

'98 추계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

Grade2 Ti의 수소장입특성 및 피로균열진전 거동

Hydrogen Ingress and Fatigue Crack Growth Behaviour in Grade2 Titanium

김정민 이경섭

한양대학교

이덕현 맹완영 김우철

한국원자력연구소

요약

ASTM Grade2 Ti 재료의 수소장입특성 및 피로균열진전 거동을 파악하기위해 수소장입 시험 및 피로균열진전실험을 수행하였다 수소장입시험은 온도 280°C - 600°C, 수소 분압 50mbar - 425mbar 범위에서 실시하였으며 수소의 장입거동을 살펴보기 위해 광학 현미경조직관찰과 XRD로 Hydride의 생성여부를 확인하였다 광학현미경 조직 관찰 결과, 400°C 이상, 수소 분압 225mbar 이상에서 Hydride를 관찰 할 수 있었다. 시편내 생성된 Hydride는 방향성이 거의 없으며 결정 입내에 우선적으로 생성되어 골고루 분포되어 있음을 확인하였다 피로균열진전실험은 예비균열 $a=6.5\text{mm}$, 피로주파수 1Hz, R=0.2 조건에서 수행하고 균열길이는 DCPD방법을 이용하여 측정했다 피로균열진전실험의 결과 ASTM Grade2 Ti의 균열진전속도가 ΔK 가 $20\text{MPa(m)}^{1/2}$ 일 때 $0.1 - 0.2 \mu\text{m}/\text{cycle}$ 정도였다

Abstract

Hydrogen ingress tests and fatigue crack growth tests were carried out for ASTM Grade2 titanium materials to investigate the hydride ingress characteristics and fatigue properties. Hydrogen ingress tests were performed at temperatures from 280°C to 600°C under the hydrogen pressures from 50mbar to 425mbar. The presence of hydrides were examined by using a optical microscope and XRD analysis. It has been found that hydrides have a needle shape and no preferential orientation. These hydrides were formed from the inside of grain boundaries, and distributed uniformly in the specimens. The fatigue crack growth tests were executed at a fatigue frequency of 1Hz and at a stress ratio of 0.2 for the CT specimen with a precrack length of 6.5mm. The crack length was measured by DCPD method. The fatigue crack growth rate of ASTM Grade2 Titanium was $0.1 - 0.2 \mu\text{m}/\text{cycle}$ at $\Delta K = 20\text{MPa(m)}^{1/2}$.

1. 서론

Titanium 및 Ti 합금은 비교적 높은 비강도(밀도=4.54g/cm³, 강도=99.0%Ti:96ksi)와 부식 저항성을 가진다. Ti합금은 HCP 구조의 α 와 BCC 구조를 갖는 β 및 $\alpha + \beta$ 합금으로 분류되며 α 상 및 β 상을 안정화 시키는 첨가 원소의 종류에 따라 다양한 합금이 개발되고 있다.

Titanium은 Hydrogen에 매우 민감하게 반응하여 수소취화 문제가 발생한다. 즉 수소 원자들의 재료 내부로 확산되어 수화물을 형성하여 취성이 발생시키는 것이다. 이는 해수 분위기 등 수소가 용해되어 있는 부식환경에서 Titanium의 활용에 매우 심각한 문제로 주목된다.

본 실험에서는 Hydrogen Gas 분위기에서 Titanium내로 수소 장입 실험을 하여 시편 내 조직의 변화와 Hydride의 생성 형태, 수소의 흡수량 등을 알아보고 이에 따른 여러 가지 기계적 성질 중 특히 중요한 Fatigue 특성 시험을 수행하였다.

2. 실험 방법

실험의 Ti재료로 Hydrogen Charging Test에서는 ASTM B-338 Grade 2 seam-welded tube로서 현재 풍산금속에서 생산하여 국내 원자력 발전소의 복수기 제조에 사용되고 있으며 이관의 외경은 22.225mm 두께는 0.17mm이며, 피로균열진전시험에 사용된 재료는 판재로써 두께 3.1mm이며 각각의 화학조성 한계는 표 1과 같다.

본 실험에서는 위의 재료들을 사용하여 각각 실험을 수행하였다.

1. Hydrogen Charging Test

시편의 준비는 관 길이 방향으로 20mm, 원주 길이 방향으로 8등분 다이아몬드 low speed saw를 사용-절단하였으며 시편의 hydride 형상을 관찰하기 위한 실험으로써 우선 oxide film의 제거를 위하여 Pickling(5ml HF + 45ml HNO₃ + 50ml water, 10sec Immersed)을 실시하였다.

그 다음 수소와 장비(그림1)의 석영관 내부에 시편을 장입시킨 후 각 조건의 온도 (280~600°C)에서 진공(10⁻⁶ 이상)을 유지시킨 후 여러 조건의 수소압력(50~425mbar)을 가하여 2시간동안 유지시킨 후 시편 온도를 24°C/hr의 속도로 냉각시켜 시편 내부까지 수소가 장입하도록 하였다.

상온까지 냉각시킨 후 각 시편을 pyrex관을 사용하여 진공밀봉한 후 여러 조건의 온도 (300, 400°C)에서 5시간 동안 homonizing 시켜 수소가 시편내에 균일하게 확산되도록 하였다.

그 후 각 시편의 hydride의 생성형상을 관찰하기 위해 epoxy-resin으로 cold mounting 한 뒤 600-2000번 SiC emery paper로 grinding 한 후 최종 0.05μm Al₂SO₃ powder를 이용하여 미세 polishing 하였고 초음파 세척기로 세척한 후 etching (1ml HF + 30ml HNO₃ + 30ml Lactic acid, 30sec immersed) 하여 광학현미경으로 시편내 hydride 생성 조직관찰 을 하였다.

이후 광학현미경의 hydride의 생성을 확인하기 위해 X-Ray분석 실험을 실시하였으며 수화물의 분포 및 정성분석을 위한 조직검사와 Atomic Absorption(AA)을 이용한 수소량

분석을 수행하였다.

2. Fatigue Test

분석된 Hydrogen concentration(ppm)에 따라 Ti재료의 피로균열진전 저항성을 평가하기 위해 시편을 준비하였다 시편의 형태는 두께가 3.1mm, 폭 25mm인 CT시편을 사용하였다 균열진전을 Monitoring하는 방법으로 DCPD(Direct Current Potential Drop)법을 사용하였다

이 방법은 균열의 진전에 따른 시편의 단면적 감소와 그에 따른 시편의 저항증가 및 포텐셜 분포변화를 감지하여 이것을 균열길이로 환산하는 것이다

본 실험에서는 정확한 균열길이를 측정하기 위하여 균열진전길이의 보정(Calibration)을 실시하고 ASTM에 제시된 값들(곡선)과 비교하였다

피로균열진전실험은 ASTM E 647 규정된 절차에 의하여 수행되었으며 본 실험에 사용된 시험기는 10t 규모의 Instron 만능시험기를 사용하였으며 실험의 조건은 CT시편에 예비균열(Precrack)을 a값(균열길이)이 6.5mm정도가 되도록 낸 다음 R(하중비: 최대하중에 대한 최소하중의 비)는 0.2 그리고 피로주파수는 1Hz를 적용하여 피로균열진전실험을 실시하였다

3. 결과 및 고찰

Hydrogen Charging Test 결과 본 실험에서의 hydride는 400°C 이상의 온도에서 최소 225mbar이상의 수소압력 조건에서 잘 생성됨을 관찰할 수 있었으며 500°C 이상 온도에서의 수소장입은 수소분압이 본 실험중에서 최저인 50mbar에서도 hydrid의 생성을 관찰할 수가 있었으며 균질화처리시간의 변화에 따른-무처리, 300°C, 400°C에서 5hr 처리-hydride의 생성형태 및 위치를 파악한 결과 생성에는 별다른 특이점이 없었으나 생성 위치를 조사한 결과 무처리보다 300°C, 400°C로 온도가 높을수록 고루 시편내에 장입된다는 것을 광학현미경조직사진으로 판단 할 수 있었다 그림 2에 Hydrogen Charging 전후 비교 시편의 광학현미경조직사진을 나타내었다

또한 Hydride 생성위치의 확인을 위하여 grain-boundary etching(2ml HF + 5ml H_2O_2 + 100ml water, 10sec)을 실시하여 비교한 결과 grain-boundary의 안쪽을 중심으로 골고루 분포되어있음을 확인할 수 있었다

그리고 그림 3에 Ti 표면에 생성된 hydride의 X-Ray결과를 표시하였다 그림 3의 a)는 수소장입을 하지 않은 Ti시편의 결과이고 b)는 500°C에서 수소를 장입 2시간 동안 유지(Holding)시킨 다음 균질화처리를 300°C에서 5시간 시킨 시편으로 2θ 값이 59.46일 때 d 값이 1.553의 peak가 나타나 Titanium Hydride가 생성 되었다는 것을 확인하였다

또한 DCPD에 의해 측정된 전압값을 피로균열 길이로 보정(calibration)한 결과는 그림 4와 같다 본 피로 시험에서는 그림 4에 보인 회귀분석된 곡선을 이용하여 피로균열길이로 환산하였다 그림 5는 수소 장입을 하지 않은 Ti의 Fatigue Test를 나타내었다

그 결과를 보면 ΔK 가 $10\text{MPa}\text{m}^{1/2}$ 정도일 때 균열진전속도가 $5 \times 10^{-5}\text{mm/cycle}$ 정도이고 ΔK 가 $20\text{MPa}\text{m}^{1/2}$ 정도일 때는 $1.5 \times 10^{-4}\text{mm/cycle}$ 정도로 파악되었으며 ΔK 가 $10-18\text{MPa}\text{m}^{1/2}$ 사이 일 때 균열진전속도가 빠른 것으로 파악되었다

ΔK 와 피로균열진전속도는 Paris가 제안한 다음 식의 형태로 나타낼 수 있다.

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^n$$

따라서 ASTM Grade2 Titanium 피로시험결과를 나타낸 그림 5의 진전영역을 회귀분석하면 기울기 값인 n 은 1.5 값을 가진다. 추후 장입된 수소 분압에 따른 재료내에 주입되는 수소량 분석과 수소 장입 시편에 대한 피로균열진전 시험을 수행할 예정이다.

4. 결론

본 실험은 ASTM Grade2 α -Titanium 시편에 가스 상태의 수소를 진공-고온중에 장입하여 시편에 장입시킨 뒤 TiH_2 (Hydride)의 형성거동을 분석한 결과 $400^{\circ}C$ 이상의 온도와 수소 분압 225mbar 이상에서 Hydride가 잘 생성되었다. 수소가 주입되지 않은 Grade 2 합금의 피로균열진전속도는 $da/dN = 10^{-5.79}(\Delta K)^{1.5}$ 의 관계를 보였다. 추후, 본 실험에서 파악한 수소 주입 특성 자료를 활용하여 수소가 주입된 Grade2 α -Ti의 피로균열진전특성을 평가하고자한다

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구 개발사업의 일환으로 수행되었습니다

참고문현

1. D.N.Williams, Institute of Metals, 91, 185(1962-1963)
2. G.A.LENNING 등, AIME, 200, 100(1954)
3. 노계호 등, “중수로 압력관 재료감시시험 기술개발” 보고서, 1995
4. 황성식 등, 한국부식학회지, 20권, 2호, P147,(1991)
5. Yu.D.Bondarenko 등, Metal Science and Heat Treatment, 37, 7-8, 341(1995)
6. C.F.CLARKE 등, Corrosion Science, 39, 9, 1545(1997)
7. 劉建平 등, Japan Inst. Metals, 55, 10, 1086(1991)
8. W.J.PARDEE 등, Metallurgical Transaction A, 11A, 1391(AUGUST.1980)

Table. 1 Chemical composition of Ti tube and plate

| N | C | H | Fe | O | other elem. | Ti |
|-------|------|-------|------|------|-------------|------|
| 0.03 | 0.10 | 0.015 | 0.3 | 0.25 | 0.5 | bal. |
| 0.011 | 0.01 | 0.12 | 0.08 | 0.12 | - | bal. |

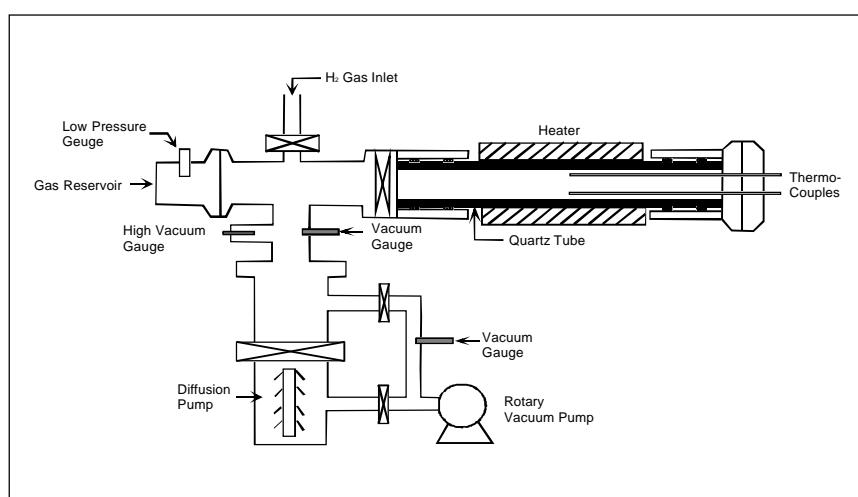
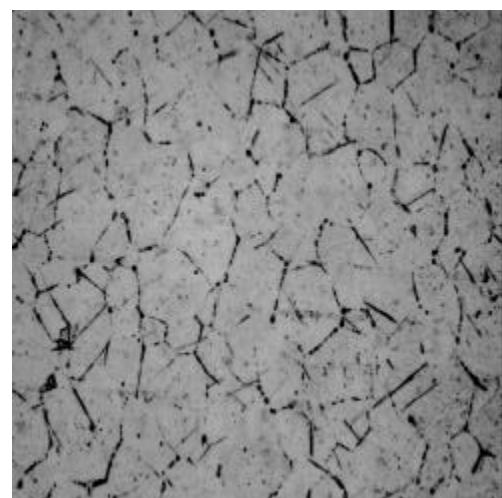


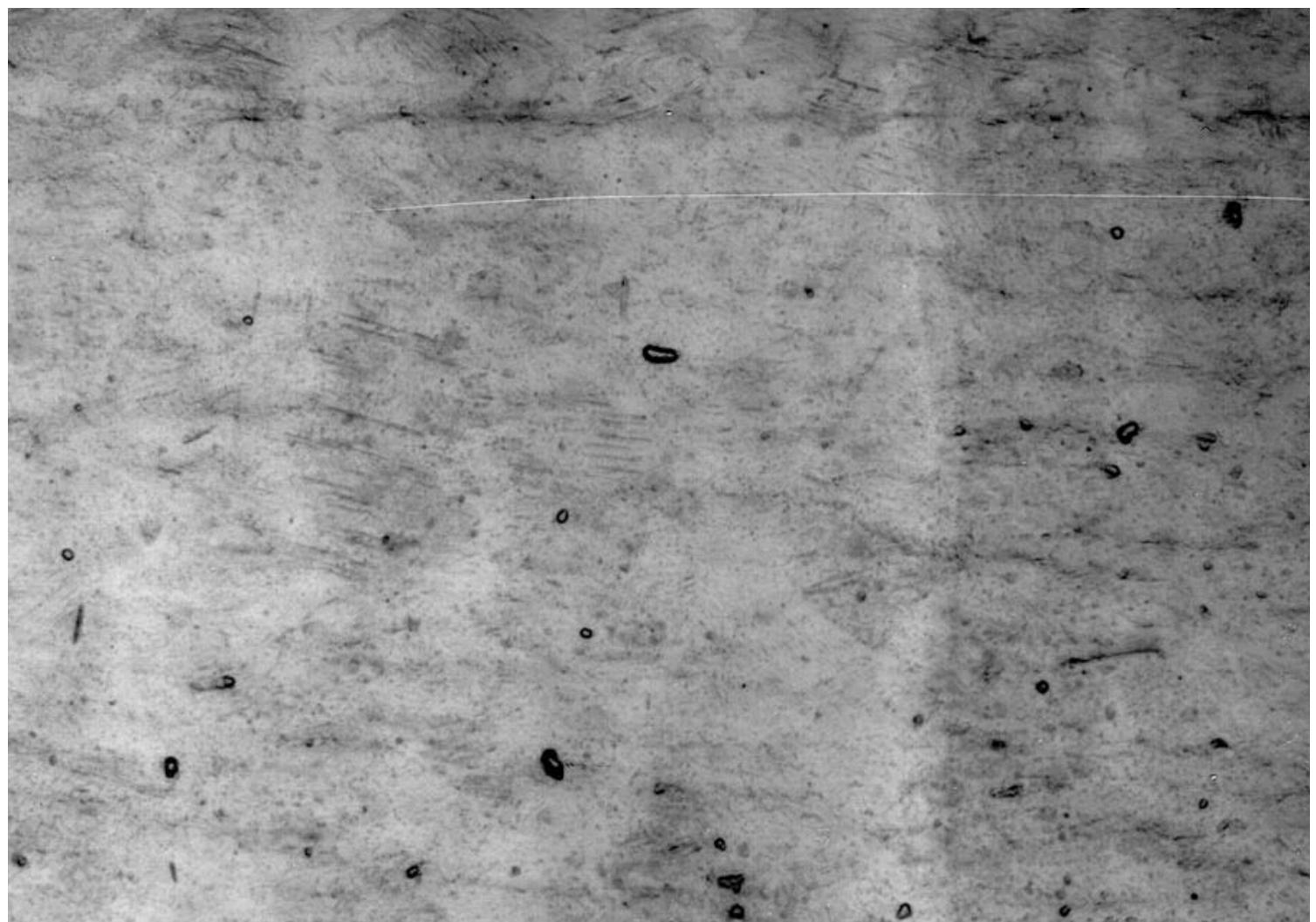
Fig 1. Schematic of a Hydrogen Charging System

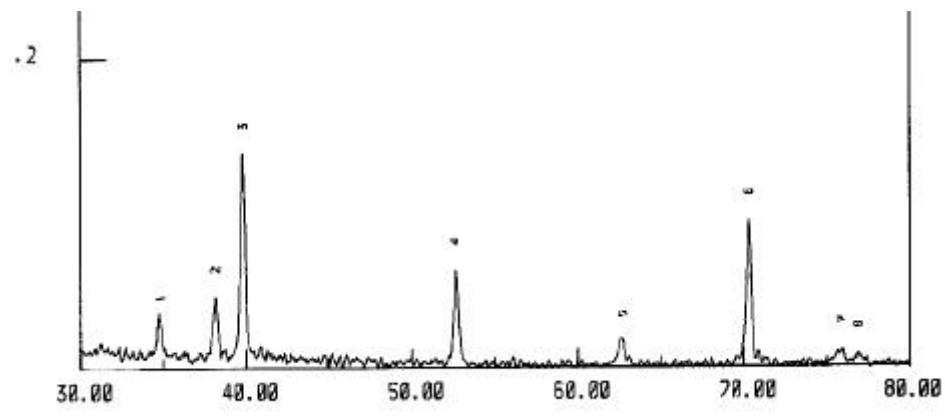


a) Ti 시편 ×200

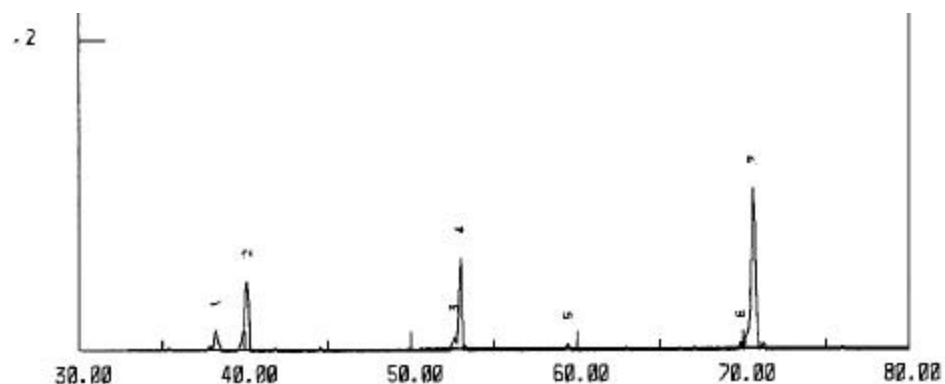
b) 수소 장입된 시편
500°C, 2hr-hold, no-home, ×400

Fig 2. Optical microscope structure of Ti





a) 수소 취입 되기 전 시편



b) 수소 취입 된 후 시편

Fig 3. XRD patterns of Ti specimens

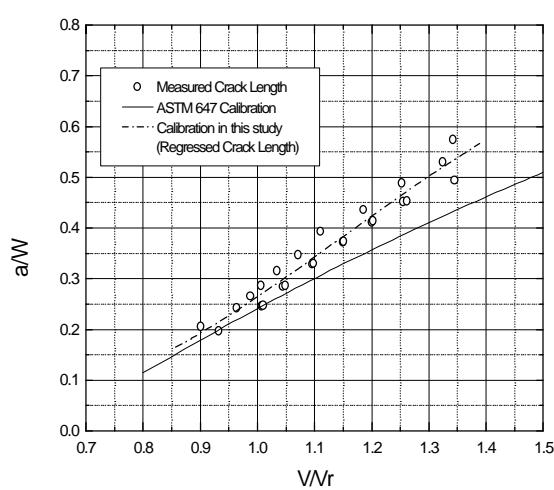


Fig4. Calibration of Fatigue crack growth length

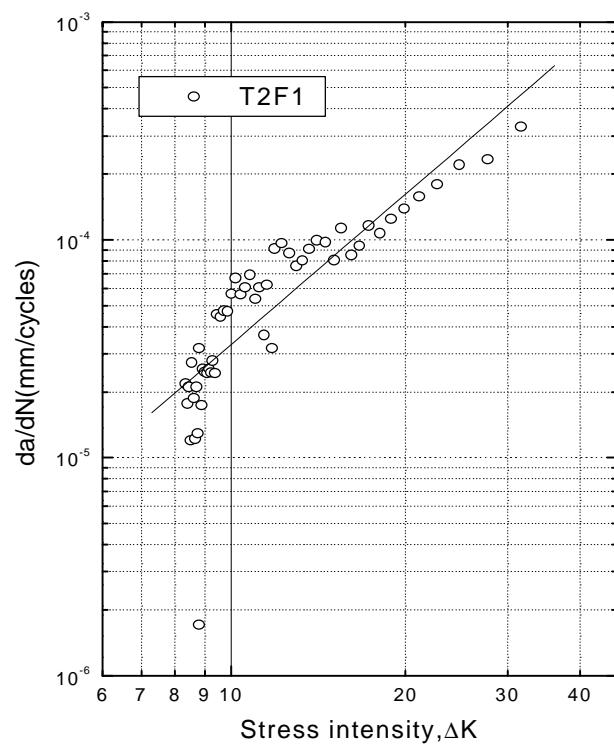


Fig 5. Fatigue crack growth rate of gradeII Ti at room temp.

