

# 순수 타이타늄 기반 산화물분산강화 합금의 미세조직 및 기계적 특성

박태성 · 김정한\*  
한밭대학교 신소재공학과

## Microstructure and Mechanical Properties of Oxide Dispersion Strengthened alloy Based on Commercially Pure Titanium

Taesung Park and Jeoung Han Kim\*

Department of Materials Science & Engineering, Hanbat National University, Yuseong, Daejeon 305-719, Republic of Korea

(Received August 9, 2018; Accepted August 17, 2018)

**Abstract** This study is conducted as a preliminary research to verify the feasibility of Ti-based Oxide dispersion strengthened (ODS) alloy. Pure-Ti powder is mixed with  $Y_2O_3$  powder and subsequently, mechanically alloyed at  $-150^\circ C$ . The Ti-based ODS powder is hot-isostatically pressed and subsequently hot-rolled for recrystallization. The microstructure consists of elongated grains and Y excess fine particles. The oxide particle size is larger than that of the typical Fe-based ODS steel. Tensile test shows that the tensile ductility is approximately 25%, while the strength is significantly higher than that of pure Ti. The high-temperature hardness of the Ti-ODS alloy is also significantly higher than that of pure Ti at all temperatures, while being lower than that of Ti-6Al-4V. The dimple structure is well developed, and no evidence of cleavage fracture surface is observed in the fracture surface of the tensile specimen.

**Keywords:** Oxide dispersion strengthened alloy, Titanium, Mechanical alloying, oxide particles

### 1. 서 론

산화물분산강화(ODS) 합금은 모상합금 기지 안에 고용이 되지 않는 제2상(주로 산화물)을 분산시켜 강도, 내산화성 등의 물리적·화학적 특성을 향상시킨 합금을 의미한다[1-3]. 일반적으로 니켈, 철, 동합금, 백금 계열의 산화물분산강화 합금이 활발히 연구되고 있다. 제2상이 고온에서도 매우 안정하기 때문에 내크리프 특성이 우수하며 경우에 따라 우수한 내산화성, 내식성이 발견되기도 한다. 근래에 들어서는 차세대 원전, 핵융합소재로서 9~14Cr 스테인리스강에  $Y_2O_3$ 를 첨가한 연구가 폭발적으로 이루어지고 있다. 이러한 철계 ODS 합금들에서는 모합금 내부에 미량 존재하는 Ti원소가 수 nm 수준의 Y-Ti-O 나노입자를 만드는데 결정적인 영향을 미치는 것으로 알려져 있다[4]. 아직 Y-Ti-O 나노입자 형성에 대한 명확한 기구는

제시되고 있지 않지만 기계적 합금화 공정 중  $Y_2O_3$ 를 분해하는데 있어서 Ti가 매우 중요한 매개체 역할을 하는 것으로 추정된다. 그러나, Ti 원소의 이러한 중요한 효과에도 불구하고 Ti 자체를 기지로한 ODS합금은 아직 전 세계적으로 보고된 바가 없다. 순수 Ti는 대표적인 경량합금으로서 내식성과 성형성이 우수하지만 고온강도가 열악하여 주로 상온환경에서만 사용되고 있다. Ti합금 내부에 미세 산화물을 분산시킬 수 있다면 상온강도는 물론 고온강도까지 효과적으로 향상시킬 수 있을 것으로 기대된다.

본 연구는 Ti계 ODS합금의 제조 가능성을 타진하기 위한 시험 연구로 진행되었다. Grade 2 급의 순수 Ti분말과 소량의  $Y_2O_3$ 를 혼합한 후 극저온 기계적합금화를 수행하였다. 얻어진 분말을 등방가압소결(HIP, Hot isostatic pressing)을 통해 벌크화 한 후 미세조직을 관찰하였다. 또한, 기계적 특성을 평가한 후 순수 Ti 및 합금 Ti 합금의

\*Corresponding Author: Jeoung Han Kim, TEL: +82-42-821-1240, FAX: +82-42-821-1592, E-mail: jh.kim@hanbat.ac.kr

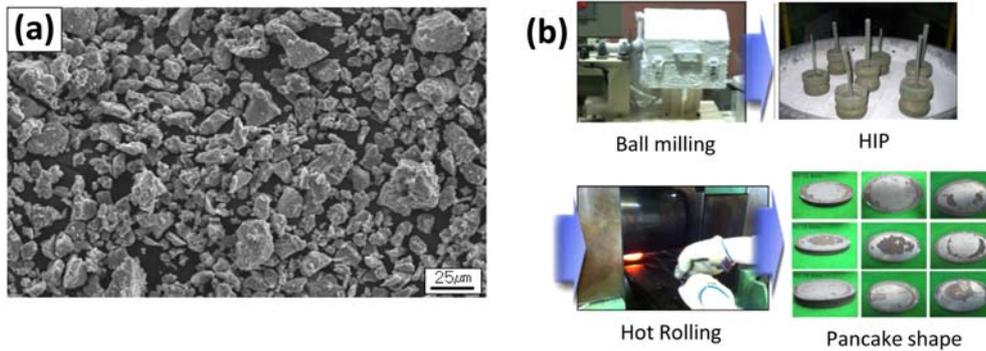


Fig. 1. (a) Photo of as-received pure-Ti powder; (b) fabrication process of Ti-ODS alloy.

거동과 비교하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 순수 Ti합금은 Grade. 2 급으로 Hydride-Dehydride 법으로 제조되었다. 제공된 Ti분말은 체분리(Sieving)를 거쳐 400mesh 수준의 분말만을 수거하여 사용하도록 하였다(그림 1(a)). Ti 분말은 20-50 nm의 입도를 가지는 99.999% 순도의  $Y_2O_3$  분말과 혼합되어 밀링 챔버에 투입되었다. Ti와  $Y_2O_3$ 의 혼합 비율은 무게 비로 99.7 : 0.2 이었다. 한편, 분말의 산화를 막기 위하여 챔버 내부에 대기압 이상의 Ar가스를 주입하였으며 밀링 후 압력의 변화를 조사하여 Ar가스의 유출 여부를 확인하였다. 기계적합금화(MA)는 순수 Ti와 밀링 미디어 간의 소착을 막기 위해  $-150^\circ C$ 에서 수행되었고 밀링 시간은 40시간이었다. 극저온에서 MA 후 얻어진 금속 분말은 직경 70 mm 금속캔에 담겨진 후 24시간동안  $300^\circ C$ 에서 탈가스 처리되었고 최종적으로 용접을 하여 밀봉하였다. 그 후  $1150^\circ C$ , 100 MPa 기압에서 4시간 동안 HIP 공정을 수행하였다. HIP 수행된 소재는 잔존 기공 제거 및 재결정을 위해서  $1100^\circ C$ 에서 50% 압하율로 열간압연 수행된 후 다시  $1000^\circ C$ 에서 1시간 어닐링 되었다. 그림 1(b)는 본 연구에서 수행한 전체 공정의 과정 및 최종 ODS합금 소재의 형상을 보여주고 있다.

상온인장특성 평가를 위해 Shimadzu EZ-L 시험기를 이용하여  $10^{-3}s^{-1}$ 의 변형률 속도로 인장시험을 수행하였다. 인장시편은 방사화 소재의 특성평가 규격인 SS-3에 준하여 제작되었으며 게이지 길이부가 압출 방향과 평행하게 되도록 준비하였다. 초기 조직 및 인장 후 시편의 과단면을 Scanning Electron Microscope (SEM)로 관찰하였다. 사용된 SEM 장비는 JEOL 사의 JSM-7001F 모델이었다. 한편, Ti-ODS 합금의 고온특성을 평가 하기 위해 고온 Vickers 경도 시험을 Nikon QM-2 장비를 이용하여 수행하였다. 경도 시험은 KS B 0800:2001 고온경도 시험법에 준해서 시

행되었다. 시험온도 범위는 상온에서  $600^\circ C$  까지이며 진공 분위기에서 수행되었다. 각 온도 조건당 3회 측정하였고 평균 값을 산출하여 결과 데이터로 제시하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 2(a)는 압연 및 어닐링 처리된 Ti-ODS 판재의 미세조직을 SEM으로 촬영한 결과이다. 재결정 처리를 수행하였음에도 불구하고 전체적인 조직은 등방성이 아닌 연신된 형태의 결정립으로 구성되어 있었다. 결정립의 길이는 장축으로는  $40\ \mu m$  단축으로는  $5\ \mu m$  수준이었다. 그림 2(b)는 5만배로 확대된 SEM 조직 사진이다. 저배율에서는 확인되지 않았던  $1\ \mu m$  이하 크기의 미세 입자가 관찰되었다. 미세 입자의 조성을 분석하기 위해 EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) 분석을 수행하였다. 그림 3은 3개의 서로 다른 입자의 형상 및 조성 정보를 보여주고 있다. 3개의 입자 모두에서 Y의 무게 분율이 평균 투입량 보다 높게 나타났다. 특히, #1 과 #3에서는 Y의 농도가 2.98 과 1.77 wt.%로 나타나 생성된 물질이  $Y_2O_3$ 로부터 나온 것임을 확인 할 수 있었다. 통상적으로 철계 산화물분산강화 합금의 제조 공정에서는 기계적합금화 단계에서  $Y_2O_3$  입자가 고에너지 충격으로 Y와 O로 분해되었다가 Fe 분말에 강제적으로 고용되게 된다[5]. 그 후 HIP 또는 고온 후처리 단계에서 Ti가  $Y_2O_3$ 와 결합하면서 Y-Ti-O 형태의 미세한 복합 산화물이 형성된다[6]. 본 연구

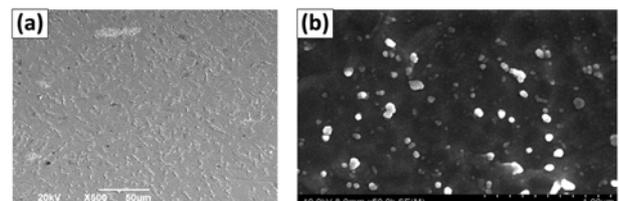


Fig. 2. SEM images of Ti-ODS alloy after hot rolling and subsequent annealing; (a) low magnification and (b) high magnification.

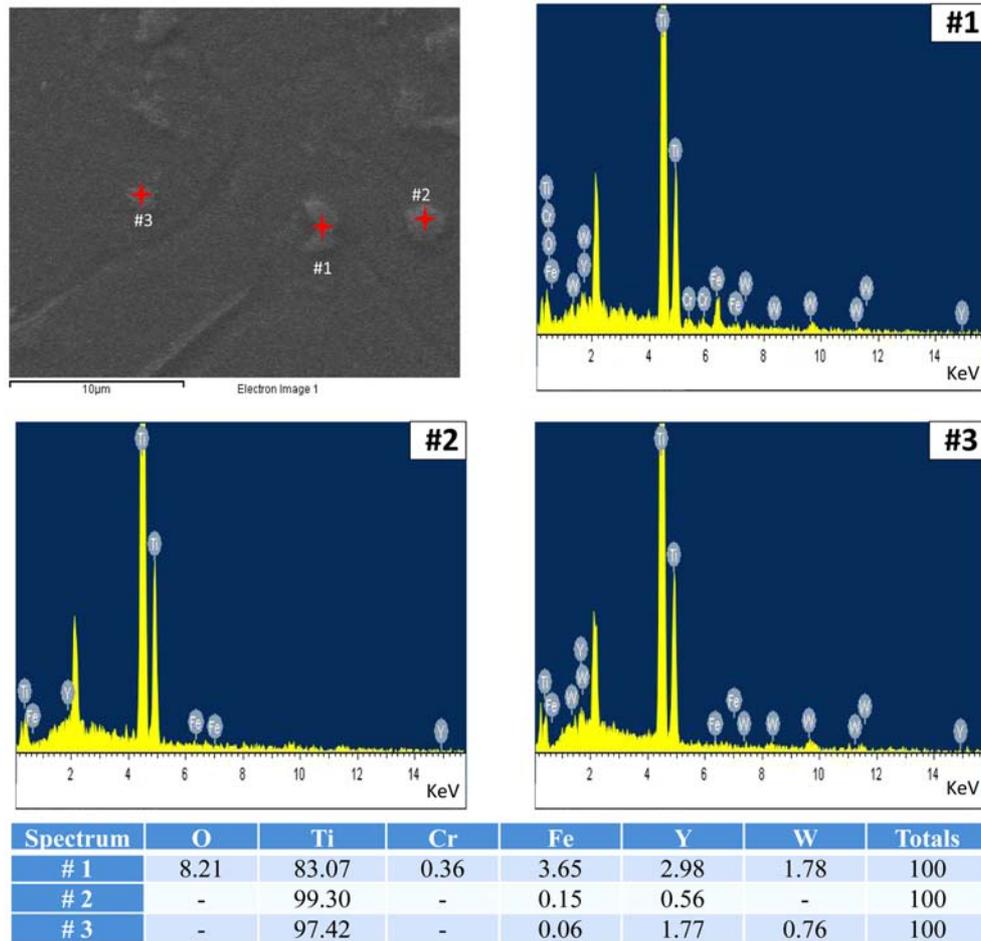


Fig. 3. EDS analysis result on the three different oxide particles displayed in SEM image.

에서는 얻어진 Y 과잉 입자는 통상적인 Y-Ti-O 산화물보다 크기가 컸고 일부 Fe 및 W 원소가 검출되었다. Fe 및 W 원소들 기계적합금화 단계에서 사용된 밀링볼 및 밀링챔버에서 마모되어 유입된 불순물로 추측된다. 한편, Y 과잉 입자에 Ti성분이 포함되어 있는지는 확인되지 못했다. 이는 주변 기지가 모두 Ti로 이루어져 있어 SEM-EDS 분석으로

는 Y와 Ti간 스펙트럼 분리가 불가능하였기 때문이다.

Ti-ODS소재의 기계적 특성 평가를 위해 상온인장 및 고온경도 시험을 수행하였다. 그림 4(a) 상온인장 시험 결과로서 최대 인장 770 MPa, 파단연신율 25% 수준을 보여주고 있다. 가공경화율은 통상적인 Ti소재와 유사하게 비교적 높지 않았다. 기존 순수 Ti (grade 2 및 grade 4)의 인

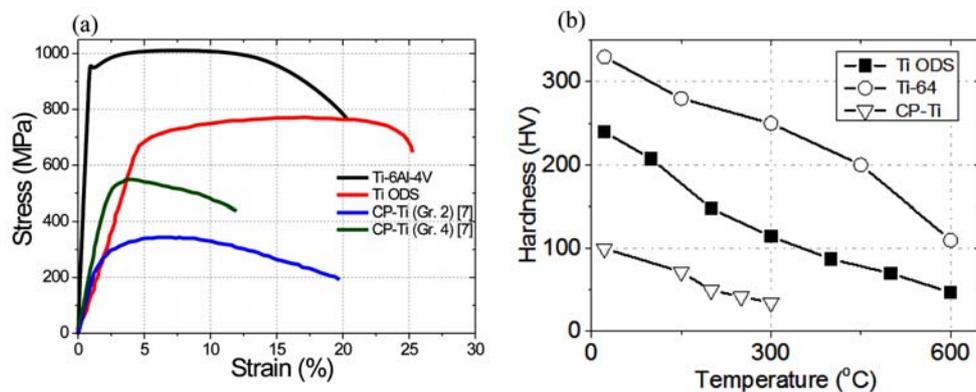


Fig. 4. (a) Strain-stress curves of CP-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-ODS alloys. (b) High temperature hardness curves of CP-Ti, Ti-6Al-4V, and Ti-ODS alloy, respectively.

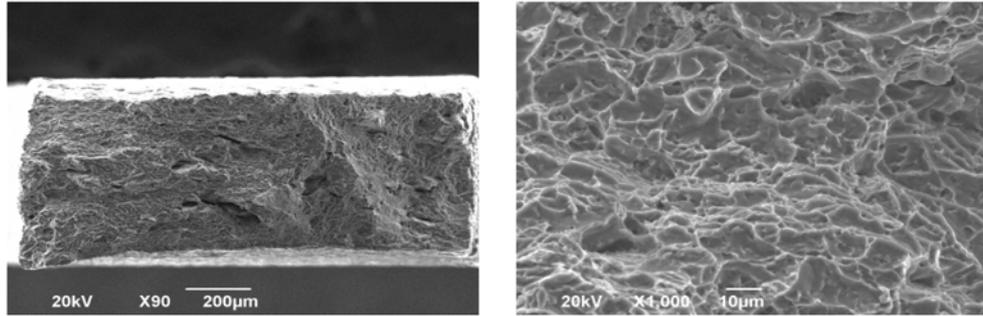


Fig. 5. SEM images of fracture surface of Ti-ODS tensile specimen.

장특성과 비교시 강도는 훨씬 높으면서도 연성은 크게 저하하지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 그림 4(b)는 고온 경도 특성을 보여주고 있다. 상온 경도는 250 HV 수준으로 순수Ti의 경도 값보다 훨씬 높으나 Ti-6Al-4V의 경도보다는 낮았다. 고온 경도의 값도 순수Ti와 Ti-6Al-4V의 값의 중간 정도 수준을 보이고 있었다. 그림 2와 3에서 관찰된 Y 과잉 산화물은 크기가 비교적 조대하여 강도 상승효과가 충분히 높지는 않는 것으로 판단된다. Ti-6Al-4V 대비 더 높은 특성을 발현하기 위해서는 더 많은 양의  $Y_2O_3$ 를 투입하거나 밀링조건(시간, 분말/불 무게비, 온도 등)을 최적화 시켜서 보다 더 미세한 조직을 만들어야 할 것으로 보인다. 그림 5는 상온인장 후 시편의 파면을 SEM으로 관찰한 사진이다. Dimple 구조가 매우 잘 발달되었고 벽개파괴면(cleavage fracture plane)의 흔적이 보이지 않는 것으로 보아 연성이 매우 우수할 것임을 다시 한번 확인할 수 있었다. 또한, dimple 내부에는 기존 철계 ODS합금에서 많이 보이던 탄화물 또는 산화물이 잘 관찰되지 않았다.

본 연구에서는 순수 Ti기반 ODS합금을 제조하였다. 제조된 Ti-ODS 합금은 순수 Ti대비 우수한 상온/고온 기계적 강도를 보였다. 향후 Ti-6Al-4V 기반으로 제조될 산화물분산강화 합금은 일반적인 Ti-6Al-4V 합금보다 우수한 기계적 특성을 보일 것으로 예상된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 순수 Ti 기반 산화물분산강화 합금을 제조하기 위한 기초 시험 평가를 수행하였다.

1. Ti-ODS 합금은 통상적인 등방성 조직이 아닌 연신된 형태의 결정립으로 구성되어 있었다. 또한, 미세한 Y 과잉 입자들이 관찰되었다. 이 Y과잉 입자들은 철계합금에서

주로 보이는 Y-Ti-O계 산화물보다 크기가 커서 입자강화 효과는 상대적으로 약할 것으로 추측된다.

2. 상온 인장시험 결과 순수 Ti의 특성 대비 강도는 훨씬 높으면서 연성은 크게 저하되지 않았다. 고온경도는 모든 온도에서 순수 Ti와 Ti-6Al-4V의 중간 정도의 값이 나타났다.

3. 상온 인장시험 후 파면 관찰에서는 dimple 구조가 잘 확인되었고 벽개파괴면의 흔적은 보이지 않았다. Dimple 내부에는 기존 철계 ODS 합금에서 많이 보이던 탄화물 또는 산화물이 잘 관찰되지 않았다.

#### 감사의 글

이 논문은 민군기술협력사업(17-CM-MA-06) 지원으로 작성된 논문이므로 이에 감사드립니다.

#### References

- [1] B. M. Arkhurst and J. H. Kim: Met. Metal. Int., **24** (2018) 464.
- [2] B. M. Arkhurst, J. Park, C. Lee and J. H. Kim: Korean J. Met. Mater., **55** (2017) 550.
- [3] K. Euh, B. Arkhurst, I. H. Kim, H.-G. Kim and J. H. Kim: Met. Mater. Int., **23** (2017) 1.
- [4] J. Bok, D. Haley, D. T. Hoelzer and J. H. Kim: Acta Mater., **153** (2018) 71.
- [5] S. Noh, J.-E. Choi, B.-K. Choi, S. H. Kang and T. K. Kim: Korean J. Met. Mater., **52** (2014) 705.
- [6] Y. K. Kim, Y. A. Joo, J. K. Park, H. J. Kim, M. S. Kong and K. A. Lee: J. Korean Inst. Met. Mater., **55** (2017) 862.
- [7] C. N. Elias, D. J. Fernandes, C. R. S. Resende and J. Roestel: Dent. Mater., **31** (2015) 1.