

25Cr-7Ni-2Mo-4W 슈퍼 2상 스테인리스강의 충격인성에 미치는 χ 상의 영향

남궁원* · 강창룡**

*한국폴리텍 VII 대학 울산캠퍼스 산업설비자동학과

**부경대학교 금속공학과

Effect of χ Phase on Impact Toughness of 25Cr-7Ni-2Mo-4W Super Duplex Stainless Steel

Won Namgung* and Chang-Yong Kang**

*Korea polytechnic VII Colleges, Ulsan, Korea

**Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Buasn, Korea

KEY WORDS: χ phase χ 상, Impact toughness 충격인성, Super duplex stainless steel 슈퍼 2상 스테인리스강, W substitution W치환, Aging treatment 시효처리.

ABSTRACT: This study was carried out to investigate the precipitation behavior of the χ phase and the impact toughness of 25%Cr-7%Ni-2%Mo-4%W super duplex stainless steel. The χ phase was precipitated in the early stage of aging, and with the increasing aging time. However, after reaching a maximum value, the number decreased as a result of the gradual transformation of the χ phase into the σ phase. It was proved that the χ phase was an intermetallic compound, which represented a lower nickel concentration, higher chromium and molybdenum concentrations, and very higher tungsten concentration compared to the matrix phases. It also showed higher molybdenum and tungsten concentrations than the σ phase. The decomposition of the ferrite phase into the γ_2 and σ phases was retarded by W substitution for Mo. Thus, the number of χ phases increased. The impact value was decreased by the substitution of W for Mo. The impact toughness rapidly decreased with time when the χ phase began to precipitate in the initial stage of aging. The impact toughness was, therefore, greatly influenced for the precipitation of the χ phase.

1. 서 론

슈퍼 2상 스테인리스강은 내공식지수(PREN, Pitting resistance equivalent number)가 40이상이기 때문에 내식성과 기계적 성질이 크게 높아 유전 및 해양구조물 등과 같은 해양플랜트 산업, 정유산업, 발전 및 화학플랜트 산업 등과 같은 환경이 열악한 산업분야에서 많이 사용되고 있다(Charles, 1994).

일반적으로 슈퍼 2상 스테인리스강에는 강도와 부식저항성 등을 높이기 위해 2~4%의 Mo이 첨가되어 있다. 그러나 Mo은 비철 뿐만 아니라 σ 상 등과 같은 금속간 화합물로 석출되어 재료를 취약하게 하거나 내식성을 떨어뜨리는 단점이 있다. 때문에 슈퍼 2상 스테인리스강에서 Mo의 일부를 W로 치환함으로써 이러한 단점을 개선하려는 많은 연구가 이루어져 왔고, 그 결과 슈퍼 2상 스테인리스강에서 Mo를 W으로 치환하면 취화가 억제 될 뿐만 아니라 내식성이 향상된다는 연구결과 등이 보고되고 있다

(Kondo et al., 1993; Kim et al., 2009; Kang and Kim, 2011; Okamoto et al., 1994). 그러나 Mo의 일부를 W으로 치환하면 σ 상의 석출은 억제되지만, χ 상 및 R상 등과 같은 금속간화합물의 석출은 조장되는 것으로 알려져 있고(Ahn and Kang, 2000), 이러한 금속간 화합물은 시효 초기단계에 석출하여 강도와 연성에는 크게 영향을 미치지 않지만(Kang et al., 2012) 충격인성을 낮추는 것으로 알려져 있다(Cui et al., 2001). 그러나 χ 상과 R상 등은 시효 초기단계에 석출되었다 소멸될 뿐만 아니라, 석출되는 양이 적기(Kang et al., 2012) 때문에 연구수행에 어려움이 있어 이에 관련된 연구는 다양하게 수행되지 못하고 있을 뿐만 아니라, Mo의 일부를 W으로 치환한 강에서는 χ 상의 석출거동과 충격인성을 상호 관련시켜 연구한 결과는 없다.

따라서 본 연구는 σ 상의 석출을 억제하기 위해 Mo의 양을 2%로 낮추는 대신에 W을 4% 첨가한 슈퍼 2상 스테인리스강에서 시효처리에 따른 χ 상의 석출거동과 충격인성을 조사하였고,

Received 16 November 2012, revised 3 April 2013, accepted 19 April 2013

Corresponding author Changyong Kang : +82-51-629-6346, metkcy@pknu.ac.kr

© 2013, The Korean Society of Ocean Engineers

이를 W으로 치환하지 않은 시료의 이전 연구결과(Kang et al., 2012)와 비교 검토 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시료

본 연구에 사용된 시료는 먼저 전해철, Fe-Cr, Fe-W, Fe-Mo와 금속 Ni 등을 사용하여 고주파용해로에서 용해 후 잉곳을 만들었다. 다음 이 잉곳을 1200°C 에서 균질화 처리와 열간압연을 하여 15mm 두께의 판재로 만들어 시료로 사용하였다. 이 시료의 화학조성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of specimens (wt.%)

C	Si	Mn	N	Ni	Cr	Nb	Mo	W	Fe
0.027	0.69	0.86	0.27	7.2	25.3	0.1	2.1	3.9	Bal.

2.2 열처리

열처리는 먼저 시료를 페라이트와 오스테나이트의 체적분율이 비슷하게 존재하는 1050°C에서 30분 유지 후 수냉하는 용체화 처리를 하였다. 다음, χ 상의 석출거동을 조사하기 위하여 χ 상이 용이하게 석출하는 온도인(Kang and Kim, 2011) 750°C에서 최대 600분까지 시간을 달리하여 시효처리 하였다.

2.3 미세조직관찰 및 정량분석

용체화처리한 시료의 미세조직은 광학현미경으로 관찰하였고, 시효처리한 시료의 미세조직은 후방 산란전자를 이용한 주사전자현미경(Backscattered SEM, VEGA 2)으로 관찰하였다. 또한 용체화처리 및 시효처리에 따른 각상들의 체적분율은 화상분석 시험기(Techsan, TDI PLUS)를 사용하여 10회 이상 측정된 다음 평균하여 구하였다.

2.4 석출물의 분석

시효처리에 의해 석출되는 χ 상 등과 같은 석출물의 분석은 시료를 박막으로 만든 후 Jet polishing 하여 투과전자현미경(JEOL, 200kV)을 사용하여 분석함과 함께 에너지분산형 X-선 분석기(Energy dispersive X-ray spectrometer, EDX)를 사용하여 석출물들이

갖는 각 원소들의 양을 측정하는 방법으로 분석 하였다.

2.5 충격시험

χ 상의 석출거동에 따른 충격인성 변화를 조사하기 위한 충격 시험은 2mm V 노치를 갖는 샤르피 충격시험편으로 제작한 다음 열처리 후 상온에서 실시하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 1은 25Cr-7Ni-4Mo 슈퍼 2상 스테인리스강에서 σ 상의 석출을 억제하여 인성과 내식성 등을 개선하기 위하여 Mo의 일부를 W으로 치환한 25Cr-7Ni-2Mo-4W의 조성을 갖는 슈퍼 2상 스테인리스강을 페라이트 조직과 오스테나이트 조직이 공존하는 2상 영역인 1050°C에서 30분 유지 후 수냉하는 용체화 처리하였을 때의 미세조직을 광학현미경으로 나타낸 것이다. 회색의 페라이트상과 흰색의 오스테나이트상이 함께 존재하는 2상 조직으로 되어 있는 것을 알 수 있고, 이 때 페라이트상은 46%, 오스테나이트상은 54%였다.

Fig. 2는 Mo의 일부를 W으로 치환한 강에서 시효처리 할 때

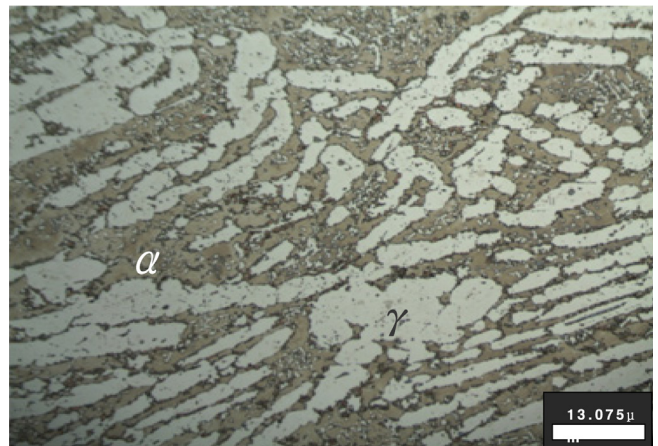
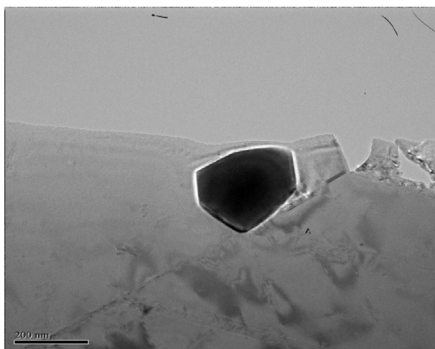


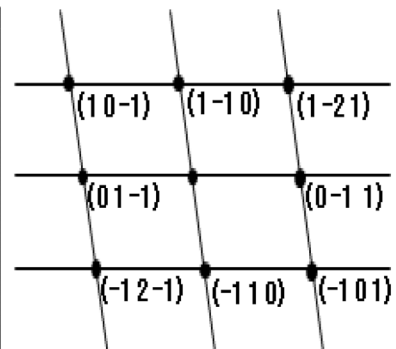
Fig. 1 Optical micrograph of the 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steels obtained after austenitizing treatment at 1050°C for 30min.



(a) Bright field image



(b) SAD pattern of χ phase



(c) Indexing of SAD pattern

Fig. 2 TEM micrograph and SAD pattern showing the χ phase in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 750°C for 30 min.

Table 2 Chemical composition of each phase obtained by aging at 750°C for 300min. after solution annealing at 1050°C for 30min. in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steels

Elements	Cr	Ni	Mo	W
Matrix	25.3	7.2	2.1	3.94
σ Phase	29.7	4.9	4.8	8.0
χ Phase	28.4	4.2	5.4	14.6

시효초기에 석출하는 석출물을 그 석출물이 갖는 결정구조를 분석함에 의해 알아보기 위하여 시료를 750°C에서 30분 시효처리 하였을 때 석출된 석출물을 투과전자현미경으로 나타낸 것이다. 여기서 (a)는 명시야상, (b)는 명시야상에서 나타난 석출물의 제한시야 회절패턴 (Selected area diffraction, SAD)이며, (c)는 회절패턴을 분석하여 나타낸 것이다. 이 결과로부터 BCC(Body centered cubic) 결정구조를 갖는 χ 상이 석출되고 있는 것을 알 수 있다(Kang et al., 2012).

Table 2는 시효처리시 석출되는 석출물들이 갖는 화학조성을 정량분석함에 의해 알아보기 위하여 750°C에서 300분 시효처리 하였을 때 석출된 석출물들을 에너지분산형 X선 분석기로 분석하여 나타낸 것이다. 시효처리에 의해 석출된 σ 과 χ 상은 기지의 조성보다 Cr, Mo 및 W의 양이 많은데 비하여, Ni의 양은 적은 것을 알 수 있다. 또한 χ 상은 σ 상에 비해 Cr과 Ni의 양은 크게 차이는 없지만 Mo의 양이 약간 많고 W의 양은 크게 많은 석출물임을 알 수 있다.

3.2 χ 상의 석출거동

Fig. 3은 시료를 750°C에서 시간을 달리하는 시효처리 하였을 때 미세조직변화를 주사전자현미경에 의해 나타낸 것이다.

용체화 처리한 시료인 사진 (a)에서는 페라이트와 오스테나이트의 2상만이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 30분 시효처리 한 시료(사진 (b))에서는 흰색의 미세한 χ 상들이 페라이트와 오스테나이트상의 계면과 페라이트상 내에서 석출되어 있는 것을 알 수 있다. 시효처리 시간이 더 길어져 60분이 되면(사진 (c)) 더 많은 χ 상들이 석출되어 있고, 크기도 약간 커져 있는 것을 알 수 있다. 그러나 시효처리 시간이 이 보다 더 길어져 180분이 되면 사진 (d)에서 알 수 있는 바와 같이 χ 상의 양은 적어지고 있는데 반하여, 페라이트 조직의 일부가 γ_2 상과 σ 상으로 분해되는데 기인되어 γ_2 상과 σ 상이 석출되어 존재하고 있는 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 시효처리에 의해 석출되는 χ 상의 석출거동을 정량적으로 보다 상세하게 알아보기 위하여 시료를 1050°C에서 용체

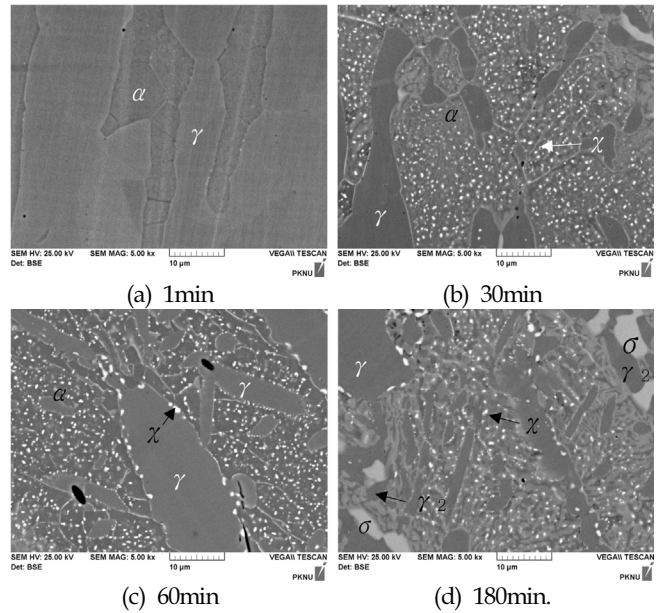


Fig. 3 SEM-BSE micrographs showing the effect of aging time in 25Cr-7Ni-2Mo-4W super duplex stainless steel, aged at 750°C for various time

화 처리 한 다음 750°C에서 시간을 달리하여 시효처리 하였을 때 석출된 χ 상의 양을 조사하여 Mo의 일부를 W으로 치환하지 않은 시료의 결과(Kang et al., 2012)와 함께 나타낸 것이다. 석출되는 χ 상의 양은 시효처리 시간이 10분까지는 극히 적지만 10분 이상이 되면 시간의 증가와 함께 빠르게 증가하고, 시효처리시간이 60분 이상이 되면 반대로 감소하고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 시효처리 시간이 특정시간 이상으로 길어지게 되면 χ 상의 양이 감소하는 이유는 시효초기에 석출된 χ 상이 σ 상으로 변태되기 때문이라 판단된다(Kang et al., 2012). 한편, Mo의 일부를 W으로 치환한 시료가 W으로 치환하지 않은 시료에 비해 동일 시효처리 조건에서 석출되는 χ 상의 양이

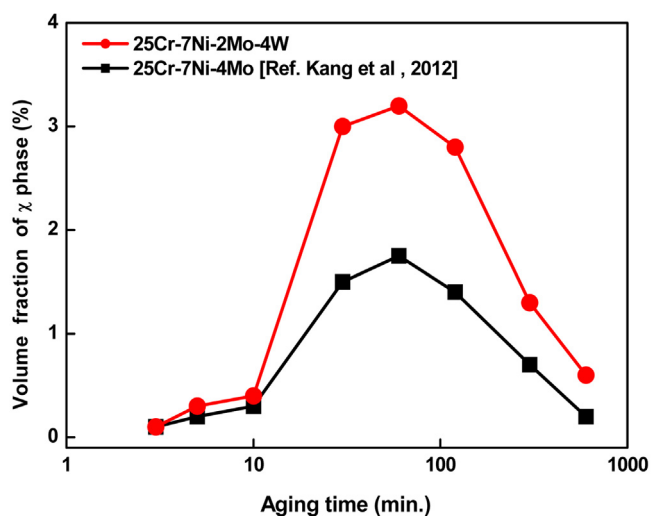


Fig. 4 Effect of aging time on the volume fraction of χ phase in super duplex stainless steel, aged at 750°C

많은 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 W은 Mo보다 확산속도가 느리기 때문에 W의 재분배 과정에서 페라이트 상이 오스테나이트 상과 σ 상으로의 상변태가 지연 될 뿐만 아니라, Mo의 일부를 W으로 치환하면 σ 상의 석출 nose부가 상승되어 상대적으로 χ 상의 석출속도가 σ 상의 석출속도 보다 빨라지기 때문이라 판단된다(Ahn and Kang, 2000).

3.3 충격인성

Fig. 5는 충격인성에 미치는 시효처리 시간의 영향을 알아보기 위해 750°C에서 시간을 달리하여 시효처리 한 다음 충격값을 조사하여 W으로 치환하지 않은 시료의 결과(Kang et al, 2012)와 함께 나타낸 것이다. 충격값은 시효처리 시간의 증가와 함께 빠르게 감소하여 30분이 되면 거의 0에 가까운 값을 나타낸 다음 이후 시간이 증가하여도 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와 같이 시효 초기에 충격인성이 급격히 낮아지는 이유는 시효 초기에 석출하는 χ 상에 기인된다고 판단된다(Cui et al, 2001). 한편 본 연구에서 수행된 Mo의 일부를 W으로 치환한 시료가 이전에 수행된 W으로 치환하지 않은 시료에 비해 충격값이 낮은 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 Mo의 일부를 W으로 치환하게 되면 충격인성에 크게 영향을 미치는 χ 상의 석출량이 많은데도 영향이 있지만, Mo을 2% 줄이는 대신에 W을 4%로 많이 첨가하는데 따른 W의 고용강화에도 영향을 받기 때문이라 판단된다

Fig. 6은 충격인성에 미치는 시효 초기에 석출되는 χ 상의 영향을 알아보기 위하여 시료를 750°C에서 시효처리 할 때 석출되는 χ 상의 양이 감소하기 이전의 시간인 60분까지 시효처리 한 다음 충격값과 χ 상의 양과의 관계를 조사하여 W으로 치환하지 않은 시료의 결과(Kang et al, 2012)와 함께 나타낸 것이다. 충격값은 χ 상이 석출하기 시작함에 따라 그리고 석출된 χ 상의 양이 증가함에 따라 빠르게 감소하여 석출된 χ 상의 양이 1%가 되기 이전에 거의 0에 가까운 값을 나타낸 다음 더 이상 χ 상의 양이 증가하여도 크게 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 시효처리에 의해 χ 상이 석출되기 위해서는 먼저 Cr, Mo 및

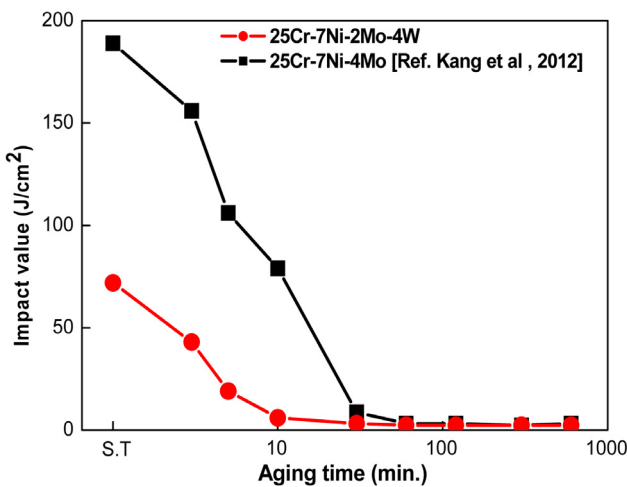


Fig. 5 Effect of aging time on the impact value in super duplex stainless steel, aged at 750°C

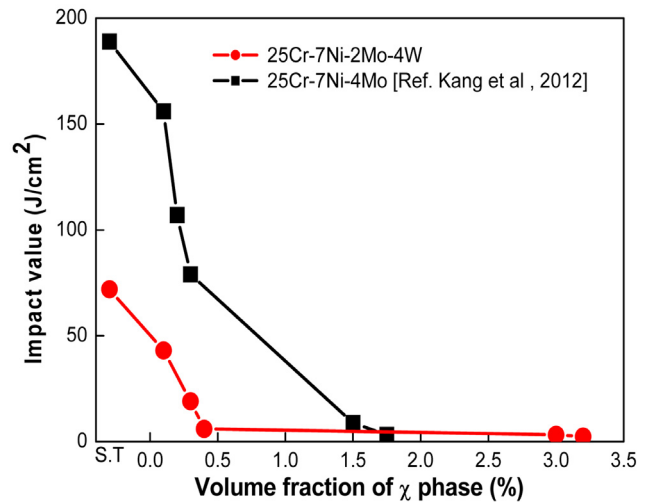


Fig. 6 Relationship between the impact value and volume fraction of χ phase in super duplex stainless steel

W 등이 균집체를 형성하고 다음 이 균집체가 성장하여 χ 상의 핵이 되고 이 핵이 성장하여 χ 상이 되는데 이러한 균집체와 핵의 생성 거동과 시효처리 시간이 길어짐에 따라 χ 상의 양이 많아지는데 기인되어 충격값이 빠른 속도로 감소한다고 판단된다(Kang et al, 2012). 따라서 이 결과로부터 충격값은 시효초기단계에 석출하는 χ 상에 크게 영향을 받고 있다는 것을 알 수 있다.

또한 이 결과를 Mo의 일부를 W으로 치환하지 않은 시료의 결과와 비교하여 볼 때 Mo의 일부를 W으로 치환한 시료가 치환하지 않은 시료에 비해 석출된 χ 상의 양이 더 적은 양에서 충격인성이 0에 가까운 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 Mo을 2% 낮추는 대신에 W을 4% 첨가하는데 따른 고용강화 효과와 치환에 따라 석출되는 χ 상의 양이 많아지기 때문이라 판단된다.

한편 Fig. 4와 5의 결과로부터 χ 상이 소멸되고 거의 없는 상태에서도 충격값이 0에 가까운 값을 나타내고 있는데 이는 χ 상은 소멸되고 없지만 σ 상이 석출되는데 영향을 받기 때문이다.

4. 결 론

Mo의 일부를 W으로 치환한 25Cr-7Ni-2Mo-4W 슈퍼 2상 스테인리스강에서 시효처리에 따른 χ 상의 석출거동과 충격인성을 조사하여 W으로 치환하지 않은 시료의 결과와 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) χ 상은 시효초기에 석출되었으며 시효처리 시간의 증가와 함께 증가하다 σ 상으로 변태되면서 감소하였다.
- (2) χ 상은 기지 조성보다 Ni의 양은 적고, Cr과 Mo의 양은 많고, 특히 W의 양은 크게 많으며, σ 상에 비해 Cr과 Ni의 양은 크게 차이가 없지만 Mo과 W의 양이 많은 금속간화합물이다
- (3) Mo의 일부를 W으로 치환하면 페라이트조직이 γ_2 상과 σ 상으로의 분해가 지연되는데 기인되어 석출되는 χ 상의 양은 많았다.

(4) Mo의 일부를 W으로 치환하면 석출되는 χ 상이 많아질 뿐만 아니라 W의 고용강화에 의해 충격값은 낮게 나타났다.

(5) 충격인성은 시효처리에 의해 석출되는 χ 상에 크게 영향을 받아 시효 초기단계에서 부터 빠르게 감소하였다. 따라서 Mo의 일부를 W으로 치환한 시료에서도 χ 상의 석출에 크게 영향을 받는 것을 알 수 있다

참 고 문 헌

- Ahn, Y.S., Kang, J.P., 2000. Effect of Aging Treatments on Microstructure and Impact Properties of Tungsten Substituted 2205 Duplex Stainless Steel. *Materials Science and Technology*, 16(4), 382-388.
- Charles, J., 1994. Structure and Mechanical Properties of Duplex Stainless Steel. *Proceedings of 4th Int. Conf. on Duplex Stainless Steels*, T.G. Gooch (Ed.), TWI, Cambridge, 1, Paper KI.
- Cui, J., Park, I.S., Kang, C.Y., Miyahara, K., 2001. Degradation of Impact Toughness due to Formation R Phase in High Nitrogen 25Cr-7Ni-Mo Super Duplex Stainless Steel. *ISIJ International*, 41(2), 192-195.
- Kang, C.Y., Han, H.S., Lee, S.H., Han, T.S., 2012. Effect of χ Phase on the Impact Toughness of 25Cr-7Ni-4Mo Super Duplex Stainless Steel. *Journal of the Korean Society for Heat Treatment*, 25(2), 74-79.
- Kang, C.Y., Kim, J.H., 2011. Effect of χ Phase Formation on the Mechanical Properties of 25Cr-7Ni-4Mo-0.2N Super Duplex Stainless Steel. *Kor. J. Met. Mater.*, 49(3), 197-202.
- Kim, S.C., Bae, D.S., Kang, C.Y., 2009. The Effect of Aging Treatment on the Microstructure and Mechanical Properties of Super Duplex Stainless Steel. *Journal of Ocean Engineering and Technology*, 23(4), 52-57.
- Kondo, K., Ueda, M., Ogawa, K., Okawa, H., Igarashi, M., 1993. Precipitation Behavior of Sigma -Related Phase in 25% Cr Based Super Duplex Stainless Steel. *Proceedings of Inter Conf. On Innovation of Stainless Steels*, Florence, Italy, 2, 191.
- Okamoto, H., Tsuda, K., Azuma, S., Ueda, M., Ogawa K., Igarashi, M., 1994. Application of Stainless Steel. *Proceedings of 4th Int. Conf. on Duplex Stainless Steels*, T.G. Gooch (Ed.), TWI, Cambridge, 1, 91.