

Ti 합금의 용체화열처리와 시효열처리에 따른 부식거동

백신영**

* 목포해양대학교 기관·해양경찰학부

The Study of Corrosion Behavior for Solution and Aging Heat Treated Ti alloy

Shin-Young Baik**

* Division of Marine Engineering & Coast Guard, Mokpo National Maritime University, Mokpo 58628, Korea

요 약 : 티타늄은 표면에 형성되는 보호성 부동태 피막 때문에 일반부식과 해수에서 내식성이 강하지만 염산, 황산, 인산 등의 산에서는 보호성 산화물 피막이 파괴된다고 알려져 있다. 본 연구에서는 Ti에 Al 및 V등을 첨가한 $\alpha+\beta$ 계에 대하여 1066℃와 966℃에서 5시간 용체화 열처리를 실시하고, 이 시편을 550℃, 600℃, 및 650℃에서 각각 1시간, 4시간, 8시간 및 16시간 시효열처리한 후 마이크로비커스 경도를 측정하고, 이 시편을 1N H₂SO₄ 용액에서 전기화학적 분극법으로 부식을 측정하였으며, 분극을 마친 시편의 표면을 현미경 조직사진으로 부식상태를 검토하였다. 시험 결과 용체화열처리한 시편이 모재와 시효열처리한 시편보다 높은 내식성을 나타내며, 용체화 온도가 높고 시간이 길어질수록 내식성은 증가하였다.

핵심용어 : 티타늄합금, 용체화열처리, 시효열처리, 경도, 부식

Abstract : Titanium is resistant to general corrosion and in sea water because of the passivity layer film on the surface of material, but may be attacked by environments that cause breakdown of the protective oxide layer including hydrochloric, sulfuric and phosphoric acids. In this study, the Ti alloys were solution heat treatment 5hours at 1066 °C and 966 °C, and followed by aging heat treated, 1, 4, 8 and 16 hours in 500 °C, 600 °C and 650 °C respectively. The heat treated specimens were measured micro Vicker's hardness, and then accomplished electrochemical polarization test for comparing corrosion in 1N sulfuric acid solution. Additionally, micro structures were taken for corrosion tested specimens. The results showed that corrosion resistance was higher in solution heat treated alloy than base and age heat treated metal. Measured corrosion resistants were increased as increasing aging heat treatment time and temperature.

Key Words : Ti alloys, Solution heat treatment, Aging heat treatment, Hardness, Corrosion

1. 서 론

Ti는 내화학적성이 매우 강한 금속으로 일반부식, 해수나 습기에도 내식성이 우수한 것으로 알려져 있으나 황산, 염산 등의 일부 산에서는 보호성 피막이 파괴되어 내식성이 감소한다고 알려져 있다. 이러한 내화학적성은 표면에 형성된 TiO₂의 산화물 피막이 아주 큰 안정성을 나타내기 때문이다. V나 Al 등을 합금하면 급진적으로 강도가 증가하며 비강도가 철강의 4배 정도이므로 경량 및 내식성 재료로 많이 사용되고 있다(Collings, 1986).

Ti는 실온에서 조밀육방격자(hcp)의 α 상으로 존재하나 882℃에서 동소변태하며 이보다 높은 온도에서는 체심입방격자(bcc)인 β 조직을 갖는다. 이 동소변태점은 합금 원소의 첨가에 따라 변하며 상온에서 α , $\alpha+\beta$, 또는 β 조직이 나타난다. Ti에 α 상을 강화시키기 위하여 고용강화 원소인 Al을 첨가하고, Ti-Al계에 V를 첨가하면 고온까지 안정화시키면서 열처리 효과를 갖는 $\alpha+\beta$ 계합금이 된다. $\alpha+\beta$ 계는 티타늄계에서 사용량이 아주 많으며, 용체화 열처리와 시효 열처리를 시행하면 강도와 인성 조절이 가능하다. 또한 Ti 합금은 내식성이 우수하여 해양구조물이나 선박에 많이 사용되고 있으나 실제로 적용하기 위한 연구는 아주 부족한 실정이다.

† baiksy@mmu.ac.kr, 061-240-7209

Baik(2000)이 Ti-6Al-4V재를 Cyclic Polarization 방법으로, Baik(2002)과 Choi et al.(1991)은 내식성 연구를 해수용액을 대상으로 실험하여 보고하였으며, 이 재료를 열교환기나 내식성이 요구되는 부품으로 사용하기 위한 내식성 시험이 필요하여 Baik(2013)은 3.5% NaCl 용액에서 시험한 바 있으나 산성용액에서 열처리에 따른 부식 관련 연구는 없는 편이다.

본 연구에서는 Ti에 Al 및 V등을 첨가한 $\alpha+\beta$ 계에 대하여 재료의 변태온도가 1016°C이며 변태온도보다 50°C 높은 1066°C와, 변태온도 이하에서 높은 온도에서 열처리를 시행하면 인장강도 등의 기계적 성질이 좋아진다고 알려져 있어 50°C 낮은 966°C를 선택하였다. 1066°C와 966°C에서 용체화 열처리를 실시하고, 열처리한 시편을 550°C, 600°C, 650°C에서 각각 1시간, 4시간, 8시간 및 16시간 열처리를 하고 1N 황산(H₂SO₄) 용액에서 열처리에 따른 전기화학적 부식거동을 연구하고자 한다.

2. 열처리 및 시험방법

2.1 Ti 합금의 성분 및 경도

시험되고 있는 직경 15 mm 2000 mm 봉재를 모재로 구입하여 화학적 성분은 H 0.03, C 0.02, N 0.03, O 0.13, Fe 0.21, Al 6.38, V 4.20 및 Bal. Ti로 분석되었고, 모재의 비커스 경도(Hv)는 510으로 측정되었다. 용체화 열처리 후 시효열처리를 시행한 상태로 판매되는 재료를 구입하여 모재로 사용하였다.

2.2 열처리 온도 및 시간

Ti 합금의 모재를 직경 15 mm 높이 10 mm로 원통형으로 제작하고, 표면의 산화를 방지하기 위하여 16 mm crystal 유리관에 시편을 넣은 후 내부를 진공 700 mmHg로 감압하고, 이 crystal 유리관을 1066°C와 966°C에서 5시간 항온 유지시킨 후 유리관을 순간적으로 공기중에서 과단시켜 냉각시켰다. 시편을 다시 crystal 유리관에 진공 밀봉한 후 550, 600 및 650°C에서 각각 1, 4, 8 및 16시간씩 시효열처리후 공기중에서 냉각하였다. 이 방법은 Baik and Na(2003)가 Ti를 시험한 것과 비슷한 방법으로 진행하였다.

2.3 전기화학적 분극곡선 시험

모재, 용체화와 시효 열처리한 시편을 상온 1N H₂SO₄ 용액에서 -500 mV에서 +2,000 mV까지 600 mV/hr(0.17mV/sec)의 Scan rate로 주사하고, 포화 Calomel 전극을 기준전극으로 사용하였으며 Potentio-dynamic 분극 측정은 Gamry사의 CMS 100 장치를 이용하였다.

2.4 경도시험

모재와 용체화열처리 및 시효열처리 시편에 대하여 열처리 효과를 측정하기 위하여 Shimazu HMV 미소경도계를 사용하여 경도를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 모재 및 용체화 시편의 분극곡선

Fig. 1은 모재를 1N 황산용액에서 분극시험한 결과로서 모재는 a)와 같이 부식전위(E_{cor})가 -518 mV이고 부식전류밀도(icor)는 20 μ A/cm²(=0.18 mmy)로 측정되었으며, 1066°C에서 5시간 용체화 열처리한 시편은 b)와 같이 E_{cor}이 +314 mV, icor이 1.5 μ A/cm²(=0.016 mmy)로, 966°C에서 5시간 열처리한 시편은 c)와 같이 E_{cor} +108 mV, icor은 1.2 μ A/cm²(=0.011 mmy)로 나타났다. 1066°C에서 용체화 열처리를 하면 조직이 안정함으로써 내식성이 증가한다. 경도 Hv는 328로 감소하고, 966°C에서 열처리는 완전한 용체화 열처리는 아니더라도 고온에서 장시간 가열함으로써 모재보다 내식성이 향상되며 Hv는 345로 나타났다. 열처리를 시행하여 모재보다 경도가 감소하는 것은 재료 강도는 낮아지나 응력이 완화되는 것이다. 1N 황산용액에서 분극 후 표면을 금속현미경으로 관찰하면 모재는 Fig. 2와 같이 표면에 상당히 많은 피팅이 나타나면서 심하게 부식이 발생하였다. Fig. 3은 1066°C에서 용체화하고 분극을 측정한 시편의 조직 사진으로 표면에 부식으로 인한 표면 손상이 아주 적은 것을 알 수 있으며, Fig. 4는 966°C에서 5시간 열처리하고 분극한 시편의 조직 사진으로 높은 온도에서 장시간 가열되어 결정입자가 결정립이 크게 성장하였으며 전면부식이 발생하였다.

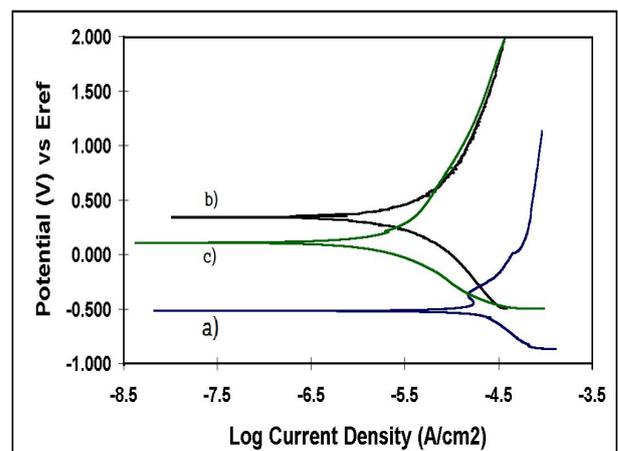


Fig. 1. Polarization Curve a) base Ti, b) 1066°C 5hrs, c) 966°C 5hrs.

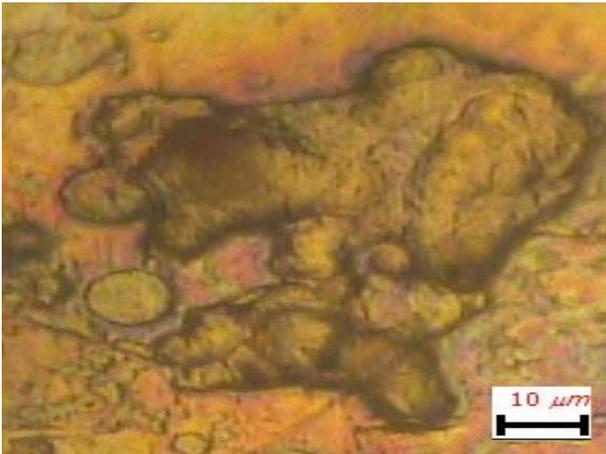


Fig. 2. Microstructure for Ti alloy as base metal.

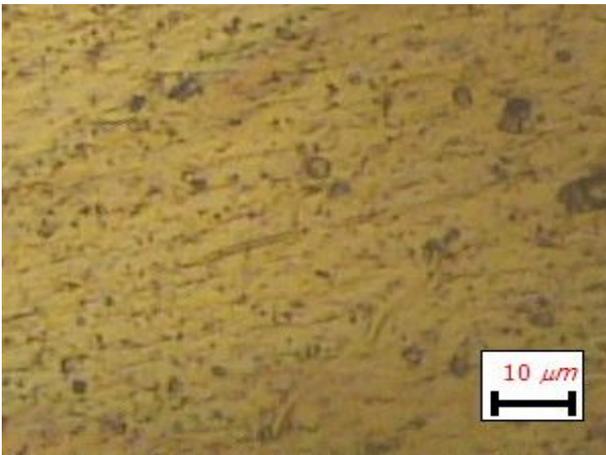


Fig. 3. Microstructure for 1066°C 5hrs.

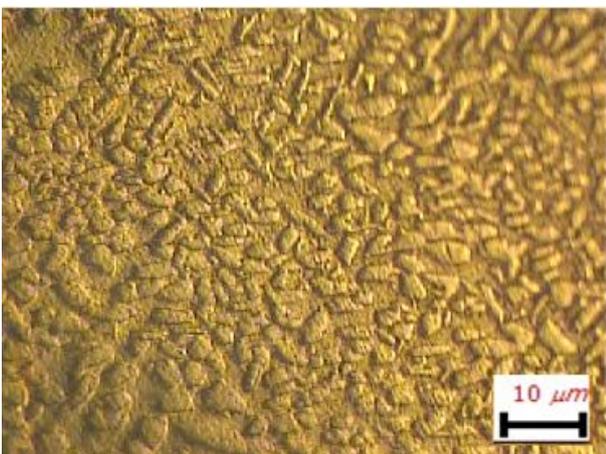


Fig. 4. Microstructure for 966°C 5hrs.

3.2 966°C에서 열처리한 시편의 분극곡선

3.2.1 966°C 5시간 및 1시간 시효 열처리 재료

Fig. 5는 966°C에서 5시간 용체화열처리한 시편을 550°C, 600°C 및 650°C에서 각각 1시간씩 시효 열처리하고 분극을 측정한 결과이며 Table 1은 시효 열처리에 따른 부식전위와 전류밀도를 나타낸다.

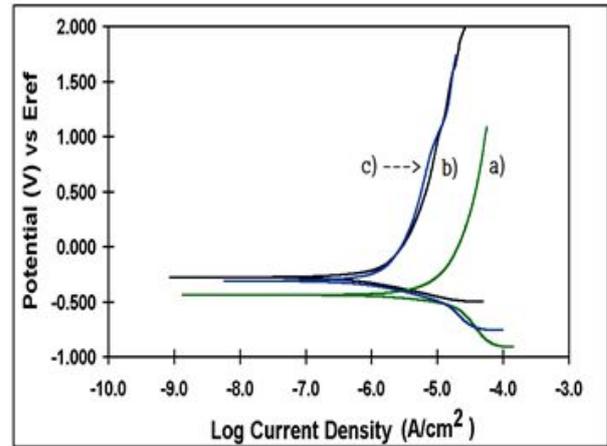


Fig. 5. Polarization Curve a) 550°C 1hr, b) 600°C 1hr, c) 650°C 1h.

Table 1. Corrosion potential(mV), current density($\mu\text{A}/\text{cm}^2$), and Vicker's hardness(Hv) for aging heat treated specimens

| Aging temperature | | 1hr | 4hrs | 8hrs | 16hrs |
|-------------------|----------|------|------|------|-------|
| 550°C | Ecor | -438 | -336 | +105 | +234 |
| | icor | 6.0 | 4.0 | 0.6 | 0.5 |
| | Hardness | 356 | 359 | 355 | 354 |
| 600°C | Ecor | -310 | -270 | +108 | +312 |
| | icor | 1.1 | 1.1 | 0.7 | 0.5 |
| | Hardness | 362 | 362 | 364 | 358 |
| 650°C | Ecor | -276 | -105 | +220 | +341 |
| | icor | 0.6 | 0.5 | 0.4 | 0.4 |
| | Hardness | 368 | 396 | 369 | 364 |

550°C에서 시효 열처리한 시편은 Table 1과 Fig. 5의 a)에서 보는 바와 같이 Ecor -438 mV, icor은 $6.0 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($=0.054 \text{ mmy}$), Hv 356로 나타나고, 600°C에서 열처리한 시편은 b)와 같이 Ecor -310 mV, icor $1.1 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($=0.010 \text{ mmy}$), Hv 362로, 650°C에서 열처리한 시편은 c)와 같이 Ecor -276 mV, icor $0.6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ ($=0.005 \text{ mmy}$), Hv 368로 측정되어 열처리 온도가 높아질수록 부식전위는 높아지고 부식전류밀도는 낮아진다. 그 이유는 시효 열처리 온도가 높아질수록 입열량이 증가하며, 시효

Ti 합금의 용체화열처리와 시효열처리에 따른 부식거동

현상으로 경도는 약간씩 증가하나 내부응력이 감소하여 부식이 감소한 것으로 판단된다.

Fig. 6과 7은 966°C에서 5시간 용체화 열처리에 이어 550°C와 650°C에서 각각 1시간씩 시효 열처리하고 분극을 측정 한 시편의 조직 사진으로서 Fig. 6은 550°C에서 열처리한 시편으로 부식이 심하여 Fig. 3에서 살펴본 결정입자들이 많이 부식된 것을 알 수 있다. Fig. 7은 650°C의 시편으로서 부식이 600°C보다 적게 발생한 것을 알 수 있다. 그 이유는 같은 시간 열처리를 하였으나 열처리 온도가 상승하여 입열량이 증가한 관계로 조직내에 잔류 응력이 감소되기 때문으로 판단된다.

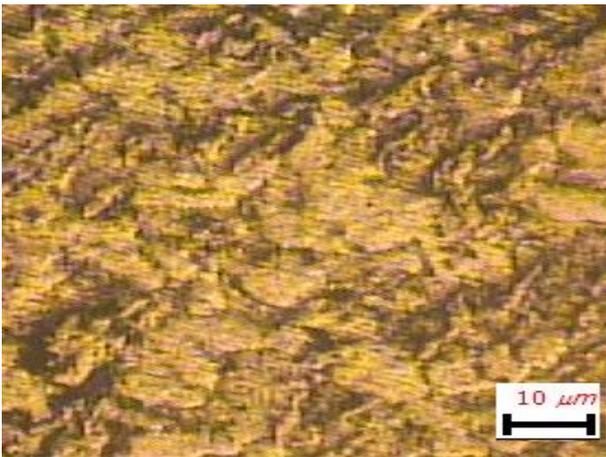


Fig. 6. Microstructure for 550°C 1hr.



Fig. 7. Microstructure for 650°C 1hr.

3.2.2 966°C 5시간 및 4시간 시효 열처리 재료

Fig. 8은 966°C에서 5시간 용체화 열처리하고 550°C, 600°C 및 650°C에서 각각 4시간씩 시효 열처리한 시편의 분극 측

정 결과이다. 550°C 4시간의 경우는 Table 1과 Fig. 8의 a)와 같이 Ecor -336 mV, icor은 4.0 μA/cm²(=0.036 mmy), Hv 359로 나타나고, 600°C 4시간의 경우는 b)와 같이 Ecor -270 mV, icor은 1.2 μA/cm²(=0.011 mmy), Hv 360으로, 650°C 4시간은 c)와 같이 Ecor -105 mV, icor은 0.5 μA/cm²(=0.005 mmy), Hv 396으로 나타났으며 시효 온도가 높아질수록 부식전위가 증가하였다.

Fig. 9는 500°C에서 4시간 시효 열처리한 시편을 분극 시험한 것으로 전체적으로는 일반부식에 가까우나 부분적으로 약간 피팅이 발생하였다. Fig. 10은 650°C에서 시험한 것으로 일반부식이 감소하면서 피팅도 적게 발생하였다. 따라서 열처리 온도가 증가하고 시간이 길어질수록 부식이 감소하여 내식성이 증가하는 것을 알 수 있다.

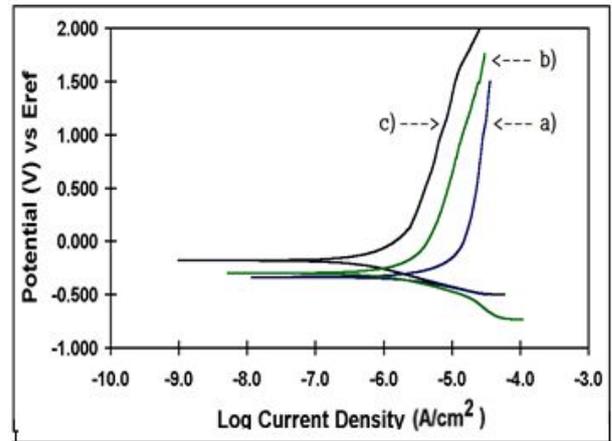


Fig. 8. Polarization Curve a) 550°C 4hrs, b) 600°C 4hrs, c) 650°C 4hrs.



Fig. 9. Microstructure for 500°C 4hrs.



Fig. 10. Microstructure for 650°C 4hrs.

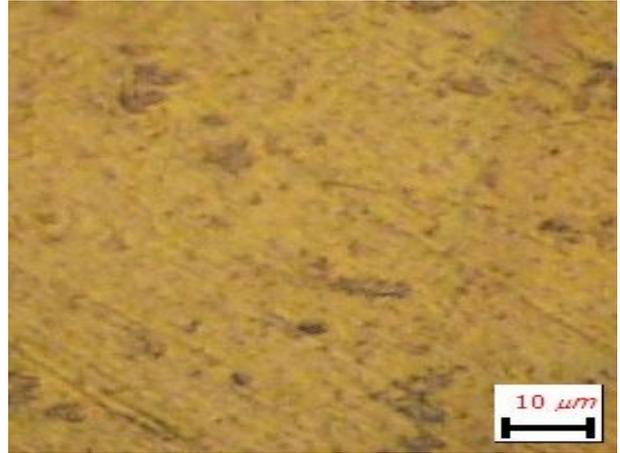


Fig. 12. Microstructure for 550°C 8hrs.

3.2.3 966°C 5시간 및 8시간 시효 열처리 재료

Fig. 11은 966°C에서 5시간 용체화 열처리하고 550°C, 600°C 및 650°C에서 각각 8시간씩 시효 열처리한 시편의 분극 측정 결과이다. 550°C의 경우는 Table 1과 Fig. 11의 a)에서와 같이 Ecor +105 mV, icor 0.6 μ A/cm²(=0.005 mmy), Hv 355로 나타나고, 600°C 경우는 b)와 같이 Ecor +108 mV, icor은 0.7 μ A/cm²(=0.006 mmy), Hv 364로, 650°C에서는 c)와 같이 Ecor +220 mV, icor은 0.4 μ A/cm²(=0.004 mmy), Hv 369로 나타났다. 여기에서도 시효 온도가 높아질수록 Ecor이 높아지는 것을 알 수 있다. Fig. 12는 550°C에서 8시간 시효 열처리한 시편을 분극시험한 사진으로 일반부식 형태로 약간의 피팅이 발생하고 있으며, Fig. 13은 650°C 사진으로 표면에 일반부식이 약간 발생하였다.

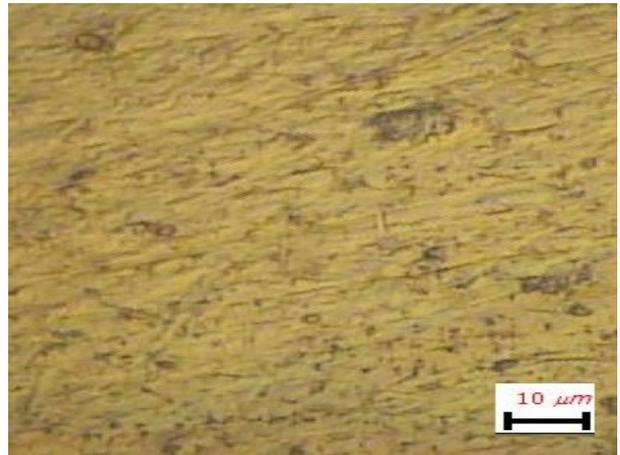


Fig. 13. Microstructure for 650°C 8hrs.

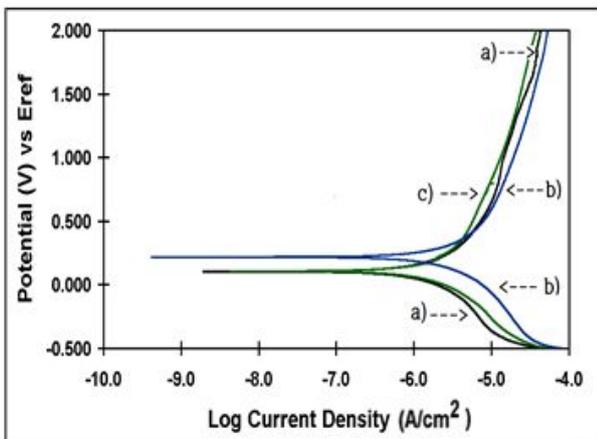


Fig. 11. Polarization Curve a) 550°C 8hrs, b) 600°C 8hrs, c) 650°C 8hrs.

3.2.4 966°C 5시간 및 16시간 시효 열처리 재료

Fig. 14는 966°C에서 5시간 열처리하고 550°C, 600°C 및 650°C에서 각각 16시간씩 열처리한 시편의 분극시험 결과이다. 550°C의 경우는 Table 1과 Fig. 14의 a)에서와 같이 Ecor +234 mV, icor은 0.5 μ A/cm²(=0.005 mmy), Hv 354, 600°C의 경우는 b)와 같이 Ecor +312 mV, icor은 0.5 μ A/cm²(=0.005 mmy), Hv 358로, 650°C는 c)와 같이 Ecor +341 mV, icor은 0.4 μ A/cm²(=0.004 mmy), Hv 364로 나타나 부식전위는 온도가 증가 할수록 상승하였다.

Fig. 15는 550°C에서 16시간 열처리한 시편을 분극시험한 사진으로 표면에 약간 부식이 발생하였으나 그 정도는 적게 발생하였으며, Fig. 16은 650°C 시편으로 부식을 인식하기 어려운 정도로 미소하게 발생하였다. 결과적으로 16시간동안 장시간에 열처리를 시행하면 경도가 감소하므로 내부응력이 완화되면서 부식이 감소한 것으로 판단된다.

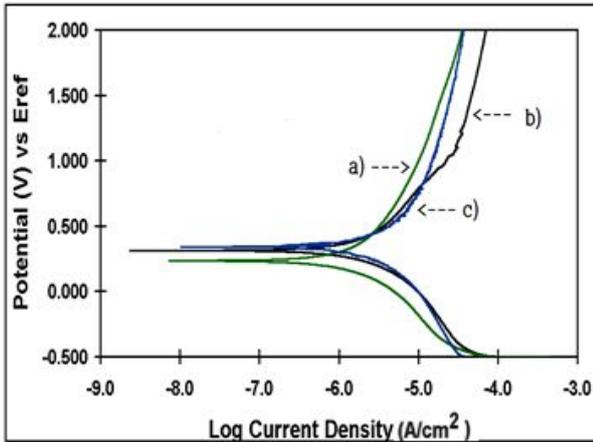


Fig. 14. Polarization Curve for 16hrs a) 550°C, b) 600°C, c) 650°C.



Fig. 15. Microstructure for 550°C 16hrs.



Fig. 16. Microstructure for 650°C 16hrs.

3.3 열처리에 따른 경도와 부식 검토

본 실험에서 용체화와 시효열처리에 따라서 경도를 검토하면 Table 1에서 보는 바와 같이 966°C에서 고온에서 장시간 가열한 후 550°C, 600°C, 및 650°C에서 같은 시간동안 시효열처리를 실시하면, 시효온도가 높아질수록 경도는 증가하였다. 시효 온도별로 검토하면 550°C 경도는 가열시간이 1시간인 경우 Hv 359의 값이 16시간 열처리하면 Hv 354 정도로 시간이 길어질수록 조금씩 감소하였다. 600°C의 경우 1시간 시효일 때 Hv 360에서 8시간에서 Hv 364로 가장 높이 되었다가 16시간에서는 Hv 358로 감소하였으며, 650°C에서는 1시간의 경우 Hv 368, 4시간은 Hv 396에서 16시간의 경우는 Hv 364로 감소하였다. 즉 550°C의 낮은 온도에서는 경도 값이 낮고 600에서는 8시간까지 Hv 364까지 증가하다가 16시간에서는 감소하며 650°C에서는 4시간에 Hv 396까지 증가한 후 시간이 경과할수록 경도가 감소하여 16시간에는 Hv 364를 나타내었다. 본 실험에서 550°C에서는 경도가 시효 시간이 증가하여도 경도가 조금 감소하나, 600°C와 650°C 시효 열처리를 한 경우는 최고값에 도달한 후 감소하는 것은 일반적으로 시효 열처리 온도가 증가하면 최고 경도에 빨리 도달하고 점차적으로 경도가 감소하는 것으로 보고하는 연구 결과와 잘 일치하고 있다(Betttridge, 1974).

시효열처리에 따른 부식전위를 살펴보면 Table 1에서와 같이 시효열처리 온도가 증가하고 시간이 경과할수록 부식전위 최저값은 550°C에서 1시간에서 -438 mV를 나타내며 최고값은 650°C에서 16시간 시효 열처리한 경우 +341 mV로 높아진다.

시효열처리에 따른 결정립 크기에 대한 실험식을 살펴보면 $r = kt^{1/3}$ [r : 결정립 반경, k : 비례상수(열처리온도 등을 포함), t : 열처리시간]으로 결정립의 입경은 가열시간의 1/3승에 비례하는 것으로 알려져 있다(Sims and Hagel, 1972).

Fig. 17은 966°C에서 5시간 용체화 열처리한 시편을 a)는 650°C에서 1시간 시효열처리 b)는 16시간 시효 열처리한 조직으로서 용체화 시간이 길어지면 결정립의 크기가 증가하는 것을 알 수 있다. 따라서 시효열처리 온도가 높고 시간이 길어지면 결정립의 크기가 커진다. 결정립의 입경이 커지면 전체적으로 입계면적이 감소하면서 계면에너지가 감소하게 되어 부식이 감소하고 부식전위는 상승하는 것으로 판단된다.

시효열처리에 따른 부식전류 밀도를 살펴보면 시효온도가 틀리고 시간이 같은 경우, 즉 550°C, 600°C 및 650°C에서 각 1시간 시효 열처리를 하는 경우 6.0, 1.1 및 0.6 $\mu A/cm^2$ 로 감소하며 시간이 경과하여도 같은 경향을 나타낸다. 부식속도는 전류 밀도에 직접 비례하므로 온도가 높을수록 부식 속도는 감소하는 것을 알 수 있다.

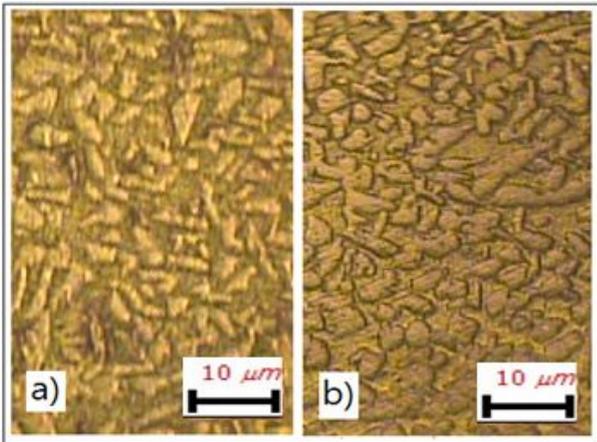


Fig. 17. Compare of grain size after aging treatment a) 650°C 1hr, b) 650°C 16hrs.

4. 결론

Ti는 내화학성이 매우 강한 금속으로 해수나 습기에도 내식성이 우수한 것으로 알려져 있으며 V나 Al 등을 합금하면 일반적으로 강도가 증가한다. 이 재료를 열교환기나 내식성이 요구되는 부품으로 사용하기 위해서는 내식성 시험이 필요하여 Ti 합금의 모재를 1066°C와 966°C에서 용체화 열처리를 5시간 시행하고 이 시편을 다시 각각 1, 4, 8, 및 16시간 시효 열처리를 실시한 후 경도 측정 및 1N 황산용액에서 전기화학적 분극시험으로 부식시험하여 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) 모재를 1066°C와 966°C에서 5시간 용체화 열처리를 실시하면 경도는 Hv 512에서 Hv 340 정도로 많이 감소하고, 모재보다 부식전위는 상승하여 내식성은 증가하였다.

2) 966°C에서 5시간 실시한 시편을 550, 600 및 650°C에서 1시간, 4시간, 8시간 및 16시간 시효열처리하면 열처리 온도가 높아지고 시간이 길어질수록 부식전위는 높아지면서 내식성이 증가하였다.

3) 966°C에서 5시간 실시한 시편을 550, 600 및 650°C에서 1시간, 4시간, 8시간 및 16시간 시효열처리하면 같은 시효시간일 때 시효열처리 온도가 높아질수록 전류 밀도가 감소하고, 부식속도도 감소하며 내식성은 증가하였다.

References

[1] Baik, S. Y.(2000), The Effect of age Heat-treatment to the Electrochemical Corrosion Behavior on Ti-6Al-4V, Journal of

the Korean Society of Marine Engineering, Vol. 24, No. 6, pp. 742-749.

[2] Baik, S. Y.(2002) A Study on Annealing Heat-treatment for Ti (Grade 2) by Electrochemical Methods, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol. 26, No. 1, pp. 90-98.

[3] Baik, S. Y.(2013), A Study on the Galvanic Corrosion for Zirconium with Titanium and 316L Stainless Steel. Journal of The Korean Society of Marine Environment & Safety, Vol. 19, No. 3, pp, 285-289.

[4] Baik, S. Y. and E. Y. Na(2003), The Effect of Heat-treatment on the Corrosion Resistance for Ti-6Al-4V, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol. 27, No. 3, pp. 453-459.

[5] Betteridge, W.(1974), The Nimonic Alloys, 2nd Edition, N.Y Edward Arnold Co., p. 73.

[6] Choi, S. K., H. I. Kim and I. M. Park(1991), Corrosion Behavior of Cast Ti for Dental Use, Korean Journal of Dental Materials, Vol. 18, No. 2, pp. 137-147.

[7] Collings, E. W.(1986), The Physical Metallurgy of Titanium Alloys, American Society of Metals, pp. 148-160.

[8] Sims, C. T. and W. C. Hagel(1972), The Superalloys, John Wiley & Sons Inc., New York, p. 47.

Received : 2015. 12. 07.

Revised : 2016. 01. 31. (1st)

: 2016. 02. 17. (2nd)

Accepted : 2016. 02. 25.