

슈퍼 듀플렉스 스테인리스강 UNS S32750의 FCA 용접 후 열처리가 공식에 미치는 영향

장복수^{*,**} · 문인준^{**} · 김세철^{**,***} · 고진현^{**,†}

^{*}정우산기(주)

^{**}한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부

^{***}전문건설공제조합 기술교육원

Heat Treatment Effect on Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel UNS S32750 FCA Welds

Bok-Su Jang^{*,**}, In-June Moon^{**}, Se-Cheol Kim^{**,***} and Jin-Hyun Koh^{**,†}

^{*}Jeong-woo Industrial Machine Co., Ltd

^{**}School of Energy · Materials · Chemical, Korea University of Technology and Education

^{***}Korea Specialty contractor Financial Cooperative Technology Educational Institute

[†]Corresponding author : jhkoh@kut.ac.kr

(Received May 12, 2013 ; Revised June 24, 2013 ; Accepted September 16, 2013)

Abstract

This study was carried out to investigate the influence of a sigma phase precipitation on the pitting corrosion resistance and microstructural change of super duplex stainless steels(UNS S32750). The welds made by FCAW (Flux Cored Arc Welding) were heat treated (930°C, 1080°C, 1230°C) and quenched. Based on the microstructural examination, it was found that the σ phase was formed in base metals and welds heat treated at 930°C while there were little σ phases formed in base metals and weld metal experienced the relatively fast cooling from 1080°C and 1230°C. On the other hand, the most weight loss due to pitting corrosion occurred in base and weld metals heat treated at 930°C. It was confirmed that the pitting corrosion occurred in the phase boundaries of ferrite/sigma and austenite/sigma. The pitting corrosion resistance decreased owing to an increase in Cr, Mo depleted areas adjacent to the intermetallic phases such as σ phase. The hardness was greatly increased due to the precipitation σ phase.

Key Words : Pitting corrosion, FCAW, PWHT, Weight loss, Ferrite, Sigma-phase

1. 서 론

일반적으로 듀플렉스 스테인리스강은 페라이트와 오스테나이트가 50:50 비율로 혼합된 조직을 가진다. 페라이트계 스테인리스강은 강도는 높지만 연성이 낮고 일반적으로 갈바닉(galvanic) 부식저항이 낮은 단점이 있다¹⁻⁴⁾. 오스테나이트계 스테인리스강은 연성이 크지만 강도가 낮고 여러 가지 선택 부식에 대한 저항성이 낮다. 따라서 이들 두 강도의 단점을 보완하기 위하여 개

발된 강이 듀플렉스 스테인리스강이다³⁾. 특히 해양구조물에 적용되고 있는 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강은 내공식지수(pitting resistance equivalent number, PREN)가 40이상을 갖기 때문에 기존의 듀플렉스 스테인리스강에 비해 가공성과 기계적 성질 특히 내식성이 우수하여 심해저 구조물 및 플랜트 산업에서 광범위하게 사용된다⁵⁻⁹⁾. 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강은 페라이트상(α)과 오스테나이트상(γ)의 2상 혼합조직이므로 용접 또는 고온에 노출될 경우 두 상의 체적분율이 변화되고 이로 인하여 준안정(metastable) 상태의 페라

이트가 이차 오스테나이트(secondary austenite)로 분해된다. 또한 Cr 외 Mo등과 같은 합금원소 함유로 시그마(σ)상, 카이(χ)상 그리고 크롬탄화물 같은 금속 간화합물이 석출되어 모재나 용접부의 인성 및 부식에 대한 저항성을 현저히 떨어뜨리는 것으로 보고되고 있다¹⁰⁻¹²⁾.

본 연구에서는 25%Cr 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강 중 일반적으로 해양구조물에 많이 사용되고 있는 UNS S32750을 사용하였으며, FCA(Flux Cored Arc) 용접을 실시하였다. 또한 용접 후 열처리를 한 후 온도에 따른 금속간화합물의 석출과 이에 따른 용접부와 모재의 미세조직의 변화, 공식(pitting corrosion) 평가 그리고 기계적 특성을 조사하기 위해 경도 시험을 수행하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강 UNS S32750은 두께 10mm의 판재이다. Table 1에 화학성분을 나타내었다. 25%Cr계 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강은 용접시 모재에 비하여 Ni함량이 높은 25%Cr - 10%Ni계 용접재료를 선택하였고 성분 또한 Table 1에 나타내었으며 Table 2에는 용접조건과 이음부의 형상을 나타내었다.

사용된 모재에 대한 ASTM Code A240을 참조하면 UNS S32750의 Ni 함유량은 6.0~8.0%로 나와 있다. 이에 따라 용접봉 선택시 AWS A5.22 E2553T0-G가 적합하다고 판단되어 본 용접봉을 사용하였으며, 용접입열량은 2.4KJ/mm이며 FCAW 단일패스 용접을 하였다. 또한 미세조직 검사시 평면용접보다 검사가 용이하며 HAZ 경계가 뚜렷이 나타나고 용착금속의 퍼짐이 작아 용접부의 관찰이 용이하여 Table 2와 같이 Groove 형상을 적용하였다.

Table 1 Chemical composition of base metal and wires(wt.%)

	C	Cr	Ni	Mo	Mn	N
Base Metal	0.030	25.30	7.0	3.8	1.20	0.25
FCAW (wire)	0.02	25.00	8.7	3.80	0.85	0.17

Table 2 Welding conditions and joint configuration

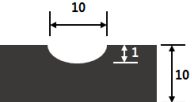
Welding Condition	Heat Input(kJ/mm)	Joint Configuration(mm)
250A 32V 20CPM	2.4	

Table 3 Heat treatment conditions

Temperature (°C)	Heating Time	Holding Time (min)	
930	3:10	15	Quenching
1080	3:40	15	
1230	4:10	15	

그리고 비교조사를 위해 용접시편과 모재를 930°C, 1080°C, 1230°C에서 열처리를 하였다. Table 3에 열처리 조건을 나타내었다.

조직관찰은 시편을 정밀연마 후 40%NaOH용액에서 3V, 20s 조건으로 전해부식을 하였고, 주사전자현미경(SEM)의 후방산란전자(BSE) 모드로 관찰하였으며 동시에 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)를 이용하여 모재(BM, Base Metal)와 용접 금속(WM, Weld Metal)의 화학성분을 분석하였다.

열처리 온도별로 모재와 용접부의 페라이트(ferrite) 상분율을 Ferritescope Fmp30을 이용하여 측정하였고 XRD(X-선 회절기)를 이용하여 상분석을 하였다.

그리고 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강의 열처리 온도별 공식특성을 평가하기 위하여 시편표면을 경면연마 후 공식실험을 ASTM G48 Method E에 따라 6%FeCl₃+1%HCl 용액에 50°C, 24시간 유지하였다¹³⁾. 경도시험은 마이크로 비커스 경도기로 하중 1kg로 실시하였다.

3. 실험 결과

3.1 미세 조직 관찰

Fig. 1은 SEM-BSE모드로 촬영한 모재의 열처리

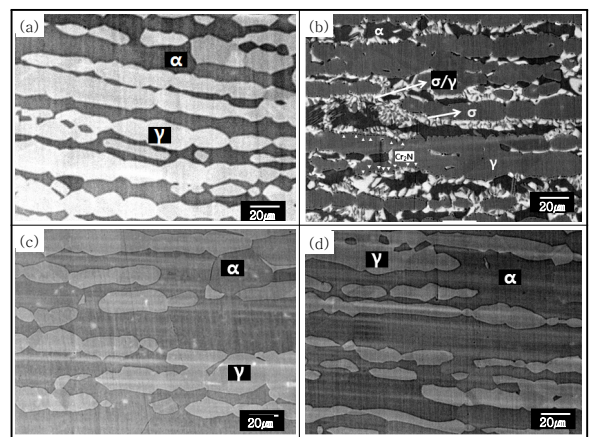


Fig. 1 SEM (backscattered electron image) microstructures of base metals according to heat treatment temperatures. (a) As-received, (b) 930°C, (c) 1080°C, (d) 1230°C. Grey region: austenite, Dark region: ferrite, Bright region (930°C): σ -phase

온도별 조직 사진이다. (a), (c) 그리고 (d)에서 조직의 형상에는 차이가 있지만 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강의 대표적인 특징인 오스테나이트(γ , 회색영역)와 페라이트(α , 어두운 영역)가 약 50:50정도의 비율로 고르게 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 오스테나이트는 페라이트 안에 긴 섬의 형상으로 자리잡고 있다. 하지만 열처리 온도가 930°C인 Fig. 1(b)에서는 α 와 γ 상보다 좀더 밝은 영역의 미지의 상이 석출된 것을 확인할 수 있다. 이 상은 Cr과 Ni의 상태도와 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강의 온도별 상의 석출영역을 살펴보았을 때 시그마상(σ , 600~1000°C)임을 알 수 있다. 그리고 σ/γ 와 α/γ 의 상경계에서 Cr_2N (700-900°C)이 함께 석출되는 것을 확인할 수 있다¹¹⁾.

또한 α 상이 σ 상과 γ 상으로 분해될 때($\alpha \rightarrow \sigma + \gamma$) σ 상 내에 상대적으로 Cr 함량이 적은 영역이 생성된다. 이 상을 2차 오스테나이트라고 부르며 Fig. 1(b)에 나타나 있는 σ 상 안에 회색영역의 상이 2차 오스테나이트이다. 특히 Cr_2N 과 2차 오스테나이트 등의 석출물이 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강의 공식에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^{11,14,15)}.

Fig. 2는 SEM-BSE모드로 촬영한 용접부의 용접후 열처리 온도별 조직 사진이다. 대체로 Fig. 1의 모재의 조직과 비교해보면 용접금속의 조직의 크기가 조밀하고 뾰족한 형상으로 전형적인 용접금속의 형상을 보이고 있다.

930°C에서 열처리를 한 시편을 제외하고는 오스테나이트와 페라이트가 모재와 비슷하게 50:50의 비율로 분포되어 있는 것을 확인할 수 있다. 다만 930°C에서 열처리한 시편, Fig. 2(b)를 살펴보면 페라이트상이 거

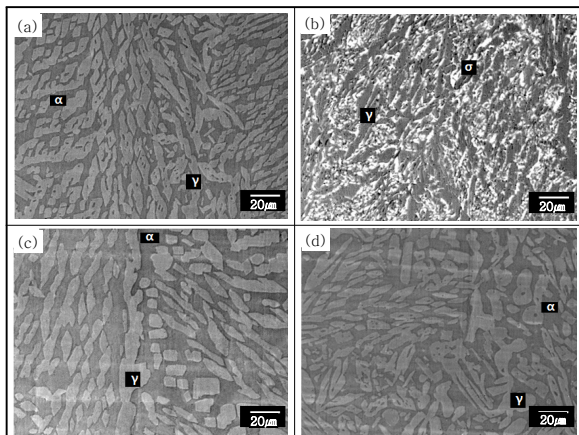


Fig. 2 SEM (backscattered electron image) microstructures of FCA weld metal heat treated at different temperatures. (a) As-received, (b) 930°C, (c) 1080°C and (d) 1230°C. Grey region: austenite, Dark region: ferrite, Bright region(930°C): σ -phase

의 보이지 않고 Fig. 1(b)에서 발견되었던 오스테나이트와 σ 상이 대부분 차지하고 있다. 페라이트가 오스테나이트와 σ 상으로 대부분 분해된 것으로 판단되어진다.

3.2 상 분석

Fig. 3은 용접부의 용접후 열처리에 의한 XRD 상 분석 결과이다. 용접상태(As-Welded), 930°C, 1080°C 그리고 1230°C에서는 공통적으로 2 θ 값이 43~45 사이에 높은 피크가 발생하였다. 앞쪽에서 발생한 피크는 오스테나이트(γ)이며 뒤에서 발생한 피크는 페라이트(α)로 모든 열처리 상태에서 공통적으로 나타났다.

하지만 930°C에서 열처리한 경우 2 θ 값이 42~43, 46~47 그리고 48~49 사이에서 피크가 나타났으며 분석결과 Fe-Cr으로 구성되는 σ 상인 것으로 확인되었으며 다른 온도에서는 나타나지 않았다^{12,16-18)}.

따라서 Fig. 1과 Fig. 2에서의 조직사진과 비교 하였을 때 열처리 온도 930°C에서 나타난 밝은 영역의 상이 X선 회절 분석에 의해 σ 상인 것으로 확인되었다. 또한 930°C 시편에서 페라이트 피크가 나타났지만 Fig. 2(b)의 용접부 사진과 비교해 보면 SEM 사진에는 페라이트가 보이지 않았다. 이는 XRD 측정시 시편에 모재가 같이 측정되었기 때문이다.

3.3 페라이트 상분율

Table 4는 열처리 온도별로 모재와 용접부의 페라이트 상분율을 페라이트 스코프를 이용하여 측정한 결과이다. 무열처리(As-Received, As-Welded) 경우와 1080°C, 1230°C에서는 모재와 용접부의 페라이트의 분율이 약 40%~50%정도로 나타내어 일반 듀플렉스 스테인리스강의 특징인 페라이트의 함량 50%와 비슷한 값을 나타냈지만 930°C에서 열처리를 한 경우 모재는 16.30% 용접부는 0.93%의 페라이트 상분율로 매우 낮은 값을 나타내고 있다.

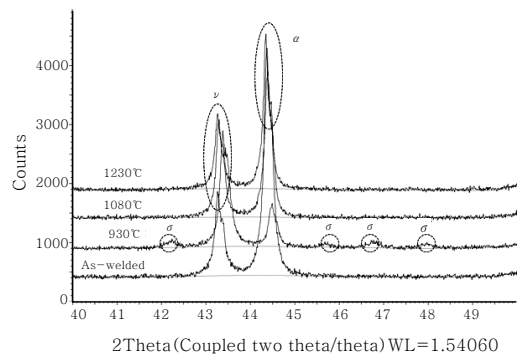


Fig. 3 X-ray diffraction profiles of FCA welds heat treated at different temperatures

Table 4 Ferrite volume fraction(%) of BM and WM

	BM	WM
No Heat Treatment	46.59 (As-recieved)	39.00 (As-welded)
930°C	16.30	0.93
1080°C	52.43	44.76
1230°C	50.79	41.51

Table 5 Chemical composition of BM and WM heat treated at 930°C(Wt. %)

	BM			WM		
	Cr	Ni	Mo	Cr	Ni	Mo
γ	24.66	8.01	3.02	27.3	9.2	1.98
α	27.60	4.24	3.72	-	-	-
σ	29.66	4.85	8.39	33.58	4.74	4.86

Fig. 1과 Fig. 2에서 나타낸 것과 같이 930°C에서 열처리 한 시편을 제외하고는 오스테나이트와 페라이트 상이 약 50:50 정도로 분포되어 있는 것을 알 수 있다. 또한 930°C에서 생성된 σ상의 상분율은 이미지 분석 결과 용접부와 모재 모두 약 30%정도로 나타났으며 오스테나이트 분율은 58~61%정도로 다른 온도에서 열처리 한 것에 비해 높았다. 페라이트가 대부분 오스테나이트와 σ상으로 분해된 것으로 판단된다.

3.4 성분 분석

Table 5는 930°C에서 열처리한 모재와 용접부를 EDX로 분석한 화학성분을 나타내고 있다. 석출된 σ상에서는 γ상이나 α상에 비해 Cr 성분은 높게 분석되었고 또한 Mo 성분도 2배 이상 증가하였다. Ni 성분은 모재와 용접부 각각 4.85%, 4.74%로 나타났다. 용접부의 α상은 EDX 분석범위보다 상의 크기가 작아서 화학성분을 분석하지 못하였다.

Cr과 Mo은 σ상의 구성원소이며, 오스테나이트 안정화 원소인 Ni 또한 시그마 상의 석출을 돕는다. 그 이유는 Ni 함량 증가는 Cr과 Mo이 페라이트상으로 용해를 도와주며, 페라이트중에 존재하여 σ상의 생성온도에서 페라이트상을 불안정하게 만들어, 페라이트 상이 오스테나이트상과 σ상으로 분해반응을 촉진하기 때문이다¹⁴⁾.

3.5 공식(pitting corrosion)

Fig. 4는 공식시험 후 단위 면적당 무게감소량이다. 930°C를 제외하고 다른 열처리 온도에서는 무게감소가 거

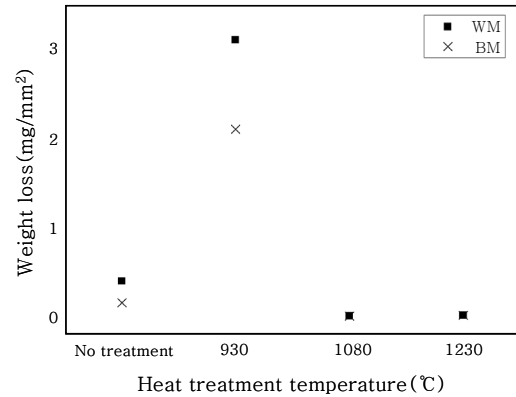


Fig. 4 Weight Loss(mg/mm²) of BM and WM

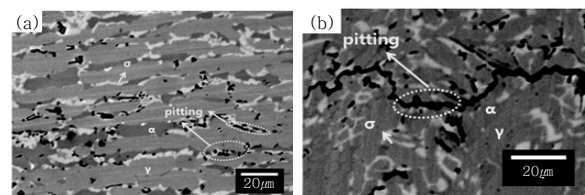


Fig. 5 SEM (backscattered electron image) micrographs showing the pitting corrosion in σ/α and σ/γ boundaries. (a) Base metal, (b) Weld metal

의 일어나지 않았지만 930°C에서 열처리 한 경우 면적당 무게 감소율이 모재와 용접부에서 각각 3.11mg/mm², 2.12mg/mm²로 높았다. 이는 930°C에서 준안정상태의 페라이트가 분해되면서 생성된 σ상에 의한 결과로 사료되어진다.

930°C에서 생성된 σ상은 Cr-rich상이다. σ상이 생성됨에 따라 페라이트 분율이 감소되었다는 것을 Table 4를 통하여 알 수 있다. σ상이 생성되면서 σ/α와 σ/γ에서 상대적으로 Cr량이 적어진다. 이로 인하여 이 영역에서 공식이 발생하게 되며 다른 열처리 온도에 비해 공식발생에 의한 무게감소량이 930°C에서 높은 것을 Fig. 4를 통하여 확인할 수 있다.

Fig. 5는 930°C에서 열처리된 모재(Fig. 5(a))와 용접부(Fig. 5(b))의 공식 실험결과와의 SEM 사진이다. 모재와 용접부 모두에서 공식이 발생한 위치는 특정한 상내에서 발생하지 않고 σ/α와 σ/γ 상의 경계에서 일어난 것을 관찰할 수 있다. 앞에서 언급했듯이 σ상에는 Cr함유량이 많기 때문에 상대적으로 상의 경계에서 Cr이 결핍되는 지역이 나타난다. 이로 인해 내식성이 약해져 공식이 발생한 것으로 보인다¹¹⁾.

3.6 경도 시험

Fig. 6은 열처리 온도별 경도 측정 결과를 나타내었

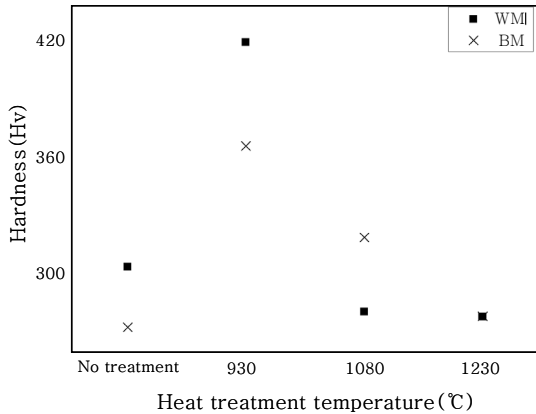


Fig. 6 Hardness data(Hv) of BM and WM

다. 무열처리 상태의 시편을 비교해 보면 모재가 용접 부보다 경도가 낮다.

1080°C와 1230°C에서 열처리 한 모재와 용접부의 경도 값은 1080°C에서는 Hv 319.5, Hv 281.3이고, 1230°C에서는 Hv 278.9, 278.7으로 1080°C에서 더 높게 나타났다.

Table 4의 페라이트 상분율은 1080°C에서 1230°C 보다 조금 높게 나타났는데 이러한 페라이트 분율이 경도값에 영향을 미치는 것으로 사료된다.

일반적으로 σ 상은 연신율과 충격특성을 떨어뜨리고 경도와 항복강도는 증가시키는 것으로 보고되고 있다¹⁷⁾. 따라서 Fig. 6과 같이 σ 상이 생성된 930°C에서 열처리 한 시편이 다른 시편에 비해 경도가 높았다. 이는 페라이트와 오스테나이트 결정립계와 페라이트 기지 내에 생성된 σ 상이 경도 증가에 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 해양구조물에 사용되고 있는 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강 UNS S32750을 FCA 용접 후 열처리 온도의 영향을 조사하기 위해 미세조직 시험, 부식 시험과 경도 시험을 수행하였고, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1) 조직 관찰 및 XRD 분석 결과 열처리 온도 930°C에서 σ 상이 석출되었고, 1080°C, 1230°C에서는 σ 상이 석출되지 않았다.

2) 열처리 온도 930°C에서 모재와 용접부의 페라이트 상 분율이 매우 낮았다. 이는 페라이트가 오스테나이트와 시그마상으로 분해반응이 일어났기 때문이다. 다른 열처리 온도에서는 페라이트와 오스테나이트 비율이 50:50 정도로 나타났다.

3) EDX로 상 성분 분석 결과 σ 상에서는 Cr과 Mo 함량이 높게 나타났다.

4) 공식 시험 결과 무게감소량은 열처리 온도 930°C에서 용접부와 모재는 각각 3.11mg/mm², 2.11mg/mm² 이었고, 1080°C에서는 각각 0.023, 0.02, 1230°C에서는 0.031, 0.036이었다. 결과적으로 σ 상이 발생된 930°C에서의 무게 감소량이 다른 열처리온도에 비해 높았다.

5) 공식은 상대적으로 Cr함량이 적은 σ/a 과 σ/γ 상 경계에서 발생하였다. 열처리는 σ 상 같은 금속간화합물이 생성되는 온도를 피하는 것이 매우 중요하다.

6) 경도 시험에서는 σ 상이 생성된 930°C에서 용접부와 모재의 경도값이 다른 온도에서 열처리했을 때 보다 높았다. 930°C에서 생성된 σ 상이 경도 값에 영향을 미친 것으로 판단된다.

Reference

1. P. Guha and C. A. Clark: "Properties and Application of Chromium Duplex Stainless Steels", Int. Conf. Proc. of Duplex Stainless Steels, 355~368, 1983 in Korea
2. G. Herbsleb and P. Schwaab, "Precipitation of Intermetallic Compounds, Nitrides and Carbides in AF 22 Duplex Steel and Their Influence on Corrosion Behavior in Acids", Int. Conf. Proc. of Duplex Stainless Steels, 15~38, 1983
3. Hyo-Jong Kim and Sung-Keun Lee, "Low Temperature Impact Toughness and Stress Corrosion Resistance in Duplex Stainless Steel Welds", Journal of Korean Society of Coastal and Ocean Engineers 17(95.6) 152-160
4. Jong-Sub Lee and Sook Hwan Kim, A Study of Weld Fusion Zone Phenomena in Austenitic Stainless Steels(2) - Effect of Nitrogen on Microstructural Evolution and Hot Cracking Susceptibility of GTA Welds in STS 304 -, **18-1**(2000), 59-69
5. Chon-Ho Jee, Jun-Tae Choi and Dae-Soon Kim, Study on the optimum hot forming temperature and solution heat treatment temperature for the super duplex stainless steel weld, Journal of KWJS (2006), 137-139 in Korea
6. Charles J. Super duplex stainless steels: structure and properties. In: Charles J. Bernhardsson S. editors. Duplex Stainless Steels 91: Proceedings of the Third International Conference on Duplex Stainless Steels, **vol. 1**, 3-48 Les editions de physique. (1991)
7. H. D. Solomon and T. M. Devine, Proc. Conf. on Duplex Stainless Steels, (ed: R. A. Lula), p.693. ASTM, Metal Park, Ohio, USA (1983)

8. J. Charles, Proc. Conf. on Duplex Stainless Steels, (eds: J. Charles and S. Bernhardsson), p.3, Beaune, France (1991)
9. Seong-Kil Nam, Se-Jin Park, Hye-Sung Na and Chung-Yun Kang, Effect of Thermal Cycle on Microstructure and Pitting Corrosion Property of Multi-pass Weldment of Super-duplex Stainless Steel in Korea
10. K. Johansson, Pro. Conf. on Duplex Stainless Steels, (eds: J. Charles and S. Bernhardsson), p.13, Associazione Italiana Metallurgia, Venezia, Italy (2000)
11. J.-O. Nilsson : "Super duplex stainless steels", Materials Science and Technology, August 1992 **Vol. 8**, 685-700
12. Soon-Hyeok Jeon, Soon-Tae Kim, In-sung Lee, Ji-Soo, Kim, Kwang-Tae Kim and yong-Soo Park: "Effect of Aging Time on Resistance to Localized Corrosion of Hyper Duplex Stainless Steel, Corrosion Science and Technology, **9-5** (2010), 209~215 in Korea
13. ASTM G48-03, "Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution", West Conshohocken, PA: ASTM, 2007
14. 대한용접·접합학회, "I 철강 및 비철재료", 용접·접합 편람 (2008), 152, in Korea
15. T.G.GOOCH: "Corrosion Behavior of Welded Stainless Steel", Supplement To The Welding Journal, May 1996, 135s-154s in Korea
16. Yong-Soo Park, Soon-Tae Kim, In-Sung Lee and Chi-bok Shong: "Effects of Rare Earth Metals Addition and aging Treatment on the Corrosion Resistance and Mechanical Properties of Super Duplex Stainless Steels", METALS AND MATERIALS International, **8-3**(2002), 309~318 in Korea
17. Gi-Hyoun Kwon, Young-Sang Na, Wee-Do Yoo, Jong-Hoon Lee and Yong-Ho Park, Effects of the Cooling Rate after Annealing Treatment on the Microstructure and the Mechanical properties of Super-Duplex Stainless Steel, Korean J. Met. Mater. **50-10**, 735-743 in Korea
18. Chan-Jin Park, Hyuk-sang Kwon, and Hee-San Kim: "Effects of Sigma (σ) Phase on the Pitting Corrosion of 25% Cr Duplex stainless Steel: Investigations by means of Electrochemical Noise Measurement, Corrosion Science And Technology, **2-1**(2003), 18~25 in Korea