

熔接方法에 따른 AISI 304 및 316L스테인리스鋼 熔接部の 틈腐蝕 舉動

白 新 榮*

The Crevice Corrosion Behavior of AISI 304 & 316L Stainless Steel
Welded by TIG, MIG, CO₂ and SMA

S.Y. Baik*

Abstract

The crevice corrosion behavior on austenitic AISI 304 and 316L stainless steel welded by TIG, MIG, CO₂ and SMA was studied.

The results are as follows: In 10% FeCl₃ solution and natural sea water sampled near Mokpo port, the base metal of 304 stainless steel showed small amount corrosion, whereas 316L stainless steel did not showed any corrosion in the test periods. The weight loss caused by crevice corrosion increased with increasing weld heat input and residual δ ferrite formed in welded part. The corrosion resistance of the welded part was in the order of TIG, MIG, CO₂ and SMA. From this tendency, it is proved that the smaller heat input gives the better corrosion resistance.

1. 緒 論

오스테나이트계 스테인리스鋼(이하 SS)이 海水 분위기에서 사용될 경우 孔蝕과 틈腐蝕 및 應力腐蝕 등의 局部的 損傷을 일으킬 수 있으며 應力腐蝕은 일반적으로 60°C 이상의 온도와 引張應力이 존재하는 곳에 한정되나 孔蝕이나 틈腐蝕은 그 이하의 온도나 應力이 없는 곳에서 발생 할 수 있다는 점에서 사용상 문제가 되고 있다.¹⁾ 이러한 損傷反應은 해양생물, 스라임, 플렌지, 고무링, 가스켓 및 熔接 스래그 등으로 인하여 발생하는 틈

때문에 금속이온, Cl⁻이온 및 산소의 濃度 차이로 틈내의 pH가 낮아지고 濃度差에 의한 Nernst equation 즉, $\Delta E = E_2 - E_1 = (RT/nF) \times \ln(k_2/k_1)$ 과 같은 유도 기전력의 발생에 의해 금속의 不動態 皮膜이 局部的으로 파괴되면 腐蝕 速度는 더욱 가속된다.

틈腐蝕에 대한 지금까지의 研究는 주로 소재 개발 차원에서 素材의 成分 差異,²⁻⁵⁾ 熱處理나 機械加工,^{6,7)} 試驗方法,⁸⁻¹³⁾ 介在物¹⁴⁾ 및 使用條件¹⁵⁾ 등에 관한 것이고 熔接部의 틈腐蝕에 대해서는 약간의 研究¹⁶⁾가 있으나 熔接 方法에 따라서 비교한

* 正會員, 木浦海洋專門大學 機關科, 工博.

Table 1. Chemical compositions of base metal and welding wire.

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
304	0.070	0.45	0.88	0.025	0.012	8.57	18.06	—	Bal.
316L	0.019	0.70	0.94	0.033	0.010	12.14	17.16	2.09	Bal.
316L wire	0.030 max	0.60 max	1.0- 2.5	0.030 max	0.030 max	11.0- 14.0	18.0- 20.0	2.0- 3.0	Bal.

(wt.%)

研究는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 研究에서는 海洋 환경에서 SS 사용량이 많아짐에 대비하여 오스테나이트계 AISI 304 SS와 316L SS를 각각 TIG, MIG, CO₂ 및 SMA 熔接 한 후 인위적으로 제조한 틸에서 발생하는 蝕腐蝕의 舉動을 살펴 보고자 한다.

2. 材料 및 實驗方法

2-1. 母材 및 熔接棒

實驗에 사용한 모재는 국내에서 생산된 오스테나이트계 AISI 304 및 316L SS이며 熔接棒은 미국 McKay사에서 생산된 316L SS wire를 사용하였고 그 化學的 成分은 Table 1 과 같다.

2-2. 熔接 條件

試片은 60×20×2mm의 모재를 Fig. 1과 같이 熔接角 30°의 가로 방향으로 맞대기 熔接하였으며 각 熔接方法別 熔接入熱量은 TIG가 1, 125, MIG 1, 875와 CO₂가 1, 875 및 SMA는 2, 500 joule/cm이었으며 차폐 가스 소모량은 15 l/min로 하였다.

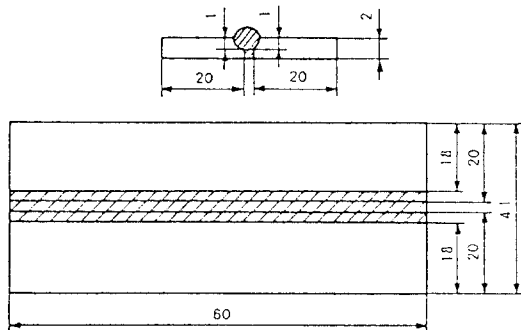


Fig. 1. Detail of weld section(mm).

2-3. 試片 및 틸의 크기

蝕腐蝕에 사용할 試片은 熔接部를 중앙에 두고 40×15×1mm로 절단한 후 표면을 사포지 80, 120, 220, 400, 600 및 1000번으로 습식 연마하고, 틸의 갯수는 8개로서 각 틸의 크기는 길이 60×폭1×길이0.5mm로 하였으며 틸의 재료는 Teflon을 사용하였다.

2-4. 蝕腐蝕 試驗

蝕腐蝕 시험에 사용한 용액은 35°C의 10 wt% FeCl₃ 수용액으로서 준비한 용액을 24 시간 방치한 후 필터지로 여과하여 불용 성분을 제거한 다음 200×150×150mm 크기의 유리 용기내에서 시험하였다. 시편은 72시간 및 120시간 沈漬後 蝕腐蝕에 의한 減量을 mg 단위로 측정하고 부식부위를 光學顯微鏡으로 관찰하였다.

2-5. 페라이트량의 계측

모재 및 각 용접부를 10% 옥살산에서 전류밀도 1A/cm²로 電解 에칭 후 Image Analyzer를 이용하여 δ페라이트량을 계측하였다.

3. 實驗 結果 및 考察

3-1. 10% FeCl₃ 용액에서의 蝕腐蝕

熔接方法 별로 준비한 시편을 35°C의 10% FeCl₃ 용액에서 72시간과 120시간 沈漬하여 蝕腐蝕을 시험한 결과는 Table 2와 같다.

Table 2에서 304 모재는 시험전 14.963g에서 72시간 沈漬後 14.870g, 120시간 沈漬後에는 14.770g으로 熔接을 하지 않은 모재에서 蝕腐蝕에 의하여 각각 0.62%와 1.29% 중량이 감소하였다. 또한 TIG 熔接部에서는 시험전 11.616g에서 72

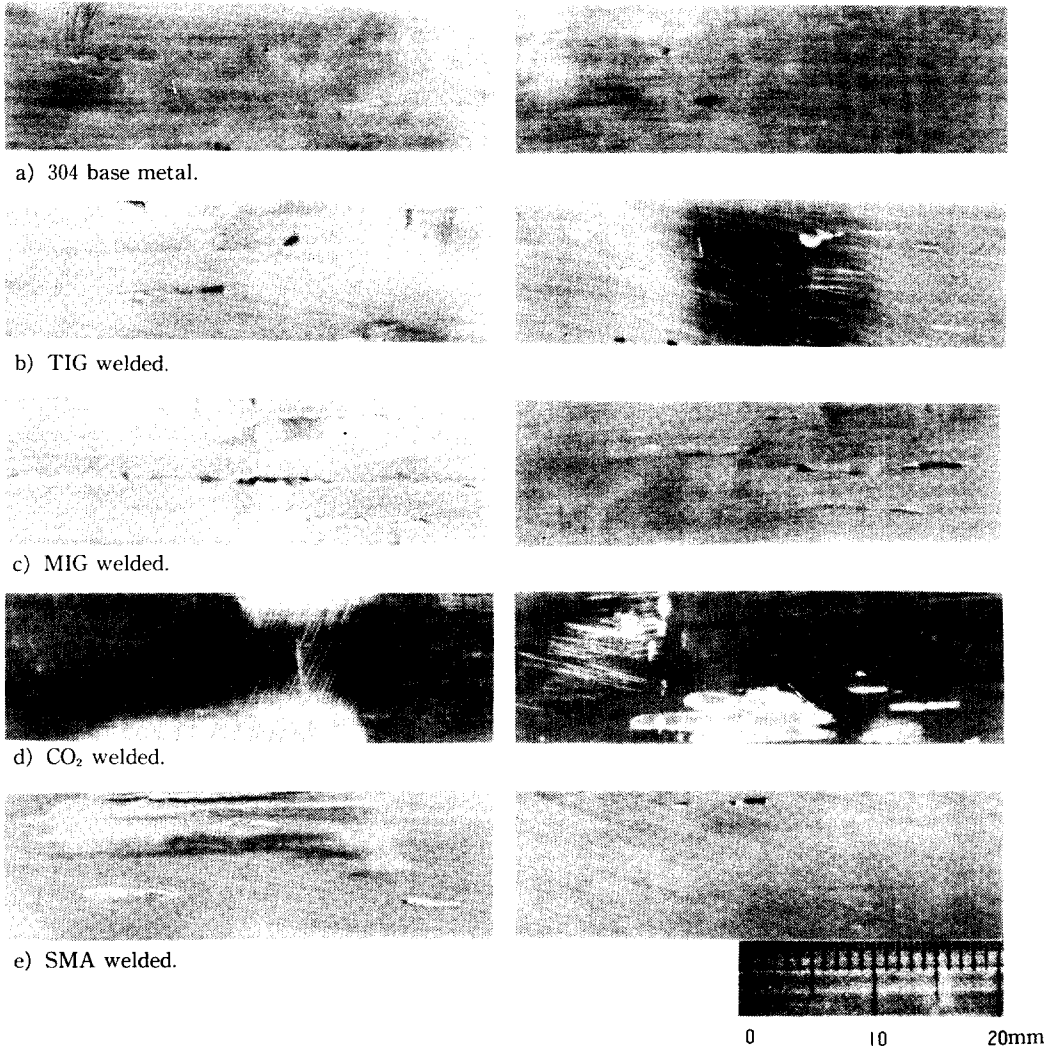


Fig. 2. Crevice corrosion for 304 and welded sections exposed in 10% FeCl₃ solution at 35°C, 120 hrs.

316L SS 母材의 것으로서 시편 표면에 蝕腐이 거의 발생하지 않았으나 b)의 TIG 熔接部는 표면에 부분적으로 蝕腐이 발생되어 있음을 확인 할 수 있으며 c)의 MIG 熔接部에서는 뒷면 상부에 넓은 범위에서 蝕腐이 발생되어 있음을 볼 수 있다. d)의 CO₂ 熔接部에서는 蝕腐 부위가 MIG 熔接部 보다 많아졌다. e)의 SMA 熔接部에서는 蝕腐 부위가 많을 뿐만 아니라 뒷면 下部에 孔蝕이 발생되어 있고 고무줄과 접촉한 모서리 부위에서도 蝕腐이 발생하였음을 확인 할 수 있다. 이와

같이 熔接 方法에 따라 蝕腐의 발생 경향이 다르며 熔接入熱量이 많을수록 蝕腐 발생이 많아지고 316L SS는 304 SS 보다 蝕腐 발생이 더 적음을 알 수 있다.

316L SS계가 304 SS계보다 蝕腐이 적은 것은 Mo를 첨가 함으로서 表面皮膜이 비교적 안정하다는 Harvey 等¹⁹⁾의 研究와 일치하며 또한 316L은 炭素를 적게 함유하므로 銳敏化가 거의 없다고 밝힌 Shinohara²⁰⁾의 보고에서도 뒷받침된다.

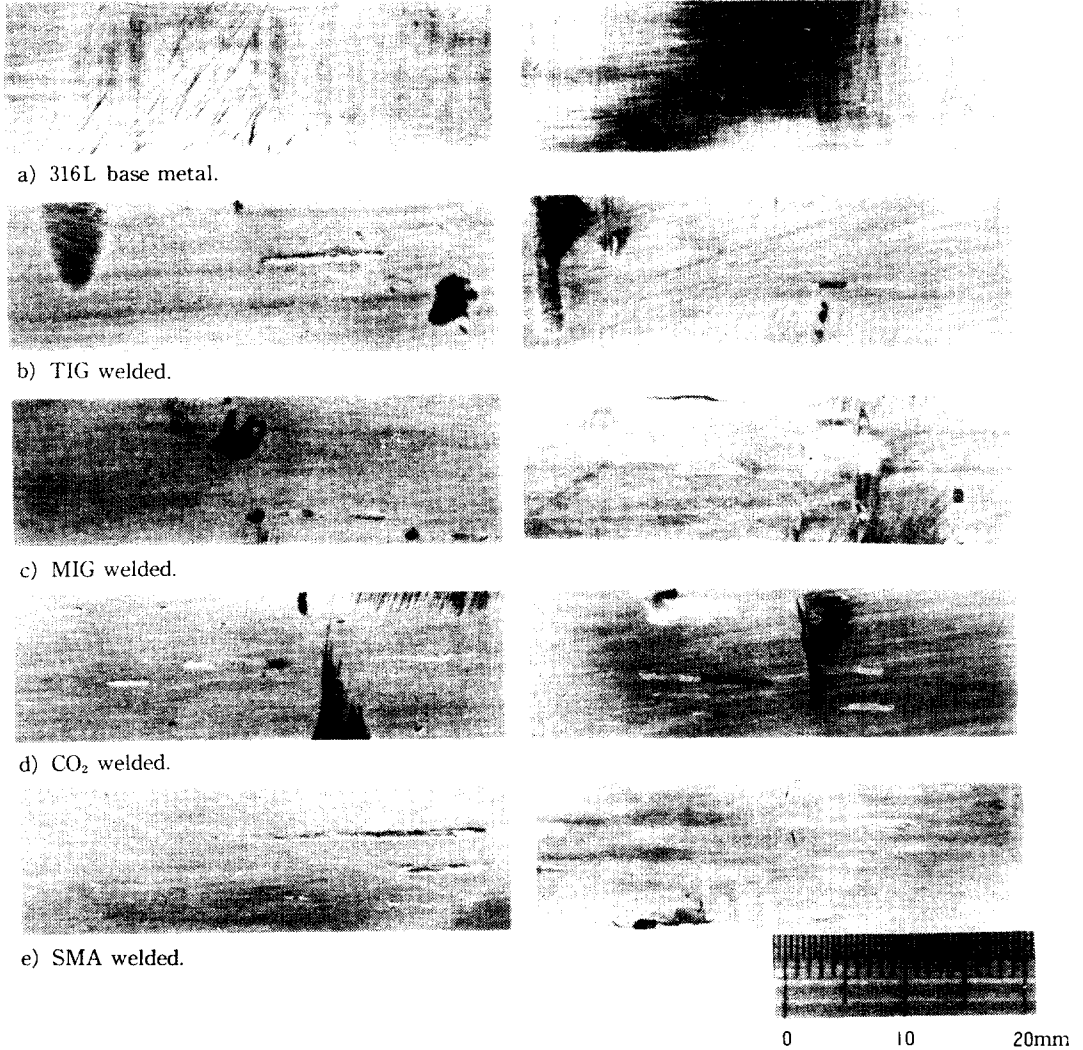


Fig. 3. Crevice corrosion for 316L and welded sections exposed in 10% FeCl₃ solution at 35°C, 120 hrs.

3-3. 自然海水에서의 틈腐蝕試驗

스테인리스 강을 海水에서 사용할때 틈이 형성됨에 따른 腐蝕 정도를 알아보기 위해 목포앞 바다에서 채취한 海水中에서 실시한 틈腐蝕試驗 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서 보는 바와같이 自然海水에 7일간 沈漬한 경우는 304 SS와 316L SS가 모두 부식에 의한 감량이 거의 없으며 60일 沈漬時는 304 모재의 경우가 0.01%, TIG 용접부가 0.03%, MIG 용접부가 0.04%, CO₂ 용접부가 0.08% SMA 용

접부가 0.13%의 중량 감소율을 나타내고 316L SS는 60일간 침지하였을 때 모재가 0.00%, TIG 용접부가 0.01%, MIG 용접부가 0.01%, CO₂ 용접부가 0.03%, SMA 용접부가 0.05%로 중량 감소율이 나타났다. 이와같이 부식에 의한 중량 감소가 적은 이유는 35°C 海水에서 試驗 기간이 짧고 시험 海水의 Cl⁻이 19,000 PPM 정도로 낮기 때문으로 생각된다.

3-4. 基地組織의 銳敏化와 狀態圖

오스테나이트계 SS의 熔接部가 응고할 때 δ페

Table 3. The results of crevice corrosion test in natural sea water sampled near Mok-po port, 35°C(g).

Original		7 Days		60 Days		
(A)		(B)	(A)-(B)	(C)	(B)-(C)	% ¹⁾
304	7.158	7.157	0.001	7.156	0.001	0.01
TIG	6.189	6.188	0.001	6.186	0.002	0.03
MIG	6.751	6.750	0.002	6.746	0.003	0.04
CO ₂	7.564	7.564	0.000	7.558	0.006	0.08
SMA	6.279	6.279	0.000	6.267	0.008	0.13
316L	8.899	8.899	0.000	8.899	0.000	0.00
TIG	7.196	7.195	0.001	7.194	0.001	0.01
MIG	6.572	6.572	0.000	6.571	0.001	0.01
CO ₂	6.568	6.568	0.000	6.566	0.002	0.03
SMA	6.500	6.500	0.000	6.497	0.003	0.04

1). (A)-(C)/(A)×100

라이트상의 생성은 오스테나이트 조직과 혼합조직이 되어 상과 상 사이의 성분적 차이, 계면에너지의 차이 및 이종금속 효과에 의하여 熔接部の 耐蝕性에 큰 影響을 미치게 될 것이다. δ페라이트의 생성과 생성량에 대해서는 Suutala 狀態圖²¹⁾와 Delong 線圖²²⁾로서 추정할 수 있다. Suutala 狀態圖에서 304 SS는 Fe가 약 72%로서 용융 상태에서 응고할때 初晶으로 δ페라이트가 形成되고, 316 SS에서는 Fe가 68%정도로서 初晶은 오스테나이트가 되고 냉각중 δ페라이트가 形成된다. 이와같이 δ페라이트가 形成되면 δ페라이트 組織에는 Cr이 濃化하고 오스테나이트 組織에는 Ni이 濃化한다. 또한 황이나 燐은 주로 페라이트에 偏析하게 되며 페라이트상은 오스테나이트에 비해 電氣的으로 anodic하므로 우선적 腐蝕 부위가 될 것이다. Delong 선도로부터 熔接에 사용한 母材의 Cr 당량과 Ni당량을 계산하면 316L SS는 20.3 및 13.18%로 304 SS는 8.74 및 11.11%이므로 316L SS는 3.5%, 304계는 9% 정도의 δ페라이트가 응고 후 잔류할 것으로 예상된다. 各 熔接部를 10% 옥살산에서 전해 에칭 후 Image Analyzer에 의해 용융 중앙부, 용융중앙부와 용접 경계부 및 熔着部와 母材의 경계부의 δ페라이트 량을 측정할 결과는 Table 4와 같과 같다.

Table 4에서 δ페라이트량은 熔接 方法에 관계없이 Delong 상태도에서 예측한 것보다 훨씬 많이 나타나는데 이것은 각 試片의 두께가 2mm의 薄板이므로 차폐 가스에 의해 빠른 속도로 냉각됨에 따

Table 4. Ferrite contents of welded section.

(area %)

Kind of weld	A	B	C	D	E
304 TIG	13.5	9.5	8.0	8.9	12.8
304 MIG	16.9	14.8	13.2	14.7	15.4
304 CO ₂	17.5	15.6	14.2	15.4	16.9
304 SMA	24.5	18.8	15.3	18.0	25.3
316L TIG	5.8	4.6	4.2	4.8	6.5
316L MIG	8.5	7.6	5.8	7.8	8.4
316L CO ₂	9.4	8.6	6.2	8.3	9.5
316L SMA	14.7	9.3	8.2	9.2	16.7

A : boundary between base metal and weld deposit
 B : middle position of base metal and weld center
 C : fusion center
 D : middle position of base metal and weld center
 E : boundary between base metal and weld deposit

라 고온에서 안정한 상이 상온까지 잔류하기 때문이고 δ페라이트는 熔着 金屬 중앙부보다 熔接 境界부에서 많이 형성 되었는데 이유는 오스테나이트계 SS는 熱傳導度가 낮으므로 境界부가 母材를 통하여 용융 중앙부 보다 빨리 냉각되기 때문으로 생각된다. Delong 선도에서 알 수 있는 바와 같이 동일한 方法으로 熔接하여도 304 SS가 316L SS보다 δ페라이트 생성량이 많고 Table 4에서 보는 바와 같이 熔接 方法별로는 TIG, MIG, CO₂ 및 SMA 순으로 δ페라이트가 많이 잔류하며 熔接 入 熱量이 많을수록 잔류하는 δ페라이트량이 증가함을 확인 할 수 있다. 따라서 용접부는 δ페라이트와 오스테나이트의 혼합 조직이 되며 δ페라이트는

오스테나이트에 비하여 電氣的으로 anodic하므로 金屬間 異種 電池가 형성 될 뿐만 아니라 界面 에 너지의 차이로 δ페라이트와 오스테나이트 경계부 가 우선적 腐蝕 부위가 될것이다. 따라서 304 SS 는 熔接 方法에 따라서 孔蝕 상태가 달라지며 熔接 入熱量이 많아질수록 많은 孔蝕이 발생되고 이 이 유에서 海水에서 點腐蝕 시험결과 腐蝕 量의 증 가를 초래하고 있음을 알 수 있다. 316L SS는 母材의 탄소 함량이 상온에서 고용한도 이내이기 때 문에 粒界에 炭化物이 적게 석출되어 母材의 粒界 銳敏化가 적을 뿐 기타 부식의 경향은 304 SS와 거의 비슷하게 나타나 있다.

4. 結 論

AISI 304 및 316L 오스테나이트계 스테인리스 鋼을 TIG, MIG, CO₂ 및 SMA 方法으로 熔接 을 시행하고 인위적인 틈내에서 熔接 方法에 따른 틈 腐蝕 舉動을 검토한 結果는 다음과 같다.

1. 10% FeCl₃와 自然海水 溶液中 人工으로 제 조한 폭 1mm 깊이 0.5mm 腐蝕 試驗에서 304 SS 母材는 적은량의 點腐蝕을 보이나 316L 母材 는 點腐蝕이 나타나지 않으며 熔接部에서의 腐蝕 에 의한 重量 減少는 熔接 入熱量에 비례하는 경향 이다.

2. 熔接部에서 발생하는 點腐蝕은 熔接 後 殘留 하는 ferrite量이 많을수록 증가하였다.

3. 목포알 바다의 自然海水를 사용한 시험에서 는 60일이 경과하여도 海水의 낮은 腐蝕性 때문에 點 腐蝕에 의한 重量감소는 적었으나 腐蝕 舉動은 10% FeCl₃ 용액에서와 같은 경향이다.

4. 熔接方法別 點腐蝕에 의한 耐蝕性은 熔接入 熱量이 적은 TIG, MIG, CO₂ 및 SMA 熔接 順 으로 나타났다.

References

- 1) Mars G.Fontana and Nobert D.Greene, "Corrosion Engineering", McGraw - Hill International, N.Y. (1982) pp 39-44.
- 2) R.M. Kain, Materials Performance, vol. 23,

- no. 2 (1984) pp 24-30.
- 3) Kazuo Fujiwara et al, Boshoku Gijutsu, vol 31, no.5 (1982) pp 325-331.
- 4) Michael A. Streicher, Materials Performance, vol. 22, no.5 (1984) pp37-50.
- 5) A.P. Bond et al, Materials Performances,vol. 23,no.7 (1984) pp 39-43.
- 6) Hachiro Imai et al, Boshoku Gijutsu, vol.33, no.11 (1984) pp 635-642.
- 7) G. Bombara et al, Surface Technology, vol.18, no.1 (1983) pp 21-33.
- 8) R.K. Rayal et al, Br. Corros. J. vol.18, no.4 (1983) pp 184-186.
- 9) Hiroo Nagano, Research paper of Sumitomo Kinzoku, vol.33, no.1 (1981) pp 15-27.
- 10) A.H. Tuthhill et al, J. Materials for Energy Systems, vol.5, no.4 (1984) pp 205-211.
- 11) Yoshiro Sugie et al, Materials, vol.33, no.369 (1982) pp 736-741.
- 12) Hachiro Imai, Surface Technology of Metal, vol.39, no.12 (1988) pp 764-771.
- 13) Robert M.Kain et al, "Laboratory Corrosion Test and Standard" ASTM STP 866 (1983) pp 299-323.
- 14) Kikuo Takizawa et al, Surface Technology of Metal, vol.36, no.7 (1985) pp 9-15.
- 15) Toshio Fukuzuka et al, Materials, vol.31, no. 349 (1980) pp 1012-1017.
- 16) L.S. Redmerski et al, Materials Performance, vol.22, no.6 (1983) pp 31-39.
- 17) S.Y. Baik, K.H. Kim, J. Korean Soc. of Marine Engineers, vol.14, no.1 (1990) pp 83-90.
- 18) S.Y. Baik, K.H. Kim, J. of Corrosion Soc. of Korea, vol.19, no.1 (1990) pp 3-10.
- 19) Harvey. P. Hack, Materials Performance, vol. 21, no.6 (1983) pp 24-30. 212
- 20) O. N. Shinohara, Boshoku Gijutsu, vol.30, no.4 (1981) pp 218-226.
- 21) N. Suutala et al, Met. Trans vol.118, (1987) pp 717-719.
- 22) W.T. Delong, Metcal Hand Book 9th Ed., vol. 3 (1980) p 51.