

## Ti-6Al-4V 합금의 열처리가 내식성에 미치는 영향

백 신 영<sup>†</sup> · 나 은 영<sup>\*</sup>

(원고접수일 : 2003년 3월 25일, 심사완료일 : 2003년 5월 22일)

### The Effect of Heat Treatment on the Corrosion-Resistance for Ti-6Al-4V Alloy

Baik-Shin Young<sup>†</sup> · Na-Eun Young<sup>\*</sup>

**Key words** : Electro-chemical corrosion(전기화학적 부식), Aging heat treatment(시효열처리), Grain boundary(결정립계), Corrosion-Resistance(내식성)

#### Abstract

In this study, the effect of heat treatment to the electrochemical polarization resistance for the Ti-6Al-4V alloy was measured. The solution heat treatments were carried out at 1066°C, 966°C, followed by aging heat treated 550°C, 600°C, and 650°C. The electrochemical polarization resistance behavior was measured by potentio-dynamic polarization in the 1N HNO<sub>3</sub>+15ppm HF solution.

The obtained results were as follows.

1. As solution heat temperature increased, the corrosion potential was increased, whereas passive current density and critical current density were decreased.
2. As aging heat temperature increased, the corrosion potential was almost constant, but passive current density was decreased.
3. The results of composition test measured by EDS at grain boundary and near  $\gamma'$  precipitates indicated that S, Cl, and Si which originated from base metal were segregated at the grain boundaries. Al and Ti which were the main alloying element in  $\gamma'$  were depleted at the  $\gamma'$  precipitated. The depletion of Al and Ti in  $\gamma'$  was caused to early breakdown of passive film.

<sup>†</sup> 책임저자(목포해양대학교 기관시스템공학부), E-mail : baiksy@mmu.ac.kr, T : 061) 240-7097

<sup>\*</sup> 한국해양대학교 대학원 기관공학과(naey1004@hanmail.net)

## 1. 서 론

티타늄(Ti)은 200여년 전에 원소로서 알려졌으나 그 중요성이 인식되어 개발되기 시작한지는 50여년 정도밖에 되지 않는 비교적 짧은 역사를 가지고 있다. 그동안 티타늄 관련재료가 개발되어 사용량이 점점 증가되어서 현재는 미국내에서 티타늄과 이들의 합금 사용량이 매년 2만 5천톤에 이르고 있다. 한편 이러한 티타늄은 스펀지 형태로 강도가 낮고 수소취성이 크며 특히 고온에서 염분에 의한 응력부식에 민감하다는 단점이 있다. 이러한 단점을 개선하기 위하여 알루미늄과 바나듐 합금을 연구한 결과 Ti-6Al-4V합금이 개발되었다. 본 연구에 사용된 Ti-6Al-4V 합금( $\alpha + \beta$ 상)은 현재까지 개발되어 실용화된 Ti합금중 가장 많이 사용되는 재료로서 내식성과 내열성이 우수하고 다른 금속보다 비강도가 높은 특징을 갖고 있으나 제조가격이 높기 때문에 지금까지는 주로 항공우주분야에 있어서의 구조재료로 사용 되고 있다. 최근에는 선체, 해양개발기기, 밸브하우징, 저장용기, 열교환기의 튜브, 기타 산업분야 등 높은 내식성이 요구되는 분야로 사용영역이 확대되고 있는 추세이다. 또한 이 합금은 화학제품생산 공정, 자동차부품, 의료용 생체재료 등으로도 활용도가 높아져 이용분야가 더욱 확대되고 있다.<sup>1)</sup>

순수한 티타늄은 882°C 이하에서 조밀육방(hcp) 구조인  $\alpha$ 상이며 여기에 다른 금속원소를 합금하여 강도와 내식성을 향상시키고 있다. 이렇게 개발된 합금의 조직은  $\alpha$  합금,  $\alpha + \beta$  합금(bcc)의  $\beta$  합금,  $\beta$  합금으로 구분된다.  $\alpha$  상 안정원소로서는 질소, 산소, 알루미늄 등이 있고,  $\beta$  상 안정화 원소로서는 몰리브덴, 바나듐, 크롬 등이 있다.

Ti-6Al-4V는 상온에서  $\alpha + \beta$  구조를 갖는다. 이  $\alpha + \beta$  재료는 풀림 열처리된 상태로 많이 사용되지만 용체화 및 시효 열처리로 강도를 증가시킨다. 용체화와 시효열처리를 실시하면 강도는 약

80%까지 증가하며  $\alpha + \beta$  형태의 합금에서  $\beta$  안정화원소가 많을수록 경화성능이 증가한다.<sup>2)3)</sup>

본 실험에 사용되는 재료의 미세조직과 결정립의 크기는  $\beta$  변태 온도 이상에서의 열처리가 크게 영향을 주게된다. 열처리 온도와 열처리전의 가공이 재결정 이후의 결정립크기에 영향을 미친다. 결정립의 성장은  $D^{1/n} - D_0^{1/n} = At$ 의 식에 따른다. 여기서 D는 시간 t 후의 결정립 크기이고,  $D_0$ 는 시간 t=0일 때의 결정립크기, n 과 A는 정수이다.

지금까지 Ti-6Al-4V에 대한 연구는 주로 기계적인 특성에 관심을 두었다. 반면, 용체화와 시효 열처리가 내식성에 미치는 영향에 대한 연구는 Baik<sup>4)</sup> 등의 연구보고가 있었던것 이외에는 아직 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 열처리에 따른 미세조직의 변화 및 동전위에 의한 전기화학적 분극저항을 측정하여 내식성을 비교 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 열처리 시험편의 제작

본 실험에 사용한 Ti-6Al-4V합금의 화학적 조성은 Table 1과 같이 Ti에 약 6%의 알루미늄과 4% 정도의 바나듐을 주 합금 원소로 하고 있다. 또한 이 재료의 기계적 성질은 Table 2에서 보는 바와 같이 높은 인장 강도와 항복 강도를 나타낸다.

시험편은 직경 15mm×길이 2,000mm 환봉제를 직경 15mm×높이 10mm 원통형으로 cutting machine을 사용하여 제작하였다. 시험편의 노출표면을 No 220, 400, 600, 800, 1200, 1500 사포지로 연마후 조직을 살펴기 위해 최종 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 분말로 경면 연마하였다. 열처리조건은 Fig. 1과 같이 전기로에서  $\beta \leftrightarrow \alpha + \beta$  변태온도 ( $\beta$  천이온도 : 1016°C)  $\pm 50^\circ\text{C}$ 인 966°C와 1066°C에서 5시간 동안 용체화열처리를 실시한 후 수

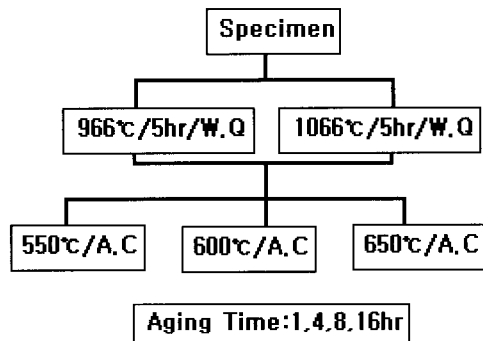
Table 1 Chemical Compositions of Ti-6Al-4V Alloy (wt%).

Compositions	C	Al	V	Fe	Cu	Mn	Ti
Weight percent(%)	0.005	6.34	3.90	0.19	0.02	0.01	Bal

**Table 2 Mechanical Properties of Ti-6Al-4V Alloy.**

Specimen	Density (g/cm <sup>3</sup> )	Tensile Strength (MPa)	0.2% Yield Strength (MPa)	Elongation (%)	Reduction in Area (%)
Ti-6Al-4V	4.54	990	930	16	45

냉 담금질을 행하였고 시편을 550℃, 600℃, 650℃ 온도에서 각각 1시간, 4시간, 8시간, 16시간동안 시효열처리하고 공냉하였다.

**Fig. 1 Heat Treatment Procedure of Ti-6Al-4V Alloys.**

### 2.2 전기화학적 분극 측정

용체화 열처리 후와 시효 열처리된 시편을 ASTM G5-87<sup>5)</sup> 시험규격에 따라 전기화학적 분극을 측정하였다. 각 시편의 전위는 -500mV에서 +1500mV까지 정전위로 인가하며, 0.17mV/sec의 주사속도(Scan Rate)로 양극분극을 측정하였다. 이때 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE)을, 대극은 고밀도 흑연봉을 사용하였다. 또한 양극분극 측정전에는 용존산소의 탈기를 위해 아르곤 가스로 시험전 30분 이상 Purge시켰다. 부식용액으로는 부동태를 형성하기위한 1N HNO<sub>3</sub>와 형성된

부동태 피막을 파괴하는 15ppm HF를 사용하였으며 용액의 온도는 25±1℃로 조절하였다. 분극 시험후 각 시편을 전자현미경 (SEM, Hitachi S-2150)과 금속현미경 (Meiji MLT형)을 사용하여 표면을 분석하였다.

### 2.3 분극 후 시험편표면의 성분분석

전기화학적 분극 후 부식발생표면을 결정립내, 결정립계에 대하여 Sigma EDS(Energy Dispersive Spectrometer)로 가속전압 20keV를 인가하여 각각의 성분을 정성, 정량 분석하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

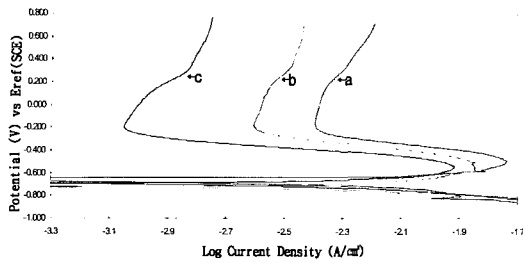
### 3.1 전기화학적 분극측정

모재를 966℃과 1066℃에서 용체화 열처리를 시행한 후 용체화열처리 온도와 시간에 따른 전기화학적 분극 시험 결과는 Fig. 2와 같으며 부식전위 ( $E_{cor}$ ), 부동태 전류밀도 ( $i_p$ ), 임계전류밀도 ( $i_{crit}$ )를 조사하면 Table 3과 같다.

966℃와 1066℃에서 용체화 열처리 후  $E_{cor}$ 은 모재가 가장 낮았으나 용체화 처리재와 크게 차이는 없었으며,  $i_p$  값은 모재 3.98mA/cm<sup>2</sup>, 966℃ 열처리재 2.45mA/cm<sup>2</sup> 및 1066℃ 열처리재 0.87mA/cm<sup>2</sup>로 나타났다.  $i_{crit}$  값은 모재가 18.19mA/cm<sup>2</sup>, 966℃의 경우 14.12mA/cm<sup>2</sup>

**Table 3 The Results of Polarization with Different Solution Heat Temperature.**

Heating Temp. (°C)	Corrosion Potential (mV/SCE)	Passivation Current density (mA/cm <sup>2</sup> )	Critical Current Density (mA/cm <sup>2</sup> )
As received	-696	3.98	18.19
966℃	-728	2.45	14.12
1066℃	-718	0.87	11.74



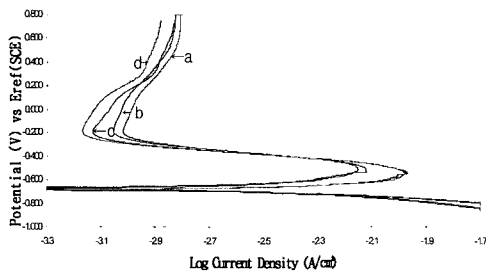
**Fig. 2 Potentio-dynamic Polarization Curves of Solution Heat Treated for 5hours.**  
a) As received b) 966 °C c) 1066 °C

및 1066°C에서 11.74mA/cm<sup>2</sup>로 나타났다. 따라서 용체화 열처리한 경우 모재에 비하여 내식성이 좋아졌으며, 높은 온도에서 용체화 열처리하는 편이 내식성이 높아졌다. 용체화 후 시효열처리온도에 따른 분극결과를 살펴보기 위하여 600°C에서 1, 4, 8 및 16시간에 따른 분극결과를 Fig. 3에

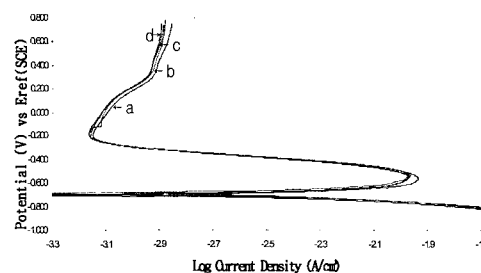
나타내었으며 Fig. 4는 각 용체화처리 후 550, 600 및 650°C에서 8시간 시효열처리한 시편의 분극곡선이다. Fig. 3과 Fig.4에서  $i_p$ 를 조사하면 Table 4와 같다.

**Table 4 Passivation Current Density ( $i_p$ : mA/cm<sup>2</sup>) of Solution and Aging Heat Treated Specimens.**

Solution Temp.(°C)	Aging Temp.(°C)	Aging Heat Treatment Time (hr:hour)			
		1hr	4hr	8hr	16hr
966	550	2.63	2.13	2.04	1.86
	600	0.95	0.87	0.74	0.66
	650	0.70	0.68	0.69	0.69
1066	550	0.89	0.93	0.85	0.87
	600	0.70	0.64	0.67	0.66
	650	0.67	0.69	0.66	0.64

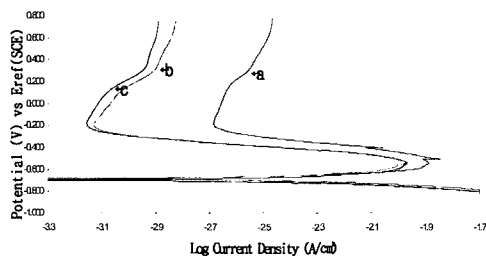


(i) Solution 966°C and Aging 600°C

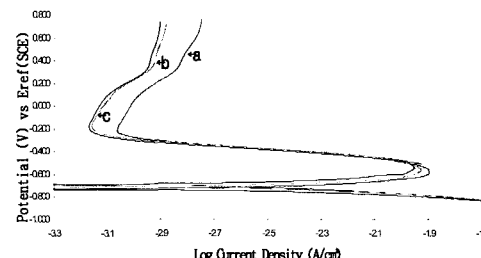


(ii) Solution 1066°C and Aging 600°C

**Fig. 3 Potentio-dynamic Polarization Curves of Ti-6Al-4V Alloy, Solution Heat Treated for 5hrs at i)966°C ii)1066°C, followed by Age Heat Treatment at 600°C a) 1hr b) 4hr c) 8hr and d) 16hr.**



(i) Solution at 966°C



(ii) Solution at 1066°C

**Fig. 4 Potentio-dynamic Polarization Curves for Solution Heat Treated 5hrs at i) 966°C, ii) 1066°C followed by Age Heat Treated for 8hrs at a) 550°C b) 600°C c) 650°C.**

전기화학적 분극실험결과에서 부식전위( $E_{cor}$ )과 입계전류밀도( $i_{crit}$ ), 부동태전류밀도( $i_p$ ) 및 파괴전위( $E_b$ ) 등으로 내식성을 비교·판별 할 수 있으며  $E_{cor}$ 이 낮거나  $i_p$ 와  $i_{crit}$ 가 커질수록 부식이 심하다. 본 실험에서는  $E_{cor}$ 은 거의 비슷하므로 Table 3의  $i_{crit}$ 와 Table 4의  $i_p$ 로 내식성을 비교하였다. 시료를 구입한 상태인 모재의  $i_{crit}$ 이  $18.19\text{mA/cm}^2$ ,  $E_{cor}$ 은  $-696\text{mV/SCE}$ 이다. 또한  $966^\circ\text{C}$ 에서 용체화열처리한 것은  $i_{crit}$ 가  $14.12\text{mA/cm}^2$ 이고,  $E_{cor}$ 은  $-728\text{mV/SCE}$ 이다. 그리고  $1066^\circ\text{C}$ 에서 용체화열처리를 하면  $i_{crit}$ 가  $11.74\text{mA/cm}^2$ 이고,  $E_{cor}$ 은  $-718\text{mV/SCE}$ 이다. 즉, 고온에서 용체화열처리를 실시하면 내식성이 증가되는 것을 알 수 있다. Table 4에서 나타낸 바와 같이  $966^\circ\text{C}$ 와  $1066^\circ\text{C}$ 에서 용체화열처리 후  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  및  $650^\circ\text{C}$ 에서 각각 8시간동안 시효 열처리한 시험편에 대하여 분극측정을 하여 부동태 전류밀도( $i_p$ )를 구하면 다음과 같다.  $966^\circ\text{C}$  용체화열처리 후  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  및  $650^\circ\text{C}$ 에서 시효열처리 한 것의 부동태 전류밀도는 각각  $2.04\text{mA/cm}^2$ ,  $0.74\text{mA/cm}^2$  및  $0.69\text{mA/cm}^2$ 이고,  $1066^\circ\text{C}$ 의 용체화열처리 후  $550^\circ\text{C}$ ,  $600^\circ\text{C}$  및  $650^\circ\text{C}$ 에서 시효열처리 한 것에 대한 부동태 전류밀도는 각각  $0.85\text{mA/cm}^2$ ,  $0.67\text{mA/cm}^2$  및  $0.66\text{mA/cm}^2$ 로 나타났다.

즉, 시효열처리 온도가 높아지고 시효열처리시간이 증가할수록  $i_p$ 값은 감소하는 경향을 나타냈다. 이 이유로서는 열처리를 행하여 결정립의 크기가 변화하기 때문에 오히려 국부 부식에 민감한

지역인 불균일성 지역, 결정 입계, 편석 그리고 석출물 등이 소멸 또는 감소되기 때문으로 생각된다. 따라서 고온에서 열처리를 시행하면 결정립 크기가 성장하여 결정 입계의 면적이 감소하게 된다. 이런 이유로 양극 분극에서 분극 저항성을 증가시키게 된다고 Tomashov<sup>6)</sup>와 Smialowska<sup>7)</sup>등이 보고하고 있다.

일반적으로 시효 석출강화 효과를 갖는 합금을 용해온도 이상의 고온에서 용체화처리 후 급냉 담금질시켜 과포화 조직으로 만들고, 다시 온도를 상승시켜 시효에 의해 석출시키면 강도와 내열성이 증가된다.<sup>8,9)</sup> 용체화조직을 시효열처리하면  $\gamma'$  석출물이 Rick<sup>10)</sup>등이 보고한 바와 같이 시간이 길어질수록 결정립의 성장 또는 전위의 재배열 등의 작용이 일어나 결정립 크기가 증가하면서 입계면적이 줄어들어 내입계 부식성이 좋아지게 된다. 하지만 시효열처리온도가 낮거나 시간이 짧으면 활성화 에너지가 적어 결정립의 크기가 작고 초기 예민화단계가 유지되어 부식량을 증가시키게 된다. 이러한 결정립 성장에 대하여 Lifitz-Wagner<sup>11)</sup>등  $\gamma'$ 의 평균입자의 직경은 시효온도와 열처리시간의  $1/3$ 승에 비례함을 밝힌 바가 있다.

### 3.2 분극후 표면 성분 분석

전기화학적 분극 실험에 의한 시험편 모재,  $966^\circ\text{C}$  용체화열처리 시험편 및  $966^\circ\text{C}$  용체화열처리 후  $650^\circ\text{C}$ 에서 4시간 시효열처리한 시험편 표면은

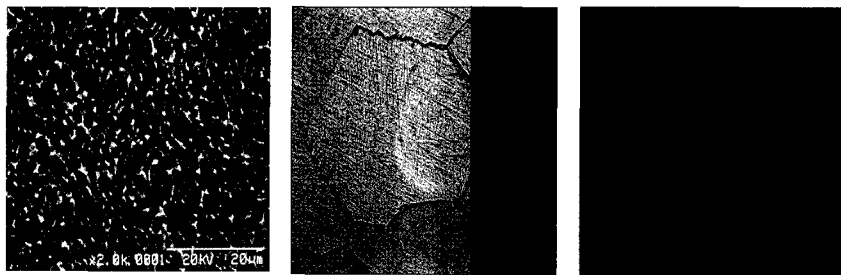
a)  $\times 2,000$ b)  $\times 200$ c)  $\times 200$ 

Photo 1. Micrograph of the Polarized Surface in 1N HNO<sub>3</sub>+15ppm HF.  
a) as received b) Solution Treated at 966°C for 5hrs  
c) Solution Treated 966°C for 5hrs and Age Heat Treated at 650°C for 4hrs

Photo 1과 같다.

Photo.1에서 a)의 모재는 결정립이 아주 미세하며, b)의 966°C 용체화 조직에서는 결정립이 a)보다 성장하였고, c)의 650°C에서 4시간 시효열처리한 조직은 b)보다 약간 더 성장하였다. Fig. 5는 966°C 용체화열처리 후 650°C에서 4시간 시효열처리한 시험편에 대하여 분극실험을 한 후 조직을 600배로 확대한 사진으로서 결정립계가 심하게 부식된 것을 관찰할 수 있었다. 부식이 발생한 부분의 성분을 EDS로 조사한 결과는 Table 5와 같고, Mapping과 Line Profile로 주성분인 Ti, Al, V를 분석결과는 Fig. 5와 같다.

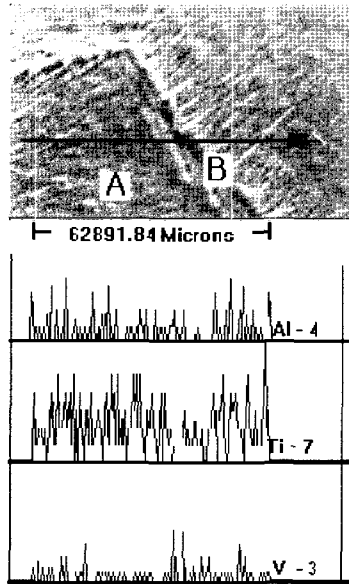


Fig. 5 EDS Line Profile for Al, Ti and V, (A: Grain B: Grain boundary).

Fig. 5의 사진과 Table 5에서 보는 바와 같이 결정립계는 주로 S, Cl, Si가 많은 한편 Al과 Ti 및 V함량이 적다. 따라서 결정립계는 Cl 등이 집

적되어 피막이 약하고 불안정하므로 Photo. 1의 c)에서 보는 바와 같이 결정립계 부분에서 부식이 많이 발생하였다. 이 이유는 Kopecky<sup>12)</sup>등이 보고한 바와 같이 Pitting 발생부는 주로 성분적으로 불균질한 결정립계나  $\gamma'$ 석출부가 되며, 이러한 부분에서는 성분편석이나 상경계부에서의 불안정한 피막 또는 쌍정경계부에서 석출물이 미세하게 편석되기 때문이라고 설명하고 있다. 저온열처리에서는 결정립계, 석출물, 결정립내 모두가 비슷하게 부식이 발생한다. 반면, 고온에서 열처리를 하면 결정립이 크게 성장하면서 결정내와 결정경계부에서 성분편석이 감소한다. 따라서 부식은 결정립계나 쌍정등의 경계부에서 부식이 발생하나 그 부식양은 저온 열처리보다는 감소한다.

#### 4. 결 론

Ti-6Al-4V 합금을 조밀육방의  $\alpha$ 와 체심구조의  $\beta$  변태 온도인  $1016^\circ\text{C} \pm 50^\circ\text{C}$ 인  $966^\circ\text{C}$ 와  $1066^\circ\text{C}$ 에서 용체화 열처리하고 이 시험편을 550, 600 및  $650^\circ\text{C}$ 에서 1, 4, 8 및 16시간 시효 열처리에 따른 전기화학적 분극 측정에 의한 내식성을 실험한 결과는 다음과 같다.

1. 1N  $\text{HNO}_3$ +15ppm HF 용액에서 용체화열처리 온도에 따른 전기화학적 분극 실험에서 모재,  $966^\circ\text{C}$  및  $1066^\circ\text{C}$ 에서 부식전위는 각각  $-696$ ,  $-728\text{m}$  및  $-718\text{mV/SCE}$ 로 나타났으며, 부동태 전류 밀도는 각각 3.98, 2.45,  $0.87\text{mA/cm}^2$ 이고, 임계 전류밀도는 각각 18.19, 14.12,  $11.74\text{mA/cm}^2$ 로 나타났다. 즉, 용체화 열처리 온도가 높아지면 부동태전류밀도 및 임계전류 밀도 값이 낮아졌다.
2. 시효열처리에 따른 전기화학적 분극실험에서

Table 5 Chemical Compositions of the Grain and Grain Boundary (wt%).

Element \ Position	Al	Si	S	Cl	Ti	V	Fe
Grain	6.12	0.03	0.02	0.05	87.84	5.21	1.09
Grain Boundary	5.18	0.08	0.12	0.14	86.42	4.02	1.68

열처리시간이 같으면 온도가 상승할수록, 같은 온도이면 시효열처리 시간이 길어질수록 부동태 전류밀도는 낮아졌다.

3. 전기화학적 분극 실험결과 결정립계에서 주로 부식이 발생하며 SEM과 EDS 분석결과 결정립계가 결정립내에 비하여 Al과 Ti, V 성분이 적고 S와 Cl이 많았다.

- [9] D.A. Grose and G.S. Ansell, Metallurgical Transaction A, 12A, 9 (1981) pp 1631-1645.  
 [10] R.A. Ricks et. al, Acta Metall, 31, 2 (1983) pp 43-53.  
 [11] I.M. Lifitz and Wagner, Jr. Phyc. Chem. Solid 19, 35 (1961) pp.35.  
 [12] C.H.V. Ko Pezky et. al, Acta Metall, 33, 5 (1985) pp 873-879.

### 참고문헌

- [1] 草道英式(1983) 金屬チタンヒその應用, 日刊工業新聞社, 日本 東京  
 [2] L.C. Covington, Metal Progress, (1977) Vol. 110, pp 38.  
 [3] J.R. Myers, M.B. Bomberger and F.H. Freos, J. Metals, (1984) Vol, 36 pp 55.  
 [4] S.Y. Baik, 韓國船用機關學會 Journal, 24, 6 (2000) pp742-749  
 [5] ASTM G5-87, Annual Book of ASTM Standard, Vol. 03, 02 (1993)  
 [6] N.D. Tomashov and G.P. Tchernova, Corrosion, 20, (1964) pp 166.  
 [7] Z. Szklarska-Smialowska, Corrosion Science, 7, (1970) pp 65.  
 [8] R. Thanburaj et. al, Internation Metals Reviews, 28, 1(1983) pp 1-22.

### 저 자 소 개



#### 백신영 (白新榮)

1951년 4월생, 1975년 한국해양대학교 기관학과 졸업, 1982년 연세대학교 대학원 금속공학(석사), 1991년 전남대학교 대학원 금속공학졸업(박사), 1985년 -현재 목포해양대학교 교수



#### 나은영 (羅恩英)

1975년 7월생, 1997년 목포해양대학교 기관공학부 졸업, 1999년 목포해양대학교 대학원 기관공학(석사), 현재 한국해양대학교 대학원생 기관공학(박사과정)