

스테인레스강의 예민화 현상 평가법 비교 연구

김 영 근 · 송 홍 석 · 이 성 민 · 고 영 태

한국가스공사 연구개발원

Comparative Study on the Techniques Evaluating Sensitization of Stainless Steels

Young-Geun Kim, Hong-Seok Song, Seong-Min Lee and Young-Tai Kho

R & D Center/Korea Gas Corporation 277-1, Ildong, Ansan, Kynggi, Korea

In this study some considerations have been suggested in developing on-site techniques to evaluate the sensitization of stainless steels. Electrochemical potentiokinetic reactivation(EPR) technique is known to be a candidate tool for field applications since it enables quantitative assessment in reasonable test time, compared to oxalic etching(ditch) technique. The on-site application of the test method imposes additional restrictions on the selection of the test method(for example, minimum surface preparation requirement, insensitivity to testing temperature, etc.). The EPR and etching techniques have been compared in order to establish an appropriate field-applicable procedures evaluating the sensitization of stainless steel structures. In this work, sectioned weldments and external surfaces were investigated to reveal the degree of sensitization by the etching and the results were compared with those of EPR test. The double loop EPR test showed little sensitivity to surface roughness and test temperature.

Keywords : sensitization, evaluation, EPR test.

1. 서 론

스테인레스강은 여러환경에서 내식성을 보이는 재료로 널리 알려져 있다. 이러한 내식성은 생산공정중의 열처리나 용접시의 가열에 의하여 급격히 감소될 수 있다. 특히 결정립계에서 나타나는 이러한 내식성 저하를 예민화라 부른다. 이러한 열화의 원인은 304 스테인레스강의 경우 결정립계의 크롬산화물 석출이 원인인 것으로 알려져 있다. 이 연구에서는 스테인레스강의 예

민화도를 측정하는 방법들을 상호 비교하였으며 특히 현장적용성의 측면에서 각 측정방법을 비교하였다.

예민화를 측정하는 방법은 이제까지 여러 가지 방식이 제안되어왔다.¹⁾ 이들 중 특히 옥살산에서의 에칭 시험법(ditch test)²⁾과 전기화학적 분극법(electrochemical potentiokinetic reactivation(EPR) test)³⁾이 산업계에서는 널리 쓰이고 있다.

옥살산 에칭시험법은 예민화에 의하여 내식성

이 저하된 입계를 선택적으로 부식시킬 수 있는 에칭액중에서 산화전류를 흘려준 후 표면조직을 현미경적으로 관찰하여 예민화의 정도에 따라 조직을 구분짓는 시험법으로 입계부식이 심한 순서에 따라 step, dual, ditch의 조직으로 분류된다. 입계부식이 관찰되지 않는 경우가 step조직에 해당되며, 입계부식은 존재하나 하나이상의 결정립이 완전히 부식된 입계에 의하여 둘러쌓이지 않는 경우 dual 조직으로 분류된다. 하나이상의 결정립이 완전히 입계에 둘러쌓인 경우를 ditch로 분류한다.

EPR시험법은 부동태 피막이 안정한 전위(300mV vs. SCE)로부터 이보다 낮은(-400mV 내외) 부식전위까지 전위를 낮추어 주면서 이때의 전류를 측정하고 이 적분값을 입계면적으로 나눈 값으로부터 예민화 정도를 정량적으로 평가하는 방법이다(single loop EPR의 경우).

EPR 시험법은 에칭 시험법과 비교하여 불 때 정량적이며 분석속도가 짧은 장점이 있어 현장 적용에 유리한 점이 있다. 최근에는 'single loop' 시험법을 변용한 'double loop EPR'이 제안되어 현장 적용에 더욱 유리한 특징을 가지게 되었다. 'single loop'의 경우 정량적인 분석을 위해서는 전류의 적분치를 입계면적으로 나누어 주어야 하는데 이를 위해서는 조직학적 조사를 통하여 결정립 크기를 알 필요가 있다. 이에 비하여 'double loop' 시험법에서는 부식전위로부터 부동태구간까지 스캔에서의 전류의 최대치(Ia)와 부동태구간에서 다시 부식전위까지 낮추는 스캔에서의 전류의 최대치(Ir)간의 비인 Ir/Ia를 예민화 척도로 활용하기 때문에 조직학적 검사를 필요로 하지 않는 장점이 있다.

이 연구에서는 'double loop' EPR 시험법과 옥살산 'ditch' 시험법을 균질열처리된 시편과 용접시편에 대하여 각각 적용하고 그 결과를 비교하여 스테인레스의 예민화도를 평가하는 현장기술로서의 적용성을 시험하였다.

또한 평가방법을 기존 설비 혹은 건설중의 설

비에 적용하기 위해서는 설비의 손상을 최소한으로 제한하여 실제적으로 비파괴적이어야 한다. 따라서 최소한의 표면 연마수준에서 측정이 가능하여야 한다. 이러한 필요에 의하여 표면거칠기에 따른 EPR 측정결과를 비교하였다. 또한 예민화 측정법의 현장적용성 측면에서 또다른 중요한 인자는 측정온도에 대한 민감성이다. 설비에 대한 시험은 실험실이 아닌 외부에서 진행되어야 하므로 측정온도를 조절하기 곤란한 점이 있다. 측정온도에 대한 민감도를 검토기 황산화에너지를 측정하여 기존 'single loop' 시험법과 비교하였다.

2. 실험방법

시편은 상용 304 스테인레스 판재를 절단하여 제조하였다. 시편은 2mm 두께의 판재를 1050℃에서 1시간 동안 균일 열처리하여 수냉한 후 500, 600, 700, 800℃에서 각각 0.5, 1, 3시간 동안 열처리하여 예민화도를 달리하였다. 용접시편은 Shielded Metal Arc Welding(SMAW)법으로 13mm두께의 판재를 용접하여 제작하였다. EPR시험은 0.5 M H₂SO₄+0.01M KSCN의 수용액을 전해질로 하여, 백금전극을 대극으로, 포화감홍전극을 기준전극으로 한 3극 셀내에서 이루어졌다. Double loop EPR시험에서는 용액에 침지된 시료의 분극전위를 측정후 300mV(vs. SCE)까지 6V/hr의 속도로 양분극(anodic scan)시킨 후 E_{corr}까지 동일한 속도로 역분극(reverse scan)하였다. EPR 시험을 균일 열처리 시편이 아닌 실제 용접시편에 적용할 경우에는 Fig. 1과 같은 형태의 이동형 셀(portable cell)을 사용하였다. 이동형 셀은 304 스테인레스 파이프로 제작된 셀의 내면을 대극으로 이용하고 위쪽 구멍에 포화감홍전극을 설치하여 사용하였다. 셀은 에폭시 접착제를 사용하여 시편에 부착하였다. 이때 접착면 옆으로 흘러나오는 접착제에 의하여 시편의 노출면은 직경 6mm내외의 원형(면적 2.8cm²)이 되었으며 전해질의 용적은

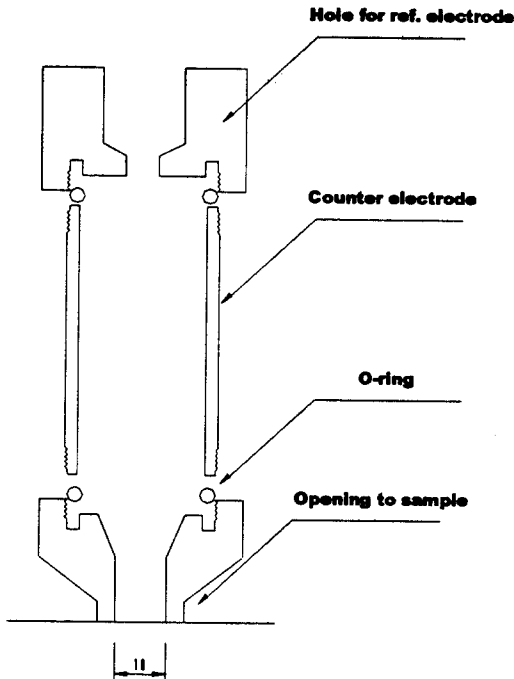


Fig. 1. Schematic diagram of portable cell for on-site application.

20ml였다. 옥살산 에칭 시험은 10wt% 옥살산 수용액을 사용하였으며, 1A/cm²의 전류밀도로 90초간 산화전류를 흘려주었다.

Double loop EPR 시험에 의한 예민화도는 양분극시의 전류 최대치(Ia)에 대한 역분극시의 전류 최대치(Ir)로 표시하였다. Ditch 시험에서는 에칭후 광학현미경으로 조사된 입계부식의 정도를 ASTM A262-(93a)에 규정된 분류기준에 따라 step, dual, ditch의 3단계로 나누어 표시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Double loop EPR 시험법과 옥살산 에칭 시험법의 비교

3.1.1 균일 열처리 시편에서의 비교

각 온도와 시간에서 열처리한 후 동일 시료에

옥살산 에칭 후 표면 조직은 Fig. 2와 같았다. 시료의 예민화 정도는 열처리온도가 500℃와 600℃일 때 3시간까지의 열처리후에도 조직상에서 뚜렷한 입계부식이 없는 step 조직으로 관찰되었다. 700℃ 이상에서는 입계부식이 현저하게 나타났다. 700℃에서는 30분간 열처리했을 경우 dual 조직이 관찰되었고 1시간, 3시간 열처리한 시료에서는 ditch 조직이 관찰되었다. 800℃에서는 30분, 1시간, 3시간 열처리 모두에서 ditch 조직이 형성되었다.

동일한 방법으로 열처리한 시료들에 대하여 double loop EPR 시험을 실시하였다(Fig. 3). Ir/Ia로 표현되는 예민화도는 열처리 온도가 증가함에 따라 점차 증가하여 옥살산 에칭 시험과 동일한 경향을 보였다.

Mahidi⁴⁾ 등의 결과에 의하면 step 조직의 경우 Ir/Ia가 0.0001-0.001의 값을 보이며, dual 조직의 경우 0.001-0.05의 값을 보인다고 하였다. Fig. 3에 이러한 기준을 함께 표시하였다. 기준에 의하면 600℃ 3시간, 700℃ 30분, 700℃ 1시간으로 각각 열처리된 시료가 dual 조직에 해당되는 전류비를 나타내었고 600℃ 30분의 시료가 dual 조직의 범위 하한치에, 700℃ 3시간, 800℃ 1시간 시료가 상한치에 근접하는 결과를 보였다. 이러한 결과는 옥살산 에칭 시험의 결과 700℃ 30분 열처리 시료만이 dual 조직을 보인 것과는 상이하다. Dual 조직의 범위가 다르게 나타난 이유는 연속적인 조직의 변화과정을 도식적으로 3단계로 나누기 때문일 것이다.

3.1.2 용접시편에서의 비교

실제 용접부위에 대하여 두 시험방법을 적용하여 그 결과를 비교하였다. 용접부위 표면에서는 시료 표면이 산화물로 오염되어 있으므로 이러한 표면오염을 사포 연마로 제거하였다. 표면 연마는 현장 활용할 때의 여건을 고려하여 사포를 사용하여 표면의 검은 산화물을 제거하는 수준으로 제한하고자 하였다. 용접비드 인접

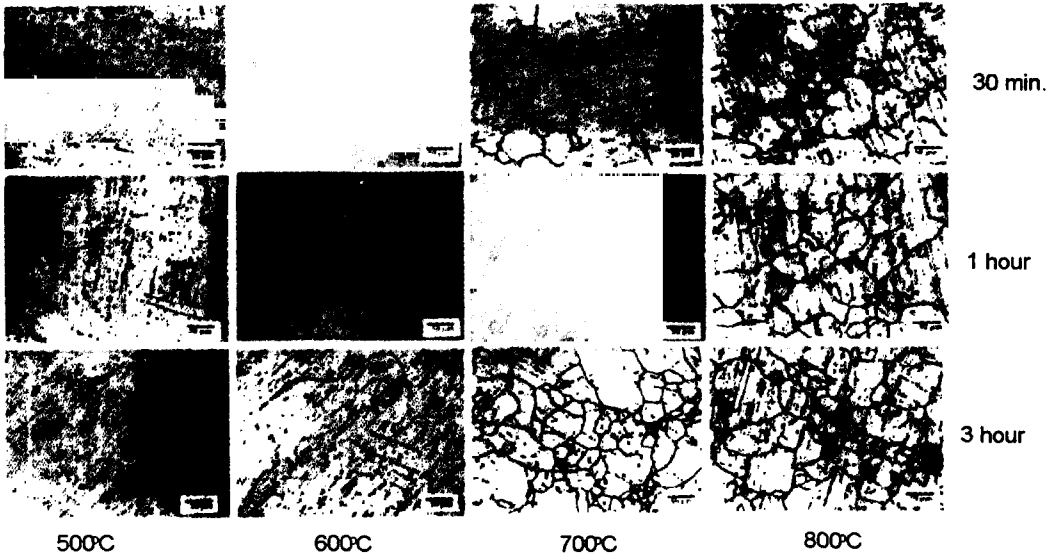


Fig. 2. Micrographs after oxalic acid etching test of heat-treated specimens.

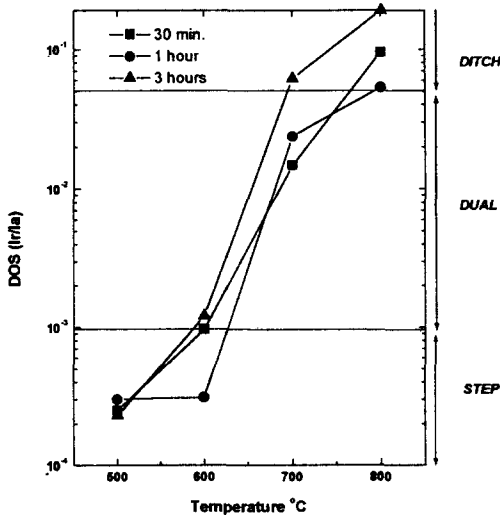


Fig. 3. Double loop EPR test results of heat-treated specimens.

부위와 용접비드와 모재 경계로부터 50mm 떨어진 지점에 대하여 옥살산 에칭시험 후의 표면 조직은 Fig. 4의 (a), (b)와 같았다. (a), (b) 모두에서 표면 조직은 판재의 제조 공정에서 생겨난 것으로 보이는 거친 굽힘 흔적이 많이 나

타나 판독에 장애가 되고 있었다. 또한 비드에 가까운 (a)의 경우에는 부분적으로 입계부식의 형태가 관찰되었으나 전체적으로 매우 불균일한 조직을 보여주었다. 비드에서 50mm 떨어진 거리에서 얻어진 (b)의 경우에서도 거친 굽힘과 불규칙한 피트가 많이 나타났다.

용접시편의 내부에서의 예민화 정도를 조사하기 위하여 용접 시료를 용접선에 수직인 면으로 절단하여 그 단면에 대하여 옥살산 에칭 시험을 적용하였다. Fig. 4(c)에서는 용접비드 부근의 단면 미세조직을 보여주고 있다. 용접비드에 접한 영역에서는 시편 표면쪽에 예민화가 되지 않은 step 조직이 폭 1mm, 깊이 200 μ m에 걸쳐 관찰되었으며, 200 μ m의 아래측에서는 전형적인 ditch조직이 나타났다. 용접비드에 접한 부분은 용접중의 온도이력과 냉각중 온도변화의 차이에 의하여 예민화가 진행되지 않은 것으로 판단된다. 시편 Fig. 4(d)는 비드에서 3mm 떨어진 위치에서의 단면조직으로 전체적으로 dual 조직에 해당되는 입계부식이 관찰되고 있으나 표면으로부터 50 μ m내외의 영역에서는 입계부식이 명확

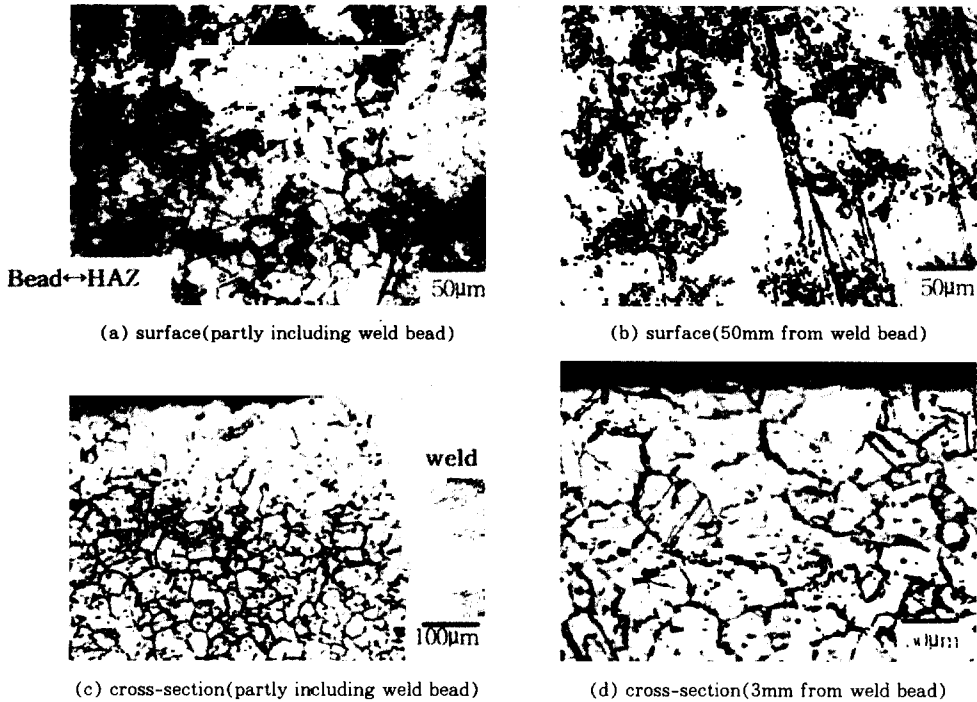


Fig. 4. Micrographs after oxalic acid etching test of weld specimen. (a), (b) : surface, (c), (d) : cross-section.

하게 드러나지 않았다. Fig. 4(b)에서 볼 수 있는 것과 같은 핏트, 스크래치등으로 인한 불균일한 표면조직의 영향이 시편단면 사진에서 나타난 것으로 판단된다. 이러한 영역은 Fig. 4(c)에서도 표면쪽 50µm내외의 영역에서 아랫쪽의 step이 뚜렷한 조직과 구분되는 층이 존재하는 것으로 나타나며, 이로보아 예민화도에 의한 영향과는 다른 표면의 불균일성의 영향이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 사실은 ditch 시험법을 현장에서 실시할 경우에 단면이 아닌 표면부위를 조사하게 되므로 연마에 의하여 제거된 표면층의 깊이에 따라 상이한 결과를 얻게 될 수 있음을 말해주고 있다. 이상의 결과를 볼 때 최소 50µm의 표면층을 제거해야만 일정한 결과를 얻을 수 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 동일한 용접시편에 대하여 double loop EPR 시험을 적용한 결과이다. 이때 표면 연마는 앞서 옥살산 에칭 시편을 적용할 때와

마찬가지로 표면 산화물을 제거하는 수준으로 제한하였다. 시험용 셀은 Fig. 1에 표시된 이동형 셀을 측정하고자 하는 위치에 예폭시 접촉재로 부착하여 사용하였으며 이때 테스트 면적은 직경 6mm의 원형이었다. 따라서 시험의 결과는 직경 6mm이내의 영역에서의 예민화도의 평균 값이 얻어진다. 테스트 영역의 중심을 이동하며 비드부의 용착금속, 비드로부터 2mm, 10mm, 50mm로 이동하며 측정한 결과를 요약하면 Table 1과 같았다. 예민화 지수는 용접비드에 가까울수록 높은 값이 얻어졌으며, 2mm에서의 값은 용착금속에서의 값보다 4배이상 큰 값이 얻어졌다. 용착금속에서의 지수는 dual과 ditch 조직의 경계에 해당되었으며, 2mm에서의 값은 ditch 조직에 해당되었다. 비드로부터 10mm, 50mm 이격된 거리에서는 step조직에 해당되는 값이 얻어졌다. 이러한 결과는 옥살산 에칭으로는 예민화도를 평가하기 힘든 거친 표면에서도

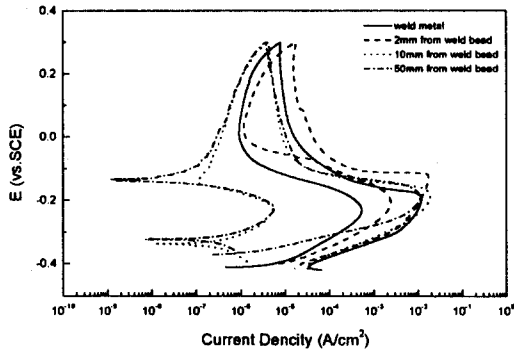


Fig. 5. Effect of test position on double loop EPR test of heat treated specimen.

Table 1. Reactivation current ratio(Ir/Ia) at various test positions

test position (mm from bead)	weld metal	2mm	10mm	50mm
Ir/Ia	4.6×10^{-2}	1.34×10^{-1}	2.8×10^{-4}	5.2×10^{-4}

double loop EPR 시험법은 예민화 부위를 명확히 드러낼수 있음을 보여주는 것으로 이 시험방법이 완전한 표면연마를 시행하기 어려운 현장여건에서 유리한 시험방법이 될 수 있음을 보여준다.

3.2 EPR 시험법에서 표면 거칠기와 시험온도의 영향

Fig. 6은 800℃에서 3시간 열처리한 시료에 대하여 표면 거칠기를 달리하여 double loop EPR 시험을 적용한 결과이다. 표면 거칠기는 연마시 최종 연마를 각각 사포 #600, 다이아몬드 페이스트 1μm를 사용하여 조절하였다. 그림에 나타난 바와 같이 시험 조건내에서는 표면 거칠기가 측정 결과에 영향을 미치지 않았다.

시험온도의 영향은 각 온도(20, 30, 40, 50, 60, 80℃)에서의 측정치를 온도의 역수에 대하여 그려 그 기울기로부터 결보기 활성화에너지를 계산하여 평가하였다(Fig. 7). 그림에는 양분극시의 전류최대치(Ia)와 역분극시의 전류최대

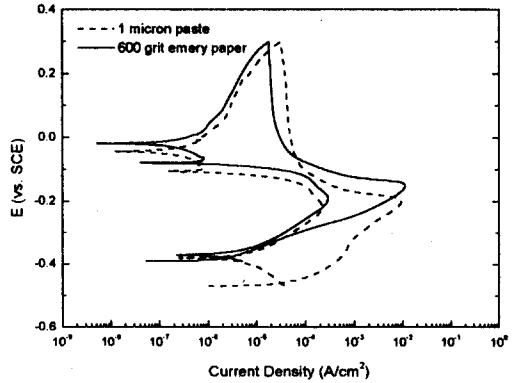


Fig. 6. Effect of surface roughness on double loop EPR test of weld specimen.

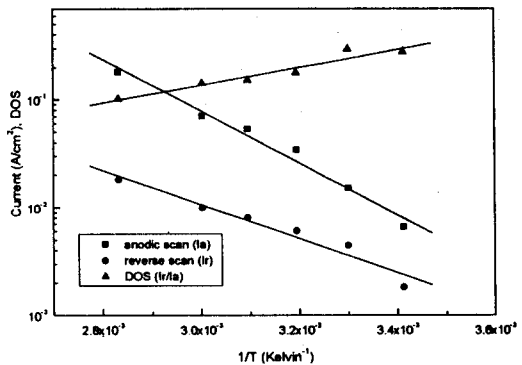


Fig. 7. Temperature dependence of anodic and reverse current peaks.

치(Ir), 전류비(Ir/Ia)를 각각 표시하였다. 실제 측정온도가 증가함에 따라 Ia와 Ir은 모두 증가하였으나 전류비(Ir/Ia)는 오히려 약간 감소하였다. 각각의 활성화에너지를 살펴보면 양분극시의 활성화 에너지가 46 kJ/mol, 역분극의 경우에 30.5 kJ/mol로 계산되었으며 전류비의 결보기 활성화에너지는 역분극 활성화에너지값에서 양분극 활성화에너지값을 뺀 -15.5kJ/mol로 얻어졌다. 이 값은 전류의 비로 물리적 의미를 갖는 값은 아니지만 현장여건에 따라 ASTM G108에서 규정한 측정온도인 30℃이외의 온도에서 측정된 값을 표준 측정온도에서의 값으로 환산하는데 사용될 수 있으며 이를 식으로 나타

내면 다음식과 같다.

$$DOS_{30} = DOS_{(t)} e^{-6.15(30-t)/(273+t)}$$

t : tesing temperature(°C)

Double loop EPR에서 얻어진 -15. kJ/mol은 Single loop EPR방법의 경우에 보고된 67kJ/mol⁵⁾보다 훨씬 작은 값으로 측정온도에의 의존성이 낮음을 의미한다. 측정온도의 영향을 통하여 double loop EPR 방법은 현장적용성에 있어 유망한 방법임이 확인되었다.

4. 결 론

Double loop EPR 시험법과 옥살산 에칭 시험법을 304 스테인레스 재질의 열처리 시편과 용접 시편에 적용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) EPR 시험법과 옥살산 에칭 시험법은 균일한 열처리 시편들에 대해서는 예민화 경향에 따라 일관된 결과를 보여주었으나 용접부의 표면을 조사시에는 옥살산 에칭시험으로 조직을 판별하기 곤란한 거친 표면에서도 EPR 시험은 예민화 평가가 가능하였다.

2) Double loop EPR 시험법은 single loop EPR시험법보다 측정온도에 덜 민감하게 변화하였다. Double loop EPR시험법에서 측정된 결보기 활성화에너지는 -15.5kJ/mol로 얻어졌다.

3) Double loop EPR 시험법은 시편의 거칠기

에 무관하게 일정한 전류비를 보여 완벽한 표면 준비가 어려운 현장여건에서도 적용성에서 유리한 시험법이다.

감사의 글

이 연구는 한국가스공사의 연구비 지원을 통하여 이루어졌으며 이에 저자들은 감사를 드린다.

References

1. M. A. Streicher, "Intergranular, Corrosion Tests and Standards : Application and Interpretation", ASTM Manual Series : MNL 20, R. Babian, Ed., p.197, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, USA (1995).
2. Practice for Detecting Susceptibility to Intergranular Attack in Austenite Stainless Steels, ASTM A 262-(93a), American Society for Materials, Philadelphia, USA (1994).
3. Standard Test Method for Electrochemical Reactivation(EPR) for Detecting Sensitization of AISI type 304 and 304L Stainless Steels, ASTM G 108-(94), American Society for Materials, Philadelphia, USA (1994).
4. A. P. Mahidi, and M. A. Streicher, *Corrosion*, **40**, 584 (1984).
5. R. F. A. Jargelius, S. Hertzman, E. Symnoiotis, H. Hanninen, and P. Asltonen, *Corrosion*, **47**, No. 6, p. 429 (1991).