

오스테나이트계 스테인리스강 용접부의 공식저항성을 위한 합금설계에 관한 연구

변경일* · 정호신** · 성상철*

A Study on Alloy Design for Improving Pitting Resistance of Austenitic Stainless Steel Weld under Ocean Water Atmosphere

K.I. Byun*, H.S. Jeong** and S.C. Seong*

Key Words : Anstenitic stainless steel(오스테나이트계 스테인리스강), Pitting corrosion(공식), Passivity(부동태), Solidification mode(응고모드), GTAW(가스 텅스텐 아크용접), Electrochemical test(전기화학 실험), Pitting potential(공식전위)

Abstract

The base metal and weld metal of alloy designed austenitic stainless steels were electrochemically tested in artificial sea water. Pitting resistance of 14 different stainless steels was evaluated by measuring pitting potential. The effect of alloy element to pitting potential was evaluated by changing chromium, nickel, sulfur content. The site of pitting initiation was observed by optical microscope.

As a result of electrochemical test, pitting resistance of weld metal was higher than base metal, and rapidly cooled weld metal has higher pitting potential than slowly cooled weld metal. In case of primary δ -ferrite solidification, pitting potential was increased, but residual δ -ferrite was detrimental to pitting resistance. Chromium was more effective to pitting resistance than nickel, and sulfur was very detrimental element to pitting resistance.

1. 서 론

스테인리스강은 내식성이 뛰어난 재료로서 각종 부식환경에 널리 사용되고 있다. 각종의 Cr합금과 스테인리스강은 부동태 피막을 생성하여 여러 환경 하에서의 내식성이 우수하다. 그 중에서도 특히 오스테나이트계 스테인리스강은 다른 강종에 비해 공식저항이 우

수한 편이지만, 해수환경에서는 각종의 부식문제가 생길 수 있다. 특히 해수환경에서 사용될 경우에는 여러 가지 형태의 심각한 국부부식을 일으켜 커다란 손상을 입힐 수가 있다. 해수에는 약 3.5%의 NaCl이 함유되어 있고 이 정도의 NaCl을 포함한 용액에서는 금속의 부식속도가 매우 크다.

스테인리스강은 해수 분위기 하에서 자체적으로 틈새를 형성하여 소위 틈부식의 자기개시형태인 공식을

* 1999년 7월 19일 접수

* 학생회원, 부경대학교 재료공학과 대학원

** 정회원, 부경대학교 재료공학부

정호신 : hsjeong@pine.pknu.ac.kr

일으킨다. 어떠한 이유로든 스테인리스강 표면의 어떠한 점의 용해속도가 순간적으로 높아지게 되면 Cl⁻이온이 이 부분으로 이동하게 되고, Cl⁻이온은 금속의 용해를 촉진시키기 때문에 이 점은 더욱 빠른 속도로 부식된다. Pit는 자동촉매과정, 자기증식과정을 통해 금속 내부로 뚫고 들어간다. 따라서 이러한 Cl⁻이온은 부동태피막을 파괴하는 부식촉진제로서 작용하게 되며 그리하여 pit 내부에서는 국부적으로 심한 손상을 입게 된다.

부동태 보호피막이 존재함에 따라 내식성이 확보될 수 있는 스테인리스강은 공식에 민감하며 특히 Cl⁻이온을 함유하고 있는 해수 분위기에서는 공식 발생이 심각하게 된다. 이러한 공식은 그 진행속도가 대단히 빠르기 때문에 비교적 짧은 시간에 금속 내부로 진행되어 재료의 손상을 초래하게 된다.

오스테나이트계 스테인리스강은 용접성이 양호한 재료로 알려져 있지만 용접금속은 모재와는 조직이 달라질 수 있을 뿐 아니라 국부적으로 화학 조성에 차이가 있기 때문에 모재의 공식저항과 용접금속의 공식저항에는 차이가 존재할 수 있다. 그러나 현실적으로 모재와 용접금속의 공식저항에 대한 차이를 규명한 연구는 그 예가 매우 적은 실정이다. 이러한 측면에서 본 연구에서는 오스테나이트계 스테인리스강 모재 및 용접부의 공식저항성의 비교평가와 더불어 용접시의 냉각속도의 영향을 평가하고, Cr_{eq}/Ni_{eq}값의 변화에 기인하는 초정응고상의 차이에 따른 공식저항성을 평가하고자 하였다. 특히 초정 γ 로 응고할 경우에 비해 초정 δ 로 응고할 경우에는 응고조직의 계면에 불순물 원소인 S, P 등의 원소가 농축될 가능성이 적어지므로 응고균열 감수성이 매우 낮다는 연구결과를 저자 중의 일인이 보고한 바 있다¹⁻³⁾. 이와 같은 측면에서 초정응고상의 변화에 따라 공식저항에 차이가 나타날 수 있기 때문에 공식 저항성에 미치는 초정응고상의 영향과 δ -페라이트 함유량을 Cr_{eq}/Ni_{eq}값과 대응하여 고찰할 필요가 있다.

미시조직의 관점에서 황화물을 비롯한 각종의 개재물⁴⁾이나 δ -페라이트⁵⁾가 pit 생성 개시점으로 작용한다고 알려져 있다. 뿐만 아니라 탄화물 주위의 Cr 결핍역, σ 상 또는 κ 상 주위의 Cr, Mo 결핍역들도 공식이 발생되기 쉬운 장소이다. 그 중에서도 스테인리스강이 염화물을 포함한 수용액내에 있을 때는 MnS가 활성양극으로 작용하여 공식저항에 나쁜 영향을 미친다. 이러한 MnS는 용접에 의해 형상이 달라지고, 형상에 따라서도 공식저항에 미치는 영향이 달라질 수 있다. 따라서 본 연구에서는 MnS의 양, 형상 및 분포 상태에 따라 오스테나이트계 스테인리스강의 공식저항성

의 변화도 고찰할 필요가 있는 등 화학조성, 초정응고상, 용접성 및 개재물에 의한 종합적인 영향을 고찰하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험재료

본 실험에 사용한 오스테나이트계 스테인리스강은 Cr과 Ni의 함유량의 총량을 약 27%로 조절하여 각각 초정 γ 또는 초정 δ 로 응고를 시작한 경우, 응고중 3상 공존 영역(L+ γ + δ)을 통과한 경우와 그렇지 않은 경우, 상온에서 오스테나이트 단상으로 된 경우와 잔류 페라이트가 존재하는 경우로 되도록 하였다. Cr과 Ni 함유량을 단계적으로 변화시켜 Cr_{eq}와 Ni_{eq}을 단계적으로 변화시켰고 C, Si, Mn은 각각 0.06%, 0.5%, 1.0%를 목표로 진공용해하였다. 진공용해 후 강괴를 열간압연하여 두께 12mm의 판재로 하였다. 또 압연 종료온도는 950℃로 하였으며, 열간압연 종료 후 1050℃에서 고용화 열처리하였다. 시험편 No.1~No.7은 유황 함유량 약 0.009%의 저유황재, 시험편 No.A~No.G의 경우는 유황 함유량 약 0.026%의 고용화재로서 유황의 함유량을 2가지로 변화시켰다. 진공용해 제조한 14종의 재료의 합금조성과 그 합금성분에 따른 Cr_{eq}/Ni_{eq}값을 Table 1에 나타내었다. 이 표 중의 Cr_{eq}/Ni_{eq}값은 Schaeffler 당량식에 의해 구한 값이다.

2.2 GTAW

본 실험에서는 열간 압연된 두께 12mm의 모재강판을 GTAW 직류 정극성으로 autogenous 용접하여 총 3 pass로 용접하였으며, 용접조건은 Table 2와 같다. 냉각조건은 용접용 강판의 두께의 약 2/3 정도를 수중에 침지한 상태에서 용접함으로써 냉각속도를 빠르게 하여 급랭시킨 경우와 용접후에 공랭하여 서냉하는 경우로 하여 냉각속도를 두 가지로 조절하였다. 공식저항시험용의 시험편은 두께 5mm, 직경 15mm의 disc 형상으로 가공하였고, 용접재의 경우에는 용접선의 수평방향으로 용접금속부만을 취하여 용접재의 시험편으로 하였다.

2.3 전기화학실험 및 현미경 조직

시험편의 해수중에서의 공식 저항성을 평가하기 위하여 Potentiostatical Polarization Tester를 이용

Table 1 Chemical Composition of Vacuum Melt Stainless Steels

Specimen No.	Elements, wt%											
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	H(ppm)	O(ppm)	N	Cr _{eq} /Ni _{eq}
1	0.056	0.510	0.990	0.001	0.008	14.16	12.63	0.020	3.1	42	0.007	0.996
2	0.058	0.510	0.990	0.001	0.009	15.20	11.66	0.020	3.1	46	0.009	0.145
3	0.056	0.510	0.980	0.001	0.008	16.13	10.66	0.023	3.8	36	0.010	1.317
4	0.056	0.500	0.970	0.001	0.009	16.67	10.14	0.023	3.0	39	0.008	1.416
5	0.063	0.500	0.960	0.001	0.008	17.18	9.63	0.024	2.0	19	0.010	1.494
6	0.060	0.510	0.980	0.001	0.008	17.68	9.17	0.023	2.5	40	0.009	1.605
7	0.056	0.510	0.960	0.001	0.008	19.14	7.65	0.017	2.8	43	0.008	2.029
A	0.060	0.520	0.970	0.001	0.024	14.26	12.61	0.015	2.8	38	0.006	1.010
B	0.060	0.520	0.990	0.001	0.026	15.22	11.68	0.016	2.3	42	0.008	1.145
C	0.060	0.520	0.980	0.001	0.026	16.15	10.7	0.017	2.6	28	0.007	1.303
D	0.060	0.520	0.980	0.001	0.026	16.67	10.18	0.011	3.2	32	0.008	1.399
E	0.061	0.520	0.990	0.001	0.026	17.18	9.68	0.017	2.8	34	0.007	1.496
F	0.060	0.520	0.980	0.001	0.026	17.68	9.17	0.015	2.4	40	0.009	1.611
G	0.060	0.510	0.990	0.001	0.024	19.30	7.70	0.015	2.8	40	0.010	1.997

하여 공식전위를 측정하였다. 양극분극곡선에서 부동태 영역에서 급격히 활성태 영역으로 변하는 지점의 전위값을 공식전위로 하였다.

Table 3에 전기화학 실험조건을 나타내었다. 사용된 시험용액으로는 ASTM D1141의 규정에 따라서 인공해수를 제조하였고, 인공해수의 성분은 Table 4와 같다.

Disc형상으로 가공한 시험편은 사포를 이용하여 #1500까지 연마하여 5분간 아세톤 중에서 초음파 세척한 후, 증류수에서 5분간 다시 초음파 세척하였다.

전기화학실험시에는 전해액을 고순도 질소가스로 약 30분간 탈기시켜 용존산소를 충분히 제거한 후 실험을 시작하였고, 실험 중에도 계속 탈기하였다.

또한 각 시험편의 응고과정의 차이에 따른 응고 초정상의 규명과 아울러 δ-페라이트의 관찰 및 용접속도에 따른 조직의 변화를 광학현미경으로써 관찰하였고, 모재 및 용접금속에서의 각종 석출물들의 형태와 조성을 SEM사진과 면분석, 선분석을 통하여 확인하였다. 또 전기화학실험 종료후의 시험편을 재 연마 및 에칭하여 모재와 용접재에서의 pit 개시점을 관찰하였다.

Table 2 Welding Condition

Welding Method	GTAW (D.C.S.P.)
Travel Speed	25 cm/min
Welding Current	175 A
Tip Clearance	3 mm
Shielding Gas	Ar (15 l/min)
Cooling condition	Air Cooling
	Rapid Cooling

Table 3 Condition of Electrochemical Test

Potentiostat	Eg&G 273
Test Solution	Artificial sea water
Test Temperature	30±1℃
Reference Electrode	Saturated Calomel Electrode
Counter Electrode	Carbon Electrode
Scan Rate	20 mV/min
Initial Potential	-100 mV (open circuit)
Condition Time	15 min

Table 4 Chemical Composition of Artificial Sea Water

Compound	NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	NaF
Content(g/l)	24.530	5.200	4.090	1.160	0.695	0.201	0.101	0.027	0.003

3. 실험결과 및 고찰

3.1 초정응고상 및 현미경 조직

Fig. 1은 73%Fe인 경우의 절단 단면 상태도를 제작하여 본 연구에서 진공용해하여 제조한 시험편의 화학조성의 응고과정을 개괄적으로 파악하기 위하여 절단 단면 상태도상에 플롯한 것이다. 이 그림에서 대체적인 응고과정을 파악할 수 있으며, 이 상태도로부터 판단하는 한 시험편 No.1과 No.A는 초정 γ 로 응고하여 γ 단상으로 응고가 종료되는 경우이고, 시험편 No.2, No.3, No.B, No.C의 경우는 초정 γ 로 응고하여 3상 공존영역을 거친 후 $\gamma+\delta$ 2상영역을 통과하여 고상변태에 의해 최종적으로 γ 단상으로 응고하는 경우이다. 또 시험편 No.4와 No.D는 초정 δ 로 응고하여 3상영역을 거친 후 $\gamma+\delta$ 2상영역을 거친 후 고상변태에 의해 γ 단상으로 되는 경우이고, 시험편 No.5~7, No.E~G의 경우는 초정 δ 로 응고한 후 3상영역을 거치지 않고 $\gamma+\delta$ 의 2상영역을 거쳐 응고하여 상온에서 δ 가 존재하는 경우이다. 이와 같은 상태도상의 응고과정의 고찰과 동시에 광학현미경조직을 조사한 결과, 시험편 No.1~4, No.A~D는 상온에서 오스테나이트 단상조직이었고, 시험편 No.5~7, No.E~G는 상온에서 δ -페라이트가 잔류하였다. δ -페라이트 함유량을 점산법(point counting method)으로 측정된 결과 시험편 No.5와 No.E의 경우 2.1%, 시험편 No.6과 No.F의 경우 4.2%, 시험편 No.7과 No.G의 경우 11.2%가 존재하였다. 모재의 경우는 No.6과 No.F의 경우 0.43%, 시험편 No.7과 No.G의 경우 10.0%의 δ -페라이트가 존재하였다.

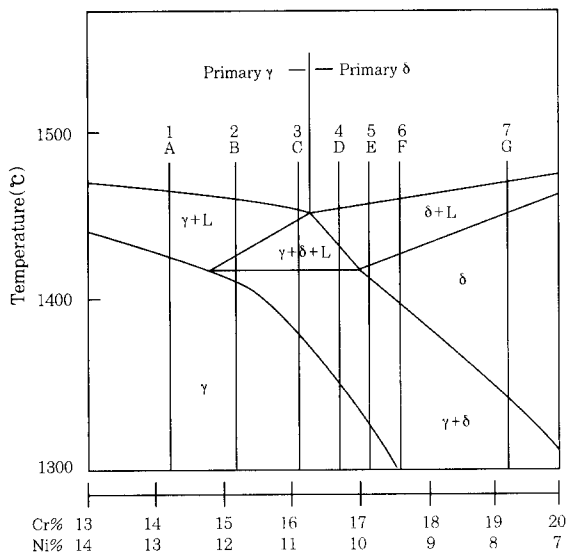


Fig. 1 Pseudo-binary diagram for Cr and Ni with 73%Fe

3.2 모재와 용접재의 공식전위

Fig. 2에 시험편 No.1의 모재와 용접재의 분극곡선을 비교하여 나타내었다. 시험편 No.1은 0.008%S의 저유황재로서 모재보다 용접재의 공식전위가 높음을 알 수 있다. 이 결과로부터 알 수 있는 바와 같이 용접시의 냉각속도가 빨라질수록 공식전위값이 크고 또한 모재에 비해 준안정 pit의 발생이 훨씬 적어짐을 알 수 있다. 따라서 모재와 용접재를 분극실험한 결과 전체적으로 모재의 경우보다 용접재의 경우가 공식전위가 더 높아 공식저항성이 더 향상되는 것을 알 수 있었다.

Photo 1과 Photo 2는 시험편 No.A의 모재와 용접재의 SEM사진이다. Photo 1의 모재에서는 MnS가 결정립내에서 압연방향으로 길게 연신된 형태로 존재하나, 용접재의 경우 급열, 급랭의 용접열사이클에 의해 상당량 고용되거나 Photo 2와 같이 구상화되어 구형상으로 존재함을 알 수 있다.

스테인리스강중의 MnS 개재물은 이질적인 계면면적을 증가시키는 결과, 공식 site로 작용할 수 있으며 그 결과 공식저항에 아주 해로운 요소로서 작용할 수 있고, 그 중에서도 특히 길게 연신된 형태의 MnS의

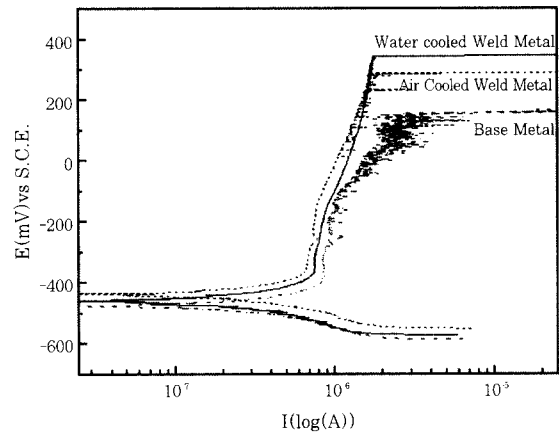


Fig. 2 Polarization curve of specimen 1

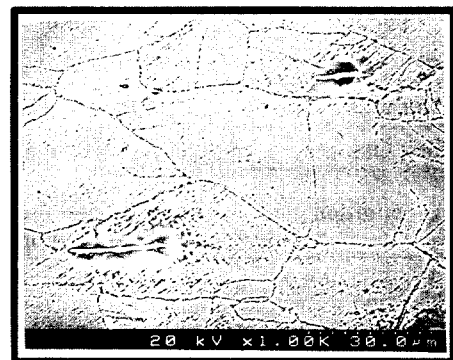


photo. 1 Morphology of MnS in base metal (specimen A, $\times 1000$)



photo. 2 Morphology of MnS in weld metal (specimen A, ×4000)

경우에는 더욱 더 계면면적을 확대하는 결과를 초래하므로 공식저항에 해로운 인자로 작용할 수 있다. 따라서 용접에 의해 MnS가 길게 연신된 형상에서 구상으로 바뀌는 형상 변화와 용융 재응고에 의한 분율감소에 기인하여 용접재가 모재보다 공식저항이 증가하는 것으로 사료된다.

3.3 용접시의 냉각속도에 따른 공식전위

용접 후 공랭한 용접재와 시험편을 부분적으로 수중에 침지하여 용접하여 급랭시킨 용접재의 공식전위를 비교함으로써 용접시의 냉각속도에 따른 공식전위의 변화를 조사한 결과 급랭된 용접재가 서냉된 용접재보다도 공식전위가 전체적으로 향상되는 경향을 보였다.

Fig. 2에는 모재와 함께 냉각속도에 따른 공식전위를 비교한 것이다. 서냉한 경우에 비해 급랭한 경우 공식전위가 더 높음을 알 수 있다.

Photo 3과 Photo 4는 시험편 No.A의 용접 후 서냉한 경우와 급랭한 경우의 용접재의 조직사진이다. 결정립 면적을 측정 한 결과 서냉한 용접재의 평균결정립 면적은 $251.04 \mu\text{m}^2$ 이었고, 급랭한 경우는 $158.37 \mu\text{m}^2$ 이었다. 이 사진으로부터 급랭한 경우와 서냉한 경우 결정립의 크기에 현저한 차이가 있고, 공식전위는 결정립이 미세할수록 더 높아짐을 알 수 있다. 이러한 공식전위의 증가는 결정립이 미세화됨에 따라 전체 결정립계의 면적이 증가하여 결정립계에 편석하기 쉬운 인이나 황과 같은 불순물이 더 넓게 분산되어 공식전위가 높아지는 것으로 사료된다.

3.4 유황의 함량에 따른 공식전위비교

MnS-H₂O-Cl-계에서의 전위-pH의 관계를 Fig. 3에 나타내었다⁶⁾. 이 그림에서 MnS의 용해 거동을 잘 알 수 있다. 예를 들어 MnS는 pH 4.8에서 13.8

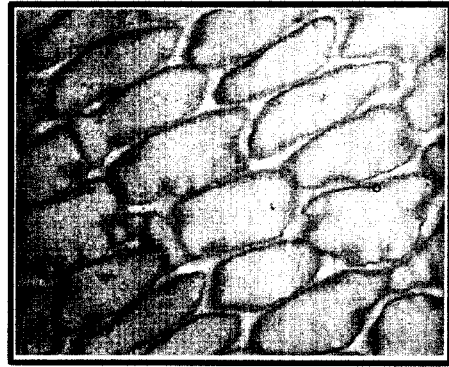


Photo. 3 Slowly cooled specimen A (×1000)

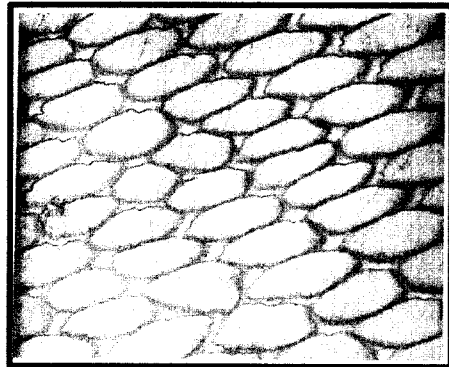


Photo. 4 Rapidly cooled specimen A (×1000)

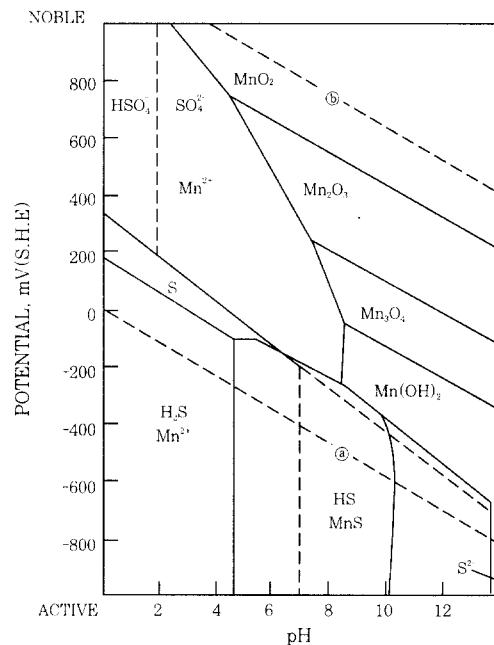


Fig. 3 Potential-pH diagram for MnS-H₂O-Cl-system⁶⁾

사이 존재한다(본 실험에서 사용한 시험용액의 경우는 pH 7.31이다). pH 값이 4.8 이하인 경우, MnS는 용해되어서 H₂S와 여러 가지의 망간 이온을 형성할 수 있다. 또 pH 4.8~13.8에서의 MnS도-

100mV의 전위값 이상에서는 분해되어 용해된다. 이와 같은 사실에 비추어 MnS 개재물은 염화물을 함유하는 수용액중에서는 스테인리스강 표면에 활성적인 양극 site로 작용할 수 있다는 것이다. 따라서 고유황재의 경우가 저유황재에 비해 훨씬 공식전위가 낮아지게 될 것으로 생각된다.

Fig. 2에서는 저유황재의 모재와 용접재사이의 공식전위를 비교하였지만 고유황재에서의 모재와 용접재와의 공식전위의 차이는 더욱 확연히 드러났다. 이러한 경향은 이 두 시험편 뿐 아니라 실험한 전체 시험편에서도 뚜렷이 나타났다. 그리고 이 그래프에서 나타나듯이 모재의 분극곡선의 경우 임계공식전위에 도달하기전 pit가 발생되었다가 다시 부동태화되는 준안정 pit(metastable pit)가 반복하면서 발생되나 용접재의 경우에는 그런 준안정 pit가 잘 발생하지 않고 비교적 안정된 부동태 영역을 가지고 있었다.

Photo 5는 공식 실험후의 시험편 No.A의 모재에 존재하는 pit 주위의 개재물을 면분석한 것으로 이 개재물은 MnS계임을 알 수 있다. 또한 MnS 주위의 미소한 석출물을 선분석한 결과가 이 사진의 (d)로서 이러한 석출물은 Cr 탄화물계인 것으로 사료된다. 따라서 MnS와 함께 Cr 탄화물도 복합적으로 pit site가 될 수 있음을 확인할 수 있었다.

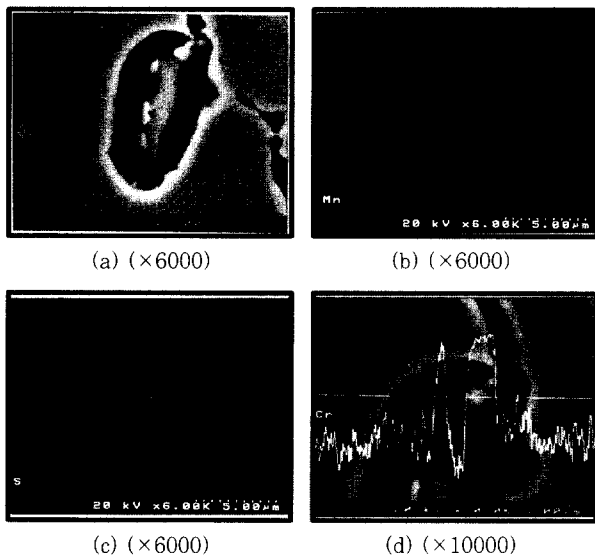


Photo. 5 MnS with mapping analyses and Cr carbide with line profile analysis (specimen A)

Fig. 4는 저유황재 시험편 No.1과 고유황재 No.A의 분극곡선을 종합하여 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 유황 함유량에 따라 공식전위에 상당한 차이가 존재하고, 유황 함유량이 적은 쪽이 공

식전위가 높음을 알 수 있다.

이상과 같은 결과로부터 MnS에 기인하는 오스테나이트계 스테인리스강의 공식저항의 저하를 막기 위해서는 MnS의 양을 줄이고 그 형상을 제어하는 것이 유효함을 알 수 있다.

STS 304의 표면을 laser 용융함으로써 강재의 표면에 존재하는 MnS가 laser 용융에 의해 제거되어 공식저항이 향상되었다는 보고도 있고⁷⁾, 스테인리스강 자체에 손상을 주지 않고 단지 MnS만을 제거하는 부동태화처리(50% nitric acid, 2% sodium dichromate, 50℃, 30min)에 의해 공식저항을 향상시킬 수 있다는 보고도 있다⁸⁾. 또 다른 방법으로는 합금설계시에 Mn의 함량을 줄이거나, Ce과 같은 희토류 원소를 첨가하여 황화물계 개재물의 분율과 형상을 구상으로 제어함으로써 공식전위가 향상된다는 연구 결과도 있다⁸⁾.

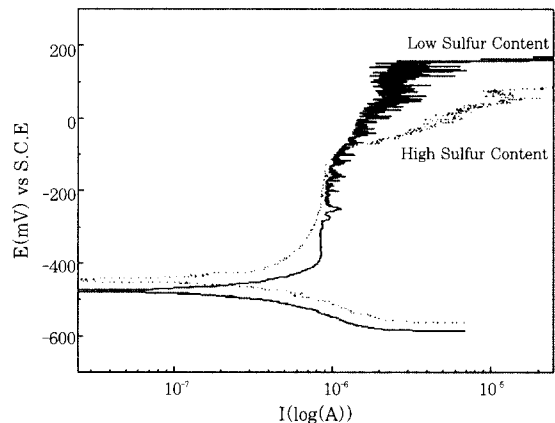


Fig. 4 Polarization curve of specimen 1 and A

3.5 Cr_{eq}/Ni_{eq}값의 변화에 따른 공식전위

Fig. 5는 공랭한 용접재의 Cr_{eq}/Ni_{eq}값의 변화에 따른 공식전위의 변화를 나타낸 것이다. 고유황재의 경우에는 약간의 산포는 존재하지만 Cr_{eq}/Ni_{eq}값이 커질수록 공식전위가 커지는 경향이 있음을 알 수 있다. 이에 반하여 저유황재의 경우에는 Cr_{eq}/Ni_{eq}값의 변화에 따른 공식전위의 차이는 그다지 크지 않음을 알 수 있다.

Fig. 6은 시험재의 일부를 수중에 침지하여 용접하므로써 급랭시킨 경우의 공식시험결과로서 공랭재의 시험결과에 비해 산포는 큰 편이지만 전반적으로 공랭한 경우에 비해 공식전위가 큼을 알 수 있다. 또한 예외적인 경우도 있지만 저유황재의 공식전위값이 고유황재의 공식전위값보다 커지는 경향을 나타내고 있다. 전체적으로 Cr_{eq}/Ni_{eq}값이 증가함에 따라 공식전위가

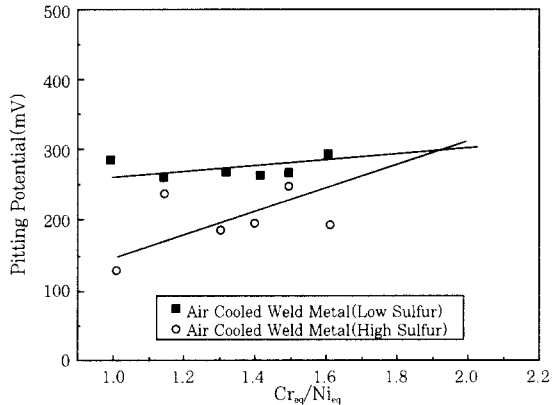


Fig. 5 Variation of pitting potential for air cooled weld metal with Cr_{eq}/Ni_{eq}

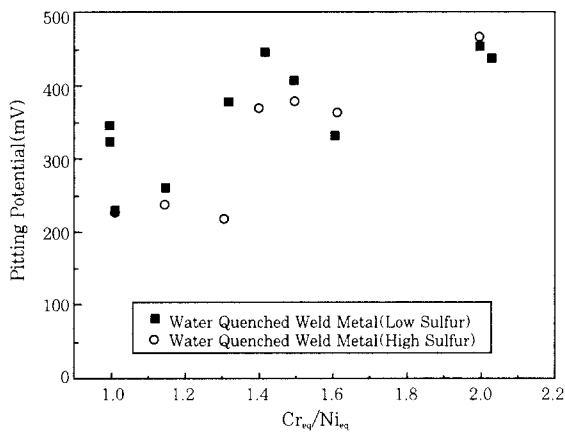


Fig. 6 Variation of pitting potential for water cooled weld metal with Cr_{eq}/Ni_{eq}

상승되고 급랭한 경우, 서냉한 경우에 비해 공식전위가 급격히 증가하는 경향이였다.

일반적으로 Ni, Cr 두 원소 모두 공식저항을 증가시키고 공식전위를 더 noble한 방향으로 이동시키는 원소로 알려져 있고, 본 실험결과로부터 알 수 있는 바와 같이 Cr_{eq}/Ni_{eq} 값의 증가 즉 페라이트 안정화 원소인 Cr 함유량의 증가에 따라 공식전위가 커지는 것으로부터 공식전위의 향상에는 Ni보다 Cr이 더 효과적인 것으로 사료된다.

서냉한 용접재와 급랭한 용접재 모두 Cr_{eq}/Ni_{eq} 값이 작을 경우에는 저유황재와 고유황재의 공식전위의 차이가 크나 Cr_{eq}/Ni_{eq} 값이 증가함에 따라 그 차이가 점점 감소하는 경향을 나타내고 있다. 그 이유는 Cr_{eq}/Ni_{eq} 값이 0.996~1.416(시험편 No.1~4, No.A~D)에서는 조직이 오스테나이트 단상이나, Cr_{eq}/Ni_{eq} 값이 1.494~2.029(시험편 No.5~7, No.E~G)에서는 δ -페라이트가 존재하기 때문인 것으로 사료된다. 즉 오스테나이트 단상일 경우에는 덴드라이트 사이에서 pit가 발생하나 δ -페라이트가 존재할

때는 이러한 δ -페라이트가 pit 발생위치로 작용하는 경향이 있다. 따라서 Cr_{eq}/Ni_{eq} 값이 적은 오스테나이트 단상일 경우 덴드라이트 사이에 불순물 농도가 훨씬 높은 고유황재가 저유황재보다 공식전위가 훨씬 떨어지나, Cr_{eq}/Ni_{eq} 값이 증가하여 δ -페라이트가 존재할 때는 저유황재나 고유황재 모두 δ -페라이트도 pit 생성위치로 작용하여 공식전위의 차이가 감소하게 된다고 사료된다.

Photo 6와 Photo 7의 pit 생성위치의 관찰로부터 알 수 있는 바와 같이 용접재에서의 이러한 사항은 수지상정 사이의 경계부와 δ -페라이트에서 우선적 pit가 발생될 수 있다는 것으로부터 확인될 수 있는 것이다. 한편 모재에서의 pit를 관찰한 결과, 대부분 결정립계와 3중점에서 pit가 개시되는 것을 관찰할 수 있었다.

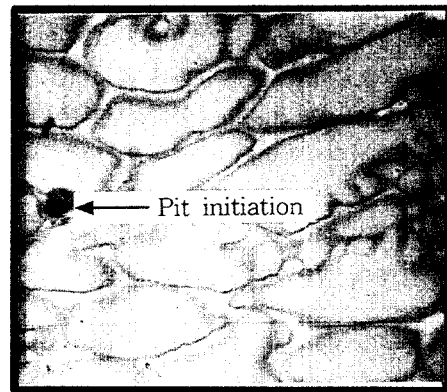


Photo. 6 Pit initiation at interdendrite (specimen 1, $\times 1000$)

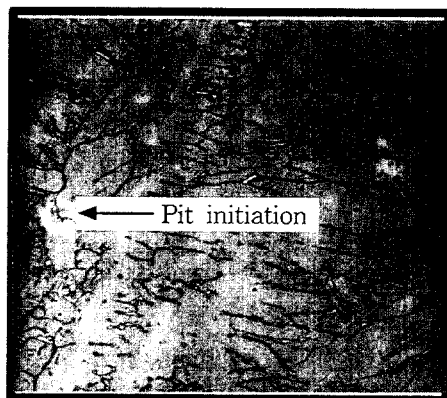


Photo. 7 Pit initiation at δ -ferrite (specimen 7, $\times 1000$)

3.6 응고모드에 따른 공식전위

Fig. 7은 급랭한 용접재와 모재의 공식전위와 Cr_{eq}/Ni_{eq} 값 사이의 관계를 나타낸 것이다.

용접재의 공식전위의 변화를 보면, 초정 γ 로 응고한

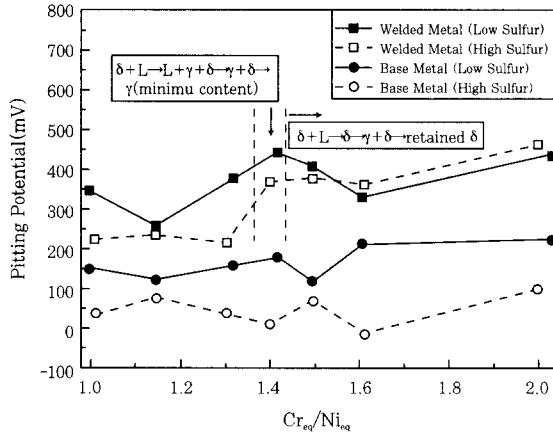


Fig. 7 Variation of pitting potential for base metal and water cooled weld metal with Cr_{eq}/Ni_{eq}

경우(시험편 No.1~3, No.A~No.C)에는 비교적 낮은 공식전위값을 가지나, 초정 δ 로 응고하여 3상공존 영역을 거쳐 응고하여 상온에서 δ -페라이트 함유량이 매우 적은 경우(시험편 No.4와 No.D)에는 높은 공식전위값을 가졌다. 이러한 결과는 오스테나이트에 비해 페라이트가 인이나 황과 같은 불순물의 고용도가 훨씬 높기 때문에 초정 δ 로 응고하는 경우에는 초정 γ 로 응고하는 경우에 비해 높은 공식전위값을 가진다고 사료된다.

또한 연구자의 또 다른 연구결과¹⁻³⁾에 의하면 초정 δ 로 응고하는 경우에는 응고균열의 감수성이 낮아지며 극저온에서의 인성도 양호하다.

한편 상온에서 δ -페라이트가 존재하는 저유황재의 용접재(시험편 No.5, 6)는 pit site가 되는 δ -페라이트 함유량이 증가함에 따라 공식전위가 감소하게 된다. 이러한 δ -페라이트는 그 자체가 pit site가 되어 공식 저항성을 저하시킬 뿐 만 아니라 고온에서 장시간 유지할 경우에는 σ 상으로 변태하여 충격특성을 저하시킴과 아울러 Cr결핍역을 형성하여 부식저항에 악영향을 미칠 수 있다. 그러나 고유황재의 용접재의 경우에는 상온에서의 δ -페라이트의 양과는 별 상관없이 초정상에 의존하는 경향을 보였고, 모재의 공식전위는 초정상 및 미세조직과는 큰 연관성을 가지지 않았으며 전체적으로 용접재보다 낮은 공식전위를 가지면서 저유황재와 고유황재 사이에는 뚜렷한 공식전위의 차이가 존재하였다.

반면 Cr 함량이 어느 임계값을 넘어서면(시험편 No.7과 No.G) 이러한 δ -페라이트에 의한 공식저항의 감소보다 Cr에 의한 공식저항성의 향상 효과가 더 크게 작용함으로써 공식전위가 증가하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

초정응고상이 상이한 14강종의 오스테나이트계 스테인리스강의 용접부와 모재를 인공해수중에서 부식 실험하여 공식특성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 용접재의 경우 모재보다도 전체적으로 공식전위가 높았고, 용접재에서는 비교적 안정된 부동태 영역을 가지고 있었다. 이것은 pit site가 되는 MnS가 압연방향으로 길게 연신된 형태로부터 용접에 의한 구상화 및 MnS의 용접에 의한 고용화 효과에 기인하는 것이다.

(2) 급랭시킨 용접재의 경우가 용접후 공랭하여 서냉한 용접재에 비해 공식전위가 더 높았으며, 이것은 급랭에 의해 결정립계의 면적이 증가하여 결정립계에 우선적으로 편석하기 쉬운 인이나 황과 같은 불순물들이 더 넓게 분산되기 때문인 것으로 생각된다.

(3) 모재의 경우 전체적으로 저유황재의 공식 저항력이 고유황재의 그것보다 높았다. 이러한 차이는 고유황재에서 pit site가 되는 MnS의 양이 더 많은 것에 기인한다. 그러나 용접재의 경우 상온에서의 조직이 오스테나이트 단상일 경우에는 고유황재와 저유황재의 공식전위의 차이가 컸으나, δ -페라이트가 존재함에 따라 이러한 공식전위의 차이는 감소되었다. 이것은 오스테나이트 단상일 경우에는 텐드라이트 사이에서 pit가 개시하여 고유황재와 저유황재의 공식전위의 차이가 크나, δ -페라이트가 존재할 때는 δ -페라이트에서 pit가 우선적으로 개시하여 이러한 공식전위의 차이가 감소하기 때문인 것으로 사료된다.

(4) 초정 γ 로 응고한 용접재에 비해 초정 δ 로 응고한 용접재의 공식전위가 높았고 이것은 오스테나이트보다 페라이트가 불순물에 대한 고용도가 높은 것에 기인한다고 사료된다. 반면 저유황재의 용접재의 경우 상온에서 δ -페라이트가 존재하면 공식저항성이 감소하는 경향이지만 Cr함량이 임계값을 넘을 경우에는 Cr량의 증가에 따라 공식전위가 다시 증가하는 경향을 나타내었다. 고유황재의 용접재의 경우는 δ -페라이트의 잔류와는 상관없이 초정상에 의존하였다.

참 고 문 헌

1. 益本 等 : 오스테나이트계 스테인리스강 용접 금속의 열간균열에 대해서, 용접학회지, vol. 41-11 (1972), pp.1306~1314
2. 鄭鎬信 等 : 오스테나이트계 스테인리스강의 내식성 및

- び極低温靱性に及ぼす初晶凝固様式の影響, 溶接學會全國大會講演集, vol. 39 (1986), pp.206~207
3. 鄭鎬信 等 : オーステナイト系ステンレス鋼の凝固割れに及ぼす初晶凝固過程の影響, 溶接學會全國大會講演集, vol. 43 (1988)
 4. A. J. Sedricks : International Metals Reviews, Vol.28, No.5 (1983), pp.295
 5. H. J. Dundas and A. P. Bond : Effect of Delta Ferrite and Nitrogen Contents on the Resistance of Austenitic Stainless Steels to Pitting Corrosion, paper presented at NACE Corrosion/75, Preprint No.159 (1975)
 6. G. S. Eklund : Journal of the Electrochemical Society, Vol.121 (1974), pp.467
 7. E. McCafferty et al. : in Corrosion of Metals Processed by Directed Energy Beams, Metallurgical Society of AIME, Warrendale, PA (1982), pp.1-21
 8. M. Henthorne : in Sulfide Inclusions in Steels, American Society for Metals, Metals Park, OH (1975), pp.445
 9. A. John Sedriks : Corrosion of Stainless Steels (1996)
 10. R. P. Vera Cruz : Corrosion Science, vol. 40, No. 1 (1988), pp.125-139
 11. E. H. Phelps et al. : J. Electrochem. Soc., 116, No. 6 (1969), 213C.
 12. V. Hospadaruk, J.V. Petrocelli : J. Electrochem. Soc., 113, No.9, (1966)
 13. H.H. Uhlig : Corrosion Handbook, New-York · John Wiley Sons (1948), pp.413
 14. 李鶴烈 : 金屬腐蝕工學 (1997), pp.163-169
 15. G. S. Eklund : Journal of the Electrochemical Society, Vol. 121 (1992), pp.1573