

軟鋼의 電氣化學的인 應力腐蝕에 關한 研究 (I)

金 錫 灝*

ELECTRO-CHEMICAL ASPECTS OF STRESS CORROSION
OF MILD STEELS (I)

Suk-Ho KIM*

Electro-chemical aspects of stress corrosion on the mild steels when immersed in the 5% H_2SO_4 solution and charged with 100mV and 100mA were discussed. The main results of the experiment are follows;

1. The weight loss by corrosion was concerned with the applied stress. and the larger the applied stress, the greater the weight loss.
2. Reduction of corrosion stress was a factor of inverse proportion to the applied stress.
3. Corrosion began at first on the parts of impurities concentrated and the grain boundaries, and gradually developed and spreaded out.
4. The materials of unsteady structure deformed of space lattice by the high stress or work-hardening showed less reduction of corrosion stress.

緒 論

各種 熱交換器, 液送管, 船体等 液体와의 接觸을 維持하고 있는 金屬材料의 腐蝕機構에 對하여는 近來에 와서 電氣化學的인 腐蝕이 가장 有力한 것으로 解析되고 있다(Bignold, 1971; Gouda, 1973; Sandoz, 1971).

電氣化學的인 腐蝕이 있어서, 腐蝕의 程度는 金屬의 種別에 따라 다르고 또한 그 雰囂氣에 依存한다는 것을 基礎로 하여 炭素鋼, 合金鋼 등이 酸, 塩等 各種 溶液 속에서 腐蝕되는 狀態를 實驗한 論文들이 많이 發表되고 있다(Hart, 1973; Bignold, 1972; King, 1973; Sandoz, 1971; Sutcliffe, 1972; Groover, 1972).

著者は 이번이 軟鋼의 應力腐蝕時에 各기 다른 外力(負加應力)의 程度에 따른 腐蝕의 影響을 알고 싶어 直徑 3.2mm의 軟鋼線을 5% H_2SO_4 水溶液에 浸漬시켜 두고 그 兩端에 引張力을 負加하여 材料의 內部에 一定한 應力을 받게 함과 同時에 外部에서 強制的으로 電位差 100mV를 維持시켜 一定量의 電流 100mA를 흐르게 하므로서 높은 電位를 띤 部分에 일어나는 質量損失(腐蝕質量)과 材料가 本來 가지고 있던 應力의 減少率(腐蝕應力率)을 實驗的으로 究明한 것이다.

本 實驗에서 試片의 腐蝕局部가 直接 갖는 腐蝕電位나 電流를 測定함이 理想的인 것이나 그에 對한 設備과 計測이 困難하여 供給量을 表示하였다.

實 驗 方 法

1. 試驗 材料

試驗에 使用한 材料는 極軟鋼이며 그 化學的인 成分은 C, 0.075%; Si, 0.1%; Mn, 0.3%; P, 0.012%; S,

* 釜山水產大學, Busan Fisheries College

0.01%이고, 機械的 性質은 引張強度 62kg/mm²; 降伏應力 48.8kg/mm²; 延伸率, 0.28%이다. 또 그 直徑이 3.2mm; 長이가 300mm인 鋼線이고 熱處理는 溫度 900°C에서 均熱된 後 Aneling 하였으며, 그의 表面은 黑皮膜을 完全히 除去하고 나서 潤澤이 나도록 Energy-paper 180#으로 lapping 하였다. 또한 加工硬化에 依한 熱處理 狀態는 冷間引拔加工한 後 空冷한 그대로 使用하였다.

2. 試驗 過程

實驗裝置는 Fig. 1에 表한 바와 같이 引張과 腐蝕을 同時에 作用시킬 수 있도록 한 것이며, 試片을 裝置에 固定하여 두고 腐蝕槽에 5% H₂SO₄의 水溶液을 300ml 充滿시켜 놓고 一定한 死荷重을 lever arm에 負加한 後 直流을 흐르게 했다. 電流는 交流을 整流시킨 脈流를 使用했으며 電壓 100mV 下에 電流 100mA를 흐르게 하였다. 또한 試驗片을 陽極으로 하고 陰極은 이와 30mm 隔間이 維持되는 곳에 裸銅線을 두고 實驗했다.

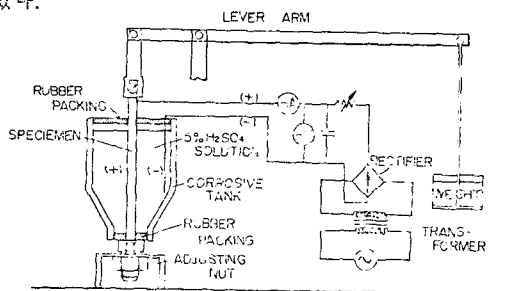


Fig. 1. Testing assembly of the stress corrosion for electro-chemical method.

實驗結果 및 考察

微少의 應力 2kg/mm²을 받게 하고, 一定한 電位 100mV 下에 各 電流量에 依해 腐蝕破斷되기 까지의 時間과 8時間 腐蝕한 後 計量한 損失質量은 Fig. 2에 表示하였다.

即, 供給한 電流量에 對한 腐蝕破斷時間은 電流가 높을 수록 더 짧아 지며, 이들의 關係는 거의 反比例가 成立하는 것을 보여 주고 있다. 또한 腐蝕質量과 供給한 電流量과의 關係는 낮은 電流일 때는 電流에 對한 質量損失의 比가 적으나 높은 電流일 때는 큰 것을 나타낸다.

Fig. 3은 負加應力을 0, 4 kg/mm², 8kg/mm², 16kg/mm² 등 4種 負加하고 電壓 100mV, 電流 100mA를 固定하였을 때, 腐蝕시킨 時間과 質量損失(減少值)를 表示한 것이다.

各 曲線에 있어서 기울기가 各各 다르며, 負加應力이 클 수록 曲線의 기울기가 큰 것으로 보아 質量減少量은 같은 材料라도 應力이 많이 걸려 있을 때, 腐蝕되는 質量이 큰 것을 나타낸다. 그러나 實驗을 始作하여 約 6時間이 되기까지는 質量減少量이 거의 없었고 그 後로는 기울기가 점차 增加하는 狀態이며 12時間이 經過한 後에 定常的인 比例를 갖인 句配를 얻을 수 있었다. 이것은 腐蝕의 基本反應이 일어나기까지는 相當한 時間이 걸리는 것으로 解析되며 처음 어느 期間까지는 漸進的으로 腐蝕量이 增大하여 一定한 값에 達한 後 比例的으로 上昇함을 뜻한다.

Fig. 4는 負加應力值를 各各 相異하게 하여 두고 20時間 腐蝕시킨 狀態에서 損失된 質量을 測定하여 表示하였다. 여기서 引拔로 因한 加工硬化한 鋼材와 annealing한 것의 差異 및 5% H₂SO₄ 水溶液과 海水에 對한 差異를

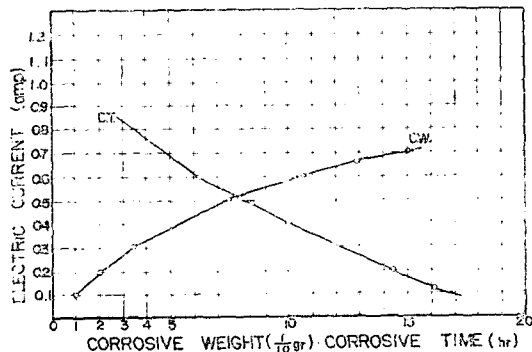


Fig. 2. Variation of current at 100mV corresponding to corrosion time to failure.

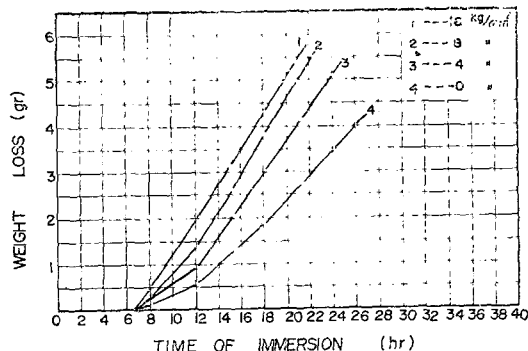


Fig. 3. Relations between weight loss and time of immersion in the 5% H₂SO₄ solution (at. 100mA and 100mV).

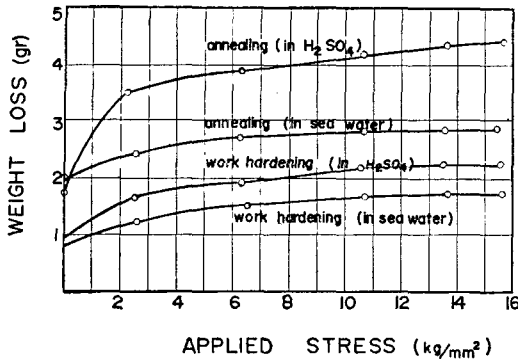


Fig. 4. Weight loss value of the mild steels under a constantly applied stress (for 20 hour)

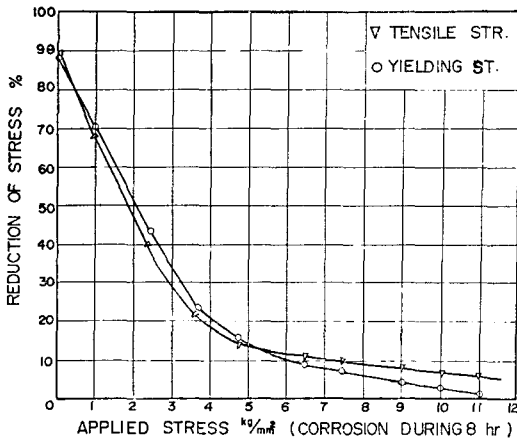


Fig. 5. Tensile properties of constantly applied load in 5% H₂SO₄ solution (at. 100mA and 100mv).

알 수 있다. 따라서 용액의 농도나 種別뿐만 아니라 加工硬化 亦是 腐蝕質量에 미치는 主要因子가 된다고 생각 된다.

그리고 相異한 負加應力值에 對하여 8時間 腐蝕實驗後에 引張試驗機에서 測定해 본 應力의 減少率(引張應力의 減少率 및 降伏應力의 減少率)을 Fig. 5에 表示하였다. 引張應力의 減少率이란

$$\frac{\text{引張強度} - \text{腐蝕後 強度}}{\text{引張強度}} \times 100(\%) \text{ 이고}$$

降伏應力의 減少率이란

$$\frac{\text{降伏應力} - \text{腐蝕後 降伏應力}}{\text{降伏應力}} \times 100(\%) \text{ 을 취한 값이다.}$$

그때 作用한 負加應力에 對한 腐蝕으로 생긴 應力의 減少率은 逆比例 關係를 形成함이 分明하다.

Fig. 5에서 알 수 있는 바와 같이 引張強度의 減少率과 降伏應力의 減少率은 負加應力이 낮을 경우에는 거의 一致하고, 높은 경우에는 약간 差異가 있는 것을 明示해 준 것이다.

다음에 本 實驗中에 觀察로서 얻은 現象을 說明해 보 면.

電解質의 溶液에 試片을 세우고 電氣化學的인 腐蝕을 시켰을 때 電解質의 上層에서 鋼의 表面에 不純物이 集積된 局所로 부터 많은 點腐蝕들이 생기고 下部에도 漸次 위와 같은 現象이 傳播되어 먼저 일어나며 이들 點腐蝕들은 주위 및 內部로 波及되어지나 主로 從方向(引拔方向)으로 線의 痕跡을 남기면서 發展해 가는 것을 볼 수 있었고, 또한 腐蝕의 程度는 液의 表層부터 下層으로 갈수록 적어지는 것을 認識할 수 있었으나 이는 電流의 密度에 基因한 것으로 생각된다.

材料의 組織이나 結晶粒의 크기에 따라 腐蝕의 表面이 顯著한 差異가 있었으며 組織이 粗大할 경우는 腐蝕의

表面이 相當히 거칠고 起伏이 甚하며 緻密한 組織에서는 腐蝕되는 表面이 平滑해 지는 現象이 判明되었다.

그리고 같은 材料일지라도 加工硬化나 負加應力을 크게 하였을 때는 應力腐蝕의 效果가 적은 것은 原子相互間의 引力作用에 基因된 것으로 思料되며 原子相互間의 引力이 큰 材料는 腐蝕應力의 減少量이 적으나 그 腐蝕으로 因한 質量損失에 큰 것이 缺点이다.

要 約

5% H₂SO₄ 水溶液에 軟鋼材를 浸漬하여 두고 電壓 100mV, 電流 100mA 下에 應力을 負加시킨 狀態로 電氣化學的인 腐蝕을 시켜 腐蝕으로 因한 質量損失 및 引張應力을 測定해 본 結果 다음과 같은 結果를 얻었다.

1. 腐蝕된 質量損失은 腐蝕時 負加應力이 높을 수록 크지며, 처음부터 淸천히 腐蝕質量이 漸漸 增加하여 어느 一定한 時間(本 實驗에는 約 12時間)이 經過한 後에 서로 比例 關係가 成立함을 볼 수 있었다.
2. 負加應力과 腐蝕으로 因한 應力減少率은 서로 逆比例 關係가 成立하며, 降伏應力의 減少率과 引張應力의 減少率은 거의 一致하였다.
3. 材料의 不純物이 密集한 部分이나 結晶粒界가 먼저 腐蝕되어 漸次 擴大되었다.

4. 外力에 의한 內力(應力)이 潛在하거나 加工硬化로 인한 空間格子의 變化가 있는 不安全한 組織을 가진 材料는 腐蝕의 應力減少率이 적었다.

文 獻

- Bignold G. J., (1972); Electro-chemical aspects of stress corrosion of steels in alkaline solution. Corrosion, 28(8), 307.
- Gouda V. K., (1973); Corrosion behaviour of steels in stagnant salt solution. Br. Corrosion J, 8, 71-75.
- Groover R. E., (1972); Electro-chemical potentials of high purity metals in sea water, Corrosion NACE, 28(3), 101-104.
- Hart A. C., (1973); Electro-chemical behaviour of iron-nickel-chromium alloys in phosphoric acid solution containing added impurities. Br. Corrosion J, 8, 66-70.
- King R. A. and D. S. Wakerley, (1973); Corrosion of mild steel by ferrous sulphide. Br. Corrosion J. 8, 41-45.
- Sandoz G., (1971); The effects of alloying elements on the susceptibility to stress-corrosion cracking of martensitic steels salt water. Metallurgical Transaction, 2, 1055-1063.
- Sutcliffe J. M., (1972); Stress corrosion cracking of carbon steels in carbonate solution. Corrosion NACE, 28(8), 313-320.