

공학석사 학위논문

슈퍼 2상 스테인리스강의 기계적
성질에 미치는 σ 상 석출 및
N 첨가의 영향

지도교수 강창룡

이 論文을 工業碩士學位論文으로 提出함



2004年 8月

부경대학교 산업대학원

금속공학과

김수천

김수천의 공학석사 학위논문을 인준함

2004년 6월

주 심 공학박사 정 병 호 

위 원 공학박사 오 이 식 

위 원 공학박사 강 창 룡 

< 목 차 >

| | |
|---|----|
| Abstract | 1 |
| 1. 서론 | 3 |
| 2. 실험방법 | 5 |
| 2.1 시료 | 5 |
| 2.2 열처리 | 5 |
| 2.3 미세 조직의 정성 및 정량분석 | 6 |
| 2.4 기계적 성질 측정 | 8 |
| 3. 실험결과 및 고찰 | 9 |
| 3.1 미세조직 변화 | 9 |
| 3.2 오스테나이트의 체적 분율 및 강도에 미치는 어닐링 온도의 영향 | 16 |
| 3.3 기계적 성질에 미치는 σ 상 석출의 영향 | 23 |
| 4. 결 론 | 37 |
| 참고 문헌 | 39 |

Effect of Precipitation of σ Phase and N Addition on the Mechanical Properties in Super Duplex Stainless Steel

Soo Cheon Kim

Department of Metallurgical Engineering,
Graduate School of Industry,
Pukyong National University

Abstract

This study was carried out to investigate the influence of volume fraction of austenite phase, precipitation behavior and volume fraction of σ phase, N addition on the volume fraction of austenite phase, σ phase and mechanical properties in 25Cr-7Ni-4Mo-2W super duplex stainless steel.

The results obtained from this study are as follows:

With increasing the annealing temperature, the volume fraction of austenite increased and volume fraction of ferrite decreased, and volume fraction of austenite increased by N addition.

Tensile strength decreased and elongation increased due to increasing the volume fraction of austenite by increasing annealing temperature. In the case of N addition specimens, tensile strength and elongation showed high value.

The precipitation of σ phase was precipitated at ferrite phase and interface of ferrite and austenite, and the more precipitation of σ phase was stimulated by N addition.

With increasing of volume fraction of precipitated σ phase, tensile strength was increased, elongation and impact value decreased. In case of σ phase precipitated, N addition specimen showed high value of tensile strength, elongation, hardness and impact value than no addition specimen, and impact value rapidly decreased by precipitated R phase in early stage of aging.

1. 서 론

슈퍼 2상 스테인리스강은 내공식지수(pitting resistance equivalent number, PREN)값이 40 이상의 값을 가지기 때문에 내식성과 기계적 성질이 기존 2상 스테인리스강에 비해 대단히 우수하다^{1,2)}. 따라서 화학 플랜트, 유전의 파이프 라인 및 해양구조물, 발전플랜트산업 등과 같은 가혹한 부식 환경 뿐만 아니라 저온과 고온의 영역에까지 그 사용범위가 넓어지고 있어 최근 슈퍼 2상 스테인리스강에 대한 많은 연구가 진행되고 있다^{3~15)}.

그러나 슈퍼 2상 스테인리스강은 페라이트(δ) 상과 오스테나이트(γ) 상의 2상 혼합조직으로 되어있기 때문에 열처리 및 용접 등에 의해 두상의 체적분율 변화가 일어날 뿐만 아니라, 많은 량의 Cr 외 Mo 등과 같은 합금원소를 지니고 있기 때문에 제조과정 및 고온에서 사용 중 R상 및 σ 상 등과 같은 취약한 금속간 화합물이 석출하여 취성을 나타내고, 이러한 현상은 기계적 성질과 내식성 등에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{3~6)}. 따라서 이와 같은 2차 상인 금속간 화합물의 석출을 억제하면서 높은 강도와 우수한 내식성을 얻기 위한 다양한 연구가 필요하다^{7,8)}. 또한, 슈퍼 2상 스테인리스강은 페라이트 상과 오스테나이트 상인 두상의 변형저항 차이에 기인되는 두 상의 계면박리가 원인이 되어 열간가공성이 나빠지고, 특히 σ 상의 석출은 열간 가공성을 더욱 더 나쁘게 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 이러한 계면 박리와 σ 상의 석출 때문에 제조과정 시 열간 균열이 큰 문제가 되고 있고, 이러한 문제점을 해결 하기 위해서는 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출거동에 관한 정량적 연구가 필요하다. 특히 최근에는 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출을

억제하면서 강도를 높이거나 또는 내식성을 더욱더 향상시켜 저온과 고온영역에서 뿐만 아니라 보다 열악한 환경 조건 하에서 사용하고자 하는 많은 노력을 경주하고 있으며, 이러한 방법으로서는 기존 슈퍼 2상 스테인리스강의 화학조성에서 Mo의 함량을 낮추는 대신에 W를 첨가하거나, 또는 비교적 많은 양의 질소를 첨가하여 슈퍼 2상 스테인리스강을 제조하는 방법 등이 있다.

이와 같이 슈퍼 2상 스테인리스강에 대한 많은 연구가 있지만, 아직 슈퍼 2상 스테인리스강에서 페라이트 상과 오스테나이트 상의 체적분을 변화에 따른 강도와 내식성의 관계가 폭넓게 충분히 규명되어 있지 않고 있을 뿐만 아니라, σ 상의 석출에 따른 세 특성의 변화도 미세조직의 정량학적인 관점에서 규명되어 있지 않고 있는 실정이다.

본 연구는 이러한 측면을 고려하여 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출을 억제 또는 지연시키기 위한 측면에서 기존 슈퍼 2상 스테인리스강에서 보다 W의 함량을 높인 25Cr-7Ni-4Mo-2W의 화학조성을 갖는 강을 기본으로 하고 또 고용강화에 의한 강도 향상 및 내식성 등을 얻기 위해 N를 0.2%첨가한 슈퍼 2상 스테인리스강을 만든 후 열처리 온도를 달리하여 오스테나이트 상의 체적분율을 달리한 다음, 오스테나이트 상의 체적분율 변화가 기계적 성질에 미치는 영향을 정량적으로 조사하고, 아울러 σ 상의 석출거동과 이러한 σ 상의 석출이 기계적 성질에 미치는 영향을 정량조직학적 관점에서 계통적으로 조사하였다. 또한 질소의 첨가가 오스테나이트 상의 체적분율 변화 및 σ 상의 석출에 미치는 영향을 조사함과 동시에 이러한 변화가 인장 및 충격성질에 미치는 영향도 함께 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

본 실험에 사용된 슈퍼 2상 스테인리스강은 전해철, Fe-Cr, Fe-Mo, 금속Ni 및 질화물 등을 사용하여 고주파 진공용해로에서 목적으로 한 화학조성으로 용해한 다음 소정 크기의 잉곳으로 제작 하였다. 다음 잉곳을 1350℃에서 균질화 처리 후 15mm 두께로 열간 압연 후 각종 시료로 사용 하였으며 이때 사용된 시료의 최종 화학 조성을 Table. 1에 나타내었다.

Table.1 Chemical composition of specimen(wt%)

| 분 류 \ 조 성 | C | Si | Mn | Cr | Ni | Mo | N | Cu | W | Fe |
|------------|-------|------|------|------|-----|-----|-----|-----|------|------|
| A Specimen | 0.032 | 0.12 | 0.08 | 25.1 | 7.0 | 4.0 | - | 0.3 | 2.0 | Bal. |
| B Specimen | 0.035 | 0.13 | 0.11 | 25.0 | 7.1 | 3.6 | 0.2 | 0.5 | 1.95 | Bal. |

2.2 열처리

오스테나이트 상의 분포상태를 분산상으로 할 뿐만 아니라 오스테나이트 상의 체적분율을 달리하기 위한 열처리와, σ 상을 석출시키기 위한 열처리는

Fig.1에 나타낸 과정을 거쳐 실시하였다. 즉, 열간 압연한 상태의 시료를 먼저 1350℃에서 30분 유지 후 수냉하여 페라이트 단상의 조직을 만든 후 1050℃에서 1300℃ 사이의 여러 온도에서 30분 유지하고 수냉 함으로서 체적분율이 다른 분산상의 조직을 얻었다. 한편 σ 상의 석출은 600℃에서의 석출거동을 조사하였다. 즉, 시료를 1050℃에서 30분 유지 후 수냉하는 방법에 의해 오스테나이트 상의 체적분율이 약 53%가 되는 분산상을 갖는 시료를 만든 다음 이 재료가 일반적으로 가장 많이 사용되고 있는 온도 범위인 600℃에서 시효시간을 달리하는 시효처리를 실시하여 σ 상을 석출시켰다.

2.3 미세 조직의 정성 및 정량분석

열처리가 완료된 분산상을 갖는 시료의 열처리 온도 변화에 따른 미세조직의 변화를 광학현미경에 의해 관찰 하였고, σ 상이 석출된 시료의 미세조직 관찰은 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 한편, 열처리온도 변화에 따른 오스테나이트 상의 체적분율 변화와 시효에 의해 석출되는 σ 상의 체적분율 변화는 화상분석시험기와 점 분석법을 이용하여 5회 이상 측정 하여 평균하여 구하였고, σ 상의 석출에 관한 보다 상세한 관찰은 시료를 박막으로 만든 다음 투과전자현미경(Hitach, 200kV)을 사용하여 관찰하였다.

한편, 각상들의 동정과 각 상들이 고용하고 있는 화학조성을 측정하기 위한 실험은 에너지 분산형 X선 분석기(EDS; Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 사용하여 측정 하였다.

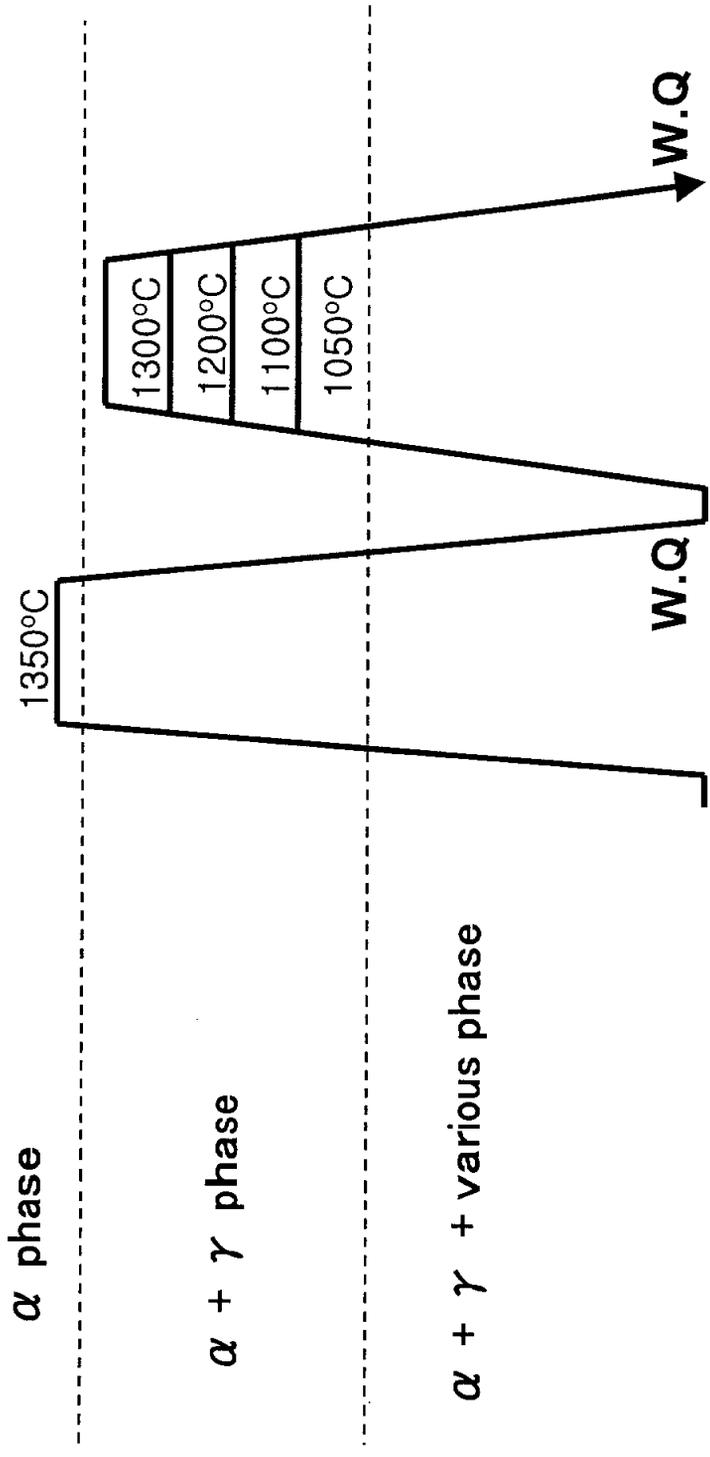


Fig.1 Schematic sketch of heat treatment cycles.

2.4 기계적 성질 측정

오스테나이트 상의 체적분율 변화 및 σ 상의 석출 변화가 인장성질에 미치는 영향을 조사하기 위한 인장시험은 cross head speed를 2mm/min으로 정한 다음 상온과 고온에서 실시하였으며, 이때 고온 인장 시험은 시료를 20°C/min의 승온 속도로 시험온도까지 가열한 다음, 20분 유지 후 상온에서와 같은 동일 조건으로 시험 하였다. 한편, σ 상 석출이 충격성질에 미치는 영향을 조사하기 위한 충격시험은 2mmV 노치를 갖는 샤르피 충격시험편을 제작한 다음 시효 처리하여 σ 상을 석출시킨 후 상온에서 실시하였다. 또한 σ 상의 석출에 따른 경도변화를 조사하기 위한 경도시험은 미소경도 시험기를 사용하여 1kg의 하중으로 5회 이상 측정하여 평균하여 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 미세조직 변화

Photo. 1은 페라이트 상과 오스테나이트 상이 공존하는 2상 영역에서 어닐링처리 온도 변화에 따른 오스테나이트 상의 체적분율 변화를 알아보기 위하여 25Cr-7Ni-4Mo 2W의 화학조성을 갖는 A시료를 열간압연 한 다음 1350℃에서 30분 유지 후 수냉하는 방법에 의해 먼저 페라이트의 단상 조직을 만든 다음, 페라이트와 오스테나이트 상이 공존하고 있는 2상 영역인 1050℃ 및 1200℃에서 30분유지 후 수냉하였을 때 얻은 오스테나이트 상이 분산상으로 분포되어 있는 미세 조직을 광학현미경에 의해 나타낸 것이다. 사진 a) 및 b)의 두 시료 모두 회색으로 나타난 페라이트 상의 가지조직에 흰색의 오스테나이트 상이 필름(film)형상으로 페라이트의 입계뿐만 아니라 입내에서 특정 방위를 따라 스파이크(spike)형태로 분산되어 존재하고 있으며, 입내에서는 둥그런 형상의 오스테나이트 상이 생성되어 있음을 알 수 있다. 또한 2상 영역 열처리 온도가 높아질수록 오스테나이트 상의 체적분율은 적어지고 있으며, 오스테나이트 상의 결정립 크기는 커지고 있음을 알 수 있다.

Photo. 2는 0.2%의 질소가 첨가된 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N의 화학 조성을 갖는 B시료를 1350℃에서 30분 유지한 후 수냉하여 먼저 페라이트의 단상 조직을 만든 다음, 페라이트 상과 오스테나이트 상이 공존하고 있는 2상 영역인 1050℃ 및 1200℃에서 30분 유지 후 수냉하였을 때 얻은 오스테나이트 상이 분산상으로 존재하고 있는 미세조직을 광학현미경에 의해 나타낸 것이다. 1050℃

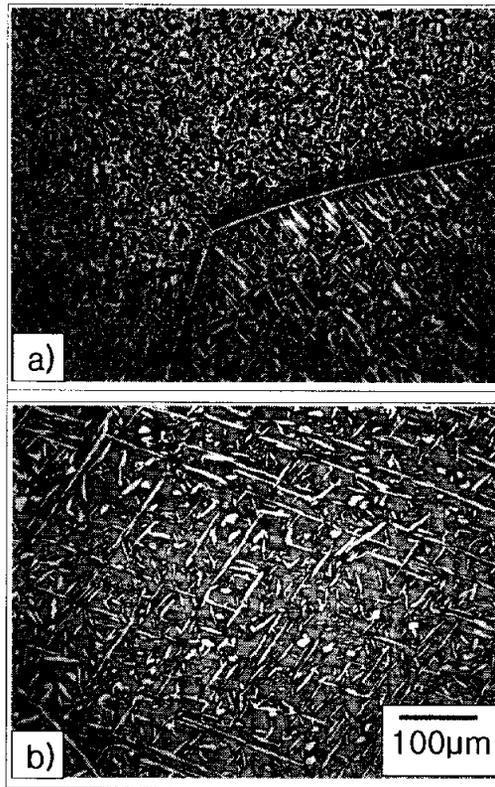


Photo.1 Optical micrographs of 25Cr-7Ni-4Mo-2W super duplex stainless steel showing the effect of temperature.

a)1050 °C

b)1200 °C

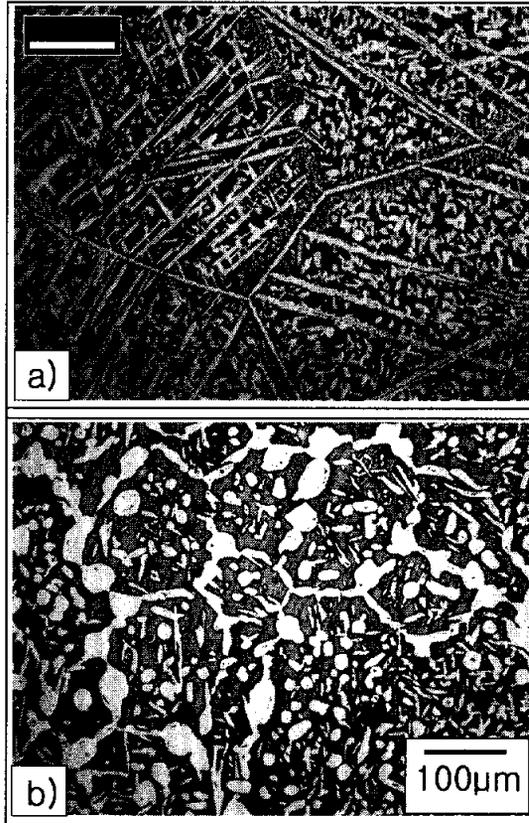


Photo.2 Optical micrographs of 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steel showing the effect of temperature.

a)1050 °C

b)1200 °C

에서 얻은 사진 a)에서는 A시료와 동일하게 필름형상의 오스테나이트 상이 페라이트의 입계뿐만 아니라 입내에서 스파이크 형태로 분산되어 생성되어 있고, 또한 입내에서는 둥그런 형상의 오스테나이트 상도 생성되어 있음을 알 수 있다. 그러나 1200°C에서 얻은 사진 b)에서는 사진 a)에 비해 비교적 큰 둥그런 형상의 오스테나이트 상이 페라이트 상의 입계와 입내에서 스파이크 형상의 오스테나이트 상과 혼재되어 존재하고 있음을 알 수 있다.

한편 Photo. 1과 2의 비교로부터 질소첨가의 영향을 알 수 있는데, 이 비교로부터 알 수 있는 바와 같이 질소가 첨가되면 동일 열처리 조건에서 오스테나이트 상의 체적분율이 높아지고, 또한, 오스테나이트 상의 결정립 크기도 커질 뿐만 아니라 둥그런 형상의 오스테나이트 상이 많이 생성되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 질소가 첨가되면 오스테나이트 상의 체적분율이 많아지고, 결정립 크기가 커지는 이유는 질소가 오스테나이트 상의 안정화 원소이기 때문에 오스테나이트 상의 생성을 촉진하기 때문이라 생각된다. 또한 둥그런 형상의 오스테나이트 상이 많아지는 이유는 질소가 첨가됨으로서 결정입계 및 입내에 구상으로 석출되어 있던 질화물 등이 2상 영역에서 어닐링 처리 하는 동안 용해되어 오스테나이트 상으로 변태 될 때 유용한 핵생성장소로서 작용하는데 기인되어 질화물 등에서 우선적으로 오스테나이트 상이 생성되기 때문이라 생각된다.

Photo. 3은 σ 상의 석출거동을 알아보기 위하여 25Cr-7Ni-4Mo-2W의 화학 조성을 갖는 A시료를 1050°C에서 어닐링처리에 의해 분산상의 조직을 만든 다음 600°C에서 a)는 5시간 b)는 150시간 시효처리 하였을 때 얻은 미세조직을 주사전자 현미경에 의해 나타낸 것이다. 5시간 시효처리 한 사진 a)에서는

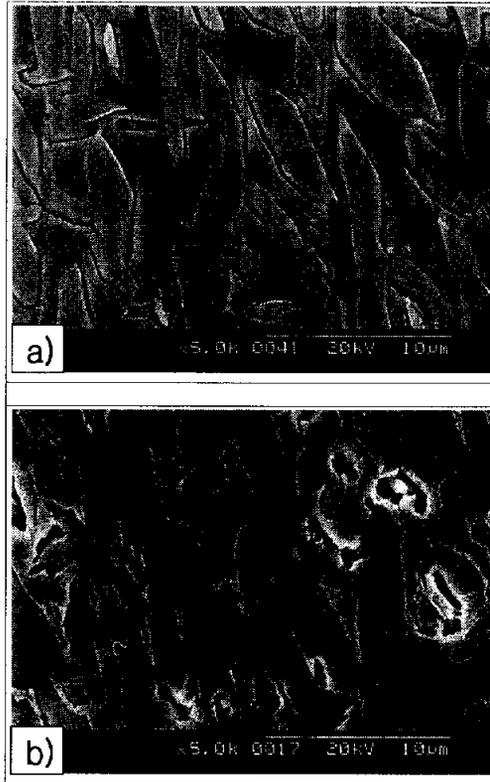


Photo.3 SEM microstructure showing the effect of aging time on 25Cr-7Ni-4Mo-2W super duplex stainless steel with dispersed structure.
a)aging time : 5h b)aging time : 150h

시효에 의해 탄소량(화상분석 시험결과 0.5% 이하)의 σ 상이 석출되어 있는데 반하여 150시간 시효처리 한 사진 b)에서는 a)에 비해 비교적 많은 양의 σ 상이 주로 페라이트 상과 오스테나이트 상의 계면 또는 페라이트 상의 입내에서 석출되어 존재하고 있음을 알 수 있다. 이 결과로부터 시효처리에 의해 σ 상이 페라이트 상의 입내 또는 페라이트와 오스테나이트 상의 계면에서 석출되고 있고, 시효 시간이 길어짐에 따라 석출되는 σ 상의 양이 많아지고 있음을 알 수 있다.

Photo. 4는 A시료에 비해 0.2%의 질소가 첨가된 B시료를 1050°C에서 어닐링 처리하여 분산상의 조직을 만든 다음 600°C에서 사진 a)는 5시간, 사진 b)는 150시간 시효처리 하였을 때 얻은 미세조직을 주사전자 현미경에 의해 나타낸 것이다. 5시간 시효처리 한 사진 a)에서는 주로 페라이트 상과 오스테나이트 상의 입계에서 σ 상이 석출되어 존재하고 있는데 반하여, 150시간 시효처리 한 사진 b)에서는 더 많은 σ 상들이 페라이트 상과 오스테나이트 상의 입계뿐만 아니라 페라이트의 입내에서 석출되어 존재하고 있음을 알 수 있다. 한편 Photo. 3과 4의 비교로부터 알 수 있는 바와 같이 질소가 첨가된 Photo. 4의 경우가 동일 시효처리 조건에서 더 많은 양의 σ 상이 석출되어 존재하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 질소가 첨가되면 석출되는 σ 상의 양이 많아지는 이유는 일반적으로 σ 상은 이전의 현미경 조직사진 관찰에서 알 수 있는 바와 같이 주로 페라이트 상과 오스테나이트 상의 계면 또는 페라이트 상내에서 석출되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 σ 상이 페라이트 상내에서 생성되는 이유는 σ 상으로 석출되는 Cr이 오스테나이트 상 보다는 페라이트 상내에 많이 고용되기 때문이다. 또한 질소는 오스테나이트 상의 형성원소로서 작용하기 때문에

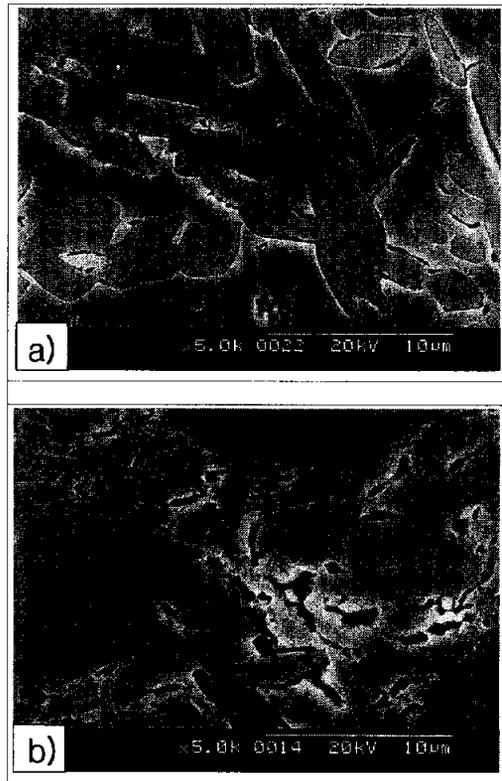


Photo.4 SEM microstructure showing the effect of aging time on 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steel with dispersed structure.
a)aging time : 5h b)aging time : 150h

질소가 첨가 되면 오스테나이트 상의 체적분율은 높아지는데 반하여, 상대적으로 페라이트 상의 체적분율은 낮아진다. 이와 같이 페라이트 상의 체적분율이 낮아지게 되면 상대적으로 페라이트 상내 고용되는 Cr의 양은 많아지게 된다. 이에 따라 질소가 첨가되면 페라이트 상내에서 석출되는 σ 상의 양이 많아지게 된다고 생각된다.

Photo. 5는 시효에 의해 석출되는 σ 상을 보다 상세하게 알아보기 위하여 0.2%의 질소가 첨가된 B시료를 600°C에서 20시간 시효처리 하였을 때 생성된 σ 상을 투과전자현미경에 의해 a)는 명시야상으로 b)는 암시야상으로 조사하여 나타낸 사진이다. 이 사진에서 알 수 있는 바와 같이 약 2 μ m 크기의 σ 상이 석출되어 존재하고 있음을 알 수 있다.

이상의 미세조직 관찰로부터 2상 스테인리스강에서 오스테나이트 상의 체적분율은 2상 영역 열처리 온도가 높아질수록 낮아지고 있음을 알 수 있고, σ 상은 시효 시간이 길어질수록 또한 질소가 첨가 될수록 더 많이 석출되고 있음을 알 수 있다.

3. 2 오스테나이트 상의 체적분율 및 강도에 미치는 어닐링 온도의 영향

앞의 현미경 조직관찰에서 2상 영역에서의 어닐링처리 온도에 따라 오스테나이트 상의 체적분율이 달라지고 있음을 알 수 있었다. 따라서 2상 영역 열처리 온도변화에 따른 오스테나이트 상의 체적분율 변화를 조사하였고, 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 두 시료 모두 2상

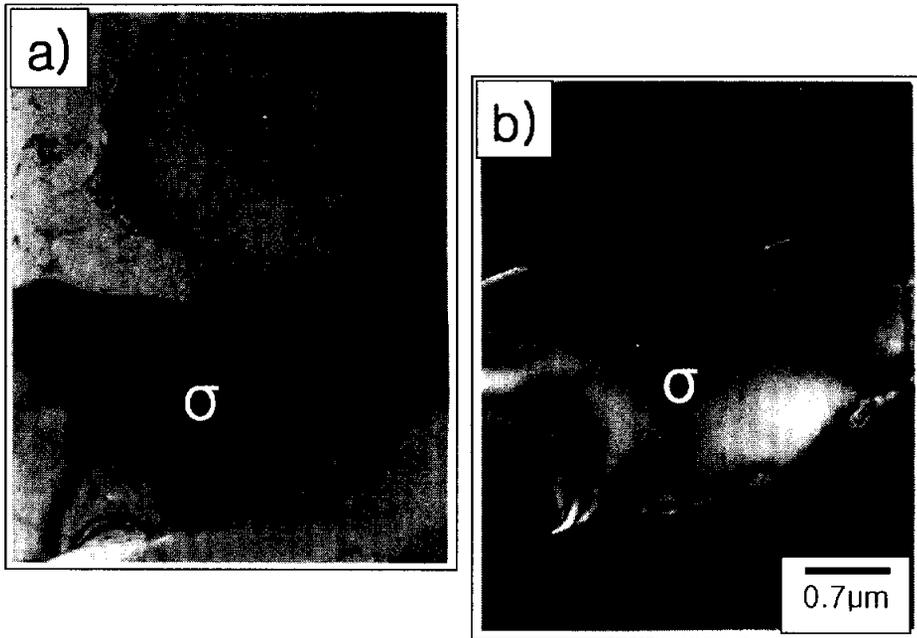


Photo.5 TEM micrographs showing the σ phase obtained by aging for 20h at 600°C in 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steel.

a) bright field

b) dark field

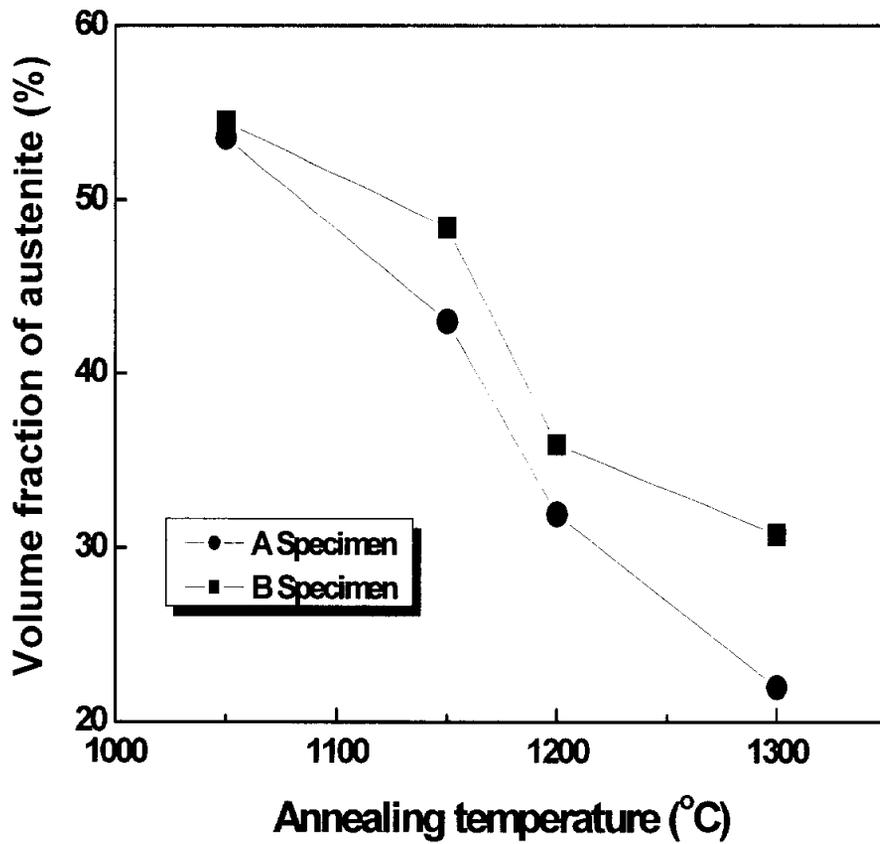


Fig.2 Effect of annealing temperature on the volume fraction of austenite in A and B specimens.

영역 열처리 온도가 높아짐에 따라 오스테나이트 상의 체적분율이 낮아지고 있음을 알 수 있다. 또한 질소가 첨가된 B시료의 경우가 동일 열처리 조건에서 질소가 첨가되지 않은 A시료에 비해 생성되는 오스테나이트 상의 양이 더 많은 것을 알 수 있다. 이와 같이 질소가 첨가되면 동일 열처리 조건에서도 생성되는 오스테나이트 상의 양이 많아지는 이유는 질소는 오스테나이트 상의 안정화 원소로서 작용하기 때문에 오스테나이트 상의 형성을 조장하기 때문이라 생각된다.

2상 스테인리스강에서 오스테나이트 상의 체적분율은 2상 영역 열처리 온도에 따라 달라지며, 이러한 오스테나이트 상의 체적분율 변화는 2상 스테인리스강의 상온 및 고온 인장강도에도 영향을 미칠 것으로 예상된다. 따라서 2상 스테인리스강의 어닐링 온도 변화에 따른 오스테나이트 상의 체적분율 변화를 조사하고, 이러한 체적분율 변화가 인장성질에 미치는 영향을 조사하였다.

Fig. 3은 페라이트 상과 오스테나이트 상이 공존하고 있는 2상 영역에서 열처리 온도변화에 따른 2상 스테인리스강의 인장강도 변화를 조사하여 나타낸 것이다. 2상 영역 열처리 온도가 증가 할수록 인장강도는 서서히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 2상 영역 열처리 온도가 증가 할수록 인장강도가 증가하는 이유는 열처리 온도가 증가 할수록 오스테나이트 상의 체적분율이 감소하는데 반하여 오스테나이트 상보다 상대적으로 강한 상인 페라이트 상의 체적분율이 증가하기 때문이라 생각된다. 따라서 이러한 미세조직의 체적분율 변화가 인장강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 슈퍼 2상 스테인리스강에서 2상 영역 열처리 온도를 변화시켜 오스테나이트 상의 체적분율을 달리 한 다음 오스테나이트 상의 체적분율 변화에 따른 인장강도 및 연신율의 변화를

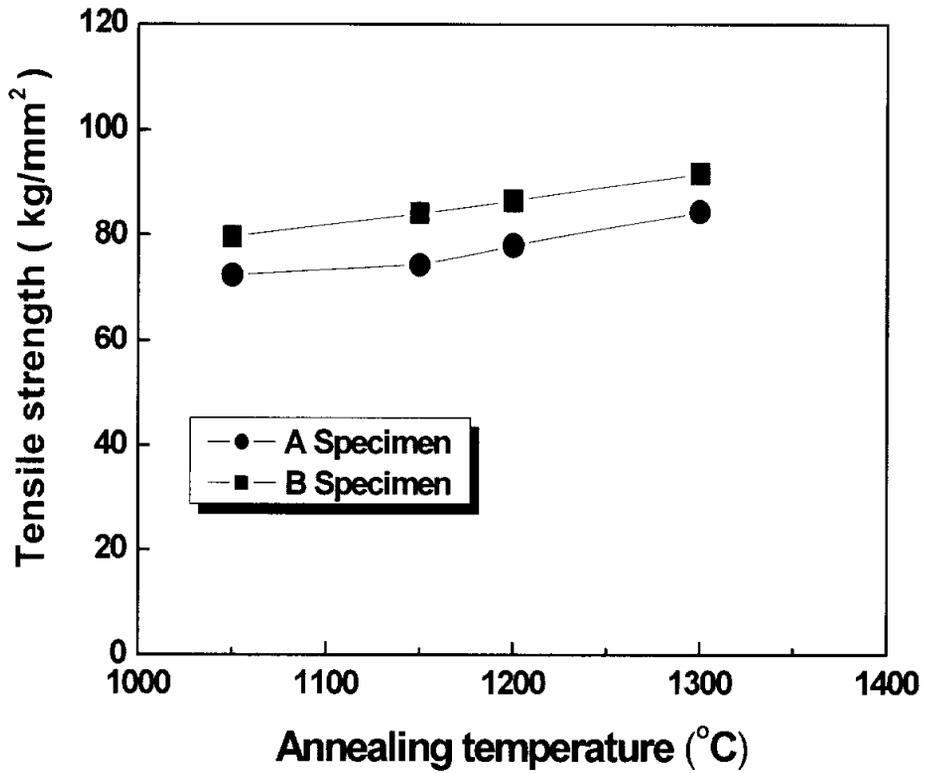


Fig.3 Effect of annealing temperature on the tensile strength in super duplex stainless steel with dispersed phase.

조사하였고 그 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 오스테나이트 상의 체적분율이 증가함에 따라 A 및 B시료 모두 인장강도는 감소하지만 연신율은 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 오스테나이트 상의 체적분율이 증가함에 따라 인장강도가 감소하고 연신율이 증가하는 이유는 2상 스테인리스강에서 기계적 성질은 페라이트 상과 오스테나이트 상 각각의 기계적 성질 및 체적분율을 반영하지만, 특히 페라이트 상의 성질을 반영한다고 알려져 있다¹⁵⁾. 따라서 페라이트 상의 체적분율이 증가함에 따라 강도가 상승하고 약 50% 부근의 체적분율에서 기계적 성질이 가장 우수하다고 알려져 있다^{10,16,17)}. 본 실험에서도 오스테나이트 상의 체적분율이 증가함에 따라 강도가 낮아지는 이유는 오스테나이트 상의 체적분율이 증가하면 상대적으로 강한 페라이트 상의 체적분율이 낮아지기 때문이며, 연신율이 증가하는 이유는 연성을 지배하는 오스테나이트 상의 체적분율이 높아지기 때문이라 생각한다. 또한 질소가 첨가된 B시료의 경우가 강도가 높고, 연신율도 약간 높게 나타나고 있음을 알 수 있는데, 이와 같은 이유는 질소가 첨가됨으로써 나타나는 고용 강화에 의한 강화 효과가 나타나기 때문이며¹⁸⁾, 연신율이 증가하는 이유는 질소가 첨가되면 오스테나이트 상의 형성원소로서 작용하기 때문에 질소가 첨가됨으로서 연신율을 지배하는 오스테나이트의 체적분율이 많아지기 때문에 연신율이 높게 나타난다고 생각된다.

슈퍼 2상 스테인리스강은 화학 플랜트 분야, 뿐만 아니라 화력 발전소의 보일러관 및 쓰레기 소각장의 보일러 등과 같은 고온영역에서도 사용을 하고 있는 재료이며, 최근에는 고온과 관련되는 이러한 산업 분야에서는 보일러의 사용조건을 더욱더 고온, 고압화 함으로써 그 효율을 높이고자 노력하고 있기

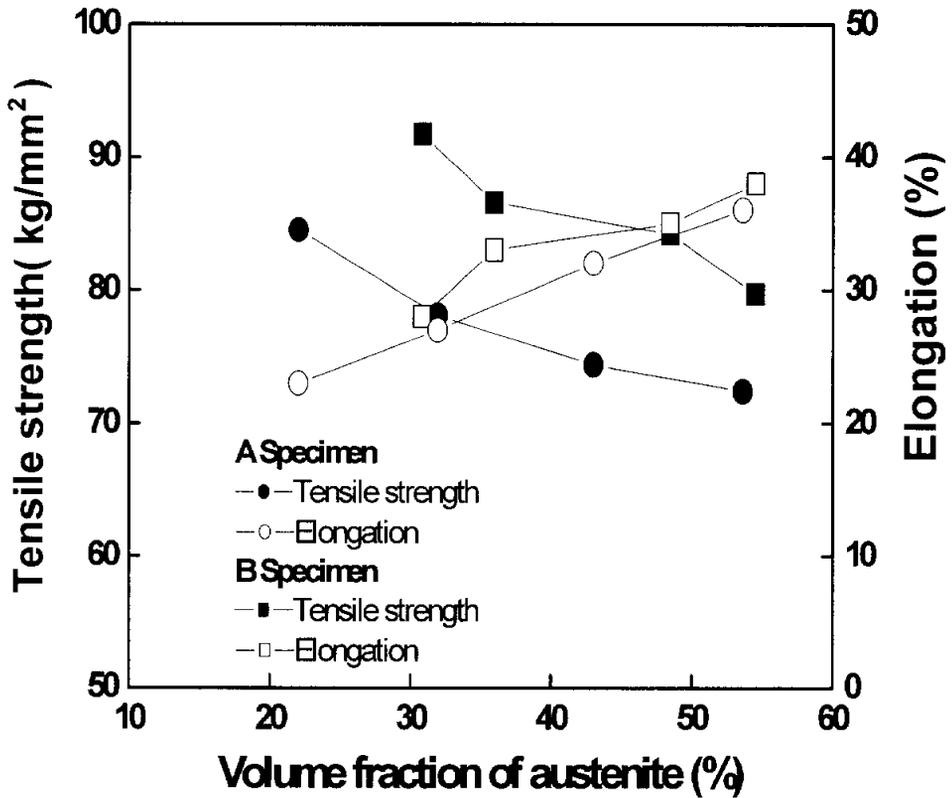


Fig.4 Effect of volume fraction of austenite on tensile strength and elongation in 25Cr-7Ni-4Mo-2W and 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steels.

때문에 고온 특성이 우수한 재료의 개발이 중요하다. 따라서 이러한 고온과 관련된 분야에서 사용하기 위한 자료를 얻기 위해서는 그 사용 온도에서 재료를 사용하는데 필요한 고온강도 등과 같은 자료를 얻는 것이 중요하다. 본 연구에서도 고온에서의 사용을 검토하기 위한 측면에서 이 재료에 대한 고온강도에 관한 자료를 얻기 위해 두 시료를 1050℃에서 어닐링 처리 후 500℃에서 800℃사이의 온도에서 인장시험을 실시하여 시험온도 변화에 따른 고온강도 변화를 조사하였고, 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 두 시료 모두 시험온도가 증가하면 인장강도가 감소하고 있고, 동일 시험 온도에서 질소가 첨가된 B시료의 경우가 인장강도가 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 동일 시험온도에서 질소가 첨가되면 강도가 높게 나타나는 이유는 질소 첨가에 따른 고용강화 효과를 얻을 수 있기 때문이다¹⁸⁾.

3.3 기계적 성질에 미치는 σ 상 석출의 영향

Fig. 6은 질소가 첨가되지 않은 시료인 A 및 질소가 첨가된 B시료의 경도 값에 미치는 시효시간의 영향을 조사하여 나타낸 것이다. 시효시간이 증가함에 따라 시효 초기 단계인 약 1시간까지는 경도 값의 증가가 나타나지 않고 있지만, 시효시간이 1시간 이상이 되면 경도 값이 급격히 증가하며, 더욱더 시효시간이 길어져 시효시간이 150시간 이상이 되면 경도 값이 서서히 증가하는 S 곡선의 형상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 경도 값이 S곡선의 형상을 나타내는 이유는 시효초기에는 고용된 Cr, W 등이 σ 상으로 석출되기

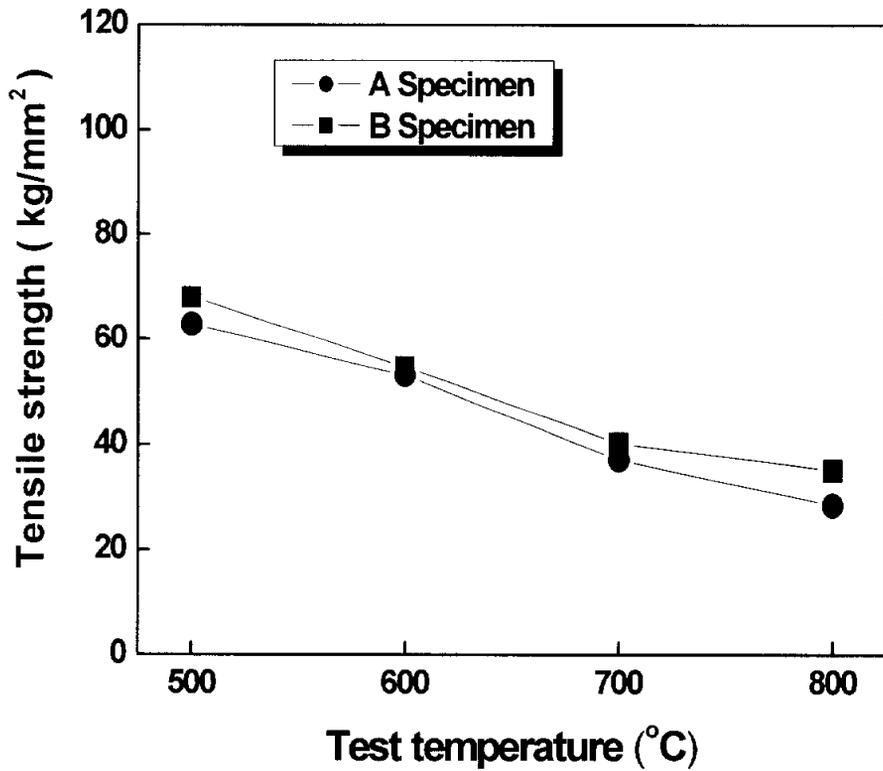


Fig.5 Effect of test temperature on the tensile strength in super duplex stainless steel with dispersed phase.

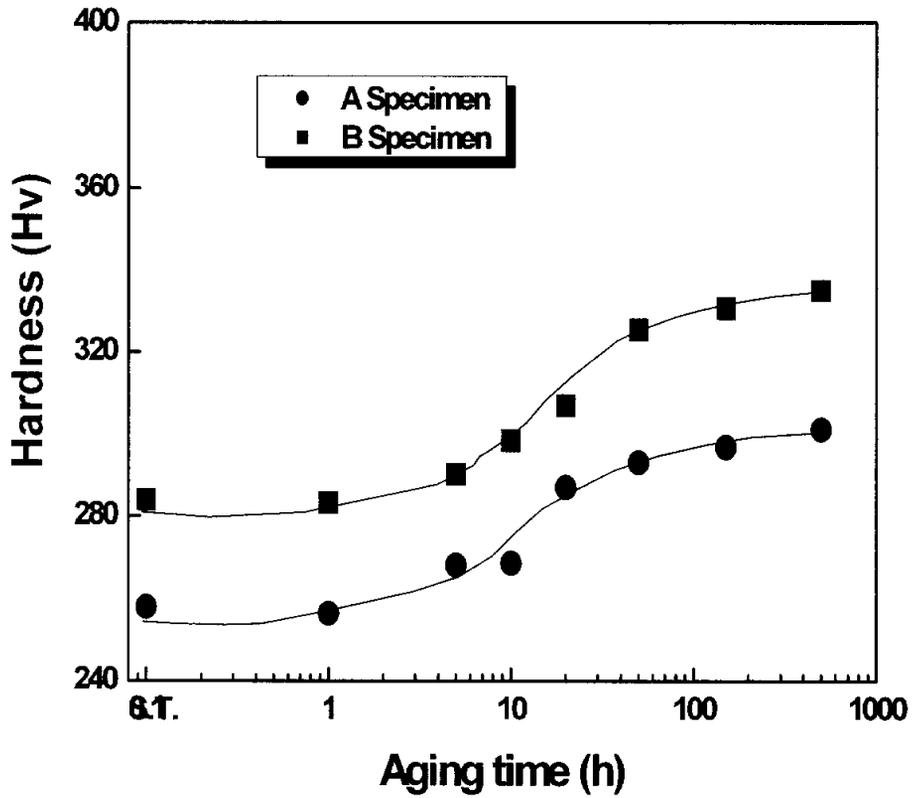


Fig.6 Effect of aging time on the hardness in 25Cr-7Ni-4Mo-2W and 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steels.

위해서는 Cr, W 등이 먼저 군집체를 형성한 다음 이것이 핵으로 성장되어야 σ 상으로 석출되기 때문에 σ 상으로 핵생성 하여 석출하는데 필요한 시간인 잠복기를 가져야 하기 때문에 현저한 정도 값의 증가가 없지만, 시효시간이 5시간 이상이 되면 잠복기에서 생성된 군집체가 R 상 및 σ 상 등과 같은 화합물로 석출되는데 기인되어 정도 값이 크게 증가하고, 시효시간이 150시간 이상이 되면 석출 될 수 있는 σ 상이 포화상태로 모두 석출되어 더 이상 석출 될 수 없기 때문에 정도 값이 크게 증가하지 않아 S 곡선형상을 나타낸다고 생각 된다¹⁹⁾. 또한 질소가 첨가된 B시료가 질소가 첨가되지 않은 A시료에 비해 정도 값이 크게 높은 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 질소의 첨가에 의한 고용강화 효과와 또한 이전의 현미경 조직 사진에서 알 수 있는 바와 같이 질소가 첨가되면 석출되는 σ 상이 많아지는데 기인되어 정도 값이 높아진다고 생각된다. 따라서 시효시간 변화에 따라 두 시료의 석출되는 σ 상의 체적분율 변화를 정량적으로 조사하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다.

Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 시효시간이 증가함에 따라 시효 초기단계인 1시간까지는 질소가 첨가되지 않은 A시료의 경우는 아직 R상 및 σ 상 등이 석출되지 않고 있지만, B시료의 경우는 시효시간이 1시간에서도 극히 적은 양이지만 σ 상이 석출되고 있으며, 시효시간이 더욱더 증가하면 두 시료 모두 시효시간이 약 150시간까지는 석출되는 σ 상이 체적분율이 급격히 증가하다가 시효시간이 그 이상이 되면 서서히 증가하는 S곡선 형상을 나타내고 있으며, 이와 같은 현상은 Fig. 6의 시효시간에 따른 정도 값의 변화를 나타낸 결과와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다.

한편 동일 시효시간에서 질소가 첨가된 B시료의 경우가 더 많은 양의 σ 상

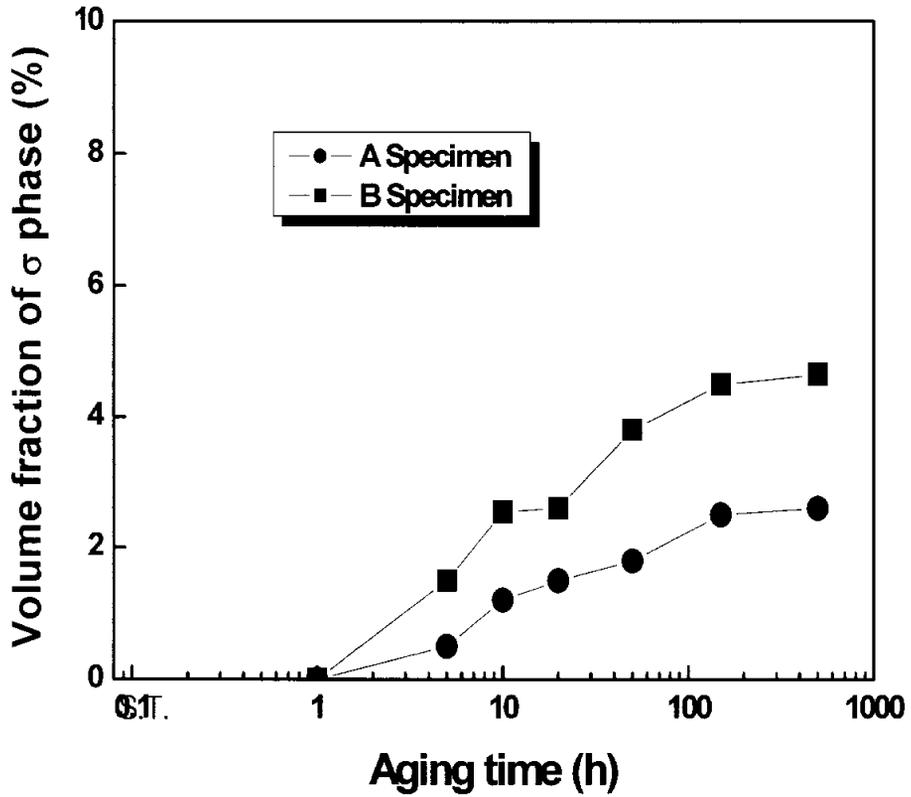


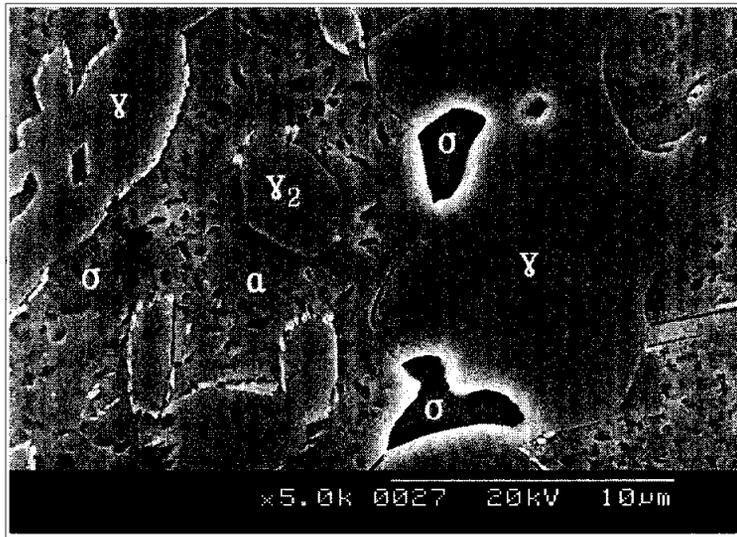
Fig.7 Effect of aging time on the volume fraction of σ phase in 25Cr-7Ni-4Mo-2W and 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steels.

이 석출되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 질소가 첨가된 시료의 경우가 석출되는 σ 상의 양이 더 많은 이유는 일반적으로 질소가 첨가되면 질소가 페라이트에 고용되면서 상대적으로 페라이트내의 Cr의 고용도를 낮추게 되기 때문에 고용되지 않고 남아있는 Cr이 σ 상으로 석출되는데 소요되었기 때문이라고 생각된다.

일반적으로 오스테나이트계 스테인리스강에서는 질소의 첨가는 석출물과 오스테나이트 상의 불일치성(mismatch)을 낮춤으로써 석출의 구동력을 감소시켜 결과적으로 석출물들의 석출을 억제하는 것으로 보고 되고 있다^{20,21)}. 그러나 본 실험의 2상 스테인리스강에 있어서는 오스테나이트 상보다 페라이트 상의 경우가 Cr의 고용도가 높다. 따라서 질소가 첨가되면 오스테나이트 상의 체적분율이 높아지는데 기인되어 상대적으로 Cr의 고용도가 높은 페라이트 상의 체적분율이 작아지게 되는데 기인되어 페라이트 상내에 고용될 수 있는 Cr의 양은 적어지게 된다. 따라서 페라이트 상내에서 고용되고 남은 Cr의 양은 많아지게 되고, 고용되고 남은 많은 양의 Cr이 σ 상으로 석출되는데 소비되어지기 때문에 결과적으로 페라이트 상내에서 σ 상의 석출이 더욱 용이해져 석출되는 σ 상의 양이 많아진다고 생각된다. 따라서 이 관계를 보다 상세하게 조사하기 위하여 각 상내 고용되는 합금원소의 양을 조사하였다.

Table. 2는 25Cr-7Ni-4Mo-2W의 화학 조성을 갖는 시료를 600°C에서 20시간 시효 시킨 다음 시료 내 존재하고 있는 각 상을 EDS 분석하여 나타낸 것이다. 초기에 존재하고 있던 오스테나이트 상과 시효처리 중에 페라이트 상이 분해되어 생성된 2차 오스테나이트 상에서 고용되어 있는 Cr의 양은 페라이트 상에서 고용되어 있는 Cr의 양보다 낮은 것을 알 수 있다. 또한 σ 상의 Cr과

Table.2 The compositions of each phases observed in super duplex stainless steel after aging for 20hours at 600°C.



| Phases | Cr | Ni | Mo | W | Fe |
|------------|------|------|------|------|------|
| γ | 24.4 | 8.2 | 2.84 | 2.1 | bal. |
| α | 27.6 | 6.8 | 3.7 | 2.6 | bal. |
| γ_2 | 24.6 | 7.8 | 2.95 | 1.78 | bal. |
| σ | 29.3 | 6.29 | 6 | 4.1 | bal. |

W의 농도는 합금으로서 첨가된 양보다 크게 높은 것을 알 수 있다. 이 결과로 보아 질소가 첨가되면 오스테나이트의 상의 체적분율이 많아지는데 반하여 내적으로 페라이트의 체적분율은 적어지게 되고, 그 결과 페라이트의 체적분율이 적어지기 때문에 전체 페라이트 내에 고용될 수 있는 Cr의 양도 적어지게 된다. 따라서 페라이트 상내에서 고용되고 남은 Cr이 σ 상으로 석출되는데 소비되어 지기 때문에 석출되는 σ 상의 양이 많아진다고 생각된다.

Fig. 8은 σ 상의 석출이 경도 값에 미치는 영향을 알아보기 위하여 두 시료를 1050°C에서 어닐링처리 한 다음 600°C에서 시간을 달리하는 시효처리를 하여 석출되는 σ 상의 체적분율을 달리 한 다음 σ 상의 체적분율 변화에 따른 경도 값의 변화를 조사하여 나타낸 것이다. σ 상이 석출됨에 따라 직선적인 비례관계로 경도 값이 증가하고 있음을 알 수 있다. 또한 질소가 첨가된 B시료의 경우가 질소가 첨가되지 않은 A시료에 비해 경도 값이 약간 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 질소가 첨가된 시료의 경우가 경도 값이 약간 높게 나타나는 이유는 σ 상 석출 이외에 질소첨가에 따른 고용강화 효과가 나타났기 때문이라 생각된다.

Fig. 9는 σ 상의 석출이 인장강도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 두 시료를 600°C에서 시간을 달리 하는 시효처리에 의해 석출되는 σ 상의 양을 달리 한 다음 인장시험 하였을 때 얻은 인장강도 값을 석출된 σ 상의 체적분율 변화에 대해 나타낸 것이다. 두 시료 모두 σ 상의 석출량이 증가함에 따라 인장강도가 직선적인 비례관계로 증가하고 있음을 알 수 있고, 이러한 결과는 25Cr-7Ni 4Mo의 화학 조성을 갖는 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출에 관한 연구를 한 Kang 등¹⁹⁾의 연구 결과와 매우 잘 일치하고 있다. 또한 질소

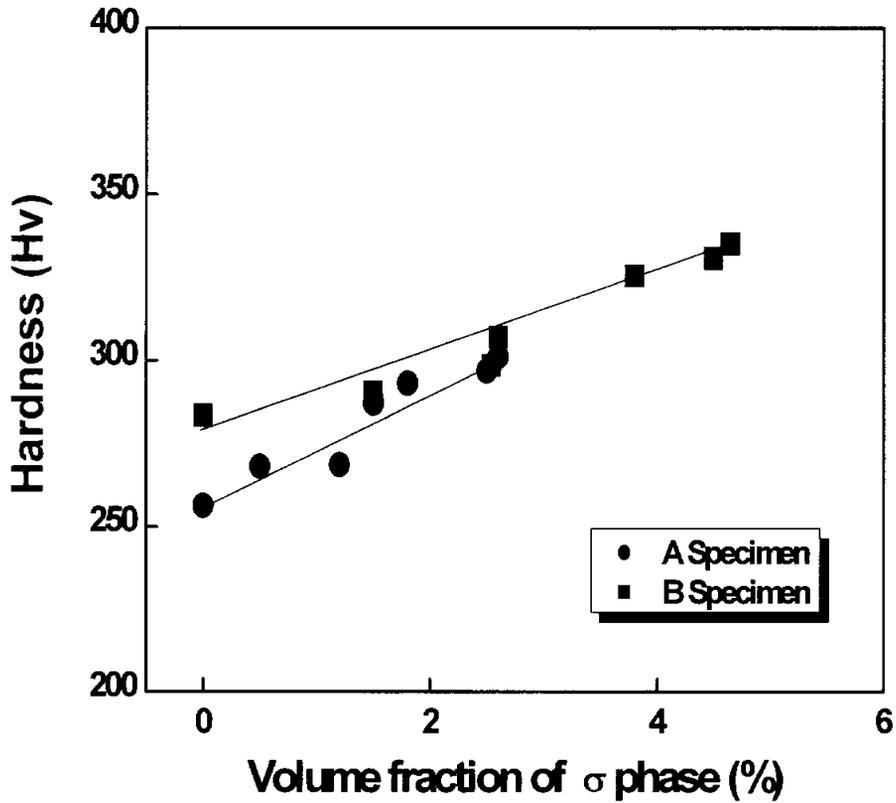


Fig.8 Effect of volume fraction of σ phase on the hardness in 25Cr-7Ni-4Mo-2W and 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steels.

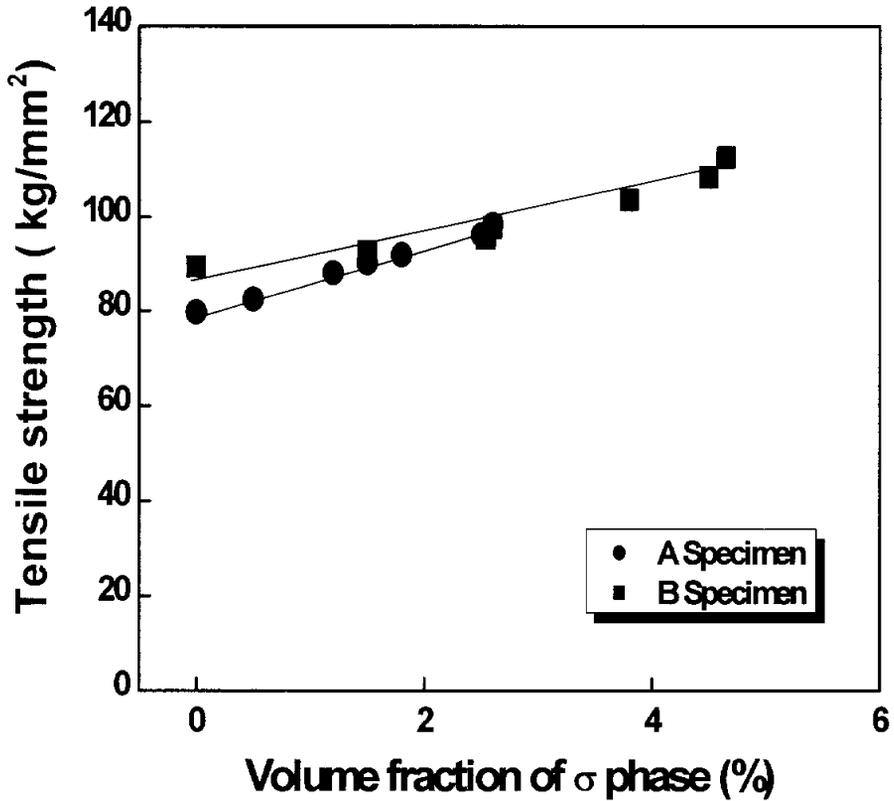


Fig.9 Effect of volume fraction of σ phase on the tensile strength in 25Cr-7Ni-4Mo-2W and 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steels.

가 첨가된 B 시료를 질소가 첨가되지 않은 A시료와 비교 해 볼 때 질소가 첨가된 시료의 경우가 인장강도 값이 약간 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 질소첨가에 따른 고용강화 효과와 질소가 첨가되면 석출되는 σ 상의 양이 많아지는데 기인되기 때문이라 생각된다.

Fig. 10은 연신율에 미치는 σ 상의 영향을 알아보기 위하여 Fig. 9에서와 같은 조건으로 시효처리 후 인장시험 하였을 때 얻은 연신율을 σ 상의 체적분율 변화에 대해 나타낸 것이다. σ 상의 체적분율이 증가함에 따라 연신율은 석출된 σ 상의 양이 적은 영역에서는 서서히 감소하지만, 석출되는 σ 상의 양이 많아져 2%이상을 넘어서게 되면 급격히 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 질소가 첨가된 B 시료가 질소가 첨가되지 않은 A시료에 비해 석출된 σ 상의 양이 많은 영역에서 연신율이 약간 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 질소의 첨가에 의해 석출되는 σ 상의 양이 많아 질 뿐만 아니라 질소첨가에 따른 고용강화로 인하여 연신율이 낮아질 것으로 예상되지만, Fig.2에서 알 수 있는 바와 같이 질소가 첨가되면 2상 스테인리스강에서 연신율을 주로 감당하는 연한 상인 오스테나이트의 양이 많아지는데 기인되어 연신율이 높아지는 효과가 더욱더 크게 나타나기 때문이라 생각한다.

Fig. 11은 충격성질에 미치는 σ 상의 영향을 알아보기 위하여 시료를 1050℃에서 어닐링처리 한 다음 600℃에서 시간을 달리하는 시효처리 후 충격시험 하였을 때 얻은 충격값을 σ 상의 체적분율 변화에 대해 나타낸 것이다. σ 상이 석출됨에 따라 충격값은 석출된 σ 상의 양이 적은 2% 이내의 범위에서는 매우 빠른 속도로 감소하지만, 석출되는 σ 상의 양이 2% 이상이 되면 반대로 서서히 감소하고 있음을 알 수 있다. 또한 질소가 첨가된 B 시료가 질소가 첨가되

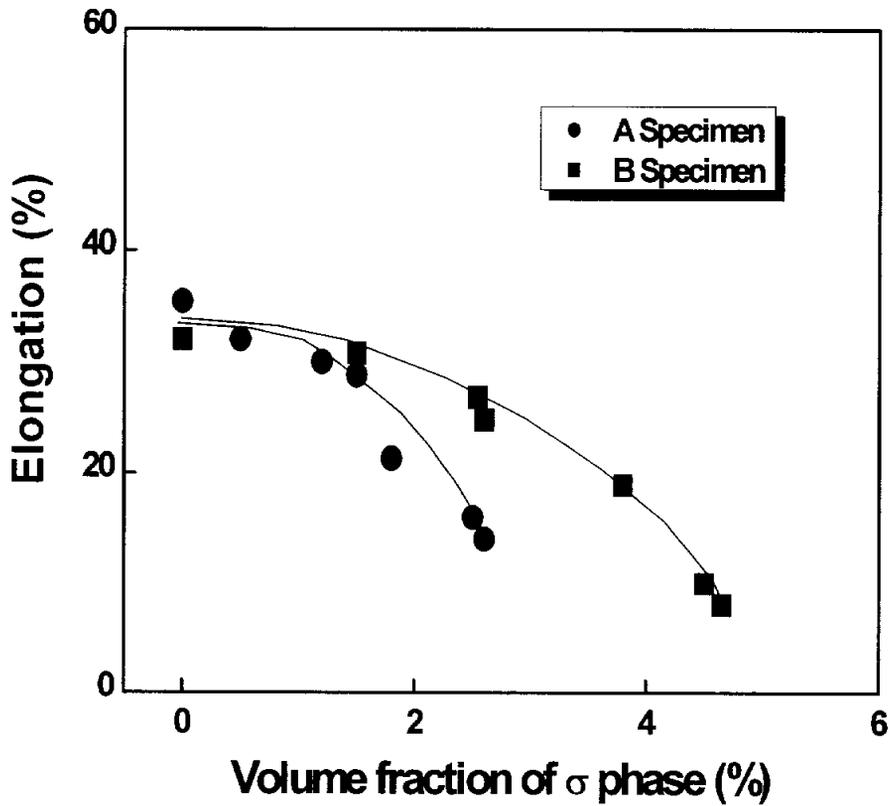


Fig.10 Effect of volume fraction of σ phase on the elongation in 25Cr-7Ni-4Mo-2W and 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steels.

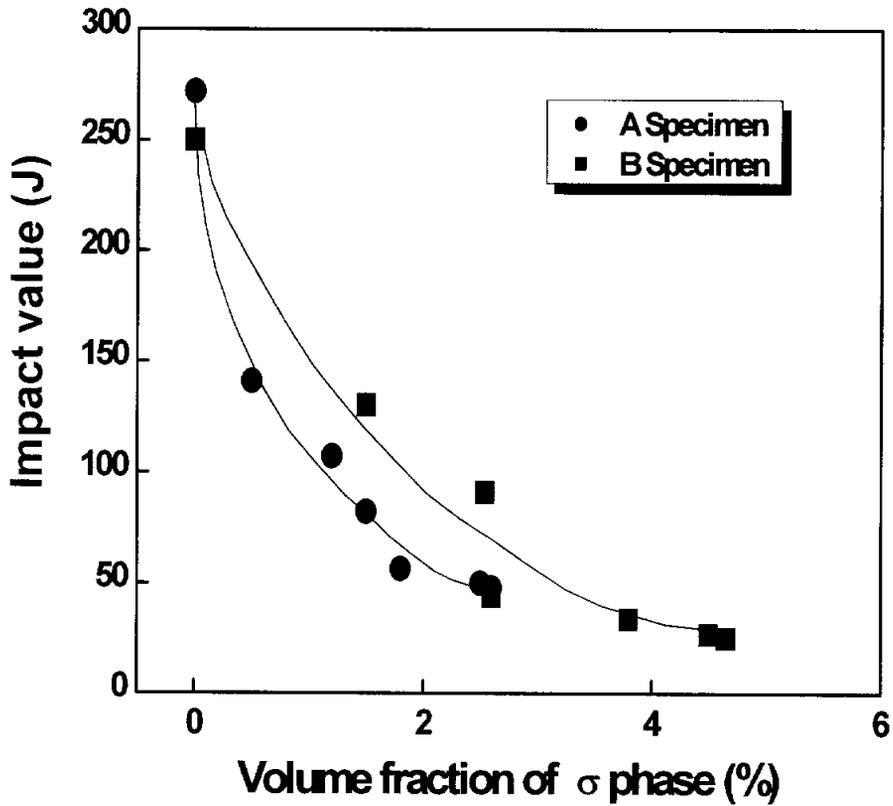


Fig.11 Effect of volume fraction of σ phase on the impact value in 25Cr-7Ni-4Mo-2W and 25Cr-7Ni-4Mo-2W-0.2N super duplex stainless steels.

지 않은 A시료에 비해 충격값이 높게 나타나고 있음을 알 수 있다. 한편, Fig. 10의 연신율에 대한 결과에서는 석출된 σ 상의 체적분율이 적은 범위에서는 σ 상의 체적분율이 증가함에 따라 서서히 감소하지만, 석출된 σ 상의 양이 2% 이상 되면 급격히 감소하고 있는데, 충격값은 연신율과는 반대로 석출된 σ 상의 양이 2% 이내에서는 급격히 감소하지만, 그 이상이 되면 서서히 감소하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 슈퍼 2상 스테인리스강을 시효하게 되면, 시효의 초기 단계에서 R상 등과 같은 금속간화합물이 석출되며, 이와 같은 R상은 충격값을 크게 낮추는 것으로 보고 되고 있다²²⁾. 본 실험에서도 시효 초기단계에서 R상 등이 석출됨으로서 충격인성을 크게 나쁘게 하기 때문에 σ 상의 석출이 적은 시효 초기 단계에서 충격값이 급격히 감소한다고 생각되며, 이에 대한 연구는 더욱더 필요하다.

4. 결 론

25Cr-7Ni-4Mo-2W의 슈퍼 2상 스테인리스강과 여기에 0.2%의 질소가 첨가된 슈퍼 2상 스테인리스강을 만든 다음, 열처리 조건 변화 및 질소 첨가에 의해 오스테나이트 상의 체적분율 변화시킨 다음 오스테나이트 상의 체적분율 변화가 기계적 성질에 미치는 영향과 시효처리에 의해 σ 상을 석출시킨 다음 σ 상의 석출이 기계적 성질에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 2상 영역 어닐링처리 온도가 증가함에 따라 오스테나이트 상의 체적분율은 감소하는데 반하여 페라이트 상의 체적분율은 증가하였다. 또한 질소가 첨가된 시료가 첨가되지 않은 시료에 비해 오스테나이트 상의 체적분율이 높게 나타났다.
- 2) 어닐링 온도가 증가함에 따라 오스테나이트 상의 체적분율이 감소하고, 페라이트 상의 체적분율이 증가하는데 기인되어 인장강도는 증가하였고, 연신율은 감소하였다. 또한 질소가 첨가된 시료의 경우가 인장강도와 연신율이 높게 나타났다.
- 3) σ 상은 주로 페라이트와 오스테나이트 상의 계면 및 페라이트 상내에서 석출되었다. 또한 시효시간이 길어지거나 또는 질소를 첨가하게 되면 더 많은 양의 σ 상이 석출되었다.

4) σ 상의 석출량이 증가함에 따라 직선적인 비례관계로 경도 및 인장강도는 증가하는데 반하여 연신율과 충격값은 감소하였다. 또한 σ 상이 석출된 경우에서도 실소가 첨가된 시료의 경우가 경도, 인장강도, 연신율 및 충격값이 높게 나타났으며, 충격값은 σ 상이 석출되는 시효의 초기단계에서 급격히 감소하였다.

참 고 문 헌

1. Robert N. Gunn : "Duplex Stainless steels" ,Woodhead Publishing. Ltd.,(1997) 67.
2. J. Charles, Dr ring : Fourth Int. Conference, Duplex Stainless Steels, Scotland, 1 (1994) Paper I.
3. J. M. Nicholls : Fourth Int. Conference, Duplex Stainless Steels, Scotland, 1 (1994) Paper III.
4. J. S. Kim, C. J. Park and H. S. Kwon : Bul. Kor. Inst. Met. & Mater., 12(1999) 635
5. V. J. Gadgil and E. G. Kein : Fourth Int. Conference, Duplex Stainless Steels, Scotland, 2 (1994) Paper V.
6. D. W. Joo, C. Y. Kang and J. H. Seong : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 34(1996) 1312.
7. R. M. Davidson et al. : Materials Performance. January (1990) 57.
8. T. Ogawa, K. Tokaji and Y. Kato : JSME, 56 (1990) 752.
9. C. Y. Kang, H. J. Kim, C. G. Kim, I. S. Kim, D. W. Joo and J. H. Seong : J. Kor. Soc. Heat Treat, 11(1998) 192.
10. R. F Atkinson and R. W. King : Duplex stainless Steel, R. A. Lula(Ed.), ASM Metals Park, Ohio, (1983) 399.
11. J. Charles : Proc. of Duplex stainless steels '91, Les editians de Physique, France, 1 (1991) 151.

12. T. H. Kang, Y. D. Lee and C. S. Lee : J. Kor. Inst. Met. & Mater., 36(1998) 1038.
13. M. Nakajima, K. Tokaji and Y. Okamoto : J. Sor. Mat. Sci., Jpn, 48(1999) 1379.
14. 五楓正光, 大谷泰夫 : 熱處理, 34卷 4号(1994) 222
15. H. D. Solomon and T. M. Dedino : Duplex Stainless Steel, R.A. Lula ed, ASM Metals Park, Ohio, (1983) 693.
16. 片山哲也, 藤田廣志 : 日本金屬學會誌, 第52卷, 第10号 (1986), 35.
17. 도재윤, 이상기, 안석환, 남기우, 강창룡 : 열처리공학회지, 제14권, 제4호 (2001) 205-211.
18. 김효중, 박성훈, 이성근, 성장현 : 대한금속학회지, V.29, N.4 (1991) 303.
19. 강창룡, 김익수 : 열처리공학회지, 제14권 제5호(2001) 286.
20. T. Matsuo, T. Shimoda and R. Tanaka : Tetsu to Hagane, 50(1973) 907.
21. R. F. A. Jargelius : Stainless Steel 87(1987) 266.
22. J. Cui, I. S. Park, C. Y. Kang and K. Miyahara : ISIJ International, V.41, N2(2001) 192.

감사의 글

부족한 저로 하여금 대학원 재학 중의 학문연마 뿐만 아니라 본 논문이 완성되기까지 실험과 논문작성에 있어 세심한 배려와 정성으로 지도해주신 강창룡 교수님께 진심으로 감사드리며, 논문 작성에 세심한 배려와 지도 및 심사를 해주신 오이식 교수님과 정병호 교수님에게도 깊은 감사를 드립니다.

아울러 대학원과정을 마치는 오늘 까지 부족한 저를 따뜻하게 감싸안아 주시며, 더 깊은 학문을 연마 할 수 있도록 많은 지도와 배려를 해주신 김창규 교수님, 김한균 교수님, 이종문 교수님, 김부길 교수님 그리고 김현주 교수님에게도 크나큰 감사를 드립니다.

뿐만 아니라 오늘이 있기까지 말로 표현 할 수 없을 정도의 조언과 배려를 해주신 성광벤드(주)의 안회장님께도 깊은 감사를 드리며, 더 깊은 학문을 연마 할 수 있도록 하였을 뿐만 아니라 이 논문을 낼 수 있도록 회사의 어려운 여건속에서 크나 큰 협조를 해주신 우리직원들에게도 진심으로 감사를 드리며, 실험과 논문작성에 많은 협조를 아끼지 않은 합금설계 실험실의 모든 학우들에게도 고마움을 전합니다.

끝으로 오늘이 있기 까지 언제나 뒤에서 말없이 도움을 준 나의 사랑하는 아내와 자식들에게도 고마움을 전하며 이 작은 기쁨을 함께 하고자 합니다.