

## 구조용 강재의 부식피로 강도에 미치는 산성안개 및 염화칼슘의 영향

### Effects of Acid Fog and CaCl<sub>2</sub> on the Corrosion Fatigue Strength of Structural Steel

김민건<sup>\*</sup>      김명섭<sup>\*\*</sup>  
Kim, Min-Gun      Kim, Myoung-Sub

#### Abstract

The fatigue strength of SM55C has significantly decreased by 83% compared with atmosphere where distilled exists due to strong erosive action of acid fog. The reason is inferred in a way that strong acid erosive material such as acid fog act and give rise to multi-site crack on the surface. Several fatigue cracks occurred under the acid fog repeat the process of division and unification on the surface and form a long non-propagating crack throughout the circumference of experimented steel. However, in the depth, many parts do not show much trace of unification, and the depth is not as big as the one of normal crack shape. 10% of CaCl<sub>2</sub> causes strong erosive reaction to material. Then eventually make the life of fatigue shorter. On the other hand, 20% of CaCl<sub>2</sub> brings about oxidized material organic crack closing due to weak erosive reaction.

키워드 : 산성안개, 염화칼슘, 멀티사이트크랙, 정류크랙

Keywords : acid fog, CaCl<sub>2</sub>, multi-site crack, non-propagating crack

#### 1. 서론

공업이 발달하면서 항공, 우주, 해양개발, 신 에너지 개발 등 첨단산업 분야로부터 일반 구조용 부재에 이르기까지 금속 재료의 사용 환경은 점차 다양해지고 가혹해지면서[1] 파괴 사고는 늘어나고 있으며 파괴에 대한 확실한 안전은 아직도 보장받을 수 없는 가운데 있다.

파괴는 크게 정적 하중에 의한 파괴와 동적 하중에 의한 파괴로 나눌 수 있으며 동적 하중에 의한 피로파괴가 구조물 파괴의 대부분을 차지하고 있다.

반복 하중에 의한 피로에 부식환경이 가미되면 균열의 발생 및 전파가 불활성 분위기에서보다 빨

리 이루어지며 재료의 손상은 피로 및 부식에 의한 각각의 손상을 단순 중첩시킨 것보다 훨씬 크고 빠르기 때문에 예기치 못한 파손을 초래할 수 있다.[2]

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, 농작물과 산림의 파괴, 건축물의 부식은 물론 인체의 건강에까지 영향을 미치는 요인으로 지목되고 있다.[3]

최근, 산성안개가 산성비보다 더 많은 오염물질(NOx, SOx, Cl 등)을 포함하고 있는 것으로 알려지고 있다.[4] 안개는 비보다 대기중에 체재하는 시간이 매우 길기 때문에 오염물질의 유입이 계속되며, 광화학 반응에 의한 오염물질의 2차 생성 등으로 인하여 산성비보다 오염물질의 농도가 매우

\* 강원대학교 기계메카트로닉스공학부 교수, 공학박사

\*\* 강원대학교 대학원 기계메카트로닉스공학과, 박사과정

높다.[5]

이러한 산성안개는 산성비와 마찬가지로 금속구조물에 대하여 충분한 환경조장 파괴를 일으킬 것으로 예상되며, 어떠한 작은 틈새에도 용이하게 침투할 수 있는 안개의 특성상, 산성안개는 비보다 훨씬 심각한 영향을 줄 수 있다. 특히, 자동차 하체의 무도장 부분에도 작용하여 강한 부식작용을 보일 것으로 예상된다. 이렇게 되면 산성안개는 차체재료의 피로강도의 현저한 저하는 물론, 독특한 부식피로 거동을 보일 것으로 예상된다.

요즈음, 자동차 차체부식의 요인의 하나로 산성안개 외에 적설시 도로에 뿌리는 염화칼슘이 지적되고 있다. 염화칼슘 수용액은 강한 부식작용을 갖고 있으므로, 차체에 부착되어 그 강도 및 피로수명을 단축시킬 것으로 예상된다.

지금까지, 부식성 환경에서의 파괴 거동에 관한 연구에서 환경적 인자로 해수, HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaOH, MgCl<sub>2</sub> 등 많은 이온들의 영향이 검토되어져 왔으나[6-7] 복합된 이온들을 지니고 있는 산성안개에 의한 부식피로 특성에 관한 연구는 거의 찾아볼 수 없으며 겨울철 적설시 세설 작업에 쓰이는 염화칼슘이 자동차의 부식피로에 미치는 영향에 관한 연구도 진무한 실정이다.

따라서 본 연구에서는, 산성안개가 다수의 오염물질(부식물질)을 지닌 점에 주목하여, 환경인자로서의 산성안개가 구조용 강재의 피로강도에 미치는 영향에 대하여 조사하고, 아울러 피로강도를 지배하는 크랙의 발생 및 정류거동을 고찰하고자 한다. 또한, 환경성 부식물질로서의 염화칼슘에 주목하여, 염화칼슘 수용액이 구조용강의 피로강도에 미치는 영향 및 부식거동에 대하여 고찰하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 부식피로

부식환경에 놓여있는 재료가 반복 응력을 받으면 크랙의 생성 및 전파가 불활성 분위기에서보다 훨씬 빨리 이루어지게 된다. 재료의 피로한도는 공기중에서 보다 부식분위기에서 상당히 감소하며 경우에 따라서는 피로한도가 아주 낮아져서 무의미한 값을 갖게 될 수도 있다. 이러한 현상을 부식피로(Corrosion Fatigue)라 하며, 반복응력에 의한 피로현상과 부식에 의한 금속용해가 복합되어 나타나는 대단히 복잡한 파괴기구이다.[2]

부식피로에 의한 재료의 손상은 피로 및 부식에 의한 각각의 손상을 단순 중첩시킨 것보다 훨씬 크고 빠르기 때문에, 산업현장이나 엔지니어링 분야에서 예기치 못한 파손을 초래할 수 있다. 부식

분위기에서 정적하중을 받고있는 재료의 파괴기구, 즉 응력부식균열은 일반적으로 응력부식에 민감한 재료들에만 관계되지만 부식피로의 경우에는 거의 모든 금속재료가 부식환경의 영향을 받을 수 있다.

피로현상에 대한 부식반응의 역할은 크게 두 가지로 나눌 수 있는데, 하나는 양극에서의 금속용해이고, 다른 하나는 음극에서의 수소발생 및 재료속으로의 침투에 따른 수소취성효과이다. 철강재속으로 수소의 침투를 조장하는 물질들, 즉 황화물, 시안화물 등이 존재하는 분위기가거나 또는 음극방식을 실시하는 경우에는 주로 수소효과에 의한 피로크랙축진이 이루어지고, 일반적인 부식분위기에서는 크랙선단 부근이 주로 양극의 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 음극반응에 의한 수소효과가 재료의 피로를 촉진시키는 주도적인 역할을 할 때를 수소조장 부식피로라 하며, 양극반응 주도의 피로크랙축진현상을 일반적인 부식피로라 한다.

부식피로에 의한 크랙의 발생은 공식에 의한 크랙, 피로슬립밴드에서의 금속용해, 보호피막의 파괴로 인한 금속용해의 촉진, 부식 생성물 부착으로 인한 재료의 표면에너지 감소 등이 있다. 발생된 크랙은 하중 주파수, 응력비, 전기화학적 전위 및 하중파형등의 영향으로 그 전파속도는 여러 형태로 변하는데 일반적으로 강에서 나타나는 부식피로 거동은 Fig. 2-1과 같다.

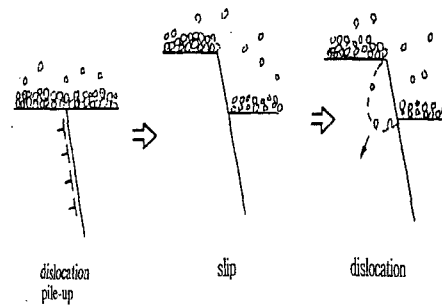


Fig. 2-1 Fracture protect film by slip

Fig. 2-2는 활성 환경 또는 부식성환경 속에서 부식피로의 진전속도  $(da/dN)_{CF}$ 에 대해 McEvily와 Wei가 분류한 세 가지 형식을 나타내주고 있다. 횡축에 K의 최대치  $K_{max}[\angle K(1-R)]$ 를 취하여 기준이 되는 불활성 환경하의  $(da/dN)_F$ 와 부식성 환경하의  $(da/dN)_{CF}$ 의 특성을 나타낸다. A type은 Al합금의 수(水)환경하에서 생기는 것으로, SCC에 의한 현저한 가속이 생기지 않

으므로, 통상의 부식에 의한 피로크랙 가속효과가 보이는 경우이다. B type은 철강의 수소환경 하에서 많이 생기며, 통상의 부식에 의한 가속은 보이지 않고 반복 SCC에 의한 가속이 현저한 경우이며,  $K_{RSCC}$  이상에서 전파특성이 요철형이 된다. 또한 SCC가 생기는  $K_{RSCC}$ 는 정하중에 대한  $K_{ISCC}$  보다 일반적으로 작은 값이 된다. C type은 A와 B type이 함께 나타나는 경우로 대부분의 합금과 환경과의 조합으로 Process Competition Model과 일치한다.

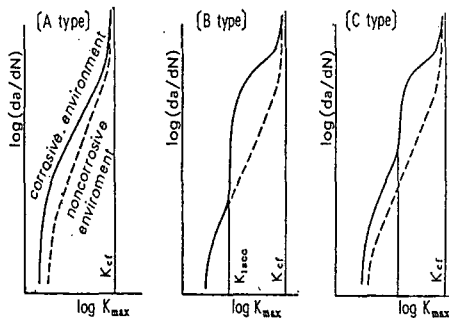


Fig. 2-2 Schematic drawing of idealized corrosion fatigue behavior

## 2.2 크랙 폐구

크랙폐구의 원인은 소성유기크랙폐구, 산화물유기크랙폐구, 거칠기유기크랙폐구, 유동체에 의한 크랙폐구, 상변태에 의한 크랙폐구 등이 있다. 이 가운데 산화물유기크랙폐구는 성장하는 크랙표면에 형성된 부식생성물 때문에 하중을 제거하였을 때 크랙이 원래대로 닫히지 못하여, 최소하중에 도달하기 이전에 크랙의 일부가 닫히는 현상을 말하며 부식생성물에 의한 크랙폐구라고도 한다.

## 2.3 산성안개

안개는 다수의 미소한 물방울이 대기 중에 부유하고 있어, 1km이상의 거리에 있는 물체의 윤곽을 모호하게 하는 현상을 말한다.[8]

산성안개의 원인은 광화학반응 등으로 생성하여, 대기 중에 존재하고 있는 질산, 황산과 같은 산성물질을 안개가 취입하는 경우와 안개로서 존재하는 물방울이

반응장으로 되어  $SO_2$  와 같은 일차 배출된 오염가스가 과산화수소나 오존과 같은 2차생성 오염물질과 수용액 반응을 일으켜 산성물질화 되어 생성되는 경우가 있다.

산성안개의 주요 원인물질은  $SO_4^{2-}$ 와  $NO_3^-$ 이다. 이 두 가지 이온은 석탄과 석유등의 화석연료를 연소시킴에 따라 발생하는 유황산화물과 질소산화물로부터 주로 생성된다.[9-11]

1872년 영국의 화학자 Robert Angus Smith가 처음으로 사용한 산성비(Acid rain)에 의한 생태계의 피해에 대해서는 너무나 잘 알려져 있지만, 근간에는 산성비가 건조물에 미치는 영향에 대해서도 관심을 갖기 시작했다. 유럽에서는 세계적으로 자랑할만한 역사적 유산인 교회 등의 건조물이 다수 있다. 이들 건조물에 대해서도 높은 오염도의 산성비와 고농도의  $SO_2$ 가 영향을 주고 있다.[12] 한 보고에 의하면, 1970년부터 15년간의 부식은 자연 풍화의 400년분 즉 약 30배의 속도로 풍화, 부식이 일어난 것으로 되어 있다.[5] 대리석(탄산칼슘:  $CaCO_3$ )으로 된 건조물에 고농도의  $SO_2$ 와 고오염도의 산성비가 부하되는 경우에는 석고가 만들어진다. 이 석고는 대리석과 결정구조가 달라서, 팽창율도 다르기 때문에 건조물에 변형을 발생시켜 붕괴하기 쉽게 한다. 금속 구조물 혹은 금속 문화재에서의 영향도 걱정되고 있다. 예를 들어 철재의 것은 S계의 화합물에 의한 부식을 받기 쉬운 성분으로 상당히 취성화 되기 쉽다.

## 3. 시험편 및 실험 방법

본 실험에 사용된 재료는 일반 기계구조용 탄소강인 SM55C이며, 그 화학적 성분을 Table 3-1에, 기계적 성질을 Table 3-2에 나타내었다. Fig. 3-1은 재료의 조직을 보여주고 있다.

시험편의 형상 및 치수는 Fig. 3-2와 같다. 시험편은 봉재를 선반 작업하여 직경15mm, 중심부 R=20, 시험부 최소직경 9mm로 가공하였고, 열처리는 특별히 하지 않았다.

Table 3-1 Chemical compositions (wt%)

Material	C	Si	Mn	P	S
SM55C	0.58	0.17	0.70	0.01	0.018

Table 3-2 Mechanical properties

Material	Yield Strength (MPa)	Tensile Strength (MPa)	Elongation (%)	Hv
SM55C	468	828	12	312

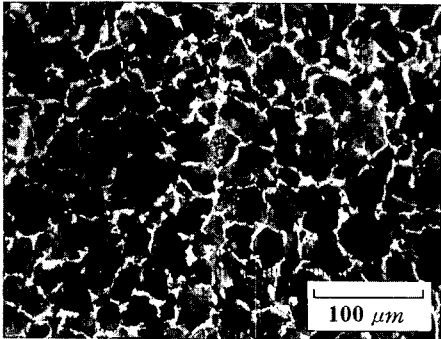


Fig. 3-1 Microstructure of carbon steel specimen

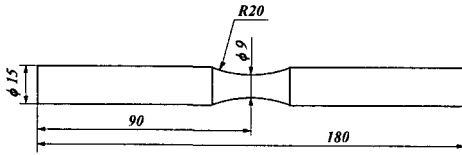


Fig. 3-2 Specimen dimension

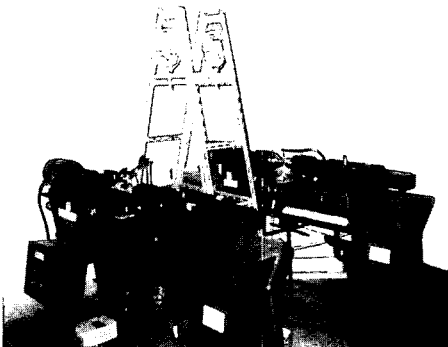


Fig. 3-3 Rotary bending fatigue testing machine

가공 영향층 제거 및 시험부 표면 상태의 균일화로 인한 정확한 데이터를 얻기 위해 시험부 표면을 에머리페이퍼 #80부터 #1200까지 순차적으로 연마하여 정면처리 하였고, 시험편 표면의 유지성분 및 이

물질 제거를 위해 알콜로 세척하였다.

사용된 시험기는 회전굽힘피로시험기(Rotary bending fatigue testing machine)이며 rpm을 조절할 수 있도록 하기 위해 인버터를 장착하였다. 인버터를 장착한 시험기의 사진을 Fig. 3-3에 보였다. 부식피로시험의 특성상 rpm을 낮추어야 하는데, 전기적 방법은 torque의 감소를 초래하지만 인버터를 사용할 경우 torque의 감소가 적은 이점이 있다.

산성안개의 채취는 자체 개발한 안개 채집기를 사용하여 춘천시 강원대 옥상에서 행하였다. 안개 채집기의 구조는 Fig. 3-4와 같다. 안개는 와이어의 성분이 안개속으로 용해되어 들어가는 것을 방지하기 위해 테프론 와이어를 사용하였으며 와이어를 거쳐서 채집병에 채집 되도록 하였다. 채취한 안개는 0.45μm의 멤브레인 필터 막을 사용하여 여과한 후 pH를 측정하였다. 이온성분 분석은 이온 크로마토그래프(Dionex, DX-100)를 사용하여 분석하였으며, 안개의 주요 이온 성분분석 결과를 토대로 pH=4의 안개를 인공적으로 제조하여 사용하였다.

염화칼슘 수용액은 일반적으로 제철작업에 쓰이는 74%순도의 염화칼슘을 증류수와 섞어 각각 10%, 20%, 50%의 염화칼슘 수용액을 만들어 사용하였다.

시험편에 증류수나 산성안개와 같은 부식성 환경을 만들어주기 위해 펌프를 이용한 순환장치 대신, 회전하는 시험편에 방울을 떨어뜨려 부식액이 감겨 돌아가다가 떨어지게 하는 Drop and fall down 방식을 썼으며 이는 펌프를 이용한 순환장치보다 훨씬 경제적이며 간편할 뿐만 아니라 실재적이다.

부식액은 그 산도를 유지하기 위해 밀폐된 병에 담아 수액세트를 이용하여 그 양을 조절하며 공급하여 주었다. 부식액이 회전하는 시험편에서 원심력에 의해 튀어나가지 않도록 하기 위해 주파수를 15Hz로 맞추었으며 응력비는 R=-1이다. 또한 부식액이 시험편 양옆으로 번져 튀거나 시험기쪽으로 흘러 시험기를 부식시키는 것을 방지하기 위해 시험부 이외의 양쪽 시험편 표면에 그리스를 발라 방수처리 하였다.

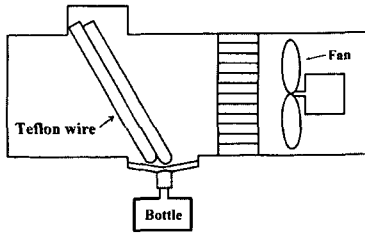


Fig. 3-4 Shape of fog collector

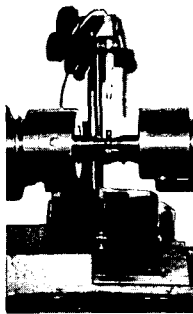


Fig. 3-5 Drop and fall down formula

Fig. 3-5에 Drop and fall down 방식의 부식액 공급 방법을 나타내었다.

파단면 관찰은 파단된 시험편의 파단면 부분을 잘라 주사식 전자 현미경으로 촬영하여 미시적인 관찰을 하였다.

정류크랙 및 시험편 표면의 관찰은 사이클 수가  $5.0 \times 10^7$ 까지 갔을 때도 파단되지 않은 시험편을 가지고 부식된 부분을 에머리페이퍼로 미소하게 연마한 뒤, 전해 연마하여 표면의 부식물질을 좀 더 깨끗이 제거한 후 금속 현미경 및 주사식 현미경으로 관찰하였다. 산성안개 분위기하에서의 시험편은 액화질소에 담가 극도로 취화시킨 후, 충격하중을 가하여 인위적으로 파단시켰다. 이렇게 하면 균열면을 따라서 시편이 분리되고, 파면의 특징으로부터 피로 파면과 취성 파면을 구분해 낼 수가 있다.

#### 4. 결과 및 고찰

##### 4.1 피로강도에 미치는 산성안개 및 염화칼슘의 영향

구조용 강재인 SM55C를 사용하여, 증류수(DWS : Distilled water specimen)와 pH=4인 산성안개수(AFS : Acid fog specimen) 분위기 하에서 피로시험을 행한 결과를 Fig. 4-1에 나타내었다. Fig. 4-1을 참고하면, AFS의 경우에는 부하응력을 낮추어도 피로한도의 존재를 의미하는 니이(Knee)는 출현하지 않고, 피로강도는 계속 저하하고 있다. 반면, DWS는 부식성 환경임에도 불구하고 일반적인 철강재에서 나타나는 것 과 마찬가지로  $10^6$ 회의 수명 부근에서 뚜렷한 니이(Knee)가 출현하고 있다.

따라서, 명확한 피로한도가 나타나지 않는 부식 피로의 특성을 고려해  $5 \times 10^7$ 회의 시간강도를 기준으로 하여, 양 재의 피로시험 결과를 고찰하였다. 먼저,  $5 \times 10^7$ 회의 시간강도는 DWS는 226 MPa, AFS는 39 MPa 이었다. 즉, 산성안개 분위기하에서 SM55C의 피로강도가 증류수 분위기하에 비하여 83%나 대폭 감소하였다. 이러한 사실은 산성안개 내에 포함되어 있는 강산성의 부식물질이 원인인 것으로 생각된다.

또한, 전 수명영역에 걸쳐서 동일 응력 레벨에서 양재의 피로수명을 비교해 보면, DWS보다 AFS의 수명이 매우 짧은 것을 알 수 있고, 이러한 현상은 부하응력진폭( $\sigma_a$ )이 작아질수록 현저한 차를 나타내고 있다. 이러한 사실은 부하응력진폭이 작을수록 부식환경하에서 SM55C의 피로강도가 역학인자의 영향보다 부식에 의한 영향을 더 크게 받는다는 것을 시사하고 있다.

동일 재료에 대하여, 10%, 20%, 50%의 염화칼슘 수용액 환경하에서 피로시험을 수행한 결과를 동일한 응력인 80MPa에서 실험한 산성안개의 결과와 함께 Fig. 4-2에 나타내었다.

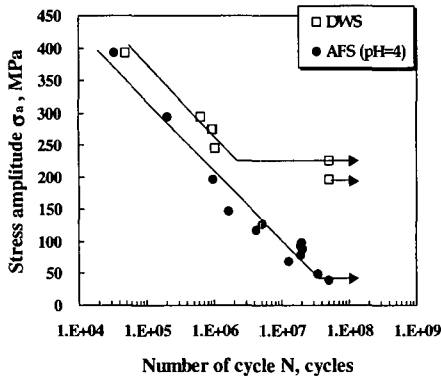


Fig. 4-1 S-N curve of carbon steel in distilled water and acid fog

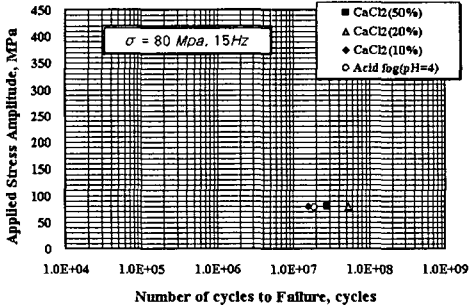


Fig. 4-2 Change of fatigue life under change of concentration of CaCl<sub>2</sub>

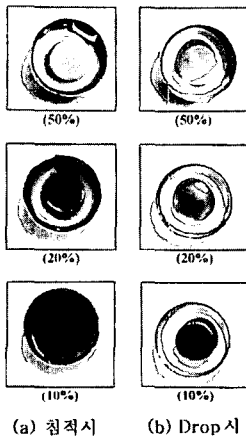


Fig. 4-3 The shape of corrosion in change of concentration for CaCl<sub>2</sub> Soluble water

Fig. 4-2로부터 피로수명은 10% 수용액의 경우가  $N=1.7 \times 10^7$ 으로 가장 짧고, 20% 수용액의 경우가  $N=5.3 \times 10^7$ 으로 가장 길며, 50%는 그 중간임을 알 수 있다. 일반적으로 금속에 강한 부식이 작용할수록 피로강도 및 수명은 작아지는 것으로 알려져 있다. 따라서 수용액의 염화칼슘 농도가 높을수록 부식작용이 강해져서 피로수명이 짧아질 것으로 예상된다. 그러나 실재는 의외의 결과를 보이고 있다. 이 사실을 규명하기 위해서 각 농도에 따른 부식실험을 수행하기로 하였다.

시편을 10, 20, 50%의 염화칼슘 수용액에 3일간 침적하는 방식으로, 각 농도에 따르는 시편의 부식 상황을 Fig. 4-3에 제시하였다. 그림으로부터 10%의 경우가 부식의 정도가 제일 심하고, 50%의 경우에는 거의 부식이 되어 있지 않다. 일반적으로 용액 중에 이온의 농도가 증가할수록 전기전도도가 커지면서 산화, 환원반응도 활발히 일어나는 것으로 알려져 있다. 그러나 이러한 경향은 한계점이 있으며, 그 한계를 넘어서면 오히려 반대 경향이 일어난다. 본 실험에서 그 한계치는 10%근처이며, 이 이상의 농도에서부터는 산화 환원의 부식현상이 감소하고 있다. 그러므로, 50%의 수용액에서는 이온( $Ca^{2+}$ ,  $Cl^-$ )의 양이 너무 많아져 용액의 점성이 커지며, 높은 점성 때문에 이온의 활동도가 떨어져서 부식작용이 약화 된 것으로 결론 지을 수 있다.

다음은 부식의 정도가 피로크랙의 전파거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하도록 하겠다. 일반적으로, 피로크랙에 대한 강한 부식작용은 크랙면을 용해 확장시키며, 또한 크랙팁에 부식피트에 의한 새로운 크랙의 핵을 형성시키기 때문에, 피로크랙 전파를 촉진시키는 것으로 알려져 있다. 그러나 약한 부식작용은 크랙표면에 부식퇴적물을 발생시켜, 소위 산화물 유기 크랙폐구(Oxide induced crack closure)에 의한 유효응력의 감소를 초래하여 크랙 전파속도를 늦추게 하는 것으로 알려져 있다. 따라서 본 실험의 결과도 다음과 같이 해석할 수 있다. 10%의 염화칼슘 농도는 재료에 강한 부식작용을 일으켜서 부식피트(응력집중원이 됨) 발생에 따른 피로크랙발생을 용이하게 할 뿐만 아니라, 발생된 크랙면을 용해 확장시켜 전파를 촉진하고, 크랙팁에서의 신생 크랙을 발생시킴으로써 크랙전파속도를 가속시켜 짧은 피로수명을 보였다고 할 수 있다. 한편 20%의 농도는 약한 부식작용으로 산화물 유기 크랙폐구를 유발시켜, 가장 긴 피로수명을 보

었다고 할 수 있다.

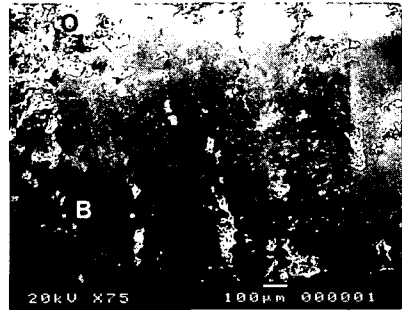
Fig. 4-2는 10%의 염화칼슘 수용액 환경하의 피로수명이 산성안개 환경하의 피로수명과 동일수준임을 보여주고 있다. 즉 전술한 바와 같이, 강한 부식작용을 유발하는 산성안개의 경우나 10% 염화칼슘의 경우나 피로크랙 전파 메커니즘에 미치는 영향은 같은 정도임을 알 수 있다.

#### 4.2 산성안개 환경하에서 발생한 표면크랙에 대한 관찰

중류수 및 산성안개 환경하에서 모두  $5 \times 10^7$ 회 의 반복응력을 견딘 시험편에 존재하는 정류크랙에 대한 관찰을 실시하였다. 정류크랙의 관찰은 시험편 표면에 뚜꺼운 층을 형성하고 있는 부식물 층을 제거하기 위하여, 에머리페이퍼(#100~#1200)와 전해연마를 실시해 표면을 약  $100 \mu\text{m}$  정도 제거한 후 실시하였다. Fig. 4-4는 AFS( $N = 5 \times 10^7$ ,  $\sigma_a = 39 \text{ MPa}$ )의 표면크랙을 SEM으로 관찰한 것이다.

Fig. 4-4를 참고하면, 서로 다른 기점을 가지는 다수의 피로크랙이 존재하고 있으며, 이러한 정류크랙을 관찰한 결과, 크랙의 분지(Crack branching)와 합체(Crack coalescence)를 반복하여 시험편 표면에 존재하는 대부분의 크랙들이 환봉시험편의 전 원주에 걸쳐서 서로 연결되어 있었다. 이와 같이 인접하는 크랙이 상호 연결되게 되면 크랙 전파율( $da/dN$ )이 급격히 커지고, 시험편의 잔여 단면적의 감소로 인하여 시험편의 수명은 매우 짧을 것으로 생각되어진다. 그러나, 본 연구에서는 상당히 긴 반복응력( $N = 5 \times 10^7$ ) 하에서도 파단이 발생하지 않았다.

이와 대조적으로 DWS에서는 AFS와 동일 수명( $N = 5 \times 10^7$ ,  $\sigma_a = 226 \text{ MPa}$ )을 가지는 시험편의 표면을 관찰한 결과, 단일 정류크랙( $L_c = 900$ )이 관찰되었다.



O: crack origin, B: crack branch, C: crack coalescence

Fig. 4-4 NPC of specimen surface in acid  
 $\log(\sigma_a = 39 \text{ MPa}, N = 5 \times 10^7)$

#### 4.3 산성안개 시험편에 대한 파면해석

전절에서 언급한  $N = 5 \times 10^7$ 의 피로수명을 가지는 AFS를 액체질소 속에서 강재 취성파단시킨 후, SEM을 이용하여 파면관찰을 수행하였다. Fig. 4-5는 파면에 대한 거시적인 사진을 나타낸 것이다. Fig. 4-5의 피로파면의 형상을 참고하면, 피로크랙이 서로 다른 기점에서 발생 및 성장하는 과정에서 인접한 크랙과 서로 연결되어 있는 것처럼 관찰된다. 그러나 각각의 크랙면과의 경계에 단차가 존재하는 것이 관찰되었다. Fig. 4-6은 파단면을  $90^\circ$ 와  $60^\circ$  방향에서 관찰한 것이다. Fig. 4-6(a)에 의하면 A와 B의 크랙면이 동일한 크랙에 의해 발생된 것처럼 보이지만, A와 B사이에 단차를 나타내는 경계가 존재하는 것이 관찰되었다. 이 사실을 확인하기 위하여 파면의  $60^\circ$  방향에서 관찰한 결과(Fig. 4-6(b)), A와 B는 서로 다른 기점에서 발생 및 성장한 크랙이 서로 합체한 것으로 밝혀졌다. 이러한 사실로부터, AFS의 크랙들은 표면상에서는 대부분 서로 연결되어 있으나, 내부에서는 연결되지 않고 존재한다는 사실을 알 수 있다. 그러면, 표면상에서 합체한 긴 크랙이 내부에서 서로 합체하지 못한 이유에 대한 의문이 제기된다. 만일, 표면길이에 상응하는 내부길이를 성장하였다면, 피로의 일반적인 특성으로 미루어 볼 때, 이 크랙은 정류하지 않고 시험편을 파단으로 이끌었을 것으로 생각된다.

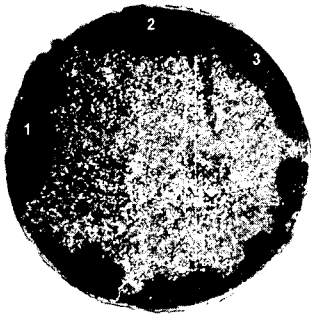
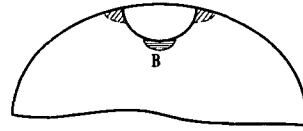
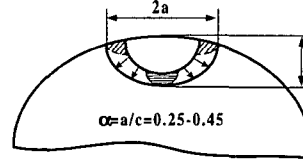


Fig. 4-5 NPC photograph of fracture surface in acid fog specimen ( $\sigma_a = 39\text{Mpa}$ ,  $N = 5 \times 10^7$ )

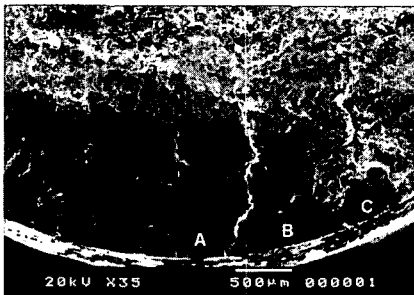


(b) 다음 단계에서의 크랙 전파 방향

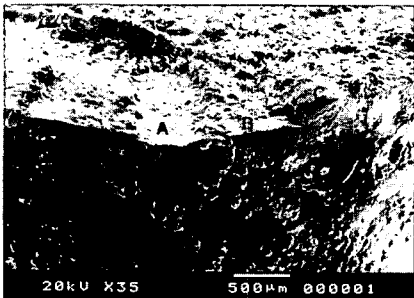


(c) 최종 크랙의 형상

Fig. 4-7 Fatigue crack growth step and aspect ratio( $\alpha$ )

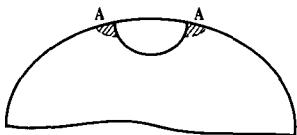


(a) 파면을 90° 방향(수직)에서 관찰



(b) 파면을 60° 방향에서 관찰

Fig. 4-6 SEM micrography of NPC in fracture surface



(a) 첫 단계에서의 크랙전파 방향

다음은 이러한 사실을 좀 더 확인하기 위하여, Fig. 4-5에서 관찰되는 파면의 형상으로부터 피로 크랙의 형상비( $\alpha = a/c$ )에 대한 고찰을 행하였다. 일반적으로 반타원 표면크랙의 경우, Fig. 4-7(a)~(c)에서 보이는 것처럼, A방향인 표면으로 먼저 성장한 후 B방향인 내부로 성장하게 되며, 그 후 형상비가 0.25~0.45사이의 값을 가진 형상으로 성장한다.

그러나 본 연구의 AFS에서는 Fig. 4-5에 보이는 것과 같이, 번호를 붙인 1번, 2번, 3번의 크랙형상에서 알 수 있듯이, AFS에서는 이러한 크랙의 형상비를 논하는 것이 무의미할 정도의 매우 특이한 크랙형상을 보이고 있다. 즉, 1번 크랙의 형상비를 구해보면  $\alpha_1 = 1.9$  정도의 값을 가지는 것을 알 수 있으며, 이러한 사실은 표면 크랙의 길이가 깊이 방향의 길이에 비해 매우 길다는 것이다. 이러한 특이한 크랙의 성장거동은 산성안개에 다수 포함되어 있는 강산성의 부식인자의 영향 때문인 것으로 생각된다. 즉, 표면은 부식물질과 계속해서 접촉하기 때문에, 많은 부식피트로부터 멀티사이트 크랙이 형성되면서 그 성장이 촉진되는 반면, 내부에서는 표면과 다른 상황이 일어난다고 볼 수 있다. 산성안개에 의하여 부식물질이 크랙 표면부에 우선적으로 형성되게 되고, 그로 인하여 크랙의 개폐구동을 방해함으로써 깊이방향으로의 부식물질의 접근을 용이하게 하는 편평작용을 방해하여, 내부 크랙팁에서의 부식작용이 표면보다 미약하였기 때문이라고 생각된다. 이러한 사실을 확인하기



위하여, Fig. 4-5의 파면에서 부식생성물의 존재 여부를 확인하기 위하여 표면 피로크랙의 팁 부근에 대한 부식생성물의 존재를 확인한 결과, Fig. 4-8에서와 같이 표면크랙면에 두꺼운 부식생성물이 관찰되었고, Fig. 4-9의 EDS분석결과 전형적인 산화물( $Fe_xO_y$ )임을 알 수 있었다. 결국, AFS의 특이한 크랙형상은 산성안개에 포함되어 있는 강산성의 부식물질이 표면크랙을 우선적으로 부식시킨 결과 나타나는 특이한 것이라 할 수 있다.

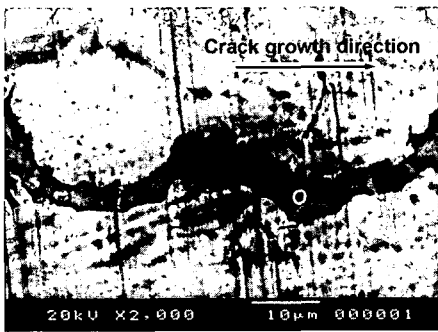


Fig. 4-8 Produced an oxidised substance at crack space

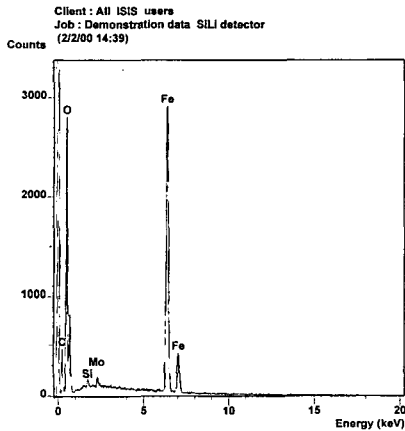


Fig. 4-9 EDS analysis of Produced an oxidised substance at crack space

## 5. 결론

환경영향인자로서 산성안개 및 염화칼슘 수용액이 기계구조용 강인 SM55C의 피로강도에 미치는 영향을 규명하고, 크랙의 발생 및 전파 특성을 조

사하여, 다음과 같은 결론을 얻었다.

첫째, 산성안개의 강한 부식작용으로 SM55C의 피로강도가 증류수 분위기에 비해 83% 대폭 감소하였다. 그 이유는 산성안개 속에 포함된 강산성의 부식물질이 작용하여, 표면에 멀티사이트 크랙을 발생시키고, 그 크랙들이 상호 합체하여 긴 크랙으로 성장하기가 용이하기 때문이라 생각된다.

둘째, 10%의 염화칼슘 농도는 재료에 강한 부식작용을 일으켜서 부식피트(응력집중원이 됨) 발생에 따른 피로크랙발생을 용이하게 할 뿐만 아니라 발생된 크랙면을 용해 확장시켜 전파를 촉진하고, 크랙팁에서의 신생 크랙을 발생시킴으로써 크랙전파속도를 가속시켜 짧은 피로수명을 보였다고 할 수 있다. 한편 20%의 농도는 약한 부식작용으로 산화물 유기 크랙폐구를 유발시켜 가장 긴 피로수명을 보였다고 할 수 있으며, 50%는 중간 정도의 피로수명을 보였다.

셋째, 산성안개 환경 하에서 발생한 다수의 피로크랙은, 표면상에서는 분지 및 합체를 반복하면서 시험편의 전 원주에 걸친 긴 정류크랙이 형성된다. 그러나 깊이방향에서는 서로 합체되지 않는 부분이 많으며, 또한 그 깊이는 정상적인 크랙형상보다 작다.

넷째, 크랙이 깊이 방향에서 합체를 못 이루고, 또한 정상적인 형상비로 성장하지 못 하는 주된 원인은, 표면층에 발생한 부식물에 의하여 크랙 개폐구 운동이 방해를 받고, 그로 인하여 부식물질을 내부로 운반하는 펌핑작용의 약화를 초래하여, 깊이 방향의 크랙 성장을 촉진하는 부식작용이 표면보다 약하기 때문이다.

## 감사의 글

본 연구는 2001년 한국과학재단 특정기초연구(과제번호 1999-2-309-001-3)의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참고 문헌

- [1] 현창해, "유압피로시험기의 제작과 부식피로 균열성장특성," 제주대학교 대학원, p.3, 1994.
- [2] 권영각, "부식피로," *대한기계학회지*, 제 29권 제 2호, pp.138-143, 1989.
- [3] Binkowski, F. S., J. S. Chang, et al, Regional

- Acid Deposition Modeling, Acidic Deposition: State of Science and Technology Report 3, US National Acid Precipitation Assessment Program, 1-6, 1990.
- [4] Hileman, B., Acid Fog, *Environ. Sci. Tech.*, 17(3), 117A-120A, 1983.
- [5] 村野健太郎, "酸性雨の酸性霧," *裳和傍*, pp.61-95, 1993.
- [6] 中島正貴, 國枝久嗣, 戸梶恵郎, "大氣中および水中における炭素鋼S45Cの疲勞壽命分布特性," *日本機械學會論文集*, 57卷, 536號, pp.727-732, 1991.
- [7] 이승석, 김동훈, "Austinite Stainless강의 Polythion산에 의한 응력부식균열," *대한금속학 회지*, Vol. 17, No.2, pp.107-115, 1979.
- [8] 대기오염개론, *동화기술*, p.249, 1995.
- [9] Volker a. Mohnen, *Scientific American* 259, 2, pp.14-22, 1988.
- [10] Gene E. Likens, Richard F. Wright, James N. Galloway and Thomas J. Butler, *Scientific American* 241, 4, pp.39-47, 1979.
- [11] Gene E. Likens, *C & EN*, Nov. 22, pp.29-44, 1976.
- [12] Corrado conte, et al, "Surface reaction of SO<sub>2</sub> on metallic particles," *Atmospheric Environment* Vol.23, No.9, pp.1939-1943, 1989.