

J. of the Korean Society for Heat Treatment
Vol. 7, No. 1, March, pp.25~34.

《論 文》

420J1 마르텐사이트계 스테인리스강의 오스테나이트화 조건이 기계적 성질에 미치는 영향

김영주 · 주동원 · 박성훈* · 김기돈** · 성장현

동아대학교 금속공학과

*공업진흥청 소요량 관리과

**산업 과학 기술연구소

Influence of Austenitizing Conditions on the Mechanical Properties in 420J1 Martensitic Stainless Steel.

Y. J. Kim, D. W. Joo, S. H. Park*, G. D. Kim**, J. H. Sung

Dept. of Metallurgical Engineering, Dong-A University

*Bureau of Inspection, Industrial Advancement Administration

**Research Institute of Industrial Science and Technology

ABSTRACT

To investigate the effect of austenitizing temperatures on the mechanical properties and corrosion resistance of 0.19%C-13.6%Cr martensitic stainless steel, the changes in martensitic transformation temperatures, mechanical properties and anodic polarization curve were examined after changing the austenitizing temperatures and tempering temperatures.

On increasing heating rate at the same austenitizing temperatures, A_s , A_f and M_s increased. And the M_s temperature showed to be decreased with increasing austenitizing temperature.

With increasing tempering temperature up to 500°C, strength, hardness and impact value were not changed remarkably, on the other hand the tensile strength and hardness decreased and impact value increased after tempering above 550°C owing to the $M_{23}C_6$ carbide precipitation. The abrupt decrease in elongation at the tempering temperature of 500°C proved to be the precipitation of M_7C_3 carbide. The effect of austenitizing temperature on the mechanical properties of the tempered specimen showed to be decreased in impact value and elongation at the austenitizing temperature of 1150°C.

At low tempering temperatures the corrosion resistance of the tempered specimen was not changed obviously with increasing tempering temperature. On the other hand, the resistance decreased above the tempering temperature of 600°C due to the precipitation of $M_{23}C_6$ carbides. The corrosion resistance showed to be improved with increasing the austenitizing temperature owing to the dissolution of carbides.

1. 서 론

내식성을 필요로 하면서 기계구조물, 식기류, 도물, 베어링 등에 사용되고 있는 13%Cr을 함유한 마르텐사이트계 스테인리스강은¹⁻⁴⁾ 오스테나이트화 시킨 후 공냉하여도 마르텐사이트 조직으로 변태되는 특징을 가지고 있다.^{4, 5)} 이 강은 열간압연 공정에서 서냉 또는 서열승온이 필요하고 열연코일(hot coil)을 권취한 상태로 장시간 배취어닐링(batch annealing)을 실시한 후 최종수요자에게 공급되는 것이 보통이다. 따라서 이 강의 가열 및 냉각시 가열속도 변화에 따른 오스테나이트 및 마르텐사이트 변태점의 변화는 가공 및 열처리를 통하여 제품을 생산하는 최종생산자에게 오스테나이트화 조건을 결정하여 준다는 관점에서 중요하다고 생각된다.

한편 13Cr 스테인리스강은 H₂S를 함유하지 않은 CO₂와 Cl⁻을 함유하는 환경에서 충분한 내식성을 가지면서도 가격이 저렴하기 때문에 석유 및 천연가스 개발채굴 파이프 등에 사용되는 양이 현저히 증가하고 있다.⁶⁾

저자들은 앞의 연구보고에서 420J1마르텐사이트계 스테인리스강의 오스테나이트화 온도에 따른 탄화물 고용상태를 검사한 다음, 템퍼링온도 변화에 따른 기계적 성질 변화를 탄화물의 종류와 연관시켜 조사하였다.⁷⁾ 본 연구에서는 420J1 마르텐사이트계 스테인리스강을 오스테나이트화 온도 변화에 따른 오스테나이트 및 마르텐사이트 변태 조건을 조사한 다음, 템퍼링하여 오스테나이트화 온도변화에 따른 기계적 성질 및 내부식성의 변화를 조사하였다.

2. 실험방법

시료는 고주파 진공용해로를 사용하여 용해한 후 금형에 주조한 다음, 열간압연하여 12mm 판재로 만들었다. Table 1에 시료의 화학적 조성을 나타내었다. Table 1과 같은 조성의 마르텐사이트계 스테인리스강을 600℃에서 36시간 동안 유지한 다음 공냉하여 탄화물을 충분히 조대화 시키고 기

질을 연화시켰다.

연화어닐링이 끝난 열간압연 판재로부터 충격시험과 경도시편을 채취하였고, 냉간 압연 후 2.0mm 판재로 만든 시편에서 인장시험편을 채취하였으며 시험편은 ASTM E-8규격으로 가공하였다.

Table 1. Chemical composition of the specimen. (wt. %)

| C | Si | Mn | P | S | Ni | Cr |
|------|-------|-------|-------|--------|-------|-------|
| 0.19 | 0.456 | 0.596 | 0.027 | 0.0025 | 0.455 | 13.61 |

연화어닐링한 시료의 오스테나이트화 조건을 조사하기 위하여 오스테나이트화 온도 950℃, 1050℃ 및 1150℃에서 가열속도를 5℃/min, 20℃/min, 40℃/min 및 300℃/min로 변화시켜 열팽창계(thermal dilatometer)를 사용하여 A_s, A_r, M_s 및 M_f 온도를 측정하였다.

오스테나이트화 온도가 템퍼링후의 기계적 성질 및 내부식성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 제작한 시험편들은 오스테나이트화 온도 950℃, 1050℃ 및 1150℃에서 30분간 유지한 다음 기름에 퀀칭하였다. 퀀칭이 끝난 시험편은 200℃~700℃의 온도 범위에서 2시간 동안 템퍼링을 하였다. 이때 모든 열처리는 진공분위기에서 행하였다.

충격시험은 최대용량 30kgf·m의 샤르피 충격시험기(Kyeong Do社)를 사용하여 3개의 시험편에 대하여 상온에서 샤르피 흡수에너지값을 구하여 평균값으로 나타내었다. 인장시험은 Instron시험기를 사용하여 크로스헤드 속도(cross-head speed)를 1mm/min으로 정하여 시험하였다. 비커스(vickers)경도측정은 하중 10kg 하에서 5회 측정후 평균값을 취하였다.

연화어닐링 시료, 퀀칭 및 템퍼링한 시료의 조직은 광학현미경, 주사전자현미경 및 투과전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 광학현미경 검사 시료의 부식액은 HCl 30ml + HNO₃ 10ml + 글리세린 30ml를 사용하였다. 부식시험은 오스테나이트화 후 템퍼링한 시료를 5% H₂SO₄ 용액에서 전위차계(potentiostat)를 이용하여 양극분극곡선을 얻었다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 가열속도 및 오스테나이트 온도 변화에 따른 변태점 변화

오스테나이트화 온도 변화와 가열속도 변화는 냉각변태시 마르텐사이트의 형태를 좌우하고 이에 따라 기계적 성질의 변화가 크다고 알려져 있다.^{8,9)}

Fig. 1과 2는 연화어닐링이 끝난 시료를 가열속도 5°C/min~300°C/min으로 변화시켜 950°C 및 1050°C까지 오스테나이트화 시킨 다음 공냉하였을 때 얻은 열팽창곡선이다. 여기서 A_s , A_f , 및 M_f 점은 열팽창곡선온도의 변곡점을 외삽으로 정한 것이다. Fig. 1에서 오스테나이트화 온도 950°C에서는 300°C/min의 빠른 가열속도에서 오스테나이트 변태개시온도가 나타나고 있지 않다. 가열온도가 낮으면 M_s 점이 상승하고 마르텐사이트변태에 따른 열팽창이 감소한다고 알려져 있으나²⁾ 본 실험의 Fig. 1과 Fig. 2의 비교에 의해 열팽창의 감소는 크게 나타나지 않

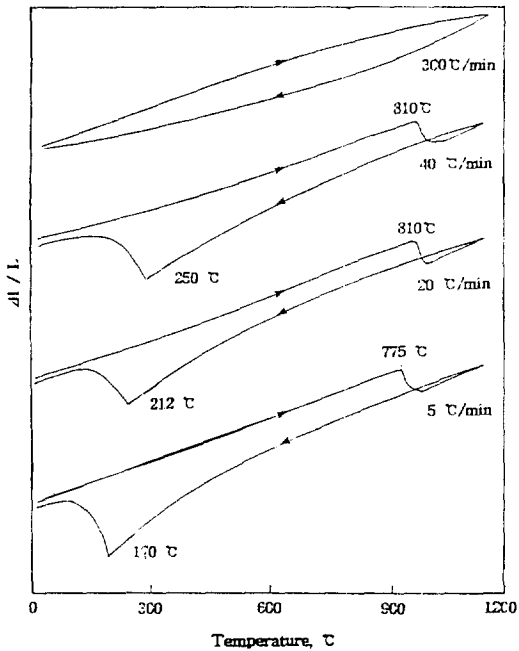


Fig. 1. Changes in dilatation with heating rate up to maximum heating temperature of 950°C in 0.19% C - 13.6% Cr stainless steel.

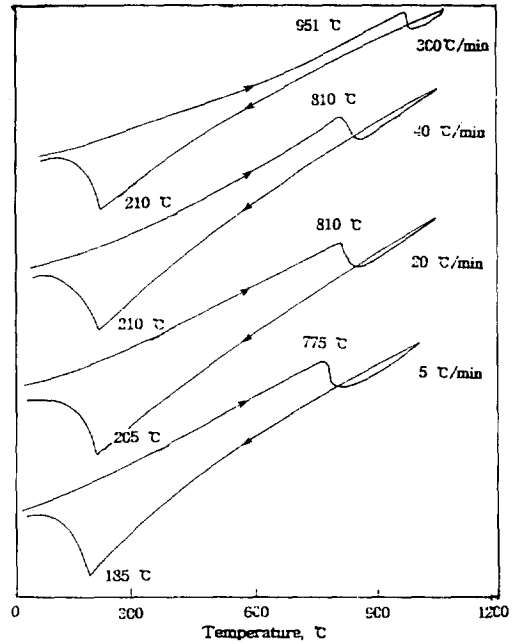


Fig. 2. Changes in dilatation with heating rate up to maximum heating temperature of 1050°C in 0.19% C - 13.6% Cr stainless steel.

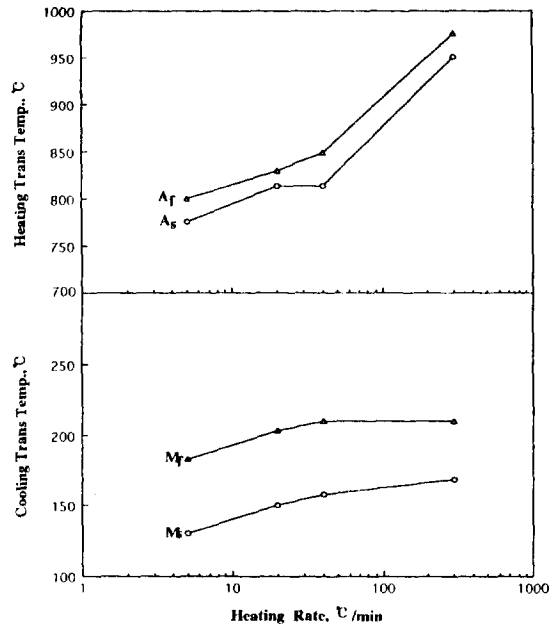


Fig. 3. Effect of heating rate on the transformation temperature up to the maximum heating temperatures of 1050°C

고 있다. 또한 가열속도 변화에 따른 팽창수축 변화도 크게 나타나지 않고 있다.

Fig. 3은 오스테나이트화 온도 1050℃에서 가열속도 변화에 따른 변태 온도 변화를 나타낸 것이다. 이 그림에서 가열속도 증가에 따라 오스테나이트 변태 개시 온도는 급격히 상승되고 있으나 마르텐사이트 변태 개시 온도는 서서히 상승되고 있다.

Fig. 4는 가열속도를 40℃/min으로 일정하게 한 후 오스테나이트화 온도를 950℃, 1050℃ 및 1150℃로 변화시켰을 때, M_s 및 M_f 온도 변화를 나타낸 것으로 오스테나이트화 온도가 증가할수록 M_s 및 M_f 온도는 저하하고 있다.

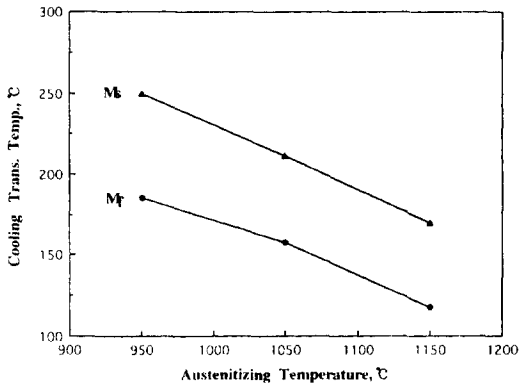


Fig. 4. Effect of austenitizing temperature on the M_s , M_f temperature, heating rate 40℃/min.

오스테나이트화 조건에 따른 M_s 점의 거동은 가열시 오스테나이트내의 탄화물의 고용상태, 확산정도 및 그에 따른 오스테나이트의 안정도 차이에 의한 것²⁾이라고 알려져 있다. 가열속도가 감소하고 오스테나이트화 온도가 상승할수록, 연화어닐링 상태에 존재하고 있는 탄화물이 용해될 수 있는 기회가 많아짐으로써 오스테나이트내에 탄소 및 크롬 농도가 급격히 증가되어 오스테나이트가 안정화되고 냉각시 M_s 점이 상승된다고 생각된다.^{10~12)}

3. 2. 오스테나이트화 온도 변화와 템퍼링 온도 변화에 따른 조직변화 및 경도변화

Photo. 1은 600℃에서 36시간 연화어닐링한 시료

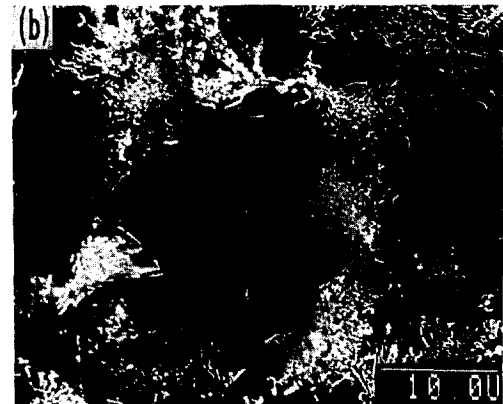


Photo. 1 Micrographs showing the initial carbide morphologies in 0.19%C-13.6%Cr stainless steel.
(a) optical micrograph (b) SEM

의 현미경 사진으로, Photo. 1(a)에서 보는 바와 같이 탄화물은 초기 오스테나이트 결정입계에 존재하고 있으며, 입내에도 미세 탄화물들이 존재하고 있다. 이 탄화물들을 Photo. 1(b)에서와 같이 결정입계에 층상의 펄라이트로서 존재하고 있다. 열간압연 후 냉각속도제어에 의해 생긴 이 펄라이트는 600℃ 36시간 연화어닐링 처리에 의해 일부의 펄라이트층이 끊어져 있는 것을 알 수 있다. 이러한 탄화물의 석출은 오스테나이트화 온도 변화에 따라 탄화물의 고용도가 변하게 될 것으로 기대되어¹²⁾ 기계적 성질 및 내식성에 영향을 미칠 것으로 생각된다.

앞의 Photo. 1과 같은 탄화물 초기조직을 가진 시

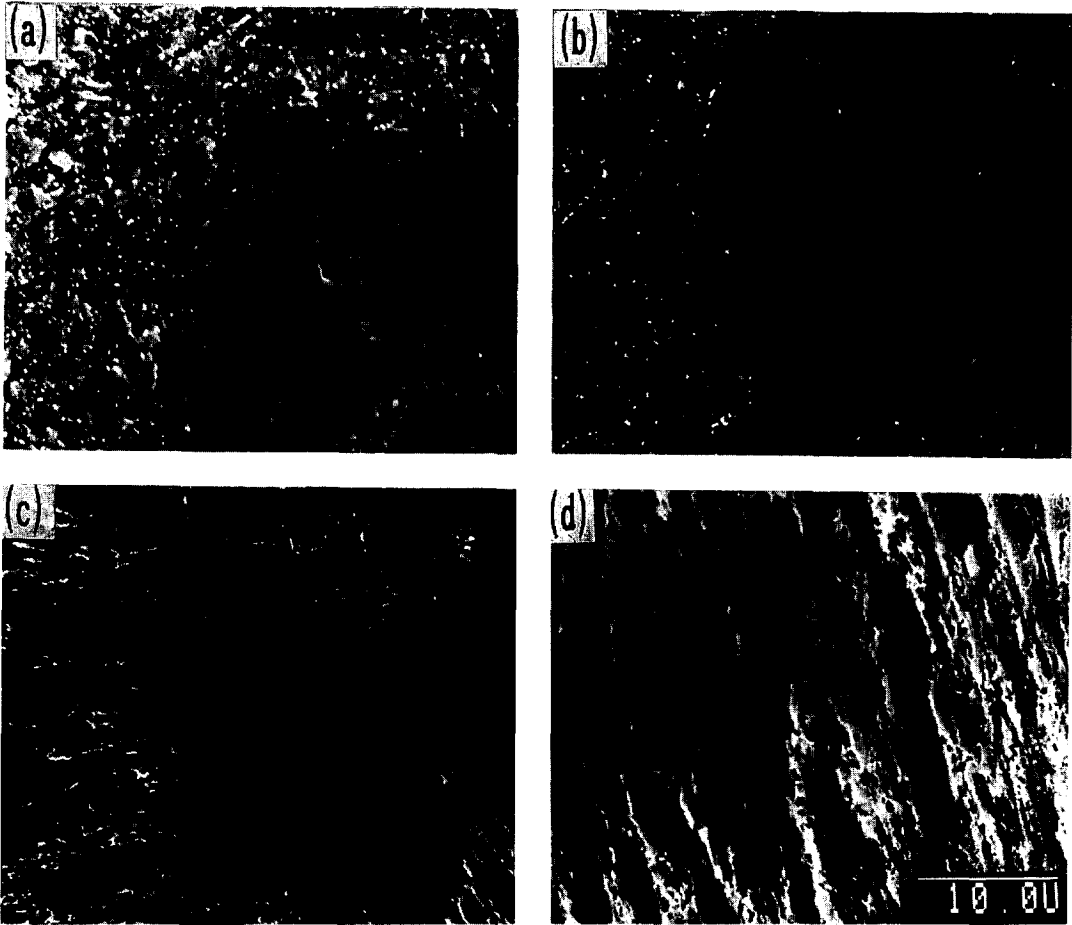


Photo. 2 SEM micrographs showing the carbide dissolution with increasing austenitizing temperature in 0.19% C—13.6% Cr stainless steel.
 austenitizing temperature : (a) 850°C (b) 950°C (c) 1050°C (d) 1150°C

료들을 850°C, 950°C, 1050°C 및 1150°C에서 30분간 유지후 기름에 급냉하였을 때 오스테나이트화 온도변화에 따른 탄화물의 용해거동을 Photo. 2에 나타내었다. 850°C의 오스테나이트화 온도에서는 연화어닐링상태에서 존재하고 있었던 미용해의 탄화물이 다수 존재하고 있으며, 온도가 상승될수록 마르텐사이트가 현저히 조대해지면서 미용해 탄화물은 거의 찾아볼 수 없다. 이상의 결과에서 420J1 강종의 크롬 탄화물은 비교적 오스테나이트화 온도가 높아도 충분히 분해되지 않는다는 것을 알 수 있다.

Photo. 3은 950°C 및 1150°C에서 오스테나이트화 시킨 후 유냉한 시료를 각각 250°C 및 650°C에

서 2시간 템퍼링 하였을 때 마르텐사이트 기지의 탄화물 석출거동을 나타낸 사진이다. 오스테나이트화 온도가 낮은 950°C에서는 사진 (a) (b)와 같이 비교적 조대한 탄화물들이 존재하지만 오스테나이트화 온도가 상승하면서 미세한 탄화물이 석출됨을 알 수 있으며, 250°C 템퍼링에서 보다 650°C의 템퍼링[사진(c) (d)]에서 조대한 탄화물들이 존재하고 있음을 알 수 있다.

Photo. 4는 1050°C 및 1150°C에서 오스테나이트화 후 500°C 및 600°C에서 2시간 템퍼링한 시료의 투과전자현미경사진으로서, 템퍼링온도 500°C에서는 M_7C_3 탄화물이 마르텐사이트의 래스경계(lath

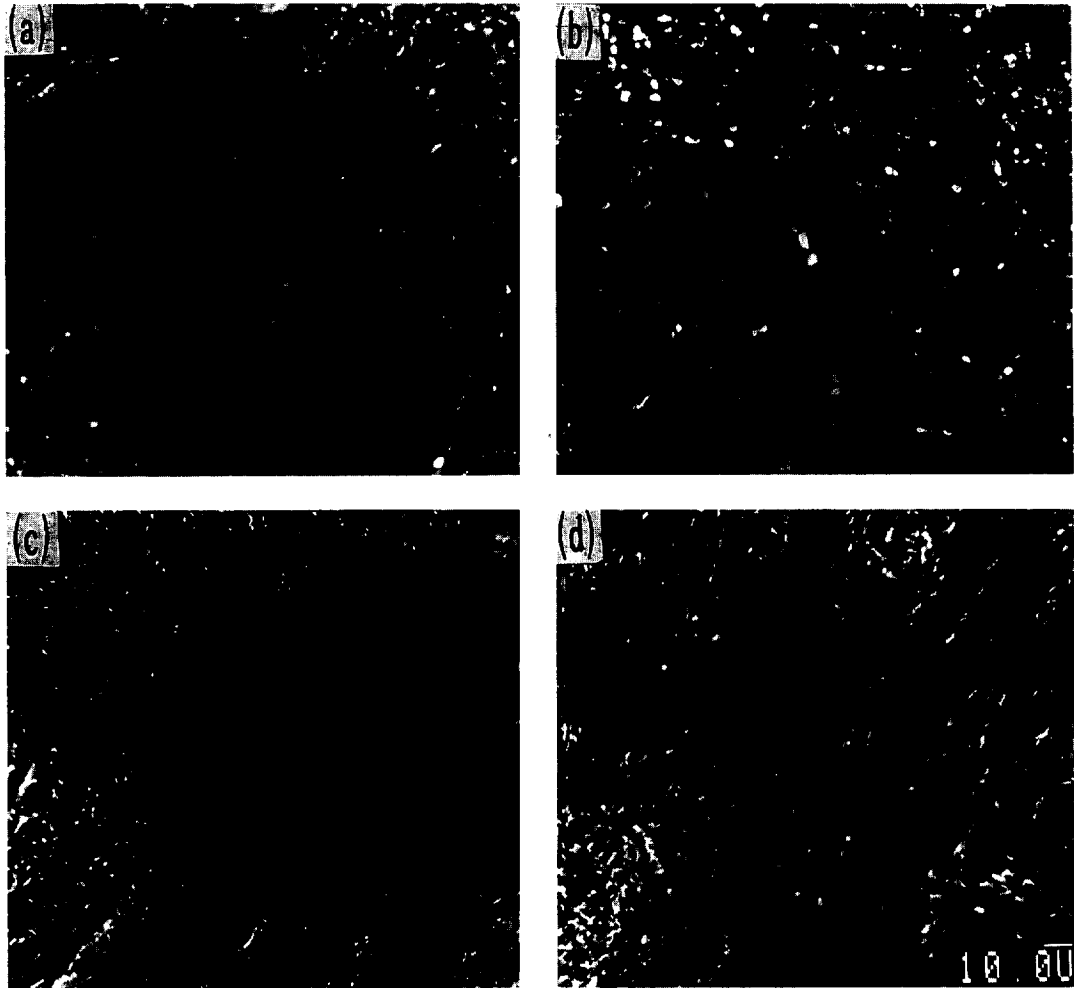


Photo. 3 SEM micrographs representing the effect of austenitizing temperature on the carbide precipitation at two different tempering temperature in 0.19% C - 13.6% Cr stainless steel.
 austenitizing : 950°C, tempering : (a) 250°C (b) 650°C
 austenitizing : 1150°C, tempering : (c) 250°C (d) 650°C

boundary)에 수직으로 일정한 방향성을 가지면서 석출되어 있으며 600°C에서 $M_{23}C_6$ 탄화물이 마르텐사이트 판내에 비교적 둥근모양으로 석출됨을 알 수 있다.

템퍼링에 의한 탄화물 석출에 관한 이전의 연구에서 오스테나이트화 시킨 후 템퍼링온도가 비교적 저온영역인 300°C 부근에서 템퍼링하면 M_3C 탄화물이 대부분이지만 약 450~500°C에서는 미세한 M_7C_3 탄화물이 M_3C 탄화물을 용해시키면서 석출되기 때

문에 인성이 급격히 저하하여 소위 템퍼취성이 일어난다고 보고⁷⁾ 하였다. 그리고 $M_{23}C_6$ 탄화물은 550°C 이상에서 템퍼링하거나 450~500°C에서 장시간 템퍼링함으로써 석출되는 탄화물로서 이 탄화물 석출에 의해 경도는 급격히 저하하고 특히 내식성이 나빠지는 것으로 보고¹³⁾ 되어 있다.

3. 3. 템퍼링 온도변화에 따른 기계적 성질

Fig. 5는 오스테나이트 온도를 변화시킨 후 200~

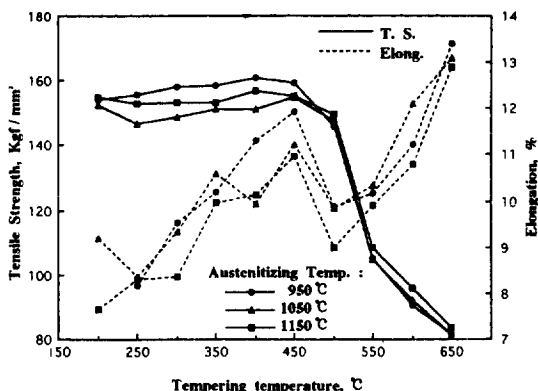


Fig. 5. Tensile strengths and total elongations as a function of tempering temperature at three different austenitizing temperatures in 0.19%C-13.6%Cr stainless steel.

700°C에서 2시간 템퍼링한 시료의 템퍼링 온도 변화에 따른 충격값의 변화를 나타낸 것이다. 경도값은 오스테나이트화 온도 변화에 따라 뚜렷한 변화를 보이지 않고 있으며 템퍼링 온도 상승에 따라 450°C까지는 거의 변하지 않지만 500°C와 550°C 사이에서 급격히 저하하고 있다. 420J2 스테인리스강의 오스테나이트화 온도변화에 따른 경도값의 변화를 실험한 이전의 연구에서는 오스테나이트화 온도변화에 따라 약 500°C까지의 템퍼링 온도에서 경도값이 큰 차이를 나타내고 있었지만⁷⁾ 탄소량이 적은 본 실험의 420J1 스테인리스강에서는 오스테나이트화 온도 변화에 따라 템퍼링경도의 차이가 거의 나타나지 않고 있는 것은 탄소량의 차이 때문에 나타나는 오스테나이트화시의 탄화물 고용효과의 차이가 현저하지 못하기 때문이라고 추정된다. 한편 1150°C 오스테나이트화 후 500°C 템퍼링한 시료의 경도가 약간 높게 나타난 것은 앞의 조직사진으로도 알 수 있는 바와 같이 M_7C_3 탄화물의 석출때문⁸⁾으로 생각된다.

템퍼링 온도 변화에 따른 충격값은 오스테나이트화시 탄화물이 가장 많이 고용된 1150°C에서 가장 낮게 나타났으며 템퍼링 온도 550°C까지도 충격값이 상승되지 않고 있고 600°C와 700°C에서 급격히 상승하고 있다. 이것은 420J1 강의 템퍼링에 따른 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출거동이 이전에 연구한 420J2강보다 느리기 때문이라고 추정되는데 앞에서 언급한 것처럼 탄소량의 차이에 기인한다고 생각된다.

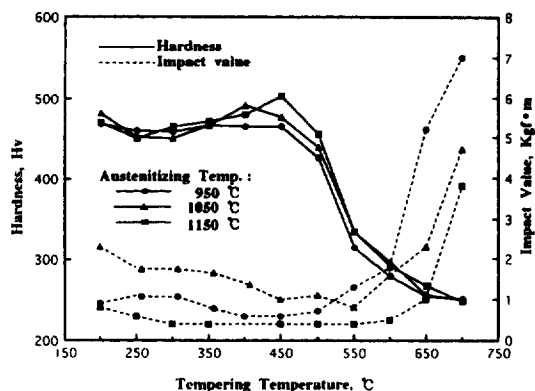


Fig. 6. Changes in hardness and impact value with tempering temperature showing the effect of austenitizing temperature in 0.19%C-13.6%Cr stainless steel.

Fig. 6은 템퍼링 온도변화에 따른 인장강도와 연신율 변화를 나타낸 것으로 강도값은 템퍼링 온도 550°C 이상에서는 크게 저하하고 있다. 이것은 550°C 이상에서 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출로 인한 현상^{3, 7)}으로 생각된다. 오스테나이트화 온도의 영향은 950°C에서 1050°C 및 1150°C에 비해 템퍼링 온도 450°C까지 인장강도가 약간 높게 나타나고 있었다. 연신율은 템퍼링 온도 상승에 따라 서서히 증가하다가 500°C 템퍼링 온도에서 급히 C_3 탄화물 석출에 의한 소위 475°C 취성의 영향 때문이라 생각된다. 한편 탄화물이 가장 많이 고용되는 1150°C의 오스테나이트화 온도에서 연신율이 가장 낮게 나타났으며 소위 475°C 취성의 경향도 뚜렷하다.

이상의 420J1 마르텐사이트계 스테인리스강의 기계적 성질시험에서 오스테나이트화 온도를 변화시켜 템퍼링하였을 때 $M_{23}C_6$ 탄화물이 석출하는 약 550°C 이상에서 강도, 경도값이 저하되고 충격치가 상승하기 시작하였으며 특히 500°C 및 550°C에서는 M_7C_3 탄화물 석출에 의해 연신율 저하가 뚜렷하였지만 기계적 성질에 미치는 오스테나이트화 온도의 영향은 1150°C의 오스테나이트 온도에서 충격치와 연신율이 가장 낮게 나타났다.

3. 4. 템퍼링 온도 변화에 따른 내식성

Fig. 7과 8는 950°C 및 1150°C에서 오스테나이트

화 시킨 후 250°C, 450°C 및 600°C에서 템퍼링 하였을 때 5% H₂SO₄ 용액에서의 양극분극곡선을 나타낸 것이다. 600°C에서 템퍼링한 시료가 250°C 및 450°C에서 템퍼링한 시료보다 임계전류밀도가 높고 부동태 영역이 좁게 나타나고 있어 내식성이 가장 저하됨을 보여주고 있다. 한편 250°C와 450°C에서 템퍼링한 시료들의 양극분극곡선은 오스테나이트화 온도 950°C에서는 450°C에서 템퍼링한 시료가 250°C

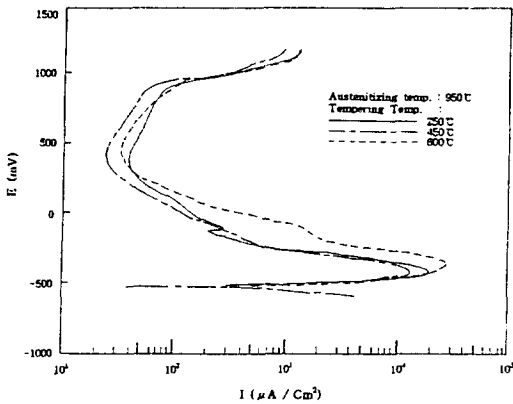


Fig. 7. Anodic polarization curves of 0.19%C-13.6%Cr stainless steel in the 5% H₂SO₄ solution. The specimens were tempered at 250°C, 450°C and 600°C, respectively, after austenitizing at 950°C.

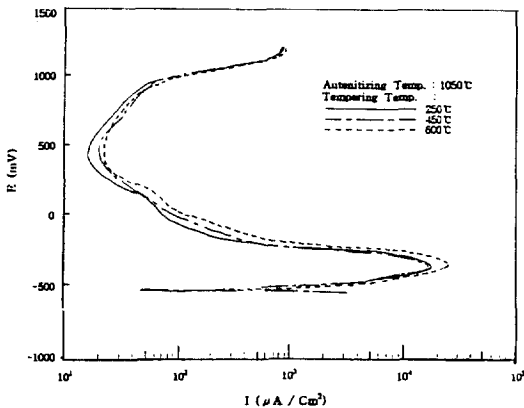


Fig. 8. Anodic polarization curves of 0.19%C-13.6%Cr stainless steel in the 5% H₂SO₄ solution, the specimens were tempered at 250°C, 450°C and 600°C, respectively, after austenitizing at 1150°C.

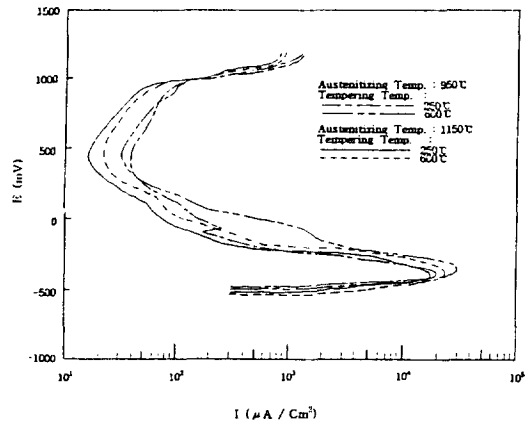


Fig. 9. Anodic polarization curves of 0.19%C-13.6%Cr stainless steel in the 5% H₂SO₄ solution, showing the effect of austenitizing temperature on the corrosion resistance.

에서 템퍼링한 시료보다 임계 전류 밀도가 낮고 부동태 영역이 약간 큰 것으로 나타났지만 그 차이는 작고 1150°C의 오스테나이트화 온도에서는 거의 비슷하게 나타났다. 이것은 많은 양의 M₂₃C₆ 탄화물이 석출하기 시작하는 600°C 이상¹³⁾에서 Cr의 고갈이 가장 심하여 내식성이 크게 저하하지만 450°C 이하의 온도에서 존재하는 탄화물들은 내식성 저하에 큰 영향을 미치지 못한다는 것을 의미한다.

Fig. 9은 오스테나이트화 온도 950°C 및 1150°C에서 250°C 및 600°C에서 템퍼링 하였을 때 나타낸 양극분극곡선으로서 오스테나이트화 온도 950°C에 비하여 1150°C에서 내식성이 양호하게 나타났다. 이것은 오스테나이트화 온도가 높아짐에 따라 탄화물의 고용이 촉진되어 내식성이 향상되었기 때문이라고 생각된다.

4. 결론

420J1 마르텐사이트계 스테인리스강에서 오스테나이트화 조건에 따른 기계적 성질과 내식성을 조사하기 위하여 오스테나이트화 온도를 변화시킨 후 템퍼링한 다음 인장시험, 충격시험, 경도시험 및 양극분극 실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 동일 오스테나이트화 온도에서 가열속도가 증가함에 따라 A_s, A_r 및 M_s점은 상승하였고 오스테나

이트화 온도가 상승함에 따라 M_5 점은 저하하였다.

2) 템퍼링 온도 상승에 따라 약 500°C까지는 강도, 경도 및 충격값에 큰 변화가 없지만 550°C 이상에서는 $M_{23}C_6$ 탄화물 석출에 의해 경도, 강도의 저하, 충격값의 상승을 나타내고 있었다. 특히 500°C에서의 급격한 연신율의 저하는 M_7C_3 탄화물 석출 때문으로 밝혀졌다. 한편 템퍼링시 기계적 성질에 미치는 오스테나이트화 온도의 영향은 강도, 경도값에는 큰 변화가 없었지만 1150°C의 높은 오스테나이트 온도에서 충격치와 연신율이 저하하였다.

3) 내부식성은 템퍼링 온도 상승에 따라 큰 변화가 없었지만 $M_{23}C_6$ 탄화물이 석출하는 600°C 이상의 템퍼링 온도에서 크게 저하되었다. 오스테나이트화 온도 상승에 따라 탄화물의 용해에 의해 내부식성이 향상되었다.

후 기

본 연구는 동아대학교 학술연구비에 의해 수행된 연구로서, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. 河手, 片桐, 増田, 高田, 栗柄, 大坪: 三崎製鐵技報, 17, (1985)291.
2. 廣瀬, 本山: 熱處理, Vol. 27, 1, (1987)17.
3. F. B. Pickering: International Met. Rev., Dec. (1976)1.
4. 育藤, 小林, 吉田, 池田: 日本ステンレス情報, No.19, (1984)47.
5. 스텐레스篇覽, 日刊工業新聞社: 加工と溶接 p. 679
6. 廣凍 山本: 三崎製鐵技報, 17(1985)3, 291
7. 金龍吉, 金榮柱, 金基敏, 成章鉉: 熱處理工學會誌, Vol. 5, (1992)111.
8. 牧 正志, 田村今男: 日本金屬學會會報, 13, (1974)329.
9. 牧 正志, 田村今男: 鐵と鋼, 67, (1981) 852.
10. 中澤 一雄: 日本金屬學會會報, 27, (1963) 245.
11. 內藤武志, 木林靖忠: 鐵と鋼, 59, (1973)85.
12. 中野 平, 横山忠正, 川谷洋司: 鐵と鋼, 62, (1976) 1239.
13. P. T. Lovejoy: Handbook of Stainless Steel, Peckner and Bernstein ED., McGraw-Hill book Co., NY.6-1(1987).