



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

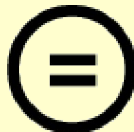
다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위 논문

25Cr-7Ni-2Mo-4W 슈퍼 2상
스테인리스강의 기계적성질에 미치는
R상의 영향



2014년 2월

부경대학교 대학원

금속공학과

이종영

공학석사 학위논문

25Cr-7Ni-2Mo-4W 슈퍼 2상
스테인리스강의 기계적성질에 미치는
R상의 영향

지도교수 강 창 룡

이 논문을 공학석사 학위논문으로 제출함.

2014년 2월

부경대학교 대학원

금 속 공 학 과

이 종 영

이 논문을 이종영의 공학석사 학위 논문으로 제출함

2014년 2 월



주 심 공학박사 정병호 (인)

위 원 공학박사 강창룡 (인)

위 원 공학박사 김권후 (인)

Effect of R Phase on the Mechanical Properties of 25Cr–7Ni–2Mo–4W of Super
Duplex Stainless Steel

Jong young Lee

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate Schools,
Pukyong National University

Abstract

This study was carried out to investigate the effect of precipitation of R phase on the mechanical properties in 25Cr–7Ni–2Mo–4W super duplex stainless steel.

The result obtained from this study are as follow:

R phase was mainly precipitated on the interface of ferrite and austenite phase, and inside of the ferrite phase at the initial stage of aging. Then changing to σ phase, σ phase set to precipitate according to the delaying of the aging time.

Ferrite phase was decompositted new austenite and σ phase.

R phase precipitated in the early stage of aging didn't affect largely on the hardness strength, affected on the elongation and the impact toughness.

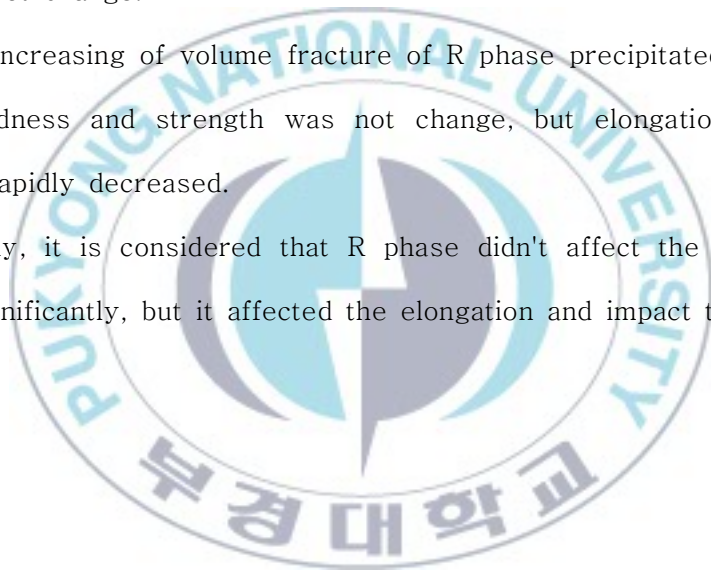
R phase was transformed in to σ phase with the increase of aging time.

R phase was an intermetallic compound, which represented a lower nickel concentration, higher molybdenum and tungsten concentration, and lower chromium, very higher molybdenum and tungsten than the σ phase.

With the increasing of aging time, hardness and strength was not change, but elongation and impact toughness rapidly decrease in the early stage of aging, and not change.

With the increasing of volume fraction of R phase precipitated in the early stage, hardness and strength was not change, but elongation and impact toughness rapidly decreased.

Accordingly, it is considered that R phase didn't affect the hardness and strength significantly, but it affected the elongation and impact toughness.



목 차

Abstract	i
1. 서론	1
2. 실험방법	4
2.1 시료	4
2.2 열처리	4
2.3 미세조직관찰 및 체적분율 측정	5
2.4 석출물의 동정	5
2.5 기계적성질 측정	6
3. 실험결과 및 고찰	6
3.1 미세조직	6
3.2 석출상의 동정	7
3.3 시효처리에 따른 미세조직 변화	14
3.4 기계적성질에 미치는 시효처리의 영향	18
3.4 기계적성질에 미치는 R상의 영향	24
4. 결론	29
참고문헌	32

1. 서 론

많은 양의 Cr, Ni 및 Mo 등의 합금원소 외 N, Mn, Cu 및 W 등과 같은 합금원소가 첨가되어 있어 내 공식지수(pitting resistance equivalent number, PREN)가 40보다 높은 값을 갖는 Super duplex stainless steel¹⁾은 단상 조직을 갖는 스테인리스강에 비해 강도와 내식성을 개선한 기존의 2상 스테인리스강 보다 더욱더 내식성과 기계적 성질을 크게 개선한 강으로서 정유산업, 발전 플랜트 산업, 해양 플랜트 산업 등과 같은 열악한 산업 환경 등에서 폭넓게 사용되고 있는 강이다^{2,3)}.

슈퍼 2상 스테인리스강은 일반적으로 피팅 부식 저항성, 강도 등의 향상을 위해 2~4%정도의 Mo를 첨가하고 있다. 그러나 이 Mo은 고온에서 가공을 하거나 사용하는 도중 또는 고온에서 시효처리를 하게 되면 R상, X상, σ 상 등과 같은 금속간화합물로 석출되어 재료의 내식성과 인성 등을 크게 나쁘게 하는 것으로 알려져 있고^{4~11)}, 특히 이러한 금속간화합물 중 σ 상은 내식성과 기계적 성질에 크게 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 때문에 최근에는 이러한 σ 과 같은 금속간화합물의 석출을 억제함으로서 내식성과 인성을 개선하려고 하는 부단한 연구노력이 진행되어 오고 있고^{1,~7)}. 그러한 한 방법으로서 검토되고 있는 방법 중 하나가 Mo를 첨가하지 않거나 또는 Mo의 양을 낮추는 대신에 W를 첨가하고 있는 방법이며, 이러한 방법을 연구한 지금까지의 연구 결과

에 의하면 Mo의 일부를 W으로 치환하여 첨가하면 기계적 성질에 크게 영향을 미치는 σ 상 등의 석출은 억제 되지만 R상과 χ 상과 같은 석출물의 석출을 조장하고 있다고 알려지고 있다.

뿐만 아니라 R상 및 χ 상 등의 석출거동은 가공, 사용 및 시효온도와 시간에 따라서 달라지게 되며, 특히 이러한 금속간 화합물 중 R상은 550-650°C사이의 온도에서 시효 초기단계에 석출하여 인성을 크게 해치는 것으로 알려져 있다^{8,9)}. 그러나 시효 초기 단계에 주로 석출하는 R상 등이 슈퍼 2상 스테인리스강의 기계적 성질과 인성 등에 미치는 영향에 대해서는 R상은 석출되는 양이 적을 뿐만 아니라, 시효 초기단계에 석출되었다 시효 시간이 길어지면 σ 상으로 변태되는데 기인되어 소멸되기 때문에 연구에 어려움이 있어 폭넓게 연구되어⁸⁾ 있지 못할 뿐만 아니라, 특히 Mo의 함량을 낮추는 대신에 W을 첨가한 슈퍼 2상 스테인리스강에서는 찾아 볼 수 없다. 때문에 이러한 슈퍼 2상 스테인리스강의 사용범위를 확대하고, 사용상 안정성을 확보하기 위해서는 W이 치환된 강에서도 R상의 석출거동과 이러한 석출거동이 기계적 성질에 미치는 영향을 연구할 필요성이 있다.

따라서 본 연구에서는 이러한 측면을 고려하여 25%Cr-7%Ni-4%Mo-0.2%N 슈퍼 2상 스테인리스강에서 Mo의 량을 2% 낮추는 대신에 4%의 W을 첨가한 25%Cr-7%Ni-4%Mo-4%W 슈퍼 2상 스테인리스강을 제조하여 용체화 처리

한 다음 시효처리 하여 R상의 석출거동을 조사하였고, 더불어 이러한 R상의 석출거동이 기계적 성질에 미치는 영향을 조사하였다.



2. 실험 방법

2.1 시료

실험에 사용된 25Cr-7Ni-4Mo 슈퍼2상 스테인리스강에서 Mo의 양을 2%로 낮추는 대신에 W를 4%첨가한 25Cr-7Ni-2Mo-4W의 화학조성을 갖는 W이 첨가된 슈퍼2상 스테인리스강은 전해철, Fe-Cr, 금속Mo, Fe-W등을 사용하여 고주파 진공 유도용해로에서 용해한 다음 먼저 소정의 크기를 갖는 잉곳을 얻었다. 이를 1000-1250℃사이의 온도에서 열간 압연하여 15mm 두께의 판재로 만들어 시료로 사용하였다. 이때 얻어진 시료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

Table.1 Chemical composition of the specimens (wt.%)

Cr	Ni	Mo	W	Mn	N	Si	C	Fe
25.3	7.1	2.1	3.94	0.86	0.25	0.69	0.026	Bal.

2.2 열처리

시료의 열처리는 먼저 1050℃에서 30분 유지한 후 수냉하는 용체화처리에 의해 페라이트와 오스테나이트가 비슷한 체적분율을 갖도록 한 다음 R상이 용이하게 석출하는 온도로 알려진 600℃에서 1분에서 최대 600시간까지 시간을 달리하는 시효처리를 하였다.

2.3 미세조직 관찰 및 체적분율 측정

용체화처리 한 시료와 용체화처리 후 시효처리 한 시료의 미세조직을 광학현미경과 후방산란전자를 이용한 주사전자현미경(Backscattered SEM, VEGA2)으로 관찰하였고, 시효처리에 따른 석출물의 체적분율은 후방산란전자를 이용한 주사전자 현미경에 의해 관찰된 사진으로부터 화상분석시험기(Techsan, TDI plus)를 사용하여 10회 이상 측정한 다음 평균하여 구하였다.

2.4 석출물의 동정

시효처리에 의해 석출되는 R상 등과 같은 석출물의 보다 상세한 관찰은 에너지분산형 X-선 분석기(Energy dispersive X-ray spectrometer, EXD)를 사용하여 화학조성을 분석함에 의해 분석하였다. 한편 시효처리에 의해 석출되는 석출물을 그 석출물이 갖는 결정구조를 분석함에 의해 알아보기 위하여 600℃에서 시효처리한 시료를 얇은 두께로 절단한 다음 연마와 정마의 과정을 거친 후 jet polishing하여 박막으로 만들어서 투과전자현미경(Hitach, 200 kV)으로 관찰하였다.

한편 페라이트 상과 오스테나이트상 및 σ 상 등의 체적분율은 화상분석시험기를 사용하여 10회 이상 측정한 다음 평균하여 구하였다.

2.5 기계적성질 측정

시효처리한 시료의 인성을 측정하기 위한 충격시험은 시료를 2mm V노치를 갖는 샤르피 충격 시험편(JISB 7703)으로 제작한 다음 용체화 및 시효처리 후 상온에서 실시하였다. 인장강도 및 연신율을 측정하기 위한 인장시험은 ASTM E-8의 규격에 따라 시험편을 제작한 다음 용체화 및 시효처리 후 Cross head speed를 2mm/min의 속도로 정하여 측정하였고, 경도측정은 미소 경도시험기를 사용하여 1kg의 하중으로 측정하였다. 이때 경도값은 5회 측정하여 평균하여 구하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Photo 1은 W이 첨가되어 있는 25Cr-7Ni-2Mo-4W 슈퍼 2상 스테인리스강을 1050℃에서 30분유지 후 수냉하는 용체화처리하였을 때의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하여 나타낸 것이다. 이 사진에서 알 수 있는 바와 같이 회색(검은색)의 페라이트상과 흰색의 오스테나이트상이 함께 존재하고 있는 2상으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 이때 각상의 체적분율을 화상분석 시험기로 측정한 결과 페라이트의 양이 약 48%, 오스테나이트의 양이 약 52%로 나타났다.

3.2 석출상의 동정

Photo 2는 시효처리시 석출되는 R상의 결정구조를 분석함에 의해 알아보기 위하여 용체화처리 한 시료를 600℃에서 2시간동안 시효처리 한 시료에서 석출된 석출물을 투과전자현미경으로 조사하여 나타낸 것이다.

여기서 사진 a)은 명시야 상으로 나타낸 것이고, b)는 명시야상으로 나타낸 석출상의 제한시야 회절 패턴이며 c)는 제한시야 회절 패턴을 분석하여 나타낸 것이다.

이 투과전자현미경사진 결과로부터 시효처리하면 미세한 R상들이 페라이트 조직 내에서 석출되고 있는 것을 알 수 있다.

Photo 3은 25Cr-7Ni-2Mo-4W 슈퍼 2상 스테인리스강을 600℃에서 30분에서 최대 120시간까지 시효처리한 시료를 주사전자현미경으로 조사하여 나타낸 것이다. 시효초기에는 R상이 존재하고 있으며, 시간이 흐름에 따라 σ 상이 나타나는 것을 알 수 있다.

Table 2은 슈퍼 2상 스테인리스강을 550℃에서 650℃ 영역에서 시효처리할 때 석출되는 금속간화합물인 R상과 σ 상 등의 석출물들을 그 석출물들이 갖는 합금원소들을 정량분석 함으로서 알아보기 위하여 용체화 처리한 시료를 600℃에서 120시간 시효처리 한 다음 시효처리시 석출된 R상과 σ 상 및 기지 조직 등의 미세조직을 주사전자현미경으로 촬영한 결과와 이러한 상들을 에너

지 분산형 X선 분석기인 EDS에 의해 그 석출물이 갖는 화학조성을 분석하여 나타낸 것이다.

용체화 처리한 시료를 30min 시효처리 한 사진 a)에서는 대단히 미세한 흰색의 R상이 페라이트 상과 오스테나이트 상의 계면을 따라서 연속적으로 석출되어 있을 뿐만 아니라, 페라이트 상 내에서는 극히 미세한 입자로 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 2시간 시효처리 한 사진 b)에서는 페라이트 상과 오스테나이트 상의 계면에서 연속적으로 석출되어 있던 R상은 큰 변화가 없지만 페라이트와 오스테나이트의 계면 및 페라이트 상 내에서 석출되어 있던 R상은 성장하여 입자가 커져 있고, 더 많은 양의 R상이 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 페라이트 조직의 일부가 새롭게 석출하는 오스테나이트상 (γ_2)과 σ 상으로도 분해되기 시작하고 있는 것을 알 수 있다. 시효처리 시간이 더욱 더 길어져 60시간 시효처리하게 되면 사진 c)에서 알 수 있듯이 시효초기에 석출한 R상들이 크게 성장되어 있을 뿐만 아니라 더 많은 양이 석출되어 있고, 비교적 많은 양의 페라이트 조직이 γ_2 상과 σ 상으로 분해되어 있는 것을 알 수 있다. 이 보다 시효시간이 더 크게 길어져 120시간이 되면 사진 d)에서 처음 페라이트 조직의 대부분이 γ_2 상과 σ 상으로 변태 될 뿐만 아니라 이에 기인되어 σ 상의 양도 많이 석출되어 있고, 또한 시효 초기단계에 석출된 R상은 대부분 σ 상으로 변태되어 대단히 적은 양이 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 R상은 Cr은 기지의 조성 and 비슷하지만 Ni의 함량은 기지보다 적고, Mo과 W 함량은 기지보다는 많이 농축되어 있는 금속간화합물의 석출상임을 알 수 있다. 이에 반하여 σ 상은 기지의 조성보다는 Ni의 함량은 약간 적지만 Cr, Mo, W이 많이 농축되어 있는 금속간화합물의 석출상인 것을 알 수 있다. 또한 R상은 σ 에 비해 Ni의 함량은 비슷하지만 Cr의 함량은 약간 적고, Mo과 W의 함량은 크게 높은 석출상인 것을 알 수 있다.



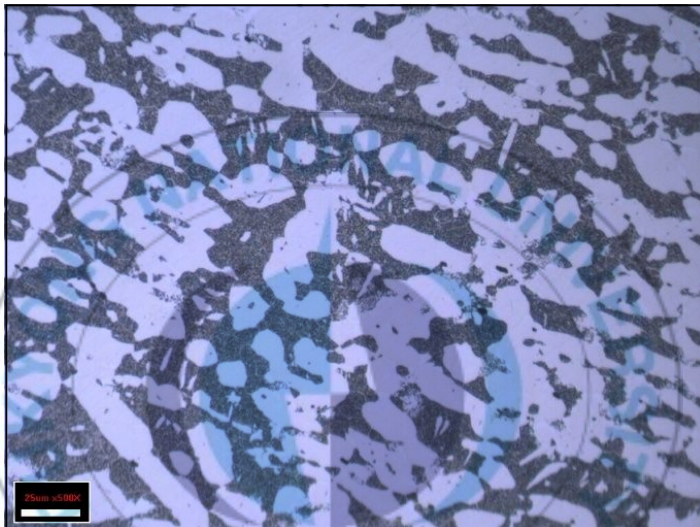


Photo 1 Optical micrograph of the 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel after solution annealing at 1050 °C for 30 min showing composition of ferrite and austenite phase.

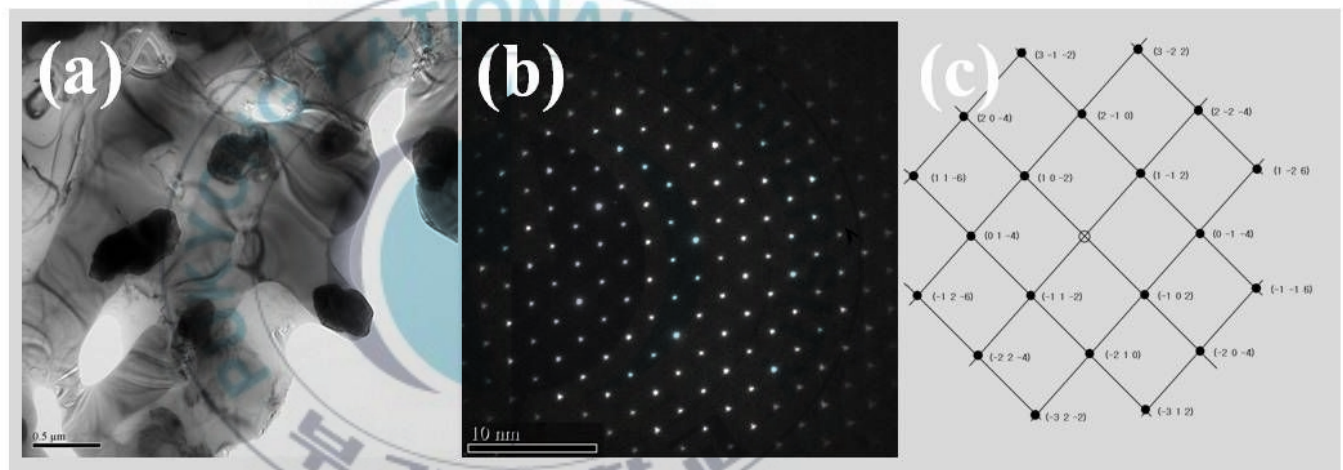


Photo 2 TEM micrographs and SAD pattern showing the R-phase precipitated within ferrite phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600 °C for 2 hrs. after solution annealing at 1050°C for 30 min.

(a) bright field image (b) selected area diffraction pattern (241) (c) index of SAD pattern

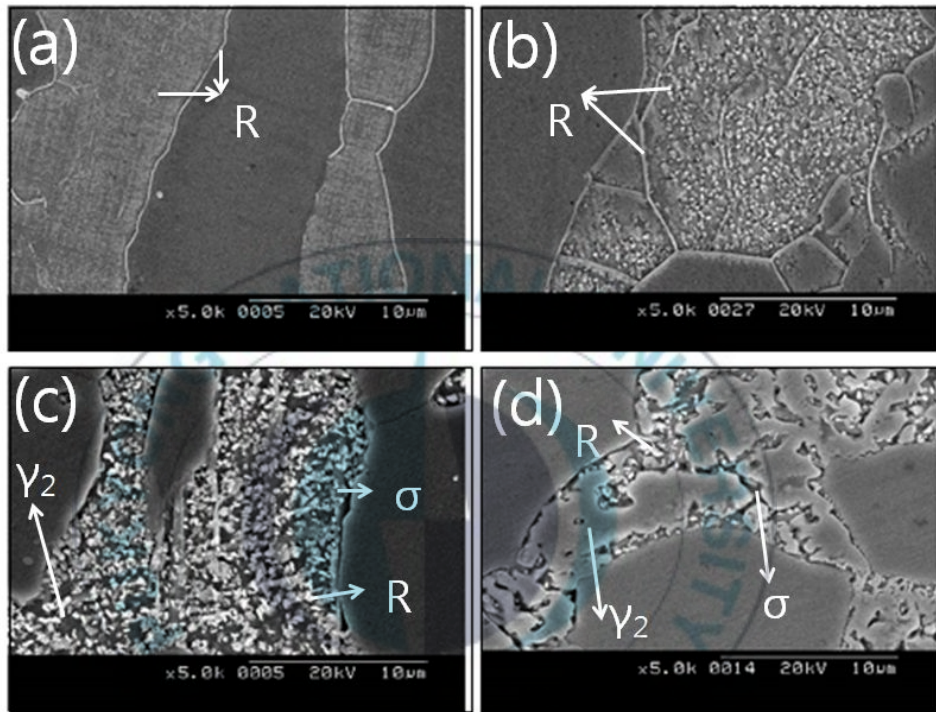


Photo 3 SEM micrographs showing the effect of aging time in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C for various time after solution annealing at 1050°C for (a) 30 min, (b) 2 hr, (c) 60 hrs and (d) 120 hrs.

Table 2 Chemical composition of each phases in 25Cr-7Ni-2Mo-4W duplex stainless steel obtained by aging at 600°C for 120hr. after solution annealing at 1050°C for 30min.

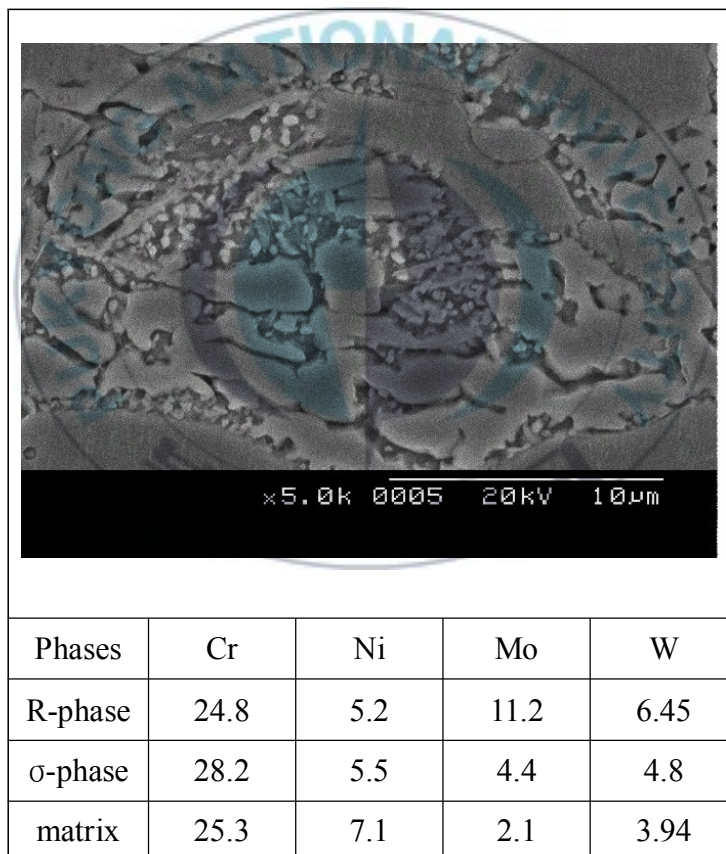


Photo 4는 25Cr-7Ni-2Mo-4W 슈퍼 2상 스테인리스강을 시효처리 하였을 때 생성되는 σ 상을 조사하기 위하여 시료를 600℃에서 1시간 시효처리 한 시료에서 석출되어 있는 석출물을 투과전자현미경으로 조사하여 나타낸 것이다.

이상의 미세조직 결과로부터 시효처리에 의해 금속간화합물인 R상과 σ 상의 석출물이 페라이트상 내에서 석출되고 있는 것을 알 수 있고, 또한 R상은 시효 초기단계에서, 그리고 σ 상은 시효처리 시간이 길어지면 석출되고 있는 것을 알 수 있다. 뿐만 아니라 이 강을 시효처리하면 석출하는 R상은 기지보다 Ni의 함량은 적지만 Mo과 W의 함량이 크게 높은 석출상이고, σ 상은 기지보다 Ni의 함량은 적지만 Cr, Mo, W의 함량이 많은 석출상이며 특히 Mo의 양은 기지보다 2배 이상 높은 상임을 알 수 있다. 또한 R상은 σ 상 보다도 Cr의 함량은 낮지만 Mo과 W의 함량이 크게 높은 상임을 알 수 있다.

3. 3 시효처리에 따른 미세조직 변화

이전의 미세 조직관찰에서 600℃ 온도에서 시효처리하면 R상 및 χ 상등의 석출물이 석출되고 있는 것을 알 수 있고, 이러한 석출물은 시효시간에 따라 석출거동이 달라질 것이며, 이러한 석출거동은 슈퍼 2상 스테인리스강의 인성 등 기계적성질에 크게 영향을 미칠것으로 판단된다. 따라서 시효처리에 다른 석출물들의 석출거동을 조사하는 것은 대단히 중요하다. 때문에 600℃에서 시효처리 할 때 시효처리에 따른 미세조직변화를 조사하였다.

Photo 5는 W이 치환되어 있는 25Cr-7Ni-2Mo-4W 슈퍼 2상 스테인리스강을 용체화처리 후 600℃에서 5시간 시효처리한 시료를 투과전자현미경으로 조사하여 나타낸 것이다. 시효시간이 길어지자 σ 상이 관찰되는 것을 알 수 있었다. 시효초기단계에서 관찰되었던 R상이 시효시간이 증가함에 따라 σ 상으로 변태된 것으로 판단된다.

이상의 미세조직결과로 부터 R상은 시효 초기단계에 페라이트와 오스테나이트상의 계면과 페라이트상내에서 석출 되었다 시효처리 시간이 길어지면 σ 상으로 변태되기 때문에 소멸되고 없어지고 있는 것을 알 수 있고, 페라이트상은 시효처리에 의해 χ_2 상과 σ 상으로 분해될 뿐만 아니라 시효처리 시간이 길어짐에 따라 분해되는 양이 많아지는데 기인되어 석출되는 σ 상의 양이 많아지는 것을 알 수 있다.⁵⁾

따라서 시효시간에 따른 이들 석출물들의 체적분을 변화를 조사하였다.

Fig. 1은 W이 치환된 슈퍼 2상 스테인리스강을 600℃에서 시효처리 할 때 시효처리 시간에 따른 R상과 σ 상의 석출거동을 알아보기 위하여 용체화처리 한 다음 600℃에서 시효처리 하였을 때 시효처리 시간에 따른 R상과 σ 상의 체적분율을 조사하여 나타낸 것이다.

이 그림에 알 수 있는 바와 같이 R상은 시효초기에 석출되기 시작하여 시효처리 시간의 증가와 함께 증가하다 최고 양을 나타낸 다음 시효처리 시간이 60 시간을 넘어서게 되면 빠르게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 σ 상은 R상보다

는 크게 늦은 시호처리시간이 1시간 이상에서부터 석출되기 시작한 다음 시호처리 시간의 증가와 함께 빠르게 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 한편 이와 같이 R상이 시호처리 시간이 증가함에 따라 증가하다 감소하는 이유는 R상은 시호처리 시간이 길어지면 σ 상으로 변태되기 때문이라 판단된다^{5,9)}.



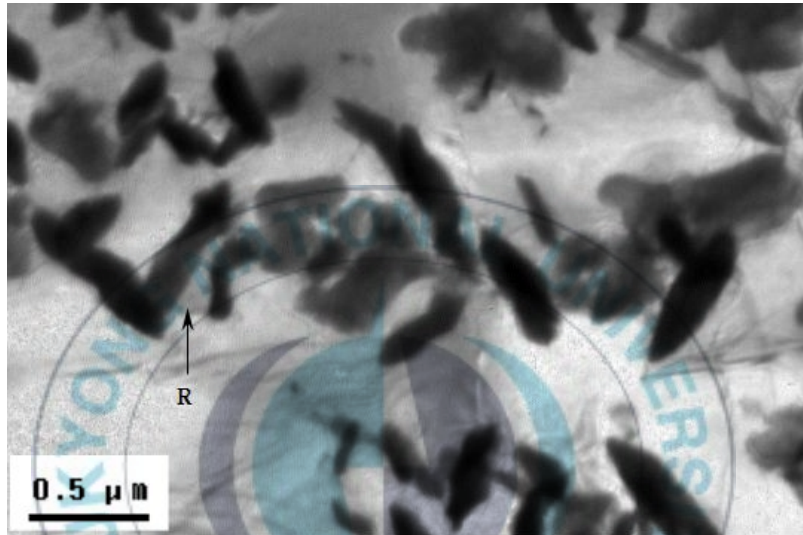


Photo 4 TEM micrographs showing the R-phase in the ferrite phase of the 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C for 60 min. after solution annealing at 1050°C for 30 min

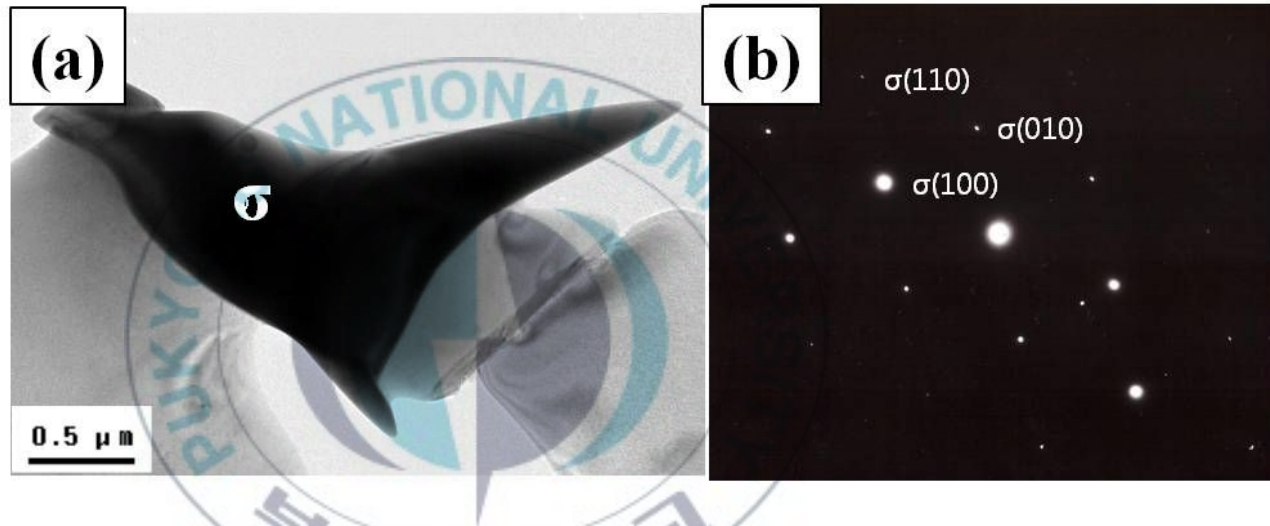


Photo 5 TEM micrograph showing the σ -phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C for 5hrs. after solution annealing at 1050°C for 30min.

(a) bright field image (b) the selected area diffraction pattern with index

3. 4 기계적 성질에 미치는 시효처리의 영향

이전의 연구결과에서 시효처리에 따라 석출되는 R상과 σ 상의 체적분율이 달라지고 있는 것을 알 수 있고, 이러한 변화는 기계적 성질에도 영향을 미칠 것으로 예상되어 시효처리에 따른 기계적 성질 변화를 조사하였다.

Fig. 2는 경도에 미치는 시효처리 시간의 영향을 조사하기 위하여 시료를 용체화 처리 한 다음 600°C에서 시효처리 한 다음 경도값을 조사하여 나타낸 것이다.

경도 값은 시효처리 시간이 증가함에 따라 크게 변화가 없다가 시효처리 시간이 약 1 시간 이상이 되면 빠르게 증가하한 다음 시효처리 시간이 크게 길어지면(60시간 이상) 더 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 Fig1에서 알 수 있는 바와 같이 시효처리 시간이 1시간 이전에도 R상이 석출되고 있지만 페라이트 조직 내에서만 석출되고 있을 뿐만 아니라 그 체적분율이 2%정도 이하로 적기 때문에 경도에 크게 영향을 미치지 못하였기 때문에 경도값이 크게 변화하지 않지만, 시효처리 시간이 이 보다 길어지면 R상이 4% 정도 까지 더 많이 석출되고 있지만 비교적 크기가 큰 σ 상이 석출되기 시작하고 더불어 시효처리 시간 증가와 함께 σ 상의 양이 빠르게 증가하는데 기인되어 경도가 급격하게 증가한다고 판단되며, 시효처리 시간이 크게 길어지면 σ 상의 석출도 포화상태에 도달하여 시효처리 시간이 더 이상 길어져도 크게 증가하지 않기 때문이라 판단된다. 따라서 경도 값은 시효초기에 석출하는 R상에는 크게 영향을 받지 않고 주로 시효처리 후반기에 석출하는 σ 상에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 인장강도와 연신율에 미치는 시효처리 시간의 영향을 조사하기 위하여 600℃에서 시효처리 한 다음 인장강도와 연신율을 조사하여 시효처리 시간에 대해 나타낸 것이다.

인장강도는 경도와 마찬가지로 시효처리 시간이 증가함에 따라 크게 변화가 없다가 시효처리 시간이 약 1시간 이상이 되면 빠르게 증가한 다음 시효처리 시간이 크게 길어지면(60시간 이상) 더 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 경도와 마찬가지로 Fig . 1에서 알 수 있는 바와 같이 시효처리 시간이 1시간 이전에도 R상이 석출되고 있지만 그 체적분율이 2% 정도 이하로 극히 적기 때문에 강도에 크게 영향을 미치지 못하기 때문에 강도는 크게 변화하지 않지만 시효처리 시간이 이 보다 길어지면 R상이 4% 정도 까지 더 석출되고 있지만 이보다도 비교적 크기가 큰 σ 상이 석출되기 시작하고 더불어 시효처리 시간 증가와 함께 그 체적분율이 빠르게 증가하는데 기인되어 경도가 급격하게 증가한다고 판단되며, 시효처리 시간이 크게 길어지면 σ 상의 석출도 포화상태에 도달하여 시효처리 시간이 더 이상 길어져도 석출되는 σ 상의 체적분율이 증가하지 않기 때문이라 판단된다. 따라서 강도는 경도와 마찬가지로 시효초기에 석출하는 R상에는 크게 영향을 받지 않고 σ 상에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

한편 연신율은 시효초기에 시효처리 시간의 증가와 함께 급급하게 감소하다가 R상이 최고의 양을 나타내는 시간에서 거의 0에 가까운 값을 나타낸 다음 시효처리 시간이 증가하여도 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와 같이 연신율이 시효초기에

급격히 감소하고 R상이 최대의 양을 나타내는 시간에서 거의 0에 가까운 값을 나타내는 이유는 Fig.1에서 알 수 있는 바와 같이 시효초기에는 σ 상의 석출되지 않고 R상이 주로 석출되고 있다. 따라서 R상의 석출에 기인되어 급격히 감소되고 있다고 판단된다.

이상의 결과로부터 강도는 R상에 영향을 크게 받지 않고 시효 후반기에 석출하는 σ 상에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있고, 연신율은 R상에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 충격인성에 미치는 시효처리 시간의 영향을 조사하여 나타낸 것이다. 충격인성 역시 연신율과 마찬가지로 시효처리 시간의 증가와 함께 R상의 석출이 최대가 되는 시간 까지 빠르게 감소한 다음 시효처리시간이 길어져도 크게 변화가 없는 것을 알 수 있다.

이와 같은 이유 역시 연신율에서와 동일하게 시효초기에 R상이 최대의 양을 나타내는 시간까지 급격히 감소한 다음 큰 변화가 없는 이유는 역시 Fig.1에서 알 수 있는 바와 같이 시효초기에는 σ 상의 석출되지 않고 R상이 주로 석출되고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 R상의 석출에 기인되어 대단히 빠르게 감소되고 있다고 판단된다.

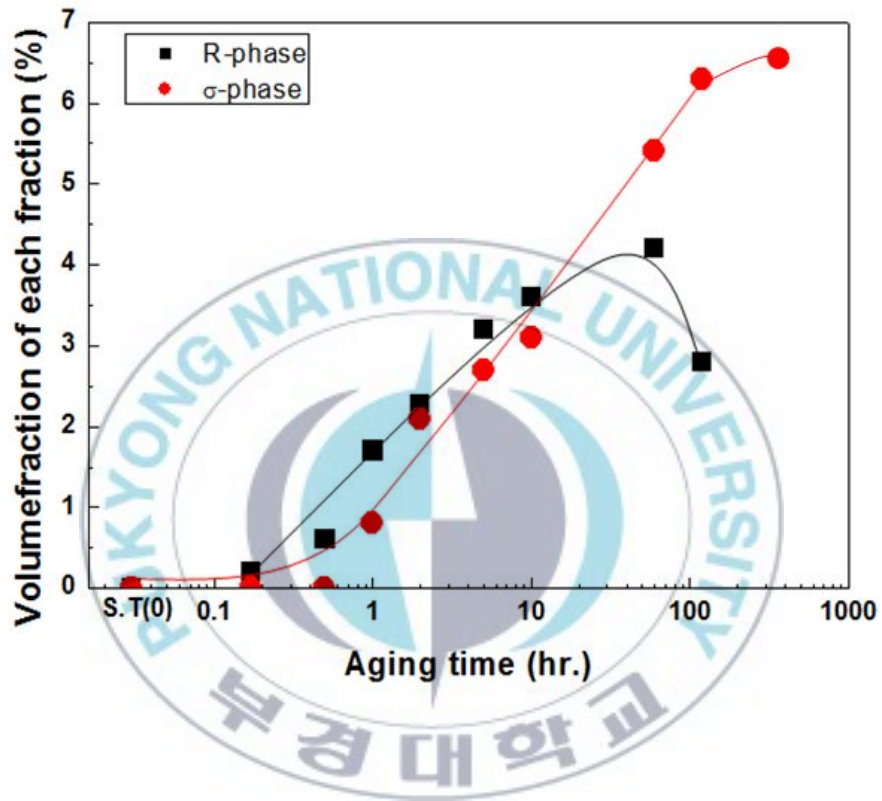


Fig. 1 Effect of aging time on the volume fraction of R and σ -phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C after solution annealing at 1050°C for 30 min.

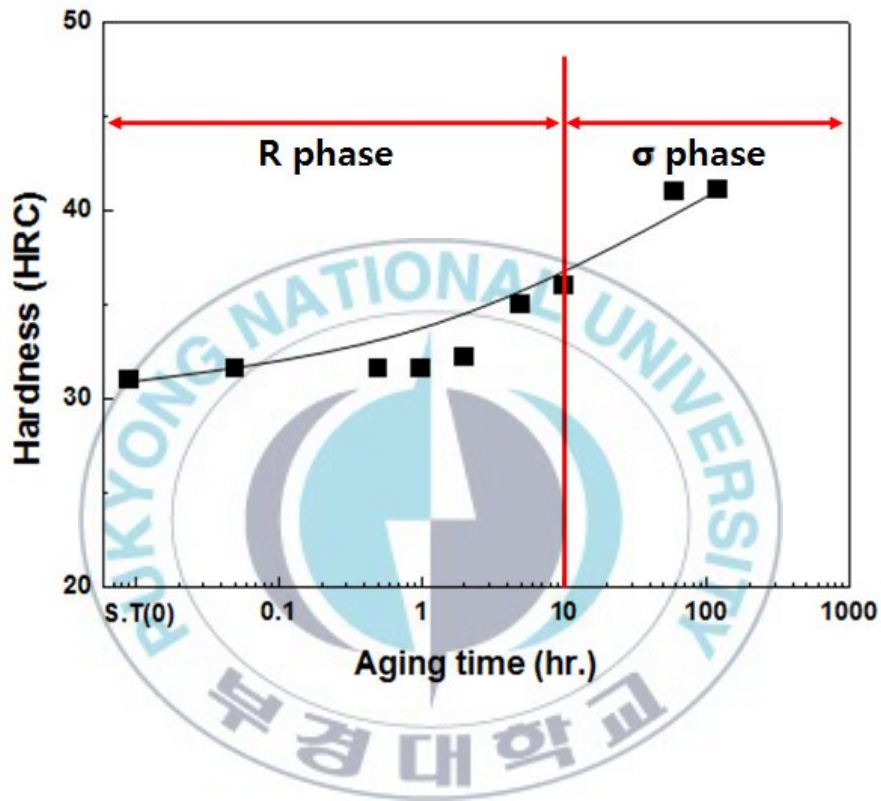


Fig. 2 Effect of aging time on the hardness in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C after solution annealing at 1050°C for 30min.

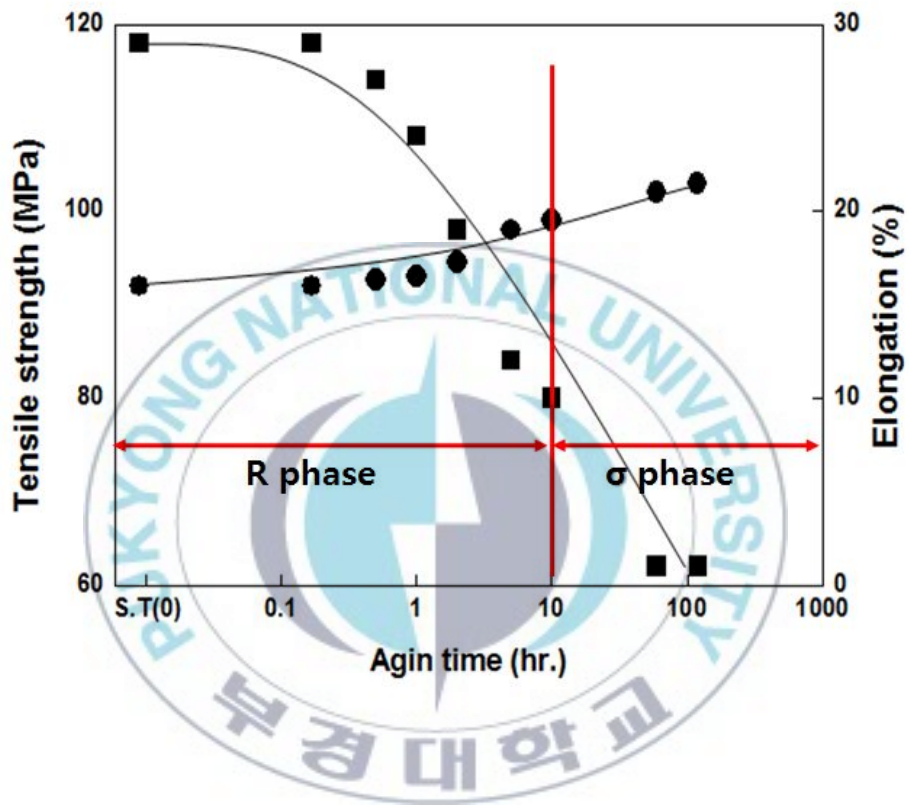


Fig. 3 Effect of aging time on the tensile strength, elongation in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C after solution annealing at 1050°C for 30min.

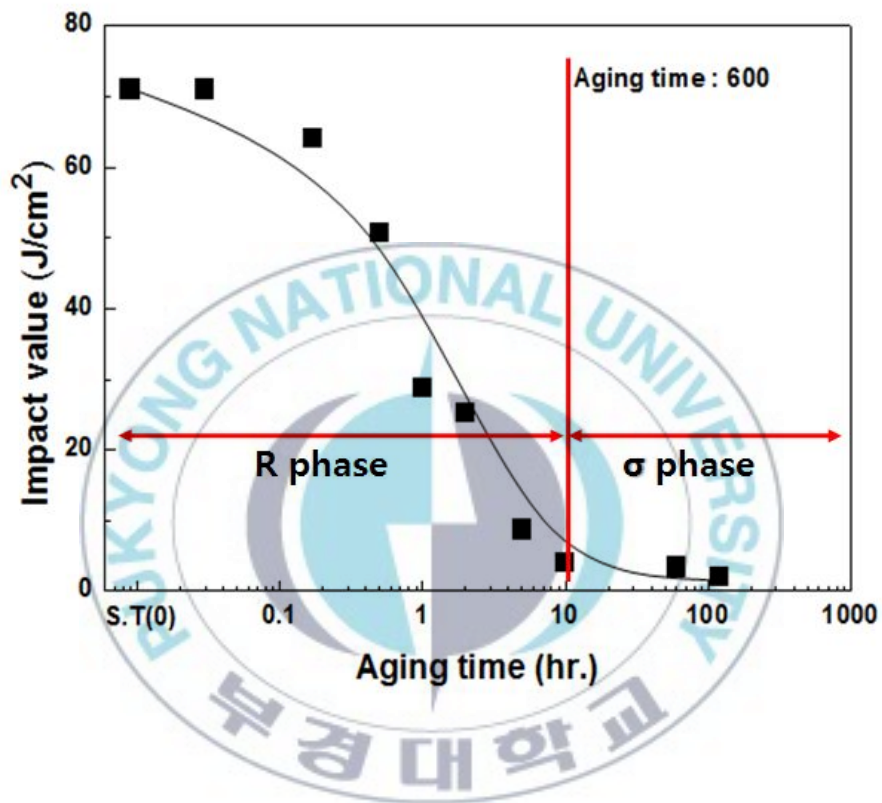


Fig. 4 Effect of aging time on the impact value in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C after solution annealing at 1050°C for 30min.

3. 5 기계적 성질에 미치는 R상의 영향

3.4의 결과로부터 경도와 강도는 시효초기에 석출하는 R상에는 크게 영향을 받지 않고 있으며, 시효처리 후반에 석출하는 σ 상에 크게 영향을 받고, 연신율과 충격인성은 시효초기에 석출하는 R상에 크게 영향을 받고 있는 것으로 판단된다. 따라서 기계적 성질에 미치는 석출물의 영향을 보다 명확하게 조사하기 위하여 기계적 성질과 시효 초기에 석출하는 R상과의 상호 관계를 조사하였다.

Fig. 5는 경도에 미치는 R상의 영향을 조사하기 위하여 시료를 600°C 에서 시효처리 할 때 시효처리에 의해 석출하는 R상의 양이 최대가 되는 시간까지 시효처리 한 다음 경도값과 R상의 양과의 상호관계를 조사하여 나타낸 것이다.

경도값은 R상의 양이 최대값까지 증가하여도 크게 변화하지 않고 서서히 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 시효초기단계에 석출하는 R상에는 크게 영향을 받고 있지 않고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 인장강도와 연신율에 미치는 R상의 영향을 조사하여 나타낸 것이다. R상의 양이 최대가 되는 양까지 R상의 양이 증가하여도 인장강도는 경도와 마찬가지로 크게 변화가 없이 서서히 증가하고 있는데 반하여, 연신율은 빠르게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 따라서 이결과로부터 인장강도는 시효초기에 석출하는 R상에 크게 영향을 받고 있지 않지만, 연신율은 R상에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 충격인성에 미치는 R상의 영향을 조사하기 위하여 시효처리에 의해 석출하는 R상의 양이 최대가 되는 시간까지 시효처리 한 다음 충격값과 R상의 양과의 관계를 조사하여 나타낸 것이다.

시효초기에 석출하는 R상의 양이 증가함에 따라 충격인성이 급격하게 감소하여 거의 0에 가까운 값을 나타낸 다음 큰 변화 없는 것을 알 수 있다. 따라서 충격인성 또한 연신율과 마찬가지로 시효초기에 석출하는 R상에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로 부터 경도와 인장강도는 시효초기단계에 석출하는 R상에 영향을 크게 받지 않고 시효 후반부에 석출하는 σ 상에 크게 영향을 받고 있으며, 연신율과 충격인성은 시효초기에 석출하는 R상에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다^{5,7)}.

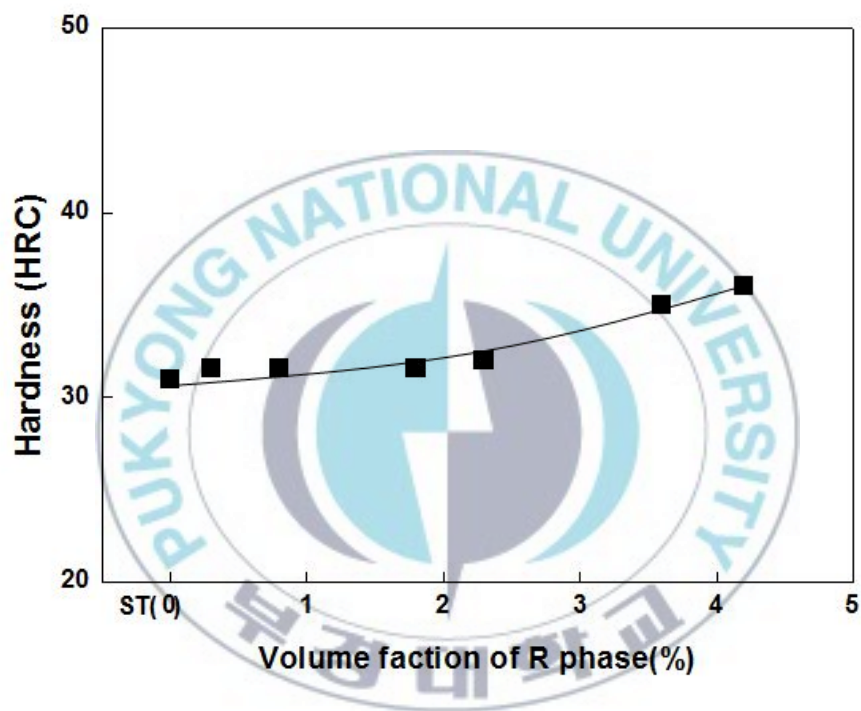


Fig. 5 Relationship hardness and R phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C

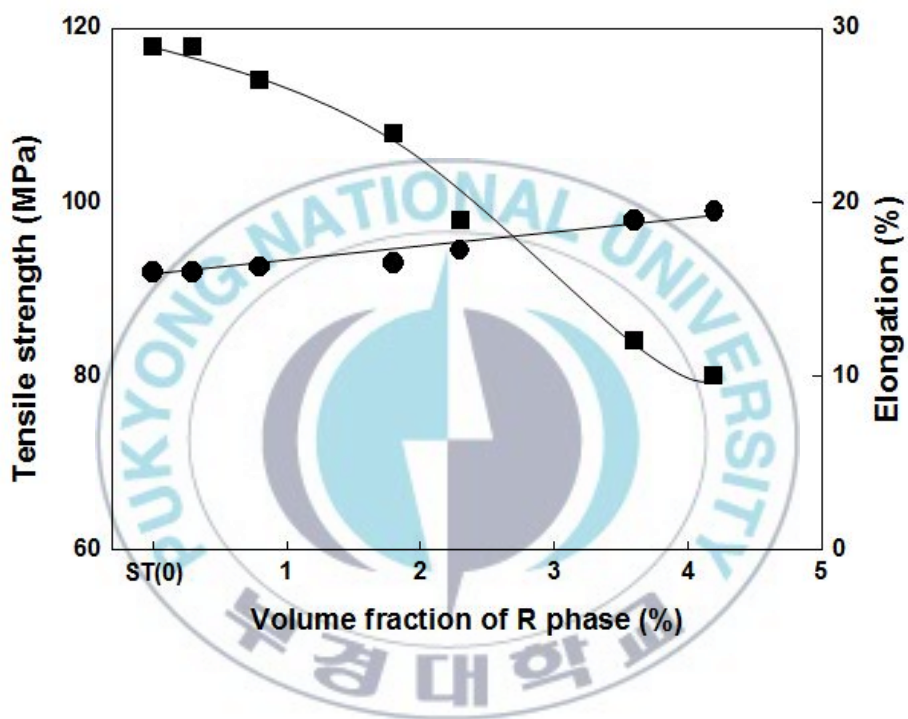


Fig. 6 Relationship between tensile strength, elongation and R phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C

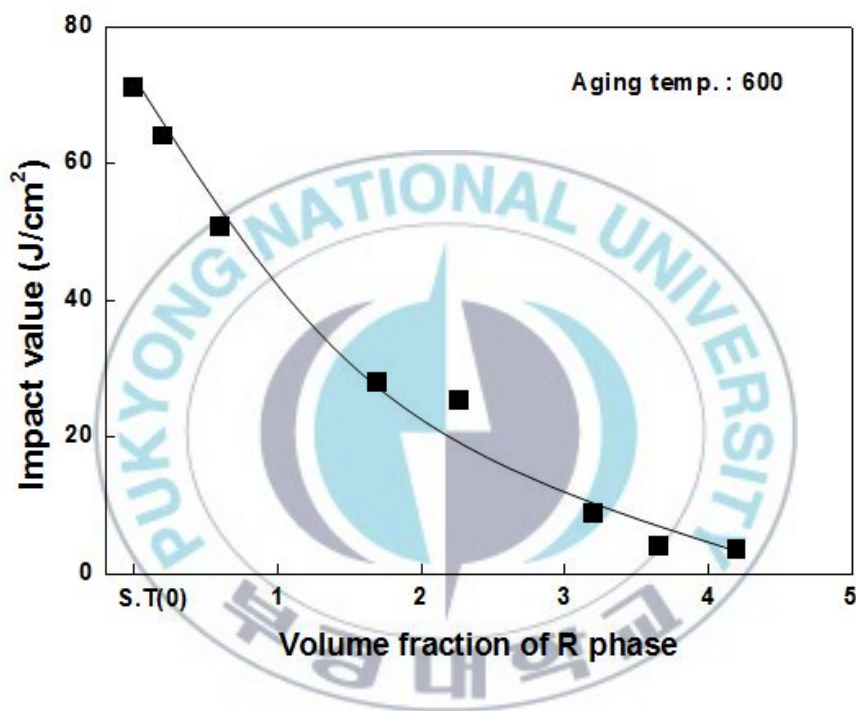


Fig. 7 Relationship between impact value and R phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600°C

4. 결 론

W이 치환된 25%Cr-7%Ni-2%Mo-4%W 슈퍼 2상 스테인리스 강의 시효 처리에 따른 R상의 석출거동과 기계적 성질에 미치는 R상의 영향을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) R상은 주로 시효 초기단계에 페라이트상과 오스테나이트상의 계면과 페라이트 상 내에서 석출되었다.
- 2) R상은 시효처리 시간의 증가와 함께 증가하다 최대 값을 나타낸 다음 σ 상으로 변태되는데 기인되어 감소하다 소멸되었다.
- 3) 시효처리 시간이 길어지면 페라이트상은 새로운 오스테나이트와 σ 상으로 분해 되었다.
- 4) R상은 기지조성 보다는 Ni은 약간 적지만 Mo과 W의 양이 많고, σ 상 보다는 Cr은 적고 Mo과 W의 양이 크게 많은 금속간화합물임을 알 수 있다.
- 5) 시효처리 시간의 증가와 함께 경도와 강도는 큰 변화가 없다가 빠르게 증가한 다음 다시 큰 변화가 없는데 반하여, 연신율과 충격인성은 시효초기 단계에 급격히 감소하다 큰 변화가 없었다.
- 6) 시효초기에 석출하는 R상의 양이 증가함에 따라 경도와 강도는 크게 변화되지 않았지만, 연신율과 충격인성은 빠르게 감소하였다. 따라서 경도와 강도는 R상에 영향을 크게 받지 않지만, 연신율과 충격인성은 R상에 크게 영향을 받았다.

참고문헌

- 1) S. Bernhardson, J. Oredsson & C. Martenson (1983); "Duplex Stainless Steel", R. A. Lula(Ed.), ASM Metal Park, Ohio, p. 267
- 2) F. B. Pickering (1976); Int. Metals Reviews, December, p. 227
- 3) C. F. G. Baxter and G. R. Warburton (1994); "4th Int. Conf. Duplex Stainless Steel", Vol.2, Glasgow, Scotland, 13~16, November, p. 18
- 4) S. C. Kim, Z. Zang, Y. Furuya, C. Y. Kang, J. H. Sung, Q. Q. Ni, Y. Watanabe and I. S. Kim (2005); Mater. Transaction, Vol. 46, No.7, pp. 1056-1662
- 5) C. Y. Kang, I. S. Kim (2001); J. of the Korean Society for Heat Treatment, Vol.14, No. 5, p. 286
- 6) C. Y. Kang, J. H. Kim (2011); Kor. J. Met. Mater., Vol.49, No. 3, p. 197
- 7) J. M. Nicholls (1994); "4th Int. Conf. Duplex Stainless Steel", Vol.1, Glasgow, Scotland, 13~16 November, Paper KIII.
- 8) J. Cui, I. S. Park, C. Y. Kang and K. Miyahara (2001); ISIJ International, Vol.41, No.2, p. 192.
- 9) J. O. Nilsson (1992); "Super duplex stainless steels," MST, Vol.8, pp. 685-700
- 10) K. Kondo, M. Ueda, K. Ogawa, and M. Igarashi, (1993); Proc. Conf. Innovation of Stainless Steel, Florence, Italy 11-14 October, Vol.191, p. 2
- 11) T. Huhala, J.U. Nilson, A. Wilson and P. Jonson, (1994); Pro. Conf. Duplex Stainless Steel, 994, Glasgow, Scotland, 13~16, November, p. 43