슈퍼듀플렉스강 용접금속의 입계부식에 미치는 σ 상의 영향

이재형 · 정병호[†] · 서기정 · 강창룡

부경대학교 금속공학과

Effect of σ -phase on Intergranular Corrosion of Super Duplex Stainless Steel Weld Metal

Jae-Hyoung Lee, Byong-Ho Jung[†], Gi-Jeong Seo, Chang-Yong Kang

Dept. of Metallurgical Engineering, Pukyong National University, Busan 608-739, Korea

Abstract A specimen of weld metal was prepared by GTA welding with weld wire of super duplex stainless steel. Aging treatment was conducted for the sample at the temperature range of 700 to 900°C for 5 to 300 minutes. The effect of volume fraction of σ -phase to intergranular corrosion of weld metal has been investigated and the results were derived as follows. The volume fraction of σ phase tends to increase with an increase of aging temperature and time and intergranular corrosion of weld metal was increased by an increase of σ phase. Degree of sensitization representing intergranular corrosion was found to tend to increase with an increase of aging time at 700 to 800°C, while it decreased by an increase of aging time at 900°C.

(Received August 26, 2013; Revised September 9, 2013; Accepted September 12, 2013)

Key words: Super duplex stainless steel, Weld metal, Aging, Intergranular corrosion, σ -phase, Degree of sensitization

1. 서 론

듀플렉스강(Duplex stainless steel)은 화학공장, 핵 반응로, 해양 플랫폼, 오일 및 가스 제조와 공정 시스템 등 높은 부식성 환경에서 높은 기계적 성질이 요구되는 여러 가지 응용 분야에 구조재료로 많이 사용되고 있지만, 후속 열처리로 인해 존재하는 상들의 균형이 크게 변화되면 이 강들의 유용한 성질에 손상을 가져온다[1]. 최근의 듀플렉스강은 낮은 탄소 함유량 때문에 크롬 탄화물 석출에 따른 입계 부식은 심각한 문제는 되지 않지만, 입계에 σ 상과 같은 금속간화합물이 많이 석출되면 강의 부동태를 약하게 하여 입계부식[1-2]을 일으킬 수 있다. 특히 σ 상은 Cr과 Mo이 많은 금속간화합물로, 이 상의 석출은 그 주위의 영역에 Cr, Mo를 고갈시켜 강의 내식성을 저하시킬 뿐 아니라[3-4], 통상 600~1000°C에서는 빠르게 형성되어 어떤 다른 석출상보다 석출량이 가장 큰 위험한 2차상이기 때문에 내식성과

기계적 성질을 열화시킨다[5]. 따라서 직경이 크고 두께가 큰 파이프와 봉의 제조가 제한[6]되고 있을 뿐 아니라, 다층용접(Multipass welding) 공정에서는 상당한 문제가 될 수 있다[7-8]. 특히 통상적인 듀플렉스강보다 Cr과 Mo 함량이 더 높은 슈퍼듀플렉스강은 이러한 온도 범위로 가열 될 경우, 추가적인 σ 상의 석출로 인한 입계예민화의 증대로 입계부식에 영향을 줄 가능성이 더욱 크지만, 슈퍼듀플렉스강 다층 용접금속(Weld metal, W.M)의 입계부식에 미치는 σ 상의 체적분율에 대한 연구는 거의 없을 뿐 아니라, 기계적 성질에 큰 영향을 미치는 σ 상에 대한 연구[7, 9]에 비해, 입계부식에 영향을 미치는 σ 상의 체적분율은 보고되지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 슈퍼듀플렉스강 용 용접 와이어(Wire)를 사용, GTA(Gas Tungsten Arc) 용접에 의한 용접금속 시료를 제작 후, 1050°C에서 용체화 어닐링하고 700~900°C에서 5분~300분 시효 열처리 시 유지시간에 따른 σ 상의 체적분율이 입계부식에 미치는 영

[†]Corresponding author. E-mail : metjbh@pknu.ac.kr
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

Table 1. Chemical compositions (wt.%) of wire used and deposited weld metal

	C	Si	Mn	N	Ni	Cr	Mo	Fe
Wire	0.020	0.42	0.66	0.22	9.18	25.06	3.88	Bal.
W.M	0.016	0.40	0.67	0.13	9.15	25.01	3.70	Bal.

향을 전기화학적 Double-loop Electrochemical Potentiodynamic Reactivation(DL-EPR) 법으로 조사하였다.

2. 실험방법

용접금속 시료는 슈퍼듀플렉스강용 $\Phi 2.4$ 의 ER 2594(KST-2594) 용접 와이어를 사용, GTA로 홈(Groove) 가공 없이 강판 위에 10 pass의 다층용접을 실시하여 제작하였다. 이 때 용접조건은 용접전류 190 A, 아크전압 13V, 용접속도 14 cpm, 와이어 송급속도 20 cpm 그리고 실드가스는 Ar 100%를 사용하였으며, 중간온도는 150°C로 하였다. 용접금속의 화학조성은 Table 1과 같다. 용접금속은 1050°C에서 용체화 어닐링을 실시 후 수냉하였다. 수냉한 시료는 분극시험편 형상으로 절삭 후 700, 800, 900°C에서 각각 5분, 15분, 60분, 300분 동안 시효처리하고 공냉하였다. 이 때 5분 및 15분의 단 시간 열처리에는 염욕을 이용하였고, 60분, 300분은 분위기로를 이용하였다. 용접상태 그대로의 용접금속과 시효처리 한 시험편은 Murakami(30g $K_3Fe(CN)_6$ + 30 g KOH + 100 ml H_2O) 시약을 사용하여 에칭 후 광학현미경과 SEM을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. σ 상, 페라이트(α), 오스테나이트(γ) 상들의 체적분율은 화상분석기(Techsan TDI PLUS)를 사용하여 수회 측정 한 다음 평균치를 구하였으며, σ 상의 화학조성은 EDX로 측정하였다. 또 시효 조건에 따른 비커스경도(Hv)도 아울러 측정하였다. DL-EPR 입계부식시험은 Model 263A Potentiostat/Galvanostat를 사용하였으며, 표준전극은 포화 감홍전극(SCE), 기준전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 전해질 용액은 30°C의 2 M H_2SO_4 + 0.01 M KSCN + 0.5 M NaCl의 혼합용액을 사용하였다[10]. 분극시험은 시험편을 장착 후 -800 mV/min에서 10분간 음극전위를 인가하여 분극 시킨 후, 약 10분간 개방회로 상태로 유지하였으며, 100 mV/min의 일정 주사속도로

Fig. 1. Microstructure of weld metal welded with GTA.

200 mV의 전위까지 전위를 인가하고, 그 후 동일 주사속도로 역주사시켜 재활성화시켰으며, 약 -300 mV의 전위에서 시험을 완료하였다. 입계부식의 척도인 입계에 민감화도(Degree of Sensitization, DOS)는 활성주사 시의 최대 양극전류밀도값(I_a)과 역주사 시의 최대 전류밀도값(I_r)의 비인 I_r/I_a 를 이용하여 계산하였다. 부식시험 후의 표면은 SEM으로 관찰하였으며, SEM-EDX를 이용하여 Cr, Mo 등의 주요 성분들을 선분석 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 경도

Fig. 1은 용접상태 그대로의 용접금속의 광학현미경 조직이다. 용접금속은 Widmansttten(Widmansttten) 형태의 1차 오스테나이트(γ)와 페라이트(α) 기지를 나타내며, 입계에 형성된 γ 는 연속적인 그물망 형태를 보이고 있다[9, 11]. 그러나 σ 상은 관찰되지 않는데, 이는 다층용접 시 중간온도가 150°C로 낮아 σ 상의 형성이 매우 적었기 때문으로 생각된다. 2차 오스테나이트 γ_2 는 α 기지로부터 형성된 1차 오스테나이트 γ 상 사이에 미세한 형태로 관찰되고 있지만 매우 소량 형성되었다. 용접상태 그대로에서 α : γ 상의 체적분율은 58:42로 측정되었지만, 1050°C에서 용체화 후의 α : γ 상의 비는 53:47로 측정되어 상균

Fig. 2. Optical micrographs of weld metal obtained after aging at 700°C for different times; (a) 5 min., (b) 15 min., (c) 60 min., (d) 300 min.

형은 용접상태 그대로보다 더 회복되어 부식저항은 용접상태 그대로보다 더 양호한 것으로 생각되었다 [12]. 용체화 후의 조직은 나타나지 않았으나 미세조직은 Fig. 2(a)와 거의 비슷하였다. 즉, 석출한 γ 상들은 둥글고 늘어난 형상을 가지고 α 와 같이 구성되어 있는 형태로, α/γ 계면에 σ 상도 존재하지 않고 또 α 상의 내부나 이의 입계에 어떤 다른 석출상도 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 1050°C의 고온 용체화에 의해 응고 냉각 시 소량 존재하였던 σ 상과 γ 상의 용해를 촉진시켜 α 와 γ 의 2상 조직으로만 구성되기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 1050°C에서 용체화 어닐링 후 700°C에서 5분~300분 시효 한 경우의 광학현미경 조직이다. 15분까지는 α 와 γ 의 2상만 존재하나, 60분부터는 α 와 γ 경계에서 짙은 갈색의 둥근형태로 보이는 Fe-Cr-Mo의 σ 상 석출물들이 관찰되고 있으며, 300분에서는 σ 상의 석출이 더욱 증가되어 있음을 알 수 있다. 이러한 σ 상들은 Fig. 3에서와 같이 SEM의 Back scattering image로 관찰 시 희게 빛나는 형태[3]로 확인되는데, 시효온도가 900°C로 증가하면 σ 상은 더 증가되고 조대화됨을 알 수 있다. 한편, σ 상은 α/α 및 α/γ 입계와 α 입자 내에서 주로 관찰되고 있으며 γ 상 내에는 거의 관찰되지 않고 있는데,

Fig. 3. Back-scattered electron images of the weld metal aged at 700°C (a) and 900°C (b) for 300 min.

이러한 이유는 α 상이 γ 상보다 Cr 및 Mo를 더 많이 함유할 뿐 아니라[1], α 내의 Cr 확산계수가 γ

Table 2. Chemical compositions (wt.%) of α , γ and σ phase measured using SEM-EDX for the weld metal aged at 800°C for 60 min

Phases	Cr	Mo	Ni	Mn	Si	Fe
α	27.11	6.04	4.56	1.14	0.25	60.90
γ	22.11	3.97	11.19	0.91	0.60	61.24
σ	30.42	8.74	4.03	0.46	0.75	55.60

Fig. 4. Volume fraction of σ phase for different aging temperatures and times after solution annealed at 1050°C.

내에서보다 100배나 더 크기 때문에 생각된다[4]. Table 2는 SEM-EDX로 α , γ , σ 상들의 화학조성을 분석한 것으로, σ 상은 Cr과 Mo를 많이 함유한 화합물임을 알 수 있다.

3.2 시효온도 및 시간에 따른 σ 상의 체적분율

Fig. 4는 1050°C에서 용체화 후 700~900°C에서 시효 시 석출한 σ 상의 체적분율을 나타낸다. 각 시효온도에서 유지시간의 증가로 σ 상의 체적분율은 대체적으로 증가하는 경향을 보이고 있지만, 700°C의 경우는 그 증가가 크지 않다. 이러한 이유는 700°C, 15분에서는 σ 상의 석출이 없고, 또 60분에서 약 2%, 300분에서 약 6%로 시효시간에 따른 σ 상의 석출이 적기 때문으로 생각된다. 그러나 800°C로 시효온도가 상승되면 σ 상의 체적분율은 5분에서 약 3%, 15분에서 약 21%, 60분 및 300분에서 각각 약 32%로 크게 증가함을 알 수 있다. 특히 800°C의 경우가 900°C와 σ 상의 체적분율이 비슷하여 σ 상의 석출은 800°C에서 가장 현저함을 알 수 있는데, 이러한 이유는 900°C의 경우가 800°C보다 확산이 더 커서 σ 상의 일부가 기지로 재고용되었기 때

Fig. 5. Hardness (Hv) of weld metal aged at 700°C, 800°C and 900°C for different times after solution annealed at 1050°C.

문으로 생각된다. 또 그림에 나타내지 않았으나 α 상의 체적분율은 시효온도 범위에서 시간의 증가에 따라 대체적으로 감소되는 경향을 보인 반면, γ 상의 체적분율은 49~54%로 비슷한 값을 나타내었는데, 이러한 이유는 σ 상의 변태가 주로 α 상 내에서 발생하기 때문으로 생각된다[13].

Fig. 5는 시효온도와 시간에 따른 비커스경도(Hv) 값을 나타낸 것이다. 경도는 대체적으로 시효온도와 시간의 증가로 증가하는 경향을 보이고 있으나 300분의 장시간 시효에서는 시효온도에 크게 관계없이 경도 값의 차이가 적은 것을 알 수 있다. 시효온도와 시간의 증가로 경도가 증가되는 이유는 경도가 높은 σ 상의 석출이 증가되었기 때문으로 생각되며, 또 장시간 시효 시에 경도 값의 차이가 적은 것은 σ 상의 체적분율에 차이가 적고 또 σ 상의 조대화 때문인 것으로 판단된다.

3.3 입계예민화도에 미치는 σ 상의 체적분율

Fig. 6은 900°C에서 시효시간에 따른 DL-EPR 곡선을 대표적으로 나타낸 것으로, 부동태에서 활성태로의 역주사 시 재활성 피크가 잘 나타나 있다.

Table 3. DL-EPR test results of super duplex stainless steel weld metal

Aging Temp. (°C)	Time (min)	Ia (mA)	Ir (mA)	DOS (%)
700	5	15.23	0.13	0.85
	15	15.89	0.24	1.51
	60	44.58	7.68	17.23
	300	35.32	17.56	49.72
800	5	19.41	0.28	1.44
	15	14.38	7.51	52.23
	60	50.14	22.98	45.83
	300	53.91	36.43	67.58
900	5	27.25	2.86	10.5
	15	39.58	9.51	24.03
	60	43.53	4.61	10.59
	300	45.11	2.97	6.58

Fig. 6. DL-EPR curves of super duplex stainless steel weld metal aged at 900°C for different aging time after solution annealed at 1050°C.

재활성 피크의 크기는 합금원소인 Cr의 고갈 (Depletion) 정도에 민감하므로 DL-EPR 시험에서 입계부식의 감수성을 나타내는 입계예민화도(DOS%)는 활성전류 피크에 대한 재활성전류 피크의 비로 특징지을 수 있다. 즉, 재활성은 Cr 고갈 구역 위에 있는 부동태 피막의 우선적인 파괴 현상으로, 이 구역은 Cr 탄화물이나 σ 상의 석출에 의하여 만들어지기 때문에 이 상들의 근방은 Cr 함량이 적어져 입계부식이 쉽게 발생한다. Fig. 7은 Table 3에 나타난 DL-EPR 시험 결과를 근거로 입계예민화도를 각 시효온도와 시간에 따라 나타낸다. 보통 듀플렉스강 모재에서 예민화 현상이 확실한 것은 $Ir/Ia > 0.05$, 즉 5%(DOS%) 정도라는 보고가 있지만 명확하지는

Fig. 7. Degree of sensitization (DOS%) determined from the DL-EPR tests.

않다[1, 10]. 용체화처리만 한 시료는 DOS%가 0.015로, 입계예민화가 거의 발생하지 않았다고 볼 수 있는데, 이러한 이유는 통상 σ 상이 석출되면 σ 상의 높은 Cr과 Mo의 함량 때문에 석출물 주위의 Cr, Mo를 고갈시켜 내식성이 감소되지만[3], 용체화처리만 한 경우는 σ 상 등의 석출물 발생이 없기 때문이다. 그러나 700°C, 15분 시효한 경우는 DOS%가 1.5로 예민화가 매우 적고, 또 60분에서도 DOS%는 17로 예민화가 적게 나타났다. 이러한 이유는 700°C, 15분에서는 σ 상의 석출이 거의 없고, 60분에서도 σ 상의 체적분율이 약 2%로 그 양이 적기 때문으로 생각된다. 이와 같이 700°C에서는 대체적으로 시효시간의 증가로 DOS%가 증가하는 경향

Fig. 8. The surface appearance of specimens aged at 800°C for 5 min. (a) and 60 min. (b) after DL-EPR test.

을 잘 나타냄을 알 수 있다. 이에 비해 800°C, 5분 시효에서는 DOS%가 1.5로 나타나 700°C와 유사하게 예민화가 매우 적게 발생하지만, 15분에서는 DOS%가 52로 예민화도가 크게 증가함을 알 수 있고, 또 시효시간의 증가로 DOS%가 증가하는 경향은 700°C의 경우와 유사한 것을 알 수 있다. 한편, 900°C에서는 시효시간이 5분에서 15분으로 증가 시 DOS%가 10.5에서 24로 증가하는 유사한 경향을 나타내나, 시효시간이 60분 이상으로 증가할 경우에는 DOS%가 오히려 낮아지는 현상을 나타내고 있다. 900°C의 경우 60분 이상으로 시효시간이 증가될 경우, DOS%가 더 낮아지는 이유는 σ 상의 석출에 의해 α/α 와 α/γ 상경계에서 일단 한번 고갈된 Cr, Mo이 900°C의 높은 시효온도에서 시효시간이 60분 이상으로 증가되면 기지 주위의 Cr, Mo이 쉽게 확산되기 때문으로 생각된다[4].

3.4 부식표면과 주요성분의 선분석

Fig. 8은 DL-EPR 시험 후의 SEM 표면 조직을 대표적으로 나타내었다. 800°C, 5분의 경우는 국부적인 부위에 입계부식(IGC로 표시)이 적게 나타나나, 60분의 경우는 입계부식이 표면 전체에 걸쳐 많이

Fig. 9. Fe, Cr, Mo and Ni line profiles across the phase boundary for the weld metal aged for 300 min. at 700°C measured using SEM-EDX.

발생하였음을 알 수 있다. 입계부식이 발생한 장소는 주로 α/α 상 및 α/γ 상 계면이며, 이러한 현상은 700°C와 900°C의 경우에도 동일한 것으로 확인되었다. Fig. 9는 700°C에서 300분 동안 시효 한 경우, SEM-EDX로 σ 상이 석출한 근방의 조직과 주요 성분들을 선분석 한 것이다. σ 상은 밝게 나타나는 부분으로 이의 근방은 Cr, Mo의 농도가 낮으며, Mo 보다는 Cr 농도가 상대적으로 더 낮게 나타남을 알 수 있다. 이러한 현상은 슈퍼듀플렉스강 용접금속의 입계부식을 증가시키는 주 요인이라 생각된다.

4. 결 론

슈퍼듀플렉스강 용접금속의 입계부식에 미치는 σ 상 체적분율의 영향을 조사하기 위해 1050°C에서 용체화 어닐링 후 700~900°C에서 5분~300분 각각 시효처리를 실시한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. σ 상의 체적분율은 시효온도와 시간의 증가로 증가하는 경향을 나타내었으며, σ 상의 증가는 입계부식을 증가시켰다.

2. 입계부식을 나타내는 입계예민화도(DOS%)는 700°C와 800°C에서는 시효시간의 증가로 증가하는 경향을 나타내었으나, 900°C에서는 시효시간의 증가로 오히려 감소하였다.

후 기

“이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2013년: C-D-2013-0407)에 의하여 연구되었음”.

References

1. Nathalie Lopez, Mariano Cid et al. : Mater. Sci. and Eng., **A229** (1997) 123-128.
2. K. Ravindranath and S. N. Malhotra : Corros. Sci., **37** (1995) 121-132.
3. C. J. Park, V. Shankar Rao and H. S. Kwon : Corrosion, **61** (2005) 76-83.
4. N. Ebrahimi, M. Momeni et al. : Corros. Sci., **53** (2011) 637-644.
5. Mehmet Emin ARIKAN, Mustafa DORUK : Turkish J. Eng. Sci., **32** (2008) 323-335.
6. SC. Duret-Thual, M. bonis et al. : Materials and Corrosion, **52** (2001) 37-44.
7. L. Karlsson : Welding in the World, **43** (1999) 20-41.
8. Ciofu Florin, Nioata Alin et al. : Welding in the Duplex Stainless Steel, IX (X IX) (2010) 52-59.
9. B. Gideon, L. ward et al. : J. Mater. & Mater. Characterization & Eng., **7** (2008) 247-263.
10. N. Lopez, M. Cid, M and Puiggali : Corrosion Science, **41** (1999) 1615-1631.
11. T. Ogawa and T. Koseki : Welding Journal, **68** (1989) 181-191.
12. J. H. Potgieter, P. A. Olubambi et al. : Corros. Sci., **50** (2008) 2572-2579.
13. Franc Tehovnik, Boris Arzensek et al. : Mater. and Technol., **45** (2011) 339-345.