슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강 (UNS S31254)의 용접 및 용접 후 열처리 상태에서의 부식거동

조동민¹ · 박진성¹ · 정원기¹ · 홍승갑² · 김성진^{1,*}

¹순천대학교 신소재공학과

²포스코 기술연구원

Corrosion Behaviors of Super Austenitic Stainless Steel Weld Joints in the As-Welded and Post Weld Heat Treated States

Dong min Cho¹, Jin-seong Park¹, Won Ki Jeong¹, Seung Gab Hong², and Sung Jin Kim^{1,*}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Sunchon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea

²POSCO Technical Research Laboratories, Pohang 37859, Republic of Korea

Abstract: The corrosion behaviors of a combined weld (plasma, gas tungsten arc) joint in a super austenitic stainless steel pipe were investigated using a range of experimental and analytical methods. To ensure superior corrosion resistance, a Ni-based super alloy (Inconel 625) was employed as the welding material only in the gas tungsten arc welding (GTAW). Nevertheless, pitting corrosion occurred preferentially around the sigma phase which had been precipitated in the interdendritic region of the GTAW. This indicated that the Inconel 625, which has a higher pitting resistance equivalent number (PREN), became even more susceptible to pitting corrosion than the base metal (BM). The higher Fe content in the Inconel 625 due to the dilution of Fe, supplied by the leading plasma arc welding, may increase the driving force for the precipitation of sigma phase. It was also revealed that the post weld heat treatment conducted at 1050~1150 °C effectively reduced the fraction of sigma phase precipitated in the weld. Even after such heat treatment, however, pitting corrosion occurred unexpectedly in the center region of the BM. This may be due to additional precipitation of the sigma phase in the BM, caused by inadequate control of the cooling rate during heat treatment at the industrial site.

(Received February 10 2021; Accepted March 28, 2021)

Keywords: corrosion, pitting, super austenitic stainless steel, sigma phase, PWHT

1. 서 론

최근, 선박에서 배출되는 이산화탄소, 황산화물(SO_x) 및 질소산화물(NO_x) 등의 배출량이 지속적으로 증가함에 따라 대기오염으로 인한 금속기반 구조물 등 구조재료의 부식과 노화로 인한 문제가 지적되고 있다. 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)는 이에 대한 문제 해결을 위해 2020년 1월부터 배출 규제해역 외 모든 해역의 선박에서 배출되는 황 함유량을 3.5% (m/m)에서

0.5% (m/m)로 감소시키는 등 규제를 대폭 강화하였다 [1]. 메탄올(methanol), 액화 천연가스(liquefied natural gas, LNG) 및 유화 연료(emulsified fuel) 등 연료 내 황 함유량을 낮추어 황산화물, 질소산화물 등의 배출량을 감소시키기 위해 전처리 방법이 활용될 수 있다 [2]. 또한, 후처리 방법으로 습건식 스크러버(wet scrubber or dry scrubber)를 설치할 수 있으며, 특히 정화효율이 상대적으로 높은 스크러버의 경우 산업 내 수요가 지속적으로 증가하는 추세에 있다 [3]. 또한, 개방형 스크러버의 경우 황산화물이 다량 함유된 가스 정화 시 해수가 이용됨에 따라, 부식 구동력이 높은 환경 내 장기적 고내식 특성을 보증할 수 있는 소재가 요구되며, 경제성 측면에서 슈퍼 타입의 오스테나이트계 스테인리스 강재의 적용가능성이 높게 평가되고 있

- 조동민·정원기: 석사과정, 박진성: 박사과정, 홍승갑: 연구원, 김성진: 교수

*Corresponding Author: Sung Jin Kim

[Tel: +82-61-750-3557, E-mail: sjkim56@scnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

다 [4,5]. 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재는 일반 오스테나이트계 스테인리스 강재(UNS S30400 및 S31600 등) 대비 Cr, Mo, Ni, N 등의 원소가 추가로 첨가되어 강재 표면에 형성되는 부동태 피막의 안정도가 높고 부식 환경 내 적용 수명이 높은 것으로 간주되고 있다 [7-10]. 실제 산업에서는 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재를 대상으로 용접공정을 통해 부품 및 설비 등으로 제작할 수 있는데, 이 경우, 모재와 용접부간 화학적 조성 및 입열량을 비롯한 용접조건에 따라 기계적 물성뿐 아니라 부식특성이 크게 달라질 수 있다 [10-14]. 용접 수행 시 입열량 등 용접조건에 따라 용접부 및 열영향부 영역 내 다양한 이차상들이 석출될 수 있는 것으로 알려져 있다. 주로 용접부 내 석출되는 이차상으로는 라베스(laves), 시그마(sigma, σ), 크롬질화물(CrN , Cr_2N) 등이 존재하며 [15-22], 열영향부의 경우, 대표적으로 크롬탄화물(Cr_3C_2 , Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6) [23-26] 등이 존재한다. 이와 같은 이차 석출물은 소재 내 기계적 특성 및 내식성 열화의 주요원인으로 보고되고 있다. 최근, 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재의 용접 재료로서 기계적 특성 및 우수한 내식성 보증이 가능한 Ni 기반의 Inconel 계 합금의 적용이 고려되고 있지만, 이 경우에도 모재와 용접부 간 화학적 조성 차이에 기인한 상이한 이차상 석출 및 내식성 열화 가능성이 존재할 수 있다. 더욱이 일정 두께 이상의 강재를 대상으로 두 가지 상이한 용접 프로세스를 결합하여 2 pass로 용접하는 combined 용접 적용 시 강재 위치별로 적용된 용접 프로세스가 상이하여 이차상의 석출거동 및 부식거동의 차이가 나타날 수 있으므로 이에 대한 보다 깊이 있는 학술적 논의가 수반되어야 할 것이다. 따라서 고합금계 용접재료가 적용된 용접부의 경우에도 이차상의 형성을 저감시키기 위해 용접 후 열처리(post weld heat treatment, PWHT)가 수행되어지고 있다 [28-31]. 하지만 실제 산업 내에서 후 열처리 수행 시 용접부 뿐만 아니라 모재 영역 또한 열이력을 받기 때문에 후 열처리 및 냉각까지의 프로세스 과정에서 발생하는 미세조직적 변화와 이에 수반되는 부식거동의 변화를 보다 명확히 이해할 필요가 있다.

본 연구에서는 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스(UNS S31254) 강재를 대상으로 플라즈마 아크 용접(plasma arc welding, PAW)과 가스 텅스텐 아크용접(gas tungsten arc

welding, GTAW)으로 2 pass 용접을 적용하였다. 용접 후 각 적용 용접별, 용접부의 부식거동 분석과 함께, 용접 후 열처리 전후에 따른 이차상 석출거동 차이 측면에서 공식개시에 대한 메커니즘적 원인을 규명하고, 고내식 특성 보증을 위한 용접 후 열처리 최적화 조건에 대한 바람직한 방향에 대해 제시하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편의 화학적 조성 및 용접 및 후 열처리 조건

본 연구에 사용된 시편은 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 UNS S31254 파이프 강재로 시편의 대략적인 화학적 조성을 표 1에 나타내었다. 용접의 경우, root pass에 PAW (제살용접, 대략 9.2 kJ/cm)를 수행하였고 cap pass에 GTAW (대략 5.6 kJ/cm)를 수행한 2 pass로 수행하였으며, GTAW에 국한하여 Inconel 625 용접재료가 사용되었다. 그림 1(a)는 실제 combined 용접 후 시편 형상을 보여주며, 그림 1(b)는 파이프 시편 단면부의 모식도로 용접부 및 모재 영역의 개괄적 형상을 나타낸다. 용접 후 열처리의 경우, 선행문헌 [32]을 토대로 동일 소재 내 효과적인 이차상의 제거를 위해 1050~1150 °C의 온도범위를 선정하여 10분간 유지 후 급냉하는 방식을 채택하였다.

2.2 동전위 분극 및 임계공식 온도 실험

시편의 부식거동 분석을 위해 전기화학적 동전위 분극실험(potentiodynamic polarization)을 수행하였는데 ASTM G48-C [33]에 명시되어 있는 규격용액(6% FeCl_3 + 1% HCl) 내 시편을 노출시켰으며, 3전극 기반으로 실험이 진행되었다(그림 2(a)). 기준전극(reference electrode, RE)과 상대전극(counter electrode, CE)은 각각 포화칼로멜 전극

Fig. 1. (a) Macro observation and (b) cross-section schematics of the specimen.

Table 1. Chemical compositions (wt %) of the tested specimen.

	Fe	Ni	C	Cr	Mo	N	Cu	Nb	Mn	Si
UNS S31254	Bal.	17.5~18.5	≤0.02	19.5~20.5	6~7	0.15~0.2	0.5~1	-	≤1.0	≤0.8
Inconel 625	<5.0	Bal.	≤0.1	15.0~25.0	5.0~10.0	-	-	2.15~5.15	≤0.5	≤0.5

Fig. 2. Schematic diagram of (a) electrochemical corrosion test cell and (b) specimen preparation for the corrosion test.

(saturated calomel electrode, SCE)과 고밀도의 graphite 전극이 사용되었다. 개방회로 전위(open circuit potential, OCP) 대비 -0.2 V ~ 1.2 V 의 전위구간에서 0.5 mV/s 의 전위 상승속도로 전류밀도를 측정하였다. 전기화학적 실험을 위해 우선 각 시편을 절단하여 그림 2(b)와 같이 구리테이프를 후면에 부착하여 마운팅을 실시하였다. 마운팅 후 SiC paper를 이용하여 # 2000까지 단계적으로 연마 후 다이아몬드 서스펜션을 이용하여 $1\text{ }\mu\text{m}$ 까지 micro-polishing을 수행하였으며, 연마 후 시편과 레진 사이 계면의 틈 부식을 방지하기 위해 teflon bond를 통해 실링 처리 후 건조하였다. 동전위 분극실험 이외에 추가적으로 내식성 비교를 위해 임계공식 온도(critical pitting temperature, CPT) 실험을 수행하였다. 임계공식 온도 실험은 ASTM G150 [34]에 입각하여 1 M NaCl 용액 내 1분당 $1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 승온 속도로 $+700\text{ mV}_{\text{SCE}}$ 로 정전위를 인가하는 것이 일반적이지만, 실험에 사용된 소재의 경우 매우 높은 고내식 특성으로 상기 규격실험 조건 하에서 공식이 발생하지 않아 비교가 불가능하였다. 이에 따라 동일 용액 내 $+900\text{ mV}_{\text{SCE}}$ 전위를 인가하여 실험을 수행하였으며, 승온과 동시에 일정한 전위 인가 시 전류밀도가 $100\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 를 60초 초과할 때의 온도를 임계공식 온도로 결정하였다. 각 실험은 재현성 확보를 목적으로 최소 3회의 반복실험을 수행하였고 대표할 수 있는 실험 결과를 본문에 나타내었다.

2.3 침지형 공식실험 및 실험 후 미세조직 관찰

앞서 언급한 전기화학 기반 실험 이외에 부식 환경 내

일정시간 동안 침지하여 시편 표면에 발생된 공식을 거시적으로 관찰하였다. 또한, ASTM G48을 토대로 광학현미경 $\times 20$ 배율로 공식 관찰이 일반적이거나 $\times 50$ 배율로 보다 보수적인 조건으로 공식발생 관찰을 수행하였다. 이와 같은 침지형 공식실험 또한 ASTM G48-A ($6\% \text{ FeCl}_3$) 용액 내에서 재현성 확보를 목적으로 최소 3회 이상 수행하였으며, 각각 $30, 40, 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 72시간 동안 침지하였다. 침지 이후 표면에 형성된 공식의 유무를 확인하고, 공식발생 지역을 관찰하였다. 또한, 일련의 부식실험 후 미세조직 관찰 및 이차상 성분 분석을 위해 전계 방사형 주사전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 및 에너지 분산형 분광분석법(energy dispersive spectroscopy, EDS)이 사용되었으며, 전자탐침 미세분석기(electron probe micro analyzer, EPMA)를 활용하여 이차상 입자 내 Cr, Mo, Ni, Fe의 성분함량을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용접 후 열처리 전후 시편 미세조직 관찰

그림 3(a)는 선행 용접으로 PAW를 적용(하단부)하여 제살용접 하였으며, 동시에 Inconel 625 재료를 GTAW로 후행 용접(상단부)한 2 pass 용접 시편의 단면부 macro 이미지를 보여준다. 용접 후 미열처리 시편(그림 3(b, c))과 열처리 시편(그림 3(d, e))은 모재와 접하는 면의 수직 한 방향으로 성장한 덴드라이트 조직이 관찰되었으며, 미열처리 시편의 경우 용접부 전 영역에서 interdendritic 구간 내 미세 이차상이 관찰되었는데 이는 용접 직후 빠른 냉각속도로 인해 dendrite core 외부로 배출된 용질원자의 편석에 기인한 석출현상으로 추측해볼 수 있다. 또한, 용접 후 열처리를 수행한 시편의 경우에는 석출된 이차상의 분율 및 크기가 현저히 감소되었다. 용접 후 열처리를 수행함에도 불구하고 용접 후 열처리 시편 GTAW 영역(상단부) 내(그림 3(d)) 이차상이 미량 잔존하고 있으나, PAW 영역(하단부) 내에서는(그림 3(e)) 이차상의 존재 확인이 쉽지 않았다. 즉, 본 연구에서 수행한 용접 후 열처리 공정에는 상기 언급한 석출 이차상의 재용해를 통해 그 분율을 저감시키는 효과가 충분히 존재함을 알 수 있다.

3.2 후 열처리 전후에 따른 공식실험 및 전기화학적 부식평가

그림 4는 ASTM G48-A ($6\% \text{ FeCl}_3$) 용액 내 시편을 각각 $30, 40, 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 72시간 동안 침지 후의 단면 이미지를 보여준다. 용접 후 미열처리 시편은 모든 온도영역

Fig. 3. (a) Cross-section macro image of the specimen, ((b) and (c)) microstructures of GTAW and PAW regions in the as-welded condition, respectively, and ((d) and (e)) microstructures of GTAW and PAW regions after PWHT, respectively.

	30 °C	40 °C	50 °C
As Weld			
After PWHT			

Fig. 4. Cross-section observations of specimens in as-welded and post weld heat treated conditions after immersion test in reference to ASTM G48-A.

에서 용접부 내 공식이 발생된 반면, 후 열처리를 수행한 시편의 경우 30 °C의 온도에서 공식이 관찰되지 않았다. 또한, 40 °C의 온도에서는 일부 시편에 국한하여 공식이 발생되었고, 50 °C의 침지 온도에서는 대부분의 용접부 내 공식이 발생되었다. 발생한 공식은 대부분 시편의 두께방향 중심부를 기준으로 상부영역에 집중되어 있음을 알 수 있다. 기본적으로 공식의 발생은 3.1절에서 언급한 용접 후 이차상의 석출에 기인한 성분 불균일 분포와 밀접한 관련이 있을 것으로 판단된다. 본 침지실험을 통한 공식 유무 평가와 함께 전기화학적 실험을 기반으로 한 정확한 공식 개시점 관찰을 토대로 부가적인 논의를 진행하고자 한다. 우선 동전위 분극실험 및 임계공식 온도 측정 실험을 통해 도출된 결과를 그림 5에 나타내었는데, 동전위 분극실험 결과 용접 후 열처리 시편은 상대적으로 전류밀도가 감소함을 확인할 수 있다. Kim의 선행문헌 [35]에 따르면, 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재 대상 제살용접 시 interdendritic 내 이차상 석출에 따른 인근영역의 Cr 및 Mo의 국부적인 고갈이 부식환경 내 공식 개시점 형성에 결정적 역할을 하는 것으로 보고되었다. 또한, 후 열처리를

통해 이차상 인근영역의 국부적인 Cr 및 Mo의 성분 고갈 정도를 일부 감소시키는 방법으로 내식성의 향상이 가능함을 증명하였다. 본 연구에서 수행한 용접 조건은 선행연구 [35]에서의 단일패스 제살용접 조건과 상이하어 동일한 메커니즘으로 적용하기 힘들 수 있으나 본 연구의 용접 후 열처리 공정을 통해 GTAW 내 존재하는 이차상의 크기 및 분율의 감소와 PAW 내 존재했던 이차상의 제거를 통한 내식성의 향상은 같은 맥락으로 이해가 가능하다. 그림 5(b)의 임계공식 온도 실험 결과 또한 침지 기반의 공식발생 유무 평가 실험 및 동전위 분극실험과 유사한 거동을 나타내었는데, 미열처리 시편 대비 열처리 시편의 임계공식 온도가 65 °C에서 72 °C로 상승함을 확인하였다. 내식성 개선에 대한 메커니즘적 원인규명을 보다 명확히 하기 위하여 미세조직 관찰 및 이차상에 대한 추가 분석을 수행하였고, 이는 뒷 절에서 상세하게 논의될 것이다.

3.3 공식개시점 관찰 및 이차상 분석

그림 6은 동전위 분극실험을 기반으로 하여 미세조직 내 공식개시점 관찰 및 공식 인근영역 이차상의 EDS point

Fig. 5. (a) Potentiodynamic polarization curves of welded joint in as-welded and post weld heat treated conditions, evaluated in a 6% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1% HCl solution, and (b) critical pitting temperature test curves of the two tested specimens, evaluated in a 1 M NaCl solution.

Fig. 6. ((a) and (b)) Cross-section view showing the pitting morphologies, ((c) and (d)) morphology observation and EDS analyses of the σ phase found in GTAW and PAW, respectively, and ((e) and (f)) morphology observation and EDS analyses of the σ phase found in GTAW and PAW in the post weld heat treated condition, respectively.

성분분석 결과를 보여준다. 용접 후 열처리 유무에 관계없이 대부분 GTAW 영역 내 interdendritic에서 공석이 발생되었음을 보여준다(그림 6(a), (b)). 용접 후 미열처리 시편은 열처리 시편 대비 높은 분율의 공석이 관찰되었다. 상기 언급한 바와 같이 interdendritic 구간 내 용질원자의 편석에 기인하여 석출된 것으로 추측되는 이차상은 EDS 성분분석 결과 Cr 및 Mo의 함량이 높은 σ 상으로 판단되며 3.2절에서 언급한 바와 같이 석출된 σ 상 인근 Cr

및 Mo의 결핍 [35]에 따라 공식이 개시되었음을 추측할 수 있다. 본 소재의 합금성분 (Cr 및 Ni 당량)을 기반으로 Schaeffler [36] 및 Delong diagram [37]에서 δ 상 형성 없이 γ 단상으로 응고되며 응고조직의 interdendritic 영역 내 Cr, Mo 등의 성분농화가 σ 상의 직접 석출을 야기하는 것으로 생각해 볼 수 있다. 하지만, UNS S31254 소재를 대상으로 Q. Wang [38]이 수행한 선행문헌에서는 Gulliver-Scheil 응고모델 하에서 소재의 실제 응고경로는

Fig. 7. Precipitation of the σ phase along the grain boundary in PAW region, analyzed by EBSD.

$L \rightarrow L + \gamma \rightarrow L + \gamma + \delta \rightarrow L + \gamma + \delta + \sigma$ 임을 나타내고 있고, 응고 초기, 고상 γ 의 형성 이후 고온 δ 상이 형성되며 응고 후반부에 σ 상이 추가 석출됨을 논의하고 있다. R. Marin [39]의 연구 또한, 응고과정 중 초기 γ 상 형성 이후 액상 내 Mo의 편석이 기인하여 interdendritic 영역 내 δ 상이 형성되며 추가 냉각과정에서 δ 상의 부분적 eutectoid 변태 ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$) 현상을 지적하며 이를 BSE 분석결과로 뒷받침 한 바 있다. Perricone의 선행연구에 [40] 따르면 용접 후 높은 냉각속도를 가지는 laser 용접부의 경우 상기 언급한 eutectoid 분해가 고온에서 일부 제한적으로만 이루어질 수 있으며 결국 상온 조직 내 준안정적 δ 상의 보유 가능성을 제시하였다. 본 연구에서 수행한 상온 조직의

EBSD 분석결과, δ 상의 분율이 0.2% 정도로 극히 낮은 수준으로 나타났다(그림 7). 상기 언급한 선행연구 결과들과 본 연구에서 수행한 EBSD 분석결과를 바탕으로, 본 소재의 응고과정과 σ 상 형성 거동은, 액상으로부터 초기 γ 상 형성 이후 interdendritic 영역 내 Cr 및 Mo의 편석이 이루어지고, 이곳에 일부 고온 δ 상의 형성 및 추가 응고과정에서의 eutectoid 변태 ($\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$)를 통해 σ 상이 석출되는 것으로 이해하는 것이 합리적이라 판단된다. 물론, 상온조직을 대상으로 한 상 분석 이외에 고온으로부터의 직접적인 응고경로 분석이 향후 추가로 이루어져야 할 것이다. 실제로 스테인리스강 내 σ 상의 석출은 강의 내식성 뿐 아니라 기계적 물성의 현저한 저하를 야기하는 것으로 보고되고 있다 [41-44]. 한편, 본 연구에서 특히 주목할 부분은, σ 상 내 Cr 및 Mo의 함량이 모재의 제철 용접에 해당되는 PAW 대비 GTAW에서 보다 높은 것으로 측정되었는데 Inconel 625 소재의 Cr 및 Mo의 함량이 모재 대비 높은 것을 일차적 원인으로 생각해 볼 수 있다. 뿐만 아니라, GTAW 영역 내 석출된 σ 상 내 Fe 함량이 Inconel 625 합금의 Fe 함량 (대략 5 wt %) 대비 현저히 높은 것으로 나타났는데, 이는 선행 PAW 영역 내 존재하는 Fe가 후행 GTAW 영역으로 농도구배를 따라 확산함에 기인한 결과로 판단해 볼 수 있다. C. C. Hsieh의 선행문헌 [45]에 따르면 높은 Fe 함량은 기지 내 Mo의 고용도를 감소시켜 σ 상 석출을 용이하게 하는 것으로 보고되고 있다. 이를 토대로 GTAW 영역에서 발생된 공식은 용접 시 PAW 영역으로부터 GTAW 영역으로 희석되어 확산한 Fe 성분으로 인해 σ 상 석출 구동력이 증가함에 따른 결과로 판단된다. 용접 후 열처리 시편의 경우 (그림 6(b, e,

Fig. 8. EPMA mapping of GTAW region in (a) as-welded and (b) after PWHT conditions.

Fig. 9. (a) Number and size of the σ phases found in four specimens, determined by an image analyzer, and (b) PREN values, calculated from the chemical compositions (Cr, Mo, and N) of the σ phases found in four specimens.

f) GTAW 영역 내 σ 는 미량 잔존하나 미열처리 시편 대비 σ 상 내 Mo 함량이 크게 감소된 것을 통해 σ 상의 부분적 재용해 거동을 추측할 수 있다. 추가로, 후 열처리에 따른 GTAW 영역의 성분분석 변화를 전자탐침 미세분석기(EPMA)를 활용하여 제시하였다(그림 8). 미열처리 시편의 용접부 내 석출된 σ 상의 경우 Mo 및 Cr의 함량이 매우 높게 측정되었으며, 열처리 후 σ 상의 크기 및 분율이 현저히 감소되었다. 이것이 결국 국부부식 저항성 향상으로 귀결되는 것인데, 이와 관련하여 후 열처리 유무에 따른 용접부 내 σ 상의 성분 차이를 정량적으로 파악하기 위해 일정영역 ($100 \times 100 \mu\text{m}^2$) 내 단위면적당 σ 상의 개수 및 σ 상의 평균 크기를 측정하여 그림 9(a)에 나타내었다. 그림 9(b)는 EDS 분석 결과를 바탕으로 공식저항당량지수(pitting resistance equivalent number, PREN) 값

을 다음 식 (1) [46,47]을 통해 도출하여 보여준다.

$$\text{PREN} = \% \text{Cr} + 3.3\% \text{Mo} + \% 16 \text{N} \quad (1)$$

미열처리 시편의 GTAW, PAW 영역 내 존재하는 σ 상의 PREN 값은 각각 107과 76으로 기지(matrix) 자체(PREN=51) 대비 높게 나타났는데, 이를 바탕으로 σ 상 인근영역의 Cr 및 Mo의 고갈에 따른 공식저항성 열위 정도를 추측해 볼 수 있다. 즉, 기지- σ 상 간 PREN 차이가 보다 큰 GTAW 영역에서 기지- σ 상 계면부 성분 결핍 정도가 높아 공식개시의 구동력이 상대적으로 높을 것으로 예상된다. 물론 σ 상 인근영역의 Cr 및 Mo 성분 결핍 정도를 정확히 측정하기 위해서는 투과전자 현미경(transmission electron microscope, TEM) 및 3차원 원자

Fig. 10. (a) Potentiodynamic polarization curves of the base metal before and after PWHT, evaluated in a 6% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1% HCl solution, and (b) critical pitting temperature test curves of the two tested specimens, evaluated in a 1 M NaCl solution.

탐침기(three dimensional atom probe, 3DAP) 등의 고분해능 기반의 추가 분석이 요구되며 이는 추후 세분화하여 추가 연구를 통해 규명해 볼 필요가 있다.

3.4 후 열처리에 따른 모재부 분석

실제 산업에서 적용되는 후 열처리 공정의 경우 용접부만의 선택적 열처리가 불가능하여 모재 또한 후 열처리 공정에 직접 노출될 수밖에 없다. 따라서, 모재만을 대상으로 후 열처리 유무에 따른 부식거동을 평가하기 위하여 침지형 공식실험, 전기화학적 부식실험 및 미세조직적 측면에서의 분석을 각각 수행하였다. 그림 10(a, b)는 후 열처리 전후 모재를 대상으로 침지형 공식실험, 동전위 분극실험 및 임계공식 온도 실험의 결과를 보여주고 있다. 모재 대상 50 °C의 온도에서 침지 후 거시적으로 관찰한 결과 후 열처리 시편의 중심부에서 공식이 관찰되었다. 동전위 분극실험의 경우 후 열처리를 수행한 시편의 전류밀도가 상대적으로 높게 나타났으며, 임계공식 온도 또한 83 °C에서 73 °C로 감소하는 결과가 도출되었다. 모재 단면 중심부의 내식성 열위에 대한 원인을 분석하기 위해 동전위 분극실험

결과를 기반으로 공식개시점을 관찰하고자 하였고 그림 11에 그 결과를 나타내었다. 후 열처리 전 시편(그림 11(a))과 달리, 후 열처리 후(그림 11(b))에는 단면 중심영역에서 σ 상의 추가 석출이 이루어졌음을 알 수 있다. 이는 EBSD 분석 결과(그림 11(c, d))에서 추가로 확인된다. 스테인리스강재 내 σ 상의 석출은 대략 650 °C와 1000 °C 사이의 온도영역에서 가능하며 [31], 1050~1150 °C의 후 열처리 온도조건 하에서는 σ 상의 석출에 대한 열역학적 구동력이 극히 낮을 것이라는 예상 하에서 모재 단면 중심부에서 σ 상의 추가 석출에 대한 원인은 열처리 공정 측면에서 생각해 볼 수 있다. 실제 산업현장 내에서 열처리 공정은 열처리 후 냉각라인까지의 과정에서 이동 속도 및 이동 거리와 같은 인자들의 조합으로 이루어져 있다. 이와 같은 인자들의 조합이 결국 열처리된 소재의 냉각속도를 좌우하며, 충분한 냉각속도로 제어되지 못하는 경우, σ 상과 같은 이차상의 추가 석출이 가능함을 예상할 수 있다. 이는 고내식 스테인리스 소재의 조관 및 용접 이후, 후 열처리 공정이 필요한 경우 열처리 후 냉각 시 시간온도 변태곡선 [32] (time temperature transformation curve, TTT curve)을

Fig. 11. SEM and EBSD images of the base metal: (a), (c) before PWHT and (b), (d) after PWHT.

고려하여 내식성 열위에 직접적 원인이 되는 이차상의 추가 석출을 최대한 억제할 수 있도록 공정조건을 제어하는 것이 필수적임을 시사한다.

요컨대 본 연구에서는 상이한 용접방법(용접프로세스 및 용접소재)이 적용된 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강을 대상으로 용접부 내 Fe 및 Mo 성분의 확산에 따라 형성되는 추가 석출물이 내식성에 미치는 영향을 심층적으로 분석하였고, Ni 기반 고합금계 용접금속 적용 시 고려해야 할 야금학적 요소를 제시하였다. 아울러, 실제 용접 후 열처리 공정에서 용접부 뿐만이 아닌 동일한 열이력과 냉각공정에 노출되는 모재부의 미세조직적 변화거동 및 내식 특성 변화에도 초점을 맞추어 우수한 내식성 확보를 위한 바람직한 후 열처리 공정 조건에 대한 방향성을 제시하였다.

4. 결 론

슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 (UNS S31254) 강재를 대상으로 PAW (선행)와 GTAW (후행)를 이용한 2 pass의 combined 용접 프로세스가 적용되었고, 용접 및 용접 후 열처리에 따른 국부부식 저항성 평가 및 부식거동 규명을 목표로 다양한 실험 및 분석이 수행되었으며, 주요 연구 결과는 다음과 같이 요약될 수 있다.

1. 용접 적용 후 내식성 평가결과, 대부분 용접부의 상부에 형성된 GTAW 내 (Inconel 625 재료 적용)에서 공식이 발생하였는데 이는 일차적으로 interdendritic 영역의 용질원자 편석에 따른 σ 상 석출이 주 요인이며 특히 하단부 PAW로부터 GTAW로 회석되어 유입된 Fe에 의해 σ 상의 석출 구동력이 높아진 것이 공식저항성을 더욱 열위하게 만든 부가적인 요인으로 사료된다. PAW의 경우 AF 응고모드 하에서 δ 상의 초기 형성과 eutectoid 분해에 의해 σ 상이 석출됨을 추측할 수 있는데 σ 상의 형성분율은 GTAW 대비 상대적으로 미미한 수준이다.

2. 용접 후 열처리 수행을 통해 PAW 내 σ 상은 효과적으로 제거되었으며, GTAW 내 σ 상의 경우 미량 잔존하였다. 결과적으로, 침지형 공식실험 및 전기화학적 부식 실험에서 공식저항성이 향상됨을 확인하였다. 공식개시점 관찰결과, 공식은 σ 상 인근 영역에서 개시되며, 후 열처리 시편의 경우에도 동일하게 GTAW 내 공식이 관찰되었으나 공식의 분율 및 크기는 미열처리 시편 대비 현저히 낮은 수준임을 확인하였다.

3. 모재의 경우, 후 열처리 후 단면부 중심 영역에서 공식이 발생하였고, 전기화학적 실험에서도 열위한 내식성이 나타났다. 후 열처리된 모재 시편의 미세조직 관찰결과 단

면부 중심영역에서 σ 상의 추가 석출이 이루어 졌음을 확인하였다. 이는 열처리 직후 냉각라인까지의 이동-과정에서 불완전한 냉각속도 제어로 인해 σ 상의 추가 석출이 이루어진데에 따른 결과로 사료된다.

4. 따라서, 용접부의 고내식 특성 확보를 위해 Ni 기반 Inconel 타입의 재료를 적용하는 경우에도 용접 시 Fe 회석에 따른 σ 상 석출 가능성이 존재하며 아울러, 용접 후 열처리 공정 중 냉각속도 제어 등의 실제 현장 내 공정최적화가 수반되지 않을 경우 σ 상의 추가 석출 및 이로 인한 내식성 저하 가능성 또한 존재함을 충분히 고려해야 할 것이다.

Acknowledgement

This work was supported by a Research promotion program of SCNU.

REFERENCES

1. L. Adamson and N. Brown, Sulphur 2020 implementation-IMO issues additional guidance, www.imo.org (2019).
2. W. Heinrich, K. J. Marquardt, and A. J. Schaefer, *SAE Transactions* **95**, 998 (1986).
3. T. C. Van, N. Surawski, Z. Ristovski, C. S. Yuan, S. Stevanovic, S. A. Rahman, and R. J. Brown, *Fuel* **261**, 116437 (2020).
4. E. Aragon, J. Woillez, C. Perice, F. Tabaries, and M. Sitz, *Mater. Des.* **30**, 1548 (2009).
5. H. Y. Jang, B. U. Jeong, P. Zhou, S. M. Ha, D. Nam, J. W. Kim, and J. U. Lee, *J. Clean. Prod.* **272**, 122821 (2020).
6. Y. S. Zhang, X. M. Zhu, and S. H. Zhong, *Corros. Sci.* **46**, 853 (2004).
7. A. Panagopoulos, M. Loizidou, and K. J. Haralambous, *Met. Mater. Int.*, **26**, 1463 (2020).
8. C. O. A. Olsson and D. Landolt, *Electrochim. Acta* **48**, 1093 (2003).
9. V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.* **145**, 909 (1998).
10. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, *Corros. Sci.* **50**, 1796 (2008).
11. Z. C. Z. Ye, J. Huang, J. Yang, S. Chen, and X. Zhao, *Intermetallics* **127**, 106973 (2020).
12. J. Li, H. Li, Y. Liang, P. Liu, L. Yang, and Y. Wang, *Corros. Sci.* **166**, 108445 (2020).
13. K. Hao, C. Zhang, X. Zeng, and M. Gao, *J. Mater. Process.*

- Tech.* **245**, 7 (2017).
14. R. Unnikrishnan, K. S. N. S. Idury, T. P. Ismail, A. Bhadauria, S. K. Shekhawat, R. K. Khatirkar, and S. G. Sapate, *Mater. Char.* **93**, 10 (2014).
 15. Z. Zhang, H. Jing, L. Xu, Y. Han, L. Zhao, X. Lv, and J. Zhang, *appl. Surf. Sci.* **435**, 352 (2018).
 16. J. K. Shin, H. J. Jang, K. W. Cho, and C. J. Park, *Corrosion* **69**, 364 (2013).
 17. G. S. Jeong, I. S. Lee, and S. T. Kim, *Corros. Sci. Tech.* **19**, 146 (2020).
 18. R. T. Loto, C. A. Loto, and I. Ohijeagbon, *Results Phys.* **11**, 570 (2018).
 19. J. B. Lee, N. Kang, J. T. Park, S. T. Ahn, Y. D. Park, I. D. Choi, K. R. Kim, and K. M. Cho, *Mater. Chem. Phys.* **129**, 365 (2011).
 20. A. N. Isfahany, H. Saghafian, and G. Borhani, *J. Alloy. Comp.* **509**, 3931 (2011).
 21. Q. Chao, V. Cruz, S. Thomas, N. Birbilis, P. Collins, A. Taylor, P. D. Hodgson, and D. Fabijanic, *Scripta. Mater.* **141**, 94 (2017).
 22. X. Chen, J. Li, X. Cheng, H. Wang, and Z. Huang, *Mater. Sci. Eng.* **715**, 307 (2018).
 23. H. S. Choi, S. M. Kim, H. K. Sung, S. J. Kim, and S. S. Kim, *Korean. J. Met. Mater.* **57**, 624 (2019).
 24. T. Sourmail, *Mater. Sci. Technol.* **17**, 1 (2001).
 25. E. L. Hall and C. L. Briant, *Metall. Trans.* **15A**, 793 (1984).
 26. B. Weiss and R. Stickler, *Metall. Trans.* **3B**, 851 (1972).
 27. J. K. L. Lai, *Mater. Sci. Eng.* **58**, 195 (1983).
 28. Y. S. Ahn, B. H. Yoon, H. J. Kim, and C. H. Lee, *Met. Mater. Int.* **8**, 469 (2002).
 29. T. E. Abioye, J. Folkes, and A. T. Clare, *J. Mater. Process. Technol.* **213**, 2145 (2013).
 30. H. R. Zareie Rajani, S. A. A. Akbari Mousavi, and F. Madani Sani, *Mater. Des.* **43**, 467 (2013).
 31. X. Xing, X. Di, and B. Wang, *J. Alloy. Comp.* **593**, 110 (2014).
 32. J. Bai, Y. Cui, J. Wang, N. Dong, M. S. Qurashi, H. Wei, Y. Yang, and P. Han, *Metals* **8**, 497 (2018).
 33. ASTM G48-03, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM International (2003).
 34. ASTM G150-99, Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels, ASTM International (2004).
 35. S. J. Kim and S. G. Hong, *J. Mater. Res.* **31**, 3345 (2016).
 36. A. L. Schaeffler, *Iron Age* **162**, 72 (1948).
 37. H. F. Reid Jr and W. T. DeLong, *Weld. J.* **37**, 1 (1957).
 38. Q. Wang, L. Wnag, A. Zhao, A. Zhao, J. Li, H. Dong, and K. Chou, *J. Alloy. Comp.* **815**, 152418 (2020).
 39. R. Marin, H. Combeau, J. Zollinger, M. Dehmas, B. Rouat, A. Lamontagne, D. Cardinaux, and L. Lhenry-Robert, *IOP. Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **529**, 012008 (2019).
 40. M. J. Perricone, T. D. Anderson, C. V. Robino, J. N. Dupont, and J. R. Michael, *Metall. Mater. Trans.* **38A**, 1976 (2007).
 41. K. S. Guan, X. D. Xu, Y. Y. Zhang, and Z. W. Wang, *Eng. Failure Anal.* **12**, 623 (2005).
 42. A. Blachowski, J. Cieslak, S. M. Dubiel, and B. Sepiol, *Intermetallics* **8**, 963 (2000).
 43. Y. H. Kim, D. J. Lee, J. C. Byun, K. H. Jung, J. I. Kim, and H. J. Lee, *Mater. Des.* **32**, 330 (2011).
 44. J. Brozda and J. Madej, *Eng. Failure Anal.* **15**, 368 (2008).
 45. C. C. Hsieh and W. Wu, *Isrn. Metallurgy* **2012**, 16 (2012).
 46. L. F. Garfias-Mesias and J. M. Skyes, *Corros. Sci.* **38**, 1319 (1996).
 47. R. A. Perren, T. Suter, C. Solenthaler, G. Gullo, P. J. Uggowitzer, H. Böhni, and M. O.x Speidel, *Corros. Sci.* **43**, 707 (2001).