

부식환경에서의 파괴 및 피로

李 東 寧

서울대학교 금속공학과 교수



● 1938년 1월 8일생
● 금속재료의 기계적 성
질과 관련된 분야, 즉
정적하중하에서의 파괴,
피로, 소성변형 및 가공
등에 많은 관심이 있다.

1. 머리말

부식환경 속에 놓여있는 구조물이 그 재료의 항복응력보다 훨씬 낮은 정적하중을 받고서도 시간이 경과한 후 파손이 일어나는 수가 있다. 이러한 파손은 응력부식균열에 의하여 일어난다. 어떤 환경 속에 놓여있는 재료의 응력부식을 연구하는 전통적인 방법은 평활한 시편이나 노치가 약간 있는 시편에 여러 가지 응력을 가하여 파손을 일으키는데 필요한 시간에 바탕을 둔 것이다. 이 파손될때 까지의 시간은 균열발생에 필요한 시간과 이 균열이 임계균열 크기 에까지 성장하는데 필요한 시간을 합한 것이다.

어떤 구조물이 반복하중을 받으면 피로파괴를 일으킨다. 만일 이 구조물이 부식환경 속에 있으면 불활성 분위기나 공기중에서 보다 빨리 파괴에 이르게 된다. 이러한 현상을 흔히 부식피로라고 한다. 부식피로에 크게 영향을 미치는 변수들을 대략 기계적 변수, 금속학적 변수, 환경 변수로서, 기계적 변수에는 최대응력 확대계수, 응력확대계수범위, 응력비, 반복하중 주파수, 반복하중파형, 응력상태, 잔류응력, 균열의 크기 및 모양 등이 있으며 금속학적 변수로는 합금조성, 합금원소와 불순물의 분포, 미세조직과 결정구조, 열처리, 소성가공, 집합조직 등이며 환경변수에는 온도, 환경의 형태(기체, 액체), 부식성분의 분압 또는

농도, 전기화학적 전위, pH, 수용성 환경의 점성, 피복, 부식억제제 등이 있다.

이와같이 부식환경 속에 있는 구조물의 파손을 이해하기 위하여는 응력부식과 부식피로를 공부하여야 한다. 이 현상은 매우 복잡한 문제이기 때문에 아직도 완전히 이해되지 않은 상태이고 따라서 중요한 연구대상이 되고 있다. 여기서는 응력부식과 부식피로의 파괴역학적인 측면을 소개하고자 한다.

2. 응력부식균열 시험법

티탄합금에 대한 실험결과에 의하면 평활한 시편의 시험에서는 응력부식이 일어나지 않는 것 같이 보이는데도 균열을 미리 만든 시편을 사용하여 같은 조건에서 시험하면 응력부식균열이 심하게 일어나는 수가 있다. 이러한 재료의 거동은 재료가 孔蝕(피팅균열)을 일으키지 않기 때문이고 응력부식균열(성장)에는 매우 민감하기 때문이다.

균열첨단에서의 높은 응력 영역에서 응력부식균열이 일어날 것이 기대되므로 응력부식균열 구동력의 기계적 성분을 나타내기 위하여 응력확대계수 K_I 를 사용하는 것이 합리적이다. 응력부식균열을 연구하기 위하여 응력확대계수를 사용하는 것은 파괴인성의 연구에서 사용된 가정에 바탕을 둔 것이며 파괴인성의 연구에서 부딪혔던 제약과 비슷한 제약을 받는다. 재료의 응력부식파손거동을 연구하기 위하

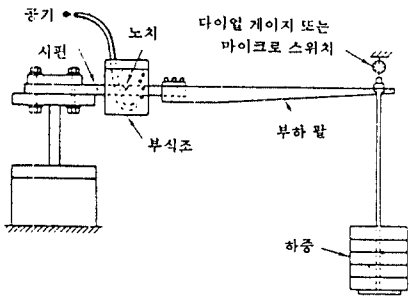


그림 2 캔틸레버 빔 시험편의 응력부식균열 시험 장치

수명을 가질 것으로 예상되는 평면변형확대계수에 해당한다.

그림 1의 응력확대계수값은 다음 식을 사용하여 계산할 수 있다.

$$K_I = 6.59MF(a/W) / [(B \cdot B_N)(W-a)^{3/2}] \quad (1)$$

여기서 K_I = 응력확대계수 ($MN^{-3/2}$)

M = 굽힘모멘트 (MNm)

B = 시편너비 (m)

B_N = 시편실폭 (m)

W = 시편길이 (m)

a = 총균열길이 (m)

a/W	0.05	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	>0.6
$F(a/W)$	0.36	0.49	0.6	0.66	0.69	0.72	0.73

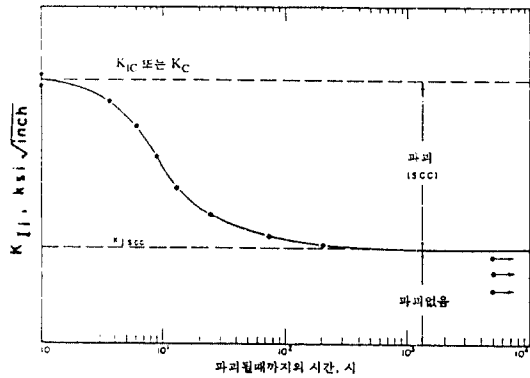


그림 3 캔틸레버 빔 시험편으로 $K_{I SSC}$ 를 얻는 과정

캔틸레버 빔 시험편을 사용하여 얻은 실험결과와 설명도를 그림 3에 나타내었다. $K_{I SSC}$ 를 얻기 위하여는 약 10개의 시험편이 필요하다.

2.2 썪기 부하 시험

두께 25.4mm인 썪기 부하 시험편을 그림 4에 나타내었다. 균열첨단에서의 응력확대계수 K_I 은 다음 식을 이용하여 계산한다.

$$K_I = C_3 \cdot F / (B\sqrt{a}) \quad (2)$$

여기서 F = 작용하중 (MN), B = 시편두께 (m), a = 부하면으로부터 측정된 균열길이 (m), W = 부하면으로부터 측정된 시편길이 (m), $C_3 = 30.96(a/W) - 195.8(a/W)^2 + 730.6(a/W)$

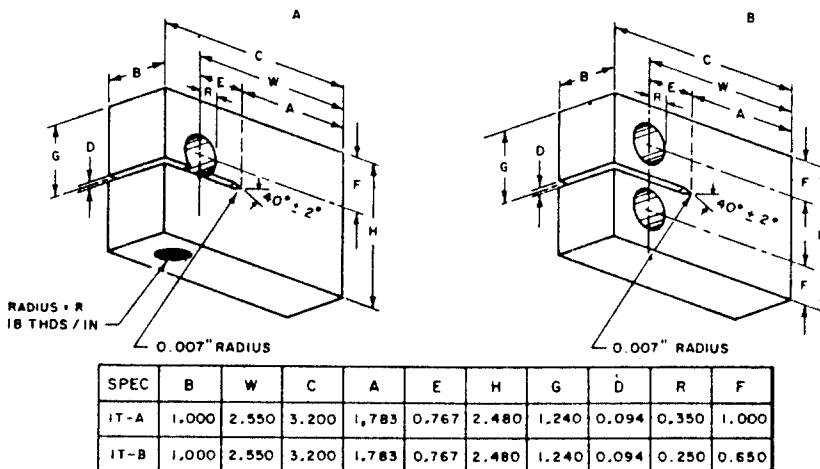


그림 4 썪기 부하 시험편

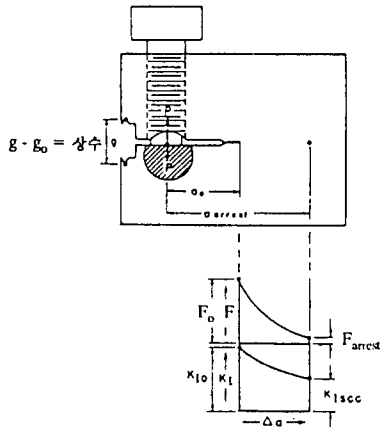


그림 5 수정된 쉘기 부하 시편의 기본 원리도

$$W)^3 - 1186.3(a/W)^4 + 754.6(a/W)^5$$

(0.25 ≤ W ≤ 0.75의 범위에서)

이 쉘기 부하 시편은 볼트와 부하 텡(tup)을 사용함으로써 인장시험기를 사용하지 않고 자체 부하될 수 있도록 수정되었다. 균열의 벌림은 볼트로 정하며 일정한 범위로 하중을 가한다. 균열개구변위가 일정하게 유지되기 때문에 균열이 성장할수록 힘 F 는 감소하며 K_I 도 감소한다(그림 5). 하중의 감소가 균열길이의 증가를 상쇄할 수 있는 정도 이상이 되어 K_{ISCC} 에서 균열성장이 정지하게 된다. 쉘기부하시편과 캔틸레버 빔 시편의 K_I 값이 시간에 따라 어떻게 변하는가를 그림 6에 비교하였다. 쉘기

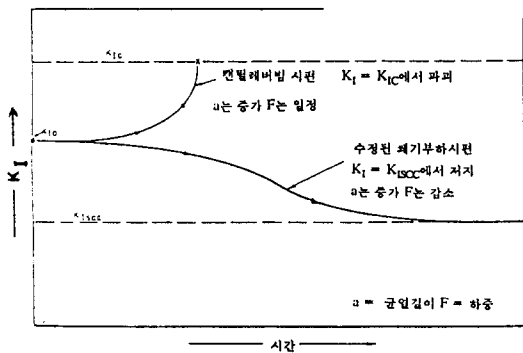


그림 6 수정된 쉘기 부하 시편과 캔틸레버 빔 시편의 거동 차이

부하시편의 K_I 이 결국 K_{ISCC} 에 접근하기 때문에 K_{ISCC} 를 얻는데 하나의 시편만 있으면 된다. 그러나 재현성을 보기 위하여 2개의 시편을 사용하는 것이 보통이다. 어떤 주어진 환경-재료 계의 K_{ISCC} 는 그 계의 성질임이 밝혀졌다.

3. 응력부식에서의 균열성장속도 시험

일반적으로 응력부식균열성장속도 (da/dt)와 응력확대계수 사이의 관계는 그림 7과 같다. 그림 7의 관계는 3영역으로 나눌 수 있는데 I 영역에서는 균열성장속도가 응력확대계수에 민감하게 변하며, 어떤 응력확대계수 이하에서는 균열성장이 없는데 이 응력확대계수를 문턱응력확대계수라고 한다. 이 문턱응력확대계수는 K_{ISCC} 에 대응한다. 영역 II에서는 응력부식균열성장속도가 응력확대계수에 따라 완만하게 변한다(그림 7의 A). 균열성장속도가 응력확대계수와는 무관한 경우도 있는데(그림 7의 B) 이는 균열성장의 구동력이 기계적인 것이 아니고 균열첨단에서 일어나는 화학적, 전기화학적 물질이동, 확산, 흡착과정 같은 것과 관계가 있다. 영역 III에서는 K_I 이 K_{IC} 나 K_C 에 접근하기 때문에 균열성장속도가 K_I 에 따라 급속히 증가한다.

어떤 주어진 환경-재료 계에서의 균열성장거

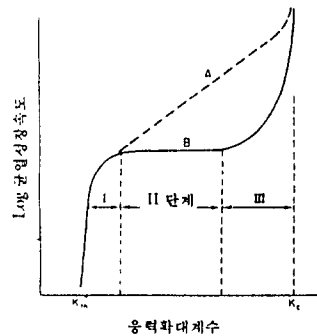


그림 7 응력부식균열성장속도와 응력확대계수의 관계

동은 기계적 성질, 화학적 성질 또는 이 둘 다에 의하여 결정된다. 응력부식균열을 연구하기 위한 균열성장법은 균열성장기구를 결정하는데 큰 가치가 있다. 이 방법은 K_{ISCC} 이상의 응력 확대계수값을 받고 있는 구조물의 안전도와 신뢰도를 분석하는데 이용될 수 있으며 K_{ISCC} 를 나타내지 않는 환경-재료 계에도 이용될 수 있다. 썩기부하시편을 이용하여 응력부식균열성장속도 거동과 K_{ISCC} 를 가장 잘 결정할 수 있다. K_{ISCC} 에서의 성장 속도는 $2.5\mu\text{m/hr}$ 이하라야 한다. 설계에서는 $K_{IC} < K_{ISCC}$ 로 할 필요가 있다.

4. 부식피로 시험방법

부식피로실험은 분위기를 부식환경으로 하는 것을 제외하고는 공기중에서의 피로시험과 다를 것이 없다. 그림 8에 부식환경(특히 수용액)을 시편에 가하는 방법을 나타내었다. 시편이 수용액 부식환경에 놓여 있도록 하기 위한 환경조와 부식피로시험이 장시간 진행됨에 따라 일어나는 환경조의 부식용액의 농도변화를 막기 위하여 부식용액을 계속 공급할 수 있는 용액저장조를 만든다. 투명한 아크릴조 정면 중앙에 구멍을 내고 얇은 유리를 부착하여 현미경을 통하여 균열성장을 측정할 수 있는 환경조를 제작한다. 환경조의 시편은 액체실리콘 고무를 사용하여 용액이 새지 않도록 고정시킨

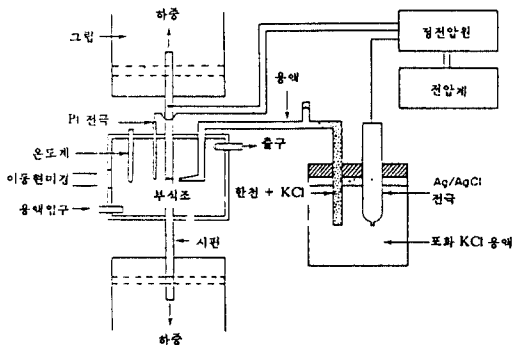


그림 8 부식피로 시험장치 구성도

다. 용액저장조와 환경조 사이에 펌프를 설치하여 용액을 순환시킨다.

용액내에 존재하는 산소를 최대한 감소시킬 필요가 있을 때에는 미세한 많은 구멍을 가진 유리관을 용액저장조에 설치하고 피로 시험전 약 20시간 이상 질소가스를 주입시킨다.

시편에 분극을 가하고자 할 경우에는 환경조 내에 불용성전극을 넣고 이것과 시편 사이에 전위를 가한다. 시편의 전극전위를 측정하기 위하여 Ag/AgCl 전극이나 감홍전극을 참조전극으로 사용한다. 시험도중 참조전극의 손상을 방지하고 가능한 한 높은 온도에서도 사용할 수 있도록 참조전극을 직접 균열첨단 근처에 장치하지 않고 포화 KCl용액이 함유된 한천을 통하여 참조전극과 부식용액이 전해가교가 형성되도록 만들며 전해가교의 한쪽 끝을 매우 가는 모세관으로 만들어 가능한한 균열첨단에 위치시키며 모세관내의 용액과 환경조의 용액 농도가 같도록 세심한 주의를 하여야 한다.

그리고 시편과 용액 사이에서만 화학반응이 일어나도록 환경조, 용액저장조 및 기타 부착장치를 용액과 화학반응을 하지 않는 재료로 만들어 이종 물질에 의한 화학반응이 없도록 주의하여야 한다.

5. 부식피로균열성장에 영향을 주는 인자

부식분위기에서 반복하중을 받게 되면 하중 주파수, 응력비, 전기화학적 전위, 하중파형 등의 영향으로 균열성장속도는 여러 가지 형태로 변한다. SAE 51100장(1% Cr, 1% C강)의 실험결과에 바탕을 두고 균열성장 속도에 영향을 미치는 여러 가지 인자에 대하여 설명한다.

그림 9는 공기중에서 응력비 $R=0.1$ 와 사인 응력파에서 주파수를 달리하여 피로시험한 결과이다. 이 그림에서 보는 바와 같이 공기중에서는 부하주파수의 영향이 없다. 그러나 부식 환경에서는 주파수가 작을수록 균열성장속도가 증가한다(그림 10의 □과 ×를 비교). 주파수

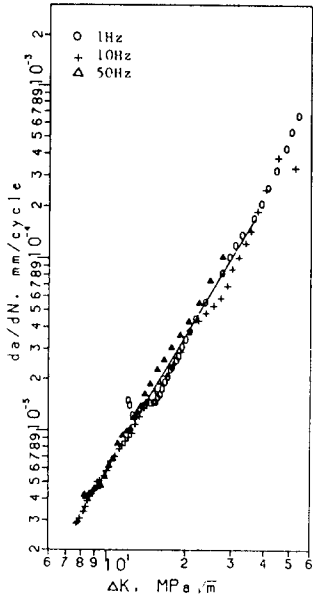


그림 9 공기중 R=0.1, 사인 응력파에서의 되달균 SAE 51100강의 피로균열 성장속도

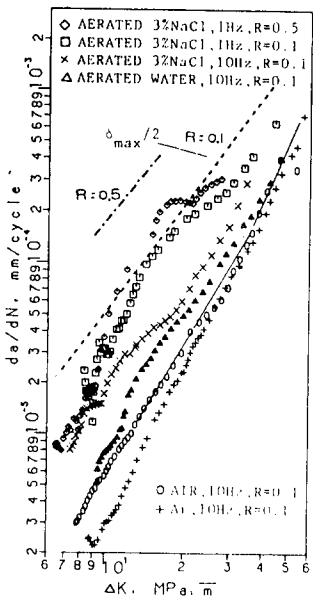


그림 10 환명, 응력비, 주파수가 사인 응력파에서의 SAE 51100 강도의 피로균열 성장속도에 미치는 영향

가 작을수록 화학적 영향이 증가하기 때문이다. 그런데 ΔK 의 값이 클 경우에는 기계적 영향의 기여가 증대하여 공기중에서의 피로균열 성장속도에 접근함을 알 수 있다. 이러한 현상으로부터 피로균열 성장속도를 불활성분위기에서의 피로거동과 응력부식거동의 중첩현상으로 설명하려는 시도가 많았다. 만일 이러한 견해가 옳다면 K_{ISCC} 이하에서는 부식피로균열속도가 공기중에서의 피로균열 성장속도와 같아져야 한다. 실제 실험에 의하면 그러한 경우는 별로 없다. 응력부식에서 K_{ISCC} 가 존재하는 것은 균열첨단에 부동피막이 형성되는 것과 관계가 있으나 부식피로에서는 반복하중으로 인하여 부동피막이 파괴되므로 응력부식에서의 K_{ISCC} 이하에서도 균열이 성장할 수 있기 때문이다.

주파수가 감소할수록 기계적인 기여에다 화

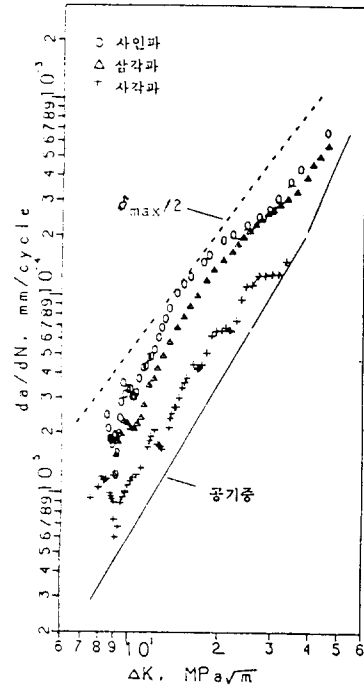


그림 11 공기중 3% NaCl 용액, R=0.1, f=1Hz에서의 SAE 51100강의 피로균열 성장속도

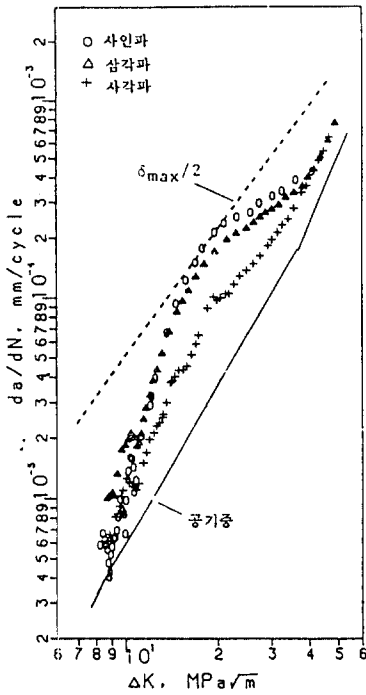


그림 12 공기에 노출된 3% NaCl 용액, $R=0.1$, $f=1\text{Hz}$, $-800\text{mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ 의 음극전위에서의 SAE 51100강의 피로균열성장속도

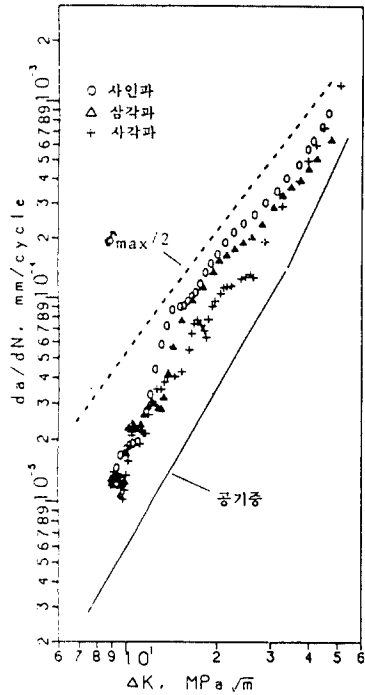


그림 13 용존산소가 없는 3% NaCl 용액, $R=0.1$, $f=1\text{Hz}$ 에서의 SAE 51100강의 피로균열 성장속도

학적인 기여가 증가하기 때문에 피로균열성장속도가 증가한다는 것을 앞에서 지적하였다. 주파수가 무한히 감소하면 어떻게 될까? 피로균열성장속도가 무한히 증가할까? 그렇지 않다. 주파수가 0이라면 정적하중에 해당되어 응력부식 문제가 된다. 그러므로 피로균열성장속도가 최대가 되는 어떤 주파수가 존재하게 된다.

공기중에서의 피로거동과 마찬가지로 부식분위기에서도 응력비가 증가하면 피로균열성장속도가 증가한다(그림 10의 \diamond 와 \square 을 비교하라).

부식분위기에서는 부하파형에 따라 피로균열성장속도가 변하는 경우가 있다는 것이다(그림 11, 12, 13). 부하파형 한 사이클의 모양을 그림 14(a)에 나타내었다. 이러한 현상을 이해하려면 강의 수용액에서의 부식피로기구를 이해

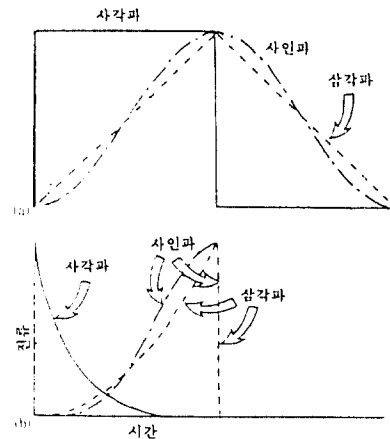


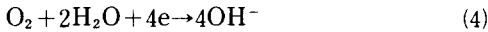
그림 14 사각파, 사인파, 삼각파의 하중에서 용해와 부동피막 형성이 일어나는 환경에서의 국부전류-시간곡선

하여야 한다. 이 부식피로기구는 양극용해기구와 수소취성기구로 대별되는데 균열에 형성되는 국부전지의 양극 및 음극반응과 직접 관련이 있다. 양극용해기구에서는 부식피로균열성장이 전기화학적으로 제어되며 균열에서의 용해속도와 직접 관련이 있다.

균열이 벌어지는 동안 균열첨단에서 새로 노출된 강은 양극으로 작용하여 금속이온이 용액으로 용해된다. 이 양극용해는 다음과 같이 표현할 수 있다.

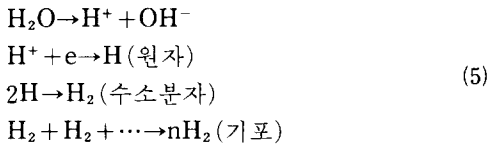


균열안의 다른 영역은 음극으로 작용하여 용존산소가 있을 때는 다음과 같은 반응이 일어난다.



즉, 용존산소는 물분자와 양극으로부터 금속을 통하여 공급되는 전자와 반응하여 OH⁻이온으로 음극환원이 일어날 수 있다.

용존산소가 없는 용액에서는 다음과 같은 국부음극반응이 일어날 수 있다.



이 반응들을 물에서 수소원자나 수소기포를 발생시키는 단계로서 전자의 소모를 제어하여 부식전류를 조절함으로써 양극용해를 제어할 수 있다. 발생한 수소원자는 균열에 흡착하여 내부로 확산하여 들어가 삼축인장응력 지역에 집적하여 수소취성을 유발시킨다.

식 (3), (4), (5)의 반응이 일어나는 계에서, 금속에 소성변형이 가하여질 경우 국부전류의 전이가 일어난다. 이 전류의 크기는 변형에 따라 변하기 때문에 ΔK와 ΔK가 작용하는 속도에 따라 달라진다. 용해로 인하여 부동태피막이 형성되는 환경에 있는 금속에 여러 가지 하중파형을 부가할 때의 균열에서의 부식 국부전류-시간 곡선을 그림 14(b)에 나타내었다. 그림 14(b)에서 상승전류는 균열첨단에서 새로이 생긴 면적에 비례한다고 가정하였다. 이 새 표면

적은 균열첨단 개구변위 δ에 비례하고 따라서 응력확대계수 K의 2승 또는 작용응력 σ의 2승에 비례한다고 할 수 있다(δ ∝ K² ∝ σ²). 피크전류로부터 감쇠하는 전류는 부하사이클의 감소영역에서는 0이라고 가정할 수 있다. 이는 하중제거 기간동안이나 압축부하중 균열첨단 근처의 소성역에서 생긴 압축응력 때문에 용해가 거의 일어나지도 않고 균열첨단에서 부동태피막이 생길 수도 있기 때문이다. 피크에서 머무는 동안에는 부동태피막 형성 때문에 전류가 시간에 따라 지수적으로 감소한다고 가정한다. 즉,

$$i = i_0 \exp(-t/\tau) \quad (6)$$

여기서 i₀는 피크전류이고 τ는 부동태피막 형성력을 나타내는 시간상수이다. 피막형성력이 감소할수록 τ는 증가한다.

예를 들면, 감쇠전류가 사인파와 삼각파의 경우에는 0으로, 사각파에서는 식 (6)으로 근사

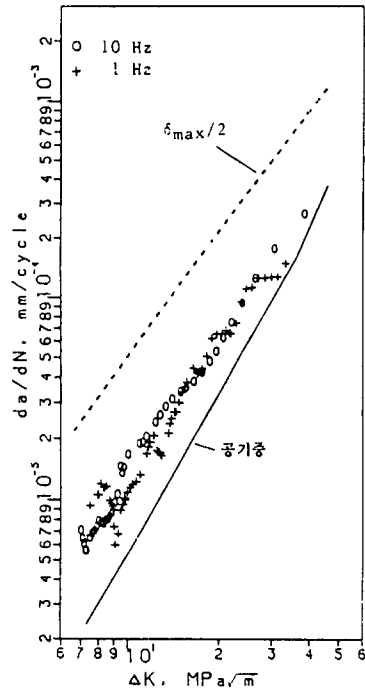


그림 15 공기에 노출된 3% NaCl 용액, R=0.1, 사각하중파에서의 SAE 51100강의 피로 균열 성장속도에 미치는 주파수의 영향

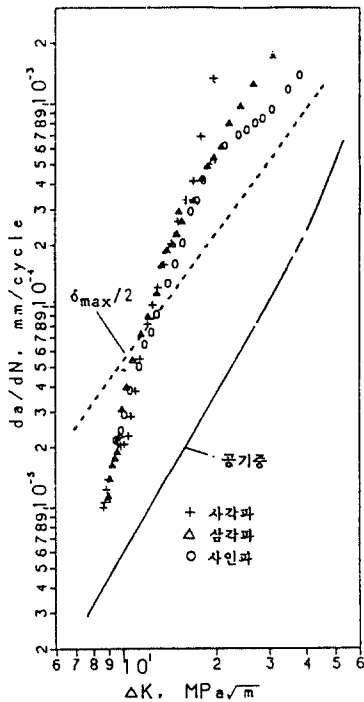


그림 16 공기에 노출된 3% NaCl 용액, $R=0.1$, $f=1\text{Hz}$, $-1100\text{mV}(\text{Ag}/\text{AgCl})$ 의 음극전위에서의 SAE 51100강의 피로균열 성장 속도

한다. 한 사이클 동안의 전류-시간 곡선아래의 면적은 부하파형에 따라 달라진다(그림 14(b)). 만일 사각파형에서 전류가 매우 빨리 감소한다면 즉 시간상수가 매우 작다면 사각파형에서의 면적은 삼각파형에서의 면적보다 작을 것이고

삼각파형에서의 면적은 사인파형에서의 면적보다 약간 작을 것이다.

그림 15의 실험결과로부터 τ 가 매우 작은 값을 알 수 있다. 왜냐하면 사각파의 주파수에 따른 균열성장속도가 거의 변하지 않았기 때문이다.

그러나 그림 16에서와 같이 매우 작은 음극전위(절대값은 크다)를 부과 함으로써 수소취성이 일어날 경우에는 균열첨단에서 부동피막이 형성되지 않으므로 수소원자의 확산이 피로 사이클 중 항상 가능할 것이다. 수소확산량이, 같은 주파수에서는 파형과는 무관할 것이므로 균열성장속도가 파형과는 관계없이 같게 된다.

참 고 문 헌

- (1) S.T. Rolfe and J.M. Barsom, 1977, "Fracture and Fracture Control in Structures", Prentice-Hall, Inc., New Jersey, pp. 292 ~344.
- (2) D.N. Lee and S.K. Lee, 1986, Proc. 2nd ROC-ROK Conference on the Fracture of Metals, National Tsing Hua University, Taiwan, p. 39.
- (3) S.K. Lee and D.N. Lee, 1986, 2nd Conference of Asian Pacific Congress on Strength Evaluation, Seoul National University, Korea, p. 395.
- (4) D.N. Lee and S.K. Lee, Mater. Sci. Tech., in Press.

