침입형 원소 첨가 스테인리스강 용접부 미세조직 변화 및 부식특성에 관한 연구

문 준 오^{*,†} · 하 현 영^{*} · 이 태 호^{*}

^{*}한국기계연구원 부설 재료연구소 철강재료연구실

Microstructure Evolution and Corrosion Behavior in the Welds of High Interstitial FeCrMnNC Austenitic Stainless Steels

Joonoh Moon^{*,†}, Heon-Young Ha^{*}, and Tae-Ho Lee^{*}

^{*}Ferrous Alloy Department, Advanced Metallic Materials Division, Korea Institute of Materials Science, Changwon, 51508, Korea

[†]Corresponding author : mjo99@kims.re.kr

(Received April 11, 2017 ; Revised April 25, 2017 ; Accepted May 4, 2017)

Abstract

Microstructure evolution and corrosion behavior in the simulated HAZ and real welds of high interstitial alloyed austenitic stainless steels were investigated. Three Fe-18Cr-10Mn-N-C alloys with different N and C contents were fabricated using a commercial pressurized vacuum-induction melting furnace. First, the HAZ samples with three different peak temperatures were experimentally simulated using Gleeble simulator under welding condition of 30kJ/cm heat input. In the HAZs, δ -ferrite was formed and its fraction increased with increase in the peak temperature. The electrochemical tests indicated that pitting corrosion resistance significantly decreased by the formation of δ -ferrite, however did not changed with increasing δ -ferrite fraction. Next, the samples for real welds evaluation were prepared by autogeneous welding. The corrosion behavior in real welds was good agreement with that in Gleeble-simulated HAZ. Cross sectional microstructure of real welds indicated that δ -ferrite was formed in the HAZ and thus pitting corrosion selectively occurred at δ -ferrite/austenite phase boundaries in the HAZ.

Key Words : High interstitial alloy, Pitting corrosion, Heat-Affected zone, δ -ferrite

1. 서 론

Ni는 대표적인 오스테나이트 안정화 원소이며 냉간/열간 성형성 향상에 효과적이기 때문에 오스테나이트계 스테인리스강에 약 8% 이상 첨가되고 있다. 그러나 여러 가지 장점에도 불구하고 Ni는 높은 가격, 환경오염, 인체 접촉 시의 Ni 알러지 발생 등의 문제점을 가지고 있다. 이에 따라, 스테인리스강의 Ni를 다른 합금원소로 대체하고자 하는 연구들이 진행되어 왔으며, 이 중에 고질소강은 Ni를 첨가하지 않으면서도 기존 오스테나이트계 스테인리스강 대비 동등 이상의 기계적 성질

및 내식성을 확보한 합금으로 보고되고 있다¹⁻⁵⁾. 즉, N은 강력한 오스테나이트 안정화 원소임과 동시에 침입형 원소로서 매우 높은 고용강화 효과가 있으며 또한 강의 내공식성을 향상시킨다. Simmons는 인장강도, 항복강도, 가공경화율이 N 첨가량 증가에 따라 선형적으로 증가한다고 보고하였다¹⁾. Mathew 등은 N 첨가에 따른 316L 스테인리스강의 크리프 특성을 평가하였으며, N의 고용강화 효과에 의해 크리프 강도가 크게 증가하는 것을 확인하였다²⁾. Lee 등은 18Cr-10Mn 첨가 고질소강의 인장 변형거동에 대한 분석 결과 질소 함량이 낮은 경우에는 변형 유기 마르텐사이트 변태(Deformation-induced martensite transformation,

DIMT) 거동을 보이는 반면에, 질소 함량이 증가할수록 적층결함에너지 (Stacking-fault energy, SFE)가 증가하고 이에 따라 N 함량이 0.5wt% 이상인 경우에는 DIMT가 발생하지 않는 것을 확인하였다³⁾. 오스테나이트계 스테인리스강을 대체하기 위해서는 앞서 서술한 기계적 성질뿐만 아니라 내식성 확보가 매우 중요하며, 따라서 고질소강의 부식특성에 관한 연구들도 꾸준히 진행되어 왔다. 기존 연구결과에 따르면 C와 N을 동시에 첨가하는 경우, C+N 함량의 증가에 따라 피막 내 Cr 농도의 증가 등으로 인하여 피막 보호성이 상승하고 이에 따라 공식부식 저항성이 증가하였다⁴⁾. 또한, Ha 등은 18Cr-20Mn-3Mo-1.07N 첨가강의 공식부식 특성에 대해 평가하였으며, 시효열처리 시에 입계에 석출된 Cr₂N에 의해서 공식부식이 발생한다고 보고하였다⁵⁾.

이와 같이 고질소강 합금 개발 및 모재 특성에 대해 많은 연구가 이루어진 반면에 용접특성에 대한 연구는 상대적으로 미진한 상황이다. 일반적으로 용접 열사이클을 거치면서 용접부는 모재와는 상이한 미세조직으로 변하며, 이에 따라 모재 대비하여 열위한 특성을 갖는다고 알려져 있다^{6,7)}. 고질소강의 경우에도 다량의 N 첨가에 따른 탄질화물 석출 및 용접 열영향부 (Heat-Affected Zone, HAZ) 상변태 거동에 따른 미세조직 변화에 따라 모재 대비하여 물성, 내식성이 크게 변화될 것으로 예상된다.

이에 따라 재료연구소에서는 기존에 0.33wt%의 질소를 함유한 Fe-18Cr-10Mn-N 고질소강에 대해서 Gleeble simulator를 이용하여 HAZ를 재현하고 이에 대한 공식부식저항성을 평가한 바 있다⁸⁾. 본 연구에서는 이에 더하여 N 함량을 0.44wt%로 상향시킨 고질소강과 N과 C를 복합 첨가한 탄질소강에 대해서 추가적으로 HAZ 재현 및 공식부식저항성을 평가하였다. 또한, 재현 HAZ 결과와의 비교를 위해서 TIG 용접을 통해 autogeneous 용접 (이하 실용접) 샘플을 제작하였으며 이에 대한 미세조직 분석 및 부식특성 평가를 진행하였다. 한편, 재현 HAZ와 실용접부의 공식부식 특성은 동전위 분극시험 (Potentiodynamic polarization

test)과 침지시험(Immersion test)을 통해서 각각 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 모재 합금 제조

본 연구에서는 C, N의 함량을 달리한 3종의 오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-C-N (in wt%) 탄질소강을 제조하였으며 화학성분 분석결과를 Table 1에 제시하였다. Table에서 확인할 수 있듯이 본 연구에서는 C, N의 함량에 따라 시험합금을 각각 0.33N, 0.44N, 0.15C-0.42N으로 구분하여 표기하였다.

Table 1의 화학성분을 갖는 잉곳을 가압진공유도용해(Pressurized Vacuum Induction Melting, VIM) 방법을 통해 제조하였으며, 열간압연 후 Table 1에 제시된 조건에 따라 용체화 열처리를 실시하였다. 용체화 열처리 온도 설정은 Thermo-Calc.를 활용한 열역학계산 결과(Fig. 1)를 참고하여 각 합금별로 오스테나이트 단상역인 1000~1100°C 범위에서 선택하였다.

2.2 용접 샘플 제작

열간압연 및 용체화 열처리를 통해 제조된 모재 합금 중, 0.33N 합금에 대해서 Gleeble simulator를 이용

Fig. 1 Equilibrium phase diagram calculated by thermo-calc

Table 1 Chemical composition and solution treatment condition of examined alloys

Alloys	Chemical composition, in wt%					Solution treatment condition	
	C	Mn	Cr	N	Fe	Temperature	Time, hr
0.33N	0.03	9.74	17.96	0.33	Bal.	1000°C	1
0.44N	0.03	9.70	18.06	0.44	Bal.	1100°C	1
0.15C-0.42N	0.15	10.19	18.02	0.42	Bal.	1050°C	1

Fig. 2 Thermal cycle for HAZ simulation

Table 2 Condition of autogeneous TIG welding

Current, A	Voltage, V	Travel speed, mm/s	Shielding gas
95 - 97	14	4	100%Ar

하여 HAZ를 재현하였으며, 다음의 Fig. 2는 이에 대한 상세한 열사이클을 보여주고 있다. 본 연구에서는 30kJ/cm의 용접 입열량 하에서 1200, 1300, 1350°C의 peak 온도를 갖는 HAZ를 재현하였으며 이를 각각 HAZ 1, HAZ 2, HAZ 3로 구분하여 평가를 진행하였다. 한편, 용접조건에 따른 HAZ 열사이클(Fig. 2)은 다음 식 1의 Rosenthal 방정식을 이용하여 계산하였다⁹⁾.

$$T - T_0 = \frac{q/v}{2\pi\lambda t} \exp\left(-\frac{r^2}{4at}\right) \quad (1)$$

식 1에서 T_0 는 용접 전 샘플의 온도, q/v 는 용접 입열량, λ 는 열전도도(Thermal conductivity), t 는 시간, a 는 열확산도(Thermal diffusivity), r 은 용접 열원으로부터의 거리를 각각 나타낸다.

다음으로 실용접부에서의 용접부 위치별 미세조직 분포를 관찰하고 실용접부의 부식특성 평가를 위해 autogeneous TIG 용접을 통해 모든 합금에 대해 실용접 샘플을 제작하였으며, Table 2에 용접조건을 나타내었다.

2.3 전기화학시험을 통한 공식부식 특성 평가

전기화학시험은 포화칼로멜기준전극(saturated calomel electrode, SCE), 백금 상대전극(Pt counter electrode), 시험 샘플의 작동전극(working electrode)으로 이루어진 3-극 전극 전기화학 시스템을 이용하여 실시하였다. 재현 HAZ 샘플의 동전위 분극시험을 위한 시험편은 SiC 연마지를 이용하여 #1500까지 연마하였으며

도금용 테이프를 이용하여 반응면적이 0.1cm²이 되도록 제작하였다. 이 때, 공식부식저항성은 0.5M NaCl 용액에서 동전위 분극시험을 통해 공식전위(pitting potential, E_{pit})를 측정하여 평가하였다. 실용접 샘플의 침지시험을 위한 샘플은 다이아몬드 현탁액을 이용하여 표면을 1μm 까지 연마하여 준비하였으며, 0.05 M HCl + 0.6 M NaCl 용액에 5분간 침지 후에 부식형상을 광학 현미경으로 관찰하여 우선적으로 부식이 발생한 부분을 확인하였다.

2.4 미세조직 관찰

모재 및 용접부의 미세조직 관찰을 위한 샘플은 먼저 기계적 연마 후에 증류수 100ml와 옥살산 10g를 혼합한 용액 내에서 전해에칭을 실시하여 준비하였으며, Optical Microscopy (OM)와 Scanning Electron Microscopy (SEM, JSM7100F, JEOL Ltd.)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 한편, 실용접 시험편의 용접부 미세조직은 용접부 중심에서 관찰하였다. 또한 실용접 시험편의 용접부 구성상은 SEM과 이에 장착된 Oxford instruments사의 EBSD (electron backscatter diffraction) 분석 시스템을 이용하여 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 재현 HAZ 미세조직

Table 1의 시험합금 중, 0.33N 합금에 대해서 용체화 열처리 후에 Fig. 2의 열사이클을 따라 HAZ를 재현하였다. Fig. 3은 모재 및 재현 HAZ의 미세조직을 보여준다. Fig. 3(a)에서 보듯이 용체화 처리 후 모재는 오스테나이트 단상으로 이루어져 있는 반면에, 재현

Fig. 3 Optical micrographs of base metal and HAZ samples: (a) base metal, (b) HAZ 1, (c) HAZ 2 and (d) HAZ 3

Fig. 4 Results of XRD pattern analysis in base steel and HAZs of 0.33N alloy

Table 3 Volume fraction of austenite and δ -ferrite in the simulated HAZ of 0.33N alloy¹⁰⁾

Alloys	Measured phase fraction	
	austenite	δ -ferrite
HAZ 1	82	18
HAZ 2	64	36
HAZ 3	59	41

HAZ에서는 오스테나이트 기지에 δ -페라이트가 생성되었다. 다음의 Fig. 4는 모재와 HAZ에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다. 모재는 오스테나이트 단상인 반면에 HAZ에서는 페라이트가 생성된 것을 확인할 수 있다¹⁰⁾. 특히, δ -페라이트의 분율은 HAZ peak온도가 Fig. 3(b)에서 3(d)로 증가함에 따라 증가하였다. 본 연구에서 HAZ peak온도에 따른 상분율 변화를 측정하여 그 결과를 Table 3에 정리하였으며¹⁰⁾, 그 결과는 평형상태도를 통해서 예측한 결과와 같다. 즉, Fig. 1에서 0.33N 합금은 약 1080℃ 이상부터 δ -페라이트가 생성되며 온도가 증가함에 따라 그 분율이 증가하는 것을 확인할 수 있다.

3.2 재현 HAZ 공식부식 특성

Fig. 5(a)는 모재 및 재현 HAZ의 분극곡선을 보여주고 있으며, 그림에서 모든 샘플은 유사한 거동을 보이고 있다⁸⁾. 즉, 각 샘플들의 부식전위(corrosion potential, E_{corr})는 약 -0.35 V_{SCE}이며, active-passive 전이거동은 나타나지 않았다. Fig. 5(b)는 분극곡선으로부터 측정된 각 샘플의 공식전위 값을 보여준다. 그림에서 확인할 수 있듯이 모재는 약 0.13 V_{SCE}를 가지는 반면에 재현 HAZ에서는 0.05 ~ -0.13 V_{SCE}로 급격히 떨어진다. 한편, 재현 HAZ 샘플들 간에 공식전위

(a)

(b)

Fig. 5 Results of potentiodynamic polarization test for 0.33N alloy, (a) potentiodynamic polarization curves and (b) E_{pit} variation of the samples⁸⁾

값은 큰 변화 없이 유사한 것을 볼 수 있다. 즉, HAZ의 공식부식 저항성은 모재 대비하여 크게 떨어진 반면, HAZ peak온도 변화에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았다. 이러한 결과는 저자들이 기존 논문에 발표한 EPMA 분석결과에 따라 설명될 수 있다⁸⁾. 즉, 기존 분석 결과에 따르면 HAZ에 생성된 δ -페라이트와 오스테나이트 사이에서 Cr은 페라이트 안정화 원소로서 δ -페라이트에 농축되며 이에 따라 δ -페라이트와 오스테나이트 계면에서는 Cr-depleted zone이 발생하고, 이에 따라 전기화학시험 시에 Cr-depleted zone에서 공식부식이 발생한 것으로 판단되며 이러한 경향은 기존에 발표한 논문 결과에서 확인되었다. 한편, 기존 결과⁸⁾에 따르면 Cr-depleted zone에서의 Cr농도는 HAZ의 peak온도 증가에 의한 δ -페라이트 분율 증가에 관계없이 거의 유사하였으며, 따라서 HAZ의 공식부식 저항성은 peak온도 변화에 따라서는 큰 차이를 보이지 않은 것으로 판단된다. Fig. 6은 재현 HAZ 샘플에서 공식부식이 발생한 사진을 보여준다. 앞서 설명한 바와 같이 공식

Fig. 6 Representative SEM micrograph of pitted surface

Fig. 7 (a) Photo and (b) macro image of welded sample of 0.44N alloy

부식은 δ -페라이트 주위의 오스테나이트 영역에서 발생하였으며, 이는 HAZ에서 δ -페라이트의 형성이 공식부식 저항성의 감소에 영향을 미친 것을 의미한다. 이러한 연구결과는 기존에 페라이트계 강에 대해서 보고된 결과와 유사한 부분이 있다. 즉, Ahn 등은 9Cr-1Mo강 용접부에서 용접 후열처리(PWHT) 시간에 따른 pitting 거동을 분석하였으며, 그 결과 용접 과정 중에 발생

한 δ -페라이트와 기지조직인 템퍼드 마르텐사이트 계면에서 pitting이 발생한 것을 확인하였다¹¹⁾.

3.3 실용접부 미세조직 및 부식특성

본 연구에서는 Table 1의 3종 합금에 대해서 Auto-geneous TIG 용접을 실시하였으며, Fig. 7은 대표적으로 0.44N 합금의 실용접부 이미지를 보여주고 있다. Fig. 7(a), (b)는 각각 실용접 샘플의 top view, cross-section 이미지를 보여주고 있다. Fig. 8은 0.44N 합금의 실용접부 위치별 미세조직을 관찰한 결과이다. 모재는 조대한 결정립을 가지는 오스테나이트 단상으로 구성된 반면에 HAZ에서는 오스테나이트 입계를 따라서 δ -페라이트가 발달하였으며, 이는 앞서 Gleeble을 이용하여 제작한 재현 HAZ (Fig. 3)의 미세조직 변화 경향과 동일한 결과이다. 한편, 용접부는 오스테나이트 응고조직을 기지로 가지며 매우 낮은 분율의 δ -페라이트가 생성되었다. Fig. 9는 실용접 샘플의 용접부 미세조직을 EBSD를 이용하여 분석한 결과이다. 0.33N 합금의 경우에는 용접부 응고 시에 일정 분율의 δ -페라이트가 생성되었으나, 오스테나이트 안정화 원소인 N 또는 C의 함량이 증가함에 따라 δ -페라이트 함량은 줄어들고 종래에는 오스테나이트 단상으로 응고하였다. Fig. 10은 실용접 샘플을 5분간 침지시험 후, 광학현미경을 이용하여 관찰한 사진이다. HAZ의 δ -페라이트 주위를 따라 우선적으로 부식이 발생하였으며 이는 앞서 재현 HAZ의 공식부식 평가결과와 동일한 원인에 의한 결과로 판단된다. 즉, HAZ에 생성된 δ -페라이트와 오스테나이트 사이에서 Cr-depleted zone이 발생하며, 이에 따라 침지시험 시에 Cr-depleted zone에서 우선적으로 부식이 발생한 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구에서는 C, N의 함량을 달리한 3종의 오스테나이트계 Fe-18Cr-10Mn-C-N (in wt%) 탄질소강

Fig. 8 Optical micrographs in autogeneous welds of 0.44N alloy

Fig. 9 EBSD phase map of weld fusion zone. face-centered cubic (■ FCC, austenite) and body-centered cubic (■ BCC, ferrite), — misorientation angle $> 5^\circ$

Fig. 10 Optical micrographs of 0.44N alloy welds after pitting

용접부의 미세조직을 분석하고 이에 대한 부식 특성을 평가하였으며 주요 결과는 아래와 같다.

1) 0.33N 합금에 대해서 Gleeble을 이용하여 Peak 온도가 다른 3종의 재현 HAZ 시편을 제작하였다. 이에 대한 동전위 분극시험 결과, HAZ의 공식전위 값은 모재 대비 급격히 떨어졌으며, 이는 HAZ에서 δ -페라이트 생성에 의한 Cr-depleted zone 발생에 의한 결과로 확인되었다. 한편, HAZ의 공식부식 저항성은 HAZ peak온도 변화에 따라서는 큰 차이를 보이지 않았으며 이는 Cr-depleted zone에서의 Cr농도가 HAZ의 peak온도 증가에 따른 δ -페라이트 분율 증가에 관계없이 거의 유사하기 때문인 것으로 판단된다.

2) TIG 용접을 통해 실용접 시편을 제작하였으며, 각 시편의 용접부 미세조직을 EBSD를 이용하여 분석한 결과, 0.33N 합금의 경우에는 용접부 응고 시에 일정 분율의 δ -페라이트가 생성되었으나, 오스테나이트 안정화 원소인 N 또는 C의 함량이 증가함에 따라 δ -페라이트 함량은 줄어들고 종래에는 오스테나이트 단상으로 응고한 것으로 확인되었다.

3) 실용접 시편을 5분간 침지시험 후에 관찰한 결과, HAZ의 δ -페라이트 주위를 따라 우선적으로 부식이 발생하였으며 이는 앞서 재현 HAZ의 공식부식 평가결과와 동일한 원인에 의한 결과로 판단된다. 즉, HAZ에 생성된 δ -페라이트와 오스테나이트 사이에서 Cr-depleted zone이 발생하며, 이에 따라 침지시험 시에 Cr-depleted zone에서 우선적으로 부식이 발생한 것으로 판단된다.

Acknowledgement

This study was financially supported by Fundamental Research Program of the Korean Institute of Materials Science (KIMS).

This work was also financially supported by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MI, Korea) under Strategic Core Materials Technology Development Program (No. 10067375).

References

1. J. W. Simmons, Overview: high-nitrogen alloying of stainless steels, *Mater. Sci. & Eng. A*, 207 (1996), 159-169
2. M. D. Mathew, K. Laha and V. Ganesan, On the effect of nitrogen on the dislocation structure of austenitic stainless steel, *Mater. Sci. & Eng. A*, 535 (2012), 76-83
3. T.-H. Lee, E. Shin, C.-S. Oh, H.-Y. Ha and S.-J. Kim, Correlation between stacking fault energy and deformation microstructure in high-interstitial-alloyed austenitic steels, *Acta Mater.*, 58 (2010), 3173-3186
4. H.-Y. Ha, T.-H. Lee, C.-S. Oh and S.-J. Kim, Effect of

- combined addition of carbon and nitrogen on pitting corrosion behavior of Fe-18Cr-10Mn alloys, *Scripta Mater.*, 61 (2009), 121-124
5. H.-Y. Ha and H.-S. Kwon, Effect of Cr₂N on the pitting corrosion of high nitrogen stainless steels, *Electrochim. Acta*, 52 (2007), 2175-2180
6. J. Moon and S.-J. Park, An investigation on the microstructure evolution and tensile property in the weld heat-affected zone of austenitic FeMnAlC lightweight steels, *J. of Welding and Joining*, 35(1) (2017), 9-15 (in Korean)
7. Y. Lee, J. Moon, S. Kim and C. Lee, Correlation between M-A constituents and tensile properties in the inter-critical coarse grained HAZ of an ultra low carbon steel, *Journal of KWJS*, 28(3) (2010), 99-102 (in Korean)
8. J. Moon, H.-Y. Ha, T.-H. Lee and C. Lee, Different aspect of pitting corrosion and interphase corrosion in the weld heat-affected zone of high-nitrogen Fe-18Cr-10Mn-N steel, *Mater. Chem & Phys.*, 142 (2013) 556-563
9. K. Easterling, Introduction to the physical metallurgy of welding (1st Edition), (1983), 23-24
10. J. Moon, T.-H. Lee, S.-J. Park, J.-I. Jang, M.-H. Jang, H.-Y. Ha and B. Hwang, Tensile deformation behavior and phase transformation in the weld coarse-grained heat-affected zone of metastable high-nitrogen Fe-18Cr-10Mn-N stainless steel, *Metall. Trans. A*, 44A (2013), 3069-3077
11. S.-Y. Ahn, M. Lee, K.-M. Cho and N. Kang, Effects of PWHT time on pitting behavior in modified 9Cr-1Mo steel welds, *Korean J. Met. Mater.*, 53(11) (2015), 785-792