

25Cr-7Ni-3Mo 2상 스테인리스강의 미세조직과 기계적성질

강창룡, 김효정, 김창규, 김익수*, 주동원**, 성장현**

釜慶大學校 工科大學 金屬工學科

*名古屋大學 工學部 物質制御工學

**東亞大學校 工科大學 金屬工學科

Microstructure and Mechanical Properties of 25Cr-7Ni-3Mo Duplex Stainless Steel

C.Y. Kang, H.J. Kim, C.G. Kim, I.S. Kim, D.W. Joo and J.H. Seong

Dept. of Metallurgical Engineering, Pukyong National University

*Dept. of Molecular Design and Engineering, Nagoya University

**Dept. of Metallurgical Engineering, Dong A University, Daegu

ABSTRACT

This study was carried out to investigate the influence of variations in the temperature and time of isothermal heat treatment, applied stresses and prestrain on the isothermal transformation behavior of γ and σ phases and mechanical properties of 25Cr-7Ni-3Mo duplex stainless steel. The precipitation of γ and σ phases through isothermal heat treatment showed the s-type curves with a certain incubation period, the curve migrated to in a short period of time and the amount of precipitation increased with decreasing isothermal heat treatment temperature. Under the state of isothermal transformation, the precipitation of γ and σ phases was stimulated by applied stress, with increasing applied stress, the curves migrated to in a short period of time and also observed that the application of stress has a greater influence on the amount of σ precipitation than that of γ precipitation. The precipitation of γ and σ phases was stimulated by cold and warm rolling before isothermal heat treatment and precipitation of γ and σ phases has a greater influence on the warm rolling than cold rolling. The tensile strength and hardness increased with increasing cold and warm rolling reduction ratio.

1. 서 론

페라이트상(δ)과 오스테나이트상(γ)의 혼합조직을 갖는 2상 스테인리스강은 양상의 단점을 상호 보완한 장점을 지니고 있기 때문에 내식성이 뛰어나지만 아니라 강도, 인성 및 피로강도 등이 우수하여 화학장치에서부터 심해져 구조물, 저온 저장탱크 및 유전의 파이프 라인 등에 이르기까지 폭넓게 사용되고 있다. 그러나 2상 스테인리스강은 열처리나 용접등에 의해 양상의 비율이 달라지는 조직변화가 일어나고, 또한 Cr과 Mo이 함유되어 있어 σ 상 등과 같은 금속간 화합물이 석출되어 취하기 때문에¹⁾ 기계적 성질이나 내식성

이 떨어질 뿐만아니라, δ 상과 γ 상의 변형저항차에 기인하는 δ/γ 계면의 박리가 주원인이되어 열간가공성이 크게 나빠진다.²⁾ 때문에 2상 스테인리스강에서는 제조과정에서 열간균열이 문제가 될 수 있어 이를 해결하기 위한 방법이 강구되어야 하고, 그러한 방법으로는 오스테나이트를 극히 미세한 페라이트로 변태시켜 강인화하는 제어압연³⁾과 마르텐사이트변태 개시온도 직상의 오스테나이트영역에서 가공한 후 퀴칭하여 마르텐사이트 변태시켜 강화하는 오스포밍⁴⁾ 등과 같은 가공의 열처리를 복합시켜 처리하는 가공열처리⁵⁾ 등이 있다고 알려져 있으며, 이러한 방법은 에너지 절약 및 생산공정 합리화 측면에서 활용되고 있지만

이에 대한 연구는 부족한 실정이다. 또한 현재까지 수행된 2상 스테인리스강에 대한 연구는 주로 δ - γ 상의 등온변태^{6,7)}, 합금원소가 σ 상의 석출⁸⁾ 및 저온인장성질에 미치는 영향⁹⁻¹¹⁾ 등에 관하여 다수 수행되어 왔지만, σ 및 γ 상의 등온변태 거동에 미치는 응력과 가공의 영향에 관해서는 아직 상세히 규명되지 못하였을 뿐만 아니라 고온강도에 관한 연구도 부족한 실정이다. 따라서 본 연구는 이러한 점을 고려하여 가공열처리를 2상 스테인리스강의 제조 공정에 응용하려는 측면에서 필요한 자료를 얻기 위해 25Cr-7Cr-3Mo 강의 γ 상 및 δ 상의 등온변태 거동을 조사하고 또한 열간가공에 의한 상안정성을 평가하기 위하여 등온변태거동에 미치는 응력의 영향을 조사함과 동시에 이 결과를 토대로 하여 δ -페라이트 단상에서 열간 및 냉간 압연 후 등온변태 처리하는 가공열처리를 실험적으로 상정하여 가공열처리 변화에 따른 조직변화를 조사함과 동시에 경도 및 인장시험을 행하여 조직변화와 기계적 성질과의 관계를 상호 관련시켜 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시료 및 열처리

시료는 고주파 진공 유도용해로에서 Table. 1과 같은 화학조성을 갖는 시료를 얻은 다음, 1050°C에서 압연하여 12mm두께의 판재로 만든 후 각종 시료로 사용하였다. 시료의 열처리는 열간압연된 판재로부터 시료를 채취한 후 1200~1300°C 온도영역에서 20분에서 1시간까지 유지시간을 달리한 후 수냉하는 예비열처리를 한 다음 미세조직 관찰 및 X선 회절시험에 의해 δ 단상이 되는 온도와 시간을 확인하였고, 이를 참고하여 1225°C에서 1시간 유지하여 δ -페라이트 단상으로 만든 후 수냉한 다음, 700~1000°C 사이의 여러온도로 재가열 후 시간을 달리하는 항온열처리를 행하여 γ 상과 σ 상을 석출시킨 후 수냉하였다.

Table. 1 Chemical composition of specimen (wt%)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Al	Fe
0.008	0.014	0.12	25.4	7.2	3.1	0.027	bal

2.2 미세조직관찰

시료의 미세조직관찰은 시료를 10N-KOH 수용액 중에서 전해 부식하여, δ -페라이트는 회색, γ 상은 백색 그리고 σ 상은 흑색으로 착색하여 구분한 다음 광학현미경에 의해 관찰하였다. 한편, γ 상과 σ 상의 정량분석은 POINT COUNTING 법과 컴퓨터를 이용한 화상해석처리에 의해 측정하였다.

2.3 응력부하 및 가공열처리

δ - γ 등온변태에 미치는 응력의 영향을 조사하기 위하여 용체화처리하여 페라이트 단상으로 만든 시료를 응력시효시험장치를 이용하여 0~52Mpa 사이의 인장응력을 가한 상태에서 700°C까지 가열한 다음 등온변태시킨 후 공랭하였다. 한편, 가공열처리는 등온변태 거동의 결과를 참고로 하여 실험적 가공열처리를 실시하였다. 즉, 시료를 먼저 1225°C에서 1시간유지 후 수냉처리에 의해 δ -페라이트 단상 조직을 갖는 시료를 만든 다음, 800°C로 재가열하여 압연율이 약 20%와 50%가 되도록 열간압연하였으며, 이때 마무리 열간압연 온도는 약 650°C였다. 한편 냉간압연은 실온에서 약 20% 및 50%가 되도록 압연하였다. 또한 열간 및 냉간압연된 시료를 다시 700°C와 800°C로 재가열하여 120분 및 30분 유지하여 γ 상 및 σ 상을 석출시킨 후 수냉하였다.

2.4 인장 및 경도시험

시료의 경도측정은 비커스 경도시험기를 사용하여 등온변태 처리한 시료에 대해서는 5kg의 하중으로, 가공열처리한 시료는 10kg의 하중으로 5회이상 측정하여 평균하여 구하였다. 한편 가공열처리한 시료에 대한 인장시험은 cross head speed를 0.5mm/min.으로 정하여 상온에서 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 등온변태 거동

Fig. 1은 1225°C에서 1시간 유지하여 δ -페라이트 단상으로 만든 후 수냉한 시료를 700°C~1000°C 사이의 여러온도를 재가열하여 등온열처리 하였을 때 석출된 γ 상과 σ 상의 체적분율을 열처리시간에 대해 나타낸 것이다. γ 상과 σ 상의 석출은 등온

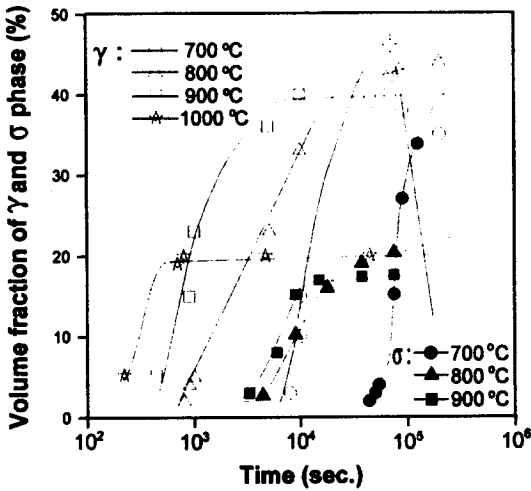


Fig. 1 Effect of temperature on the precipitation kinetics of γ and δ phase in 25Cr-7Ni-3Mo steel for isothermal heat treatment at various temperatures

열처리온도에 관계없이 모두 일정시간이 지난 후 석출되기 시작한 다음, 시간의 증가와 함께 빠른 속도로 증가하다 감소하는 S자형 곡선을 나타내며, 등온열처리온도가 낮아질수록 곡선은 장시간 축으로 이동하지만, γ 상과 δ 상의 석출량이 많아지고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 석출되는 γ 상과 δ 상의 곡선이 S자형을 나타내는 이유는 γ 상과 δ 상의 석출이 통상의 핵생성¹²⁾ 과정을 거쳐 일어나기 때문이다. 즉, γ 상과 δ 상은 어느 정도의 잠복기간을 거친 다음 서서히 석출하기 시작한 후 등온열처리 시간의 경과와 더불어 석출속도가 증가하지만, 특정시간에서 석출이 포화상태에 달하여 그 이후의 시간에서는 석출속도가 감소하기 때문이고, 열처리온도가 낮아질수록 곡선이 장시간축으로 이동하는 이유는 온도가 낮아질수록 재분배 원자들의 확산속도가 느려 핵생성이 지연되어 잠복기간이 길어지기 때문이다. 또한 등온열처리 온도가 낮아질수록 γ 상과 δ 상의 석출량이 많아지는 이유는 2상 스테인리스강에서 γ 상과 δ 상은 600~1000 °C 온도범위에서 석출되는데 γ 상과 δ 상의 체적분율은 온도가 낮아질수록 증가하기 때문이며, γ 상의 석출량이 증가하다 감소하는 이유는 등온열처

리에 의해 먼저 석출된 γ 상의 일부가 이후 석출되는 δ 상의 일부로 석출되기 때문이라고 생각되지만 이에 대한 연구는 더욱더 필요하다고 생각된다. Fig. 2는 시료를 1225°C에서 1시간 유지후, 수냉한 다음 700, 800 및 900°C에서 등온열처리한 시료의 경도값을 나타낸 것이다. 세 시료 모두 등온열처리 시간이 길어짐에 따라 경도값이 약간 낮아지다 특정시간 이후부터 증가하기 시작하며, 또한 등온열처리 온도가 낮아질수록 경도값이 증가하기 시작하는 시간은 장시간축으로 이동하지만, 경도값은 높게 나타났다. 이와같이 등온열처리 온도가 낮아질수록 경도값이 증가하기 시작하는 시간이 장시간축으로 이동하고, 경도값이 높게 나타나는 이유는 Fig. 1과의 비교에서 알 수 있는 바와 같이 경도값이 증가하기 시작하는 시간과 δ 상이 석출하기 시작하는 시간이 비슷한 것으로부터 등온열처리 온도가 낮아질수록 재분배 원자들의 확산속도가 늦어 δ 상이 석출되는데 많은 시간이 소요되기 때문이며, 경도값이 높아지는 이유는 석출되는 δ 상의 양이 많아지기 때문이다.

3.2 미세조직 변화에 미치는 응력 및 가공 열처리의 영향

Fig. 3은 등온열처리시 γ 상의 석출에 미치는 응

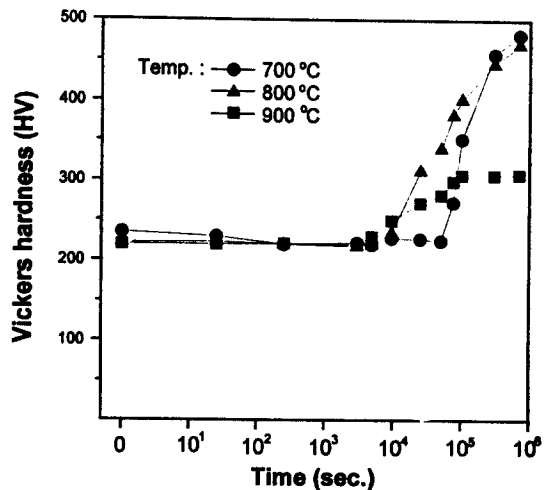


Fig. 2 Changes in hardness obtained by isothermal heat treatment at various temperatures

력의 영향을 알아보기 위하여, 시료에 응력의 세기를 변화시켜 가한 다음 가열하여 700°C에서 등온열처리하였을 때 석출된 γ 상의 체적분을 변화를 열처리 시간에 대해 나타낸 것이다. 열처리 시간이 길어질수록 석출량은 증가하고, 가한 응력이 클수록 γ 상이 많이 석출되어 곡선은 단시간 축으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

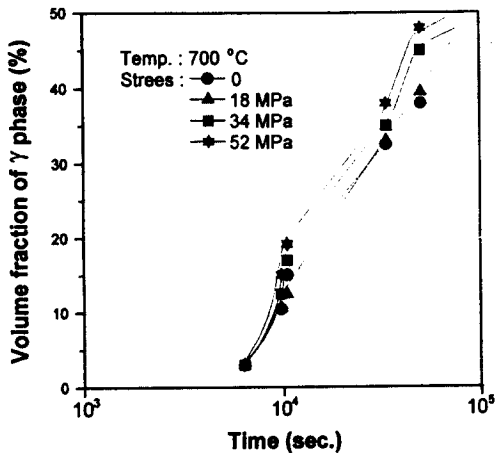


Fig. 3 Effect of stress aging on the γ phase precipitation obtained by isothermal heat treatment at 700°C of 25Cr-7Ni-3Mo steel.

Fig. 4는 σ 상의 석출에 미치는 응력의 영향을 조사하여 나타낸 것이다. σ 상 또한 γ 상과 비슷하게 열처리 시간이 길어질수록 석출되는 양이 많아지고, 또한 가한 응력이 클수록 σ 상이 많이 석출되는데 기인되어 곡선은 단시간 축으로 이동하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 등온열처리시 γ 상과 σ 상의 석출거동에 미치는 응력의 영향을 좀더 상세하게 알아보기 위하여 시료를 700°C의 온도에서 응력의 세기를 변화시켜 300분 가하였을 때 석출되는 γ 상과 σ 상의 변화를 조사하여 나타낸 것이다. γ 상과 σ 상 모두 가한 응력이 클수록 석출되는 양이 많고, 또한 σ 상이 γ 상보다는 급격히 증가하고 있음을 알 수 있다. 이와같이 응력을 가하면 석출되는 γ 상과 σ 상의 양이 증가하고, 또한 가한 응력이 클수록 곡선이 시료내 소성변형이 일어나 결정중에 공공과 전

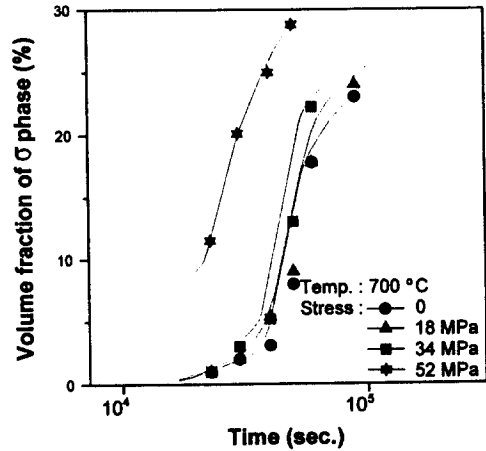


Fig. 4 Effect of stress aging on the σ phase precipitation obtained by isothermal heat treatment at 700°C of 25Cr-7Ni-3Mo steel.

위 등이 생성되기 때문에 합금원소의 확산이 용이하게 되어 쉽게 제 2, 3의 상이 생성되어짐으로써 실질적 변화가 촉진되어 석출되는 γ 상과 σ 상의 양이 많아지기 때문이다.

이상의 실험결과로부터 등온열처리시 응력을 가하면, 시료내 소성변형이 일어나 결정중에 공공

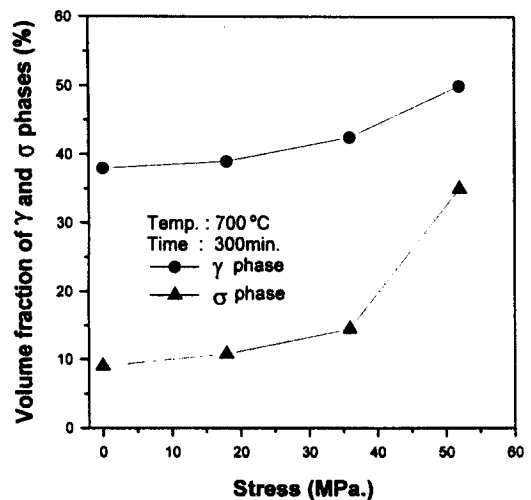


Fig. 5 Effect of stress on the γ and σ phases precipitation obtained by isothermal heat treatment for 18000sec. at 700°C

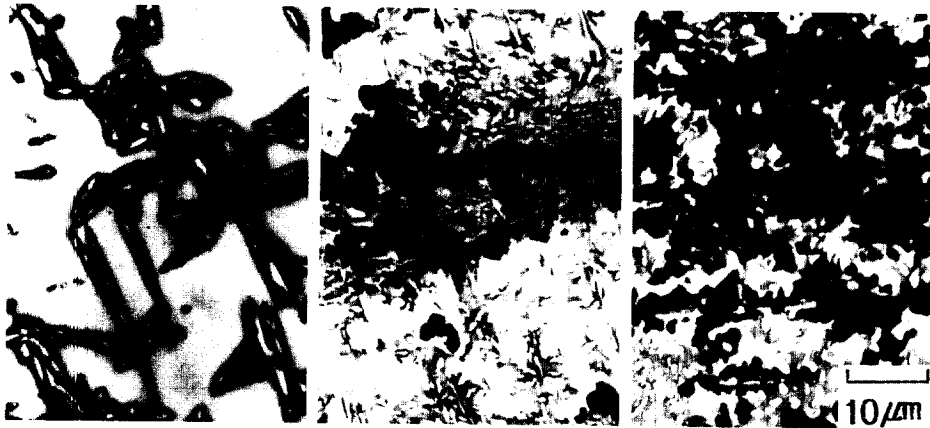


Photo. 1 Effect of cold and warm rolling on the microstructure of 25Cr-7Ni-3Mo duplex stainless steel obtained after isothermal heat treatment for 30min. at 800°C.(γ:white σ:black)
Reduction ratio : a) 0% b) Cold rolling 50% c) Warm rolling 50%

및 전위 등이 도입되는데 기인되어 γ 상과 σ 상의 생성은 촉진될 뿐만 아니라 가한 응력이 클수록 석출되는 양이 많아지며, γ 상보다는 σ 상의 경우가 크게 영향을 받고 있음을 알 수 있다.

Photo. 1은 등온열처리 이전에 행한 가공양과 방법의 차이가 미세조직 변화에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시료를 향한 열처리 이전에 약 50% 냉간 및 열간압연을 한 후 800°C에서 30분 등온열처리하였을 때 얻은 미세조직을 광학현미경에 의해 나타낸 것이다. 가공하지 않은 시료인 사진 a)에서는 δ 페라이트 기지에 γ 상만이 존재하고 있지만, 약 50% 냉간 및 열간압연을 행한 사진 b)와 c)에서는 δ 페라이트 기지에 백색의 γ 상과 흑색의 σ 상이 공존하고 있음을 알 수 있고, 냉간가공한 사진 b)의 경우보다 열간가공한 사진 c)의 경우가 σ 상이 더 많이 석출되어 있음을 알 수 있다. γ 상 및 σ 상의 석출에 미치는 가공열처리 효과를 좀더 상세하게 조사하기 위해 시료를 냉간 및 열간압연의 의해 약 20%와 50%의 압연을 한 다음 700°C에서 2시간, 800°C에서 30분 등온열처리 하였을 때 석출된 γ 상과 σ 상의 양을 조사하여 Fig.6과 Fig.7에 나타내었다. Fig.6의 γ 상인 경우 냉간 및 열간압연율이 20%까지는 석출되는 양이 증가하지만, 압연율이 50%가 되면 반대로 약간 감소하는 경향을 나타내고 있고, 또한 열간압연한 경우가 냉간압연한 경

우보다 γ 상이 더 많이 석출되어 있음을 알 수 있다. 또한 열간압연한 경우가 냉간압연한 경우보다 γ 상이 더 많이 석출되어 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 γ 상의 경우인 Fig.7에서는 압연율이 증가함에 따라 석출되는 γ 상은 거의 직선적으로 증가하고 있으며, γ 상과 동일하게 열간압연한 경우가

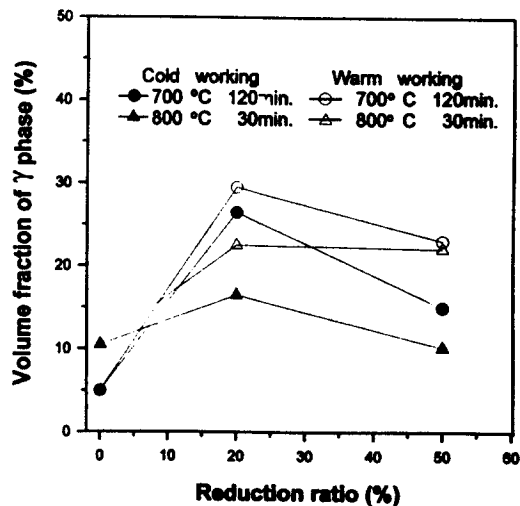


Fig.6 Effect of reduction ratio in rolling prior to isothermal transformation on the precipitation of γ phase of 25Cr-7Ni-3Mo duplex stainless steel.

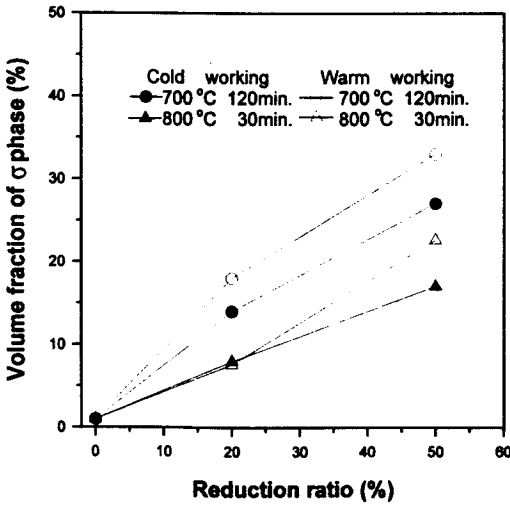


Fig.7 Effect of reduction ratio in rolling prior to isothermal transformation on the precipitation of σ phase of 25Cr-7Ni-3Mo duplex stainless steel.

냉간압연한 경우보다 σ 상이 더 많이 석출되었음을 알 수 있다. 이와같이 등온열처리 이전에 압연을 하면 γ 상과 σ 상의 변태가 촉진되는 이유는 압연에 의해 공공이나 전위등과 같은 많은 결함이 도입되고, 이러한 결함이 γ 상과 σ 상의 유용한 핵생성 장소로 작용할 뿐만아니라, 재분배원소의 확산을 용이하게하여 γ 상과 σ 상의 석출을 촉진하기 때문이다. 또한, 열간압연한 경우가 냉간압연한 경우보다 γ 상과 σ 상이 많이 석출되는 이유는 본 실험에서 행한 열간압연의 경우 마무리 압연온도가 650°C로 비교적 고온이기 때문에 열간가공중 Ni, Cr 등과 같은 재분배 원소의 확산이 일어나 이후 등온열처리시 변태를 촉진하기 때문이라고 생각된다. 한편 Fig. 6에서 압연율이 증가함에 따라 γ 상의 석출량이 증가하다 압연율이 50%가 되면 반대로 감소하는 이유는 Fig. 7에서 알 수 있는 바와 같이 압연율이 증가하면 γ 상보다는 상대적으로 σ 상이 더 많이 석출하기 때문에 상의 일부가 σ 상으로 변태되어 지기 때문이라고 생각된다. 이상의 결과로부터 등온열처리 이전에 가공을 행하면 이후 등온열처리시 γ 상과 σ 상의 석출은 촉진되며, 가공량이 증가할수록 σ 상의 석출량은 증가하지만, γ 상은 증가하

다 감소하고 있음을 알 수 있고, 또한 냉간 가공보다는 열간가공이 γ 상과 σ 상의 석출에 더 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

3.3 기계적성질 변화에 미치는 가공열처리의 영향

Fig. 8는 등온열처리 이전에 행한 냉간 및 열간 압연을 변화에 따른 경도변화를 나타낸 그림이다. 압연율의 증가와 더불어 경도값은 거의 직선적으로 증가하고있음을 알 수 있고, 열가공한 경우가 냉간가공한 경우보다 높은 경도값을 나타내고 있다. 이와같이 압연율이 증가함에 따라 경도값이 증가하는 이유는 Fig. 7에서 알수있는 바와같이 압연율이 증가할수록 석출되는 σ 상의 양이 많아지기 때문이며, 또한 Fig.7과 비교하여 볼 때 두 곡선이 거의 동일한 거동을 나타내고 있음을 볼 때 경도값은 석출되는 σ 상에 강하게 지배되고 있음을 알 수 있다. 한편 열간압연한 경우 냉간압연한 경우보다 경도값이 높은 이유는 열간압연중 Cr,Mo 등과 같은 재분배되는 용질원자의 확산이 일어나 이후 등온열처리시 σ 상의 석출이 촉진되기 때문이라고 생각된다. Fig. 9와 10은 시료를 등온열처리 이전에 압연율을 달리하는 냉간 및 열간압연을 행

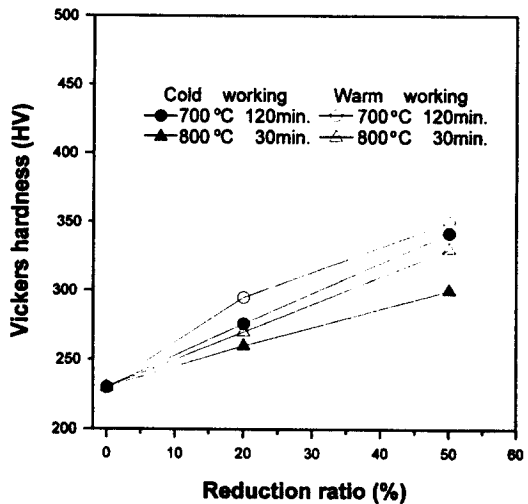


Fig8 Effect of reduction ratio in rolling prior to isothermal transformation on the hardness of 25Cr-7Ni-3Mo duplex stainless steel.

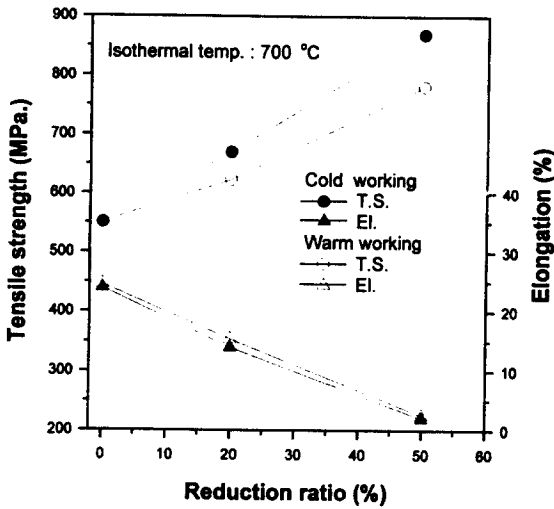


Fig.9 Effect of reduction ratio in rolling prior to isothermal transformation on the tensile properties of 25Cr-7Ni-3Mo duplex stainless steel.

한 다음 700°C에서 2시간, 800°C에서는 30분 등온 열처리 한 후 인장시험 하였을때 얻은 인장강도와 연신율을 나타낸 것이다. 등온열처리 온도에 관계 없이 압연율이 증가함에 따라 인장강도가 급격히 증가하지만 연신율은 감소하고 있음을 알 수 있다.

그러나 경도값의 변화와는 달리 인장강도는 냉간압연한 경우가 열간압연한 경우에 비하여 높게 나타나고 있다. 이와같이 압연량이 증가함에 따라 인장강도가 증가하고 연신율이 감소하는 이유는 Fig. 7의결과에서 알 수 있는 바와같이 압연율이 증가할수록 석출되는 σ 상의 양이 많아지는데 기인되며, 열간압연한 경우가 냉간압연한 경우의 인장강도 값이 열간압연한 경우보다 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

5. 결론

25Cr-7Ni-3Mo 2상 스테인리스강의 γ 상과 σ 상의 등온변태 거동에 미치는 온도와 시간의 영향, γ 상과 σ 상의 석출 및 기계적성질에 미치는 응력과 가공의 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) γ 상과 σ 상의 석출은 잠복기를 거쳐 S곡선형으로 석출되고, 등온열처리 온도가 낮아질수록 변태곡선은 장시간 축으로 이동하지만 석출되는 양은 많아진다. 또한 등온열처리에 따른 경도값의 변화는 σ 상의 석출거동에 강하게 지배되고 있다.
- 2) 항온열처리중 응력이 가해지면 γ 상과 σ 상의 석출은 촉진되고, 가해지는 응력이 클수록 변태곡선은 단시간 축으로 이동한다. 또한 가한 응력은 γ 상의 석출보다는 σ 상의 석출에 더 큰 영향을 미친다.
- 3) 등온열처리전 냉간 및 열간압연을 행하면 이후 등온열처리시 γ 상과 σ 상의 석출을 촉진하고, 압연량이 증가함에 따라 σ 상은 계속적으로 증가하지만, γ 상은 반대로 압연율이 증가할수록 증가하다 50%가 되면 감소하였다. 또한 γ 상과 σ 상의 석출은 냉간압연보다는 열간압연에 더 큰 영향을 받는다.
- 4) 냉간 및 열간압연량이 증가할수록 경도 및 인장강도 값은 증가하지만 연신율은 감소하였다. 또한 경도값은 열간압연한 경우가 냉간압연한 경우보다 높은 값을 나타내는데 반하여 인장강도는 냉간압연한 경우가 높게 나타났다.

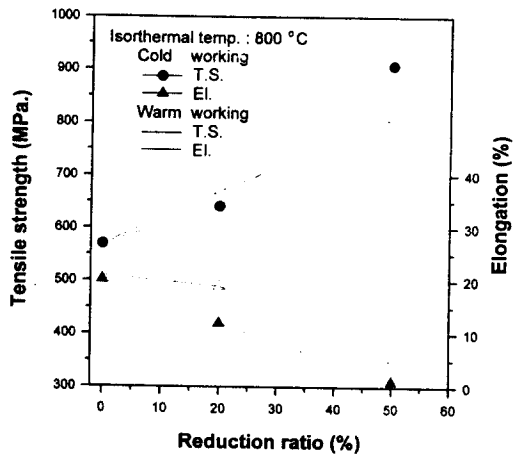


Fig.10 Effect of reduction ratio in rolling prior to isothermal transformation on the tensile properties of 25Cr-7Ni-3Mo duplex stainless steel.

참고문헌

- 1) Y. Meahara, N.Fujino and T.Kunitake : Trans. ISIJ, 23 (1983), 2472) H.C. Alferova : Stal February, (1966), 120
- 3) 田寸今男 : 日本金屬學會報, 2 (1963), 426
- 4) 森川博文 : 熱處理, 27 (1987), 290
- 5) 細井祐三 : 塑性 と 加工, 4 (1963), 473
- 6) Ronald. Mundt, Hans Hoffmeister : Arch. Eisenhüttenwes, 54 (1983), 291
- 7) P.D. Southwick, R.W.K Honeycombe : Metal Sci. (1980), 253
- 8) Y.Maehara, Y. Ohmori, J. Murayama and T.Kunitake : Metal Sci. (1983), 541
- 9) Y.Okazake, K.Miyahara, Y. Hosoi, et al : J.Japan Inst. Vol. 53, No. 5 (1989), 512~521
- 10) H.D. Solnm and T.M. Dedine : "Duplex Stainless Steel", R.A. Lula ed., ASM. Metal Park, Ohio (1983), 693~756
- 11) P.Guha and C.A. Clarkin : "Duplex Stainless Steel", R.A. Lula ed., ASM. Metal Park, Ohio (1983), 355~368
- 12) 梅本實, 小松原望, 田村今男 : 鐵 と 鋼 66 (1980), 400
- 13) 前原泰裕, 藤野允克, 邦武立郎 : 鐵 と 鋼 68 (1982), 673
- 14) 田村今男, 友田陽, 山岡辛男, 金谷三郎, 小澤正俊, 赤尾明 : 鐵 と 鋼 59 (1973), 454