<技術解說>

應 力 腐 蝕 龜 裂

Stress Corrosion Cracking

權 淳 永*

應力과 腐蝕의 作用을 同時에 받는 金屬은 대단히 쉽게 破裂한다는 應力腐蝕龜裂 現象이 알려진 것은 19世紀이다.

應力腐蝕龜裂은 腐蝕科學과 腐蝕工業의 兩分野에 있어서 最近 가장 關心을 모으고 있는 問題의 하나이다. 機械的强度가 優秀한 金屬材料가 어느 特殊環境中에서는 적은 荷重이 作用하여도 龜裂이 생기고 破壞되어 큰 事故의 原因이 되는것은 工業의 發達과 더부러 점점 增加하고 있다. 이러한 破壞는 모든 金屬의 塑性變形에 基因한다. 應力腐蝕龜裂, 水素脆性(hydrogen embrittlement), 腐蝕疲勞(corrosion fatigue)는 모두 塑性變形과 腐蝕이 그 原因이되어 致命的인 大破壞를 일으키는 點은 같은데 龜裂機構가 各各 다르다. 本文에서는 應力腐蝕龜裂에 對하여 要約 記述한다.

1. 應力腐蝕龜裂의 特徵

① 引張應力(殘留應力 或은 外力)과 腐蝕이 共存할때 생긴다.

② 龜裂의 速度는 脆性破壞(高張力鋼等의 靭性이 나쁜 材料에 많음)와 같이 갑자기 龜裂이 進行하여 破壞되지 않고 보다 천천히 일어난다. 늦을 경우는 數年이란 長時日이 걸리는 때도 있다. 그런데 龜裂을 볼 수 있게 되기까지는 오랜 기간이 걸릴지도 모르나 龜裂이 눈에 뜨이게된 후 부터는 대부분 급히 進行하여 예측치 못한 파괴를 초래한다.

③ 純金屬에서는 일어나기 어렵고 合金에서는 거의 한결같이 일어나는데 合金의 金屬學的 狀態에 따라 變한다.

④ 各金屬의 特定雰圍氣에서 일어난다. 特定된 雰圍氣에서 어떤 合金은 應力腐蝕龜裂을 일으키지만 같은 雰圍氣 일지라도 다른 合金에서는 龜裂이 일어나지 않는때가 많다.

⑤ 腐蝕은 局部的이며 選擇的이고 全面腐蝕일 경우에는 거의 應力腐蝕龜裂은 일어나지 않는다.

⑥ 陰極防蝕으로 防止 可能한 경우도 있다.

⑦ 應力腐蝕龜裂은 合金組成의 影響이 크고 어느 組成에서는 最大가 된다.

⑧ 龜裂의 通路는 粒界의 경우와 粒內의 경우가 있는데, 粒界의 경우는 大部分 析出反應과 關連된다. 따라서 熱處理 或은 使用되는 溫度와의 關連이 크다. 粒內龜裂은 보다 高合金 例를들면, Cu-Zn, 오스테나이트系(austenite) 스텐레스鋼에서 일어난다.

2. 오스테나이트 (austenite)系 스텐레스 鋼의 應力腐蝕龜裂

Austenite 系스텐레스鋼의 應力腐蝕龜裂 事故는 1940年頃에 처음으로 報告되였다. 耐蝕金屬 材料의 王座를 占하고있는 스텐레스鋼은 應力腐蝕龜裂이 일어나기 쉬운點에 있어서도 上位를 占하고 있다. 高溫高壓裝置에는 應力腐蝕龜裂 때문에 austenite系 스텐레스鋼은 使用하지않고 있을 程度로 龜裂이 잘 일어나는 現狀이다. 따라서 이 austenite系 스텐레스鋼에 對하여 살피고자 한다.

1. 事故例

이 鋼은 各種 環境에 있어서 耐蝕性이 좋기 때문에 石油工業, 肥料工業, 合成化學, 産業用프랜트 等에서 幅넓게 使用되고 있다. 그러나 實際로 프랜트에서의 腐蝕環境이 苛酷하게 됨에 따라 各種의 腐蝕事故가 發生하고 있다. 여기서 austenite系 스텐레스鋼이 일으킨 事故例를 調査하여보면 **Table 1**과 같이 應力腐蝕龜裂 事故가 第一位이고 다음이 孔蝕이다.

Table 2는 高溫에 있어서의 스텐레스鋼의 事故例를 나타내고 **Table 3**은 어떤 機器에서 應力腐蝕龜裂이 일어나기 쉬운가를 나타내고 있는바 **Table 3**에서와 같이 熱交換器類가 約 40% 가까이 占하고 있다. 化學工

* 한국비료공업주식회사

Table 1 Austenite stainless steel 腐蝕의 事故例

事故例	A社의 例 1957年부터 5年間 186件	B社의 例 1958年부터10年間 597件
應力腐蝕龜裂	60.8%	35.3%
孔蝕	22.6%	19.8%
全面腐蝕	5.4%	17.7%
粒界腐蝕	6.4%	16.1%
其他	4.8%	11.1%

Table 2 高溫에 있어서의 스텐레스 鋼 使用上의 問題點

應力腐蝕龜裂	40例
炭化物析出(粒界腐蝕, 應力腐蝕)	17
腐蝕疲勞	8
高溫腐蝕性 가스에 依한 腐蝕	7
V_2O_5 attack	4
σ 相	3
高溫硫化가스(硫化物, 重油燃燒가스)	3
孔蝕	3
HCl 腐蝕	2
浸炭, 窒化, 酸化	2
其他	4

Table 3 應力腐蝕龜裂事故例의 機器別 分類

NACE와 ASTM 分科會 共同報告書 (126件) 機器名	%	日本A社의 分類 (113件) 機器名	%
熱交機器, 콘덴사	41.3	熱交換器	26.5
蒸發器, 보이라		보이라	5.3
		溫水器	11.5
配管類, Flexibes Hose 등	12.7	配管	17.7
分溜搭및 Column	9.5	塔, 槽本體	32.8
Steam jacket 容器	7.9	其他	6.2
貯藏槽	6.4		
其他	22.2		

業에 있어서는 스텐레스鋼製의 熱交換器가 防蝕은 물론 fouling 防止를 위하여 널리 利用되고 있는데 이것은 應力腐蝕龜裂事故가 많은 理由라고 볼 수 있다. 鋼種으로는 SUS 27 (SS 304 18-8)이 壓倒的으로 많은데 이는 使用되는 頻度가 많기 때문일 것이며 또 板(plate)보다 管에 많은데 應力線이 溶接殘留應力이나 冷間加工의 殘留應力에 依한다는 것은 어느 報告에서나 一致되고 있는 事實이다.

2. 腐蝕環境

腐蝕環境으로는 主로 水蒸氣 凝縮水, 冷却水等으로서 이들中에 鹽素 ion 濃度는 數 ppm 에서 數百 ppm 로 推定된다. 希薄한 Cl^-은 機器의 蒸氣相의 部分이나 틈사이에서 局部濃縮을 일으켜 1%程度까지 濃縮된다는 報告도 있다. 應力腐蝕龜裂은 濃度가 높은 無機鹽化物이나 有機鹽化物이 溶解되여 있는 水溶液에서 일어나기쉽다. pH는 酸性側에서 일어나기 쉽고 또 濕氣가 있는 保溫材에 依하여도 龜裂이 생긴例가 있다.

溫度는 50°C~200°C에서 많이 일어나는데 特히 80°C~150°C에서 가장 많이 일어난다. 鹽化物雰圍氣는 또한 孔蝕을 일으키는 雰圍氣이기도하다. 따라서 事故例에서는 孔蝕의 底部로부터 龜裂이 發生한 경우가 많고 Cl^-의 경우 龜裂의 形態는 粒內龜裂이다. 다음 **Table 4**에서 應力腐蝕이 일어나기 쉬운 物質을 合金種類에 따라 分類하였다.

물론 **Table 4**. 以外의 環境에서도 應力腐蝕龜裂이 일어나는 경우가 있으나 極히 드문 일이다.

Table 4 應力腐蝕龜裂이 일어나기쉬운 부식성물질

合金	腐食性物質
Inconel	HF 珪弗化水素酸, NaOH 수용액 (260°C ~ 427°C), 濃縮 boiler 水 (260°C~427°C), 水蒸氣+SO_2濃 Na_2S 水溶液.
Fe—Cr—Ni —Mo—C SUS 鋼	NaOH水溶液. 鹽化物水溶液. NaOH+硫化物水溶液. H_2SO_4+$CuSO_4$水溶液 Melamine methyl 化液
Fe—Cr—C SUS鋼 (Ferrite質)	海水, $MgCl_2$水溶液. NaCl水溶液, NaCl+H_2O_2水溶液, NaOH水溶液, NH_3水溶液, 硝酸, 硫酸 H_2SO_4—HNO_3水溶液, H_2S水溶液. 高溫高壓水, 高溫 alkali
Fe—Cr—Ni—C SUS 鋼 (Austenite質)	鹽化物水溶液, 海水, 海水+川水. NaCl+H_2O_2水溶液, Dichllor ethane 粗$NaHCO_3$+NH_3+NaCl水溶液. 濕한 다그네시아의 絕緣物, Na_2CO_3 —0.1% NaCl水溶液, 濃縮Boiler給水, 粗소다 및 sulfate pulp製造液, 明礬水溶液, H_2S水溶液, 水蒸氣 (260°C) NaOH水溶液, NaOH+硫化物水溶液 H_2SO_4+$CuSO_4$水溶液, H_2SO_4+鹽化物水溶液. $H_2S_{2-5}O_6$, Melamine methyl 化液

3. Austenite系 스텐레스鋼의 應力腐蝕龜裂에 미치는 各元素의 影響

1. Cr, Ni의 影響

Fig. 1에 나타난바와 같이 Cr와 Ni의 比率이 어느範圍에서는 耐應力腐蝕龜裂에 强하다는 것을 나타내고 있다. Ni量이 增加하고 Cr量이 적을경우 耐應力腐蝕龜裂性이 높아진다. 通常의 18-8스텐레스鋼 (SUS27, SS 304)은 應力腐蝕龜裂面에서 볼 때 그다지 좋은 材質은 아니다.

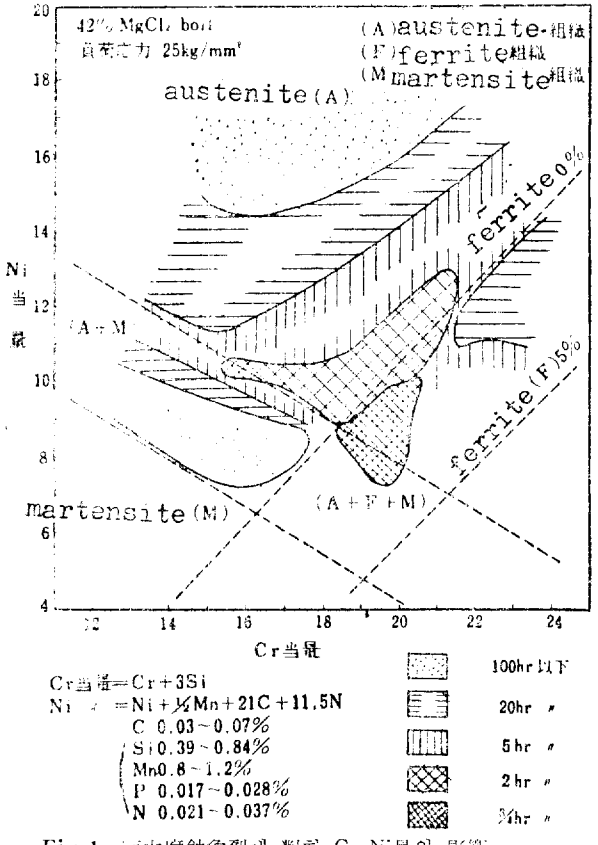

Fig. 1 應力腐蝕龜裂에 對한 Cr, Ni量의 影響

2. Cr, Ni含量과 P, N의 影響

Fig. 2 **Fig. 3**에서 나타나는 바와 같이 18-8 (SUS27, SS-304) 附近의 스텐레스鋼은 P, N의 含量을 적게하여도 別效果가 없고 18-12 (SUS 32, SS-316) 附近의 스텐레스鋼은 P, N의 含量을 줄이면 龜裂 破壞 되기까지 相當한 時間이 所要된다.

Ni含量 14% 附近에서는 P, N의 含量을 줄이면 耐應力腐蝕龜裂性은 大體 좋아진다.

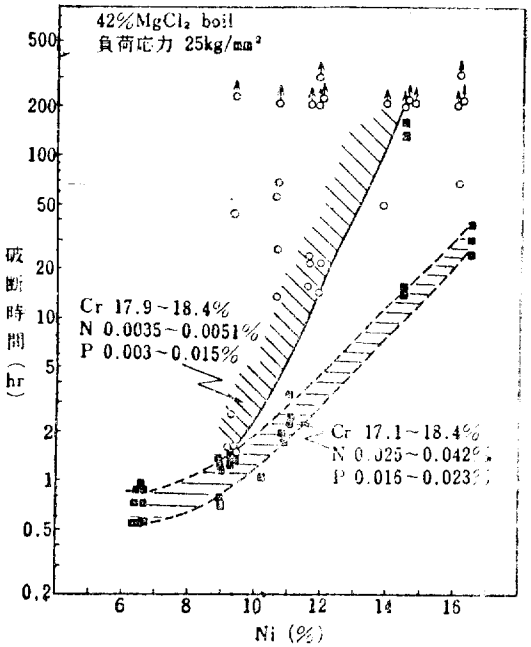

Fig. 2 Ni量과 低 P低 N의 效果

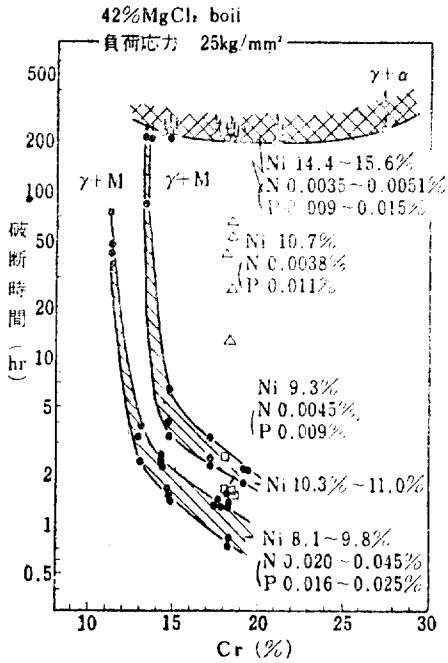

Fig. 3 Cr量과 低 P, 低N의 效果

3. Si의 影響

Fig. 4에 나타난바와 같이 Si가 2%以上이되면 급격한 龜裂破斷 되기까지의 時間이 길어 진다.

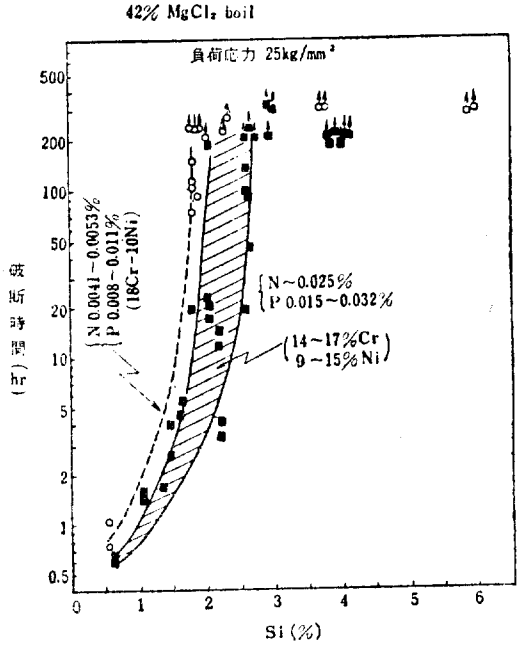

Fig. 4　Si量의 影響

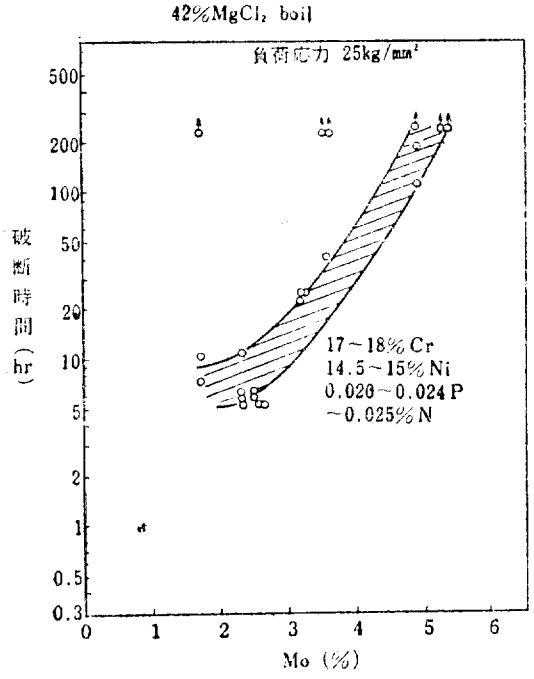

Fig. 5 Mo量의 影響

4. Mo의 影響

一般的으로 Mo이 含有되는 것은 좋지 못하다고 하고 있는데 Mo의 含量이 3% 以上이되면　耐應力腐蝕龜裂

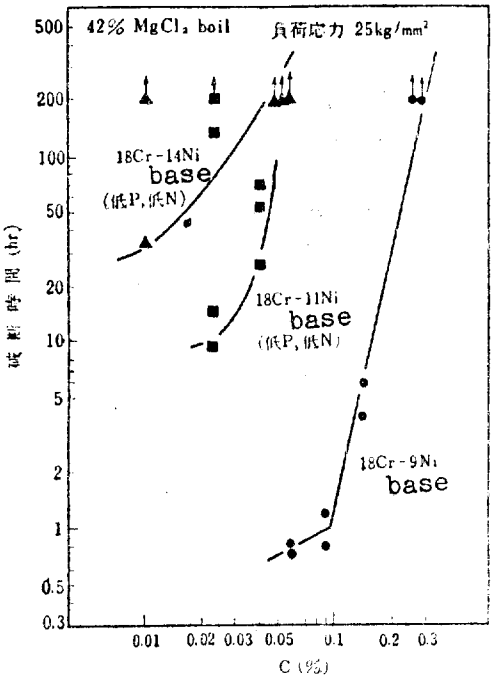

Fig. 6　應力腐蝕龜裂에 對한 C含量의 效果

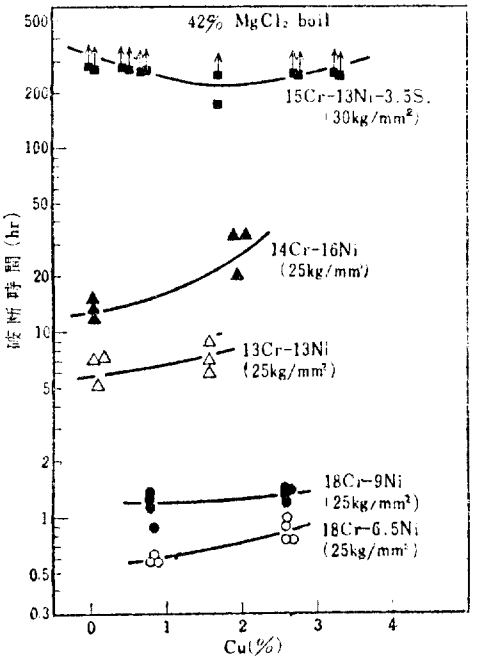

Fig. 7　應力腐蝕龜裂에 對한 Cu의 影響

性이 增加된다. Mo의 惡影響이 큰 範圍는 2% 前後이다.

5. C의 影響

C含量이 많아지면 一般的으로 破斷時間까지의 時間이 길어진다. Ni含量이 많을수록 C의 影響은 적어진다. C含量을 많이하면 다른 耐蝕性 特히 粒界腐蝕의 面에서는 바람직하지 못하다.

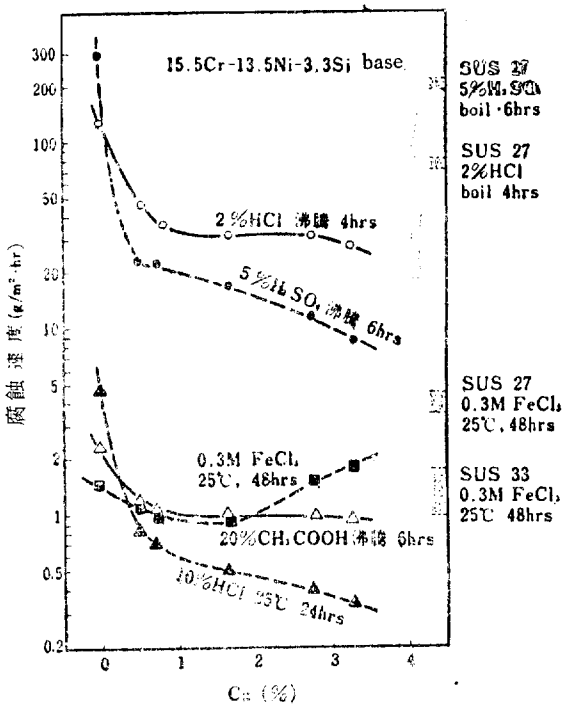

Fig. 8 15.5 Cr-13.5 Ni-3.3 Si Base의 各種 耐蝕에 對한 Cu量의 影響

6. Cu의 影響

Fig. 7에서 나타난바와 같이 Cu의 含量은 應力腐蝕龜裂에는 別影響을 주지 않는다. 그리고 **Fig. 8**에 나타나는바와 같이 Cu의 含量이 많아지면 다른 耐蝕性은 좋아진다.

7. Mn의 影響

18-8스텐레스鋼(SUS 27, SS 304)에 約 5%의 Mn을 添加하였을 경우 塩化物溶液中에서의 應力腐蝕龜裂抵抗에 影響을 미치지 않는다고 報告되고 있다. 18-12 스텐레스鋼(SUS 32, SS-316)中의 Mn含有量 (0.10~4.92%)은 龜裂感受性에 影響을 미치지 않는 것으로 알려져 있고 Ni含量이 많은 austenite系 스텐레스鋼中 Mn含量을 높히면 龜裂感受性이 높아지는 것으로 알려져 있다.

4. 應力腐蝕龜裂의 防止法

現在 이러한 應力腐蝕龜裂에 對하여 어떠한 防止策이 취하여지고 있는지 살펴 보기로 한다.

① 塩素 ion에 含量을 低減시킨다. (但, 數ppm存在時에도 龜裂이 생긴 例가 있음)

② 設計面에서 應力이 남지않도록 한다.

③ 溶接이나 冷間加工의 殘留應力을 熱處理로서 除去한다.

④ 腐蝕을 犧牲하여서라도 應力腐蝕龜裂防止를 위하여 Cr系 스텐레스鋼을 使用하는 경우도 있다.

그러나 이러한 防止法이 모든것을 解決하는것이 아니고 不充分한 경우도 많다. 耐應力腐蝕龜裂 스텐레스鋼의 開發이 期待되여 數種의 것이 發表되여있다. (**Table 5**)

一般으로 austenite系 스텐레스鋼은 ferrite系나 fartensite系 보다 耐蝕性, 加工性, 溶接性이 좋으나 耐應力腐蝕龜裂은 aerrite系가 우수하다.

Ferrite와 austenite 2相을 包含하는 스텐레스鋼이 開發되여 發表되고 있다.

Table 5 應力腐蝕龜裂에 强한 스텐레스鋼의 例

成分(%) / 名稱	C	Si	Cr	Ni	Mn	Mo	其他
E. V. 200	0.03	0.5	16.0	2.5	0.6	1.0	Nb=0.5
Sandvik 3RE 60	<0.03	1.6	18.5	4.7	—	2.7	—
Urannus S	<0.02	3.7	17.5	14.0	0.8	—	—
U. S, S18--18—2	0.06	2.0	18.0	18.0	1.5	0.02	P=0.007

5. 耐應力腐蝕鋼으로서의 YUS 10A의 性質

前述한 바와같이 austenite系 스텐레스鋼은 耐蝕性, 機械的 性質, 溶接性이 좋기 때문에 널리 使用되고 있다. 그러나 溶接이나 加工의 殘留應力이 있으면 極端의 경우 물이나 水蒸氣中에서도 應力腐蝕龜裂을 이르킬 위험이 있다. 從來 SUS27 (SS-304, 18-8)이 龜裂事故를 이르키면 SUS32 或은 그보다 Ni의 含量이 높은 材料가 使用되여 왔다. 이러한 事情을 考慮하여 今後 幅넓은 用途를 生覺하면 耐應力腐蝕 스텐레스鋼은 다음과 같은 特徵을 가지는 것이 좋다.

① 塩素 ion에 依한 龜裂抵抗이 대단히 큰 것

② 耐孔蝕性이 우수하고 其他의 耐蝕性도 SUS27과 同等한것

③ 組織은 均一한 auestenite로서 機械的性質, 加工性, 溶接性은 SUS27과 同等以上의 것

耐應力腐蝕龜裂 스텐레스鋼으로서는 ferrite系 austenite의 2相系 等이 있는데 機械的性質, 溶接性, 耐蝕性의

點에서 austenite系를 選擇하고 2장 3절에서 記述한 各元素의 影響을 考慮하여 開發한것이 YUS10A로서 8그成分 範圍를 **Table 6** 에 나타내었으며 通常의 18Cr-Ni보다 Si 및 Ni 含量이높고 微量成分管理를 엄격히 하는것을 特徵으로 하는 材料이다.

YUS10A의 應力腐蝕龜裂特性을 各種塩化物 卽42% 鹽化마그네슘沸騰中에서의 試驗結果를 **Fig. 9**에 나타내었는바 SUS32 (SS-316)이나 SUS42 (SS-310S)등과 같은 規格鋼種이나 카텐타 20 等의 高級鋼에 比하면 대단히 優秀한 應力腐蝕抵抗을 갖는다.

Table 6. YUS 10A의 化學成分範圍

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Cu
成分·範圍	0.06以下	3.00～5.00	2.00以下	0.040以下	0.030以下	12.00～15.00	15.00～18.00	0.50～0.90
一例	0.045	3.53	0.66	0.019	0.005	13.57	15.45	0.76

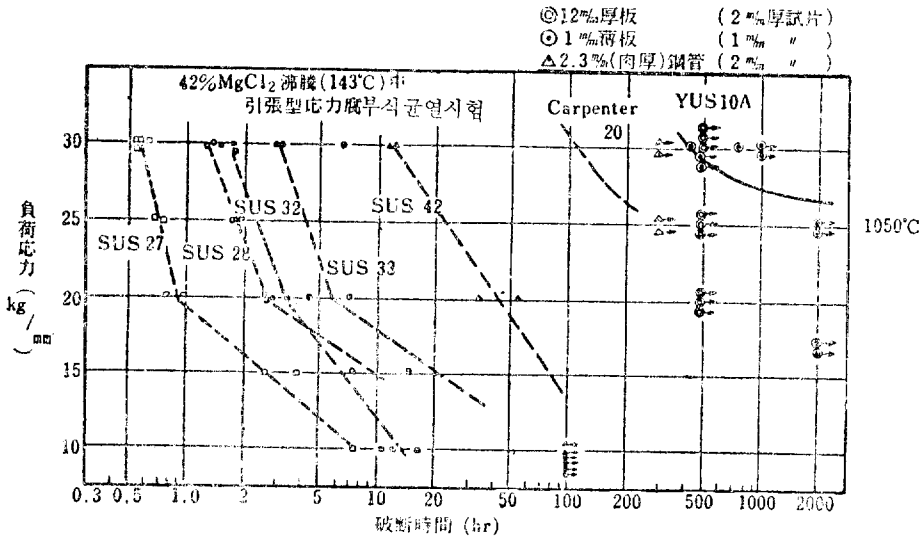

Fig. 9. 應力腐蝕龜裂試驗結果 (點線은 2mm 두께 試片)

以上 應力腐蝕龜裂및 耐應力腐蝕龜裂鋼인 austenite系 스텐레스鋼에 對하여 略述하였는데 耐蝕鋼 特히 스텐레스鋼이 使用되는 機器의 腐蝕環境도 여러가지 이며 또 그 機器의 構造, 製作過程도 여러가지이기 때문에 腐蝕事故要因을 명확히 파악한다는 것은 困難하다. 이런點으로 보아 耐蝕鋼의 開發을 材料 maker만이 한것이 아니고 새로운 材料의 開發은 材料maker, 設計者, 機器製作者, 使用者와의 密接한 相互連携와 指導, 助言에 依하여 開發되어야 한다는 것을 알 수 있다.