[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 14, No. 1 (2004)

Ti-15V-3Al합금의 시효거동과 열처리에 따른 고온 기계적 특성

이재원 · 이백희 · 이규환* · 김영도†
한양대학교 공과대학 재료공학부
*한국과학기술원 미래기술연구부

Aging Behavior and Effect of Heat Treatment on High Temperature Mechanical Properties in Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn

Jae Won Lee, Back-Hee Lee, Kyu Hwan Lee* and Young Do Kim†
Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea
Future Technology Research Division, Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-191, Korea

(2003년 10월 13일 받음, 2003년 11월 26일 최종수정본 받음)

Abstract Titanium alloys are the one of promising candidate materials for medium high temperature parts in the aircraft, automobile, petrochemistry and electrochemistry because of their high strength with low density in medium high temperature. In this study, the effects of aging and heat treatments on the mechanical properties of Ti-15-3 alloy in medium high temperature, which was 400°C, were studied. Solid solution treatment was performed at 800°C of β phase region for 1 h and the alloy was quenched in water. The alloy was aged at 500°C of α and β two-phase region for 1, 2, 4, 8, ... and 100 h to increase the mechanical property. The β single phase was observed at all parts of specimens in Ti-15-3 alloy after ST. As the aging at 500°C, fine precipitates of α phase was generated from matrix of β phase and the microstructure was consisted of weaving structure such as Widmanstätten α phase. The most suitable aging time is 24 h in 400°C. At this time, strength is 1164 MPa and elongation is about 12%. In room temperature, elongation of Ti-15-3 alloy aged at 500°C for 16 h is poor (≈3%) in spite of high tensile strength (1458 MPa).

Key words Beta Ti alloys, Metastable phase, Aging treatment behavior, Mechanical property

1. 서 론

Ti 합금은 비강도비가 크고 내식성 및 내피로성이 뛰어나며, 고온에서의 기계적 성질도 우수하여 항공우주분야, 자동차, 석유화학 분야의 고온구조재료로 사용되며, 전기화학, 해양, 의료, 스포츠, 건축 분야 등에 이르기까지 넓게 확대되고 있다.[1,2] 준안정 β-Ti 합금은 고강도 구조부분에서 $\alpha+\beta$ 합금에 비해 상업적으로 널리 각광받고 있으며, $\alpha+\beta$상 구간보다 높은 온도에서 용체화처리(Solution treatment)후 상온에서 전부가 준안정 β(metastable beta)상으로 된 조직을 얻을 수 있는데 이것은 용체화처리 과정 중에 α 형성원소(V, Cr, Mo)들이 과고용됨으로써 얻어지며 열역학적으로 준안정 상태에 놓이게 된다.[3,4]

특히 β-Ti 합금인 Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn (이하 Ti-15-3) 합금은 냉간가공성이 우수하고 시효처리를 통하여 높은 강도를 얻을 수 있는 준안정 β-Ti 합금이다. 지금까지 연구는 대부분 다양한 열처리공정 및 냉간가공으로 인해 강도를 높이거나 강도와 연성의 균형을 최적화하는 가공열처리(Thermo-mechanical treatment; TMT)에 목적을 두었으며,[5-7] Ti-15-3 합금의 경우 시효조건에 따른 기계적 특성 및 석출거동에 대해서는 일부 연구자들에 의해서만 보고되고 있다.[8]

본 연구에서는 준안정 β형 Ti-15-3 합금에서의 용체화처리 후 수냉 및 시효 등의 열처리에 따른 미세조직의 변화와 고온 기계적 특성을 고찰하였다. 열처리에 따른 미세조직변화를 알아보기 위하여 광학현미경, 주사현미경 그리고 투과현미경으로 석출물의 형상 및 분포를 조사하였다. 석출물의 변화가 고온과 상온에서의 인장성질과 파단면의 형상에 어떠한 영향을 미치는지를 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 상용 Ti 합금인 Ti-15-3은 V, Cr과 같은 β 안정화 원소가 다량으로 첨가되어 있으며, 고용강화를 돕고 내산화성을 향상시키는 α상 안정화 원소인 Al과 합금간에 취성을 일으키지 않고 효과적으로 고용강화를 시킬 수 있는 Sn이 첨가되어 있는 준안정 β-Ti 합금이다.[9-11] Ti-15-3 합금은 중국의 중국과학 금속분석연

†E-Mail : ydkim1@hanyang.ac.kr

구센터로부터 판상형태의 시험편을 구입하였으며 이 합금의 조성은 Table 1과 같다.

Ti-15-3 합금의 고온기계적 특성평가를 위하여 직경 6 mm인 ASTM subsize 형태의 인장시험편으로 가공한 다음 석영관에 10^{-4} torr의 진공으로 캡슐화하고 800°C에서 1시간 용체화 처리 후 석영관을 파괴하여 수냉하였다. 용체화 처리 후 수냉된 시험편들을 다시 캡슐화하여 500°C에서 100시간까지 등온시효를 수행하였다. 이 시험편을 상온과 400°C에서 1×10^{-3}/sec의 속도로 인장시험을 수행하였고, 미세구조는 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 열처리시의 상변화 거동은 XRD 및 투과전자현미경의 회절도형을 이용하여 관찰하였다. 미세조직의 광학현미경 관찰은 Krolls (3 ml HF+7 ml HNO_3 +100 ml H_2O) 용액으로 에칭 후 수행하였다. 투과전자현미경 관찰을 위한 시편박막은 기계적 연마 후 -40°C의 80% methanol+20%의 Perchloric Acid 용액에서 Twin-Jet Polishing 방법으로 제조하였으며, JEOL사의 JEM 2000FX를 사용하여 관찰하였다.

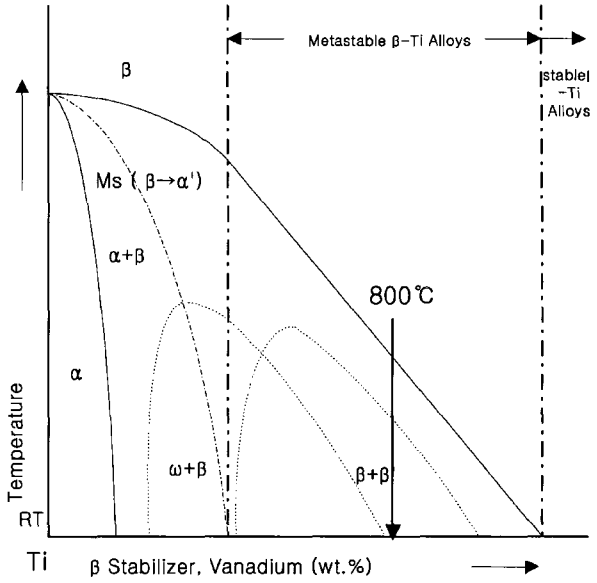

Fig. 1. Phase diagram of Ti alloy along the content of β stabilizer.

3. 결과 및 고찰

3.1 Ti-15-3 합금의 시효 특성

Fig. 1은 티타늄합금에서 β 형성원소첨가에 따른 상분포를 나타내는 상태도이다.[12] Fig. 1에서처럼 Ti-15-3 합금의 열처리는 α상에서 β상으로의 변태선 직상의 온도인 800°C에서 용체화처리 후 수냉과 $\alpha+\beta$ 상영역인 500°C에서 시효의 두 가지 방법으로 행해졌다.

열처리를 실시한 시편의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 결과는 Fig. 2와 같다. 용체화 처리 후 수냉한 시험편은 Fig. 2(a)와 같이 20 μm 정도의 평균 결정입도를 가지는 β단일상의 등축정 (equiaxed) 구조를 보이며 Fig. 3에서와 같이 X선 회절분석 결과 격자상수가 0.318 nm이고 bcc구조의 β 단일상임을 확인하였고 500°C에서 시효시간이 길어짐에 따라 격자상수가 a=0.294 nm, c=0.436 nm인 hcp구조의 α상이 석출됨이 확인되며, 약

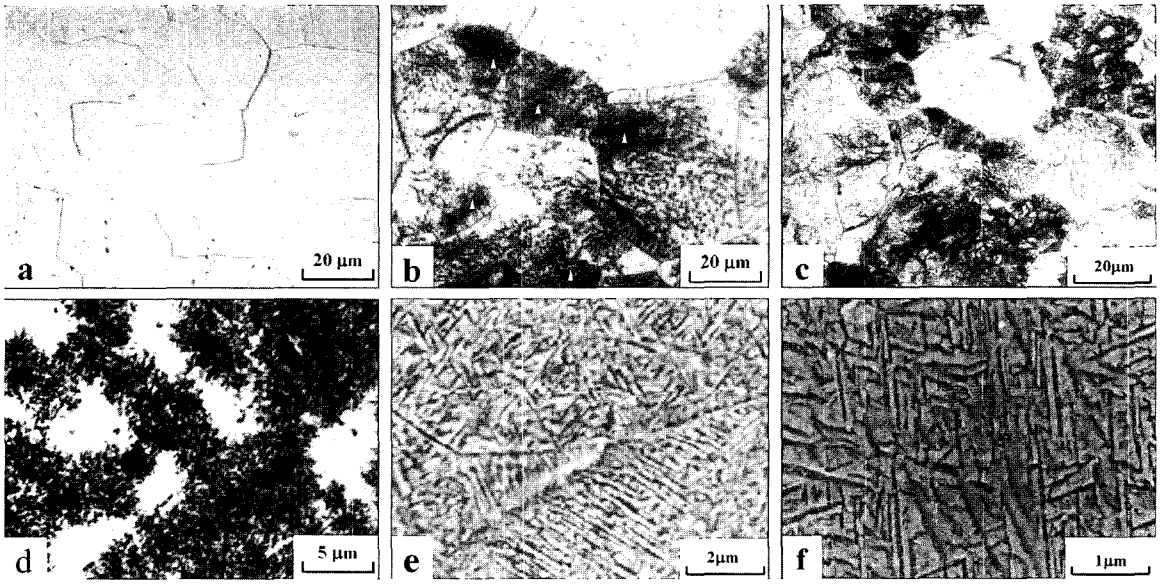

Fig. 2. OM micrographs of Ti-15-3 alloy specimens after (a) as quenched, aging for (b) 1 h, (c) 4 h and (d) 24 h at 500°C and SEM micrographs after aging for (e) 48 h and (f) 100 h at 500°C

Table 1. The chemical composition of Ti-15-3 alloy in wt%

comp.	Ti	V	Cr	Al	Sn	Fe	C	N
Ti-15-3	Balance	15.2	2.53	2.95	2.53	0.12	0.03	0.01

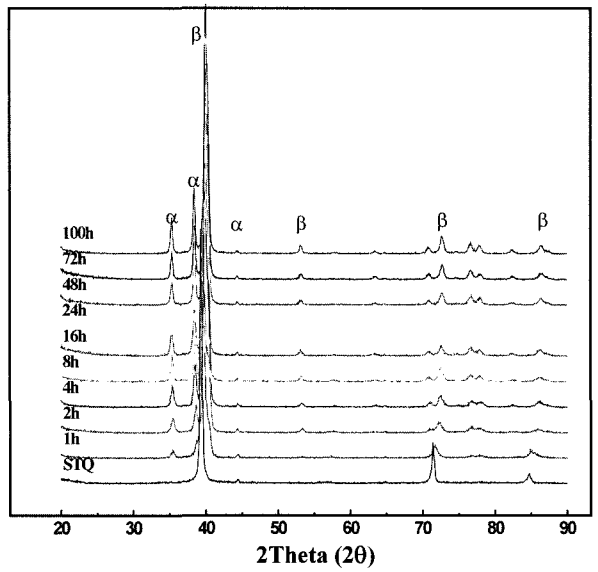

Fig. 3. X-ray diffraction patterns of Ti-15-3 alloy aged at 500°C for various time after ST.

24시간 후에 화학양론적으로 α상이 모두 석출됨이 관찰된다. 500°C에서 1시간 시효시는 Fig. 2(b)의 △처럼 검은색으로 나타난 미세한 α상이 흰부분의 β상기지에 생성되는 것이 관찰된다. 500°C의 시효온도에서는 α상의 석출은 입계 및 입내에서 동시에 시작되며 24시간 이상 시효시 Fig. 2(d)와 같이 α상은 Widmanstätten 구조로 석출된다. 시효처리시 석출된 α상의 미세구조를 자세히 확인하기 위하여 24시간 이후의 미세조직을 주사전자현미경으로 관찰하였다. Fig. 2(e), (f)와 같이 β상기지에서 α상으로의 핵생성과 성장으로 인하여 생긴 Widmanstatten 구조를 보인다.[13]

500°C에서 2시간 시효처리시 석출된 α상을 투과전자현미경으로 관찰한 결과 Fig. 4(a)와 같이 길이 약 100 nm의 침상형태를 보이며, 24시간 시효처리 시에는 α상이 성장하여 길이 약 1 μm의 침상형 α상이 짜깁기 구조를 이루며 석출된다(Fig. 4(b)). 이 α상은 결정학적으로 hcp 구조를 가지며 이들은 bcc의 β상 기지조직과 $\{100\}_\beta$// $\{0001\}_\alpha$, $<111>_\beta$//$<1120>_\alpha$의 방향관계를 가지며 석출한다. Fig. 5에 시효시간에 따른 상온경도값을 나타내었다. 시효시간에 따른 상온에서의 경도값은 시효시간이 길어짐에 따라 증가하며, 약 8시간이 경과하면 거의 최대경도에 도달하며 최대경도값은 385 Hv로 측정되었다.

일반적으로 마르에이징강과 같은 대부분의 시효경화형 재료들에서는 석출상이 금속간 화합물로 이루어져 있어 석출상 자체의 강도가 상당히 높아 Orowan 기구에 의해서 강도의 증가가 나타난다. 따라서 재료가 과시효되면 석출물 사이의 간격이 커져 강도는 급격히 감소한다.[14,15] 일반적인 시효경화 재료들과는 달리 Ti-15-3 합금의 경우 시효처리에 따라 미세한 α상이 짜깁기 구조로 생성되어 경도증가에는 영향을 미치지만 짧은 시간내에 과시효가 되지 않아 약 100시간까지 시효처리를 했음에도 불구하고 경도의 감소는 나타나지 않았다.

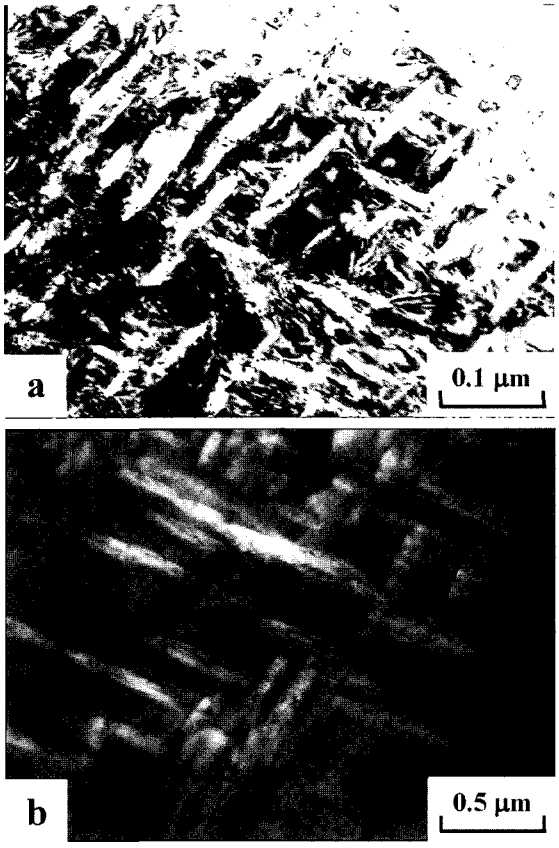

Fig. 4. Micrographs of Ti-15-3 alloy specimens; (a) dark field image of TEM aging for 2 h and (b) dark field image of TEM after aging for 24 h.

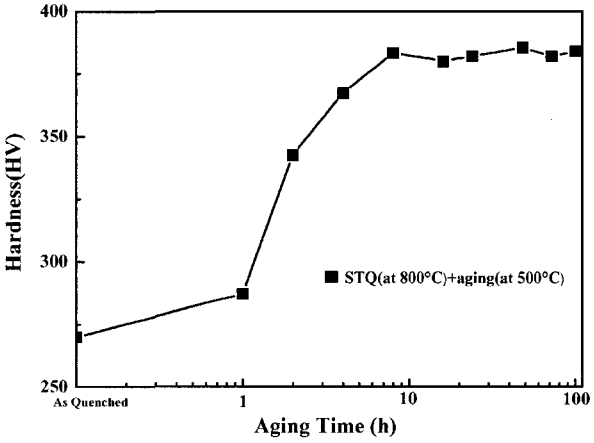

Fig. 5. Relationship between hardness and aging time at 500°C after ST (load 500 gf).

3.2 Ti-15-3 합금의 고온 기계적 특성

Ti-15-3 합금같은 β형 Ti 합금계의 경우에는 석출물 자체의 강도는 높지 않고 정합을 이루고 있는 석출물과 기지 사이의 탄성변형에 의한 높은 축적에너지와 미세한 α상으로 이루어지는 Widmanstätten 구조의 미세구조에 의하여 α/β계면에서의 전위 움직임의 방해하는 것이 시

효시의 주 강화기구로 작용한다. 따라서 석출물의 양과 크기에 큰 변화가 없다면 과시효시에도 경도에 큰 영향을 주지 않을 것으로 판단된다. 그러나 석출물의 크기가 커짐에 따라 균열이 성장된 α상과 β상의 계면을 타고 이동할 수 있으므로 과시효시 연성의 감소와 인장강도의 감소가 예상된다. 그러나 과시효시 Orowan 기구에 의한 강도증가가 재료의 급격한 인장강도 감소에 비하여 상당히 적은 기계적 특성 저하가 예상되며 Fig. 6의 시효시간에 따른 인장강도 및 연성 변화에서 확인된다.

반면 Fig. 6에서 보는 시효온도에 따른 상온에서의 기계적 특성은 시효시간의 경과에 따라 증가하다가 16시간에서 최대값인 1458 MPa을 가지지만 연신율은 3% 정도로 떨어져 공업재료로 사용하기에는 적당치 않다는 것이 확인되었다. 24시간 이후에는 1200 MPa 정도로 일정한 값을 유지한다. Fig. 7에 나타난 용체화처리 및 시효처리한 시편의 상온인장시험 후 파단면은 고온인장시험한 시편에서는 연성파괴거동이 관찰되는 것과는 달리 1시간 이후부터 facet의 취성파괴거동이 발견되며, 이로인해 연신율의 급격한 저하를 초래하였고 16시간 이후에는 벽계파괴(cleavage)가 나타났다. 이는 α상의 석출이 균일하지 않는 곳에 국부적인 변형이 집중되고 슬립밴드 끼리의 교차점 또는 슬립밴드와 입계의 교차점에서 균열이 발생하여 전파됨으로서 파단에 이르는 것으로 제안되고 있으며,[16,17] 이는 Fig. 8의 그림에서 각각의 위치에

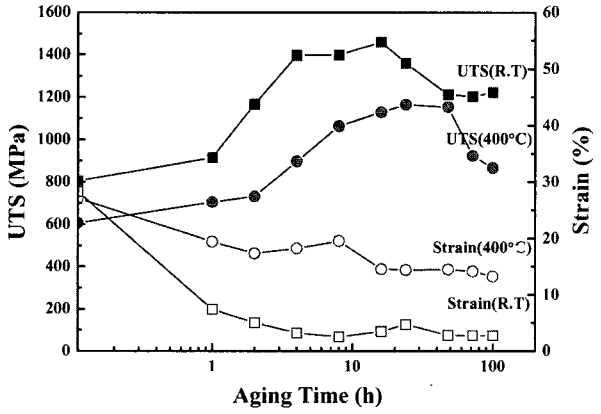

Fig. 6. Relationship between UTS, strain (at 400°C and room temperature) and aging time at 500°C after ST (Strain rate=1 $\times 10^{-3}$/sec).

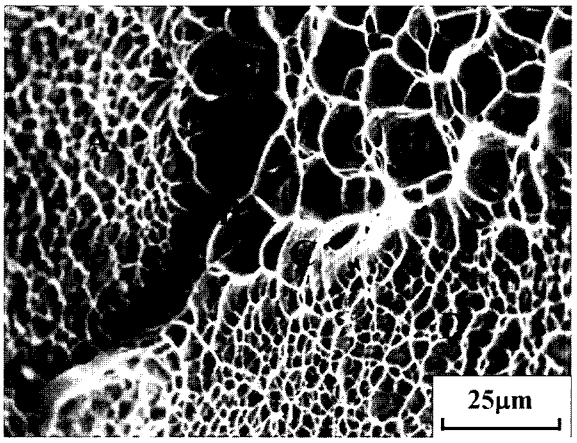

Fig. 8. SEM micrograph of plastic deformation and fracture after ST. and aging for 24 h at 500°C, σ = 1164 MPa.

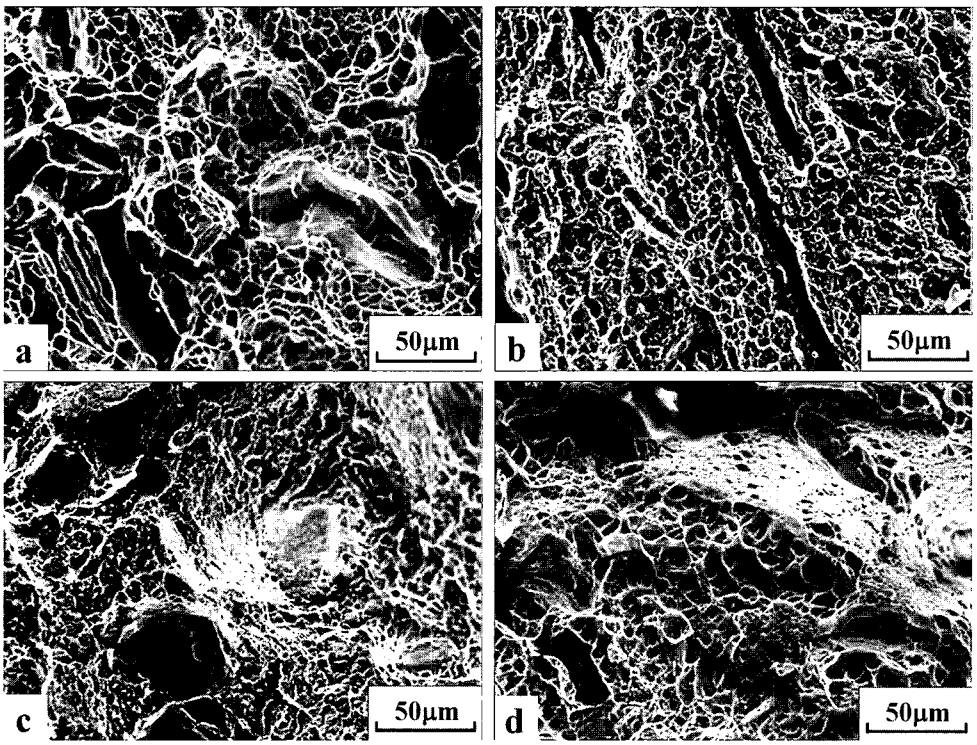

Fig. 7. SEM micrographs of fracture surface by room temperature tensile test of Ti-15-3 alloy; (a) 1 h and 500°C for (b) 4 h (c) 16 h (d) 100 h aging after ST.

Table 2. The chemical compositions of each fracture position in Ti-15-3 alloy in wt%

	Ti	V	Al	Cr	Sn
A	74.47	14.86	5.21	2.65	2.81
B	76.67	14.92	2.75	2.73	2.93
C	75.36	15.61	3.50	2.62	2.91
D	74.30	16.27	4.22	2.43	2.78

서의 조성을 나타내는 Table 2에서 Al의 조성 차이로 구분할 수 있다.

반면 400°C에서의 고온 기계적 특성은 용체화 처리 후 수냉시 약 600 MPa과 약 28%의 연신율을 나타낸다. 시효가 진행됨에 따라 인장강도는 증가하고 연신률은 감소된다. 500°C에서 24시간 시효시 최대강도를 나타내며 이때 UTS는 1164 MPa이며 약 13%의 연신률을 보인다. 이는 시효처리시의 Widmanstätten 구조를 가지는 미세한 α상 석출에 관계되며, 약 24시간 후 α상의 석출이 완료되어 침상형인 α상의 성장에 의한 인장강도감소가 나타나게 된다. 500°C에서 시효처리된 Ti-15-3 합금의 고강도와 고인성은 준안정 β기지부터 석출되는 α상에 기인하며 α상은 기지조직과 일정한 방위관계를 갖고 서로 엮어지는 형태의 Widmanstätten 구조를 이루며 석출된다. 시효처리된 시편의 파단시 전체적으로는 입계파면 거동을 보이면서도 입계내에 미시한 딤플들이 관찰되는 것은 이들 석출물과 관련이 있는 것으로 사료된다. 시효에 의해 α상이 석출함으로써 연성이 감소하는 원인으로는 α상의 석출양상이 균일하지 않으며, 이곳에서 국부적인 변형이 집중되고 슬립밴드끼리의 교차점 또는 슬립밴드와 입계의 교차점에서 발생하는 균열이 전파됨으로서 파단에 이르는 것으로 판단된다. 따라서 시효 전 β상 기지 입계크기와 α상의 석출양상 및 크기가 고온 및 상온에서의 인장강도와 연신율등의 기계적 특성에 큰 영향을 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 9은 용체화처리 및 시효처리한 시편의 400°C 고온인장시험 후 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 용체화처리 후 시편은 Fig. 9(a)에서처럼 딤플들로만 구성된 전형적인 연성파괴 거동을 보여주며, 이 결과 약 28%의 연신율을 나타낸다. 시효시간이 증가함에 따라 16시간의 시효시간까지는 인장강도는 증가하며 연신율은 감소하는 경향을 보인다. 연신율이 감소함에 따라 파단면의 딤플의 크기가 감소하며 약 10%까지 연신율이 감소하게 된다. 100시간의 시효시간에서는 연성파괴와 부분적인 facet이 관찰되나 연신율의 급격한 감소는 보이지 않는다. 100시간 시효시에는 미세한 딤플링의 연성파괴거동이 취성파괴보다 연신율에 더 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. Ti-15-3 합금을 800°C에서 1시간 용체화처리 후 체심입방정구조인 β단일상 등축정 구조를 가지며, 500°C에서 시효처리가 됨에 따라 조밀육방정구조의 미세한 α상이 β상기지에서 석출된다. 석출 α상과 기지조직인 β상은 최대조밀면과 최대조밀방향들이 각각 서로 평행한 방

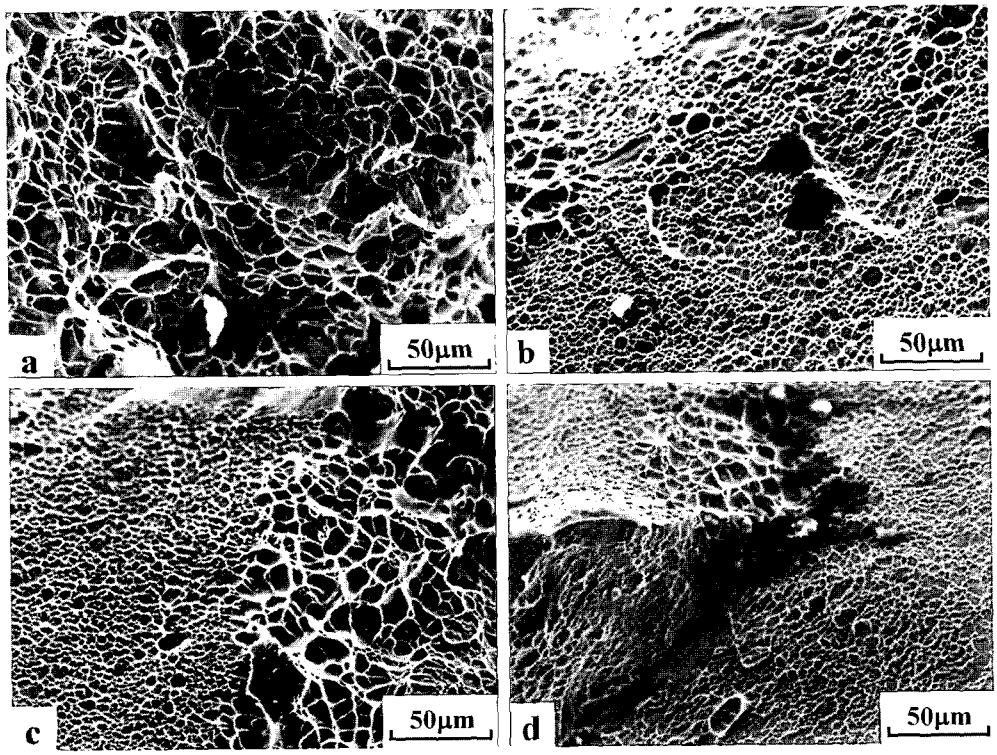

Fig. 9. SEM micrographs of fracture surface by high temperature(400°C) tensile test of Ti-15-3 alloy ; (a) as-quenched and aging for (b) 8 h (c) 48 h (d) 100 h at 500°C.

위관계를 가지기 때문에 석출상의 미세조직은 침상의 α상 짜깁기 구조인 Widmanstätten 구조를 나타낸다.

2. 시효시간에 따른 상온에서의 경도값은 시효시간이 길어짐에 따라 증가하며, 약 8시간이상에서 약 380 Hv의 최대경도값을 보이는 steady state에 이른다. 약 100시간까지 시효처리를 했음에도 불구하고 경도의 감소는 나타나지 않는다.

3. 상온에서의 인장시험결과, 인장강도는 시효시간의 경과함에 따라 증가하다가 16시간에서 최대값인 1458 MPa을 가지지만 연신율은 용체화처리 시험편의 경우 약 29%에서 16시간 시효시에는 3%정도로 떨어진다.

4. 400°C에서의 고온 기계적 특성은 용체화처리 후 수냉시에는 약 600 MPa과 약 28%의 연신율을 나타낸다. 시효가 진행됨에 따라 인장강도는 증가하고 연신률은 감소된다. 고온인장시험시에는 24시간 이후에서도 1100 MPa 이상의 강도와 약 13% 정도 연신율을 나타낸다.

감사의 글

이 논문은 산업자원부에서 시행한 전력산업 인프라구축지원 사업의 지원에 의하여 수행된 연구결과입니다.

참 고 문 헌

1. H. W. Rosenberg, J. Met., **35**, 30 (1983).
2. R. R. Boyer, Met. Sci. and Eng., **A213**, 103 (1996).
3. G. Welsch, R. Boyer and E. W. Collings, Materials properties handbook - titanium alloys, p. 899, ASM Int. (1994).
4. M. Yavin and A. Rosen, Scripta Metall., **35**, 833 (1986).
5. M. Okada, ISIJ Int., **31**, 834 (1991).
6. T. Furuhara, T. Maki and T. Makino, J. of Mater. Pro. Tech., **117**, 318 (2001).
7. T. Makino, R. Chikaizumi, T. Nagaoka, T. Furuhara and T. Makino, Met. Sci. and Eng., **A213**, 51 (1996).
8. S. J. Kim, B. H. Choe and M. Hagiwara, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **35**, 880 (1997).
9. William F. Smith, Structure and properties of engineering alloys, p. 417, New York McGraw-Hill (1981).
10. S. C. Huang and E. L. Hall, Metall. Trans. A., **22A**, 2619 (1991).
11. S. Ishiyama, S. Hanada and O. Izumi, ISIJ Int., **31**, 807 (1991).
12. B. H. Choe, B. H. Lee and K. S. Choi, S. K. Seo, S. E. Kim, S. J. Kim and Y. T. Lee, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater., **39**, 388 (2001).
13. F. George, Metallography principles and practice, p. 252, ASM Inst. (1999).
14. C. S. Barrett and T. B. Massalski, Structure of metals : crystallographic methods, principles and data, p. 384, New York McGraw-Hill (1966).
15. Y. Takemoto, M. Hida, A. Sakakibara, J. of Japan Inst. of Met., **57**, 261 (1993).
16. G. T. Terlinde, T. W. Duerig and J. C. Williams, Metall. Trans. A., **14A**, 2101 (1983).
17. M. Okada, Tetsu-to-Hagane, **76**, 614 (1990).