

오스테나이트계 스테인리스강 용접부의 내부식성에 미치는 Ti과 B복합첨가의 영향

유 호 천

포항종합제철주식회사 기술연구소 강재용접연구팀

Effect of Ti & B-addition on the Corrosion Properties at the Weldments of Austenitic Stainless Steels

Hocheon Yoo

Steel Products & Welding Research Team, Tech. Research Lab.,

POSCO, P.O.Box 36, Pohang 790-785

The present study was aimed to evaluate the strength and the corrosion resistance of Ti & B-doped steels. This corrosion resistance was also evaluated for the effects of plate thickness, welding current and time by both Spot-welding and GTAW. By the addition of Ti & B, the grain refinement and the increase of tensile shear strength of the weldments were observed. The corrosion resistance of STS 304 and STS 316L was decreased by the addition of Ti & B in boiling 65%-HNO₃ and in boiling 20%-HCl solution, but it was observed that the corrosion resistance was increased in salt spray test and cyclic corrosion test.

1. 서 론

STS 304, STS 301L, STS 316 등과 같은 오스테나이트계 스테인리스강은 아파트 난간, 가로등주(街路燈柱)용 소재, 내외장식용 건축구조용강재 혹은 자동차, 전철, 기차 등의 외관재에 사용되고 있는데, 사용도중 용접부에서 녹이 흘러내려와 미관을 해칠 뿐만 아니라 유지보수에 큰 어려움을 겪고 있는 실정이다. 오스테나이트계 스테인리스강의 결점으로서 오염된 대기분위기이거나 수분이 있는 환경조건에서 모재와 용접열영향부에 입계Cr산화물석출에 따른 Cr결핍층이 형성되어 입계부식이 일어나 녹이 발생

하거나 점부식(pitting)이 발생되어 강재를 관통시키는 격심한 부식을 일으키고 있다. 이러한 부식현상은 주로 용접부가 예민화되어서 발생하게 되는데, 이 예민화를 방지하기 위해서 탄소함량을 낮추거나 내부식성원소를 첨가하여 왔었다. 그러나, 저탄소화를 하면 강의 강도를 저하시키고 제강시에 제조원가를 상승시키는 단점이 있고 Cr, Ni 등과 같은 내식성원소의 첨가는 제조원가를 크게 상승시키는 단점이 있다.

이러한 오스테나이트계 스테인리스강에 대하여 열간압연제조시에 균열 혹은 표면흡이 발생되지 않게 하여 열간가공성을 양호하게 하고, 모재와 용접부의 예민화를 방지시킬 수 있고 결

정입도를 미세화시키고 내후성을 향상시킬 수 있는 최선의 방법은 본 연구에서 Ti과 B의 미량 첨가라고 생각하게 되었다.

지금까지 저합금강 혹은 페라이트조직을 갖는 스테인리스강에서 미량첨가되는 Ti과 B은 기지조직을 미세화시키고 소입성을 향상시키며, C에 의한 조대탄화물을 미세한 탄화물 혹은 질화물 등으로 석출시켜 취화균열을 감소시키고 내부식성을 향상시키는 원소로 각광을 받아왔다. 그러나, 기지조직이 오스테나이트조직으로 이루어진 스테인리스강에서의 Ti과 B복합첨가의 효과 특히, 부식성에 대해서는 지금까지 일치된 연구결과가 나오지 않고 있으며 그 결과도 미미한 실정에 있다. 그래서 우선 오스테나이트계 스테인리스강에서의 Ti과 B의 첨가가 부식에 미치는 영향에 대하여 문헌조사¹⁻⁹⁾하였다.

Ti은 용강중에서 강한 탈산(脫酸), 탈질(脫窒), 탈황(脫黃)효과를 나타내며, 안정한 산화물, 탄질화물, 황화물을 형성하고 강괴조직을 미세화하여 가열시에 오스테나이트 결정입도 및 재결정시의 조립화를 억제한다. 또한 Ti은 C과 결합하여 탄화물 혹은 금속간화합물을 만들어 석출경화하고 결정립을 미세화시키며, 크롬탄화물의 형성을 억제하여 탄소함유량의 저감효과를 가져온다. Ti은 고내식성스테인리스강중에서 공식에 대한 저항을 향상시키고 있으며, 입계부식을 개선시키고 있다. 아울러 오스테나이트스테인레스강중에서 강력한 ferrite안정화원소로써 C wt.%의 4-6배의 Ti으로써 탄화물을 안정화시키고, 질화물의 형성을 촉진시켜, 입계부식을 방지한다. 또한, Ti은 활성역의 전위범위를 좁혀서 부식속도를 감소시켜 강의 부동태화를 조장하지만, 조대석출물 혹은 재재물로서 존재하면, 내공식성은 열화된다는 단점이 있다.

B(붕소)은 스테인리스강중에서 Al, Ca, Mg 및 Ce과 함께 열간가공성(hot workability)을 향상시킨다. 아울러 열간가공성의 향상과 함께 결정립의 미세화효과를 가져오고 입계의 선택부식

방지를 위하여 소량의 B을 첨가하고 있다.⁹⁾ B은 5ppm정도의 미량첨가에 의해서 오스테나이트강의 열간가공성을 급격히 개선된다. 또한 입계탄화물의 석출을 억제하고 석출물을 미세화안정화하는 효과가 있다.^{7,8)} 특히 B을 0.0015-0.0035%첨가시에는 붕화물(borate, tetraborate, B-anion등)을 형성하여 석출물을 안정화시키기 때문에, 입계부식에 대한 감수성을 현저히 감소시켜 준다. 그래서 예민화된 강의 부식속도를 급격히 감소시켜 내식성을 향상시킨다. 보론이온이 공식에 대한 부식억제제역할⁴⁾을 함으로써 내공식이 향상되는 효과가 있다고 한다. C이 0.1%이하의 강의 경우에 미량 B에 의해서 내입계부식성과 내공식성도 개선되는데⁶⁾, C함유량이 고용한도 이하에 있는 경우 즉 공업적으로 0.03%이하의 저탄소 오스테나이트계 스테인리스강에서는 Cr탄화물의 석출에 의한 입계부식이 거의 일어나지 않는다.

상기에서 언급한 바와 같이 B첨가가 내부식성에 효과가 있다는 보고와 달리 부정적인 영향을 미친다는 보고도 있다. B은 열간압연후 소둔(annealing)시에 입계에 보론화합물로 석출^{2,3)}하여 입계부식성을 유발하고 조직의 미세화와 기계적 성질 등에 좋지않은 영향을 미치며, boride를 석출시키는 경우에는 내입계부식성이 열화된다는 보고⁶⁾도 있고 또한 국내의 전기화학적 실험의 결과에서 B함량이 많아지고 예민화시간이 길어질수록 입계부식이 심해진다는 보고⁵⁾가 있다. B이 20-50ppm을 넘으면, boride가 형성되고, 열간가공성과 인성을 저하시키고 용접열영향부에서의 열간균열을 일으킨다. 아울러 B의 100ppm이상의 과잉첨가는 Cr-rich화합물을 석출시켜 적열취성을 야기시키고 용접성을 저하시키기 때문에 입계석출을 억제시키는 조건이 필요하다. 또한 B자체의 고용강화는 그다지 현저하지 않고, 용강중에서 O와 N등과 친화력이 매우 강하여 Boride의 분산강화가 경화의 원인이 된다고 한다.

Ti과 B의 첨가에 대한 모재부의 실험결과¹⁾에 의하면, 입계부식 시험에 있어서 Ti과 B의 첨가량의 경우에는 65% 질산부식 시험에서 부식속도가 0.212g/m²h를 나타내고 있어서 약 38%의 내식성열화를 나타내지만, 황산황산동 부식시험, 전기화학적 재활성화율의 측정, 염화제2철시험 및 공식전위의 측정결과, 모두 입계부식에서 허용하고 있는 규격범위내의 값을 가졌다. 상기의 문헌조사결과, Ti과 B첨가가 내부식성에 미치는 영향에 대해서는 연구결과가 일치하고 있지 않기 때문에 Ti과 B복합첨가에 대한 연구가 근본적으로 필요하다.

그래서, 본 연구에서는 Ti과 B복합첨가 효과가 모재 및 용접부의 내부식성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 강종별, 두께별, 용접조건 및 예민화열처리 효과에 따른 모재와 용접부의 품질특성 및 부식성을 검토하였고, 이에 대한 원인규명을 위하여 광학 및 전자현미경 조직도 관찰하였다. 그래서 향후 이러한 오스테나이트계 스테인리스강의 내부식성보증에 기여하고 생산제조기술을 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

Ti과 B복합첨가 유무에 따른 모재 및 용접부의 품질특성을 평가하기 위하여 오스테나이트계 스테인리스강을 제조하여 강종별(304, 301L, 316, 316L), 두께(0.8-6mm), 용접방법(spot, GTA용접) 및 용접조건(용접입열량별, 예민화열처리(650℃, 2hr)실시유무)에 따른 기계적시험, 부식성시험(내후성촉진시험인 염수분무시험과 순환부식시험, 내산성시험인 65% 질산부식시험과 20% 염산부식시험)을 하였다. 본 연구에 사용된 강들의 화학성분은 Table 1과 같다.

spot용접시에 인장전단강도와 내부식성의 관계를 파악하기 위해서, 용접전류를 7.5-10.0kA범위로 하여 냉연소둔강관에 대하여 spot용접을 한 후에, 인장전단강도측정과 내후성촉진시험을 행하였으며, 이때의 spot용접시험편의 폭과 길이는 각각 30mm, 100mm였다.

GTA(Gas Tungsten Arc)용접시에는 가로와 세로가 각각 100, 30mm시험편의 중심부에 인장방향과 직각방향으로 하여 용접전류를 25-

Table 1. Chemical composition of investigated alloys

| | Thickness (mm) | Chemical Composition(wt. %) | | | | | | | | | | |
|---------------|-------------------|-----------------------------|------|------|-------|-------|------|-------|-------|------|-------|--------|
| | | C | Si | Mn | P | S | Cu | Cr | Ni | Mo | Ti | B |
| STS 304 | 1.0 | 0.59 | 0.60 | 0.61 | 0.025 | 0.006 | 0.39 | 18.09 | 8.24 | 0.28 | - | - |
| | 2.5 | 0.052 | 0.54 | 0.56 | 0.021 | 0.008 | 0.07 | 18.09 | 7.96 | 0.06 | - | - |
| 304(TiB) | 1.0 | 0.047 | 0.57 | 0.60 | 0.019 | 0.003 | 0.18 | 17.43 | 7.91 | 0.08 | 0.013 | 0.0015 |
| STS 301L | 1.0 | 0.022 | 0.47 | 1.02 | 0.020 | 0.002 | 0.19 | 16.63 | 7.22 | 0.09 | - | - |
| STS 316L | 0.8 | 0.012 | 0.65 | 1.07 | 0.030 | 0.004 | 0.22 | 17.33 | 11.61 | 2.16 | 0.012 | - |
| | 1.0 | 0.015 | 0.53 | 1.68 | 0.027 | 0.005 | 0.30 | 17.41 | 11.90 | 2.25 | - | - |
| | 1.5 | 0.015 | 0.62 | 1.22 | 0.028 | 0.001 | 0.13 | 17.09 | 11.50 | 2.05 | - | - |
| | 4.0 | 0.021 | 0.68 | 1.02 | 0.032 | 0.007 | 0.26 | 17.76 | 11.78 | 2.17 | - | - |
| | 6.0 | 0.018 | 0.74 | 1.00 | 0.032 | 0.005 | 0.25 | 17.57 | 11.80 | 2.13 | 0.014 | - |
| STS 316L(TiB) | 0.8 | 0.018 | 0.60 | 0.82 | 0.022 | 0.002 | 0.16 | 17.07 | 11.22 | 2.19 | 0.044 | 0.0039 |
| | 1.5 | 0.022 | 0.60 | 0.88 | 0.028 | 0.002 | 0.22 | 17.65 | 11.75 | 2.33 | 0.033 | 0.0038 |
| | 4.0 | 0.016 | 0.65 | 0.84 | 0.026 | 0.007 | 0.22 | 17.45 | 11.39 | 2.23 | 0.024 | 0.0040 |
| | 6.0 | 0.023 | 0.70 | 0.88 | 0.024 | 0.003 | 0.17 | 17.53 | 12.51 | 2.31 | 0.029 | 0.0031 |
| STS 316 | 1.5 | 0.036 | 0.61 | 1.06 | 0.028 | 0.001 | 0.27 | 16.58 | 10.37 | 2.04 | 0.032 | 0.0035 |

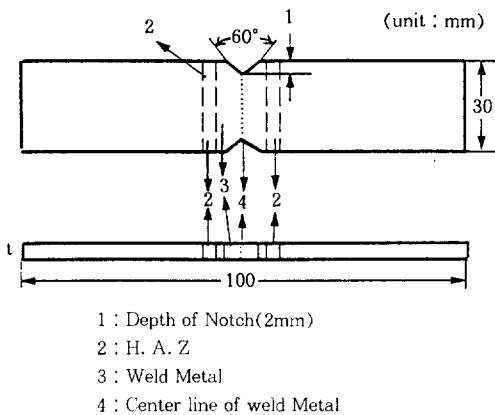


Fig. 1. Schematic diagram of GTA-welded specimen for the tensile test and corrosion test

250Amp.범위로 하여 용접하였고, 용착금속부의 인장강도를 측정하기 위하여, Fig. 1에 보여준 바와 같이, 중심부의 양쪽가에 2mm길이의 노치(notch)를 내어 인장시험을 하였으며, 부식시험을 위한 시험편으로서는 노치를 내지 않았다. 두께가 0.8mm인 강판은 bead on plate용접을 하고, 1.5mm인 강판은 bead on plate용접과 butt용접을 실시하였는데 이 때는 용접강선(wire)을 사용하지 않았으며, 4.0mm인 강판에 대해서만 GTA용접(wire: 1.2mm)로 용접하였다.

내후성측진시험으로서는 염수분무시험(salt spray test)과 순환부식시험(Cyclic corrosion test)을 선정하였다. 염수분무시험은 JIS Z 2371에 의해서 720시간동안 염수분무한 후, spot용접한 인장전단 시험편과 GTA용접한 부식시험편을 60°로 경사지게 한 표면에서 녹이 흘러내린 길이를 측정하여 용접부식의 취화정도의 기준으로 삼았다. 순환부식시험(Cyclic corrosion test)은 Fig. 2와 같은 조건으로 24시간을 1cycle로 하여 계속적으로 60일간 반복부식시험을 행한 후에 spot용접부에 녹의 생성면적비를 측정하여 취화정도의 기준으로 삼았다.

내산성시험은 HNO₃용액에 의한 Huey test와 HCl용액에 의한 weld decay test.으로 나누어 행

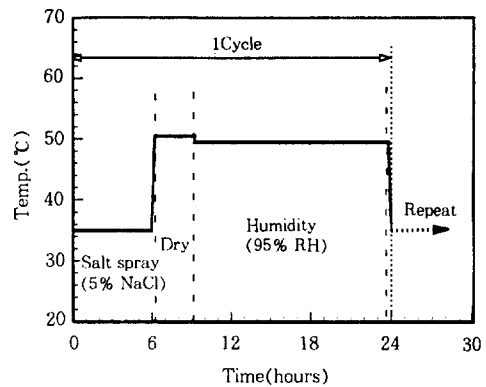


Fig. 2. Schematic diagram of cyclic corrosion test

하였다. Huey test는 전면부식성 측정과 입계부식성 측정을 결합 수 있는 부식시험방법으로서 JIS G 0573에 준하여 65% 질산용액중에 넣어서 48시간동안 비등시켜 부식감량을 측정하는 작업을 합계 5회를 반복하는 nitric acid test (Huey test)이다. weld decay test는 ASTM A249 S7에 준하여 20% 비등염산에 의한 부식시험(Weld decay test)을 행하였다.

모재와 용접부의 Ti과 B복합첨가에 따른 결정립과 석출물의 차이를 관찰하기 위하여 광학 및 전자현미경 조직을 관찰하였다. 관찰위치는 용착금속부에 바로 근접한 용접열영향부와 모재이며, 이때 부식(etching)액은 50% HNO₃의 수용액으로 하였으며, 2.8volt하에서 2분간 전해부식을 하여, 광학현미경 조직을 관찰하였다. Ti과 B의 복합첨가에 따른 용접부근처의 석출물의 차이점을 검토하기 위하여, Extraction Replica방법을 이용하여, 용접시험편의 모재 및 bead부에 근접한 용접열영향부 조직을 관찰하였다. 이때 전해연마는 20% perchloric acid와 80% acetic acid용액을 사용하였으며, 1차 전압은 25V에서 약 50-60초, 2차 전압은 3V에서 탄소막이 떨어질 때까지 약 1분정도로 하여 전해연마 하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 Spot용접

Ti과 B복합첨가에 따른 오스테나이트계 스테인리스강의 용접부강도에 미치는 영향을 파악하기 위하여 STS 304와 316(L)의 spot용접부의 인장전단강도를 측정하여 Fig. 3~4에 나타내어 보았다. 용접전류가 증가할수록 전단인장강도는 Fig. 3~4에서 보여주는 바와 같이, 거의 직선적으로 증가하고 있다. 특히 304강은 316L강에 비하여 강도가 높으며 304강에서는 Ti과 B첨가가 강도에 거의 영향을 미치지 않았으나 316L강에서는 현저한 증가를 나타내고 있었다. 이 원인은 Ti과 B의 첨가로 인한 석출효과와 결정립 미

세화작용으로 인하여 316L강이 전단인장강도의 상승을 가져왔으리라 생각된다. 이는 316L강이, Table 1에서 보는 바와 같이, 거의 2배 이상의 Ti과 B이 함유되어 있어서 결정립의 미세화효과로 인하여 강도의 상승효과를 더욱 촉진시켰다고 볼 수 있다. Fig. 5에서 보는 바와 같이, 316L강에 있어서 용접열영향부 및 모재에 있어서 Ti과 B첨가강은 결정립의 직경이 20 μ m이하인 반면에 Ti과 B미첨가강은 거의 30-50 μ m범위의 조대한 결정립으로 이루어져 있다.

304강에 있어서 spot용접부의 내후성을 파악하기 위하여 용접입열량 즉, 용접전류의 변화에 따른 염수분무시험과 순환부식시험을 행하여 그 결과를 Fig. 6~9에 제시하였다. 녹이 흘러내리는 모습은 간혹 두 가닥 혹은 세 가닥으로 구부러져 흘러내리거나 불규칙적으로 녹이 흡착되는 경우가 있어서 전체 평균길이나 면적을 측정하는데는 약간의 오차가 있었으나 경향을 파악하는데는 문제점이 없었다. STS 304강에서는 용접전류가 증가할수록 녹의 길이가 증가하는 경향이 있어서 실제로 용접전류를 낮추는 것이 내후성을 증가시키는 관점에서는 좋다고 볼 수 있으나, Fig. 3~4에서 보는 바와 같이, 용접부강도가 반대로 저하하기 때문에 강도가 허용하는 한 용접전류를 낮추어야 하나, 용접전류를 무한정 낮추는 것은 spot용접부의 인장전단강도가 저하하기 때문에 바람직하지 않다고 볼 수 있다.

순환부식시험에 있어서 녹발생은 전체적으로 보아 용접전류의 차이보다도 강종간 더욱 심한 차이를 보이고 있다. 316L강은 전 용접전류 범위에서 녹생성이 거의 없었으나 304강은 용접전류가 증가함에 따라 녹의 발생이 조금씩 증가하고 있다. Ti과 B이 첨가되어 있는 304강은, Fig. 7에서 보는 바와 같이, 전 용접전류 범위에서 Ti과 B이 첨가되어 있지 않은 304강보다 녹발생면적이 현저히 적었다. 이 사실은 Ti과 B첨가가 spot용접부에 있어서 점부식에 의한 녹발생 경향을 감소시킨다는 또하나의 근거자료가 된다.

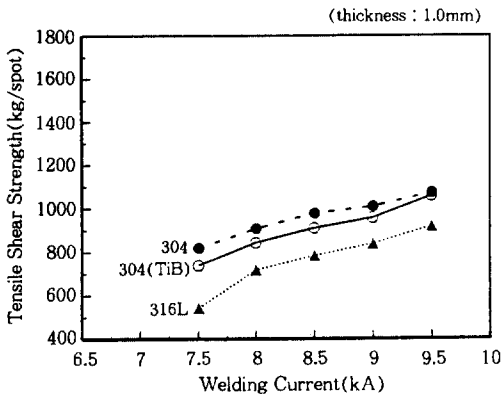


Fig. 3. Tensile shear strength of Spot-welded steels as a function of welding current

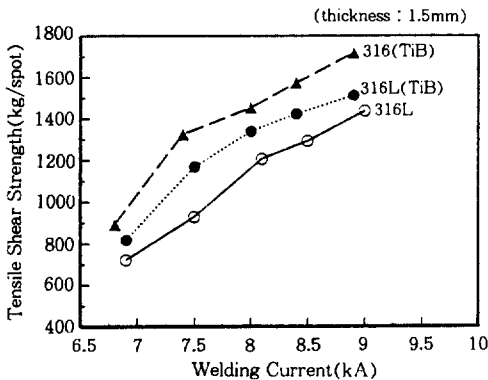


Fig. 4. Tensile shear strength of Spot-welded 316(L) as a function of welding current

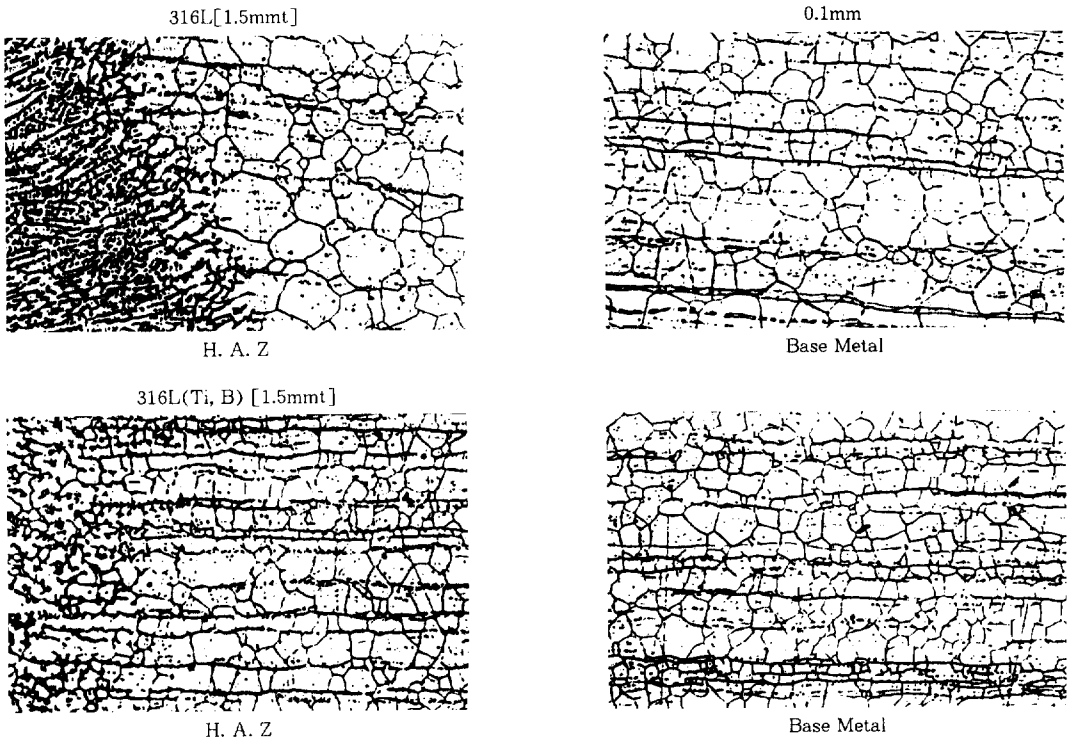


Fig. 5. Optical microstructure of GTA-Welded 316L (Butt Welding)

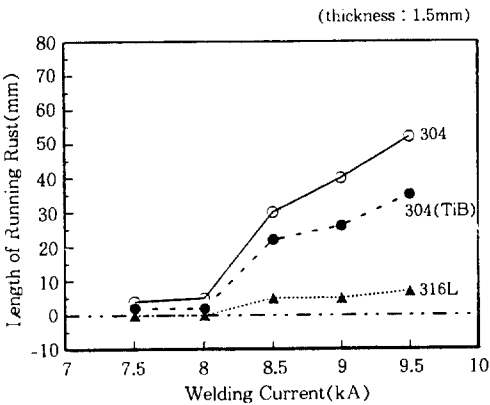


Fig. 6. Salt spray test of Spot-welded steels as a function of welding current

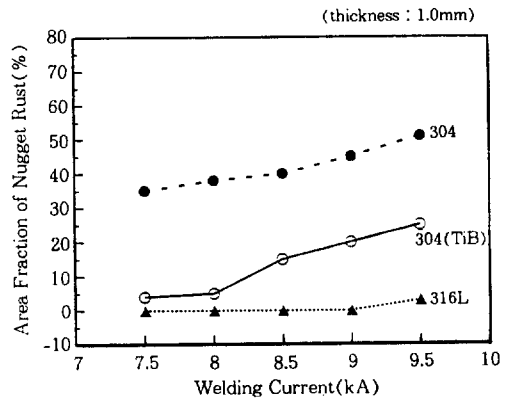


Fig. 7. Cyclic corrosion test of Spot-welded steels as a function of welding current

3.2 GTA용접

GTA용접은 아르곤가스를 불활성분위기로 하여 텅스텐전극과 모재간에 아크를 발생시켜, 이 아크열을 이용하여 모재와 용접봉을 용융시켜 가

스팅스텐 용접하는 방법인데, 두께가 1.0mm인 박판의 경우에는 용접 wire를 사용하지 않고 용접을 하는 방법으로써, 모재에 대한 GTA용접부의 강도를 평가하는데는 신뢰성 있는 방법이다.

GTA용접성을 평가하기 위해서 모재에 대한 용접부의 강도와 연신율을 측정하여 그 결과를 Table 2에 종합하였다. 통상의 304강에 비하여 Ti과 B이 복합첨가된 304강은 강도대비 연신율이 약간 높았는데, 이는 Ti과 B의 첨가가 용접부의 연성에 더 좋은 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

염수분무시험과 순환부식시험의 결과는 Fig. 8~9에 나타내었는데, 용접전류가 증가할수록 녹이 흘러내린 길이나 녹의 발생면적이 대체로 증가하는 경향이 있는데, 316L강은 비교적 안정된 내식성을 나타내고 있으며, 301L강이 가장 나쁜 내식성을 나타내고 있다. Ti과 B이 첨가되어 있는 304강은 첨가되어 있지 않은 304강보다 녹발생길이가 짧거나 녹발생면적이 적다는 사실에서 Ti과 B첨가가 GTA용접부의 내후성을 증가시켰으며, 낮은 용접전류에서는 그 효과가 더욱 현

저함이 증명되었다.

특히 GTA용접한 316L강을 Huey test한 결과에 의하면, Fig. 10에서 보는 바와 같이, Ti과 B의 미첨가강은 비드부내에 요철이 심하며 용접중심선 부근에서 심하게 부식이 진행되었는 반면에 Ti과 B첨가강은 요철이 거의 없이 평평하게 부식이 되었다. 이 현상에서 강중에 Ti과 B첨가는 용접부의 예민화를 감소시켜 주는 역할을 함이 입증되는 자료라고 말할 수 있다.

Ti과 B첨가가 내산성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 20%-HCl용액중에서 2시간동안 비등시킨 후에 부식된 강관의 두께의 감소를 측정하는 weld decay test의 결과를 Fig. 11~12에 종합하였다. 폭방향과 두께방향 모두 용접전류 변화보다 강종간의 차이에 의해서 내산성의 차이가 현저하였으며, Ti과 B첨가강이 미첨가강에 비하여

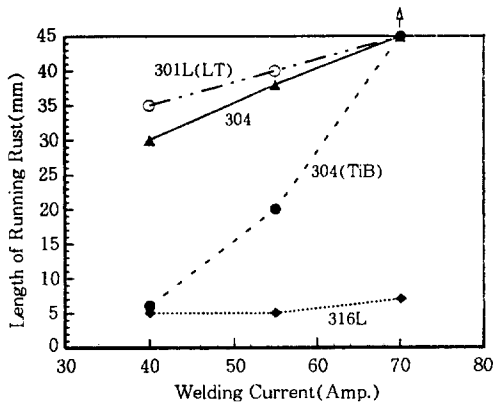


Fig. 8. Salt spray test by GTA-welded steels without welding wire (thickness : 1.5mm)

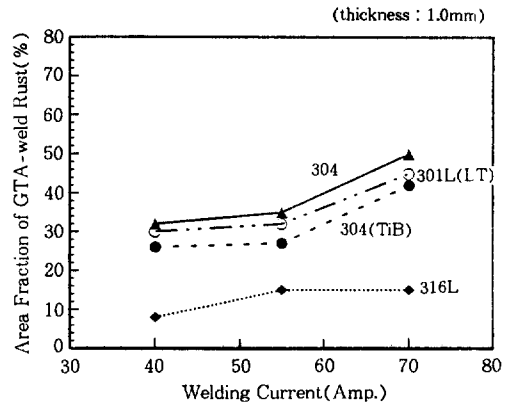


Fig. 9. Cyclic corrosion test by GTA-welded steels without welding wire (thickness : 1.0mm)

Table 2. Comparison of tensile properties between base metal and weld metal(GTAW)

| | tensile test at base metal | | | tensile test at weld metal | | | ratio of Weld/of base metal | | |
|----------|-------------------------------|------------------|--------------|-------------------------------|------------------|--------------|-------------------------------|------------------|--------------|
| | T. S (kg/mm ²) | Total. El (%) | U. El (%) | T. S (kg/mm ²) | Total. El (%) | U. El (%) | T. S (kg/mm ²) | Total. El (%) | U. El (%) |
| 304 | 72.0 | 64.7 | 57.9 | 54.8 | 19.8 | 8.4 | 76.1 | 30.6 | 14.5 |
| 304(TiB) | 74.3 | 65.4 | 60.9 | 54.2 | 22.5 | 9.6 | 72.9 | 34.4 | 15.8 |
| 316 | 59.0 | 58.6 | 51.4 | 46.3 | 20.7 | 8.2 | 78.5 | 35.3 | 16.0 |

* Total El.=Elongatin to the fracture

U. El.=Elongation to the max. tensile strength

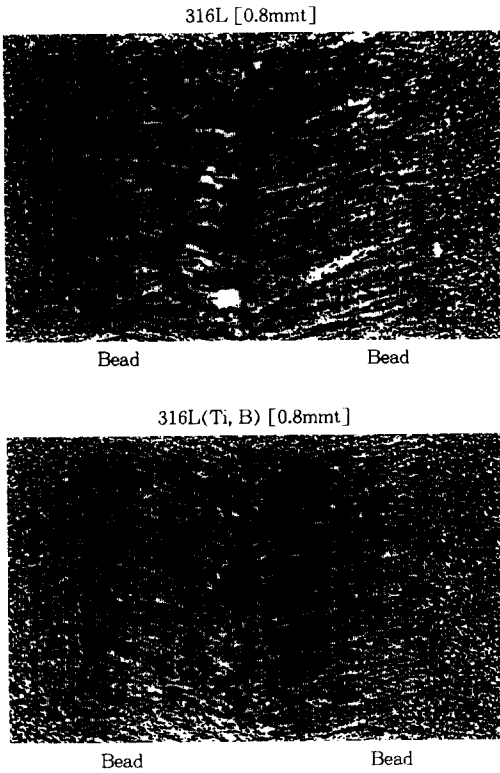


Fig. 10. Macrostructure of bead in GTA-welded 316L steels at Huey test

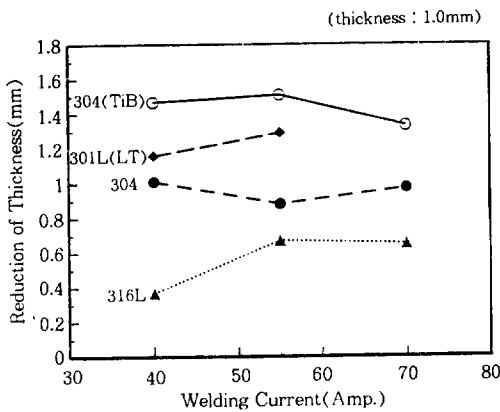


Fig. 11. Weld decay test in boiling 20%-HCl solution of GTA-welded steels(measured in a direction of width)

내산성이 약간 저하하였다. 여기에서 316L강은 타강종에 비하여 비등질산용액에서와는 달리 비

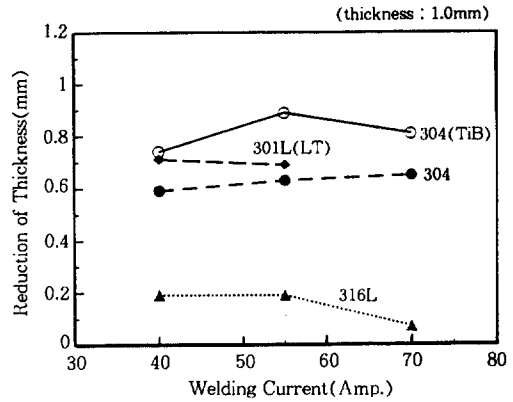


Fig. 12. Weld decay test in boiling 20%-HCl solution of GTA-welded steels(measured in a direction of thickness)

등염산용액에서는 현저하게 우수한 내부식성을 나타내었다.

3.3 예민화열처리 효과

STS 316L강에 있어서 Ti과 B의 첨가가 예민화에 의한 부식감수성을 검토하기 위하여 650℃에서 2시간동안 열처리하여 예민화를 시키고 난 후, 내산성시험인 Huey test행하였는데, 65% 질산용액중에 240시간 비등하여 각각의 두께에 대하여 부식속도를 측정하여 Fig. 13~14에 나타내었다. Ti과 B의 미첨가강에서는 두께가 1.5mm 이하인 강판에 비하여 두께가 두꺼운 강판은 결정립조대화로 인하여 부식속도가 높았다. 이 이유는 두께가 두꺼우면 입계의 Cr결핍현상이 가속화되어 내부식성이 열화되고, 두께가 얇아질수록 입계의 Cr결핍현상이 억제되어 내부식성이 우수하게 된다고 볼 수 있다. 그러나, Ti과 B이 첨가되어 있는 강에서는 강판의 두께가 두꺼워질수록 내부식성이 우수해진다. 즉 4.0mm 이상인 강판에서 처음의 단계에서는 Ti과 B의 미첨가강의 내부식성이 우수하였지만, 침지시간이 144시간이후부터는 오히려 Ti과 B의 첨가강의 내부식성이 우수하였다. 또한 두께가 6.0mm인 강판에 있어서는 침지시간이 96시간경과 하면,

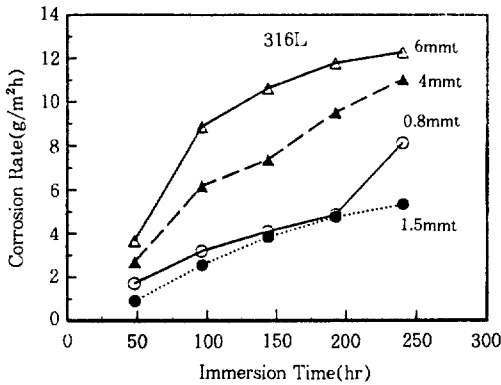


Fig. 13. Relation between corrosion rate and thickness of STS 316L, which is sensitized at 650°C, 2hrs, at Huey test

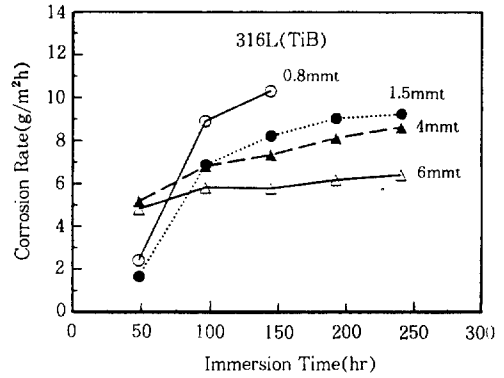


Fig. 14. Relation between corrosion rate and thickness of STS 316L(Ti, B), which is sensitized at 650°C, 2hrs, at Huey test

Ti과 B을 첨가한 316L강이 미첨가된 316L강보다 내부식성이 우수하게 변한다. 이러한 내부식성 향상경향은 두께가 4mm인 강판보다도 6mm인 강판에서 더욱 심한 경향을 보여주고 있었다. 이 이유는 두께가 얇은 강판에서는 Ti과 B이 충분히 작용되지 않아서 입계Cr결핍현상이 쉽게 이루어져서 내부식성이 나빠지만, 강판의 두께가 두꺼워질수록 Ti과 B의 작용으로 인하여 입계에민화 억제효과가 진행이 되어, Ti과 B의 미세한 석출물이 결정립을 미세화시키고 입계Cr결핍현상의 진행을 막아주기 때문에 내부식성이 우수해진다고 생각된다.

3.4 전자현미경에 의한 미세조직관찰

오스테나이트계 스테인리스강에서 Ti과 B의 미량첨가는 강중에서 석출물을 형성하고 조직을 미세화시키는 작용을 할 뿐만 아니라 내식성과 밀접한 관계가 있기 때문에 전자현미경 관찰을 하여 보았다. 두께가 2.5mm인 STS 304와 316L 강판에 있어서 GTA용접하여 모재와 용접열영향부에 대하여 Carbon박막에 의한 추출레프리카로 조직을 관찰하여 Fig. 15~17에 나타내어 보았다.

304강의 모재부와 용접부에는, Fig. 15에서 보

는 바와 같이, 모두 석출물은 거의 대부분이 황화물인 CuS로 이루어져 있으며, 여기에 소량의 Cr, Ti, Al이 복합적으로 잔존되었으나 CuS의 양에 비해서는 무시할 정도로 양이 적었다. Ti이 첨가되어 있지 않은 316L강도 역시 Ti석출물보다 상대적으로 큰 CuS를 쉽게 관찰할 수 있었으며 Mn, Si, Ca, Cr등과 같은 화학성분을 복합적으로 내포하고 있었다. 이 CuS의 크기는 작은 것에서 부터 큰것까지 변화가 많았으며 용접열영향부에는 이 복합적인 황화물이 더 많이 발견되었으며, 크기에 있어서도 모재에서보다 더 큰 것이 상대적으로 더욱 많이 발견되었다.

황화물(Sulfide)은 공식이 쉽게 발생할 수 있는 인자로 작용할 뿐만 아니라, 강의 청정도를 떨어뜨리는 역할을 하기 때문에, 이 양이 적은 것이 바람직하다고 생각된다. 이 황화물을 감소시키는 방법으로는 Cu 및 S의 함량을 줄인다든가 또한, Ti도 CuS의 크기를 줄이는 역할을 할 수 있을 것으로 기대된다. Ti과 B이 첨가된 304강의 모재부와 용접부에서 모두 (Ti, Cr)S석출물이 잔존하였다. 여기에 Cr은 소량 존재하고 대부분이 Ti이었다. 이 미세한 Ti석출물이 모재 및 특히 용접부의 강도상승에 기여한 것이라고 생각된다. Ti석출물의 형태는 저합금강에서

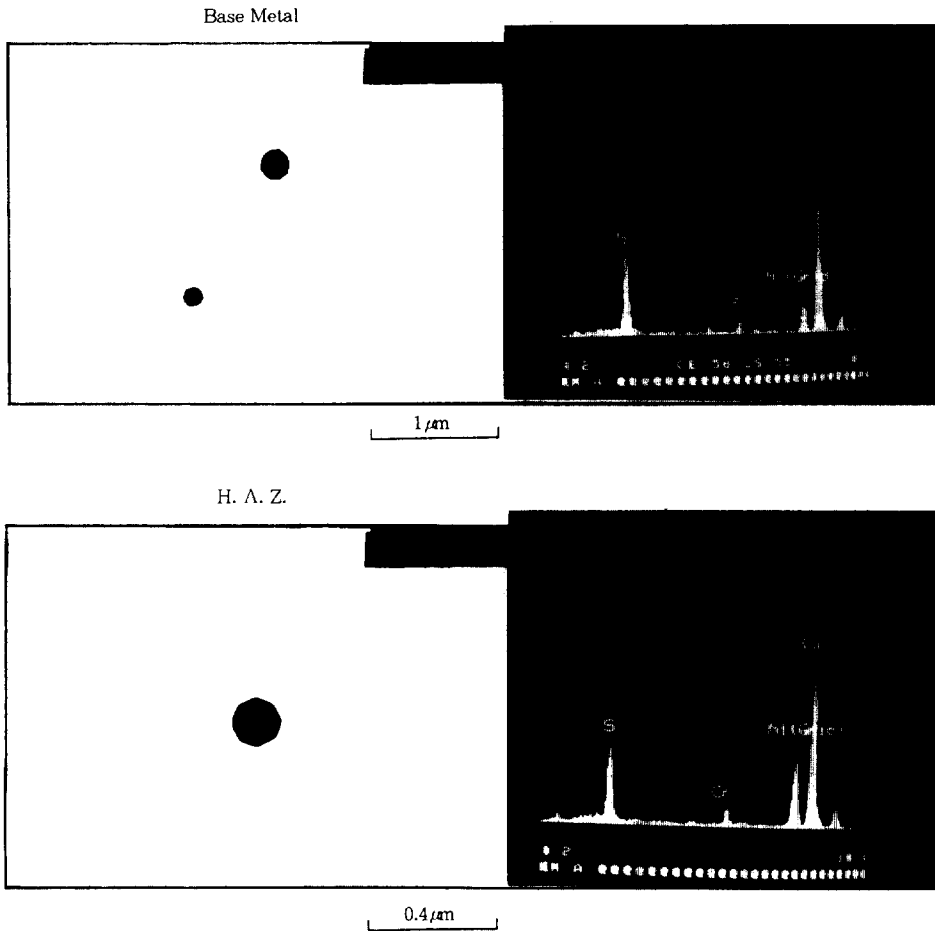


Fig. 15. Observation by Extraction Replica method in GTA-welded STS 304

흔히 볼 수 있는 사각형의 모양을 띠고 있지 않고 거의 둥글게 모가난 형태로 존재하는 것으로 보아 Cr등과 같은 성분이 소량으로 복합적으로 이루어진 것으로 생각된다. 모재와 용접열영향부에 대한 석출물의 크기나 분포도에 있어서는 차이가 큰 차이가 없었으나, 모재보다 용접열영향부에서 석출물이 약간 크고 더욱 많이 분포되어 있었다.

3.5 고 찰

본 연구에서 가장 관심있는 결론은 STS 304 강의 경우, spot용접부와 GTAW용접부의 내후성

측진시험결과, Fig. 6~9에서 보는 바와 같이, Ti과 B복합첨가가 표면산화피막을 쉽게 형성하여 용접열영향부에 우수한 내후성을 나타내었으나, GTA용접부의 비등염산시험(weld decay test)결과, Fig. 11~12에서 보는 바와 같이, Ti과 B첨가강의 내부식성이 오히려 약간 저하하였다는 상반된 결론이 나왔다. 이는 부식분위기의 농도에 따라서 재료의 부식저항성에 대한 감수성의 차이가 크게 달라졌음을 입증할 수 있는 계기가 되었다. 부식농도가 약하고 강함을 본 연구에서는 크게 두가지 종류로 나누어 고찰할 수 있는데, 본 연구에서 약한 부식분위기에서의 실험은

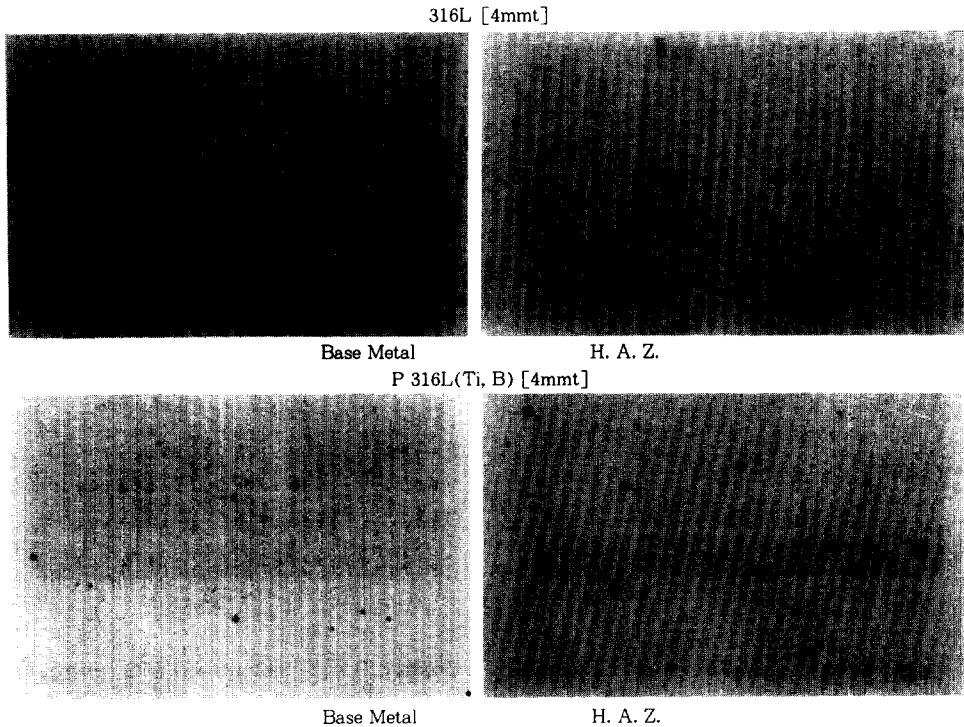


Fig. 16. Ti-precipitates in the GTA-welded STS 316L by Extraction Replica method

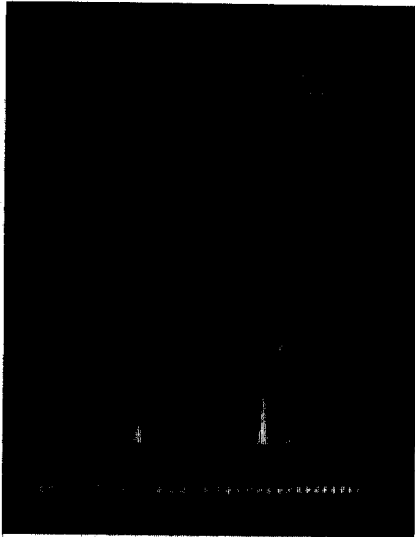
내후성부식시험으로 선정할 수 있으며 염수분무 시험과 순환부식시험에 대한 결과이다. 또한 진한 농도에서의 실험은 내산성부식시험으로 선정할 수 있으며 비등질산(65%-HNO₃)용액과 비등염산(20%-HCl)용액 시험에 대한 결과를 고찰할 수 있다.

내후성의 우열의 기준은 강관의 표층부의 산화피막의 재부동태화가 어느 정도로 진전이 되는냐에 의해서 관계가 있는 것으로 간주된다. 녹이 발생하는 원인은 비금속개재물이나 대형석출물이 불순물역할을 하여서 수소집적지의 원인을 제공하거나,국부전위(local potential)를 생성시켜 점부식(공식,pitting)을 일으키는 결정적인 계기가 되기 때문이다. 여기에서 Ti과 B첨가강은 강종에서 Ti과 B에 의하여 산화피막의 파괴가 용이하지 않기 때문이다. 이 이유는 전자현미경 관찰에서 알 수 있듯이 Ti과 B이 CuS,

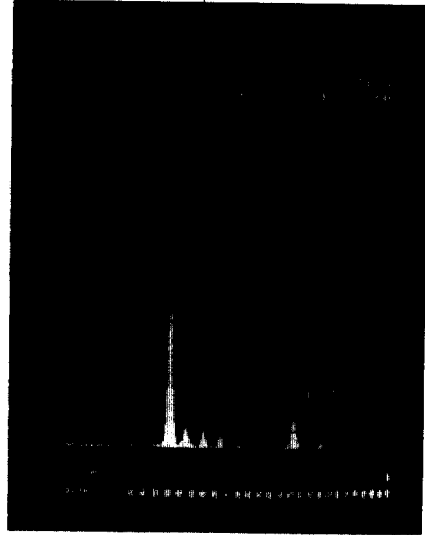
MnS와 같은 대형개재물을 미세하고 소형인 TiS 등의 미세한 개재물로 바꾸어서 부식의 원인이 될 수 있는 pitting의 여지를 감소시켜주기 때문이다. 약한 부식분위기에서는 표면산화피막이 쉽게 형성되어 내후성이 우수해진다고 추측된다. 내후성을 증가시키는 데는 TiN, TiO와 같은 Ti-석출물, B-석출물은 표면피막이 급속히 파괴되어 복구하는데 시간적인 여유가 없으나 강한 산성부식분위기에서는 급속히 부식이 진행되는 것으로 여겨진다. 또 다른 실험의 예에서 316L강의 spot용접부는 Ti과 B의 첨가에 관계없이 양호한데, 316L강은 염수분무 시험결과 녹발생이 현저하였다. 이는 Ti과 B의 첨가가 녹발생에 영향을 미친다기 보다 Mn, Cu 등이 내후성에 더욱 큰 영향을 미치고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서 내후성과 내산성에 대한 시험결과와는 서로 상반되므로, 강종에 대한 내후성과

316L(Ti, B) [4mmt]



H. A. Z.



H. A. Z.

Fig. 17. Ti-precipitates in the GTA-welded STS 316L by Extraction Replica method and EDS (Energy dispersive spectroscopy)

내산성에 대한 우열은 각기 다른 mechanism에 의해서 부식현상을 설명할 수 있다. HNO_3 나 HCl 과 같은 극히 강한 산성분위기에서 격렬하게 부식이 되는 mechanism은 기지조직의 부식성을 강화시키는 내부식성합금원소인 Cr, Ni, Mo과 같은 내산성원소의 감소와 직접적인 관련이 있다. HNO_3 와 HCl 에 대한 내산성의 저하는 Ti과 B이 첨가된 304강이 미첨가강에 비하여 Cr이 0.66%, Ni이 0.33%, Mo이 0.20%나 감소되어 있어서 전적으로 Ti과 B의 첨가가 내산성의 저하와 관련이 없다고 볼 수 없으며 Cr, Ni, Mo의 함량저하에 기여하였을 것으로 생각되기 때문에, 실제적으로 내산성에 대한 감수성은 기지조직의 내부식성에 지배되는 경향이 강하다고 볼 수 있다. 강한 부식분위기에서의 부식은 비금속 개재물 혹은 Ti과 B소량첨가에 의한 미세석출물에는 그다지 큰 영향을 미치고 있지 않음을 알 수 있다.

결론적으로 보아 304강의 spot용접부와 GTAW

용접부의 부식 시험결과, Ti과 B의 복합첨가가 CuS와 같은 대형개재물을 (Ti,Cr)S와 같은 소형 석출물을 만들어 녹이 발생될 수 있는 근원지를 제거함으로써 표면산화피막의 파괴를 어렵게 하여 용접열영향부에 우수한 내후성을 나타내므로 아파트난간, 가로등주용 소재 등에 널리 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

4. 결 론

Ti과 B의 복합첨가 효과가 내부식성에 미치는 영향을 검토하기 위하여 강종별, 두께별, 용접조건 및 예민화 열처리 효과에 따른 용접부의 강도와 부식성을 검토하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Ti과 B의 복합첨가는 모재와 용접부에 있어서 결정립을 극히 미세화 시키고 경도를 높히지만, 304강의 spot용접부와 GTAW용접부에 있어서 강도비(比)에 대한 연신율은 오히려 향상된

다. 또한 용접입열량이 증가할수록 spot용접부의 전단인장강도와 GTA용착금속부의 인장강도는 상승하지만 내부식성은 점차 나빠진다.

2) 304강과 316(L)강에 있어서 GTA용접부의 비등염산 시험(Weld decay test)결과, Ti과 B첨가강의 내부식성이 약간 저하하였다.

3) Ti과 B이 첨가된 316L강에 GTA와 GMA 용접하여 Huey Test한 결과, 용접bead부는 요철 없이 부식이 평탄하게 진행되어 용접부 예민화 현상을 없애준다.

4) 316L강은 두께가 두꺼울수록 결정립이 조대해지며, 비등HNO₃용액에 대한 내부식성이 나빠지는데, 여기에 650℃에서 2시간동안 예민화 열처리한 강에 대하여, Huey Test한 결과에 의하면, Ti과 B이 첨가된 강에 있어서 두께가 두꺼워질수록, 부식속도가 감소되어 내부식성이 오히려 우수해진다.

5) 전자현미경 관찰결과, Ti첨가는 CuS와 같은 조대 석출물을 변화시켜 미세한 Ti계 석출물(Ti,Cr)S로 변화시킨다. 이로 인하여 용접부의 내후성이 우수한 것으로 추정된다.

6) 304강의 spot용접부와 GTAW용접부의 내후성촉진시험결과, Ti과 B복합첨가가 표면산화

피막을 쉽게 형성하여 용접열영향부에 우수한 내후성을 나타내므로 아파트난간, 가로등주(街路燈柱)용 소재 등에 널리 사용할 수 있을 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. 안병국, 황선호, 최병길, 대한용접학회, 특별강연 및 추계학술발표개요집, 59-60 (1994)
2. R. Otterberg, Swedish Inst. for Metals Research Report No. 1753 (1983)
3. H. J. Goldshmit, J. Iron Steel Inst., 209, p. 900 (1971)
4. D. Guttman-senicourt and J. L. Strudel, Mem., Sci. Rev. Met., 71, p. 329 (1974)
5. 崔漢喆, 趙容奭, 본지, vol. 22, No. 3, Sep. 183-193 (1993)
6. 今井, 日本ステンレス技報, 5, 43 (1963)
7. 條田, 鐵と鋼, 56, No. 9, 1231 (1970)
8. 耳野, 鐵と鋼, 56, No. 6, 760 (1970)
9. R. O. Carson et al., Handbook of Stainless Steels, McGraw-Hill Inc., p. 4-48 (1977)