



SDSS (Super Duplex Stainless Steel) 강관의 미세조직 및 부식특성에 미치는 열처리 온도의 영향

이인섭^{a*}, 천창석^a, 임태홍^b, 한윤호^b, 이면학^c

^a동의대학교 신소재공학과 ^b한국생산기술연구원 ^c(주)트리스

The Influence of Heat Treatment Temperature on Microstructure and Corrosion Behavior of SDSS Tube

Insup Lee^{a*}, Chang-seok Cheon^a, Tai-Hong Yim^b, Yoon-Ho Han^b, Myon-Hag Lee^c

^aDepartment of Advanced Materials Engineering, Dongeui university, Busan 47340, Korea

^bKorea Institute of Industrial Technology, Dongchun-dong, Yeonsu-gu, Incheon 21964, Korea

^cTRIS, 92-10, Habongam-dong, Dongducheon-si, Gyeonggi-do 11306, Korea

(Received December 16, 2015 ; revised December 28, 2015 ; accepted December 30, 2015)

Abstract

The aim of this paper is to determine the proper heat treatment temperature for SDSS tube production without σ -phase precipitation. When Mother steel tube was heat treated at 800°C temperature, relatively a large amount of σ -phase precipitated and grain refinement of ferrite phase occurred simultaneously. However, in Pilgered and Drawn steel tubes, grain refinement of the ferrite phase did not occur and a small amount of σ -phase precipitated. For all three types of steel tubes, the pitting potential was reduced to 2/5 or less compared with the untreated one and corrosion also occurred in the salt spray test due to the precipitation of σ -phase. When heat treatment temperature was 900°C, grain refinement of the ferrite phase occurred and very little σ -phase precipitated in Pilgered and Drawn steel tubes. But when heat treatment was done at 1,000°C temperature, all three types of steel tubes had a similar corrosion properties of that of untreated one and also corrosion did not occur in the salt spray test, as σ -phase did not precipitate. Therefore, the optimum heat treatment temperature range is determined to be more than 1000°C for the SDSS at which corrosion does not occur.

Keywords : σ -phase precipitation, corrosion resistance, hardness, super duplex stainless steel

1. 서 론

DSS (Duplex Stainless Steel)는 austenite phase와 ferrite phase의 2상으로 구성되어있다. austenite계 스테인레스강보다 인장강도는 거의 비슷하나, 항복강도가 약 2-3배 정도 더 높다. 연신율은 떨어지지만, 국부부식 및 응력부식균열에 대한 저항이 높다.

따라서 이러한 우수한 특성으로 인하여 DSS는 석유화학산업 및 해양 플랜트 산업 등과 같이 부식이 일어나기 쉬운 환경에 많이 적용되고 있다. 특히 DSS와 비교하여 Cr, Mo, Ni 함량이 더 높고 내공식지수(Pitting Resistance Equivalent Number, PREN = wt.%Cr + 3.3 x wt.%Mo + 30 x wt.%N)가 40 이상인 강을 SDSS (Super Duplex Stainless Steel)라고 부른다. SDSS는 염화물, 유기산및 무기산에 의한 부식에 특히 우수한 저항성을 제공하므로, 화학공정 산업의 용기 및 배관, 담수화플랜트등 극한 환경에서 내식성과 고강도가 필요한 산업적 용도에 적용

*Corresponding Author : Insup Lee

Department of Advanced Materials Engineering, Dongeui university

E-mail : islee@deu.ac.kr

되고 있다¹⁻⁷⁾.

SDSS는 제조과정 및 고온에서 사용될 경우 금속간 화합물인 χ -phase 및 σ -phase 등 제 2상이 석출되어 기계적 성질 및 내식성 변화에 큰 영향을 미친다. σ -phase는 페라이트계 스테인레스강에서 가장 일반적으로 나타나는 석출상으로, 페라이트상을 포함하는 DSS 및 SDSS에서도 석출된다. σ -phase는 그자체가 Cr 함량이 높기 때문에 σ -phase 석출물 주위는 Cr 농도가 고갈이 되므로 내식성이 급격히 저하된다. 그리고 SDSS에 함유된 Mo는 χ -phase 및 σ -phase를 쉽게 석출시켜서 재료를 취약하게 만들어서 기계적 성질을 저하시킨다. 따라서 화학플랜트와 같이 보다 열악한 환경 하에서 오랜 시간 사용하기 위해 제2상의 석출을 억제할 필요가 있으므로 Mo의 함량을 줄이고 대신에 W 및 N를 첨가하는 연구가 진행되고 있다^{6,7)}.

본 연구는 SDSS소재로 강관을 제조할 경우 일어날 수 있는 제 2석출상 발생을 억제하기 위한 열처리 공정 온도에 관하여 조사하였다.

2. 실험방법

(주)포스코특수강에서 열간압연한 Super Duplex Stainless Steel (UNS 32750) mother 강관과, (주)트리스에서 2차 가공하여 얻은 pilgering, drawing (pilgering+drawing) 강관을 이용하였다. mother 강관의 기계적 특성은 다음과 같다. 인장강도는 924 MPa, 항복강도는 607 MPa, 연신율은 34% 이며 경도는 328 HV_{0.5}이다. 표 1은 mother 강관의 화학조성이고, 내공식지수는 46.6이다. 강관을 각각 일정한 크기로 절단하여 수소 + 질소 혼합가스 분위기의 관상로 내에서 각각 800°C, 900°C, 1000°C에서 열처리를 진행하였다. 열처리는 1분당 5°C로 승온시켜 각각 1시간 동안 유지한 후 상온으로 냉각(냉각속도: 7°C 이상)하였다. 각 조건별로 처리된 강관을 절단하여 hot mounting 및 경면연마하여 질산수용액에서 전해에칭 후, 광학현미경(Olympus MX51)을 이용하여 미세조직사진을 관찰하였다. 마이크로 비커스 경도계(Matsuzawa MMT-X7B, 하중 0.1 kgf, 하중시간 10 sec)를 이용하여 시편의 경도를 측정하였다. 각 온도별로 열처리된 강관은 염수분무시험을 통해 각 조건별 부식특성을 평가하였다. KS D 9502 (2009)에 근거하여 염수분무 시험은 비중계 : 1.029 ~ 1.036

(50 ± 5 g/L), 압축공기 압력 : 0.07 ~ 0.17 Mpa, 압축공기 온도: 47 ± 2°C로 35 ± 2°C 부스 안에서 실시하였다. 그리고 강관 형태로는 동전위 분극시험을 실시할 수 없기 때문에, 강관을 압연방향인 길이 방향으로 절반으로 절단하였다. 1/2으로 나누어진 강관을 압연기를 이용하여 판재형태로 만들었다. 강관 형태였을 때 바깥 면이었던 부분을 경면연마 하여 시험을 실시하였다. 동전위분극시험은 시편의 노출면적이 1cm²인 3극 cell 내에서 Software (V3 Studio)로 제어되는 Potentiostat (VersaSTAT3)를 사용하였다. 3.5 M KCl Ag/AgCl 전극을 기준전극으로 하였고, 상대전극은 Pt망으로 구성하였다. 상온 5 wt.% NaCl 수용액을 전해액으로 하였다. 스캔범위는 -0.5 V ~ 2.0 V, 스캔속도는 1 mV/s로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

SDSS 열처리시 온도에 따라 나타날 수 있는 상 및 상분율을 조사하기 위해 Thermo - Calc 소프트웨어를 이용하여 시뮬레이션을 실시하였다. 그림 1은 성분조성에 따라 그려진 평형상태도이다. 상태를 보면 800°C에서 열처리시 χ -phase는 석출되지 않고 σ -phase 상분율이 900°C에 비해 높은 것을 볼 수 있다. 즉 800°C에서 열처리된 강관이 900°C에 비해 σ -phase가 석출될 가능성이 더 높다. 1000°C에서 열처리된 강관은 σ -phase가 석출되지 않고 ferrite와 austenite 두 상만 존재한다. 실제로 800°C 및 900°C에서 열처리시 σ -phase가 석출될 가능성이 높은 것

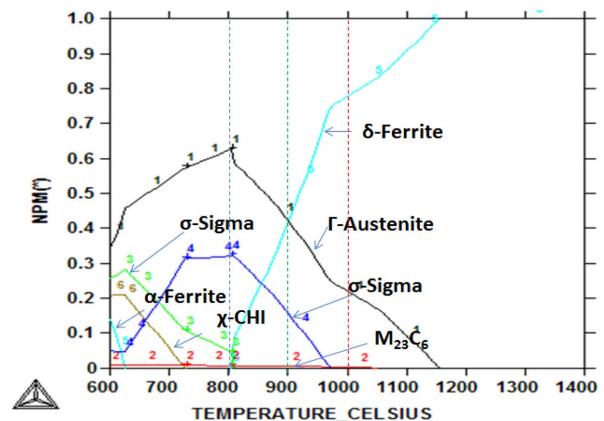


Fig. 1. Calculated phase fraction diagram of super duplex stainless steel.

Table. 1. Chemical composition of super duplex stainless steel tube.

Fe	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Cu	Mo	N
Bal	0.03	1.2	0.8	0.035	0.02	7	25	0.5	3.22	0.28

을 알 수 있다.

그림 2의 미세조직사진은 mother, pilgering, drawing 강관의 열처리 온도에 따른 횡단면을 촬영한 것이다. 상대적으로 밝은 색을 띠는 조직이 austenite 상이고, 어두운 조직이 ferrite 상이다. 열처리 전 조직사진(as received)에서 mother 강관에 비해 pilgering 강관, drawing 강관의 조직이 점점 더 미세한 것을 확인할 수 있는데, 이것은 mother 강관, pilgering 강관 및 drawing 강관 순으로 가공량이 점차적으로 증가하였서 결정립이 미세해졌다고 판단된다. Mother 강관의 경우 모든 열처리조건(800°C-1000°C)에서 ferrite 조직의 미세화가 일어났고, 미세조직사진을 보면 800°C에서 열처리하였을 경우 900°C에 비교하여 상대적으로 austenite 경계면을 따라 더 검게 나타나는 것을 볼 수 있다. 이것은 σ -phase가 800°C에서 더 많이 석출된 것으로 판단된다. 1000°C에서는 다른 온도에서 열처리한 것과 다르게 σ -phase가 관찰되지 않았다. Pilgering 강관과 drawing 강관은

800°C에서 열처리시 ferrite 조직의 미세화는 일어나지 않았고, 국부적으로 σ -phase가 검게 나타나는 것을 확인할 수 있다. 900°C에서 pilgering 강관, drawing 강관 모두 ferrite 조직의 미세화가 발생하였고, σ -phase의 석출 유무를 관찰하기가 매우 힘들었다. 1000°C에서도 σ -phase의 석출이 관찰되지 않았고 ferrite 조직의 미세화가 발생하였다.

그림 3의 사진들은 그림 2의 미세조직사진을 다시 1000배로 확대한 후 촬영한 것이다. 800°C에서 열처리된 mother 강관의 미세조직에서 ferrite 조직의 미세화가 발생한 것을 다시 선명히 확인할 수 있고, σ -phase도 명확히 관찰되었다(그림 3(a)). 이것은 그림 1의 Thermo - Cal 소프트웨어 시뮬레이션 결과에서 얻은 상태도에서 800°C에서 σ -phase가 존재하는 것과 일치한다. 그림 3(b)의 pilgering 800°C 조직사진에서 알 수 있듯이, pilgering 강관은 mother 강관과 다르게 800°C에서 ferrite 조직의 미세화는 일어나지 않았고, 국부적으로 조직이 검

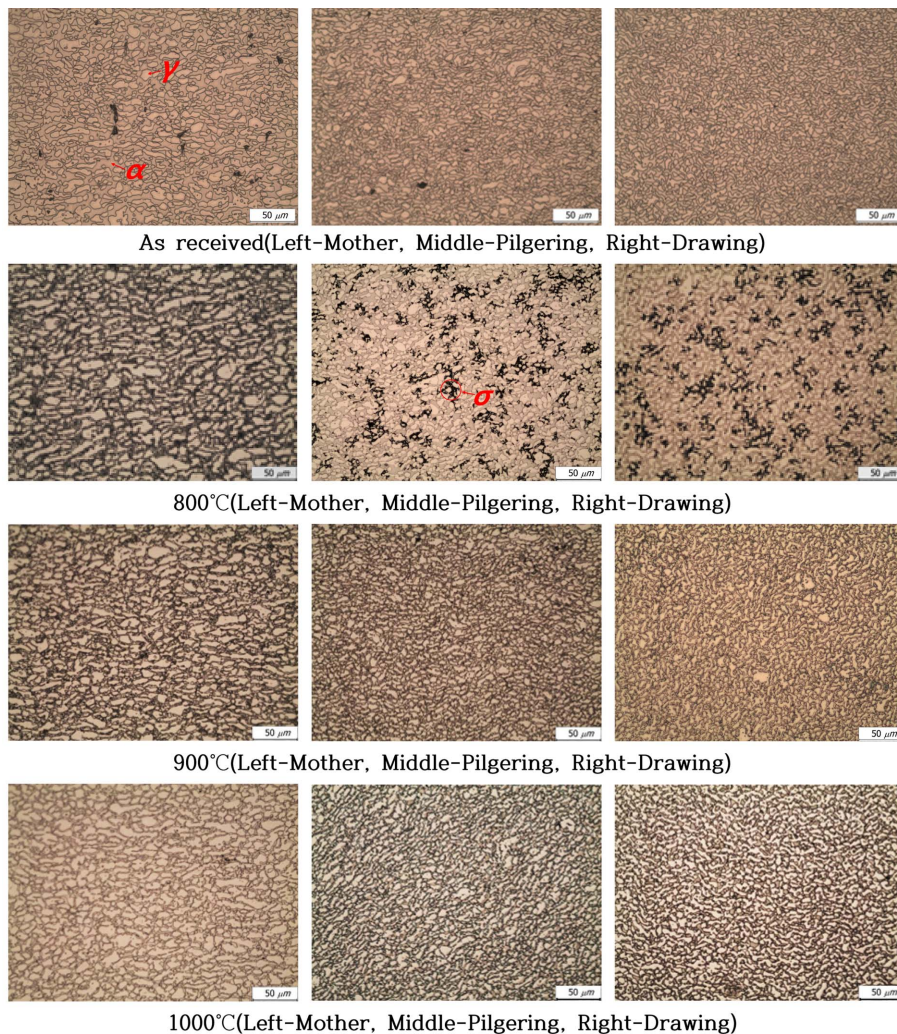


Fig. 2. Microstructures of cross-sections of super duplex stainless steel tube with heat treatment temperature.

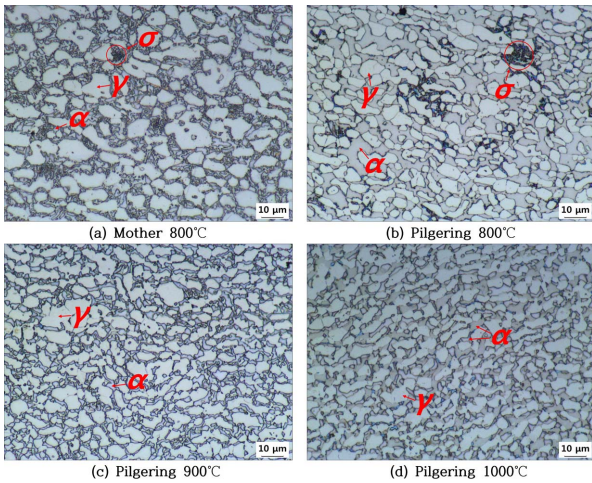


Fig. 3. Microstructure of cross-sections of super duplex stainless steel tube with heat treatment (1000x).

게 나오는 것을 관찰할 수 있다. 이것은 σ -phase가 국부적으로 석출된 것으로 판단된다. σ -phase는 Cr 함량이 45% 이상이므로 σ -phase 주변은 스테인레스강이 필요로 하는 최소 Cr 함량인 13% 이하로 떨어지게 되어 심한 부식이 발생하여 전해에칭시 검게 변한 것으로 판단된다. 900°C에서 열처리시 pilgering 강관의 조직사진에서 ferrite phase의 미세화가 발생한 것을 명확히 알 수 있고, σ -phase는 거의 관찰되지 않았다(그림 3(c) pilgering 900°C). pilgering 강관을 1000°C 열처리하면 σ -phase가 관찰되지 않았고, ferrite phase가 800°C와 비교하여 미세하지만 900°C보다 더 조대해진 것을 확인할 수 있다(그림 3(d) pilgering 1000°C). 이것은 900°C에서 생성된 미세한 ferrite phase가 1000°C에서 성장하였기 때문이라 판단된다. 그림 1의 Thermo-Cale 소프트웨어 시뮬레이션 결과에서 1000°C에서 σ -phase가 존재하지 않는 것과 일치한다.

그림 4의 표면경도 그래프에서 Mother 강관의 경우 800°C에서 열처리한 강관의 경도가 약 440 HV_{0.1}로 가장 높고 열처리 온도가 올라갈수록 낮아지는 것을 볼 수 있다. 경도는 열처리시 석출되는 σ -phase의 영향을 받기 때문이며, 이는 800°C 부근의 온도에서 σ -phase가 가장 많이 석출되기 때문이다. Mo가 존재하면 σ -phase의 석출속도와 석출량을 증가시키므로, 이 온도에서 Mo의 확산속도가 σ -phase의 생성에 도움이 될 수 있도록 적당하다고 판단된다, 그리고 1000°C에서는 상대적으로 매우 높은 Mo의 확산속도로 인해 σ -phase가 석출되지 않고 Mo가 matrix내에 균질하게 분포어진다고 판단된다. Pilgering, drawing 강관의 경우 Mother 강관과 다르게 800°C에서는 조직의 미세화는 진행되지 않았지만, σ -phase가 국부적으로 석출되었다. 반대로 900°C

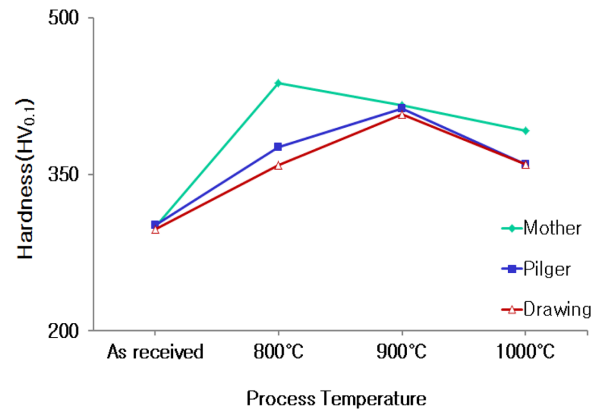


Fig. 4. Vickers hardness of super duplex stainless steel tube with heat treatment temperature.

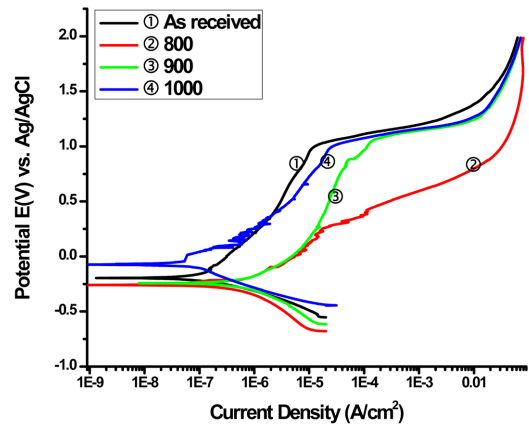


Fig. 5. Potentiodynamic Polarization curves of super duplex stainless steel tube with heat treatment temperature (Pilgering).

에서는 ferrite 조직의 미세화는 일어났지만, σ -phase의 석출은 거의 일어나지 않은 것으로 보인다. 두 종류 강관 모두 900°C에서 약 410 HV_{0.1}로 가장 높은 경도를 나타낸다. 이는 σ -phase의 석출보다 ferrite 조직의 미세화가 경도 향상에 더 큰 영향을 미친다고 할 수 있다. 1000°C에서 열처리한 경우 900°C에 비해 경도가 감소하였는데, 이는 ferrite phase가 약간 성장하였고, σ -phase가 석출하지 않았기 때문으로 판단된다. 전체적으로 비교하였을 때 800°C에서 열처리된 mother 강관의 경도가 가장 높았다. 그 이유는 이 온도에서 ferrite 조직의 미세화 및 σ -phase의 석출이 동시에 일어나기 때문으로 판단된다. Pilgering, drawing 강관은 800°C에서 단순히 σ -phase의 석출만 일어나고, 900°C에서 ferrite 조직의 미세화만 일어나기 때문이다.

그림 5는 pilgering 강관의 동전위분극시험 측정 결과 그래프이고, 표 2는 부식전압, 공식전압 및 부식전류밀도를 측정하여 나타낸 것이다. 800°C, 900°C에서 열처리한 강관이 미처리재 및 1000°C에서 열

Table 2. Corrosion Resistance of super duplex stainless steel tube (Pilgering)

	Corrosion Potential (mV)	Corrosion Current Density(nA/cm ²)	Pitting Potential (V)
As received	-192.995	195.863	1.0
800	-254.143	546.768	0.4
900	-242.189	352.691	1.0
1000	-70.635	83.382	1.0

처리 한 강관에 비해 부식전압이 약 60~180 mV정도 낮고 부식전류밀도가 약 2~5배 가까이 높아 내부 부식특성이 저하된 것을 알 수 있다. 특히 800°C에서 열처리 한 강관은 부식전압이 -254.143 mV로 가장 낮고, 부식전류밀도가 546.768 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 가장 높으며, 공식전압이 다른 온도에서 열처리된 것에 비해 1/2정도 밖에 되지 않았서 부식특성이 매우 저하되었다.

그림 6은 800°C와 1000°C에서 열처리한 Pilgering 강관의 동전위분극 시험 후 표면사진이다. 800°C의 사진에서 일정한 방향의 결이 보이는 가운데 불규칙적으로 분포되어있는 흰색 점을 발견되었지만, 1000°C의 경우 결은 나타나지만 점은 나타나지 않는 것을 확인하였다. 이 점은 공식전압이 낮을 경우에 발생하는 공식부식이다. 800°C에서 열처리 한 Pilgering 강관의 경우 공식전압이 약 400 mV로

1000°C의 1000 mV의 2/5배로 동전위분극 시험후 800°C의 시편표면에서만 공식부식이 발생하는 원인으로 작용한다.

표 3은 염수분무시험 측정결과를 정리한 것으로, mother 강관의 경우 800°C와 900°C의 시편에서 115 hr 가 지난 후 부식이 발생하였지만, 1000°C에서는 부식이 발생하지 않았다. Pilgering 강관은 800°C의 시편만 43 hr 후 부식이 발생하였고(그림 7), 나머지 900°C 및 1000°C의 시편에서는 부식이 발생하지 않았다. 마지막으로 drawing 강관은 mother 강관과 마찬가지로 800°C와 900°C의 시편에서 각각 43 hr 및 272 hr 이후 부식이 발생하였지만, 1000°C에서는 부식이 발생하지 않았다. 부식이 발생한 시편들은 모두 σ -phase가 석출된 시편들이다. 따라서 σ -phase의 석출이 발생하면 소재의 내부부식성이 저하되는 것을 다시 확인할 수 있다.

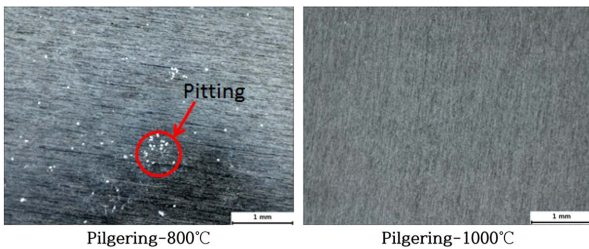


Fig. 6. Corroded surface of Super Duplex Stainless Steel Pilgering tube plate after Potentiodynamic Polarization Test.

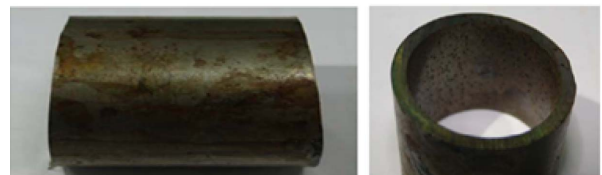


Fig. 7. Corroded Surface of 800°C Heat Treated Super Duplex Stainless Steel Pilgering tube after Salt Spray Test (43 Hour).

Table. 3 Result of Salt spray test

Time (HR)	Result (X-No Corrosion, ○-Corrosion)								
	Mother			Pilgering			Drawing		
	800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C	800°C	900°C	1000°C
0	X	X	X	X	X	X	X	X	X
4	X	X	X	X	X	X	X	X	X
43	X	X	X	○	X	X	○	X	X
55	X	X	X		X	X		X	X
115	○	○	X		X	X		X	X
272			X		X	X		○	X
534			X		X	X			X

4. 결 론

1. Mother 강관의 경우 모든 열처리조건 (800°C-1000°C)에서 ferrite 조직의 미세화가 진행되었다. 800°C와 900°C에서 열처리 하였을 시 σ -phase가 석출되었다. 경도는 800°C에서 열처리한 강관이 900°C에 비교하여 더 높는데, 이는 σ -phase의 석출량이 800°C보다 더 많기 때문이라고 판단된다. σ -phase가 석출되지 않는 1000°C에서 경도가 최소이었다.

2. Pilgering, drawing 강관을 800°C에서 열처리 하였을 시 austenite와 ferrite 상경계를 따라 σ -phase가 석출되었다. 900°C이상의 온도에서 열처리 하였을 시 ferrite 조직의 미세화가 진행되었고, σ -phase는 거의 석출되지 않았다. 경도는 σ -phase가 석출된 800°C 열처리 강관보다 900°C 열처리 강관이 더 높은 것을 알 수 있다. σ -phase에 의한 석출경화보다 ferrite 조직의 미세화가 경도 상승에 더 큰 영향을 미친다고 판단된다.

3. 800°C에서 열처리된 Mother 강관의 경도가 Pilgering, Drawing 강관의 경도보다 높다. 이는 단순히 σ -phase의 석출만 일어나는 Pilgering, Drawing 강관에 비해 Mother 강관에서는 ferrite 미세화 및 σ -phase의 석출이 동시에 일어나기 때문이라고 판단된다.

4. 동전위분극 Test 결과 Pilgering 강관의 경우, 800°C 및 900°C에서 열처리된 강관의 부식특성이 저하되었다. 800°C에서 열처리된 강관은 다른 강관들에 비해 공식전압이 낮아 동전위분극시험 후 표면에 공식이 발견되는 공식부식이 일어난 것을 알 수 있었다.

5. 염수분무시험 결과 800°C에서 열처리된 강관들은 종류에 관계없이 부식이 발생한 것을 확인하

였다. 900°C에서 열처리된 mother, drawing 강관 또한 부식이 발생하였다. 부식이 발생한 강관들은 모두 σ -phase가 석출되었다. 즉 σ -phase는 경도를 미약하게 증가시키지만, 내부식특성을 현격하게 저하시키는 것을 확인할 수 있었다.

6. SDSS 강관 제조시 부식이 발생하지 않는 최적의 열처리 범위는 1000°C 이상으로 판단된다.

Acknowledgement

이 논문은 지식경제부의 지식경제기술혁신사업(벤처형 전문소재기술개발사업) 지원을 받아 수행된 것임(10046606).

References

1. S. H. Ahn, H. J. Kang, H. S. Seo, K. W. Nam and K. C. Lee, J. Kor. Oce. Eng. Tech., 23 (2009) 85.
2. J. H. Lee, G. J. Seo, B. H. Jung and C. Y. Kang, J. Kor. Pow. Sys. Eng., 18 (2014) 70.
3. H. J. Kang, K. W. Nam, S. H. Ahn, C. Y. Kang, J. Y. Do and I. D. Park, J. Kor. Oce. Eng. Tech., 17, No. 2 (2009) 40.
4. S. H. Byun, N. H. Kang, T. H. Lee, S. K. Ahn, H. W. Lee, W. S. Chang and K. M. Cho, Met. Mater. Int., 18 (2012) 201.
5. J. Y. Do, J. H. Kim, S. H. Ahn, I. D. Park, C. Y. Kang and K. W. Nam, J. Kor. Inst. Met. & Mater., 40 (2002) 924.
6. S. C. Kim and C. Y. Kang, J. Kor. Oce. Eng. Tech., 23 (2009) 40.
7. S. C. Kim, H. G. Choi, Y. K. Kim, Y. T. Park, J. M. Lee, J. H. Park and C. Y. Kang, J. Kor. Oce. Eng. Tech., 23 (2009) 87.