

고강도강의 수소유기 파괴 과정에 대한 에너지적 고찰*

崔鍾教·邊秀一

韓國科學技術院 材料工學科

Energetical Consideration of the Hydrogen-Assisted Cracking of High Strength Steels*

Jong-Kyo Choi and Su-Il Pyun

*Department of Materials Science and Engineering
 Korea Advanced Institute of Science and Technology*

Some problems in the energetical consideration of stress-controlled hydrogen-assisted cracking (HAC) have been critically discussed and a thermodynamic analysis of HAC of high strength steels has been made based upon the critical stress / critical hydrogen concentration concept. That the clear informations about the dislocations piled-up at the microstructural barriers such as grain boundaries, etc. and about the stress state ahead of micro-crack tip are not available, is a basic problem in the energetical criteria. The blunting of crack tip on unloading the specimen is also problematic. Utilizing the Gibbs adsorption theorem, the effects of hydrogen on the cohesive energy of decohering boundaries have been evaluated. The contribution of triaxial stress to the hydrogen segregation is negligibly small as compared with that of trap binding energy to the hydrogen segregation. The cohesive energy of boundaries under plane strain condition is reduced by hydrogen by a lesser extent than that of boundaries under plane stress condition. The fracture mode transition of HAC is explained as related to the effects of hydrogen on the threshold stress intensity necessary for the occurrence of the respective fracture modes.

1. 서 론

일반적으로 강이 수소분위기 또는 수소가 발생하는 분위기속에서 파괴가 발생할 때, 조건에 따라서 미세 공공 합체(micro-void coalescence : MVC), 의 사벽개(quasi-cleavage : QC), 그리고 입계(inter-granular : IG) 파괴양상(fracture mode)의 세가지

파단면을 나타낸다^{1,2)}. 항복강도가 높은 강의 경우는 IG mode로 전파할 확률이 커지는 반면, 항복 강도가 떨어질수록 파단면에서의 QC mode 또는 MVC mode가 차지하는 비율이 증가하게 된다^{3,4)}. 이러한 파단면의 양상 중에서 IG mode의 경우가 파괴에너지가 가장 낮기 때문에, 특히 고강도강일수록 수소유기파괴(hydrogen-assisted cracking)에 민감하다. 따라서 수소유기파괴의 연구는 학

* 본 연구는 한국부식학회 1987년 추계 학술발표회 (1987. 11. 7., 한국과학기술원)에서 발표된 내용을 보충 정리한 것임.

문적인 견지 뿐만 아니라 실용적인 측면에서도 매우 중요한 의미를 지닌다.

Griffith⁹⁾가 최초로 균열전파와 관련된 에너지의 변화를 열역학적으로 고려한 이래, 균열전파에 대한 에너지적 기준(energetical criterion)은 파괴역학에서의 개념의 정립 및 발전에 상당히 중요한 역할을 해 왔다. 특히 다른 열역학적인 량(quantity)들을 함께 고려하는데 매우 편리하고, 균열전파 과정이 어떤 과정에 의해서 지배되는 지에 관계없이 적용이 가능하기 때문에 널리 사용되어 왔다.

그러나 현재까지의 에너지적 고찰을 수소유기파괴 현상에 적용하기에는 아직 보완해야 할 점들이 있기 때문에, 우선적으로 그 문제점을 올바르게 파악하는 것이 선행되어야 할 것이다.

수소유기파괴 과정을 이해하기 위해서 K_{th} (이 값 이하의 K_I 에서는 수소유기파괴가 발생하지 않는다. 즉 수소유기파괴의 임계 응력확대계수이다.)가 재료내의 수소 농도나 수소 fugacity에 어떻게 의존하는 지에 대하여 여러사람들이 그동안 연구하였다⁷⁻¹⁰⁾ 하지만 대부분의 연구들이 서로 다른 견해를 보이고 있으며, 특히 응집강도(cohesive strength)와 수소농도 간의 관련성에 대해서는 아직 많은 연구가 필요한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 균열의 전파에 대한 에너지적 기준을 고찰하고, 수소유기 균열의 전파과정에 적용할 경우에 발생하는 문제점을 알아보고자 하였다. 그리고 수소유기 균열이 응력제어 과정(stress-controlled process)으로 전파하는 경우에 임계 응력/임계 수소농도의 개념(critical stress/critical hydrogen concentration concept)을 사용하여 K_{th} 의 수소 fugacity에 대한 의존성을 이론적으로 고찰하였으며, K_I 이나 수소 fugacity의 변화에 따른 파단면 천이에 관한 기본 개념을 제안하고자 하였다 또한 파단면천이를 실험적으로 확인하고자 하였다.

2. 수소유기 균열의 전파에 대한 에너지적 고려의 문제점

2.1. 균열의 에너지적 고려

균열을 포함한 어떤 탄-소성 변형체에 외부에서

하중을 가했을때, 균열의 전파 여부를 에너지적으로 판단하기 위해서 이 물체를 두개의 system으로 구분하여 고려하는 것이 매우 편리하다^{14,15)}.

System I은 가역적인 반응, 즉 탄성변형을 하는 영역을 취하고, system II는 균열선단을 포함하고, 균열전파와 소성변형을 하게되는 비가역적 영역으로 취한다. 그리고 두께방향으로 시편의 형상과 응력상태의 변화는 없다고 가정을 하고 앞으로의 논의를 단위두께를 기준으로 하여 행하기로 한다.

균열의 전파속도가 충분히 느려서 균열전파에 따른 운동에너지를 무시할 수 있을때, 각 system에서의 에너지 변화를 고려하면 다음과 같다. 균열이 길이 dA 만큼 전파함에 따라서 system I에서의 에너지 변화는, 하중 P 가 일정하게 가해지는 경우,

$$dW_I = PdX - FdA \quad (1)$$

로 주어진다. 여기서 W_I 은 system I의 탄성 변형에너지이고, PdX (X =하중점의 변위)는 하중강도에 의해서 system I으로 가해진 일(work)의 양이며, FdA 는 system I에서 system II로 이전된 에너지의 양이다. 여기서 F 는 균열전파에 대한 구동력으로서, Rice에 의해서 제안된 경로 독립적(path independent) J-integral¹⁶⁾에 해당하며, 물체가 small scale yielding조건에 놓이게 되면 F 는 elastic energy release rate G_I 과 같게 되고 $(1-\nu^2)K_I^2/E$ 로 쓸 수 있다. 그리고 일정변형의 조건 하에서 식(1)은 $dW_I = -FdA$ 로 된다.

다시 말해서 균열이 dA 만큼 전파함에 따라 system I에서의 탄성변형 에너지의 변화량은 외부하중에 의한 포텐셜에너지의 증가분과 system II로의 에너지 이전에 의한 포텐셜에너지의 감소분의 차이로 표현된다. 즉, 균열의 전파에 대한 구동력은 탄성변형을 하는 system I에서의 포텐셜에너지의 변화에서 얻어진다고 할 수 있다.

한편 system II에서 energy의 변화를 고려하면, 균열이 전파하기 위해서는 system I에서 system II로 전달된, 균열전파에 대한 구동에너지가 균열이 dA 만큼 전파하는데 필요한 소성변형 에너지와 새로운 자유표면의 생성에 필요한 응집에너지의 합

보다 커야한다. 이를 아래와 같은 식으로 표현할 수 있다.

$$FdA > dW_{II} + \gamma_c dA \quad (2)$$

이때 dW_{II} 는 균열이 dA 만큼 전파할 때 system II에서의 소성변형에너지의 변화량이며, γ_c 는 단위 균열길이 당 응집에너지(cohesive energy)이다. 예를 들어, 입계가 벽계(decohering)되는 경우 γ_c 는 $(2\gamma_s - \gamma_b)$ 에 해당하며, γ_s 와 γ_b 는 각각 자유표면의 표면에너지와 입계의 세면에너지이다. 따라서 $(dW_{II} + \gamma_c dA)$ 는 dA 만큼의 균열전파를 위해서 극복해야 할 저항에너지라고 할 수 있으며 $E_r dA$ 로 표현할 수 있다. 이때 $(dW_{II}/dA + \gamma_c) = E_r$ 로 되며, dW_{II}/dA 를 γ_p 로 표현하기로 한다. 여기서 E_r 과 γ_p 는 각각 단위균열길이 당 저항에너지와 소성 변형에너지를 나타낸다. 이렇게 되면 식(2)를 아래와 같이 다시 쓸 수가 있다.

$$F > E_r = \gamma_p + \gamma_c \quad (3)$$

2.2. 수소유기파괴 균열의 에너지적 고려

재료의 내부로 흡수된 수소에 의해서 균열이 전파할 경우에는 식(3)으로 표현된 균열의 에너지 균형 외에 수소에 의해서 발생하는 에너지 변화가 함께 고려되어야 한다. 이러한 관점에서 system I과 system II에서의 에너지 변화를 함께 고려하면, 일정한 경우

$$dP_{mc} = dW_I + dW_{II} + dE_{hva} + \gamma_c dA - PdX \quad (4)$$

로 쓸 수 있으며, P_{mc} 는 새로운 에너지 함수, 즉 균열의 "mechano-chemical potential energy"로 정의할 수 있다. 그리고 이 P_{mc} 값이 항상 감소하는 조건, 즉 dP_{mc} 가 0보다 작은 값을 가질때만 균열이 전파하게 될 것이며, 이 개념은 균열전파기구가 수소취성이 아닌 일반 응력부식파괴의 경우에도 적용이 가능하다. 그리고 dE_{hva} 은 수소에 의해서 재료내에서 발생하는 에너지적인 변화를 지칭한다. 이 dE_{hva} 에 포함되는 에너지의 변화로는 수소의 존재로 말미암아 system I에서의 탄성변형 에너지의 변화, 수소가 전위의 움직임에 영향을 줌으로써 발생하는 system II에서의 소성변형 에너지의 변화, 그리고 재료의 원자간 결합력에 영향을 줌으로써

발생하는 응집에너지(cohesive energy)의 변화등이 있다.

한편 γ_c 값은 보통 γ_p 에 비해서 무시할 정도로 작은 값을 갖게 되므로 균열전파에 대한 구동력은 균열선단에서의 소성변형 에너지로 거의 다 소모된다고 할 수 있다. 그리고 Orowan¹⁷⁾ 이래로 γ_p 는 γ_c 와는 무관하게 일종의 재료상수로서 간주되어 왔는데, 근래에는, 특히 응력제어과정(stress-controlled process)으로 균열이 전파하는 경우, γ_p 가 γ_c 에 크게 의존하는 것으로 파악되고 있다¹⁸⁾.

이러한 상황은 균열이 입계를 따라서 전파하게 되는 고강도 강인 수소유기파괴나 temper embrittlement에 의한 입계취성파괴등의 경우에 발생하게 된다. 입계의 응집에너지가 낮게 되면 소성변형으로 인해서 입계 등에 집적하게 되는 전위의 수효는 제한을 받게 되며, 그 결과 소성변형에너지도 크게 감소하게 된다. 따라서 매우 낮은 구동력 하에서도 균열의 전파가 가능하며, 이때의 균열전파에 따른 파단면은 소성변형이 현저히 억제된 양상을 띠게 된다.

한편 수소가 재료의 탄성 및 소성변형 에너지에 미치는 영향은 수소가 입계 등의 파괴발생지역(fracture process zone)에서의 응집에너지(cohesive energy)를 감소시키는 영향에 비해서 무시할 정도로 작은 값을 갖는다. 그리고 식(4)에 표시된 것처럼, dE_{hva} 항의 값은 매우 작을지라도 이것이 재료의 응집에너지에 영향을 미치고, 결국 γ_p 에 크게 영향을 미치게 되어서 수소가 재료내에 흡수되면 식(4)의 조건이 쉽게 만족됨으로써 낮은 응력에서도 균열이 전파하게 될 것이다.

하지만 이러한 균열에 대한 에너지적인 고찰은 균열의 전파가 응력제어과정인 경우에 적용시키기 어려운 문제점을 안고 있다. 재료가 수소에 의해서 입계양상(intergranular mode)이나 의사벽계양상(quasi-cleavage mode)으로 파괴될 때, 일반적으로 균열의 전파는 이러한 응력제어과정으로 알려져 있다. 응력제어과정에 의한 수소유기파괴의 에너지적인 고찰의 문제점은 대략 다음의 세가지로 요약할 수가 있다.

가. 만일 탄성 및 소성거동이 탄성-완전소성(elastic-perfectly plastic) 재료이거나 이에 아주 가

까운 재료의 경우 즉, 가공경화 정도가 낮은 재료의 경우, continuum mechanics의 관점에서 식(3)을 고찰하면, 시편의 변위가 계속적으로 증가하여도 균열선단에서의 수직분해응력(resolved normal stress)은 증가하지 않거나, 증가하여도 아주 미미한 정도일 것이어서 실제로 이런 경우가 발생하면 균열의 전파는 거의 불가능하게 된다.

따라서 균열의 전파시 측정된 K_I 이나 J_I 값들은 continuum mechanics로부터 정의되는 양들이기 때문에 이 값들로 부터 계산되는 균열선단의 파괴발생지역(fracture process zone)에서의 응집강도(cohesive strength)는 매우 과소평가 될 것이다. 실제의 재료의 경우는 전위(dislocations)의 움직임이 국부영역에 걸쳐서 이루어질 수도 있기 때문에, 어떤 특정지역(예를 들어 입계에 석출한 탄화물 등)에 집적된 전위(piled-up dislocations)에 의해서 수직분해응력이 상당히 증가하게 되어 균열의 생성 및 전파가 가능하다. 하지만 K_I 등의 측정으로는 이러한 효과를 고려할 수가 없다. 따라서 이러한 응력제어 과정에 의해서 균열이 전파하는 경우는 최소한 균열선단에서의 입계 등에 집적되는 전위에 의한 응력의 집중도와 K_I 이나 J_I 값들 사이의 연관성을 파악하는 것이 필요하다고 하겠으나 아직 이에 관한 만족할 만한 연구는 이루어지지 않고 있다.

나. 수소유기파괴 현상의 균열 전파는 주균열(main-crack)의 연속적인 전파에 의한 것이 아니라, 주균열 선단의 어떤 특정지역에서 미세균열(micro-crack)이 일단 생성된 다음, 이것이 주균열과 연결되는 과정을 통해서 진행된다고 알려져 있다^{7, 19, 20}. 식(3)은 주균열의 연속적인 전파가 발생하는 경우에 적용이 가능한 조건이며, 이와같이 미세균열의 생성 및 주균열과의 연결과정을 통한 균열전파의 경우는 적용하기가 힘들어진다. 식(3)에서 주균열에 대해서 정의된 γ_0 와 F 는 미세균열에 대한 그것들로 수정 대체되어야 한다. 이럴 경우 균열전파에 대한 임계 K_I 또는 J_I 값을 알기 위해서는 미세균열이 생성되는 위치와, 미세균열 선단에서의 응력상태, 그리고 이 응력상태와 거시적 측정량인 K_I 이나 J_I 과의 관계가 얻어져야 한다.

이를 위한 연구로서 Kameda²¹⁾는 미세균열(micro-crack)의 존재로 인해서, 주균열에 의한 응력분포

는 영향을 받지 않을 것이라는 가정 하에 미세균열의 선단에서의 응력상태와, 이와 관련된 K_I 값을 구하려고 하였다. 이 연구에서는 미세균열 선단의 응력상태를 선형탄성 상태에서 구하였는데, 실제로 미세균열이 생성하는 위치는 보통 결정립 크기 보다 짧은 거리에 있는 것으로 알려져 있으며^{19, 20} 이는 소성영역의 내부에 놓이게 된다. 따라서 이러한 미세균열의 선단에서의 응력분포는 선형탄성의 경우를 따르지 않고 소성변형이 발생한 상태에서의 응력분포를 따르게 될 것이다. 따라서 수소유기파괴 과정에 있어서 균열의 전파여부를 판단하기 위해서 조건(3)을 적용시킬 경우에는 이러한 사항에 유의하여야 한다.

다. 앞서서 언급한 균열의 에너지적 고찰에 있어서의 문제점은 앞으로 이와 관련된 계속적인 연구로써 해결이 될 가능성도 있으나, 다음에 언급하는 사항은 어떤 특별한 경우에 있어서 에너지적 고찰의 근본적인 문제점으로 지적될 수가 있다. 수소유기파괴의 경우 분위기의 수소 fugacity가 결정되면, 이 수소 fugacity하에서 더이상 균열이 전파하지 않을 임계치의 K_I 와 J_I 값 즉, K_{Ih} 와 J_{Ih} (또는 K_{Isc} 와 J_{Isc}) 값들은 결정된다. 혹은 주어진 K_I 이나 J_I 값하에서 균열의 전파가 발생할 순간의 수소 fugacity는 unique하게 결정이 되어야 한다. 다시 말해서 K_I 이나 J_I 값들과 수소 fugacity는 일대일 대응(one to one correspondence)의 관계에 있어야 한다.

하지만 Oriani는 시편에 하중을 가하는 방법에 따라서 주어진 응력에서 균열의 전파에 필요한 수소 fugacity의 값이 달라진다고 하였다⁷. 시편에 가하는 하중을 점점 낮추면서 균열전파에 필요한 임계 수소 fugacity를 측정하면, 시편에 가하는 하중을 점차적으로 증가시키면서 측정한 임계치의 수소 fugacity보다도 높은 값을 갖게되는 것을 관찰하였다. 전자와 후자가 모두 일정한 응력에 도달하는 경우를 생각하자. 전자의 경우는 하중이 높은 상태에서 발생한 균열의 blunting이 하중을 낮추어도 그대로 유지되기 때문에 시편에 걸리는 K_I 값이 후자의 경우보다 낮게되어 균열전파에 필요한 임계수소 fugacity가 후자의 경우보다 증가한다고 하였다.

이러한 설명은 continuum mechanics에 근거를 두고 있는데, 이를 균열선단에서의 전위의 움직임과

관련하여 고찰하면 다음과 같이 설명이 될 수 있다. 즉, 어떤 값의 $K_{1,1}$ 이 주어지면 이에 해당하는 만큼의 소성변형이 균열선단에서 발생하여, 입계의 석출물등에서 집적되는 전위의 수효가 결정된다. 이때의 전위(dislocations)의 움직임은 비가역적인 전위 움직임과 가역적인 전위 움직임으로 이루어진다. 여기서 하중을 낮추어 응력확대계수가 $K_{1,1}$ 보다 낮은 $K_{1,2}$ 의 값을 갖게 하면, 집적된 가역적인 전위는 반대방향으로 움직이게 될 것이다. 이렇게 되면 하중을 증가시키면서 $K_{1,2}$ 에 도달했을 때보다 입계에 집적된 전위의 수효가 감소하게 되어, 수직분해응력이 감소하게 된다. 따라서 파괴에 필요한 입계 수소 fugacity는 증가하게 된다. 이와 같이 응력제어과정에 의해서 균열이 전파하는 경우는 에너지적 고찰이 적절하지 않을 상황이 발생하기도 한다.

이상에서 고찰한 바와 같이 응력제어과정에 의한 수소유기파괴의 경우는 에너지적 기준이 적절하지 않을 수 있으며, 현재로는 입계응력개념(critical stress concept)을 이용한 균열전파 여부의 판단이 효과적이다²²⁾.

3. 강에서의 수소유기파괴

3.1. 수소유기파괴의 기구 및 수소편석에 대한 구동력

재료내에 존재하는 수소가 응집에너지나 응집강도에 영향을 주어서 재료를 취화시키는데, 이 기구에 대한 이론으로서 흡착설(adsorption theory)^{23,24)}, 압력설(pressure theory)^{25,26)}, 격자설(decohesion theory)^{7,27)}, 그리고 수화물 형성설(hydride formation theory)²⁸⁾ 등이 제안되어 있다. 여기서 압력설은 수소의 fugacity가 매우 높은 경우에만 적용이 가능한 이론이고, 철의 경우 매우 높은 수소 fugacity 하에서도 수화물이 형성되지 않기 때문에 수화물 형성설도 일반적으로 받아들여지지 않고 있다²⁹⁾.

그리고 흡착설과 격자설은 수소가 강의 응집에너지를 감소시켜서 취성파괴를 야기시킨다는 점에 있어서는 공통점을 가지지만, 전자는 표면에서 반응이 발생한다는 이론이고, 후자는 반응이 표면과 시편내부의 어느 곳에서 발생하더라도 적용이 가능하다. 앞서서 언급한 바와 같이 수소유기균열은 시

편내부에서 발생한다고 알려져 있으므로, 재료내의 특정지역에서 수소가 강의 결합력을 약화시켜 수소유기파괴를 야기시킨다는 격자설이 가장 유력하게 받아들여지고 있다.

그러나 기존의 격자설에서는, 수소에 의해서 분리가 되는 재료내의 특정계면의 계면에너지와, 분리후에 생성되는 표면의 에너지에 미치는 수소의 영향이 구체적으로 고려 내지 제안되지 않고 있다. 한편, 입계에 편석된 metalloid element 인 P, Sn, Sb 등이 입계의 응집에너지를 낮추는 경우와 유사한 방법으로, 수소가 재료내의 계면에서의 응집에너지를 감소시킬 것이라는 전제하에, Gibbs의 adsorption theorem을 적용하여 수소에 의한 계면의 응집에너지 감소를 고찰한 연구결과들이 보고되어 있으며^{30,31)}, 수소유기파괴의 경우에 입계응력확대계수의 결정에 이용되고 있다¹⁵⁾.

재료내에 3축 응력장이 존재하면 수소는 이 3축 응력장의 위치로 확산하게 되어 그 농도가 증가하게 된다. 평형상태에서 3축 응력 지역에서의 수소 농도 C_{eq} 은 아래의 식으로 표현이 된다^{27,32,33)}.

$$C_{eq} = C_0 \exp\left[\frac{V_H \cdot \sigma_H}{3RT}\right] \quad (5)$$

여기서 C_0 는 하중이 없는 상태에서의 평형수소농도, $\sigma_H/3$ 은 정수압(hydrostatic stress), V_H 는 수소의 부분 몰부피(partial molar volume), R 은 gas 상수, T 는 절대온도이다. 강에서의 V_H 는 연구자에 따라서 약간의 변화는 있지만 대략 $2\text{cm}^3/\text{mol}$ 정도의 값을 갖는 것으로 알려져 있다^{34,35)}.

한편 강의 수소유기파괴의 파단면 양상을 살펴보면, 수소에 의해 취화되어 균열이 생성되는 위치는 대체로 수소의 trap site들이다. 따라서 전술한 3축 응력장에 의한 수소 편석외에도 이러한 trap효과에 의해서도 수소 편석은 야기된다. 그런데 아직 수소유기파괴의 균열생성장소인 martensite lath/기저의 계면이나 제 2상 입자/기저의 계면 등에서의 수소 trap binding energy에 대하여, 일반적으로 받아들여지는 연구결과가 아직 없으며, 입계의 경우는 연구자에 따라서 그 값이 크게 다른 결과들이 보고되고 있는 실정이다^{36,38)}.

최근에는 3축 응력장에 의한 효과와 더불어 이러한 trap binding energy에 의한 수소의 편석을 수소

유기파괴 현상에 도입되고 있다^{12,13,39}. 강내에서 2cm³/mol 정도로 측정된 수소의 부분 몰부피는 수소가 normal lattice site에 있을 경우에 해당하는 값인데, 입계 등 파괴가 발생하는 지역은 대부분 정규격자 위치(normal lattice site)에 비해서 open space이기 때문에, 이 부분 몰부피는 훨씬 작을 것으로 예상된다. 그리고 균열선단에서 최대 수직응력은 대략 항복강도의 3내지 5배 정도의 값을 갖는다. 따라서 이러한 사실은 식(5)를 함께 고려하면, 3축응력장에 의해서 수소가 편석이 되는 정도는 trap binding energy에 의한 그것에 비해서 무시해도 좋을 정도로 작은 값을 가질 것이다. 고강도 강 경우, 수소의 부분 몰부피를 2cm³/mol로 하고 항복강도를 최대로 대입해서 계산하여도 3축 응력장에 의한 수소 편석에 대한 구동에너지는 약 10-15kJ/mol 정도로 계산된다.

3.2. 임계응력개념에 의한 수소유기균열의 전파기준

일반적으로 파괴 발생지역에서 더이상의 소성변형이 억제되고, 취성파괴가 발생하기 위해서는 아래의 두가지 조건을 동시에 만족시켜야 한다고 알려져 있다⁴⁰.

$$\frac{\sigma_{\max}}{\tau_{\max}} > \frac{\sigma_{th}}{\tau_{th}} \quad (6)$$

$$\sigma_{\max} > \sigma_{th} = \left\{ \frac{E\gamma_c}{2a_0} \right\}^{1/2}$$

여기서 σ_{\max} 와 τ_{\max} 는 각각 최대 수직 및 전단 분해응력(maximum resolved normal and shear stress)을 말하고, σ_{th} 는 응집강도, τ_{th} 는 재료의 소성 변형에 필요한 전단응력, E는 Young's modulus, a_0 는 평형원자거리이다.

강에서의 수소유기 파괴에 의한 파단면의 양상은 조건에 따라서 MVC, QC, 그리고 IG mode 등의 세 가지로 나타난다¹⁹. 여기서 QC와 IG mode의 경우는 응력제어 과정에 의한 파괴양상이기 때문에 식(6)과 같은 임계응력개념을 이용하여, 균열의 전파 여부를 판단할 수 있다. 그러나 MVC mode는 변형 제어과정(strain-controlled process)에 의하여 일어난다. 따라서 MVC mode의 경우는 임계응력개념을 적용시킬 수 없고 다음과 같은 임계 변형률 개념

(critical strain concept)으로써 균열의 전파 여부를 판단하여야 한다. 즉,

$$\epsilon_{\max} > \epsilon_{th} \quad (7)$$

여기서 ϵ_{\max} 는 파괴 발생지역에서의 최대 변형량이고 ϵ_{th} 는 MVC mode로 균열이 전파하기 위한 임계 변형률이다.

그러므로 파괴의 미세기구(micro-mechanism)에 의해서 결정되는 제어과정(controlling process)에 따라서 식(6)과 식(7)을 선택하여 균열의 전파에 관한 기준으로 삼아야 할 것이다. 하지만 2.2. 절에서 언급한 문제점들이 해결되면, 에너지적 기준이 가장 일반적인 의미를 지니기 때문에 제어과정이 무엇인지에 상관없이 그 적용이 가능하게 된다. 임계응력개념 및 임계변형률 개념과 에너지적 기준 사이의 연관성을 다음과 같이 설명할 수 있다.

수소유기균열의 전파가 응력제어과정인 경우에는, 파괴발생지역에서 응력이 일단 가해지면 주어진 응력상태에 해당하는 만큼의 소성변형에너지가 system II에서 얻어짐과 동시에, 식(6)을 통해서 γ_c 가 결정된다. 이는 수소유기 파괴과정이 임계농도의 수소가 파괴발생지역으로 확산해 들어가기 균열이 전파하게 되는 지연파괴(delayed failure)과정이기 때문인데, 그렇지 않을 경우는 γ_c 가 결정된 연후에 그에 상응하는 응집강도가 식(6)을 통해서 결정되므로, 이 때는 임계 수직분해응력이 γ_c 에 의존하는 함수가 된다.

다시 말해서, 식(3)에 나타낸 바와 같이 수소유기균열의 전파에 대한 구동력 F가 주어지면, 수소가 파괴발생지역으로 확산해 들어감에 따라서 저항에너지($E_r = \gamma_p + \gamma_c$)는 점점 감소하여 구동력보다 작게 될 때 균열의 전파가 이루어지게 된다. 이때의 γ_c 는 재료의 응력상태, 즉 γ_p 에 민감한 함수가 된다. 그리고 수소유기균열의 전파가 변형률 제어 과정인 경우에도 이와 유사한 방식으로 에너지적 기준과의 연관성을 설명할 수 있다.

따라서 수소유기 균열의 전파에 대한 에너지적 기준은 파단면 양상의 변화에 관계없이 적용시킬 수 있는 편리한 점이 있지만, 전술한 바와 같이 적용상의 문제점이 아직 극복되지 않고 있기 때문에, 파단양상에 따른 제어과정의 변화를 염두에 두고 임계응력

개념이나 임계변형을 개념을 적용시키는 것이 수소 유기균열의 전파여부를 판단하는데 있어서 현실적으로 가능한 방법이다.

2.2. 질에서 언급한 바와 같이 수소는 재료의 응집에너지를 낮추게 되어 균열전파에 대한 저항에너지를 크게 감소시킨다. 수소에 의해서 감소된 응집에너지를 $\gamma_{c,H}$ 로 표현할 경우, 식(4)에 나타낸 dE_{hyd} 항과 관련하여 다음과 같이 쓸 수 있다. 즉, 수소가 파괴발생지역에서 분리되는 계면의 계면에너지 γ_b 와 분리후 새로 형성되는 자유표면의 표면에너지 $2\gamma_s$ 에 미치는 영향을 일역학적으로 고려하고, Gibbs의 adsorption theorem을 적용하여 수소의 계면에서의 coverage θ_b 에 따른 $\gamma_{c,H}$ 의 변화를 구해보면²²,

$$\begin{aligned} \gamma_{c,H} &= \gamma_c + dE_{hyd}/dA & (8) \\ &= \gamma_c - n_b^0 N_b \{ (E_s - E_b - E_\sigma) \theta_b \\ &\quad + RT \{ \ln 4 + (1 - \theta_b) \ln(1 - \theta_b) - (2 - \theta_b) \ln(2 - \theta_b) \} \} \end{aligned}$$

을 얻을 수 있다. 여기서 n_b^0 는 계면에서 용매(철) 원자 1개당 trap site의 갯수를, N_b 는 단위면적 당 용매(철)원자의 갯수를, E_s 와 E_b 는 각각 자유표면과 계면에서의 수소의 trap binding energy를, E_σ 는 3축응력장에 의한 수소편석의 구동에너지 $V_H \sigma_{II} / 3RT$ 를 나타낸다.

식(8)에서 알 수 있듯이 3축 응력장에 의한 계면의 응집에너지의 변화량은 $n_b^0 N_b E_\sigma \theta_b$ 이 되며, 이 양 만큼 응집에너지 감소량은 줄어들게 된다. 즉, 3축응력장이 형성될수록 수소에 의해서 응집에너지가 감소하는 정도가 줄어들기 때문에, 이럴 경우 파괴발생지역에서의 응집강도는 평면변형(plane strain)의 경우가 평면응력(plane stress)의 경우보다 높은 값을 갖게된다.

Fig. 1에 수소 fugacity에 따른 계면의 응집에너지 변화에의 순수한 화학적 기여분과 3축응력장의 존재로 말미암은 기계적 기여분을 계산하여 각각 도시하였다.

3.3. 수소유기파괴에 미치는 응력상태의 영향

지금까지 수소유기파괴에 대한 민감도의 평가는 단순히 계면의 응집에너지나 응집강도가 감소하는 정도에 관심을 가졌다^{9,11,22}. 예를 들어 평면변형

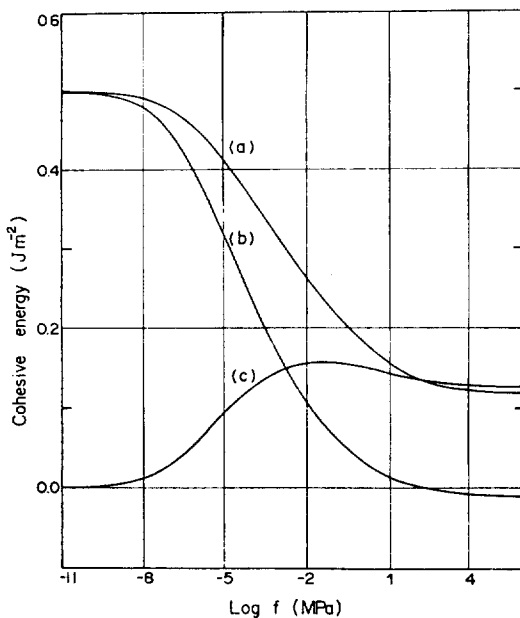


Fig. 1. Changes of (a) cohesive energy of the boundary under hydrostatic stress field, (b) cohesive energy of stress-free boundary, and (c) cohesive energy increase due to the hydrostatic stress field, with hydrogen fugacity at trap binding energy of boundary $E_b = 35$ kJ/mol and yield strength $\sigma_{ys} = 1500$ MPa.

의 경우가 평면응력의 경우보다 수소유기파괴에 민감하게 되는데, 이는 평면변형의 경우 3축응력장의 형성으로 인하여 평형수소농도가 증가하게 되고, 그만큼 계면에서의 응집에너지가 감소하게 되기 때문이라고 생각하였다.

그러나 Fig. 1 또는 식(8)에서 알 수 있듯이 3축 응력장이 형성되면 주어진 수소 fugacity에서 응집에너지가 감소하더라도 3축응력장이 없는 경우에 비해서 덜 감소하게 된다. 이 경우 Fig. 1에 표시된 곡선(c)는 V_H 를 $2\text{cm}^3/\text{mol}$ 로 대입했을 때의 응집에너지의 증가분이다. 하지만 평면변형 조건이 이루어지면, 소성변형은 억제되고 소성구속인자(plastic constraint factor)가 매우 큰 값을 갖게되어, 동일한 K_I 값 하에서 균열선단에서의 수직분해응력이 평면응력의 경우보다 훨씬 큰 값을 갖게된다. 이렇게 되면 식(6)의 조건은 쉽게 만족될 것이다.

따라서 평면변형(plane strain)의 경우가 평면응

력(plane stress)의 경우에 비해서 수소유기파괴에 민감한 이유는, 임계의 응집에너지가 보다 더 많이 감소하기 때문이 아니라, 임계의 응집에너지는 적게 감소하는데 균열선단에서의 수직분해응력이 훨씬 높은 값을 갖게되기 때문이다.

3.4. 파괴발생지역의 위치

수소유기파괴균열의 생성은 많은 연구자들에 의해서 수직 분해응력이 최대가 되는 지점에서 이루어진다고 생각 되어져 왔다^{8,9,27)}. 하지만 수치해석의 결과에 의하면 균열선단에서의 최대응력은 초기에는 응력확대계수가 증가하면 같이 증가를 하다가 어떤 임계치 이상에서는 응력확대계수를 증가시키더라도 최대 응력은 더 이상 증가를 하지 않고, 다만 최대 응력이 걸리는 지점이 균열선단에서 부터 점점 멀어질 뿐이다⁴¹⁻⁴³⁾. 따라서 단순히 최대응력이 걸리는 지점에서 균열이 생성된다는 관점으로는 수소 fugacity의 변화에 따른 임계응력확대계수의 의존성을 설명할 수가 없게 된다. 따라서 이러한 임계응력(critical stress)의 조건 외에도 균열선단에서 부터의 임계지점에서 균열이 생성될 것이라는 임계거리(critical distance) 개념의 도입이 필요하게 된다.

K_I 이 K_{Ic} 일때, 즉 수직분해응력이 어떤 특정거리(characteristic distance)에 걸쳐서 응집강도를 능가해야 파괴가 발생한다는, 소위 RKR (Ritchie-Knott-Rice) model 이 제안된 바 있으며⁴⁴⁾ 이는 수소유기파괴 현상에도 도입되고 있다^{11,12)}. 이 RKR 기준을 적용하고, 균열선단에서의 응력함수로서 HRR (Hutchinson-Rice-Rosengren) 응력분석 결과^{45,46)}를 사용하여, 식(6) 과 식(8)로 부터 응력제어과정에 의한 수소유기파괴에서 수소 fugacity에 따른 K_{Ic} 의 변화를 성공적으로 modelling 할 수 있었다²³⁾.

3.5. 파단면 양상의 천이

고강도 강이 수소에 의해서 파단될 때 파단면 양상은 앞서서도 언급한 바와 같이 여러가지의 파단양상을 나타낸다. 즉 응력확대계수가 낮은 경우에는 거의 IG mode로 전파하게 되지만, 응력확대계수가 증가하면 파단면상에 IG mode가 차지하는 비율이 감소할 하게 되며, 수소가 없이 파괴가 일어날

때는 거의 대부분 MVC mode로 파괴된다. 따라서 수소유기파괴에 대한 임계응력확대계수의 변화를 고찰하는 경우에는 이러한 파단면의 천이를 반드시 고려해야 한다. 하지만 대부분의 연구자들은 수소 fugacity가 매우 높을 때의 임계응력확대계수 즉, 임계파괴가 발생할 경우의 임계응력확대계수를 수소가 없을 경우로 외삽하여, 이를 K_{Ic} 와 동일시 하는 오류를 범하고 있다^{10,12,13)}. 공기 중에서 MVC mode로 파괴가 되는 경우에는, 임계파괴를 일으키기 위해서 필요한 응력확대계수는 K_{Ic} 보다 훨씬 높은 값을 가질 것이다.

수소유기파괴가 지연파괴과정(delayed failure process)이기 때문에, K_I 값이 너무 높아서 임계파괴가 발생하는데 필요한 임계치 이상의 수소가 발생지역으로 확산해 들어가기 전에 미세공공(micro-void)이 기저/제2상 입자 계면에서 생성, 성장해버리면, 임계파괴가 발생하기전에 MVC mode로 균열이 전파하게 될 것이다. 즉, 주어진 K_I 에서 임계 수소농도가 낮은 파단양상으로 수소유기균열은 전파하게 된다. 일반적으로 고강도강의 경우 파단면 양상은, 낮은 K_I 값에서의 임계파괴에서 높은 K_I 값에서의 MVC mode로 천이하게 된다²³⁾. 이는 수소가 없을 때의 임계 응력확대계수 K_{Ic} 가 공기중에서의 파괴 인성치 K_{Ic} 보다 높은 값을 갖게 되기 때문이다. 이러한 파단면 양상의 천이는 아래와 같이 설명이 되어진다.

MVC mode에서 K_{Ic} 에 크게 영향을 주는 인자는 파괴 변형률(fracture strain) ϵ_{Ic} 과 항복강도 σ_s 이다⁴⁷⁾. 그리고 이들 인자는 각각 수소에 의해서 영향을 받는다. MVC과정의 세 단계, 즉 생성, 성장, 그리고 미세공공의 합체⁴⁸⁾ 중에서 어느단계가 수소에 의해서 크게 영향을 받는지는 아직 명확하지는 않다. 그러나 수소는 기저/제2상 입자 간의 계면의 응집강도를 낮추게 되어, 수소가 없을 때는 파괴가 일어나지 않을 계면이 파괴됨으로써 결과적으로 미세공공의 생성장소의 수효를 증가시킬 수가 있다. 이렇게 되면 파괴 변형률 ϵ_{Ic} 는 감소하게 된다.

임계파괴를 일으키기 위해서는 식(6)의 조건을 만족시켜야 한다. 고강도강의 경우, 항복강도가 매우 높고, 또한 수소에 의해서 임계의 응집에너지가 상당히 감소되기 때문에, 낮은 K_I 값에서도 식

(6)의 조건은 쉽게 만족될 것이다. 따라서 입계파괴에 필요한 K_{th} 은 MVC mode의 그것에 비해서 수소 fugacity에 따라 급격하게 변화하여, 어떤 K_I 값에서 이 두 곡선은 서로 만나게 될 것이다. 여기에서 IG mode와 MVC mode의 파괴양상의 전이가 발생하게 된다. 이러한 상황을 Fig. 2에 개략적으로 나타내었으며, 파단면 전이가 발생하는 K_I 값을 K_I^* 으로 표시하였다.

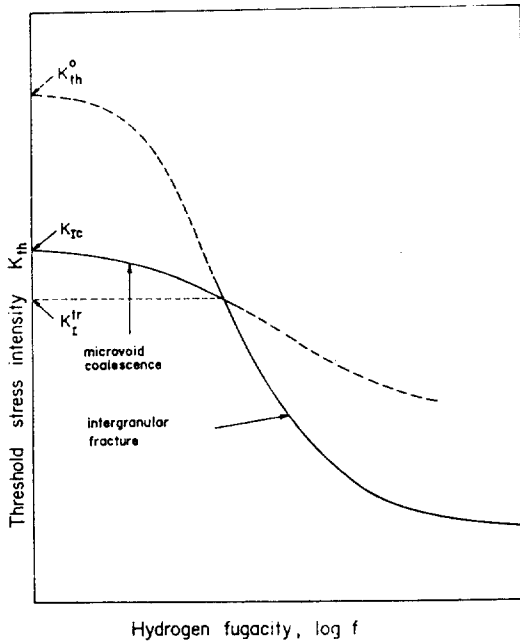


Fig. 2. Schematic representation of fracture mode transition of hydrogen-assisted cracking as related to K_{th} vs. $\log f$ relationship.

이러한 파단면의 전이양상을 실험적으로 확인하기 위하여 AISI 4340 강을 austenitizing한 후 200°C에서 tempering하여, 1.0 기압과 8×10^{-4} 기압의 수소 분위기에서 균열이 멈춘 지점에서의 파단면을 주사 전자현미경으로 관찰하였다. 그 결과 1.0 기압에서는 파단면이 거의 IG mode로 이루어진 반면, 8×10^{-4} 기압에서는 MVC mode가 차지하는 비율이 훨씬 증가하였다. 각 수소 fugacity 하에서의 파단면 사진을 Fig. 3에 나타내었다.

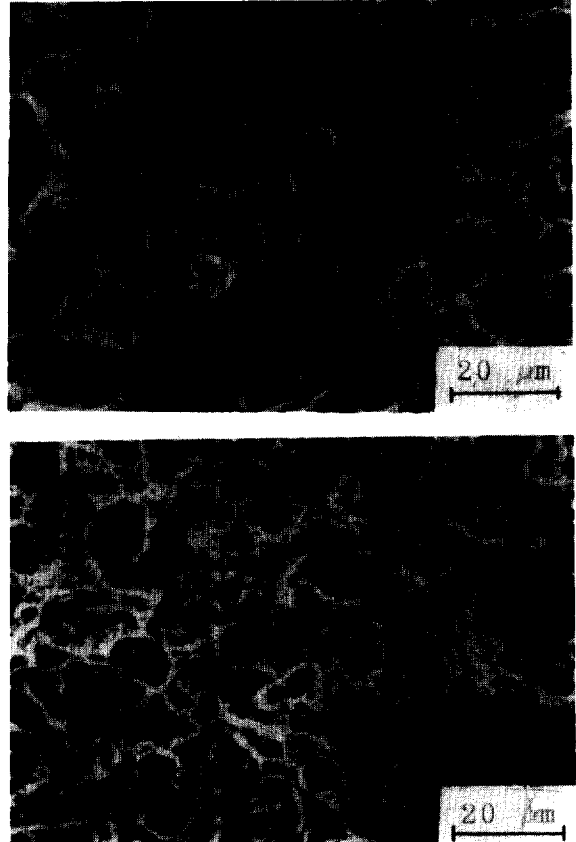


Fig. 3. Scanning electron microscopic (SEM) fractographs of AISI 4340 steel tempered at 200°C tested at the hydrogen fugacity of (a) 1.0 atm and (b) 8×10^{-4} atm respectively.

4. 결론

수소유기균열의 전파에 대한 에너지적 기준이 갖는 문제점을 고찰하고, 임계응력개념을 적용하여 수소유기 입계파괴 현상에 관한 이론적 분석을 행함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 시편에 걸리는 K_I 나 J_I 과 주균열선단에서의 전위의 거동 및 미세균열 선단에서의 응력상태 등과의 상관관계의 불명확성과 주균열의 blunting 현상 등의 문제점이 해결되어야 수소유기균열의 전파과정에 대한 올바른 에너지적 고찰이 가능하다. 수소유기파괴에서 응집강도와 응력확대계수의 수소 fugacity나 재료인자(material parameter)들에 대한 의존성을 임계수소농도의 개념으로 modelling 할 수가

있다.

2. 파괴발생지역으로 수소가 확산해 들어오는 구동력으로서 3축응력의 기여분은 trap binding energy의 기여분에 비하면 매우 작다고 할 수 있다. 평면변형(plane strain)의 경우가 평면응력(plane stress)의 경우보다 수소유기파괴에 민감한 것은, 평면변형의 경우 수소에 의한 계면의 응집에너지의 감소는 줄어들지만, 균열선단에서 매우 높은 수직 분해응력이 발생하기 때문이다.

3. 응력확대계수의 변화에 따라서 발생하는 파 단면 양상의 차이, 각 파 단 mode에서의 수소 fugacity에 대한 K_{th} 의 의존성을 동시에 고려함으로써 설명할 수가 있다.

5. 참 고 문 헌

1. I. M. Bernstein, *Met. Trans.*, 1 (1970) 3143.
2. C. D. Beachem, *ibid*, 3 (1972) 437.
3. G. Sandoz, *ibid*, 3 (1972) 1169.
4. M. Watkins, M. F. Bluem, and J. B. Greer, *Corr.*, 32 (3) (1976) 102.
5. M. Gao and R. P. Wei, *Met. Trans. A*, 16A (1985) 2039.
6. A. A. Griffith, *Phil. Trans. Roy. Soc. Lond. A.*, 221 (1921) 163.
7. R. A. Oriani and P. H. Josephic, *Acta Met.*, 22 (1974) 1065.
8. W. W. Gerberich and Y. T. Chen, *Met. Trans. A*, 6A (1975) 271.
9. P. Doig and G. T. Jones, *ibid*, 8A (1977) 1993.
10. R. Thomson, *J. Mat. Sci.*, 13 (1978) 128.
11. K. N. Akhurst and T. J. Baker, *Met. Trans. A*, 12A (1981) 1059.
12. S. V. Nair and J. K. Tien, *ibid*, 16A (1985) 2333.
13. J. Kameda, *Acta Met.*, 34 (5) (1986) 867.
14. C. Gurney and K. M. Ngan, *Proc. Roy. Soc. Lond. A*, 325 (1971) 207.
15. S. J. Burns, J. C. Pollet, and C. Lun Chow, *Int. J. Fracture*, 14 (1978) 311.
16. J. R. Rice, *J. App. Mech.*, 35 (1968) 379.
17. E. Orowan, *Rep. Prog. Physics*, XII (1948) 185.
18. M. L. Jokl, V. Vitek, and C. J. McMahon, Jr., *Acta Met.*, 28 (1980) 1479.
19. M. Gao, M. Lu, and R. P. Wei, *Met. Trans. A*, 15A (1984) 735.
20. J. Kameda and C. J. McMahon, Jr., *ibid*, 14A (1983) 903.
21. J. Kameda, *ibid*, 12A (1981) 2039.
22. J. K. Choi and S. I. Pyun, submitted to *J. Mat. Sci.* for publication.
23. N. J. Petch and P. Stables, *Nature*, 169 (1954) 73.
24. N. J. Petch, *Phil. Mag. Ser. 8*, 1(4) (1956) 331.
25. C. A. Zappfe and C. E. Sims, *Trans. AIME*, 145 (1941) 225.
26. A. S. Tetelman, in *Proc. Conf. on Fundamental Aspects of Stress Corrosion Cracking*, 11-15 sept., 1967, Ohio State Univ., ed., R. W. Staehle, A. J. Forty, and D. VanRooyen, NACE(Houston, Texas) (1969) 446.
27. A. R. Troiano, *Trans. ASM*, 52 (1960) 54.
28. S. Gahr, M. L. Grossbeck, and H. K. Birnbaum, *Acta Met.*, 25 (1977) 125.
29. J. P. Hirth, in *Hydrogen Embrittlement and Stress Corrosion Cracking*, ed., R. Gibala and R. F. Hehemann, ASM (1985) 29.
30. M. P. Seah, *Acta Met.* 28 (1980) 955.
31. J. P. Hirth and J. R. Rice, *Met. Trans. A*, 11A (1980) 1501.
32. J. C. M. Li, R. A. Oriani, and L. S. Darken, *Z. Phys. Chem.*, 49 (1966) 271.
33. H. W. Liu, *J. Basic Eng.*, *Trans. ASME Ser. D*, 92 (1970) 633.
34. R. A. Oriani, *Trans. AIME*, 236 (1966) 1368.
35. H. Wagenblast and H. A. Wriedt, *Met. Trans.*, 2 (1971) 1393.
36. T. Asaoka, C. Dagbert, M. Aucouturier, and

- J. Galland, *Scripta Met.*, 11 (1977) 467.
37. G. M. Pressouyre and I. M. Bernstein, *Met. Trans. A*, 9A (1978) 1571.
38. W. Y. Choo and J. Y. Lee, *ibid*, 13A (1982) 135.
39. H. Kitakawa and Y. Kojima, in *Proc. of a NATO Adv. Res. Inst. on Atomistics of Fracture*, Calcatoggio, Corsica, France, May 1981, ed., R. M. Latanision and J. R. Pickens, Plenum Press (New York) (1983) 799.
40. A. Kelly, W. R. Tyson, and A. H. Cottrell, *Phil. Mag.*, 15 (1967) 567.
41. J. R. Rice and M. A. Johnson, in *Inelastic Behavior of Solids*, ed., M. F. Kanninen, McGraw Hill (New York) (1970) 641.
42. D. M. Tracey, *J. Eng. Mat. Tech., Trans. ASME Ser. H*, 98 (1976) 146.
43. R. M. McMeeking, *J. Mech. Phys. Solids*, 25 (1977) 357.
44. R. O. Ritchie, J. F. Knott, and J. R. Rice, *ibid*, 21 (1973) 395.
45. J. W. Hutchinson, *ibid*, 16 (1968) 13.
46. J. R. Rice and G. R. Rosengren, *ibid*, 16 (1968) 1.
47. R. O. Ritchie, W. L. Server, and R. A. Wullaert, *Met. Trans. A*, 10A (1979) 1557.
48. R. Garber, I. M. Bernstein, and A. W. Thompson, *ibid*, 12A (1981) 225.