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

이병찬¹ · 강창룡^{2†}

¹한국 폴리텍 VII 대학 울산캠퍼스 신소재응용과, ²부경대학교 금속공학과

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

Byung-Chan Lee¹ and Chang-Yong Kang^{2†}

¹Korea Polytechnic VII College, Ulsan, Korea

²Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan, Korea

(2014년 5월 2일 접수: 2014년 7월 16일 최종수정: 2014년 7월 16일 채택)

Abstract In this study, we investigated the precipitation behavior of the R-phase precipitated at the initial stage of aging and its effects on the mechanical properties of 25%Cr-7%Ni-2%Mo-4%W super duplex stainless steel. The R-phase was mainly precipitated at the interface of ferrite/austenite phases and inside of the ferrite phase during the initial stage of aging. It was transformed into the σ -phase with an increase of the aging time. The ferrite phase was decomposed into a new austenite(γ_2) phase and the σ -phase by an aging treatment. The R phase was an intermetallic compound showing higher molybdenum and tungsten concentrations than the matrix and also showed higher molybdenum and tungsten concentrations than the σ phase. In the initial stage of aging, precipitation of the R-phase did not change the hardness, the strength and the elongation. The hardness and the strength increased upon a longer aging time, but the elongation rapidly decreased. These results show that the R-phase did not significantly affect the hardness and the strength, though it did influence the elongation.

Key words super duplex stainless steel, hardness, tensile properties, R-phase, σ phase.

1. 서 론

내공식지수(PREN, pitting resistance equivalent number) 값이 40 이상인 슈퍼 2상 스테인리스강은 기존 2상 스테인리스강 보다 내식성과 기계적 성질 등을 크게 개선한 강으로써 정유 산업, 발전 및 해양 플랜트 산업 등과 같이 대단히 열악한 환경 하에서 많이 사용되고 있다.^{1,2)}

슈퍼 2상 스테인리스강에는 피팅 부식저항성, 강도 등의 향상을 위해 일반적으로 2~4 %의 Mo이 첨가되어 있다. 그러나 Mo은 고온에서 가공 및 사용을 하거나 또는 시효처리하게 되면 2상 스테인리스강의 기계적 성질과 내식성을 크게 저하시키는 중요한 석출물인 σ 상의 석출을 촉진하고, 그 양을 증가 시킨다.³⁻⁵⁾ 때문에 σ 상의

석출을 억제시켜 내식성과 인성 등을 개선하려는 많은 연구가 수행되어 왔고, 그 결과 Mo을 첨가하지 않거나 또는 Mo의 양을 낮추는 대신에 W를 첨가하면 σ 상의 석출이 지연되고, 석출되는 양도 적어진다고 알려지고 있다.⁶⁾ 또한 σ 상의 석출은 억제되지만 또 다른 석출상인 R상, χ 상 등의 석출은 조장된다고 알려지고 있다.⁷⁾

슈퍼 2상 스테인리스강에서 석출되는 R상, χ 상, σ 상 등과 같은 금속간 화합물의 석출거동은 가공과 사용조건 그리고 시효처리 조건 등에 따라서 달라지게 된다.³⁾ 특히 이러한 석출상 중 R상은 550~650 °C 사이의 온도에서 가공 및 시효의 초기단계에서 석출된 후 σ 상으로 변태되지만³⁾ 재료의 인성뿐만 아니라 기계적 성질 등에 크게 영향을 미칠 것으로 예상 된다.⁸⁾ 그러나 R상은 가

[†]Corresponding author

E-Mail : metkcy@pknu.ac.kr (C. Y. Kang, Pukyong Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

공 및 시효초기에 석출된 후 시효처리 시간이 길어지면 σ 상으로 변태될 뿐만 아니라 석출되는 양이 적기 때문에⁹⁾ R상에 대한 연구가 활발히 수행되지 못하여 많이 부족한 실정이다. 따라서 슈퍼 2상 스테인리스강의 사용 범위를 확대하고, 사용안정성 등을 확보하기 위해서는 R상의 석출거동과 관련되는 다양한 연구가 필요하다.

따라서 본 연구는 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출을 억제하기 위하여 Mo의 양을 낮추는 대신에 W를 첨가한 25%Cr-7%Ni-2%Mo-4%W 슈퍼 2상 스테인리스강을 제작하여 600 °C에서 시효처리한 다음 시효처리 시간에 따른 R상의 석출거동과 이러한 R상의 석출거동이 기계적 성질에 미치는 영향을 함께 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

시료는 먼저 고주파 진공용해로에서 용해한 다음 소정의 크기를 갖는 잉곳으로 만들었다. 이 잉곳을 1000~1250 °C 사이의 온도에서 열간 압연하여 15 mm 두께의 판재로 만들어 시료로 사용하였다. 이때 얻어진 시료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 시료의 열처리

열처리는 시료를 1050 °C에서 30분 유지 후 수냉하는 용체화처리 한 다음 R상이 용이하게 석출될 것으로 예상되는 온도인³⁾ 600 °C에서 10분에서 최대 600시간까지 시간을 달리하는 시효처리를 하였다.

2.3 미세조직 관찰

용체화처리한 시료의 미세조직은 광학현미경으로, 용체화처리 후 시효처리한 시료의 미세조직 변화는 후방산란전자를 이용한 주사전자현미경(JSM-6490LV)으로 관찰하였다. 또한, 각 상들과 시효처리에 따른 석출상의 체적분율 변화는 후방산란전자를 이용한 주사전자현미경에 의해 관찰된 사진으로부터 화상분석시험기(Techsan, TDI PLUS)를 사용하여 10회 이상 측정한 다음 평균하여 구하였다.

2.4 석출물의 분석

시효처리에 의해 석출된 R상 등과 같은 석출물의 보다 상세한 분석을 위해 에너지분산형 X선 분석기(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, EDX)를 사용하여 각 석

출물들이 갖는 화학조성을 조사함에 의해 분석하였고, 시료를 얇은 두께로 절단한 다음 연마와 정마과정을 거친 후 jet 연마하여 박막으로 만들어서 투과전자현미경(Hitach, 200 kV)으로 석출상의 결정구조를 조사함에 의해서도 분석하였다.

2.5 기계적 성질 측정

인장성질은 평행부 길이가 50 mm인 ASTM E-8의 규격을 따라 시험편을 제작한 다음 용체화 및 시효처리 후 cross head speed를 2 mm/min로 한 다음 인장시험하여 측정하였다. 경도는 미소경도시험기를 사용하여 1 kg의 하중과 압입시간은 10초로 하여 5회 측정한 다음 평균하여 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 1은 25%Cr-7%Ni-2%Mo-4%W 슈퍼 2상 스테인리스강을 1050 °C에서 30 분 유지 후 수냉하는 용체화처리 하였을 때의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하여 나타낸 것이다. 페라이트(검은색)와 오스테나이트(흰색)가 서로 비슷한 체적분율로 함께 존재하고 있는 2상 조직으로 되어 있는 것을 알 수 있다. 한편, 두상의 체적분율은 페라이트가 48 %, 오스테나이트가 52 % 로 조사되었다.

Fig. 2는 용체화처리 후 600 °C에서 2시간 시효처리한 시료에서 존재하고 있는 석출물을 투과전자현미경으로 관찰하여 a)는 명시야상으로, b)는 명시야상에서 나타난 석출물의 제한시야 회절패턴과 이를 분석하여 나타낸 것이다. 크기가 1 μ m 보다 작은 미세한 R상들이 페라이트조직 내에서 석출되어 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 용체화처리 후 600 °C에서 5시간 시효처리한

Fig. 1. Optical micrograph of the solution treated 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel.

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

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

Fig. 2. TEM image 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 h. after solution treatment at 1050 °C for 30 min. (a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern (241).

Fig. 3. TEM image showing the σ -phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600 °C for 5 h. after solution treatment at 1050 °C for 30 min. (a) bright field image (b) the selected area diffraction pattern with index.

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

Phases	Cr	Ni	Mo	W
R-phase	24.8	5.2	11.2	6.45
σ -phase	28.2	5.5	4.4	4.8
γ_2	23.6	5.6	0.2	0.25
matrix	25.3	7.1	2.1	3.94

시료에서 석출되어 있는 석출물을 투과전자현미경으로 관찰하여 a)는 명시야상으로, b)는 명시야상에서 나타난 석출물의 제한시야 회절패턴과 이를 분석하여 나타낸 것이다. σ 상이 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 따라서 시효처리 시간이 길어지면 σ 상들도 석출되고 있는 것을 알 수 있다.

Table 2는 용체화처리 후 600 °C에서 120시간 시효처리한 시료에서 존재하고 있는 각 상들이 갖는 화학조성을 분석하여 나타낸 것이다. σ 상은 기지보다 Ni의 양은 약간 적지만 Cr, Mo 및 W의 양이 많은 금속간화합물의 석출상임을 알 수 있다. 이에 반하여 R상은 기지에 비해 Cr의 양은 비슷하지만, Ni의 양은 적고 Mo과 W의

양이 많으며, σ 상에 비해서는 Ni의 양은 비슷하지만, Cr의 양이 적고, Mo과 W의 양이 크게 많은 금속간화합물의 석출상임을 알 수 있다. 또한 페라이트상이 분해되어 생성된 새로운 2차 오스테나이트상(γ_2)은 기지보다도 Cr과 Ni의 양이 적을 뿐만 아니라, Mo과 W이 거의 없는 상임을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 시효처리에 의해 R상과 σ 상이 페라이트와 오스테나이트의 계면과 페라이트 내에서 석출되고, 페라이트상은 기지보다 Cr과 Ni의 양이 적고, Mo과 W이 거의 없는 오스테나이트(γ_2)상과 기지의 조성과 Ni은 비슷하지만, Cr, Mo 및 W의 양이 많은 σ 상으로 분해되고 있는 것을 알 수 있다. 또한 R상은 기지보다 Ni의 양이 적지만, Mo과 W의 양이 많으며 σ 상 보다는 Cr의 양은 적고, Mo과 W의 양이 크게 많은 석출상임을 알 수 있다.⁹⁾

3.2 시효처리에 따른 미세조직 변화

Fig. 4는 용체화처리한 다음 600 °C에서 시간을 달리하여 시효처리 하였을 때 미세조직변화를 후방산란전자를 이용한 주사전자현미경으로 관찰하여 나타낸 것이다. 용체화처리 후 30분 시효처리한 시료인 Fig. 4(a)에서는 극히 미세한 R상(흰색)들이 페라이트와 오스테나이트의 계면을 따라서 연속적으로 석출되어 있을 뿐만 아니라, 페라이트 내에서도 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 2시간 시효처리한 Fig. 4(b)에서는 시효처리에 의해 석출된 R상의 양이 많을 뿐만 아니라 크기도 커져 있는 것을 알 수 있다. 시효처리 시간이 더욱더 길어져 60시간이 되면 Fig. 4(c)에서 알 수 있는 바와 같이 시효초기에 석출되어 있던 R상들이 크게 성장되어 있을 뿐만 아니라 양도 많고, 페라이트 조직의 일부가 새로운 오스테나이트상(γ_2)과 σ 상으로 분해되고 그 결과 σ 상들이 석출되어 존재하고 있는 것을 알 수 있다.¹⁰⁾ 시효처리 시간이 더 길어져 120 시간이 되면(Fig. 4(d)) 페라이트 조직의 대부분이 γ_2 상과 σ 상으로 변태되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 σ 상의 양도 많아져 있는 것을 알 수 있다. 그러나 시효 초기단계에 석출된 R상의 양은 반대로 많이 적어져 있고, 이와 같이 R상의 양이 적어지는 이유는 R상이 σ 상으로 변태되기 때문이라 판단된다.⁹⁾

Fig. 5은 Mo의 양을 낮추는 대신에 W를 첨가한 슈퍼 2상 스테인리스강을 600 °C에서 시간을 달리하여 시효처리 하였을 때 시효처리 시간에 따른 R상과 σ 상의 체적분율 변화를 조사하여 나타낸 것이다. R상은 시효 초기에서부터 석출되기 시작하여 시효처리 시간의 증가와 함께 빠르게 증가하다 시효처리 시간이 60시간 보다 길어지면 대단히 빠르게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 σ 상은 R상보다는 늦은 시효처리 시간

Fig. 4. 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 treatment at 1050 °C. (a) 30 min, (b) 2 h, (c) 60 h and (d) 120 h.

Fig. 5. 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 treatment at 1050 °C for 30 min.

에서 석출되기 시작하고, 시효시간의 증가와 함께 빠르게 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 R상은 시효초기에 석출되어 시효시간이 증가함에 따라 석출되는 양이 증가하다 σ 상으로 변태되는데 기인되어 감소하는데 반하여,⁹⁾ σ 상은 R상 보다는 늦은 시효처리 시간에서 석출하고, 시효시간의 증가와 함께 석출되는 양이 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 6. Effect of aging time on the hardness in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600 °C after solution treatment at 1050 °C for 30 min.

3.3 기계적성질에 미치는 시효처리의 영향

Fig. 6는 용체화처리한 다음 600 °C에서 시간을 달리 하여 시효처리한 시료의 경도를 조사하여 나타낸 것이다. 경도는 시효 초기에서는 큰 변화가 없지만 시효처리 시간이 1시간보다 길어지면 R과 σ 상이 석출하는데 기인되어 서서히 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 인장강도와 연신율에 미치는 시효처리 시간의 영향을 조사하여 나타낸 것이다. 인장강도와 연신율

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

Fig. 8. Relationship hardness and R phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600 °C.

역시 시효 초기에서는 큰 변화가 없지만, 시효처리 시간이 1시간보다 길어지면 R상과 σ 상이 석출하는데 기인되어 인장강도는 서서히 증가하고 연신율은 빠르게 감소하여 0에 가까운 값을 나타낸 다음 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 시효 초기에서는 경도, 강도 및 연신율은 큰 변화가 없지만 시효처리 시간이 1시간 이상 이 되면 시효처리 시간의 증가와 함께 경도와 강도는 서서히 증가하고 있는데 반하여 연신율은 빠르게 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 이러한 이유는 시효처리 시간에 따른 R상과 σ 상의 석출거동을 나타낸 Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 시효처리 시간이 1시간 이내인 시효 초기에서는 R상 및 σ 상의 석출이 일어나지 않거나 또는 석출되어도 그 양이 적어 경도, 강도 및 연신율에 크게 영향을 미치지 못하기 때문에 큰 변화가 없고, 시효시간이 1시간 이상이 되면 R상과 σ 상의 석출량

Fig. 9. Relationship between tensile strength, elongation and R phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 600 °C.

이 많아지는데 기인되어 경도와 강도는 서서히 증가하고 연신율은 빠르게 감소한다고 판단된다. 또한 Fig. 5에서 시효처리 시간이 60시간보다 길어지면 R상의 양이 빠르게 감소하고 있음에도 불구하고 경도와 강도가 서서히 증가하고 연신율이 0에 가까운 값을 나타낸 다음 큰 변화가 없는 이유는 시효시간이 길어지면 R상이 σ 상으로 변태되는데 기인하여 R상의 양은 빠르게 감소하고 있지만 상대적으로 σ 상의 양이 많아지기 때문이라 판단된다.¹⁰⁾ 따라서 시효 초기의 경도, 강도 및 연신율은 시효처리에 의해 석출되는 σ 상에도 크게 영향을 받고 있지만³⁾ R상에도 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

Fig. 8는 경도에 미치는 R상의 영향을 조사하기 위하여 시효처리에 의해 석출되는 R상의 양이 최대가 되는 60시간까지 시효처리한 시료의 경도와 시효처리시 석출된 R상의 체적분율과의 상호관계를 조사하여 나타낸 것이다. 경도는 R상의 양이 증가하여도 큰 변화가 없다가 R상의 양이 2%보다 많아지면 서서히 증가하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 인장강도와 연신율에 미치는 R상의 영향을 조사하여 나타낸 것이다. 인장강도는 경도와 마찬가지로 R상의 양이 증가하여도 큰 변화가 없다가 R상의 양이 2% 보다 많아지면 R상의 양이 증가함에 따라 서서히 증가하고 있는데 반하여, 연신율은 빠르게 감소하고 있는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터 경도와 강도는 시효초기에 석출하는 R상에 크게 영향을 받지 않고 있는데 반하여, 연신율은 시효초기에 석출하는 R상에 크게 영향을 받고 있는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

25%Cr-7%Ni-2%Mo-4%W 슈퍼 2상 스테인리스강의

시효처리에 따른 R상의 석출거동과 기계적 성질에 미치는 R상의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) R상은 주로 시효 초기단계에 페라이트상과 오스테나이트상의 계면 및 페라이트 내에서 석출되고, 시효처리 시간의 증가와 함께 증가하다 시효처리 시간이 길어지면 σ 상으로 변태되는데 기인되어 감소하였다.

2) 시효처리 시간이 길어지면 페라이트상은 새로운 오스테나이트와 σ 상으로 분해되었다.

3) R상은 기지보다는 Ni의 양은 약간 적지만 Mo과 W의 양이 많고, σ 상 보다는 Cr의 양은 적고, Mo과 W의 양이 크게 많았다.

4) 경도, 강도 및 연신율은 R상이 석출하는 시효초기에서는 큰 변화가 없으나, 시효처리 시간의 증가와 함께 경도, 강도는 서서히 증가하는데 반하여, 연신율은 빠르게 감소하였다.

5) 경도와 강도는 시효초기에 석출하는 R상에 큰 영향을 받지 않지만, 연신율은 크게 영향을 받았다.

References

1. F. B. Pickering, Int. Met. Rev., December, 227 (1976).
2. C. F. G. Baxter and G. R. Warburton, Proc. Int. Conf. Duplex '94, p.18, Glasgow, Scotland, 13-16, November (1994).
3. J. Charles, Proc. Int. Conf. Duplex '94. Paper KI, Glasgow, Scotland (1994).
4. S. C. Kim, Z. Zang, Y. Furuya, C. Y. Kang, J. H. Sung, Q. Q. Ni, Y. Watanabe and I. S. Kim, Mat. Trans, **46**(7), 1056 (2005).
5. J. M. Nicholls, Int. Conf. Duplex '94, Paper. KIII, Glasgow, Scotland, 13-16 November (1994).
6. K. Kondo, M. Ueda, K. Ogawa, and M. Igarashi, Proc. Conf. Innovation of Stainless Steel, p.191, Florence, Italy 11-14 October (1993).
7. T. Huhala, J. U. Nilson, A. Wilson and P. Jonson, Int. Conf. Duplex '94, p.43, Glasgow, Scotland, 13-16 November (1994).
8. J. Cui, I. S. Park, C. Y. Kang and K. Miyahara, ISIJ Int., **41**(2), 192 (2001).
9. T. H. Hwang, J. H. Kim, K. H. Kim, W. J. Moon and C. Y. Kang, Met. Mater. Int., **20**(1), 13 (2014).
10. C. Y. Kang, J. H. Kim, Kor. J. Met. Mater. Int., **49**(3), 197 (2011).