이트계 스테인리스강에서 B 그룹에 속하는 천이원소(Mn, Fe, Co, Ni)와 A 그룹에 속하는 Ti, V, Cr, Mo 등 원소간 형성되는 금속간 화합물 중 대표적인 것은 σ 상 그리고 B_2A 조성의 η 상 등이 있고, 주로 600-1,150°C 온도영역에서 시효시 생성된다. 본 절에서는 다양한 금속간 화합물 중 가장 광범위한 온도 및 조성 영역에서 관찰되며, 인성과 내식성에 치명적인 영향을 가져오는 σ 상 석출에 대해 중점적으로 다루어 보기로 한다.

(1) σ 상

σ 상은 단위격자에 30개의 원자를 함유하는 tetragonal 구조($c/a = 0.52$)를 지니며, 단위격자내 30개의 원자에 대한 5종류의 불균일한 결정학적 위치(nonequivalent crystallographic positions)를 지니는 공간군(space group) $P4_2/mnm - D_{4h}^{14}$ 에 속한다고 알려져 있다^[9, 13]. 오스테나이트계 스테인리스강의 경우 σ 상 형성원소인 Fe와 Cr 및 Mo를 함유하고 있어 σ 상 형성이 용이하다. 그리고, 고온에서 장시간 노출될 경우 σ 상의 석출에 따른 인성의 저하와 기지내 Cr 고갈부(Cr-depleted zone)의 형성에 따른 내식성 저하가 큰 문제점으로 지적되고 있

어^[9-10] σ 상의 형성 및 제어는 매우 중요하다. 그러나 표 1^[9]에 나타난 바와 같이 화학성분 및 다른 탄화물이나 금속간 화합물의 존재 여부, 그리고 시효처리 이전의 변형량 등에 따라 동일한 tetragonal 구조이지만, σ 상의 격자상수 및 화학성분은 매우 다양한 형태로 존재하게 된다. 특히 σ 상은 단독으로 석출하는 경우가 거의 없으며 $M_{23}C_6$, M_6C 와 같은 탄화물이나 σ 상, Laves상 등 금속간 화합물과 혼합되어 석출하기 때문에^[6-12] σ 상 석출에 대한 정확한 이해와 연구는 중요하다.

오스테나이트계 스테인리스강에서 σ 상 석출 기구는 다음의 네 가지로 정리될 수 있다. 1) 오스테나이트 기지 내에 탄화물이 석출된 후 오스테나이트 페라이트 상변태가 발생되며, 생성된 페라이트에서 σ 상이 석출된다는 Das 등^[14]의 제안, 2) Beckitt 등^[15]이 제안한 $M_{23}C_6$ 탄화

물 석출 후 오스테나이트에서 직접 σ 상이 석출된다는 기구, 3) 위의 두 가지 기구를 (Cr + Ni) 함량에 따라 (Cr + Ni) 함량이 47% 이상인 합금에서는 페라이트를 거쳐 σ 상이 석출되지만, (Cr + Ni) 함량이 낮은 경우 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출 후 오스테나이트에서 직접 생성된다는 Singhal과 Martin의 제안^[16] 그리고 4) 위의 3)의 기구를 단순한 Cr과 Ni 함량 뿐 아니라 다른 원소들의 영향을 고려하여 Cr_{eq} / Ni_{eq} 의 비율로 석출기구를 설명한 Barcik의 제안^[17] 등 다양한 기구들이 제안되고 있다. 그러나, 이러한 σ 상 석출의 열역학적 상평형 및 속도론적 고찰에 기초한 생성기구 이외에도 용체화 처리 직후부터 σ 상이 석출되었다는 연구결과도 보고되고 있다. Their 등^[18]은 기지 내에 잔류하는 δ -페라이트가 용체화 처리시 완전히 용해되지 못하면 냉각과정에서 Cr 함량이 상대적으로 높은

표 1. 다양한 합금계에서 보고된 σ 상의 결정학적 특성 정보

Reference	Alloy	Lattice parameter (Å)	Chemical composition (wt%)					Formula
			Fe	Cr	Ni	Mo	Si	
Hall and Algie	Fe-Cr Fe-Mo	$a = 8.799$ $b = 4.544$ $a = 9.188$ $c = 4.812$	-	-	-	-	-	Fe-Cr Fe-Mo
Weigand and Doruk	17Cr-11Ni-2Mo-0.4Ti 17Cr-11Ni-0.9Mo-0.5Ti	- -	- -	30 33	4.3 4.5	9.0 5.4	0.8 0.7	-
Weiss and Stickler	Type 316	$a = 8.28$ ~ 8.38 $c = 4.597$ ~ 4.599	55	29	5	11	-	(FeNi) _x - (CrMo) _y
Blenkinsop and Nutting	Type 316L	$a = 9.21$ $c = 4.78$	-	-	-	-	-	-
Putea and Kane	20Cr-25~34Ni- 6.5~8Mo	$a = 8.87$ $c = 4.61$	35 ~ 37	17 ~ 26	15 ~ 21	21 ~ 28	-	-
Morley and Kirkby	25Cr-20Ni	-	40	46	9.4	-	3	-

영역이 σ 상으로 변태되어 용체화 처리 후에도 σ 상이 기지내에 존재한다고 보고하였다. 이는 슈퍼 오스테나이트계 22Cr-21Ni-6Mo-0.3N 강재에 대한 본 저자들의 연구^[6-9]에서도 확인되었다.

실제 σ 상을 정확히 분석하고 석출을 제어하기 위해서는 결정학적 특성 분석이 필수적이다. 그러나, σ 상의 결정학적 특성에 대한 연구는 석출 기구가 다양하고, 형상 자체가 매우 불균일하기 때문에 많은 연구가 수행되지 않았다. 1962년 Nenno 등^[19]은 기지인 오스테나이트의 $\{111\}_\gamma$ 면과 σ 상의 최초밀면인 $\{001\}_\sigma$, $\{140\}_\sigma$ 그리고 $\{110\}_\sigma$ 의 세 원자면에 대해 가능한 다음의 다섯 가지의 방위관계를 제안하였으며, X선 회절 시험에서 (1)과 (2)의 두 방위관계가 실제 실험 결과와 일치함을 확인하였다.

$$(111)_\gamma \parallel (001)_\sigma, [1 \bar{1}0]_\gamma \parallel [\bar{1}10]_\sigma \dots (1)$$

$$(111)_\gamma \parallel (001)_\sigma, [01 \bar{1}]_\gamma \parallel [140]_\sigma \dots (2)$$

$$(111)_\gamma \parallel (110)_\sigma, [\bar{1}12]_\gamma \parallel [001]_\sigma \dots (3)$$

$$(111)_\gamma \parallel (110)_\sigma, [\bar{1}10]_\gamma \parallel [001]_\sigma \dots (4)$$

$$(111)_\gamma \parallel (\bar{1}40)_\sigma, [\bar{1}12]_\gamma \parallel [001]_\sigma \dots (5)$$

그 후 1966년에 Lewis^[20]는 스테레오 투영법 (stereographic projection)을 사용하여, 다음의 오스테나이트와 시그마상의 방위관계를 제안하였다.

$$(111)_\gamma \parallel (001)_\sigma, [01 \bar{1}]_\gamma \parallel [140]_\sigma \dots (2)$$

Lewis에 의해 제안된 위의 방위관계는 이전의 Nenno 등에 의해 제안된 두 종류의 방위관계 중 (2)의 방위관계에 해당된다. 위의 방위관계에 대해 Lewis는 기지인 오스테나이트와 시그마상 중 원자배열이 가장 유사한 $(111)_\gamma \parallel (001)_\sigma$ 에 대해 가능한 방위관계를 지닐 수 있는 두 상의 방향은 표준 스테레오 투영상에서 $[0 \bar{1}1]_\gamma \parallel [140]_\sigma$, $[\bar{1}10]_\gamma \parallel [\bar{1}10]_\sigma$ 그리고 $[0 \bar{1}1]_\gamma \parallel [410]_\sigma$ 의 세 종류가 있다고 제안하였다. 이러한 세 종류의 방위관계 중 $[\bar{1}10]_\gamma \parallel [\bar{1}10]_\sigma$ 이나 $[0$

$\bar{1}1]_\gamma \parallel [410]_\sigma$ 보다 $[0 \bar{1}1]_\gamma \parallel [\bar{1}40]_\sigma$ 이 가장 근접한 거리에 있으며 이러한 이유로 (2)의 방위관계가 보다 일반적인 것이라고 보고하였다. 그 후 저자들은 그림 2와 3의 다양한 정대축에서의 SADP 및 스테레오 투영법 분석결과 Nenno 등이 제안한 (1)의 방위관계가 보다 우선적임을 확인하였으며^[9], 이는 오스테나이트의 $\{111\}_\gamma$ 면과 시그마상의 $\{001\}_\sigma$ 면의 원자배열 및 원자거리의 불일치성(mismatch) 계산결과에도 확인되었다.

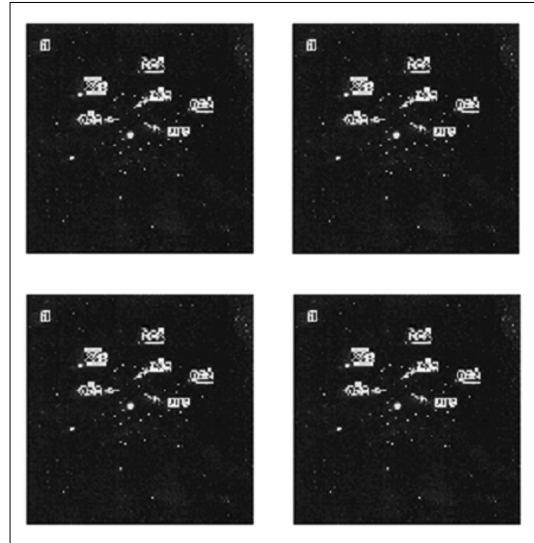


그림 2. Fe-22Cr-21Ni-6Mo-0.3N 강에서 관찰된 σ 상의 다양한 정대축에서의 SADP

(2) x상

x상은 carbon-dissolved 금속간 화합물 또는 $M_{18}C$ 탄화물로 해석되며, 많은 합금계에서 σ 상과 연관되어 석출된다고 보고되고 있다. 이 x상의 결정구조는 Kasper^[21]에 의해 처음 제안되었다. 일반적으로 a-Mn 형태의 bcc 구조이며 Fe-Cr-Mo계 합금인 경우 격자상수가 0.892nm인 $Fe_{36}Cr_{12}Mo_{10}$ 의 화학조성을 지닌다고 알려져 있다.

x상은 초기에는 결정립계를 따라 탄화물과 무관하게 석출하지만, 장시간 시효 후 x상 부피분

율의 증가는 탄소함량 감소를 가져오기 때문에 탄화물 석출을 감소시킨다. 결정립계 x 상 석출시 기지 내부의 Cr과 Mo 고갈부가 형성되어 $M_{23}C_6$ 탄화물이나 σ 상 석출과 마찬가지로 강의 내식성은 저하된다. 결정립계 이외에도 부정합 쌍정경계(incoherent twin boundaries)나 입내(intragranular) 석출이 장시간 시효 후에는 관찰된다^[10-12]. 그림 4는 Fe-22Cr-21Ni-6Mo-N 강재에서 관찰된 x 상의 명시야상 및 SADP를 나타낸 것이며, SADP 분석결과 기지인 오스테나이트와의 방위관계는 fcc 구조와 bcc 구조에서 가장 빈번히 관찰되는 Kurdjumov-Sachs 관계임이 확인되었다.

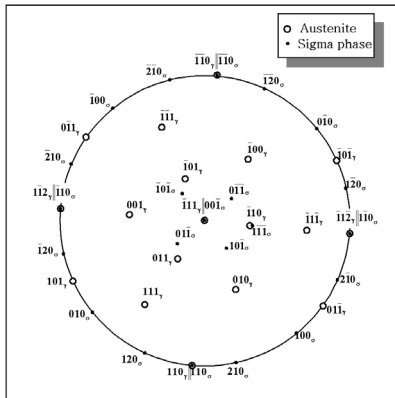


그림 3. 오스테나이트와 σ 상의 결정학적 방위 관계를 보여주는 스테레오 투영

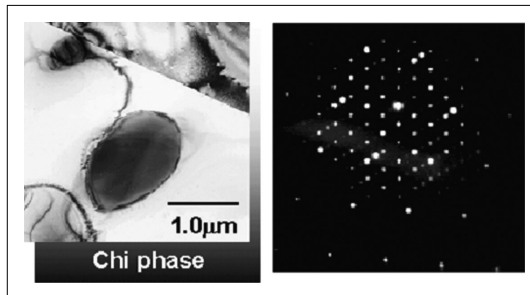


그림 4. Fe-22Cr-21Ni-6Mo-0.3N 강에서 관찰된 x 상의 명시야상 및 SADP

(3) Laves(η) 상

η 상은 Mo(Nb 혹은 Ti)를 함유한 오스테나이트계 스테인리스강에서 관찰되며 앞서 언급된 σ 상이나 x 상 보다는 상대적으로 소량 존재한다.

η 상은 격자상수 $a = 0.474-0.476nm$, $c = 0.773-0.774nm$ 를 갖는 공간군 $P6_3/mmc$ 의 hcp 결정구조를 지니며, 화학조성은 Fe_2Mo 또는 Nb나 Ti 첨가강의 경우 Fe_2Nb 혹은 Fe_2Ti 로 알려져 있다. η 상은 600-850°C 온도영역에서 장시간 시효 후 관찰되며, 냉간가공 후 η 상 형성 원소의 확산이 증가되어 석출이 촉진되는 것으로 알려져 있다.

2.2 탄화물

오스테나이트계 스테인리스강에서 관찰되는 탄화물은 fcc 결정구조의 $M_{23}C_6$, M_6C , MC 탄화물과 $orthrhombic$ 구조의 M_7C_3 이 존재한다. 이 때 탄화물을 구성하는 치환형 합금원소는 Cr이지만, Ni, Mo, Fe 등의 합금원소들이 부분적으로 Cr을 대신해서 탄화물을 이루기 때문에 M으로 표기한다. 본 절에서는 오스테나이트계 스테인리스강에서 가장 대표적으로 관찰되며 강의 제반특성에 영향을 미치는 $M_{23}C_6$, M_6C 탄화물에 대해 살펴보고, 결정구조와 격자상수가 비슷한 이 두 탄화물을 TEM을 이용하여 정확히 구별하는 방법에 대해 서술하고자 한다.

(1) $M_{23}C_6$

$M_{23}C_6$ 탄화물은 오스테나이트계 스테인리스강에서 가장 빈번히 관찰되는 탄화물로서 Fe-Mo-C계 합금에서 $Fe_{21}Mo_2C_6$ 나 Cr-Mo계 합금에서 $(Fe, Cr, Mo)_{23}C_6$ 의 형태로 나타나며, 공간군 $Fm\bar{3}m$ 에 속하는 complex fcc 구조로 격자상수는 합금조성에 따라 1.050-1.065nm 범위이며, 단위격자내에는 116개의 원자(92개의 금속원자와 24개의 탄소원자)를 함유하는 것으로 알려져 있다.

$M_{23}C_6$ 탄화물은 결정립계 → 부정합 및 정합 쌍정경계 → 입내에 순차적으로 석출되며, 기지인 오스테나이트와 원자간 상호작용 때문에 {111} 및 {110} 결정 계면을 가진다. $M_{23}C_6$ 탄화물의 결정립계 석출은 결정립계가 이동하여 한쪽은 새 결정립계를 형성하는 반면 다른 쪽은 {111} 결정면들이 톱니모양(serrated)의 형상을 지닌다고 알려져 있다. 쌍정계면을 따라 석출되는 경우 쌍정 경계면에 평행한 긴 판상 형태를 지니고, 먼저 부정합 → 정합 쌍정계면 순서로 석출된다. 입내 석출은 주로 판상이나 입방정 형태를 지닌다. 입방정 $M_{23}C_6$ 탄화물의 경우 전위에서 핵생성되어 연속적인 2차 stringer로 구성된 체인형태로 성장한다.

(2) σ 상과 $M_{23}C_6$ 탄화물의 구별

오스테나이트계 스테인리스강 중 특히 Cr과 Mo의 함량이 높은 합금의 경우 단순히 형상만으로 석출상을 구별하는 것은 거의 불가능하다. σ 상과 $M_{23}C_6$ 탄화물의 경우 대부분의 오스테나이트계 스테인리스강에서 고온 시효시 나타나며, σ 상 내부의 Fe, Cr, Mo 등의 원소함량은

합금성분 및 시효조건에 따라 매우 다양하게 나타나므로, SEM은 물론 TEM-EDS 분석만으로 두 상을 구별하기는 불가능하다.

두 상을 정확히 구분하기 위해 선택적 에칭법(preferential etching technique)과 TEM을 이용한 회절분석법이 이용되는데, 선택적 에칭법에 의한 상 구분 방법을 그림 5에 나타내었다. 그림 5(a)는 선택적 에칭을 하기 이전의 후방산란전자 이미지(BSI : backscattered electron image)이며, 그림 5(b)는 10N KOH 용액에서 2.5V전압으로 σ 상만 선택적 에칭을 행한 결과이다.

선택적 에칭을 하기 이전(그림 5(a)에는 σ 상과 $M_{23}C_6$ 탄화물을 구별할 수 없다. 선택적 에칭 후에는 그림 5(b)에 나타난 바와 같이 검은 색으로 에칭된 σ 상과 흰색으로 에칭이 되지 않은 $M_{23}C_6$ 탄화물을 구별할 수 있다. 그러나 이러한 선택적 에칭법을 이용한 상구별 방법은 석출물의 크기가 일정 이상이 되어야 한다는 제약이 따르므로 미량의 석출물이 나타나는 합금이나 시효조건에서는 사용하기는 힘들다. 가장 정확한 방법은 TEM SADP에서 기지와 두

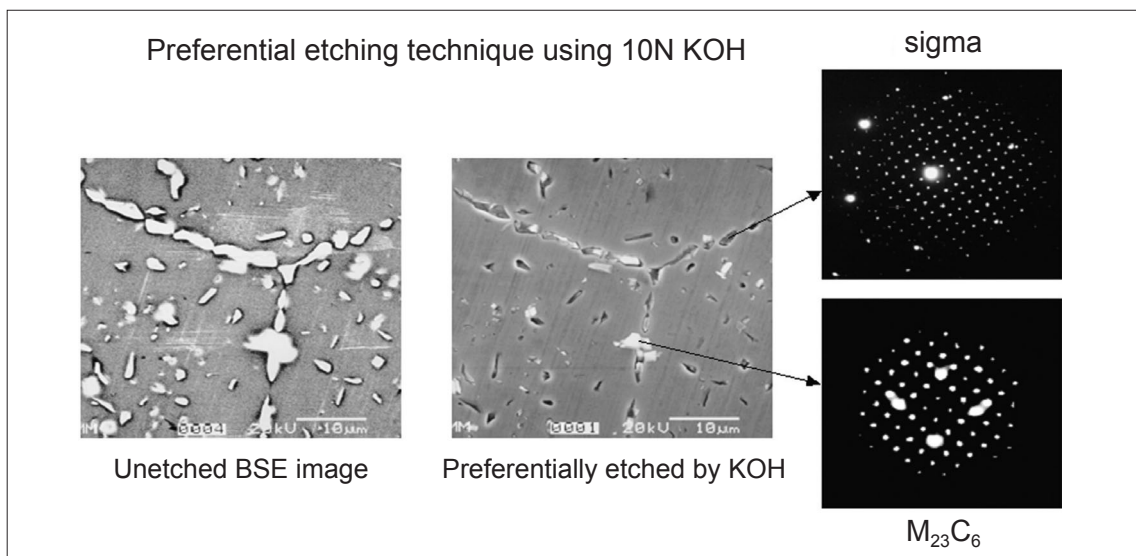
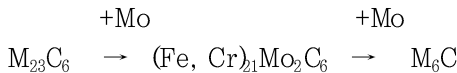


그림 5. 선택적 에칭법 및 TEM-SADP에 의한 σ 상과 $M_{23}C_6$ 탄화물의 구별

상의 서로 다른 방위관계를 이용하여 두상을 구분하는 것이다.

(3) M_6C

일반적으로 M_6C 탄화물은 고속도강, Nb 함유 스테인리스강, 317 오스테나이트계 스테인리스강에서 관찰되는데, 격자상수는 $a = 1.095-1.128\text{nm}$ 이며 공간군 $Fd\bar{3}m$ 에 속하는 diamond *fcc* 구조를 지닌다고 알려져 있다^[6-12]. Goldschmidt^[23]에 의하면 M_6C 탄화물은 Mo의 함량이 증가됨에 따라 다음의 반응에 의해 $M_{23}C_6$ 탄화물로부터 생성되며, 대부분의 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 장시간 시험시 나타난다고 알려져 있다.



(4) $M_{23}C_6$ 탄화물과 M_6C 탄화물 구별

이 두 탄화물은 격자상수의 차이가 매우 작고, 동일한 *fcc* 구조를 지니며 기지와의 방위관계 또한 cube-on-cube 관계를 나타내므로 정확한 구별은 힘들다. 그림 6은 동일한 $[001]_y$ 정대축에서 $M_{23}C_6$ 탄화물과 M_6C 탄화물의 제한시야회절상 및 SADP 분석결과를 나타낸 것이다. $M_{23}C_6$ 탄화물과 M_6C 탄화물은 속해있는 공간군(space group)이 각각 $Fm\bar{3}m$ 과 $Fd\bar{3}m$ 으로 서로 다르다. 일반적으로 $Fd\bar{3}m$ 의 공간군에 속해있는 상들은 $0kl$ ($k, l = 2n ; k + l = 4n$)의 회절(reflection)이 제약을 받게되어 (200), (420) ... 등에 해당하는 회절점은 제한시야회절상에서 나타나지 않는다. 그러나 이와는 반대로 $Fm\bar{3}m$ 공간군에 속한 상들의 경우 이러한 (200), (420) ... 등에 해당하는 회절점들은 나타난다.

그림 6(a)의 $M_{23}C_6$ 탄화물의 제한시야회절상에서 (200), (420) ... 등에 해당하는 회절점들

은 기지인 오스테나이트의 1/3되는 지점에 뚜렷이 나타나지만, 그림 6(b)의 M_6C 탄화물의 제한시야회절상에서 이러한 점들은 동일한 기지의 $[001]_y$ 방향임에도 불구하고 나타나지 않음을 볼 수 있다. 따라서 이러한 공간군의 차이점을 통해 $M_{23}C_6$ 탄화물과 M_6C 탄화물을 구별할 수 있다.

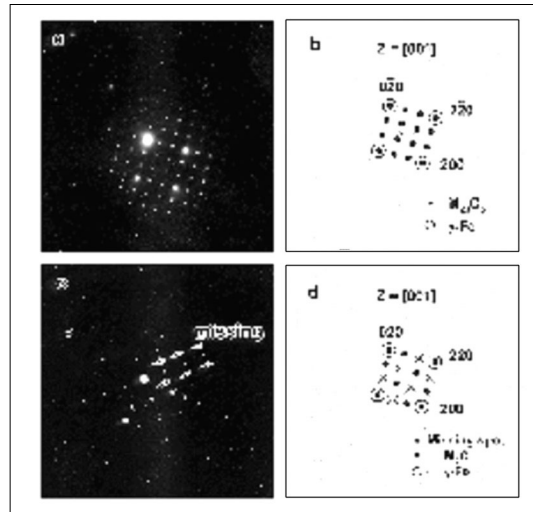


그림 6. TEM-SADP에 의한 $M_{23}C_6$ 탄화물과 M_6C 탄화물의 구별

3. 고질소 오스테나이트계 강의 석출거동

본 장에서는 질소첨가가 다양한 석출상들의 석출거동에 미치는 영향과 실제 고질소 오스테나이트계 스테인리스강에서 주된 석출상인 질화물 석출거동에 대해 살펴보았다.

3.1 질소첨가가 석출거동에 미치는 영향

(1) 탄화물

질소첨가가 탄화물 석출거동에 미치는 영향을 그림 7에 나타내었다. 질소를 첨가할 경우 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출이 억제되는데, 이는 질소 고용도가 없는 $M_{23}C_6$ 탄화물의 핵생성을 억제하

기 때문으로 알려져 있다. 그 후 전자구조에 대한 *ab initio* 계산 결과 $M_{23}C_6$ 탄화물 내 질소 고용도가 없음이 확인되었고, 이는 만일 탄소원자 중 일부가 질소로 대체되었을 경우 Cr 탄화물의 안정성이 감소됨을 의미한다.

$M_{23}C_6$ 탄화물과는 대조적으로 질소첨가가 M_6C 탄화물 석출에 미치는 영향에 대해서는 상반된 연구결과들이 제안되었다. Their 등^[18]은 질소첨가가 M_6C 탄화물 석출을 촉진하며, 이는 M_6C 탄화물의 경우 $M_{23}C_6$ 탄화물과는 대조적으로 질소고용도가 있기 때문임을 제안하였다. 저자들의 연구결과^[7]에서도 동일한 경향을 나타내었다. 그러나, Jarge lius-Pettersson^[23]의 계산결과 질소는 M_6C 탄화물 석출 구동력을 감소시킨다고 하였고, 일부 강종 들에서 이러한 실험결과를 확인하였다.

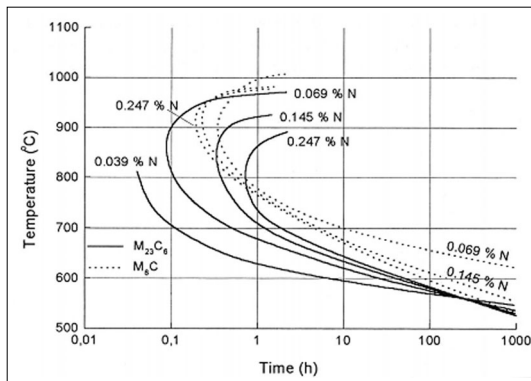


그림 7. 질소첨가가 탄화물 석출에 미치는 영향

(2) 금속간 화합물

질소첨가가 금속간 화합물인 σ , x 및 η 상의 석출거동에 미치는 영향에 관해서는 Their 등^[18]에 의해 심도있는 연구가 진행되었고, 그 결과를 그림 8에 나타내었다. 질소를 첨가한 경우 σ 및 x 상 석출이 느려지며 석출되는 온도영역도 좁은 범위로 축소되어 결국 두 상의 석출이 억제됨을 알 수 있다. 그들은 이에 대해 $M_{23}C_6$ 탄화물과 유사하게 σ 및 x 상 내 질소고용도가 없기

때문으로 설명하였고, 그 후 ThermoCalc를 이용한 계산결과 질소는 두 상의 석출구동력을 낮춤을 확인하였다.

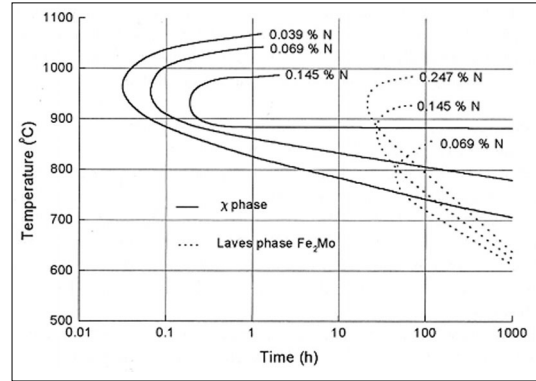


그림 8. 질소첨가가 금속간 화합물 석출에 미치는 영향

그러나, 그 후 여러 연구자들의 연구결과 질소첨가가 σ 상 석출을 억제하는 것은 분명하지만, x 상이나 η 상의 석출에 미치는 영향에 대해서는 상반된 연구결과가 많다. 즉, 합금계나 시효조건에 따라 일부 연구자들은 질소첨가가 x 상이나 η 상의 석출을 억제한다고 하였지만, 다른 연구자들은 두 상의 석출에는 영향을 미치지 않거나 오히려 석출을 촉진시킨다는 연구결과를 발표하였다.

이상의 연구결과들을 종합해 볼 때 오스테나이트계 스테인리스강에서 질소를 첨가했을 경우 σ 상과 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출을 억제한다는 사실은 분명하지만, M_6C 탄화물이나 x 및 η 상의 석출에 미치는 영향은 합금계나 시효조건에 따라서 견해차이가 있다.

그림 9는 Fe-22Cr-21Ni-6Mo 스테인리스강에 질소가 0.3wt.% 첨가된 시편(N1)과 첨가되지 않은 시편(N0)을 900°C에서 시효처리한 후 미세조직 변화를 SEM을 이용하여 관찰한 결과를 나타낸 것이다^[6-7]. 초기 1,170°C 에서 용체화 처리했을 때 관찰된 석출상은 두 시편 모두 σ 상과 $M_{23}C_6$ 탄화물이었다고, 900°C 에서 최대

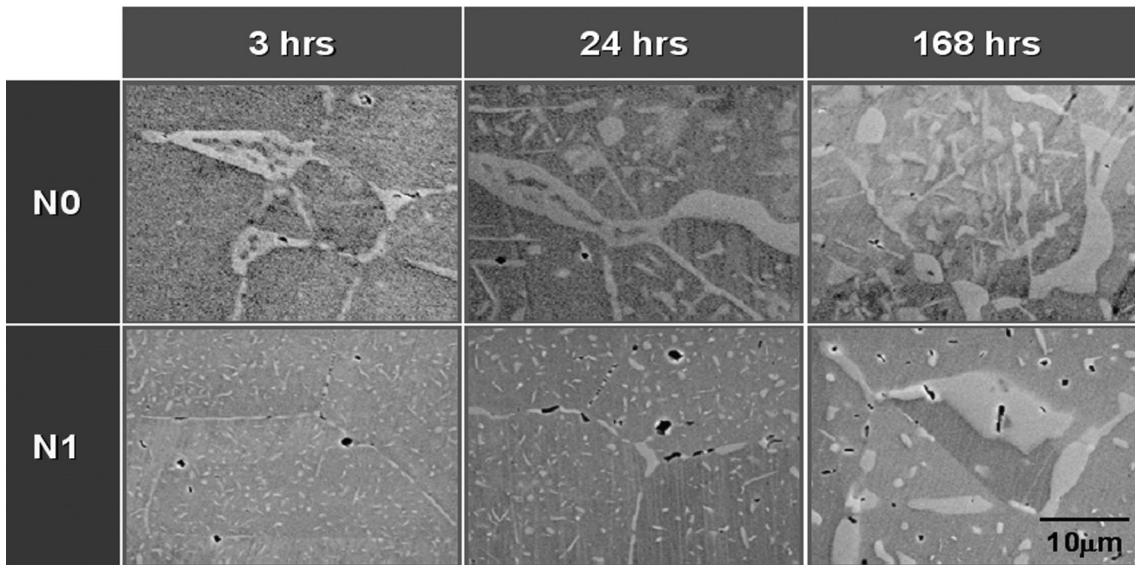


그림 9. Fe-22Cr-21Ni-6Mo-0.3N강에서 시효시간에 따른 석출거동 변화

168시간까지 시효처리하면서 미세조직을 관찰한 결과 이 두 석출상이 가장 안정하며 시효시간에 관계없이 항상 관찰되었다. 그림 9에서 알 수 있는 것과 같이 질소첨가는 σ 상과 $M_{23}C_6$ 탄화물의 석출을 억제하며 동시에 석출상의 분포를 균일하게 함을 알 수 있었다. 따라서, 그림 6-9를 통해 질소의 첨가는 오스테나이트계 스테인리스강의 내식성과 기계적 특성에 가장 큰 영향을 미치는 σ 상과 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출을 억제함을 알 수 있다. 특히 이와 같은 효과는 발전용이나 항공소재로 고온에서 사용되고 있는 오스테나이트계 스테인리스강의 수명향상에 매우 효과적일 것으로 판단된다.

3.2 질화물 석출거동

고질소 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 시효 시 관찰되는 가장 큰 특징은 앞서 언급된 여러 금속간 화합물이나 탄화물 대신 질화물이 주된 석출상으로 존재하며, 강의 합금조성이나 시효조건에 따라 일부 금속간 화합물이나 탄화

물이 시효말기에 관찰되기도 한다. 본 절에서는 Fe-18Cr-18Mn-2Mo-0.9N 합금의 시효시 관찰된 Cr_2N 상의 석출거동에 대해 살펴보기로 한다.

그림 10은 900℃에서의 시효시간에 따른 SEM 미세조직 관찰결과이다. 용체화 처리한 시편의 미세조직은 평균 80µm 결정립 크기를 갖는 오스테나이트 조직으로, 낮은 적층결함에너지를 갖는 *fcc* 결정구조의 재료가 재결정되었을 때 나타나는 소둔쌍정(annealing twin)들이 많이 관찰된다. 900℃에서 10³초 시효처리 후부터 결정립계를 따라 미세한 석출물들이 관찰되며, 10⁵초 시효처리 후에는 모든 결정립계를 따라 결정립계 석출상이 분포하고 있음을 알 수 있다. 이러한 결정립계 석출상 이외에 10⁴초 이상 시효처리 했을 경우 일부 결정립계에서 세포상 형태를 갖는 석출상이 관찰되며, 시효시간이 증가됨에 따라 이 세포상 석출상들은 여러 결정립으로 확대되고 부피분율 또한 증가함을 관찰할 수 있다.

그림 11은 900℃에서 168시간 시효처리된 시편의 미세조직을 보다 자세하게 관찰한 결과

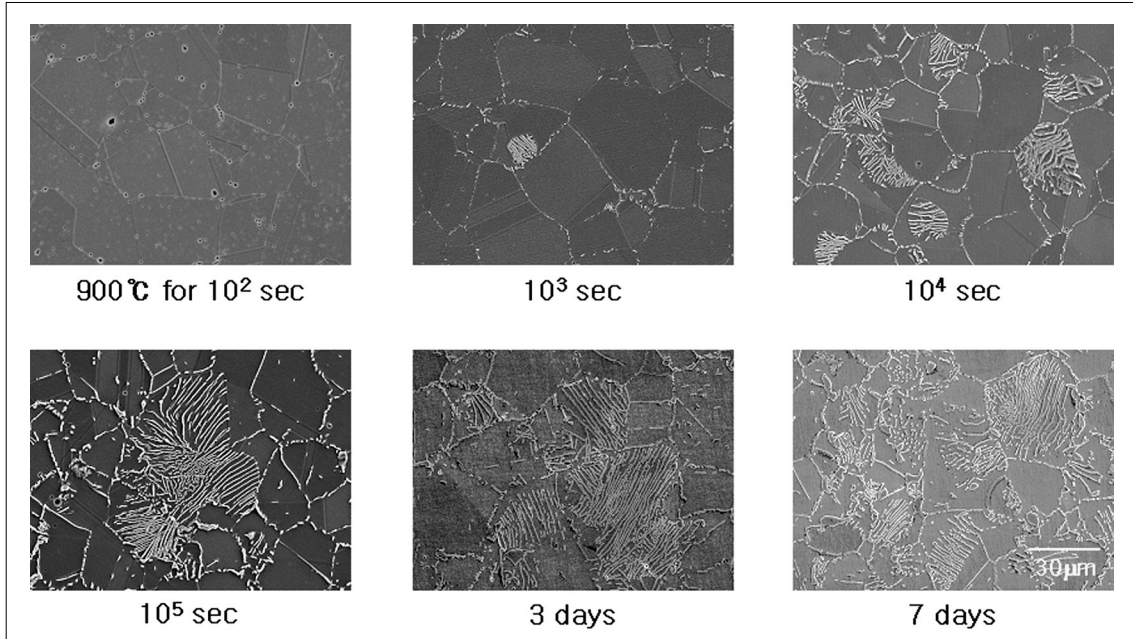


그림 10. 고질소 오스테나이트계 P900NM0 합금의 시효시간에 따른 질화물 석출거동

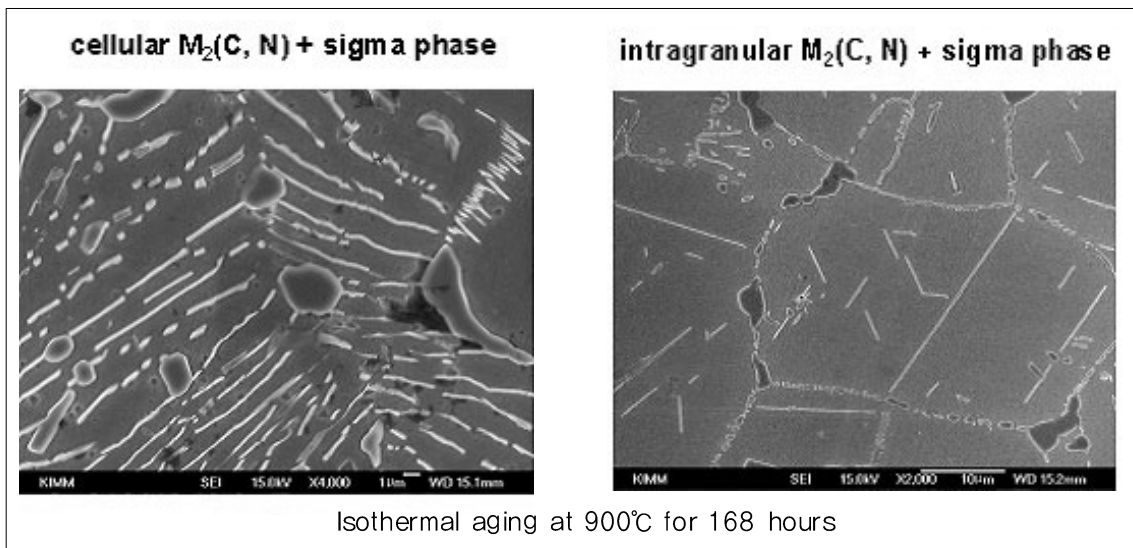


그림 11. 고질소 오스테나이트계 P900NM0 합금의 900°C에서 168시간 소요된 시편의 FEG-SEM 조직사진

를 나타낸 것이다. 그림 10의 10^3 초 이후에 관찰된 결정립계 석출상 및 세포상 석출상 이외에 결정립계 및 cell 경계에 검은색의 불균일한 σ 상이 관찰되며(그림 11(a)), 세포상 석출이 발생하지 않은 결정립 내부에는 침상의 석출상이 관찰된다. 결정립 내부에 존재하는 침상의 석출상의 경우 1) 결정립 내에 3개의 특정 결정학적 방위를 지니고 있는 것과 2) 쌍정경계를 따라 존재하는 판상형태의 두 가지 형태가 관찰된다(그림 11(b)). TEM SADP 분석결과 관찰된 결정립계, 세포상 및 입내 석출상들은 모두 $M_2(C,N)$ 석출상(간단히 Cr_2N)임을 확인할 수 있었다. 관찰된 Cr_2N 석출상의 경우 점군(point group) $\bar{3}m$, 공간군(space group) $P\bar{3}1m$ 에 속하는 *trigonal* 결정구조로 격자상수는 $a = 0.4796$, $c = 0.4470nm$ 를 지니는 것으로 나타났다.

Cr_2N 석출상은 질소함유 Cr-Ni계 및 Cr-Mn계 오스테나이트 스테인리스 강재에서 가장 일반적인 질화물로 시효시간이 경과함에 따라 결정입계 \rightarrow 세포상 \rightarrow 결정입내 형태의 석출거동을 나타낸다는 것은 잘 알려진 사실이며^[24-25], 질소고용도에 미치는 합금원소의 영향 때문에 동일한 질소함량에서 Cr-Ni계에서의 석출이 Cr-Mn계 보다 빠르다고 보고되고 있다^[1-2]. Cr_2N 석출상의 가장 큰 특징 중 하나인 세포상 석출에 대해서는 유사한 세포상 석출거동을 나타내는 2종의 치환형 원소로 구성된 합금계에서는 안정한(steady state) 성장거동을 보이는 반면, Cr_2N 석출상의 경우는 불안정한(non-steady state) 성장특성을 지닌다고 알려져 있다^[1-2]. 합금계에 따라 Cr_2N 의 세포상 석출기구에 관해서는 다음의 두 가지로 설명될 수 있다. Presser와 Silcock^[26]은 18Cr-18Mn-0.6N 강재에서 관찰된 세포상 석출의 부피분율은 Cr의 체확산(bulk diffusion)이 지배적인 인자임을 보고하였고, Vanderschaeve 등^[27]은 석출초기에는

Cr의 결정립계 확산이 그리고 시효시간이 증가함에 따라 Cr의 체확산이 세포상 석출상의 성장에 영향을 미친다고 보고하였다. 반면 Cr-Ni계 스테인리스강에서는 Kikuchi 등^[25]이 제안한 바와 같이 Cr의 확산이 아닌 질소의 장범위 확산(long range diffusion)이 $\gamma_1 \rightarrow \gamma_2 + Cr_2N$ 의 상분해 반응의 지배적인 인자로 알려져 있다. 또한 Cr-Ni계 강재의 경우 cell의 성장은 질소 원자의 재분배 때문에 가능하며, 이 때문에 cell 영역의 평균 질소농도가 미변태 기지에 비해 높다고 알려져 있다.

4. 요약

본 고에서는 그동안 보고된 여러 상용 오스테나이트계 스테인리스강에서 관찰된 석출상들에 대한 연구결과를 종합하여 정리하였으며, 고질소 오스테나이트계 스테인리스강의 석출거동과 질소첨가가 그러한 석출거동에 미치는 영향에 대해 살펴보았다. 고질소 오스테나이트계 스테인리스강은 강도, 인성, 내식성 등 제반 특성이 우수할 뿐만 아니라, 인체에 유해한 원소인 Ni를 배제하고, 질소를 이용함으로써 인체친화적·환경친화적 개념에서 생체재료, 발전설비, 항공재료 등 다양한 분야에 응용되고 있으며 향후 그 활용범위가 확대될 것으로 기대된다. 오스테나이트계 스테인리스강의 석출거동은 기계적 특성 및 내식성 등 제반 특성과 함께 매우 중요한 특성이며, 특히 고온에서 사용될 경우 다양한 석출상들이 강의 특성을 저하시키기 때문에 이에 대한 연구는 중요하다. 고질소강에 대한 연구는 1988년 처음 국제학회가 개최되었을만큼 철강재료분야에서는 새로운 issue이며, 아직 많은 부분이 연구되고 있는 실정이다. 따라서, 고질소 오스테나이트계 스테인리스강의 석출거동에 대해서도 향후 보다 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

- [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. -H. Lee and S. -J. Kim : State-of-the-Art Report, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 9 (1997) 72
- [4] T. -H. Lee, C. G. Lee and S. -J. Kim : State-of-the-Art Report, Korea Institute of Machinery and Materials, Changwon, 12 (2000) 80
- [5] P. J. Uggowitzer, R. Magdowski and M. O. Speidel : ISIJ Inter., 36 (1996) 901
- [6] T. -H. Lee and S. -J. Kim : Scr. Mater., 39 (1998) 951
- [7] T. -H. Lee, S. -J. Kim and Y. -C. Jung : Metall. Mater. Trans. A, 31A (2000) 1713
- [8] T. -H. Lee, Y. -C. Jung and S. -J. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37 (1999) 400
- [9] T. -H. Lee, Y. -C. Jung and S. -J. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 37 (1999) 1170
- [10] D. Peckner and I. M. Bernstein : Handbook of Stainless Steel, McGraw Hill Inc., (1987) 4-35
- [11] B. Weiss and R. Stickler : Metall. Trans. A, 3A (1972) 851
- [12] J. K. L. Lai : Mater. Sci. Eng., 61 (1983) 101
- [13] E. O. Hall and S. H. Algie : Met. Rev., 11 (1966) 61
- [14] B. N. Das and P. A. Boch : Trans. Metall. Soc. AIME, 218 (1960) 733
- [15] F. R. Beckitt : J. Iron Steel Inst., 207 (1969) 632
- [16] L. K. Singhal and J. W. Martin : Acta Metall., 16 (1968) 1441
- [17] J. Barcik : Mater. Sci. & Tech., 4 (1988) 5
- [18] H. Thier, A. Bxumel and E. Schmid thmann : Arch. Eisenhüttenwesen, 40 (1967) 333
- [19] S. Nenno, M. Tagaya and Z. Nishiyama : Trans. Japan Inst. Metals, 3 (1962) 82
- [20] M. H. Lewis : Acta Metall., 14 (1966) 1421
- [21] J. S. Kasper : Acta Metall., 2 (1954) 456
- [22] H. Goldschmidt : Interstitial Alloys, Plenum Press, New York (1967)
- [23] R. F. A. Jargelius-Pettersson : Z. Metallkd 89 (1998) 266
- [24] J. W. Simmons : Metall. Trans. A, 26A (1995) 2579
- [25] M. Kikuchi, M. Kajihara and S. K. Choi : Mater. Sci. Eng. A, 146 (1991) 131
- [26] R. Presser and J. M. Silcock : Mater. Sci., 17 (1983) 241
- [27] F. Vanderschaeve, R. Taillard and J. Foct : J. Mater. Sci., 30 (1995) 6035