

Crack Layer 이론을 이용한 배관용 고밀도 폴리에틸렌의 응력부식균열 진전 및 수명 예측 모델

위정욱*·최병호†

Modeling of stress corrosion crack growth and lifetime of pipe grade high density polyethylene by using crack layer theory

Jung-Wook Wee* and Byoung-Ho Choi†

(Received 4 November 2015, Revised 9 December 2015, Accepted 9 December 2015)

ABSTRACT

In many cases, the field fracture mechanism of the thermoplastic pipe is considered as either brittle or environmental fractures. Thus the estimation of the lifetime by modeling slow crack growth considering such fracture mechanisms is required. In comparison of the some conventional and empirical equations to explain the slow crack growth rate such as the Paris' law, the crack layer theory can be used to simulate the crack and process zone growth behaviors precisely, so the lifetime of thermoplastic pipe can also be accurately estimated. In this study, the modified crack layer theory for the stress corrosion cracking (SCC) of high density polyethylene is introduced with detailed algorithm. The oxidation induction time of the HDPE is also considered for the reduction of specific fracture energy during exposed to chemical environments. Furthermore, the parametric study for an important SCC parameter is conducted to understand the slow crack growth behavior of SCC.

Key Words : Crack layer theory (균열 층 이론), Stress corrosion cracking (응력부식균열), High density polyethylene (고밀도 폴리에틸렌)

기호설명

γ = Specific fracture energy of crack tip
 γ^{tr} = Transformation energy to process zone per unit volume
 G = Gibbs potential energy of the cracked solid
 λ = Natural drawing ratio of HDPE
 J_1 = Energy release rate (mode 1)
 t_i = Degradation time of crack tip
 t^* = Characteristic time of mechanical degradation
 C_∞ = Saturated concentration of oxygen in process zone

η = Degradation exponent of chemical degradation
 D = Diffusion coefficient of oxygen into the process zone
 k = Oxygen influx coefficient at the crack tip

1. 서론

오늘날 고분자 재료는 우수한 생산성과 가벼운 무게, 높은 설계 자유도 등으로 인해 그 사용도가 점차 넓어지고 있다. 과거에는 가정용 전자기기나 코팅용 재료 등 저 하중 부품에 그 사용이 국한되었다면, 최근에는 다양한 첨가제와 고강도 고분자의 개발로 인해 높은 강도가 요구되는 구조재료에도 고분자가 쓰이고 있다. 특히 많은 비율의 수도관이나 도시가스용 배관인 Polyethylene (PE)나 Polyvinylchloride (PVC) 재료로

† 회원, 고려대학교 기계공학부
bhchoi@korea.ac.kr
TEL: (02)3290-3378 FAX: (02)123-1234
* 고려대학교 대학원

생산되고 있다. 최근 원자력 발전소에서도 기존의 금속 배관을 대체하기 위하여 안전측 수배관으로 고밀도 폴리에틸렌(HDPE)을 적용하려 하고 있다. 하지만 고밀도 폴리에틸렌의 경우 균열진전거동이 금속과 크게 달라 기존의 코드의 적용이 매우 어려운 상황이다. 하지만, 저렴한 생산비용, 편리한 배관설치, 가벼운 무게 등 많은 장점으로 인하여 고밀도 폴리에틸렌 배관의 사용이 크게 늘고 있어, 이에 따라 균열진전거동의 모델링을 통한 올바른 수명 예측 방법이 중요해 지고 있다.

고분자 배관의 수명 예측 시 주의해야 할 점은 파괴기구의 천이이다. 실험실 환경에서 가속실험을 위해 높은 내압을 가하면 연성 파괴가 발생하게 된다. 만약 이렇게 얻은 수명 데이터를 실제 사용 내압까지 단순 외삽하게 되면 파괴 기구의 천이를 고려하지 않았기 때문에 고분자 배관의 수명을 과대평가하는 것이 된다⁽⁴⁾. 실제 배관의 사용 환경에서는 취성파괴나 환경파괴가 주된 파괴기구이며 이를 위한 수명 평가법이 필요하다. 특히 고분자 재료와 접촉하고 있는 유체가 고분자와의 반응성이 높거나 가동 시간이 길수록 환경파괴가 주된 파괴기구가 되며, 기계적 하중과 주변 화학물이 균열 성장에 함께 영향을 미치는 응력부식균열 (Stress corrosion cracking, SCC) 또는 환경응력균열 (Environmental stress cracking, ESC) 가 발생하게 된다.

고분자 재료의 저속 균열 성장은 적용 하중이나 온도에 따라서 불연속 또는 연속적이며 두 가지가 혼합된 형태로도 발생한다^(2,3). Chudnovsky^(4,6) 가 제안한 Crack Layer 이론으로 다양한 모드의 균열 성장을 모사할 수 있으며, 기존의 Paris' law 나 이를 수정한 실험식들과 달리, 이론적 배경으로 full scale 의 균열 성장 과정을 예측할 수 있다는 점에서 매우 유용하다. Crack Layer 이론에서는 균열과 균열 선단에 발생하는 소성역을 Crack Layer라는 하나의 시스템으로 생각하고, 균열 선단부의 재료 천이 에너지를 고려하여 시스템을 열역학적으로 해석한다. 이 모델을 사용하여 복잡하고 각기 다른 소성역을 나타내는 고분자 균열부를 이론적으로 해석할 수 있으며, 고분자의 모폴로지에 따라 발생하는 다양한 소성역 형상을 고려할 수 있다는 점에서 매우 유연한 모델이다. 특히 고밀도 폴리에틸렌 (HDPE) 재료는 균열 선단에 발생하는 소성역의 형상이 실제로 쐐기 모양으로 단순하여 Crack Layer 이론의 적용이 간편하다. 또한 밀도 폴리에틸렌의 경우 균열진전의 양상이 단속적인 경우가 매우 많이 관찰되므로 이러한 특이형태의 균열진전거동을 모사하는 경우에 Crack

Layer 이론은 매우 효과적으로 사용될 수 있다.

고분자 재료에 대한 화학물의 영향은 주로 산화반응으로 일어난다. 고분자 재료 내부로 확산된 산소가 고분자 사슬과 반응을 일으켜 고분자 사슬의 절단이나 가교가 발생해 고분자 물성이 전체적으로 취성화 된다. 이를 고려하여 몇몇 연구에서는 기존 Crack Layer 이론을 확장시켜 고분자의 응력부식균열 성장 모델을 개발하였다^(7,8). 다만 아직 응력부식균열을 위해 새로 도입된 인자가 전체적인 수명에 어떠한 영향을 미치는지에 대한 연구가 필요하다.

본 연구에서는 배관용 고밀도 폴리에틸렌 소재의 산화도입시간 (Oxidative induction time; OIT) 이내에서도 화학적인 물성저하가 발생하는 것을 추가적으로 고려한 Crack Layer 이론과 이를 실제로 적용시킬 수 있는 알고리즘을 소개하고, 일정 하중을 받는 고밀도 폴리에틸렌 C(T) 시편에 대해 화학적 열화의 주요 변수가 전체 균열 성장과 수명에 어떠한 영향을 미치는지 평가하였다.

2. 응력부식균열을 위한 Crack Layer 이론

2.1 이론

2.1.1 Crack Layer 이론 개괄

서론에서 설명하였듯이, Crack Layer 이론은 주 균열과 그 균열을 둘러싼 작업역 (Process zone, PZ) 을 하나의 시스템으로 간주한다. 이 시스템을 Crack Layer라 하며, Fig. 1에 나타나 있다. 여기서 l_{CR} 과 l_{PZ} 는 각각 균열과 Crack Layer의 길이이다.

균열 선단 앞에 있는 작업역은 시간에 따라 손상도가 증가할 것이며 이미 균열 선단이 지나간 뒤의 작업역은 균열 면의 자유 표면력 조건에 의해 시간에 따른 손상도가 일정할 것이다. 이를 구분하기 위해 작업역을 활성역 (Active zone, AZ)과 후속역 (Wake zone, WZ)으로 구분한다. 균열 선단과 작업역의 진전에 따른 Crack Layer

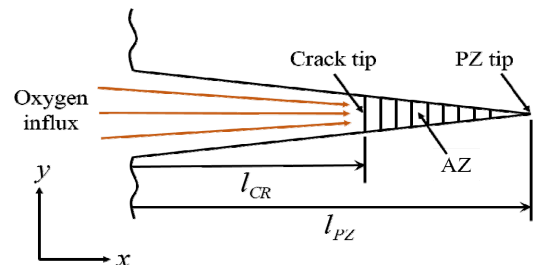


Fig. 1 Simple crack layer diagram with oxygen influx

시스템의 열역학적 포텐셜 에너지 (Gibbs potential energy, G)의 변화는 Eshelby tensor로 계산 가능하다⁹⁾.

또한 최소 포텐셜 에너지 이론에 의해 두 요소의 성장을 일으키는 열역학적 구동력을 각각 구할 수 있다. 즉 균열 또는 작업역의 성장에 따라 시스템의 포텐셜 에너지가 낮아지는 정도가 클수록 열역학적 구동력이 클 것이며, 각 구동력을 아래 식으로 나타낼 수 있다.

$$X^{PZ} = - \left. \frac{\delta G}{\delta l_{PZ}} \right|_{l_{CR} = const.} = J_1^{PZ} - R_t \gamma^{tr} \quad (1)$$

$$X^{CR} = \left. \frac{\delta G}{\delta l_{CR}} \right|_{l_{PZ} = const} = J_1^{CR} - 2\gamma \quad (2)$$

여기서 X^{CR} 과 X^{PZ} 는 각각 균열과 Crack Layer의 진전에 대한 열역학적 구동력이며, J_1^{CR} 과 J_1^{PZ} 는 각각 균열 선단과 Crack Layer 선단에서의 에너지 방출율이다. 만약 균열 성장에 대한 구동력이 양수면, 균열 진전이 시작되며 음수면 균열 길이를 유지한다. 이미 성장한 균열 길이가 줄어들 수는 없기 때문이다. 이는 작업역의 경우도 마찬가지이다. γ^{tr} 은 원 재료가 작업역의 재료로 천이하는 데 필요한 체적 당 에너지이며, R_t 는 작업역으로 천이되는 재료의 양이다. 2γ 는 균열 선단의 비파괴 에너지 (Specific fracture energy, SFE)로, 균열 진전에 대한 저항성을 나타낸다. SFE는 시간에 따라 감소하며, SFE가 균열 선단의 에너지 방출율보다 작아질 때까지 걸리는 시간이 균열 정지 시간이 된다.

2.1.2 비파괴 에너지 감소

Crack Layer 이론에서 기계적 하중에 의해 열화되는 비파괴 에너지 식은 보통 아래 식과 같다¹⁰⁾.

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = f(t_1) = \frac{1}{1 + \left(\frac{t_i}{t^*} \right)} \quad (3)$$

여기서 γ_0 는 열화되지 않은 재료의 비파괴 에너지이며, t_i 는 균열 선단이 열화되는 시간이다. t^* 는 비파괴 에너지 감소에 대한 특성시간 (characteristic time)이며 이 값이 작을수록 기계적 열화의 속도가 빠르다. 따라서 이는 하중이나 피로에서의 하중비, 피로 주파수 등과 연관된다.

고분자의 응력부식균열을 위해 추가적으로 고려해야 할 것은 산화반응에 의해 발생하는 화학적 열

화현상이다. 활성역 내에서 확산되는 산소의 농도 $C(x,t)$ 에 대한 식을 구하기 위한 지배방정식과 초기조건, 경계조건은 아래와 같다. 단순화를 위해 반무한 매질에서의 1차원 확산만을 고려하였고, 외부의 포화 산소 농도는 C_∞ 로 일정하다고 가정하였다.

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (4)$$

$$C(x,0) = 0 \quad (5)$$

$$-D \left. \frac{\partial C}{\partial x} \right|_{x=0} = k[C_\infty - C(0,t)] \quad (6)$$

여기서 D 는 신장된 재료의 산소에 대한 확산계수이며 k 는 산소의 유입계수이다. 특히 k 는 피로시험시 균열 선단의 펌프 효과로 응력비나 주파수에 따라 변화하는 상수이다. 본 연구에서는 두 상수 모두 일정하다고 가정하였다. 위 편미분 방정식을 라플라스 변환을 이용하여 풀면 균열 선단에서의 시간에 따른 산소 농도를 구할 수 있다.

$$C(0,t) = C_0(t) = 1 - \exp\left(-\frac{k^2}{D}t\right) \operatorname{erfc}\left(\frac{k}{\sqrt{D}}\sqrt{t}\right) \quad (7)$$

균열 선단의 산소 농도에 따라 균열 선단의 화학적 열화도가 증가한다고 가정한다면, 기계적 열화와 화학적 열화를 선형적으로 중첩하여 시간에 따른 균열 선단 비파괴 에너지의 열화를 수식으로 나타낼 수 있다.

$$\frac{\gamma}{\gamma_0} = \frac{1}{1 + \left(\frac{t_i}{t^*} \right)} - \left(\frac{C_0(t_i)}{C_\infty} \right)^\eta \quad (8)$$

여기서 지수 η 는 고분자의 산화 속도와 관련되며 고분자 구조와 첨가되는 산화 방지제 (Anti-oxidant, AO)에 따른 함수이다. 추가적으로 OIT를 고려하여 화학적 열화 속도를 OIT를 기준으로 나눈다면 최종적인 비파괴 에너지 감소는 Fig. 2와 같다.

OIT 이전에는 충분한 양의 AO가 고분자 내에 존재하므로 고분자 소재의 화학적 열화 속도가 매우 느리며, 따라서 식(8)에서의 지수 η 가 상대적으로 크게 된다($\eta = \eta_1$). OIT 이후에는 η 가 작아져 화학적 열화 속도가 증가한다($\eta = \eta_2$). 이 모델을 통해 산소가 활성역 내부로 확산되는 것과 별개로 OIT 이전과 이후에 발생하는 화학적 열화속도의 차이를 구현할 수 있다.

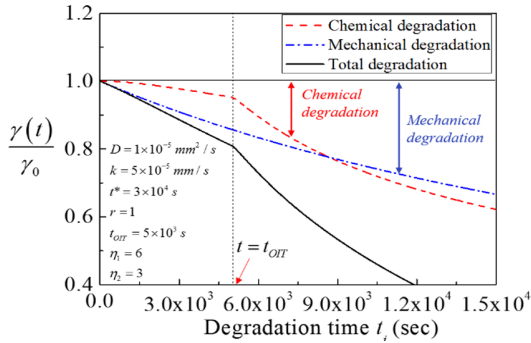


Fig. 2 Reduction of specific fracture energy (SFE) at the crack tip due to the combination of mechanical and chemical degradation

2.2 알고리즘

Crack Layer 이론에 의한 균열과 Crack Layer 진전을 지배하는 두 지배방정식이 서로 연결되어 있는 편미분 방정식이기 때문에 이론해를 구하기 보다는 수치해석적으로 해를 구하는 것이 타당하다. 화학적 열화까지 고려한 Crack Layer 진전의 자세한 알고리즘은 Fig. 3과 같다. 기본적으로 반복문에 의해 구성되며 Fig. 3은 i 번째 루프의 알고리즘이다. 이 i 번째 루프에서 구한 균열과 Crack Layer 길이, 균열 선단의 비파괴 에너지가

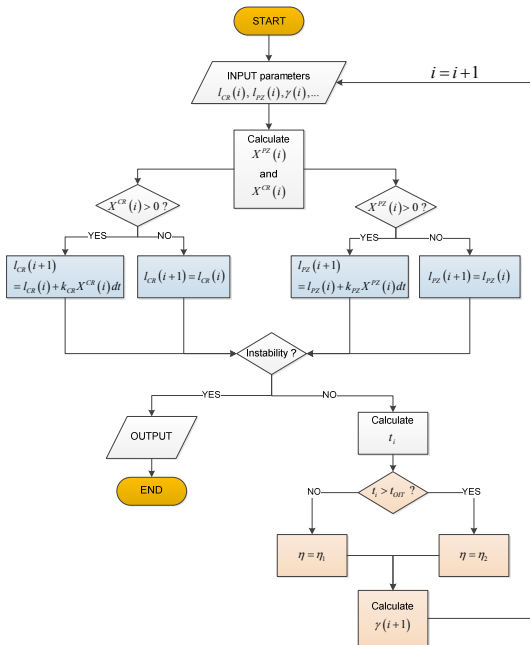


Fig. 3 Main algorithm of the crack layer propagation at i -th loop in consideration of both mechanical and chemical degradation

다음 루프인 $i+1$ 번째 루프에서 사용된다. 기본적인 Crack Layer 진전 알고리즘에 OIT 를 고려한 화학적 열화를 추가적으로 고려하였다. 본 연구의 시뮬레이션에서 가정한 고밀도 폴리에틸렌 C(T) 시편의 형상은 초기 균열 길이 $l_0=12.5\text{mm}$, 폭 $W=26\text{mm}$, 두께 $B=13\text{mm}$ 이며, 200 N의 일정 하중을 받는다고 상정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 시뮬레이션 결과

Fig. 4에서는 응력부식균열 상황에서 기계적-화학적 열화를 같이 고려한 모델과 기계적 열화만을 고려한 모델의 전형적인 Crack Layer 진전거동변화를 비교하였다. 실선은 균열 선단의 길이이며, 점선은 Crack Layer의 길이이다. 화학적 열화를 같이 고려한 경우 비파괴 에너지 감소가 빨라지므로, 균열 정지 시간이 짧아진다. 그러나 균열이 진전할수록 균열 선단에서의 에너지 해방율이 증가하며 점차 균열 정지 시간이 기계적 거동만을 고려했을 경우와 비슷해진다. OIT 이전에는 기계적 열화가 주된 열화 기구였다면, OIT 이후에는 화학적 열화가 영향을 크게 미치기 때문에 균열 정지시간과 OIT의 상대적인 크기에 따라 어떠한 열화현상이 균열진전을 발생시키는 주요 기구가 되는지 결정된다.

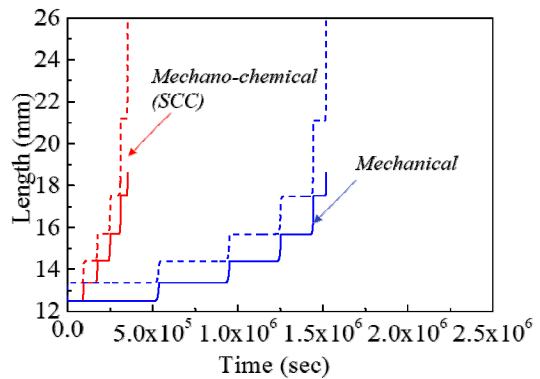


Fig. 4 Comparison of typical stepwise crack layer growth behaviors of mechanical crack and SCC ($k=1.5 \times 10^{-5} \text{ mm}/\text{s}$ and $D=1 \times 10^{-5} \text{ mm}^2/\text{s}$ with constant load at 300N)

3.2 산소 유입계수 k 의 영향

앞서 설명한 것처럼, k 는 산소가 얼마나 균열 선단으로 유입되는지를 결정하는 물리량이며 화학적인 환경에 따라라도 달라지지만 더욱 중요한 것은

기계적 하중 조건에 따라서 k 가 크게 달라진다는 것이다. 만약 피로하중일 경우 응력비나 주파수가 커질수록 균열부위의 화학물이 균열의 움직임에 의해 펌프 효과를 받게 되어 k 가 커지게 된다. 따라서 고분자의 응력부식균열 모델에서는 k 가 매우 중요한 인자이다^(7,8,11).

Fig. 5와 6에서는 k 변화에 따라 모사된 Crack Layer의 성장 거동을 비교하였다. 식 (7)에서 볼 수 있듯이 k 가 증가할수록 균열 선단의 산소 농도가 증가하며, 화학적 열화 속도가 빨라진다. 이는 k 가 증가할수록 전체적인 수명이나 균열 정지시간이 짧아지는 것으로 확인할 수 있다. 시간에 따른 비파괴 에너지 감소율이 k 가 작아질수록 기계적 열화만을 고려한 경우와 비슷하게 되며, 비파괴 에너지가 균열 선단의 에너지 해방율과 같아지는 데 필요한 시간이 더 길다. 따라서 균열 진전 속도 - 응력확대계수 그래프에서 볼 수 있듯이 균열이 성장할수록 SCC의

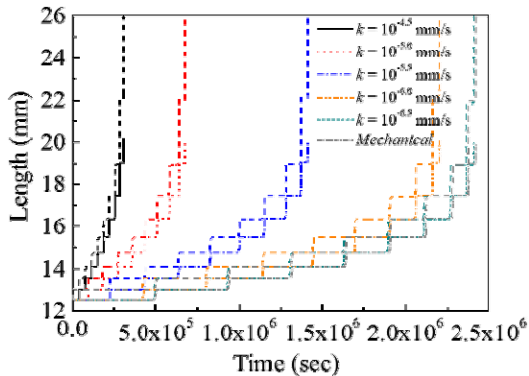


Fig. 5 Relationship between crack and crack layer growth behaviors for various oxygen influx coefficient, k

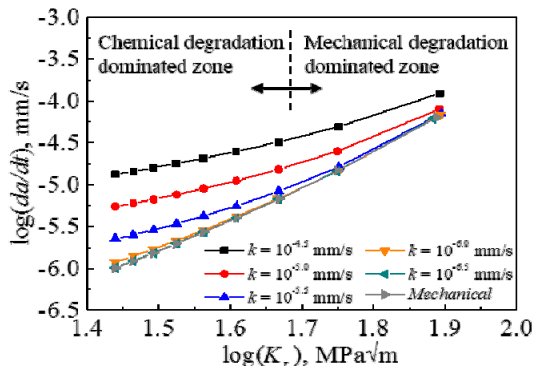


Fig. 6 Relationship between crack growth rate and stress intensity factor for various oxygen influx coefficient, k

균열진전거동은 점차 단순 기계적 열화 모델에 접근한다는 것을 볼 수 있으며, 마찬가지로 단속적인 균열진전시 발생하는 균열 정지 시간이 짧을수록 화학적 열화에 의한 균열진전속도의 기여도가 줄어들면서 기계적 열화가 주된 열화기구를 보여준다.

4. 결론

본 연구에서는 고분자 소재의 응력부식균열을 모사하기 위해 수정된 Crack Layer 이론을 설명하고, 이를 배관용 고밀도 폴리에틸렌 재료에 적용하여 인자분석 연구를 함으로써 본 모델의 적합성을 보였다. 본 연구에서 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 먼저 작업역 내에서의 기계적 열화 현상을 모사하기 위한 비파괴 에너지의 변화양상에 산화에 따른 열화를 추가로 고려하였다. 추가적인 비파괴 에너지의 변화는 균열 선단에서의 시간에 따른 산소 농도를 이용하여 화학적 열화 식으로 나타내었으며, 이때 지수 k 를 적용하여 고분자 소재의 AO의 존재와 관련된 화학적 열화특성을 모델링 하였다. 이렇게 제안된 화학적 열화의 모델을 기계적 열화 모델과 선형 중첩시킨 식을 이용하여 수치해석적으로 Crack Layer 진전을 거동을 모사하였다. 실제 Crack Layer 진전을 수치해석적으로 계산한 결과 화학적 열화를 추가적으로 고려한 모델의 수명이 훨씬 짧게 얻어졌으며, 초기에는 화학적 열화가 주를 이루고 균열이 진전할수록 기계적 열화가 주를 이룬다는 것을 볼 수 있었다.

2) 고밀도 폴리에틸렌 소재의 열화발생에 큰 영향을 미치는 산소의 유입계수 k 에 대한 인자해석을 수행하였다. 이를 통하여 k 가 증가할수록 화학적 열화가 미치는 영향이 커져 수명이 감소하였으며 k 가 감소할수록 기계적 열화만을 고려한 모델에 접근한다는 것을 볼 수 있었다. 이때 k 는 화학적 환경뿐 아니라 하중상태에 따라 결정되므로 추후 실험을 통하여 본 논문의 이론적인 모델의 검증이 수반되어야 한다고 판단된다. 하지만 본 연구를 통하여 고밀도 폴리에틸렌 배관의 기계-화학적 열화거동 및 단속적 균열진전거동의 모델링을 수행할 수 있었고, 이를 통하여 복잡한 응력부식균열로 인하여 발생하는 전체 균열 성장 선도와 수명을 평가할 수 있어 추후 실용적으로 유용하게 사용될 수 있을 것으로 판단된다.

후 기

본 연구는 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제 (No. 20141510101640)입니다. 본 연구를 위한 고려대학교의 지원에도 감사 드립니다.

참고문헌

- (1) Chudnovsky A., 2014, "Slow crack growth, its modeling and crack-layer approach: A review," *Int. J. Eng. Sci.*, Vol. 83, pp. 6-41.
- (2) Parsons M., Stepanov E., Hiltner A., Baer E., 1999, "Correlation of stepwise fatigue and creep slow crack growth in high density polyethylene," *J. Mater. Sci.*, Vol. 34, No. 14, pp. 3315-3326.
- (3) Lu, X., Qian, R., Brown, N., 1991, "Discontinuous crack growth in polyethylene under tant load," *J. Mater. Sci.*, Vol. 26, No. 4, pp. 917-924.
- (4) Chudnovsky A., Botsis J., 1988, "On Governing Equations for Crack Layer Propagation," *NASA Contractor Report*, Vol. 182, pp. 120.
- (5) Stojimirovic A., Chudnovsky A., 1992, "A newthermodynamic model for a process zone in polymers," *Int. J. Fract.*, Vol. 57, No. 3, pp. 281-289.
- (6) Kadota K., Chudnovsky A., 1992, "Constitutive equations of crack layer growth," *Polymer Eng. & Sci.*, Vol. 32, No. 16, pp. 1097-1104.
- (7) Choi B. H., Chudnovsky A., Sehanobish K., 2007, "Stress corrosion cracking in plastic pipes: observation and modeling," *Int. J. Fract.*, Vol. 145, No. 1, pp. 81-88.
- (8) Choi B. H., Chudnovsky A., Paradkar R., Michie W., Zhou Z., Cham P. M., 2009, "Experimental and theoretical investigation of stress corrosion crack (SCC) growth of polyethylene pipes," *Polymer Deg. & Stability*, Vol. 94, No. 5, pp. 859-867.
- (9) Eshelby J., 1975, "The elastic energy-momentum tensor," *J. of Elast.*, Vol. 5, No. 3-4, pp. 321-335.
- (10) Chudnovsky A., Shulkin Y., 1999, "Application of the crack layer theory to modeling of slow crack growth in polyethylene," *Int. J. Fract.*, Vol. 97, No. 1-4, pp. 83-102.
- (11) Choi B.-H., Chudnovsky A., 2002, "Stress corrosion crack growth in pipe grade steels in near neutral pH environment," *Int. J. Fract.*, Vol. 116, No. 3, pp. 43-48.