

한국부식학회지  
Journal of Corrosion Science Society of Korea  
Vol.9 No.2 June, 1980

< 研究論文 >

알루미늄의 첨가와 열처리가 연강의  
응력부식성질에 미치는 영향\*

김 신 · 변 수 일  
한국과학원 재료공학과

The Effect of Al Addition and Heat Treatment on the  
Stress Corrosion Behaviour of Mild Steel

Shin Kim and Su-Il Pyun

Department of Materials Science, Korea Advanced Institute of Science

ABSTRACT

The effects of Al addition and heat treatment on the stress corrosion behaviour of mild steel (0.03~0.04%) in the aqueous solution containing 860g Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O and 30g NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub> per liter of solution was studied at the boiling temperature (110°C) using constant strain method (U-bend specimen). The resistance to SCC (stress corrosion cracking) of mild steel was studied with various Al contents of 0%, 0.04%, 0.45%, 0.65%, 0.96%, 1.28% and 1.52% by weight after annealing at 1150°C for 1h, then furnace-cooled to room temperature. The effect of heat treatments (furnace-cooled, oil-quenched, water-quenched, and water-quenched then tempered at 500°C for 1h) on the resistance to SCC was studied with the specimens of 0.04% and 0.45% Al content.

Induction period, crack propagation period and rate were determined by extrapolation of measured maximum crack depth at different exposure time to the corrosive environment. In this study induction period and crack propagation rate are considered to be the measure of resistance to SCC of mild steel.

All specimens showed 1 or up to 3 cracks on an U-bend specimen which propagated along grain boundary (intercrystalline SCC). For furnace-cooled specimens the resistance to SCC increased as Al content increased from 0% up to 0.65%, then decreased up to 1.52% Al. The two staged variation of the resistance to SCC in mild steel was discussed in terms of tendency of Al nitride formation and grain size of specimens respectively. Tempered specimens with Al contents 0.04% and 0.45% showed higher resistance to SCC than water-quenched and this is considered to be due to the decrease in carbon concentration at the grain boundary.

1. 서 론

국내에서 연강(mild steel)이 많이 생산되며 구조용 재료, 화학장치용, 제철소등 다방면에 사용되고 있으나 응력부식 때문에 사용하는데 많은 문제점이 발생된다. 일반적으로 stainless 강은 염화물 용액에서 응력부

식을 일으키나, 연강은 염화물 분위기에서는 응력부식을 일으키지 않으며 질산염, 가성알카리 용액에서 응력부식을 일으킨다. 최근에는 액체암모니아, 탄산염등에서도 응력부식을 일으키는 것으로 알려져 있다.

연강의 응력부식에 대해서는 1940년대부터 연구되어 왔으며 강속의 탄소, 질소 또는 실리콘등의 양에 의한 영향<sup>1,2)</sup>, 열처리에 의한 영향<sup>3,4)</sup>, 부식용액에 의한 영향<sup>5-7)</sup>과 냉간압연에 의한 영향<sup>8)</sup>등으로 나누어 생각할

\*한국부식학회 1980년도 춘계 학술 발표회(1980. 5. 2., 시강대학교)에서 발표된 것임.

수 있다. 최근에 들어서 연강에 Ni, Cr, Mo 등의 합금 원소<sup>2,8)</sup>를 첨가하여 이들이 응력부식에 미치는 영향을 조사하였다. 한편 Parkins등<sup>9)</sup>은 연강에 Al을 첨가하여 일정신연(constant strain)하에서 응력부식 시험결과 응력부식에 대한 저항성이 증가한다고 보고하였으나, Al의 첨가량의 변화가 응력부식 저항성에 어느정도 영향을 미치는지는 밝히지 못하였다.

따라서 본연구에서는 연강에 첨가된 Al의 양의 변화와 여러가지 열처리 조건이 응력부식 성질에 미치는 영향을 조사하고자 하였다. 이를 위해 0%, 0.04%, 0.45%, 0.65%, 0.96%, 1.28%, 1.52%의 Al을 포함하는 7가지의 연강(0.03~0.04% C)을 용해주조하여 일정한 조건에서 소둔(annealing)한후 노냉한 시편에 대하여 Al 양의 변화가 응력부식 성질에 미치는 영향을 조사하였다. 한편 0.04%와 0.45%의 Al 강에서는 일정한 조건에서 소둔한후 여러가지 냉각조건(노냉, 유냉, 수냉, 수냉한후 소려(tempering)에 따라서 응력부식 성질의 변화를 조사하였다. 모든 응력부식 시험은 U-bend 시편을 이용하여 질산염 수용액의 비등점에서 시행되었다.

본연구를 통하여 한편으로는 응력부식 성질이 우수한 Al 강을 개발하고자 하였으며, 다른 한편으로는 균열(crack)의 유도기간(induction period)과 전파 속도(propagation rate)를 응력부식 파괴평가의 척도로써 설정하고자 하였다. 지금까지 연강의 응력부식 연구에서는 대부분 파괴시간(failure time)만을 측정하였다.

## 2. 문헌연구

### 2-1 연강의 응력부식 기구에 대한 개요

질산염 또는 가성알카리 용액의 부식 매질에서 연강내의 탄소(또는 탄소+질소)의 함량이 0.001wt% 이하일 때와 0.2wt% 이상 일 때에는 응력부식이 나타나지 않은 것으로 알려져 있다. 탄소함량이 0.001~0.2wt%의 범위의 연강에서는 응력부식 파괴현상이 일어나게 된다. 여기에 대하여 여러 연구자들이 제안하고 있는 서로 다른 파괴기구 model을 종합하면 대체로 다음과 같이 3가지로 나눌 수 있다. Uhlig 등<sup>4)</sup>은 1963년 비교적 순수한 탄소강과 질소강의 응력부식 연구로부터 탄소와 질소는 연강의 응력부식 파괴를 일으키기 위한 필요조건이라고 하였다. 그는 입계에 있는 침입형 원자상태의 탄소와 질소(또는 탄화물과 질화물의 형태)

가 소성변형에 의하여 형성된 결함(imperfections 특히 dislocation)을 입계표면(grain boundary surface)에 고정시키는(locking, pinning) 역할을 한다고 하였다. 강 표면에 존재하는 OH<sup>-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 입계표면에 고정되어 있는 결함자리에 우선적으로 화학흡착(chemisorption)이 되어 표면에너지를 감소시킴으로써 Fe 이온의 결합력(bond strength)을 약화시켜 균열이 발생된다고 하였다(adsorption model<sup>4,4)</sup>). 즉 탄소와 질소가 입계를 따라 crack sensitive path를 형성한다. 그러나 왜 OH<sup>-</sup>와 NO<sub>3</sub><sup>-</sup>이온이 결함자리에 흡착이 되는지에 대하여서는 알려져 있지않다. austenitic stainless 강에서는 OH<sup>-</sup>와 Cl<sup>-</sup>이온이 아마도 입계보다는 입자내부에 있는 결함자리에 흡착될 것이다.

Parkins<sup>3)</sup>는 1952년 ferrite의 입계에 cementite 입자가 존재하고 또한 외부에서 강에 응력이 작용하기 때문에 ferrite 입자가 찌그러져(distortion)입계가 입자내부에 비해서 양극자리(anodic site)가 되어 응력부식 파괴가 일어난다고 보고하였다. 그러나 그후 1968년<sup>10)</sup>에 ferrite 입자의 입계에 cementite나 침입형 원자의 형태로 존재하는 탄소가 음극자리(cathodic site)로, 입계주위의 탄소함량이 적은 부분(depleted zone)이 양극자리로 작용하여 부식 파괴가 일어난다고 하였다(electrochemical model).

Logan<sup>11)</sup>에 의하면 탄소 원자가 석출되어 있는 입계가 높은 에너지를 가지고 있어서, 응력집중체(stress concentrator)로 작용하게되어 입계에 따라 금속표면의 산화물 보호피막이 파괴하게된다. 보호피막이 파괴된 금속표면은 피막이 있는 표면에 비해서 양극으로 작용하여 다시 보호피막을 형성하게 된다. 다시 입계가 응력집중체로 작용하므로 균열이 입계에 따라 전파한다고 하였다(film rupture model).

이상과 같이 서로 다른 연강의 응력부식 파괴 model에서 어느 하나가 다른 것을 배제하는 것이 아니라 서로 보완하여 주는 입장에 있다. 연강에서 탄소함량과 분포가 응력부식 성질에 영향을 주기 때문에 같은 탄소함량을 갖는 강이라도 열처리 조건에 따라 응력부식 파괴성질이 달라진다. 따라서 연강의 응력부식 성질을 비교할 때는 탄소 함량과 열처리 조건을 명시해 주어야 한다. 일반적으로 연강을 austenite 영역의 고온에서 급냉(quenching)하면, 탄소양이 증가함에 따라 응력부식 저항성(failure time)이 감소하는 반면에, 노냉한 경우에는 탄소양이 0.2% 이상 증가하면 탄소가 cementite로써 입계보다는 입자내에 pearlite 구조를 형성하여 ferrite 입계에 있는 탄소가 줄어들어서 응력부식 저항성이 증가한다고 보고하였다<sup>10, 12)</sup>.

\*응력부식이 나타나지 않는 최소 탄소와 질소 함량에 대하여 정확한 분석이 어렵기 때문에 여러 연구자의 보고가 일치하지 않는다.

Hixon 등<sup>8</sup>은 연강을 냉간압연하였을 때 응력부식 저항성이 증가하는 것을 관찰하고, 이는 압연시 입자내부의 slip 면을 따라서 생성된 결함(dislocation)이 입계에 있는 탄소와 커다란 친화력을 가지게되며 입계의 탄소를 소모하므로 응력부식 저항성이 증가한다고 보고하였다.

한편 합금원소의 첨가가 응력부식 성질에 미치는 영향에 대하여 많이 연구되었다<sup>2,8</sup>. 침입형 원자인 N, Si, Ge 등은 탄소와 마찬가지로 응력부식 저항성을 감소시킨다. Ni 은 탄화물 생성원소가 아니므로 2%이하 첨가되면 입계에 탄소가 많이 포이게 되므로 응력부식 저항성이 감소되었으며, 이와는 반대로 Cr 과 Mo 은 탄화물 생성원소이므로 이들이 입계의 탄소를 소모하여 탄화물을 형성하므로 응력부식 저항성을 증가시킨다고 하였다. Parkins 등<sup>9</sup>은 연강에 0.3%, 0.6%, 1%의 Al 을 첨가하여 일정신연하에서 끓는 3.643M의 Ca (NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O와 0.375M의 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 수용액에서 응력부식 시험결과 Al을 첨가하지않는 것은(0.06% Al) 36시간만에 파괴가 일어났으나, Al을 첨가하면 균열이 전혀 일어나지 않는다고 보고하였으며 이것은 Al첨가시 표면의 산화피막에 영향을 주기 때문이라고 추측하였다.

2-2 U-bend 시편에서의 균열전파

Eckel<sup>10</sup>은 stainless 강 of 응력부식 파괴과정에서 U-bend 시편을 이용하여 균열이 생기기 까지의 유도기간(induction period)과 균열의 전파기간(propagation period)을 분리할 수 있는 방법을 제시하였다. 그는 순전히 실험결과로부터 Fig. 1과 같이 최대 균열의 깊이와 부식시간의 logarithm 과는 다음과 같이 직선적인 관계가 성립된다고 하였다.

$$D = M(\ln t - \ln t_i) \tag{1}$$

여기서 D : 최대 균열의 깊이, M : 직선의 기울기(균열 전파속도의 함수), t : 부식 실험시간, t<sub>i</sub> : 균열핵이 생성되는데 필요한 시간(유도기간).

Fig. 1에서 직선을 외삽하여 횡축(시간축)과의 교점 A는 유도기간 t<sub>i</sub>을 의미하고, 균열이 시편을 완전히 통과하여 최대 균열 깊이가 시편의 두께가 되는 시간(점 B)은 파괴시간 t<sub>f</sub>을 의미한다. 균열 전파속도 V는 다음과 같이 주어진다.

$$V = \frac{dD}{dt} = \frac{M}{t} \tag{2}$$

(단 t<sub>i</sub> ≤ t ≤ t<sub>f</sub>)

균열 전파속도 V는 시간에 반비례하는 것을 알 수 있다. 이는 U-bend 시편과 같이 일정신연의 경우, 균열이 전파함에 따라 응력이 감소하기 때문이다. 이에

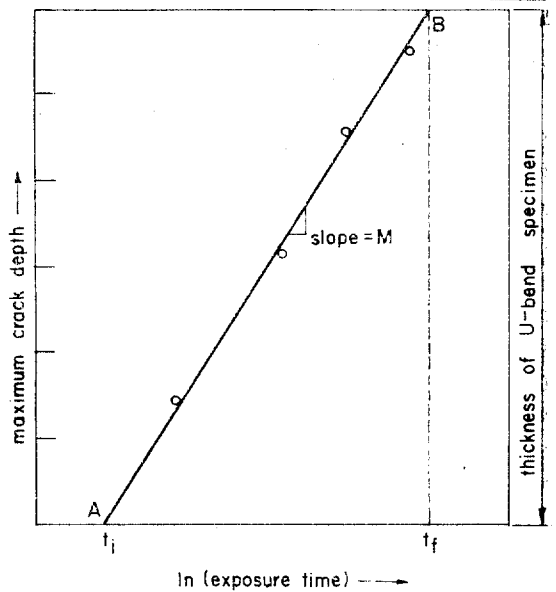


Fig. 1. Relationship between maximum crack depth and exposure time

반하여 일정하중을 가한 경우는 균열이 전파함에 따라 응력이 증가하므로 전파속도는 시간에 따라 증가한다.

(2)식의 양변에 logarithm 을 취하면

$$\ln V = \ln M - \ln t \tag{3}$$

최대 균열의 깊이 D에 따른 균열의 전파속도 V는 (1)과 (3)에서 ln t를 소거함으로써 구해진다.

$$\ln V = \ln \left( \frac{M}{t_i} \right) - \frac{D}{M} \tag{4}$$

(단 0 ≤ D ≤ thickness of specimen)

(4)에서 균열이 전파함에 따라 즉 D가 커짐에 따라 균열의 전파속도 V는 감소하는 것을 알 수 있다.

3. 실험 방법

3-1. 시편

20KVA 고주파 유도로(Inductotherm Co. Model VIP Mark II)와 magnesia 도가니(17lb, 80% MgO)를 이용하여 0.048% C의 연강(포항종합제철제품)과 순도 99.5% 이상의 Al(Alcoa 제품)을 장입원료로 하여 공기중에서 용해주조하여 Al 양이 서로 다른 ingot(60×60×150mm)를 제조하였다. ingot은 1,200°C, 5시간 공기중에서 균질화 처리한 후 포탄을 깎아내어 1,100°C에서 열간단조한 후 800°C에서 열간압연하여 3mm 두께의 판상의 재료를 22×80mm로 절단하여 열처리하였다. 장입원료와 열간단조한 후 강의 화학성분은 Table 1에 표시되었다. 문제를 간단히 하기 위하여 2원계 Fe-Al의 상태도<sup>14</sup>에서 알 수 있듯이 Al이 강력한

Table 1. a. Chemical composition of raw materials (wt %)

mild steel	C 0.048, Si trace, Mn 0.32, P 0.011, S 0.0124
Aluminium	Al > 99.5

b. Chemical composition of Al steels (as forged wt %)

composition specimen	C	Si	Mn	P	S	Al
A	0.03	trace	0.13	0.007	0.010	0.00
B	0.04	trace	0.04	0.009	0.012	0.04
C	0.03	0.07	0.12	0.007	0.011	0.45
D	0.03	0.07	0.07	0.008	0.011	0.65
E	0.04	0.09	0.07	0.009	0.011	0.96
F	0.04	0.07	0.09	0.008	0.011	1.28
G	0.04	0.08	0.08	0.009	0.011	1.52

ferrite 안정제이므로  $\gamma$ -Fe에 용해도가 대단히 적어서 1, 150°C에서 최대용해도가 0.625% Al이고 0.95% Al부터는  $\alpha$ -Fe의 고용체를 이루고 있다. 0%, 0.04%와 0.45% Al 강인 A, B, C의 시편조성이 1, 150°C에서 austenite 영역에 있을 것이 추측된다. 따라서 B와 C시편은 1, 150°C, 1시간동안 Ar 분위기에서 소둔한 후 여러가지 냉각속도(노냉, 급냉 및 급냉한 후 500°C에서 1시간동안 소려\*하였다)로 열처리하였다.

모든 시편 A(0% Al), C(0.45% Al), D(0.65% Al), E(0.96% Al), F(1.28% Al), G(1.52% Al)는 각각 1, 150°C, 1시간동안 Ar 분위기에서 소둔한 후 노냉하였다.

열처리한 시편은 silicon carbide 연마지로 산화물을 제거한 후 모든 시편에 대하여 최종 두께를 2.4mm가 되도록하였다. ASTM G30-72<sup>15)</sup>에 의하여 U-bend 시편을 제작하였다. 제작된 시편은 acetone으로 탈지한 후 5vol%의 HCl, 90°C에서 5분간 산세척한 후 물로 씻어내어 시편과 비슷한 재질의 연강의 bolt와 nut를 사용하여 U-bend의 다리간격을 16.2mm가 되도록 하였다.

3-2. 실험 방법

Fig.2에 부식실험장치를 표시하였다. 냉각기 밑부분은 그림과 같이 유리관을 달아서 냉각된 액체가 이 유리관을 따라 흘러내려오도록 하였다. Cotton seed oil,

\*A시편(0.0% Al)은 예외로 소둔한후 노냉만 하였다.

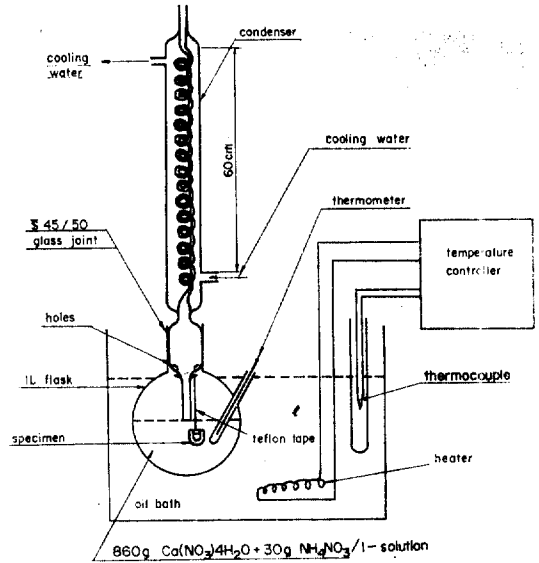


Fig. 2. Schematic view of the stress corrosion testing apparatus

1kw heater, K-type (Chromel-Alumel)의 열전대와 비례 온도조절기를 이용하여 oil bath의 온도가 120°~130°C를 유지하도록하여 flask내에 있는 부식용액이 항상 비등점인 110°C가 되도록 하였다. 부식용액의 온도를 온도계로 점검한 결과 실험시간 동안에 증기의 손실로 인한 비등점의 변화를 관찰할 수가 없었다. 부식용액으로써 3.643M의 Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>·4H<sub>2</sub>O와 0.375M의 NH<sub>4</sub>NO<sub>3</sub>의 수용액을 사용하였다.

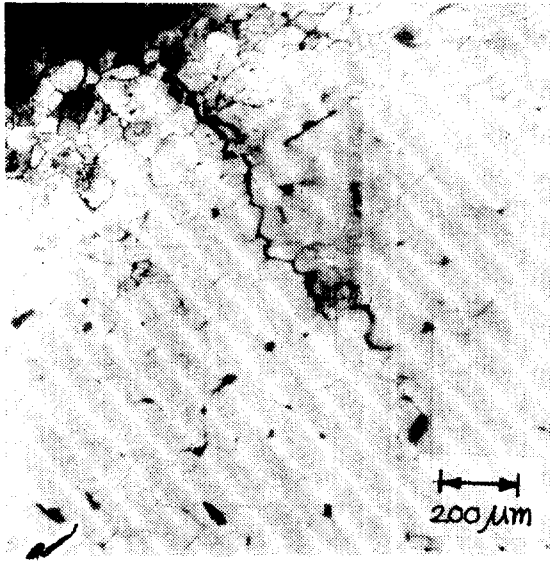
부식용액에서 시편을 꺼내어 homica로 mounting한 다음 silicon carbide 연마지와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말용액으로 각각 연마, polishing 하였다. 광학 현미경을 이용하여 시편의 표면에서 수직방향으로 균열의 깊이를 측정할 후 5% Nital 용액으로 7~20초동안 etching한 후 상, 입도와 균열등을 관찰하였다.

한편 C시편(0.45% Al)은 급냉한후 소려에 의하여 생기는 석출물을 관찰하기 위하여 탄소추출 replica에 의한 투과 전자 현미경(Hitachi사 제품 125KV Model JEM-30)관찰을 하였다.

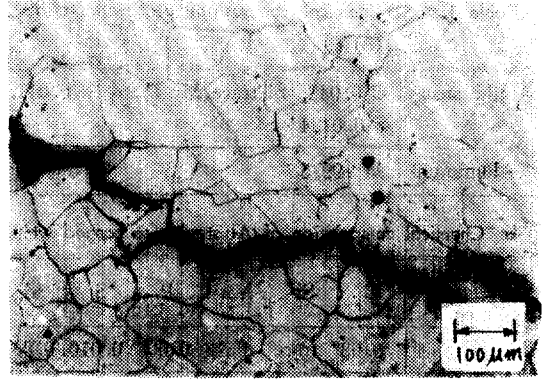
4. 결과 및 고찰

4-1. 균열 전파의 특성과 미세조직 검사

한개의 U-bend 시편에서 관찰된 균열의 수는 3개 이내였으며 한개의 균열만이 끝까지 전파되는 경우도 많았다. 최대 균열은 대부분 시편의 중앙에서 생기지 않고 옆부분에서 관찰되었다. 이것은 중앙부분이 옆부분보다 심하게 냉간가공되어 응력부식 저항성이 증가



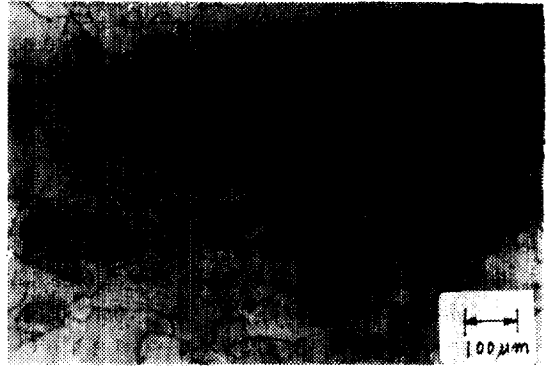
(a) ×50



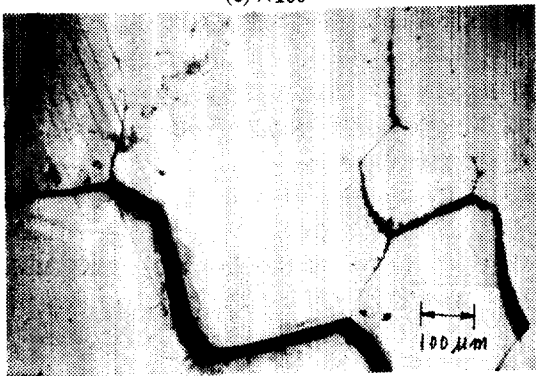
(b) ×100



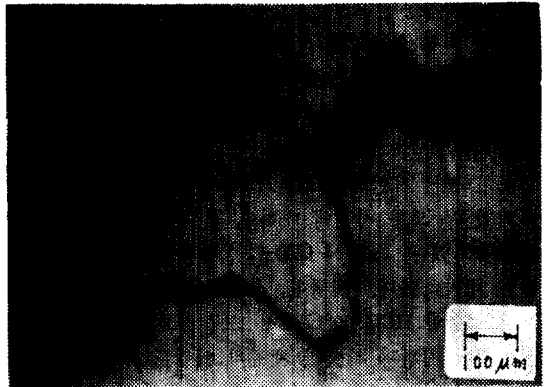
(c) ×100



(d) ×100

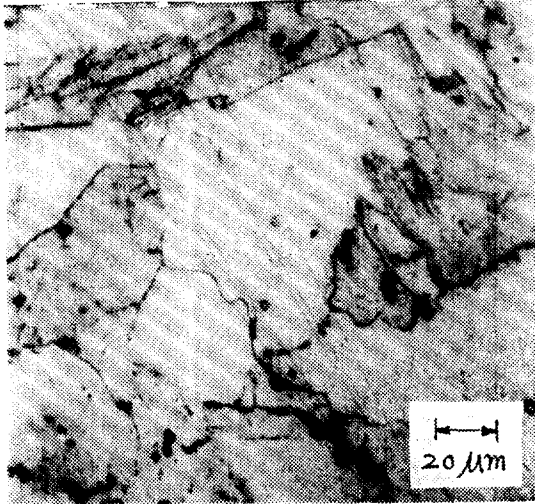


(e) ×100

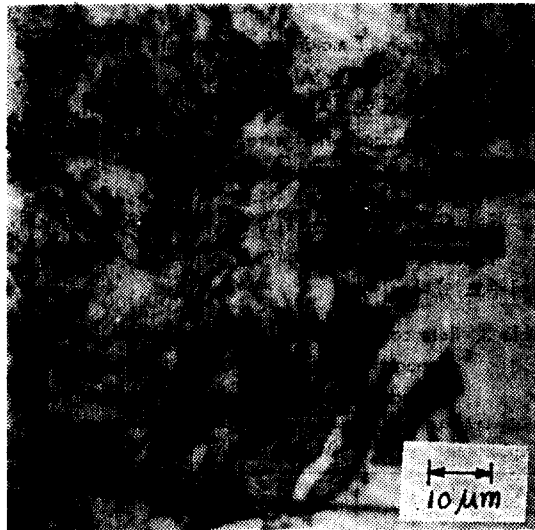


(f) ×100

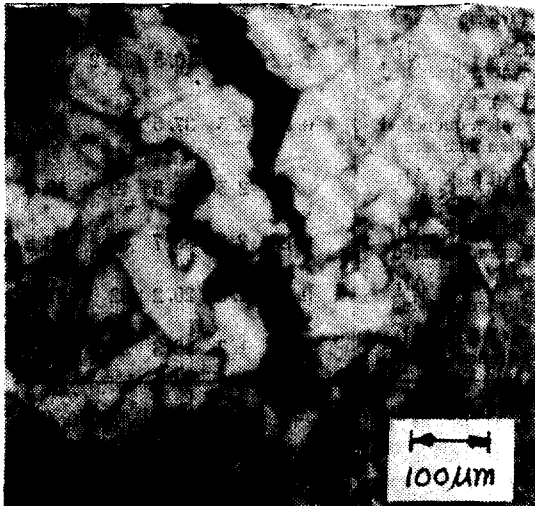
Photo. 1. Microstructure of Al steel specimens A, C, D, E, F and G after annealing at 1150°C for 1h, then furnace-cooled  
a. Al steel A (0% Al) ×50, b. Al steel C (0.45% Al) ×100, c. Al steel D (0.65% Al) ×100  
d. Al steel E (0.96% Al) ×100, e. Al steel F (1.28% Al) ×100, f. Al steel G (1.52% Al) ×100



(a) ×400



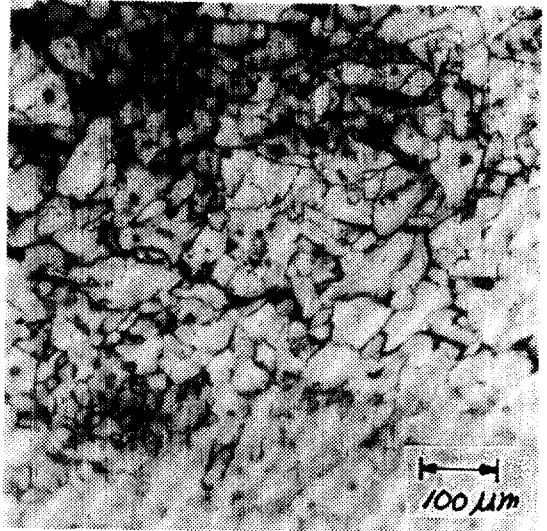
(b) ×800



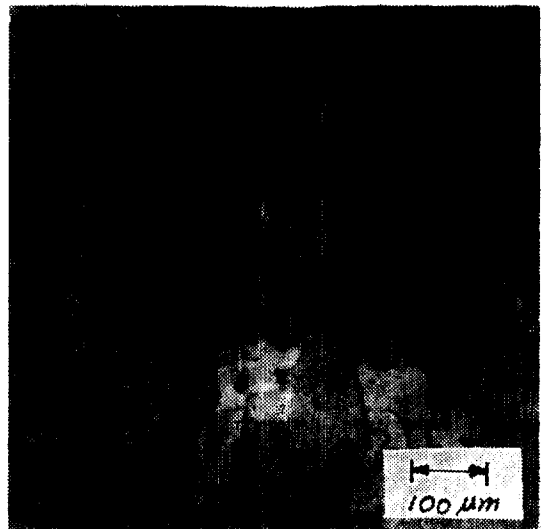
100 μm

(c) ×800

← Photo. 2. Microstructure of Al steel specimen B (0.04 % Al) after annealing at 1150°C for 1h, then oil-quenched ×400(a), water-quenched ×800(b), water-quenched and tempered at 500°C for 1h ×100(c)



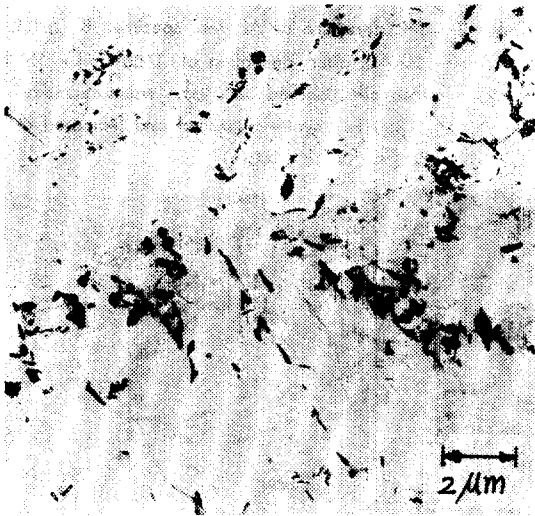
(a) ×150



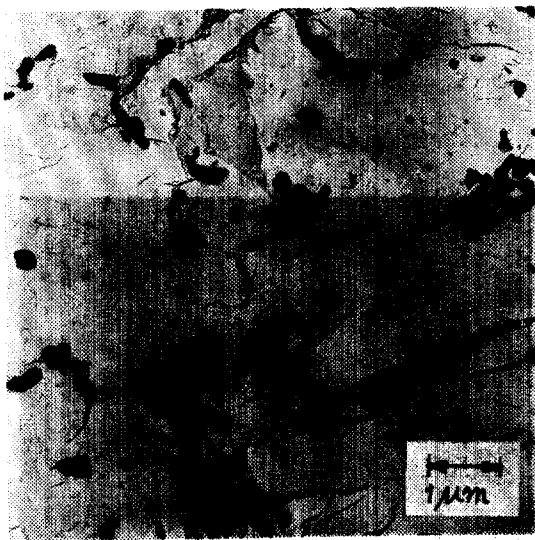
(b) ×100

Photo. 3. Microstructure of Al steel specimen C (0.45 % Al) after annealing at 1150°C for 1h, then water-quenched ×100(a), water-quenched and tempered at 500°C for 1h ×100(b)

되었기 때문이라 생각된다. 모든 시편에서의 균열 전파는 입계를 따라서 일어났다.



(a) ×5000



(b) ×10000

Photo. 4. Transmission electron micrograph of Al steel specimen C (0.45% Al) after annealing at 1150°C for 1h, then water-quenched and tempered at 500°C for 1h. a. ×5000 b. ×10000. Cementite particles are precipitated by tempering.

노냉한 A (0% Al), C (0.45% Al), D (0.65% Al), E (0.96% Al), F (1.28% Al)와 G (1.52% Al) 시편의 현미경 조직 사진은 photo. 1에 표시되어있다. 노냉한 시편은 모두 거이가 ferrite 상을 나타내고있다. A, C, D와 E 시편의 입도는 대략 ASTM 입도번호 5(70μm)이

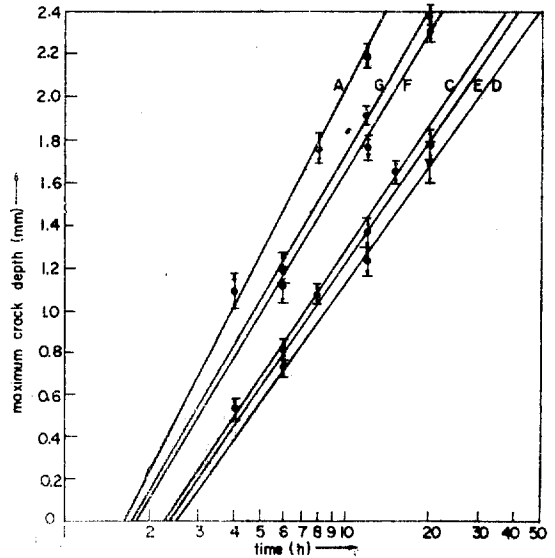


Fig. 3. Variation of maximum crack depth with exposure time. A : 0.0% Al, C : 0.45% Al, D : 0.65% Al, E : 0.96% Al, F : 1.28% Al, G : 1.52% Al. All specimens were annealed at 1150°C for 1h and then furnace-cooled.

고, F와 G의 입도는 ASTM 입도번호 1(250μm)에 해당한다. Al 함량이 대략 1%에서 갑작스런 입장성장을 보여주고 있다.

Table 3. Rate constant  $M$ , induction period  $t_i$ , crack propagation period  $t_p$ , failure time  $t_f$  and ratio of crack propagation period to induction period

specimen	$M$ (mm)	$t_i$ (h)	$t_p$ (h)	$t_f$ (h)	$t_p/t_i$
A(0.0% Al) furnace-cooled	1.11	1.6	12.4	14	7.8
C(0.45% Al) furnace-cooled	0.89	2.3	32.7	35	14.2
C(0.45% Al) water-quenched	1.22	1.7	10.5	12.2	6.2
C(0.45% Al) water-quenched then tempered	0.87	2.5	37.5	40	15
D(0.65% Al) furnace-cooled	0.79	2.5	46.5	49	18.6
E(0.96% Al) furnace-cooled	0.83	2.3	38.7	41	16.8
F(1.28% Al) furnace-cooled	0.95	1.8	20.2	22	11.2
G(1.52% Al) furnace-cooled	0.98	1.7	18.3	20	10.8

여러가지 냉각속도에 따른 B(0.04% Al)와 C(0.45% Al)의 시편의 현미경 조직 사진은 각각 photo. 2와 photo. 3에 표시되어있다. B시편은 유상, 수냉한

Table 2. Variation of maximum crack depth with exposure time

specimen	time (h)	Maximum crack depth(mm)				average maximum crack depth(mm)	standard deviation (mm)
A(0%Al) furnace-cooled	4	1.15	1.04	1.13	1.00	1.08	0.06
	8	1.63	1.75	1.90	1.68	1.74	0.08
	12	2.05	2.27	2.20	2.20	2.18	0.08
C(0.45% Al) furnace-cooled	4	0.64	0.50	0.51	0.59	0.56	0.06
	8	0.97	1.17	1.12	1.10	1.09	0.07
	15	1.62	1.85	1.65	1.68	1.70	0.09
C(0.45% Al) water-quenched	4	1.13	0.97	0.97	1.09	1.04	0.07
	6	1.68	1.56	1.62	1.50	1.59	0.07
	10	2.20	2.11	1.98	2.15	2.11	0.09
C(0.45% Al) water-quenched then tempered	6	0.80	0.85	0.65	0.70	0.75	0.08
	10	1.30	1.08	1.22	1.16	1.19	0.08
	20	1.82	1.91	1.74	1.85	1.83	0.06
D(0.65% Al) furnace-cooled	6	0.73	0.75	0.74	0.66	0.72	0.04
	12	1.13	1.32	1.28	1.23	1.24	0.07
	20	1.58	1.82	1.62	1.70	1.68	0.09
E(0.96% Al) furnace-cooled	6	0.83	0.90	0.75	0.76	0.81	0.06
	12	1.25	1.32	1.41	1.46	1.36	0.08
	20	1.68	1.67	1.79	1.86	1.75	0.08
F(1.28% Al) furnace-cooled	6	1.25	1.07	1.10	1.06	1.12	0.08
	12	1.68	1.75	1.83	1.82	1.77	0.06
	20	2.28	2.33	2.25	2.41	2.32	0.06
G(1.52% Al) furnace-cooled	6	1.20	1.23	1.06	1.27	1.19	0.08
	12	1.94	1.94	1.85	1.93	1.92	0.04
	20	2.38	2.25	2.39	2.40	2.36	0.06

후 500°C, 1시간동안 소려하였으며 수냉한 시편에서 lath 형 martensite 상을 관찰할 수 있다. photo. 3b의 시편과 똑같은 방법으로 C시편을 수냉한 후 소려하여 전자현미경으로 관찰한 결과를 photo. 4에 표시하였다. Cementite 입자가 석출된 것을 관찰할 수 있다.

4-2. Al 첨가에 따른 응력부식 성질의 변화

모든 시편에 대하여 부식시간에 따른 최대 균열의 깊이를 Table 2. 에 표시하였다. 노냉한 시편의 Al 함량에 따른 최대 균열깊이—부식시간과의 관계는 Fig. 3에 graph로 표시하였다. 이 graph로부터 적선의 기울기 M, 유도기간  $t_i$ , 전파기간  $t_p$ , 파괴시간  $t_f(=t_i+t_p)$ ,  $t_p/t_i$ 의 값을 구하여 Table 3\*에 표시하였다. Fig. 3과 Table 3에서 알 수 있듯이 Al 함량이 0에서 0.65%가

지 증가함에 따라 유도기간이 증가하고, 전파속도 상수 M이 감소한다. 0.65%이상 1.52%까지는 우와는 반대로 유도기간이 감소하고, 전파속도 상수 M이 증가하는 것을 알 수 있다. 이 사실로부터 Al이 0.65%까지는 Al 함량에 따라 Al강의 응력부식 저항성이 증가하다가 그 이상의 영역에서는 도리어 감소하는 것을 알 수 있다. 부식 저항성이 증가한 것은 Al이 주소와 친화력이 강하여 입계에 있는 침입형 질소 원자를 소모하여 입자내부에 Aluminium nitride를 석출시키기 때문이라고 생각된다.

특히 흥미있는 사실은 유도기간  $t_i$ 와 전파속도 상수 M의 차이가 D와 E시편 사이에는 각각 0.2시간, 0.04mm, F와 G시편 사이에는 각각 0.1시간, 0.03mm의 작은 값을 나타내는데 비해서 E와 F시편 사이에는 각각 0.5시간, 0.12mm의 큰 값을 보여주고있다는 것이다. 이와같이  $t_i$ 와 M에 있어서 큰 차이를

\*급냉한 후 소려한 C시편에 대하여 다음에 토의할 "4-3 열처리에 의한 영향"의 Fig. 7로부터 계산하였다.



보인 것은 Al 함량이 E(0.96%)에서 F(1.28%)로 증가함에 따라 입도가 7 $\mu$ m에서 250 $\mu$ m로 입자성장이 일어났기 때문이라 생각된다. Al의 양이 F(1.28%)에서 G(1.52%)로 증가함에 따라 부식 저항성이 감소한 것은 F와 G시편의 입도가 각각 같은 250 $\mu$ m를 나타낸다고 하였지만 약간의 입자성장이 일어났기 때문이라 생각된다. 입도가 작은 경우, 입계면적이 입도가 큰 시편보다 넓어지므로 단위입계에 편석되는 탄소의 농도가 줄어들게 되어서 유도기간이 증가하고, 전파속도 상수가 감소하여 결국 응력부식 저항성이 증가하게 된다. Green 등<sup>16)</sup>은 302 stainless 강에서 입도가 조대한 시편은 미세한 것보다 유도기간이 짧아졌으나, 전파속도\*는 입도에 거의 관계없이 일정하다고 보고하였다. Proctor 등<sup>17)</sup>은 4340강에서 입도가 작을 수록 파괴시간이 길어진다고 보고하였다. 즉  $\log t_f$ 와 입도의 제곱근은 반비례 관계가 성립된다고 하였다. ( $\log t_f = a \cdot d^{1/2} + b$ , 여기서  $a, b$ 는 상수,  $t_f$ 는 파괴시간,  $d$ 는 입자의 직경을 각각 표시한다)정성적으로 보아 입도와 응력부식 강도 사이에 입도와 항복강도사이의 Hall-Petch

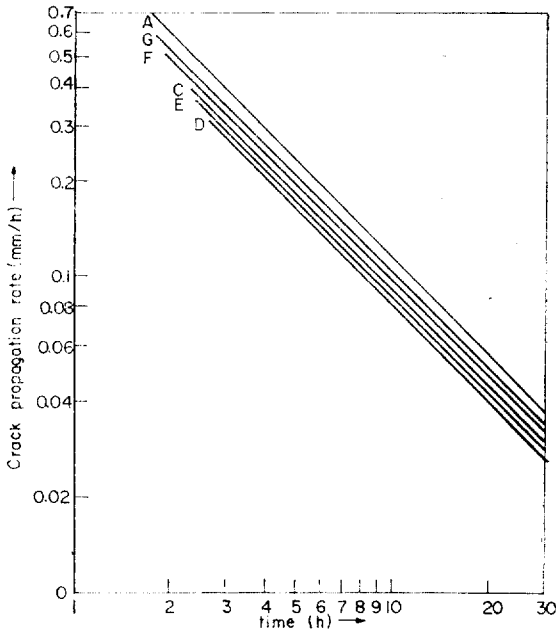


Fig. 4. Variation of crack propagation rate with exposure time. A : 0.0% Al, C : 0.45% Al, D : 0.65% Al, E : 0.96% Al, F : 1.28% Al, G : 1.52% Al, All specimens were annealed at 1150°C for 1h and then furnace-cooled.

\*전파속도의 정의에 따라 입도가 조대한 시편의 전파속도가 미세한 시편의 그것보다 약간 증가한다는 보고도 있다.

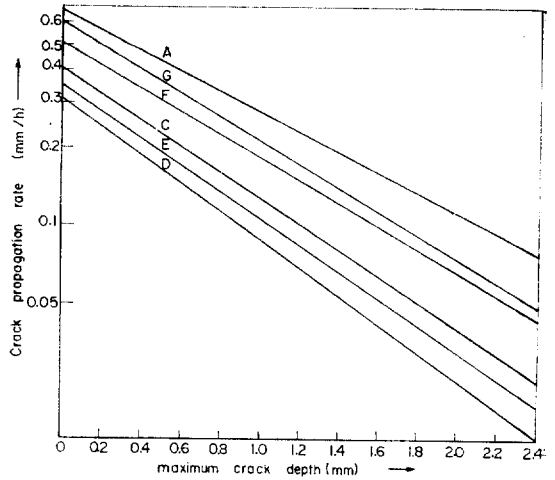


Fig. 5. Variation of crack propagation rate with maximum crack depth. A : 0.0% Al, C : 0.45% Al, D : 0.65% Al, 0.96% Al, F : 1.28% Al, G : 1.52% Al.

All specimens were annealed at 1150°C for 1h and then furnace-cooled.

식과 비슷한 관계가 있다는 것을 알 수 있으나 자세한 정량적인 관계와 기구에 대하여 계속하여 연구할 필요가 있다고 생각된다.

Table 3에서  $t_p/t_i$ 의 값이 6-19의 높은 값을 보이는 것은 U-bend 시편(일정신연)에서 전파기간이 유도기간에 비해서 훨씬 크기 때문이다.

직선의 기울기 M(전파속도 상수)과 부식시간  $t$ 로부터 전파속도 V를 구하여 전파속도와 부식시간사이의 관계, 전파속도와 최대 균열 깊이의 관계를 각각 Fig. 4와 Fig. 5에 표시하였다. 시간이 지남에 따라 즉 균열이 전파함에 따라 전파속도가 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 U-bend 시편과 같은 일정신연인 경우, 균열이 전파됨에 따라 응력이 감소하므로 전파속도가 느려지는 것이다. 여기서 E(0.96%)에서 F(1.28%)로 Al 양이 증가함에 따라 같은 시간과 같은 최대 균열 깊이에서 각각 전파속도가 증가하는 것은 전술한 전파속도 상수 M에서의 마찬가지로 입자성장에 의한 영향이라고 생각된다.

각시편의 경도와 응력부식 성질과의 관계를 조사하기 위하여 D, E, F와 G시편을 소둔하고 노냉한 후의 경도(Rockwell hardness B scale)와 20시간 동안 응력부식 시험한 시편의 최대 균열 깊이를 Fig. 6에 plott하였다. 연강에서 경도가 증가할 수록 응력부식 저항

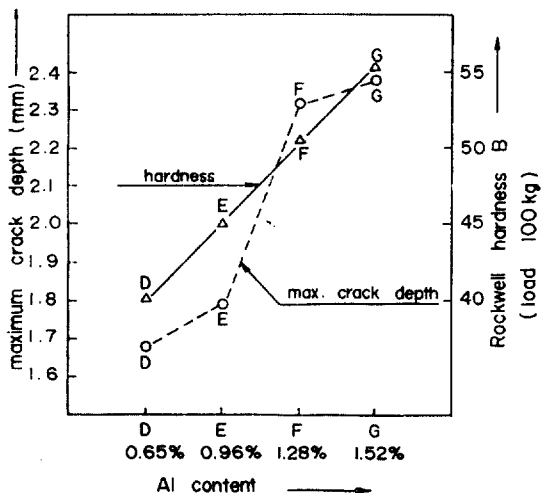


Fig. 6. Relationship between maximum crack depth and Rockwell hardness B scale of Al steel specimens. D (0.65% Al), E(0.96% Al), F(1.28% Al) and G (1.52% Al) after annealing at 1150°C for 1h and then furnace-cooled

성이 감소되는 것을 알 수 있다. 이와같은 현상은 이미 4140강의 질산염 부식용액실험에서 관찰되었으며<sup>12)</sup>, 특히 끓는 증류수에서 4140강은 어느 정도이하에서 파괴가 일어나지 않은 최소 경도치를 갖는 다고 보고하였다.

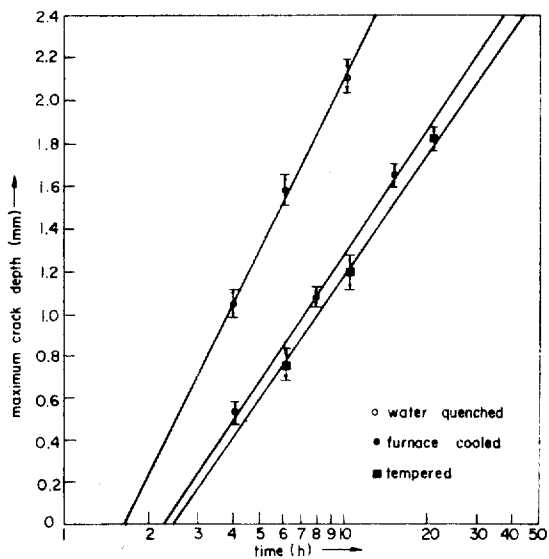


Fig. 7. Variation of maximum crack depth with exposure time of Al steel specimen C (0.45% Al)

### 4-3. 열처리에 의한 영향

1150°C에서 Fe에 Al을 0.95% 이상 첨가하면 α-Fe의 고용체를 형성하므로(γ↔α의 상변태가 일어나지 않음) 열처리에 의한 응력부식 효과는 Al 함량이 0.04%와 0.45%의 조성에서 관찰되었다. B시편(0.04% Al)을 1150°C, 1시간동안 소둔한 후 유냉, 수냉 및 수냉한 후 500°C, 1시간동안 소려한 시편에 대하여 6시간동안 응력부식시험을 하여 최대 균열 깊이를 측정할 결과 각각 2.2mm, 2.35mm 및 1.5mm를 나타내었다. C시편(0.45% Al)을 노냉, 수냉 및 수냉한 후 소려한 다음 여러가지 부식시간에서 최대 균열 깊이를 측정하였다. (Table 2 참조) 이것을 plott 하여 Fig. 7에 표시하였다. B와 C시편에서 수냉한 후 소려한 경우가 수냉한 경우에 비해서 훨씬 응력부식 저항성이 증가한 것을 알 수 있다. 이것은 시편을 소려함으로써 cementite 입자가 입자내부로 석출되어(전자현미경 사진 photo. 4 참조) 입계 탄소원자가 줄어들기 때문이라 생각된다. 이와같이 급냉—소려의 응력부식에 대한 영향은 연강에서 입계에 있는 결합자리에 석출되어 있는 탄소등의 침입형 원자에 의하여 입계가 Crack sensitive path를 형성하여 입계 파괴가 일어난다는 model을 지지하여준다.

### 4. 결 론

연강에 여러가지 Al 양을 첨가하여 Al 함량과 열처리 조건이 응력부식 성질에 미치는 영향을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 연강의 모든 시편에 대하여 한개의 U-bend 시편에서 3개이내의 균열이 관찰되었으며 입계를 따라 전파되었다. 이것은 입계에 있는 결합자리에 편석되어 있는 탄소에 의하여 입계가 crack sensitive path를 형성하기 때문이라 생각된다.
2. 노냉한 시편에 대하여 Al 함량이 0에서 0.65%까지 증가함에 따라 유도시간이 증가하고, 전파속도가 감소하다가 0.65%이상 1.52%까지 Al 함량에 따라 유도시간과 전파속도가 각각 감소, 증가한다. 응력부식 저항성에 대한 증가와 감소의 2영역이 존재하는 것은 Al의 질화물 형성 경향과 입자성장으로 설명하였다.
3. 급냉한 후 소려한 시편(0.04%와 0.45% Al)은 급냉한 시편보다 응력부식 저항성이 증가하였다. 이것은 입계에 있는 탄소원자의 농도가 감소하였기 때문이라고 생각된다.

## REFERENCES

1. L. M. Long and H. H. Uhlig, "Effect of Carbon and Oxygen in Iron on Stress Corrosion Cracking in Nitrate Solution", *J. Electrochem. Soc.*, **112** (10) (1965) 964.
2. H. H. Uhlig, K. E. Perumal and M. Talerman "Stress Corrosion Cracking of Iron in Nitrates: Effect of Carbon and Low Alloying Additions", *Corrosion*, **(30)**(7) (1974) 229
3. R. N. Parkins, "The Stress Corrosion Cracking of Mild Steels in Nitrate Solution," *J. Iron and Steel Inst.*, **172**(1952) 149
4. H. H. Uhlig and J. Sava, "Effect of Heat Treatment on Stress Corrosion Cracking of Iron and Mild Steel", *Trans. ASM. Quarterly*, **56**(1963) 361
5. R. N. Parkins and R. Usher, "First Intern. Congress on Metallic Corrosion", Butterworth, London (1961) p. 289
6. M. Smialowski, *ibid*, p. 296
7. H. Mazille and H. H. Uhlig, "Effect of Temperature and Some Inhibitors on Stress Corrosion Cracking of Carbon Steels in Nitrate and Alkaline Solutions", *Corrosion*, **28**(11) (1972) 427
8. D. Hixon and H. H. Uhlig, "Stress Corrosion Cracking of Mild Steel in Ammonium Carbonate Solution", *ibid*, **32**(2) (1976) 56
9. R. N. Parkins and A. Brown, "The Effect of Alloying Mild Steel upon its Resistance to Stress Corrosion Cracking", *J. Iron and Steel Inst.*, **193** (1959) 45
10. J. A. S. Green and R. N. Parkins, "Electrochemical Properties of Ferrite and Cementite in Relation to Stress Corrosion of Mild Steels in Nitrate Solution", *Corrosion*, **24**(3) (1968) 66
11. a. H. L. Logan, *J. Research Nat. Bur. Stand. R. P.* 2291, **48**(1952) 99 cited in 11. b.  
b. H. L. Logan, "Stress Corrosion Cracking in Low Carbon Steel", in "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture" edited by T. Rhodin, Interscience, New York (1959) p. 295
12. A. Asphahani and H. H. Uhlig, "Stress Corrosion Cracking of High and Low Strength Steels in Nitrate Solutions," *Corrosion*, **32**(4) (1976) 117
13. J. F. Eckel, "Stress Corrosion Crack Nucleation and Growth in Austenitic Stainless Steels", *ibid*, **18**(7) (1962) 270t
14. *Metals Handbook* vol. 8, "Metallography, Structures and Phase Diagrams", Amer. Soc. for Metals, Metals Park, Ohio (1973) p. 260
15. *Annual Book of ASTM Standards*, "Standard Recommended Practice for Making and Using U-bend Stress Corrosion Test Specimens", ASTM Designation: G30-72, (1972) 703
16. R. J. Green and J. R. Myers, "Effect of Grain Size on Incubation and Propagation of Stress Corrosion Cracks in Type 302 Steel", *Corrosion*, **24** (5) (1968) 137
17. R. P. M. Proctor and H. W. Paxton, "The Effect of Prior-Austenite Grain-Size on the Stress-Corrosion Cracking Susceptibility of AISI 4340 Steel", *Trans. ASM.*, **62**(1969) 989