

오스테나이트계 중탄소 및 저탄소 스테인리스강의 입계부식 거동 분석

원석연 · 김규빈 · 유영란 · 최승헌 · 김영식[†]

국립안동대학교 신소재공학부 청정에너지소재기술연구센터 36729 경북 안동시 경동로 1375
(2022년 6월 17일 접수, 2022년 6월 24일 수정, 2022년 6월 25일 채택)

Intergranular Corrosion Behavior of Medium and Low Carbon Austenitic Stainless Steel

S. Y. Won, G. B. Kim, Y. R. Yoo, S. H. Choi, and Y. S. Kim[†]

Materials Research Centre for Energy and Clean Technology, School of Materials Science and Engineering,
Andong National University, 1375 Gyeongdong-ro, Andong, Gyeongbuk, 36729, Korea

(Received June 17, 2022; Revised June 24, 2022; Accepted June 25, 2022)

Austenitic stainless steel has been widely used because of its good corrosion resistance and mechanical properties. However, intergranular corrosion can occur if the alloy is welded or aged. The objective of this study was to determine intergranular corrosion behaviors of austenitic medium carbon (0.05 wt%) and low carbon (0.02 wt%) stainless steel aged at several conditions. Alloys were evaluated according to ASTM A262 Practice A, ISO 12732 DL-EPR (double loop-electrochemical potentiokinetic reactivation) test, and ASTM A262 Practice C. The degree of sensitization and intergranular corrosion rate were obtained. The relationship between the degree of sensitization and the intergranular corrosion rate showed a very large fluctuation. Such behavior might be related to whether two-dimension tests or three-dimension tests were performed. On the other hand, regardless of carbon content of alloys, when the intergranular corrosion rate increased, the degree of sensitization also increased. However, the DL-EPR test showed a higher sensitivity than the Huey test for differentiating the intergranular corrosion property at a low intergranular corrosion rate, while the Huey test had a higher sensitivity than the DL-EPR test for distinguishing the intergranular corrosion property at a high intergranular corrosion rate.

Keywords: Stainless steel, Intergranular Corrosion, Degree of sensitization, Carbon segregation, Chromium depletion

1. 서론

스테인리스강은 주로 크롬 합금을 통해 우수한 내식성을 가지고 있어 많은 산업에서 사용되고 있다 [1-4]. 하지만 오스테나이트계 스테인리스강의 온도가 400 ~ 800 °C까지 높아지게 되었을 때, 금속 내에 존재하는 크롬과 탄소가 결합하여 크롬 탄화물($Cr_{23}C_6$)을 형성하게 되고 결정립계 근처에 존재하는 크롬의 농도가 낮아져 크롬 고갈 영역이 발생된다 [5,6]. 이러한 경우 스테인리스강의 내식성을 담당하고 있는 크롬이 고갈되었으므로 내식성이 낮아지게 되어 부식에 민감해지므로 이를

예민화라고 한다. 스테인리스강을 용접하게 될 경우, 스테인리스강의 온도가 크롬 탄화물을 형성할 수 있는 온도까지 상승하게 되면서 예민화가 발생할 수 있다 [7-11].

이러한 예민화를 방지하기 위해서 티타늄(Ti), 나이오븀(Nb)과 같은 크롬보다 탄소와의 친화력이 강한 원소를 합금하여 크롬 탄화물 형성을 저지하는 방법 [12,13], 합금을 크롬 탄화물이 분해되는 높은 온도에서 소둔열처리를 행하여 크롬이 확산되어 고갈부를 없애는 방법 [14], 그리고 합금 중의 탄소 함량을 낮추어 크롬 탄화물형성을 최소화하는 방법 등이 있다 [15,16].

예민화는 스테인리스강의 내식성을 크게 저하시키기 때문에 입계부식 거동을 판단하는 여러 표준과 자료가 존재한다. ASTM A262 표준에는 A~F까지의 시험법이 규정되어 있다 [17]. - Practice A는 10% 옥살산을 이용

[†]Corresponding author: yikim@anu.ac.kr

원석연: 학부생, 김규빈: 석사과정, 유영란: 전임연구원, 최승헌: 석박통합과정, 김영식: 교수

해 연마된 시편을 1 A/cm²의 조건에서 90초간 에칭을 하여 정성적으로 예민화 정도를 판단하는 시험이다. 즉, 에칭된 표면을 현미경으로 관찰하여 표면의 형상에 따라 결정립계에서 약간의 계단층이 관찰되면 ‘Step’, 결정립계에서 깊게 파인 도랑이 존재하지만 완전히 둘러싸인 결정립이 없을 때는 ‘Dual’, 결정립계가 깊게 파인 도랑으로 이루어진 것이 하나 이상 존재할 때는 ‘Ditch’로 구분한다. 그 외에도 주조 및 용접에서 관찰될 수 있는 오스테나이트와 페라이트 간의 Step인 ‘Isolated Ferrite’, 깊은 도랑으로 만들어진 ‘Interdendritic Ditch’가 있고 질산실험이 동반되었을 때 중요한 구조인 일부 얇은 피트가 생기는 ‘End-Grain Pitting I’, 깊은 피트가 생기는 ‘End-Grain Pitting II’ 등을 규정하고 있다. Practice B의 경우, 50%황산 제2철-황산 용액을 이용해 120시간 동안 끓는 점에서 침지하여 무게 감량을 통해 부식속도를 계산하고 1.22 mm/y 이하일 때 사용이 가능하다고 규정하고 있다 [24,25]. Practice C의 경우(Huey test), 65wt% 질산을 비등하여 48시간동안 5회 반복하여 침지하고 무게 감량을 측정하여 부식속도를 계산한다. 304 스테인리스강의 경우(미시효 상태) 허용부식속도는 0.43 mm/y이며, 304L 스테인리스강의 경우(675 °C-1시간 시효) 허용부식속도는 0.61 mm/y로 보고되어 있다 [24,25]. Practice E는 비등상태의 16%구리-황산구리 용액 중에서 15시간 침지 후 180°로 굽힘을 행하여 현미경을 통해 균열의 발생 여부로 예민화를 판단한다. Practice F는 비등 상태의 50%황산구리-황산용액 중에서 120시간동안 침지 후 무게 감량을 통한 부식속도를 계산하여 예민화를 판단한다 [17].

한편, 정량적인 예민화도 측정법으로는 EPR (Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 시험이 있다. EPR 법에는 두가지 기술이 존재하는데 하나의 곡선을 그리는 SL-EPR (Single Loop - Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 시험과 두개의 곡선을 그리는 DL-EPR (Double Loop - Electrochemical Potentiokinetic Reactivation) 시험이 있다. 두가지 방법은 여러 면에서 유사 하지만, SL-EPR 시험 [18-22]은 재현성이 낮고 표면마감에 크게 의존한다는 단점이 있는 반면에, DL-EPR 시험 [23]은, DOS (Degree of Sensitization) 값이 0.01이하면 예민화 되지 않았다고 판단하고, 0.01에서 0.05사이 일 때 약간 예민화가 이루어짐, 0.05 이상이면 심하

게 예민화 되었다고 판단한다.

이상에서 기술한 바와 같이, 스테인리스강에서 입계 부식은 쉽게 발생할 수 있는 문제이며 다양한 시험법에 대한 표준과 기준이 존재하지만, 이러한 표준이 가지고 있는 기준 사이의 관계에 대한 연구는 부족한 실정이다. 따라서, 본 연구에서는 중탄소(0.05 wt%) 스테인리스강 (304M이라 명명)과 저탄소(0.02 wt%) 스테인리스강 (304L)에 대하여 정성적 예민화도 측정시험인 ASTM A262 Practice A법과 정량적 예민화도 측정시험인 ISO 12732 DL-EPR 법, 그리고 입계부식 속도를 구할 수 있는 ASTM A262 Practice C법을 통하여 스테인리스강의 예민화도 및 입계부식속도의 관계를 분석하였다.

2. 연구 방법

2.1 시험편

본 연구에 사용된 재료는 오스테나이트계 스테인리스강인 304계열의 중탄소 및 저탄소 스테인리스강을 사용하였다. Table 1은 실험합금의 조성과 시험편 명칭을 보여주고 있다. 시험편은 15 mm × 15 mm × 3 mm의 크기로 절단하였으며, 1100 °C에서 10분간 소둔열처리 후 수냉하였다. 시효온도와 시효시간에 따른 입계부식 거동을 알아보기 위해 각각의 시험편을 525 °C, 600 °C, 675 °C, 750 °C에서 각각 0.1시간, 1시간, 10시간, 100시간 동안 시효열처리를 행한 뒤 수냉하였다.

2.2 입계부식속도 측정 시험

시험편의 모든 표면을 SiC paper #2000까지 연마하였으며, 외관 관찰용 표면은 다이아몬드 페이스트(3 μm)를 이용하여 경면 연마를 하였다. 준비된 시험편을 ASTM A262 Practice C 표준에 따라서 [17], 시험 전 무게를 측정한 후 65% HNO₃ 용액에서 48시간 비등 시험을 진행하고 시험 후 무게를 다시 측정하는 방식으로 총 5회 반복 시험하여 입계부식속도를 구하였다. 시험 종료 후, 부식 표면 외관을 관찰하기 위하여 주사전자현미경(SNE-4500M PLUS, SEC, Korea)을 사용하였으며, 관찰 조건은 가속전압 20 kV, 방출전류 120 μA로 측정하였다.

2.3 정성적 예민화도 측정 시험

시험편의 한 면에 피복 동선을 사용하여 점 용접을

Table 1. Chemical composition of the experimental alloys (wt%)

Alloys	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	N	Fe
304M	18.2	8.0	0.05	0.45	1.05	0.028	0.003	0.047	Bal.
304L	18.6	9.6	0.02	0.47	1.65	0.022	0.030	0.070	Bal.

행하고 에폭시 레진을 이용하여 마운팅 한 후, 시험편의 한 면을 SiC paper #2000까지 연마하고 다이아몬드 페이스트(3 μm)를 이용해 경면 연마를 실시하였으며, 1 cm²의 면적을 남기고 에폭시 수지로 절연하였다. ASTM A262 Practice A 표준에 따라 [17], 10% 옥살산 용액(100 g (H₂C₂O₄ · 2H₂O) + 900 mL 증류수)을 사용하여 1 A의 전류를 90초간 가한 뒤 표면을 광학현미경 (AXIOTECH 100HD, ZEISS, Germany)을 이용하여 관찰한 뒤 정성적으로 입계 예민화도를 평가하였다.

2.4 정량적 예민화도 측정 시험

시험편의 한 면에 피복 동선을 사용하여 점 용접을 행하고 에폭시 레진을 이용하여 마운팅 한 후, 시험편 표면을 SiC paper #2000까지 연마 후 다이아몬드 페이스트(3 μm)를 이용해 경면 연마를 실시하였으며, 1 cm²의 면적을 남기고 에폭시 수지로 절연하였다. 이렇게 제작된 시험편에 대하여 ISO 12732 표준에 따라 예민화도를 측정하였다 [23]. 포텐시오스타트(Interface 1000, Gamry, USA)를 이용하였으며, 기준전극은 포화감홍전극(SCE), 상대전극은 백금 전극을 이용하였다. 시험용액은 30 °C의 0.5 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN용액으로 N₂ 가스를 이용하여 200 mL/min의 속도로 30분간 탈기하였다. 부식전위로부터 1.677 mV/sec의 속도로 양극 방향으로 주사하였으며, +400 mV (SCE)에서 역주사하여 얻은 곡선으로부터 전류밀도의 비(I_f/I_a)를 구하였다.

2.5 EPMA (Electron Probe Micro Analyzer) 분석

전자 탐침 미세분석을 위해 시험편 표면을 SiC paper #2000까지 연마 후 다이아몬드 페이스트(3 μm)를 이용해 경면 연마를 실시하였다. 전해 연마기(Lectro pol-5, Struers, Denmark)를 통해 10% 옥살산 용액(100 g (H₂C₂O₄ · 2H₂O) + 900 mL 증류수)을 이용하여 1 cm²의 면적에 대해 10 V에서 30초간 전해 에칭 하였다. 그 후 표면을 이온 연마기(IM-4000, Hitachi, Japan)로 30분간 이온 연마를 진행 후 EPMA (JXA-8530F Plus, Jeol, Japan) 분석을 하였다. 분석 조건은 가속전압 15 kV, 방출전류 93 μA이었다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1 시효온도 및 시효시간에 따른 오스테나이트계 중탄소 스테인리스강의 입계부식속도 및 예민화도

중탄소 스테인리스강인 304M 시험편에 대한 입계부식속도를 ASTM A262 Practice C법으로 구하여 Fig. 1에 나타냈다. 시효 온도에 관계없이 시효시간이 증가함에 따라 입계부식속도가 증가하는 경향이 나타났다. 시효

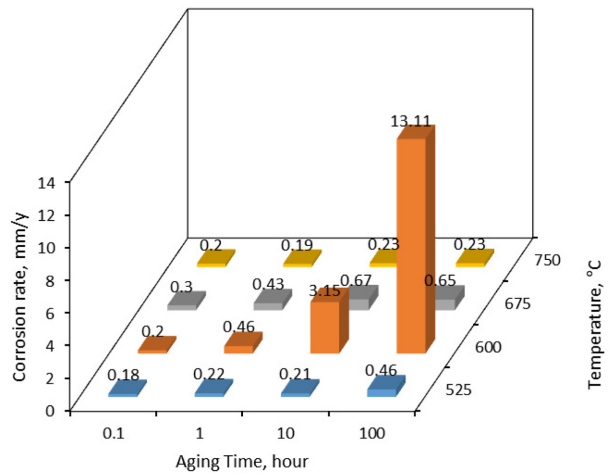


Fig. 1. Intergranular corrosion rate of 304M stainless steel determined by ASTM A262 Practice C test

온도에 따라서 0.1시간과 1시간을 제외한 시간에서 600 °C, 100시간에서 가장 높은 부식속도가 나타났으며 그 다음으로는 675 °C, 10시간 시효재의 입계부식속도가 크게 나타났다. ASTM과 ASM에서 제시하는 304의 입계부식속도 허용기준인 0.43 mm/y [24,25]를 600 °C와 675 °C에서의 1시간, 10시간과 100시간 그리고 525 °C의 100시간시효된 시험편에서 초과했다. 입계부식시험 후 외관을 주사전자현미경을 이용하여 500배의 배율로 촬영하여 Fig. 2에 나타냈다. 모든 시험편이 시효 시간이 증가함에 따라 외관 손상이 증가하였다. 특히, 600 °C 및 675 °C에서 각각 10시간 시효한 시험편의 외관에서 큰 변화를 보였으며, 525 °C와 750 °C에서는 시간의 증가에 따라 부식속도가 증가하는 경향이었으나 큰 변화는 없었다.

한편, 정성적인 예민화도 평가법인 ASTM A262 Practice A시험법을 통하여 관찰한 사진과 예민화 정도를 판단 결과를 Fig. 3에서 나타냈다. 시효 시간이 증가할수록 입계부식속도가 증가한다는 ASTM A262 Practice C법의 결과와 유사한 경향성을 보이고 있으나 약간의 차이가 존재하였다. 600 °C -1시간, 675 °C -1시간, 525 °C -100시간 시효재가 서로 유사한 입계부식속도를 보였으나, 675 °C -1시간, 525 °C -100시간 시효재에 대해서는 ‘Ditch’로 판단하였고 600 °C -1시간 시효재는 비교적 결정립계가 덜 부식되어 ‘Dual’로 판단되었다. 큰 입계부식속도를 보인 600 °C -10시간 시효재는 ‘Dual’로 판단되었지만, 이보다 입계부식속도가 작은 675 °C -10시간 시효재와 675 °C -100시간 시효재에서는 ‘Ditch’로 판단하였다. 한편, 750 °C 시효재의 입계부식속도는 시효 시간이 길어질수록 약간 증가하였지만 크지 않았다. 그러나, ASTM A262 Practice A법을 통한 예민화도는 0.1시

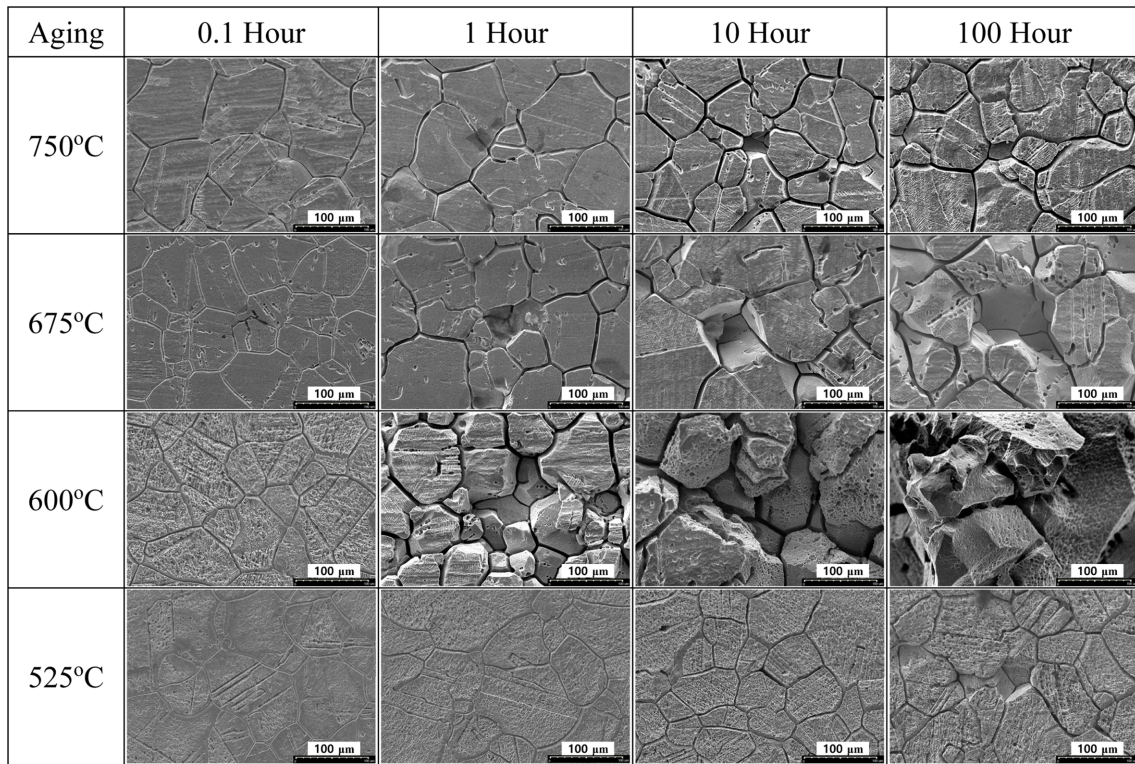


Fig. 2. Surface appearance of 304M stainless steel after ASTM A262 Practice C test (SEM, ×500)

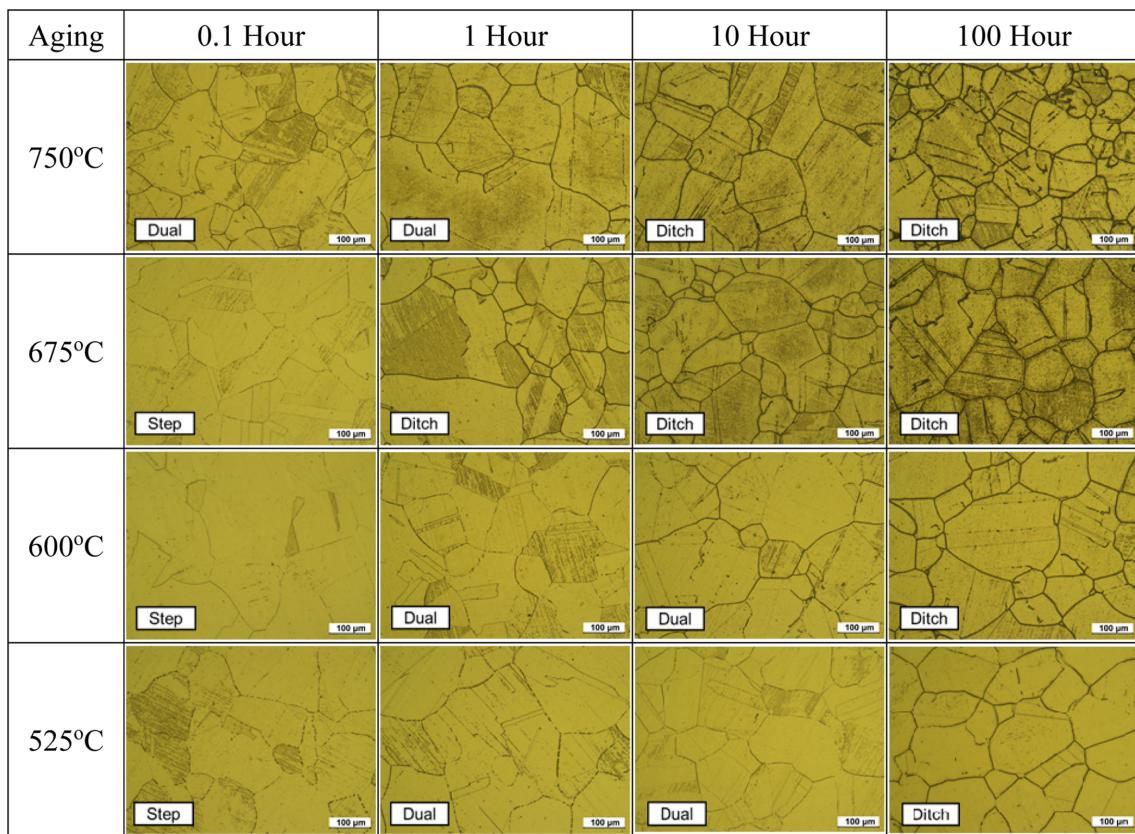


Fig. 3. Degree of sensitization of 304M stainless steel determined by ASTM A262 Practice A test

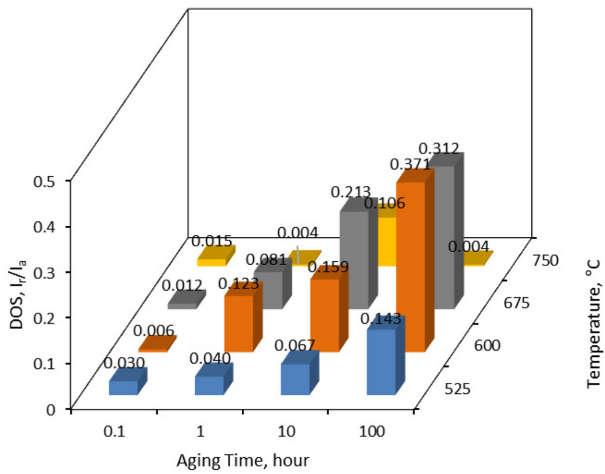


Fig. 4. Degree of sensitization of 304M stainless steel determined by double loop electrochemical potentiokinetic reactivation test of ISO 12732

간과 1시간 시효재는 ‘Dual’로 판단되었으며, 10시간과 100시간 시효재는 ‘Ditch’로 판단되었다.

또한, ISO 12732: DL-EPR 시험법을 통하여 정량적인 예민화도를 측정하여 Fig. 4에서 나타냈다. 525 °C, 600 °C, 675 °C 시효재의 경우, 시효 시간이 길어짐에 따라서 예민화도 값이 증가하였으나, 750 °C 시효재에서는 10시간 시효재에서 예민화도 값이 가장 컸으나 100시간 시효재에서는 낮은 예민화도로 측정되었다. ‘약한 예민화’의 기준인 DOS가 0.01이상 0.05이하의 시험편으로는 525 °C -0.1시간 및 1시간, 675 °C -0.1시간, 750 °C -0.1시간이 포함되었으며, ‘심한 예민화’의 기준인 DOS가 0.05초과의 시험편으로는 525 °C -10시간 및 100시간, 600 °C -1시간, 10시간, 100시간 시효재, 675 °C -1시간, 10시간, 100시간 시효재, 750 °C -10시간 시효재가 포함되었다.

3.2 시효온도 및 시효시간에 따른 오스테나이트계 저탄소 스테인리스강의 입계부식속도 및 예민화도

저탄소 스테인리스강인 304L의 입계부식속도를 구하기 위하여 ASTM A262 Practice C를 통해 입계부식속도를 측정된 뒤 그 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 시효 시간이 길어짐에 따라 입계부식속도 또한 증가하는 경향이 나타났다. 0.1시간 시효재를 제외한 모든 시효시간에서 600 °C, 675 °C, 525 °C, 750 °C 시효재의 순으로 높은 입계부식속도를 얻었다. ASTM과 ASM에서 제시하는 304L 스테인리스강의 입계부식속도의 허용기준인 0.6 mm/y [24,25]를 600 °C와 675 °C 각각의 100시간 시효재에서 초과했다. 입계부식시험 후 표면에 대하여 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 결과를 Fig. 6에 나타냈다.

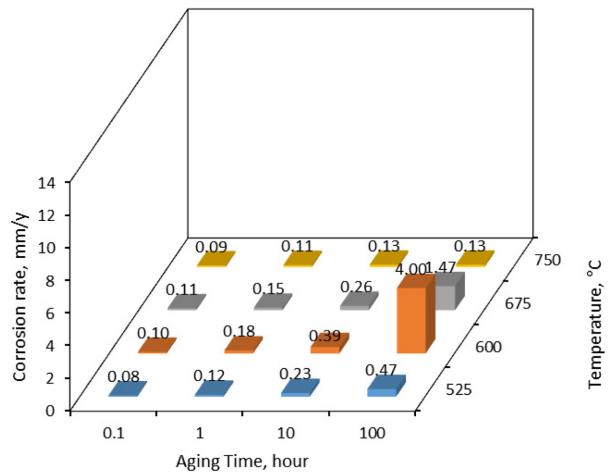


Fig. 5. Intergranular corrosion rate of 304L stainless steel after ASTM A262 Practice C test

모든 시험편에서 시효 시간이 길어짐에 따라 외관 손상이 심화되었으며, 특히 600 °C, 675 °C 각각 100시간 시효재에서 큰 변화를 보였으며, 다른 시효 온도에서는 시효 시간이 길어짐에 따라 입계부식속도가 증가하는 경향이었으나 외관 변화는 크지 않았다.

한편, ASTM A262 Practice A 시험법을 통해 관찰한 사진과 예민화 정도에 대한 판단결과를 Fig. 7에 나타냈다. 시효 시간이 길어질수록 입계부식속도가 증가한 ASTM A262 Practice C의 시험 결과와 유사하게 예민화도에 대한 경향성을 가지고 있으나 약간의 차이가 존재하였다. 즉, 입계부식속도가 0.6 mm/y를 초과한 600 °C -100시간, 675 °C -100시간 시효재에 대해 ‘Ditch’로 판단했다. 0.1시간 시효재의 입계부식속도가 모두 유사한 것으로 측정되었으나, 750 °C 시효재는 ‘Dual’로 판단됐으며, 다른 시효온도에서는 ‘Step’ 수준으로 판단했다. 1시간 시효재에 대해서도 입계부식속도는 모두 유사하나, 525 °C 시효재는 ‘Step’, 나머지 온도에서의 시효재는 ‘Dual’로 판단됐으며, 10시간 시효재에 대해서는 525 °C 시효재는 ‘Step’ 나머지는 모두 ‘Dual’로 판단했다. 100시간 시효재에 대해서는 입계부식속도가 0.6 mm/y를 초과한 600 °C와 675 °C 시효재에서 ‘Ditch’로 판단되었으며 750 °C 시효재는 ‘Dual’, 525 °C 시효재에서는 ‘Step’으로 판단하였다.

또한, ISO 12732: DL-EPR 시험법을 통해 정량적인 예민화도를 측정하여 Fig. 8에 나타냈다. 525 °C, 600 °C, 675 °C 시효재에서는 시효 시간이 길어짐에 따라 예민화도의 증가가 확인되었으나, 750 °C 시효재에서는 수치의 변화 폭이 작았다. ‘약한 예민화’의 기준인 DOS가 0.01초과 0.05미만의 시험편으로는 600 °C -10시간과

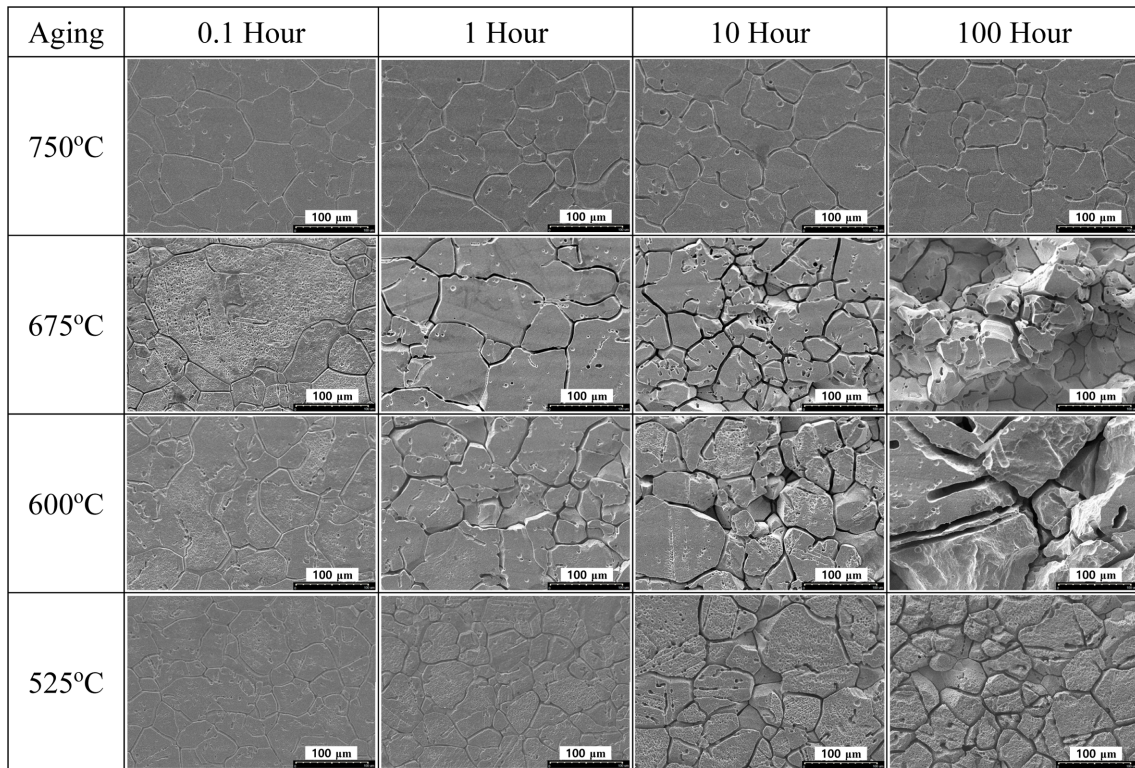


Fig. 6. Surface appearance of 304L stainless steel after ASTM A262 Practice C test (SEM, ×50)

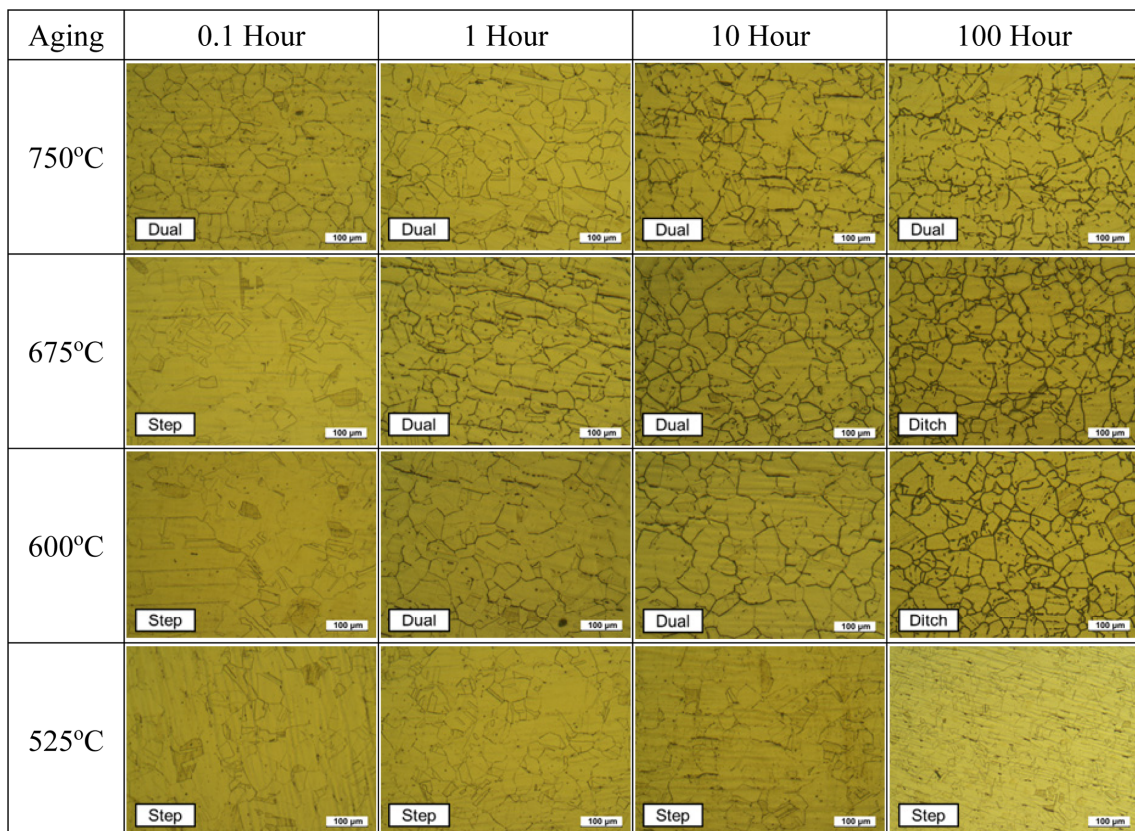


Fig. 7. Degree of sensitization of 304L stainless steel determined by ASTM A262 Practice A test

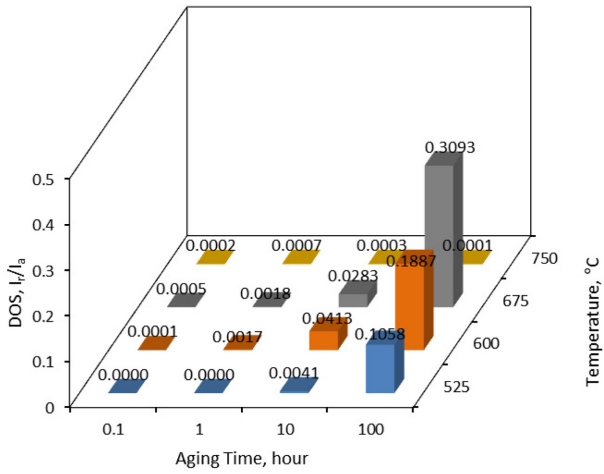


Fig. 8. Degree of sensitization of 304L stainless steel determined by ISO 12732, Double Loop Electrochemical Potentiokinetic Reactivation test

675 °C -10시간 시효재가 포함되었으며, ‘심한 예민화’의 기준인 DOS가 0.05초과의 시편으로는 525 °C, 600 °C, 675 °C에서의 100시간 시효재가 포함되었다.

3.3 관련 표준에 따른 입계부식속도와 예민화도에 대한 고찰

입계부식속도를 무게 감소량을 통해 계산할 수 있는 ASTM A262 Practice C와 예민화도를 DOS값으로 정량적으로 나타내는 DL-EPR법을 비교하기 위하여 예민화도의 기준인 DOS값이 0.01미만, 0.01에서 0.05사이, 0.05 초과로 나누어 Fig. 9에 나타냈다. Fig. 9a에 나타낸 바와 같이, DOS값이 0.01미만일 때는 입계부식속도의 범위는 매우 작으나 DOS값은 넓은 범위로 측정되고 있음을 확인할 수 있다. 그러나, Fig. 9b에서 확인할 수 있는 바와 같이, 0.01 ~ 0.05 DOS의 경우는 입계부식속도와 DOS값이 특정한 범위에 집중되어 분포하고 있다. 또한, Fig. 9c에 나타낸 바와 같이, DOS 0.05초과의 경우는 Fig. 9a와 다르게 넓은 범위의 입계부식속도를 보이지만 예민화도의 범위는 매우 작게 측정되어 있다. 즉, 입계부식속도를 측정하는 표준인 ASTM A262 Practice C법의 경우는 입계부식속도가 큰 경우에 입계부식거동에 대한 변별력이 있으며, 예민화도를 측정하는 표준인 ISO 12732의 경우는 입계부식속도가 작을 때 입계부식거동에 대한 변별력이 있음을 알 수 있다.

한편, Fig. 10에는 입계부식속도와 정성적으로 예민화도를 평가할 수 있는 ASTM A262 Practice A 시험 결과를 비교하였다. 304M, 304L 각각에 대한 결과와 두 스테인리스강에 대한 결과를 합하여 나타냈으며, 세로축에 ‘Step’, ‘Dual’, ‘Ditch’로 측정된 시험편의 입계부식

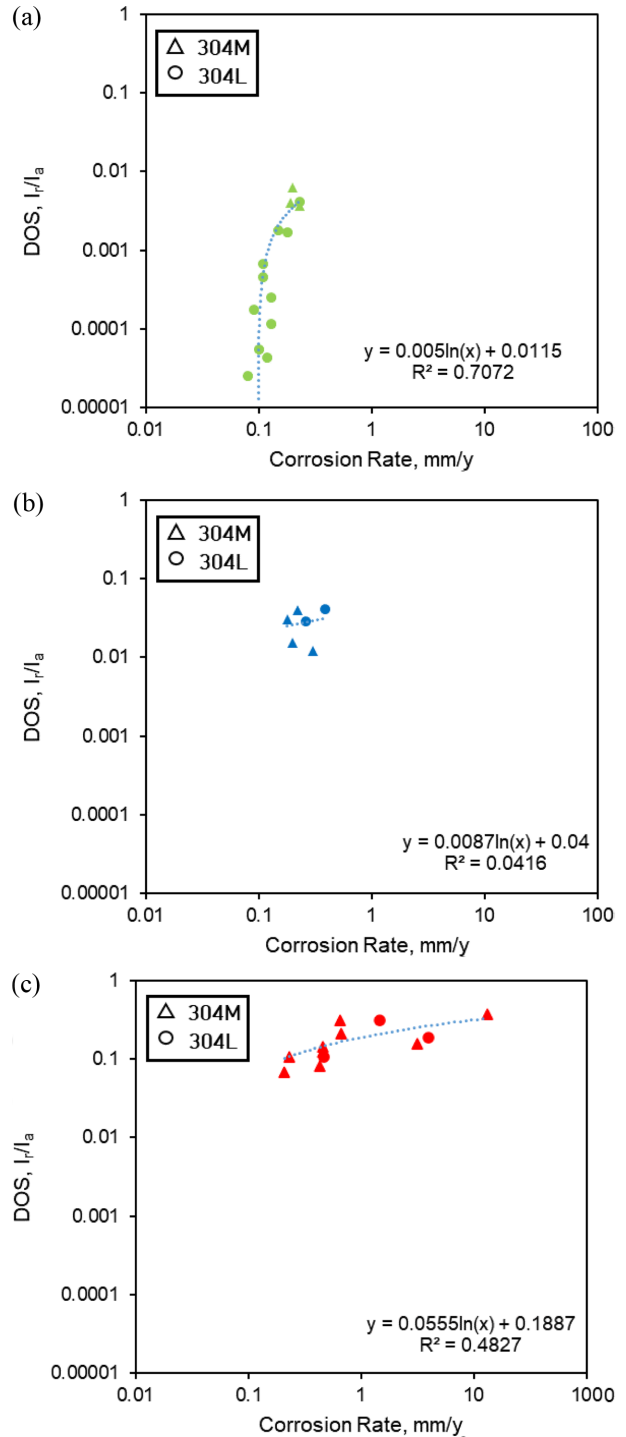


Fig. 9. Relationship between intergranular corrosion rate and three ranges of DOS by ISO 12732: (a) DOS < 0.01, (b) 0.01 < DOS < 0.05, (c) DOS > 0.05

속도를 가로축에 나타내었다. 중탄소인 304M 스테인리스강에 대해 나타낸 Fig. 10a를 보면, 입계부식속도는 매우 다양하게 나타났으나, 3가지의 예민화도는 서로 중첩되어 있음을 확인할 수 있다. 저탄소인 304L 스테인

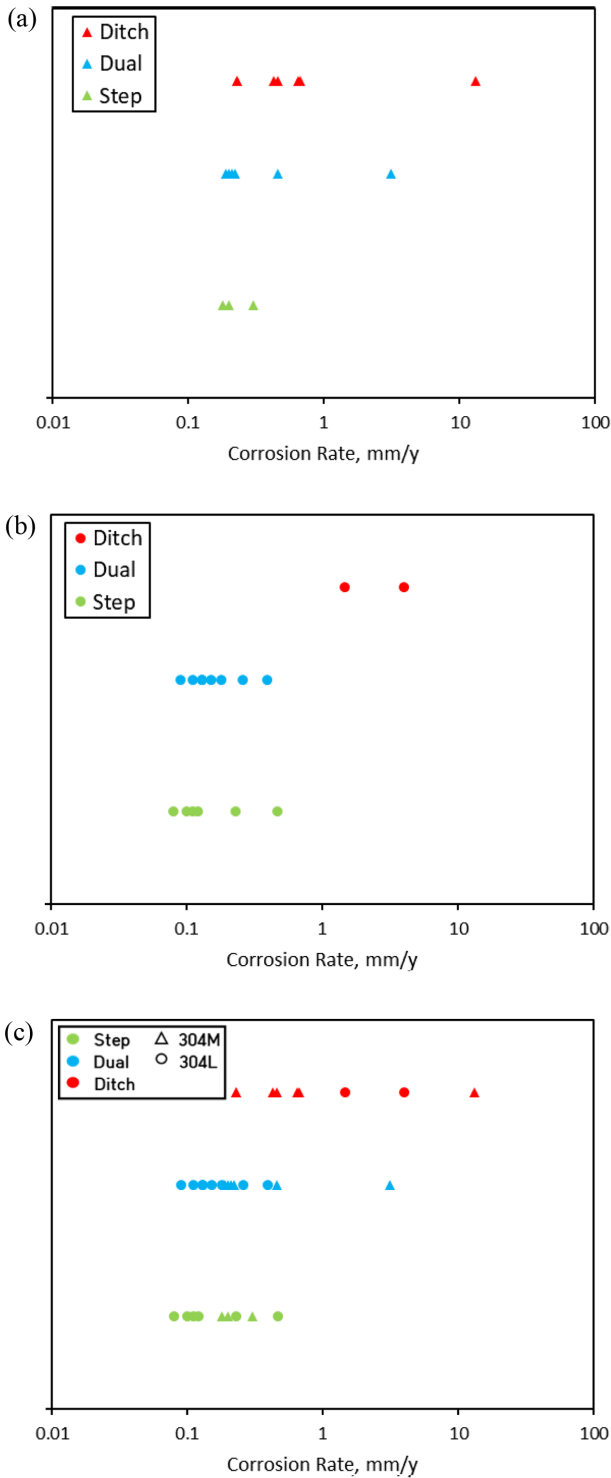


Fig. 10. Relationship between intergranular corrosion rate and three kinds of DOS by ASTM A262 Practice A: (a) 304M stainless steel, (b) 304L stainless steel, (c) 304M and 304L stainless steels

리스강에 대해 나타난 Fig. 10b를 보면, ‘Ditch’로 나타난 것은 매우 빠른 부식속도가 나타났지만 ‘Step’과

‘Dual’의 예민화도 시험편은 중첩되어 나타남을 확인할 수 있다. 중탄소의 304M과 저탄소의 304L 데이터를 합하여 작성한 Fig. 10c를 보더라도 ‘Ditch’가 ‘Step’이나 ‘Dual’ 시험편에 비해 높은 입계부식속도를 보이는 경향이 있으며 서로 다른 입계부식속도를 보이지만 3가지의 예민화도가 중첩되어 나타나고 있어서 ASTM A262 Practice A법으로 입계부식거동을 예측하는 데는 많은 유의를 해야 함을 확인할 수 있다.

이상에서 검토한 바와 같이, 입계부식거동을 분석하기 위해서는 3차원적 평가법인 ASTM A262 Practice C법을 가장 많이 활용하고 있으며, 입계 예민화도를 측정할 때는 2차원적 평가법인 정성적인 ASTM A262 Practice A법과 정량적인 ISO 12732, DL-EPR법을 많이 활용하고 있다. 즉, Fig. 9와 Fig. 10에서 검토된 바와 같이, 입계부식속도와 예민화도 사이에 발생하는 편차는 Fig. 11에 나타난 바와 같이 각각의 측정법의 기하학적 차원 차이에 기인되어 발생하는 것으로 추정할 수 있다. Fig. 11a에 나타난 ASTM A262 Practice C법은 시험편을 침지하여 모든 면에서 반응하여 부식시키는 3차원적인 시험법이다. 그러나 Fig. 11b에 나타난 ISO 12732, DL-EPR법과 ASTM A262 Practice A법의 경우는 전기화학적 방법으로 예민화도를 측정하기 때문에 특정면에 대한 2차원적인 시험법이므로 서로 편차가 발생할 수 있다고 판단된다.

한편, Fig. 12의 중탄소인 304M 및 저탄소인 304L 스테인리스강의 2종 합금에 대하여 ASTM A262 Practice C법으로 구한 입계부식속도와 ISO 12732 DL-EPR 법으로 구한 예민화도 기준(가로 점선), ASTM A262 Practice A법으로 구한 ‘Step’, ‘Dual’, ‘Ditch’ 판단결과 및 ASM의 입계부식속도 허용기준치를 종합하여 도식화하였다.

그림에서 알 수 있는 바와 같이, 첫째, 합금 중의 탄소량에 관계없이 입계부식속도와 예민화도 사이에는 유사한 경향을 보임을 확인할 수 있다. 즉, 합금 중의 탄소 함량이 높으면 예민화도와 입계부식속도가 크게 측정되지만, 탄소 함량이 다르다고 두 인자 간의 관계가 다른 속도식을 보이지는 않는다는 점이다.

둘째, 입계부식속도를 측정하는 표준인 ASTM A262 Practice C법의 경우는 입계부식속도가 큰 경우에 입계부식거동에 대한 변별력이 있는 것으로 판단된다. 그 원인을 규명하기 위하여 Fig. 12 중의 #1, #2 시험편에 대하여 EPMA분석을 행하여 Fig. 13a 및 Fig. 13b에 나타내었다. #1 시험편은 304M 스테인리스강을 600 °C에서 100 시간 동안 시효열처리한 시험편으로서 13.11 mm/y의 매우 큰 입계부식속도를 보이며, 0.37의 높은 예민화도가 측정되었다. 이 시험편에 대한 EPMA 성분분석결과,

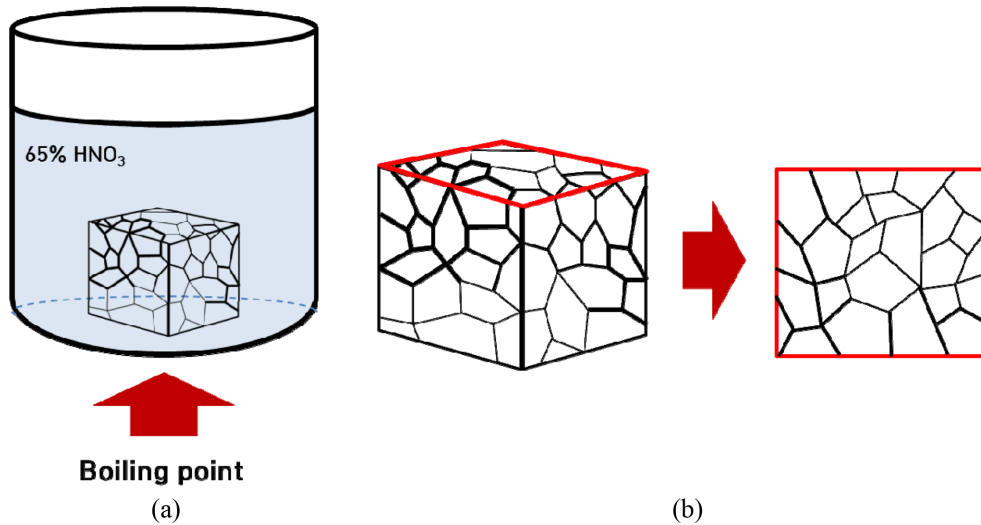


Fig. 11. Difference between 3 dimensional test and 2 dimensional test; (a) ASTM A262 Practice C, (b) ISO 12732 and ASTM A262 Practice A

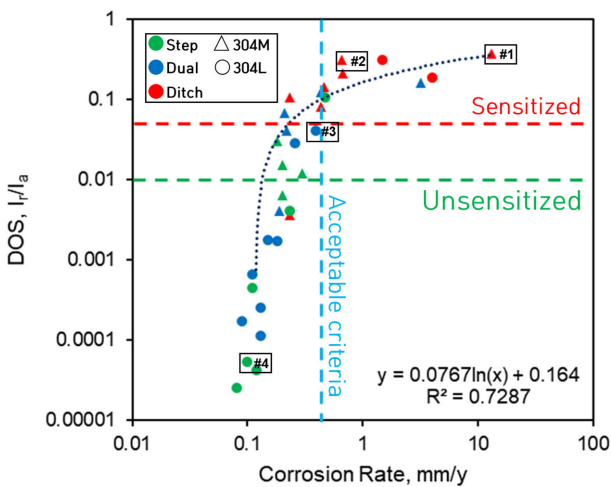


Fig. 12. Relationship between intergranular corrosion rate and three criteria by ASTM A262 Practice C, Practice A, ISO 12372, and ASM

결정립계를 따라서 Cr이 고갈되어 있고 C가 불연속적으로 농축되어 있음을 확인할 수 있다. #2 시험편의 경우, 304M 스테인리스강을 675 °C에서 100 시간 동안 시효열처리한 시편으로서 0.65 mm/y의 비교적 큰 입계부식속도를 보이나, 0.31의 높은 예민화도가 측정되었다. 이 시험편에 대한 EPMA 성분분석결과, 결정립계에 Cr 농축점과 일부 Cr고갈부가 보이며 C는 주로 결정립계를 따라서 농축되어 있음을 확인할 수 있다. 즉, Cr 농축물과 Cr고갈지역이 형성된 경우, 입계부식속도가 크게 측정되었으나 예민화도는 큰 차이를 보이지 않음을 유의하여야 한다.

셋째, 예민화도를 측정하는 표준인 ISO 12732의 경우

는 입계부식속도가 작을 때 입계부식거동에 대한 변별력이 있음을 알 수 있다. 그 원인을 규명하기 위하여 Fig. 12 중의 #3, #4 시험편에 대하여 EPMA분석을 행하여 Fig. 13c 및 Fig. 13d에 나타내었다. #3 시험편은 304L 스테인리스강을 600 °C에서 10 시간 동안 시효열처리한 시편으로서 0.4 mm/y의 작은 입계부식속도를 보이며, 0.04의 낮은 예민화도가 측정되었다. 이 시험편에 대한 EPMA 성분분석결과, 결정립계를 따라서 Cr이 농축되거나 고갈되어 있음을 확인하기 어려웠으나 C가 결정립계를 따라서 농축되어 있음을 확인할 수 있다. #4 시험편의 경우, 304L 스테인리스강을 600 °C에서 0.1 시간 동안 시효열처리한 시편으로서 0.1 mm/y의 매우 작은 입계부식속도를 보이며, 0.0001의 극히 낮은 예민화도가 측정되었다. 이 시험편에 대한 EPMA 성분분석결과, 결정립계에 Cr농축되거나 고갈된 부위를 확인할 수 없었으며 C는 불연속적인 농축점으로 분석되었다(섬 모양의 상은 델타 페라이트로 판단됨). 즉, 비록 Cr이 농축되거나 고갈되어 있지 않은 상태일지라도 C가 농축된다면 입계부식속도의 차이는 크지 않더라도 예민화도는 큰 차이를 보인다는 점을 유의하여야 한다 [26,27].

4. Conclusions

중탄소 또는 저탄소를 함유한 304 스테인리스강에 대하여 여러 온도와 시간에 따라서 시효열처리를 행하고 입계부식속도를 측정하고 예민화도를 구하여 상관관계를 분석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 중탄소 및 저탄소 스테인리스강에 대하여 시효열처리를 행한 후 3가지 시험법으로 입계부식 및 예민화

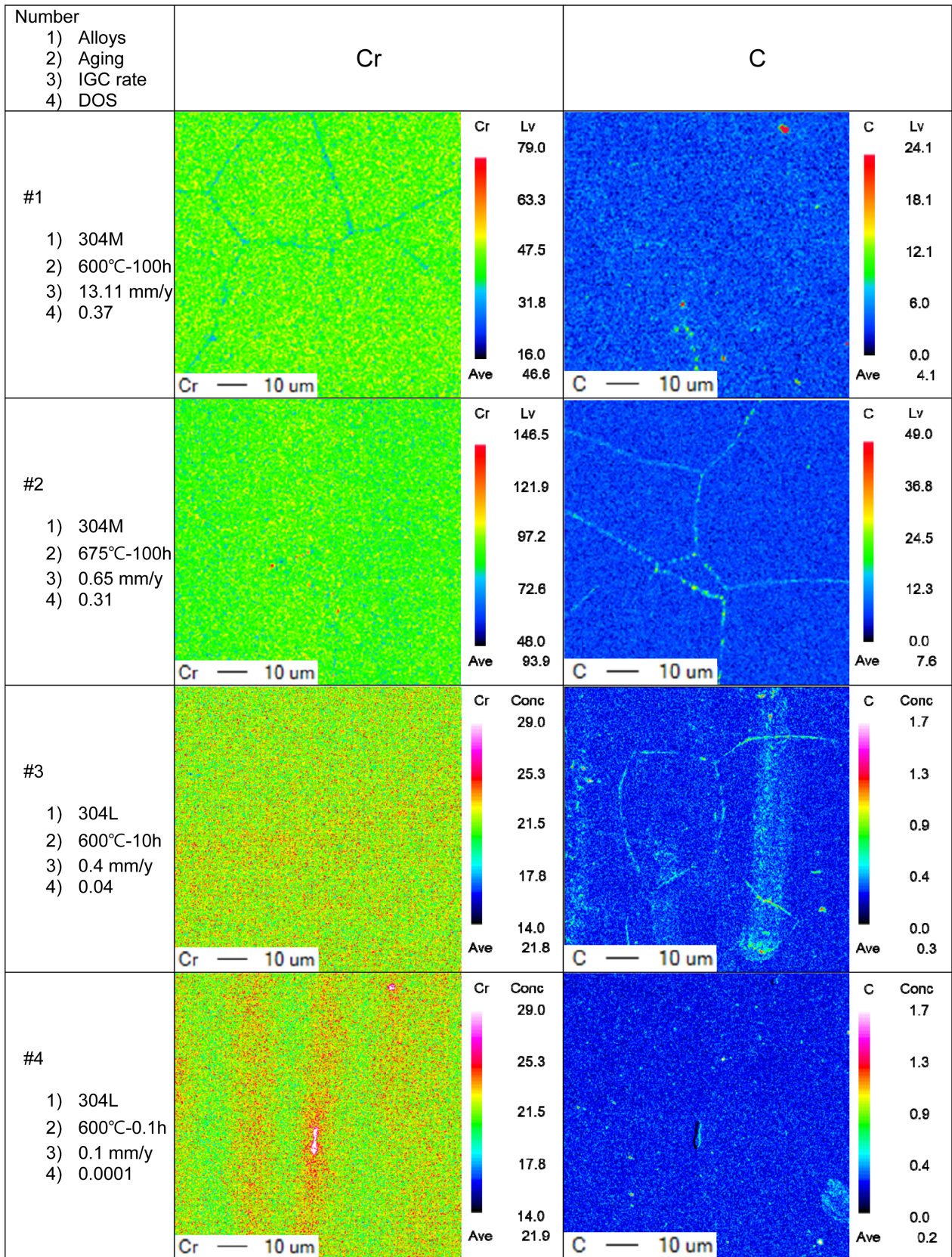


Fig. 13. Effects of carbon segregation and Cr depletion on the sensitivity to detect the degree of sensitization by DL-EPR and Huey tests

도를 평가한 결과, 탄소량에 관계없이 입계부식속도와 예민화도 사이에 유사한 속도식의 관계를 보였다. 한편, 평가 표준 간의 편차가 다소 크게 나타난 것은 시험법이 2차원 평가법인가 또는 3차원적 평가법인가에 의존하는 것으로 판단된다.

2. ISO 12732, DL-EPR 법은 예민화도가 작은 경우에 대하여 우수한 변별력을 보였으며, ASTM A262 Practice C법은 입계부식속도가 큰 경우에 우수한 변별력이 있었다. 그 이유는 예민화도 측정법은 탄소의 편석에 기인된 입계부식 거동을 식별하는데 유리하고, 입계부식 속도 측정법은 크롬의 농축과 고갈에 기인된 입계부식 거동을 식별하는데 유리한 것으로 판단된다.

Acknowledgments

This work was supported by a grant from the 2021-2022 Research funds of Andong National University. We appreciate Dr. S. N. Kim in RIST for the EPMA analysis.

References

1. P. Dhaiveegan, N. Elangovan, T. Nishimura and N. Najendran, Corrosion behavior of 316L and 304 stainless steels exposed to industrial-marine-urban environment: field study, *RSC Advances*, **6**, 47314 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1039/C6RA04015B>
2. R. R. Maller, Passivation of stainless steel, *Trends in Food Science & Technology*, **9**, 28 (1998). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0924-2244\(97\)00004-6](https://doi.org/10.1016/S0924-2244(97)00004-6)
3. A. H. Tuthill and R. E. Avery, Specifying stainless steel surface treatments, *Advanced Materials & Processes*, **142**, 34 (1992).
4. Nickel Development Institute, Design guidelines for the selection and use of stainless steel, A Designers' Handbook series No.9014, p. 5, Nickel Development Institute (2020).
5. U. J. Lim, B. D. Yun and H. S. Kim, Effect of sensitization on the corrosion characteristics of STS 304 pipe, *Corrosion and Protection*, **6**, 1 (2007).
6. D. Iacoviello, F. Iacoviello and M. Macario, Neural networks application in an AISI 304L intergranular corrosion resistance analysis, *La Metallurgia Italiana*, **96**, 10 (2003).
7. C. L. Briant and A. M. Ritter, The effects of deformation induced martensite on the sensitization of austenitic stainless steels, *Metallurgical Transactions A*, **11A**, 2009 (1980). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02655120>
8. F. Iacoviello, V. D. Cocco, and L. D'Agostino, Analysis of the intergranular corrosion susceptibility in stainless steel by means of potentiostatic reactivation tests, *Procedia Structural Integrity*, **3**, 269 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.prostr.2017.04.032>
9. H. P. Kim and D. J. Kim, Intergranular corrosion of stainless steel, *Corrosion Science and Technology*, **17**, 183 (2018). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2018.17.4.183>
10. A. Joshi and D. F. Stein, Chemistry of grain boundaries and its relation to intergranular corrosion of austenitic stainless steel, *Corrosion*, **28**, 321 (1972). Doi: <https://doi.org/10.5006/0010-9312-28.9.321>
11. S. Lin, W. Bao, J. Gao and J. Wang, Intergranular corrosion of austenitic stainless steel, *Applied Mechanics and Materials*, **229-231**, 14 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.2407966>
12. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, M. Carboneras, R. Arrabal, Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316 Ti and 321 stainless steel, *Acta Materialia*, **55**, 7 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2006.11.021>
13. M. Žuk, A. Czupryński, D. Czarnecki and T. Poloczek, The effect of niobium and titanium in base metal and filler metal on intergranular corrosion of stainless steels, *Welding Technology Review*, **91**, 30 (2019). Doi: <https://doi.org/10.26628/wtr.v91i6.1032>
14. E. J. Oh, D. H. Lee, S. W. Cho, W. G. Yi and K. W. Nam, Effect of the holding time during solution heat treatment on intergranular corrosion of unstabilized austenitic stainless steels, *Welding and Joining*, **38**, 278 (2020). Doi: <https://doi.org/10.5781/JWJ.2020.38.3.7>
15. J. Wang, N. Ni, Q. Yan and L. Liu, The effect of solution treatment on intergranular corrosion resistance of a new type ultra low carbon stainless steel, *Corrosion Science and Technology*, **6**, 140 (2007).
16. E. J. Oh, J. H. Lee, S. W. Cho, W. G. Yi and K. W. Nam, Effect of carbon content on intergranular corrosion of welding heat affected zone in 304 stainless steel, *Welding and Joining*, **37**, 322 (2019). Doi: <https://doi.org/10.5781/JWJ.2019.37.4.6>
17. ASTM A262, Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels, ASTM (2002).
18. N. Parvathavarthini and U. K. Mudali, Electrochemical techniques for estimating the degree of sensitization in austenitic stainless steel, *Corrosion Reviews*, **32**, 183 (2014). Doi: <https://doi.org/10.1515/corrrev-2014-0029>

19. M. Momeni, M. H. Moayed and A. Davoodi, Tuning DOS measuring parameter based on double-loop EPR in H₂SO₄ containing KSCN by Taguchi method, *Corrosion Science*, **52**, 2653 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.04.015>
20. M. K. Ahn, J. H. Lee and H. S. Kwon, Modification of electrochemical potentiokinetic reactivation test for detecting the degree of sensitization of alloy 600, *Journal of the Corrosion Science Society of Korea*, **22**, 165 (1993).
21. A. V. Bansod, A. P. Patil, A. P. Moon and N. N. Khobragade, Intergranular corrosion behavior of low-nickel and 304 austenitic stainless steel, *Journal of Materials Engineering and Performance*, **25**, 3615 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-016-2221-2>
22. S. Rahimi, D. L. Engelberg and T. J. Marrow, A new approach for DL-EPR testing of thermos-mechanically processed austenitic stainless steel, *Corrosion Science*, **53**, 4213 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.08.033>
23. ISO 12732: 2006, Electrochemical potentiokinetic reactivation measurement using the double loop method, ISO (2006).
24. M. A. Streicher, Corrosion tests and standards - application and interpretation, 2nd edition, p. 257, R. Baboian, West Conshohocken, U.S.A., ASTM (2005).
25. J. H. Lee, K. T. Kim, Y. S. Pyun, and Y. S. Kim, Intergranular corrosion mechanism of slightly-sensitized and UNSM-treated 316L stainless steel, *Corrosion Science and Technology*, **15**, 226 (2016). Doi: <http://dx.doi.org/10.14773/cst.2016.15.5.226>