

# 화력발전소용 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 강(STS 329J4L) 조관 튜브 및 핀-튜브재의 부식거동

박진성<sup>1</sup> · 김용현<sup>1</sup> · 홍승갑<sup>2</sup> · 김성진<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>순천대학교 신소재공학과

<sup>2</sup>포스코 기술연구원

(2023년 11월 28일 접수, 2023년 12월 07일 수정, 2023년 12월 08일 채택)

## Corrosion Behavior of Super Duplex Stainless Steel (STS 329J4L) Tubes and Fin-Tubes Used in Thermal Power Plant Applications

Jin Sung Park<sup>1</sup>, Yong Hyeon Kim<sup>1</sup>, Seung Gab Hong<sup>2</sup>, and Sung Jin Kim<sup>1,†</sup>

<sup>1</sup>Department of Advanced Materials Science and Engineering, Suncheon National University,

Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

<sup>2</sup>POSCO Technical Research Laboratories, Pohang, 790-704, Republic of Korea

(Received November 28, 2023; Revised December 07, 2023; Accepted December 08, 2023)

Corrosion behaviors of laser-welded super duplex stainless steel (SDSS) tubes after exposure to an actual power plant environment for one year and those of fin-tube welded SDSS were evaluated. Results showed that corrosion damage on the back side of the SDSS tube in the direction of hot air was higher than that on the front side regardless of weldment location. However, corrosion damage showed no difference between weldment and base metal due to recovery of phase fraction in the weldment through post weld heat treatment (PWHT). Nevertheless, the SDSS tube showed severe corrosion damage along grain boundary due to surface phase transformation ( $\delta \rightarrow \gamma$ ) and  $\text{Cr}_2\text{N}$  precipitation caused by PWHT with a high  $\text{N}_2$  atmosphere. Corrosion resistance of the SDSS tube was recovered when degraded surface was removed. Corrosion sensitivity of a fin-tube increased significantly due to pre-existing crevice, unbalanced phase fraction, and  $\sigma$  phase precipitation adjacent to the fusion line. Although corrosion resistance was improved by recovered phase fraction and sufficient dissolution of  $\sigma$  phase during PWHT, corrosion reaction was concentrated at the pre-existing crevice. These results suggest that welding conditions for fin-tube steel should be optimized to improve corrosion resistance by removing pre-existing crevice in the weldment.

**Keywords:** Super duplex stainless steel, Corrosion, Fin-tube, Heat treatment, Phase transformation

### 1. 서론

최근, 화력 및 원자력 발전소 등 다양한 발전산업영역에서는 전력생산 후 배출되는 황산화물( $\text{SO}_x$ ) 및 질산화물( $\text{NO}_x$ ) 등의 환경오염 물질에 대한 규제가 엄격화됨에 따라, 오염물질 배출량 감소를 목적으로 발전 설비 내 탈황설비를 구축하고 있다. 그러나 탈황설비 내 구동환경은 온도가 높고 부식에 대한 구동력이 높은 환경으로 설비 내 적용되는 소재는 장기적 사용수명 보증

측면에서 보다 높은 내식성이 요구되고 있다 [1,2]. 기존 적용소재로는 황산 분위기 내 고내식 특성 구현이 가능한 것으로 알려진 Cu가 미량 첨가된 내황산강이 활용되고 있었으나, 최근, 실제 설비 내 부식현상의 경우, 황산뿐만 아닌 염산에 대한 부식 가속화 현상도 보고되고 있어, 장기적 측면에서 보다 고내식 특성 보증이 가능한 소재의 선정이 시급한 실정이다 [3,4]. 이에 대하여, 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 강재(Super duplex stainless steel, SDSS)는 일반 듀플렉스 스테인리스 강재 대비 Cr, Mo, Ni 등의 합금원소 함량이 높아 40 이상의 공식저항 당량지수(Pitting resistance equivalent number, PREN)를 가지며 높은 수준의 응력 부식균열 저항성을 바탕으로

<sup>†</sup>Corresponding author: sjkim56@snu.ac.kr

박진성: 박사과정, 김용현: 학부과정, 홍승갑: 연구원, 김성진: 교수

로 탈황설비 내 열교환기용 적용소재로서 적용성이 검토되고 있다 [5-7]. 그러나, 아직까지도 국내의 범용 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 강재는 상대적 고가인 심레스 타입(seamless type)의 외산재에 의존하고 있는 실정이다. 이에 대하여, 다수의 국내 철강사에서는 국산 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 조관 튜브를 개발하여 발전소 및 타 산업설비 내 적용하고자 노력하고 있으며, 최적의 용접 및 후열처리 조건 확립을 통하여 용접부의 내식성을 seamless재 수준으로 확보한 바 있다 [8,9]. 한편, 열교환기에 활용되는 조관 튜브의 경우, 공기와의 접촉면적 증가를 통한 열교환 효율 향상을 위해 튜브에 추가적으로 핀을 부착하여 사용되는데, 이때 핀은 통상적으로 기계적 체결이 아닌 용접을 통해 튜브에 부착된다 [10,11]. 이에 대하여, 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 강재는 일반 듀플렉스 스테인리스 강재 대비 합금원소의 첨가함량이 높아 용접 시 용접부 및 인근영역에서 Cr 및 Mo가 농화된 이차상의 석출이 용이한 것으로 알려져 있다 [12-14]. 이 경우, 핀용접을 통한 용접부는 상분율의 불균형이 야기되고 추가적인 이차상 석출로 인해 내식성의 현저한 저하가 발생할 수 있을 것으로 판단된다. 그럼에도 불구하고 핀용접부에 대한 구체적인 부식거동 관련 연구는 보고된 바 적으며 주로 접촉 면적 증가를 통한 열교환 효율 변화에 초점이 맞춰져 있다 [15,16]. 하지만, 우수한 열교환 효율을 확보할 수 있다 할지라도 핀용접부에 대한 미세조직적 특성과 부식 메커니즘의 규명은 우수한 열교환기용 핀-튜브 제작 및 장기적 사용수명 증가 측면에서 심층적으로 분석될 필요가 존재한다. 또한, 실제 산업현장 내 열교환기용 핀-튜브가 적용되는 환경은 열풍이 존재하는 환경으로, 먼지 및 부식성 입자가 열풍을 따라 이동할 수 있다는 점을 고려할 때, 실제 환경 내 장시간 노출을 통한 부식거동은 순수 침지 조건과는 상이할 것으로 판단된다.

따라서, 본 연구에서는 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 튜브 조관 강재를 대상으로 실제환경 내 장기간 노출 후 나타나는 부식거동과 핀용접이 수반된 핀-튜브를 대상으로 용접부 형상 및 미세조직적 특성이 부식거동에 미치는 영향을 규명하고자 하였다. 또한, 실제 노출환경에서 나타나는 부식특성을 바탕으로 우수한 내식성 확보를 위한 용접 및 후열처리 조건에 대한 바람직한 방향을 제시하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편 정보 및 용접/후열처리 공정 조건

본 연구에 사용된 시편은 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 강재(STS 329J4L)로 시편의 화학조성은 Table 1에 명시

**Table 1. Chemical composition of the super duplex stainless steel (SDSS) sample**

	C	Ni	Cr	Mo	N	Fe
SDSS	<0.03	5.5-7.5	24-26	2.5-3.5	0.08-0.3	Bal.

하였다. 조관 용접의 경우, 2.75 mm 두께의 시편을 대상으로 CO<sub>2</sub> 레이저 제살 용접이 수행되었고 최종 제작된 조관 튜브의 직경은 38.25 mm이다. 용접 입열량은 0.43 kJ/cm로 적용되었으며 보호가스는 Ar 및 H<sub>2</sub>가 활용되었다. 조관 용접 후 후열처리(Post weld heat treatment, PWHT)는 1100 °C의 80% H<sub>2</sub>+20% N<sub>2</sub> 분위기 내에서 10 분간 유지 후 급냉하는 방식으로 진행되었다.

핀용접의 경우, 고주파저항용접이 수행되었으며, 9.5 kV의 인가 전압, 9.6 A의 인가 전류, 100 rpm의 회전속도와 76 cpm의 전진속도를 갖는 조건으로 진행되었다. 이후, 핀용접된 시편의 후열처리는 대기 분위기 조건에서 진행되었으며 1080 °C에서 10 분간 유지 후 급냉하는 조건으로 수행되었다.

### 2.2 미세조직 관찰 및 부식형상 관찰

시편 별 미세조직 관찰을 위해, 시편을 마운팅 한 후 SiC 사포의 #4000까지 단계적으로 grinding하고 1 μm까지 micro-polishing을 수행하였다. 이후 왕수(75 mL HCl + 25 mL HNO<sub>3</sub>) 용액 내에서 1-2분간 에칭하였고, 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission-scanning electron microscopy, FE-SEM)을 활용하여 미세조직을 관찰하였다. 이후, 후방산란전자 회절(Electron backscatter diffraction, EBSD)을 활용하여 미세조직 내 상분율 및 석출 이차상을 분석하였다.

또한, 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 튜브를 대상으로 실제 환경에서 1년 간 노출시킨 뒤 회수하여 부식손상을 비교하였다. 이때, 튜브 표면 부착물 및 부식생성물의 제거를 위해 10% HNO<sub>3</sub> + 5% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 활용하였다. 이후, 표면 및 단면 부식형상 관찰 및 미세조직적 특성 분석을 위해, FE-SEM 및 전자탐침형 미소 분석기(Electron probe micro-analyzer, EPMA)를 활용하였다.

### 2.3 전기화학적 동전위 분극 실험

전기화학적 부식거동 분석을 위해, 조관 튜브를 2 × 2 cm<sup>2</sup>의 크기로 절단 후, 시편 하부에 전기적 접촉을 위해 구리테이프를 부착하여 마운팅을 실시하였다 [9,17]. 이후, 시편과 레진 계면의 틈부식 발생에 따른 부작용을 배제하기 위해 테프론 본드를 활용하여 계면부를 실링하였고 3전극 기반 전기화학적 동전위 분극

(Potentiodynamic polarization, PD) 실험을 수행하였다. 기준전극과 상대전극으로는 각각 포화칼로멜 전극 (Saturated calomel electrode, SCE)과 고밀도 흑연봉을 사용하였다. 동전위 분극 실험은 시편을 ASTM G48-C (6% FeCl<sub>3</sub> + 1% HCl) 규격 용액 [18]에 노출시킨 뒤 개방회로전위(Open circuit potential, OCP) 기준 -0.3 ~ 1 V 범위에서 0.5 mV/s의 속도로 전위를 상승시키는 방식으로 수행되었다.

## 2.4 무게감량 측정 및 부식형상 관찰

핀-튜브 시편을 대상으로 무게감량 측정을 위해, 30 °C 및 35 °C로 유지되는 ASTM G48-C 규격 용액 내 일정 시간(72 h) 동안 침지 후 꺼내어 초음파 세척을 수행하고 침지 전 무게 대비 감량된 무게를 측정하였다. 이후 단위 면적당 감량 수준은 equation (1)을 통해 정량적으로 도출되었다.

$$Weight\ loss = \left( \frac{g}{cm^2} \right) = \frac{W_1 - W_2}{A} \quad (1)$$

여기서,  $W_1$ ,  $W_2$  및  $A$ 는 각각 시편의 침지 전 무게 (g), 침지 후 측정된 무게 (g) 및 시편의 표면적 (cm<sup>2</sup>)을 의미한다.

이후, 침지 후 시편 별 부식형상 관찰을 위해 FE-SEM을 활용하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 실제 부식환경 내 노출 조관시편 대상 부식거동 분석

Fig. 1은 실제 화력발전소 열교환기 환경 내 1년 동안 노출된 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 튜브 강재의 표면 형상을 나타낸다. 산 세척 전 시편의 형상관찰 결과(Fig. 1a 및 b), 열풍 방향의 전면부 대비 후면부의 부착물 및 부식생성물의 형성 수준이 높은 것으로 관찰되었다. 표면 부착물 및 부식생성물 제거 후 표면 형상관찰의 경우(Fig. 1c 및 d), 전면부 노출 영역 대비 후면부 노출 영역에서 부식손상 수준이 상대적 높은 것으로 관찰되었다. 이는, 강제 표면 국부적 수분 응결에 따른 산분위기 형성 및 부식가속화와 부식생성물 하부영역에서 발생하는 국소영역의 pH 감소 [19,20]에 기인한 결과로 예상된다. 즉, 열풍에 지속적으로 노출되어 부착물 및 생성물의 안정적 형성이 제한되는 전면부와 달리 후면부는 발전소 작동/중단 및 일교차에 의한 외부 온도변화로 인해 강제 표면에 국부적으로 수분이 응결되고 공

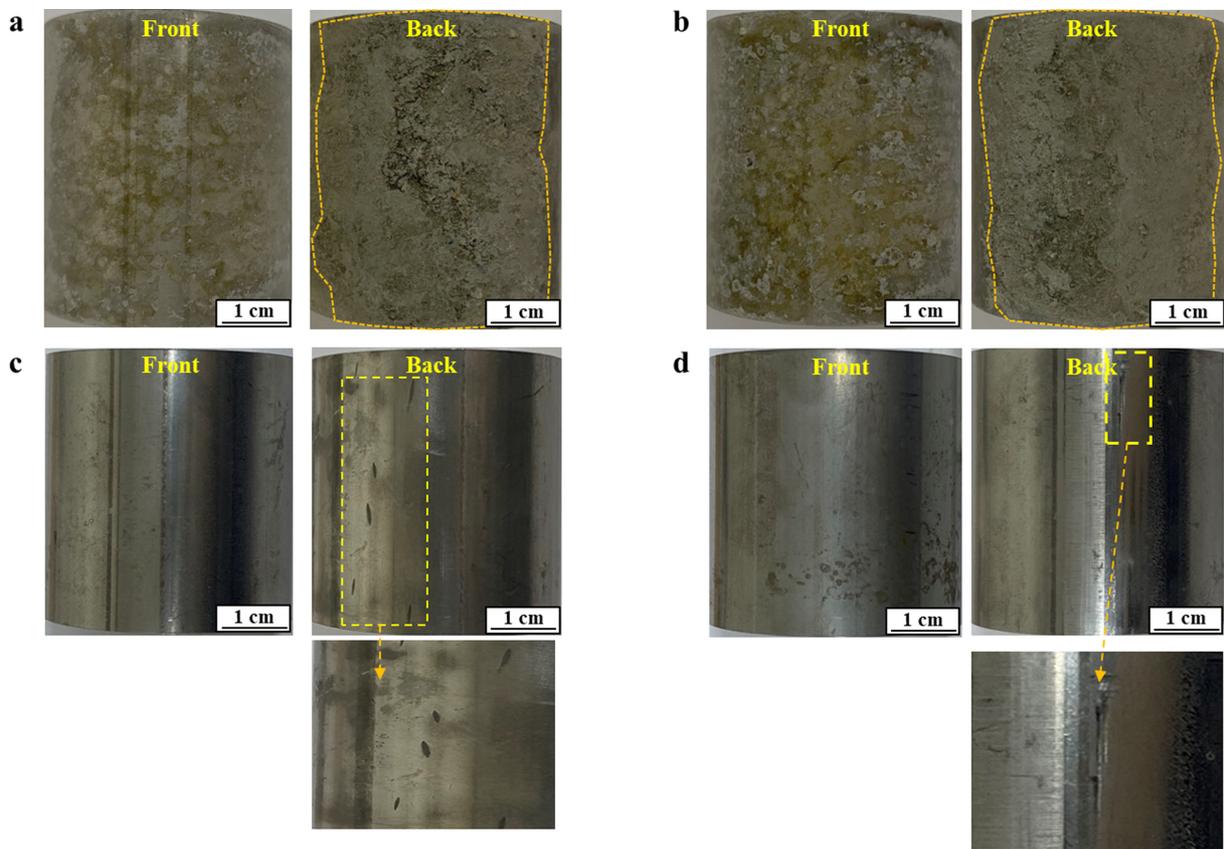
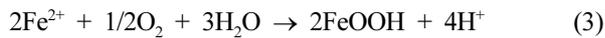
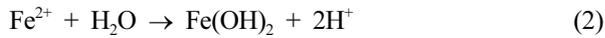


Fig. 1. Macro-observation of the tube samples after exposure in an actual power plant environment for one year: (a,c) the weld exposed on front side, (b,d) the weld exposed on back side, (a,b) before pickling, (c,d) after pickling

기 중의 황산화물 및 질산화물과 반응( $H_2O + SO_x, NO_x \rightarrow H_2SO_4, HNO_3$ )하여 산성 분위기가 유도될 수 있다. 이로 인해 표면 부동태 피막이 파괴되고 국부적인 영역에서 부식생성물이 다량 형성될 수 있다. 또한, 이 경우 수분의 증발이 상대적으로 느린 부식생성물 하부영역은 Hydrolysis (equation (2,3)) [21] 반응으로 인해 pH가 더욱 감소되어 추가적인 부식반응이 집중될 수 있을 것으로 판단된다.



이를 통해, 열풍 방향에 전면으로 노출된 영역 대비 후면부는 부식손상이 보다 집중될 수 있었을 것으로 사료된다.

한편, 모재와의 부식손상 수준 비교 측면에서, 용접부 내 부식손상은 모재부의 손상수준과 유사한 수준을 보였으며 손상 깊이에 있어 유의한 차이가 관찰되지 않았다. 이는 조판 용접 후 수행되는 PWHT 시 용접부 내 페라이트( $\delta$ 상) 및 오스테나이트( $\gamma$ 상)의 불균일한 상분율이 5:5 수준으로 회복된 것에 기인한 결과로 판단된다. 일반적으로, 2상( $\delta$  및  $\gamma$ 상)이 존재하는 슈퍼 듀플렉스

스테인리스의 경우, 상분을 평형 수준에 의해 내식성이 크게 좌우되는 것으로 알려져 있다 [22-24]. 이에 대하여, A. Putz et al.의 선행연구에 따르면 [25], 1050 ~ 1100 °C의 온도 조건의 경우  $\delta$  및  $\gamma$ 의 상분율이 5:5 수준으로 유지될 수 있는 온도 조건인 것으로 보고된 바 있다. 한편, D. M. Cho et al.의 선행연구에 따르면, 1100 °C 이상의 온도 조건의 경우,  $\delta$ 상의 조대화로 인한 상분율의 평형 수준이 감소될 수 있으며, 1000 °C 이하 온도 조건에서는 Cr 및 Mo의 성분이 국부적으로 농화된 시그마( $\sigma$ )상의 석출이 촉진되어 기계적 물성 및 내식성이 감소될 수 있는 것으로 보고되고 있다 [17]. 따라서, PWHT 통한 내식성의 향상은 Cr, Mo 및 Ni 등 합금원소의 확산을 통해  $\delta$  및  $\gamma$ 상 사이의 화학적 조성의 평형과 두 상 사이의 전기화학적 전위 차이의 저감을 유도하여 국부부식에 대한 저항성을 향상시키는 것으로 해석될 수 있으며, 본 연구에서 적용된 PWHT (1100 °C, 10분)는 상분율의 평형을 통한 성분 균일도 향상 및 상들 간의 전기화학적 전위차 감소를 바탕으로 모재와 유사한 수준의 용접부 내식성을 확보할 수 있는 최적 조건일 것으로 판단된다.

표면 부착물 및 생성물 제거를 위한 산 세척 후 FE-SEM을 통해 관찰된 표면 형상의 경우(Fig. 2), 전면부 노출 영역은 벨트 그라인딩 흔적 내에 국한된 형태의

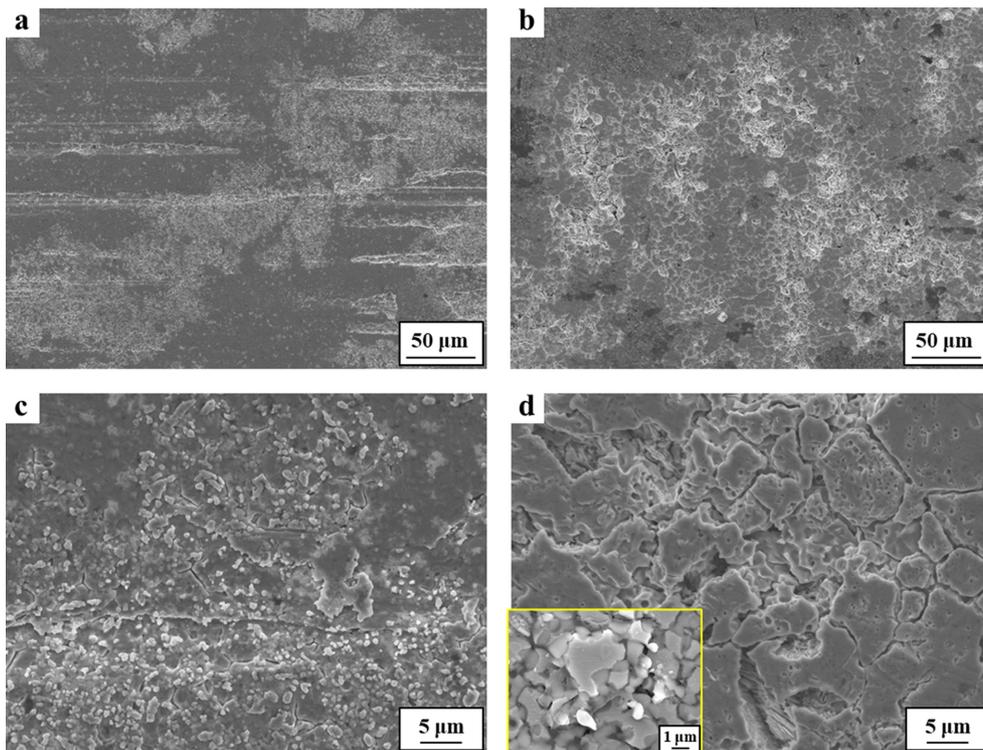


Fig. 2. Surface morphologies of the samples after exposure in an actual power plant environment for one year: (a,c) front side of the sample, (b,d) back side of the sample

부식손상이 일부 관찰되었다. 반면, 후면부 노출 영역의 경우, 결정립계를 따른 높은 수준의 부식손상이 관찰되었으며 일부 결정립 영역이 기지로부터 탈락되는 현상을 보였다. 한편, 전면부 및 후면부 미세조직 관찰 결과로부터, 시편 표면의 부식손상 영역 내 및 인근영역에서 미세한 크기의 입자가 다량 관찰되었으며 전면부 및 후면부 모두 주로 미세한 크기의 입자 인근영역에서 초기 부식반응이 집중되는 현상을 나타내었다(Fig. 2d). 이에 대한 미세조직적 특성이 용접부 뿐만 아닌 모재 영역에서도 관찰되었다는 점을 바탕으로, 이는 PWHT 시 용접부 및 모재부의 시편 표면 영역에서 유발된 미세조직적 변화에 기인한 결과로 판단되었다.

Fig. 3은 PWHT가 수행된 시편의 표면 및 단면 형상을 나타낸다. 시편 표면 및 단면 형상 관찰 결과(Fig. 3a 및 b), 주로 표면부는 5:5 비율의 상분율이 유지되는 형상이 아닌 조대한 크기의  $\gamma$ 상으로 구성되어 있었고  $\delta$ 상은 상대적으로 작은 크기로 존재하였으며 주로 결정립계에서  $5\ \mu\text{m}$  이하 크기의 미세한 입자가 분포된 현상을 나타내었다. EPMA 분석 결과(Fig. 3c), 결정립계 부근 미세한 입자는 Cr 및 N의 농화를 바탕으로 인근영역의 Cr 및 N의 성분 고갈을 초래하여 강재의 내식성을 크

게 저하시키는  $\text{Cr}_2\text{N}$ 으로 검출되었다 [26]. 일반적으로,  $\text{Cr}_2\text{N}$  생성 메커니즘의 경우, 냉각 시 N 고용도가 낮은  $\delta$ 상 내 N의 고용도가 임계수준을 초과하면서  $\text{Cr}_2\text{N}$  형태로 석출되는 것으로 알려져 있으며 주로  $\gamma$ 상 대비  $\delta$ 상의 분율이 높은 온도 조건에서 급냉 시 석출이 용이한 것으로 보고되고 있다 [27]. 그러나 본 연구의 경우, 표면부에서  $\delta$ 상 대비  $\gamma$ 상의 분율이 높고 결정크기가 상대적으로 조대한 조건에서  $\text{Cr}_2\text{N}$ 이 석출되었다는 점을 바탕으로, 이는 후열처리 분위기 조건 내 존재하는  $\text{N}_2$ 의 유입에 의한 결과로 해석되며, N 침투로 인한 표면부 미세조직은  $\delta$ 상에서  $\gamma$ 상으로 상변태가 진행된 것으로 판단되었다.  $800\ ^\circ\text{C}$  이상의 고온 분위기에서 강제 표면의 N 가스 ( $\text{N}_2$ )는 원자상태로 (N) 해리가 가능하며 [28,29],  $\gamma$ 상 안정화 원소인 N의 내부 유입량이 증가함에 따라 표면영역의 미세조직은  $\delta$ 상에서  $\gamma$ 상으로 변태될 수 있다. 이후,  $\delta$ 상의 체적 감소가 진행됨에 따라 상 내부 Cr은 점차 농화되고 결국 Cr 및 N이 농화된 형태의  $\text{Cr}_2\text{N}$ 으로 석출된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 미연마 및 인위적 연마를 통해 표면  $\gamma$ 상 조대화 및  $\text{Cr}_2\text{N}$  석출 영역을 제거한 시편을 대상으로 수행된 동전위 분극 곡선을 나타낸다. 부동태 구간 내 양

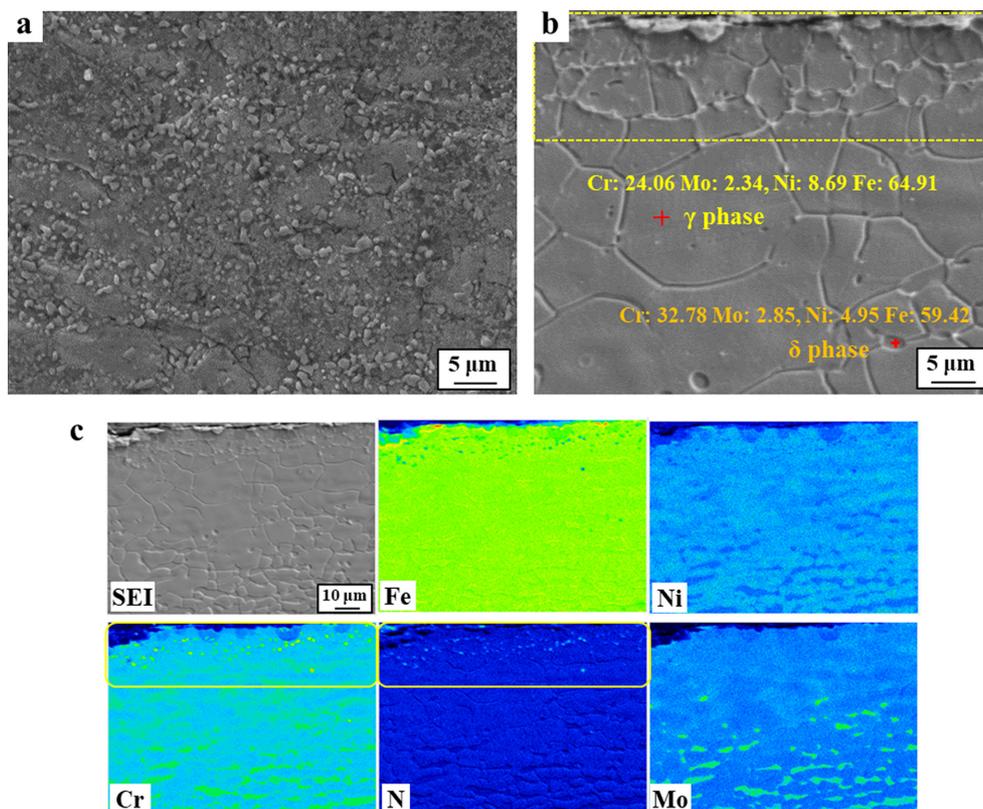


Fig. 3. (a) Surface and (b) cross-section morphologies of the sample, which had been post weld heat-treated in an 80%  $\text{H}_2$  + 20%  $\text{N}_2$  gas composition, and (c) EPMA result of the sample

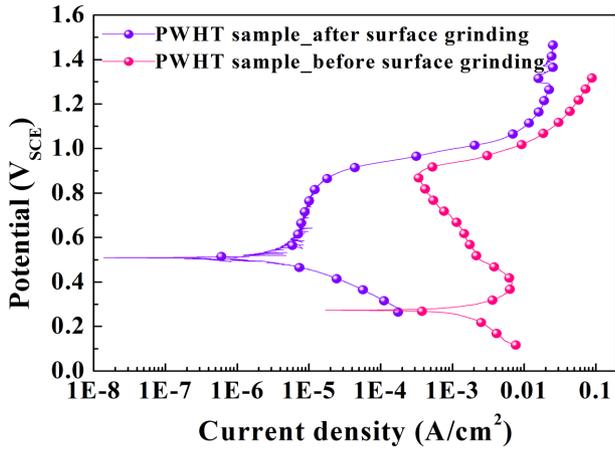


Fig. 4. Electrochemical potentiodynamic polarization curves of the post weld heat-treated sample before and after mechanical grinding, evaluated in an ASTM G48-C standard solution

극전류밀도가 매우 높은 수준인 미연마 시편 대비 연마 시편의 경우 표면  $\gamma$ 상 조대화 및  $Cr_2N$  석출 영역이 제거된 것에 기인하여 부동태 구간 내 양극전류밀도가 현저히 감소하였다. 따라서, 우수한 내식성 확보를 위한 슈퍼 듀플렉스 스테인리스의 바람직한 PWHT 조건은  $\delta$ 상 및  $\gamma$ 상의 상분율 평형을 위한 온도 조건 설정이 중요할 것으로 판단되며 N 유입으로 인한 표면부  $Cr_2N$ 의 석출이 배제될 수 있는 수준의  $N_2$  가스 분위기 선정이 중요할 것으로 사료된다.

### 3.2 핀-튜브 시편 대상 미세조직 및 부식거동 분석

Fig. 5는 표면 상변태 영역을 인위적으로 제거한 슈퍼 듀플렉스 조관재 위에 동일 소재의 핀이 용접된 핀-튜브 시편의 측면, 윗면 및 내면 형상과 함께 FE-SEM으로 관찰한 핀-튜브의 용접부 단면 형상을 나타낸다. Fig. 5d에서 보이는 바와 같이 핀-튜브 용접부의 경우 일부 틈이 존재하는 형상을 나타내었는데, 이는 곡률이 존재하는 튜브 위에서 수행되는 용접 특성상 전체적인 면적의 균일한 용접이 제한되어 일부 미용접 영역이 발생된 결과로 판단된다.

Fig. 6은 핀-튜브 용접부의 미세조직 형상을 나타낸다. 용접부 및 인근영역 미세조직 관찰결과, Fig. 6a 및 c에서 보이는 바와 같이 상분율이 틀어진 형상을 보였으며, Fig 6b 및 d에서 보이는 바와 같이 용접선 인근영역에서 결정립계를 따른 균열이 일부 관찰되었다.

Fig. 7은 핀-튜브 용접부 및 핀영역의 EBSD 분석 결과를 나타낸다. 추가적인 이차상의 석출량이 거의 없고  $\delta$ 상 및  $\gamma$ 상의 상분율 평형 수준이 상대적 양호한 핀영역과 달리, 핀-튜브 용접부의 경우,  $\delta$ 상의 분율이  $\gamma$ 상 대비 현저히 높은 수준으로 관찰되었으며 주로  $\delta/\gamma$  계면에서  $\sigma$ 상의 석출이 관찰되었다. 미세조직 관찰 결과를 바탕으로, 용접선 인근에서 발생된 결정립계를 따른 균열은 용접 후 응고과정에서  $\sigma$ 상이 석출된  $\delta/\gamma$ 상 계면 내 응고수축 응력이 집중된 것에 기인한 결과로 판단해 볼 수 있다. 또한, 2상이 함께 공존하는 슈퍼 듀플렉스 스

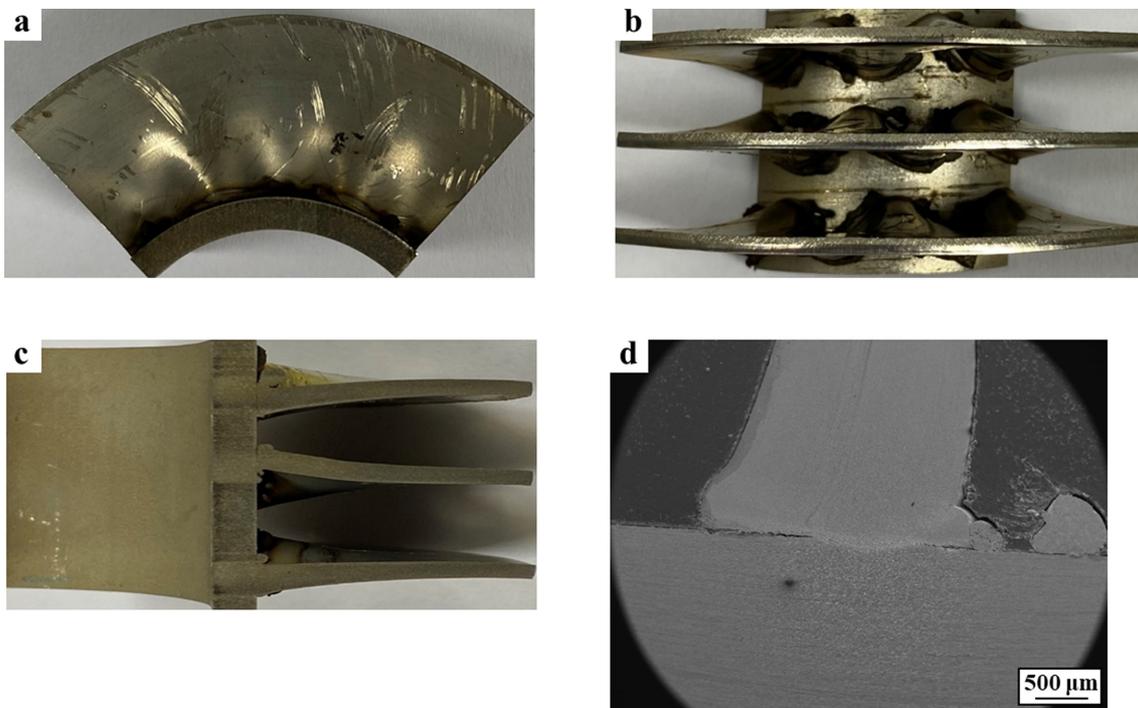


Fig. 5. (a-c) Macro-observation of the fin-tube welded sample, and (d) cross-section morphology of the fin-tube weld

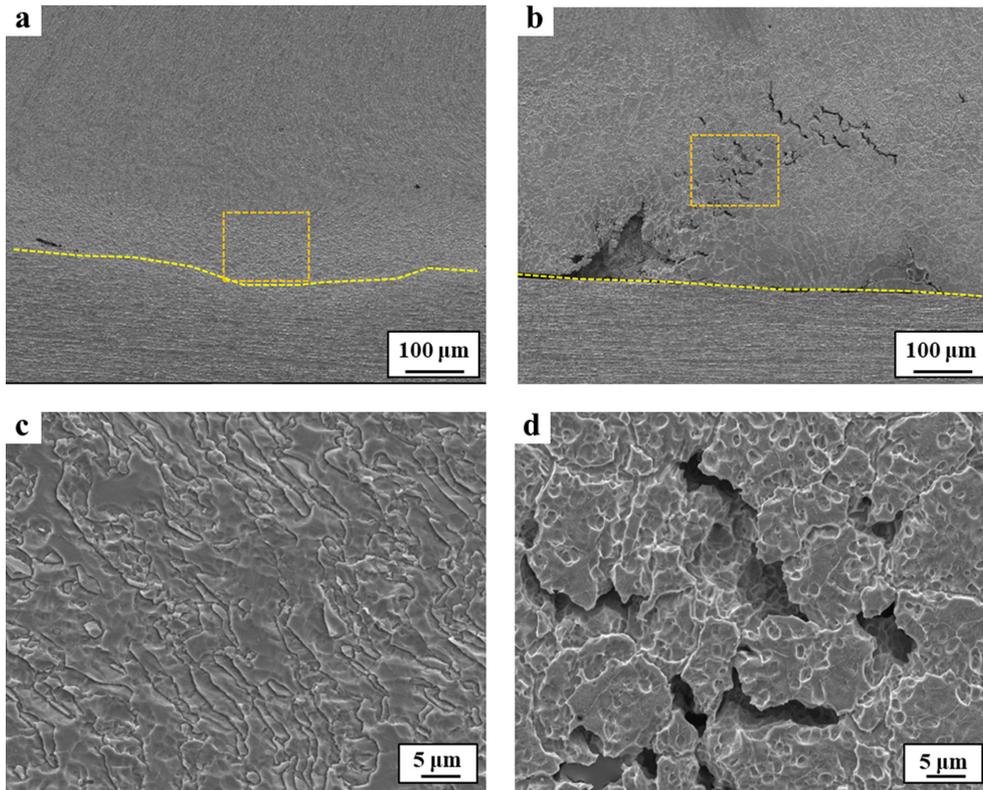


Fig. 6. Microstructure observation of the fin-tube welded sample: (c,d) magnified images of the boxed area in (a,b), respectively

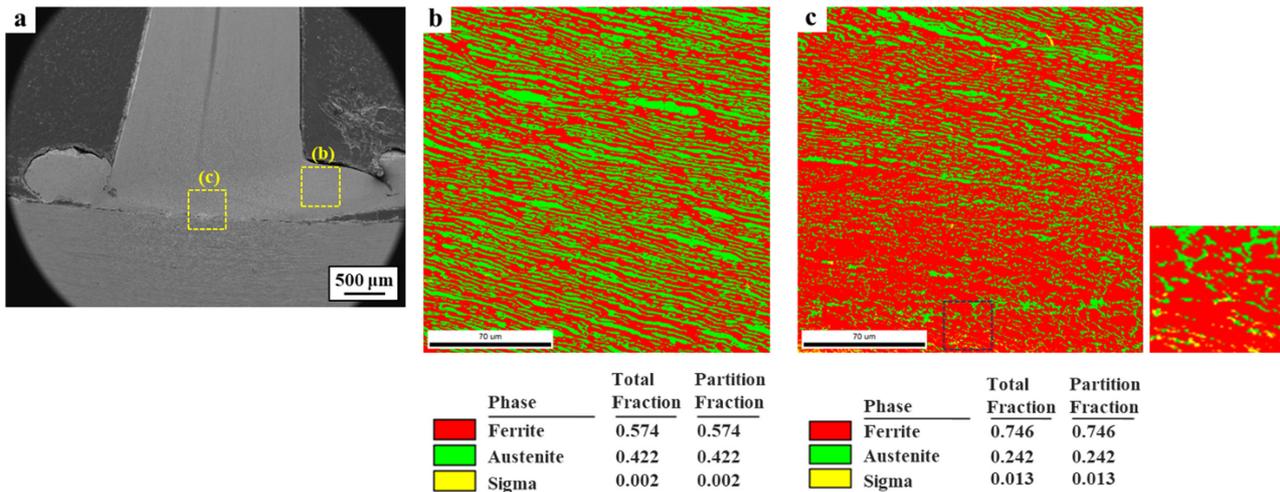


Fig. 7. (a) Cross-section morphology of the sample, (b,d) EBSD phase fraction map of the boxed area in (a)

테인리스 강재인 점을 고려하여  $\delta/\gamma$  상 사이의 상이한 열 팽창 계수( $\delta$ :  $12.5 \times 10^{-6}/K$ ,  $\gamma$ :  $17.1 \times 10^{-6}/K$ ) [30]도 균열 발생에 일부 기여했을 것으로 판단된다.

Fig. 8은 30 °C 및 35 °C 온도로 유지되고 있는 ASTM G48-C 규격 용액 내 3일간 침지 후 측정된 무게감량 및 형상관찰 결과를 보여준다. 우선, 침지 기간 및 용액 온

도 증가에 따라 측정된 감량 수준은 증가하는 거동을 나타내었다. 부식형상 관찰 결과, 부식손상은 주로 핀-튜브 용접영역에서 집중된 형상을 나타내었으며 침지 기간이 장기화됨에 따라 용접선을 따른 부식손상 수준이 증가하는 경향을 보였다. 또한, 3일간 침지한 일부 시편에서는 핀영역이 튜브로부터 탈락되는 거동이 관찰

되었다. 하지만, 용접부 인근영역을 제외한 타 영역에서의 공식 손상은 관찰되지 않았다. 이는, 핀-튜브 용접영역에 존재하는 틈에서 초기 부식반응이 집중되고 이후 틀어진 상분율 및  $\sigma$ 상 석출과 같은 미세조직적 불균일도가 높은 것에 기인하여 부식손상이 현저히 증가한 결과로 판단된다. 일반적으로 논의되는  $\sigma$ 상의 석출 메커

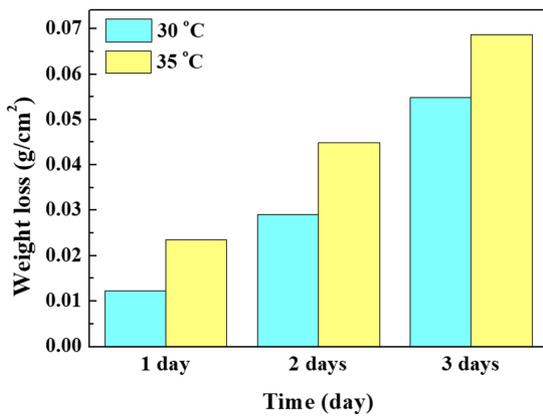
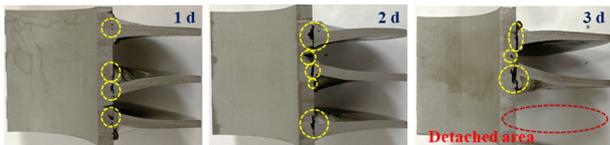


Fig. 8. Weight loss measurement of the fin-tube welded samples after immersion in an ASTM G48-C standard solution for three days, and their macro corrosion morphologies

니즘은  $\delta$ 상으로부터의 직접 변태( $\delta \rightarrow \sigma$ )와  $\delta$ 상으로부터  $\sigma$  및  $\gamma_2$ 로의 공식 변태( $\delta \rightarrow \sigma + \gamma_2$ )로 요약될 수 있다 [31-33]. 이후,  $\gamma_2$ 는 초기  $\gamma$ 로 epitaxial 성장을 하는 것으로 보고되고 있으나 [32,33],  $\sigma$ 상의 석출은 기본적으로 합금성분의 충분한 확산이 가능한 조건의 상대적으로 느린 냉각속도에서 용이하게 형성되는 것으로 보고되고 있다. 한편, 용접 시 빠른 냉각속도로 인해 합금성분의 확산이 제한됨에 따라 형성될 수 있는  $\text{Cr}_2\text{N}$ 과는 다른 형성 메커니즘을 갖는  $\sigma$ 상이라 할지라도, 상 내 Cr 성분의 국부적 농화와 인근영역에 합금성분의 고갈을 초래하여 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 강재의 내식성을 저하시킬 수 있는 대표적인 이차상 입자라는 점은 동일한 범주로 간주되고 있다. 따라서, 핀-튜브 용접재의 PWHT를 통한 석출  $\sigma$ 상의 제거는 우수한 내식성 확보를 위해 필수적으로 수반되어야 할 것으로 판단되었다.

이에 대하여, Fig. 9는 PWHT 유무에 따른 핀-튜브 용접부 인근영역의 EBSD 상분석 결과를 나타낸다. 용접선 인근영역에서  $\gamma$ 상 대비  $\delta$ 상의 분율이 높고  $\sigma$ 상이 다량 석출된 PWHT 미처리 시편과 달리 1080 °C에서 10분 동안 PWHT가 수행된 시편의 경우,  $\gamma$ 상의 분율은 대략 20% 증가하여 PWHT 미처리 시편 대비 상분율 평형수준이 크게 증가하였다. 또한, 용접 후 석출되었던  $\sigma$ 상의 분율은 0.1% 이하로 매우 미미한 수준으로 감소되어 핀-튜브 용접재의 현저한 내식성 향상이 기대되었다.

Fig. 10은 PWHT 미처리 및 수행시편을 대상으로 ASTM G48-C 규격 용액 내 침지 후 측정된 무게감량

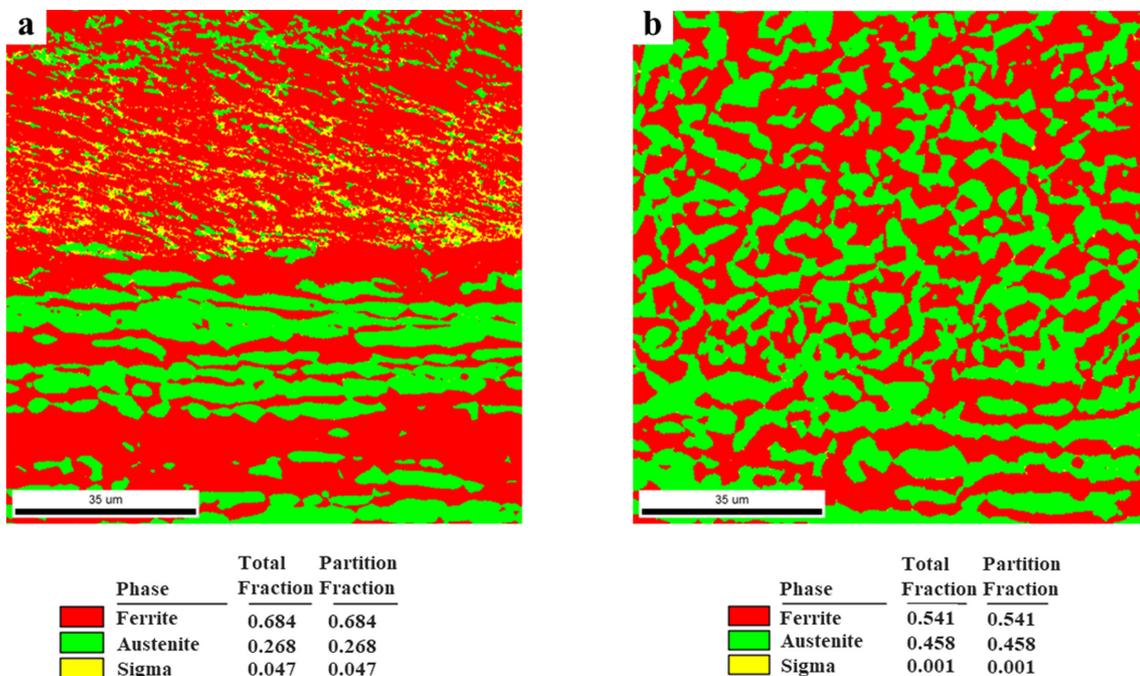


Fig. 9. EBSD phase fraction map of the fin-tube welded samples: (a) before PWHT and (b) after PWHT

수준 및 부식형상을 나타낸다. PWHT 수행 시편의 경우, PWHT 미처리 시편 대비 60% 수준정도 감소한 현저히 낮은 감량수준을 나타내었다. 이는 앞서 언급한 바와 같이 효과적인  $\sigma$ 상의 제거에 기인한 내식성 향상의 결과로 해석될 수 있다. 그럼에도 불구하고, 부식손상

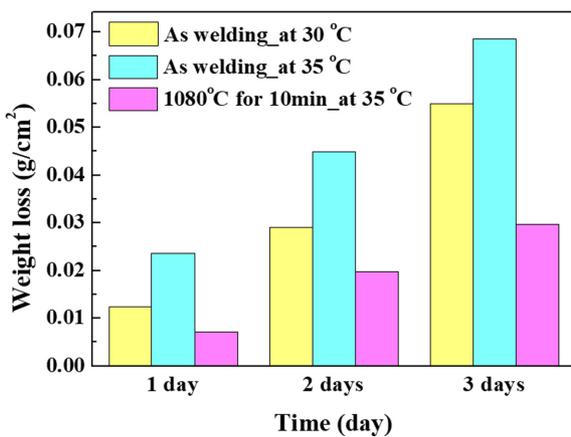
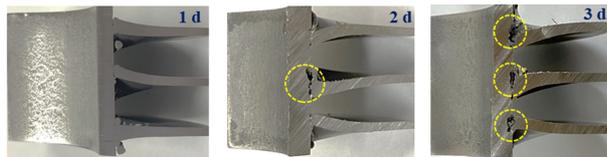


Fig. 10. Weight loss measurement of the fin-tube welded samples with and without PWHT after immersion in an ASTM G48-C standard solution for three days, and macro corrosion morphologies of the post weld heat-treated fin-tube welded sample

관찰 결과에서 주된 부식손상 영역은 핀-튜브 용접부 및 인근영역에 집중된 형태를 나타내었다. 물론 PWHT가 수행된 시편의 경우, PWHT 미처리 시편과 같이 3일 침지 후 편영역이 탈락되는 형태는 관찰되지 않았으나, 초기 부식반응이 핀-튜브 용접부에서 집중되었다는 점은 용접 후 기존에 존재하고 있던 틈영역으로 인해 부식반응이 진행된다는 것으로 이해될 수 있고 보다 장기 침지 시 편영역의 탈락이 발생할 수 있을 것으로 예상된다. 따라서, 용접 시 핀-튜브 사이 틈발생을 효과적으로 제어할 수 있는 용접조건 설정에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

Fig. 11은 PWHT 미처리 및 수행 시편을 대상으로 침지 기간 별 핀-튜브 용접부의 단면 부식형상을 나타낸다. PWHT 유무에 관계없이 부식손상은 침지 기간이 장기화됨에 따라 외부에서 핀-튜브 용접부의 중심방향으로 진행되는 거동을 나타내었다. 한편, PWHT 미처리 시편의 경우(Fig. 11a-c), PWHT 수행 시편(Fig. 11d-f)과 비교하여 1일의 상대적 짧은 기간의 침지조건(Fig. 11a 및 d)에도 불구하고 부식손상 수준이 현저히 높은 수준으로 관찰되었으며, 2일 침지 시(Fig. 11b) 용접선을 따른 손상 범위가 인근영역으로 조대화 되었고 3일 침지 시(Fig. 11c) 편영역은 튜브로부터 탈락되는 형상을 나타내었다. 이는, 앞서 언급한 바와 같이 핀-튜브 용접부의 틀어진 상분율과 높은 수준의  $\sigma$ 상 석출에 기인한 결과로 해석될 수 있다. PWHT 수행 시편의 경우 또한, 틈 내부에서 부식손상이 점차 조대화되는 형상을 보였으나, 그 손상은 PWHT 미처리 시편 대비 상대적 낮은

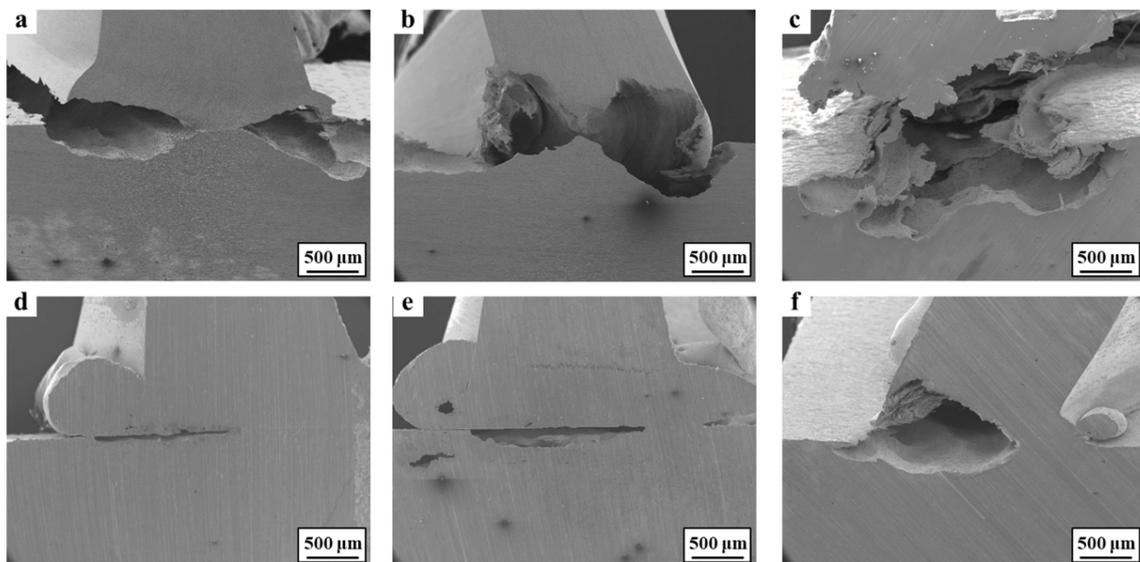


Fig. 11. Cross-section morphologies of the fin-tube welded samples after immersion in an ASTM G48-C standard solution for three days: (a-c) before PWHT, (d-f) after PWHT, and immersion for (a,d) one day, (b,e) two days, and (c,f) three days, respectively

수준으로 관찰되었다. 초기 부식반응의 경로를 제공할 수 있는 용접부 내 틈이 두 시편 모두 존재한다는 관점에서 부식손상 수준 비교 시, 조직 불균일(틀어진 상분율 및  $\sigma$ 상 석출)이 존재하는 시편의 부식손상은 틈만 존재하는 시편 대비 부식손상이 현저히 높은 수준으로 관찰되었다. 이는, 조직 불균일도가 틈부식 대비 핀-튜브 용접재의 부식손상을 현저하게 증가시킬 수 있는 위험한 인자가 될 것으로 판단된다. 따라서, 용접 최적화를 통한 틈발생을 억제할 수 있는 연구가 선행되어야 하나, 조직 불균일이 보다 부식 가속도를 현저히 증가시킬 수 있다는 관점에서, PWHT를 통한 조직 불균일의 해소는 장기 내식성 확보를 위해 반드시 수행되어야 할 것으로 판단된다.

#### 4. 결론

본 연구는 실제 열교환기 부식환경 내 1년 간 노출된 슈퍼 듀플렉스 스테인리스 조관 강재를 대상으로 부식 거동을 분석하였고, 이후 핀용접 수행 시편을 대상으로 PWHT 유무에 따른 용접부에서 나타나는 미세조직 및 부식 특성을 분석하였다. 이를 통해 도출된 주요 결과는 다음과 같이 간략히 요약된다.

1. 실제 발전소 열교환기 환경 내 노출되는 경우, 열풍방향의 전면부 대비 후면부에서 부식생성물 부착량 및 부식손상 수준이 현저히 높게 관찰되었고 PWHT 시 용접부 상분율의 회복에 기인하여 용접부 및 모재부 사이 부식손상의 유의한 차이는 관찰되지 않았다.

2. 한편, 조관 튜브 시편의 경우,  $N_2$  함량이 상대적 높은 분위기 내에서 PWHT가 수행된 것에 기인하여 표면부 미세조직은  $\delta$ 상이 현저히 감소하고  $\gamma$ 상의 분율이 크게 증가된 형상을 나타내었다. 또한, 표면부 조대한  $\gamma$ 상 결정립계에서  $Cr_2N$ 이 다량 석출된 형상을 보였고 이에 기인하여 결정립계를 따른 부식손상 수준이 매우 높게 관찰되었다.

3. 핀용접부의 경우, 용접 후 용접부 내 기 존재 틈이 관찰되었으며  $\delta$ 상의 분율이 높고  $\gamma$ 상의 분율이 낮은 것으로 관찰되었다. 또한, 주로  $\delta/\gamma$ 상 계면에서 다량의  $\sigma$ 상 석출이 관찰되었다. 이와 같은 용접부 형상 및 조직 특성에 기인하여 ASTM G48-C 규격 용액 내 침지 후 부식손상은 용접부에만 집중되었으며 모재 지역(핀 및 튜브)의 부식손상은 관찰되지 않았다. 침지 시간 별 부식 거동은 틈 내부에서 초기 부식반응이 집중되고 이후  $\sigma$ 상이 존재하는 인근의 핀 및 튜브 영역으로 가속한 부식손상이 빠르게 진행되어 일부 핀의 탈락이 발생하는 형상을 나타내었다.

4. 한편, PWHT가 수행된 핀-튜브 용접재의 경우, 용

접부의 미세조직은  $\sigma$ 상이 효과적으로 제거되었으며  $\delta/\gamma$ 상 분율이 크게 회복된 형상을 나타내었다. 이와 같은 미세조직적 특성을 바탕으로, 침지 후 무게감량 수준은 크게 감소하였고 용접부 인근 핀 및 튜브 영역으로의 부식손상 조대화는 관찰되지 않았다. 이에 기인하여 동일 시간 침지에도 핀의 탈락은 발생되지 않는 등 PWHT 처리 전 시편 대비 수행 후 시편의 내식성은 크게 향상된 것으로 관찰되었다. 그러나, 침지 기간 장기화에 따라 기 존재 틈을 따른 부식손상은 PWHT 처리 전 시편과 마찬가지로 점차 진행되는 것으로 관찰되었다. 따라서, 핀-튜브 용접부에 존재하는 틈을 제거하기 위한 최적 용접 조건 도출에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### Acknowledgement

This paper was supported by Suncheon National University Research Fund in 2023. (Grant number: 2023-0274).

#### References

1. J. O. Nilsson, Super duplex stainless steel, *Materials Science and Technology*, **8**, 685 (1992). Doi: <https://doi.org/10.1179/mst.1992.8.8.685>
2. W. Min, L. Guoping, W. Lixin, H. Lifeng, and W. Yinghui, Temperature dependence of precipitation mechanism of intragranular  $\chi$  phase in super duplex stainless steel S32750, *Materials Letters*, **287**, 129304 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2021.129304>
3. C. Li and L. Jiang, Effect of flue gas desulfurization gypsum addition on critical chloride content for rebar corrosion in fly ash concrete, *Construction and Building Materials*, **286**, 122963 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.122963>
4. L. Qi, K. Liu, R. Wang, J. Li, Y. Zhang, and L. Chen, Removal of chlorine ions from desulfurization wastewater by modified fly ash hydrotalcite, *ACS Omega*, **5**, 31485 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1021/acsomega.0c04074>
5. R. A. Perren, T. A. Suter, P. J. Uggowitzer, L. Weber, R. Magdowski, H. Böhni, and M. O. Speidel, Corrosion resistance of super duplex stainless steels in chloride ion containing environments: investigations by means of a new microelectrochemical method I. Precipitation-free states, *Corrosion Science*, **43**, 707 (2001). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(00\)00087-1](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00087-1)
6. C. -O. A. Olsson and D. Landolt, Passive films on stain-

- less steels-chemistry, structure and growth, *Electrochimica Acta*, **48**, 1093 (2003). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1)
7. A. R. Kannan, N. S. Shanmugam, V. Rajkumar, and M. Vishnukumar, Insight into the microstructural features and corrosion properties of wire arc additive manufactured super duplex stainless steel (ER2594), *Materials Letters*, **270**, 127680 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.127680>
  8. D. M. Cho, J. S. Park, S. G. Hong, and S. J. Kim, Corrosion behaviors according to the welding process of superduplex stainless steel welded tubes: Gas tungsten arc welding vs. laser beam welding, *Corrosion Science*, **216**, 111108 (2023). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2023.111108>
  9. J. H. Lee, J. S. Park, D. M. Cho, S. G. Hong, and S. J. Kim, Effects of post weld heat treatment conditions on localized corrosion resistance of super duplex stainless steel tube used for thermal power plant applications, *Journal Korean Institute of Surface Engineering*, **54**, 248 (2021). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.5.248>
  10. M. Sangsuriyun, P. Surin, and K. Eihed, Optimization of high-frequency resistance welding process using mechanical property of finned tube SA-192 steel, *Journal of Engineering and Applied Sciences*, **15**, 607 (2020). Doi: [https://www.arpnjournals.org/jeas/research\\_papers/rp\\_2020/jeas\\_0320\\_8137.pdf](https://www.arpnjournals.org/jeas/research_papers/rp_2020/jeas_0320_8137.pdf)
  11. R. Kocurek and J. Adamiec, Manufacturing technologies of finned tubes, *Advances in Materials Science*, **13**, 26 (2013). Doi: <https://doi.org/10.2478/adms-2013-0009>
  12. M. E. Williams, V. J. Gadgil, J. M. Krougman, and F. P. Ijsseling, The effect of  $\sigma$ -phase precipitation at 800°C on the corrosion resistance in sea-water of a high alloyed duplex stainless steel, *Corrosion Science*, **36**, 871 (1994). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90176-7](https://doi.org/10.1016/0010-938X(94)90176-7)
  13. M. Sadeghian, M. Shamanian, and A. Shafyei, Effect of heat input on microstructure and mechanical properties of dissimilar joints between super duplex stainless steel and high strength low alloy steel, *Materials Design*, **60**, 678 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.03.057>
  14. R. G. Barrows and J. B. Newkirk, A modified system for predicting  $\sigma$  formation, *Metallurgical Materials Transaction*, **3B**, 2889 (1972). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02652857>
  15. H. Wang, T. Fu, J. Wang, F. Zhang, K. Zhang, and X. Deng, Study on heat transfer performance of fin-and-tube heat exchanger with elliptical fins, *Journal of Energy Storage*, **56**, 105956 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.est.2022.105956>
  16. R. Deeb, Numerical analysis of the effect of longitudinal and transverse pitch ratio on the flow and heat transfer of staggered drop-shaped tubes bundle, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, **183**, 122123 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.122123>
  17. D. M. Cho, J. S. Park, S. G. Hong, J. K. Hwang, S. J. Kim, Corrosion behaviors of laser-welded super duplex stainless steel(UNS 32506) tube with post-weld heat treatment conditions, *Journal Korean Institute of Surface Engineering*, **54**, 102 (2021). Doi: <https://doi.org/10.5695/JKISE.2021.54.3.102>
  18. ASTM G48-03, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM International (2003).
  19. E. Akiyama, S. Li, T. Shinohara, Z. Zhang, and K. Tsuzaki, Hydrogen entry into Fe and high strength steels under simulated atmospheric corrosion, *Electrochimica Acta*, **56**, 1799 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2010.09.043>
  20. S. Ajito, E. Tada, A. Ooi, and A. Nishikata, Effect of iron rust on hydrogen uptake during steel corrosion under an aqueous NaCl droplet, *ISIJ International*, **61**, 1186 (2021). Doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2020-528>
  21. T. Tsuru, Y. Huang, Md. R. Ali, and A. Nishikata, Hydrogen entry into steel during atmospheric corrosion process, *Corrosion Science*, **47**, 2431 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.10.006>
  22. R. Badji, M. Bouabdallah, B. Bacroix, C. Kahloun, B. Belkessa, and H. Maza, Phase transformation and mechanical behavior in annealed 2205 duplex stainless steel welds, *Materials Characterization*, **59**, 447 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.03.004>
  23. Y. Han, D. Zou, J. Chen, Y. Wu, J. Liu, and J. Tian, Investigation on hot deformation behavior of 00Cr23Ni4N duplex stainless steel under medium–high strain rates, *Materials Characterization*, **62**, 198 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2010.11.013>
  24. V. A. Hosseini, L. Karlsson, K. Hurtig, I. Choquet, D. Engelberg, M. J. Roy, and C. Kumara, A novel arc heat treatment technique for producing graded microstructures through controlled temperature gradients, *Materials and Design*, **121**, 11 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.02.042>
  25. A. Putz, V. A. Hosseini, E. M. Westin, and N. Enzinger,

- Microstructure investigation of duplex stainless steel welds using arc heat treatment technique, *Welding in the world*, **64**, 1135 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1007/s40194-020-00906-2>
26. J. S. Park, D. M. Cho, S. G. Hong, and S. J. Kim, Effects of reducing atmospheres of bright annealing on the surface and corrosion characteristics of super duplex stainless steel tubes, *Surface & Coating Technology*, **423**, 127621 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127621>
  27. K. Ogawa, K. Yamada, and A. Seki, Modelling of nitride precipitation during isothermal heating after rapidly cooled from high temperature in duplex stainless steel, *ISIJ International*, **62**, 1725 (2022). Doi: <https://doi.org/10.2355/isijinternational.ISIJINT-2022-113>
  28. Y. Zhao, Y. Yang, M. Barati, and A. Mclean, Strategies for nitrogen control during the production of interstitial-free steel, *Ironmaking & Steelmaking*, **45**, 485 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1080/03019233.2017.1288308>
  29. T. L. Christiansen, M. Villa, C. Tibollo, K. V. Dahl, and M. A. J. Somers, High temperature solution nitriding of stainless steel; current status and future trends, *HTM Journal of Heat Treatment and Materials*, **75**, 69 (2020). Doi: <https://doi.org/10.3139/105.110406>
  30. A. Barnoush, M. Zamanzade, H. Vehoff, Direct observation of hydrogen enhanced plasticity in super duplex stainless steel by means of in situ electrochemical methods, *Scripta Materialia*, **62**, 242 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2009.11.007>
  31. R. N. Gunn, Duplex stainless steels: microstructure, properties and applications, R. N. Gunn, p. 26, Abington publishing, Cambridge (1997).
  32. V. A. Hosseini, L. Karlsson, C. Örnek, P. Reccagni, S. Wessman, and D. Engelberg, Microstructure and functionality of a uniquely graded super duplex stainless steel designed by a novel arc heat treatment method, *Materials Characterization*, **139**, 390 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.024>
  33. R. Marin, H. Combeau, J. Zollinger, M. Dehmas, B. Rouat, A. Lamontagne, D. Cardinaux, and L. Lhenry-Robert, Solidification path and phase transformation in super-austenitic stainless steel UNS S31254, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, **529**, 012008 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1088/1757-899X/529/1/012008>