

## Ti-6Al-4V, Ti-4Fe, Ti-(1,2)Si합금의 고온산화

박기범 · 이동복

성균관대학교 플라즈마 응용 표면기술 연구센터

## High Temperature Oxidation of Ti-6Al-4V, Ti-4Fe, Ti-(1,2)Si Alloys

K. B. Park, D. B. Lee

Center for Advanced Plasma Surface Technology, Sungkyunkwan University,  
Suwon 440-746, Korea

### Abstract

Arc-melted Ti-6Al-4V, Ti-4Fe and Ti-(1,2)Si alloys were oxidized at 700, 800, 900 and 1000°C in air. The oxidation resistance of Ti-4Fe was comparable to that of Ti-6Al-4V, while the oxidation resistance of Ti-(1,2)Si was superior to that of Ti-6Al-4V. Ti-2Si displayed the best oxidation resistance among the four alloys, but failed after oxidation at 1000°C for 17h. The oxide scale formed on Ti-6Al-4V, Ti-4Fe and Ti-(1, 2)Si consisted of (TiO<sub>2</sub> and a small amount of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), (TiO<sub>2</sub> and a small amount of dissolved iron), and (TiO<sub>2</sub> plus a small concentration of amorphous SiO<sub>2</sub>), respectively. The oxide grains of the surface scale of the four alloys were generally fine and round.

### 1. 서 론

티타늄 합금은 높은 비강도, 경량성, 내부식성 및 뛰어난 크립성질등을 지녀, 우주 항공 산업, 자동차 산업, 화학 산업, 레이저 산업 및 생체용 재료 등으로 그 사용 범위가 확대되어 가고 있다. 상용의 티타늄 합금은 합금원소 첨가에 따른 상의 종류에 의거해  $\alpha$ ,  $\beta$  및  $\alpha+\beta$  합금의 세 종류로 나누어진다.  $\alpha$  합금은 육방정이므로 가공성은 떨어지지만 우수한 강도, 인성, 크립 저항성, 및 용접성을 가지며, 입방정인  $\beta$  합금은 용접성, 내식성은 떨어지지만 높은 경화능과 우수한 가공성과 인성,

열처리능력을 지니고 있다<sup>1)</sup>. 이와 같이, 이들 합금은 각각 고유의 장단점을 가지고 있기에, 두 합금의 좋은 성질을 고루 갖춘  $\alpha+\beta$  합금도 널리 쓰이고 있다. 대표적 합금으로는 가장 널리 쓰이는 Ti-6Al-4V ( $\alpha+\beta$  합금)을 비롯하여 Ti-5Al-2.5Sn ( $\alpha$  합금), Ti-10V-2Al-3Fe ( $\beta$  합금) 등이 있다. 그런데, Ti합금은 주로 항공재료로 사용되어 엄격한 물성이 요구되고, V, Zr, Sn, Mo 및 Cr 등과 같이 고가의 합금원소를 사용하여 경제적인 측면에서 사용이 제한되어, 기계적, 화학적 성질을 저하하지 않으면서 저렴한 합금원소를 첨가해 기존의 합금을 대체하려는 연구가 활발히 진행 중에 있다. 최근,

Jeong 등<sup>2)</sup>은 저렴한 원소인 Fe와 Si가 첨가된 Ti-4%Fe-(0.5-2)%Si합금은 최대인장강도가 실온에서는 799-831MPa, 400°C에서는 532-585MPa가 얻어져 Ti-6Al-4V합금과 대등한 기계적 성질을 가진 Ti계 신합금을 개발하였다. 또한, 이 합금의 고온 내산화성도 기존의 Ti-6Al-4V합금보다 훨씬 우수함이 밝혀졌다<sup>3)</sup>.

따라서, Ti-4%Fe-(0.5-2%)Si합금의 우수한 내산화성과 산화기구를 규명하기 위한 연구의 일환으로, 본 논문에서는 이성분계 Ti-(1,2%)Si합금, Ti-4%Fe합금 및 Ti-6Al-4V합금의 고온 산화성을 상호 비교하였다. Si는 Ti내에서 가장 중요한 고용강화 원소이며, 이 효과는 2-4%Si에서 최대가 되며, 5%Si에서는  $Ti_3Si_3$  또는  $Ti_5Si$ 로 기지내에 석출된다. 또한, Si는  $\beta$ -Ti 안정화 원소로서 고강도, 고용점의 Ti-Si계 기지합금을 제조할 수 있게 한다<sup>4)</sup>. Ti-Si 합금의 산화에 관하여서는, Si함량 또는 산화온도가 높을수록 Si의 내산화성 증진효과는 뚜렷해지며, 산화물은  $TiO_2$ 와 비정질  $SiO_2$ 로 구성되고, 모재 내부에 고용되는 산소함량도 크게 줄어드는 것으로 보고되고 있다.<sup>5-6)</sup> 한편, Fe는  $\beta$ -Ti 안정화 원소중 가장 저렴하고, Ti 기지 내에서 열처리 후 취약한 금속간 화합물을 형성하지 않기 때문에 합금의 연성을 저하시키지 않는 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 그러나, 합금원소 Fe가 Ti합금의 산화성질에 미치는 효과에 대해서는 국내외적으로 보고되지 않고 있다. 본 연구의 목적은 이원계 Ti-Fe합금의 산화성질에 대해 처음으로 조사하고, Ti-Si합금의 산화성질과 비교하며, 이들 합금의 산화성질을 현재 상업적으로 널리 쓰이는 Ti-6Al-4V합금의 산화성질과 비교함에 있다.

## 2. 실험방법

99.9%이상의 순수한 Ti, Fe, Si 원료괴를 Ar 분위기하에서 진공 아크 용해(VAR, vacuum arc remelting)하여 Ti-4wt%Fe, Ti-(1,2wt%)Si의

이원계 합금과 Ti-6Al-4V합금을 제조하였다. 이때, 균질성을 확보하기 위해서 5번씩 재용해하였다. 제조된 40g의 버튼을  $5 \times 5 \times 6 \text{mm}^3$  크기로 절단하고 SiC연마지 #1000까지 연마한 후, 아세톤과 메틸알콜에 넣어 초음파 세척하고 산화 실험을 행하였다.

산화실험은 고온 열천칭(TGA, thermogravimetric analyzer)을 사용하였으며, 700, 800, 900, 1000°C의 일정한 온도하의 대기중에서 30시간 동안 연속적으로 무게변화량을 측정하였다. 실험온도까지 승온시 산화를 방지하기 위하여 TGA내로 Ar 가스를 흘려주었으며, 실험온도에 도달하면 1기압의 공기를 흘려주었다. 산화실험 후 형성된 산화물의 미세조직과 성분분포 등은 X선 회절법(XRD, X-ray diffractometer), 주사 전자현미경(SEM, scanning electron microscope) 및 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 준비한 Ti-(1,2)Si, Ti-4Fe 및 Ti-6Al-4V합금의 대기중 고온산화과정중 단위 면적당 무게증가량을 시간의 함수로 나타낸 것이다. 순수한 Ti<sup>7)</sup>와 비교할 때, Ti-4Fe와 Ti-6Al-4V는 내산화성이 유사하거나 약간 좋으며, Ti-(1, 2)Si는 내산화성이 훨씬 좋음을 알 수 있다. 그런데 Jang등<sup>8)</sup>은 순수한 Ti보다 Ti-6Al-4V의 내산화성이 더 나쁨을 보고한바 있다. 700°C에서는, 준비한 모든 시편에서 무게증가량도 적고, 산화 후 시편 표면에는 시편 준비 과정중 생긴 연마자국이 보일 정도로 무척 얇은 산화막이 존재하였다. 산화온도가 증가될수록 산화속도는 빨라져, 특히 Ti-4Fe와 Ti-6Al-4V는 선형적 산화거동에 근접하여 급격한 내산화성의 감소를 나타내고 있다. 반면, Ti-(1, 2)Si 합금은 모든 온도에서 포물선적 산화거동을 보이고 있으며 무게 증가량도 적어서 Si는 Ti합금의 내산

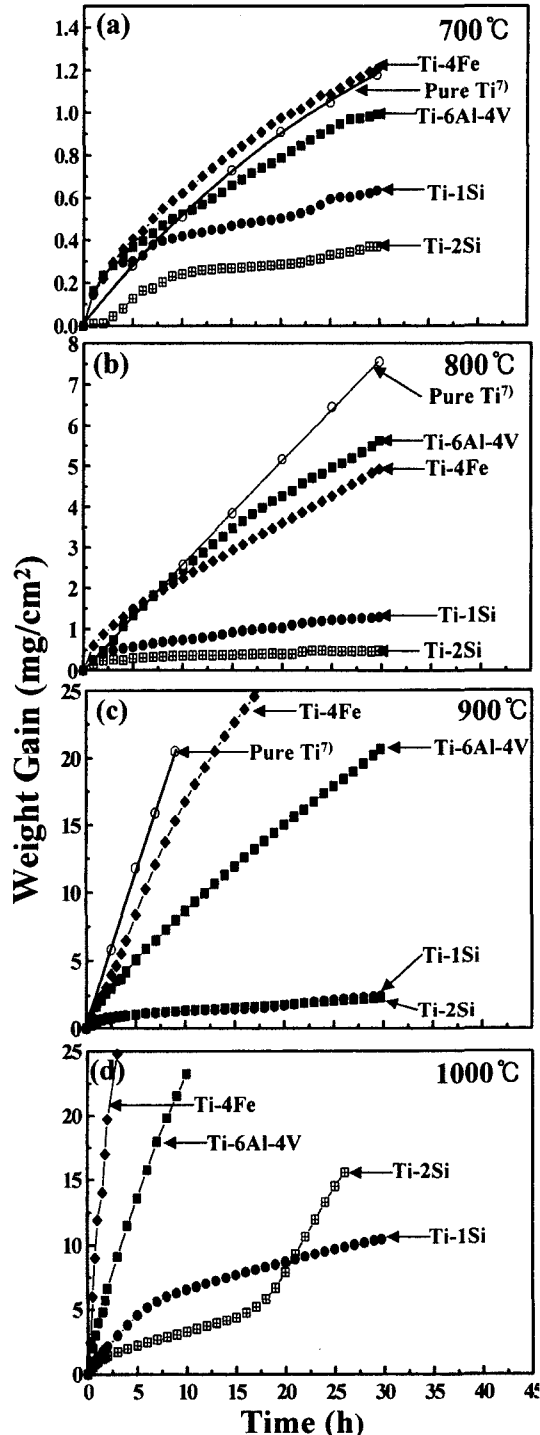


Fig. 1. Isothermal oxidation kinetics for Ti-(1, 2)Si, Ti-6Al-4V, Ti-4Fe and pure Ti<sup>7</sup> in air. (a) 700 °C, (b) 800 °C, (c) 900 °C, (d) 1000 °C.

화성을 크게 증진시킴을 알 수 있다. 그러나 가장 내산화성이 우수한 Ti-2Si합금도 1000 °C, 17시간 이후에는 산화막의 파괴에 의해 breakaway 산화가 발생하여 선형적 산화거동을 나타내는 단점을 가지고 있다. 모든 시편에서 산화막의 박리는 700-800 °C까지는 거의 일어나지 않았으며, 900-1000 °C에서는 판상형태로 국부적인 박리가 관찰되었다. 이는 Ti-4Fe와 Ti-6Al-4V의 경우 산화막이 두꺼워짐에 따라 잔류응력이 응축되기 때문이며, Ti-(1,2)Si의 경우는 비록 생성되는 산화막은 얇으나, 낮은 인성과 모재와 상이한 열팽창계수를 지닌 SiO<sub>2</sub>가 많을수록 산화막을 취약하게 만들기 때문으로 사료된다.

Fig. 2는 준비한 4종류의 합금에서 생성된 산화막에 대한 X선 분석결과이다. Ti-6Al-4V의 경우, 모든 온도에서 TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되지만<sup>9)</sup> 800 °C까지는 산화량이 적기 때문에 생성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 양도 적어서 검출되지 않고 순수한 TiO<sub>2</sub>만 검출되었다(Fig. 2(a)). 900-1000 °C에서는 TiO<sub>2</sub> 뿐만 아니라 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>도 소량 검출되었으며, V의 산화물은 TiO<sub>2</sub>내에 고용되므로 어떤 경우에도 검출되지 않았다<sup>9)</sup>(Fig. 2(b)). Fig. 2(c)에 나타난 Ti-4Fe의 경우, 모든 실험조건에서 항상 TiO<sub>2</sub>만 검출되었는데, 이는 생성된 Fe-산화물의 양이 적거나, TiO<sub>2</sub>내에 고용되었기 때문으로 사료된다. 그리고, Fig. 2(d)에 나타난 Ti-(1, 2)Si의 경우, SiO<sub>2</sub>는 비정질이기 때문에<sup>10)</sup> TiO<sub>2</sub>만 검출되었다. 그런데, 2θ값이 61° 부근에 존재하는 미지의 회절선은 Ti-Si 합금에서만 관찰되었으며, 산화막을 제거한 후에도 존재하여, 미지의 회절선은 기지 때문임을 알 수 있었으나, JCPDS 파일에 등록된 어떠한 Ti 또는 Ti-Si 화합물과도 일치하지 않았다.

Fig. 3은 Ti-6Al-4V합금위에 형성된 산화막에 대한 SEM 사진과 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. Du등<sup>11)</sup>에 의하면, Ti-6Al-4V합금의 산화막은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> 반복다층막으로 구성되고, 산화온도와 시간이 증가할수록 반복층의 수는 증가하며, 산화

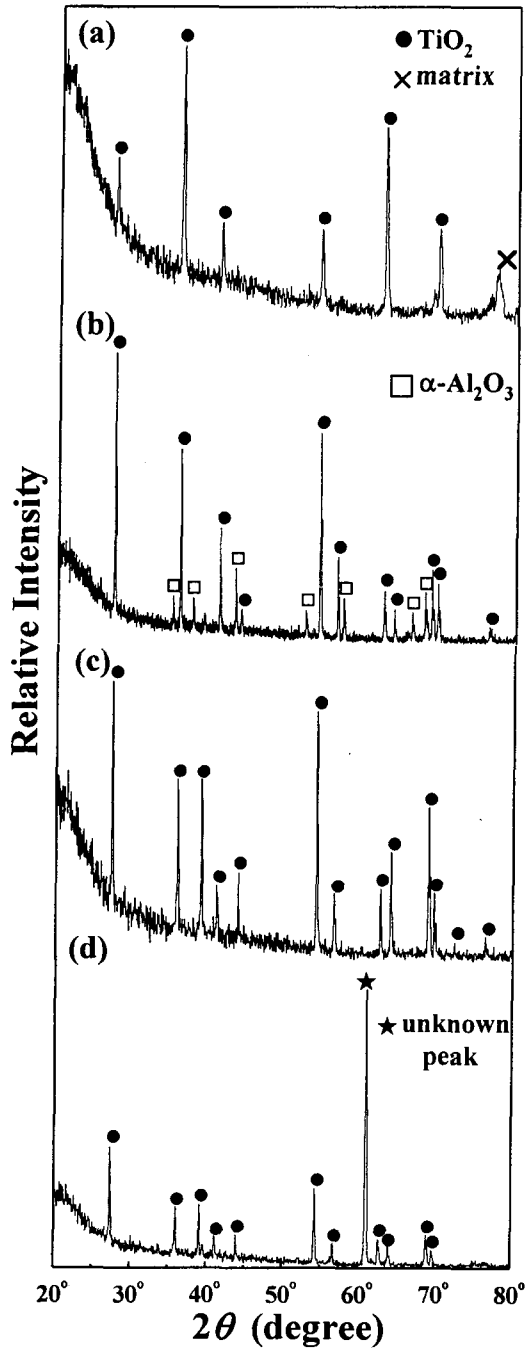


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of oxide scales. (a) Ti-6Al-4V at 700°C, 30h, (b) Ti-6Al-4V at 1000°C, 10h, (c) Ti-4Fe at 900°C, 30h, (d) Ti-2Si at 900°C, 30h.

막의 최외각에는 활성화 원소인 Al의 산화물인  $Al_2O_3$ 가, 산화막-모재계면에는  $TiO_2$ 가 항상 존재하였다. 국내에서도 Jang등<sup>8)</sup>은 Ti-6Al-4V 산화막은 전체적으로 치밀하지 못하고 쉽게 박리되므로,  $Al_2O_3$ 형성에 따른 내산화성 증진 효과는 기대할 수 없음을 설명하였으나,  $Al_2O_3/TiO_2$  다층막의 형성 여부에 대해서는 언급하지 않았다. 다만, 그들의 EDS 분석결과를 살펴보면, 산화막내에서 Ti-K<sub>α</sub>의 강도는 균일하고, Al-K<sub>α</sub>의 강도는 산화막의 최외각에서 약간 높으나 전체적으로 균일하므로 산화막은 균일하게 혼재된  $TiO_2$ 와 소량의  $Al_2O_3$ 로 구성되어 있음을 알 수 있다. 나아가서, 그들은 V-K<sub>α</sub>의 강도분석 결과까지 보여 주고 있으나, V-K<sub>α</sub>선과 Ti-K<sub>β</sub>선의 에너지 준위는 각각 2.50, 2.51 KeV이어서 EDS 분석시 중첩되므로, 산화막내의 V분포를 설명하기 위하여 V-K<sub>α</sub>의 강도 분석결과를 제시하고 설명한 것은 실험상의 오류로 간주된다. 실제로 산화막내의 V의 농도는 낮으므로 Ti-K<sub>β</sub>선은 현실적으로 거의 나타나지 않으므로 Ti-6Al-4V합금의 산화막내의 V분포를 조사하는 것은 실험적으로 어려운 것으로 사료된다. 아무튼, 본 연구에서 산화막의 외표면은 비교적 미세한 등근 산화물들로 구성되어 있으며 (Fig. 3 (a)), 예상한 바와 같이, 산화온도와 시간이 증가할수록 등근 결정립은 어느 정도 조대화되었으며, 표면용기가 발달하였다. 800-900°C 온도범위에서 생성된 산화막은 Fig. 3(b)와 같이 두텁고, 산화막/모재 계면에서 횡방향 균열을 지니고, 치밀하지도 못하여 취약하였다. 횡단면 성분 분석결과인 Fig. 3(c)에서 산화막은 Du등<sup>11)</sup>이 설명한 바와 같이 최외각은  $Al_2O_3$  잉여지역이지만, 산화막/모재 계면도  $Al_2O_3$  잉여지역으로 관찰되었으며, 뚜렷한 다층박막이 형성되지는 않은 것으로 사료된다. 그리고, Jang등<sup>8)</sup>이 보여준 바와 같은 정도로 산화막내에서 Ti와 Al의 농도분포는 균일하지도 않았다. 따라서, 본 실험결과인 Fig. 3(b)와 (c)는 Du등<sup>11)</sup>과 Jang등<sup>8)</sup>의 실험결과와 중간정도의 경향

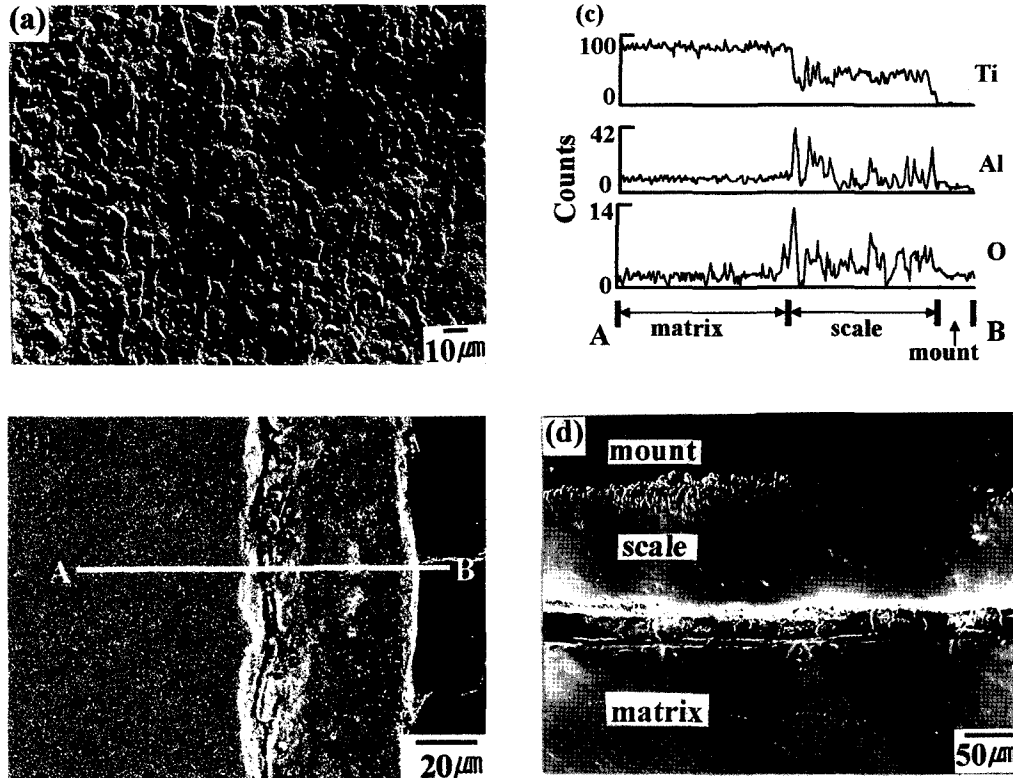


Fig. 3. Ti-6Al-4V. (a) SEM top view after oxidation at 800°C for 30h, (b) SEM cross sectional image of (a), (c) EDS line profiles of (b), (d) SEM cross sectional image after oxidation at 1000°C for 10h.

을 가지고 있다고 사료된다. 한편, Fig. 3(d)는 1000°C, 10시간 산화시킨 후의 산화막 횡단면을 나타낸 것으로써, 약 140 $\mu\text{m}$  두께의 두터운 산화막은 모재와 완전히 분리되어 있다. V는 산화가 진행될 수록 VO(용융점, 1790°C), VO<sub>2</sub>(용융점, 1967°C) 및 V<sub>2</sub>O<sub>5</sub>(용융점, 670°C)로 보다 높은 산화물로 변태될 것으로 예상되는데, 산화온도가 1000°C로 높을 경우에는 산화막내에 소량 존재하는 V산화물이 액상소결 현상을 일으켜 산화막은 상당히 두껍지만 내부기공이 없어지고, 오히려 치밀해지는 경향을 가졌다.

Fig. 4는 Ti-4Fe합금을 800°C에서 30시간 산화시켰을 때 생성되는 산화막에 대한 SEM/EDS 분석결과이다. 생성된 산화막의 외관은 미세한 등근

산화물로서 구성되어 있으며, 온도증가에 따른 산화물 결정립의 조대화는 심각하지 않았다. Fig. 4(b), (c)의 횡단면사진과 EDS분석에서 비교적 치밀한 TiO<sub>2</sub> 산화막내에는 철은 거의 없음을 알 수 있다.

Fig. 5는 Ti-2Si합금을 900°C, 30시간 동안 산화시켰을 때의 산화막 분석결과이다. Ti-4Fe합금과 유사하게, 산화막의 최외각은 미세한 등근 산화물들로 구성되어 있으며, 실험온도가 증가할수록 약간 조대해졌다. 그러나, 순수한 Ti합금위에 생성되는 TiO<sub>2</sub>산화물은 쌍정을 지닌 원주형태의 조대한 결정립인 것<sup>7), 12)</sup>으로 비교하여서는 합금원소가 첨가된 본 실험 시편에서의 표면 TiO<sub>2</sub> 결정립(Fig. 3(a), 4(a), 5(a))은 상대적으로 훨씬 미

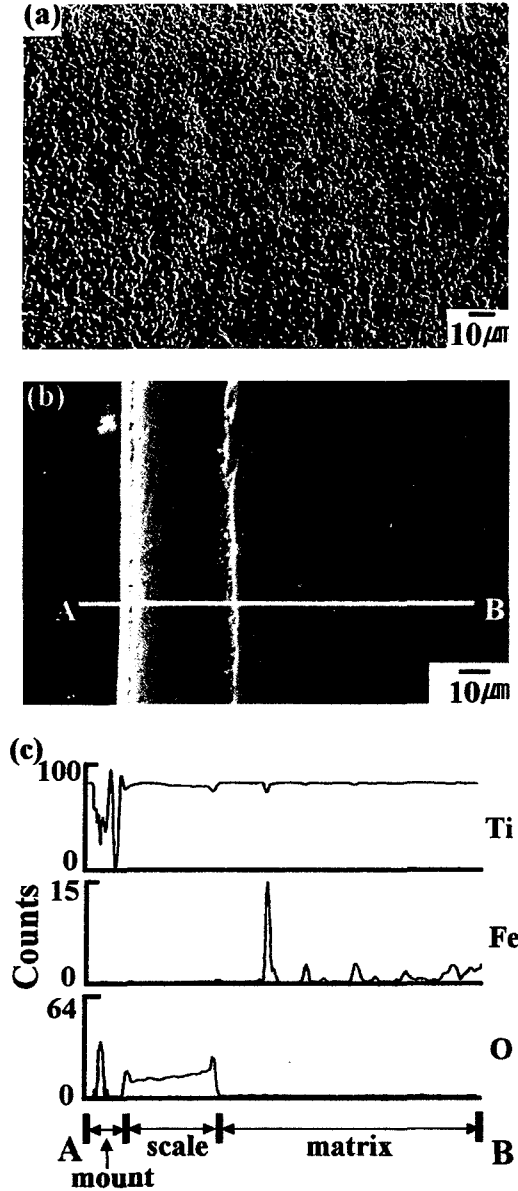


Fig. 4. Ti-4Fe. (a) SEM top view after oxidation at 800°C for 30h, (b) SEM cross sectional image of (a), (c) EDS line profiles of (b).

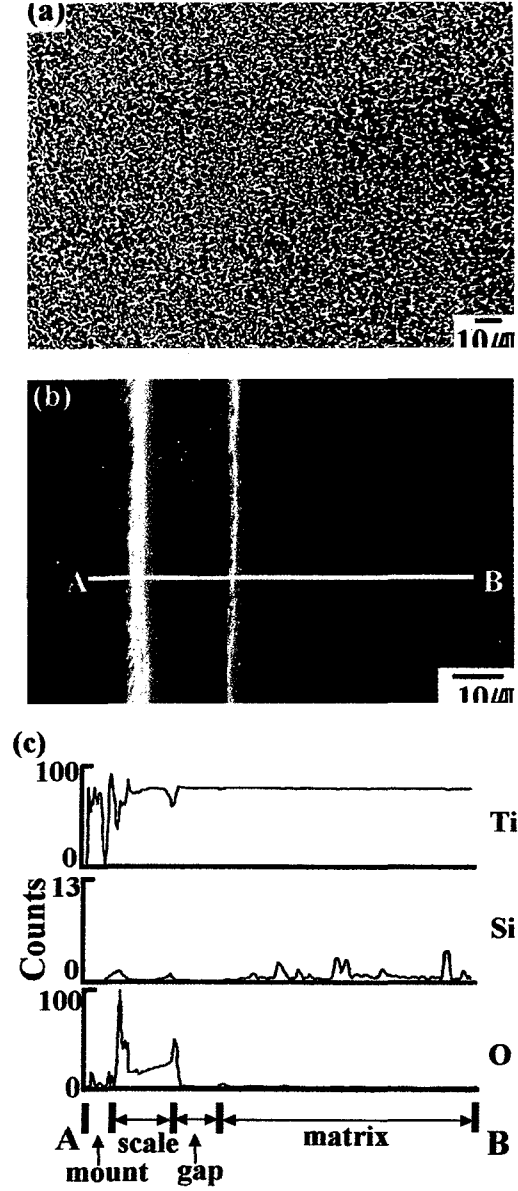


Fig. 5. Ti-2Si. (a) SEM top view after oxidation at 900°C for 30h, (b) SEM cross sectional image of (a), (c) EDS line profiles of (b).

세하였다. 이는  $TiO_2$  이외의 미량산화물이  $TiO_2$  결정립성장을 억제하는 효과를 합금원소의 종류 및 함량에 따라 가지고 있기 때문으로 사료된다. Si첨가에 따른 결정립 미세화는  $Ti_3Al$  합금에 Si를

첨가했을 경우에도 관찰된 바 있는데<sup>12)</sup>,  $TiO_2$ 내에 불용인  $SiO_2$ 가 외부 산화막에서도 분산 존재하고 있어  $TiO_2$ 의 핵생성 자리를 제공하여  $TiO_2$ 결정립 크기를 감소시키고, 산화에 대한 확산 장벽역활을

하여 내산화성을 증가시켜 결과적으로 TiO<sub>2</sub>의 성장을 억제하는 것으로 사료된다. 한편, Ti-(1,2)Si에서는 TiO<sub>2</sub>산화막내에 소량의 Si가 혼재되어 있고 (Fig. 5(c)), Ti-6Al-4V의 경우에는 TiO<sub>2</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 혼재되어 있으나 (Fig. 3(c)), Ti-4Fe의 경우 TiO<sub>2</sub>산화막내에는 Fe가 거의 없음을 알 수 있다 (Fig. 4(c)). 이와 같은 합금원소 첨가에 따른 산화막의 조성변화는 흥미있는 사실이다.

#### 4. 결 론

준비한 합금에 대한 700-1000℃의 대기중 등온산화시, 내산화성은 전반적으로 Ti-4Fe, Ti-6Al-4V, Ti-1Si, Ti-2Si의 순이었다. 특히, Ti-6Al-4V합금의 산화막은 두꺼웠고, Ti-2Si합금의 산화막은 얇았지만 1000℃, 17시간 이후에는 breakaway산화거동을 나타내었다. Ti-6Al-4V합금의 산화막은 다량의 TiO<sub>2</sub>와 소량의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 구성되어 있었으며, V산화물은 관찰되지 않았다. Ti-4Fe합금의 산화물은 다량의 TiO<sub>2</sub>와 극미량의 Fe 산화물들로 구성되어 있었으며, Ti-(1,2)Si합금의 산화물은 다량의 TiO<sub>2</sub>와 미량의 비정질 SiO<sub>2</sub>로 이루어져 있었다. 준비한 모든 시편 표면에 형성된 산화물은 비교적 미세하였는데, 이는 TiO<sub>2</sub>와 공존하는 합금원소의 산화물이 TiO<sub>2</sub>의 성장을 방해하였기 때문으로 사료된다.

#### 참고문헌

1. 이종수, 최철, 이용태 : 대한금속학회회보, 7 (1994) 236
2. 정희원, 김승언, 현용택, 이용태 : 대한금속·재료학회지, 38 (2000) 1203
3. D. B. Lee, K. B. Park, H. W. Joeng, S. E. Kim : Mater. Sci. Eng., submitted (2001)
4. H. M. Flower, P. R. Swann, D. R. F West : J. Mater. Sci., 7 (1972) 929
5. C. J. Rosa, Oxid. Met., 17 (1982) 359
6. A. M. Chaze, C. Coddet : Oxid. Met., 28 (1987) 61
7. 김종성, 이동복 : 한국부식학회지, 26 (1997) 295
8. 장중호, 이대철 : 대한금속학회지, 30 (1992) 216
9. P. Sarrazin, C. Coddet : Corros. Sci., 14 (1974) 83
10. D. B. Lee, Y. C. Lee, Y. J. Kim, S. W. Park : Oxid. Met., 54 (2000) 575
11. H. L. Du, P. K. Datta, D. B. Lewis, J. S. Burnell-Gray : Corros. Sci., 36 (1994) 631
12. 안상우, 이동복 : 대한금속학회지, 36 (1998) 1671