

각종 水環境中的의 亞鉛鍍金鋼材의 腐蝕및腐蝕疲勞

김 귀 식*

A Corrosion and Corrosion Fatigue of Zinc Galvanizing Steel in Water Environments

Gui-Shik Kim*

ABSTRACT

A corrosion and corrosion fatigue behavior of zinc galvanizing steel, SGH41, were investigated by weight decrease and fatigue crack growth under various aqueous solution. Though the corrosion of steel in aqueous solutions was protected by sacrifice anodic action of zinc, the weight of SGH41 was decreased due to zinc corrosion. The weight decrease of SGH41 in 30°C fresh water was the larger than that in 15°C one, but the weight in 15°C sea water was increased by calcareous deposits attached at the surface of steel.

The corrosion fatigue crack growth rates of SGH41 in the 3% NaCl aqueous solution were considerably lower than those of the base steel of SGH41, since the crack opening loads were increased by anti-corrosion effect of zinc and the crack closure. The corrosion sensitivity, $(da/dN)_{corr} / (da/dN)_{air}$, of the base steel was about 3 times that of SGH41.

Key words : Corrosion weight decrease, Corrosion fatigue, Crack growth rate, Zinc galvanizing steel, Corrosion sensitivity

1. 서론

공업기술이 발전함에 따라 금속 재료들은 해중시설, 지중시설 및 원자로 등의 기계구조용 재료로서 매우 다양하게 이용되고 있고, 또 이들은 가혹한 부식 환경 하에서 사용하게 되었다. 부식 환경 하에서 구조용 재료의 피로강도는 부식강도보다 현저히 저하

된다. 따라서 해수 및 해풍으로 인한 부식 피로현상은 해양구조 부재의 손상 및 파괴에 중요한 인자가 되며, 이러한 환경에서 돌발적인 파괴를 미연에 방지하고 인명과 재산의 피해를 최소화하는 안전 설계와 부식을 방지하는 것은 대단히 중요하다.

최근 표면처리기술이 발달로 내식성이 요구되는 분야에 아연 및 주석 도금강재가 많이 개발되고 있으며, 특히 부식 영향이 큰 해안 지대에서는 구조용 재료로서 아연 도금강재가 많이 사용되고 있다. 이는 아연 성분이 대기중에서 내식성이 우수하고, 강에 대하여

* 제주대학교 기계공학과
Dept. of Mechanical Eng., Cheju Nat'l Univ.

희생양극으로 작용하므로 소지재의 부식 방지하는데 효과적이기 때문이다. 그러나, 피로 하중을 받는 구조물에는 피막 균열이 응력 집중부가 되어 해염영향에 의해 부식피로 파괴가 발생하게 되며, 특히 해안에서 100m이내의 지점에서 아연의 부식 속도는 약 4 μ m/year로 알려져 있어서¹⁾ 아연 도금강재의 구조물에서의 사용시 구조물의 안전성, 신뢰성에 중대한 영향을 미치는 부식 피로 강도 및 부식 피로 기구의 해명이 필요하다.

본 연구에서는 각종 수환경하에서 아연도금강재 SGH41의 부식 및 피로 특성을 파악하기 위해서 SGH41의 부식감량을 조사하고, 자체 제작한 유압 피로시험기를 이용하여²⁾ 부식 피로 균열 진전 특성을 검토하여 아연 도금강재의 부식 피로 기구를 해명하였다.

II. 재료 및 방법

2.1. 시험편

본 연구에 사용한 실험재료는 포항종합제철주식회사 제품인 열연용아연도금 강판인 KSD350G SGH41의 판재이며, 재료의 화학적 성분은 Table 1에, 기계적 성질은 Table 2에 나타내었다. 시험편은 아연 도금시험편(coated specimen)과 도금부를 연마하여 제거한 나재시험편(uncoated specimen)으로 두께 2mm의 판재를 Fig. 1과 같은 형상으로 가공하였다. 부식 감량시험편은 절단부의 철강노출부를 예폭 시수지로 코팅하였으며 균열 진전 시험편에 있어서 노치의 형상은 길이 10mm이고 노치 선단 부근의 각도는 60도로 가공하였으며, 균열 성장 길이를 측정하기 위하여 시험편의 양측면을 에머리페이퍼(#2000)로 정세 연마하였다.

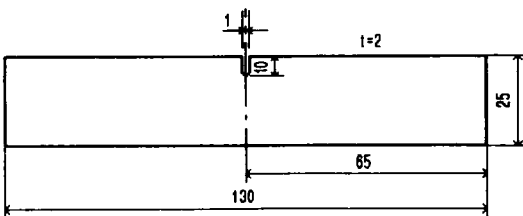


Fig. 1 Test specimen (unit : mm)

Table 1 Chemical composition (wt.%)

C	Si	Mn	P	S	SAL
0.158	TR	0.64	0.019	0.007	0.025

Table 2 Mechanical properties

YP(kg/mm ²)	TS(kg/mm ²)	EL(%)
39.2	51.5	32

2.2. 실험장치 및 실험방법

먼저, 부식에 의한 무게 감소량 실험은 실은 청수, 30°C 청수, 실은 해수의 수조에 시험편을 침지한 후 입의 시간에 대하여 무게를 측정하여 무게 감량을 아래의 식에 의해 계산하였다.

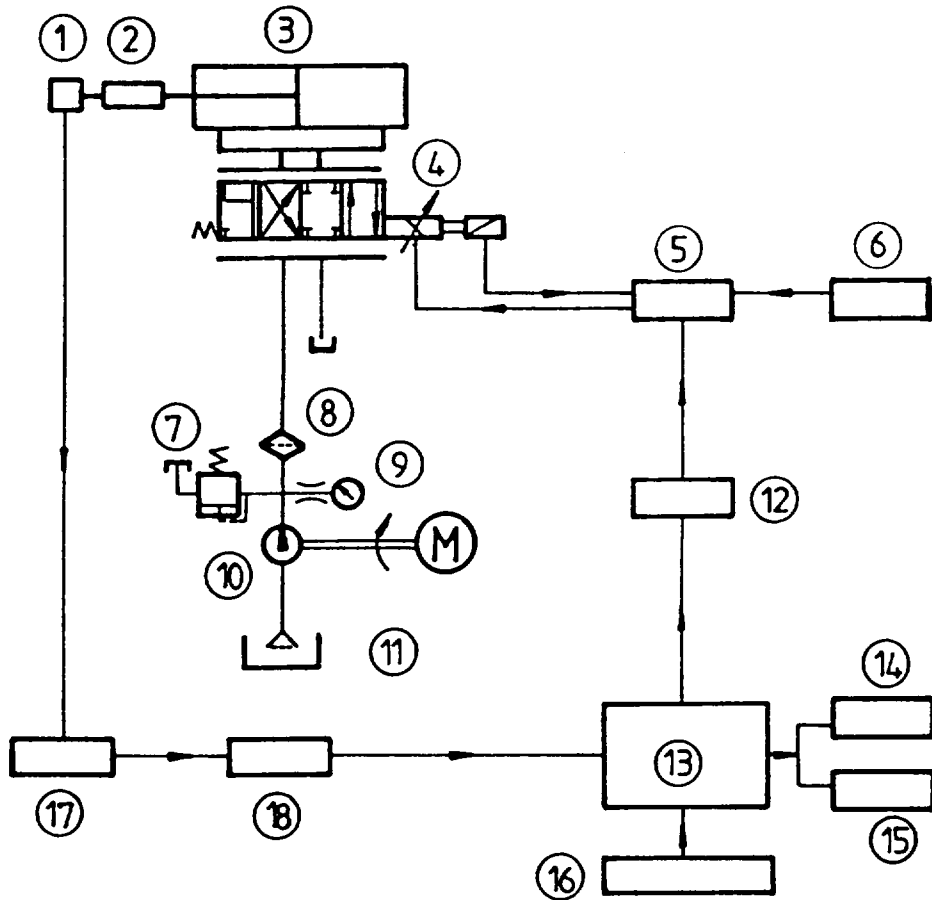
$$\Delta W = \frac{W_1 - W_2}{W_1}$$

여기서, W_1 = 침지전의 무게,

W_2 = 침지후 부식생성물을 제거한 무게

무게 측정시에 부식생성물은 초음파 세정기로서 제거한 후 정밀 천칭으로 측정하였으며 부식수는 1주일에 1회 신액으로 교환했다.

한편, 부식 피로 균열 진전 실험에 사용한 피로시험기는 구성을 Fig. 2에 나타낸다. 시험기제작에 대한 상세한 사항은 별도로 보고한 바²⁾ 있으므로 여기서는 간단히 서술한다. 유압 동력원으로 사용한 유압 펌프는 기어 펌프(Uchida Co.)로서 토출량은 8.6 cc/rev이며, 유압 펌프 구동용 전동기는 회전수 1720 rpm이고, 정격출력은 3.7 kW이다. 비례전자밸브는 증폭기로부터 공급되는 전류 신호에 비례한 유량을 유압실린더로 공급하도록 하였다. 비례전자 밸브는 증폭기로부터 퍼스널 컴퓨터를 사용하며, 연속계 신호와 이산계 신호를 연결시켜 주는 A/D 및 D/A 변환기는 14비트의 분해능을 갖는 PCL-714(Advantch Co.)를 사용하였다. 유압 실린더에서 시험편에 가해지는 하중은 로드셀에서 감지하여 A/D 변환기를 통하여 퍼스널 컴퓨터로 읽어드리고, 실험 상황을 화면에 나타나도록 하며 원하는 데이터를 저장 할 수도



- | | |
|---|-----------------------|
| 1. load cell | 10. hydraulic pump |
| 2. test specimen | 11. hydraulic tank |
| 3. hydraulic cylinder | 12. D/A converter |
| 4. proportional control valve | 13. personal computer |
| 5. proportional control valve amplifier | 14. printer |
| 6. power supply | 15. plotter |
| 7. relief valve | 16. keyboard |
| 8. filter | 17. strain amplifier |
| 9. pressure gauge | 18. A/D converter |

Fig. 2 Schematic diagram of fatigue testing machine

있고, 직접 프린터나 플로터로 출력할 수 있도록 하였다.

시험기의 운용을 위한 소프트웨어는 Quick Basic 언어를 사용하였으며, Fig. 3에 시험기의 응력파형의 일례를 나타낸다. 이는 컴퓨터로부터 입력한 정현파

형에 대한 로드셀에서의 응답신호이며, 컴퓨터모니터 상에 파형, 주파수, 실험시간을 나타내도록 된 것이다.

실험 환경은 3% NaCl 수용액을 사용했으며, 실험 온도는 실온이다. 부식조는 투명한 아크릴로 제작하여 실험도중 이동현미경을 사용하여 부식 수조 밖에

서 시험편의 균열 성장 상태를 측정할 수 있게 하였다. 실험용액의 용량은 5 l로 하였고, 수용액의 농도 변화와 오염을 방지하기 위하여 1주일에 1회 새로운 용수로 교환하였다.

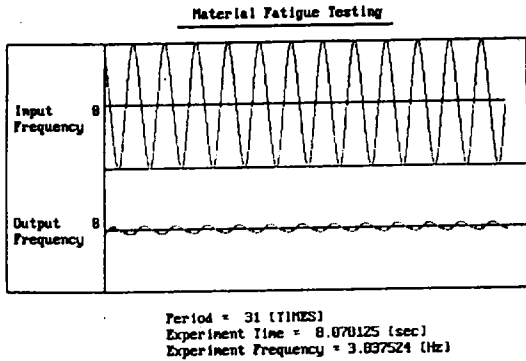


Fig. 3 Typical wave signal at loading (Pressure : 10kg/cm²)

피로시험에 있어서 공기중에서 약 0.5mm의 예비균열을 발생 시켰으며, 본 실험은 공기중과 3% NaCl 수용액 중에서 하중 반복 속도(f) 4.3Hz의 정현파형으로 실시하였다. 부식 피로 균열성장의 측정은 1/50mm의 측정오차를 갖고 있는 하이트게이지에 배율 50배의 현미경을 부착한 이동 현미경을 사용하였다. 균열성장 속도의 정리에 있어서 응력확대계수의 계산은 평판의 편노치 시험편의 경우이므로 Yagzne³⁾식을 이용하였으며, 실험후 시험편의 파단면 관찰은 전자 현미경을 이용하였다.

III. 결과 및 고찰

3.1. 부식에 의한 무게 감량

Fig. 4, 5, 6은 실온 청수중, 30°C 청수, 실온 해수온의 아연 도금강재의 부식 감량을 나타낸 것이다. 각 시험편에 대하여 초음파 세척후 부식 상황을 조사한 결과, 아연성부의 백색녹의 발생하였으며 어느 환경에서도 철의 부식을 알아볼 수 있는 적색녹은 관찰되지 않았다. 그림 중의 실선은 각 데이터에 대하여 최소자승법에 의해 구한 예측선을 나타낸다.

Fig. 4와 5의 실온청수와 30°C 청수중에서 아연의 부식감량은 온도가 높은 30°C의 청수중 침지 시험편이 실온의 것 보다 약 3배 이상 부식감량이 크다. Fig. 6의 실온 해수중의 무게 감량은 수중 침지 초기에는 아연의 부식에 의한 무게감소가 보이나 침지 후 약 170시간 이후에는 무게가 증가하였다. 그 원인은 해수중 침지 초기에는 Zn의 방식 전위가 안정화되지 않아서 Zn의 부식이 진행되었으나, 그 이후 침지 시간의 경과에 따라 음극 방식 전위가 저하함으로써 해수중의 Ca, Mg성분이 CaCO₃, MgCO₃, Mg(OH)₂

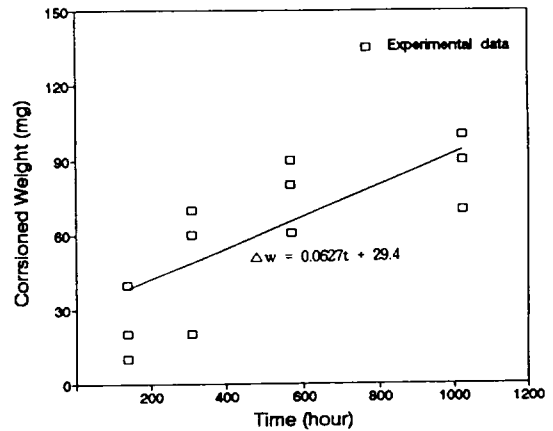


Fig. 4 Decreased corrosion weight of zinc galvanizing steel in 15°C fresh water

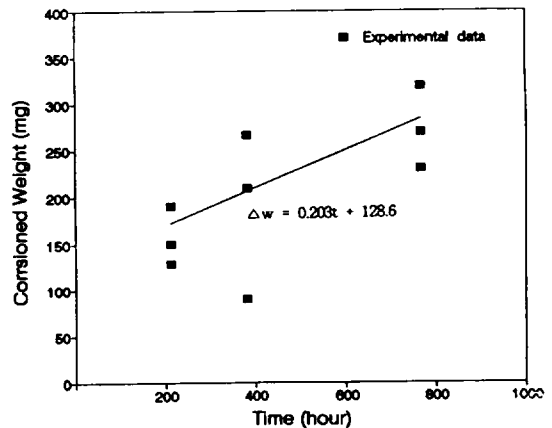


Fig. 5 Decreased corrosion weight of zinc galvanizing steel in 30°C fresh water

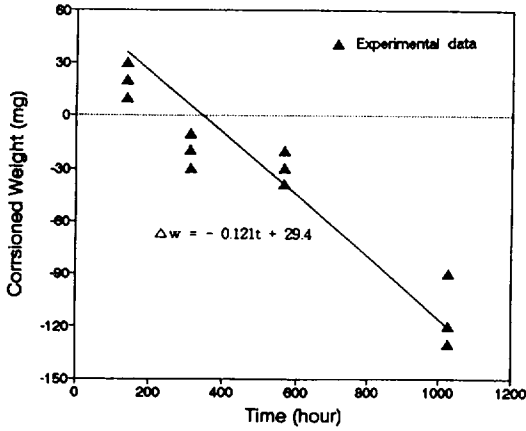
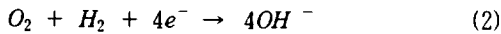
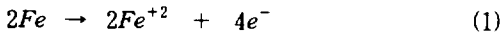


Fig. 6 Decreased corrosion weight of zinc galvanizing steel in 15°C sea water

로 석출되어 이 석출물이 시험편 표면에 다량 부착되어 부식증량의 증가로 나타난 것이다. 해수중 음극방식시의 Ca, Mg석출물에 대하여는 많이 보고되어 있다⁴⁾.

수중의 철과 아연의 부식과 방식에 대한 기구를 해석하면, Fig. 7과 같은 분극특성의 부식도로써 검토할 수 있다. 용존 산소를 포함한 전해액중의 철의 표면에는 (1)과 같은 양극반응이 생기며 전해액중에서는 (2)식의 음극반응도 일어난다.



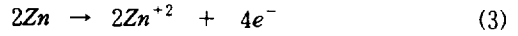
(1)과 (2)식의 반응은 Fig. 7의 ①과 ②로서 표시되며 산소의 평형전위 ($\phi_{e^{O_2}}$)는 철의 평형전위 ($\phi_{e^{Fe}}$)보다 높으므로, 철전극이 anode, 산소전극이 cathode로 되어 부식전지를 형성하고, 강제 내부에는 cathode로부터 anode에, 전해중에서는 anode로부터 cathode로 부식전류가 흘러서 양전극의 전위는 전류밀도에 따라, 곡선 ①, ② 처럼 변화한다. 양전극간의 전자의 수는 평형이 되어야 하므로 양전극의 표면적이 같으면 전류밀도가 같게 되는 자연 부식전위 ($\phi_{e^{Fe}}$)로서 철의 부식이 진행된다.

철의 자연부식전위 ($\phi_{e^{Fe}}$)로 부식 상태에 있는 철

에 (1)식의 anode반응을 방해하는 방향으로 전류를 외부에서 공급하면, 철은 cathode측으로 되고, 그 전위와 전류밀도는 Fig. 7에 보이는 일점쇄선 ③에 따라 변화한다.

외부로부터의 전류를 크게하여, 전류밀도가 증가하고 전위가 철의 평형전위 $\phi_{e^{Fe}}$ 이하로 되면, (1)식의 anode반응은 진행되지 않고 철이온의 용출 즉 부식은 정지하여 방식 상태가 된다.

희생 양극으로 아연을 사용한 경우, 아연 표면에 있어서 철-산소계 전지와 같은 아연-산소계 부식전지가 구성되어 (3)식의 anode반응이 진행된다.



아연 전극은 Fig. 7의 실선 ③을 따라 분극하여, 자연 부식전위 $\phi_{c^{Zn}}$ 에서 아연의 부식이 진행된다. 이 아연-산소계 부식전지에 위식의 anode반응을 촉진하는 방향의 외부 전원을 가하면 외부 분극 특성은 일점쇄선 ②와 같이 된다.

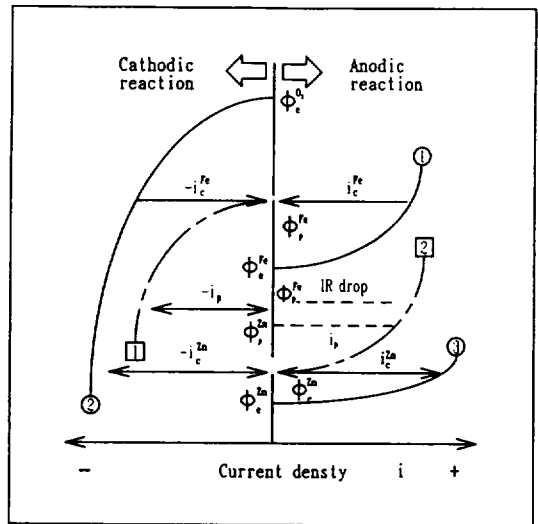


Fig. 7 Schematic polarization characteristics

아연과 철의 전극간을 접속하면, 아연의 자연 부식전위는 철의 평형 전위보다 낮기 때문에 철전극은 cathode반응을 생기게 하고, 아연은 anode반응을 하게 되어 철과 아연은 ①과 ②의 분극 특성을 갖게 되

며 이때의 철의 전위(방식전위)는 철의 평형전위 이하가 되므로 철은 부식이 방지되며 아연은 철을 보호하며 부식한다.

상기의 아연 도금강재의 부식 감량도 이러한 방식 기구에 의해 아연의 감량으로 나타난 결과이나, 온도가 높을수록 감량이 많이 됨을 알 수 있고, 해수에서는 청수와 달리 석출물에 의해 중량이 증가하였다.

3.2. 부식 피로 균열 성장 특성

공기 중과 3% NaCl 수용액 중에서 SGH41재의 도금시험편과 나재시험편의 피로 균열 길이와 사이클 수와의 관계를 Fig. 8에 나타내었다. 먼저 3% NaCl 중의 나재시험편과 공기중의 도금시험편을 비교하여 보면 동일 부하 사이클에서 나재시험편의 3% NaCl 중에서 균열이 길다. 이것은 3% NaCl 중의 나재시험편이 피로 하중과 더불어 부식의 영향을 받았기 때문이다. 여기에서 공기중 도금 시험편의 결과를 비교한 것은 공기 중에서는 도금층의 응력부담효과를 무시할 수 있을 것으로 간주되므로 두 데이터를 직접 비교하였다. 다음으로 3% NaCl 수용액 중에서 도금 시험편과 나재시험편의 부식 피로 하중에 의한 균열 성장은 코팅시험편의 아연 성분이 작용을 하기 때문에 도금 시험편이 나재시험편 보다 균열 성장길이가 훨씬 짧게 나타나고 있다.

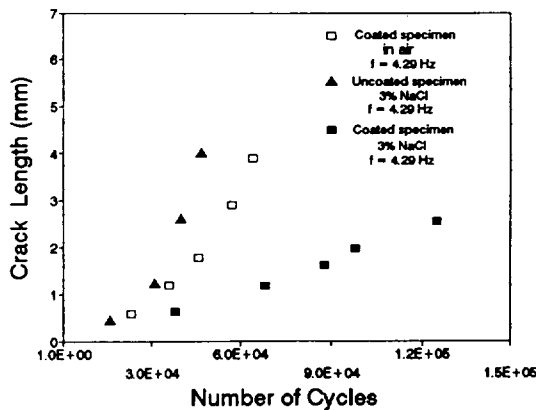


Fig. 8 Relationship of crack length and number of cycles

한편, 도금시험편의 공기중의 3% NaCl 수용액 중

에서의 결과는 동일 부하 사이클에서 3% NaCl 수용액 중에서의 균열 성장이 공기중의 것 보다 짧게 나타나는데 이것은 도금층의 아연이 철 보다 이온경향이 크기 때문에 아연의 양극반응과 철의 음극 반응으로 인하여 부식이 억제되고, 아연의 부식으로 인한 생성물이 균열 폐구현상^{5),6)} 때문으로 생각된다. 부식 생성물의 균열폐구현상 등에 대하여서는 Komai 등⁵⁾은 부식 생성물의 균열폐구현상을 부식 생성물에 의한 쉼기효과로 평가되고 있는데, 이는 부식 생성물이 균열 선단에서 쉼기작용을 함으로서 균열 성장이 지연되는 것으로 본 실험에서도 이러한 현상 때문에 3% NaCl 중에서 도금시험편의 균열 성장속도가 저하하였다고 생각된다.

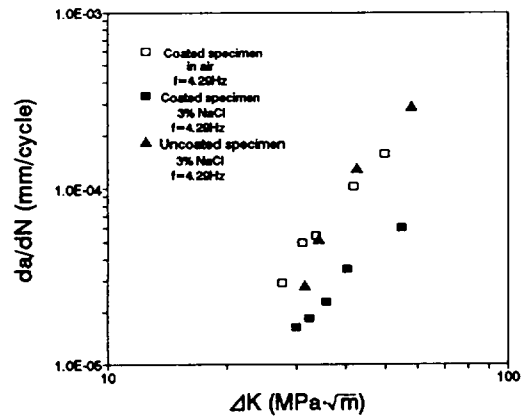


Fig. 9 Relationship between crack propagation rate and stress intensity factor range

Fig. 9는 공기중과 3% NaCl 수용액 중에서 SGH41의 도금시험편과 나재시험편의 균열진전속도 da/dN와 응력확대계수범위 ΔK값과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 나타낸 바와 같이 나재시험편이 3% NaCl 수용액 중에서의 균열 성장 속도는 부식의 영향에 의해 도금시험편의 공기중 보다 빠르다. 그리고 3% NaCl 수용액 중에서의 나재시험편과 도금시험편의 균열 성장 속도는 나재시험편이 도금시험편 보다 빠르다. 이는 아연에 의한 전기 방식효과와 전술한 바와 같은 균열폐구현상 때문이다. 그리고 da/dN은 ΔK값이 커짐에 따라서 양 로그스케일의 그래프에서 직

선적으로 증가하고 있으므로 다음과 같은 Paris의 법칙을 적용할 수 있다⁷⁾.

$$da/dN = C(\Delta K)^m \quad (4)$$

Table 3은 Fig. 9에서 실험치를 (4)식의 Paris의 법칙에 의하여 최소자승법으로 계산한 실험 상수 C와 m값으로 정리한 것이다.

Table 3 The experimental constants C and m of Paris' rule [$da/dN = C(\Delta K)^m$]

Experimental constant / Environment	m	C
3% NaCl (galvanized specimen)	2.24	7.0×10^{-9}
3% NaCl (ungalvanized specimen)	3.66	1.05×10^{-10}
in air (galvanized specimen)	2.78	3×10^{-9}

Table 3에 의하면 도금시험편은 공기중과 3% NaCl 중의 결과를 비교하여 보면 실험 상수 C값은 3% NaCl 수용액 중에서 증가하고 있는데 비해 기울기를 나타내는 실험상수 C값이 가장 작은데 비해 기울기를 나타내는 m값은 가장 크게 나타나는 경향을 보이고 있다.

3.3. 부식감응성

Fig. 10은 3% NaCl 수용액에서 SGH41의 도금시험편 및 나재시험편의 부식감응성S에 대한 응력 확대 계수 범위 ΔK 와의 관계를 나타낸 것이다. 부식감응성은 Fig. 10의 실험치에 의해 공기중에서 균열 성장 속도 $(da/dN)_{air}$ 에 대한 NaCl 수용액 중에서 $(da/dN)_{corr}$ 의 비로 계산한 것이다. 즉, $S = (da/dN)_{corr} / (da/dN)_{air}$ 이다.

먼저 ΔK 의 대소에 따른 S의 관계를 살펴보면, 나재시험편과 도금시험편 모두 ΔK 값이 작은 영역일수록 부식감응성이 크며, 도금시험편의 부식감응성은 나재시험편의 1/3 정도이다. 그리고 ΔK 값이 큰 영역일수록 도금시험편 보다 나재시험편의 부식 감응성의 감소가 크다. 부식 감응성이 ΔK 값이 작은 영역일수록 크게 나타나는 이유는 균열 초기 단계에서는 반복

응력에 비해 부식의 영향이 더 민감하기 때문이다. 또한, ΔK 값이 큰 영역은 부식 피로 파괴 단계에서 부식보다 반복 응력의 영향이 더 커지기 때문이다.

그리고 코팅의 유무에 따른 S의 정도는 도금시험편 보다 부식감응성이 훨씬 작게 나타났다. 이는 아연의 양극 반응과 모재의 철의 음극 반응으로 인한 방식 작용에 의하여 부식 현상이 억제되는 것과, 앞에서 서술한 바와 같이 아연의 부식 생성물이 균열 폐구현상을 유지하였기 때문이다.

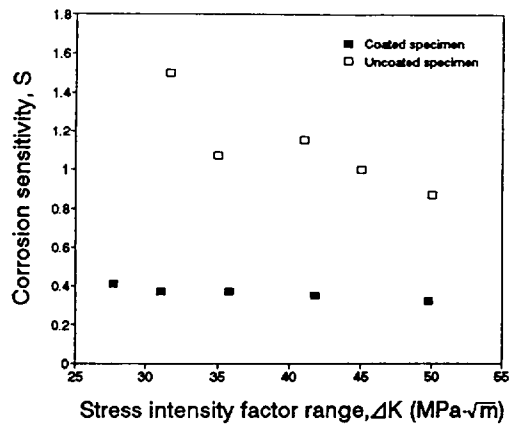


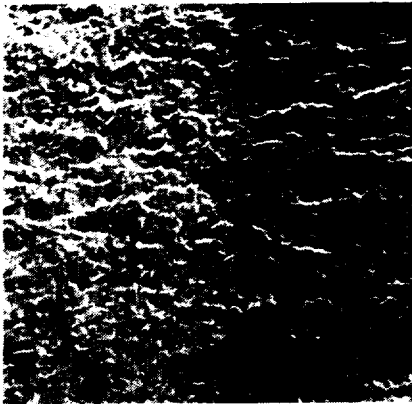
Fig. 10 Relationship between corrosion sensitivity and intensity factor range

3.4. 파단면 관찰

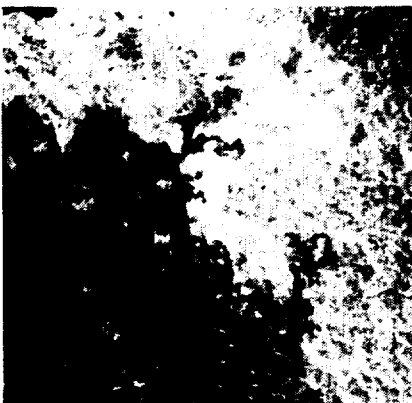
공기중과 3% NaCl 수용액 중의 부식 피로 시험후 파단면에 대하여 전자현미경에 의하여 관찰한 결과는 Fig. 11에 나타내었다.

Fig. 11의 (a)는 공기중, (b)는 3% NaCl 수용액 중의 나재시험편, (c)는 3% NaCl 수용액 중의 도금 시험편의 파단면을 나타낸다.

공기중의 파단면은 입내 연성파면을 나타내고 있고, 3% NaCl 중의 나재시험편은 철의 부식 생성물이 파면에 잔존되어 있는 상태로 보이고 있다. 한편 3% NaCl 수용액 중의 도금시험편은 아연의 부식 생성물이 파단면에 나타난 상태로 보인다. 이는 부식용액 중의 나재시험편은 부식에 의해 공기중의 시험편 보다 균열 성장 속도가 가속됨을 나타내고 있다. 동일한 부식 환경 중에서의 도금시험편은 나재시험편과



(a) in air (galvanized specimen)



(b) 3% NaCl (ungalvanized specimen)



(c) 3% NaCl (galvanized specimen)

Fig. 11 Fractography ($\times 40$)

전혀 다른 양상 즉, 아연의 부식 생성물에 의한 균열을 나타내고 있다. 따라서 앞에서 서술한 바와 같이 아연의 전기 방식 작용과 아연의 부식 생성물에 의해 도금시험편의 부식 피로 균열 성장 속도가 저하되는 현상을 나타내고 있다.

IV. 결 론

각종 수환경하에서 아연도금 강재 SGH41의 부식 및 부식피로 특성을 파악하기 위하여 SGH41의 부식감량을 조사하고 유압피로시험기를 제작하여 부식 피로 균열 성장 특성에 대해 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 수환경 중의 아연도금 강재의 부식은 아연의 강에 대한 희생양극으로 작용함으로써 강의 부식은 방지된다. 청수 중에서는 수온이 높아지면 아연의 부식이 심하여 무게 감소가 커지며 해수에서는 Ca, Mg의 석출물이 부착되어 무게가 증가하였다.

2. 3% NaCl 수용액 중에서의 SGH41의 부식 피로 균열 성장 속도는 아연의 전기 화학적 부식방지 작용과 부식 생성물에 의한 균열 폐구현상으로 인하여 부식에 의해 가속된 나재시험편 보다 저하한다.

3. 응력확대계수 범위 ΔK 값이 작은 영역에서는 도금시험편의 부식 감응성은 나재시험편의 1/3 정도이며, ΔK 값이 전 영역에 걸쳐서 도금시험편의 부식 감응성은 거의 변하지 않으나 나재시험편의 부식감응성은 점차 저하한다.

V. 참고문헌

- 1) Q & A. 1992. 海岸地帶의 鋼構造物의 防蝕法. Zairyo-to-Kankyo, Vol. 41. pp 199-200.
- 2) 김귀식, 현창해, 현경수, 오맹종, 1995. 유압피로시험기제작, 제주대학교 산업기술연구소, Vol. 6, pp. 34-40.
- 3) Yagane, 1988. 破壊力學, 培風館, pp. 31-36

- 4) Rajpathank S.S. and H.H. Hartt. 1987. Formation of calcareous deposits within simulated fatigue crack in seawater of Corrosion-NACE, Vol. 43, No. 6, pp. 339-347
- 5) 遠藤吉郎, 駒井謙治郎, 松田喜彦, 1982. 鋼の腐食波
勞き裂進展に對する 腐食生成物の力學的効果, 日
本機械學會論文集(A), Vol. 46, No. 4 12, pp.
1337-1343.
- 6) 駒井謙治郎, 遠藤吉郎, 1984. 腐食波勞き裂進展
における腐食生成物のくさび効果に關する研究, 日
本機械學會論文集(A), Vol. 50, No. 456, pp.
1453-1460
- 7) Gerberich, W.W., Van stone, R.H., Gunderson,
A.W., 1982. Fatigue Properties fracture mechanics
for selection of metallic structural materials,
ASTM, Metals park, Ohio, 65-67.