

◎ 論 文

T. M. C. P. 강의 부식피로거동에 미치는 염분의 영향에 관한 연구

이 상 호* · 한 정 섭**
(1993년 9월 9일 접수)

The Study on the Influence of the Concentration of NaCl Solution
on Corrosion Fatigue Behavior of T.M.C.P. Steel

Sang-Ho Lee* · Jeong-Seb Han**

Key Words : Corrosion fatigue, T.M.C.P., NaCl

Abstract

To study the corrosion fatigue behavior of T.M.C.P. steel, the rotary bending fatigue test with the change of concentration of NaCl solution was carried out.

Fatigue life in the corrosion environment is decreased markedly in comparison with that in the air. Fatigue limit in the air was about 225 MPa. In case of 3.5% NaCl solution fatigue life could be expressed as $\sigma_f = 10,392 \times (N_f)^{-0.2923}$

According to the Paris's rule, crack growth rates could be expressed as $da/dN = 2.62 \times 10^{-7} \Delta K^{1.09}$ (3.5% NaCl solution), $da/dN = 1.95 \times 10^{-7} \Delta K^{1.05}$ (1% NaCl solution), $da/dN = 2.62 \times 10^{-7} \Delta K^{0.72}$ (0.01% NaCl solution) with da/dN expressed in mm/cycle and ΔK in $MPa\sqrt{m}$. The crack growth rate in the corrosion environment was highest under 3.5% NaCl solution.

1. 서 론

산업의 발달에 따라 해양개발에 대한 관심이 높아지고 있으며, 특히 해양구조물등에 사용되는 각종 금속재료의 부식피로 강도특성에 대한 연구

가 활발히 진행되고 있다.

부식피로는 반복하중이나 반복변형에 의한 기계적인 피로현상과 부식에 의한 금속 용해가 복합되어 작용하기 때문에 대단히 복잡한 파괴기구이다. 부식피로에 의한 재료의 손상은 피로 및 부식에 의한 각각의 손상을 단순 중첩시킨 것보

* 동아대학교 해양공학과

** 정회원, 동아대학교 해양공학과

다 훨씬 크고 빠르기 때문에 예기치 못한 파손을 초래할 수 있다. 특히 해양은 부식성이 강한 환경이기 때문에 해양구조물은 풍속이나 파랑등의 외력에 의한 반복하중과 부식을 동반한 파괴가 일어나는 경우가 많으므로 해양구조물에 사용되는 재료에 대한 부식피로의 연구는 매우 중요하다 하겠다.

해양구조물에서는 고장력강이 사용되는데, 고강도를 얻기 위해서는 일반적으로 여러가지 원소들을 합금하게 된다. 그러나 이 경우 합금할수록 탄소 당량이 큰 재료가 되어 균열감수성이 커지는 단점을 가지고 있다. 그러므로 고강도를 나타내면서도 균열감수성이 낮은 재료로 개발된 T.M.C.P.(Thermo Mechanical Controlled Process)강이 최근에는 해양구조물에 많이 사용되고 있다.

T.M.C.P.는 슬래브의 가열과 열간압연 및 냉각공정을 단지 성형가공으로서 만이 아니고 가열, 열처리 공정을 유효하게 이용하여 기지 조직을 미세화함과 아울러 강의 강도와 인성의 향상을 얻고자 하는 공정이다. T.M.C.P 강재는 일본에서 1981년에 최초로 개발되어 line pipe용 강재로 사용되다가, 1983년 부터 선금용 강재로 인정받아 선박 건조에 사용되면서 그 사용량이 급격히 증가하고 있으며, 여러가지 프로세스가 개발되고 있다¹⁾.

T.M.C.P.는 가속냉각 공정의 적용여부에 따라 가속냉각형 T.M.C.P와 비가속냉각형 T.M.C.P로 대별되고 있는데, 이와 같은 분류는 가속냉각 공정이 T.M.C.P에 있어서 매우 중요한 역할을 하고 있기 때문이며 최근 구조용 강재로써 주목을 받고 있는 것도 가속냉각형 T.M.C.P 강재이다²⁾.

이러한 T.M.C.P.강에 대한 부식피로에 관한 연구로써 제조법이 서로 다른 T.M.C.P.강에 대한 크랙진전속도³⁾, 두께방향으로의 크랙진전⁴⁾, 음극 전압하에서의 부식속도⁵⁾ 등에 대한 조사는 되었으나, 염분변화에 의한 크랙의 발생 및 성장에 관한 연구는 매우 미흡한 상태이다. 실제 해양구조물이 설치되는 곳의 해양환경은 설치 장소에 따라 매우 다르다. 그중에서 부식피로에 중요한 영향을 미치는 염분이 환경에 따라 다르다. 그러므로 염분변화에 따른 부식피로 특성에 대한 연

구는 매우 중요하다 하겠다. 그러므로 본 연구는 회전굽힘 피로시험기를 이용하여 최근에 해양구조물에 많이 사용되는 가속냉각형 T.M.C.P강에 노치(notch)를 준 뒤 염분변화에 따른 부식피로 강도, 및 부식피로 크랙진파특성에 대한 연구를 하고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

1) 소재 및 시험편

본 실험에 사용된 소재는 포항 제철소에서 생산한 T.M.C.P. (Thermo-Mechanical Controlled Process)강이며, 화학성분은 Table 1에 나타내었고, 기계적성질은 Table 2에 나타내었다. 본 재료는 DQ(direct quenching) 상태의 판을 A_{c1} (austenite forming-start 온도)과 A_{c3} (austenite forming-finish 온도) 사이의 2상역($\alpha+\gamma$) 온도로 재가열한 후 일정시간 유지하다가 다시 냉각시키고, 뜨임처리한 것이다.

Table 1. Chemical composition of specimen material(wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Sol. Al	Ti	N
0.116	0.23	1.24	0.018	0.003	0.03	0.012	0.0049

Table 2. Mechanical properties of specimen material

YP(MPa)	TS(MPa)	EL(%)
361	496	22

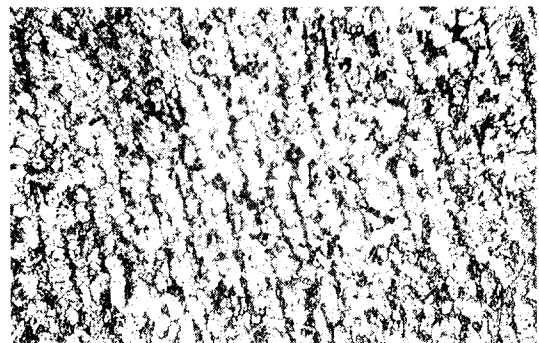


Fig. 1 Microstructure of T.M.C.P. steel specimen (Magnification $\times 200$)

Fig. 1은 T.M.C.P. 강의 미시적인 조직사진으로 페라이트(α)를 주로한 기지내에 2상이 혼재하고 있음을 알 수 있다. 800°C에서 500°C까지 7°C/min의 냉각속도로 급냉하기 때문에 일반적으로 생기는 lamellar type의 pearlite가 생기지 않고 non-lamellar type의 pearlite와 Bainite가 혼재해 있는 2상(Second phase)이 생기게 된다⁶⁾. Fig. 2.은 피로 시험편의 형상을 나타내었다. 피로 크랙 발생영역을 국한하고 크랙의 관찰을 하기 쉽도록 시험편에 지름 0.5mm, 깊이 0.5mm의 횡공노치를 가공하였다. 그 후 1200mesh 까지 샌드페이퍼로 연마 후 알루미나 분말로 표면을 경면 가공하였다. 그리고 표면부의 청결성을 유지하기 위해서 아세톤을 사용하였다.

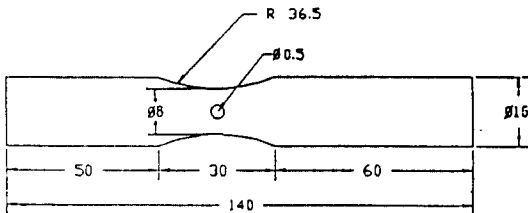


Fig. 2 Shape and dimensions of fatigue test specimen (unit : mm)

2) 실험장치 및 방법

본 실험에 사용한 피로시험기는 편지식회전굽힘 피로시험기(Cantilever type rotated bending fatigue testing machine)이다. 부식피로시험을 하기 위해 Fig. 3과 같은 수용액 순환장치를 만들었다. 부식용액의 순환은 상수조에서 chamber로 chamber에서 하수조로 보내고, 하수조에 있는 부식액은 펌프를 이용하여 상수조로 보내 순환하도록 하였다. 실험 조건으로, NaCl 용액의 조성은 3.5%, 1%, 0.01%로 하였고, 주파수는 대기중에서는 1500rpm 그리고 부식 분위기에서는 180rpm으로 설정하였다. 수용액의 온도는 자동 온도조절장치와 가열장치를 사용하여 25±1°C로 유지시켰고, 유량조절밸브를 이용하여 부식용액을 300 ml/min으로 공급하였다. 부식피로시험이 장시간 진행됨에 따라 일어나는 부식용액의 농도변화를

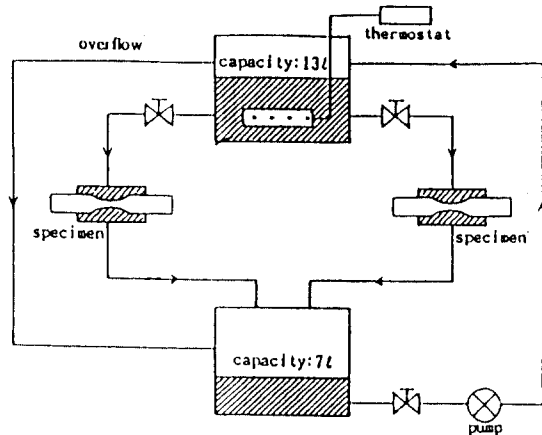


Fig. 3 Experimental apparatus for corrosion fatigue test

막기 위해 Temperature-Salinity bridge를 부식용액에 넣고 염분 변화를 계속 검사하여 변화된 만큼 부식용액을 계속 공급함으로써 염분을 일정하게 유지하였다. 그리고 펌프와 유량조절밸브를 이용하여 부식용액이 300ml/min의 유속으로 순환하도록 하였고, 아크릴로써 2중 Chamber를 만들고 실리콘 바막으로 부식용액의 누수를 방지하여 시험편이 부식용액에 완전히 침적한 상태에서 회전하도록 하였다. 그리고 염분 영향 이외의 다른 영향을 방지하기 위하여 피로시험기간이 4일 이상 계속되는 경우는 부식용액을 새로운 용액으로 바꾸어 사용하였다. 크랙길이 측정은 일정시간 시험한 후 면봉을 이용하여 부식 생성물을 제거한 뒤 축에 대하여 직각방향으로 크랙 발생곡면을 따라 금속현미경으로 측정하였다. 파단면 관찰시에는 파단면위에 부식 생성물들이 쌓여 있기 때문에 아세톤에 30-40초 정도 담그고 초음파 세척을 하여 재료의 손상을 최소로 줄이면서 부식 생성물을 제거한 후 주사식 전자현미경(SEM)으로 파단면을 관찰하였다. 시험에 작용하는 응력은 다음식을 사용하여 계산하고 각 하중에서 파괴가 일어날때까지의 사이클 수를 측정하여 S-N 곡선을 구하였다.

$$\sigma = 32M/\pi d^3 = 32WL/\pi d^3 \dots\dots\dots (1)$$

여기서, σ : 응력
 $M : W \times L$
 W : 하중
 L : 하중 작용점에서 파단면까지의 거리
 d : 파단면부의 직경

3. 실험결과 및 고찰

1) 염분 변화에 따른 피로 강도

Fig. 4는 T.M.C.P강을 0.01%, 1%, 3.5%의 NaCl 용액과 공기중에서 응력을 변화시켜 편지식 회전 굽힘 피로실험한 피로한도곡선(S-N curve)을 나타내었다. 공기중에서는 약 225 MPa 정도에서 피로한도가 나타났으나 부식 분위기에서는 피로한도가 명확하게 나타나지 않는 것은 부식으로 인하여 피로 크랙발생이 용이하기 때문이라고 생각된다.

부식 분위기에서는 피로한도가 존재하지 않는다는 것은 이미 잘 알려진 사실이다⁷⁻⁹⁾. 이와같이 공기중과 부식분위기에서 행한 실험결과를 비교하면, 주파수가 25Hz인 공기중보다 3Hz인 부식분위기에서 재료의 피로수명이 현저하게 감소하였다. 또한 부식 분위기하에서도 염분이 증가함에 따라 피로 수명이 감소하였다. 이것은 공기중에서의 피로수명은 기계적 성분에만 좌우되나 부식 피로수명은 기계적 성분과 환경성분의 상호작용에 좌우되기 때문이다. 즉, 염분에 의해 피로균열 전파에 미치는 환경의 영향이 증가하게 되어 균열성장속도가 증가한 것이다.

고응력인 309MPa에서는 0.01% NaCl일때 659,391 사이클, 1% NaCl일때 363,216 사이클, 3.5% NaCl일때 96,415 사이클에서 파단이 일어났다. 저응력인 182MPa에서는 0.01% NaCl일때 3,715,915 사이클, 1% NaCl일때 1,889,314 사이클, 3.5% NaCl일때 1,358,870 사이클에서 파단이 일어났다.

피로수명을 추정하는 많은 방법이 소개되고 있으나, 간단히 피로수명을 추정하는데에는 S-N 곡선이 널리 이용되고 있다¹⁰⁾.

실험에서 얻은 결과를 S-N 도표상에서 응력

대 사이클 수 관계만 단순히 상관짓게 되면 다음과 같은 식이 성립한다.

$$\sigma_f = A \times (N_f)^B \dots\dots\dots (2)$$

여기서, σ_f : 파괴응력(MPa)
 N_f : 파괴가 일어날 때까지의 사이클 수
 A, B : 함수(재료변수, 환경변수, 하중 주파수, 온도 등)

(2)식의 양변을 log로 취하면 $\log \sigma_f = \log A + B \log N_f$ 이다. 측정된 실험값을 이용하여 최소자승법에 의해 X축을 $\log N_f$, Y축을 $\log \sigma_f$ 로 그래프를 그리면 직선의 기울기에서 B값을 구할 수 있고, 절편에서 A값을 구할 수 있다. 구한 값을 나타내면 다음과 같다.

$$3.5\% \text{ NaCl일때 } \sigma_f = 10,392 \times (N_f)^{-0.2923}, \text{ 일때 } R = 0.90 \dots\dots\dots (3)$$

여기서 R은 상관계수로써 실험값의 직선화 이탈정도를 나타내는 것이다.

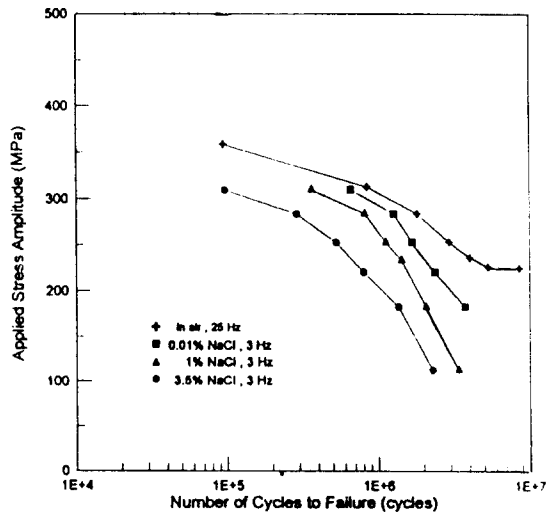


Fig. 4 Effects of the change of salinity on S-N Curve of T.M.C.P. steel

2) 피로 크랙전파 길이와 반복회수와의 관계

강의 부식 피로크랙의 발생기구에 대해서는 부식피트 저부의 응력집중과 반복소성역이 양극으로 되어 전기화학적 반응으로 인한 부식액의 침투로 부식피트가 발생하는 것과 보호피막의 파손 부분에 Cl^- 이온의 침투로 인한 전기화학적 반응으로 부식피트가 발생하는 것 등이 있지만 실제적으로는 이들이 종합되어 일어나는 것으로 생각되어진다.

Fig. 5은 부식 피로크랙 전파길이와 반복회수와의 관계를 나타냈다. 염분이 증가할수록 반복회수에 대한 크랙길이가 현저하게 증가하였다. 초기단계에서는 반복회수에 대한 크랙길이의 차이가 염분변화에 따라 크지 않았다. 그러나 중간 단계에서는 크랙 성장속도의 차이가 나타나는 것은 부식피트에 의한 크랙진전의 가속지연 및 합체등과 같은 계단식 불연속성으로 생각되어지며, 마지막 단계에서는 크랙의 성장속도는 해수부식에 의한 영향보다 기계적 피로작용을 강하게 받는 것으로 생각된다.

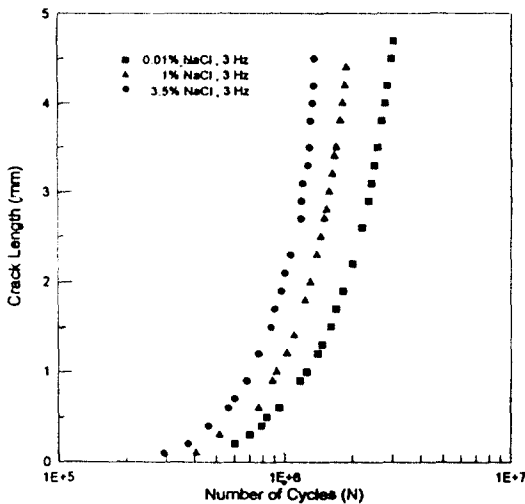


Fig. 5 Effects of the change of salinity on crack growth rate($\sigma=182\text{MPa}$)

3) 부식피로에 의한 표면크랙 발생 및 전파거동

피로크랙은 시험편의 표면에 slip, slip band, 미시크랙 발생과 같은 연속적인 거동에 의해 발생한다. 피로크랙 전파과정은 금속조직의 개재물 및 기타 약점이 있는 가장 약한 곳을 따라 선택적으로 전파되는 경향이 있다.

Fig. 6은 3.5% NaCl에서 부식피로에 의한 크랙 발생과 성장거동을 나타낸 것이다. 노치로 부터 발생 성장된 주크랙에 대하여 표면에서 부식피트가 발생하여 크랙이 독립적으로 발생 및 진전하여 주크랙과 연결되어 지는 것을 알 수 있다.

본 실험의 경우, 시험편에 노치를 주었기 때문에 부식피로크랙은 초기에 부식환경에 의한 영향보다는 기계적인 피로작용으로 주크랙이 진전하는 중에 부식피트가 발생, 이것이 응력집중원으로 작용하게 되어 피로크랙이 발생하여 국부적으로 주크랙과 상호 작용하여 합체되는 현상으로 계단식의 크랙진전거동을 볼 수 있다.

4) 피로크랙의 성장속도와 응력확대계수와의 관계

부식분위기에서의 피로균열 성장속도는 역학적인 것에 의한 것과 부식환경에 의한 것으로 일반적으로 설명되고 있다. 부식환경에 의한 균열형성에 대하여는 양극용해 기구와 수소취성 기구가 제안되고 있다. 양극용해 기구에서는 부식피로 균열성장이 전기화학적으로 제어되며 국부전지의 양극 및 음극반응과 직접 관련된 균열에서의 용해속도에 의해 결정된다. 수소취성 기구에서는 균열 첨단에서 산화물 형성으로 인한 부동태화가 일어나지 않으며 재료내부의 특히 심하게 변형된 영역으로 피로사이클 중 항상 수소가 확산해 들어갈 수 있어서 침입한 수소는 취성파괴를 일으킴으로써 피로크랙이 성장한다는 것이다¹¹⁾.

Fig. 7은 응력 182MPa에서 염분변화에 따른 부식피로크랙에 의한 전파속도(da/dN)와 응력확대계수(ΔK)와의 관계를 나타낸 것이다. 본 실험에서는 회전굽힘 피로시험에 있어서 응력확대계수(ΔK)의 관계식은 Tokaji^{12, 13)}에 의해 보고 되어



Fig. 6 The shape of crack growth(3.5% NaCl, 182 MPa, 5×10^5 Cycles, Magnification $\times 200$)

진 $\Delta K = \sigma \sqrt{\pi a}$ 를 사용하였다. Paris영역에서 염분 변화에 따른 시편의 피로균열 성장속도는 다음과

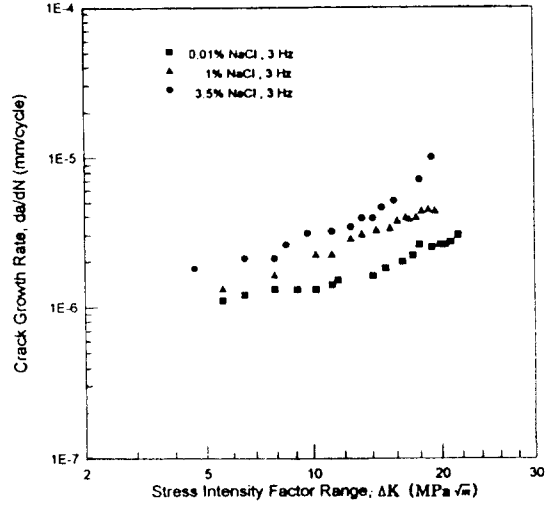


Fig. 7 The relation of crack growth rate and stress intensity factor

같았다.

3.5% 일때 $da/dN = 2.62 \times 10^{-7} \Delta K^{1.06} \dots (4)$

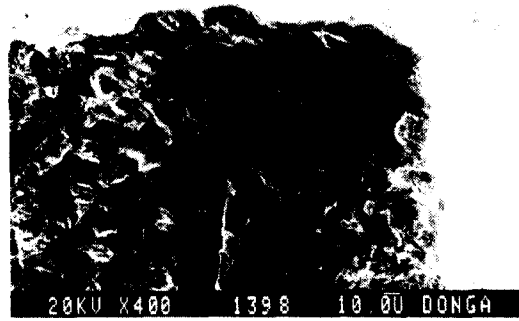
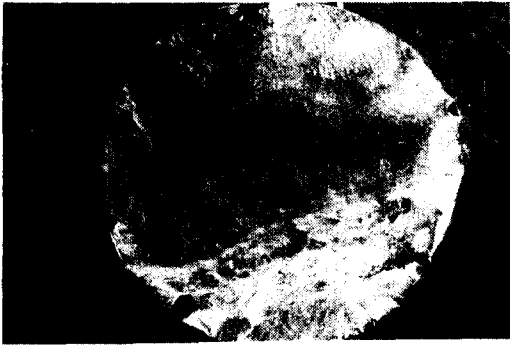
1% 일때 $da/dN = 1.95 \times 10^{-7} \Delta K^{1.05} \dots (5)$

0.01% 일때 $da/dN = 2.62 \times 10^{-7} \Delta K^{0.72} \dots (6)$

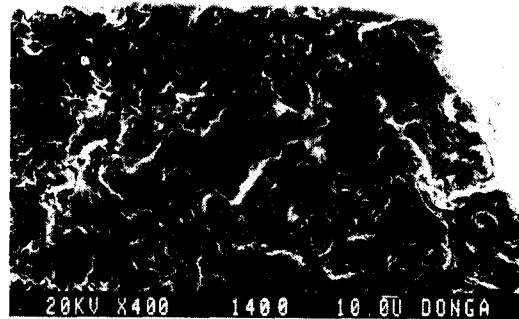
부식피로에 의한 크랙전파속도와 ΔK 관계에서 나타낸 점들이 scattering 하는 것은 부식피트에 의한 크랙전파거동이 계단식 및 합체등의 실험적 불연속성으로 생각된다.

5) 파단면 관찰

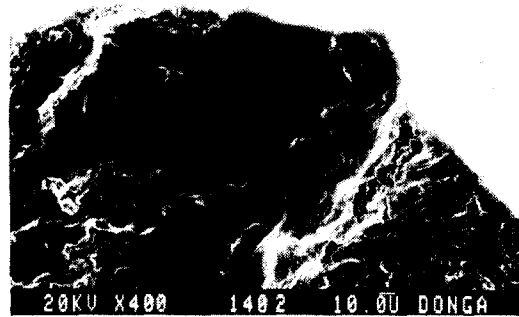
Fig. 8, Fig. 9는 고응력일때 와 저응력일때의 염분 변화 (0.01%, 1%, 3.5%)에 따라 파단면을 저배율 ($\times 10$)과 노치 주변을 고배율($\times 400$)로 주사식 전자현미경(SEM)으로 관찰한 사진이다. 표면부에서 내부로 파괴방향과 평행한 굽은 나선들은 서로 다른면에서 발생한 세 개의 균열을 구분하는 갈죽톱니선이다. 이러한 갈죽톱니선의 발생은 이웃한 세 곳의 균열원이 만나는 단면을 나타내는 것으로서 저응력으로 갈수록 표면부에서 내부로 깊게 관찰되는 것으로 보아 응력의 영향



0.01% NaCl, $\sigma = 309\text{Mpa}$
 $N_f = 659,361\text{cycles}$

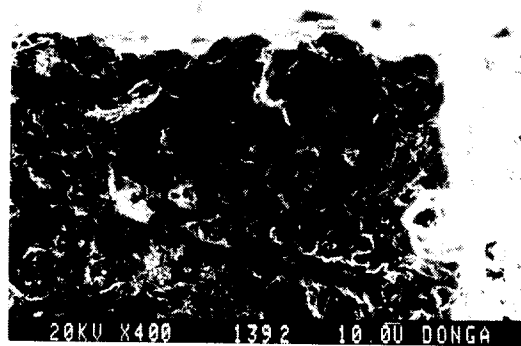
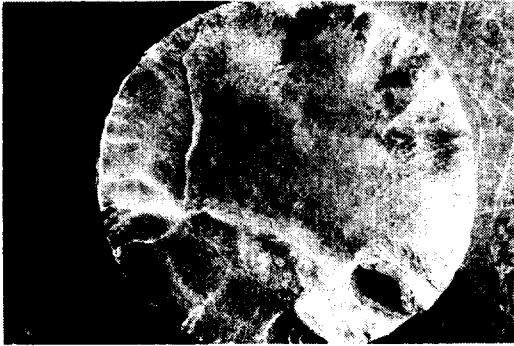


1% NaCl, $\sigma = 309\text{Mpa}$
 $N_f = 363,216\text{cycles}$

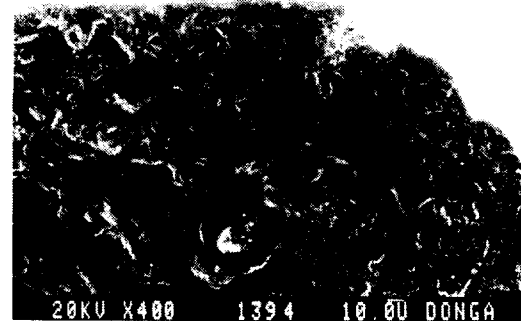
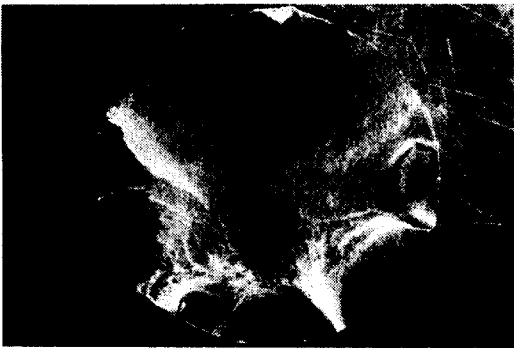


3.5% NaCl, $\sigma = 309\text{Mpa}$
 $N_f = 96,415$

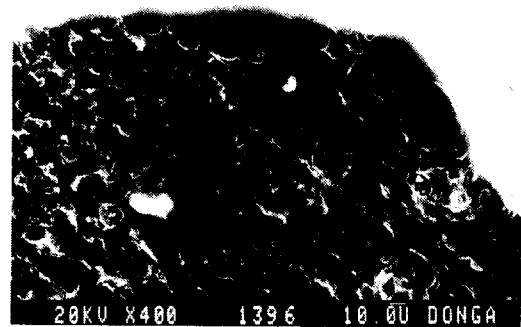
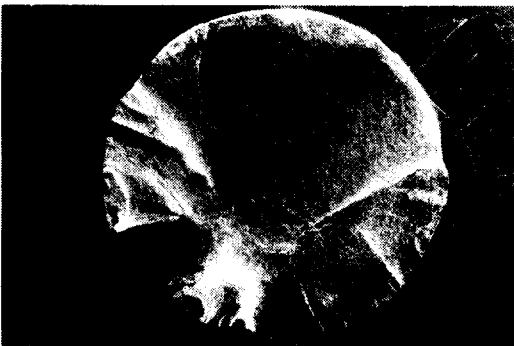
Fig. 8 Macroscopic of surface fatigue fracture of T.M.C.P. steel(high stress level)



0.01% NaCl, $\sigma = 182\text{Mpa}$
 $N_f = 3,715,915$



1% NaCl, $\sigma = 113\text{Mpa}$
 $N_f = 3,378,630$



3.5% NaCl, $\sigma = 113\text{Mpa}$
 $N_f = 2,280,074$

Fig. 9 Macroscopic of surface fatigue fracture of T.M.C.P. steel(low stress level)

보다 부식의 영향이 많이 작용하였음을 알 수 있고, 염분이 증가할수록 노치 주변이 많이 부식되었고, 파면의 손상이 커짐을 보여준다.

5. 결 론

작은 인공결합재를 가진 T.M.C.P. 강을 회전굽힘 피로시험하여 부식피로거동에 미치는 NaCl의 농도의 영향(3.5, 1, 0.01%)에 대한 실험, 고찰한 결과는 다음과 같다.

- 1) 염분에 의한 피로강도는 공기중에 비하여 저하하고, 염분증가에 따라 더욱 현저하게 저하한다. 공기중에서는 약 225MPa 정도에서 피로한도가 나타난 반면 부식분위기에서는 피로한도가 나타나지 않았다.
- 2) 부식환경에서 피로수명에 대한 설계기준으로 제시될 수 있는 응력과 사이클 수에 대하여 다음과 같은 관계식을 얻었다.
3.5% NaCl 일때 $\sigma_f = 10,392 \times (N_f)^{-0.2923}$
- 3) 염분이 증가할수록 같은 반복회수에 대한 크랙길이가 현저하게 증가하였다. 초기단계에서는 피로크랙 발생의 차이가 염분변화에 따라 크지않고, 중간단계에서는 크랙성장속도의 차이가 나타나며 마지막 단계에서는 크랙의 성장속도는 해수부식에 의한 영향보다 기계적 피로작용을 강하게 받는 것으로 보인다.
- 4) 부식피로크랙은 초기에 부식환경에 의한 영향보다는 기계적인 피로작용으로 주크랙이 성장하는 중에 부식피트가 발생, 이것이 응력집중원으로 작용하게 되어 피로크랙이 발생하여 국부적으로 주크랙과 상호 작용하여 합체되는 현상으로 계단식의 크랙성장거동을 볼 수 있다.

$$3.5\% \text{ 일때 } da/dN = 2.62 \times 10^{-7} \Delta K^{1.09}$$

$$1\% \text{ 일때 } da/dN = 1.95 \times 10^{-7} \Delta K^{1.05}$$

$$0.01\% \text{ 일때 } da/dN = 2.62 \times 10^{-7} \Delta K^{0.72}$$

참 고 문 헌

- 1) 임채범 외 3명, "TMCP 고장력강 용접부의

피로 특성에 관한 연구", 대한용접학회지, 제8권 제2호, 6월, 1990.

- 2) 김영식 외 1명 "TMCP 고장력강과 그 용접부의 저사이클피로특성에 관한 연구", 대한용접학회지, 제8권 제4호, 12월, 1990.
- 3) M. Kaname, O. Akio, "Fatigue Crack Characteristics of Four 50kgf/mm² TMCP Steels and Their Weld-Heat-Affected-Zone in Synthetic Sea Water at a Frequency of 0.1 Hz", 日本機械學會論文集(A編) 55卷 510號 (1989-2).
- 4) M. Shigeto, N. Asao, "Fatigue Properties of 50 kgf/mm² High-Strength Hull Structural Manufactured by Thermomechanical Control Process", Kwasaki Steel Technical Report, No. 13, pp. 73-83, September 1985.
- 5) K. Kenjiro, M. Kohji, "Corrosion Fatigue Crack Growth Characteristics of a 50kgf/mm² TMCP Steel in Synthetic Sea Water", Iro steel Inst. Jpn. pp. 358-364, Feb. 1988.
- 6) 이상우, 주용용, "TMCP형 600MPa 급 건축용강에서 미세조직조절에 의한 항복비 개선", 대한금속학회지, Vol 30, No. 4, pp. 367-376, 1992.
- 7) Uhlig, H. H., "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley and Son's, p. 65, 1963.
- 8) K. Endo, K. Komai, "Environment Effects in Initiation and Propagation of Fatigue Crack", JSME Bulletin, Vol. 20, No. 143, p. 513, 1977.
- 9) Barson, J. M., "Corrosion Fatigue", NACE, pp. 424-436, 1972.
- 10) 이동녕, 김정수 및 이성근: 변형 및 파괴역학, 회중당, 1990.
- 11) 권영각, "부식피로", 대한기계학회지, 제29권 제2호, 1989.
- 12) K. Tokaji, T. Ogawa, Y. Harada, 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.
- 13) K. Tokaji, T. Ogawa, Y. Marada, "Evaluation of Limits of Linear Elastic Fracture Mecha-

tics for Small Fatigue Cracks under Rotating Bending”, *Metal*, Vol. 35, No. 391, pp. 394–400, 1986.