

ER2594 용착금속의 전기화학적 부식특성에 미치는 시그마상의 영향

Effect of Sigma Phase on Electrochemical Corrosion Characteristics of a Deposited Metal of ER2594

정병호* · 김시영** · 서기정*** · 박주영****†

Byong-Ho Jung* , Si-Young Kim** , Gi-Jeong Seo*** and
Joo-Young Park****†

(Received 03 September 2015, Revision received 19 October 2015, Accepted 19 October 2015)

Abstract: A deposited metal specimen of ER2594 which is a super duplex steel welding wire used to investigate the effect of sigma(σ) phase on electrochemical corrosion characteristics was prepared by gas tungsten arc welding. Aging treatment was conducted for the specimen at the temperature range of 700°C to 900°C for 5 to 300 minutes after annealing at 1050°C. Corrosion current density has decreased a little with an increase of aging time over 60 minutes at 700°C to 900°C and the uniform corrosion of deposited metal had more influence on the precipitation of ferrite than the precipitation of sigma phase. Therefore, the precipitation of sigma phase did not have much effect on the uniform corrosion. Pitting potential representing pitting corrosion has shown decreasing tendency as the precipitation of sigma phase increased. The degree of sensitization representing intergranular corrosion has shown increasing tendency as the precipitation of sigma phase increased at 700°C to 800°C, while it has decreased at 900°C for 60 to 300 minutes.

Key Words : A deposited metal, ER2594, Sigma(σ) phase, Uniform corrosion, Pitting corrosion, Intergranular corrosion

1. 서 론

미국용접협회(AWS) 규격의 ER2594는 높은 기계적 강도와 우수한 내식성을 가진 2507 슈퍼듀플렉스강(Super duplex stainless steel)의 용접 와이

어(Welding wire)이며, 화학, 석유화학산업 및 극심한 부식 환경과 해수를 포함하는 해안장치의 용접에 광범위하게 사용되고 있다^{1,2)}. ER2594의 화학성분과 기계적 성질은 잘 알려져 있지만, 부식 특성에 대한 자료는 임계공식온도(CPT)¹⁾ 외에는

****† 박주영(교신저자) : (재)경남지역사업평가단

E-mail : iram@irpe.or.kr, Tel : 055-259-3408

*정병호 : 부경대학교 금속공학과

**김시영 : 부경대학교 기계시스템공학과

***서기정 : 부경대학교 신소재시스템공학과 대학원

****† Joo-Young Park(corresponding author) : Foundation of Gyeongnam Institute for Regional Evaluation.

E-mail : iram@irpe.or.kr, Tel : 055-259-3408

*Byong-Ho Jung : Department of Metallurgical Engineering, Pukyong National University.

**Si-Young Kim : Department of Mechanical System Engineering, Pukyong National University.

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

별다른 자료가 없는데, 이러한 이유는 국부적인 부식저항이 σ 상과 같은 2차상의 형성과 더불어 Ferrite(α)상과 Austenite(γ)상의 상균형에 따른 미세조직에 강하게 의존되기 때문으로 생각된다²⁾. 일반적으로 슈퍼듀플렉스강의 우수한 내식성은 α/γ 상의 비가 1:1에 가깝고, 또 σ 상과 같은 2차상들이 없을 때이지만, 열간가공된 재료나 용접이음부에는 부적절한 열처리로 인해 여러 가지 2차상들이 석출되면 내식성에 문제점이 생긴다²⁾. 2차상들 중 특히 σ 상은 600~1000°C에서 짧은 노출에도 불구하고 빠른 석출로 인해 부식저항 감소에 큰 영향을 주는데, 이러한 이유는 σ 상이 안정한 공식(Pitting)의 핵으로 쉽게 작용하기 때문이다³⁾. 스테인리스강의 전기화학적 부식의 종류는 균일부식, 공식부식 및 입계부식의 3가지로 크게 나눌 수 있는데, 이 중에서 공식은 급속한 전과속도 때문에 균일부식(Uniform corrosion)보다 더 심각한 부식현상이며⁴⁾, 슈퍼듀플렉스강을 ER2594로 다층용접할 때 σ 상의 석출량이 많아지면 내식성이 크게 저하될 수 있어 용접입열과 층간온도의 제한은 필수적이다⁵⁾. 이에 따라 중요 성분의 함량을 조절하거나 또는 용접 후 용체화어닐링하여 합금성분을 균일 고용시켜 공식저항을 개선시키고 있다⁴⁾. 한편, 듀플렉스강의 입계부식(Intergranular corrosion)은 일반적으로 적다고 할 수 있지만, 다층용접을 실시하거나 용착금속(Deposited metal)에 σ 상이 많이 석출되는 조건이 되면 강의 부동태가 약해져 입계부식이 쉽게 발생할 수 있기 때문에 직경이 크고 두께가 큰 파이프와 봉의 용접이 제한되고 있는 실정이다⁶⁻⁸⁾. 그러나 σ 상이 부식특성에 미치는 이러한 연구들은 대부분 단편적이며, ER2594 용착금속만을 이용하여 전기화학적 부식특성에 미치는 σ 상 석출량의 영향을 균일부식, 공식, 입계부식에 대해 종합적으로 비교·조사한 연구는 없다. 따라서 본 연구에서는 ER2594의 용착금속을 제작, 1050°C에서 용체화어닐링 한 후 700~900°C에서 시효시간을 변화시킬 경우 σ 상의 석출량이 전기화학적 균일부식, 공식 및 입계부식 특성에 미치는 영향을 종합적으로 비교·조사하였다.

2. 실험방법

Table 1 Chemical composition(wt.%) of ER2594

C	Si	Mn	N	Ni	Cr	Mo	Fe
≤ 0.04	≤ 1.0	≤ 2.5	0.2~0.3	8.0~10.5	24.0~27.0	2.5~4.5	Bal.



Fig. 1 Bead appearance of multi-pass welding

용착금속 시료는 $\Phi 2.4$ 의 ER2594를 사용, Gas tungsten arc 용접으로 Fig. 1과 같이 10 패스(Pass)의 다층용접을 실시하여 제작하였다. 이 때 용접은 용접전류 190A, 아크전압 13V, 용접속도 14cpm, 와이어 송급속도 20cpm 및 100% Ar의 차폐가스를 사용하였고, 층간온도⁵⁾는 150°C로 하였다. 사용한 ER2594의 화학조성은 Table 1과 같다. 용착금속 시료는 1050°C에서 용체화 어닐링하고 수냉 후 700, 800, 900°C에서 각각 5분, 15분, 60분, 300분 동안 시효처리하고 공냉하였다. 미세조직의 관찰은 Murakami 시약을 사용하였다. 그리고 σ 상과 α 상의 석출량은 화상분석기(Techsan TDI PLUS)로 조직사진에서 측정된 체적분율로 표시하였으며, 또 σ 상의 화학조성은 SEM-EDX로 분석하였다. 시효 열처리 후의 분극시험은 Model 263A의 Potentiostat을 사용하였으며 표준전극은 포화감홍전극(SCE), 기준전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 균일부식은 유지온도 30°C의 0.5M H₂SO₄ 용액에서 20mV/min의 주사속도로 동전위분극시험을 실시하여 부식전류밀도 I_{cor} 과 부동태유지전류 I_{pass} 를 측정하였고, 공식부식 시험은 40°C의 3.5% NaCl 용액에서 주사속도 20mV/min로 하여 공식전위(Pitting potential)를 측정하였다. 또 입계부식시

험은 DL-EPR법을 적용, 30°C의 2M H₂SO₄+0.01M KSCN+0.5M NaCl의 혼합용액 내에서 100 mV/min의 일정 주사속도로 측정하였다⁸⁾. 이 때 입계예민화도(Degree of Sensitization, DOS%)⁹⁾는 활성주사 시의 최대 양극전류밀도값(I_a)과 역주사 시의 최대 전류밀도값(I_r)의 비인 I_r/I_a로 계산하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용착금속의 미세조직

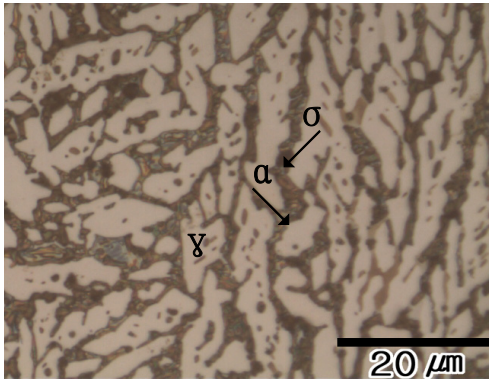


Fig. 2 Optical micrograph of a deposited metal obtained after aging at 700°C for 60min.

Fig. 2는 용착금속 시료를 1050°C에서 어닐링 후 700°C에서 60분 동안 시효 열처리한 경우의 광학현미경 조직을 대표적으로 나타낸 것이다. 700°C 15분까지의 시효에서는 α와 γ의 2상만 존재하고 σ상은 존재하지 않았으나, 60분 이상에서는 Fig. 2에서와 같이 α상과 γ상의 경계에 짙은 갈색의 둥근 형태로 보이는 σ상이 나타남을 알 수 있다. σ상의 화학조성은 EDX로 분석한 결과, Fe-Cr-Mo의 화합물¹⁰⁾로 확인되었다.

3.2 시효처리에 따른 σ와 α상의 체적분율

Fig. 3은 700°C, 800°C, 900°C의 시효온도에서 시효시간을 각각 변화시킨 경우 측정된 σ상과 α상의 석출량을 체적분율로 나타낸 것이다. 일정 시효온도에서 시효시간의 증가로 σ상의 체적분율은 대체적으로 증가하는 경향을 보이고 있고, α상의 체적분율은 이와 반대로 감소하는 경향을 보이고 있다. α상의 체적분율이 감소하는 이유는

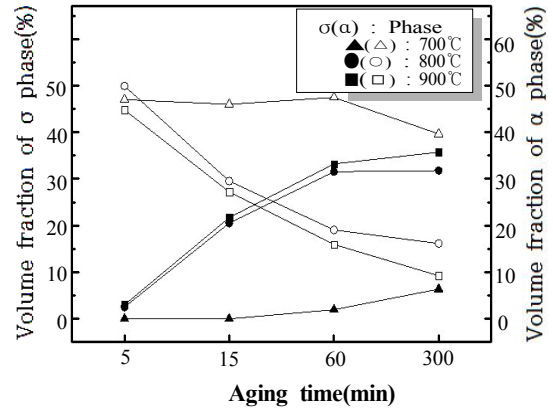


Fig. 3 Volume fraction of sigma(σ) and ferrite(α) phase with aging temperatures and times

$\alpha \rightarrow \sigma + \gamma_2$ 로 공석변태하기 때문이다.¹¹⁾ 700°C의 시효에서 15분까지는 시효시간의 증가에 따른 σ상의 체적분율을 증가는 800°C나 900°C에 비해 훨씬 적은 것을 알 수 있다. 이러한 이유는 800°C나 900°C에 비해 700°C는 시효온도가 상대적으로 낮아 σ상의 석출이 적어지기 때문이다. 한편, 800°C로 시효온도가 상승되면 σ상의 체적분율은 700°C에 비해 크게 상승하지만, 900°C의 경우와 비슷한데, 이는 900°C가 800°C보다 시효온도가 더 높아 확산을 더 증가시키기 때문에 σ상의 일부가 기지로 재고용되는 현상이 더 커지기 때문으로 생각된다.

3.3 균일부식(Uniform corrosion)

Fig. 4는 800°C에서 시효시간에 따라 측정된 분극곡선을 대표적으로 나타낸 것이며, Table 2는 Fig. 4의 분극곡선에서 측정된 부식전류밀도 I_{corr}와 부동태유지전류 I_{pass} 값들을 시효온도와 시간에 따라 종합적으로 나타낸다. Fig. 4의 분극곡선은 시효온도와 시간에 관계없이 모두 활성-부동태의 천이형태가 잘 나타나 있으며, 또 부동태유지영역의 전위 크기는 모두 약 1000mV 근방임을 알 수 있다. 그러나 천이구역에서는 전류밀도의 변화가 약간 나타나는데, 이러한 이유는 황산(H₂SO₄)용액의 사용과 더불어 시효에 따른 α와 γ 상의 상균형에 변화가 일어나기 때문이며, 또 용접금속의 Ni 함량도 충분하지 않아 중간 농도의 황산 같은

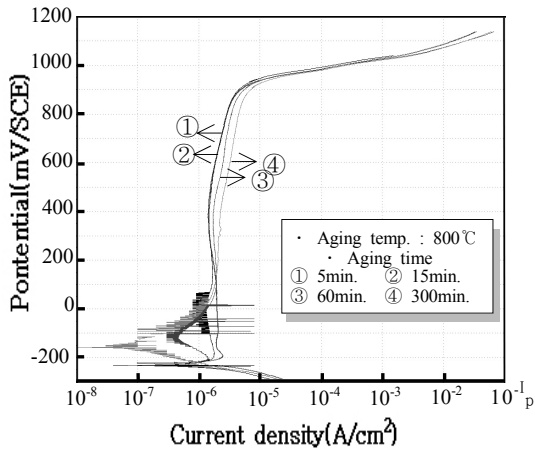


Fig. 4 Anodic polarization curve of uniform corrosion test in a solution of 0.5M H₂SO₄

강한 환원성 환경에서는 부식저항성이 낮고, 계면에서 α상이 활성화되어 부식이 빠르게 진행되기 때문으로 생각된다.¹² Table 2의 I_{pass} 값은 시효온도와 시간에 따른 σ상의 체적분율과 관계없이 거의 일정하나, I_{corr} 값은 700~900°C의 시효온도에서 유지시간이 60분 이상 일 때는 약간 감소됨을 알 수 있어 부식저항은 약간 증가하였다고 볼 수 있다. 그러나 5분과 15분의 단시간 시효에 비해 큰 차이가 없어 I_{corr} 값이나 I_{pass} 값은 σ상보다는 α상의 석출량이 더 큰 영향을 미쳤다고 볼 수 있다. 이러한 이유는 Fig. 3에서 알 수 있는 바와 같이, 60분 이상 시효 할 경우는 대음극(Large cathode)으로 작용하는 γ상에 비해 소양극(Small

Table 2 I_{corr} and I_{pass} values with aging temperatures and times

Temp.	Time(min.)	$I_{corr}(A/cm^2)$	$I_{pass}(A/cm^2)$
700°C	5	1.36×10^{-6}	1.92×10^{-6}
	15	1.24×10^{-6}	1.89×10^{-6}
	60	2.14×10^{-7}	1.91×10^{-6}
	300	3.77×10^{-7}	2.12×10^{-6}
800°C	5	1.75×10^{-6}	1.34×10^{-6}
	15	1.31×10^{-6}	1.38×10^{-6}
	60	2.76×10^{-7}	1.63×10^{-6}
	300	2.91×10^{-7}	1.98×10^{-6}
900°C	5	1.24×10^{-6}	1.28×10^{-6}
	15	7.19×10^{-7}	1.37×10^{-6}
	60	2.64×10^{-7}	1.22×10^{-6}
	300	8.83×10^{-7}	1.61×10^{-6}

anode)으로 작용하는 α의 석출량이 상당히 적게 나타나기 때문인데, 이는 듀플렉스강의 조직 중에 α량이 많아지면 부식속진 현상이 감소하여 균일 부식저항이 증가한다는 연구¹³⁾ 내용과 유사하였다.

3.4 공식(Pitting corrosion)

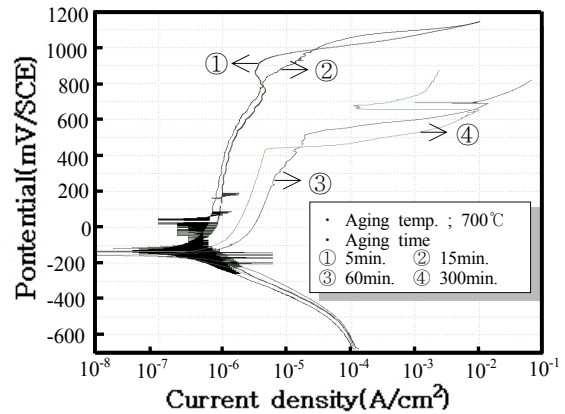


Fig. 5 Anodic polarization curves at 700°C in different times

Fig. 5는 700°C에서 시효할 경우, 시효시간 변화에 따라 측정된 분극곡선을 대표적으로 나타낸 것이다. 분극곡선의 형태는 활성-부동태의 전이과정을 거치지 않고 부동태 상태에서 공식과 같은 과부동태 형태로 되는 전형적인 형태를 잘 보여주고 있다.⁹⁾ Fig. 5의 세로축에 나타난 공식전위는 양극전류가 국부부식의 개시와 함께 급격히 증가하는 전위로, 이 값이 낮으면 공식에 대한 저항성이 낮고 또 이 값이 높으면 공식에 대한 저항성이 높다.¹⁴⁾ Table 3은 이러한 분극곡선에서 측정된 공식전위 값들을 종합적으로 나타낸 것이다. Table 3에서와 같이 공식전위는 일정 시효온도에서 시간이 증가할수록 대체적으로 약간 감소하는 경향을 보이고 있다. 특히 5분의 단시간으로 시효할 경우는 각 시효온도에 관계없이 공식전위는 모두가 가장 높은 양(+)의 값을 나타내고 있어 단시간 동안 시효 할 경우는 장시간 시효할 경우에 비해 상대적으로 공식저항이 더 우수하다고 볼 수 있다. 이러한 이유는 단시간의 시효로 σ상의 석출이 감소되기 때문으로 생각된다.¹⁵⁾ 한편, 800°C와 90

0°C에서 시효할 경우에는 시효시간이 15분 이상으로 증가하면 공식전위 값이 약간씩 감소됨을 알 수 있는데, 이러한 이유는 시효시간의 증가로 인해 σ 상의 석출이 증가하기 때문으로 생각된다. 이와 같이 국부부식 형태인 공식부식은 시효온도와 시간의 증가에 따른 σ 상 석출의 영향이 상당히 큰 것에 비해 전면부식인 균일부식은 σ 상보다 α 상의 석출량이 더 큰 영향을 미쳤다.

Table 3 Pitting potential with aging temperatures and times

Temp.	Time(min.)	Pitting potential(mV/SCE)
700°C	5	+923.9
	15	+843.5
	60	+512.5
	300	+446.6
800°C	5	+895.3
	15	+497.7
	60	+428.4
	300	+429.6
900°C	5	+860.7
	15	+539.6
	60	+500.1
	300	+468.1

3.5 입계부식(Intergranular corrosion)

Fig. 6은 700°C 시효 시 시효시간에 따른 DL-EPR 곡선을 대표적으로 나타낸 것으로, 부동태에서 활성태로의 역주사 시 재활성피크가 잘 나타나 있다. 재활성피크의 크기는 합금원소인 Cr의 고갈정도에 민감하기 때문에 입계부식 감수성을 나타내는 입계예민화도(DOS%)는 활성전류 피크에 대한 재활성 전류 피크의 비로 나타낼 수 있다.⁹⁾ 재활성 현상은 일반적으로 Cr 고갈 구역 위의 부동태 피막이 우선적으로 파괴되는 현상으로, 이 구역은 Cr 탄화물이나 σ 상의 석출에 의하여 만들어지기 때문에 이 구역의 근방은 Cr 함량이 적어져 입계부식이 쉽게 발생한다.⁸⁾ Table 4에 Fig. 6의 DL-EPR 시험에서 측정한 결과를 시효온도와 시간에 따라 종합적으로 나타내었다.

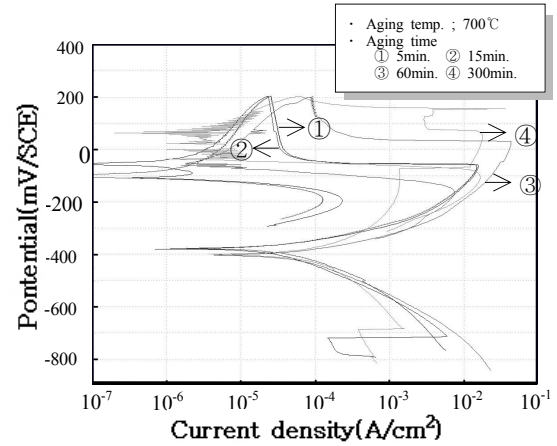


Fig. 6 DL-EPR curves of weld metal aged at 700°C in different aging times

Table 4 DL-EPR test results of super duplex stainless steel weld metal

Temp. (°C)	Time (min.)	Ia (mA/cm²)	Ir (mA/cm²)	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	10.50
	15	39.58	9.51	24.03
	60	43.53	4.61	10.59
	300	45.11	2.97	6.58

Table 4에서와 같이 700°C의 시효에서는 시효시간의 증가로 DOS%가 증가하는 경향을 보이나 60분까지는 DOS%의 증가가 크지 않은 것을 볼 수 있다. 이러한 이유는 700°C에서 σ 상의 석출이 적기 때문이며, 또 800°C에서 시효시간의 증가로 DOS%가 증가하는 경향은 700°C의 경우와 유사함을 알 수 있다. 이에 비해 900°C에서 15분의 시효까지는 DOS%가 증가하는 경향을 보이지만, 60분과 300분에서는 DOS%가 오히려 약간 감소되어 있음을 알 수 있다. 이러한 이유는 σ 상의 석출로

고갈되었던 Cr, Mo 성분이 900°C의 높은 시효온도에서 장시간 유지됨에 의해 기지 주위로부터 Cr 과 Mo이 쉽게 확산되어와 입계부식이 감소하기 때문으로 생각된다.¹⁶⁾ 이상과 같이 입계부식은 900°C의 시효온도에서 60분 이상 장시간 유지하는 경우를 제외하면 σ 상의 석출량이 공식에 미치는 영향과 유사한 부식특성을 나타내었다.

4. 결 론

본 연구는 ER2594 용착금속의 전기화학적 부식 특성에 미치는 σ 상 석출량의 영향을 균일부식, 공식 및 입계부식에 대해 종합적으로 비교·조사하였으며, 이의 결과는 다음과 같다.

1) 부식전류밀도 I_{corr} 는 700°C~900°C에서 시효시간이 60분 이상일 때 약간 감소하였으나, 부동태 유지전류밀도 I_{pass} 는 모두 유사하게 나타나 균일부식은 σ 상보다는 α 상의 석출량이 더 큰 영향을 미쳤다.

2) 공식전위는 σ 상의 석출량이 증가함에 따라 감소하는 경향을 나타내었다.

3) 입계예민화도(DOS%)는 700°C, 800°C의 시효에서는 σ 상의 석출량 증가로 증가하는 경향을 보였으나 900°C, 60분 이상의 시효에서는 오히려 감소하였다.

4) σ 상의 석출량은 공식 및 입계부식에는 큰 영향을 미쳤으나, 균일부식에는 거의 영향을 미치지 못하였다.

후 기

이 논문은 부경대학교 자율창의학술연구비(2015년)로 연구되었음.

References

1. Kobelco Welding Today, 2010, "Superior Welding Consumable for Super Duplex Stainless Steel", Vol. 13, No. 2. p. 1.

2. S. S. M. Tavares et al., 2007, "Characterization of microstructure, chemical composition, corrosion resistance and toughness of a multipass weld joint of super duplex stainless steel UN S32750", Materials Characterization, Vol. 58, pp. 610-616.

3. Bo Deng et al, 2009, "Evaluation of localized corrosion in duplex stainless steel aged at 850°C with critical pitting temperature measurement", Electrochemica Acta, Vol. 54, pp. 2790-2794.

4. Z. Cvijovic et al, 2006, "Microstructure and pitting corrosion resistance of annealed duplex stainless steel", Corrosion Science., Vol. 48, pp. 3887-3906.

5. Damian J and Kotecki, 2009, "Some pitfalls in welding duplex stainless steels", Stainless Steel World, December, pp. 51-57.

6. K. Ravindranath and S. N. Malhotra, 1995, "The Influence of Aging on the Intergranular Corrosion of 22Cr-5Ni Duplex Stainless Steel", Corrosion Science, Vol. 37, No. 1, pp. 121-132.

7. SC. Duret-Thual, M. Bonis et al., 1999, "Application of the EPR method to duplex stainless steels", Materials and Corrosion, Vol. 52, pp. 37-44.

8. B. Gideon, L. ward and G. Biddle, 2008, "Duplex Stainless Steel Welds and their Susceptibility to Intergranular Corrosion", Journal of Materials & Materials Characterization & Engineering, Vol. 7, No. 3, pp. 247-263.

9. N. Lopez, M. Cid, M and Puiggali, 1999, "Influence of σ -phase on mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel", Corrosion Science, Vol. 41, pp. 1615-1631.

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. 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.
12. IMA, 2009, “Practical Guidelines for the Fabrication of Duplex Stainless Steels” 2nd edition, IMO 1999~2009.
 13. J. H. Potgieter, P. A. Olubambi et al., 2008, “Influence of nickel additions on the corrosion behaviour of low nitrogen 22% Cr series duplex stainless steels”, *Corrosion Science*, Vol. 50, pp. 2572-2579.
 14. Franc Tehovnik, Boris Arzensek et al., 2011, “Microstructure Evolution in SAF 2507 Super Duplex Stainless Steel”, *Materials and Technology*, Vol. 45, No. 4, pp. 339-345.
 15. J. H. Lee, G. J. Seo, B. H. Jung and C. Y. Kang, 2014, “Effect of Aging Treatment on Pitting Corrosion of Super Duplex Stainless Steel Weld Metal”, *Journal of the Korean Society of Power System Engineering*, Vol. 18, No. 2, pp. 70-76.
 16. N. Ebrahimi et al., 2011, “Correlation between critical pitting temperature and degree of sensitization on alloy 2205 duplex stainless steel”, *Corrosion Science*, Vol. 53, pp. 637-644.