

## 수소 취성 속도에 관한 이론적 모델링

한정섭<sup>†</sup>, Digby D. Macdonald<sup>\*\*</sup>

\* 동아대학교 공과대학 토목해양공학부

\*\* 펜실베이니아 주립대학 전기화학 센터

## Theoretical Modeling of the Kinetics of External Hydrogen Embrittlement

JeongSeb Han<sup>†</sup> and Digby D. Macdonald<sup>\*\*</sup>

\* School of Civil and Ocean Engineering, Dong-A university,  
840 Hadan 2 Dong, Saha Gu, Busan, 604-714, KOREA

\*\* Center for Electrochemical Science and Technology, Pennsylvania State University,  
201 Steidle Building, University Park, PA 16802, USA

### ABSTRACT

The kinetics of external hydrogen embrittlement is considered. The equation of the crack growth rate (CGR) is derived from modification of the model developed by Wilkinson and Vitek. After calculation of hydrogen pressure build-up in the void, the effect of the internal hydrogen pressure on the void growth is added. The CGR is expressed by two terms. One is the term dependent on the critical stress, which is exactly same as Wilkinson and Vitek. The other is term dependent on the pressure of the hydrogen in void.

**주요기술용어** : Hydrogen Embrittlement (수소취성), Void Growth (공공성장), Internal Hydrogen Pressure (내부 수소 압력), Diffusion of Hydrogen(수소의 확산)

### 1. 서 론

지난 100년간의 많은 연구에도 불구하고 강의 수소 취성 현상에 대해서는 아직도 여전히 잘 이해되지 못하고 있다. 수소취성은 크게 2가지로 나눌 수 있다. 첫째는 내적 수소취성(internal

Hydrogen Embrittlement)이다. 이 현상은 가스주입이나 음극전해 등으로 수소가 금속의 내부에 처음부터 과도하게 존재함으로 생기는 현상이다. 둘째는 외적 수소취성(external Hydrogen Embrittlement)으로 이것은 모든 반응의 기간동안 외부 환경으로부터 수소가 끊임없이 공급되어 취성이 일어나는 현상이다. 이러한 수소취성에 대한 메커니즘을 설명하기 위해서 많은 이론들이 제시되었다<sup>1-5)</sup>. 압력 설, 표면설, 수소 화합물설, decohesion설, hydrogen

<sup>†</sup> Corresponding author : jshan@dau.ac.kr

enhanced local plasticity(HELP)등이 있다. 압력 설은 대기압 이하의 수소압력에서도 크랙이 성장할 수 있다는 연구결과<sup>6)</sup> 이후 많은 관심을 잃어 버린듯하다. 그러나 외부 압력이 낮을 지라도 재료의 내부에 큰 압력이 형성될 수 있다는 연구결과<sup>7,8)</sup>를 기억해야 할 것으로 생각된다. 그리고 약간 다른 메카니즘을 갖고 있지만 고압의 메탄 버블형성에 의한 수소취성현상도 고려해야 한다. 이것은 외적, 내적 수소취성에 비해 상대적으로 높은 압력과 200°C 이상의 높은 온도에서 일어나는 현상으로 알려져 있다.

수소취성에 의한 크랙성장속도(Crack Growth Rate: CGR)식을 확정하기 위해서는 먼저 수소취성 메카니즘이 확립되어야 하지만 위에서 설명한 것처럼 아직도 확립되지 못한 실정이다. 이런 시점에서 수소취성 속도식을 개발해야 하는 현실 가운데 있다. 이 수소취성 속도식을 개발 하는데에도 그동안 많은 연구가 있어왔지만 대부분의 연구가 실험에 대한 해석차원에서 개발되었고 수소취성 속도를 예측하기 위해서 개발된 것들은 별로 없었다. 그리고 대부분의 모델들은 내적 수소취성과 고강도 재료들에 집중되어 왔다. 일반적으로 수소취성이 일어나는 위치는 수소가 외부에서 공급되느냐 내부에서 공급되느냐에 따라 다르다고 알려져 있다. 그리고 재료가 고 강도냐 저 강도냐에 따라 다르다. 일반적으로 내적 수소취성인 경우에는 크랙은 물질의 강도에 관계없이 hydrostatic pressure 가 최대가 되는 재료의 내부에서 주로 발생한다. 다시 말해서 응력이 가장 큰 곳에서 발생한다. 그러나 외적 수소취성인 경우에는 크랙은 표면에서 발생하거나 표면에서 매우 가까운 재료 내부에서 발생한다. 외적 수소취성의 경우에는 수소 확산을 일으키는 원동력이 2개가 있는데, 응력과 농도의 차이이다. 특히 수용액속에서 늦춰 부근의 표면에서는 응력구배는 농도구배보다 상당히 적기 때문에<sup>9,10)</sup> 농도구배가 큰 늦춰 부근의 표면에서 크랙이 발생한다. 그러나 항상 local stress에 따라서 크랙의 발생 장소는 다를 수 있음을 염두에 두어야 한다. 그래서 수소 취성시 크랙이

발생하는 위치는 매우 넓은 구역에서 발생한다.

응력을 받고 있는 늦춰가 있는 재료에서 크랙이 표면근처에서 일어날 때 그 위치는 탄소화합물(carbide)의 표면이나 입계에서 주로 많이 일어난다. 그리고 그 크랙은 micro 크랙이나 공공(void)의 형성에 의해 발생하게 될 것이다. 수소 없이 응력만을 받고 있는 늦춰가 있는 재료에서 CGR을 연구하는 많은 연구자들은 작용응력에 직각으로 놓여있는 입계에서 공공의 성장모델을 이용하여 CGR 모델을 발전시켜 왔다. 그러한 모델들 가운데, Wilkinson과 Vitek<sup>11)</sup>이 세운 cavitation model에 의한 크랙전파가 가장 합리적이고 예측 가능한 모델이라고 여겨진다. 이 모델은 크랙선단 근처에서 응력과 재료의 확산에 의한 공공의 핵생성과 성장을 고려한 모델이다. 그러나 이 모델은 수소취성에 관심이 없었고 응력하의 크랙의 생성과 성장으로 말미암은 CGR에만 관심이 있었기 때문에 재료 내부에 확산해온 수소농도에 의한 압력효과는 고려하지 않았다.

본 연구에서는 Wilkinson과 Vitek이 세운 cavitation model에 수소 압력효과를 넣어 외적 수소취성 속도식을 이론적으로 유도하는데 그 목적을 두고 있다.

## 2. CGR식의 유도

유도과정을 간단히 하기 위해 현 단계에서는 다음과 같은 가정을 세웠다.

- 이 모델은 크랙이 입계에서 일어나는 경우로 한정한다.
- 성형성(plasticity)에 의한 크랙 선단에서의 응력의 재분포를 고려하지 않는다.
- 수소에 의한 핵생성효과를 무시한다.
- trap과 detrap 현상을 고려하지 않는다.

### 2.1 응력구배하에서 확산을 통한 크랙 선단 앞에서의 수소의 농도

CGR 을 알기 위해서는 먼저 크랙선단 앞의 모

든 수소의 농도가 계산되어야  $\sigma_h$  한다. 크랙선 단에서부터 수소는 확산에 의해 내부로 침투하게 된다. 합리적인 설들을 제시한 많은 연구가들에 의해<sup>4,12,13</sup> 늦춰가 있는 재료에서 응력 분포 하에서 수소의 확산에 의해 수소취성이 지배를 받는다고 제안되어 왔다. 그러므로 응력을 받고 있는 상태에서 확산을 통한 수소의 농도를 먼저 계산하고자한다.

Oriani<sup>14</sup>에 의하면 탄성응력,  $\sigma_h$ 의 수소가 갖는 화학포텐셜 (chemical potential,  $\mu$ )은 다  $\mu$  음과 같다.

$$\mu = \mu^o - \bar{V}_H \sigma_h \quad (1)$$

여기서  $\mu^o$ : 응력이 없는 상태에서 재료 내부에 있는 수소의 화학에너지,  $\bar{V}_H$ : 재료내부에 있는 수소의 partial molar volume,  $\sigma_h$ : hydrostatic stress, 그리고  $\mu, \mu^o$  는 같은 농도에서의 수소의 화학에너지를 말한다.  $\nabla\mu$  는 확산의 근본적인 driving force 이므로, 수소의 확산량,  $J$  는 다음과 같다

$$J = -BC_H \nabla\mu \quad (2)$$

$$B = \frac{D_H}{RT}, \quad B: \text{the normal mobility, } D_H,$$

$C_H$  는 수소의 확산율(diffusivity)과 농도, R 은 가스 상수, T 는 절대온도를 나타낸다.

그러므로 수소의 확산량은 다음과 같다.

$$J = -\frac{D_H C_H}{RT} \nabla\mu = \frac{D_H C_H}{RT} \bar{V}_H \nabla\sigma_h \quad (3)$$

응력 외에 농도구배가 존재하는 경우에는 다음과 같이 확산량이 표현된다.

$$J = -D_H \nabla C_H + \frac{D_H C_H}{RT} \bar{V}_H \nabla\sigma_h \quad (4)$$

그러므로

$$\begin{aligned} \frac{\partial C_H}{\partial t} &= -\nabla \cdot J \\ &= D \nabla^2 C_H - \frac{D \bar{V}_H}{RT} \nabla C_H \nabla\sigma_h - \frac{D \bar{V}_H}{RT} C_H \nabla^2 \sigma_h \end{aligned} \quad (5)$$

그런데 동소체(isotropic material)에서  $\nabla^2 \sigma_h = 0$ <sup>15</sup>

그러므로 식 (5) 는 다음과 같게 된다.

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \nabla^2 C_H - \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} \nabla C_H \nabla\sigma_h \quad (6)$$

1차원 계에서는 다음과 같이 표현된다.

$$\frac{\partial C_H}{\partial t} = D_H \frac{\partial^2 C_H}{\partial x^2} - \frac{D_H \bar{V}_H}{RT} \frac{\partial C_H}{\partial x} \frac{\partial \sigma_h}{\partial x} \quad (7)$$

(7) 식에 대한 해는 Doig and Jones<sup>16</sup>가 다음과 같이 구했다.

$$C_H(x,t) = C_{H_0} \left\{ 1 - \text{erf}(z) \right\} \exp \left\{ \frac{\bar{V}_H}{RT} \sigma_{h(x)} \right\} \quad (8)$$

$$\text{여기서 } z = \frac{x}{2\sqrt{D_H t}} \quad (9)$$

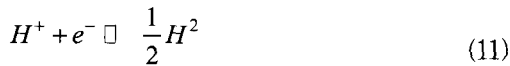
$x$  는 크랙선단에서의 거리이며  $D_H$  는 다음과 같다.

$$D_H = D_o \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (10)$$

여기서  $D_o$  와  $Q$  는 확산계수와 고체 금속 내에서의 수소의 활성화 에너지이다.

## 2.2 주위환경으로부터 공급되는 초기 수소량, $C_{H_0}$ , 의 계산

여기서 크랙선단에서 공급되는 수소의 농도는 일정하다고 가정한다. 수소의 발생반응은 다음과 같다.



그러므로

$$E_{tip} = E^o - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{P_{H_2}^{1/2}}{a_{H^+}} \quad (12)$$

여기서  $E_{tip}$  크랙선단에서의 the corrosion potential(ECP) 이며 F 는 파라데이 상수이며  $a_{H^+}$  용액 속에 있는 수소이온의 활동도이다.

이 반응에 의해 발생된 수소는 금속내부로 들어가게 된다. 만약 가스성 수소와 금속 내부에 용해된 수소,  $H$ , 가 평형을 이룬다면 아래와 같은 식이 성립한다.

$$\frac{1}{2} H_2(g) = H \quad (13)$$

금속내부에 용해되는 수소의 농도는 다음과 같이 Sievert의 법칙으로 표시된다.

$$C_{H_0} = K_s P_{H_2}^{1/2} \quad (14)$$

여기서  $C_{H_0}$  는 압력,  $P_{H_2}$  인 가스성 수소와 평형을 이루고 있는 금속내부에 용해된 수소의 농도이고  $K_s$  Sievert상수이다.

(14)식을 (12)에 대입하면 (12)은 다음과 같게

된다.

$$E_{tip} = - \frac{2.303RT}{F} \log \frac{C_{H_0}}{K_s a_{H^+}} \quad (15)$$

$$\frac{FE_{tip}}{2.303RT} = -\log C_{H_0} + \log(K_s a_{H^+}) \quad (16)$$

$$\log C_{H_0} = \log K_s - pH_{tip} - \frac{FE_{tip}}{2.303RT} \quad (17)$$

그러므로 결과적으로 (18)식을 얻게 된다.

$$C_{H_0} = 10^{(\log K_s - pH_{tip} - \frac{FE_{tip}}{2.303RT})} \quad (18)$$

$C_{H_0}$  은 크랙선단에서의 금속내부로 침투하는 수소의 the point source 이다.

## 2.3 n 번째 공공에 수소로 말미암아 축적되는 압력계산

크랙선단 앞에 분포되어 있는 수소들은 공공 안으로 침투해 들어가서 그 안에서 수소분자가 형성된다. 수소분자들은 축적되어 공공 내에 압력이 커지게 된다. 공공의 형성에 대해서는 Wilkinson 과 Vitek<sup>11)</sup> 이 제안한 모델(그림1)을 따랐다. 그러나 이 모델은 공공의 성장만 고려하고 수소에 의한 압력 상승효과는 고려하지 않았다. 그래서 공공내부에서 수소에 의한 압력을 계산하고자 한다. 먼저, 공공의 성장에 미치는 영향을 알기 위해서 수소의 압력을 계산되어야 한다. 단위시간당 n 번째 공공(그림1 참조)에 들어가는 수소의 몰수(  $m$  ) 는 다음과 같다.

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi r_n^2 (1 - \cos \theta) J \quad (19)$$

여기서  $r_n = \frac{l_n}{\sin \theta}$ ,  $r_n$  은 n 번째 공공의 반경이고  $l_n$  은 equilibrium type void의 characteristic length이다.  $\theta$  는 공공과 입계에서의 equilibrium dihedral angle이며  $J$  는 유입되는 수소량이다. 그러므로 단위시간당 유입되는 수소의 몰수는 다음과 같다.

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi \frac{l_n^2}{\sin^2 \theta} (1 - \cos \theta) J \quad (20)$$

짧은 시간동안에 유입량은 다음과 같이 표시된다<sup>17)</sup>.

$$J = D [C_H(c(n-1), t) - C_H(cn, t)] \left[ \frac{1}{r_n} + \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}} \right] \quad (21)$$

$r_n = 2.5 \times 10^{-7} m$  과  $D = 6.78 \times 10^{-12} m^2 / sec$  을 고려하면

$$\frac{1}{r_n} \gg \frac{1}{\sqrt{\pi Dt}}$$

그러므로

$$\frac{dm}{dt} = 4\pi \frac{l_n}{\sin \theta} (1 - \cos \theta) D [C_H(c(n-1), t) - C_H(cn, t)] \quad (22)$$

공공내부의 압력은 다음과 같은 관계가 성립한다.

$$P_H V = mRT \quad (23)$$

공공내부에 압력이 형성되는 속도는 다음과 같이 나타난다.

$$\begin{aligned} \frac{dP_H}{dt} &= \frac{RT}{V_n} \frac{dm}{dt} \\ &= \frac{RT}{\left(\frac{l_n}{\sin \theta}\right)^3 F_V(\theta)} 4\pi \frac{l_n}{\sin \theta} (1 - \cos \theta) D \\ &\quad \times [C_H(c(n-1), t) - C_H(cn, t)] \\ &= \frac{RT}{\left(\frac{l_n}{\sin \theta}\right)^2 F_V(\theta)} 4\pi (1 - \cos \theta) D \\ &\quad \times [C_H(c(n-1), t) - C_H(cn, t)] \end{aligned}$$

그러므로

$$\frac{dP_H}{dt} = \frac{RT \sin^2 \theta}{F_V(\theta)} 4\pi (1 - \cos \theta) \times D \frac{[C_H(c(n-1), t) - C_H(cn, t)]}{l_n^2} \quad (24)$$

여기서

$$F_V(\theta) = \frac{2\pi}{3} (2 - 3 \cos \theta + \cos^3 \theta) \quad F_V(\theta) \text{ 는}$$

공공의 부피와 관련된 값<sup>18)</sup>.

$t = t_0$  (Fig.2 참조)에서, 크랙선단에서 가장 가까운 공공이 성장하여 크랙선단과 연결되면 크랙은 Fig.3과 같이 진행하게 된다.

그러므로

$$\begin{aligned} P_{H_n} &= P_{H_n}^o + \frac{RT \sin^2 \theta}{F_V(\theta)} 4\pi (1 - \cos \theta) D \\ &\quad \times \int_{t_0}^t \frac{[C_H(cn, t) - C_H(c(n+1), t)]}{l_n^2} dt \quad (25) \end{aligned}$$

여기서  $C_H(cn, t)$  은  $t = t$  때의  $cn$  거리에 있는 수소의 농도를 나타낸다.  $P_{H_n}$  는  $t = t$  때의  $n$  번째 공공의 압력을 나타내고  $P_{H_n}^o$  는  $t = t_0$  때의  $n$  번째 공공의 압력을 나타낸다.

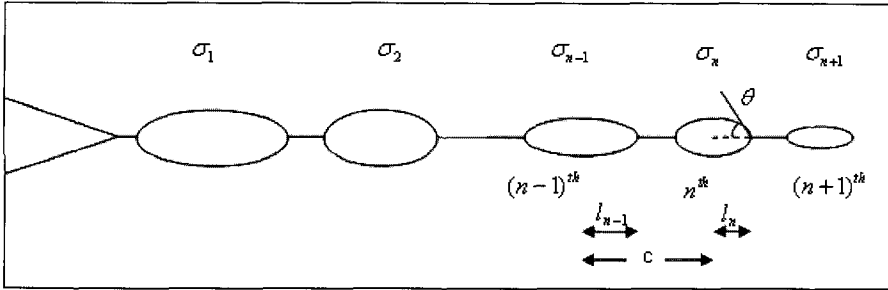


Fig.1. The  $n^{\text{th}}$  void is loaded by a local stress  $\sigma_n$ , and grows along a grain boundary. During the time interval  $\Delta t$ , this void grows from a length of  $2l_n$  to  $2l_{n-1}^{(1)}$ . At  $t = 0$ ,  $P_{H_n} = 0$  and  $C_{H_n} = 0$ .

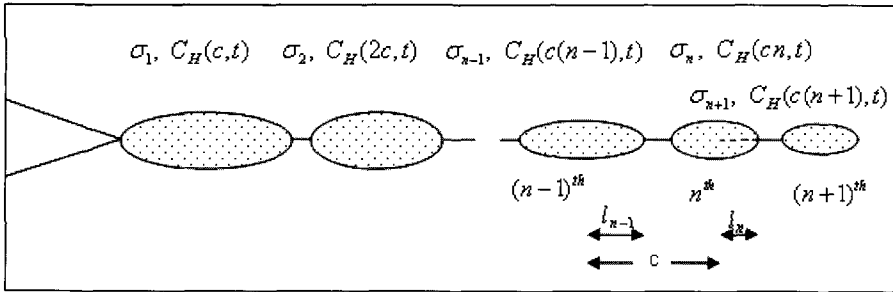


Fig. 2. The void nearest to the crack tip grows to a length  $(c/2)$ , sufficient for linkage to occur.

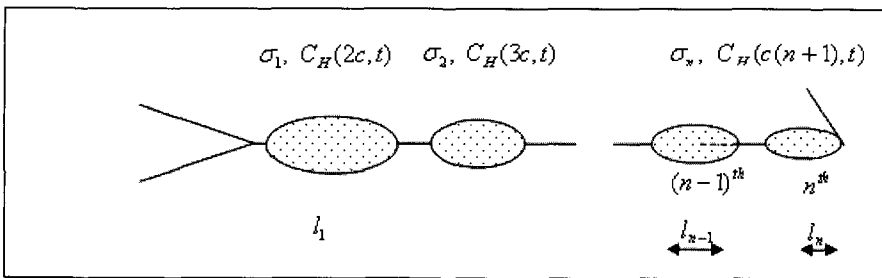


Fig. 3. At  $t = t_0$ , the crack advances. After that the  $(n+1)^{\text{th}}$  void changes to  $n^{\text{th}}$  void and the concentration of the  $n^{\text{th}}$  void will be  $C_H(c(n+1), t)$ .

$$P_{H_n}^o = 0 + \frac{RT \sin^2 \theta}{F_V(\theta)} 4\pi(1 - \cos \theta) D \times \int_0^{\infty} \frac{[C_H(cn, t) - C_H(c(n+1), t)]}{l_{n+1}^2} dt \quad (26)$$

$n=1$  인 경우에는 (25) 식의  $C_H(c, t)$  는  $C_{H_0}$  가 된다.

## 2.4 n 번째 공공의 성장속도, $v_n$

현 단계에서는 문제를 단순하게 만들기 위해 크랙선단 앞의 응력장이 시간에 따라 바뀌는 어떠한 가능성도 고려하지 않았다. Mode I 크랙문제에서, 수소가 없는 경우에 크랙선단 앞의 정압 응력장<sup>19)</sup> 은 응력집중계수인  $K$  에 의해 결정되는 탄성장 (the elastic field) 으로 보았다. 다시 말해서 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma_{h(x)} = \frac{2}{3}(1+\nu)\frac{K}{\sqrt{2\pi x}} \quad (27)$$

여기서  $x$  는 크랙 선단에서 떨어진 거리이며  $\nu$  는 재료의 포앗송 비이다.

1차원에서 수소가 있는 경우에 크랙선단에서  $n$  번째 떨어진 공공의 위치에 작용하는 응력은 다음과 같다.

$$\sigma_n = \frac{2}{3}(1+\nu)\frac{K}{\sqrt{2\pi cn}} + P_{H_n} \quad (28)$$

여기서  $c$  는 공공들의 중심사이의 거리를 말하고  $P_{H_n}$  는  $n$  번째 공공 안에 있는 수소의 압력을 나타낸다. 위식은 아래와 같이 단순히 나타낼 수 있다.

$$\sigma_n = \left(\frac{A}{cn}\right)^\alpha + P_{H_n} \quad (29)$$

여기서

$$A = \frac{2(1+\nu)^2 K^2}{9\pi}, \alpha = 1/2 \quad (30)$$

일반적으로 응력을 받고 있는 공공의 성장은 적용응력, 공공의 크기와 공공의 간격에 의해 영

향을 받는다. 그러므로  $n$  번째 공공의 성장 속도,  $v_n$  , 는 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$v_n = \frac{dl_n}{dt} = \Phi(l_n, c) \left[ \left(\frac{A}{cn}\right)^\alpha + P_{H_n} \right]^\beta \quad (31)$$

여기서  $l_n$  은 공공길이의 1/2 이며  $\Phi(l_n, c)$  는 재료상수들뿐만 아니라 공공의 크기와 간격의 함수를 나타낸다.

## 2.5 크랙성장속도(Crack Growth Rate: CGR)

크랙에 가장 가까운 공공이 성장하여  $2l_0 = 2l_c$  가 될 때, 크랙과 공공이 연결되어 크랙의 길이는  $c$  만큼 늘어난다. 이후 크랙에서 두 번째 가까운 공공이 크랙에서 첫 번째로 가까운 공공으로 변한다. 그리고  $2l_N = 2l_s$  의 새로운 공공이 크랙에서 먼 곳에 생겨나게 된다. 이후  $\Delta t$  시간이 지나면 크랙선단에서 가장 가까운 공공은 다시 성장하여 크랙선단과 연결되면서 이런 과정은 계속

반복되는 것이다. 그러므로  $\frac{1}{\Delta t} = f$  로 나타낼 수 있다.  $f$  는 크랙성장의 frequency 이다.

그러므로 평균 CGR 은 다음과 같다.

$$\frac{dL}{dt} = c f = \frac{c}{\Delta t} \quad (32)$$

$$\Delta t = \int_{t_0}^{t_1} dt = \int_{l_n}^{l_{n-1}} \frac{dl}{v_n}, \quad n=1, \dots, N$$

그러므로

$$\Delta t = \int_{t_0}^{t_1} dt = \int_{l_n}^{l_{n-1}} \frac{dl}{\Phi(l_n, c) \left[ \left(\frac{A}{cn}\right)^\alpha + P_{H_n} \right]^\beta} \quad (33)$$

공공의 길이  $l_n$ 에서  $l_{n-1}$ 으로 될 때의 공공 안의 압력은  $P_{H_n}$ 에 도달하게 될 것이다. 식 (31)에서 다음 식을 얻을 수 있다.

$$l_n = l_n^o + \int_{t_0}^{t_1} \Phi(l_n, c) \left[ \left(\frac{A}{cn}\right)^\alpha + P_{H_n} \right]^\beta dt \quad (34)$$

여기서<sup>11)</sup>

$$\Phi(l_n, c) = \frac{6\lambda}{g(\theta)G} \frac{c}{l(c-2l)^2} \quad (35)$$

$\lambda$ 는 재료상수((47)식 참조),  $g(\theta)$ 는 equilibrium shaped cavities에 따르는 dihedral angle ((46)식 참조) 그리고  $G$ 는 전단계수(shear modulus)이다. 식(25)와 (34)를 이용하여 계산하면 (33)식의  $P_{H_n}$ 는 어떤 값에 수렴하게 될 것으로 추정된다. 그 값을  $P_H$ 라 하면 식 (33)은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta t &= \left[ \left(\frac{A}{cn}\right)^\alpha + P_H \right]^{-\beta} \int_{l_n}^{l_{n-1}} \frac{dl}{\Phi(l_n, c)} \\ &= \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha\beta} \left[ n^{-\alpha} + \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha} P_H \right]^{-\beta} \int_{l_n}^{l_{n-1}} \frac{dl}{\Phi(l_n, c)} \quad (36) \end{aligned}$$

그러므로

$$\Delta t \left[ n^{-\alpha} + \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha} P_H \right]^\beta = A^{-\alpha\beta} C^{\alpha\beta} \int_{l_n}^{l_{n-1}} \frac{dl}{\Phi(l_n, c)} \quad (37)$$

$$\begin{aligned} \Delta t \left[ n^{-\alpha} + \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha} P_H \right]^\beta \\ = A^{-\alpha\beta} C^{\alpha\beta} [f(l_{n-1}, c) - f(l_n, c)] \quad (38) \end{aligned}$$

여기서

$$f(l_n, c) = \int \frac{dl}{\Phi(l_n, c)}, \quad n=1, \dots, N$$

N개의 식 (38) 들을 더하면 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \Delta t \sum_{n=1}^N \left[ n^{-\alpha} + \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha} P_H \right]^\beta \\ = A^{-\alpha\beta} C^{\alpha\beta} [f(l_c, c) - f(l_s, c)] \quad (39) \end{aligned}$$

그런데,  $\sum_{n=1}^N \left[ n^{-\alpha} + \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha} P_H \right]^\beta$  항은 분석적(analytically)으로 풀 수가 없다. 따라서 주된 항을 취하고 Wilkinson techniques<sup>11,20)</sup>을 따르면 이 항은 다음과 같이 쓸 수 있다.

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N \left[ n^{-\alpha} + \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha} P_H \right]^\beta \\ \approx h(\alpha\beta, N_c) + (N - N_c) P_H^\beta \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha\beta} \quad (40) \end{aligned}$$

여기서

$$h(\alpha\beta, N_c) = 1 + \frac{1}{2} N_c^{-\alpha\beta} + \frac{N_c^{1-\alpha\beta} - 2^{-\alpha\beta} - \frac{1}{2}}{1 - \alpha\beta} \quad (41)$$

그리고  $N_c$ 는 2개의 항이 같아지는 점을 나타낸다. 다시 말해  $N_c$ 는 다음과 같다.



$$N_c = \frac{A}{c} P_H \frac{1}{\alpha}, \quad 0 \leq N_c \leq N \quad (42)$$

핵생성에 필요한 임계응력이  $\sigma_c$  일 때 공공의 최대 수,  $N$ , 는 다음처럼 표현된다.

$$N = \frac{A}{c} \sigma_c \frac{1}{\alpha}, \quad (43)$$

그러므로

$$\Delta t = \frac{A^{-\alpha\beta} c^{\alpha\beta} [f(l_c, c) - f(l_s, c)]}{h(\alpha\beta, N_c) + (N - N_c) P_H^\beta \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha\beta}} \quad (44)$$

(44) 식을 (32)식에 대입하면 CGR 은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= h(\alpha\beta, N_c) \frac{A^{\alpha\beta} c^{1-\alpha\beta}}{[f(l_c, c) - f(l_s, c)]} \\ &+ (N - N_c) \frac{P_H^\beta c}{[f(l_c, c) - f(l_s, c)]} \quad (45) \end{aligned}$$

여기서<sup>11)</sup>

$$\begin{aligned} [f(l_c, c) - f(l_s, c)] &= \frac{g(\theta) G c^3}{288\lambda}, \\ g(\theta) &= \frac{2(\theta - \sin\theta \cos\theta)}{\sin^2\theta} \quad (46) \end{aligned}$$

$$\lambda = \frac{\delta D \Omega G}{kT} \quad (47)$$

$D$  는 입계를 통한 물질의 확산계수 이고,  $\delta$  는 입계의 확산 폭이며  $\Omega$  는 원자부피 (atomic volume),  $G$  는 전단계수,  $k$  볼츠만 상수,  $T$  는 절대온도이다. (45) 식의 둘째 항은 공공내의 수소압력이 성장에 미치는 영향을 나타낸 항이다. 만약 수소가 없는 경우에는 은 주로 첫째항 즉

local stress 에 따라 크랙은 성장하게 된다. 만약 크랙선단 앞 지역이 탄성체에서 크랙으로 해석될 수 있다면  $\alpha = 1/2$  이 되고 공공이 그림1과 같은 모양의 equilibrium shaped 공공이라면  $\beta = 1$  이며  $n \gg 1$ 이 된다.

그 경우에는  $\alpha\beta < 1$  이 되어 (40) 과 (41) 식은 다음과 같이 표현된다.

$$\begin{aligned} \sum_{n=1}^N \left[ n^{-\alpha} + \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha} P_H \right]^\beta \\ \approx h(\alpha\beta, N) + N P_H^\beta \left(\frac{A}{c}\right)^{-\alpha\beta} \quad (48) \end{aligned}$$

여기서

$$h(\alpha\beta, N) \approx \frac{N^{1-\alpha\beta}}{1-\alpha\beta} \quad (49)$$

그래서 (45)식은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= h(\alpha\beta, N) \frac{A^{\alpha\beta} c^{1-\alpha\beta}}{[f(l_c, c) - f(l_s, c)]} \\ &+ N \frac{P_H^\beta c}{[f(l_c, c) - f(l_s, c)]} \quad (50) \end{aligned}$$

(43) 식과 (49)식을 (50)식에 대입하면 다음과 같은 결과식을 얻게 된다.

$$\begin{aligned} \frac{dL}{dt} &= \frac{A}{(1-\alpha\beta)\sigma_c \frac{1-\alpha\beta}{\alpha} [f(l_c, c) - f(l_s, c)]} \\ &+ \frac{A P_H^\beta}{\sigma_c \frac{1}{\alpha} [f(l_c, c) - f(l_s, c)]} \quad (51) \end{aligned}$$

위식의 첫 항은 Wilkinson과 Vitek<sup>11)</sup>이 세운 cavitation model식이다. 다시 말해서 수소의 영향을 고려하지 않았을 때의 크랙성장식이고 둘째

항은 공공내의 수소압력이 크랙성장에 미치는 영향을 나타낸 식이다.

### 3. 결 론

외부에서 수소를 공급하여 수소취성이 일어나는 경우, 수소가 없는 경우의 모델 식을 수정하여 공공 내에 형성되는 수소압력을 고려하여 크랙 성장 속도 식을 유도하였다.

크랙 성장 속도 식은 두개의 항으로 이루어져 있다. 첫 번째 항은 임계응력에 의존하는 식으로 Wilkinson 과 Vitek 이 유도한 식과 동일하고 두 번째 항은 공공내의 수소압력이 크랙성장에 미치는 영향을 나타내는 항이다. 크랙선단 지역이 탄성체에서의 크랙으로 해석되는 경우에는, 두 번째 항은 압력에 직선적으로 비례함을 알 수 있다.

유도된 식을 컴퓨터 시뮬레이션 등으로 더욱 개선 발전해 나가야하는 것이 앞으로의 과제이다.

### 후 기

이 논문은 2003학년도 동아대학교 학술연구조성비(국외연구과제)에 의하여 연구되었습니다.

### 참 고 문 헌

- 1) Zapffe C : Journal of the Iron and Steel Institute, Vol. 154, 1946, p. 123.
- 2) Petch NJ : Philosophical Magazine, Vol. 1, 1952, p. 331.
- 3) Williams JC : "Effect of Hydrogen on behavior of Materials", Moran, Wyoming ed., TMS-AIME, 1976, p. 367.
- 4) Troiano AR : Transactions of ASM, Vol. 52, 1960, pp. 54-80.
- 5) Birnbaum HK : "Mechanisms of hydrogen related fracture-A Review", Corrosion Deformation Interactions, 1996, p. 182.
- 6) Hancock GG, Johnson HH : Trans. TMS-AIME, Vol. 236, 1965, p. 513.
- 7) Louthan MR : "Hydrogen in metals", Bernstein IM, Thomson AW, eds., ASM, Metals Park, OH, 1974, p. 53.
- 8) Tien JK, Thomson AW, Bernstein IM, Richards RJ : Met. Trans.A, Vol. 7A, 1976, p. 821.
- 9) Gerberich WW, Chen S : "Environment Induced Cracking of Metals", ed. Gangloff RP, Ives MB, NACE, 1990, p. 167.
- 10) Armacanqui ME, Oriani RA, Mater. Sci. Eng. Vol. 91, 1987, p. 13.
- 11) Wilkinson DS, Vitek V : "The propagation of cracks by cavitation: a general theory", Acta metall, Vol. 30, 1982, p. 1723.
- 12) Gerberich WW : "Hydrogen in Metals", ASM, Metals Park, OH, 1974, p. 115.
- 13) Van Leeuwen HP : "Quantitative models of hydrogen-induced cracking in high strength steel", The Technion, Haifa, Israel, Vol. 4, No.1, 1979, p. 5.
- 14) Oriani RA : "Fundamental aspects of SCC", hydrogen in metals, proceeding of conference, NACE, Houston, Texas, 1967, p. 32.
- 15) Timoshenko S, Goodier JN : "Theory of Elasticity", 2nd edition. McGraw-Hill, 1951, p. 231.
- 16) Doig P, Jones GT : "A Model for the Initiation of Hydrogen Embrittlement Cracking at Notches in Gaseous Hydrogen Environment", Metallurgical Transactions A, 8A, 1977, p. 1993.
- 17) Carslaw HS, Jaeger JC : "Conduction of heat in solids", Oxfords, 1959.
- 18) Clemm PJ, Fisher JC : Acta Metallurgica, Vol. 3, 1955, p. 70.
- 19) P.C. Paris PC, Sih GCM : "Fracture Toughness Testing and its applications", ASTM STP, Vol. 381, 1965, p. 30.
- 20) Wilkinson DS : "Deformation of ceramics materials II", Tressler RE, Bradt RC eds, New York, Plenum Press, 1984, p. 508.