

스테인레스강중의 Ti첨가에 따른 질소용해도 측정

이영욱^{1*}

¹호원대학교 국방과학기술학부

Measurement of Nitrogen Solubility with Ti addition in Stainless Steel

Young-Uk Lee^{1*}

¹Div. of Defense Science & Technology, Howon University

요 약 액상의 304스테인레스강중의 질소용해도와 질화물 형성관계를 시료채취법을 이용하여 측정하였으며, 이를 열역학적 함수로 규명하였다. 용융 304스테인레스강의 온도가 높을수록 질소용해도는 증가하였으며, 스테인레스강은 1기압의 질소 분위기하에서 0.3wt.% 이상의 Ti 첨가시 Ti계 질화물이 형성되었다. 또한 스테인레스강중에 Ti 첨가로 형성된 질화물은 TiN으로 판명되었다

Abstract Nitrogen solubility and nitride formation in liquid 304 Stainless steel has been measured by sampling method at various temperatures. Also values of thermodynamic functions are determined. Nitrogen solubility in molten 304 Stainless steel is increased with temperature and under the 1atm nitrogen atmosphere, titanium nitride is formed over 0.03wt%Ti in 304Stainless steel. Produced nitride is identified TiN by EDS analysis.

Key Words : Stainless Steel, Nitrogen solubility, Nitride, TiN

1. 서론

강중의 질소는 철강제품의 성질에 큰 영향을 미치므로 강중의 질소의 영향을 규명하기 위해 많은 연구자들의 노력이 있어 왔다. 페라이트계 스테인레스강의 경우, 질소는 탄소와 더불어 용접부의 내식성 및 인성을 저하시키고 소입시효, 비틀림시효의 원인이 되어 강의 기계적 성질에 열화 현상을 일으키는 유해한 원소로 작용한다 [1]. 또한 용강중에 용해한 질소는 응고시에 고-액간의 용해도차에 의해 기공을 발생시켜 표면결합의 원인을 제공한다. 오스테나이트계 스테인레스강인 경우 질소는 강력한 오스테나이트 안정화 원소로서 강도와 내식성(pitting corrosion resistance)을 향상시키고 고가인 Ni을 대체하는 유익한 원소로 알려져 있다[2-3]. 특히, 0.15~0.3%N사이의 농도조성에서 오스테나이트계 강의 pitting potential을 증가시키며, 균열(crevice) 부식을 억제한다는 보고[4]가 있으나 대부분의 경우 기계적 혹은 물리적 성질을 나쁘게 하기 때문에 질소의 함량을 제어하여 석출한 질화물

의 분포나 형상 등을 조절할 필요가 있다[3-10]. 따라서 철강중의 질소 용해뿐만 아니라 탈질소, 질화물형성에 대한 평형론적, 속도론적 연구가 많이 진행되어 왔다[16].

특히, 용융 철합금에서 합금원소 사이의 상호작용계수에 대한 개념이 확립된 이래 여러 종류의 합금계에 대해서 많은 열역학적 데이터들이 구해지고 있으며[1~8] 이들은 제강과정에서 매우 중요한 자료를 제공할 수 있다. Fe-N계와 강중의 질소 용해도의 관계는 Chipman[11]과 Wagner[12]등이 활동도 계수의 대수를 Taylor급수전개를 통하여 활동도 계수와 상호작용계수의 일반적 관계식을 구하였고 이 식이 널리 기본식으로 사용되고 있다. 한편, 질소와 친화력이 큰 원소, 즉 Al, B, Ti 등과 같은 원소를 첨가하여 결정립도 미세화하고 석출물도 미세화 시킴으로써 그 성질을 향상할 수 있다는 보고가 있다[14]. 그러나 Ti질화물의 생성조건에 대한 연구는 연구자들이 결과가 서로 상치되는 점이 많고 불명확하다. 따라서 본 연구의 목적은 실용성이 높은 304 스테인레스강에서 평형 질소 용해도를 온도와 Ti첨가에 따른 생성되는 질화물의

본 논문은 호원대학교 교내연구비 지원에 의해 수행되었음.

*교신저자 : 이영욱(leeyu@howon.ac.kr)

접수일 09년 06월 17일

수정일 (1차 09년 10월 25일, 2차 09년 11월 09일)

게재확정일 09년 11월 12일

강에 대한 영향을 조사하고, 열역학적인 제함수값을 통해 Ti질화물의 생성조건 등을 규명하고자 하였다[17].

2. 이론적 배경

H₂, O₂, N₂ 등 이원자 기체들은 용융금속에 용융될 때 일반적으로 단원자 상태로 용해된다. 이러한 경우 헨리의 법칙은 다음과 같은 형태를 갖는다.

$$P_A = (\text{상수}) \cdot (X_A)^n \quad (1)$$

여기에서 n은 기체분자당 원자의 수이다. 이 관계식은 여러 가지 금속내의 2원자 기체들의 용해도를 구하고자 할 때 적용되며 이를 Sivert's law라고 한다[15]. 이 식에서 X_A는 A의 용해도 S_A에 비례하므로 2원자기체의 경우 상수 K'을 도입하면 Sivert's law는 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$S_A = K' \sqrt{P_A} \quad (2)$$

또한, 2원자 기체 X₂가 금속 M에서 원자 상태로 용해될 때 평형은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\frac{1}{2}X_{2(g)} = [x] \text{ (in metal)} \quad (3)$$

본 실험은 용융 스테인레스강중의 질소 용해 반응이므로 (3)식은 다음의 식으로 표현 할 수 있다.

$$\frac{1}{2}N_{2(g)} = \frac{a_N}{P_{N_2}^{1/2}} = f_N \frac{[wt\%N]}{P_{N_2}^{1/2}} \quad (4)$$

이것은 Sivert's law를 따르며 활동도 계수 f_N은 헨리의 법칙을 따르고, 무한희박용액에서

f_N = 1이므로 평형상수 K값은 (5)식으로 쓸 수 있다.

$$K = \frac{[wt\%N]}{P_{N_2}^{1/2}} \quad (5)$$

또한, 표준자유에너지 변화값은 (6)식과 (7)식과 같으므로

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K = \ln \frac{[wt\%N]}{P_{N_2}^{1/2}} \quad (6)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (7)$$

(6)식과 (7)식으로부터 다음과 같이 표준자유에너지 변화값을 구할 수 있다.

$$\begin{aligned} \log K &= \log [wt\%N] \\ &= \frac{-\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} \end{aligned} \quad (8)$$

3. 실험방법

3.1 시료

실험에 사용한 304 스테인레스강은 상용으로 그 조성을 표 1에 나타내었다. 또한 첨가된 부원료인 Ti은 99.95%이상의 상용의 고순도 제품을 사용하였다. 실험에 사용한 아르곤과 질소가스는 99.999%의 초고순도 것으로 특히 잔류할 수 있는 산소를 제거하기 위해 550℃로 가열된 Copper gauze를 통과시켰으며 CaCl₂ 및 silicagel 관을 통과시켜 수분을 제거한 후 분위기 가스로 사용하였다.

【표 1】 실험에 적용한 시험편의 화학적 조성

Material (%)	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni
304S.S	0.05	0.54	1.24	0.021	0.018	18.2	9.18

시료의 용해는 5kW용량의 고주파유도로를 사용하였으며 용해용 도가니는 내경 30mm, 높이50mm의 고순도 알루미늄도가니를 사용하였다. 용융이 될 때까지는 아르곤 가스를 흘려보내 주었고 이 후 질소가스를 흘려주었는데 이때 첨가원소인 Ti분말을 장입하였으며 완전한 평형을 기하기 위하여 실험온도에서 약 3시간을 유지시켰다. 온도의 측정은 2색 고온 온도계(Two-color-radiation pyrometer, Chino, IR-01C, Japan)를 사용하였는데, 시료의 전 용해량은 75g으로 고정하였다. 시료의 채취는 평형시간에 도달한 후 직경 6mm의 투명 석영관으로 흡입하여 수중에 급냉시켜 절단 후 사용하였다.

3.2 화학분석법

304스테인레스강중에 질소의 용해도를 측정하기 위하

여 N/O분석기(Fisher, NOA 5003, Germany)를 사용하였고 시료의 무게는 약 0.4~0.7g정도로 하였으며, 장비에 장입되는 흑연도가니는 80℃ 진공건조로에서 24시간 이상 충분히 건조시킨 다음 사용하였다.

3.3 시료의 관찰

채취한 시료는 대기 또는 수분과 접촉부는 절단 후 제거한 후 마운팅과 grinding 및 polishing 과정을 거쳐 3% Nital용액을 이용하여 에칭 하였다. 미세조직 및 질화물 관찰을 위하여 광학현미경(NIKON, AFX-DX) 및 주사전자 현미경(JEOL, JSM 5410)을 사용하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

본 실험에서는 용융된 304스테인레스강에 Ti를 첨가하여 그에 따른 질소용해도 변화와 질화물의 생성거동과 생성되는 조건을 알아보았다.

그림 1, 그림 2 및 그림 3에는 온도에 따른 질소용해도 변화값을 알기 위하여 Ti의 첨가량을 각각 0.01, 0.02, 0.03, 0.04, 0.05 및 0.1wt%로 변화시키면서 측정한 결과를 나타내었다.

그 결과 질소용해도는 Ti의 첨가량이 증가함에 따라 다소 편차를 보이기는 하지만 직선적인 기울기를 그리며 증가하는 경향을 보였다. 그러나 Ti의 첨가량이 0.03%를 기점으로 해서 질소용해도에 커다란 변화는 나타나지 않았다. 이것은 질화물이 생성됨에 따라 용강중에 함유되는 질소의 함량이 더 이상 증가하지 않고 질화물로 정출되기 때문으로 판단된다. 이 실험결과들을 Ti의 첨가량 변화에 따라서 최소자승법으로 직선식을 구하였는데 다음과 같이 나타낼 수 있다.

0.01wt%Ti :

$$\log(wt\% N) = \frac{867.2}{T} - 1.1082$$

0.02wt%Ti :

$$\log(wt\% N) = \frac{704.9}{T} - 1.0079$$

0.03wt%Ti :

$$\log(wt\% N) = \frac{1076.4}{T} - 1.1936$$

0.04wt%Ti :

$$\log(wt\% N) = \frac{813.8}{T} - 1.0434$$

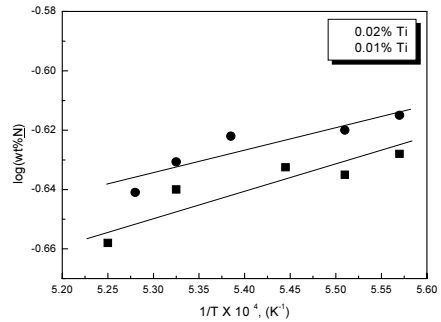
0.05wt%Ti :

$$\log(wt\% N) = \frac{831.7}{T} - 1.4250$$

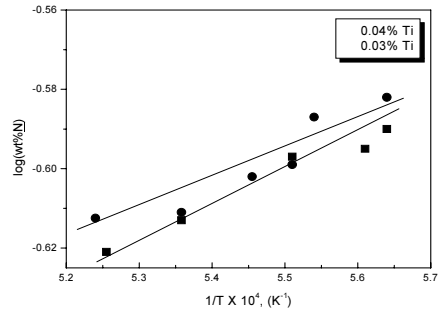
0.1wt%Ti :

$$\log(wt\% N) = \frac{654.8}{T} - 1.4792$$

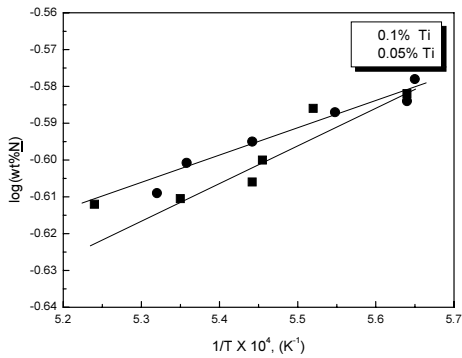
그림 4에는 SEM을 이용해서 304스테인레스강 및 0.01wt% ~ 0.1wt%Ti를 함유한 시료에 대해 급냉처리한 조직을 나타내었다. 그 결과 0.03 wt%Ti조성에서부터 Ti 질화물이 생성되는 것으로 확인할 수 있었고, 이것은 질소용해도 결과와 잘 일치하였다. 즉 질화물이 생성되기 전까지는 질소용해도가 지속적으로 증가를 하였으나 질화물이 생성됨에 따라 질소용해도의 양은 큰 변화량이 없는 것을 알 수 있다.



[그림 1] 온도에 따른 질소용해도의 측정결과 (0.01~0.02wt% Ti 첨가)

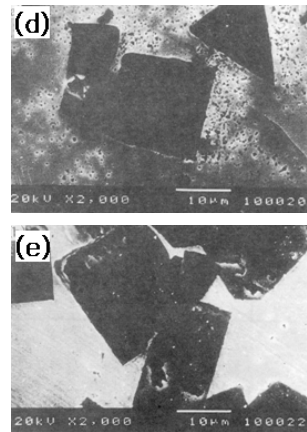
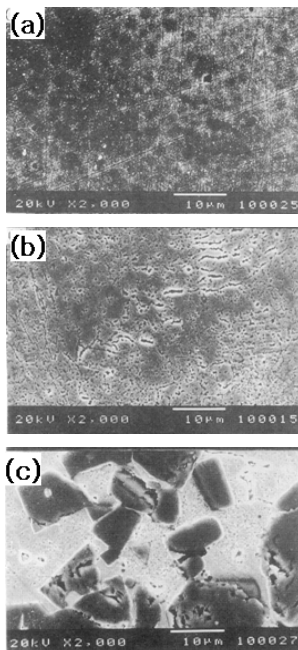


[그림 2] 온도에 따른 질소용해도의 측정결과 (0.03~0.04wt% Ti 첨가)



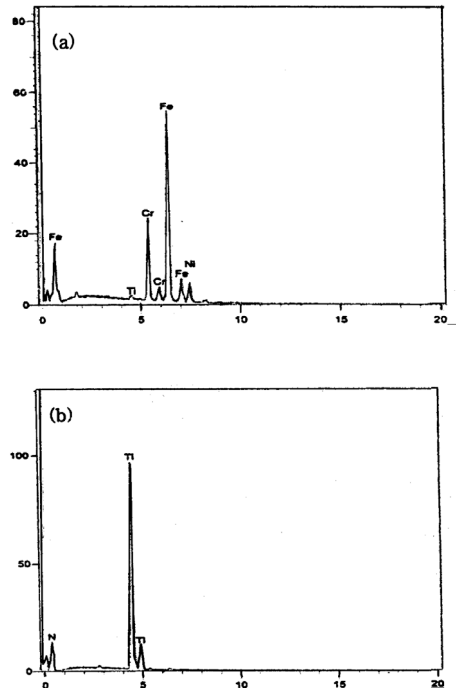
[그림 3] 온도에 따른 질소용해도의 측정결과 (0.05-0.1wt% Ti 첨가)

EDS로 상의 성분을 분석한 결과를 그림 5에 나타내었는데 그 결과는 SEM조직 관찰의 결과와 일치하였다. 즉, 사각형 모양으로 분포한 질화물인 TiN은 0.03wt%이상 Ti를 첨가하였을 때 관찰이 가능하였다. 그림 6에서는 Ti 첨가에 따른 matrix 및 질화물의 경도를 micro vickers 경도기를 사용해서 측정한 결과를 나타내었다. Matrix에서는 Ti를 첨가함에 따라 질소용해도가 증가하여 점차적으로 경도가 증가하는 것을 알 수 있고, 질화물에서의 경도는 matrix내에서의 경도값 보다 큰 값을 나타내고 있는데, Ti함량에 관계없이 거의 균일한 경도값을 보이고 있다.

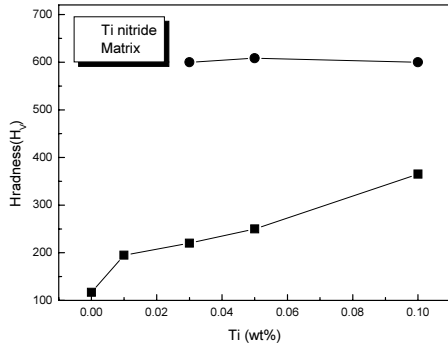


[그림 4] Ti 첨가에 따라 형성된 질화물 분석(전자주사 현미경)

- (a) 304S.S(Matrix) (b) 0.01wt%Ti
- (c) 0.03wt%Ti (d) 0.05wt%Ti
- (e) 0.1wt%Ti



[그림 5] 질화물의 EDS 피크 분석 (a) 0.01wt%Ti 첨가, (b) 0.03wt%Ti 첨가



[그림 6] Ti 첨가량에 따른 304 stainless steel 의 미소경도 측정

5. 결론

시료채취법을 이용하여 1기압 질소분위기 중에서 용융 304스테인레스강중의 질소용해도 변화값을 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 304스테인레스강에서 온도가 증가함에 따라 직선적인 기울기를 보이며 질소용해도는 증가 한다. 304 스테인레스강에서의 질소용해도 및 자유에너지 변화값은 Ti의 첨가량에 따라 변화하였다.
2. 304스테인레스강에 Ti의 첨가량이 0.03%이상 인 경우에 질소용해도에는 큰 차이를 보이지 않는데 이는 TiN인 질화물이 생성되어 용강중에 함유되는 질소의 함량이 더 이상 증가하지 않고 질화물로 정출되기 때문으로 판단 된다.
3. 0.03%Ti이상에서 생성되는 Ti질화물은 EDS 분석결과 사각형 모양의 TiN으로 확인하였다.
4. Ti를 첨가함에 따라 질소용해도가 증가하여 점차적으로 경도가 증가하였고, 질화물에서의 경도는 Ti 함량에 관계없이 거의 균일한 정도 값을 보이고 있다.

참고문헌

[1] Valentin G. GAVRILJUK : ISIJ International, vol.36. No7. pp.738~745, 1996.
 [2] M.J.Grabke : ISIJ International vol. 36. No.7. p.777, 1996.
 [3] J.E.Truman, M.J.Coleman and K.R.pirt ; Br. Corros. J. 12, p.236, 1997.

[4] A.J.Sedriks : Corrosion of Stainless, John Wiley & sons. New york, 1979.
 [5] Shigek : AZUMA, Hideak : MIYUKI and Takeo KUDO ISIJ International, vol 36. No.7, pp.793~798, 1996.
 [6] J.E.Truman, M.J.Coleman and K.R.Pirt : Br. Corrosion J 12 p.236, 1977.
 [7] V.I.Lakomski, G.M.Grigorenko, G.F.Trokgor and Yu.M.Pomarin : The 3rd Japan-USSR Joint Sys. on phy. Che. of Met. process, p.72, 1971.
 [8] H.J.Grabke : ISIJ International, vol.36. No7. pp.777~786, 1996.
 [9] B.D.Pehlke and J.F.Elliott : Trans. Met. Soc. AIME. 218, p.1088, 1960.
 [10] D.S.Shahpurkar and W.M.Small : Metallurgical Transaction B.vol 18B. 3, p.225, 1987.
 [11] J.Chipman and D.W.Murphy : AIME. Trans. 116, p.179, 1935.
 [12] C.Wagner : Thermodynamics of Alloy. Addison-Wesley, 1952.
 [13] P.D.Goodwell and J.W.Freeman : Elevated Temperature Properties as : ASTM STP 522. American Society for esting and Materials, pp.46~59, 1973.
 [14] Valentin G.Gavrilyuk : ISIJ International vol. 36. No.7, pp.738~745, 1996.
 [15] David R. Gaskell : Introduction to Metallurgical Thermodynamics. 2nd edition, Mcgraw-Hill Book company, pp.473~479, 1994.
 [16] 송오성, 이기영, 이정임, "질소이온주입을 이용한 티타늄 발색 향상", 산학기술학회 논문지, 제4권, 제1호, pp. 13-16, 3월, 2003.
 [17] 임태환, "304 및 316L 스테인레스강 미립 분말의 소결 특성", 산학기술학회 논문지, 제9권, 제6호, pp. 1555-1559, 12월, 2008.

이 영 욱(Young-Uk Lee)

[정회원]



- 1998년 8월 : 아주대학교 기계공학과 (공학석사)
- 2008년 2월 : 충남대학교 대학원 메카트로닉스 공학과 (박사수료)
- 2005년 3월 ~ 2008년 2월 : 대덕대학 특수무기과 학과장, 교수
- 2008년 3월 ~ 현재 : 호원대학교 국방과학기술학부 교수

<관심분야>

특수재료, 방산무기 제작용 재료, CAE