

이상 스테인리스강의 변형거동에 미치는 질소의 영향

이형직* · 장영원*

(2003 년 5 월 15 일 접수)

Effects of Nitrogen on Deformation Behavior of Duplex Stainless Steel

H. J. Lee and Y. W. Chang

Abstract

The effects of nitrogen on the deformation behavior of duplex stainless steel have been studied. The variation of strength was correlated with the characteristic microstructures pertaining to nitrogen. Analysis based on Hall-Petch relation confirmed that nitrogen enhances phase-boundary strengthening effect. The evolution of dislocation structure, slip traces and misorientation distribution during deformation were also characterized to elucidate the effect of nitrogen on inelastic deformation mechanism. It has been verified in this study that the higher nitrogen content provides a dual-phase microstructure with smaller strength difference between austenite and ferrite resulting into the earlier transfer of inelastic deformation from austenite to ferrite.

Key Words : Duplex Stainless Steel, Hall-Petch Relation, Phase Boundary Strengthening, Deformation Behavior, Misorientation Distribution

1. 서 론

질소가 첨가된 이상 스테인리스강은 기존의 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 강도가 높고 인성이 우수할 뿐아니라 해수와 같은 부식 분위기에서도 내식성이 탁월하여 구조용 소재로서 최근 크게 주목을 받고 있다.⁽¹⁻³⁾ 특히 질소가 강도 및 내식성의 향상에 기여한다는 사실이 알려지면서 지금까지 상업적 용도로 질소 함량이 다양한 이상 스테인리스강이 개발되었으며, 이들의 기계적 물성도 폭넓게 연구되었다. 또한 이들 합금의 변형거동은 plastic incompatibility 또는 내

부응력 관점에서 해석되거나,⁽⁴⁻⁵⁾ Ashby 의 전위 이론, 연속체 역학 및 혼합 법칙 (the law of mixture)에 기초한 모델링 작업도 지속적으로 진행되어 왔다.⁽⁶⁻⁸⁾ 그러나 기계적 물성 및 내식성을 크게 향상시키는 원소로 알려진 질소가 이상 스테인리스강의 비탄성 변형거동에 미치는 영향은 지금까지 체계적으로 조사되거나 완전히 이해되지는 못하였다. 그러므로, 본 연구에서는 이상 스테인리스강의 변형 특성에 미치는 질소의 역할을 체계적으로 조사하는 것을 목표로 하였다. 본 연구는 질소의 함량이 서로 다른 세 종류의 이상 스테인리스강을 다루었다. 먼저 열처리 온

* 포항공대 신소재공학과

도를 결정하기 위해 CALPHAD 기법을 이용한 열역학적 계산을 수행한 다음 계산된 결과를 바탕으로 오스테나이트와 페라이트의 이상 (two phase) 영역의 온도에서 어닐링을 실시하여 강도, 가공경화 및 변형기구에 영향을 미칠 수 있는 인자인 질소분배 (nitrogen partition)와 페라이트 상분율을 변화시켰다. 또한 열처리가 완료된 재료를 사용하여 미소경도와 인장실험을 실시하고 응력-변형을 관점에서 변형거동을 거시적으로 분석한 다음 전자현미경을 이용하여 slip trace, misorientation dis-tribution 및 전위구조를 관찰함으로써 질소가 다량 함유된 이상 스테인리스강의 변형거동을 보다 미시적인 관점에서 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 질소 함량이 각각 다른 세 종류의 이상 스테인리스강을 사용하였고, 화학조성은 Table 1 에 나타낸 바와 같이 25%Cr-7%Ni-3%Mo-xN 이었다. 상태도에서 이상 영역에 해당하는 소둔 온도를 결정하고, 상분율 및 각 상으로의 질소 분배량을 확인하기 위해 ThermoCalc[®] software 를 이용하여 열역학적 계산을 행하였다. 상기 계산 결과를 바탕으로 잉곳 구조를 통해 준비된 재료를 1100~1300 의 이상 영역에서 2 시간 소둔처리 하였다. 광학현미경 관찰결과 40~90%의 페라이트 상분율을 갖는 전형적인 이상조직의 미세구조를 얻을 수 있었다.(Fig. 1)

유압식 기기인 INSTRON 8501 모델을 사용하여 초기 변형율 속도 $2 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$ 로 표점부 길이가 15mm 인 봉상시편에 대해 상온에서 인장실험을 실시하였다. 강도와 미세구조의 상관 관계를 조사하였고, 오스테나이트상과 페라이트상 간의 강도차를 미소경도 시험(10g)을 통해 평가하였다. 이미 보고된 바와 같이 질소에 의한 상경계 강화효과를 확인하기 위해 Hall-Petch 분석을 행하였다.

Table 1 Chemical composition (wt.%) of duplex stainless steels

Alloy	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	N
DSS1	0.03	25.7	7.2	4.1	0.97	0.8	0.13
DSS2	0.03	24.9	6.9	4.1	0.97	0.7	0.26
DSS3	0.03	25.0	7.0	4.1	0.99	0.8	0.33

(9-10) 상분율 및 결정입도는 Orientation imaging microscopy (OIM)을 이용해 측정하였다.

질소가 비탄성 변형거동에 미치는 영향을 규명하기 위해 변형에 따른 전위 구조의 변화와 slip trace 의 변화를 각각 Philips CM-30 TEM 과 FE-SEM 을 이용하여 관찰하였다. 또한 Electron back-scattered diffraction (EBSD) 기술을 이용하여 변형중 발생한 misorientation 분포의 변화 추이를 관찰함으로써 변형거동을 분석하고자 하였다.

3. 결과 및 고찰

이상 스테인리스강의 미세구조는 Fig. 1 에서 보여 지는 것처럼 연속상인 페라이트 기지에 island 형태의 오스테나이트상이 혼재하는 것으로 관찰되었다. 페라이트(또는 오스테나이트) 결정입계는 관찰되지 않았고 상경계만이 존재하였다. 또한 질소 함유량이 증가함에 따라 오스테나이트상은 점점 구형으로 바뀌고 상분율도 증가하였다.

항복강도는 Fig. 2(a)에 보여진 것처럼 질소 함량에 관계없이 페라이트 상분율과 직선적인 관계를 가지는데, 이것은 기지인 페라이트상이 비탄성 변형의 초기 단계를 주도하는 것을 의미한다.⁽¹¹⁻¹²⁾ 한편 인장강도와 연성은 페라이트 상분율 보다는 두 상간의 경도비 ($Hv^{(8)}/Hv^{(7)}$)와 관련되어 있는 것으로 보였다.(Fig. 2(b)) 이들 합금의 as-received 상태에서 경도비가 가장 낮을 경우 인장강도 및 연성이 가장 높은 것으로 관찰되었는데, 이러한 결과는 비탄성 변형 거동이 오스테나이트와 페라이트상의 강도차에 의해 크게 영향을 받으며, 두상의 강도는 질소에 의해 변화될 수 있다는 것을 의미한다.

Hall-Petch 관계는 Horvath 등이 제안한 방법으로 분석하였는데,⁽⁹⁾ 본 연구에서 사용한 재료는 주로 상경계가 존재하기 때문에 계면 저항성을 나타내는 k^d 값은 상경계 저항성을 나타내는 k^{δ} 값이 된다. Fig. 3에서 보여진 것처럼 Hall-Petch 도식을 통해 질소 함량이 증가함에 따라서 질소가 상경계 강화효과를 가진다는 사실이 분명

$$\sigma_y^d = \sigma_o^d + k^d \bar{d}^{-1/2} \tag{1}$$

$$k^d = k^{\delta\delta} \frac{S_v^{\delta\delta}}{S_v^d} (1-r^\delta) + k^{\gamma\gamma} \frac{S_v^{\gamma\gamma}}{S_v^d} (1-r^\gamma) + k^{\delta\gamma} \frac{S_v^{\delta\gamma}}{S_v^d}$$

$$\text{with } S_v^d = S_v^{\delta\delta} + S_v^{\gamma\gamma} + S_v^{\delta\gamma} \quad (2)$$

k: interface boundary resistance to mobile dislocation

r: fraction of cluster

S_v : interface area per unit volume

한 것처럼 보였다.(Table 2)

미소경도 실험을 통해 as-received 상태에서 상대적으로 연질인 오스테나이트상이 변형량이 증가함에 따라 훨씬 빠른 속도로 가공경화되어 페라이트상보다 경질화 되는 것으로 확인되었다. Fig. 4 에서 알 수 있듯이 질소함량이 증가함에 따라 페라이트상은 거의 가공경화거동에 변화를 보이지 않지만 오스테나이트상은 훨씬 빠른 속도로 가공경화 되었다.

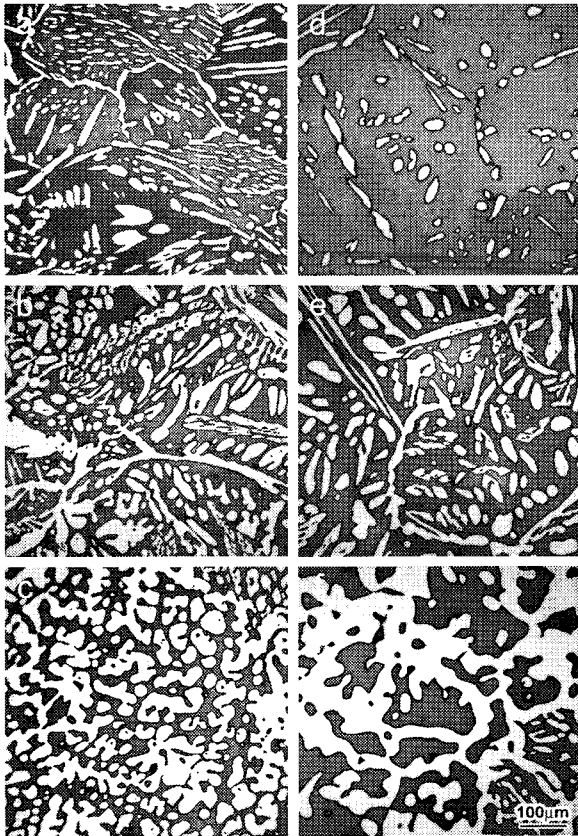
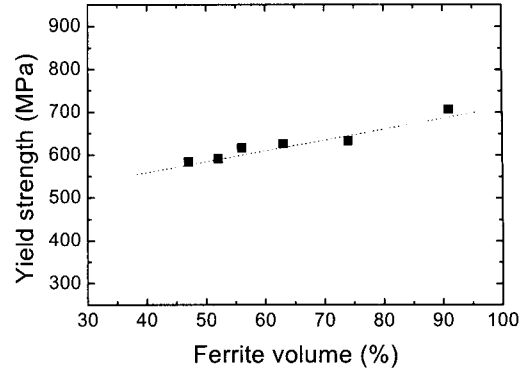
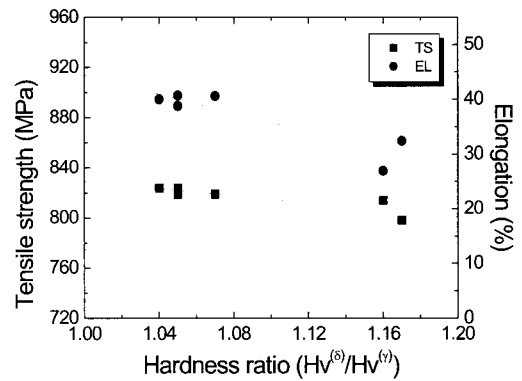


Fig. 1 Optical micrographs of duplex steels prepared by ingot-casting followed by annealing at 1150 (left column) and 1250°C (right column): (a), (d) DSS1 (b), (e) DSS2 (c), (f) DSS3 (white: austenite, gray: ferrite)



(a)



(b)

Fig. 2 The variation of mechanical properties (a) yield strength as a function of ferrite volume fraction (b) tensile strength and elongation as a function of hardness ratio

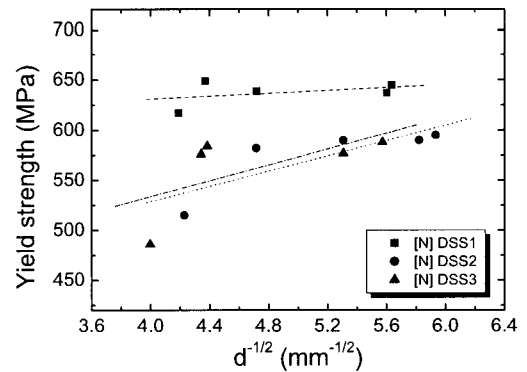
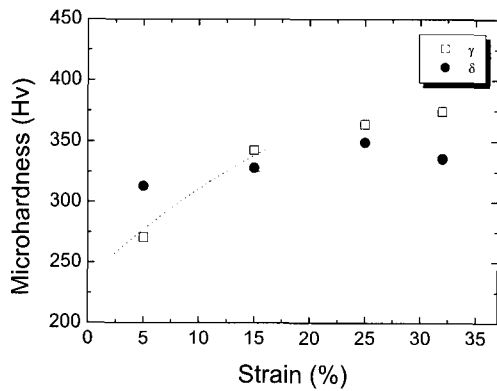


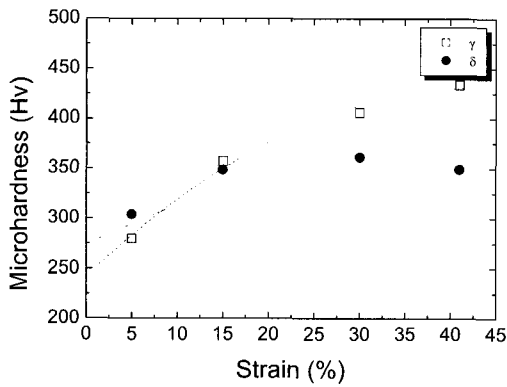
Fig. 3 The variation of yield strength with grain size

Table 2 Friction stress and interface boundary resistance obtained from Hall-Petch relation

[N] (wt.%)	σ_0^d (MPa)	k^d ($N \cdot mm^{-3/2}$)
0.13	607	6.1
0.26	376	38.1
0.33	375	39.6



(a)



(b)

Fig. 4 The variation of micro-hardness in each phase during inelastic deformation: (a) lower nitrogen content (DSS1) and (b) higher nitrogen content (DSS3)

Slip trace 관찰결과 다중 및 단일 슬립계가 오스테나이트와 페라이트상에서 각각 활성화 된 것을 확인할 수 있었다.(Fig. 5) 또한 한가지 주목할 것은 상경계 주위에서 페라이트상의 slip trace 를 따라 미세크랙이 15%의 낮은 변형율에서

도 관찰된다는 것이었다. 변형중 오스테나이트상은 다른 슬립계를 활성화시킴으로써 유동 전위를 생성하고 응력을 수용하는 반면, 상온에서 활성화 슬립계가 작은 페라이트상은 미세크랙을 형성함으로써 내부응력을 해소하는 것으로 보여진다. 페라이트상에서 생성된 미세크랙은 오스테나이트상으로 전파되어 최종 파괴에 이르는 것으로 사료된다.

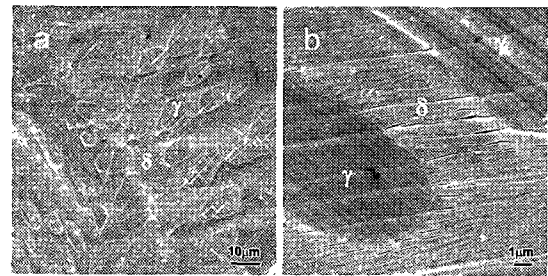


Fig. 5 Slip traces of duplex stainless steel with the lowest nitrogen content (0.13 wt.%) deformed to 15% strain: (a) multiple slip in austenite phase, (b) microcracks generated on slip traces of ferrite

Table 3 에 나타낸 misorientation 분포로부터 질소 함량이 가장 작은 합금(DSS1)은 5%의 작은 변형율에서 오스테나이트상이 페라이트상보다 더 쉽게 변형되는 것으로 보였다. 그러므로 오스테나이트상에서는 전위의 증식 및 상호작용이 활발하여 고경각계가 생성되고, 변형율이 15%로 증가하게 되면 변형모드는 변화하여 페라이트상에서 고경각계가 두드러지게 나타나는 것으로 관찰되었다. 이러한 변형기구는 오스테나이트와 페라이트상 간의 강도차가 상대적으로 크기 때문에 기인하는 것으로 생각된다. 그러나 질소의 함량이 더 많은 합금에서는 (DSS2, DSS3) 두 상 모두 초기 변형부터 비탄성적 변형을 일으키는 것으로 관찰되었다. 즉 질소의 함량이 높은 합금에서는 오스테나이트에서 페라이트상으로 소성 전이가 빠르게 일어난다는 것을 의미한다.⁽¹³⁾ 이것은 두 상간의 강도차가 상대적으로 작기 때문으로 사료된다.

변형 상태의 전위구조로부터 유추된 변형기구는 위에서 기술한 misorientation 분포의 변화와도 일치하는 것으로 나타났다. 질소의 함량이 가장 낮은 합금(DSS1)에서는 Fig. 6 에서 보여지는

것처럼 5%의 작은 변형율에서 오스테나이트상은 질소에 기인한 short-range ordering 에 의해 평면슬립이 활발한 비탄성 변형거동을 보인 반면 페라이트상에서는 전위 dipole 들이 자주 관찰되었다.⁽¹⁴⁻¹⁵⁾ 한편 질소의 함량이 보다 높은 합금에서는(DSS2) 두 상 모두 활발한 비탄성 변형이 관찰되었다. 이 경우 변형 상태의 페라이트상에서 전위 tangle 을 쉽게 관찰할 수 있었다.

Table 3 Dominant variation of misorientation after deformation compared with previous state (LAB: low angle boundary, HAB: high angle boundary)

Alloy	Phase	Strain		
		5%	15%	30%
DSS1	δ	LAB	HAB	LAB
	γ	HAB	LAB	LAB
DSS2	δ	HAB	LAB	LAB
	γ	HAB	LAB	LAB
DSS3	δ	HAB	LAB	LAB
	γ	HAB	LAB	LAB

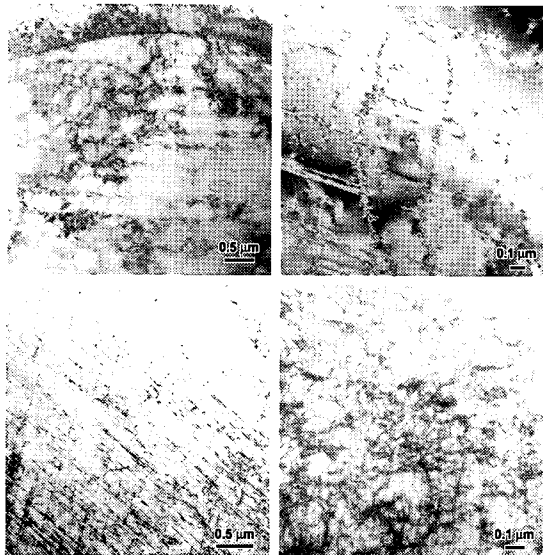


Fig. 6 Different dislocation structures after deformed to 5% strain: (a) γ and (b) δ phase in steel with 0.13 wt.% N (DSS1) (c) γ and (d) δ phase in steel with 0.26 wt.% N (DSS2)

4. 결론

본 연구에서는 질소 함량이 상이한 세 종류의 이상 스테인리스강을 제조하여 기계적 특성을 평가하고 misorientation 분포 및 전위구조를 관찰함으로써 이상 스테인리스강의 변형 특성에 미치는 질소의 영향을 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) 항복강도는 페라이트 상분율에 비례하지만 인장강도와 연신율은 오스테나이트상과 페라이트상의 정도비에 반비례하였다.

(2) As-received 상태에서 상대적으로 연질인 오스테나이트상은 변형량이 증가함에 따라 훨씬 빠른 속도로 가공경화되어 페라이트상보다 경질화 되었으며, 질소함량이 증가함에 따라 그 양상은 더욱 두드러졌다.

(3) 비탄성 변형중 다중 및 단일 슬립계가 오스테나이트상과 페라이트상에서 각각 활성화되었고, 상경계 주위에서 페라이트상의 slip trace 를 따라 발생한 미세크랙은 오스테나이트상으로 전파되어 최종 파괴에 이르는 것으로 판단되었다.

(4) 질소함량이 증가함에 따라 오스테나이트상과 페라이트상 간의 강도차가 작아지기 때문에 비탄성 변형의 전이가 오스테나이트상에서 페라이트상으로 변형 초기에 용이하게 일어나는 것으로 확인되었다.

참고 문헌

- (1) Nilsson J. -O., 1992, "Super duplex stainless steels", Mater. Sci. Technol., Vol. 8, pp. 685 ~ 700.
- (2) Solomon H. D. and Devine T. M., 1984, "Duplex stainless steels", ASM, USA, p. 693.
- (3) Charles J., 1991, "Duplex stainless steels '91", Les Editions de Physique, France, p. 3.
- (4) Verhaeghe B., Louchet F., D-Cottignies B. and Bréchet Y., 1997, "Mechanisms of deformation of an austenoferritic duplex stainless steel", Phil. Mag. A, Vol. 76, pp. 1079 ~ 1091.
- (5) Verhaeghe B., Brechet Y., Louchet F., Massoud J. P. and Touzeau D., 1996, "Internal stresses in an austenoferritic duplex stainless steel", Phys. Stat. Sol. A, Vol. 153, pp. 47 ~ 56.
- (6) Tomota Y., Kuroki K., Mori T. and Tamura I., 1976, "Tensile deformation of two-ductile-phase alloys:

- Flow curves of α - γ Fe-Cr-Ni alloys”, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 24, pp. 85 ~ 94.
- (7) Tomota Y. and Tamura I., 1982, “Mechanical behavior of steels consisting of two ductile phases”, Trans. ISIJ, Vol. 22, pp. 665 ~ 677.
- (8) Cho K. and Gurland J., 1988, “The law of mixtures applied to the plastic deformation of two-phase alloys of coarse microstructures”, Metall. Trans. A, Vol. 19, pp. 2027 ~ 2040.
- (9) Horvath W., Hofer H. and Werner E., 1997, “Yield strength of nitrogen alloyed duplex steels: Experiments and micromechanical predictions”, Comput. Mater. Sci., Vol. 9, pp. 76 ~ 84.
- (10) Horvath W., Tabernig B., Werner E. and Uggowitzer P., 1997, “Microstructures and yield strength of nitrogen alloyed super duplex steels”, Acta Mater., Vol. 45, pp. 1645 ~ 1654.
- (11) Nyström M. and Karlsson B., 1994, "Duplex Stainless Steels '94", Abington publishing, Cambridge, p. 104.
- (12) Park Y. H. and Lee Z. H., 2001, “The effect of nitrogen and heat treatment on the microstructure and tensile properties of 25Cr-7Ni-1.5Mo-3W-xN duplex stainless steel castings”, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 297, pp. 78 ~ 84.
- (13) Mateo A., Gironès A., Keichel J., Llanes L., Akdud N. and Anglada M., 2001, “Cyclic deformation behavior of superduplex stainless steels”, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 314, pp. 176 ~ 185.
- (14) Müllner P., Solenthaler C., Uggowitzer P. and Speidel M. O., 1993, “On the effect of nitrogen on the dislocation structure of austenitic stainless steel”, Mater. Sci. Eng. A, Vol. 164, pp. 164 ~ 169.
- (15) Gerold V. and Karnthaler H. P., 1989, “On the origin of planar slip in FCC alloys”, Acta Metall. Vol. 37, pp. 2177 ~ 2183.