

## 비등 35% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 26Cr-6Ni-3Mo 이상( $\alpha+\gamma$ ) 스테인레스강의 응력부식균열

김희산\*, 정승운\*, 강탁\*\*, 권혁상\*

\* 한국과학기술원 재료공학과

\*\* 서울대학교 금속공학과

### Stress Corrosion Cracking of 26Cr-6Ni-3Mo Duplex Stainless steel in Boiling 35% MgCl<sub>2</sub>

Hee-San Kim\*, Seung-Woon Jeong\*, Tak Kang\*\* and Hyuk-Sang Kwon\*

\* Dept. of Materials Sci. and Eng. Korea Advanced Institute of  
 Science and Technology

\*\* Dept. of Metallurgical Eng. Seoul National University.

The stress corrosion cracking of 26Cr-6Ni-3Mo duplex stainless steel (Alloy 255) in boiling 35%MgCl<sub>2</sub> has been examined in terms of relevant electrochemical parameters. Mill annealed Alloy 255 loaded 90% of the yield strength is immune to SCC at the open circuit corrosion potential ( $E_{OC}$ , -470mV); however, the susceptibility is induced by anodic polarization exhibiting a critical cracking potential ( $E_{CC}$ , -335mV) 135mV noble to the corrosion potential.

Grain coarsening by high temperature annealing for 2 hours at 1150°C does not affect the  $E_{CC}$  but decreases significantly the time to failure. 3% plastic deformation increases the susceptibility to SCC by displacing the  $E_{CC}$  in the active direction without affecting the  $E_{OC}$ .

The  $E_{CC}$  of Alloy 255 is a minimum potential for crack initiation and sensitive to the microstructural variations. However, the minimum potential permitting crack propagation is -380mV that is 45mV active to the  $E_{CC}$  and also insensitive to both the microstructural variations and the loading mode in SCC test. The potential (-380mV) also corresponds to that for arresting the growth of localised corrosion such as pitting. Cracks initiate preferentially at the ferrite phase and propagated transgranularly without retarding crack propagation by either austenite or ferrite phase. The cracking mechanism agrees well with the slip dissolution model.

#### 1. 서 론

최근에 개발된 질소를 0.15~0.25% 함유한 이상 스테인리스강은 오스테나이트 스테인리스강에 비하여, 인장강도가 2~3배 높고 국부부식 및 응력부식 균열에 대한 저항성이 우수하여 발전설비의 응축기, 열교환기, 석유화학산업의 배관 재료로 각광을 받

는 재료이다.<sup>(1~4)</sup>

이상 스테인리스강은 인성과 가공성이 우수한 오스테나이트( $\gamma$ )상과 강도가 높고 SCC에 저항성이 높은 페라이트( $\alpha$ )상으로 구성되어있어  $\alpha$ 상과  $\gamma$ 상 각각의 SCC특성이 이상 스테인리스강의 SCC특성에 복합적으로 반영될 것으로 예측된다. 오스테나이트 스테인리스강과 페라이트 스테인리스강의 SCC

의 공통적인 특성은 SCC가 특정한 전위(임계균열 전위,  $E_{cc}$ ) 이상에서 일어나는 점이다<sup>(6,9)</sup>. 그러나 열 및 기계적 처리가  $E_{cc}$ 에 미치는 영향은 큰 차이를 보인다. 오스테나이트강의  $E_{cc}$ 는 냉간가공이나 결정립을 조대화 시키는 고온열처리에 영향을 받지 않는 반면 (물론 파괴시간은 이들 처리에 큰 영향을 받는다)<sup>(7)</sup>, 페라이트 스테인리스강의  $E_{cc}$ 는 이들 처리에 매우 민감하다. 페라이트 스테인리스강의  $E_{cc}$ 는 균열을 발생 (initialtion) 시키는데 필요한 최소의 전위인 반면 오스테나이트 스테인리스강의  $E_{cc}$ 는 균열이 전파 (propagation) 되는데 필요한 최소의 전위임을 밝혀졌다<sup>(10)</sup>. 그리고 페라이트 스테인리스강은 소량 (1~2%)의 Ni 및 Cu의 합금 첨가에 의하여 SCC의 민감도가 크게 증가한다.<sup>(6,8,9)</sup>. 특히  $\alpha$ 상은 BCC 구조이므로  $\gamma$ 상 보다 수소취성에 민감하다. 이러한 서로 다른 특성을 보이는  $\alpha$ 상과  $\gamma$ 상이 기계적으로 그리고 Galvanic하게 복합된 이상 스테인리스강의 SCC 현상에 대한 이해는 스테인리스강의 SCC에 대하여 새로운 정보를 얻을 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구의 목적은 Cl<sup>-</sup> 분위기에서 이상 스테인리스강의 SCC에 대한 민감도를  $E_{cc}$ 를 측정하여 분석하고 결정립의 조대화를 유발하는 고온 열처리와  $\gamma$ 상의 마르테이트 변태를 억제시킨 5% 이내의 냉간가공이  $E_{cc}$ 에 미치는 영향을 분석하여 이상 스테인리스강의 응력부식특성과 SCC 기구(mechanism)를 밝히는데 있다.

## 2. 실험방법

### 2-1 실험재료

본 연구에 사용된 이상 스테인리스강 Ferralium\* alloy 255 (UNS No. S32550)로 Haynes International Co.로부터 1.70mm 두께의 공장어닐링 (mill annealed) 상태로 제공받았다. 이 합금은 주요합금 성분이 26Cr-6Ni-3Mo로 0.20%의 질소를 함유하며 Table 1에 합금의 화학조성을 나타내었다. 본 연구에서는 Ferralium alloy 255를 편의상 Alloy 255로 표시하였다.

결정립의 조대화가 응력부식에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일부 시편을 1150°C에서 2시간 어닐링 처리후 수냉하였다. Dickson이 제안한 X선 회절법<sup>(11)</sup>을 이용한 결과 결정립의 크기와  $\alpha$ 상과  $\gamma$ 상의 부피분율이 Table 2에 나타난 것처럼 결정립의 크기는 약 2배 증가하고  $\gamma$ 상의 부피분율은 8% 감소하였다. 또한 소량의 냉간가공이 응력부식에 미치는 영향을 조사하기 위하여 일부 시편을 인장시험기로 3% 연신하였다. Table 3은 공장어닐링, 고온열처리, 3% 냉간가공한 시편의 인장강도를 보여준다.

SCC 시험에 사용되는 시편은 압연방향에 평행한 방향으로 채취하였고 인장부의 규격은 길이 20mm, 폭 2.5mm이다. 시편의 연마는 3 $\mu$ m 산화알루미늄까지 하였다.

\* Ferralium is a registered trademark of Bonar Langley Co.

Table 1. Chemical Composition of Ferralium alloy 255 (weight percent)

Fe	C	N	Cr	Cu	Mn	Mo	Ni	P	S	Si
Bal	0.02	0.18	25.2	1.8	0.9	3.2	5.9	.018	.003	.03

Table 2. Effects of high temperature annealing on the alloying distribution, Phase volume ratio and grain size between  $\alpha$  and  $\gamma$  phase of Ferralium alloy 255.

Condition	$\alpha$ (%)		$\gamma$ (%)		Grain Size( $\mu$ m)		$\gamma$ phases volume fraction
	Cr	Ni	Cr	Ni	$\alpha$	$\gamma$	
Mill annealed	27.3	3.8	24.5	7.6	24.8	10.0	48.0%
Annealed 1150°C. 2Hrs.	26.9	4.2	24.5	7.6	40.0	17.0	40.0%

Table 3. Yield Strength fo Ferralium alloy 255

Condition	Yield Strength( $kg/mm^2$ )
Mill annealed	59.30
Annealed, 1150°C, 2Hrs	57.50
3% Cold Work	64.50

2-2 응력부식시험과 국부부식시험

응력부식시험은 인장시험편을 Fig. 1에서 보여주는 일정하중 시험기와 Cortest회사의 일정변형을 시험기(Constant Extension Rate Tester)에 설치하여 행하였다. 일정하중하의 SCC 실험중 크리프와 균열의 전파로 인한 시험편의 연신은 Fig. 1에서와 같이 beam 한 끝에 dial gauge를 설치하여 beam deflection를 시간의 함수로 환산하여 측정하였다. 특별한 언급이 없으면 일정하중하의 SCC 실험은 상온에서 측정된 인장강도의 90%의 응력을 시험편에 적용하였다. 일정 변형율시험은  $2.5 \times 10^{-6}/\text{sec}$ 의 변형속도를 시험편에 가한 상태에서 행하였다.

SCC 실험의 부식분위기는 125°C에서 비등 35% MgCl<sub>2</sub> 용액을 사용하였다. 모든 SCC 실험은 용존 산소를 제거하기 위하여 부식용액을 질소로 purging 하면서 행하였고, 응력이나 분극은 부식용액에 시험편을 6~10시간 침지하여 시험편이 안정한 부식전위에 도달한 후에 적용하였다. 언급된 모든 전위는 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)을 기준으로 측정된 값이다.

공식전위(pitting potential) 및 보호전위(protection potential)와 임계균열 전위 ( $E_{cr}$ )와의 관계를

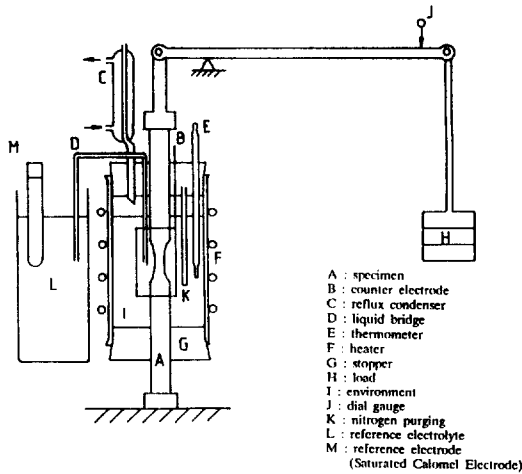


Fig. 1 Apparatus used for SCC test ; uniaxial tension-constant load type

살펴보기 위해 35% MgCl<sub>2</sub> 비등 용액에서 0.2mV/sec로 전위를 변화시키며 분극곡선을 측정하였다. 또한 침지실험은 국부부식의 발생 여부를 조사하기 위해 35% MgCl<sub>2</sub> 비등 용액에서 질소를 불어 넣으면서 시험편을 24시간 침지후 표면을 관찰하였다.

2-3 파면 및 파단면 조사

각 상에서 균열의 억제효과를 관찰하기 위해 파괴된 시험편을 10% 옥살 산으로 전해 에칭후 다시 30 g/L KMnO<sub>4</sub> + 30 g/L NaOH로 에칭하여 광학현미경으로 표면을 관찰하였다. 또한 파단면이 입계 파괴인가 입내 파괴인가를 밝히기 위해 파괴후 바로 금으로 coating하여 주사전자 현미경으로 관찰하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 공장어닐링 처리한 Alloy 255의 SCC에 대한 민감도

공장어닐링 (mill annealed) 처리한 Alloy 255의 SCC에 대한 민감도는 시험편에 가한 전위가 시험편의 파괴시간에 미치는 영향을 관찰하여 조사하였다. Fig. 2는 125°C의 MgCl<sub>2</sub> 용액에서 인장강도의 90% 이상 응하는 응력을 가할때 전위가 Alloy 255의 파괴시간에 미치는 영향을 보여준다. Alloy 255의 부식전위 ( $E_{oc}$ )는 -470mV를 나타내었고 부식전위에서는 SCC가 일어나지 않았다. 그러나 부식전위보다 135mV noble한 330mV에서 SCC가 일어나 140분만에 파괴가 일어났고 전위를 noble한 방향으로 증가함에 따라 파괴시간은 감소하였다. -335mV 이하에서는 파괴가 일어나지 않아 균열이 발생하여 파괴가 일어나는 최소의 전위 즉 임계균열전위 (critical cracking potential,  $E_{cr}$ )는 -335mV를 나타내었다.  $E_{cr}$ 가  $E_{oc}$ 보다 135mV noble하여 Alloy 255는 염화물 응력부식에 저항성이 매우 우수함을 나타내었다. 일정 전위실험을 통하여 구한 임계공식전위 (critical

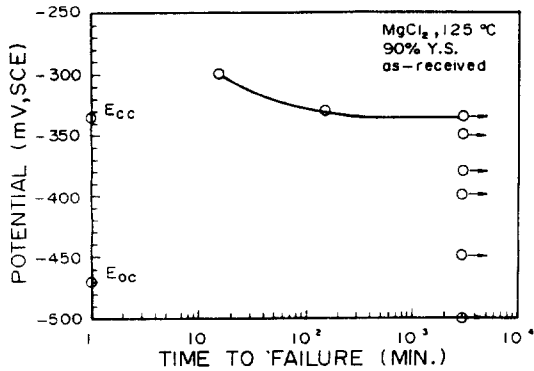


Fig. 2 Influence of applied potential on time to failure of mill annealed Alloy 255 in boiling 35% MgCl<sub>2</sub>, loaded 90% of the yield strength.

pitting potential,  $E_{pp}$ )가 -300mV로 임계균열 전위가 이 부근에서 존재하는데 이는 부동태 피막이 치밀한 경우 응력부식균열이 부식전위 부근에서 발생하는 것이 아니라 공식전위 부근에서 발생한다는 주장과 부합한다.<sup>(12)</sup>

3-2 응력부식 균열의 발생 (initiation)

SCC의 유도기와 전파기는 SCC가 일어나는 동안 시편의 연신(elongation)을 시간의 함수로 측정하여 확인하였다. Fig. 3은 125 C MgCl<sub>2</sub> 용액에서 Alloy 255의  $E_c$ (-335mV) 보다 5mV noble한 -330mV와 인장강도의 90%의 응력을 시편에 적용할때 시간에 따른 시편의 연신을 보여준다. 시편의 연신은 초기에는 logarithmic creep 법칙

$$eq(1), L(t) = L(1) + \alpha \log t ; L(t) : \text{시간 } t \text{에서 연신}$$

$$L(1) : \text{처음 1분후의 연신}$$

$$t : \text{분(min)으로 나타낸 시간}$$

을 따라 시간의 지수에 직선적으로 증가하다가 균열이 발생한 후 연신속도가 급격히 증가하여 결국 시편은 파괴되었다. 시편의 연신이 logarithmic creep 법칙에 따르는 구간을 균열발생의 유도기로 그리고 이에서 벗어나는 구간을 균열의 전파기로 구분하였다. Fig. 3의 사진에 나타난 바와 같이 유도기에는

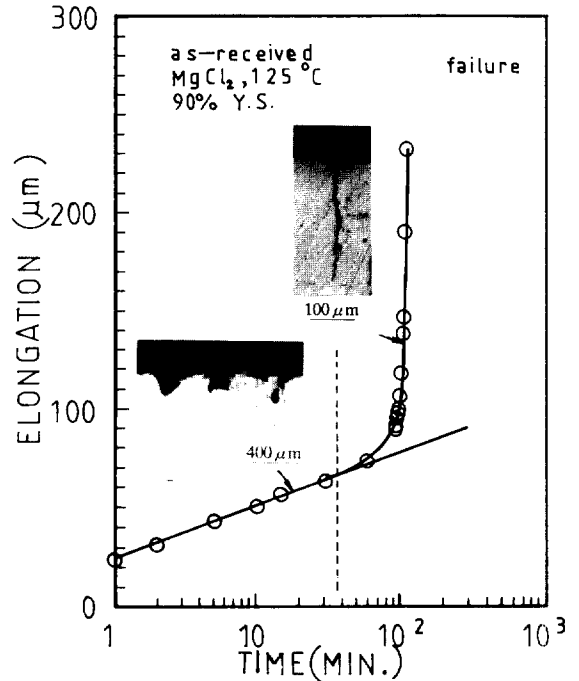


Fig. 3 Metallographic identification of the crack initiation and propagation periods. Mill annealed Alloy 255 tested at 90% of the yield strength in boiling 35% MgCl<sub>2</sub> at -330mV.

어떤 균열도 발견되지 않았다. 응력부식 균열의 발생 및 전파시 Fig. 3과 같은 elongation vs time 곡선은 오스테나이트 스테인리스 강은 물론 페라이트 스테인리스 강의 염화물 응력 부식시에도 유사한 양상을 보인다.<sup>(13)</sup>

응력부식에서 스테인레스강 피막의 파괴원인우 핏팅과 같이 피막표면에 흡착된 Cl 이온의 화학 반응에 의한 원인과, 응력 받고 있는 시편이 크리프 혹은 슬립 스텝의 돌출로 인한 기계적 파괴이다. Alloy 225를 125 C MgCl<sub>2</sub> 용액의 열림전위와  $E_c$ 보다 5mV noble한 전위에서 48시간 침지후에 표면을 관찰한 결과 어떠한 pitting도 발견되지 않았다. 이는 Alloy 255의 초기균열유도기에서 국부부식의 전조인 피막 파괴의 원인은 크리프나 슬립 스텝의 돌출과 같은 재료의 기계적 변형에 기인하는 것을 의미한다.

이상 스테인리스강의 균열 유도기에서  $\alpha$ 상과  $\gamma$ 상중 어떠한 상에서 국부부식이 우선적으로 발생하느냐

는 문제는 이상 스테인리스강의 균열의 발생을 이해하는데 중요하다. Fig. 4은 E<sub>cc</sub> 보다 5mV noble한 -330mV에서 응력부식이 일어나고 있는 시편을 유도기에서 꺼내어 연마한 후 에칭한 시편으로 국부부식이 주로 α상에서 일어남을 보여주고 있다. 이러한 국부부식은 -330mV에서 균열로 성장하여 결국 시편은 파괴된다. 국부부식이 α상에 우선적으로 일어나는 것은 국부부식에 대한 저항이 오스테나이트 스테인리스강 보다 페라이트 스테인리스강이 우수하다는 일반적인 개념과 상반된다. 실제로 질소가 매우 낮은 이상 스테인리스의 경우 거의 대부분의 부식 분위기에서 오스테나이트상에서 우선적으로 국부부식이 발생한다. 그러나 Alloy 255와 같이 질소가 0.15~0.20%로 함유된 이상스테인리스강은 염산이나 Cl<sup>-</sup> 분위기에서 페라이트상에서 우선적으로 국부부식이 일어난다. 이는 질소가 많이 함유된 오스테나이트상이 내식성 및 국부부식에 대한 저항성이 매우 우수하기 때문이다.<sup>(14)</sup>

스테인리스강의 부동태 피막의 파괴는 국부적인 양극용해 반응으로 부식 trench형태의 폐쇄전지 (occluded cell)로 발전한다. 폐쇄전지 부식의 특징은 금속의 양극용해반응과 금속이온의 가수분해 반응에 의한 산성화(acidification)와 Cl<sup>-</sup> 이온 농도의

증가이다. 이들 값이 특정한 값에 도달하면 depassivation을 일으킨다<sup>(15)</sup>. 피트나 균열은 일종의 폐쇄 전지로서, 성장하기 위하여는 pH와 Cl<sup>-</sup>의 농도가 임계값을 유지하여야 한다.<sup>(16,17)</sup> 그러므로 유도기에서 형성된 부식 trench의 폐쇄도가 국부적인 양극용해반응에 의하여 증가함에 따라 trench내의 산성도와 Cl<sup>-</sup> 농도가 증가하여 균열의 발생에 필요한 임계값에 도달할 것이다. 이런 점에서 유도기는 부식 trench내의 용액의 산성도와 Cl<sup>-</sup>의 농도가 임계값에 도달하는데 걸리는 시간으로 사료된다.

### 3-3 고온 열처리와 냉간 가공이 SCC 민감도에 미치는 영향

공장어닐링한 Alloy 255의 균열의 시작이 크리프 혹은 슬립 스템의 돌출 등 재료의 기계적 변형에 의한 피막파괴에 의하여 시작되므로 열 및 기계적 처리에 의한 재료의 미세 구조 변화는 SCC의 민감도에 큰 영향을 줄 것으로 사료된다. Fig. 5는 1150 C에서 2시간 고온 어닐링처리에 의한 결정립 조대화화 3% 냉간 가공 각각이 Alloy 255에 적용된 전위가 파괴시간에 미치는 영향을 보여준다. 고온어닐링 처리한 Alloy 255의 임계균열전위는 -340mV로 공장어닐링한 재료의 E<sub>cc</sub>(-335mV)에 5mV로

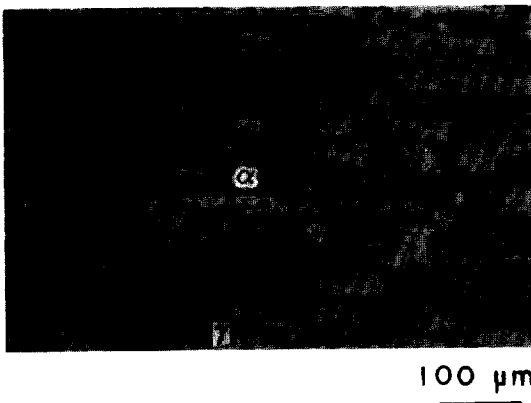


Fig. 4 Localised corrosion at α phase of Alloy 255 during the induction period, tested in boiling 35 % MgCl<sub>2</sub> at -330mV.

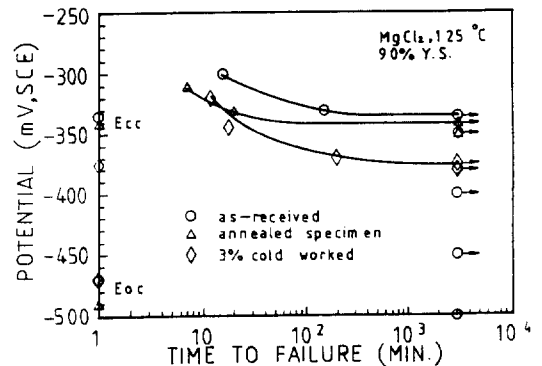


Fig. 5 Influence of applied potential on the time to failure of Alloy 255 annealed for 2 hours at 1150 C and 3% pretrained Alloy 255, loaded 90% of the yield strength in boiling 35% MgCl<sub>2</sub>.

○ : as-received,      △ : annealed specimen.  
◇ : 3% pre-strained Alloy 255

근접하였다. 그러나  $E_{cc}$ 에 noble한 전위에서 파괴시간을 비교하면 고온어닐링이 균열의 유도나 전파속도를 증가시켜서 공장어닐링 처리한 재료와 비교하여 파괴시간을 상당히 감소시키었다.

일반적으로 고온 어닐링에 의한 결정립의 조대화는 응력부식시 조대한 슬립 스텝을 만들어 쉽게 피막을 파괴하여 균열유도기를 단축시킨다. 26Cr 1Mo 페라이트 스테인리스강의 경우 1050°C에서 30분 어닐링처리하여 결정립이 ASTM 입도 No. 1로 조대화시키면 결정립이 미세한 경우의  $E_{cc}$ 에 대하여 -165mV active하다.<sup>(11)</sup> Alloy 255의 경우  $\alpha$ 상과  $\gamma$ 상의 결합으로 인하여 1150°C에서 2시간 어닐링하여도 결정립이 ASTM 입도 No. 5~6으로 증가하여 조대화 정도가 미미하다. 반면에 고온 어닐링 처리는 SCC에 대한 저항성이 우수한  $\alpha$ 상의 분율을 8% 증가함으로 이상스테인리스강의 SCC 저항성을 상승시킬 것이다. 그러므로 고온어닐링한 Alloy 255의  $E_{cc}$ 가 공장어닐링 처리한 재료의  $E_{cc}$ 에 접근하는 것은 결정립의 조대화에 의한 SCC 저항성의 감소와  $\alpha$ 상의 부피분율의 상승으로 인한 SCC 저항성의 증가가 서로 상쇄되기 때문인 것으로 사료된다.

3% 냉간가공한 Alloy 255는  $E_{cc}$ 는 -470mV로 공장어닐링한 재료의  $E_{cc}$ 와 동일하다. 응력부식균열은 열림전위하에서는 일어나지 않았지만 -380mV 이상의 전위에서 일어났다. 그러므로 3% 냉간가공은 공장어닐링한 재료의  $E_{cc}$ (-335mV)에 대하여 45mV active한 방향으로  $E_{cc}$ 를 이동시켜 SCC의 민감도를 증가시킴을 알 수 있다. 이는 냉간가공이 인장강도를 약 9% 증가시키므로 SCC 실험시 하중이 증가된 것과 또한 냉간가공이 결정결함 특히 mobile 전위의 밀도를 증가시킴으로 슬립으로 인한 용해를 용이하게 하여 SCC 민감도를 증가시키는 것으로 사료된다.

### 3-4 재 부동태 속도에 미치는 전위의 영향

피막파괴후 균열의 발생은 재료의 재 부동태속도 (repassivation rate)에 의하여 결정된다. 즉 파괴

된 부위가 부동태 피막이 완전히 재 형성되기 전에 국부적인 양극 용해작용으로 인하여 임계폐쇄도 (critical degree of occlusion)를 갖는 부식 trench를 형성하느냐가 균열의 발생에 관건이된다. 정 전위 시험에서 시편의 재 부동태 속도는 전류의 변화를 통하여 간접적으로 측정할 수 있다. Fig. 6은 응력부식이 일어나는 동안 전위가 Alloy 255의 주류 시간 거동에 미치는 영향을 보여준다.  $E_{cc}$  보다 5mV noble한 -330mV에서는 시편에 하중을 가하는 즉시 피막파괴와 급격한 양극용해 반응으로 양극전류가 급격히 증가하고 부동태 피막이 다시 형성됨에 따라 전류는 감소하여 계속 소량의 양극전류가 흐름을 보여준다. 이는 시편에 균열과 같은 국부 양극이 존재함을 보여준다. 균열이 전파함에 따라 전류는 급격히 증가하여 결국 시편은 파괴된다. 반면에  $E_{cc}$ 보다 5mV active한 -340 혹은 -350mV 전위에서는 하중을 가함과 함께 피막이 파괴되나 재 부동태 속도가 매우 빨라 양극전류는 시간에 따라 감소하고 완전히 재부동태화가 일어나 균열이 발생하지 않음을 보여준다. 그러므로 Alloy 255의 재 부동태 속도는 임계균열 전위를 경계로 시편에 가한 전위에 매우 민감함을 알 수 있다.

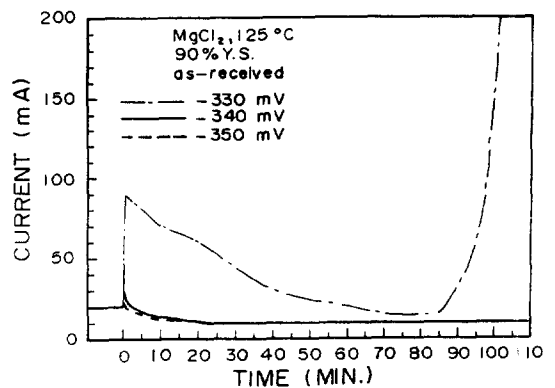


Fig. 6 Effect of applied on the current vs. time curve of Alloy 255 loaded 90% of the yield strength in boiling 35% MgCl<sub>2</sub>.

3-5 임계균열전위

304 오스테나이트 스테인리스강은 42% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 균열 성장이 E<sub>c</sub>보다 5mV 이내의 active한 전위를 가하여 멈추어진다.<sup>(15)</sup> 이런 점에서 오스테나이트 스테인리스강의 E<sub>c</sub>는 균열의 성장을 가능케 하는 최소의 전위이다. 반면에 26Cr-1Mo 페라이트 스테인리스강(E-Brite)는 E<sub>c</sub>(-485mV)가 균열의 시작을 위한 전위로 균열의 성장을 억제하는 전위는 비등 42% LiCl 분위기에서 E<sub>c</sub>보다 140mV active한 -625mV로 이는 열 및 기계적 처리에 의한 미세구조에 무관한 것으로 밝혀졌다.<sup>(16)</sup>

이상 스테인리스강의 E<sub>c</sub>가 균열이 시작되기 위한 전위인지 혹은 균열의 성장을 위한 전위인지 확인하기 위하여 인장강도의 90% 하중에서 E<sub>c</sub> 보다 5mV noble한 -330mV에서 균열을 유도 및 성장시켜 균열전과 단계에서 전위를 변화시켜 균열의 성장을 억제하는 전위를 구하였다. Fig. 7-(a)는 -

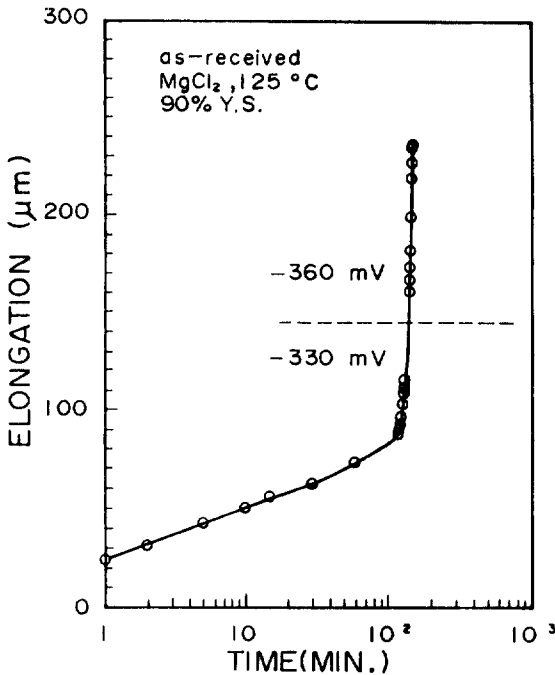


Fig. 7(a) Effect of potential shift to -360mV on crack growth of mill annealed Alloy 255 loaded 90% of the yield strength, in boiling 35% MgCl<sub>2</sub> - 330mV.

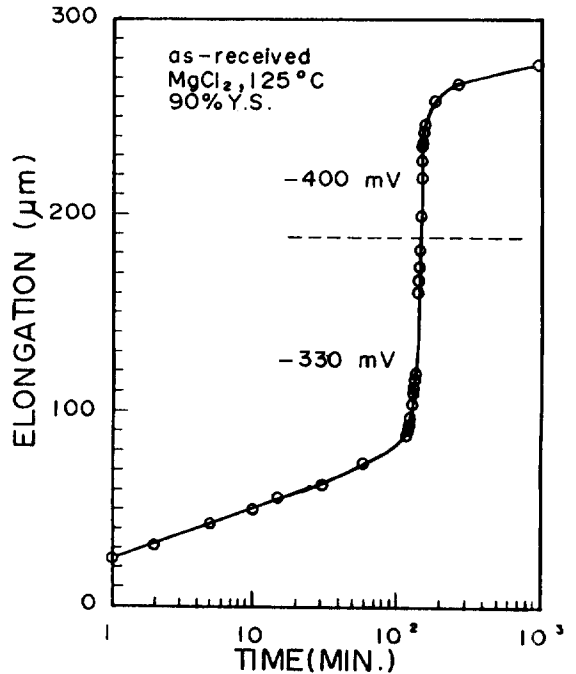


Fig. 7(b) Effect of potential shift to -400mV on crack growth of mill annealed Alloy 255 loaded 90% of the yield strength, in boiling 35% MgCl<sub>2</sub> - 340mV.

330mV에서 균열이 성장하고 있는 시편에 -360mV로 전위를 변화시켰으나 균열이 계속 성장하는 것을 보여준다. 반면에 Fig. 7-(b)는 -330mV에서 균열을 유도 및 성장하고 균열전 파기에서 시편에 400mV 가하였을 때 균열의 성장이 제어되어 파괴에 이르지 않음을 보여준다. 그러므로 이상 스테인리스강의 E<sub>c</sub>는 균열이 시작하기 위한 최소의 전위를 나타내고 균열의 전파를 가능케 하는 최소의 전위는 E<sub>c</sub>(-335mV) 보다 45mV active한 -380mV(-360mV와 -400mV의 중간값)이다. 특이한것은 3% 냉간가공한 Alloy 255의 경우 -350mV에서 유도된 균열의 성장이 -380mV로 제어되어 균열의 성장을 제어하는 전위는 냉간가공에 무관함을 보여준다.

응력부식균열을 폐쇄도(degree of occlusion)가 높은 일종의 국부부식의 한 형태로 생각할때 균열의 성장을 억제하는 전위와 핏트(pit)의 성장을 억

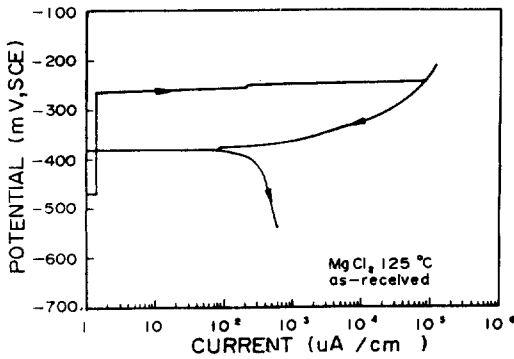


Fig. 8 Cyclic polarization curve of mill annealed Alloy 255 in boiling 35% MgCl<sub>2</sub>; scan rate=0.2mV/sec.

제하는 전위화 어떤 관계가 있을 것으로 사료된다. Fig. 8은 125°C의 35% MgCl<sub>2</sub> 용액에서 Alloy 255의 cyclic polarization 곡선으로 임계 피팅전위 혹은 피막의 파괴전위 (E<sub>b</sub>)가 -270mV이고, 성장하고 있는 pit를 완전 재 부동태화시키는 전위가 -380mV인 것을 보여준다. 이는 Alloy 255의 균열의 전파를 가능케하는 최소의 전위는 응력을 받지않고 있는 동일재료의 국부부식에 대한 보호전위와 일치함을 보여준다.

### 3-6 CERT에 의한 SCC실험

일정한 변형속도하에서 Alloy 255의 SCC 거동을 조사하기 위한 Cortest Co.가 제작한 CERT를 이용하여 2.5×10<sup>-6</sup>/sec의 변형속도를 시편에 적용하였다. Table 4는 여러 실험조건에서 측정된 실험결과를 보여준다. Table. 4에서 공기나 silicone oil과 같은 비부식 분위기에서는 파단시간이 25~26 시간인 반면 비등 35% MgCl<sub>2</sub> 용액과 열림전위에서는 파괴시간이 6.2 시간으로 감소하였고 시편에는 많은 응력부식 균열이 관찰되었다.

전위가 파괴시간에 미치는 영향을 알아보기 위하여 시편에 -360mV의 전위를 가한결과 파괴 시간이 6시간이므로 SCC가 일어났다. 그러나 -400mV를 시편에 적용하였을때 파괴시간은 21.8시간으로 SCC가 일어나지 않았다. 그러므로 일정변형율 실험

Table 4. Failure time of mill annealed Alloy 255 deformed uniaxially at a strain rate of 2.5×10<sup>-6</sup>/sec in various environments.

Environments	Failure Time(Hrs.)	ε <sub>f</sub> /ε <sub>f silicone oil</sub> (%)
Silicone oil; 125°C	26.7	100
35% MgCl <sub>2</sub> , 125°C open circuit	6.2	23.2
35% MgCl <sub>2</sub> + Thiourea 125°C, open circuit	8.2	30.7
35% MgCl <sub>2</sub> , 125°C -360mV	6.0	22.5
35% MgCl <sub>2</sub> , 125°C -400mV	21.8	81.6

험에서 SCC가 일어나는 최소의 전위 즉 임계균열 전위는 -360mV와 -400mV의 중간값인 -380mV로 사료되며 이는 cyclic 분극곡선에서 측정된 pitting과 같은 국부부식의 보호전위와 일치하였다. 실제로 -380mV를 시편에 가했을때 파괴시간은 22.6시간으로 응력 부식균열이 일어나지 않았다. 그러므로 일정변형속도로 변형되고 있는 Alloy 255의 임계균열전위는 약 -380mV이며 일정하중 시험에서의 균열의 성장을 가능케하는 전위와 그의 국부부식에 대한 보호전위와 일치한다. CERT에서 측정된 E<sub>c</sub>(-380mV)와 일정하중시험에서 측정된 E<sub>c</sub>(-335mV)가 차이를 보이는 것은 일정하중시험에서는 시편의 변형 속도(혹은 크리프속도)가 유도기에서 logarithmic creep 법칙에 따라 시간에 지수적으로 감소하여 피막 파괴속도가 감소하는 반면 일정변형속도 시험에서는 이들 속도가 실험하는 동안 일정하기 때문인 것으로 사료된다.

### 3-7 이상 스테인리스강의 SCC mechanism

지금까지 Alloy 255의 균열의 시작은 슬립에 의한 부동태 피막의 파괴와 함께 양극용해작용으로 인한 폐쇄전지의 형성 그리고 이 과정중 repassivation 속도의 역활등 slip dissolution 이론에 바탕을 두고 설명하였다.

Alloy 255의 SCC가 수소취성과 관련된는지 조사



하기 위하여 35% MgCl<sub>2</sub> 용액에 hydrogen recombination poison Thiourea (NH<sub>2</sub>CSNH<sub>2</sub>) 혹은 Arsenic Trioxide를 용액 1ℓ 당 2g 을 첨가한 용액에서 SCC 실험을 하여 이들을 포함하지 않은 용액에서와 파괴시간을 비교하여 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 알수 있듯이 hydrogen recombination poison 을 첨가하여 균열전파시 수소의 금속침입을 증진시킨 용액에서나 그렇지 않은 용액에서 파괴시간에는 큰 차이가 없었다. CERT를 이용한 일정변형속도 시험에서도 시편의 파단시간이 Thiourea를 첨가한 MgCl<sub>2</sub> 용액에서 오히려 증가하였다. 이는 이상 스테인리스강의 균열의 전파 과정에 수소영향이 미미함을 알 수 있다.

Fig. 9는 -330mV에서 항복강도의 90%의 응력을 받은 고온 어닐링 처리한 Alloy 255의 파단면의 SEM 사진으로 균열유도기에서 형성된 부식 Trench와 균열의 전파가 fan shaped quasi cleavage 형태의 입간파괴가 일어남을 보여준다. 3. 2에서 고찰하였듯이 Alloy 255의 균열은  $\alpha$ 상에서 우선적으로 발생하지만 균열의 전파시  $\alpha$ 상이나  $\gamma$ 상에서 균열의 성장을 억제하는 뚜렷한 증거는 확인되지 않았다. 이상 스테인리스강의 염화물 응력부식시 시편에 가한

응력이 낮을 때에는 matrix 상의 균열전파를 식출상이 억제하는 "Keying effect"가 관찰되지만 높은 응력에서는  $\alpha$ 상과  $\gamma$ 상 모두에서 입간파괴가 일어났다고 보고되었다.<sup>(19)</sup> 결론적으로 Alloy 255의 응력부식균열은 하중에 의한 재료의 기계적 변형으로 인한 피막파괴와 양극용해 반응과 재부동태 속도의 동적 균형을 통한 균열의 발생 및 전파, 그리고 기계적 파괴 과정을 통해서 진행되는 것을 Fig. 9는 보여준다.

#### 4. 결 론

1. 공장어닐링한 Alloy 255 이상스테인리스강은 125 C MgCl<sub>2</sub> 용액에서 부식전위( $E_{oc}$ , 470mV)에서는 SCC가 일어나지 않아 SCC 저항성이 매우 우수하다. 그러나  $E_{oc}$  보다 135mV noble한 335mV 이상의 전위로 양극분극을 적용하면 SCC가 유발되어 임계균열전위는 335mV로 정하여진다.
2. 1150 C에 2시간의 결정립 조대화 열처리는 Alloy 255의  $E_{oc}$ 에는 영향을 주지 못하지만 SCC에 의한 파괴시간은 단축시킨다. 반면에 3% 냉간 가공



Fig. 9 SEM fractograph of Alloy 255 annealed 2hours at 1150 C, loaded 90% of the yield strength in boiling 35% MgCl<sub>2</sub> at -330mV.

- 은  $E_{sc}$ 에는 영향을 주지못하지만 공장이닐링 처리한 재료의  $E_{sc}$ 보다 45mV active한  $-380\text{mV}$ 로 임계균열전위를 이동시켜 SCC 민감도를 증가시킨다.
3. Alloy 255 재 부동태 속도는  $E_{sc}$ 를 경계로한 전위에 매우 민감하다. 응력하에서 Alloy 255의 재 부동태속도는  $E_{sc}$  보다 5mV active한 전위를 적용할때 급격히 증가하여 균열의 발생을 방지한다.
  4. Alloy 255의  $E_{sc}$ 는 균열을 시작하기 위한 최소의 전위로 재료의 미세구조 변화에 민감하다. 그러나 균열의 성장을 가능케하는 최소의 전위는  $E_{sc}$ 에 45mV active한  $-380\text{mV}$ 로서 재료의 미세구조 변화와 하중을 가하는 형태에 무관하다. 특히 균열의 성장을 가능케하는 최소의 전위는 pitting 같은 국부부식에 대한 보호전위와 일치하였다.
  5. 응력부식은 균열유도기에서 피타이트상에서 우선적으로 피막이 파괴되어 시작되지만 균열의 전파는 입간균열형태로 일어나고  $\alpha$ 상이나  $\gamma$ 상에 의한 균열 성장의 억제효과는 관찰되지 않았다.
  6. Alloy 255의 Cl 분위기에서 SCC기구는 재료의 기계적 변형에 의한 피막파괴와 양극용해의 반응속도와 재 부동태속도의 동적균형을 통한 균열의 발생 및 전파에 기초한 slip dissolution model에 부합한다.

## 5. 후 기

본 연구는 한국과학재단의 연구비지원 (과제번호 881-0605-003-2)에 의하여 수행된 것으로, 본 지원에 감사드립니다.

## 6. 인용문헌

1. S.Floreen and H.W. Hayden : Trans. ASM, 61, 498 (1986)
2. J.Hochmann et al : "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", R.W. Staehle et al eds., NACE 5, 136 (1977)
3. M.A. Streicher, Metal Progress, 128, No. 5, 29 (1985)
4. James D. Redmond, Chemical Eng. 27, 153 (1986)
5. H.H. Uhlig, Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron base Alloys, R. W. Staehle et al eds. NACE, 174 (1977)
6. T.W. Mohr, A.R. Troiano and R.F. Hehemann, Corrosion 37, 199 (1981)
7. F.P. Vacarro, R.F. Hehemann and A.R. Troiano, Corrosion 38, 549 (1982)
8. A.P. Nond, J.D. Marshall and H.J. Dundas, ASTM STP No. 425, p116 (1969)
9. A.P. Bond and H.J. Dundas, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys" R.W. Staehle, J. Hockman, R.D. Mcright and J.E. Slater eds. NACE 5, p1136, (1977)
10. H.S. Kwon, R.F. Hehemann and A.R. Troiano, Current Solutions to Hydrogen Problems in Steel, C.G. Interrante et al eds., ASM, 313-318 (1982)
11. M.J. Dikson, J. of Appl. Cryst., 2, 176 (1969)
12. F.R. Ford, Corrosion Process, R. N. Parkins eds. 271 (1982)
13. H.S. Kwon and R.F. Hehemann, J. Corrosion Soc. Korea 15, 26 (1987)
14. N. Sridhar and J. Kolts, Corrosion 43, 646 (1987)
15. H. Ogawa, et al, Tetsu to Hangane, 63, 60f (1979)
16. M. Marek and R.F. Hochmann, Corrosion, 26, 5 (1970)
17. J.C. Scully, Corrosion Sci., 26, 997 (1980)
18. S. Shimodaria et al, Boshoku Gijutsu 33, 94 (1984)
19. S. Shimodaira, M.Takano, Y. Takizawa, and H. Kamide, Ref. 19, 1003 (1977)