

산업설비용 2상 스테인리스강 개발 동향 및 용접성

안 상 곤 · 김 지 수 · 김 광 태

Development Trends of Duplex Stainless Steels for the Process Industries and It's Weldability

Sang-Kon Ahn, Ji-Soo Kim and Kwang-Tae Kim

1. 서 론

2상 스테인리스강은 금속 조직적으로 페라이트와 오스테나이트 상이 거의 1:1의 동등한 비율로 혼합된 미세조직을 갖는 스테인리스강이다. 2상 스테인리스강은 1930년에 개발되어 약 80년의 개발 역사를 가지고 있으나, 실질적으로는 C, N 정련기술이 확립된 1970년대에 이르러 현재와 같은 야금학적 특성을 갖는 2상 스테인리스강이 상용화되었다고 할 수 있다. 또 1980년대 초에는 슈퍼 2상 스테인리스강과 2304 Lean급 2상 스테인리스강이 연속해서 개발되었다. 특히 근래에는 Ni 원료 가격의 폭등으로 Ni 함량이 높은 304, 316 뿐만 아니라 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강에 이르기까지 상대적으로 Ni 을 적게 첨가함으로써 저 원가인 2상 스테인리스강으로 대체하려는 움직임이 전반적인 추세라고 할 수 있다. 이 때문에 최근 2상 스테인리스강의 개발 니즈(Needs)증가하고, 시장 확대가 가속되고 있다고 해도 지나친 것은 아니다. 실제로 최근에는 2상 스테인리스강이 연간 20% 이상 해마다 그 수요가 증가하고 있다는 보고도 있다¹⁾.

2상 스테인리스강은 강도가 높고, 내공식성이 우수하다는 장점이 있다. 특히 2상 스테인리스강은 오스테나이트계 스테인리스강의 고질적인 문제점인 응력부식균열 저항성이 매우 우수하다. 따라서 2상 스테인리스강은 코스트뿐만 아니라 내구성 측면에서 산업설비 용도의 오스테나이트계 스테인리스강을 대체하는데 큰 문제는 없다고 할 수 있다. 일례로 스웨덴 북쪽 Boilden 광산에 사용 중인 304L 파이프 라인을 Lean급 2상 스테인리스강 파이프프로 대체했을 때, 다음과 같이 차이점을 보고한 바 있다²⁾. 먼저 45 bar 압력조건에서 두께 13.4mm의 304L 파이프는 7.2mm 두께의 Lean급 2상 스테인리스강으로 대체함으로써, 총 중량 기준으로 42.5 % 정도 감소했다. 이처럼 두께 저감에 의한

무게 감소로 현지에서의 거스(Girth) 용접시간이 2100 (304L)시간에서 1325시간(2상 스테인리스강)으로 775 시간이나 감소했고, 또 부가적으로 용접재료 사용량 감소, 파이프를 다루는데 사용되는 모든 에너지의 절약과 소재를 제조하는데 발생하는 CO₂ 방출량 등도 저감이 가능해 졌다. 이 외에도 2상 스테인리스강이 장시간에 걸쳐 각종 산업설비 용도로 가격대비 효율이 우수하다는 것이 입증됨에 따라 해수 담수화 설비, 심해의 오일과 가스 플랜트, 발전설비 및 화학 플랜트 등 다양한 산업분야에 적용되고 있다. 최근 4-5년간의 2상 스테인리스강 적용 추세를 감안했을 때, Ni, Mo 등 고가 원소가 5년 이전의 가격으로 다시 환원되더라도, 지금까지 오스테나이트계 스테인리스강을 대체하였던 것처럼 2상 스테인리스강의 수요는 결코 감소하지 않을 것으로 생각된다.

한편 국내에서도 2상 스테인리스강은 해수 담수화 설비, 화학물질 운반선 및 탈황설비 등에 적용한 실적이 있으며, 조만간 해수용 펌프, 석유 플랜트, 화학설비 등에도 사용이 확대될 것으로 기대되고 있다.

이처럼 2상 스테인리스강이 기존의 페라이트계 및 오스테나이트계 스테인리스강에 못지 않은 고유의 품질 영역을 구축하고 있음에도 불구하고, 아직까지 국내에서는 많이 소개된 바 없다.

따라서 본 연구에서는 2상 스테인리스강에 대한 이해를 돕기 위해, 국내·외에서의 현황과 품질특성 등 전반에 대해 정리했다. 이를 위해 먼저 2상 스테인리스강의 개발 역사, 최근 진행되고 있는 2상 스테인리스강 개발 강종 및 배경, 국내의 개발 현황을 소개하고, 이어서 응고 및 석출특성, 기계적 성질과 부식성 등의 기본특성과 용접 열영향부의 야금학적 현상, 페라이트-오스테나이트 상분율 제어 등의 용접특성을 설명하고자 했다.

2. 2상 스테인리스강의 진보³⁻⁶⁾

1927년 Bain과 Griffiths가 Fe-Cr-Ni강에서 오스테나이트와 페라이트의 2상으로 된 듀플렉스(Duplex) 스테인리스강을 처음 발견했고, 이어서 1930년에 핀란드와 스웨덴에서 각각 주물과 판재 형태의 2상 스테인리스강을 세계 최초로 상용화했다¹⁾. 스웨덴 Avesta에서 제조된 2상 스테인리스강 제품은 25Cr-5Ni의 453E 강으로서, 주로 아황산염을 사용하는 제지산업에 초도 적용되었다. 1932년에는 453E 강에 Mo를 첨가하여 내식성을 개선시킨 25Cr-5Ni-1.5Mo(453S)강이 개발되었는데, 이 강종은 2차 세계대전 후에 미국철강협회에서 AISI 329 2상 스테인리스강을 제정하는데 기본 강이 되었다. 한편 그 당시에 제조된 2상 스테인리스강은 소둔 후에도 페라이트가 60-70%로서 비교적 높았고, 또 탄소 정련기술이 미흡하여 다른 스테인리스강과 마찬가지로 2상 스테인리스강도 탄소 함량이 통상 0.1% 수준으로 높았다. 그렇지만 2상 스테인리스강은 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 입계 부식저항성이 우수하고, 강도가 높다는 장점이 있고, 여기에 응력 부식균열이 문제가 되는 환경에서 오스테나이트계 스테인리스강을 2상 스테인리스강으로 대체 적용이 가능하다는 사실도 확인되었다.

AISI 329를 비롯한 초기 제품들, 소위 제 1세대로 분류되는 2상 스테인리스강은 우수한 품질에도 불구하고 용접 구조재로 사용하는 데는 한계가 있었다. 즉 용접 열영향부의 페라이트 함량이 지나치게 높아 충격치가 감소했고, 내식성도 모재에 비해 현저히 저하하는 문제가 발생했다. 이 때문에 제 1세대 2상 스테인리스

강은 대부분 용접이 필요하지 않는 설비나 부품에 사용되었다.

그러나 1968년에 AOD(Argon Oxygen Decarburization) 정련공정이 개발됨으로써, 스테인리스강 성분 중, C와 N 함량을 임의로 조절할 수 있게 되었다. 즉 효율적으로 C를 저감시키고, 또 N을 필요한 만큼 정밀하게 제어할 수 있게 되어 현재와 같은 2상 스테인리스강이 출현하게 되었다. 특히 N 첨가는 오스테나이트 안정도를 향상시켜 품질 저하의 직접적인 요인인 금속간 화합물의 석출을 지연시킬 뿐 아니라, 용접한 그대로 열영향부의 충격특성이나 내공식성이 모재에 근접할 정도로 품질이 개선되었다. 이처럼 N을 합금원소로 활용하여 1970년대 후반에 상용화된 강종을 제 2세대 2상 스테인리스강으로 정의하고, 그 대표적인 강종으로 2205가 있다. 2205는 염소이온에 대한 부식 저항성, 가공성 및 고강도가 요구되는 북해 유정용 설비, 즉 가스를 운반하는 라인 파이프와 해양구조물 플랫폼 등의 프로세스 설비용 등에 적합하다는 판정을 받았다. 또 이 강종은 316L과 317L에 비해 강도와 내식성이 훨씬 우수하다.

1980년대에는 2205보다 더 가혹한 부식 환경에 사용하기 위해 내공식성 지수(PREN: Pitting Resistance Equivalent Number)가 40 이상인 슈퍼 2상 스테인리스강이 개발되었다. 또 2205 대비 저합금인 2304도 이 시점에 개발되었으나, 최근까지 적용한 예는 많지 않았다. 근래 Ni 원료 가격의 급격한 상승으로 인해 2304도 316L 대체 용도로 점차 주목을 받고 있는 실정이다. Table 1은 대표적인 제 2세대 2상 스테인리스강의 종류와 화학조성을 나타낸 것이다.

Table 1 Typical chemical composition, wt%, and PRE numbers for some duplex stainless steels. Austenitic grades included for comparison

Kind	Steel Gr.	UNS No.	Cr	Ni	Mo	N	Other	PREN*	Remarks
Lean	2304	S32304	23.0	4.8	0.3	0.10	-	26	-
Standard	2205	S32205	22.0	5.7	3.1	0.17	-	35	KS 329J3L
	255	S32550	25.5	5.5	3.4	0.17	2.0Cu	38/39	Langley Alloys
Super	2507	S32750	25.0	7.0	4.0	0.27	-	42	
Austenitic	304L	S30403	18.0	9.0	-	-	1 Mn	18	
	316L	S31603	17.0	12.0	2.5	-	1Mn	24	
	317L	S31703	18.2	13.7	3.1	-	-	28	
	904L	N08904	20.0	25.0	4.3	-	1.5Cu	34	Outokumpu
	254SMO	S31254	20.0	18.0	6.1	0.2	-	43	

* PREN = %Cr+3.3%Mo+16%N

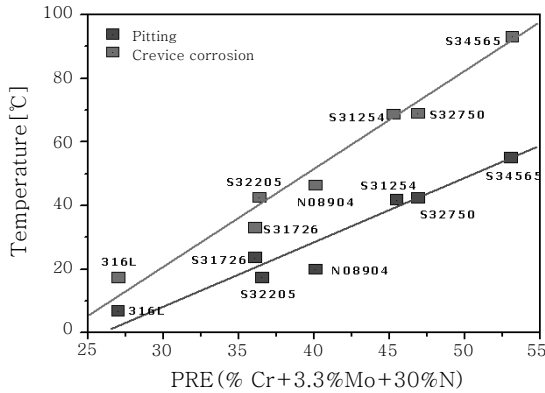


Fig. 1 Effect of PRE numbers on pitting and crevice corrosion properties

통상 2상 스테인리스강도 오스테나이트계 스테인리스강과 마찬가지로 내식성 등급은 내공식성 지수(PREN)를 척도로 구분하고 있다. 즉 공식 저항성에 유효한 Cr, Mo 및 N 함량을 사용하여 $PREN = \%Cr + 3.3(\%Mo) + 16(\%N)$ 식이 제안되었고⁸⁾, 이 식은 다양한 오스테나이트계 및 2상 스테인리스강의 공식 저항성을 비교적 잘 설명할 수 있다고 알려져 있다. 이 외 내공식성에 미치는 N 효과를 보다 높게 평가하여 N 함량에 대한 상수를 16 대신 30을 적용한 식도 있다. 최근에는 공식 저항성을 향상시키는 W 영향도 고려하여 PRE_W 식도 제안되어 있다. Fig. 1은 다양한 산업설비용 스테인리스강을 대상으로 PRE 지수와 임계 공식온도 및 틈새 부식온도 관계를 나타낸 것인데⁹⁾, PRE 지수가 증가함에 따라 공식과 틈새 부식특성이 직선적으로 증가하는 매우 양호한 상관성을 보여주고 있다.

현재까지 상용화된 2상 스테인리스강도 오스테나이트계 스테인리스강과 마찬가지로 합금원소에 따른 내공식성 지수에 따라 아래와 같은 5개의 강종 군(Family)으로 분류할 수 있다.

- 가) Mo를 첨가하지 않은 2304 또는 PRE 지수가 30 미만인 Lean급 2상 스테인리스강
- 나) 2205 표준형 2상 스테인리스강 ($30 \leq PREN < 36$)
- 다) PRE 지수가 40 이하인 25Cr 2상 스테인리스강 ($36 \leq PREN < 40$)
- 라) 슈퍼 2상 스테인리스강 ($40 \leq PREN < 45$)
- 마) 초내식 하이퍼(Hyper) 2상 스테인리스강 ($45 \leq PREN$)

이 중, 가), 나), 라) 군의 2상 스테인리스강이 산업설비용으로 주로 사용되고 있으며, 마) 군의 초내식 하이퍼 2상 스테인리스강은 뒤에서 다시 설명되겠지만,

6% Mo급의 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강을 대체하기 위해 최근 개발되고 있는 강으로써, 아직까지 완전히 상용화된 것은 아니다. 최근에는 2304 외에도 304와 316L을 대체할 수 있는 새로운 Lean급 2상 스테인리스강이 개발되어 많이 사용되고 있다.

전세계 2상 스테인리스강의 수요는 1997년에 약 70천 톤이었으나, 2008년은 최소한 1997년 수요의 2배 이상으로 추정하고 있다¹⁻²⁾.

3. 개발 동향

새로운 2상 스테인리스강이 계속해서 개발되고 있다. 여기에는 합금성분의 최적화를 통한 제조 코스트 저감, 적용 확대를 위한 품질 개선 및 제품 형태의 다양화 등이 그 목적이라고 할 수 있다.

2상 스테인리스강의 야금학적 진보와 합금 설계 개념을 이해하기 위해서는 N의 역할에 대한 이해가 필요하다. 앞서 설명한 바와 같이 N을 합금원소로서 활용하기 시작한 것은 AOD 정련기술이 개발된 후이며, 그 이후 N 함량은 0.1%에서 0.2% 수준으로 증가했고, 최근에는 0.4% 이상까지 첨가되고 있다. 2상 스테인리스강의 N 첨가량에 따라 0.1% 미만은 제 1세대, 0.4% 미만은 제 2세대, 하이퍼스 2상 스테인리스강과 같이 0.4% 이상을 제 3세대로 분류하기도 한다¹⁰⁾.

3.1 N의 역할

현재 시판되는 2상 스테인리스강은 강도 향상과 공식 저항성 개선을 위해 N을 합금원소로 첨가하고 있다. N은 오스테나이트 안정화 원소로서 오스테나이트 상분율을 높이기 때문에 고가의 Ni를 저감시킬 수 있다.

N 함량을 증가시키면, 페라이트 솔버스(Solvus) 라인이 상승하여 페라이트 고상선과의 간격이 좁아진다(Fig. 7 상태도 참고). 이 때문에 페라이트 단상 구간이 감소하게 되어 보다 고온에서 페라이트 상이 오스테나이트 상으로 변태가 일어나고, 이로 인해 변태시간도 길어지기 때문에 오스테나이트 상분율이 저 N 강에 비해 상대적으로 증가하게 된다. 즉 통상 급냉의 열이력을 갖는 용접 열영향부에서도 오스테나이트 상분율이 증가하게 되고, 또 C, N의 고용도가 큰 오스테나이트 분율이 증가하면 입계 탄화물이나 질화물의 석출도 지연된다. 따라서 N 첨가강의 경우, 냉각에 따른 예민화 문제를 민감하게 고려할 필요는 없다고 생각된다.

Fig. 2는 (Cr+Mo)%와 N%과의 관계를 나타낸 상태도⁷⁾로서, Cr+Mo와 N 함량은 직선적인 관계를 보이고 있다. 즉 새로운 2상 스테인리스강의 합금설계 개

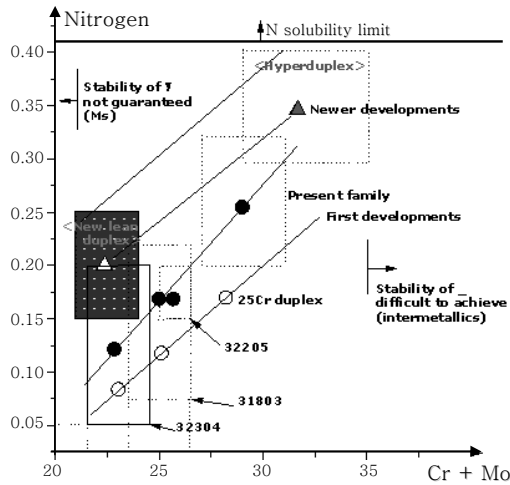


Fig. 2 Chemical composition evolutions in duplex stainless steels

넘은 Cr+Mo 함량이 높을수록, N 첨가량도 함께 증가한다는 특징이 있다.

1) 냉간 가공에 의한 오스테나이트 상의 마르텐사이트 형성 위험 때문에 Cr+Mo 함량은 반드시 21% 이상 첨가하는 것이 좋다.

2) 페라이트 상의 안정성, 즉 금속간 화합물의 석출 때문에 Cr+Mo 함량은 35% 이상 첨가할 수 없다.

3) N를 0.1-0.2% 첨가했던 초기의 제품들은 현재 고N 첨가 강으로 전환되고 있으며, 이때 N 첨가량은 N 고용한(Solubility limit)까지로 한정한다 (용해, 용접 중 기공 발생 등).

4) 최근 개발되는 제품들은 N 효과를 야금학적으로 충분히 활용하기 위해 N 첨가량이 기존 제품에 비해 전반적으로 높다.

그 중에도 하이퍼 2상 스테인리스강은 Cr+Mo 함량이 30-35% 이고 N 첨가량도 0.3-4.0%로 현재까지 가장 고합금의 2상 스테인리스강이다. 이에 반해 Lean 급 2상 스테인리스강은 2304 대비 Cr+Mo 함량이 소량 감소시켰으나, 내식성을 고려하여 N 함량이 현저히

높다는 특징이 있다.

최근 전세계 스테인리스강 제조 메이커에서 활발히 개발되고 있는 Lean 급과 하이퍼 2상 스테인리스강의 특징을 간략하게 소개한다.

3.2 Lean duplex

현재 전세계 스테인리스강 제조 메이커에 개발하고자 하는 목표 강은 기존의 304는 물론 316L까지 대체가 가능하도록 내식 품질을 만족시키면서, 2205보다 훨씬 합금원소를 적게 첨가한 Lean 듀플렉스강이다. 이들 강종은 약 5년 전부터 유럽 Mill에서 처음 개발을 시작 하였으나, 최근 Ni, Mo 원료가격의 불안정으로 인한 제품 개발 요구가 더욱 강력해 졌다고 할 수 있다. 현재 Outokumpu, Industeel, ATI, POSCO 등에서 7-8 종이 상용화되어 있으며, 이 중 대표 5 강종에 대한 화학조성과 내공식성 지수를 Table 2에 나타냈다.

향후에는 Lean 급 2상 스테인리스강도 304와 316L 급으로 각각 구분하여 개발하거나 상용화될 것으로 판단된다.

3.3 Hyper duplex

2007년부터 Fig. 2와 같이 Lean과는 반대 쪽, 즉 Cr+Mo 함량이 30% 이상, N 함량이 0.3%의 하이퍼 2상 스테인리스강이 개발되고 있다. 이들 강종은 6% Mo의 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강 보다 가혹한 부식 환경, 화학, 석유 및 정류산업에 적용하는 것이 목적이다. 현재 해수 냉각 열교환기 튜브용 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강, Ni계 합금 등을 대체하기 위해 하이퍼 2상 스테인리스강의 심리스(seamless) 튜브로만 제조되고 있으며, 조만간 제조기술의 확립으로 코일이나 판재도 상용화가 가능할 것으로 생각된다.

하이퍼 2상 스테인리스강은 보다 높은 사용 온도와 사용 수명을 입증하기 위해 3년 이상 정유 분야에 다양하게 평가되었다. 현재 개발된 하이퍼 2상 스테인리스

Table 2 Typical chemical compositions and PREN for some lean duplex stainless steels

Steel Gr.	UNS No.	Cr	Ni	Mo	N	Other	PREN	Remarks
NITRONIC - 19D	S32001	20.0	1.7	0.3	0.15	5Mn/0.3Cu	23	AK Steel (미)
LDX2101	S32101	21.5	1.5	0.3	0.22	5Mn/0.3Cu	26	Outokumpu (스)
UR2202	S32202	22.7	2.0	0.3	0.21	1.3Mn	26/27	Industeel (프)
329LD	S81921	20.5	2.5	1.4	0.17	2.5Mn	28	POSCO (한)
AL 2003	S32003	20.0	3.5	1.7	0.15	2Mn	28	ATI (미)
2304	304	23.0	4.8	0.3	0.10	-	26	-

Table 3 Typical chemical compositions of recently developed hyper duplex stainless steels

Steel Gr.	UNS No.	Cr	Ni	Mo	N	Other	PREN	Remarks
Hyper duplex	S32906	29.0	6.0	2.0	0.4	1Mn/0.5Cu	42	Sandvik (스웨덴)
	S32707	27.0	7.0	5.0	0.4	1Mn/0.3Cu	50	
	S33207	30.0	8.0	4.0	0.5	1Mn/1Cu	51	

강은 강산, 염소이온 환경(고온 해수 포함)에 적합하고, 고강도와 우수한 용접성을 겸비하고 있다. 또 응력부식 균열은 슈퍼 듀플렉스과 동등 수준이다.

하이퍼 2상 스테인리스강에는 N을 0.4% 이상 첨가하기 때문에 제 3세대 2상 스테인리스강이라고 부르기도 한다. 최근 개발된 하이퍼 2상 스테인리스강의 화학 조성을 Table 3과 같이 정리했다.

3.4 고품질 2상 스테인리스강

2상 스테인리스강의 야금학적 특성을 잘 이해하면 저온 충격특성을 개선할 수 있다. 일례로 표준형 2상 스테인리스강에 대해 고청정, 최적화된 제조조건, 페라이트 함량을 30~50%로 낮게 관리하면 -80°C 의 저온에서도 양호한 충격치를 얻을 수 있다.

한편 2상 스테인리스강 용접부의 페라이트 함량은 용접금속이 25% 이상, 열영향부는 75% 이하가 요구된다. 이를 위해 용접재료의 합금 성분을 조절하거나, 최적 용접조건을 적용하는 방법으로 규제하고 있다. 그러나 구조물의 코너 부위나 용접재료를 사용하지 않는 경우에는 실질적으로 이러한 규제를 반영하기가 쉽지 않다. 따라서 용접 입열량에 대한 제한을 완화할 수 있는 2상 스테인리스강 개발이 추진되고 있다. Fig. 3은 용접 입열량을 변화시켰을 때, 열영향부의 최대 페라이트 상분율을 나타낸 것이다⁷⁾. 냉각속도 $80^{\circ}\text{C}/\text{s}$ 의 저 입열 조건에서도 열영향부 최대 페라이트 함량은 개발 강이 70% 이하인 반면, 기존 강은 80% 수준을 보이고 있다. 따라서 개발 강은 기존 강보다 열영향부 충격특성이나 내식성이 우수할 것으로 생각된다.

4. 국내 2상 스테인리스강 개발 현황

국내 유일의 스테인리스강 일관 밀인 포스코가 1995년 이래 꾸준히 산업 설비용 2상 스테인리스강을 개발하여, 현재는 저합금의 329LD Lean급 2상 스테인리스강, 2205 및 슈퍼 2상 스테인리스강(S32750) 등, 모두 3종을 생산하고 있다(Table 1과 2 참조). 여기서 Lean급에 속하는 329LD(KS) 또는 UNS S81921

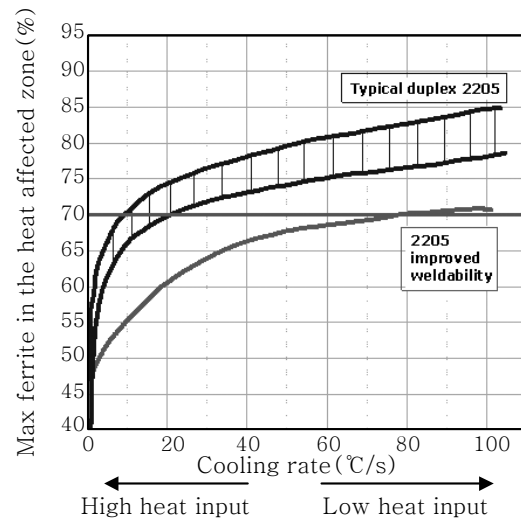


Fig. 3 Effect of cooling rate on maximum ferrite content in heat affected zone

(ASTM)은 오스테나이트계 스테인리스강 316L을 대체 적용할 목적으로 개발되었고, 전세계 2상 스테인리스강, 수요의 약 80%를 차지하는 표준형 2상 스테인리스강, 329J3L(KS) 또는 UNS S32205(ASTM)은 1995년에 개발하여 화력 발전소의 탈황설비와 단단증발식 해수 담수화 설비에 공급한 실적을 갖고 있다. 또한 내공식성 지수가 40 이상인 슈퍼 2상 스테인리스강도 역삼투압식 해수담수화 설비 적용을 목적으로 2009년에 개발했고, 조만간 고강도·고내식이 요구되는 해수 펌프나 발전설비 등에도 사용될 것으로 생각된다. 이로써, 국내에서도 사용 환경이나 요구 품질특성에 따라 적합한 2상 스테인리스강의 선택이 가능해 졌다.

Fig. 4는 329LD와 316L을 국내 모지역 지역 난방공사의 Slurry용 배관재(직경 100mm)로 적용한 사례를 나타낸 것이다. 일상 점검을 위해 해체한 상태에서 316L은 사용 2개월 만에 교체가 불가피할 정도로 심각하게 부식이 발생한 반면, 329LD는 316L을 대체 적용한 2년 뒤에도 내·외면에서 어떠한 부식도 발견된 흔적도 발견되지 않았다. 따라서 지역 난방공사의 Slurry 용 배관재는 316L보다 부식성이 우수한 329LD 2상 스테인리스강이 더 적합하다.

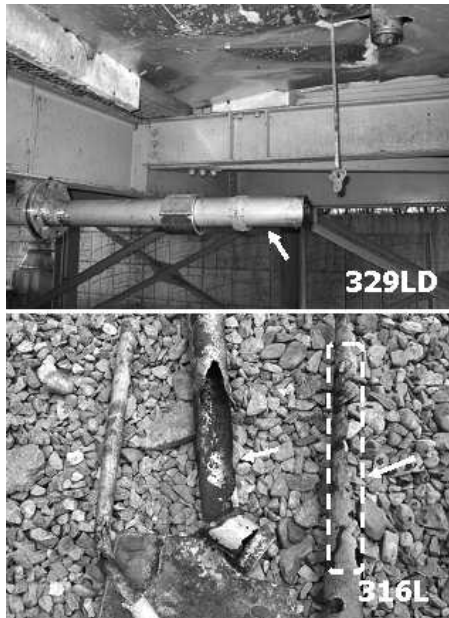


Fig. 4 Comparison of corrosion properties between 329LD and 316L for slurry pipes in regional power plants

5. 2상 스테인리스강의 기본특성

5.1 응고특성

S32205와 S32750에 상당하는 2상 스테인리스강 2종에 대한 응고특성을 조사하기 위해 304를 비교재로 사용하여 Thermo-calc를 이용하여 온도 변화에 따른 페라이트와 오스테나이트 상분율을 모사했다. Fig. 5은 그 결과¹¹⁾로서, 3 강종 모두 초정 페라이트로 응고하는 특징을 갖고 있음을 알 수 있다. 먼저 S32750은 초정 페라이트 단상으로 응고를 시작하여 δ 로부터 γ 가 생성되며 ($L \rightarrow L+\delta \rightarrow \delta+\gamma$), δ 단상 구간이 S32205에 비해 매우 좁다. 이것은 S32750이 S32205 보다 N 함량이 높아 δ 에서 γ 로 상변태를 개시하는 온도, 솔버스(Solvus) 라인이 고온 측으로 이동함으로써 페라이트

단상구간이 상대적으로 줄어들었기 때문이다. 이러한 야금학적 현상으로 인해 S32750은 S32205보다 용접 열영향부에서 조대화된 결정립 크기가 상대적으로 작고, 또 오스테나이트 상분율을 확보하는데도 유리할 것으로 추정할 수 있다.

한편 S32205와 S32750의 경우는 STS 304와 같은 포징 반응은 관찰되지 않았다. 또 S32750은 S32205와 응고방식은 유사하지만, $\alpha : \gamma$ 가 50:50으로 균형을 이루는 온도는 S32750이 더 높고, 또 S32205 보다 시그마상 석출온도도 높고 석출량도 더 많다는 것을 알 수 있다. 이러한 사실은 S32750의 어닐링 온도와 냉각조건을 선정하는데 주의가 필요하다는 것을 의미한다.

5.2 석출특성

2상 스테인리스강은 Cr, Mo 및 N 함량이 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 상대적으로 많이 첨가되기 때문에 크롬 탄·질화물이나 카이(Chi), 시그마(Sigma)와 같은 금속간 화합물 등이 페라이트-페라이트 입계나 페라이트-오스테나이트 입계에 석출하여 내식이나 충격 특성을 저하시킬 수 있다. 그러나 N를 합금원으로 활용하는 제 2세대 2상 스테인리스강의 경우, 첨가된 N은 N 고용도가 높은 오스테나이트 상분율을 증가시키기 때문에 품질에 영향을 미칠 만큼의 크롬 질화물은 석출하지 않는다. 또 1970년 이후, 제조기술의 발달로 정련과정에서 탄소를 0.03% 이하로 관리하기 때문에 크롬 탄화물 역시 실질적으로 품질에 미치는 영향은 없다. 실제로 2상 스테인리스강의 크롬 탄화물과 질화물은 페라이트계나 고합금 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 1-2분 더 늦게 석출한다. 그 이유는 앞서와 같이 저 Ni의 오스테나이트 상에서 C와 N의 고용도가 높기 때문이며, 탄화물 석출에 미치는 N의 지연 효과로 설명할 수 있다. 결과적으로 N 첨가 2상 스테인리

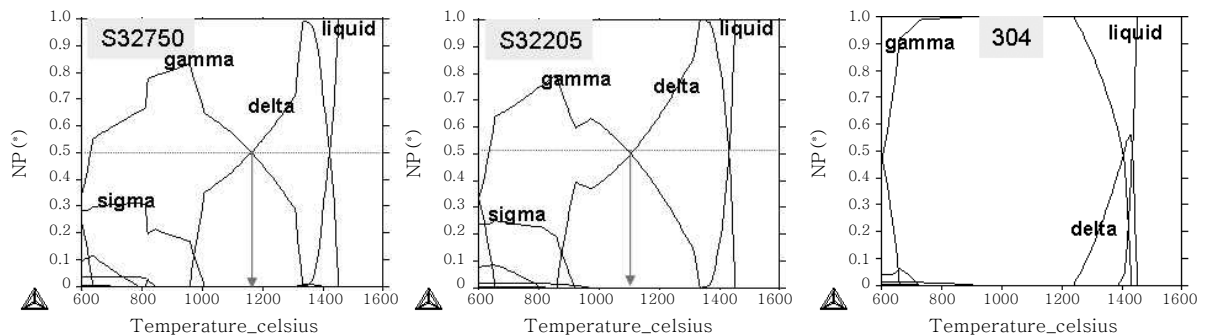


Fig. 5 Equilibrium diagram of S32750 and S32205 duplex stainless steels. 304 austenitic grade included for comparison (Effect of temp. on δ , γ , sigma phase fraction)

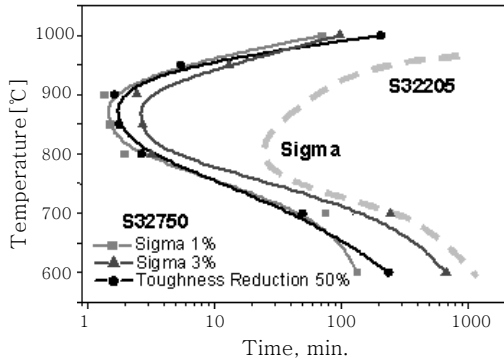


Fig. 6 Isothermal precipitation diagram for S32205 and S32750 duplex stainless steels

스강은 냉각에 따른 입계 예민화는 상대적으로 발생 가능성이 거의 없다.

Fig. 6은 2205(S32205)와 슈퍼 2상 스테인리스강(S32750)의 등은 열처리 후 시그마상 석출 곡선을 나타낸 것이다¹²⁾. 여기서 2205는 시그마상 석출 곡선만을 나타냈고, S32750은 1% 및 3%의 시그마(Sigma) 석출 곡선과 상온 충격치가 50% 저하하는 곡선을 함께 나타낸 것이다. 2205 보다 Cr, Mo 및 Ni이 많이 첨가된 S32750의 시그마상 석출온도도 약 50°C 높고, 석출하는 시간도 2205 보다 현저히 짧다는 것을 알 수 있다. 이로부터 시그마상 석출을 방지하는 데는 약 800°C에서 2205는 약 30분 이내, S32750은 약 850°C에서 2분 미만으로 냉각 속도를 제어할 필요가 있다.

S32750의 경우, 약 1%의 시그마상이 석출하는 가장 빠른 조건은 약 850°C에서 2분 이내이며, 3% Sigma의 경우도 약 850°C, 3분 정도라는 것을 알 수 있다. 실제로 시그마상은 약 1%만 석출하더라도 상온 충격특성을 50% 저하시킨다. 따라서 슈퍼 2상 스테인리스강의 품질 확보를 위해서는 소량의 시그마상 석출도 방지하지 않으면 안된다. 즉 소둔조건 또는 파이프와 같은 제품에 대한 열처리 조건을 선정하는데 주의할 필요가 있다. 또 용접의 경우도 시그마상 석출 구간을 피해 갈 수 있는 용접조건 선정이나 층간온도의 관리가 중요하다. 2304는 2205 보다 시그마상 석출 반응이 더 늦기 때문에 적어도 용접에 의한 시그마상 석출 위

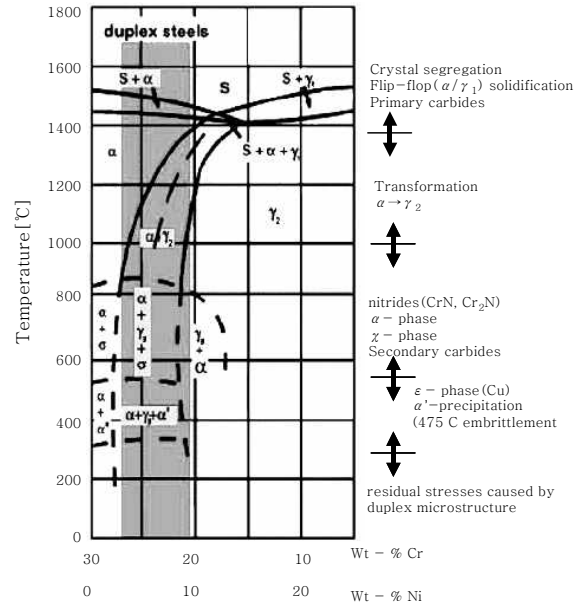


Fig. 7 Pseudo-binary Fe-Cr-Ni phase at 70% Fe section

험은 크지 않다고 생각된다.

한편 시그마상, 카이상 외에도 α' (alpha prime)상도 품질에 나쁜 영향을 미친다. 이 때문에 2상 스테인리스강은 통상 315°C 이상에서는 사용하지 않는다.

Fig. 7은 2상 스테인리스강의 야금학적 거동과 온도에 따른 석출특성을 나타낸 Fe-Cr-Ni 의이원계 상태도¹³⁾이며, Table 4는 2205와 슈퍼 2상 스테인리스강의 응고온도와 석출온도를 정리한 것이다¹⁴⁾.

5.3 기계적 성질

2상 스테인리스강은 모두 강도가 높은 특징이 있다. 항복강도는 오스테나이트계 스테인리스강의 거의 2배 수준이며, 페라이트계 스테인리스강보다도 훨씬 높다. 이처럼 우수한 강도 특성은 설계 두께를 감소시키고, 이로부터 무게 감량을 도모할 수 있다. 산업설비용 2상계 스테인리스강의 기계적 성질을 Table 5에 나타냈다.

어닐링 후에도 2상계 스테인리스강은 오스테나이트계와 페라이트계 스테인리스강에 비해 경도가 높다. 이 성능은 내 침식(erosion)과 내마모성이 요구되는 대부분의 산업설비에 장점으로 활용할 수 있다. 심가공(stretch

Table 4 Typical temperatures for precipitation reactions and other characteristics in duplex stainless steels

	S32205 (°C)	S32750 (°C)
Solidification range	1470 - 1380	1450 to 1350
Scaling temperature in air	1000	1000
Sigma phase formation	700 - 975	700 - 1000
Carbide precipitation	450 - 800	450 - 800
475°C (885°F) embrittlement	350 - 525	350 - 525

Table 5 Mechanical properties, minimum values at room temperature. Austenitic grades included for comparison

UNS No.	ASTM A240 min. values			Max. [HB]
	YS, RP0.2,[MPa]	TS, RM, [MPa]	El (%)	
S81921	450	620	25	293
S32304	400	600	25	290
S32205	450	655	25	293
S32550	550	760	15	302
S32750	550	795	15	310
S30400	205	515	40	201
S31603	170	485	40	217

forming)의 성형성에 대해서는 2상계 스테인리스강이 오스테나이트계와 페라이트계 중간에 위치한다. 그렇지만 2상 스테인리스강은 연신율이 낮기 때문에 오스테나이트계와 같은 복잡한 형상의 가공은 할 수 없고, 또 항복강도가 높기 때문에 성형 가공시 보다 큰 힘이 요구된다.

5.4 부식특성

오늘날 산업설비용으로 시판되고 있는 2상 스테인리스강은 304부터 6% Mo급 오스테나이트계 스테인리스강에 이르기 까지 이들이 갖는 공식, 틈새 부식 저항성과 동등 이상의 수준으로 대응이 가능하다. 이것은 Table 1에 명기한 PRE 지수로도 확인할 수 있다. PRE 지수는 이러한 부식형태에 대한 상대적 저항성을 나타내는 간략한 수단이고, 실제 실험실적으로 ASTM G150에 준하여 임계 공식 발생온도를 측정하더라도 순서는 PRE 값 순서와 거의 동일하다.

Fig. 8은 국내에서 시판되고 있는 2상 스테인리스강 3종과 수입재인 Lean급 S32101 1종등 모두 4종에

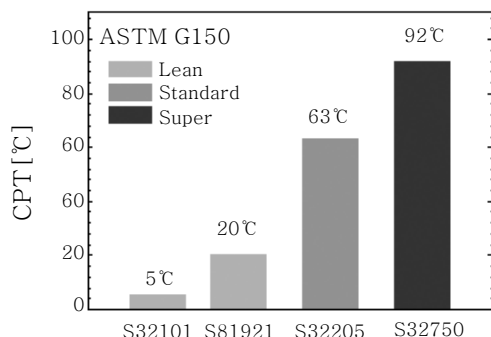


Fig. 8 Critical pitting temperature of some duplex stainless steels evaluated by ASTM G150

대해 ASTM G150 방법으로 임계 공식온도, CPT (Critical Pitting Temperature) 평가 결과를 정리한 것이다¹¹⁾. 국내 시판 3종의 CPT는 S32750이 92 °C로 가장 높은 반면, Lean급 2상 스테인리스강 S81921이 20°C로 가장 낮았다. 특히 2205 (S32205)도 63°C로서, S32750인 거의 30°C 이상 낮았다. 또 동일한 Lean 급에서도 S81921이 S32101(수입재)보다 CPT가 15°C 정도 높았는데, 이것은 S81921이 316, S32101은 304 대체를 목적으로 설계되었기 때문이다.

한편 염소에 의한 응력부식균열 저항성은 304와 316 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 2상 스테인리스강이 매우 우수하다.

5.5 물리적 성질

2상계 스테인리스강과 오스테나이트계 스테인리스강의 물리적 성질은 거의 유사하다. 그러나 한가지 중요한 차이점은 2상 스테인리스강이 오스테나이트계 스테인리스강에 비해 열팽창(선팽창)이 낮다는 사실이다. 2상 스테인리스강과 304의 선팽창 계수를 Table 6에 나타냈다. 선팽창 계수가 낮다는 것은 스테인리스강이 탄소강과 접합되는 구조물에 있어서는 장점으로 작용한다. 또 이것은 열피로의 위험도 감소시킨다.

6. 용접특성

Table 6 Linear expansion at (RT → T)°C, X10-6/°C

Steel grade	100°C	200°C	300°C
Type 304	16.0	16.5	17.0
All duplex	13.0	13.5	14.0

6.1 열영향부

열영향부는 모재가 용접 열에 의해서 미세조직과 성질이 변화된 부분으로 정의한다. 용접선에 인접한 열영향부의 열사이클은 부가된 최고 온도에 따라 Fig. 9와 같이 3개 구역으로 구분한다¹⁵⁾. 즉 구역 1에서는 오스테나이트가 페라이트로 변태가 일어나고, 석출물은 다시 고용된다. 구역 2는 완전 페라이트 조직으로 바뀌며 결정립은 성장하고, 구역 3에서는 오스테나이트가 다시 형성되고 탄화물이나 질화물 등이 석출한다.

구역 1에서는 모재가 페라이트 솔버스에 가까운 온도까지 가열된다. 이 온도 구간에서는 확산 율속과정을 거쳐 오스테나이트가 페라이트로 변태를 시작하고, 최종적으로는 완전 페라이트 조직이 된다. 또 이 온도구간을 거처가면 압연공정에 의해서 조직 내에 존재하고 있던 석출물들이 대부분 다시 고용되기 시작한다.

페라이트 솔버스 온도 이상인 구역 2에서는 오스테나이트와 같은 제 2상이나 석출물이 완전히 없어진 다음, 페라이트 결정립 성장이 일어난다. 이것은 페라이트계 스테인리스강에서 관찰되는 급격한 결정립 성장과 유사하다. 페라이트 솔버스가 낮을수록, 결정립 성장은 더욱 현저해 진다. 완전 페라이트 조직인 페라이트 솔버스 온도 이상에서 머무르는 시간과 결정립 성장하는 정도는 서로 비례한다.

구역 3과 같이 페라이트 솔버스 이하의 온도로 냉각 되면, 오스테나이트가 다시 핵생성, 성장하고 석출물들도 다시 형성된다. 임의의 합금 성분에서 페라이트 상이 오스테나이트 상으로의 변태는 냉각속도에 의해 조절된다. 즉 빠른 냉각속도에서는 이러한 변태가 지연되어 결과적으로 열영향부에 페라이트 함량이 증가한다. 1200에서 800℃ 구간에서 냉각속도(ΔT_{128})는 가끔 페라이트 함량에 미치는 냉각속도의 영향을 정량화시키는데 이용된다. 석출물 량도 역시 냉각속도의 함수이다.

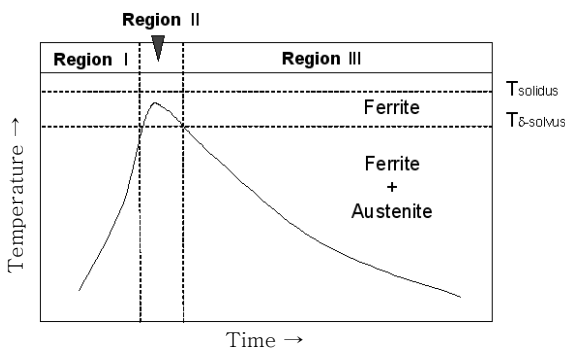


Fig. 9 HAZ thermal cycle close to the fusion line of a duplex stainless steel with high Creq/Nieq

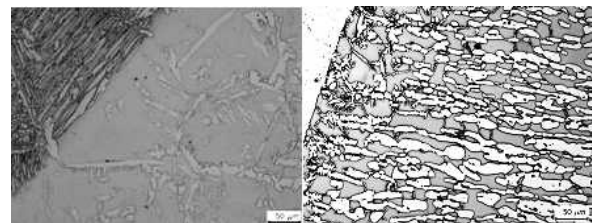
보다 냉각속도가 빠를수록, 즉 페라이트가 많아지는 조건에서는 페라이트 내에서 탄화물과 질화물이 훨씬 많이 석출한다.

앞서 언급했듯이 페라이트 솔버스 보다 높은 온도에서 유지되는 시간은 페라이트 결정립 성장과 매우 밀접하다. 이 온도 이상에서는 결정립 성장을 방해할 수 있는 효과적인 수단이 없기 때문에 결정립이 급격하게 성장하게 된다. 페라이트 결정립 크기는 인성과 연성에 직접적인 영향을 미치기 때문에, 완전 페라이트 구역에 유지되는 시간을 가능한 한 최소화하는 것이 바람직하다. 이를 위해 화학조성, 용접 입열량 및 냉각속도를 제어하지 않으면 안된다. 주어진 용접 입열량 조건에서도 $Creq/Nieq$ 가 감소, 즉 Fig. 7의 상태도에서 왼쪽에서 오른쪽으로 이동하면 페라이트 솔버스는 상승하게 되어, 결국 이 온도 구간에서 유지될 수 있는 시간은 감소한다. N 첨가는 페라이트 솔버스를 효과적으로 변화시킬 수 있다. 반면에 $Creq/Nieq$ 가 고정된 경우에는 용접 입열량을 감소시켜 온도 구배를 보다 가파르게 하면, 완전 페라이트 구역 내에 유지 시간이 최소화된다.

2상 스테인리스강에 대한 페라이트 솔버스 온도는 화학조성에 따라 다르겠지만, 대략 1250에서 1350℃ 범위이다. 따라서 열영향부에서 완전 페라이트 구역의 폭은 상당히 변화될 수 있다. 일례로, 저 N의 Lean급 2상 스테인리스강은 비교적 페라이트 솔버스 온도가 낮고, 반면에 고 N의 2205와 슈퍼 2상 스테인리스강은 1350℃ 또는 그 이상의 페라이트 솔버스 온도를 갖는다. 따라서 고 N의 2상 스테인리스강들은 결정립 조대화 구역이 매우 좁다는 특징이 있다.

Fig. 10은 약 0.15% N의 Lean급 2상 스테인리스강과 0.28% N의 슈퍼 2상 스테인리스강, S32750에 대해 약 15kJ/cm로 용접한 열영향부의 미세조직을 나타낸 것이다. 0.15%의 저 N인 329LD가 S32750에 비해 열영향부의 결정립 조대화 구역이 훨씬 넓다는 것을 알 수 있다. 게다가 S32750 열영향부는 용융선에 인접한 부위에서만 결정립이 조대화된 것을 보여주고 있다.

용접금속과 열영향부의 결정립 크기는 용접 입열량에



(a) Lean duplex with 0.15%N (b) Super duplex with 0.28%N

Fig. 10 Effect of nitrogen contents on HAZ microstructure

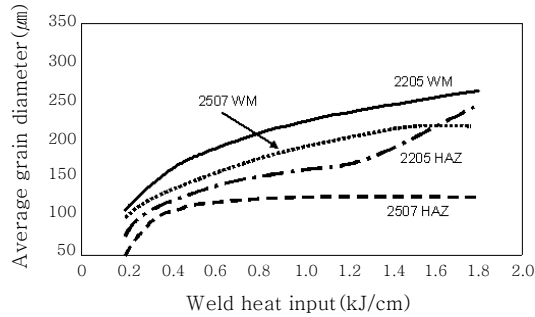


Fig. 11 Effect of heat input (time above the ferrite solvus) on ferrite grain growth *)

비례해서 증가한다. Fig. 11¹⁶⁾은 2205와 2507 (S32750) 에 대해 2.5-17 kJ/cm의 용접 입열량으로 자동 TIG 용접한 경우로서, 2205는 용접금속과 열영향부의 결정립 크기가 용접 전에 비해 거의 5배나 증가했다. S32750 슈퍼 2상 스테인리스강도 용접금속은 용접 입열량에 따라 결정립 크기가 급격히 증가했으나, 열영향부는 페라이트 솔버스 온도가 높아 완전 페라이트 구역이 용융선을 따라 매우 좁은 간격으로 형성되었기 때문에 결정립 성장이 지연되었다고 볼 수 있다.

이러한 사실로부터 슈퍼 2상 스테인리스강이 2205에 비해 오히려 열영향부의 폭, 결정립 크기와 오스테나이트 상분율 등을 제어하는 것이 용이하다고 할 수 있다.

6.2 페라이트-오스테나이트 상분율

2상 스테인리스강 용접부의 페라이트 함량은 사용한 용접조건이나 열처리 조건에 대한 적정성 여부를 판단하는 하나의 척도가 될 수 있다. 2상 스테인리스강에서 페라이트는 우수한 내 염소 응력부식균열 저항성과 높은 강도를 제공한다. 페라이트 함량이 증가하면 페라이트계 스테인리스강과 유사한 거동을 나타내지만, 오스테나이트가 증가했을 때는 내공식 및 틈새 부식 저항성은 향상되는 반면에 응력부식균열 민감도가 증가하고 강도는 저하한다. 따라서 2상 스테인리스강에서 페라이트분율은 적정 범위 내에서 관리해야 한다. 특히 저온 충격특성이 요구되는 경우는 페라이트 함량은 조심스럽게 조절되어야 한다. 페라이트 상분율이 60%를 넘게 되면, 연성과 공식이 저하한다는 것을 확인할 수 있다. 반면에 페라이트가 35% 이하인 조건에서는 오히려 연성에 부정적인 영향을 미친다는 보고도 있고, 응고 모드 변화에 따른 편석과 금속간화합물이 석출하여 SCC 저항성을 감소시킨다. 통상 모재와 용접금속은 30-65%, 열영향부는 30-70%로 규정하고 있으나, 경험적으로는 페라이트 함량이 35-65% 범위가 적정하다고

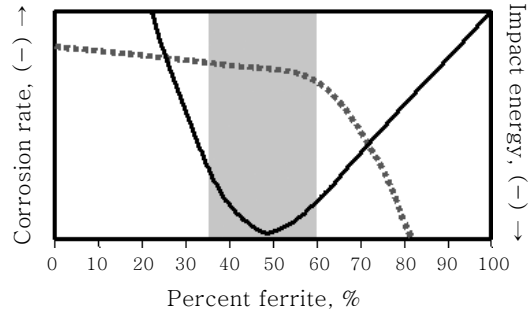


Fig. 12 Corrosion rate and impact energy vs. % ferrite of duplex stainless steels

생각하고 있다.

Fig. 12는 페라이트 함량이 2상 스테인리스강에 어떻게 영향을 미치는가를 나타낸 것이다¹⁴⁾. 점선은 페라이트 함량에 따른 염소 수용액 내에서의 부식속도를 나타낸 것이다. 페라이트가 35% 이상에서 부식속도가 가장 낮고, 상대적으로 적당하다. 실선은 페라이트 함량에 따른 임의의 시험온도에서 충격치 변화를 나타낸 것이다. 충격치는 페라이트 함량이 낮을수록 우수하고, 충격치가 감소하기 시작하는 약 60%까지는 양호하다.

6.3 2상 스테인리스강과 이강종 용접

2상 스테인리스강은 다른 규격의 2상 스테인리스강이나 오스테나이트계 스테인리스강, 탄소강 및 저 합금강과 직접 용접이 가능하며, 이 때 적정한 용접재료의 선택이 중요하다.

오스테나이트계와의 용접에는 저 탄소와 피용접재에 첨가되어 있는 Mo 함량의 중간 정도에 상당하는 Mo가 첨가된 용접재료를 선택하는 것이 좋고, 통상 AWS (America Welding Society) E309LMo/ER309LMo가 사용된다. 또 2상 스테인리스강과 탄소강과의 용접에도 역시 AWS E309L/ER309L 용접재료를 사용하면 된다.

한편 Ni-base 용접재료를 사용하는 경우에는, 용접금속의 고온균열 감수성을 낮추기 위해 Nb를 함유하지 않는 용접재료를 선택하는 것이 중요하다. 오스테나이트계 스테인리스강은 2상 스테인리스강보다 강도가 낮기 때문에 오스테나이트계 용접재료를 사용한 용접부는 2상 스테인리스강의 용접부에 비해 강도가 낮다.

Table 7은 2상 스테인리스강과 이종 스테인리스강과의 용접시 사용되는 용접재료의 종류와 화학조성을 정리한 것이다. 이것은 AWS의 피복아크 용접봉을 대표적으로 나타냈지만, 만약 용접방법이나 용접이음부의 특징에 따라 용접와이어(MIG 또는 FCA)도 사용할 수 있다.

Table 7 Recommended welding materials for dissimilar welding of duplex stainless steels

Steel Gr.	S32304	S32205	S32750
S32304	E 2209	E 2209	E 2209
S32205	E 2209	E 2209	25Cr-10Ni-4Mo-N
S32750	E 2209	25Cr-10Ni-4Mo-N	25Cr-10Ni-4Mo-N
S30400	E 309LMo/E 2209	E 309LMo/E 2209	E 309LMo
S31603	E 309LMo/E 2209	E 309LMo/E 2209	E 309LMo/E 2209
C-Mn Steel	E 309L	E 309L	E 309L

7. 맺 음 말

1990년 이후, 2상 스테인리스강의 사용량은 계속해서 증가하고 있다. 이러한 배경에는 2006-2007년 Ni 원료가격의 폭등이나 변동 폭을 예측하기 어려울 정도의 가격 편차 등도 2상 스테인리스강의 수요를 확대하는데 중요한 요인으로 작용했다고 생각된다. 또 다양한 품질의 2상 스테인리스강 신제품을 개발하고 있는 것도 재료 선택의 폭을 넓혀 결과적으로는 사용자 측의 원가 절감에 크게 기여한 것으로 볼 수 있다. 특히 최근에 개발된 Lean급 2상 스테인리스강은 304, 316L을 대체해서 우수한 품질과 가격 Merit를 동시에 확보할 수 있게 되었고, 전체적인 흐름에서 산업설비용 6% Mo급의 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강을 2상 스테인리스강으로 대체 적용하는 것도 시간적인 문제라고 생각된다. 이와 함께 2상 스테인리스강의 고유 품질을 활용하는 신수요 개발도 활발하게 진행될 것으로 판단된다.

한편 2상 스테인리스강의 품질 개선 및 사용기술 측면에서는 현재 보증온도가 -40°C 인 2상 스테인리스강을 보다 저온 용도로도 사용할 수 있는 품질 설계 및 용접기술, 생산성을 고려하여 적정 용접 입열량 범위를 확대 할 수 있는 용접기술 등에 관한 연구도 시급하게 추진되어야 할 과제라고 볼 수 있다.

향후에는 304, 316L을 대체하는 Lean급 2상 스테인리스강의 개발과 사용 범위를 확대하는 연구가 매우 활성화될 것이며, PRE 지수가 45 이상인 초내식 6% Mo급 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강과 동등 이상의 내식성을 보유하는 하이퍼 2상 스테인리스강 개발 연구가 주목을 받을 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. James Chater : The Irresistible Rise of Duplex, Jour. of Stainless Steel World, Dec. (2007), KCI publishing, 49-51
2. Mikael Pajjkull et al.: The Use of Duplex Stainless

- Steel Grades in Tubular Products, Jour. of Stainless Steel World, KCI publishing, Dec. (2008), 71-79
3. Kare Johansson : Duplex stainless steel "Past, present and future", Proceedings of 6th World Conference on Duplex Stainless Steels, Oct. (2000), 13-28
4. M.Liljas : "80 years with duplex steels, a historic review and prospects for the future", 6th European Stainless Steel Conference, Helsinki, 10-13 June, 2008
5. J. Charles : "Past, present and future of duplex stainless steels", Duplex conference, Grado, Italy, 18-20 June, 2007
6. P.Soullignac and Jean-Christophe Gagnepain : "Why duplex usage will continue to grow" Duplex conference, Grado, Italy, 18-20 June, 2007
7. Jean-Christophe Gagnepain : Duplex stainless steels "Success story and growth perspectives", Jour. of Stainless Steel world, KCI publishing, Dec. (2008), 31-36
8. K.Lorentz and G.Medawar : Thyssen Forschung, vol.1 (1969) 97-102
9. W.Heimann : Stainless Steels for Desalination Plants to cope with Corrosion Problems, DME-Seminar "Materials and Corrosion in Desalination Plants", Achern, Swiss, 26-27 Aug. 2009
10. P.Kangas : Hyper Duplex Stainless steels, Proceedings of Stainless Steel World Conference Science and Market, Masstricht, Netherlands, 2009
11. 안상곤 외 : 역삼투압식 해수담수화 플랜트용 고강도·고내식 슈퍼 듀플렉스 스테인리스강, 포스코 연구논문 vol 14 (2009) 39-47
12. 김선미, 이종수: 포스코 위탁과제, 2008Y909
13. M.Pohl, O.Storz and T.Glogowski : Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. Material Science Engineering 58 (2007) 65-71
14. B. Messer et al : Duplex Stainless Steel Welding, Jour. of Stainless Steel World, Dec. (2007), KCI publishing, 53-63
15. J.C.Varol et al : Microstructure/property relationships in simulated heat affected zones in duplex stainless steels, ASM international, Materials Park, OH,

757-762, 1990

duplex stainless steels at -20°C , Welding Jour., 73 (1994) 75-79



·안상곤
·1955년생
·POSCO 기술연구원
·용접/STS 용접야금
·e-mail : asks@posco.com



·김지수
·1978년생
·POSCO 기술연구원
·금속/STS 물리야금
·e-mail : purity@posco.com



·김광태
·1955년생
·POSCO 기술연구원
·금속/STS 물리야금
·e-mail : kwtkim@posco.com

16. J.C.Lippold et al : The influence of composition and microstructure on the HAZ toughness of