

# 슈퍼듀플렉스강 용접금속의 공식에 미치는 시효처리의 영향

## Effect of Aging Treatment on Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel Weld Metal

이재형\* · 서기정\* · 정병호\*\*\*† · 강창룡\*\*\*

Jae-Hyoung Lee\*, Gi-Jeong Seo\*, Byong-Ho Jung\*\*\*† and Chang-Yong Kang\*\*\*

(접수일 : 2013년 12월 23일, 수정일 : 2014년 02월 17일, 채택확정 : 2014년 03월 04일)

**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 aging temperature and time to pitting corrosion of weld metal has been investigated and the results were derived as follows. The volume fraction of  $\sigma$  phase tends to increase with an increase of aging temperature and time. Pitting potential  $E_p$  representing pitting corrosion was found to tend to decrease with an increase of aging time at 700 to 900°C. And most of the pits formed near the  $\sigma$ -phase in the ferrite and seemed to propagated to austenite.

**Key Words :** Super Duplex Stainless Steel, Weld Metal, Aging Treatment,  $\sigma$ -Phase, Pitting Corrosion

### 1. 서 론

슈퍼듀플렉스강(Super duplex stainless steel)은 공식저항지수(PREN)가 40 이상으로 높은 기계적 강도와 인성을 가진 내식합금이며, 화학, 석유화학산업 및 극심한 부식환경과 해수를 포함하는 해안장치까지 광범위하게 사용되는 재료이다.<sup>1)</sup> 이러한 특성은 페라이트( $\alpha$ )와 오스테나이트( $\gamma$ )의 상균형과 합금성분 때문이다. 공식(Pitting)저항은 2차상들의 존재 및 미세조직에 강하게 의존되어 최상의 성능은  $\alpha/\gamma$ 의 비가 50/50에 가깝고, 또  $\sigma$

(Sigma)상 같은 2차상들이 없을 때이다.<sup>1)</sup> 그러나 이 강은 열간가공 한 부품이나 용접 이음부에 몇 가지 문제점이 존재하는데, 이는 부적절한 열처리로 인해 여러 가지 2차상들이 석출하는 것으로, 이 중  $\sigma$ 상은 600~1000°C에서 짧은 노출에도 불구하고 빠른 석출로 인해 부식저항 감소에 가장 큰 영향을 준다. 즉,  $\sigma$ 상은 공식저항성을 감소시킬 뿐 아니라, 다른 2차상보다 Cr 농도가 커서 주위 기지의 Cr 고갈 폭이 더 넓고, 또 고온 장시간 유지 시 결정립 크기가 커져 고갈에 필요한 원소의 체적이 적어도 안정한 공식의 핵으로 작용한다.<sup>2,3)</sup>

\*\*\*† 정병호(교신저자) : 부경대학교 금속공학과  
E-mail : metjhb@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6345

\*이재형 : 부경대학교 대학원 금속공학과

\*서기정 : 부경대학교 대학원 금속공학과

\*\*\*강창룡 : 부경대학교 금속공학과

\*\*\*† Byong-Ho Jung(corresponding author) : Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

E-mail : metjhb@pknu.ac.kr, Tel : 051-629-6345

\*Jae-Hyoung Lee : Department of Metallurgical Engineering, Graduate School, Pukyong National University.

\*Gi-Jeong Seo : Department of Metallurgical Engineering, Graduate School, Pukyong National University.

\*\*\*Chang-Yong Kang : Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

공식은 특정 환경조건 하에서 부동태 피막이 국부적으로 파괴되는 위험한 국부부식으로, Cl<sup>-</sup> 이온이 있는 곳에서 흔히 발생되어 부동태 피막 층을 국부적으로 파괴시키며, 또 급속한 전과속도 때문에 균일부식보다 더 심각하다.<sup>4,5)</sup> 특히 Cr, Mo의 함량이 높은 슈퍼플렉스강은  $\sigma$ 상의 석출 위험이 커서 다층용접(Multipass welding) 시 내식성을 더욱 저하시키기 때문에 용접입열의 제한과 층간온도의 제한은 필수적이다.<sup>6)</sup> 이에 따라 공식저항의 개선을 위해 Cr, Mo, N을 더 첨가시키거나 국부부식에 대한 높은 저항성을 유지하기 위해 어닐링처리로 합금 성분들을 균일 고용시키는 연구들이 있지만,<sup>4,7)</sup> 용접금속을 어닐링처리 후 700~900℃의 시효(Aging)에 미치는 공식부식에 대한 연구는 거의 없다. 따라서 본 연구는 슈퍼플렉스강 다층 용접금속의 공식에 미치는 700~900℃ 시효처리의 영향을 조사하였다.

## 2. 실험방법

시험에 사용한 용접금속(W.M)은  $\Phi$ 2.4의 ER 2594 와이어(Wire)를 사용, 강판 위에 GTA 용접으로 10 패스(pass)의 다층용접을 실시하여 제작하였다. 이 때 용접조건은 용접전류 190A, 아크전압 13V, 용접속도 14cpm, 와이어 송급속도 20cpm, 실드가스는 100% Ar를 사용하고, 층간온도는 150℃로 하였다. Table 1은 와이어와 용접금속의 화학조성을 나타낸다. 용접금속은 1050℃에서 어닐링하고 수냉 후 700, 800, 900℃에서 각각 5분, 15분, 60분, 300분 동안 시효처리하고 공냉하였다. 미세조직은 Murakami 시약으로 에칭하여 관찰하고,  $\sigma$ 와  $\alpha$ 상의 체적분율은 화상분석기를 사용하여 측정하였다. 용접상태 그대로의 용접금속의 임계공식온도(CPT)는 ASTM G48-03, Method E<sup>8)</sup> 방법으로

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.

로 측정하고, 시효 후의 양극분극시험(40℃의 3.5% NaCl 용액 사용)은 Model 263A Potentiostat를 사용하였다. 이 때 표준전극은 포화 감홍전극(SCE), 기준전극은 고밀도 탄소봉을 사용하고, 주사속도는 20mV/min로 하여 공식전위  $E_p$ 를 측정하였다. 그리고 공식시험 후의 표면조직은 광학현미경으로 관찰하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세조직

Fig. 1은 용접상태 그대로의 용접금속의 광학현미경 조직이다. 용접금속은 뷔트만스테텐(Widmanstätten) 형태의 1차 오스테나이트( $\gamma$ ) 및 페라이트( $\alpha$ ) 기지와 입계에 형성된  $\gamma$ 는 연속적인 그물망 형태를 보여주고 있다.<sup>9)</sup> 또한 조직에서  $\sigma$ 상은 관찰되지 않았으며,  $\alpha$  기지에서 형성된  $\gamma$ 상 사이에 미세한 형태의  $\gamma_2$ 가 소량 관찰되었다.  $\alpha/\gamma$  상의 비는 58/42로 측정되어 상균형은 매우 양호하였는데, 이는 다층용접 시 층간온도가 150℃로 유지되어 과냉이 적었기 때문으로 생각된다. 또 1050℃에서 어닐링 한 조직은  $\alpha/\gamma$  상의 비가 53/47로 측정되어 상균형은 용접상태 그대로보다 더 양호하였다. 한편, 어닐링 한 미세조직은 Fig. 2(a)와 유사하게 나타났다. 즉, 석출한  $\gamma$ 상들은 둥글고 늘어난 형상으로  $\alpha$ 와 같이 구성되어 있는 형태로,  $\alpha/\gamma$  계면이나  $\alpha$ 상의 내부에 다른 석출상도 관찰되지 않았다. 이러한 이유는 어닐링 처리에 의해 용접 시에 소량 존재 가능한  $\sigma$ 상과 같은

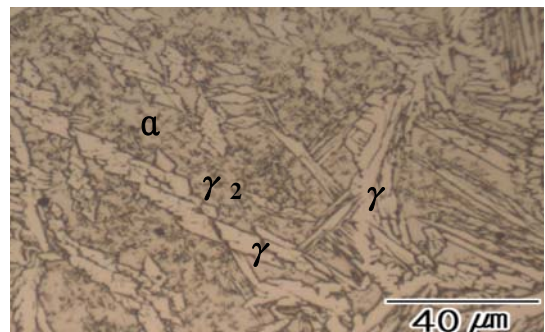


Fig. 1 Microstructure of weld metal

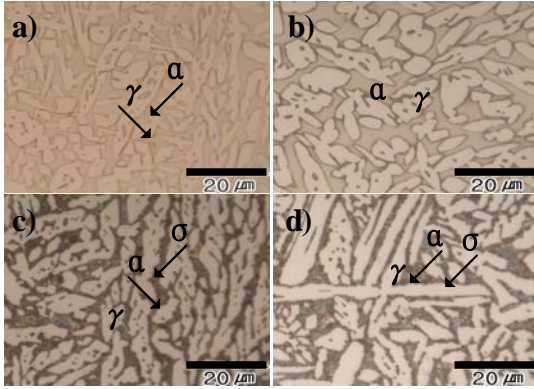


Fig. 2 Optical micrographs of weld metal obtained after aging at 700°C for different times  
(a) 5min., (b) 15min., (c) 60min., (d) 300min.

2차상이나  $\gamma_2$  상들의 용해가 촉진되어 미세조직이  $\alpha$ 와  $\gamma$ 의 2상으로만 구성되기 때문에 사료된다.

Fig. 2의 (a)~(d)는 1050°C에서 어닐링 후 700°C에서 5분~300분 시효 한 경우의 광학현미경 조직이다. 15분까지의 시효는  $\alpha$ 와  $\gamma$ 의 2상만 존재하나, 60분부터는  $\alpha$ 와  $\gamma$  경계에 짙은 갈색의 등근형태로 보이는  $\sigma$ 상 석출물들이 나타나며, 300분에서는  $\sigma$ 상의 석출이 더욱 증가됨을 알 수 있다. 이러한  $\sigma$ 상은 Fig. 3에서와 같이 주사전자현미경의 2차전자상으로 관찰 시 희게 빛나는 것들로,<sup>10)</sup> 시효온도가 900°C로 증가하면  $\sigma$ 상은 더 증가되고 조대화됨을 알 수 있다. 또  $\sigma$ 상은  $\alpha/\alpha$ 와  $\alpha/\gamma$ 의 경계와  $\alpha$  입자 내에서 주로 관찰되는 반면,  $\gamma$  상 내에서는 거의 관찰되지 않고 있다. 이러한 이유는  $\alpha$ 상이  $\gamma$ 상보다 Cr 및 Mo를 더 많이 함유하고, 또  $\alpha$  내의 Cr 확산계수가  $\gamma$  내의 Cr 확산계수보다 100배나 더 크기 때문으로 사료된다.<sup>11)</sup> 그리고 900°C에서 시효 시  $\sigma$ 상이 조대화되는 이유는  $\alpha/\alpha$ 와  $\alpha/\gamma$  경계들이  $\sigma$ 상의 우선적인 핵생성 자리이므로 결정립 크기의 증가로 인해 자동적으로  $\alpha$ 상의 공식변태가<sup>12)</sup> 지연되기 때문으로 사료된다. 즉, 조대한  $\sigma$ 상의 결정립은  $\alpha$ 상이 해로운 제 2상으로 분해되는 것을 지체시키고 또 핵생성의 우선적 장소인  $\alpha/\alpha$  및  $\alpha/\gamma$ 의 총 입계 수를 줄일 수 있기

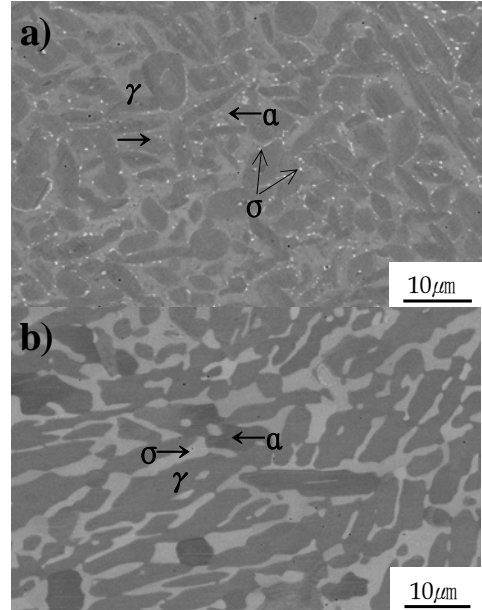


Fig. 3 Back-scattered electron images of the weld metal aged at 700°C(a) and 900°C(b) for 300 min.

때문에 공식부식은 더 감소될 수 있다고 사료된다.<sup>12)</sup>  $\sigma$ 상의 화학조성은 EDX(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)분석한 결과, 800°C에서 60분 시효 한 경우에 30.42Cr-8.74Mo-4.0Ni-0.46Mn-0.57Si-55.81Fe로 나타나,  $\sigma$ 상은 Cr과 Mo를 많이 함유한 Fe-Cr-Mo의 금속간화합물로 판단되었다.<sup>10)</sup>

### 3.2 시효처리에 따른 $\sigma$ 와 $\alpha$ 상 체적분율

Fig. 4는 1050°C에서 어닐링 후 700~900°C에서 시효 한 경우, 석출한  $\sigma$ 상과  $\alpha$ 상의 체적분율을 나타낸다. 각 시효온도에서 유지시간의 증가로  $\sigma$ 상의 체적분율은 대체적으로 증가하는 경향을 보이는 반면,  $\alpha$ 상의 체적분율은 감소하는 경향을 보이고 있다. 이와 같이  $\alpha$ 상의 체적분율과  $\sigma$ 상의 체적분율이 서로 상반되어 나타나는 이유는  $\alpha$ 상으로부터  $\sigma$ 상이 공식변태<sup>12)</sup> 되기 때문으로 사료된다. 또 700°C에서 15분의 시효까지는  $\sigma$ 상의 석출이 없고, 60분에서는 약 2% 그리고 300분에서는 약 6%로 나타나 시효시간의 증가에 따른  $\sigma$ 상의 체적분율 증가가 800°C나 900°C에 비해 크지 않다. 이

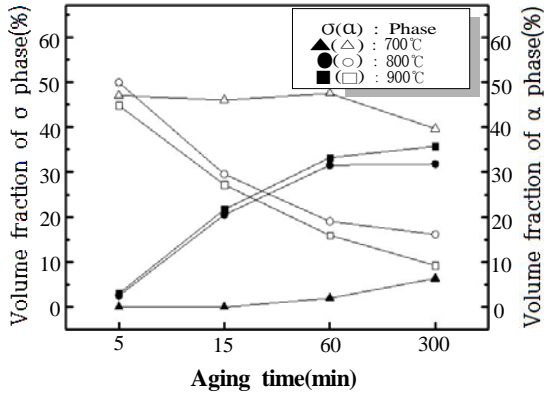


Fig. 4 Volume fraction of  $\sigma$  and  $\alpha$  phase with the aging temperatures and times

러한 이유는 700°C에서는 상대적으로  $\sigma$ 상의 석출이 적기 때문으로 생각되지만, 약 1wt.%의 매우 소량의  $\sigma$ 상이 석출하여도 충격인성과 내식성이 크게 저하된다는 사실을 고려하면,<sup>15)</sup>  $\sigma$ 상의 석출량은 공식부식에 큰 영향을 미친다고 판단된다. 한편, 800°C로 시효온도가 상승되면  $\sigma$ 상의 체적분율은 5분에서 약 3%, 15분에서 약 21%, 60분 및 300분에서 각각 약 32%로, 700°C에 비해 크게 상승됨을 알 수 있다. 특히 800°C 시효의 경우는 유지시간에 관계없이 900°C의 경우와  $\sigma$ 상의 체적분율이 비슷하게 나타나고 있어 800°C의 시효가 상대적으로 공식부식에 더 민감한 것으로 볼 수 있다. 또  $\sigma$ 상의 체적분율이 900°C의 경우가 800°C와 비슷하게 나타난 이유는 800°C의 시효보다 900°C가 확산이 더 커져  $\sigma$ 상의 일부가 기지로 재고용되기 때문으로 생각된다.

### 3.3 시효처리에 따른 공식전위

Fig. 5는 임계공식온도(CPT) 측정 후 시험편 표면에 발생한 공식 핏트와 CPT를 나타내는데, 공식 핏트는 표면에너지가 크고 응력집중이 큰 모서리부가 내부보다 부식이 더 촉진되므로 우선 발생하였음을 알 수 있다. CPT는 시험 표면에 안정하게 전파되는 공식이 발생하는 온도로서, 여러 가지 전기화학적 기술에서 CPT의 측정은 양호한 재현성, 민감성 및 효율 때문에 공식부식 전파를

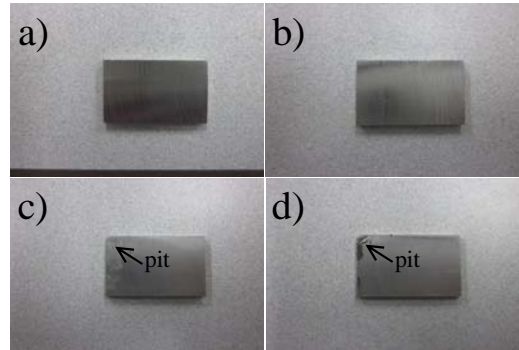


Fig. 5 Surface appearance of specimens after the test of critical pitting temperature (a)CPT ; 30°C(No pit), 35°C(No pit), (b)CPT ; 40°C (No pit), (c)CPT ; 41.5°C(Small pits), (d)CPT ; 43°C(Large pits)

검출하는데 매우 적합한 기술이다.<sup>10)</sup> 용접상태 그대로의 용접금속의 CPT는 Fig. 5에서와 같이 약 41°C로 나타나 Kobelco 사의 2594 wire<sup>14)</sup>의 40°C와 유사하였다.

Fig. 6은 800°C에서 시효 한 경우의 시험편에서 측정된 양극분극곡선을 대표적으로 나타낸다. 분극곡선의 형태는 활성-부동태 천이과정을 거치지 않고 부동태 상태에서 공식과 같은 과부동태 형태로 되는 전형적인 양상을 보이고 있다. 공식전위  $E_p$ 는 양극전류가 국부부식의 개시와 함께 급격

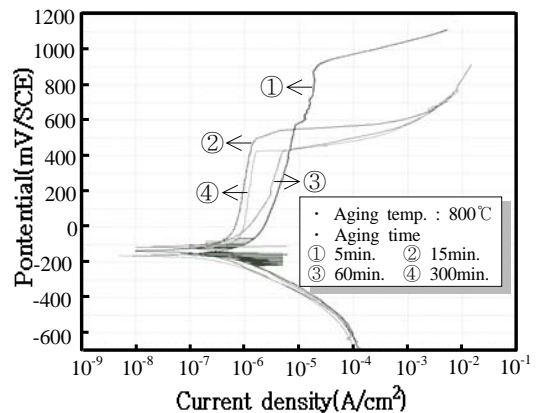


Fig. 6 Anodic polarization curves at 800°C for different times

히 증가하는 전위로,  $E_p$  값이 낮을수록 공식에 대한 저항성이 낮고 또 이 값이 높을수록 공식에 대한 저항성이 높다.<sup>15)</sup> 나타내지는 않았으나 용접 후 어닐링만 한 경우,  $E_p$ 는 +1317mV로 측정되어 어닐링만 한 경우가 어닐링 후 시효 한 경우보다 상대적으로 높게 나타나 공식저항은 더 우수하였다. 이러한 이유는 어닐링처리에 의해  $\sigma$ 상 등의 2차상들이 고용되어 석출이 없고, 또  $\alpha$ 와  $\gamma$ 상의 상균형이 양호한 상태로 회복되었기 때문으로 생각된다. 한편, 공식전위  $E_p$ 는 Fig. 7에서 알 수 있듯이 모두 양(+)의 값을 나타내고 있어 시효 후에도 용접금속의 공식저항성은 상당히 우수한 것으로 판단되었다.

Fig. 7은 시효온도와 시간, 그리고 공식전위  $E_p$ 와의 관계를 나타낸다. Fig. 7에서와 같이  $E_p$ 는 일정 시효온도에서 시효시간이 증가할수록 대체적으로 감소하는 경향을 보이고 있으며, 5분의 단시간 시효에서는 시효온도에 관계없이  $E_p$ 가 모두 높은 값을 나타내고 있어 공식저항은 우수함을 알 수 있다. 이러한 이유는 단시간의 시효로 인해  $\sigma$ 상의 석출이 적었기 때문으로 생각된다. 그러나 시효시간이 15분 이상으로 증가되면 800°C와 900°C 시효의 경우에는  $E_p$  값이 크게 감소되며, 또 300분으로 증가하면 시효온도에 크게 관계없이 모두 낮은  $E_p$  값을 보이는데, 이는 장시간 시효로 인해  $\sigma$ 상의 석출이 증가되었기 때문으로 생각된다. 특

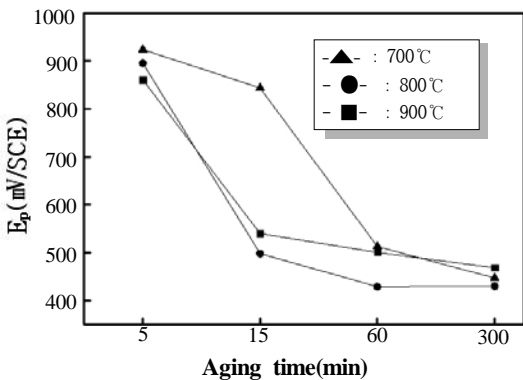


Fig. 7 Relation between pitting potential  $E_p$  and aging temperatures and times

히 900°C, 300분에서는  $\sigma$ 상의 체적분율이 약 36%로 높음에도 불구하고  $E_p$  값이 700°C와 비슷한 것은  $\sigma$ 상의 조대화<sup>3)</sup> 때문으로 생각되지만 확실치는 않다.

### 3.4 공식시험 후의 표면 조직

Fig. 8의 (a)~(d)는 분극시험 후 시험편 표면에 발생한 공식 핏트(Pits)들의 광학현미경 사진이다. 핏트의 형상은 불규칙하며, 시효시간의 증가로 핏트의 발생은 더 증가됨을 알 수 있다. 이러한 현상은 700°C나 900°C에서도 거의 비슷하였다. Fig. 9의 (a) 및 (b)는 시험편 표면의 공식 핏트 주위를 확대한 광학현미경 조직이다. 핏트들은 미세하고 불규칙한 형상을 나타내며, 주로  $\alpha$ 상 내의  $\sigma$ 상 주위에서 발생하여  $\gamma$ 상 쪽으로 많이 전파되어 있는데, 이러한 사실은 공식이 발생한 구역의 주위에  $\sigma$ 상이 있었다는 것을 의미한다. 먼저  $\alpha$ 상 내에서 핏트가 발생하는 이유는 Cr과 Mo의 함량만 고려해 보면 통상 PREN  $\gamma$ 의 값이 PREN  $\alpha$ 의 값보다 낮아 공식이  $\gamma$ 상에서 우선적으로 발생될 것 같지만,<sup>16)</sup> 염화물에 대한 공식저항 증가에 가장 큰 역할을 하는 질소(N)의 분배가 용접금속의 경우,  $\alpha$ 상보다  $\gamma$ 상에서 더 크기 때문으로 사료된다.<sup>9)</sup> 그리고  $\sigma$ 상 주위에서 핏트가 주로 발생하는 이유는 시효온도와 시간의 증가로  $\alpha$ 상의 공식변태가 증가되면  $\sigma$ 상 주위에 Cr, Mo의 고갈이 일어나 부

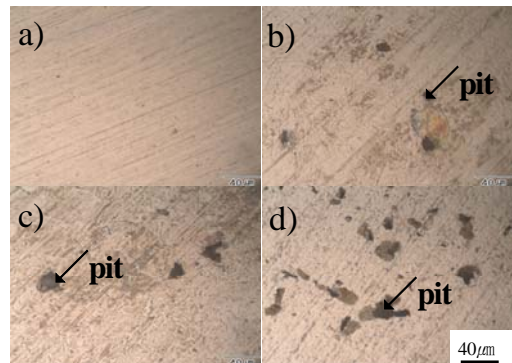


Fig. 8 Optical micrographs of pits formed on the specimens aged at 800°C for (a)5min., (b)15min., (c)60min., (d)300min.

동태 피막이 열화되기 때문으로 생각된다.<sup>5)</sup> 즉,  $\alpha/\alpha$ 나  $\alpha/\gamma$  계면에 석출한  $\sigma$ 상 주위에는 Cr, Mo이 고갈되어 공식의 개시에 민감해지고 이에 따라  $\alpha$ 상에서 우선적으로 공식이 개시되어 발생된다고 생각된다.<sup>3,10)</sup> 이와 같이 시효온도와 시간의 증가에 따른  $\sigma$ 상 석출량의 증가는 공식개시 장소 수를 증가시켜 더 많은 핏트를 발생시켰다.

전위  $E_p$ 는 감소하는 경향을 나타내었다. 그리고 공식은 주로  $\alpha$ 상 내의  $\sigma$ 상 근방에서 발생하였으며,  $\gamma$ 상 쪽으로 전파하는 형태를 나타내었다.

## 후 기

"이 논문은 2012학년도 부경대학교의 지원을 받아 수행된 연구임(PK(PKS)-2012-84)"

## Reference

1. S. S. M. Tavares, et al., 2007, "Characterization of Microstructure, Chemical Composition, Corrosion Resistance and Toughness of a Multipass Weld Joint of Spereduplex Stainless Steel UNS S32750", Materials Characterization, Vol. 58, pp. 610-616.
2. B. Deng, et al., 2009, "Evaluation of Localized Corrosion in Duplex Stainless Steel Aged at 850°C with Critical Pitting Temperature Measurement", Electrochimica Acta, Vol. 54, pp. 2790-2794.
3. L. Karlsson, et al., 1999, "Intermetallic Phase Precipitation in Duplex Stainless Steels and Weld Metals Metallurgy, Influence on Properties and Welding Aspects", Welding in the World, Vol. 43, No. 5, pp. 20-41.
4. Z. Cvijovic, et al., 2006, "Microstructure and Pitting Corrosion Resistance of Annealed Duplex Stainless Steel", Corros. Sci., Vol. 48, pp. 3887-3906.
5. N. Erahimi, et al., 2011, "Critical Pitting Temperature Dependence of 2205 Duplex Stainless Steel on Dichromate Ion Concentration in Chloride Medium", Corros. Sci., Vol. 53, pp. 1278-1287.
6. J. Damian and Kotecki, 2009, "Some Pitfalls in Welding Duplex Stainless Steels", Stainless Steel World, December, pp. 51-57.
7. B. S. Jang, I. J. Moon, S. C. Kim and J. H.

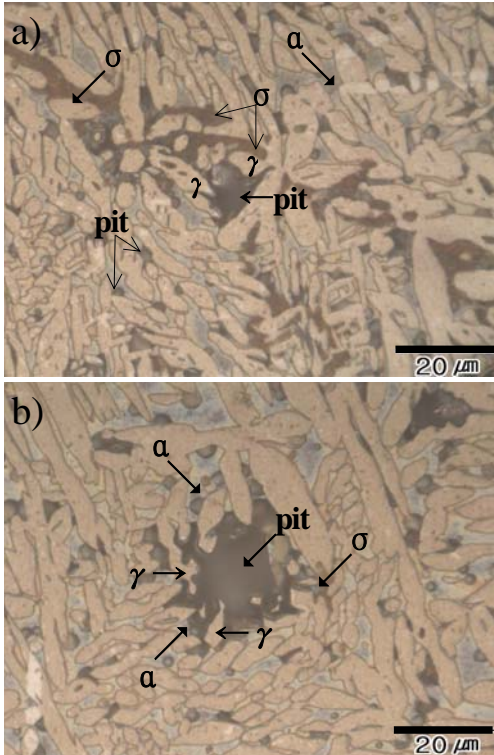


Fig. 9 Optical micrographs showing the morphology of pits formed on the specimens after anodic polarization test (a)800°C, 5min., (b)900°C, 5min.

## 4. 결 론

슈퍼듀플렉스강 다층 용접금속의 공식부식 특성에 미치는 700~900°C 시효처리의 영향을 조사한 결과, 시효온도와 시간의 증가에 따라  $\sigma$ 상의 체적분율은 증가하는 경향을 나타내었으며, 공식

- Koh, 2013, "Heat Treatment Effect on Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel UNS S32750 FCA Welds", Journal of KWJS, Vol. 31, No. 5, pp. 386-391.
8. ASTM International, 2003, "G 48-03, Method E", pp. 1-11.
9. T. Ogawa and T. Koseki, 1989, "Effect of Composition Profiles on Metallurgy and Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steel Weld Metals", Welding Journal, Vol. 68, No. 5, pp. 181-191.
10. C. J. Park, et al., 2005, "Effects of Sigma Phase on the Initiation and Propagation of Pitting Corrosion of Duplex Stainless Steel", Corrosion, Vol. 61, No. 1, pp. 76-83.
11. N. Ebrahimi, et al., 2011, "Correlation between Critical Pitting Temperature and Degree of Sensitization on Alloy 2205 Duplex Stainless Steel", Corros. Sci., Vol. 53, pp. 637-644.
12. J. M. Pardal, et al., 2009, "Influence of the Grain Size on Deleterious Phase Precipitation in Superduplex Stainless Steel UNS S32750", Materials Characterization, Vol. 60, No. 3, pp. 165-172.
13. J. S. Kim, et al., 1999, "Effects of Alloying Elements on the Localized Corrosion and Formation of Sigma( $\sigma$ ) Phase of Duplex Stainless Steels", J. Corros. Sci. Soc. of Korea, Vol. 28, No. 3, pp. 189-201.
14. Kobelco, 2010, "Superior Welding Consumable for Super Duplex Stainless Steels", Kobelco Welding Today, Vol. 13, No. 2, pp. 1-2.
15. F. Tehovnic, et al., 2011, "Microstructure Evolution in SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel", Materials and Technology, Vol. 45, No. 4, pp. 339-345.
16. H. Tan, et al. 2011, "Annealing Temperature Effect on the Pitting Corrosion Resistance of Plasma Arc Welded Joints of Duplex Stainless Steel UNS S32304 in 1.0M NaCl", Corros. Sci., Vol. 53, No. 6, pp. 2191-2200.