

研 究 論 文

大韓熔接學會誌
第8卷第4號 1990年12月
Journal of the Korean
Welding Society
Vol. 8, No. 4, Dec., 1990

스테인레스강용접 열영향부의 KLA거동 및 기계적 특성에 관한 연구

조종춘* · 김영석** · 김학민*

A Study on the KLA Behaviors in HAZ and the Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel Weld

C.C.Cho*, Y.S.Kim**, H.M.Kim*

Key Words : KLA(나이프 라인 어택), HAZ(용접 열영향부), Crack Tip(균열 첨단부), Intergranular Corrosion(입계부식), Deposited Metal(용착금속), Creep-Rupture(크리프파단) Sigma-Phase(시그마상), Sensitization(예민화)

Abstract

Intergranular corrosion behaviors of KAL(Knife Line Attack) and mechanical properties such as tensile and creep rupture were investigated for the tube material used for nearly 20 years under the condition of 463°C and 28kg/cm². Base and weld metal were austenitic stainless steel AISI 321 containing Ti, AISI 347 containing Nb, respectively.

KLA is a kind of the intergranular corrosion which often occurs just near the HAZ(heat affected zone) of AISI 321 and AISI 347 stainless steel due to the grain boundary sensitization.

In KLA zone, intergranular corrosion crack has propagated outwards from the inner surface and carbides of white and narrow band type assuming as (Cr, Fe) carbide were confirmed.

All the delta-ferrite formed in the weld metal during weld solidification has been transformed into sigma-phase since delta-ferrite was exposed for 20 years at 463 °C. Elongation was very low at the range from room temperature to 600°C and it was confirmed that creep-rupture properties were not considerably affected.

* 정회원, 한국기계연구소 재료공학 연구부

** 정회원, 조선대학교 공업전문대학

1. 서 론

국내화학 및 정유공장의 설비들은 대부분 10~20년 사용된 것으로서, 사용 분위기에 따라 사용소재의 수명은 차이가 나며, 사용소재 역시 알맞게 설계되어야 할 것이다. 그러나 직경한 소재를 선택했다 하더라도 장기간 사용시 소재는 열화되고, 궁극적으로는 대형사고를 유발할 가능성이 있다. 따라서 본연구에서는 국내외적으로 500°C부근에서 많이 사용되는 AISI 321튜브와 AISI 347용접금속에 의해 연결된 용접부에 대하여 현장에서 시편을 채취하여 미세조직 변화 및 상온, 고온 기계특성을 고찰하였다.

본 연구에 사용된 시편은 온도 463°C압력 28kg/cm²의 조건하에서 약 20년간 현장에서 사용된 튜브의 용접부위에서 채취된 것으로 용착금속은 Nb이 함유된 내식강 소재 AISI 347강종이며, 기지금속은 Ti이 함유된 내식강 소재 AISI 321강종이다. 상기 일부 시편에서 용접부 바로 옆 열영향부 내에 특별한 형태의 Knife Line Attack (이하KLA라 칭함) 입계부식 균열이 발견되었고, 이와 같은 입계부식 균열 현상이 아직까지 국내에서 명확히 규명된 바 없다. KLA균열은 Fontana등이 이에 관해 처음으로 연구하고 이 용어를 사용하였으며¹⁾, 일부 다른 학자들은 Knife Line Corrosion으로 표현하기도 한다.

이와 같은 KLA균열은 Ti과 Nb을 함유한 안정화강인 AISI 321, AISI 347강종의 용접부에 나타나는 현상으로서, 본 연구에 사용된 소재와 동일하며, 그 원인은 용접부위 근처에 석출되어 있던 TiC또는 NbC들이 용접시 높은 온도의 영향을 받아 분해되고, 빠른 냉각에 의해서 거의 탄화물을 형성하지 못하고, Ti또는 Nb,Cr,C등의 원소 단독으로 고용되어 있다가 뒤이어 응력제거를 위해 예민화 온도까지 가열 또는 2차 welding pass가 진행될때 Cr 탄화물이 석출하게 된다(약850°C이하의 온도에서 Ti탄화물의 재형성 보다는 Cr탄화물의 석출이 더 빠르다). 따라서 입계에 석출되는 Cr탄화물로 인해 결국 부식 분위기에서 예민화를 촉진시키고, 850°C이하의 온도에서 장시간 사용할 때 KLA와 같은 입계부식 균열을 발생 시킨다고 언급하고 있다^{1,2)}.

이와 같이 KLA균열에 대한 원인은 이미 규명되었지만, 본 연구에 이용된 튜브 소재는 약 20년간 사용되었으므로, 장시간 동안 463°C에서 시효처리의 영향

을 받았기 때문에 본연구에서의 KAL균열이 결정립계를 따라 성장된 탄화물의 형상 및 분포등을 체계적으로 규명한다는 것은 의미가 있다고 생각한다. 또한 용접부의 미세조직 변화 및 기계적 특성, 특히 본 시편은 463°C, 28kg/cm²의 조건하에서 장시간 현장에서 사용되었기 때문에 열화정도를 조사하기 위해서 크리프-파단 특성을 다른 문헌과 비교고찰하였다.

2. 실험방법

Photo.1은 약 20년 동안 현장 사용한 튜브(8.7mm'×168mm ϕ) 일부분의 형상을 보여주는 사진으로 용접부에 대해 방사선 투과시험을 행하였을때 튜브내면 용접루트에 인접한 부위를 따라 KLA균열이 발견되었다. Photo.1에서 보는 바와 같이 직선 튜브와 U-bend 튜브를 용접 연결한 것이므로, 편의상 직선 튜브부위를 "B1"이라하고, U-bend 튜브 부위를 "B2"라 하였으며, 용착금속 부위를 "W"라 칭하였다.

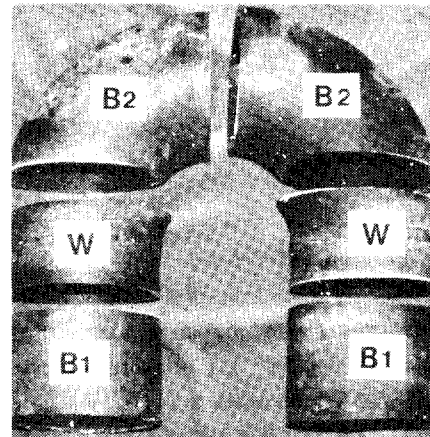


Photo. 1 Sections taken from the unfiner charge heater tube

KLA균열의 깊이 및 형상을 관찰하기 위하여 8부분으로 절단하고, 그 부위를 광학 현미경과 주사전자현미경(SEM) 그리고 이에 부착된 EDX(Energy Disperseve X-ray Spectrometer)로 관찰 및 분석하였다. 시료의 부식에는 Glyceregia 시약(10ml HNO₃, 50ml HCl, 30ml Glycerol)을 사용하였고, 용접부의 텔타페라이트 체적률은

Ferrite scope(독일 Helmut Fisher 사 : Model FE8e3)를 이용하여 측정하였다. 한편 용접부의 기계적 특성을 규명하기 위하여 Fig.1과 같이 튜브로부터 상온 및 고온인장, 크리프 시편을 채취하였다. 고온인장 및 크리프 시편의 형상은 Fig.2와 같고, 상온인장 시편의 형상은 ASTM A370 small size에 준하여 제작하였다.

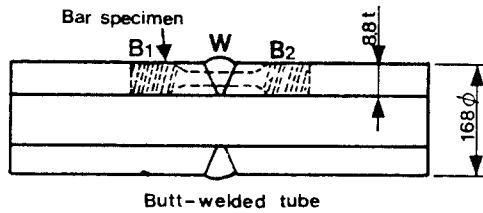


Fig.1 Schematic of welded tube showing the location of the creep-rupture and tensile specimens taken

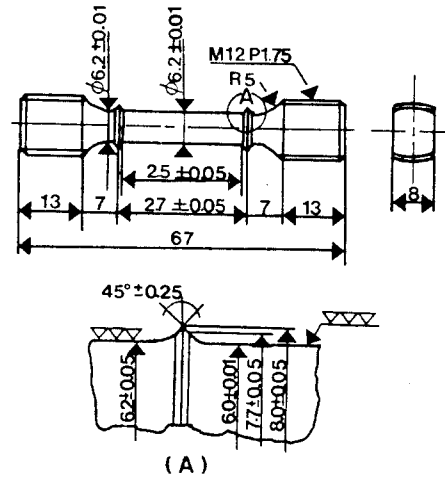


Fig.2 Specimen geometry for tensile and creep-rupture test

3. 결과 및 고찰

3.1. 화학조성

직선 튜브 부위인 B1과 U-bend 튜브 부위인 B2 소재 및 용차금속 W와 함께 이들의 화학조성을 Table 1에 나타내었다(TP321은 AISI 321, TP347은 AISI 347을 의미함). 기지 금속인 B1, B2의 화학성분은 규격을 잘 만족하고 있으나, W의 화학조성은 Nb만이 규격($0.79 \leq Nb \leq 1.00$)에 미달하고 있다.

Table 1 Chemical composition compared with specification

Compositions Designations	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Ti	Mo	Nb
ASTM A312 TP321	0.08	2.00	0.040	0.030	0.75	9.00 ~ 13.0	17.0 ~ 20.0	-	-	-
B1	0.055	1.73	0.031	0.016	0.55	12.2	17.1	0.57	-	-
B2	0.055	1.71	0.019	0.007	0.48	11.6	17.9	0.43	-	-
ASTM A312 TP347 (Weld Metal)	0.08	2.00	0.040	0.030	0.75	9.00 ~ 13.0	17.0 ~ 20.0	-	-	-
W	0.079	1.45	0.018	0.018	0.45	10.8	18.8	-	0.44	-

- The titanium content shall be not less than five times the carbon content and not more than 0.70 percent
- The niobium plus tantalum content shall be not less than ten times the carbon content and not more than 1.00 percent.

3.2. KLA 균열

Fig.3은 튜브내면 용접 루트 인접부에 형성된 길이 약 60mm의 KLA균열을 스케치한 것으로 내부로 진파된 균열의 깊이 및 탄화물의 석출 거동등을 관찰하기 위하여 그림에서와 같이 8부분으로 절단하였다.

Photo. 2는 Fig.3의 절단된 8부분의 횡단면을 나타낸 것으로 KLA균열의 깊이는 Photo. 2의 5에 표시한 바와 같이 최대 약 2.8mm로 나타났다.

Photo. 3 a)는 Photo. 2의 8번째사진에서 1의 부

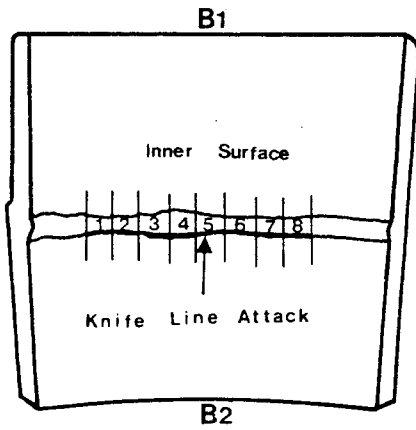


Fig. 3 Schematic of linear indication of KLA crack confirmed by radiographic test

분을 SEM으로 관찰한 미세조직을 보여주는 것으로, 균열 내부의 부식이 상당히 진행된 양상을 보여주고 있다. 부식균열내부에 화살표로 표시된 탄화물로 생각되는 '회줄기'모양부위에 대한 EDX분

석 결과를 Photo. 3 b)에 나타내었다. 여기서 Cr과 Fe가 높은 peak를 나타내었다. 850°C이하에서 장시간 유지될 때 Cr탄화물이 석출될 수 있으므로 화살표 부분이 (Cr, Fe)계 탄화물인 것으로 생각되며, 이부분 외에도 부식균열부 내의 가장자리에서 안쪽으로 약간 떨어져 '회줄기'모양으로 길게 나타난 특이한 형상들은 Photo. 3 b)의 EDX 분석 결과와 유사한 peak의 양상을 보여주었다. 또한 Photo. 2의 8시편 뿐만아니라, 나머지 7부분의 시편에서도 모두 이와 유사한 '회줄기'모양의 탄화물이 관찰되므로, 463°C에서 약 20년 상용한, 즉 20년간 시효처리한 용접부 시편에서 KLA균열부의 탄화물 형상은 '회줄기'모양의 형태로 성장되고 있음을 알 수 있다.

Photo. 4 a)는 Photo. 2의 8시편의 화살표 2부위를 SEM촬영한 조직 사진이며, 사진b)는 사진a)의 부식균열부의 내부를 유황에 대하여 면 분석한 결과를 나타낸 것으로 본 튜브내에는 가동시 유황을 함유한 액상과 기상의 혼합 유체가 통과되

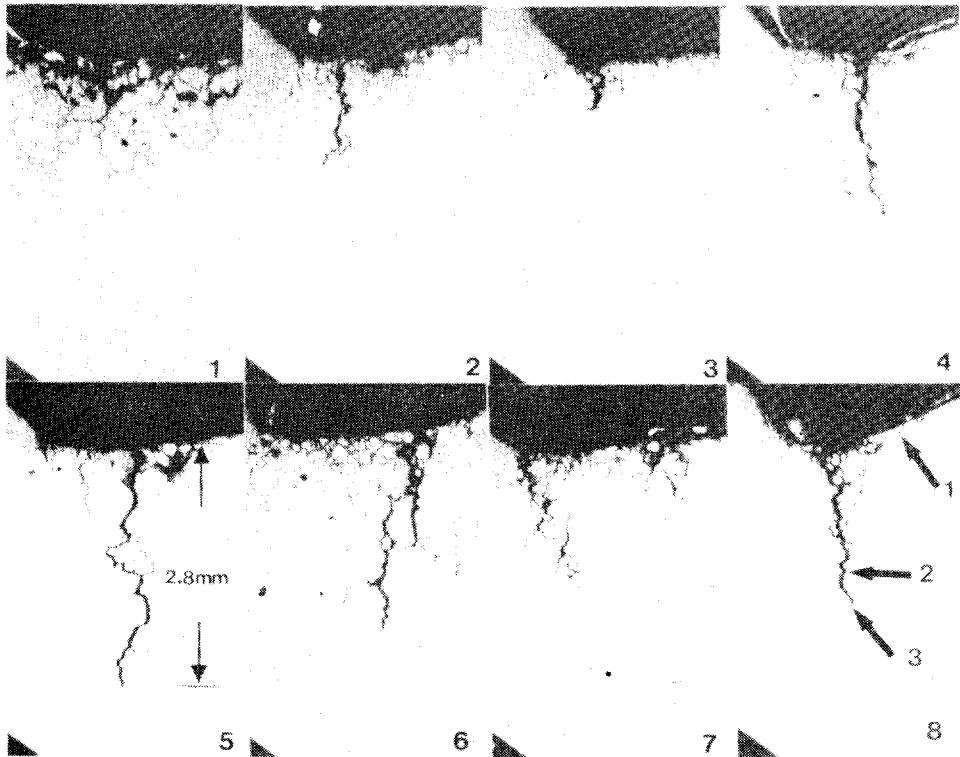


Photo. 2 Optical micrographs showing the crack propagation from inner to outer surface

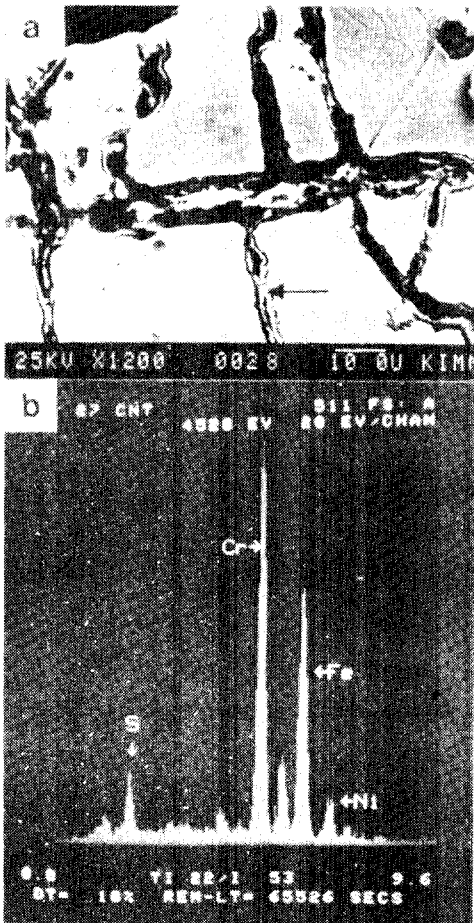


Photo. 3 SEM micrographs showing arrow area 1 in photo.2-8(a) and EDX analysis results of the arrow area(b)

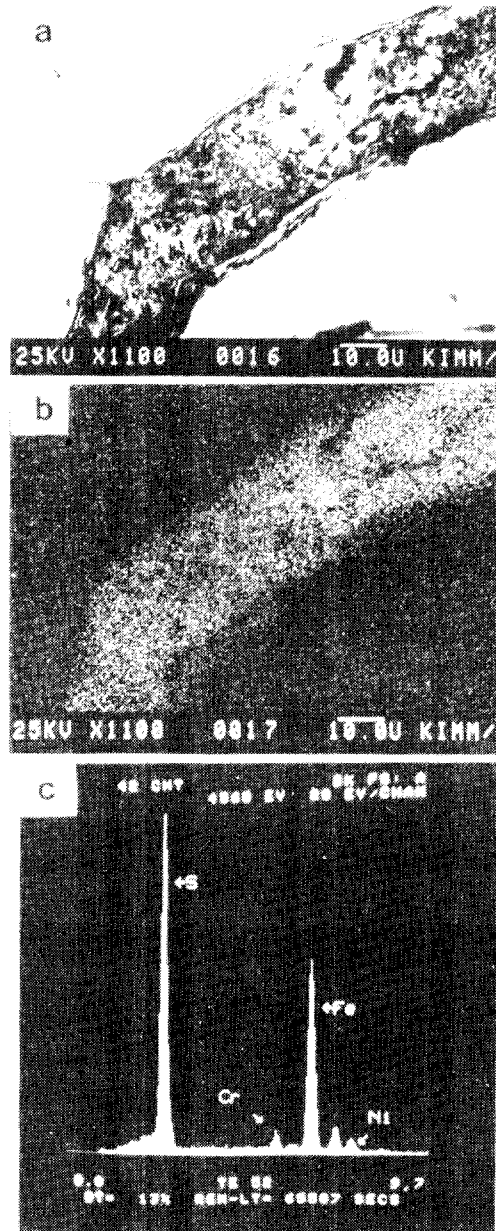


Photo. 4 SEM micrographs showing arrow area 2 in photo.2-8(a), X-ray mapping for S(b)ED-X analysis results of the KLA zone(c)



Photo. 5 SEM micrograph of crack tip area arrow-marked 3 in photo. 2-8. Note the intergranular corrosion cracking behavior of KLA

기 때문에, KLA입계부식 균열이 생성되고, 예민화된 탄화물 주변을 따라 Fe와 반응하면서 계속 내부로 부식침투해 들어간 것으로 생각된다.

Photo. 5는 Photo. 2의 8시편의 화살표 3부위를 SEM으로 확대 촬영한 균열침단부를 나타내는 조

직사진으로서, 결정입계가 이미 불연속적으로 부식되어 있고, 이러한 결정입계를 따라 균열이 전파되고 있음을 알 수 있다.

3.3. 미세조직 및 기계적 특성

3.3.1. 미세조직 및 경도

Fig. 4는 모재, 용접 열영향부(HAZ) 및 용착금속의 대표적인 미세조직과 부위별 미소경도값을 보여주고 있는데, 용접금속부가 가장 높은 경도값을 나타내고 있다. 이는 경(hard)하고 취약한 시그마상(sigma-phase)의 존재에 의한 것으로 생각된다.

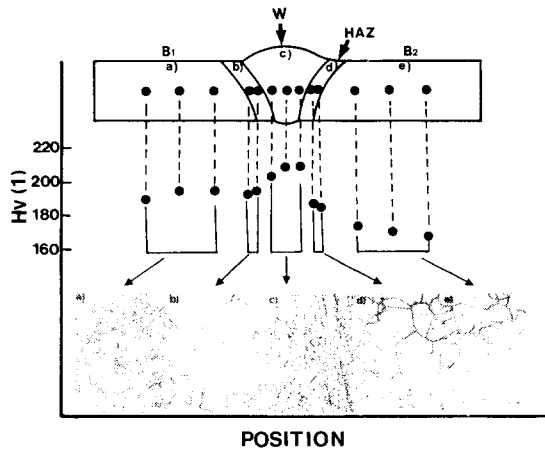


Fig. 4 Optical micrographs and hardness profile of welded joint

오스테나이트 조직을 갖는 AISI 347용접금속은 비평형응고에 의해 응고가 완료되었을 때에는 오스테나이트와 델타 페라이트(delta-ferrite)라는 2상이존재하게 된다. 여기서 델타 페라이트는 480-1000°C 근처에서 장시간 유지 될 때 경하고 취약한 시그마상(sigma-phase)으로 변태된다^{3,4)}. 시그마상은 항복 및 인장강도를 증가시키는 경향이 있으나, 연성과 충격치에는 나쁜 영향을 주게 되는 데^{5,6)} 이러한 사실은 본 연구의 경도측정 결과와 잘 일치하고 있다.

ASME규격상에는 오스테나이트계 스테인리스강 용접부의 고온 균열 발생을 방지하기 위해서는 최소 5%의 델타 페라이트가 요구된다고 규정하고 있다⁷⁾ 본 연구의 AISI 347용착금속에서는 Table 1의 화학성분을 Schaeffler diagram 상에 플로트해

본 결과 약 5%의 델타 페라이트를 함유하는 것으로 나타났으나, ferrite scope를 이용하여 측정된 결과 거의 0%로 나타났다. 이는 463C에서 약 20년간 시효됨에 따라 델타 페라이트가 거의 시그마상으로 변태되었음을 의미하며, Photo. 6의 EDX 분석결과에서도 이를 뒷받침하고 있다. Photo. 6(a)는 용접부를 SEM으로 확대한 조직사진이며, Photo. 6(b)는 화살표 부위의 EDX분석한 결과를 나타내고 있다. 여기서 흰점은 니그마상의 Cr함량을, 검은선은 오스테나이트 기지의 Cr함량을 의미하는 것으로 시그마상의 Cr함량이 기지보다 높다는 일부 문헌⁸⁾과 잘 일치하고 있다.

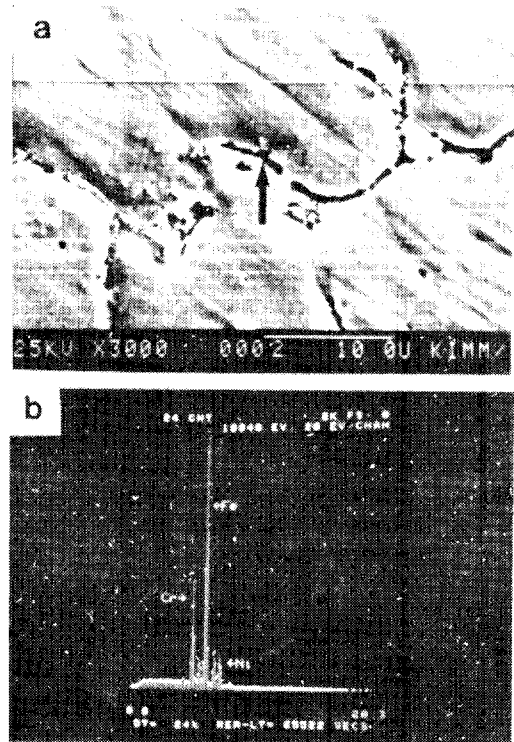


Photo. 6 SEM micrograph showing sigma-phase in weld metal(a) and EDXanalysis for the arrow area (b)

3.3.2. 상온 및 고온특성

온도 463°C, 압력 28kg/cm²의 조건하에서 약 20년간 사용된 튜브소재에 대하여 모재인 B1, B2 시편과 용접부를 포함한 W시편에 대한 인장 및 크리프 특성을 상호 비교하였다.

Fig.5와 Fig.6은 모재부인 B1, B2시편 그리고

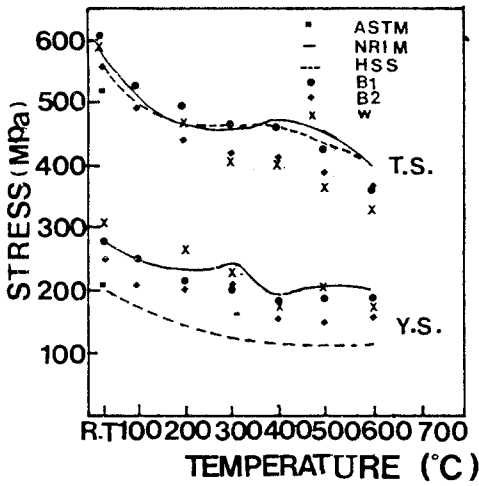


Fig. 5 Room and high temperature tensile properties of B1, B2 and W specimens compared with references

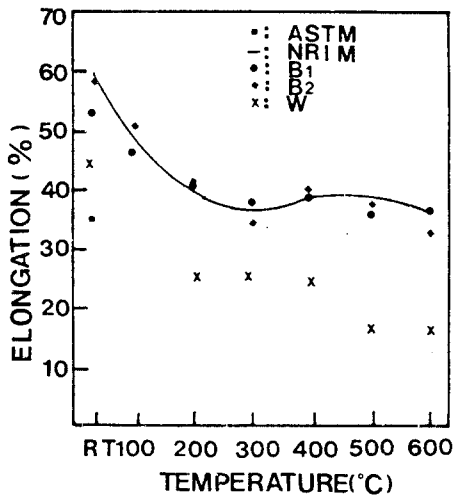


Fig. 6 Room and high temperature elongation of B1, B2, and W specimens compared with references

AISI 321강종에 대한 ASTM규격, 일본 금속재료연구소(NRIM)⁹⁾, Handbook of Stainless(HSS)¹⁰⁾의 인용자료와 용접부를 포함한 W시편에 대하여 상온~600°C까지의 온도 범위에서 항복 및 인장강도, 연신률을 비교하여 나타낸 것으로서, W시편이 특히 낮은 연신률을 보이는데 이는 이미 앞에서 언급한 바와 같이 용착금속의 델타 페라이트가 시그마상 변태⁴⁾에 기인되는 것으로 생각된다.

Fig. 7은 650°C의 일정온도 하에서 216, 177, 157 MPa로 응력을 변화시켜 W시편과 사용되지 않았던 이와 유사한 용접부 시편에 대해 실험한 Kobe Steel사의 크리프-파단 실험결과를 비교하여 나타낸 것이다³⁾. 여기서 오랜 기간 사용된 W시편의 크리프-파단의 특성이 비시효재와 유사한 값을 보였다.

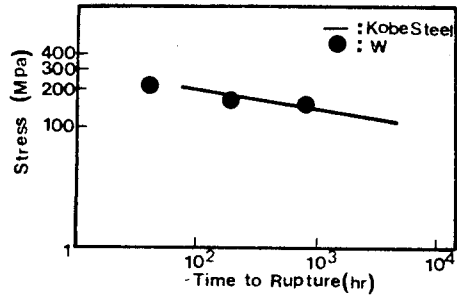


Fig. 7 Creep-rupture test results for W specimen compared with reference

4. 결 론

온도463°C, 압력 28kg/cm²의 조건하에서 약 20년 동안 사용된 튜브에서 용접 루트 부위바로 옆을 따라 진행된 KLA균열의 입계부식 거동 및 용접부의 기계적 성질을 측정된 결과를 보면 다음과 같다.

- 1) KLA입계부식 균열은 입계에 Cr탄화물의 석출 및 이에 의한 예민화로 인해 결정입계를 따라 전파되고 있었다.
- 2) KLA입계부식 균열내부에 '흰줄기'모양의 형태를 갖는 (Cr,Fe)계 탄화물이 존재하였다.
- 3) 시효처리된 시편은 시그마상 변태로 인해 상온~600°C의 온도 구간에서 전체적으로 연신률은 대단히 낮은 값을 나타내었지만, 용접부 시편의 크리프-파단 특성은 비시효재와 유사한 값을 나타내었다.

후 기

본 연구수행에 있어서 다음의 말씀을 주신 해사연구소 용접공학실 이보영 박사와 한국기계연구소 표면공학실 이종권 박사, 비파괴시험실 조경식, 배중수 선임연구원들께 깊은 감사를 드립니다.

참고문헌

- 1) Mars G.Fontana, Nobert D. Greene:Corrosion engineering, McGraw-Hill Book Co.,(1978), pp.64-66
- 2) B.Wallen,J.Olsson:Corrosion resistance in aqueous media, Handbook of Stainless Steel, McGraw-Hill Book Co.,(1977), p.16-77
- 3) S.Ohta,M.Fujiwara and H.Uchida:Structural changes and creep behavior of welded austenitic stainless steels, Proc.Inter.Con. on Creep, April 14-18,Tokyo(1986), pp.85-90
- 4) F.H.Beck, E.A.Schofer:New cast high-strength alloy grades by structure control, ASTM Special Tech.Pub No.369,(1963), 159
- 5) H.Avery:Metallographic technique for Fe-Cr-Ni heat resisting casting alloys, Metals Handbook, Vol.8, (1973), p. 104.
- 6) Lorin K.Poole:Sigma-an unwanted constituent in stainless weld metal, Metal Progerss,June(1954), pp.108-112.
- 7) ASME, Section III, Division 1, Subsection ND, Clss3,July1,(1983), p.22
- 8) Y.Maehara, Y.Ohmori:Sigma phase precipitation and hot ductility of ferrite/austenite duplex stainless steels, The sumitomo Search, No.31,(1985), pp.147-154
- 9) NRIM Creep Data Sheet: Data sheets on the elevated temperature properties of 18Cr-10Ni-Ti stainless steel, NRIM, Tokyo, Japan,(1987), pp.1-32
- 10) John H.Hoke:Mechanical properties of stainless steels at elevated temperatures, Handbook of Stainless steels, McGraw-Hill Book Co.,(1977), p.21-5