

3.5% NaCl 水溶液의 溫度變化가 複合組織鋼의 腐蝕疲勞破壞에 미치는 影響

吳世旭* · 都映旼** · 朴洙瑩** · 金在喆*** · 金廣泳****

(1992년 3월 11일 접수)

The Effects of 3.5% NaCl Aqueous Solution Temperature on the Corrosion Fatigue Fracture of Dual phase steel

Sae-Wook Oh* · Young-Min Do** · Soo-Young Park** · Jae-Chul Kim*** · Kwang-Young Kim****

Key Words : Dual phase steel(複合組織鋼), Corrosion Fatigue Fracture(腐蝕疲勞破壞), Fatigue Limit(疲勞限度), Concentration Polarization(濃度分極), Corrosion Fatigue Crack Propagation Rate(腐蝕疲勞크랙傳播速度), Corrosion Pit(腐蝕피트)

Abstract

Corrosion fatigue test was performed under rotated bending in 3.5% NaCl aqueous solution having a temperature from 278°K to 318°K in order to investigate the effects of aqueous solution temperature on the corrosion fatigue fracture of raw material steel(SS41) and dual phase steel that was produced from SS41 by a series of heat treatment.

Corrosion fatigue life decreases remarkably with increase in solution temperature or with decrease in stress level.

The corrosion fatigue life and the crack propagation rate at 303°K show the similar behaviors with those at 318°K, which is assumed to be caused by concentration polarization phenomena.

The number and the lengths of microcracks increase with increase in solution temperature, so they lead to the decrease in corrosion fatigue life.

* 동아대학교 공과대학 기계공학과

** 동아대학교 대학원

*** 마산전문대학 산업안전관리과

**** 한국기계연구소

1. 序 論

오늘날 環境汚染의 深化는 各種 構造物의 腐蝕 疲勞破壞를 加速시키고 있다. 이를 防止하기 위해 서 耐蝕性이 豊富한 高級 合金材料의 使用이 必要 하나, 資源의 缺乏과 生産原價의 激增때문에 低廉한 代替材料의 開發이 要望되고 있다. 普通 船舶 및 海洋構造物등에 使用되는 鋼材는 從來까지 強度가 500MPa 이하의 延鋼이 大部分이었으나, 最近에는 設計上 高強度, 安定性등의 견지에서 高張力鋼이 採用되고 있다.

普通鋼材는 成形性과 熔接性등이 우수한 反面에 強度面에서 不利하고, 高張力鋼材는 強度面에서 우수하나 熔接性등이 좋지 않으며, 水素胞化크랙킹(Hydrogen Embrittlement Cracking: HEC)과 應力腐蝕크랙킹(Stress Corrosion Cracking: SCC)등이 생기기 쉬운 缺點등이 있다.¹⁾ 이러한 상반된 金屬材料特性을 어떻게 改善하느냐가 問題이다.

複合組織鋼의 경우 海洋構造物에서 要求하는 強度를 충분히 가지고 있으며, 高張力鋼材보다 低廉한 구조용강으로서 고연성의 우수한 機械的 性質을 얻을 수 있다.²⁾ 複合組織鋼을 海洋構造物 分野에서 사용할 경우에 海水腐蝕疲勞破壞特性을 料明하고, SS41鋼과 比較·考察할 필요가 있다.

海水腐蝕에 크게 影響을 미치는 變數들은 機械的·金屬學的 및 環境要因등으로 구분되어지며³⁾, 특히 環境要因중에서 水性環境의 變數는 溶液의 純度(purity), 成分(composition), pH, 溫度(temperature), 溶存酸素(dissolved oxygen) 및 흐름속도 등에 의존한다.

komai^{4,5)}, Okada⁶⁾ 및 Saito⁷⁾ 등은 海水의 濃度, 周波數 및 應力比 影響등에 따른 各種 金屬材料의 腐蝕疲勞破壞에 미치는 影響등을 명백히 하였다. Oh^{8,9)} 등은 複合組織鋼의 腐蝕疲勞破壞에 미치는 濃度, pH와 母相粒徑變化의 影響등에 관한 研究結果를 報告한 바 있으나, 海水環境下에서 溫度變化에 따른 腐蝕疲勞破壞에 대한 研究는 아직 미흡한 상태이다.

本 研究는 3.5% NaCl 水溶液中の 自由腐蝕條件

下에서 複合組織鋼에 대한 回轉굽힘腐蝕疲勞試驗을 행하여, 溫度影響이 腐蝕疲勞強度 및 腐蝕疲勞크랙進展速度에 미치는 影響을 모재인 SS41강의 結果와 함께 檢討하였다.

2. 實驗裝置 및 方法

2.1 材料 및 試驗片

本 實驗에 사용된 材料는 直徑 20mm의 熱間壓延材인 SS41鋼이며, 그 化學成分은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of raw material (SS41 steel) (wt. %)

C	Si	Mn	P	S
0.20	0.25	0.72	0.014	0.017

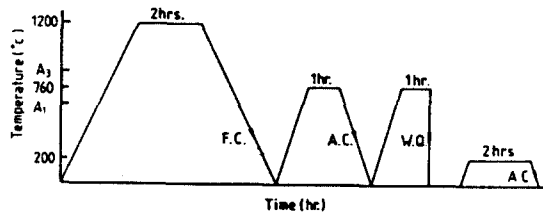


Fig. 1 Heat treatment process of dual phase steel

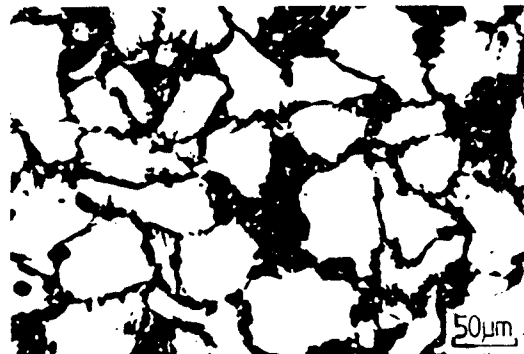


Fig. 2 Optical micrographs of dual phase steel

이 素材를 Fig. 1과 같은 과정으로 熱處理하여, Fig. 2와 같은 마르텐사이트(martensite)가 페라이트(ferrite)를 둘러싼 複合組織鋼(martensite enca-

psulated islands of ferrite)을 얻었다. Table 2는 母材(raw material : R. M.)와 複合組織鋼의 機械的 性質을 나타내며, Table 3은 複合組織鋼의 金屬的 性質을 나타낸 것이다. Fig. 3은 疲勞試驗片이며, 疲勞破壞發生領域을 局限하고 크랙관찰을 容易하게 하기 위하여 지름 0.5mm, 깊이 0.5mm인 環공노치를 가공하였고, 表面을 에머리페이퍼(emery paper) 4/0까지 포리싱(polishing)한 후 버핑(buffing)하였다.

Table 2. Mechanical properties of raw material (R. M.) and M.E.F. dual phase steel

material	tensile strength(MPa)	elongation (%)	reduction of area. (%)
R. M.	486.4	28.9	62.3
M. E. F.	769.3	16.5	35.6

Table 3. Metallurgical properties of dual phase steel

ferrite grain size(μm)	martensite volume fraction(%)	hardness(Hv)25gf			connectivity (%)
		martensite	ferrite	ratio	
31	52	543	192	2.8	97

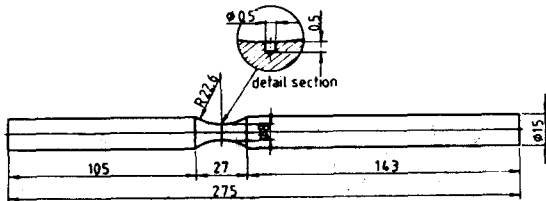


Fig. 3 Shapes and dimensions of fatigue test specimen

2.2 海水腐蝕 疲勞試驗

疲勞試驗은 편지식 回轉굽힘 피로시험기를 사용하였으며, 하중파형은 정현파형이고, 周波數는 減速機를 이용하여 4Hz로 하였다. 自由腐蝕條件인 3.5% NaCl水溶液中에서 腐蝕疲勞試驗을 하기 위하여 Fig. 4와 같은 水溶液 循環裝置를 만들었다.

鋼에서의 腐蝕疲勞機構는 陽極溶解機構와 水素胞化機構로 區分되는데 이는 크랙이 形成되는 局

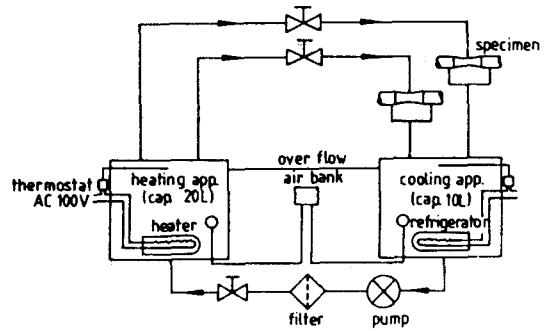
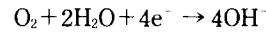


Fig. 4 Circulating system of salt solution for corrosion fatigue test

部電池의 陽極 및 陰極反應에 直接關聯이 있다. 水溶性 腐蝕雰圍氣에서 크랙선단은 陽極으로 作用하여 金屬이 溶液으로 溶解되며 크랙내부의 다른 領域은 陰極으로 作用하여 溶存酸素가 물분자와 陽極으로 부터의 金屬이온을 통해 供給되는 電子와 反應하여 OH⁻ 이온으로 陰極還元이 일어나는 것이 自由腐蝕條件이며, 化學的 反應은 다음과 같다.¹⁰⁾



水溶液은 ASTM D1141-52의 規定을 參照하고 蒸溜水에 NaCl을 添加하여 3.5% NaCl을 만들었다. 水溶液의 溫度는 히팅장치(heating apparatus), 쿨링장치(cooling apparatus) 및 自動溫度調節裝置(thermostat)를 이용하여 設定溫度를 278, 288, 303 및 318°K(5, 15, 30, 45°) ± 1° K로 制御하였다. 또한 pH를 6으로 고정시키기 위하여 水質測定器(WQC-1A)로서 일정시간마다 測定 및 調整하였다. 그리고, 에어뱅크(air bank)를 利用하여 용존산소량은 7~7.2ppm으로 維持하였으며, 3.5% NaCl 水溶液을 150ml/min로 供給시키기 위해 펌프(pump)와 유량조절밸브를 사용하였다. 또한 3.5% NaCl 수용액을 피로시험편에 직접 주입시키기 위해 개폐식 海水챔브(chamber)를 附着하였으며, 부식피로 시험중에서 생기는 부식생성물을 제거하기 위해 필터(filter)를 사용하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 S-N 曲線

S-N 曲線을 얻기 위하여 應力레벨을 100~300 MPa의 範圍에서 應力變化를 시키면서 破斷사이클數를 測定하였다. 複合組織鋼과 SS41鋼을 3.5% NaCl 水溶液中에서 溫度를 parameter로 하여 구한 疲勞強度曲線을 Fig. 5, 6에 나타내었다. 또한 室溫·大氣中에서 實驗한 結果도 表示하였다.

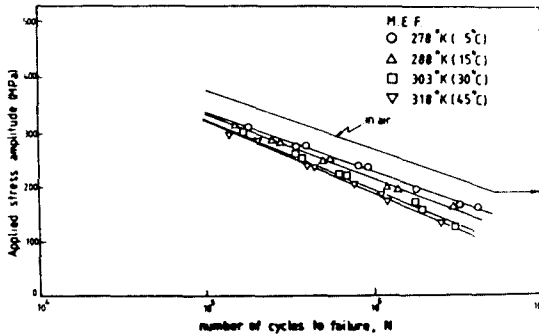


Fig. 5 S-N curves for dual phase steel

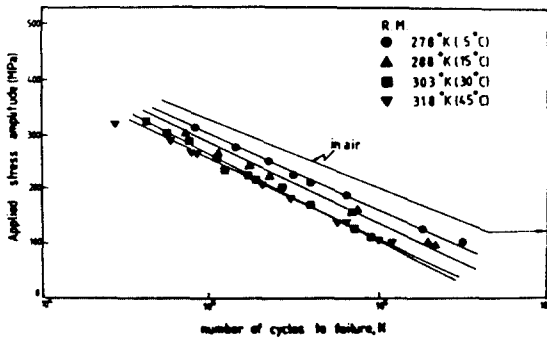


Fig. 6 S-N curves for raw material(SS41)

Fig. 5, 6에서 腐蝕疲勞壽命은 室溫·大氣中 實驗結果에 비하여 疲勞壽命이 현저하게 減少하였다. 腐蝕疲勞壽命(N_f)은 初期크랙發生(crack initiation) 사이클數(N_i)와 破斷에 이르기까지의 크랙傳播(crack propagation) 사이클數(N_p)의 합으로 생각할 수 있다.

腐蝕疲勞試驗은 腐蝕에 의해 노치로부터의 크랙

發生이 용이해져 동일應力레벨에서의 室溫·大氣中 實驗에 비해 初期크랙發生 사이클 수의 減少가 일어나고, 이것은 一次的으로 腐蝕疲勞壽命의 減少를 招來할 것이다. 또 表面에서는 腐蝕피트가 發生하여 주크랙과의 相互作用으로 表面部의 크랙 成長을 加速시킬 것이다. 한편, 크랙선단에서는 陽極溶解과 같은 電氣化學的인 反應이 크랙成長을 加速시켜 全體的인 크랙傳播에 소요된 사이클 수의 減少를 가져오게 된다. 따라서 腐蝕疲勞壽命은 室溫·大氣中의 結果에 비하여 溫度가 上昇할수록 顯著한 減少를 보이고 있다. 또한, 腐蝕疲勞試驗에서 疲勞限度가 명확히 나타나지 않는 것은 腐蝕으로 인하여 初期크랙發生이 용이하기 때문이라고 생각한다. 疲勞限度가 人工海水, 應力腐蝕등에서 존재하지 않는다는 것은 다른 연구자들^{9,11)}과 같은 結果를 보여주고 있다. 이와 같은 경향은 크랙선단이 열린 상태로 腐蝕環境에 접하는 시간이 길어짐에 따라 腐蝕이 상대적으로 크게 작용한 때문이라 생각한다. 本 實驗에서 腐蝕에 의한 疲勞壽命減少率은 低溫側·高應力레벨일수록 적고, 高溫側·低應力레벨로 갈수록 顯著해 짐을 알 수 있다. 그러나, 303°K와 318°K의 疲勞壽命減少率은 거의 비슷한 양상을 보이고 있다.

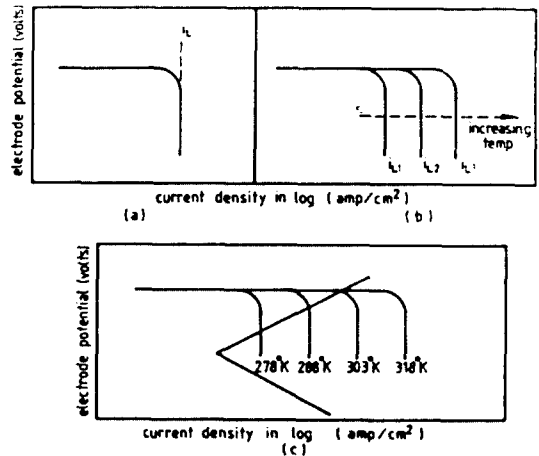


Fig. 7 (a) Concentration polarization curve
 (b) Effect of temperature variation on concentration polarization curve
 (c) Effect of temperature on the electrochemical behavior of a normal metal

이것은 Fig. 7에서와 같이 mixed-potential 이론¹²⁾에 의해 설명될 수 있다. 濃度分極의 경우는 腐蝕電流密度가 限界擴散電流密度로 制限을 받으며, 腐蝕率도 制限을 받게 될 것으로 추측된다. 따라서 陽極溶解가 지배적인 303°K와 318°K의 疲勞壽命은 거의 비슷하게 나타난다고 보여진다.

3.2 腐蝕疲勞크랙 傳播舉動

Fig. 8, 9는 應力 245MPa에서 溫度變化에 따른 複合組織鋼과 SS41鋼의 腐蝕疲勞크랙傳播速度(da/dN)와 應力擴大係數範圍(ΔK)와의 관계를 나타낸 것이다. Oh¹³⁾에 의하면 회전굽힘 피로하중에 의한 환봉표면에 있는 圓孔노치의 周邊應力 및 크랙선단의 應力分布는 無限평판중양에 있는 圓孔노치 또는 크랙이 引張應力을 받을 때와 類似하다고 하였다. 따라서 應力擴大係數(ΔK)식을 다음과 같이 使用할 것을 提案하였다.

$\Delta K = \sigma \sqrt{\pi a}$ 여기서, σ : 最大應力 a: 圓孔노치에서 發生된 크랙길이의 반.

그 후, Tokaji^{14,15)} 등은 부하응력이 항복강도와 비

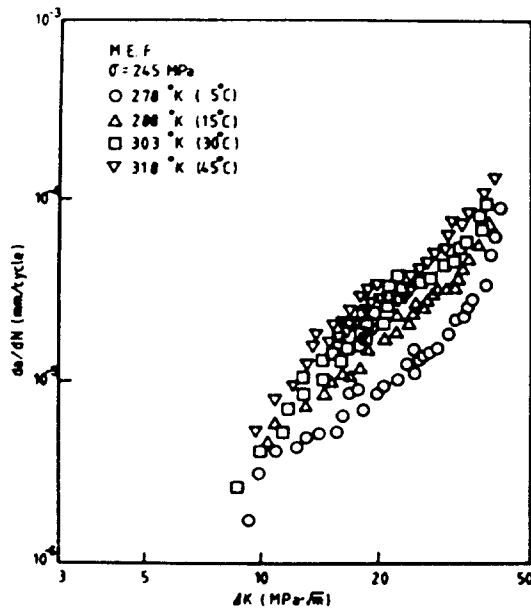


Fig. 8 Corrosion crack propagation rate vs. stress intensity factor range for dual phase steel

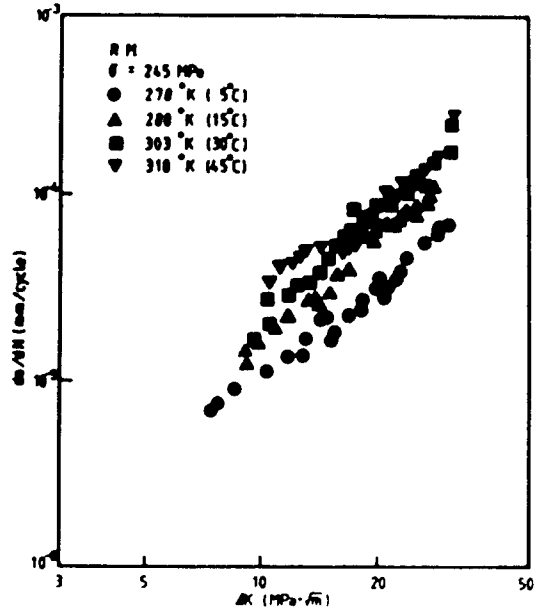


Fig. 9 Corrosion crack propagation rate vs. stress intensity factor range for raw material(SS41)

교하여 작을 경우 회전굽힘 부하상태하의 疲勞크랙傳播特性은 위의 식에 따라 일의적으로 평가될 수 있다고 보고하였다. 따라서 本 實驗에서는 위의 식을 利用하여 ΔK를 計算하였다. Fig. 8, 9에서 溫度增加에 따라 一般的으로 陽極溶解가 促進되므로 疲勞크랙傳播速度는 加速되며, 腐蝕疲勞크랙傳播速度의 증가폭은 278°K를 기준으로 한 동일 ΔK에서 溫度가 상승함에 따라 적어짐을 알 수 있다. 또한 低溫으로 갈수록 크랙내부의 腐蝕이 방해되므로서 腐蝕疲勞크랙傳播舉動은 개선되는 것으로 생각된다. 303°K와 318°K의 疲勞크랙傳播速度는 거의 차이가 없는데, 이것은 電氣化學的 反應에 關여하는 이온의 濃度가 이 領域에서 制限되는 濃度分極현상 때문인 것으로 추측된다.

이들 溫度에서 크랙傳播速度가 약간 scattering 하게 나타나는 것은 腐蝕作用의 活性化로 pit 發生密度 및 pit에서 成長한 微小크랙의 크기가 增加하여 합체가능성이 높아졌기 때문이다.

3.3 巨視的인 破面觀察

3.5% NaCl 水溶液中에서 實驗한 複合組織鋼의

腐蝕疲勞破面을 Fig. 10에 나타내었다. 低溫側에서는 熱的 活性化過程의 抑制로 試驗片 破面上에 모여지는 단(step) 수가 적으며, 278°K의 경우 破斷面이 대체적으로 平坦함을 알 수 있다. 반면, 高溫側으로 갈수록 방사형의 단 수는 增加하며 step간 높이도 增加한다. 또한 表面의 각 단에서 국부적으로 傳播된 단 깊이 및 面積을 比較해 보아도 高溫側으로 갈수록 增加함을 알 수 있다. 이것은, 表面에서 국부적으로 發生된 微小크랙이 이웃하는 단에서 成長한 微小크랙과 쉽게 합체한 후 最終破斷에 이르며, 應力軸에 垂直하게 成長한 각 微小크랙간 距離가 멀어져도 合체舉動을 보이기 때문에 增加한 것이다. 한편, 앞절에서 고찰하였듯이 303°K와 318°K에서 腐蝕疲勞強度 및 腐蝕疲勞크랙 傳播舉動은 비슷하였는데, 巨視的 破面觀察에서도 각 단에서 傳播된 깊이 및 단 수는 유사함을 알 수 있다.

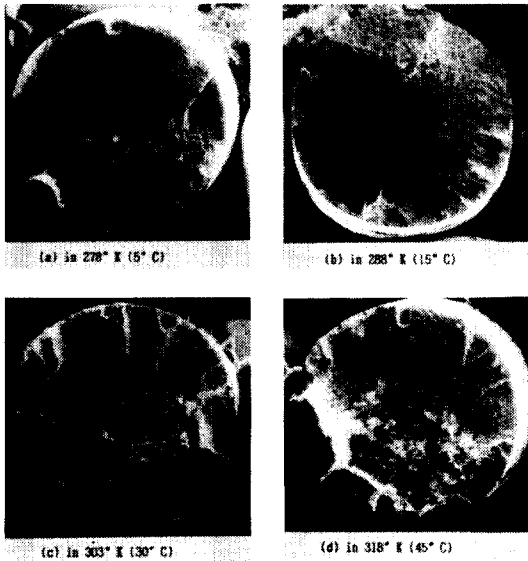
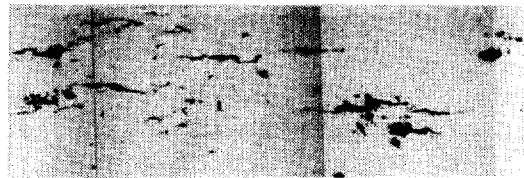


Fig. 10 Macroscopic appearances of the fracture surfaces

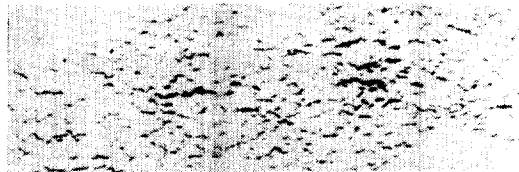
3.4 表面腐蝕觀察

Fig. 11은 3.5% NaCl 水溶液에서의 부식피로실험중 表面에서 觀察되는 腐蝕樣相 및 크랙進展過程의 미소크랙을 나타낸 것이다. 複合組織鋼은 pi-

tting에 의해 미소크랙이 發生·進展 및 合體하는 것으로 생각된다. 反面에, SS41鋼은 表面이 全面腐蝕(general corrosion)된 후, 溫度上昇 및 시간경과에 따라 凹凸의 差異가 增加하고, 應力集中效果가 最大인 곳에서 미소크랙을 形成하여 크랙이 進展 및 合體하는 것으로 생각된다. 따라서 複合組織鋼은 pitting에 의해 成長한 미소크랙의 수는 많으나 SS41鋼에 비해 비부식영역이 많이 존재하므로서 주크랙進展이 지연되었을 것으로 생각된다. 반면에 SS41鋼은 全面腐蝕에 의한 陽極溶解의 활성화로 應力레벨이 상대적으로 上昇하므로서 주크랙進展이 용이하였으리라 추측된다.



(a) dual phase steel



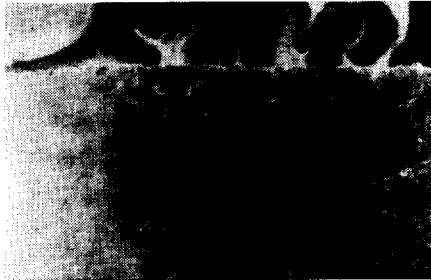
(b) raw material(SS41 steel)

Fig. 11 Surface corrosion morphologies ; dual phase steel shows the pitting, the raw material the general corrosion

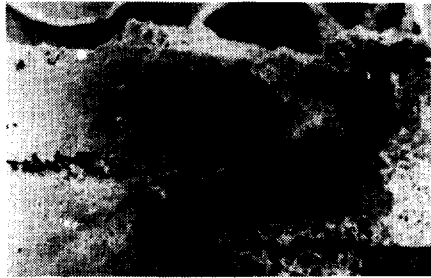
Fig. 12는 複合組織鋼에 있어서 破面の 표면쪽 사진을 나타낸 것이다. Oh등은 複合組織鋼에서 發生하는 腐蝕피트의 형상비, h/r (h : 깊이, r : 半徑)는 염수의 濃度에 관계없이 1.0~1.5의 값을 가지며, 腐蝕피트깊이 h 는 腐蝕피트半徑 r 의 增加에 비하여 한계성이 있다고 하였다.⁸⁾ 이와 같이 複合組織鋼에서 發生하는 腐蝕피트의 형상은 거의 制限되어 있으나, Fig. 12에서와 같이 용액의 溫度增加에 따른 腐蝕피트의 密度는 增加하고 있다. 腐

蝕피트의 密度增加는 應力集中을 유발하게 되고, 腐蝕피트로 부터의 微小크랙發生을 용이하게 한다. 이와 같이 밀집된 微小크랙들은 相互作用에 의해 쉽게 成長을 하게 되어 Fig. 12에서와 같이 溫度上昇에 따라 腐蝕피트로 부터 發生한 微小크랙의 수와 길이는 增加하게 된다고 생각된다.

278°K의 경우(Fig. 12(a)), 주크랙과 合體된 微小크랙들은 주크랙진행 경로에서 50 μ m이내에 分布하고 있으며, 이 범주를 벗어나는 微小크랙들은 주크랙과 合體하지 않아서 腐蝕疲勞壽命에 별다른 影響을 주지 못한다고 보여진다. 또한, 이러한 舉動으로 인하여 주크랙진행 경로는 거의 직선적인 樣相을 띄게 되어서, 破面에서는 크랙合體로 인하



(a) in 278°K(5°C)



(b) in 288°K(5°C)



(c) in 303°K(30°C)



(d) in 318°K(45°C)

Fig. 12 Surface corrosion morphologies of the dual phase steel

여 형성되는 단(step)이 적게 나타나고 있다. 그러나, 高溫의 경우, 길게 成長한 微小크랙들의 相互作用으로 인하여 合體거리는 50 μ m에서 300~500 μ m로 增加되어 있으며, 微小크랙의 길이는 약 1000 μ m까지 成長되어 있는 것을 볼 수 있다.

4. 結 論

SS41鋼과 複合組織鋼에 대하여 3.5% NaCl 水溶液에서 溫度를 變化시켜 회전굽힘 피로시험기로 實驗한 結果, 얻어진 結論은 다음과 같다.

- 1) 溫度가 增加할수록, 腐蝕疲勞壽命은 減少하였으며 腐蝕疲勞크랙進展速度는 加速化되었다.
- 2) 303°K와 318°K의 溫度領域에서 S-N 曲線과 腐蝕疲勞크랙進展速度가 거의 일치하는 것은 陽極溶解의 制限때문이다.
- 3) 溫度增加에 따라, 初期에 pit한계깊이에 이르며 微小크랙간 合體하는 거리도 增加함을 알 수 있다.
- 4) SS41鋼은 표면이 全面腐蝕되는 반면에, 複合組織鋼은 pitting腐蝕의 樣相을 나타낸다.

參 考 文 獻

- 1) American Society for Metals, "Metal Handbook", Vol. 8, Mechanical Testing, pp. 403~421, 1985.

- 2) 日本材料學會, “材料學の最近の進歩”, 日本材料學會創立30周年記念, pp. 13~17, 1982.
- 3) 日本鐵鋼學會, “鐵鋼材料, 試驗·分析”, 第3版鐵鋼便覽, 第4卷, pp. 360~363, 丸善株式會社, 東京, 1981.
- 4) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 村山 茂, “ステンレス鋼の腐蝕疲勞き裂進展に及ぼす鹽素イオン濃度の影響”, 日本機械學會論文集(A編), 第48卷第436號pp. 1489~1495, 1982.
- 5) Komai, K., and Nagano, S., “Influence of Stress Cycle Frequency and Stress Ratio on Corrosion Product-Induced Wedge Effects”, JSME(A), Vol. 52, No. 476, pp. 867~874, 1986.
- 6) Okada, T. and Hattori, S., “Relation between Concentration of Salt Water and Corrosion Fatigue Strength on 0.37 Percent Carbon Structural Steel”, Journal of Engineering Materials and Technology, Transactions of the ASME, Vol. 107, pp. 235~239, 1985.
- 7) Satio, T., “Kinetics of Corrosion Fatigue Crack Growth in High Strength Low-alloy Steels in 3.5% NaCl Aqueous Solution”, Transactions ISIJ, Vol. 24, pp. 1055~1062, 1984.
- 8) 吳世旭, 姜鎬珉, 都映旼, 金泰萬, “複合組織鋼의 腐蝕피트成長特性에 미치는 食鹽水濃度の影響”, 韓國海洋工學會誌, 第2卷 第2號, pp. 278~286, 1988.
- 9) 吳世旭, 姜鎬珉, “複合組織鋼의 腐蝕疲勞破壞에 미치는 3.5% NaCl 水溶液의 pH와 母相粒徑의 效果”, 大韓機械學會論文集, 第11卷 第6號, pp. 867~876, 1987.
- 10) Faskes, C. E., Broek, D., Stater, F. E. and Anderson, W. E., “Corrosion Fatigue of Structural Steels in Seawater and for Offshore Applications”, ASTM STP 642, pp. 19~47, 1978.
- 11) Nishijima, S., Abe, T., Masuda, C., Hirukawa, H., “Corrosion Fatigue Property and Frequency Effect of Low Alloy Steels in Salt Water under Rotating Bending”, JSME(A), Vol. 51, No. 461, pp. 156~160, 1985.
- 12) Fontana, Ms. G., Greene, N. D., “Corrosion Engineering”, McGraw-Hill book Company, pp. 305~317, 1967.
- 13) 吳世旭, 廉永夏, “回轉굽힘을 받는 스프링鋼의 疲勞破壞와 크랙傳播에 관한 研究(第1報)”, 大韓機械學會誌, 第4卷 第2號, pp. 149~161, 1974.
- 14) Tokaji, K., Ogawa, T., Harada, Y., Ando, Z., “Limitation of Linear Elastic Fracture Mechanics for Growing Small Fatigue Cracks and Its Dependence on Microstructure”, JSMS, Vol. 34, No. 385, pp. 1160~1166, 1985.
- 15) Tokaji, K., Ogawa, T., Harada, Y., “Evaluation on Limit of Linear Elastic Fracture Mechanics for Small Fatigue Cracks under Rotating Bending”, JSMS, Vol. 35, No. 391, pp. 394~400, 1986.
- 16) Kunio, T., Shimizu, M., Yamada, K., and Suzuki, H., “An Effect of the Second Phase Morphology on the Tensile Fracture Characteristics of Carbon Steels”, Eng. Fract. Mech., Vol. 7, No. 3, pp. 411~417, 1975.