

Shot-peening 표면처리된 Ti함유 스테인리스강의 응력균열부식

최 한 철*

조선대학교 치과대학 치과재료학교실 및 생체재료나노계면활성화센터

Stress Corrosion Cracking Characteristics of Shot-peened Stainless Steel Containing Ti

Han-Cheol Choe*

Department of Dental Materials & Research Center of Nano-Interface Activation for Biomaterials,
 College of Dentistry, Chosun University, Gwangju 501-759, Korea

(Received 30 November 2004 ; accepted 19 December 2004)

Abstract

Stress corrosion cracking(SCC) characteristics of shot-peened stainless steel containing Ti (0.09 wt%-0.92 wt%) fabricated by the vacuum furnace were investigated using SCC tester and potentiostat. The homogenization and the sensitization treatment were carried out at 1050°C for 1hr and 650°C for 5 hr. The samples for SCC were shot-peened using $\Phi 0.6$ mm steel ball for 4 min and 10 min. Intergranular and pitting corrosion characteristics were investigated by using EPR and CPPT. SCC test was carried out at the condition of 288°C, 90 kgf pressure, water with 8 ppm dissolved oxygen, and 8.3×10^{-7} /s strain rate. After the corrosion and SCC test, the surface of the tested specimen was observed by the optical microscope, TEM and SEM. Specimen with Ti/C ratio of 6.14 showed high tensile strength at the sensitization treatment. The tensile strength decreased with the increase of the Ti/C ratio. Pitting and intergranular corrosion resistance increased with the increase of Ti/C ratio. Stress corrosion cracking strength of shot-peened specimen was higher than that of non shot-peened specimen. Stress corrosion cracking strength decreased with the increase of the Ti/C ratio.

Keywords : Shot-peening, Stress Corrosion Cracking, Stainless Steel, Pitting Corrosion, Intergranular Corrosion

1. 서 론

스테인리스강은 원자력 발전소의 BWR(boiling water reactor)이나 LWR(light water reactor)의 재료로 많이 사용되고 있으나 여러 가지 상황과 조건하¹⁾에서 응력부식균열에 의해 재료가 손상되는 일이 많다. 즉, 1) BWR의 스테인리스강 파이프에서 발생하는 응력부식균열(SCC: stress corrosion cracking), 2) 반응기의 용접부위에서 생기는 SCC, 3) 방사능에 의한 SCC, 및 4) PWR(pressurized water reactor)의 증기발생장치에서 나타나는 응력부식이 문제로 되고 있다. 용접부위에서 발생하는 SCC는 입체나 입내에 주로 $M_{23}C_6$ 형 탄화물이 석출되면서 그 부

근에 크롬고갈대(CDZ: Cr depleted zone)²⁾를 형성함에 따라 입계부식과 공식이 발생되어 응력하에서 입계 및 입내응력부식균열^{3,4)}을 일으키는 원인이 된다. 이들 응력부식균열(stress corrosion cracking)의 파괴기구⁵⁾는 크게 3가지로 나눌 수 있다. 금속의 용출(dissolution)과 기계적 기구(mechanical) 및 이들이 혼합된 경우로 볼 수 있다. 그러나 실제 환경에 크게 의존하기 때문에 염화물, 부식제 및 산소를 함유한 고온수용액에서는 앞의 파괴기구 대신 chloride cracking, caustic cracking 및 oxygen craking으로 설명할 수 있다. 원자력발전소의 LWR이나 BWR 등의 재료로 사용되는 오스테나이트계 스테인리스강은 높은 온도와 압력 하에서 용접부의 열영향부에서⁶⁾ 입계응력부식균열(IGSCC: intergranular SCC)이 쉽게 발생된다. 오스테나이트계 스테인리스

*Corresponding author. E-mail : hcchoe@chosun.ac.kr

강을 용존산소 8 ppm에서 온도를 달리하여 elongation-time관계로부터 균열의 발생과 전파를 조사한 결과에서 온도에 의존함을 보고하였다¹⁾. 파괴시간과 균열발생시간이 225°C정도에서 가장 낮게 되는데 이는 응력부식균열이 갑작스런 설비조작으로 표면에 많은 pit가 발생하고 그 pit로부터 균열이 발생하여 성장한다고 알려져 있다. 따라서 SCC발생에 필요한 시간은 pit발생시간에 의존하며 200°C에서는 초기 pit형성과 관계되며 파괴시간과 균열발생시간이 높아지는 경우는 음극전위를 나타내어 pit발생이 늦어지기 때문이고 또 250°C이상의 높은 온도에서 SCC가 감소하는 이유는 표면에 산화피막의 형성 때문으로 보고되고 있다. 용존산소와 SCC 민감도와외의 관계에서는 높은 온도와 높은 용존산소농도에서 금속표면에 두꺼운 산화피막의 형성으로 SCC파괴시간이 빠르며 이는 입계를 따라 석출된 크롬산화물로 인해 입계에 약한 산화피막이 형성되기 때문으로 알려져 있다. IGSCC에 대한 민감도는 크롬결핍대에 형성된 산화피막의 용출속도를 조절함으로써 제어할 수 있는데 표면처리에 의한 SCC민감도에 미치는 영향은 최근에 shot peening(SP)처리를 행하여 재료의 표면에 압축응력을 부여하여¹⁾ 감소시킬 수 있고 피로수명을 크게 향상시킬 수 있다는 보고^{7,8)}가 있다. 또한 SP처리를 하면 표면에 존재하는 불순물이 감소되고 제품제조과정에서 발생한 스크래치 등이 제거되어 균열발생자리가 적어지기도 하나 SP처리 도중에 발생하는 결함으로 인해 오히려 공식저항이 감소된다는 발표⁹⁾도 있다. 또 예민화된 Alloy 600의 입계부식시험결과 SP처리를 일정하게 하고 예민화시간을 길게 하면 입계부식에 대한 내식성이 향상된다는 보고¹⁰⁾가 있다.

Alloy 800에 강구와 알루미늄으로 표면을 shot peening한 후 균열의 수와 경도와의 관계에서 SP가 증가되면 SCC민감도가 증가되는데 이는 시편표면에서 SP에 의한 가공경화 때문이며 SP처리 않는 것에 비해 SP층에서 flow stress를 증가하고 압축응력을 부여하여 같은 표면경도를 갖는 냉간 압연 표면에 비하여 SCC 민감도가 감소하며 알루미늄으로 SP한 경우에 강구로 처리한 경우 보다 낮다고 보

고되고 있다¹⁾.

따라서 본 연구에서는 가공성개선과 동시에 내식성을 증가시키기 위하여 Ti를 0.1~1.0 wt%까지 첨가하여 스테인리스강을 제조하고 표면에 압축응력을 부여하기 위하여 강구를 사용하여 shot peening 처리를 행하여 스테인리스강의 기계적 성질을 개선함과 동시에 내식성이 우수한 재료를 개발하고 또한 원자력발전소의 재료로 사용되는 스테인리스강의 응력부식특성을 조사하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 시편은 AISI 304 스테인리스강을 기본조성으로 진공용해로를 사용하여 Ti를 0.1~1.0 wt%의 범위로 첨가하고 용해시킨 후, 금형에 주입하여 10 kg 중량의 ingot를 만들었으며 다시 1100°C에서 열간 압연하였다. 제조된 재료의 화학적조성과 Ti/C의 비(ratio)는 표 1과 같다. 압연된 재료를 방전가공으로 시편을 절단하고 자동NC선반을 이용하여 인장강도시험용, 경도시험용, 부식시험용 및 SCC시험용으로 그림 1과 같이 가공하였다. 모든 시험용 시편을 1050°C에서 1시간동안 고순도 아르곤가스 분위기하에서 용체화처리를 하고 일부는 650°C에서 5시간동안 같은 분위기하에서 예민화처리를 한 후 수냉시켰다.

또 실험에 사용한 시편별로 기호를 표 2와 같이 부여하였는데, S는 용체화처리를, E는 예민화처리를 의미하며 앞의 숫자는 Ti함량이 0.09 wt%인 경우는 1, 0.92 wt%인 경우는 5로 하였다.

Ti함량변화에 따른 제 2차상과 석출물의 분포는 육상산에서 전해에칭하여 광학현미경, SEM, EDX

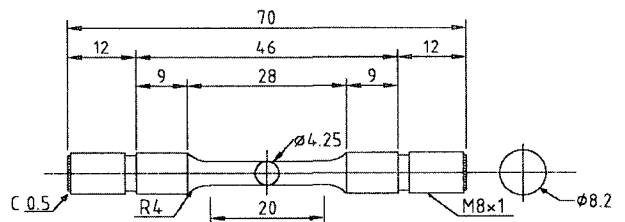


Fig. 1. Specimen used for slow strain rate testing.

Table 1. Chemical composition of samples and Ti/C ratio

Elements	Ti	C	Cr	Ni	Mn	Si	P	S	Fe	Ti/C
Chemical composition (wt.%)	0.093	0.070	19.02	9.460	1.740	0.854	0.032	0.017	Bal.	1.330
	0.260	0.063	19.02	9.490	1.730	0.830	0.030	0.016		4.110
	0.429	0.069	19.09	9.210	1.730	0.871	0.030	0.030		6.140
	0.710	0.070	19.00	9.240	1.760	1.010	0.030	0.030		10.14
	0.921	0.074	18.93	9.270	1.760	1.030	0.031	0.031		12.45

Table 2. Samples and conditions of heat treatment

Samples	Ti contents (wt%)	Condition of heat treatment
1S	0.09	1 hr, 1050°C, W.C
2S	0.26	1 hr, 1050°C, W.C
3S	0.42	1 hr, 1050°C, W.C
4S	0.71	1 hr, 1050°C, W.C
5S	0.92	1 hr, 1050°C, W.C
1E	0.09	1 hr, 1050°C, W.C + 5 hr, 650°C, W.C
2E	0.26	1 hr, 1050°C, W.C + 5 hr, 650°C, W.C
3E	0.42	1 hr, 1050°C, W.C + 5 hr, 650°C, W.C
4E	0.71	1 hr, 1050°C, W.C + 5 hr, 650°C, W.C
5E	0.92	1 hr, 1050°C, W.C + 5 hr, 650°C, W.C

및 TEM을 사용하여 분석하였다.

인장시험은 압연방향에 평행하게 절단된 시편을 사용하여 만능인장시험기[Instron, Model 6027]로 시험하여 Ti함량에 따른 인장강도의 변화를 조사하였다.

열처리된 시편은 부식시험을 하기위해 표면을 #600부터 단계적으로 연마하여 #1000의 SiC연마지로 마무리 연마하였다. 전기화학적 실험에 사용된 전해액은 실험이 시작되기 60분 전부터 끝날 때까지

지 아르곤 가스를 흘려보내 공기가 제거된 분위기 하에서 실험하였으며 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE: saturated calomel electrode), 보조전극은 고밀도 탄소전극, 작업전극은 시편을 각각 사용하였다.

Ti함량이 스테인리스강의 입계부식에 미치는 영향은 DL-EPR(double loop electrochemical potentiokinetic reactivation)방법을 사용하였다. 0.1 M $H_2SO_4 + 0.01$ M KSCN 혼합용액에서 75 mV/min.의 전위주사속도로 정방향주사를 700 mV까지 행한 후 2분 동안 부동태피막을 형성시키고, 다시 같은 전위주사속도로 역방향주사를 행하여 활성화전류밀도(I_a : activation current density)와 재활성화전류밀도(I_r : reactivation current density)로부터 예민화정도(DOS: degree of sensitization: $I_r/I_a \times 100$)를 구하였다.

Ti함량이 스테인리스강의 공식거동에 미치는 영향을 조사하기위해 CPPT(cyclic potentiodynamic polarization test)방법을 사용하였다. 0.1 M HCl전해액에서 75 mV/min의 전위주사속도로 분극곡선을 얻고 공식전위(E_p : pitting potential)를 구하였다. 부식시험이 끝난 시편은 광학현미경을 사용하여 표면의 부식상태를 관찰하였다.

열처리된 SCC시험용 시편의 표면에 그림 2와 같

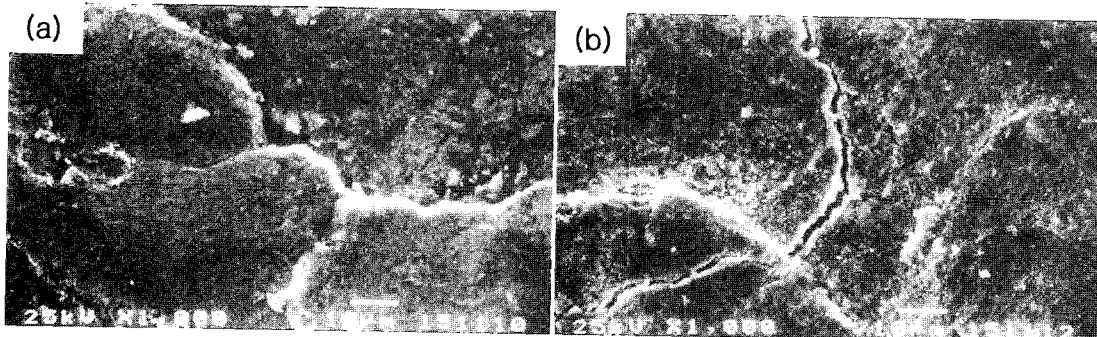


Fig. 2. SEM micrographs showing the surface of shot peening treated samples. (a) 5E4 (b) 5E0.

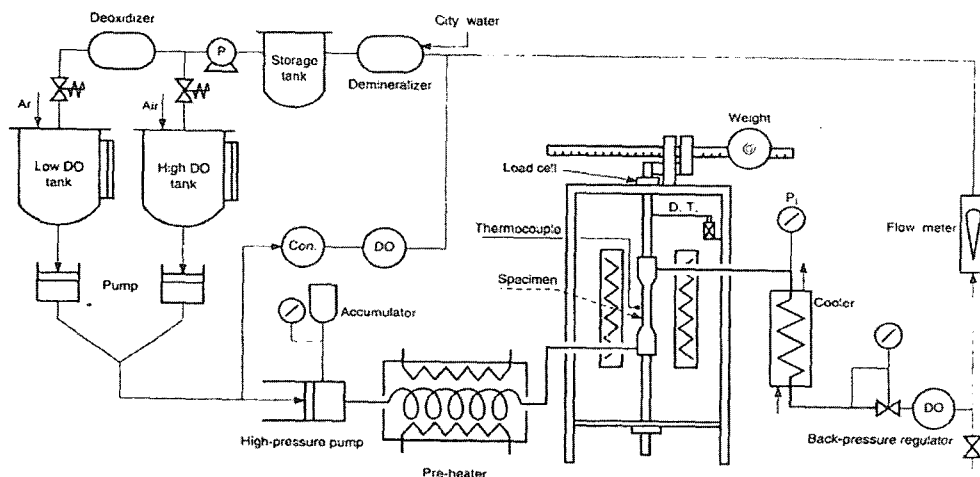


Fig. 3. Schematic diagram of SCC testing equipment.

이 shot peening처리를 blaster [동양쇼트기계사, DYH-15T]를 이용하여 $\Phi 0.6$ mm의 강구를 사용하여 4 kgf의 shot압력으로 4분 및 10분동안 표면에 SP처리하였다. SP처리된 시편을 1S4, 1E0등과 같이 시편에 기호를 부여하였는데 앞의 1은 Ti 함량이 0.09 wt%이고 E는 650°C에서 예민화처리를 뒤의 0은 10분간 SP처리함을 의미한다.

SCC시험은 그림 3과¹⁾ 같이 일본과학기술청 금속재료기술연구소(NIMS)에 보유하고 있는 SCC tester를 사용하여 수온은 288°C, 수압은 90 kg/cm², 용

존산소는 8 ppm 및 변형속도는 $8.3 \times 10^{-7} S^{-1}$ 로 하여 시험한 후 응력-변형곡선을 얻어 Ti함량 및 SP처리시간이 SCC민감도에 미치는 영향을 조사하였다. 파단된 표면은 SEM을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti함유 스테인리스강의 2차상형성과 기계적성질

그림 4는 Ti첨가량이 다른 시편을 예민화처리한 10% 옥살산에서 전해에칭한 후 SEM을 사용하여

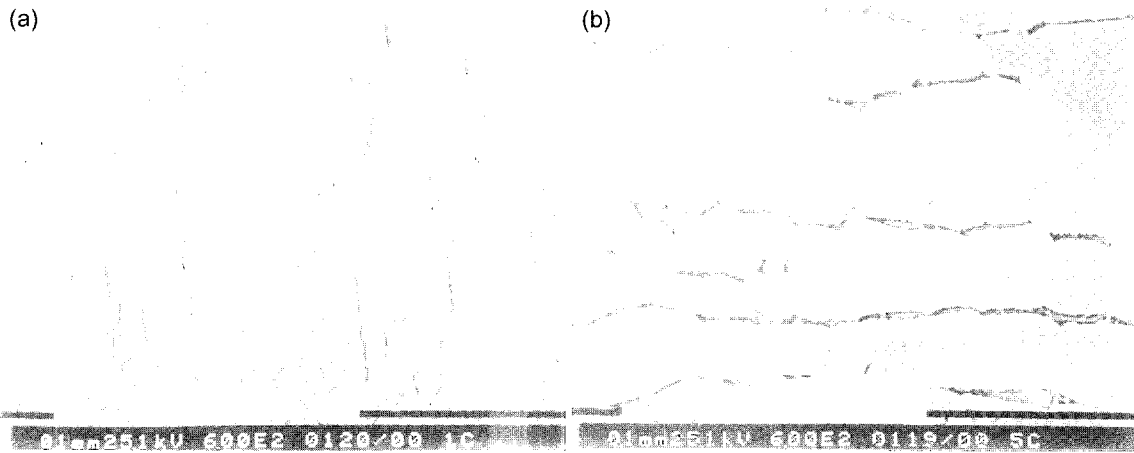


Fig. 4. Microstructure of 1E(a) and 5E(b) after etching with 10% oxalic acid.

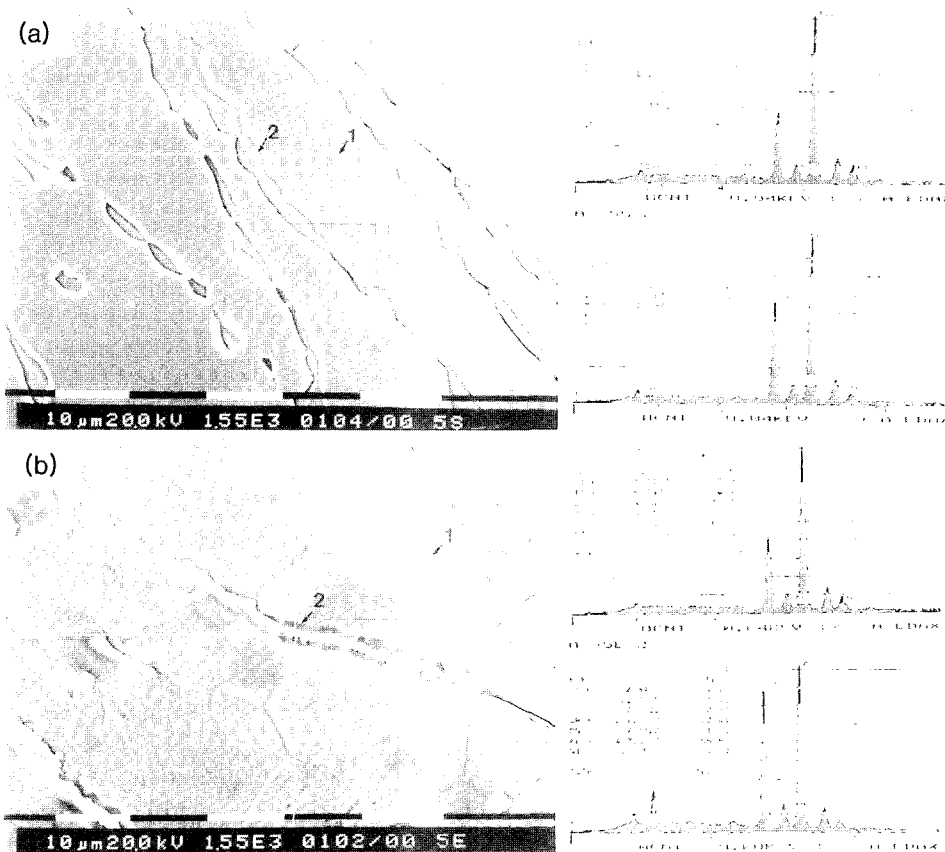


Fig. 5. SEM micrograph showing second phase and EDX results of 5S(a) and 5E(b) samples.

촬영한 사진으로 (a)는 1E 및 (b)는 5E의 것을 보인다. Ti함량이 0.09 wt.%인 (a)의 경우 입계에 $M_{23}C_6$ 의 석출물이 존재함을 보이나 2차상의 δ -ferrite는 거의 나타나지 않고 있다. Ti가 거의 1.0 wt% 정도 첨가되면 (b)와 같이 입계에 석출물이 거의 보이지 않고 δ -ferrite상으로 보이는 2차상이 많이 나타나 있어 Ti함량이 증가될수록 δ -ferrite상의 형성이 증가됨을 확인할 수 있다. 또 입계에서 석출물이 관찰되지 않은 것으로부터 입내나 입계부위에 Ti가 TiC로 석출되어 $Cr_{23}C_6$ 의 형성을 억제하였음을 알 수 있다.

그림 5는 2차상을 확인하기 위하여 SEM과 EDX를 사용하여 5S와 5E시편을 상대로 분석한 것이다. 5S인 (a)에서 입계는 용체화처리한 시편이기 때문에 탄화물의 형성은 거의 없으나 기지와 2차상 사이에 Cr함량의 차이가 기지내의 1부분에서는 18.38 wt%로 합금성분과 거의 일치하나 2차상인 2부분은 25.41 wt%로 크게 증가함으로부터 δ -ferrite상으로 확인할 수 있고 Ti함량도 δ -ferrite상에서 0.71 wt%로 0.64 wt%보다 다소 높게 나타나 δ -ferrite상에 농축된다는 사실과 일치한다¹¹⁾. 예민화처리한 (b)의 경우는 입계가 용체화처리한 경우와 약간 달리 나타나 5시간 예민화동안 TiC 등의 석출물이 입계에 존재하였음을 알 수 있고 Cr함량도 2차상에서 30 wt%를 보이고 있다. Ti는 기지에서 보다는 예민화 과정 중에 입계에 TiC형성과 δ -ferrite상으로의 농축에 기여한 결과 1지점에서 0.44 wt%가 2지점에서 0.82 wt%로 크게 증가함을 알 수 있다.

그림 6은 1E 및 5E 시편을 대상으로 TEM을 이용하여 관찰한 제 2차상을 나타낸 것으로 (a)는 1E 시편에서 입계에 석출된 $Cr_{23}C_6$ 탄화물을, (b)는 5E 시편에서 입내에 형성된 TiC를 및 (c)는 5E시편에서 δ -ferrite상을 보여 주고 있으며 $Cr_{23}C_6$ 탄화물과 석출형태와 양상이 다르게 나타나 있다.

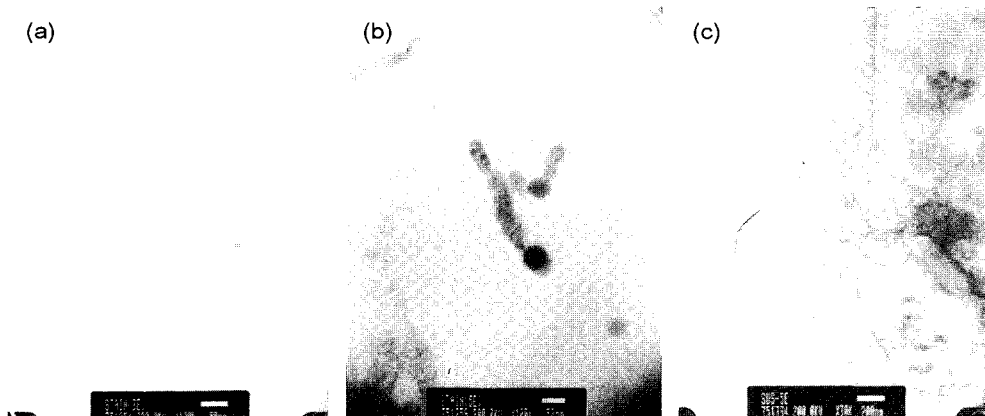


Fig. 6. TEM micrographs showing Cr-carbide (a) for E1, TiC (b) and δ -ferrite (c) for E5.

그림 7은 용체화 및 예민화처리한 스테인리스강의 Ti/C비에 따른 인장강도의 변화를 나타낸 것으로 Ti/C비가 증가함에 따라 인장강도의 변화는 큰 차이는 없으나 6.14에서 감소하는데 이는 재료 내에 δ -ferrite상이 다량 형성되고 그 부분이 균열발생 자리로 작용하였기 때문으로 생각된다. 또 예민화한 경우가 용체화한 경우에 비해 약간 높은 값을 보이는데 TiC의 석출강화효과로 사료된다.

3.2 Ti함유 스테인리스강의 입계부식과 공식

그림 8은 0.1 M H_2SO_4 +0.01 M KSCN 혼합용액에서 75 mV/min.의 전위주사속도로 얻은 EPR곡선으로 부터 활성화전류밀도(I_a : activation current density)와 재활성화전류밀도(I_r : reactivation current density)를 구하고 $I_r/I_a \times 100$ 식으로 DOS를 구하여 Ti/C비에 따라 나타낸 것이다. 여기서 보면 Ti/C가 1정

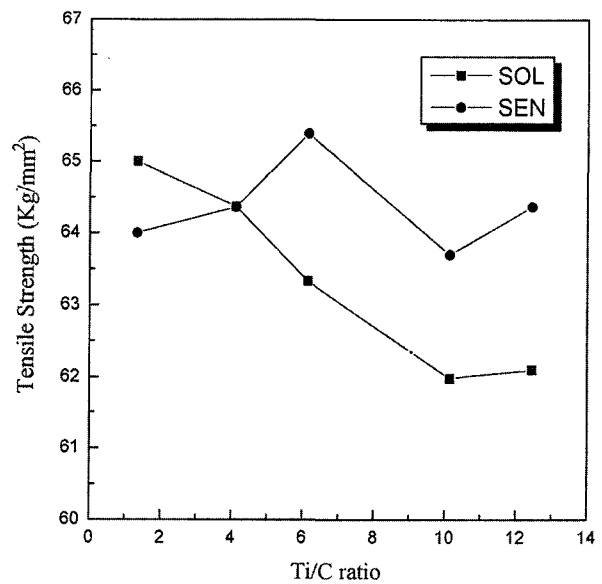


Fig. 7. Tensile strength as a function of Ti/C ratio for solutionized and sensitized stainless steels.

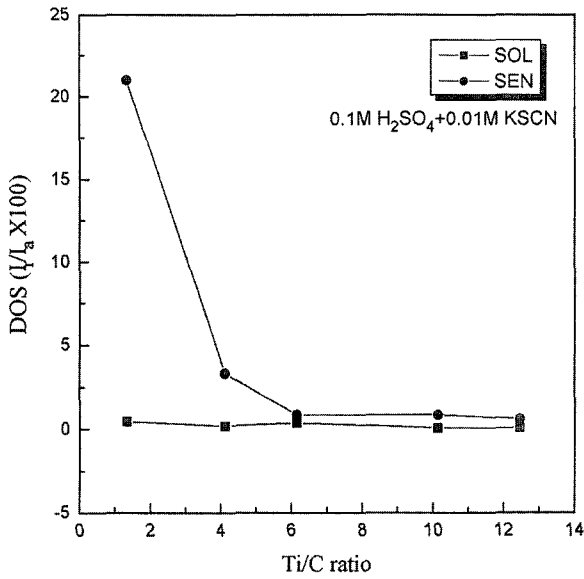


Fig. 8. Degree of sensitization as a function of Ti/C ratio for SOL and SEN stainless steels in 0.1 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN solution at 25°C.

도에서는 예민화한 경우 DOS가 20이상을 나타내 석출탄화물이 많이 형성되어 입계가 많이 부식되었음을 알 수 있고 6.14이상부터는 DOS값이 약 1이하로 비슷하여 용체화처리한 경우와 같게 되는 효과를 보이나 예민화한 경우는 약간 높은 값을 보이는데 이는 TiC의 형성에 의한 것으로 생각된다¹²⁾. 이와 같이 Ti함량이 증가함에 따라 입계부식이 크게 감소한 이유는 입계부식의 원인인 Cr₂₃C₆의 형성에 필요한 탄소가 우선적으로 Ti와 결합함으로써 입계에서 CDZ를 감소시키기 때문이다. 그러나 Ti함량이 증가함에 따라 δ-ferrite상의 형성량이 증가되고 γ상과 δ-ferrite상의 경계에서 TiC가 석출되는 양의 증가로 SCN⁻ 이온에¹³⁾ 의해 침식을 받으나 CDZ의 침

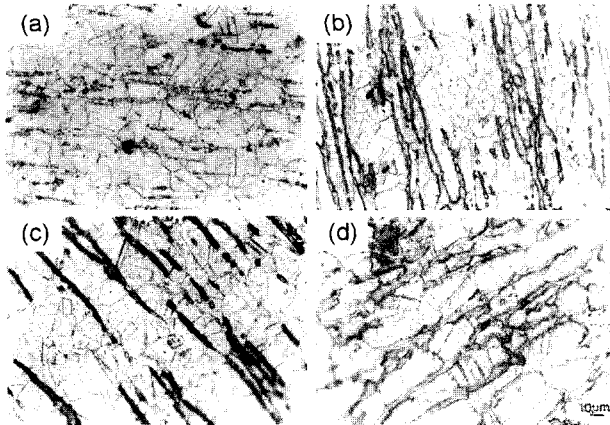


Fig. 9. SEM micrographs showing intergranular corrosion behavior of stainless steel containing Ti after EPR testing in 0.1 M H₂SO₄ + 0.01 M KSCN solution at 25°C. (a) 1S (b) 5S (c) 2E (d) 4E.

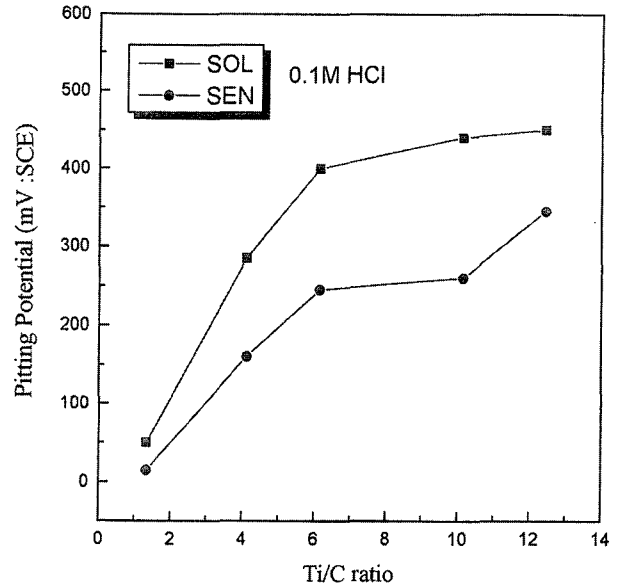


Fig. 10. Pitting potential as a function of Ti/C ratio for solutionized and sensitized stainless in 0.1 M HCl solution at 25°C.

식에 비하면 작은 효과로 생각할 수 있다.

그림 9는 용체화처리 및 예민화처리 시편에 대해 EPR시험 후 시편표면을 광학현미경을 사용하여 촬영한 사진으로 (a)는 1S, (b)는 5S, (c)는 2E 및 (d)는 5E의 것을 나타낸다. 여기에서 Ti함량이 낮아지더라도 용체화처리한 (a)의 경우는 입계가 결정방위차에 의한 부식을 보인 반면 예민화처리한 (c)는 입계에 석출물존재에 의한 부식양상을 보이고 있어 앞에서 보인 높은 DOS값과 잘 일치하고 있다. 그러나 Ti함량이 1.0 wt.%일 때는 입계가 SCN⁻에 의해 침식 받지는 않았지만 δ-ferrite과 γ상사이 부식되어 TiC석출 때문임을 확인할 수 있다.

그림 10은 0.1 M HCl 전해액에서 75 mV/min.의 전위주사속도로하여 얻은 CPPT곡선으로부터 구한 공식전위와 Ti/C비와의 관계를 나타낸 것이다. Ti/C비가 증가함에 따라 공식전위는 용체화처리한 경우 1.33에서 50 mV를 12.4에서 450 mV를 각각 나타내 Ti가 증가함에 따라 E_p값이 증가함을 알 수 있는데 이는 Ti가 첨가됨으로서 전해액에서 시편표면에 TiO, TiO₂의 안정한 부동태피막을 형성¹⁴⁾하기 때문으로 생각된다. 또 예민화처리한 경우 공식전위는 Ti/C가 1.33일 때 15 mV를 12.4일 때 345 mV를 각각 나타내 예민화처리에서도 Ti첨가에 의해 공식저항이 증가함을 알 수 있다.

3.3 Shot peening 처리된 Ti함유 스테인리스강의 고온수 응력부식

그림 11은 SP처리하지 않은 1S, 3S 및 5S의 시

편과 용체화처리한 1E, 3E 및 5E의 시편을 288°C의 고온수에서 8.3×10^{-7} /sec의 변형속도로 응력부식시험(SSRT)을 한 결과를 보여준 것이다. 용체화처리한 (a)를 보면 Ti/C비가 6.14정도에서 초기 변형량에서 높은 응력을 보이지만 대체적으로 같은

경향의 파단강도를 나타내고 있다. 그러나 (b)의 예민화된 경우를 보면 용체화처리한 경우에 비하여 적은 변형량에서 약간 낮은 파단강도를 보이며 특히 석출탄화물이 형성되었던 1E의 경우가 가장 낮은 파단강도를 나타남을 알 수 있다. 그러나 Ti/C

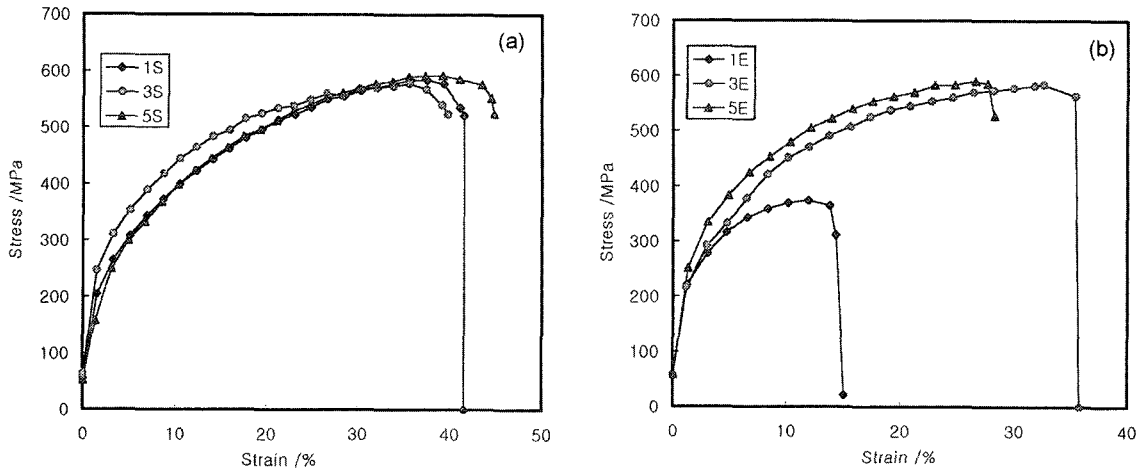


Fig. 11. Stress-strain curves for stainless steel containing Ti in high temperature water (288°C, 8 ppm Do, strain rate, $8.3 \times 10^{-7} s^{-1}$). (a) 1S, 3S, 5S (b) 1E, 3E, 5E.

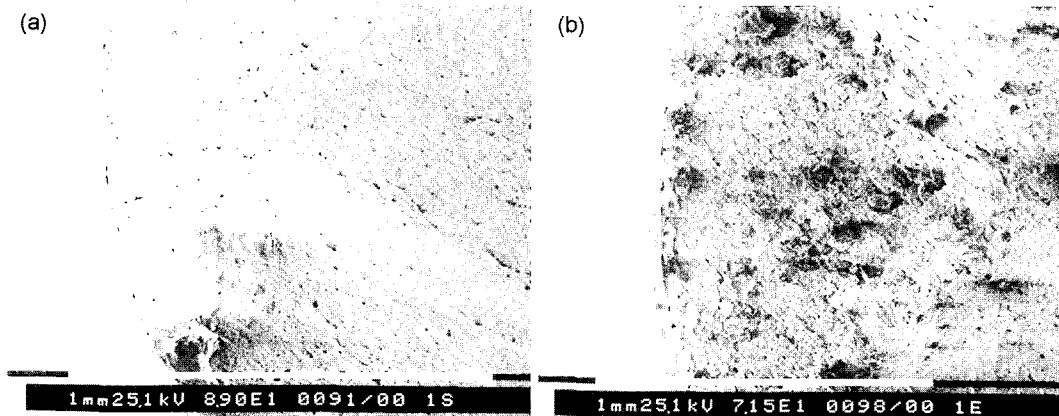


Fig. 12. Fracture surface of 1S (a) and 1E (b) samples tested in high temperature water (288°C, 8 ppm Do, strain rate, $8.3 \times 10^{-7} s^{-1}$).

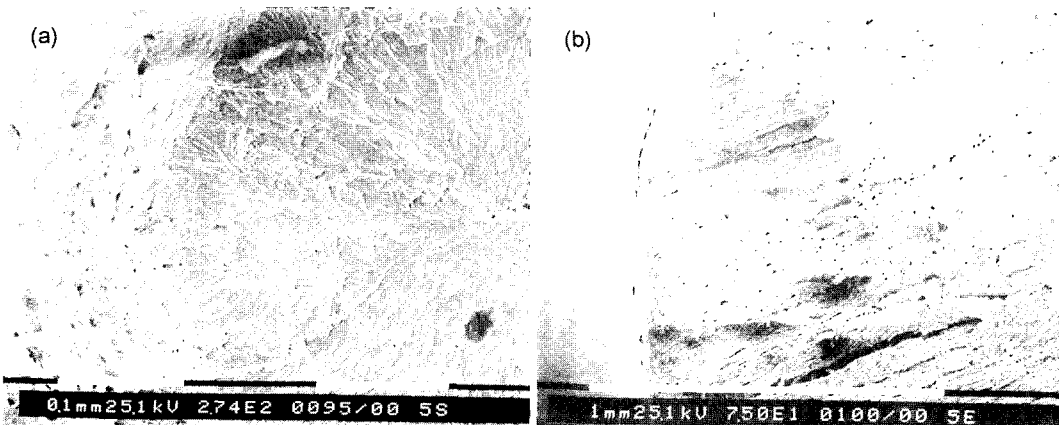


Fig. 13. Fracture surface of 5S (a) and 5E (b) samples tested in high temperature water (288°C, 8 ppm Do, strain rate, $8.3 \times 10^{-7} s^{-1}$).

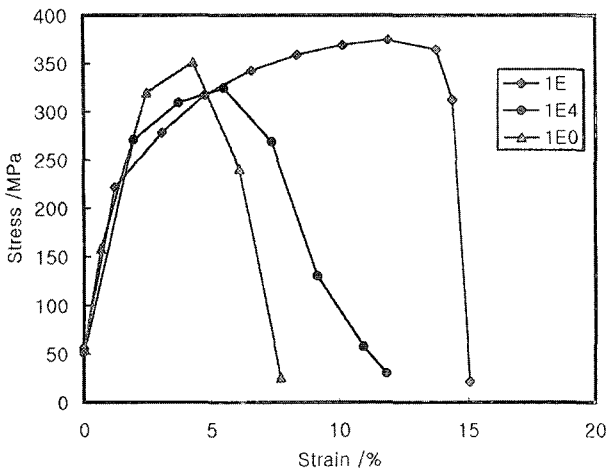


Fig. 14. Stress-Strain curves for 1E, 1E4, and 1E0 samples in high temperature water(288°C, 8 ppm Do, strain rate, $8.3 \times 10^{-7} s^{-1}$).

비가 6.14를 갖는 시편이 가장 높은 파단강도를 보여 석출탄화물의 억제와 δ -ferrite의 형성량이 적절하여 증가된 것으로 생각된다. 그러나 Ti/C의 비가 증가하여 12.4가 되면 δ -ferrite의 형성량 증가로 작

은 변형량에서 파괴됨을 알 수 있다.

그림 12는 SSRT시험후 파단면을 SEM으로 관찰한 사진으로 (a)는 1S를, (b)는 1E를 각각 나타낸다. 용체화한 1S는 거의 입내파괴의 벽계파괴양상을 보이나 탄화물이 석출된 1E의 경우는 입계파괴양상¹⁵⁾을 보여 재료가 고온수에서 쉽게 파괴됨을 알 수 있다. 그러나 그림 13에서와 같이 Ti함량이 증가되면 용체화처리한 경우나 예민화처리한 경우 모두 비슷한 파괴양상을 보이지만 δ -ferrite의 형성 자리를 따라 균열이 전파되었음을 확인할 수 있다.

그림 14는 Ti/C비가 1.33인 시편을 예민화처리한 후, shot peening을 4분 및 10분 처리한 경우의 응력-변형곡선이다. SP처리에 의해 강도가 변형초기에 크게 증가하였음을 알 수 있는데 이는 압축응력이 표면에 존재하기 때문⁸⁾이며 균열의 주 요인인 SP처리에 CDZ이 제거되거나 덮여지기 때문에 균열발생 자리가 감소되었기 때문이다.

그림 15는 1E시편에 SP처리를 4분 및 10분 동안 행한 후, 고온수에서 SSRT시험한 시편의 파단면을 SEM으로 관찰한 것으로 (a)는 1E4의 것이며 (b)는

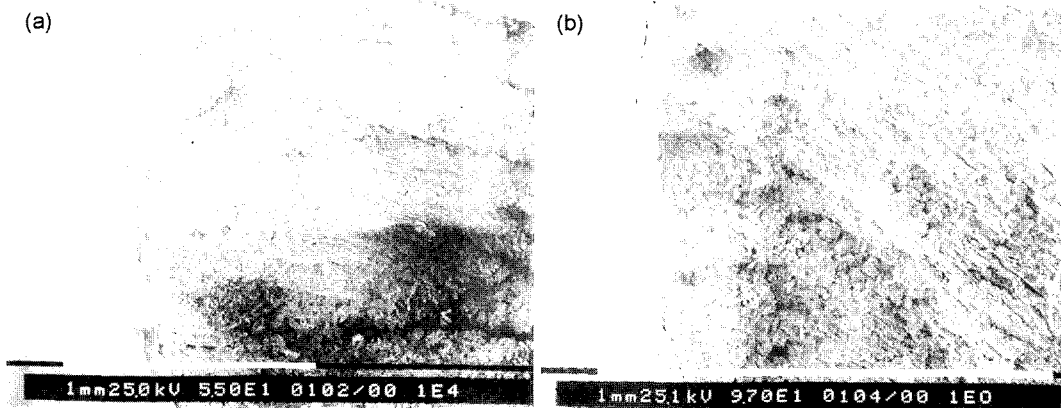


Fig. 15. Fracture surface of 1E4 (a) and 1E0 (b) samples tested in high temperature water (288°C, 8 ppm Do, strain rate, $8.3 \times 10^{-7} s^{-1}$).

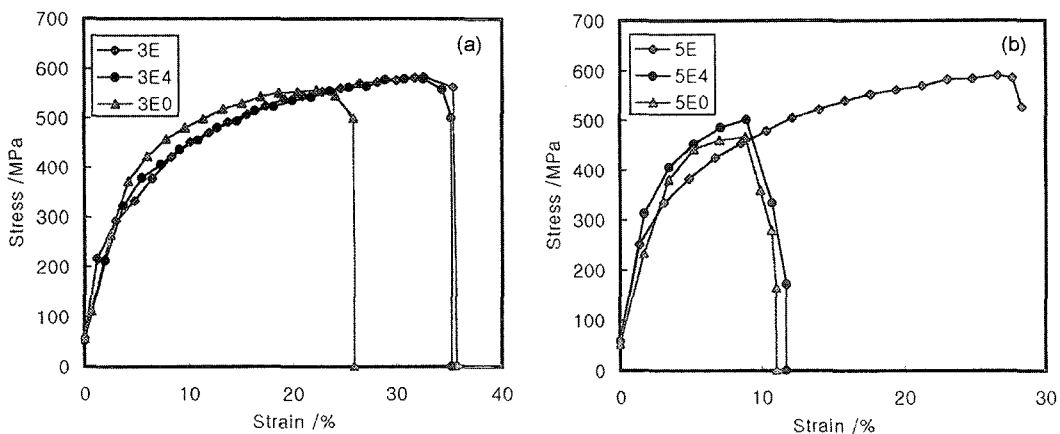


Fig. 16. Stress-Strain curves for stainless steel containing Ti in high temperature water (288°C, 8 ppm Do, strain rate, $8.3 \times 10^{-7} s^{-1}$). (a) 3E, 3E4 and 3E0 (b) 5E, 5E4 and 5E0.

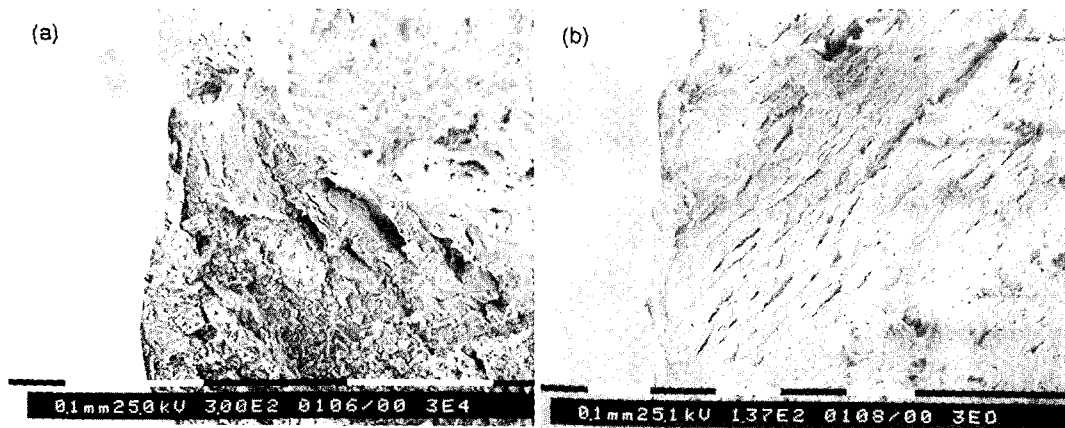


Fig. 17. Fracture surface of 3E4 (a) and 3E0 (b) samples tested in high temperature water (288°C, 8 ppm Do, strain rate, $8.3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$).

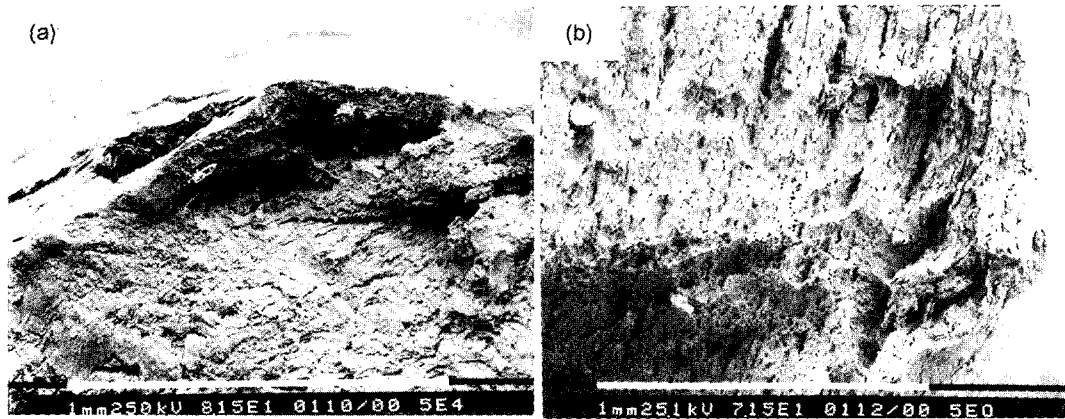


Fig. 18. Fracture surface of 5E4 (a) and 5E0 (b) samples tested in high temperature water (288°C, 8 ppm Do, strain rate, $8.3 \times 10^{-7} \text{s}^{-1}$).

1E0의 것이다. SP처리된 표면부근에서는 벽계파괴의 양상¹⁶⁾을 보이지만 내부에서는 입계파괴가 이루어지고 있음을 알 수 있다.

그림 16은 Ti/C비가 6.14와 12.45로 증가된 경우의 시편에 SP처리를 4분 및 10분동안 행하여 고온수에서 응력부식시험하여 얻은 응력-변형곡선이다. Ti/C비가 6.14인 (a)에서 석출물감소로 거의 용체화 처리한 시편과 같은 경향의 거동을 보이며 SP처리되면 앞의 1E시편에 SP처리된 경우보다 더 높은 응력 값을 보임을 알 수 있다. SP처리가 4분에서 10분으로 길어지면 초기의 응력값이 높아지고 적은 변형량에서 파단이 발생됨을 보인다. Ti/C비가 6.14에서 12.45로 증가된 (b)의 경우는 4분과 10분동안 SP처리한 경우 비슷한 양상을 보이는데 이도 압축 응력에 의해 초기에 높은 강도를 보이다가 증가된 δ -ferrite의 영향으로 Ti/C비가 6.14의 경우보다 적은 변형량에서 쉽게 파괴됨을 보인다.

그림 17은 Ti함량이 0.42 wt%로 증가된 경우에 4분 및 10분동안 SP처리된 시편의 응력부식시험 후 단면을 SEM으로 촬영한 것이다. 표면에서 강

구에 의해 압축된 층이 뚜렷이 보이며 δ -ferrite가 존재한 부위에서 파괴가 되었음을 알 수 있다. 그러나 앞의 1E시편과 같이 입계파괴는 보이지 않고 있다.

그림 18에서는 Ti/C비가 12.45로 증가된 경우로 4분 SP처리한 (a)에서 SP처리에 표면에 발생한 결함부위가 균열발생자리로 되었음을 보인다. 또 δ -ferrite량의 증가로 쉽게 파괴된 그림 16과 잘 일치함을 보인다.

4. 결 론

shot peening 표면처리된 Ti함유 스테인리스강의 응력부식균열을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 예민화된 경우 Ti/C비가 6.14일 때 인장강도가 높게 나타났고 이보다 더 증가되면 δ -ferrite의 형성량의 증가로 낮게 나타났다.
2. 입계부식과 공식에 대한 저항성은 Ti/C비가 증가할수록 증가하였다..

3. 고온수에서 내응력부식균열은 용체화처리한 경우가 예민화한 경우보다 우수하며 예민화한 경우 Ti/C의 비가 6.14일 때가 가장 우수하며 용체화처리한 경우는 입내파괴를 하나 예민화한 경우 Ti/C 비가 낮을 때는 입계파괴를 하다가 증가되면 입내파괴를 하였다.

4. Ti/C비가 1.33인 경우 예민화된 시편에 SP처리를 하면 표면에 잔류압축응력과 CDZ의 소멸로 강도가 변형초기에 크게 증가하였고 파단면은 SP처리된 표면부근에서는 벽계파괴를 하고 내부에서는 입계파괴를 하였다.

5. Ti/C비가 6.14인 경우 용체화처리한 시편과 같은 경향이며 SP처리시간이 길어지면 초기의 응력값이 높아지고 적은 변형량에서 파단이 발생되었다.

6. Ti/C비가 12.45로 증가된 경우 초기에 높은 강도를 보이다가 증가된 δ -ferrite의 영향으로 Ti/C비가 6.14의 경우보다 적은 변형량에서 쉽게 파괴되고 SP처리 시에 표면에 발생한 결함부위가 균열발생의 자리가 되었다.

참고문헌

1. Norio Nagata, "Environmentally Assisted Cracking of Structural Materials for Light Water Reactors", NRI, Japan, (1994) 2.
2. E. C. Bain, R. H. Aborn, J. J. B. Rutherford, Trans. Amer. Soc. Steel Treat., 21 (1933) 481.
3. S. Barnartt, D. Van Rooyzn, J. Electrochem, Soc., 109 (1962) 343.
4. S. Szklarska-Smialowska, G. Cragolino, Corros., 36 (1980) 653.
5. A. J. Sedriks, "Corrosion of Stainless Steels", John Wiley & Sons Inc., New York, 1979.
6. Sohan Lal, G.S.Upadhyaya, J. Mater. Sci., 24 (1989) 3069.
7. J. J. Daly, D. E. Johnson, Adv. Mater. Pcess., 137 (1990) 49.
8. 최한철, 김관휴, 대한금속학회지., 35 (1997) 338.
9. H. Werner *et al.*, Korrosion (Germany), 22 (1991) 175.
10. W. T. Tsai *et al.*, Corrosion, 50 (1994) 98.
11. Tomoya Kato *et al.*, Zairyo-to-Kankyo, 46 (1997) 305.
12. D. Peckner, Hand Book of Stainless Steels, McGraw-Hill Book Co., 1977.
13. Vladimir Cihal: "Intergranular Corrosion of Steels and Alloys", Elsevier, NY, 1984. p.138.
14. M. Pourbaix, "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press, p.213, New York, 1966.
15. Bo Rosberg, Anders Rosengren, "Slow Strain Rate Testing in High-Purity Water at Controlled Electrode Potential", Laboratory Corrosion Test and Standards, ASTM STP 866 (1983) 427.
16. W. T. Tsai *et al.*, Corrosion, 50 (1994) 98.