

<技術解説>

금속의 부식피로 Fatigue Corrosion of Metal

김 홍 식*

1. 서 론

금속으로부터 전자가 전자를 떼어내는 에너지는 금속에 따라 다르기 때문에 서로 다른 금속을 접촉시키면 base metal의 전자는 noble metal 쪽으로 이동하려는 경향이 생기고 순수한 단일 결정 내부에서도 dislocation 주위의 전자는 정상위치의 원자보다 내부 에너지상태가 높기 때문에 전자는 정상위치쪽으로 이동하려는 경향이 생기된다. 따라서 dislocation 등의 응력이 내재한 부분과 base metal은 쉽게 부식이 된다.

일반적으로 재료의 표면에는 Fig. 1과 같이 많은 결함이 존재한다. 이들 결함은 결함이 없는 표면보다 전자와 이온을 방출하려는 에너지 상태가 높기 때문에 결함과 표면의 film 사이에 galvanic cell을 구성함으로써 재료는 전반적으로 부식이 진행되어간다. 그러나 이때 부식의 진행 속도는 결함과 film 사이의 전위차에 비례는 주위환경에 지배된다.

Fig. 2에서와 같이 외부에서 인장 응력이 작용되면 결함의 뿌리에는 응력의 집중이 일어나 anode와 cathode 사이의 전위차가 증가하여 부식은 더쉽게 빠른 속도로 진행될 것이다. 이와같은 응력의 작용으로 부식이 국부적으로 빠른 속도로 진행되는 현상을 응력부식이라 한다면 주가의 응력의 작용으로 부식되는 피로부식이란 응력부식의 특수한 형태라고 할 수 있겠다.

피로시험에서는 응력을 기준으로하는 피로한도가 존재하여 이 응력을 기준으로 제품을 설계하지만 Fig. 3과 같은 피로부식곡선은 cycle 수를 증가함에 따라 감소상태를 보여주기 때문에 endurance limit는 일정한 응력하에서 파괴에 이르는 cycle 수로서 표현하는 것이 보통이다.

20세기초에 고강력강이 출현하여 고강력강이 자동차 비행기, 선박 및 기타 중공업 부품제작에 사용되고 이들 부품들은 피로부식에 의하여 많은 사고를 초래하자 할때 피로부식이 많은 기술자의 최대 관심사가 되기도 하였다. 이제 중공업을 시작하고 있는 우리나라에서는 설계자가 자신의 안목을 넓히 선진국 기술자가 당면하

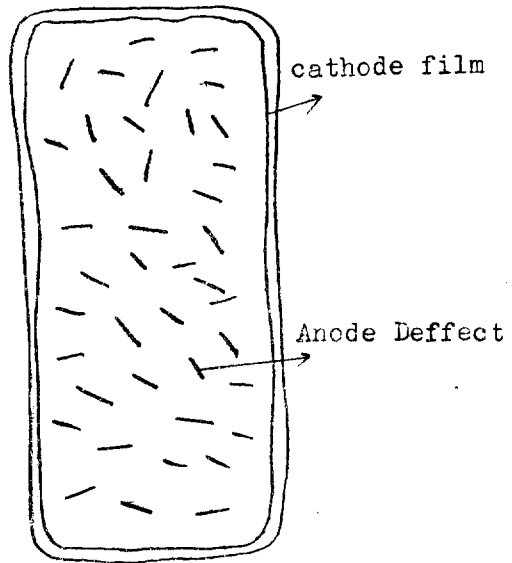


Fig. 1

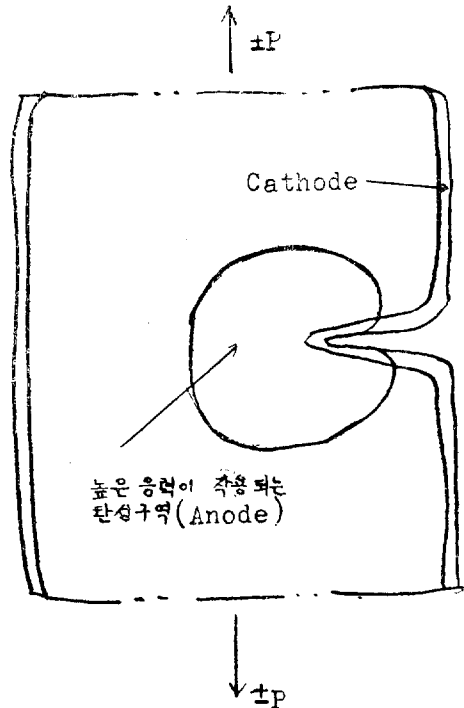


Fig. 2

*울산 공과대학 재료공학과 교수

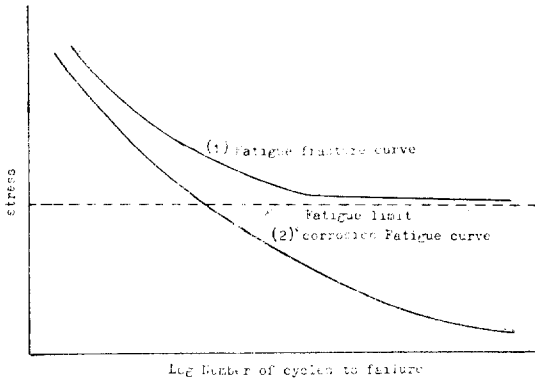


Fig. 3

있던 그러한 오류는 피해야 할 것이다.

2. 피로부식의 기구

1. 파괴단면

피로파괴 단면은 Fig. 4(a)에서와 같이 서서히 crack 이 성장되어온 면은 연속적인 진동의 마찰로 인하여 bright surface 상태이나 피로부식에 의한 파괴단면은 Fig. 4 (b)에서와 같이 Crack 의 단면에 따라 파괴면의 부식상태가 다르게 나타난다. Steel 에 있어서 crack 의 핵이 발생한 곳이 가장 짙게 나타나고 crack 이 진행되는 방향으로 검은 색이 점차 얇아진다. Fracture 는 일

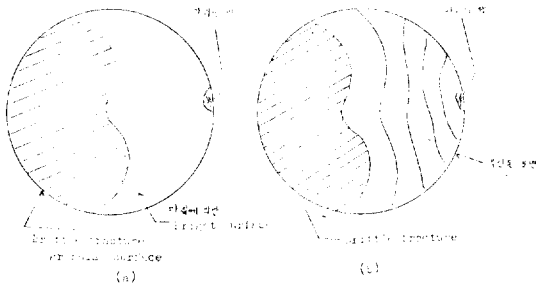


Fig. 4

반적으로 transcrystalline fracture 이나 duralumin 이나 lead 에서는 crack 전파방향과 평행인 grain-boundary 를 따라 fracture 가 일어나기도 한다.

부식피로 파괴현상이 피로에 의한 파괴현상보다 더 자주 발생하며 crack 의 적은 단면을 조사해 보면 둥근 모양 되어있거나 계단모양을 하고있어 이것은 slip line 을 따라서 crack 이 jump 되는 것으로 생각된다.

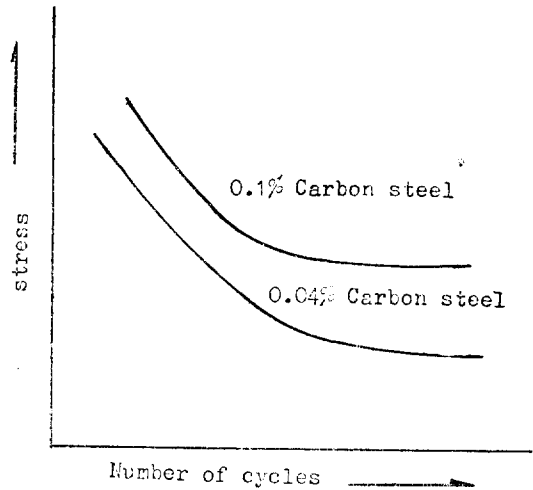


Fig. 5

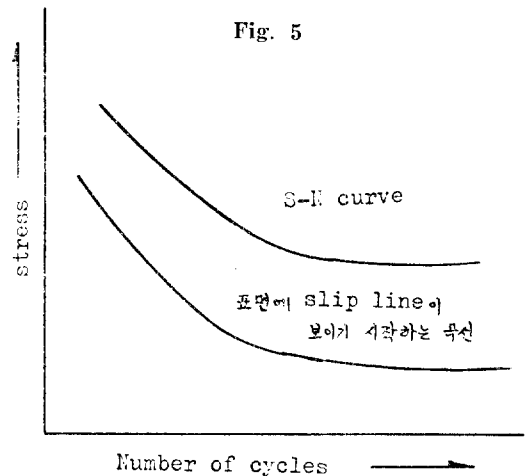


Fig. 6

Fig. 5 에서와 같이 low carbon steel 의 피로한도는 high-carbon steel 의 피로한도보다 낮다. 이것은 소성변형이 쉬운 재료의 피로능력이 낮음을 나타내준다. Fig. 6 으로 부터 소성변형은 피로한도보다 낮은 응력에서 가능하다는 것을 알 수 있고 피로한도보다 낮은 응력으로 Fig. 7 과같은 slip-band 가 형성됨도 알 수 있다. Crack 핵의 발생은 이 slip-band 사이에 응력이 농축되는 곳에서 발생하여 Fig. 8 에서와 같이 crack-tip 에 응력의 농축으로 소성변형이 계속되어 crack 이 성장되어 전파되는 것으로 생각된다. 이에 피로한도보다 낮은 응력으로는 slip-band 에 crack 의 핵을 발생하지 않는 것으로 생각되지만 crack-tip 에서의 crack 성장에 필요한 응력은 피로한도보다 낮은 값인지에 대해서는 명백하지 못하다. 그러나 최소의 소성변형 응력으로는 crack 이 성장할 수 없음을 명백하다.

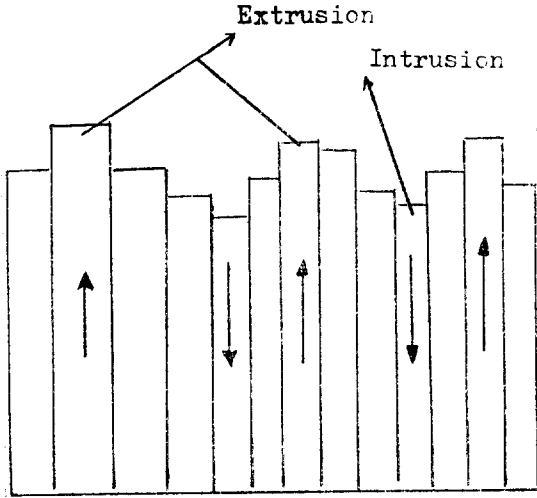


Fig. 7

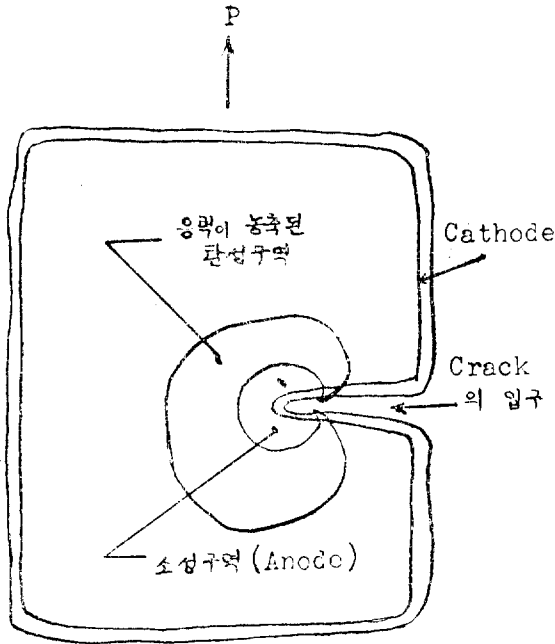


Fig. 8

재료를 피로한도보다 낮은 응력에서 slip-band를 형성하여 피로부식을 시행하면 slip-band 사이의 응력농축으로 galvanic cell의 전위차가 높아지는 것으로 유추할 수 있으나 Whitman의 실험에 의하면 그렇지 못함을 보여 주었다.

그러나 crack의 핵이 일단 발생되면 crack의 tip에서의 응력농축은 대단히 커질 것이고 피로 한도 미만

에서도 응력이 농축된 crack-tip 주위의 소성변형이 crack을 성장시켜가지 못하더라도 부식제가 존재하면 쉽게 부식되어 crack이 진행되어 나가리라는 것은 예측할 수 있다.

2. Micro-Fissure에 대한 부식

부식환경에서 재료표면의 cathodic film 밑에 있는 micro-fissure는 anode도 작용하여 부식이 진행된다. 이때 fissure가 깊어짐에 따라 부식제의 공급이 어려워져 가해되고 anode의 금속염과 cathode의 일카리에 의하여 형성된 부식 생성물은 전기저항을 증가시키며 부식제 공급의 경로가 멀어지므로 전기저항은 더욱 증가하여 결국엔 전자의 흐름은 거의 없어져 부식속도가 거의 감지할 수 없을 정도가 된다. 이때 외부에서 작용한 인장응력은 micro-fissure의 입구를 열어 주게되고 또한 crack-tip에 응력을 농축시켜 전위차를 증가시킨다.

재료의 표면에 micro-fissure가 무한히 많게 되면 응력의 농축은 기대할 수 없게되고 따라서 crack발생현상도 크게 위험하지 않지만 어떤 조건 밑에서 몇개의 crack에만 부식이 국부적으로 진행되었다면 이 crack-tip에서의 응력농축은 대단히 크게되어 부식속도는 급격히 진행되게 될 것이고 특히 crack-tip주위의 소성변형 구역을 갖게되면 부식은 slip-plane을 따라서 선택적으로 진행되어 나갈 것이다. 이와같이 부식에 의한 crack의 전파는 최후의 brittle한 fracture가 일어 날때까지 계속된다.

피로부식에 의하여 몇개의 crack만을 성장시킨 후 공기중에서 피로시킨 재료는 계속 피로부식시키는 경우보다 그 수명이 짧다는 것은 응력집중 효과를 잘 설명해주는 좋은 예가 되겠다. 이것은 계속 피로부식시키는 경우엔 이미 성장해 나가는 crack이외에 재료의 표면에 있는 새로운 micro-fissure가 그위에 protective film이 파괴되어 새로운 galvanic cell을 구성하여 성장해 감으로서 응력을 분산시키기 때문이다.

강산성 용액에서보다도 약산성 용액에서 재료의 피로부식 수명이 짧은 것도 oxide film 상에 생기는 crack의 galvanic cell 현상과 응력집중 효과를 잘 설명해준다.

Rotating beam test에 의한 피로부식 현상이 Push-pull Test에 의한 현상보다 더 심각하다. 이것이 후자의 실험에선 crack이 동시에 많은수가 발생하지만 전자에선 처음에 적은 수의 crack이 발생하기 때문에 응력 농축효과가 높게되고 따라서 전자의 실험방법에서 피로부식 현상이 심각할것은 당연한 귀결이 되겠다.

3. Corrosion Diagram

주기적으로 적용되는 응력이 corrosion diagram 에 미치는 여러가지 가능성을 Fig. 9 에 나타냈다. 적용되는 응력이 anode potential 을 A 에서 A' 로 옮기면 부식전류는 P'로 증가할 것이다. 만약 응력이 anode의 polarization 을 감소시켜 anode의 곡선이 완만하게 증가한다면 부식 전류는 P''가 될 것이고 anode 곡선이 영향을 받지 않고 cathode의 polarization 이 감소한다면 부식전류는 P'''가 될 것이다. 또 cathode의 polarization 이 감소하고 동시에 anode의 potential 이 A에서 A'로 떨어지면 부식전류는 P''''가 될 것이다. 이와같이 발생한 피로부식전류는 Fig. 10과 같이 cathodic current AP'를 적용 시킴으로써 방지할 수 있다. 외부에서 적용된 cathodic current YZ는 부식 전류를 WP에서 XY로 감소시키고 AP'의 cathodic current는 potential 을 unpolarized anode potential A까지 역제시켜 부식은 방지할 수 있다.

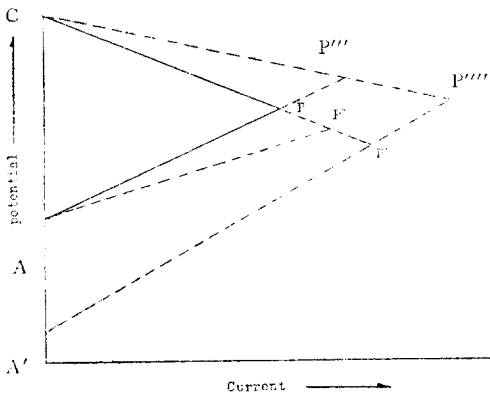


Fig. 9

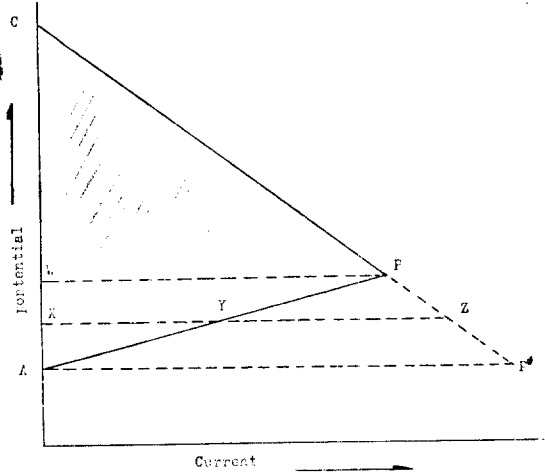


Fig. 10

4. 피로부식 기구의 검토

1. 부식환경과 재료

진공중에서 용해한 재료의 피로한도는 공기중에서 용해한 재료의 한도보다 높고, 순수한 금속과 고용체인 금속이 피로부식 특성을 두께 이상의 상을 갖는 금속재료보다 우수하다. Fig. 11 (b)와 같이 진공중에서 시험한 피로부식 투성은 공기중의 피로부식 특성보다 우수하다.

2. 응력의 형태

인장응력은 피로부식을 증가시키고 압축응력은 oxide film 에 발생한 crack 을 제한하여 전기화학적 부식을 억제하는 것으로 생각되고 있다.

부식은 부식제와 접촉하고있는 시간에 비례한다. 그 동안 피로에 있어선 주기적 응력의 frequency 효과가 없

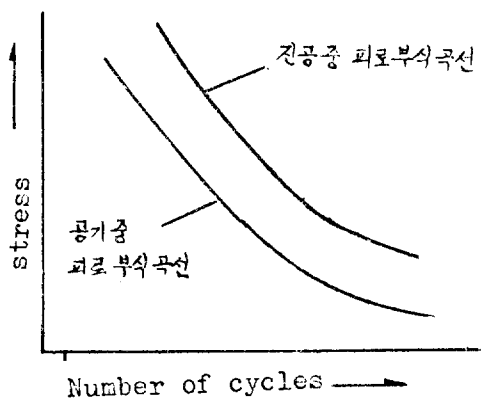
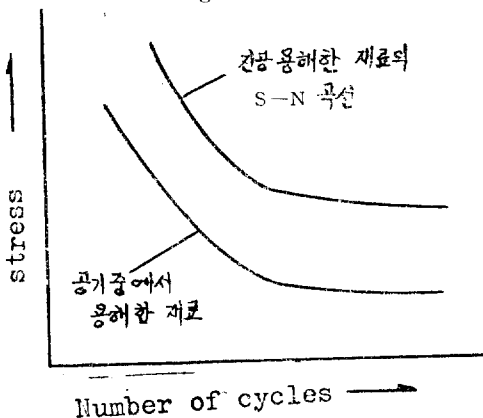


Fig. 11

지만 피로부식에 있어선 적용응력의 frequency를 적게하면 주어진 cycles 수 내에서 부식제와 접촉하는 시간이 길어진다.

따라서 endurance limit를 cycles 수로 표현하는 피로부식에 있어선 frequency에 영향을 받는다.

3. Slip plane과 loose packed plane의 선택적부식 금속의 응고 과정에서 loose packed plane의 응고 속도는 close packed plane의 응고속도보다 더 빠르다. 마찬가지로 금속의 부식에 있어서도 loose packed plane의 부식속도는 close packed plane의 부식속도보다 더 빠르다는 것을 쉽게 유추할 수 있다. 재료에 응력이 작용되면 slip은 close packed direction으로 일어나고 부식은 slip plane을 따라서 loose packed plane에 있는 원자에 선택적으로 일어날 것이다.

금속의 응고과정은 결국엔 close packed plane을 중심으로 진행되지만 피로부식에 있어선 crack-tip 주변에 소성변형 또는 dislocation의 이동이 계속되기 때문에 부식은 loose packed plane 상의 원자에 계속 일어나게 된다. 파괴단면이 틈노모양이거나 또는 계단모양을 하고있는 것은 cross-slip에 의한 것으로 생각된다.

3. 피로부식의 방지

피로부식 현상에 가장 중요한 것은 제품 설계시 응력 집중이 없도록 설계하는 것이다. 특히 제품에 덧대는 물건의 용접은 피해야 하겠고 제조작업시 흠이 발생하지 않는 방향으로 설계하여야 하며 금속의 protective film이 쉽게 상하지 않는 방향으로 설계하여야 할 것이다. 또한 정제된 부분에서 inhibitor의 불충분으로 anodic area를 형성하여 주거나 differential aeration cells이 발생되도록 하는 조건을 피해야 한다.

부식이 잘되는 곳에 내부식성 재료를 사용하는 것이 상식이지만 주기적 응력에 의하여 내식성 재료의 film이 안정하다고 믿을 수 없으므로 이 방법이 결코 피로부식을 해결해 준다고 볼 수는 없다.

질화, 열처리, shot-peening 등에 의하여 금속 표면에 압축응력을 작용시켜주는 방법은 유리하다. 그러나 nickel이나 chromium 도금은 재료의 표면에 인장응력을 주기때문에 좋지 못하고 아연도금은 재료표면에 압축응력을 줄뿐만 아니라 아연이 스스로 부식되면서 모재의 부식을 방지하여 주지만 수소취성을 일으키기 쉬우므로 불리하다.

최근엔 유기페인트 재료와 plastic coating이; 광을 받고 있는 것으로 알려졌다. 만약 금속을 주기적 응력에 의하여 탄성이 변화되지 않는 합성수지 film으로 coating할 수 있다면 재료의 피로부식 특성을 증가할

수 있을 것이다.

1. Peening에 의한 방지

Round shot를 사용하여 적절한 압력으로 작입하여 재료 표면에 결함이 생기지 않도록 주의하여야 한다. 즉 큰 shot를 사용할 때에는 작은 압력으로 작은 shot를 사용할 때에는 큰 압력으로 작입하여야 한다. Peening에 의하여 재료의 표면은 가공 경화를 받아 plastic flow가 어렵게되어 dislocation-pile-up에 의한 crack의 핵발생이 어려우므로 피로특성은 향상되고 동시에 압축응력의 작용으로 protective film이 보호를 받게 되는 것이다.

2. 질화에 의한 방지

철표면에 질소를 확산시켜 질소와 친화력이 높은 chromium 또는 molybdenum과 같은 원소와 결합시켜 질화물 층을 형성시켜주면 철표면의 경도가 증가하며 plastic flow가 어렵게되어 피로강도가 증가하고 체적이 증가되어 표면에 압축응력을 발생하므로 피로부식 강도가 증가하게 된다.

3. Coating에 의한 방지

Nickel 도금은 금속표면에 인장응력을 발생시키지만 도금용액에 sodium naphthalene triosulphate을 첨가 해주면 도금된 표면에 압축응력을 발생한다.

chromium 도금은 금속표면에 인장응력을 작용하고 동시에 수소를 발생시킨다. 이것은 도금후 재료를 440°C에 가열하거나 shot-peening을 시행하여주면 표면에 압축응력을 작용시켜 피로강도와 피로부식강도가 향상된다.

Cadmium plating은 피로부식 강도를 향상 시키거나 수소취성의 위험이 있다.

Spring의 피로부식 방법으로 합성고무와 나이론 등의 유기재료의 coating이 유효하고 diesel spring valve의 피로부식은 아연을 분부시켜 coating하고 phenol varnish를 coating하면 방지된다.

4.5% Cu를 함유한 aluminum은 1.6% Zn를 함유한 aluminum을 분부시켜 coating하면 피로부식 강도를 향상시킨다.

aluminum 합금의 표면에 금속 Pb를 함유한 alkyd paint를 coating하면 유효하다.

일반적으로 정적응력이 적용되는 제품의 부식방지 방법은 동적응력이 적용되는 피로부식방지도 유효하다고 믿어지고 있다.

4. 재료의 선택에 의한 방지

많은 고강력 합금은 피로부식에 약하지만 오스테나이트 스텐레스강과 같이 정적하중과 동적하중 공히 내식성이 강한 재료가 있다. Table I에도 McAdam 등

의하여 제시된 몇가지 금속의 피로부식 특성을 수록했다. 회주철은 조직 내부에 흑연편이 존재하여 취약하지만 응력집중효과는 많은 수의 흑연편에 의하여 약간

분산되고 진동 흡수능력이 우수하여 기계의 bed로서 많이 사용된다. 탄소함량이 적은 stainless iron도 진동흡수 능력이 큰 재료로서 피로부식 특성이 양호하다.

Table 1 피로강도에 의한 부식의 효과

재	료	인 장 강 도 kg/mm	5×10 ⁷ cycles 후 Endurance Limit kg/mm ²		
			공 기 중	순수한물	소금 물
0.16%탄소강(경화후 템퍼링)		41.0	22.4	12.5	5.6
0.24%탄소강		34.7	14.4	10.6	-
0.98 Cu-0.14C-Steel		38.5	20.0	12.5	4.9
1.09%탄소강		64.7	25.0	13.1	-
3.7Ni-0.26Cr-0.28C-Steel		56.8	31.0	14.0	10.0
0.88Cr-0.14V-Steel		94.1	42.0	11.2	-
1.5Ni-0.73Cr-0.28C-Steel		86.8	42.5	19.0	8.7
12.9Cr-0.11C-Stainless Iron		56.0	34.2	23.8	18.2
14.5Cr-0.23Ni-0.38C-Stainless Steel		58.8	32.3	22.4	22.4
3.1Ni-1.6Si-0.5C-Steel		156.8	68.1	10.5	-
Monel Metal(완전 연화)		51.0	22.4	16.3	17.5
순수한 Nickel		47.6	20.7	14.6	-
냉간 가공한 Nickel		82.2	31.3	18.2	15.1
Duralumin		43.4	10.9	6.3	5.0
Aluminum Bronze (7.5 Al)		56.3	20.3	15.7	13.7
순수한 동 (Annealed)		19.0	5.9	6.3	-

※ 소금물 : 염분의 바닷물의 $\frac{1}{6}$ 에 해당함

5. Inhibitor 에 의한 방지

대기중엔 습기가 존재하여 공기중의 피로시험 역시 크고 작긴간에 피로부식의 영향을 받으며 일반적으로 사르는 대부분 피로부식에 의하여 일어난다.

따라서 대기중 습기의 효과를 제거하는 방법으로서 휘발성 Inhibitor 를 이용하여 습기의 작용을 억제시키거나 표면에 부터 습기를 제거시킬 수 있다. 물속에

서 사용하는 재료역시 수용성 inhibitor 를 사용하므로써 피로부식을 방지할 수 있다. 휘발성 inhibitor 로서는 long-chain compound 의 사용이 바람직하며 수용성 inhibitor 로서는 주기적 응력을 받는 steel-wire 에 Potassium chromate 가 유효하며 소금물에 의한 피로부식 방지로는 zinc-yellow 가 유효하다.