

수소취화에 의한 응력부식균열 진전거동 모델링 Modeling of the Propagation of Stress Corrosion Cracking

*최병호¹, #Alexander Chudnovsky²

*B.H. Choi¹ (bhchoi@korea.ac.kr), A. Chudnovsky²

¹ 고려대학교 기계공학부, ²Department of CME, University of Illinois at Chicago

Key words : Stress corrosion cracking, hydrogen embrittlement, hydrogen diffusion, fatigue crack propagation, crack layer

1. 서론

응력부식균열 (Stress corrosion cracking; SCC)은 하중, 하중조건, 전기화학적 환경 등의 복합적인 고찰을 통하여 설명할 수 있다. 하지만 이러한 요소들은 서로 다른 방식의 이론적 배경을 통해 설명해야 하기 때문에, 응력부식균열의 종합적인 접근은 상당히 어렵다. 응력부식균열을 모델링하기 위한 방법으로 제시된 여러 방법들은 대부분의 경우 초기의 응력부식균열 형성에 관한 것으로 대부분 전기화학적 환경을 고려한 피팅(Pitting)이나 미소균열의 발생에 대한 것으로 한정되어 있다. 하지만 응력부식균열은 균열의 진전속도가 중요하며 발생한 응력부식균열의 잔류수명을 예측하는 것이 가스배관과 같은 실용상 경우에 매우 중요하다. Leis와 Kurth [1]는 고 pH 조건하에의 가스배관의 응력부식균열에 대한 균열진전 모델을 제안하였다. 이에 의하면 평균 균열진전 속도는 최대 Faraday 용해율과 0의 값의 사이에 위치하게 된다. Zhang 등 [2]과 Zhang 등 [3]은 응력부식균열에 대한 일련의 연구에서 전혀 다른 방식의 접근을 통하여 Crack layer 이론을 적용한 응력부식균열의 진전거동에 대하여 연구하였다. 이들은 피로하중과 전기화학적 반응에 의한 균열진전거동을 하나의 구성방정식으로 구성을 하고, 균열선단에서의 파괴인성치를 시간에 따라 변화는 함수로 정의하여 균열진전거동을 관찰하였다. 이들은 이러한 이론적 내용을 실험적으로 구현하여 여러 다양한 변수 (최대응력, 응력비, 주파수 등)에 따른 응력부식균열의 진전거동을 고찰하였다.

본 연구에서는 Zhang 등[2] Zhang 등 [3]의 실험적 검토와 연계하여 응력부식균열선단에 발생하는 수소취화과정을 간략화된 Ficks의 제 2 법칙에 의한 1차원적 확산방정식(Diffusion equation)으로 설명하였다. 또한 이 계산된 수소취화과정을 파괴역학적 개념으로 검토하여 응력부식균열의 진전거동을 설명하려 한다.

2. 응력부식균열의 진전 모델

응력부식균열을 모델링하는데 있어 어려운 점은 균열선단에서의 환경적 조건 (pH 및 electropotential)의 측정 및 관찰이 어렵다는 것이다. 이에 대하여 Vermilyea [4], Ateya와 Pickering 등[5]은 이러한 변화가 균열입구에서 균열선단까지 균열길이 1mm 당 10μV 정도의 감소를 나타낸다고 보고한 바 있다. 따라서 국부적인 균열선단근처에서의 전기화학적 포텐셜을 알지 못하면 응력부식균열의 진전거동을 파악하는 것은 매우 어렵다. 또한 Romaniv [6] 등은 외부적으로 pH 값을 변화하더라도 (pH 6.5~10), 균열선단 근처에서의 pH 값은 거의 변화없이 3.5~3.9 정도를 유지한다고 보고하였다. 이는 Zhang 등[2]이 실험적으로 보고한 균열선단부에서 일정거리 동안 발생하는 부식물의 해석적 검토에서도 유사한 결과를 얻을 수 있다.

Wei와 Landes [7] 등은 전기화학적 반응에 의한 재료의 용해량과 피로균열의 기계적 진전량을 간단히 중첩하여 다음과 같은 관계식을 제안하였다.

$$\frac{da}{dt} = \left(\frac{da}{dt}\right)_{SCC} + f\left(\frac{da}{dN}\right)_F \quad (1)$$

이 때, a 와 f 는 각각 균열길이와 하중주파수를 의미한다. 그리고 SCC와 F 는 각각 전기화학적 용해 및 피로하중을 의미한다. 이러한 선형중첩을 이용하여 다음과 같은 보다 구체적인 관계식이 제안되었다[8].

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^m + \frac{1}{f(K_{max} - K_{min})} \cdot \int_{K_{min}}^{K_{max}} \Phi(K) dK \quad (2)$$

이 때, C 와 m 은 Paris식의 상수이며, $\Phi(K)$ 는 전기화학적 균열진전량을 응력확대계수의 함수로 나타낸 것이다.

하지만 이러한 선형중첩법의 단점에 대하여 많은 논의가 되어 왔다. 그 중에서도 Paris방정식에서 요구하는 선형탄성파괴역학적 개념의 sharp한 균열선단과 전기화학적 반응에 의하여 발생하는 균열선단의 blunting 및 branching은 서로 같은 형상을 갖지 못하므로 이러한 선형중첩은 실제 실험결과와 많은 오차를 갖는 원인이 된다.

Radon 등 [9]은 이러한 문제를 극복하고자 균열선단의 blunting 및 branching을 고려한 응력확대계수를 ΔK_{eff} 로 정의하고 주파수 효과와 여러 재료상수를 도입하여 다음과 같은 수정된 관계식을 제안하였다.

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K_{eff})^m + \int_0^{\frac{1}{f}} A \chi K_{eff}^n dt \quad (3)$$

이 때, A , n , C 와 m 은 재료 상수이며, χ 는 응력부식균열의 주파수 효과를 고려하기 위한 상수이다. 이 식은 너무 많은 재료상수를 요구하므로 실제로 사용하기에는 어려움이 따른다.

따라서 기존의 연구방법을 개선하기 위하여 재료형상역학 (Configurational mechanics of materials)을 이용하여 재료내의 응력부식균열 진전거동을 검토하였다. 재료형상역학에서는 재료 A 에서의 Gibbs 포텐셜 변화량을 재료 A 와 도메인 B (균열 또는 부식피트)의 에너지 모델링 텐서 P_{ij} 의 차이를 경계 ∂B 에 대하여 표면 적분으로 표시한다.

$$\delta G = \int_{\partial B} \delta \xi_i (P_{ij}^{(A)} - P_{ij}^{(B)}) n_j dA \quad (4)$$

이 때, n_j 는 ∂B 앞부분에 작용하는 외향 단위 수직벡터를 나타내며, $\delta \xi_i$ 는 도메인 B 의 A 로의 변화량을 나타낸다.

Chudnovsky[10]는 Crack layer 이론을 통하여 균열과 균열주위의 작업역(Process zone)이 열역학적 시스템으로 연결되어 있음을 보여주었다. 균열과 작업역을 하나의 시스템인 crack layer (CL)로 간주하여 CL의 구동력을 식 (4)를 통하여 제안하였다. 응력부식균열의 경우에는 이러한 시스템을 Fig. 1과 같이 나타낼 수 있다. Fig. 1에서 세가지 영역 중 가장 작은 부분은 전기화학적 반응부이고, 중간 부분은 확산현상에 의한 수소취화부를 의미하며, 가장 큰 영역이 재료에 주어진 기계적 응력에 의한 소성역을 의미한다. 이 때 전기화학적 반응부는 재료형상역학에 의하여 중첩이 가능하지만 수소취화부는 소성역내에서 파괴인성을 변화시키므로 함께 고려하여야 한다.

CL 이론에 의하여 계산된 균열의 구동력을 이용하여 이러한 세가지 영역을 고려한 균열진전식을 다시 구성하면 다음과 같이 된다.

$$\frac{da}{dt} = k_1 [J_1^{mech} - 2\gamma(x, h, \rho(x, t))] + k_2 (\epsilon^P, T) J_1^{EC} \quad (5)$$

이 때, k_1 과 k_2 는 기계적, 전기화학적 동적상수 (kinetic coefficients)이며 J_1^{mech} 와 J_1^{EC} 는 각각 기계적, 전기화학적 반응과 관계된 에너지 해방률을 의미한다. 또한 γ 는 비파괴에너지 (Specific fracture energy), $\rho(x, t)$ 는 수소취화량을 의미한다.

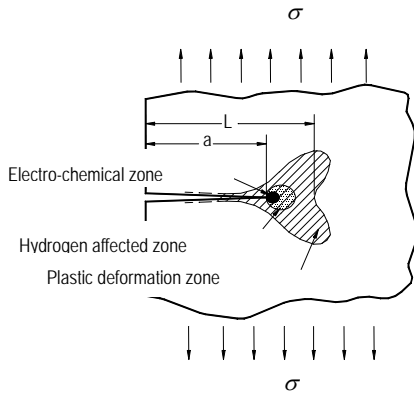


Fig. 1 Crack layer of a stress corrosion crack system

3. 수소취화에 의한 열화거동

식 (5)에서 수소취화량이 재료의 응력부식균열의 가속 현상과 가장 큰 관련이 있는데, 그 이유는 전기화학적 부식에 의한 균열진전량은 기계적 균열진전량에 비하여 1-2 오더의 차이가 나기 때문이다. 특히 기계적 피로균열의 진전이 커지는 저 응력비 (R)의 경우에는 이러한 차이가 더욱 커지게 된다. Creep 조건 (R=1)인 경우나 매우 높은 R(>0.95)의 경우에는 균열진전량을 고려할 때 전기화학적 부식에 의한 균열진전량을 무시하지 못하는 경우도 발생할 수 있다.

수소의 질량밀도를 $\rho(x, t)$ 로 하고 Ficks 의 제 2 확산법칙을 적용하면,

$$\frac{\partial \rho(x, t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 \rho(x, t)}{\partial x^2} \quad (6)$$

그리고 이 때 경계조건 및 초기조건은 다음과 같다.

$$q(x, t)_{x=0} = -k(C_H, t) \cdot [\rho(x, t)_{x=0} - \rho^*] \quad (7)$$

$$\rho(x, t)_{t=0} = 0 \quad (8)$$

이 때, ρ^* 는 포화수소밀도를 의미하며, k 는 균열선단에서의 수소 농도에 비례하는 상수이다.

수소의 공급이 단지 균열의 선단에서만 주어진다 가정하에, 위치 (ξ, τ)에서의 단위 질량 부하에 의한 수소농도의 변화는 Green's 의 함수를 이용하여 다음과 같이 표시할 수 있다.

$$G(x, t; \xi, \tau) = \frac{\Delta M(\tau)}{\sqrt{4\pi D(t-\tau)}} \exp\left[-\frac{(x-\xi)^2}{4D(t-\tau)}\right] \quad (9)$$

이 때, $\Delta M(t) = \dot{\rho}_0 \Delta \tau = k[\rho^* - \rho(x, \tau)]_{x=0} \cdot \Delta \tau$ 으로 표현할 수 있고, 경계조건 (7)을 이용하여 식 (9)를 수소질량밀도에 대하여 다시 쓰면 다음과 같다.

$$\rho(x, t) = \int_0^t \frac{k[\rho^* - \rho(x, \tau)]_{x=0}}{\sqrt{4\pi D(t-\tau)}} \exp\left[-\frac{x^2}{4D(t-\tau)}\right] d\tau \quad (10)$$

이 식을 이용하여 $\rho(x, t)|_{x=0} = \rho_0(t)$ 에 대하여 풀면 2 차 Volterra 형태의 적분방정식을 구할 수 있다. 이 적분방정식을 풀면 다음과 같이 수소질량밀도($x=0$)를 구할 수 있다.

$$\rho_0(t) = \rho_0 \left(1 - \exp\left[\frac{k^2 t}{4D}\right] \left[1 - \operatorname{erf}\left[\frac{k\sqrt{t}}{2\sqrt{D}}\right] \right] \right) \quad (11)$$

이 식을 다시 식 (10)에 대입하면 수소질량밀도함수를 수치해석적 방법으로 구할 수 있다. Fig. 2 와 Fig. 3 에는 이렇게 계산된 $\rho_0(t)$ 와 $\rho(x, t)$ 의 분포를 몇가지 경우의 시간에 대하여 나타내었다. 이렇게 계산된 수소질량밀도함수의 값을 이용하여 식(5)의 정량적인 피로균열진전거동의 예측이 가능하게 된다.

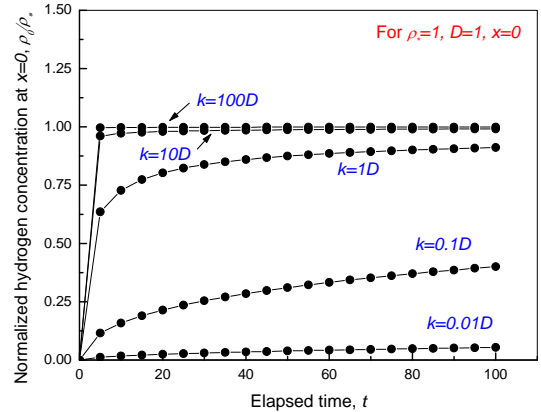
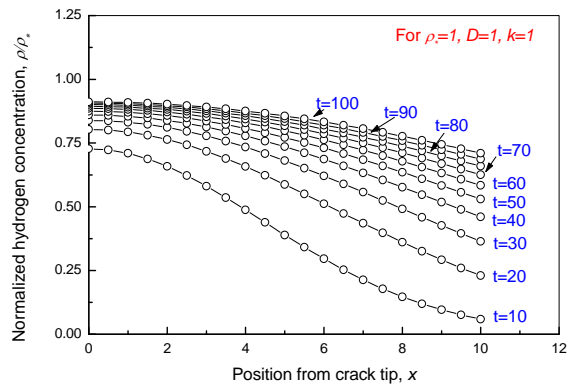


Fig. 2 The relationship between hydrogen concentration and



elapsed time for various k/D

Fig. 3 The relationship between hydrogen concentration and the position from a crack tip for various elapsed time

4. 결론

본 연구에서는 Crack layer 이론에 바탕을 둔 응력부식 균열의 진전거동을 수행하였다. 기존의 중첩방법을 이용한 예측식들이 Paris 방정식에서 요구하는 선형탄성파괴역학적 개념의 sharp 한 균열선단과 전기화학적 반응에 의하여 발생하는 균열선단의 blunting 및 branching 은 서로 같은 현상을 갖지 못하는 문제를 안고 있는데 반해 제안된 모델은 이러한 영향을 받지않는 재료형상역학에 기반을 두고 있어 물리적으로 적합하다. 또한 제안된 모델에서 중요한 인자인 수소취화량을 Ficks 의 제 2 확산법칙을 사용하여 이론적으로 계산하였고, 이 계산된 식은 제안된 응력부식균열의 진전거동을 설명하는데 직접적으로 사용될 수 있다.

참고문헌
(생략)