

Ti-6Al-4V재의 전기화학적부식 거동에 미치는 시효열처리의 영향

백 신 영*

The Effect of Age Heat-treatment to the Electro-Chemical Corrosion Behavior on Ti-6Al-4V

S-Y Baik*

Key words : Ti-6Al-4V, Electro-chemical corrosion(전기화학적 부식), Corrosion resistant alloy(내식성 합금), Solution heat-treatment(용체화 열처리), Aging heat-treatment(시효열처리), Cyclic Polarization(왕복 분극), Corrosion potential(부식전위), Forward scan(정방향주사), Pitting(공식), Charge density(전하밀도), Sensitization(예민화), Micro Structure(미세조직)

Abstract

In this paper, the effect of solution and age heat treatment to the corrosion behavior for the Ti-6Al-4V alloy were studied by cyclic polarization methods. Ti-6Al-4V was solution heat treated at 1,066° C and 966° C for 5 hours, and followed by age heat treated at 650° C, 600° C and 550° C with 1, 2, 4, 8 and 16 hours under vacuum environment. Test solution was 3.5% NaCl with temperature 25° C.

The obtained results were as follows:

1. Base metal was exhibited higher electrical charge than that of solution and aged material. With decrease of solution-treatment temperature from 1066 to 966° C, the electrical charge was increased due to softening of micro structure.
2. The corrosion resistance of specimen that solution treated at 966° C for 5 hours and age heat treated at 650, 660 and 550° C were increased with increase of aging time to 4, 8 and 16 hours respectively, and then decreased.
3. In case of 316L stainless steel, measured charge and corrosion potential was 0.0627 coulomb and -614 mV respectively. Corrosion resistance of Ti-6Al-4V was higher than that of 316L.

* 종신회원, 공학박사, 목포해양대학교 교수(원고접수일 : 2000년 8월)

1. 서 론

Ti의 비중은 4.54로서 철의 7.87과 비교하면 60% 정도이고 강도는 2배 이상이며 재료의 중량당 강도 즉 비강도가 고장력 알루미늄이나 고장력 강보다 크다는 장점이 있다. 열전도도가 304 스테인리스와 비슷하고 열팽창 계수는 강보다 약간 적고 알루미늄의 절반 정도이다. 또한 해수, 산 및 알칼리 등의 모든 환경에서 다른 금속재료에 비하여 월등히 우수한 내식성을 나타내고 있으며 인체에 사용하여도 안정성이 높으며, 충격흡수율 및 진동 감쇄율이 높다는 장점도 있다.¹⁾ 순수한 Ti에 화학적으로 안정화시키고 고강도화로 하기 위하여 Al이나 V 등을 합금하여 개발된 재료가 Ti-6Al-4V이다. 이 재료는 ASTM에서 UNS R56400으로 분류되며 Grade 5에 해당된다. Ti 합금에서 나타나는 우수한 내식성은 금속의 표면이 대기중이나 산소가 있는 분위기에 노출되면 대단히 안정되고 부착력이 높으면서도 연속적인 형태로 생성되는 TiO₂, Ti₂O₃나 TiO 등의 산화물 부동태 피막 때문인 것으로 보고되고 있다.²⁾

순수한 Ti는 882°C를 경계로 저온에서는 α (hcp)상, 고온에서는 β (bcc)구조를 가지며 일반적으로 α 상은 β 상에 비하여 용접성, 고온크리프 저항성이 우수한 반면 강도와 인성이 약간 떨어진다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 α 상 안정화원소인 Al과, β 상 안정화 원소인 V를 합금하여 상온에서 α 와 β 의 혼합조직을 갖도록 개발된 재료가 Ti-6Al-4V제이다.³⁾

Ti는 내식성용도로 25%정도, Ti-6Al-4V로는 60% 정도, 기타 용도로 15% 정도 사용되므로 Ti 합금중에서 Ti-6Al-4V가 현재 가장 많이 사용되는 재료이며 인장강도 96kg/mm²에 대한 내용력 강도가 88kg/mm² 정도로 그 비율이 매우 높다. 거의 백금에 필적하는 우수한 내식성 때문에 내식성재료로서, -120°C까지도 연성이 우수하여 저온 재료로서, 노치 취성이 적으므로 고압력부 재료로, 비강도가 크므로 항공-우주재료로서 널리 사용되고 있다. 이러한 합금의 개발에 있어서 최근에 사용이 적극적으로 검토되고 있는 원자력발전 시스템의 열교환기 재료나 원유를 시추하는 장비, 해

양구조물 등에서는 용접이나 가공이 필수적이며 이러한 기계가공이나 용융 및 냉각에 따른 조직 변화가 내식성에 미치는 영향에 대해서는 연구가 거의 없는 편이다.

본 연구에서는 Ti-6Al-4V재료를 동소변태 온도 1,016°C를 기준으로 $\pm 50^\circ\text{C}$ 966°C와 1,066°C에서 각각 5시간 진공분위기에서 용체화 열처리를 실시하고, 진공분위기에서 550°C, 600°C와 650°C에서 각각 1, 2, 4, 8 및 16시간 시효 열처리를 실시한 후 전기화학적 방법중의 하나인 Cyclic Polarization 방법을 이용하여 내식성을 실험하고자 한다.

2. 실험방법

2-1. 실험에 사용된 모재의 화학적 성분

실험에 사용한 모재는 시중에 유통되고 있는 Ti-6Al-4V로서 이 재료의 화학적성분은 Table 1에서 보는 바와 같다.

2-2. 시편의 크기 및 열처리

모재를 열처리와 전기화학적 부식시험에 사용하고자 시편을 직경 15mm, 높이 10mm 원통형으로 제작하였다. 고온에서 열처리시 산소와 반응으로 표면의 오손이 심하므로 이런 현상을 방지하기 위하여 시편을 석영관에 주입후 진공상태로 준비하였다. 용체화 처리 온도는 이론적 용체화 온도인 1,016°C보다 50°C높은 1,066°C와 50°C 낮은 966°C에서 각각 5시간동안 가열 유지한 후 공냉시켰으며, 이 용체화된 재료를 진공분위기에서 온도 650°C, 600°C 및 550°C에서 각각 1, 2, 4, 8시간 및 16시간 시효열처리를 실시한 후 공냉하였다.

2-3. 전기화학적 Cyclic Polarization 측정

시효열처리된 시편을 전기화학적 시험방법인 Cyclic Polarization Method에 의한 부식거동을 알

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

Elements	H	C	N	O	Fe	Al	V	Ti
Ti-6Al-4V	0.03	0.02	0.03	0.13	0.21	6.38	4.20	88.98

아보기 위하여 ASTM G-61(Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurement for Localized Corrosion Susceptibility)^{6,9)}을 활용하여 전위를 -1,000mV에서 +1,500mV까지 정방향으로 scan하고, 이 전위에서 역으로 -600mV까지 역방향으로 scan하였다. Scan 속도는 1mV/sec, 용액은 해수와 유사한 3.5% NaCl 수용액을 사용하였으며 실험은 자연상태에 가깝게 하기 위해 대기상태에서 측정하였다. Cyclic Polarization 측정기는 Gamry사의 Potentiostat CMS 100을 사용하였다. 전위측정은 기준전극으로 포화칼로멜전극(SCE)을 사용하였고, 대극으로 고밀도 탄소 전극을 사용하였다.

2-4. Cyclic Polarization 측정후 시편의 표면 관찰

전기화학적 Cyclic Polarization 분극측정후 각 시편을 가속 전압 15kV를 인가하여 Hitachi S-2150 SEM으로 부식이 발생한 표면상태를 촬영하였고 조직 사진을 위해 금속현미경은 Meiji ML-MET를 사용하였다.

3. Cyclic Polarization 측정 결과 및 고찰

3.5% NaCl 용액에서 모재의 Cyclic Polariza-

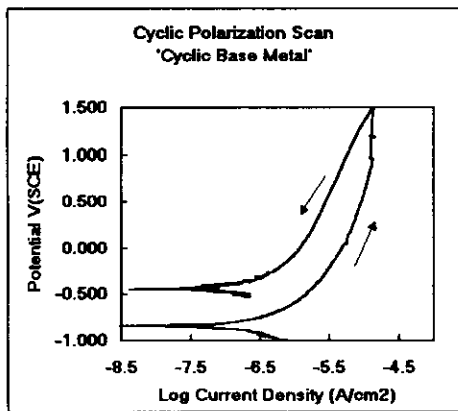
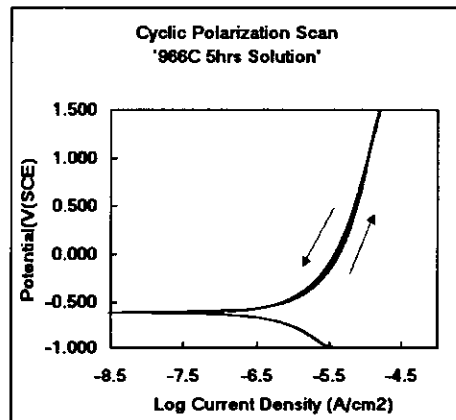


Fig. 1. Cyclic polarization test result for Ti-6Al-4V base metal. (Scanned from -1,200mv to +1,500mV, followed by reversed scanned +1,500mV to -600mV with scan rate 1.0mv/sec.)

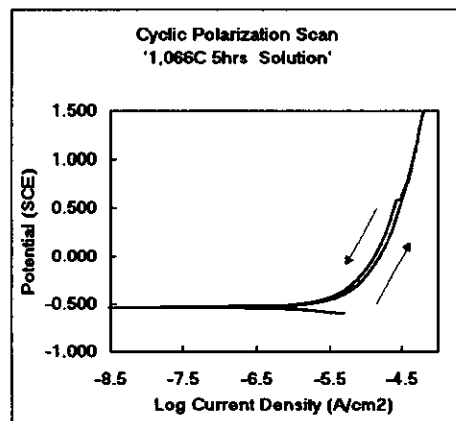
tion에 의한 측정 결과는 Fig. 1과 같다.

Fig. 1에서 (-)전위에서 (+)전위로 정방향으로 +1,500mV까지 주사하고 다시 이 전위에서 역으로 -600mV까지 역방향으로 주사하였을 때 나타나는 면적(루프 면적) 즉, 전류 x 시간 = 전하(charge)량은 0.1182쿨롱으로 환산되고 정방향 주사시의 부식전위는 -838mV(SCE)로 역방향 주사시 부식전위는 -438mV로 측정되었다.

Fig. 2는 모재를 966° C와 1,066° C에서 용체화 열처리한 재료의 분극곡선이다. a)는 966° C 열처리 재료로서 전하량은 0.0064쿨롱으로 정방향 주사시 부식전위는 -539mV, 역방향 주사시 -527mV로 나타났다. b)의 1,066° C에서 열처리한



(a) 966° C



(b) 1,066° C

Fig. 2. Cyclic polarization test results for solution heat treated at 966° C and 1,066° C for Ti-6Al-4V in 3.5% NaCl solution.

재료의 전하량은 0.0085쿨롱, 정방향 주사시 부식 전위는 -612mV , 역방향 주사시 -599mV 로 나타났다.

모재와 용체화시킨 재료의 분극 시험을 비교하면 모재가 용체화시킨 재료보다 전하량이 많고 $1,066^\circ\text{C}$ 와 966°C 에서 용체화시킨 재료의 경우는 $1,066^\circ\text{C}$ 가 약간 전하량이 높았다. 이 이유는 모재의 경우 봉으로 가공할 때 인발이나 압출 등의 기계가공을 함으로서 응력이 증가된 상태이며 이 재료를 용체화시키면 응력이 완화되기 때문에 판단되며 온도가 약간 높은 경우 거의 완전히 고용된 후 β 단상조직에서 결정이 성장하기 때문으로 생각

된다. 그러나 온도가 약간 높으면 β 단상조직에서 냉각이나 시효 열처리시 재료 전체가 거의 균질화되어 핵생성 site가 소실되므로 결정립이 미세하지 못하고 커지게 되어 강도나 인성이 저하된다는 보고가 있으며, $1,066^\circ\text{C}$ 에서 열처리한 재료의 경도를 측정한 결과 Hv 348이며 966°C 에서 Hv 345로서 $1,066^\circ\text{C}$ 에서 용체화시킨 시편의 경도가 모재의 Hv 512에 비하여 크게 감소하였다. 이러한 경도의 감소는 과도한 열처리로 평가되고 966°C 의 용체화열처리재가 실용적인 면에 적합한 것으로 판단되어 경도값을 근거로 용체화열처리는 966°C 로 하였다.

966°C 에서 5시간 용체화 열처리한 재료를 650°C 에서 각각 1, 2, 4, 8 및 16시간 시효 열처리한 재료의 Cyclic polarization 결과중 지면상 1과 16시간은 Fig. 3과 같다.

Fig. 3의 왕복분극 시험에 대하여 1, 2, 4, 8 및 16시간 열처리의 경우 루프 전하량은 각각 0.0263, 0.0836, 0.0852, 0.1630 및 0.1181쿨롱으로 나타나고 정방향 부식전위(E_{cor})는 각각 -418 , -494 , -639 , -722 및 -691mV 로 나타났다. 역방향 부식전위(E'_{cor})에 대하여 조사하면 각각 -164 , -284 , -332 , -117 , -73mV 로 조사되었다. 전하량이 클수록 표면의 피막이 불안정하여 부식이 크다. 1-8시간까지는 증가하다가 16시간 시효 열처리에서는 오히려 전하량이 감소한다. 이 이유는 시효시간이 길어질수록 처음에는 석출에 의하여 조직이 강화되나 시간이 경과함에 따라 과시효 되어 응력이 감소하기 때문이라고 생각된다. 마찬가지로 부식전위도 점차 감소하다가 16시간 열처리에 약간 증가하는 것으로 나타났다.

966°C 에서 5시간 용체화열처리한 재료를 600°C 에서 각각 1, 2, 4, 8 및 16시간 시효 열처리한 재료의 Cyclic polarization 결과중 1과 16시간은 Fig. 4와 같다.

Fig. 4의 왕복분극 시험에 대하여 1, 2, 4, 8 및 16시간 열처리의 경우 루프 전하량은 각각 0.0290, 0.0294, 0.0300, 0.0522 및 0.0385 쿨롱으로 나타나고 정방향 부식전위(E_{cor})는 각각 -412 , -427 , -511 , -400 및 -360mV 로 나타났다. 역방향 부식전위(E'_{cor})에 대하여 조사하면

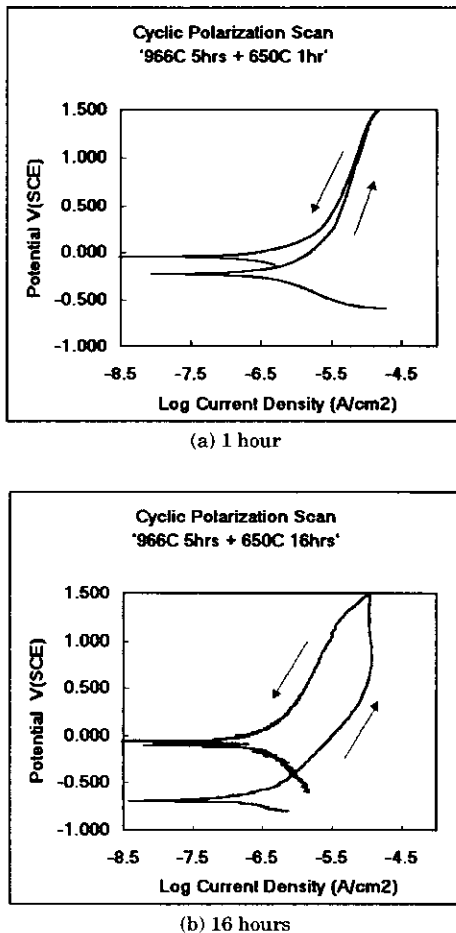
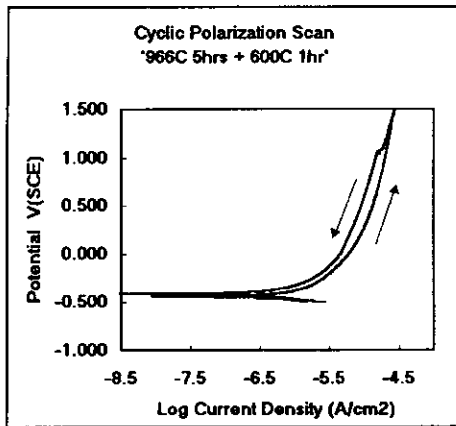
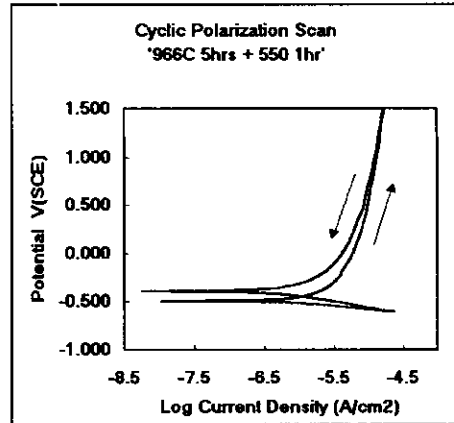


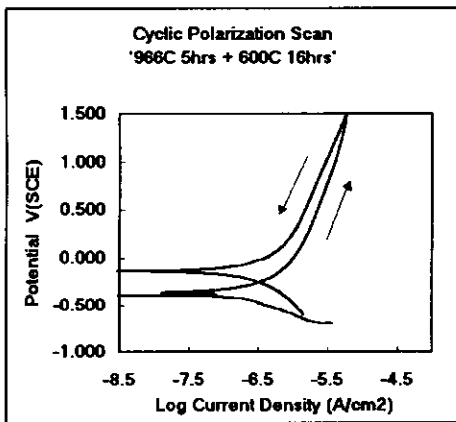
Fig. 3. Cyclic polarization test results for solution heat treated at 966°C 5 hours and age heat treated at 650°C for 1 and 16 hours on Ti-6Al-4V in 3.5% NaCl solution.



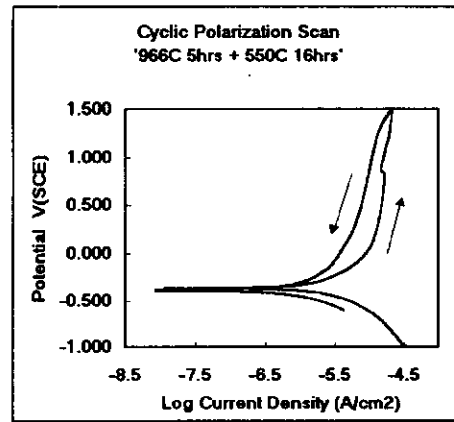
(a) 1 hour



(a) 1 hour



(b) 16 hours



(b) 16 hours

Fig. 4. Cyclic polarization test results for solution treated at 966° C x 5 hours and age treated at 600° C 1 and 16 hours for Ti-6Al-4V in 3.5% NaCl solution.

Fig. 5. Cyclic polarization test results for solution treated at 966° C 5 hours and age treated at 550° C 1 and 16 hours for Ti-6Al-4V in 3.5% NaCl solution.

Table 2. The result of cyclic polarization test for the Ti-6Al-4V.

		E _{cor}	E' cor	Charge			E _{cor}	E' cor	Charge
Base metal		-838	-438	0.1182	966° C 5hr solution	600° C × 2hr	-427	-476	0.0294
966° C solution		-539	-527	0.0064		600° C × 4hr	-511	-390	0.0300
1,066° C solution		-612	-599	0.0085		600° C × 8hr	-400	-167	0.0522
966° C 5hr solution	650° C × 1hr	-418	-164	0.0236		600° C × 16hr	-360	-138	0.0385
	650° C × 2hr	-494	-284	0.0836		550° C × 1hr	-420	-396	0.0195
	650° C × 4hr	-639	-332	0.0852		550° C × 2hr	-440	-393	0.0208
	650° C × 8hr	-722	-117	0.1630		550° C × 4hr	-450	-338	0.0222
	650° C × 16hr	-691	-73	0.1181		550° C × 8hr	-468	-492	0.0414
	600° C × 1hr	-412	-439	0.0290		550° C × 16hr	-474	-438	0.1185

각각 -439, -476, -390, -167 및 -138mV로 조사되었다. 이 결과로 보면 앞의 650°C와 마찬가지로 전하량은 시효 시간이 증가할수록 전하량이 증가하였다. 정방향 부식 전위는 열처리시간이 증가할수록 감소하다가 8시간 이후에는 오히려 증가하였다.

966°C에서 5시간 용체화 열처리하고 각각 550°C에서 각각 1, 2, 4, 8 및 16시간 시효 열처리한 시편의 Cyclic Polarization 실험한 결과중 1과 16시간은 Fig. 5이다.

Fig. 5의 왕복분극 시험에 대하여 각각의 루프 전하량은 1, 2, 4, 8 및 16시간 열처리의 경우 루프 전하량은 각각 0.0195, 0.0208, 0.0222, 0.0414 및 0.1185 쿨롱으로 나타나고 정방향 부식전위(E_{cor})는 각각 -420, -440, -450, -468 및 -474mV로 나타났다. 역방향 부식전위(E'_{cor})에 대하여 조사하면 각각 -396, -393, -338, -492 및 -438mV로 조사되었다. 이 결과로 보면 앞의 650°C와 마찬가지로 전하량은 시간이 경과할수록 증가하였다. 정방향 부식 전위는 시효 열처리시간이 증가할수록 감소하였다.

이상의 966°C에서 용체화한 시편의 실험 결과는 Table 2와 같다.

한편 모재와 각 용체화 및 시효 열처리재에 대하여 micro Vicker's 경도측정을 한 결과는 Table 3과 같다.

Table 3에서 살펴보면 모재의 경우 경도가 482로 가장 높고 용체화 열처리를 하면 338로 감소하

Table 3. Micro hardness(Hv) for 966°C solution and age heat treated specimens.

Solution Temp.	Age temp. (°C)	Age heat treatment time(hour)				
		1H	2H	4H	8H	16H
966°C	650	368	374	396	369	367
	600	366	371	453	364	358
	550	359	371	358	355	354
Base Metal : 512, solutionized 1066°C : 348, 966°C : 345 (Hv)						

Table 4. Chemical compositions of 316L (wt%).

Elements	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe	Mn	Mo	Co	Cu	Al
316L	0.0022	0.04	1.54	0.01	0.021	24.32	10.40	Bal.	1.54	2.16	0.65	0.02	0.10

였다. 650°C에서는 시효 4시간에 396과 600°C에서는 4시간에 453 및 550°C에서는 2시간에 371을 나타내어 시효 열처리에서 600°C의 경우가 가장 높은 경도 453에 도달하였다. 한편 해수분위기에서 열교환기나 해양구조물로 사용에 대비하여 비교적 내식성이 높은 것으로 알려지고 있는 316L 스테인리스와 비교하기 위하여 Table 4와 같은 성분을 갖는 재료에 대하여 Cyclic Polarization 결과는 Fig. 6과 같다.

Fig. 6에서 루프전하량은 0.0927이고 정방향 부식전위는 -614mV, 역방향 부식전위는 -800mV로 측정되었다. 이 값과 Ti-6Al-4V재료를 비교하면 전하량이 훨씬 많을 뿐만 아니라 부식전위의 면에서도 내식성이 낮은 것을 알 수 있다. 또한 Ti-6Al-4V재료는 정방향에 비하여 역방향의 경우가 전류값이 적게되나 316L의 경우는 반대로 증가하였다. 이 실험에서 전위가 상승할수록 316L 부동태 피막이 불안정하므로 전하량이 증가하는 것을 알 수 있다. 316L에서 분극후 발생한 공식은 Photo. 1과 같다.

Photo.1에서 Stainless steel에는 분극후 표면에 피막이 불안정하여 pitting이 발생하였으며 실험에 사용한 용액이 3.5% NaCl이며 전위가

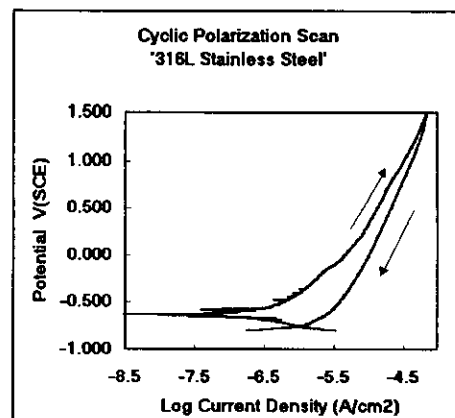


Fig. 6. Cyclic polarization test results for 316L in 3.5% NaCl solution.

1,500mV로 높은점이 피막파괴의 원인으로 생각 된다.

Ti-6Al-4V 금속의 조직면에서 고찰하고자 모 재 및 966°C에서 5시간 용체화와 600°C에서 4시간 시효 열처리한 시편의 SEM에 의한 표면조직 사진은 Photo. 2와 같다.

Photo.2에서 a)의 모재 조직에서는 아주 균일하면서도 미세한 단상 조직이 되고 b)의 분극후 표면에서는 시효에 따라 a와 b의 경계 구역에서 약간의 부식이 발생되고 있는 것을 알 수 있었다. 용체화와 시효열처리시의 부동태피막의 저항이 변화하는 이유는 용체화 열처리를 실시하면 a와 b사이

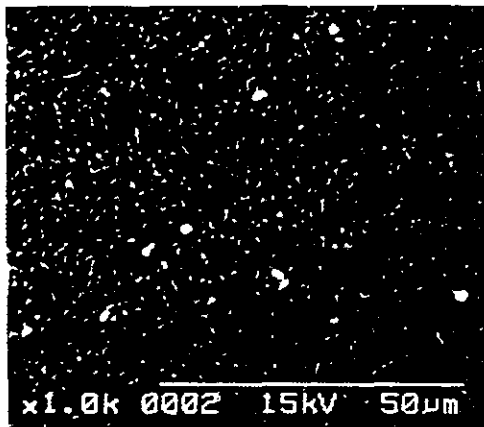
의 상 차이가 없어지고 시효 석출하면 고온에서 형성된 b상이 냉각할 때 불안정하여 b상에 고용되고 a상에는 거의 고용이 되지 않는 bformer인 성분, 대표적으로 V 등이 상온에서 고용되지 못하고 석출되므로서 입내와 입계의 계면에너지가 증가하여 경도나 부식전위 및 전하량에 영향을 주게되어 부식거동에 영향을 미친다.⁷⁾ 이와 아울러 내열성에 주로 이용하는 super lattice 조직인 γ' 조직(주 성분 Ti_3Al)이 생성되어 이 미립 석출물질로 내부 용력이 급격히 증가하여 부식에 영향을 미치게 된다. γ' (Ni_3Al) 석출물이 용체화되면 석출에 의한 용력이 감소될 뿐만아니라 결정립내에 γ' 상 상호 전위차 즉 이중금속 전지가 없어짐에 따라 내식성이 증가되는 것으로 판단된다. 용체화 조직을 시효 열처리하면 γ' 이 낮은 온도인 650°C에서는 미세하게 석출되어 핵생성 site가 많아 다량으로 핵이 생성되고 입열이 적으므로 성장 활성화 에너지도 적어 핵의 성장속도도 낮아 부식은 국부부식보다 균일 부식의 형태가 된다.⁸⁾

5. 결 론

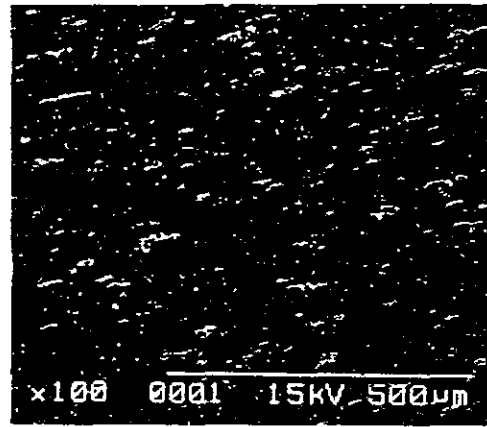
산업의 발달에 따라 선박이나 해양구조물, 원자력 발전 기타 분야에서 고내식성 재료의 사용은 더욱더 절실하게 필요하게 되었다. 본 연구에서는 사용이 급격하게 증가하고 있는 Ti 재료에서 강도와 내식성 및 사용량에서 가장 많은 비중을 차지하고



Photo. 1. Pitting at 316L stainless, after cyclic polarization in 3.5% NaCl solution.(x 1,000)



a) Base metal (x 1,000)



b) Aged at 600°C for 4 hours (x 100)

Photo. 2. Microstructure of Ti-6Al-4V.

있는 Ti-6Al-4V재료에 대하여 1,066°C와 966°C에서 각각 5시간 진공하에서 용체화 열처리 후 650, 600 및 550°C에서 각각 1, 2, 4, 8 및 16시간 진공분위기에서 시효 열처리를 실시하였으며, 모재, 용체화 및 시효 열처리재에 대하여 micro Vicker's 경도를 측정하고, 3.5% NaCl 용액에서 Cyclic Polarization에 의한 전기화학적인 부식 거동을 살펴보았다. 부가하여 현재 비교적 고내식성 재료로 알려지고 있는 316L 스테인리스강과 내식성을 비교하였으며 이러한 실험 결과는 다음과 같다.

1. Ti-6Al-4V 모재와 용체화 열처리재의 경우 모재와 1,066°C의 및 966°C에서 전하량은 각각 0.1182 및 0.0064와 0.0085 쿨롱으로 측정되었으며 정방향 부식전위는 각각 -838, -612 및 -539mV로 나타나 용체화 열처리에 의해 내식성이 증가하였다.
2. 966°C에서 용체화 열처리하고 650°C, 600°C 및 550°C에서 각각 1, 2, 4, 8 및 16시간 시효 열처리한 시편의 전하량은 시효 열처리 시간이 길어질수록 감소하다가 650°C에서는 4시간, 600°C에서는 8시간, 550°C에서는 16시간 시효열처리를 실시할 때 증가하기 시작하였으며 정방향의 부식 전위도 같은 경향으로 나타났다.
3. 316L 스테인리스강의 경우 전하량이 0.0627, 정방향 부식전위 -614mV로 측정되고 전위가 정방향으로 상승후 역방향으로 하강시 전류값이 더욱 증가하여 전하량, 부식전위의 면에서 Ti-6Al-4V 재료가 316L보다 내식성이 높았다.
4. 실용면에서 Ti-6Al-4V재의 용체화 열처리는 966°C 정도가 바람직하며, 시효열처리는 550°C 4시간에서 피막의 안정성이 가장 높았

으며, ASTM G-61(Standard Test Method for Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarization Measurement for Localized Corrosion Susceptibility)에 의한 전하량과 정방향의 부식전위를 측정할 수 있었다.

참고문헌

1. M.T. Donechie, Jr. 「Titanium and Titanium alloys」 Source Book, ASM (1982)
2. E.W. Collings, 「The Physical Metallurgy of Titanium Alloys」, ASM (1984) pp. 11~25
3. E.K. Molchanova, "Phase Diagrams of Titanium Alloys" Israel Programs for Scientific Translation, Jerusalem, (1965)
4. M.E. Indig et al, "Electrochemical Measurement of Corrosion", Corrosion, 26, 5(1970)
5. Annual Book of ASTM Standards, vol 03.02 "Wear and Erosion : Metal Corrosion" ASTM (1998)
6. R. Baboian, "Corrosion Tests and Standards : Application and Interpretation, ASTM (1995)
7. Proceeding of International Conference on Titanium, "Titanium Science and Technology" (1984) pp. 1025~1043
8. K.H.Matucha, 「The Structure and Properties of Non-ferrous Alloys」, vol. 8 (1996), pp. 400~435

저 자 소 개



백신영(白新榮)

1951년 4월생, 1975년 한국해양대학교 기관공학과 졸업, 1982년 연세대학교 대학원 금속공학(공학석사), 1991년 전남대학교 대학원 금속공학(공학박사), 1985년~현재 목포해양대학교 기관공학부 교수