

음극방식하에서의 피로균열전파

權 寧 珩

산업과학기술연구소 용접연구센터



●1952년 6월 7일생
●파괴역학 및 부식학을 전공하였으며 금속재료 또는 용접부의 응력부식, 부식피로 등을 연구하고 있음.

1. 머리말

해양구조물 또는 선박 등을 해수에서의 부식으로부터 보호하기 위하여 일반적으로 많이 사용하고 있는 방식방법이 강제통전식 음극방식(cathodic protection)이다. 그러나 이 방법은 방식 면에서는 상당한 효과를 거둘 수 있으나 재료의 파괴역학적 특성에는 오히려 바람직하지 못한 영향을 미치게 된다. 즉, 해양구조물이 해수의 운동으로 인해 반복응력을 계속적으로 받을 때, 음극방식의 부작용인 수소원자의 발생과 재료 속으로의 침투는 구조물의 피로파괴를 촉진시킬 수 있다.

수소존재하에서의 재료의 피로거동은 우선 수소의 상태변화, 재료 속으로의 침투, 재료 내부에서의 이동 및 축적 등으로부터, 재료의 화학조성, 금속조직, 기계적 성질은 물론, 구조물에 가해지는 반복응력의 크기, 주파수, 파형 그리고 재료내부의 응력상태 등에 이르기까지 많은 인자들에 의해 지배될 수 있기 때문에 해석의 일반화가 사실상 불가능한 실정이다. 따라서 부식피로 또는 HAFC(hydrogen assisted fatigue cracking)에 의한 피로수명 및 피로균열전진속도에 관한 연구 정보들은 대부분의 경우 특정분위기에서의 특정재료에 관한 것으로 국한될 수밖에 없다.

본고의 내용은 해수환경에서의 구조용강에 관한 것으로서, 부식피로와 음극방식의 간단한

개요와 함께, 수소분위기에서의 피로균열전진이 공기중에서의 그것과 현상학적으로 어떠한 차이점이 있는가를 살펴보고자 하며, 또한 재료의 부식거동이나 수소의 작용에 영향을 미칠 수 있는 몇 가지 흥미있는 인자들이 피로균열전진에 있어서 어떠한 역할을 하는지에 대해서도 간략히 고찰해 보고자 한다.

2. 부식피로와 음극방식

금속의 전기화학적 부식은 양극반응과 음극반응이 항상 동시에 발생하며 양극반응은 금속원자를 용해시켜 전해질 속으로 내보내는 것이고 음극반응은 양극반응에 의해 생성된 전자를 소비하면서 전해질 속의 수소이온을 방전시켜 수소원자 또는 수소분자를 발생시키는데, 두 가지 반응 모두가 피로균열의 발생과 전파를 촉진시킬 수 있다. 매끈한 표면을 갖고 있는 재료에서 피트(pit)가 형성되어 균열로 발전한다든지, 피로슬립밴드(fatigue slip band)에서의 금속용해가 표면요철(intrusion and extrusion)을 심화시킨다거나 전위(dislocation)운동에 방해되는 장애물 원소들을 용해하여 슬립을 촉진시킨다든지, 또는 피로균열의 전진이 균열선단에서의 용해속도와 직접 관련된다거나 균열선단에서의 금속용해가 변형의 모드(mode)를 변화시킨다든지 하는 이론들은 모두 부식의 양극반응의 역할을 말하는 것이며, 음극반응은 주로 수소의 재료표면에서의 흡착, 내

부로의 침투에 따르는 수소취성으로 관련되어진다.

부식피로에 의한 피로균열의 전파속도를 표현하는데는 순수한 피로의 경우에 사용되는 Paris법칙($da/dN = c \cdot \Delta k^m$)을 상수와 지수를 해당분위기에 맞도록 수정하며 사용하거나 또는 순수한 피로에 의한 균열전파와 응력부식균열(stress corrosion cracking)의 효과를 중첩시켜 나타낼 수도 있다⁽¹⁾. 그림 1은 부식피로시의 균열전파속도, da/dN (a : 균열길이, N : 반복회수)과 응력확대계수범위(stress intensity factor range), ΔK 의 관계를 도식적으로 나타낸 것이며, PCM(process competition model)으로 알려져 있다⁽²⁾. 그림에서 제 2, 제 5 영역에서만 Paris법칙에 의한 표현이 가능하며, 응력부식의 효과가 가미되지 않은 순수한 부식피로(true corrosion fatigue)의 영역이다. 제 3, 제 4 영역은 응력부식에 의한 균열전파의 축진이 가미된 영역이며, 응력부식에 민감하지 않은 재료들은 이들 영역이 존재하지 않는다.

음극방식은 재료표면의 전위를 해당분위기에

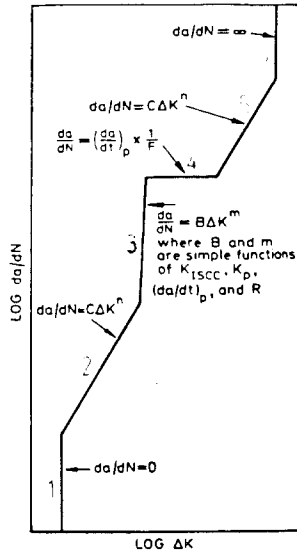
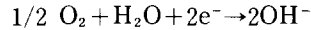
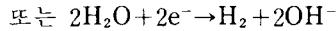
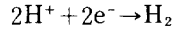


그림 1 부식피로에서의 피로균열전파속도와 응력 확대계수범위의 관계(PCM)

시의 부식전위(해수에서 철의 경우 포화칼로멜 전극에 대하여 약 $-0.75V$)보다 더 낮게 유지하므로써, 재료표면에서 음극반응만이 일어나고 금속의 용해는 이루어지지 않도록 하는 것이다. 음극방식하에 있는 철강재료의 표면에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



위 반응식 중에서 수소분자의 형성과정은 먼저 수소이온으로부터 수소원자의 단계를 거치는데, 수소원자는 재료표면에 흡착한 후 일부는 수소분자를 형성하지만 일부는 재료 속으로 침투해 들어간다. 금속의 내부에 들어온 수소는 확산에 의해 이동하거나 또는 균열선단과 같이 소성변형이 있는 곳에서는 전위의 움직임에 의해서도 수송되어지며, 금속의 격자나 격자결합 등의 적당한 위치(trapping site)에 존재하면서 재료의 수소취성을 유발하게 된다. 표면에 흡착된 수소원자에 의한 표면에너지의 감소, 금속격자내의 결합부에서 발생하는 수소분자의 높은 압력, 높은 응력부위의 수소집중에 따르는 원자간의 결합력(cohesion force)의 감소 등은 모두 균열의 발생과 전진을 촉진시킬 수 있는 수소취성의 메카니즘들이다.

음극방식의 또 하나의 부산물인 OH^- 이온의 형성은 해수중에 녹아 있는 칼슘이온과 마그네슘이온의 침전을 유발하여 금속표면에 음극침전물(cathodic deposit 또는 calcareous deposit)을 형성시킨다. OH^- 이온에 의한 재료 표면 부근의 pH 상승이 별로 심하지 않은 경우에는 침전물의 주성분은 $CaCO_3$ 이며 pH가 약 10 정도 이상이 되면 $Mg(OH)_2$ 가 주성분을 이루게 된다. 이러한 침전물들은 음극방식의 전류밀도에 영향을 주게 되며 피로균열의 틈새에서 부식생성물과 같은 쐐기효과(wedge effect)를 일으키지 않을까 생각되기도 한다.

3. 음극방식하에서의 피로균열전파 특성

3.1 피로균열전파의 촉진

수소가 존재하는 분위기에서 피로균열의 진전은 공기중에서보다 현저하게 빨라진다. 그림 2는 공기중에서 해수중에서 $-1.1V/SCE$ (SCE : saturated calomel electrode)로 음극방식을 실시했을 때, 그리고 위 두 조건을 번갈

아 적용했을 때의 세 가지 경우에 대하여 피로균열의 길이와 반복회수와 관계를 나타낸 것이다. $-1.1V/SCE$ 의 음극방식은 실제로 철강재료의 부식이 완전히 방지되는 전위값이며, 실용상의 값($-0.8 \sim -0.85V/SCE$)보다 더 낮아서 과전위(overpotential)의 범위에 속한다. 따라서 그림 2의 결과는 금속의 용해가 전혀 관여되지 않고 단지 수소에 의한 피로균열의 촉진으로 볼 수 있다.

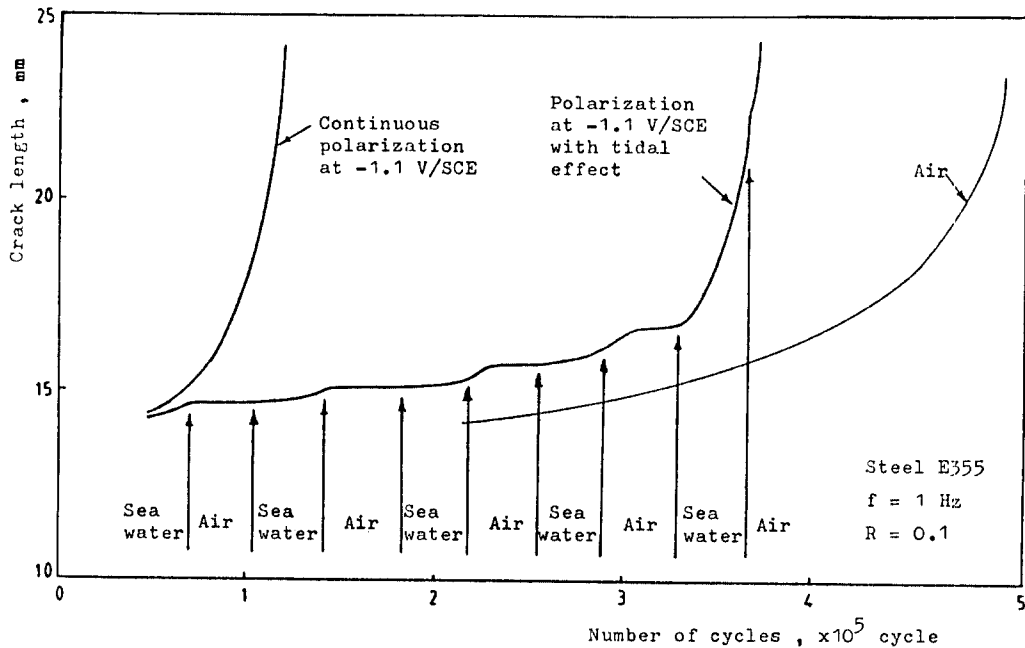


그림 2 공기중에서, 음극방식을 실시하는 해수중에서, 그리고 위 두 조건을 번갈아 적용했을 때의 균열 길이나 반복회수의 관계

3.2 반복하중에 의한 연화현상

일반적으로 공기중에서 피로시험을 하면 균열경로 주위의 재료는 경화현상을 나타내게 된다. ΔK 값이 작을수록 경화의 정도가 심하며, 이는 작은 ΔK 값에서 균열전파속도가 느리므로 오랜 시간동안 소성영역에서 많은 횟수의 반복응력을 받았기 때문이다. 그림 3은 공기중에서, 해수중에서 자유부식(free corrosion) 조건과 $-1.0V/SCE$ 의 음극방식 조건에서 피로시험을 실시한 후, 균열경로 주변의 경도치를

파단면으로부터의 거리의 함수로 나타낸 것이다. 그림 3 a)에서는 공기중에서의 경화 특성(cyclic hardening)이 잘 나타나고 있으나, 그림 3 c)의 수소분위기에서는 오히려 그 반대의 효과를 보여주고 있다. 즉, 수소에 의해 피로균열의 전파가 촉진되는 경우에는 파단면 주위의 금속이 연화현상(cyclic softening)을 나타낸다. 이러한 수소분위기에서의 연화현상은 아직 그 정확한 메커니즘이 규명되지 않고 있으나, 경화율은 반복응력의 횟수가 일정 수준이 되어야 안정된 값을 갖는다는 사실과 또한 반

복하중에 의한 경화 곡선을 인장시험 곡선과 비교해 볼 때 변형량이 작은 영역에서는 연화 현상을 나타낸다는 사실이 참조될 수 있을 것이다⁽³⁾.

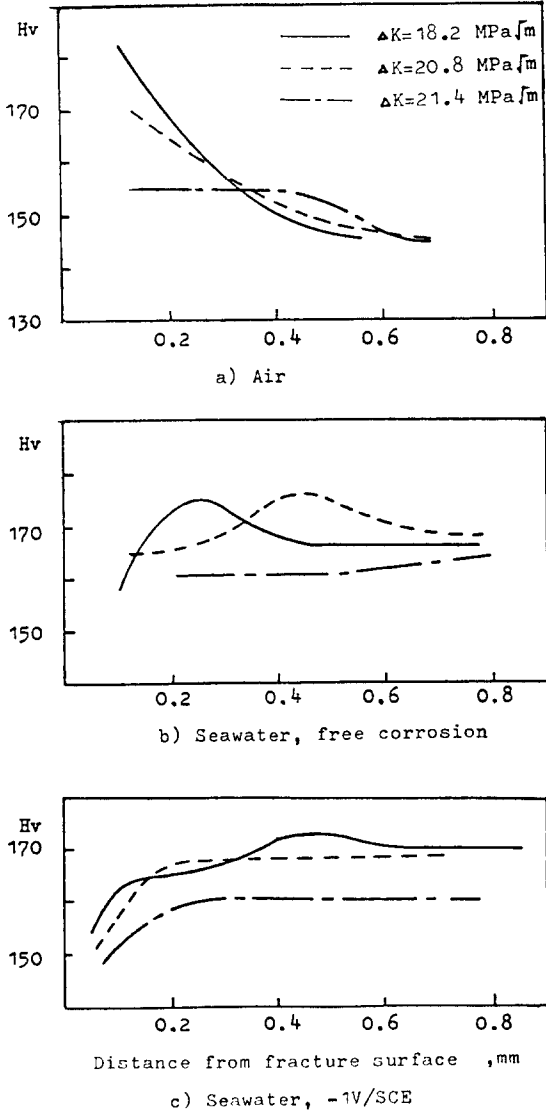


그림 3 공기중에서와 해수중에서 음극방식을 실시했을 때와 하지 않았을 때, 피로파단면으로부터의 거리의 함수로 나타낸 주변 금속의 경도 분포

3.3 파단면과 균열경로

그림 4는 공기중에서 구조용강에 0.01Hz로 반복응력을 가하면서 피로균열을 진전시키다가 분위기를 해수로 바꾸면서 -1V/SCE 의 음극방식을 실시했을 때 그 경계부에서의 파단면을 나타낸다. 공기중에서는 파단면이 입내를 통과하는(transgranular) 파면이면서도 요철이 상당히 심한 반면, 수소 분위기하에서는 벽계파단(cleavage)의 특성이 두드러진다. 이러한 파단면의 형상은 균열경로에도 그대로 반영되어 공기중에서의 균열이 대단히 지그재그한 형태이고 수소 분위기에서는 훨씬 직선적인 경로를 갖는다. 균열의 경로가 직선이 아닌 경우 실제로 균열이 통과하는 거리는 직선일 때보다 더 길다는 사실을 고려한다면, 측정하는 균열전파 속도는 실제보다 느리게 나타날 것이다. 그러나, 이러한 사실을 고려한다 하더라도 수소 분위기에서의 피로균열진전속도는 공기중에서보다 훨씬 빠르다⁽³⁾. Suresh⁽⁴⁾에 의하면, 지그재그한 경로를 갖는 균열은 위와 같이 통과거리가 길어지는 효과 외에도, 상하 두 파단면의 어긋남을 유발하여 유효응력확대계수범위(ΔK_{eff} , effective stress intensity factor range)를 감소시키므로 균열진전속도는 더욱 느려질 수도 있다.

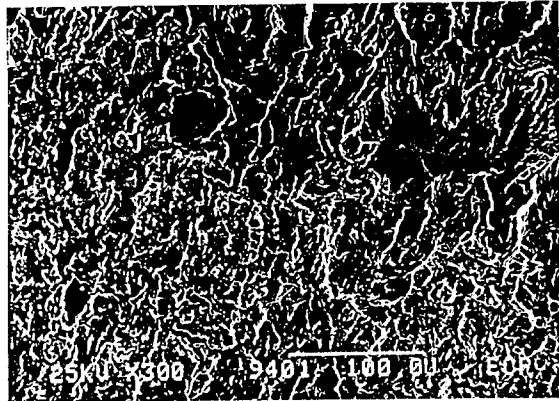


그림 4 공기중에서(左下측)와 해수중에서 음극방식을 실시할 때(右上측)의 피로파단면 비교

3.4 스트라이에이션(Striation)

피로균열전파의 특징인 스트라이에이션은 연성(ductile)과 취성(brittle)의 두 가지 종류가 있으며 부식환경은 취성 스트라이에이션을 조장한다고 알려져 있다. 파단면에서 관찰할 수 있는 스트라이에이션의 간격은 피로균열전파속도를 CTOD(crack tip opening displacement)와 연관시킬 때 매우 중요한 의미를 갖지만 스트라이에이션 간격과 da/dN 이 항상 일치하는 것은 아니다⁽⁶⁾. 그림 5는 공기중에서, 해수중에서 자유부식과 $-1V/SCE$ 로 분극했을 때의 피로파단면에서 측정된 스트라이에이션 간격과 da/dN 을 비교한 것이다. 스트라이에이션의 간격은 ΔK 가 작을 때는 da/dN 보다 크고 ΔK 가 클 때는 da/dN 보다 작은 값을 갖는다. 즉 ΔK 가 작을 때는 수 사이클 당 한 개의 스트라이에이션이 발생되고, ΔK 가 클 때는 한 사이클당 수 개의 스트라이에이션이 발생됨을 뜻한다. 또한, 스트라이에이션의 간격은 그림에서 보는 바와 같이 환경과는 무관한 것으로 보이므로, 스트라이에이션은 부식피로시에도 전기화학적 인자보다는 순수한 기계

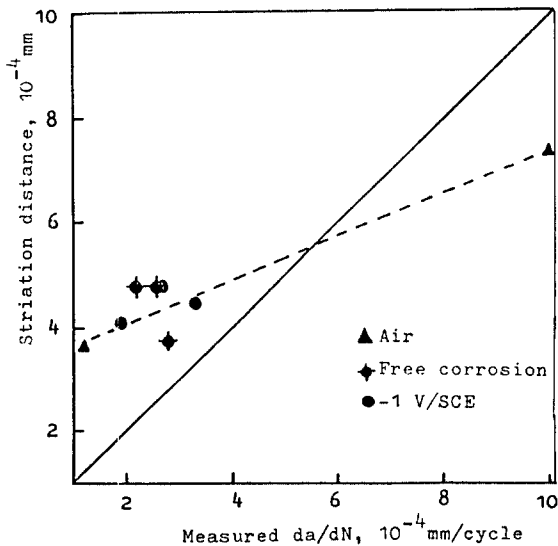


그림 5 스트라이에이션 간격과 피로균열전파속도 da/dN 과의 비교

적 인자들에 의존하는 것으로 생각할 수 있다.

4. 몇 가지 흥미있는 인자들

4.1 부식저항력

구조용강의 부식저항력을 향상시키기 위하여 합금원소의 첨가를 생각할 수 있는데, 제탄소강에 Cu를 0.15~0.20% 첨가하면 대기부식에 대한 저항력을 13~35% 향상시킬 수 있고⁽⁶⁾, Cr과 Al을 약 1%씩 첨가하면 해수중에서의 부식저항력을 30~50% 정도 향상시킬 수 있다⁽⁷⁾. 그림 6은 탄소함량 0.06%의 제탄소강인 비교재 A강과 Al 및 Cr을 각각 1%씩 첨가한 B강, Cu를 약 0.4% 첨가한 C강 등 세 가지 재료의 피로균열전파속도를 공기중에서와 해수

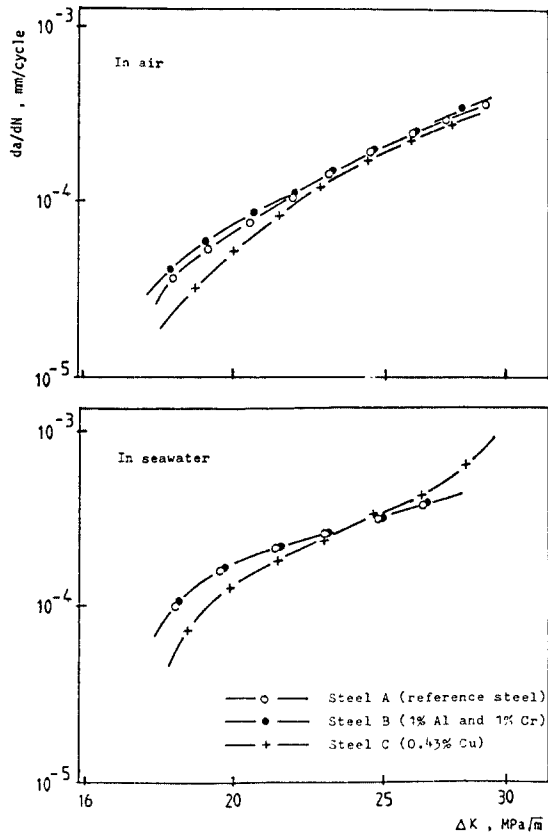


그림 6 부식저항력을 향상시킨 재료들의 피로균열전파속도 비교

중에서 비교한 것이다. A, B, C 세 강은 각각 다르게 열처리되어 모두 480MPa 정도의 비슷한 인장강도를 갖고 있으며, 공기중에서의 피로균열전파속도도 거의 같은 수준을 나타내고 있다. A강과 B강의 부식저항력에 큰 차이가 있음에도 불구하고, 해수중에서의 da/dN 도 거의 같은 수준을 나타낸다. 즉, 부식에 대한 저항력이 부식피로에 있어서 균열전파에 대한 저항력과는 어떤 비례관계를 갖지 않음을 알 수 있다.

4.2 수소발생속도

수소발생속도는 음극방식에 있어서 방식전위와 직접 관련되므로 대단히 중요하고 실용적인 문제이기 때문에 지금까지 많은 연구가 이루어져 왔으며, 참고문헌 (8)에 그 결과들이 요약되어 있다. 일반적으로 0.80~0.85V/SCE의 방식전위가 구조용강의 음극방식에 가장 적당한 것으로 알려져 있으며 전위가 -1V/SCE보다 더 낮으면 피로수명이 자유부식 조건에서보다 더 짧아지기 때문에 과다방식(overprotection)

으로 간주된다. 피로균열전파속도의 관점에서 역시 전위가 낮을수록 da/dN 이 증가하지만 그 증가의 정도는 피로수명의 감소보다는 훨씬 적다는 것이 일반적인 관측이다. 즉, 수소발생속도는 균열의 발생에 큰 영향을 미치며 균열의 전파에는 상대적으로 그 영향이 적다. 그림 7은 pH4와 pH8인 두 용액에서의 da/dN 을 비교한 것으로, 두 용액에서의 전류밀도가 큰 차이가 있음에도 불구하고 da/dN 은 거의 같은 수준임을 보여준다.

4.3 반복응력의 주파수

공기중에서의 피로균열전파는 주파수에 큰 영향을 받지 않는다. 그러나, 부식피로의 경우에는 주파수는 곧 부식반응시간과 관계되므로 큰 중요성을 갖는다. 그림 8은 -1V/SCE의 음극방식 조건에서 주파수의 변화에 따른 da/dN 의 변화를 나타낸 것이다. 수소발생속도가 da/dN 에 현저한 영향을 미치지 못하는 반면, 주파수는 큰 영향을 준다는 사실로부터, 음극방식시의 수소효과는 수소의 침투시간에 많이 의존함을 알 수 있다.

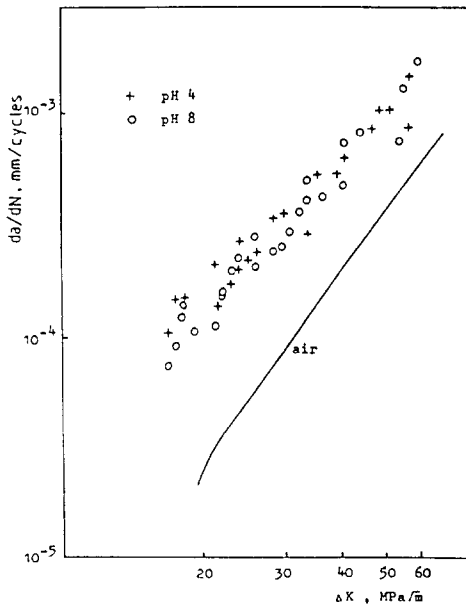


그림 7 수소 발생속도가 다른 두 용액에서의 피로균열전파속도 비교

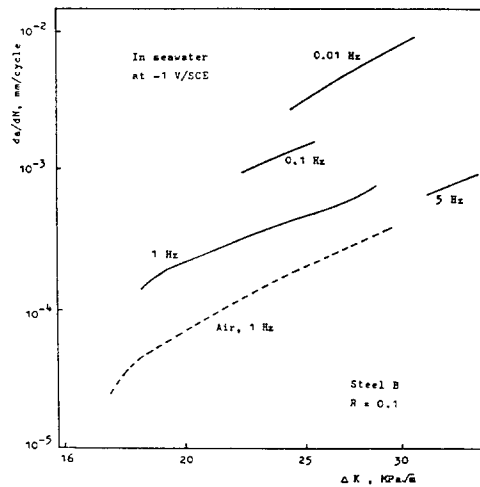


그림 8 반복응력의 주파수 변화에 따른 피로균열전파속도의 변화

5. 맺 음 말

지금까지 해수중에 있는 구조용강에 음극방식을 실시했을 때의 피로균열진전 특성을 공기중에서와 비교하면서 정리하였으며 또한 몇 가지 영향인자들의 역할에 대해서도 기술하였다. 그러나, 이러한 특성들은 아직까지 그 정확한 메카니즘이 규명되지 못하고 있으며, 특히 균열선단에서의 소성거동이 부식분위기나 수소분위기에서 어떻게 변화하는가 하는 문제에 대해서는 앞으로 많은 연구가 이루어져야 할 것이다. 응력조건과 부식조건이 동시에 적용될 때, 재료의 거동을 직접적으로 해석하기 어려운 경우가 많으며, 따라서 관련되는 많은 영향인자들의 역할에 대한 상세한 정보들이 요구되고 있으며, 또한 관련 정보들을 유기적으로 결합시키는 이론적인 근거를 마련해야 할 필요가 있다.

참 고 문 헌

- (1) Endo, K., Komai, K., and Shikida, T., 1983, "Crack Growth by Stress-Assisted Dissolution and Threshold Characteristics in Corrosion Fatigue of a Steel", ASTM STP 801, pp. 81~95.
- (2) Austen, I.M., and McIntyre, P., "Corrosion Fatigue of High-Strength Steel in Low-Pressure Hydrogen Gas", Metal Science, July 1979, pp. 420~428.
- (3) Kweon, Y.G., "Influence de Divers Parametres sur la Fissuration par Fatigue d'Aciers de Construction dans l'Eau de Mer Sous Protection Cathodique", 1986, Doctorate Thesis, Ecole Centrale de Paris, France.
- (4) Suresh, S., "Fatigue Crack Deflection and Fracture Surface Contact: Micromechanical Models", 1985, Metallurgical Transactions A., Vol. 16A, pp. 249~260.
- (5) Woodtli-Folprecht, J., Prodan, M., and Radon, J.C., "The Relationship of the Stress State to the Micromechanism of Fatigue Crack Growth in Low Alloy Steel", 1984, Metallurgical Science and Technology, Vol. 2, pp. 85~92.
- (6) Roche, M., "Protection Contre la Corrosion des Ouvrages Maritimes Pétroliers", IFP, France.
- (7) Azzerri, N., Bruno, R., and Splendorini, L., Proceeding of International Symposium on "Corrosion and Protection Offshore", 1979, Pub. by CEFACOR, p. 125.
- (8) Brown, B.F., "Effect of Cathodic Protection on Corrosion Fatigue", 1983, ASTM STP 801, pp. 508~515.

