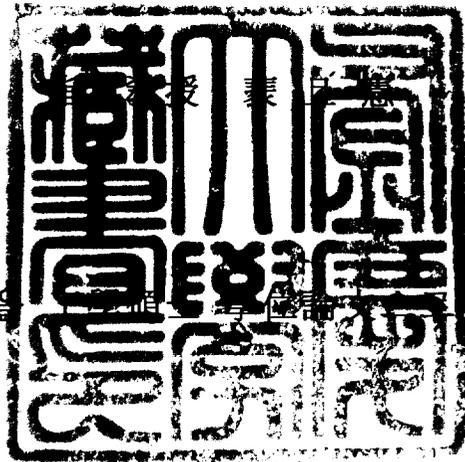


工學碩士 學位論文

析出硬化型 스테인리스강의 微細組織과
機械적 特性에 미치는
合金元素(Cu,Nb)의 影響



이 論文을 提 出 함

2005年 2月

釜慶大學校大學院

材 料 工 學 科

愼 漢 城

愼漢城의 工學碩士 學位論文을 認准함.

2004年 12月

主 審 工學博士 安 龍 植



委 員 工學博士 朴 和 淳



委 員 工學博士 裴 且 憲



목 차

Abstract

1. 서론	1-2
2. 이론적 배경	3-26
2.1 스테인리스강의 종류와 특징	3-12
2.1.1 페라이트 스테인리스강	5,6
2.1.2 마르텐사이트 스테인리스강	7
2.1.3 오스테나이트 스테인리스강	8-10
2.1.4 석출경화형 스테인리스강	11,12
2.2 17-4 PH 스테인리스강의 열처리 공정	13-18
2.2.1 고용화 열처리	13,15
2.2.2 시효처리(H처리)	13,14,16
2.2.3 시효열처리에 따른 Cu상의 석출	14,17,18
2.3 합금원소의 영향	19-26
3. 실험방법	27-33
3.1 17-4 PH 스테인리스강의 합금설계	27,30
3.2 인장시험	27,31
3.3 경도시험	28
3.4 열처리시험	28,32,33
3.3 현미경조사 및 석출상 분석	29
4. 실험결과 및 고찰	34-61
4.1 Cu와 Nb 함유량에 변화에 따른 17-4 PH강의 기계적 성질	34-42
4.1.1 17-4 PH강의 인장강도와 항복강도	34-39
4.1.2 경도변화	40-42
4.2 Cu와 Nb 함유량에 변화에 따른 17-4 PH강의 미세조직관찰	43-49
4.3 17-4 PH 스테인리스강의 파단면 관찰	50-55
4.4 X선 회절 분석	50,56-59
5. 결론	60-61
참고문헌	62,63

Microstructure and Mechanical Properties of Precipitation Hardening Stainless Steel with various contents of alloying element of Cu and Nb

Hans-Sung Shin

Department of Materials Science and Engineering, Graduate School.
Pukyong National University

Abstract

Precipitation-hardened stainless steels were first developed during the 1940s, and 17-4 PH (precipitation hardness) stainless steels is strengthened by the precipitation of the highly dispersed particles in the matrix. The 17-4 PH stainless steels are easy being fabricated and have high strength and relative good ductility

17-4 PH steels have been used for a variety of applications including oil field valve pars, chemical process equipment, aircraft fittings, pump shafts. Although 17-4 PH steels is widely used a variety of applications, there have been no detailed investigations of the microstructure and mechanical properties with precipitated components.

Microstructure and mechanical properties of 17-4 PH stainless were investigated with various contents of alloying elements of Cu and Nb.

The tensile strength and yield strength were increased up to 3.230 Cu wt% and were decreased in more adding contents of 4.145 Cuwt%. The elongation was increased up to 3.230 Cuwt% and were

decreased in more adding contents of 4.145 Cuwt%. The SEM observation of precipitated Cu-rich phase are coarse by more adding contents of 4.145 Cuwt%.

The Mechanical properties almost had not influence on various contents of alloying element of Nb.

The more cleavage fracture surface were observed in the more adding contents of Cu. The Dimple fracture surface were observed in increasing up to 1.557 wt%Nb and shear fracture surface were observed in more adding contents of 1.557 wt%Nb.

제 1장 서론

스테인리스강에 대한 연구는 오래되어 합금강의 연구와 함께 시작되었다고 볼 수 있으며 프랑스의 Brthier(1821)가 내산용 재료로서 고 Cr강에 대해서 연구를 시작한 것이 최초이며, 그 후 1869년 미국에서 Chome Steel Works를 창설하여 내마모 Cr강을 제조시판 하였고 영국의 Hadfield는 9%Cr 이하의 강성질에 대해 상세히 연구하였다.

그 후 현재의 Cr계 스테인리스강의 발전은 1912년 영국 Shffield의 Braarley에 의해 실시되어 1915~1916에 C 0.70% 이하, Cr 9~16%, 기타 Ni, Co, Cu, W, Mo, V 등의 조성으로 이른바 마르텐사이트형 스테인리스강을 개발하였다. 또한, 같은 시기에 독일에서는 현재의 18-8 스테인리스강의 기초가 된 내식성 고 Cr-Ni강이 개발되었다.¹⁾

스테인리스강의 발전은 1949년 후반부터 일반적으로 말하는 고합금강인 13Cr 및 18Cr계와 18Cr-8Ni계 강에서 한층 발전되어 Stainless W, 17-4 PH, 17-7 PH 등 실용합금이 개발되고, 1962년 Inco사가 저탄소 마르텐사이트를 기초로 하는 마레이징강을 제조하였다. 또한, 최근에는 Duplex강, Super ally 등 보다 가혹한 조건을 충분히 만족하는 강들이 개발되어 지고 있다.

스테인리스강의 종류는 조직의 차이에 따라, 일반적으로 페라이트 스테인리스강, 마르텐사이트 스테인리스강, 오스테나이트 스테인리스강, 석출 경화형 스테인리스강 등으로 나뉜다.

페라이트 스테인리스강은 보통 11-30% Cr을 함유하며 탄소함량을 약 0.12 %이하로 유지시킨 강으로 일반적인 열처리 상태에서 이 합금의 대부분 페라이트(BCC) 조직을 하고 있기 때문에 페라이트 스테인리스강이라고 부르며 주로 특수한 내식성과 내열성이 요구되는 일반적 구조용 재료로 사용된다. 마르텐사이트 스테인리스강은 12-13 %Cr과 0.1-1 %C를 함유하는 합금으로 열처리를 통해 마르텐사이트 만들어 충분히 경화시킬 수 있는 장점이 있다. 오스테나이트나 페라이트에 스테인리스강에 비해 내식성이 좋지 않기 때문에 이를 개선하기 위해 소량의 합금원소를 첨가하기도 한다.

오스테나이트 스테인리스강은 16-25 %Cr과 7-20 %Ni을 함유하는 3원 Fe-Cr-Ni 합금강으로 일반적인 열처리 온도에서도 이 합금의 조직은

오스테나이트 조직진다. 가장 널리 사용되고 있는 강으로 높은 강도와 우수한 내식성이 있다.

석출경화형 스테인리스강은 내식성과 여러 기계적 특성을 개선한 강으로 1940년대에 처음 개발된 이후 그 특수한 성질을 이용하는 여러 가지 용도 때문에 그 중용성이 증대되고 있다. 이 강의 가장 중요한 성질은 가공이 쉬우며, 강도가 높고, 비교적 연성이 좋고 내식성이 훌륭하다는 데 있다.

일반적으로 사용되고 있는 석출경화형 스테인리스강은 세미오스테나이트 및 마르텐사이트형이다.

세미 오스테나이트형(17-7 PH)은 합금의 어닐링상태는 오스테나이트형이지만 열처리에 의해 비교적 쉽게 마르텐사이트로 변태할 수 있기 때문에 세미오스테나이트라고 한다. 이 합금은 마르텐사이트 변태 전에 오스테나이트 스테인리스강처럼 대단히 쉽게 가공이 가능하며, 그 후 경화시킬 수 있다는 장점을 가진다.

가장 일반적으로 사용되는 석출경화형 스테인리스강은 마르텐사이트형(17-4 PH 스테인리스강)이다. 이는 고용화 처리한 상태의 경도가 비교적 높고 열처리가 비교적 간단하기 때문이다. 또한, 이 강은 열처리 후 경도가 비교적 높기 때문에 주로 봉, 선, 로드 및 큰 단면의 단조품으로 사용되며 일부 판으로도 사용되어 왔다.

최근에는 17-4 PH강도 단조품이 아닌 형상이 복잡한 부품의 설계라든가, 단조와 절삭이 불가능한 경질한 부품에도 정밀주조법을 통하여 제트추진기, 컴프레서, 선박과 자동차 터보차저, 발전용 산업부품까지 제품의 영역이 확대되고 있는 실정이다.

그러나 17-4 PH 스테인리스강은 위에서 언급한 여러 장점에도 불구하고 석출이 기대되는 Cu와 Nb 첨가량 변화에 따른 기계적 특성에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 석출경화 효과가 기대되는 Cu와 Nb을 첨가하여 세라믹 셀 주형(Ceramic Cell mold)으로 제조한 시험편에 동일한 열처리를 실시한 후, 17-4 PH 스테인리스강의 첨가원소와 첨가량에 따른 기계적 특성과 미세조직변화를 관찰하였다.

제 2장 이론적 배경

2.1 스테인리스강의 종류와 특징

스테인리스강(Stainless Steel)은 가장 흔히 쓰이는 공업재료로, 일반적으로 Cr을 12 %이상 첨가하여 내식성이 우수한 강을 말한다. 이는 내부 금속을 부식으로 보호하는 표면산화피막을 형성하여 철의 표면을 부동화(passive)²⁾하기 때문이다. 일반적으로 스테인리스강에 Ni을 첨가하면 내식성이 향상되지만 값은 비싸진다. 또한 충분한 Ni이 함유되면 오스테나이트 조직이(FCC) 상온까지 잔류하게 되어 연성과 성형성이 향상된다. Mo을 첨가한 스테인리스강은 염소 이온이 존재하는 곳에서 내식성을 증가시키며, Al을 첨가한 것은 고온에서 내산화성을 향상시킨다.

스테인리스강의 개발은 1820년대 영국의 패러디(Faraday)등이 크롬을 첨가하여 내식성을 향상시키는 연구를 하던 중 20세기 초 독일의 마우러(Maurer)와 스트라우스(Strauss)에 의해 크롬니켈(Fe-Cr-Ni)계, 영국의 벨리(Bearly)에 의해 크롬(Fe-Cr)계 스테인리스강이 개발되었다. 그 후 10년 동안 몰리브덴(Mo), 구리(Cu), 납(Nb), 티타늄(Ti)등을 첨가한 안정화 스테인리스강이 개발되어 상업화가 이루어졌다.

Table. 2 .1 General properties of stainless steel

구분	기본조직			
	Austenite	Ferrite	Martensite	
대표강종	STS 304	STS 430	STS 410	
대표성분	18%Cr-8%Ni	18%Cr	13%Cr	
열처리	고용화 열처리	어닐링	어닐링 후 급냉	
경화성	가공경화성	비Quenching 경화성	Quenching 경화성	
주용도	건축물 내외장재 주방용기 화학 Plant 항공기용	건축재 자동차부품 가전용 주방기구 식기류	수공구, 칼 기계부품 병원용구 수술용구	
품질특 성	내식성	고	고	중
	강도	고	중	고
	가공성	비자성	중	저
	용접성	고	상자성	상자성

2.1.1 페라이트 스테인리스강

Fe-Cr계의 상태도는 Fig 2.1.1에 나타내듯이 γ 루프의 최대 Cr량이 13%로, 이것 이상의 Cr을 합금 하면 변태점이 소실된다. 단, C를 동시에 합금한 Cr강의 경우, 고온에서 오스테나이트의 조성범위가 상당히 고 Cr 쪽으로 넓어져 그 범위내의 것은 퀴칭에 의해 경화될 수 있다. 또한 Fe-Cr계 상태도의 경우, 820 °C 이하의 페라이트 범위에서 Fe-Cr이 주(主)인 비자성의 금속간화합물인 고용체 σ 상이 존재하며³⁾, 저온이 될수록 나타나는 조성범위가 저 Cr쪽으로 넓어진다.

페라이트계 스테인리스강으로서 0.12 %이하의 C에 Cr을 13 % 또는 18 % 합금한 강이 주로 사용되며, Ni 절약의 관점에서 금후 점차 기대되는 스테인리스강으로서 고온, 실온에서 모두 가공성이 풍부하여 판, 관, 봉, 선 또는 단조품으로 가정용기구, 화학공업 등에 사용되고 있다. 이들 스테인리스강은 열처리하여도 경화하는 일은 없지만 미량의 탄화물이 존재하면 내식성이 저하되므로 경우에 따라서는 950~1050 °C로 가열하여 탄화물을 고용시킨 후 유냉하여 이것을 800 °C이하에서 템퍼링하여 사용하거나, (C+N)의 양을 극히 미량으로 억제한 내식성이 우수한 스테인리스강을 사용하기도 한다. 조직은 어느 것이나 페라이트 조직으로 인장강도는 55 kg/mm² 정도이며 Cr이 많은 것이 다소 취성이 증가하지만 내식성은 양호하다. 이러한 의미에서 최근에는 Cr 20~30 %정도의 것도 특수한 경우에 사용되지만 이는 내식성 스테인리스강이라기보다 내열강이다. 또한 이외에 Pb, Se 등을 첨가한 쾌삭성 스테인리스강의 수요가 증가하고 있다. Table. 2.1.1 은 대표적인 페라이트계 스테인리스강의 특성과 용도를 나타낸 것이다.

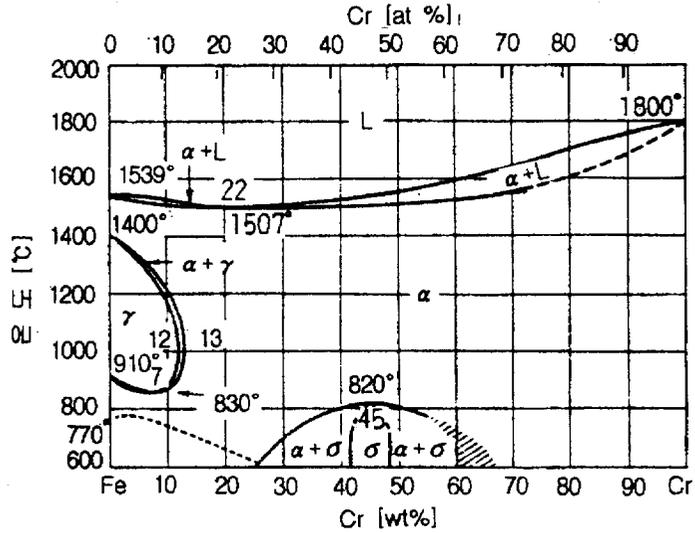


Fig. 2.1.1 Fe-Cr system of the Phase Equilibrium Diagram

Table. 2.1.1 Species of ferrite stainless steel and properties ⁴⁾

강종 (AISI)	조성	특성	주용도
430	18Cr	Cr계의 대표적인 강종으로 가장 일반적인 강종이며 Austenite 계에 비하여 가격이 저렴하며, 양호한 내열성, 내식성을 가지고 있어 가공면에서 유리하지만 심한 굴곡 및 Drawing용에는 난점이 있다. 열처리에 의해 자경성이 있으며 자성을 가지고 있다.	자동차 부품, 초산제설비 연소실, 건축물, 세탁기 버너, 각종 Tank 기타 전기기구

2.1.2 마르텐사이트 스테인리스강

저 C의 13~18 %Cr 스테인리스강에 비해 C를 0.20~0.50 %, 용도에 따라서는 1.2 %까지 증가시킨 고 Cr강을 퀴칭하면 마르텐사이트 조직으로 되며, 이것을 적당히 템퍼링 한 것이 마르텐사이트계 스테인리스강이다. 이 강은 칼, 의료용 기구, 증기터빈날개, 다이스, 게이지, 내식성 베어링, 내마모성을 요하는 화학공업용 기계부품 등에 사용된다. C량이 많을수록 경도가 증가하여 내마모성은 좋아지지만, Cr이 C와 결합하여 탄화물을 만들어 기지(基地; Matrix)의 고용 Cr량이 감소하므로 내식성이 감소한다. 퀴칭온도는 Cr량이 많을수록 높아 950~1050 °C에서 급랭한다. 템퍼링온도는 용도에 따라 100~400°C 또는 650~750°C이며 그 중간온도에서는 템퍼링하지 않는다. 이는 400~600°C에서 템퍼링하면 Cr을 고용한 미세 탄화물이 석출하여 그 부근의 고용 Cr농도를 국부적으로 현저히 감소시켜서 내식성이 현저히 감소할 뿐 아니라 475°C 취성의 영향도 있어 점성 강도가 저하하기 때문이다.

또한 고급의 마르텐사이트계 스테인리스강에는 Mo, Co, V 등을 소량 첨가하여 재질을 향상하고 있다. Table 2.1.2 은 대표적인 마르텐사이트계 스테인리스강의 종류 및 특성을 나타낸 것이다.

Table. 2.1.2 Species of martensite stainless steels and properties ⁵⁾

강종(Al Si)	조성	특성	주용도
410	13Cr	Martensite 계의 대표 강종으로 가격은 유리 하나 일반 내식강으로 부식환경에는 견디기 어렵다. 가공성은 우수하고 열처리에 의해 경화된다.	일발 칼날, 기계부품, 석유정제 장치, 볼트-너트, 펌프, Shaft
420J	13Cr-0.2C	소입상태에서 경도가 높고 410보다 내식성이 높은 강종	터빈 블레이드
420J2	13Cr-0.3C	420J보다 소입 후 경도가 높은 강종	칼날, 노즐, 밸브, 막대자용

2.1.3 오스테나이트계 스테인리스강

내식성 및 고온강도가 요구되는 경우에는 고 Cr강에 다량의 Ni을 첨가한 오스테나이트계 스테인리스강을 사용한다. 대표적인 강종으로는 Table. 2.1.3에 나타낸 것과 같이 저 C에 18 %Cr, 8 %Ni을 첨가한 18-8 스테인리스강이 있는데, 이는 페라이트계 스테인리스강에 비해 내식성이 현저히 우수하다. 오스테나이트계 스테인리스강은 화학공업, 석유공업뿐만 아니라 가정기구, 건축, 전기기계, 항공기, 차량, 선박, 저온용, 원자로 관계 등 그 응용범위가 매우 넓으며 따라서 요구되는 조건도 다양하다. 단, 오스테나이트계 스테인리스강은 S가 함유된 가스 또는 수용액 및 염산산성 용액이 작용하는 부분에는 적합하지 않아 내염산 합금으로는 하스텔로이 계통의 Ni합금이 사용된다.⁶⁾

Fe에 Ni을 합금하는 경우, Ni량의 증가에 따라 A3변태점이 강하하며 약30%를 합금하면 실온에서 오스테나이트 조직으로 된다. 그러나 시판용 강처럼 소량의 C 및 N이 함유된 것은 동시에 Cr을 합금하면 오스테나이트만의 조직으로 되는 Ni량이 적어진다. Fig 2.1.3 은 Fe에 Cr과 Ni을 합금한 것을 서냉한 경우의 조직도로서 18-8 스테인리스강은 오스테나이트의 한계에 가까운 조성이다. 이 경우 얻어지는 오스테나이트는 평형상태에서 단일상이 아니라 약간의 페라이트 및 탄화물과 공존하는 범위이므로, 일반적으로 1050~1100 °C로 가열하여 탄화물을 고용시키고 나서 급랭하여 단일상의 비자성인 준안정 오스테나이트 조직으로 사용한다. 그러나 18-8 스테인리스강은 선재 또는 판재로 냉간가공 하면 일부 강자성의 페라이트가 생기므로 자성을 띤다. 최근에는 내식성이 우수한 스테인리스강이 요구되어 소량의 Si을 합금한 것, Cr및 Ni의 양을 함께 증가시킨 20-10 또는 25-20형의 오스테나이트계 스테인리스강 등도 사용되고 있다.

오스테나이트계 스테인리스강은 변태점이 없으므로 열처리에 의해 기계적 성질을 개선한다든지 결정립을 조절하는 것은 불가능하다. 또한 오스테나이트 조직이므로 연하고 가공성이 풍부하여 판재, 봉재, 선재 등으로 쉽게 가공할 수 있으며, 강도는 고온에서 급랭한 경우 인장강도 50~60 kg/mm² 정도이다. 그러나 가공경화성이 크고 가공에 의해 거의 점성 강

도가 저하하는 일이 없이 강도를 현저히 증가시킬 수 있다. 또한 오스테나이트 조직이므로 페라이트계에 비해 고온에서도 강한 특징이 있다. 오스테나이트계 스테인리스강의 결점으로는 입계부식 및 용접성 문제 외에 응력부식균열이 일어난다는 점, 열팽창계수가 커서 일반강의 약 1.5배이며 열 및 전기전도도가 작아 일반강의 약 1/4정도인 점을 들 수 있다. 최근에는 페라이트계와 오스테나이트계 양쪽의 장점을 취한 2상 스테인리스강(페라이트+오스테나이트)이 실용화되고 있는데, 강도가 높으며 응력부식균열 저항성 및 공식저항성이 우수한 장점이 있다.

Table. 2.1.3 Species of austenite stainless steels and properties ⁵⁾

강종(AI SI)	조성	특성	주용도
304	18Cr-8Ni	가장 많이 사용되는 강종으로 Ni이 함유되어 내식성, 내열성이 뛰어나며 저온강도를 가지고 있어 기계적 성질도 양호하고 열처리로는 경화되지 않는다.	가정용 기구: 식기, 나이프 실내 배관, 보일러, 자동차부품: 와이퍼, 머플러, 백미러, 건축자재
304L	18Cr-9Ni-저C	304의 극저탄소강으로 내식성은 비슷하나 용접 후 또는 응력 제거 열처리 후의 입계부식에 대한 저항성이 뛰어나서 열처리 없이도 내식성을 보유한다.	304가 입계부식에 견디지 못하는 화학공업, 석탄공업, 석유공업, 약품저장 Tank등 열처리가 곤란한 부품, 건축물에 사용
316	18Cr-12Ni-2.5 Mo	해수를 기초로 각종 내부식성을 향상시킨 강종으로 2.0 ~ 3.0%의 Mo첨가와 동시에 Ni함량을 크게 하였으며 가공경화성이 대단히 크며 자성은 없다.	제지, 화학성분, 합성수지, 염료, 초산 및 비료 등의 제조설비, 사진공업, 식품공업 해안부근의 건축물 외장재
316L	18Cr-12Ni-2.5 Mo-저C	316의 극저탄소강. 316의 성질에 내입계 부식성을 갖도록 한 것	용접 후 템퍼링 되지 않는 부품에 사용

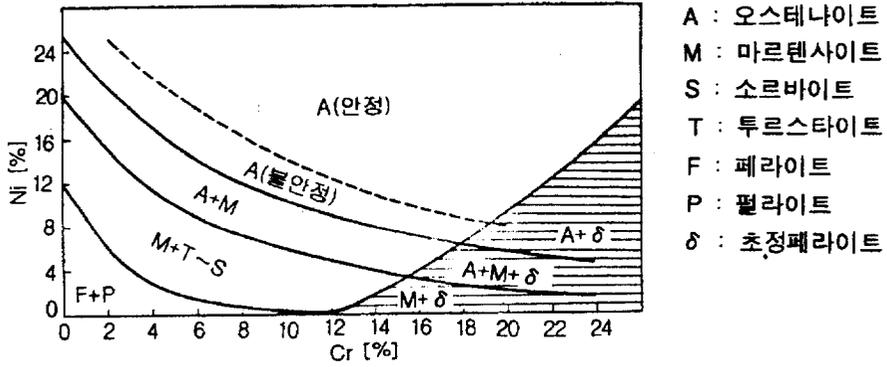


Fig. 2.1.3 Fe-Cr-Ni System

2.1.4 석출경화형 스테인리스강

이제까지 기술한 스테인리스강의 인장강도는 마르텐사이트계를 제외하고는 $50\sim 60\text{ kg/mm}^2$ 정도이다. 오스테나이트계 스테인리스강은 가공에 의해 현저히 강화하지만 제품의 형태가 박판 또는 환봉과 같은 극히 단순한 것에 국한되며, 용접구조물 및 복잡한 기계부품에는 응용할 수 없는 제조상의 한계가 있다. 따라서 최근 내식성을 저하시키지 않고 강도가 높은 석출경화형의 강력 스테인리스강이 개발되었는데, 이것은 초고장력강의 일종이기도 하다. 이러한 형태의 강력 스테인리스강으로서는 5종류가 있는데, 이는 ① 마르텐사이트형(17-4 PH강), ② 반-오스테나이트형(17-7 PH강), ③ 오스테나이트형(17-10P강), ④ 오스테나이트+페라이트(V-2B강)⁷⁾, ⑤ 냉간가공형(테네론강) 등이며 ()내는 대표적인 강종을 나타낸다. ①~④는 시효처리에 의해, ⑤는 냉간가공에 의해 인장강도를 130 kg/mm^2 이상으로 강화한 것이다. 강력 스테인리스강은 강도향상을 위해 내식성을 다소 희생하면서 경화한 것이므로, 내식성은 18-8 스테인리스강과 거의 같은 정도이거나 이것보다 약간 떨어지지만 고Cr 페라이트계 스테인리스강에 비하면 우수하다. Table 2.1.4 은 석출경화형 스테인리스강의 종류 및 특성을 나타낸 것이다.

17-4 PH강과 같은 마르텐사이트형은 오스테나이트에 고용되지만 마르텐사이트에는 고용되지 않는 성질의 화합물을 고온으로 가열하여 용체화 후 급랭하여 오스테나이트에서 마르텐사이트로 변태시킨 후, 시효가열에 의해 마르텐사이트 기지에 미세하게 석출시켜 강화한 강으로 그 대표적인 주요성분은 17 %Cr, 4 %Ni, 4 %Cu, 0.35 %Nb이다. 석출경화 (precipitation hardening)강은 $1000\sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 유냉 또는 공랭하면 Cu를 과포화 고용한 마르텐사이트 조직으로 된다.^(8,9) 단, Ni량이 적으므로 약 20%정도의 페라이트가 혼재한다. 이것을 $450\sim 600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 가열시효 시키면 Cu이 풍부한 금속간화합물이 매우 미세하게 석출하여 인장강도가 140 kg/mm^2 정도로 증가한다.

17-7 PH강과 같은 반(半)오스테나이트형도 같은 원리이지만 열처리가 다르다. 주요성분은 17 %Cr, 7 %Ni, 1.5 %Al이다. 이 강을 $1030\sim 1050\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 공랭하면 Al을 함유하므로 소량의 페라이트가 있는 오스테나이트

트 조직이 얻어진다. 이 상태는 연하고 가공성이 우수하므로 응용범위가 넓다. 그러나 이 상태 그대로는 시효가열해도 경화하지 않는다. 그래서 이것을 마르텐사이트 변태시키기 위해 중간처리를 행한다. 그 방법으로 ① 760 °C에서 90분 정도 가열하여 오스테나이트로부터 Cr탄화물을 석출시키고 오스테나이트를 불안정하게 하여 Ms점을 상승시킨 후 공랭하거나, ② 950 °C에서 10분 정도 유지하여 Cr탄화물을 오스테나이트 중에 재고용시켜 Ms점을 실온 이하로 내린 후 공랭하고 곧이어 -70 °C부근에서 심랭처리 하거나, ③ 열처리를 하지 않고 60%이상의 냉간가공을 행한다. 이상의 어떠한 경우도 17-4 PH형과 다르며 이들의 중간처리인 2단 처리에 의해 마르텐사이트로 변태시킨 후 480~560 °C에서 시효처리하면 인장강도 160 kg/mm²정도의 강이 얻어진다. 이 강의 경화기구는 Ni과 Al의 금속간화합물이 석출하기까지의 중간과정에 의한 것이라고 생각되어진다. 최근 제트항공기의 기체 재료로서 주로 이러한 계통의 강 또는 Ti합금이 사용된다. 17-7 PH강을 개량하여 Mo을 2~3% 첨가한 15-7 MoPH강은 150~200 kg/mm² 정도의 인장강도를 나타내며 500 °C정도까지의 고온강도도 높으므로 특히 초음속 제트기의 기체 재료로 사용된다.¹⁰⁾

Table. 2.1.4 Species of precipitation hardening stainless steels and properties^(11,12)

분류	ASTM (KS)기호	강종	조직		주요조성	강도 (kgf/mm ²)
			고용화	시효 후		
Martensite계	630 (STS 630)	17-4 PH	α'	α' + P	17Cr-4Ni-Nb, Ta	110~140
	635 XM12	Stainless W PH15-5			17Cr-7Ni-Ti-Al 15Cr-5Ni-3Cu-Nb, Ta	
Semi-austenite 계	631 (STS 631)	17-7PH	γ + δ (스랑)	α' + P	17Cr-7Ni-Al	>140
	632	PH15-7Mo			15Cr-7Ni-2.5Mo-Al	
	633	AM350			16.5Cr-4.5Ni-3Mo-0.1N	
	634	AM335			15.5Cr-4.5Ni-3Mo-0.1N	
Austenite계	653	7-14CuMo	γ	γ + P	17Cr-14Ni-2.5Mo-3Cu-Ti, Nb, Ta	<110
2 상계		V2B	γ + δ	γ + δ + P	19Cr-10Ni-3Si-3Mo-2Cu-Be	<110

2.2 17-4 PH 스테인리스강의 열처리 공정

2.2.1 고용화 열처리

17-4 PH 강 마르텐사이트 변태 시작점(M_s)은 약 $120\text{ }^\circ\text{C}$, 마르텐사이트 변태 종료점(M_f)은 약 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 에 있다. 따라서 고용화 처리후의 냉각에 의해 마르텐사이트 변태가 끝난다. 고용화 처리후의 조직은 일부 미세 쌍정을 가지는 lath-마르텐사이트 조직을 가진다.

고용화 온도가 지나치게 높으면($1100\text{ }^\circ\text{C}$ 이상) 페라이트가 많아지고, 또 마르텐사이트 변태 시작점(M_s)이 내려가서 오스테나이트가 잔류하고, 고용화 처리이후에도 경도가 나오지 않고 시효처리 하더라도 필요로 하는 경도를 얻지 못한다. (Fig 2.2.1 참조)¹³⁾. 따라서 시효처리는 $1,020\sim 1,060\text{ }^\circ\text{C}$ 가 규격화 되어 있다. 소재가 이 상태로 공급되면, HB 340정도이어서 가공성이 있다. 고용화 열처리 분위기는 대기 중에서도 가능하지만 침탄을 하지 않도록 주위 해야 한다. 급격히 고온에 넣든지 또는 대형품을 급냉하면 열 충격 또는 변태응력에 의해 균열이나 취약해 질 수 있으므로 주위 해야 한다.

2.2.2 시효처리(H처리)

고용화 열처리를 해서 공급된 소재를 성형 및 기계가공 후 원하는 기계적 성질을 얻기 위해 석출경화 열처리를 한다. 석출경화의 온도와 시간과 경도의 관계는 Fig 2.2.2 에서 나타나듯이 $420\text{ }^\circ\text{C}$ 로 한 경우 10시간 이상에서 최대 경도에 달하지만 약 $480\text{ }^\circ\text{C}$ 의 경우는 1시간 이내에서 최대 경도로 되고¹⁴⁾ $500\text{ }^\circ\text{C}$ 이상으로 하면 과시효 현상이 급격히 나타난다.

대개 석출경화 열처리로는 $460\sim 470\text{ }^\circ\text{C}$ 로 1시간 시효 후 유냉 또는 공냉하는 처리방법이 있지만 JIS규격, MIL 규격 등에서는 H900, H1050, H1075, H1150 등의 화씨온도로서 표시한 표준적 석출경화 열처리 온도를 두어 $620\text{ }^\circ\text{C}$ 가 최고로 되어있다. 고온 측에서는 인장강도 및 경도는 저하

하지만 연신 및 충격치는 증가하는 이는 일부 마르텐사이트가 Fig 2.2.3처럼 오스테나이트로 역 변환하기 때문에 부드러움과 인성에 중점을 두고 사용할 수 있다.¹⁵⁾

내식성에 대해서는 마르텐사이트에서 가장 내식성이 있는 SUS 44(AISI 431)보다도 양호하며 오히려 18-8에 가깝다. 다음의 Table. 2.2.2는 17-4 PH강의 열처리 후의 대표적인 기계적 성질이다.

2.2.3 시효열처리에 따른 Cu상의 석출

480~620 °C 의 온도범위에서 시효에 의한 17-4 PH강의 석출경화는 Cu-rich 상의 미세하게 분산되어 있기 때문이다. 그러나 아직까지 이 석출경화 메커니즘은 명확히 밝혀지지 않고 실험적으로 확인되어 왔다.

이전의 연구에서 17-4 PH강에서 Fe-Cu의 이원계에서 구리의 석출물이 생성되어 진다고 알려져 있다. 또한, 석출의 초기단계에는 과포화된 bcc 기지(matrix)에서 정합성을 가지는 bcc Cu 클러스터들이 핵생성과 성장을 하다가 어떤 일정한 크기에 도달하면 정합성을 잃게 된다.⁽¹⁶⁻¹⁹⁾

이것은 bcc 기지(matrix)가 fcc로 변하기 때문이라고 초기에는 생각되어 왔다가 최근 TEM 연구를 통하여 구리 석출물이 시효 시간의 증가와 함께 연속적으로 bcc-9R-fcc로 변하는 것을 직접 확인할 수 있었다.^(20,21)

Antoy의 physical metallurgy of precipitation hardened에 따르면 SEM을 통하여 시효시간에 따라 정합성을 가지는 Cu-rich 클러스터들이 시효시간이 지남에 따라 부정합 fcc-Cu 석출물로 변하는 것을 확인했다.

Fig 2.2.4는 17-4 PH 스테인리스강을 480 °C에서 1시간 유지 했을 때 TEM을 통하여 Cu 석출물을 관찰한 것으로 약 단축이 15 nm 이고 장축이 25 nm정도의 크기 였다. Fig 2.2.5¹⁵⁾은 TEM을 통하여 17-4 PH 스테인리스강의 기지가 lath-마르텐사이트이고 이 것은 매우 높은 밀도를 가지는 전위를 포함한 것을 확인 할 수 있었다.

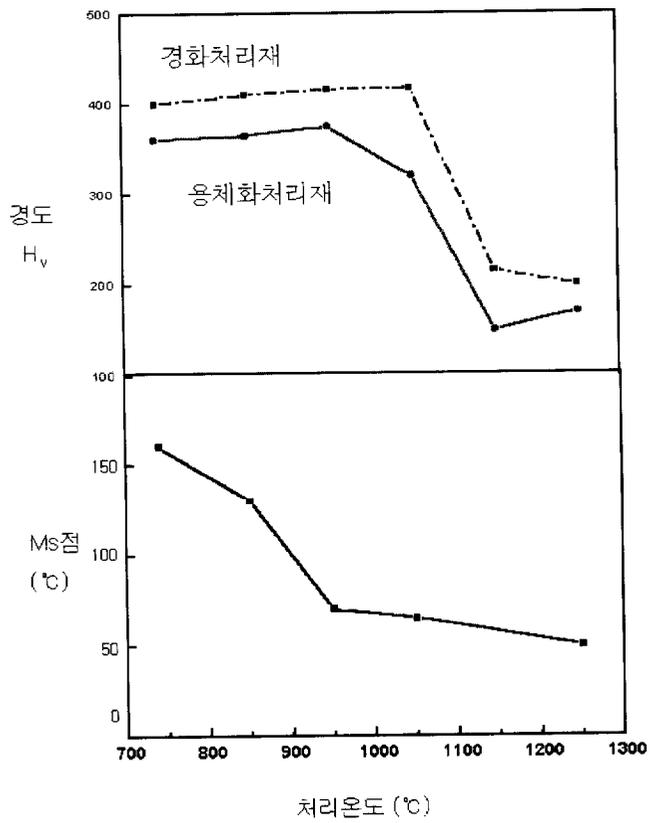


Fig. 2.2.1 Ms point and Hardness of 17-4 PH stainless steel ¹³⁾

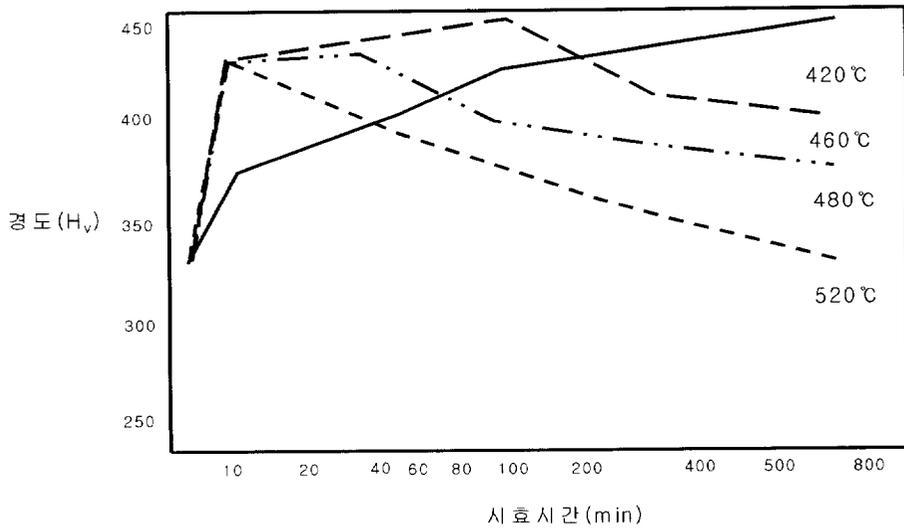


Fig. 2.2.2 Dependence on the age treatment's temperature in Ms point and Hardness of 17-4 PH stainless steels

Table 1.6 Mechanical properties of the SUS 80(17-4 PH)

상 태	고용 화처리	조질A	조질B	조질C	조질D	조질E	
항복	처리조건	1050℃ 30min	470℃ 4hr	500℃ 4hr	550℃ 4hr	580℃ 4hr	620℃ 4hr
		유냉	공냉	공냉	공냉	공냉	공냉
인장강도	(kg/mm ²)	105	141	134	120	116	102
0.2%항복강도	(kg/mm ²)	77	125	123	116	105	88
0.2%압축항복강도	(kg/mm ²)	77	125	-	-	-	-
연 신	(%)	13	12	14	15	16	19
수 축	(%)	54	48	54	56	58	60
경 도	(H _v)	302	420	409	352	341	311
경 도	(H _R C)	C32	C44	C42	C38	C36	C33
충격치샤르피	(kg·m/cm ²)	8.0	5.0	7.0	10.8	11.0	14.0
영 륜	세로		20000				
영 륜	비틀림		7350				

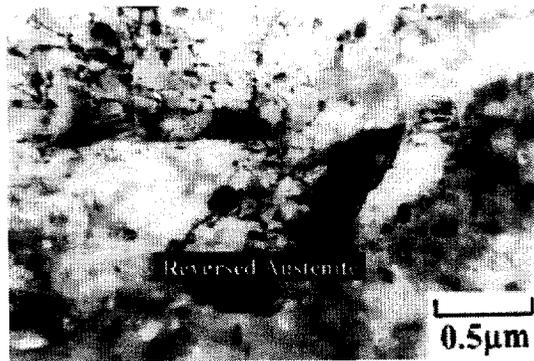


Fig. 2.2.3 Transmission electron micrographs shown the copper precipitates and the reversed austenite obtained from the specimen aged at 620°C for 4h.

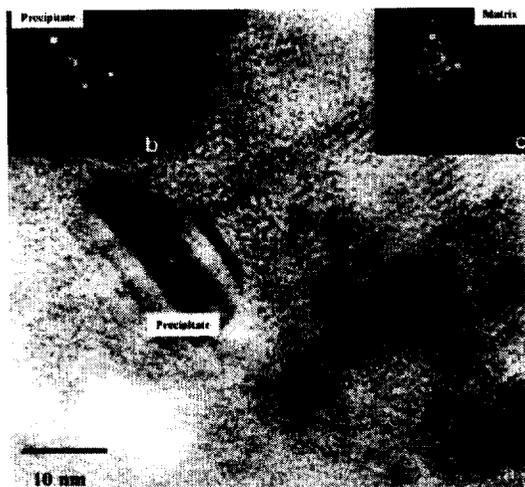


Fig. 2.4.4 FEG-TEM bright field image and corresponding diffraction patterns for copper precipitate obtained from the specimen aged at 480 °C for 1h : (a) bright field image; (b) and (c) corresponding diffraction patterns of precipitate matrix.



Fig 2.4.5 Transmission electron micrograph showing the lath martensite structure obtained from the specimen aged at 480°C for 1h

2.3 스테인리스강에서 합금원소의 영향

스테인리스강에 대한 합금원소의 작용을 유효한 면에만 주목하여 개관하면, 다음과 같이 분류할 수가 있다.

- (1) 제강 시에 현저한 탈산, 탈황, 탈질 효과가 있으며, 청정도를 개선하고 강괴의 건전성을 높이고, 또는 열간 가공성을 개량하는 원소 (Si, Mn, Al, Ti, R.E 등)
- (2) 고용체강화, 석출경화, 분산경화로 대표되는 것 같은 금속을 강화하는 수단으로서 첨가되는 원소(C, N, Ti, Al, Cu, Be, P, Nb, W, V 등)
- (3) 내식성, 내산화성을 더욱 개선하기 위해 첨가시키는 원소(Mo, Cu, Ti, Nb, Si, Al, RE 등)

2.3.1 합금원소 개요

(1) 알루미늄(Al)

Al은 강력한 탈산제이며, 그 결과 강재의 열간가공석이나 결정입도를 개선하지만, 클라스터상의 고용점 결정질 Al_2O_3 을 생성하면, 열간, 냉간 압연에 의해서 표면성을 열화 시킨다.^(22,23)

본래 Al은 δ 페라이트 생성경향이 강하지만, 예를 들면 17-7 PH강 등에서는 Ms점을 상승시키지 않고 마르텐사이트 변태를 일으키기 어렵게 한다.²⁴⁾ 1%이상 Al을 첨가하여, 금속간 화합물 $Ni_3(Al, Ti)$ γ 상의 석출경화를 이용할 수가 있다. 또 페라이트 강의 담금질 경화성을 억제하여 용접성을 개량한다. 내식성은 Si와 유사한 거동을 표시하는데, Al량이 많아져 개재물, 석출물을 분리 생성하면 내공식성, 내수성이 특히 열화한다. 고온에서는 선택산화에 의해 $\alpha-Al_2O_3$ 의 피막을 형성하여 내산화, 황화성을 개선하지만 환원성가스 속에서는 국부적인 균열을 일으킨다. 또 침탄 저항성을 나타내는데 질화는 받기가 쉽고, 심하게 경화하여 무른 층을 형성한다.

(2) 붕소(B)

B는 5ppm 정도의 미량첨가에 의해 오스테나이트강의 열간 가공성을 현저하게 개량하는데 20 ~ 50ppm을 넘으면 보라이드가 나타나고, 100ppm을 넘으면 공정(Fe, Cr)₂B를 형성한다.²⁵⁾ 이 공정은 저온도(1288℃)에서 용융하므로, 열간 가공법, 인성을 저하하고 또 용접 열 영향부의 열간균열을 일으킨다.

B첨가에 의해 결정립은 미세화 되지만, B자체의 고용강화는 그다지 현저하지 않고, 보라이드의 분산강화가 경화의 원인이 된다.²⁶⁾ 또 고온특성 특히 고온인성의 개선에 효과적인 원소이며, 입계에서의 탄화물의 석출을 억제하며, 석출물은 미세 그리고 안정화 하는 효과가 있다. 예민화 오스테나이트강의 저온인성을 개선하여 페라이트 강의 담금질성을 증대하는 효과도 나타낸다.

내입계 부식성은 C가 0.1%이하 강역의 경우, 미량 B에 의해 향상하고, 또 내공식성도 개선이 된다. 그러나 보라이드를 석출하면 반대로 열화한다. 응력부식균열에 미치는 B의 영향은 그다지 분명하지 않으나, 18Cr-12Ni강에 0.55 % B를 첨가하여 기본강의 40배의 저항성을 나타낸다는 보고도 있다. 그밖에 B는 열중성자 흡수단면적이 크며 0.1~0.2% 첨가하여 원자로용 제어봉, 차폐용재로 쓰인다. 또 B는 열중성자에 의해 (n, α)반응을 일으켜 강중에 He 원자를 생성하는 소위 “헬륨손상”의 원인이 된다.

(3) 베릴륨(Be)

오스테나이트강에 Be를 첨가하면, 현저한 시효경화를 일으킨다.²⁷⁾ 따라서 석출경화형 스테인리스강에 응용하는 경우도 있다. Be는 또 페라이트의 강화에도 대단히 유효하다.

(4) 탄소(C)

C는 강력한 오스테나이트 생성원소이며, 침입형으로 고용하여²⁸⁾, 강도를 증대시킨다. 일반적으로 오스테나이트강에 대해서는 Ms점을 저하시켜 오스테나이트를 안정하게 하는데, 동시에 M₂₃C₆, NbC, TiC, TaC, V₄C₃ 등의 탄화물을 형성하며, 입계, 쌍정, 전위, 적층결함, 클러스터 상

의 공공으로 석출하여 효과적인 강화를 나타낸다. 크리프 파단특성에 미치는 C의 영향은 고용경화, 석출경화, 과시효에 의한 열화 등의 결과 약 0.2% C 부근에서 최대 강도를 나타낸다.

페라이트강에서는 미량 C는 현저한 천이온도의 상승을 나타낸다. 일반적으로 담금질 경화를 방지하기 위해, 13Cr강에서는 0.08 %C, 18Cr 강에서는 0.35 %C 이하로 억제할 수가 있다. 또 C량이 많아지면 왜곡시효, 담금질 시효가 현저하게 되어, 마르텐사이트에 과포화로 고용하여 강도를 내지만 충격치는 저하한다.

내식성은 탄화물로서 존재하지 않는 고용상태(0.03 %C 이하)에서는 거의 영향이 없으나, Cr 탄화물로서 석출하면 입계부식²⁹⁾, 공식감수성이 급격히 증대하며, 이것은 특히 용접 열영향부에서 문제가 된다. 이러한 해결책으로서는 Ti, Nb의 첨가에 의해 C를 고정하는 이외에 0.02 %C이하의 초저탄소 스테인리스강을 만드는 것이 유효하다.

(5) 칼슘(Ca)

Ca는 Fe에 거의 용해도를 갖지 않고, 비중이 작으며 폭발적으로 반응하므로 단독첨가에서는 효과는 없으나 Ca-Si, Al-Ca, Si-Mn계 복합탈산제의 사용에 의해 현저한 탈산, 탈황, 탈 가스효과를 나타내며³⁰⁾, 또한 비금속 개재물의 형과 분포를 제어하여 결정립을 조정한다. 이 때문에 표면성, 청정도, 열간가공성이 개선되고, 강괴의 강도, R.E. 첨가의 유효성이 향상하여 스테인리스강의 성질 개선에 기여한다. 또 유동성을 증가하여 양식조성을 얻을 수가 있다.

(6) 코발트(Co)

Co는 오스테나이트 생성원소이며, Ms점을 내리는 효과가 가장 작고, 변태완료시간을 길게 한다. 또 기지에 고용한 체 석출물의 응집을 억제하고 과시효 연화를 저지하며 Co 자체 금속간 화합물을 만들어 석출경화를 나타낸다. 이 때문에 석출경화형 스테인리스강에 첨가된다.^(31,32) 다량으로 첨가하면 오스테나이트강의 고온강도, 특히 크리프 특성을 현저하게 개량한다.

내식성에 관해서 Co는 Ni와 유사한 거동을 나타내며, 페라이트강에서는 내 황산성을 매우 개선하고 있다. 그러나 오스테나이트강에서는, 염산

에 대한 내식성은 양호한 반면, 황산, 초산에 대한 내산성이나 대기 부식성은 저하한다. 또한 Co는 열중성자 흡수 단면적이 크며, 유도 방사능의 위험도 있으므로, Ni 중의 불순물로서 강재에 혼입하고 있는 양을 제한할 필요가 있는 경우도 있다.

(7) 크롬(Cr)

Cr은 스테인리스강의 기본성분이며, 약 12%가 부동태를 유지하는 최저량이다. 이와 같이 산화성 산에 대하여 Cr의 첨가는 매우 유효하지만, 또한 내산화성이 부여되어 효과도 이용되고 있다. 또 내공식성에 대하여 Cr는 현저하게 영향을 미치며 일반적으로 Cr양이 많을수록 개선되며, 28~30°C 이상의 Cr를 함유하면 상온에서 공식은 생기지 않는다.³³⁾

조직적으로는 Fe에 Cr를 첨가하면 오스테나이트상의 출현 온도범위는 좁게 되어, 소위 γ 루프를 형성하여 페라이트는 안정하지만, σ 상의 석출이나 475°C 취성³⁴⁾이 문제가 된다. 한편 오스테나이트강에서는 경도, 인장강도는 Cr양이 증가하는데 따라 저하한다.

(8) 동(Cu)

Cu는 Ni와 마찬가지로 Fe보다 산화하기 어렵기 때문에 용해과정에서 제거하기에는 곤란하다. 오스테나이트강에 약 3%까지 균일하게 고용하고, 기지를 강화하는데 약간 인성을 파손하여 다량으로 첨가되면 고온에서 입계 취화를 촉진하여 열가공성이 저해되며, 고온균열에 Ni%의 두배에 상당하며 δ 페라이트의 생성을 억제하고, 또 경화율 감소에 대해서도 효과가 있다. 또 저탄소 마르텐사이트에 과포화하게 함유시켜, 풀림에 의해 기지에 Cu-rich상을 미세 분산 석출하여, 높은 경도를 얻을 수도 있다.³⁵⁾

내식성에 관해서 Cu는 황산중의 부식전위를 횡으로 이행하면, 부동태화 전류밀도를 저하시켜 비산화성 산에 대한 내식성을 늘린다. 공식감수성도 감소하고 특히 Mo와의 공존에서 현저하게 된다. 그 밖에 침탄, 질화에 대한 저항, 내 산화성을 나타낸다.

(9) 수소(H)

H는 페라이트 및 오스테나이트에 침입형으로 고용하여 온도 및 왜곡 속도에 의존한 현저한 인성의 저하를 나타낸다. 마르텐사이트 및 페라이

트강에서는 오래전부터 산세, 도금취성이 알려져 있었는데 오스테나이트강에서도 특히 301강 등에서는 그 영향을 받는 일도 있다.

(10) 망간(Mn)

Mn은 탈산, 탈황제로서의 작용과 함께 특히 오스테나이트강에서는 δ 의 안정화에 유효하게 이용이 된다. 즉 Mn은 1/2 Ni 당량을 가지며, 또한 변태점을 내리므로 200계의 스테인리스강에는 다량으로 첨가된다. 오스테나이트강은 Mn에 의해 약간 입계파단이 억제되어 고온강도도 개선이 된다. 한편 페라이트강에서는 3% Mn까지 인장강도를 약간 높이지만, 인성의 열화를 나타낸다. Mn는 스테인리스강의 활성화대에서의 아노이드 용해를 가속하여 일시적으로 내식성, 내산화성을 열화 시킨다.³⁶⁾

(11) 몰리브덴(Mo)

1%정도의 Mo는 기지를 강화하고 또한 탄화물을 형성하여 고온강도, 크리프 파단강도를 높이며, 또한 인성을 개선한다. 그러나 Mo는 페라이트 생성원소이기 때문에 오스테나이트가 불안정하게 되어 Ni양을 늘릴 필요가 있다. 또 Mo를 2.5%이상 첨가하면 650℃이상의 가열로 σ 상을 석출하며, 충격치, 내식성을 저하하는 위험이 있다. 쾌삭성을 주기 위해 S를 0.15~0.35% 첨가한 FM계에서는 Mo, Zr 등의 원소를 0.3%정도로 가하여 황화물의 안정화를 꾀한다.

Mo, RE는 부동태화 전류밀도를 적게 하고, 부동태를 대단히 안정화하여 내식성을 향상시켜 염화물 용액 중에서의 공식전위를 귀로 하여 내공식성을 개선하는 가장 효과적인 원소인데, 공식임계전위의 온도의존성이 소멸하여, 저온에서는 반대로 내공식성은 열화 한다는 보고도 있다. 또한 내틈새 부식성, 하로겐가스 저항성도 개선이 된다. 그러나 MoO₃의 용점이 795℃로 낮고, 또한 휘발성이 크기 때문에 수% 이상의 합금화는 이상산화를 일으키고 내고온 산화성이 현저하게 열화 하는 것을 나타낼 우려가 있다. 또 응력부식균열에 대하여 Mo가 오스테나이트강의 균열감수성을 높이는 것은 많은 연구에 의해 분명하게 되어있으며, 불순물로서 미량으로 존재하여도 악영향을 준다.

(12) 질소(N)

N은 침입형으로 고용하고, 또한 강력한 오스테나이트 생성원소이며, 보통 스테인리스강 속에 0.01~0.05 % 정도 포함되지만, 특히 Ni의 대응으로서 0.5 %정도 첨가되는 경우도 있다. 일반적 작용으로서 결정립을 심하게 미세화하고, 인성을 향상시키고, 또한 강중 N량의 증대에 따라 항복강도도 상승한다. 또 C, Cr, Ti, Mo, Nb, Ta, V 등의 원소와 질화물 내지 탄질화물을 형성하여 기지 중에서 클러스터상이 되어 전위를 고정하고, 또한 N은 C의 확산속도를 늦추게 하여 석출탄화물의 응집을 지체시킨다. 이 때문에 고온강도, 크리이프 파단강도는 N첨가량과 함께 증대한다. 그러나 장시간 측에서는 입계 반응석출이 현저하게 되므로 효과는 감소한다. 페라이트강의 475°C 취성에 N은 직접 영향을 주지 않으나 Cr₂N-Cr₂₃C₆의 입계석출을 하여 취화를 촉진하는 한편, 유효 Cr량을 감소하므로 σ 상의 생성은 억제된다.

N은 C와 같이 입계부식을 일으키는 일이 없으므로 일반적으로 내식성을 손상하지 않고 δ 페라이트를 제거하는 경향이 강하며 내공식성은 향상하지만 Cr산화물로서 석출하면 열화 한다.

(13) 니오브, 탄탈(Nb, Ta)

Nb, Ta는 강력한 탄화물 생성원소인데 페라이트 생성원소로서도 작용을 한다. 오스테나이트강에 대하여 Nb는 C wt%의 8~10배를 첨가하며 내입계부식성을 개선한다. (Ta는 Nb의 1/2의 효과를 나타낸다). 또 Nb, Ta는 미세한 탄화물, 질화물로 되어 전위상으로 우선 석출을 하여³⁷⁾ 고온강도, 크리이프 특성을 향상시킨다. 특히 Nb/C가 있는 일정한 범위에서 최대 파단강도를 나타낸다. 한편 기지의 변형저항이 증대하여, δ 플레이트 형성이 촉진되므로 열간 가공성은 크게 열화하고 또 용접 열영향부에 언더비드 크랙이 발생하기 쉽게 된다. 또한 Nb, Ta는 Ni과 금속간화합물을 형성하며, 미세관상석출에 의해 심한 경화를 나타낸다.

페라이트강에서는 Nb는 미량첨가를 하므로 C에 의한 자경성을 경감시키며, 강인성을 늘려 무른 마르텐사이트의 형성을 억제하고, 또한 결정립을 미세화 한다. 또한 Ta는 열중성자 흡수단면적이 크며, 양성부가 긴 핵종을 생성하므로 원자로 구도재로서 사용하는 348강에서는 0.1%이하로 제한되고 있다.

(14) 니켈(Ni)

Ni는 오스테나이트 스테인리스강의 기본원소이며, γ 역을 강력히 확대하고, Ms점을 저하하여 오스테나이트를 안정화한다. 오스테나이트강에서는 Ni함유량이 증가하는데 따라 경도, 인장강도, 항복점, n치는 저하하지만, 인성은 크게 향상한다.³⁸⁾ 반대로 저 Ni에서는 오스테나이트가 불안정하게 되어 가동유발 마르텐사이트를 일으키므로 심하게 경화하여 연성을 저하한다. Ni는 Fe, Cr에 비교하여 전기화학적으로 귀이기 때문에 활성역에서의 부식을 억제한다. 또 중성 염화물 용액이나 비산화성 산에 의한 부식에 대하여 현저한 저항성을 주며, 또한 부동태를 더욱 강화한다. Ni 자체는 내산화성을 갖지 않으나, 간접적으로 피막의 안정성에 기여하여 내산화성을 증가한다. 고온가스 부식저항은 S를 포함하는 분위기에는 약하게 되지만 침탄, 질화에 대한 저항성은 높아진다. 그러나 Ni 증가에 따라 매트릭스 중의 C의 용해도는 감소하여 탄화물이 석출하기 쉽게 되기 때문에, 입계부식경향은 강하게 된다.³⁸⁾ 응력부식균열에 대해서도 Ni의 증가는 저항성을 늘리며 45~50% Ni에서는 대략 완전한 면역성을 얻는다. 이는 적층결함에너지와의 상관성이 제안되어있다.

(15) 산소(O)

탈산후의 산소는 응고 시에 비금속 개재물로서 강속에 잔류하여 청정도를 해치고, 분포상태에 따라서는 변형능을 열화 시켜 적열포성의 원인이 된다. 또 내식성, 표면상태도 열화 한다.

(16) 인(P)

스테인리스강에서도 물론 P는 유해한 작용이 많다. 즉 편석을 일으키기 쉽고 Pb, Sn와 마찬가지로 열간 균열성을 높이며, 용접부의 균열 감수성을 조장한다. 일반적으로 오스테나이트강에 대해서는, C와 공존에 의해 용해도의 증대, 왜곡 에너지의 증가, 또한 탄화물의 석출을 조장하여 강도를 늘리는데 인성은 저하한다. 내식성에 대해서는, 완전고용상태에서는 영향은 보이지 않으나(=0.1 %P), P가 증대하면 공식 감수성을 늘리고, 또한 오스테나이트의 결정입계에 흡착 농화하여 열에민화를 하지 않는 상태에서 입계부식의 원인이 된다.³⁹⁾

(17) 규 소(Si)

Si는 유효한 탈산제이며, 또 강력한 페라이트 생성원소이다. 일반적으로 Si 함유에 의해 인장강도, 탄성한을 증가하는데, 인성을 약간 감소시킨다.⁴⁰⁾ 또 페라이트영역을 확대하므로 크리프특성을 열화하고, σ_s 생성 범위 및 그 속도를 크게 한다.

한편 Si는 내식성, 내공식성의 개선에 대단히 효과적이다. 내산화성은 비정질의 Fe_2SiO_4 , SiO_2 피막을 Cr_2O_3 하에 형성하여, 스케일의 고착성을 좋게 하므로 현저하게 향상하기 때문에, 2~3 %Si의 첨가는 내산화 스테인리스강으로서 실용이 된다.

제 3장 실험방법

3.1 17-4 PH 스테인리스강의 합금설계

17-4 PH 스테인리스강은 마르텐사이트형 스테인레스강으로 오스테나이트에 고용되지만 마르텐사이트에는 고용되지 않는 성질을 이용한 강이므로 시효경화처리 후 마르텐사이트 기지에서 석출물들이 미세하게 분산되어 강화 될 수 있도록 석출원소의 제어가 대단히 중요하다. 따라서 본 실험에서는 온도에 따라 오스테나이트에 고용되지만 마르텐사이트에서 고용되지 않고 석출하는 성분인 Cu, Nb 원소의 함유량을 달리 하여 합금설계를 실시했다.

먼저, 17-4 PH강의 기본조성들인 Cr-Ni과 제 3의 원소의 함유량은 고정시켰고, Fe를 Cu와 Nb의 함유량에 따라 달리했다. 구체적인 합금설계는 Table 3.1.1과 Table 3.1.2와 같이 Cu 함유량은 1.320 ~ 5.317 wt% 까지 그 조성을 변화 시켰고 Nb 함유량은 0.697 ~ 2.293 wt%까지 변화 시켰다.

3.2 인장시험

인장시험편은 재료의 강도에 대한 기초적인 정보를 제공해주는 가장 기본적인 실험으로 JIS 3호 규격으로 제조하여 Cu와 Nb의 함유량을 달리한 시험편들의 인장강도, 항복강도, 연신율, 단면 수축률을 각각 상온에서 측정하여 기계적 성질을 조사하였다. 인장시험편은 Fig 3.2.1 왁스패턴을 사용한 세라믹 셀 주형(Ceramic cell mold) 으로 제조하였고 규격은 Fig 3.2.2와 같다.

3.3 경도시험

경도 시험은 Micro Vickers 경도계를 이용하였다. 17-4 PH 스테인리스 강 시편 표면을 연마한 후 하중을 500 gf로 측정하였다. 이때 시편 당 20개소를 측정하여 최고값과 최소값을 제외한 경도치를 평균값으로 하였다.

3.4 열처리 시험

17-4 PH 스테인리스 강의 열처리는 두 단계로 나누어서 실시했다. 먼저 시효경화의 바탕이 되는 과포화고용체를 만들기 위해 합금을 고용체의 용해도 곡선 보다 높은 온도인 1040 °C로 Fig 3.4.1과 같이 15 °C/min의 속도로 가열하고, 용질 원자의 균일한 분포를 확보해 주는 용체화 처리를 1시간동안 유지 후 공냉했다. 이는 용체화 처리 온도가 너무 높으면, 페라이트가 많아지고 마르텐사이트 변태시작(Ms) 온도가 너무 내려가서 상온에서도 오스테나이트가 잔류하여 시효처리를 하더라도 소요의 경도가 얻어지지 않기 때문이다.

용체화 처리가 끝난 후 다음으로 석출을 통해 경도가 증가하는 시효경화 처리를 위해 과포화 고용된 상태의 이 시편을 Fig 3.4.2와 같이 15 °C/min의 속도로 고용도 곡선 온도보다 낮은 480 °C 온도에서 1.5 시간 동안 유지한 후에 공냉 하였다. 이것은 480 °C에서 열처리했을 때 최고 강도를 얻을 수 있고 이 보다 고온으로 시효하면, 오스테나이트가 역 변태하여 (Reversed Austenite) 강도는 저하되고 인성이 개선되어 강도는 낮아지기 때문이다.

3.5 현미경 조사 및 석출상 파단면 관찰

17-4 PH 스테인리스 강 시편에 대해 용체화 처리와 시효경화 처리를 한 후 이 시편을 폴리싱 후 에칭을 통하여 기본 조직을 관찰했다. 에칭액은 1g picric acid, 5ml HCl, 100 ml ethanol을 혼합하여 20 °C에서 1분 동안 에칭을 실시하였다. JSM 6700 K-FE-SEM(field emission scanning electron microscope)과 EDAX(energy dispersive analysis by X-ray)통하여 석출상 조직과 석출상의 성분을 분석했고 파단면은 SEM(scanning electron microscope)을 통하여 관찰했다

17-4 PH 스테인리스강의 석출상 분석은 X선 회절장치(X-ray Diffraction, XRD)를 이용했다. 타겟은 Cu로 Graphite 단결정에 의한 단색화한 K α 선 (Cu K α)을 사용하였다. 전압 및 전류는 각각 35 kV 와 15 mA 였다. 17-4 PH강의 벌크를 평평한 면이 나오도록 연하한 후, 2 θ =20° ~80° 범위에서 X-선 회절강도를 측정하였다.

Table 3.1.1 The various Cu composition of 17-4 PH stainless steel

Composition Remarks (wt%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb	Fe
1-1	0.040	0.825	0.429	0.027	0.010	4.250	15.580	1.320	0.266	bal
2-1	0.041	0.825	0.426	0.028	0.015	4.116	15.661	2.319	0.244	bal
3-1	0.045	0.610	0.410	0.026	0.020	4.114	15.555	3.230	0.239	bal
4-1	0.049	0.586	0.404	0.022	0.019	4.150	15.587	4.145	0.243	bal
5-1	0.044	0.571	0.387	0.026	0.026	4.165	15.566	5.337	0.262	bal

Table 3.1.2 The various Nb composition of 17-4 PH stainless steel

Composition Remarks (wt%)	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu	Nb	Fe
1-2	0.058	0.579	0.366	0.018	0.000	4.333	15.282	2.699	0.697	bal
2-2	0.059	0.576	0.343	0.019	0.000	4.279	15.111	2.699	1.17	bal
3-2	0.061	0.567	0.336	0.021	0.000	4.303	14.97	2.679	1.557	bal
4-2	0.061	0.578	0.322	0.024	0.000	4.306	14.742	2.647	1.921	bal
5-2	0.061	0.571	0.299	0.024	0.000	4.271	14.616	2.657	2.298	bal

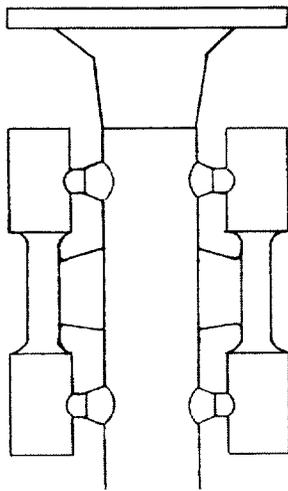
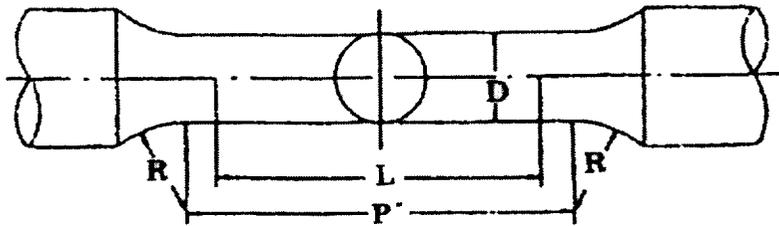


Fig 3.2.1 Wax tree pattern of the sample



$L=50\text{mm}$

$P=60\text{mm}$

$R(\text{radius})=15\text{mm}$

$D(\text{diameter})=12\text{mm}$

Fig 3.2.2 Specification of JIS No. 3 tensile test specimen

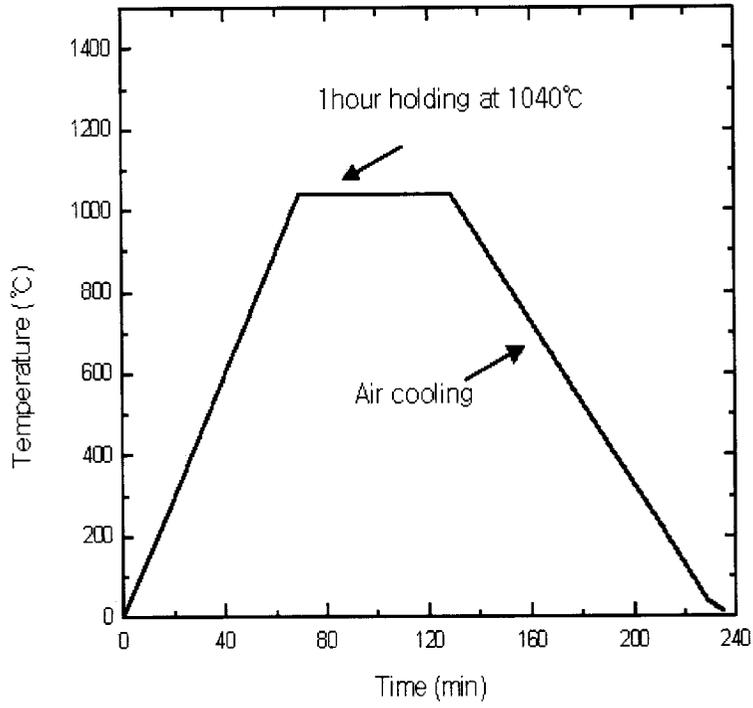


Fig 3.4.1 Solution treatment curve of 17-4 PH Stainless steel

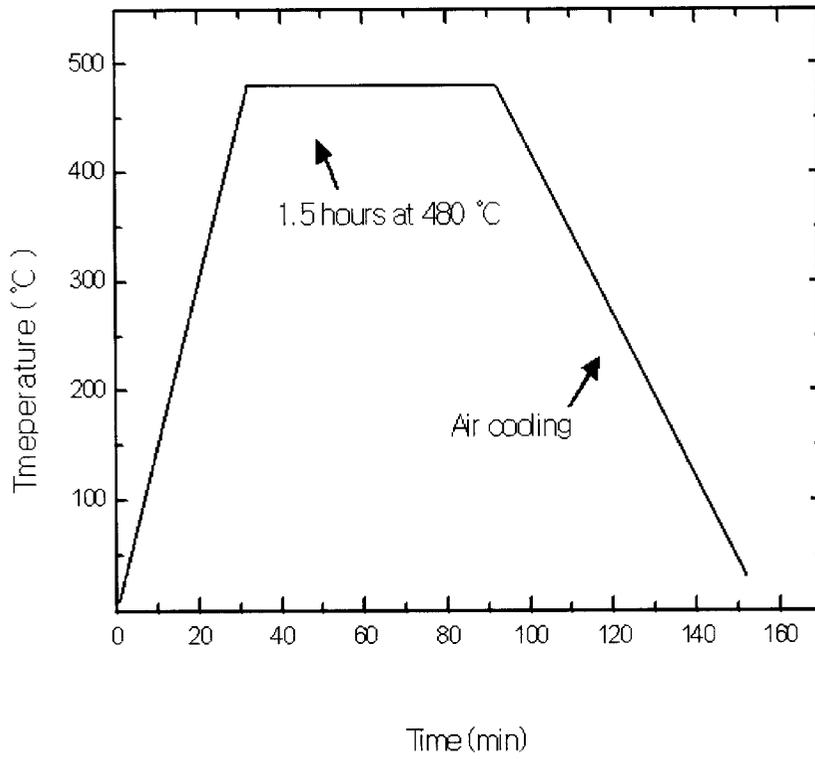


Fig 3.4.2 Age hardening treatment curve of 17-4 PH Stainless steel

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 Cu와 Nb 함유량 변화에 따른 17-4 PH강의 기계적 성질

4.1.1 17-4 PH강의 인장강도 및 항복강도

17-4 PH강의 석출에 기여하는 Cu와 Nb의 함유량에 따른 기계적 성질을 Table 4.1.1과 Table 4.1.2에서 나타내었다. 동일한 용체화 처리와 시효경화 처리한 17-4 PH강의 Cu와 Nb 함유량 변화에 따라 인장시험결과는 Fig. 4.1.1, Fig. 4.1.2와 같았다.

Cu 함유량이 각각 1.320 wt%, 2.319 wt%, 3.230 wt%, 4.145 wt%, 5.337 wt%로 증가함에 따라 인장강도가 1249 Mpa, 1343 Mpa, 1406 Mpa, 1251 Mpa, 1245 Mpa를 각각 나타내었고 항복강도는 1147 Mpa, 1248 Mpa, 1337 Mpa, 1144 Mpa, 1145 Mpa를 나타내었다.

위의 인장시험 결과에서 시험편의 Cu 함유량이 1.320 wt%에서 3.230 wt%까지 증가 할수록 인장강도, 항복강도 등의 기계적 성질은 함께 증가하다가 Cu 함유량이 3.230 wt% 이상이 되면 인장강도와 항복강도가 이전보다 오히려 감소하는 것을 알 수 있었다. 연신율의 경우에는 Table 4.1.1에서와 같이 Cu 함유량이 적을수록 더 높은 수치를 나타냈고 연신율의 최대값은 Cu 함유량이 1.320 wt%일 때 13.80 wt% 였다.

위 결과를 종합해 보면 용체화 처리와 시효처리 후의 17-4 PH 스테인리스강은 Cu 함유량 변화에 따라 기계적 특성을 각각 달리 했으며 Cu 함유량이 3.230 wt%에서 가장 좋은 인장강도, 항복강도 등 기계적 특성을 나타냈고 연신율은 1.329 Cu wt%일 때 가장 높은 수치를 나타내었다.

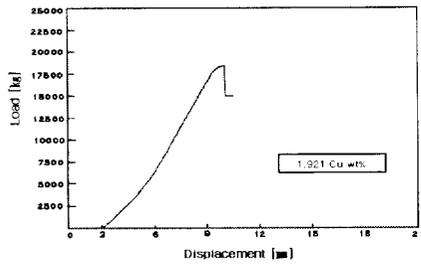
또한 이때의 인장강도는 단조나 압연을 통한 일반적인 17-4 PH 스테인리스강의 인장강도나 항복강도 더 좋은 기계적 물성치를 나타내었다.

이것은 Cu 석출물의 경우는 17-4 PH 스테인리스강의 시편에 용체화 처리를 통하여 마르텐사이트 기지에 과고용되어 있던 Cu가 시효경화 열처리를 통하여 기지에서 매우 미세한 Cu 상으로 석출 분산하여 강화 했고 이때 Cu 함유량에 따라 석출상의 평균 크기나 분산정도 차이 등의 조직변화가 있었을 것이다.

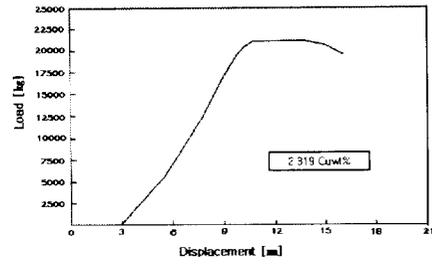
Nb 석출물의 경우에는 Nb 함유량 변화에 따른 17-4 PH 스테인리스강의 기계적 특성 변화는 Cu 함유량 변화에 비해 적었다. Table 4.1.2와 같이 Nb 함유량이 0.697 wt%에서 2.293 wt%까지 증가함에 따라 인장강도와 항복강도 등 각각 1178~1203 Mpa과 1088~1143 Mpa으로 큰 차이가 없었다. 그러나 연신율의 경우 Nb 함유량이 증가함에 함께 증가하다가 1.557 Nb wt%에서 최대 값 18%를 나타내고 다시 그 이상 Nb 함유량이 증가하면 연신율을 급격히 감소한다. 이런 연신율의 급격한 변화 역시 석출상의 평균크기 변화와 관계가 있을 것이라고 사료된다.

결론적으로 17-4 PH강에서 Nb과 Cu 모두 석출물을 형성하고 Nb의 경우 너무 미세하게 석출하여 기계적인 특성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 생각되다.

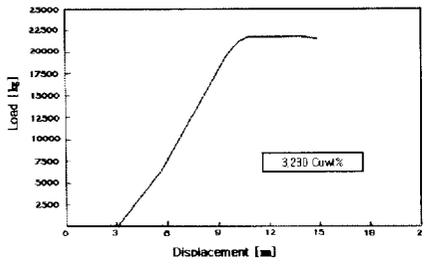
이에 반에 Cu 석출물의 경우 마르텐사이트 기지 내에 석출물들이 미세하게 분산 강화하여 Cu 함유량의 변화에 따라 기계적 특성을 달리했다. 또한 Cu 함유량이 3.320 wt%일 때 인장강도와 항복강도가 가장 우수하였고 이는 Table 4.1.3에서 보는 바와 같이 일반 상용되는 봉재제품 보다도 더 우수한 인장강도와 항복강도를 얻을 수 있었다.



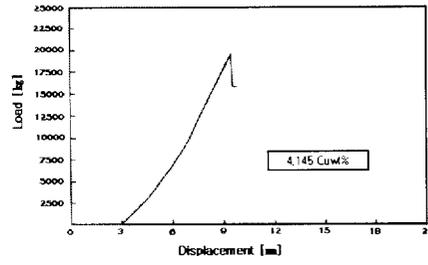
(a)



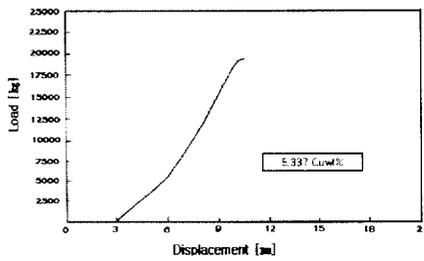
(b)



(c)

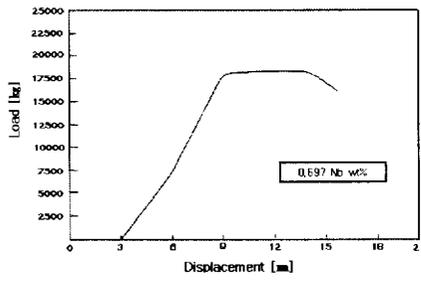


(d)

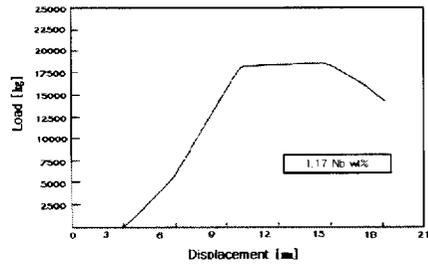


(e)

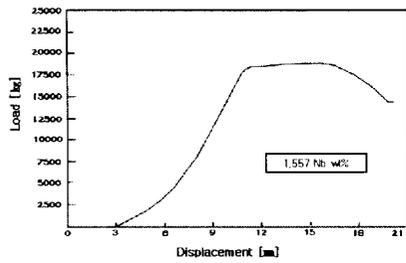
Fig 4.1.1 The tensile test of 17-4 PH stainless steels with Various contents of Cu



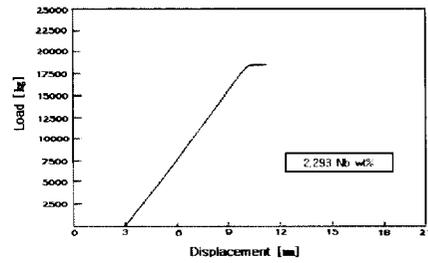
(a)



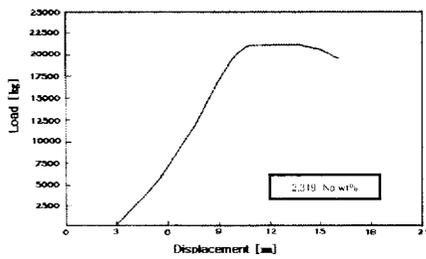
(b)



(c)



(d)



(e)

Fig 4.1.2 The tensile test of 17-4 PH stainless steels with various contents of Nb.

Table. 4.1.1 Mechanical properties of 17-4 PH stainless steels with various contents of Cu

NO	U.T.S [MPa]	Y.S [MPa]	EL [%]	R/A [%]	HEAT TREATMENT
1-1 (1.320 Cu wt%)	1249	1147	13.80	32.50	1040°C×1.0 HR Solid solution treatment 480°C×1.5HR Aging treatment
2-1 (2.319 Cu wt%)	1353	1248	11.60	26.50	
3-1 (3.230 Cu wt%)	1406	1337	10.00	13.80	
4-1 (4.145 Cu wt%)	1251	1144	2.40	1.40	
5-1 (5.337 Cu wt%)	1245	1145	2.00	1.40	
AVERAGE	1301	1204	7.96	15.12	

Table. 4.1.2 Mechanical properties of 17-4 PH stainless steels with various contents of Nb

NO	U.T.S [MPa]	Y.L [MPa]	EL [%]	R/A [%]	HEAT TREATMENT
1-2 (0.697 Nb wt%)	1178	1116	13.60	32.50	1040°C×1.0 HR Solid solution treatment 480°C×1.5HR Aging treatment
2-2 (1.17 Nb wt%)	1189	1110	17.60	45.90	
3-2 (1.557 Nb wt%)	1203	1142	18.00	43.80	
4-2 (1.921 Nb wt%)	1184	1088	3.00	1.40	
5-2 (2.293 Nb wt%)	1186	1143	4.00	1.40	
AVERAGE	1188	1120	11.24	25.00	

Table. 4.1.3 Mechanical properties of precipitated hardening stainless steels

상품명	Y.S (Mpa)	U.T.S (Mpa)	EL (%)
17-4 PH ^a	1206	1314	14
15-5 PH ^a	1206	1314	14
Custom 450 ^b	1265	1353	14
Stainless W ^b	1245	1344	10
Specification of Casting 17-4 PH	1337	1406	10

a 17-4 PH 및 15-5 PH는 Armco Steel Corporation에서 등록한 상표

b Custom 405는 Carpenter Technology Corporation의 상표

4.1.2 경도변화

Fig 4.1.3과 Fig 4.1.4는 Cu와 Nb 함유량 변화에 따른 경도변화를 나타낸 것이다. Cu 함유량이 1.32 wt%, 2.319 wt%, 3.23 wt%, 4.145 wt%, 5.337 wt%로 늘어남에 따라 경도 값은 Hv 422, Hv 435, Hv 474, Hv 485, Hv 499로 증가하는 경향을 나타내었다.

Nb의 경우 함유량이 0.697 wt%, 1.17 wt%, 1.557 wt%, 1.932 wt%, 2.293 wt%으로 증가함에 따라 경도 값은 Hv 440, Hv 426, Hv 422, Hv 466, Hv 460 으로 나타내었다. 여기서 Nb 함유량이 1.932 wt% 이상이 되면 경도 값이 이전보다 증가하는 것은 Nb이 금속간 화합물을 생성하여 경해진 것이라고 생각되어진다.

또한 경도시험결과 세라믹 셀 주형으로 제조한 주조한 17-4 PH 강의 시험편은 일반적인 단조나 압연의 봉재의 경도 값인 Hv 350 보다 높은 값을 나타내었다.

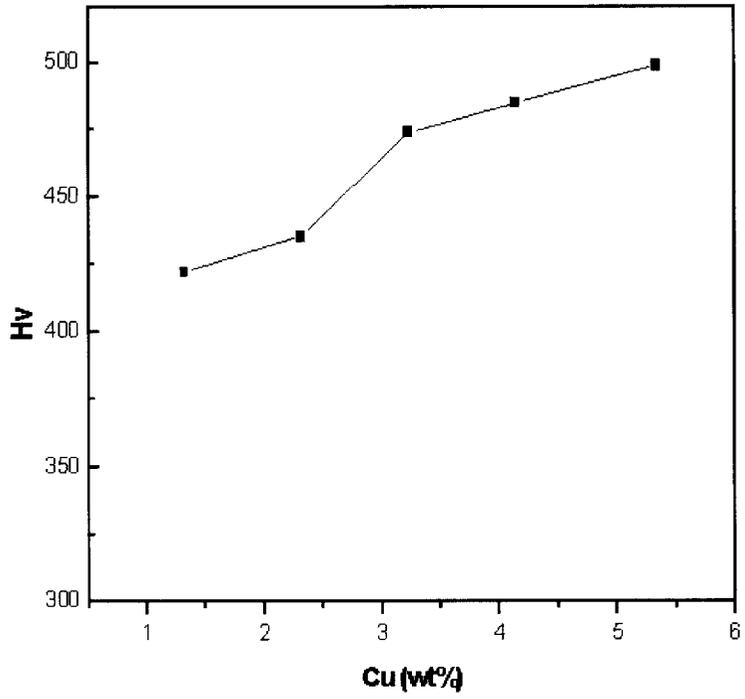


Fig. 4.1.3 Microvickers Hardness of 17-4 PH stainless steel with various contents of Cu

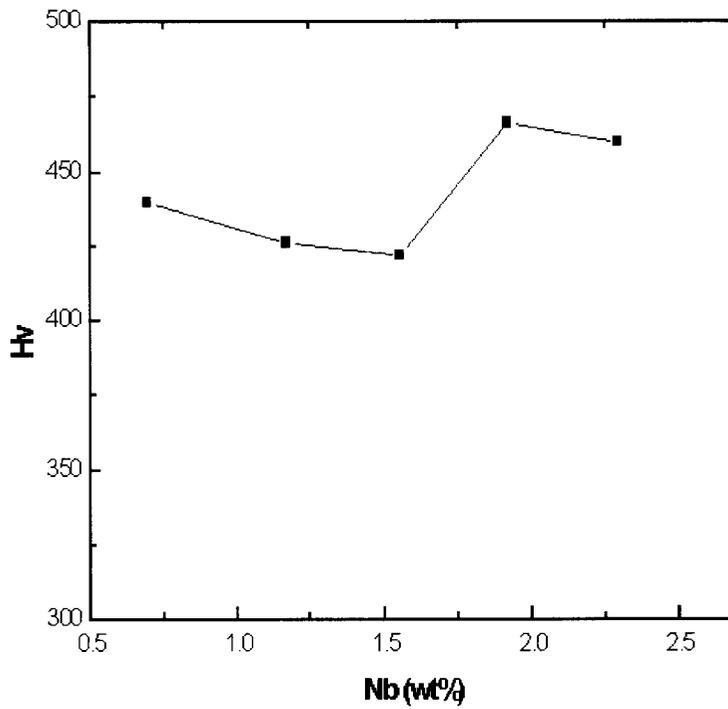


Fig. 4.1.4 Microvickers Hardness of 17-4 PH stainless steel with various contents of Nb

4. 2 Cu와 Nb 함유량 변화에 따른 17-4 PH강의 미세 조직 관찰

17-4 PH 스테인리스강의 경우 Cu의 석출물들은 매우 미세하게 분산되어 있어 SEM(scanning electron microscope)에서 고배율인 최소 $\times 10000$ 배 이상에서 관찰해야 했으며, Nb 석출물의 경우 너무 미세하게 석출하여 SEM을 통하여서는 관찰이 불가능 했다.

Cu와 Nb함유량에 따른 기지 조직에서의 석출상의 변화는 Fig 4.2.1, Fig 4.2.2, Fig 4.2.3과 같았다.

Fig 4.2.1-(a),(b)는 Cu 함유량이 1.320 wt%일 때의 SEM 조직사진이다. SEM을 통하여 미세한 상이 기지에 폭넓게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었고 이 미세한 상은 Fig 4.2.5와 같이 Fe-SEM과 EDAX(energy dispersive analysis by X-ray) 분석을 통해 Cu-rich 상임을 알 수 있었다. 이때 입자의 크기는 약 90-130 nm였다.

Fig 4.2.1-(b),(c)는 Cu 함유량이 2.319 wt%일 때 SEM 조직 사진으로, 1.329 wt%일 때 보다 많은 미세한 Cu 상들이 기지 내에 폭넓게 분포하고 있는 것을 확인할 수 있었다. 입자의 크기도 이전보다 더 다양한 약 90-250 nm 였다. Fig 4.2.2-(a),(b)는 Cu 함유량이 3.230 wt%일 때의 SEM 조직 사진으로 이 사진 역시 Cu 함유량이 3.230 wt% 이하일 때 보다는 다소 큰 Cu 상들이 폭넓게 기지 밖으로 석출한 것을 확인할 수 있었다. 이들 입자의 크기는 평균적으로 120-150 nm이었고 큰 입자들은 200-250 nm정도 이었다.

Fig 4.2.2-(c),(d) Fig 4.2.3-(a),(b)는 Cu 함유량이 4.135 wt%와 5.337 wt% 일 때의 SEM 조직 사진으로 기지 조직 내에 조대해진 Cu 석출물이 일부분만 석출한 것을 관찰 할 수 있었다. 입자의 크기도 3.230 Cu wt%의 SEM 사진과 비교해 보아도 70-80 nm 더 큰 200-250 nm 정도의 조대한 입자들이었다.

SEM 사진에서도 알 수 있듯이 Cu 함유량이 증가함에 따라 미세한 석출상도 200-250 nm 크기로 조대해져서 기지 전반에 폭넓게 석출하지 못하고 기지의 일부분에만 석출한 것을 확인할 수 있었다.

이렇게 Cu 함유량이 5.337 wt%일 때 Cu 석출상이 가장 조대해진 것

은 Cu 함유량이 1.310 wt%에서 5.337 wt%까지 증가함에 따라 기지에 과고용된 Cu의 양도 함께 늘어나 시효 시간동안 기지로부터 Cu를 충분히 공급받아 석출상들이 최대한 성장할 수 있었기 때문에 Cu 석출상이 조대해진 것으로 생각되어진다.

결국 17-4 PH강의 기계적 특성은 Cu 함유량이 3.230 Cu wt% 일 때 Cu 석출상의 크기가 평균 약 120-150 nm의 크기로 기지 전반에 폭넓게 분포했고 이때 인장강도, 항복강도 등의 좋은 기계적 특성을 나타내었으며 이 Cu 함유량이 더 증가함에 따라 석출상의 크기도 더욱 조대해져 기계적 특성은 오히려 감소한다는 것을 알 수 있었다.

Nb 함유량에 따른 SEM 조직에서는 대표적으로 Fig. 4.2.4-(b)에서 보는 바와 같이 Nb 석출물을 확인하기 어려웠고 Cu 석출상만 관찰할 수 있었다. 이것은 Nb 석출물이 너무 미세하여 SEM을 통하여서는 확인이 불가능했기 때문이다.

즉, Nb 함유량이 0.697 ~ 2.293 wt%까지 변화함에 따라 석출물의 크기와 분산정도가 비슷한 Cu상의 석출입자들은 관찰할 수 있었지만 Nb 석출에 의한 조직변화는 SEM을 통하여 관찰할 수 없었다.

이는 합금설계시의 Cu 함유량의 2.8 wt%대로 고정하고 Nb의 함유량만 변화시켰기 때문에 이전의 Cu 함유량 변화에 따라 합금설계 했던 3.320 wt%의 SEM 조직사진과 Cu 석출물 크기와 분산 정도가 대부분 비슷했다.

따라서 17-4 PH 강 of 석출에 의한 기계적 성질에 영향을 미치는 합금 원소는 Cu이며, Nb의 경우 석출물은 생성하는 것으로 생각되어지나 미세하게 석출하여 인장강도나 항복강도 등에는 거의 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다.

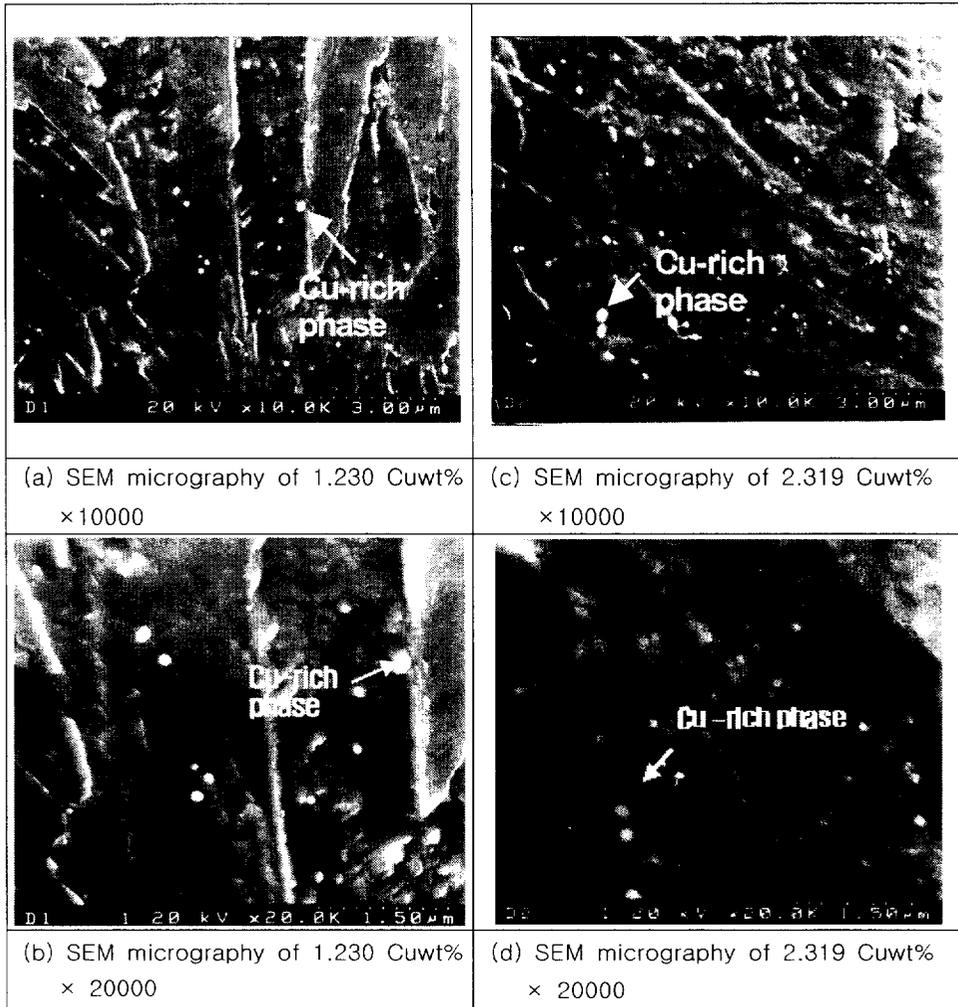


Fig 4.2.1 SEM micrography of 17-4 PH Stainless steel

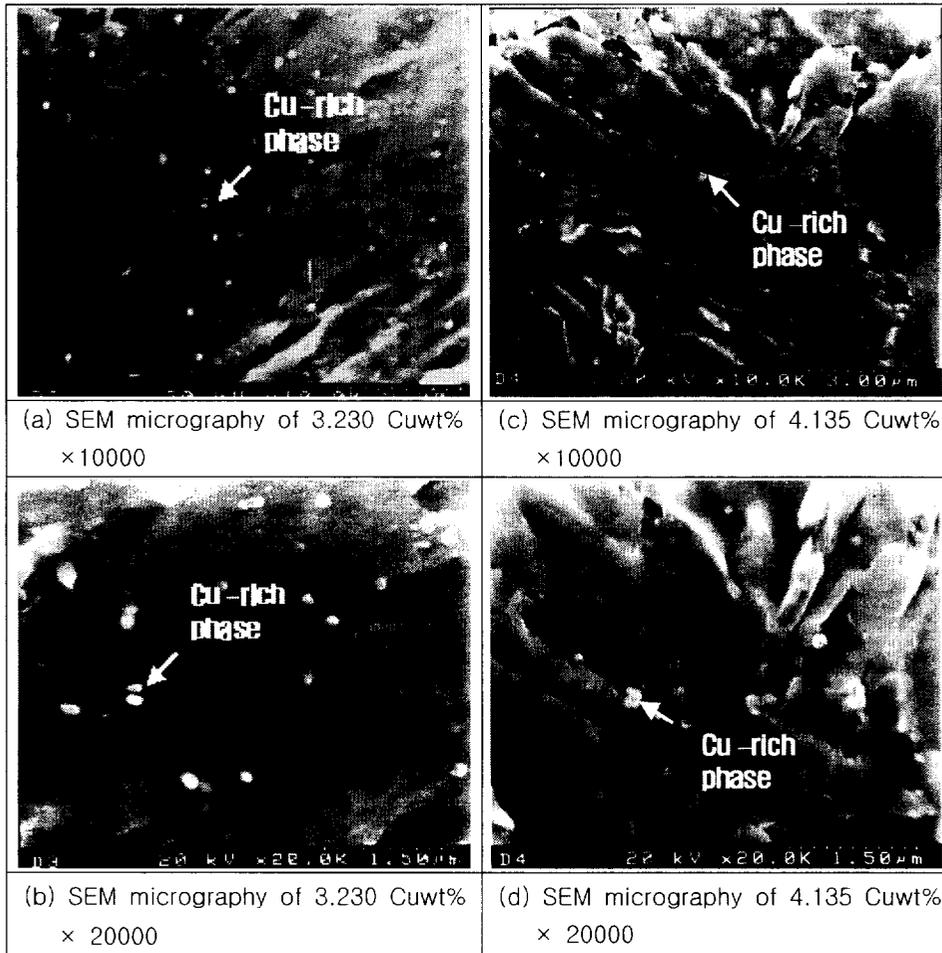
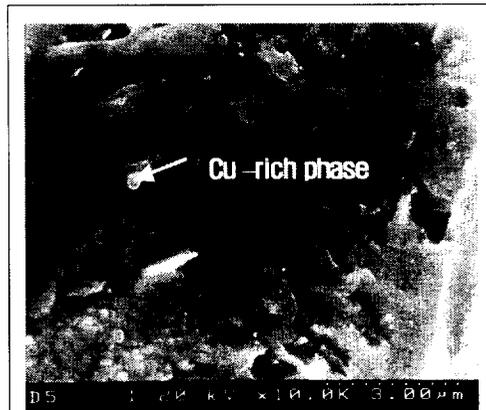
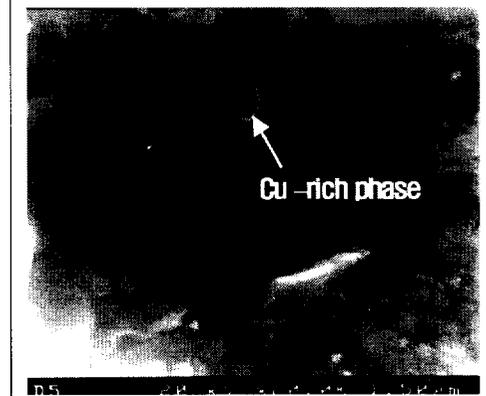


Fig 4.2.2 SEM micrography of 17-4 PH Stainless steel

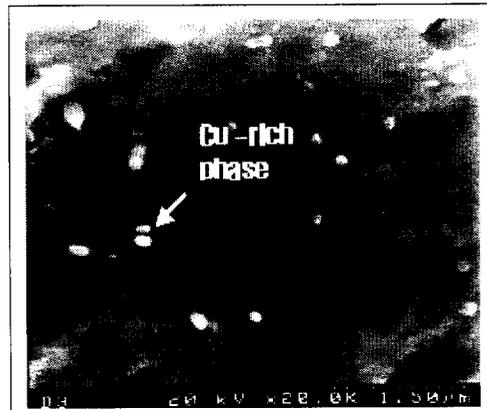


(a) SEM micrograph of 5.337 Cuwt%
×10000

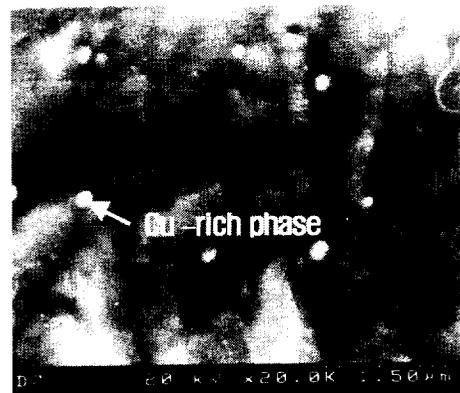


(b) SEM micrograph of 5.337 Cuwt%
×20000

Fig. 4.2.3 SEM micrograph of 17-4 PH Stainless steel



(a) SEM micrograph of 3.230 Cuwt%
×20000



(b) SEM micrograph of 1.17 Nbwt% ×
20000

Fig 4.2.4 Compare the SEM micrography 3.230 Cu wt% to 1.17 Nbwt%

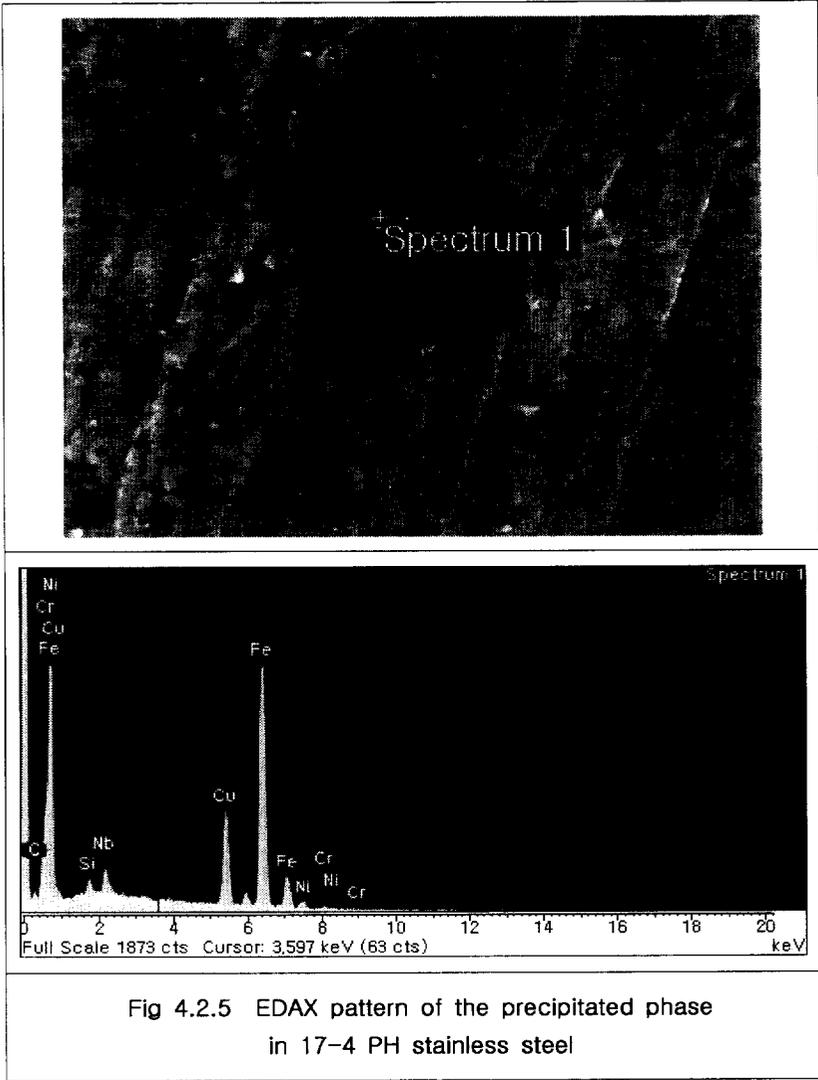


Fig 4.2.5 EDAX pattern of the precipitated phase in 17-4 PH stainless steel

4.3 17-4 PH 스테인리스강의 파단면 관찰

Fig 4.3.1, Fig 4.3.2, Fig 4.3.3 (e) 에서 알 수 있듯이 Cu의 함유량이 증가할수록 파단면 부근에서 현저히 늘어나는 현상 즉 연성파괴가 현저히 줄어들음을 알 수 있다. Fig 4.3.1 (a)은 1.320 Cuwt%일 때의 파단면으로 약간의 딴플(dimple)과 의벽개파면, 벽개파면 등이 혼재해 있는 것을 확인 할 수 있었고 Cu 함유량이 4.145 wt%와 5.337 wt%에 이르면 Fig 4.3.2 (d)와 Fig 4.3.3 (e)과 같이 벽개파괴만을 관찰할 수 있었다.

Fig 4.3.3 (f), Fig 4.3.4, Fig 4.3.5 은 Nb 함유량 변화에 따른 파단면으로서 Nb 함유량이 1.557 wt%까지는 파단면에서 연성파괴인 딴플(dimple)을 확인 할 수 있었고 그 이상인 1.921 wt%에서는 벽개파괴와 입계파괴를 관찰 할 수 있고 2.293 wt%에서는 전단파괴를 관찰 할 수 있었다.

4.4 X선 회절 분석(X-ray diffraction, XRD) 결과

Fig 4.4.1 ~ Fig 4.4.8 까지 17-4 PH stainless steel의 Cu와 Nb 함유량 변화에 따른 XRD pattern을 보여준다. 모든 XRD pattern에서 Fe-SEM과 EDAX을 통해 확인한 Cu-rich 석출상의 피크를 찾을 수 없었고 Fe 피크만 확인할 수 있었다. 이는 17-4 PH stainless steel에서 Fe를 제외한 나머지 Cu나 Nb 등이 미량원소로 첨가되어 XRD를 통해 Cu-rich 상같은 나노 크기의 미세한 금속간화합물이나 석출물 등을 확인하기가 용인하지 않기 때문이다.

Fig 4.4.3에서는 Cu 함유량이 4.145 wt%와 5.337 wt%에서는 Cu와 Fe 피크를 확인할 수 있었다. 이것은 Cu 함유량이 3.230 wt%까지는 Cu가 석출하여 Cu-rich한 금속간 화합물을 생성하다가 그 이상 Cu 함유량이 증가하면 Cu는 금속간 화합물을 생성하지 못하고 Cu원자가 기지에서 Cu상 그대로 석출하는 것으로 생각되어진다.

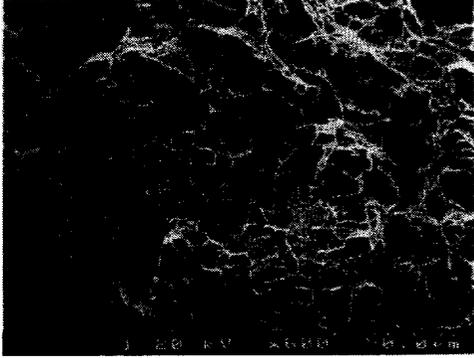
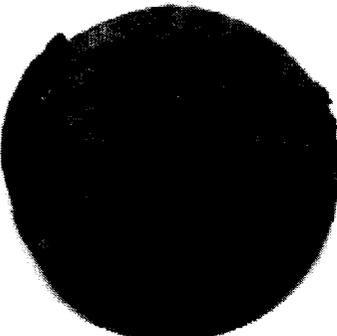
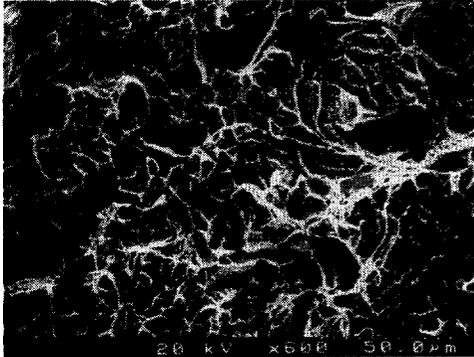
	
<p>(a) Fracture surface of 1.230 Cuwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrograph of 1.230 Cuwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>
	
<p>(b) Fracture surface of 2.319 Cuwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrograph of 2.319 Cuwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>

Fig 4.3.1 Fracture surface of 17-4 PH stainless steel

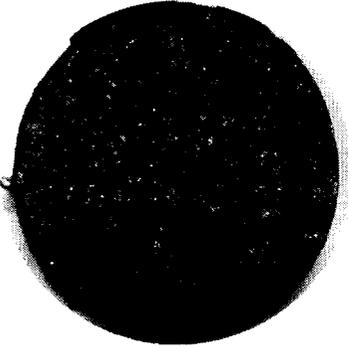
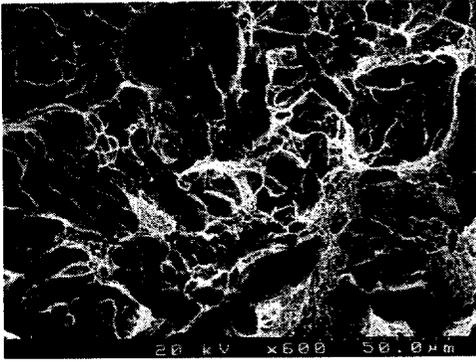
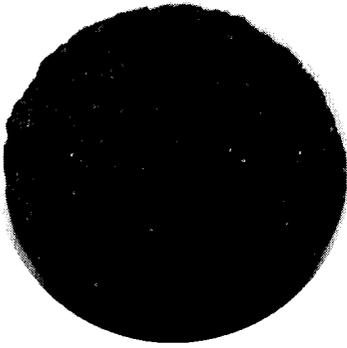
	
<p>(C) Fracture surface of 3.230 Cuwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrography of 3.230 Cuwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>
	
<p>(d) Fracture surface of 4.145 Cuwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrography of 4.145 Cuwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>

Fig 4.3.2 Fracture surface of 17-4 PH stainless steel

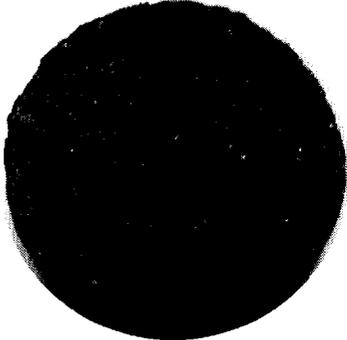
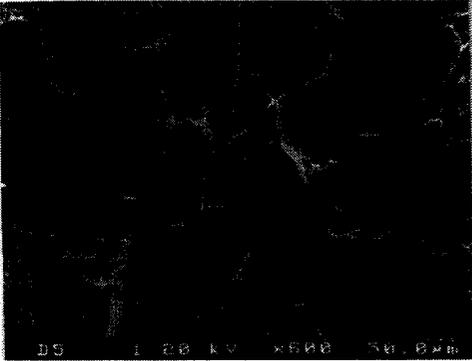
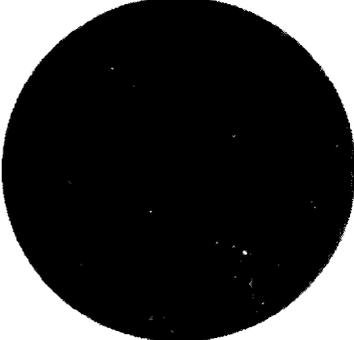
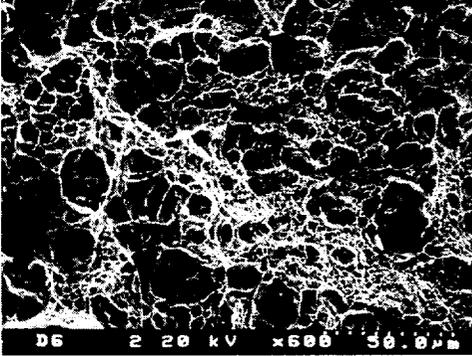
	
<p>(e) Fracture surface of 5.337 Cuwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrography of 5.337 Cuwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>
	
<p>(f) Fracture surface of 0.697 Nbwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrography of 0.697 Nbwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>

Fig 4.3.3 Fracture surface of 17-4 PH stainless steel

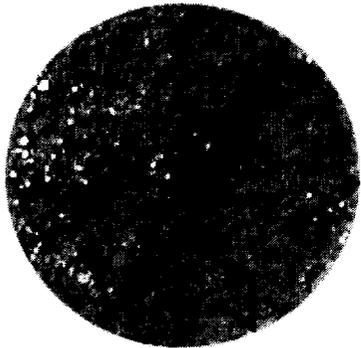
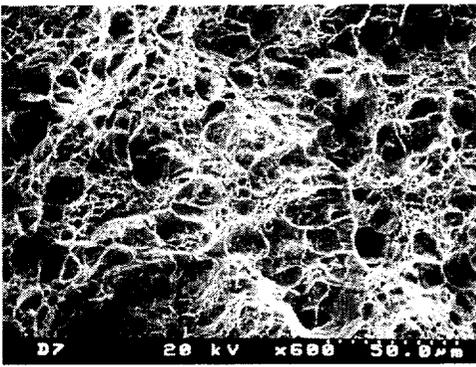
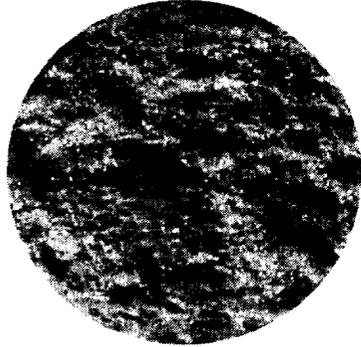
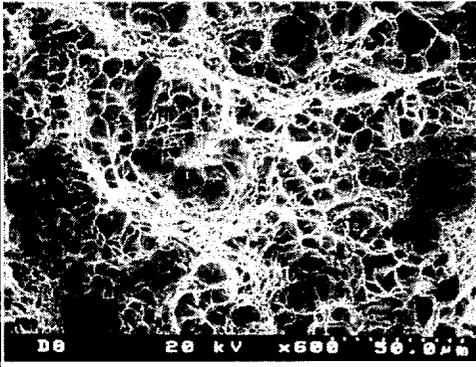
	
<p>(g) Fracture surface of 1.17 Nbwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrograph of 1.17 Nbwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>
	
<p>(g) Fracture surface of 1.1557 Nbwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrograph of 1.1557 Nbwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>

Fig 4.3.4 Fracture surface of 17-4 PH stainless steel

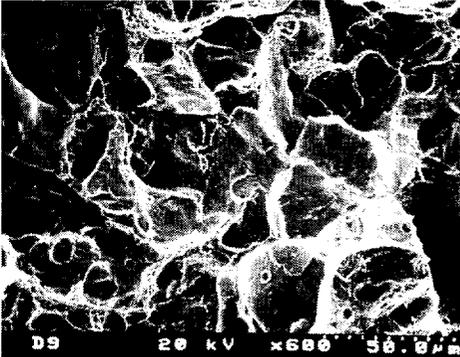
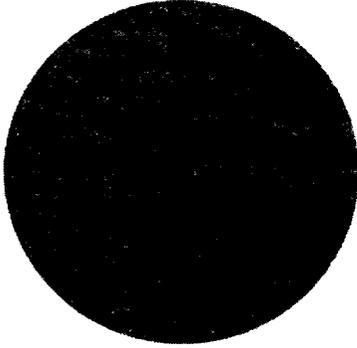
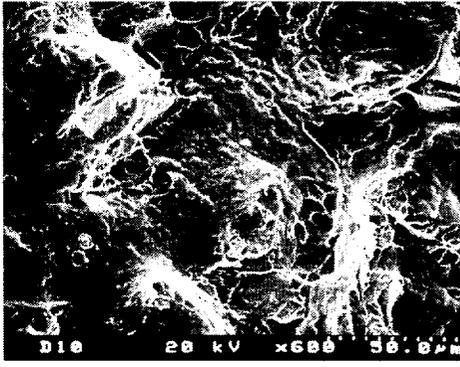
	
<p>(h) Fracture surface of 1.921 Nbwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrography of 1.921 Nbwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>
	
<p>(i) Fracture surface of 2.293 Nbwt% 17-4 PH stainless steel</p>	<p>SEM micrography of 2.293 Nbwt% 17-4 PH stainless steel ×600</p>

Fig 4.3.5 Fracture surface of 17-4 PH stainless steel

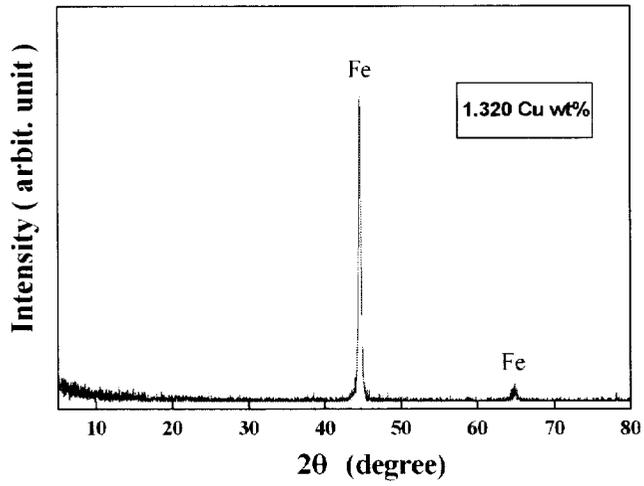


Fig 4.4.1 XRD pattern of 17-4 PH stainless steel with 1.320 Cu wt%

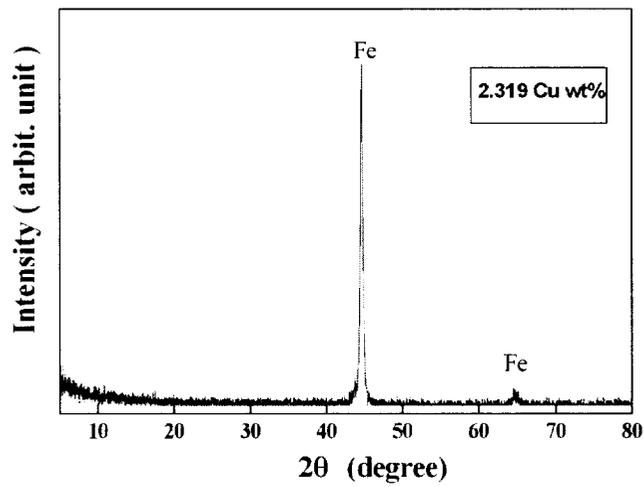


Fig 4.4.2 XRD pattern of 17-4 PH stainless steel with 2.319 Cu wt%

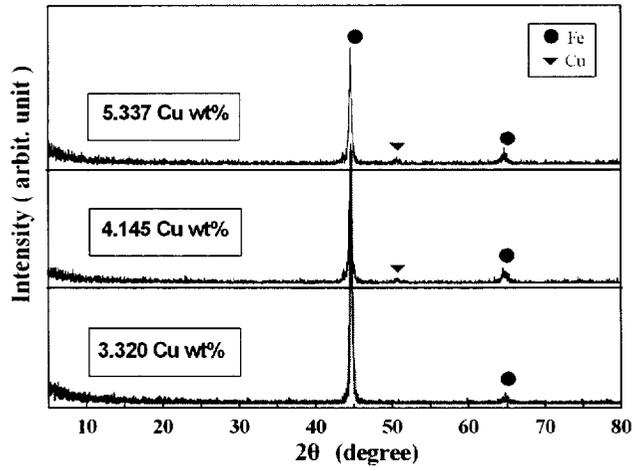


Fig 4.4.3 XRD pattern of 17-4 PH stainless steel with Various contents of Cu

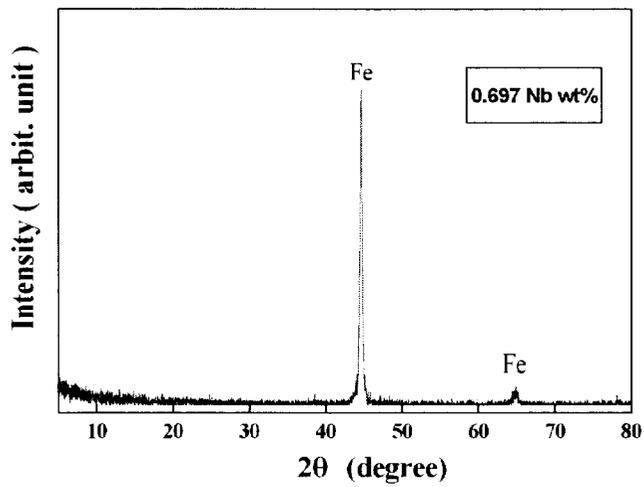


Fig 4.4.4 XRD pattern of 17-4 PH stainless steel with 0.697 Nb wt%

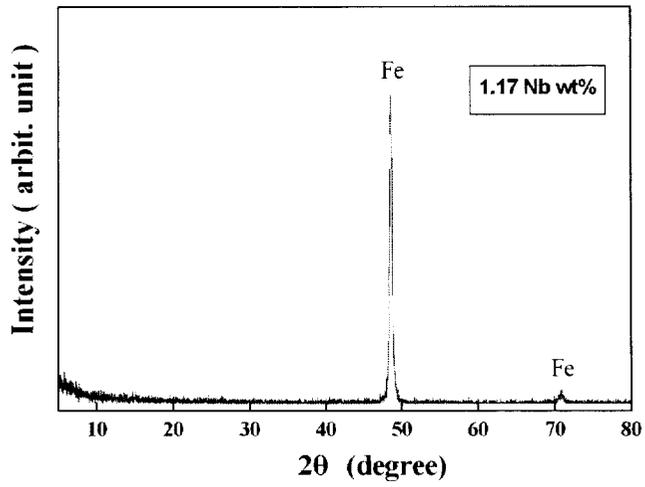


Fig 4.4.5 XRD pattern of 17-4 PH stainless steel with 1.17 Nb wt%

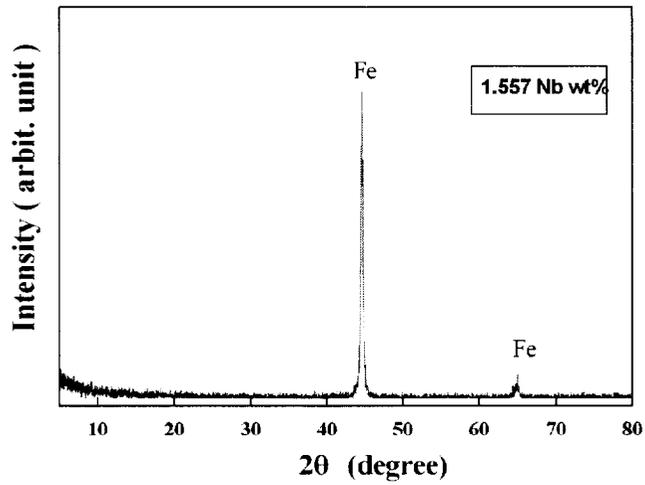


Fig 4.4.6 XRD pattern of 17-4 PH stainless steel with 1.557 Nb wt%

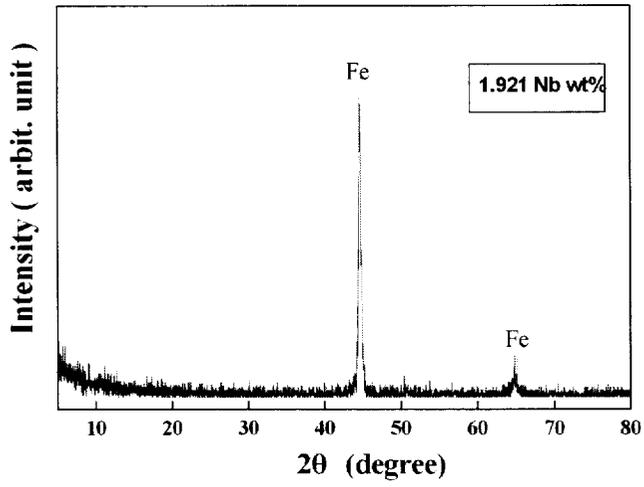


Fig 4.4.7 XRD pattern of 17-4 PH stainless steel with 1.921 Nb wt%

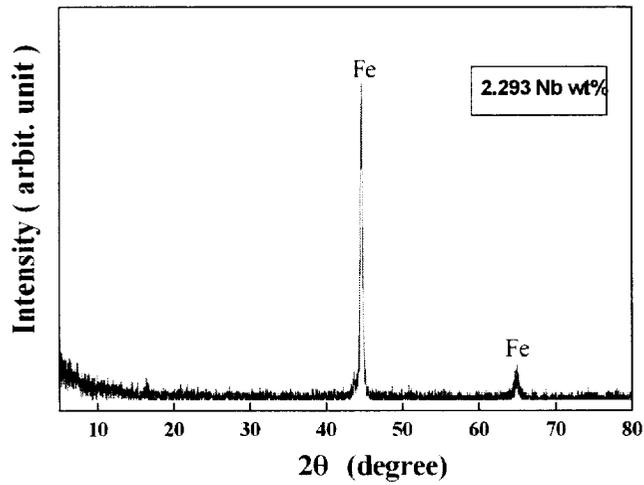


Fig 4.4.8 XRD pattern of 17-4 PH stainless steel with 2.293 wt%

제 5 장 결 론

Cu, Nb의 첨가량을 달리하여 제조한 17-4 PH 스테인리스강을 열처리하여 조직관찰과 상온인장시험을 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Cu 함유량을 달리하여 첨가한 결과, 3.230 wt%에서 인장강도가 1405 MPa, 항복강도가 1337 MPa로 가장 높았다. 이는 조직관찰의 결과 120-150 nm 크기의 미세한 Cu 석출상이 전반적으로 분포하고 있어, 석출경화효과라고 사료된다. 또한 EDAX 분석을 통하여 이 상이 Cu-rich 상임을 알 수 있었다.
2. Nb 함유량을 달리하여 첨가한 결과, 인장강도와 항복강도는 크게 변하지 않았으며, 그 평균값은 인장강도가 1188 MPa, 항복강도가 1120 MPa이었다.
3. 인장강도와 항복강도의 증가에 대한 기여도는 Nb 보다 Cu가 컸다.
4. 경도시험결과, Cu 함유량이 증가함에 따라 경도 값은 Hv 422에서 Hv 499 까지 증가하였고 Nb 함유량 변화의 경우 함유량 증가에 따라 경도 값이 최초 감소하다 1.932 wt% 이상이 되면 급격히 경도 값은 증가한다.
5. X-ray 회절(X-ray diffraction, XRD) 분석결과, Cu와 Nb의 함유량 변화에 관계없이 Fe를 제외한 Cu-rich 석출상 등과 같은 금속간 화합물 등의 피크를 확인할 수 없고 Cu 함유량이 3.230 wt%이상이 되면 Cu 피크만 확인할 수 있었다.

6. 파단면 관찰 결과, Cu 함유량에 따라 초기에는 덤플과 의벽개파괴 등을 확인 할 수 있었으나 Cu 함유량이 증가함에 따라 파단면 부근에서 취성파괴인 벽개파괴를 확인 할 수 있었다. Nb 함유량 변화의 경우 함유량이 1.921 wt% 이상이 되면 덤플 보다 벽개파괴, 입계파괴, 전단파괴를 관찰 할 수 있었다.

참고문헌

- 1) F.M Becket : AIME, Inst. of Metals. Div., Oct. 10 (1928)
- 2) B. Strauss: stahl u. Eisen. 45 (1925), 1198.
- 3) J.H.G. Monypenny : Stainless steel Iron and Steel, 2 (1954). 60.
- 4) AISI : Stainless and Heat Resisting Steels (1963).
- 5) ASTM Data book : Metal progress, mid-jun 1979, vol. 116. no. 1.
- 6) W.F. Simmons & H.C. Cross : Report on the
Elevated-Temperature properties of Stainless Steels.
ASTM STP No. 124.
- 7) Cooper Alloy V 2B, Alloy Digest, SS-20 (1954)
- 8) K.C Antony, J. Metals 15 (1963), 922.
- 9) H.J. Rack, D. Kalish, Metall. Trans. 5 (1974), 1595
- 10) Mat. Des. Eng. (1957). 175.
- 11) Armco Bulletin April. (1957)
- 12) AISI: High Temperature High Strength Alloy (1963)
- 13) 塚本 : 金屬學會報, 3, No. 11 (1964), 617.
- 14) G.N. Galler. W.C Clarke : Iron Age 165. No. 2, 3 (1950)
- 15) C.N. Hasiao, C.S Chiou, J.R. Yang : Materials Chemistry and
Physics 74. (2002). 134-142.
- 16) E. Hornbogen. R.C. Glenn, Trans. AIME 218. (1960). 1064
- 17) E. Hornbogen, in : G.R. Speich, J.B. Clack (Eds.), Precipitation
in Fe Base Alloys. Gordon and Breach. New York. (1965). 67.
- 18) S.R. Goodman, S.S. Brenner. J.R. Iow Jr.. Metall. Trans. 4 (1973).
2371
- 19) S.R. Goodman, S.S. Brenner. J.R. Iow Jr.. Metall. Trans. 4 (1973).
2363
- 20) P. J. Othen, M.L. Jenkins, W.J. Phythian, Phil. Mag. Lett. 64
(1991). 450
- 21) N. Maruyama, M. Sugiyama, T. Hara, H. Tamehiro, Mater.
Trans. JIM 40. (1999). 268
- 22) Allegheny Blue Sheet

- 23) Aerospace Structure Metals Handbook (1963)
- 24) Selection of Stainless Steels. ASTM (1968). 62
- 25) H.J. Goldschmid : JISI. 209 (1971). 900
- 26) K.J. Irvine et al. : JISI. 199 (1961). 153
- 27) W.M. Crawford et al. : JISI. 201 (1972). 180
- 28) J.C. Greenbank : JISI. 201 (1972). 111
- 29) F.G. Wilson et al. : JIS, 210 (1972). 37
- 30) 音谷ほか : 鉄と鋼. 57. No. 4 (1971). 73
- 31) D. Coutseradis et al. : Cobalt. 36 (1967). 144
- 32) D.J. Abson et al. : JISI 208 (1970), 594.
- 33) R.F. Steigerwald : Corrosion. 22 (1966). 107
- 34) A.T. Davenport et al. : Met. Sci. J. 2 (1968). 1041
- 35) K.c. Antony : J. Metals. 15 (1963). 922
- 36) B.E. Wilde et al. : Corrosion. 24 (1968). 393
- 37) V. Ramaswamy et al. : JISI. 208 (1970). 391
- 38) A.A. Babakov : Zashch. Metal. 5 (1969). 332
- 39) S.J. Armijo : Corrosion. 24 (1968). 24

감사의 글

대학원생활을 무사히 마감한다는 생각에 너무도 즐겁고 기쁩니다. 논문이 완성되기 까지 때론 힘들고 어려웠을 때도 있었지만 그래도 무사히 논문을 마칠 수 있었던 건 많이 지켜봐주시고 걱정해주신 분들 덕분이라고 생각합니다.

그래서 대학원생활 동안, 논문을 쓰는 동안 많은 도움과 배려를 아끼지 않은 모든 분들께 더 감사드리고 더 고마움을 느끼는 것 같습니다.

특히 아직 많이 부족한 저를 늘 격려해 주시고 많이 챙겨 주셨던 지도 교수님인 배차현 교수님, 논문 발표를 잘 끝낼 수 있도록 마지막까지 도움을 많이 주신 박인덕 선생님, 바쁘신 데도 불구하고 부족한 논문 심사하신다고 수고하신 안용식 교수님, 박화순 교수님께도 머리 조아려 감사드립니다.

2년간 저희 대학원전공 수업을 맡으시면서 많은 가르침과 배려를 아낌없이 해주셨던 정해용 교수님, 문창권 교수님, 남기우 교수님, 정호신 교수님, 박찬 교수님, 김부안 교수님, 최희락 교수님에게도 무한한 고마움을 느낍니다.

그리고 2년 동안 힘이 되어준 대학원 동기생인 청우, 정환, 영준, 경진, 중하 형님에게도 논문 통과 축하한다는 말을 전합니다. 또 한 학기 늦게 들어왔지만 다른 동기들만큼 많은 도움을 준 인이, 은희에게 감사하고, 같은 응고가공실험실 부원이라는 이유로 실험 할 때 군말 없이 도와줬던 실험실 후배 상철이, 인재, 충민이, 저에게 많은 조언과 칭찬을 해 주었던 병찬 선배, 자기 실험하기도 바쁜데도 불구하고 틈틈이 시간 내서 여러모로 도와줬던 창호, 승렬, 인철, 관호, 승표, 상훈이를 비롯한 다른 실험실 식구들에게도 너무 감사를 드립니다.

다시 한번 논문 완성하는데 도움주신 모든 분들께 감사드립니다.

2005년 1월 신한성