

電氣化學的 方法에 의한 AISI 304 스테인리스鋼 熔接部の 耐蝕性 評價

白新榮* · 金官然**

A Corrosion Resistance Evaluation of Welded AISI 304
Stainless Steel by Electrochemical Methods.

S. Y. Baik, K. H. Kim

Abstract

Electrochemical methods have been proposed as non-destructive, rapid and quantitative means for determining the degree of sensitization associated with Chromium depleted zones surrounding precipitates of Cr carbide and formation of secondary phase in stainless steel.

In this study, the specimen of AISI 304 stainless steel and its welded sections, which welded by TIG, MIG, CO₂ and ARC, were tested corrosion resistance by electrochemical methods in 0.5N HCl and 1N H₂SO₄ with or without 0.01N KSCN.

The results were confirmed that electrochemical methods could be used as a test method of corrosion resistance evaluation for the welded AISI 304 stainless steel.

1. 序 論

最近 急進的인 産業의 發達과 함께 오스테나이트系 스테인리스鋼은 原子力 發電, 石油化學, 天然가스의 生産, 化學工業, 食品工業, 海洋構造物, 船舶等 여거가지 産業分野에서 配管, 反應容器, 貯藏容器, 熱交換氣 및 構造物 材料로서 使用量이 增加되고 있다. 이러한 材料는 大部分 熔接에 의하여 組立되며 熔接을 시행한 경우에는 熔着金屬이 용융후 凝固되고

용융근접부는 熱影響을 받으며 熔接後 冷却時에는 溫度 不均配로 인하여 殘留應力이 생기므로 熔接部는 母材와 機械的 性質이나 耐蝕特性에 많은 차이가 發生 할 수 있다. 지금까지의 스테인리스鋼에 대한 研究에서 母材에 대해서 많은 報告가 있으며¹⁻⁶⁾ 熔接部에 대한 發表도 있으나⁷⁻¹²⁾ 熔接部の 耐蝕性을 電氣化學的으로 評價한 예는 적은 편이다.¹³⁻¹⁹⁾

따라서 本 實驗에서는 스테인리스鋼을 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 熔接을 실시하고 非破壞的

* 正會員, 木浦海洋專門大學

** 全南大學校 工科大學

이며 迅速하고 定量的인 長點을 가지고 있는 電氣化學的 方法에 의해 熔接部의 耐蝕性을 評價 하고자 한다.

2. 實驗材料 및 實驗方法

2-1. 實驗材料的 熔接 및 試片加工

實驗에 使用된 母材는 國內에서 生産된 AISI 304 스테인리스鋼이며 熔接棒은 316L 規格品을 使用하였다. 母材의 化學的 成分은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of specimen(wt%)

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
	.07	.45	.88	.025	.012	8.57	18.06	Bal.

母材는 가로60, 세로20, 두께 2mm크기의 材料를 길이 方向으로 熔接하였으며 各 熔接方法의 熔接條件은 Table 2와 같다.

實驗에 使用한 試片은 熔接前 予熱이나 熔接後 熱處理를 行하지 않고 空氣中에서 自然 冷却하였다.

耐蝕試驗에 使用한 試片은 熔接部分을 中央으로 하여 精密 다이아몬드 切削機로 10mm×10mm크기로 切斷한후 表面을 사포지 100, 200, 400, 600, 800, 1000, 1200번으로 습식연마후 1, 0.3μm 粒經의 Al₂O₃ 粉末로 鏡面같이 연마하였다.

2-2. 動電位 分極實驗

電氣化學的 動電位 分極 測定은 TACUSSE-

L POTENTIO STAT(TYPE: PRT 10-0.05)을 使用하였고 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE), 對極은 白金棒을 使用하였으며 試片은 ASTM 規格과 같이²⁰⁾ 아크릴 수지에 마운팅하였다. 電解液은 1N H₂SO₄, 0.5N HCl 및 1N H₂SO₄+0.01N KSCN의 混合溶液의 3종류를 선택하였으며 各 試片마다 새로운 溶液 700ml씩을 使用하였고 液溫은 25±1°C로 하였다. 溶液은 分極 實驗前 30分 정도 아르곤가스로 脫氣시켰다.

動電位 走査速度는 予備實驗에서 0.75, 1.5, 7.5, 15, 75 및 150mV/min로 하였으나 75mV에서 신속하면서도 Anodic Peak가 잘 나타났으므로 이 속도로 分極을 測定하였다. 그리고 再活性化 試驗은 -500mV에서 前進走査시키다가 +300mV에서 2分間 走査를 停止시키 不動態 皮膜을 安定시킨 다음에 逆走査로 腐蝕電位까지 分極을 進行시켰다.

3. 實驗結果 및 考察

3-1. 1N H₂SO₄ 溶液에서의 分極曲線

1N H₂SO₄ 電解液에서 실행한 AISI 304 스테인리스鋼과 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 熔接한 試片의 動電位 分極曲線은 Fig. 1과 같으며 腐蝕電位, 陽極最大電流密度, 不動態電流密度 및 破壞電位の 값은 Table 3과 같다.

腐蝕電位는 -315mV 정도로 各 試片마다 거의같이 나타났다. 破壞電位는 45° 直線과 만나는 점에서 구하였으며 그 값은 約 900mV로

Table 2. Welding Conditions of Specimen.

	TIG	MIG	CO ₂	ARC
Size(L×B×t), mm	60×20×2	60×20×2	60×20×2	60×20×2
Shield gas	Argon	Argon	CO ₂	...
Shield gas consumption, l/min	15	15	15	...
Welding speed, cm/min	40	30	30	20
Welding heat input, W/mm	149	224	224	298

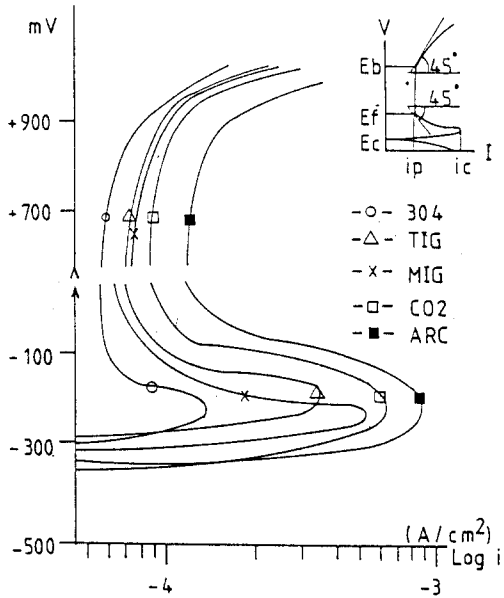


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves of 304 and welded stainless steel samples in 1N H₂SO₄.

Table 3. Data from 1N H₂SO₄ by potentiodynamic curve.

		304	TIG	MIG	CO ₂	ARC
mV	Ec	-310	-315	-315	-317	-320
	Eb	+875	+930	+930	+930	+870
$\frac{\mu A}{cm^2}$	Ic	130	350	550	620	900
	Ip	35	48	55	68	85

Ec: corrosion potential.
Eb: break down potential.
Ic: critical current density.
Ip: passivation current density.

서 母材와 熔接部의 差異가 적다. Anodic Peak의 臨界電流密度는 母材가 130 $\mu A/cm^2$ 로 가장적이고 ARC 熔接에서는 母材보다 約 7배 높은 900 $\mu A/cm^2$ 이다. 不動態 區間에서의 電流密度 역시 母材가 35 $\mu A/cm^2$ 로 가장적이고 TIG의 경우는 48, MIG 55, CO₂는 68, ARC 85 $\mu A/cm^2$ 로 增加하고있다. ARC 熔接試片의 電流密度가 母材의 값보다 約 2.4배 높게 나타나는 것은 熔接에 의해 耐蝕性이 低下하였기 때문이라고 생각되며 이것은 다른 研究報

告^{21~26)} 結果와 一致한다.

3-2. 0.5N HCl 溶液에서의 分極曲線

0.5N HCl 溶液에서의 動電位 分極曲線은 Fig.2와 같으며 腐蝕電位, 臨界電流密度, 不動態電流密度 및 破壞電位에 대하여 調査한 것은 Table 4와 같다. 一般的으로 스테인리스鋼은 F, Cl, Br, I 등 할로겐이온이 존재 할 때 孔蝕에 敏感하다.

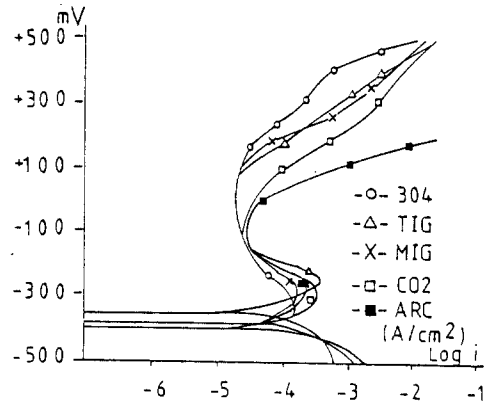


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves of 304 and welded stainless steel samples in 0.5N HCl.

Table 4. Data from 0.5N HCl by potentiodynamic curve.

		304	TIG	MIG	CO ₂	ARC
mV	Ec	-298	-390	-384	-390	-391
	Eb	+160	+130	+115	+30	+10
$\frac{\mu A}{cm^2}$	Ic	110	118	125	122	115
	Ip	17	16	17	25	25

黃酸 溶液中에서 實驗한 Fig.1과 比較하면 腐蝕電位가 約 100mV 정도 낮고 特히 破壞電位는 750~900mV 정도까지 현저하게 낮아지므로 不動態區間이 아주 좁아졌다. 이렇게 破壞電位가 低下하는 것은 낮은 電位에서 Cl⁻ 이온에 의해 孔蝕이 發生되어 皮膜이 破壞되기 때문이라고 생각된다. 또 熔接의 方法에 따라서 破壞電位의 差異도 심하게 나타나는데 이것은 熔接時 入熱量의 過多로 인하여 結晶粒 주

위에 크롬 결핍부가 形成되거나 冷却中 용융부가 수지상이나 δ 페라이트를 形成하기 ため으로 생각된다.

3-3. 1N H₂SO₄ + 0.01N KSCN
 溶液에서의 分極

1N H₂SO₄ 溶液에 粒界活性 物質인 KSCN 을 微量 첨가하여 再活性化率을 測定하는 實驗에서 Double Loop 方式은 表面의 거칠음이나 合金成分 差異의 影響을 적게받는 長點이 있으므로 0.01N KSCN을 첨가하여서 이 方式으로 分極曲線을 測定하였다. 分極曲線과 要點의 값들을 Fig. 3 및 Table 5와 같다.

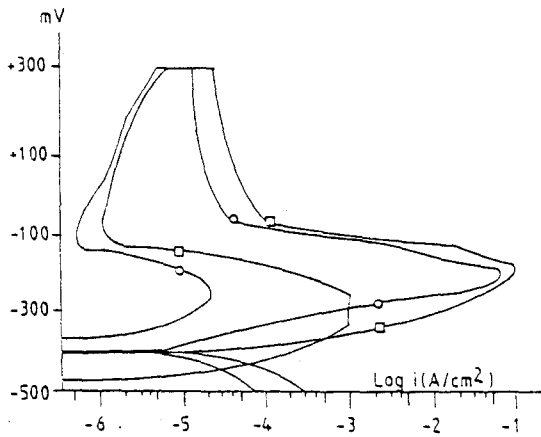


Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves of 304 and welded stainless steel samples in H₂SO₄ + 0.01N KSCN.

Table 5. Data from 1N H₂SO₄ + 0.01N KSCN by potentiodynamic curves.

		304	TIG	MIG	CO ₂	ARC
mv	Ec	-402	-397	-415	-420	-423
	Ef	3 70	- 50	- 30	- 60	- 65
mA/cm ²	Ic	65	70	55	80	90
μA/cm ²	Ir	27	90	102	130	1000
RAR		0, 04	0, 13	0, 18	0, 16	1, 11

Ir: reactivation current density.
 RAR: reactivation ratio = ir/ic(%).
 Ef: flade potential.

Fig. 3과 Table 5에서 살펴보면 Anodic Peak가 HCl이나 H₂SO₄ 溶液中에서의 값에 비하여 1.5배 정도 증가되었고 이 臨界電流密度가 크게 增加한 것은 KSCN이 結晶粒界를 活性化하여 不動態皮膜의 形成을 억제하였기 ため으로 보이며 再活性化率은 母材가 0.04, TIG 溶接試片이 0.13, MIG 0.18, CO₂ 0.16 및 ARC 試片이 0.11%로서 ARC 溶接材料가 母材보다 28배나 크다.

3-4. 金屬組織의 銳敏化와 相態圖

Fig. 4는 溶體化熱處理 되어있는 母材의 金屬組織으로서 結晶粒界와 雙晶境界部에서 약간 銳敏化되어있고 Fig. 5는 TIG 溶接部로서 結晶粒界와 수지상 부근의 δ 페라이트 境界部에 銳敏化 되어 있음을 볼 수 있으며 Fig. 4의 경우보다 더욱 많이 銳敏化 되어있다. Fig. 6은 MIG 溶接部組織으로서 結晶粒界를 따라서 銳敏化가 많이 發生하였고 一部分의 오스테나이트 組織에서 孔蝕을 관찰 할 수 있다. Fig. 7은 CO₂ 溶接部の 組織으로서 MIG 溶接의 경우보다 銳敏化 部分이 더크며 蝕孔의 크기도 增加 되어있다. Fig. 8은 ARC溶接部로서 結晶粒界, δ 페라이트 및 용융 凝固部에서 심한 蝕孔이 관찰된다. 이와같이 AISI 304 스테인리스鋼에



Fig. 4 Micro structure of 304 SS.

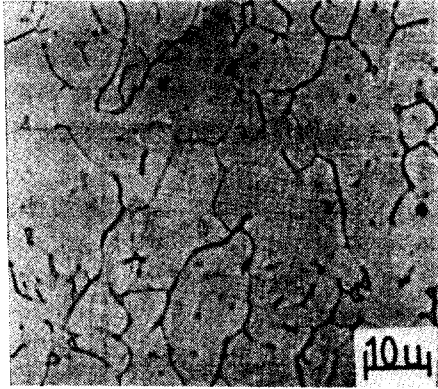


Fig. 5 Micro structure of TIG welded.

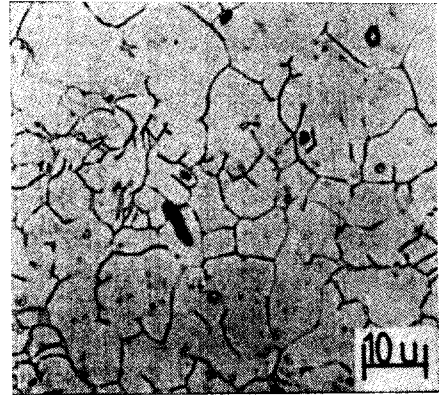


Fig. 6 Micro structure of MIG welded.

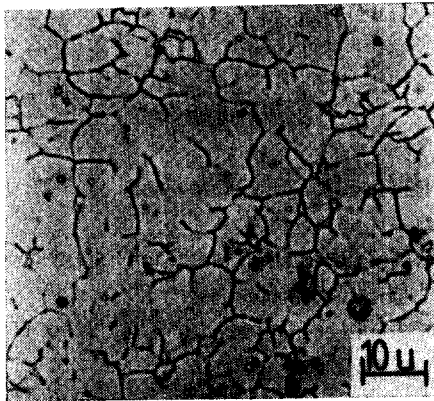


Fig. 7 Micro structure of CO₂ welded.

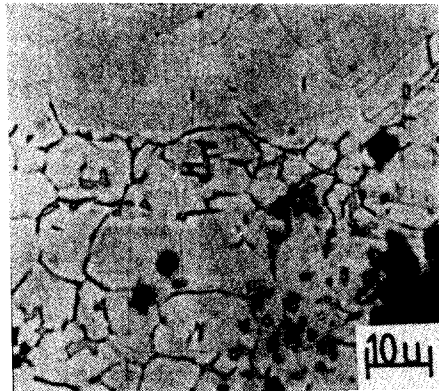


Fig. 8 Micro structure of ARC welded.

서 熔接部の 銳敏化에 따른 孔蝕 發生 傾向은 앞에서의 電氣化學的 測定인 分極曲線 結果와 잘 一致한다.

熔接에 의한 δ 페라이트의 形成量에 對해서 Schaeffler 또는 Fig.9의 De Long 선도에서 本실험에 이용된 재료는 C점에 해당되므로 약 9%의 δ 페라이트가 예측된다.

Fig.10은 CO₂ 熔接試片의 微細組織으로서 δ 페라이트 形成 상황이 뚜렷하게 나타났다. 實際 熔接 할 때 δ 페라이트가 먼저 凝固 할 것인가 오스테나이트가 먼저 凝固 할 것인가에 對해서는 Suutala²⁷⁾ 상태도에서 알 수 있다. Fig.11은 이 상태도로서 δ 페라이트가 먼저 형성되고 그 후에 오스테나이트가 凝固하게 될 것임을 알 수 있다. 이렇게 δ 페라이트가 形成

하면 페라이트 內에는 크롬의 含量이 많아지나 인(P)이나 황(S)등이 편석하고 δ 페라이트는

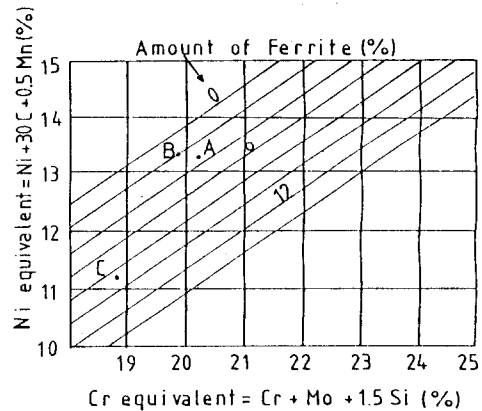


Fig. 9 De Long phase diagram.

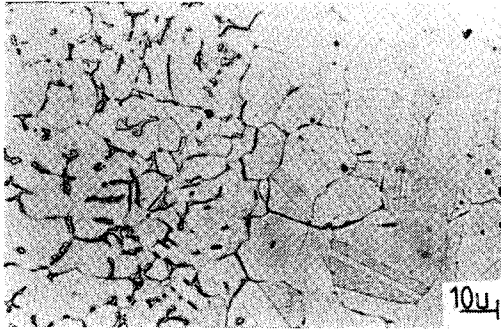


Fig. 10 Micro structure of CO₂ welded.

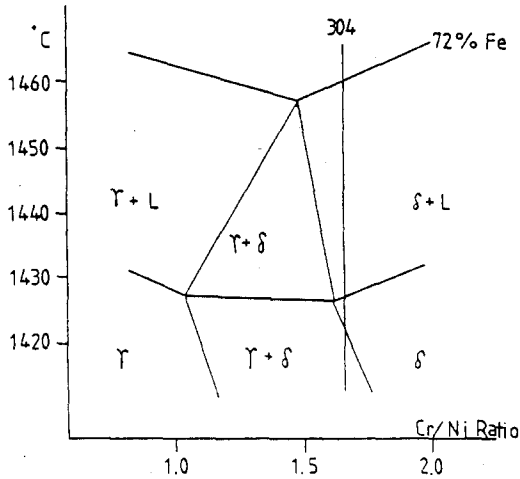


Fig. 11 Suutala Cr/Ni Phase diagram.

電氣化學적으로 卑하므로 δ 페라이트 部分은 오스테나이트 보다 우선적으로 腐蝕하게 된다.²⁸⁾

4. 結 論

AISI 304 스테인리스鋼을 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 熔接을 하고 그 熔接部에 대해서 電氣化學的 方法에 의해서 耐蝕性을 評價하였다. 이 研究의 重要 結果는 다음과 같다.

1. 熔接한 材料는 母材보다 耐蝕性이 低下하였으며 그 順位는 母材, TIG, MIG, CO₂ 및

ARC 熔接한 試片 順으로 낮아졌다.

2. 1N H₂SO₄ 溶液에서 動電位 分極實驗을 한 結果에서 이들 試片은 腐蝕電位와 破壞電位가 비슷하나 臨界電流密度와 不動態電流密度는 差異가 심하였다.

3. 0.5N HCl 溶液中의 分極試驗에서 腐蝕電位는 모든 試片에서 별 차이가 없었으나 銳敏化에 의해서 孔蝕이 發生되기 때문에 破壞電位는 많이 變化하였다.

4. 1N H₂SO₄+0.01N KSCN 混合 溶液에서의 分極試驗 結果는 入熱量이 많을수록 銳敏化가 增加하므로 再活性化率이 커지나 腐蝕電位는 거의 變하지 않았다.

References

1. Edward A.Loria, Corrosion, vol. 37, no. 8 (1981) pp481-485.
2. T.A. Debold et al, Metal for Energy Sys., vol 7, no. 1,(1985) pp38-44.
3. T.Jossic et al, Corro. Sci., vol. 2, no. 11,(1983) pp1191-1206.
4. Kiyoshi, Detsu to Hagane, vol. 70, no. 1,(1984) pp112-119.
5. A.G. Knysh et al, Metallurg, no. 8,(1984) pp25-26.
6. P.Chung et al, Corrosion, vol. 37, no. 1,(1981) pp39-49.
7. J.S. Chen et al, Corrosion, vol. 45, no. 1,(1989) pp63-70.
8. T.P.S. Gill et al, Corrosion, vol. 44, no. 8,(1988) pp511-516.
9. R.Fenn et al, J.mat. for Energy Sys., vol. 7, no. 1,(1985) pp55-63.
10. Takehiko Watanabe et al, J. of Welding, Japan, vol. 3, no. 1,(1985) pp55-61.
11. Koseki Toshiniko, Tech. of Welding, Japan, no. 1,(1989) pp154-159.
12. Andrew Garner, Metal Progress, vol. 127, no. 4,(1985) pp31-36.
13. S.S. Abd el Rehim et al, Surf. Tech., vol. 26,

- (1985) pp77-85.
14. M.Barrbosa et al, Corrosion Sci., vol. 22, no. 11,(1982) pp1025-1036.
 15. Shigeru Kiya, J.Protection of Rust, no.12, (1988) pp375-381.
 16. Tetsutaro Ogushi, Boshoku Gijutsu, vol. 34. no. 8,(1985) pp437-441.
 17. June Bok Lee, J.Corrosion of Korea, vol. 16, no. 3,(1987) pp42-49.
 18. Takehiko Watanabe, J.Welding, Japan, vol. 3, no. 1,(1985) pp49-55.
 19. ASTM STP 866,(1983), G5-82, pp510-520.
 20. ASTM A 262-85,(G5-21) pp469-494.
 21. F.G. Wilson, Br. Corro. J., vol. 6, no. 5,(1971) pp100-108.
 22. N.S. Tsui et al, J.Mat. for Energy Sys., vol. 6 no. 1,(1984) pp33-37.
 23. J.B. Lumsden et al, Corrosion, vol. 37, no. 1, (1981) pp60-62.
 24. Tetsutaro Ogushi, Boshoku Gijutsu, vol. 33 no. 4,(1984) pp203-206.
 25. Munetaka Kuribayashi, J. of Metal, Japan vol. 47, no. 12,(1983) pp1094-1100.
 26. Tetsutaro Ogushi, Boshoku Gijutsu, vol. 34 no. 9,(1985) pp487-497.
 27. Suutala et al, Met. Trans, vol. 11A,(1987) pp717-719.
 28. Tadao Osozawa et al, J.of Welding, Japan vol. 6, no. 1,(1988) pp129-133.