

부식 피로

권 영 각

산업과학기술연구소 용접연구센터



● 1952년생
● 파괴역학 및 부식을 전공하였으며 금속재료 또는 용접부의 응력부식, 부식피로 등을 연구하고 있다.

1. 머리 말

부식환경에 놓여 있는 재료가 반복응력을 받으면 균열의 생성 및 전파가 불활성 분위기에서보다 훨씬 빨리 이루어지게 된다. 재료의 피로한도는 공기중에서보다 부식분위기에서 상당히 감소하며 경우에 따라서는 피로한도가 아주 낮아져서 무의미한 값을 갖게 될 수도 있다. 이러한 현상이 부식 피로 (corrosion fatigue)이며, 반복응력에 의한 피로현상과 부식에 의한 금속용해가 복합되어 나타나는 대단히 복잡한 파괴기구이다.

부식피로에 의한 재료의 손상은 피로 및 부식에 의한 각각의 손상을 단순 중첩시킨 것보다 훨씬 크고 빠르기 때문에, 산업현장이나 엔지니어링 분야에서 예기치 못한 파손을 초래할 수 있다. 부식 분위기에서 정적 하중을 받고 있는 재료의 파괴기구, 즉 응력 부식 균열은 일반적으로 고장력강이나 스테인리스강, Al 및 Cu 합금 등 응력부식에 민감한 재료들에만 관계되지만, 부식피로의 경우에는 거의 모든 금속재료가 부식환경의 영향을 받을 수 있다.

피로 현상에 대한 부식 반응의 역할은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 하나는 양극에서의 금속 용해이고, 다른 하나는 음극에서의 수소 발생 및 재료속으로의 침투에 따른 수소 취성 효과이다. 철강재 속으로 수소의 침투를 조장

하는 물질들, 즉 황화물, 시안화물 등이 존재하는 분위기거나 또는 음극방식을 실시하는 경우에는 주로 수소효과에 의한 피로균열 축진이 이루어지고, 일반적인 부식분위기에서는 균열 선단 부근이 주로 양극의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 음극 반응에 의한 수소 효과가 재료의 피로를 촉진시키는 주도적인 역할을 할 때를 수소조장 부식 피로 (hydrogen assisted corrosion fatigue cracking)라 한다면, 양극 반응 주도의 피로 균열 촉진 현상은 그대로 부식 피로라는 용어를 사용할 수 있을 것이다. 본 글에서는 주로 양극 반응에 의한 부식피로 현상을 취급하고자 하며 음극반응에 의한 것은 참고문헌 (1)을 참조하기 바란다.

2. 부식 피로에 의한 균열의 발생

2.1 균열 발생기구

(1) 공식에 의한 피로균열 발생

재료의 피로 강도는 그 재료의 표면상태와 밀접한 관계를 갖는다. 표면의 요철이 응력집중원이 되어 피로균열 발생을 촉진시키기 때문이다. 부식 분위기에서 공식에 의해 발생된 부식공(pits)은 좋은 응력 집중원이 될 수 있다. 그림 1은 부식공이 미소균열로 발전되는 과정을 도시한 것이다⁽²⁾.

그림 2는 0.4% 탄소강 재료에서 부식공이 피로균열로 발전된 모습을 보여준다. 균열이

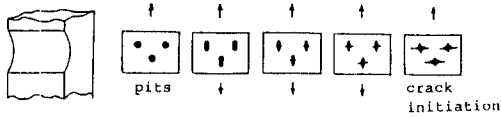


그림 1 공식과 균열발생



그림 2 0.4% 탄소강 재료인 펌프축에 발생된 부식피로균열

진전되면 균열발생 부위의 국부부식은 더욱 심해지게 된다.

(2) 피로 슬립 밴드에서의 금속 용해

부식 피로 균열은 공식에 민감한 재료라 하더라도 반드시 부식공에서 발생하는 것은 아니다. 부식 피로에서는 초기의 균열 발생이 공기 중에서보다 습적으로 상당히 많으며 그 중의 상당부분은 부식공이 아닌 부위에서 발생하고 있다. 불활성 분위기에서의 피로균열은 피로슬립 밴드(persistent slip band)에서의 표면 요철(intrusion 및 extrusion)이 점점 심화되어 발생하는 것이며, 이 표면 요철은 전위운동

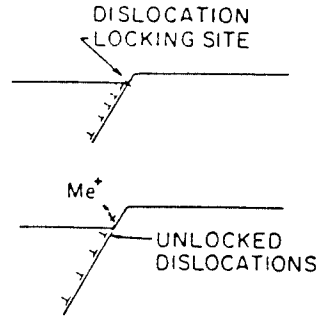


그림 3 금속 용해에 의한 피로균열발생 촉진기구

(dislocation movement)에 의해 이루어진다. 만약 피로슬립밴드의 표면쪽에서 전위운동에 방해되는 장애물 원소들을 제거하게 되면 전위운동은 훨씬 활발하게 표면 요철을 심화시킬 수 있을 것이다.

부식분위기에서 피로슬립밴드는 다른 부위보다 부식에 민감한 부분이 되며 따라서 전위 운동에 의한 소성변형이 더욱 쉬워진다. 그림 3은 이러한 금속용해에 의한 전위 운동의 활성화화를 도식적으로 나타내는 것이다.

(3) 보호피막의 파괴

부식분위기에서 재료표면에 부식 산화물이 형성되면 재료의 부식속도가 저하된다. 그러나 부식피로의 경우 슬립밴드에서는 슬립운동에 의해 그림 4와 같이 보호피막이 파괴되므로써 새로이 부식 분위기에 노출되는 부분이 생기고 이 부분은 부식에 민감한 부분이 된다. 따라서 상기의 슬립 밴드에서의 금속 용해를 계속 촉진

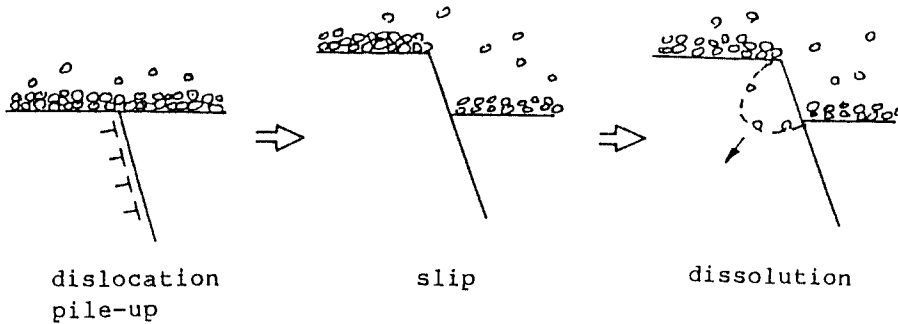


그림 4 슬립에 의한 보호피막의 파괴

진시켜 피로 균열의 발생을 용이하게 한다.

(4) 표면에너지의 감소

부식 분위기에 존재하고 있는 각종 이온이나 물질등이 재료표면에 흡착하게 되면 재료의 표면에너지를 감소시켜 슬립에 의한 계단 형성을 유리하게 하므로써 균열 발생을 촉진하게 된다.

2.2 피로 균열 발생에 대한 부식속도의 영향

부식피로에 있어서 부식속도는 반복응력의 한 사이클 당 얼마나 많은 금속 원자들이 용해되느냐를 말하는 것이다. 그림 5는 부식속도가 다른 4가지 부식 분위기에서의 S-N 곡선을 나타내는데, 부식속도는 순수한 물에서보다 3%

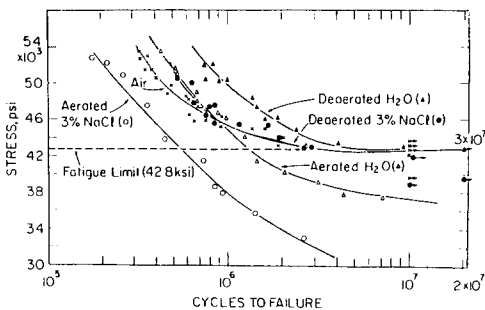


그림 5 부식속도가 다른 4가지 분위기에서의 S-N 곡선

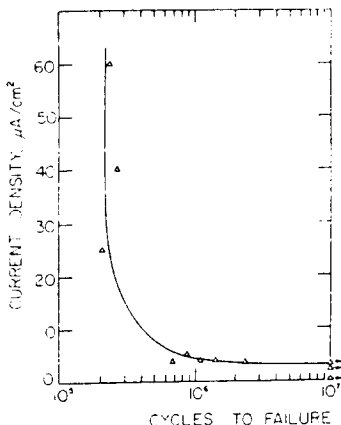


그림 6 3% NaCl 용액에서 4140강의 피로수명 과 양극반응 전류밀도와의 관계

NaCl 용액에서 크며, 또한 공기를 유통시킨 용액에서 그렇지 않은 용액에서보다 크다. 부식속도가 클수록 재료의 피로한도가 저하됨을 알 수 있다.

Uhlig에 의하면 부식속도가 어느 한도 이하로 저하되면 부식분위기가 피로에 영향을 미치지 않으며, 이때의 임계부식속도는 반복응력의 한 사이클당 약 10^{-4} 원자층을 용해하는 속도이다^(3,4). 즉, 30Hz로 반복응력을 받는 탄소강의 경우 부식 전류 밀도가 약 $2.5\mu A/cm^2$ 이하가 되면 부식에 의한 피로촉진이 이루어지지 않는다.

부식피로가 반복응력의 주파수와 밀접한 관계를 갖는 것도 역시 한 사이클당 금속이 용해되는 양이 다르기 때문이다. 주파수가 적을수록 한 사이클 당의 부식반응이 길어지므로 부식의 영향이 커지고 피로한도가 감소하게 된다. 따라서 자연부식 조건에서 수행되는 부식 피로 시험에서는 일반적으로 반복응력의 주파수를 1Hz 이하로 하는 것이 효과적이다.

3. 부식 피로에 의한 균열의 전파

3.1 부식 분위기에서의 균열전파 촉진 기구

금속용해가 균열의 전파를 촉진시키는 정확한 메카니즘은 아직 정립되지 못하고 있다. 여기서는 현재까지 발표되어 있는 몇가지 가능한 이론에 관해 간략히 서술한다.

(1) 균열선단에서의 금속용해

어떤 금속재료의 경우에 균열선단에서의 금속 용해는 다른 부위에서보다 대단히 빠른 속도로 이루어질 수 있다. Ford⁽⁵⁾에 의하면, Al-Mg-Zn 합금의 경우 균열 진전은 균열선단에서의 금속이 용해되는 양과 거의 일치할 수도 있다. 이러한 메카니즘은 부식분위기에서의 피로가 순수한 피로현상과 금속의 용해 현상이 단순 중첩되어 나타나는 결과로 간주된다.

(2) 균열선단에서의 산화물 형성

균열 틈새에 산화물이 쌓이게 되면 유효응력

확대계수 ΔK_{eff} 를 감소시켜 균열 전진을 저해시키는 쐐기효과(wedge effect)를 나타낼 수 있다. 그러나 균열 선단부에 최성의 산화물층이 생기면 그 산화물층에 미소균열이 존재하여 균열선단부에서의 응력집중을 더욱 심화시켜 균열전파를 촉진시킬 수가 있다^(6,7).

(3) 균열선단에서의 소성변형

피로균열의 선단에는 소성 영역이 존재하고 여기서의 소성 변형에 의해 균열 전진이 이루어진다. 금속의 용해가 소성유동을 용이하게 하여 균열전파를 촉진시킬 수 있음은 균열 발생 메카니즘과 마찬가지로이다. 금속용해는 물론, 균열선단에서의 부동태 피막 형성이나 각종 이온들의 흡착 등도 균열선단에서 금속결정들의 소성 유동에 영향을 미치며, 경우에 따라 균열 전파를 지연시킬 수도 있고 촉진시킬 수도 있는 것으로 알려져 있다^(8,9).

3.2 부식 피로 균열 전파 모델

그림 7의 (a), (b), (c)는 부식 분위기에서의 피로균열전파 거동을 나타낸 것이다. (a)의 경우는 응력부식에 민감하지 않은 금속재료의 경우에 해당되는 것으로 부식과 피로의 공동 작용에 의한 균열전파속도의 증가를 나타내는 것이며 순수 부식피로라 할 수 있다. (b)의 경우는 피로에 의한 균열전파와 응력부식에 의한 균열전파를 중첩시킨 것으로 응력부식피로이다.

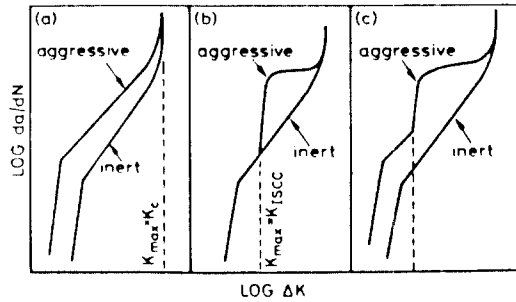
(c)의 경우는 (a)와 (b) 두 현상이 함께 나타나는 것으로 가장 흔히 볼 수 있는 경우이며 Process Competition Model⁽¹⁰⁾과 일치한다.

응력 부식 효과는 $K_{I_{max}}$ 이 $K_{I_{SCC}}$ 에 달할 때부터 나타나며 이때의 ΔK_I 은

$$\Delta K_{I_{SCC}} = (1-R) K_{I_{SCC}}$$

$$\text{단, } R = \sigma_{max} / \sigma_{min}$$

이다. 그림 8은 $\Delta K_{I_{SCC}}$ 가 명확히 나타나는 Ti 합금에서의 부식 피로 균열 전파 속도를 보여 준다.



(a) 순수부식피로 (b) 응력부식피로 (c) (a) 및 (b)의 중첩

그림 7 부식 피로에 의한 균열전파의 세가지 형식

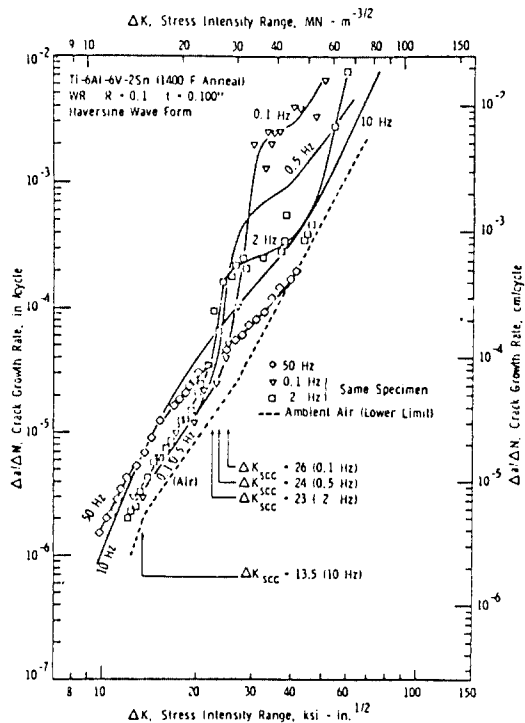


그림 8 Ti-6Al-6V-2Sn 재료의 0.6M NaCl 용액에서의 균열전파속도와 응력확대계수 범위의 관계

피로균열전파 속도를 ΔK 의 함수로 표현하기 위해서는 순수한 피로의 경우처럼 Paris 법칙으로 나타낼 수 있으며, 이때의 지수 m 및 상수 C 는 물론 해당 분위기에 따라 달라진다.

표 1 부식피로에 의한 파손사례

기 기	재 료	응 력	환 경
박용증기터빈	13Cr 합금강	노즐 출구에서 증기유속의 불균일에 따른 진동	수증기
박용 프로펠러 날개	Mn blonz 주물	회전에 의한 반복 인장응력	해 수
유압 실린더	A1합금 7079	작동 압력의 반복 응력	유 체
압력수 보일러	탄소강	압력 변동에 따른 반복응력	석회, Cr 및 SO 이온 이 함유된 용수
베어링	스테인리스강	회전에 의한 반복 부하응력	해 수
안전 밸브 스프링	H21 공구강	증기압 변동에 따른 반복응력	수증기

(a)의 경우

$$\frac{da}{dN} = c' (\Delta K)^{m'}$$

로 나타낼 수 있다.

(b)의 경우

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF} = \left(\frac{da}{dN}\right)_F + \frac{1}{f} \left(\frac{da}{dt}\right)_D \text{ for } \Delta K > (1-R) K_{Isc}$$

$$\left(\frac{da}{dN}\right)_{CF} = \left(\frac{da}{dN}\right)_F \text{ for } \Delta K < (1-R) K_{Isc}$$

단, 첨자 CF는 부식피로, F는 순수피로, D는 응력부식을 뜻하며 f는 주파수로 표현할 수 있다. (c)의 경우는 (a), (b) 두 경우의 중첩이므로 (b)와 유사한 형식으로 표현될 수 있을 것이다.

4. 부식피로의 실례 및 대책

부식피로에 의한 설비, 기기들의 파손은 회전체나 진동을 받는 기기들이 물, 수증기, 화학용액, 특히 해수 등의 환경에서 운전될 때 발생하기 쉽다. 따라서 부식분위기에서 사용되는 펌프 임펠러, 터빈 블레이드, 피스톤 실린더, 스프링, 회전축 등의 설계시에는 반드시 부식피로에 의한 파괴를 고려하여야 한다. 부식피로를 유발하는 응력원은 외부에서 작용되

는 기계적 응력은 물론, 진동에 의한 응력이나 열응력들이 있을 수 있으며 유압기기나 배관의 경우에는 유체 유동의 불균일에 따른 반복응력도 부식피로를 일으킬 수 있다.

표 1은 부식피로에 의한 파손 사례를 몇가지 참고문헌^(11,12)에서 발췌한 것으로 부식피로가 발생할 수 있는 재료, 응력, 환경 조건들을 보여준다.

부식피로를 방지하기 위한 대책으로서는 기계적, 재료적, 환경적인 3가지 측면이 고려될 수 있다. 우선 기계적(응력적) 측면에서는 재료 표면의 응력 집중 부위를 제거하고, 압축응력을 가하는 것이 피로강도를 높일 수 있으며 또한 작용응력을 부식피로에서의 ΔK_{th} 이하가 되도록 하고 진동 및 공진을 피해야 할 것이다. 재료적 측면에서는 고강도보다는 내부식성의 관점에서 재료선정이 요구되며 또한 재료의 표면처리를 통해 내부식성을 증가시킬 수도 있다. 환경적 측면에서는, 부식 환경을 제어하기 위해 여러가지 부식억제제를 첨가하거나 적당한 음극 방식을 적용할 수 있을 것이다.

5. 맺음말

지금까지 부식피로에 대한 몇가지 이론 및 실례를 소개하였다. 그러나, 부식피로가 학문적으로 관심을 갖게되고 연구의 대상이 된 것

은 1970년초 부터로서, 아직까지도 많은 부분이 연구대상으로 남아있다. 특히, 균열선단에서의 부식반응의 역할이 좀 더 상세히 밝혀져야 하고, 자연 부식조건에서의 양극반응과 음극반응이 각각 어떠한 역할을 하는가도 좀더 밝혀져야 할 것이다. Mode II 또는 Mode III 상태에서의 균열전파 특성이나, 균열전파에 있어서 반복응력의 주파수의 영향도 좀더 상세히 밝혀져야 할 연구 대상이다. 이러한 연구들을 통해서 현재까지는 주로 부식의 측면에서만 고려되는 산업현장의 부식피로 문제에 대해 좀더 근본적이고 효과적인 해결 방법을 제시할 수 있을 것이다.

참 고 문 헌

- (1) 권영각, 1988, "음극방식하에서의 피로균열전파", 대한기계학회지, 제28권 제4호, pp. 401~407
- (2) S.R. Novak, 1983, "ASTM STP 801, p. 26.
- (3) D.J. Duquette, H. Uhlig, 1969, Trans. ASM, Vol. 62, p. 839.
- (4) H.H. Lee, H. Uhlig, 1972, Met. Trans., Vol. 3, p. 2949.
- (5) F.P. Ford, 1978, Proceedings of Conference on Mechanisms of Environment Sensitive Cracking of Materials, University of Surrey, April 1977. Metal Science, July 1978, p. 326.
- (6) I.C. Grosskreutz, 1970, Jour. of Electrochemical Society, Vol. 117, p. 940.
- (7) D.H. Bradhurst, J.S. Leach, 1963, Trans. of British Ceramic Society, Vol. 62, p. 793.
- (8) D.B. Dawson, R.M. Pelloux, 1974, Metallurgical Transaction, Vol. 15, No. 3, p. 723.
- (9) M. Gell, D.J. Duquette, 1972, "Corrosion Fatigue", Published by NACEZ, p. 336.
- (10) I.M. Austen, P. McIntyre, 1979, Metal Science, July 1979, p. 420.
- (11) "금속의 균열, 전파", 1980, 일본 경영개발센터 출판부
- (12) "Failure analysis and Prevention", 1975, Metal Hand Book, Vol. 10.

