

## 스테인레스 鋼板의 응력부식균열 傳播機構에 관한 研究

林 祐 助\* · 金 永 植\*\*

A Study on the Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Stainless Steel

U. J. Lim · Y. S. Kim

## Abstract

The dependence of the corrosion potential on the stress corrosion cracking of 304 austenitic stainless steel was inspected by using the specimen of constant displacement type under the environment of 42% MgCl<sub>2</sub> boiled solution. The relationship of the corrosion potential to the intermittent propagation behaviour in stress corrosion cracking was cleared.

As the results, a possible model of stress corrosion cracking of 304 austenitic stainless steel in MgCl<sub>2</sub> boiled solution was presented on the basis of the Film Rupture Model.

This model is specified by the following process.

Rupturing of passive film at notch tip → Dissolution of metal ion and formation of tunnel → Initiation of microcrack → Propagation of main crack → Recreation of passive film at new crack surface.

## 1. 序 論

最近 各種 機械 構造物들의 使用環境이 以前 보다 多樣化, 苛酷化됨에 따라 使用中 發生되는 응력부식 破損 事故가 중요한 문제점으로 부각 되고 있다.

응력부식균열 현상은 一般적으로 機械的 - 化學的 要因의 상호작용으로 進行하는 것으로 使用材料 및 使用環境에 따라 各各 別個의 發生 · 傳播機構를 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>1),2)</sup>

本 研究는 가장 苛酷한 부식환경 분위기에서 널리 사용되는 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材에 대해 염화마그네슘 용액중에서의 응력부식 균열의 發生 · 傳播機構를 電氣 化學的 측면에서

考察할 目的으로 行하여 진 것이다.

## 2. 實驗材料 및 實驗方法

本 研究에 使用된 實驗材料는 두께 3mm 인 市販의 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材이며 그 化學成分 및 機械的 特性을 Table 1에 보인다.

이러한 實驗材料로 부터 채취한 試驗片의 形狀 및 노치의 形狀을 Fig.1에 보인다. 여기서 試驗片 表面으로 부터의 Pitting에 依한 影響을 除去하기 위하여 노치 先端을 除外한 試驗片 全 表面을 耐熱 에폭시 수지로 절연하였다. 이와 같은 試驗片 形狀의 노치 先端에 있어서의 應力

\* 부산수산대학

\*\* 한국해양대학

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of used material

Material	Chemical compositions(%)						
	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr
SUS 304	0.05	0.83	0.59	0.027	0.015	8.42	18.56

Temperature	Mechanical properties		
	0.2% Proof stress (kg/mm <sup>2</sup> )	Tensile strength (kg/mm <sup>2</sup> )	Elongation, g <sub>l</sub> =25mm(%)
R. T	25.0	60.0	60.0
143°C	14.0	44.7	71.0

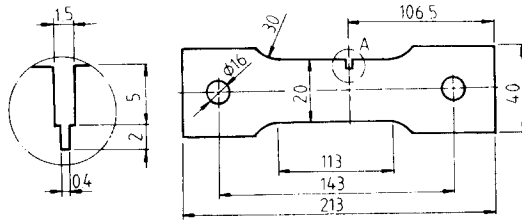


Fig. 1. Dimensions of test specimen

強度係數(Stress Intensity Factor)  $K_{Ii}$  값은 다음 식으로 計算된다.<sup>3)</sup>

$$K_{Ii} = Y\sigma \sqrt{a} \quad (1)$$

$$Y = 1.99 - 0.41 \left(\frac{a}{w}\right) + 18.70 \left(\frac{a}{w}\right)^2 - 38.48 \left(\frac{a}{w}\right)^3 + 53.85 \left(\frac{a}{w}\right)^4$$

또한  $\sigma$  = 공칭 응력  
 $a$  = 노치 길이  
 $w$  = 板幅

균열傳播 試驗機는 變位一定 形式의 自作한 것으로 그 概要를 Fig. 2에 보인다. 핸들의 조작으로 임의의 負荷應力을 調整할 수 있도록 하였으며, 負荷應力은 試驗片 一端에 固定된 load cell을 거쳐 digital strain indicator에 의해 測定하였다.

부식용액은 42%의  $MgCl_2$  용액(온도:  $143 \pm 2^\circ C$ )과 35%의  $MgCl_2$  용액(온도:  $79 \pm 2^\circ C$ )의 두 종류로 하였으며 이때의 pH 値는 두 종류의 용액을  $80^\circ C$ 에서 測定하여  $25^\circ C$  基準으로 換算한 結果, 42%의  $MgCl_2$  용액이  $pH=1.8$ 이고 35%의  $MgCl_2$  용액이  $pH=4.2$ 로 나타났다.

電位의 測定은 42%의  $MgCl_2$ ( $143 \pm 2^\circ C$ ) 용액



- 1 Specimen
- 2 Leading block
- 3 Handle
- 4 Bed
- 5 Strain gauge
- 6 Load cell
- 7 Corrosion cell
- 8 Heater
- 9 Condenser
- 10 Digital strain indicator
- 11 Ag-AgCl electrode
- 12 Potentiometer

Fig. 2. Schematic diagram of test apparatus

은 염교(Salt-Bridge)를 設置하여  $80^\circ C$ 의 같은 농도에서 飽和 Ag/AgCl 電極으로 測定하고, 35%의  $MgCl_2$ ( $79 \pm 2^\circ C$ ) 용액은 飽和 카로멜 電極으로 測定하였다. 이들의 測定値는  $25^\circ C$ 의 飽和 카로멜 電極 基準電位로 換算 補正하였다.<sup>4)</sup>

### 3. 實驗結果

Fig. 3은 35%  $MgCl_2$ ( $79 \pm 2^\circ C$ ) 용액內에 試驗片을 浸漬後 無負荷 狀態에서 時間에 따른 電位 變化를 測定한 結果이다. 初期에는  $-325mV$  정도의 낮은 電位値를 보이나 50분 經과후  $-300$

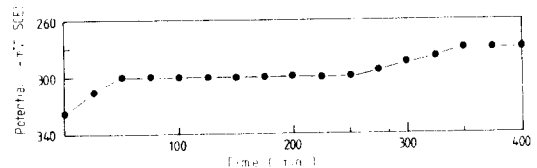


Fig. 3. The change of potential vs. time at no load (Base metal, 35%  $MgCl_2$  solution at  $79 \pm 2^\circ C$ )

mV 정도로 上昇하여 거의 安定상태를 보이다가 250분 경과후 다시 完만하게 上昇하는 樣相을 보이고 있다. 이 경우 試驗이 끝난후 試驗片 表面을 조사한 結果, Pitting이나 부식의 흔적이 나타나지 않고 試驗前의 樣相과 變化가 없었다.

Fig. 4는 Fig. 3과 같은 상태에서 노치先端의

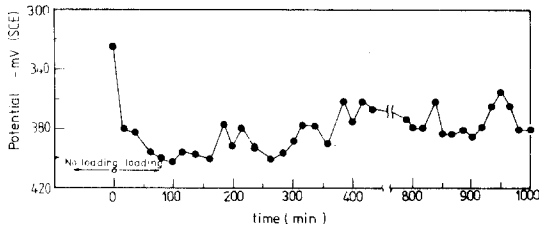


Fig. 4. The change of potential vs. time at loading (Initial  $K_{Ii}=135\text{kg/mm}^{3/2}$  35% MgCl<sub>2</sub> solution at  $79\pm 2^\circ\text{C}$ )

초기 응력강도계수  $K_{Ii}$  값이  $135\text{kg/mm}^{3/2}$  되도록 負荷하여 時間에 따른 電位變化를 나타낸 것이다. 이 結果에 의하면 無負荷 상태에서는 Fig. 3의 상태와 같은 電位値를 나타내나 負荷하는 순간  $-385\text{mV}$ 로 急降下하고 있으며, 以後 電位値의 起伏현상을 보이며 점진적으로 上昇하는 추세를 보이고 있다. 試驗後, 試驗片 表面을 조사한 結果, 이 경우에 있어서는 노치 先端에서 塑性域이 觀察될 뿐 균열은 發生치 않았다.

Fig. 5는 42% MgCl<sub>2</sub>용액( $143\pm 2^\circ\text{C}$ )내에 試驗片을 浸漬後 無負荷 상태에서 時間에 따른 電位變化를 測定하여 나타낸 것이다. 浸漬後, 電位는  $-240\text{mV}$ 였으나 安定상태에 도달한 후 電位는  $-255\text{mV}$ 에서  $\pm 5\text{mV}$ 로 거의 一定하게 나타났다. 이 경우 試驗後, 試驗片 表面을 조사한

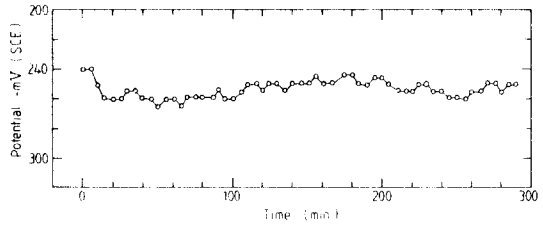


Fig. 5. The change of potential vs. time at no load (Base metal, 42% MgCl<sub>2</sub> solution at  $143\pm 2^\circ\text{C}$ )

結果 35%의 MgCl<sub>2</sub>용액( $79\pm 2^\circ\text{C}$ )에서와 같이 부식이나 Pitting의 흔적이 나타나지 않고 試驗前의 樣相과 變化가 없었다.

Fig. 6은 42% MgCl<sub>2</sub> 비등용액( $143\pm 2^\circ\text{C}$ )내에서 Fig. 4와 같은 負荷상태인 初期 應力強度係數  $K_{Ii}$  값이  $135\text{kg/mm}^{3/2}$  되도록 負荷하여 測定한 電位-時間 關係를 圖示한 것이다.

이 경우에는 試驗中 5分 간격으로 응력부식균열의 發生 傳播 樣相을 調査하였다.

溶液속에 試驗片을 浸漬한 순간에는  $-240\text{mV}$  정도의 높은 電位値를 보이나 試驗機의 핸들을 조작하여 負荷하는 순간 電位値는  $-300\text{mV}$  정도로 急降下하고 있다.

時間의 경과와 더불어 電位値는 上昇하여 거의 安定상태가 지속되다가 100분정도에서 균열 발생과 함께 下降하는 樣相을 보이다가, 다시 上昇 하는 거동을 보이고 있다. 그후 上昇-下降의 變化과정은 균열의 傳播거동을 연속 觀察한 結果, 一定길이까지 急速한 進展이 이루어진 후, 다시 정제하고 그 先端에 塑性領域

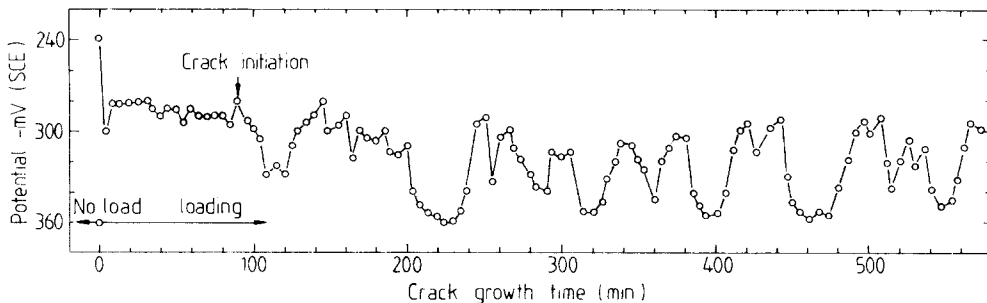


Fig. 6. The change of potential following S.C.C. propagation (Initial  $K_{Ii}=135\text{kg/mm}^{3/2}$  42% MgCl<sub>2</sub> solution at  $143\pm 2^\circ\text{C}$ )

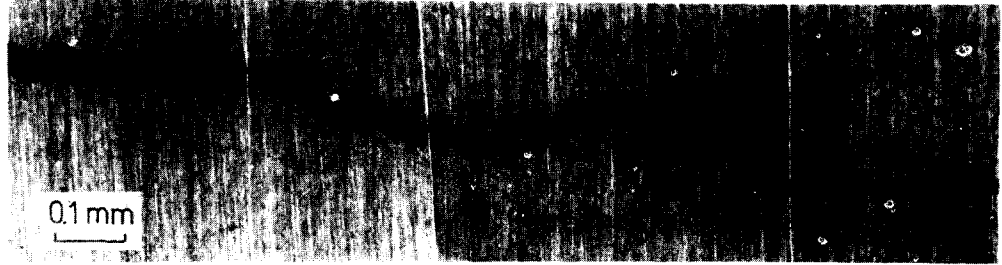


Fig. 7. Macro-graph of stress corrosion cracking

이觀察되며, 다시 균열 傳播가 이루어지는 간헐적인 균열 傳播擧動과 잘 一致하고 있음이 確認되었다. Fig.7은 이와 같이 進展된 응력부식 균열의 樣相을 보인 것이다.

#### 4. 考 察

이상의 균열進展거동과 Fig. 3, 4, 5 및 6의 균열진전에 따른 전위변화의 考察結果, SUS 304 스테인레스 鋼材의 응력부식 균열 進展은 균열先端에 있어서의 不動態피막 形成속도와 이를 파괴하는 슬립(slip)面 形成속도와의 相關關係에 의해 支配적으로 영향을 받고 있음이 推察된다.

따라서 이 鋼種의 응력부식균열 進展機構는 지금까지 多數 提案된 모델<sup>2), 5-8)</sup> 중에서도 Staehle 이 提案한 균열先端에서의 單一 슬립면 形成과 이 슬립면 溶解에 의한 Film Rupture Model<sup>2), 9)</sup> 이 가장 近似한 것으로 思料된다.

그러나 Staehle의 모델은 균열先端에서 實際로 일어나고 있는 多數의 活動 슬립面 현상과는 모순된 點이 있다<sup>2)</sup>.

따라서 本 研究에서는 本 研究에서 밝혀진 응력부식 균열 진전 거동 및 균열 진전에 따른 전위변화의 결과를 토대로 SUS 304 스테인레스 鋼材의 응력부식 균열進展 機構를 圖式化하면 Fig. 8과 같이 表示할 수 있다고 思料된다. 即, 無負荷 상태에 있어서는 노치先端에서의 슬립面은 전혀 發生치 않고 不動態 피막만이 形成되어 용액상태에 따라서는 時間의 경과와 더불어 그 두께가 增加되어 갈 것이 豫상된다. 따라서 Fig. 3, 5 경우 無負荷 상태에 있어서는 電位の 起伏현상이 심하게 나타나지 않고 本 試驗時間

以內에서는 Fig. 3에서는 自然電位가 약간 增加해 가고 Fig. 5에서는  $\pm 5\text{mV}$ 로 거의 一定한 것으로 思料된다.

다음으로 一定한 크기의 負荷가 걸리면 노치先端에 應力集中이 發生하고 이로 因해 多數의 活動 슬립面이 形成된다. 이 때문에 노치先端의 不動態 피막은 파괴된다(제1 단계). 따라서 Fig. 4, 6의 경우에 있어서는 負荷의 순간 電位值의 急降下 현상을 보이고 있다. 이러한 多數의 슬립系는 금속 이온(Ion)의 活性點으로 作用하여 금속 이온이 溶出함으로서(제2 단계) 노치先端에 多數의 터널(Tunnel)을 形成하여<sup>1), 2)</sup> 이것이 相互 연결되어 미세균열을 發生한다(제3 단계).

Fig. 6에 있어서 균열 進展時 電位值의 降下 현상은 以上の 제3 단계까지의 과정에서 부동태 피막의 破壞 및 금속 이온의 溶出로 因해 發生하는 것으로 思料된다.

제3 단계 以後, 미세균열이 노치先端과 연결되어 균열은  $\Delta a$ 만큼 진전되고(제4 단계) 새로이 形成된 균열面에 부동태 피막이 再形成된다(제5 단계). 여기서 새로이 形成된 균열面에 부동태 피막이 再形成되는 機構에 대해서는 Hoar의 電氣化學說에 依해 說明될 수 있다.<sup>10), 13)</sup> 즉 미세균열 發生時 아노드(Anode)부분의 pH值에 따라 析出된 腐食生成物, 酸化物에 依해 破壞된 피막이 補修된다.

以上과 같은 제4 단계와 제5 단계 과정에 있어서는 電位의 上昇현상이 發生할 것으로 思料되며, Fig. 6에 있어서 균열 進展時 一定시간 電位值의 降下後 上昇하는 현상이 나타나는 것과 잘 一致한다.

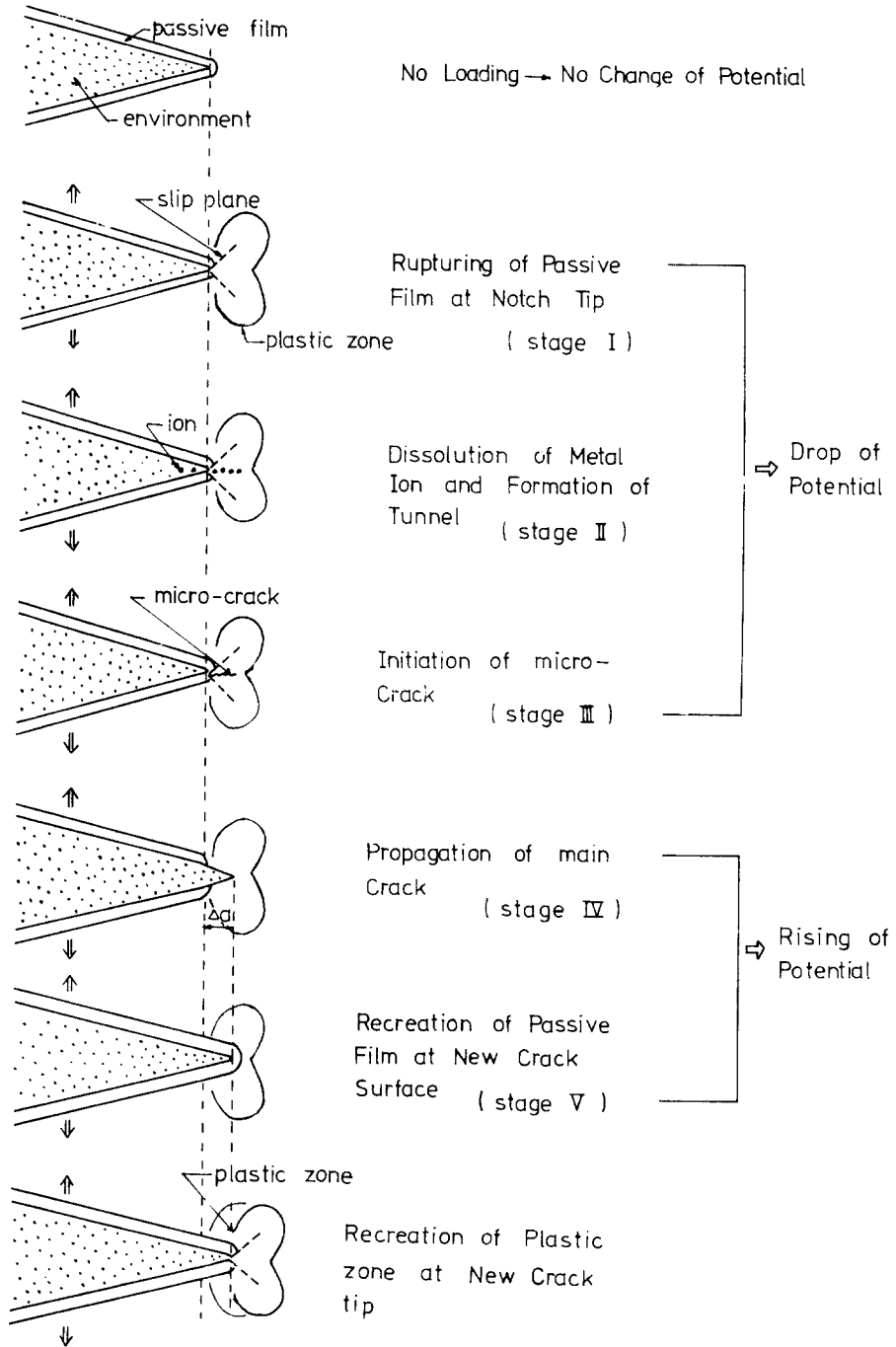


Fig. 8. Schematic representation of S.C.C. propagation

그 후, 應力集中은 새로이 生成, 進展된 균열 先端에서 계속되므로 다시 多數의 슬립面이 形成되어 前述한 제1 단계로부터의 과정이 되풀이 된다.

여기서 Fig.4의 경우, 시간의 경과와 더불어 電位值의 起伏현상이 나타남에도 불구하고 균열 進展이 이루어 지지 않는 것은 一定變位로 負荷된 상태下的 노치 先端에서 슬립面 形成과 부동태피막의 再形成과정의 서로 균형을 이루며 되풀이 되기 때문이며, Fig.6에 있어서 균열 進展이 이루어지는 것은 슬립面 形成속도 > 부동태피막 再形成속도의 關係가 이루어 지기 때문인 것으로 思料된다. 따라서 Fig.4의 경우에 比해 Fig.6의 경우에는 電位值의 起伏현상이 되풀이 되면서 전체적으로 電位值의 下降추세를 보이고 있다.

### 5. 結 論

가장 苛酷한 腐蝕環境에서 많이 사용되는 오스테인이트系 스테인레스 鋼材에 대해 그 응력부식균열 傳播機構를 電氣化學的 측면에서 考察한 結果 그 전파과정은 다음과 같은 各 段階로 區分된다.

- 제1단계 : 노치 先端에서의 부동태 피막의 破壞
  - 제2단계 : 金屬이온의 溶出과 터널의 形成
  - 제3단계 : 미세 균열의 發生
  - 제4단계 : 主 균열의 進展
  - 제5단계 : 새로이 形成된 균열面에서 부동태 피막의 再形成
- 以上과 같은 過程이 되풀이되면서 균열傳播가 이루어 진다.

### 參 考 文 獻

1. 大谷 : 金屬의 塑性와 腐食反應, 産業圖書. p. 113 (1972)

2. A. J. Bursale, E.N. Pugh; An Evaluation of Current Model for the Propagation of Stress-Corrosion Cracks, The Metallurgical Society of AIME, Conference Proceedings, Chicago, p. 18, (1977)

3. 石田 : き裂의 彈性解析와 應力擴大係數, 培風館, p. 177(1976)

4. 田大熙 : 腐蝕과 防蝕(實用編), 海軍圖書出版部, p. 308(1975)

5. P. R. Swann and J. D. Embury; High Strength Materials, John Wiley and Sons. Inc., New York, p. 327(1965),

6. C. D. Beachem; A New Model for Hydrogen-assisted Cracking, Hydrogen Damage. ASM. Metals Park Ohio, p. 259 (1977)

7. H. K. Brinbaum, M. Grossbeck. and S. Gahr ; Hydrogen in Metals, ASM. Metals Park, Ohio. p. 303(1974)

8. E. N. Pugh; Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys, NACE, Houston, p. 1019(1977)

9. R. W. Staehle; The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, NATO. Brussels, p. 223(1971)

10. 大谷 : 金屬의 塑性와 腐食反應, 産業圖書, p. 127(1972)

11. J. C. Scully; The Role of Surface Films in Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue, The Metallurgical Society of AIME, Conference Proceedings, Chicago, p. 71(1977)

12. Hoar, T. P. and Galvele, J. R., Anodic Behaviour of Mild Steel during Yielding in Nitrate Solutions, Corrosion Soc., Vol. 10, p. 211-224(1970)

13. Hoar, T. P. and Jones, P. W. ; The Mechanism of Caustic Cracking of Carbon Steels— I. Influence of Electrode Potential and Film Formation., Corrosion Soc., Vol. 13, p. 725-738. (1973),