

Hyper Duplex STS 중 Ba 첨가 시 비금속개재물 생성거동

주성웅¹ · 홍성훈¹ · 박영민¹ · 김광태² · 김지수² · 유병돈[#]

The Formation Behavior of Non-metallic Inclusion in the Ba-added Hyper Duplex STS

S. W. Joo, S. H. Hong, Y. M. Park, K. T. Kim, J. S. Kim, B. D. You

(Received August 29, 2011 / Revised September 15, 2011/ Accepted September 19, 2011)

Abstract

The alkaline earth metal Ba has a relatively low melting point. Because of its significantly high affinity to oxygen, nitrogen and sulfur, it is highly functional as a steel refining agent. But Ba can adversely affect the properties of steel especially the workability, because it can form a variety of inclusions. So, understanding of these inclusions is needed for improvement of the properties of steel. Thus a fundamental study in the formation behavior of non-metallic inclusions in Ba added Hyper Duplex STS melts was investigated. The amount of Ba, holding time and temperature were considered as experimental variables. The number of non-metallic inclusions decreased and the large particle size of non-metallic inclusions increased as the amount of Ba increased. The number of non-metallic inclusions also decreased and the large particle size increased with increased holding times and temperatures of molten steel.

Key Words : Alkaline Earth Element, Non-metallic Inclusion, SEM, Stainless, Melting

1. 서 론

Hyper Duplex STS 은 오스테나이트상과 페라이트상이 결합한 고내식 및 고강도 재료이다. 그러나 Hyper Duplex STS 은 Fe, Cr, Mo, W 이 다량 첨가되어 있으므로 제조시 기계적 성질 및 내식성을 저하시키는 σ 상과 χ 상들이 생성되기 쉽다. 이러한 σ 상과 χ 상은 750~1050℃의 고온에서 생성되는 매우 취약한 금속간 화합물로서 강의 기계적 성질과 내식성을 급격히 떨어뜨린다. 따라서 제조시에 이러한 σ 상과 χ 상의 생성억제가 필요하게 되는데, 그 방법으로 REM(Rare earth metal) 및 Ba 을 첨가하는 방법이 있다[1~4]. σ 상과 χ 상의 구성원소인 Fe, Cr, Mo, W 보다 원자반경이 큰 REM 및

Ba 이 첨가되면, Fe, Cr, Mo, W 의 확산 경로인 원자 공공(void, vacancy)자리를 차지함으로써 석출상의 생성을 억제 할 수 있다[5, 6]. 그런데 Ba 은 알칼리토 금속 원소로, 비교적 용점이 낮으며(727℃), 산소와의 친화력이 강하여 철강 정련제로서의 활용가치가 매우 높아 용강의 탈산제 또는 합금원소로서의 활용 가능성을 검토하기 위한 여러 연구 결과들이 보고되고 있다[7]. 이러한 Ba 은 산소, 유황 및 질소 등과의 친화력이 강하여 용강 중에 첨가할 경우 제강온도범위에서 다양한 비금속개재물을 생성하게 되는데 이러한 비금속개재물들은 용강의 품질 및 작업성을 악화 시키는 원인이 될 수 있다. 그러므로 Ba 을 첨가할 경우에는 가급적 비금속개재물의 생성을 억제해야 하며, 불가

1. 인하대학교 공과대학 신소재공학부

2. ㈜포스코 기술연구소

교신저자: 인하대학교 공과대학 신소재 공학부 유병돈

E-mail: bdyou@inha.ac.kr

Table 1 Interaction coefficients of molten iron at 1600 °C

$\begin{matrix} j \\ i \end{matrix}$	O	C	Cr	Mn	Mo	N	Ni	S	Si	Al	W
O	-0.17	-0.421	-0.055	-0.021	0.005	-0.14	0.006	-0.133	-0.066	-1.17	0.0085
Si	-0.119	0.18	-0.0003	-0.0146	2.36	-0.092	0.005	-0.066	-0.103	-0.058	
Al	-1.98	0.091				0.015		0.035	0.056	0.043	
Cr	-0.16	-0.114	-0.0003	0.0039		-0.182		-0.17	-0.004		

Table 2 Chemical composition of mother alloy (wt%)

Cr	Ni	Mo	Mn	W	Si	C	S	N	Al	Others (P,Cu,B)
27	7	2.5	0.93	3.3	0.3	0.018	<0.003	0.328	0.03	0.187

Table 3 Chemical composition of Ba-Si alloy (wt%)

Ba	Si	Ca	Fe	Others
22.7	57.3	2.44	10.74	6.82

피한 경우에는 부상 분리 및 제거해야 할 필요가 있다. 제강공정에서 용강 중에 Ba 을 첨가할 경우에는 용강의 품질과 작업성 개선을 위해 비금속개재물의 형성거동에 대한 조업조건의 영향을 충분히 고려해야 할 것으로 판단된다.

실제 제강공정에서도 용강의 탈산 또는 합금성분 조절을 위해 용강 중에 REM 및 Ba 을 첨가하는 경우에도 조업 상황에 따라 조성과 형상이 다양한 비금속개재물이 형성될 것으로 사료되며, 작업성을 개선하고 우수한 품질의 용강을 제조하기 위해서는 이에 대한 충분한 이해가 선행되어야 할 것으로 판단된다. 기존의 연구에서는 Hyepr Duplex STS 을 대상으로 Ce 의 첨가량, 용강 온도에 따른 비금속개재물의 생성거동을 실험실적으로 조사하였으나, [8] 본 연구에서는 Hyepr Duplex STS 을 대상으로 Ba 의 첨가량, 유지시간, 용강 온도에 따른 비금속개재물의 생성거동을 실험실적으로 조사함으로써, Hyper Duplex STS 의 제조 공정에서 용강의 청정성과 작업성 개선을 위한 기초 자료를 확보하고자 한다.

2. 예비적 고찰

Hyper Duplex STS 중 공존원소인 Si, Al, Cr 의 온도에 따른 평형산소농도와 공존 원소들의 상호작용

용 계수는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$[\% O] = \frac{10^{\left(\frac{-21,325.9}{T} + 6.68\right)}}{f_{[O]} \cdot f_{[Al]}^{2/3} \cdot [\% Al]^{2/3}} \quad (1)$$

$$[\% O] = \frac{10^{\left(\frac{-15,053}{T} + 5.70\right)}}{f_{[O]} \cdot f_{[Si]}^{1/2} \cdot [\% Si]^{1/2}} \quad (2)$$

$$[\% O] = \frac{10^{\left(\frac{-14,678}{T} + 6.473\right)}}{f_{[O]} \cdot f_{[Cr]}^{2/3} \cdot [\% Cr]^{2/3}} \quad (3)$$

여기에서 f_i 는 i 원소의 활동도계수로, 이는 용질원소(j)들의 농도와 상호작용 조계수를 이용하여 구할 수 있으며, 용질원소들의 농도가 매우 높지 않으면 다음 관계가 성립된다.

$$\begin{aligned} \log f_i &= \log f_i^i + \log f_i^j \\ &= e_i^i \cdot [\% i] + e_i^j \cdot [\% j] \end{aligned} \quad (4)$$

f_i^j 는 i 원소로 표시한 j 원소의 i 성분 에 대한 활동도계수의 영향을 나타내며, e_i^j 역시 i 원소로 표시한 j 원소의 i 성분 에 대한 상호작용 조계수를 의미한다. 제강공정의 대표 온도 1600 °C 기준으로 산소를 포함한 제강반응에 관여하는 대표적인 원소들의 상호작용 조계수를 Table 1 에 정리하였다[9]. Hyper Duplex STS 중 용질원소의 농

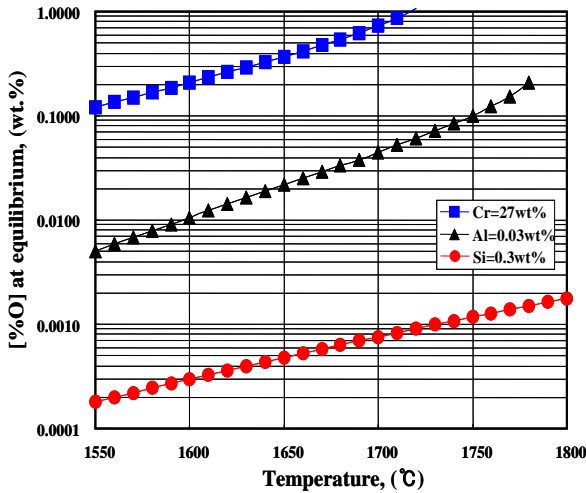


Fig. 1 Change of the oxygen content in molten steel depending on temperature

도가 [%Si]= 0.3wt%, [%Al]= 0.03wt%, [%Cr]= 27wt% 일 경우 용강온도에 따른 평형산소농도를 Fig. 1 에 도식적으로 나타내었다. 용강 중 평형산소농도는 온도가 증가 할수록 증가하며, [Si]에 대한 영향이 지배적인 것을 알 수 있다. 그리고 일반적인 제강 온도의 범위인 1600℃ 에서 용강 중 평형산소농도는 약 10ppm 미만으로 예상된다.

3. 실험 방법

모합금 시료의 화학성분 분석치는 Table 2 와 같다. 비금속개재물 형성거동에 대한 Ba 첨가의 영향을 조사하기 위하여 Ba-Si 합금을 구입하여 사용하였으며, 화학성분 분석치는 Table 3 과 같다.

Fig. 2 는 비금속개재물 형성거동을 조사하기 위해 사용한 분위기 제어가 가능한 고주파 유도 용해로의 개략도를 나타낸 것이다. 내경 약 70mm 의 석영관 내부에 무게가 약 120g 인 직경 25mm, 높이 30mm 의 원통형으로 가공한 Hyper Duplex STS 모합금을 장입한 내경 26mm, 높이 약 50mm 의 전용 MgO 도가니를 유도 Coil 중앙부에 위치시키고, 노체 상부로부터 200cc/min 의 공압용 Ar 한 이후에는 Ba 투입 시 발생하는 fume 등으로 인해 상부의 비접촉식 Optical Pyrometer 로는 제어가 어려워지므로 도가니 하부에 위치한 비접촉식 Optical Pyrometer 를 이용하여 도가니 바닥의 온도를 기준으로 용탕 온도를 일정하게 유지하였다.

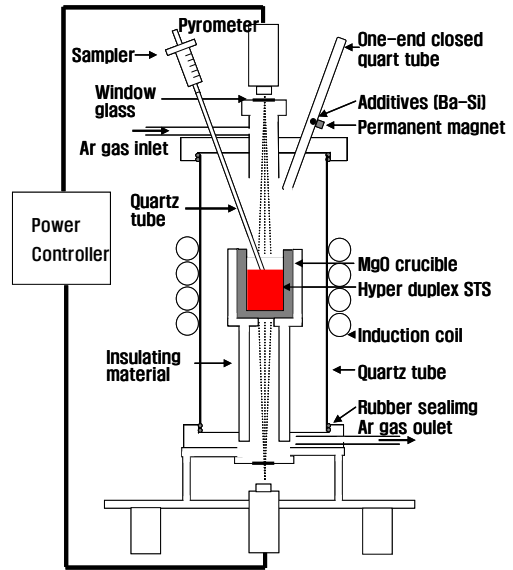


Fig. 2 Schematic drawing of experimental apparatus

비금속개재물 형성거동에 대한 Ba 첨가의 영향을 알아보기 위해 용강 온도를 1600℃로 유지한 상태에서 유지시간은 0~60 분의 범위에서 10 분간격으로 유지하였고, Ba 은 20~1500ppm 의 범위로 첨가 하였다. 온도에 따른 영향 또한 알아보기 위해 Ba 첨가량은 500ppm 으로 동일하게 첨가하였고 용강 온도는 1550℃~1700℃ 범위에서 50℃ 간격으로 변화시켰다. 용탕의 온도가 1600℃에 도달하면 미리 준비한 Ba-Si 합금을 투입한 후, 유지시간 및 온도가 목표치에 도달하면 내경 4mm, 높이 600mm 의 석영관과 주사기를 사용하여 sampling 하여 수냉 시켰다. 응고한 시료는 도가니로부터 분리, 절단하여 화학성분분석용 시료와 비금속개재물 형성 관찰용 시편제작에 사용하였다.

비금속개재물의 분포 상황은 실험 조건을 변화시키며 제조된 시편을 횡 방향으로 4 등분한 시료의 단면을 에폭시 수지로 Mounting 한 후, 미세 연마한 시편에 대해 시편당 약 15 회의 이미지 촬영을 실시하여 조사하였다. Image analyzer 를 이용하여 시편의 단위 면적당 비금속개재물의 입도 및 수의 분포상태를 정량적으로 조사 하였다. 이 경우 비금속개재물은 2 차원적인 면적을 측정할 수 있으며, 비금속개재물은 구형으로 가정하고 측정된 면적으로부터 직경을 계산하여 입도분포를 평가 하였다. 현미경의 확대율은 200 배의 배율로 확대하여 시편의 비금속개재물의 분포상태를 관

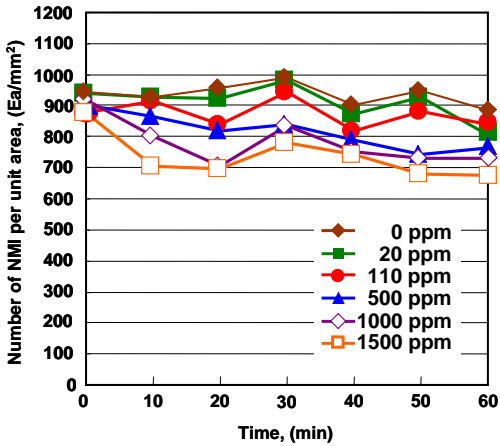


Fig. 3 Relationship between the number of non-metallic inclusions per unit area and the particle size for the barium content and the holding time

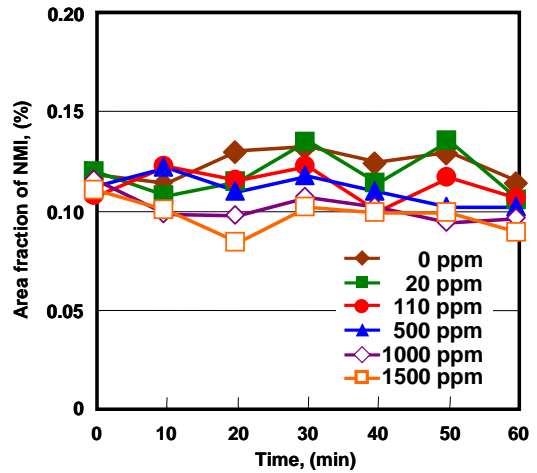


Fig. 4 Change of the total area fraction of non-metallic inclusions depending on the barium content and the holding time

찰함으로써 실험조건에 따른 시편의 청정성을 상대적으로 평가하였다. 그리고 SEM(EDX)을 이용하여 비금속개재물의 화학성분을 정량분석 하였으며, 또한 [Ba]의 근사적인 농도를 파악하였다.

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 Ba 첨가량 및 유지시간에 따른 비금속개재물 생성거동

용강 중 Ba 첨가 및 유지시간에 따른 비금속개재물의 양 및 입도분포를 조사하였다. Fig. 3, Fig. 4 와 Fig. 5 는 Ba 첨가량과 유지시간에 따른 단위면적당 개재물 수, 총면적율, 평균면적율의 상관관계를 나타내고 있다. 그림으로부터 알 수 있는 바와 같이 유지시간이 길어 질수록 개재물의 수는 감소하고, 총면적율은 일정수준을 유지하나 개재물의 평균크기는 다소 증가하였다. 이는 비금속개재물이 응집 및 성장하여 조대화한 것으로 판단되며, 그 이유는 시료가 용융상태에 있을 때 입자들의 합체성장 및 부상분리가 보다 쉬워지므로 유지시간이 증가 할수록 시료가 용융상태로 있는 시간이 증가하여 개재물의 면적율이 증가하는 결과가 발생한 것으로 판단된다. Fig. 3 에서 Ba 첨가량 또한 증가 할수록 개재물의 수가 감소하고 있으며, Fig. 6 과 Fig. 7 은 Ba 첨가량에 따른 개재물의 총면적율 및 평균면적율을 도시하고 있는 것으로. 각 첨가량별 모든

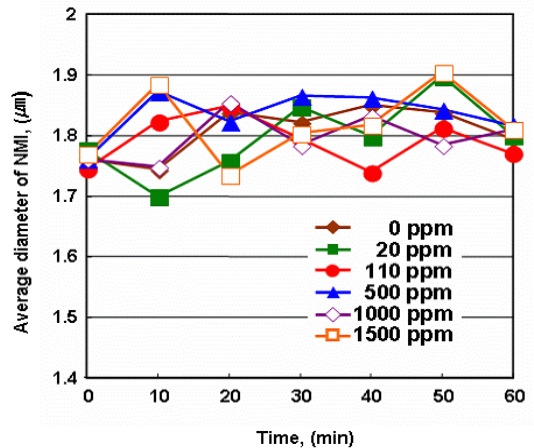


Fig. 5 Change of the average area fraction of non-metallic inclusions depending on the barium content and the holding time

유지시간의 값의 평균값이다. 개재물의 총면적율은 다소 감소하고 있지만 평균크기는 일정한 수준을 유지하고 있다. 이는 청정도가 향상 되었음을 예측할 수 있다.

Fig. 8 은 Ba 첨가량 및 유지시간에 따른 비금속개재물의 분포 변화(광학현미경)를 나타내고 있다. Ba 첨가량이 증가함에 따라 구형(흑색)의 비금속개재물의 수가 줄어드는 것을 확인할 수 있었고, 유지시간 또한 길어 질수록 개재물의 수가 줄어들음을 확인할 수 있었고, 비교적 크고 선명하게 나

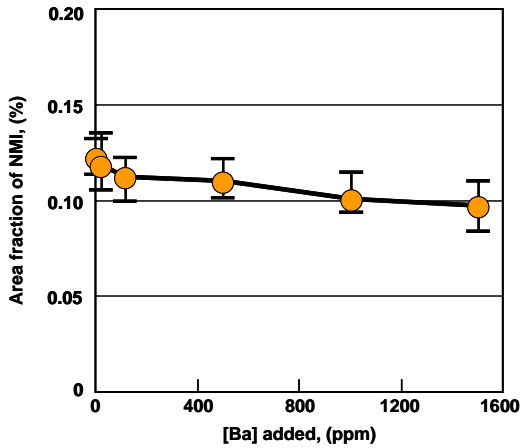


Fig. 6 Change of the total area fraction of non-metallic inclusions depending on the barium content

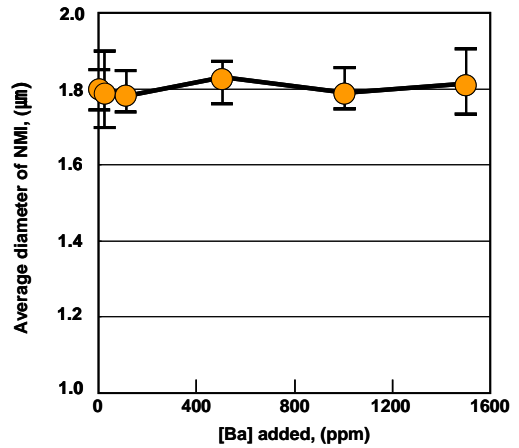


Fig. 7 Change of the average area fraction of non-metallic inclusions depending on the barium content and the holding time

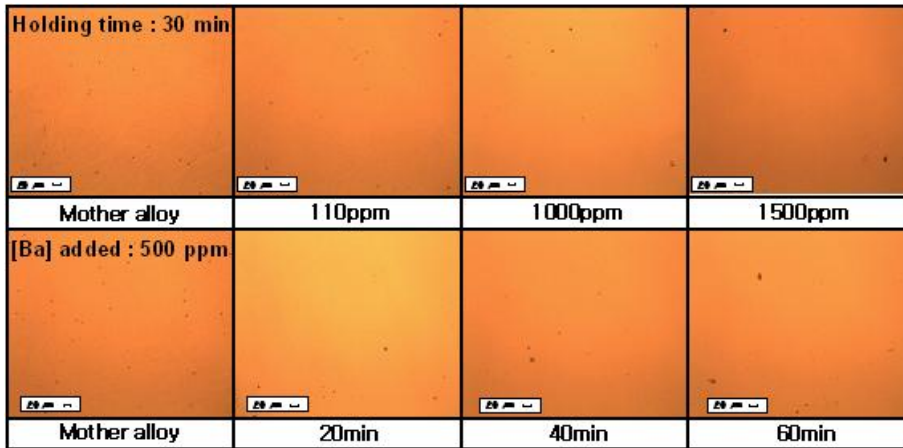


Fig. 8 Change of the non-metallic inclusion shape depending on the cerium content in metal (optical microscope)

타고 있다. Fig. 9 와 Fig. 10 에 Ba 첨가량과 유지 시간에 따른 비금속개재물의 화학성분결과를 도 시었다. SEM(EDX)를 이용하여 비금속개재물을 구 성하고 있는 금속원소를 분석한 결과 주로 Al, Cr, Fe, Si, Mn, Mg 및 Ba가 검출 되었으며, 비금속개 재물을 형성 할 수 있는 안정한 산화물을 Al₂O₃, Cr₂O₃, FeO, SiO₂, MnO, MgO, BaO 라는 가정하에 이 7 성분의 함을 100%로 환산하여 각 산화물의 백분율을 계산하였다. 모합금의 경우는 MnO, SiO₂ 가 대부분을 차지하는 비금속개재물이 주로 관찰 되었다. 그러나 Ba을 첨가함에 따라 BaO의 함량 은 증가하였고, MnO와 SiO₂ 가 Ba에 의해 환원이

되어 함량이 감소하였으나, FeO, MgO, Al₂O₃ 의 농 도는 증가하는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 FeO, MgO, Al₂O₃ 의 경우에는 대체적으로 Ba 첨가량에 따라 함량이 증가하는 것으로 나타났는데, 이는 타성분의 감소에 따른 상대적인 증가로 사료된다. 그리고 유지시간이 길어짐에 따라 MnO, SiO₂ 는 다소 감소하는 경향을 보였으며, BaO는 유지시간 과는 관계없이 일정한 수준을 유지하는 것으로 나타났다.

용강 중 [Ba]농도의 변화를 알아보기 위해 SEM (EDX)을 이용하여 금속 Matrix 중의 [Ba]농도 분 석을 시도 하였다. 각 시편에 대하여 비금속개재

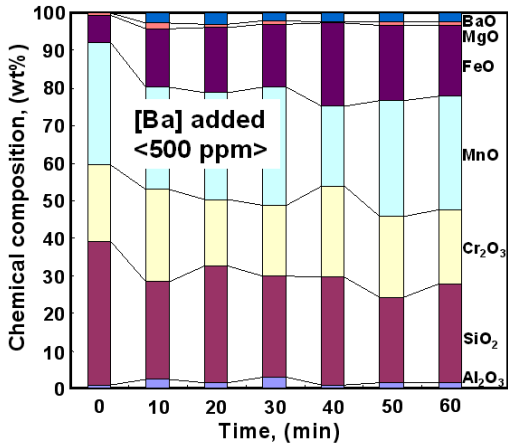


Fig. 9 Change of the chemical composition of non-metallic inclusions in average depending on the holding time

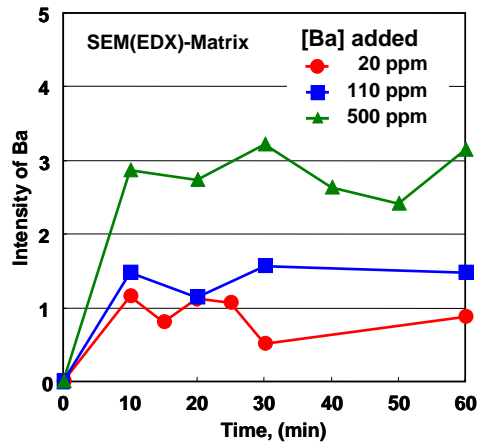


Fig.11 Change of the [Ba] content depending on added barium content (SEM-EDX)

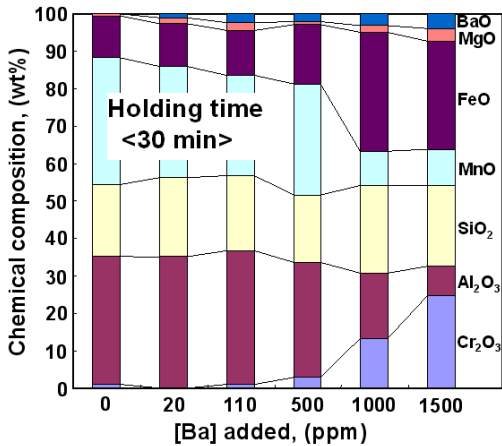


Fig.10 Change of the chemical composition of non-metallic inclusions in average depending on the barium content in metal

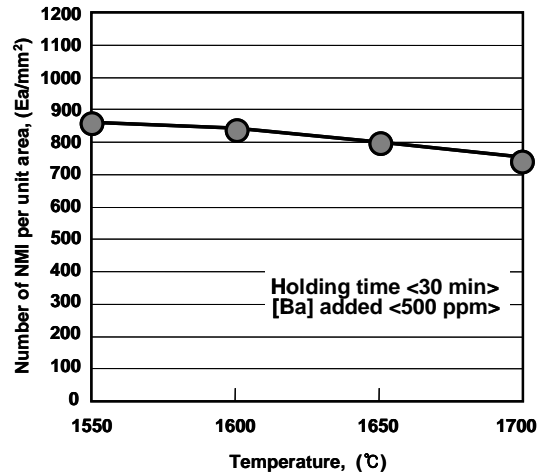


Fig.12 Change of the number of non-metallic inclusion depending on the melt temperature

물이 없는 건전한 부위를 선정하여 무작위로 10 회 이상 [Ba]농도를 분석하였다. Fig. 11 에 Ba 첨가량에 따른 [Ba] 농도 변화를 도시하였다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 유지시간에 따른 큰 차이는 없었지만, Ba 첨가량이 많을 경우에는 [%Ba]은 다소 높은 값을 보이는 것을 확인 할 수 있다. 평균치를 취한 결과 절대값에 대한 신뢰성은 다소 의심스럽지만, 대체적인 경향을 확인 할 수 있었다.

4.2 용강 온도에 따른 비금속개재물 생성 거동

Fig. 12, Fig. 13 및 Fig. 14 는 용강온도에 따른 단위면적당 개재물의 수, 총면적율, 평균크기의 상관관계를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 용강 온도가 증가함에 따라 개재물의 수는 다소 감소하고 있으며, 총면적율은 일정수준을 유지하지만, Fig. 14 에서 개재물의 평균면적율은 증가하고 있다. 즉, 용강 온도가 증가 할수록 비금속개재물의 수는 감소하며, 개재물의 총면적율은 일정수준을 유지하지만, 개재물의 크기가 증가하는 것으로 나타났다. 이는 용강 온도가 증가 할수록 용강의 점성이 저하하고 유동성이 향상되므로 용강 중에 존하는 비금속개재물의 응집, 성장이 촉진되

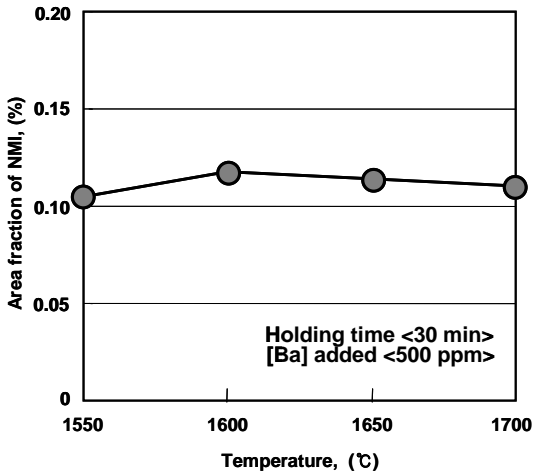


Fig.13 Change of the total area fraction of non-metallic inclusions depending on the melt temperature

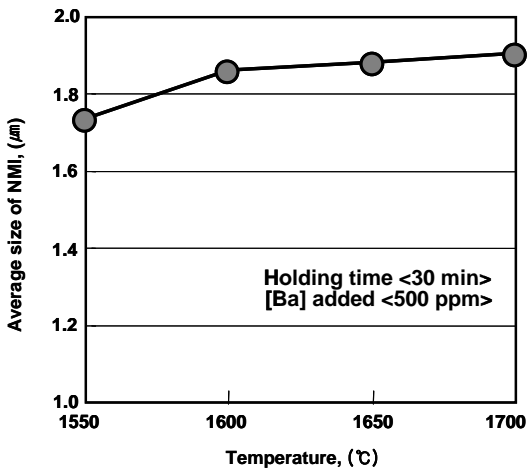


Fig.14 Change of the average area fraction of non-metallic inclusions depending on the barium content and the holding time

기 때문에 조대한 입자의 구성비가 것으로 추정된다.

용강 온도에 따른 비금속개재물의 화학성분 및 Matrix 중 [Ba]농도를 조사하기 위해 전술한 바와 같이 SEM(EDX)를 이용하여 성분분석을 하였으며, 앞서서와 동일한 방법을 사용하여 조사하였다. Fig. 15 와 Fig. 16 는 용강 온도 증가에 따른 비금속개재물의 화학성분 및 [Ba]농도를 도시하였다. 도시한 바와 같이 온도가 증가함에 따라 MnO 가 Ba에 의해 환원 되어 감소하였으며, BaO 는 용강온

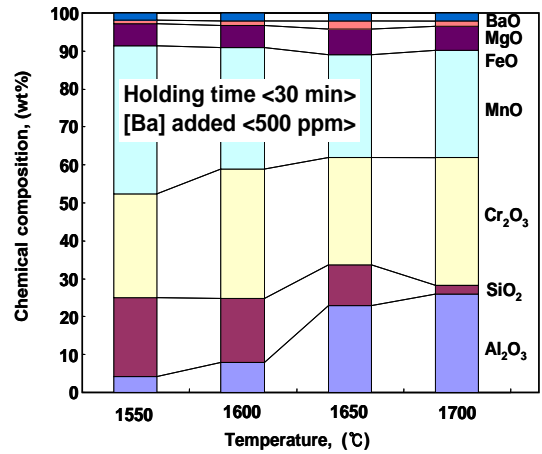


Fig.15 Change of the chemical composition depending on the melt temperature

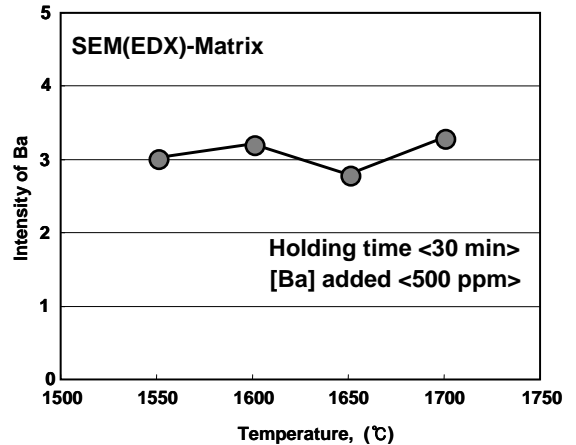


Fig.16 Change of the [Ba] content depending on the melt temperature (SEM-EDX)

도와 상관없이 일정한 수준을 유지하는 것으로 나타났다. 또한 Matrix 중 Ba 함량도 용강의 온도 변화에 관계없이 일정한 수준을 유지하고 있음을 확인 할 수 있다.

5. 결론

본 연구에서는 Hypr Dulpex STS 중 Ba 첨가 시 비금속개재물 형성거동을 조사하기 위하여, Ba 첨가량, 유지시간 및 용강 온도에 따른 비금속개재물 형성 거동을 실험실적으로 조사하였다. 주요 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) Ba 첨가량 증가에 따라 개재물의 수는 감소, 총면적을 또한 소폭 감소하지만 평균크기는 일정

한 수준을 유지한다.

(2) 유지시간이 길어 질수록 개재물의 수는 감소하고, 총면적율은 일정하지만 평균크기는 소폭 증가하는 경향을 보인다.

(3) Ba 첨가량이 증가 할수록 비금속개재물 중의 (%MnO), (%SiO₂)는 감소하고, (%BaO), (%FeO), (%Al₂O₃)는 증가한다.

(4) 유지시간이 길어 질수록 비금속개재물 중의 (%MnO), (%SiO₂)는 감소하지만 (%Al₂O₃)는 증가한다.

(5) Matrix 중 [%Ba]은 유지시간과 무관하게 거의 일정한 수준을 보이고, Ba 첨가량이 많을 경우 다소 높은 값을 보인다.

(6) 용강의 온도가 증가함에 따라 비금속개재물의 수는 감소하며, 면적율은 증가하는 경향을 보인다. 이는 비금속개재물들의 응집, 성장이 촉진되기 때문인 것으로 추정된다.

후 기

본 연구는 지식 경제부 지원하의 냉각해수 설비용 Hyper Duplex STS 강 제조 및 응용기술 개발 과제의 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

[1] Y. S. Park, S. T. Kim, I. S. Lee, 2004, The 3rd Generation Technology of High Corrosion Resistant and High Strength Super-duplex Stainless Steel, Trends in Met. Mater. Eng., Vol.17, No.1, p. 23.
 [2] C. B. Song, J. W. So, H. G. Park, 1995, Effect of

Rare Earth Metals Addition on the Impact Toughness and Machinability of 5Cr Hot Working Tool Steel, J. Kor. Inst. Met. Mater., Vol. 33, No. 8, pp. 1010~1019.

- [3] S. D. Park, S. B. Kang, H. K. Cho, 1997, Effect Of Rare Earth Metals Addition on Mechanical Properties in Al-high Mg Alloys, In: E. W. Lee, W.E. Frazier, K. Jata, N. J. Kim(Eds.), The 1997 TMS Annual Meeting: Light weight Alloys for Aerospace Application, TMS, Orlando, FL, USA, p. 85.
 [4] S. D. Park, 1999, Doctoral Dissertation, Kyungpook Nat'l University, Korea.
 [5] S. I. Shim, Y. S. Park, S. T. Kim, C. B. Song, 2002, Effect of Rare Earth Metal Addition on the Cavitation Erosion-Corrosion Resistance of Super duplex Stainless Steels, Met. Mater. Int., Vol. 8, No. 3, pp. 301~307.
 [6] Y. S. Park, S. T. Kim, I. S. Lee, C. B. Song, 2002, Effects of Rare Earth Metals Addition and Aging Treatment on the corrosion Resistance and Mechanical Properties of Super Duplex Stainless Steels, Met. Mater. Int., Vol. 8, No. 3, pp. 309~318.
 [7] K. Mukay, Q. Han, 1999, Application of Barium-bearing Alloys in Steelmaking, ISIJ Int., Vol. 39, No. 7, pp. 625~636.
 [8] S. H. Hong, P. Y. Jang, Y. M. Park, B. D. You, 2010, The Formation Behavior of Non-metallic Inclusion in the Ce-added Hyper Duplex STS, Proc. Kor. Soc. Tech. Plast. Conf., Vol. 19, No. 5, pp. 311~319.
 [9] B. D. You, 2004, Introduction of steelmaking, Inha Univ., p. 10.