연구 논문

AISI 316L 클래드강의 맞대기 용접부 입계부식과 예민화 거동에 관한 연구

이 철 구* · 박 재 원**,*

*서울과학기술대학교 기계·자동차공학과

**서울과학기술대학교 NID 융합기술대학원

The Sensitization and Intergranular Corrosion Behavior of AISI 316L Clad Steel with Butt Welding

Chul-ku Lee* and Jae-Won Park**,*

*Dept. of Mechanical and Automotive Engineering, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul 139-743, Korea

**Graduate School of NID Fusion Technology, Seoul National University of Science and Technology,
Seoul 139-743, Korea

*Corresponding author : : weldingtig@hanmail.net

(Received November 27, 2012 ; Revised January 23, 2013 ; Accepted April 19, 2013)

Abstract

We have investigated traits of clad metals in hot-rolled clad steel plates, sensitization and mechanical properties of STS 316 steel plate and carbon steel(A516). Clad steel plates were butt-weld by SAW+SMAW, and with the time of heat treatment as the variable, heat treatment was conducted at 625℃, for 80, 160, 320, 640, 1280 minutes. As a way to evaluate it, sectioned weldments and external surfaces were investigated to reveal the degree of sensitization by mechanical property, etching and those of EPR test, results were compared with it. In short, the purpose of this study is suggesting some considerations in developing on-site techniques to evaluate the sensitization of stainless steels.

Key Words : EPR test, Etching test, SAW + SMAW, Clad steel, STS 316L, SCC

1. 서 론

최근 들어 클래드 강(clad steel)은 산업계 전반에 매우 다양한 용도로 사용되고 있다. 석유 정제 및 석유 화학 플랜트, 압력용기, 화학용기 및 장치, 수문, 해수 담수화 장치 등 내식성 및 강도를 지닌 강재를 요구하고 있다. 강재 선정의 경제성 및 원자재 수급의 용이성과 제작상의 편의를 위해 클래드 강재의 사용이 점차 증가하고 있다¹⁻³⁾. 클래드 재 STS 316L 사용한 압연 클래드 강을 맞대기 용접부 건전성을 평가하고자 하였다. 특히 보수용접 및 다층용접, 응력제거처리 했을 경우 클래드재 열영향부에서 발생하는 입계부식 발생 여부를 평가한 선행연구가 활발히 이루어지지 않고 있다.

이에 본 연구에서는 기존 연구에서 미흡하였던 클래드강의 예민화를 평가하고자 하였다. 용접방법은 서브머지드 아크용접(Submerged arc welding, SAW) + 피복 아크 용접(Shield metal arc welding, SMAW)으로 맞대기 용접하였다. 현장 용접을 모사하여, 다층용접, 보수용접, 응력제거처리 등, 이에 열처리 온도를 625℃ 열처리 조건에서 유지시간을 달리하여 80, 160, 320, 640, 1280min 으로 설정하였다. 클래드강의 예민화도(degree of sensitization, DOS)를 측정하는 방법으로 상호 비교 예민화도를 비교 측정하였다. 예민화도를 측정하는 방법으로 이제까지 몇 가지 방식이 제안되고 있다. 이들 중 본 연구에서는 옥살산 에칭 시험법(oxalic etching)과 전기 화학적 분극법

(Electrochemical potentiokinetic reactivation test, EPR test)을 사용하였으며, 특히 현장에서 용접 후 보수용접을 했을 때 나타나는 기계적 성질 및 예민화도를 비교, 평가 분석하였다⁴⁻⁶⁾.

2. 이론적 배경

2.1 압연 클래드강의 특징

KS D 0234에 의하면 클래드는 “어떤 금속을 다른 금속의 전체 면에 걸쳐 피복하고, 또한 그 경계면이 금속 조직적으로 접합되어 있는 것”으로 정의하고 있다. 클래드 재는 내식성, 모재는 강성과 강도가 요구된다. 특히 고온의 경우 강재의 허용응력은 스테인리스강보다 높기 때문에 클래드 강이 유리하다. 용도에 따라서 응력 부식 균열(Stress corrosion crack, SCC) 특성이나 내공식성 등이 요구되면 스테인리스강에서는 문제가 되므로 클래드 강이 우수하다^{7,8)}.

2.2 스테인리스강의 입계 예민화

Fig. 1은 30계열의 오스테나이트계 스테인리스강을 500 - 800 °C 정도의 범위에서 가공하거나, 이 온도 범위에서 장시간 유지할 경우에 발생한다. 이 온도 범위에서 스테인리스강의 내식 특성을 좌우하게 되는 Cr이 탄화물 형태로 입계에 석출하게 된다. 이와 같이 500 - 800 °C의 온도 범위에서 Cr의 확산 속도가 증가하여 입계에 안정화된 탄화물 형태로 석출하는 현상을 오스테나이트계 스테인리스강의 예민화(Sensitization)라고 한다⁹⁻¹¹⁾.

2.3 입계부식 시험법

용접 후 발생하는 예민화는 오스테나이트 스테인리스강의 입계 부식(Inter-granular corrosion cracking, IGCC)의 가장 흔한 원인 중 하나이다. 이 예민화는 ASTM A262A에 따라서 연구되었다. 그러나 최근에 예민화를 검사하는 새로운 방법인 EPR test가 향상되어 왔다. 이 방법은 ASTM 방법보다 예민화의 낮은 정

Fig. 1 Sensitization of stainless steel

도를 감지할 수 있다. 입계부식 실험방법은 다음과 같다. 10% $H_2C_2O_4$ (ASTM A262A), Streicher test(ASTM A262B), Huey test(ASTM A262C, Strauss test(ASTM A262E), 전기화학적 시험(EPR test) 등이 있다. 본 연구에서는 전기 화학적 시험방법을 선정하였으며 30°C의 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN용액에서 시편을 부동태영역(passive region)에서 활성영역(Active region)으로 역분극 시키면 예민화된 재료는 재활성화 되지만 예민화 되지 않은 재료는 거의 재활성화 되지 않는다. KSCN 대신에 CH_3CSNH_2 를 사용하는 것이 시도되고 있다. EPR 방법에는 Single loop EPR법, Double loop EPR 방법과 Reactivation ratio EPR 방법 등이 있다¹²⁻¹⁴⁾. 본 연구에서는 double loop EPR 방법을 사용하였다.

3. 실험 장치 및 실험 방법

3.1 실험재료

본 실험에서 사용한 재료는 hot rolled clad steel plate이며, 규격은 ASME SEC. II PART-A SA-516 GR.70 SA-240 TP.316 2010 이다. Table 1과 2에 사용한 모재(base metal)와 SAW wire, 클래드 재를 SMAW에 사용된 E309L 및 E316L 용접봉의 화학 조성과 기계적 성질에 대한 결과값을 각각 나타내었다.

3.2 용접 후열처리

ASME Code Sec. VIII Div.1(용접후열처리 UCS-

Table 1 Chemical compositions of alloys used in this study (wt. %)

	C	Si	Mn	P	S
CLAD	0.01	0.56	0.81 (0.03)	0.021	0.001
Base	0.20	0.25	1.14	0.013	0.004
EM-12K	0.08	0.19	1.05	0.012	0.007
E309L Mo-16	0.03	0.76	1.78	-	-
E316L-16	0.03	0.72	1.08	-	-
	Cu	Mo	Al	Ni	Cr
CLAD	0.218	0	0	12.1	17.5
Base	0(1)	1	0.025	-	-
EM-12K	0.08	-	-	-	-
E309L Mo-16	-	2.4	-	13.1	23.2
E316L-16	-	2.3	-	12.5	18.4

Table 2 Mechanical properties of specimen.

	T.S (MPa)	Y.P (MPa)	El (%)	S.S (MPa)	HB
BaseMetal	520	321	32	370	148
EM-12K	569	489	29.0	-	-
E309LMo-16	590	-	41	-	-
E316L-16	540	-	43	-	-

56요구사항) 이 규격에 의거 두께는 모재의 총 두께가 되어야 한다. 모재의 두께가 용접 후 열처리를 요하는 경우 용접 후 열처리를 하였다¹⁵⁻¹⁷⁾. 본 실험의 열처리 는 다음과 같은 조건으로 하였다.

(1) 가열시간(장입온도) : $R = 220 * 25/t (^{\circ}\text{C}/\text{h})$

(2) 냉각시간 : $R = 275 * 25/t (^{\circ}\text{C}/\text{h})$

(3) 유지시간 : $H = 25/t * 60\text{분}$

(R : 온도차, H : 시간, t : 용접부 두께(mm))

본 실험에서는 용접방법 및 보수용접을 모사하여 후 열처리정도에 따른 예민화 변화 거동을 살펴보고자 하였다. Fig. 2는 clad 강판 두께 32 mm를 V 홈 가공한 후 $32 * 150 * 500$, 2장을 맞대기 용접 후 $100 * 300$ 으로 기계 절단하였다. 열처리는 전기로(대성전기, DS-SIF-BO-700)를 사용하였다. 어닐링 온도 625°C 에서 유지시간을 조건으로 열처리 하였다. Fig. 3은 열

Fig. 2 (a) SAW weld shape, (b) heat specimen shape

Fig. 3 Heating treatment curves

Table 3 Heat treatment process

Segment	Temp.($^{\circ}\text{C}$)	Process
A ~ B	300	heating input
B ~ C	300 ~ 625	heating rate
C ~ D, D1,D2,D3,D4	625	holding time
D, D1,D2,D3,D4~E,E1,E2,E3,E4	625 ~ 400	cooling rate
E, E1,E2,E3,E4~F,F1,F2,F3,F4	400 ~ 0	cooling time

처리 유지시간 및 열처리 공정을 나타낸 것이며, Table 3은 열처리 조건을 나타낸 것이다.

3.3 용접 순서

Fig. 4는 클래드 강의 용접순서를 나타낸 것으로 모재를 용접한 후 클래드 재 층을 용접한다. 모재 층의 용접된 부분을 가우징 또는 grinding 하여 제거 후 가공하여 클래드 재의 용접봉으로 용접을 실시한다. 이때 첫 번째 층은 모재에 의한 희석을 고려하여 클래드 재보다 합금성분의 함량이 높은 재료를 이용한다. 두 번째 층부터는 클래드 재에 상응하는 용접재료를 사용한다. 스테인리스 클래드 강판의 경우, 용접부의 화학 성분이 Shaeffler diagram에서 고온 및 저온 균열이 발생하지 않는 영역에 위치할 수 있도록 용접재료를 선정하는 것이 매우 중요하다. Fig. 5는 클래드 강의 맞대기 용접공정을 나타낸 것이다.

3.4 EPR 실험장치

본 연구에서는 DL-EPR 사용하였으며, 이 시험은 예민화에 의하여 크롬이 고갈된 입계 부위와 예민화가 되

Fig. 4 Welding sequence of clad steel

Fig. 5 Submerged arc welding sequence of clad steel

Fig. 6 Micrographs after oxalic acid etching test of weld specimens

지 않은 입내부위의 부동태 피막의 안정성의 차이를 알아보는 실험이다¹⁸⁻¹⁹⁾.

Fig. 6은 ASTM A262 practice 의거, 옥살산 시험한 스테인리스강의 입계부식 정도의 예를 나타낸 으로 ditch 시험에서는 에칭 후 광학현미경으로 조사된 입계

Fig. 7 EPR test experiment setup(PARSTAT 4000)

부식의 정도를 ASTM A262-(93a)에 규정된 분류기준에 따라 step, dual, ditch의 3단계로 나누었다. Fig. 7은 EPR 실험 장치에 대한 사진이다. 사용된 장비는 Princeton Applied Research사의 PARSTAT 4000을 사용하였다. 실험 방법은 30℃의 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN 용액에서 시편을 부동태영역(passive region)에서 활성영역(active region)으로 역 분극 시키면 예민화된 재료는 재활성화 되지만 예민화 되지 않은 재료는 거의 재활성화 되지 않는다. KSCN 대신에 CH₃CSNH₂를 사용하는 것이 시도되고 있다. EPR 방법에는 single loop EPR법, double loop EPR 방법과 reactivation ratio EPR 방법 등이 있다. 본 연구에서는 double loop EPR 실험방법을 선정하였으며 실험공정 순서는 다음과 같다.

(1) 클래드 강을 용접 후 시편을 625℃에서 80, 160, 320, 1280 min 유지 하여 공냉하여 예민화 시편을 만든다.

(2) 각 시편을 1μm까지 연마한다.

(3) 0.5M H₂SO₄ + 0.01M KSCN 용액을 제조한 후 탈기한다.

(4) 시편을 용액 속에 침지하여 안정된 부식전위를 얻은 후 1.67 mV/sec로 전위를 증가시켜 300 mV/sec에 이르면 반대로 전위를 1.67 mV/sec 속도로 부식전위까지 낮춘다.

(5) 활성화와 재활성화 영역에서 최대 전류 값을 측정한다.

(6) DOS(Ir / Ia * 100)값을 측정하고 옥살산 에칭 시험과 비교해 본다.

→ 재활성화율(degree of sensitization, DOS)

$$= (Ir / Ia) * 100\%$$

Ir : 최대전류 값 (reactivation loop)

Ia : 최대전류 값 (anodic polarization loop)

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 옥살산 부식시험

Fig. 8은 옥살산 에칭 시험으로 조직은, 모재부 ferrite structure, 열영향부(heat affected zone, HAZ) 조직은 용접 입열에 의한 결정립 성장으로 조대화 조직, 용접 부는 dendrite structure로 관찰되었다. 이 결과로 기계적 성질에 영향이 있는 것으로 사료된다. HAZ 조직 관찰 결과는 열처리 유지시간 80, 160, 320, 640, 1280분 변수로 하였으나, 크롬 탄화물이 석출되지 않은 STEP 조직으로 관찰되었다.

4.2 EPR 실험결과

Table 4는 열처리 조건에 따른 DOS 값이며, Fig. 9는 EPR test 결과로 열처리 유지시간이 길어짐에 따라서 DOS 값이 감소하는 경향을 보였다. Fig. 10(a, b, c, d, e)은 재활성화율에서 Ir(양 분극 최대 전류 값), Ia(음 분극 최대 전류 값) 값의 시험 결과이다. 실험 결과에서 Ir : Ia가 5.0 이상이거나, 5.0에서 0.2사이 일 때, 그리고 0.2 이하의 값이 산출 되었을 때 각각 ditch, dual 그리고 step으로 분류된다. step에서 dual의 한계점에서는 안전의 이유 때문에 어떠한

Fig. 8 Micrographs after oxalic acid etching test of weld specimen (min)

Table 4 Reactivation current ratio (Ir/Ia) at various test positions

Heat treatment	80min	160min
Ir / Ia * 100	Ir=1.97E-5 Ia=0.002265	Ir=3.80E-6 Ia=5.95E-4
DOS(%)	0.87%	0.639%
Heat treatment	640min	1280min
Ir / Ia * 100	Ir=6.31E-5 Ia=0.01188	Ir=5.32E-5 Ia=0.0119
DOS(%)	0.531%	0.447%

Fig. 9 Experiment of heat treatment time DL-EPR

공차도 인정이 되지 않지만, dual에서 ditch의 한계점에서는 ± 1.0 의 편차는 인정이 된다. 본 실험에서 DOS 값과 옥살산 조직 시험을 비교한 결과 예민화 현상 발생하지 않았다.

4.3 미소경도시험

탄소강(ASTM A516)의 용접부 경도 측정에 사용된 장비는 미소비커스 경도기인 MVK-HVL Akashi (Hardness testing machine)으로 표준 시험편 ASAHI 76619 (JBI97 306 8 HV 0.2)로 보정하였다. Fig. 11은 미소경도 측정 거리는 용접 부 중심에서 0.5mm 간격으로 측정하였다. Fig. 12는 경도 값을 나타낸 것으로 HAZ의 용융선 부근에서 최고 경도 값을 얻었다. 용접 부 내 비금속 개재물 및 편석으로 인한 경도는 미소한 차이를 보였으나, 열처리 유지 시간이 길어짐에 따라 점진적으로 경도 값이 감소함을 알 수 있다.

4.4 인장시험

Fig. 13은 base metal(A516) 인장시험 후 파단면 SEM 결과이며, 열처리 어닐링 효과에 의한 전형적인 연성 파괴로 관찰되었다. Fig. 14는 인장시험 결과를

Fig. 10 Effect of test position on double loop EPR test of weld specimen

Fig. 11 Position of the hardness testing

Fig. 12 Hardness value of welding zone

Fig. 13 SEM image

Fig. 14 Tensile strength on holding times

나타낸 것으로 열처리 유지시간 320분까지 점진적으로 증가하였다가 그 이후에서는 점진적으로 감소하는 경향을 보였다. 그 이유는 입 열량 증가로 결정립이 조대화와 어닐링 효과로 기인된 것으로 사료된다.

4.5 매크로시험

Fig. 15는 용접 조건은 동일하며 용접 입열 및 용접 후 열처리 유지 시간 변수에 따른 다층 용접 부 조직을 관찰하기 위해 Macro test를 실시하였다. 용접부 조직은 클래드 재와 탄소강 부분, HAZ, 용접금속 부분이 뚜렷하게 구분 관찰되었으며, 전형적이 dendrite 조직으로 평가되었다.

5. 결 론

본 연구에서는 열간 압연한 32 mm 클래드 강을 맞대기 용접하여 HAZ 예민화 및 용접부의 건전성을 평가하고자 하였다. 후판 다층용접 및 여러 번 보수 용접을 했을 때 용접 입열이 클래드 강재의 기계적 성질 및 내식성이 그대로 유지 될 것인지에 대한 연구 결과는 다음과 같다.

Fig. 15 Macro test of weld specimen (min)

1) 클래드 강의 기계적 성질은 열처리 유지시간이 길어짐에 따라 점진적으로 감소하였으며, 이 결과는 어닐링 효과로 기인한 결과로 평가할 수 있다.

2) 용접부 조직 관찰 결과 모재부는 페라이트 조직, HAZ는 결정립이 조대화 되었고, 용접부는 전형적인 수지상 결정(Dendrite)으로 방향성을 가지고 있는 것을 확인할 수 있었다.

3) 클래드 재인 STS 316L은 Oxalic acid etch test 와 EPR test 상호 비교한 결과, 크롬탄화물이 석출되지 않은 step 조직으로 평가되었다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내학술연구비 지원으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. A.P. Majidi, M.A. Streicher, "The Double Loop Reactivation Method for Detecting Sensitization in AISI 304 Stainless Steels," Corrosion, 40, 11 (1984), 584
2. G.H. Aydoğdu, M.K. Aydinol : Determination of Susceptibility to Intergranular Corrosion and Electrochemical Reactivation Behaviour of AISI 316L Type Stainless Steel Original Research Article, Corrosion Science, 48, 11 (2006) 3565-3583

3. C.G. Interante, "Basic Aspects of the Problems of Hydrogen in Steel, Current Solutions to Hydrogen" Problems in Steels, ASM, (1982) 3
4. Streicher, Michael A., Intergranular Corrosion Tests and Standards: Application and Interpretation, ASTM Manual Series: MNL 20, Robert Babian, Ed., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA, (1995) 197
5. Practice for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels. ASTM A 262 - (93a), American Society for Materials, Philadelphia, USA, (1994)
6. Standard Test Method for Electrochemical Reactivation (EPR) for Detecting Sensitization of AISI type 304 and 304L Stainless Steels. ASTM G 108- (94), American Society for Materials, Philadelphia, USA, (1994)
7. Jargelius, R. F. A., Hertzman, S., Symnoiotis, E., Hanninen, H., and P. Asltonen : Corrosion, 47, 6 (1991) 429
8. N. Saito, et. al., "Variation of Slow Strain Rate Test Fracture Mode of Type 304L Stainless Steel in 288°C Water". Corrosion. 56, 1, NACE, (2000)
9. Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels, ASTM, 01, 03 (2002)
10. Iikka Virkkunen, Thermal Fatigue of Austenitic and Duplex Stainless Steels, Espoo (2001) 58
11. Kobayashi et. al, Isothermal Decomposition of δ -ferrite, Acta Materialia, 49 (2001) 1891
12. Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications, ASTM, 01. 03 (2002)
13. V. Cihal, T. Shoji, V. Kain, Y. Watanabe, R. Stefec : EPR - A Comprehensive Review, FRRI Publication, Graduate School of Engineering, Tohoku University Sendai, Japan, (2004)