

## 주조용 이상스테인리스강에서 응고속도 및 질소고용도에 따른 오스테나이트 석출 거동

이종엽 · 이재현<sup>†</sup> · 김상식\* · 최병학\*\* · 김성준\*\*\* · 손희영\*\*\*\*

창원대학교 재료공학과, \*경상대학교 재료공학과, \*\*강릉대학교 금속재료공학과,  
\*\*\*한국기계연구원-재료연구소 환경재료연구부, \*\*\*\*(주) KPC, 소재사업부

## Austenite Precipitation Behaviors with Solidification Rate and N Solubility in Cast Duplex Stainless Alloys

Jong Yeop Lee, Je Hyun Lee<sup>†</sup>, Sang Sik Kim\*, Byung Hak Choi\*\*, Sung Jun Kim\*\*\*, Hee Young Son\*\*\*\*

Dept. of Materials Sci. and Eng., Changwon National University, 9 Sarim-dong, Changwon, Korea,

\*Dept. of Materials Sci. and Eng., 2Gyungsang National University, 900 Gajwa-dong, Jinju, Korea,

\*\*Dept. of Metallurgy and Materials Eng., Kangnung University, 120 Univ. Road, Kangnung, Koera,

\*\*\*Dept. of Environmental Materials, Korea Inst. of Materials, 66 Sangnam-dong, Changwon, Korea,

\*\*\*\*Materials Engineering Division, KPC Ltd., 301 Gaksan-dong, Daegu, Korea

(2007년 11월 29일 접수 : 2007년 12월 5일 채택)

**Abstract** Austenite precipitation behavior was studied with solidification rates and alloying contents, N and Cr, in duplex stainless steels by directional solidification. Directional solidification experiments were carried out with solidification rates, 1~100 mm/s, and N and Cr contents, 0~0.27 wt.%, and 25~28 wt.% respectively, in a duplex stainless steel, CD4MCU. As the solidification rate increases, the dendrite spacing reduced and the austenite phase in the ferrite matrix became finer. The volume fraction of austenite phase increased and its shape went to be round with increasing nitrogen contents in duplex stainless alloys. The Cr alloying element, even though it is a ferrite former, showed to enhance the nitrogen solubility in the alloy and caused the austenite round and finer. Also, Cr was supposed to decrease the austenite volume fraction, but it increased the austenite slightly due to increasing nitrogen solubility during solidification.

**Key words** Duplex stainless steel, Nitrogen, Solidification, Ferrite, Austenite.

### 1. 서 론

이상스테인리스강은 체심입방격자구조(BCC)의 페라이트와, 면심입방격자구조(FCC)의 오스테나이트의 혼합상을 가짐으로써 오스테나이트계 스테인리스강의 우수한 내식성과 페라이트 스테인리스강의 우수한 강도를 가지는 장점과, 오스테나이트 상의 염화물 환경의 응력부식 균열에 대한 저항성이 낮은 단점을 페라이트 스테인리스강이 보완한 합금으로 내식성과 강도가 요구되는 구조용 재료로 널리 적용되고 있다.<sup>1-4)</sup> 이상스테인리스강의 기계적 성질과 내식성을 향상시키기 위해 Cr, Mo, W, Cu 등의 합금원소에 따른 다양한 합금이 개발되어 오고 있으며 특히 강력한 오스테나이트 안정화 원소인 질소의 첨가에 따라 내식성과 강도를 높여 질소가 첨가된 합금개발 연구가 활발히 진행되고 있으며 고강도 내식 합금으로 적용

되고 있다.<sup>6-8)</sup> 이상 스테인리스강의 연구는 첨가원소에 대한 기계적 특성 및 내식성 연구에 집중되고 있고 최근 질소 첨가에 따른 미세조직 및 기계적 특성 변화에 대한 연구가 활발히 진행 되고 있다.<sup>3,9-11)</sup> 그러나 합금원소 및 질소의 첨가에 따른 상변태 및 응고조직 형성거동에 대한 연구는 거의 전무한 실정이다. 또한 이상스테인리스는 산업현장에서는 주조용 합금으로 널리 적용되고 있으나 합금 원소 및 주조 공정 변수에 따른 이상스테인리스강의 미세조직에 대한 연구가 이루어지지 않고 있다.

본 연구에서는 주조용 상용 이상스테인리스강으로 Cr, Mo, Ni 합금원소를 기본으로 Cu 가 첨가된 CD4MCU 합금에 질소량 함량 변화와 주요 주조 공정 변수인 응고속도를 변화시켜 응고 시 오스테나이트 석출거동을 관찰하였다. 또한 주요 합금 원소인 Cr 함량에 따른 질소 고용도의 변화와 이에 따른 응고 시 오스테나이트 석출 거동을 고찰하였다. 특히 본 연구에서는 일방향 응고 방

<sup>†</sup>Corresponding author

E-Mail : ljh@changwon.ac.kr (J. H. Lee)

법을 적용하여 첨가원소 및 응고속도에 따른 오스테나이트 석출 거동을 주요 구조 공정 변수인 응고속도의 영향에 대하여 분석하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 합금

본 연구에 사용된 합금은 내열 내식 주강 전문 산업체인 (주) KPC에서 상용 주조용 합금인 CD4MCU 합금에 질소함량을 0-2.7% 까지 제어하여 고주파 유도용해로에서 용해하여 Y-block 형태로 주조하였다. 합금의 성분은 질소 및 Cr 함량을 제외한 다른 원소는 일정하도록 제어하였고 합금의 성분은 분광 분석기를 사용하여 분석하였다. Cr 함량이 질소고용도 및 응고조직에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 질소함량을 0.1%와 Cr 함량 25%를 기본으로 Cr 함량을 28%로 증가시켜 합금을 준비하였다. 주조된 시편은 1050°C에서 2시간 용체화 되어 공급되었다. 본 연구에 사용된 시편의 성분은 Table 1에 나타내었다.

### 2.2. 일방향 응고

주조용 이상 스테인리스 합금에서 응고 시 합금원소 및 응고속도 변화가 오스테나이트 형성 거동에 미치는 영향을 정량적으로 분석하기 위하여 일방향 응고 방법을 사용하였다. 일방향응고는 응고의 주요공정변수인 응고속도, 온도구배, 조성을 독립적으로 제어하여 공정변수에 따른 응고조직 변화를 관찰할 수 있다. 특히 일방향 응고도중 급냉하여 응고중의 고상/액상 계면을 얻음으로서 응고계면에서 상의 형성에서부터 상온까지의 상변태를 관찰할 수 있다. 본 실험에 사용된 일방향 응고 장치는 개량된 Bridgeman 방식으로 MoSi<sub>2</sub> 계의 열원을 사용하여 1800°C 까지 가열이 가능하며 노 하부에 구멍이 난 원통형 냉각대(toroid type cold finger)가 부착되어 있다.<sup>12)</sup> 일방향 응고는 원소재인 Y-block 으로부터 직경 4.8 mm 봉상으로 가공하여 내경 5 mm 알루미늄 튜브에서 1650°C에서 시편을 녹인 후 노를 스텝 모터를 이용하여 1-100 μm/s의 일정속도로 가열로와 냉각대를 상승시켰다. 응고계면 및 일방향 응고된 미세조직을 관찰하기 위하여 일정 거리(약 6 cm)를 일방향 응고 도중 시편을 수냉 실린더에 낙하시켜 급냉하여 응고계면을 얻을 수 있었다.

일방향 응고 실험은 이상 스테인리스 주조조건과 동일한 조건을 위하여 대기 중에서 실시하였다.

일방향 응고된 시편은 일방향 성장 방향으로 연마 후 전해 연마(10 g CrO<sub>3</sub>+ 100 ml H<sub>2</sub>O, 6V)하여 전해 에칭하였으며 광학현미경으로 미세조직 및 오스테나이트 형상 및 분율을 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 응고속도에 따른 응고계면

기본 합금인 CD4MCU 합금(N0)에서 응고속도에 따른 응고계면 형상을 Figure 1에 보여주고 있다. 본 실험의 가장 느린 응고속도인 1 μm/s에서는 평면형 계면에서부터 응고속도가 증가할수록 조대한 수지상 및 미세한 수지상으로 수지상 간격이 미세화 되었다. 수지상 간격은 응고속도에 따라 일정하게 감소하였으며(Figure 2) 이는 일반적인 일차 수지상간격( $\lambda$ )과 속도(V)와의 관계인  $\lambda = KV^{-0.25}$ 에 따르는 것으로 나타났다.<sup>13)</sup>

응고계면에서 수지상은 페라이트로 응고가 시작되며 수지상 사이에서는 강력한 오스테나이트 안정화 원소인 탄소의 편석에 따라 수지상사이에서 오스테나이트 상이 우선적으로 석출하는 것으로 판단된다. 합금별 응고속도에 따른 원소재 및 일방향응고 시편에서의 오스테나이트 분율이 Table 2에 나타나있고 Figure 3에서는 일방향응고 시편에서 고상/액상 계면으로부터 25 mm 아래 부분의 미세조직을 보여주고 있다. 응고속도에 따라 다소 미세화 되는 현상을 보여 주고 있다. 응고속도에 따라 오스테나이트상(흰색)의 분율은 느린 응고속도인 1 및 5 μm/s에서 다소 낮으나, 빠른 응고속도에서는 일정한 것으로 나타났다. 질소함량이 거의 없는 N0 합금에서는 오스테나이트 분율이 용체화 처리 된 잉곳의 분율에 비해 낮은 것으로 나타나 응고초기 페라이트 기지로부터 오스테나이트 석출속도가 느리고 충분히 석출되지 않은 것으로 판단된다.

느린 응고속도에서는 응고계면이 평면형 또는 조대한 수지상으로 거시편석이 다소 일어날 것으로 예상되며 특히 탄소의 거시편석은 일방향 응고된 고상부의 시편에서 오스테나이트의 분율을 낮출 것으로 판단된다. 이와 같이 응고속도에 따른 응고계면의 형상은 편석과 수지상 간

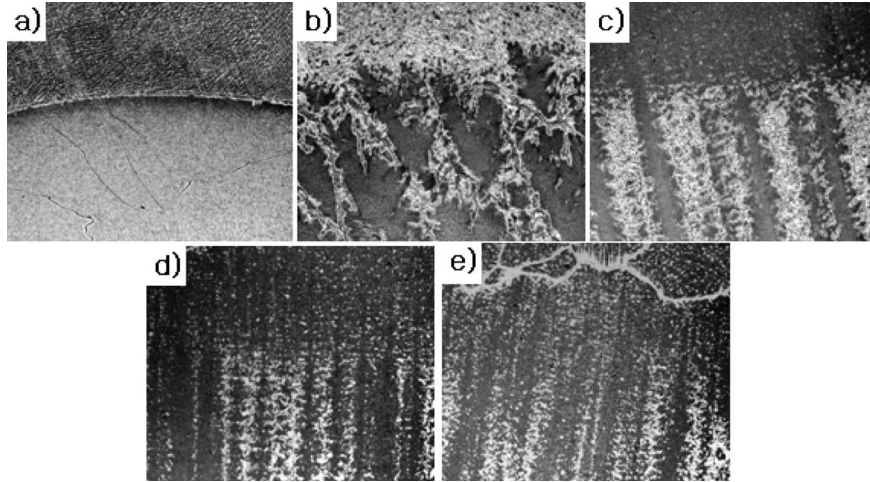
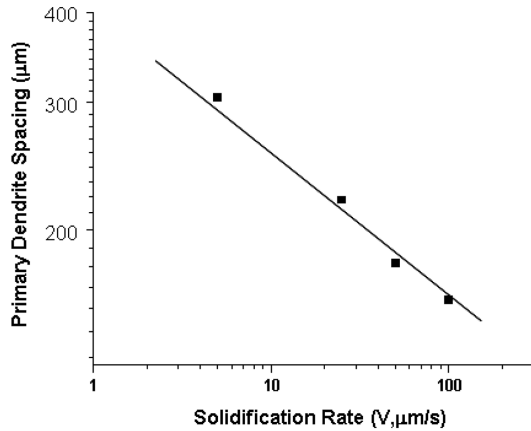
Table 1. Chemical composition of CD4MCU cast stainless alloys.

(wt. %)

Alloy	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Fe
N0	0.04	0.75	0.78	0.029	0.004	5.36	25.37	1.99	2.8	0.01	bal.
N1	0.04	0.86	0.91	0.027	0.006	5.32	25.19	1.84	2.9	0.13	bal.
N2	0.06	0.83	0.84	0.026	0.004	5.24	24.61	1.78	2.8	0.21	bal.
N3	0.06	0.83	0.81	0.030	0.005	5.23	25.54	1.80	2.8	0.27	bal.
N1Cr	0.03	0.78	0.78	0.027	0.004	5.32	27.53	2.11	2.8	0.13	bal.

**Table 2.** Austenite volume percent(%) with solidification rates and N contents.

Specimen		N0	N1	N2	N3	N1-Cr
As received (solution treatment)		38.2	40.2	57.0	58.5	36.0
Directionally solidified sample at V ( $\mu\text{m/s}$ )	5	21.3	27.5	53.0	56.4	29.2
	25	25.1	28.5	55.4	59.5	29.3
	50	24.0	25.6	57.5	60.4	27.6

**Fig. 1.** Quenched solid/liquid interface morphologies with solidification rates at a) 1, b) 5, c) 25, d) 50, e) 100  $\mu\text{m/s}$  in N0 alloy.**Fig. 2.** Primary dendrite arm spacing with solidification rates in N0 alloy(CD4MCU).

격의 미세화에 따라 오스테나이트 석출 거동에 영향을 주는 것으로 나타났다.

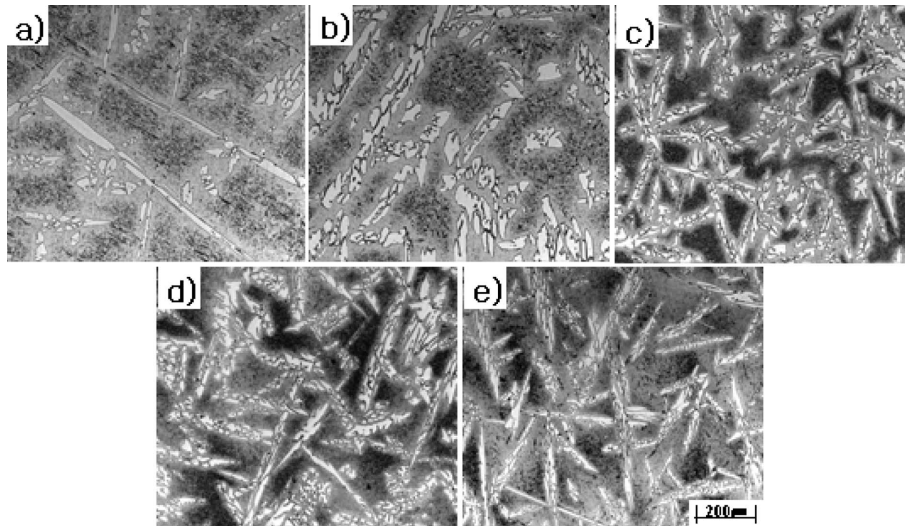
### 3.2. 응고속도에 따른 오스테나이트 석출

질소 무첨가 CD4MCU 합금(N0)에서는 응고속도가 낮을 때 평면형 계면 또는 조대한 수지상 조직에서 거시 편석에 따른 오스테나이트 상 분율이 다소 감소하는 현상을 보였으나 비교적 빠른 영역의 응고속도(25-100  $\mu\text{m/s}$ )에서는 응고속도에 따른 오스테나이트 석출 형상 및 분율에는 변화를 보여주지 않았다. 질소가 첨가된 합금에서는 응고속도에 따라 오스테나이트의 형상이 미세화 및

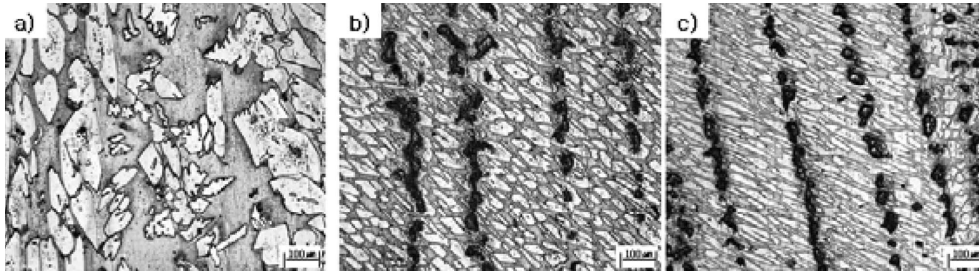
구상화됨을 보여주었다(Figure 4). 빠른 응고속도에서는 페라이트로부터 오스테나이트 석출의 구동력을 제공하고 또한 수지상 간격을 미세하게 하여 수지상 사이의 오스테나이트 형성원소의 미세 편석에 따라 수지상사이에서 오스테나이트 석출상이 형성되므로 오스테나이트의 크기를 미세하게 형성시키는 것으로 판단된다. Figure 4(b,c)에서 일방향 응고 방향으로 검은색의 일렬의 줄 형상은 응고 계면에서 수지상사이에 형성되고 오스테나이트 석출이 가장 빨리 시작됨을 보여주었다. 수지상사이에서 질소 및 산소의 편석에 따라 오스테나이트 석출을 용이하게 하고 또한 높은 함량의 질소가 Cr과 함께 질화물(3.5절에서 논의)을 만들며 검은 띠 모양을 형성하는 것으로 나타났다. 이와 같이 수지상 사이의 편석에 따른 수지상 사이의 질화물은 질소함량이 높은 합금에서 더욱 뚜렷이 나타났다.

### 3.3. 질소함량에 따른 오스테나이트 석출

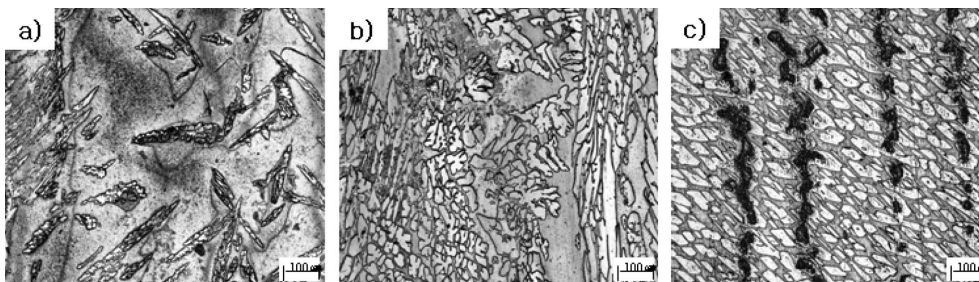
Figure 5에 질소함량에 따른 오스테나이트 석출상의 형상 및 분율의 변화를 보여주고 있고 Table 2에서 각 합금별 오스테나이트 분율을 나타내었다. 같은 응고속도 및 상변화 조건에서 비교하기 위하여 25  $\mu\text{m/s}$  응고속도 및 수지상 계면에서 25 mm 아래 부분의 미세조직을 관찰하였다. 질소함량에 따라 오스테나이트 분율이 증가하며, 형상이 구상화 및 미세화 되는 현상을 보여주었다. Table 2에서는 질소함량이 높은 합금에서는 원소재(주조 및 용체화 처리)와 비교하였을때 일방향 응고된 시편의 오스



**Fig. 3.** Solidification microstructures 25 mm below the solid/liquid interface with solidification rates at a) 1, b) 5, c) 25, d) 50, e) 100  $\mu\text{m/s}$  in N0 alloy.



**Fig. 4.** Austenite morphology with solidification rates, a) 5, b) 25, c) 50  $\mu\text{m/s}$  in N3 alloy. The microstructures are 15 mm below the solid/liquid interface of directionally solidified rod.



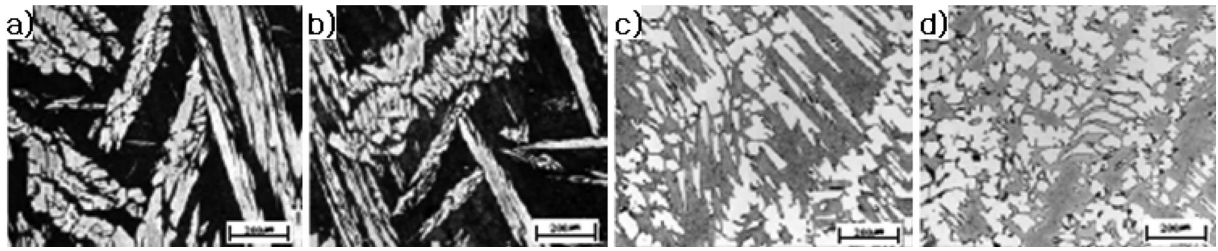
**Fig. 5.** Austenite precipitation with nitrogen contents, a) 0.13 wt.% (N1 alloy), b) 0.21 wt.% (N2 alloy), c) 0.27 wt.% (N3 alloy), at 25  $\mu\text{m/s}$ . The microstructures are 15 mm below the solid/liquid interface of directionally solidified rod.

테나이트 분율이 거의 비슷하나 질소함량이 없거나 낮은 N0 및 N1 합금에서는 오스테나이트 분율이 용체화된 원소재에 비해 상당히 낮음을 보여주고 있어 이는 질소가 일방향 응고 중 오스테나이트 석출을 용이하게 함을 알 수 있다. 질소는 강력한 오스테나이트 안정화 원소로 수지상 사이에서 편석된 부분을 중심으로 석출이 시작되는 것으로 보아 질소는 오스테나이트 석출 구동력을 높여 주는 것으로 판단된다. 따라서 질소 함량이 높은 합금은 일방향 응고 된 시편의 오스테나이트 분율이 고온에서 용

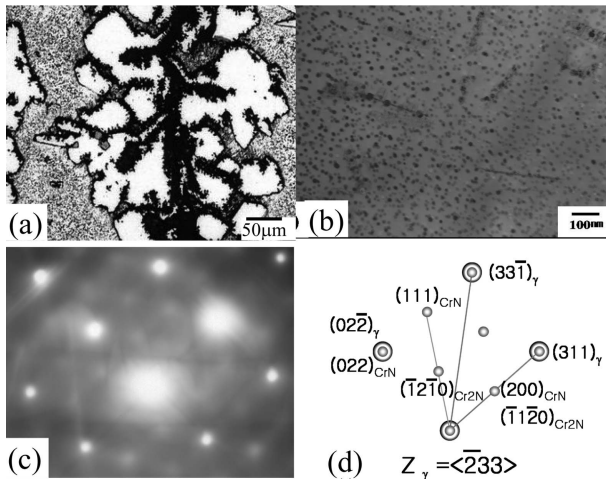
체화 된 원소재와 거의 비슷함을 보여주었다.

### 3.4. Cr 함량에 따른 오스테나이트 석출

Cr 함량이 25 wt.%(N1) 및 28 wt.%(N1Cr)일때 오스테나이트 상의 분율 및 형상변화를 Table 2 및 Figure 6에 나타내었다. Table 2에서는 원소재의 오스테나이트 분율은 Cr함량이 높은 합금에서 40.2%로 Cr함량이 낮은 합금에서 36%로 다소 낮음을 보여 주었다. 이는 페라이트 안정화 원소인 Cr의 함량이 높기 때문인 것으로 판



**Fig. 6.** Austenite fractions with Cr contents, 25 wt.%(N1 alloy) of a) and b), and 28 wt.%(N1-Cr alloy) of c) and d), and also with solidification rates, 25 μm/s of a) and c), and 50 μm/s of b) and d).



**Fig. 7.** a) The chrome nitride precipitated region between dendrites. The white phase is the austenite, gray phase is the ferrite, and black phase is composed of chrome nitrides. b) The bright field image in the chrome nitrides precipitated region, and c) diffraction pattern from b). d) The nitrides are Cr<sub>2</sub>N and CrN from the diffraction pattern.

단되었다. 그러나 일방향응고 된 시편에서는 Cr함량이 높은 합금(N1Cr)에서 다소 오스테나이트 분율이 높으며 질소 함량이 높은 조직인 구상화 및 미세화 된 조직을 보여주었다(Figure 6). 페라이트 안정화 원소인 페라이트 함량이 높으면 오스테나이트 분율을 낮출 것으로 예상되나, 합금내 Cr은 질소의 고용도를 높여주는 것으로 알려져 있어<sup>14,15)</sup> Cr이 오히려 오스테나이트의 분율을 증가시킬 수 있을 것으로 예상된다. 일방향 응고된 시편에서는 Cr이 많은 합금(N1Cr)에서 다소 오스테나이트 분율이 높으며, Figure 6의 미세조직에서 Cr이 높은 합금에서 오스테나이트가 구상화 및 미세화 됨을 보여주고 있다. 오스테나이트의 구상화 및 미세화는 질소 함량이 높을 때 일어나는 현상으로 크롬이 높은 합금의 일방향응고 조직에서 질소가 더 고용됨을 알 수 있다. 따라서 Cr은 질소의 고용도를 높여 오스테나이트 형상을 구상화 및 미세화 시키며 페라이트 안정화 원소임에도 불구하고 오스테나이트 분율을 다소 높일 것으로 예상된다.

### 3.5. 크롬 질화물 분석

본 실험에 사용된 CD4MCU 합금계는 응고계면에서 페라이트 수지상 계면을 형성한다. 페라이트 수지상 사이에 오스테나이트 안정화 원소의 편석(질소 및 탄소)에 따라 수지상 사이에서 우선적으로 오스테나이트가 석출되어 수지상 사이로부터 수지상 내부로 석출이 진행되는 것으로 나타났다. Figure 7(a)는 수지상 사이의 오스테나이트(흰색 상), 페라이트(회색 상), 및 Cr 질화물(검은색 상)의 조직을 보여주고 있으며 비커스 경도 측정결과 오스테나이트는 241.3, 페라이트상은 302.1, 그리고 Cr질화물 영역에서는 392.0으로 측정되었다. Cr질화물 영역에서의 투과전자현미경(TEM) 관찰 결과 Cr과 Cr<sub>2</sub>N이 복합적으로 형성됨을 알 수 있다(Figure 7(b,c)). 수지상 사이에 편석 된 질소는 우선적으로 오스테나이트 상을 형성 시키며 높은 농도의 질소는 기지의 Cr과 반응하면서 Cr 질화물을 형성하는 것으로 예상된다.

## 4. 결 론

본 연구에서는 일방향 응고 방법을 이용하여 주조용 이상 스테인리스 합금인 CD4MCU에서 질소 및 Cr함량과 응고속도에 따른 오스테나이트 형성거동을 연구하여 다음의 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 질소의 함량이 증가할 수록 오스테나이트 상의 분율이 증가하며 오스테나이트 상이 미세화 및 구상화 되었다.
- 2) 응고속도가 증가할수록 오스테나이트상이 미세화 되었고 이는 수지상 사이의 오스테나이트 안정화 원소의 편석에 따라 수지상 사이에서 부터 오스테나이트상이 형성되므로 수지상이 미세화 될수록 오스테나이트상도 미세화 되는 것으로 나타났다.
- 3) Cr 함량이 높은 합금에서는 응고 시 고상에서 질소의 고용도를 높여주어 오스테나이트상을 구상화 및 미세화 시키는 것으로 나타났고 Cr이 페라이트 안정화 원소임에도 불구하고 Cr이 질소의 고용도를 높여 오스테나이트 분율을 다소 증가시키는 효과를 보여주었다.
- 4) 수지상사이에서 질소의 편석에 따라 수지상 사이에서 오스테나이트상의 우선적 석출과 함께 Cr질화물을 형

정시키며 이 석출물은 CrN 및 Cr<sub>2</sub>N 인 것으로 밝혀졌다.

### 감사의 글

이 논문은 2003년도 한국학술진흥재단의 지원(KRF-2003-042-D00201)에 의하여 연구되었습니다.

### 참 고 문 헌

1. C. H. Shek, K. W. Wong, J. L. Lai, and D. J. Li, *Materials Sci. Eng.*, **A231**, 42 (1997).
2. J. H. Huang, C. J. Alsterter, *Metallurgical Transactions A*, **26**, 1079 (1995).
3. Y. H. Park and Z. H. Lee, *Materials Sci. Eng.*, **A297**, 78 (2001).
4. J. W. Simmons, *Materials Sci. Eng.*, **A207**, 159 (1996).
5. S. Bermhardson, J. Oredsson and C. Martenson, in *Proceedings of ASM, Metals Congress, Duplex Austenitic-Ferritic Stainless Steels* (St. Louis, Mo, USA, Oct, 1982), ed. R.A. Lula (ASM, Metals Park Ohio, USA, 1983) p. 267.
6. S. B. Kim, K. W. Park, and Y. G. Kim, *Materials Sci. Eng.*, **A247**, 67 (1996).
7. K. L. Irvine, D. T. Liewellyn and F. B. Pickering, *JISI*, **199**, 381 (1994).
8. J. Wang, P. J. Uggowitzer, R. Magdowski, M. O. Speidel, *Scripta Metall. Mater.*, **40**, 123 (1999).
9. T. Kudo, T. Tsuge and T. Motoishi, *NACE* 45, 831 (1989).
10. K. N. Adhe, V. Kain, K. Madangopal and H. S. Gadiyar, *J. Mater. Eng. Performance*, **5**(4), 500 (1996).
11. D. W. Joo, C. Y. Kang and J. H. Sung, *J. Kor. Inst. Met. and Mater.*, **34**, 10 (1996).
12. D. H. Ye, H. C. Kim, J. H. Lee, Y. S. Yoo, C. Y. Jo, *Kor. J. Mater. Res.*, **12**(12), 897 (2002).
13. W. Kurz and D. J. Fisher, *Fundamentals of Solidification* 4th ed., p.83, Trans Tech Publications, Switzerland (1998).
14. V. G. Gavriljuk and H. Berns, *High Nitrogen Steels*, p. 99, Springer, Germany (1999).
15. A. Poulalion and R. Botte, in *Proceedings of High Nitrogen Steels 88* (Lille, France, May 1988), eds. J. Foct and A. Hendry (The Institute of Metals, London, England, 1989) p. 48.