

질소 보호 가스 첨가가 하이퍼 듀플렉스 스테인리스 밀봉용접재의 마모부식 저항성에 미치는 영향

김혜진·전순혁·김순태·이인성·박용수[†]

연세대학교 신소재공학과,
서울시 서대문구 신촌동 134 (120-749) 연세대학교
(2014년 4월 25일 접수, 2014년 4월 28일 수정, 2014년 4월 28일 채택)

Influence of the nitrogen gas addition in the Ar shielding gas on the erosion-corrosion of tube-to-tube sheet welds of hyper duplex stainless steel

Hye-Jin Kim, Soon-Hyeok Jeon, Soon-Tae Kim, In-Sung Lee, and Yong-Soo Park[†]

Department of Materials Science and Engineering, Yonsei University, 134 Shinchon-dong,
Seodaemun-gu, Seoul 120-749, Republic of Korea

(Received April 25, 2014; Revised April 28, 2014; Accepted April 28, 2014)

Duplex stainless steels with nearly equal fraction of the ferrite(α) phase and austenite(γ) phase have been increasingly used for various applications such as power plants, desalination facilities due to their high resistance to corrosion, good weldability, and excellent mechanical properties. Hyper duplex stainless steel (HDSS) is defined as the future duplex stainless steel with a pitting resistance equivalent (PRE= $\text{wt.\%Cr}+3.3(\text{wt.\%Mo}+0.5\text{wt.\%W})+30\text{wt.\%N}$) of above 50. However, when HDSS is welded with gas tungsten arc (GTA), incorporation of nitrogen in the Ar shielding gas are very important because the volume fraction of α -phase and γ -phase is changed and harmful secondary phases can be formed in the welded zone. In other words, the balance of corrosion resistance between two phases and reduction of Cr_2N are the key points of this study. The primary results of this study are as follows. The addition of N_2 to the Ar shielding gas provides phase balance under weld-cooling conditions and increases the transformation temperature of the α -phase to γ -phase, increasing the fraction of γ -phase as well as decreasing the precipitation of Cr_2N . In the anodic polarization test, the addition of nitrogen gas in the Ar shielding gas improved values of the electrochemical parameters, compared to the Pure Ar. Also, in the erosion-corrosion test, the HDSS welded with shielding gas containing N_2 decreased the weight loss, compared to HDSS welded with the Ar pure gas. This result showed the resistance of erosion-corrosion was increased due to increasing the fraction of γ -phase and the stability of passive film according to the addition N_2 gas to the Ar shielding gas. As a result, the addition of nitrogen gas to the shielding gas improved the resistance of erosion-corrosion.

Keywords : hyper duplex stainless steel, TIG Welding, Cr_2N , potentiodynamic, erosion-corrosion.

1. 서 론

듀플렉스 스테인리스강은 페라이트(α)와 오스테나이트(γ) 2상이 50 : 50 비율로 공존함으로써 응력 부식 균열 및 공식에 대한 높은 저항성을 가지며, 값 비싼 Ni의 양을 줄임과 동시에 N 첨가량을 증가시킴으로써, 오스테나이트계 스테인리스계보다 저렴하다는 장점을 가지고 있다. 이

합금은 내식성이 우수하여 원자력 및 화력 발전, 담수화 시설, 석유화학 시설 등에 널리 사용되고 있다.^{1,2)} 최근 산업이 고도로 현대화 되면서 더 극한 사용 환경에서도 견딜 수 있는 소재가 필요하게 되어, 내식성이 우수한 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 (hyper duplex stainless steel, HDSS) 이 주목을 받게 되었다. HDSS은 공식 저항 당량 지수 (Pitting Resistance Equivalent (PRE)= $\text{wt.\%Cr}+3.3(\text{wt.\% Mo}+0.5\text{wt.\% W})+30\text{wt.\% N}$) 가 50이상인 미래형 고강도, 초내식 금속 재료로 정의된다. HDSSs의 부식

[†] Corresponding author: corrus@yonsei.ac.kr

Table 1. Chemical composition of the HDSS alloy (wt. %)

Alloy	C	Cr	Ni	Mo	W	Si	Mn	N	Ce	Fe	PREN ^a
HDSS	0.02	27.0	7.23	2.57	3.23	0.2	1.96	0.34	0.0137	Bal.	51

^a PREN = wt.% Cr + 3.3 (Mo + 0.5 x wt.% W) + 30 x wt.% N

저항성은 페라이트 및 오스테나이트 2 상간의 상분율과 금속간 화합물인 시그마 (σ), 카이 (χ), 크롬질화물 (Cr_2N) 등 이차상의 석출량에 따라 결정된다.

하이퍼 듀플렉스 스테인리스강의 우수한 기계적 성질과 부식 특성에도 불구하고 적은 입열량과 빠른 냉각 속도로 용접을 하게되는 경우, 용접금속 (weld metal, WM)과 열영향부 (heat affected zone, HAZ)내에서 높은 페라이트 분율의 미세구조 뿐만 아니라 질소 고용도가 (< 0.05 wt. %) 인 페라이트 상의 입계 및 입내에 크롬 질화물 (Cr_2N)이 석출되어, 내식성의 감소에 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다. 또한 gas tungsten arc welding (GTAW) 용접법으로, 용접시 잠정적인 질소의 손실 과정에 의해 PREN 저하를 야기하며 궁극적으로 공식 저항성과 인성을 떨어트린다. 하지만 보호가스에 질소 첨가는 이러한 질소 손실을 막음으로써 공식저항성을 향상시키는데 기인한다는 연구가 진행되어져 왔다.^{3,4)} 질소 보호가스의 첨가는 용접 시 손실될 수 있는 질소 손실을 막을 뿐만 아니라 용접부의 높은 페라이트 함량을 질소보호 가스로 억제할 수 있어, 최근 용접시 아르곤 보호가스 대신 아르곤과 질소를 혼합한 보호가스를 많이 사용되고 있다. 질소는 강력한 오스테나이트 안정화 원소로 페라이트 상에서 오스테나이트 상으로의 변태 온도를 증가시키는 것으로 알려져 있다.^{5,6)} 또한 질소는 침입형 원소로서 고용 강화로 인한 항복강도를 증가시키며 공식이나 틈부식에 대한 저항성을 증가시킨다. 이 밖에도 질소는 듀플렉스 강에서 2 상간의 크롬 분배를 균질하게 하는데 도움을 주는 것으로 보고되고 있다.^{7,8)}

하지만, 질소 가스 첨가의 효과가 마모 부식 특성에 미치는 영향에 대한 연구는 현재 진행되지 않았다. 마모 부식 (erosion-corrosion)이란 금속재료 표면과 부식용액의 상대적 운동에 따라 부식용액이 금속표면에 대하여 기계적 작용과 전기화학적 부식이 동시에 일어나게 되어 재료의 손상을 가속화시키는 현상을 말한다. 마모부식에 의한 금속재료 손상은 용액 운동방향과 평행하게 표면손상이 나타나게 되며, 일반적으로 깊은 홈이 파이거나 불 균일한 침식, 또는 파형 형태로 나타나게 된다. 부식액 유동이 난류 (turbulent flow) 일 때 주로 발생되므로 난류 부식으로 불리기도하며 금속표면에 부식액이 분출되는 형태로 충돌하는 경우에는 충격부식 (impingement corrosion) 이라고도 한다. 마모부식은 금속 자체가 갖는 표면피막 성질과 관련이 있다. 즉, 대부분의 금속은 부식 분위기에서 표면에

부동태 피막이나 또는 부식 생성물에 의한 피막을 형성하게 되는데 이러한 피막이 부식매체 유동에 의해 파손되어 순간 금속이 부식 분위기에 노출되어 급속한 부식이 진행하게 된다.^{9,10)} 따라서 표면 피막이 강하고, 조밀하고, 접착력이 좋고, 연속적으로 형성되어 있을 때, 침식 부식성 저항성이 향상된다. 일단 침식부식에 의해 보호피막이 파손되는 경우에도 보호 피막의 재생 속도가 빠르면 침식부식 저항성도 증가한다^{11,12)}. 듀플렉스 스테인리스의 마모 부식의 경우 이에 미치는 요소는 금속이 갖는 미세구조와도 관련이 있다. Lu et al.¹³⁾ 에 수행된 마모부식에 대한 보고에 의하면 듀플렉스 스테인리스의 마모 부식은 오스테나이트 분율과 유동매체의 속도와 관련이 있다. 또한 Cl^- (chloride ion) 을 포함한 산성 환경에서 오스테나이트 상이 페라이트 상보다 부식 저항성이 뛰어난 것으로 보고 되어져 있어 질소 보호가스 첨가가 하이퍼 듀플렉스 밀봉용접재의 마모 부식에 미치는 영향에 대한 기구 규명에 대한 연구가 진행될 필요가 있다.

그러므로 본 연구에서는 HDSS 밀봉용접재에서 GTAW 용접 시 Ar 보호가스에 질소 가스의 첨가에 따른 페라이트 분율 변화와 이차상 석출 등 미세구조의 변화가 마모 부식 저항성에 미치는 영향에 대한 연구를 진행하였다. HDSS 밀봉용접재의 미세조직과 국부 부식 거동에 미치는 질소 보호가스의 영향을 규명하기 위하여, 광학 현미경 (optical microscopy) 과 SEM (scanning electron microscopy) 을 통하여 미세구조 분석을 하였으며 동전위 양극 분극 시험과 마모부식 시험을 시행하여 부식 거동에 대한 기구 규명을 하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 합금의 설계 및 제조

Table 1 에 HDSS 합금 조성 계 및 PRE 값을 나타내었다. Fig. 1은 실험 합금의 제조 공정도 및 평가 방법을 나타낸 도식도이다. HDSS 용접관 (외경 17 mm, 두께 1.5 mm) 과 열간압연 판재 (두께 8 mm) 를 사용하여 밀봉 용접재를 제작하였다. 관관에 용접관을 삽입한 후 확관을 실시하여 관관에 용접관이 밀착되도록 하였다. 그 다음, 용가재를 사용하지 않고 순수 Ar 보호가스 및 순수 Ar 보호가스에 5 % N_2 가스를 첨가한 후 0.036 kJ/mm의 용접입열로 GTAW을 실시하여 밀봉용접재를 제작하였다. 밀봉 용접재

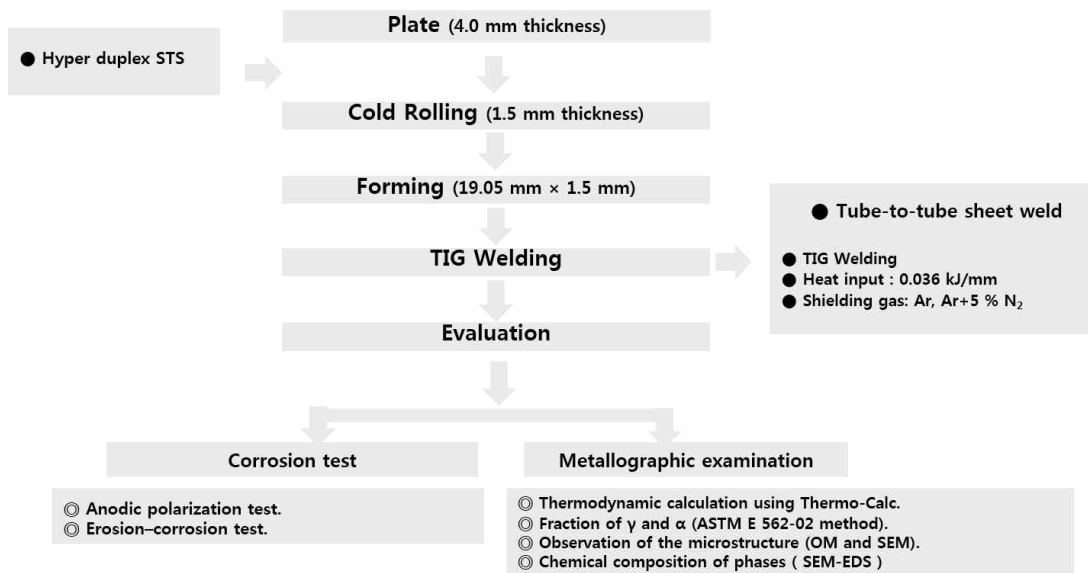


Fig. 1. The manufacturing process of hyper duplex stainless steel welds.

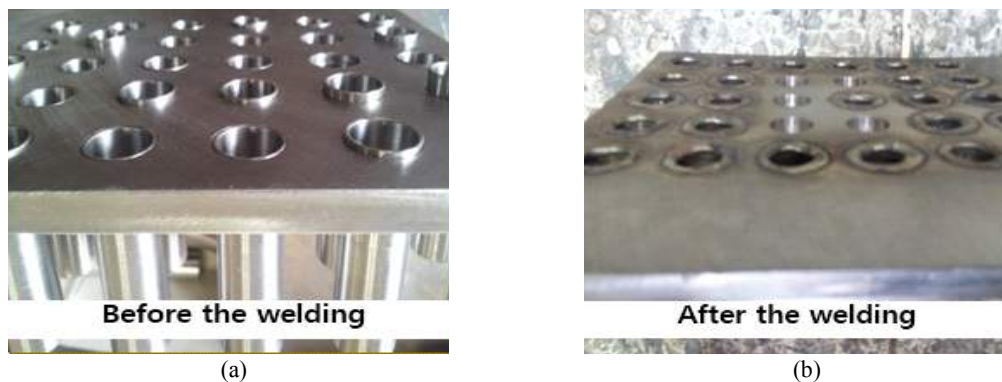


Fig. 2. Configuration of the HDSS tube-to-tube sheet welds: (a) before gas tungsten arc welding and (b) after gas tungsten arc welding.

의 형상을 Fig. 2 에 나타내었으며, 용접 입열은 다음과 같은 식(1)에 의해 계산되었다.

$$H = 60EI/1000S \quad (1)$$

Pure Ar, Ar + 5 % N₂ = (H; heat input (0.036 kJ/mm), E; arc voltage (9 V), I; arc current (85A), S; travel speed (1260 mm/min))

2.2 상태도와 상분율 계산 및 측정

2.2.1 열역학적 상태도 및 상분율 예측

Thermo-Calc 및 software system은 모든 종류의 열역학적 평형상태와 상태도 계산을 이용하여 재료 공학에서 일어나는 제반 문제점을 컴퓨터를 이용하여 해결하려는 의도에서 스웨덴 스톡홀름에 위치한 Royal Institute of Technology 물리야금부의 M. Hillert 교수 등에 의해 개발된 일종의 소프트웨어 패키지이다. Thermo-Calc의 기능

을 이용함으로써 열역학 자료를 도표화 할 수 있고, 화학반응의 반응열과 그 구동력을 계산할 수 있으며, 화학계와 상변태의 평형을 예측할 수 있다. 따라서 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강의 오스테나이트와 페라이트 2 상의 상태도와 상분율을 측정하기 위해 현재 널리 쓰이는 Thermo-Calc software TCFE5 version^{14,15)}을 사용하여 계산하였다.

2.2.2 상분율 계산

용접 시에는 용접 부위별로 상분율의 변화가 일어나기 때문에 WM, HAZ, 모재 (Base Metal) 부위의 페라이트 상과 오스테나이트 상의 미세 조직을 광학 현미경으로 500배율로 관찰 한 후, ASTM E562 - (Manual Point Count)¹⁶⁾ 방법을 이용하여 부피 분율을 측정하였다.

2.3 미세 조직 분석 시험

2.3.1 광학 현미경에 의한 미세 조직 관찰

오스테나이트 상 및 페라이트 상의 상분율 변화를 측정

및 관찰하기 위해 광학현미경을 이용한 조직 분석을 행하였다. 관찰용 시편은 SiC 연마지를 사용하여 #2000까지 연마 후 1 μ m 다이아몬드 페이스트를 이용하여 경면으로 마무리하였다. 에칭은 10 % KOH (potassium hydroxide 100g + distilled water 900ml) 용액을 사용하여 행하였다. 에칭 후 아세톤과 증류수에서 초음파 세척하여 시편 경면의 불순물을 제거 하였다. 이렇게 에칭 한 시편들의 미세조직을 광학 현미경으로 관찰하였다.

2.3.2 SEM-EDS 분석

오스테나이트 상, 페라이트 상, Cr₂N 의 화학성분을 파악하고 두 상간 계면의 합금원소분포와 질화물의 조성(wt. %)을 파악하기 위해 SEM-EDS(energy dispersive spectroscopy)로 분석하였다. 이 분석은 미세한 부위에 대한 분석이므로 최소한 3번 측정한 후 그 분석 값의 평균치를 사용하였다. 분석에 사용된 기기는 JEOL사의 JSM-5600 모델을 사용하였다.

2.4 부식특성시험

2.4.1 동전위 양극 분극 시험

각 시편은 피복된 동선(copper wire)을 경납(95Pb-5Sn)을 이용하여 접합시킨 후 상업용 호마이카로 mounting하였다. 시편의 다른 한쪽면을 SiC paper 2000 grit 까지 연마하고 증류수로 세척한 후 시편의 노출면적을 0.28 cm² 으로 하고 나머지는 아탈다이트로 코팅 하였다. 장비는 EG&G PAR Model 263A Potentiostat/Galvanostat을 사용하였으며, 기준 전극으로는 Saturated Calomel electrode (SCE)를 사용하였다. 시험용액은 ASTM G 548 에 따라 탈기된 0.5N HCl+1.0N NaCl 혼합 용액이며 온도는 각각 시편에 대해 30° C, 50° C, 60° C 의 총 3가지 조건에서 실행되었다. 시편을 장착하기 전에 30분 동안 90ml/min.의 속도로 질소가스를 용액에 주입하여 용액 중에 존재할 수 있는 용존 산소를 제거하였다. 그 다음 시편을 장착 하고 표면에 생성된 산화물이나 불순물을 제거하기 위하여 음극 전위를 인가하여 10분간 강제 환원한 후 개방 회로 전위 상태에서 다시 10분간 유지하여 시편이 부식전위로 찾아가도록 하였다. 부식전위를 측정 한 후 부식전위로부터 약 -250mV 아래의 전위에서부터 양극방향으로 0.06V/min.의 주사속도로 전위를 증가시키면서 분극시험을 행하였다.

2.4.2 마모 부식 시험

Pure Ar 및 Ar + 5 % N₂ 에 의해 용접된 밀봉 용접재를 3 m/s의 유속의 30° C 의 인공 해수에서 24시간 간격으로 7일 동안 무게 증감을 측정하면서 마모 부식 시험 장비 (Fig. 3)을 이용하여 마모 부식 실험을 시행하였다. 기본적으로 인공 해수에서 마모 부식에 대한 저항성을 시험한 후,

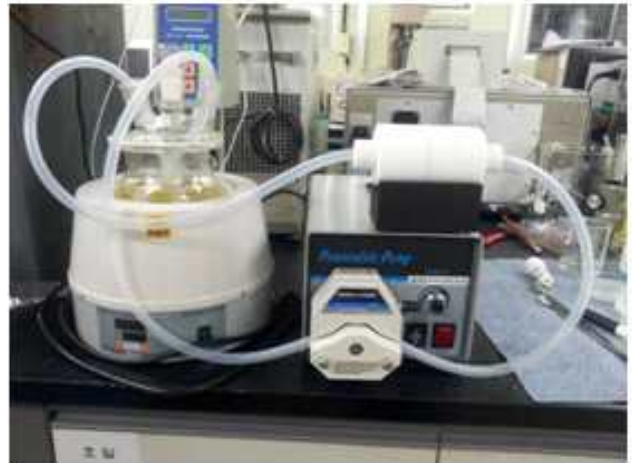


Fig. 3. The erosion-corrosion test equipment.

HDSS 밀봉용접재의 부식속도에 미치는 보호가스 조성의 영향에 대한 변별력을 나타내기 위해 인공해수 보다 부식강도가 훨씬 큰 3 m/s의 유속의 50° C의 6 wt. % FeCl₃ + 1 wt. % HCl용액에서 24시간 간격으로 7일 동안 무게 증감을 측정하면서 마모 부식 시험을 수행하였다. 실험 후 무게 감량 측정을 통해 Ar 보호가스에 5 % N₂ 가스 첨가에 의해 접합된 밀봉 용접재의 마모 부식 시험을 행하여 보호 가스 조성이 마모 부식 저항성에 어떠한 영향을 미치는 지에 대해 고찰하였고 실험 후 시편의 미세구조 관찰 및 부식 형상을 통해 좀 더 심층적으로 분석하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 밀봉용접재의 상태도와 상분을 계산

Fig. 4 는 상태도 계산을 이용하여 HDSS 용접튜브의 상태를 나타낸 것이며, Fe-7.2Ni-3.2W-2.5Mo-1.96Mn-0.34N-0.2Si-0.02C (wt. %) 의 조성을 갖는 Ni 함량에 따른 상태도이다. 화살표를 따라 살펴보면 7.2 wt. % Ni 경우, 응고는 페라이트 에서 오스테나이트로 성장하는 FA응고 모드이다. 듀플렉스 스테인리스강의 전형적인 조직은 페라이트 상 기지에 오스테나이트 상을 분산 시킨 것으로써 열역학적으로 준안정상태이다. Fig. 4(a) 의 상태도에 나타난 바와 같이 HDSS는 1,450° C 이상의 온도에 존재하는 용탕의 온도가 감소함에 따라 페라이트 초정 응고 상이 나타나기 시작하다가, 냉각이 계속되면서 고온에서 안정적으로 존재하던 페라이트 상의 일부가 분해하여 오스테나이트 상으로 변태를 시작하면서 2 상 스테인리스강이 되는 것을 알 수 있다. 그리고 더 냉각되면 공석반응 (eutectoid reaction)에 따라 페라이트 상이 분해되어 sigma (σ) 상 및 2차 오스테나이트 상이 석출하게 된다. Fig. 4(b) 에 나

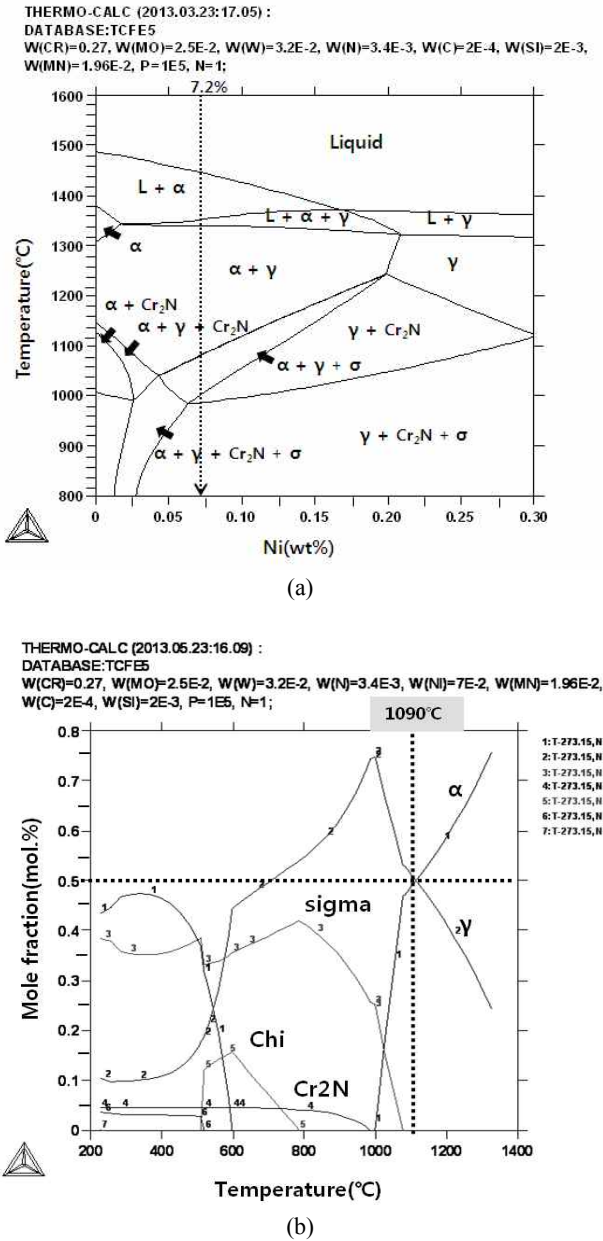


Fig. 4. Thermodynamic calculation for the 27Cr-7.2Ni-3.2W-2.5Mo-1.96Mn-0.34N-0.2Si-0.002C HDSS alloy using a Thermo-Calc software package: (a) the phase diagram and (b) the mole fraction of each phase.

타난 바와 같이 열처리 온도를 올려주면, 페라이트상의 분율이 증가하는 반면에, 오스테나이트 상의 분율은 감소하게 된다. 그에 따라 페라이트 안정화 원소인 크롬(Cr), 몰리브덴(Mo), 텅스텐(W)의 경우 페라이트 상에서 몰게 되고, 상대적으로 분율이 감소한 오스테나이트 상에서는 오스테나이트 안정화 원소인 질소(N), 니켈(Ni)이 농축된다. 반대로, 고용화 열처리 온도를 낮추면, 페라이트 상의 비율은 감소하고, 오스테나이트 상의 분율이 증가하게 되어, 페라이트 상 내의 Cr, Mo, W는 농축되고, 오스테나이트 상 내의

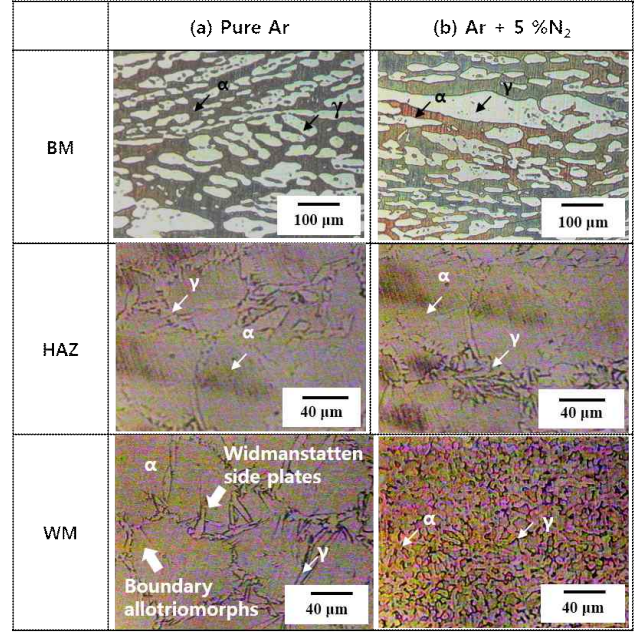


Fig. 5. Effect of shielding gas composition on the optical microstructures of the HDSS welds: (a) the pure Ar (b) the Ar + 5% N₂.

N, Ni은 몰어진다. 따라서 하이퍼 듀플렉스 강의 최적의 내식성을 확보하기 위해서 적정 페라이트와 오스테나이트의 상 분율을 얻기 위한 적정 열처리 조건을 도출하는 것이 매우 중요하다. HDSS의 경우 열역학적인 계산에 의하면, 오스테나이트 상과 페라이트 상이 각각 50 vol.%을 가지는 최적의 열처리 조건은 1090 °C로 계산되었다.

3.2 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 밀봉용접재의 미세조직에 미치는 질소 보호가스 조성의 영향

하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 밀봉 용접재의 용접부위별 미세조직에 미치는 보호 가스 영향을 Fig. 5에 나타내었다. 우선 보호 가스 영향에 관계 없이 모재에 형성된 오스테나이트 상은 압연 방향으로 길게 연신되어 있다. Ar 단독 보호가스를 사용한 용접금속은 대부분 페라이트 상의 기지 금속으로 이루어져 있으며, 페라이트 상의 결정입계에 일부 오스테나이트 상이 형성되어 있으며, 용융 선 (fusion line) 주위의 열영향부의 폭은 매우 좁은 것에 기인하여 용접금속과 열영향부의 구분이 명확하지 않았다. 반면, Ar + 5% N₂ 보호가스를 사용한 용접금속의 경우 매우 미세한 오스테나이트 상이 페라이트 상의 분율보다 높게 형성되었음을 알 수 있으며, 열영향부의 미세조직은 Ar 단독 보호가스와 유사한 경향을 보였다. 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 밀봉 용접재의 페라이트 함량에 미치는 보호가스 영향을 Fig. 6에 나타내었다. ASTM E 562-02 방법에 의거하여 페라이트 함량을 용접 부위별로 정량 분석한 결과 Ar + 5% N₂ 보호가스로 용접한 밀봉용접재의 용접금속의 경우 단독 Ar

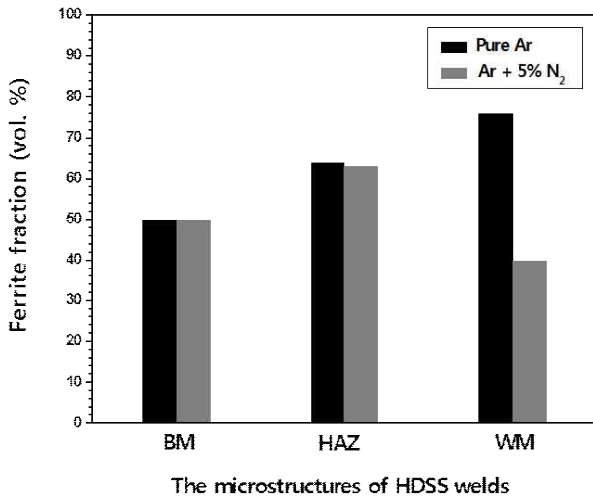


Fig. 6. Effect of shielding gas composition on the ferrite content of the HDSS welds (measurement of the ferrite content by point count method according to ASTM E 562-02).

보호가스로 용접한 밀봉용접재의 용접금속 보다 페라이트 함량이 76 wt. %에서 40 wt. %까지 감소하였다. 이는 Ar 에 N₂를 보호가스로 첨가할 경우, 용접과정에서 생길 수 있는 강력한 오스테나이트 안정화 원소인 질소의 손실을 막을 수 있으며, 페라이트상에서 오스테나이트상으로의 변태온도를 높여주므로, 결국 페라이트상에서 오스테나이트상의 변태를 촉진시키게 되기 때문으로 여겨진다. Fig. 5의 미세 구조 관찰을 해보면 WM 내에서 오스테나이트 성장은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, allotriomorphs 와 widmanst[itten side plate 로 나뉠 수 있다^{17, 18)}. 초기 오스테나이트는 냉각이 진행됨에 따라 페라이트의 입계에서부터 allotriomorph 형태로 성장을 하며 이후에 widmanst[itten side plate 식으로 뻗어 나가며 성장을 하게 된다. 질소 보호가스가 첨가 됨에 따라 이러한 오스테나이트 성장은 눈에 띄지는 않으며 바늘모양의 오스테나이트 모양에서 구상 형태를 갖는 오스테나이트는 관찰할 수 있다.

SEM-EDS를 이용하여 페라이트상, 오스테나이트상 및 질화물에 대한 화학성분을 분석하였다 (Table 2). Ar 단독 가스의 각 상의 성분을 측정해 본 결과 알파 상에는 페라이트 안정화 원소가 묻어지고, 감마상에는 오스테나이트 안정화 원소가 농축이 되어있다. 하지만 상대적으로 페라이트상이 감소한 질소가스가 포함된 시편의 경우, 두 상간의 PRE값의 차이가 적어지는 것을 화학성분 분석을 알 수 있었다. 또한 질화물의 경우 크롬이 matrix 성분보다 상당히 많이 함유 되어있는 것으로 확인하였고 용접시 생성된 질화물의 경우 크롬질화물 (Cr₂N) 이 생성되었다는 것을 화학성분을 통해 확인하였다. 특히, 용가재 사용하지 않고 보호가스로 pure Ar을 사용하여 용접한 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 밀봉용접재의 용접 금속은 페라이트 함량이 (76 vol. %) 가장 많기 때문에 2 상간의 PRE값 차이가 가장 많이 증가하며, 이에 따라 공식 저항성이 감소하게 된다. 하지만, 보호가스로 Ar+ 5 % N₂을 사용하여 용접한 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 밀봉용접재의 용접 금속은 페라이트 함량이 (40 vol. %) 로 감소하기 때문에 2 상간의 PRE값 차 이가 가장 많이 감소하며, 이에 따라 공식 저항성이 증가하게 된다. 결론적으로, 오스테나이트 분율이 증가하면 질소가 고용할 수 있는 팔면체 공간이 증가하게 되어 Cr₂N의 석출이 억제되기 때문에 용접 시 질소 보호가스가 첨가됨으로써 국부 부식 저항성이 향상 됨을 실험 결과를 통해 확인 하였다.

3.3 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 밀봉용접재의 전기 화학적 분극 거동에 미치는 보호가스 조성의 영향

Fig. 7은 하이퍼 듀플렉스 강 밀봉용접재의 동전위 양극 분극 거동에 미치는 보호가스 및 용가재의 영향을 나타낸 것이다. 이 시험은 ASTM G 5¹⁹⁾ 방법에 의해 각각 30 °C, 50 °C, 60 °C의 탈기된 0.5 N HCl+1.0 N NaCl의 혼합 용액에서 실시하였다. 일반적으로 공식 전위 (E_p)는 부동태 피막을 파괴하는 전위로 정의 된다. 따라서 E_p 가 증가할수

Table 2. Chemical composition of the α-phase, γ-phase, and Cr₂N in the WM of the HDSS tube-to-tube sheet welds (wt. %)

Condition of the shielding gas	Phase	Fe	Cr	Ni	Mo	W	Si	Mn
Pure Ar	α -phase	Bal.	27.82	6.33	2.81	3.54	0.21	1.92
	γ-phase	Bal.	24.40	10.1	1.80	2.24	0.17	2.18
	Cr ₂ N	Bal.	40.64	5.1	3.66	3.23	0.2	1.25
Condition of the shielding gas	Phase	Fe	Cr	Ni	Mo	W	Si	Mn
Ar + 5 % N ₂	α -phase	Bal.	28.5	5.70	3.01	3.72	0.22	1.88
	γ-phase	Bal.	24.0	9.10	1.90	2.22	0.19	2.14
	Cr ₂ N	Bal.	41.2	4.30	3.80	2.02	0.2	1.13

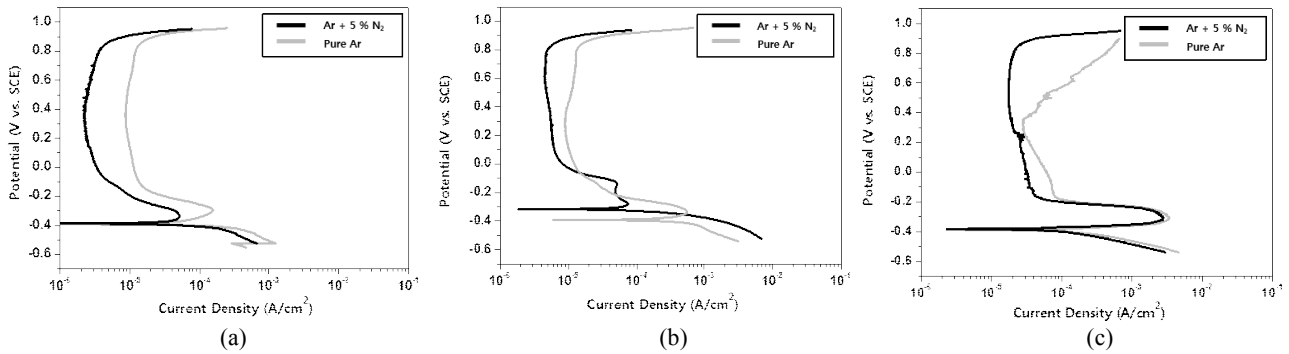


Fig. 7. Effect of shielding gas composition on the potentiodynamic anodic polarization behavior of the HDSS tube-to-tube sheet welds in a deaerated 0.5 N HCl + 1 N NaCl according to ASTM G 5: (a) at 30 °C, (b) at 50 °C, (c) at 60 °C.

Table 3. Estimated values of electrochemical parameters of the shielding gas composition on the potentiodynamic anodic polarization behavior of the HDSS tube-to-tube sheet welds in a deaerated 0.5 N HCl + 1 N NaCl at 30 °C, 50 °C, and 60 °C

T(°C)	Shielding gas	mpy	$I_p((I_t + I_p)/2)$ ($\mu A/cm^2$)	I_c ($\mu A/cm^2$)	E_p (mV _{SCE})	$\Delta E_p (E_t - E_p)$ (mV _{SCE})	E_{pp} (mV _{SCE})	E_{corr} (mV _{SCE})
30	Pure Ar	12	16	156	850	983	-299	-391
	Ar + 5 % N ₂	9	6	50	862	995	-340	-386
50	Pure Ar	55	18	552	844	943	-334	-391
	Ar + 5 % N ₂	21	10	74	856	908	-282	-317
60	Pure Ar	60	52	3297	357	528	-316	-392
	Ar + 5 % N ₂	28	34	2650	851	1008	-309	-385

록 시편의 부동태 피막의 안정성은 증가하게 된다. Fig. 7 (c) 의 60 °C에서 시행된 분극 곡선을 분석해본 결과, Ar +5% N₂ 보호가스를 사용하여 접합된 용접금속은 상대적으로 낮은 페라이트함량과 질화물 석출의 감소로 인하여, 발생전위 이상의 높은 공식 전위 및 넓은 부동태 영역에 기인하여 우수한 공식저항성을 나타내고 있다. 여기서 800 mV_{SCE} 이상에서 전류밀도의 증가는 산소발생에 기인한 것이며, 공식에 기인한 것은 아니다. 그러나 Ar 단독 보호가스에 의해 용접된 밀봉용접재의 경우 60 °C에서 실험 한 경우 공식전위가 357 mV_{SCE} 로써 용접금속의 높은 페라이트 함량에 기인하여 상당히 낮은 E_p를 나타내고 있다. 이 뿐만 아니라, Pure Ar 과 Ar + 5% N₂ 보호가스를 사용하여 용접된 밀봉용접재에서의 부동태 영역 ($\Delta E_p = E_p - E_f$) 을 비교해본 결과 질소 보호가스가 포함됨에 따라 모든 용액온도에서 ΔE_p 의 값이 증가한 것으로 보아 부동태 피막의 안정성이 향상됨을 알 수 있다. Table 3는 각 온도 별로 전기화학적 값을 측정하여 나타내었다. Fig. 8에서도 볼 수 있듯이, 각 온도가 증가 함에 따라 전기 화학적 값이 변화 하였으며, 궁극적으로 질소 보호가스가 포함됨에 따라 부식 속도의 단위인 mmpy값의 계산을 통해 부식 속도가 감소함을 확인할 수 있었다. 즉 질소 보호가스가 첨가됨에 따라, Cl⁻ 이 포함된 산성 용액에서의 부식 저항성이 향상되었으며 또한

부동태 피막의 안정성이 향상됨을 양극 분극 거동을 통하여 알 수 있었다. 또한 질소 분위기에 의한 오스테나이트 분율의 증가로 인하여 페라이트상 중 크롬의 농도를 증가시키고 또한 오스테나이트의 질소 농도의 증가로 인하여, 결론적으로 각 상의 원소 분배를 균질하게 하여 PRE 값을 증가 시켰을 뿐만 아니라 두 상간의 PRE 값 차이값을 감소시켜 내식성이 증가 하였다.

위와 같은 동전위 양극 분극 거동에 대해, 미세구조 변화가 미치는 영향에 대해 알아보기 위해서 분극 시험 후 부식 표면을 관찰하였다. Fig. 9 는 60 °C 의 탈기된 0.5 N HCl+1.0 N NaCl 의 혼합 용액에서 양극 분극 시험 후 관찰한 WM의 부식 표면이다. Fig. 9(a) 볼 수 있듯이, Ar 단독 가스에서는 질화물 및 높은 페라이트 함량으로 인하여 페라이트 입내 및 입계에 석출된 질화물 주변부에서 pit 가 많이 발생한 것을 알 수 있다. 반면 Fig. 9(b)에서 볼 수 있듯이, 질소보호가스가 첨가된 Ar + 5% N₂ 의 경우 높은 오스테나이트 분율의 증가와 질화물 석출의 감소로 인해 WM 의 공식 저항성이 향상되어 궁극적으로 부동태 피막의 안정성이 증가함을 알 수 있었다.

즉, Ar 단독 보호 가스에 질소첨가의 효과로 인하여 안정한 부동태 영역을 보이는 것은 다음과 같이 설명될 수 있다. 질소 보호가스 첨가는 페라이트에서 오스테나이트로 상변

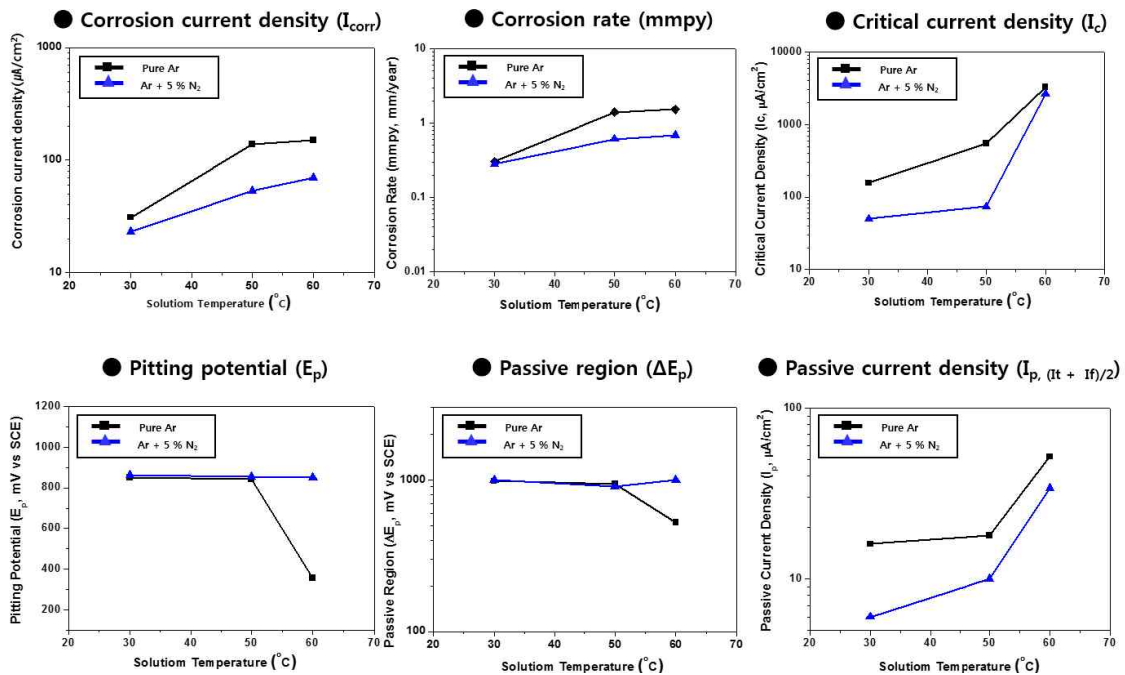


Fig. 8. Estimated values of electrochemical parameters of the shielding gas composition on the potentiodynamic anodic polarization behavior of the HDSS tube-to-tube sheet welds in a deaerated 0.5 N HCl + 1 N NaCl at 30 °C, 50 °C, and 60 °C.

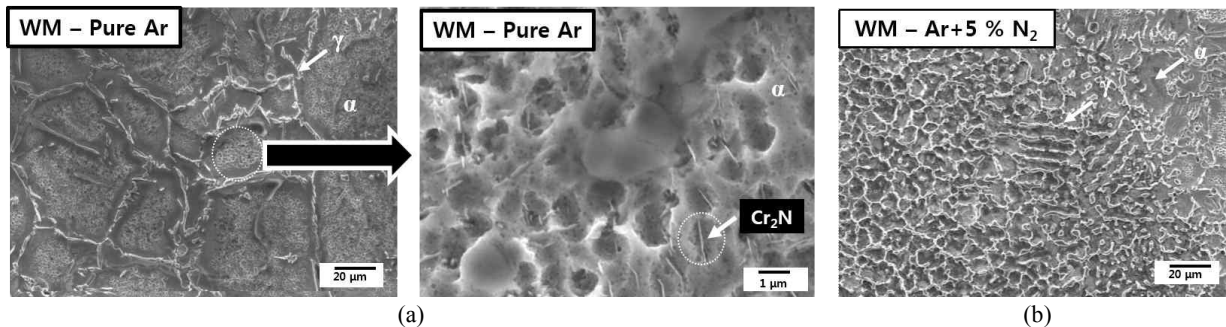


Fig. 9. Corroded surfaces after the potentiodynamic anodic polarization behavior of the HDSS tube-to-tube sheet welds in a deaerated 0.5 N HCl + 1 N NaCl at 60 °C: (a) the WM of the Pure Ar and (b) the WM of the Ar + 5 % N₂.

태되는 온도를 높혀주기 때문에 용접 후 오스테나이트 분율 증가에 효과적인 역할을 하고, arc 용접 시 증기압이 높은 질소 손실을 방지해주는 역할을 합니다. 이로 인해 페라이트 입계에서 오스테나이트의 핵 생성 및 성장이 일어났기 때문에 전체적으로 페라이트 상의 분율이 감소하였다. 오스테나이트로 확산이 되어 고용된 질소로 인하여 페라이트에 고용되지 못한 잔류 질소가 감소하였기 때문에 Cr₂N 석출이 감소하였다. 즉, 입계를 석출되었던 Cr₂N 이 감소하고 오스테나이트 성장이 일어났다. 결론적으로 질소 보호가스 첨가는 WM의 미세구조를 변화시켰으며 이러한 변화는 전표면의 부동태 영역을 증가 시키고 부동태 피막의 안정성을 증가시킨다는 결론을 도출할 수 있었다.

3.4 하이퍼 듀플렉스 스테인리스강 밀봉용접재의 마모 부식 저항성에 미치는 보호가스 조성의 영향

Pure Ar 및 Ar + 5 % N₂에 의해 용접된 밀봉용접재를 3 m/s의 유속의 30 °C의 인공 해수에서 24시간 간격으로 7일 동안 무게 증감을 측정하면서 마모 부식 시험을 수행한 결과, 보호 가스 조성에 관계없이 무게감량이 전혀 없었다. 이는 즉, 인공 해수에서 마모 부식이 발생하지 않는다는 것을 의미한다.

HDSS 밀봉용접재의 부식속도에 미치는 보호가스 조성의 영향에 대한 변별력을 나타내기 위해 인공해수 보다 부식 강도가 훨씬 큰 3 m/s의 유속의 50 °C의 6% FeCl₃ + 1 % HCl 용액에서 24시간 간격으로 7일 동안 무게 증감을 측정하면서 마모 부식 시험을 수행하였다. 그 결과, 순수

Table 4. Estimation of the weight loss after erosion-corrosion test in 6% FeCl₃ + 1% HCl solution at 50 °C with 3m/s during 7 days

Shielding Gas	Initial weight(g)	Weight loss (g)							Total weight loss(g)	Corrosion rate (mmpy)
		1-day	2-day	3-day	4-day	5-day	6-day	7-day		
Ar	34.8526	34.8521 (0.0005)	34.8494 (0.0027)	34.8489 (0.0005)	34.8462 (0.0027)	34.8421 (0.0041)	34.8406 (0.0015)	34.8355 (0.0051)	0.0171	0.3561
Ar + 5 % N ₂	37.7797	37.7786 (0.0011)	37.7769 (0.0017)	37.7747 (0.0022)	37.7749	37.7730 (0.0019)	37.7721 (0.0009)	37.7679 (0.0042)	0.0118	0.2438

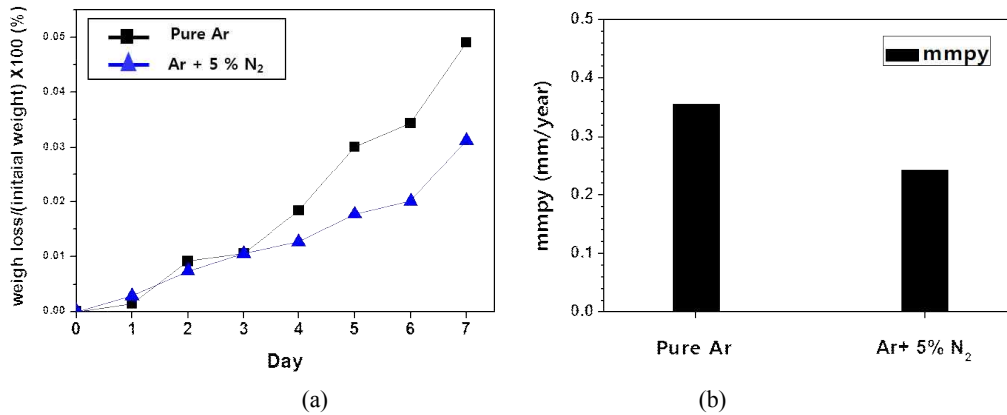


Fig. 10. Wight loss/(initial weight) x 100 (%) and calculated mmpy values (mm/year) after erosion-corrosion test and effects of the N₂ addition in shielding gas.

Ar 보호가스에 의해 접합된 밀봉 용접재의 누적 무게 감량은 17.1 mg을 나타내었다. Ar 보호가스에 5% N₂ 가스 첨가에 의해 접합된 밀봉 용접재의 마모 부식을 해본 결과 11.8 mg 으로서 무게 감량이 감소 한 것을 알수 있다 (Table 4). 7일 동안의 무게 변화 량을 Weight loss / (Initial weight) × 100 (%) 값과 mmpy (mm per years) 값에 대한 그래프를 Fig. 9에 나타내었다. mmpy는 식2에 의해 계산되었다.

$$Corrosion\ rate(mmpy) = \frac{87.6 \times \Delta W}{D \times A \times T} \quad (2)$$

ΔW : weight loss(mg), D : density of specimen(g/cm³), A : area of specimen(cm²), T: exposure time(hours)

Fig. 10 의 그래프를 살펴보면, Ar 단독 가스에 질소 가스가 포함되게 되면 무게 감량이 상대적으로 많이 감소한 것을 알 수 있다. 마모 부식의 경우 상대적 운동에 따라 부식액이 금속 표면에 기계적인 작용과 전기화학적인 부식이 동시에 일어나게 되어 재료의 손상을 가속화 시키기 때문에 다음과 같은 무게감량을 보였으며, 이는 금속 표면의 부동태 피막의 안정성과 관련이있다. 표면 피막이 강하고, 조밀하고, 접착력이 좋고, 연속적으로 형성되어 있을 때, 침식 부식성

저항성이 향상되며 또한 침식부식에 의해 보호피막이 파손되는 경우에도 보호 피막의 재생 속도가 빠르면 침식부식 저항성도 증가한다. 질소 보호가스가 첨가 됨에 따라 부동태 피막의 안정성이 증가하여 부식 용액의 유동에 따른 무게 감소량이 적어 진 것으로 판단된다.

Fig. 11는 HDSS 용접 금속을 3 m/s의 유속의 50 °C의 6% FeCl₃ + 1 % HCl 용액에서 24시간 간격으로 7일 동안 마모 부식 시험을 실시한 후 부식형상을 보여주는 SEM 사진이다. Fig. 11을 관찰하여본 결과, 마모 부식에 미치는 미세 구조의 영향에 대한 연관성에 대한 고찰을 할 수 있었다. BM, HAZ, WM 을 각각 구분 해본 결과, BM 은 국부부식에 의한 손상은 크게 보이지 않았다. 반면에 HAZ 와 WM 의 경우 모재와는 상대적으로 마모부식에 의한 손상이 큰 것으로 보아 용접 부위가 마모 부식에 취약 한 것을 알 수 있다. 마모 부식의 경우 용액 운동방향과 평행하게 표면손상이 나타나게 되며, 일반적으로 깊은 홈이 파이거나 불균일한 침식, 또는 파형 형태로 나타나게 된다. 대부분의 금속은 부식 분위기에서 표면에 부동태 피막이나 또는 부식 생성물에 의한 피막을 형성하게 되는데 이러한 피막이 부식매체 유동에 의해 파손되어 순 금속이 부식 분위기에 노출되어 급속한 부식이 진행하게 된다. 따라서 표면 피막이 강하고, 조밀하고, 접착력이 좋고, 연속적으로 형성되어 있을 때, 침식 부식성 저항성이 향상된다. 일단 침식부식에 의해 보호

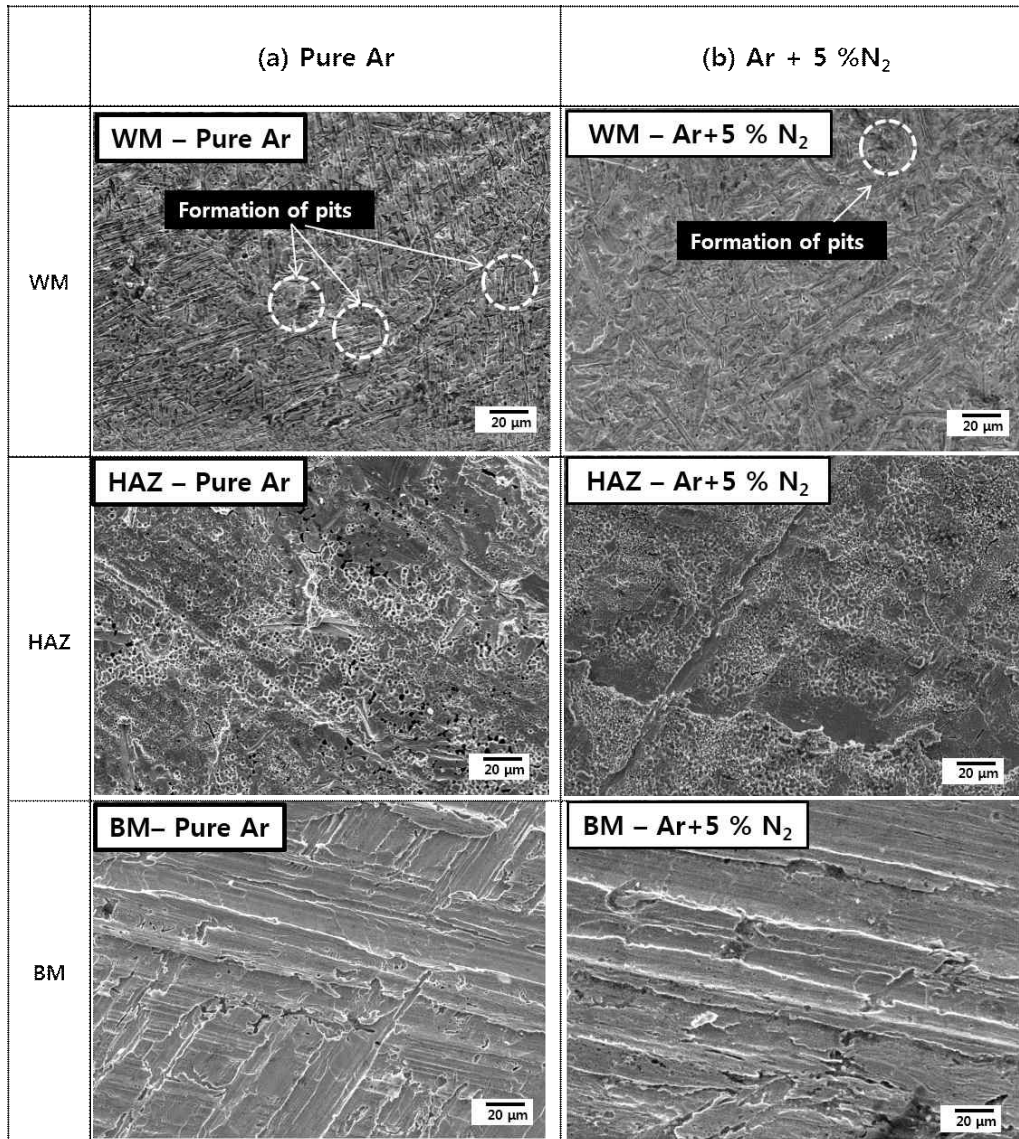


Fig. 11. Surface images after erosion-corrosion test in 6 % FeCl₃ + 1 % HCl at 50 °C with 3 m/s during 7 day: (a) the corroded surfaces in the Pure Ar (b) and the corroded surfaces in the Ar + 5 % N₂.

피막이 파손되는 경우에도 보호 피막의 재생 속도가 빠르면 침식부식 저항성도 증가한다. 부식매체의 유동 속도는 재료의 침식, 부식에 중요한 영향을 미칠 뿐만 아니라 부식반응의 메커니즘에도 큰 영향을 준다. 이러한 이유로 용접 부의 경우 질화물뿐만 아니라 내식성에 취약한 페라이트 상 분율을 갖는 상의 불균형을 갖고, 부동태 피막의 안정성이 분극 시험의 결과에서 보다시피 모재 보다 떨어지기 때문에 표면에 pit들이 발생한 것을 알 수 있다. 이러한 pit들은 용액 내에 포함된 Cl⁻ 이온의 영향인 것으로 보이며 질화물 주변부가 공식 개시 장소로 작용한다. 마모부식은 용액의 화학적 성질뿐만 아니라 기계적 저하까지 복합적으로 작용하기 때문에 어느 한쪽으로 기구를 규명하기는 어렵다. 하지만

WM와 HAZ 를 비교 해 볼 경우, WM 내에서는 작은 pit들과 용액의 운동 방향을 따라 표면 손상들이 일어난 것을 볼 수 있다. 즉, WM 내에서는 산성 염화물 부식 용액에 의한 영향이 더 큰 것으로 확인된다. 하지만 HAZ 부는 WM 보다 더 심한 마모 부식이 된 것을 관찰 할 수 있는데, 이는 HAZ 쪽이 화학적인 요인뿐만 아니라 기계적인 성질의 저하까지 복합적으로 작용한 것으로 보인다. 열영향부의 경우 인성의 저하는 열영향부의 결정립 크기의 조대화와 관련이 있음을 알 수 있다. 이상 스테인리스강은 용접 시에 열영향부의 인성이 저하하는 단점으로 인해 사용에 제한이 있다는 보고가 있으며, 이로 인하여 기계적으로 취약한 부위인 열영향부가 마모부식에 더 취약하다는 것을 통해 본 연구에서

확인 하였다.

질소 보호가스가 포함됨에 따라 용접 부와 열영향부에서의 마모부식에 의한 손상은 완화 된 것을 확인 할 수 있으며 이는 위의 무게 감소와 상응 하는 결과를 나타낸다. 또한 위의 동전위 양극 분극 시험의 결과에서 알 수 있다시피 질소 보호가스가 포함됨에 따라 질화물의 감소와 오스테나이트 분율의 증가로 인하여 부동태 피막의 특성이 향상 되었다는 결과는 마모 부식 저항성 향상에 기인하였다. Fig 11 (b) 에서 보듯이, 질소 보호가스가 첨가 됨에 따라 WM 내에서 미세한 pit 들이 감소하였다. 하지만 HAZ 에서는 큰 차이는 없으나, 비교적 용액 방향으로 생성되는 부식이 감소한 것으로 보인다. HDSS 내에 질소 첨가로 인해 용접 부 인성 저하의 문제는 어느 정도 해결되고 있는 보고가 있으며, 이는 기계적 성질의 향상과 내식성 향상에 동시에 작용하여 결론적으로 질소 보호가스 첨가는 마모부식에 대한 저항성을 향상 시켰다고 할 수 있다.

4. 결 론

이번 연구는 고용화 열처리와 보호가스의 변화에 따른 하이퍼 듀플렉스 스테인리스 강(HDSS) 밀봉용접재의 극 부부식 저항성을 측정하여 원자력 발전, 화력 발전소, 석유 화학 시설 등 심한 설비 손실이 예상되는 해수냉각계통 열 교환기나 복수기 튜브에 적용 하고자 심한 부식 환경 조건하에서 내식성을 측정 및 평가 하였다.

이번 연구를 통해 얻은 주요한 결론은 다음과 같다.

1. Ar 보호가스에 질소를 첨가하여 접합한 용접금속은 페라이트상에서 오스테나이트상으로의 변태 온도를 증가시키는 오스테나이트 안정화 원소로서의 질소 첨가에 기인하여 페라이트상 분율이 순수 Ar 보호가스를 이용하여 접합한 용접금속보다 감소하였다. 순수 Ar 보호 가스와의 비교했을 때 5 % N₂ 가 첨가된 시편의 경우에는 용접금속과 열영향부의 일부 작은 영역에 형성된 페라이트 상의 입계와 입내에서 질화물 (Cr₂N) 이 석출되었다.
2. 동전위 양극 분극 시험 결과, 질소보호가스가 첨가 됨에 따라 부동태 영역 ($\Delta E_p = E_p - E_i$) 및 전기화학적 요소들에 대한 값을 비교해본 결과, 부동태 피막의 안정성이 향상 되었음을 알 수 있었으며, 오스테나이트 증가과 질화물 석출 감소로인하여 공식 개시 장소가 줄어들어 따라 Cl⁻의 영향에 대해 부동태 피막의 공식저항성이 향상 되었다.
3. 마모 부식 시험 결과, 질소보호가스가 첨가됨에 따라 무

게 감량이 감소 하였으며, 이는 질소 보호가스 첨가에 따라 미세구조 변화에 따른 부동태 피막 안정성 증가로 인하여, 침식 부식성 저항성이 향상되었음을 알 수있다. 또한 WM 보다는 열영향 부에서의 용접 시 발생한 인성 저하로 인하여 HAZ 가 마모 부식 저항성이 더 취약한 것으로 확인 되었다.

References

1. J. Olson, S. Nordin, Proc. Duplex Stainless Steel '86, The Hague, Netherlands, p. 219 (1986).
2. E. Perteneder, J. Tosch, P. Reiterer, G. Rabensteiner, Proc. Duplex Stainless Steel '86, The Hague, Netherlands, p. 48 (1986).
3. B. A. Sprengard, Effect of nitrogen concentration in shielding gas on microstructure and mechanical properties of ATI 2003 lean duplex stainless steel autogenous plasma Ar welding, the University of Cincinnati (2011).
4. H. L. Cao, S. Hertzman: *Duplex Stainless Steels '91*, Proc. Conf., Les Editions de Physique, Paris, France, p. 363 (1991).
5. S. Atamert, J. E. King, Mater. Sci. Technol., **8**, 896 (1992).
6. J. C. Lippold, W. A. Basalack, and I. Varol, Weld. J., **71**, 1 (1992).
7. G. G. Kolchin, B. S. Ermakov, R. I. Grechin, Y. V. Gladnev, SteelUSSR, **17**, 235 (1987).
8. L. A. Norström, S. Pettersson, Z. Werkstofftech., **12**, 229 (1981).
9. M. Jones, R. J. Llewelly, CORROSION/2007, March 11-15, NACE International, Nashville, Tennessee (2007).
10. E. Hussain, A. Husain, Desalination183 (1-3), 227 (2005).
11. A. Neville, T. Hodgkiess, J. T. Dallas, Wear 186-187, 497 (1995).
12. S. S. Rajahram, T. J. Harvey, J. C. Walker, S. C. Wang, R. J. K. Wood, Tribology International, **46**, 161 (2012).
13. X. C. Lu, S. Z. Li, X. X. Jiang, T. C. Zhang, Corrosion (Houston, TX, US) **51**, 456 (1995).
14. TCS 2006 TCFE5-TCS Steels/Fe-Alloys Database, v5.0 (Provided by Thermo-Calc Software).
15. J.O. Andersson, T. Helander, L. Hoglund, P. Shi, B. Sundman, CALPHAD : Comput. Coupling Phase Diagrams Thermochem., **26**, 272 (2002).
16. Annual Book of ASTM Standards, ASTM E562-02, Standard test method for determining volume fraction by systematic manual point count.
17. J. C. Lippold, D. J. Kotecki, Welding Metallurgy and Weldability of Stainless steels, John Wiley & Sons, Inc. (2005).
18. J. W. Abtibol Menezes, H. Abreu, S. Kundu, H. K. D. H. Bhadeshia, P. M. Kelly, Science and Technology of Welding & Joining **14**, 4 (2009).
19. Annual Book of ASTM Standards, ASTM G 5.