

니켈이 고 크롬 페라이트 스테인리스강의 염화물 응력부식에 미치는 영향

장석필 · 김준식 · 권혁상

한국과학기술원

Effects of Nickel on the Chloride Stress Corrosion of High Chromium Ferritic Stainless Steels

Seok-Pil Jang, Joon-Shick Kim and Hyuk-Sang Kwon

Korea Advanced Institute of Science & Technology

Effects of nickel on the stress corrosion cracking(SCC) of extremely low carbon and high chromium ferritic stainless steels have been examined in boiling 42% LiCl plus 1% thiourea solution using a uniaxial tension-constant load tester with evaluating the influences of nickel on the film breakdown potential, repassivation rate, and susceptibility to hydrogen induced failure of the alloys. Commercial alloys, 29Cr-4Mo and 29Cr-4Mo-2Ni ferritic stainless steels, have been employed as a prototype for comparison.

The 29Cr-4Mo alloy is immune to SCC under freely corroding conditions but becomes susceptible when anodically polarized to a critical cracking potential(E_{cc} , -450mV) that is 20mV noble to the corrosion potential(-470mV, SCE). The addition of 2% nickel to 29Cr-4Mo alloy, however, induces SCC at open circuit by shifting the corrosion potential in the noble direction that is 80mV noble to the E_{cc} , but without an effect on the E_{cc} (-450mV, SCE). The 2% Ni addition to 29Cr-4Mo alloy increased the susceptibility both to localized corrosion and to hydrogen embrittlement but reduced the repassivation rate of the alloy, which appears to contribute to the increased susceptibility to SCC of 29Cr-4Mo-2Ni alloy. The similarities in the fracture morphology between samples that failed by SCC in a hot chloride solution and those failed under loading and simultaneously hydrogen charging in 1M H_2SO_4 plus $NaAsO_2$ solution suggest that hydrogen is involved in the failure process of SCC of these ferritic stainless steels.

1. 서 론

최근에 개발된 26~29% 크롬, 1~4% 몰리브덴을 포함하는 극저탄소(C+N%<0.025%) 페라이트 스테인리스강은 염화물 분위기에서 응력부식과 응력

부식 저항성이 매우 우수하고 성형성이 양호하여 발전소의 웅축기, 열교환기, 석유화학 및 종이산업의 배관재료로 활용되고 있다.^{1,2)} 이를 합금은 공장어닐링(milled annealed) 상태에서는 고온 염화물 분위기에서 응력부식균열(stress corrosion

cracking, SCC)에 무감하다. 그러나 고온 처리에 의하여 입자 조대화가 되거나 소량의 냉간가공을 받으면 SCC에 민감하게 되고, 약간의 구리나 니켈을 첨가하는 등의 조성변화를 주면, SCC가 일어난다. 특히 니켈은 스테인리스강의 SCC저항성을 결정하는데 중요한 역할을 하는 것으로 알려져 있다.³⁾ Bond와 Dundas⁴⁾는 합금원소가 페라이트스테인리스강의 SCC에 미치는 영향을 체계적인 방법으로 연구하였다. 140°C, MgCl₂용액에서 시행한 실험 결과에 따르면, 니켈이나 구리가 없는 스테인리스강은 SCC에 무감하였으나, 1% 니켈 혹은 0.5% 구리가 들어간 합금은 입간 응력부식파괴에 민감함을 보였다. Lennartz와 Kiesheyr⁵⁾도 비등 42% MgCl₂ 용액에서 SCC에 무감한 28Cr-2Mo 합금에 2~4% Ni을 첨가한 경우 SCC에 매우 민감하였다. 위에 언급한 결과들이 U-벤드 시편을 이용하여 얻은 것인 반면, Shimodaira 등⁶⁾은 비등 42% MgCl₂ 용액에서 Slow Strain Rate Test(SSRT) 방법을 사용하여 Fe-23Cr 합금의 응력 부식에 대한 니켈의 영향을 조사하였다. 이에 따르면 1%의 니켈이 첨가되면 합금이 SCC에 민감하게 되며 4%까지 니켈의 양이 증가함에 따라 SCC에 대한 민감도가 증가하는 것으로 나타났다.

페라이트 스테인리스강에 대한 염화물 응력부식에 대한 니켈의 영향에 대한 많은 연구가 있었지만, 대부분이 파괴시간의 관점에서 SCC민감도에 대한 니켈의 영향을 고찰하였다. 그러나 SCC민감도를 결정하는 슬립(slip)거동, 피막 파괴, 재부동태속도 그리고 부동태 피막의 안정성 등에 대한 니켈의 영향에 관하여는 연구가 매우 미비한 실정이다. 본 연구는 극저탄소 고크롬 페라이트스테인리스강에서 소량의 니켈이 피막의 파괴와 재부동태 속도, 슬립 거동, 부동태 피막의 안정성 그리고 수소취성에 미치는 영향을 조사하여 소량의 니켈이 이들 합금의 염화물 SCC 민감도를 급격히 증가시키는 이유를 밝히고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 니켈을 함유하는 페라이트 스테인리스강으로 29Cr-4Mo-2Ni 그렇지 않은 합금으로 29Cr-4Mo를 대표적으로 선정하여 SCC특성을 비교하였다. 이들 합금은 Allegheny Ludlum Steel Co.로부터 1.4mm두께의 공장어닐링(mill annealed) 상태로 제공받았다. 본 연구에서는 편의상 그들의 상품명을 따라 AL29-4, AL29-4-2로 표시하였다. 이들 합금의 주요 화학조성은 Table 1에 나타내었으며 기계적 성질은 Table 2에 나타내었다. 응력 부식 시험과 수소취성시험에 사용된 시편은 압연 방향에 평행한 방향으로 제작하였고 인장부의 규격은 길이 25mm, 폭 2.5mm이다.

SCC 시험은 Fig. 1과 같은 일정 하중 인장시험기를 사용하였고 시편에는 항복강도의 80%를 가하였다. 모든 SCC 시험은 140°C, 비등 42% LiCl+Thiourea용액에서 행하였다. 실험 중 용존 산소를 제거하기 위하여 질소를 부식용액에 주입하였고 응력이나 분극(polarization)은 부식용액에 시편을 침지하여 시편이 안정한 부식전위에 도달한 후에 적용하였다(6~8시간). 본 연구에서 측정한 모든 전위는 포화 칼로멜 기준전극(SCE)에 대하여 측정하여

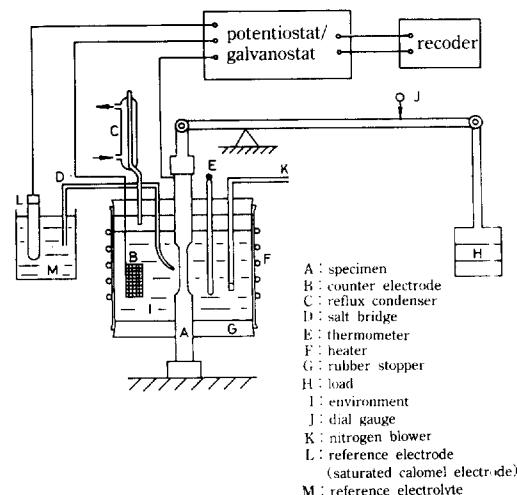


Fig. 1. Apparatus used for SCC test : uniaxial tension-constant load type.

Table 1. Chemical compositions of alloys

Alloy Designation	Cr	Mo	Ni	C	N	Mn
AL29-4	28.55	3.88	0.11	0.001	0.009	0.05
AL29-4-2	29.50	3.93	2.23	0.002	0.012	0.10

Table 2. Mechanical properties of alloys

Alloy Designation	Yield Strength (Kg/mm ²)	Elongation (%)
AL29-4	59.2	21
AL29-4-2	63.2	18

나타내었다. 피막 파괴전위(E_b)는 SCC시험에 사용된 동일한 용액에서 0.2mV/sec의 주사 속도로 전위를 변화시키며 측정한 양극 분극 곡선으로 부터 얻었다.

수소 장입 시험은 5% H_2SO_4 +100mg/L NaAsO₂의 용액에서 2.0×10^{-6} /sec의 변형속도를 시편에 가하면서 행하였고, 동시에 0.5mA/cm²의 음전류를 시편에 가하여 수소의 침입이 용이하도록 했다. 시편의 파괴면은 주사 전자 현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부식 전위

Fig. 2는 140°C의 42% LiCl+Thiourea용액에서 AL29-4와 AL29-4-2시편의 침지시간에 따른 부식 전위의 변화를 보여준다. 두 합금 모두 초기에는 부식전위(E_{oc})가 -600mV이하로 떨어지지만 침지 시간에 따라 증가하여 AL29-4는 -470mV에서 AL29-4-2는 -370mV에서 안정한 부식전위(stabilized corrosion potential, E_{oc})가 얻어진다. 부식전위는 'Mixed Potential'이론에 따라 전체 산화속도와 환원속도가 같아지는 점에서 결정되기 때문에, 부식 전위가 점차로 안정된 E_{oc} 값으로 증가하는 것은 부동태 피막의 안정화 또는 성장에 따른 양극반응의 감소에 기인한다.^{7,8)} 부식전위가 침지초기에 감소하는 것은 공기중에 형성된 산화피막이 파괴되기

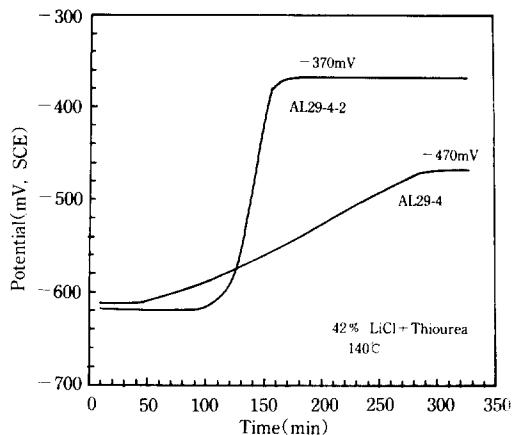


Fig. 2. Influence of immersion time on the corrosion potential for both AL29-4-2 and AL29-4 in 42% LiCl plus thiourea solution boiling at 140°C.

때문이다.⁶⁾

29Cr-4Mo합금에 2%의 니켈을 첨가하므로써 E_{oc} 가 AL29-4의 E_{oc} 보다 100mV 증가하는 것은 니켈이 페라이트 스테인리스강에서 음극 depolarizer로 작용하기 때문이다.⁶⁾ 따라서 AL29-4-2 합금에서는 부식전위의 증가는 그 표면에서의 수소 환원 반응에 대한 분극(polarization)의 감소에 의한 것이라고 사료된다.

3.2 SCC 민감도

특정 환경에서의 SCC에 대한 민감도는 임계 균열 전위(critical cracking potential, E_{cc})와 부식전위(E_{oc})와의 상대적인 관계로부터 평가할 수 있다. 특히 E_{oc} 가 E_{cc} 보다 noble한 합금/환경계에서 SCC가 발생한다. AL29-4와 AL29-4-2의 E_{cc} 는 용력부식 시험에서 인가전위(applied potential)에 따른 파괴 시간의 변화를 조사하여 측정하였으며 그 실험결과를 Fig. 3에 나타내었다. AL29-4는 부식전위하에서는 SCC가 일어나지 않는다. 그러나 전위를 -450 mV이상으로 양극 분극을 적용하므로써 SCC가 일어난다. 따라서 AL29-4의 E_{cc} 는 -450mV로 정해진다. 반면 AL29-4-2는 부식전위에서 SCC에 민감하다. 그러나 E_{oc} (-370mV)보다 80mV active한 -

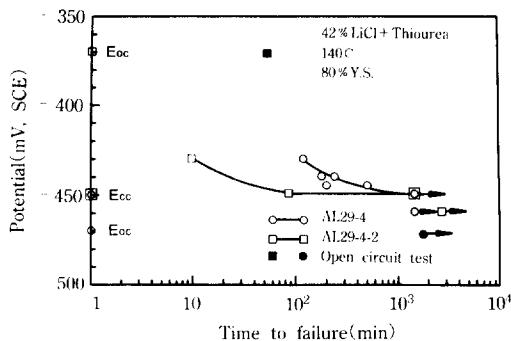


Fig. 3. Influence of applied potentials on the time to failure of AL29-4-2 and AL29-4 respectively, loaded 80% of its yield strength in 42%LiCl plus thiourea boiling at 140°C.

450mV의 전위에서 SCC가 일어나지 않아 E_{cc} 는 -450mV를 나타내었다. 흥미로운 것은 29Cr-4Mo 합금에 2% Ni첨가가 E_{cc} 값에는 영향을 미치지 않으나 E_{oc} 를 noble한 방향으로 100mV상승시키어 29 Cr-4Mo-2Ni 합금이 부식전위에서 SCC에 민감하게 되는 것이다. 동일한 전위에서 파괴시간을 기준으로 SCC민감도를 비교하더라도, 니켈이 29Cr-4Mo합금의 SCC민감도를 상당히 증가시킬 수 있다.

3.3 피막파괴전위(film breakdown potential, E_b)에 대한 니켈의 영향

염화물 분위기에서 스테인리스강의 SCC는 염소 이온에 의한 화학적인 공격 반응 또는 가해진 응력에 의한 크리프나 슬립 계단의 돌출에 의한 부동태 피막의 파괴에 의하여 일어난다.^{9,10)} Fig. 4는 AL29-4 와 AL29-4-2의 양극 분극 곡선을 보여주는데, 이것으로 피막 파괴 전위가 결정된다. 이 그림에서 2 % 니켈의 첨가에 의해 부동태 영역에서의 전류밀도가 감소한 것은 부동태 피막의 안정성이 증가하였음을 의미한다. 반면 피막 파괴 전위가 -205 mV에서 -360mV로 감소한 것으로부터 국부부식에 대한 저항성이 감소하였음을 알 수 있다. 그러나 두 합금 모두 피막 파괴 전위가 E_{oc} 혹은 E_{cc} 보다 높으므로 이들 합금은 자연부식 상태에서 부동태 피

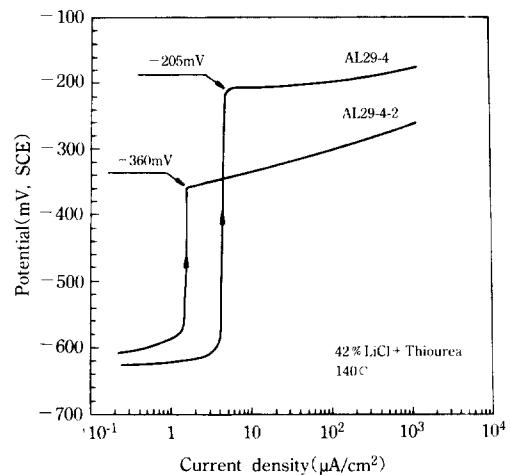


Fig. 4. Anodic polarization curve of AL29-4 and AL29-4-2 respectively in deaerated 42%LiCl plus thiourea boiling at 140°C : scan rate=0.5mV/sec.



Fig. 5. Corrosion attack on slip steps of AL29-4-2 stressed for 20min at 90% of the yield strength in deaerated 42%LiCl plus thiourea boiling at 140°C.

막이 파괴되지 않음을 보여준다. 이는 염소 이온에 의한 단순한 화학적 공격만으로는 피막의 파괴가 일어나지 않음을 의미한다. 따라서 SCC를 일으키기 위한 피막의 파괴는 슬립 계단이나 크립등 기계적인 수단에 의해 유발됨을 알 수 있다. Fig. 5는 산소를 제거한 42% MgCl₂ + Thiourea용액에서 항복 강도의 90%의 응력을 20분동안 가한 AL29-4-2합금의 표면을 보여주는데 국부 부식이 슬립 계단이나 하중에 의하여 결정립의 회전과 관련한 입체에서 주로 일어남을 알 수 있다.

3.4 재부동태 속도에 대한 니켈의 영향

슬립 용해 이론(slip dissolution theory)¹⁰⁾에 따르면 용력부식시험시 슬립 스텝이나 크리프(creep)에 의한 피막파괴로 활성화된 국부 부식 전지(localized corrosion cell)가 균열로 발전될 것인가의 여부는 재부동태 속도에 의해서 결정된다. 합금의 고유 재부동태 속도는 피막파괴 후 열린 회로(open circuit)에서의 시간에 따른 전위의 변화 혹은 정전위 하에서 시간에 따른 전류의 변화에 의해서 측정될 수 있다. Fig. 6은 AL29-4와 AL29-4-2의 재부동태 시편에 하중을 가하여 피막을 파괴시킨 후 가하던 하중을 제거한 과정에서 시간에 따른 부식 전위의 변화를 나타내고 있다. 하중을 가할 때 피막의 파괴에 의해 순간적으로 부터 전위가 active한 방향으로 이동한다는 것은 잘 알려진 사실이다.¹¹⁾ 두 합금에 대해, 재부동태가 일어남에 따라 부식전위는 E_{oc} 로 변해간다. Fig. 6은 AL29-4의 재부동태 속도가 AL29-4-2보다 빠르다는 것을 나타내고 있으며, 이는 니켈이 AL29-4-2의 고유 재부동태 속도를 감소시킨다는 것을 나타낸다.

Fig. 7은 피막파괴 후 하중이 유지되는 상태에서 두 합금의 재부동태 거동을 부식전위-시간의 곡선으로부터 보여주고 있다. 하중을 유지하고 있을 때의

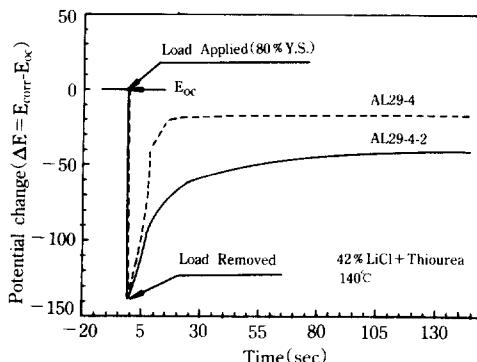


Fig. 6. Effect of stress change on repassivation behavior revealed by corrosion potential change vs. time curve for AL29-4 and AL29-4-2 in 42% LiCl plus thiourea boiling at 140°C.

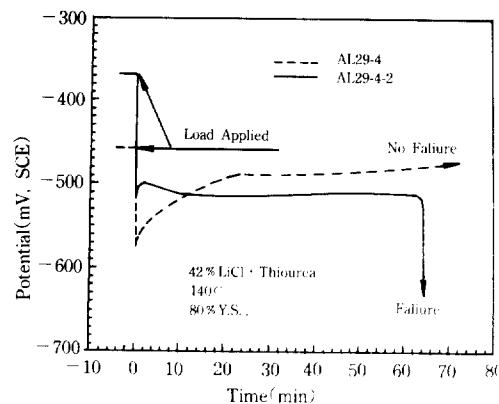


Fig. 7. Corrosion potential response of AL29-4 and AL29-4-2 upon application of stress in 42% LiCl plus thiourea boiling at 140°C.

전체적인 재부동태속도는 하중을 가한 즉시 제거한 경우와 비교해서 상당히 감소하였다. 하중하의 재부동태 속도 감소는 슬립 스텝이나 크리프에 의해서 새로운 표면의 계속적으로 생성되기 때문이다. 비동 42% LiCl 용액에서 29Cr-4Mo 페라이트 스테인리스강에 대해 피막파괴 후의 재부동태 속도는 가해지는 하중이 증가함에 따라 감소한다는 것이 보고되었다.¹²⁾ Fig. 7에서는 29Cr-4Mo합금에 첨가된 2% 니켈에 의해서 일정 하중하에서 재부동태속도가 상당히 감소함을 나타내고 있다. 29Cr-4Mo에서의 항복강도의 80%의 하중하에서 피막파괴후 완전히 이루어져 균열이 생성되지 못한반면 29Cr-4Mo-2Ni 합금은 부식전위가 E_{oc} (-370mV)로 접근하지 못하고 -520mV의 활성화 상태를 유지하는 것으로 관찰되어 완전한 재부동태가 일어나지 못하고 결국 균열이 생성, 전파되어 파괴가 일어났다.

이러한 두 합금의 재부동태 속도의 중요한 차이점은 하중시 두 합금사이의 고유 재부동태속도의 차이 혹은 크리프 속도의 차이에 기인한다. Fig. 8은 용력부식 시험시 두 합금의 시간에 따른 연신(Elongation)을 나타내고 있다. 시편의 연신은 초기에는 logarithmic 크리프 법칙에 따라 시간에 직선적으로 증가하다가 균열이 생성되고 성장함에 따라 직선관계에서 벗어나게 된다. 직선 관계를 같은 영역에서

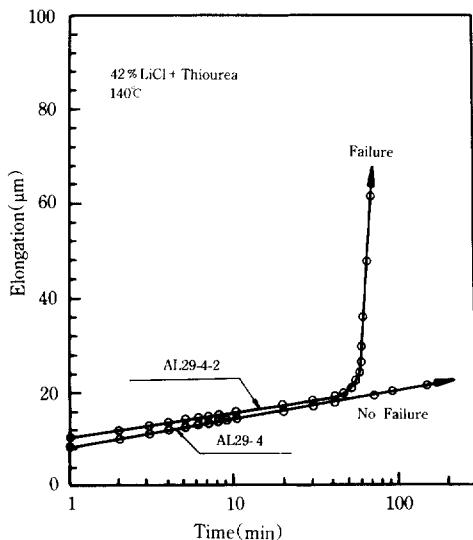


Fig. 8. Elongation as a function of time for AL29-4 and AL29-4-2 stressed to 80% of the yield strength in 42%LiCl plus thiourea boiling at 140°C.

연신-시간의 기울기를 비교하여 보면 AL29-4와 AL29-4-2의 크리프 속도가 거의 비슷함을 알 수 있다. 따라서 두 합금의 재부동태 속도가 큰 차이를 보이는 것은 크리프 차이에 의해서가 아니라, 두 합금의 고유 재부동태 속도의 차이에 기인한다고 결론지을 수 있다.

3.5 수소 취성과 파괴 모드에 대한 니켈의 영향

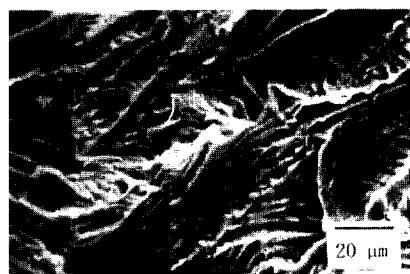
페라이트 스테인리스강은 BCC구조를 갖기 때문에 오스테나이트 스테인리스강에 비해 수소 취성에 민감하다. 스테인리스강의 염화물 SCC에서의 피막 파괴와 균열 생성과정은 슬립 용해 이론에 의해서 잘 설명될 수 있다. 그러나, 균열의 전파 과정에 대해서는, 특히 페라이트 스테인리스강의 경우, 수소 취성 모델과 잘 일치하는 것으로 보고되고 있다. Kwon¹³⁾은 26Cr-1Mo 페라이트 스테인리스강에서 열 및 기계적 처리가 수소 취성파괴와 SCC에 미치는 영향사이에 유사한 관계가 존재한다고 파괴 형태가 매우 유사함을 보였다. Table 3에 의하면 2×10^{-6} /sec의 일정 변형률하에서 AL29-4-2는 공

Table 3. Comparision of the ratio of the strain to failure of alloys deformed at strain rate of 2×10^{-6} /sec in 1N H₂SO₄ plus 100mg/L NaAsO₂ to that in air

Alloy Designation	ϵ_f , Air (%)	ϵ_f , H ₂ SO ₄ (%)	ϵ_f , H ₂ SO ₄ / ϵ_f , Air
AL29-4	18.30	3.82	0.21
AL29-4-2	15.84	1.71	0.11



(a)



(b)

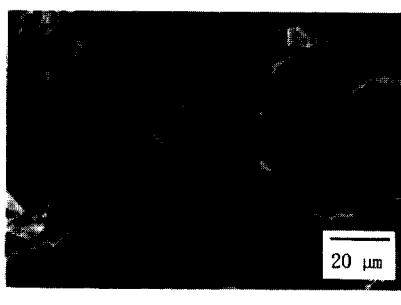
Fig. 9. SEM fractographs of AL29-4 and AL29-4-2, loaded 80% of the yield strength in boiling 42%LiCl plus thiourea at open circuit potential. (a) AL29-4 (b) AL29-4-2.

기중에서와 1N H₂SO₄ + NaAsO₂ 용액에서의 파괴 변형비(ϵ_f , H₂SO₄/ ϵ_f , air)가 AL29-4보다 더 낮은 값을 나타내었다. 이는 2%의 니켈의 첨가가 수소 취성에 대한 저항성을 감소시킴을 나타낸다. Shimodaira⁶⁾도 25°C, 1N H₂SO₄ + NaAsO₂ 용액에서 23Cr 페라이트 스테인리스강에 대하여 니켈이 1%에서 4%로 증가함에 따라 일정 변형률하에서 수소취성의 민감도가 증가한다고 보고하였다. 이는

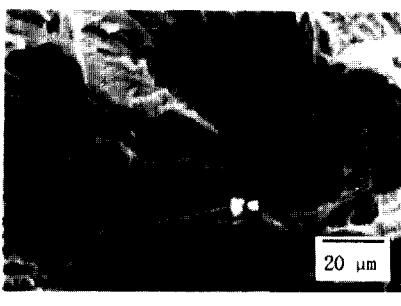
니켈이 음극 depolarizer로 적용하여 합금에 수소의 흡입(absorption)을 증가시키는 것으로 사료된다.

Fig. 9(a)와 (b)는 각각 수소가 charging된 상태에서 파괴된 AL29-4와 AL29-4-2의 SEM사진을 나타내고 있다. 이 두 합금의 파괴사진은 대부분 균열전파방향으로 줄무늬가 나있는 quasi-cleavage 표면을 나타내고 있다. AL29-4-2의 파단면과 AL29-4의 파단면을 비교하면 AL29-4-2의 균열전파시 변형이 덜 일어나 파면이 더 smooth하게 보이고 더욱 cleavage에 가까운 파단면을 보여준다. 이는 니켈이 페라이트 스테인리스강의 수소취성민감도를 증가시키는 것을 확인하여 준다.

Fig. 10(a)와 (b)는 AL29-4와 AL29-4-2합금 각각에 대한 비등 42% LiCl+thiourea용액에서 응력부식에 의하여 균열전파단계에서 파괴된 표면의



(a)



(b)

Fig. 10. SEM fractographs of AL29-4 and AL29-4-2 strained at the rate of $2 \times 10^{-6}/\text{sec}$ in deaerated 1N H_2SO_4 plus 100mL NaAsO_2 solution at room temperature ; current density=0.5mA/cm². (a) AL29-4 (b) AL29-4-2.

SEM사진을 보여주고 있다.

각 합금의 파괴형태가 Fig. 9의 수소 charging 분위기에서의 파괴 형태와 매우 유사한 quasi-cleavage 파단면을 보여주고 있다. 비등염화물 분위기와 수소 charging분위기에서 파괴된 파단면의 유사성은 이들 분위기에서의 균열전파과정에서 동일한 파괴 mechanism이 작용하고, 수소가 관련되는 것을 의미한다.

4. 결 론

1. 극 저탄소 29Cr-4Mo 페라이트 스테인리스강은 비등 42% LiCl+thiourea용액에서 자연부식 하에서는 응력부식이 일어나지 않으나 안정화된 부식전위(E_{oc} , -470mV, SCE)보다 20mV이상 높은 전위로 양극분극을 인가하였을 때 SCC가 일어난다. 그러므로 임계균열전위(E_{cc})는 -450mV, SCE로 정하여 진다.

2. 29Cr-4Mo 합금에 2% Ni첨가는 E_{cc} 에는 영향을 주지 못하나 부식전위를 E_{cc} 보다 80mV noble한 방향으로 증가시키어 자연부식 하에서 29Cr-4Mo-2Ni 합금은 SCC에 민감하다.

3. 29Cr-4Mo 합금에 비하여 29Cr-4Mo-2Ni합금의 SCC대한 민감도 증가는 니켈이 페라이트 스테인리스강에 미치는 다음의 영향에 기인한다.

1) 니켈은 피막파괴전위(E_b)를 감소시키며 국부부식 저항성을 감소시킨다.

2) 니켈은 재부동태 속도를 감소시킨다.

3) 니켈은 cathodic depolarizer로 작용하여 부식전위를 증가시키고 수소취성 민감도를 증가시킨다.

4. 수소장입분위기와 비등염화물 분위기에서 각각 파괴된 파단면이 quasi-cleavage 형태로 유사한 것은 극 저탄소 페라이트 스테인리스강의 염화물 응력부식 균열전파 과정이 수소취성에 영향을 받는 것을 의미한다.

〈후 기〉

901-0605-016-2)으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

- 901-0605-016-2)으로 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.
1. M. A. Streicher, *Corrosion*, **30**, 77 (1977).
 2. M. A. Streicher, *Metal Progress*, **128**, 29 (1985).
 3. H. R. Copson, "Physical Metallurgy of Stress Corrosion Fracture", p. 247 T. Rhodin ed., Interscience, 1955.
 4. A. P. Bond and H. J. Dundas, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Alloys", p. 1136, Houston, TX, 1977.
 5. G. Lennartz and H. Kiesheyer, DEW Technische, **11**, 230 (1971).
 6. S. Shimodaira, M. Takano, Y. Takizawa and H. Kamide, "Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys", p. 1003, Houston, TX, 1977.
 7. S. Barnartt and D. Van Rooyen, *J. Electrochem. Soc.*, **108**, 222 (1961).
 8. Z. Szklaraska-Smialowska, *Corrosion*, **27**, 223 (1971).
 9. K. G. Vetter and H. H. Strehblow, "Localized Corrosion", p. 240, NACE, Houston, TX, 1964.
 10. R. W. Stahle, "The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys", p. 223 J. C. Scully ed., NATO, Brussels, 1971.
 11. T. P. Hoar and J. G. Hines, *Journal Iron & Steel Inst.*, **119**, 124 (1956).
 12. I. E. Locci, H. S. Kwon, R. F. Hehemann and A. R. Triano, *Corrosion*, **43**, 465 (1987).
 13. H. S. Kwon, *Scripta Metallurgical et Materialia*, **27**, 341 (1992).