

## 열처리에 따른 미세구조 변화가 Ti 판재의 부식특성에 미치는 영향

김민규\* · 이찬수\* · 김태규\*\* · 김혜성\*\*†

\*부산대학교 나노융합기술학과, \*\*부산대학교 나노메카트로닉스공학과

### The Effect of Microstructural Evolution on Corrosion Property of Ti Plate with Heat Treatment

Min Gyu Kim\*, Chan Soo Lee\*, Tae Gyu Kim\*\*, Hye Sung Kim\*\*†

\*Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Busan 627-706, Korea

\*\*Department of Nanomechanics Engineering, Pusan National University, Busan 627-706, Korea

**Abstract** We investigated the corrosion behavior of commercially pure cold working processed (CP)-Ti with coarse-grained (CG) microstructure heat-treated at 400°C and 600°C, respectively. It is observed that corrosion resistance of as-received CP-Ti heat-treated at 400°C, at which recrystallization proceeds, is largely improved. Interestingly, the mechanical property of CP-Ti sample at 400°C was scarcely deteriorated. It is attributed to the decrease of the defects such as strain variance and dislocation density. On the other hand, the annealing treatment at 600°C of CP-Ti plate causes to grain growth with the noticeable reduction of mechanical property. Hence, it is considered that defect density such as strain and dislocation density is important microstructural parameter for the improvement of corrosion resistance. The introduction of proper annealing treatment can help to improve corrosion resistance without sacrificing mechanical property of CP-Ti.

(Received January 8, 2018; Revised January 18, 2018; Accepted January 26, 2018)

**Key words** : Titanium, Microstructure, Annealing, Corrosion

## 1. 서 론

결정립 크기[1-7], 전위밀도, 집합조직[8, 9], 제2상의 분포[10, 11]와 분율 등과 같은 미세구조 인자들은 소재의 부식특성에 크게 영향을 끼친다고 알려져 있다. 지금까지의 소재의 부식특성 연구는 구조인자들이 복합적으로 작용하는 합금 계에서 부식특성을 해석하고자 함으로써 그 해석이 상반되고, 부식특성에 영향을 미치는 주 인자에 대한 해석에 어려움을 겪고 있는 실정이다. 예를 들어, 제 2상의 존재는 마이크로 갈바닉 부식을 일으키기도 하고, 때로는 부식을 억제하는 역할을 한다고 알려져 있으며[11, 12], 결정립 크기에 따라 서로 상반되는 부식특성을 나타낸다. Song 등[16]은 ECAP 공정에 의해 미세한 결정립(2 μm)을 갖는 AZ91합금과 조대한 결정립(50 μm)을 갖는 경우에 대한 부식특성 연구로부터 ECAP(Equal channel angular processing)-가공

된 합금의 경우가 부식저항성이 떨어짐을 보고하고 있는 반면, Argade 등[15]은 Mg-Y-Re 합금을 마찰 교반 공정으로 제조하여 나노 입자(<100 nm)를 갖도록 하면 조대한 입자를 가진 동 조성의 합금보다 부식특성이 더 향상될 수 있음을 보고하고 있다. 그 이외에도 제 2상 입자의 분포와 형상, 내부응력 혹은 전위밀도와 같은 결합 등이 서로 복잡하게 부식특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있으나, 이들 각 인자들과 부식특성 간의 명확한 관계를 제시하지 못하고 있을 뿐 아니라 체계적인 연구 결과를 발표한 경우 또한 매우 드물다.

따라서, 본 연구에서는 순도 99.9%의 상용 Ti 판재를 열처리 하여 결정립 크기를 변화시킨 후 제 2상이 존재하지 않을 때, 결정립 크기, 전위 밀도 등의 각 인자들이 부식특성에 미치는 영향을 고찰해 보고자 하였다. 특히, Ti-소재의 재결정 전후의 온도에서 내부 응력 혹은 전위와 같은 결합밀도를 최소

†Corresponding author. E-mail : hsk@pusan.ac.kr

화 한 후, 부식특성을 조사함으로써 부식특성에 영향을 미치는 주 인자를 고찰해 보고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 샘플준비

초기소재로 두께 2 mm, 폭 50-80 mm의 CP(cold working processed) Ti(grade 2) 판재가 as-received Ti 소재로 사용되었다. 원 소재는 등축정의 30  $\mu\text{m}$ 의 결정립 크기를 갖는다. 열처리 온도에 따른 미세구조를 관찰하기 위해 광학현미경이 사용되었으며, 판재의 TD(transverse direction)에 수직인 면을 관찰하였다. 열처리는  $2 \times 10^{-3}$  torr까지 진공을 뽑은 후 아르곤 분위기에서 하였다. 본 소재의 회복과 재결정 온도 영역 전·후(400, 600°C)에서 열처리를 행함으로써, 제조된 소재의 결정립 크기 및 내부 응력에 따라 부식특성 차이를 관찰할 수 있도록 열처리 시편을 준비하였다.

### 2.2 전기 화학적 특성

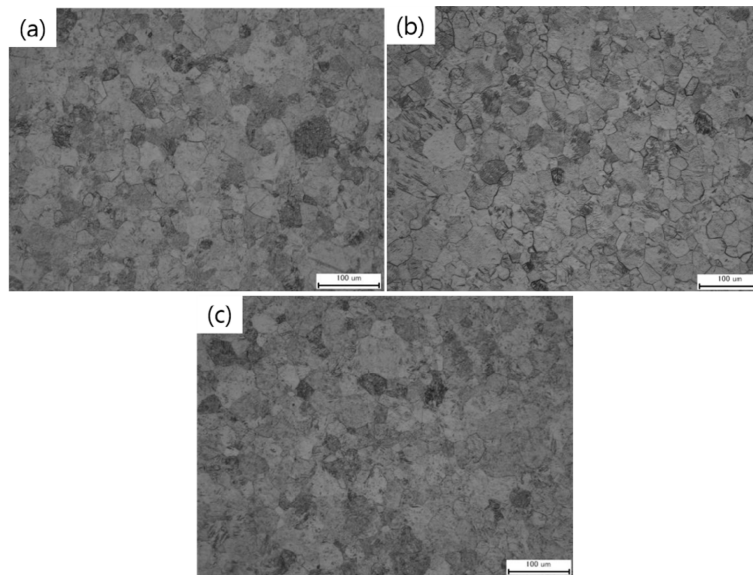
부식시험은 potentiostat/galanostat(GAMRY series, type G300) 부식시험기를 이용하여 실온의 1몰  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액조성에서 행하였다. 실험 전 아르곤 가스

분위기 하에서 1시간동안 교반하여 용존산소의 영향을 최소화하였다. 표준전극으로 포화 감홍전극(saturated calomel electrode, SCE)을 사용하였고, 보조전극으로는 탄소 막대봉을 사용하였다. 샘플의 표면은 1  $\mu\text{m}$  다이아몬드 페이스트로 미세연마 한 후, 테프론 지그를 이용하여 노출면적이 직경 10 mm가 되도록 한 후 부식시험을 행하였다. 동전위 분극시험은 -1.0~1.0 V의 전압인가 범위에서 0.2 mV/S의 전압주사 속도로 행하였으며, 부식 전류 및 부식 전위 값은 분극 데이터를 타펠(Tafel) 외삽하여 구하여 열처리 조건에 따라 제조된 시편의 부식 값을 비교하였다.

부식 속도는 부식 전후의 무게 변화를 측정하여 환산하여 얻었으며, 부식 속도 측정용 시편은 길이 10 mm 폭 10 mm의 크기를 갖도록 제작하여 사용하였으며, 25°C의 온도로 유지된 부식 셀에 1200시간 동안 침지 전·후의 무게변화를 측정하여 부식속도를 산출 하였다.

### 2.3 경도 측정

열처리 조건에 따라 준비된 Ti 시편의 기계적 특성은 비커스 경도시험기를 이용하여 500 gf의 하중 하에서 5초동안 유지하면서 경도 측정함으로써 평가



**Fig. 1.** Optical micrographs of (a) the as-received, (b) annealed at 400°C (c) annealed at 600°C CP-Ti plates, respectively.

하였다. 총 10회의 경도 측정 후 최대값과 최소값을 제외한 나머지 값의 평균치로 경도 값을 산출하였다.

### 3. 결과 및 고찰

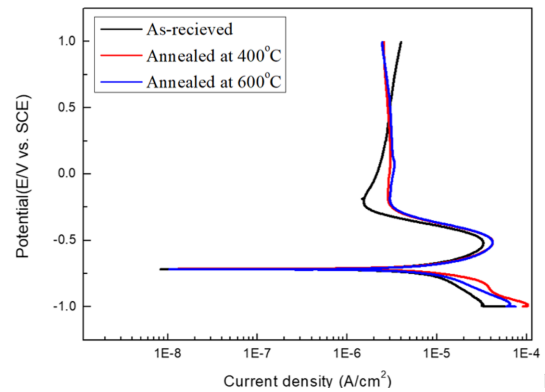
#### 3.1 열처리 전·후의 광학 미세구조 변화

Fig. 1(a)-(c)은 TD(transverse direction) 방향에 수직인 면에서 취한 상용화된 pure Ti 시료의 어닐링 열처리 전·후 광학 현미경 미세구조이다. 원소재 CP-Ti 시료의 경우 결정립 크기는 평균 30  $\mu\text{m}$ 으로 조대하며 등축정 조직을 가졌다. 재결정 온도 (400°C)에서 열처리한 후 결정립 크기의 조대화는 거의 관찰되지 않았으며, 오히려 재결정에 따른 소경각 경계로에 기인한 미세한 부결정립이 일부 관찰된다. 600°C에서는 결정립 성장이 일어나서 아결정립이(sub-grain) 사라지고, 결정립 조대화가 진행되고 있음이 확인된다. 400°C의 열처리온도에서 아 결정립의 형성은 소재 내에 응력 및 전위밀도의 감소를 의미한다(Fig. 1참조). 초기 as-received 시료의 경우 압연판재 형태로 제공된 소재이므로 소재 내에 높은 스트레인과 전위밀도가 내재되어 있어서 어닐링 열처리에 따라 스트레인과 전위밀도의 감소는 당연한 결과이다. 뒤에 후술 할 XRD회절 분석 데이터를 이를 뒷받침해 준다(Table 2 참조)

#### 3.2 부식 특성

원소재 Ti 시료의 부식 특성 측정 결과를 Fig. 2에 그 결과를 나타내었다. 1몰  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액에서의 동전위 분극 실험 결과, 전류 밀도 값을 비교해보면, 원소재를 열처리 한 경우가 부식특성이 열처리 하지 않은 경우보다 향상되었음을 확인할 수 있다. 이는 부식 전류 밀도의 값이 as-received 31.5  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 에서 400°C, 600°C 열처리한 시편에서 각각 15.4, 26.6  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 감소한 것을 확인 할 수 있

다(Table 1 참조). 즉, 400°C에서 열처리한 시료의 경우 부식특성이 원소재에 비해 크게 향상된 것은 앞 절의 미세구조 관찰에서 언급한 것과 같이 시료 내에 스트레인 및 전위밀도 감소에 의하여 부식특성이 크게 향상된 것으로 판단된다. 600°C에서 열처리한 시료의 경우 광학미세구조 및 XRD에서 측정된 결정립 및 crystallite 크기가 크게 조대해 짐을 확인할 수 있으며, 이와 같은 미세구조의 조대화는 부식 특성을 저해함이 확인되었다(Table 2 참조). 이미 여러 연구자들에 의해 Ti과 같이 안정한 표면 부동태(passive film)를 형성하는 소재의 경우 아 결정립의 형성에 의한 결정립 미세화는 표면 부동태 핵



**Fig. 2.** The variation of the corrosion potential and corrosion current density of (a) the as-received, (b) annealed at 400°C (c) annealed at 600°C CP-Ti plate for 2 hr in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions.

**Table 1.** Corrosion current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ ), corrosion potential (V) of (a) the as-received, (b) annealed at 400°C (c) annealed at 600°C samples in 1 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions

Samples	Corrosion current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Corrosion potential (V)
As-received	31.50	-0.719
AsH400	15.40	-0.715
AsH600	26.60	-0.719

**Table 2.** The crystallite sizes (D) and micro-strain ( $\epsilon$ ) measurements via X-ray diffraction (XRD) analysis. The dislocation density calculated based on the measured D and  $\epsilon$  values are also given

Materials	Crystallite size (D, nm)	Micro-strain ( $\epsilon$ )	Dislocation density ( $q, \text{m}^{-2}$ )
CP-Ti	$67.0 \pm 3.3$	$0.0674 \pm 0.0049$	$1.22 \times 10^{16}$
CP-Ti, annealed at 400	$72.6 \pm 5.7$	$0.0528 \pm 0.0044$	$8.54 \times 10^{15}$
CP-Ti, annealed at 600	$83.8 \pm 2.4$	$0.0456 \pm 0.0012$	$6.39 \times 10^{15}$

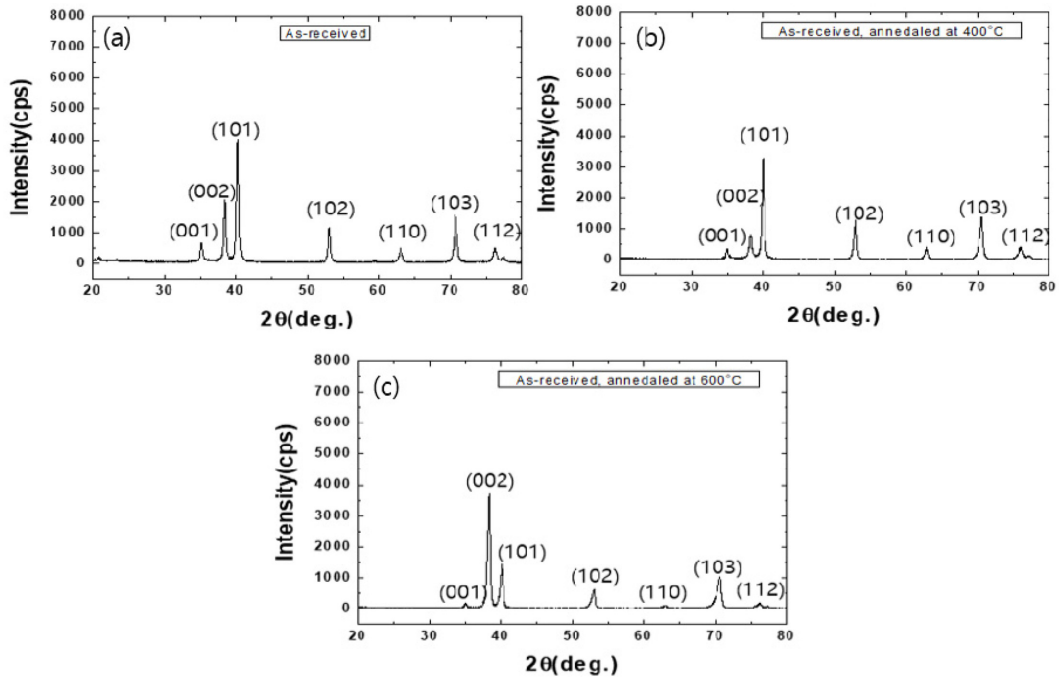


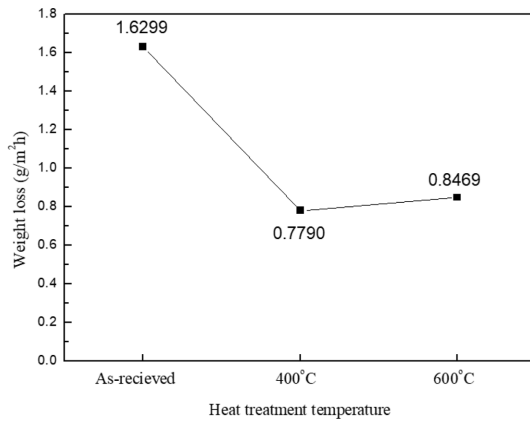
Fig. 3. XRD patterns of (a) the as-received, (b) annealed at 400°C (c) annealed at 600°C CP-Ti samples.

생성 자리의 증가에 기인하여 부식전위 값이 증가하고, 양극의 용출속도를 감소시킬 수 있음을 보고하고 있다. Song 등도 재결정 아래의 온도에서 어닐링함으로써 ECAP 공정으로 미세화된 마그네슘의 부식 저항을 향상시키는데 효과적이라고 보고한 바 있다. 소재 내에 내재된 응력과 전위와 같은 결함들은 부식특성에 악영향을 미친다고 보고되고 있다[14, 17].

Fig. 3에 시료 표면의 우선방위를 조사하기 위해 박판의 중심부의 ND-RD 방향에서 시료의 채취하여 X-선을 조사한 결과이다. (b)와 (c)는 각각 재결정 온도 구간(400°C)과 재결정보다 200°C 이상 높은 결정립 성장이 일어날 수 있는 온도(600°C)에서 열처리 후 우선방위를 측정된 결과이다. 회절결과에서 볼 수 있듯이 400°C에서 열처리 경우는 열처리 전과 비교해 우선방위의 변화는 거의 없는 것으로 확인되었다. 원소재(as-received)와 400°C에서 열처리된 시료의 경우 표면방위가 (101) 면이 우선방위인데 비해, 600°C에서 열처리 한 경우는 (002) 방위가 주 표면방위를 관찰할 수 있다. Hoseini 등[13]은 가공횟수에 따른 ECAP에 의해 가공된 순 Ti의 부식 거동 조사를 통하여 부식 용액에 노출된 표면에 평

행한 기저 면 (002)이 더 높은 부식 저항성을 가짐을 보고하고 있으며, 가공된 Ti의 부식특성을 제어하는 주 인자가 집합조직이라고 주장하고 있다[9]. 이것은 (002) 표면이 (100) 및 (101)면보다 조밀 면이며, 가장 낮은 표면 에너지를 가지므로 부식 용액에서 노출된 표면에 평행한 (002)기저 면이 (101)이나 (001) 면보다 더 느린 속도로 용출될 수 있다는 데 기인한다. 그러나 본 연구에서는 동전위 분극 시험법에 의하여 부식거동을 조사한 결과 부식용액에 노출된 (002) 기저 면의 강도가 600°C에서 열처리한 시료의 경우 부식저항성이 미세하게 증가한 것으로 보아 부식특성 향상에 주된 인자는 아닌 것으로 해석된다. 600°C에서 열처리 한 시료의 경우 400°C에서 열처리 한 시료보다 부식특성의 저하가 매우 현저하게 관찰되는데, 이는 결정립의 조대화의 영향이 지배적으로 나타난 것이며, 초기 원소재보다 다소 부식특성이 향상된 것은 표면 우선방위의 변화와 내부 응력의 감소에 기인한 것으로 해석된다.

Fig. 4는 부식속도를 가장 정확하게 정량화할 수 있는 방법으로 168시간 동안 1몰  $H_2SO_4$  용액 내에 침지 한 후 시료의 무게증가를 측정하여 부식속도로



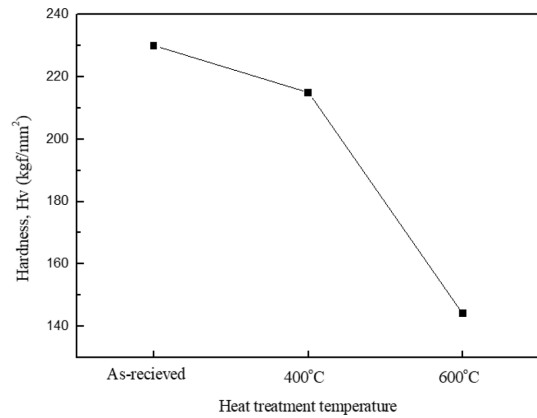
**Fig. 4.** The variation of weight loss of (a) the as-received, (b) annealed at 400°C (c) annealed at 600°C samples after immersion for 168 hr in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions.

환산한 결과이다. 위의 결과는 앞의 Tafel 외삽에 의하여 구한 결과와 일치하는 경향을 보여준다.

위의 결과들을 종합하여 보면, 제 2상이 없는 pure Ti 시료(안정한 부동태 film이 형성되는 경우)에서 내부 응력의 제거하고 결정립 조대화가 일어나지 않는 범위에서의 적당한 어닐링 열처리 조건의 선정은 CP-Ti 시료의 내식 특성 향상을 위해 요구된다.

### 3.3 기계적 성질

Fig. 5는 CP-Ti plate의 원소재, 400, 600°C에서 각각 열처리한 시료의 경도를 측정한 결과이다. 그림에서 확인할 수 있듯이 원소재의 경우 경도 값이 230 kg/mm<sup>2</sup>으로 일반 구조물 제품보다 대략 1.6배 가량 높음을 알 수 있다. 이는 소성가공을 겪으면서 소재의 미세화뿐만 아니라 전위밀도의 증가에 기인한 것으로 해석된다. 400°C에서 열처리한 시료의 경우 경도 값이 다소 감소하기는 하였으나 215 kg/mm<sup>2</sup>으로 원소재의 경도 값에 비해 5% 내외의 감소량을 보인다. 이는 비록 원소재에 비해 전위밀도가 감소되기는 하였으나 회복 및 재결정에 의하여 아 결정립의 형성에 기인한 결정립 미세화와 더불어 결정립 성장이 크게 초래되지 않았기 때문으로 해석된다. 반면, 600°C에서 열처리한 시료의 경우 40% 이상의 경도 값 감소가 관찰된다. 이는 위 온도에서 결정립 성장이 확연하게 일어나고, 전위밀도가 크게 감소한



**Fig. 5.** Hardness change of CP-Ti plate for various annealing conditions.

결과로 해석된다.

위의 일련의 결과들은 pure Ti 원소재를 열처리 공정을 통해 결정립 조대화가 일어나지 않도록 재결정 온도 근처에서 열처리를 하여 소재 내부의 응력을 제거함으로써 강도나 경도 등의 기계적 물성을 거의 손상시키지 않아(Fig. 5, 경도 데이터 참조) 부식 특성을 크게 향상시킬 수 있음을 보여주는 결과이다.

## 4. 결 론

상업적으로 판매하고 있는 CP-Ti 원소재를 재결정 및 결정립 성장이 일어나는 온도(400, 600°C)에서 열처리 함으로써 다음과 같은 기계적 성질 및 부식 특성을 관찰하였다.

1. 400°C에서 열처리된 시료의 경우 원소재에 비해 크게 부식특성이 향상됨이 관찰된다. 이는 위 온도에서 내재된 결함(내부 응력, 전위밀도)이 감소된 결과로 해석된다.

2. 원소재(as-received)와 400°C에서 열처리된 시료의 경우 표면방위가 (100), (101) 면이 우선방위인데 비해, 600°C에서 열처리 한 경우는 (002) 방위가 주 표면방위를 관찰할 수 있다. 600°C에서 열처리 한 경우 부식 용액에 노출된 (002) 표면 방위가 표면에너지가 가장 낮고, 조밀 면임에 불구하고 부식특성은 원소재보다 크게 향상되지 않았다. 이는 저 에너지 및 조밀 면의 표면 우선방위 제어가 부식특성을 제어하는 주 인자는 아님을 확인시켜준다.

본 연구의 열처리 조건에서의 주된 부식 인자는 전위밀도와 결정립 크기로 해석된다.

3. CP-Ti plate의 원소재, 400, 600°C에서 각각 열처리한 시료의 경도를 측정된 결과, 600°C에서 원소재를 열처리한 경우 40% 이상의 경도 값 감소를 보이는 반면, 400°C에서 열처리한 시료의 경우 원소재에 비해 미미한 수준(5% 내외)의 경도 값 감소 경향을 보인다.

위의 결과에 의하면, CP-Ti 원소재를 재결정온도 근처에서 열처리 함으로써 소재 내부의 응력 및 결함밀도를 최소화함으로써 기계적 특성을 크게 손상시킴 없이 내식 특성의 향상이 가능하다.

### Acknowledgements

This work was supported by a 2-Year Research Grant of Pusan National University.

### References

1. Ji. Liao, M. Hotta, and N. Yamamoto : Corros. Sci. **61** (2012) 61 208-214.
2. G. R. Argade, S. K. Panigrahi, and R. S. Mishra : Corros. Sci. **58** (2012) 145-151.
3. Z. Pu, S. Yang, G. L. Song, O. W. Dillon Jr., D. A. Puleo, and I. S. Jawahir : Scripta Mater. **65** (2011) 520-523.
4. D. Song, A. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, and J. Fan : Corros. Sci. **52** (2010) 481-490.
5. M. Alvarez-Lopez, M. D. Pereda, J. A. del Valle, et. al. : Acta Biomater. **6** (2010) 1763-1771.
6. R. Huang and Y. Han : Mater Sci Eng C, **33** (2013) 2353-2359.
7. S. Jelliti, C. Richard, D. Retraint, T. Roland, M. Chemkhi, and C. Memangel : Surf Coat Technol, **224** (2013) 82-87.
8. R. Xin, Y. Luo, A. Zuo, J. Gao, and Q. Liu : Mater. Lett. **72** (2012) 1-4.
9. G. L. Song, R. Mishra, and Z. Q. Xu : Electrochem. Commun. **12** (2010) 1009-1012.
10. G. Song, A. Atrens, X. Wu, and B. Zhang : Corros. Sci. **40** (1998) 1769-1791.
11. R. Ambat, N. N. Aung, and W. Zhou : Corros. Sci. **42** (2000) 1433-1455.
12. W. J. Kim, B. G. Hwang, M. J. Lee, and Y. B. Park : J. Alloys Compd. **509** (2011) 8510-8517.
13. K. Nisancioglu, O. Lunder, and T. K. Aune : in: Proceedings of 47th World Magnesium Association, Mcleen, Virginia (1990), p. 43.
14. D. Song, A-B. Ma, J. Jiang, P. Lin, D. Yang, and J. Fan : Corross. Sci **52** (2010) 481-490.
15. G. R. Argade, S. K. Panigrahi, and R. S. Mishra : Corross. Sci **58** (2012) 145-151.
16. R. Huang and Y. Han : Mater Sci Eng C, **33** (2013) 2353-2359.
17. S. Jelliti, C. Richard, D. Retraint, T. Roland, M. Chemkhi, and C. Memangel : Surf Coat Technol, **224** (2013) 82-87.