

오스테나이트系 스테인리스鋼의 凝固龜裂 抵抗, 耐蝕性 및 極低溫 靱性 향상을 위한 初晶凝固形式의 制御*

鄭 鎬 信

釜山水産大學校

(1992年 5月 10日 接受)

Control of Primary Solidification Mode for Improving Solidification Cracking Resistance, Corrosion Resistance and Cryogenic Toughness of Austenitic Stainless Steel

Ho-Shin JEONG

National Fisheries University of Pusan

(Received May 10, 1992)

Concept of primary solidification mode control was adopted to obtain optimal solidification crack resistance, hot ductility, corrosion resistance and toughness for austenitic stainless steel.

By controlling primary solidification phase as primary δ and containing no ferrite at room temperature, optimal solidification crack resistance, hot ductility, corrosion resistance and cryogenic toughness could be obtained.

The optimum chemical composition of austenitic stainless steel ranges 1.46~1.55 (Creq/Nieq ratio) calculated by Schaeffler's equation.

Key Words : Austenitic Stainless Steel (오스테나이트系 스테인리스鋼), Primary Solidification Mode (初晶凝固形式), Solidification Crack Sensitivity (凝固龜裂 感受性), Hot Ductility (高溫延性), Corrosion Resistance (耐蝕性), Cryogenic Toughness (極低溫靱性), Delta Ferrite (델타 페라이트)

緒 論

서 사용되고 있다.

스테인리스鋼은 물성적인 특성에 의해 저온, 상온 및 고온용 재료로서 광범위한 분야에

특히 오스테나이트系 스테인리스鋼은 인성과 내식성이 요구되는 분야에서의 가혹한 사용환경에 견딜 수 있기 때문에 고온 분위

* 이 연구는 한국학술진흥재단의 1990년도 지방대학육성 학술연구비의 지원을 받아 이루어진 것입니다.

특히 에너지 산업 분야에서의 사용 빈도가 높아지고 있다.

그러나 오스테나이트系 스테인리스鋼은 화학성분적인 특성 때문에 델타 페라이트를 함유하므로 고온 가공시에 각종균열이 발생하거나 고온 분위기에서 사용할 때 델타 페라이트가 시그마相으로 변태되므로써 연성의 저하 또는 인성의 급격한 감소를 야기할 수 있다^{1~2)}. 특히 델타 페라이트에 의한 인성의 저하는 심각한 파괴사고를 초래할 수 있다.

이러한 측면에서 오스테나이트系 스테인리스鋼의 화학성분을 조절하여 초정응고형식을 제어하므로써 시그마相이 존재하지 않도록 合金設計하여 각종의 脆化를 방지하고 응고균열 저항, 고온연성, 충격 특성 및 내식성을 향상시키기 위하여 본 연구를 수행하였다.

實驗方法

1. 實驗材料

실험재료는 진공유도 용해로를 사용하여 전해철, 전해 크롬, 전해 니켈등을 주재료로 하여 용해 제조하였다. 용해재료의 합금설계시

에는 初晶凝固形式을 제어하기 위하여 크롬當量과 니켈當量의 비를 조절하여 초정 응고후 3相共晶 단계를 거쳐 응고되어 상온에서는 오스테나이트 單相으로 되는 합금조성의 범위를 찾아내고자 하였다. 용해작업은 이러한 합금설계를 기초로 하여 합금 No.1부터 합금 No.6까지는 페로크롬 및 페로니켈을 주첨가 원소로 하였으며 규소와 망간을 소량 첨가하였다. 합금 A~F는 전해철, 니켈, 크롬만을 첨가하여 용해제조하였다.

시험재는 진공용해작업후 열간압연하여 두께 12mm의 강판으로 하였다. 압연 마무리 온도는 950°C이었으며 열간압연 종료후 모든 강판을 1050°C에서 고온화열처리하여 불순물 및 탄화물을 재고용시켜 강판을 균질화처리하였다.

용해제조강의 화학조성을 Table 1에 나타낸다.

2. 引張試驗

용해제조한 12강종의 인장시험에는 JIS 10호 시험편을 사용하였다. 인장시험시의 표점거리는 50mm, 변형속도는 1분당 5mm로 하였다.

Table 1. Chemical compositions of test materials

Melts	Chemical composition (wt.%)										Creq/Nieq
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	V	N ₂ *	O ₂ *	
1	0.041	0.14	0.15	0.010	0.008	17.16	14.36	0.030	320	260	1.19
2	0.036	0.14	0.19	0.010	0.007	18.32	13.28	0.034	292	230	1.38
3	0.036	0.25	0.16	0.009	0.007	17.84	12.56	0.050	96	240	1.42
4	0.035	0.23	0.15	0.008	0.008	18.28	11.92	0.069	205	290	1.53
5	0.054	0.26	0.13	0.009	0.011	19.32	9.24	0.38	287	330	2.09
6	0.053	0.27	0.17	0.014	0.009	20.16	8.12	0.25	196	218	2.48
A	0.073	—	0.03	0.004	0.007	16.10	13.32	—	43	143	1.21
B	0.055	—	0.009	0.004	0.007	17.07	12.48	—	43	270	1.36
C	0.061	—	0.007	0.004	0.007	17.34	11.82	—	45	293	1.46
D	0.057	—	0.005	0.004	0.007	17.71	11.38	—	49	300	1.55
E	0.052	—	0.005	0.004	0.007	18.13	10.66	—	53	425	1.70
F	0.066	—	0.008	0.004	0.007	19.32	8.78	—	56	319	2.20

* : ppm

3. 凝固龜裂 試驗

용해재료와 시판 강종의 응고균열 감수성을 평가하기 위하여 *Trans-Varestraint* 시험을 실시하였다.

Trans-Varestraint 시험은 굽힘 블록위에 시험편을 고정한 후 *TIG* 용접하여 시험편 폭 중앙부에 토치가 도달하였을 때 순간적으로 굽힘 모멘트를 가하여 용접부에 소정의 변형률을 부가하는 방식이다.

시험편에 부가되는 변형률은 보 이론에 따라 근사적으로 $\epsilon = t/2R$ (ϵ : 시험편에 부가되는 변형률, t : 시험편의 두께, R : 굽힘 블록의 직경)로 주어진다.

본 실험에서는 시험편에 부가되는 변형률을 1.5%로 하여 시험재의 응고균열 감수성을 조사하였다.

4. 高溫引張試驗

오스테나이트계 스테인리스강의 고온연성은 델타 페라이트의 함유량에 영향을 받기 때문에 初晶凝固形式의 차에 따르는 고온특성의 변화를 조사하기 위하여 용해제조강의 고온인장시험을 실시하였다.

고온인장시험은 시험온도를 1150~1250°C의 범위로 하여 상온에서부터 가열하여 소정의 온도에 도달하였을 때 고온인장시험하였다. 고온인장시험에는 열싸이클 재현장치를 사용하였으며 고온인장시험시에 생길 수 있는 산화의 영향을 방지하기 위하여 아르곤 가스 분위기에서 시험을 실시하였다. 고온인장 시험편의 형상과 치수를 Fig. 1에 나타낸다.

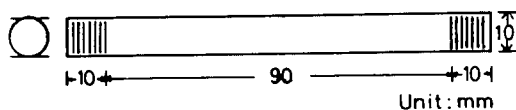


Fig. 1. Shape and dimensions of hot ductility test specimen.

5. 衝擊試驗

용해제조강의 극저온에서의 인성을 조사하기 위하여 샤르피 표준시험편을 사용하여 0°C, -50°C, -100°C, -150°C, -196°C에서의 흡수 에너지와 횡뿔출량을 측정하므로써 충격특성을 조사하였다.

6. 耐蝕性 試驗

오스테나이트계 스테인리스강은 입계부식이 상당히 문세되기 때문에 입계부식 저항력을 조사하기 위하여 10% HNO_3 -3% HF에 의한 입계부식시험(JIS G0574)을 실시하였다.

부식용액의 양은 시험편 표면적 1cm²당 50 ml로 하였으며 부식시험후의 감량은 0.001g 단위로 측정하여 단위시간당의 부식도를 환산하였다.

부식시험은 모재 및 용접재에 대하여 1 강종당 3개의 시험편에 대하여 실시하여 그 평균값을 부식도로 하였다.

實驗結果 및 考察

1. 初晶凝固 形式의 決定

용해제조강의 초정응고 형식은 현미경 조직 관찰과 절단상태도에 의해 결정하였다. 절단상태도 및 현미경 조직 관찰에 의하여 초정응고 형식을 결정한 결과, 합금 No.1~3, A, B는 초정 γ 응고, No. 4, C, D는 初晶 δ 응고하여 3相共晶 영역을 거쳐 응고가 완료되었음을 알 수 있었으며, No. 5, 6, E, F는 初晶 γ 응고하여 상온에서도 δ 페라이트가 잔류하였다.

2. 引張試驗

Table 2에 용해제조강의 인장시험결과를 나타낸다. 초정 δ 응고의 경우를 제외하고

Table 2. Mechanical properties of test materials

Melt	Yield stress (kg/mm ²)*	Tensile stress (kg/mm ²)	Elongation (%)
1	23.76	52.67	50.07
2	24.0	52.83	62.63
3	22.57	52.73	64.63
4	22.43	53.63	65.07
5	25.50	60.87	65.87
6	32.43	64.50	57.13
A	21.97	52.23	60.33
B	22.06	53.13	63.83
C	20.43	53.10	66.13
D	20.83	55.0	65.07
E	20.53	57.03	65.40
F	27.47	63.97	58.63

* : 0.2% offset stress

인장강도에는 뚜렷한 차이가 없었다. 초정 δ 응고의 경우 상온에서 δ 페라이트가 존재하므로 인장강도가 초정 γ 응고의 시험재에 비해 인장강도가 10~20% 정도 높게 나타났다. 이것은 δ 페라이트가 오스테나이트에 비해 변형능과 연성이 낮음에 기인하는 것이다. 그러나 연신률은 모든 강종에 걸쳐 거의 차이가 없으며 또한 초정응고형식에 의한 차

이는 거의 인정되지 않았다. 이것은 상온에서의 연성에는 δ 페라이트가 거의 영향을 미치지 않음을 의미하는 것으로 생각된다.

3. 凝固龜裂 試驗

Varestraint응고 균열 시험결과를 Fig. 2에 나타낸다.

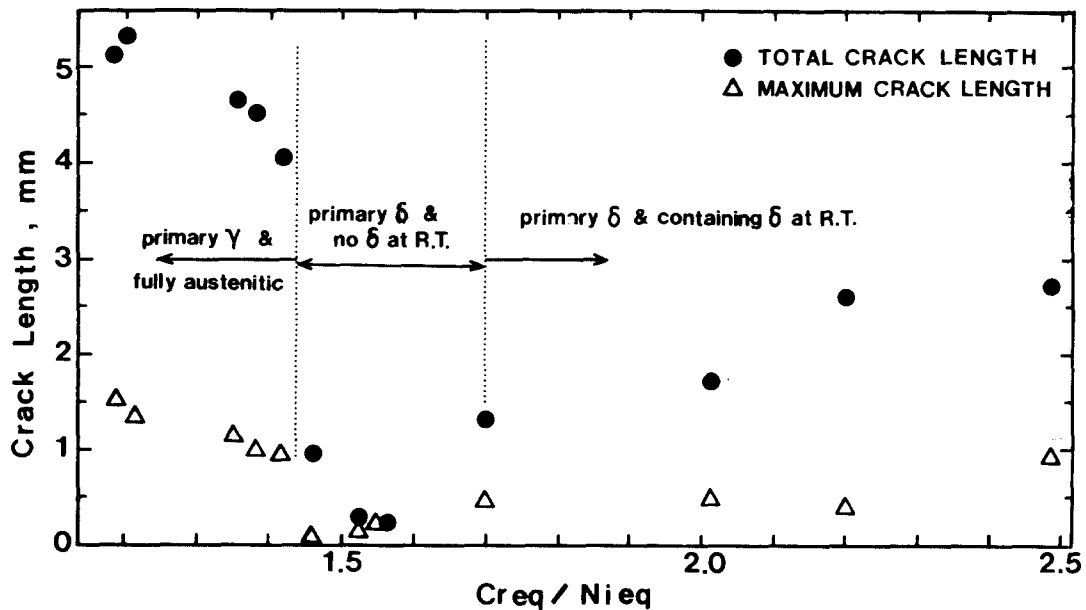


Fig. 2. Results of Varestraint solidification crack tests of melt stainless steel.

이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 초정 γ 응고의 경우에는 응고균열 감수성이 매우 높고 초정응고상이 δ 인 경우에는 매우 낮음을 알 수 있다. 한편 초정 δ 응고하여 상온에서 δ 를 함유하는 경우에는 Creq/Nieq의 값의 증가 즉 δ 페라이트 함유량의 증가에 따라 점점 응고 균열 감수성이 커짐을 알 수 있다.

따라서 오스테나이트系 스테인리스강의 응고 균열에 대한 저항력을 증가시키기 위해서는 초정 δ 응고하여 상온에서 δ 페라이트를 함유하지 않는 합금, 즉 초정 δ 응고하여 L+ γ + δ 의 3相 공존영역을 거쳐 γ + δ 의 2相 영역에서 고상변태하여 상온에서 γ (오스테나이트)만이 존재하도록 응고과정을 조절하여야 한다^{1,3)}.

또한 내식성과 인성의 측면에서도 δ 페라이트가 존재하지 않아야 하므로 이러한 응고과정의 제어가 매우 중요하다^{2,4)}.

초정 응고상의 변화에 따라 응고 균열 감수성이 달라지는 이유는 불순물 원소인 P와 S의 고용도의 차이에 의해 설명될 수 있다⁵⁾.

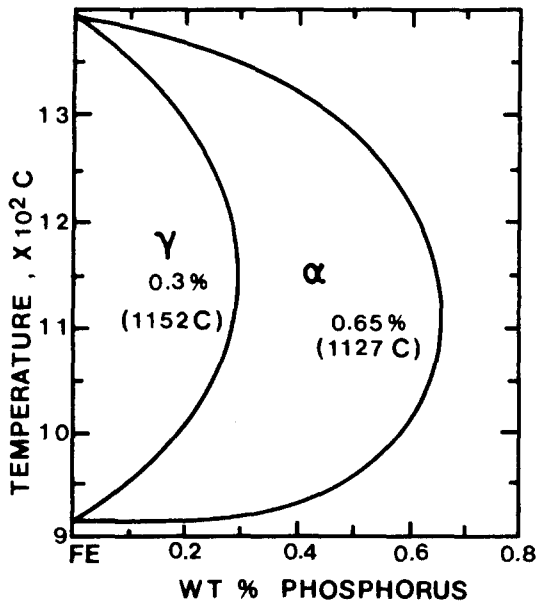


Fig. 3. Solid solubility of O in α - and γ -Fe.

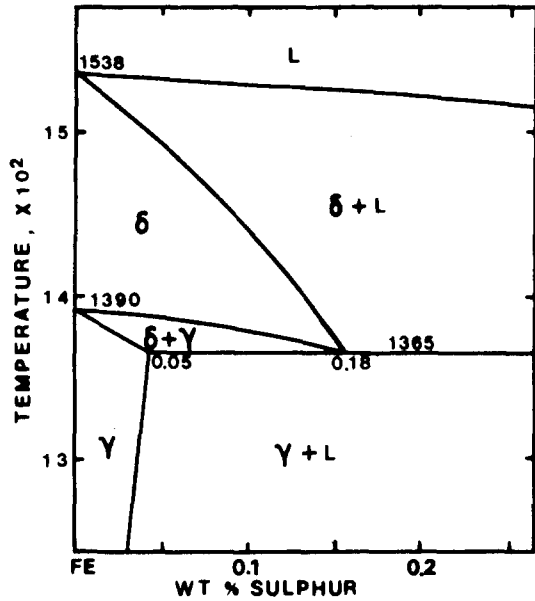


Fig. 4. Solid solubility of S in δ Fe and γ Fe.

즉 Fig. 3, 4에 나타낸 바와 같이 P와 S의 δ 와 γ 중의 고용도는 각각 0.3%, 0.065%와 0.65%, 0.15%로서 어느 경우이든 δ 중에 고용될 수 있는 불순물의 고용도가 γ 의 그것보다 훨씬 많기 때문에 초정 δ 응고시에는 응고중에 低融點의 薄膜이 응고 계면에 형성되기 어려워지기 때문이다.

4. 高溫引張試驗

시험온도 1150, 1200, 1250°C에서의 고온인장시험결과를 Fig. 5에 나타낸다.

당연한 결과이기는 하지만 시험온도가 낮아짐에 따라 전반적으로 고온에서의 연성이 낮아짐을 알 수 있다.

또 Creq/Nieq의 값이 1.5 이하인 영역 즉 초정 γ 응고하여 상온에서 γ 초정상으로 되는 경우에는 Creq/Nieq의 값이 커짐에 따라 단면수축률이 점점 커지는 경향을 나타내므로 Creq/Nieq의 값이 1.5에 가까워질수록 상당히 높은 값을 갖는 것을 알 수 있다.

또 초정 δ 응고하여 L+ γ + δ 상태를 거쳐

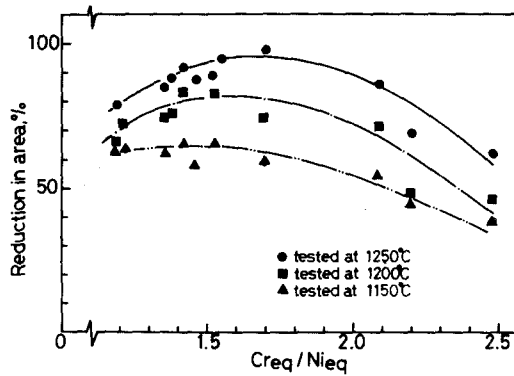


Fig. 5. Hot ductility test results.

상온에서 δ 페라이트를 함유하지 않는 경우, 즉 C_{req}/Ni_{eq} 의 값이 1.5~1.7의 범위에서는 최적의 단면수축률을 가짐을 알 수 있다.

그러나 C_{req}/Ni_{eq} 의 값이 1.7 이상으로 되는 경우, 즉 초정 δ 응고하여 고상변태 과정을 거쳐 상온에서도 δ 페라이트가 잔류하는 범위에서는 C_{req}/Ni_{eq} 의 값의 증가에 따라 급격히 연성이 저하됨을 알 수 있다. 또한 C_{req}/Ni_{eq} 의 값이 커질수록 δ 페라이트의 양이 많아지므로 δ 페라이트 함유량이 많아질수록 급격히 연성이 낮아지게 됨을 알 수 있다.

5. 衝擊試驗

Fig. 6은 합금 No. 1~6의 충격시험결과를 나타낸 것으로 $0^{\circ}C$ 에 있어서의 횡팽출량 (lateral expansion)은 초정 응고형식의 변화에 의한 차이가 뚜렷하지 않다. 그러나 초정 δ 응고하여 상온에서 페라이트를 함유하는 합금 No. 5~6의 경우, 시험온도가 $-50^{\circ}C$, $-100^{\circ}C$, $-150^{\circ}C$ 및 $-196^{\circ}C$ 로 낮아짐에 따라 인성이 감소한다.

또 초정 δ 응고하여 상온에서 페라이트를 함유하지 않는 합금 No. 4의 인성은 합금 No. 1~3에 비하여 상대적으로 적은 Ni 함유량임에도 불구하고 극저온에서의 인성이 양호함을 알 수 있었고 합금 No. A~F도 합금

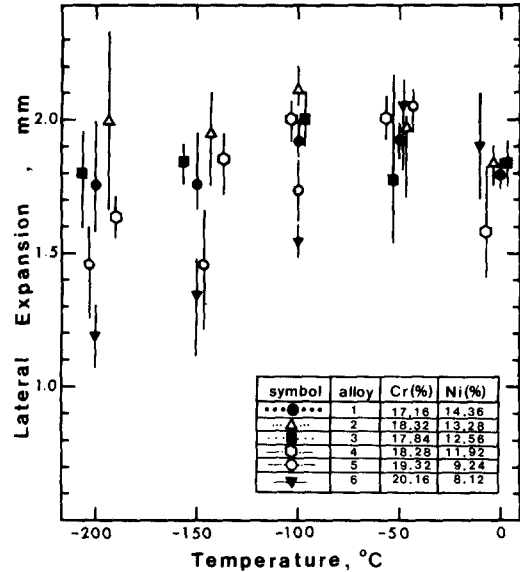


Fig. 6. Variations of lateral expansion under various testing temp. (alloy 1 to 6)

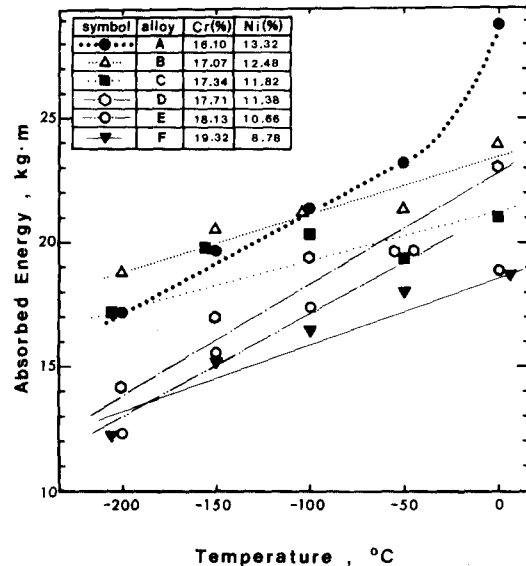


Fig. 7. Relationship between testing temp. and absorbed energy. (alloy A to F)

No. 1~6과 유사한 경향을 나타내었다.

Fig. 7에는 합금 A~F의 흡수 에너지의 변화를 나타낸다. 이 경우에도 初晶 δ 페라이트를 함유하는 합금 E, F는 극저온에서 인성

이 급격히 낮아짐을 알 수 있다. 그러나 初晶 δ 응고하여 상온에서 δ 페라이트를 함유하지 않는 합금의 경우에는 극저온에서의 흡수 에너지가 합금 E, F보다 높은 값을 나타내었다.

재료의 사용환경이 더욱 더 가혹화됨에 따라 극저온에서의 인성이 중요시되기 때문에 ASME에서는 Charpy V노치 충격 시험시의 횡팽출량을 최소 15mils로 규정하고 있다⁶⁾. 본 실험에서 용해 제조한 강종의 경우에는 ASME 규격의 5배 이상으로 양호한 인성을 가짐을 알 수 있다.

이상과 같은 결과로부터 오스테나이트계 스테인리스강의 극저온에서의 인성을 확보하기 위해서는 초정응고형식을 제어하여 페라이트의 잔류를 방지하지 않으면 안된다.

6. 粒界腐蝕試驗

Fig. 8에 용해제조강 용접부의 입계부식 시험후의 외관을 나타낸다. 시험편에는 모재부와 용접부가 명확히 구별되며 특히 용접금속에서 수 mm 떨어진 부분에서는 용접열에 의해 예민화된 영역 즉 탄화물이 석출된 부분이 존재한다. 이 탄화물이 석출된 영역에서는 특히 각종의 균열과 취화가 생기기 쉬운 영역이다. 특히 Fe-Ni-Cr의 3원계 재료인 A~F의 경우에는 합금 1~6보다 이 영역의 폭이 넓은 것을 알 수 있다. 이것은 내식성에 대해 유효한 합금원소인 규소와 망간등의 합금원소가 첨가되어 있지 않기 때문에 상대적으로 내식성이 나빠진 것으로 생각된다.

용접부의 입계부식 시험결과를 Fig. 9에 나타낸다.

이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 Creq/Nieq의 값이 작아질수록 부식도가 커짐을 알 수 있다. 즉 크롬 함유량이 적어질수록 결정립계가 부식되기 쉬워지기 때문에 내식성이 저하됨을 알 수 있다. 그러나 본

alloy	longitudinal	transverse
1		
2		
3		
4		
5		
A		
B		
C		
D		
E		
F		

Fig. 8. Weld bead appearance of alloy No. 1~5 and A~F after grain boundary corrosion sensitivity test.

실험에서 의도한 초정 δ 응고하여 상온에서 δ 를 함유하지 않는 합금 No. 4, E, F의 경우에는 고가의 합금원소인 Ni 함유량이 A, B, C, D, No. 1, 2, 3보다 적음에도 불구하고 내식성도 양호함을 알 수 있다.

따라서 초정응고형식을 제어하여 Creq/Nieq의 값을 적절히 조절하여 초정 δ 응고하여 상온에서 δ 페라이트가 함유되지 않도록 初晶凝固形式을 제어하는 것이 내식성의 향상이라는 측면에서도 유용함을 알 수 있다.

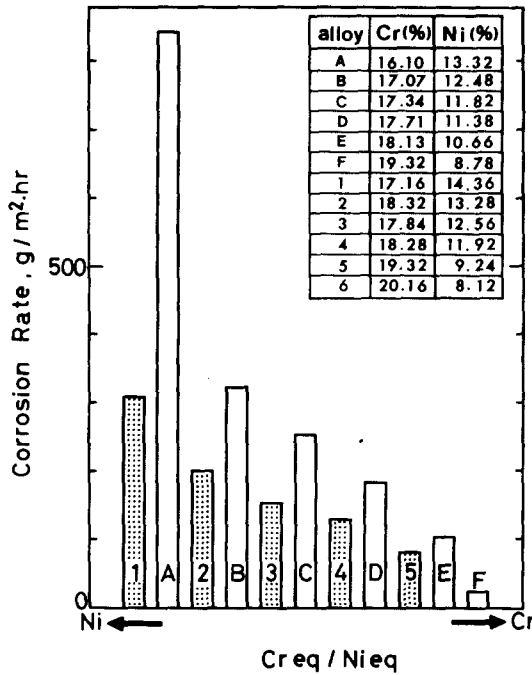


Fig. 9. Effect of C_{req}/N_{ieq} on intergranular corrosion sensitivity of weld metal. (corrosion media : 10% HNO_3 -3% HF).

結 論

1) 初晶凝固形式의 제어에 의하여 초정 δ 응고하여 상온에서 δ 페라이트가 함유되지 않도록 함으로써 응고균열 저항력을 현저히 향상시킬 수 있었다.

또한 이러한 경우에는 최적의 고온연성이 얻어졌다.

2) 初晶 δ 응고하여 상온에서 δ 페라이트를 함유하지 않은 경우에는 인성도 우수하였

다.

3) 初晶 δ 응고하여 상온에서 δ 페라이트를 함유하지 않으면 고가의 합금원소인 Ni 첨가량을 줄이더라도 내식성이 우수하였다.

4) 상기의 응고 균열 저항력, 인성, 내식성이 모두 양호한 합금원소의 범위는 C_{req}/N_{ieq} 의 값이 1.46~1.55의 범위이었다.

참 고 문 헌

- 1) 鄭鎬信(1987): 鋼의 溶接性改善에 關する 研究, Ch. 4.
- 2) Manning P.E. et al (1980): The effect of retained ferrite on localized corrosion in duplex 304 stainless steel, Weld. J. 59 (9), 260s-262s.
- 3) Kujanpaa V. P. (1985): Effect of phosphorous and sulphur in solidification cracking of austenitic stainless steel welds, Metal Const., 17 (2), 40r-46r.
- 4) Read D. T. et al (1980): Metallurgical factors affecting the toughness of 316 SMA weldments at cryogenic temperature, Weld. J. 59 (4), 104s-113s.
- 5) ASM (1973): Metallography, structures and phase diagram (Metals Handbook, vol. 8), 8th ed. 304-305.
- 6) ASME (1983): ASME Boiler and Pressure Vessel Code, Sec. III, Div. I, Subsec. NB, Paragraph ND-2433.