

티타늄 합금의 최근 표면처리 동향



오 충 섭
(영일 특수금속(주))

- '79-'83 인하대학교 전기과(학사)
- '83-'90 영일특수금속사 생산부장
- '91-'93 성균관대학교 경영대학원(석사)
- '91-현재 영일특수금속(주) 대표이사



김 창 주
(KIMM 재료기술연구부)

- '67-'71 성균관대학교 금속과(학사)
- '73-'76 서울기계공고 교사
- '76-'78 연세대학교 산업대학원 재료과(석사)
- '78-'79 포항제철 기술연구소 주임연구원
- '82-'86 부산대학교 대학원 금속과(박사)
- '79-현재 한국기계연구원 책임연구원



김 형 욱
(KIMM 재료기술연구부)

- '87-'91 한양대학교 재료과(학사)
- '91-'93 한양대학교 대학원 재료과(석사)
- '93-현재 한국기계연구원 연구원

1. 머릿말

티타늄 및 티타늄 합금은 기계부품용 고강도 재료, 화학공업 및 의료용 내식재료, 스포츠 및 레저용 장식재료 등의 이용분야 확대에 따라, 그 자체가 갖고 있는 특성보다 더 우수한 내마모성, 내식성, 경면성 및 착색효과와 같은 다양한 요구에 직면하고 있다. 이에 본고에서는 이와같은 목적에 부합하는 몇 가지 최근의 사례를 발췌하여 소개코자 한다.

2. 이온주입 표면개질법

본 장은 Y. Sugizaki의 "이온주입에 의한 금속의 표면개질"에서 발췌된 내용으로, 이온주입 기술은 고에너지에 가속된 이온을 재료의 표면에 조사하여 비열평형 하에서 표면부에 다른 원소를 투입시키는 것으로 반도체 분야에서 발전된 기술이다. 최근에는 티타늄 합금에 대한 내마모성과 내식성 향상을 목적으로 많은 연구가 추진되는 과정에서 인공뼈의 습동부에 이온주입 처리를 한 실용에도 보고되고 있다.

Hartley 등이 처음으로 강판 표면에 B, C 및 N 등의 원소를 이온주입함으로써 내마모성을 향상시켰으며, 스테인레스강, 공구강, 티타늄 및 알루미늄 등에 대해서도 여러 종류의 원소를 이온주입시켜 내마모성의 개선을 시도하고 있다.

한편, 내식성에 관해서는 Ashworth 등에 의한 이온주입 효과가 제시된 이래, 여러 금속을 대상으로 조사가 이루어지고 있다. 그 결과 Ashworth

에 의하면 Cr을 이온주입한 철강재료는 양극용해가 억제되고, 같은 정도의 Cr을 함유한 스테인레스강에 상당하는 내식성이 얻어졌다고 하였다. 그리고 Ferber 등에 의하면, 이온주입에 의해 수소 발생 반응이 있는 음극반응을 억제하여 내식반응이 나타났음을 지적하고 있다.

이상과 같은 내마모 및 내식성 외에도, 고온에서의 내산화성, 수소흡수 방지 및 접합계면의 치밀성 개선 등을 위한 이온주입 효과가 연구 개발되고 있다.

2.1. 내마모성의 개선

Ti-6Al-4V 티타늄 합금에 대하여 B, C, N 및 O 이온을 에너지 40KeV, 주입량 1×10^{17} ions/cm²의 조건으로 주입처리하고, Pin on disk 형의 내마모시험에 의한 효과를 조사한 결과를 보면 다음과 같다.

그림 1은 Auger 전자분광법에 의해 측정된 질소이온 주입 시료의 표면층 농도로서, 깊이 200 Å를 정점으로 분포되어 있으며 진공소둔 후에도 마찬가지였다. 일반적으로 주입된 이온의 깊이는 이온의 종류와 피처리재의 재질 등의 조건에 좌우된다.

그리고 그림 2는 각종 이온 주입재의 마모시험 결과로서, 마모량은 산화처리에 의한 것보다도 우수하며, 특히, 붕소이온의 주입은 80 m 이하의 마모거리에서 가장 현저한 내마모성을 보였다. 그러나 80 m 이상의 마모거리에서는 그 효과가 전혀 없었으며, 이는 개질층의 두께가 다른 처리법에 비해 얇음을 의미한다.

이와같이 이온주입을 내마모성 개선에 적용하는 경우에는 인공뼈의 습동부와 같은 비교적 마일드한 조건에서는 그 효과를 발휘할 수 있으나 가혹한 환경 하에서는 큰 의미가 없을 수 있다고 본다. 최근에는 이러한 문제점을 보완하기 위하여, 진공중착과 이온주입을 동시에 실시하는 경우가 주목되고 있으며, 그 특징은 저온(상온)에서 화합물을 합성한 개질층을 만드는 것이다. 더우기 개

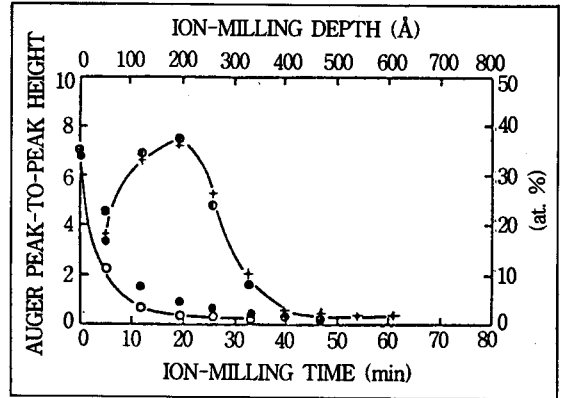


그림 1. Ti-6Al-4V 합금에 주입된 질소의 농도 분포

+ 질소 이온주입, ⊕ 질소 이온주입 + 진공소둔
○ 산소 이온주입, ● 산소 이온주입 + 진공소둔

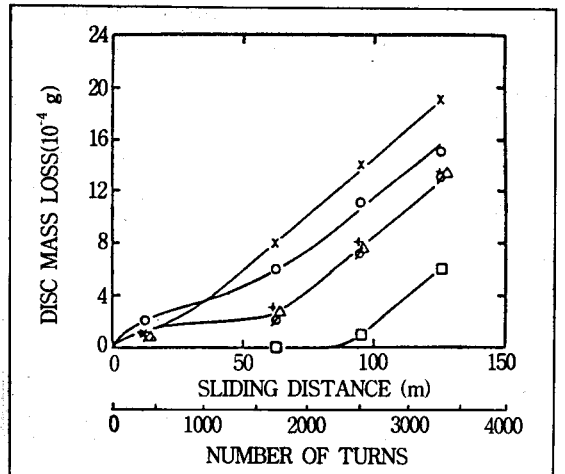


그림 2. 각종 이온주입 Ti-6Al-4V 합금의 내마모성

○ 미 주입, X 산화, ∅ 산소 이온주입
+ 질소 이온주입, △ 탄소 이온주입
□ 붕소 이온주입

질층의 두께를 임의로 제어 가능하고, 개질층과 모재의 계면을 원자 수준에서 교반하므로 고밀착성이 얻어지는 장점이 있다.

2.2. 내식성의 개선

백금족 원소를 이온주입하여, 비산화성 수용액

에서도 부동태화가 촉진되어 내식성이 현저히 개선되었으며, 장시간에서도 그 효과가 유지되는 특징을 갖고 있다.

그림 3은, Hubler와 Macaferty에 의해 제시된, 황산 수용액 중에서 Pd 이온을 주입한 티타늄의 부식전위 경시변화를 나타낸다. Pd 이온이 주입된 티타늄은 침적개시 직후에 비(卑)한 전위로 이행하나, 그 후, 침적시간의 증가에 따라 전위는 귀(貴)한 전위측으로 다시 이행하여 순 Pd의 부식전위에 근접한다. 이것은 이온주입 직후의 표면층에 있어서 Pd 농도는 약 0.1% 이었으나, 침적시간의 증가에 따라 Pd 농도의 증가에 의해 전위의 이행이 일어나는 것으로 추정하고 있으며, 따라서 황산 수용액 중에 있어서도 장시간 부동태화 현상의 유지가 가능하다. 그리고 Munn과 Wolf는 끓는 42 mass% MgCl₂ 수용액 중에서 Pd 이온주입 티타늄의 틸새부식 억제에 28일 간의 침적시험 후에도 완전한 효과가 있음을 얻었으며, 이 외에도, 티타늄의 내식성 개선에 유효한 원소들을 이온주입한 개질층은 그 효과가 있음이 확인되었다.

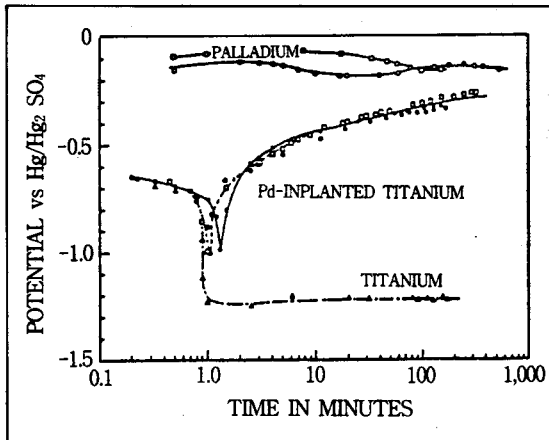


그림 3. 끓는 1 mol H₂SO₄ 중에서 Pd 이온을 주입한 티타늄의 부식전위 경시변화

한편, 백금족 이외의 원소를 사용한 이온주입에 의해서도 황산수용액 중에서 내식성이 개선되고 있으며, 그 예로서, 그림 4는 Ta 및 Ni 2 종류의 이온을 단독 및 복합 이온주입한 티타늄을 불산

10 mass% 황산수용액 중에서 분극시험한 결과이다.

여기서 Ni 이온주입의 특징은 부식전위가 귀(貴) 측으로 이행하여 황산수용액 중에서도 부동태화를 촉진하나, 부식전위가 일단 비(卑) 측으로 이행하면 활성부식을 일으키므로 내식성이 완전하지는 못하다. 그리고 Ta 이온주입 특징은 활성용해역 및 부동태역에 있어서, 양극 전위밀도가 감소하는, 부식전위의 귀(貴) 측으로의 현저한 이행은 일어나지 않으나 분극곡선은 티타늄의 경우와 유사하다. 이러한 특징을 갖는 이온들을 복합주입한 경우는 완전한 부동태화를 나타내며, 그 전류밀도도 현저히 감소하고 있다. 이것은 Ni 이온주입에 의한 부동태화의 촉진과 Ta 이온주입에 의한 양극반응의 억제효과가 상호 보상적으로 작용하는 데 기인한다고 볼 수 있으며, 이는 티타늄의 내식성을 비약적으로 개선하게 된다. 이상에서

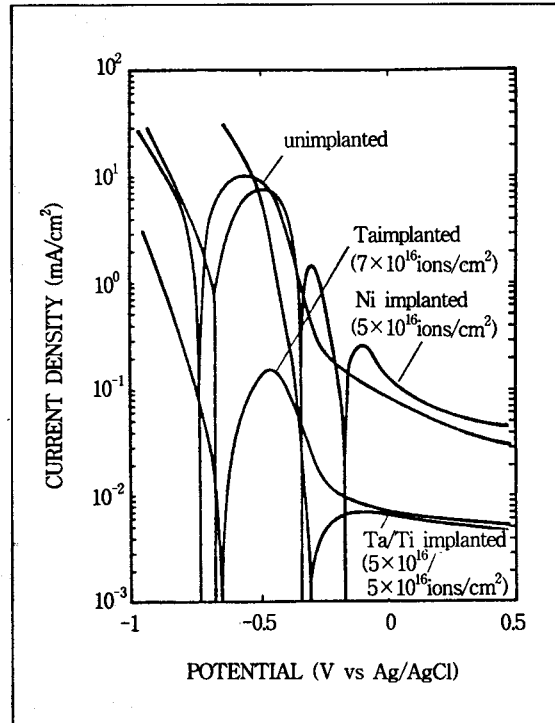


그림 4. 끓는 10 mass % H₂SO₄ 수용액 중에서 Ta 및 Ni을 단독 및 복합이온주입한 티타늄의 분극곡선

와 같이 티타늄의 내식성 개선에는 한정된 원소를 사용하여 이온주입하는 기술이 검토되고 있으며, 장차 비산화성 산수용액 중에서 내식성을 개선함은 물론이고, 각종 부식형태에 대한 이온주입의 효과를 조사하여 이용할 필요가 있다고 본다.

2.3. 수소취화 방지

일반적으로 티타늄은 수소를 흡수하기 쉽고, 그 결과는 수소화물을 형성하여 기계적 성질을 해치므로 문제가 되고 있다. 그림 5는 N(질소) 이온주입한 티타늄을 황산수용액 중에서 음극에 걸어 흡수된 수소량을 조사한 예이다. 비교적 낮은 주입량일 경우는 주입하지 않은 경우와 유사하나, 어느 정도 이상 주입시에는 수소의 흡수량이 증가하다가 억제되는 현상을 나타낸다. 즉, 2×10^{17} ions/cm² 정도에서는 수소 흡수량이 증가하나 그 이상의 주입시 감소하여 완전한 수소의 흡수가 방지된다. 이러한 거동은 주입된 N의 존재상태에 의존하는 것으로, 주입된 N이 격자간 위치에 존재하고 근방의 티타늄 모격자를 왜곡시키는 경우에 수소의 침입이 쉬워 흡수량이 증가한다. 그러나 티타늄 질화물이 형성될 정도로 많이 주입된

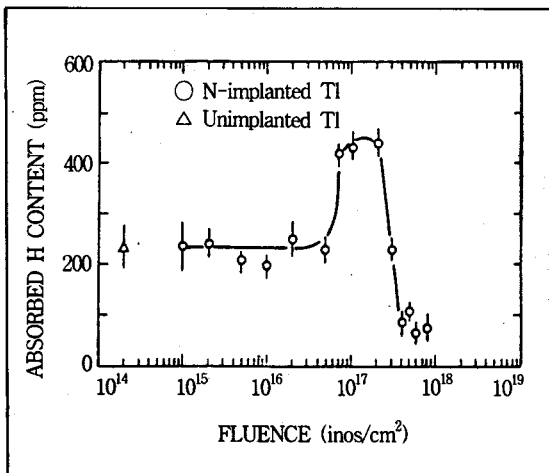


그림 5. N(질소) 이온주입된 티타늄 표면층의 수소흡수량

경우는 주입층 중에 석출된 티타늄 질화물이 수소의 내부확산을 방해하여 수소의 흡수가 억제된다는 것이다.

그리고 O(산소), 백금(Pt)과 같은 N(질소) 이외의 원소를 이온주입한 티타늄의 경우에도 표면의 수소흡수 거동은 변화하는 것으로 밝혀졌다. 특히 수소과전압이 적은 Pt를 이온주입한 경우는, N을 이온주입한 경우와 달리, 수소발생반응 중에 흡착 수소원자의 재결합 반응이 촉진되어 수소의 흡수가 억제되는 것으로 알려져 있다.

2.4. 내고온산화성 개선

내열합금의 고온산화에 대한 이온주입효과에 대해서는 많은 연구보고가 있으며, 티타늄 및 티타늄 합금에 대해서도 몇 가지 알려진 예가 있다. 그림 6은 Dearnaley에 의해 연구된 금속이온 주입의 영향을 이온의 종류에 따른 산화물의 생성열과 이온반경에 의한 결과이다. 산화물 상태로서 티타늄 이온보다 이온반경이 크고 산소와 결합이 쉬운 알칼리토류 금속이나 란타늄족 금속은 티타늄

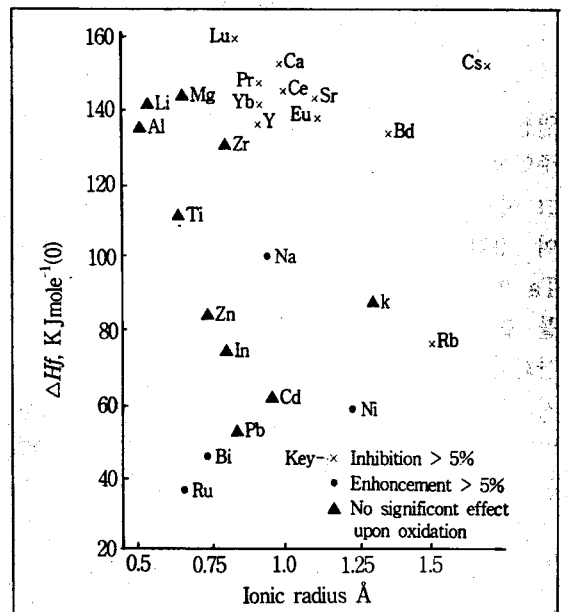


그림 6. 금속이온 주입시 산화물 생성열과 이온반경에 의한 티타늄의 고온산화

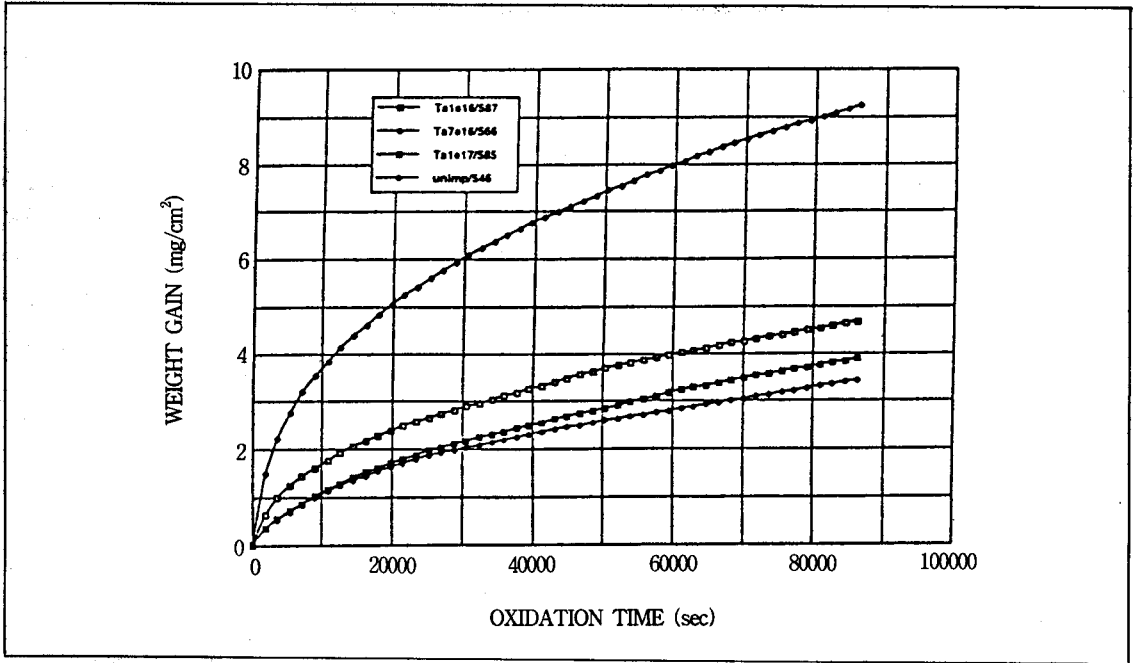


그림 7. 금속간화합물 TiAl에 Ta 이온주입시 산화곡선

과 마찬가지로 산화물을 형성하여 산소의 내부 침투를 억제하는 효과가 있다. 이 밖에도 P, Mo 및 Ta 등의 천이금속원소의 이온주입에 대한 효과도 연구되고 있다.

그리고 최근에는 티타늄 및 티타늄 합금이 내열용 재료로서 사용되므로, TiAl에 대해서도 이온주입에 의한 내산화성 향상이 검토되고 있으며, 그 예로서 그림 7은 Ta 이온주입한 TiAl에 대하여 1,000°C에서 산화처리한 결과이다. 여기서 보면 Ta 이온주입한 경우에 내산화성이 향상되었음을 볼 수 있으며, 그 원인은 Ta 이온주입한 TiAl의 산화피막층은 성장하는 티타늄 산화물이 주입하지 않은 경우보다 얇고, 성장도 억제되며, 보호성이 높은 알루미늄 산화물이 오히려 촉진되기 때문으로 보고있다.

3. 내식성 표면 탄질화물층 형성법

티타늄 및 티타늄 합금은 상품적 가치를 위해 광택이 있는 산세표면이 요구되고 있다. 그러나

산세가 되지않은 압연상태의 표면일 경우에 산세한 표면에 비해 내식성이 우수하다는 사실이 발견되었다. 이러한 현상은 냉간압연, 진공소둔 과정에서 표면에 생성되는 탄질화층에 기인함이라는 것에 대하여, 이를 보다 구체적인 사례조사를 통하여 소개코자 한다.

3.1. 내식성 및 전기화학 특성

그림 8은 묽은 5 mass% HCl 중에서의 침적시험 결과로, 소둔 산세재는 침적 직후부터 활성용해하며, 침적시간에 비례하여 중량이 증가하고 있다. 한편, 소둔재는 침적 후 중량의 변화는 없으나, 15시간 경과 후 중량이 감소하였고, 그 이후는 소둔 산세재와 마찬가지로 활성용해 하였다. 이와 같이 소둔재는 티타늄이 활성용해를 나타내는 환경 하에서 침적 후 일정 시간 이내에서는 거의 부식되지 않음을 알 수 있다.

그림 9는 침적 후 활성용해할 때까지의 시간을 부식 개시시간으로 정의할 때, HCl의 농도와 온도

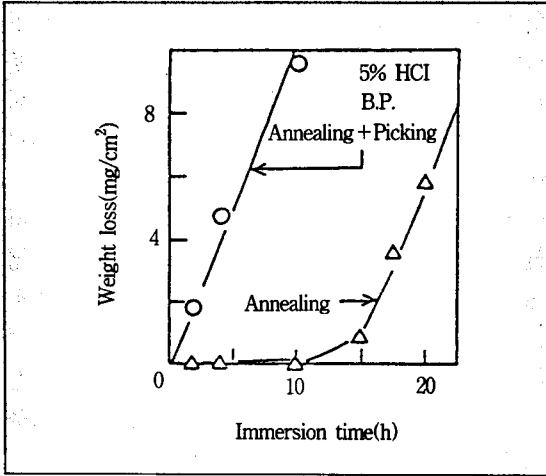


그림 8. 끓는 5 mass % HCl 수용액 중에서 소둔 티타늄의 침적시간에 따른 중량변화

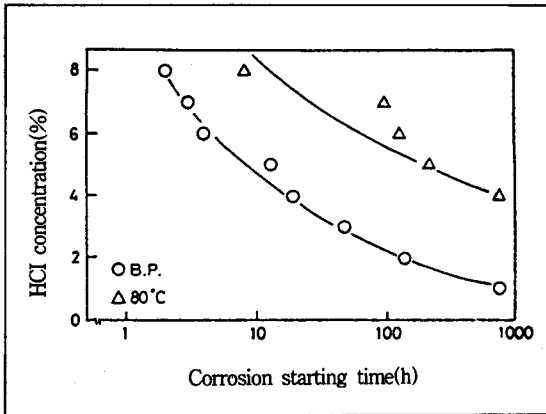


그림 9. 소둔 티타늄에 있어서 끓는 온도와 80°C에서 부식 개시시간과 HCl의 농도와의 관계

에 따른 소둔재의 부식시간을 측정한 결과이다. 여기서 HCl의 농도와 온도가 낮아지면 부식 개시시간은 늦어지는 경향이 있으며, 끓는 1 mass% HCl 중에서 소둔재의 경우는 1,000시간에서도 중량감소는 나타나지 않는 우수한 내식성을 나타내었다.

그림 10은 80°C 10% HCl 수용액 중에서의 분극곡선 측정결과이며, 소둔 산세재는 전위의 상승과 더불어 활성용해로부터 부동태로 변화하는

전형적인 순 티타늄의 분극곡선을 나타내나 소둔재는 자연전위가 -0.1 V로 산세재보다 귀(貴)한 값을 보여, 부동태화 역이 있음을 알 수 있다. 그리고 소둔재는 소둔 산세재가 부동태화하는 0.5 V 부근에서 전류치의 피크가 나타나, 이는 티타늄 이외에 의한 무언가 전기화학적 반응이 시료 표면에서 생기고 있음을 시사하는 것이다.

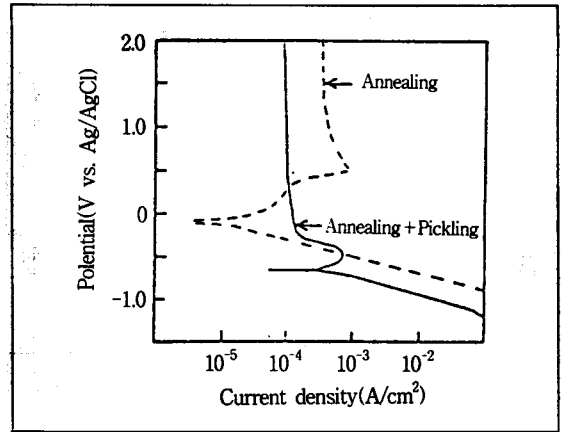


그림 10. 80°C 10% HCl 수용액 중에서의 소둔 티타늄의 분극곡선

3.2. 표면분석

그림 11은 CuK α 선에 의한 X-선 회절분석한 결과로서, 소둔 산세재는 티타늄의 피크만이 나타나, 소둔재는 36.1° 및 41.8°의 회절각 위치에 티타늄과 다른 피크가 나타났다. 이는 TiC 또는 TiN의 회절각으로 예상되었으며, 보다 상세한 표면분석을 위하여 AES, XPS 등에 의해 화합물의 생성상황을 조사한 결과에 의하면, TiC와 TiN의 고용체인 Ti(CN)이 생성되고 있음을 추측하고 있다.

그림 12는 실제 냉간압연 조건을 여러가지로 변화시킨 경우를 진공소둔, 탄질화물의 X-선 회절강도 ($2\theta = 41.8^\circ$)와 5 mass % HCl 중에서 부식 개시시간과의 관계를 나타낸 것으로, 탄질화물의 생성량이 많을 수록 티타늄 판의 내식성은 향상하고 있다.

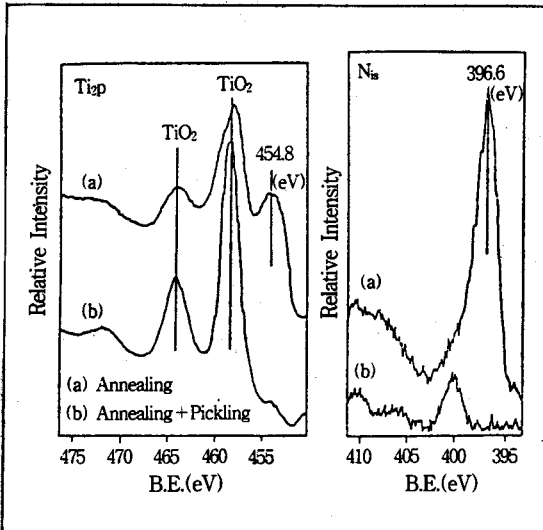


그림 11. 산세 전후의 티타늄에 대한 X-선 회절 분석

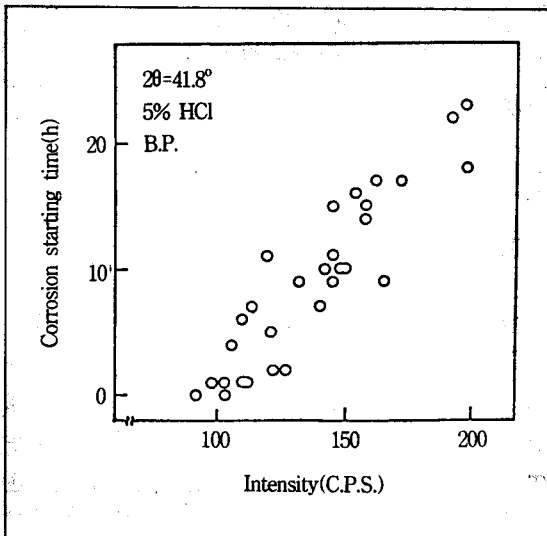


그림 12. 탄질화물에 의한 X-선 회절강도와 부식 개시시간의 관계

3.3. 탄질화물의 생성과정

다음은 냉간압연한 티타늄의 표면에 마모분말의 박힘이나 오일피트의 발생에 따른 미세한 패임자국이 보인다. 압연시에 부착된 압연유는 탈지가 가능하나 표면에 미세하게 패인 구멍에 박힌

압연유는 완전히 제거가 어렵고, 그 상태에서 진공소둔하면, 압연유 중의 C와 N이 티타늄과 반응하여 구멍 주위에 탄질화물을 형성하게 된다. 이러한 과정을 다음의 그림 13에서와 같이 가설해 볼 수 있다.

이러한 가설을 검증하기 위해, 압연상태의 티타늄 판에 대하여 각종 처리를 하고 탄질화물의 생성 유무를 알아본 바에 의하면, 압연상태 및 진공소둔 전에 산세를 실시한 경우에는 탄질화물의 피크가 관찰되지 않음으로 보아, 탄질화물의 생성에는 열처리와 압연 표면상태의 연관성이 있을 것으로 보고 있다.

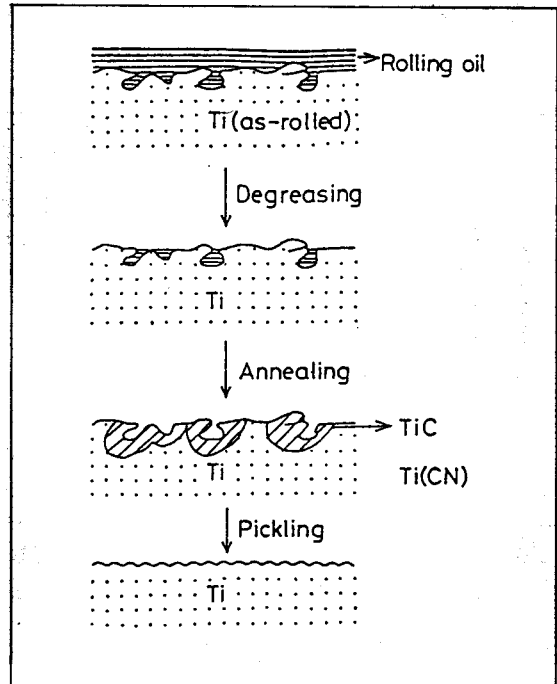


그림 13. 티타늄 표면에서의 탄질화물 생성의 가설

4. 박판의 경면연마법

安齊正博 등은 자석을 이용한 연마법에 의해 금형의 마무리 공정의 자동화를 검토한 바 있으며, 이 연마법으로 연마하는 재료는 철강 등의 자성체가 연마 효율이 우수하였다. 이것은 work가

연마공구에 의해 자화되고 work 측의 자력에 의해 연마립이 부착되며, 이 부착력이 가공압으로 변하는 것이다. 여기서는 절삭이나 연마와 다르게, 공구와 work 간에 수 mm의 틈이 허용되고, 이 틈에 연마립이 충전되어 다소 요철이 있는 work 에서도 형상에 관계없이 알맞은 연마가 가능하다.

본 장에서는 자기(磁氣) 연마법이 갖는 우수한 성질을 비자성체에 대해서도 활용해 볼과 아울러, 새로운 시도로서 자성연마분에 의해 비교적 연마가 어렵다는 순 티타늄 판에 대하여 적용했던 결과를 소개한다.

4.1. 자기(磁氣) 연마법

그림 14는 자기 연마장치를 나타내며, 동작기계, 전자석, 철심 및 자성 연마립으로 구성되어 있다. 티타늄 박판 밑에 철판이나 영구자석을 놓고, 자석에 부착된 자성 연마립에 가공압을 가해 연마하는 공법이다.

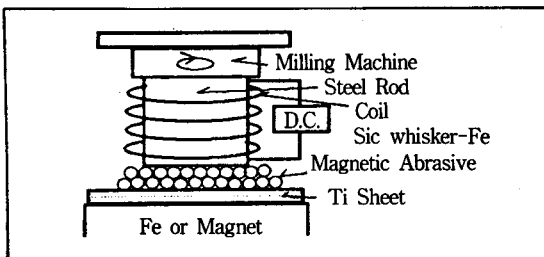


그림 14. 자기 연마장치

4.2. 자기(磁氣) 연마용 연마립

티타늄판 연마용으로는 카보닐 철분과 SiC whisker를 원료로하고, Mechanical alloying법을 이용해 새로이 개발한 연마립을 채용하였다. 티타늄 판에서는 이 연마립이 예비실험의 결과보다도 양호한 결과를 나타내었다. 그림 15는 티타늄 판 두께의 증가에 따른 연마량과 티타늄 판 바로 위의 자속밀도의 변화이며, 여기서 티타늄 판은 S55C 재 위에 양면 테이프로 고정시켰다. 판 두께의 증가에 따라 자속밀도는 저하하며, 자속밀도와 연마

량은 거의 정비례의 관계이므로 판 두께가 두꺼운 경우에는 자속밀도를 올려서 연마량을 증가시킬 수 있다. 구체적으로 말하면, 자석의 자력을 결정하는 전류를 증가시키면 가능하나 두께에는 어느 정도의 한계가 있으므로, 판 두께를 최대한 얇게 하는 것이 바람직하다.

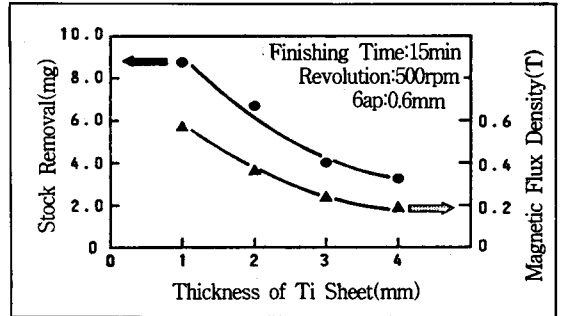


그림 15. 연마량과 자속밀도에 미치는 티타늄 판의 두께의 영향

그림 16은 연마공구의 회전수와 표면거칠기의 관계이며, 이때의 틈새는 0.6 mm로서 예비실험에서 얻은 최적치였다. 여기서 회전수와 연마량을 보면 일반적으로 고회전수 측에서 연마효율이 저하하는 경향이 있으나 정비례의 관계를 나타낸다. 표면거칠기는 500 rpm에서 최소치를 보이며, 이보다 저회전수나 고회전수에서는 거칠기가 증가하고 있다. 저회전수 측에서는 연마량이 적어 연마전의 거칠음이 남았고, 고회전 측에서는 과속연마에 의해 연마면이 거칠어지는 결과로 보고 있다.

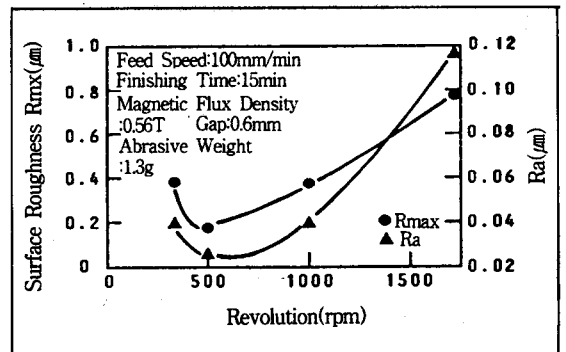


그림 16. 표면거칠기에 미치는 회전수의 영향

그림 17은 연마형식이 다른 경우에 연마량과 자속밀도의 변화로서, (A)는 피연마재가 S55C, (B)는 티타늄 판 밑에 S55C를, (C)는 티타늄 판 밑에 Sm-Co 영구자석을 붙인 경우이다. 여기서 Sm-Co 영구자석을 티타늄 판 밑에 붙인 경우는 자속밀도가 높으며, S55C 판을 붙인 경우에 비해 연마량이 증가하였다. 그러나 밑의 자력의 방향이 공구 측보다 높을 때는 자성 연마립이 고자속에 의해 강고하게 부착되어 공구측이 연마되므로 티타늄 판 밑의 자속밀도는 상부 측보다 낮을 필요가 있다.

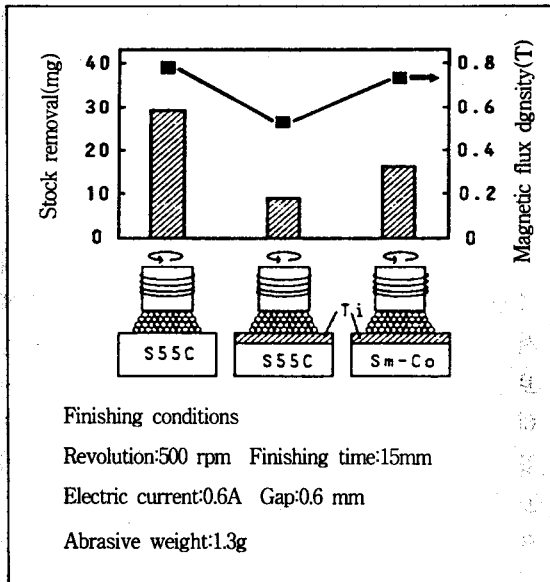


그림 17. 연마형태에 따른 연마량과 자속밀도

이상의 결과에서 티타늄과 같은 재료의 자기연마는 철이 티타늄과 직접 접촉하지 말고, 연마제를 밀어붙여 가공압을 발생시키는 방법의 연마가 가장 좋은 것으로 나타났다.

즉, 자기 연마법에 의한 순 티타늄 판의 경면 연마는 Mechanical alloying법에 의해 만든 Fe-SiC whisker계 자성 연마립을 사용하고, 표면거칠기가 $1\mu\text{m } R_{\text{max}}$ 의 티타늄 판 표면을 $0.3\mu\text{m } R_{\text{max}}$ 로 낮출 수가 있는 것으로 보고되었다. 그리고 자성 연마립은 $0.1\mu\text{m}$ 까지 감소가 가능하며, 그림 18과 같은 장치에 의하면 자석을 배치함에 따라 곡면,

이형 및 관류와 같은 경우도 경면 연마가 가능한 것으로 나타났다.

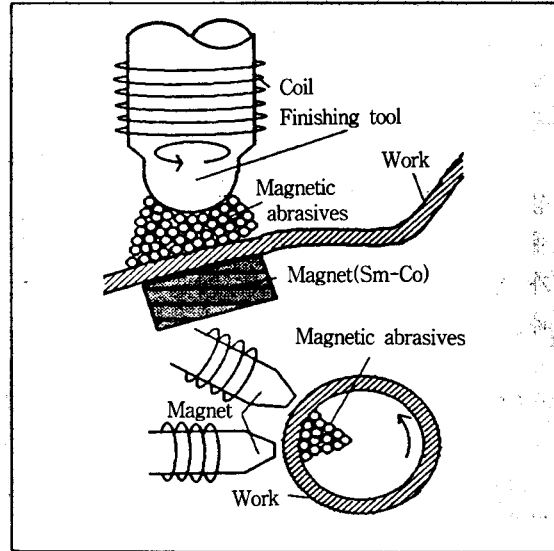


그림 18. 다양한 형상을 자기 연마할 수 있는 장치

5. 착색법

금속 티타늄은 표면에 얇은 산화피막이 형성되며, 이것은 광의 간섭작용을 통해 여러가지의 착색이 가능하다. 착색법으로는 양극산화법, 가열산화법 및 화학산화법이 알려져 있으나 색조의 종류나 선명도 등에서 문제가 있어 양극산화법이 가장 많이 이용되고 있으며 그림 19에서와 같은 아름다운 색조의 착색이 가능하다.

양극산화법은 인산이나 인산염계의 수용액 중에서 행하나, 전해 콘덴서용 소자와 같은 높은 유전율을 필요로 하는 경우에는 용융염이나 비수용액 중에서 양극산화가 좋다고 한다. 그러나 근래에 장식용으로 가장 널리 적용되는 수용액 중에서의 양극산화법 착색기술로도 형성된 산화피막의 밀착성이 불충분한 경우가 있다. 따라서 본 장에서는 최근에 御所奎賢一, 木谷滋 등이 발표한 녹색 및 핑크색의 착색이 가능하고, 산화피막의 밀착성과 내식성이 개선된 새로운 연구를 소개하고자 한다.

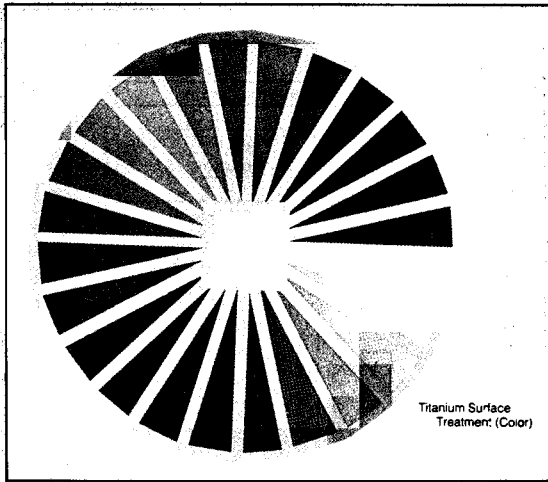


그림 19. 양극산화법에 의한 착색

5.1. 착색처리

순 티타늄을 대상으로 착색처리에 앞서, 표 1에서와 같이 산세를 한 후, 그림 20과 같은 장치를

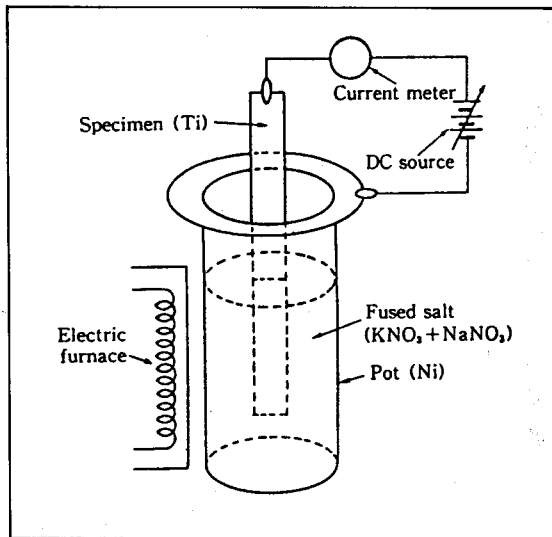


그림 20. 착색처리 장치

이용하여, 새로운 방법인 $KNO_3 - NaNO_3$ 의 혼합 수용액 중에서, Ni 도가니를 대극(對極)으로 하고 티타늄 시료에 정전압을 걸어 양극전해에 의한 착색처리를 하였다. 이 때 착색의 종류는 황금색, 청색, 핑크색 및 코발트색인 4가지의 착색이었다.

그리고 얻어지는 색조는 전압에 따라 다르며, 그 결과는 표 2와 같고, 이때의 전해전류의 경시 변화는 그림 21에서와 같다.

표 2. 전압에 따른 색조변화

	새로운 방법	기존의 방법
	$KNO_3:NaNO_3=2:1, 270-380^\circ C$	$5\% Na_3PO_4, 40^\circ C$
황금색	5 - 8 V	8 - 10 V
청색	15 - 20 V	25 - 32 V
핑크색	30 - 32 V	55 - 60 V
코발트색	42 - 44 V	80 - 100 V

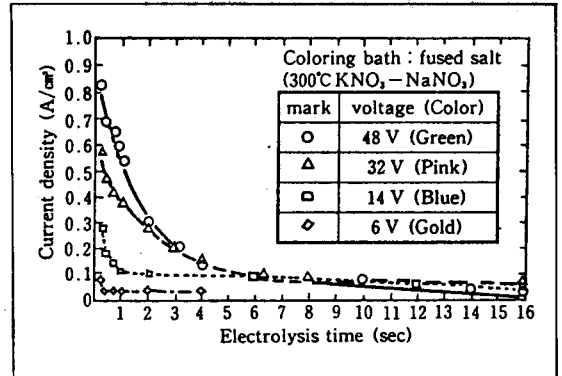


그림 21. 티타늄 착색을 위한 양극산화에 있어서 전해전류 경시변화에 따른 전류밀도의 변화

한편, 착색피막에 대한 각리시험을 한 결과, 새로이 시도된 방법의 경우에는 각리현상이 전혀 없었으나 기존의 인산염에 의한 방법에서는 청색

표 1. 착색조건

	새로운 방법	기존의 방법
1차 산세	60°C, 2.5% HF+15% HNO ₃ 중에 1-2 분간 침적	
2차 산세	50°C, 10% HCl, 1 분간 침적	50°C, 0.5% HF+7.5% H ₂ O ₂ , 1 분간 침적

의 경우에 완전 각리, 핑크색의 경우는 일부가 각리되었으며, 180° 굽힘 후의 각리시험에서도, 기존의 방법에 의한 경우는 황금색을 제외하고 모두 각리되었으나 새로운 방법의 경우는 전혀 각리되지 않아 우수한 밀착성을 입증하고 있다.

5.2. 내식성

그림 22는 0.5% 황산+20% NaCl의 끓는 수용액 중에서의 새로운 방법의 시료에 대한 부식전위 경시변화로서, 용융염 발색의 (A)의 전위는 +100-150 mV이고 120분 경과 후에는 전혀 변화가 없다. 그러나 종래법의 착색재 (B)의 전위는 약 -200 mV의 범위로 약 20분 경과 후부터 급속히 비(卑)의 방향으로 변화하여, 50분 후에는 -780 mV에 달하고 있다. 이러한 전위의 변화는 착색피막의 용해 및 금속소지의 노출을 의미하는 것으로 지적되고 있다.

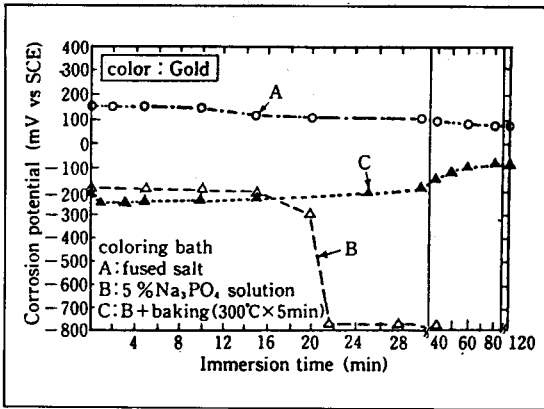


그림 22. 0.5% 황산+20% NaCl의 끓는 수용액 중에서의 부식전위 경시변화

그림 23은 0.1-0.5% 황산+20% NaCl의 끓는 수용액 중에서의 침적시험 결과로, 용융염 착색재는 모두 황산농도에서 0.1 g/m².hr 이하의 부식속도인 반면에 5% NaPO₄ 수용액 중에서의 착색재는 부식속도가 매우 크며, 황산농도가 높아질수록 더욱 심하였다. 따라서 종래의 방법에 비해 새로운 착색법이 내식성이 우수함을 나타내고 있다.

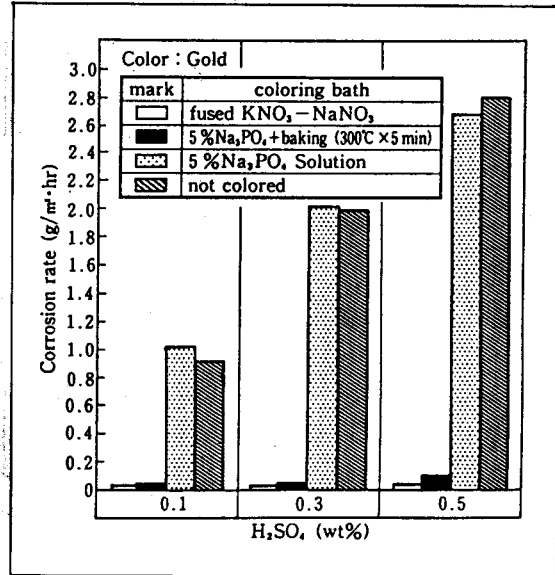


그림 23. 0.1-0.5% 황산+20% NaCl의 끓는 수용액 중에서의 침적시험 결과

이와같은 새로운 착색법은 기존의 착색법에서 착색피막의 특성, 가열을 수반하는 원가적인 측면뿐만 아니라 산성비를 유발하는 대기오염을 억제할 수 있다는 유리한 점이 인정되어 공업적으로 적용할 가치가 충분하다고 본다.

6. 맺음말

티타늄 및 티타늄 합금은 근래에 다방면에서 적용분야가 확대되고 있으며, 이에 따라 필연적으로 그의 용도적인 면에서의 제반특성과 경제적인 면에서의 제조공정을 개선코자하는 노력이 활발히 진행되고 있다. 이러한 상황에 비추어, 최근에 발표된 사례로써 연구개발에 대한 선진국의 추세를 (1) 고강도화, (2) 신합금, (3) 표면처리에 관한 기술개발 분야로 나누어 정리하여 보았다.

한편 국내의 티타늄 합금에 관한 연구개발 현황을 보면, 자동차 제조기술이 어느 정도 정립된 상태이므로, 국가선도기술과제로서 국가연구소와 관련 기업이 공동으로 차세대 자동차 경량엔진용 부품인 커넥팅 로드, 밸브 및 밸브 스프링용 선재

를 개발 중에 있다. 그리고 국내의 경우, 티타늄 합금의 수요는 주로 화학, 발전, 의약 및 식품제조 분야에서 연간 수입량은 매년 증가하고 있으며, 앞으로 항공기 부품이나 차세대 자동차 등에서 수요가 발생하면 현재에 비해 비약적인 수요증가가 예상된다. 이를 대비하여 선진국의 추세를 명확히 파악하고, 이를 토대로 한 발 앞선 예상 하에 계획성 있고 지속적인 관련 분야의 연구개발 노력이 필요하다.

참 고 문 헌

1. 杉崎康昭 ; 日本で"チタンの研究開発はと"こまで"進んで"いるか, 일본철강협회 기초연구회, 내열강인 티타늄 연구부회 (1993) 231-236
2. T.Yasunaga, Y.Sugizaki and H.Satoh ; Nucl. Instrum. Meth., B73 (1993) 172
3. 杉崎康昭, 河田和久, 安永龍哉, 佐藤廣士 ; 일본금속학회 춘기 강연집 (1993) 314
4. 光吉裕廣, 龍 千博 ; 日本で"チタンの研究開発はと"こまで"進んで"いるか, 일본철강협회 기초연구회, 내열강인 티타늄 연구부회 (1993) 225-230
5. M.Delfino, J.A.Fair and D.Hodul ; J. Appl. Phys., vol.71, No.12 (1992) 60-79
7. 安齊正博 ; 日本で"チタンの研究開発はと"こまで"進んで"いるか, 일본철강협회 기초연구회, 내열강인 티타늄 연구부회 (1993) 215-218
8. 御所奎賢一, 木谷滋 ; 日本で"チタンの研究開発はと"こまで"進んで"いるか, 일본철강협회 기초연구회, 내열강인 티타늄 연구부회 (1993) 219-224
9. 山口英俊, 佐藤廣士 ; 표면기술, 1호 (1989)140
10. KOBE STEEL, LTD. Catalogue