

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 12, No. 3, Sept. 1983.

## 〈研究論文〉

304형 Stainless 강 용접부의 Ferrite 양이 끊는  $MgCl_2$  수용액  
에서의 응력부식균열에 미치는 영향

박용수\*, 김형준\*\*

연세대학교 금속공학과

Effects of Ferrite Content on Stress Corrosion Cracking Susceptibility  
of Type 304 Stainless Steel Weldments in Boiling  $MgCl_2$  Solution

Y. S. Park, H. J. Kim

Dep't of Metallurgical Eng., Yonsei Univ.

## Abstract

Effects of amount and configuration of ferrite on stress corrosion cracking (SCC) susceptibility of Type 304 stainless steel duplex weldments in boiling 42%  $MgCl_2$  were investigated using constant extension rate testing technique. The weldments with Ferrite Number ranging from 8 to 19 showed very high SCC susceptibility, where continuous network of ferrite provided easy paths for propagation of SCC. When Ferrite Number exceeded 19, the structure evolved into one consisting of large ferrite grains and austenite network surrounding the grains. The susceptibility was, then, lowered by the dissolution of ferrite which stifled the propagation. With ferrite amount below Ferrite Number 8, the discontinuous ferrite configuration also reduced the susceptibility by ferrite dissolution. The propagation from the unwelded part was completely stopped in the weldment area with Ferrite Number of 1.2.

## I 서 론

Austenitic Stainless 강을 용접하면 조직변화로 응력부식균열저항성에 변화가 생긴다는 사실은 발전소와 화학공장등에서 자주 관찰되어 왔다. 이는 용접으로 인한 Ferrite 양의 변화와 그 분포의 변화로 인한 것이라고 알려져 있다. 또한, 소량의 Ferrite 양은 Austenitic Stainless 강 용접시 hot cracking과 microfissuring에 대한 저항을 높여 준다고 알려져 있다<sup>1,2</sup>.

응력부식균열에 대한 저항은 이들 Austenite 합금보다 주로 二相 Stainless 합금들이 높다고 알려져 있다<sup>3,4</sup>. 즉, 주로 二相 Stainless 강에 존재하는 구상 Ferrite는 응력부식균열전파를 방지해 주는 주된 역할을 맡았다. 그러나 二相 용접물의 응력부식균열특징은 같은

조성의 주조조직과 가공한 조직의 것과는 상당히 다르다. 이러한 차이는 주조조직과 가공한 조직에 비해 二相용접물에서 냉각속도가 더 빠른 것에 기인한다. 즉, 냉각속도가 빠르면 빠를수록 microsegregation 정도가 크고 Ferrite 분포가 더 미세하게 된다. 따라서 weld fusion zone은 austenite에 delta-ferrite의 연속 또는 거의 연속적인 망상조직으로 구성되어 있어 미세조직과 조성의 불연속으로 인해 응력부식균열거동에 영향을 미친다. 이때 비평형용고에 의한 相分離로 인해 austenite안정화 원소 N, C, Ni는 austenite相에 응집하는 반면에 Ferrite안정화 원소 Cr같은 원소는 Ferrite相에 우선적으로 응집한다. 이러한 조성적 분리는 Ferrite와 Austenite相 사이에 갈바닉 상호작용(Galvanic Interaction)이 발생되어 Ferrite가 Austenite相보다 내식성이 저하되어서 ferrite가 우선적으로 부식된다<sup>5</sup>. 이러한 갈바닉 상호작용의 관점에서 보면 austenitic

\* 연세대학교 금속공학과 교수

\*\* 전 연세대학교 금속공학과 대학원생

Table 1—Chemical Compositions of Type 304 Stainless Steel Sheet and Type 310, Type 312 Stainless Filler Metal.

Material	C	Mn	Si	Cr	Ni	Fe
Type 304 Stainless Steel Sheet	0.070	0.983	0.605	19.59	8.605	Bal
Type 310 Stainless Steel Filler Metal	0.11	2.0	0.36	26.9	21.6	Bal
Type 312 Stainless Steel Filler Metal	0.10	1.90	0.33	29.9	9.70	Bal

stainless 강의 응력부식균열 감수성은 조성분비에 의해 영향을 받는다고 볼 수 있다. 따라서 본 실험은 용접시의 hot cracking 을 방지하기 위해 Heat Input, Filler metal 등의 조절로 발생하는 ferrite 양과 분포가 응력부식균열현상에 어떻게 영향을 미치나 조사하여, 응력부식균열저항성이 큰 조건을 제시하였고 균열형태를 조사하였다.

## II 실험

### 1. 시편

본 실험에 사용한 시편은 304형 austenitic stainless 강 板材이고 Ferrite Number 가 1.2, 2.2, 7.2, 12.6, 17.2, 19.3, 22.4 가 되게끔 용접하였다. 원하는 ferrite 양과 분포를 얻기 위하여 전압 27V, 전류 130A 로 GMAW process 를 사용하여 두쌍을 준비하였다. 그 하나는 304형 板材에 Austenite 안정화 원소 Ni 이 많은 austenitic 310 Stainless 강 filler metal 로 용접하고 다른 하나는 304형 板材에 ferrite 안정화 원소 Cr 이 많은 312형 Stainless 강 filler 로 용접하였다. 두 경우 板材두께는 5mm 이고 filler metal wire 의 직경은 1.1mm 이고 304형 板材와 310, 312형 filler metal 의 화학성분은 Table 1 에 표시되어 있다.

GMAW 용접후 milling 으로 weld reinforcement 를 제거한 후 GTAW process 를 사용하여 GMAW weld

fusion zone 을 용해시켰다. GTAW 의 경우 전압은 14V 로 일정하게 하고 전류는 130A 에서 300A 까지 변화시켜 heat input 를 변화시켰다. Heat Input 를 조절하므로써 처음의 Weld composite 지역이 母材金屬에 의해 희석되어 ferrite 안정화 원소와 austenite 안정화 원소가 여러 비율로 존재하는 용접금속들이 만들어 진다 (Fig. 1). 한편, gage section 만 부식용액에 잠입되므로, Crater 부분의 영향은 없다고 볼 수 있다. Table 2 는 pulsed-GMAW 와 GTAW process 의 용접조건을 나타내고 있다. 합금의 화학적 조성과 ferritescope 로 측정된 ferrite 양은 Table 3 에 나타나 있다.

### 2. 응력부식균열시험

준비된 시편들은 154°C, 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 Constant Extension Rate Test 를 하였다. 시편의 제원은 ASTM 규격 E8-79a 를 따랐으며, Fig. 2 에 나타나 있다. 실험전에 시편은 연마지 600 으로 최종 연마후 기편단면적을 측정, 세척 건조후 desiccator 에서 보관하였다. 마지막 연마는 시편의 길이 방향으로 하였다. 사용된 부식용기는 직경 12cm 길이 17cm 의 Pyrex 제품으로 Fig. 3 에 나타나 있다. 용액의 온도와 농도는 Heating Tape 과 Reflux Condenser 를 사용하여 조절하였고, 실험용액은 Reagent Grade 의 MgCl<sub>2</sub> · 6H<sub>2</sub>O 와 증류수로 ASTM 표준 G 36-75 에 따라 준비하였다.

## III 실험결과 및 고찰

### 1. Ferrite 양의 변화에 따른 용접미세조직

Ferrite 양의 변화에 의해 Fig. 4 의 용접 조직이 관찰

Table 2—Welding conditions employed in the production of Type 304 weld metal.

pulsed-GMAW	310/304 and 312/304	
Average current, A;	130±5	
Average voltage, V;	27±1	
Carriage travel, cm/min;	15	
Pulse rate, pps;	120	
Shielding gas, l/min Argon;	20	
GTAW (dilution-control pass)	310/304	312/304
Voltage, V;	14	14
Shielding gas, l/min Argon;	20	20
Current, A;	130-180	222-300

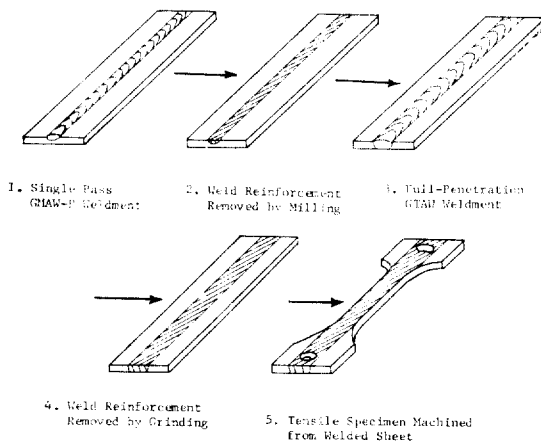


Fig. 1 Schematic illustration of the dual welding process employed in the production of the duplex weld metals.

Table 3—Ferrite Number and Chemical Compositions(Wt%) of Type 304 Base and Weld Metals. (BM: Base Metal, WM: Weld Metal)

Material Designation	Ferrite Number	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
BM-1 (Type 304)	0	0.070	0.605	0.983	0.027	0.010	8.605	19.59	Bal
WM-A (310/304)	1.2	0.083	0.636	1.243	0.024	0.011	11.13	21.315	Bal
WM-B (310/304)	2.2	0.094	0.576	1.089	0.023	0.010	8.381	19.53	Bal
WM-C (312/304)	7.2	0.137	0.581	1.367	0.025	0.012	9.291	23.37	Bal
WM-D (312/304)	12.6	0.082	0.607	1.002	0.023	0.010	8.501	19.32	Bal
WM-E (312/304)	17.2	0.071	0.584	1.057	0.023	0.011	8.581	19.85	Bal
WM-F (312/304)	19.3	0.111	0.621	1.216	0.025	0.011	8.82	21.69	Bal
WM-G (312/304)	22.4	0.178	0.625	1.373	0.024	0.012	9.05	23.13	Bal

되었다. Fig 4—a) 는 Ferrite Number 7.2의 조직사진으로 Ferrite가 semicontinuous한 상태로 나타나 있다. 이는 이 조성의 Stainless 강을 고상선부근에서 냉각시킴에의 조직과는 달리 혼합조직인데 이는 용접부위의 급냉으로 인한 것이다. 액상으로 부터 용고시, 고상은 Fig. 5에 나와 있듯이 Ferrite-Austenite의 혼합조직의 구역을 지나, Austenite로 완전히 변태하게 된다. 그러나 용접의 경우, Ferrite가 Austenite로 완전히 변태하지 않고 잔류 Ferrite가 존재하게 되는데, 이때의 Ferrite 양은 냉각속도가 빠르면 많아지게 된다. 또한 용고과정에서 편석이 발생되어 국부적인 조성변화가 일어난다. 이 변화는 국부적으로 Ferrite를 안정하게 하여, 냉각과정에서 Austenite로의 변태를 막아준다. 즉 편석에 의한 Ferrite 안정화 원소와 Austenite 안정화원소의 비율에 따라 Ferrite의 분포가 결정되는 것이다.

Fig. 4-b), c), d)도 a)경우와 같이 Ferrite 안정화원소인 Cr이 비교적 많은 312형 Filler Metal을 사용하여 용접한 경우이다. 여기에서 FN이 12.6, 17.2인 경우

Ferrite는 연속적인 망상조직을 보였으나, FN이 22.4로 증가시 Ferrite는 연속적인 망상 조직의 Austenite로 둘러 쌓인 조직이 된다.

Austenite 안정화 원소인 Ni이 비교적 많은 310형 Filler Metal을 사용하여 용접하면, 용접으로 인한 비평형용고로 인해 Divorced Austenitic-Ferritic Eutectic을 형성한다. 냉각이 진행함에 따라 Eutectic Ferrite는 모두 또는 거의 Austenite로 변태한다. 따라서

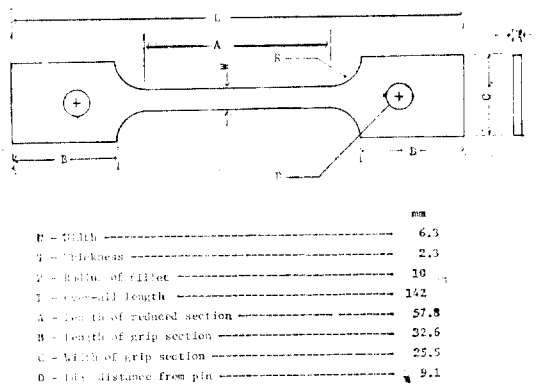


Fig. 2 Schematic illustration of the tensile specimen. All dimensions are in centimeters.

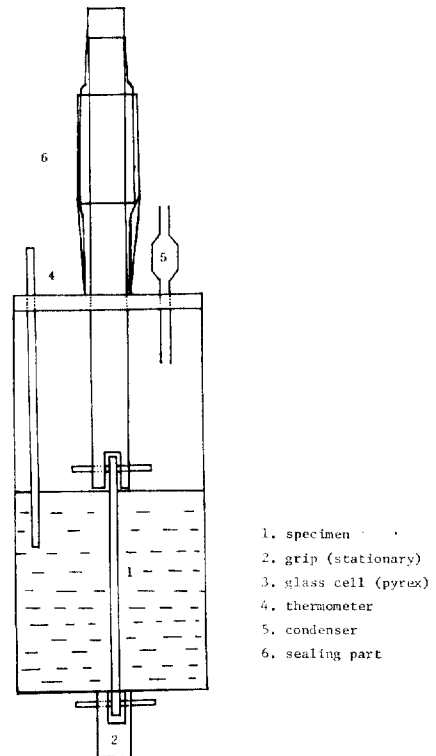


Fig. 3 Schematic diagram of the test cell

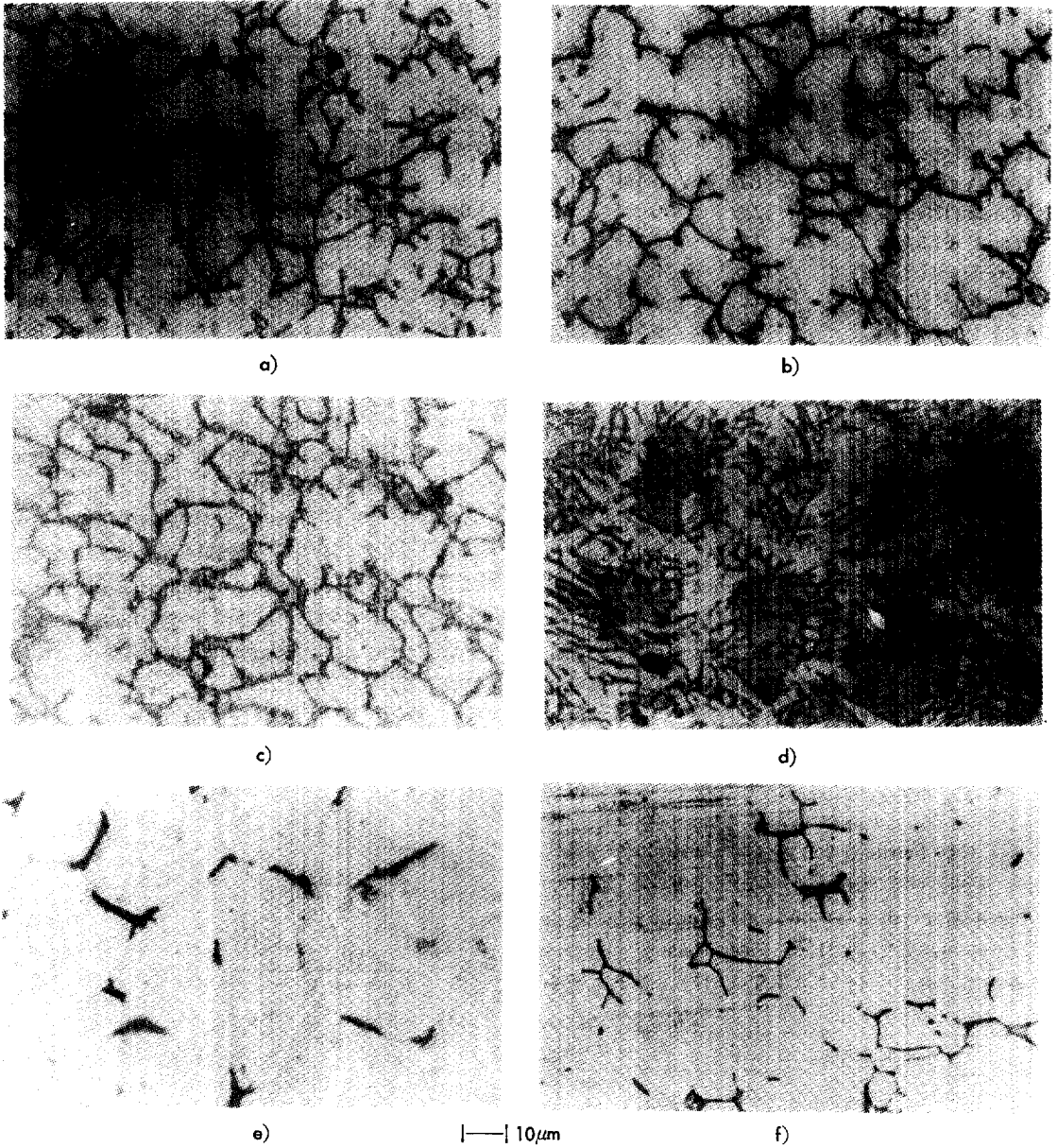


Fig. 4 Duplex stainless steel weld metal microstructures, mix-acid etch. (Ferrite is dark phase.)

- a) FN=7.2      b) FN=12.6      c) FN=17.2      d) FN=22.4  
 e) FN=1.2      f) FN=2.2

GTAW 에 의해 Weld Dilution 이 충분히 크면 Fusion Zone 은 잔류 Ferrite 가 거의 없는 Cellular 조직으로 응고한다(Fig. 4-e)). 한편, Fig. 4-f)에 비해 Base Metal-Filler Metal Dilution 이 적으면 Cellular Mode 가 아닌 Cellular Dendritic 으로 응고한다(Fig. 4-f)). Weld-Metal A 에서의 불연속적인 Eutectic Ferrite 는 Cellular-Dendrite Boundary 로 응고하는 곳에 나타나

고 있음을 Fig. 4-f)에서 알 수 있다.

## 2. 단면감소율과 파단시간

Fig. 6 은 Boiling MgCl<sub>2</sub> 용액에서 실험한 시편의 단면감소율과 공기중에서 실험한 시편의 단면감소율을 비교, 이 비율에 대한 Ferrite 의 영향을 보여준다. 이 비율은 FN 가 1.2 일때 최고값을 보였고, FN 가 증가함에 따라 감소하여 17.2 일때 최소값을 보이고 다시

증가하였다. FN가 17.2일 때 응력부식균열 감수성이 가장 컸던 이유는 용접조직에서 Ferrite가 연속적으로 존재하였기 때문이었다. 즉 연결된 Ferrite 구역을 따

라 응력부식균열은 쉽게 전파하였다.

Table 4는 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 CERT를 사용하여 304형/312형과 304형/310형 용접금속시편에 시험한 결과를 종합하여 나타낸 것으로서 단면감소율과 파단 시간은 같은 경향을 나타내고 있는 것을 보여 주었다.

3. 주사전자현미경과 광학현미경에 의한 관찰

Fig. 7은 304형 母材금속시편의 SEM micrograph이다. 이를 살펴 보면 시편의 전 Gage Section에서 균열이 발생하여 전파하였음을 알 수 있다. 또한 용접처리된 시편에서도 母材금속시편과 같이 시편의 전 Gage Section에서 균열이 발생, 전파하였다. 파괴는 Fig. 8의 母材금속의 SEM 파단면에 나타나 있듯이 母材와 용접금속 모두 응력부식균열과 연성파괴의 조합으로서 발생하였다. Fig. 9는 Fig. 8 중에서 응력부식 균열부분을 확대한 SEM 파단면을 보여 주고 있다. 균열은 입내균열(Fig. 9의 중심부)과 입계균열의 혼합으로 이루어진 것을 알 수 있다. MgCl<sub>2</sub>-Austenitic Stainless 강 System에서의 균열형태는 합금원소, Stress Intensity, 온도, Strain Rate 등에 따라 입내균열에서 입계균열로 변한다고 알려져 있다.<sup>6,7,8</sup> 이러한 전이는 Slip Step 형성속도와 Slip Step에서의 부식속도에 의해 결정될 수 있다. 42% Boiling MgCl<sub>2</sub> 용액에서 Strain Rate가 낮을 때 결정내의 Slip Step에서 양극산화(용해)가 일어나 균열이 결정내의 Slip Plane을 따라 전파하면서 입내균열이 발생한다. 그러나 같은 용액에서 Strain Rate가 증가하면 Slip Step 형성속도가 Slip Step의 부식속도보다 빠르기 때문에 결정립내에서 Slip Step형성에 의해 응력은 완화되지 않으므로 결정입계는 소성변형을 받기 시작한다. 따라서 불순물과 Vacancy의 농도가

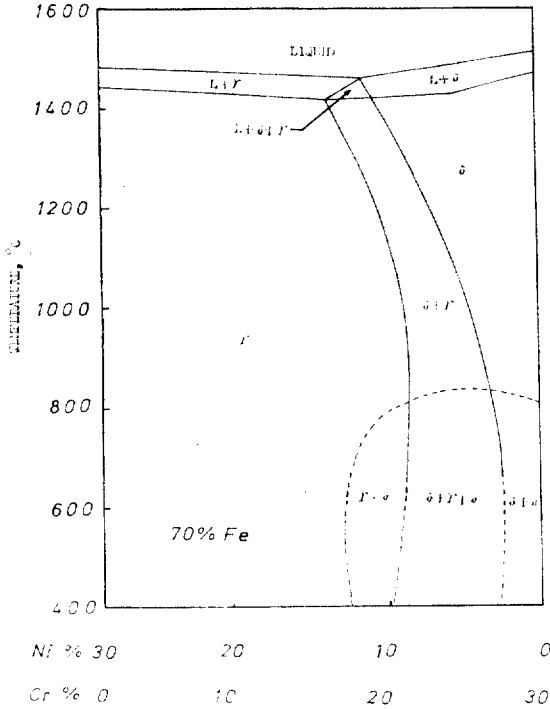


Fig. 5 Pseudo-binary diagram of the Fe-Cr-Ni ternary system<sup>6</sup>.

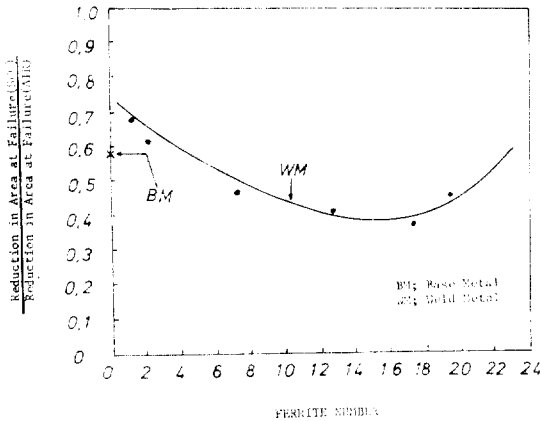


Fig. 6 Ratio of reduction in area at failure (SCC) to reduction in area at failure (AIR) VS ferrite number for Type 304, Type 304/Type 312 and 304/Type 310 weld metal specimens tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of 7.75 × 10<sup>-5</sup>s<sup>-1</sup>

Table 4—Results of Constant Extension Rate Tests for Type 304 Base and Weld Metal Specimens of Varying Ferrite Contents in Boiling MgCl<sub>2</sub> at 154C. (BM: Base Metal, WM: Weld Metal)

Material Designation	Ferrite Number	Time to Failure (Minutes)	% Reduction in Area at Failure
BM-1	0	49	40
WM-A	1.2	57	47
WM-B	2.2	59	43
WM-C	7.2	42	32
WM-D	12.6	28	28
WM-E	17.2	36	25
WM-F	19.3	38	31
WM-G	22.4	48	38

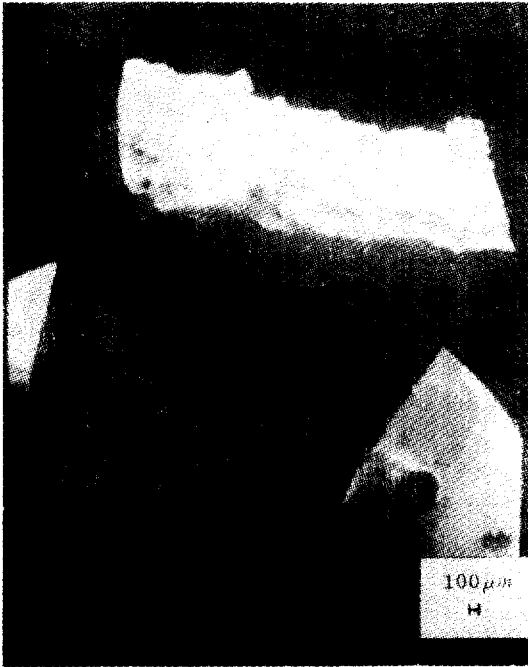


Fig. 7 Stress corrosion cracks on the surface of Type 304 base metal specimen tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$

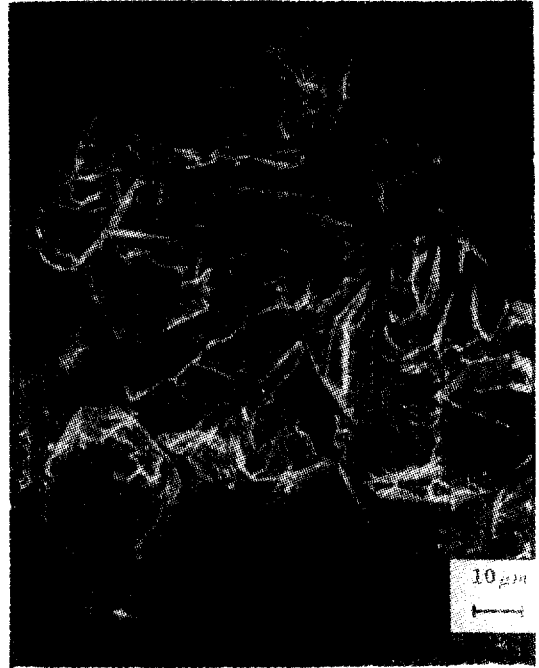


Fig. 9 SEM fractograph of Type 304 base metal (BM-1) tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$

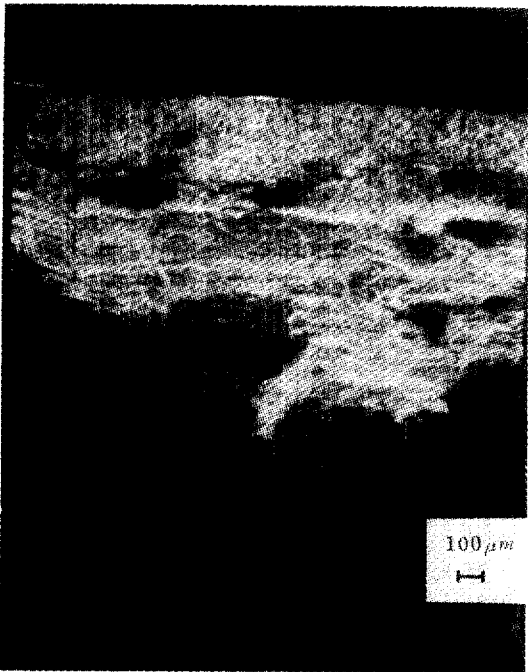


Fig. 8 SEM fractograph of Type 304 base metal specimen tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$

높은 결정입계는 소성변형에 의해 더 活性化되어 입계 균열이 발생한다. Takano<sup>8</sup>에 의하면, 이 System에서 Strain Rate가  $2.88 \times 10^{-5}/sec$  일 경우 입내균열이 발생하였으나 Strain Rate가 증가하면 입계균열로 변화하였다. 본 실험에서는 Strain Rate가  $7.75 \times 10^{-5}/sec$ 이였으므로 입내-입계균열의 혼합과피를 예측할 수 있었고, 실제로 관찰되었다.

304형 용접금속시편에서의 연성저하는 부식환경에 인한 것으로, Ferrite 용해와 Austenite에서의 응력부식균열로 이루어진다고 알려져 있다<sup>9,10,11</sup>. 광학현미경으로 살펴보면, 시편에서의 Ferrite 용해는 균열을 수반함을 알 수 있다. 즉, 균열이 없는 지역에 비해 균열부근에서의 Ferrite 용해 깊이가 깊다는 것은 Austenite의 균열 Tip에서의 높은 Stress Intensity가 Ferrite 용해를 가속화 시켰다는 것을 알 수 있었다. Fig. 10은 FN 7.2인 용접금속시편(WM-C)의 SEM 파단면으로 균열은 Ferrite 용해와 Austenite에서의 응력부식균열로 이루어 졌음을 알 수 있다. Fig. 11은 CERT 실험을 한 FN 12.6의 용접금속(WM-D)의 SEM 파단면으로, Austenite에서의 응력부식균열은 거의 발생하지 않고 연결된 Ferrite 망상조직을 따른 Preferential Dissolution에 의해 균열이 전파하였음을 알 수 있다. 이 시편을 광학현미경으로 살펴 보았을때 (Fig. 12), 균열

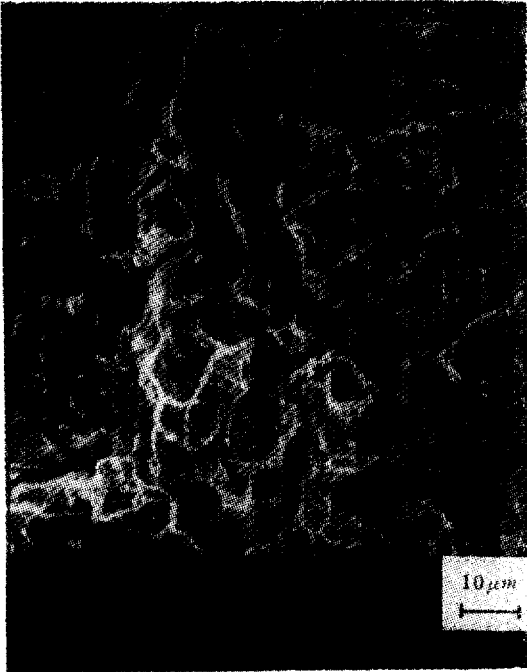


Fig. 10 SEM fractograph of FN=7.2 weld metal specimen (WM-C) tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$

은 Ferrite의 용해에 의한 것임을 다시 확인할 수 있었다. Fig. 13은 FN 19.3인 용접금속(WM-F)의 SEM 파단면으로, 마찬가지로 균열은 주로 Preferential Ferrite Dissolution에 의해 연속적인 Ferrite 망상조직을 따라 전파했음을 보여준다. 약간의 Austenite의 입내균열도

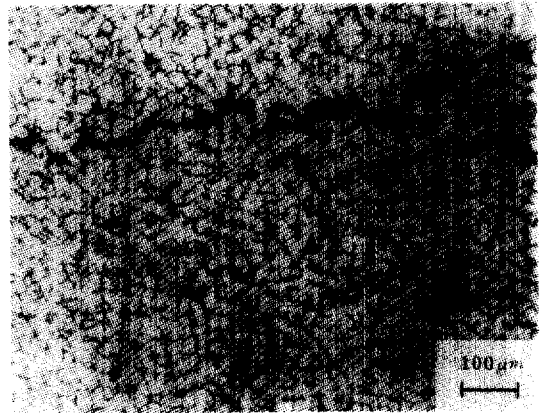


Fig. 12 Optical micrograph of FN=12.6 weld metal specimen (WM-D) tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$ , mixed-acid etch

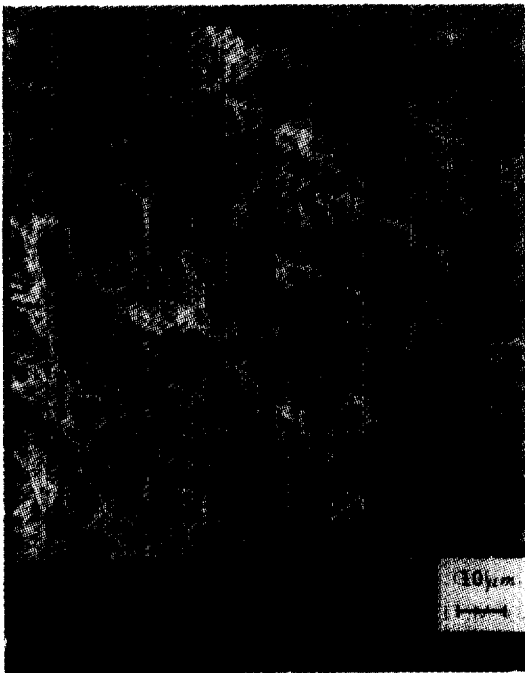


Fig. 11 SEM fractograph of FN=12.6 weld metal specimen (WM-D) tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$

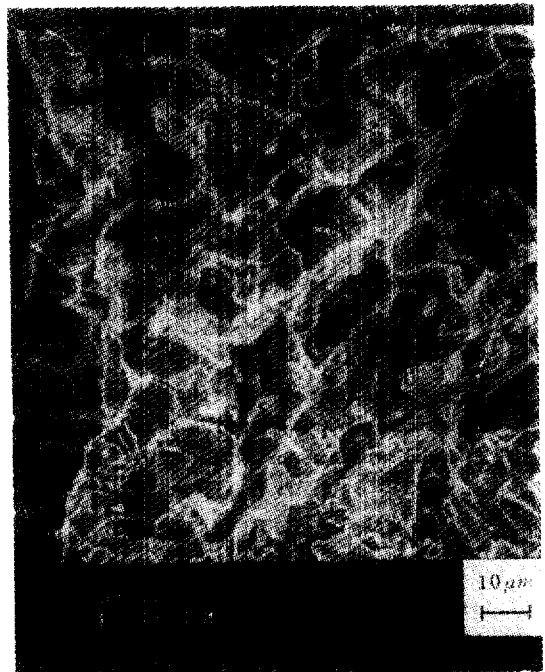


Fig. 13 SEM fractograph of FN=19.3 weld metal specimen (WM-F) tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$

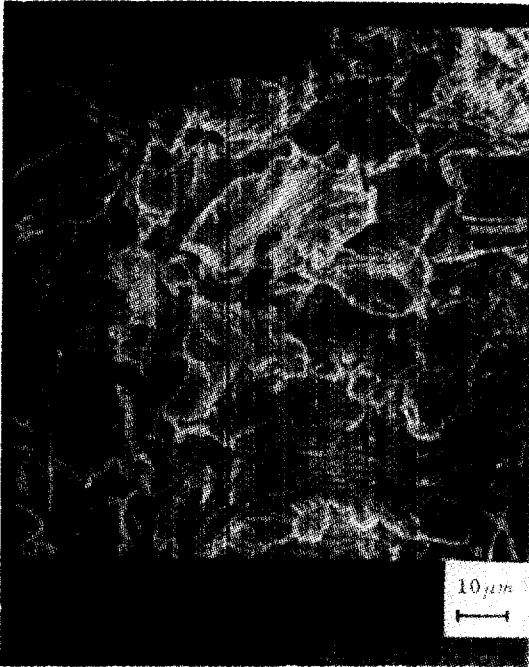


Fig. 14 SEM fractograph of FN=2.2 weld metal specimen (WM-B) tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$

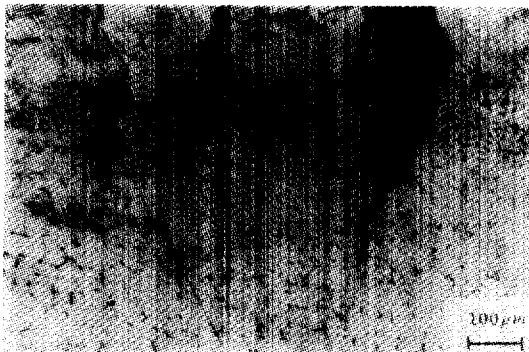


Fig. 15 Optical micrograph of FN=1.2 weld metal specimen (WM-A) tested in 42% MgCl<sub>2</sub> at an initial strain rate of  $7.75 \times 10^{-5} s^{-1}$  mixed-acid etch

관찰할 수 있다. 그러므로 응력부식균열의 저항성은 FN 8에서 19까지가 낮았으며, 이 범위에서 균열은 주로 Ferrite의 연속적인 망상조직을 따라 전파하였다.

FN 22.4인 용접시편(WM-G)은 균열저항성이 비교적 높았는데(Fig. 6), 이는 Fig. 4-d)의 조직사진에서도 알 수 있듯이 Austenite에 의해 Ferrite가 둘러싸였기 때문에 응력부식균열의 전파는 오히려 억제되었다. Fig. 14는 FN 2.2인 용접시편(WM-B)의 SEM 파

단면으로 약간의 Ferrite Dissolution과 Austenite의 입내균열을 보여주고 있다. Fig. 15는 Fig. 1.2인 용접시편(WM-A)을 광학현미경으로 관찰한 것인데, 균열이 母材금속인 Austenite에서는 발생하나 용접으로 인해 Ferrite가 생긴 부분에서는 Ferrite 형태가 불연속으로, 균열의 전파가 억제되었다. 그러므로 응력부식균열에 대한 저항이 강조되는 환경에서는 Ferrite Number를 이 값부근으로 조절하는 것이 하나의 방법이 될 수 있으며, 이 조직에 대한 깊은 연구가 계속 수행되어야 할 것으로 생각된다.

#### IV 결론

Ferrite의 양과 분포형태는 응력부식균열에 대한 저항성과 二相 Stainless 강 용접물의 파괴 형태를 결정하는 데 중요하다. 즉,

a) 응력부식균열에 대한 저항성은 FN 8에서 19까지 낮았으며, 이 범위에서의 균열은 Ferrite의 연속적인 망상조직을 따라 전파하였다.

b) FN 19 이상에서는 Ferrite 조직이 Austenite의 망상조직에 둘러싸여, 균열은 오히려 억제되었다.

c) FN 8 이하에서는 불연속으로 분포된 Ferrite가 용해하여 Austenite의 입내균열에 의한 균열전파를 억제하였다. 특히 FN 1.2에서는 균열전파가 최대로 억제되어, 응력부식균열에 대한 저항성이 높히 요구될 때 Ferrite 양의 조절이 한 방법이 될 수 있다는 것을 관찰하였다.

#### V 인용문헌

- 1) J. C. Borland et al., British Welding Journal, Vol. 7, 22 (1960)
- 2) F. C. Hull, Proceedings, ASTM, Vol. 60, 667 (1960)
- 3) C. Edeleanu, J. Iron and Steel Inst., Vol. 173, 140 (1953)
- 4) J. W. Flowers et al., Corrosion, Vol. 19, 186 (1963)
- 5) T. G. Gooch et al., The Welding Institute Report, MIC, Vol. 7, 23 (1970)
- 6) H. Okada et al., Corrosion Vol. 27, 424 (1971)
- 7) J. D. Harston et al., Corrosion, Vol. 26, 387 (1970)
- 8) M. Takano, Corrosion, Vol. 30, 441 (1974)
- 9) F. Stalder et al., Corrosion, Vol. 33, 67 (1977)
- 10) D. H. Sherman et al., Corrosion, Vol. 31, 376 (1975)
- 11) W. A. Baeslack III, Metallurgical Transactions A., Vol. 10, 1429 (1979)