

혼합가스 분위기 중에서 공업용 순 타이타늄의 고온산화 거동 High-Temperature Oxidation Behavior of Commercial Pure Titanium in Mixed Gases

박성호·안용식

S. H. Park and Y. S. Ahn

Key Words : Titanium(타이타늄), High temperature oxidation(고온 산화), Weight gain(무게증량), Multi layered scale(다층 스케일)

Abstract : The oxidation behavior of commercial pure titanium is investigated in the temperature range of 72 7°C~950°C in mixed gases. The weight change is measured by TGA during oxidation in mixed gases. The oxidation behavior indicated by weight gain or the growth of oxide layer is based on the linear rate law at high temperatures. The structure of the oxide scale formed during oxidation is analysed by optical microscopy, electron probe microanalyzer, scanning electron microscope and x ray diffraction. Oxide scales have a TiO₂ structure, and are constituted with multi layered or two layered porous external one and a dense internal one. Ti O solid solution region is formed at the interface of metal and scale layer. The formation of oxide scale is influenced by the oxidation temperature, time, crystal structure and the condition of atmosphere.

1. 서 론

공업용 순 타이타늄 금속의 고온가열 중 형성되는 스케일(scale)의 특성은 소재의 표면 품질과 밀접한 관계가 있다. 예를 들면 가열로에서 형성되는 스케일의 경우 열간 압연 공정에서 다양한 표면결함으로 표출될 수 있다. 그러나 주로 연소가스를 사용하는 가열로와 같은 연소가스 분위기에서는 타이타늄의 산화거동을 조절하는 것이 한정되어 있어 이에 대한 연구가 아직 부족한 상태이다. 타이타늄을 고온 재료로 발전시키기 위해서는 타이타늄의 고온 산화와 부식 거동을 충분히 이해하는 것이 중요하다.

이제까지 타이타늄의 고온 산화 특성에 관한 연구에 의하면 타이타늄 표면에 생성하는 산화물은 단층 구조¹⁾, 내부에 하나, 외부에 하나로 구성된 2층 구조^{2~4)} 혹은 주기적 다층구조^{5~6)}를 형성하는 등 산화조건에 의해 다양한 형태를 나타내는 것으로 알려져 있다. 또한 기존의 타이타늄 고온산화에 대한 연구는 α영역인 600~800°C 온도구간에서 주로 이루어

져 왔으나 열간가공 전 슬라브 또는 잉곳의 재가열 온도 구역인 900°C이상에서 발생하는 고온산화에 대해서는 보고된 자료가 많지 않다. 본 연구에서는 순 타이타늄에서 α/β 변태온도(882°C)의 상부 및 하부영역인 727~950°C구간에서 다양한 혼합가스 분위기 중 고온산화 실험을 수행하여 그 결과를 비교, 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 ASTM Gr2 공업용 순 타이타늄 봉채시편을 사용하였으며 이 재료의 화학조성은 Table 1과 같다. 이 시편을 다이아몬드 절단기를 사용하여 직경 12mm, 두께 3mm의 원판형 시편으로 절단한 후 TGA에 매달기 위해 직경 2mm의 드릴로 구멍을 낸 후, 표면을 연마지 #800까지 연마하였다. 연마 후 시편의 표면을 알콜과 아세톤으로 세척한 후 산화 전 무게를 측정하였다.

Table 1 Composition of specimen (mass %)

H	O	N	Fe	C	Ti
0.015	0.18	0.03	0.20	0.10	Bal.

접수일 : 2006년 11월 20일, 채택확정 : 2007년 1월 19일
안용식(책임저자) : 부경대학교 신소재공학부
E-mail : ysahn@pknu.ac.kr, Tel : 051)620-1651
박성호 : 부경대학교 대학원 신소재공학부

고온산화는 TGA (Thermo Gravimetric Analyzer 171)를 사용하여 727°C, 877°C, 927°C, 950°C의 온도로 4시간까지 여러 조성의 혼합가스 분위기 중에서 실행했다. 혼합가스의 조성은 Table 2와 같다.

Table 2 Composition of the mixed gases

Composition	1% O ₂	2.8% O ₂	10% O ₂
N ₂	70.770	71.630	75.160
H ₂ O	16.990	15.400	8.920
CO ₂	11.230	10.180	5.890
O ₂	1.009	2.790	10.004

표에서 각 기체들의 양은 몰농도 즉 분압이고 정확한 혼합가스의 양을 조절하기 위해 MFC (Mass Flow Controller)를 사용하여 TGA로 흘렸으며, H₂O는 Dew Point를 계산하여 수조(Water bath)를 통해 수증기 형태로 따로 흘려보냈다. 수증기가 튜브를 통하여 TGA로 들어가는 동안 결로를 방지하기 위하여 튜브에 Heating band를 감아서 고온을 유지하였다. 산화 실험 시 승온 및 냉각 속도는 10°C/min 이었고 15초 간격으로 시편의 무게증량을 오차범위 $\pm 1 \times 10^{-6}$ g 으로 측정하였다. 산화된 시편은 스케일 박리를 고려하여 냉간마운팅 하였으며 표면 연마 후 Kroll's solution (3% HNO₃ + 2% HF + 95% H₂O)으로 약 3~5초 동안 에칭하였다. 산화 실험 후 형성된 스케일과 Ti-O 고용체 층의 두께 측정과 형태를 관찰하기 위해 주사전자현미경(SEM)과 광학현미경으로 관찰하였으며 스케일의 조성은 X선 회절 분석 장치(XRD)와 EPMA(Electron Probe Micro-Analyzer)로 분석했다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 산화스케일의 형태와 특징

그림 1은 2.8% O₂ 혼합가스 분위기 중 950°C 온도에서 4시간동안 고온 산화시킨 티타늄 시편표면에 형성된 스케일의 횡단면에 대한 SEM 사진을 나타내고 있다.

이 사진에서 T영역은 산화되지 않은 영역을 나타내고, P 영역은 고온에서의 산화로 인해 Ti에 산소가 고용체로 침투하여 티타늄의 Ti-O 고용체를 이

루는 영역으로 Ti를 고온산화하면 Ti중에 O가 고용됨으로 인해 순 Ti의 α (HCP)/ β (BCC) 변태온도(882°C) 이상에서도 α -Ti가 안정화되는 영역이 나타난다. 본 연구에서 실시한 온도 영역에서는 β -Ti 중의 산소고용량이 α -Ti에서와 비교하여 상대적으로 소량이기⁸⁾ (927°C 온도에서 α -Ti 중 33.0 at% O, β -Ti 중 1.0 at% O) 때문에 β -Ti 온도구역에서 Ti-O 고용체를 형성하기 위해서는 α -Ti의 HCP 결정구조를 유지하고 있었다고 생각한다. 이후로는 고온 산화에서 생긴 이 영역을 Ti-O고용체 층이라 명명한다. 그림에서 I 영역은 최초 티타늄 표면의 안쪽으로 형성된 내부스케일을 나타내며 S 외부와 내부 스케일의 경계이고 E 영역은 티타늄 표면 바깥으로 형성된 외부스케일을 나타내고 있다. 스케일은 티타늄 표면을 기준으로 안쪽에 형성되는 내부스케일과 바깥쪽에 형성되는 외부스케일로 이루어지며 내부 스케일의 형태는 대체로 조밀하게 하나의 층으로 나타나지만 외부스케일은 다공성의 다층구조를 이루고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 산화 스케일의 형태는 시간, 온도, 분위기에 따라 그 두께는 차이가 있지만 기본적인 구조와 형태는 크게 변화가 없었다.

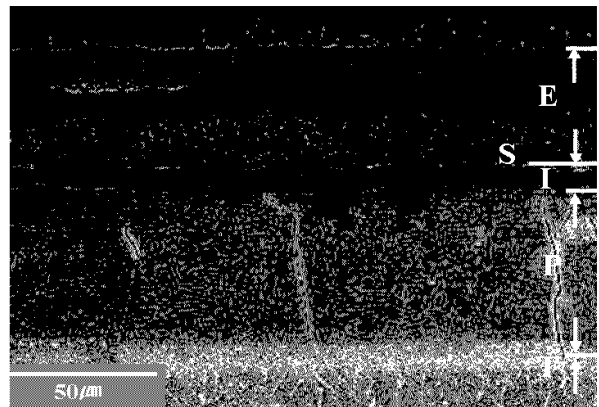


Fig. 1 Cross-section of the titanium oxidized at 950°C for 4hr in the 2.8% O₂ mixed gas

3.2 고온 산화에 따른 스케일 성장 거동

877°C에서 산화된 시편의 경우에도 산화 스케일이 Ti의 표면을 기준으로 내부에 하나, 외부에 다층으로 이루어져 있으며 120 분 후 내부스케일과 외부스케일의 경계가 뚜렷하지 않지만, 240 분 후 외부스케일과 내부 스케일의 경계가 뚜렷이 나타난다 (그림2).

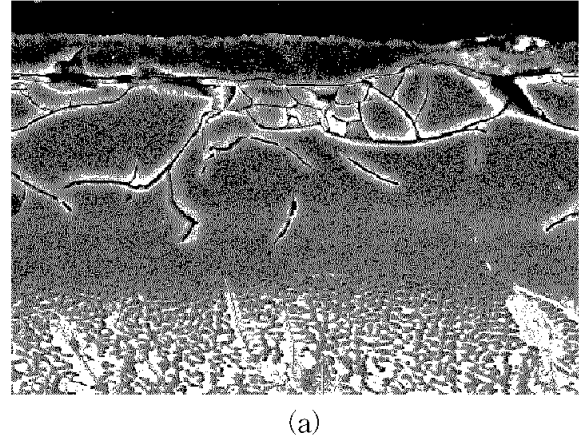
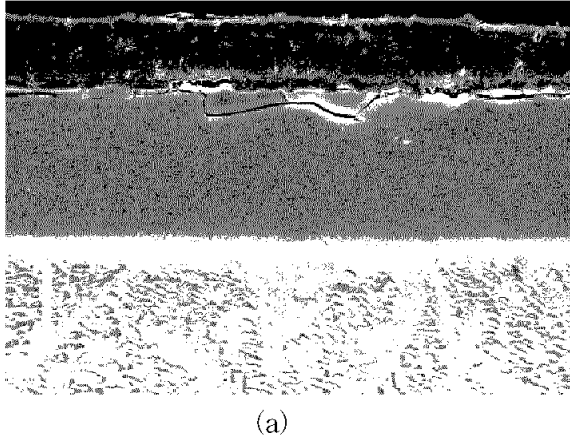


Fig. 2 Cross-section of the titanium oxidized at 877°C for 2 hrs (a) and 4 hrs (b) in the 1.0% O₂ mixed gas

Fig. 3 Cross-section of the titanium oxidized at 877°C for 2 hrs (a) and 4 hrs (b) in the 10.0% O₂ mixed gas

스케일의 두께와 Ti-O 고용체 영역이 산화 시간의 증가에 따라 조금씩 증가되지만 그 차이는 크지 않았다. 또한 이 온도에서 Ti-O 고용체 영역은 스케일의 두께보다 약 2~3배 두꺼웠다.

1% O₂를 함유한 그림 2의 시편과 동일한 온도에서 산소함유량을 10%까지 높인 조건에서 시험한 결과(그림 3) 산화시간이 2시간인 경우 스케일의 두께는 1% O₂의 경우에 비해 1/2밖에 되지 않지만 4시간 경과 후 스케일의 두께는 그림 2의 1.0% O₂ 일 때와 비슷하다. 그러나 내부 스케일의 두께는 두껍지 않고 Ti-O 고용체 층 영역과 순 Ti의 경계가 뚜렷이 나타나지 않는 것을 알 수 있다. CO₂ 분위기 중에서 고온 산화시킨 Ti 시편의 경우 Ti-O 고용체 영역에 큰 구멍이 곳곳에 관찰되었지만⁵⁾ 10% O₂를 함유한 이 조건에서는 Ti-O 고용체 층 영역에 전체적으로 균열이 발생되고 시간의 경과에 따라 그 영역이 점점 더 확대되었다.

그림 3에서와 같이 Ti-O 고용체 영역에 균열이 발생할 경우 열간가공 시 표면 descaling이 원활하게 이루어지기 어려울 뿐만 아니라 가공 후 표면에 많은 결함을 발생시킬 수 있다. 따라서 열간가공을 위해서는 내부 및 외부 스케일이 표면에 깨끗하게 형성되는 것이 좋으므로 10% O₂는 Ti의 재가열을 위한 분위기로서는 바람직하지 않은 조건이라고 생각된다.

그림 4는 1.0% O₂ 혼합가스 분위기 중 산화온도가 높은 950°C에서 각각 2시간(a), 4시간(b) 고온 산화시킨 타이타늄 표면의 횡단면에 대한 SEM 사진을 나타내고 있다. 산화온도가 877°C이었던 그림 2와 비교하여 스케일의 두께가 현저히 두껍게 나타난다. 또한 내, 외부 스케일의 경계가 뚜렷하며 산화시간의 증가와 함께 내, 외부 스케일의 두께가 점점 더 증가한다. 또한 Ti-O 고용체 층도 그림 2와 비교하여 넓게 나타난다. 비교적 저온인 α영역에서 스케일의 성장 속도는 시간의 증가에 대해 크지 않지만

Ti-O 고용체 층은 성장률이 큰 반면, 산화온도가 높은 β 영역에서 스케일의 성장 속도는 시간의 증가와 함께 급속하게 성장하고 Ti-O 고용체 층의 성장률은 그다지 크지 않았다. 이것은 BCC 결정구조를 가지는 β -Ti에서 산소의 고용도가 낮은 사실과 잘 일치하며 산화스케일의 형성은 결정구조와 크게 관계가 없는 것을 알 수 있다.

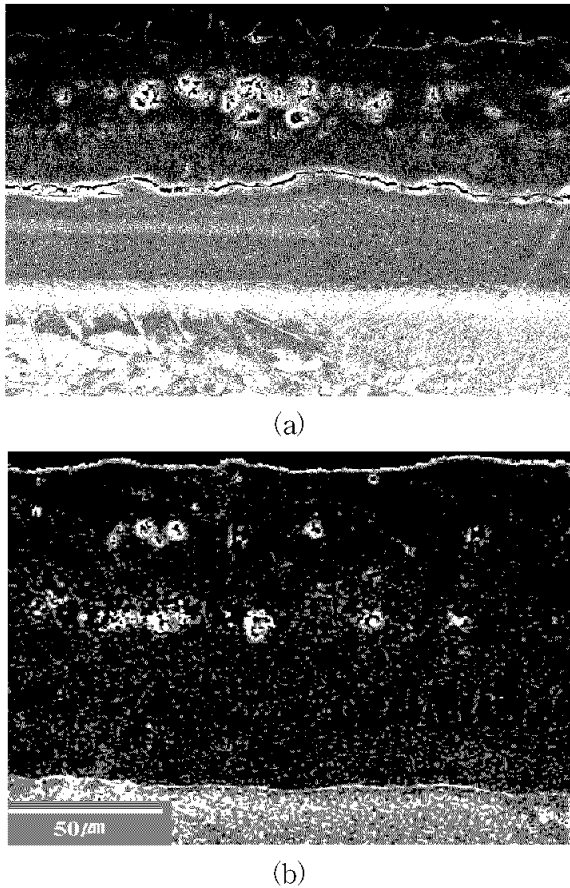


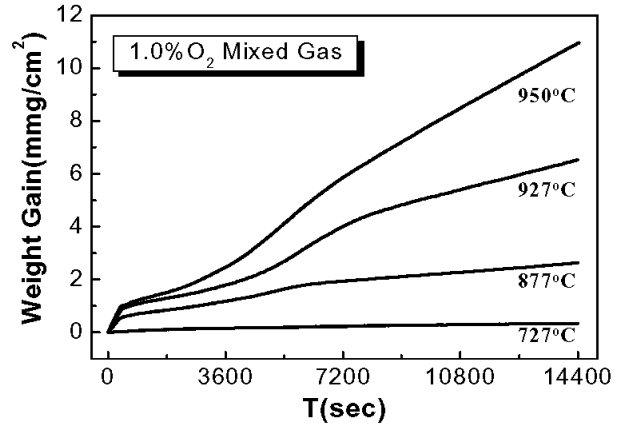
Fig. 4 Cross-section of the titanium oxidized at 950°C for 2hrs(a) and 4hrs(b) in the 1.0% O₂ mixed gas

3.3 고온 산화에 따른 산화증량

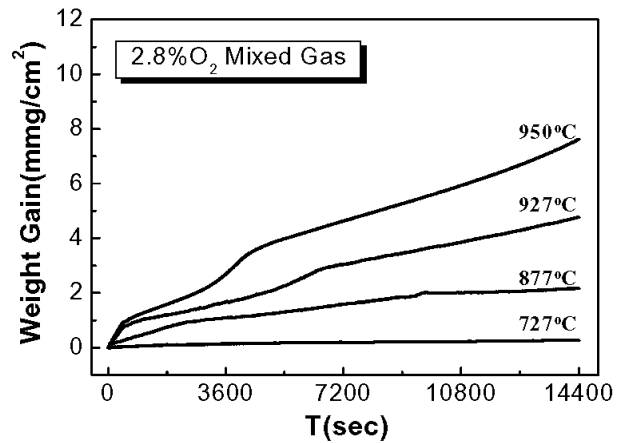
산소함유량이 각각 1.0%, 2.8%, 10.0%인 혼합가스 분위기중 727°C, 877°C, 927°C, 950°C의 온도에서 각각 4시간씩 산화시킨 티타늄의 TGA 산화증량 곡선을 그림 5에 나타내었다.

그림에서 보면 분위기에 따라 산화증량 곡선이 조금씩 차이가 나지만 90분까지는 불규칙적인 산화증량 형태를 보이다가 90분 이후부터는 비교적 직선적으로 증가한다. 비교적 산화 시간이 짧은 이 조건에서는 장시간 산화 시 금속 표면에 형성된 스케일 층이 산소 이온과 Ti 이온의 확산 속도를 감소

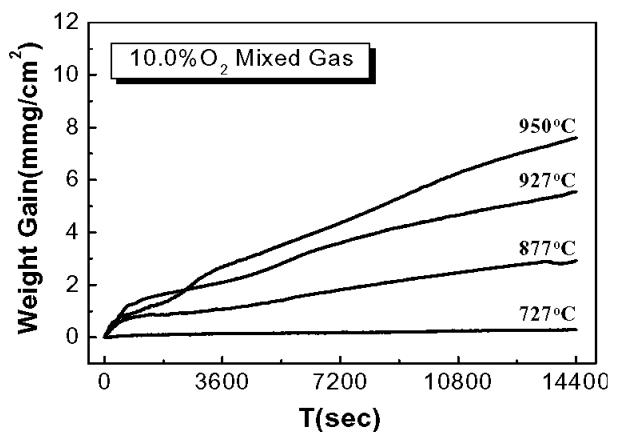
시킴으로서 발생하는 parabolic 거동은 아직 나타나지 않는다. 그림에서 보면 산화증량은 분위기의 농도에 크게 영향을 받지 않는 것처럼 보이며 온도가 높을수록 증가속도가 빠른 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 5 Weight gain of Ti during oxidation at various temperature in the (a)1.0% O₂, (b)2.8% O₂, (c)10.0% O₂ mixed gases

3.4. 고온산화에 따른 결과 분석

그림 6은 1.0% O₂ 혼합가스 분위기중 950℃의 온도에서 4시간 산화시킨 Ti 시편의 단면을 EPMA로 농도 분석한 결과이다.

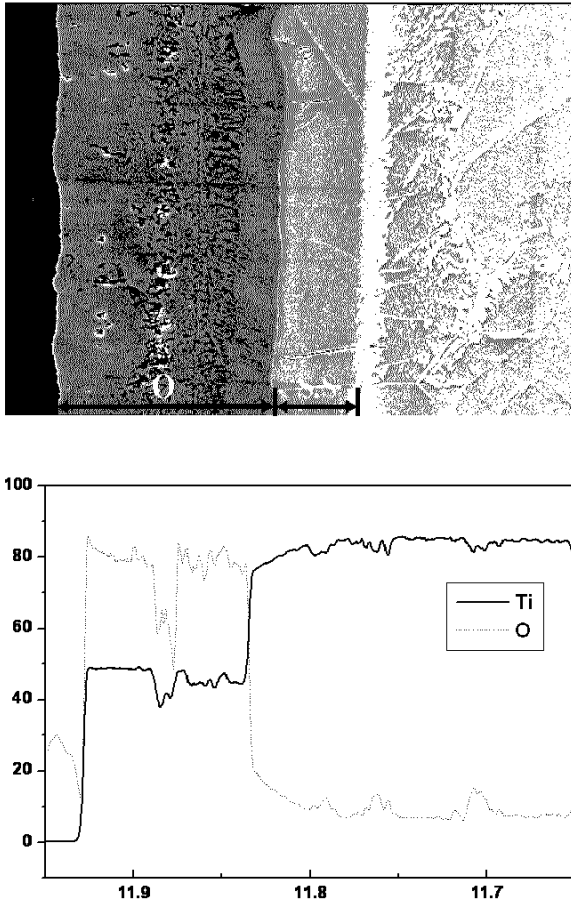


Fig. 6 Concentration profiles on O and Ti across titanium oxidized at 950℃ for 4hrs in the 1.0% O₂ mixed gas

그림에서 좌측 부분이 외부 스케일이고 조금 오른쪽 부분의 다공질 영역을 거쳐 조밀한 영역이 내부 스케일이며 세로로 두껍게 난 흰 선까지가 Ti-O 고용체 층이고 오른쪽은 최초 Ti 시편부이다. 사진 중앙의 수평 백선부를 O와 Ti에 관해 Ka선을 사용하여 선분석한 결과에 따르면 O의 경우 외부 스케일 및 내부 스케일의 산화물이 존재하는 부분에서는 함유량이 높게 나타나지만 다공질 영역에서는 그 값이 작아지다가 Ti 표면과 Ti-O 고용체층의 계면에서 그 양이 현저히 줄어들고 Ti-O 고용체 층에서 Ti 모재에 접근하면서 그 값이 점점 더 줄어든다. Ti의 경우, 외부 및 내부 스케일에서 어느 정도 검출되다가 Ti 표면과 Ti-O 고용체 층의 계면에서 그 양이 급격히 많아지며 Ti 모재 중에서 다량으로

검출되고 있으며 다른 조건에서 산화한 경우에도 같은 현상을 나타낸다. 그림에서 Ti는 O와 반응하여 표면에서 산화층을 형성하고 O는 Ti 내부로 확산하여 Ti-O 고용체 층을 형성하는 것을 명백히 알 수 있다.

1.0% O₂ 혼합가스 분위기중 950℃ 온도에서 2시간 동안 산화시킨 시편 내, 외부 스케일의 XRD 분석한 결과(그림 7) 내, 외부 Scale은 모두 TiO₂로 구성되어 있다.

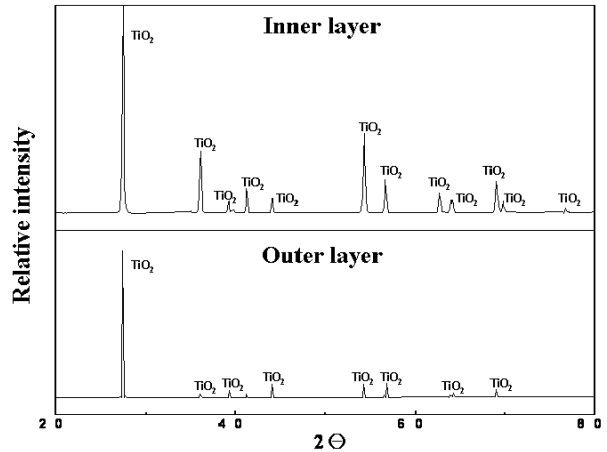


Fig. 7 X-ray diffraction patterns of inner layer and outer layer scale on titanium oxidized at 950oC for 2hrs in the 1.0% O₂ mixed gas

이 조건에서 뿐 아니라 다른 조건에서 산화한 경우에도 같은 결과를 보이는데 이것은 비슷한 분위기에서의 다른 논문에서의 보고와 일치한다.⁷⁾ 일부 논문에서 TiN이나 TiC가 나타나는 경우도 있지만⁸⁾, 본 연구에서는 TiO₂밖에 나타나지 않고 있다.

산화된 Ti에 형성된 스케일의 두께와 산화시간의 관계를 보면 시간의 흐름에 따라 스케일의 두께는 α 영역과 β영역 모두 직선적으로 증가한다(그림 8). 이러한 현상은 앞의 그림 2, 3, 4에서 보는 바와 같이 아직은 스케일 층의 두께가 얇고 porous한 상태이므로 이것은 Ti에 형성되는 스케일이 nonprotective 상태인 것을 의미하고 다음과 같은 산화 반응식으로 나타낼 수 있다.

$$X = at + b \quad (1)$$

여기서 X는 스케일 두께(μm), a는 slope(μm/s), t는 산화시간(sec), b는 intercept(μm)이다. 그림 8의 결과를 위 식에 적용하여 기울기 a 및 b 값은 아래의 도표와 같이 나타내었다.

Table 3 The values of a and b

Temperature	a	b
727°C	5.56×10^{-5}	0.9
877°C	8.79×10^{-4}	5.83
950°C	6.26×10^{-3}	1.67

그림 8에서 α 영역에 비해 β 영역인 950°C에서 기울기 a 값이 갑자기 높아진 이유는 β 영역에서 Ti의 결정구조가 HCP에서 BCC로 바뀌게 되고 형성된 스케일의 형태가 다공성이므로 산소의 이동을 방해하지 않거나 적기 때문에 그 스케일의 두께가 급증하게 되는 것으로 사료된다. 때문에 산화는 온도와 시간, 결정구조에 영향을 받는 것을 알 수 있다.

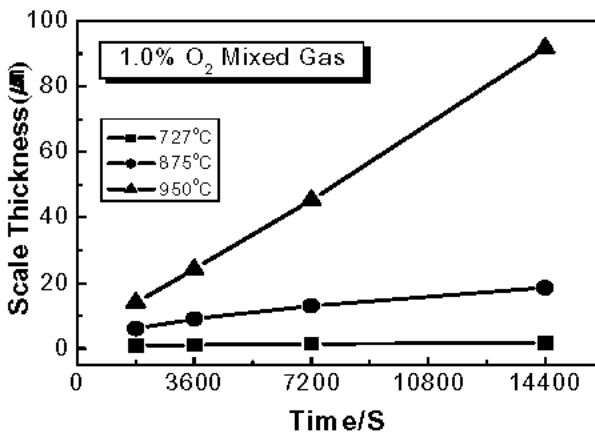


Fig. 8 Effect of temperature on the thickness of scale on titanium oxidized in the 1.0% O₂ mixed gas

1.0% O₂ 혼합가스 분위기 중에서 산화하는 동안 Ti-O 고용체 층 깊이와 산화 시간의 관계를 그림 9에서 나타내고 있다. 이 그림에서도 그림 8의 스케일 두께의 증가와 마찬가지로 각 온도에서 시간의 증가와 함께 Ti-O 고용체 층 영역도 넓어지고 있다. 이 관계는 2.8% O₂, 10.0% O₂와는 속도가 조금씩 차이가 나는 것을 제외하고 비슷한 경향을 나타낸다. 스케일 두께성장과 다른 점은 α 영역에서 Ti-O 고용체 층 깊이의 성장 속도가 상당히 빠른 반면 β 영역에서는 스케일 두께 성장 속도와 비교하여 Ti-O 고용체 층의 성장 속도가 느린 것을 알 수 있다.

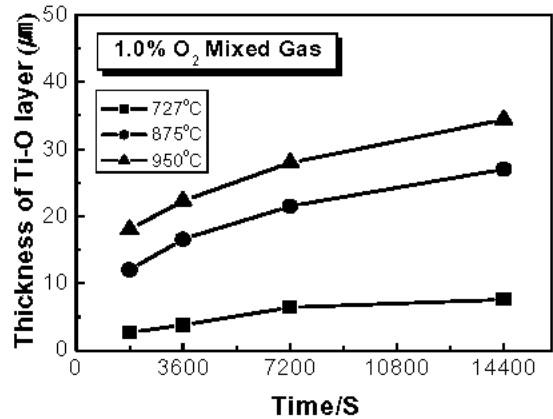


Fig. 9 Effect of temperature about the thickness of Ti-O layer on the titanium oxidized in the 1.0% O₂ mixed gas

1.0%, 2.8%, 10.0% O₂ 분위기 중 727°C, 877°C, 927°C, 950°C의 온도에서 4시간 동안 산화시킨 Ti의 스케일 두께를 비교하여 보면 (그림 10) 비교적 저온인 α 영역에서는 온도의 증가폭에 비해 스케일 두께가 크게 두꺼워지지 않지만 고온 영역인 β 에서는 온도의 증가폭에 대한 스케일 두께가 크게 두꺼워지는 것을 알 수 있다.

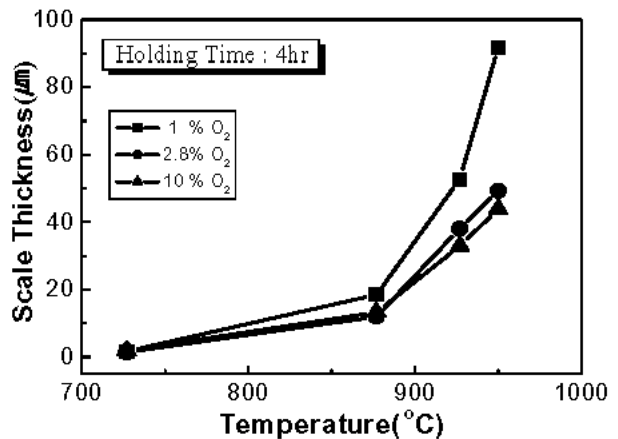


Fig. 10 Scale thickness on titanium oxidized for 727°C~950°C in the 3 types of mixed gases

또한 1.0% O₂의 경우 α 영역에서는 다른 두 조성 과 비교하여 스케일 두께가 크게 차이가 없지만, β 영역인 950°C의 온도에서 다른 온도 및 분위기와 비교하여 스케일 두께가 현저히 두껍다는 것을 알 수 있다.

고온에서 특히 BCC 결정구조를 가지는 β 온도영역에서 스케일 두께가 빠르게 성장하는 점은 당연한 현상이나 산소농도가 1%일 때 스케일의 성장속

도가 가장 빨랐던 이유는, 그림 3에서 나타낸 바와 같이 2.8% 및 10.0% O₂의 경우 높은 산소분압으로 인하여 고용체 층 및 스케일 층의 산소농도가 증가하여 체적이 팽창함으로써 스케일 층에서 균열이 형성되고 균열이 형성됨으로서 산소의 확산속도가 감소하고 스케일 층의 성장속도가 느려지기 때문이라고 생각된다.

4. 결 론

공업용 순 타이타늄의 고온산화 특성을 관찰하기 위해 727°C~950°C의 온도범위에서 30분~240분 동안 여러 조성의 혼합가스 분위기에서 실험하였다.

산화된 타이타늄에 형성된 스케일의 형태와 Ti-O 고용체 층의 특성은 미세 관찰에 의해 분석하였으며 다음과 같은 연구결과를 얻었다.

- 1) 산화층은 치밀한 내부스케일 하나, 다공성의 외부스케일 하나 또는, 다층으로 형성되며 이 모든 스케일은 화학적으로 TiO₂로 구성되어 있다.
- 2) 산화중량, 스케일 두께 및 Ti-O 고용체 층 영역은 시간과 온도의 증가와 함께 대체로 선형적으로 증가한다.
- 3) 산화스케일의 두께는 α상 영역에 비해 β상 영역에서 시간의 경과에 따라 급격하게 증가하게 되는데 이것은 확산속도가 온도와 시간, 결정구조에 민감하게 영향을 받는다는 것을 보여준다.
- 4) 1.0% O₂에서 산화한 경우에 가장 치밀하고 두꺼운 스케일 층이 형성되었으며, 산소농도가 이 보다 높을 경우에는 고온 특히 β상 영역에서 고온산화 시 스케일 층에 균열이 형성되고 스케일의 성장속도가 느리게 나타났다.

후 기

이 논문은 2005학년도 부경대학교 기성회 학술연구비 지원에 의해 연구 되었습니다 (PK-2005-049).

참고 문헌

1. J. Unnam, R. N. Shenoy and R.K. Clark, 1986, "Oxidation of Commercial Pure Titanium", Oxidation of Metals, Vol. 26, No. 3-4, pp. 231-252.
2. F. Motte, C. Coddet, P. Sarrazin, M. Azzopardi

- and J. Besson, 1976, "Acomparative Study of the Oxidation with Water Vapor of Pure Titanium", Oxidation of Metals, Vol. 10, No. 2, pp. 113-126.
3. A.M. Chaze and C. Coddet, 1984, "On the Mechanical Behavior of Brittle Coatings and Layers", Oxidation of Metals, Vol. 21, No. 3-4, pp. 193-205.
4. F. Nardou, P. Raynud and M. Billy, 1988, "Role de l'hydrogene Dans le Comportement Du nitrure de Titane en Presence de Melanges H₂-H₂O", Journal of the Less Common Metals, Vol. 144, pp. 321-329.
5. G. Bertrand, K. Jarraya and J. M. Chaix, 1983, "Morphology of Oxide Scales Formed on Titanium", Oxidation of Metals, Vol. 21, No. 1-2, pp. 1-19.
6. G. Bertrand, D. Ciosmak and J. J. Heizmann, 1988, "Sur Certaines Textures dans les Couches de Corrosion en Relation Area leur Stratification", Materials Science and Engineering, Vol. 87, pp. 145-150.
7. K. Kusabiraki, N. Kuroda, I. Motohira, and T. Ooka, 1994, "High Temperature Oxidation of Pure Titanium in CO₂ Atmosphere", Journal of the Iron and Steel Institute of Japan, Vol. 80, No. 2, pp. 155-160.
8. K. Kusabiraki, N. Kuroda, I. Motohira, and T. Ooka, 1997, "High Temperature Oxidation of Pure Titanium in CO₂ and Ar-10%CO₂ Atmosphere", Oxidation of Metals, Vol. 48, No. 3-4, pp. 289-302.