

電氣化學的 方法에 의한 AISI 316 스테인리스鋼 熔接部の 耐蝕性 評價

白 新 榮* · 金 官 然**

*木浦海洋專門大學 · **全南大學校 工科大学

Corrosion Resistance Evaluation of Welded AISI 316 Stainless Steel by Electrochemical Method

Baik, Shin Young* and Kim, Kwan Hyu**

*Dep't of Engineering, Mokpo Merchant Marine Junior College

**College of Engineering, Chon Nam National University

Electrochemical potentiokinetic polarization technique is known as quantitative, non-destructive and a rapid method for detecting sensitization and is essentially suitable for use in industrial fields and as laboratory research tools.

In this study, electrochemical method was tested as a convenient means of the corrosion resistance evaluation for AISI 316L and 316 stainless steel(SS) and their welded sections. The sections were welded by TIG, MIG, CO₂ and ARC in 0.5N HCl as well as 1N H₂SO₄ electrolyte with or without 0.01N KSCN.

The results confirmed that electrochemical method could be used conveniently for corrosion resistance evaluation except reactivation aspect.

1. 序 論

오스테나이트系 스테인리스鋼은 一般的으로 18-8 스테인리스鋼이라고 불리며 冷間加工으로 硬化되고 熱處理에 의해 軟化된다. 오스테나이트 組織은 常溫에서 不安定하여 過冷하거나 冷間加工하면 一部가 마르텐사이트로 變態하여 硬化된다. 18-8 스테인리스鋼材는 보통의 熱處理 溫度에서는 오스테나이트 組織을 보이나 더 높은 溫度에서는 페라이트 組織과 오스테나이트 組織의 混合相으로 된다.

이러한 페라이트 組織이 熔接部位에 잔류하는 경우 熔着金屬의 균열을 적게 하거나 응력부식 균열을 감소시키는 효과가 있으나 機械的 性質이나 耐蝕性에는 惡影響을 주게된다.¹⁻³⁾

스테인리스鋼의 결점중 하나인 粒界腐蝕은 炭素의 含有量에 關係되는 것으로서 스테인리스鋼을 550°C~800°C로 加熱하면 結晶粒界에 크롬 炭化物이 析出하여 粒界腐蝕의 原因이 된다.^{4, 5)} 이를 防止할 目的으로 炭素 含有量을 아주 낮게 제한하여 (<0.03%) 크롬 炭化物의 生成을 억제시키는 것이 L規格

이며 炭素에 대한 親和力이 크롬보다 강한 Ti나 Cb를 첨가한 鋼이 安定化鋼이다. 18-8스테인리스鋼은 鹽化物에 의한 孔蝕성이 敏感하므로⁶⁾ 孔蝕에 대한 저항을 증가시키고 非酸化性酸에 대한 耐蝕성을 갖게하기 위해서는 Mo를 첨가하면 効果的이라는 研究結果에⁷⁻⁹⁾ 따라서 開發된 鋼이 316系 스테인리스鋼이다. 이러한 316系 스테인리스鋼을 熔接하면 페라이트組織과 σ 相, 粒界炭化物等에 의해 耐蝕성이 低下된다.¹⁰⁾ 이러한 耐蝕성을 신속히 試驗하는 ASTM 方法에는¹¹⁾ 5% 黃酸腐蝕試驗, 10% 옥살산에칭, 黃酸-黃酸銅腐蝕, 65% 질산부식, 黃酸-黃酸第二鐵腐蝕, 질산-硼火水素酸腐蝕試驗等の 促進腐蝕 試驗法이 제시되고 있으나 10% 옥살산을 제외하고는 破壞試驗이며 定量化 되지 못하고 長時間이 所要된다. 이러한 短點을 보완하기 위한 試驗方法으로서 電氣化學의 方法이 제시되고 있다.¹²⁻²⁰⁾

本 實驗에서는 AISI 316 및 316L 스테인리스鋼을 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 熔接을 하여 母材와 溶接部에 대한 耐蝕성을 電氣化學의 方法에 의하여 評價하고자 한다.

2. 實驗材料 및 方法

2.1 實驗재료

實驗에 使用한 材料는 國內에서 生産된 AISI 316 및 316L 스테인리스鋼이며 熔接棒은 316L을 使用하였고 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	Mo	Fe
316L	.019	.70	.94	.033	.010	12.14	17.16	2.09	Bal
316	.05	.41	.90	.024	.008	11.40	17.03	2.10	Bal

母材는 가로 60, 세로 20, 두께 2mm 크기의 材料를 길이 方向으로 熔接하였으며 TIG와 MIG 熔接에서는 熔接電流 50Amp, 熔接 速度 40cm/min, 차폐가스로는 아르곤을 15 l/min 기준으로 使用하였다. CO₂ 용접에서는 MIG 熔接과 같은 條件에서 차폐가스를

아르곤 대신 CO₂가스를 利用하였고 ARC 熔接에서는 電流 70Amp, 速度 20cm/min로 하였다. 實驗에 使用된 試片은 熔接部分을 中央으로 하여 10×10mm 크기로 정밀다이아몬드 切削機로 切斷後 表面을 砂布紙 100, 200, 400, 600, 800, 1,000, 1,200번으로 습식 연마후 1, 0.3 μ m 粒徑의 Al₂O₃ 粉末로 鏡面 연마하였다.

2.2 動電位 分極實驗

動電位 分極測定 장치는 TACUSSEL POTENTIAL-TAT(Type 10-0.05)를 利用하였고 補助電極은 白金棒을 基準電極은 포화칼로멜電極(SCE)을 使用하였으며 電解液은 1N H₂SO₄, 0.5N HCl 및 1N H₂SO₄ + 0.01N KSCN을 使用하였다. 液溫은 25±1°C, Scan rate는 75mV/min로 하였으며 分極實驗前 溶液을 아르곤가스로 30分 程度 脫空氣하고 再活性化 試驗中 +300mV 電位에서 2分間 停止시켜 不動態皮膜을 安定시켰다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 1N H₂SO₄ 溶液에서의 分極曲線

1N H₂SO₄ 溶液에서 실시한 母材와 各 溶接部の 動電位 分極曲線 實驗結果는 Fig. 1 및 2와 같고 腐蝕電位(Ec), 陽極臨界電流密度(Ic), 不動態電流密度(Ip) 및 破壞電位(Eb) 값은 Table 2와 같다.

Table 2. Data by potentiodynamic curve in 1N H₂SO₄ Solution

		316L	TIG	MIG	CO ₂	ARC	316	TIG	MIG	CO ₂	ARC
mv	Ec	-305	-326	-327	-326	-349	-310	-315	-315	-322	-325
	Eb	+820	+820	+820	+820	+825	+840	+845	+800	+850	+790
$\frac{\mu A}{cm^2}$	Ic	20	45	60	68	95	112	170	210	230	300
	Ip	15	17	20	22	32	35	50	50	78	85

Ec : corrosion potential Eb : break down potential

Ic : critical current density

Ip : passivation current density

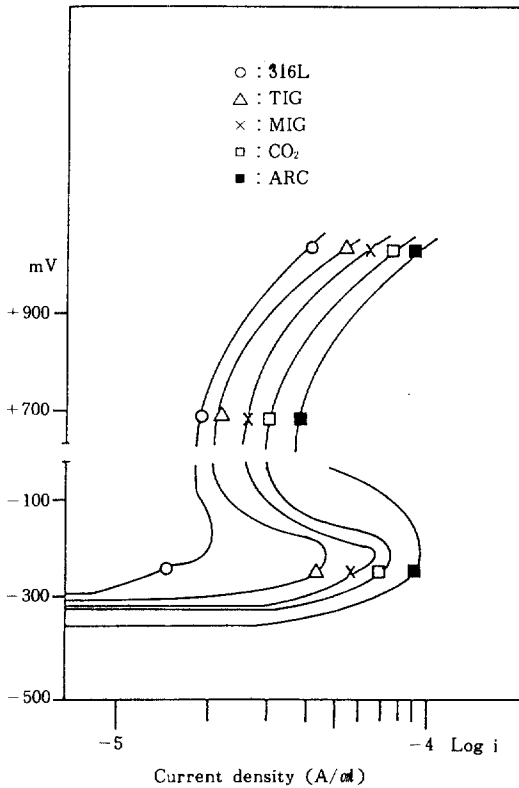


Fig. 1 Potentiodynamic polarization curves in 1N H₂SO₄, (316L and welded).

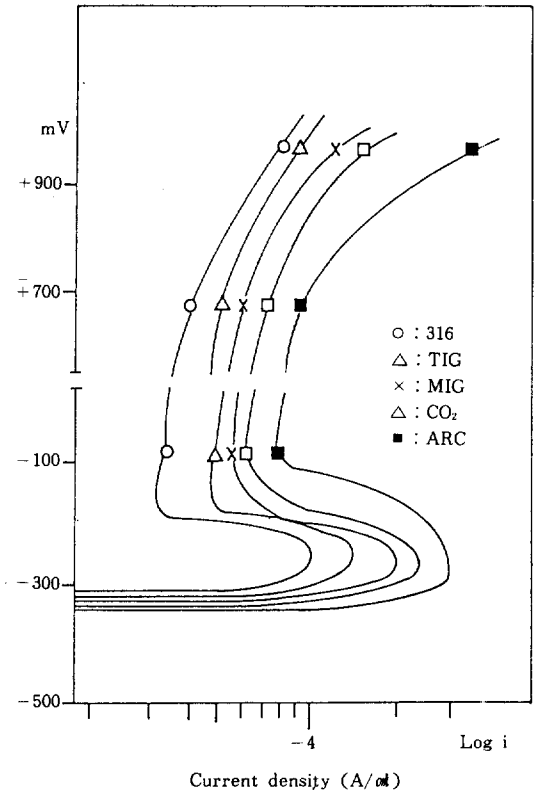


Fig. 2 Potentiodynamic polarization curves in 1N H₂SO₄, (316 and welded).

Fig. 1과 2 및 Table 2에서 살펴보면 316L 스테인리스鋼의 경우 E_c는 母材가 -305mV, TIG, MIG, 및 CO₂는 -326mV, ARC는 -349mV로 나타나고 316 스테인리스鋼의 E_c는 母材가 -310mV, 熔接部는 -320mV 정도로 비슷하게 나타나고 있으며 E₀ 역시 316L, 316 스테인리스鋼 母材 및 各 熔接部 共히 800~850mV로 큰 差異가 없고 前述한 熔接種類 別 순서에 따라서 I_c값은 316L系에서 20, 45, 60, 68, 95 μA/cm²로 증가하며 316系에서는 112, 170, 210, 230, 300 μA/cm²로 증가하였다. I_p값은 316L系에서 15, 17, 20, 22, 32 μA/cm²로 증가하며 316系에서 35, 50, 50, 78, 85 μA/cm²로 증가하였다. 熔接部의 I_p나 I_c값이 母材 보다 높게 나타나는 것은 熔接入熱에 의해 銳敏化가 많이 發生하였기 때문이며 316L系가 316系 스테인리스鋼보다 I_p와 I_c값이 적은 것은 試片의 炭

素含量이 낮으므로 크롬 炭化物의 生成이 적어 크롬결핍구역이 減少되었기 때문에 생각된다. 이러한 結果는 J. Cihal²¹⁾과 J. C. Charbonnier²²⁾등의 研究結果와 一致한다.

3. 2 0.5N HCl 溶液에서의 動電位 分極曲線

0.5N HCl 溶液에서 試驗한 分極曲線은 Fig. 3과 4이며 E₀, E_c, I_p 및 I_c에 대해 調査한 結果는 Table 3과 같다. 316L系에서 I_p와 E_c의 變化는 적고 E₀의 差異는 심하다. 즉 E₀는 母材가 490mV로 제일 높고 TIG, MIG 및 CO₂ 및 ARC에서 各各 380, 230, 190, 100mV로 낮아지는데 이와 같이 不動態 皮膜이 낮은 電位에서 破壞될수록 Testsutaro Ogushi²³⁾가 보고한 바와같이 孔蝕發生이 빠르며 銳敏化가 많을

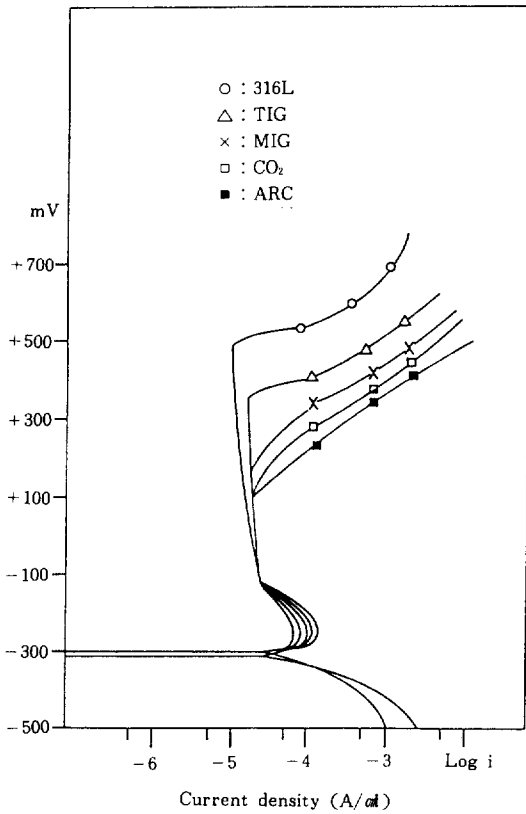


Fig. 3 Potentiodynamic polarization curves in 0.5N HCl, (316L and welded).

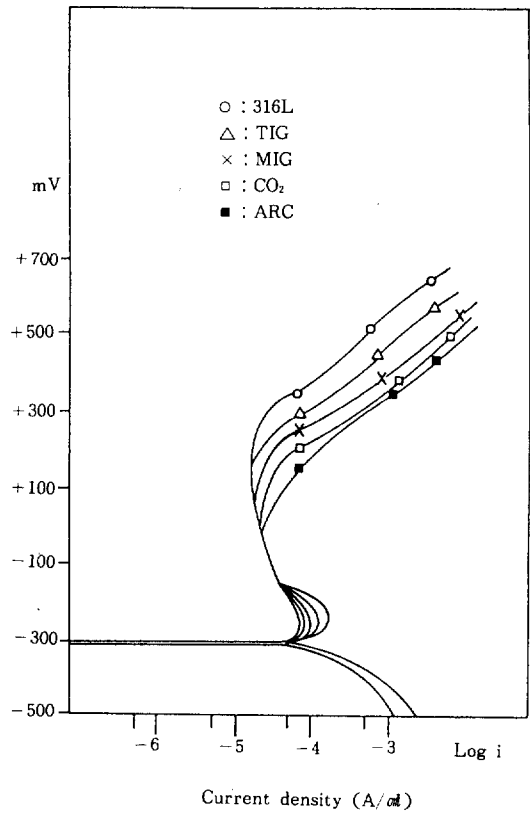


Fig. 4 Potentiodynamic polarization curves in 0.5N HCl, (316L and welded).

Table 3 Data by potentiodynamic curve in 0.5N HCl Solution.

		316L	TIG	MIG	CO ₂	ARC	316	TIG	MIG	CO ₂	ARC
mV	E _c	-303	-315	-325	-317	-315	-325	-322	-320	-317	-323
	E _b	+490	+380	+230	+190	+100	+278	+230	+210	+160	+120
$\frac{\mu A}{cm^2}$	I _c	50	70	75	95	105	60	65	70	80	100
	I _p	8	10	15	16	16	12	15	18	25	30

수록 孔蝕은 많아진다. 316系는 E_c값이 -320mV로 거의 비슷하며 E_b값은 母材 270, TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 熔接部에서 各各 230, 210, 160, 120mV로 낮아지며 I_c와 I_p값은 母材보다 熔接部에서 약간 증가한다.

3. 3 1N H₂SO₄+0.01N KSCN 溶液에서 再活性化試驗

1N 黃酸溶液에 粒界活性物質인 KSCN을 0.01N 첨가한 溶液에서 Double Loop 방식에 의한 分極曲線은 Fig. 5와 6이며 E_c, I_c, Flade Potential(E_f), 역 Scan 最大電流密度(I_r) 및 再活性化率을 정리하면 Table 4와 같다. 再活性化率을 나타낸 Fig. 5와 6의 分極曲線에서 TIG, MIG 및 CO₂ 熔接部の 것은 母材와 ARC 熔接試片 사이에 位置하므로 省略하였다. 316L系 스테인리스鋼의 경우 E_c값이 全試片에서 가장 큰 差異값이 100mV 정도이며 E_f 및 I_c값은 變化가 미미하며 I_r값 즉 逆電流 Peak는 모든 試驗材料

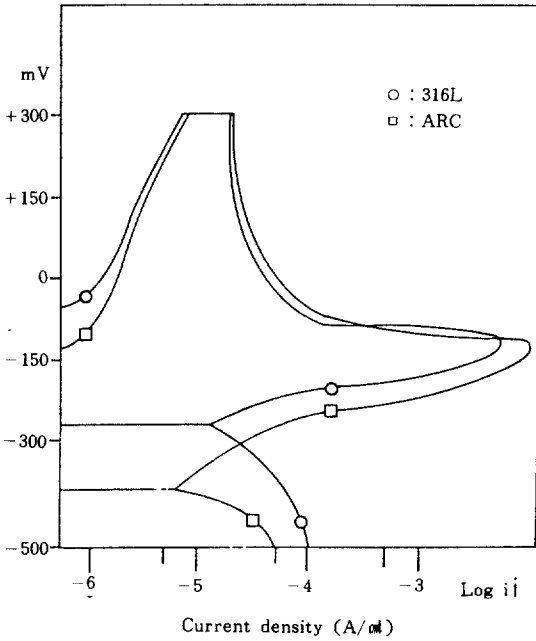


Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves in 1N H₂SO₄+0.01N KSCN, (316 and welded).

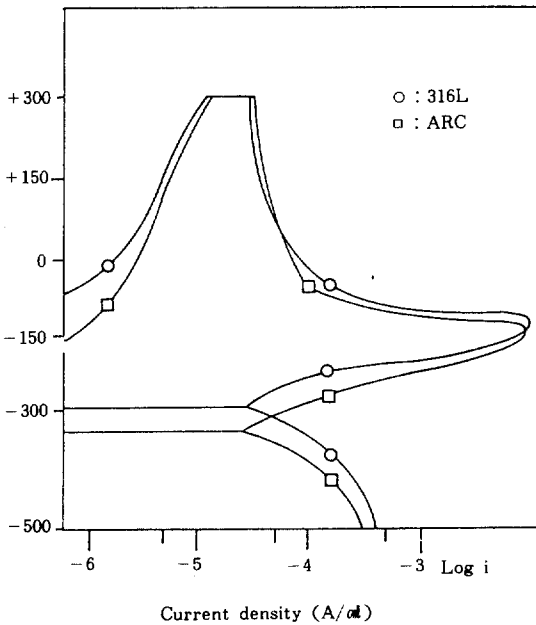


Fig. 6 Potentiodynamic polarization curves in 1N H₂SO₄+0.01N KSCN, (316L and welded).

Table 4. Data by potentiodynamic curve in 1N H₂SO₄+0.01N KSCN Solution.

		316L	TIG	MIG	CO ₂	ARC	316	TIG	MIG	CO ₂	ARC
mV	E _c	-276	-348	-342	-355	-397	-294	-327	-334	-404	-327
	E _r	-50	-50	-10	-40	-30	-40	-30	-30	-30	-40
mA	I _c	5	6	10	8	10	11	13	12	10	11
	I _r	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
RAR		0	0	0	0	0	0	0	0	0	0

E_r : flade potential

I_r : reactivation current density

RAR : reactivation ratio=ir/ic (%)

에서 없었다. 316系 스테인리스鋼의 경우 E_c값이 約 100mV범위로 變化하나 E_r와 I_c값은 거의 變化가 없으며 I_r값도 없었다. 316L과 316系 스테인리스鋼에서 I_r값이 나타나지 않는 것은 不動態 區間에서 生成된 皮膜이 상당히 安定하기 때문이다.

3. 4 옥살酸中の 電解에칭에 의한 孔蝕

스테인리스鋼을 熔接後 凝固할 때의 페라이트 生成과정과 生成量에 대해서는 Suutala 상태²⁴와 De Long 선도²⁵로서 알 수 있다. Fig. 7의 Suutala 상태에서 316系 스테인리스鋼의 페라이트 形成은 용체에서 冷却時 오스테나이트가 먼저 初晶으로 凝固하고 1,435°C이하로 냉각될때 페라이트가 형성된다. 최종단계에서 페라이트의 量은 De Long 선도에서 대략 2~4% 정도로 추정된다. 이러한 오스테나이트와 페라이트가 混合相으로 存在하면 腐蝕電位の 差異에 따른 異種金屬 效果가 發生하여 腐蝕은 促進되며 페라이트가 卑하므로 먼저 腐蝕이 일어난다.

Fig. 8~12는 316L의 熔接部 組織을 10% 옥살酸에서 6V×1A/㎠로 電解 에칭한후 현미경으로 촬영한 것이다. Fig. 8은 316L 母材의 組織으로서 粒界에서 아주 微量의 銳敏化가 관찰되며 Fig. 9의 TIG 熔接組織에서는 孔蝕의 部位는 적고 Fig. 10의 MIG 熔接組織에서는 孔蝕의 數가 TIG 熔接部보다 많고

그 크기도 증가하였다. Fig. 11의 CO₂ 용접부에서는 孔蝕의 數는 TIG와 MIG보다 적으나 孔蝕의 直徑이 크게 관찰된다. Fig. 12의 ARC 용접부 組織은 母材와 다른 용접方式에 비하여 孔蝕의 數도 많고 比較的 孔蝕의 直徑도 크게 나타나 있음을 확인할 수 있다.

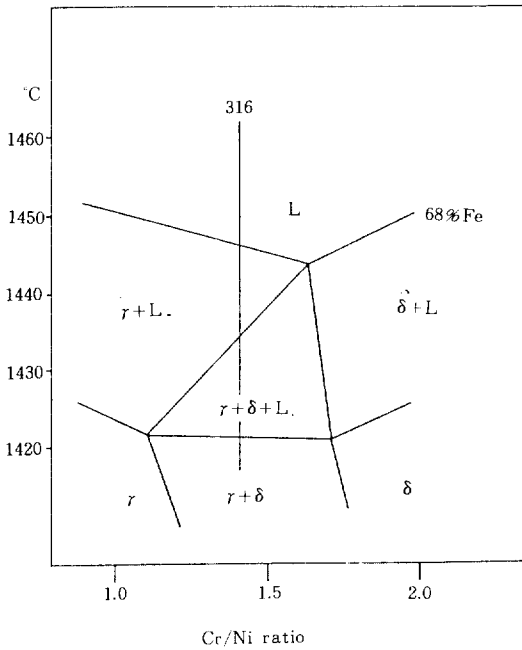


Fig. 7 Suutala Cr/Ni phase diagram.



Fig. 8 Micro structure of 316 L.

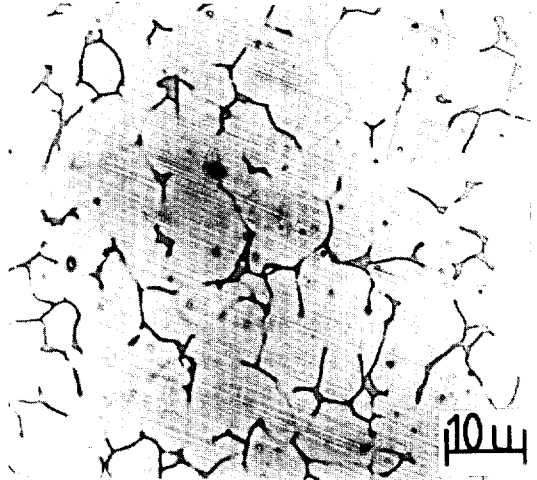


Fig. 9 Micro structure of TIG welded.



Fig. 10 Micro structure of MIG welded.

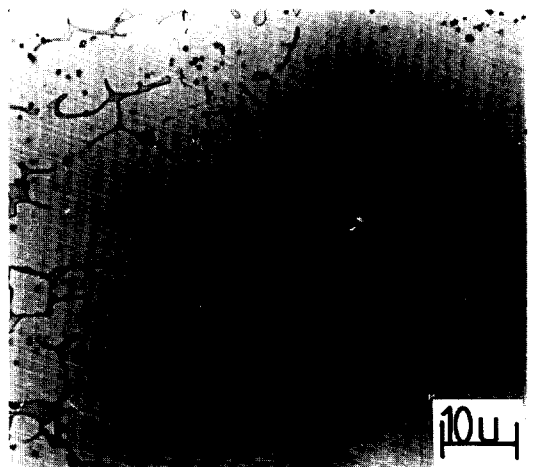


Fig. 11 Micro structure of CO₂ welded.



Fig. 12 Micro structure of ARC welded.

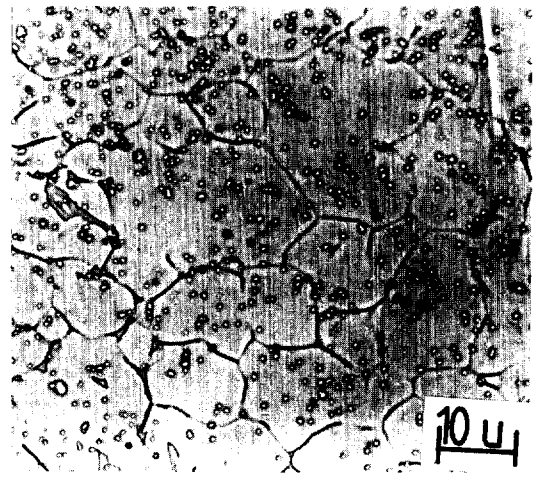


Fig. 14 Micro structure of MIG welded.

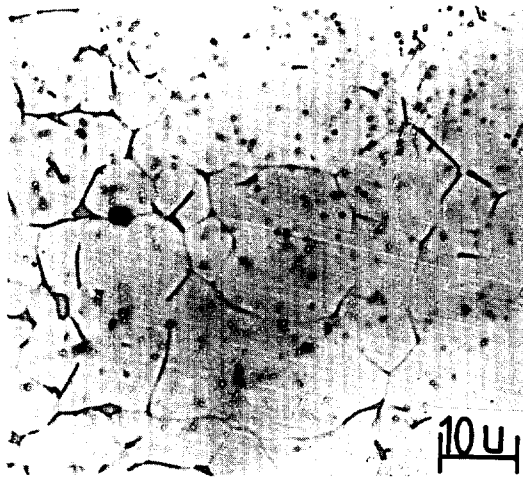


Fig. 13 Micro structure of TIG welded.



Fig. 15 Micro structure of CO₂ welded.

316系 스테인리스鋼의 경우인 Fig. 13~16에서 TIG 熔接部 組織인 Fig. 13에서 孔蝕의 數가 比較的 적 으며 Fig. 14의 MIG 熔接部는 적은 孔蝕이 상당히 많이 分布되고 있으며 Fig. 15의 CO₂ 熔接部에서는 孔蝕의 數가 많고 크기도 크게 성장하였다. Fig. 16의 ARC 熔接部에서는 熔接할 때의 용융부에서 국 부적으로 큰 크기의 孔蝕이 성장하였다. 이와 같이 金屬組織 寫眞을 통한 考察로 부터 母材와 各 熔接 方法別 熔接部의 耐蝕性은 앞에서 살펴본 電氣化學 的 方法에 의한 耐蝕性 경향과 一致함을 알 수 있다.



Fig. 16 Micro structure of ARC welded.

4. 結 論

AISI 316L과 316 스테인리스강을 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 용접을 하여 母材와 용접부의 耐蝕性を 電氣化學的方法으로 耐蝕性を 測定하여 다음과 같은 結論을 얻었다.

1. 母材는 용접部보다 耐蝕성이 크며 용접方法에 따른 耐蝕성은 TIG, MIG, CO₂ 및 ARC 順으로 低下한다.

2. 1N H₂SO₄ 溶液에서 動電位 分極實驗 結果 破壞電位와 腐蝕電位の 變化는 적으나 臨界電流密度 및 不動態 電流密度는 母材와 各 용접部の 差異가 發生하며 그 크기는 용接入熱量이 많을수록 增加한다.

3. 0.5N HCl 溶液에서의 分極曲線에서 腐蝕電位는 變化가 적고 破壞電位는 용接入熱量이 많을수록 낮아진다.

4. 1N H₂SO₄에 0.01N KSCN을 첨가한 溶液에서 分極實驗 結果 正方向 Scan에서는 Peak가 나타나며 그 크기는 耐蝕성에 反比例하고 逆方向 Scan에서는 Peak가 없다.

5. 10% 옥살酸에서 電解에 칭한 組織의 耐蝕性경향과 電氣化學的方法에 의한 耐蝕性的 경향은 잘 일치한다.

참 고 문 헌

1. Takehiko Watanabe et al, J. of Welding, Japan, vol. 3, no. 1 pp48-54 (1985)
2. Tadao Onzawa et al, J. of Welding, Japan, vol. 3, no. 1, pp55-60 (1988)
3. Takehiko Watanabe, J. of Welding, Japan, vol. 3, no. 1, pp55-60 (1985)
4. J. S. Armijo, corrosion, vol.24, no. 1, pp24-30. (1971)
5. F. G. Wilson, Br. Corros. J., vol. 6, no. 5 pp100-108, (1968)
6. R. P. Jackson et al, Corrosion, vol. 27, no. 5, pp203-209, (1971)
7. M. B. Rockel, Corrosion, vol, 29, no. 10 pp393-396
8. J. R. Anbrose, Corrosion, vol. 34, no.1 pp27-31 (1978)
9. R. Oltra et al, corrosion, vol. 42, no. 1 pp44-50 (1986)
10. K. Prasad Rao et al, Corrosion, vol.41, no. 4 pp234-242 (1985)
11. ASTM STP 866 G5-82 pp510-520 (1983)
12. Pavel Novak et al, Corrosion, vol. 31, no. 10 pp344-347 (1975)
13. R. K. Dayal et al, corrosion, vol. 36, no. 8 pp433-436 (1980)
14. A. Rolandt et al, corrosion, vol. 42, no. 5 pp289-298 (1963)
15. Milan Prazak, Corrosion, vol. 19, no. 3, pp75-80 (1963)
16. J. M. West, Br. Corrosion. J., vol. 5, no. 3, pp65-71 (1970)
17. J. Mankowski et al, corros. Sci, vol. 15, no. 10 pp493-501 (1975)
18. Cunter Herbsleb et al, Corrosion Science, vol. 13 pp739-746 (1973)
19. P. Aaltonen et al, Corrosion science, vol. 23 pp431-440 (1983)
20. L. I. freiman et al, Protect Metal, vol. 20, no. 5, pp523-533.
21. V. cihal, corrosion Science, vol. 20 pp737-744 (1980)
22. J. C. Charbonnier et al, Corrosion Science, vol. 23, pp1191-1206
23. Tetsutaro Ogushi, Boshoku Gijutsu, vol. 34, pp437-441 (1985)
24. Suutala et al, Met. Trans, vol. 11A pp717-719 (1987)
25. W. T. De Long, Metal Hand Book, 9th edition, vol. 3 p51 (1980)