

TMCP 강의 부식열화 및 부식피로강도 평가

박진형* · 배동호**

Evaluation of Corrosion Fatigue Strength and Corrosion Degradation of TMCP Steel

Jinhyung Park, and DongHo Bae

Key Words : Corrosion degradation(부식열화), Corrosion fatigue strength(부식피로강도), Corrosion susceptibility(부식민감성), Corrosion fatigue design(부식피로설계)

Abstract

In order to develop a method of corrosion fatigue design and estimate reliability of TMCP steel using as the material of heavy industries and plants, its corrosion susceptibilities, corrosion fatigue strength, and determination of fatigue design criterion considering corrosion degradation were investigated. From the results, the corrosion characteristic of TMCP steel is very susceptible in 3.5wt.% NaCl solution. Its susceptibility was linearly increased with the solution temperature increase. The corrosion fatigue strength in 25°C, 3.5wt.% NaCl solution is very lower than that of in air. And also, it was decreased with the frequency decrease in the same environment. It is expected that the developed corrosion fatigue design method for TMCP steel is useful. However, it is necessary to verify its reliability for actual application.

1. 서 론

해양구조물, 중화학플랜트, 화력 및 원자력 발전플랜트 등의 설비와 구조물은 여전히 가혹한 환경조건 하에서 사용되기 때문에, 이들의 설계, 제작 및 보수관리에 있어

서재료의 선택, 허용응력의 결정, 수명예측 등을 위한 데이터가 더욱 요구되고 있다. 그리고, 한편으로는 강도를 확보하고 내구성과 안전성을 확보하기 위해서는 이들의 부식상황과 방식방법에 대한 적정한 관리가 행해져야 함도 인식되고 있다. 그래서 많은 연구자들에 의해 주요 산업설비 재료들에 대한 부식 열화도와 부식을 고려한 강도평가에 관한 연구가 진행되고 있을 뿐만 아니라 최근에는 산업설비의 안전성과 신뢰성 유지를 위한 설비통합관리시스템 구축차원에서 부식상황을 자동적으로 실시간에 모니

* 삼성중공업

** 성균관대학교 기계공학부

E-mail : bae@yurim.skku.ac.kr

TEL : (031)290-7443 FAX : (031)290-5849

터링(monitored)하는 기술개발도 진행되고 있다. 이를 통하여 실제환경과 역학적 조건 하에서 사용되고 있는 산업설비와 구조물의 실제 부식상황에 대한 정보획득과 잔존수명의 추정, 보수 및 교환시기의 결정, 부식원인 해석 및 방식법의 효과판정 등이 가능할 것으로 기대되고 있다⁽¹⁻⁴⁾.

그래서, 이러한 산업설비와 구조물들의 실시간 통합관리체계를 구축하고자 하는 일련의 연구로서, 본 연구에서는 재료의 부식열화도와 부식피로강도를 실험적으로 평가하고, 획득된 데이터를 이용하여 부식환경을 고려한 재료의 부식열화 및 부식피로강도를 예측함으로써, 설비와 구조물의 안전관리체계를 구축하는 기초자료로 이용하고자 하였다.

2. TMCP 강의 전기화학적 부식특성평가

2.1 시험편

용접성과 내진성이 우수하고, 조선 및 해양구조물, 파이프라인(pipe line) 등에 적용되고 있는 TMCP 강에 대한 부식열화도를 ASTM G5⁽⁵⁾에 의거하여 평가하였다. TMCP 강의 화학성분과 기계성질은 Table 1 과 같다. 전기화학적 부식열화도 평가를 위한 시험편은 $10 \times 10 \times 10 \text{ mm}^3$ 의 정육면체로 제작하였고, 에폭시(epoxy)수지로 마운팅(mounting)한 후, 표면과 마운팅 간극 사이의 틈 부식(crevice corrosion)을 방지하기 위해 페인팅(painting)하고 24 시간 상온에서 건조시켰다. 시험편 표면은 모두 600-grit SiC paper로 습식연마(wet polishing)하였다.

2.2 실험 장치

전기화학적 부식열화도 평가 시험장치는 Potentiostat(Perkin Elmer Co., Model 273A)를 사용하였다. 동전위분극실험(potentiodynamic

Table 1 Chemical composition and mechanical properties of TMCP steel

C	Mn	Si	P	S	Cu	Ni
0.1	1.49	0.25	0.014	0.001	0.024	0.25

Yield Strength (MPa)	Young's Modulus (GPa)	Elongation (%)
519	228	34.2

polarization)을 위한 시험편은 open-circuit potential 을 유지한 후 실험을 시작하였고, -250mV 부터 10mV/m(0.166mV/sec)로 scan 하였다. 전극은 보조 전극(counter electrode)으로 탄소봉전극 2 개가 사용되었고, 기준전극(reference electrode)으로는 감홍전극(SCE)이 사용되었다. 그리고, 본 실험에서는 TMCP 강의 실제용도를 고려하여 0~10°C 범위의 저온과 60~90°C 범위의 상온 이상(이하 고온)에서 부식열화에 대한 온도의 영향을 검토하였다.



(a)



(b)

Fig. 1 Corrosion cell for low and high temperature

Fig. 1(a)의 저온 분극실험을 위한 부식조(corrosion cell)는 아크릴(acryl)과 보온재를 사용하여 저온 분위기가 장기간 유지될 수 있도록 제작하였고, 액화질소와 알콜(alcohol)을 이용하여 용액의 온도를 낮추었다. 시험기간 동안 저온조건이 계속 유지되도록 하기 위해서 저온용 온도조절기(thermo controller)와 솔레노이드 밸브(solenoid valve)를 사용하였다. 그리고, Fig. 1(b)의 고온용 부식조도 장기간 온도가 유지되어야 하기 때문에 온도조절기와 열전대(thermo couple) 및 석영히터(heater)를 사용하였다.

2.3 실험 조건

부식용액은 염화물에 의한 재료의 부식열화도를 비교·평가하기 위해 증류수와 3.5wt.% NaCl 수용액을 사용하였다. 실험온도는 증류수와 NaCl 수용액 공히, 5, 10, 25, 60, 90 °C로 설정하였으나, NaCl 수용액에서는 0°C를 추가하였다.

2.4 실험결과 및 고찰

Fig. 2는 증류수와 NaCl 수용액의 온도변화에 따른 분극곡선(polarization curve)으로부터 Tafel 외삽법으로 구한 부식속도(corrosion rate)를 정량값으로 도시한 결과이다. NaCl 수용액과 증류수 모두 온도변화에 대한 부식속도는 거의 선형적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. NaCl 수용액의 경우 부식속도는 0°C에서 1.094mpy, 90°C에서 961.4mpy이며, 증류수의 경우는 5°C에서 0.133mpy, 90°C에서 65.3mpy로 측정되었다. 본 실험에서는 부식용액중의 용존산소를 고려하지 않았지만, 온도가 상승하면 용액의 점성(viscosity) 감소와 부식활성 이온/ion)의 활성도(activity) 증가로 재료표면의 산화막(oxide film)이 불안정해짐으로 인해서 부식이 촉진된 것으로 생각된다. 특히 3.5wt.% NaCl 수용액의 경우에는 부식활성 원소인 염화이온(Cl⁻)이 첨가되었기 때문에, 증류수에 비해

이러한 현상이 더욱 민감하게 나타난 것으로 생각된다^(6,7).

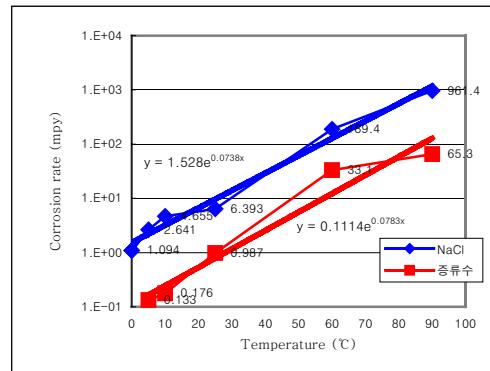


Fig. 2 Relationship between R_{corr} and T

3. TMCP 강의 부식피로강도 평가

3.1 시험편

TMCP 강의 부식피로강도 평가를 위한 시험편은 ASTM E606-92⁽⁸⁾에 의거 Fig. 3과 같이 제작하였다. 시편의 직경은 6mm, 측정길이는 30mm로 하였으며, 그립(grip)과 연결부분은 M14 나사로 제작하였다. 시편은 모두 1000-grit SiC paper로 연마하였으며, 시험편 표면은 초음파 세척기로 세척하였다.

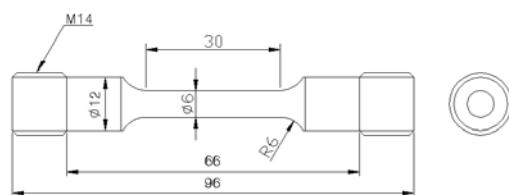


Fig. 2 Configuration of specimen for corrosion fatigue test

3.2 실험 장치

부식피로는 재료피로시험기(MTS, 10ton)와 본 연구자들이 설계·제작한 수평식 피로시험기를 사용하였다. 부식조(corrosion cell)는

시험편 외 다른 금속의 갈바닉 부식(galvanic corrosion)을 방지하고, 장기간 실험 동안 내구성과 주어진 환경(온도, 압력)이 유지되도록 Fig. 4 와 같이 제작하였다.

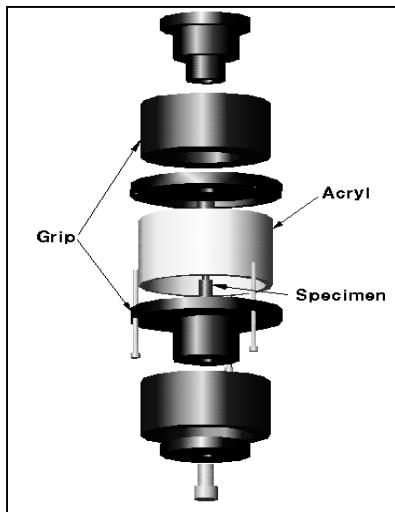


Fig. 3 Corrosion cell for Corrosion fatigue test

외벽은 아크릴(acryl)수지를 이용하여 갈바닉 부식을 방지하는 한편, 실험이 진행되는 동안 부식조 내의 상황을 관찰할 수 있도록 하였다. 시편과 용액이 접촉되는 면은 테프론 코팅(teflon coating)을 하였고, 실리콘(silicon)으로 수밀(sealing)을 유지하였으며, 아크릴수지와 닿는 부분은 오링(O-ring)을 삽입하여 누수를 방지하였다. 그리고, 실험이 진행되는 동안 부식조 내 부식용액의 화학적 평형을 유지하기 위해 순환장치를 이용하여 부식용액이 50ml/min로 계속 순환되도록 하였다.

3.3 시험 조건

부식환경에서 피로강도를 평가하기 전 공기 중에서의 피로강도평가를 위해 $P_{max} = 0.8P_y$ (P_y ; yielding load), 하중반복 속도(frequency), 30Hz로 하여 피로실험을 수행하였다. 부식피로실험을 위한 하중조건은 공기중과 마찬가지로 $P_{max} = 0.8P_y$ 를 최초 실험

하중으로 설정하여 하중감소법(10% down)으로 재료의 부식피로강도를 평가하였다. 이 때, 하중비($R = P_{min}/P_{max}$)는 0.1로 하고, ΔP =일정조건 하에서 피로시험을 수행하였다. 부식용액과 시편표면과의 부식작용 및 부식효과(corrosion effect)를 촉진시키고 하중반복 속도(frequency)의 영향을 비교평가하기 위해서 하중반복속도를 1Hz와 3Hz로 하여 실험을 수행하였다. 그리고, NaCl 수용액의 온도는 상온(25°C)으로 유지 시켰으며, 용액의 농도는 인공해수에 상당하는 3.5wt.%로 설정하였다. 이상의 조건들을 Table 2에 정리하였다.

Table 2 Fatigue test conditions

Condition	Contents	in 3.5wt.% NaCl solution	in air
Loading condition	Load ratio ($R = P_{min}/P_{max}$)	0.1	0.1
	Load range (ΔP)	Con't	Con't
	Maximum load (P_{max}) (N)	11,748	13,950
	Load frequency	1, 3Hz	30Hz

3.4 시험결과 및 고찰

Fig. 5는 Table 3의 조건에서 TMCP 강의 부식피로강도를 $\Delta \sigma - N_f$ 의 관계로 나타낸 결과이다.

공기 중에서는 재료의 피로강도가 항복강도의 80%에 해당하는 하중에서 피로한도(fatigue limit, 10^7 cycles)를 나타내는 비교적 높은 피로특성을 가지고 있음이 확인되었다. 그러나, 25°C, 3.5wt.% NaCl 수용액의 부식환경 하에서는 부식피로강도가 공기 중에 비해 전체적으로 상당히 저하되는 경향을 나타내었다.

그리고, 동일한 부식환경에서 하중반복 속도의 영향을 비교·평가한 결과, 하중반복 속도가 늦어지면 고응력범위에서는 1Hz와 3Hz의 부식피로강도가 큰 차이를 보이지 않으나, 저응력범위에서는 상당히 감소하

는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 하중 반복속도가 느릴수록 부식활성 인자의 침투 시간이 길어지고, 이에 따른 전기화학적 부식작용의 영향이 크게 작용한 때문인 것으로 간주되며, 이것은 일반적인 견해와도 일치된다⁽⁹⁾.

Fig. 5에서 3.5wt.% NaCl 수용액의 부식환경 하에서는 상당히 낮은 수준의 응력범위에서도 장시간 시험이 진행되면, 피로한도(10^7 cycle에 해당하는 응력) 내에서도 시편이 파단될 가능성이 있음을 알 수 있다. 따라서, 열악한 부식환경에서 운전되는 산업설비의 환경강도학적 설계를 위해서는 필요한 하중반복속도에서 장 수명 영역까지의 S-N 선도를 작성하고 부식피로를 고려한 피로설계 기준을 설정해야만 한다. 그렇게 되면, 장시간의 실험으로 인한 경제적, 시간적 부담이 불가피 해진다.

그래서, 본 연구에서는 이와 같은 문제를 개선하는 방법으로서 공기중의 피로강도(σ_a)로부터 부식피로강도(σ_{ac})를 추정하는 방법을 적용하고자 하였다. 즉, σ_a 와 σ_{ac} 및 N_f 사이에는 다음과 같은 관계식으로 나타내어진다⁽⁹⁾.

$$\sigma_{ac} = \sigma_a / \{1 + B' N_f^{(p+q)}\} \quad (1)$$

$$B' = \{(\sigma_{wc}/\sigma_w) - 1\} / (N_f)^{(p+q)} \quad (2)$$

여기서, σ_{wc}/σ_w 는 부식피로 및 공기 중 피로한도 비를 나타내며, σ_{wc}/σ_w , ($p+q$)는 Fig. 6 으로부터 결정된다. 이상의 식(2)와 Fig. 6 으로부터, Fig. 5 의 결과에 대한 σ_a 와 σ_{ac} 및 N_f 의 관계식(1)은 Fig. 7 과 같이 나타내어진다.

본 연구에서는 식(2)의 $N_f = 6 \times 10^5$ cycles로 하여 B' 를 계산하였다. 이상의 결과는 장기간의 실험이 요구되는 경우의 부식피로강도를 경제적으로 추정할 수 있을 것으로 판단되나, 추정치에 대한 신뢰성 검정에 대해서는 체계적으로 계속 연구될 필요가 있다

고 생각한다.

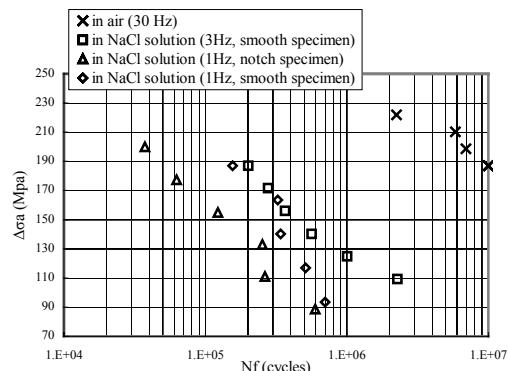


Fig. 4 $\Delta\sigma$ - N_f curve of corrosion fatigue test

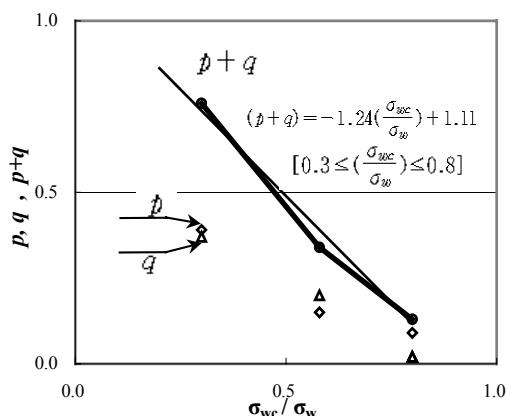


Fig. 5 Relationship between (σ_{wc}/σ_w) and ($p+q$)⁽⁹⁾

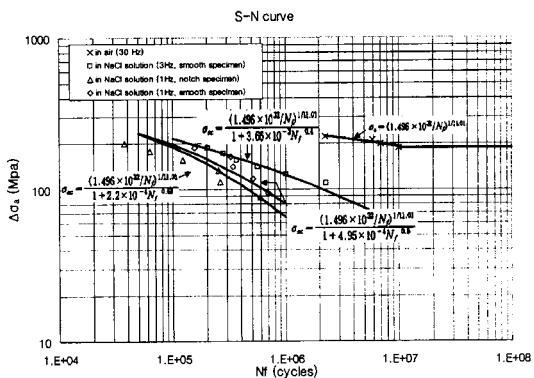


Fig. 6 Prediction of corrosion fatigue design criterion

4. 결 론

산업설비와 구조물들의 실시간 통합관리체계를 구축하고자 하는 일련의 연구로서, 본 연구에서는 재료의 부식열화도와 부식피로강도를 실험적으로 평가하고, 획득된 데이터를 이용하여 부식환경을 고려한 재료의 부식열화 및 부식피로강도를 예측하는 기법을 연구하였다. 얻어진 결론은 다음과 같다.

1) TMCP 강의 3.5wt.% NaCl 수용액에 대한 부식열화도는 온도가 상승하면 선형적으로 증가하였다. 그리고, 동일한 부식용액에서 임의 온도에 대한 부식속도를 예측할 수 있는 부식속도와 온도의 상관관계를 제시하였다.

2) TMCP 강은 공기 중에서는 높은 피로강도를 가지나, 25°C, 3.5wt.% NaCl 수용액 분위기에서 부식피로강도는 매우 감소하는 경향을 보였으며, 특히, 하중반복속도가 느리면, 부식피로강도도 더욱 감소하였다.

3) 공기 중 피로강도로부터 부식피로강도를 예측하는 기법을 제시하였다. 그러나, 실제 산업설비의 환경을 고려한 피로설계에 적용하기 위해서는 본 기법에 대한 신뢰성 검정에 대한 체계적인 연구가 필요하다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 산하 성균관대학교 산업설비안전성평가 연구센터의 연구비 지원으로 이루어진 것으로서, 이에 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) ASTM, 1984, "Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Nondestructive Testing and Electrochemical Methods", ASTM STP 908.
- (2) AIME, 1985, "High Temperature Corrosion in Energy Systems", The metallurgical society of AIME.
- (3) 日本機械學會, 1984, “機械構造物の破損事例と解析技術”, 日本機械學會.
- (4) Sung D. Kwon, Seok S. Yoon, Sung J. Song, Dong H. Bae, 2000, "The Evaluation of Corrosion Strength of 12Cr Steel using Backward Radiated Ultrasound", KSNT/SC0005, pp. 49~55.
- (5) ASTM, 1987, "Standard Reference Test For Making Potentio-static and Potentio-dynamic Anodic Polarization Measurement", ASTM G5, pp.73~76.
- (6) Herbert H. Uhlig, R Winston Revie, 1984, "Corrosion and Corrosion control", pp.95~96.
- (7) 이학렬, 1990, “금속 부식 공학”, pp.54~55.
- (8) ASTM, 1993, "Standard Practice for Strain-Controlled Fatigue Testing", ASTM, pp.632~646.
- (9) 日本機械學會, 1985, “腐蝕と破壊”, 日本工業社, pp.171-177.