

MgCl₂ 水溶液中에서 SUS 304鋼의 SCC 特性에 關한 研究

林 祐 助*

An Investigation of Stress Corrosion Cracking Characteristics of SUS 304 Stainless Steel in MgCl₂ Aqueous Solution

Uh Joh LIM*

The characteristics of the stress corrosion cracking of SUS 304 stainless steel were studied with the specimens of the constant displacement type under the environment of various MgCl₂ aqueous solutions.

Main results obtained are as follows;

- 1) Latent time of crack initiation is delayed in the SCC under low condition of initial stress intensity K_{Ii} value.
- 2) SCC occurs owing to the passive film-rupture by both load and Cl ion under MgCl₂ boiled aqueous solution.
- 3) The susceptibility of SCC can be largely improved by reducing the temperature in case of the high concentration of MgCl₂ aqueous solution.

緒 論

各種 機械 構造物은 最近 더욱 大型化 效率化 및 高速化의 方向이고 金屬材料에 부과되는 要求는 高強度 耐蝕性 耐熱性 및 輕量性 등 더욱 엄격화되고 있다.

또 이들이 移動되는 環境도 多樣化 苛酷化로 나아가기 때문에 機械 構造物도 長期間에 걸쳐 충분한 安全性을 가지도록 하여 材料強度에 미치는 環境 특히 腐蝕性 環境 效果의 解明과 環境強度 設計 基準의 確立이 要望되고 있다¹⁾.

環境에 있어 使用 金屬材料의 腐蝕事例의 調査에 의하면 應力腐蝕균열(Stress Corrosion Cracking, SCC)에 의한 것이 大部分을 點하여²⁾, SCC는 力學因子, 材料因子 및 環境因子의 3가지 要因에 支配되는 현상이 많다.

最近 들어 SCC傳播過程을 破壞力學的인 취급이 可能하여 正味應力에서 보다도 應力強度係數 K_I 값에서 엄밀히 明示되었다⁴⁾.

本 研究에서는 耐蝕性 材料로서 널리 사용되는 오

오스테나이트系 스테인레스 鋼材에 대해 염화 마그네슘 水溶液 中에서의 SCC 發生 潛伏기간을 力學因子인 初期 應力強度係數(Initial Stress Intensity factor) K_{Ii} 값에 대하여 조사하고, 環境因子인 염화마그네슘 水溶液의 온도 및 농도에 따라 SUS 304鋼 熔接熱 영향부의 SCC 特性을 究明하였다.

實驗方法

1. 試驗材料 및 試驗片

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

이와 같은 板材를 母材로 하여 이 위에 스테인레스 鋼 용접용 용접봉(直徑 1.5 mm)을 利用하여 TIG 비이드 용접(용접전류 75Amp, 入熱量 9.6KJ/cm)을 實施하였다. 이러한 板으로부터 채취한 試驗片 및 노치의 形狀을 Fig. 1에 보인다.

또한 試驗片의 용접 비이드는 矩形하고 表面은 사

* 釜山水產大學 : National Fisheries University of Pusan

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

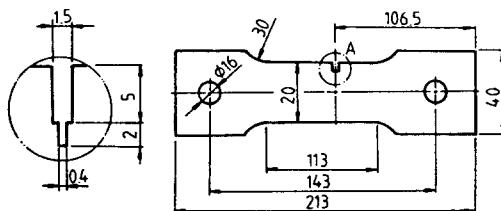


Fig. 1. Dimensions of test specimen.

포(Sand paper) 2000番까지로 연마한 후 아세톤으로
脫指하고, 試驗片 表面으로 부터의 pitting에 의한 영
향을 제거하기 위하여 노치 중심부의 10mm를 제외
한 試驗片 全 表面을 투명한 耐熱 에폭시 수지로 絶
緣 시켰다.

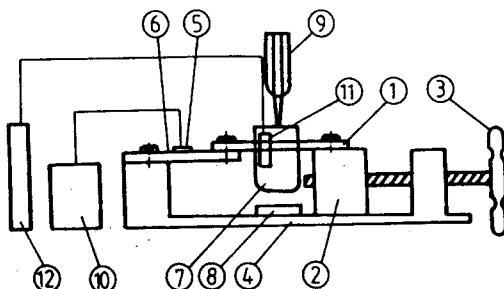
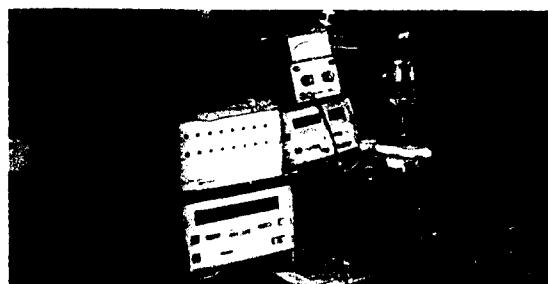
2. 實驗裝置 及 實驗方法

本實驗에 使用한 SCC 試驗機는 變位一定 型式의 것으로 自作 開發한 裝置이며, 그概要를 Fig. 2에 보인다.

핸들의 조작으로 임의의 負荷 應力を 조정할 수 있도록 하였으며, 負荷應力은 試驗片 一端에 固定된 Load Cell을 거쳐 Digital Indicator에 의해 測定하였다.

腐蝕環境은 염화 마그네슘水溶液의 농도(w_t)를 27, 32, 37 및 42%로 바꾸어 가면서 이를 각각의 농도에서一定한 온도 115°C로 하고 또한 각각의 농도에서 비등 온도인 27%에서는 115°C, 32%에서는 122°C, 37%에서는 135°C 그리고 42%에서는 143°C로 하였으며, 용축기를 사용하여 온도를 $\pm 2^\circ\text{C}$ 로 유지하였다.

SCC 發生 잡복기자는 以上과 같은 각각의 溶液 속



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
 11. Ag-AgCl electrode
 12. Potentiometer

Fig. 2. Schematic diagram of test apparatus.

에 驗試片을 一定 時間 沈漬·負荷한 後 10倍의 擴大鏡으로 測定하여, 初期 應力強度係數 K_I ; 값에 取는 過程에 發生 잠복기간을 腐蝕環境條件에 따라 考察하여 그 特性을 比較検討하였다.

實驗結果 及 考察

1 SCC 發生에 미치는 負荷의 影響

Fig. 3은 용접열 영향부의試驗片을 42% 비등 열화 마그네슘溶液($143 \pm 2^{\circ}\text{C}$)에沈漬한 후 SCC發生 잡복기간을初期應力強度係數 K_{Ic} 의變化에따라 정리하여 보이 것이다.

여기서 初期 應力強度係數 K_I 값은 다음 式에 依
해 求하여나라⁽⁴⁾⁽⁵⁾.

여기서

σ : 負荷應力, a : 初期 노치 길이, w : 板幅

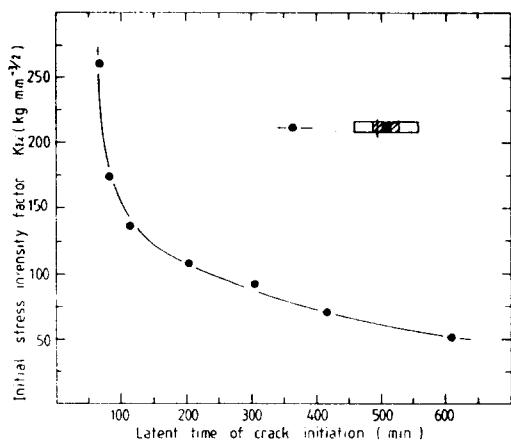


Fig. 3. Latent time of crack initiation Vs. various K_{II} value when 42% $MgCl_2$ boiled solution ($142^\circ C$).

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

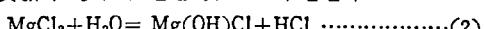
이에 依하면 初期 應力強度係數 K_{Ii} 값이 높아질수록 SCC 發生이 더욱 빠른 樣相을 보이고 K_{Ii} 값이 낮아짐에 따라서 SCC 發生 잠복기간은 지연됨을 알수 있다. 이런 현상은 SCC 要因의 하나인 力學因子로 負荷가 增加함에 따라 노치 先端에 slip의 發生이 빨라져서 不動態 皮膜이 破損되어 活性態로 됨에 따라 SCC 發生 잠복기간이 빠른것은 當然한 結果라 생각된다.

2. SCC 發生에 미치는 농도의 영향

Fig. 4는 초기應力強度係數 $K_{Ii} = 260 \text{kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$, 온도 $115 \pm 2^\circ\text{C}$ 로一定히하고 염화 마그네슘의 여러가지 농도가 SCC發生 잠복기간에 미치는 영향을 表示한 것이다.

여기서 염화 마그네슘 溶液의 농도가 增加함으로
서 SCC 發生 잡복기간은 빨라지고 농도가 감소함에
따라 SCC 發生 잡복기간은 길어지는 현상을 보인다.

以上과 같은 영화 마그네슘의 농도와 SCC 發生 程
복기간의 관찰 결과 Scheil¹⁷⁾이 제안한 다음 特徵이
本 實驗의 경우와 같은 양으로 충족된다.



Cl이 은이 金屬의 不動態 皮膜 형성을 破壞한다는 것은 잘 알려져 있으며, 더욱 負荷下에서는 Cl이 은 노드의 増加에 따라 노치先端에서 不動態 皮膜이 破

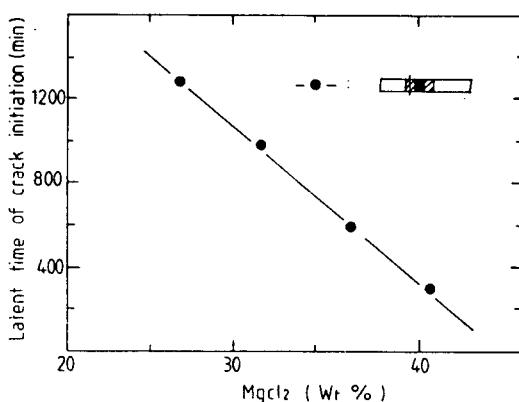


Fig. 4. Latent time of crack initiation Vs. various $MgCl_2$ solution (wt %) at $115^\circ C$ when $K_{Ic} = 260 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$.

壞됨에 따라 陽極化되어 SCC 發生이 촉진되는 것으로 思料된다.

3. SCC發生에 미치는 온도의 영향

Fig. 5는 염화 마그네슘 비등 溶液의 농도를 27(115°C), 32(122°C), 37(135°C) 및 42(143°C)%로 할 때와 염화 마그네슘용액이 이를 농도에서 온도를 115°C로 일정히 하였을 때 SCC 침복기간을 보인 것 같다.

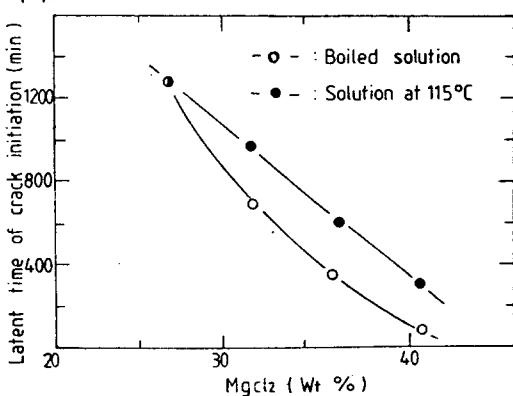


Fig. 5. Latent time of crack initiation of HAZ Vs. various boiled and 115°C solution of $MgCl_2$ (wt %) when $K_{Ic} = 260 kg \cdot mm^{-3/2}$.

여기서 온도를 낮춤으로서 비등 온도 때보다 SCC 發生 잠복기간이 지연됨을 알 수 있으며 이는 115°C 의 온도에 있어서 보다 비등 온도에 있어서는 SCC 發生 잠복기간이 빠르게 되는 것은 온도가 높아지면 노치 先端部가 活性能로 되어 不動能 형성이 防害됨

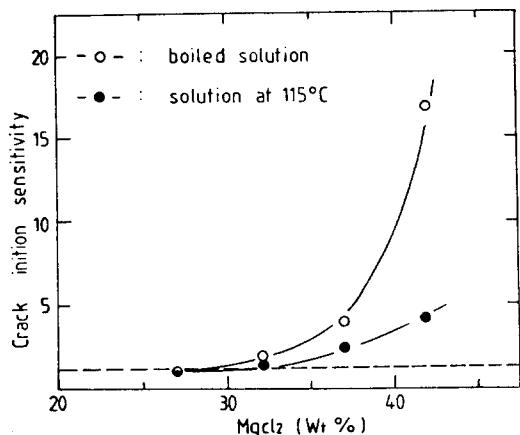


Fig. 6. Crack initiation sensitivity of HAZ Vs. various $MgCl_2$ solution (wt %) when $K_{Ii}=260 kg \cdot mm^{-3/2}$.

으로서의 야기되는 것으로 생각된다.

Fig. 6은以上과 같은 현상을 좀 더定量적으로 檢討하기 위해 본 實驗에서 SCC 發生 잠복기간이 가장 지연되는 27% 비등 염화 마그네슘 溶液에서의 SCC 發生 잠복기간에 대한 32%, 37% 및 42% 비등 염화 마그네슘 용액에서의 온도를 115°C로一定히 하였을 때의 이들 각각 염화 마그네슘 용액에서의 SCC 發生 잠복기간의 비를 계산하여 비교함으로서 SUS 304鋼 용접部 영향부에서의 SCC 發生 感受性을 定量的으로 評價하여 보인 것이다. 여기서 SCC 發生 感受性은 염화 마그네슘의 농도가 증가함에 따라 SCC 發生 感受性은 빨라지고 42% 비등 염화 마그네슘 溶液에서 SCC 發生 感受性이 16.9로 가장 빠르나 같은 농도에서 온도를 115°C로 낮추므로서 感受性을 4.0으로 낮출 수 있음을 보이고 있다.

以上과 같은 結果로 부터 SUS 304鋼 용접부의 SCC 發生 感受性은 염화 마그네슘 용액의 온도가 增加할 수록 비등의 온도보다 낮은 온도에서는 SCC 發生 感受性을 더욱 크게 둔화시킬 수 있는 것으로 추찰된다.

要 約

定變位 引張試験機를 利用하여 SUS 304鋼 용접部 영향부의 여러가지 염화 마그네슘溶液 中에서의 SCC 發生 特性을 研究한 結果 다음과 같은 結論을 얻었다.

- 1) SCC 發生 잠복기간은 初期 應力強度係數 K_{Ii} 값을 낮게 함으로써 크게 지연된다.
- 2) 비등 염화 마그네슘 용액 中에서의 SCC 發生은 負荷와 Cl 이온의 농도에 의한 不動態 皮膜의 破損에 기인된다.
- 3) SUS 304 鋼 용접部 영향부의 SCC 發生 感受性은 높은 농도의 염화 마그네슘 溶液일수록 온도를 낮게 함으로서 둔화된다.

文 献

- 1) 駒井謙治郎(1983)：應力腐蝕害れ及び食疲労への破壊力学の應用. 日本溶接學會誌 52(3), 23.
- 2) 向井喜彦・村田雅人(1979)：ステンレス鋼の應力腐蝕害れに對する破壊力学の適用について. 日本溶接學會誌 48(11), 5.
- 3) Shreir L. L. (1979): CORROSION 1. Newnes-Butterworths 8, 23.
- 4) 向井喜彦・村田雅人・福嶋壽文(1979)：オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその溶接繼手における應力腐蝕害れ傳播特性の破壊力学的評價に関する研究(第2報). 日本溶接學會誌 48(5), 84.
- 5) 向井喜彦(1972)：オーステナイトステンレス鋼の溶接部の腐蝕. 日本溶接學會誌 41(2), 42.
- 6) 石田誠(1978)：き裂彈性解析と應力擴大係數. 培風館, 177.
- 7) 木島茂(1980)：防蝕工學. 日刊工業新聞社, 156.
- 8) 田大熙(1975)：腐蝕과 防蝕(理論編). 海洋大學圖書出版部, 83.