

슈퍼 듀플렉스 스테인리스강 UNS S32750의 FCA 다층 용접부의 용접 후 열처리 영향

장복수* · 문인준* · 임명진* · 김세철* · 김수성** · 이정원** · 박해웅* · 고진현*[†]

*한국기술교육대학교 에너지·신소재·화학공학부

**한국원자력연구원 연구로개발부

Heat Treatment Effect on Super Duplex Stainless Steel UNS S32750 FCA Multipass Welds

Bok-Su Jang*, In-June Moon*, Myung-Jin Lim*, Se-Cheol Kim*, Soo-Sung Kim**,
Jung-Won Lee**, Hai-Woong Park* and Jin-Hyun Koh*[†]

*School of Energy · Materials · Chemical, Korea University of Technology and Education, Cheonan 330-708, Korea

**Research Reactor Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

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

(Received January 28, 2014 ; Revised February 10, 2014 ; Accepted February 25, 2014)

Abstract

This study was carried out to investigate the effect of postweld heat treatment(PWHT, 930, 1080, 1230°C) on the microstructure, phase formation, pitting corrosion and mechanical properties such as hardness, tensile strength and impact values of super duplex stainless steel(UNS S32750) multipass welds. Based on the microstructural examination and X-ray diffraction analysis, it was found that the σ phase was formed in the welds heat treated at 930°C in which the ferrite content greatly decreased into 5~10% in the welds. The secondary austenite was formed in the reheated zone of welds and redissolved into ferrite with increasing heat treatment temperatures. The tensile strength and impact values of welds heat treated at 930°C were the lowest and revealed the brittle fracture surface. The weight loss by pitting corrosion increased with test temperatures. It was confirmed that pitting corrosion occurred mainly in secondary austenite of reheated zones. The postweld heat treatment temperature is recommended to be in the range of 1050~1150°C.

Key Words : Super Duplex Stainless Steel, FCA multipass, PWHT, Pitting corrosion, Mechanical properties

1. 서 론

발전 및 해양플랜트 산업, 정유 산업 등과 같은 가혹한 부식 환경에서 사용되는 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강(super duplex stainless steel, SDSS)은 엄격한 조성 관리와 가공 열처리를 통하여 오스테나이트와 페라이트의 비율이 각각 50% 전후가 될 때 가장 우수한 기계적 성질과 내식성을 가진다고 알려져 있다¹⁾. 이런 SDSS를 용접하면 용접부, 특히 용접금속은 화학조성

과 용접 열 영향에 따라 성질이 크게 변한다. 일반적으로 용접금속 중 니켈 혹은 질소 함유량이 적을수록 또는 냉각속도가 빠를수록 페라이트 비율이 높아진다²⁻⁴⁾. 하지만 냉각속도가 너무 느리면 냉각과정 중 시그마(σ), 카이(χ) 등의 금속간 화합물이 페라이트내에서 석출하여 내식성과 충격인성이 저하한다^{5,6)}. 따라서 용접 냉각속도 혹은 용접 입열량을 일정한 범위에서 엄격히 관리하여야 한다. 일반적인 적정한 허용 용접입열량 범위는 22~28kJ/cm로 알려져 있다⁷⁾. 하지만 실제 용접은 대부분 다층용접이기 때문에 용접 입

열량의 변화는 냉각속도 뿐만 아니라 용접금속 패스(pass) 수에도 영향을 미친다. 일반적으로 입열량이 낮을수록 용접재료 용융량이 적어 패스수가 많아진다. 이때 선행 패스에 의하여 형성된 용접금속은 후속 패스에 의하여 재가열 및 냉각되어 비평형적으로 형성된 페라이트로부터 이차 오스테나이트가 형성된다고 알려져 있다⁸⁾. 이러한 이유로 Bonnefais 등은 후속 패스에 의하여 영향을 받지 않는 최종 패스의 용접금속에서 오스테나이트가 가장 적다고 하였다⁹⁾. Atamert 등에 의하면 재가열 영역에서 오스테나이트 형성은 후속 패스의 입열량이 증가할수록 많아진다고 하였으며, Stekly 등은 용접금속 중 산화물의 양, 변태를 위한 구동력 그리고 냉각속도 등에 의하여 영향을 받는다고 하였다^{10,11)}.

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 온도에서 금속간화합물의 석출과 이에 따른 용접부와 모재의 미세조직의 변화, 공식(pitting corrosion) 평가 그리고 기계적 특성을 조사하기 위해 경도시험, 충격시험 그리고 인장시험을 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

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

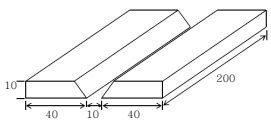
Welding condition	Heat input(kJ/mm)	Joint configuration(mm)
250A 32V 20CPM	2.40	

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	

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, 용접 입열량은 2.40kJ/mm이며 FCAW 다층 용접을 실시하였다. 그리고 비교조사를 위해 용접시편과 모재를 930°C, 1080°C, 1230°C에서 각각 열처리를 하였다. Table 3에 열처리 조건을 나타내었다.

조직관찰은 시편을 정밀연마 후 무라카미 용액을 이용하여 에칭하여 관찰하였으며, 열처리 온도별로 모재와 용접부의 페라이트 상분율을 Ferritescope Fmp30을 이용하여 측정하였고 X-선 회절기(XRD)를 이용하여 상분석 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 유지하였다¹²⁾.

기계적 특성을 평가하기 위해 경도시험, 충격시험 그리고 인장시험을 수행하였다. 경도시험은 마이크로 비커스 경도기로 하중 1kgf로 실시하였다. 충격시험은 KS B 0809의 4호 시험편을 제작하여 하중 30kg-m의 샤르프 충격 시험기를 사용하여 수행하였으며 인장시험은 KS B 0801의 비례 시험편 중 14B호를 참고하여 제작한 시편을 사용하였으며 만능 인장 시험기를 이용하여 시험속도 1mm/min으로 수행하였다.

3. 실험 결과

3.1 미세 조직 관찰

Fig. 1, Fig. 2, Fig. 3 그리고 Fig. 4는 열처리 온도별 각 층의 조직 사진을 나타낸 것이다. 각 사진은 As-welded와 930°C, 1080°C 그리고 1230°C에서 열처리 후 조직 사진을 나타낸 것이다. 전체적으로 열처리 온도가 증가함에 따라 오스테나이트의 크기가 조대해 지는 것을 관찰 할 수 있다.

As-welded 상태인 2nd layer의 조직 사진(Fig. 2(a))을 살펴보면 1st layer(Fig. 1(a))의 미세한 오스테나이트에 비해 상이 조대해짐을 알 수 있으며 등축정 및 주상정의 형상을 관찰할 수 있다.

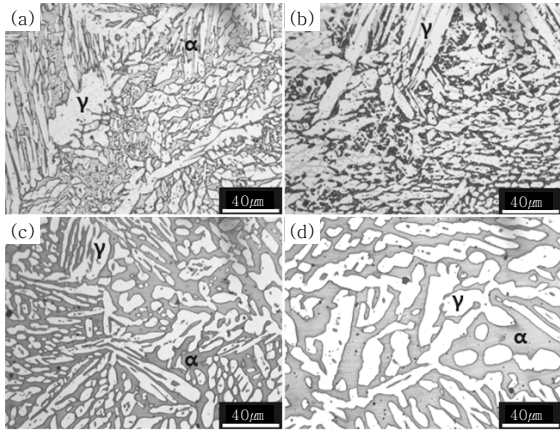


Fig. 1 Optical microstructures of 1st layer in weld metals. (a) As-welded, (b) 930°C, (c) 1080°C, (d) 1230°C

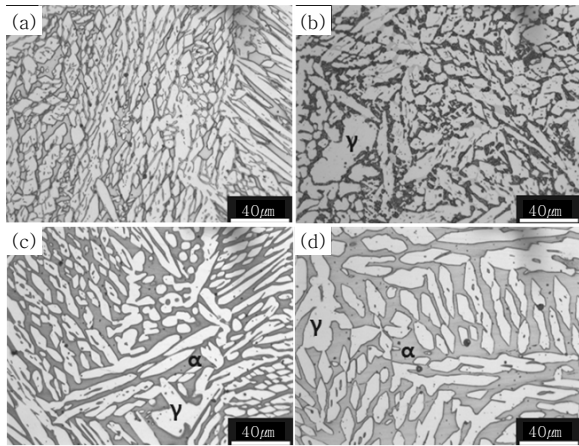


Fig. 2 Optical microstructures of 2nd layer in weld metals. (a) As-welded, (b) 930°C, (c) 1080°C, (d) 1230°C

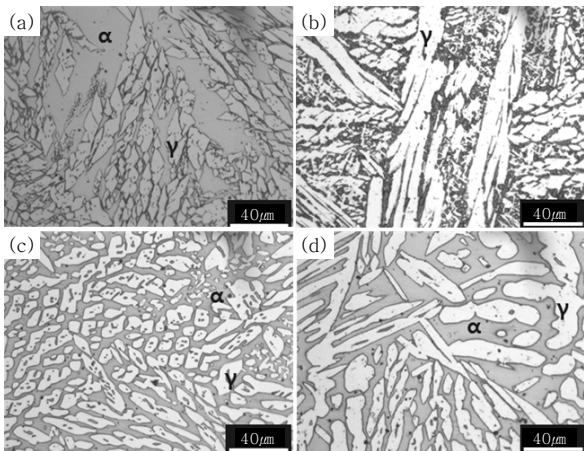


Fig. 3 Optical microstructures of 3rd layer in weld metals. (a) As-welded, (b) 930°C, (c) 1080°C, (d) 1230°C

3rd layer(Fig. 3(a))를 보면 페라이트 입계 혹은 입내에서의 침상 형태의 오스테나이트를 관찰할 수 있다. 일반적인 용접부의 형태를 보여준다. 듀플렉스 스테인리스강은 냉각속도가 빠르면 페라이트의 함유량이 많아 상대적으로 오스테나이트의 양이 적어지며 냉각속도가 느리면 페라이트의 함유량이 적어지고 오스테나이트의 양이 많아진다고 보고되고 있다

전체적으로 각 층별 사진중 (b)인 930°C에서 열처리했을 때 조직사진을 보면 페라이트량은 많이 감소하였고 오스테나이트 입계사이에 미세한 σ상이 생성된 것을 관찰할 수 있다. σ상은 열처리 온도가 올라가면서 생성되지 않음을 확인 할 수 있다.

시그마상은 상대적으로 냉각속도가 느릴 경우 생성된다. 1080°C와 1230°C에서의 미세조직을 관찰하였을 때 시그마상은 석출되지 않은 이유는 높은 온도에서 열처리를 하였기 때문에 냉각속도가 시그마상이 석출될 만큼 느린 속도가 아니기 때문이다.

σ상의 생성온도는 650°C~1000°C이며 충격 인성과 부식저항성을 떨어뜨린다¹³⁾. σ상은 Cr, Mo Rich phase로 단위 cell당 30개의 원자를 갖는 복잡한 정방정(tetragonal)구조이며 여러 조성 범위를 갖는다. σ상은 매우 경하고 취약하기 때문에 석출시 연성과 인성을 크게 저하시키며 Cr, Mo가 농축되어 있으므로 주변에 이 원소들의 고갈지역을 형성하여 내식성을 크게 저하시킨다¹⁴⁾. σ상의 석출을 억제하는 방법은 열처리 조건의 변화와 화학조성의 변화를 통하여 이루어질 수 있다. 화학조성의 경우는 Cr, Mo, Mn, Si등이 석출을 촉진시키고, 열처리의 경우 어닐링 열처리 온도가 높아지면 페라이트의 분율이 늘어나고 상대적으로 Cr, Mo의 페라이트내의 농도가 묽어져 σ상의 생성을 억제할 수 있다^{15,16)}.

Fig. 4에 재열부 사진을 보면 조대한 오스테나이트 조직 사이에서 좁쌀모양의 작은 조직들을 관찰할 수 있다. 이상은 이차 오스테나이트이며 다층용접시 재열부에서 관찰된다. 930°C열처리(Fig. 4(b))에서는 이차 오스테나이트 사이에서 시그마상이 생성됨을 확인할 수 있으며 열처리 온도가 증가함에 따라 이차 오스테나이트가 페라이트 내로 재용해 되는 것을 관찰할 수 있다. 이차 오스테나이트는 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강의 부식의 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있다.

3.2 상 분석

Fig. 5의 XRD Peak을 관찰해 보면 공통적으로 나타는 γ와 α상의 피크를 제외하고 930°C에서 2θ값이 43~48 사이에서 피크가 나타났으며 분석결과 Fe-Cr

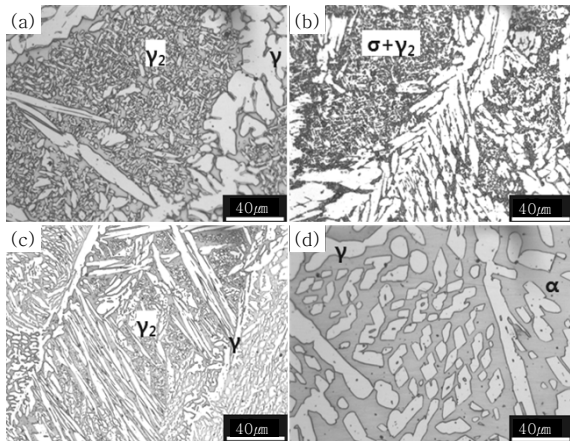


Fig. 4 Optical microstructures of reheat zone in weld metals, (a) As-welded, (b) 930°C, (c) 1080°C, (d) 1230°C

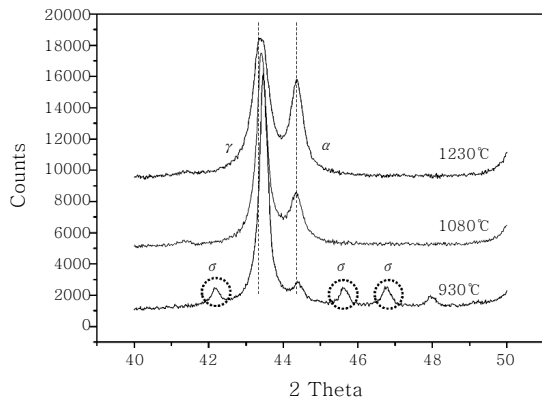


Fig. 5 X-ray diffraction profiles of weld metals with different heat treatment temperatures

으로 구성되는 σ 상인 것으로 확인되었으며 다른 온도에서는 나타나지 않았다^{17,18}). 930°C에서 열처리 한 조직 사진을 관찰하였을 때 나타난 미세한 상이 σ 상이라는 것을 X선 회절 분석으로 확인되었다.

3.3 Ferrite 상분율

Fig. 6은 용접부 각 층별 열처리 온도에 따른 페라이트량을 나타낸 도표이다. 대부분의 페라이트량이 40~50% 정도인 반면 열처리 온도가 930°C인 경우 페라이트량이 10%이하로 급격히 줄어들었다. 조직사진(Fig. 1(b), Fig. 2(b)와 Fig. 3(b))과 비교하여도 930°C에서는 페라이트가 대부분 시그마상과 오스테나이트 상으로 분해된 것을 확인할 수 있다.

3.4 공식(pitting corrosion)

Fig. 7는 열처리 하지 않는 시편의 공식시험 후 단위

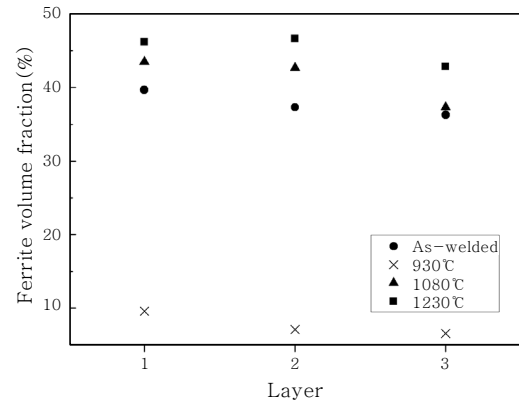


Fig. 6 Ferrite volume fraction of welds metals with different heat treatment temperatures

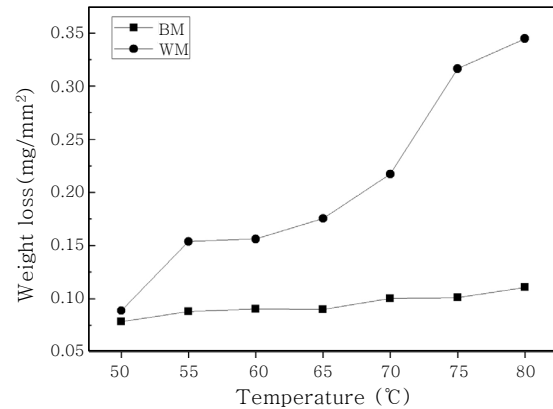


Fig. 7 Weight loss of weld metal and base metal after pitting corrosion test with different temperatures

면적당 무게감소량이다. 모재에서는 시험 온도가 증가하여도 무게감소량의 변화가 크지 않지만 용접부에서는 시험 온도가 증가할수록 무게감소량이 크게 변하는 것을 알 수 있다. 스테인리스강의 내공식을 평가하는 기준인 PREN 지수가 40 이상인 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강(UNS S32750)은 80°C 부근에서 공식이 많이 발생하였지만, 용접부의 공식시험 후 측정결과 65°C 이상부터 공식이 많이 일어나기 시작하였다. 용접부의 경우 용접시 생성된 이차 오스테나이트의 영향으로 모재보다 공식이 낮은 온도에서 발생하였다.

Fig. 8은 공식이 일어난 용접시편의 표면 매크로사진이다. 공식이 발생한 위치는 주로 재열부임을 확인할 수 있다. Fig. 4(a)에서 알 수 있듯이 재열부에서는 미세한 이차 오스테나이트상의 영향으로 생성됨을 확인할 수 있다.

조직사진(Fig. 4)에서도 알 수 있듯이 재열부와 열영향부에서는 페라이트의 비평형적 상태에 의해 2차 오스

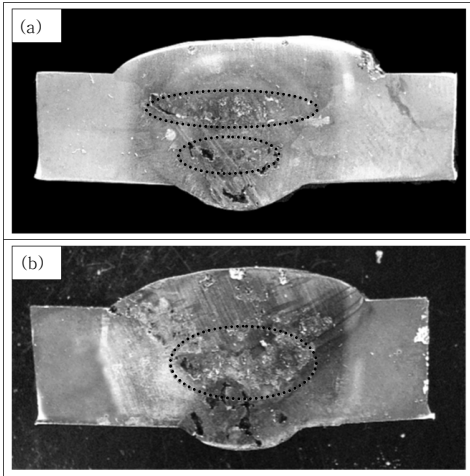


Fig. 8 Corroded surface by pitting, test temperature (a) :65°C, (b):75°C

테나이트상이 생성된다. 일반적으로 이차 오스테나이트 상은 N의 함유량이 0.19~0.26%로 기존의 오스테나이트 상의 N함유량인 0.43~0.54%의 절반의 함유량을 가지고 있어 공식 저항성을 떨어뜨리는 것으로 알려져 왔다¹⁹⁾. 열영향부(HAZ)에서 공식이 심하게 일어나 모재와 용접부가 서로 떨어지는 것도 시험을 통해 관찰할 수 있었으며 결과적으로 용접 후 높은 내공식성을 얻기 위해서는 추가적인 열처리가 필요하다고 사료된다.

3.5 경도 시험

Fig. 9는 열처리 온도별 경도를 측정한 결과이다. 대부분 용접부 보다 HAZ에서 경도가 미세하게 높게 나타났지만 930°C에서 열처리한 경우는 용접부에서 다른 온도에서 열처리한 경우와 비교하여 경도값이 100이상 높게 나타났으며, HAZ 영역보다도 다른 열처리 온도에 비하여 높게 나타났다. 이는 열처리시 생성된 미세한 시그마상의 영향으로 보여진다.

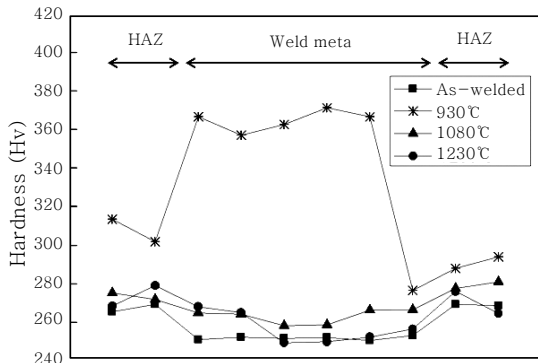


Fig. 9 Hardness data of welds metal

3.6 인장 시험

일반적으로 시그마 상은 취성과파괴를 야기시키는 것으로 알려져 있다. Fig. 10은 열처리 온도별 용접부의 인장시험 결과를 나타낸 것으로써 시그마상이 나타난 930°C에서 열처리 했을 경우 인장강도가 크게 저하되는 것을 관찰할 수 있다.

또한 열처리 온도가 증가함에 따라 조직이 조대해져 1230°C에서는 1080°C보다 인장강도가 조금 감소한 것을 확인할 수 있다.

3.7 충격 시험

Fig. 11은 열처리 온도별 충격시험 결과를 나타낸 것이다. 다른 열처리 온도에 비하여 시그마 상이 생성된 930°C에서는 100%에 가까운 취성과파괴를 보여주고 있다.

일반적으로 σ 상은 연신율과 충격특성을 떨어뜨리고 경도와 항복강도는 증가시키는 것으로 보고되고 있다¹⁸⁾. 따라서 σ 상이 생성된 930°C에서 열처리 한 시편이 다른 시편에 비해 경도가 높았으며 충격값은 낮았다. 이는 페라이트와 오스테나이트 결정립계와 페라이트 기

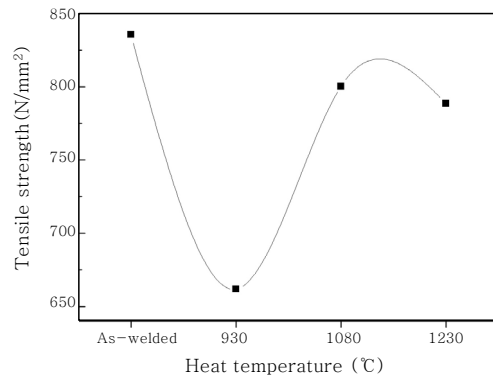


Fig. 10 Tensile strength of welds metal

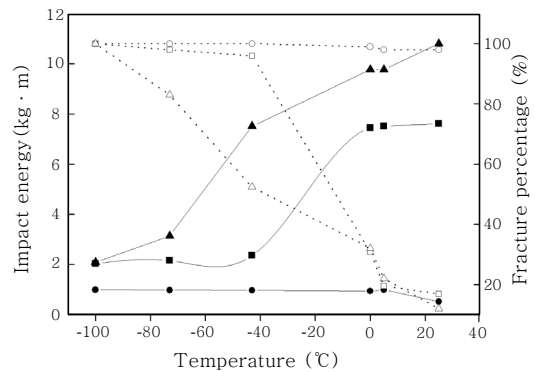


Fig. 11 Impact test results of weld metals with different heat treatment temperatures (● : As-welded, ■ : 930°C ▲ : 1080°C, ● : Impact Energy, ○ : Fracture percentage)

지 내에 생성된 σ 상이 경도와 충격값에 영향을 미친 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강 UNS S32750을 FCA 다층 용접 후 열처리 온도의 영향을 조사하기 위해 미세조직 관찰, 부식시험, 그리고 기계적 특성을 평가하기 위해 경도시험, 인장시험 및 충격시험을 수행하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 미세 조직 관찰 결과 오스테나이트 조직이 초층에서 상층부로 갈수록 등축정 및 침상형태의 조직의 형상을 보였다.

2) 열처리 온도 930°C에서는 XRD 분석결과 σ 상 생성이 확인되었고, 페라이트량은 5~10%로 상 분율이 매우 낮았다. 이는 페라이트가 오스테나이트와 시그마상으로 분해반응이 일어났기 때문이다. 열처리 온도가 증가함에 따라 오스테나이트의 크기가 조대하였다.

3) 용접 재열부에서는 이차 오스테나이트상이 생성하였고, 열처리 온도가 증가할수록 이차 오스테나이트상이 페라이트 내에 재용해 되었다.

4) 공식 시험 온도가 증가할수록 무게 감소량이 증가하였고 공식 발생장소는 이차 오스테나이트상이 생성된 재열부에서 많이 발생하였다. 따라서 이차 오스테나이트상이 공식 저항성을 감소시킴을 확인할 수 있었다.

5) 기계적 시험 결과 930°C에서 열처리 했을 경우 경도는 매우 높게, 인장강도와 충격값이 가장 낮았다. 이것은 취성파괴를 야기 시키는 σ 상의 영향으로 930°C에서 100%에 가까운 취성파괴를 보여줬다.

감사의 글

본 연구는 2013년도 한국기술교육대학교 대학원 지원을 받아 수행된 연구로 이에 감사드립니다.

Reference

1. 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 -, Journal of KWJS, **18-1**(2000), 59-69 (in Korean)
2. Kotecki, D.J., 1997. Ferrite Determination in Stainless Steel Welds Advances since 1974, Welding Journal, **76**, 24s-37s
3. Gooch, T.G., 1983. Weldability of Duplex Ferritic-

- Austenitic Stainless Steels, Proc. Duplex Stainless Steels, 573-602
4. J. M. Cabrera, A. Mateo, L. Llanes, J. M. Prado, and M. Anglada, Journal of materials processing technology 321-325 (2003)
5. 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, Journal of KWJS, **28-4**(2010), 18-25 (in Korean)
6. Calliari, I., Zanesco, M., Ramous, E., 2006. Influence of Isotermal Aging on Secondary Phases Precipitation and Toughness of a Duplex Stainless Steel SAF 2205, Journal of Materials Science, **41**, 7643-7649
7. Gunn, R.N., 1997b. Duplex Stainless Steels, Abington publishing, Cambridge, 135
8. Gooch, T.G., 1991. Corrosion Resistance of Welds in Duplex Stainless Steels, Proc. Duplex Stainless Steels 91, 1, 325-335
9. Bonnefois, B., Charles, J., Dupouiron, F., Soullignac, P., 1991. How to Predict Welding Properties of Duplex Stainless Steels?, Proc. Duplex Stainless Steels 91, **1**, 347-361
10. Atamert, S., King, J.E., Reed, R.C., 1992. Reheated Regions in Duplex Stainless Weldments, Proc. International Trends in Welding Science and Technology, 241-245
11. Stekly, J.J.K., Scandella, J.-L., Salmon, K.A., 1991. Effects of Welding Techniques on the Properties of Super Duplex Stainless Steels, Proc. Duplex Stainless Steels 91, 1, 431-439
12. 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
13. J. O. Nilsson, Mater. Sci. Technol. **8**, 685 (1992)
14. G. H. Kwon, Y. S. Na, W. D. Yoo, J. H. LEE, and Y. H. Park, Korean J. Met. Mater, **50**, 7 (2012)
15. T. H. Chen, K. L. Weng, and J. R. Yang, Materials Science and Engineering, 259-270 (2002)
16. Sieurin Henrik, Sandstrom Rolf. Sigma phase precipitation in duplex stainless steel 2205. Mater Sci Eng A 2007;444:271-6
17. 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
18. 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 Korean)
19. Nilsson, J.-O., Jonsson, P., and Wilson, A. 1994. Formation of secondary austenite in super duplex stainless steel weld metal and its dependence on chemical composition, Paper 39 in Duplex Stainless Steels '94, **1**, Abington Publishing, Cambridge