

Ti-6Al-4V 합금의 고온 부식특성에 관한 연구

한 범 석·홍 성 제·장 현 구*·김 성 진**·김 증 집***
성균관대학교 금속공학과, 성균관대학교 재료공학과*, 금오공과대학 재료공학과**,
한국표준과학원 역학물성연구실***

A Study on the Hot Corrosion in Ti-6Al-4V Alloy

B. S. Han · S. J. Hong · H. K. Chang* · S. J. Kim** · J. J. Kim***

Dept. of Metallurgical Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Seoul, Korea

**Dept. of Materials Eng., Sung Kyun Kwan Univ., Seoul, Korea*

***Dept. of Materials Sci. & Eng., Kum Oh Institute of Technology*

****Mechanical Properties Lab., Korea Research Institute of Standards & Science*

The corrosion and stress corrosion behavior of a Ti-6Al-4V alloy have been studied in hot corrosion environment. Four kinds of microstructures of this alloy i.e., equiaxed structure, lamellar structure, martensitic structure and bimodal structure were fabricated by thermomechanical processing and heat treatment. For these samples, high temperature tensile tests were carried out at 350°C, 400°C and 450°C. Eutectic hot salt immersion corrosion test and hot salt stress corrosion test were performed at the same temperatures in LiCl-KCl eutectic salt. The selective corrosion was found at lamellar and bimodal structure by eutectic salt environment and these structures had higher hot salt stress corrosion susceptibilities than those of martensitic and equiaxed structures.

1. 서 론

높은 비강도를 지닌 경량 고강도 재료인 티탄합금은 우주 항공용 및 전략산업용 구조재로 널리 사용되고 있을 뿐만 아니라 표면에 보호성 산화피막(TiO, Ti₂O₃, TiO₂등)을 형성하는 뛰어난 내식성으로 인해 석유화학 공장, 핵 발전소, 해수용 구조재 및 의학용 재료로써도 다양하게 그 활용도가 증가되고 있다.^{1, 2)}

본 연구에 사용된 Ti-6Al-4V합금은 현재까지

개발되어 실용화된 티탄합금중 가장 널리 활용되는 합금으로 비강도가 고강도 알루미늄합금 및 고장력강보다 높고 기계적성질, 성형 가공성, 용접성 및 내식성등이 뛰어나 응용도가 매우 높은 소재이다.³⁾ 이 합금은 상온에서 안정상(stable phase)으로 HCP 구조의 α상과 BCC 구조의 β상의 혼합상을 가지며 가공 및 열처리과정에 따라 Martensite조직, 층상조직, 등축조직 및 Martensite조직과 등축조직의 혼합조직으로 대별된다. 이와 같은 상의 형상변화는 가공온도, 가공도, 열처리온도 및 시

간등이 중요한 변수로 알려져 있다.⁴⁾

현재까지의 연구에 의하면 신형항공기의 gas turbine부에 사용되는 Ti합금은 실제 운행중에 파괴가 일어난 적은 없으나, 1955년 지문으로 오염된 Ti합금의 creep 시험중에 응력부식 균열이 발견된 이래 실험실 조건인 220°C~510°C의 온도범위와 고온염(액상염, 고상염)하에서 응력부식파괴 현상이 일어난다는 것으로 보고된 바 있다. 특히 $\alpha + \beta$ 형 티탄합금은 조성 및 조직변화에 따라 인장강도, 연성, 파괴강도, 내응력부식성 등에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 왔으며 전기화학적 반응이나 산화반응에 대한 저항성은 크지만 고온염 하에서 응력부식균열(Hot Salt Stress Corrosion Cracking: 이하 HSSCC) 현상에 대하여 민감하고 특히 Al 함량이 증가함에 따라 고온염 응력부식 감수성이 크게 증가하는 것으로 보고되고 있다.^{5,6,7,8,9)}

따라서 본 실험에서는 HSSCC 현상의 mechanism 규명에 있어 부가 반응수가 적고 Ti-6Al-4V 합금의 금속학적 재질변화가 거의 없는 온도인 450°C 이하에서 용제로 존재하는 LiCl-KCl 공정염을 사용하여 조직변화에 따른 고온염응력부식 현상과 고온 부식현상을 상호 비교하였다. 이때 조직변화는 Martensite조직, 층상조직, 등축조직, 그리고 Martensite조직과 등축조직의 혼합조직으로써 가공처리 및 열처리에 의해 얻었다. 이 네가지 조직들에 대하여 광학현미경과 투과전자현미경을 사용, 미세조직을 관찰하였다. 또한 350°C, 400°C, 450°C의 LiCl-KCl 공정염(융점 352°C)하에서 부식시험과 응력부식시험을 행하고 이결과를 주사전자현미경을 사용, 표면조직을 관찰하여 부식형태를 조사하였고 아울러 응력부식 파단수명을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편제작

본 연구에 사용된 Ti-6Al-4V합금은 미국 Supra Alloy Inc.로부터 구입한 판재로 Table 1에 나타난

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

Al	V	C	Fe	O	N	Ti
5.89	3.83	0.01	0.18	0.13	0.01	Bal.

조성을 갖는다. 열처리시 고온에서 이 합금이 대기중에 노출되면 심하게 산화되기 때문에 stainless steel chamber를 제작하여 muffle furnace 내부에 장치하고 chamber내로 Ar gas를 주입하여 산화를 최소로 줄였다. 4mm의 판재를 950°C에서 열간압연하여 1.5mm의 균일한 두께로 가공하였다. 가공한 재료는 Fig. 1에 나타난 것과 같이 long transverse 방향으로 Fig. 2와 같은형상의 시편을 채취하였다. Martensite조직을 얻기 위해 β 변태온도(999°C) 이상의 온도인 1050°C에서 60분간 유지후 수냉처리하여 얻었다. 층상조직 역시 β 변태온도 이상인 1050°C에서 60분간 유지후 로냉처리 하여 얻었다. 등축조직은 가공처리후 800°C에서 60분간 유지후 수냉처리하여 얻었으며 혼합조직은 용체화처리 및 과시효처리(950°C에서 1시간 유지 후 수냉처리하고 600°C에서 24시간 시효시킨후 공냉처리)하여 얻었다. 열처리에서 나타난 시편표면의 산화물 제거를 위해 염욕(79w/oNaOH, 19w/oNaNO₃, 2w/oN a₂CO₃)을 사용하여 450°C~500°C에서 30분간 염욕처

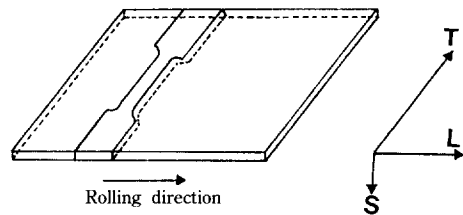


Fig. 1 Orientation of the specimen

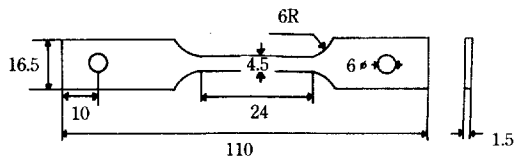


Fig. 2 Shape and dimension of HSSCC and tensile test specimens

리한 후 수세하고 산세욕(25V₀HNO₃, 2V₀HF, 73V₀H₂O)에서 산세처리하고 수세하였다.

2.2 고온 인장시험

인장시험기(10 ton Instron machine 1341)를 사용하여 350℃, 400℃, 450℃에서 일정 하중속도로 Fig. 2와 같은 형태의 시편을 사용, 인장시험을 실시하여 시편의 항복강도(σ_y)를 구하였다. 이 항복강도는 HSSCC시험시에 시편에 가하는 하중을 결정하기 위한 고온 인장강도값으로 사용하였다.

2.3 고온 부식시험 및 고온염응력부식시험

고온 부식시험은 HSSCC시험 결과와의 비교 검토를 위하여 시행하였다. 각 열처리 조건에 따라 제작된 시편을 절단, 연마한 후 350℃, 400℃, 450℃의 LiCl-KCl의 공정염(0.59 : 0.41 mole fraction)에서 각각 30분, 60분간 침지하여 이 시험을 실시하였다. HSSCC시험은 Fig. 3에 나타낸 것과 같은 lever식 인장 응력부식 시험장치를 사용하여 350℃, 400℃, 450℃의 일정온도하에서 행하였다. LiCl-KCl 공정염의 10% 수용액을 도포한 인장시험용 시편을 설치한 후 고온 항복강도(σ_y)의 0.10 σ_y 에서 0.50 σ_y 사이의 일정하중을 걸어주었다. 하중은 Fig.

3과 같이 충격 흡수장치를 사용하여 부하하였고 heat chamber내에는 고온염에 의한 부식방지를 위해 alumina tube에 봉입된 thermocouple로 시편의 온도를 일정하게 유지하였다. HSSCC 시편은 표면을 연마한후 수세, 건조시키고 gage length 부분 이외는 테이프로 sealing하여 air brushing법으로 염을 도포하므로써 일정면적만 고온염에 노출시키도록 하였다. 이때 도포방법은 4번 분사후 1번 건조하는 것을 1주기로 하여 매 실험마다 충분한 염 도포를 위해 10주기씩 실행하였다. 일정하중을 가한후 30분 이내에 파단되지 않는 경우 30분마다 시편의 하중을 제거하고 10주기씩 공정염을 다시 도포하여 반복 시험하였다

2.4 파면 및 미세조직 관찰

미세조직은 가공 및 열처리한 시편을 투과전자현미경(Phillips CM12)으로 조사하였고, Kroll 부식용액(10V₀HNO₃, 5V₀HF, 85V₀H₂O)을 사용하여 광학현미경으로 조직을 관찰하였다. 고온 부식시험 시편의 표면과 HSSCC시험의 파단면은 주사전자현미경(JEOL JSM-35CF)을 사용하여 관찰하였다.

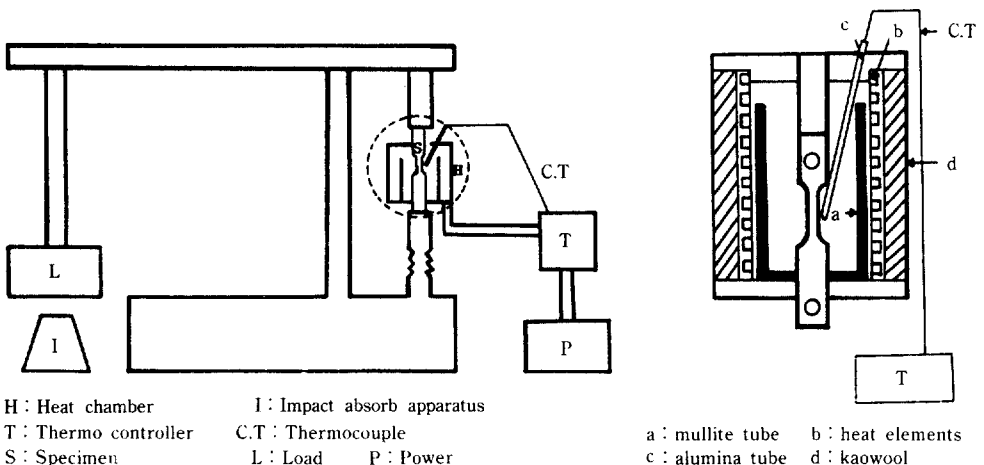


Fig. 3 Schematic diagram of HSSCC test apparatus

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직

본 연구에서 사용된 Ti-6Al-4V합금의 가공 및 열처리에 따른 조직을 photo 1에 보여주고 있다. a)는 등축조직으로 미세한 등축상을 나타내고 있으며 b)는 혼합조직으로 등축상 사이에 발달한 침상의 조직을 관찰 할 수 있었다. c)의 층상조직은 α 상과 β 상을 뚜렷하게 구분할 수 있었으며 d)는 Martensite조직으로 침상의 형태를 보여주고 있다. Photo 2는 각 조직을 투과전자현미경을 사용, 관찰한 것으로 a)는 등축조직을, b)는 등축조직과 Martensite조직의 혼합조직을 보여주고 있으며 c)는 층상조직을, d)는 Martensite조직을 각각 보여주고 있다.

3.2 고온 인장시험

Ti-6Al-4V합금에 대하여 350°C, 400°C, 450°C에서 인장시험을 한 결과 Table 2와 같은 고온인장 특성을 얻었다. 이 결과를 HSSCC시험을 위한 σ_y 값으로 정하여 각 온도에서 부하응력을 결정하는데 사용하였다.

Table 2에서 보면 각 조직마다 온도의 증가에 따라 최대 인장강도는 감소하고 신율은 증가함을 알 수 있었고 Martensite조직 및 혼합조직의 경우가 큰 항복강도와 인장강도 값을 가짐을 알 수 있었다. 각 조직의 파면은 dimple이 많이 존재하는 전형적인 연성파괴의 현상을 보였고, 조직변화에 따르는 신율의 변화를 비교하면 등축조직의 경우가 가장 큰 신율을 갖는 것으로 나타났는데 이는 응력-신율

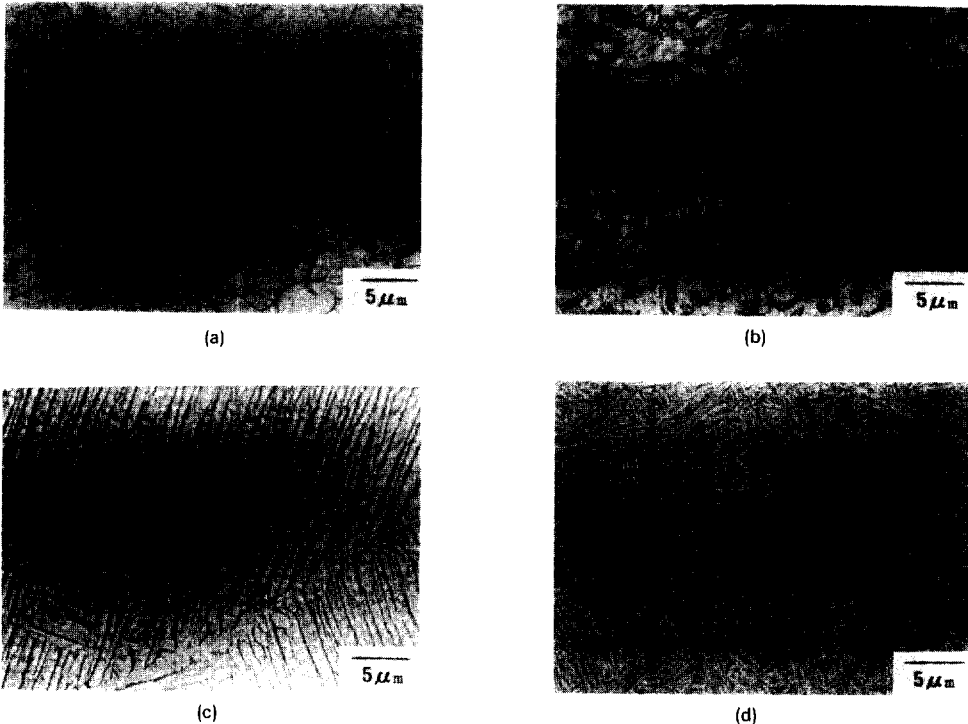


Photo 1. Optical microstructure of Ti-6Al-4V alloy by heat treatment

- (a) equiaxed structure (b) bimodal structure
(c) lamellar structure (d) martensitic structure

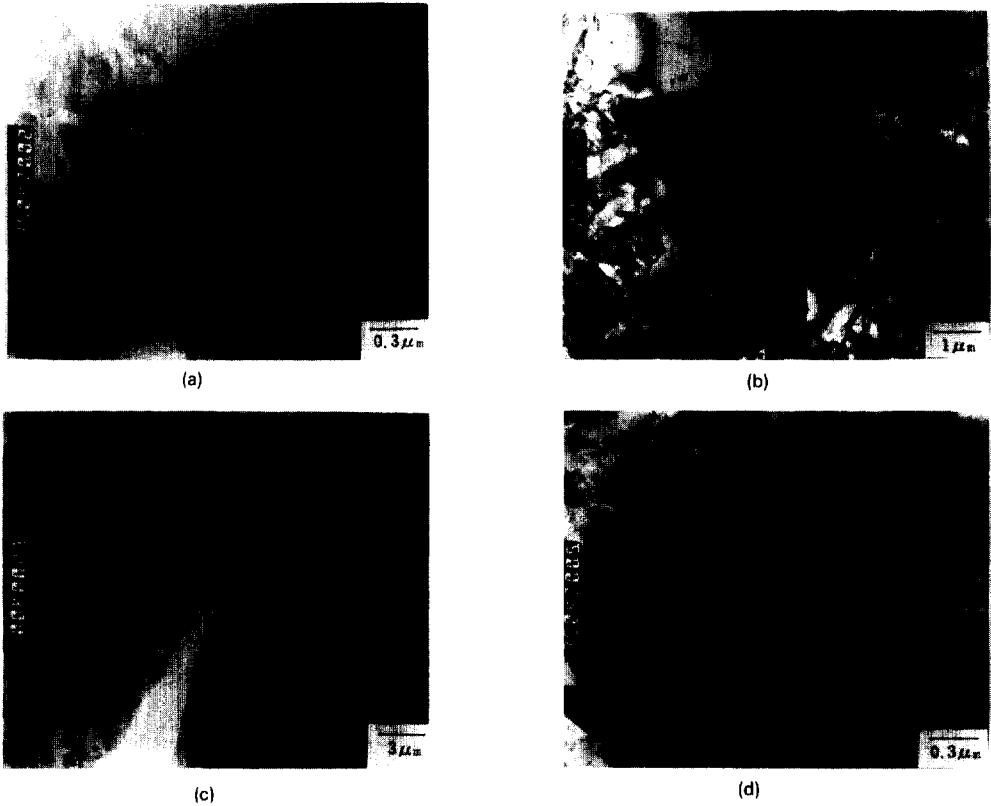


Photo 2. TEM micrographs of Ti-6Al-4V alloy by heat treatment

- (a) equiaxed structure (b) bimodal structure
(c) lamellar structure (d) martensitic structure

Table 2. High temperature tensile properties of Ti-6Al-4V

Temp.	structure	U.T.S (MPa)	Y.S (MPa)	Elongation (%)
350°C	Equiaxed	759	693	18.1
	Lamellar	777	701	14.6
	Bimodal	927	825	13.3
	Martensitic	968	819	10.6
400°C	Equiaxed	703	612	18.9
	Lamellar	744	670	15.2
	Bimodal	900	798	15.5
	Martensitic	941	790	10.9
450°C	Equiaxed	632	581	19.7
	Lamellar	674	591	16.7
	Bimodal	834	714	16.9
	Martensitic	920	761	11.3

곡선을 비교한 결과 주로 최대 인장강도 이후의 신율증가에 의한 것으로 나타났다. 이것은 고온에서 인장응력 부하시 등축조직의 경우 grain boundary sliding에 의한 소성변형이 다른 조직에 비해 용이하게 진행되기 때문이라 생각된다.

3.3 고온 부식시험

고온 부식시험시 부식표면의 형태변화를 조사하기 위해 350°C, 400°C, 450°C의 LiCl-KCl 공정염에 30분과 60분간 침지시험 하였다.

Photo 3은 400°C에서 30분간 침지시험한 결과로 a)는 등축조직을, b)는 혼합조직을, c)는 층상조직을, d)는 Martensite조직을 나타내고 있다. a)의 등축조직인 경우는 전체적으로 균일한 부식형태를

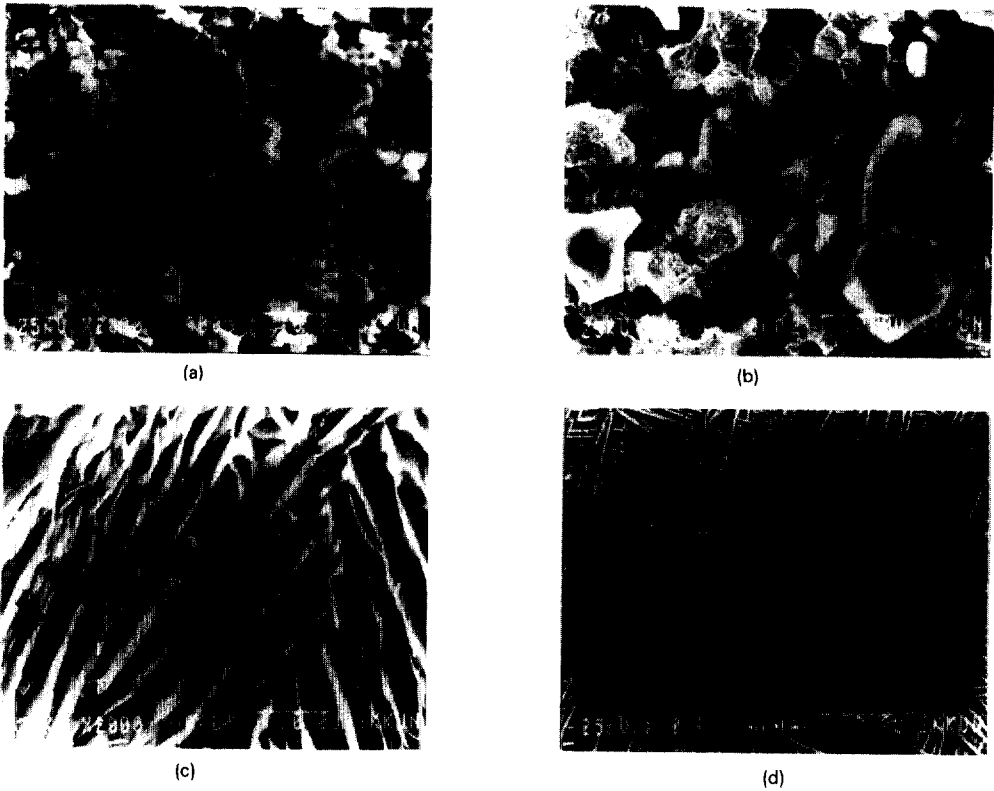


Photo 3. Surface observation after eutectic hot salt immersion corrosion tested at 400°C, 30min
 (a) equiaxed structure (b) bimodal structure
 (c) lamellar structure (d) martensitic structure

갖는 것으로 보여지며 b)의 혼합조직의 경우는 등축조직 부분은 평활한 부식면을 유지하고 있으나 Martensite조직에서 침상부분은 심한 부식으로 많은 요철을 보여주었다. c)의 층상조직은 α 상이 β 상에 비해 보다 쉽게 부식되었음을 볼 수 있다. 그 이유는 grain boundary β 상 중의 Al 함량이 α 상 보다 적기 때문인 것으로 판단된다. 즉 LiCl-KCl 공정염 하의 표준 전극전위¹⁰⁾와 비교하였을 때 β 상의 전위가 α 상의 전위보다 더 귀하게 나타나므로 위 결과는 전위 비교와도 좋은 일치성을 가짐을 알 수 있었다. d)의 Martensite조직의 경우 앞의 a), b), c) 모두에 비해 가장 균일한 부식 표면형태를 가짐을 볼 수 있다. 이 결과로부터 400°C 공정염하에서 등축조직과 Martensite조직에 비해 혼합조직과 층

상조직의 경우가 부식이 더 잘 일어남을 알 수 있었다.

Photo 4는 400°C에서 60분간 침지시험한 결과로 400°C, 30분간 침지시험한 경우와 전반적인 부식 특성 상에 큰 차이는 없으나 부식은 더욱 더 진행되었다. 400°C, 60분 침지시험한 경우는 혼합조직의 경우 심한 입계부식이 나타나고 있음을 볼 수 있으며 층상조직의 경우 Al 양이 많은 α lamellar의 부식이 grain boundary β 에 비해 심하게 부식되어 있는 것으로 나타났고, grain boundary 주위에 입계부식이 발달되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 입계부식은 고온염 용액부식균열 중에 응력부식균열 발생장소 혹은 수소의 확산장소로서의 역할을 할 것으로 추정된다.¹¹⁾

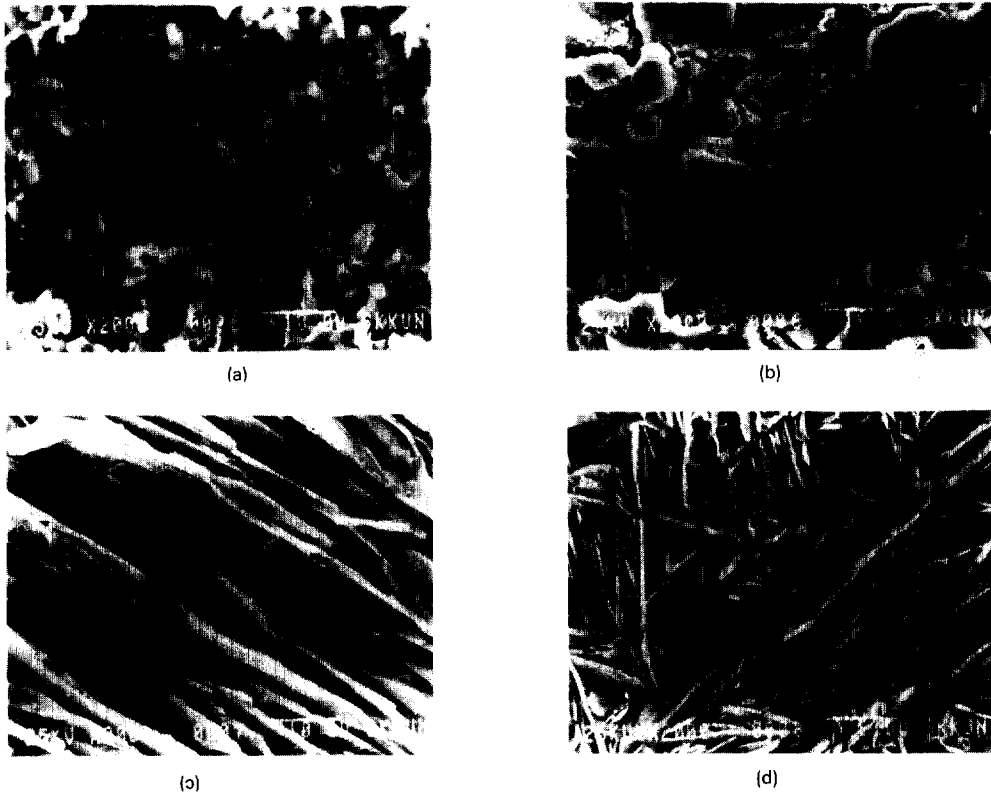


Photo 4. Surface observation after eutectic salt immersion corrosion tested at 400°C, 60min
 (a) equiaxed structure (b) bimodal structure
 (c) lamellar structure (d) martensitic structure

350°C와 450°C에서 LiCl-KCl 공정염하에서 침지시험한 경우도 30분간 침지시험한 경우보다 60분간 침지시험하였을때 부식이 더욱 진행되었으나 부식표면의 형태는 400°C에서 침지시험한 경우보다 유사한 경향을 나타내었다.

3.4 고온염 응력부식 시험

Fig. 4는 400°C 공정염 중에서 부하응력비(σ/σ_y)를 0.1-0.5로 변화한 경우의 응력부식 파단수명을 보인 것이다. 모든조직이 부하응력을 감소시킴에 따라 파단수명이 증가함을 알 수 있다. 각 조직에 따른 파단수명은 등축조직 및 Martensite조직보다 혼합조직 및 층상조직이 HSSCC 감수성이 큰 것으로 나타났으며 여기서 ●-, ▲- 등의 표시는

파단수명이 270분 이상인 것을 나타낸다.

Fig. 5는 부하 응력비 0.3에서 온도를 350°C, 400°C

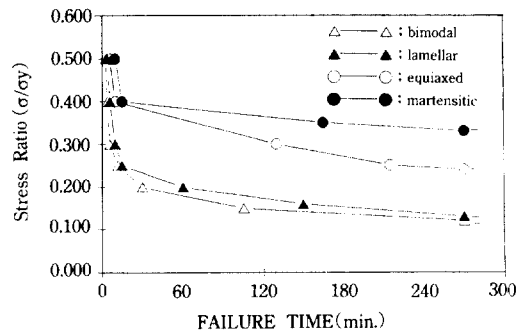


Fig. 4 Effect of stress ratio on the failure time at 400°C

및 450°C로 하여 HSSCC시험을 한 후 파단시간을 조사한 결과이다. 온도 증가에 따라 각 조직의 HS-

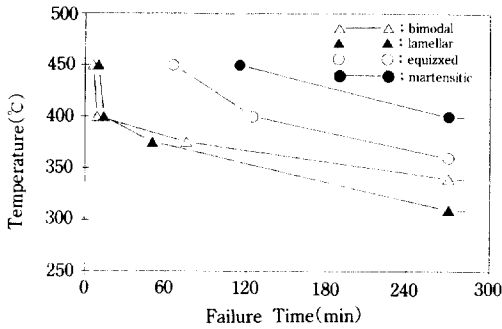
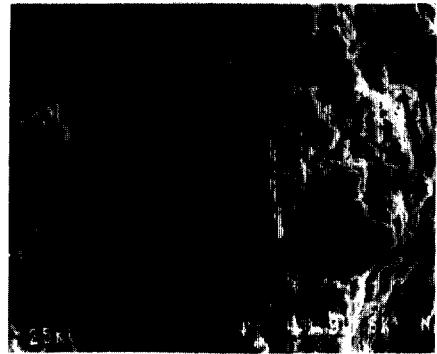


Fig. 5 Effect of test temperature on the failure time (applied stress 0.3σ_y)

SCC 파단수명은 감소하고 있으며 특히 350°C에서 400°C로 증가함에 따라 혼합조직 및 층상조직의 파단수명은 현저하게 감소함을 볼 수 있었다. Photo 5는 400°C 0.3σ_y에서 HSSCC 시험후 각 조직의 파단면으로 a)의 등축조직의 HSSCC 파단부위는 균열초기 혹은 고온염에 의한 용해부위를 제외하고는 균일한 형태의 표면이 관찰되었고, b)의 혼합조직의 HSSCC 파단면은 균열초기에 벽개형 파면이 나타나며 전체적으로 둥근모양의 거친표면이 존재하였다. c)의 층상조직의 HSSCC 파단면은 HSSCC 균열 전파형태가 층상조직의 흔적을 남기는 transgranular형 파면 또는 벽개형 파면을 갖는 것으로 보아 균열전파는 주로 수소취성 파괴에 기인한 것으로 보인다.^{12, 13)} d)는 Martensite조직



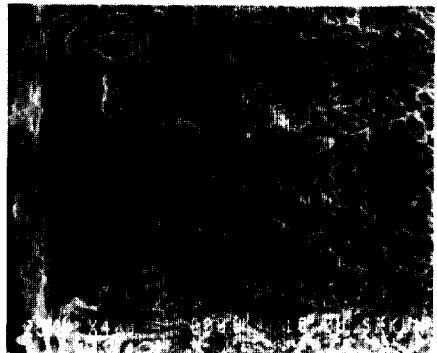
(a)



(b)



(c)



(d)

Photo 5. SEM micrographs of HSSCC fracture surfaces at 400°C, 0.3σ_y

(a) equiaxed structure (b) bimodal structure

(c) lamellar structure (d) martensitic structure

을 갖는 재료의 HSSCC 파면을 나타낸 것으로 파면형태는 다른 재료에 비해 벽개형이나 transgranular형 파면이 거의 관찰되지 않는 것으로 나타났다.

지금까지의 결과를 비교해 보면 400°C 이상의 공정염 침지시험시 층상조직의 경우 grain boundary β 와 lamellar의 경계에서 입계부식이 일어나며, 혼합조직의 경우 Martensite상과 등축상의 경계에서 입계부식이 일어나는 것으로 보아, 고온염 응력부식시험시 균열 발생이 Martensite조직이나 등축조직에 비해 용이할 것으로 예측된다. 또한 층상조직의 경우 수소 고용량이 α 상 보다 많은 β 상으로의 집중적인 수소 확산에 기인한 균열전파가 용이하게 되기 때문에 고온염 응력부식 파단수명이 등축조직 및 Martensite조직에 비해 현저하게 감소된 것이라 생각된다.¹⁴⁾

4. 결 론

Ti-6Al-4V합금의 조직변화에 따른 고온 부식 특성을 조사하기 위해 가공처리 및 열처리로 Martensite조직, 층상조직, 등축조직 그리고 Martensite조직과 등축조직의 혼합조직을 얻었고 350°C, 400°C, 450°C의 LiCl-KCl 공정염중에서 부식시험과 응력부식시험을 행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 공정염 침지부식시험시 부식은 층상조직과 혼합조직에서 심하게 발생하였으며 부식의 형태는 입계부식이었다.
- 2) 공정염 용액중에서 층상조직은 α 상중의 Al 함량이 β 상보다 많으므로 α 상이 β 상보다 선택적으로 부식되었다.
- 3) 고온염 응력부식시험시 Martensite조직과 등축조직에 비해 층상조직과 혼합조직의 고온염 응력부식 감수성이 커서 파단수명이 현저하게 감소하였다.
- 4) 층상조직과 혼합조직의 고온염 응력부식 감수성이 큰 것은 층상조직의 경우 grain boundary

β 와 lamellar의 경계에서, 혼합조직의 경우는 Martensite상과 등축상의 경계에서 입계부식이 일어나 균열발생이 용이하기 때문이라 생각된다.

후 기

본 연구는 1990년도 한국표준연구소의 연·학 협동연구사업의 일환으로 시행된 것으로 이에 대해 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. L. C. Covington, Metal Progress, **110**(2), 38 (1977)
2. J. R. Myers, M. B. Bomberger and F. H. Froes, J. Metals, **36**(10), 50(1984)
3. D. Eylon, S. Fujishiro, P. J. Postans and F. H. Froes, J. Metals, **36**(11), 55(1984)
4. M. Peters, G. Lutjering and G. Ziegler, Z. Metallkde, **74** 274(1983)
5. R. Newcomer, H. C. Tourkakis and H. C. Turner, Corrosion, **21**, 307(1965)
6. M. W. Mahoney and N. E. Patton, Corrosion, **28**, 374(1972)
7. H. R. Grey and J. R. Johnson, Met. Trans., **1**, 3101(1970)
8. R. R. Boyer and W. F. Spurr, Met. Trans., **A9**, 1443(1978)
9. R. H. Raring, Stress Corrosion Crackinf of Titanium, ASTM STP No 397(1966)
10. J. A. Plambeck, J. Chem. Engr. Data, **12**(1), 77(1967)
11. J. R. Myers and J. A. Hall, Corrosion, **33**, 252 (1977)
12. V. C. Peterson, J. Metals, **23**(4), 40(1971)
13. R. S. Ondrejcin, Met. Trans., **1**, 3031(1970)
14. H. G. Nelson, Met. Trans., **4**, 364(1973)