



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(11) 공개번호 10-2025-0073944
(43) 공개일자 2025년05월27일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)

C22C 38/44 (2006.01) C21D 1/26 (2006.01)
C21D 8/02 (2006.01) C21D 9/46 (2006.01)
C22C 38/00 (2006.01) C22C 38/42 (2006.01)
C22C 38/50 (2006.01)

(52) CPC특허분류

C22C 38/44 (2013.01)
C21D 1/26 (2013.01)

(21) 출원번호 10-2023-0160473

(22) 출원일자 2023년11월20일

심사청구일자 2023년11월20일

(71) 출원인

국립한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)

(72) 발명자

김정환
대전광역시 유성구 덕명로 26, 107동 101호 (덕명동, 운암네오미아아파트)

김정민

대전광역시 서구 둔산북로 160, 108동 1404호 (둔산동, 한마루아파트)

한병준

대전광역시 유성구 유성대로642번길 38, 203호 (구암동, 럭키빌라)

(74) 대리인

특허법인오암

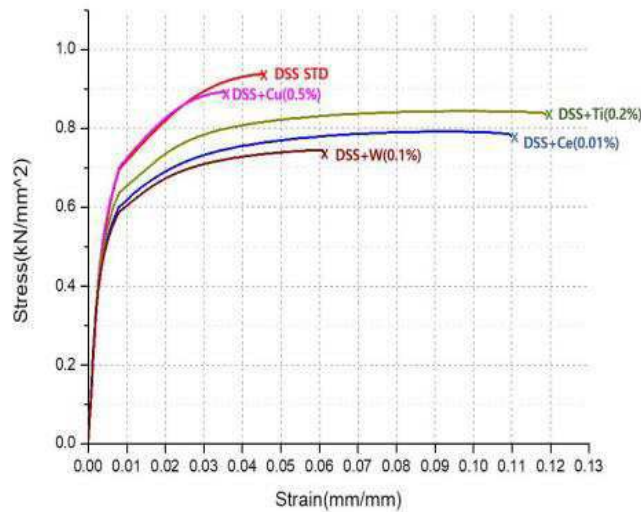
전체 청구항 수 : 총 9 항

(54) 발명의 명칭 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강 및 이의 제조방법

(57) 요약

본 발명의 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강은 중량%로, C: 0% 초과 0.03% 이하, Si: 0% 초과 0.8% 이하, Cr: 24.0~26.0%, Ni: 6~8%, Mo: 3.0~5.0%, N: 0.24~0.32%, Mn: 0% 초과 1.2% 이하, Cu: 0% 초과 0.5% 이하, Ti: 0% 초과 0.5% 미만, 나머지가 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

대표도 - 도9



(52) CPC특허분류

C21D 8/0236 (2013.01)

C21D 8/0273 (2013.01)

C21D 9/46 (2013.01)

C22C 38/001 (2013.01)

C22C 38/42 (2013.01)

C22C 38/50 (2013.01)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415184509
과제번호	20015666
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술기획평가원
연구사업명	철강산업제도약기술개발
연구과제명	플랜트용 20톤급 듀플렉스 스테인리스강 단조품 및 NiMo 저감 린 듀플렉스 스테인리
스강 주조품의 국산 상용화	제조 기술 개발
기 여 율	1/1
과제수행기관명	한밭대학교산학협력단
연구기간	2023.01.01 ~ 2023.12.31

명세서

청구범위

청구항 1

중량%로, C: 0% 초과 0.03% 이하, Si: 0% 초과 0.8% 이하, Cr: 24.0~26.0%, Ni: 6~8%, Mo: 3.0~5.0%, N: 0.24~0.32%, Mn: 0% 초과 1.2% 이하, Cu: 0% 초과 0.5% 이하, Ti: 0% 초과 0.5% 미만, 나머지가 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강.

청구항 2

제1항에 있어서,

상기 Ti를 0.1% 초과 0.3% 미만을 포함하는 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강.

청구항 3

제1항에 있어서,

상기 듀플렉스 강은 950℃의 고온조건에서 변형률 6.5mm/mm 이상인 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강.

청구항 4

제1항에 있어서,

상기 듀플렉스 강은 상온조건에서 인장강도 800 MPa 이상이고, 변형률 0.12mm/mm 이상인 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강.

청구항 5

제1항에 있어서,

상기 듀플렉스 강은 -220mV 이상의 부식 전위(E_{corr})를 갖는 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강.

청구항 6

a) 중량%로, C: 0% 초과 0.03% 이하, Si: 0% 초과 0.8% 이하, Cr: 24.0~26.0%, Ni: 6~8%, Mo: 3.0~5.0%, N: 0.24~0.32%, Mn: 0% 초과 1.2% 이하, Cu: 0% 초과 0.5% 이하, Ti: 0% 초과 0.5% 미만, 나머지가 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 조성물을 준비하는 단계;

b) 상기 조성물을 용해하는 단계;

c) 상기 용해한 조성물을 균질화 열처리하는 단계;

d) 상기 균질화 처리한 조성물을 상온 압연하는 단계; 및

e) 상기 상온 압연 처리된 조성물을 어닐링 열처리하는 단계를 포함하는 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형

성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강의 제조방법.

청구항 7

제6항에 있어서,

상기 b) 단계는 진공 아크 용해하는 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강의 제조방법.

청구항 8

제6항에 있어서,

상기 c) 단계는 1,050℃ 내지 1,300℃에서 50분 내지 130분간 수행하는 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강의 제조방법.

청구항 9

제6항에 있어서,

상기 e) 단계는 900℃ 내지 1,000℃에서 50분 내지 70분간 수행하는 것을 특징으로 하는 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강의 제조방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강 및 이의 제조방법에 관한 것이다.

배경 기술

[0002] 일반적으로 듀플렉스 스테인리스강(Duplex stainless steel, DSS)의 경우 오스테나이트 스테인리스강 및 페라이트 스테인리스강의 장점인 뛰어난 용접성 및 저온인성, 높은 강도 특성 등의 장점을 극대화한 재질이다. 특히, 염소 분위기에서 응력부식균열에 대한 내식성이 매우 커서 화학공장, 오일 및 가스 제조, 탈염 공장 등 광범위한 분야에 사용되고 있다.

[0003] 그러나 일반적으로 후속 열처리 또는 용접공정이 적용되면, σ (Sigma)나 χ (Chi) 상 또는 R 상의 금속간 상 (Intermetallic Phase)과 여러 가지 탄화물 및 크롬 질화물 등이 석출, 상변태를 수반하여 재료의 특성이 손상되어 성능상의 문제가 발생한다.

[0004] 특히, 제 3세대 듀플렉스 강인 슈퍼 듀플렉스 강(Super duplex stainless steel)은 증가된 합금원소 때문에 편석을 증가시키는 위험이 더 많이 존재하는데, 약 800~1000℃ 사이의 온도에서 내식성과 충격인성을 저해하는 금속간 상의 일종인 σ 상의 석출이 시작되고 이는 최종 제품의 특성을 저하시키는 주요 요인인 동시에 DSS의 고온 성형을 방해한다.

[0005] σ 상은 1250℃ 균질화 열처리 과정을 통해 사라지는 성질이 있다. 하지만 대형 잉곳(Ingot)에서 냉각속도의 한계로 인한 응고 냉각 시 중심부와 표면부 석출상 분율의 차이로 인해 각각의 위치에서 균질화(재고용)에 걸리는 시간의 차이가 나는 문제가 있다. 따라서, 전술한 문제를 해결하기 위한 듀플렉스 강의 합금 설계 및 미세조직 제어를 통한 고온성형성 확보 방안에 대한 연구가 필요하다.

선행기술문헌

특허문헌

[0006] (특허문헌 0001) 1. 한국등록특허번호 제10-2154389호

(특허문헌 0002) 2. 한국등록특허번호 제10-1735003호

발명의 내용

해결하려는 과제

[0007] 본 발명의 목적은 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강 및 이의 제조방법을 제공하는 것이다.

과제의 해결 수단

[0008] 본 발명의 일 실시예에 따른 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강은 중량%로, C: 0% 초과 0.03% 이하, Si: 0% 초과 0.8% 이하, Cr: 24.0~26.0%, Ni: 6~8%, Mo: 3.0~5.0%, N: 0.24~0.32%, Mn: 0% 초과 1.2% 이하, Cu: 0% 초과 0.5% 이하, Ti: 0% 초과 0.5% 미만, 나머지가 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다.

[0009] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 Ti를 0.1% 초과 0.3% 미만을 포함할 수 있다.

[0010] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 듀플렉스 강은 950℃의 고온조건에서 변형률 6.5mm/mm 이상일 수 있다.

[0011] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 듀플렉스 강은 상온조건에서 인장강도 800 MPa 이상이고 변형률 0.12mm/mm 이상일 수 있다.

[0012] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 듀플렉스 강은 -220mV 이상의 부식 전위($E_{corr.}$)를 가질 수 있다.

[0013] 본 발명의 일 실시예에 따른 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강의 제조방법은 a) 중량%로, C: 0% 초과 0.03% 이하, Si: 0% 초과 0.8% 이하, Cr: 24.0~26.0%, Ni: 6~8%, Mo: 3.0~5.0%, N: 0.24~0.32%, Mn: 0% 초과 1.2% 이하, Cu: 0% 초과 0.5% 이하, Ti: 0% 초과 0.5% 미만, 나머지가 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 조성물을 준비하는 단계, b) 상기 조성물을 용해하는 단계, c) 상기 용해한 조성물을 균질화 열처리하는 단계, d) 상기 균질화 처리한 조성물을 상온 압연하는 단계 및 e) 상기 상온 압연 처리된 조성물을 어닐링 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

[0014] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 b) 단계는 진공 아크 용해할 수 있다.

[0015] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 c) 단계는 1,050℃ 내지 1,300℃에서 50분 내지 130분간 수행할 수 있다.

[0016] 또한, 본 발명의 일 실시예에 따른 상기 e) 단계는 900℃ 내지 1,000℃에서 50분 내지 70분간 수행할 수 있다.

발명의 효과

[0017] 본 발명의 듀플렉스 강 및 이의 제조방법은 고온성형을 방해하는 σ (Sigma)상의 제어를 위하여 Ti를 첨가하여 우수한 고온 성형성, 상온 성형성 및 내식성을 갖는 장점이 있다.

도면의 간단한 설명

[0018] 도 1은 850℃ 15분/1시간 시효 처리 후 1250℃ 3분 열처리한 미량원소미첨가 DSS와 1250℃ 1시간 균질화 열처리한 미량원소미첨가 DSS의 XRD 결과 비교 그래프이다.

도 2는 연속냉각 실험 시편들의 XRD 결과와 Rietveld 분석을 통한 각 시편들의 σ 상 분율을 나타낸 그래프이다.

도 3은 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 1100℃ 30분 열처리 후 XRD 결과 그래프이다.

도 4는 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 1050℃ 30분 열처리 후 XRD 결과 그래프이다.

도 5는 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 1000℃ 30분 열처리한 후 XRD로 관측한 결과를 나타내는 그래프이다.

도 6은 고온 인장시험 인장시편 규격을 나타낸 그림이다.

도 7은 1250℃ 1시간 균질화 열처리 후 950℃ 1시간 시효처리한 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 950

℃ 고온 인장시험 결과 그래프이다.

도 8은 상온 인장시험 인장시편 규격을 나타낸 그림이다.

도 9는 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 상온 인장시험 결과 그래프이다.

도 10은 3.5%NaCl, SCE, 상온 조건에서 미량원소미첨가 DSS 및 Ti가 첨가된 듀플렉스 내식강의 동적전위 분극시험 결과이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0019] 이하에서는 도면을 참조하여 본 발명의 구체적인 실시예를 상세하게 설명한다. 다만, 본 발명의 사상은 제시되는 실시예에 제한되지 아니하고, 본 발명의 사상을 이해하는 당업자는 동일한 사상의 범위 내에서 다른 구성요소를 추가, 변경, 삭제 등을 통하여, 퇴보적인 다른 발명이나 본 발명 사상의 범위 내에 포함되는 다른 실시예를 용이하게 제안할 수 있을 것이나, 이 또한 본원 발명 사상 범위 내에 포함된다고 할 것이다.
- [0020] 또한, 각 실시예의 도면에 나타나는 동일한 사상의 범위 내의 기능이 동일한 구성요소는 동일한 참조부호를 사용하여 설명한다.
- [0021] 본 발명에 따른 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강은 중량%로, C: 0% 초과 0.03% 이하, Si: 0% 초과 0.8% 이하, Cr: 24.0~26.0%, Ni: 6~8%, Mo: 3.0~5.0%, N: 0.24~0.32%, Mn: 0% 초과 1.2% 이하, Cu: 0% 초과 0.5% 이하, Ti: 0% 초과 0.5% 미만, 나머지가 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다. 특히, 상기 Ti를 0.1% 초과 0.3% 미만을 포함할 수 있다.
- [0022] 상기 탄소(C)는 0중량% 초과 첨가하여 강도를 확보할 수 있으나, 0.03중량%를 초과하여 첨가하는 경우 내식성을 저하시킬 수 있다. 따라서 0% 초과 0.03중량%를 포함할 수 있다.
- [0023] 상기 실리콘(Si)은 0중량% 초과 첨가하여 탈산효과를 위하여 첨가될 수 있으나 0.8중량%를 초과하여 첨가하는 경우 산소와 결합하여 내식성을 저하시킬 수 있어 0% 초과 0.8중량% 범위로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0024] 상기 크롬(Cr)은 페라이트상 안정화 원소로 24.0중량% 이상을 첨가하여 내식성을 확보할 수 있으며 26중량% 이하로 첨가하여 과량의 Ni를 사용하지 않고 오스테나이트상과 페라이트 상의 부피비를 유지할 수 있다.
- [0025] 상기 니켈(Ni)은 오스테나이트 안정화 원소로 6중량% 이상 첨가하는 것이 바람직하며, 고가의 Ni 함량은 8중량% 이하로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0026] 상기 몰리브덴(Mo)은 내식성을 위하여 3중량% 이상 첨가하는 것이 바람직하며, 고가의 Mo 함량은 5중량% 이하로 첨가하는 것이 바람직하다.
- [0027] 상기 질소(N)는 Ni과 함께 오스테나이트상을 안정화시키는 원소이다. 질소 고용한에 의하여 0.24 내지 0.32중량% 범위로 첨가될 수 있다.
- [0028] 상기 망간(Mn)은 0중량% 초과 첨가하여 질소 고용도를 증가시킬 수 있으며, 1.2중량%를 초과하여 첨가하는 경우 내식성을 저하시킬 수 있어 0% 초과 1.2중량% 이하 범위로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0029] 상기 구리(Cu)는 0중량% 초과 첨가하여 σ (Sigma)상에 대한 저항을 증가시킬 수 있으나 0.5중량%를 초과하여 첨가하는 경우 염화물 환경에서 내식성을 저하시킬 수 있어 0% 초과 0.5중량% 이하 범위로 첨가되는 것이 바람직하다.
- [0030] 상기 티타늄(Ti)은 0중량% 초과 첨가하여 염화물 환경에서 내식성을 증가시킬 수 있으나, 0.5중량% 이상 첨가하는 경우 σ 상 분율이 높게 형성된다. 더욱 바람직하게 0.1% 초과 0.3중량% 미만을 포함한 경우, 고온 성형성, 상온 성형성 및 내식성이 우수한 결과를 나타낸다.
- [0031] 상기 듀플렉스 강은 950℃의 고온조건에서 변형률 6.5mm/mm 이상일 수 있고, 상기 듀플렉스 강은 상온조건에서 인장강도 800 MPa 이상이고 변형률 0.12mm/mm 이상일 수 있다. 또한, 상기 듀플렉스 강은 -220mV 이상의 부식 전위($E_{corr.}$)를 가질 수 있다.
- [0032] 본 발명에 따른 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강의 제조방법은 a) 조성물을 준비하는 단계, b) 용해하는 단계, c) 균질화 열처리하는 단계, d) 상온 압연하는 단계 및 e) 어닐링 열처리하는 단계를 포함할 수 있다.

- [0033] 상기 a) 조성물을 준비하는 단계는 중량%로, C: 0% 초과 0.03% 이하, Si: 0% 초과 0.8% 이하, Cr: 24.0~26.0%, Ni: 6~8%, Mo: 3.0~5.0%, N: 0.24~0.32%, Mn: 0% 초과 1.2% 이하, Cu: 0% 초과 0.5% 이하, Ti: 0% 초과 0.5% 미만, 나머지가 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함하는 조성물을 준비하는 단계이다.
- [0034] 상기 b) 용해하는 단계는 상기 조성물을 용해하는 단계로 진공 아크 용해할 수 있다.
- [0035] 상기 c) 균질화 열처리하는 단계는 상기 용해한 조성물을 균질화 열처리하는 단계로 1,050℃ 내지 1,300℃에서 50분 내지 130분간 수행할 수 있다. 금속원소가 용융되지 않는 최대의 온도로서, 온도가 높을수록 금속원자의 확산이 빨라지므로 균질화처리 온도는 금속이 용융되지 않는 한 높을수록 유리하다.
- [0036] 상기 d) 상온 압연하는 단계는 상기 균질화 처리한 조성물을 상온 압연하는 단계이다.
- [0037] 상기 e) 어닐링 열처리하는 단계는 상기 상온 압연 처리된 조성물을 어닐링 열처리하는 단계로 900℃ 내지 1,000℃에서 50분 내지 70분간 수행할 수 있다. 상기 어닐링 열처리 온도가 상기한 온도보다 작은 경우에는 σ (Sigma)상이 석출되기 쉽다.
- [0038] 본 발명에 따른 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강은 고온 및 상온 인장성에서의 성형성이 미량 원소미첨가 DSS보다 향상되며, 3.5%NaCl 용액에서의 내식성은 기본 합금에 비해 부식전류밀도는 약간 높으므로 내식성 감소 경향도 있으나 높은 부식 전위를 나타내어 내식성 향상을 확인하였다.
- [0039] 즉, 본 발명에 따른 듀플렉스 강의 조성을 상기와 같이 한정된 것은 내식성이 우수한 동시에 우수한 고온 성형성을 가지도록 하기 위함이다. σ 상 분율이 높게 형성되는 것을 방지하고 생성된 σ 상을 미세하게 제어하여 고온 성형성, 상온 성형성 및 내식성을 향상시킨다.
- [0040] 이하, 본 발명의 제조에 및 실험예를 기재한다. 그러나, 이들 제조에 및 실험예는 본 발명의 구성 및 효과를 보다 구체적으로 설명하기 위한 것으로 본 발명의 범위가 이에 한정되는 것은 아님을 명시한다.
- [0041] 본 발명에 따른 듀플렉스 강의 조성은 중량%로, C: 0% 초과 0.03% 이하, Si: 0% 초과 0.8% 이하, Cr: 24.0~26.0%, Ni: 6~8%, Mo: 3.0~5.0%, N: 0.24~0.32%, Mn: 0% 초과 1.2% 이하, Cu: 0% 초과 0.5% 이하, Ti: 0% 초과 0.5% 미만, 나머지가 Fe 및 기타 불가피한 불순물을 포함할 수 있다. 특히, 상기 Ti를 0.1% 초과 0.3% 미만을 포함할 수 있다.
- [0042] 상기 티타늄(Ti)은 0중량% 초과 첨가하여 염화물 환경에서 내식성을 증가시킬 수 있으나, 0.5중량% 이상 첨가하는 경우 σ 상 분율이 높게 형성된다. 더욱 바람직하게 0.1% 초과 0.3중량% 미만을 포함한 경우, 고온 성형성, 상온 성형성 및 내식성이 우수한 결과를 나타낸다.
- [0043] **σ 상 재고용 시간 실험 (석출상 분율 제어 실험)**
- [0044] σ 상 재고용 실험을 위해 200X15X15 크기의 아래 표 1의 조성의 미량원소미첨가 DSS 시편을 다음과 같은 방식으로 제작 후 관찰하였다. 석출상 분율 제어에 관한 실험을 위하여 1250℃에서 1시간 균질화 열처리 후 조직을 관찰하고, 850℃, 950℃에서 각각 15분 및 1시간 시효 처리 후 조직을 관찰하였다.

표 1

[0045]

Sample	C	Si	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	Fe
미첨가	0.015	0.4	25.00	7.00	4.00	0.28	0.6	0.25	Bal.

- [0046] 1250℃, 1시간 균질화 열처리한 시편에서는 δ , γ 이외의 상은 발견되지 않았다. 850℃ 15분 시효 처리한 미량 원소미첨가 DSS에서는 약 5.5%의 σ 상, 850℃ 1시간 시효 처리한 미량원소미첨가 DSS에서는 약 39%의 σ 상, 950℃ 15분 시효 처리한 미량원소미첨가 DSS에서는 약 5%의 σ 상, 950℃ 1시간 시효 처리한 미량원소미첨가 DSS에서는 약 21.8%의 σ 상이 관찰되었으나, 1250℃에서 각 시간 조건에 따라 다시 균질화 열처리한 미량원소미첨가 DSS의 σ 상이 재고용되었다. 하지만 850℃ 15분 시효 처리 후 1250℃ 3분 열처리한 시편과 850℃ 1시간 시효 처리 후 1250℃ 3분 열처리한 시편을 관찰한 결과, 다른 조건들과 달리 두 조건에서는 σ 상이 모두 재고용된 대신 2차- γ 상이 나타났음을 확인할 수 있다.
- [0047] 도 1은 850℃ 15분/1시간 시효 처리 후 1250℃ 3분 열처리한 미량원소미첨가 DSS와 1250℃ 1시간 균질화 열처리한 미량원소미첨가 DSS의 XRD 결과 비교 그래프이다. 850℃ 15분/1시간 시효 처리한 후 1250℃ 3분 열처리한 두 시편의 경우 σ 상이 완전히 재고용되었음을 확인할 수 있다. 그러나 재고용된 자리에서 1250℃ 3분 열처리하는

시간 동안 δ 상으로 완전히 자리잡지 못하고 그 자리에 2차- γ 상이 발생하였음을 확인할 수 있다. 이 결과를 토대로 재고용 시간에 따른 조직의 형태 차이가 다소 발생할 수 있음을 확인할 수 있다.

[0048] **미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS 연속냉각 실험**

[0049] 고온 성형성을 저해하는 σ 상이 어떤 온도 조건에서 발생하는지 더 정확하게 분석하기 위해 미량원소미첨가 DSS의 연속냉각 실험과 σ 상 생성 온도 측정 실험을 실시하였다. 또한, 미량원소첨가 DSS의 경우에도 동일한 조건의 실험을 시행하고, 미량원소미첨가 DSS와 비교 분석을 실시하였다.

[0050] 연속냉각 실험을 위해 아래 표 2와 같이, 미량원소미첨가 DSS 및 Ti 1%, Ti 0.5%, Ce 0.05%, Cu 1.5%, Cu 1% 및 Cu 0.5%의 미량원소를 각각 첨가하여 DSS를 단조(미량원소미첨가 DSS) 및 압연(미량원소첨가 DSS)으로 가공한 후 1100℃에서 2시간 균질화하고 시간당 140℃의 속도로 400℃까지 냉각시킨 후 수냉하는 방법을 사용하였다.

표 2

[0051]

Sample	C	Si	Cr	Ni	Mo	N	Mn	Cu	미량원소	Fe
미첨가	0.015	0.4	25.00	7.00	4.00	0.28	0.6	0.25	-	Bal.
Ti_1%	0.015	0.4	25.00	7.00	4.00	0.28	0.6	0.25	1(Ti)	Bal.
Ti_0.5%	0.015	0.4	25.00	7.00	4.00	0.28	0.6	0.25	0.5(Ti)	Bal.
Ce_0.05%	0.015	0.4	25.00	7.00	4.00	0.28	0.6	0.25	0.05(Ce)	Bal.
Cu_1.5%	0.015	0.4	25.00	7.00	4.00	0.28	0.6	0.25	1.5(Cu)	Bal.
Cu_0.5%	0.015	0.4	25.00	7.00	4.00	0.28	0.6	0.25	0.5(Cu)	Bal.

[0052] 도 2는 연속냉각 실험 시편들의 XRD 결과와 Rietveld 분석을 통한 각 시편들의 σ 상 분율을 나타낸 그래프이다. 연속냉각 실험을 통해 각 시편들에서 나타난 σ 상의 분율을 살펴보면, 모든 미량원소첨가 DSS에서 미량원소미첨가 DSS보다 σ 상이 높게 형성된 것을 볼 수 있다.

[0053] 또한, 도 2와 같이, DSS+Ti의 σ 상 분율은 DSS+Ti(1%)는 61.3%, DSS+Ti(0.5%)는 54%로 높게 형성된 것을 볼 수 있다. 그러나 같은 미량원소첨가 DSS라고 하더라도 첨가량에 따라 σ 상 분율의 차이가 있는 것을 확인할 수 있다. 따라서 원소첨가량에 따라 어느 정도 고온성형을 저해하는 σ 상을 제어할 수 있음을 확인하였다.

[0054] **미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS 시그마상 생성 온도 측정**

[0055] σ 상이 언제부터 발생하는지에 관한 정확한 온도를 측정하는 것이 필요하고, 이에 따라 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 σ 상 생성 온도 측정 실험을 실시하였다. 미량원소미첨가 DSS는 표 1의 조성과 동일하고, 미량원소첨가 DSS는 미량원소미첨가 DSS 조성에 각각의 미량원소를 추가한 조성으로 제조하였다.

[0056] 도 3은 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 1100℃ 30분 열처리 후 XRD 결과 그래프이다. 이 결과에서 보면, DSS+Cu(1%, 1.5%), DSS+Ti(0.2%), DSS+W(1%, 2%)에서 43° 이전에 미량원소미첨가 DSS에서 측정되지 않은 Peak이 미약하게 발생한 것을 볼 수 있다. 특히 DSS+W(2%)에서는 미량원소미첨가 DSS에서 측정되지 않은 Peak이 여러 각도에서 발생한다. 이 Peak이 σ 상인지 확인하기 위해 해당 XRD 결과를 Rietveld 분석으로 계산한 결과를 표 3에서 확인할 수 있다.

표 3

[0057]

Sample	Lattice parameter (Delta)	Lattice parameter (Gamma)	Fraction of δ (Ferrite, 페라이트)	Fraction of γ (Austenite, 오스테나이트)	Fraction of σ
Ce_0.02%	2,884	3,613	83	17	0
Ce_0.05%	2,881	3,608	86	14	0
Cu_1%	2,885	3,611	79	21	0
Cu_1.5%	2,885	3,613	72	28	0
미첨가	2,883	3,609	81	19	0
Ti_0.2%	2,885	3,613	72	28	0
W_1%	2,888	3,620	67	33	0
W_2%	2,886	3,616	79	21	0

[0058] 표 3은 1100℃ 30분 열처리한 각 시편의 XRD 결과에 대한 Rietveld 분석결과이다. 표 3에서 확인 수 있는 것처럼 1100℃ 30분 열처리한 모든 시편에서 σ 상이 발생하지 않았다. 이 결과에 따라 1100℃에서 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 σ 상은 발생하지 않으며, 이 온도에서의 고온 성형성이 σ 상에 의해 저해되지 않음을 확인할 수 있다.

[0059] 도 4는 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 1050℃ 30분 열처리 후 XRD 결과 그래프이다. 이 결과에서 보면, 1100℃에서 발견된 미량원소미첨가 DSS에 없던 Peak이 DSS+W(2%)에서만 미약하게 발생한 것을 볼 수 있다.

표 4

[0060]

Sample	Lattice parameter (Delta)	Lattice parameter (Gamma)	Fraction of δ	Fraction of γ	Fraction of α σ
Ce_0.02%	2,885	3,610	71	29	0
Ce_0.05%	2,886	3,611	76	24	0
Cu_1%	2,886	3,612	69	31	0
Cu_1.5%	2,887	3,614	70	30	0
미첨가	2,884	3,607	69	31	0
Ti_0.2%	2,885	3,611	65	35	0
W_1%	2,887	3,617	63	36	1
W_2%	2,887	3,612	73	27	0

[0061] 표 4는 1050℃ 30분 열처리한 각 시편의 XRD 결과에 대한 Rietveld 분석 결과 표이다. 그 결과 다른 시편들에서는 σ 상이 나타나지 않는 반면, DSS+W(1%)에서는 σ 상이 나타나기 시작하였다(1%).

[0062] 도 5는 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 1000℃ 30분 열처리한 후 XRD로 관측한 결과를 나타내는 그래프이다. 이 결과에서 1250℃ 2시간 균질화 열처리한 미량원소미첨가 DSS와 비교하였을 때, 1000℃ 30분 열처리한 미량원소미첨가 DSS를 비롯한 모든 시편에서 σ 상이 나타난 것을 확인할 수 있다.

표 5

[0063]

Sample	Lattice parameter (Delta)	Lattice parameter (Gamma)	Lattice parameter (Sigma_a)	Lattice parameter (Sigma_c)	Fraction of δ	Fraction of γ	Fraction of α σ
Ce_002%	2,885	3,607	8,839	4,459	62	34	4
Ce_005%	2,884	3,606	8,839	4,459	71	26	3
Cu_1%	2,887	3,610	8,839	4,459	60	39	1(0.5)
Cu_1.5%	2,886	3,610	8,839	4,459	59	40	1(1.4)
미첨가	2,885	3,608	8,839	4,459	66	31	3
Ti_0.2%	2,881	3,607	8,839	4,459	63	32	5
W_1%	2,883	3,61	8,839	4,459	38	43	19
W_2%	2,884	3,608	8,839	4,459	39	38	23

[0064] 표 5는 1000℃ 30분 열처리한 각 시편의 XRD 결과에 대한 Rietveld 분석 결과 표이다. 이 결과에 따르면 1000℃에서 미량원소미첨가 DSS보다 낮은 σ 상 분율을 나타내는 것은 DSS+Cu(1%, 1.5%)이며, 그 이외의 시편들에서는 모두 같거나 높은 수준의 σ 상 분율을 보이는 것으로 나타났다.

[0065] DSS+W(1%, 2%)은 다른 시편들보다 확연하게 높은 σ 상 분율을 나타내고 있다. 이 수치는 적어도 DSS+W(1%, 2%)를 제외한 모든 미량첨가원소 DSS에서 대략 1000℃가 σ 상이 나타나기 시작하는 온도라는 것을 확인할 수 있고, 이것은 1000℃에서 고온성형성을 확보할 수 있음을 보여준다.

[0066] 특히, DSS+Ti(0.2%)의 경우 σ 상 분율은 5%로, 앞서 연속냉각 실험으로 도 2에서 확인되는 결과인 DSS+Ti(1%)에서 61.3%, DSS+Ti(0.5%)에서 54% σ 상 분율보다 σ 상의 발생에서 양호함을 확인할 수 있다.

[0067] **미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS 고온 인장시험**

[0068] σ 상 분율 비교와 함께 소재의 실질적인 고온성형성을 확인하기 위해 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS

의 고온 및 상온 인장시험을 진행하였다. 아래 표 6은 고온 인장시험을 위해 제작된 미량원소미첨가 DSS와 미량원소첨가 DSS Ingot의 함량을 정리한 것이다.

표 6

시편	DSS(g)	미량 첨가원소(g)	실제 Wt. %
미첨가 DSS	30.232	-	-
DSS+Ti(0.2%)	30.704	0.06	0.2%
DSS+Ce(0.01%)	30.162	0.003	0.01%
DSS+Ce(0.02%)	30.143	0.008	0.027%
DSS+Ce(0.05%)	30.08	0.016	0.053%
DSS+Cu(1%)	30.134	0.293	1%
DSS+Cu(1.5%)	30.084	0.478	1.6%
DSS+W(0.5%)	30.296	0.076	0.3%

도 6은 고온 인장시험 인장시편 규격을 나타낸 그림이고, 도 7은 1250℃ 1시간 균질화 열처리 후 950℃ 1시간 시효처리한 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 950℃ 고온 인장시험 결과 그래프이다. 1250℃ 1시간 균질화 열처리 후 압연한 다음 950℃ 1시간 시효처리한 시편들을 950℃에서 고온 인장 시험한 결과이다. 모든 시편들이 파단되었고, 비슷한 최대인장강도를 보여주었지만 변형률에서는 상이한 결과값을 보여주었다.

특히, DSS+W(0.5%)의 경우 시효처리 후 인장시편 제작 과정에서 이미 파단된 다른 함량의 DSS+W(1%, 2%)와 다르게 미량원소미첨가 DSS와 유사한 변형률을 보여주었다. 반면 DSS+Cu(1%, 1.5%)와 DSS+Ce(0.02%)는 미량원소미첨가 DSS보다 변형률이 낮게 측정되었다.

그러나 미첨가 DSS의 950℃의 고온조건에서 변형률 5.8mm/mm 인 반면에, DSS+Ti(0.2%)의 경우 9 변형률 6.5mm/mm 이상으로 모든 시편들 중 가장 좋은 변형률을 보여 주었다. 이 결과를 토대로 고온 성형성에서 미량원소미첨가 DSS보다 확실히 좋은 특성을 보여주는 것은 DSS+Ti(0.2%)이며, 이는 또한 미량원소의 첨가량으로 성형성을 향상시킬 수 있다는 것을 보여주는 결과이다.

미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS 상온 인장시험

고온 인장시험에서 측정한 각 시편들의 인장강도와 변형률을 더 정확히 비교하기 위해 상온에서 인장시험을 진행하였다. 상온 인장시험을 위해 각 시편을 Ingot 제작 후 1250℃ 5시간 균질화 열처리한 후 1050℃ 4시간 열처리하고 고온 인장시험 시편과 동일한 조건에서 압연한 후 다시 1100℃ 1시간 열처리 후 950℃ 1시간 시효처리하였다.

또한, 상온 인장시험에 사용된 각 시편들은 미량원소미첨가 DSS를 비롯해 기존 고온 인장시험에서 좋지 않은 결과를 보여준 미량원소첨가 DSS를 제외한 미량원소첨가 DSS를 사용하였으며, 특히 DSS+Cu와 DSS+W의 경우는 함량을 이미 진행했던 고온 인장시험보다 더 낮추어 DSS+Cu(0.5%), DSS+W(0.1%)로 제작하였다. 상온 인장시험에 사용된 시편은 미량원소미첨가 DSS, DSS+Ti(0.2%), DSS+Ce(0.01%), DSS+Cu(0.5%) 및 DSS+W(0.1%) 이다.

도 8은 상온 인장시험 인장시편 규격을 나타낸 그림이고, 도 9는 미량원소미첨가 DSS 및 미량원소첨가 DSS의 상온 인장시험 결과 그래프이다. 인장시험 결과 DSS+Cu를 제외한 모든 시편이 미량원소미첨가 DSS보다 좋은 변형률을 보였다.

DSS+Cu의 경우 1000℃까지 온도 변화에서 σ 상 비율이 가장 낮았던 합금이었지만, 변형률에서는 고온 인장시험과 마찬가지로 별로 좋지 않은 결과를 나타내었다.

DSS+W의 경우는 W의 첨가량이 1-2%였을 경우엔 인장시편 제작 과정에서조차 파단을 일으켰지만, 첨가량을 낮출 경우 미량원소미첨가 DSS보다 좋은 변형률을 보였다.

또한, DSS+Ce/DSS+Ti는 미량원소미첨가 DSS와 비교하였을 때 상온에서 월등한 변형률을 보였다. 특히, DSS+Ti(0.2%)의 경우 상온조건에서 인장강도 800 MPa 이상이고 변형률 0.12mm/mm 이상으로 우수한 특성을 가진다.

미량원소미첨가 DSS 및 Ti 첨가합금의 내식성 평가

시편 제조방법은 VAR(진공 아르크 용해) 소형 시편 제작 후 1100℃, 2시간에서 균질화 열처리하였다. 상온 압연으

로 판재 제조하였으며, 950℃, 1시간에서 어닐링 열처리하였다.

[0082] 전기화학 부식시험은 상대전극(고밀도 탄소봉), 기준전극(SCE), 전해액(3.5%NaCl, 상온), 고순도 질소가스 주입, 시험 시작 전 OCP 안정을 위해 50분간 유지, 1mV/min 스캔 속도로 표준 3전극 전기화학 동적분극 시험으로 실시하였다.

[0083] 도 10은 3.5%NaCl, SCE, 상온 조건에서 미량원소미첨가 DSS 및 Ti가 첨가된 듀플렉스 내식강의 동적전위 분극시험 결과이고, 아래 표 7은 미량원소미첨가 DSS 및 Ti가 첨가된 DSS의 부식 전위 및 부식전류밀도 표이다.

표 7

[0084]

	E _{corr.} (V)	I _{corr.} (A/cm ²)
Base	-251.104m	1.998*10 ⁻⁶
Ti_0.1%	-247.308m	2.467*10 ⁻⁶
Ti_0.2%	-210.794m	3.518*10 ⁻⁶
Ti_0.3%	-421.937m	2.832*10 ⁻⁶

[0085] 분석 결과 표 7과 같이, Ti(0.1%) 첨가 시편의 경우 미첨가 시편과 부식 전위와 부식전류밀도에 큰 영향이 없이 비슷한 것으로 나타났으며, Ti(0.3%) 첨가 시편의 경우 부식전류밀도에서는 현저한 차이가 관찰되지는 않았지만 부식 전위가 감소하는 경향을 보였다.

[0086] Ti(0.2%) 첨가 시편의 경우 기본 합금에 비해 부식전류밀도는 약간 높으므로 내식성 감소 경향도 있으나 높은 부식 전위를 나타내어 내식성 향상을 나타내어 상기 Ti를 0.1% 초과 0.3% 미만을 포함하는 경우 우수한 내식성을 확인할 수 있다.

[0087] 위와 같이 미량원소미첨가 DSS의 경우 그 자체로 성형성이 우수하지만, 특정 온도(약 800~1000℃)에서 고온성형을 방해하는 상(특히 σ상)이 발생하기 때문에 약 800~1000℃ 온도에서의 고온 성형성이 요구된다.

[0088] 따라서, 고온 성형성 중심으로 미량원소미첨가 DSS와 미량원소첨가 DSS의 σ상의 생성을 고찰하면, 1000℃이상에서 성형할 경우에는 σ상이 천천히 발생하는 DSS+Cu가 고온성형에 가장 유리할 것으로 예상된다. 그러나 고온 인장시험 및 상온인장시험 결과에서 볼 수 있는 것처럼, 1000℃이하에서 DSS+Cu의 연성이 미량원소미첨가 DSS보다 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 DSS+Cu의 σ상 분율이 950℃ 지점에서 급격하게 증가하거나 σ상 분율이 미량원소미첨가 DSS나 다른 미량원소첨가 DSS보다 적게 관찰된다고 하더라도 950℃에서의 고온 성형성이 미량으로 첨가된 Cu에 의해 떨어질 수 있다.

[0089] DSS+Ce/DSS+Ti는 미량원소미첨가 DSS와 비교하였을 때 상온에서 월등한 변형률을 보였다. 특히, DSS+Ti는 950℃의 고온조건에서 모든 시편들 중 가장 좋은 변형률을 보여주었다. 이 결과를 토대로 DSS+Ti는 고온 성형성에서 미량원소미첨가 DSS보다 확실히 좋은 특성을 보여주는 것을 확인할 수 있다.

[0090] 도 5의 1000℃ 30분 열처리한 DSS+Ti(0.2%)는 σ상 분율은 5%로, 도 2의 DSS+Ti(1%)에서 61.3%, DSS+Ti(0.5%)에서 54% σ상 분율보다 σ상의 발생에서 양호함을 확인할 수 있다. 이는 상기 Ti를 0% 초과 0.5% 미만의 첨가량으로 σ상 분율을 제어하여 성형성을 향상시킬 수 있다는 것을 보여준다.

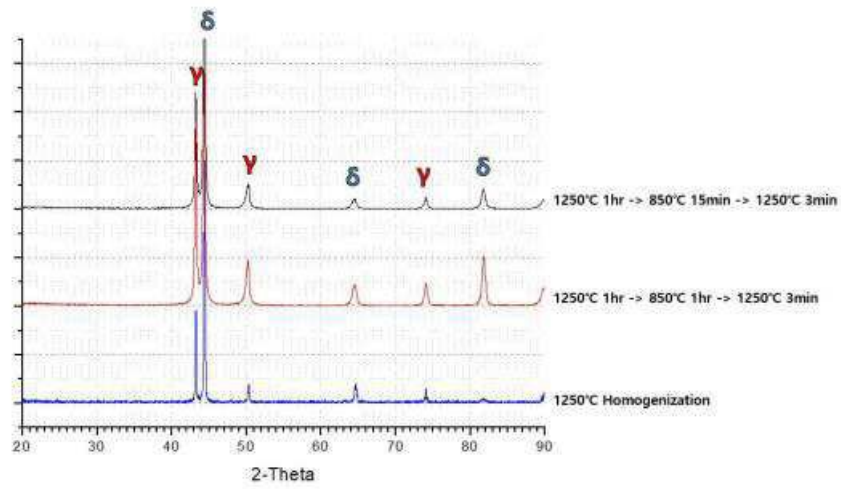
[0091] 또한, 표 7과 같이, 상기 Ti를 0.1% 초과 0.3% 미만을 포함하는 경우 -220mV 이상의 부식 전위(E_{corr.})를 가져 우수한 내식성을 확인할 수 있다.

[0092] 특히, 도 7 및 도 9와 같이, 상기 Ti를 0.15% 내지 0.25%를 포함하는 시편에서 950℃의 고온조건에서 변형률 6.5mm/mm 이상, 상온조건에서 인장강도 800 MPa 이상이고 변형률 0.12mm/mm 이상의 우수한 고온 성형성 및 상온 성형성을 가진다.

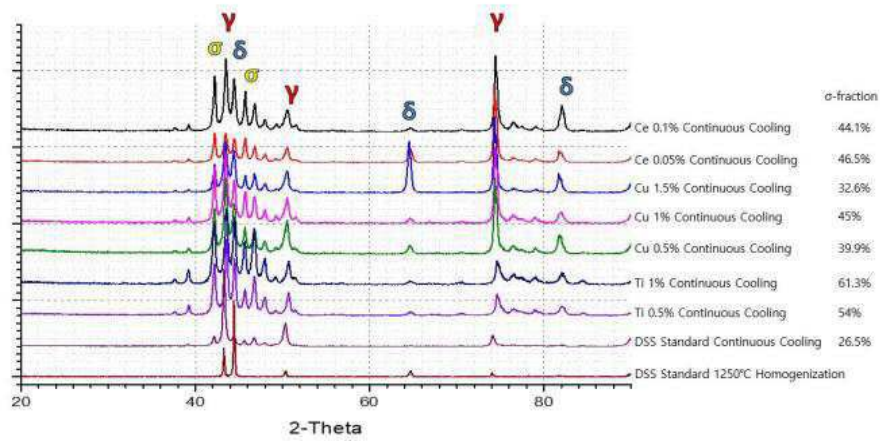
[0093] 위와 같이, 본 발명에 따른 우수한 고온 성형성 및 내식성을 갖는 듀플렉스 강은 Ti를 미량 첨가하여 고온 인장성 및 상온 인장시험에서의 성형성 및 내식성이 미량원소미첨가 듀플렉스 강보다 향상됨을 나타낸다.

도면

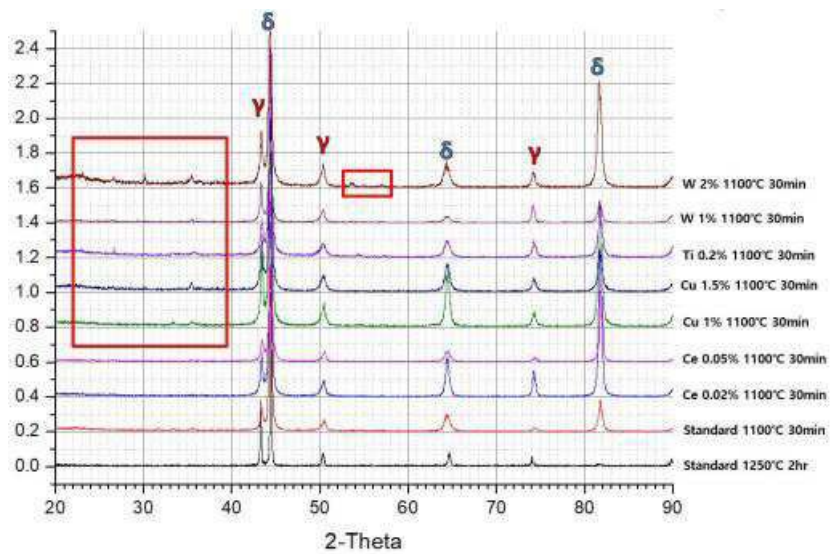
도면1



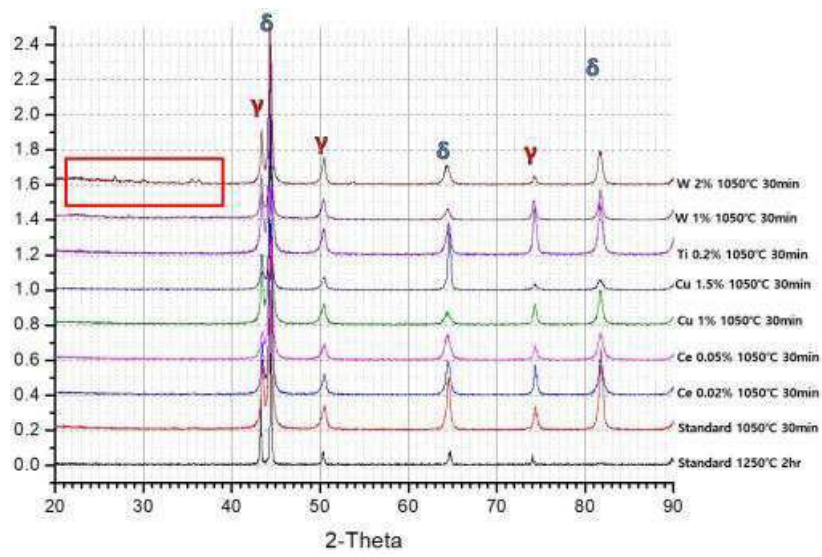
도면2



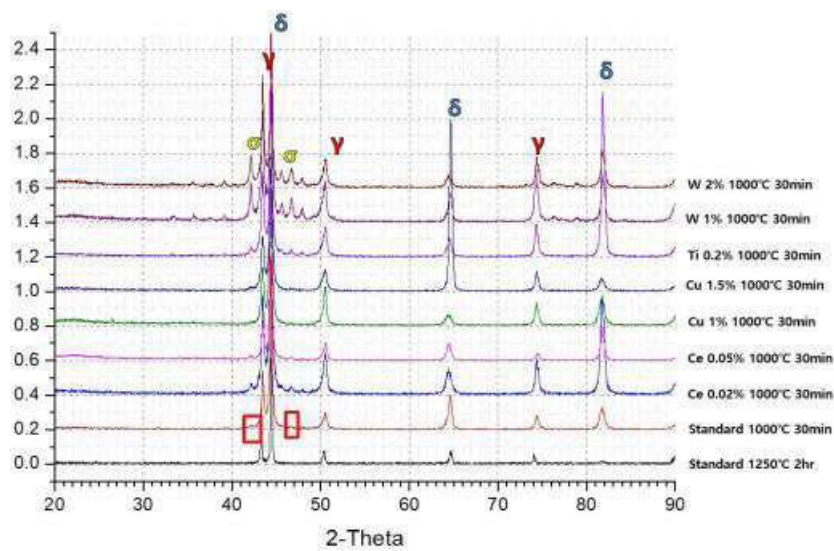
도면3



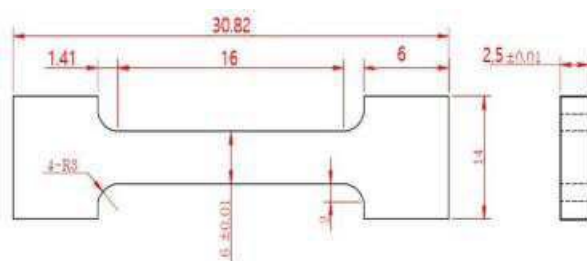
도면4



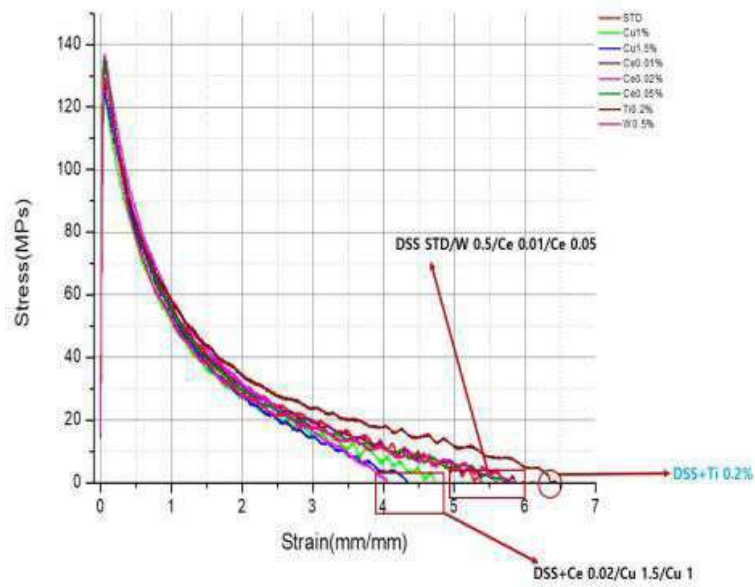
도면5



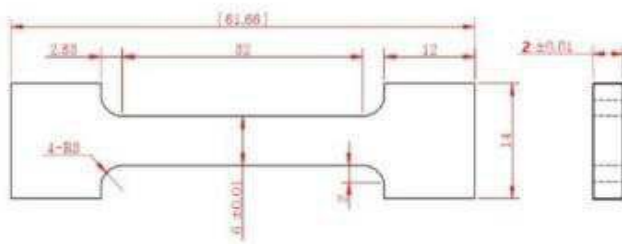
도면6



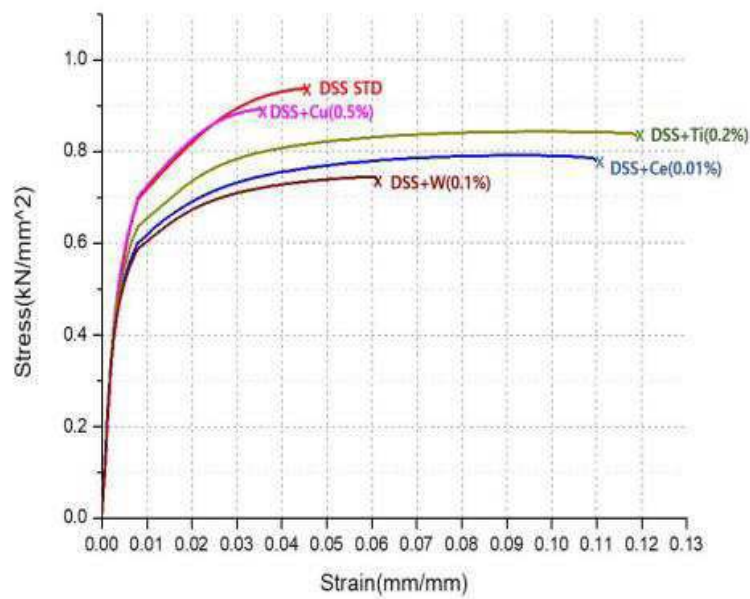
도면7



도면8



도면9



도면10

