CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.17, No.4(2018), pp.183~192 pISSN: 1598-6462 / eISSN: 2288-6524
[Technology Review Paper] DOI: http://dx.doi.org/10.14773/cst.2018.17.4.183

스테인리스강 입계부식

김 홍 표† · 김 동 진
한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111
(2018년 8월 13일 접수, 2018년 8월 21일 수정, 2018년 8월 23일 채택)

Intergranular Corrosion of Stainless Steel

Hong Pyo Kim† and Dong Jin Kim
Nuclear Material Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute, 111, Daedeok-daero 989beongil, Yuseong-gu, Daejeon, Korea
(Received August 13, 2018; Revised August 21, 2018; Accepted August 23, 2018)

Stainless steel can be classified into three categories depending on the microstructure as austenitic stainless steel, ferritic stainless steel and martensitic stainless steel. Generally, stainless steel is extremely resistant to corrosion as the name implies. However, under specific environments, susceptibility to localized corrosion such as pitting, intergranular corrosion and stress corrosion cracking increases. This paper reviewed the state of arts on intergranular corrosion mechanisms, countermeasures on intergranular corrosion and intergranular corrosion test methods. Intergranular corrosion is mostly related with chromium depletion at the grain boundary and sometimes with segregation of electroactive elements in solution annealed stainless steel. Countermeasures on intergranular corrosion include avoiding chromium depletion by heat treatment and the addition of alloying elements. Sensitization evaluation of stainless steel was performed either through acid immersion test or electrochemical test. The methods were standardized in (Japanese Industrial Standards) . Even though are useful in evaluating the degree of sensitization for industrial purpose but do not provide detailed information about sensitization mechanism, cause and chromium profile.

Keywords: *Intergranular corrosion, Sensitization, Stainless steel, Chromium depletion, Grain boundary*

1. 서론

스테인리스강은 1900년대 초에 개발된 재료로 [1] 일상생활을 매우 편리하게 해준 대표적인 금속공학의 성과물이라 할 수 있다. 스테인리스강은 Fig. 1에서와 같이 미세조직에 따라 크게 오스테니틱 스테인리스강, 페리틱 스테인리스강과 마르텐시틱 스테인리스강으로 대별할 수 있다 [2]. 이 세 가지를 기준으로 여러 조합의 스테인리스강이 가능하나 실제적으로 위의 세 가지와 오스테니틱 스테인리스강과 페리틱 스테인리스강이 혼합된 듀플렉스 스테인리스강이 산업에 사용되고 있다. 스테인리스강은 탄소강이나 저합금강에 비해 매우 우수한 내식성을 갖고 있으나, 특정한 환경에서 부식이 급격하게 진행되어 치명적인 손상을 줄 수 있다. 스테인리스강에서 발생할 수 있는 대표적인 부식형태는 입계부식 (grain boundary corrosion), 응력부식균열과 핏팅 등을 들 수 있다. 본 고에서 이중에서도 입계부식을 집중적으로 살펴보고자 한다. 고도로 안전이 요구되는 산업계에서 스테인리스강의 재료 요건에 입계부식 저항성이 포함되어 있다. 입계부식은 결정립 경계를 따라 진행하는 국부적인 부식이라 겉보기에는 부식이 발생한 것처럼 보이지 않을 수 있다. 경우에 따라 거의 관통할 정도로 부식이 진행되어도 육안으로 부식정도를 판별하는 것은 매우 어려워 자칫 대형 사고를 유발할 수 있기에 관심을 기울여야 하는 부식형태이다.

입계는 결정과 결정의 경계면으로 결정구조가 결정 내부에 비해 불안정하다. 입계는 크게 저각입계와 고각입계로 나눌 수 있으며 (Fig. 2), 결정 간의 misorientation이 15도 이상이면 고각입계이고 작으면 저각입계이다. 저각입계는

† Corresponding author: hpkim@kaeri.re.kr

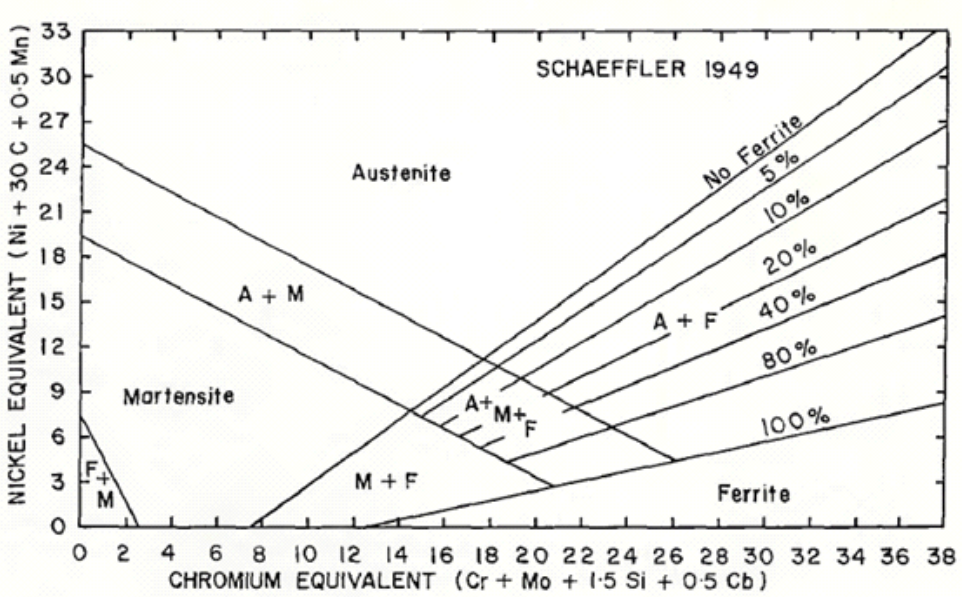


Fig. 1 Microstructure of stainless steel with chemical composition.

tilt 입계와 twist 입계로 나눌 수 있다. 입계 중에 특별한 입계는 에너지가 낮으며 이런 입계는 coincident site lattice라 하며 대표적인 것이 $\Sigma 3$ boundary이다. 듀플렉스 스테인리스강에서와 같이 서로 다른 두 상 (페라이트 상, 오스테나이트 상)이 재료 내에 존재할 때 그 두 상 간의 경계는 상 경계 (phase boundary)라 한다. 결정 내부에서는 최인접 원자가 FCC구조에서는 12개이나 고각입계에서는 10개 내지 11개이다. 일반적으로 순도가 매우 높은 순금속에서 고각입계일지라도 입계부식이 잘 발생하지 않는다. 고각입계는 에너지가 높은 상태이기에 적절한 조건이 충족되면 입계에 편석이나 석출이 우선적으로 일어난다. 반응성이 큰 원소 (예. Al, Si)가 입계에 편석하거나 반응성이 큰 석출물이 입계에 생성되는 경우 입계 부식은 가속된다. 그리고 반대로 치밀한 부동태 피막을 형성하는 원소 (예. Cr)

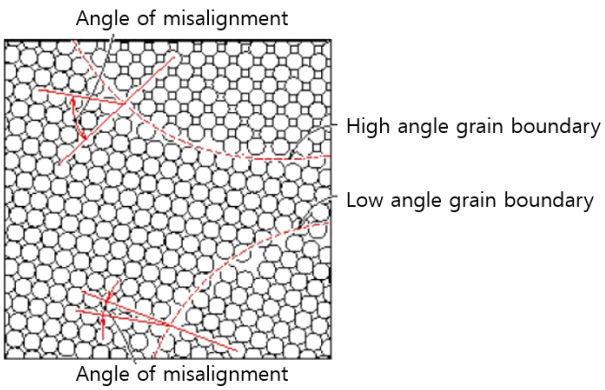


Fig. 2 Low angle boundary and high angle boundary.

가 입계에서 고갈되는 경우에도 입계부식은 가속된다. 본고에서는 스테인리스강에서 입계 예민화 기구와 입계 예민화 대책 그리고 입계 예민화 평가방법을 소개하였다.

2. 스테인리스강의 예민화

2.1 오스테니틱 스테인리스강 예민화

오스테니틱 스테인리스강종은 매우 다양하지만 대표적인 것이 type 304와 316 스테인리스강이다. 스테인리스강에서 입계부식이 관찰되었는데, 1900년대 초에는 분석기술이 발달하지 않아서 입계부식이 왜 발생하였는지를 알 수 없었고 그래서 입계가 부식이 된 것을 재료가 예민화되었기 때문이라고 생각했다 [1]. 용접부에서 용접금속 경계면에서 발생하는 knife line attack과 용접 열영향부에서 발생하는 weld decay도 예민화의 한 형태이다. 마치 Al−Zn−Mg 합금에서 시간이 지나면서 경화가 되는 것을 시효경화라고 한 것과 유사하다. 스테인리스강에서 예민화는 다음과 같은 경우에 발생할 수 있다. 첫째는 일반 산업계에서 흔히 발생하는 것으로 재료가 고온에 노출 되었을 때 입계에 크롬 석출물이 생성되면서 입계주변에 크롬농도가 낮아져 발생하는 것으로 지금은 금속학적으로 잘 정립된 현상이다 [3]. 대표적인 크롬 석출물은 크롬탄화물과 sigma 상이다. 둘째는 입계에 크롬 석출물이 생성되지 않아서 크롬 고갈이 없지만 입계에 반응성이 큰 원소 (Si, P)등이 고온 열처리 중에 편석되는 경우이다 [4]. 이 경우는 안정화처리하지 않은 스테인리스강에서 열처리 온도가 충분히 높아 크롬탄화물이나 sigma상이 석출되지 않지만 편석은 일

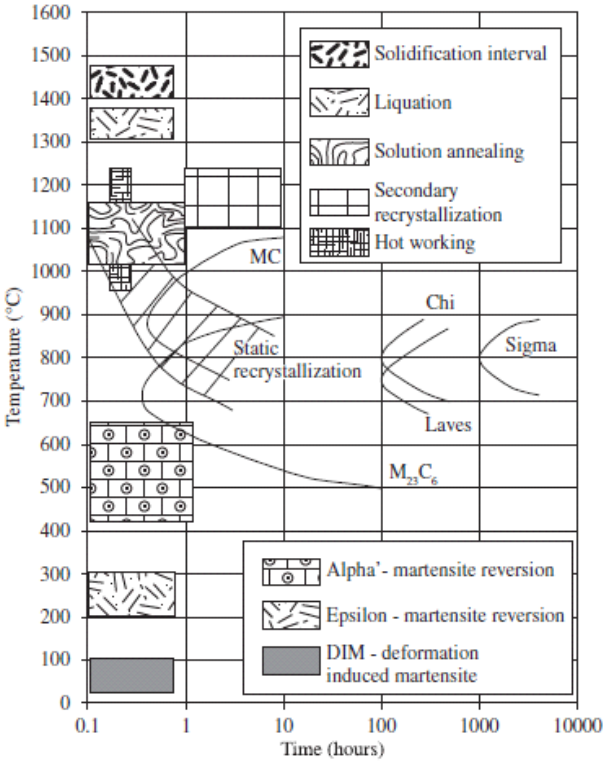
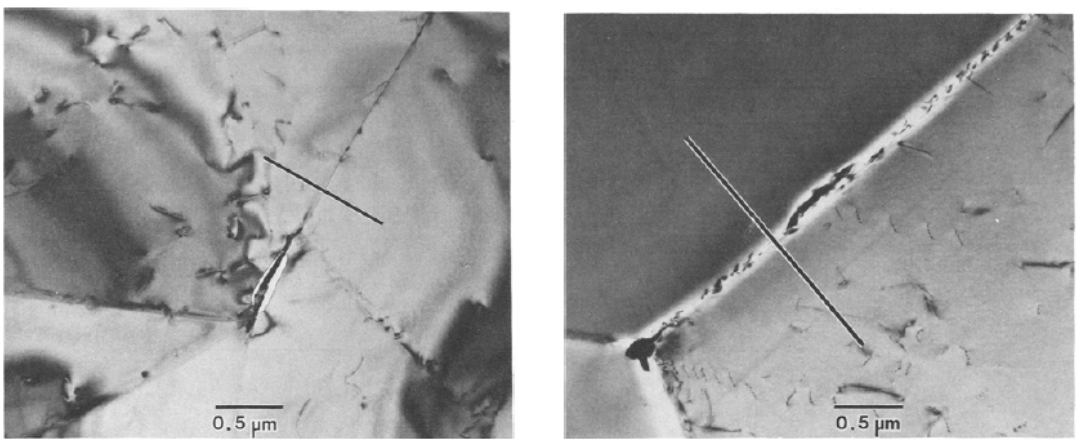


Fig. 3 Time-temperature-precipitation curve.

어나는 조건이다. 셋째는 원자력발전소에서 발생하는 경우로 스테인리스강이 약 300 °C의 온도에서 중성자 조사를 받았을 때 입계에 크롬탄화물이 석출하지 않아도 입계에 Cr이 고갈되는 현상이 보고되고 있다 [5]. 이러한 예민화로 인해 많은 문제가 발생하고 있다.

대부분의 경우 예민화는 입계에 크롬 탄화물의 생성과 관련된 현상이기에 예민화 현상은 크롬탄화물 석출 온도, 크롬탄화물의 형성에 필요한 크롬과 탄소 등의 확산 속도와 관련이 깊다 [6]. 온도가 너무 높으면 크롬탄화물이 불안정상이 되어 석출하지 않는다. 온도가 너무 낮으면 크롬탄화물을 만들기 위한 크롬과 탄소의 확산속도가 너무 느려 열역학적으로 크롬탄화물이 안정한 온도 구역이라도 크롬석출물이 실질적으로 만들어지지 않는다. 따라서 특정 온도범위(480 - 760 °C)에서 크롬탄화물이 만들어 진다. 이런 크롬탄화물의 석출 현상을 과학적으로 설명하는 것이 Fig. 3의 시간-온도-석출물(TTP) 도형이다. 크롬석출물에는 크롬탄화물 ($Cr_{23}C_6$), chi, Laves와 sigma상 등이 있다 [6]. 이 석출물들이 생성되는 온도와 시간은 다르다. 크롬탄화물은 석출곡선이 온도 축에 가깝게 있어 짧은 시간 고 온도에 유지하거나 고온에서 급냉하여도 생성된다. type 316 스테인리스강에서 열처리에 따른 입계탄화물 석출을 TEM으로 관찰한 것을 Fig. 4에 나타냈다 [3]. 그 때 입계를 가로질러 Cr profile을 TEM EDS로 측정하는데, 일반적으로 측정위치에 따라 Cr profile이 달라진다. 측정위치가 Cr석출물에 인접 할수록 최소 Cr농도는 감소한다. 일반적으로 Cr 석출물간의 중간위치에서 Cr profile을 측정한다. 입계에서 Cr 농도가 12% 이하이면 일반적으로 입계가 예민화 되었다고 한다. Fig. 5는 입계를 가로질러 측정한 Cr profile로 실선은 실측한 값이고 점선은 Fick's 제 2식에 따른 농도 profile을 계산한 값으로 열처리 온도가 증가할수록 Cr 고갈폭이 증가함을 볼 수 있다 [3]. 예민화는 여러 sigma 상이 입계에 석출하면서 발생할 수 있으나 대부분이 크롬탄화물과 연관된다. sigma상은 55%Fe-29%Cr-11%Mo-5%Ni 이어서 sigma상이 bulk보다 Cr함량이 약 10% 정도 높아 입계에 Cr을 고갈시킬 수 있다 [6]. chi상 조성은 52%Fe-



(a) (b)

Fig. 4 Morphology of intergranular carbide and the location and extent of Cr profile measurement: (a) 650 °C for 500 h, (b) 650 °C for 100 h.

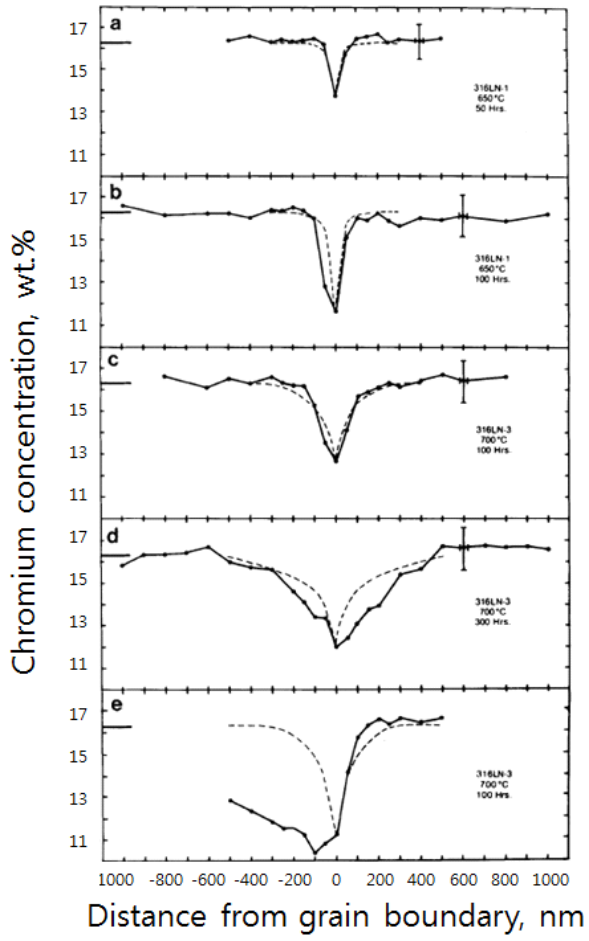


Fig. 5 Cr profile across grain boundary.

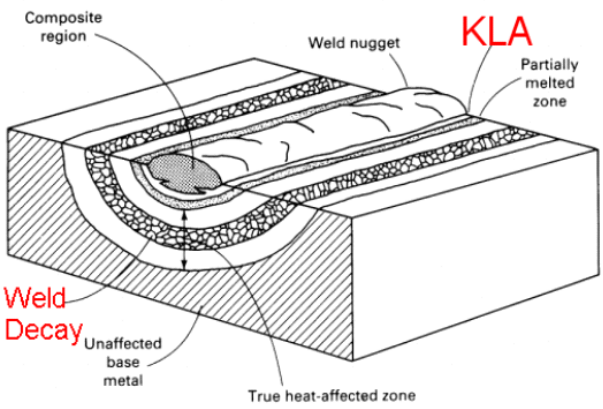


Fig. 6 Location of knife line attack (KLA) and weld decay.

21%Cr-22%Mo-5%Ni이고 Laves 상조성은 38%Fe-11%Cr-45%Mo-6%Ni이다. chi상과 Laves 석출상의 Cr함량과 bulk의 Cr함량이 유사해서 이런 상의 석출이 입계 예민화를 유발하지는 않는다. chi, Laves 상의 Mo 함량이 bulk에 비해 매우 많고, 그래서 석출상 주변에 Mo의 고갈이 있을 수 있어 pitting저항성이 떨어질 수 있다.

크롬탄화물 생성과 관련된 예민화 발생 경로는 크게 세 가지로 1) 재료를 mill annealing한 후 냉각 시와 2) 재료를 크롬탄화물이 생성되는 온도에서 사용할 시 3)재료를 용접할 시 예민화가 발생할 수 있다.

용접 중 발생하는 예민화에는 knife line attack과 weld decay가 있다 [2]. knife line attack은 Type 321와 type 347 재료와 같은 안정화 처리 스테인리스강에서 발생하고 weld decay는 안정화 처리하지 않은 스테인리스강에서 발생한다. 안정화 처리한 스테인리스강을 용접 시 TiC NbC TaC 등이 용해되나 냉각 시에 TiC, NbC와 TaC나 크롬탄화물이 석출하지 않는다. 용접 후 용접부에 multi pass용접, 용접 후열처리나 고온에서 사용할 시에 용접부 경계에서 크롬석출물이 석출하면서 크롬 고갈이 발생하고 이 부분이 부식되는 것을 knife line attack이라 한 다. weld decay는 안정화 처리하지 않은 스테인리스강에서 용접 중 열영향부가 가열되면서 크롬 탄화물이 석출하는 것으로 weld decay가 발생하는 영역은 열영향부로 용접부에서 조금 떨어져 있는 부분으로 480 - 760 °C범위에서 비교적 서냉하여 크롬탄화물이 생성되면 그 국부적이 부분이 예민화 될 수 있다. 탄소함량이 많은 type 304 316강에서도 상기 현상이 발생할 수 있다. Fig. 6에 knife line attack과 weld decay를 동시에 표시하였는데, 이것은 용접부에서 knife line attack과 weld decay가 발생하는 영역을 나타낸 것으로 일반적으로 한 재료에서 두 가지 형태의 손상은 발생하지 않는다.

원자력발전소에서 약 300 °C에서 중성자 조사를 받는 스테인리스강에서 예민화는 크롬탄화물의 석출과 관계없이 발생할 수 있다 [5]. 재료가 중성자 조사를 받으면 재료 내부에 공공, 침입형 원소와 전위 등의 격자결함이 과잉으로 생성되고 이로 인해 bulk와 입계사이에 확산이 활발해지면서 재료의 에너지를 낮추는 방향으로 원소의 확산이 진행한다. 중성자 조사를 받는 재료에서 Si, P등은 bulk에서 입계로 이동한다. Cr, Mo등은 입계에서 bulk로 이동하며, 이런 현상은 inverse Kirkendall effect로 잘 설명된다. 그래서 입계에 Cr과 Mo등은 고갈되고 Si, P등은 농축되어 입계가 예민화 된다. 입계 예민화에 가장 큰 영향을 주는 원소는 Cr이다. Fig. 7에서 중성자 조사를 받은 재료에서Cr profile을 나타냈다. 고온에서 크롬석출 되면서 생기는 Cr profile에 비해 Cr 고갈 폭이 1/10배로 매우 좁으며 이것은 온도가 낮은 것에 기인한다.

크롬탄화물과 관련한 입계 예민화 대책은 여러 가지가 있다. 첫째로 탄소 함량을 줄여 크롬탄화물을 형성을 억제하는 것으로 type 304L, 316L, 317L등이 여기에 속한다. L은 저탄소를 의미하여 일반적으로 탄소함량이 0.03%이

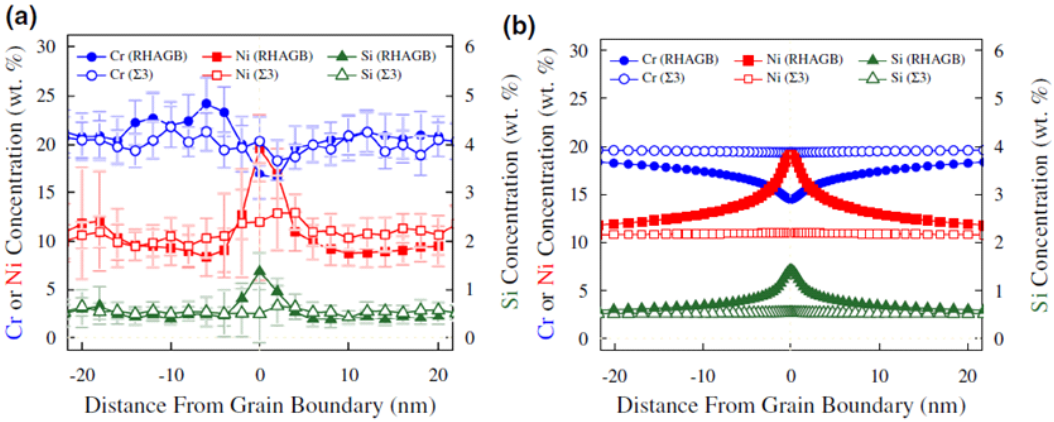


Fig. 7 Cr profile in radiation induced sensitized stainless steel: (a) measured value, (b) calculated value.

하이다. 둘째로 금속 탄화물 생성온도가 금속에 따라 다른 것으로 이용한 것으로 냉각 중에 크롬탄화물 생성 온도보다 더 높은 온도에서 금속탄화물을 생성하는 제3의 합금원소를 첨가하는 방법이다. 이런 원소로 Ti, Nb와 Ta등이 있다. 타이타늄탄화물과 니오븀/탄탈륨 탄화물은 870 - 1150 ℃에서 생성되고 크롬탄화물은 480 - 760 ℃에서 생성된다. 고온에서 냉각 중에 타이타늄탄화물과 니오븀/탄탈륨 탄화물이 생성되면 재료 중에 고용 탄소 함량이 줄어들면 후속적으로 추가 냉각 시 크롬탄화물 형성에 필요한 고용 탄소가 부족하여 크롬 탄화물 생성이 억제된다. 그래서 크롬탄화물로 존재하는 크롬이 거의 없어 입계에서 크롬 고갈을 막을 수 있다. 이런 방법으로 예민화에 저항성을 갖는 재료로 Ti를 첨가하여 타이타늄 탄화물을 형성하는 type 321이나 Nb와 Ta를 첨가하여 NbTaC를 형성하는 type 347 스테인리스강이 있다. Type 321와 type 347에서는 타이타늄탄화물이나 니오븀/탄탈륨 탄화물이 생성되도록 안정화 열처리를 900 - 925 ℃에서 하기도 한다. 셋째로 용접 중에 발생한 예민화를 용접 후열처리를 하여 입계에 고갈된 크롬을 복원하는 것으로 healing이라고도 한다. 후열처리 시 크롬이 bulk에서 입계로 확산하여 입계에서 크롬농도를 원상수준으로 증가시킨다. 하지만 용접 후열처리는 대형구조물에는 적용하기가 어렵다. 용접 후열처리는 type 321 347 스테인리스강에서 종종 knife line attack을 유발할 수 있음으로 조심해야 한다. 탄소함량이 많은 type 304 316스테인리스강에서는 용접 중 weld decay가 발생할 수 있어 조심해야 한다.

2.2 페리틱 스테인리스강 예민화

페리틱 스테인리스강은 오스테니틱 스테인리스강과 마찬가지로 특정 온도범위에 놓이게 되면 페리틱 스테인리스강에 입계부식이 발생한다. 페리틱 스테인리스강에 대한 대부분의 연구는 type 430 스테인리스강에 대한 것으로 이 재료는 Cr함량이 약 17%이다. 이 재료의 상태도를 Fig. 8에 나타냈다 [7]. 이 재료가 오스테나이트상이 안정한 온도 이상으로 가열되면 페라이트에서 탄소 용해도가 급격하게 증가한다. 탄소 고용도가 증가한 가열된 재료는 냉각 시에 페라이트에서 탄소 고용도가 급격하게 감소하면서 입계에 탄화물을 형성한다. 입계에 크롬탄화물이 형성되면서 입계 주변에 고용된 크롬 농도는 감소하면서 입계가 예민화 되어 입계부식에 민감해 진다. 페리틱 스테인리스강은 저온에서 탄소 용해도가 매우 낮아 거의 냉각속도에 관계 없이 입계에 크롬탄화물을 형성한다. 페리틱 스테인리스강의 예민화는 오스테니틱 스테인리스강과 마찬가지로 대부분 입계에서 고용된 크롬의 고갈에 기인한다. 입계에서 Cr 함량이 12% 이하이면 입계가 예민화 되었다 라고 한다.

페리틱 스테인리스강의 예민화 기구는 오스테니틱 스테인리스강과 거의 동일하지만 예민화 속도는 많이 다르다. 페리틱 스테인리스강과 오스테니틱 스테인리스강의 예민화 속도가 다른 것은 크게 Cr 확산계수와 탄소 고용도의 차이이다. 페리틱 스테인리스강은 BCC구조이고 오스테니틱 스테인리스강은 FCC구조라서 페리틱 스테인리스강에서 Cr확산계수가 오스테니틱 스테인리스강에 비해 약 100배 빠르다 [8]. 반면에 탄소가 오스테나이트 안정화 원소여서 페리틱 스테인리스강에서 탄소 고용도는 오스테니틱 스테인리스강에 비해 훨씬 작다. 페리틱 스테인리스강에서 크롬 탄화물이나 크롬질화물은 400 - 700 ℃ 범위에서 입계에 석출하며, 입계에서 고용된 크롬은 고갈된다. 또한 크롬의 확산계수가 커서 TTP곡선에서 크롬 탄화물이나 크롬질화물 석출과 관련된 C 곡선은 온도 축에 매우 가깝게 놓이고 그래서 페리틱 스테인리스강을 수냉하여도 입계에 크롬 탄화물과 크롬질화물이 석출한다(Fig. 9) [9].

오스테니틱 스테인리스강에서 질소의 용해도가 높아 Cr

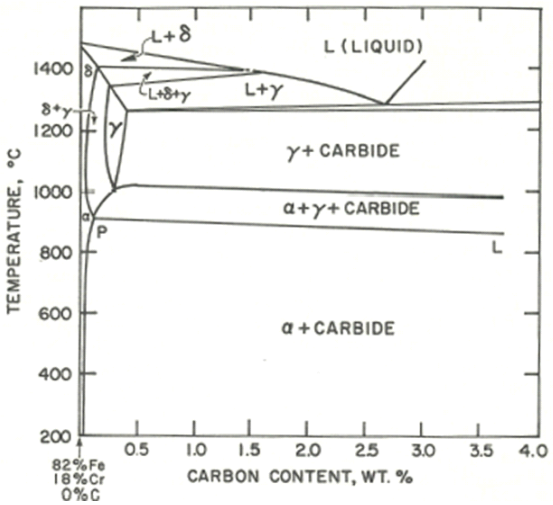


Fig. 8 Fe-8% Cr pseudo phase diagram.

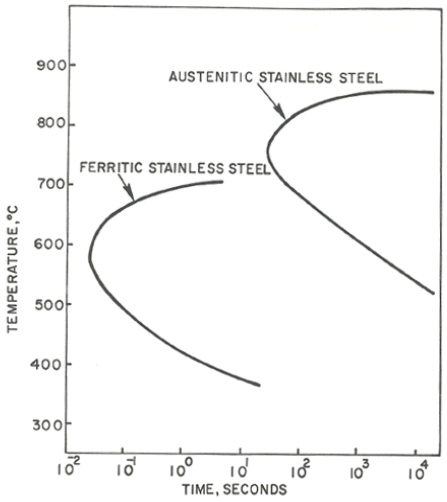


Fig. 9 Stability of chromium carbide in austenitic stainless steel and ferritic stainless steel.

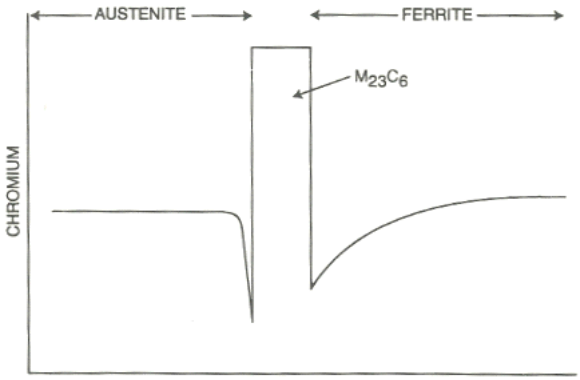


Fig. 10 Cr profile across phase boundary of duplex stainless steel.

석출을 지연시키지만 페리틱 스테인리스강에서는 질소의 용해도가 낮아 냉각 중에 크롬 질화물을 형성하여 예민화를 가속시킨다.

페리틱 스테인리스강의 예민화 대책은 오스테니틱 스테인리스강과 근본적으로 동일하다. 크롬 탄화물과 크롬질화물의 석출을 억제하기 위해 1) 탄소+질소의 함량을 가능한 한 낮추고 2) Ti, Ta와 Nb 원소를 첨가하여 Ti(C,N), TaNb(C,N)을 형성하여 재료 내에 실질적으로 고용된 탄소+질소의 함량을 낮추고 3) 입계에 크롬탄화물이나 질화물의 석출로 입계에 크롬이 고갈된 예민화된 재료를 약 800 °C 정도의 고온으로 가열하여 크롬이 고갈된 입계에 크롬이 결정내부에서 입계로 확산하게 하는 열처리를 하는 것이다.

2.3 듀플렉스 스테인리스강 예민화

듀플렉스 스테인리스강은 페라이트와 오스테나이트가 대략 반반 있는 재료로 입계부식에 매우 저항성을 갖고 있다. 듀플렉스 스테인리스강에서 예민화 기구는 근본적으로 오스테니틱 스테인리스강과 동일하다. 듀플렉스 스테인리스강을 고온에서 냉각하면 크롬탄화물이나 크롬질화물이 페라이트와 오스테나이트 상 경계면에서 석출하며, 상 경계 지역에 크롬 고갈을 유발한다. 그런데 페라이트에서 Cr의 확산계수가 오스테나이트 상에 비해 약 100배 빠르므로 Cr은 주로 페라이트상에서 확산해 온다. 탄소는 크롬에 비해 매우 빠른 확산속도를 갖는다 [8]. 그래서 탄소는 그것이 오스테나이트상에서 나왔다 하더라도 크롬탄화물과 페라이트 경계면으로 가서 페라이트에서 확산한 크롬과 반응하여 크롬탄화물을 만들 것으로 보인다. 그리고 탄소가 페라이트에서 온 것이라면 그것은 더욱 당연히 기존에 만들어진 크롬탄화물과 페라이트 경계면으로 이동하여 크롬탄화물을 성장시킨다. 이런 기구로 크롬탄화물이 만들어지면 페라이트에서 크롬 확산 속도가 워낙 커서 크롬탄화물에서 페라이트상으로의 크롬함량의 기울기는 완만할 것이다. 이런 현상을 Fig. 10에 도식적으로 나타냈다. 또한 페라이트에서 Cr의 절대 함량이 매우 높아 크롬탄화물에서 페라이트상 경계에서 고갈된 크롬함량은 일반적으로 입계부식을 유발하는 12% Cr보다는 높게 된다. 이런 이유로 듀플렉스 스테인리스강은 입계부식에 저항성을 갖게 된다. 페리틱 스테인리스강에서는 입계부식이 잘 발생할 수 있는데 페라이트를 함유한 듀플렉스 스테인리스강에서 입계부식이 잘 발생하지 않는다. 이것은 일반 페리틱 스테인리스강 (Type 430)에서 Cr함량은 대략 18%인데 반해 듀플렉스 스테인리스강에서 페라이트상의 Cr함량은 대략 30%이기 때문이다. 듀플렉스 스테인리스강에서 페라이트상에서 크롬탄화물을 만든다 해도 상 경계면에서 Cr 함량은 일반적으로 입계부식이 발생하는 12%Cr 보다는 높게 유지된다.

듀플렉스 스테인리스강에서 오스테나이트 상은 페라이

Table 1 ASTM A262, intergranular corrosion test method of austenitic stainless steel

ASTM Standard	시험용액	시험시간	평가방법	부식부위
A262 Practice A	10 % $H_2C_2O_4$ 양분극=1A/cm^2, 실온	90 sec.	부식형상	카바이트 주변의 Cr 고갈영역
A262 Practice B	50 % H_2SO_4 + 2.5% $Fe_2(SO_4)3$, 비등	120 시간	무게감량	카바이트와 시그마상 주변의 Cr 고갈영역
A262 Practice C	65%HNO_3, 비등	48 시간 시험 5회 반복	무게감량	카바이트와 시그마상 주변의 Cr 고갈영역
A262 Practice E	16%H_2SO_4 + 6%$CuSO_4$ Cu 금속과 시편접촉, 비등	24시간	굽힘 후 형상	카바이트 주변의 Cr 고갈영역
A262 Practice F	50%H_2SO_4 + 6%$CuSO_4$ Cu 금속은 시편과 비접촉, 비등	120 시간	무게감량	카바이트 주변의 Cr 고갈영역

트 상에 비해 낮은 Cr함량을 갖고 있다. 듀플렉스 스테인리스강에서 오스테나이트 상이 연속적으로 존재하고 연속한 오스테나이트 입계에서 크롬석출물이 발생하면 오스테나이트 상에서 크롬 함량이 매우 낮기 때문에 오스테나이트 입계에 고용된 크롬 함량은 쉽게 12% 이하로 떨어지므로 입계부식에 매우 취약하게 된다.

3. 스테인리스강 입계부식 시험

입계는 결정과 결정의 경계로 부분적으로 결정구조의 불연속성이 있는 부분이라 결정 내부에 비해 에너지가 높은 상태이다. 입계는 에너지가 높은 상태이라 편석과 석출이 우선적으로 발생하며 편석하는 원소가 Si, P 등과 같은 반응성이 큰 원소가 편석함에 따라 입계부식은 가속된다. 입계에 석출물이 생성되고 그 석출물이 결정 내부에 비해 반응성이 크면 입계에 있는 석출물이 우선적으로 용해될 수 있다. 입계에 생성되는 석출물이 안정하면 예를 들어 크롬 탄화물이 석출하게 되면 그 크롬탄화물 자체의 크롬 함량이 매우 높아 크롬탄화물은 부식이 되지 않을 수 있다. 하지만 입계에 크롬탄화물이 생성되면 입계에 있는 크롬이 고갈되어 그 부분이 우선적으로 부식이 될 수 있다. 산업현장에서 주로 발생하는 입계부식은 주로 이것과 관련된다.

스테인리스강이 예민화되었더라도 모든 산업 환경에서 입계부식이 발생하는 것은 아니다. 예민화된 재료라도 특정 환경에서만 입계부식이 발생한다. 따라서 공급자나 수요자는 사용 환경을 면밀히 평가한 후에 사용할 스테인리스강의 예민화 허용치를 결정해야 한다. 사용 환경이 가혹하면 예민화 정도를 엄격하게 규제하고 평범하다면 예민화 요건을 배제할 수 있다.

스테인리스강의 예민화 평가방법이 미국 ASTM에 표준화되어 있는데, 여기에는 고전적인 산성용액에서 침지시험 방법과 예민화 재료의 분극 특성을 이용한 전기화학적 시험 방법이 있다. 아래에 ASTM시험방법 [10-13]과 JIS시험방법 [14]에 대해 소개하였다 ASTM시험방법에는 Intergranular Attack(A262-15, A763-15), Intergranular Corrosion (G28 - 02)과 Sensitization (G108-94)이라는 서로 다른 용어를 사용하고 있는데 실질적으로는 동일한 현상을 설명하는 용어이다. ASTM시험방법에는 시편준비, 시험용액 준비, 시험방법과 평가방법이 자세하게 기술되어 있다. 하지만 사업자가 재료를 사용하는 환경이 너무 다양하기 때문에 ASTM은 예민화 허용정도를 지침으로 제공하지는 않는다. 사업자는 사용 환경에서 입계부식정도를 직접 평가하거나 corrosion data book에서 유사환경에서의 입계부식 data를 참조하거나 아니면 자체 경험에 근거해서 예민화 허용정도를 자체적으로 결정해야 한다.

침지시험범과 전기화학적 시험방법은 일반재료의 예민화 평가에 유용하나 방사화된 재료의 경우 hot cell 등의 특별한 시험시설 내에서 수행해야 한다. 하지만 이런 시험방법은 예민화현상을 단순화해서 산업적으로 사용하는데 유용하나 예민화 기구나 원인 그리고 chromium profile등에 대한 구체적인 정보를 제공하지는 않는다.

3.1 오스테니틱 스테인리스강 입계부식 침지시험법 (ASTM A262)

이 방법은 오스테니틱 스테인리스강에서 입계부식 (Intergranular Attack) 민감성을 측정하는 방법으로 시험용액은 practice에 따라 다르며 옥살산, 황산, 질산 등의 산을 기본 성분으로 사용한다. 각 practice의 특징을 Table 1에 나타냈다. A262 practice A는 옥살산에서 전기화학적 etching을 하는 방법으로 신속하게 예민화를 평가할 수 있다. etching

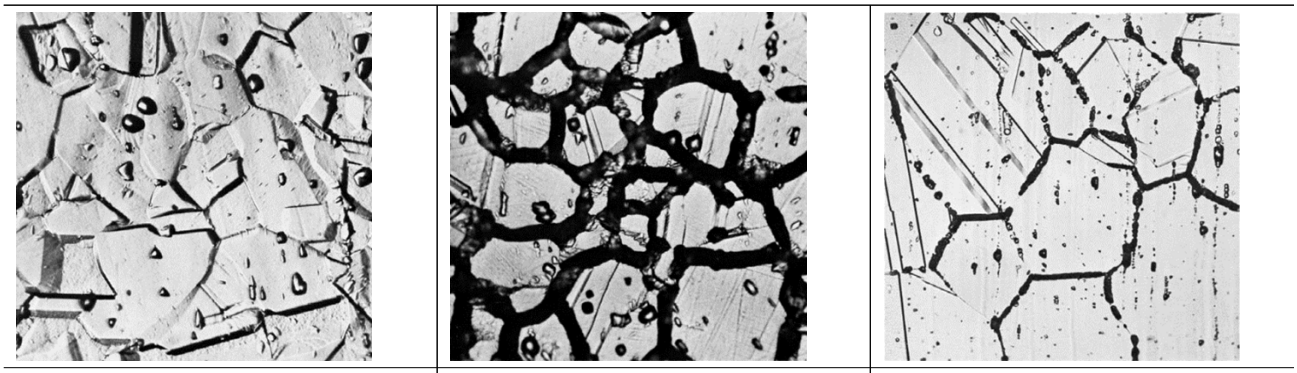


Fig. 11 Etched structure in oxalic acid etch test, (a) step structure, (b) ditch structure, (C) dual structure(step+ditch).

된 표면 형상은 은 탄화물이 없는 경우 step형상을 보이고, 연속적인 탄화물이 있는 경우는 ditch구조를 보이고 입계에 탄화물이 있는 부분과 없는 부분이 혼재되었다면 step과 ditch의 혼합구조 (dual)구조를 보인다 (Fig. 11). A262 practice B는 탄화물석출과 관련된 예민화와 주조한 CF3M CF8M의 sigma상과 관련된 예민화를 잘 평가하나 type 316에서 sigma상과 관련된 예민화는 탐지하지 못한다. A262 practice C는 Huey 시험법으로 잘 알려져 있으며, 많이 사용된 방법이다. 이 방법은 탄화물과 sigma상 석출과 관련된 크롬고갈영역을 잘 부식시킨다. 하지만 이 시험법에서는 Type 316에서 Laves 상과 chi상도 부식시켜 입계부식 민감도를 과도하게 평가할 수 있다. 이 방법은 또한 시험용액에 Cr^{+6}가 많지만 입계부식이 가속될 수 있다. A262 practice E는 황산과 황산구리 수용액에서 금속 Cu가 시험 시편과 접촉하게 한 상태에서 갈바닉 부식의 원리를 이용하여 입계부식을 평가하는 방법이다. 금속 Cu가 스테인리스강과 갈바닉 커플을 이루면 스테인리스강의 부식전위가 증가하며 그래서 스테인리스강의 입계부식이 가속된다. 구부림 이후 입계부식 형상을 Fig. 12에 나타냈다. A262 practice F는 Strauss 시험법과 유사하나 시험용액에 금속 Cu를 넣는 것이 다르다. 금속 Cu를 넣으면 용액 중에서 금속 Cu가 Cu 이온으로 녹아 들어가고 시험시편 표면에서 Cu이온이 환원반응을 하여 부식전위를 낮춘다.

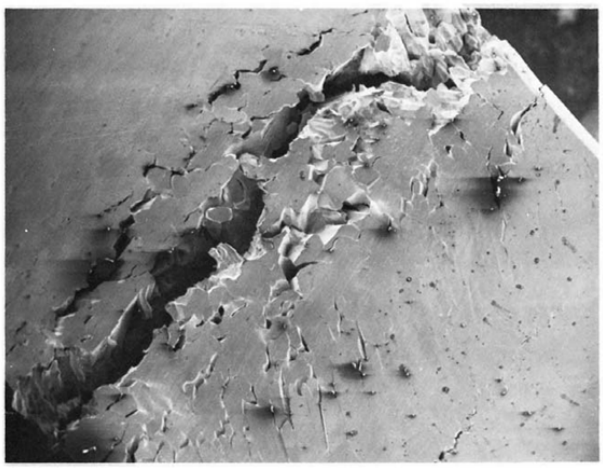


Fig. 12 Intergranular corrosion of bent specimen after immersion test(A262 practice E).

3.2 오스테니틱 고 합금강 침지시험법(ASTM G28)

ASTM G28에 Method A와 Method B가 있다. ASTM G28 Method A와 Method B는 오스테니틱 스테인리스강 중 C-276, Alloy 600, Alloy 625, Alloy 800등과 같은 고합금강의 예민화를 평가하는 방법이다. 이 방법은 가공재에 적용하며 주조재에는 적합하지 않다. ASTM G28에 Method A는 근본적으로 ASTM A262 practice B와 동일하다. ASTM G28에 Method B는 23 %H2SO4 + 1.2%HCl + 1 % FeCl3 + 1 % CuCl2의 비등용액에서 시험하는 것으로 C-276에만 사용된 방법이다.

3.3 페리틱 스테인리스강 침지시험법(ASTM A763)

ASTM A763은 페리틱 스테인리스강의 예민화를 평가하는 방법이다. ASTM A763 이전에는 A262에 따라 페리틱 스테인리스강의 예민화도 평가하였다. ASTM A763 Practice W, X, Y, Z는 ASTM A262 Practice A, B, E, F와 근본적으로 동일하고 차이가 있다면 시험시간이다. ASTM A262 Practice B인 Huey test는 페리틱 스테인리스 강의 예민화 평가에 사용하지 않는다. ASTM A763 Practice W는 ASTM A262 Practice A와 완전히 시험용액과 시험시간에서 동일하다. ASTM A763 Practice X는 강종에 따라 시험시간이 24시간, 72시간과 120시간 등이나 이 시험법과 동등한 ASTM A262 practice B는 시험시간이 120시간이다. ASTM A763 Practice Y는 강종에 따

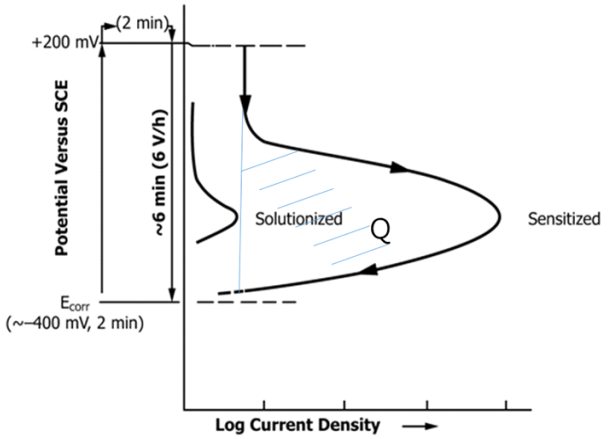


Fig. 13 Single loop EPR test.

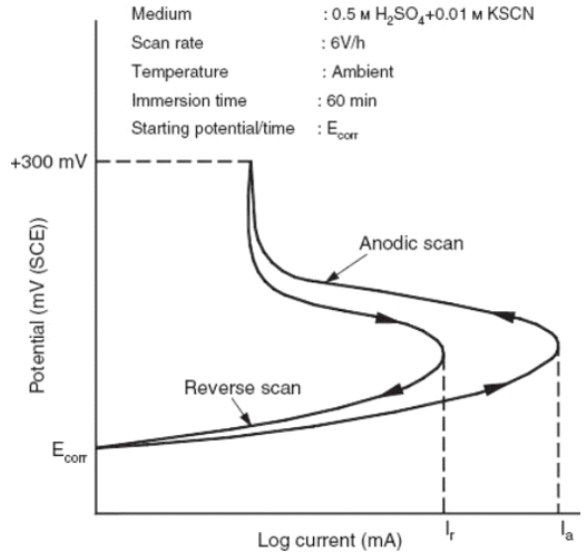


Fig. 14 Double loop EPR test.

라 시험시간이 96시간과 120시간 등이나 이 시험법과 동등한 ASTM A262 practice F는 시험시간이 120시간이다. ASTM A763 Practice Z와 ASTM A262 practice E는 시험시간이 120시간으로 동일하다.

3.4 전기화학적 single loop EPR 시험법(ASTM G108)

Fe-Cr 강에서 Cr함량이 증가할수록 분극곡선에서 i_{crit}과 i_{pass}은 감소하는 현상을 이용하여 스테인리스강에서 입계부식 민감도를 전기화학적 방법으로 측정할 수 있다. ASTM G108은 30°C의 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN 용액에서 type 304와 304L에서 입계부식 민감도를 single loop EPR 방법으로 측정하는 방법이다. 이 시험 용액에서 i_{crit} 과 i_{pass}은 재료의 Cr함량에 매우 민감하다. single loop EPR 방법은 이 시험 용액에서 표면을 1um까지 polishing 한 시편을 약 2 분 유지하여 부식전위, Ecorr(− 400 mV vs sce)를 안정화 시킨 후 + 200 mV vs sce까지 2분 동안 양극으로 분극시킨다. 이 전위에서 역으로 Ecorr까지 6분 동안에 6V/h의 속도로 분극시킨다 (Fig. 13). 이렇게 역으로 재활성화 분극을 시키면 시편에서 Cr이 고갈된 부분은 재활성화되어 큰 i_{crit}를 보이고 Cr이 고갈되지 않은 bulk는 재활성화가 되지 않아 작은 i_{crit}을 보인다. 즉 이 시험용액에서 역분극 시 Cr함량이 적을수록 큰 i_{crit}를 보이는 현상을 이용한 것으로 예민화 정도는 i_{crit} 과 i_{pass}로도 평가할 수 있으나 i_{pass}의 절대값은 워낙 적고, i_{crit}은 실험에 따라 오차가 있다. i_{pass}와 i_{crit}의 개념을 동시에 사용하면 재현성을 키울 수 있다는 것에 착안해 분극곡선에서 active passive transition에서 i_{pass}와 i_{crit}개념을 반영한 Q값을 사용하고 시편에서 입계면적을 반영한 X값을 사용하여 예민화 인자 Pa를 도출하였다. Q값을 도식적으로 Fig. 13에 나타냈고, X는 결정립크기를 반영하여 $X=As(5.1 \times 10^{-3} e^{0.35G})$이며, As는 시편표면적($cm^2$), G는 100배 배율에서 grain size이다.

현장에 바로 ASTM G108을 적용하려면 시험부위를 1um까지 폴리싱 해야 하고 결정립 크기를 측정해야 한다.

3.5 전기화학적 double loop EPR 시험법(JIS G 0580)

double loop EPR은 30 °C의 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN 용액에서 type 304와 304L에서 입계부식 민감도를 측정하는 방법으로 일본 JIS에 표준화되어 있다 [14]. 측정방법을 Fig. 14에 나타냈고, 입계부식민감도는 Fig. 14에서 Ir/Ia의 비로 나타낸다. type 304에서 Ia는 예민화 정도와 거의 무관하나 Ir은 예민화에 매우 민감하다. double loop EPR은 single loop EPR 와 근본적으로 동일하다고 볼 수 있다.

4. 요약

스테인리스강은 오스테니틱 스테인리스강, 페리틱 스테인리스강과 마르텐시틱 스테인리스강으로 대별할 수 있으며, 이 고도의 안전성이 요구되는 산업계에서 스테인리스강의 입계부식, 응력부식균열과 핏팅과 같은 국부적 부식이 발생하면 대형사고로 귀결될 수 있다. 스테인리스강의 입계부식 기구와 대책 그리고 입계부식측정 방법에 대한 기술소개를 하여 산업현장에서 흔히 접하는 스테인리스강 예민화에 대한 길잡이가 되도록 하고, 이 분야를 전문적으로 연구하려는 연구자에게 예민화 전반을 이해하는데 활용되도록 하였다.

감사의 글

본 연구는 한국연구재단의 재정지원으로 수행되었고, 이에 감사드립니다.

References

1. Harold M. Cobb, The history of stainless steel, p. 11, ASM International® (2010).
2. D. L. OLSON, Prediction of austenitic weld metal microstructure and properties, Welding research supplement, 281-s (1985).
3. L. Ernest and C. L. Briant, *Metall. Trans. A*, **15A**, 794 (1984).
4. J. S. Armijo, *Corrosion*, **24**, 24 (1968).
5. L. Tan, R. E. Stoller, K. G. Field, Y. Yang, H. Nam, D. Morgan, B. D. Wirth, M. N. Gussev, and J. T. Busby, *JOM*, **68**, 517 (2016).
6. R. L. Plauta, C. Herrerab, D. M. Escribaa, P. R. Riosc, and A. F. Padilhaa, *Mater. Res.*, **10**, 453 (2007).
7. A. J. Sedriks, *Corrosion of stainless steel*, *2nd ed.,* p. 45 John Wiley & Sons, New York, (1996).
8. P. I. Williams and R. G. Faukner, *J. Mater. Sci.*, **22**, 3537 (1987).
9. R. L. Cowan and C. S. Tedmon, *Advances in Corrosion Science and Technology*, **3**, 293 (1973).
10. ASTM A262-15, Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in austenitic stainless steels.
11. ASTM A763-15, Standard practices for detecting susceptibility to intergranular attack in ferritic stainless steels.
12. ASTM G28-02, Standard test methods for detecting susceptibility to intergranular corrosion in wrought, nickel-rich, chromium-bearing alloys.
13. ASTM G108-94, Standard test method for electrochemical reactivation (EPR) for detecting sensitization of AISI Type 304 and 304L stainless steels.
14. JIS G 0580 2003, Electrochemical reactivation test method of stainless steel.