

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 14, No. 2, June, 1985.

〈研究論文〉

SUS 304 스테인레스 鋼材의 비등 MgCl₂ 용액 中에서의 응력 부식균열 억제에 관한 研究

임 우조 · 김 영식

An Investigation For Anti-Stress Corrosion Cracking of SUS 304 Stainless Steel In MgCl₂ Boiling Solution

Uh Joh Lim* and Young Sik Kim**

ABSTRACT

The anti-stress corrosion cracking method by current density of cathodic protection was studied for the stress corrosion cracking of SUS304 austenitic stainless steel in th environment of 42% MgCl₂ boiling solution.

The correlation between the critical current density for anti-stress corrosion cracking and the initial crack intensity factor was inspected in the base metal and the welding heat affected zone.

Main results obtained are as follows :

1. The critical initial crack intensity factor K_{IiSCC} can be controlled by the current density of cathodic protection.
2. The correlation between the critical current density of cathodic protection for anti-stress corrosion cracking i ($\mu A/cm^2$) and the initial crack intensity factor K_{Ii} ($kg. mm^{-3/2}$) is illustrated by the following formulas.

In base metal ; $i = 0.0689 K_{Ii} - 0.238$

In heat affected zone ; $i = 0.0724 K_{Ii} - 4.8353$

3. In condition of additional below the critical current density of cathodic protection for anti-stress corrosion cracking, the stress corrosion cracking is appeared to be inter-granual fracture.

1. 結 論

오오스테나이트系 스테인레스 鋼을 利用한 構造
物이 塩化物 腐蝕 環境下에서 使用될 경우, 응력부

식균열 (Stress Corrosion Cracking : 以下 SCC
로 약칭함) 事故로 그 使用 수명이 단축되는 예가
많이 보고 되고 있다^{1, 2, 3)}.

이러한 事故를 防止하기 위해서는 使用 材料에
대한 腐蝕 環境에서의 SCC 發生과 傳播機構 및
그 特性이 解明되어야 하며 이에 따른 효율적인 억

* 부산수산대학

** 한국해양대학

제 대책이 確立되어야 할 것이다.

塩化物 腐蝕 環境下에서의 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材의 SCC 研究는 多數의 研究가 行하여져 왔으나, 그 伝播機構는 充分히 밝혀져 있지 않으며^{4,5} 또한 機械的, 組織的 特性이 相異한 母材 原質部, 용접열 영향부 및 용착금속이 相互 連接되어 있는 熔接部의 SCC에 關한 研究는 充分히 이루어져 있지 않다^{6,7,8}.

더욱이 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材 용접 構造物이 염화 마그네슘과 같은 가혹한 腐蝕 분위 氣에서 使用될 경우, 그 SCC 억제 대책에 關한 研究는 거의 이루어져 있지 않는 現象에 있다^{9,10}.

筆者等은 前報에서, 염화 마그네슘 용액중에서의 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材의 SCC 伝播機構를 電氣化學的 側面에서 考察하여 그 모형을 提示하였고¹¹, 또한 용접부에 있어서 모재, 용접열 영향부 및 용착금속부 等 各 部位別 SCC 發生

및 伝播 特性을 밝힌 바 있다¹².

本 研究에서는 前報에서 行한 研究 結果를 토대로 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材의 비등 염화 마그네슘 용액中에서의 SCC를 억제하기 위한 方法으로 陰極防蝕法中 外部電源法을 실시하여 負荷 條件에 따른 限界 防蝕電流密度를 究明하였다.

또한 이 鋼材의 용접부에 있어서의 SCC 억제를 위한 限界 防蝕電流密度를 용접부의 機械的 特性变化 및 電位变化和 關連시켜 考察하였다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 試驗材料 및 試驗片

本 實驗에 使用된 試驗材料는 두께 3mm인 市販의 SUS 304 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材로 그 化學的 및 機械的 特性을 Table 1에 보인다.

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 ²)	Tensile strength (kg/mm ²)	Elongation gl = 25mm (%)
R, T	25.0	60.0	60.0
143 °C	14.0	44.7	71.0

이러한 板으로 부터 채취한 試驗片 및 노치의 形狀을 Fig. 1에 보인다.

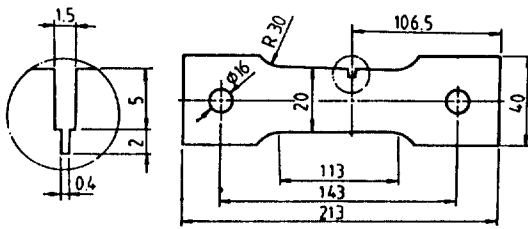


Fig. 1 Dimension of test specimen

용접부의 SCC 억제에 關한 試驗을 위해서¹³ 上述한 板材를 母材로 하고 이 위에 스테인레스 鋼 熔接용 熔接棒(直徑 1.5mm)을 이용하여 TIG 비이드 용접(용접 전류 75Amp, 入熱量 9.6kJ/cm)을 實施한 후, 용접열 영향부에 노치의 위치가 오도복하여 모재의 試驗片과 같은 形狀으로 製作하였다.

또한 試驗片의 表面은 사포 2000番까지로 研磨한 후, 아세톤으로 脫脂하고 試驗片 表面으로 부터의 Pitting에 依한 影響을 除去하기 위하여 노치 先端을 제외한 試驗片 全 表面을 투명한 耐熱에폭시 樹

脂로 被覆하여 絶緣시켰다.

2.2 實驗裝置 및 實驗方法

本 實驗에 使用한 SCC 試驗機는 自作한 變位 一定 型式의 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 고정된 Load Cell을 거쳐 Digital Strain Indicator에 依해 測定하였다.

腐蝕 環境은 42%의 비등 염화 마그네슘 용액(溫度: $143 \pm 2^\circ\text{C}$)이며, 증발로 인한 溶液 濃度의 變化를 防止하기 위해 容器 上部에 응축기(Condenser)를 설치하여 腐蝕 溶液의 濃度를 一定하게 유지하였다.

SCC 傳播길이는 以上과 같은 溶液속에서 試驗片을 一定 時間 沈漬, 負荷한 後 10배의 擴大境으로 測定하여 初期 應力強度係數(initial stress in-

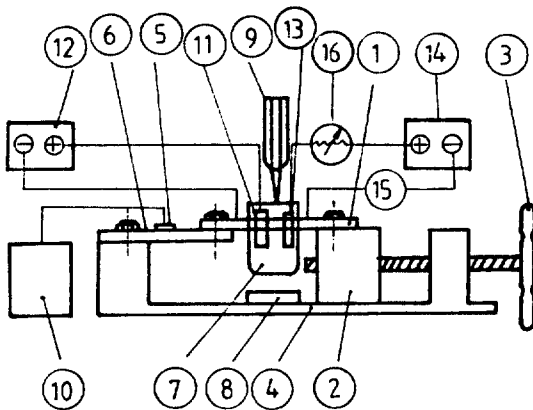
tensity factor) K_{II} 값에 따른 균열 發生 및 傳播 舉動을 조사하였다.

그리고 電氣防蝕은 60V, D.C. 3A의 定電壓裝置 및 Pb-Ag 不溶性 陽極을 利用하여 Fig. 2와 같이 그 回路를 配線하였다.

初期應力強度係數 K_{II} 값으로 負荷와 동시에 通電하여 가변저항기로 저항을 調節하면서, Electronic Multimeter(直流人力抵抗: $10M\Omega$)로 防蝕電流密度를 測定하였다.

이러한 方法으로 모재 및 용접열 영향부에 있어서의 各種 負荷 條件과 防蝕電流密度에 따른 SCC 發生 및 傳播 舉動을 연속적으로 觀察 調査하였다.

以上の 實驗을 통해 비등 염화 마그네슘 용액 中에서의 오오스테나이트系 鋼材의 모재 및 용접열 영향부에 있어서의 各種 負荷 條件에 따른 限界 防蝕電流密度를 究明하였다.



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
12. Potentiometer
13. Pb-Ag insoluble source
15. Ampere meter
16. Rheostats

Fig. 2 Schematic diagram of test apparatus

3. 實驗結果 및 考察

3.1 모재에 있어서의 防蝕電流密度에 따른 SCC 억제 特性

Fig. 3은 SUS 304 스테인레스 鋼의 母材에 대해 비등 염화 마그네슘 용액中에서 初期 応力強度係數 $K_{II} = 220 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ 으로 一定히 負荷하고 無防蝕과 防蝕電流密度를 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 부터 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 變化시켜 가면서 防蝕電流密度에 따른 SCC 發生 및 傳播 特性을 整理하여 보인 것이다.

여기서, 負荷狀態에 따른 初期 応力強度係數 K_{II} 값은 다음 式에 依해 求하였다^{13, 14}.

$$K_{II} = Y \sigma \sqrt{a} \dots\dots\dots 1)$$

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

σ : 負荷應力 a: 노치길이, w: 板幅

Fig. 3의 結果에 依하면, 防蝕電流密度가 增加해 감에 따라 균열 發生까지의 潛伏期間은 현저히 길어지며 균열 發生後 傳播速度 또한 매우 緩慢하게 되고 있음을 알 수 있다.

특히 防蝕電流密度를 $10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 했을 경우는 試驗時間 5500분 까지도 노치 先端에서 균열이 發生되지 않고 있음을 보이고 있다.

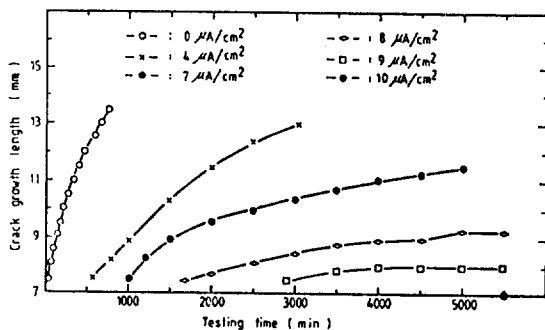


Fig. 3 Crack growth length Vs. Testing time at various current density of cathodic protection. ($K_{II} = 220 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$)

Fig. 4는 初期 応力強度係數 K_{II} 값의 變化에 따른 노치 先端에서 균열 發生까지의 潛伏期間을 防蝕電流密度 變化에 대해 表示한 것이다. 이에 依하면 一定한 初期 応力強度係數로 負荷한 條件에서는 一定한 限界值 以上の 防蝕電流密度를 부가하면 潛伏期間이 매우 급격하게 增加하여 本 試驗時間인 5500분 以內에서는 균열 發生이 完全히 억제되는 現象을 보이고 있다.

또한 이와 같이 균열이 完全히 억제되는 限界 防蝕電流密度值는 初期 応力強度係數 K_{II} 값에 따라 거의 線形的으로 增加해 가고 있음을 알 수 있다.

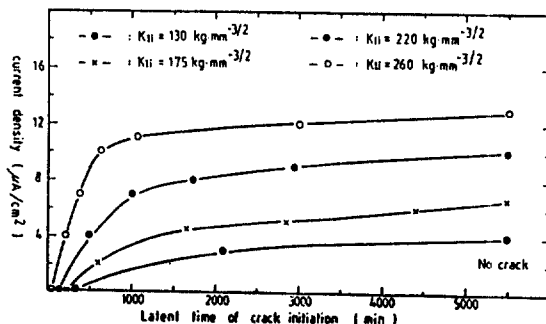


Fig. 4 Current density of cathodic protection Vs. Latent time of crack initiation at various K_{II} value.

Fig. 5는 防蝕電流密度를 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 一定하게 하여 初期 応力強度係數 K_{II} 값에 따라 노치 先端에서 균열 發生까지의 潛伏期間이 如何히 變化하는 가를 보인 것이다. 이 結果는 一定 防蝕電流密度를 부가한 條件에서 SCC 發生이 完全히 억제되는 限界 初期 応力強度係數 값이 存在함을 보이고 있다.

陰極防蝕 條件에서 發生 傳播된 破面의 微小的 破面을 觀察한 結果를 Photo. 1에 보인다. Photo. 1은 初期 応力強度係數 $K_{II} = 175 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ 인 條件에서 $6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 의 防蝕電流密度를 부가하였을 때 나타난 SCC 破面을 走査型 電子현미경으로 觀察한 結果이다. 이것은 이와같은 防蝕 條件下에서도 完全한 結晶粒界 破面 樣相을 보이고 있음을 알 수 있다.

또한 結晶粒界 주위에 多量의 微細균열이 觀察되나 이러한 微細균열이 主균열과 合致되어 SCC 균

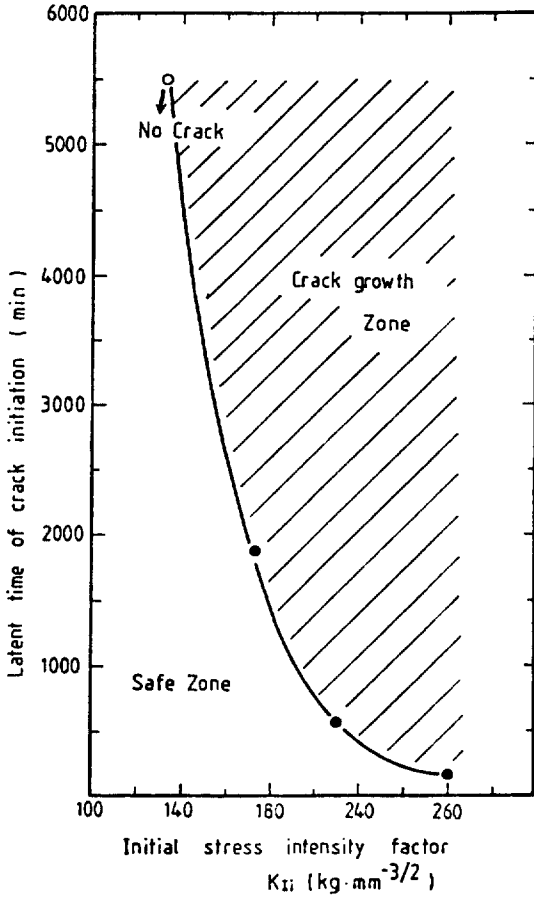


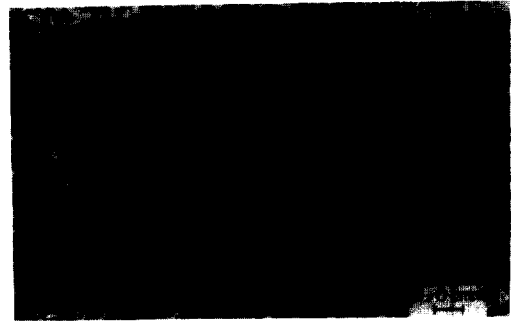
Fig. 5 Latent time of crack initiation Vs. various initial K_{II} value at current density.

열 進展이 이루어 지는 것으로 思料된다.

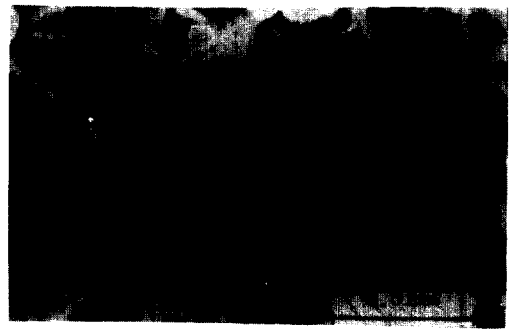
그러나 陰極電流密度를 上昇시키면 陰極分極이 增加되고 腐蝕은 停止됨으로서 이러한 微細의 균열의 發生이 방지되기 때문에 SCC 억제가 일어나는 것으로 考察된다.

3.2 용접부에 있어서의 防蝕電流密度에 따른 SCC 억제 特性

Fig. 6은 모재와 용접열 영향부에 대해 本 試驗時間 以內에서 SCC가 完全히 억제되는 限界 防蝕電流密度를 各種 初期 応力強度係數 K_{II} 값에 대해 表示한 것이다. 여기서 용접부는 용착금속, 용접열 영향부 및 모재가 서로 連接되어 있으나 前報



(A) Magnification ; 600



(B) Magnification : 100

Photo. 1 Scanning electron micrograph of SCC in base metal ($K_{II} = 175 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-3/2}$, current density of cathodic protection = $6.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.)

에서 SCC 감수성은 용접열 영향부가 가장 크고 모재부에서 가장 작은 것으로 나타났기 때문에 이 두 부분만의 SCC 억제 特性을 비교하였다.

여기서 용접열 영향부 및 모재 共히 初期 応力強度係數 K_{II} 값이 增加함에 따라 限界 防蝕電流密度 값은 直線的으로 增加해 가고 있다.

또한 같은 負緯 條件에서는 용접열 영향부가 모재에 비해 더 높은 限界 防蝕電流密度를 必要로 함을 알 수 있다.

以上の 두 部分에서 初期 応力強度係數 $K_{II}(\text{kg}\cdot\text{mm}^{-3/2})$ 값과 限界 防蝕電流密度 $i(\mu\text{A}/\text{cm}^2)$ 와의 關係를 數式으로 나타내면 다음과 같다.

모재에 있어서는

$$i = 0.0689K_{ii} - 5.0238 \dots (2)$$

용접열 영향부에서는

$$i = 0.0724K_{ii} - 4.8353 \dots (3)$$

以上과 같이 모재와 용접열 영향부의 限界 防蝕 電流密度에 差異가 나타나는 것은 이 두 部分의 機械的 및 電氣化學的 特性的 相違에 起因되는 것으로 思料된다.

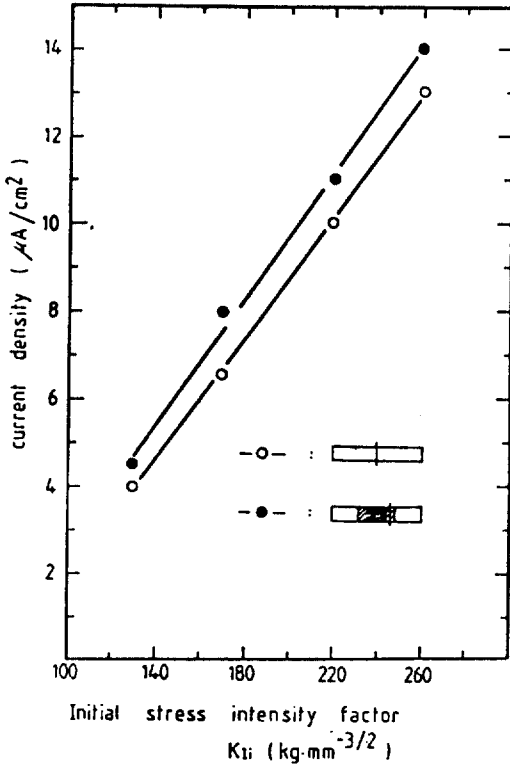


Fig. 6 Critical current density of cathodic protection Vs. K_{ii} value based on testing time of 5500 min.

즉 용접부의 硬度 變化 및 自然電位 變化를 調査 한 結果는 Fig. 7과 같이 나타났다.

硬度 變化는 一般 炭素鋼 용접부와는 달리 용접 열 영향부가 모재와 용착금속부에 비해 軟化 되어 있는 結果를 보이고 있다. 이것은 SUS 304 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材는 變態點이 없으므로 용접열 사이클로 인한 變態組織은 기대할 수 없으

나 모재가 塑性加工되어 있으므로 熔接時의 열영향을 받아 일어나는 再結晶 現象으로 因해 용접열 영향부가 軟化되는 것으로 思料된다¹². 따라서 용접열 영향부는 一定한 負荷條件에서 他部分에 비해 塑性 變形을 쉽게하고 이러한 塑性變形은 스테인레스 鋼材의 不動態 皮膜의 빠른 破壞를 초래함과 동시에 皮膜의 破壞面積을 크게 함으로써 腐蝕反應을 促進하여¹⁵ SCC 發生 및 傳播 감수성을 크게 한다.

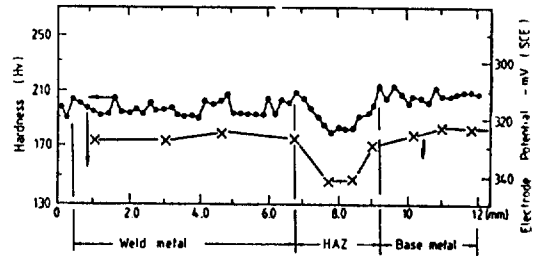


Fig. 7 Vickers hardness and Electrode potential on the weld zone (Solution; 35% MgCl₂, 89°C)

또한 용접열 영향부에서는 용접열 사이클로 因해 銳敏化 現象이 초래되어 (FeCr)₂₃C₆ 形態의 炭化物이 結晶粒界에 析出됨으로서 粒界부근의 Cr 결핍층을 가져오게 된다^{16, 17}. 이 때문에 스테인레스 鋼材 特性인 不動態 皮膜의 形成이 용접열 영향부의 結晶粒界 부분에서는 더욱 어려워져서 自然電位는 낮아지는 結果를 나타내는 것으로 생각된다.

以上의 두 가지 효과가 중첩됨으로써 용접열 영향부의 SCC 發生 및 傳播감수성은 모재에 비해 增大되고 이 結果 모재에 비해 용접열 영향부가 陰極分極 시키는데 필요한 防蝕電流密度를 더욱 높게 하여야만 SCC를 억제할 수 있다.

4. 結 論

SUS 304 오오스테나이트系 스테인레스 鋼材를 試驗材로 하여 이 鋼材의 모재 및 용접열 영향부에 대해 비등 염화 마그네슘 溶液中에서의 SCC 억제를 위한 방법으로서 電氣防蝕法을 실시하여 負荷條件에 따른 限界 防蝕電流密度를 究明하였다.

중요한 結果를 要約하면 다음과 같다

1) 防蝕電流密度를 크게하면 SCC 發生이 억제되는 限界 初期應力強度係數 K_{II} SCC 값은 向上된다.

2) 비등 염화 마그네슘 溶液中에서 SUS 304 스테인레스 鋼材의 母材와 용접열 영향부에 있어서 S C C 를 억제할 수 있는 防蝕電流密度 $i(\mu A/cm^2)$ 값은 初期 應力強度係數 $K_{II}(kg \cdot mm^{-3/2})$ 값에 따라서 각각 다음과 같이 나타났다.

모재에 있어서는,

$$i = 0.0689K_{II} - 5.0238$$

용접열 영향부에 있어서는,

$$i = 0.0724K_{II} - 4.8353$$

3) 비등 염화 마그네슘 溶液中에서 SUS 304 스테인레스 鋼材의 限界防蝕電流密度 以下에서 發生하는 SCC 는 典型的인 結晶粒界 破壞의 樣相을 보이고 있다.

參 考 文 獻

- 1) 駒井謙治郎：腐食疲労研究の現状と展望，日本鉄と鋼，Vol. 61, No. 7, p. 8, (1983)
- 2) 渡辺正記，問井喜彦，四上万里之，川方久敬：繰返し荷重下におけるステンレス鋼およびその溶接継手の応力腐蝕割れに関する研究(第1報)日本溶接学会誌，Vol. 39 No. 6, p. 10 (1970)
- 3) 藤咲衛，山本膝美：ステンレス鋼溶接部の代表的腐食事例について，日本溶接学会誌，Vol. 3. No 1, p. 218, 219 (1985)
- 4) A. J. Bursle, E. N. Pugh : An Evaluat of Current Modes for the Propagation of Stress Corrosion Cracking, The Metallurgical Society of AIME, p. 33 (1983)
- 5) 大谷南海男：き裂先端における応力と腐食の相互作用, Proceeding of the 23th Japan National Symposium on Strength fracture and fatigue 日本材料強度学会, p. 17 (1978)
- 6) K. Takashima, N. W. Ringshall, Y. Higo, T. Obinata, T. Nakamura, and S. Nunomura, The Effect of Martensite of Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steel, Fracture Research, Vol. 2, p. 981, (1981)
- 7) 川久保隆，菱田護：丁積分による高温水中の応力腐食割れ伝播速度の解析，日本防食技術，Vol. 31, No. 1 p. 19 (1982)
- 8) 問井喜彦，材田雅人，福嶋寿文：オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその溶接継手における応力腐食割れ伝播特性の破壊力学的評価に関する研究，日本溶接学会誌，Vol. 48, No. 5, p. 84, (1979)
- 9) 幡野佐一：工業材料便覧，日刊工業新聞社，p. 478, (1983)
- 10) 田大熙：腐蝕과 防蝕，海事圖書出版部(理論編) p. 125 (1975)
- 11) 林祐助，金永植：스테인레스鋼板의 응력부식균열 伝播機構에 관한 研究，韓國船用機關學會誌 Vol. 9, No. 1, p. 11 (1985)
- 12) 金永植，林祐助：SUS 304 鋼溶接部の SCC 特性에 관한 研究，大韓機械學會誌，Vol. 8, No. 6, p. 569~575 (1984)
- 13) 石田誠：き裂の弾性解析と応力拡大係數，培風館，p. 177 (1972)
- 14) 向井喜彦，材田雅人：オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその溶接継手における応力腐食割れ伝播特性の破壊力学的評価に関する研究(第2報)，日本溶接学会誌，Vol. 48, No. 2, p. 64, (1979)
- 15) 大谷南海男：金屬の塑性と腐食反応，産業図書，p. 88 (1977)
- 16) M. G. Fontana, N. D. Green : Corrosion Engineering, McGraw-Hill Book, p. 58~60 (1978)
- 17) 藤田輝夫：ステンレス鋼の熱処理，日刊工業新聞社，p. 120 (1981)