

티타늄 합금의 최근 고강도화 개발동향



박 주 환

(고려상사(주))

- '67-'71 서울대학교 금속과(학사)
- '74-'77 고려제강(주)
- '92-'94 부산대학교 산업대학원 금속과(석사)
- '77-현재 고려상사(주) 연구개발 담당 이사



김 창 주

(KIMM 재료기술연구부)

- '67-'71 성균관대학교 금속과(학사)
- '73-'76 서울기계공고 교사
- '76-'78 연세대학교 산업대학원 재료과(석사)
- '78-'79 포항제철 기술연구소 주임연구원
- '82-'86 부산대학교 대학원 금속과(박사)
- '79-현재 한국기계연구원 책임연구원



김 형 옥

(KIMM 재료기술연구부)

- '87-'91 한양대학교 재료과(학사)
- '91-'93 한양대학교 대학원 재료과(석사)
- '93-현재 한국기계연구원 연구원

1. 머릿말

티타늄 합금은 가볍고, 강하며 내식성이 우수한 특징으로써 기계 부품이나 구조물의 성능향상을 위해서 그 활용도가 증가하고 있는 재료로서, 아직까지는 높은 신뢰도를 갖고 안정적으로 양산되는 합금은 몇 가지 종류에 국한되어 있는 실정이다. 이러한 티타늄 합금의 개량을 위한 일차적인 목표는 고강도화이며, 이와 함께 높은 제조원가를 가능한 한 낮추고자하는 의미에서 경제성의 향상도 병행적으로 개발 중인 차세대 재료 중의 하나이다.

한편, 구조재료에 있어서 개량의 목적은 고강도화와 고인성화이며 이들의 관계는 상반적인 특성이기도 하다. 따라서 고강도화와 고인성화를 동시에 얻을 수 있는 경우는 매우 어려우므로, 고강도화에 따른 인성의 저하를 막아, 강도와 인성의 관계를 최대한 높이는 것이 현재 진행되고 있는 고강도화의 노력이다.

현재까지 티타늄합금은 α 형 및 near α 형 합금의 고온강도 향상과 $\alpha+\beta$ 형 합금 및 β 형 합금의 상온강도의 향상이 활발히 추진되어 왔으며, 본고를 통하여 그간에 소개된 문헌들의 내용을 정리하여 티타늄 합금 고강도화의 동향과 문제점 등을 검토코자 한다.

2. 티타늄 합금의 특징

금속재료에 있어서 강도와 인성을 밀도의 관계

표 1. 티타늄 합금 및 강에 있어서 여러가지 강도의 비교

합 금	영 율 (MPa)	이상적 강도 (MPa)	최고 도달강도 (MPa)	최고 사용강도		
				평활	노치	예비균열
티타늄 합금	105,000	7,000 (E/15) (100%)	2,000 (E/52) (28%)	1,700 (E/75) (20%)	1,400 (E/75) (20%)	1,200 (E/78) (17%)
강	210,000	14,000 (E/15) (100%)	5,500 (E/38) (39%)	4,300 (E/48) (30%)	2,600 (E/80) (18%)	2,350 (E/89) (16%)

로서 비교해보면 각각의 절대치는 다르나 밀도를 표준한 비강도와 비인성은 그 차이가 거의 없음을 잘 알려진 사실이다. 이러한 점은 고강도화의 가능성이 기본적으로는 밀도에 의해 지배되고 있음을 나타낸다.

이러한 관점에서 티타늄 합금의 고강도화 특징을 강과의 비교를 한, 이들의 이상적 강도, 최고 도달강도, 최고 사용강도와 이상적 강도에 대한 비율 등을 표 1에 나타내었다.

여기서 이상적 강도는 E/15(E ; 영율)을 사용하였고, 최고 도달 및 사용강도는 많은 정보에 기초를 두어 설정한 값이다. 이 표에서 알 수 있는 바와같이 티타늄 합금의 고강도화는 철강재에 비하여 최고 도달강도가 낮아, 평활재의 최고 사용강도가 낮은 점이 최대의 차이점이다. 노치재와 예비 균열재의 최고 사용강도에서 이들 두 재료 간에는 차이를 발견 할 수 없다.

티타늄 합금에 있어서 최고 강도는 석출경화형인 β 형 합금에서 얻어지고 있다. 그리고 여러 종류의 β 형 티타늄 합금의 용체화시효재에서의 인장특성 해석에 의해 평활재의 최고 도달강도가 낮은 이유는 다음의 두 가지 요인임이 밝혀지고 있다.

첫째, α 상 석출의 균일 미세분산이 어려워 고강도화에 유효한 석출강화 효과를 높이기 곤란한 점(즉, 경도 자체를 높이기 어려움), 둘째, 강도-연성의 균형을 개선하기가 어렵고 저응력파괴의

발생에 의해 고강도화가 제한되고 있는 점이다. 따라서 河部義邦 등은 그림 1에서 처럼 티타늄 합금의 고강도화는 α 상의 변태조정과 결정립의 미세화와 같은 조직제어에 의한 방법이 가장 현실적인 대안임을 제시하고 있다. 그리고 결정립의 미세화에 대한 필요성은 연성이 급격히 저하하는 임계립경이 존재하므로, 이를 강도수준과 잘 조화 되도록 고려해야 한다.

β 형 티타늄 합금의 경우, 저온측에서는 준안정기의 ω 상, 고온측에서는 안정기 α 상의 석출반응이 나타난다. 준안정 ω 상은 현저히 미세하게 석출되어 경도를 높이지만 현저한 취화를 수반하므로, 그의 석출반응을 고강도화의 수단으로서 직접 이용하기는 곤란하다. 그러므로 β 형 티타늄 합금의 고강도화에는 α 상의 석출반응을 이용하나, 그의 핵생성 개소가 제한되어 있고 α 상이 어느 정도 성장된 단계에서 최고강도의 상태에 도달된다. 더우기 그 상태에서는 α 상의 용적율은 약 50%에 달하나, 용체화처리 상태의 2배 이상의 경도를 얻기에는 아주 어렵다.

위에서 언급한 바와같이 티타늄 합금의 최고 도달강도가 낮은 이유를 요약하면, 취화를 수반하지 않는 상태에서 α 상을 미세하게 석출시키지 못하여 석출강화 효과를 높이기 어려운 점과, 통상의 열처리 만으로는 결정립의 미세화가 곤란하여 저응력파괴의 발생에 의해 고강도화가 제약을 받는 점 등이다.

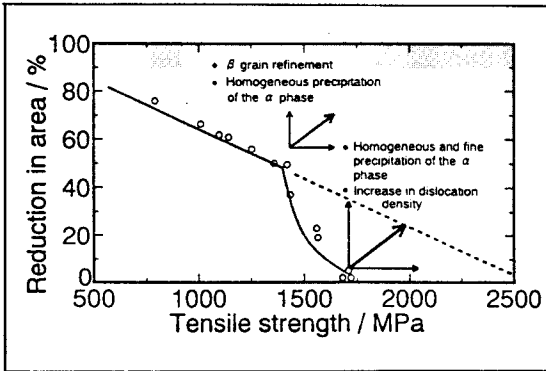


그림 1. 조직제어에 의한 강도-연성 수준의 개선 방안

3. 고강도화의 동향

3.1. α+β형 티타늄 합금의 고강도화

α+β형으로 대표되는 Ti-6Al-4V 합금은 α상과 β상의 비율과 형태를 조절하면 강도특성을 광범위하게 변화시킬 수 있다. 즉, 어닐링 상태에서는 인장강도가 900 MPa 정도이나 용체화 및 시효처리 상태에서는 1,200 MPa 정도로 약 300 MPa의 강도가 증가한다.

이러한 고강도화는, α+β 역에서의 열간가공에 이어 용체화 및 시효처리를 함으로써, 용체화처리에서 β상이었던 부분에서 α상이 미세 균일하게 석출됨에 기인하고 있다. 즉, 조직의 미세화와 β상에서의 상변태를 이용한 강화이다. 따라서 α+β형 티타늄 합금의 강도를 보다 높이기 위해서는 β안정화 원소의 첨가량을 늘리고 β상의 비율을 높이는 것이 하나의 방법으로, 한 예를 보면, β rich α+β형 티타늄 합금은 1,400 MPa 정도의 인장강도를 얻을 수 있다고 보고되어 있다.

또 다른 하나의 방법은 등축 α조직의 초미세화이다. 이러한 조직제어는 통상 α+β 역에서 가공열처리에 의해 달성되나, 열간가공은 미세화에 한계가 있다. 그러나 최근에는 수소를 일시에 첨가하는 조직제어법을 이용하여 입경을 1 μm 정

도의 초미세조직이 얻어진 바 있다고 보고된 예도 있다. 이것은 수소의 β안정화 원소로서 기능과 저온측에서는 수소화물로서 석출하는 거동을 이용하고, 수소를 흡장시킨 Ti-6Al-4V 합금에 가공열처리로써 전위조직을 제어하고, 그 후 탈수소-재결정 소둔을 통해 결정립을 초미세화하는 기술이다. 이러한 초미세조직의 특성에 대해서는 아직 보고되어 있지 않으나 강도와 연성의 상승이 기대된다.

3.2. β형 티타늄 합금의 고강도화

β형 티타늄 합금은 고온 β상을 상온까지 잔류시킨 합금이나, 실용합금은 그 후의 시효처리에 의해 제 2 상이 석출하는 준안정 β형 합금이다. 이 합금은 β 단상조직으로는 연성이 좋아 우수한 가공성을 갖으며, 시효 후에는 α+β인 2상 조직으로 고강도를 나타낸다. 따라서 β형 티타늄 합금은 주로 석출강화기구에 의한 것으로, 고강도화에는 다음과 같은 특징이 있다.

- 1) 우수한 가공성과 고강도라는 상반된 특성을 제조공정 중에서 실현가능하다.
- 2) α+β형 티타늄 합금에 비해, 인성이 우수하다.
- 3) 동일한 강도의 α+β형 티타늄 합금에 비해 인성이 우수하다.
- 4) 석출하는 제 2 상의 종류나 형태에 의해서 현저히 취화하는 경우가 있다.

따라서 β형 합금은 고강도 고인성 티타늄 합금에 가장 적합한 합금인 동시에 고강도화의 가능성을 확대시킬 수 있는 합금이다.

표 2는 대표적인 β형 티타늄 합금의 화학성분과 적정 열처리 후의 인장특성의 예이다. 이와같이 β형 합금은 일반적으로 고합금 조성으로, β안정화 원소인 Mo, V, Cr 및 Fe 뿐만 아니라 α안정화 원소인 Al과 Sn, 중성원소인 Zr도 함유하고 있다. 이것은 β안정도를 필요한 정도 만큼 조정함과 동시에 석출거동을 제어하기 위함이다.

표 2. 대표적인 β 형 티타늄 합금의 화학성분과 인장특성

합금명	화학성분(Wt %)							인장특성	
	Mo	V	Cr	Fe	Al	Sn	Zr	TS(MPa)	EL(%)
13-11-3	-	13	11	-	3	-	-	1,280	8
Beta II	11.5	-	-	-	-	4.5	6	1,380	11
10-2-3	-	10	-	2	3	-	-	1,220	8
Ti-17	4	-	4	-	5	2	2	1,220	12
15-3-3-3	-	15	3	-	3	3	-	1,220	10
Beta C	4	8	6	-	3	-	4	1,440	7
15-5-3	15	-	-	-	3	-	5	1,470	14

그림 2는 β 형 티타늄 합금의 석출거동을 나타내는 TTT 곡선으로, 저온측에서는 준안정의 ω 상, 고온측에서는 안정의 α 상의 석출반응이 나타난다. 그리고 중간의 시효온도 구간에서는 ω 상에서 α 상으로 전이하는 반응도 나타난다. ω 상은 아주 균일 미세 석출되므로 경도는 크게 상승시키나 취성을 동반하므로, ω 상에 의한 석출강화는 고강도화 수단으로 직접 이용되지 않고, α 상을 균일 미세하게 석출시키는 전처리로서 이용된다.

시효 후의 β 형 티타늄 합금의 강도는 다음과 같이 α 상 간격에 역비례하여 상승함이 소개된 바도 있다.

$$\sigma_{0.2} = 850 + 70d^{-1}$$

여기서 $\sigma_{0.2}$; 0.2% 내력(MPa),
d; α 상의 간격(μmm)

따라서 β 형 티타늄 합금의 고강도화는 α 상을 균일 미세하게 석출시키는 것이 필수적인 요소이며, 이를 위해 다음과 같이 가공열처리 공정을 도입한 다양한 조직제어법이 시도되고 있다.

- 1) β 상의 안정도가 너무 높으면 α 상이 입계에 우선 석출하는 경향이 증대하므로 β 상의 안정화도를 적절히 조절한다.
- 2) 냉간가공 등을 도입함으로써 β 상을 미세화하고, α 상의 입계 우선 석출을 억제한다.
- 3) 냉간가공 등을 도입함으로써 β 기지의 전위조직을 유도하며, α 상의 입내 균일석출을 촉진한다.
- 4) 가능한 한 낮은 시효온도를 택하여 α 상성장 억제한다.
- 5) 2단 시효를 이용하여 α 상의 균일 생성을 촉진한다.

이상에서 α 상의 균일 미세화를 위해 1)과 2)는 소극적인 수단이며, 3), 4) 및 5)는 적극적인 수단이다. 특히 3)의 전위조직의 제어가 가장 효과적

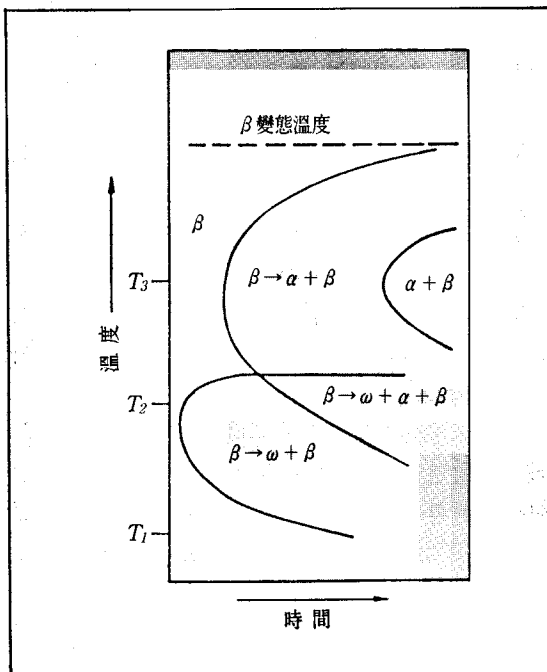


그림 2. β 형 티타늄 합금의 TTT 곡선

으로, 널리 이용되고 있다. 전위를 균일하고 고밀도로 도입하는 가장 간편한 방법은 마르텐사이트 변태를 이용하는 것이다. 한편, β 형 티타늄 합금의 M_s 점은 실온 이하로서 마르텐사이트 변태를 이용하기에는 곤란하여, 전위조직의 제어에는 냉간가공, 냉간가공+회복처리, 온간가공 등을 이용하고 있다. 특히, 온간가공을 적용하는 경우는 냉간가공에 비하여 α 상이 균일 미세석출하여 강도와 연성의 균형이 개선되었다는 사례가 있다.

α 상의 균일 미세석출과 관련한 또 하나의 중요한 점은 α 상의 크기가 작으면 작을 수록 좋다고는 볼 수 없다는 것이다. 이것은 α 상의 크기가 어느 한계 이하가 되면 기지와 정합성을 갖고, 석출물 전단형 변형이 일어나 그림 3에서와 같이 강도가 저하한다. 이 변형양식에서는 변형이 특성의 면상에 집중하여 국부적으로 응력이 집중하므로 취화를 일으킨다. 그리고 α 상의 미세화와 함께 이 변형거동이 개시하는 α 상의 임계 크기는 α 상의 경도에 의존한다. 이런 의미에서, β 형 티타늄 합금에서도 α 상을 강화하는 Al 등의 원소 첨가가 필요하며, α 상의 석출영역에서 시효온도가 너무 낮은 것은 바람직하지 못하다.

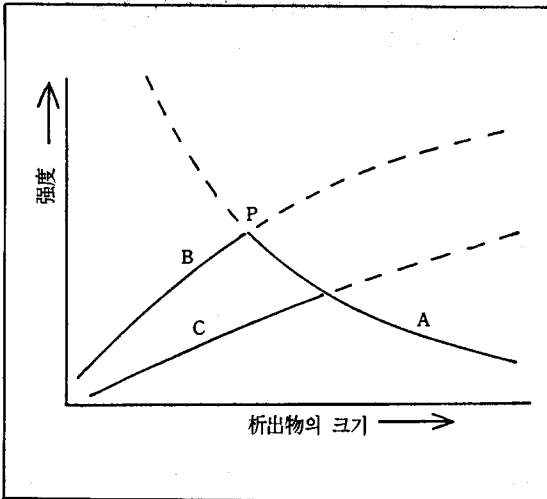


그림 3. 강도와 석출물 크기의 관계
(A 곡선 ; 석출물 비전단변형, B, C 곡선 ; 석출전단변형)

다음에는 고강도화에 미치는 β 상 미세화의 효과에 대해 살펴본다. α 상의 균일 미세석출을 촉진하는 관점에서, β 상의 미세화는 소극적인 수단으로 분류한 바 있으나 저응력파괴를 저지함으로써 고강도화를 유도함에는 β 상의 미세화가 필요 불가결한 요인이다.

그리고 각종의 β 형 티타늄 합금에 대하여 용체화와 시효처리 조건을 다양하게 변화시켜 강도와 연성의 관계를 살펴보면 그림 4와 같으며, 여기서 가공열처리에 의한 조직제어 결과는 포함되지 않았다. 우선, 주목되는 점은 고강도화에 따라 강도-연성의 연장선에서 연성이 0%가 되는 강도가 2,500 MPa에 도달하지 못하고 저하하고 있으며, 그 경향은 두 그룹으로 대별된다. 즉, 고연성을 나타내는 그룹은 β 상의 입자가 미세하여 적당한 크기의 α 상을 석출하여 강화하는 경우이고, 저연성을 나타내는 그룹은 β 상의 입자가 조대하고 ω 상의 석출도 현저히 미세한 α 상의 석출에 의해 강화된 경우이다. 한편, 동일한 강도수준에서 커다란 산포를 보이고 있으며, 이러한 현상과 강도-연성의 균형은 β 상의 크기와 석출물의 종류와 형태 등에 크게 지배되고 있음이 밝혀져 있다.

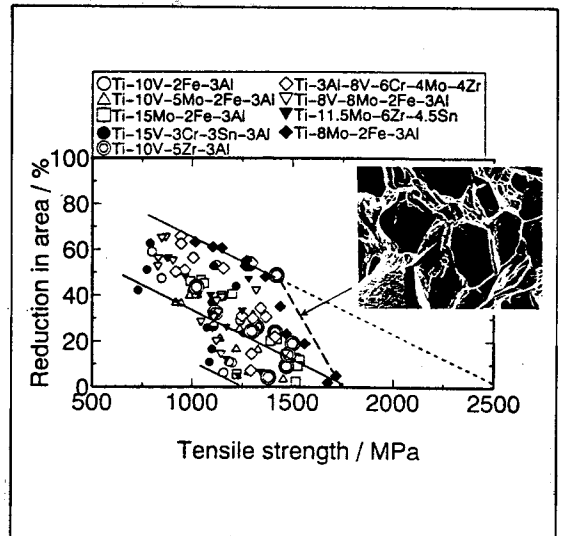


그림 4. 각종의 β 형 티타늄 합금의 강도와 연성의 관계

그리고 또 하나의 주목되는 점은 강도와 연성의 관계가 그림 중의 점선의 위치에서 변화하고 있으며, 강도와 연성의 관계는 그림의 상한치의 관계에서와 같이 고강도화에 따라 다소 감소경향을 보이는 것이 일반적인 현상이다. 따라서 어느 강도수준 이상에서 연성이 급격히 저하하는 것은 결정립 미세화의 정도가 불충분하고, 입계파괴가 관여하기 때문이다.

그림 5는 일정 시효조건 하에서 결정립경에 따른 강도와 연성의 변화를 나타내는 것으로, 결정립경이 임계입경 A 보다 크면 입계파괴가 일어나며 연성이 저하한다. 그리고 임계입경 B 보다 크면, 연성은 0%가 되고 저응력파괴가 나타나 강도도 저하한다. 이러한 임계입경 A와 B는 고강도화에 따라 미세화되고 있으나, 합금의 고강도화를 위해서 적절한 정도 이하로 초미세화 시키는 것은 오히려 역효과임을 고려해야 한다.

그 실례로서 앞의 그림 4를 보면, 약 1,700MPa의 인장강도에서 연성이 0%가 되고 있다. 이것은 열처리로서 β 상의 크기를 50 μm 정도로 하면 약 1,700 MPa의 강도가 저응력파괴를 일으키는 기점이며, 그 이상의 고강도화는 저응력파괴 발생

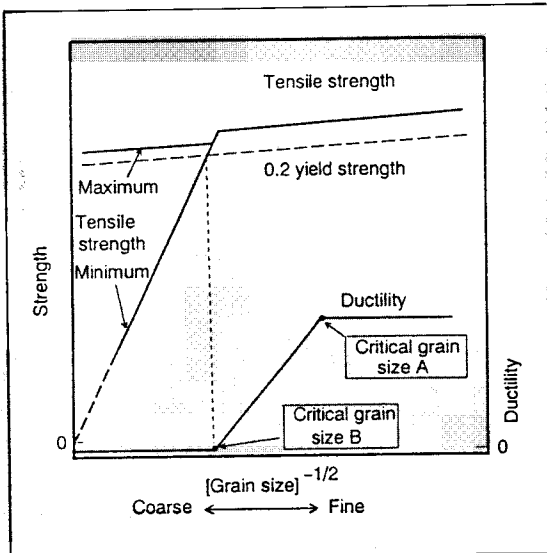


그림 5. 일정 시효조건 하에서의 강도와 연성에 미치는 결정립경의 영향

의 가능성을 강하게 시사하고 있다.

따라서 고강도화를 위해서는 가공열처리를 이용한 β 상의 입경을 미세화시켜야 하며, 앞의 그림 4에서 점선의 연장 상의 관계가 실제로 가능한 상한선이라고 본다.

그런데 최근 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 합금에 있어서 인장강도 1,900 MPa, 연신률 10%라는 데이터가 보고되었으며, 이것은 위에서 언급한 바 있는 그림 4의 연장 상의 관계를 실현시킨 한 예이다. 이러한 결과는 다음의 그림 6에서와 같은 가공열처리 공정을 도입했으며, 이를 분석해 보면, 1차 냉간가공 후 1차 용체화처리에 의해 β 상의 입자를 미세화하고, 2차 냉간가공 후 2차 용체화처리로써 전위조직을 제어하였다. 이 전위조직은 α 상의 균일 미세 석출을 얻을 수 있는 것으로, 적절한 회복조직이 될 수 있으며, 이를 위해서는 냉간가공도, 용체화처리 조건 등의 선택이 중요하다.

이를 시작으로 많은 연구자가 보고하고 있는 바와 같이, 조직의 미세화와 α 상의 균일 미세화를 기본적인 지침으로 삼고 있다. 그 결과 강도는 이것과 비슷한 정도를 얻고 있으나, 연성을 얻기에는 어려움을 겪고 있으며, 그 차이가 무엇 때문인지, 이를 명확히 하는 것이 고강도화 연구에 중요한 열쇠라 본다.

그림 6은 각 종의 β 형 티타늄 합금에 대한 인장강도와 노치 인장강도의 관계를 나타내는 것으로, 노치 인장강도는 증가함에 따라 노치강화 상태에서 노치약화 상태로 변하고 있다. 여기서 노치강화비가 1인 인장강도는 노치재에서 고강도화의 의미가 있는 상한강도이다. 따라서 노치재에서 고강도화란 이 상한강도를 높이는 것이다.

예비 균열재에서도 사정은 거의 비슷하여, 재료의 파괴인성치는 강도 상승에 따라 단순히 감소하지만, 파괴를 저지하는 데 요하는 파괴인성치는 강도 상승에 따라 증가시킬 필요가 있다. 이를 위해서, 양자는 어느 강도수준에서 반드시 교차하며 그 교차하는 강도가 예비 균열재에서 고강도화의 의미가 있는 상한강도이다.

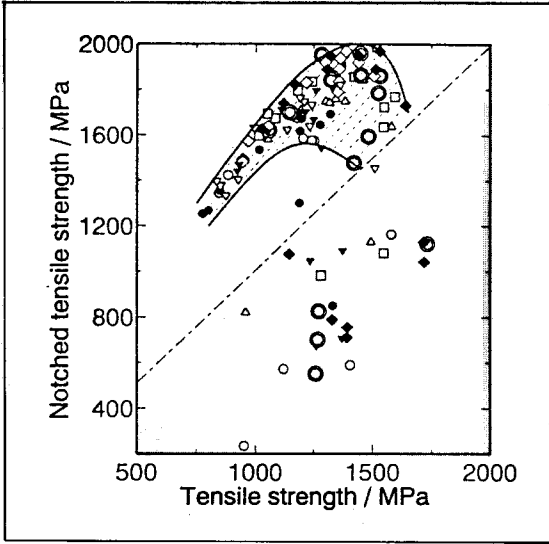


그림 6. 각 종의 β 형 티타늄 합금의 인장강도와 노치 인장강도의 관계

노치재와 예비 균열재의 고강도화는 노치 인장강도와 파괴인성을 높여 상한강도를 얻는 것으로, 노치 인장강도와 파괴인성은 연신율이나 단면수축율과 같은 연성치와는 다르다. 그림 7은 결정립의 미세화에 의한 개선되지 않는 특성들이다. 그러나 이런 저동들은 티타늄 합금에 만 해당하는 것은 아니며, 고강도 재료의 전반적인 특성이다.

더우기 티타늄 합금의 강인화는 Microcrack induced toughening 이라는 기구에 의하며, 이는 균열 선단에 우선, 다수의 미시 균열이 형성되고 주 균열 선단에 응력집중이 완화됨과 동시에 균열의 연결이 지그재그로 진행되어 여분의 에너지가 필요하게 되는 연화기구이다. 이러한 현상은 주로 $\alpha+\beta$ 형 티타늄 합금에서 검증된 바 있으나, β 형 합금에서도 유사한 기구가 발견되고 있다. 이것은 연성의 향상이 균열발생을 적극 억제하는 데에 반하여, 인성향상은 적당한 균열의 도입에 의해 얻어짐을 의미한다. 그러나 고강도 수준에서 이러한 강인화기구를 적극적으로 나타낼 수 있는 조직제어법은 아직 발견된 바 없다. 연성에 의해 제한된 평활재와 비교하여, 인성에 의해 제한된 노치재나 예비 균열재의 경우는 고강도화가 극히 어렵다고 본다.

이러한 가운데, 최근 β 형 티타늄 합금에 있어서 먼저 고온에서 단시간 시효한 것을 저온에서 시효하는 종래와는 다른 2단 시효처리가 개발되어 강도와 인성의 균형이 개선된 예가 주목되고 있다. 이것은 크기가 다른 α 상을 석출시켜 파괴인성과 강도에 미치는 또 다른 효과를 이용하는 방법이다.

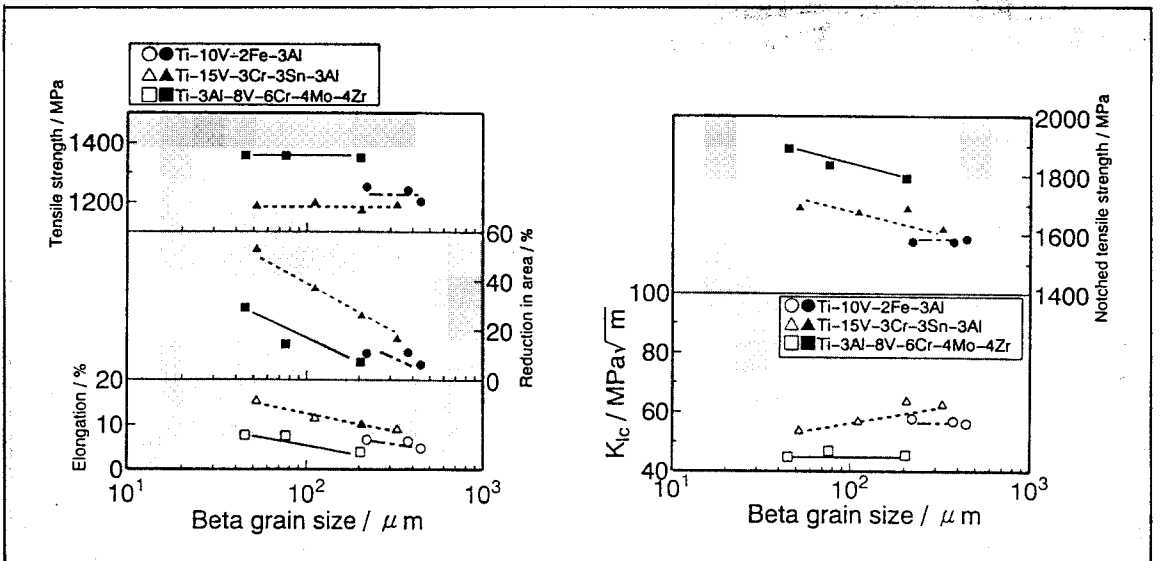


그림 7. β 형 티타늄 합금의 강도, 연성 및 결정립경의 관계

4. 고인성화의 동향

4.1. $\alpha+\beta$ 형 티타늄 합금의 고인성화

티타늄 합금 중에서 $\alpha+\beta$ 형 합금의 특성은 미세조직에 크게 지배되고 있으며, 연성향상은 미세한 등축조직이 효과적인 데 반하여, 파괴인성 향상에는 침상조직이 효과적으로 알려져 있다. 그 향상기구에 대해서는 앞에서 진술한 바와 같이, 기본적으로는 주 균열선단에 미시균열이 다수 형성되어 주 균열선단에 응력집중이 완화됨과 더불어 균열의 연결이 지그재그로 진행되어 여분의 에너지를 필요로하는 데 있다. 여기서, R 곡선의 평가에 의해 침상조직에 있어서 파괴인성의 향상은 균열진전 초기에 전파저항의 증대에 기인하는 점이 밝혀졌다. 이와같이 침상조직에 의한 파괴인성의 향상은 미시균열의 형성을 용이하게하는 결과로서 달성되는 것으로, 소위 “미시균열에 의한 인성향상”이라 부른다.

그림 8은 Ti-6Al-4V 합금의 파괴인성(미치

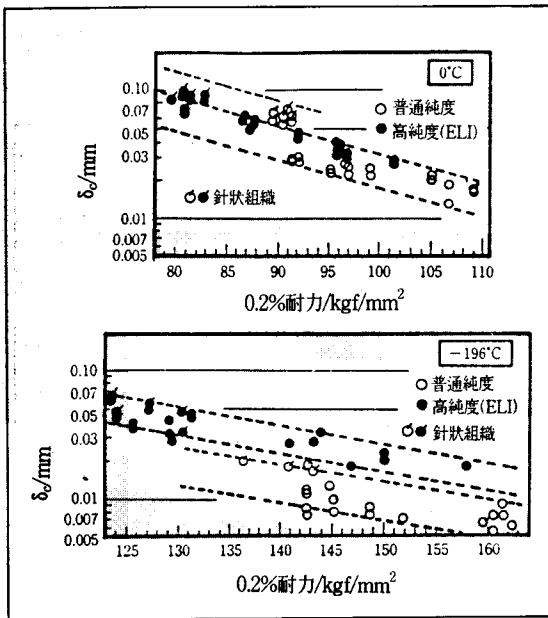


그림 8. Ti-6Al-4V 합금의 파괴인성(COD치)에 미치는 강도, 조직, 불순물과 시험온도의 영향

는 강도, 조직, 불순물량 및 시험온도의 영향으로, 파괴인성은 고강도화에 따라 저하하나 0°C에서는 침상조직에 의한 향상이 확인되고 있는 반면에 -196°C에서는 조직에 의한 차이는 감소하고 고순도화에 의한 향상이 나타나고 있다. 고순도화에 의한 파괴인성의 향상도 침상조직에 의한 경우와 같은 기구에 기인한다는 보고가 있다. 침상조직에 의한 파괴인성의 향상은 미시균열을 촉진하므로 얻어지는 것이라고 판단되는 것파같이 연성은 저하한다. 그러나 연성과 인성은 모두 신뢰성 평가에 필수적인 특성으로, 연성과 인성 중에서 택일적인 조직제어는 있을 수 없다.

4.2. β 형 합금의 고인성화

그림 9는 β 형 티타늄 합금의 파괴인성은 동일한 강도의 $\alpha+\beta$ 형에 비해 우수하며, 그 이유에 대해서는 아직 명확히 해명되지 못하고 있다. 그리고, $\alpha+\beta$ 형 합금에 있어서 침상조직과 같이 파괴인성을 명확히 개선하는 조직도 아직 출현하지 않고 있다. 따라서 β 형 합금에서는 파괴인성 향상에 관해 결정적으로 얘기하기는 아직 이르다. β 형 합금은 보통 β 변태 직상의 온도에서 용체화처리가 이루어지므로, 조대한 초석 α 상은 나타

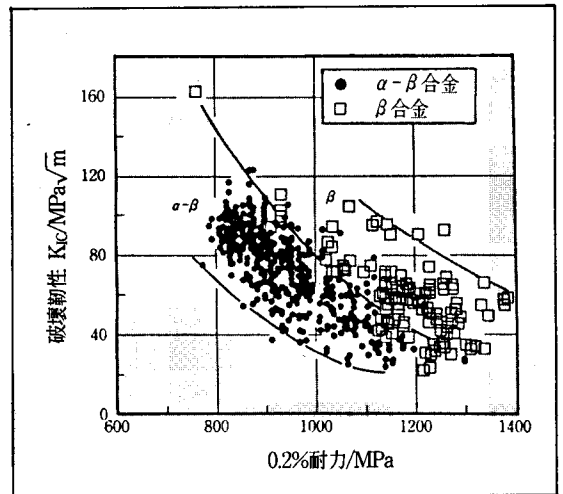


그림 9. β 형 티타늄 합금과 $\alpha+\beta$ 형 합금의 강도와 파괴인성의 관계

나지 않고 시효에 의한 미세한 α 상이 침상으로 석출한 조직이다. 이 초석 α 상을 함유하지 않은 것이 $\alpha+\beta$ 형 합금에 비해 파괴인성이 높은 하나의 이유로 본다.

그림 10은 Ti-10V-2Fe-3Al 합금과 동일한 강도에서 석출 α 상의 영향을 검토한 R 곡선으로, 초석 α 상을 함유하지 않은 것은 미시균열 발생 저항과 더불어 초기 균열전파저항에 큰 차이가 있다. 그러나 이 데이터는 $\Delta\alpha = 0$ 가 K_{IC} 의 위치이므로, β 형 합금의 K_{IC} 가 높은 이유를 설명할 근거로서 불충분하다. 그리고 β 형 합금에서도 $\alpha+\beta$ 형 합금과 마찬가지로 “미시균열에 의한 인성 강화” 기구가 보이고 있음이 제시되고 있으나 명확하지 않다. 특히, 시효 α 상은 미세하게 석출되고 있는 점과 $\alpha+\beta$ 형 합금의 침상조직에 의한 파괴인성의 향상은 연성의 회생에 의해 달성되고 있는 반면, β 형 합금에서는 연성의 저하없이 우수한 파괴인성이 얻어지는 점이다. 따라서 이런 현상이 실증적으로 검토되고, β 형 합금의 파괴인성이 우수한 점을 설명할 수 있는 기구가 해명되기를 기대한다.

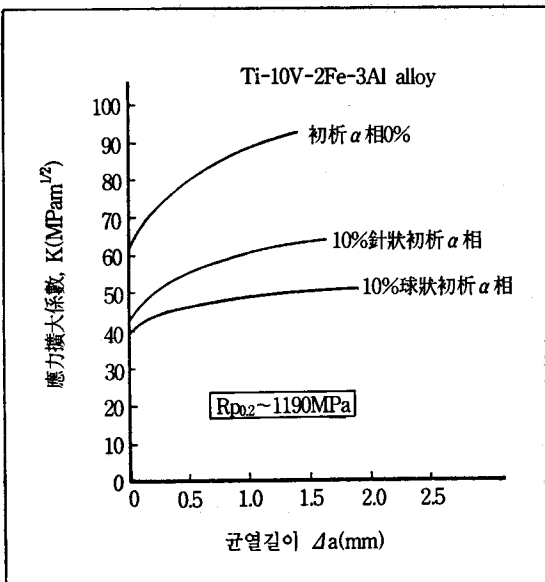


그림 10. Ti-10V-2Fe-3Al 합금의 R 곡선에 미치는 석출 α 상의 영향(0.2% 내력은 1,190 MPa로 일정)

5. 고온강도 향상의 가능성

내열 티타늄 합금의 개발은 주로 영국과 미국에서 추진되어 내용온도도 상당히 상승되어 왔으나, 양국의 합금개발 개념은 다소 달랐다.

영국의 경우는 크립강도를 높이기 위해 α 상의 고용강화가 가장 중요하다는 인식에서 개발한 Ti-5.5Al-4.5Sn-4Zr-0.4Mo-0.8Nb-0.4Si인 IMI 834 합금으로 내용온도는 약 600°C에 달했으며, 미국의 경우는 크립강도만을 중시하지 않고 피로강도를 높이는 필요성을 강조하여 Mo의 함량이 높은 합금조성을 선택했으나 크립강도도 우수한 Ti-6Al-2.7Sn-4Zr-0.4Mo-0.45Si인 Ti-1100 합금을 개발하여 내용온도를 약 600°C에 달하게 했다.

따라서, 현재에는 티타늄 합금의 내용온도가 약 600°C에 이르렀으나 실용화된 것의 상한온도는 약 500°C이다. 이런 정도의 온도는 용융온도가 거의 비슷한 철합금에 비해 낮은 형편으로, 그 이유는 확산, 산화, 상변태거동과 같은 요인들이 지적되고 있으며, 이를 요약하면 아래와 같다.

- 1) 같은 확산계수를 나타내는 온도는 티타늄의 경우가 아주 낮으며, 확산 지배에 의한 강도 저하가 저온측에서 나타난다.
- 2) 고온에서 산화가 격심하며, 산소의 고용한이 매우 크고, 다량 흡수되어 산화가 촉진된다.
- 3) α 상은 β 상 보다도 크립강도가 높으나 고온이 되면 β 상의 비율이 증가한다.

특히, 티타늄의 확산속도에 지배되어, 실용온도를 600°C 이상으로 높이는 매우 어려워 통상의 조성, 조직제어법으로는 650°C가 한계로 지적되고 있다.

이러한 현황에 비추어, 600~1,000°C의 온도에서 사용할 수 있는 경량 고강도재는 극히 드문 실정이며, 현재 이러한 온도역에서 사용할 수 있는 것은 중량재료인 니켈기합금에 불과하다. 현재에는 분산강화형 티타늄 합금, 티타늄기 복합재료, TiAl 금속간화합물과 이를 기지로 한 복합재료가 고온재료로서 연구개발되고 있다.

6. 피로강도 향상의 가능성

티타늄 합금은 철강이나 알루미늄 합금에 비해 비피로강도(피로한/밀도)가 높은 특징이 있어서, 이 합금이 진동부에 사용되는 경우에 다른 재료에 비해 우수한 성능을 갖는다. 그러나 티타늄 합금의 피로강도는 환경과 조직에 의존성이 커서 큰 신뢰도에는 문제가 있다. 이 상한의 피로한도비(피로한/인장강도)는 다른 재료에 비해 높음과 아울러, 고강도 수준까지 유지시킬 수 있는 점이 장점이 되고 있다. 또한, 티타늄 합금은 피로강도를 향상시킬 수 있는 여지가 높은 합금으로 말할 수 있으나, 조직제어 기술은 아직 충분하지 못하며, 앞으로의 과제이다.

그림 11은 Ti-6Al-4V($\alpha+\beta$) 합금의 피로특성에 미치는 조직의 영향으로, 세립의 등축조직은 피로강도가 가장 높고, 세립의 침상조직은 그 다음이며, 조립의 침상조직은 가장 낮게 나타났다.

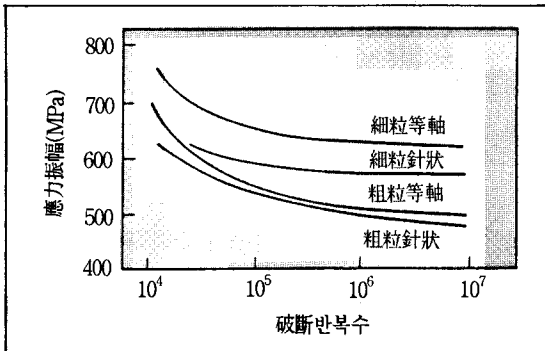


그림 11. Ti-6Al-4V 합금의 피로특성에 미치는 조직의 영향

티타늄 합금 제품은 일반적으로 단조품으로 부터 절삭가공하여 제작되므로, 회수율이 낮고 제조 원가가 높다. 이러한 결점을 개선하기 위해, 최근에는 정밀주조나 분말야금법에 의한 near net shape 기술의 적용이 확대되고 있다. 이러한 공정은 보통, 고온으로부터 서냉되는 열이역을 받으므로 조대한 입자의 침상조직이 형성되어 피로강도가 크게 저하되는 결점이 있다. 그러나 이를 개선하기 위해서 소성가공을 도입할 수 없으므로, 열

처리에 의한 조직제어에 의존하지 않으면 안된다. 그 중에서 분말야금에 의한 특수 열처리와 수소를 일시적으로 이용한 열화학처리는 한 가지 가능성이 있는 방안이다.

분말야금법과 특수 열처리를 적용한 Ti-6Al-4V 합금 등은 피로강도를 크게 개선한 것으로, 합금 중의 염소 함량의 저감은 피로강도 개선에 필수적이거나 저염소화 만으로는 고 싸이클 피로강도가 개선되지 않으므로 거칠은 침상조직의 제거가 요망된다. 따라서, 진공소결 후에 β 단상역에서 소입하여 마르텐사이트 조직으로 하고 HIP 처리를 실시한 조직제어법이 개발된 바 있으며, 그 효과는 그림 12에서와 같다. 이러한 처리는 진공소결 후에 잔류하는 공간을 이용하여 결정립의 조대화를 억제하여 조대한 침상조직을 방지하는 특징이 있다. 이 연구에서는 여러 종류의 조직인자의 영향이 검토되었으며, 고 싸이클 피로강도는 α 상의 크기와 밀접하게 관련된 점이 지적되었다.

열화학처리는 수소의 β 안정화 원소로서의 기능과 수소화물로서 석출하는 거동을 이용하여 기지조직을 제어하고, 그 후 탈수소하는 단계에서 미세한 등축 또는 침상조직으로 제어하는 처리이다. 그리고, 이 방법에 의한 것은 용해법에 의한 합금제의 피로강도 밴드의 상한을 넘는 특성을 얻고 있으므로 보다 실용화가 크게 기대된다.

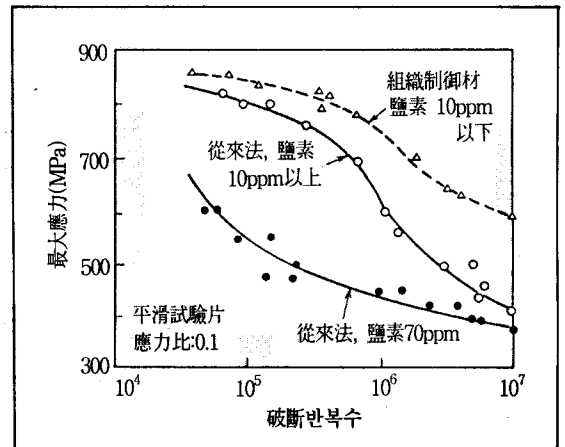


그림 12. 분말법 Ti-6Al-4V 합금의 피로특성에 미치는 염소량과 조직제어의 영향

7. 사례 - 1

β 형 Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 합금의 초 고강도화(일본)

Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 합금은 냉간가공성이 우수한 β 형 합금으로, 최근에는 냉간압연박판으로 사용되고 있는 것으로, 용체화 및 시효처리로 1,300~1,400 MPa 정도의 강도를 얻는다. 또한 냉간압연과 용체화처리를 제어하고 시효처리를 하면 1,900~2,000 MPa 정도의 고강도를 얻을 수 있으며, 이는 티타늄 합금 중에서 가장 높은 수준의 강도이며, 이 새로운 공정의 특징은 고강도화와 더불어 인장연성이 향상하는 점이다.

그림 13은 각 종 티타늄 합금의 항복강도와 인장연신의 관계를 나타내는 것으로, 일반 금속재료와 마찬가지로 고강도화에 따라 연신율은 감소하는 경향이 있으나, Ti-15V-3Cr-3Sn-3Al 합금을 새로운 공정으로 처리하면 강도의 상승과 함께 연신율도 향상되어 2,000 MPa 강도수준에서 10% 전후의 값이 얻어졌다.

여기서 새로운 공정이라 함은 그림 14에서와 같은 가공열처리 공정으로, 각 단계별 공정 중, 1차 압연에서 압하율은 1차 용체화시의 재결정립을 미세화하기 위해 50% 이상이 필요하고, 2차 압연시의 압하율은 그림 15에서와 같이 5~20%로

제어함이 바람직하다. 2차 용체화처리 시에 β 조직은 재결정을 유도할 뿐만 아니라 회복조직도 되고 있다. 그리고 1차와 2차의 용체화시의 가열 조건은 급속가열(5K/s 이상)이 필요하며, 2차 용체화처리 시의 냉각속도는 급냉(5K/s 이상)이 요구된다. 또한 그림 15에서 알 수 있는 바와 같이 강도특성의 판두께 의존성은 주로 용체화시의 가열속도의 차에 따르고 있다.

이 공정에 의한 인장특성의 현저한 향상은 시효 후의 조직변화와 관련이 있으며, 이는 β 기지와 입계에 균일 미세하게 α 상이 석출하기 때문이다. 즉, 일반적인 가공열처리 공정에서 나타날 수 있는 입계와 입내의 불균일 석출에 의한 입계연성파괴는 관찰되지 않았다. 그리고 용체화처리 시 가열 및 냉각속도의 중요성은 그림 16에서 처럼 냉간압연에 의한 높은 전위밀도의 도입은 가열 또는 냉각시에 α 상의 석출을 현저하게 촉진한다. 특히 낮은 압하율 냉연 후의 2차 용체화시는 급속가열, 냉각에 의해 α 상의 석출을 억제하여 sub-structure를 함유한 균일 회복 β 조직을 얻을 수 있다. 이 회복조직은 입내에 α 상의 우선 석출 site가 균일하게 생성되어 있는 경우가 되므로 시효시에 균일 미세한 α 상의 석출이 가능한 요인이 된다고 본다.

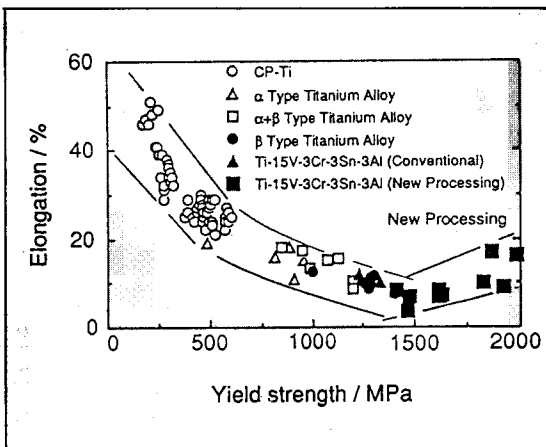


그림 13. 각종 티타늄 합금의 항복강도와 연신율의 관계

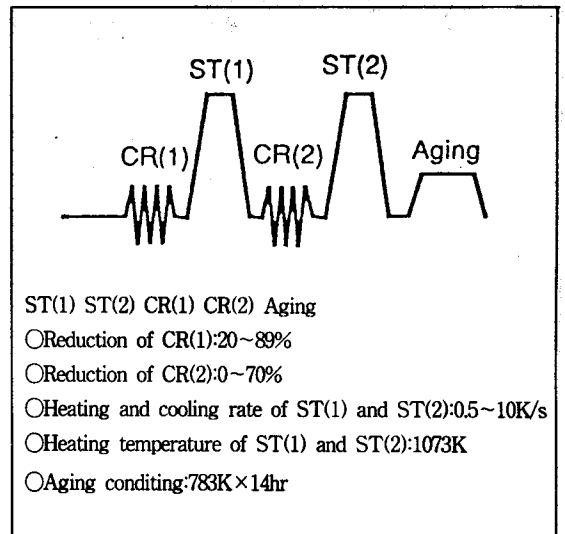


그림 14. 새로운 가공열처리공정의 예

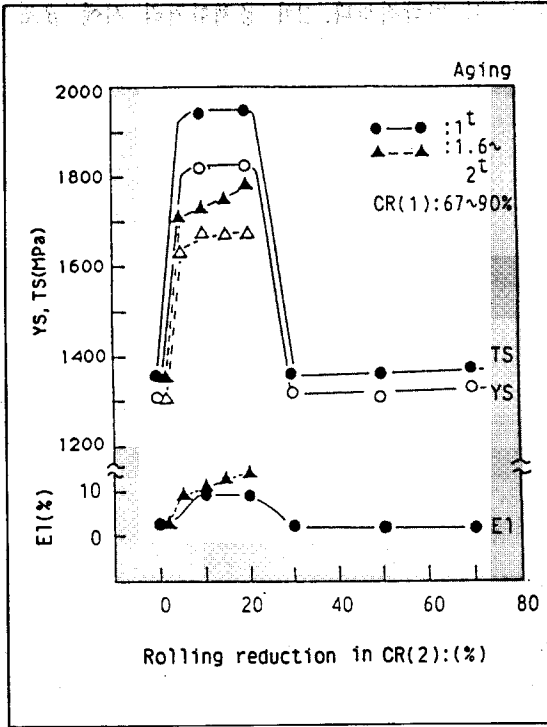


그림 15. 용체화시효 후의 강도와 연신율에 미치는 2차 냉간압연율의 영향

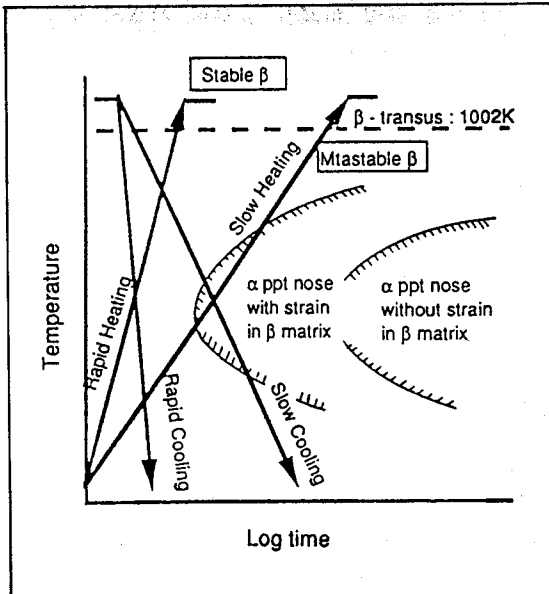


그림 16. α 상 석출의 온도와 시간 의존성

8. 사례 - 2

심해조사선 “SHINAI 6500”에 사용한 티타늄재료의 가공열처리 사례(일본)

해저자원 조사나 채취를 위한 심해조사선의 개발은 우주선 이상의 어려움이 있다고 하며, 전세계 해역의 95%에 해당하는 지역의 수심이 6,000 m 이내이나, 특정한 해역의 경우는 10,000 m를 넘는 곳도 있다. 그리고 해저 자원인 망간단괴 등이 발견되는 곳의 수심은 보통 4,000~6,000 m 정도로 알려져 있다. 이에 대응하여 미국, 프랑스 및 소련(러시아)의 경우는 각각 1983년, 1985년 및 1988년에 6,000 m 급을, 일본의 경우는 1989년에 6,500m 급을 진수시킨 바 있어, 잠수해역을 2~3% 확대시킨 결과가 되었다.

이상에서와 같이 심해용 조사선은 고압과 부식에 대한 설계가 요구되며, 이러한 극한 조건에서 견조를 가능하게 한 재료가 티타늄 재료이었다.

티타늄 재료는 현재 공업적으로 사용되는 금속 재료 가운데 내식성이 가장 우수한 것 중의 하나이며, 순 티타늄, 내식 티타늄 합금, 내열 티타늄 합금 및 고강도 티타늄 합금 등으로 그 종류도 다양하다. 그러나 심해 탐사선용으로는 각국에서 사용 실적이 많고, 내해수 데이터가 풍부한 Ti-6Al-4V 합금으로서, ELI(Extra Low Interstitial) 급인 선정되었다. 이것은 불순물이 극히 적고, 인장강도 88 Kgf/mm² 이상, 항복강도 81 Kgf/mm² 이상, 연신율 10% 이상, 단면수축율 25% 이상인 AMS 4930 이다.

열처리로서 용체화처리는 β 변태점 이하인 930~950°C에서 행하였으며, 용체화 후 냉각속도를 조절하여 β 상에서 α 상으로 변태하는 침상 α 상의 형태를 조절하였다. 침상 α 상의 형태는 파괴인성(K_{IC}), 응력부식균열성(K_{ISCC}) 및 피로균열 전파특성(d_a/dN-ΔK) 등의 특성을 결정하는 중요한 조직인자이다. 따라서 α 상의 형태를 미세 침상의 모양보다 폭이 다소 넓은 모양으로 제어하여 2차 기계적 성질을 개선하였다. 이를 위해서

용체화 후의 냉각속도를 강제공냉 등에 의하고, 시효온도도 통상의 450°C보다 높은 과시효온도인 700°C에서 행하였다.

이상의 열처리 결과, 파괴인성 K_{Ic} 는 220 $\text{Kgf/mm}^{3/2}$ 으로 -150°C의 저온에서도 이 값은 저하하지 않았다. 이런 정도의 수준은 심해 뿐만 아니라 북극이나 남극의 극한지가 -60°C 정도임을 볼 때 아무 문제가 없다. 그리고 해면과 심해를 왕복하는 심해조사선은 과대한 수압을 반복적으로 받으므로 피로특성도 중요하다. 그림 17과 그림 18은 각각 대기 및 인공해수 중에서 저 사이

클과 고 사이클 피로특성으로, 모두 환경적 영향에는 거의 무관함을 볼 수 있다. 그리고 그림 19는 피로균열 전파특성을 나타내는 것으로, $\Delta K = 60 \sim 150 \text{ Kgf/mm}^{3/2}$ 의 범위로 해수 중에서의 균열 전파 속도가 대기 중에 비하여 약간 크나 실용상으로는 비슷한 수준이다. 한편, 응력부식균열특성인 K_{ISCC} 는 160 $\text{Kgf/mm}^{3/2}$ 정도로 측정되었다.

“SHINKAI 6500” 심해조사선의 구조는 선체의외각, 승무원(3명)용 내압각, 전원관계 내압각, 추진 프로펠라 및 수 많은 탐사용 기기 등으로 되어 있으며, 이 중에서 티타늄 재료는 선체의외각 및 승무원용 내압각 등 중요한 구조재로 사용되었다.

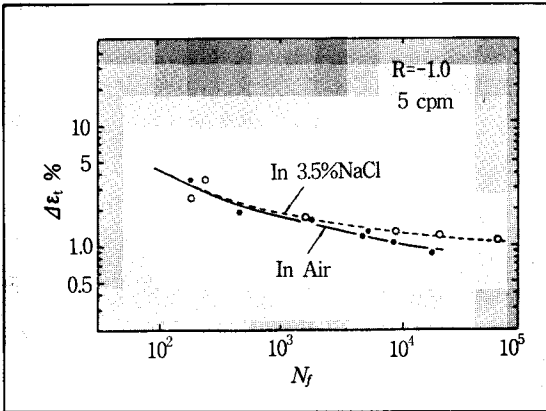


그림 17. 대기와 3.5% 염수 중에서 Ti-6Al-4V ELI 냉연판재의 저 사이클 피로특성

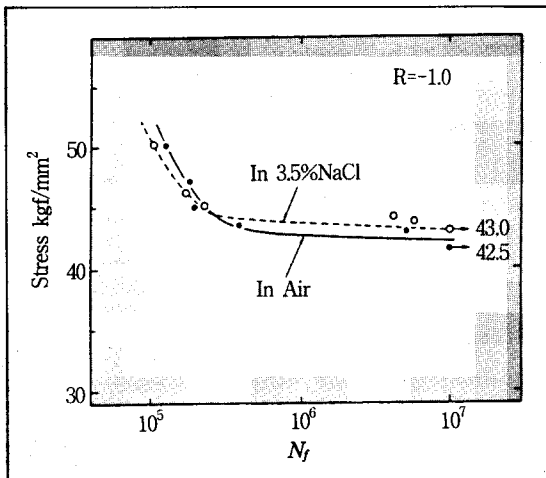


그림 18. 대기와 3.5% 염수 중에서 Ti-6Al-4V ELI 냉연판재의 고 사이클 피로특성

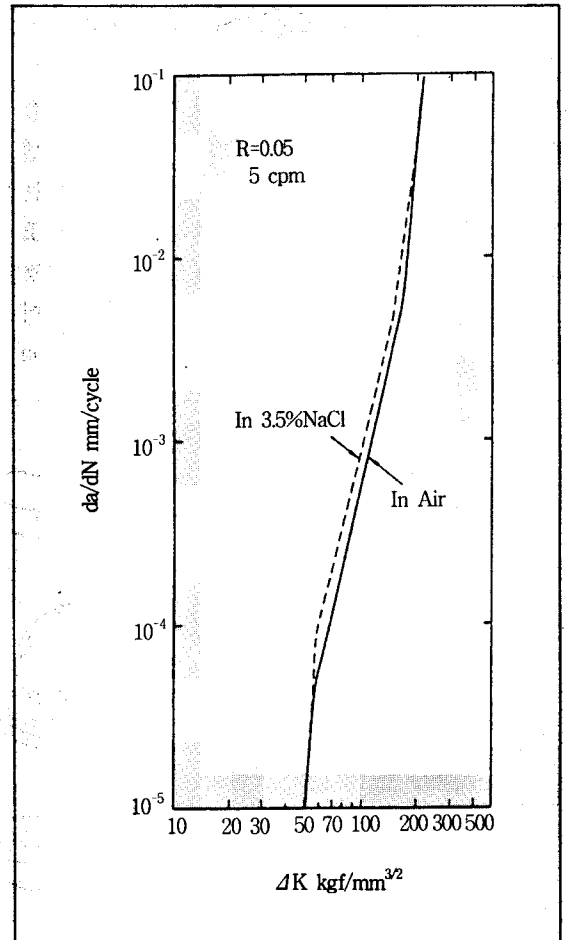


그림 19. 대기와 3.5% 염수 중에서 Ti-6Al-4V ELI 냉연판재의 피로균열 전파특성

선체의각은 선체의 외형을 형성함과 아울러 내압각 등을 보호하므로 내압특성이 매우 중요하게 요구되므로, 고강도 순 티타늄 및 티타늄 합금판재 및 압출재가 사용되었다. 특히 승무원용 내압각과 인버터 내압각재는 Ti-6Al-4V ELI 합금이 사용되었으며, 이는 수심 6,500 m 정도에서 1 cm² 당 650 Kgf의 큰 하중이 걸리는 것과 같은 수준에서 설계된 것이다.

내압각 재료로 고강도강(10Ni-8Co강)을 사용할 경우에 비하여, Ti-6Al-4V ELI 합금을 사용할 경우는 승무원용 내압각 중량에서 1,160 Kg이 경감하고, 선체 전체중량에서는 2,790 Kg이 경감되었다.

승무원용 내압각은 직경이 약 2 m, 두께가 약 75 mm인 대형 구의 모양으로 전체적으로 균일한 두께와 높은 진구도를 요한다. 여기서 대형 구를 제작하기에 앞서, 그림 20에서의 같이 실제 모델을 제작하였다. 그리고 실제 제작에 있어서는 Ti-6Al-4V ELI 합금의 9 ton 짜리 주괴를 단조와 압연하여 두께 115 mm의 판재를 만들고, 이것으로 직경 3.1 m의 blank로 절단하였다. 다시 이 blank를 가공열처리의 개념을 도입하여, 8,000 ton

프레스로 직경 2 m의 반구로 성형 후, 미세조직 제어 및 변형을 주기 위해 β변태점 이하에서 용체화 및 과시효처리를 행하였다. 열간 성형된 반구의 구조물에 같은 재료로 제작한 각 종의 부품들을 전자빔 용접하여 완성하였다. 전자빔용접 후에는 Ar 분위기에서 650℃로 용접후열처리를 실시하여 용접시의 잔류응력을 99% 제거하였다.

참 고 문 헌

1. 河部義邦 ; 열처리, 제32권, 제5호(1992) 249-255
2. 河部義邦 ; 日本で“チタンの研究開発はと”こまて“進んで”いるか, 일본철강협회 기초연구회, 내열강인 티타늄 연구부회 (1993) 145-150
3. 河部義邦 ; 금속, 1990년 7월호 (1990) 21-27
4. 大内千秋 ; 日本で“チタンの研究開発はと”こまて“進んで”いるか, 일본철강협회 기초연구회, 내열강인 티타늄 연구부회 (1993) 155-157
5. 伊藤喜昌 ; 日本で“チタンの研究開発はと”こまて“進んで”いるか, 일본철강협회 기초연구회

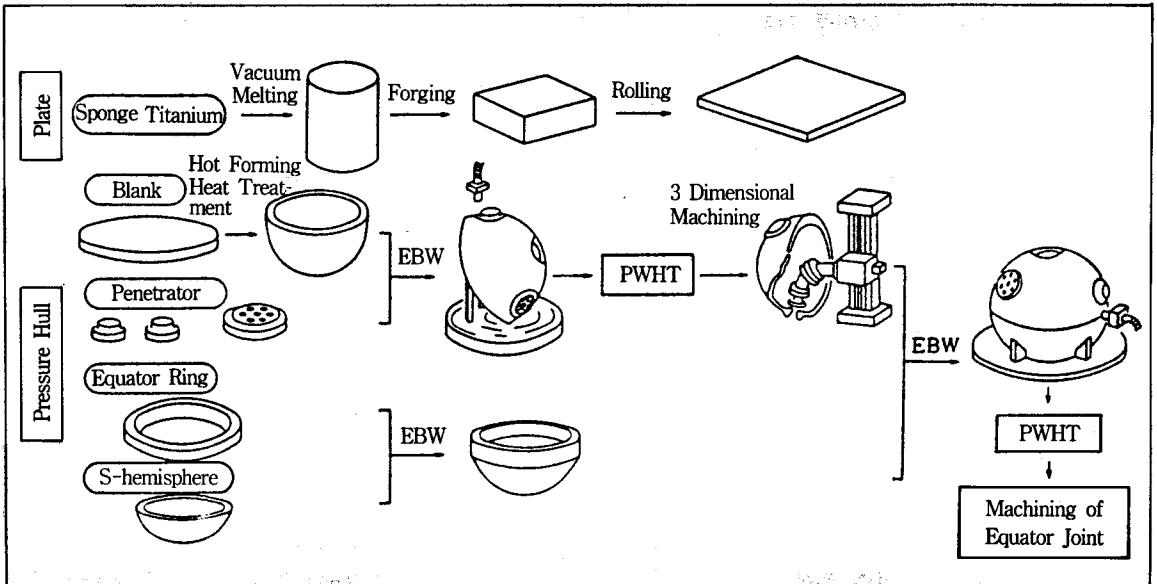


그림 20. 실제 규모의 모델 제작도

- 회, 내열강인 티타늄 연구부회 (1993) 210-214
6. Y. Kawabe and S. Muneki ; Beta titanium alloys in the 1990's, Edited by D. Eylon. R. R. Boyer and D. A. Koss, The minerals, metals & materials society(1993) 187-197
7. 吉村博文, 木村欽一, 林正之, 石井滿男, 高村仁
— ; 日本金屬學會誌, 제55권, 제12호(1991) 1375-1381
8. L. Wagner and J. K. Gregory. 1991. Heat Treatment and Mechanical Behavior in Beta-C. The VII Inter. Meeting on Ti, Nov. 15 in Torino, Italy