

Ti-Al-V 합금의 부식 및 기계적 성질에 미치는 annealing의 영향
Effects of Annealing on the Corrosion Behavior and Mechanical
Properties of Ti-Al-V Alloy

김태규, 최병선, 백종혁, 최병권, 정용환, 이두정, 장문희, 정연호

한국원자력연구소
대전시 유성구 덕진동 150

요 약

냉간 압연된 SMART 전열관 구조재료용 Ti-Al-V 합금의 annealing 조건을 결정하기 위하여 이 합금의 부식 및 기계적 성질에 미치는 annealing의 영향을 평가하였다. 상온 인장 시험결과 인장 강도와 연성은 annealing 온도와 거의 무관한 것으로 나타났다. 그러나 360°C 암모니아 수용액에서 부식실험 결과 annealing 온도가 증가할수록 부식이 가속되는 경향을 나타내었다. 부식 반응과정에서 흡수된 수소의 함량 역시 증가하였다. 따라서 이 합금은 소성변형 후 annealing 온도가 증가할수록 기계적 성질에는 거의 영향이 없으면서 부식은 가속되는 것으로 나타났다.

Abstract

In order to determine the annealing condition after cold rolling, the effects of annealing on the corrosion behavior and mechanical properties of Ti-Al-V alloy were evaluated. The results of tensile tests at room temperature showed that the strengths and the ductility were almost independent of the annealing temperature. The results of hardness test also revealed that the hardness was independent of the annealing. However, the results of corrosion test in an ammoniated water of pH 9.98 at 360°C showed that the corrosion resistance depended on the annealing temperature, and the corrosion rate was accelerated with increasing annealing temperature. Hydrogen contents absorbed during the corrosion test of 120 days also increased with the annealing temperature. It may be attributed to the growth of α' precipitates by annealing. It is thus suggested that the lower annealing temperatures provide the better corrosion properties without degrading the tensile properties.

1. 서론

티타늄 합금은 내식성과 고온강도가 우수하여 SMART 증기발생기 전열관 재료로 고려되고 있다^{1,2)}. SMART 전열관 구조용 티타늄 합금 (Ti-Al-V)은 고온/고압의 일차측 냉각수에 노출되므로 우수한 고온 강도와 함께 우수한 내식성은 재료의 내구성 측면에서 필수적이다. 특히 티타늄은 물과 반응하여 TiO_2 산화물을 형성하면서 수소를 발생한다. 이때 티타늄은 수소와의 친화력이 매우 크므로 산화반응에 의해 생성된 수소의 일부를 흡수한다. 재료 내부로 흡수된 수소는 재료의 격자로 확산해 들어가서 수소 화합물을 형성한다. 티타늄 합금 내에서의 수소 화합물은 재료의 연성, 충격강도, 인성 및 고온 creep 특성 등에 악영향을 미치는 수소취성을 유발시킨다. 따라서 내식성이 우수할수록 산화 반응에 의한 수소의 발생을 억제시키므로 수소취성 측면에서 유리하다. 그러나 annealing이 티타늄 합금의 부식 및 기계적 성질에 미치는 영향에 대한 연구는 거의 없는 실정이다.

따라서 본 연구에서는 SMART 전열관 구조용 티타늄 합금의 부식 및 기계적 특성에 미치는 annealing 온도의 영향을 평가하였다.

2. 실험방법

본 연구에 이용된 티타늄 합금 판재 (5 mm in thickness)의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 합금 판재는 quartz 가공하여 600~800°C에서 1시간씩 열처리한 후 수냉하였다. Annealing된 합금 판재는 판재의 길이방향으로 인장 및 부식시험을 채취하였다. 인장시험은 ASTM G8 규격에 따라 상온에서 수행하였으며, Vickers 경도시험도 함께 수행하였다. 부식 시험은 SMART 가동조건 모사 loop autoclave를 이용하였으며, 부식 조건은 360°C 암모니아 수용액 (pH 9.98)에서 수행하였다. 부식 거동은 임의의 시간 간격으로 부식시킨 후 산화에 의한 무게 증가량을 측정하여 평가하였다. 부식을 마친 시편은 수소 함량을 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 미세조직

그림 1은 Ti-Al-V 합금의 TEM 미세조직을 보여주고 있다. 이 합금은 $\alpha + \beta$ 형태의 lamellar 조직을 나타내었다. Lamellae의 평균 폭은 약 2 μm 이었다. $\alpha + \beta$ 티타늄 합금의 미세조직은 재결정 속도가 매우 빠르므로 열처리 후 냉각 속도에 의해 대부분 결정되며, 결정립으로부터 냉각속도가 빠를수록 colony 및 lammellae의 크기는 작아지게 된다.

그림 2는 Ti-Al-V 합금의 석출물에 대한 TEM/EDS 분석결과를 나타내었다. 이 합금에 존재하는 석출물의 평균 크기는 약 100 nm이었다. 기지의 화학조성은 (wt.%) 93.24Ti, 4.00Al, 2.74V, 및 0.15Fe이었으며, 석출물은 (wt.%) 92.90Ti, 4.77Al, 2.18V, 및 0.15Fe으로 조사되었다. 즉, 석출물은 기지에 비하여 Al의 함량이 높은 α_2 상 (Ti_3Al , hexagonal, $a = 0.577$ nm, $c = 0.462$ nm)으로 관찰되었다. 대부분의 $\alpha + \beta$ 형 티타늄 합금의 경우 기지인 α 는 마지막 저온 열처리 과정에서 형성되는 미세한 Ti_3Al (α_2) 석출물에 의해 강도가 증가한다. 이러한 α_2 석출물의 파괴 분율은 산소가 α_2 상의 안정화 역할을 하므로 $\alpha + \beta$ 티타늄 합금의 산소 농도에 크게 의존하는 것으로 알려져 있다³⁾.

3.2. 기계적 성질에 미치는 annealing의 영향

그림 3은 Ti-Al-V 합금의 인장성질에 미치는 annealing의 영향을 나타내었다. 열처리를 하지 않은 이 합금의 항복강도와 인장강도 및 연성은 각각 666 MPa, 762 MPa 및 20%이었다. 이 합금을 600~800°C 온도 범위에서의 annealing하여도 이 합금의 강도와 연성에 거의 영향이 없는 것으로 나타났다. 따라서 이 합금의 인장 특성은 annealing 온도와 거의 무관한 것으로 보여진다.

그림 4는 Ti-Al-V 합금의 경도에 미치는 annealing의 영향을 나타내었다. 그림에서 보이는 바와 같이 이 합금의 경도에 미치는 annealing의 영향은 거의 없는 것으로 관찰되었다. 이 결과는 annealing이 인장 성질에 거의 영향이 없는 시험 결과 (그림 3)와 잘 일치한다. 따라서 Ti-Al-Zr 합금의 기계적 성질에 미치는 annealing 온도의 영향은 거의 없는 것으로 나타났다.

3.3. 부식 거동에 미치는 annealing의 영향

그림 5는 360°C 암모니아 수용액에서 Ti-Al-V 합금의 부식 거동에 미치는 annealing의 영향을 보여주고 있다. 전체적으로 annealing 조건에 따라 시편의 부식 속도는 다르게 나타나는 것을 관찰할 수 있다. Annealing을 하지 않은 시편에 비하여 annealing에 의해 부식 속도가 급격히 증가하였으며, annealing 온도가 증가할수록 부식속도는 더욱 가속되는 경향을 나타내었다. 따라서 이 재료의 부식 저항성은 annealing 온도에 크게 의존하는 것으로 나타났으며, annealing 온도가 낮을수록 부식 저항성은 우수한 것으로 나타났다.

그림 6은 360°C 암모니아 수용액에서 105일 부식 후 Ti-Al-V 합금의 최종 무게 증가율에 미치는 annealing의 영향을 보여주고 있다. 열처리를 하지 않은 시편의 경우 105일 부식 후 최종 무게증가율은 3.1 mg/dm²인데 비하여, 600°C에서 1시간 annealing한 시편의 경우 4.5 mg/dm²이었다. 또한 800°C에서 1시간 annealing한 시편의 최종 무게 증가율은 5.8 mg/dm²으로 더욱 증가하였다. 이러한 부식 가속의 원인은 부식 시험 전 재료의 열처리에 따른 미세조직의 변화에 기인하는 것으로 보여진다.

그림 7은 360°C 암모니아 수용액에서 105일 부식 후 Ti-Al-V 합금의 수소 함량에 미치는 annealing의 영향을 보여주고 있다. 부식 시편의 최초 수소 함량은 30 ppm이었다 (표 1). 105일 부식 시험 후 시편의 수소 함량은 annealing을 하지 않은 시편의 경우 33 ppm이었다. 그러나, 600, 700 및 800°C에서 annealing한 시편의 경우 최종 수소의 함량은 각각 35, 39 및 41 ppm으로 나타났다. 즉, annealing 온도가 증가할수록 부식 과정에서 흡수되는 수소의 함량은 증가하는 것으로 나타났다. 모재/산화막 계면에서 산화반응에 의해 발생된 수소 이온은 주로 결정립계를 따라 금속 내부로 확산되며, 결정립계에서 우선적으로 수소 화합물을 형성한다⁴⁾. 이 수소 화합물은 티타늄 재료의 수소 취성을 일으키므로 재료의 내구성과도 밀접한 관련이 있다. Ti-Al-Zr 합금과 같은 티타늄 재료는 수소와의 반응성이 매우 높아서 사용상의 문제가 있는 것으로 알려져 있다. 수소 용해량이 50~100 ppm 정도인 경우에도 재료의 파괴 인성이 현저히 감소되고, 정하중 및 피로하중 하에서도 수소 취성이 유발되는 것으로 알려져 있다⁵⁻⁷⁾. 따라서 annealing 온도가 낮을수록 수소 흡수 측면에서 유리한 것으로 관찰되었다.

4. 결론

SMART 전열관 구조재료용 재료인 Ti-Al-V 합금의 부식 및 기계적 성질에 미치는 annealing의 영향을 평가하였다. 600~800°C의 온도 범위에서 1시간의 열처리는 이 합금의 인장 성질과 경도와 같은 기계적 특성에 거의 무관한 것으로 나타났다. 그러나 360°C pH 9.98 암모니아 수용액에서 이 합금의 부식 저항성은 annealing 온도가 증가할수록 부식이 가속되는 경향을 나타내었다. 부식 반응과정에서 흡수된 수소의 함량 역시 증가하였다. 따라서 이 합금은 소성변형 후 annealing 온도가 증가할수록 기계적 성질에는 거의 영향이 없으면서 부식은 가속되는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. T.K. Kim, B.S. Choi, Y.H. Jeong, D.J. Lee, M.H. Chang, J. Nucl. Mater., 301 (2002) 81.
2. T.K. Kim, J.H. Baek, B.S. Choi, Y.H. Jeong, D.J. Lee, M.H. Chang, An. Nucl. Ene., (2002) In-press
3. D.A. Meyn, Metall. Trans., 5 (1974) 2405.
4. K. Nakasa and H. Satoh, Corrosion Sci., 38(3) (1996) 457.
5. J.C.M. Li, R.A. Oriani and L.S. Darken, Z. Phy. Chem., 49 (1966) 271.
6. W.J. Pardee and N.E. Paton, Metall. Trans., 11A (1980) 1301.
7. A.W. Sommer and D. Eylon, Metall. Trans., 14A (1983) 2178.

Table 1. Chemical composition of the Ti-Al-V alloy plate, wt.%

Ti	Al	V	Fe	C	H	O	N
93.56	4.51	1.63	0.06	0.051	0.003	0.0825	0.0059

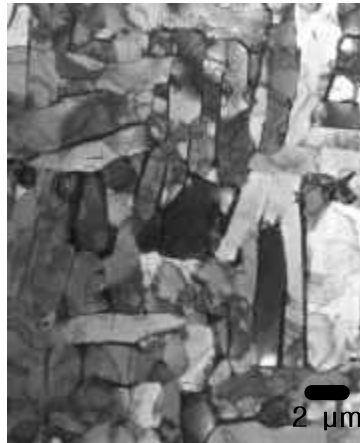


Fig. 1. Bright field TEM image of Ti-Al-V titanium alloy.

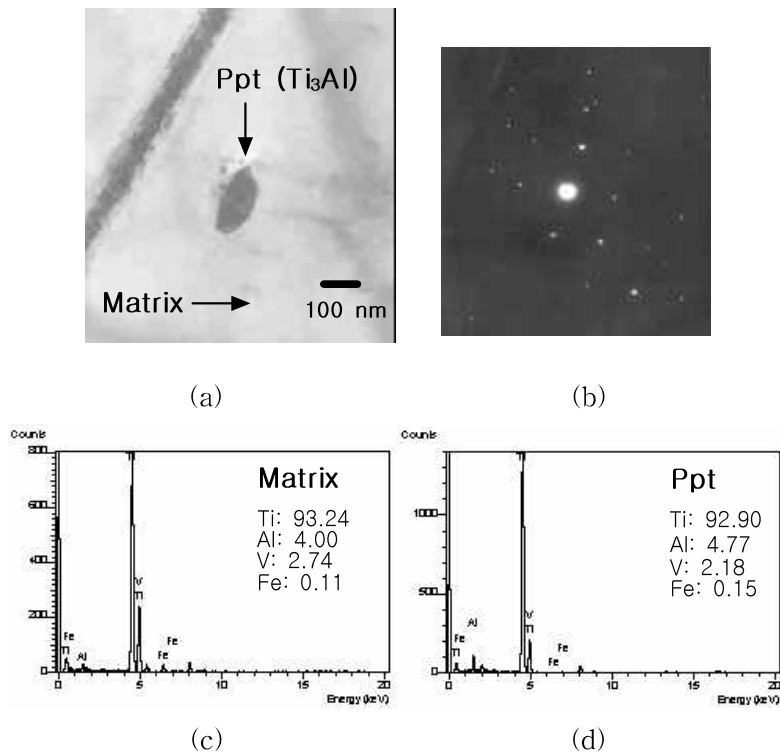


Fig. 2. TEM/EDS results of matrix and precipitation in Ti-Al-V alloy: (a) bright-field image, (b) selected area diffraction pattern from precipitation allowed in (a), (c) spectrum from matrix, and (d) spectrum from precipitation

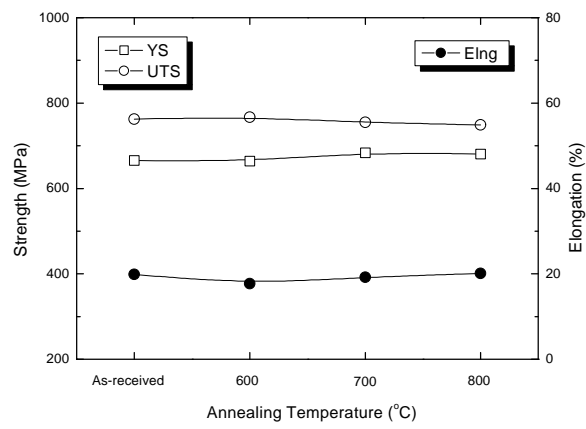


Fig. 3. Effects of annealing on the tensile properties of Ti-Al-V alloy.

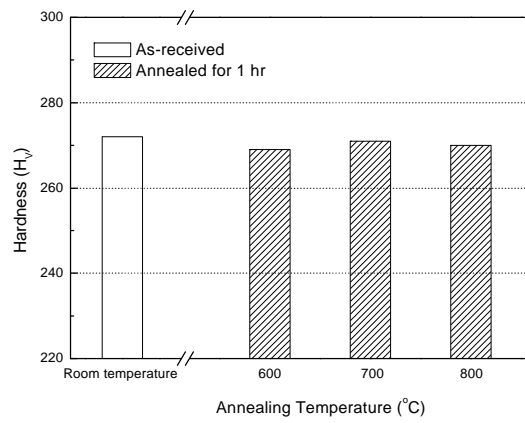


Fig. 4. Effects of annealing on the hardness of Ti-Al-V alloy.

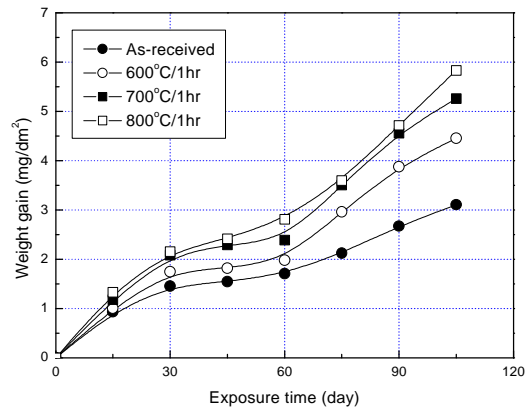


Fig. 5. Effects of annealing on the corrosion behavior of Ti-Al-V alloy at 360°C in ammoniated water.

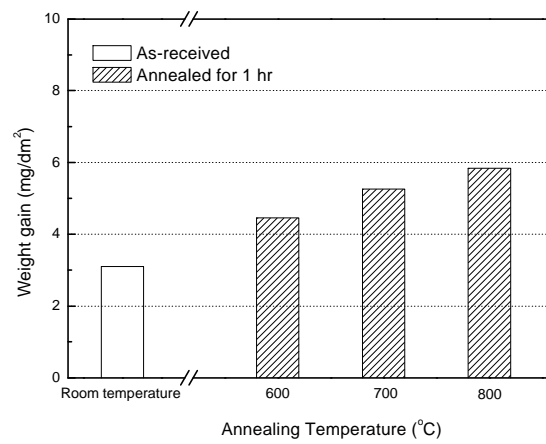


Fig. 6. Effects of annealing on the final weight gain of Ti-Al-V alloy after corrosion at 360°C in ammoniated water for 105 days.

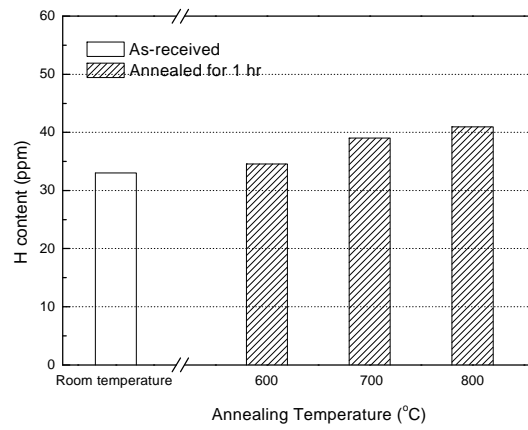


Fig. 7. Effects of annealing on the absorbed hydrogen content after corrosion of Ti-Al-V alloy at 360°C in ammoniated water for 105 days.