

산성안개하에서 기계·구조용강의 응력부식균열 거동

임 용 호* · 김 민 건**

Behavior of Stress Corrosion Cracking in Structural Steel under Acid Fog Environment

Lim, Yong Ho* · Kim, Min-Gun**

ABSTRACT

The tests of stress corrosion cracking in structural carbon steel were carried out under the conditions of acid fog and general water. As the result of measurement SCC rupture time under acid fog was observed to be much shorter than that of general water at the same stress level. Therefore, acid fog drops the SCC strength in structural carbon steel due to strong corrosion. In the SCC process by acid fog, crack initiation was caused by pit corrosion and local stress concentration, and distinctive feature of crack growth shows branching since crack grows to the corrosion direction. Moreover, corrosion products were observed by cleavage corrosion on the crack surfaces.

1. 서 론

최근 산업화로 인해 각종 공업용수, 분진, 화학약품, 대기오염 등의 분위기에서 각종 설비는 일반적인 환경에서 사용되는 것들보다 수명이 단축되고 예기치 못한 파손이 발생되는데 이러한 화학적인 환경이 재료 강도에 영향을 끼쳐 강도를 저하시키는 경우가 많으며, 이때의 재료의 파괴를 환경 파괴라고 부른다.

환경파괴의 주된 것을 들면 應力腐蝕龜裂(Stress Corrosion Cracking ; SCC), 水素脆性龜裂(Hydrogen Embrittlement Cracking ; HEC)과 반복하중에 의한 腐蝕疲勞(Corrosion Fatigue ; CF) 등이 있으나, 환경파괴는 유해환경의 다양화와 더불어 내용도 복잡하게 다양화되어 왔다.¹⁾

그중 가장 위험한 것이 부식매체와 정적 인장응력의 조건하에서 금속이 파괴되는 응력부식균열을 들 수 있다.²⁾

철강재료 이루어진 시설이나 구조물은 규모가 크기 때문에 경제적인 관점에서 일반적인 구조용강

을 사용하는데, 최근에 산업이 발달함에 따라 SOx, NOx, 기타 대기오염물질 등이 대기중으로 다량 방출되었고, 이러한 대기오염물질은 대기중에서 화학반응에 의해 강산으로 변하여 강하하는데 이러한 산성강하물의 노출에 의해 환경파괴의 위험이 높다고 할 수 있다.

산성강하물에는 산성비와 산성안개를 들수 있는데, 이중 안개쪽이 비보다 더욱 구조물에 악영향을 줄것으로 생각된다. 그 이유는 산성비는 처음에는 강산성의 비가내리고 후에는 약산성의 비가내리므로 초우가 후속우에 의해 씻겨나가나, 안개는 작은 틈새로 용이하게 침투하여 장시간 부식작용을 구조물에 주기 때문이다.

응력부식균열에 관한 연구가 많이 보고되고 있으나, 산성 안개 분위기에 주목한 기계 구조용강에 대한 응력부식균열의 연구는 아직 찾아볼 수 없다.

따라서, 본 연구에서는 고강도 계열의 기계·구조용 강인 SM55C에 대하여 산성 안개 환경의 부식조건하에서 응력부식균열 시험을 수행하여, 산성 안개속에 포함된 다종의 부식물질이 복합적으로 작용하여 유발되는 SCC의 특이한 거동을 고찰하였다.

* 강원대학교 기계공학과 박사과정

** 강원대학교 기계공학과 교수

2. 실험방법

2.1 실험재료

본 실험에서는 기계구조용 탄소강인 SM55C를 사용하였으며, 화학적 성분은 Table 1과 같으며, 기계적 성질은 Table 2에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition (wt.%)

Material	C	Si	Mn	P	S
SM55C	0.58	0.17	0.70	0.01	0.0003

Table 2 Mechanical properties

Material	σ_Y	σ_{TS}	δ	Hv
SM55C	468	828	12	312

σ_Y : Yield Strength(MPa)

σ_{TS} : Tensile Strength(MPa)

δ : Elongation(%)

2.2 시험편

본 시험에 사용된 시험편은 Fig. 1과 같이 부식형태의 관찰용과 Fig. 2의 SCC시험용의 2가지 인장시험편을 사용하였다.

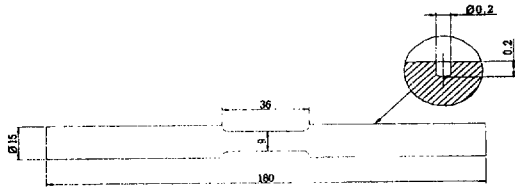


Fig. 1 Micro-hole notched specimen

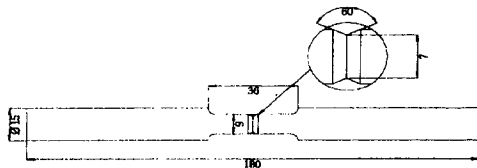


Fig. 2 Circumferential V-notched specimen

2.3 산성안개의 제조

실제 포집된 안개를 사용하는 것과 인공적으로 제조된 안개를 사용하는 것과는 SCC에 동일한 영향을 미칠 것으로 판단되므로, 본 연구에서는 인공적으로 제조된 산성안개용액을 사용하기로 하였다.

본 시험에 사용된 산성안개의 화학적 성분은 Table 3와 같이 실제 포집한 산성안개에 준하여 제조하였으며, pH는 4로 조정하였다. 자료³⁾에 의하면 중부지방에서 포집되는 산성안개의 pH는 4~6정도이나, 본 연구에서는 SCC의 가속효과를 주기 위하여 되도록 강산성의 용액을 사용하였다.

Table 3 Chemical composition

composition	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	NH ₄
ppm	88.32	22	41.4	12.6

2.4 4점굽힘시험기

본 실험에서 사용되는 4점 굽힘 시험기는 자체적으로 제작한 것으로서 응력부식균열의 발생과 관찰을 용이하게 하기 위하여 금속현미경과 일체화 할 수 있게 제작하였으며, 응력을 부하 하는 방법은 10 : 1 감속기를 사용하여 작은 응력까지도 제어할 수 있도록 하였으며 부하된 응력의 측정에는 스트레인게이지를 이용한 로드셀을 사용하여 부하응력을 정확히 측정할 수 있게 하였다.⁴⁾

2.5 응력부식균열시험

시험중 시험편은 항상 pH 4의 산성안개에 젖어 있도록 하기 위하여 시험편 위쪽에서 산성안개가 떨어지도록 하였으며, 균열길이의 측정은 금속현미경을 이용하여 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 산성안개에 의한 부식형태

부식의 형태는 발생위치, 진행상태 또는 발생인 등에 따라 균일부식과 국부부식으로 분류된다.

재료의 파손이라는 관점에서는 넓은 부위에서 균일하게 진행되는 부식보다는 좁은부위에서 집중적으로 이루어지는 부식현상이 훨씬 위험시된다.

본 연구에서 산성안개용액(pH4)속에서 150 hr부식을 받은 SM55C재료의 부식상태를 Photo 1에 나타내었다.

시험편에는 응력집중부로서 직경(d)와 깊이(h)가 동일한 0.2mm의 미소원공이 가공되어 있다.

Photo 1의 (a)는 시험편을 미소원공을 기점으로 하여 강제 피로파단시킨후의 파단면이다. 움푹패인 부분이 미소원공의 반쪽이고 평탄한 부분은 고응력으로 강제 피로파단시킨 파면이다.

원공의 내벽에 포도송이와 같은 부식생성물(Fe₂O₃, Fe(OH)₂)이 부착되어 있음을 ×200의 확대사진으로 부터 쉽게 확인할 수 있다.

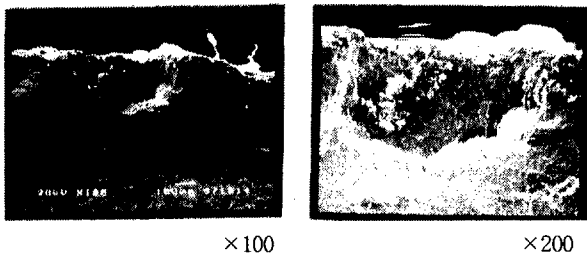
(b)는 원공의 저부와 피로파면과의 경계부분을 확대한 것이다. 사진으로부터 우선 거시적으로 원공부의 부식면과 피로파면이 서로다름을 알수 있고 원공부의 부식면에는 결정립에 대응하는 입내벽계(transgranular cleavage)면이 확인된다. 이 입내벽계는 전면부식의 특징적 양상이므로, 산성안개용액에 의해서 시험재료가 전면부식을 받았다고 결론 지을 수 있다. 공식에서 흔히 나타나는 부식피트의 존재는 확인되지 않으며, 입계화시트(intergranular facet)도 보이지 않는다.

입계화시트는 부식파괴(부식피로, SCC)의 전형적인 파면형태로서 결정립계에 부식물질(특히H₂)이 침투하고 여기에 응력이 가해짐으로써 결정립계에 따른 파괴양상을 띠게된다. 파면에 뚜렷이 돌출된 결정립이 마치 돌캔디(rock candy)같다고도 하였다.

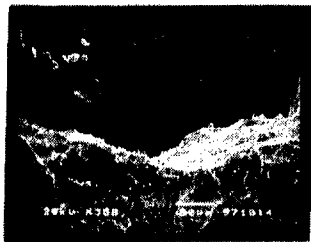
본 연구에서는 미소 원공이 아직 크랙이 발생하지 않은 상태이므로 이러한 파면은 형성되지 않았으며, 또한 크랙의 좁은 틈새에서 발생될 것으로 예상되는 틈새부식도 출현하지 않고있다.

강제 피로 파단된 파면은 연성파면의 양상(dimple)을 많이 띠고 있는데, 이것은 고응력으로 수천회의 극히 적은 반복횟수만에 파단됐으므로 상당부분 단조하중하에 연성파괴의 특징을 띠고 있는 것으로 생각된다.

피로 파면은 연성딴플, 벽개, 취성스트라이에이션(brittle striation)의 혼합 파면으로 구성되어 있음을 사진(b)로부터 알 수 있다.



×100 ×200
(a)



(b)

Photo 1 Corrosion state of micro-hole by acid fog

3. 2 산성안개에 의한 재료의 SCC의 과정

구조물의 환경에 의한 파괴사례중, SCC에 기인하는 사고는 항상높은 비율을 점하고 있다.⁵⁾

SCC는 역학, 재료, 환경의 제인자가 동시에 작용하는 것이 필요조건이다. 특히, 정적 하중하에서의 SCC는 전기화학적 관점에서 지배적인 부식반응이 anode반응인 활성경로부식(active path corrosion ; APC)형 SCC와, 그것이 cathode반응인 수소취화(hydrogen embrittlement ; HE)형 SCC로 분류된다.⁶⁾

SCC과정은 Fig. 3(a)에 개념도를 Fig. 3(b)에 본 실험에서 관찰한 사진을 나타내었다. SCC는 크랙발생과정과 크랙전파과정으로 나눌 수 있다. 크랙발생

과정에서는 공식 및 조직부식등의 국부부식을 생성함과 동시에 그 영역에서 용액이 가수분해에 의하여 산성화되어, 특히 부동태 금속에서는 비교적 크랙분기(branching)가 심한 파괴형태를 보인다. 이것은 SCC의 전파방향이 우선 부식방향을 따라가기 때문이다.

본 연구에서의 크랙발생과정은 특히 공식에 의한 것으로 사료된다. 즉, 재료가 응력을 받아 변형하면 표면에 슬립라인(slip line)을 형성하게 된다. 이 슬립라인이 형성되면 라인의 미소틈새에 부식피트가 만들어지고 거기에서부터 크랙이 발생한다. 그 다음으로 이어지는 크랙의 전파과정은 주로 틈새부식에 의한 것으로 생각된다.

크랙이 일단 발생되면 그 크랙은 틈새부식을 받고서 전파가 촉진된다. 즉, 크랙이 틈새로서 작용하여 틈새내의 산소의 부족, Cl⁻의 농축등에 의해 틈새는 anode로되고, 외부는 cathode로 작용하여 크랙내부의 부식이 현저하게 촉진된다.

Fig. 3(b)에서는 틈새부식에 의하여 생성된 산화물의 존재를 쉽게 확인할 수가 있다.

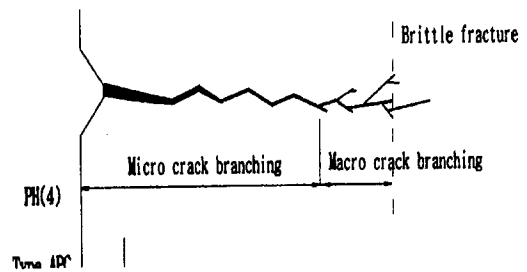
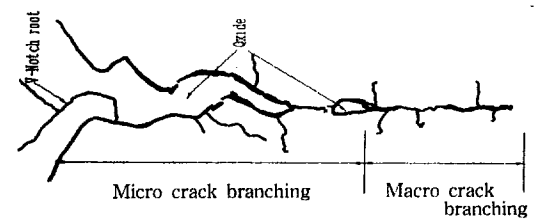


Fig. 3(a) Process of SCC



pH 4, Stress = 430MPa, Time = 260hr
Fig. 3(b) Photograph of process of SCC

3. 3 산성안개에 의한 재료의 SCC 강도

본절에서는 산성안개의 성분이 금속의 SCC강도에 미치는 영향에 대하여 고찰하였다.

비교를 위하여 다음 두가지의 시험조건을 설정하였다.

- 시험편 A : 산성안개 適下 + 응력
- 시험편 B : 수도水 適下 + 응력

단, 응력은 동일한 응력을 부하하였다.

이렇게 하여 SCC가 일어날때까지의 시간을 비교함으로써 두시험편의 SCC강도를 평가하기로 하였다. 이때 산성안개의 pH는 4로 하였다. pH와 부식속도와의 관계는 Fig. 4와 같이 주어진다.

그림으로부터 pH가 저하함에 따라 (강산성 쪽으로 이동함에 따라) 부식속도가 빨라짐을 알 수 있다. 실제로, SCC는 장시간에 걸쳐서 일어나는 현상이지만, 실험실에서의 가속효과를 주기 위하여 pH를 실제 춘천과 소백산에서 포집된⁷⁾ 안개보다 (pH5~6) 낮게 잡았다.

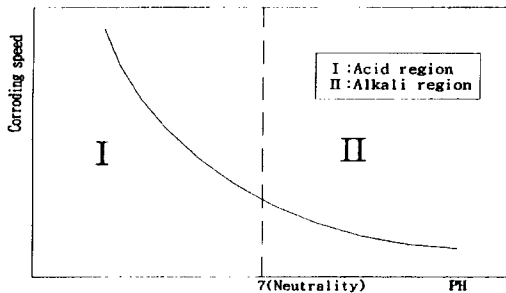


Fig. 4 Variation of corroding speed under pH

시험편 A,B에 대하여 3종류의 응력하에서의 SCC 파단시간을 Table 4에 정리하였다. Fig. 5는 Table 4를 그래프로 나타낸 것이다.

Fig. 5으로부터, 예상되는 산성안개 적하시편인 Series A가 수도물 적하 시편인 Series B보다 일찍 파하였다. 수도물에도 미량의 SCC의 기본요소인 환경적인 요인이 충족되어서 SCC는 유발된다. 따라서, 부식물질의 강도 즉, 본실험에서는 다종의 화학물질로 인한 강산성의 영향이 SCC를 촉진시켜 Series B에 비교하여 짧은 시간에 파단하였다고 볼 수 있다. 그러므로, 산성안개에 노출된 구조물은 그렇지 않은 구조물보다 SCC에 훨씬 취약하다고 볼 수 있다.

특히, 산성안개의 다발지역인 한강에 놓여있는 다수의 강교(steel bridge) 및 전철케이블등은 SCC의 위협에 노출되어 있는 셈이다. 우수는 배수시설에 의해서 구조재료의 유입을 차단할수 있지만, 안개는 아무리 작은 틈새로도 침입하여 장시간에 걸쳐서 부식영향을 미치게 된다.

또한, 응력레벨이 상승할수록 Series A, B 사이의 파단시간차가 좁아지고 있는데, 이것은 응력이 높아질수록 정적인장 파괴에 가까워져서, SCC본래의 특징이 퇴조하기 때문이라 생각된다.

3. 4 산성안개에 의한 SCC파면의 고찰

산성안개(pH=4)분위기하에서 $\sigma=533\text{MPa}$, $t=312\text{hr}$ 유지한후, 높은 응력으로 강제파단시킨 파면의 전자현미경사진(SEM)을 Photo 2에 나타내었다. 사진

으로부터 V-Notch로부터 내부로 전파한 SCC크랙 파면과 그후 강제 인장파단시킨 파면과의 경계를 확인할 수 있다.

Table 4 Times of SCC fracture

series stress	series A	series B	seriesA- seriesB
650 MPa	271 hr	360 hr	89 hr
720 MPa	165 hr	216 hr	51 hr
800 MPa	85 hr	98 hr	13 hr

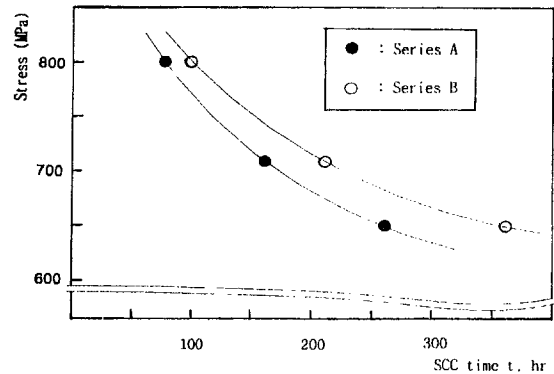


Fig. 5 σ -t Curve of SCC

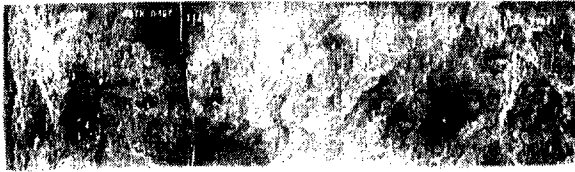
또한 그 경계부를 명확히 하기위하여, 시편의 거시적인 파면으로부터 경계부근을 확대한 것이 Photo 3 이다.

Photo 4는 동일응력조건에서 수도수 환경하의 SCC파면과 인장파면의 경계부근을 확대촬영한 것이다.

이상의 자료로부터, SCC파면과 인장파면과의 경계는 Series A에서는 뚜렷이 관찰되는데 비해 Series B에서는 모호하다. 이것은 산성안개하에서 SCC파면이 상당부분 부식용해를 받았음을 보여주고 있다. 또한 부식생성물은 Series A의 V-Notch에 가까운 크랙전파의 초기 단계에서는 많이 관찰되나, 크랙전파와 더불어 그양은 감소하고 있다.

커다란 부식생성물은 관찰되지 않는데, 그 이유는 SEM시료 준비과정에서 상당부분 탈락소실한 것으로 사료된다.

산성안개하의 SCC파면을 상세히 고찰해보면, 수소분위기의 소위 HE에서 많이 관찰되는 입계벽개(Intergranular cleavage)라든지 입내의사벽개(Transgranular quasi-cleavage)등의 특징적인 파면은 관찰되지 않고, 부식용해에 의한 딴플(Dimple)이 산재해 있다. 이러한 딴플은 공식의 흔적으로도 볼수 있는데, 공식에서 출발한 부식이 전면부식으로 발전한 것으로 보여진다.



Direction of crack growth

Photo 2 Distinction of SCC rupture surface by acid fog

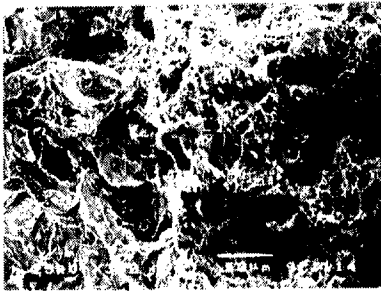
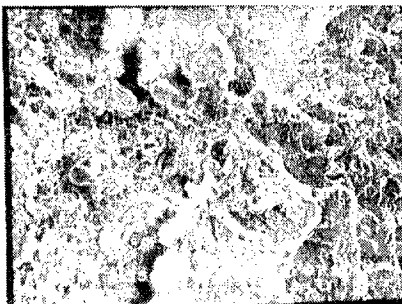
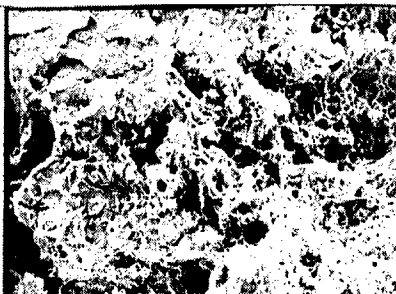


Photo 3 Distinctions of boundary of SCC rupture surface and tensile rupture surface



Stress=533MPa, Time=312hr

Photo 4 Boundary of SCC rupture surface and tensile rupture surface under general water conditions

4. 결 론

본 연구에서는 기계구조용 탄소강인 SM55C를 이용하여, 산성안개용액과 수도水 하에서의 응력부식 균열시험을 실시하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 산성안개속의 황화물, 질산염, 염화물에 포함되어 있는 각종 이온들은 틈새부식, 공식, 전면부식 등을 일으킨다.

(2) 산성안개 및 수도수 적하시편 사이의 SCC 파단시간을 측정하고, 동일응력하에서 산성안개쪽이 훨씬 짧았다. 이로부터 산성안개는 일반물에 비하여 강력한 부식작용으로 탄소강구조재의 SCC 강도를 현저히 저하시킴을 알수있다.

(3) 산성안개에 의한 SCC과정에서, 크랙발생은 공식 및 조직부식에 의한 국소적인 응력집중으로 야기되며, 크랙의 전파가 우선 부식 방향을 따라가기 때문에 크랙경로에 분기가 나타나는 것이 전파의 특징이다.

또한 크랙면에서는 틈새부식으로 인한 부식생성물이 관찰된다.

(4) 산성안개에 의한 SCC의 파면을 관찰한 결과, 수소취성파괴(HE)에서 관찰되는 파면의 양상은 없으며, 상당히 부식용해를 받은 딩플(Dimple)형 파면의 특징을 보였다.

참 고 문 헌

1. 高原寬, “金屬の破壊綜合資料集”, 經營開發 センタ-出版部, pp 622, 1980.
2. 遠藤吉郎, “金屬の腐食疲勞と強度設計”, 養賢堂, pp9-14, 1982.
3. 김만구, 임양석, 강미희, 장덕수(1994-a) “춘천 지역안개의 화학적 조성(제2보)”, 제18회 대기보전학술 연구 발표회요집, pp. 49~53. 1994.
4. 이정훈, “산성안개가 유발한 응력부식파괴 연구를 위한 실험장비의 개발”, 강원대학교, 산업대학원, pp. 41~48. 1996.
5. T.G. 腐食事例編著, “應力腐食破壊事例の收集と解析”, 日本材料學會 腐食防食 部門委員會, p p. 15. 1978.
6. 村田, “材料の破壊に及ぼす環境效果”, 日本 材料學會 關西支部, pp. 115. 1982.
7. 김만구, 임양석, 강미희, 장덕수, “산성안개의 화학적 조성과 실태- 춘천과 소백산을 중심으로”, 강원대학교 부속환경연구소, '94 환경연구소 연례 학술발표회 초록집, pp. 8~16 1994,