슈퍼오스테나이트계 스테인리스강 GTA 용접부의 용접 적층 및 입열에 따른 공식 부식 특성

고 대 환* · 박 영 일* · 신 용 택*,†

*동아대학교 공과대학 조선해양플랜트공학과

Pitting Corrosion Characteristic Depending on Welding Pass and Heat Input of GTA Weldment on Superaustenitic Stainless Steel(UNS S32654)

Dae-Hwan Ko*, Young-Il. Park* and Yong-Taek Shin*,†

*Dept. of Naval Architecture and Offshore Engineering, Dong-A University, Pusan, 49315, Korea

†Corresponding author : ytshin@dau.ac.kr

(Received October 25, 2020 ; Revised December 2, 2020 ; Accepted December 15, 2020)

Abstract

This study investigated the corrosion characteristics of weldments on superaustenitic stainless steels for various heat inputs and numbers of welding passes during gas tungsten arc welding(GTAW). The heat input was changed to 0.7 or 1.4 kJ/mm and the weldment microstructure and chemical composition were analyzed. The weldment corrosion resistance was evaluated by potentiodynamic polarization, and the critical pitting temperature (CPT) was determined. The CPT dropped from 85 to 55 °C with both increasing heat input and number of welding passes. The microstructural and chemical compositional analyses revealed that the Mo segregated and precipitated in the interdendritic region, and that the Mo content in the dendritic core was lower than that in the surrounding area. The Mo content decreased when the pitting corrosion initiated. The precipitate content and dendrite core size both increased, and the pitting corrosion resistance decreased with both increasing heat input and number of welding passes.

Key Words : Superaustenitic stainless steel, 654SMO, Critical pitting temperature, Heat input, Welding pass, GTA welding

1. 서 론

슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강(Super Austenitic Stainless Steel, SASS)은 Cr, Ni, Mo, N 함량이 기존의 오스테나이트계 스테인리스강(Austenitic Stainless Steel, ASS)에 비해 많이 첨가되어 내식성이 우수한 강종이다. 이들 강종 중 UNS S32654(654SMO)는 PREN(Pitting Resistance Equivalent Number)을 56까지 올린 새로운 강재로, 대표적인 오스테나이트계 스테인리스강인 316L이 가지는 PREN 보다 훨씬 우수한 내식성을 갖는다. 또한, 654SMO의 PREN은 부식 환경에서 널리 사용되는 Ni-base super alloy Inconel

625 대비 동등 수준의 높은 내식성을 보여주고 있다. 기존 연구에서 모재의 CPT(Critical Pitting Corrosion Temperature), CCT(Critical Crevice Corrosion Temperature)는 각각 90℃이상, 60℃로 Table 1에서 보는 바와 같이 아주 우수한 것으로 알려져 있다¹⁻⁵⁾.

Table 1 Chemical composition(wt%) and PREN

	Cr	Ni	Mo	N	PREN
654SMO	24-25	21-23	7-8	0.45-0.55	56
254SMO	19.5-20.5	17.5-18.5	6-6.5	0.18-0.25	43
316L	16-18	10-14	2-3	0.1	26
Alloy625	20-23	58 min	8-10	-	52

*PREN : $Cr + 3.3 * Mo + 16 * N$

현재 해양플랜트 산업의 침체로 인하여 새로운 강종 개발에 대한 수요는 많이 저하되어 있는 상태이지만, 새로 개발된 UNS S32654(654SMO)강은 조선산업 뿐만 아니라 부식환경을 고려해야 하는 타산업으로의 수요 확대를 충분히 기대할 수 있다. 그러나, 특정 회사의 트레이드 마크로 개발된 본 강재는 공급상의 문제로 인하여 개발사에서 제시된 자료³⁾ 외에는 용접부의 부식 특성에 연구는 찾아보기 힘들고⁶⁾, 용접재료 또한 개발이 진행되고 있는 실정이다⁷⁾. 이에 본 연구에서는 사전 654SMO강의 적용성을 검토하기 위하여 기존 니켈기 용접재를 사용하여 용접 입열 및 후행 패스에 따른 공식 부식 특성을 검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 모재는 두께 6 mm의 654SMO를 사용하였으며, 화학성분은 Table 2에 나타내었다. 용접은 654SMO용 용접재료가 미개발되어 있는 관계로, Alloy 625에 해당하는 ERNiCrMo-3(2.4Φ)을 사용하여 Fig. 1과 같이 GTA 용접을 수행하였다. 입열 조건

Fig. 1 Macro section of joints of GTA weldment with 2 pass

은 Table 3에 나타낸 바와 같이, 0.76 및 1.4 kJ/mm로 초층 용접을 수행하였고, 이후, 후행 패스에 따른 초층의 특성 변화 특성을 평가하기 위하여 두 번째 패스의 용접은 동일 입열량 1.01 kJ/mm으로 용접을 수행하였다. SDSS인 경우, 후행패스에 따른 용접 토우부의 부식 특성이 변화되는 걸로 알려져 있다⁸⁾. 이에, 본 연구에서도 후행패스의 영향을 고려하고자 하였다. 시험편 번호는 입열량이 0.76, 1.4 kJ/mm로 첫 패스 용접된 시험편을 각각 0.7(1P), 1.4(1P)로 표시하였고, 2패스 용접한 시험편은 초기 입열량을 고려하여 0.7(2P), 1.4(2P)로 표시하였다.

보호가스 및 백킹 가스는 모두 100% Ar을 사용하였다.

부식 특성은 ASTM G48 Method E, F를 바탕으로 CPT 시험을 진행하여 평가하였다. 600 ml 증류수 + 16 ml 염산 + 68.72 g 염화제이철을 혼합해 용액을 제조 하였으며, 항온 수조를 이용하여 24시간 연속 침지시험을 진행 하였다. ASTM G48에 의거, 공식부식 깊이가 0.025mm이상인 경우 또는 시험 전, 후 무게를 측정하여 4 g/m² 이상의 감소량을 보이는 경우를 공식으로 판단하였다⁹⁻¹¹⁾.

동전위 분극시험(Potentiodynamic Polarization test)은 일반 해수 분위기인 상온의 3.5% NaCl용액을 사용하여 진행하였다. 기준 전극은 은-염화은 이고, 작동 전극은 각 시험편, 보조전극은 백금박이다. 전위 설정은 초기전위를 -0.5V, 최종전위 2V까지 하였고, 주사속도는 1mV/s로 시험을 실시하였다.

시험편의 미세조직을 관찰하기 위해 시험편을 #220 ~ #1500 사포를 사용하여 거친 연마 및 6μm, 1μm 입자 크기의 paste를 사용하여 미세 연마 하였다. 7.5% 옥살산 용액을 사용하여 6V, 5~7초간 전해에칭을 수행

Table 2 Chemical composition of base metal(654SMO) and filler metal(ERNiCrMo-3)

	C (wt%)	Mn (wt%)	Cr (wt%)	Ni (wt%)	Mo (wt%)	Nb (wt%)	N (wt%)
654SMO *	0.014	3.53	24.30	21.92	7.22	0.008	0.507
ERNiCrMo-3 *	-	-	21.80	61.24	9.12	-	-

(* Based on mill certificate)

Table 3 Welding condition of GTA weldment

Pass NO.	Specimen ID	Current (A)	Voltage (V)	Heat input (kJ/mm)
1 pass	0.7(1P)	90	11	0.76
	1.4(1P)	130	14	1.40
2 pass	0.7(2P)	110	12	1.01
	1.4(2P)			

Shielding gas & Backing gas : 100% Ar, Travel speed : 7.8 cpm, Filler metal : ERNiCrMo-3 (2.4Φ)

한 후, 1패스 용접부의 미세조직을 관찰하였다. 또한, 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscope) 및 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer)를 사용하여 석출물의 종류 및 분율을 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 용접부 공식 부식 특성

용접부 공식부식 시험후의 시험편 사진을 Fig. 2에 나타내었는데, 모든 시험편의 공식 부식이 용접 루트부에서 발생되었으며, 그 형태는 무게 저감을 고려할 필요없이 visual test에서 쉽게 확인 가능한 수준으로 발생되었음을 알 수 있다. 또한, CPT 온도를 Fig. 3에 표시하였는데, 2개의 시험편에 있어 공식부식 또는 무게감소가 4 g/m^2 이상인 경우를 공식 온도로 규정하여 평가하였다. 입열량 0.7 kJ/mm 에서 1패스 시험편

Fig. 2 Test specimen after CPT testing : (a) 0.7(1P), (b) 0.7(2P), (c) 1.4(1P) and (d) 1.4(2P)

Fig. 3 CPT results according to welding condition

85°C , 2패스 시험편 70°C 로 나타났고, 1.4 kJ/mm 입열인 경우, 1패스 시험편에서 75°C , 2패스 시험편에서 55°C 로 나타났다. 전체 공식 부식 특성은, 0.7(1P), 1.4(1P), 0.7(2P), 1.4(2P)의 순서로 내식성이 우수함을 보여주고 있다. 또한, 저입열 용접이 고입열 용접보다는 내식성이 양호하고, 적층에 따른 내식성은 감소하는 것으로 나타났다.

3.2 동 전위 분극(Potentiodynamic Polarization test) 특성

해수분위기를 고려하여 상온의 3.5% NaCl 수용액을 사용하여 동 전위 분극시험을 수행 하였다. 시험은 두 가지 방식으로 진행하였는데 첫째, 동전위 분극시험을 끝까지 진행하여 부식 결과를 도출하였고, 둘째, 부식 시작 위치 확인을 위하여 Epit 부근에서 시험을 중지하고 전해 예칭 하여 위치를 확인하였다.

동전위 분극 시험 결과를 Fig. 4 및 Table 4에 나타내었는데, Passive film의 안정성을 나타내는 ΔE 의 경우, 0.7(1P), 1.4(1P), 0.7(2P), 1.4(2P) 순서로 CPT결과와 동일한 경향을 보였다. 그러나, Epit 및 내식성의 지표인 I_{corr} 은 CPT와는 다소 상이한 결과

Fig. 4 Potentiodynamic polarization curve of GTAW weld metal

Table 4 Corrosion parameters of the potentiodynamic polarization test

	I_{corr} (nA)	E_{corr} (mV)	Epit (mV)	ΔE (mV)
0.7(1P)	303.6	358.8	1471	1112.2
0.7(2P)	220.3	372.7	1443	1070.3
1.4(1P)	378.6	341.7	1433	1091.3
1.4(2P)	251.9	377.4	1430	1052.6

를 나타내었다. 동 전위 분극시험시 용액과 닿는 용접 부 면적이 입열에 의하여 서로 차이가 있으며, 이에 따라 결과의 편차가 발생된 것으로 판단된다.

3.3 미세조직 관찰 및 성분 분석

Fig. 5 및 Table 5에 7.5% 옥살산 용액을 사용하여 전해에칭 후 주사 전자현미경으로 관찰한 미세조직 사진 및 성분 분석 결과를 나타내었다. 사진에서 빨간색 원은 Carbide/Nitride를 나타내며, 노란색 원은 Laves상을 나타낸다. 일반적으로 Inconel 625 용접 부에서 나타나는 석출상은 MC, $M_{23}C_6$, γ' , γ'' , δ 등이 있으며, 각각 열처리 온도 및 과정에 따라 다양하게 발생한다¹¹⁻¹³. 하지만 본 연구에서는 별개의 열처리 과정은 없었기에 γ' , γ'' , δ 같은 2차상은 발생하지 않았고, 사각형 모양의 MC/N carbide, nitride 및 불규칙한 모양의 A_2B type Laves상이 관찰 되었다^{14,15}. 모재인 654SMO의 경우, 질소 함량(0.5 wt%)이 높기 때문에, 이것이 원인이 되어 nitride가 생성된 것으로 판단된다.

Fig. 5 SEM images of microstructure of weld metal, (a) 0.7(1P), (b) 0.7(2P), (c) 1.4(1P) and (d) 1.4(2P)

3.4 부식 발생 메카니즘

입열량 및 용접 패스 수에 따른 부식 특성의 변화를 고찰하기 위하여, 부식발생 위치와 덴드라이트 영역의 크기 및 성분 변화를 검토하였다. Fig. 6은 동전위 분극시험 도중 Epit 부근에서 실험을 중지하고 전해에칭하여 공식 부식의 시작 위치를 확인한 사진을 보여주고 있다. 공식 부식의 경우, 조직 내부의 MnS를 기점으로 하여 시작되고 전파된다고 알려져 있다¹⁶. 이에 따라 공식 주변의 개재물이나 석출상을 확인하였지만 dendrite core의 경우 특이점을 발견하지 못하였다. 공식 부식 위치는 대부분 dendrite core에서 발생됨을 확인하였다. 일부 inter-dendrite 영역의 경우 Laves 주변에서 부식이 발생되고 있는데, 이는 Laves의 Mo 편석에 의하여 주변의 Mo량이 줄어들어 따라 우선적으로 부식이 발생된 것으로 판단된다.

다음으로 입열량의 차이에서 발생될 수 있는 dendrite의 크기를 평가하였다. Dendrite 크기 측정 결과, 0.7(1P), 0.7(2P), 1.4(1P), 1.4(2P)시편에서 각각 평균 9.51 μ m, 11.93 μ m, 11.65 μ m, 12.34 μ m로 나타났다. Dendrite 크

Fig. 6 SEM image for pitting initiation points (a) 0.7(1P), (b) 0.7(2P), (c) 1.4(1P) and (d) 1.4(2P)

Table 5 Chemical composition of each precipitates according to heat input and the number of pass

wt%	0.7(1P)		0.7(2P)		1.4(1P)		1.4(2P)	
	MC(N)	Laves	MC(N)	Laves	MC(N)	Laves	MC(N)	Laves
C	14.31	16.36	-	-	5.43	-	-	-
N	18.71	-	17.39	-	8.83	-	16.34	-
Ti	23.86	-	31.6	-	10.04	-	32.26	-
Nb	26.7	13.19	39.98	16.8	18.62	10.43	37.37	18.13
Mo	-	17.91	-	14.03	8.88	16.94	-	14.97
Cr	8.75	15.2	8.95	23.47	14.37	19.58	9.36	20.33
Fe	1.54	5.9	-	11.19	4.94	10.73	-	9.42
Ni	6.13	29.18	2.07	34.51	28.89	42.32	4.67	37.16

기와 CPT 결과를 비교해 보면, Dendrite 크기가 가장 컸던 1.4(2P)의 경우 CPT는 55℃로 가장 낮았고, Dendrite 크기가 가장 작았던 0.7(1P)의 경우 CPT는 85℃로 가장 높았다. 따라서, 입열량이 증가할수록 Dendrite core의 크기는 성장하며 이에 따른 내식성은 저하되는 것으로 판단할 수 있다.

화학적 성분의 변화를 확인하여 위하여, EDS를 이용하여 Line scanning과 mapping을 통하여 분석하였으며, 그 결과를 Fig. 7, 8에 나타내었다. Cr, Mo, Ni 공식 저항성을 높이는 대표적인 원소로 알려져 있는데, dendrite core에서 Cr의 양은 큰 차이를 확인할 수

Fig. 7 Cr and Mo contents distribution using EDS line scanning at dendritic region

Fig. 8 Mapping result of Mo, Cr, Ni contents at dendritic region

없었지만, Mo의 양이 주변보다 떨어지는 것을 확인할 수 있다. 이는 Inconel 625의 용고 과정으로 (1)을 이용하여 설명이 가능하다^{15,17)}.

액체 상태에서 오스테나이트(γ)의 dendrite core가 가장 먼저 생성되고 이후 MC, Laves가 석출된다. Mo의 경우 확산계수가 0.86인데 이는 Ni base 조직 내부에서 확산이 어렵다는 것을 의미한다. 용고과정에서 Mo는 액체 상태로 남아있으며 γ 조직이 완전히 용고 되면 inter-dendrite에 과포화 되어 석출물을 생성하게 된다^{13,15)}. 본 연구의 용접부에서도 동일하게 확산계수가 낮은 Mo는 dendrite core로 확산이 잘 되지 않으며, inter-dendrite 영역에 편석 되고, 이후 laves상과 같은 형태로 석출되어 높게 나타난 것으로 판단된다.

Table 6에 각각 10points 씩 EDS를 사용하여 분석한 결과를 보여주고 있다. 분석 결과는 line scanning 및 mapping 결과와 동일한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 먼저, interdendritic 영역이 dendrite core에 비해 높은 PREN을 보여주고 있으며, 입열량이 증가함에 따라 dendrite 영역에서의 PREN도 조금씩 낮아지고 있음을 알 수 있다. 용접 패스 수에 따라서도 PREN 지수는 낮아지고 있다. 따라서, 부식시험 결과와 미세조직 및 화학성분 분석을 통해 다음과 같이 부식저하 원인을 설명할 수 있다. Mo는 낮은 확산속도로 인하여 inter-dendrite 영역에 편석되고, 이로 인하여 dendrite core내에서는 Mo량이 적게 분포된다. 입열 및 패스수에 따라서도 dendrite core의 성장이 기대되므로 Mo의 확산은 더욱 용이하지가 않다. 이로 인하여 상대적으로 Mo함량이 적은 dendrite core에서 부식이 우선적으로 발생된 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 슈퍼오스테나이트계 스테인리스강인 UNS32654(654SMO)강의 GTA 용접부에 있어, 입열 및 용접 패스 수에 따른 부식 특성을 검토하여 다음의 결

Table 6 Chemical composition and PREN according to heat input and the number of pass

	dendrite core			interdendrite		
	Cr (wt%)	Mo (wt%)	PREN	Cr (wt%)	Mo (wt%)	PREN
0.7(1P)	22.49	7.11	45.95	23.13	9.4	54.15
0.7(2P)	22.81	6.55	44.40	24.1	8.74	52.94
1.4(1P)	22.66	6.82	45.16	22.82	9.89	55.46
1.4(2P)	22.98	6.76	45.29	23.49	9.62	55.24

과를 얻었다.

1) 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 GTA용접부의 임계 공식 온도는 입열량 0.7 kJ/mm에서 1패스 시험편 85℃, 2패스 시험편 70℃로 나타났고, 1.4 kJ/mm 입열인 경우, 1패스 시험편에서 75℃, 2패스 시험편에서 55℃로 나타났다. 통상 다층용접을 고려할 때, 2패스 용접부에서 50℃ 이상의 높은 임계 공식 온도를 보여 다양한 고부식 환경에 적용 가능함을 확인하였다.

2) 입열량 및 패스수의 증가에 따라 임계 공식 부식 온도는 감소함을 확인하였다. 이는 dendrite의 크기(폭)와 밀접한 관계를 가지고 있으며, 입열량이 증가할수록 dendrite의 크기가 커지고, 그 결과 dendrite core에서의 Mo양은 주변보다 낮은 경향을 보임을 확인하였다.

3) 공식의 발생위치는 대부분은 dendrite core에서 발생되었고, 일부 inter-dendrite 영역에서도 발생되었다. dendrite와 inter-dendrite 사이의 화학성분을 비교한 결과, dendrite core에서 Mo의 양이 상대적으로 떨어지는 것을 확인하였다. 이는 Mo의 낮은 확산속도에 기인한 것으로 판단되며, 이로 인하여 dendrite core에서 공식의 발생이 용이한 것으로 확인하였다.

ORCID: Dae-hwan, Ko: <https://orcid.org/0000-0001-5130-1418>

ORCID: Yong-taek, Shin: <https://orcid.org/0000-0001-5136-1824>

후 기

본 연구는 중소벤처기업부의 월드클래스300프로젝트 R&D지원사업(S2482209, 해양플랜트 극저온(-60℃ CTOD) 및 발전플랜트용 극고온(600℃ Creep) 용접 재료 개발)으로 수행되었습니다.

References

1. ASTM A240/A240M-18, Standard Specification for Chromium and Chromium-Nickel Stainless Steel Plate, Sheet, and Strip for Pressure Vessels and for General Applications, *ASTM International* (2018).
2. ASTM B443-00, Standard Specification for Nickel - Chromium - Molybdenum - Columbium Alloy (UNS N06625) and Nickel - Chromium - Molybdenum - Silicon Alloy (UNS N06219) Plate, Sheet, and Strip, *ASTM International* (2000).
3. Outokumpu, Ultra 654SMO, UNS S32654 datasheet. <https://secure.outokumpu.com/steelfinder/properties/GradeDetail.aspx?OKGrade=654%20SMO&Category=Ultra>.
4. S. Heino and B. Karlsson, Cyclic Deformation and Fatigue Behavior of 7Mo-0.5N Superaustenitic Stainless Steel-Stress-Strain Relations and Figue Life, *Acta Materialia*, 49 (2001) 339-351. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00201-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00201-9)
5. H. Li, C. Yang, E. Zhou, C. Yang, H. Feng, Z. Jiang, D. Xu, T. Gu and K. Yang, Microbiologically influenced corrosion behavior of S32654 super austenitic stainless steel in the presence of marine *Pseudomonas aeruginosa* biofilm, *J. Mater. Sci. Technol.* 33 (2017) 1596-1603. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2017.03.002>
6. D. H. Ko and Y. T. Shin, Evaluation of Corrosion Characteristics According to Plastic Strain on Super Austenitic Stainless Steel(Base Metal), *J. Weld. Join.* 36(6) (2018) 8-13. <https://doi.org/10.5781/JWJ.2018.36.6.2>
7. H. D. Im, C. H. Choi, J. H. Jung and W. Kil, The Latest Technology Development Trends of Flux Cored Wire, *J. Weld. Join.* 34(6) (2016) 1-10. <https://doi.org/10.5781/JWJ.2016.34.6.1>
8. S. K. Nam, S. J. Park, H. S. Na and C. Y. Kang, Effect of Welding Thermal Cycle on Microstructure and Pitting Corrosion Property of Multi-pass Weldment of Super-duplex Stainless Steel, *J. Korean Weld. Join. Soc.*
9. ASTM G48-11, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, *ASTM International* (2011).
10. Welding and Inspection of piping, NORSOK Standard, M-CR-601, Rev.1 (1994).
11. T. Mathiesen and A. Andersen, Challenges in Pre-Qualification Corrosion Testing of CRAs based on ASTM G48, Nace Corrosion, 2014 C.
12. S. D. Ban, Y. T. Shin, S. R. Lee and H. W. Lee, Corrosion Resistance of Inconel 625 Overlay Welded Inside Pipes as a Function of Heat Treatment Temperature, *Int. J. Electrochemical Sci.* 11 (2016) 7764-7 774. <https://doi.org/10.20964/2016.0922>
13. P. Petrzak, K. Kowalski and M. Blicharski, Analysis of Phase Transformations in Inconel 625 Alloy during Annealing, *ACTA PHYSICA POLONICA A*, 130 (4) (2016) 1041-1044. <https://doi.org/10.12693/APhysPolA.130.1041>
14. L. Guo, H. Zheng, S. Liu, Y. Li, C. Feng and X. Xu, Effect of Heat Treatment Temperatures on Microstructure and Corrosion Properties of Inconel 625 Weld Overlay Deposited by PTIG, *Int. J. Electrochemical Sci.* 11 (2016) 5507-5519. <https://doi.org/10.20964/2016.07.97>
15. X. Xing, X. Di and B. Wang, The effect of post-weld heat treatment temperature on the microstructure of Inconel 625 deposited metal, *J. Alloys Compd.* 593 (2014) 110-116. <https://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.12.224>
16. A. Pardo, M.C. Merino, A.E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal and E. Matykina, Pitting corrosion Behaviour of austenitic stainless steel in seawater, *Corros. Sci.* 101 (2016) 1-10. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2016.04.011>

nitic stainless steels - combining effects of Mn and Mo additions, *Corrosi. Sci.* 50 (2008) 1796-1806.
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.005>

17. J. N. DuPONT, J. C. LIPPOLD and S. D. KISER, *Welding Metallurgy and Weldability of Nickel-Base Alloys* WILEY, New Jersey, USA, (2009) 57-80.