

F316 오스테나이트 스테인리스강의 상변태 및 입계부식저항성에 미치는 입열의 영향

정규석^{1,†} · 이인성² · 김순태²

¹KEPCO E&C, 기계배관, 경상북도 김천시 혁신로 269

²연세대학교 공학연구원, 철강연구소, 서울특별시 연세로 50

(2020년 5월 19일 접수, 2020년 6월 9일 수정, 2020년 6월 10일 채택)

Effects of Heat Inputs on Phase Transformation and Resistance to Intergranular Corrosion of F316 Austenitic Stainless Steel

Gyue-Seog Jeong^{1,†}, In-Sung Lee², and Soon-Tae Kim²

¹Mechanical & Plant Design Engineering Department, KEPCO Engineering & Construction Company, 269, Hyeoksin-ro, Gimcheon-si, Gyeongsangbuk-do, Korea

²Research Institute of Iron and Steel, Engineering Research Park, Yonsei University, 50 Yonsei-ro, Seodaemun-gu, Seoul, Korea

(Received May 19, 2020; Revised June 09, 2020; Accepted June 10, 2020)

To elucidate the effect of heat inputs on phase transformation and resistance to intergranular corrosion of F316 austenitic stainless steel (ASS), thermodynamic calculations of each phase and time-temperature-transformation diagram were conducted using JMaPro simulation software, oxalic acid etch test, double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation test (DL-EPR), field emission scanning electron microscopy with energy dispersive spectroscopy, and transmission electron microscopy analyses of Cr carbide ($Cr_{23}C_6$), austenite phase and ferrite phase. F316 ASS containing a relatively low C content of 0.043 wt% showed a slightly sensitized microstructure (acceptably dual structure) due to a small amount of Cr carbide precipitated at heat affected zone irrespective of heat inputs. Based on results of DL-EPR test, although heat input was increased, the ratio of I_r to I_a was only increased very slightly due to a slight sensitization. Therefore, heat inputs have little influences on resistance to intergranular corrosion of F316 austenitic stainless steel containing 0.043 wt% C.

Keywords: Stainless steel, DL-EPR, Heat input, δ -ferrite, Cr-carbide

1. 서론

12 wt% 이상의 Cr 첨가된 [1] 스테인리스강들은 내식성이 우수하기 때문에 석유화학설비, 담수 설비, 해양 플랜트 및 발전소 등의 다양한 산업계에 적용되고 있다 [2]. 하지만, 500 ~ 800 °C 범위에서 열처리된 오스테나이트 스테인리스강들은 입계부식이 발생하는 것으로 알려져 있다. 스테인리스강의 입계부식은 결정입계에 형성된 Cr이 농축된 $M_{23}C_6$ 타입의 탄화물 주변의 Cr 고갈 구역(Cr-depleted

zones)에서 발생하는 것으로 보고되고 있다 [3,4]. 이 Cr 고갈 구역들은 예민화 반응, 석출물 형성 및 석출 속도와 연계하여 연구되어 오고 있다 [5-15].

원자력발전용 기기의 주요 부품 소재인 304 및 316 오스테나이트 스테인리스강은 고온 및 고압의 운전 중 부식 환경에 노출되어 장시간 사용되고 있다. 이들 소재의 신뢰성 및 안전성을 확보하기 위한 차원에서 용접 열영향부의 입계부식을 방지하기 위한 목적으로 최대 탄소 함량 0.065 wt% 및 최대 용접 입열 60 kJ/inch (23.6 kJ/cm)으로 제한하고 있으나 [16], 실제 산업 현장에 적용할 수 있는 검증된 미세조직 및 입계부식 자료가 부족한 상황이어서 데이터 베이스(data base, DB) 구축이 필요하다.

[†]Corresponding author: kulam@kepc-enc.com

정규석: 부장, 이인성: 책임연구원, 김순태: 연구교수

용접 열영향부에 형성된 크롬 탄화물($Cr_{23}C_6$)의 석출 정도를 분석 평가하기 위한 광학현미경 미세조직(10 wt% 옥살산을 이용하여 전해 에칭)의 표준 시험법은 ASTM A 262 practice A에서 규정하고 있다 [17]. 이 규격에서는 결정입계에 홈(ditch)이 전혀 없고 계단(step)이 있는 단상 조직(step structure), 홈으로 완전히 둘러싸고 있지 않고 계단이 있는 혼합 조직(dual structure)과 홈으로 완전히 둘러싸고 있는 결정립이 1개 이상 존재하고 계단이 없는 홈 조직(ditch structure)으로 분류하고 있으며, 단상 및 혼합조직은 합격으로, 홈 조직은 불합격으로 판정하고 있다. 여기서 홈이 형성된 이유는 옥살산 에칭시 Cr 고갈 구역을 부식시켰기 때문이다. 그러나 결정입계에 홈이 약간 끊긴 상태로 많이 형성된 혼합조직을 합격으로 판정하는 것은 기술적인 논쟁의 소지가 다분히 있다. 그 이유는 입계부식 저항성을 상당히 저하시키기 때문이다.

입계부식 저항성을 평가하기 다양한 시험 평가법 중에 전기화학 동전위 재활성화(double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation, DL-EPR) 시험에 대해 ISO 12732에서 규정하고 있다 [18]. 이 규격에서는 304 오스테나이트 스테인리스강에 국한하여 30 °C의 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L KSCN의 부식 용액에서 시험을 행하는 것으로 규정하고 있다. 그러나 2 ~ 3 wt% Mo를 함유한 316 오스테나이트 스테인리스강은 304 스테인리스강보다 한 단계 위의 내식성을 나타내기 때문에 부식 용액 조성을 최적화하기 위한 연구가 필요하다.

이번 연구에서는 0.045 wt% 탄소를 함유한 F316 오스테나이트 스테인리스강의 상변태 및 입계부식 저항성에 미치는 입열의 영향을 규명하기 위해 JMatPro 모사 소프트웨어를 이용하여 석출상의 열역학 계산, 광학현미경/전계방사형 주사전자현미경/투과전자현미경을 이용하여 미세조직 분석 및 입계부식 저항성을 정량화하기 위한 전기화학 동전위 재활성화 시험을 수행하였다.

2. 연구방법

2.1 용접 시편 제작

용접 판재에 사용된 단조 체크 밸브용 ASTM A182-F316 오스테나이트 스테인리스강 열간압연 환봉(직경 80 mm)의 화학조성을 나타낸 Table 1에 나타낸 바와 같이 탄소 함량은 원자력 산업계의 최대 탄소 함량 규제 요건인 0.065 wt%

C 보다 낮은 0.043 wt% C를 함유하고 있다.

상기의 열간압연 환봉을 선반 밀링을 이용하여 두께 10 ~ 12 mm, 폭 40 mm 및 길이 300 ~ 375 mm의 판재를 제작 하였으며, 선반 밀링 작업 중에 형성된 가공 응력, 석출물 및 마르텐사이트 조직을 제거하기 위하여 1,050 °C에서 30 분 유지 후 수냉하였다. 그리고 고용화 열처리 동안에 형성된 산화 스케일을 제거하기 위하여 산세정처리를 행하였다.

위에서 제작한 F316 판재를 ER316 용접봉을 사용하여 T.I.G. (tungsten inert gas) 방법으로 용접하였다. 용접 조건은 보호가스(torch, back)는 Ar 가스(11 l/min)를 사용하였고, 개선 각도는 60° 였으며, Root gap은 2.4 mm 그리고 Root face는 2 mm였다. 재료의 건전성 평가를 위하여 원자력발전소 규제 요건인 표준용접절차서(welding procedure specification, WPS)에서 규정한 입열인 최대 60 kJ/inch (23.6 kJ/cm) 보다 작은 50 kJ/inch (19.7 kJ/cm)와 큰 70 kJ/inch (27.6 kJ/cm)로 용접하였으며, 층간 패스 최대 온도(interpass temperature)는 최대 170 °C를 준수하였다. 용접이 완료된 후에 용접부 건전성을 평가하기 위하여 방사선투과시험(radiographic test, RT) 검사를 수행하였으며, 이 결과를 바탕으로 용접 결함이 발생하지 않도록 용접시험편을 가공하였다.

2.2 석출상의 열역학 계산

F316 판재를 T.I.G. 다층 용접(multi-pass welding)할 때 용접 금속(weld metal, WM)의 응고 모드 및 열영향부(heat affected zone, HAZ)에서 형성되는 내식성과 충격인성을 저하시키는 Cr 탄화물($Cr_{23}C_6$), Cr 질화물(Cr_2N)과 금속간 화합물의 일종인 시그마(sigma, σ), 카이(chi, χ)에 대한 석출 온도 및 시간을 예측하기 위해 JMatPro 모사 소프트웨어를 이용하여 상태도(phase diagram) 및 시간 온도변태(time temperature transformation, TTT) 거동을 열역학적으로 계산하였다.

2.3 미세조직 분석 및 내식성 평가

용접 입열이 용접계의 미세조직에 미치는 영향을 살펴보기 위해, ASTM A262 practice에 따라 10 wt% 옥살산을 이용하여 전해 에칭(1 A/cm², 1.5 min)을 행한 후 열영향부에 석출한 크롬 탄화물($Cr_{23}C_6$) 및 용접 금속에 형성된 페라이트(δ -ferrite)를 광학현미경 및 전계 방사형 주사전자현미경

Table 1 Chemical composition of ASTM A182-F316 austenitic stainless steel-hot rolled bar (wt%)

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N
Specification	≤ 0.08	≤ 1.00	≤ 2.00	≤ 0.045	≤ 0.03	10.0 ~ 14.0	16.0 ~ 18.0	2.0 ~ 3.0	-	-
Analysis	0.043	0.35	1.50	0.0315	0.0095	10.197	16.489	2.036	0.330	0.0468

(field emission scanning electron microscope-energy dispersive spectrum, FE SEM-EDS)을 이용하여 분석하였다. 그리고, 투과전자현미경 레플리카(transmission electron microscope-replica, TEM-replica) 기술을 이용하여 HAZ에 형성된 Cr₂₃C₆의 주요 성분인 Cr, Fe, Mo, 및 C에 대해 원소 매핑(elemental mapping)을 행하여 크롬 탄화물을 확인하였다.

용접 입열이 모재(base metal, BM) 대비 HAZ의 입계부식 저항성에 미치는 영향을 평가하기 위해 전기화학 동전위 재활성화(double-loop electrochemical potentiokinetic reactivation, DL-EPR) 시험을 행하였다. 용접하는 동안 HAZ에 형성된 Cr 탄화물(Cr₂₃C₆) 주변의 Cr 고갈 구역의 예민화 정도(degree of sensitization, DOS)에 미치는 용접 입열의 영향을 규명하기 위해 ISO 12732에서 규정한 0.5 mol/L H₂SO₄ + 0.01 mol/L KSCN의 부식 용액에 0.5 mol/L NaCl을 첨가하여 30 °C에서 시험을 행하여, 역방향으로 스캔하여 측정된 최대 전류밀도(I_r) 대 순방향으로 스캔하여 측정된 최대 전류밀도(I_a)의 비율을 토대로 예민화 정도에 따른 입계부식 저항성을 평가하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 석출상의 열역학 계산

현 JMatPro 모사 소프트웨어 (Version 6.1)을 이용하여 F316 오스테나이트 스테인리스강의 온도에 따른 각종 석출 상들에 대해 열역학 계산을 한 결과는 다음과 같았다 (Fig. 1). 첫째, 액상으로부터 δ-페라이트 초정이가 약 1,440 °C에서 형성되었음을 알 수 있다. 최대 δ-페라이트 형성 함량은 약 1,436 °C에서 약 36 wt%로 계산되었다.

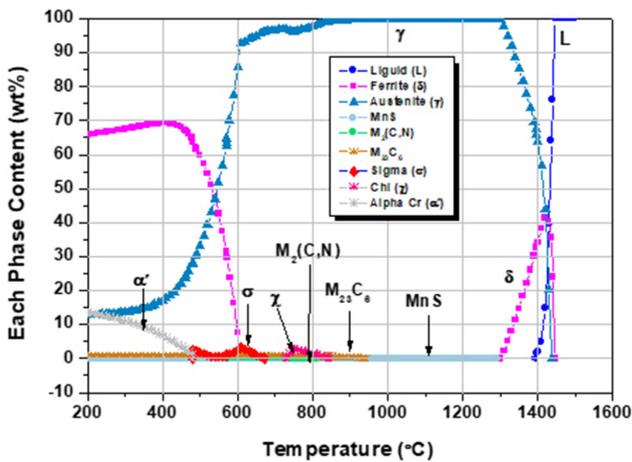


Fig. 1 Thermodynamic calculation of the mole fraction vs. temperature of each phase in F316 austenitic stainless steel using a JMATPRO simulation software.

둘째, 온도가 감소하여 약 1,430 °C에 도달했을 때 γ-오스테나이트의 초정이가 약 20.3 wt% 정도 형성되었음을 알 수 있다. 셋째, 1,390 °C에 도달했을 때 액상은 모두 고상인 30.3 wt% δ-페라이트와 69.7 wt% γ-오스테나이트로 변태하였다. 온도가 1,390 °C에서 1,302 °C로 감소함에 따라 δ-페라이트는 감소하고 반면에 γ-오스테나이트는 증가하여, 1,300 °C에서 γ-오스테나이트 단상으로 변태하였다. 넷째, 액상으로부터 초정 δ-페라이트가 형성되고, 온도가 감소함에 따라 γ-오스테나이트로 변태하는 것으로 보아 응고 모드는 FA (ferrite austenite) mode임을 알 수 있다.

열역학적으로 계산한 Fig. 1의 상태도로부터 첫째, T.I.G. 다층 용접체의 용접금속에서 γ-오스테나이트 기지금속에 δ-페라이트 형성이 가능하다는 것을 예측할 수 있었다. 둘째, 탄화물(M₂₃C₆)의 초기 형성 최고 온도는 940 °C였으며, 석출 함량은 0.02 wt%로 계산되었다(Fig. 2, Table 2). 셋째, 탄질화물(M₂(C, N))의 초기 형성 최고 온도는

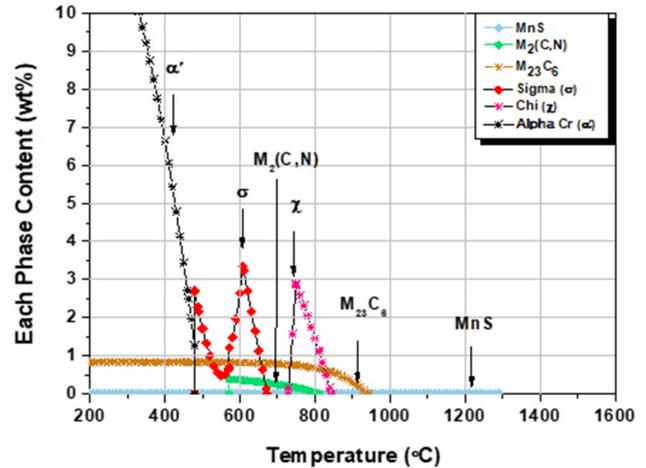


Fig. 2 Extended view of Figure 1: thermodynamic calculation of the mole fraction vs. temperature of the phases (M₂₃C₆, M₂(C, N), σ-phase, χ-phase) in F316 austenitic stainless steel using the JMATPRO simulation software.

Table 2 Thermodynamic calculation of the mole fraction vs. temperature of the phases (M₂₃C₆, M₂(C, N), σ-phase, χ-phase) in F316 austenitic stainless steel using a JMATPRO simulation software

Phase	Maximum temperature for precipitation (°C)	Content (wt%)
M ₂₃ C ₆	940	0.02
M ₂ (C, N)	800	0.04
Sigma (σ)	670	0.14
Chi (χ)	840	0.16

800 °C 였으며, 석출 함량은 0.04 wt%로 계산되었다(Fig. 2, Table 2). 넷째, 내식성 및 충격인성을 저해하는 시그마 (sigma, σ) 및 카이(chi, χ)의 초기 형성 최고 온도는 각각 670 °C, 840 °C 였으며, 석출 함량은 각각 0.14 wt%, 0.16 wt%로 계산되었다(Fig. 2, Table 2).

0.043 wt% 탄소를 함유한 F316 오스테나이트 스테인리스강에서 형성될 수 있는 $M_{23}C_6$, $M_2(C, N)$, σ 및 χ 상들에 대해 그 석출량이 0.1 wt%와 0.5 wt%인 온도와 시간을

나타내는 TTT 도에 대해 열역학적 계산을 시도한 결과는 Fig. 3과 같았다. 0.1 wt%에서 0.5 wt%로 석출량이 증가할수록, TTT nose는 $M_{23}C_6$, χ , σ , $M_2(C, N)$ 의 순서로 오른쪽 하단으로 더욱 이동함을 알 수 있다(Fig. 4). 이는 탄화물($M_{23}C_6$)이 다른 상들보다 석출에 보다 더 민감한 반면에 탄질화물($M_2(C, N)$)은 가장 덜 민감하다는 것을 지지한다. 가장 왼쪽 상단에 위치한 0.1 wt%의 탄화물($M_{23}C_6$)을 석출시키기 위한 TTT nose는 870 °C에서 0.35 시간

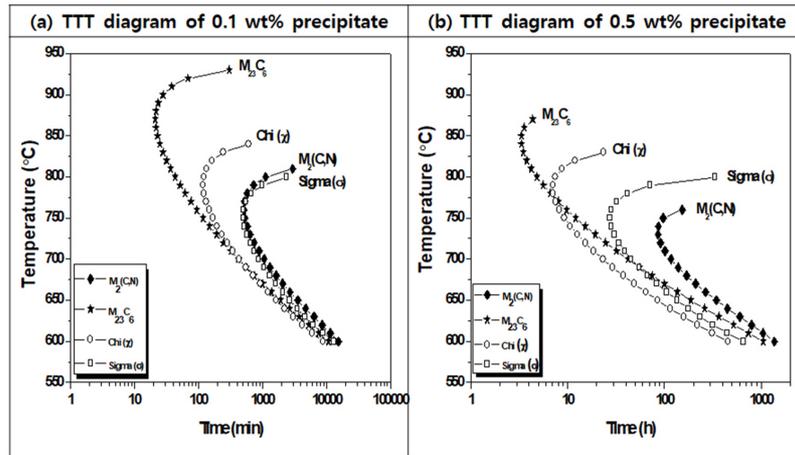


Fig. 3 Thermodynamic calculation of TTT diagram for $M_{23}C_6$, $M_2(C, N)$, σ -phase and χ -phase of 0.1 and 0.5 wt% in F316 austenitic stainless steel using the JMATPRO simulation software.

(a) 0.1 wt% precipitate			(b) 0.5 wt% precipitate		
Precipitate	Temperature (°C) at TTT nose	Time (min(h)) at TTT nose	Precipitate	Temperature (°C) at TTT nose	Time (min(h)) at TTT nose
$M_{23}C_6$	870	21.18 (0.35)	$M_{23}C_6$	850	199.20 (3.32)
Chi (χ)	790	118.87 (1.98)	Chi (χ)	790	423.60 (7.06)
Sigma (σ)	750	499.69 (8.33)	Sigma (σ)	750	1,647 (27.45)
$M_2(C,N)$	760	513.89 (8.56)	$M_2(C,N)$	730	5,158.8 (85.98)

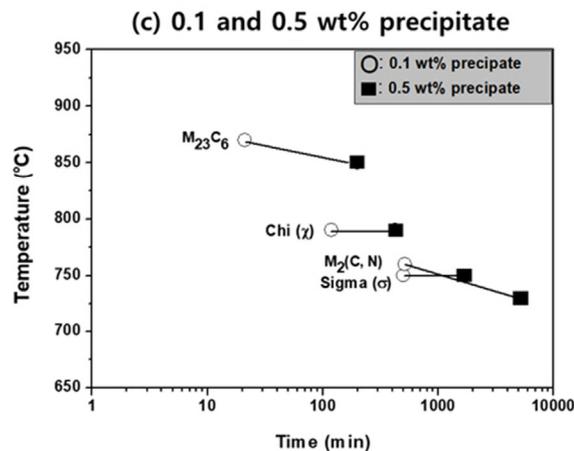


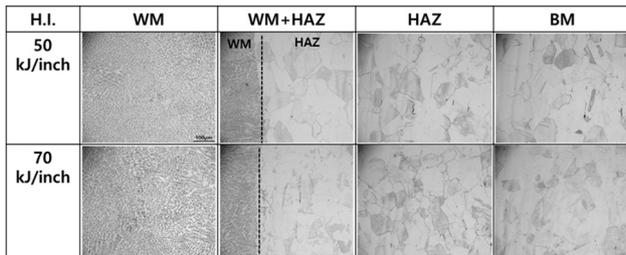
Fig. 4 Thermodynamic calculation of TTT noses for $M_{23}C_6$, $M_2(C, N)$, σ -sigma and χ -chi phases of 0.1 and 0.5 wt% in F316 austenitic stainless steel using the JMATPRO simulation software.

(21.18분)을 나타내고 있는 것으로 계산되었으며, 0.5 wt%의 탄화물($M_{23}C_6$)을 석출시키기 위한 TTT nose는 850 °C에서 3.32 시간(199.2분)의 장시간을 나타내고 있는 것으로 계산되었다(Fig. 4).

0.03 wt% 이하의 저탄소 보다 약간 높은 0.043 wt% 탄소를 함유한 F316 오스테나이트 스테인리스강에 대해 열역학적으로 계산된 0.1 wt% 및 0.5 wt%의 탄화물($M_{23}C_6$)을 석출시키기 위한 TTT nose의 결과를 토대로 판단할 때, T.I.G. 다층 용접은 공기 중에서 작업을 하기 때문에, 즉, 공냉(air cooling) 효과에 의해 냉각 속도가 비교적 빠르기 때문에 HAZ에서 내식성 및 충격인성을 저해하는 탄화물($M_{23}C_6$)이 거의 형성되지 않는 것으로 예측할 수 있다. 하지만, WPS에 의거하여 용접 입열(최대 60 kJ/inch)과 층간 패스온도(최대 170 °C)의 규정을 준수하지 않을 경우 WM 및 HAZ에서 유해한 상들이 형성되어 내식성 및 기계적 성질을 감소시킬 수 있기 때문에 이에 대한 검증 시험이 필요하다고 생각된다.

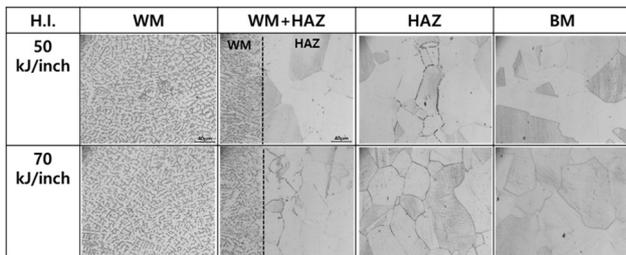
3.2 미세조직에 미치는 입열의 영향

Fig. 5는 ASTM A 262 practice A에 따라 10 wt% 옥살산에 전해 에칭된 F316 강 of WM 및 HAZ의 광학현미경 미세조직에 미치는 입열의 영향을 나타낸 것이다. ASTM A 262 practice A에 따른 WM, HAZ 및 BM의 광학현미경 미세조직에 대한 합부판정은 FE SEM-EDS의 미세조직 분석결과를 보조 데이터로 하여 판정할 것이다.



* H.I.: Heat Input, WM: Weld Metal, HAZ: Heat Affected Zone, BM: Base Metal

(a) × 200 magnification

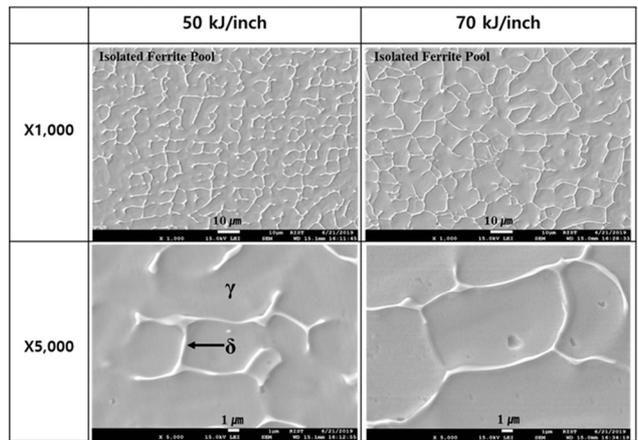


* H.I.: Heat Input, WM: Weld Metal, HAZ: Heat Affected Zone, BM: Base Metal

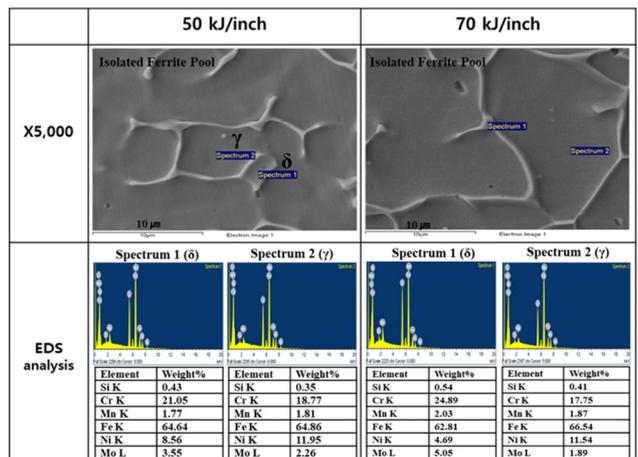
(b) × 500 magnification

Fig. 5 Effect of heat inputs on the optical microstructures of F316 austenitic stainless steel welds etched with 10 wt% oxalic acid according to ASTM A262-practice A.

ASTM A 262 practice A에서 정의하고 있는 10 wt% 옥살산을 이용하여 전해 에칭된 오스테나이트 스테인리스강의 WM의 광학현미경 미세조직의 정의 및 합부판정은 다음과 같다. 오스테나이트 기지금속과 페라이트 사이에 계단(step)이 있는 isolated ferrite pools는 합격 미세 조직이다. 반면에 페라이트에 상호 깊게 연결된 홈(deep inter-connected ditches)이 있는 interdendritic ditches는 불합격 미세조직이다. 상기의 미세조직들은 주물재 및 용접재에서 관찰되는 것으로 언급하고 있다. WM의 광학현미경 미세조직들은 입열에 관계없이 마치 interdendritic ditches의 불합격 조직처럼 나타났다. 하지만 FE SEM-EDS 미세조직에 미치는 입열의 영향을 살펴본 결과, 입열에 관계없이 오스테나이트 기지금속과 페라이트 계면에 계단(step)이 있는 isolated ferrite pools로 나타났으며, 합격 미세조직임을 알 수 있었다. 즉, δ-페라이트에 홈(ditch)이 없



(a) FE SEM images of × 1,000 and × 5,000 magnifications



(b) FE SEM-EDS analysis at × 5,000 magnification

Fig. 6 FE SEM-EDS analysis of δ-ferrite and γ-austenite in the weld metal of F316 austenitic stainless steel welds etched with 10 wt% oxalic acid according to ASTM A 262-practice A.

는 양호한 미세조직이라는 것이 판명되었다(Fig. 6).

ASTM A 262 practice A에서 정의하고 있는 10 wt% 옥살산을 이용하여 전해 에칭된 오스테나이트 스테인리스강의 모재 및 열영향부의 광학현미경 미세조직의 정의 및 합부판정은 다음과 같다. (1) 기지금속인 γ -오스테나이트의 결정입계 사이에 계단이 있고, 어떠한 홈도 존재하지 않는 단상 조직(step structure)은 합격 미세조직으로 정의된다. 이는 결정입계에 Cr 탄화물($Cr_{23}C_6$)이 거의 석출되지 않은 합격 미세조직을 지시한다. (2) 기지금속인 γ -오스테나이트의 결정입계 사이에 계단(step)이 있고, 약간의 홈이 존재하되, 어떠한 1 개의 결정립도 홈으로 완전히 둘러쌓여 있지 않는 혼합 조직(dual structure)은 합격 미세조직으로 정의된다. 이는 결정입계에 Cr 탄화물 ($Cr_{23}C_6$)이 어느 정도 석출된 미세조직을 지시한다. (3) 1 개 이상의 결정립들이 홈으로 완전히 둘러쌓여 있는 홈 조직(ditch structure)은 불합격 미세조직으로 정의된다. 이는 결정입계에 Cr 탄화물($Cr_{23}C_6$)이 중간에 끊기지 않고 연속적으로 석출된 미세조직을 지시한다.

Fig. 7은 ASTM A 262 practice A에 따라 10 wt% 옥살산을 이용하여 전해 에칭된 F316 강 BM의 FE SEM 미세조직을 나타낸 것이다. 기지금속인 γ -오스테나이트의 결정입계 사이에 계단이 있고, 어떠한 홈도 존재하지 않는 단상 조직(step structure)이며, 합격 미세조직으로 나타났다. 이는 결정입계에 Cr 탄화물($Cr_{23}C_6$)이 거의 석출되지 않은 미세조직을 지시한다.

ASTM A 262 practice A에 따라 10 wt% 옥살산을 이용하여 전해 에칭된 F316 강 HAZ의 광학현미경 미세조직에 미치는 입열의 영향을 나타낸 Fig. 5b에서 알 수 있는 바와 같이 입열이 증가할수록 기지금속인 γ -오스테나이트

트의 결정입계에 Cr 탄화물($Cr_{23}C_6$)이 좀 더 석출한 것에 기인하여 석출되지 않은 결정입계 주변보다 홈이 불연속적으로 형성된 혼합 조직을 나타내고 있으나 결정입계 사이에 계단은 보이지 않았다. 이 홈은 옥살산이 Cr 탄화물 주위의 Cr 고갈 구역(Cr-depleted zone)을 부식시켜서 형성된 것이다. FE-SEM을 이용하여 결정입계에서의 계단 및 홈을 보다 명확히 관찰할 필요가 있다. Fig. 8은 ASTM A 262 practice A에 따라 10 wt% 옥살산을 이용하여 전해 에칭된 F316 강 HAZ의 FE-SEM 미세조직에 미치는 입열의 영향을 나타낸 것이다. 입열에 관계없이 결정입계 사이에 계단이 있음을 알 수 있다.

한편, 입열이 증가할수록 기지금속인 γ -오스테나이트의 결정입계에 Cr 탄화물 ($Cr_{23}C_6$)이 좀 더 석출한 것에 기인하여 결정입계에 홈이 보다 많이 불연속적으로 형성된

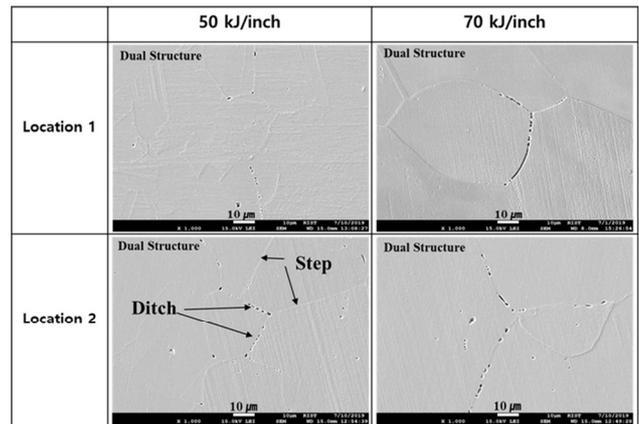


Fig. 8 FE SEM microstructures of the heat affected zone of F316 austenitic stainless steel welds etched with 10 wt% oxalic acid according to ASTM A262-practice A.

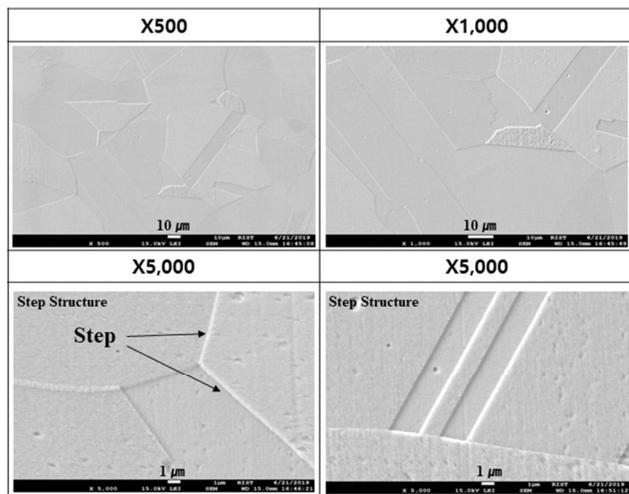


Fig. 7 FE SEM microstructures of the base metal in F316 austenitic stainless steel welds etched with 10 wt% oxalic acid according to ASTM A262-practice A.

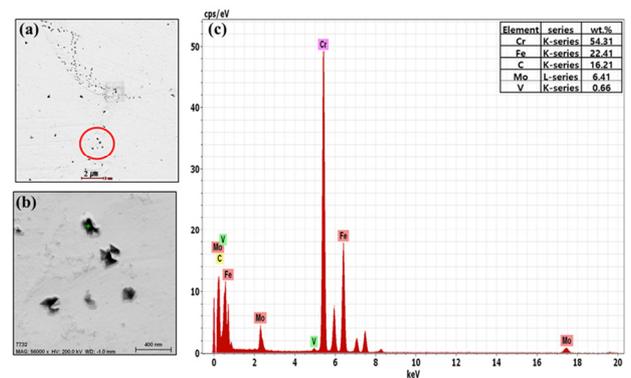


Fig. 9 TEM-EDS analysis of (Cr, Fe, Mo, V) C carbide using a replica technique at different locations in heat affected zone of F316 stainless steel welded with the heat input of 70 kJ/inch: (a) image of ($\times 1,100$ magnification), (b) extended view ($\times 56,000$ magnification) of (a), and (c) EDS analysis of a carbide.

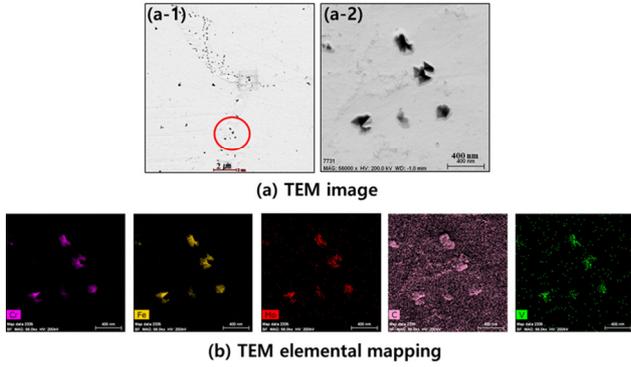


Fig. 10 TEM elemental mapping of (Cr, Fe, Mo, V) C carbide using a replica technique in the heat affected zone of F316 stainless steel welded with heat input of 70 kJ/inch: (a-1) image of ($\times 1,100$ magnification), (b) extended view ($\times 56,000$ magnification) of (a-1), and (b) TEM elemental mapping.

혼합 조직을 나타내고 있으나 합격 미세 조직이었다. 열영향부에 형성된 석출물을 TEM-EDS를 이용하여 분석한 결과, (Cr, Fe, Mo, V) C의 탄화물로 밝혀졌다(Fig. 9). Fig. 9에서 분석된 탄화물과 그 주변의 석출물에 대해 Cr, Fe, Mo, V 및 C에 대해 TEM-replica 기술을 이용하여 원소 맵핑을 시도한 결과(Fig. 10), 모든 석출물들이(Cr, Fe, Mo, V) C의 탄화물들로 분석되었다.

3.3 전기화학 동전위 재할성화 거동에 미치는 입열의 영향

용접하는 동안 열영향부에 형성된 Cr 탄화물($Cr_{23}C_6$) 주변의 Cr 고갈 구역의 예민화도(degree of sensitization, DOS)에 미치는 용접 입열의 영향을 규명하기 위해 ISO 12732에서 규정한 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L KSCN의 부식 용액에 0.5 mol/L NaCl을 첨가하여 30 °C에

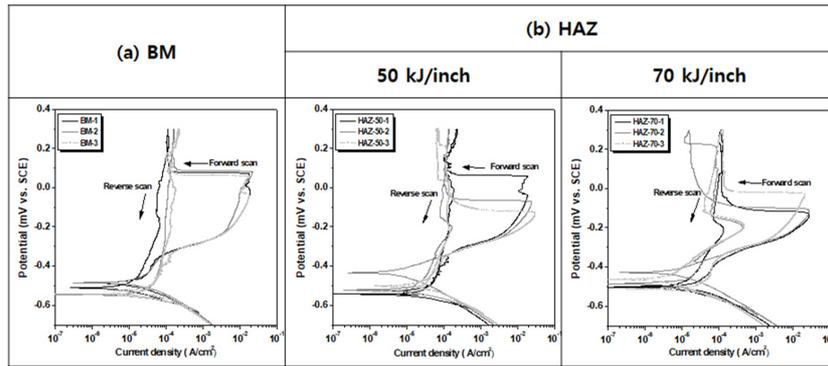


Fig. 11 The DL-EPR behavior of the Base Metal and heat affected zone of F316 austenitic stainless steel in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L KSCN + 0.5 mol/L NaCl at 30 °C.

Table 3 The ratio of Ir to Ia for base metal and heat affected zone in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L KSCN + 0.5 mol/L NaCl at 30 °C measured from DL-EPR test

Location	Heat input (kJ/inch)	Test No.	Ia ($\mu A/cm^2$)	Ir ($\mu A/cm^2$)	Ir/Ia (%)
BM	-	No.1	17,350	66	0.38
		No.2	21,500	93	0.43
		No.3	21,400	118	0.55
		Average	20,083	92	0.45
HAZ	50	No.1	17,400	183	1.05
		No.2	29,600	145	0.49
		No.3	23,200	160	0.69
		Average	23,400	163	0.70
	70	No.1	27,000	134	0.50
		No.2	27,400	430	1.57
		No.3	21,400	491	2.29
		Average	25,270	352	1.45

서 시험을 수행하였다. 이렇게 부식 용액을 보완한 이유는 ISO 12732에서 규정한 시험 소재는 304 오스테나이트 스테인리스강이며, 이 소재보다 내식성이 한단계 위인 2 wt% Mo가 첨가된 316 오스테나이트 스테인리스강은 NaCl이 첨가되지 않을 경우 전기화학 동전위 재활성화 시험을 할 때 전위를 역 스캔시에 최대 전류밀도(I_r)가 제대로 형성되지 않았기 때문이다. ISO 12732에서는 I_r/I_a 가 1% 이하인

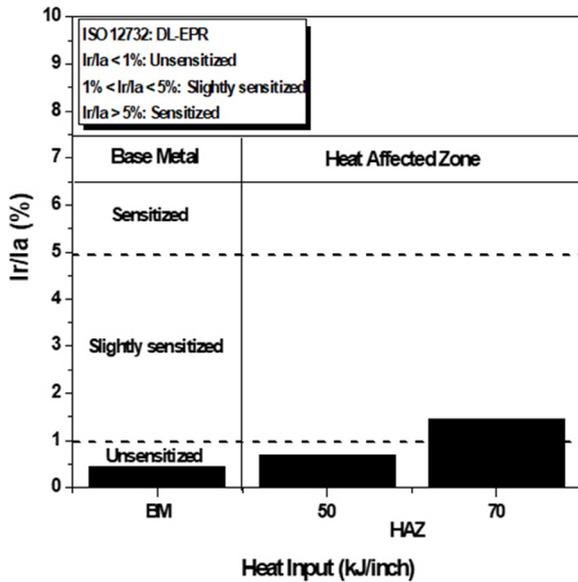


Fig. 12 The ratio of I_r to I_a for the base metal and heat affected zone in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L KSCN + 0.5 mol/L NaCl at 30 °C obtained from DL-EPR test.

경우 예민화되지 않은(unsensitized) 것으로, 1 ~ 5% 인 경우 약간 예민화된 것으로(slightly sensitized), 5%를 초과한 경우 예민화된 것으로(sensitized) 정의하고 있다. Cr 고갈 구역의 예민화도(degree of sensitization, DOS)는 예민화 온도가 증가할수록, 특정의 예민화 온도에서의 유지 시간이 길수록 증가한다 [19].

Fig. 11은 보완된 부식용액에서 F316 오스테나이트 스테인리스강의 BM 대비 HAZ의 전기화학 동전위 재활성화 거동에 미치는 입열의 영향을 나타낸 것이다. Cr 고갈 구역으로 인하여 발생한 예민화 정도를 지시하는 I_r/I_a 비율의 값을 BM 대비 입열에 따른 HAZ에 대해 계산하였다. Table 3과 Fig. 12에서 나타난 바와 같이 BM의 경우 I_r/I_a 가 0.45%로서 1% 미만이므로, 예민화되지 않은 것을 알 수 있다. 입열에 따른 부위별 I_r/I_a 비율은 BM < HAZ (50 kJ/inch) < HAZ (70 kJ/inch) 순서로 증가하였다. 50 kJ/inch의 용접 입열인 경우 열영향부의 I_r/I_a 는 0.7%로서 예민화되지 않았으나, 70 kJ/inch의 용접 입열인 경우 열영향부의 I_r/I_a 는 1.45%로서 약간 예민화된 것으로 나타났다. 이는 열영향부는 입열이 증가할수록 Cr 탄화물 주변의 Cr 고갈 구역의 증가에 기인하여 모재 보다 I_r/I_a 가 더욱 증가하게 되어 입계부식 저항성이 감소한다는 것을 나타낸다.

Fig. 13은 전기화학 동전위 재활성화 거동 시험 후 FE SEM을 이용하여 모재 대비 입열에 따른 열영향부의 입계부식 거동을 분석한 것이다. 모재와 비교해서 열영향부는 용접입열이 증가할수록 Cr 탄화물 주변의 Cr 고갈 구역이 증가함으로써 이 구역에서 입계부식이 보다 더 발생하였으며, 입내에서 공식이 발생하였음을 알 수 있었다.

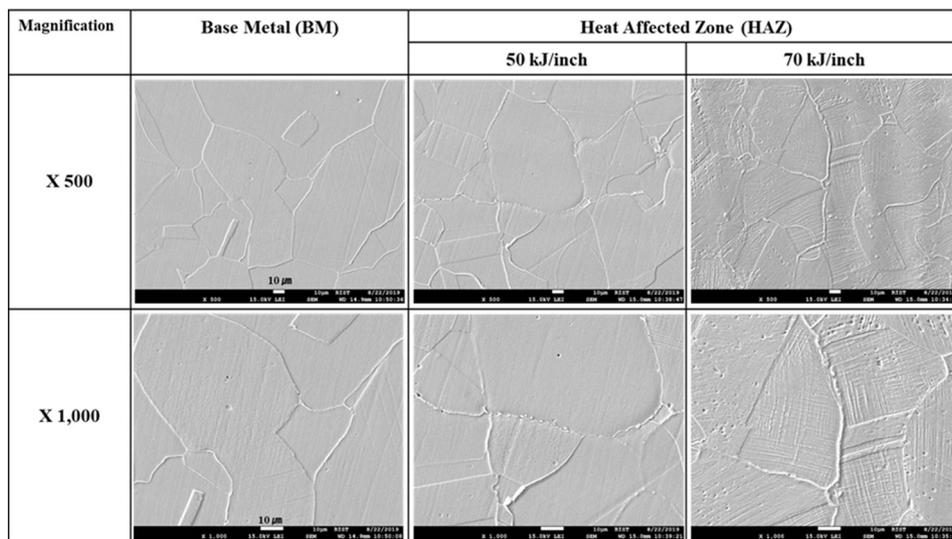


Fig. 13 FE-SEM analysis on the intergranular corrosion behavior at the base metal and heat affected zone of 316F austenitic stainless steel welds after the double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test in 0.5 mol/L H_2SO_4 + 0.01 mol/L KSCN + 0.5 mol/L NaCl at 30 °C.

4. 결론

오스테나이트 스테인리스강의 상변태 및 입계부식 저항성에 미치는 입열의 영향을 규명하기 위해 JMatPro 모사 소프트웨어(version 6.1)를 이용하여 석출상의 열역학 계산, 광학현미경/전계방사형주사전자현미경/투과전자현미경을 이용하여 미세조직 분석 및 입계부식 저항성을 정량화하기 위한 전기화학 동전위 재활성화 시험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) JMatPro 모사 소프트웨어를 이용하여 0.043 wt% 탄소를 함유한 F316 오스테나이트 스테인리스강의 석출상에 대해 열역학적으로 계산한 결과, 첫째, 액상으로부터 초정 δ -페라이트가 형성되고, 온도가 감소함에 따라 γ -오스테나이트로 변태하는 것으로 보아 응고 모드는 FA (ferrite austenite) mode 이었다. 이로부터 용접금속에는 기지금속인 γ -오스테나이트에 δ -페라이트가 형성될 수 있다. 둘째, TTT nose는 $M_{23}C_6$, χ , σ , $M_2(C,N)$ 의 순서로 오른쪽 하단으로 더욱 이동한 것으로 보아, 탄화물 ($M_{23}C_6$)이 다른 상들보다 석출에 가장 민감하였으나, T.I.G. 다층 용접시에 공냉에 의해 냉각 속도가 비교적 빠르기 때문에 열영향부에서 내식성을 저해하는 탄화물이 거의 형성되지 않을 것으로 예측되었다.
- (2) 광학현미경, 전계방사형 주사전자현미경 및 투과전자현미경 미세조직 분석 결과, F316 오스테나이트 스테인리스강 용접재의 열영향부에 석출된 크롬 탄화물의 석출 정도는 입열의 증가에 따라 약간 증가하였으나, 그 증가 정도는 미미하였으며, 입열에 관계없이 합격 혼합 조직(dual structure)을 나타내었다. 한편, 용접 금속은 입열에 관계없이 오스테나이트 기지금속과 페라이트 계면에 계단(step)이 있는 isolated ferrite pools의 합격 미세조직을 나타내었다.
- (3) 전기화학 동전위 재활성화 시험 결과, 크롬 탄화물의 석출 정도를 지시하는 예민화도와 연계된 Ir/Ia가 입열이 50 kJ/inch에서 70 kJ/inch로 증가함에 따라 0.7%에서 1.45%로 증가하였지만, 그 증가 정도는 미미하여 입계부식 저항성에 큰 영향을 주지 않았다. 이는 F316 강이 0.043 wt%의 비교적 낮은 탄소를 함유하고 있어 입열에 관계없이 크롬 탄화물의 석출과 연계하여 입계부식 저항성에 크게 영향을 미치지 않았음을 입증할 수 있었다.
- (4) 0.043 wt%의 비교적 낮은 탄소를 함유하고 있는 F316 강의 용접입열(50 kJ/inch와 70 kJ/inch의 두 가지 조건만 적용)에 따른 크롬 탄화물의 석출과 연계된 입계부식 저항성에 미치는 영향에 대한 연구

를 수행하였으나, 향후 동일 또는 유사한 재료에 대해서 실제 산업 현장에 공통적으로 적용할 수 있는 검증된 미세조직 및 입계부식 자료의 데이터 베이스 (data base, DB) 구축을 위하여 보다 다양한 분야 (화력, 석유화학 등)의 사용환경 조건에 대해서도 오스테나이트 스테인리스강 입계부식 저항성에 미치는 열영향에 대한 연구가 필요할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 논문을 위해 FE SEM-EDS분석, TEM-replica확인, DL-EPR시험 등 도움을 주신 연세대학교 공학연구원, 철강연구소 연구원님께 깊은 감사를 드립니다.

References

1. V. Moura, A. Y. Kina, S. S. M. Tavares, L. D. Lima, and F. B. Mainier, *J. Mater. Sci.*, **43**, 536 (2008).
<https://doi.org/10.1007/s10853-007-1785-5>
2. S. Yang, Z. J. Wang, H. Kokawa, and Y. S. Sato, *J. Mater. Sci.*, **42**, 847 (2007).
<https://doi.org/10.1007/s10853-006-0063-2>
3. S. M. Bruemmer, B. W. Arey, and L. A. Charlot, *Corrosion*, **48**, 42 (1992).
<https://doi.org/10.5006/1.3315917>
4. M. H. Lewis and B. Hattersley, *Acta Metall.*, **13**, 1159 (1965).
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(65\)90053-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(65)90053-2)
5. R. Singh, S. G. Chowdhury, B. R. Kumar, S. K. Das, P. K. De, and I. Chatteraj, *Scripta Mater.*, **57**, 185 (2007).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2007.04.017>
6. G. H. Aydogdu and M. K. Aydinol, *Corros. Sci.*, **48**, 3565 (2006).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.01.003>
7. D. N. Wasnik, V. Kain, I. Samajdar, B. Verlinden, and P. K. De, *Acta Mater.*, **50**, 4587 (2002).
[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00306-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00306-3)
8. Y. Ustinovshikov, A. Ruts, O. Bannykh, V. Blinov, and M. Kostina, *Mater. Sci. Eng. A*, **262**, 82 (1999).
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(98\)01015-6](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)01015-6)
9. F. R. Beckitt and B. R. Clark, *Acta Metall.*, **15**, 113 (1967).
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(67\)90159-9](https://doi.org/10.1016/0001-6160(67)90159-9)
10. L. K. Singhal and J. W. Martin, *Acta Metall.*, **15**, 1603 (1967).
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(67\)90134-4](https://doi.org/10.1016/0001-6160(67)90134-4)

11. P. R. Howell, J. V. Bee, and R. W. K. Honeycombe, *Metall. Trans. A*, **10**, 1213 (1979).
<https://doi.org/10.1007/BF02811976>
12. R. A. Ricks, P. R. Howell, and R. W. K. Honeycombe, *Metall. Trans. A*, **10**, 1049 (1979).
<https://doi.org/10.1007/BF02811651>
13. T. Thorvaldsson and G. L. Dunlop, *J. Mater. Sci.*, **18**, 793 (1983).
<https://doi.org/10.1007/BF00745578>
14. H. U. Hong, B. S. Rho, and S. W. Nam, *Mater. Sci. Eng., A*, **318**, 285 (2001).
[https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01254-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01254-0)
15. G. S. Was and R. M. Kruger, *Acta Metall.*, **33**, 841 (1985).
[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(85\)90108-7](https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90108-7)
16. E.-J. Oh, J.-H. Lee, S.-W. Cho, W.-G. Yi, and K.-W. Nam, *JWJ*, **37**, 322 (2019).
<https://doi.org/10.5781/JWJ.2019.37.4.6>
17. ASTM A262, Practice A, Standard Practices for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenitic Stainless Steels-Oxalic Acid Etch Test for Classification of Etch Structures of Austenitic Stainless Steels (2001).
18. ISO 12732, Corrosion of Metals and Alloys-Electrochemical Potentiokinetic Reactivation Measurement using the Double Loop Method (Based on Čihal's Method) (2006).
19. B. H. Jung and M. G. Kim, *Journal of the Korean Society of Marine Engineering*, **30**, 709 (2006).
<http://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200604623495510.page>