

## 끓는 마그네슘 클로라이드 수용액중에서 304 스테인레스강의 입계 및 입내 응력부식 파괴에 관한 연구

성 희준 · 조 동물 · 박 동환 · 김 홍식  
 울산대학교

### A Study on IGSCC and TGSCC of 304 Stainless Steel in Boiling $MgCl_2$ Solution

H. J. Sung, D. Y. Cho, H. S. Park and H. S. Kim  
 Korea Wollsan University

The influence of strain rate (from  $4 \times 10^{-5}$  /sec to  $6 \times 10^{-8}$  /sec) and metallurgical factors on the stress corrosion cracking susceptibilities of AISI304 stainless steel in boiling  $MgCl_2$  solution was investigated using slow strain rate tensile testing technique. TGSCC was predominant when the specimens were tested at low strain rate, high temperature and sensitized condition, while IGSCC was predominant at high strain rate, low temperature and solution annealed condition. The number of propagating cracks at the surface of specimen were increased with the increase of strain rate, resulting the increase of fracture strain with the increase of tensile testing strain rate.

#### 1. 서 론

염소이온이 함유된 환경에서 304 스테인레스강 (304 SS)은 입내파괴(TGSCC)를 자주 일으키고 예민화된 304SS은 순수 또는 Polythionic acid 환경에서 입계파괴(IGSCC)를 자주 일으킨다는 것은 잘 알려진 사실이다.<sup>1, 2)</sup> 응력부식의 응력원은 여러가지가 있겠으나 그중에서도 특히 용접부 응고수축으로 인한 용접잔류응력이 주요 응력원이고 예민화는 용접 열영향으로 인한 결정입계 주위의 Cr함유량 감소현상이다.

예민화된 304SS은 순수 또는 polythionic acid 환경에서 Cr함유량이 적은 결정입계가 국부적으로 양극용해(anodic dissolution)되어 입계파괴(IGSCC)

를 일으킨다는 것은 비교적 합리적 논리처럼 여겨지고 많은 실험에 의하여 입계파괴됨이 확인되었다.

그러나 304SS의 chloride cracking은 양극용해<sup>8-11)</sup>에 의하여 SCC가 일어난다는 이론과 수소취성(HE)<sup>12, 13)</sup>에 의하여 파괴가 일어난다는 이론이 서로 대립 보완관계가 있다. C.L.Briant<sup>14)</sup>는 수소취성 파괴거동을 좀더 명백하게 알아보기 위하여 수소가스 안에서 예민화된 304SS을 인장 파괴하여 파면을 관찰한 결과 파괴는 예상과는 달리 입계에 따라 일어났다. 한편 W.A.Baselack<sup>15)</sup>는 끓는  $MgCl_2$  용액에서 304SS를 저속인장 실험(SSRT)을 한 결과 변형속도가 비교적 빠르면 입계파괴(IGSCC)를 일으키고 변형속도가 비교적 느리면 입내파괴(TGSCC)를 일으킨다는 사실을 관찰하였다.

T. Nakayama와 M. Takano<sup>16-18)</sup>는 수소취성은 산성용액에서 높은 부하응력이 작용할 때 변형유기 변태된  $\epsilon$ -마르텐사이트를 따라 일어났음을 투과전자 현미경으로 확인하였으나 부하응력이 낮을 때에는 양극 용해에 의하여 SCC가 일어났다.  $MgCl_2$ ,  $NaCl$ 등의 환경에서는  $\epsilon$ -martensite는 관찰되었으나 SCC는 양극용해(slip-dissolution repassivation)에 의하여 전파하였다.

이상과 같이 파괴기구와 파면의 형태등이 실험환경과 부하응력, 변형속도등에 따라 변화하므로 스테인레스강의 응력부식 이론을 정립하기 전에 우선 실험조건에 따라 파면 형태가 어떻게 변화 하는가를 합리적으로 파악해야할 필요가 있다. 따라서 본 실험에서는 304SS를 용체와처리, 예민화처리 등의 열처리에 따라 응력부식 감수성과 파면 형태를 저속 인장실험(SSRT) 방법으로 확인하고 동시에 용접된 304SS의 응력부식 실험도 수행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2-1 시편제작

본실험에 사용한 304 스테인레스 강봉과 강판 및 용접봉의 화학성분은 표2-1과 같으며 스테인레스 강봉은 시편제작 편의상 용체화 열처리 및 예민화 열처리 인장시편을 만드는데 사용하였고, 스테인레스 강판은 S-308-16N 용접봉으로 수동용접하여 용접부 응력부식 시험용 인장시편을 만드는데 사용하였다. 응력부식 시험용 인장시편의 크기는 직경 4mm, 게이지의 길이 25mm로 하였다.

Table 2-1 Chemical Composition of Material

Material	wt. %							
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
304 Stainless Steel Bar	0.08	0.41	1.68	0.03	0.019	8.35	18.4	Bal.
304 Stainless Steel Plate	0.07	0.41	1.13	0.02	0.006	8.30	18.4	Bal.
S 308 16N Welding Rod	0.06	0.26	1.65	0.02	0.008	10.00	20.2	Bal.

용체화 열처리 시편은 304 스테인레스 강을 1050°C에 1시간 가열한 후 수냉 하므로서 석출된 탄화물을 기지에 용해하여 준비하였고 예민화 열처리 시편은 용체화 처리한 시료를 다시 650°C에 24시간 가열한 후 수냉하여 탄화물을 입계에 석출 하므로서 준비하였다.

### 2-2 응력부식 실험

직경 4mm, 게이지 길이 25mm인 인장시편을  $MgCl_2$  수용액에서 저속인장 변형시험(SSRT)하드로서 응력부식 감수성을 측정하였고 그 파면을 주사 전자현미경(SEM)으로 관찰하였다. 부식시험 온도는 140°C와 160°C로 하였고 저속변형 속도는  $4 \times 10^{-5}/sec - 6 \times 10^{-8}/sec$ 범위로 인장변형 하였으며 저속 인장변형 응력부식 시험장치는 Fig. 2-1에 보인바와 같다.

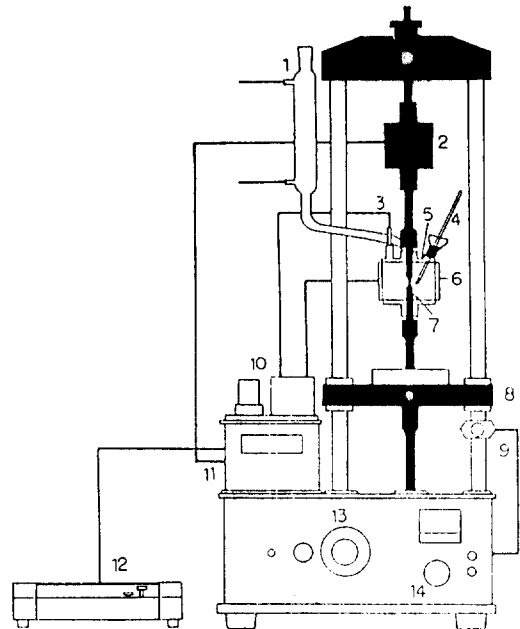


Fig. 2-1 Schematic diagram of slow strain rate stress corrosion testing system.

1. Condenser 2. Load Cell 3. Thermocouple 4. Thermometer 5. Corrosion Cell 6. Heating Tape 7. Specimen 8. Cross Head 9. Stopper 10. Temperature Cont. 11. Load Cell Amplifier 12. Recorder 13. Gear changer 14. Speed cont

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 대기중 저속인장변형 실험

가공(As Received)이나 열처리 상태(용체화 처리 및 민화 처리)가 서로 다른 304 스테인레스 강봉의 저속인장 변형( $4 \times 10^{-5}/\text{sec}$ ) 거동들은 Fig. 3-1에 보였다. 인장강도는 가공이나 열처리 상태에 무관하게  $65\text{kg}/\text{mm}^2$ 으로서 동일한 값을 갖고 항복강도는 가공한 상태(약  $40\text{kg}/\text{mm}^2$ )가 열처리한 상태(약  $30\text{kg}/\text{mm}^2$ )보다 약간 높으며 파괴신율은 가공한 상태(약 56%)가 열처리한 상태(약 64%)보다 약간 낮다는 것을 그림 3-1로부터 알 수 있다. 이것은 가공한 상태의 내부 에너지가 열처리한 상태보다 높기때문에 일어나는 지극히 당연한 현상이라 하겠다. 또한 저속 인장변형속도( $4 \times 10^{-5}/\text{sec} - 10^{-7}/\text{sec}$ 범위)는 304스테인레스 강봉의 인장변형 거동에 큰 영향을 주지 않는다는 사실도 확인하였다.

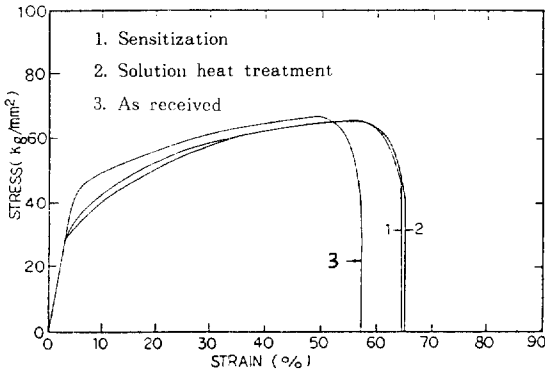


Fig. 3-1 Stress-strain curves of solution heat treated and sensitized 304 stainless steel at strain rate  $4.0 \times 10^{-5}$  in air

3-2. 용체와 처리한 304스테인레스 강봉의 응력부식 실험

끓는 온도가  $140^\circ\text{C}$ 와  $160^\circ\text{C}$ 가 되도록  $\text{MgCl}_2$  수용액의 농도를 달리하여 응력부식 실험을 수행하였고, 각 온도에서 변형속도에 따라 변형율/응력관계가

어떻게 변화하는가를 측정하였으며 파손면의 형태를 주사전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰 하였다.

3-2-1  $160^\circ\text{C}$   $\text{MgCl}_2$  수용액중 응력부식 실험

용체화 처리한 304 스테인리스 강봉을  $160^\circ\text{C}$   $\text{MgCl}_2$ 수용액에서 변형속도를 달리하여 인장파괴한 응력/변형율 곡선들은 Fig. 3-2에 보였다. 이 곡선들의 최대 인장강도는  $17-26\text{kg}/\text{mm}^2$ 으로서 대기중에서 인장변형한 304스테인레스강 봉의 항복강도( $30\text{kg}/\text{mm}^2$ )보다 낮은 값을 보이고 있으나 파괴가 진행함에 따라 유효 단면적이 급히 줄어들기 때문에 균열첨단(crack-tip)에 작용한 집중 응력은 304 스테인레스강의 항복응력 보다 크다고 보아야 할 것이다. 파괴변형율(fracture strain)은 2-15%로서 대기중 304스테인레스강봉의 파괴변형율 64%보다 훨씬 작으며 변형 속도가 증가할수록 파괴변형율도 증가하는 경향을 보였다. 인장변형 속도에 따른 파면 형태의 변화를 Fig. 3-3에 보였다. 인장변형 속도가 비교적 빠른 경우 ( $4 \times 10^{-5}/\text{sec}$ )에는 입계파괴(IGSCC)를 일으켰고 인장변형 속도가 비교적 느린 경우 ( $3 \times 10^{-7}/\text{sec}$ )에는 입계파괴(IGSCC)와 입내파괴(TGSCC)가 혼합된 응력부식 파괴(Mixed SCC)를 일으켰다. 이때 인장변형 속도가 증가하면 입계파괴의 비율이 증가하였다.

3-2-2  $140^\circ\text{C}$   $\text{MgCl}_2$  수용액중 응력부식 실험

$140^\circ\text{C}$   $\text{MgCl}_2$  수용액에서 304 스테인레스 강봉을

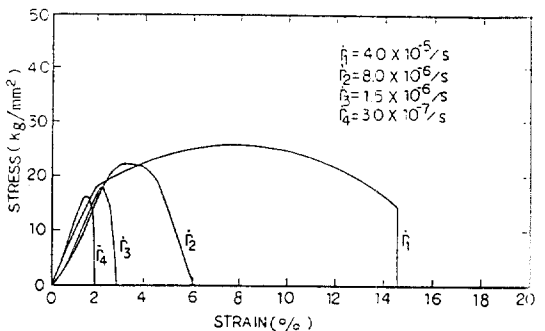


Fig. 3-2 Stress-strain curves of solution heat treated 304 stainless steel in  $\text{MgCl}_2$  at  $160^\circ\text{C}$ , with various strain rate.

인장 파괴한 응력/변형률 관계는 160°C MgCl<sub>2</sub> 수용액에서 실험한 결과 (Fig. 3-2)와 유사하였다. 그러나 판면형태는 Fig. 3-4에 보인바와 같이 변형속도에 무관하게 모두 입계파괴(IGSCC)를 보였다.

3-3 예민화 처리한 304스테인레스강의 응력부식

160°C MgCl<sub>2</sub> 수용액 중에서 예민화 처리한 304 스테인레스 강봉을 변형속도를 달리하여 인장파괴한 응력/변형률 곡선을 Fig. 3-5에 보였다. 이들 곡

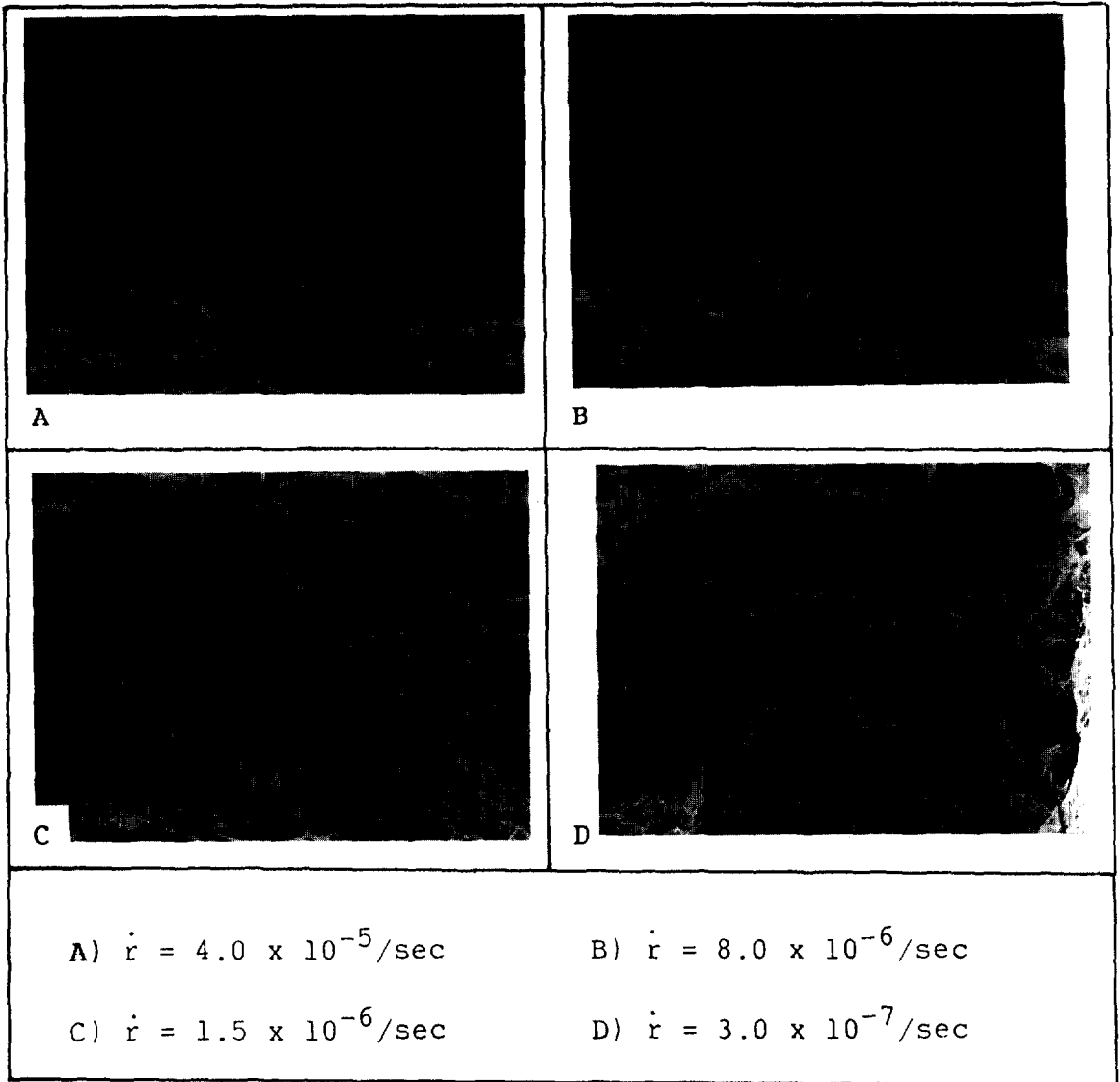


Fig. 3-3 Scanning electron micrographs showing the SCC fracture surfaces of solution heat treated 304 stainless steel in MgCl<sub>2</sub> solution at 160°C under various strain rate.

선들의 최대 인장강도는 ( $17 \sim 30 \text{kg/mm}^2$ )으로서 예민화 처리한 304스테인레스강 봉을 대기중에서 인장하였을 때 측정된 항복강도( $30 \text{kg/mm}^2$ )보다 낮은 인장응력이다. 이들 곡선들의 인장강도나 파괴 변형율의 크기 및 곡선의 형태가 용체화 처리한 304

스테인레스강을 응력부식 시켰을때 얻어진 곡선(Fig. 3-2)과 매우 유사하다. 파괴 변형율은 변형속도가 증가할수록 증가하였으며 파면의 형태는 Fig. 3-6에 보인바와 같이 변형속도에 무관하게 입내파괴(TGSCC)이었다.

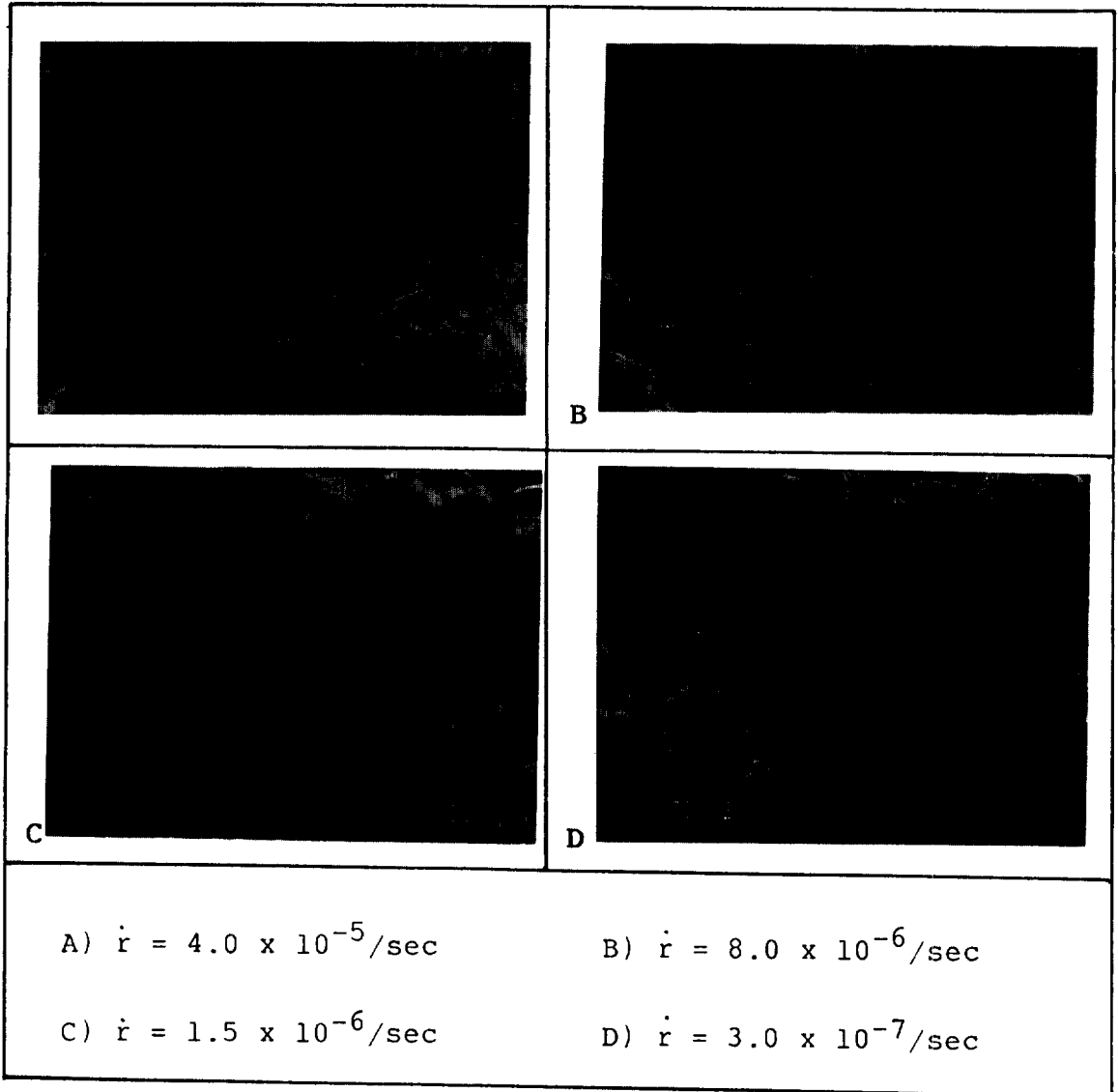


Fig. 3-4 Scanning electron micrographs showing the SCC fracture surfaces of solution heat treated 304 stainless steel in  $\text{MgCl}_2$  solution at  $140^\circ\text{C}$  under various strain rate.

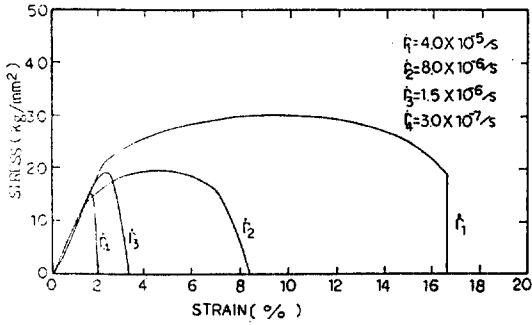


Fig. 3-5 Stress-strain curves of sensitized 304 stainless steel in  $MgCl_2$  at  $160^\circ C$ , with various strain rate

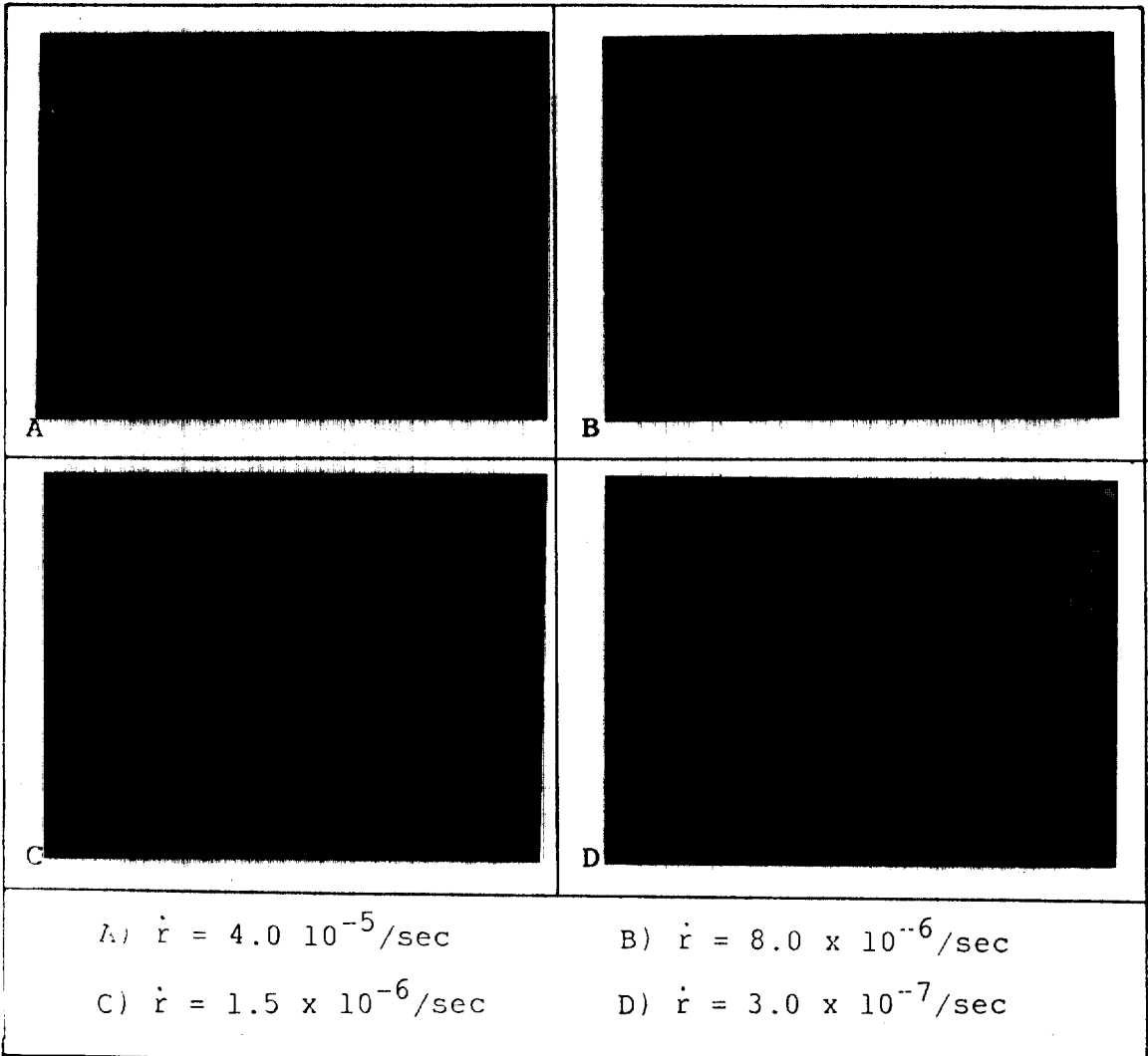


Fig. 3-6 Scanning electron micrographs showing the SCC fracture surfaces of sensitized 304 stainless steel in  $MgCl_2$  solution at  $160^\circ C$  under various strain rate.

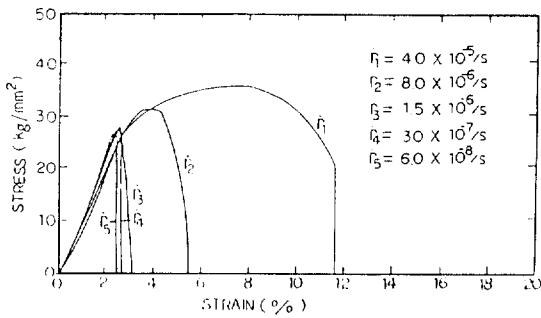
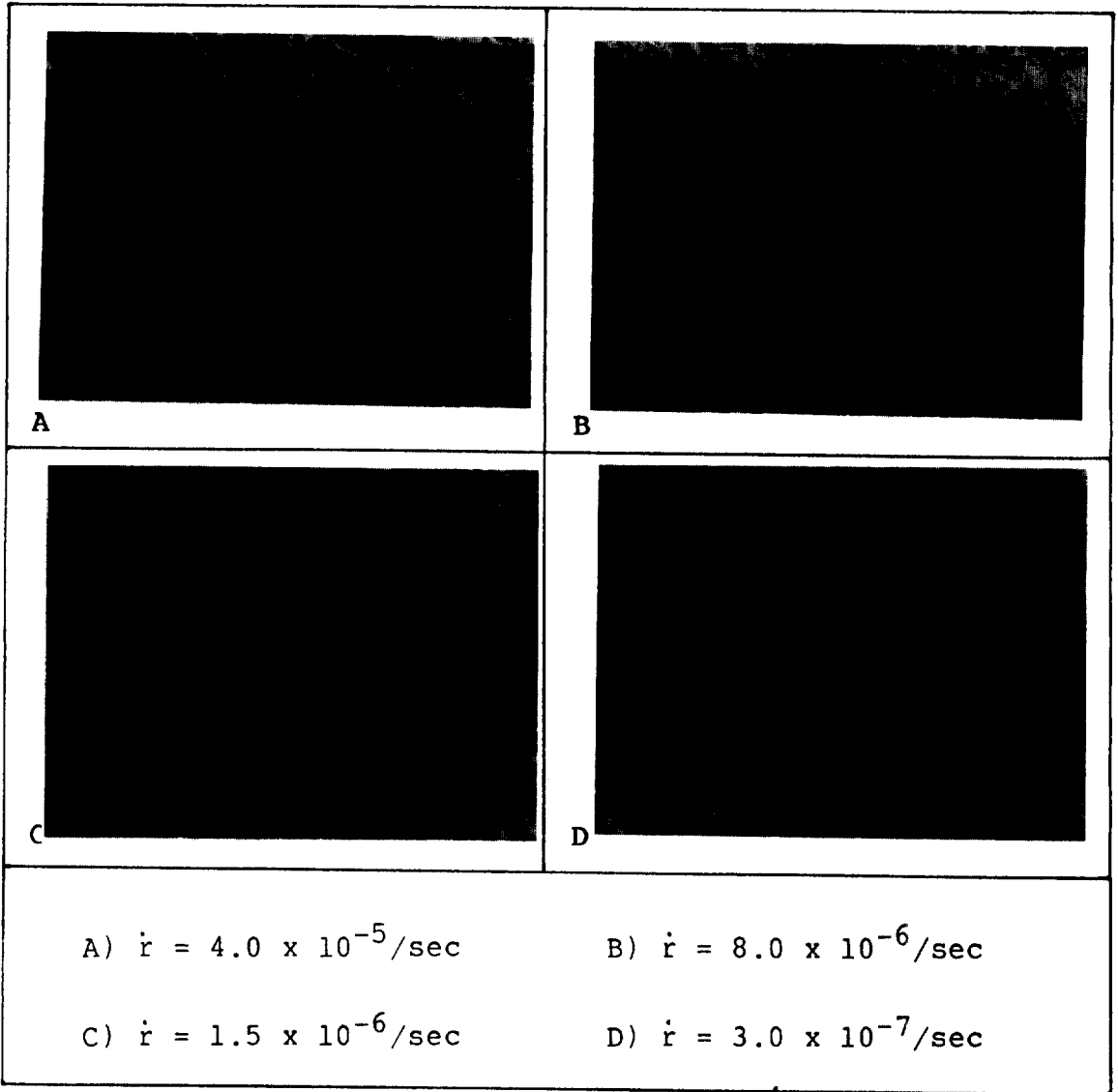


Fig. 3-7 Scanning electron micrographs showing the SCC fracture surfaces of sensitized 304 stainless steel in MgCl<sub>2</sub> solution at 140°C under various strain rate.

Fig. 3-8 Stress-strain curves of slow strain rate stress corrosion test of 304 stainless steel (welded : SMAW) in MgCl<sub>2</sub> at 160°C

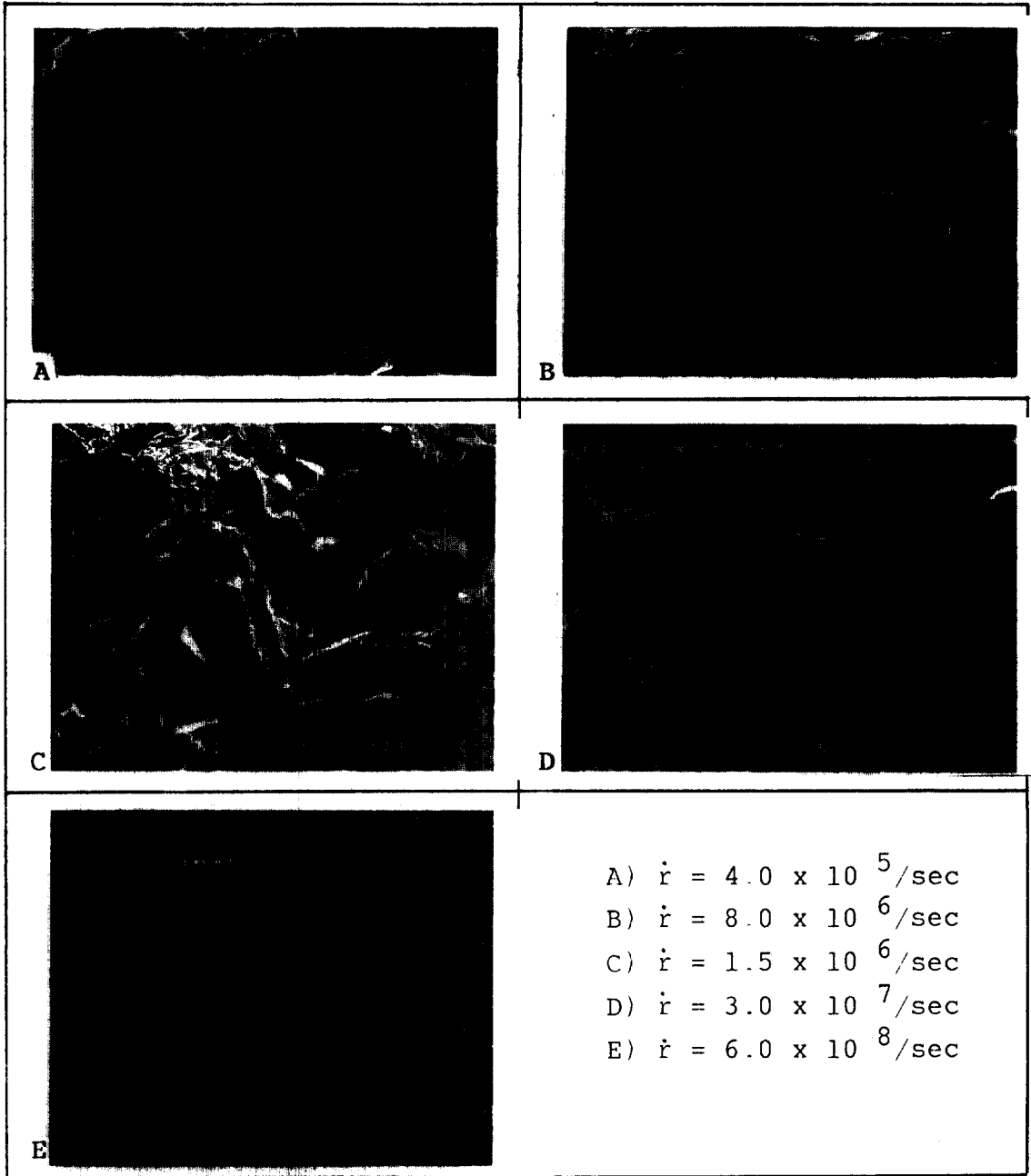


Fig. 3-9 Scanning electron micrographs showing the SCC fracture surfaces of welded 304 stainless steel plate in MgCl<sub>2</sub> solution at 160°C under various strain rate.



에민화 처리한 304스테인레스강봉을 140°C MgCl<sub>2</sub> 수용액 중에서 인장파괴 하였을 때 파면의 형태는 160°C 경우와는 달리 Fig. 3-7에 보인바와 같이 변형속도가 느린 경우 ( $3 \times 10^{-7}/\text{sec}$ )에는 입내파괴(TGSCC)를 하였으나 변형속도가 증가함에 따라 입제파괴(IGSCC)의 비율이 증가한 혼합파괴(Mixed SCC)이었다.

**3-4 용접한 304스테인레스강관의 응력부식파괴**

용접한 304스테인레스강관의 응력부식 감수성을 알아보기 위하여 160°C MgCl<sub>2</sub>수용액에서 변형속도를 달리하여 저속인장시험( $6.0 \times 10^{-8}/\text{sec} - 4.0 \times 10^{-5}/\text{sec}$ )하였다.

Fig. 3-8에 보인바와 같이 변형율/응력 관계 곡선은 변형속도가 증가할수록 파괴변형율이 증가하였으며 이 경향은 열처리한 스테인레스강봉의 경우와 유사하였다. 응력부식 파괴는 용접부나 열영향부에서 일어나지 않고 모두 모재부에서 일어났으며 파면 형태는 Fig. 3-9에 보인바와 같이 인장변형속도가 느린 경우 ( $6 \times 10^{-8}/\text{sec}$ )에는 입내파괴(TGSCC)를 일으켰고 인장변형 속도가 증가함에 따라 입제파괴(IGSCC)로 천이 하였다.

용접하지 않은 304스테인레스강관의 응력부식 감수성과 비교하여 보기 위하여 동일한 조건에서 인장시험한 결과를 fig. 3-10과 Fig. 3-11에 보였다.

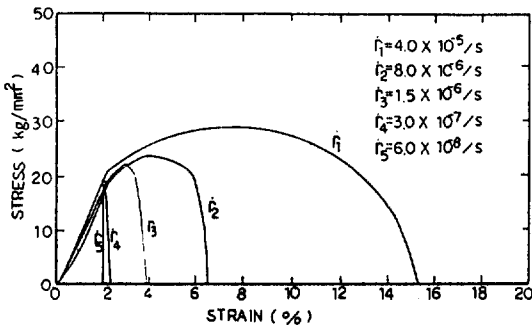


Fig. 3-10 Stress-strain curves versus strain rate of slow strain rate stress corrosion test of base metal in MgCl<sub>2</sub> at 160°C

파면 형태는 Fig. 3-11에 보인바와 같이 용접한 304스테인레스강관의 경우와 동일하게 변형속도가 증가함에 따라 입내파괴(TGSCC)에서 입제파괴(IGSCC)로 천이 하였고 변형율/응력 관계곡선도 용접한 304스테인레스강관의 경우와 유사하게 인장 변형속도가 감소할수록 응력부식 감수성이 커졌다. 다만 용접한 304스테인레스강관의 경우에 용접하지 않은 강관의 경우와 비교하여 파괴 변형율이 약간 작고 인장강도가 약간 큰 이유는 시편의 총게이지 길이 25mm중 용접부가 차지한 길이가 10mm에 상당하기 때문이다.

**3-5 인장변형속도와 파괴변형율과의 관계**

용체와 처리한 스테인레스강봉과 에민화 처리한 스테인레스강봉을 160°C MgCl<sub>2</sub> 수용액에서 응력부식 파괴한 결과로부터 인장변형속도와 파괴변형율의 상관 관계를 구하여 도시(plot)하면 Fig. 3-12와 같다. 이 그림으로부터 용체화 열처리한 경우와 에민화 열처리한 경우 모두 인장변형 속도가 증가하면 파괴 변형율이 증가하고 일정한 인장변형 속도에서 파괴 변형율은 두 경우가 거의 유사하다는 것도 알 수 있다.

응력부식 파괴된 시편의 표면을 저배율 현미경으로 관찰한 결과 Fig. 3-13에 보인바와 같이 인장변형 속도가 빠른 경우( $4 \times 10^{-5}/\text{sec}$ )에는 시편표면에 다수의 균열(Crack)이 성장하여 그들중의 하나가 최종 파괴에 이르렀고 인장변형 속도가 느린 경우 ( $3 \times 10^{-7}$ )에는 한개 또는 2개의 균열이 성장하여 그중 하나가 최종파괴에 이르렀다. 따라서 변형속도가 증가함에 따라 파괴 변형율이 증가하는 이유는 변형속도가 증가하면 시편 전체의 소성 변형량의 증가에 의한 파괴인성이 커진 것이 아니고 변형속도가 증가하면 어떤 특별한 이유에 의하여 시편표면에 다수의 균열이 성장 하므로서 Crack-Opening이 커지고 이 Opening이 파괴에 이르는 총 변형율을 증가 시키는 것이다.

응력부식파괴와 수소취성파괴에 있어서 인장변형

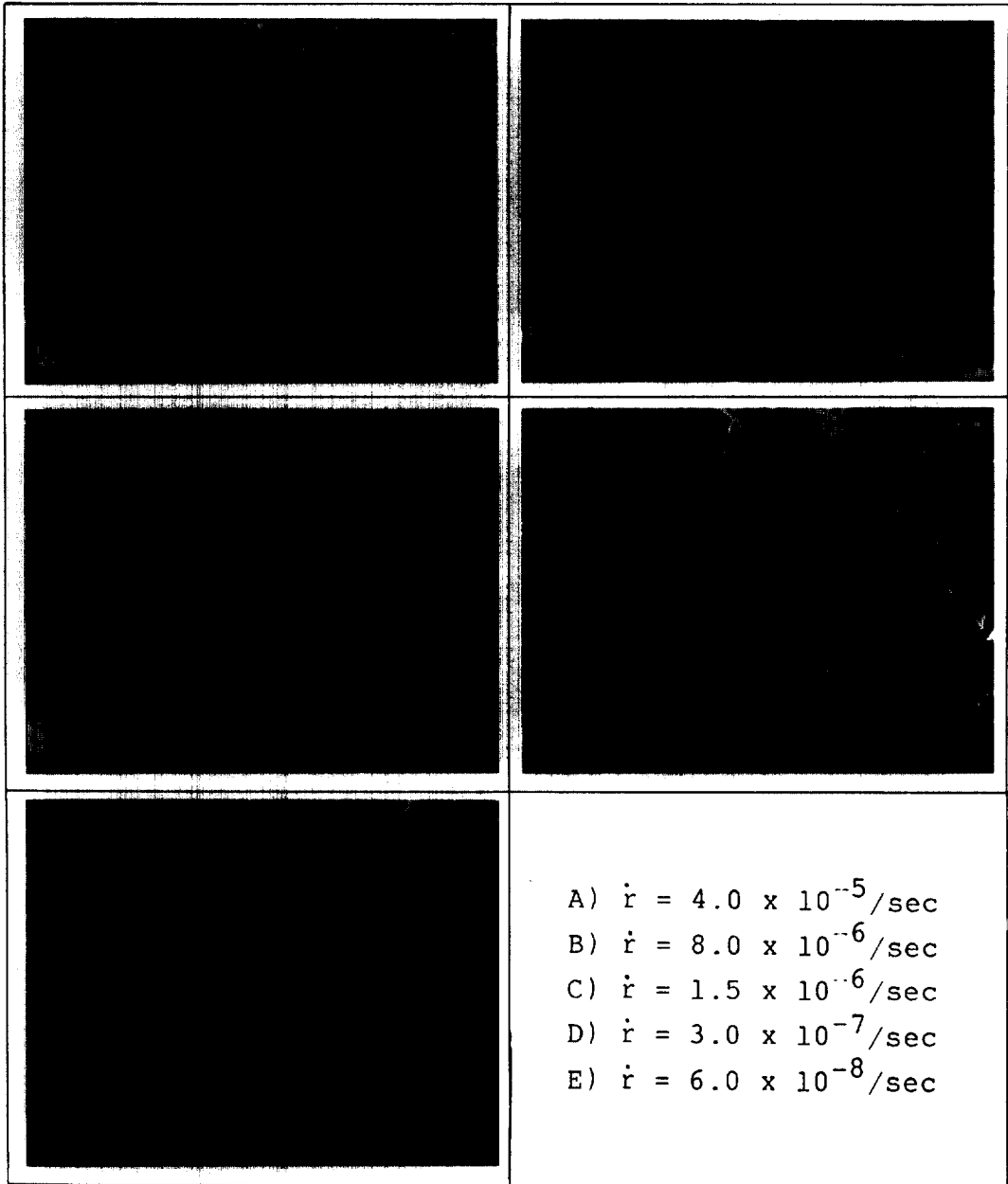


Fig. 3-11 Scanning electron micrographs showing the SCC fracture surfaces of as received 304 stainless steel plate in  $\text{MgCl}_2$  solution at  $160^\circ\text{C}$  under various strain rate.

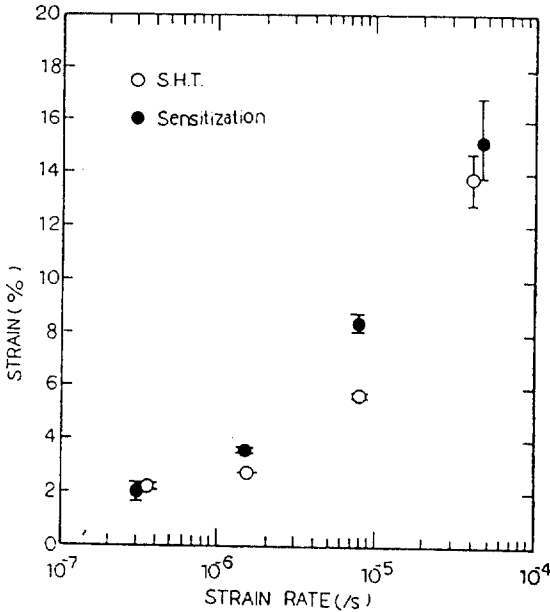
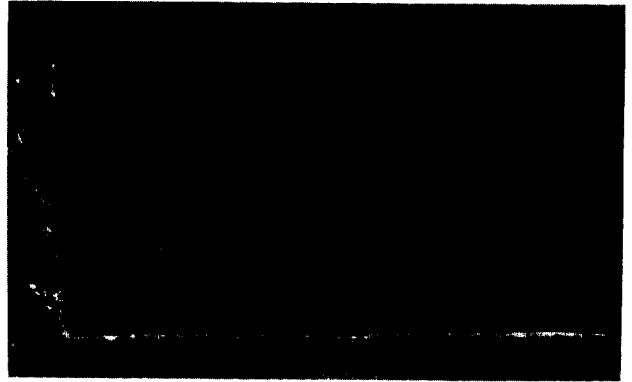


Fig. 3-12 Effect of strain rate on SCC of heat treated 304 stainless steel in  $MgCl_2$  solution at  $160^\circ C$

속도가 파괴변형율에 미치는 영향을 Fig. 3-14에 보였다.<sup>19)</sup> 인장변형 속도가 너무 느리면 부식반응에 의한 보호막(protective oxide film)형성이 수월하여 응력부식 파괴가 억제 되므로 3으로 표시한 바와 같이 파괴 변형율이 커진다. 인장변형 속도가 증가 하기 시작하면 파손된 산화막(oxide film)아래에 보호막(protective film)을 즉시 형성하지 못하므로 균열이 시편 내부로 침투하여 부식반응과 응력에 의한 응력부식 파손을 일으켜 2로 표시한 바와 같이 파괴변형율(fracture strain)이 최저가 된다. 그러나 인장변형 속도를 더욱 증가시켜 부식반응이 일어날 충분한 시간을 주지 않게 되면 재료는 기계적인 소성파단(mechanical plastic rupture)만을 일으키므로 1로 표시한 바와 같이 파괴변형율이 최대치에 도달한다.

이상과 같이 인장변형 속도가 느리면 재료는 부식반응이 추가되어 파괴에 이르고 인장변형 속도가 빨라지게 되면 재료는 주로 기계적 응력에 의하여



(a)



(b)

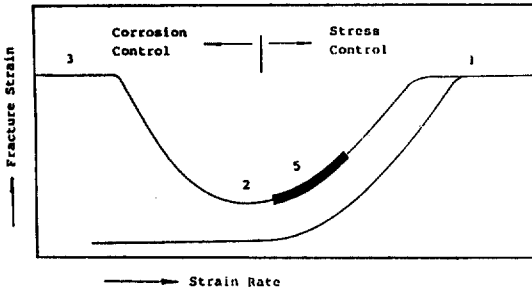
Fig. 3-13 Low magnification optical microscopic observation of the propagated SCC on the surface of heat treated 304 stainless steel :

(a)  $r=4.0 \times 10^{-5}/sec$ , (b)  $r=3.0 \times 10^{-7}/sec$

파괴에 도달하게 되며 적절한 인장변형 속도 범위에서 응력부식 파괴가 일어난다.

본 실험에 의한 실험결과와는 Fig. 3-14에 5로 표시한 범위와 같고 인장변형 속도가 가장 느린 경우( $3 \times 10^{-7}/sec$ )에 응력부식 파괴 변형율은 약 2% 이었고 인장변형 속도가 가장 빠른 경우( $4 \times 10^{-5}/sec$ )에 응력부식 파괴 변형율은 약 16%이었다. 또한 인장변형 속도가 증가하면 Fig. 3-13에 보인바와 같이 시편 표면에서 내부로 성장해 가는 균열의 수도 증가하였다.

이상과 같은 논리와 실험시 관찰로부터 인장변형



1. Mechanical Fracture(Plastic Rupture)
2. Stress Corrosion Cracking(SCC)Region
3. Protective Film Formation
4. Hydrogen Embrittlement
5. Experimental Results at Present Study

Fig. 3-14 Schematic presentation of the effects of strain rate on SCC and hydrogen embrittlement (Ref. 19)

속도를 증가시키면 파괴 변형율이 증가하는 현상을 아래와 같이 설명할 수 있다. 즉 인장변형 속도를 증가시키면 상대적으로 부식반응에 필요한 시간이 충분치 못하여 균열첨단(Crack-tip)의 가공경화(Strain Hardening)부위를 부식반응에 의하여 용해하기 전에 응력부식 파괴 강도가 더 낮은 시편 표면에 발생한 다수의 다른 균열(Crack)을 성장 시키게 되므로 시편 표면에서 내부로 성장해가는 균열의 수가 증가하게 된다. 따라서 시편표면에서 내부로 성장해가는 균열의 수가 증가하게 되면 시편 표면의 균열개구(Crack-Opening)로 인하여 변형율이 증가하게 되고 시편 내부도 다수의 균열첨단의 소성변형으로 인하여 변형율이 증가하여 결과적으로 시편 전체의 변형율이 증가하게 된다. Fig. 3-15에 도시적으로 표현한 바와 같이 변형속도가 느릴 경우에는 균열첨단의 가공경화 영역이 용해되는 속도가 빨라 가공경화 영역의 크기도 변형속도가 빠른 경우에 비하여 상대적으로 적고 경화정도도 낮아 응력부식 균열의 전파는 1개의 균열에 국한될 가능성이 높아지며 그 결과로 파괴변형율이 매우 낮게 된다.

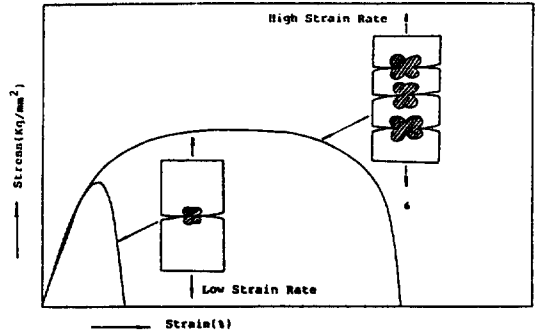


Fig. 3-15 Effects of strain rate on the propagation of SCC and the behavior of stress-strain curves.

### 3-6. 파단면 형태에 미치는 실험환경의 영향

응력부식 파손은 부식에 의한 용해와 응력에 의한 파단이 균형있게 작용하여 재료를 취성파손(brittle fracture)시키는 것으로서 부식이나 응력 중 어느 한요소만 작용하면 취성파손을 일으키지 않는다. 실험하는 환경에 따라서 재료에 작용하는 요소중 부식요소가 크게 작용할 경우도 있고 반대로 부식요소 보다 응력요소가 크게 작용할 수도 있다. Table. 3-1에 실험하는 조건에 따라 304스테인레스강의 응력부식 파단면의 형태가 어떻게 달라지는가를 요약 하였다.

변형속도가 클 경우, 실험온도가 낮은 경우 및 용체화 처리한 경우등 부식요소 보다는 기계적 요소가 많이 작용할수록 응력부식 파손은 입계파손(IGSCC)이 지배적임을 Table. 3-1로부터 알 수 있다. 그반대로 변형속도가 느려질수록, 실험온도가 높아질수록 그리고 예민화 처리한 경우등 응력보다는 부식요소가 많이 작용할수록 응력부식 파손은 입내파손(TGSCC)이 지배적 이었다.

산업현장에서 발생한 스테인레스강 응력부식 파단 사례는 통계적으로 분석해보면 Table. 3-2에 보인 바와 같이 polythionic acid cracking과 caustic carcking은 용접으로 인하여 예민화된 열영향부

Table. 3-1 Fracture mode of 304 Stainless steel in boiling MgCl<sub>2</sub> solution

Material Condition	Temp(°C)	Strain Rate (Strain/sec)		
		4.0 × 10 <sup>-5</sup>	1.5 × 10 <sup>-6</sup>	3.0 × 10 <sup>-7</sup>
Solution Treated 304 Stainless Steel Bar	140	IGSCC	IGSCC	IGSCC
	160	IGSCC	Mixed	Mixed
Sensitized 304 Stainless Steel Bar	140	Mixed	Mixed	TGSCC
	160	TGSCC	TGSCC	TGSCC
As Received 304 Stainless Steel Plate	160	IGSCC	Mixed	TGSCC
Welded 304 Stainless Steel Plate	160	IGSCC	Mixed	TGSCC

\*TGSCC(Transgranular Stress Corrosion Cracking) \*IGSCC(Intergranular Stress Corrosion Cracking)

Table. 3-2 산업현장에서 관찰된 304 스테인레스강의 응력부식 파단면의 형태

파괴환경	파단면 형태 입내응력부식파단 (TGSCC)	입계응력부식파단 (IGSCC)
Chloride Cracking	자주발생	잔류응력이 클 경우 가끔 발생
Polythionic Acid Cracking	-	예민화된 재료에서 자주발생
Caustec Cracking	-	예민화된 재료에서 자주발생

(HAZ)에서 입계파괴(IGSCC)를 자주 일으켰고 chloride cracking은 입내파괴(TGSCC)를 자주 일으킨다.<sup>21)</sup> 따라서 지금까지 아무런 실험적인 확증도 없이 입계파괴는 예민화되어 내식성이 불량한 입계가 양극용해(anodic dissolution)되어 파손되고 입내파괴(TGSCC)는 수소취화(HE)로 파괴되리라고 간주되어왔다.<sup>23)</sup> 그러나 Nakayama와 Takano<sup>16-18)</sup>는 입내응력부식파괴(TGSCC)가 수소취성이 아닌 양극용해(slip dissolution repassivation mechanism)에 의하여 일어남을 확인하였다.

Nakayama와 Takano<sup>16-18)</sup> 등은 끓는 MgCl<sub>2</sub> 수용액 중에서 응력부식 파괴한 304스테인레스강의 파단면을 투과전자 현미경으로 관찰한 결과 균열첨단

에서 변형유기-마르텐사이트 생성을 확인 하였으나 입내파괴(TGSCC)는 근본적으로 전위가 집적된 슬립면이 선택적으로 용해(anodic dissolution)되므로서 파괴가 전파함을 확인하였다. 이와 같은 사실은 응력요소 보다는 부식요소가 더 우세할 경우 304스테인레스강의 응력부식 파괴는 입내파괴(TGSCC)를 일으킨다는 본 실험 결과와도 잘 일치한다. 그러나 부식요소가 크다고 분류한 예민화 처리된 304스테인레스강이 입계파손(IGSCC)보다는 입내파손(TGSCC)을 더 잘일으키는 이유는 명백치 않다.<sup>20, 21)</sup> 또한 끓는 MgCl<sub>2</sub> 수용액에서 304스테인레스강이 부식요소보다 기계적 응력요소가 많이 작용할 경우에 입계파손(IGSCC)를 잘일으키는 이유에 대해서도 아무것도 확인된 바가 없다.

Briant<sup>14)</sup>은 304스테인레스강을 수소 분위기에서 인장시험한 결과 예민화 처리한 304스테인레스강이 입계를 따라 수소취화(HE)가 일어남을 확인하였고 Nakayama와 Takano<sup>17)</sup> 등은 304스테인레스강의 수소취화(HE)는 균열첨단에 ε-martensite가 생성되므로서 발생함을 관찰하였다. 따라서 양극용해설(anodic dissolution)로서 설명 되어온 입계응력 부식파괴(IGSCC) 기구에 대해서도 수소취화(HE)에 의한 파단 가능성을 배제할 수 없다.

시판중인 304스테인레스강판을 끓는 MgCl<sub>2</sub> 수용

액에서 응력부식 파손한 결과 인장변형률(strain rate)이 낮을 때에는 입내파괴(TGSCC)가 일어나고 높을 때에는 입계파괴(IGSCC)가 일어났다. 이것은 부식요소가 크게 작용하면 입내파괴(TGSCC)가 일어나고 기계적 요소가 크게 작용하면 입계파괴(IGSCC)가 일어나는 현상에 해당한다. 용접한 304 스테인레스강의 응력부식파괴(SCC)는 용접부나 열영향부 보다는 모재부에서 발생하고 용접하지 않은 강판과 마찬가지로 변형율이 낮을 때에는 입내파괴(TGSCC)가 일어나고 변형율이 높을 때에는 입계파괴(IGSCC)가 일어난다. 용접부에 응력부식 파괴가 잘 일어나지 않는 이유는 용접부에 혼재되어 있는 체심입방(BCC) 구조인  $\delta$ -상이 균열의 전파를 억제하는 역할을 하기 때문이라고 간주된다<sup>21)</sup>

#### 4. 결 론

304스테인레스강봉을 끓는  $MgCl_2$  수용액에서 낮은 변형율로 인장시험(slow strain rate tensile testing)하여 응력부식 감수성을 측정 하므로써 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) 시편표면으로부터 전파하는 균열의 수는 변형속도(strain rate)가 증가함에 따라 증가 하였고 그 결과로 변형속도가 증가할수록 파괴변형율(fracture strain)이 증가 하였다.

2) 용접한 304스테인레스강판의 응력부식파괴(SCC)는 용접부(weld metal)나 열영향부(HAZ)가 아닌 모재부에서 일어났다.

3) 변형속도가 클 경우, 실험온도가 낮을 경우 및 용체화 처리한 경우등 부식요소 보다는 기계적 응력요소가 많이 작용할수록 응력부식파손은 입계파손(IGSCC)이 지배적이었다.

4) 변형속도가 느릴수록, 실험온도가 높을수록 그리고 예민화 처리한 경우등 응력요소 보다 부식요소가 더 많이 작용할수록 응력부식파손은 입내파손(TGSCC)이 지배적이었다.

#### 참 고 문 헌

1. G. E. Moller : NACE Corrosion Source Book, p266 (1984)
2. O. W. Siebert : NACE Corrosion Source Book, p102 (1984)
3. R. J. L Meyburg et al : Corrosion Science **23** (9) p943 (1983)
4. G. Cragolino et al : Corrosion, **38**(8), p406 (1982)
5. H. C. Solomon : Corrosion, **40**(9) p493 (1984)
6. K. Fujiwara et al : Corrosion, **38**(2), p69 (1982)
7. S. Ahmad et al : Corrosion, **38**(6), p347 (1982)
8. B. Eremias et al : Corrosion Science, **20**, p307 (1980)
9. P. Pinkus et al : Corrosion Science, **21**(6), p417 (1981)
10. D. Itzak et al : Corrosion Science, **23**(12), p1285 (1983)
11. Wu-Yang Chu et al : Corrosion, **40**(6), p302 (1984)
12. H. Hanninen et al : Corrosion, **36**, p47 (1980)
13. R. Liu et al : Met. Trans. , **11A**, p1564, (1980)
14. C. L. Briant : Met. Trans. , **10A**, p181 (1979)
15. W. A. Basalack et al : Met. Trans. , **10A**, p1429 (1979)
16. T. Nakayama and M. Takano : Corrosion, **37** (4), p226 91981)
17. T. Nakayama and M. Takano : Corrosion. **38** (1), p1 (1982)
18. T. Nakayama and M. Takano : Corrosion. **42** (1), p10(1986)
19. C. D. Kim and B. E. Wilde : Stress Corrosion Cracking The Slow Strain Rate Technique, ASTM Special Publication 665, p97-112 (1972)
20. J. U. Bu and S. I. Kwun : J. of the Corr. Sci. Soc. of Korea, **16**(1), p18-24 (1987)
21. U. J. Lee and S. I. Kwun : J. of the Korea Inst. of Metals, **24**(10), p1200(1986)

22. H. S. Kim et al : "Case Study in Material Selection", A Report to Hyundai Heavy Industry, p181 - 205 (1984)
23. D. V. Beggo and M. T. Hahn : "Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking", ASM, p181 - 205 (1984)

## 후 기

본 연구는 울산대학교와 현대중공업의 공동연구에 의한 연구비 지원으로 수행되었으며 이에 감사를 드립니다.