

선형탄성파괴역학을 이용한 5Ni-Cr-Mo-V 계 고인성 고장력강의 응력부식현상연구

김동규* · 김규영* · 권혁상** · 이성근**** · 심인옥***** · 김영우*****

*포항공과대학교 재료금속공학과, **한국과학기술원 재료공학과

동아대학교 금속공학과, *국방과학연구소

A Study on Stress Corrosion Phenomena of High Strength and High Toughness 5Ni-Cr-Mo-V Steel for Deep Sea Structural Materials by Linear Elastic Fracture Mechanics

Dong Kyou Kim*, Kyoo Young Kim*, Hyuk Sang Kwon**,

Sung Keun Lee***, In Ok Sim****, Young Woo Kim*****

*Department of Material Science & Engineering, Pohang University of Science & Technology

**Department of Material Science & Engineering, Korea Advanced Institute of Science & Technology

***Department of Metallurgical Engineering, Dong A University

****Agency for Defense Development

The stress corrosion phenomena of high strength and high toughness 5Ni-Cr-Mo-V steel (DS-130 steel) were investigated for the base metal and weld metal. The weldment specimens were prepared by GMAW (Gas Metal Arc Welding) technique. The specimens with two different precrack directions were prepared from the weldments; One was parallel with the welding direction and the other was perpendicular to it. DS-130 base metal showed a good resistance to SCC even though pitting or local corrosion occurred on the metal surface. However, at Zn-coupled potential where hydrogen evolution reaction was dominant, both the base metal and GMAW weld metal became susceptible to SCC showing a low K_{ISCC} value of 78 ksi \sqrt{in} . This value is equivalent to or better than K_{ISCC} of HY-130 steel which is the same grade steel as DS-130 steel. Fractographic analyses on the fractured surfaces at crack tip revealed mainly IG (Intergranular) and QC (Quasi-Cleavage) fracture modes for base metal and IG fracture mode for weld metal. Fracture surface in the vicinity of fusion line clearly demonstrated difference in fracture mode between weld metal and HAZ (Heat Affected Zone). It can be concluded that DS-130 steel weldment is susceptible to SCC in the order of HAZ, weld metal, and base metal. Fractured surface developed by MVC (Micro Void Coalescence) in weld metal revealed local inclusions. These inclusions were identified as the initiation site of the microvoid. Therefore, the SCC property of GMAW weldment of DS-130 steel can be improved by adopting a proper welding process with better shielding efficiency.

1. 서 론

심해 구조물의 건조에 사용되는 구조물용 재료는 높은 강도와 충분한 인성이 확보되어야 하며 부식과 용력의 복합적인 작용으로 갑작스런 파괴 (catastrophic fracture)를 유발하는 용력부식균열 (SCC : Stress Corrosion Cracking)에 충분한 저항성을 가져야한다. 그리고 해양구조물에 도입되는 방식 방법인 음극방식에서는 과방식시 재료의 표면에서 수소의 발생을 유발시켜 수소취성에 의한 재료의 파괴가 유발될 수 있기 때문에¹⁾ 구조물의 사용여부와 수명을 도출해내기 위해서는 강종설계단계에서 적정 음극전위의 설정과 이의 확인단계가 필요하다. 따라서 음극방식전위 조건에서의 용력부식 현상을 규명함으로 고장력강의 합금설계 및 용접공정의 개발 방향을 제시할 수 있다.

해수내에서 고장력강에 발생되는 용력부식 균열은 과방식시 주로 수소취성에 의해 일어나게 된다. 수소취성을 설명하는 여러 기구들 중 고장력강에 주로 적용되는 것은 결합분해 모델 (decohesion model)이며, 이 경우 재료 내부에 존재하는 결합은 균열 생성을 촉진하게 되므로 미세조직의 변화가 수소취성에 큰 영향을 미친다고 한다.²⁾

한편, 고장력강은 용접공정을 거치면서 해소되지 않은 잔류용력이나 다층용접시 반복가열로 인한 미세조직의 변화로 용력부식에 취약한 용접조직이 형성된다.³⁾ 용접공정이 용력부식에 영향을 미치는 요소는 용접 재료의 청정도와, 용접속도와 입열량에 따른 미세조직적 변화 등이 중요하다.^{4, 5, 6)} 특히 용융선 부근에 좁게 형성된 열영향부는 빠른 속도의 반복가열로 인해 매우 복잡한 미세조직을 가지며 경하고 취약한 조직이 형성되어 용력부식에 민감해진다.^{6, 7, 8)} 따라서 모재부가 용력부식에 우수한 저항성을 보이는 재료라 하더라도 용접부에서 용력부식이 일어날 가능성이 항상 존재한다.

본 연구에서는 심해구조용 강재로 개발된 5Ni-Cr-Mo-V 계 고인성 고장력강의 수소취화현상을 관찰하기 위하여 인공해수중에서 과방식 전위를 인가하여 용력부식성을 시험하였다. 재료의 용력부식성을 시험하는 방법은 여러가지가 있으나 선형탄성파괴역학 (LEFM; Linear Elastic Fracture Mechanics)을 도입하여 용력부식 임계용력확대계수 (K_{ISCC})를 측정하는 방법을 채택하였다. K_{ISCC} 의 측정은 장비의 소형화와 소량의 시편수를 요구하는 장점을 가진 수정된 WOL (Modified Wedge Opening Loading) 시편을 사용하는 일정변위시험법 (CDT; Constant Displacement Test)을 이용하였다. 해양구조물의 방식방법으로는 음극방식이 널리 이용되므로 시편에 부식전위 (corrosion potential)와 아연부착을 이용한 수소발생전위의 두 가지 전위조건을 시편에 가하여 용력부식성에 미치는 전위의 영향을 관찰하였다. 용접부의 용력부식현상을 관찰하기 위하여 GMAW 용접을 통해 시편을 제작하였고 용접부 각 부위의 용력부식성을 비교하기 위하여 용력부식 균열은 용접방향과 평행한 시편과 수직인 시편의 두 가지를 준비하여 실험하였다. 용력부식 실험 후 표면을 스테레오스코프 및 SEM으로 관찰하여 균열 생성 및 전파의 기구를 규명하였다.

2. 실험 방법

2.1 재료

본 연구에 사용된 재료는 최근에 심해구조용으로 개발된 5Ni-Cr-Mo-V계 고인성 고장력강으로 생산명이 DS-130강이다.⁹⁾ DS-130강 모재부와 용접재료의 조성, 그리고 모재부 및 용접부의 기계적 특성을 Table 1 및 Table 2에 나타내었다. 이 강은 Ni, Cr, Mo, C 및 V 등의 합금원소를 주성분으로 하여 강도와 인성을 향상시켰다. 또한 최종압연온도는 1000°C였고 930°C에서 90분간 오스테나이티징한 후 수냉하였으며, 595°C

에서 1시간 텁퍼링과정을 거쳐 열처리되었다. 모재부는 0.12%의 낮은 탄소량과 높은 Ni, Mo, Cr 함량을 가지는 저탄소 합금강이다. 모재부와 용접부의 기계적 성질은 항복강도, 인장강도 모두 유사하며 각각 130 ksi와 140ksi이상의 높은 강도를 가지고 있다. 재료의 용접은 GMAW 용접방법으로서 최근에 개발되어 Ar, He, CO₂, 그리고 O₂를 적정 비율로 혼합한 기체로 용접부위를 차폐하며 고전류에서도 아크가 안정된 TIME (Transferred Ionized Molten Energy) 용접법으로 수행되었다.¹⁰⁾ 용접공정의 구체적인 조건을 Table 3에 나타내었다.

2.2 미세조직관찰 및 경도측정

DS-130 강의 각 부위별 미세조직을 광학현미경으로 관찰하였다. 관찰 방법은 시편을 0.05μm까지 연마한 후 200배의 배율로 관찰하였다. 사용된 부식액 (etchant)은 10% 나이탈 (Nital) 용액이었다. 모재부의 경우 LT, ST, SL의 세 면에 대하여 각각 관찰하였다. 열영향부의 경우 용융선에서 모재쪽으로의 거리에 따라 조직의 변화를 관찰하였고, 경도의 변화 역시 같은 경로로 측정하였다. 경도는 미세경도 측정기 (Vicker's Microhardness Tester)를 사용하여 500 g 하중조건에서 0.2 mm 간격으로 측정했으며 하중시간은 10초로 하였다.

Table 1. Chemical composition of DS-130 steel(%)

Metal	C	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	V	Cu	Ti	Al
DS-130	0.12	0.75	0.28	0.01	0.015	0.55	5.00	0.48	0.08	-	-	-
	max				max							
Deposited Metal	0.07	1.91	0.36	0.01	0.001	0.924	2.29	0.64	0.01	0.043	0.010	0.001
LTEC-140												

Table 3. Welding conditions of DS-130 steel weldments

Process	Electrode	Voltage V	Current A	Wire Feed Rate(mppm)	Travel speed (cm/min)	Interpass Temp.(°C)
GMAW	LTEC-140	34	300	15	18.9	150

Table 2. Mechanical properties of DS-130 steel

Material	(38.1 mm Thickness)		
	Y.S. (ksi)	T.S. (ksi)	E.L. (%)
Base Metal	134	145	22.2
Deposited Metal (LTEC-140)	137	145	20.7

2.3 전기화학실험

음극방식에 의한 수소취성 현상 관찰에 앞서 DS-130강 시편에 인가해야할 전위의 범주를 설정하기 위하여 부식전위 (corrosion potential) 측정 및 동전위분극 (potentiodynamic polarization) 시험을 하였다. 부식전위 측정은 DS-130강, 아연 및 DS-130강과 아연을 전기적으로 연결시킨 시편을 사용하였다. 또한 DS-130강의 일반적 전기화학적 거동 (electrochemical kinetics) 및 산소, 수소 환원반응을 관찰하기 위하여 전극분극 시험을 하였다. 모든 전위는 SCE (Saturated Calomel Electrode)를 기준으로 측정하였다. 본 실험에서 사용한 부식용액은 ASTM D1141에 규정된 인공해수 (synthetic seawater)였으며 성분 및 농도를 Table 4에 나타내었다. 실험장비는 EG&G PAR 273 Model의 potentiostat를 사용하였다.

2.4 용력부식실험

본 실험에서 채택한 일정변위시험에 사용되는 수정된 WOL(Wedge Opening Loading)시편의 일반적인 치수를 Table 5에 나타내었다. 두께가 1.5 inch인 후판을 적절한 크기로 가스 절단(gas cutting)한 다음, 노치(notch)와 하중 방향이 압연 방향에 수직인 LT 방향의 시편을 채취하여, 다음과 같은 치수의 WOL시편을 만들었다. 용접부 시편은 Fig. 1에 나타낸 것과 같이 두 가지 방법으로 채취하였다. 즉, 1.5 inch 두께의 GMAW후판용접부에서 한 종류의 시편은 균열이 용접방향과 평행하게 진행하도록 제작하였으며, 다른 한 종류는 균열진행방향과 용접방향이 직각을 이루도록 시편을 제작하여 용력부식균열이 모재부와 용접부 그리고 열영향부를 모두 통과할 수 있도록 하였다.

제작된 시편에 피로하중을 가하여 예비균열을

Table 4. Chemical composition of synthetic seawater

Element	Concentration(g/L)
NaCl	24.53
MgCl ₂ ·6H ₂ O	5.2
Na ₂ SO ₄	4.09
CaCl ₂	1.16
KCl	0.695
NaHCO ₃	0.201
KBr	0.101
H ₃ BO ₃	0.027
SrCl ₂ ·6H ₂ O	0.025
NaF	0.003

(ASTM D 1141)

Table 5. Size of modified WOL specimen used in this study(mm)

Specimen	Length	Thickness	Height	Crack Length	Depth
Weld					
Metal &	81.53	25.4	63.0	35.0	64.7
Base Metal					

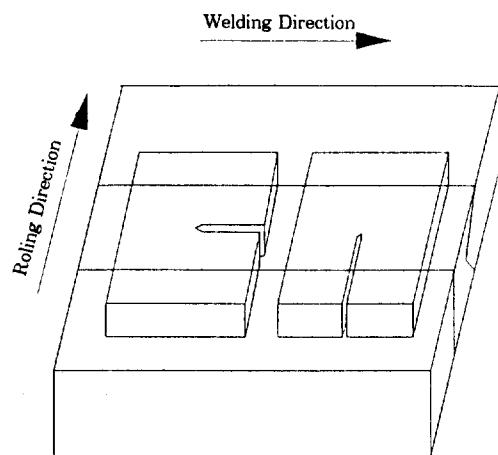


Fig. 1 Modified WOL Specimen taken from Weld Metal, HAZ and Base Metal

내었다. 피로하중 조건은 $R=0.1$, 주파수는 10 Hz로 하였고, 최대하중은 2.0 ton에서 1.9 ton, 1.7 ton의 세 단계로 하였다. 이 때 각 단계의 K_I _{max}는 DS-130 강의 K_{Ic} 의 20-30% 정도로 유사하여 ASTM E-399 시험규격을 만족시켰다. 예비피로균열에 사용된 인장시험기는 In-stron Model 8500을 사용하였다.

수정된 WOL 시편을 사용한 일정변위시험에서 하중은 하중볼트/loading bolt와 팁(tip)을 사용하여 시편에 변위(displacement)를 유지하여 얻어진다. 그러므로 초기하중을 설정하여 이에 해당하는 변위를 유지시킨 후 시편을 시험용액에 침지시켜두면, 시간에 따라 K_I 값이 점점 감소하여 균열이 정지(arrest)되는 K_{ISCC} 에 도달하게 된다. K_{ISCC} 값은 용력과 균열 길이의 함수이며 균열이 정지될 때의 균열 길이 (a_{Arrest})와 하중 (P_{Arrest})을 구하면 아래와 같은 계산식에 의해 얻어질 수 있다.¹¹⁾

$$K_I = \frac{P}{B\sqrt{a}} [30.96(a/w) - 195.8(a/w)^2 + 730.6]$$

$$(a/w)^3 - 1186.9(a/w)^4 + 754.6 (a/w)^5] \dots\dots (1)$$

P = Load

a = Crack Length

w = Specimen Depth

B = Specimen Thickness

수정된 WOL 시편에 하중볼트를 사용하여 일정변위를 가하기 전에 먼저 인장시험기를 사용하여 하중을 가하고 이 때 COD(Crack Opening Displacement)를 측정하여 하중 대 COD의 관계를 나타내는 보정곡선(calibration curve)을 구하였다. 각 시편에 대한 보정곡선을 통해 인가할 초기하중에 해당하는 초기 COD를 구하였다. 그 후 하중볼트와 토크 렌치(torque wrench)를 사용하여 시편에 하중을 가하고 마이크로미터(micrometer)를 이용하여 시편에 초기 K_{Ic} 가 가해지도록 조절하였다. 24시간이 경과한 후 시편에 유지된 COD가 변하지 않았음을 확인하고 공기주입조건의 인공해수 내에 침지하였다. 1000시간이 경과한 후 시편을 수조에서 꺼내 loading bolt를 풀고 이때 감소된 COD를 측정하였다. 이 최종 COD양에 해당하는 하중(P_{Arrest})을 Instron 8500을 이용하여 측정하였고, 시편을 파괴시킨 후 파면 관찰을 통하여 최종균열의 길이를 측정하였다. 이렇게 측정된 최종하중과 균열길이를 식(1)에 대입하여 시편에 걸려있는 용력부식 임계용력확대계수 K_{ISCC} 를 계산하였다.

이상의 과정을 거쳐서 모재부와 GMAW 용접부에 대하여, 부식전위 그리고 아연부착전위 조건에서 용력부식실험을 행하였다. 초기하중 조건을 각 전위 별로 달리하여 실험하였다. 혼합전위효과(mixed potential effect)를 제거하기 위하여 마레이징강(Maraging Steel)으로 제작된 하중 볼트/loading bolt 및 팀(tip)이 인공해수에 침수되지 않도록 시편의 균열첨단만 해수중에 침지하였다. 음극전위(cathodic potential)를 가하기 위해 시편에 Zn을 부착하였고, 부착방법은 균열전파에 따른 시편의 용력변화에 영향을 주지 않도록 동선을 사용한 납땜으로 연결하였

다. 사용한 아연은 관상형태(평균체적: 30mm × 40mm × 5mm)로서 표면적은 약 6cm² 정도였다. 또한 용액 내 적정 용존산소를 유지하기 위하여 별도로 용기를 설치하여 공기를 주입시키고 용액을 모터로 순환시켰다.

2.5 용력부식파면관찰

인공해수중 1000 시간이 경과하여 균열이 발생한 시편을 인장시험기로 파괴하여 초음파세척기로 세척한 후 스테레オス코프와 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 파면을 거시적 및 미시적으로 관찰하였다. 거시적 관찰을 통하여는 육안으로 식별가능한 파괴경향을 확인하였고 SEM 관찰에서는 하중이 높은 파괴영역과 균열이 진행된 균열경로부 그리고 낮은 하중조건 즉 균열첨단부의 파괴경향을 미시적으로 관찰하였다.

3. 실험 결과

3.1 전기화학실험결과

DS-130 강 모재부 및 용접부에 대하여 산소

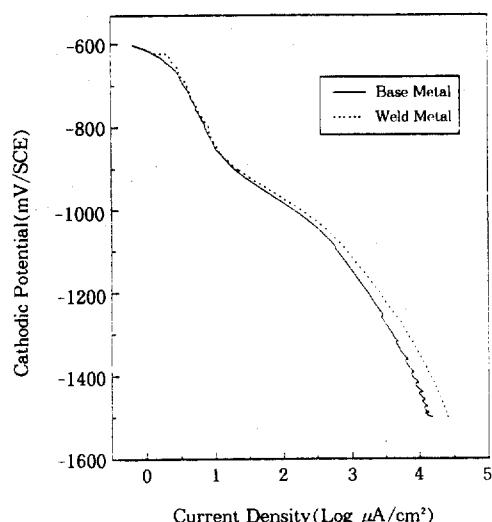


Fig. 2 Cathodic Polarization Behaviors of Base and Weld Metal in Synthetic Seawater

가 취입되는 인공해수에서의 기본적인 전기화학적 특성을 이해하기 위하여 음극분극 시험을 하였다. Fig. 2에 나타내었듯이 모재부 및 용접부 공히 용존산소의 환원반응과 수소 발생반응을 뚜렷이 구별짓는 천이전위 (transition potential) 가 잘 나타나 있으며, 이 점은 두 경우 모두 대략 -900 mV 근처이다. 이 천이전위 이하에서는 수소의 발생이 관찰되었다. 본 실험에서 사용하고자 하는 DS-130강과 아연의 갈바닉 연결체의 부식전위가 위에서 언급한 동일 부식조건에서 -966 mV를 보였으므로, 이는 천이전위인 -900 mV보다 낮기 때문에 과방식에 의한 수소취성이 DS-130강 용력부식의 K_{ISCC} 값에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 아연과 연결할 때 적정 전위를 용이하게 유지할 수 있음이 확인되었다. 이상의 결과를 Table 6에 나타내었다.

3.2 용접부 미세조직 관찰 및 경도측정 결과

Fig. 3에 DS-130 강의 압연 방향에 따른 미

Table 6. Open Circuit Potential(OCP) and "Transition Potential" of DS-130 base metal and weld metal(mV)

	Base Metal	Weld Metal
OCP	-599	-622
Transition Potential	-900	-900

세조직 사진을 보였다. 압연 방향에 따른 조직의 차이는 크게 없었으며 QT강의 전형적인 경향을 관찰할 수 있다. 전체적으로 텁퍼드 마르텐사이트가 대부분을 차지하고 있다. Fig. 4에 GMAW 용접부의 거시적 관찰 결과와 각 부위별 미세조직을 나타내었다. 용융선 부근의 HAZ에서 높은 이차열영향으로 조대한 조직이 형성되어있는 것을 볼 수 있다. 그리고 모재로 갈수록 점차로 낮은 온도의 열영향을 받기 때문에 조직이 미세하여지며 부분변태영역(partially transformed zone)에 이르러서는 검은 색상의 펄파이트 조직이 부분적으로 관찰되었다. 미세경도 측정 결과를 Fig. 5에 보였다. 용융선에서 약 2 mm 정도까지의 영역에서 약 330 Hv 정도의 높은 경도를 가지는 것을 볼 수 있다. 이 영역은 Fig. 4에서 용융선 부근의 입계조대화된 GGZ (Grain Growth Zone; 미세조직사진 3,200X)에 해당한다. Easterling⁶⁾에 의하면 용융선에서 조대화된 GGZ는 탄소당량(carbon equivalent)이 높을 경우 경한 저온변태조직인 마르텐사이트의 미세조직을 가진다. 따라서 이 영역에서 마르텐사이트 등의 경한 저온변태조직이 형성되었음을 알 수 있다. 그러나 본 시편의 경우 모재부의 조직이 텁퍼드 마르텐사이트였으므로 모재부에 가까운 HAZ는 열영향에 의하여 경도가 낮아졌다가

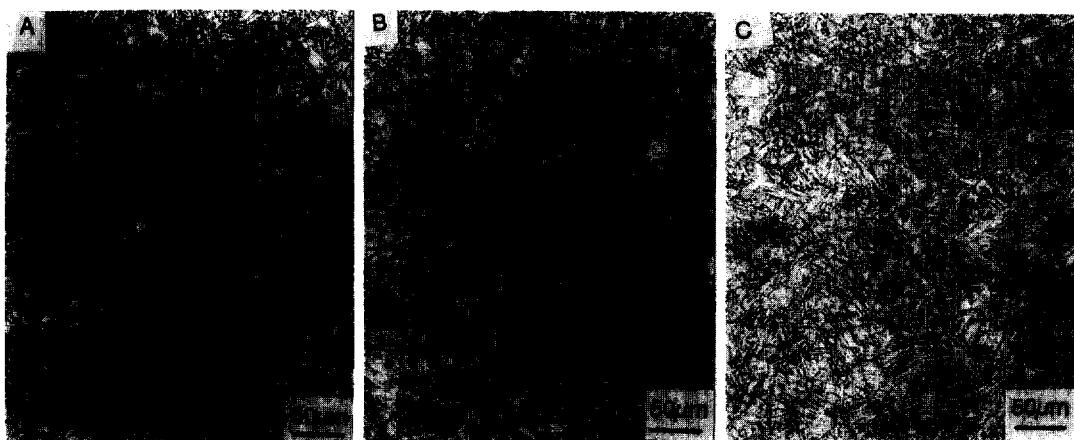


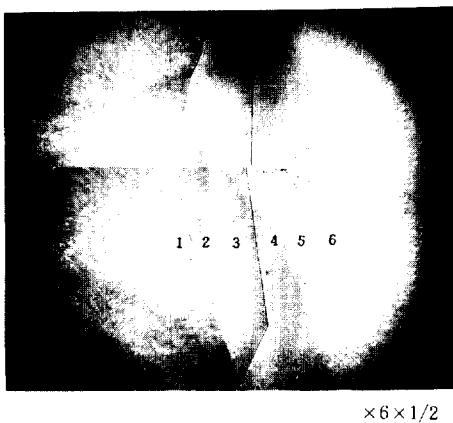
Fig. 3 Optical Microstructure of DS-130 Steel Base Metal (A) LT Plane (B) ST Plane (C) SL Plane

용융선으로부터 약 2.2~4.3 mm정도 떨어진 지점부터 다시 높아지는 경향을 보이고 있다. 용접 열영향부 범위 내에서는 용융선에서 모재부로 다가갈수록 마르텐사이트, 입도 미세화된 오스테나이트, 그리고 페라이트 함유율이 높아지는 조직의 순서로 경도는 낮아져서 Fig. 5에서와

같이 용융선으로부터 2mm 정도 떨어진 지점부터는 상대적으로 낮은 경도치를 보이고 있다.

3.3 응력부식 임계응력확대계수 측정

수정된 WOL 시편을 이용한 DS-130강의 응력부식실험에서 구한 임계응력확대계수 K_{ISCC} 값을



$\times 6 \times 1/2$

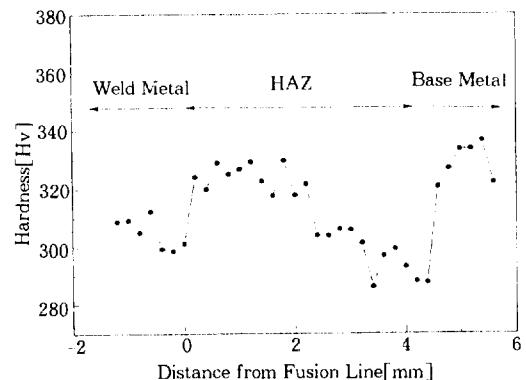


Fig. 5 Transverse Microhardness Profile across the HAZ Area of GMAW-Welded DS-130 Steel.

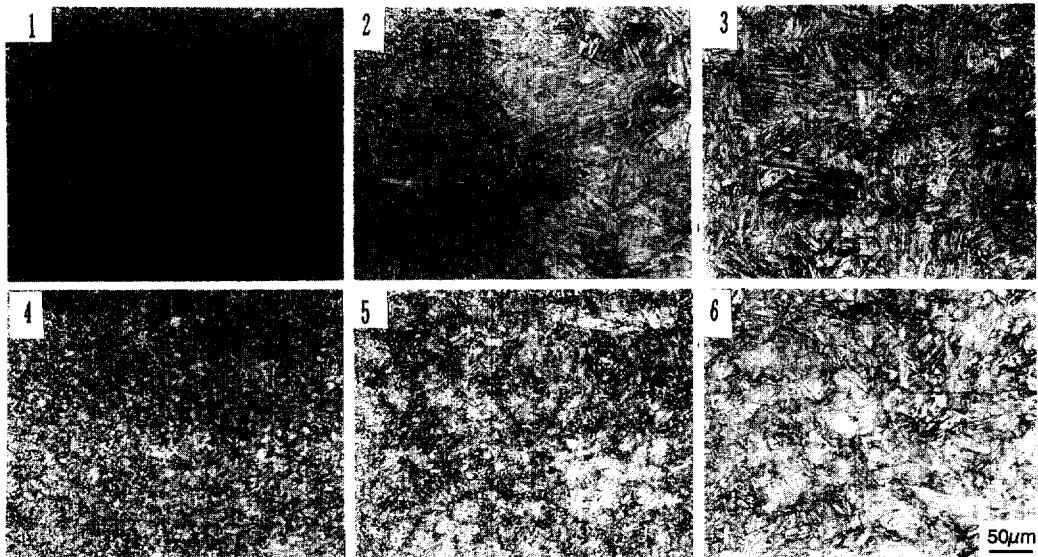


Fig. 4 Macroscopic and Microscopic Observation of GMAW-Welded DS-130 Steel Showing Various Regions in the HAZ Area (1 : Weld Metal 2 : Fusion Line 3 : Coarse Grained Zone 4 : Refined Grained Zone 5 : Partially Transformed Zone 6 : Tempered Base metal)

Table 7에 정리하였다. 용접방향과 수직으로 균열이 진행된 시편을 사용한 용력부식실험의 결과는 Table 8에 따로 정리하였다. 표에서 최종 K_{Ic} 값은 시편 침지 후 1000시간 경과 후의 값을 의미한다. 최종 K_I 값 옆에 있는 '*' 표시는 균열이 지나치게 발생하여 a/W 의 비가 K_I 를 계산하는 식의 적용 범위를 초과한 경우를 의미한다. 균열 전파 여부는 'O'와 'X'로 표시하였다. 그리고 용력부식균열이 전파되었을 경우의 파괴모드를 각 시편 별로 정리하여 비교하였다. 이것은 다음 절에서 설명하였다.

또한 본 실험에서 얻은 K_{ISCC} 값을 유사 강종인 DS-100, HY-100 및 HY-130 강과 비교한 결과를 Table 9에 나타내었다.^{5, 13)} 여기서 HY-100강 및 HY-130강의 결과는 음극전위 -1000 mV에서 CLT (Constant Loading Test)방법으로 실험한 데이터이며 DS-100강은 본 실험과 동일한 수정된 WOL 방법을 사용한 결과이다. DS계 강종과 HY계 강종의 용력부식성에 관한 상대적

고찰은 제 4장에서 상세히 비교 설명하였다.

먼저 부식전위 조건에서 시험된 시편을 검토하면 DS-130강 모재부나 용접부 공히 해수중 침지 시간이 1000시간을 초과한 시편 모두에서 균열이 발생하지 않았다. 따라서 부식전위 조건의 모재부는 109.1 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 이상의 K_{ISCC} 가 예상된다. 용접부 시편 역시 부식전위 조건에서는 균열이 발생하지 않았고, K_{ISCC} 는 117 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 이상의 높은 값으로 예상된다. 수소발생전위 조건인 -985 mV에서는 모재부의 경우 초기하중이 높아짐에 따라 균열이 발생하여 120 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 의 초기하중조건에서 78.1 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 의 낮은 K_{ISCC} 가 측정되었다. 용접부는 아연을 부착한 -1000 mV에서 W7과 RW1의 두 시편에서 균열이 발생하였는데 이 때 균열 길이가 식 (1)이 적용되는 범위였다. 그런데 균열이 진행되지 않은 두 시편 중에서 최종 용력확대계수가 측정된 W4에서의 K_I 값이 78.0 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 였으므로 78.0 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 이상의 용력부식 임계용력확대계수를 가진다고

Table 7. SCC test results of DS-130 steel using modified WOL specimens

	Applied Potential	No.	Initial			Final			SCC Fracture Mode at Crack Tip
			P [kgf]	a [mm]	K_I [ksi $\sqrt{\text{in}}$]	P [kgf]	a [mm]	K_I [ksi $\sqrt{\text{in}}$]	
Base Metal	OCP	M2	6980	35.5	112.8	X	-	35.5	-
		M7	7600	35.0	120.0	X	-	35.0	-
		RM2	7900	33.7	120.0	X	-	33.7	-
		RM6	8511	32.8	124.9	X	7440	32.8	109.1
Weld Metal	Zn-Coupled (-985mV)	M4	7000	34.5	108.1	X	-	34.5	-
		M5	7600	35.0	120.0	O	4560	36.3	78.1 - QC+IG
		M6	8120	35.3	130.0	O	1970	50.3	94.1 * - + 2nd Crack
	OCP	W1	9097	33.1	135.3	X	7863	33.1	117.0
	Zn-Coupled (-100mV)	W4	8962	28.1	110.0	X	6357	28.1	78.0
		W8	9583	30.8	130.0	X	-	30.8	-
		W7	9438	36.4	162.9	O	398	57.4	39.5 * - IG
		RW1	8189	38.0	149.9	O	144	61.7	20.1 * - + 2nd Crack

P: Applied Load

* : Not Valid Value

a: Crack Length

due to a/W Limit

K_I : Stress Intensity Factor

$$K_I = \frac{P}{B\sqrt{a}} [30.96(a/W) - 195.8(a/W)^2 + 730.6(a/W)^3 - 1186.9(a/W)^4 + 754.6(a/W)^5]$$

W: Specimen Depth B: Specimen Thickness

Table 8. Result of experiments using specimens with the crack propagated vertical to welding direction

Pre-Crack		Initial				Final				SCC	
Tip Location	No.	P [kgf]	a [mm]	K _I [ksi √ in]	Crack	P [kgf]	a [mm]	K _I [ksi √ in]	Crack	Fusion Line	
HAZ	V5	6014	26.7	128.4	0	624	42.9	60.3 *	Tip	MVC in Weld.,	
Weld	V8	6379	26.7	136.1	0	1702	39.1	104.2 *	Unclear	QC in HAZ	
Metal	VL1	6495	43.6	170.8	0	-	60.5	-	-	-	
Base	V1	6069	27.2	133.1	X	-	-	-	-	-	
Metal	V2	7270	25.9	148.9	X	-	-	-	-	-	

P: Applied Load

* : Not Valid Value

a: Crack Length

due to a/W Limit

K_I: Stress Intensity Factor

$$K_I = \frac{P}{B\sqrt{a}} [30.96(a/W) - 195.8(a/W)^2 + 730.6(a/W)^3 - 1186.9(a/W)^4 + 754.6(a/W)^5]$$

W: Specimen Depth B: Specimen Thickness

Table 9. Comparison of SCC Test Results of Base Metal and GMAW Weld Zones for DS-100, HY-100, DS-130 and HY-130 Steel at Various Electrode Potentials.[5, 13]

Specimen Region	Testing Time [hours]	Applied Potential	K _{ISCC} [ksi √ in]			
			DS-100	HY-100	DS-130	HY-130
Base Metal	1000	O C P -1000 mV	>125.0 >110.0 (-1100 mV)	- 120.0 (-1100 mV)	>109.1 78.1 (-985 mV)	- 82.0
		O C P -1000 mV	>129.6 >117.0 (-1100 mV)	- 110.0 (-1100 mV)	>117.0 78.0 ~63.0	- 50.0
HAZ	1000	O C P -1100 mV	>136.0 >137.0	- -	- -	- -

보아야 한다. 따라서 DS-130강 용접부의 용력부식성은 K_{ISCC}측정 결과 모재부와 유사한 성질을 가지는 것으로 관찰되었다. 표 8에 용력부식균열이 용접 시편의 각 부위를 통과하도록 수행한 실험결과를 나타내었다. 여기서는 모든 시편이 야연부착전위의 수소발생조건에서 실험되었다. 균열은 V5, V6, 그리고 VL1의 세 시편에서 발생하였으나 VL1 시편에서는 K_{ISCC}를 측정하지 못하였으며 V5와 V6는 모두 균열길이가 a/W 한계를 초과하였다. 따라서 균열이 발생한 시편의 용력부식파면을 관찰하여 각 부위별 용력부식성을 평가하였다.

3.4 용력부식 파면 관찰

용력부식실험이 끝난 후 -985 mV의 수소발생전위 조건에서 균열이 발생한 시편을 파괴시켜 파면을 관찰하였다. Fig. 6에 파면을 SEM으로 관찰한 결과를 보였다. Fig. 6 A에서 200배 확대 사진을 통해 균열첨단 근처에서는 벽개면 (cleavage)의 흔적을 보이는 수소취성파면이 관찰되었다. 이를 다시 2000배 확대 사진(그림 6B)으로 관찰하면 준벽개(quasi-cleavage) 경향을 더욱 뚜렷이 관찰할 수 있다. Fig. 6B와 6D의 2000배 확대사진

을 비교해보면 더 높은 하중조건인 Fig. 6D에서 발생한 균열파면이 더욱 뚜렷한 벽개면을 나타냄을 알 수 있다. 그러나 Fig. 6A와 6C의 200배 사진을 서로 비교해보면 높은 하중조건의 균열파면이 균열첨단에서보다 더 두드러진 입계균열을 보이고 있다. 이상의 응력부식파면의 관찰을 통하여 DS-130강 모재부에서 QC나 IG(Inter-Granular)등의 수소취성파괴에 의하여 응력부식균열이 발생했음을 알 수 있는데, 이것은 Fig. 6 E와 6 F에서와

같이 공기중에서 기계적 파괴를 일으킨 후의 파면이 전적으로 MVC (Microvoid Coalescence)에 의한 연성파괴를 보이는 것과 비교할 때 응력부식에 의하여 재료가 파괴되었음을 말해주고 있다.

Fig. 7A에 응력부식이 발생한 용접부 중 균열전파초기에서의 파괴경향을 나타내었다. 다수의 디플과 이들의 합체로 인한 MVC 경향을 뚜렷이 확인할 수 있다. 균열경로부의 관찰 사진을 Fig. 7B, 7C에 보였다. 시편 중앙

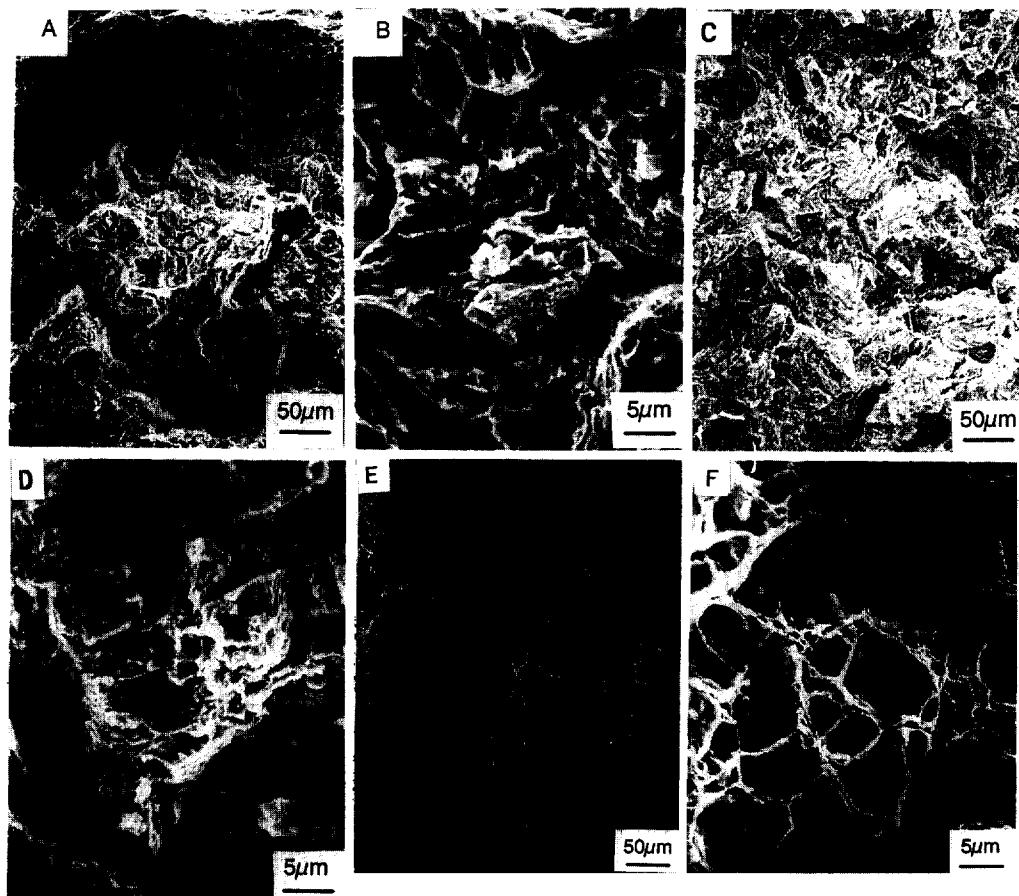


Fig. 6 SEM Fractography Observed from Base Metal Tested at Cathodic Potential of -985 mV A, B : Fractography around Crack Tip C, D : Fractography at Crack Path E, F : Fractography of a specimen fractured in air

부 사진인 Fig. 7B의 경우 역시 다수의 덤풀이 존재하여 연성파괴의 경향을 보이지만 입계를 가로지르는 벽개면과 다수의 이차균열이 존재한다. 균열이 진전되어 초기의 높은 용력확대계수 K 가 낮아짐에 따라 파괴경향도 연성파괴로 흔합되기 시작한 것을 알 수 있다. 같은 균열경로 부위지만 시편의 가장자리로 옮겨오면 파괴경향이 Fig. 7C에서와 같이 뚜렷한 IG파괴형상을 나타낸다. IG파괴로 말미암아 드러난 입계형상을 볼 때 용접최종패스로 다가갈수록 주상조직(columnar structure)이 현저하다는 사실도 관찰할 수 있다.

Fig. 7 D, 7 E에서와 같이 균열첨단부에서는 시편 중앙부와 가장자리 모두 IG파괴경향을 보인다. 즉 시편 내부와 가장자리의 파괴경향 차이가 균열첨단으로 다가갈수록 사라진다. 또 여기에서는 IG외에 이차균열에 의한 crack branching 경향이 입계에서 다수 관찰되었다.

Fig. 8 A에 용접부에서 시작되어 K-groove의 반대편 열영향부 및 모재부를 통과한 용력부식파면의 균열발생부 표면을 SEM으로 관찰한 결과를 나타내었다. MVC에 의한 연성파괴를 보이고 있으나 국부적으로 평평한 표면이 나타나기도

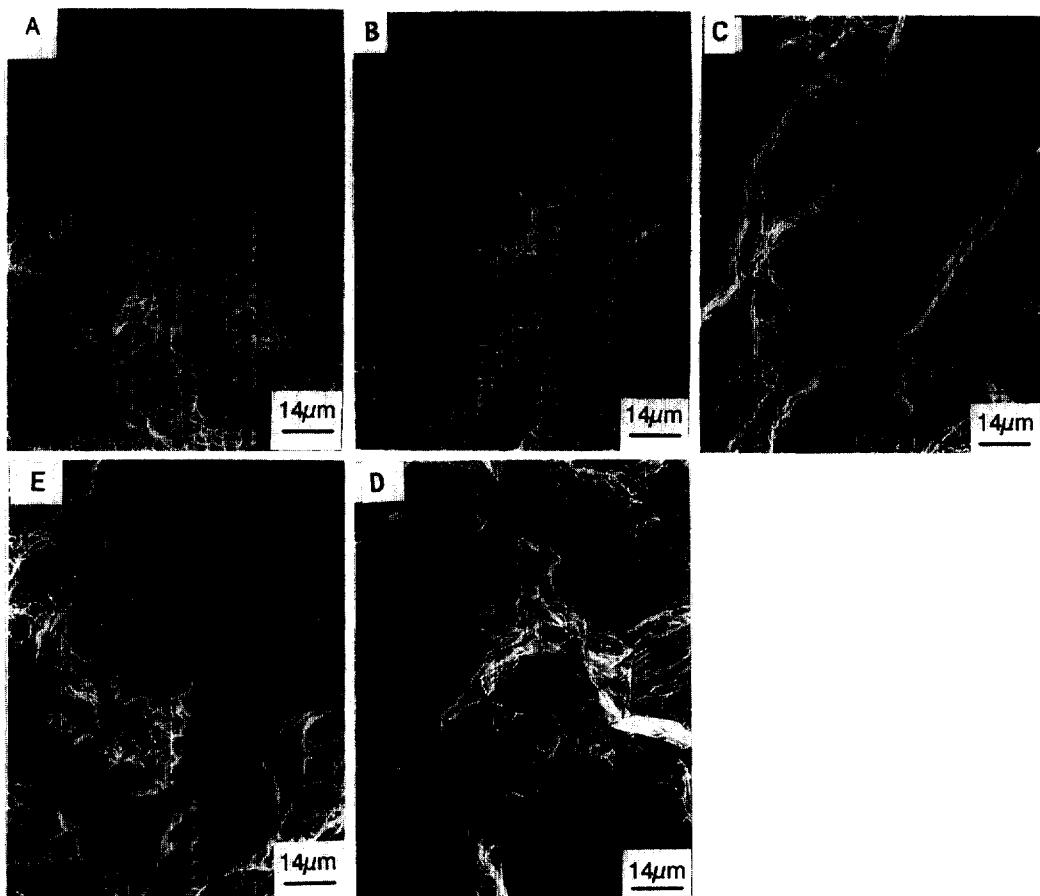


Fig. 7 SEM Fractography Observed from DS-130 Weld Metal Tested at Cathodic Potential of -1000 mV A : Crack Initiation Zone, B : Crack Path(Center), C : Crack Path(Edge), D : Crack Tip(Center), E : Crack Tip (Edge)

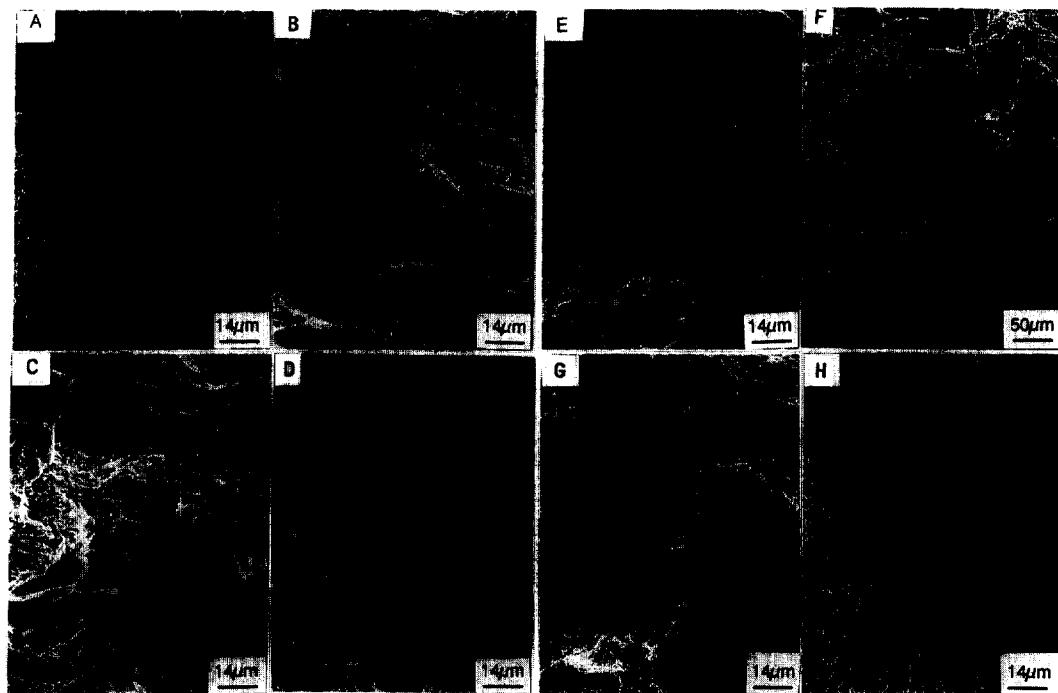


Fig. 8 SEM Fractography Observed from DS-130 WOL Specimen with the Crack Propagated through Weld Metal, HAZ and Base Metal, respectively A : in Crack Initiation Zone B, C : in Crack Path(Center) D : in Crack Path(Edge) E : around Crack Tip(Center) F : at Fusion Line G : in HAZ near Fusion Line H : in Weld Metal near Fusion Line

한다. 이 부위는 용접부에 해당하기 때문에 용접방향과 평행하게 균열이 전파된 Fig. 7A와 동일한 파괴거동을 보였다. 균열경로부의 파면을 Fig. 8B, 8C에 나타내었다. 8B파면을 보면 시편 중앙부에서 준벽개면과 이차균열 등이 보이며 Fig. 8C에서와 같이 국부적으로 IG파괴도 관찰되었다. 이 부위는 사실상 모재부에 해당하는데 여기서 시편 가장자리 쪽으로 약간 떨어진 부위에서는 Fig. 8D에서와 같이 열영향부의 용력부식 파면이 형성되어있다. Fig. 8D를 통해 여기서도 준벽개면과 이차균열이 관찰되어 용접부에서와 같이 취성파괴경향을 보였다. 이러한 취성파괴경향은 균열첨단에 이르러서도 큰 변화가 없이 Fig. 8E에 보이는 벽개균열의 형상을 확인하였다. 한편 용접부와 열영향부의 경계선 즉 용융선을 경계로 용력부식파괴가 뚜렷이 다른 거

동을 보였는데 이를 Fig. 8F, 8G, 8H에 나타내었다. Fig. 8F에서 용융선의 오른쪽은 열영향부이며 여기서는 QC에 의한 취성파괴 경향을 보이는데 이러한 경향은 700배로 확대한 Fig. 8G에서 더욱 뚜렷이 나타났다. 그러나 용융선의 왼쪽은 용접부로서 MVC파괴경향을 보였다. Fig. 8H에 700배 확대 사진을 보였는데 미세공동과 이들의 합체로 인한 연성파괴의 전형적인 형상이 나타났고 미세공동의 중앙부에 개재물로 보이는 구형입자도 국부적으로 관찰되었다.

4. 고 칠

4.1 DS-130 강 모재부의 응력부식성

본 연구에서 수행한 DS-130강의 인공해수 내에서 1000시간 동안 행한 응력부식시험 결과에

의하면 DS-130강은 유사강종인 HY-130강과 비슷한 용력부식저항성을 보이나, DS-100강이나 HY-100강에 비하면 낮은 것으로 관찰되었다.⁵⁾ 그러나 본 실험에서는 임계용력확대계수보다 높은 초기 하중 값이 달라짐에 따라 용력부식 거동이 영향을 받는 것을 확인하였다. 또한 DS-100강 모재부 및 용접부와의 비교에서는 DS-130강의 용력부식저항성이 더 낮았는데 이것 역시 Zanis등에 의해 행해진 HY-100강과 HY-130강의 용력부식 비교실험 결과와도 부합하였다.

SEM을 이용한 파면(Fractography)관찰에서, 수소취성조건의 음극전위 영역에서 DS-130강 소재는 균열첨단에서 QC 및 IG의 파괴양상을 보였다. 일반적으로 용력부식에 강한 재료에서는 MVC의 연성파괴를 보이는 반면, 용력부식에 민감한 재료에서는 QC 혹은 IG에 의한 취성파괴를 보인다. Chen, Thompson등에 의하면 이러한 용접부에서 취성파괴를 일으키는 부위는 템퍼링되지않은 마르텐사이트와 베이나이트의 주상/등축 결정립구조로 이루어지며, 미세페라이트와 베이나이트에서는 연성파괴의 파면이 관찰된다고 보고하였다.¹²⁾ 본 시편에서 관찰된 파괴양상은 IG와 QC의 혼합된 파괴양상을 보였으며 따라서 DS-130강 모재부에서는 국부취성에 의한 균열성장 가속이 일어났음을 알 수 있었다.

4.2 DS-130 강 용접부의 용력부식성

고장력강 용접부의 용력부식성은 미세조직과 긴밀한 상관성을 가진다. 다층용접의 경우 용접부의 미세조직은 반복가열에 따른 냉각속도의 차이로 모재부에 비해 매우 복잡한 형태를 띠게되어 용력부식저항성에 큰 영향을 미치게 된다. 용력부식에 영향을 미치는 용접변수는 입열량, 용접방법, 용접속도, 시편의 두께 등이 있으나 본 실험에서는 용접방법은 GMAW의 한 종류를 사용하고 용접조건도 Table 3에서와 같이 고정하여 용접변수의 영향은 고려하지 않았다. 김영호에 의하면 GMAW는 용융부위에서의 기체차

폐 효과가 SMAW보다 우수하며 높은 용접속도로 얻은 GMAW용접부가 수소취성에 강한 고온변태조직을 형성하여 균열첨단에서 대부분 입내균열을 나타내므로 SMAW용접부에 비해 높은 용력부식입계균열 저항성을 가진다고 하였다.¹³⁾ 따라서 본 실험에서 채택한 GMAW용접부에서도 높은 용력부식저항성을 기대할 수 있지만, 앞의 논문에서¹³⁾ 행한 실험에서보다 낮은 용접속도로 용접이 진행되었기 때문에 (Table 3)템퍼링의 효과가 비교적 크게 발생하여 입계취성을 더욱 유발하는 조직이 형성된 것으로 예상된다. 이는 Fig. 7에서 용접부 균열첨단의 용력부식파면이 주로 IG파괴를 나타낸 것에서 확인된다. 용접에 의한 미세조직 변화가 용력부식에 미치는 또다른 영향은 용력부식균열전파속도와 관련되어있다. Zanis등은 HY-130강을 사용한 실험에서 미세한 비드(bead)의 GTAW(Gas Tungsten Arc Welding)용접부가 조대한 비드의 GTAW 용접부에 비해 우수한 용력부식성을 보인다고 하였고 이는 조직의 미세화로 인해 기지내에서의 수소의 확산속도가 저하되고 이에따라 수소취성에 의한 균열전파속도가 저하된 요인이 있음을 밝혔다.⁵⁾ 다른 문헌에서도 입도의 크기는 균열의 전파속도와 관련이 있다는 것을 언급하고 있다.¹⁴⁾ 본 실험에 사용된 재료의 모재부와 용접부의 미세조직을 비교하면 기본적으로 QT(Quenched & Tempered)처리된 고장력강에서 전형적으로 나타나는 래스 마르텐사이트(Lath Martensite)이지만 Fig. 3과 Fig. 4에서 보이는 것처럼 용접부에서 더욱 미세화되어있는 것을 알 수 있다. 본 실험에서 K_{ISCC} 측정 결과 유사한 용력부식성을 보였지만 1000시간 침지과정에서 균열발생에 걸린 잠복균열시간(delayed cracking time)은 용접부 시편이 최소 360시간에서 많게는 720시간까지 걸린 반면 모재부 시편의 경우 균열발생시간은 120시간 이하였다. 이러한 현상은 마르텐사이트 입도 미세화에 따른 균열전파속도 저하와 관련이 있는 것으로 보인다.

본 실험에서의 결과치들을 DS-100, HY-100 및 HY-130강에 대한 실험결과와 함께 표 9에 비교하였다. 표에서 DS-100강이나 HY-100강과 비교한 DS-130강의 용력부식저항성은 상대적으로 낮아짐을 볼 수 있다. 또한 -1100 mV의 수소취성 조건에서는 DS-100강 용접부의 K_{ISCC} 값들 보다도 DS-130강이 더 낮은 용력부식저항성을 보이므로 DS-130강은 대체적으로 낮은 용력부식성을 가지는 것으로 판단된다. 그러나 HY-130강 모재부의 K_{ISCC} 값인 82.0 ksi \sqrt{in} 와는 거의 유사하게 나타나고 있다. DS-130강의 용접부는 DS-100강 및 HY-100강에 비해서는 낮은 용력부식저항성을 보이지만 유사 강종인 HY-130강의 K_{ISCC} 값인 50.0 ksi \sqrt{in} ~ 63.0 ksi \sqrt{in} 에 비해서는 월등히 높은 값을 보이고 있으므로 HY-130강에 비해서는 우수한 용력부식저항성을 나타내는 것을 알 수 있다.

본 실험에서 관찰된 수소발생 음극전위 조건 하의 용력부식 파면에서 균열발생초기, 즉 높은 하중이 가해진 부위는 균열첨단에서와는 달리 MVC의 파괴경향을 보였고 하중이 낮아짐에 따라 QC 및 이차균열이 혼재되는 경향을 보였다. 고장력강에서 용력부식에 의해 균열이 발생했을 경우 파괴경향에 따라 입계, 입내 그리고 연성파괴의 순서로 용력부식에 취약한 조직임이 널리 알려져있다.⁴⁾ 재료 내에 불순물에 의한 개재물이 존재할 경우 이것이 수소의 포집원으로 작용하며 균열발생은 이렇게 높은 에너지를 가지는 국부조직과 여기에 가해지는 주용력의 영향의 합에 의존한다고 알려져 있다.¹⁴⁾ 또한 Beauchem등에 의하면 일정변위시험에 의한 용력부식균열 실험에서 초기의 높은 하중에서는 큰 소성역이 생성되어 많은 개재물에서 빠른속도로 공공의 생성 및 합체가 이루어져 열역학적으로는 IG 및 QC 파괴가 더 안정하지만 속도론적으로 더 우세한 MVC의 경향을 보이며 파괴가 진행되고, 하중이 점차 낮아지면서 QC와 IG가 우세해진다고 하였다. 본 실험에서 관찰된 파면에서

균열이 정지된 균열첨단부로 갈수록 파면이 주로 IG의 경향을 보임은 이같은 사실을 뒷받침하는 것으로 보여진다.

한편 이같은 사실은 파면상에서의 파괴경향을 관찰함으로 용접부와 열영향부 및 모재부의 용력부식성을 비교할 수 있음을 시사하는 것이다. 용접시 모재부와 용접부의 경계면에 형성되는 열영향부는 반복가열의 영향으로 매우 복잡한 미세조직과 높은 경도를 가진다. 열영향부 중에서도 용융선과 가장 인접한 ICRCG (Inter-Critical Reheated Coarse Grained)영역이 입도 조대화로 인해 가장 낮은 인성을 가진다고 알려져 있다.⁷⁾ 그러므로 고장력강의 열영향부는 용력부식균열의 발생 및 진파에 대하여 취약할 것으로 예상되어왔다.³⁾ Fig. 4와 Fig. 5에서 용융선을 중심으로 형성된 열영향부의 미세조직 및 경도 분포를 보였다. 여기서 용융선으로부터 약 2mm 정도 되는 구간의 열영향부는 입도가 조대화되었으며 높은 경도를 보였다. 따라서 본 실험에서도 이 영역에서 용력부식저항성이 낮아질 것을 예상할 수 있었다. 열영향부의 용력부식성에 대한 연구는 주로 열처리에 의한 재현시편을 사용하여 행해져왔는데,⁸⁾ 이는 열영향부의 넓이가 좁아 정확한 피로균열위치 조절이 어렵기 때문이다.¹³⁾ HY-80강의 SEN(Single-Edge Notched)시편을 사용한 실험에서 열영향부가 용력부식에 취약하다는 보고가 있다.⁴⁾ Fig. 8의 용접방향에 수직으로 진행된 용력부식파면에서 이러한 경향을 확인하였다. 하중조건이 같은 균열경로 부위에서 용접부는 MVC에 의한 용력부식파괴 경향을 보인데 반해 조대화된 열영향부는 QC에 의한 취성파괴 경향을 보였다. 일반적으로 용력부식에 가장 취약한 파괴 경향이 입계파괴이며 그 다음으로 입내, 연성파괴의 순서이므로 입내파괴인 QC파괴를 보인 입도조대화 열영향부가 용접부에 비해 용력부식에 더 취약한 조직임을 확인하였다. 또한 균열이 정지된 지점에서 모재부 및 용접부의 파괴경향이 Fig. 6과 Fig. 7을 통해

각각 QC와 IG파괴인 점을 고려할 때 DS-130강 GMAW 용접재의 용력부식균열 저항성은 모재부, 용접부 그리고 열영향부의 순서로 낮아지는 것을 알 수 있다.

한편, 용융선 부근 용접부의 MVC파괴에 의한 텁풀을 관찰한 결과 국부적으로 개재물로 보이는 구형입자가 존재하였다. Fig. 9에 EDS로 이들의 성분 분석을 한 결과를 나타내었고 이들 입자가 Mn, Si, Al 등을 함께 함유하고 있음을 확인하였다. GMAW 용접부는 Ar과 O₂의 불활성 기체로 용융부위를 차폐하기 때문에 용접봉에 피복된 Flux에 의해 차폐효과를 얻는 SMAW 보다 개재물 양이 적다는 보고가 있으나,¹⁵⁾ MVC에 의한 용력부식이 일어날 경우 개재물들의 균열이나¹⁶⁾ 개재물과 기지 사이의 계면에서의 decohesion¹⁷⁾등에 의해 미세공공이 발생하여 용력부식균열의 발생 지점으로 역할하기 때문에 GMAW 용접부에서도 국부적으로 존재하는 개재물로 인해 용력부식이 발생, 가속될 것이라고

볼 수 있다. 따라서 Mn을 다량 함유한[표 1] LTEC-140용접재를 사용하여 용접한 DS-130강의 GMAW 용접시 이러한 개재물의 발생을 최소화할 수 있는 공정의 개발이 요구된다.

5. 결 론

심해 구조용 5Ni-Cr-Mo-V계 고인성 고장력강 모재부 및 용접부의 인공해수중 용력부식실험을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 인공해수에 침지된 DS-130강은 부식전위에서는 모재부나 GMAW용접부 모두 초기하증조건에 상관없이 1000시간 경과 후 균열이 발생하지 않았고 K_{ISCC} 는 각각 109.1 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 과 117 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 이상의 값을 가진다.
2. 아연부착전위 영역에서 DS-130강 모재부는 초기하증이 증가함에 따라 균열이 발생하여 78 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 의 K_{ISCC} 값을 얻었다. 이 결과는 DS-130강과 유사강종인 HY-130강에 비해 용력부식저항성이 비슷하거나 조금 높다는 사실을 보여준다.
3. 인공해수중에서 DS-130 강의 GMAW 용접부는 아연부착에 의한 수소발생전위에서의 실험에서 용력부식균열이 발생하여 78.0 ksi $\sqrt{\text{in}}$ 이상의 K_{ISCC} 값을 얻었고 따라서 선형탄성파괴역학을 이용한 용력부식성 측정 결과 모재부와 용접부의 거동은 유사하였다.
4. 아연부착전위에서 파괴된 모재부의 균열첨단부 표면에서 Quasi-Cleavage (QC)의 파괴경향이 관찰되었다. 이것은 고장력강에서 수소취성 시 자주 나타나는 파괴경향과 일치하며 본 강재의 균열이 수소취성에 의한 것임을 말해주고 있다.
5. 용접부 용력부식 파괴표면의 관찰을 통해 균열첨단에서 뚜렷한 IG 파괴경향을 확인하였고 용접방향과 수직으로 진행한 균열의 표면을 관찰하여 DS-130강 용접부는 HAZ, 용접부, 그리고 모재부의 순서로 용력부식균열에 취약함을 확인하였다.
6. 용접부 연성파괴면에서는 미세공공을 유발

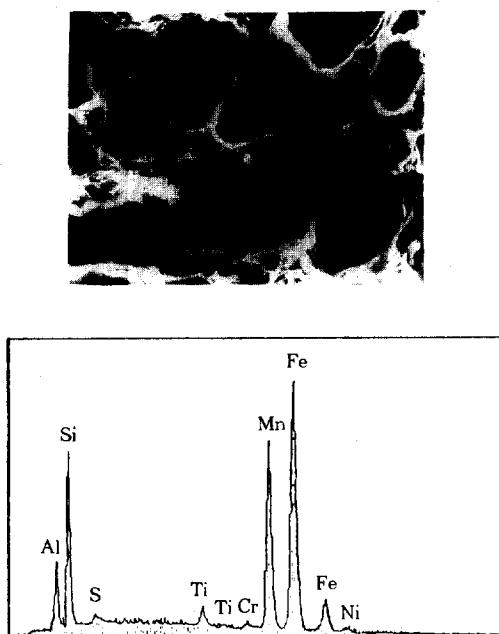


Fig. 9 Fractography of DS-130 Steel Weld Metal and EDS Spectra of an Inclusion

하는 개재물을 확인하였다. 그러므로 용접종 불순물에 의한 용력부식민감도 증가를 저지할 수 있는 용접공정의 채택이 요구된다.

후 기

본 연구는 국방과학연구소와 산업과학기술연구소의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 현

1. J. Pech Berger et al., *Corrosion*, Vol.44, p79 (1988).
2. P. K. Liaw et al., *Met. Trans. A*, Vol.13A, p1633 (1982).
3. T. G. Gooch, *Welding J.*, Vol.53, p287s (1974).
4. H. J. Kim et al., *Proc. of the 3rd Conference on Mechanical Behaviors of Materials*, p139 (1989).
5. C. A. Zanis et al, *Proc. 1st. Int. Conf. on Current Solutions to Hydrogen Problems in Steels*, ASM., (1982).
6. K. Easterling, "Introduction to the Physical Metallurgy of Welding", p141 Butterworths, Kent, U. K., (1983).
7. B. C. Kim et al., *Proc. of the 2nd Conference on Mechanical Behaviors of Materials*, p169 (1988).
8. O. M. Akselsen et al., *Welding J.*, Vol.68, p356s (1989).
9. "DS-130강 개발 연구 (III)", 산기연, p266 (1992).
10. S. C. Park, *J. of Korean Weld. Soc.*, Vol.11, No.1, Mar., p33 (1993).
11. S. T. Rolfe and J. M. Barsom, "Fracture and Fatigue Control in Structures", Prentice-Hall, New Jersey, U. S. A., (1982).
12. C. Chen et al., *Met. Trans. A*, Vol.11A, p1723 (1980).
13. 김영호, "심해구조용 3Ni-Cr-Mo계 고인성 고장력강 용접부의 용력부식현상 연구", 석사학위논문, 포항공대, (1991).
14. T. L. Lin et al., *Met. Trans.*, Vol.19A, p2225 (1988).
15. 류호립, "3Ni-Cr-Mo계 고인성 고장력강의 부식피로 균열전파거동 연구", 석사학위논문, 포항공대, (1992).
16. A. S. Argon and J. Im, *Met. Trans. A*, Vol.5, p1457 (1974).
17. A. S. Argon et al., *Met. Trans. A*, Vol.6A, p815 (1975).