

열환원반응관용 내열강의 미세조직과 고온변형거동

최국선¹ · 하태권[#]

Microstructure and High Temperature Deformation Behavior of Heat Resistant Stainless Steel for a Retort

G. S. Choi, T. K. Ha

(Received April 4, 2013 / Revised May 7, 2013 / Accepted May 13, 2013)

Abstract

High temperature deformation behavior of a heat-resistant duplex stainless steel, used as a retort in the Pidgeon process for Mg production, was investigated in this study. 25Cr-8Ni based duplex stainless steels were cast into rectangular ingots, with dimensions of 350mm×350mm×100 mm. Nitrogen and yttrium were added at 0.3wt.% each to enhance the heat-resistance of the steel. Phase equilibrium was calculated using the thermodynamic software FactSage® and the database of FSSel. For comparison, cast 310S steel, a widely used heat-resistant austenitic stainless steel, was also examined in this study. Dilatometry was conducted on the as-cast ingots for the temperature range from RT to 1200°C and the thermal expansion coefficients were evaluated. The nitrogen addition was found to have an effect on the thermal expansion behavior for temperatures between 800 and 1000°C. High temperature tensile and compression tests were conducted on the ingots for temperatures ranging from 900 to 1230°C, which is the operation temperature employed in Mg production by the Silico-thermic reduction process. The steel containing both N and Y showed much higher strength as compared to 310S.

Key Words : Retort, Duplex Stainless Steel, Dilatometry, High Temperature Tensile Test, Nitrogen, Yttrium, 310S

1. 서 론

Retort는 고온의 진공 또는 가스 분위기에서 장시간에 걸친 화학반응이 진행되도록 고안된 반응용기이다[1]. 최근 많은 관심을 받고 있는 초경량소재인 마그네슘의 경우 피전법으로 잘 알려진 돌로마이트를 이용한 규소열환원법에 의해 생산되고 있는데[2], 이 과정에서 반응온도는 1200°C 이상 유지되어야 하고 고순도의 마그네슘을 얻기 위해서는 장시간의 진공이 유지되어야 하므로 내열합금을 이용한 열환원반응관이 사용되고 있다. 실제로 retort는 내열성을 유지하기 위하여 고 Ni를 함유하게 되므로 마그네슘 제련에서 원가에

차지하는 retort의 비중이 상당히 높고, 원가경쟁력을 확보하기 위한 노력의 일환으로 Ni의 함량은 줄이면서 타 합금원소를 첨가하여 내열성을 확보하고자 하는 연구가 활발히 진행 중이다[3~5]. 그러나 retort용 내열합금의 사용온도인 1200°C 범위에서의 기계적 특성의 평가는 거의 이루어지지 않고 있어 구조물의 안정성 및 수명평가에 어려움이 많은 실정이다. 본 연구에서는 현재 마그네슘 제련용 retort에 사용될 것으로 기대되는 25Cr-8Ni계 이상 스테인리스 강에 질소와 이트륨을 첨가함에 따른 고온 기계적 성질의 변화를 규명하고자 하였다. 비교를 위하여 기존의 대표적인 내열 스테인리스 강인 310S 주조재에 대해서도

1. RIST 강원산업기술연구소

Corresponding author : Department of Advanced Metal and Materials Engineering, Gangneung-Wonju National University, E-mail: tkha@gwnu.ac.kr

고온 기계적 성질을 평가하였다. 총 4종의 이상 스테인리스 강과 310S 스테인리스 강을 주조하여 900~1230°C 범위의 고온 인장시험을 통해 고온 기계적 특성을 평가하였다. 마그네슘 제련용 retort는 원심주조를 통하여 제조되어 사용되므로, 본 연구에서는 특성평가를 주조후 용체화 처리된 상태에 대해 행하였다. Retort의 경우 환원반응이 일어나는 부분은 1230°C의 고온에 노출되고 환원된 마그네슘 증기가 증착되는 부분은 400°C 이하의 온도에 노출되므로 필연적으로 심한 온도구배에 의한 열응력 하에 놓이게 되고 이에 대한 구조해석이 필요하므로 기초자료인 열팽창 특성도 함께 측정하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 40kg 급 진공유도용해로(VIM)을 이용하여 Table 1 과 같은 조성의 합금들을 용해하여 마그네슘 제련용 retort 로 사용되고 있는 25Cr-8Ni 계 듀플렉스 스테인리스 강의 잉곳을 제조하였다. 주조는 용해한 후에 직육면체 형태의 몰드에 주입하여 Fig. 1 에 나타낸 것과 같은 모양의 주괴를 제조하였으며, 대략적인 크기는 가로 및 세로가 350mm 정도이며 두께는 100mm 이었다.

Table 1 Chemical compositions of ingots fabricated in this study(wt.%)

No.	Cr	Ni	Si	N	Y	Mn	C	Fe
1	25	8	1.5	-	-	1.0	0.4	Bal.
2	25	8	1.5	0.3	-	1.0	0.4	Bal.
3	25	8	1.5	-	0.3	1.0	0.4	Bal.
4	25	8	1.5	0.3	0.3	2.0	0.4	Bal.
310S	25	20	1.5	-	-	20.	0.1	Bal.

Table 1 에 나타낸 것과 같이, 잉곳 번호 1 은 25Cr-8Ni 계 기본 조성을 가진 것이고, 2 와 3 은 각각 질소와 이트륨을 0.3wt.% 첨가한 것이며, 4 는 질소와 이트륨을 함께 첨가한 것이다. 비교를 위하여 상용 310S 스테인리스 강을 채용해하여 주조재를 얻었다.

열역학적 안정상의 종류와 분율을 예측하기 위하여 상용 열역학 계산 프로그램인 FactSage® 를 이용하여 기본 조성에 질소 및 탄소를 함유하고 니켈의 함량변화에 따른 상평형을 계산하였다. 계산에 사용된 데이터베이스는 FSSStel 이었고 이트륨에

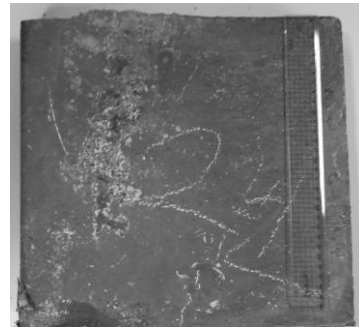


Fig. 1 Appearance of an ingot fabricated in this study

대한 데이터베이스는 아직 확보되지 않아 이에 대한 영향은 고려하지 않았다.

마그네슘 제련을 위한 열환원반응관(retort)의 경우 전술한 바와 같이 환원이 일어나는 부분에서는 1230°C 의 고온에 노출되는 반면 마그네슘 증기가 증착되는 부분은 400°C 이하에 노출됨으로써 필연적인 온도구배에 의해 장시간 동안 열응력 조건하에 놓이게 된다. 따라서 본 연구에서는 온도에 따른 열팽창계수를 측정하여 구조해석 및 수명평가의 기초자료로 활용하고자 하였다. 이를 위하여 직경 8mm, 길이 12mm 의 원통형 시편을 이용하여 분당 3°C 의 승온속도로 상온에서 1230°C 까지 열팽창 실험을 수행하였다.

주조된 잉곳의 세로방향으로 시편을 가공한 후 900 에서 1230°C 의 온도에서 인장과 압축거동을 평가하였다. 기계적 시험을 위하여 유도가열로 승온이 가능한 ThermecMastor® 를 사용하였으며 인장의 경우 직경 8mm, 표점거리 10mm 의 봉상시편을 이용하여 변형률 속도 $5 \times 10^{-4}/s$ 로 수행하였고 압축시험의 경우에는 직경 8mm, 길이 12mm 의 원통형 시편을 이용하였다. 시험 후에는 모두 수냉하여 변형미세조직을 확보하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2 는 주조된 잉곳들의 미세조직을 관찰한 결과를 정리한 것으로 질소의 첨가에 따라 미세조직이 크게 변화하는 것을 알 수 있다. 질소가 함유되지 않은 잉곳의 경우에는 이상조직을 보이는 반면, 질소가 함유됨에 따라 단상에 가까운 조직을 나타내고 있다. 이트륨의 첨가는 질소가 함께 첨가되지 않은 경우에는 미세조직에 큰 영향을 미치지 않지만 질소가 첨가된 상태에서 이트

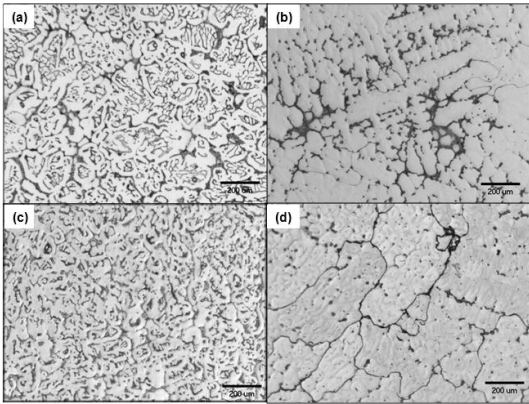


Fig. 2 Optical micrographs of ingots, fabricated in this study, showing as-cast microstructures of (a) No. 1, (b) No. 2, (c) No. 3, and (d) No. 4

를 복합 첨가하게 되면 Fig. 2(b)에서와 같이 결정립계에 심하게 석출되어 있는 탄질화물들을 Fig. 2(d)에서와 같이 확연하게 줄여주는 것으로 나타났다. 질소가 첨가된 경우 탄소의 함량도 0.4wt.%로 다소 높기 때문에 탄질화물이 다량 형성되는 것도 관찰할 수 있다. 이는 Fig. 3의 상평형 계산 결과로 확인할 수 있었다.

Fig. 3에 본 연구에 사용된 내열 스텐레스 강의 기본 조성에서 Ni 함량을 20wt.%까지 변화시킨 부분 상태를 나타내었다. Ni 함량이 높아지면서 오스테나이트 상이 안정화 되는 것으로 나타났다. 탄소함량이 0.4wt.%로 매우 높으므로 $M_{23}C_6$ 탄화물이 1200°C의 고온에서부터 생성되며 M_7C_3 탄화물은 액상에서부터 석출이 시작되어 $M_{23}C_6$ 탄화물로 분해되면서 사라진다. 구조물의 취성을 유발시키는 것으로 잘 알려진 시그마 상의 경우 700°C 근처에서 생성되었다가 550°C에서 사라지는 것으로 나타났다[6].

Fig. 4는 제조된 주조상태의 잉곳에 대하여 1200°C의 온도까지 열팽창 시험한 결과를 나타낸 것이다. 온도에 따른 열팽창 계수의 변화는 질소의 첨가 유무에 따라 두 부류로 나뉘는 것을 알 수 있다. 즉, 질소를 함유한 잉곳 2와 4의 경우 800°C와 1000°C의 온도 범위에서 기울기가 음의 값을 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는 이 온도 범위에서 상변화가 있어 열팽창에 의한 체적의 증가분을 상쇄하고도 남는 체적의 감소가 있다는 예측을 가능하게 하는 것으로 보다 체계적인 연구가 필요하며 현재 진행 중이다. Fig. 4에서

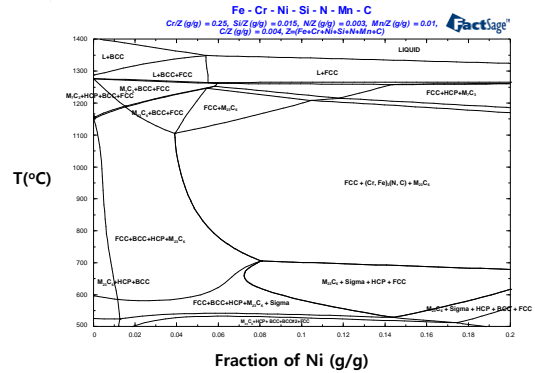


Fig. 3 Pseudo-binary section of Fe-25Cr-1.5Si-0.3N-1.0Mn-0.4C-xNi calculated by using FactSage®

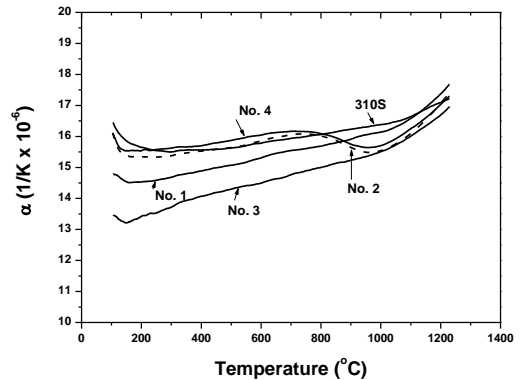


Fig. 4 Thermal expansion coefficient of heat-resisting duplex stainless steels used in this study

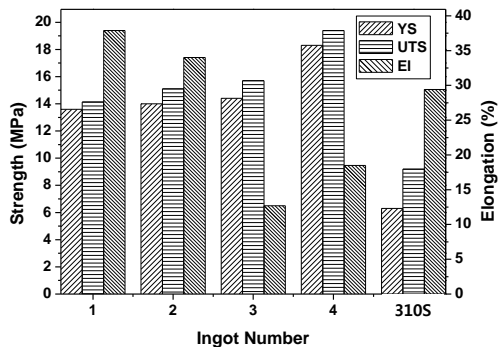


Fig. 5 Tensile test results obtained at 1230°C on the ingots of heat-resisting steels used in this study

볼 수 있는 바와 같이 비교제인 310S의 열팽창 계수에 비해 비슷하거나 전체적으로 낮은 값이 얻어졌다. 합금원소의 첨가에 의해 열팽창 특성이 영향을 받는 것을 알 수 있다.

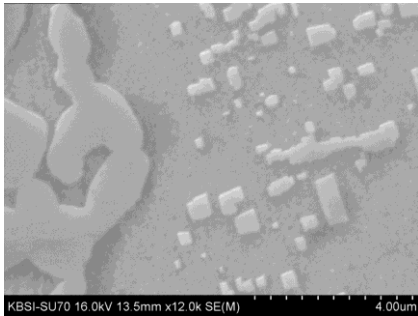


Fig. 6 Morphologies of carbides formed in the ingot No. 4 during solidification

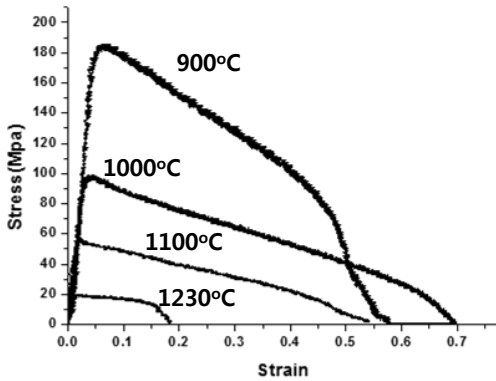


Fig. 7 Stress-strain curves obtained from the tensile tests conducted at temperatures from 900 to 1230°C on the ingot No. 4

Fig. 5는 1230°C에서 인장시험한 결과를 정리한 것이다. 비교재인 310S(No.5)에 비해 두 배 정도 높은 강도를 가지며 연신율도 비교적 높게 나타났다. 질소만 첨가한 경우에는 25Cr-8Ni계 기본 합금(No. 1)과 비교할 때 고온 기계적 성질이 거의 비슷하게 나타났으나, 이트륨과 질소가 함께 복합 첨가된 경우에는 매우 높은 강도를 얻을 수 있었으며 연신율의 저하가 관찰되었다. 이트륨이 첨가된 경우에는 Fig. 6에 나타낸 것과 같이 $M_{23}(C, N)_6$ 로 분석된 매우 미세한 탄화물이 각진 형태로 균일하게 석출해 있는 것을 알 수 있었고, 이로 인해 고온에서도 높은 강도를 나타내는 것으로 판단된다. Fig. 2에서 살펴본 바와 같이 이트륨의 첨가는 결정립계에 집중적으로 석출되는 탄질화물을 입내로 미세하고 균질하게 분산시키는 효과가 있어 이로 인해 높은 강도가 얻어진 것으로 판단된다.

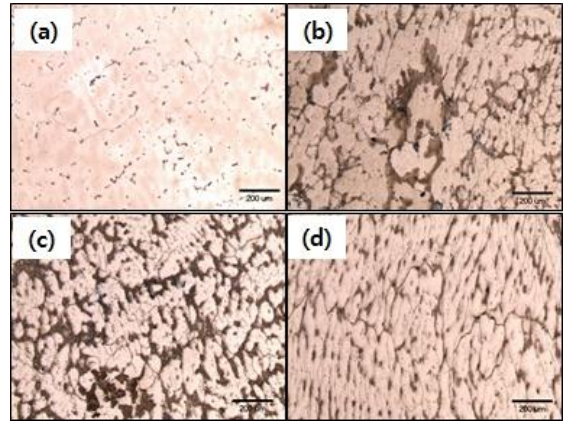


Fig. 8 Optical micrographs taken after tensile tests of the ingot No. 4 conducted at temperatures of (a) 1230°C, (b) 1100°C, (c) 1000°C, and (d) 900°C

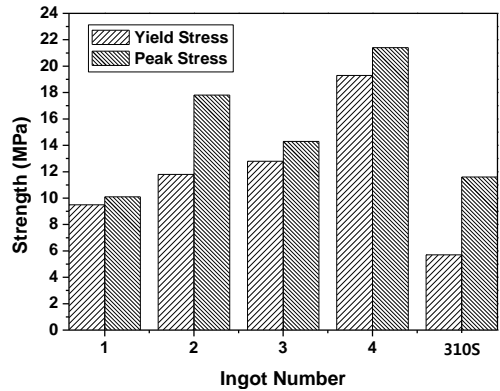


Fig. 9 Compression test results obtained at temperatures from 900 to 1230°C

Fig. 7은 질소와 이트륨이 복합 첨가된 잉곳에 대하여 900°C에서 1230°C까지 인장시험한 결과를 나타낸 것이다. 흥미로운 것은 1000°C 이상에서는 온도가 높아지면서 연신율이 오히려 감소하는 경향을 보인다는 것인데, 이는 1000°C 이상의 높은 온도에서는 변형에 의한 응력집중처에서 부분적으로 액상이 형성되어 연신율의 저하를 초래한 것으로 판단된다. Fig. 8의 변형미세조직을 보면 연신율이 가장 낮은 1230°C에서는 결정립들에서 변형의 흔적이 거의 보이지 않는 반면, 온도가 낮아지면서 결정립이 길게 늘어진 변형 미세조직이 뚜렷하게 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 결정립계 삼중점 등 응력집중처에서 액상이 형성되기

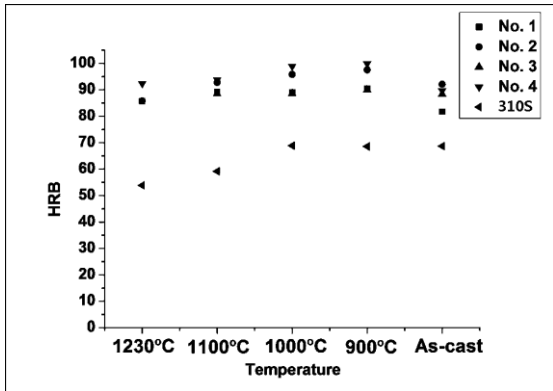


Fig.10 Variation of hardness after tensile tests conducted at various temperatures

시작하면 소성변형이 지속적으로 일어나기 보다는 고/액 계면에서 분리가 일어나 하중지탱능력이 저하되고 이러한 과정이 반복되면서 조기에 파단이 일어나게 되는 것으로 설명할 수 있다.

압축시험의 경우에도 인장시험에서와 비슷한 경향을 얻을 수 있었다. Fig. 9 에 1230°C 에서 행한 압축시험결과를 정리하였다. 비교제인 310S 보다 전체적으로 높은 강도를 얻을 수 있었으며 항복강도의 경우 전체적으로 두 배 이상 높게 나타났다. 인장시험에서와 마찬가지로 이트륨과 질소를 복합 첨가한 잉곳 No. 4 에서 최대의 강도를 얻을 수 있었다.

Fig. 10 은 900 에서 1230°C 까지의 온도에서 인장시험 후 시편의 경도의 변화를 관찰한 결과이다. 주조재의 경우 부위에 따라 미세조직과 성분의 편차가 있을 수 있으므로 본 연구에서는 각 인장시험 전 시편에 대하여 미리 경도를 측정후 인장시험을 행함으로써, 고온인장 및 고온노출의 영향을 보다 체계적으로 규명하고자 하였다. Fig. 10 에 이렇게 측정한 주조상태의 경도를 함께 도시하였다. 그림에서 볼 수 있는 바와 같이 인장시험 후 310S 에서는 경도의 저하가 관찰되었으나 본 연구에서 제조한 내열합금의 경우에는 경도가 오히려 향상되는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 3 에 나타난 바와 같이 고온에서도 다량의 탄화물이 석출할 수 있기 때문으로 해석할 수 있다.

4. 결론

본 연구에서는 총 4 종류의 듀플렉스 스테인리스

스 강과 310S 스테인리스 강을 주조하여 900~1230°C 범위의 온도에서 인장 및 압축시험을 통해 고온 기계적 특성을 평가하였다. 또한 열팽창 특성도 함께 측정하였고, 고온 인장에 따른 미세조직과 경도의 변화를 평가함으로써 마그네슘 제련용 retort 의 수명예측을 위한 기초자료를 확보하고자 하였으며 다음과 같은 중요한 결론을 얻었다.

(1) 미세조직 관찰 결과 질소가 함유되지 않은 잉곳의 경우에는 전형적인 이상조직을 보이는 반면, 질소가 함유됨에 따라 단상에 가까운 조직을 얻을 수 있었다. 평형상 계산결과 1200°C 이상의 높은 온도에서도 안정한 탄화물이 석출할 수 있음을 알 수 있었고, 미세조직 관찰결과로 확인 할 수 있었다.

(2) 온도에 따른 열팽창 계수는 비교제인 310S 에 비해 전체적으로 비슷하거나 낮은 값을 가지며, 질소의 첨가 유무에 따라 두 그룹으로 나뉘는 것을 알 수 있었다. 즉, 질소를 함유한 잉곳 2 와 4 의 경우 800°C 와 1000°C 의 온도 범위에서 기울기가 음의 값을 가져 이 온도 범위에서 상변화가 있음을 알 수 있었다.

(3) 고온 인장시험 결과, 본 연구에서 제조한 내열강의 경우 비교제인 310S 에 비해 두 배 정도 높은 강도를 가지며 연신율도 비교적 높게 나타났다. 질소만 첨가한 경우에는 25Cr-8Ni 계 기본합금과 비교할 때 고온 기계적 성질이 거의 비슷하게 나타났으나, 이트륨과 질소가 함께 복합 첨가된 경우에는 매우 높은 강도를 얻을 수 있었다. 고온 압축시험 결과도 같은 경향을 얻을 수 있었다.

REFERENCES

- [1] K. R. Westerterp, 1992, Multifunctional Reactors, Chem. Eng. Sci., Vol. 47, pp. 2195~2206.
- [2] L. M. Pigeon, W. A. Alexander, 1944, Thermal Production of Magnesium - Pilot plant Study on the Retort Ferrosilicon Process, Trans. AIME, Vol. 159, pp. 315~352.
- [3] P. Dong, Z. Guan, 2011, A New Mg Reduction Jar Materials and Manufacturing Technologies, Adv. Mater. Res., Vols. 156-157, pp. 1471~1477.
- [4] C. H. Shek, K. W. Wong, J. K. L. Lai, D. J. Li, 1997, Hot Tensile Properties of 25Cr-8Ni Duplex Stainless Steel Containing Cellular Structure after

- Various Thermal Treatments, Mater. Sci. Eng., A, Vol. 231, No. 1-2, pp. 42~47.
- [5] J. I. Bae, S. T. Kim, T. H. Lee, H. Y. Ha, S. J. Kim, Y. H. Park, 2011, High Temperature Precipitation Behavior of High-nitrogen Duplex Stainless Steel, Kor. J. Met. Mater., Vol. 49, No. 2, pp. 93~103.
- [6] T. H. Chen, J. R. Yang, 2001, Effects of Solution Treatment and Continuous Cooling on σ -phase Precipitation in a 2205 Duplex Stainless Steel, Mater. Sci. Eng., A, Vol. 311, No. 1-2, pp. 28~41.