

전기화학적 수소 주입에 의한 Ti-6Al-4V 합금의 미세조직과 수소 취성에 미치는 어닐링 처리의 영향

고석우¹, 이지민¹, 권용남², 황병철^{1,#}

Effect of Annealing Treatment on Microstructure and Hydrogen Embrittlement of Ti-6Al-4V Alloys Subject to Electrochemical Hydrogen Charging

S.W. Ko, J. M. Lee, Y. N. Kwon, B. Hwang

(Received June 4, 2020 / Revised July 9, 2020 / Accepted July 10, 2020)

Abstract

This paper presents a study on the hydrogen embrittlement of Ti-6Al-4V alloys with different microstructures depending on annealing treatment. They were electrochemically charged with hydrogen and subjected to tensile tests to investigate hydrogen embrittlement behavior. Tensile test results showed that the elongation of Ti-6Al-4V alloy specimens was remarkably decreased with increasing the volume fraction of β phase after hydrogen charging. This is because the β phase with a relatively low diffusivity tends to easily form a hydride at grain boundaries during electrochemical hydrogen charging. After hydrogen charging of the Ti-6Al-4V alloy specimen, it found that silver particles were decorated mostly at the grain boundary, and coarser silver particles were usually formed in the specimen annealed at 950 °C. Therefore, the specimen having higher β phase fraction shows a poor hydrogen embrittlement resistance because the β phase promotes the formation of coarse hydride during electrochemical hydrogen charging, which leads to a large decrease in ductility.

Key Words: Ti-6Al-4V Alloy, Electrochemical, Hydrogen Embrittlement, Annealing, Hydride, Tensile Test, Fractography

1. 서론

타이타늄 합금은 열팽창율과 열전도율이 낮아 400 °C 이하에서는 강도의 변화가 작을뿐만 아니라 저비중, 고강도 및 고내식성의 특성을 가지고 있어 해양 및 항공우주, 국방 산업 등 다양한 분야에서 사용되고 있다[1]. 그러나 해양 산업과 같은 염수 분위기에서 사용시 염수와 구조물 계면에서 전기화학적(electrochemically) 반응에 의해 재료 내부에 수소가 침투하여 다양한 수소 취성 메커니즘에 의해 연신율이 크게 감소할 수 있다.

기존에 보고되어 있는 문헌에 따르면 타이타늄과 같은 4족 원소는 수소와 반응성이 높아 재료 내에 수소화물(hydride)이 쉽게 형성될 수 있다[2]. 이로 인해 우수한 물성을 갖는 대표적인 타이타늄 합금인 Ti-6Al-4V 합금은 수소가 재료 내부로 침투할 수 있는 환경에서 수소화물을 형성하여 기계적 성질에 영향을 줄 수 있다[3~4]. 일반적으로 Ti-6Al-4V 합금의 미세조직은 HCP(hexagonal close-packed) 구조인 α 상과 BCC(body-centered cubic) 구조인 β 상으로 구성되어 있으며, 이 합금의 수소 취성 저항성은 열처리에 따른 미세조직의 영향을 크게 받는 것으로 알려져 있다[3~4]. 실제로 Ti-6Al-4V 합금의 수소 확산도는 β 상에서 매우 낮기 때문에 수소화물이 쉽게

1. 서울과학기술대학교 신소재공학과, 학생, 교수

2. 한국재료연구원 항공우주재료연구센터, 실장

Corresponding Author : Department of Materials and Engineering, Seoul National University of Science and Technology, Associate Professor, E-mail: bhwang@seoultech.ac.kr, ORCID : 0000-0001-6330-4747

형성되어 취약해질 수 있다. 또한 α/β 혼합상으로 이루어진 경우 수소화물은 α/β 입계에 주로 형성되기 때문에 α/β 입계의 면적이 작을수록 수소 취성에 대한 저항성이 크다고 보고되고 있다[5~7]. 이와 같이 Ti-6Al-4V 합금은 수소 환경에서 기계적 성질이 크게 변할 수 있지만, 이 합금의 미세조직과 수소 취성의 상관관계에 대한 연구는 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 열처리를 통해 다양한 미세조직을 갖는 Ti-6Al-4V 합금 시편을 제조한 후 전기화학적 수소 주입에 따른 수소 취성 특성을 평가하였다. 수소 주입에 따른 연신율의 변화를 측정하기 위해 낮은 변형률 속도 하에서 인장 시험을 실시하였으며, 이를 통해 미세조직 변화에 따른 수소 취성을 평가하였다. 또한 실버 데코레이션(Ag decoration) 분석을 통해 수소 취성의 메커니즘을 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용된 Ti-6Al-4V 합금의 조성은 Ti-6Al-4V-0.15Fe-0.18O (wt.%) 이다. 각 시편은 750, 850 및 950 °C에서 1 시간 동안 어닐링 처리 후 공냉하였다. 각 어닐링 온도에 따라 시편들을 각각 ‘A750’, ‘A850’, 및 ‘A950’으로 표기하였다. 제조된 합금의 미세조직은 Kroll's 용액(95 ml H₂O + 3 ml HNO₃ + 2 ml HF)으로 에칭한 후 광학현미경(OM, optical microscope)으로 관찰하였다.

시편들의 수소 주입 전후 인장 특성을 평가하기 위해 표점 거리 25.0 mm, 너비 6.3 mm, 두께 2.0 mm의 크기를 갖는 판상 형태의 인장 시편으로 가공하였다. 가공한 인장 시편은 전기화학적 방식으로 4%

NaOH 알칼리 용액 내에서 100 A/m²의 전류 밀도로 48 시간 동안 유지하여 수소 주입을 실시하였다. 전기화학적 수소 주입 전후 인장 시험은 10 톤 용량의 만능인장시험기(Model: UT-100E, MTDI Inc., South Korea)를 사용하여 상온에서 $6.0 \times 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ 의 변형률 속도로 실시하였다. 인장 시험 후 시편의 파면은 주사전자현미경(SEM, scanning electron microscope, Model: VEGA3, Tescan, Czech)을 이용하여 분석하였으며, 전기화학적 수소 주입 후 연신율 감소율(elongation loss)은 아래 식으로 계산하였다.

$$El_{loss} = \frac{El_{non-charging} - El_{H-charging}}{El_{non-charging}} \times 100 \quad (1)$$

그리고 미세조직 내 형성된 수소화물을 확인하기 위해 X-선 회절 분석기(Model: DE/D8 Advance, Bruker, Germany)를 이용하여 수소 주입 전후 피크 변화를 확인하였다. 또한 실버 데코레이션 방법을 통해 수소 주입 후 수소의 위치를 확인하기 위해 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}$ 크기를 갖는 열처리 시편을 가공하였다. 이 시편은 4% NaOH 알칼리 용액 내에서 100 A/m²의 전류밀도로 2 시간 동안 수소 주입을 실시한 후 4.3 mM 시안화은칼륨(KAg(CN)₂) 수용액에 10 분 동안 유지하여 시편 표면에 흡착된 수소와 은 이온의 반응에 따라 석출된 은 입자를 통해 수소의 분포 위치를 확인하였다[8].

3. 실험 결과 및 고찰

본 연구에서 사용된 Ti-6Al-4V 합금의 열처리 시편들에 대하여 광학현미경을 통해 관찰한 미세조직 사진을 Fig. 1에 나타내었다. 열처리 방법에 따라 α

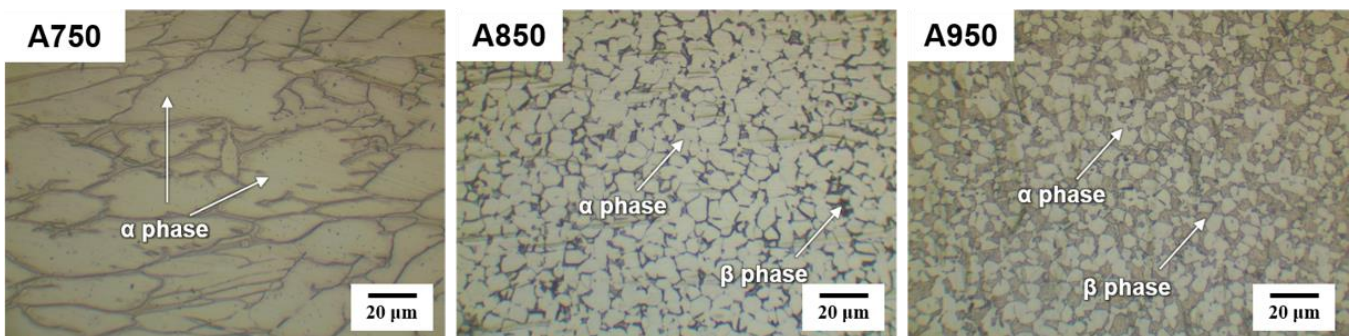


Fig. 1 Optical micrographs showing microstructure of the A750, A850 and A950 specimens for Ti-6Al-4V alloy

상과 β 상이 일정 비율로 섞여있는 혼합 구조를 확인할 수 있었다. A750 시편의 경우 α 상의 안정화 온도인 750 °C에서 어닐링 처리를 하였기 때문에 조대한 α 상으로 이루어진 미세조직의 형태를 보였고,

A850 및 A950 시편의 경우 850 ~ 1050 °C에서 어닐링 처리를 하였기 때문에 α 상과 β 상으로 이루어진 2중(bi-modal) 구조 형태를 나타내었다. 특히 A950 시편의 경우 A850 시편 보다 높은 온도에서 열처리를 하였기 때문에 상대적으로 β 상의 분율이 많다.

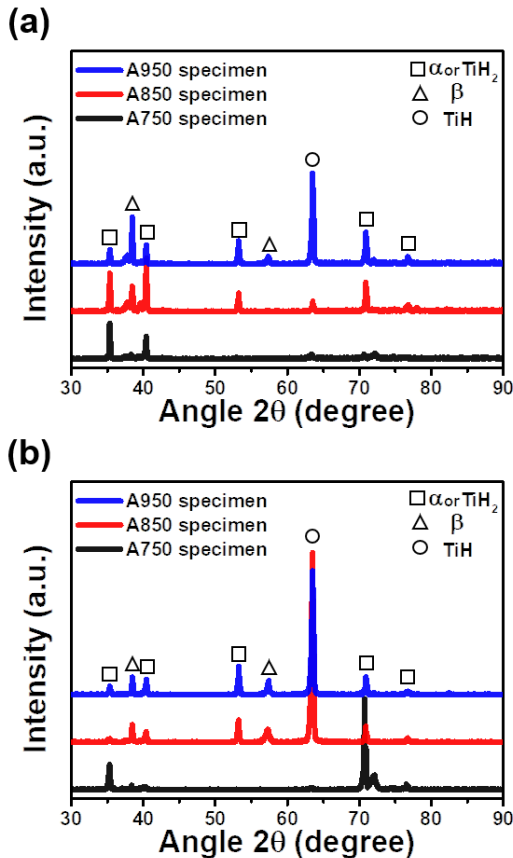


Fig. 2 X-Ray diffraction patterns of the A750, A850 and A950 specimens for Ti-6Al-4V alloy (a) Non-charging and (b) H-charging

열처리 시편들의 수소 주입 전후 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 모든 시편에서 수소 주입 전 α , β 상의 피크가 뚜렷하게 관찰되었으며, TiH 및 TiH₂의 피크는 일부 관찰되었다. 그러나 수소 주입 후 모든 시편이 TiH 및 TiH₂의 피크가 크게 증가하게 되었는데, 특히 상대적으로 A750 시편보다 β 상 분율이 높은 A850 및 A950 시편이 TiH와 TiH₂의 피크가 높게 나타난 것을 확인할 수 있었다 [9].

한편 Ti-6Al-4V 합금의 열처리 시편에 대한 수소 주입 후 응력-변형률 곡선을 Fig. 3에 나타내었으며, 연신율 감소율 그래프를 Fig. 4에 정리하였다.

먼저 수소 주입 전 인장 강도 및 연신율은 어닐링 온도가 높아질수록 대체로 증가하였으며, A950 시편의 경우 높은 인장 강도 및 연신율이 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

수소 주입 후 모든 시편이 연신율 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있었는데, 특히 A950 시편의 경우 가장 큰 연신율 감소가 나타나는 것을 확인할 수 있었다. 이는 A950 시편이 수소 취성에 상대적으로 저항성이 낮은 β 상이 포함되어 있고, 높은 β 상 분율로 인해 α/β 결정립계의 면적이 증가하기 때문에 수소화물의 형성이 증가하여 연신율 감소가 뚜렷하게 나타난 것으로 판단하였다. 인장 강도의

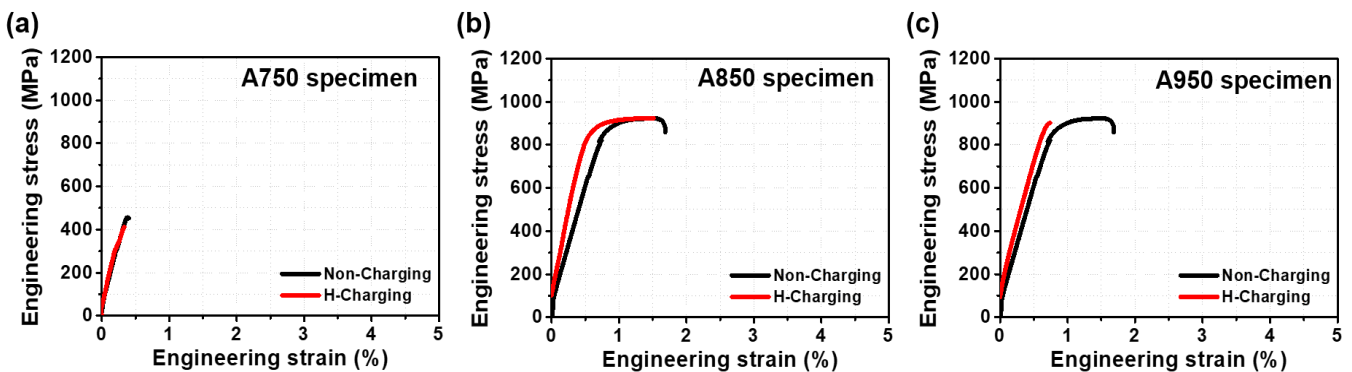


Fig. 3 Engineering stress-strain curves before and after electrochemical hydrogen-charging of the (a) A750, (b) A850 and (c) A950 specimens for Ti-6Al-4V alloy

경우 수소 주입 후 A750, A850 시편은 미세하게 증가한 경우도 있는데, 이는 수소 주입으로 인한 고용 강화 효과로 판단된다[10~11].

이러한 수소 주입에 의한 수소 분포를 확인하기 위해서 실버 테코레이션 분석을 통해 수소 집적 위치 및 분포를 확인하였다. Fig. 5에 실버 테코레이션 처리 후 SEM을 통해 분석한 결과를 나타내었다. SEM 사진에서 나타난 하얀색 점들은 실버 테코레이션에 의해 반응한 은 입자들인데, 모든 시편의 경우 결정립계에 은 입자들이 잘 분포된 것을 확인할 수 있었다. 특히 950 °C에서 열처리된 A950 시편 경우에는 다소 큰 은자들이 발견되는데, 이는 균열의 개시점으로 쉽게 작용하여 시편의 연신율을 크게 감소시킨 것으로 생각된다. Gutelmacher 등은 Ti-6Al-4V 합금이 전기화학적 수소 주입 시 타이타늄과 수소가 반응하여 주로 입계에 수소화물을 형성하며,

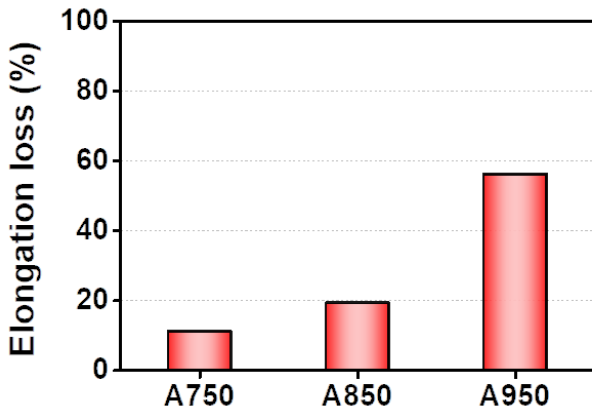


Fig. 4 Elongation loss of the A750, A850 and A950 specimens for Ti-6Al-4V alloy

이는 균열의 개시점으로 작용하여 취성 파괴를 발생시킨다고 보고하였다[12]. 따라서 본 연구에서도 열처리재 시편들의 실버 테코레이션 결과가 기존에 보고된 문헌과 일치하며, 이는 결정립계에 형성된 수소화물이 취성 파괴의 개시점으로 작용하여 연신율을 감소시킴으로써 수소 취성을 야기시키는 것을 의미한다.

이러한 수소 취성 평가는 파단된 인장 시편의 파면 분석을 통해서도 확인할 수 있어 수소 주입 전 후 인장 시편에 대한 파면 분석 결과를 Fig. 6와 Fig. 7에 나타내었다. 수소 주입 전 파면의 경우(Fig. 6), 모든 시편의 파면 중심부에는 크고 작은 덩플들이 관찰되는 연성 파괴의 특징을 확인할 수 있었다. 파면 표면부에서는 A750 시편의 경우 편평한 면이 존재하는 준벽개(quasi-cleavage) 파괴가 관찰되었으며, A850 및 A950 시편은 중심부와 동일하게 미세 공동(micro-void) 형성에 의한 덩플(dimple)이 여전히 관찰되었다.

수소 주입 후 파면을 살펴보면(Fig. 7), 모든 시편은 중심부와 표면부에서 준벽개 파괴 및 이차 균열(secondary-crack)이 일부 관찰되는 취성 파괴의 특징을 나타내었다. Hack 등은 타이타늄계 합금에서 수소 주입 후 수소화물이 입계에 형성되어 균열 생성 및 성장에 의해 균열이 전파하여 취성 파괴의 형태인 이차 균열 및 준벽개 파면이 나타난다고 보고하였다[13]. 따라서 수소 주입 후 수소화물의 형성으로 인해 시편의 내부까지 취성 파괴의 특징을 보이는 것으로 판단된다.

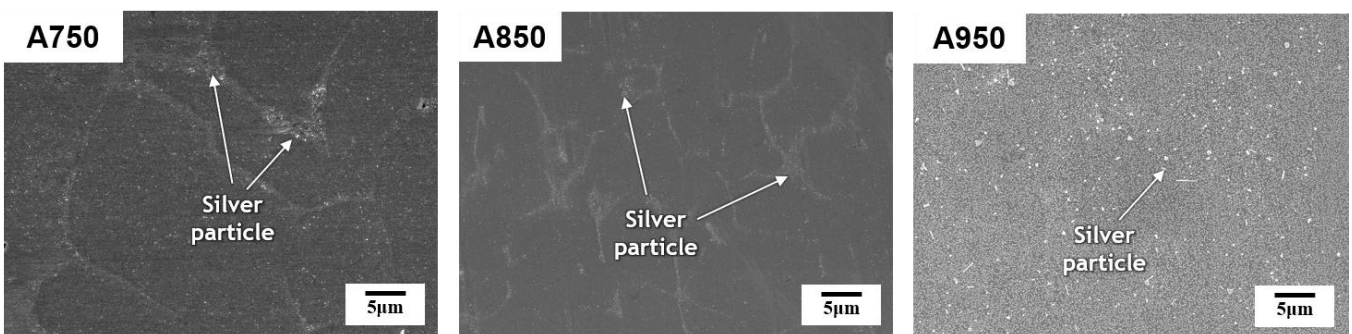


Fig. 5 SEM micrographs of the A750, A850 and A950 specimens after electrochemical hydrogen-charging for 2 hr at the current density 100 A/m² in the 4% NaOH solution and exposure to a KAg(CN)₂⁻ ion solution. Silver clusters marked by white dots have formed in the hydrogen charged specimens

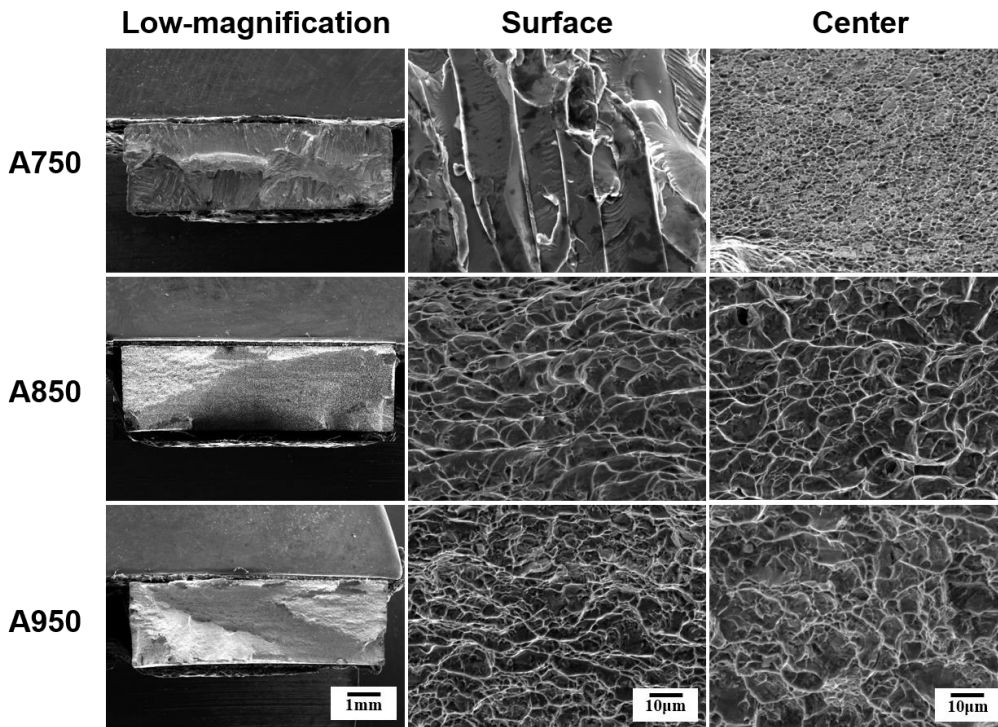


Fig. 6 SEM fractographs of the non-charged A750, A850 and A950 specimens after slow strain rate test. Microscopic SEM image showing the low-magnification, surface and center region of A750, A850 and A950 specimens for Ti-6Al-4V alloy.

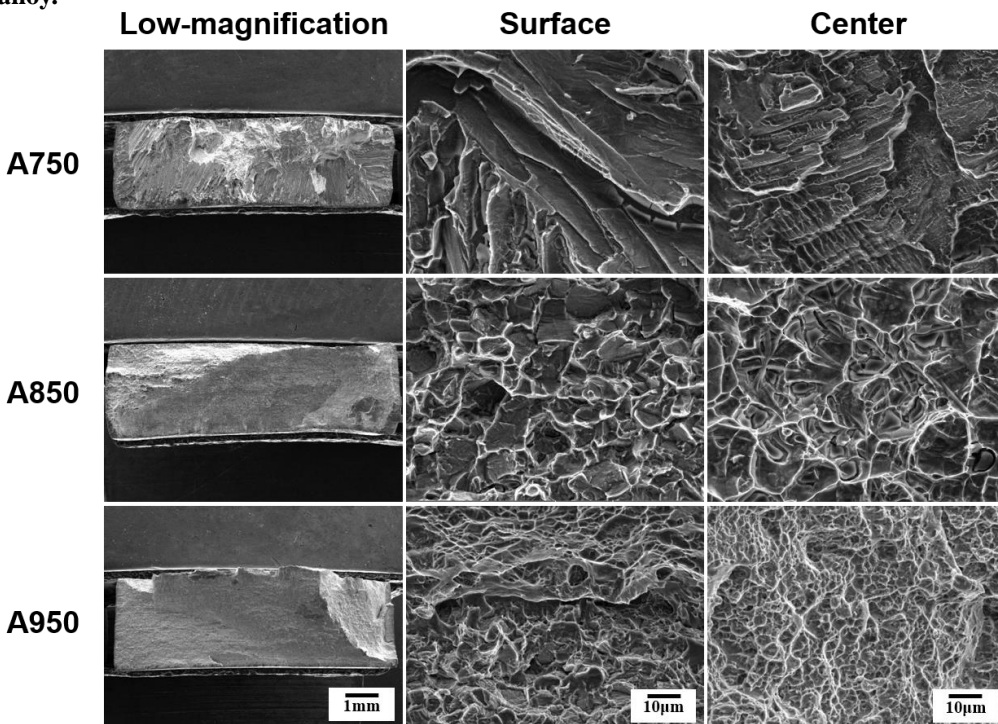


Fig. 7 SEM fractographs of the H-charged A750, A850 and A950 specimens after slow strain rate test. Microscopic SEM image showing the low-magnification, surface and center region of A750, A850 and A950 specimens for Ti-6Al-4V alloy.

4. 결 론

본 연구에서는 다양한 열처리를 통해 다양한 미세조직을 갖는 Ti-6Al-4V 합금이 수소 취성에 미치는 영향을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 수소 주입 전후 인장 시험 결과 모든 시편들은 전기화학적 수소 주입에 의해 연신율이 감소되었는데, 이는 X-선 회절 분석 결과 TiH 및 TiH₂와 같은 수소화물이 취성 파괴의 개시점으로 작용하여 연신율을 감소시킨 것으로 판단된다.

(2) 전기화학적 수소 주입 전 시편들의 인장 시험 후 파면들은 중심부에서 대부분 크고 작은 덩플들이 관찰되는 연성 파괴의 특징을 나타내는 반면, 수소 주입된 시편의 인장 시험 후 파면을 분석한 결과 이차 균열 및 준벽개 형태의 파면이 일부 나타나는 것을 확인할 수 있었다.

(3) 열처리재 시편들에 대한 실버 데코레이션 결과 수소화물은 대부분 결정립계에 잘 분포되어 형성된 것을 관찰할 수 있었다. 특히 950 °C에서 열처리된 시편의 경우에는 다소 큰 입자들이 발견되는데, 이는 균열의 개시점으로 쉽게 작용하여 시편의 연신율을 크게 감소시킨 것으로 생각된다.

후 기

이 연구는 서울과학기술대학교 교내연구비의 지원으로 수행되었습니다.

REFERENCES

- [1] J. D. Kwon, Y. T. Bea, S. J. Choi, 2001, The Evaluation of Mechanical Properties on the Changes of Microstructure for Titanium Alloy (Ti-6Al-4V), *Trans. Kor. Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 26, No. 4, pp. 609~616. <https://doi.org/10.3795/ksme-a.2002.26.4.609>.
- [2] H. Jia, X. Zhang, J. Xu, Y. Sun, J. Li, 2019, Effect of Hydrogen Content and Strain Rate on Hydrogen-induced Delay Cracking for Hot-stamped Steel, *Metals*, Vol. 9, No. 7, pp. 798~817. <https://doi.org/10.3390/met9070798>.
- [3] E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, 2005, Hydrogen Cracking in Titanium-Based Alloy, *J. Alloys Compd.*, Vol. 404~406, No. 8, pp. 621~625. <http://doi.org/10.1016/j.jallcom.2005.02.098>.
- [4] A. M. Alvarez, I. M. Robertson, H. K. Birnbaum, 2004, Hydrogen Embrittlement of a Metastable β -Titanium Alloy, *Acta Mater.*, Vol. 52, No. 14, pp. 4161~4175. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2004.05.030>.
- [5] B. G. Yuan, H. P. Yu, C. F. Li, D. L. Sun, 2010, Effect of Hydrogen on Fracture Behavior of Ti-6Al-4V Alloy by In-situ Tensile Test, *Int J Hydrogen Energy.*, Vol. 35, No. 4, pp. 1829~1838. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2009.12.053>.
- [6] S. Ahn, J. Park, D. Jeong, H. sung, Y. Kwon, S. Kim, 2018, Effect of Cooling Rate on SCC Susceptibility of β -Processed Ti-6Al-4V Alloy in 0.6M NaCl Solution, *Met. Mater. Int.*, Vol. 24, No.2, pp. 327~336. <https://doi.org/10.1007/s12540-018-0031-9>.
- [7] E. Tal-Gutelmacher, D. Eliezer, 2004, Hydrogen-Assisted Degradation of Titanium Based Alloys, *Mater Trans.*, Vol. 45, No. 5, pp. 1594~1600. <https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1594>.
- [8] S. I. Lee, J. M. Lee, B. Hwang, 2018, Hydrogen Embrittlement Properties of Austenitic Fe-30Mn-0.2C(-1.5Al) High-Manganese Steels for Cryogenic Applications, *J. Kor. Phys. Ther.*, Vol. 31, No. 6, pp. 283~412. <https://doi.org/10.12656/jksht.2018.31.6.283>.
- [9] D. Eliezer, E. Tal-Gutelmacher, T. Böllinghaus, 2005, Hydrogen Embrittlement in Hydride-and Non hydride-Forming Systems-Microstructural/Phase Changes and Cracking Mechanisms, *Proceedings of the 11th International Conference on Fracture, Italy*, Vol. 28.
- [10] G. Singh, G. Bajargan, R. Datta, U. Ramamurty, 2013, Effect of Hydrogen Charging on Tensile roperties of β -modified Ti-6Al-4V Alloy, *J Mater Sci Eng. A.*, Vol. 576, No. 1, pp. 326~336. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.04.011>.
- [11] H. G. Nelson, D. P. Willams, J. E. Stein, 1972, Environmental Hydrogen Embrittlement of an α - β Titanium Alloy: Effect of Microstructure, *Metall. Mater. Trans. B.*, Vol. 3, No. 2, pp. 473~479. <https://doi.org/10.1007/bf02642051>.
- [12] E. Tal-Gutelmacher, D. Elieze, 2005, The Hydrogen Embrittlement of Titanium-Based Alloys, *JOM.*, Vol. 57, No. 9, pp. 46~49. <https://doi.org/10.1007/s11837-005->

0115-0.

[13] J. E. Hack, G. R. Leverant, 1982, The Influence of Microstructure on the Susceptibility of Titanium

Alloys to Internal Hydrogen Embrittlement, Metall. Mater. Trans. A., Vol. 13, No. 10, pp. 1729~1738. <https://doi.org/10.1007/bf02647828>.