

◎ 論 文

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

吳世旭* · 姜鎬珉** · 都映旻**

Influence of pH in 3.5% NaCl Aqueous Solution on Corrosion Fatigue-Fracture of Dual Phase Steel

Sae-Wook Oh, Ho-Min Kang and Young-Min Do

Key Words; Corrosion Fatigue Fracture(腐蝕疲勞破壞), Dual Phase Steel(複合組織鋼), Fatigue Limit(疲勞限度), Corrosion Effect(腐蝕效果), Corrosion Fatigue Crack Propagation Rate(腐蝕疲勞 크랙傳播速度), Brittle Intergranular Fracture(脆性的 粒界破壞)

Abstract

Corrosion fatigue fracture of dual phase steel(SS41) and raw material steel(SS41) were investigated in 3.5% NaCl aqueous solution at pH 4, 6, 9 and 11.

The fatigue limit of dual phase steel is increased approximately 1.8 times larger than that of raw material in air. The corrosion fatigue life of dual phase steel is about 5~10 times larger than that of raw material in 3.5% NaCl aqueous solution. The reduction of fatigue life is larger for the acid salt solution than for the alkali salt solution. The reduction of fatigue life of dual phase steel by the change of pH is smaller than that of raw material. The influence of stress level on the reduction ratio of corrosion fatigue life is large at pH 6~11.

The reduction ratio of corrosion fatigue life of dual phase steel and raw material is nearly coincided at pH 2. While at pH4~2 the reduction ratio of corrosion fatigue life only depends on the corrosion effect. It has been found that the corrosion resistance effect of dual phase steel is smaller than that of raw material in corrosion fatigue crack propagation rate.

As pH below 6 is changed, it can be clearly observed from raw material that the brittle intergranular fracture is characterized, and from the above result, the influence of corrosion of dual phase steel is small.

1. 緒 論

現在 船舶 및 海洋構造物의 大型化에 따라 輕量化의 目的으로 普通鋼材 대신에 高張力鋼材를 使用하

고 있다. 普通鋼材는 成形性和 熔接性 등은 좋으나, 強度面에서 不利하고, 高張力鋼材는 強度面에서 優秀하나 熔接性 등이 좋지 않고 水素脆化나 應力腐蝕 크랙 등이 생기기 쉬운 缺點 등이 있다. 이러한 상

⁺ 1987년도 한국해양공학회 춘계 학술대회 발표(1987년 6월)

* 정희원, 동아대학교 공과대학 기계공학과

** 정희원, 동아대학교 대학원

만된 金屬材料特性을 어떻게 改善하느냐가 問題이다.

複合組織鋼의 경우 海洋構造物分野에서 要求하는 強度는 충분히 가지고 있으며, 高張力鋼材보다 저렴한 構造物用鋼으로서 高強度임에 비해 高延性的 優秀한 機械的 性質을 얻을 수 있다. 複合組織鋼을 海洋構造物分野에 使用할 경우에 海水腐蝕 疲勞破壞特性을 究明하고, SS41鋼과 比較·考察할 必要가 있다.

腐蝕疲勞에 크게 影響을 미치는 變數들은 機械的·金屬學的 및 環境要因 등으로 區分되어지며, 특히 環境要因中에서 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 흐름速度(flow rate) 등에 依存한다.

Komai⁴⁾, Okada⁵⁾ 및 Saito⁶⁾ 등은 海水의 濃度, 溫度, 周波數 및 應力比 變化 등에 따른 各種 金屬材料의 腐蝕疲勞破壞에 미치는 影響 등을 明白히 하였다.

普通鋼材와 高張力鋼材의 金屬的·機械的 性質의 長點은 지닌 SS41鋼의 複合組織鋼은 空氣中 疲勞破壞特性的 研究는 활발하나³⁾, 腐蝕疲勞破壞에 대한 研究는 아직 미흡한 상태이다.

本 研究는 SS41鋼을 熱處理하여 얻은 複合組織鋼과 母材에 대하여 3.5% NaCl 水溶液의 pH變化條件下에서 반복굽힘疲勞 實驗하여 腐蝕疲勞破壞에 미치는 pH의 影響에 대해 考察하였다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1. 材料 및 試驗片

本 實驗에 使用된 材料는 SS41인 直徑 20mm의 熱間壓延材이며, 그 化學成分은 Table 1과 같다.

Table 1 Chemical composition SS 41 steel

Material	(wt %)				
	C	Si	Mn	P	S
SS 41	0.20	0.12	0.85	0.01	0.021

이 素材를 Fig. 1과 같은 過程으로 熱處理하여 마르텐사이트(martensite)가 페라이트(ferrite)를 둘러싼 M. E. F. 複合組織鋼(martensite encapsulated islands of ferrite)을 얻었다. Table 2는 母材(raw material, R. M.)와 M. E. F. 複合組織鋼의 機械的 性質을 나타내며, Table 3은 M. E. F. 複合組織鋼의 微視 組織의 定量的 特性을 나타낸 것이다. Fig. 2는 疲勞試

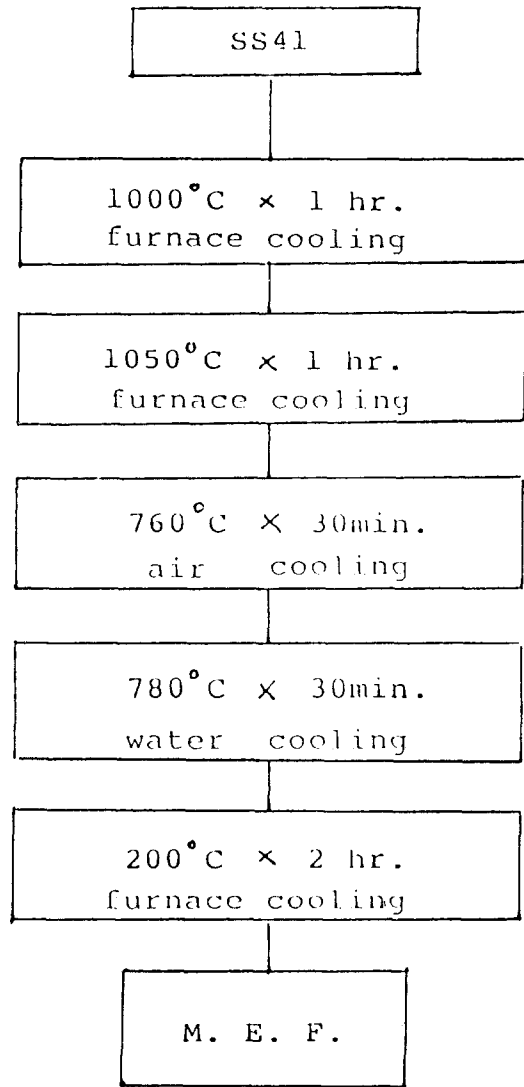


Fig. 1 Heat treatment process of dual phase steel.

Table 2 Mechanical properties of raw material and dual phase steel in SS41 steel

Material	Tensile strength, σ_s (MPa)	Elongation (%)	Reduction of area (%)
Raw material	468.4	29.6	63.5
M. E. F.	769.3	15.6	32.6

驗片이며, 疲勞破壞發生領域을 局限하고 크랙觀察을 하기 쉽도록 지름 0.5mm, 길이 0.5mm인 橫孔노치를 加工하였고, 表面을 에머리페이퍼(emery paper) 4/0까지 폴리싱(polishing)한 후 버핑(buffing)하였다.

Table 3 Metallurgical properties of dual phase steel

Material	Ferrite grain size (μm)	Martensite volume fraction (%)	Hardness (Hv), 25 gf			Connectivity (%)
			Martensite	Ferrite	Ratio	
M. E. F.	31	52	543	192	2.8	97

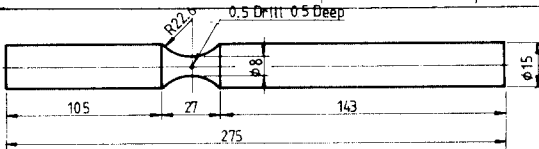


Fig. 2 Shape and dimension of fatigue test specimen(unit: mm)

2.2 流水腐蝕疲勞試驗

疲勞試驗은 片持式 回轉굽힘疲勞試驗機를 使用하였으며, 荷重波形은 正弦波형이고, 周波數는 減速機를 利用하여 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. 3과 같은 水溶液 循環裝置를 만들었다. 水溶液은 ASTM D1141-52의 規定을 參照하고 증류수에 NaCl 을 添加하여 3.5% NaCl 水溶液을 만들었다. 이 水溶液의 溫度는 가열裝置(heating apparatus)와 自動溫度調節裝置(thermostat)로써 30±1°C로 制御하고, pH를 2, 4, 6, 9 및 11로 變化시킬 수 있게 HCl과 NaOH를 添加하였으며, 일정시간 간격으로 pH를 水質測定器(WQC-1A)로써 測定하고 調整하였다. 그리고 에어뱅크(air bank)를 利用하여 溶存酸素量을 7~7.2 ppm으로 유지하였으며, 3.5% NaCl 水溶液을 150ml/min으로 供給하기 위해 펌프와 流量調節밸브를 使用하였다. 3.5% NaCl 水溶液을 疲勞試驗片에 直接 注入시키기 위해 閉閉式 海水채임버(chamber)를 附屬하였으며, 腐蝕疲勞試驗 中에 生기는 腐蝕生成物을 제거하기 위해 필터(filter)를 使用하였다. 크랙길이 測定을 배율이 50배인 移動望遠顯微鏡(travelling tele-microscope)으로 하였으며, 破斷面觀察은 走査型電子顯微鏡(S. E. M)을 利用하였다.

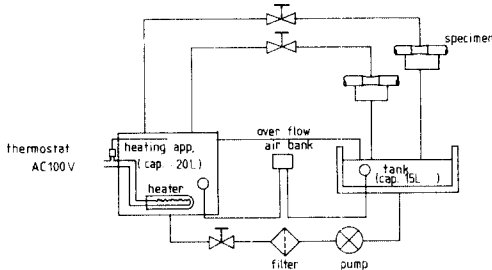


Fig. 3 Circulating system of solution used in corrosion fatigue tests

3. 實驗結果 및 考察

3.1 pH變化에 따른 疲勞特性

複合組織鋼과 母材를 3.5% NaCl 水溶液中에서 pH와 作用應力레벨을 變化시켜 片持式 回轉굽힘疲勞實驗한 疲勞限度曲線(S-N curve)과 空氣中에서 實驗한 同一材料의 疲勞限度曲線을 Fig. 4와 5에 나타내었다. 이들의 疲勞限度曲線은 腐蝕溶媒와 金屬間의 電氣化學的 作用 및 機械的 疲勞作用으로 疲勞限度가 明確히 나타나지 않고 空氣中 試驗結果에 比하여 疲勞壽命이 현저하게 減少하였다. 疲勞壽命이 긴 低應力레벨範圍에서의 試驗片 表面腐蝕의 影響은 Fig. 5의 母材의 경우 腐蝕疲勞壽命의 減少가 크게 나타났으나, Fig. 4의 複合組織鋼의 경우는 그 影響이 작았다. S-N 曲線에서 pH變化에 따른 疲勞壽命의 變化幅은 高

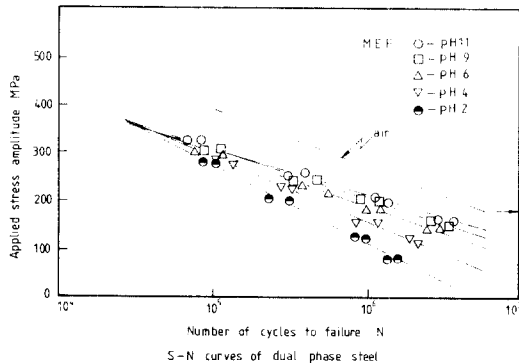


Fig. 4 S-N curves for dual phase steel of SS41

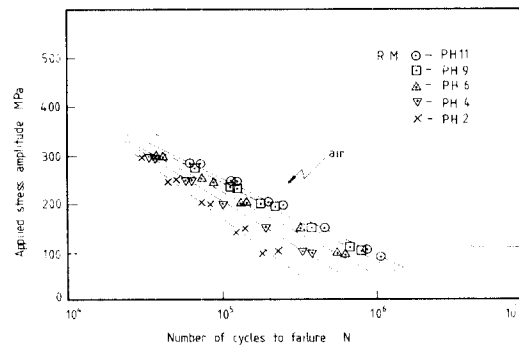


Fig. 5 S-N curves for raw material steel of SS41

應力레벨에서 좁고 低應力레벨에서 넓게 나타난다. 그리고 S-N曲線의 경사는 母材와 複合組織鋼의 空氣中 實驗結果는 거의 같으나, 腐蝕疲勞의 경우 複合組織鋼에 비해 母材가 전반적으로 급한 것을 알 수 있다. 그리고 空氣中 疲勞強度에 있어서 複合組織鋼은 母材에 비하여 약 1.8배가 增加하여 3.5% NaCl 水溶液中에 있어서는 複合組織鋼은 母材에 비하여 약 5~10倍의 疲勞壽命이 增加한다. Masuda⁹⁾에 의하면 腐蝕疲勞의 경우 周波數가 적을 수록 疲勞壽命減少가 크다고 한 것과 같이 pH가 減少함에 따라 疲勞壽命의 減少가 현저함을 나타내고 있으며, 複合組織鋼이 母材에 비해 pH의 影響에 의한 疲勞壽命減少가 적음을 알 수 있다. pH 11, 9, 6, 4 및 2 중에서 알칼리性 水溶液인 pH 11의 腐蝕疲勞壽命이 가장 길며, 酸性 水溶液인 pH 2에서는 알칼리性 水溶液에서 보다 同一負荷應力에 대한 疲勞壽命의 減少現象이 현저히 크다. 이와 같이 疲勞壽命減少現象이 알칼리性보다 酸性 水溶液이 큰 것은 疲勞크랙發生 起點이 될 수 있는 腐蝕피트(pit)發生이 疲勞荷重을 가하는 時間이 길어지면 길어질 수록 더 커진 結果라 생각된다.

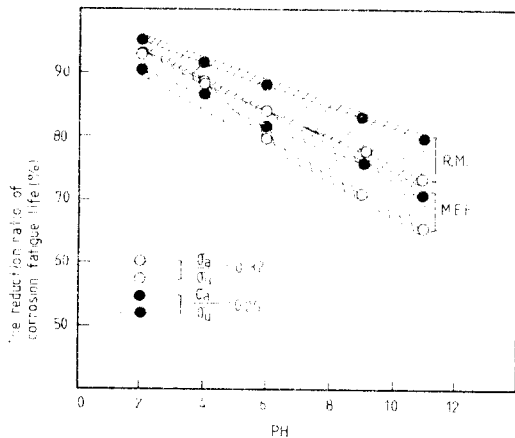


Fig. 6 The reduction ratio of corrosion fatigue life vs. pH of dual phase steel and raw material in SS41 steel

Fig. 6은 pH와 應力레벨變化에 따른 複合組織鋼과 母材의 腐蝕疲勞減少率을 나타내고 있다. pH 11, 9, 6에서 應力레벨에 따른 腐蝕疲勞壽命減少率의 차이가 심하나 pH 2로 갈 수록 그 차이가 작아지고 pH 2에서는 複合組織鋼과 母材가 모두 일치하는 경향이 있다. 따라서 상이한 材料變數에 관계없이 pH 11로부터 pH 2에 이르기까지 酸性化에 따라 腐蝕疲勞減少率은 직선적으로 增加한다. 複合組織鋼의 경우 pH

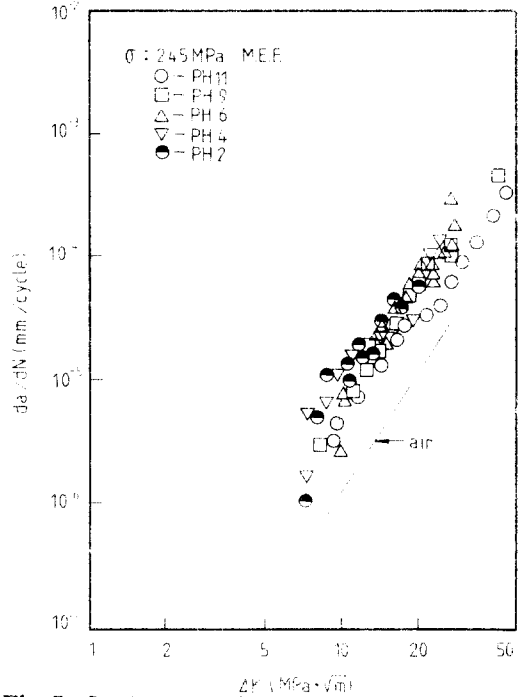


Fig. 7 Crack propagation rate vs. stress intensity factor range for dual phase steel of SS 41

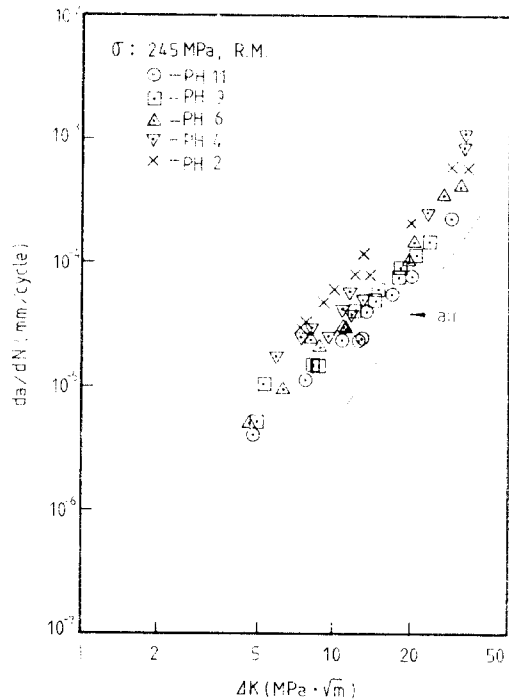


Fig. 8 Crack propagation rate vs. stress intensity factor range for raw material steel of SS 41

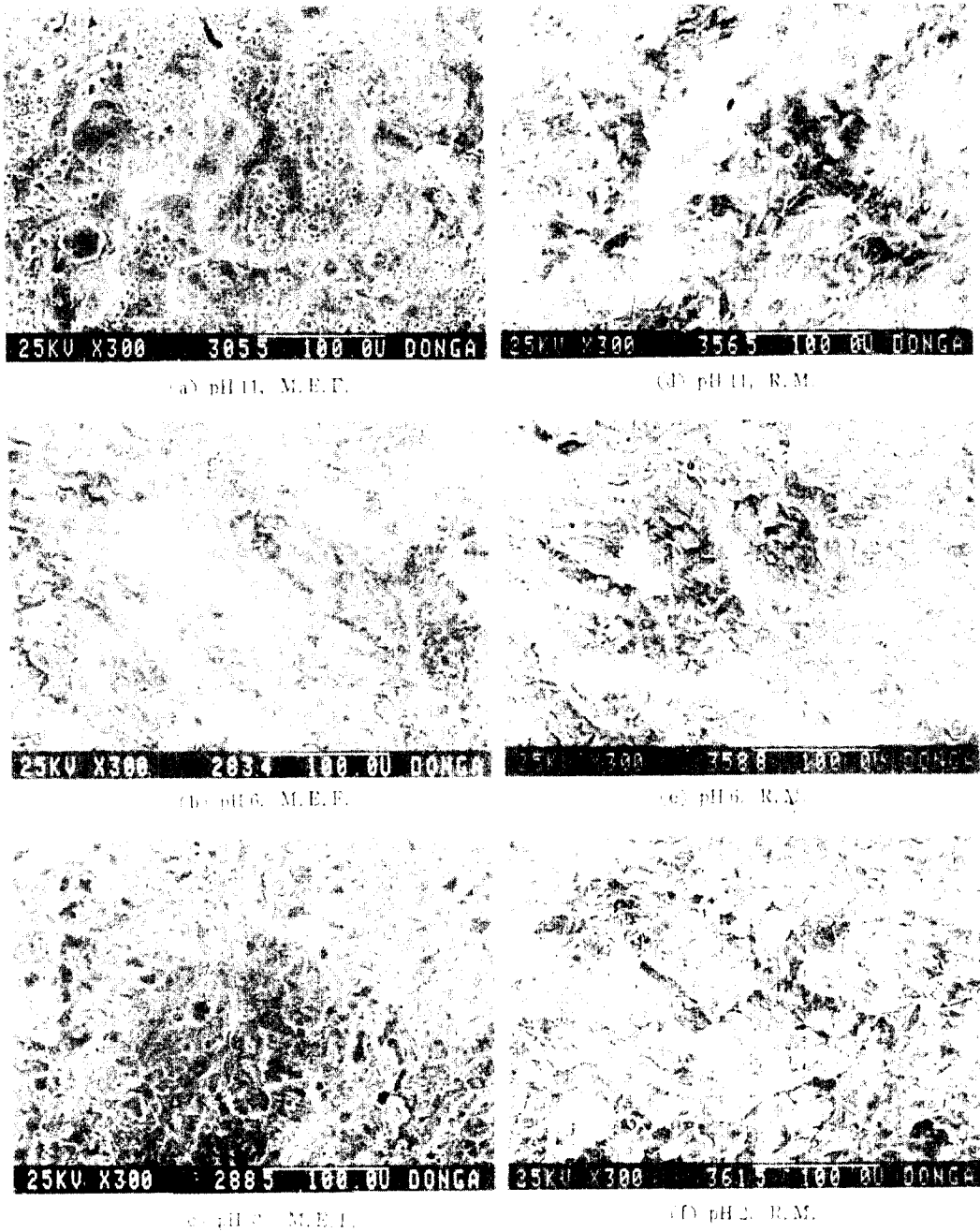


Fig.9 Microscopic aspects of corrosion fatigue fracture surface at pH 11, 6, 2 ($\Delta K \approx 22\text{MPa}, \sqrt{m}$)

11, 9, 6에서 應力레벨이 $\frac{\sigma_a}{\sigma_u} = 0.32$ 인 腐蝕疲勞壽命減少率이 $\frac{\sigma_a}{\sigma_u} = 0.25$ 에 의한 것보다 모두 작다. 그러므로 酸性 雰圍氣에서는 複合組織鋼과 母材의 腐蝕疲勞壽命減少率이 腐蝕效果에만 크게 依存되며 複合組

織鋼의 腐蝕疲勞壽命減少率이 母材보다 작음을 알 수 있다. 따라서 複合組織鋼의 腐蝕疲勞影響이 母材에 비하여 작으므로 이를 海水雰圍氣中에서 自動車, 船舶 및 海洋構造物 등에 使用할 경우 腐蝕疲勞壽命改善이 가능한 것으로 생각된다.



Fig. 10 Striations on fracture surface of raw material at pH 11, 6, 2 ($\Delta K \approx 20 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$)

3.2 腐蝕크랙傳播舉動

Fig. 7과 Fig. 8은 $\sigma = 245 \text{ MPa}$ 에서 pH 변화에 따른 복합조직鋼과 母材의 腐蝕疲勞크랙傳播速度(da/dN)와 應力擴大係數範圍(ΔK)에 대해서 나타난 것이다.

回轉굽힘疲勞試驗에 있어서 ΔK 관계식은 11¹⁰⁾에 의하면, 丸棒表面에서의 圓孔周邊應力 및 크랙先端의 應力分布는 無限平板 中央에 圓孔 또는 크랙이 있는 경우 引張應力を 받는 것과 相似하여 $\Delta K = \sigma \sqrt{\pi a}$

를 適用할 수 있다고 하였고, 그 후 Tokaji^{11,12)} 등은 負荷應力이 降伏應力과 比較해서 작으면, 回轉굽힘 荷重下의 疲勞크랙傳播特性은 위의 式에 따라 一義的으로 評價할 수 있다는 報告에 따라 本實驗에 使用된 ΔK 는 前述한 것과 같이 計算하였다.

$da/dN - \Delta K$ 實驗曲線에서 pH의 影響에 따라 疲勞크랙傳播舉動이 달라지며 複合組織鋼의 疲勞크랙傳播舉動이 母材보다 pH의 影響이 작음을 알 수 있다. 低 ΔK 領域에서 ΔK -increase 法인 本實驗結果, 空氣中에서는 결보기 ΔK_{th} (threshold stress intensity factor)가 明確히 나타나지 않는 반면에, 腐蝕疲勞크랙傳播曲線에서 複合組織鋼이 母材보다 결보기 ΔK_{th} 가 잘 나타난 것은 2相組織인 硬質相의 差相인 사이트와 軟質相의 페라이트의 混合組織의 影響에 의한 것으로 생각된다. 그러나 ΔK 가 第Ⅱ領域으로 커짐에 따라 크랙내의 펌프作用效果가 커짐으로써 pH가 回復되어 크랙先端에서의 陰極反應은 다시 溶存酸素의 還元反應이 우세해지면서 크랙成長은 陽極溶解機構의 支配를 받게 된다. 第Ⅰ, Ⅱ 領域에서는 海水腐蝕에 의한 影響을 강하게 받으나, 第Ⅲ領域의 腐蝕疲勞크랙傳播過程에서 크랙傳播速度의 프롯(plot)點들이 스퀘터링(scattering)하게 變化되는 것은 材料內에 남아 있는 微少크랙 뿐만 아니라 腐蝕피트에 의한 크랙傳播舉動의 遲滯, 階段式 및 合體 등의 實驗의 不連續性으로 생각된다. 第Ⅲ領域에서는 매우 큰 ΔK 領域이므로 海水腐蝕에 의한 影響보다 機械的 疲勞를 강하게 作用받게 된다. pH 變化에 따른 複合組織鋼의 腐蝕疲勞크랙傳播速度는 pH의 增加에 따라 減少하며 동일 ΔK 領域에서 pH 2, 4, 6보다 pH 6, 9, 11의 腐蝕疲勞크랙傳播速度의 減少幅이 작음을 알 수 있다.

따라서 알칼리性 霧圍氣에서는 局部的인 크랙內부의 酸性化를 妨害함으로써 酸性 霧圍氣에서보다 腐蝕疲勞크랙傳播速度가 작아지는 것으로 생각된다. 複合組織鋼의 $da/dN - \Delta K$ 관계식의 경사는 母材의 경우와 거의 같으나, 同一 ΔK 에 있어서 腐蝕疲勞크랙傳播速度가 현저하게 작아지는 耐腐蝕效果가 있음을 알 수 있다.

4. 破斷面 考察

Fig. 9는 應力레벨이 245 MPa 인 $\Delta K \approx 22 \text{ MPa} \cdot \sqrt{\text{m}}$ 에서의 pH 변화에 따른 複合組織鋼과 母材의 疲勞破斷面을 觀察한 것이다. pH 11에서 破斷面이 pH 6, 2보다 腐蝕에 의한 凹凸이 작은 平坦한 것을 알 수 있

다. pH 6에서는 pH 11에서보다 疲勞破斷面의 凹凸이 심하며, pH 減少에 따라 腐蝕에 의한 破斷面의 損傷이 커짐을 보여준다. pH 2에서는 pH 11, 6에서 나타난 스트라이에이션(striation)形狀이 腐蝕에 의해 분간기 더러우며, pH 11, 6보다 더 脆性的 破斷面을 나타내고 있다. 複合組織鋼은 母材에 비해 海水腐蝕의 影響을 덜 받으며, 母材는 pH가 6 이하로 變化함에 따라 脆性的 粒界破壞가 뚜렷함을 보여 준다.

Fig. 10은 $\sigma=245MPa$ 인 $\Delta K \approx 20MPa \cdot \sqrt{m}$ 에서 pH가 11, 6, 2로 變化함에 따른 母材의 스트라이에이션을 擴大하여 觀察한 것이다. pH 11, 6, 2로 변함에 따라 스트라이에이션의 간격이 커지며 pH 2에서는 스트라이에이션을 분간기 더러운 것을 알 수 있다. 따라서 腐蝕雰圍氣가 酸性化됨에 따라 腐蝕疲勞크랙傳播速度가 增加함을 보여준다.

5. 結 論

SS 41鋼을 熱處理하여 얻은 複合組織鋼과 母材를 3.5% NaCl 水溶液의 pH變化 條件下에서 反復굽힘 疲勞實驗을 하여 腐蝕疲勞破壞에 미치는 影響에 대한 實驗·考察을 한 結果는 다음과 같다.

1. 空氣中 疲勞強度에 있어서 複合組織鋼은 母材에 비하여 약 1.8배가 增加하며 3.5% NaCl 水溶液中에서는 複合組織鋼은 母材에 비하여 약 5~10배의 疲勞壽命이 增加한다.
2. 酸性 水溶液에서의 疲勞壽命은 알칼리성 水溶液의 경우 보다 현저히 減少하며, 複合組織鋼의 各 pH變化에 의한 疲勞壽命減少가 母材보다 적다.
3. pH 11, 9, 6에서 應力리벤에 따른 腐蝕疲勞壽命減少率의 차이가 심하나, pH 2로 갈 수록 그 차이가 작아지고, pH 2에서는 複合組織鋼과 母材가 거의 일치하는 경향이 있으며, 酸性 雰圍氣에서는 複合組織鋼과 母材의 腐蝕疲勞壽命減少率이 腐蝕效果에만 依存하고 複合組織鋼의 腐蝕疲勞壽命減少率이 母材보다 작음을 알 수 있다.
4. 複合組織鋼의 $da/dN-\Delta K$ 관계식의 경사는 母材의 경우와 거의 같으나, 同一 ΔK 에 있어서 腐蝕疲勞크랙傳播速度가 현저하게 작아지는 耐腐蝕效果가 있음을 알 수 있다.
5. 母材의 破斷面은 pH가 6 이하로 變化함에 따라 脆性的 粒界破壞가 뚜렷하나 複合組織鋼은 이에 비하여 腐蝕의 影響이 작았다.

參 考 文 獻

- 1) 金永植, “최근의 용접용 고장력 강재의 기술동향”, 大韓機械學會誌, Vol. 27, No. 2, pp. 124~131, 1987
- 2) 日本材料學會, “材料學의 最近의 進歩”, 日本材料學會創立30周年記念, pp. 13~17, 1982
- 3) 日本鐵鋼協會, “鐵鋼材料, 試驗·分析”, 第3版 鐵鋼便覽, 第4卷, pp. 350~363. 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의 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 S. Nagano, “Influence of Stress Cycle Frequency and Stress Ratio on Corrosion Product-Induced Wedge Effects”, JSME(A), Vol. 52, No. 476, pp. 837~874, 1985
- 6) Okada, T. and S. Hattori, “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) Saito, 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) 金煥圭, 黃敦永, “微視組織에 敏感한 균열단합 현상”, 大韓機械學會論文集, 第10卷, 第5號, pp. 898~905, 1986
- 9) 增田千利, 蛭川 壽, 西島 敏, 阿部孝行, “3%食鹽水中におけるSUS 403鋼の腐蝕疲勞壽命豫測”, 日本機械學會論文集(A編), 52卷 480號, 1986
- 10) 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14卷 第2號, pp. 149~161, 1974
- 11) Tokaji, K., T. Ogawa, Y. Harada and Z. Ando, “Limitation of Linear Elastic Fracture Mechanics for Growing Small Fatigue Cracks and its Dependence on Microstructure,” Metal, Vol. 34, No. 385, pp. 1160~1166, 1985
- 12) Tokaji, K., T. Ogawa and Y. Harada, “Evaluation on Limitation of Linear Elastic Fracture Mechanics for Small Fatigue Cracks Under Rotating Bending”, Metal, Vol. 35, No. 391, pp. 394~400, 1986