

30. K. Endo, K. Komai, F. Kimura : Cathodic Protection against Propagation of Corrosion Fatigue Cracks of Mild Steel, *Bulletin of JSME*, Vol. 21, No. 103, pp. 1565 ~ 1570 (1978).
31. B. Bardai, J. M. Soudafor : The Effect of Corrosion and Cathodic Protection on Fatigue Crack Growth in Structural Steel at Low Steel Intensity Ranges and Low Loading Frequency in Artificial Sea Water, *Proc. 7th Int. Congr. Met. Corrosion*, Vol. 2, pp. 902 ~ 904 (1980)
32. E. Maahn : The Influence of Cathodic Protection on Crack Growth Rate in Fatigue of Steel in Sea Water, *Intern. Cont. Steel in Marine Structures, Paris*, Vol. ST 5 • 3, pp. 7 ~ 8 (1981)
33. 前掲書 (22) p. 36
34. 前掲書 (24) p. 320
35. 前掲書 (25) S. 919
36. 前掲書 (21) p. 38
37. A. Mendelson : *Elasticity Theory and Applications*, p. 76, M. Y. (1970)
38. 遠藤吉郎 : 腐蝕疲労, 防蝕技術 23, 10, 366 ~ 367 (1977)
39. 河本賢 : 材料試験法, 朝倉書店, (1981, 1970)
40. 西田正孝 : 应力集中, p. 154, 森北出版 (1972)
41. 前掲書 (34) p. 66
42. 田代繁 : 腐蝕防止防蝕管理, p. 235, 丸井出版社 (1979)
43. 出原正吉, 豊原正好 : 表面き裂の疲労成長と導電膜成長過程に関する研究 (日本造船学会論文集, Vol. 137, p. 9, 297 ~ 305 (1975))

오오스테나이트系 스테인레스鋼의 應力 腐蝕龜裂 進展特性和 그 抑制에 관한 研究

林 祐 助

The Study on the Characteristics of the Stress Corrosion
Cracking Propagation and its Protection for the
Austenitic Stainless Steel

Un-joh Lim

目 次	
Abstract	3.2 熔接部の 應力腐蝕龜裂 進展特性
記號 說明	3.2.1 熔接部の 應力腐蝕龜裂 發生 特性
第1章 序 論	3.2.2 熔接部の 應力腐蝕龜裂 進展 樣相
第2章 試驗片과 實驗方法	3.2.3 熔接部の 組織的, 機械的 및 電氣化學的 特性變化
2.1 試驗材料 및 試驗片	3.2.4 濃度 및 溫度가 應力腐蝕龜 裂에 미치는 影響
2.2 實驗裝置 및 實驗方法	3.3 應力腐蝕龜裂 抑制方法
2.2.1 應力腐蝕龜裂 進展機構를 위 한 實驗方法	3.3.1 應力腐蝕龜裂 抑制를 위한 陰極防蝕과 陽極防蝕 特性
2.2.2 熔接部の 應力腐蝕龜裂 進展 特性을 위한 實驗方法	3.3.2 母材에 있어서의 防蝕電流密度에 따른 應力腐蝕龜裂 抑制特性
2.2.3 應力腐蝕龜裂 抑制를 위한 實驗方法	3.3.3 熔接部에 있어서의 防蝕電流密 度에 따른 應力腐蝕龜裂 抑 制特性
第3章 實驗結果 및 考察	第4章 結 論
3.1 應力腐蝕龜裂 進展機構	參考文獻
3.1.1 應力腐蝕龜裂 發生 및 進展에 따른 電氣化學的 特性變化	
3.1.2 電氣化學的 特性變化를 기초 로 한 應力腐蝕龜裂 進展機 構의 圖式化	

The Study on the Characteristics of the Stress Corrosion Cracking Propagation and its Protection for the Austenitic Stainless Steel

Lim, Uh-Joh

Abstract

The dependence of the corrosion potential on the stress corrosion cracking of SUS 304 austenitic stainless steel was inspected by the specimen of constant displacement type under the environment of 42% MgCl₂ boiling solution.

The susceptibility of initiation and propagation of the stress corrosion cracking was quantitatively inspected in the base metal, weld metal, heat affected zone and the heat affected zone including the reinforcement shape, respectively. Also, those susceptibilities were discussed in connection with the change of mechanical, micro-structural and electrochemical characteristics caused by heating cycle of welding.

In addition, the correlation between the critical current density of protection for stress corrosion cracking and the crack intensity factor was investigated in the base metal and the welding heat affected zone.

Main results obtained are as follows,

- (1) A possible model of stress corrosion cracking of SUS 304 steel in MgCl₂ boiling solution was presented on the basis of the corrosion potential undulation phenomenon at notch tip area.
- (2) The stress corrosion cracking is most ready to initiate and propagate in the heat affected zone of weldment.
- (3) The susceptibility of stress corrosion cracking of the weldment can be largely improved by eliminating the reinforcement part of the weld bead.
- (4) The dominant factor of the cracking susceptibility of the heat affected zone appeared as the phenomenon of softening, sensitizing and the less noble potential caused by welding heat cycle.

第1章 序 論

最近 工業의 發展과 더불어 機械 構造物들이 더욱 輕量化, 高速化를 追求하는 方向으로 發展되고 있으며, 이들 機械 構造物들이 使用되는 環境 또한 急速히 多樣化, 苛酷化하고 있는 추세에 있다. 이와 더불어 腐蝕에 起因해서 생기는 直接的인 損失額도 莫大하며 先進 工業國에 있어서는 GNP의 약 1%에 達한다고 전해지고 있다^{1,2)}.

따라서 각종 機械나 構造物이 각 使用 環境 아래서 長期間에 걸쳐 充分한 安全性을 確保하여 그 機能을 發揮하도록 하기 위해서는 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 絶실히 요구되고 있다^{3,4)}.

環境強度를 좌우하는 破損은 넓은 의미에서 순수한 化學的 作用에 의해서만 進行하는 腐蝕 및 化學的作用과 機械的作用이 서로 相乘作用하는 應力腐蝕의 2種으로 나눌 수 있다⁵⁾.

그러나 實際 機械나 構造物에는 恒時 應力이 作用하고 있으므로 後者, 즉, 應力腐蝕 龜裂(stress corrosion cracking, SCC) 過程에 의해 그 破損이 進行되는 경우가 많다^{3,6~8)}. 濕腐蝕 環境下에서 使用된 金屬材料의 破損事例의 調査에 의하면 이러한 應力腐蝕龜裂로 判定된 事故가 全體의 約 60%를 차지하고 있다⁹⁾.

1940年 경 水分을 包含하는 염화에칭 분위기에서 오오스테나이트系 스테인레스鋼材의 應力腐蝕龜裂이 최초로 報告된 以來 製紙, 化學 및 石油工業에서 이 鋼의 이용이 높아짐에 따라 鹽化物和 熱濃厚 加성소다 溶液中에서의 오오스테나이트系 스테인레스鋼材의 應力腐蝕龜裂이 認識되기에 이르렀다^{10~12)}.

한편 스테인레스鋼材는 우수한 耐蝕性을 가지고 있으므로 工業用 耐蝕合金材料의 대표적 지위를 점하고 있을 뿐만 아니라 耐熱性도 우수하므로 耐熱鋼으로서의 이용도 적지 않으며 또한 熔接性도 상당히 우수하다^{13~15)}.

따라서 스테인레스鋼은 BWR 原子力 플랜트配管, 建築用材料, 廣範圍한 化學裝置 및 機械生産材 등에 있어서 現在와 같은 비약적인 發展을 이루고 있다^{16~20)}.

그러나 石油化學 및 一般 化學裝置에 使用중인 스테인레스鋼材에 있어서 여러가지 腐蝕事故가 多數 發生하고 있는데 그 중 應力腐蝕龜裂이 42.2%²⁰⁾로 가장 많은 비

중은 차지하고 있다.

이 중 오오스테나이트계 스테인레스강의 鹽化物에 의한 應力腐蝕龜裂 事例가 가장 많고, 이 鋼材의 應力腐蝕龜裂 中에서 熔接部 損傷比率는 約 60%로 過半數를 占하고 있으며²²⁾, 오오스테나이트계 스테인레스강이 BWR 原子力 反應堆 配管系 등의 高温水中에 사용될 경우 鏡敏化된 熔接熱影響部에서 粒界腐蝕龜裂의 일어나고 있음은 實情의 實情이라 생각된다.

따라서 應力腐蝕龜裂에 의한 스테인레스鋼材 構造物의 損傷을 抑制하기 위하여는 應力腐蝕龜裂의 發生 및 進展機構, 그리고 進展特性的 究明이 必要하며, 이 究明의 結果를 効率的인 應力腐蝕龜裂 防止對策의 研究의 爲에 用 使한다.

이와 같은 實情에서 지금까지 스테인레스鋼材의 應力腐蝕龜裂에 관한 多數의 研究의 行하여져 왔으며, 最近들어 冶金學 및 破壞力學의 進展과 더불어 스테인레스鋼材의 應力腐蝕龜裂 分野에 있어서도 冶金學的 및 破壞力學的 取扱의 試圖가 活發히 展開되어 來고 있는 實情의 蓄積이 行하여져 오고 있다^{23~41)}. 그러나 究明의 爲에 스테인레스鋼材의 應力腐蝕龜裂 進展機構의 究明 및 應力腐蝕龜裂 이상의 影響을 及하는 各種 要因 중, 材料的, 環境的 및 力學的인 諸因素 究明에 그 焦點이 行하여져 來고 있다^{42~45)}.

應力腐蝕龜裂 進展機構에 관한 研究로서는 皮膜破壞模型(film rupture model) 등 多數의 模型이 提呈되어 있으나^{46~59)}, 鹽化物 腐蝕 분위기 中에서의 오오스테나이트계 스테인레스鋼材의 應力腐蝕龜裂 進展機構는 아직 確立되어 있지 않은 段階에 있다.

또한 스테인레스鋼材에 대한 應力腐蝕龜裂 進展特性은 多數 研究되었으나^{24~32,60~63)}, 鹽化物 腐蝕 분위기 中에서 사용중인 스테인레스鋼材의 熔接構造物에 있어 構造物의 사용 수명을 決定하는 熔接部 細部에 대한 應力腐蝕龜裂 進展特性은 充分히 究明되어 있지 않다.

다음에 이러한 鹽化物 腐蝕 분위기 中에서의 오오스테나이트계 스테인레스鋼材의 應力腐蝕龜裂 抑制 對策은 및 此의 研究結果에 用 使 분구하고^{44,64,65)}, 아직 究明된 實情 結果에 對照되어 있지 않다.

따라서 本 研究에서는 오오스테나이트계 스테인레스鋼材인 SUS 304 鋼材에 대해 알카리염수(MgCl₂) 溶液中에서의 應力腐蝕龜裂 發生 및 進展過程을 電位의 變化에 對

作하였다.

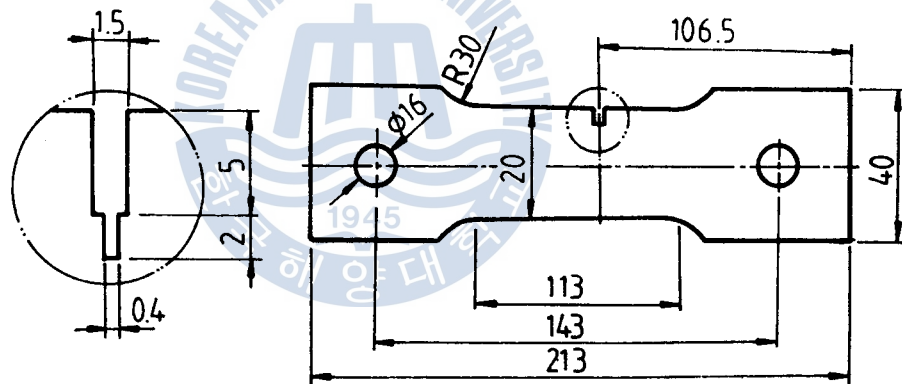
여기서 補强部の 形狀은 Fig. 1 (b)에 표시한 바와 같은 形狀으로 一定하게 하였다. 이때 試驗片 形狀의 노치 先端에 있어서의 初期 應力強度係數(initial stress intensity factor) K_{Ii} 값은 다음 式으로 計算된다^{66,67}).

$$K_{Ii} = Y\sigma\sqrt{a} \quad \dots\dots\dots (1)$$

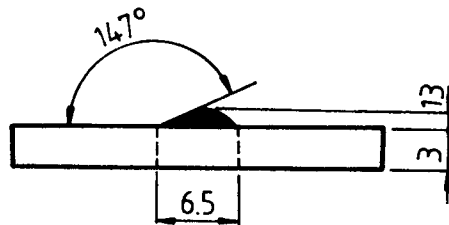
$$\text{여기서 } Y = 1.99 - 0.41\left(\frac{a}{w}\right) + 18.70\left(\frac{a}{w}\right)^2 - 38.48\left(\frac{a}{w}\right)^3 + 53.85\left(\frac{a}{w}\right)^4$$

σ : 負荷應力, a : 노치길이, w : 板幅

또한 試驗片의 表面은 사포 2000 番 까지로 研磨한 後, 아세톤으로 脫脂하고, 試驗片 表面의 孔蝕에 의한 影響을 막기 위하여 노치 先端을 除外한 試驗片 全 表面을 투명한 耐熱 에폭시 樹脂로 被覆하여 絶緣시켰다.



(a) Shape of specimen



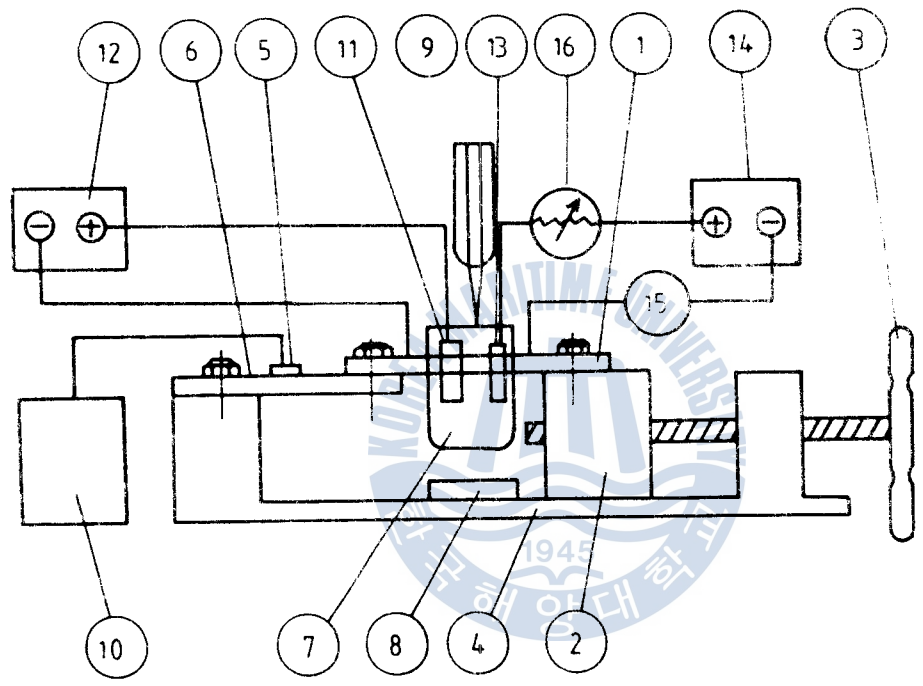
(b) Shape of reinforcement

Fig. 1 Dimension of test specimen (unit : mm)

2.2 實驗裝置 및 實驗方法

本 實驗에 사용한 應力腐蝕龜裂 實驗裝置의 全體 系統圖는 Fig. 2와 같고, Photo.

1은 本 實驗裝置의 外觀이다.



- | | |
|-------------------|-------------------------------|
| 1. Specimen | 9. Condenser |
| 2. Leading block | 10. Digital strain indicator |
| 3. Handle | 11. Reference electrode |
| 4. Bed | 12. Potentiometer |
| 5. Strain gauge | 13. Pb-Ag insoluble electrode |
| 6. Load cell | 14. Electric power source |
| 7. Corrosion cell | 15. Ampere meter |
| 8. Heater | 16. Rheostats |

Fig. 2 Schematic diagram of test apparatus

生 및 進展特性을 比較, 檢討하기 위한 腐蝕溶液은 42%의 비등 $MgCl_2$ 溶液 (溫度 : $143 \pm 2^\circ C$)으로 하였다. 應力腐蝕龜裂 發生 및 進展舉動은 母材, 熔接熱影響部 및 溶着金屬의 組織的, 機械的 및 電氣化學的 特性變化와 關聯시켜 考察하였다.

그리고 $MgCl_2$ 溶液의 濃度 및 溫度가 熔接熱影響部の 應力腐蝕龜裂에 미치는 影響을 調査하기 위해서 腐蝕環境은 $MgCl_2$ 溶液으로 하였고, 그 濃度を 27, 32, 37 및 42%의 4種類로 變化시켰으며, 이들 각각의 濃度에서 溫度는 $115^\circ C$ 로 一定히 하였다. 또한 $MgCl_2$ 溶液의 濃度を 42%로 一定히 하고 이 濃度에서 溫度는 115, 122, 135 및 $143^\circ C$ 의 4種類로 變化시켰다.

2.2.3 應力腐蝕龜裂 抑制를 위한 實驗方法

腐蝕溶液은 42%의 비등 $MgCl_2$ 溶液 (溫度 : $143 \pm 2^\circ C$)으로 하였으며, 電氣防蝕은 60 V, D.C. 3 A의 定電壓裝置 및 Pb - Ag 不溶性 陽極을 이용하여 配線하였다. 負荷와 同時에 通電하여 가변 저항기로 저항을 調節하면서 전자식전류계 (electronic multimeter)로 防蝕電流密度를 測定하였다. 그리고 防蝕電流密度와 負荷條件에 따른 母材 및 熔接熱影響部에 있어서의 應力腐蝕龜裂 發生 및 進展舉動을 連續적으로 觀察 調査하였다.

以上の 實驗을 통해 비등 $MgCl_2$ 溶液 中에서의 오오스테나이트系 스테인레스鋼材의 母材 및 熔接熱影響部에 있어서의 각종 負荷條件에 따라 決定되는 限界 防蝕電流密度를 調査하였다.

第 3 章 實驗結果 및 考察

3.1 應力腐蝕龜裂 進展機構

3.1.1 應力腐蝕龜裂 發生 및 進展에 따른 電氣化學的 特性變化

Fig. 3은 35% MgCl₂ 溶液(溫度: 79 ± 2°C)內에 試驗片을 浸漬後 無負荷 狀態에서 時間에 따른 電位變化를 測定한 結果이다. 初期에는 -325mV 정도로 낮은 電位值을 보이나 50분 경과후 -300 mV 정도로 上昇하여 거의 安全狀態를 보이다가 250분 경과후 다시 완만하게 上昇하는 樣相을 보이고 있다. 이 경우 試驗이 끝난후 試驗片 表面을 調查한 結果 孔蝕이나 腐蝕의 흔적이 나타나지 않고 試驗前의 樣相과 變化가 없었다.

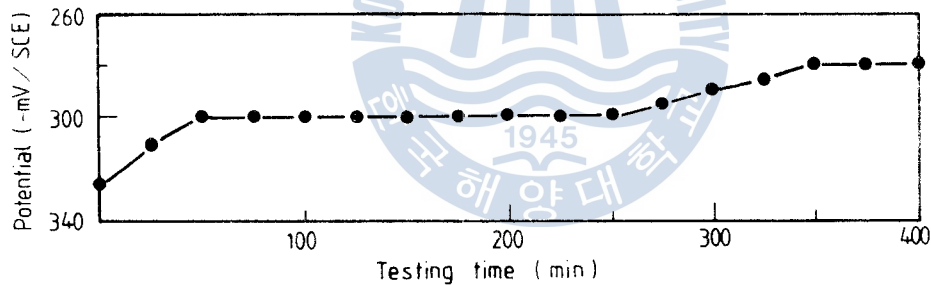


Fig. 3 Change of potential vs. time at no load
(Base metal, 35% MgCl₂ solution at 79 ± 2°C)

Fig. 4는 Fig. 3과 같은 狀態에서 노치 先端의 初期 應力強度係數 (K_{Ii}) 값이 $135 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ 되도록 負荷하여 時間에 따른 電位變化를 나타낸 것이다. 이 結果에 의하면 無負荷 狀態에서는 Fig. 3의 狀態와 같은 電位值을 나타내었으나 負荷하는 순간 -385mV로 急降下하였다. 그 以後 電位值의 起伏현상을 보이며, 이때 電位值의 差는 約 30mV이고, 漸進적으로 上昇하는 추세를 보이고 있다. 試驗後 試驗片 表面을 調查한 結果, 이 경우에 있어서는 노치先端에서 塑性域이 觀察될 뿐 龜裂은 發生치 않았다.

것으로 思料된다. 그러나 Staehle의 모델은 龜裂先端에서 實際로 일어나고 있는 多數의 活動 슬립面 현상과는 모순된 점이 있다.

따라서 本 研究에서 밝혀진 應力腐蝕龜裂 進展舉動 및 龜裂進展에 따른 電位變化의 結果를 토대로 오오스테나이트系 스테인레스鋼材의 應力腐蝕龜裂 進展機構를 圖式化하면 Fig. 7과 같이 表示할 수 있다고 思料된다. 卽, 無負荷 狀態에 있어서는 노치先端에서의 슬립面은 전혀 發生지 않고 不動態 皮膜만이 形成되어 溶液狀態에 따라서는 時間의 경과와 더불어 그 두께가 增加되어 갈 것이 豫상된다.

따라서, Fig. 3, 5의 경우 無負荷狀態에 있어서는 電位の 起伏현상이 심하게 나타나지 않고 本 實驗時間 以內에서는 Fig. 3에서는 自然電位가 약간 增加해 가고 Fig. 5에서는 $\pm 5\text{mV}$ 로 거의 一定한 것으로 思料된다.

다음으로 一定한 크기의 負荷가 걸리면 노치先端에 應力集中이 發生하고 이로 인해 多數의 活動 슬립面이 形成된다. 이 때문에 노치先端의 不動態 皮膜은 破壞된다(第1 段階). 따라서 Fig. 4, 6의 경우에 있어서는 負荷의 순간 電位值의 急降下 현상을 보이고 있다. 이러한 多數의 슬립系는 金屬이온(ion)의 活性點으로 作用하여 金屬이온이 溶出함으로써(第2 段階)노치先端에 多數의 터널(tunnel)^{48, 50)}을 形成하여 이것이 相互 連結되어 微細龜裂을 發生한다(第3 段階).

Fig. 6에 있어서 龜裂 進展時 電位值의 降下현상은 以上の 第3 段階까지의 과정에서 不動態 皮膜의 破壞 및 金屬이온의 溶出로 인해 發生하는 것으로 思料된다.

第3 段階 以後 微細龜裂이 노치先端과 連結되어 龜裂은 Δa 만큼 進展되고(第4 段階) 새로이 形成된 龜裂面에 不動態 皮膜이 再形成된다(第5 段階). 여기서 새로이 形成된 龜裂面에 不動態 皮膜이 再形成되는 機構에 대해서는 Hoar의 電氣化學說에 의해 說明될 수 있다^{48, 69 ~ 71)}. 즉, 微細龜裂 發生時 陽極(anode)부분의 pH值에 따라 析出된 腐蝕生成物, 酸化物에 의해 破壞된 皮膜이 補修된다.

以上과 같은 第4 段階와 第5 段階 과정에 있어서는 電位の 上昇현상이 發生할 것으로 思料되며, Fig. 6에 있어서 龜裂 進展時 一定時間 電位值의 降下後 上昇하는 현상이 나타나는 것과 잘 一致한다.

그 後, 應力集中은 새로이 生成, 進展된 龜裂 先端에서 계속되므로 다시 多數의 슬

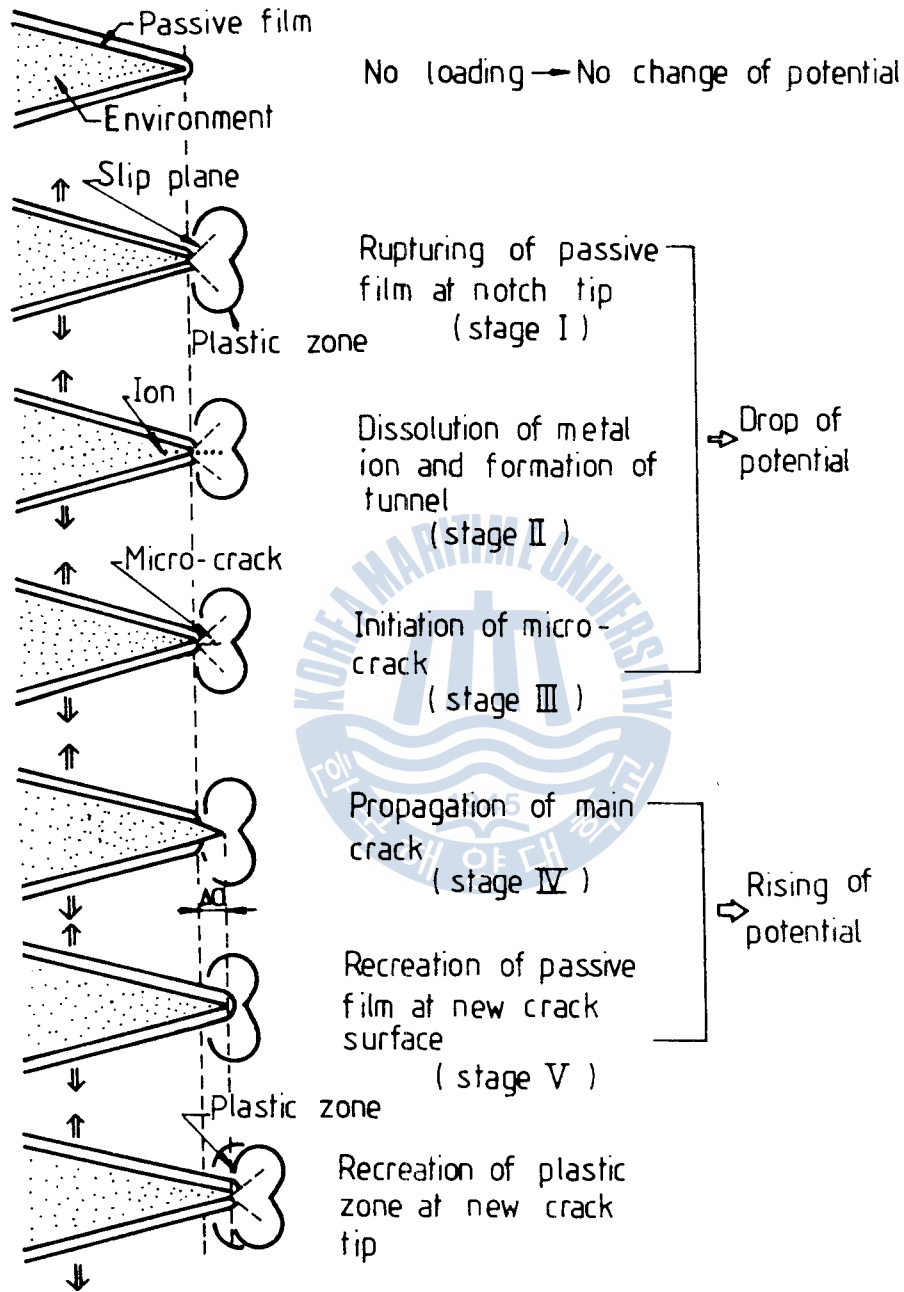


Fig. 7 Schematic representation of SCC propagation

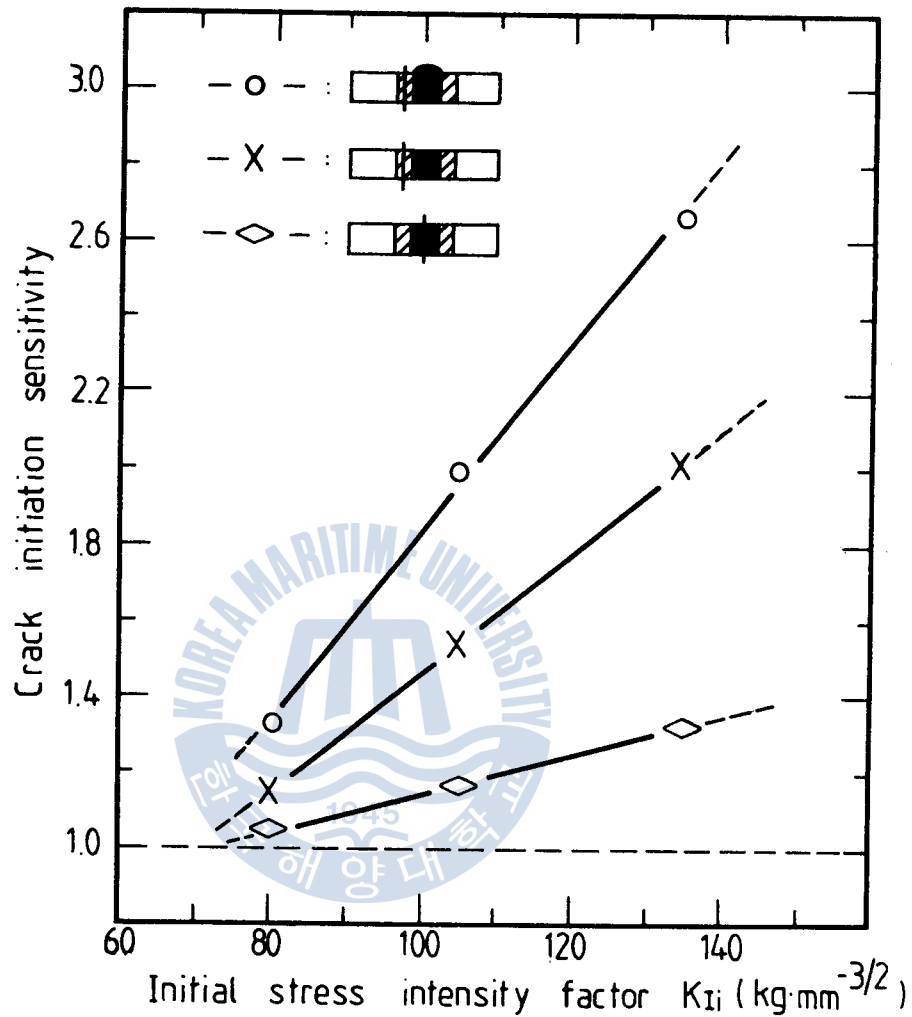


Fig. 9 Crack initiation sensitivity vs. initial K_{Ii} value in various positions
 (Crack initiation sensitivity = Crack initiation time of base metal / Crack initiation time of particular position)

以上과 같은 結果로 부터 熔接部의 應力腐蝕龜裂 發生 感受性を 母材의 그것과 比較할 때 높은 負荷狀態에서 더 문제시 되고 있으며 熔接後, 熔接 補強部 削除効果는 매우 크게 나타나고 있음을 알 수 있다.

3.2.2 熔接部の 應力腐蝕龜裂 進展樣相

Photo. 2는 42% 비등 $MgCl_2$ 溶液(溫度: $143 \pm 2^\circ C$)속에서 試驗片을 浸漬한 後 初期 應力強度係數 (K_{It})가 135와 $80 kg \cdot mm^{-3/2}$ 의 負荷條件에서 熔接熱影響部에서 發生 進展한 應力腐蝕龜裂의 巨視的 樣相을 나타낸 것이다.

이에 의하면 Photo. 2 (a)의 경우는 노치로부터 發生 進展한 應力腐蝕龜裂 1수위에 充分한 크기의 塑性域이 觀察되고 있음을 보인다.

따라서 오오스테나이트계 스테인레스강材의 應力腐蝕龜裂 進展機構는 龜裂進展에 앞서 塑性變形이 發生하며 이러한 塑性領域內를 따라 龜裂이 進展하는 一般 延性 龜裂 進展 機構와 同一한 樣相을 보이고 있다.

특히 이러한 塑性變形은 龜裂 先端領域에서 스테인레스강材의 不動態 皮膜을 破壞시켜 金屬이온의 溶出을 促進시킴으로써 應力腐蝕龜裂 進展에 支配的 役割을 하는 要因으로 思料된다.

또한 K_{It} 값이 낮은 Photo. 2 (b)는 Photo. 2 (a)와는 달리 龜裂 先端領域에서 發生한 別個의 龜裂이 主 龜裂과 合致되어 있는 樣相을 보이고 있다.

이것은 K_{It} 값이 낮아지면 主 龜裂이 進展되기에 앞서 龜裂 先端領域에 散在되어 있는 介在物이 집중적으로 孔蝕현상을 받아 여기서 應力集中 현상이 일어나서 龜裂이 發生되고 이것이 主 龜裂과 合致된 結果로 생각된다.

Fig. 10은 42% 비등 $MgCl_2$ 溶液(溫度: $143 \pm 2^\circ C$)속에서 試驗片을 浸漬한 後 初期 應力強度係數(K_{It}) 값을 $105 kg \cdot mm^{-3/2}$ 으로 一定히 하여 母材, 補強部를 削除한 熱影響部, 補強部를 削除하지 않은 熱影響部 등 熔接部 細部に 있어서의 時間에 따른 應力腐蝕龜裂 進展길이를 整理하여 보인 것이다.

이에 의하면 熱影響部에서의 龜裂 進展速度가 溶着金屬部나 母材에 비해 빠르게 나타나 있으며 특히 補強部를 削除하지 않았을 경우 그 進展速度는 현저히 빨라지고 있음을 보이고 있다.

Fig. 11은 應力腐蝕龜裂 發生까지의 潛伏期間이 가장 짧으며 또한 進展速度가 他部分에 비해 가장 빠른 補強部를 갖는 試驗片의 熱影響部에 대해 42% 비등 $MgCl_2$ 溶液(溫度: $143 \pm 2^\circ C$)속에서 試驗片을 浸漬한 後 各處 初期 應力強度係數(K_{It}) 값에

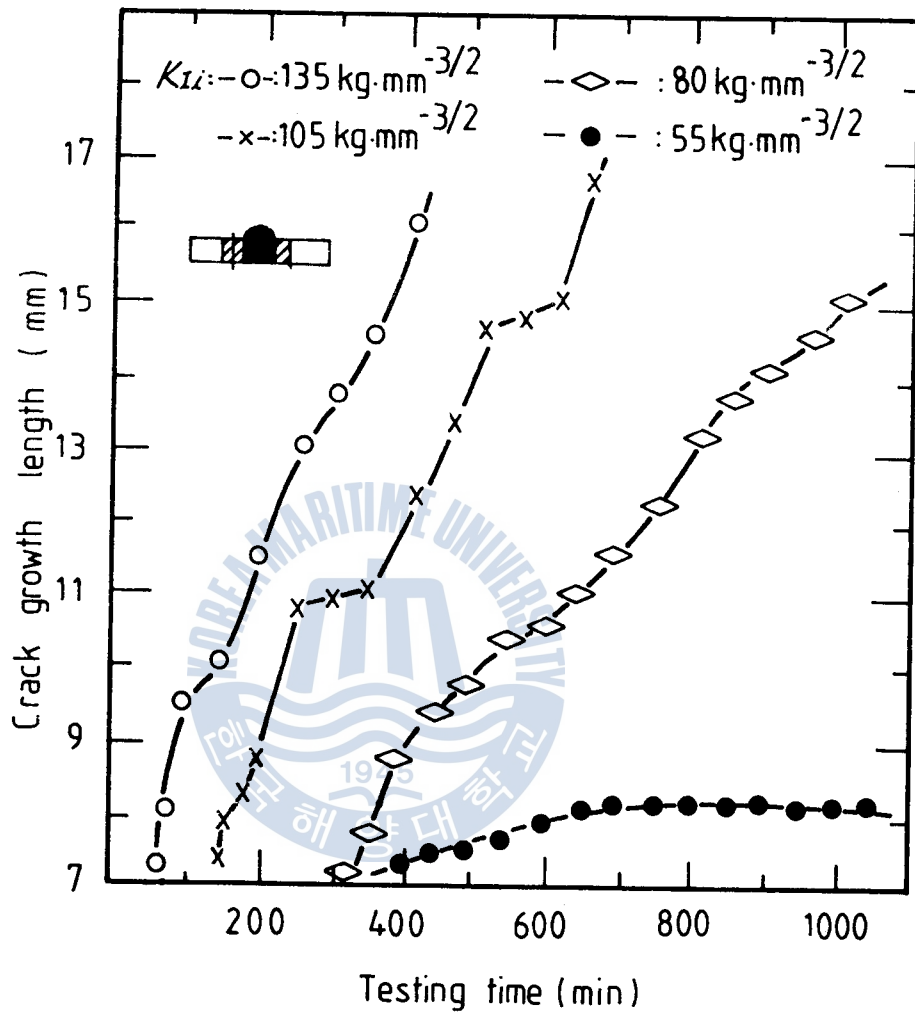


Fig. 11 Crack growth length vs. testing time in several loading conditions

따라서 K_{Ii} 가 $55 \text{ kg}\cdot\text{mm}^{-3/2}$ 조건에서는 오오스테나이트系 스테인레스鋼材 熔接部에 있어서 가장 應力腐蝕龜裂에 민감한 部位인 熱影響部에서도 應力腐蝕龜裂 進展은 이루어 지지 않으므로 이 값은 本 實驗時間中 오오스테나이트系 스테인레스鋼材 熔接部の $K_{Ii,sc}$ threshold 값으로 推定된다.

Photo. 3 은 熔接熱影響部로부터 2mm 떨어진 母材에 노치를 加工한 試驗片을 42

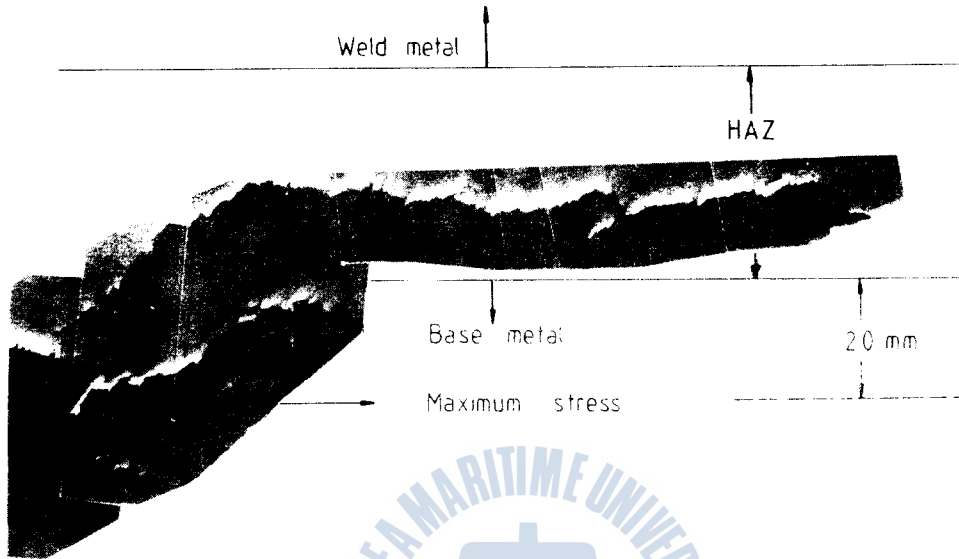
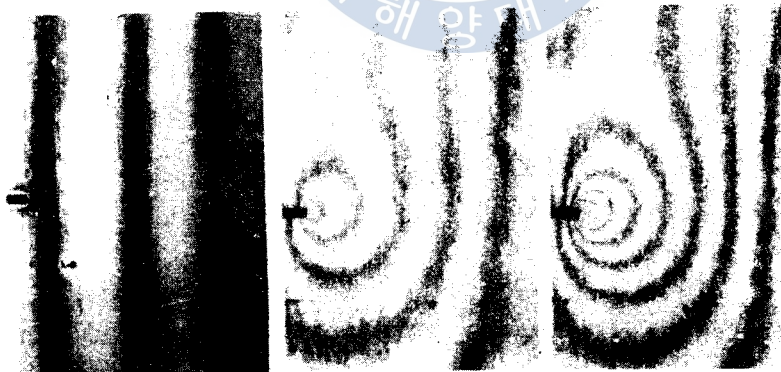


Photo. 3 Appearance of propagation at $K_{Ii} = 105 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$
(Solution : 42% MgCl₂, 143 C)



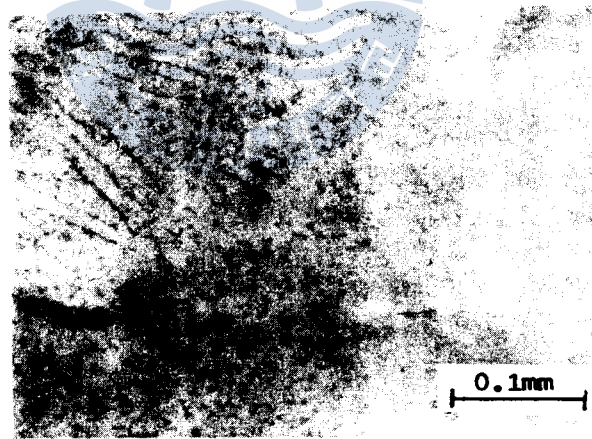
No load $K_{Ii} = 105 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ $K_{Ii} = 220 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$

Photo. 4 Stress fringe pattern at notch tip by optical interference method



Weld metal —+— Heat affected zone —+— Base metal

Photo. 5 Change of microstructures at each distance from welded zone



Coarse grain —+— Fine grain

Photo. 6 Microstructure of heat affected zone

母材 原質部의 구분됨을 알 수 있다. 오오스테나이트계 스테인레스鋼材는 變態點이 높으므로 熔接熱 사이클로 인한 變態組織은 期待할 수 없으나⁷²⁾ 母材가 塑性加工이 있었으므로 熔接熱의 熱影響을 받아 일어나는 再結晶 현상으로 인해 組織의 變化가 일어날 것으로 생각할 수 있다.

따라서 熔接熱影響部의 組織은 母材 原質部와 異なり 再結晶 母材 原質部와 異なり 變態組織을 형성할 것으로 생각된다.

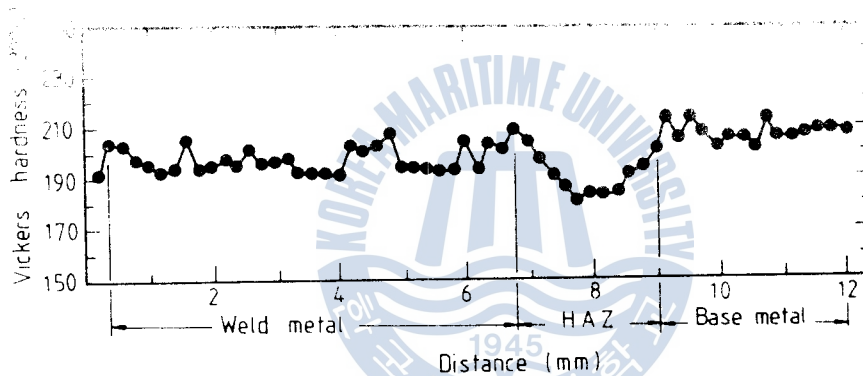


Fig. 13 Vickers hardness on the welded zone

따라서 熔接熱影響部는 이러한 負荷條件下에서 他部分에 비해 塑性變形을 쉽게 하고, 이러한 塑性變形은 스테인레스鋼材의 不動態 皮膜의 빠른 破壞를 초래하여 빠른 應力腐蝕龜裂 發生 및 進展에 기여하는 것으로 考察된다.

Photo. 6은 熱影響部를 擴大한 微細組織으로 母材 原質部에 비해 結晶粒界에 多量의 炭化物이 析出되어 있는 樣相을 보이고 있다.

이것은 熔接熱 사이클로 인해 초래되는 銳敏化 현상으로 $(Fe, Cr)_{23}C_6$ 形態의 炭化物이 粒界에 析出되어 粒界부근의 Cr 缺乏層을 가져오는 것으로 생각된다^{73,74)}.

따라서 스테인레스鋼材 特性인 不動態 形成이 粒界에서 어렵게 되어 活性溶解가 쉽게 되기 때문에 粒界가 우선적으로 腐蝕되는 狀態를 誘發해 된다.

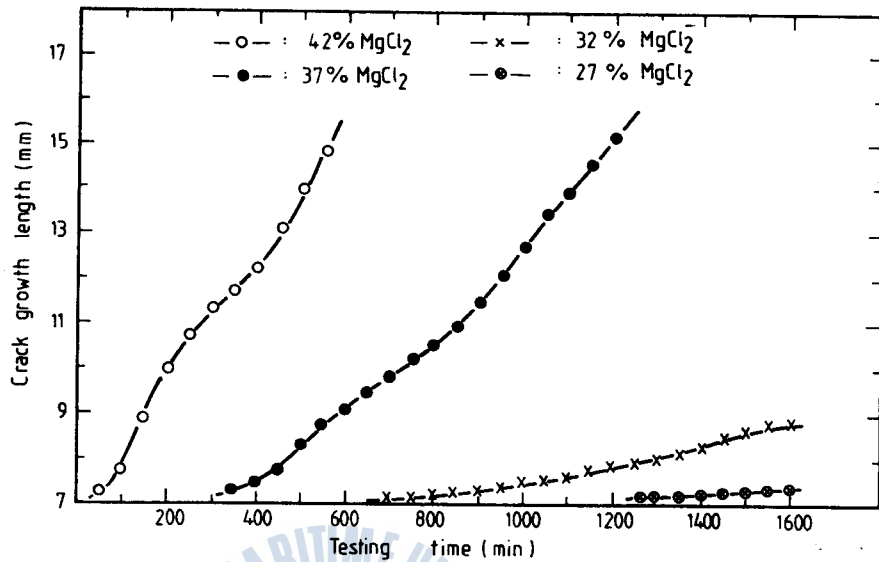


Fig. 16 Crack growth length of HAZ vs. testing time in several concentration of MgCl₂ boiled solution (wt%) under $K_{Ii} = 260 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$

以上과 같은 MgCl₂ 溶液의 濃도와 應力腐蝕龜裂 發生 및 進展過程을 觀察한 結果 Scheil¹⁰⁾이 提案한 다음 式이 本 實驗의 경우와 같은 것으로 생각된다.



여기서, 염소이온 및 수산이온이 腐蝕을 促進하는 主要因이고, 特히 염소이온의 作用이 큰 것으로 推察된다^{4,5)}.

Fig. 17은 42% MgCl₂ 溶液의 濃도를 一定히 하고, 이 溶液의 溫度를 115, 125, 135 및 143°C로 變化시키고, 각각의 溫度에서 初期 應力強度係數 (K_{Ii})값을 $260 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ 으로 一定히 負荷했을 때 溫度의 變化에 따른 熔接熱影響部의 應力腐蝕龜裂 初期 潛伏期間을 보인 것이다.

이에 의하면 溶液의 溫度가 감소함에 따라 初期 潛伏期間은 直線的으로 지연되는 樣相을 보이고 있다. 溫度가 높아짐에 따라 應力腐蝕龜裂 初期 潛伏期間이 빠르게 되는 것은 溫度가 높아짐에 따라 notch先端部가 活性態로 되어 不動態 形成이 防害됨에 따라 서 腐蝕을 促進하는 것으로 생각된다⁴⁾.

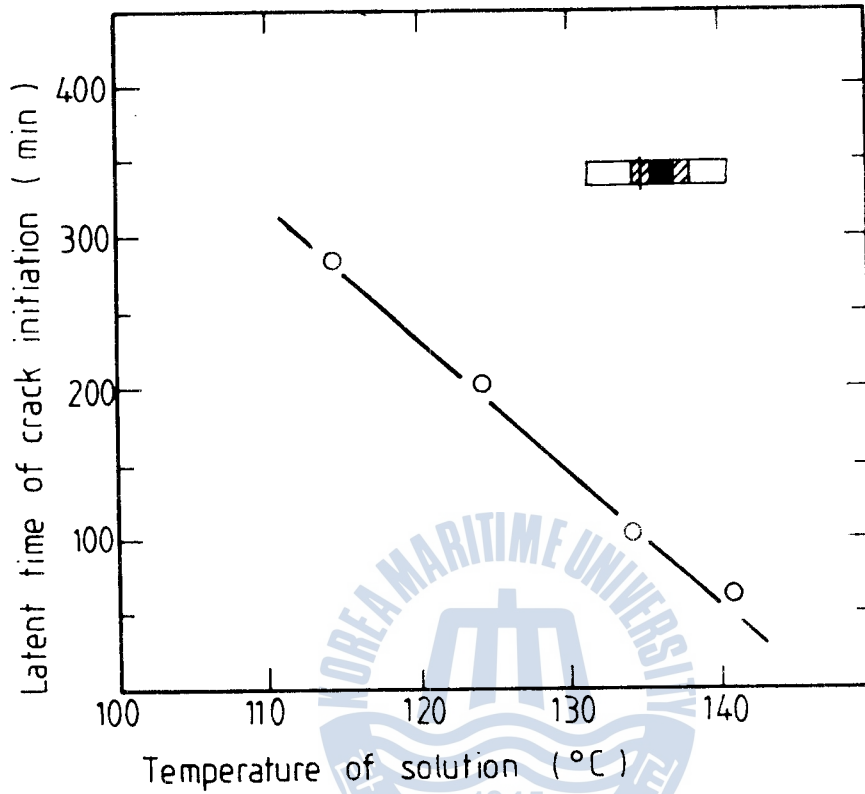


Fig. 17 Latent time of crack initiation of HAZ vs. various temperatures of 42% MgCl₂ solution ($K_{Ii} = 260 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$)

과하여 3.1 ~ 3.2 節을 기초로 해서 熔接部의 軟化 및 鏡面化 現상을 조사한 후, 3.3 節 熔接法 及 熔接後 熔體化 熱處理, 電氣防蝕 및 鹽素이온 濃縮防止와 溫度 及 電流 밀도를 變기함으로써 熔接熱影響部의 應力腐蝕龜裂 感受性を 鈍化 시킨 후, 3.4 節을 기초로 說明한다.

3.3 應力腐蝕龜裂 抑制方法

3.3.1 應力腐蝕龜裂 抑制을 위한 陰極防蝕과 陽極防蝕 特性

Fig. 18은 42% 濃度 MgCl₂ 溶液(溫度: 130 ± 2°C)中에서 初期 應力腐蝕係數 (K_{Ii}) 及 應力 負荷係數에 對한 陰極防蝕 電流密度及 陽極防蝕 電流

密度에 따른 應力腐蝕龜裂 發生 特性을 보이고 있다.

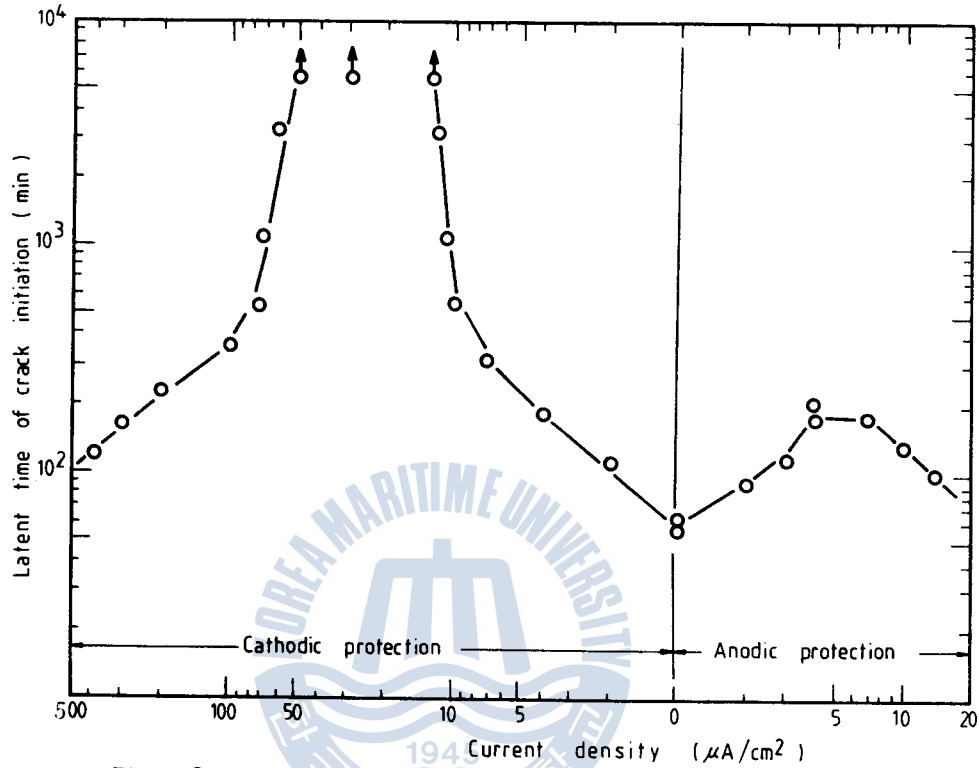


Fig. 18 Latent time of crack initiation vs. cathodic and anodic current density under $K_{Ii} = 260 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$.
(Base metal, solution: 42% MgCl_2 , 143 °C)

이에 의하면 陰極防蝕 電流密度(i)에서는 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 부터 $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지 增加시킬 때 應力腐蝕龜裂 初期 潛伏期間은 지연되었으며, 特히 $13 \sim 50 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서는 本實驗時間인 5500 分 까지 龜裂이 發生치 않았고 電流密度가 $63 \sim 400 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서는 應力腐蝕龜裂 發生이 빨라지는 樣相을 보였다.

그러나 陽極防蝕 電流密度에 의하면 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 부터 $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 增加 시켰을 때 應力腐蝕龜裂 潛伏期間은 $2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 까지는 약간 지연되다가 $4 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 부터는 빨라져 가는 現象을 보이고 있다.

여기서 本實驗時間인 5500 分까지 龜裂이 發生치 않는 陰極防蝕 電流密度는 $13 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이고, 이러한 電流密度에서 應力腐蝕龜裂의 抑制現象의 原因은 오오스테나이트系

스테인레스鋼材料 鹽化物 中에서의 應力腐蝕龜裂의 應力腐蝕機構의 活性點路容解型으로 서 노치 先端에서 陽極反應에 의해서 龜裂의 發生되는 것을 陰極分極에 의해서 龜裂의 抑制되기 때문이다. 防蝕(電流密度 $53 \sim 100 \mu A/cm^2$)에서 應力腐蝕龜裂 發生의 速度는 0인 應力腐蝕 抑制의 結果로 의해서 水素가 發生하고, 이 水素가 吸着에 의해서 水素龜裂의 發生이 起한다는 것을 알 수 있다.

3.3.2 各種 防蝕 電流密度에 따른 應力腐蝕龜裂의 進展特性

圖 10에 나타낸 바와 같이 各種 應力腐蝕 試驗에 사용된 應力腐蝕 試驗용 試片의 應力腐蝕 初期 應力強身係數 K_I 는 $220 kg \cdot mm^{-3/2}$ 로 일정하게 되어 있다. 이 應力腐蝕 試驗용 試片의 應力強身係數는 $0 \sim 10 \mu A/cm^2$ 의 防蝕 電流密度에 의해서 應力腐蝕 試驗용 試片의 應力腐蝕 應力強身係數는 $220 kg \cdot mm^{-3/2}$ 로 일정하게 되어 있다. 이 應力腐蝕 試驗용 試片의 應力腐蝕 應力強身係數는 $220 kg \cdot mm^{-3/2}$ 로 일정하게 되어 있다. 이 應力腐蝕 試驗용 試片의 應力腐蝕 應力強身係數는 $220 kg \cdot mm^{-3/2}$ 로 일정하게 되어 있다.

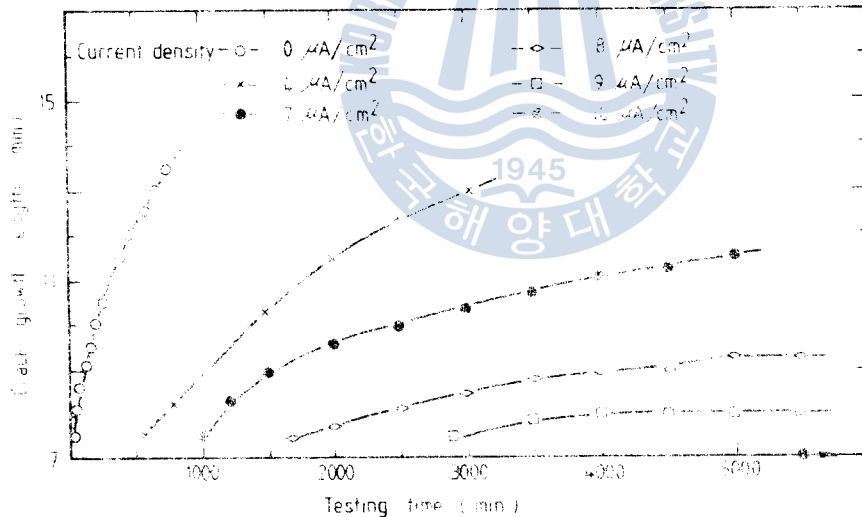
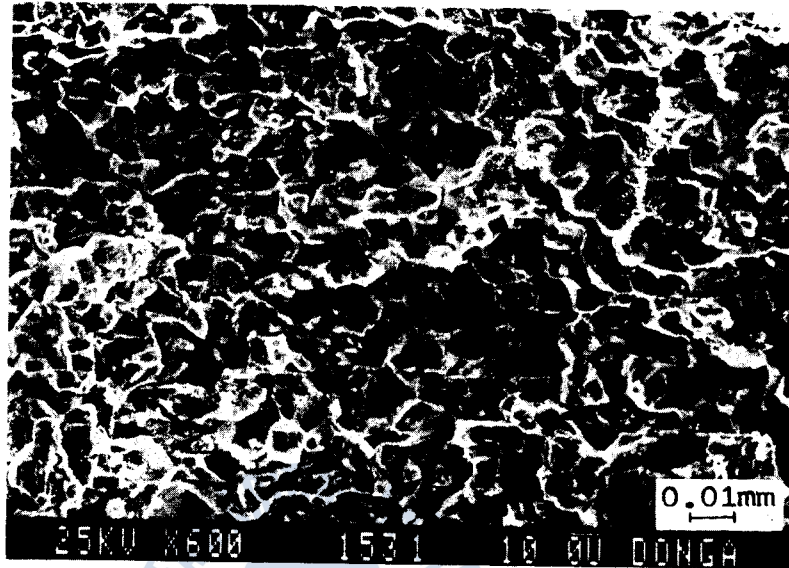
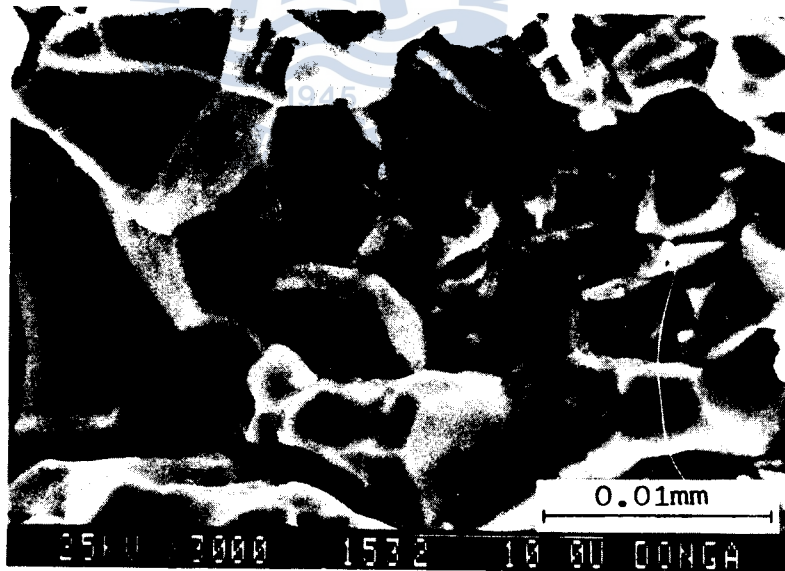


Fig. 10. Crack growth length vs. testing time at various current densities of cathodic protection. ($K_I = 220 kg \cdot mm^{-3/2}$)

이 結果에 의하면 防蝕 電流密度가 增加함에 따라 龜裂發生까지의 潛伏期間은 長 자히 길어지며 龜裂發生 後 進展速度 또한 매우 緩慢하게 되고 있음을 알 수 있다. 특 히 防蝕 電流密度를 $10 \mu A/cm^2$ 으로 했을 경우는 試驗時間 5500分 까지도 노치先端



(A)



(B)

Photo. 7 Scanning electron micro-graph of SCC in base metal $K_{Ii} = 175 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$, current density of cathodic protection = $6.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$

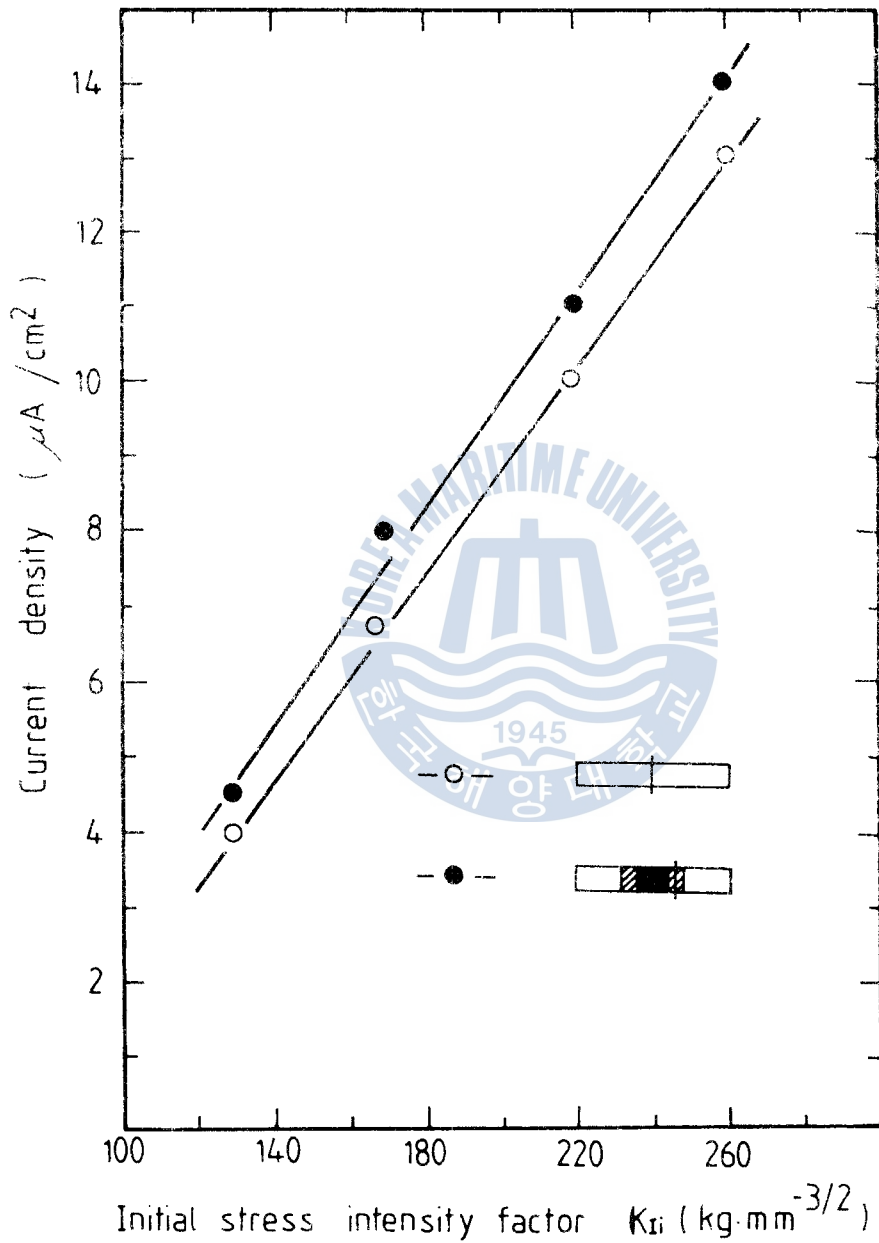


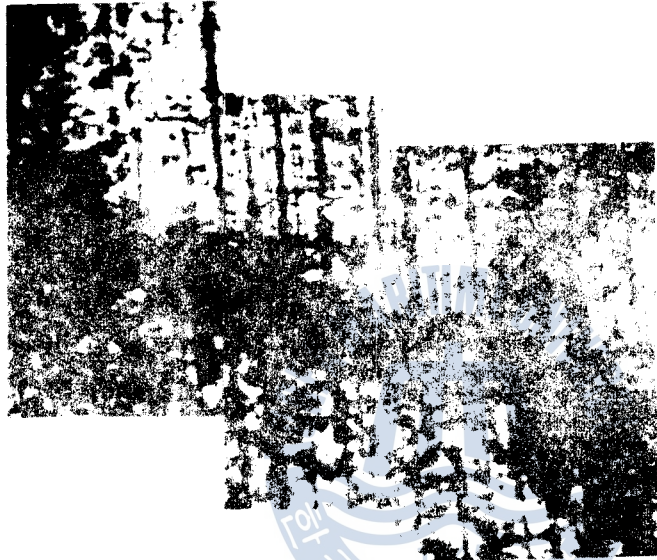
Fig. 22 Critical current density of cathodic protection vs K_{Ii} value based on testing time of 5500min

여기서 熔接熱影響부와 母材가 같이 初期 應力強度係數(K_{Ii}) 값이 增加함에 따라 限界防蝕電流密度 i ($\mu A/cm^2$) 값은 直線의으로 增加한다. 또한 같은 負荷條件에서는 熔接熱影響부가 母材에 비해 더 높은 限界 防蝕電流密度를 必要로 함을 알 수 있다.

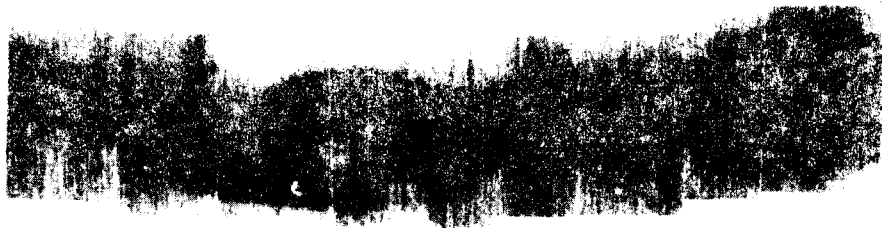
以上과 같이 母材와 熔接熱影響部の 限界 防蝕電流密度에 差異가 나타나는 것은 이 두 部分의 機械的 및 電氣化學的 特性的 相違에 起因되는 것으로 思料된다. 즉, 3.2.3 節의 Fig. 13, Fig. 14에 나타난 바와 같은 熔接熱影響部에서의 軟化 및 卑電位의 效果가 相互 復合 要因으로 작용하여 熔接熱影響部の 應力腐蝕龜裂 發生 및 進展 感受性을 母材에 비해 增大시킨다. 이 結果 母材에 비해 熔接熱影響部를 陰極防蝕 시키는데 必要한 防蝕電流密度는 더욱 높아야만 한다.

Photo. 8은 電氣防蝕과 無防蝕에 의한 熔接熱影響部の 應力腐蝕龜裂의 進展樣相을 보인다.





a) $3 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ current density



b) In 42% MgCl_2 solution

Photo. 8 Macro-graph of HAZ under $K_{II} = 135 \text{ kg} \cdot \text{mm}^{-3/2}$

- 21) M. G. Fontana, N. D. Green: Corrosion Engineering McGraw-Hill Book Co, New-York, p. 104, (1978)
- 22) 向井喜彦, 村田雅人, 福嶋壽文: オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその溶接継手における應力腐食割れ傳播特性の破壊力學的評價に関する研究(第1報), 日本 溶接學會誌, Vol. 48. No. 2, p. 64. (1979)
- 23) Stanley T. Rolfe: Fracture and Fatigue Control in Structures, Eaglewood. p. 292, 293 (1982)
- 24) 瀧澤貴久男一ら: SUS 304 ステンレス鋼の應力腐食割れ學動におよぼす冷間加工と熱處理の影響, 日本 鐵と鋼, Vol. 66, No. 5, p. 514, (1980)
- 25) 高野道典: SUS 304 ステンレス鋼の應力腐食割れ傳播自動測定, 日本 防食技術, Vol. 33, No. 11, p. 623, (1984)
- 26) 柴田俊夫, 麻田篤志, 中田俊二: 304 ステンレス鋼應力腐食割れ破斷壽命の確率分布に及ぼす表面條件の影響, 日本 防食技術, Vol. 34, No. 1 (1985)
- 27) 平山秀雄一ら: 高温純水中の電位制御下における 304 鋼の SCC 感受性と皮膜性狀. 日本 防食技術. Vol. 34, No. 2 (1985)
- 28) J. H. Park, K. Matsumoto: Studies on Corrosion Prevention of Stainless Steel in Urea Synthesis Plant, 한국부식학회지, Vol. 14, No. 1, p. 18 (1985)
- 29) R. L. Shamakian, A. R. Triano, R. F. Heheman: Pitting and Stress Corrosion Cracking of Austenitic Stainless Steels, Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p. 116 (1983)
- 30) R. E. Hanneman, P. Rao, J. C. Danko: Intergranular Stress Corrosion Cracking In 304 S.S BWR Welds in High Temperature Aqueous Environments, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials. The Metallurgical Society of AIME, p. 153 (1983)
- 31) M. Kowaka, T. Kudo, K. Ota: Intergranular Stress Corrosion Cracking of 18-8 Ti and 18-8 Nb Stainless Steels in Polythionic Acid Solution, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p. 178 (1983)
- 32) T. Okazaki, M. Miyoshi, H. Abo: Intergranular Stress Corrosion Cracking of 17% Cr Steel welds, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p. 191 (1983)
- 33) 정한수, 변수일, 김홍표: Al-Zn-Mg 합금에서의 應力腐蝕 機構에 대한 考察, 한국부식학회지, Vol. 13, No. 1, p. 1, 3 (1984)
- 34) 徐台錫, 邊秀一: Al合金의 析出強化 現象과 應力腐蝕破壞와의 關係, 한국부식학회지, Vol. 13, No. 4, p. 9, (1984)
- 35) 황선효: 응력부식 파괴현상과 수소-전위의 상호작용, 한국부식학회지, Vol. 9, No. 3. p. 6 (1980)
- 36) G. P. Airey: The Role of Grain Boundary Microstructure-in the Stress Corrosion Cracking Resistance of Inconel Alloy 600, Environments Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p. 205 (1983)

- 37) A.J. Forty: The Selective Dissolution of Alloys and Stress Corrosion Cracking, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.217 (1983)
- 38) L.P. Lee, D. Tromans: A Fracture Mechanics Study of Stress Corrosion Cracking of Leaded Alpha-Brass, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.205, (1983)
- 39) A. Vassel: The Mechanism of Stress Corrosion Cracking of Ti-6Al-4V Titanium Alloy in Chlorinated Organic Solvents, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.227 (1983)
- 40) W.F. Czyrkla, M.Lery: Microstructural Effects on the Stress Corrosion Cracking Behavior of Ti-8Al-1Mo-1V in Methanol and Chloride Solutions, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.303 (1983)
- 41) H. Wachob, H.G. Nelson: Halogen Stress Corrosion Cracking of Zircaloy 4, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.303 (1983)
- 41) H. Wachob, H.G. Nelson: Halogen Stress Corrosion Cracking of Zircaloy 4, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.314 (1983)
- 42) Shreir L.L.: CORROSION-1, Newnes-Butterworth London, p8;23, 8; 52, 8;77 (1973)
- 43) David Brock: Elementary Engineering Fracture Mechanics, Sijhoff, Netherlands, p.59. (1978)
- 44) 日根文男: 腐食工學の概要, 化學同人, 京都 p.91,92,163 (1977).
- 45) T.Howard Rogers: Marine Corrosion, Tower House, London. p.48,(1968)
- 46) A.J. Bursle, E.N. Pugh: An Evaluation of Current Models for the Propagation of Stress Corrosion Cracking, Environments-Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.33 (1983)
- 47) 大谷南海男: き裂先端における應力と腐食の相互作用, 第23回材料強度と破壊國內シンポジウム論文集, 日本材料強度學會, 東京, p.17~24 (1978)
- 48) 大谷南海男: 金屬の脆性と腐食反應, 産業圖書, 東京, p.88, p.113~118, p.124, 125, 135 (1977)
- 49) 駒井謙治郎: 環境強度設計について, 第23回材料強度と破壊國內シンポジウム論文集, 日本材料強度學會, 東京, p.33 (1978)
- 50) A.J. Bursle, E.N. Pugh: An Evaluation of Current Model for the Propagation of Stress-Corrosion Cracks, Environment Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.18~43, (1983).
- 51) 杉本克久: 最近の表面物性測定技術によるステンレス鋼不動態の解明, 日本 鋳と鋼, Vol.70, No.7, p.637~641, (1984)
- 52) P.R. Swann and J.D. Embury; High Strength Materials, John Wiley and Sons,

- Inc., New York p.327, (1965).
- 53) C. D. Beachem; A New Model for Hydrogen-assisted Cracking, Hydrogen Damage, ASM. Metals Park Ohio, p.259 (1977)
- 54) H. K. Brinbaum, M. Grossbeck, and S. Gahr; Hydrogen in Metals, ASM. Metals Park, Ohio, p.303 (1974)
- 55) E. N. Pugh; Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron-Base Alloys, NACE, Houston, p.1019 (1977)
- 56) R. W. Staehle; The Theory of Stress Corrosion Cracking in Alloys, NATO, Brussels, p.223, (1971)
- 57) 日本溶接學會溶接冶金研究委員會：鐵鋼溶接部の破面寫眞集，黒木出版社，大阪市，p.456, (1982)
- 58) Joseph F. Bosich: Corrosion Prevention for Practicing Engineers, Barnes, p.68 (1970)
- 59) R. M. Latanision, O. H. Gastine, C. R. Compeau: Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.48~52, (1983)
- 60) 박용수, 김형준: 304형 Stainless강 용접부의 Ferrite양이 끊는 $MgCl_2$ 수용액에서의 응력부식 균열에 미치는 영향, 한국부식학회지, Vol.12, No.3, p.1 (1983)
- 61) 川久保雅, 菱田護: J積分による高温水中の應力腐食割れ傳播速度の解析, 日本 防食技術, Vol.31, No.1, p.19 (1982)
- 62) 向井喜彦, 村田雅人, 福嶋壽文: オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその溶接継手における應力腐食割れ傳播特性の破壊力學的評價に関する研究. 日本 溶接學會誌, Vol.48, No.5 p.84, (1979)
- 63) 向井喜彦, 村田雅人, 玉置尚弘: 高温水中における SUS 304 鋭敏化鋼のSCC 感受性とそれにおよぼす溶接再現熱サイクルの影響, 日本 溶接學會誌, Vol.3, No.2. p.186, (1985)
- 64) 幡野佐一: 工業材料便覽, 日刊工業新聞社, 東京, p.478, (1983)
- 65) 趙鍾琇: 防蝕技術 및 表面處理, 普成文化社, 서울, p.115, (1983)
- 66) 石田誠: き裂の彈性解析と應力擴大係數, 培風館, 東京, p.177 (1972)
- 67) 向井喜彦, 村田雅人, 福嶋壽文: オーステナイト系ステンレス鋼ならびにその溶接継手における應力腐食割れ傳播特性の破壊力學的 評價に関する研究(第2報), 日本 溶接學會誌, Vol. 48, No.5, p.85 (1979)
- 68) 田大熙: 腐蝕과 防蝕(實用編), 海事圖書出版部, 釜山 p.86. 93, 308 (1975)
- 69) J. C. Scully; The Role of Surface Films in Stress Corrosion Cracking and Corrosion Fatigue, Environments Sensitive Fracture of Engineering Materials, The Metallurgical Society of AIME, p.71 (1977).
- 70) Hoar. T. P. and Galvele. J. R.: Anodic Behaviour of Mild Steel during Yielding in Nitrate Solutions. Corrosion Soc., Vol. 10, p.211~224 (1970)
- 71) Hoar. T. P. and Jones. P. W.: The Mechanism of Caustic Cracking of Carbon Steels- I, Influence of Electrode Potential and Film Formation. Corrosion Soc.

Vol. 13, p. 725~738 (1983)

- 72) 渡邊正紀, 向井嘉彦: ステンレス鋼の溶接, 日刊工業新聞社, 東京, p. 13, (1975)
- 73) 藤田輝夫: ステンレス鋼の熱處理, 日刊工業新聞社, 東京, p. 120, (1977)
- 74) 荒木 透ら: 鐵鋼の溶接, 朝倉書店, 東京, p. 171 (1976)
- 75) 腐蝕防蝕協會: 金屬防蝕技術便覽, 機電研究社, 札幌, p. 95 (1984)



海難事故의 分析 및 그 損害額 推定에 關한 研究

琴 宗 洙

Marine Casualties and Its Economical Losses

Jong-soo Kum



目 次

Abstract

- I. 序 論
 - II. 海難事故의 分析
 - 1. 海難事故의 要因과 發生構造
 - 2. 海難事故의 傾向
 - 3. 氣象 및 海象狀態와 海難事故
 - 4. 海難事故와 海上交通量
 - III. 海難事故 損害額의 推定
 - 1. 損害額의 推定基準
 - 2. 損害額의 推定方法
 - 3. 海難事故 損害額
 - IV. 海難事故 損害額의 推定結果에 對한 考察
 - 1. 海運會社의 財務構造 및 經營收支에 미치는 影響
 - 2. 國民經濟에 미치는 影響
 - V. 結 論
- 參考文獻