

研究論文

오스테나이트계 스테인리스강 용착금속의 응고모드가 공식 생성 및 성장에 미치는 영향

최한신*·김규영**·이창희***

Effects of Solidification Modes on the Pit Initiation and Propagation in Austenitic Stainless Steel Weld Metals

Hanshin Choi*, Kyooyoung Kim** and Changhee Lee***

Key words : Austenitic Stainless Steels(오스테나이트계 스테인리스강), Solidification Mode(응고모드), Primary δ -Ferrite Solidification(초정 페라이트 응고), Primary γ -Austenite Solidification(초정 오스테나이트 응고), Pitting Corrosion(공식), Pit Initiation(공식 생성), Pit Propagation(공식 성장), Fully Austenite(오스테나이트 단상)

Abstract

In this study, effects of solidification modes(primary δ -ferrite, primary γ -austenite) on the pit initiation and propagation in the 304L and 316L austenitic stainless steel weld metals were investigated. The solidification mode of weld metal was controlled by the addition of nitrogen to Ar shielding gas. Through the electrochemical experiments(potentiodynamic anodic polarization and potentiostatic time-current transient test) and metallographic examination(microstructure and elemental distribution), the following results were obtained. The more the volume content of nitrogen in the shielding gas were, the lower critical current density for passivity was observed. In comparison with weldments solidified through the primary δ -ferrite solidification mode and the primary γ -solidification mode, the former showed higher critical pitting potential and a longer incubation time for stable pit initiation than the latter. However, in the pit propagation stage the former exhibited a faster dissolution rate than the latter. These results were believed to be related to the distribution of alloying elements such as Cr, Mo, Ni and S

※ 1998년 5월 13일 접수

* 학생회원, 한양대학교 금속공학과, 철강공정 및 응용연구소

** 비회원, 포항공과대학 재료금속공학과

*** 정회원, 한양대학교 금속공학과 철강공정 및 응용연구소

1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 기계적인 특성이 우수하고 용접성이 양호할 뿐만 아니라 내식성이 우수하여 사용범위가 상당히 넓은 재료로 알려져 있다. 오스테나이트계 스테인리스강을 이용한 구조물의 접합에는 주로 용접이 이용되고 있고, 용접은 경제성이나 제조과정에서의 유연성이 높은 공정이다. 그러나 용접은 필연적으로 재료의 국부 지역에서의 가열과 냉각의 열 사이클 및 이에 따른 국부적인 팽창과 수축이 발생하게 되고, 결과적으로 용접부는 모재와 다른 미세조직, 내식성 및 기계적 특성을 나타내게 된다.

오스테나이트계 스테인리스강을 용접할 경우 액상내의 화학조성에 따라서 응고모드와 상온에서의 미세조직이 영향을 받게 된다. 액상내의 크롬당량/니켈당량 비가 증가함에 따라서, 응고모드는 오스테나이트 단상 (fully austenite) → 초정 오스테나이트 (primary γ -austenite) → 초정 페라이트 (primary δ -ferrite) 1, 2로 변하게 되고, 상온에서의 조직 내에서의 페라이트 함량이 증가하고, 잔류하는 페라이트의 형성 위치는 주상정 입계에서 내부로 바뀌게 된다. 아울러 응고모드는 합금내의 내식성에 영향을 미치는 합금성분 (Cr, Ni, Mo, S, P)의 미세편석에도 영향을 끼친다. 이 중에서 내식성을 저하시키는 유해한 성분인 S, P의 경우는 크롬당량/니켈당량 비가 감소할수록 입계편석이 증가한다. 질소는 강력한 오스테나이트 조직 안정화 원소로 대기 중에 약 80% 정도 함유되어 있다. 용접 중에 보호가스막의 형성이 부적절하게 이루어지면, 대기중의 질소가 액상의 용착금속내로 침투하고 니켈당량값을 증가시킴으로써, 용착금속 응고모드의 변화를 야기한다.

오스테나이트계 스테인리스강은 Cl⁻ 와 같은 할라이드계 음이온이 존재하는 해수 환경에서는 국부적으로 금속의 용해가 가속화 되므로 공식에 취약하다. 이러한 공식은 구조물의 전체에 대한 질

량감소 측면에서는 무시할 수 있지만, 공식이 발생한 국부영역에서의 구조물의 perforation이 전체 구조물의 손상으로 이어진다는 점에서 매우 해로운 부식 양상으로 간주되고 있다. 이러한 중요성에서 공식에 관한 여러 가지 연구가 활발히 진행되고 있으나 여전히 연구의 여지를 남기고 있는 분야이기도 하다. 공식의 특성은 초기의 안정한 pit의 생성단계와 성장단계를 거친다. 공식의 발생은 표면의 결함이 있는 곳에서 발생하는 데 특히 내식성을 해치는 유해한 합금원소인 S, P를 함유하는 비금속 개재물3-8이 공식의 발생에 있어 유리한 위치로 알려져 있다. 그러나, 많은 연구가 공식의 생성 위치의 관찰에 초점을 두고 다양한 방법을 통해 접근해 가고 있으나 공식발생 위치에 대해서는 다소 의견의 차이를 나타내고 있다. 그리고, 이런 공식의 초기 생성단계의 연구 현황과는 달리 상대적으로 공식의 성장단계에 대한 연구가 다소 부족한 실정이다.

본 연구에서는 모재의 합금성분의 변화 없이 용접시 보호가스내의 질소 부피분율을 달리함으로써, 응고모드를 인위적으로 변화시켜 상온에서의 미세조직을 관찰하고, Cl⁻를 함유하는 인공해수내에서 전기화학실험을 행함으로써, 용착금속의 전기화학적 특성 및 공식의 생성과 성장에 미치는 미세조직(응고모드)의 영향을 알아보았다.

2. 실험방법

2.1 재료 및 용접

실험에 사용된 재료는 두께 2mm의 304L과 316L 오스테나이트계 스테인리스강으로 화학조성은 Table 1과 같다. 시편 가공 중에 표면에 형성되는 가공 경화에 의한 표면 불균일성을 제어하기 위해서 1050℃에서 15분간 용체화 열처리를 행하였다. 용접은 Table 2에서와 같은 조건으로 GTA 용접하였다. 용접변수중 전류밀도, 전압 및 용접속

Table 1. Chemical composition of austenitic stainless steels (wt%)

Element Steel	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Fe
STS 304L	0.02	0.59	1.04	0.02	0.01	18.19	10.18	-	bal.
STS 316L	0.02	0.57	0.83	0.02	0.002	17.18	12.14	2.47	bal.

Table 2. GTA welding conditions

Invariable Parameters		Variable Parameters	
Current	80A	Shielding Gas Composition (Flow rate : 10 l /min)	Pure Ar
Voltage	12V		95% Ar + 5% N2
Travel Speed	350mm/min.		90% Ar + 10% N2
Heat Input	164.6J/mm		

Table 3. 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

도는 고정하였고, 보호가스내에 질소의 함량을 각각 0, 5, 10% 첨가하였다. 용접후 상온에서 잔류하는 δ-페라이트의 함량은 광학현미경 사진을 토대로 Image Analyzer를 이용하여 측정하였고, 한 시편당 10회 측정하여 평균값을 취하였다.

2.2 전기화학실험 및 조직검사

시험 용액은 실험용 1등급 시약을 이용하여 ASTM D1141에 규정에 따라서 인공 해수를 제조하였고, 시험 용액에 첨가되는 성분은 Table 3과 같다. 본 실험에 앞서 시험 용액을 IC(Ion Chromatography)를 이용하여 중요한 음이온인 Cl⁻, SO₄⁻ 함량을 측정한 결과 각각 2.2%, 0.27% 함유된 것으로 나타났다. 용매로 사용되는 물은 증류수를 2회에 걸쳐 여과하여 전기 저항이 18MΩ 이상인 DI 물을 제조하여 사용하였다. 시편은 각 조건에서 용접한 후 #1000 SiC 연마지를 이용하여 연마하였고, 공식의 생성을 관찰하기 위한 시편은 0.5μm 알루미늄을 이용하여 마무리하였다. 연마된 시편은 부식실험 환경 내에 노출되는 부위를 달리 하기 위해서 전기화학 실험용 테이프로 마스크링(Masking)하였다. 노출되는 부위는 용착금속, 열영향부(HAZ)+모재, 용착금속+열영향부+모재로 구분하였다. 부식용액내에 노출되는 시편의 표면적은 Image Analyzer를 이용하여 측정하였다. 전기화학실험에 앞서 시편을 용액 내에 침지한 후에 1시간 동안 고순도의 질소를 이용하여 탈 가스처리하고, 15분간 open circuit상태를 유지한 후 실험하였다. 전류밀도의 변화를 측정하는 실험은 탈 가스처리를 거친 후, 음극 전위(E=-1.0VSCE)에서 5초간 유지한 후 실험 전위까지 급격히 상승시킨

후 시간 간격을 두고 전류밀도의 변화를 측정하였다. 일련의 전 처리 과정을 거친 후 Gammry사의 CMS-100 모델을 이용하여 Table 4에 명시된 조건에 따라서 양극 분극곡선, 정 전위 하에서의 시간에 따른 전류밀도의 변화를 측정하였다. 부식실험 후 표면의 조직관찰은 광학현미경과 주사 전자 현미경을 이용하였다.

Table 4. Parameters for potentiodynamic polarization test

Reference Electrode	Saturated Calomel Electrode
Counter Electrode	Carbon Electrode
Starting Potential	-0.4VSCE
Scanning Rate	0.5mV/sec
Final current density	10mA/cm ²
Temperature	ambient

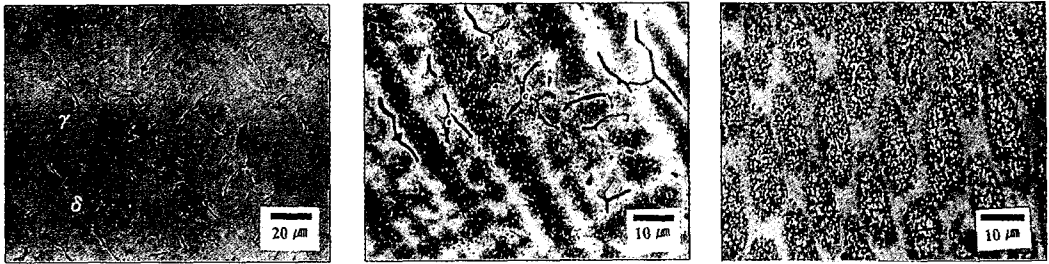
3. 실험결과 및 고찰

3.1 질소첨가가 응고거동에 미치는 영향

보호가스의 가스성분의 변화에 따른 304L과 316L의 상온에서의 조직의 특성은 Table 5와 같이 나타난다. 보호가스내의 오스테나이트 조직 안정화 원소인 질소의 부피분율이 증가함에 따라서 용착금속내에 더 많은 질소가 혼입되어 상온에서의 페라이트의 함량이 점차로 감소하는 경향을 나타내고, 잔류 페라이트의 형상과 위치는 Fig. 1과 같이 나타난다. Fig. 1은 304L의 응고모드에 따른 잔류 페라이트의 위치 및 형상을 나타낸 것으로, 질

Table 5. Solidification mode and retained δ -ferrite in 304L and 316L austenitic stainless steel welds

Shielding gas	Pure Ar		95% Ar + 5% N ₂		90% Ar + 10% N ₂	
	304L	316L	304L	316L	304L	316L
Retained δ -ferrite contents	7.19	6.71	1.23	1.01	0	0
Retained δ -ferrite morphology	Vermicular		Interdendritic		-	
Solidification mode	Primary δ -ferrite		Primary γ -austenite		Fully austenite	



(a) Primary δ -Ferrite Solidification Mode (100%Ar)
 (b) Primary γ -Austenite Solidification Mode (Ar+5%N₂)
 (c) Fully Austenite Solidification Mode (Ar+10%N₂)

Fig.1 The Microstructure of 304L austenitic stainless steel weld metal

소의 함량에 따라 다음과 같은 특성을 나타낸다. 이 그림에서 (a)는 보호가스로 100 vol% 아르곤을 사용한 경우에 나타나는 상온에서의 용착금속의 현미경 조직이다. 오스테나이트 기지 조직 내에 검은 색으로 나타나는 잔류 페라이트가 주상정 중심에 vermicular 형상으로 잔존하는 것으로 보아, 용착금속이 초정 페라이트 조직으로 용고되면서, 고·액계면으로 오스테나이트 안정화 합금성분인 니켈을 방출하게 되고, 액상 내에 니켈당량비가 증가함에 따라서, 점차적으로 오스테나이트조직이 생성되는 초정 δ -페라이트 용고모드가 진행된 것을 알 수 있다. 보호가스내에 5 vol%의 질소를 첨가하여 용접한 경우에는 이 그림의 (b)에서 보는 바와 같이 δ -페라이트가 주상정의 입계에 공정상 형상으로 잔존하게 되는 데, 이는 용고가 우선적으로 오스테나이트 조직으로 진행되고, 고·액계면으로 페라이트 조직 안정화 합금성분인 크롬의 방출이 일어나 용고과정중에 액상내의 크롬당량값이 증가하여 용고말기에 공정반응 혹은 포정반응을 통해 주상정 입계에 페라이트가 형성되는

초정 오스테나이트 용고모드를 거친다는 것을 알 수 있다. 이 그림의 (c)는 10 vol% 질소를 첨가하여 용접한 경우로 페라이트가 잔존하지 않는 것으로 보아 오스테나이트 단상 용고모드를 따름을 알 수 있다. 316L의 경우에는 상온에서 잔존하는 페라이트의 함량에 다소의 차이가 있을 뿐 잔류 페라이트의 위치나 형상이 304L과 유사한 조직형태를 나타내었다.

3.2 양극분극 거동

Fig. 2는 316L 용착금속의 양극 분극거동을 나타내는 것으로, 용고모드가 초정 페라이트로 용고된 경우가 초정 오스테나이트 및 오스테나이트 단상으로 용고되는 경우보다 더 높은 임계 공식전위값을 나타내고 있고, 용체화 열처리한 모체가 가장 낮은 임계 공식전위값을 가지는 것으로 나타났다.

양극분극곡선에서 부동태 영역은 모두 뚜렷한 부동태 특성을 나타내지 않고 다소의 기울기를 가지는 것이 관찰된다. 이는 G. C. Palit⁹에 의해 제안된 pseudo-passivity 거동과 유사한 결과로 부동

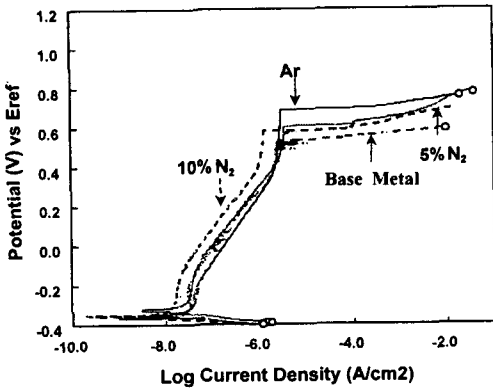


Fig. 2 Anodic polarization curves of 316L austenitic stainless steel weld metals with various shielding conditions

태 피막이 완전한 부동태 특성을 가지지 않고 미세한 준 안정한 공식의 형성, 성장 및 소멸의 과정이 반복적으로 발생함에 따른 양극 전류밀도값의 증가에 기인하는 것으로 생각된다. 316L은 보호가스 내에 질소를 첨가하는 경우에 부동태 피막을 형성하는 데 필요한 임계 전류밀도값이 낮게 나타난다. 임계 전류밀도값이 낮다는 것은 부동태 피막의 형성이 그만큼 용이하다는 것을 의미하며, 이러한 낮은 임계 전류밀도값을 가지는 특성은 J. J. Eckenrod¹⁰의 결론과 일치하나 질소가 첨가되는 경우에 임계 공식 전위값 역시 상승한다는 결론은 본 실험과는 다소 차이를 나타내고 있다. 그리고 공식전위값 이상의 transpassive 구역에서 전류밀도-전위 곡선의 기울기는 초정 오스테나이트로 응고한 경우보다 초정 페라이트로 응고되는 경우가 더 작게 나타난다. 이는 안정한 형태의 공식이 형성되어 성장할 수 있는 전위의 구역에서는 기울기값이 작은 경우에 전하 전달에 있어 저항이 더 작고, 결과적으로 공식의 성장속도는 더 빠르다라는 것을 의미한다고 볼 수 있다. 이는 다음의 정 전위하에서 시간에 따른 전류밀도 변화 실험에서도 확인된다. 304L의 경우도 316L과 마찬가지로 초정 페라이트로 응고한 경우가 초정 오스테나이트로 응고한 경우보다 높은 임계 공식전위값을 가지고, 부동태 영역이 다소 기울기를 가지는 것이 관찰되었다. Cl-를 함유하는 인공해수 분위기에서의 오스테나이트계 스테인리스강의 용접부의 부위별 공식 거동은 Fig. 3에 나타났다. 각각의 노출부위에

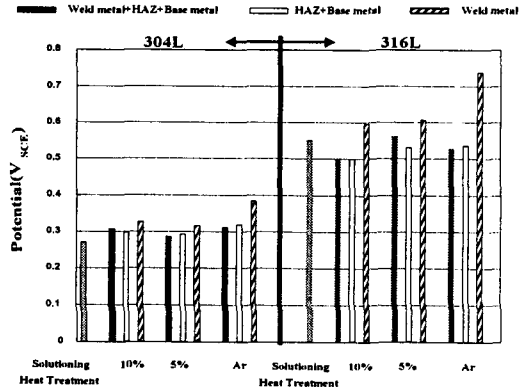


Fig.3 Pitting potentials of austenitic stainless steel welds

서 304L에 비해서 316L이 더 높은 임계 공식전위값을 나타내고 이는 잘 알려진 바와 같이 합금성분 중 몰리브덴이 표면에 형성되는 부동태 피막을 더욱 치밀하게 하기 때문이다. 11-13 316L 용착금속의 경우에는 질소의 함량이 달라짐에 따른 응고모드의 변화와 임계 공식 전위 값과의 관계가 도표에서 알 수 있듯이 초정 δ -페라이트로 응고되는 경우가 초정 γ -오스테나이트로 응고하는 경우나 오스테나이트 단상으로 응고하는 경우에 비해서 높은 임계 공식 전위값을 가진다. 이는 다음에 언급이 되겠지만 공식의 발생에 영향을 주는 유해한 합금성분의 미세 편석의 정도가 초정 δ -페라이트로 응고되는 경우에 더 작기 때문이라고 사료된다¹⁰.

용착금속을 제외한 열영향부와 모재만을 노출한 실험의 경우에는 질소 첨가에 의한 영향을 받지 않는다는 것을 알 수 있다. 전체가 노출된 경우와 열영향부와 모재만을 노출한 경우의 임계 공식전위값이 유사하게 나타나는 것으로 보아 용착금속을 포함한 용접부위가 인공해수내에 노출이 되는 경우에 임계 공식전위값이 가장 낮은 열영향부나 모재에서 우선적으로 공식이 시작되고 임계 공식전위값이 가장 높게 나타나는 용착금속은 상대적으로 더 높은 전위가 가해지는 경우에 pit이 형성된다는 것을 알 수 있다. 보호가스 성분을 달리하여 용접한 오스테나이트계 스테인리스강의 인공해수내에서의 양극 분극 실험을 통하여 초정 페라이트로 응고한 경우가 초정 (단상) 오스테나이트로 응고한 경우보다 더 높은 임계 공식전위를 나타내므로 초정 페라이트

트로 응고한 경우가 안정한 공식의 초기 생성에 있어 저항성이 더 크다는 결과를 얻었다.

3.3 정전위 하에서의 시간-전류밀도 변화

공식 거동을 살피기 위해서 임계전위 이상의 transpassive 구역의 전위 하에서 정전위 실험하였다.

Fig. 4는 E=0.75VSCE하에서 15초 동안 전위를 고정한 경우에 시간이 경과함에 따른 전류밀도의 변화를 나타내는 그래프이다. 실험방법에서 언급한 바와 같이 시편을 E=-1.0VSCE하에서 5초간 유지한 후 급격히 빠른 속도로 승압시키므로 초기의 높은 전류밀도값이 나타나고, 이는 시간이 경과함에 따라서 점차로 평형상태에 도달한다. 그러나, 가한 전위 값이 임계 공식전위값 이상의 전위이므로 안정한 형태의 pit이 형성된 후 재부동태되지 않고 계속해서 성장하게 되므로 공식의 성장에 따른 전류밀도값의 상승이 일어나게 된다. 재료의 공식 저항성에 있어 공식의 초기단계에서의 중요한 인자인 잠복기 (incubation time (τ))는 얼마나 빠른 시간 내에 안정한 pit이 형성되는 지를 알 수 있는 중요한 척도이다. 잠복기의 측정은 통상적으로 안정한 pit이 성장하기 시작하는 점으로 시간에 따른 전류밀도의 변화의 기울기 (di/dt)가 (-)에서 (+)로 바뀌는 점으로 보고 있다. 이를 토대로 응고모드와 공식의 초기단계에서의 잠복기와와의 관계를 보면 초정 페라이트로 응고하는 경우의 잠복기가 초정 오스테나이트로 응고한 경우보다 더 길다. 따라서, 양극분극거동에서와 마찬가지로 초기에 안정한 pit이 형성되는 데 있어 저항성은 초정 페라이트로 응고하는 경우가 더 크다는 것을 알 수 있다. 그러나 Fig. 5와 같이 안정한 pit이 형성된 이후의 성장과정에서의 시간에 따른 전류밀도의 변화 속도 (di/dt)는 초정 δ -페라이트로 응고한 경우가

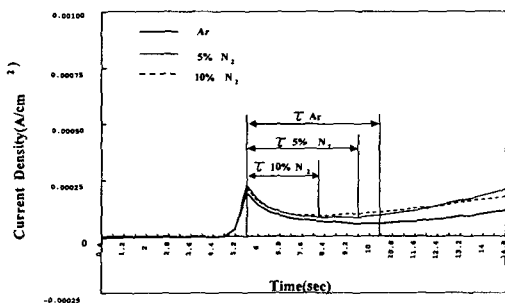


Fig. 4 Potentiostatic time-current transient curve (E=0.75VSCE, initial stage of stable pitting)

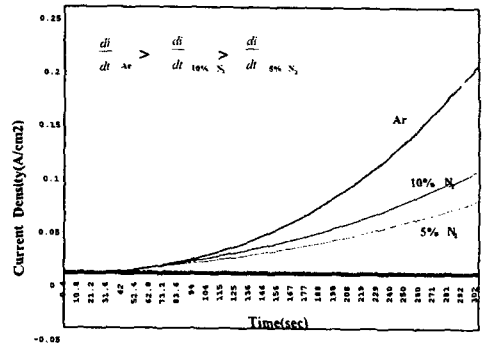


Fig. 5 Potentiostatic time-current transient curve (E=0.75VSCE propagation stage of stable pitting)

초정 γ -오스테나이트로 응고한 미세조직에서보다 더 빠른 속도로 진행이 된다. 따라서, 응고모드에 따른 상온에서의 조직과 공식과의 관계는 공식의 초기단계에서는 크롬당량/니켈당량 비가 클수록 (초정 δ -페라이트) 저항성이 크나, 안정한 pit이 성장하는 단계에서는 당량비가 작을수록 (초정 γ -오스테나이트) 저항성이 커지는 관계에 있다. 이는 공식의 발생에 필요한 site의 함량과 성장에 필요한 조직의 연속성 및 응고시 유발되는 합금성분의 편석과 밀접한 관계를 가진 것으로 예상된다. 보호가스내에 질소가 첨가되어 초정 오스테나이트로 응고가 되는 경우에는 동일 상(오스테나이트)내에서의 주상정 입체와 내부 사이의 크롬의 재분배 정도는 줄어들고, 일반적으로 2상(페라이트-오스테나이트)조직에서 나타나는 국부 갈바닉 (galvanic) 효과가 나타나지 않는 것으로 사료된다. 또한, 보호가스내에 질소를 첨가하여 용접한 경우에 용착금속내에는 질소의 혼입이 발생하고 질소는 피막 층 바로 아래에서 몰리브덴과 함께 부동태 피막 층의 특성을 향상시키는 역할을 함으로써 공식이 진행하는 데 있어 저항성의 상승요인으로 작용할 수 있다는 연구 보고도 있다.¹⁵⁾

이상의 결과를 토대로 볼 때 용접시 용착금속내에 혼입된 질소는 공식에 있어 초기 생성단계에 영향을 주기보다는 공식의 성장에 있어 성장속도를 감소시키는 역할을 하는 것으로 간주된다.

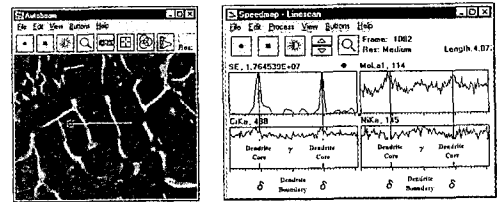
3.4 조직 및 성분 분포

공식의 핵생성 위치 및 성장경로는 응고모드에 따른 합금성분의 재분포와 밀접한 관계를 가지고 있다. 따라서, 응고하는 동안에 합금성분의 편석

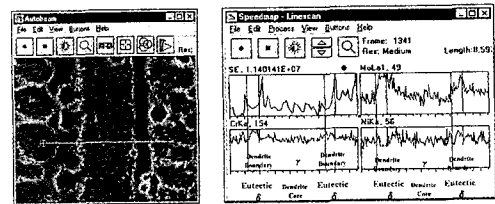
거동을 알아보기 위해서 각기 다른 보호가스성분을 사용하여 용접한 316L 용착금속의 조직을 분석하였다. 초정 페라이트로 응고한 경우에는 페라이트 안정화 성분인 크롬, 몰리브덴의 함량이 수지상 중심부의 잔류 페라이트에서 높으나 초정 오스테나이트로 응고한 경우에는 크롬과 몰리브덴의 함량이 수지상 입계에서 높게 나타났다. (Fig. 6)

Fig. 7은 초정 페라이트 응고모드를 거친 상온의 조직에서의 공식의 양상을 보여준다. 초정 페라이트 응고모드를 거치는 경우에는 공식이 2상간(페라이트/오스테나이트)의 경계에서 핵생성이 되고 (a) 수지상간의 경계면을 따라서 성장이 진행되면서 잔류 페라이트가 남아 있는 양상(b, c)이 나타난다. 이러한 특성은 합금성분 분석결과에서 알 수 있듯이 공식 저항성을 높이는 합금성분인 크롬, 몰리브덴의 함량이 잔류 페라이트에서 높고 오스테나이트에서 낮기 때문이다. 따라서, 핵생성은 2상간의 극부전지 효과와 상대적으로 크롬과 몰리브덴의 함량이 낮은 주상정 입계의 오스테나

이트조직쪽에 가까운 위치에서 발생하고, 성장은 크롬과 몰리브덴의 함량이 낮은 수지상간 경계면



(a) Primary δ -ferrite solidification mode

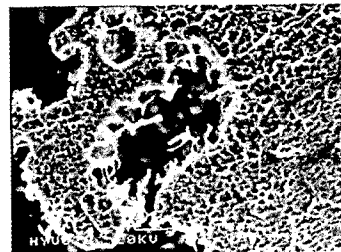


(b) Primary γ -austenite solidification mode

Fig. 6 Alloying elements distribution



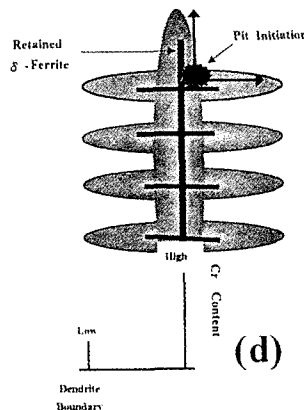
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 7 Pit initiation and propagation (primary δ -ferrite solidification mode)

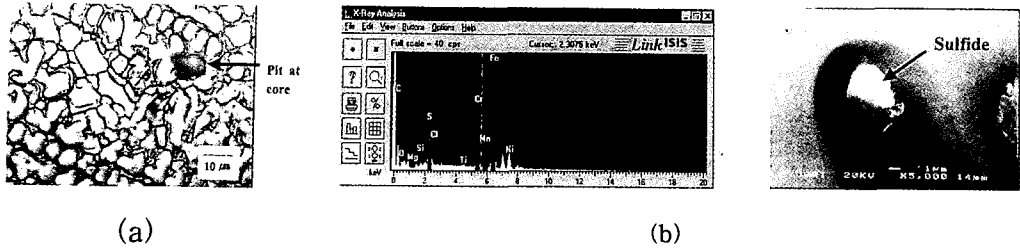


Fig. 8 Pit initiation behavior (primary γ -austenite, fully austenite)

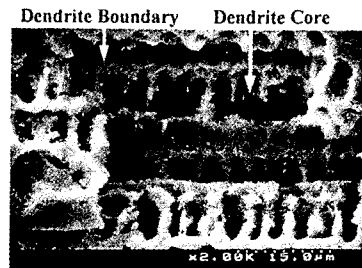
으로 진행되면서, 잔류 페라이트가 잔존하는 형상을 나타낸다. 초정 페라이트에서의 공식과정을 d에 도식적으로 표현하였다.

Fig. 8은 초정 오스테나이트 응고모드와 오스테나이트 단상 응고모드를 따르는 경우의 공식 초기 단계에서의 거동을 보여준다. 초정 오스테나이트나 오스테나이트 단상 응고모드의 경우에는 응고과정 중에 크롬과 몰리브덴의 재분배가 수지상간에서 낮게 나타나므로 수지상내에서도 공식의 발생이 일어나지만 대부분의 경우 (b)에서 보여주는 바와 같이 오스테나이트로 응고시 오스테나이트상에서의 용해도가 낮은 S들이 주상정 입계에 편석하여 형성한 황화물등의 비금속 개재물에서 생성되어 pit 발생에 중요한 site로 작용한 것을 관찰할 수 있다. 비금속 개재물이 공식에 미치는 영향을 조사한 바에 따르면 Smialowski3등의 연구결과와 같이 개재물이 S를 함유하는 경우에 공식의 시작점으로 작용한다. 초정 오스테나이트와 오스테나이트 단상으로 응고가 진행된 경우의 안정한 상태의 pit이 성장하는 양상은 Fig. 9와 같이 나타난다. 초정 페라이트 응고모드와는 달리 크롬과 몰리브덴의 함량이 수지상간 경계면에서 높으므로 공식의 진행이 수지상 중심부로 진행되고 초정 오스테나이트 응고모드의 경우에는 수지상간 경계면에 페라이트가 잔존하는 형상을 나타낸다. 오스테나이트 응고시의 공식과정을 Fig. 9(c)에 도식적으로 나타냈다.

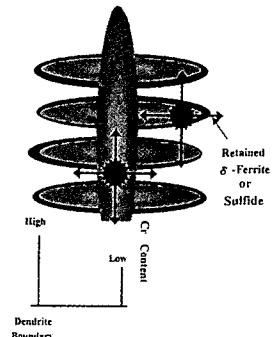
오스테나이트계 스테인리스강의 응고모드에 따른 상온에서의 미세조직과 공식 저항성의 평가(양극분극실험과 정 전위하에서의 시간에 따른 전류 밀도변화 실험)의 결과를 종합해 보면, 안정한 pit이 형성되는 공식의 초기단계에서는 높은 입계 공식전위값과 정 전위하에서의 시간에 따른 전류 밀도 측정에서 구한 잠복기를 토대로 볼 때 초정



(a) Primary γ -austenite solidification mode



(b) Fully austenite solidification mode



(c) Schematic representation

Fig. 9 Pit bottom morphology and schematic representation of propagation

페라이트로 응고하는 경우에 초정(순수) 오스테나이트로 응고하는 경우보다 더 저항성이 크다. 그러나, 안정한 pit이 형성된 이후의 성장기에는 오스테나이트로 응고한 경우가 초정 페라이트로 응고한 경우에 비해서 더 저항성이 크다는 것을 양극 분극거동에서는 임계 공식 전위 이상의 전위에서의 곡선의 기울기와 정 전위하에서의 시간에 따른 전류밀도 곡선을 통해서 알 수 있었다.

4. 결 론

오스테나이트계 스테인리스강을 GTA 용접하면서 보호가스의 가스성분을 변화함으로써 용착 금속부의 응고모드를 변화하고 이에따른 상온에서의 미세조직과 Cl-을 함유하는 인공 해수 분위기에서의 공식 거동의 상호관련성을 파악한 본 실험을 통하여 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

(1) 보호가스내에 질소가 첨가됨에 따라서, 용착금속내에 질소의 혼입이 발생하고 응고모드가 초정 δ -페라이트 \rightarrow 초정 γ -오스테나이트 \rightarrow 오스테나이트 단상으로 변화하고 상온에서의 잔류 페라이트의 함량이 감소하며, 형상 또한 vermicular 형태 \rightarrow eutectic 형태 \rightarrow 오스테나이트 단상으로 변화한다.

(2) 응고모드가 초정(순수) δ -페라이트인 경우가 초정 γ -오스테나이트인 경우보다 pit의 생성에 대한 저항성이 크다. 그러나 pit의 성장속도는 빠른 것으로 관찰되었다.

(3) 용착금속내의 질소의 혼입은 pit의 생성보다는 성장단계에 미치는 영향이 큰 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. J. A. Brooks , J. C. Williams , A. W. Thompson : STEM analysis of primary austenite solidified stainless steel welds, Metallurgical Transaction A , vol. 14, No. 1, 1983 , p23
2. J. A. Brooks , J. C. Williams , A. W. Thompson : Microstructural origin of the skeletal ferrite morphology of austenitic stainless steel welds, Metallurgical Transaction A , vol. 14, No. 7, 1983 , p1271

3. M. Smialowski , Z. Szklarska-Smialowska , A. Szummer, M. Rychcik , Corro. Sci. , 9 , 1969 , p123
4. G. H. Wagner , A. Desestret , H. Coriou , L. Grall : Compt. Rend. Acad. Paris, 270C, 1970 p1093
5. Z. Szklarska Smialowska : Pitting Corrosion of Metals , NACE , Houston, TX, 1986
6. S. E. Lott , R. C. Alkire : The role of inclusion on the initiation of crevice corrosion of stainless steels, J. of Electro. Soc. , vol. 136 , 1989 , p973
7. J. E. Castle , Ryou Ke : Studies by auger spectroscopy of pit initiation at the site of inclusion in stainless steel, Corro. Sci. , Vol. 30 , 1990 , p409
8. Rouru Ke, Richard Alkire : Initiation of corrosion pit on 304 stainless steel, J. Electro. Soc., Vol. 142, No. 12, 1995 , p 4056
9. G. C. Paliot , V. Kain , H. S. Gadiyar : Electrochemical investigations of pitting corrosion in nitrogen-bearing type 316LN stainless steel, Corrosion , Vol. 49, No. 12, 1993 , p977
10. J. J. Ekenrod , C. W. Kovach : ASTM STP 679 , 1979 , p17
11. J. N. Wanklyn : The role of molybdenum in the crevice corrosion of stainless steels, Corro. Sci. , Vol. 21 , 1981 , p211
12. A. J. Sedriks : Corrosion of Stainless Steels , John Wiley & Sons , New York , 1979
13. E. A. Lizlovs , A. P. Bond : Anodic polarization of some ferrite stainless steels in chloride media, J Electro. Soc , 1969, p574
14. H. Astr m , B. Loberg , B. Bengtsson , K. E. Easterling : Metal Science , 1976 , p225
15. M. B. Cortie, J. H. Potgieter : The effect of temperature and N content on the partitioning of alloy elements in duplex stainless steels, Metall. Trans. A , 22A , 1991 , p2173