



침입형 원소를 활용한 고기능성 스테인리스강

이태호, 하현영, 김성준
| 재료연구소

[요약문]

금속자원의 supercycling에 능동적으로 대처하기 위해 고가-희소 금속원소 절약형 합금 개발의 필요성이 대두되었고, 이를 위해 침입형 원소의 활용, 친환경 저자원 소로의 대체 등을 통해 가격경쟁력을 높이고, 고성능화를 구현할 수 있는 재료설계 기술 개발이 활발히 이루어지고 있다. 질소와 탄소 등의 침입형 원소를 적극적으로 활용한 스테인리스강 개발은 환경 및 에너지 문제에 대응하기 위한 핵심원천기술로서, 선진 철강사를 중심으로 신합금 개발, 제조공정 최적화, 고성능 구현을 위한 물성향상 기술 등 다각도로 연구가 진행되고 있다. 본고에서는 침입형 원소 첨가가 스테인리스강의 고기능화에 미치는 영향과 침입형 원소를 활용한 스테인리스 합금 개발 및 관련 기술개발 동향에 대해 살펴보았다.

1. 서 언

지속적인 산업발달에 따라 가용자원의 고갈과 에너지 부족 그리고 환경오염 문제가 경제·사회·문화 전반에 걸쳐 세계적인 관심사로 부각되고 있다. 희소원소의 고갈 위기에 대한 근본적인 해결법으로 기술선진국은 기존 구조재료에서의 희소원소의 사용감량, 환경친화성과 경제성을 갖춘 대체원소의 사용, 자원 재활용 기술 확보, 범세계적인 환경규제 대응을 국가산업의 전략적 기조로 공표하고 국가주도형 기술개발 프로그램을 수립하는 등 적극적인 대응 방안을 강구하고 있다. 이에 따라 에너지 자원 공급을 위한 원유와 천연가스 설비·채굴용 소재, 환경유해가스 저감을 위한 화학발전용 탈황설비 소재, CO₂ 발생 저감 및 연비향상을 도모한 수송기관용 재료, 사회간접자본시설의 수명연장을 위한 건축 구조물용 소재 등 보다 극한 환경에서 장시간 사용가능한 에너지 절약형 친환경 구조 재료에 대한 필요성이 대두되었다. 이에 대응하기 위해 우수한 강도 및 연성 그리고 내식성을 보유함으로써, 내구성이 높아 유지-보수비용을 저감할 수 있는 고성능 구조재료 개발이 주목받고 있다.

최근 6T로 대표되는 미래형 기술이 집중 조망되고 있는 상황에서도 구조재료의 중추적 역할을 담당하고 있는 철강산업의 지속적인 발전 및 관련 산업의 새로운 요구에 대응하기 위한 노력은 '철강재료의 고기능화' 패러다임으로 가시화되었고, 고기능성 철강 재료로서 지난 30년간 CAGR(compound annual growth rate) 5% 이상의 꾸준한 성장률을 나타내고 있는 스테인리스강 분야에서도 활발한 노력이 경주되고 있다. 스테인리스강은 니켈기 초내열 합금, 타이타늄 합금과 함께 3대 고부가가치 금속소재이며, 자동차, 발전플랜트, SOC 산업 등 현 성장동력 산업과 미래 성장동력인 에너지 및 친환경 소재 산업을 견인하는 핵심 원천 소재로 평가받고 있다. 전 세계 스테인리스 강 생산은 2009년 기준으로 2,300 만 톤, 2012년에는 3,000만 톤을 넘어설 것으로 전망되고 있고, 이를 금액으로 환산하면 대략 60조원 규모이다^[1](그림 1). 스테인리스강은 알루미늄, 구리, 탄소강 등 다른 구조용 금속소재와 비교했을 때 CAGR 지수 +5.0%로 가장 높게 평가되고 있고, 향후 구조용 철강소재의 장수명화 및 고기능화에 대한 요구가 증가되는 추세를 고려한다면 그 수요가 꾸준히 증가할 것으로 예상되고 있다^[2].

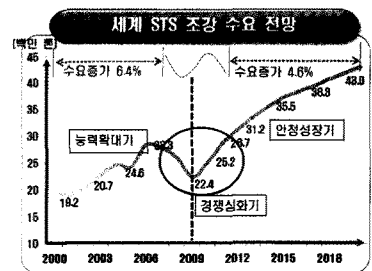


그림 1. 세계 스테인리스 조강 수요 전망 (자료: SMR, POSRI, 2009)



현재까지 알려진 180여 종의 다양한 스테인리스 강종 중 전체 수요의 가장 큰 비율(약 70%)을 차지하는 AISI 300 계열 오스테나이트계 스테인리스강은 철(Fe) 기지에 18wt.%의 크롬(Cr)과 8~12wt.% 니켈(Ni)을 포함하며, 공식저항성 향상을 위해 2wt.% 몰리브덴(Mo)을 포함하기도 한다. 주요 합금원소 중 오스테나이트 상안정화 및 가공성 향상에 효과적인 니켈의 경우, 지난 2001년 발생한 가격 폭등으로 인해 스테인리스강 산업에도 큰 변화를 가져왔고, 최근 니켈이 전략소재로 분류됨에 따라 원자재의 안정적인 확보 여부가 스테인리스강 산업의 경쟁력을 좌우하는 중요한 인자로 작용했다(그림 2). 따라서 양질의 원자재를 저렴하면서도 안정적으로 확보할 수 있는 국가차원의 대책 마련과 함께 니켈 함량을 최소화하면서도 구조재료로서 요구되는 기계적, 화학적 물성을 보유한 신합금 개발의 필요성이 대두되었다^[3].

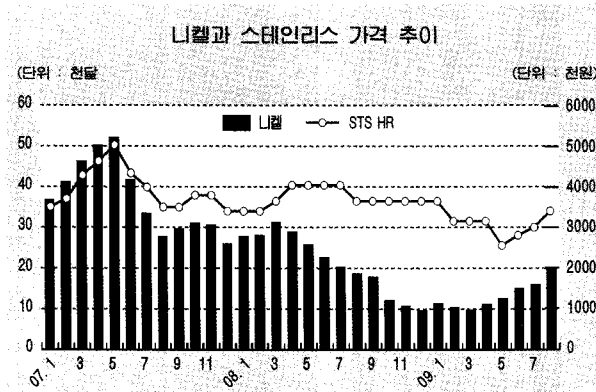


그림 2. 니켈과 스테인리스 가격 변동 추이 (2007~2009년) (자료: 한국철강신문, 2009)

침입형 원소를 활용한 스테인리스강(High interstitial alloy, HIA) 개발은 지난 세기동안 많은 연구가 진행되었고, 최근 제조공정기술의 급속한 발전에 힘입어 침입형 원소를 평형 고용한계 이상 함유한 스테인리스강 개발 및 상용화 연구도 활발히 진행 중이다. 스테인리스강의 주요 합금원소로서 침입형 원소를 적극 활용하는 것은 고기능화(고강도-고연성-고내식성 등) 구현과 함께 최소 금속자원의 supercycling 현상에 능동적으로 대처하기 위한 적절한 대안으로 인식되어 왔으며, 이러한 HIA의 개념을 그림 3에 나타내었다. 본고에서는 침입형 원소 첨가가 스테인리스강의 고기능화에 미치는 영향에 대해 살펴보고, HIA의 합금개발 및 기술개발 동향에 대해 설명하고자 한다.

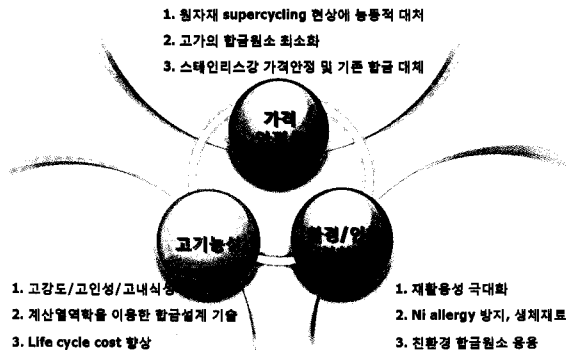


그림 3. 침입형 원소를 활용한 고기능성 스테인리스강 개념도

2. 침입형 원소에 의한 스테인리스강 고성능화

2.1 고강도화

대부분 스테인리스강은 다양한 가공열처리 공정을 통해 고기능성을 구현하는 저합금 철강 재료와는 달리 열처리에 의한 강도 향상을 기대하기 어렵다. 따라서 스테인리스강의 고강도화 구현을 위해 현재까지 시도되어온 주된 연구방향은 강도 향상에 유효한 합금원소를 첨가하여 원하는 수준의 물성을 획득하는 것이었다. 다양한 합금원소 중 스테인리스강의 강도 향상에 가장 효과적인 것은 탄소와 질소로 알려져 있으나, 탄소의 경우 스테인리스강에서 $M_{23}C_6$ 탄화물을 형성하여 스테인리스강의 부식저항성을 급격히 감소시키는 단점이 있기 때문에 합금원소로서의 사용이 제한되어 왔다. 반면 질소의 경우 스테인리스강의 강도향상에 효과적일뿐만 아니라, 내식성에 유해한 탄화물 형성을 억제한다는 장점이 있어 스테인리스강의 강화원소로 사용되어 왔다^[4]. 스테인리스강 규격 중 합금의 고유번호 뒤에 표기되는 N(예: 304LN, 316LN)은 질소첨가를 의미하며, 범용 스테인리스강에서도 소량의 질소첨가에 의한 강도 향상 혹은 물성 개선을 위한 연구는 지속적으로 진행되어 왔다. 침입형 원소, 특히 질소의 첨가가 스테인리스강의 강도 향상에 기여하는 기구는 여러 연구자들에 의해 연구되었고, 지난 30년 동안 개발되어온 고질소강을 중심으로 고용강화, 결정립계 강화, 냉간가공경화 등의 강화기구가 알려져 있다^[5]. 강화원소로서 탄소를 활용한 사례는 아직 많은 연구가 수행되지 않았기 때문에 여기서는 질소첨가에 의한 고강도화를 중심으로 살펴보기로 한다.

2.1.1 고용강화

스테인리스강에서 침입형 원소 첨가에 의한 가장 중요한 강화기구는 고용강화이며 그림 4에 나타낸 바와 같이 침입형 원소 함량이 증가함에 따라 스테인리스강의 항복강도는 선형적으로 증가하는 경향을 보인다. 철강재료에서 침입형 원소에 의한 고용강화는 주로 소성변형시 형성되는 전위의 이동을 방해하는 침입형 원소의 통계적 분포에 의한 것으로 해석해 왔지만, 고질소강의 경우 이러한 모델 이외에 단범위규칙도(short range ordering, SRO) 형성이 중요한 인자로 작용한다고 알려져 있다^[6].

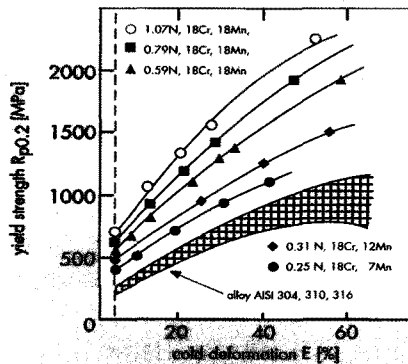


그림 4. 질소함량과 냉간가공에 따른 항복강도변화

상기된 질소함량과 항복강도의 선형적인 상관관계 이외에 고질소강이 갖는 중요한 특성은 항복강도의 온도의존성으로 그림 5에 나타낸 바와 같이 500K 이하에서 온도가 감소함에 따라 항복강도가 증가되는 현상을 보인다. Sandström과 Bergqvist^[6]는 저온에서 소성유동은 열적 활성화 과정에 의해 지배되며, 질소가 전위슬립에 대한 방해물을 생성시키거나 기존에 존재하는 방해물을 보다 효과적으로 제어하여 저온에서 항복강도를 증가시키기 때문으로 보고하였다. 그 후 낮은 적층결합에너지를 지니는 면심입방(face-centered cubic, fcc) 결정에 대한 Seeger 이



론^[7]에 기초하여 항복(유동) 응력의 온도의존성은 세 가지 기구 즉 활주전위와 전위숲과의 상호작용 그리고 나사전위에 존재하는 jog에 의한 열적 활성화 공공의 생성 기구로 설명되고 있다.

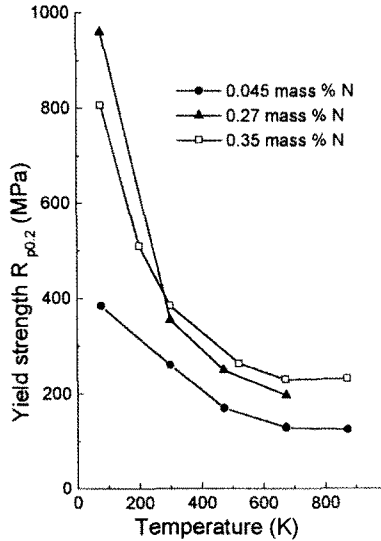


그림 5. 항복강도의 온도의존성에 대한 질소함량의 영향

2.1.2 결정립계 강화

오스테나이트계 스테인리스강에서 결정립계는 강화기구로서의 작용이 적기 때문에 질소첨가에 의한 결정립계 강화는 매우 중요한 의미를 지닌다. 결정립계 강화는 일반적으로 결정립 크기와 항복강도와의 연관성을 나타내는 Hall-Petch 방정식($R_{p0.2} = \sigma_0 + kd^{-1/2}$)에서 k 값의 증가로 표현된다. 질소첨가에 의한 결정립계 강화 기구로는 (1) 평면전위배열 (2) 냉간가공경화 그리고 (3) 결정립계 source 등의 세 가지 모델이 제안되어 있고^[5], 실험방법이나 강종에 따라 서로 상반되거나 불일치하는 경우가 많다. 최근 연구결과에 의하면 위의 세 가지 기구 이외에 질소원자가 탄소에 비해 전위와의 강한 친화력이 있음이 확인되었으며 이러한 전위의 고착 때문에 소성변형이 한 결정립에서 다른 결정립으로 전파되기 위해 보다 많은 응력이 요구된다는 기구가 제안되기도 했다^[8].

2.1.3 냉간가공 강화

질소함량 및 냉간가공에 따른 오스테나이트계 스테인리스강의 항복강도 변화를 그림 4에 나타내었다^[9]. 상용 오스테나이트계 스테인리스강인 304, 310, 316 등에 비해 질소가 첨가된 강의 항복강도가 매우 높으며, 냉간가공률이 증가됨에 따라 항복강도는 지속적으로 증가됨을 알 수 있다. 특히 상용 합금들의 경우 일정 냉간가공률 이상에서는 큰 증가를 보이지 않는 반면 질소첨가강의 경우 냉간가공률에 따라 지속적인 증가를 나타내어 최대 2,000MPa 이상의 높은 항복강도를 가진다.

2.2 우수한 부식저항성

질소와 탄소는 스테인리스강에 첨가되면 인접부 모재의 크롬을 소모하면서 안정한 크롬-질화물(CrN, Cr₂N) 또는 크롬-탄화물(Cr₂₃C₆)을 형성한다. 따라서 석출된 질화물 또는 탄화물 주변부에는 크롬 고갈영역(Cr-depletion region)이 형성되고, 이는 부식 환경에서 선택적으로 먼저 용해가 시작되는 부식발생처로 작용하게 된다. 결과적으

로 크롬-탄화물 또는 크롬-질화물이 입계와 입내에 석출하면 합금의 부식저항성은 급격히 감소하므로^[10], HIA의 부식현상을 논의하기 위해서는 포함된 탄소와 질소가 고용된 상태임이 먼저 검증되어야 한다.

석출물이 존재하지 않은 상태의 HIA에서 주목해야 할 부식현상은 크게 일반부식(균일부식, general corrosion)과 국부부식(localized corrosion)으로 나눌 수 있다. HIA에서는 니켈 함량이 낮기 때문에 황산을 비롯한 강한 산화성 용액에 노출되었을 때의 일반부식저항성에 대한 검토가 중요하다. 국부부식은 금속의 특정 지점에서 부식이 시작하여 급속히 용해가 진행되는 현상으로, 입계부식(intergranular corrosion) 또는 공식부식(pitting corrosion) 등이 이에 해당한다. HIA에서는 크롬과의 결합력이 매우 강한 탄소와 질소의 함량이 높으므로 입계부식민감도 평가가 필요하며, 또한 스테인리스강의 가장 위험한 부식형태인 공식저항성에 대한 연구와 공식저항성의 향상을 위해 부동태 피막의 보호성에 대한 조사가 요구된다. 본 절에서는 고질소강 및 HIA의 주요 부식형태에 대한 저항성 및 고용상태(solid-solution state)의 침입형 원소가 각 부식현상에 미치는 영향에 대해 고찰하고자 한다.

2.2.1 일반부식저항성

일반부식은 금속의 가장 기본적인 부식현상으로 산화성 환경에 노출된 금속 표면 전체에서 균일하게 금속이 이온으로 변환되어 용해되는 현상이다. 기존 스테인리스강에서는 크롬탄화물의 형성을 억제하기 위하여 탄소의 사용이 극히 제한적이었으므로 합금원소로서 첨가된 고용상태의 탄소가 일반부식저항성에 미치는 영향은 거의 연구된 바가 없다. 한편 고질소강의 경우 질소가 일반부식저항성을 변화시키는 양상에 대해서는 다수의 연구결과가 보고되고 있다^[11, 12]. 질소는 스테인리스강에 첨가되어 산성용액에 침지된 FeCrNiMoMn 모재의 임계용해전류밀도를 감소시키는 연구결과와^[13], 반대로 황산용액에서 AISI 316 스테인리스강의 임계용해전류밀도를 증가^[14]시키는 현상도 보고되고 있으며, 이외에 질소는 금속의 임계용해전류밀도에 영향을 미치지 않는다는^[15] 연구결과도 발표되고 있다. 이와 같이 질소가 금속의 용해속도에 미치는 영향은 연구자마다 상이한 주장을 하는 것을 볼 수 있는데 이는 질소의 영향이 모재 합금원소의 종류와 조성 그리고 용액의 pH 등에 민감하게 의존하기 때문인 것으로 보인다. 따라서 HIA를 사용할 조건의 pH, 온도, 산소 농도 등 부식환경변수에 따라 첨가된 질소가 양극용해속도를 감소시킬 수 있도록 합금 원소의 적절한 조합을 고려하여 합금의 설계가 이루어져야 한다.

2.2.2 입계부식저항성

입계부식은 스테인리스강의 결정립계에 Cr₂₃C₆ 등의 크롬화합물이 석출하여 입계 주변에 크롬 고갈영역이 형성되면 크롬 함량이 결정립내에 비해 상대적으로 낮은 입계의 크롬 고갈영역이 선택적으로 먼저 용해되는 현상이다. 이는 스테인리스강의 용접부 주위의 열영향부에서 주로 발생한다. 스테인리스강에 질소가 첨가되면 입계부식민감도를 감소시키는 것으로 알려졌는데^[16] 이는 (1) Cr-rich 탄화물의 핵생성이나 성장을 억제하고 (2) 탄소와 평형을 이루는 Cr의 활동도를 변화시키며 (3) 질소는 오스테나이트 안정화 원소이므로 결정립계를 따라 생성되는 α' 마르텐사이트의 형성을 억제하기 때문으로 알려져 있다^[17, 18]. 이와 같이 탄화물 석출에 따른 입계 예민화를 억제하는 질소의 효과는 질소의 고용한도 범위에서 가능하고, 고용한도 이상으로 질소가 첨가되면 질소 역시 Cr₂N 등의 질화물을 입계에 우선적으로 형성시키므로 탄화물 석출의 경우와 마찬가지로 강의 내식성을 감소시키는 결과를 가져온다. 따라서 HIA에서 탄소를 활용하여 기계적 특성의 증가를 도모할 경우 질소를 복합적으로 첨가하고 적절한 열처리기간을 선정하는 것이 입계부식저항성을 증가시키는 것에 유리할 것으로 판단된다.

2.2.3 공식저항성

공식부식은 금속 표면에 형성된 부동태 피막(passive film)이 국부적으로 파괴된 지점에서 금속 표면에 공식(pit)이 형성되면서 금속의 용해가 급속히 진행되는 현상이다. 질소는 스테인리스강의 공식저항성을 현저히 향상시키며 스테인리스강 대부분의 합금계와 부식환경에서 그 효과가 뚜렷이 나타난다. 이러한 효과는 스테인리스강 합금원소의 함량비로부터 강의 공식저항성을 예측하는 지수인 pitting resistance equivalent number



($PREN = Cr(wt.%) + 3.3Mo(wt.%) + 16 \sim 30N(wt.%) - Mn$)에 정량화되어 있다. 질소가 공식저항성을 향상시키는 기구는 많은 연구자들에 의해 다양하게 제시되었으며^[11, 12] 크게 질소가 부동태 피막의 보호성을 증가시키는 기구와 질소의 용해가 국부적인 용액을 변화시키는 기구로 나누어 볼 수 있다. 상세히 살펴보면 먼저 부동태 피막의 보호성을 증가시키는 기구로 (1) 질소는 모재의 용해 중에 피막/모재 계면에 농축되어 모재를 보호하며 (2) 부동태 산화피막에 질소가 포함된 oxy-nitride 피막을 형성시켜 피막의 보호성을 증가시키는 연구결과가 보고되었다. 다음으로 용액을 변화시키는 기구로 (3) 모재의 질소가 용해될 때, $[N] + 4H^+ + 3e^- = NH_4^+$ 반응을 통해 용액 중의 H^+ 를 소모, 용액의 pH를 증가시켜 재부동태 속도를 증가시키며 (4) 용해된 질소 및 형성된 NH_4^+ 는 NO_2^- , NO_3^- 등의 음이온을 형성시킴으로서 Cl^- 음이온이 피막의 표면에 흡착하는 것을 방해하여 공식저항성을 향상시키는 것으로 보고되고 있다.

고용된 탄소 또한 공식저항성을 향상시키는 연구결과가 보고되었다. 450~500°C에서 표면 탄화처리를 한 316L 스테인리스강에서 공식저항성이 현저히 향상된 결과를 얻었으며^[19], Speidel^[20]은 탄소를 포함시킨 공식저항성 예측지수(MARC= $Cr+3.3Mo+20C+20N-0.5Mn-0.25Ni$)를 제안하면서 탄소의 공식저항성 향상능을 질소와 동등한 수준으로 평가하고 계수 20을 부여하였다. 실제로 상용 스테인리스강의 공식저항성을 공식이 일어나는 임계온도로 측정된 결과 제시된 예측지수와 잘 부합하는 것을 아래 그림 6에서 확인할 수 있다.

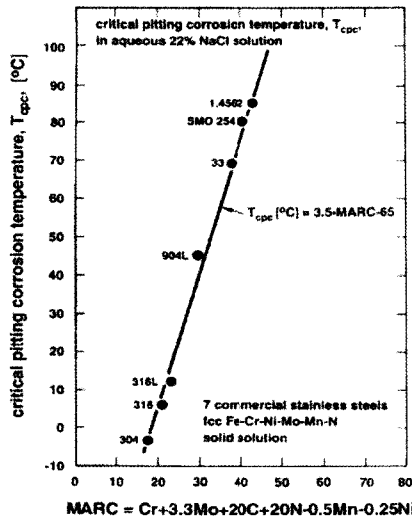


그림 6. 상용 오스테나이트계 스테인리스강의 공식저항성 예측지수와 임계공식온도의 관계

현재까지 HIA의 일반부식 및 국부부식저항성은 질소의 영향에 대한 연구가 대부분이며 탄소의 영향에 대한 연구는 초기단계이다. 고용상태의 질소는 스테인리스강의 공식저항성을 현저히 향상시키며 모재의 합금원소 크롬, 몰리브덴, 니켈 등과 시너지효과를 나타내기도 한다. 또한 질소는 스테인리스강의 일반부식저항성을 변화시키지만 모재의 합금조성과 부식환경(pH, anion의 종류 등)에 민감하게 달라지는 특징을 나타낸다. 탄소 또한 공식저항성을 증가시키는 것으로 보고되었고 일반부식저항성 및 다른 부식형태에 대한 연구결과가 추가적으로 요구된다. 이후 HIA를 실제 구조재료로 적용하기 위해서는 응력부식(응력부식균열, stress corrosion cracking) 저항성에 대한 연구결과가 필요하다. 응력부식은 금속구조물이 지속적인 인장응력을 받으면서 동시에 부식 환경에 노출될 때, 산화반응과 인장응력에 의한 구조물의 변형이 협동적으로 작용하여 구조물에 취성균열이 일어나는 부식 현상으로 구조재료가 실제 산업현장에 적용되었을 때 장기간의 수명 예측에 대한 기초자료로 매우 중요하다. 마지막으로 용접을 포함한 열영향을 고려해야 하는 가공과정을 HIA에 적용하기 위해, 입계부식저항성을 향상시키는 방안 또한 추후 연구되어야 할 부분이다.

2.3 변형거동

면심입방 결정구조를 갖는 오스테나이트계 스테인리스강은 소성변형시 온도, 합금조성, 응력상태 등 금속학적 인자에 따라 변형유기 마르텐사이트 변태, 변형쌍정(deformation twinning), 교차슬립 등 다양한 변형모드를 나타낸다. 이러한 변형모드를 결정하는 주요한 인자인 적층결합에너지(stacking fault energy, SFE)의 경우 재료의 고유한 상수 값으로 알려져 있고, 최근 자동차용 강판으로 많은 연구가 수행되고 있는 TWIP(Twinning-induced plasticity) 강 의 예와 같이 합금원소 제어를 통한 SFE 제어 기술이 합금개발 및 우수한 기계적 특성 확보를 위한 주요 기술적 과제로 인식되어 왔다. 기존에 알려진 바에 의하면 SFE가 가장 낮은 영역에서는 변형유기 마르텐사이트 변태(그림 7)가 발생하고, 점차 SFE가 증가함에 따라 변형모드가 변형쌍정(그림 8)으로 전이되다가 가장 SFE가 높은 영역에서는 전위셀 형성이나 교차슬립이 주된 변형기구라고 알려져 있다^[21]. 특히 전체 합금원소 함량에 비해 미량 첨가되는 침입형 원소의 경우 다른 합금원소에 비해 SFE에 미치는 영향이 10배 정도 크다고 알려져 있어 침입형 원소가 SFE 변화에 미치는 영향에 대해서는 많은 연구가 진행되었다. 종래 질소함량이 높지 않은 오스테나이트계 스테인리스강에 대해서는 주로 질소함량이 증가함에 따라 SFE가 감소한다는 연구결과^[22]가 주를 이루는 반면, 최근 질소함량이 높은 고질소강의 경우 오히려 질소함량 증가가 강 의 SFE를 증가시킨다는 결과^[23]와 함께 질소함량의 범위와 합금조성에 따라 질소함량과 SFE 변화는 비선형적인 상관관계를 갖는다는 연구결과^[24]도 다수 보고되고 있다. 이와 같은 연구결과와의 차이는 연구에 사용된 대상합금의 조성의 차이와 SFE를 평가하는 실험적 방법의 차이 때문이며 XRD, TEM 분석기법을 중심으로 SFE를 신뢰성있게 측정하는 연구가 많이 수행되었다^[25].

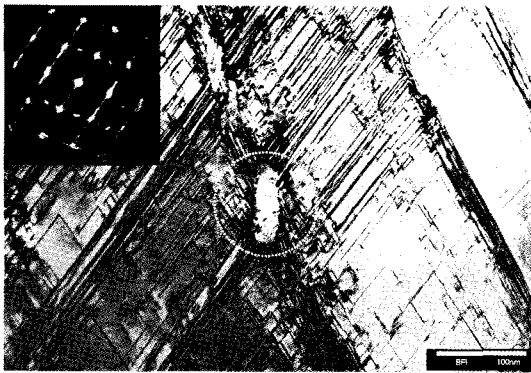


그림 7. 낮은 SFE 합금에서 관찰된 변형유기 마르텐사이트 변태

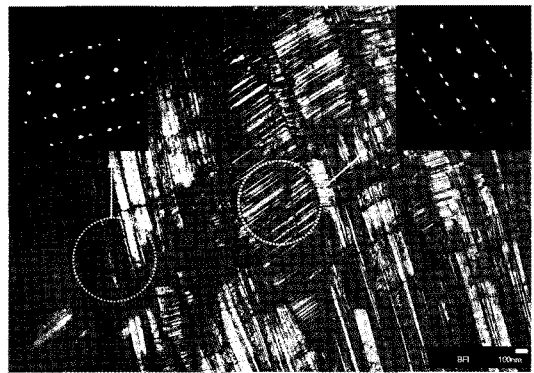


그림 8. 높은 SFE 합금에서 관찰된 변형쌍정

최근 본 연구팀에 의해 개발된 Fe-18Cr-10Mn-N-C 합금에서 중성자 회절과 TEM 분석을 통해 오스테나이트계 스테인리스강에서 침입형 원소 함량(N+C)과 SFE는 선형적인 상관관계를 갖는다는 연구결과가 보고되었고, 이를 그림 9에 나타내었다^[26]. 실험적으로 측정된 중성자 회절 profile을 보다 정확히 해석하기 위해 Rietveld whole-profile fitting과 double-Voigt size-strain 해석의 2단계 분석기법을 적용하였고, TEM 미세조직 분석을 통해 SFE가 증가함에 따라 변형모드가 변형유기 마르텐사이트 변태(그림 7)→혼합모드→변형쌍정 형성(그림 8)으로 점진적으로 변화함을 확인하였다. 또한 침입형 원소로 첨가된 질소와 탄소 모두 오스테나이트 안정화 원소이기 때문에 질소와 탄소 총 함량이 증가함에 따라 변형유기 마르텐사이트 변태가 억제됨을 확인하였고, cm 스케일의 정보를 얻을 수 있는 중성자 회절 분석을 SFE 값 측정에 이용할 수 있음을 최초로 보여주었다. SFE 값과 침입형 원소 함량에 따른 변형 미세조직 변화를 그림 10에 나타내었다.

미량 첨가된 침입형 원소에 의한 SFE 변화가 강 의 변형모드를 변화시킬 수 있다는 사실은 동일한 합금계에서 침입형 원소 함량 변화를 통해 개발된 합금의 실제 사용환경에 따라 다양한 물성을 유연하게 구현할 수 있음을 의미하며, 이는 향후 구조용 소재로서의 활용범위를 넓혀갈 수 있을 것으로 판단된다. 즉 비자기적 특성이 요구되지 않고



우수한 강도-연성의 밸런스가 중요한 분야에서는 낮은 SFE를 갖고 변형유기 마르텐사이트 변태를 적극 활용한 강재를 적용할 수 있는 반면 비자성과 우수한 내식성이 요구되는 전통적인 오스테나이트계 스테인리스강의 활용분야에는 높은 SFE를 갖는 합금을 활용할 수 있다.

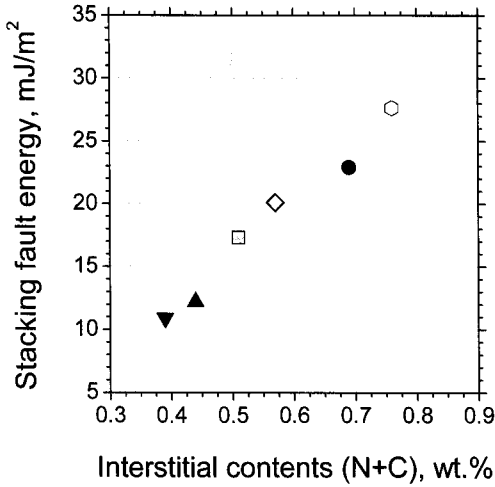


그림 9. 침입형 원소 총합량에 따른 SFE 변화

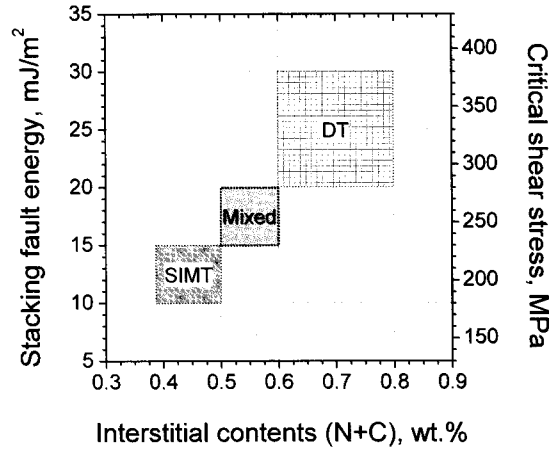


그림 10. SFE 및 침입형 원소 함량에 따른 변형미세조직 변화

3. 침입형 원소 활용 스테인리스강(HIA) 기술 개발 동향

3.1 합금개발 동향

3.1.1 300계열 대체 니켈저감형 스테인리스강

니켈 함량을 최소화한 스테인리스강 개발은 니켈 대체용 합금원소의 선택과 니켈 함량 감소에 수반된 제반특성(오스테나이트 안정성과 강도, 연성, 성형성, 내식성 등) 저하를 극복하는 것을 목표로 시작되었다. AISI 200계 합금으로 대표되는 Fe-Cr-Mn계 합금이 그 시작이며, 이는 지난 5년간 생산점유율이 약 2배로 증가하였고 2010년에는 현재의 점유율 10% 수준에서 20% 가까이 상승할 것으로 예상되고 있다(그림 11). 이러한 노력은 보다 우수한 공식

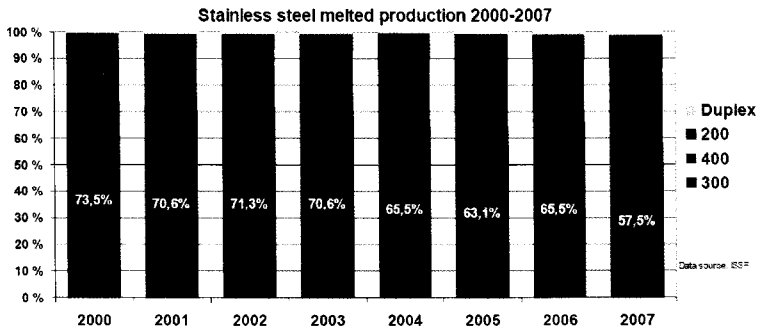


그림 11. 스테인리스 강종별 조강생산 변화 추이

및 응력부식균열 특성이 요구되는 분야에 사용되었던 오스테나이트계 316 합금이나 듀플렉스계 2205 합금을 대체할 수 있는 신합금 개발로 이어졌고, Nitronic 19D(AK Steel), AL 2003(ATI Allegheny Ludium), LDX2101(Outokumpu Stainless) 등이 그 대표적인 예이다. 이와 같은 듀플렉스계 스테인리스강의 경우 범용 듀플렉스계 2205 합금과 크롬 및 질소함량이 유사하지만 고가의 니켈과 몰리브덴 함량이 절반 수준이기 때문에 원재료 비용이 316 및 2205 합금과 비교하여 약 45~55% 정도 수준에 불과하며, 동시에 고가 원소의 가격변동에 영향받지 않는 안정한 경제성을 확보할 수 있다는 장점이 있다.

3.1.2 고질소 스테인리스강

고니켈 스테인리스강의 대체소재로서 경제성, 내구성 및 환경친화성이 우수한 ‘침입형 원소 활용 고기능성 스테인리스강(HIA)’ 패러다임이 구현된 것은 고질소강이 개발되면서 부터이다. 고질소강은 대기압 하에서 고용한계 이상 질소를 함유한 강재로 가압용해법, PESR(pressurized electroslag remelting), 분말야금법, 고상질화법 등 다양한 제조공정기술 발전에 힘입어 현재 발전소용 지지링(retaining ring, 그림 12)에서 생체재료에 이르기까지 다양한 분야로 확대 적용되고 있다. 고질소강에 대한 연구가 본격적으로 시작된 시점은 제1회 고질소강 국제학술대회가 프랑스 Lille에서 개최된 1988년으로 볼 수 있으며, 그 후 1990년 독일 Achen로부터 2009년 러시아 Moscow까지 총 아홉 차례 국제학술대회가 개최되었다.

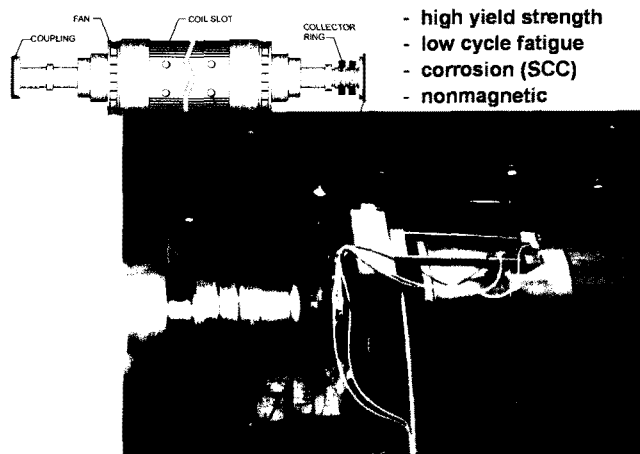


그림 12. 고질소강 적용의 대표적인 예인 발전기 지지링(retaining ring)

고질소강에 대한 연구는 유럽과 일본을 중심으로 선도되어 왔으며, 대학과 연구소를 중심으로 정부 및 산업계의 지원 하에 합금설계의 바탕이 되는 질소첨가강의 열역학 데이터베이스 구축, 질소와 치환형 원소의 상호작용 규명, 질소효과의 학문적 규명을 위한 원자단위의 전산모사, 고질소강의 제조공정 및 신합금 개발, 고질소강의 특성평가 및 합금원소의 영향 규명 등에 대해 폭 넓은 연구가 진행되었다. 특히 유럽은 공업적인 응용에서 괄목할만한 성과를 나타내고 있어 발전설비용 기계부품에서 산업 기반 소재에 이르기까지 다양한 산업현장에 고질소강을 적용하고 있다. 또한 구조용 소재로의 적용 이외에 근래 유럽등지에서 범규화의 움직임은 보이고 있는 ‘인체 알레르기를 유발하는 금속사용의 제한(Directive 94/27/EC 1994)’이라는 관점에서 인체에 유해한 Ni 사용을 배제한 의료 및 생체재료로의 고질소강에 대한 새로운 수요가 창출되고 있으며, 이러한 인체 및 환경친화성을 갖춘 고질소강의 수요는 계속 증가될 전망이다.^[27]



3.1.3 질소와 탄소 복합첨가 스테인리스강

고질소강의 경우 우수한 강도 및 연성의 밸런스와 부식저항성이 우수하기 때문에 구조용 철강재료로 적용하기 위한 활발한 연구가 진행되었다. 하지만 고질소강 개발의 가장 큰 장애요인은 설비자체가 고가이면서 복잡한 제조공정을 거쳐야 한다는 점이다. PESR과 같은 가압공정의 경우 액상상태에서 높은 질소함량을 확보함과 동시에 응고 도중 질소고용도가 급격히 감소되는 델타페라이트 영역을 극소화할 수 있다는 장점 때문에 대형 고질소강 주괴제조에 필수적이지만, 기존 스테인리스강 제조 설비를 개조하거나 새로운 설비도입이 불가피하기 때문에 상업화에는 어려움이 있었다.

기존 AISI 200계열 합금이나 고질소강이 갖는 lean alloy 개념을 구현하면서도 제조공정 자체에서도 가압공정을 배제한 lean manufacturing process를 지향할 수 있는 새로운 시도가 침입형 원소인 탄소와 질소를 복합첨가한 HIA 개발을 통해 시도되었다. HIA의 경우 질소와 탄소의 복합첨가에 의해 가압공정을 거치지 않고도 안정된 오스테나이트 기지조직을 확보할 수 있고, 첨가되는 두 침입형 원소의 함량(C+N, C/N)에 따라 강도, 연성, 내식성 등 다양한 물성을 유연하게 구현할 수 있다는 장점이 있다. 현재 Böhler Edelstahl사의 P558 합금이 상용화 되어 있으며 이 외에 미국, 일본, 독일 등에서 일부 자체 개발 강종에 대한 실험실 규모의 연구가 진행되었으나, 아직까지는 시작 단계에 있다고 볼 수 있다^[3].

3.1.4 비(非)오스테나이트계 스테인리스강

전 세계 듀플렉스 스테인리스강 시장의 과반을 점유하고 있는 핀란드의 Outokumpu사는 기존 듀플렉스 스테인리스강보다 니켈함량을 크게 낮추고 질소함량을 높은 LDX 2101®(21.5Cr1.5Ni0.3Mo0.22N) 합금을 개발하였고, EU 규격을 만족시킴으로써 건축부재, 보강재, 저장탱크, 급수관 등에 적용하기 위해 대량생산 체제를 구축하였다. 미국 최대 스테인리스 생산사인 ATI Allegheny Ludlum은 새로운 듀플렉스 스테인리스강인 AL2003TM 합금을 개발하였고 담수설비, 저장탱크, 건축부재, 석유/가스 산업 등 다양한 분야로의 적용을 추진하고 있다. 국내의 경우 포스코가 듀플렉스계 POSDUO 합금을 개발하여 300계 스테인리스강의 대체 수요 창출을 목표로 대량생산 하고 있으며, 포스코 연구개발 6대 전략과제의 일부로 400계 스테인리스강의 품질 및 제조기술 향상 과제를 진행하여 자동차 배기계에 적용하기 위한 페라이트계 스테인리스강 개발 및 기반 기술을 확립하였다.

3.2 제조공정 기술

스테인리스강의 고기능화 구현을 위해 침입형 원소를 합금원소로 적극 활용하기 위해서는 먼저 침입형 원소를 안정적으로 첨가하는 제조공정 기술이 확립되어야 하며, 이를 위해 선진철강사에서는 보다 효과적이면서 동시에 경제적인 방법으로 침입형 원소를 첨가하기 위한 제조공정기술을 연구하고 있다. 대표적인 제조공정을 간략히 설명하면 다음과 같다.

3.2.1 가압용해법

가압용해에 의한 고질소강 제조는 유도용해로나 플라즈마 용해로를 이용하며 주로 고질소 함량을 지닌 실험실적 규모의 제조방법에 이용되고 있다. 가압용해법에 의한 공업적 규모의 고질소강 제조에는 PESR 법이 가장 널리 사용되고 있는데, 그림 13은 독일의 VSG Energie-und Schmiedetechnik사에서 개발한 PESR 장비의 개략도를 나타낸 것이다. 이 장비는 최대 압력 42bar까지 가압이 가능하며, 직경 1000mm에 무게 20톤의 주괴(ingot) 제조가 가능하다. VSG사에서는 PESR 장비를 사용하여 오스테나이트계 고질소강인 P900과 P2000 그리고 마르텐사이트계 고질소강인 CRONIDUR계 합금을 생산하고 있다. PESR법은 기존 ESR 제조공정과 유사하게 원하는 조성의 전극을 가압 containment 내에서 재용해하여, 질소는 Si₃N₄ granule 형태로 지속적으로 첨가된다. 이 PESR 제조방법은 질소 함량을 높일 수 있는 효율적인 설비이며, 강의 청정도와 오스테나이트계 스테인리스강의 인성향상에 매우 큰 장점이 있다^[6]. 그러나 설비자체가 고가이며, 질소주입 시 실리콘 질화물을 활용하기 때문에 생산품 내에 실리콘 함량이 높다는 단점이 있다.

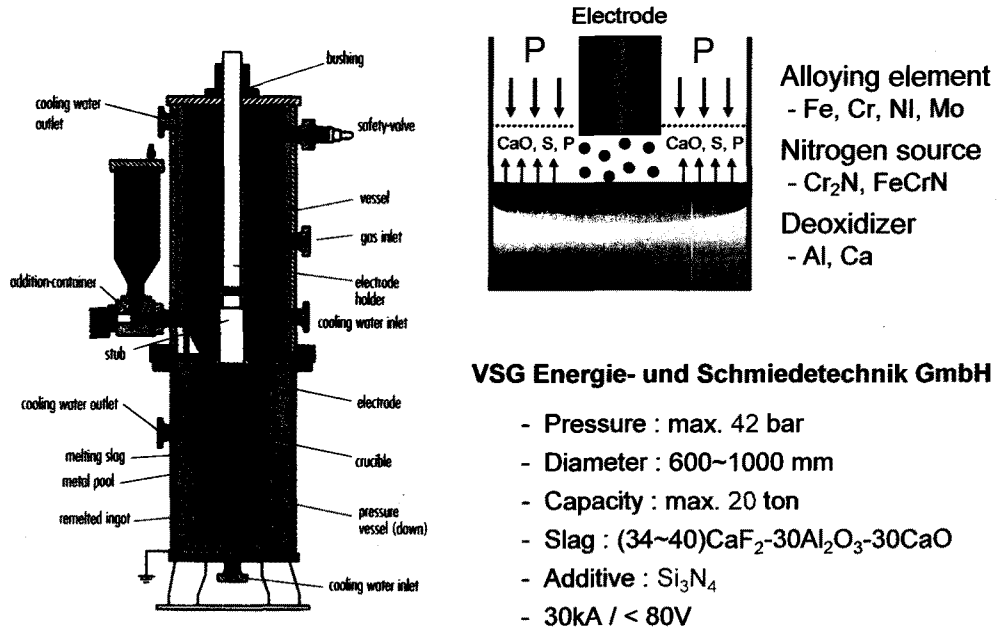


그림 13. PESR(Pressurized electro-slag remelting) 개념도

3.2.2 분말야금법

용탕상태에서 가압 혹은 합금원소 첨가를 통해 고질소강을 제조하는 방법 이외에 확산을 통한 열적 방법이나 밀링을 통한 기계적 방법에 의해 철강분말에 질소가스를 주입하여 고질소강을 제조할 수 있다. 질화처리와 질화처리된 분말을 HIP (hot isostatic pressing) 나 fluidized bed를 이용하는 방법, 단일공정 소결법을 이용하여 소규모 고질소강 부품을 제조하는 분말야금 공정 그리고 metal injection molding (MIM) 공정을 통해 net-shape 부품의 대량생산에 적합한 방법 등 다양한 분말야금 제조공정이 알려져 있다.^[28]

3.2.3 고상질화법

상기 고질소강 제조방법은 모두 bulk 상태에서 강내 질소함량을 높이는 방법인데 반해 고상질화법은 박판소재 혹은 표면경화를 목적으로 질소를 활용하는 방법이다. 기존 질화처리는 강의 오스테나이트 변태개시 온도인 Ac₁ 이하 페라이트 영역에서 이루어지고, 표면에 형성된 compound zone, diffusion zone 등 질화층 형성을 통해 강의 경도, 표면특성, 부식저항성 등을 향상시킨다. 반면 고상질화처리법은 질소고용도가 높은 오스테나이트계 영역에서 이루어지고 온도, 질소가스 분압, 합금조성 등에 따라 표면에서 중심부까지 다양한 미세조직으로 구성된 복합조직을 구현할 수 있다. 알려진 최적의 고상질화처리 조건은 1100~1150℃ 온도구간, 0.1~3bar 질소분압, 24 시간 이내의 질화처리 시간, 시편두께 3mm 이하 등이 알려져 있다.^[5]

4. 요약

금속자원의 효율적인 활용 및 희소원소의 보호를 위해 고가-희소 금속원소 중심의 고합금 소재를 대체할 수 있는 합금원소 절약형 합금 개발의 필요성이 대두되었다. 이를 위해 침입형 원소의 활용, 친환경 저가원소 대체 등을 통해 가격경쟁력을 높이고, 합금성분계의 최적화를 통하여 고성능화를 구현할 수 있는 재료설계 기술 개발이 활발히 이루어



어지고 있다. 기존에 제한적으로 사용되어오던 질소와 탄소 등의 침입형 원소를 적극적으로 활용한 스테인리스강 개발은 환경 및 에너지 문제에 능동적으로 대응하기 위한 핵심원천기술로서, 선진 철강사를 중심으로 신합금 개발, 제조공정 최적화, 고성능 구현을 위한 물성향상 기술 등 다각도로 연구가 진행되고 있다. 니켈 고갈과 자원 전략화로 인한 가격 불안정성 때문에 니켈 저감형 합금개발로 시작된 연구는 이후 고질소강의 개발로 발전되었고, 그 후 고질소강 제조에 필요한 가압공정을 배제한 질소와 탄소 복합첨가 스테인리스강 개발까지 다단계의 발전을 거듭해 왔다. 유럽과 일본 등 전통적 철강강국에 비하여 국내의 연구 현황은 실험실 규모의 연구가 주를 이루며 상용화 연구는 초기단계이다. 그러나 현재 우리나라가 세계 4위의 스테인리스강 생산능력을 갖추고 있고, 발전설비, 유정설비, SOC 산업 등 사회기반사업 육성을 위한 정부차원의 지속적인 투자가 이루어지고 있기 때문에 산·학·연 공동의 유기적이고 체계적인 연구개발이 이루어진다면 향후 고기능성 스테인리스강 개발 기술도 세계적 수준으로 도약할 수 있을 것으로 기대된다.

❁ 참고 문헌

- [1] International Stainless Steels Forum, <http://www.worldstainless.org/>
- [2] 소재기술백서, 재료연구소 (2010)
- [3] 하현영, 이태호, 오창석, 김성준, 기계와 재료, 21 (2009) 104.
- [4] T.H. Lee, C.S. Oh, H.N. Han, C.G. Lee, S.J. Kim, S. Takaki, Acta Crystallographica, B61 (2005) 137.
- [5] V.G. Gavriljuk, H. Berns, High Nitrogen Steels, Springer Press (1999)
- [6] R. Sandström, H. Bergqvist, Scand. J. Metall., 6 (1977) 156.
- [7] A. Seeger, Phil. Mag., 45 (1954) 771.
- [8] V. G. Gavriljuk, Scripta Mater., 52 (2005) 951.
- [9] G. Stein, I. Hucklenbroich, H. K. Feichtinger, Mater Sci Forum, 318-320 (1999) 151.
- [10] H.Y. Ha, Hy.S. Kwon, Electrochim. Acta, 52 (2007) 2175.
- [11] P.R. Levey, A. van Bennekom, Corrosion, 51 (1995) 911.
- [12] R.F.A. Jargelius-Pettersson, Corros. Sci. 41 (1999) 1639.
- [13] G.P. Halada, D. Kim, C.R. Clayton, Corrosion, 52 (1996) 36.
- [14] J.E. Truman, HNS 88, (London) 225.
- [15] G. Lothongkum, P. Wongpanya, S. Morito, T. Furuhashi, T. Maki, Corros. Sci., 48 (2006) 137.
- [16] S.L. Chou, M.J. Tsai, W.T. Tsai, J.T. Lee, Materials Chemistry and Physics 51 (1997) 97.
- [17] T.A. Mozhi, W.A.T. Clark, K. Nishimoto, W.B. Johnson, D.D. Macdonald, Corrosion, 31 (1985) 555.
- [18] H. Hänninen, Materials Science Forum, 318~20 (1999) 479
- [19] F.J. Martin, E.J. Lemieux, T.M. Newbauer, R.A. Bayles, P.M. Natishan, H. Kahn, G.M. Michal, F. Ernst, A.H. Heuer, Electrochem. Solid-State Lett., 10 (2007) C76-C78.
- [20] M.O. Speidel, Mat.-wiss. u. Werkstofftech., 37 (2006) 875.
- [21] L. Remy, A. Pineau, Mater. Sci. Eng., 26A (1976) 123.
- [22] R.E. Schramm, R.P. Reed, Metall. Trans., 6A (1975) 1345.
- [23] V.G. Gavriljuk, Y. Petrov, B. Shanina, Scripta Mater., 55 (2006) 537.
- [24] M. Fujikura, K. Takada, K. Ishida, Trans. Iron Steel Inst. Jpn., 15 (1975) 464.
- [25] R.P. Reed, R.E. Schramm, J. Appl. Phys., 45 (1974) 4705.
- [26] T.H. Lee, E.J. Shin, H.Y. Ha, C.S. Oh, S.J. Kim, Acta Mater., 58 (2010) 3173.

[27] 이태호, 김성준, 기계와 재료, 9 (1997) 72.

[28] H.E. Hänninen, Steel Grips, 2 Suppl. High Nitrogen Steels, (2004) 371.



이 태 호

· 재료연구소 철강재료연구그룹 책임연구원
· 관심분야 : 결정학적 특성 해석
· E-mail : lth@kims.re.kr



하 현 영

· 재료연구소 철강재료연구그룹 선임연구원
· 관심분야 : 부식 특성 연구
· E-mail : hyha2007@kims.re.kr



김 성 준

· 재료연구소 선임연구본부장
· 관심분야 : 신합금 개발
· E-mail : sjkim@kims.re.kr