

산성안개 환경하에서 Ni-Cr-Mo 강의 피로크랙전파거동

김민건* · 임용호** · 김만구***
(1999년 10월 15일 접수)

Fatigue Crack Growth Behavior of Ni-Cr-Mo Steel under Acid Fog Environment

Min-Gun Kim, Yong-Ho Lim and Man-Goo Kim

Key Words : Corrosion Fatigue(부식피로), Acid Fog Environment(산성안개환경), Fatigue Crack Growth(피로크랙전파), ΔK_{eff} (유효응력확대계수폭)

Abstract

To examine the effect of acid fog on the corrosion fatigue behavior in structural steel, fatigue tests under acid fog atmosphere were carried out in comparison with distilled water. The corrosive components contained in acid fog pile up the corrosion products on crack face and show a crack branching and crack tip blunting. Therefore, due to these workings crack growth rate was reduced by decreasing the effective stress range in crack tip rather than under distilled water. Also the effect of sulfuric acid, which is the main component of acid fog, and testing speed on fatigue crack growth were examined. It was found that corrosion behavior was remarkably dependent upon pH and Hz rather than components of acid fog. According as pH and testing speed decrease below a specific value, crack growth was accelerated in comparison with distilled water. This reveals that due to liquid having strong acidity and slow speed of test the crack face dissolution was promoted, so crack closure was disturbed in the process of stress descent.

1. 서론

산업혁명이후 급속한 경제발달로 인한 산업활동의 증가로 자동차, 발전소, 공장, 난방용 연료 등에 의하여 대기는 급속도로 오염되어 왔다. 이와 같은 대기질 악화에 의하여 초래된 하나의 현상으로서의 산성비는, 토양의 산성화로 인한 농작물과 산림의 파괴, 건축물의 부식은 물론 인체의 건강에 까지 영향을 미치는 요인으로 지목되고 있다.⁽¹⁾

특히, 산성비속에 포함되어 있는 오염물질(NOx, SOx, Cl 등)은 교량 등의 옥외구조물에 작용하여 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking), 부식피로(Corrosion Fatigue) 등을 유발시켜 구조물의 강도를 현저히 저하시킬 것으로 예상된다. 그러나 산성비

에 의한 피해는 구조물에 방수, 배수조치를 잘 시행함으로써 충분히 막을 수 있다.

최근, 산성안개가 산성비보다 더 많은 오염물질을 포함하고 있는 것으로 알려지고 있다.⁽²⁾ 안개는 비보다 대기중에 체재하는 시간이 매우 길기 때문에 오염물질의 유입이 계속되며, 광화학 반응에 의한 오염물질의 2차 생성 등으로 인하여 산성비보다 오염물질의 농도가 매우 높다.⁽¹⁾

Table 1은 1996년 9월부터 12월 사이에 춘천에서 발생된 안개의 성분을 나타내고 있다.⁽³⁾ Table 1에서 산성안개 속에는 양이온이 Ca⁺⁺, Mg⁺⁺, Na⁺, K⁺, NH⁴⁺의 순으로, 그리고 음이온은 SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻의 순으로 오염물질을 포함하고 있으며, 산성도는 11,12월 평균 pH 4.84로 강산성을 보이고 있다.

이러한 오염물질은 산성비와 마찬가지로 금속구조물에 대하여 충분한 환경조장과괴를 일으킬 것으로 예상된다. 또한 어떠한 작은 틈새에도 용이

* 회원, 강원대학교 기계·메카트로닉스 공학부
E-mail : kmg@cc.kangwon.ac.kr
TEL : (0361)250-6313 FAX : (0361)242-6313

** 강원대학교 대학원 기계공학과

*** 강원대학교 환경과학과

하게 침투할 수 있는 안개의 특성상, 산성안개는 비보다 훨씬 심각한 영향을 줄 수 있다. 산성비는 강산성의 초기우(雨)가 약산성의 후속우에 의해 씻겨 내리지만,⁽³⁾ 안개는 구조물에 장시간 부착되어 부식영향을 미친다. 교량은 안개 다발지역인 강 위에 설치되는 경우가 대부분이므로, 산성안개 쪽이 오히려 구조물에 대하여 더 악영향을 끼칠 수 있다는 점에 주목할 필요가 있다.

실제로, 1982년 LA 지역의 pH 2.25,⁽⁴⁾ 1989년 Telaviv 대학에서 측정된 pH 2.0⁽⁵⁾ 이하의 안개에서 볼 수 있듯이, 안개는 강산성을 띠고 있어서, 구조물 열화 현상을 논함에 있어서 산성안개는 중요한 환경적 인자로 취급되어야 한다.

부식과피에서 환경적 인자로 해수(海水), HCl, H₂SO₄, NaOH, MgCl₂,^{(6),(10)} 등 많은 인자들의 영향이 검토되어져 왔다. 그러나, 복합된 이온들을 지니고 있는 산성강하물이 기계·구조물의 강도에 미치는 영향에 관한 연구는 발견할 수가 없다.

따라서 본 연구에서는, 산성안개가 다수의 오염물질(부식물질)을 지닌 점에 주목하여, 환경인자로서의 산성안개가 구조용 강재의 부식피로 거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하려 한다. 특히, 다수의 부식물질 중 중요 이온성분과 pH 및 시험속도(Hz)가 부식피로에 미치는 영향에 대하여 중점적으로 검토 하고자 한다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 사용재료, 시험편 및 시험조건

본 실험에서는 기계구조용 합금강인 SNCM 8종을 사용하였으며, 화학적 성분은 Table 2에, 기계적 성질은 Table 3에 나타내었다.

Table 2 Chemical compositions of SNCM (wt%)

C	Si	Mn	P	S
0.44	0.24	0.71	0.019	0.018
Ni	Cr	V	Mo	Fe
1.74	0.80	0.009	0.17	bal.

Table 3 Mechanical properties

Material	U.T.S (MPa)	0.2%Proof Stress(MPa)	Elongation (%)	Micro Vickers Hardness
SNCM	735	588	15	270

Table 1 Ionic composition of fog at ChunChon⁽³⁾

Date		SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	CL ⁻	NH ₄ ⁺	Ca ²⁻	Mg ²⁺	K ⁺	Na ⁺	pH	E. C.
		(μS/ml)									μS/cm
Sep. 17		76.31	52.48	2.56	15.89	23.58	2.41	5.56	9.86	5.39	387
Sep. 27		141.40	32.58	8.64	27.11	22.68	1.51	3.86	2.33	5.49	480
Sep. 29		128.28	18.72	11.93	27.87	10.14	1.15	1.94	5.00	5.11	477
Oct. 4	04:30-	89.05	12.06	5.00	23.39						
	05:30-	59.12	7.42			3.74	0.65	1.10	1.58	4.29	561
Nov. 17				5.88	52.90	5.82	0.90	2.04	2.96	4.22	660
	06:25-	69.36	7.39	6.76	27.35	1.61	0.17	0.40	0.45	4.83	270
	07:25-	92.88	8.87	10.72	33.84	4.78	0.30	0.48	0.54	5.78	370
Dec. 1	08:25-	95.87	9.50	12.09	59.58	9.15	0.45	0.68	0.62	6.16	406
	23:25-	90.00	12.79	3.25	27.86	4.49	0.39	0.78	0.68	4.50	333
Dec. 2	00:40-	77.90	15.09	2.85	29.39	2.29	0.21	0.59	0.43	4.90	274
	02:00-	49.28	16.89	2.65	19.67	1.12	0.13	0.50	0.33	5.00	196
	03:10-	45.31	18.02	1.92	16.74	0.82	0.10	0.39	0.17	4.90	182
	04:10-	48.31	23.95	2.46	20.12	0.94	0.12	0.45	0.18	4.80	203
	05:10-	62.08	32.89	2.75	24.01	1.19	0.16	0.76	0.37	4.70	300
	06:10-	58.38	36.96	2.91	23.49	4.57	0.32	0.90	0.51	4.60	254

3. 결과 및 고찰

시험에 사용된 시편은 Fig. 1과 같은 형상으로 기계가공을 한 후, 와이어 컷을 사용하여 길이 2mm의 슬릿형 노치를 가공하였으며, 가공정화를 없애기 위해 700°C, 1시간 풀립 처리를 하였다.

사용한 시험기는 유압 서보식 피로시험기(10T, ±50mm)를 사용하였으며, 응력비 R=0, Sine 파형으로 시험하였다.

크랙 길이의 측정은 크랙 게이지(스위스 RUMUL사의 6RMF 타입)를 사용하였으며, 실리콘 그리스를 사용하여 필요시 방수처리 하였다.

2.2 산성안개의 준비

산성안개의 채취는 자체 개발한 안개 채집기를 사용하여 춘천시 강원대 옥상에서 행하였다. 안개 채집기의 구조는 Fig. 2 와 같다. 안개는 와이어의 성분이 안개속으로 용해되어 들어가는 것을 방지하기 위해 테프론 와이어를 사용하였으며 와이어를 거처서 채집병에 채집 되도록 하였다. 채취한 안개는 0.45 μm의 membrane 필터를 사용하여 여과한 후 pH를 측정하였다. 이온성분 분석은 이온 크로마트 그래프(Dionex, DX-100)를 사용하여 분석하였으며, Table 1은 춘천지역 안개의 주요 이온성분의 분석 결과이다.

본 실험에서 사용된 pH=5인 안개는 채집된 안개 그대로이며, pH=3인 안개는 채집된 안개에 산성안개의 주성분인 H₂SO₄를 가하여 pH를 조절 한 것이다.

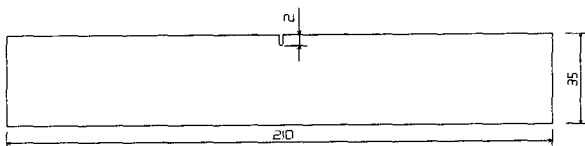


Fig. 1 Specimen dimension

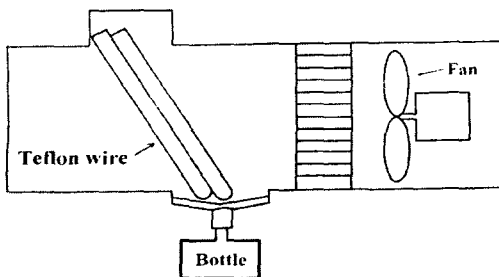


Fig. 2 Shape of fog collector

3.1 산성안개 및 증류수 환경하에서의 피로수명의 비교

안개는 채집기에서 모아지면 안개수(水)가 되는데, 실제 금속 구조물에서도 안개는 결로(結露)하여 안개수의 형태로 작용하게 된다. pH=5인 산성안개 및 오염되지 않은 안개를 가정한 증류수에 시험편을 침적하여, 10Hz로 피로시험을 수행하여 크랙길이(a)와 부하사이클수(N)와의 관계를 Fig. 3에 나타내었다. 또한 Secant 법으로 얻어진 da/dN과 ΔK와의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3으로부터 피로 크랙 발생시점은 대략 산성안개 시편에서 $N_f = 1.3 \times 10^6$, 증류수 시편에서 $N_f = 1.4 \times 10^6$ 으로 둘 사이에 유의차가 없었다. 이것은 처음부터 시편에 슬릿(길이 2mm)이 가공되어 있고 피로 예비크랙이 없는 관계로, 부식에 따르는 피로크랙 발생기구의 미묘한 차이가 잘 나타나지 않은 결과로 여겨진다.

또한 Fig. 3, 4로부터 산성안개 시편이 증류수 시편보다 크랙 전파 속도가 현저히 느리며, 따라서 피로수명도 대폭 증가함을 알 수 있다. 피로크랙 전파 속도와 직접 관련된 현상으로 산화물 유기크랙 폐구(Oxide induced crack closure)를 생각할 수 있는데, 여기서도 산성안개에 의한 부식생성물이 유효응력확대계수폭(ΔK_{eff})을 감소시킬 것으로 예상할 수 있다.^(11,12)

Fig. 5에 증류수 및 산성안개 분위기하에서 피로파단된 표면사진을 제시하였다. 사진으로부터, 증류수속에서는 부식생성물이 거의 관찰되지 않으나 산성안개 속에서는 다량의 생성물이 퇴적되어 있음을 알 수 있다. 따라서, 표면에 퇴적된 부식생성물이 제하과정에서 크랙폐구응력을 끌어올려 크랙전파속도를 감소시켰다고 볼 수 있다.

또한 산성안개 시편에는 Fig. 6에서 알 수 있듯이 크랙선단이 분지(分枝), 둔화된 모습을 보이고 있다. 이것은 산성안개 속에 포함된 부식물질이 크랙 팁 부근의 슬릿면을 부식 시키고, 크랙팁을 용해 확장시킨 결과라 할 수 있다. 즉, 팁 부근에 발생하는 다수의 슬릿 신생면을 선택적으로 부식시켰기 때문에 크랙 분지가 발생한 것으로 볼 수 있다. 이러한 크랙의 분지 및 둔화 또한 크랙전파속도를 감소시킨 원인의 하나라고 생각된다.

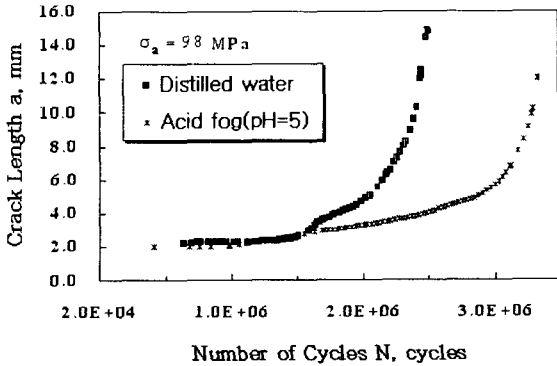


Fig. 3 Relationship between crack length and loading cycle

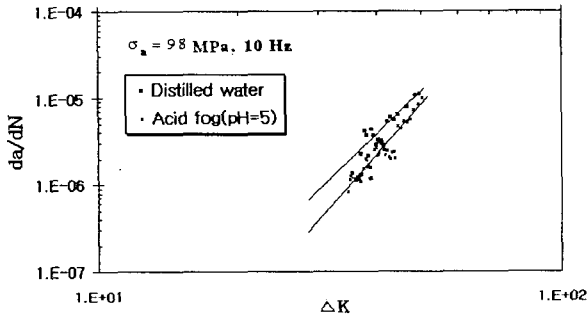
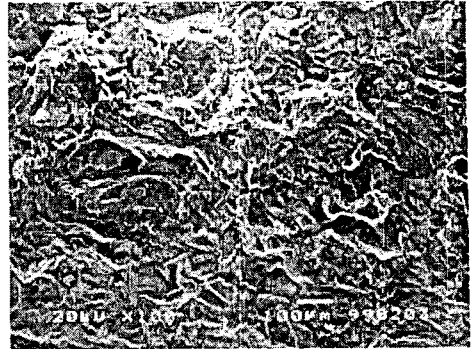


Fig. 4 da/dN vs. ΔK

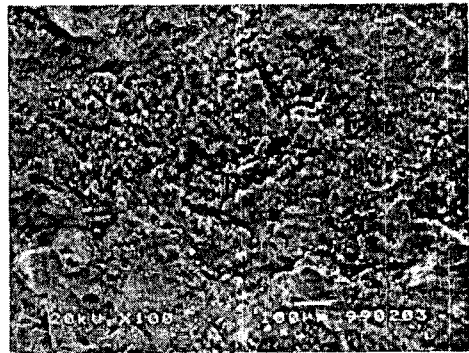
3.2 산성안개의 구성성분 및 시험속도가 크랙 전파에 미치는 영향

대기중의 SOx 는 수분과 결합하여 H₂SO₄ 가 되는데, Table 1 에서 알 수 있듯이 산성안개 속에는 SO₄ 이온이 가장 많이 포함되어 있다. 산성안개성분의 대부분은 수분의 증발과 더불어 날아가 버리지만, H₂SO₄ 만은 계속해서 잔류하게 된다. 그러므로 H₂SO₄ 는 산성안개 부식유발 물질 중 가장 대표적인 것이라 할 수 있다. 따라서 H₂SO₄ 만을 제거한 산성안개수 및 H₂SO₄ 만으로 제조된 용액 (pH=5)을 준비하여, 두 분위기하에서의 피로크랙 전파거동을 조사하였다. Fig. 7 에 그 결과를 나타내었으며, 비교를 위한 Fig. 3 의 결과도 병기하였다.

두 경우의 a-N curve 는 증류수 시편과 산성안개 시편의 사이에 자리잡고 있어서, 크랙은 증류수 시편보다는 느리고 산성안개 시편보다는 빠르게 전파함을 알 수 있다. 즉, 두 경우 모두 pH=5 에서는 증류수 분위기 보다 오히려 크랙전파를 지연시키고 있다. 이 현상도 크랙면에 형성되는 부식



(a) Distilled water



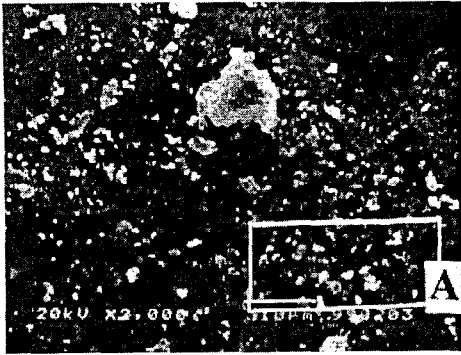
(b) Acid fog

Fig. 5 SEM photographs of fracture surface under acid fog and distilled water

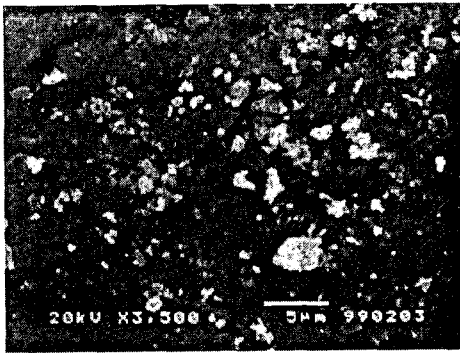
생성물이 크랙폐구 응력을 끌어올린 결과로 이해할 수 있으며, H₂SO₄ 제거 시편과 H₂SO₄ 용액 시편에서 거의 유사한 크랙전파 거동을 보이는 점으로 미루어, 동일 pH 하에서는 부식거동이 안개의 구성성분에 크게 의존하지 않음을 시사해 주고 있다.

Fig. 8 에는 pH=3 인 안개수 속과 시험속도 2Hz 인 경우의 피로시험결과를 나타내었으며, 또한 이들의 da/dN-ΔK 선도를 Fig. 9 에 제시하였다.

그림으로부터, pH 가 감소함에 따라 크랙전파속도가 빨라지고 있으며, 그 발생수명도 $N=1.9 \times 10^6$ (pH=5) 에서 $N=1.1 \times 10^6$ (pH=3)으로 빨라지고 있다. 이것은 부식액의 산성화가 어느 한계 이상 진행되면 증류수속에서 보다 크랙은 더 빨리 전파 한다는 뜻이다. 즉, 증류수를 기준으로 하여 pH=3 과 pH=5 에서 크랙 전파속도의 역전 현상이 나타난 것이다.



(a) Branching of crack tip



(b) Magnification of A

Fig. 6 Crack tip spread branches and blunted in acid fog

크랙전파에 관한 비슷한 상황은 시험속도를 달리한 경우에도 나타났다. 2Hz 에서 수행한 시험에서의 크랙 전파속도는 Fig. 3 의 10Hz 때와 비교하여 현저히 가속 되었다.

이러한 원인은 다음과 같이 생각할 수 있다. 강산성의 부식용액 및 오랜 작용시간은 크랙면을 용해시켜 크랙폭을 확장 시키게 되고, 그 결과 응력 감소시에 크랙폐구를 방해하여 크랙팁에서의 유효응력진폭을 증대시켜 크랙전파를 촉진시킨 것으로 이해 할 수 있다.

4. 결론

산성안개가 구조용 합금강의 부식피로거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 산성안개 분위기

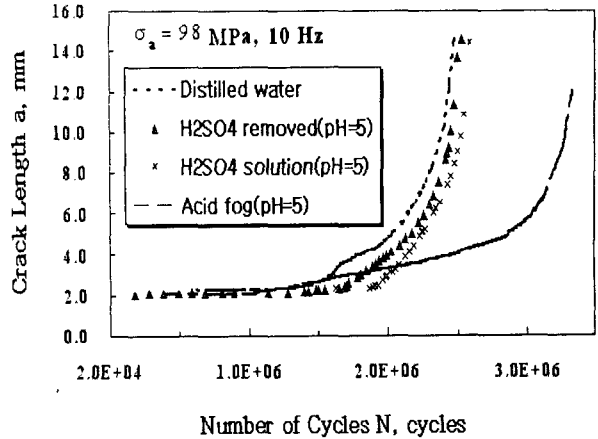


Fig. 7 a-N curves under acid fog water except H₂SO₄ and H₂SO₄ solution(pH=5)

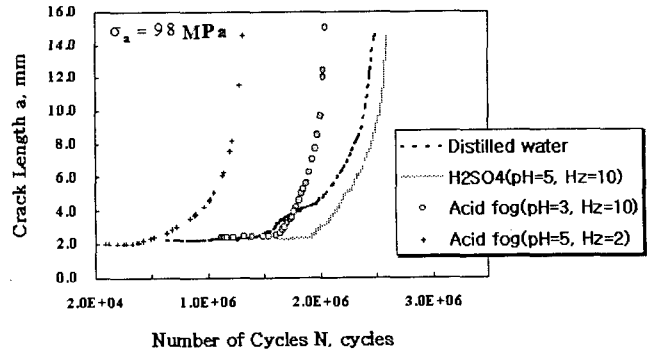


Fig. 8 a-N curves under acid fog of pH=3 and 2 Hz

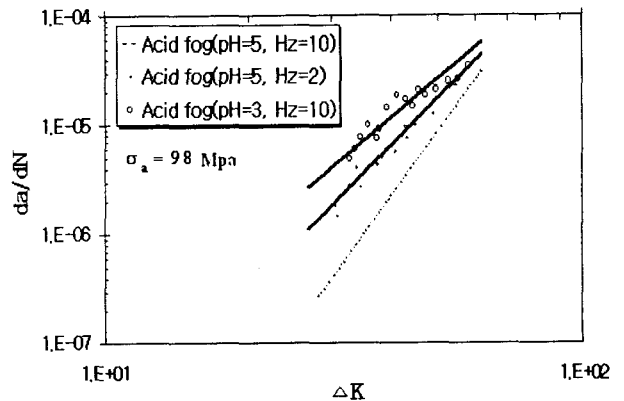


Fig. 9 da/dN vs. ΔK

하에서의 피로시험을 증류수 분위기와 비교하여 실시하여, 다음과 같은 결과를 얻었다.

(1) 산성안개(pH=5)속에 포함된 부식물질은 크랙면에 부식생성물을 퇴적시켜 크랙 분지(分枝)와 크랙팁 둔화를 가져왔다.

(2) 약산성의 안개(pH=5)하에서의 크랙전파속도는 크랙팁에서의 유효응력의 크기를 감소시키므로, 증류수 시편보다 오히려 피로수명이 증가하였다.

(3) 부식거동은 산성안개의 구성성분 보다는 pH와 시험속도 Hz에 더 크게 의존하고 있다.

(4) 강산성의 안개수(pH=3) 및 느린 시험속도(2Hz)는 부식물질에 의한 크랙면의 용해를 촉진하여, 응력감소시에 크랙폐구를 방해하기 때문에 크랙전파는 가속된다.

후 기

이 논문은 1999년 한국과학기술단의 특장기초연구 연구비에 의하여 연구되었음.

참고문헌

- (1) 村野健太郎, 1993, "酸性雨の酸性霧," 裳和傍, pp. 61~95.
- (2) Hileman, B., Acid Fog, 1983, *Environ. Sci. Tech.*, 17(3), 117A-120A.
- (3) Mangoo Kim, et al, 1998, "The Study on the Behavior and Deposition of Acid Precipitation/Chemical Composition of Fog Water at Chunchon(1996-1997)," *Journal of Korea Air Pollution Research Association*, Vol. 15, No. 5, pp. 491~498.
- (4) Munger, J. W., Jacob, D. J., Waldman, J. M. And Hoffmann, M. R., "Fogwater Chemistry in an Urban

Atmosphere," *Journal Geophys. Res.*, 88(C9), pp. 5109~5121, 1983.

- (5) Ganor, E., Levin, Z. and Pardess, D., "Determining the Acidity and Chemical Composition of Fog, Haze and Cloud Droplets in Israel", *Atmos. Environ.*, 27A, pp1821-1832, 1993
- (6) 中島正貴, 國枝久嗣, 戸梶恵郎, 1991, "大氣中および水中における炭素鋼S45Cの疲労壽命分布特性," *日本機械學會論文集*, 57卷, 536號, pp. 727~732.
- (7) 森田辰郎, 清水 眞佐男, 川寄一博, 1992, "窒化處理を施した純チタンの鹽酸環境下での疲労特性," *日本機械學會論文集*, 58卷, 555號, pp. 2040~2045.
- (8) Magnim T., Chambreuil A. and Bayle B., 1996, "The corrosion Enhanced Plasticity model for stress corrosion cracking in Ductile fcc alloys," *Acta mater.* Vol. 44, No. 4, pp. 1457~1470.
- (9) Raquet O., Helie M. and Santarini G., 1996, "Initiation And Propagation of Stress Corrosion Cracking of Type 304 Austenite Stainless Steel in Hot Aqueous Chloride Solution," *Corrosion*, Vol. 52, No. 9, pp. 697~707.
- (10) 유효선, 나의균, 정세희, 1995, "인공해수의 pH에 따른 강용접부의 응력부식균열거동에 관한 연구," *대한용접학회지*, 제13권, 제1호, pp. 510~520.
- (11) 권영각, 1989, "부식피로," *대한기계학회지*, 제29권, 제2호, pp. 138~143.
- (12) 김민건, 1991, "구조용 강재에 발생하는 미소피로크랙의 정류요인," *대한기계학회 논문집*, 15권, 3호, pp. 880~886.