

슈퍼 2상 스테인리스강의 σ 상 석출에 관한 연구

姜昌龍 · 金鳳水*

부경대학교 공과대학 재료공학부

*전북대학교 공과대학 신소재공학부

A Study on the Precipitation of σ Phase in Super Duplex Stainless Steel

Chang-Yong Kang and Ick-Soo Kim*

Div. of Mat. and Eng., Pukyong National Univ., Pusan, 608-739, Korea

*Sch. of Advanced Material Eng., Chonbuk National Univ., Chonju, 561-756, Korea

Abstract This study was carried out to investigate the influence of σ phase on the microstructure and mechanical properties in super duplex stainless steel. The precipitation of σ phase during isothermal heat treatment showed the type S curves with a certain incubation period. The precipitation of σ phase was precipitated at ferrite phase and interface of ferrite and austenite. Under the state of isothermal transformation, the precipitation of σ phase was stimulated by applied stress. With increasing of volume fraction of precipitated σ phase, tensile strength was increased and elongation was decreased with linear relationship, while in case of precipitated σ phase was 5% over, impact value was rapidly decreased.

(Received June 23, 2001)

Key words : super duplex stainless steel, sigma phase, volume fraction, fibrous phase, dispersed phase, stress effect

1. 서 론

슈퍼 2상 스테인리스강은 내 공식지수(pitting resistance equivalent number, PREN)값이 40이상을 갖기 때문에 내식성과 기계적성질이 기존 2상 스테인리스강에 비해 대단히 우수하다.[1,2] 따라서 슈퍼 2상 스테인리스강은 화학플랜트, 유전 파이프라인 및 발전플랜트산업 등과 같은 가혹한 부식환경 뿐만 아니라 저온과 고온영역의 재료에까지 그 사용범위가 넓어지고 있어 최근 많은 연구가 진행되고 있다[3~12]. 그러나 슈퍼 2상 스테인리스강은 페라이트상(σ)과 오스테나이트상(γ)의 2상 혼합조직으로 되어있기 때문에 열처리나 용접 등에 의해 두상의 체적분율 변화가 일어나고, 또한 많은 Cr와 Mo등과 같은 합금원소를 지니고 있기 때문에 R상 및 σ 상 등과 같은 금속간화합물이 석출하여 취성을 나타내며, 이러한 현상은 기계적성질이나 내식성 등에 큰 영향을 미치는 것으로 알려지고 있다[3~6]. 따라서 이러한 2차상인 금속간 화합물의 석출을 억제하면서 원하는 강도와 내식성을 얻기 위한 많은 연구가 진행되고 있다[7,8].

또한 2상 스테인리스강은 페라이트와 오스테나이트의 변형저항 차에 기인되는 두상의 계면박리가 원인이 되어 열간 가공성이 나빠지고, 특히 σ 상의 석출은 열간 가공성을 더욱더 나쁘게 한다. 따라서 이러한 계면박리와 σ 상의 석출 때문에 제조공정 상에서 열간 균열이 큰 문제가 되고 있고, 이러한 문제점을 해결하기 위해서는 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출거동 등에 관한 정량적인 연구가 필요하다. 본 연구는 이러한 측면에서 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출거동과 이러한 σ 상의 석출이 기계적 성질에 미치는 영향을 계통적으로 조사하였고 동시에 2상 스테인리스강에서 오스테나이트상의 분포상태 및 용력 부하가 σ 상의 석출에 미치는 영향도 함께 조사하였다.

2. 실험방법

2.1. 시료 및 열처리

실험에 사용된 슈퍼 2상 스테인리스강은 고주파 진공 용해로에서 용해 제작하였으며 그 화학조성을 Table 1에 나타낸다.

Table 1. Chemical Composition of specimen (wt%)

C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	N	Cu	W	Fe
0.02	0.4	0.7	25.2	7.1	3.6	0.24	0.56	0.62	Bal

시료의 열처리하는 압연한 상태의 시료를 그대로 2상 영역의 여러 온도에서 유지하여 체적분율이 다른 섬유상 조직을 얻었고, 일부는 1350°C에서 페라이트 단상을 만든 후 2상 영역 열처리하여 체적분율이 다른 분산상을 얻었다. 또한, 섬유상과 분산상을 갖는 두 시료를 600°C에서 최대 100시간까지 시효처리 하여 σ 상을 석출시켰다.

3.2. 미세조직관찰

열처리가 완료된 시료의 미세조직 관찰은 광학현미경 및 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였고, σ 상의 석출에 관한 보다 상세한 관찰은 시료를 박막으로 만든 다음 투과전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 한편 오스테나이트상의 체적분율 및 σ 상의 체적분율 변화는 화상분석시험기와 점 분석법을 이용하여 측정하였다.

3.3 기계적 성질 측정 및 응력 부하

σ 상의 석출을 조사하기 위한 경도 시험은 마이크로비커스 경도 시험기를 사용하여 1 kg의 하중으로 측정하였고, 인장성질 변화를 조사하기 위한 인장시험은 인장시험기에서 cross head speed를 1 mm/min으로 정한 다음 상온에서 실시하였으며, 충격시험은 2 mmV노치를 갖는 샤르피 충격시험편을 제작한 다음 시효처리하여 σ 상의 석출량을 달리한 다음 상온에서 실시하였다. 또한 σ 상의 석출에 미치는 응력의 영향을 조사하기 위한 응력부하는 creep시험기를 사용하여 600°C에서 시

효처리하면서 15MPa 및 32MPa의 응력을 가하였다.

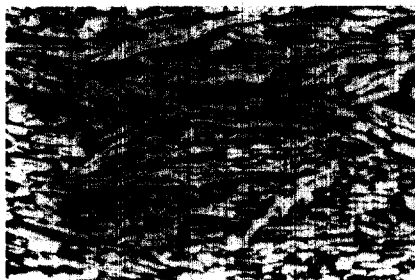
3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세조직 관찰

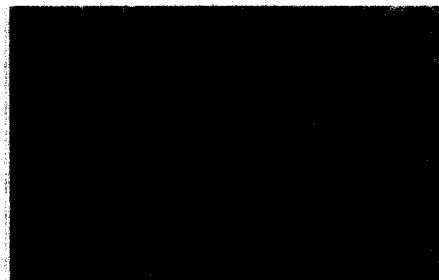
Fig. 1은 냉간 압연 한 상태의 시료 및 냉간 압연한 다음 1350°C에서 30분 유지 후 수냉하여 페라이트 단상 조직을 만든 두 시료를 페라이트와 오스테나이트가 공존하고 있는 2상 영역인 1050°C에서 15분 유지 후 수냉함에 의해 얻은 섬유상과 분산상 조직을 갖는 슈퍼 2상 스테인리스강의 미세조직을 광학현미경에 의해 나타낸 것이다. 이 사진에서 알 수 있는 바와 같이 사진 a)의 섬유상 조직에서는 오스테나이트상이 압연방향을 따라 섬유상 형태로 존재하고 있음을 알 수 있고, b)의 분산상 조직에서는 페라이트상의 입계 및 입내에서 오스테나이트상이 필름형태로 분산되어 존재하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 섬유상 및 분산상 조직을 갖는 시료를 600°C에서 24시간 시효처리 하였을 때 얻은 미세조직을 주사전자현미경에 의해 나타낸 것이다. 시효처리에 의해 흑색의 σ 상이 주로 페라이트와 오스테나이트상의 계면 또는 페라이트상 내에서 석출되고 있음을 알 수 있고, 또한 동일 시효시간에서 분산상의 경우보다는 섬유상에서 더 많은 양의 σ 상이 석출되고 있음을 알 수 있다.

이와 같이 섬유상이 분산상보다 σ 상이 더 많이 석출되는 이유는 섬유상의 경우는 압연한 상태의 시료를 그대로 2상 영역 열처리하여 섬유상을 얻기 때문에 냉간 압연시에 도입된 결함과 가공응력 등이 완전히 제거되지 않고 남아 이후 시효처리시 σ 상의 석출을 조장하기 때문이라 생각된다[6].



(a) Fibrous structure



(b) Dispersed structure

Fig. 1. Optical micrographs of super duplex stainless steel with fibrous and dispersed structure (white: austenite phase, black: ferrite phase).

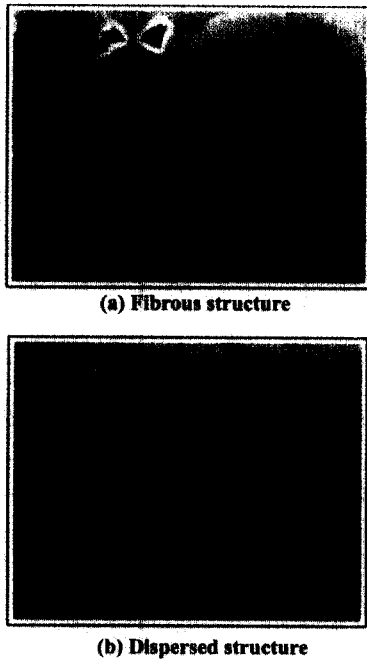


Fig. 2. SEM micrographs showing the σ phase precipitation in super duplex stainless steel ($\times 2,000$).

Fig. 3은 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출에 미치는 응력의 영향을 알아보기 위하여 섬유상과 분산상을 갖는 시료를 600°C에서 15MPa 및 32MPa의 응력을 가하면서 24시간 시효처리 하였을 때 얻은 미세조직을 주사전자현미경에 의해 나타낸 것이다. 응력이 증

가함에 따라 석출되는 σ 상의 양이 많아지고 있음을 알 수 있다.

이와 같은 현상은 시효처리 중에 가하는 응력이 클수록 전위나 공공 등과 같은 결함이 더 많이 도입되고 이러한 결함들이 σ 상의 핵 생성과 성장을 조장하기 때문이라 생각된다[6].

Fig. 4는 σ 상의 석출을 보다 상세하게 조사하기 위하여 섬유상을 갖는 시료를 600°C에서 15시간 시효처리 하였을 때 석출된 σ 상을 투과전자현미경에 의해 나타낸 것이다. σ 상이 페라이트와 오스테나이트의 계면에서 석출되어 존재하고 있음을 알 수 있다.

3.2. 동온변태거동

Fig. 5는 오스테나이트상이 분산상으로 분포되어 있는 조직을 얻기 위해 1350°C에서 30분 유지 후 수냉함으로써 페라이트 단상조직을 만든 시료와 섬유상으로 분포되어 있는 오스테나이트 조직을 얻기 위해 압연한 상태 그대로의 시료인 두시료를 오스테나이트상의 체적분율을 달리하기 위하여 페라이트와 오스테나이트가 공존하는 2상 영역의 여러 온도에서 15분 유지하였을 때 생성된 오스테나이트의 양을 2상 영역 열처리온도에 대해 나타낸 것이다.

섬유상 및 분산상을 갖는 두 시료 모두 이상영역 열처리 온도가 높아짐에 따라 오스테나이트상의 체적분율이 낮아지고 있음을 알 수 있고, 동일 열처리 온도에서 섬유상이 분산상보다 체적분율이 높게 나타나고 있음을

Stress	15 MPa	32 MPa
Spec.		
Fibrous		
Dispersed		

Fig. 3. SEM micrographs showing the effect of stress on the σ phase precipitation ($\times 2,000$).



Fig. 4. TEM micrograph showing the σ phase precipitation in super duplex stainless steel ($\times 60,000$).

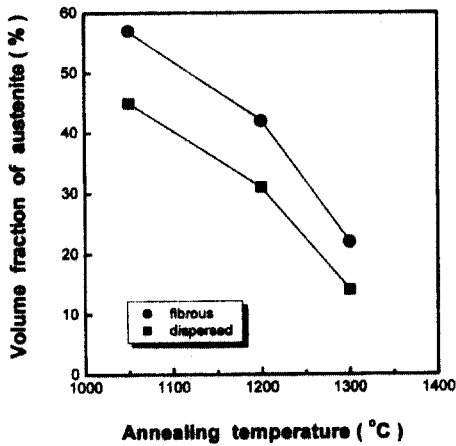


Fig. 5. Effects of annealing temperature on the volume fraction of austenite phase.

알 수 있다. 이와 같이 섬유상 조직을 갖는 시료가 분산상의 조직을 갖는 시료에 비해 오스테나이트상의 체적분율이 높은 이유는 분산상의 조직을 갖는 시료의 경우는 먼저 압연한 상태의 시료를 1350°C의 고온에서 30분 유지 후 수냉하여 페라이트단상조직을 만든 다음 이상영역온도 구간에서 15분 유지 후 수냉함으로써 분산상으로 존재하는 오스테나이트 조직을 얻게 된다. 때문에 압연에 의해 도입된 오스테나이트의 핵 생성과 성장을 촉진 할 수 있는 결합과 가공 응력 등이 페라이트 단상조직을 얻는 열처리 과정에서 소멸되어 없어지게 된다. 따라서 오스테나이트상의 핵 생성과 성장속도는 느려지게 된다. 그러나 섬유상 조직을 갖는 시료의 경우는 압연상태의 시료를 그대로 2상 영역에서 15분 유지 후 수냉함으로써 얻기 때문에 압연시에 도입된 전

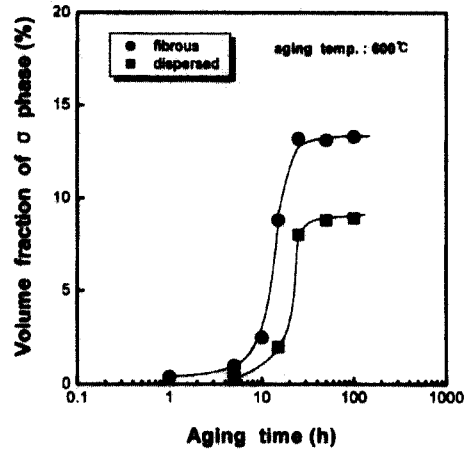


Fig. 6. Effect of aging time on the volume fraction of σ phase obtained by aging at 600°C.

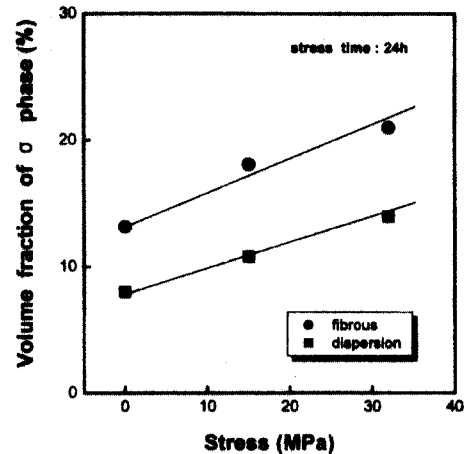


Fig. 7. Effect of stress on the precipitation of σ phase in super duplex stainless steel.

위 및 가공응력 등이 남아있게 되어 이것이 이상영역 열처리시 오스테나이트의 핵 생성과 성장을 촉진하기 때문이라 생각된다[6].

Fig. 6은 오스테나이트상이 섬유상 및 분산상으로 분포되어 있는 슈퍼 2상 스테인리스강을 600°C에서 시효 처리 하였을 때 석출되는 σ 상의 체적분을 변화를 조사하여 시효시간에 대해 나타낸 것이다. σ 상은 잠복기를 거친 다음 서서히 핵 생성과 성장을 한 다음 빠른 속도로 핵 생성 및 성장을 하고 다시 늦어지는 S곡선형상을 나타내고 있으며, 섬유상의 경우가 분산상의 조직을 갖는 경우보다 석출되는 양도 많음을 알 수 있다.

Fig. 7은 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출에 미치는 응력의 영향을 알아보기 위하여 섬유상 및 분산상을 갖는 시료를 600°C에서 15MPa 및 32MPa의 응력을 가하면서 24시간 시효처리 하였을 때 석출된 σ 상의 양을 조사하여 나타낸 것이다.

두 시료모두 동일한 경향으로 석출된 σ 상의 양은 응력의 증가와 함께 직선적인 비례관계로 증가하고 있음을 알 수 있다.

이와 같이 응력을 가하면 석출되는 σ 상의 양이 증가하고 또한 가한 응력이 증가할수록 석출되는 σ 상의 양이 많아지는 이유는 시효중에 응력을 가하게 되면 전위나 공공 등과 같은 결함이 도입되고 이러한 결함이 σ 상의 생성과 성장을 촉진하기 때문이라 생각된다.[6]

3.3. 기계적 성질변화

Fig. 8은 오스테나이트상이 섬유상 및 분산상으로 분포 되어 있는 슈퍼 2상 스테인리스강을 600°C에서 시효처리 하였을 때 시효시간 변화에 따른 경도값의 변화를 조사하여 나타낸 것이다. 시효시간이 증가함에 따라 경도 값이 시효 초기단계에서 약간 낮아지는 경향을 나타내고 있지만, 시효시간이 5시간 이상이 되면 서서히 증가하다 10시간 정도가 되면 급격히 증가하는 거동을 나타낸 다음 이후 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 이와 같이 시효 초기단계에 경도 값이 약간 낮아지는 이유는 고용되어 있던 Cr 및 Mo등과 같은 합금원소가 석출물로 석출되는데 기인되며 5시간 이상이 되면 경도 값이 서서히 증가하다 10시간 이상이 되면, 급격히 증가하는

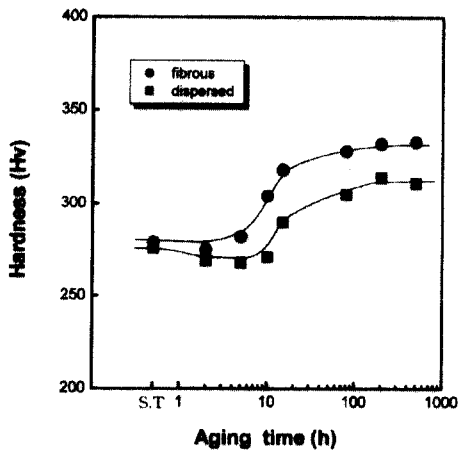


Fig. 8. Change in hardness durign isothermal transformation at 600°C.

이유는 Fig. 6에서 알 수 있는 바와 같이 많은 양의 σ 상이 석출되는데 기인된다고 생각된다.

Fig. 9는 오스테나이트상이 섬유 및 분산상으로 존재 하고 있는 슈퍼 2상 스테인리스강의 인장강도 및 연신율에 미치는 σ 상 영향을 나타낸 것이다. σ 상의 석출량이 많아질수록 직선적인 비례관계로 강도는 증가하고 연신율은 감소하고 있음을 알 수 있다. 따라서 σ 상은 인장강도와 연신율에 크게 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

Fig. 10은 충격성질에 미치는 σ 상의 영향을 나타낸 것이다. σ 상의 체적분율이 5%정도까지는 충격값에 큰 영향을 미치고 있지 않지만 시효시간이 10시간 이상이

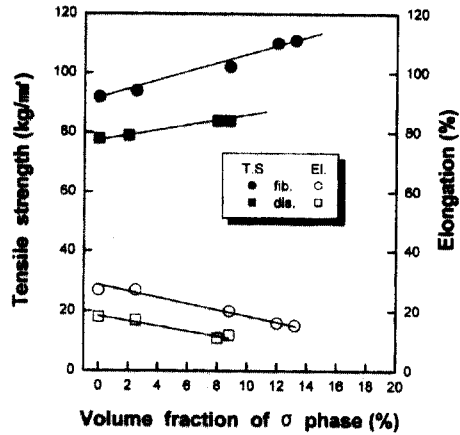


Fig. 9. Effect of volume fraction of σ phase on the tensile properties in super duplex stainless steel.

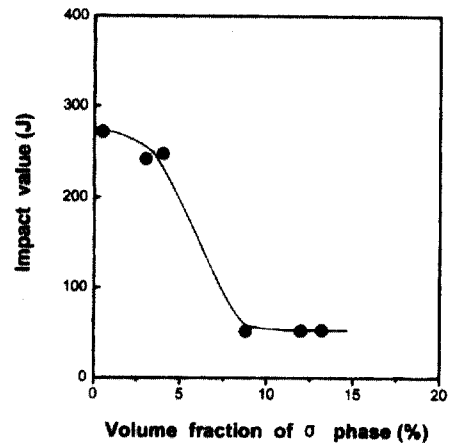


Fig. 10. Relationship between impact value and volume fraction of σ phase in super duplex stainless steel with fibrous phase.

되어 σ 상의 체적분율이 5% 이상이 되면 크게 감소한 다음 σ 상의 체적분율이 증가하여도 변화가 없는 균일한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 따라서 석출되는 σ 상의 양이 5%이상 되면 충격성질에 큰 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

슈퍼 2상 스테인리스강에서 기계적 성질에 미치는 σ 상의 영향을 알아보기 위하여 오스테나이트의 분포상태를 섬유상 및 분산상으로 만든 다음 시효처리하여 오스테나이트상의 분포상태가 σ 상의 석출에 미치는 영향 및 용력부하가 σ 상의 석출에 미치는 영향을 정성 및 정량학적으로 조사한 다음 이들 조직변화가 기계적 성질에 미치는 영향을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) σ 상은 주로 페라이트와 오스테나이트상의 계면 및 페라이트상 내에서 석출되고 있으며, σ 상의 석출거동은 잠복기를 갖는 S곡선 형상을 나타내었다.
- 2) 오스테나이트상이 섬유상으로 분포되어 있는 경우가 분산상으로 분포되어 있는 경우에 비해 석출되는 σ 상의 양이 많았다.
- 3) 시효시 용력부하는 σ 상의 석출을 촉진하며, 부하 용력이 높을수록 석출 되는 σ 상의 양도 많이 석출되었다.
- 4) σ 상의 석출량이 증가함에 따라 직선적인 비례관계로 인장강도는 증가하 는데 반하여 연신율은 감소하였다. 또한 충격흡수 에너지 값은 σ 상의 석출량이 증가함에 따라 큰 변화가 없다가 그 양이 5%이상이 되면 급격히 감소하고, 이후에는 균일한 값을 나타내었다. 따

라서 σ 상의 석출량이 5% 이상이 되면 충격성질에 큰 영향을 미치게 됨을 알 수 있다.

참고문헌

1. J. Charles, "Super Duplex Stainless Steels" : Proc. of Duplex stainless steel, 28-30 October Beaune Bourgogne, France(1991) 151.
2. J. Charles, "Structure and mechanical Properties of Duplex Stainless Steel", 4th International Conference Duplex Stainless Steel, Vol. 1, Scotland, Number 1994 paper KI.
3. 黒田敏雄 et.al : 材料, vol. 46, 6(1997) 592-596
4. Y. Shimoide, J. Cui, C. Y. Kang and K. Miyahara : ISIJ International, Vol. 39, No. 2(1999) 191.
5. J. Cui, I. S. Park, C. Y. Kang and K. Miyahara : ISIJ International, Vol. 41, No. 2(2001) 192.
6. 강창룡, 김효정, 김창규, 김익수, 주동원, 성장현: 한국 열처리공학회지, 제 11권, 제 3호 (1998), 192
7. 주동원, 강창룡, 성장현 : 대한금속학회지, 제34권, 제 10호 (1996) 1312 -1320.
8. 강태형, 이용덕, 이종석 : 대한금속학회지, 제 36권, 제 7호(1998), 1038-1045.
9. 주동원 : "2상 스테인리스강의 합금원소와 열처리 조건이 기계적 성질에 미치는 영향" 동아대학교 박사학위 논문, (1996) 126.
10. H. D. Solomon and T. M Dedine : "Duplex Stainless Steel" R. A. Lulaed., ASM Metals Park, Ohio, pp 693.
11. S. S. Yoon, O. W. Joo, C. Y. Kang and J. H. Sung : Behavior of Surface Nitrogen of Duplex and Martensite Stainless Steel by Heat Treatment", The 6th International Seminar, Kyong Ju, Korea (1997) 275.
12. 片山哲也, 藤田廣志 : 日本金屬學會誌, 第52卷, 第10 91986), 35.