

논문

2상 스테인레스 주강의 공냉 열처리 적용 가능성

김봉환[†] · 양식 · 신제식 · 이상목 · 문병문

한국생산기술연구원 신소재개발본부 신소재공정팀, 406-800 인천광역시 연수구 동춘동 994-32

Applicability of Air Cooling Heat-treatment for a Duplex Stainless Steel Casting

Bong-Whan Kim[†], Sik Yang, Je-Sik Shin, Sang-Mok Lee, and Byung-Moon Moon

New Materials Processing Team, Advanced Materials R&D Center, Korea Institute of Industrial Technology, 994-32 Dongchun-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon, 406-800 Korea

Abstract

The substitution of cooling method from water quenching to air cooling after solution heat treatment was aimed for the development of a convenient and economical heat treatment process of duplex stainless steels without deterioration of mechanical and corrosion resistant properties for the industry. In order to achieve this goal, the mechanical properties and corrosion properties of a ASTM A890-4A duplex stainless steel were systematically investigated as functions of casting condition and cooling method after solution heat treatment. A 3-stepped sand mold and a permanent Y-block mold were used to check the effects of solidification structure and cooling rate after solution heat treatment. The microstructural characteristics such as the ferrite/austenite phase ratio and the precipitation behavior of σ phase and carbides were investigated by combined analysis of OM and SEM-EDX with an aid of TTT diagram. Hardness and tension test were performed to evaluate the mechanical properties. Impact property at -40°C and corrosion resistance were also examined to check the possibility of the industrial application of this basic study. Throughout this investigation, air-cooling method was proved to effectively substitute for water-quenching process after the solution heat treatment, when the duplex stainless steel was sand mold cast with a thickness below 15 mm or permanent mold cast with a thickness below 20 mm.

Keywords: ASTM A890-4A duplex stainless steel, Solidification structure, Solution heat treatment, Cooling method, Phase ratio, σ phase, Mechanical properties, Corrosion resistance.

(Received January 5, 2006; Accepted February 20, 2006)

1. 서 론

오스테나이트계 스테인레스강은 우수한 인성과 연성을 가지고 있으나 항복강도가 매우 낮고 염소이온 분위기 하에서의 공식 및 응력부식균열에 민감한 단점이 있고, 반면에 페라이트계 스테인레스강은 항복강도가 높고 염소이온 분위기 하에서의 공식 및 응력부식균열에 대한 저항성이 우수하나 인성과 연성이 낮은 단점이 있다. 따라서 이들 두 강종의 단점을 상호 보완하기 위하여 2상 스테인레스강이 개발되어 내식성과 강도가 동시에 요구되는 구조물의 소재로서 인식되고 있다[1-5].

2상 스테인레스 주강의 내식성과 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 페라이트와 오스테나이트의 상분율 및 미세조직은 합금 조성과 주조방법에 따라 달라지는데, 주조 후 행해지는 열처리 공정을 통하여서도 제어가 가능하다. 일반적으로 2상 스테인레스 주강 제품은 용체화 열처리 후 수냉을 실시함으로써 상분율을 적정화하고, 용질원소의 재분배를 조장하여 내식성과 기계적 성질을 향상시킨다. 특히, 주조과정이나 용체화 열처리 후

냉각과정에서 생성되는 σ 상은 기계적 성질과 내식특성을 모두 크게 저하시키는 것으로 알려져 있어, 그 생성을 억제하기 위해 반드시 수냉을 수반하게 된다[6-8]. 그러나 대형제품의 경우에는 용체화 처리 후 수냉을 실시하기 위해서는 넓은 작업공간과 많은 설비 투자비가 요구되며, 균일한 열처리 특성을 얻기가 매우 어려운 실정으로서 현재 2상 스테인레스 주강 제품을 생산하고 있는 대부분의 중소기업에서는 이러한 열처리 공정을 도입하기가 쉽지 않은 상황이다.

본 연구에서는 수냉을 행하지 않아 이를 위한 별도의 설비 및 넓은 작업공간이 필요하지 않고 대형 구조품에도 적용할 수 있는 경제적인 열처리 방안의 적용 가능성 및 범위를 검토하고자, 산업적으로 널리 사용되고 있는 ASTM A890-4A 재질의 2상 스테인레스 주강을 용체화 열처리하고 다양한 냉각방법으로 냉각한 후 각종 기계적 성질 및 내식특성을 분석하여 산업계에서 요구하는 기준 물성치와 종합적으로 비교하여 보았다. 이 때 주조방법 (사형주조, 금형주조) 및 주물의 두께 (15~60 mm)를 다양하게 변화시켜 가며 응고시킨 구조시편을

[†]E-mail : bumsun75@kitech.re.kr

사용함으로써, 응고조직 및 용체화 열처리 후 냉각속도가 최종 기계적 성질 및 내식특성에 미치는 영향을 체계적으로 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비

고주파 유도용해로 (주파수 3 kHz, 출력 125 kW, 용해용량 100 kg)를 사용하여 Table 1에 나타낸 ASTM A890 4A 재질의 조성으로 합금을 용해한 후 1,650°C에서 주입 주조하였다. 제조한 합금의 성분조성은 ICP로 분석하여 확인하였다. Fig. 1의 상태도[8]를 참조하면, 상기 2상 스테인레스강은 약 1,500°C에서 δ 페라이트상으로 응고를 개시하여 1,450°C 근처에 이르면 완전히 응고가 완료되고, δ 페라이트 단상 영역을 지나 온도가 더욱 낮아지면 δ 페라이트상으로부터 높은 Ni 함량과 낮은 Cr 함량을 가진 오스테나이트상이 생성되기 시작하며, 더욱 온도가 낮아지면서 고상변태가 더 많이 일어나 거의 전형적인 2상 조직을 이루게 됨을 알 수 있다. 이 때, 응고속도 차이에 따른 응고조직 및 용체화 열처리 후의 냉각속도가 기계적 성질 및 내식특성에 미치는 영향을 조사하고자 주조방법 및 주물두께에 변화를 주어 20 mm 급형 Y-block (이하 M20으로 표기, M: metal casting)과 두께가 각각 15 mm, 30 mm, 60 mm인 계단상 사형시편 (이하 S15, S30, S60으로 표기, S: sand casting)으로 용해 주조하여 시험편을 준비하였다. Fig. 2에는 본 실험에 사용된 급형주조 Y-block 제품과

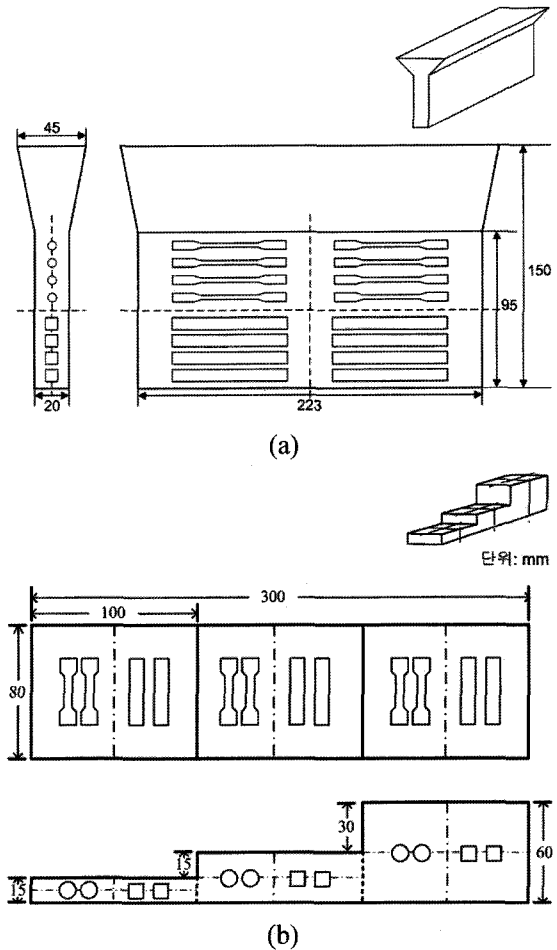


Fig. 2. The dimensions of (a) the permanent Y-block mold and (b) the 3-stepped sand mold used in the present study.

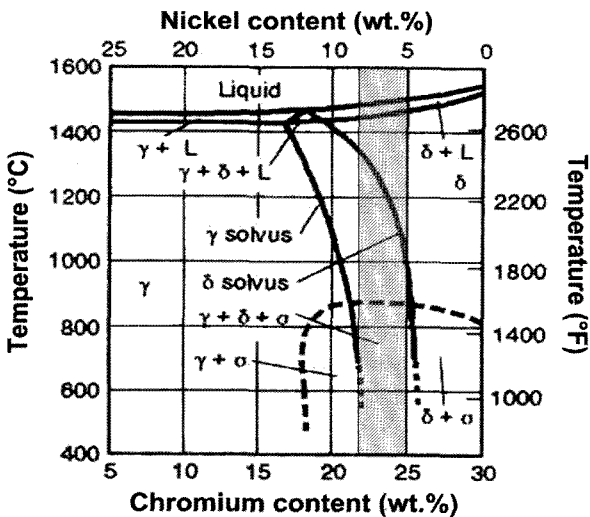


Fig. 1. A constant iron section (70% Fe) of Fe-Cr-Ni ternary phase diagram. The hatched region on the phase diagram corresponds to the chemical composition of the present alloy system.

계단상의 사형주조 제품의 형상 및 시험편 채취 위치를 나타내었다. 용체화 열처리는 ASTM A890 4A 소재 2상 스테인레스강의 가장 일반적인 용체화 처리 온도인 1,080°C에서 1 hr/in의 조건으로 실시하였으며, 냉각방법에 따른 기계적 성질과 내식특성을 조사하기 위해 각각 수냉, 공냉 그리고 로냉 (이하 WC, AC, FC로 표기)의 방법으로 냉각시켰다. 이상 본 실험에 사용된 시편의 주조방법 및 주물의 두께 그리고 용체화 처리 후의 냉각조건을 Table 2에 나타내었다.

2.2 미세조직 분석

미세조직은 Murakami액 (15 g $K_3Fe(CN)_6 + 2$ g NaOH + 100 ml 증류수)으로 부식시킨 후 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였으며, 페라이트/오스테나이트 상분율은 페라이트스코프와 화상분석장비를 함께 사용하여 측정하였다.

Table 1. Chemical composition of the duplex stainless steel of ASTM A890-4A

Alloying element	C	Mn	S	P	Si	Cr	Ni	Mo	N	Fe
Target composition of ASTM A890-4A	≤0.03	≤2.0	≤0.02	≤0.03	≤1.0	21.0-23.0	4.5-6.5	2.5-3.5	0.08-0.2	bal.
Analyzed composition	0.045	1.557	0.010	0.024	1.031	21.817	5.494	3.030	0.220	bal.

Table 2. Casting condition and cooling method after solution heat treatment

Casting method and thickness	M20 : permanent mold casting (20 mm thickness)
	S15 : sand mold casting (15 mm thickness)
	S30 : sand mold casting (30 mm thickness)
	S60 : sand mold casting (60 mm thickness)
Cooling method after solution heat treatment	WC : water-cooling
	AC : air-cooling
	FC : furnace-cooling

2.3 기계적 성질 평가

기계적 성질을 평가하기 위하여 인장시험편과 충격시험편을 ASTM A370규격으로 가공한 후, 인장시험은 상온에서 2 mm/min의 일정 변형률 속도 조건으로 실시하였고, 충격시험은 -40°C의 저온에서 V-노치의 샤르피 충격 실험을 실시하여 평가하였다.

2.4 내식특성 평가

내식특성은 Potensiostat Model 273A 장비를 이용한 양극 분극실험 (APT: Anodic Polarization Test)을 행하여 평가하였다. 표준 분극시험용 셀은 상대전극으로는 백금을 사용하였고, 보조전극으로는 포화감홍전극 (Saturated Calomel Electrode, SCE)을 사용하였다. 시험용액으로는 0.5N HCl + 1.0N NaCl 혼합용액을 90 ml/min의 속도로 질소가스를 30분 동안 주입하여 용액 속의 용존산소를 제거하여 사용하였고, 30°C의 실험 온도에서 평균 전위부터 3 mV/sec로 증가시키며 양극분극실험

을 실시하였다.

3. 실험 결과

3.1 주조방법, 주물두께 및 냉각방법에 따른 미세조직

Fig. 3에는 본 연구에서 주조방법과 주물두께를 변화시켜 용해주조한 ASTM A890-4A 합금 시편의 주방상태에서의 미세조직 사진을 나타내었다. 미세조직 사진 상에서 짙은 색을 띠고 있는 영역이 δ페라이트상이며 밝게 보이는 부분이 오스테나이트상으로서 전형적인 2상 조직으로 이루어져 있다. 냉각속도가 가장 큰 금형주조 시편인 M20의 경우에 가장 미세한 오스테나이트상 분포를 보이고 있으며, 주조방법이 사형주조로 바뀌고 시험편의 두께가 두꺼워져 냉각속도가 늦어질수록 오스테나이트상이 조대화되고 있다. 또한 δ페라이트의 상분율 역시 냉각속도가 늦어질수록 고온 변태 구간을 지나는 시간도 증가하여 결국 δ페라이트가 오스테나이트로 더 많이 변태하여 감소하고 있음을 알 수 있다. 2상 스테인레스강은 서로 다른 특성을 갖는 오스테나이트상과 페라이트상이 혼합된 조직을 갖기 때문에 상분율, 결정입도 및 분포상태가 이들의 내식특성과 기계적 성질에 큰 영향을 미친다. 따라서 미세조직의 분석에 의해서 소재의 제반 특성을 이해할 수가 있다.

Fig. 4에는 용체화 처리 후의 미세조직에 미치는 응고조직 및 열처리 후 냉각방법의 영향을 조사하기 위하여 냉각속도의 차이가 가장 큰 M20과 S60의 시편을 선택하여 1,080°C에서 용체화 처리 후 수냉, 공냉, 로냉 등 다양한 방법으로 냉각을 실시한 시편의 미세조직을 나타내었다. M20과 S60 시편 모두 용체화 열처리 후 냉각속도가 늦어질수록 오스테나이트상이 조

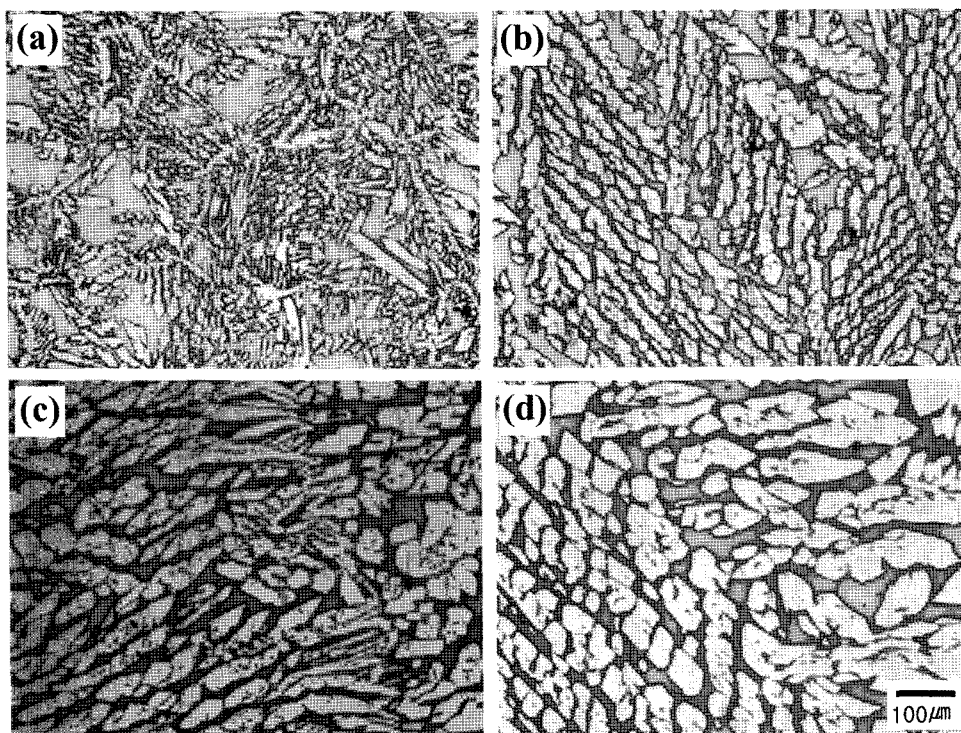


Fig. 3. Optical micrographs of the ASTM A890-4A duplex stainless steel in as-cast state; (a) permanent mold casting (thickness of 20 mm), (b)-(d) sand mold castings with thickness of 15, 30, and 60 mm, respectively.

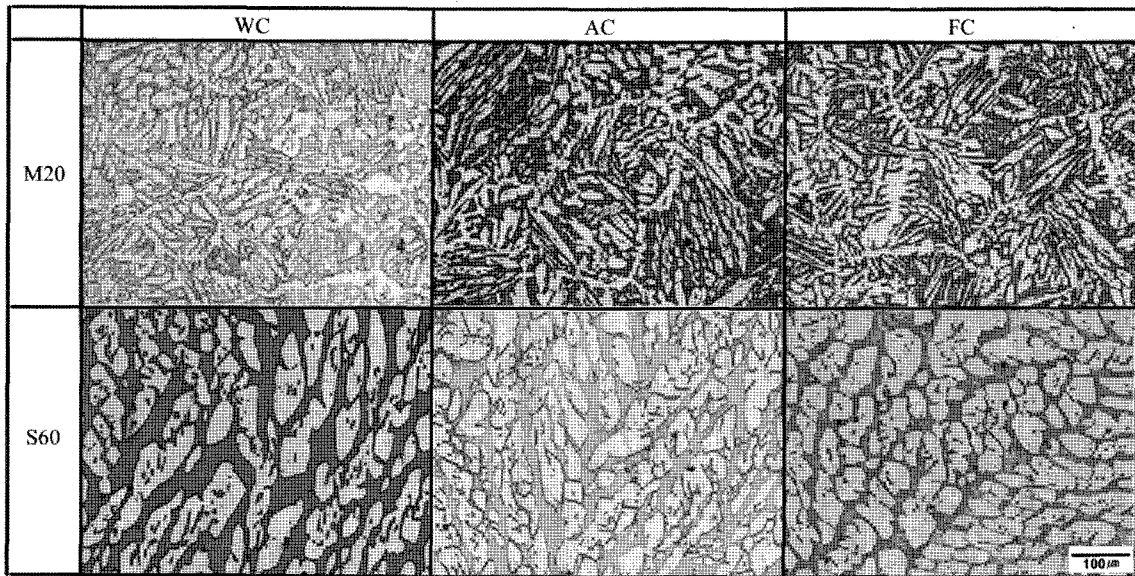


Fig. 4. Optical micrographs of the ASTM A890-4A duplex stainless steel castings heat-treated at 1,080°C followed by various cooling routines [WC, AC, FC denotes Water Cooling, Air Cooling, Furnace Cooling, respectively].

대해지고 상분율이 증가하고 있으나, 상의 크기 및 분포는 여전히 주조 시 응고조직의 특성을 갖고 있음을 볼 수 있다. 상분율 관점에서 보면 수냉과 공냉을 행하는 경우에 전형적인 2상 스테인레스 미세조직을 얻을 수 있음을 알 수 있다. 또한 S60 시편은 로냉을 실시하였을 경우에는 σ 상으로 추측되는, 즉 미세조직 상에서 어둡게 보이는 상들이 오스테나이트상과 페라이트상 경계 근처에서 다량 관찰되었다.

주조방법 및 주물두께, 용체화 열처리 여부, 용체화 열처리 후 냉각방법 등에 따른 상분율의 변화를 정량적으로 비교하기 위하여 화상분석기와 페라이트스코프를 병용하여 측정 분석하여 보았으며 그 결과를 Fig. 5에 정리하였다. 주방상태 시편의 경우 시편의 두께가 두꺼워 응고속도가 늦어질수록 δ 페라이트상 분율은 42%에서 36%로 감소하였으며, 1,080°C에서 용체화 열처리 후 공냉을 실시한 경우에는 수냉을 실시한 경우보다 δ 페라이트상 분율이 다소 감소되었음을 알 수 있다. 냉각속도가 느려짐에 따라 오스테나이트 안정화 원소인 N의 확산이 용이해지며, 또한 용체화 열처리 온도에서 안정상이던 δ 페라이트가 페라이트와 오스테나이트 공존영역을 장시간에 걸쳐 통과함에 따라 δ 페라이트상으로부터 오스테나이트상으로의 변화가 더 많이 일어났기 때문일 것으로 사료된다. 특히, M20 시편의 경우에는 사형주조한 시편들과는 달리 금형주조시의 빠른 냉각속도 및 응고속도로 인하여 용체화 열처리 후 공냉을 실시하였을 때에 오히려 주방상태보다 낮은 δ 페라이트상 분율을 보이고 있다. 일반적으로 상분율의 관점에서는 두 상이 비슷한 비율로 적절히 공존하는 경우에 입계부식과 입계응력부식균열에 대한 저항성 및 기계적 성질이 우수할 것으로 여겨지는데, 공냉법을 이용하는 열처리 방안의 가능성을 검토해보기 위하여 다음 절들에서는 다양한 주조방법 및 주물두께로 주조시편을 준비하고 용체화 열처리한 후 공냉을 실시하는 경우에 상분율의 변화와 분포상태 등 미세조직의 차이가 기계적 성질 및 내식특성에 미치는 영향을 체계적으로 분석한 내용을 다루고자 한다.

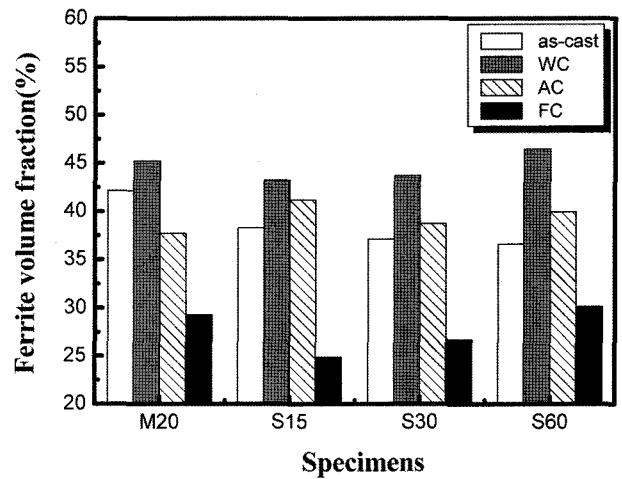


Fig. 5. Ferrite volume fraction as functions of casting condition and cooling method after solution heat treatment.

3.2 주조방법, 주물두께 및 냉각방법에 따른 기계적 특성

Fig. 6에는 주방상태 시편의 인장실험 결과를 정리하였는데, 금형주조에서 사형주조로, 그리고 주물의 두께가 증가할수록 연신율은 급격히 증가하고 있으며, 항복강도는 다소 감소하는 경향을 보이고 있고, 인장강도는 큰 변화가 없다. 미세조직학적 측면에서 바라보면 냉각속도 및 응고완료 후 냉각속도가 느려짐에 따라 페라이트상에 비해 상대적으로 낮은 강도와 높은 연성을 갖는 오스테나이트상 분율이 증가하게 되므로 연신율은 증가하고 항복강도는 감소하였을 것으로 생각할 수 있다.

용체화 열처리를 수행하면 주방상태에 비교하여 강도는 다소 감소한 반면 연신율은 15~30% 수준에서 25~40%로 현격히 향상되는 경향을 보였다 (Fig. 7). 특히 15~60 mm 두께로 사형주조된 시편들을 용체화 열처리 후 공냉을 수행하는 경우 수냉하는 경우보다 우수한 인장강도와 연신율을 보이고 있음을

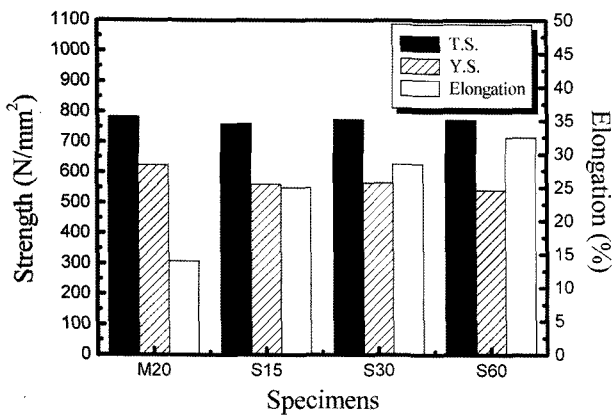


Fig. 6. The variation of T.S. (Tensile Strength), Y.S. (Yield Strength), and elongation in the as-cast state of the present alloy as a function of casting condition.

알 수 있다. 항복강도는 Fig. 7(a)에서 볼 수 있듯이 용체화 열처리 후 냉각방법에 따라 큰 차이가 없었으며 또한 주조방법 및 주물두께에 따른 차이도 보이지 않고 있다. 사형주조한 시편들의 인장강도가 공냉을 실시하는 경우 수냉을 실시하는 경우보다 높았던 것은 오스테나이트상 분율 증가에 따른 연신율 증가에 기인하는 가공경화 효과로 생각된다 (Fig. 5 및 Fig. 7(b) 참조). 로냉을 실시하여 냉각속도가 많이 느렸던 경우에는 오스테나이트상 분율 증가와는 무관하게 매우 낮은 연신율을 보이고 그에 따라 인장강도 역시 눈에 띄게 저하되는 것이 관찰되었는데, 이는 용체화 열처리 후 취성이 강한 σ 상의 석출영역을 장시간 통과하게 됨에 따라 σ 상이 다량 생성되었기 때문인 것으로 추측된다.

광학현미경상에서 σ 상으로 여겨지던 상들을 SEM-EDX를 이용하여 조사하여 보았다. 후방산란전자이미지 (Back Scattered Electron Image; BSI)의 경우 원자번호가 높은 원소의 함량이 많을수록 밝은 이미지로 나타나게 되는데, Fig. 8에서 가장 어두운 상의 EDX 분석 결과를 보면 페라이트 안정화 원소인 Cr의 함량이 낮고 오스테나이트 안정화 원소인 Ni의 함량이 높아 오스테나이트상임을 알 수 있다. 오스테나이트상에 비해 Mo 함량이 다소 높고 밝게 보이는 영역은 δ 페라이트상 영역이다. 그리고 페라이트상과 오스테나이트상 사이에 가장 밝게 나타나는 상은 Cr과 Mo의 조성이 높아 σ 상임을 알 수 있다. δ 페라이트상은 Cr과 Mo의 함량이 높고 원자충진율이 낮은 체심입방 구조로서 용질원자의 확산이 오스테나이트상보다 용이하기 때문에 문헌[9] 상에서도 Cr과 Mo이 다량 함유된 금속간 화합물인 σ 상이 δ 페라이트상 영역으로부터 용이하게 형성되는 것으로 보고 되고 있다. 이러한 σ 상은 주물의 두께가 얇아 용체화 열처리 후 냉각속도가 빠른 시편 S15의 경우와 미세한 조직으로 용질원소의 편석 거리가 짧은 M20 시편의 경우에는 용체화 열처리 후 공냉을 실시하여도 관찰되지 않았으나, S60 시편처럼 주물의 두께가 두꺼워 냉각속도가 느린 경우에는 용체화 열처리 후 공냉을 수행하였을 때 다량의 σ 상이 관찰되었다. 이러한 σ 상의 석출은 Fig. 7에서 용체화 열처리 후 로냉을 실시하였을 경우에 인장강도와 연신율이 급격히 저하된 한 원인이었을 것으로 사료된다. 또한 σ 상이 석출하게 되면

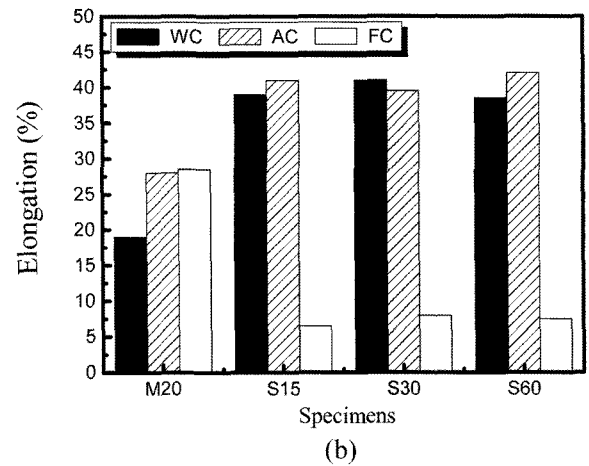
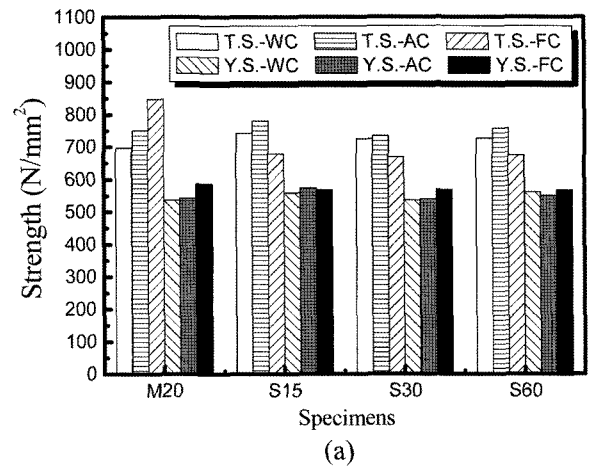
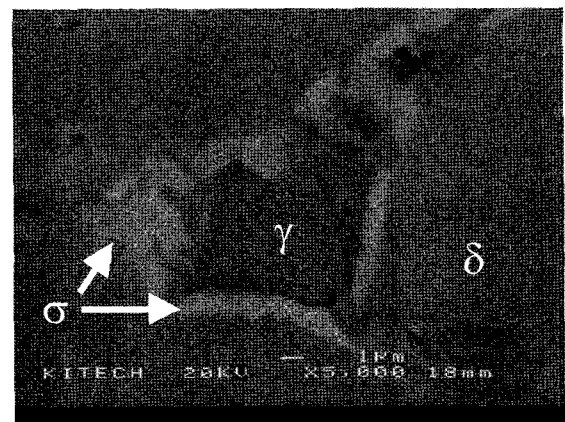


Fig. 7. The variation of (a) T.S. and Y.S. and (b) elongation of a solution treated alloy as functions of casting condition and cooling method after solution heat treatment.



	Cr	Ni	Mo
δ phase	22.69	3.53	2.66
γ phase	21.75	6.61	2.13
σ phase	26.66	2.69	11.88

Fig. 8. Scanning electron micrograph (back scattered electron image) showing σ phase precipitated at δ/γ -interface and EDX analysis.

Cr과 Mo의 결핍지역이 형성되어 국부부식 저항성을 저하시킬 우려가 있다. 내식성에 관해서는 다음 절에서 언급하기로 한다.

Fig. 9는 시편의 종류에 따라 용체화 열처리 후 냉각방법이 인성에 미치는 영향을 조사하기 위해 V-노치 샤르피 충격실험을 -40°C 에서 수행한 결과이다. 일반적으로 연성이 큰 오스테나이트상이 증가할수록 연신율의 경우처럼 충격에너지가 증가할 것으로 생각할 수 있는데, 본 실험에서는 냉각속도가 느릴수록 오스테나이트상 분율이 증가함에도 불구하고 충격에너지 값의 저하가 일어나고 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 냉각속도가 느릴 경우 오스테나이트상은 증가하나 σ 상 석출 경향이 증가하였기 때문인 것으로 생각된다. Fig. 9(b)는 용체화 열처리 후 수냉 또는 공냉을 실시했을 때의 충격에너지 값을 나타낸 것으로서, 공냉한 시편의 경우에는 주방상태에 비해 약 6배, 수냉한 시편의 경우에는 7~20배 높은 충격에너지 값을 보이고 있다. 주방상태 시편은 느린 냉각속도와 페라이트상 내의 Mo, Cr 등의 편석으로 σ 상의 생성 경향이 커 낮은 충격에너지 값을 보이다가, 용체화 열처리로 편석이 제거되고 σ 상이 고용된 후 빠른 냉각속도로 냉각되는 정도에 따라 충격에너지가 향상

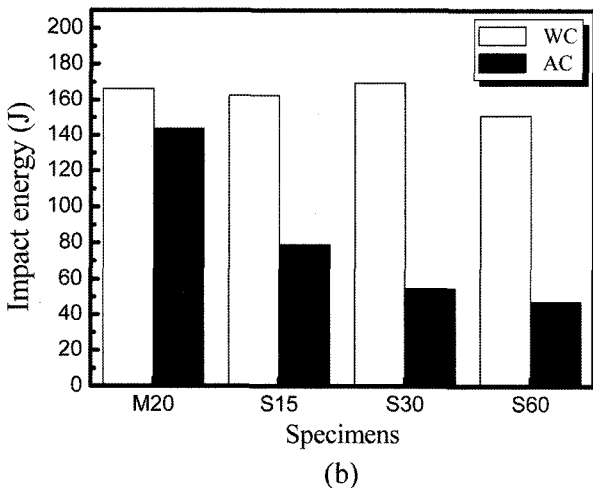
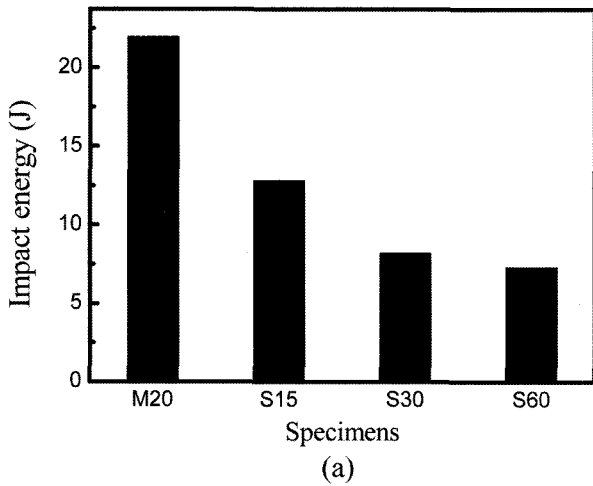


Fig. 9. The variation of impact energy as functions of casting condition and cooling method after solution heat treatment; (a) in the as-cast state and (b) heat-treated at $1,080^{\circ}\text{C}$ followed by water- and air-cooling.

된 것으로 해석할 수 있다. M20의 경우처럼 공냉을 하여도 수냉한 경우와 비슷한 높은 충격에너지 값을 나타내는 것은 공냉을 행하여도 충분히 냉각속도가 빨라 σ 상의 석출이 거의 일어나지 않고 수냉을 실시하였을 때의 마찬가지로 미세한 조직을 갖기 때문이다. 용고조직이 M20 시편보다 조대하였던 사형주조 시편들은 모두 공냉을 실시하였을 경우 수냉을 실시하였을 때보다 충격에너지 값이 현저히 낮았으며 또한 시편의 두께가 증가할수록 충격에너지가 저하되었다.

Fig. 10은 용체화 열처리 후 공냉을 실시한 사형주조 시편들의 파단면을 관찰한 것이다. 먼저 S15 시편의 경우에는 담플

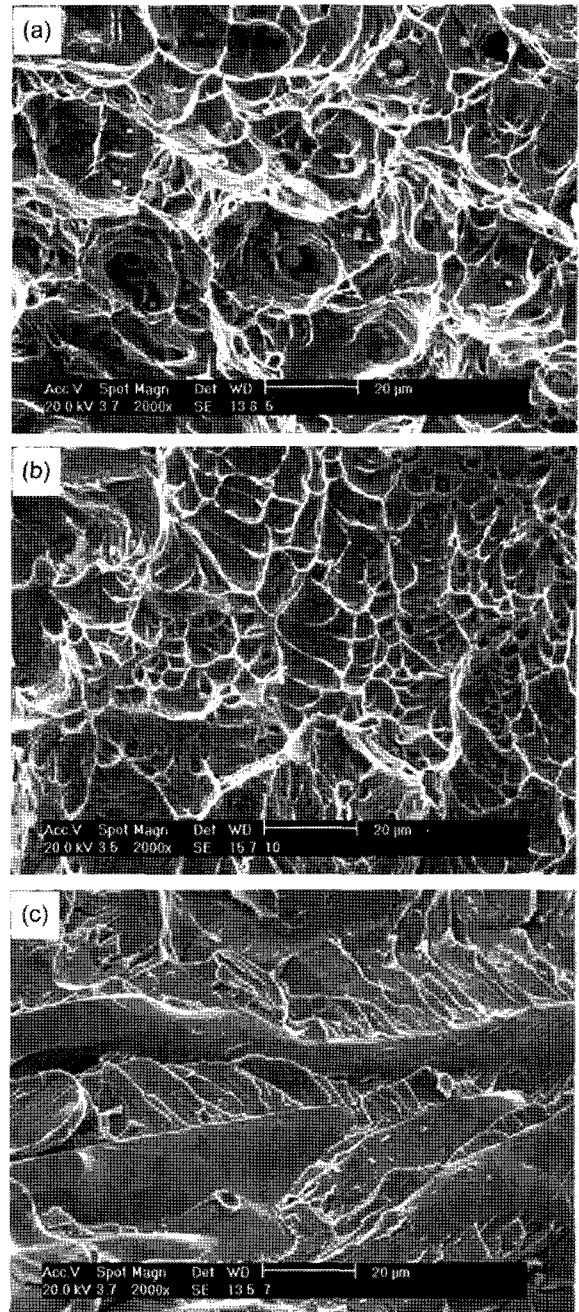


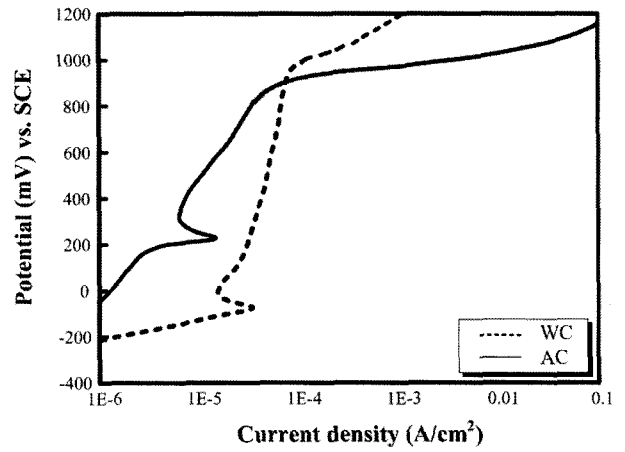
Fig. 10. Fractography of Charpy impact test specimens; a) 15 mm, b) 30 mm, and c) 60 mm sand mold castings solution heat-treated at $1,080^{\circ}\text{C}$ followed by air-cooling.

형상의 파단면이 나타나는 전형적인 연성파괴가 일어나고 있으며 파단면에서 페라이트 아결정립(sub-grain)이 많이 관찰되었다(Fig. 10(a)). 오스테나이트상 내에 미세하게 분포된 페라이트상은 오스테나이트상 기지를 통과하던 균열의 전파를 어느 정도 억제하는 역할을 하여 S30이나 S60 시편보다 높은 충격에너지 값을 보인 원인이 되었을 것으로 사료된다. S30 시편의 경우에는 덩플 형상을 띄고 있으나 덩플의 깊이가 상당히 낮고 일부부분에서는 벽개파괴 형상의 취성파괴가 일어나고 있으며(Fig. 10(b)), 그리고 S60은 파면전체가 벽개파괴 형상을 나타내고 있는 것을 관찰할 수 있다(Fig. 10(c)).

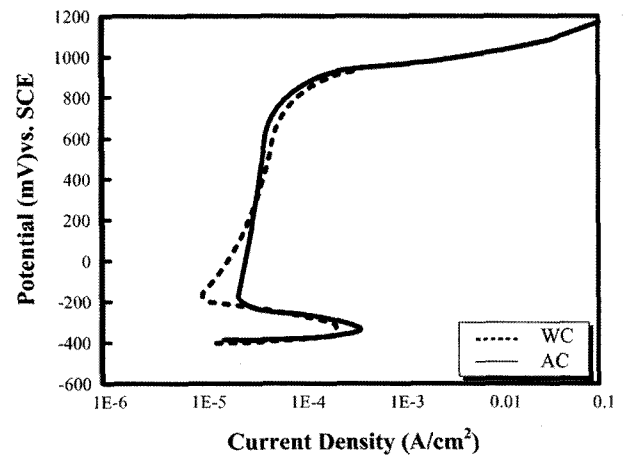
이상의 기계적 특성 결과로부터 주물의 두께가 얇은 S15 또는 미세한 조직을 갖는 M20의 경우는 1,080°C에서 용체화 처리를 행한 후 공냉을 실시하여도 만족스런 인장특성과 충격특성의 확보가 가능함을 확인할 수 있었다. 또한 주물의 두께가 두꺼운 S30과 S60의 경우는 용체화 열처리 후 공냉을 실시하였을 때 만족스런 인장강도의 확보는 가능하였으나 충격에너지 값의 급격한 저하로 반드시 용체화 처리 후 수냉을 실시하여야 함을 확인할 수 있었다.

3.3 주조방법, 주물두께 및 냉각방법에 따른 내식특성

2상 스테인레스강의 내식성은 두 상간의 합금원소의 분배에 의해 크게 좌우되며, 내식성이 우수한 합금원소의 균일한 분배에 의한 두 상간의 공식저항성이 거의 같아 두 상간의 내식성이 균형을 이루어야 우수한 내식성을 나타내게 된다. 응고속도에 따른 상분율의 변화와 σ 상의 석출이 내식특성의 변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 국부부식이 일어나기 쉬운 염소이온 분위기에서 양극분극실험을 실시하고 그 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11(a)는 M20을 용체화 열처리 후 수냉과 공냉을 행하였을 때의 양극분극실험 결과를 나타낸 것으로, 공냉을 행하였을 경우에 수냉을 행한 경우보다 낮은 임계전류밀도에서 부동태 피막이 유지됨을 알 수 있고 완전한 부동태의 시작을 의미하는 부동태 전류밀도 또한 낮음을 알 수 있다. 또한, 부동태 영역도 공냉의 경우와 수냉의 경우의 차이가 그리 크지 않음을 알 수 있었다. 결과적으로, 용체화 열처리 후 공냉을 행하는 경우에 수냉을 행하는 경우보다 훨씬 뛰어난 내식성을 나타내고 있음을 알 수 있는데, 이는 수냉을 실시한 경우에는 냉각속도의 증가로 인해 페라이트상 분율이 증가하고 페라이트 내에 질화물이 형성된 상황에서 미처 Cr과 Ni 등은 확산에 의한 재분배가 일어나지 못한 Cr 고갈 영역이 형성되어 페라이트상의 내식특성만 떨어져 내식성의 균형이 떨어지기 때문이다[10]. 2상 스테인레스강은 미세 조직상 띠(band) 구조이기 때문에 한 상이 공식에 취약하게 되면 그 상에서 국부부식이 발생하고 이는 수많은 양극과 음극으로 이루어진 셀의 형성으로 전체적으로 부식속도가 증가하게 된다. 즉, 상경계의 Cr 결핍지역이 공식이 쉽게 일어날 수 있는 소양극(small anode)의 역할을 하여 국부부식이 급격히 진행되어 전체의 내식성이 떨어지는 것이다. 용체화 열처리 후 공냉을 실시한 경우는 수냉을 실시한 경우보다 느린 냉각속도로 인하여 미세한 상들 간의 용질원소의 분배가 용이해 두 상간의 내식성의 균형이 이루어져 내식성의 향상이 이루어진 것으로 사료



(a)



(b)

Fig. 11. Comparison of anodic polarization curves between water- and air-cooling after the solution heat-treatment at 1,080°C; (a) permanent mold casting (thickness of 20 mm) and (b) sand mold casting (thickness of 15 mm).

된다.

Fig. 11(b)의 S15 시편에서는 금형시편과 달리 초기 응고속도가 충분히 느려 용질원소의 재분배가 많이 일어난 상태이므로 용체화 열처리 후 냉각방법에 따른 합금원소의 분배에 따른 내식성에 미치는 영향은 없어 용체화 열처리 후 수냉과 공냉을 실시하여도 대등한 내식특성을 보였다. 금형시편의 경우와 마찬가지로 공냉을 행하였을 경우에 수냉을 행한 경우보다 오스테나이트 분율은 증가하나 임계전류밀도와 부동태 전류밀도가 수냉에 비해 다소 높을 뿐 부동태 영역은 거의 비슷함을 알 수 있다. 이는 사형시편의 경우 금형시편의 경우보다 충분히 느린 응고속도 때문에 용질원소의 충분한 확산이 이루어지고 Cr 결핍지역이 감소되기 때문인 것으로 사료된다. 본 고에 모든 실험결과를 도시하지는 않았지만 이러한 경향은 모든 사형주조 시편에서 동일하게 관찰되었다. 즉, 사형시편의 경우에는 초기 충분히 느린 응고속도로 인해 용체화 열처리 후 수냉 또는 공냉을 행하였을 때 모두 우수한 내식성을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

4. 고찰

이상의 실험결과를 바탕으로 용체화 열처리 후 공냉법을 이용하는 경제적인 2상 스테인레스 주강용 열처리 방안의 적용 가능성을 검토하고자 현재 산업체에서 요구하는 기준에 준하여 용체화 열처리 후 수냉을 행한 경우의 기계적 특성 및 내식성과 비교 종합적으로 평가해 보았으며 그 결과를 Table 3에 정리하였다 (Table 상에서의 기호 ×, ○, ◎는 각기 산업체에서 요구하는 특성치에 미달하는 경우, 부합하는 경우, 그리고 산업체 요구 조건의 200%를 넘었던 경우를 나타냄). M20과 S15의 경우에는 공냉을 실시하였을 경우 기계적 특성과 내식특성이 모두 우수하게 나타나고 있음을 알 수 있었고 S30과 S60의 경우에는 기계적 특성, 특히 내충격특성에 문제가 있음을 알 수 있었다.

연신율과 인장강도는 주조방법 및 주물두께에 관계없이 모든 시험시편의 경우 용체화 열처리 후 공냉을 실시하였을 때 수냉을 실시한 경우보다 높은 값을 나타냄을 알 수 있었는데, 이는 공냉하는 동안 연성이 뛰어난 오스테나이트상 분율이 증가한 것과 그에 따른 가공경화 효과에 기인하였기 때문이다.

충격에너지는 용체화 열처리 후 수냉을 행한 경우에는 주조방법 및 주물의 두께에 따른 차이 없이 모두 우수한 값을 나타내었으나 공냉을 실시하였을 경우에는 시편별로 큰 차이를 보였다. 일반적으로 인성이 좋은 오스테나이트상 분율 증가는 충격에너지 값을 증가시키고 σ 상 석출은 충격에너지 값을 감소시키는 것으로 생각할 수 있으나, 본 실험결과에서는 오스테나이트상 분율보다는 σ 상과 각 상의 크기 및 분포가 충격특성에 큰 영향을 미치는 것으로 관찰되었다. 즉, 오스테나이트상 분율은 용체화 열처리 후 공냉을 실시하였을 경우 주물의 두께가 두꺼워서 냉각속도가 느릴수록 증가하였으나 충격에너지

값은 오히려 저하되었다. 현재 산업체에서 요구하는 충격에너지는 -40°C 에서 55 J 이상인데 M20과 S15의 경우에는 용체화 열처리 후 공냉을 실시하여도 만족스런 값 (각 140 J, 80 J)의 획득이 가능하였고 S30부터는 매우 낮은 값을 보였다.

그 원인을 분석해 보기 위하여 시편의 두께변화와 냉각방법에 따른 용체화 열처리 후의 냉각곡선을 구하여 (Fig. 12(a); 냉각곡선은 S30에서 측정된 온도곡선으로부터 얻어진 유효열전달계수를 사용하여 계산되었다) 문헌상에 보고 되고 있는 σ 상과 탄화물의 TTT 곡선[5,11]과 비교하여 보았다 (Fig. 11(b)). S60 시편의 경우는 공냉을 실시하면 느린 냉각속도로 인해 σ 상의 생성영역을 지나게 되며, S30 시편은 σ 상의 생성영역은 통과하지 않으나 M23C6 탄화물 석출 영역을 통과하게 되어 충격에너지 저하가 예상된다. 시편의 두께가 얇은 S15의 경우에는 공냉의 냉각속도로도 상기 석출물들의 생성을 피할 수 있어 현재 산업체에서 요구하는 값 이상의 충격에너지 획득이 가능하였음을 알 수 있다. 한편 시편의 두께가 가장 두꺼운 S60의 경우에도 수냉을 행하면 빠른 냉각속도로 인해 σ 상과 M23C6 생성영역을 통과하지 않아 높은 충격에너지 확보가 가능하였음을 알 수 있다. 또한 Fig. 10의 결과로 미루어 보아 수냉한 시편은 오스테나이트상 내에 페라이트상을 미세하게 분포시켜 균열의 전파를 억제하는 역할을 해 더욱 우수한 내충격특성을 보였을 것으로 사료된다. M20의 경우에는 사형주조 시편들과는 달리 용체화 열처리 후 공냉을 실시하여도 σ 상의 생성이 일어나지 않으면서도 응고조직의 영향을 받은 미세한 상분포 특성으로 인하여 수냉을 행한 경우와 대등하게 높은 충격에너지 값을 나타내었다. 즉, 내충격특성은 인장성결과와는 달리 오스테나이트상 분율보다는 σ 상 및 탄화물의 석출 여부와 오스테나이트상 내 미세 페라이트상 분포 및 결정립 크기 등 조직 미세화 정도에 의존함을 알 수 있다.

Table 3. Summary of mechanical properties and corrosion resistance feature as functions of casting condition and cooling method after solution heat treatment

Specimens		Mechanical properties			Corrosion Resistance Feature	Remarks
Casting Method	Cooling Method	Tensile Strength	Elongation	Impact Energy		
M20	WC	○	○	◎	○	-
	AC	○	○	◎	◎	AC is better than WC - excellent mechanical properties and corrosion resistance - fine microstructure
S15	WC	○	○	◎	○	-
	AC	○	○	○	○	AC is applicable - good mechanical properties and corrosion resistance
S30	WC	○	○	◎	○	-
	AC	○	○	×	○	AC is not applicable - poor impact energy caused by carbide precipitation
S60	WC	○	○	◎	○	-
	AC	○	○	×	○	AC is not applicable - poor impact energy caused by σ phase precipitation

(◎: excellent, ○: good, ×: poor)

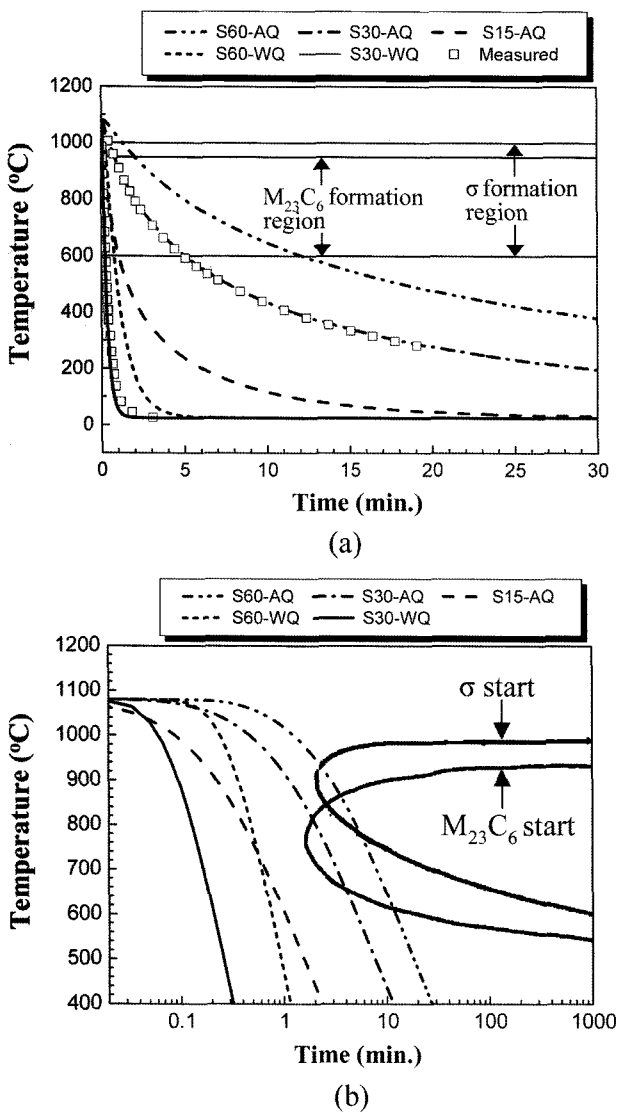


Fig. 12. (a) Cooling curves starting from 1,080°C as a function of casting thickness and (b) TTT diagram of σ phase and $M_{23}C_6$ carbide [5,11] superposed upon them.

이상 우수한 기계적 특성을 보였던 M20과 S15 시편의 내식성을 살펴보면, 금형주조한 M20은 용체화 열처리 후 수냉하는 경우보다 공냉을 실시하였을 때 오스테나이트상 분율이 증가하고 Cr과 Mo 등의 합금원소의 재분배로 오스테나이트와 페라이트상 사이의 내식성 균형이 이루어져 우수한 특성을 나타내었다. 사형시편의 경우에는 주조 후 냉각속도가 상당히 느려 상기 합금원소의 확산이 각 상들로 충분히 이루어진 상태이므로 용체화 열처리 후 냉각방법에 따른 큰 차이 없이 우수한 내식특성을 보였다.

이상의 실험결과 및 고찰로부터 두께 20 mm 이하의 금형주조 주편과 두께 15 mm 이하의 사형주조 주편의 경우에는 용체화 열처리 후 수냉보다 공냉을 행함으로써 더욱 우수한 기계적 특성과 내식특성을 확보할 수 있음을 확인할 수 있었다. 두께 30~60 mm로 사형주조한 경우는 인장특성과 내식성만을 요구하는 부품소재에는 용체화 열처리 후 공냉법을 적용하여도

무방함을 알 수 있었으나, 충분한 인성이 요구되는 제품의 경우에는 용체화 열처리 후 반드시 수냉을 실시하여야 함을 알 수 있었다. 이상의 공냉법을 이용하는 열처리 방안에 관한 실험결과는 대형 2상 스테인레스 주강품 중에서도 일정 두께를 갖고 큰 형상계수 (aspect ratio)를 갖는 강관 및 강판 등의 제조공정에 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

4. 결 론

용체화 열처리 후 수냉을 수반하는 2상 스테인레스 주강용 기존 열처리법의 대체 가능성을 검토하고자, ASTM A890-4A 재질을 채택 15~60 mm로 두께를 변화시켜가며 사형 및 금형 주조하여 준비한 시편을 1080°C에서 1 hr/in 용체화 열처리 후 각각 수냉, 공냉, 로냉을 적용시켰을 때의 기계적 특성 및 내식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용체화 열처리 후에도 상의 크기 및 분포는 주조 시 응고조직에 큰 영향을 받지만, 페라이트/오스테나이트 상분율은 주로 용체화 열처리 후의 냉각방법에 의해 결정되었으며, 연신율과 인장강도 변화의 직접적인 원인이 되었다.
- 2) 연신율과 인장강도는 주조방법 및 주물두께에 관계없이 모든 시험시편의 경우 용체화 열처리 후 수냉을 실시하는 경우보다 공냉을 실시할 때 우수한 값을 보였으며, 항복강도는 냉각방법에 따라 큰 차이가 없었다.
- 3) 내충격특성은 인장성질과는 달리 오스테나이트상 분율보다는 σ 상 및 탄화물의 석출 여부와 오스테나이트상 내 미세 페라이트상 분포 및 결정립 크기 등 조직 미세화 정도에 의존하였는데, 수냉을 실시하는 경우에는 주조방법 및 주물두께에 관계없이 모든 시험시편이 우수한 충격에너지 값을 나타낸 반면, 공냉을 실시하는 경우에는 두께 15 mm로 사형주조하거나 20 mm로 금형주조한 시편만이 적정 충격에너지 값을 보였다.
- 4) 내식특성은 주조 및 용체화 열처리 후의 냉각속도에 따른 페라이트/오스테나이트 상분율 및 상간 합금원소 재분배 특성 차이로 인하여 20 mm 금형주조시편은 용체화 열처리 후 수냉하는 것보다 공냉하는 경우에 더 우수하였으며, 15~60 mm 사형주조시편들은 용체화 열처리 후 냉각방법에 따른 차이가 없었다.

- 5) 용체화 열처리 후 냉각방법으로 인한 σ 상의 석출 여부는 인장성질과 내식특성보다는 내충격특성을 크게 저하시켰다.

이상의 연구결과로 볼 때, ASTM A890-4A 2상 스테인레스 주강을 20 mm 이하로 금형주조하거나 15 mm 이하로 사형주조하는 경우에는 용체화 열처리 후 공냉을 실시하여도 우수한 기계적 특성과 내식특성을 동시에 확보할 수 있어, 상기 재질의 대형 강관 및 강판 제품용 열처리 방안으로 적용이 가능할 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

[1] R. E. Johansson and H. L. Groth: Conf. Proc. of Duplex Stainless Steels, "Corrosion Fatigue and Fatigue Data for Duplex Saturated Steels", (1991) 283-294.
 [2] C. S. Lee, H. S. Shin and D. M. Li: ISIJ International, "Effects

of W addition and heat treatment on corrosion fatigue crack growth behavior of duplex stainless steels”, (1997) 1146-1152.

[3] J. M. Olive, J. Cwiek and D. Desjardins: Corrosion Science, “Quantification of the hydrogen produced during corrosion fatigue crack propagation”, 41 (1999) 1067-1078.

[4] J. Glowina, B. Kalandyk and K. Hubner: Materials Characterization, “Delta ferrite predictions for cast duplex steels with high nitrogen content”, 47 (2001) 149-155.

[5] R. A. Lula: Duplex Stainless Steels, ASM (1983).

[6] J. S. Kim, C. J. Park and H. S. K: Bul. Kor. Inst. Met. & Mater., “Corrosion resistance and mechanical properties of duplex stainless steels”, 12 (1999) 635-656.

[7] S. B. Kim, K. W. Paik and Y. G. Kim: J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., “Effect of Mo substitution by W on embrittlement characteristics of duplex stainless steels aged at 850°C”, 35 (1997) 1593-1601.

[8] T. H. Kang, Y. D. Lee and C. S. Lee: J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., “The effect of alloy composition on the fatigue crack propagation of duplex stainless steels”, 36 (1998) 1038-1045.

[9] N. Lopex, M. Cid and M. Puiggali: Corrosion Science, “Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steels”, 41 (1999) 1615-1631.

[10] E. Angelini, B. De Benedetti and F. Rosalbino: Corrosion Science, “Microstructural evolution and localized corrosion resistance of an aged superduplex stainless steel”, 46 (2004) 1351-1367.

[11] B. Josefsson, J. O. Nilsson and A. Wilson: Conf. Proc. of Duplex Stainless Steels, “Phase transformations in duplex steels and the relation between continuous cooling and isothermal heat treatment”, (1991) 67-78.