

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁵
C23C 8/02(45) 공고일자 1991년08월29일
(11) 공고번호 특1991-0006642

(21) 출원번호	특1988-0010877	(65) 공개번호	특1989-0005295
(22) 출원일자	1988년08월26일	(43) 공개일자	1989년05월13일
(30) 우선권주장	62-226867 1987년09월10일 일본(JP) 63-106149 1988년04월28일 일본(JP)		
(71) 출원인	니폰고교 가부시키키가이샤 가사하라 유키오 일본국 도쿄도 미나토구 아카사카 1정목 12번 32호		
(72) 발명자	다키 가즈히로 일본국 가나가와현 고자겐사무가와정 구라미 3번지 니폰고교 가부시키키가이샤 구라미공장내 미츠요시 야스히로 일본국 가나가와현 고자겐사무가와정 구라미 3번지 니폰고교 가부시키키가이샤 구라미공장내 시라키 다케시 일본국 가나가와현 고자겐사무가와정 구라미 3번지 니폰고교 가부시키키가이샤 구라미공장내		
(74) 대리인	김윤배		

심사관 : 서병령 (책자공보 제2443호)**(54) 내식성이 우수한 티탄금속재의 제조방법****요약**

내용 없음.

대표도**도1****명세서**

[발명의 명칭]

내식성이 우수한 티탄금속재의 제조방법

[도면의 간단한 설명]

제1도는 냉간가공시 Ti(CN)형성에 따른 변화를 나타내는 그래프.

제2도는 본 발명의 실시예에 따른 티탄금속재 표면의 X선 회절결과를 나타낸 도면.

제3도는 압연유(壓延油)를 사용하여 냉각압연시킨 순수한 티탄금속재 표면의 X선 회절결과를 나타낸 도면.

제4a, b도는 냉간공정 후에 열처리를 시킨 티탄금속표면의 금속조직을 찍은 SEM 사진,

제5a, b도는 EPMA에 의해 제4도에서 나타낸 부분을 카본분석한 결과를 도시한 그래프이다.

[발명의 상세한 설명]

본 발명은 표면에 내식성(耐食性)이 우수한 층이 형성되어 있는 티탄금속재의 제조방법에 관한 것이다.

티탄은 그 자체가 우수한 내식성을 갖고 있으며, 여러 분야에서 사용되고 있는 바, 최근에 들어서는 점점 부식환경이 증대되면서 일반적인 전면부식이나 극간부식(隙間腐食)의 문제가 대두되고 있다.

이러한 문제를 해결하기 위해 Ti-Pd와 같은 내식성 티탄합금을 사용하는 방법과 티탄의 표면처리에 의해 내식성을 증가시켜 주는 방법이 개발되어 있다.

그러나, Ti-Pd 합금과 같은 내식성 티탄합금은 가격이 비싼 귀금속을 첨가해야 하기 때문에 제품의 가격이 매우 비싸게 되는 문제가 있었다. 또한 표면처리 방법으로는 예컨대 파라듐, 루테늄 또는 그들의

산화물을 표면에 도포시키는 방법과, 질화티탄 또는 티탄카바이드를 이온플래팅이나 가스열처리에 의해 표면에 부착시키는 방법이 개발되었다. 그러나, 전자의 방법에서는 고가의 금속을 사용해야 하기 때문에 가격이 비싸지게 되고, 후자의 방법은 특별히 열처리시키는 분위기에서 실행해야 하는 어려운 공정이 요구될 뿐만 아니라 열처리온도가 변형점보다 높아서 티탄재료가 열화되는 결점이 있었다.

따라서, 본 발명자들은 상기와 같은 문제점을 감안하여, 티탄의 내식성을 향상시키기 위해 여러 가지 표면 처리방법을 연구검토한 결과, 매우 간단한 공정으로도 내식성이 괄목할만하게 증가된 티탄금속재를 제조할 수 있는 방법을 개발해 내기에 이르렀다.

즉, 티탄의 냉간가공시 그 티탄표면에 오일이 존재하도록 하면서 냉간가공을 실행하여 티탄표면에 오일을 견고하게 부착시키고, 300°C 이상의 온도에서 열처리시켜서 내식성을 현저하게 향상시키는 방법을 개발하게 되었다.

따라서, 본 발명은 매우 간단하고도 값싸게 내식성이 우수한 티탄금속재를 제조하는 방법을 제공하는데 그 목적이 있다.

이하 본 발명을 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 티탄금속재를 냉간 가공할 때, 그 티탄금속재의 표면에 오일이 존재하도록 하면서 전체 냉간공정에 대해 10% 이상의 냉간공정을 시행한 다음, 이를 300°C 이상의 온도에서 열처리시켜서 그 티탄금속재의 표면에 Ti_2N , TiC , $Ti(CN)$ 중의 적어도 하나 이상의 성분이 함유된 내식성이 우수한 층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 내식성이 우수한 티탄금속재의 제조방법이다.

이와 같은 본 발명을 첨부도면과 함께 더욱 상세히 설명하면 다음과 같다.

본 발명에 있어서 냉간가공시에 티탄의 표면에 오일이 존재하도록 하는 것은, 그 가공시에 활성티탄 표면이 오일과 반응을 일으키고 동시에 그때 발생하는 열에 의해 오일이 늘어붙기 때문인데, 이렇게 하면 내식성이 향상되지 않게 된다. 따라서 그 후에 300°C 이상의 온도로 열처리를 시키게 되면 표면에 견고하게 부착된 오일이 분해되어 티탄과 반응을 일으켜서 현저하게 내식성이 향상된 표면층을 형성하게 된다.

이와 같은 매카니즘을 더욱 상세히 설명해보면, 순수 티탄(2등급)을 압연유를 이용하여 냉간압연시켜서 두께가 0.5mm 내지 0.2mm가 되도록 가공하고, 650°C에서 3시간동안 아르곤 분위기중에 열처리시켜서 그 티탄표면을 SEM으로 관찰한다.

그 결과는 제4도의 사진에 나타난 바와 같은 바, 그 표면은 평탄하지 않고 부분부분에 티탄이 변해서 형성된 딱지가 붙어있는 것을 볼 수 있다. 이러한 딱지는 활성티탄이 압연되는 동안 가공열에 의한 고온으로 가열된 룰에 티탄이 늘어붙거나, 그 일부가 다시 티탄에 부착되어 표면에 요철이 생긴 것인데, 이것은 압연에 의해 사진에서와 같은 확장된 딱지를 형성하게 되는 것이다. 이러한 딱지의 근방과 평탄한 곳을 EPMA(electron probe micro analyzer)로 카본 분석을 시행하였으며, 그 결과 제5도에서 나타난 바와 같이 딱지 근방은 평탄부위와 비교하여 다량의 카본이 존재함을 알 수 있다. 결국, 후술하는 X선 분석결과와 함께 그 부분에서 내식성이 높은 $Ti(CN)$, TiC 가 존재하는 것을 알 수 있었다.

이러한 결과로부터, 본 발명자들은 다음과 같은 내식성 피막의 생성에 대한 매카니즘을 알아내게 되었다.

우선, 압연시 가공열이 발생하면 티탄의 박리나 접착이 일어나게 되고 티탄 표면에 요철이 형성되게 된다. 여기서 압연유가 그 요철에 스며들게 되거나 늘어붙은 티탄에 흡착되게 된다. 이 압연유는 활성티탄과 접하거나 티탄의 딱지에 스며들어서 견고하게 흡착되게 되며, 그 후 열처리에 의해 외부로 날라가게 된다. 그러나, 오일의 분해온도 이상의 온도영역이나 그와 같은 온도에서 열처리시키게 되면 활성티탄과 분해된 오일이 반응을 일으켜서 $Ti(CN)$, TiC , Ti_2N 의 생성물이 형성되고, 그 피막생성물에 의해 내식성이 현저하게 향상되는 것이다.

이와 같은 관점에서, 본 발명에서 필요한 조건은 (1) 오일의 존재, (2) 가공에 의한 오일의 흡착, (3) 열처리의 3가지로 정리될 수 있다. 본 발명에서의 오일의 종류는 압연유에 한정되는 것은 아니며, 이와 유사한 것도 사용될 수 있다. 또한 오일의 흡착은 주로 가공의 정도에 의해 영향을 받는 것으로 밝혀졌다.

제1도는 0.5mm 두께의 묽은 산으로 세척한 티탄코일(2등급)을 오일을 이용해서 0.2mm까지 냉간압연시키고 이어서 650°C에서 3시간동안 가열했다가 식힌 적당히 압연을 실시한 시료에 대해 X선 회절에 따른 $Ti(CN)$ 의 회절정도와 내식성 평가시험을 행한 결과를 나타난 것이다. X선 회절은 구리판 구(球)를 사용하여 관전류 16mA, 관전압 30KV의 조건에서 시행하였으며, 회절각도(2θ) 36.1도에서의 피크를 $Ti(CN)$ 의 회절강도로 잡았다.

한편, 내식성은 끓인 5% HCl 수용액에 시료를 침적시킨 후 얼마 후에 부식이 일어나기 시작하는지를 평가하였다. 부식 개시는 수소가스발생과 시료의 중량감소로부터 확인했다. 이러한 조건하에서 본 발명에 따른 내식성 피막이 없는 통상의 티탄은 침적과 동시에 부식이 시작되어 수소가스가 발생하고 중량이 감소하는 것을 관찰할 수 있었다.

제1도로부터 압연전의 시료의 경우에는, 어느 곳에서도 $Ti(CN)$ 이 관찰되지 않았으며 또 부식시험에서 즉시 부식이 일어나는 것을 알 수 있었다.

한편 냉간압연을 실행한 시료의 $Ti(CN)$ X선 회절강도는 그 가공을 시행함에 따라 사실상 비례적으로 증가하게 되고, 이와 실질적으로 상응하게 내식성이 향상됨을 확인할 수가 있다. 그러나, 가공정도가 10% 미만인 경우에는 $Ti(CN)$ 의 강도가 증가된다고 하더라도 $Ti(CN)$ 의 존재량이 아직 작기 때문에 내식성이 현저하게 증가하는 것은 볼 수가 없다. 이와 같은 사실로부터 가공정도의 하한을 10%로 규제할 필요가

생긴 것이다.

더욱이, Ti(CN) 등의 내식성 피막생성에 영향을 주는 인자는 압연속도, 압연유량, 제품치수를 포함하는 데, 그렇지만 이러한 인자들은 통상 순수한 티탄을 압연하는 조건하에서의 변동에는 중대한 영향을 주지 않는다. 예컨대, 통상의 티탄의 압연속도는 100~300m/분이지만, 압연을 매우 느린 속도인 10m/분으로 시행한 경우 또는 그와 반대로 600m/분의 고속으로 시행하는 경우에도 Ti(CN)등의 내식성 피막의 형성이 확인되었다. 또한, 압연유량에 있어서도 일반적으로는 압연유를 흐르도록 하면서 압연을 시행해야 하지만, 그 압연의 흐름이 정지된 상태로 틀에 압연유를 발라서 압연을 시행하더라도 충분히 Ti(CN)등의 내식성 피막이 생성될 수 있다. 제품치수면에서는 1톤의 티탄코일과 폭이 50mm이고 길이가 300mm인 티탄에서 Ti(CN)을 관찰하였다.

상기와 같은 방법으로 티탄에 오일을 흡착시켰는 바, 상기와 같은 처리를 함으로써 내식성 피막을 얻을 수 있을 뿐 아니라 그후 300℃ 이상의 온도로 열처리시키면 오일이 분해되어 Ti(CN), Ti₂N 및 TiC의 피막이 얻어진다.

통상적으로 이와 같은 열처리는 진공분위기나 또는 불활성 가스중에서 시행되지만 대기중에서 열처리시키더라도 TiO, TiO₂의 산화물피막이 형성될 수 있으므로 내식성의 효과가 달라지지는 않는다. 또 열처리 온도는 바람직하기로는 550℃ 내지 870℃가 좋은데, 그 범위에서 열처리시키게 되면 완전한 오일의 분해와 티탄과의 반응이 일어나서 티탄제품은 한층 양호한 미세조직을 얻을 수 있게 된다.

본 발명에 따른 내식성이 우수한 층(피막)에는 일반적으로 TiO와 다른 복합산화물도 포함되며, 따라서 본 발명은 이것도 포함한다.

상기와 같은 본 발명을 실시하는 방법로서는, 예컨대 압연유의 존재하에 냉간가공을 시행하여 10% 이상의 가공을 시행한 후에 진공 또는 불활성 가스중에서(표면이 산화될 수 있는 경우에는 대기중에서) 300℃ 이상으로 열처리시켜 주게 되면서 현저하게 우수한 내식성을 갖는 티탄금속재가 간단하게 얻어진다.

이하 본 발명을 실시예에 의거 상세히 설명하는 다음과 같다.

[실시예]

물은 산으로 표면을 세척하여 오염물질 등을 제거한 2mm 두께를 가진 순수티탄(2등급)판을 시료로 하여, 압연유를 사용한 경우와 사용하지 않은 경우의 2가지 경우에 그 가공정도가 5%, 10%, 40% 및 70%가 되도록 냉간압연을 실시한 재료와 압연을 실시하지 않은(가공정도 0%) 재료를 준비한 다음, 이들 각각을 진공중에서 200~1000℃의 온도로 열처리시켜서 시료로 준비하고, 또한, 냉간압연시키지 않은 시료 또는 열처리시키지 않은 시료도 비교를 위해 별도로 준비하며, 냉간압연시키지 않은 채로 오일을 도포시키고 이어서 진공중에서 열처리시킨 시료를 준비하여, 이들 시료의 내식성을 조사한 결과를 다음 표 1에 나타내었다.

표 1에서 나타낸 내식성의 평가는 일반적인 전면부식시험과 극간부식시험을 시행하였다. 이때 전면부식의 내식성은 끓는 5% HCl 수용액에 시료를 침적시키고 1시간 후 또는 10시간 후에 시편의 중량감소에 따라 전면부식이 일어났는지를 판단하였다. 또 극간부식의 내식성을 끓는 10% NaCl 수용액에 극간부식 시편(티탄표면에 틈새가 형성된 것)을 침적시키고 5일 후에 그 시편을 꺼내 부식이 발생했는지의 유무를 조사한다. 상기와 같은 시험으로부터 부식발생률을 계산하였다.

표 1에서 알 수 있는 바와 같이, 우선 압연을 실시하지 않은 재료에 있어서는 압연유를 도포시킨 후에 열처리를 시행했다 하더라도 전체에서 내식성이 개량되지 않음을 알 수 있었다.

또한, 비록 10% 이상의 냉간압연(300℃ 이하에서의 압연)을 시행하더라도 압연유를 사용하지 않은 경우에는 200℃ 이하의 열처리에서도 내식성의 향상은 관찰되지 않았다.

[표 1]

각 시편에서의 내식성 시험결과

가공정도(%)	압연유의 유무	열처리온도(°C)	전면부식내식성 주1)	극간부식내식성(%) 주2)
0	없음	열처리안함	×	100
		200	×	100
		300	×	90
		700	×	100
	있음	1000	×	80
		열처리안함	×	90
		200	×	100
		300	×	90
		700	×	90
		1000	×	100
5	없음	열처리안함	×	80
		200	×	80
		300	×	90
		700	×	100
	있음	1000	×	90
		열처리안함	×	100
		200	×	80
		300	×	100
		700	×	70
		1000	×	100
10	없음	열처리안함	×	100
		200	×	100
		300	×	40
		700	×	30
	있음	1000	×	30
		열처리안함	×	100
		200	×	100
		300	×	100
		700	×	90
		1000	×	100
40	없음	열처리안함	×	70
		200	×	90
		300	○	0
		700	○	0
	있음	1000	○	0
		열처리안함	×	90
		200	×	100
		300	×	100
		700	×	100
		1000	×	100
70	없음	열처리안함	×	100
		200	×	100
		300	○	0
		700	○	0
	있음	1000	○	0
		열처리안함	×	90
		200	×	80
		300	×	100
		700	×	100
		1000	×	100

주 1) ○ : 10시간 후에도 부식되지 않음.

△ : 1시간 내지 10시간 사이에 부식 발생함.

× : 1시간 이내에 부식발생함.

주 2) 극간부식 발생률(%) = $\frac{\text{극간부식발생 시편의 개수} \times 100}{\text{시험한 시편의 개수}}$

* 표시는 본 발명에 따른 방법의 시편을 사용한 경우임.

한편, 10% 이상 가공하여 냉간압연시킨 시편에다 압연유를 사용하고 또 300°C 이상에서 열처리시킨 시편의 경우, 제1도에서 나타낸 바와 같이 전면부식시험에서 10시간 후에도 모두 부식을 일으키지 않는 완전한 내식으로 되어 있을 뿐 아니라 극간부식에 있어서도 5일 후에까지 전혀 극간부식이 발생하지 않은 시료가 거의 대부분이었으며, 이로부터 본 발명에 따라 제조된 재료가 왜 부식성이 우수한지를 알 수 있었다.

이와 같이 내식성이 현저하게 향상된 구조를 밝히기 위해, 본 발명에 따라 제조된 순수 티탄판의 표면을 X선 회절 분석하여 그 결과로 제2도에서 나타낸 바와 같은 차트가 얻어졌는 바, 티탄 이외의 피크로써 Ti₂N, TiC, Ti(CN)이 관찰되었으며, 이로부터 내식성 물질이 티탄표면에 형성되었음을 알 수 있었다.

한편, 압연유를 사용하여 냉간압연시키고 열처리시키지 않은 순수 티탄판의 표면을 X선 회절시킨 결과는 제3도에 나타내었는 바, 티탄이외의 피크는 표에 나타나지 않았다. 이러한 사실로부터, 압연중에 견고하게 부착된 압연유가 열처리하는 과정에서 분해되어 Ti₂C, TiC 및 Ti(CN)을 형성하므로써 내식성이 향상됨을 알 수 있다.

본 실시예에서 사용된 오일은 압연유를 사용하였으나 그 외에도 중유, 등유, 경유, 윤활유 등과 같은 오일을 사용해도 비슷한 효과를 얻을 수 있다.

또한, 본 발명에서 가열했다 식히거나 탈지시키는 것과 같이 티탄표면을 깎아내지 않은 공정을 포함했을 때도 내식성 피막의 형성은 계속적으로 실시된 것이기 때문에 가공정도는 전체가공정도를 의미하는 것이다. 묽은 산으로 세척하거나 연마하는 것과 같은 티탄의 표면을 깎아내는 공정을 포함하는 경우 내식성 피막의 형성과정은 중단된다.

본 발명에 따른 재료는 단지 순수티탄에만 국한되는 것이 아니고 순수티탄의 경우에서와 같이 가공에 의해 그 표면에 Ti(CN), Ti₂N, TiC 중의 일종 이상을 함유하는 피막을 쉽게 형성할 수 있는 티탄합금으로서, Ti-Pd 합금, Ti-Ni-Mo 합금, Ti-Ru-Ni 합금, 및 Ti-Ta 합금과 같은 내식성 티탄합금과, Ti-6Al-4V, Ti-15V-3Al-3Sn-3Cr 및 Ti-5Al-2.5Sn과 같은 티탄합금구조재도 포함된다.

상기 실시예로부터 나타난 바와 같이 본 발명의 방법에 따라 제조된 티탄금속재는 내식성이 현저하게 높고, 화학플랜트나 극간부식이 일어나는 장소와 같은 곳에 HCl, H₂SO₄, HNO₃ 등의 수용액 환경하에서 부식이 일어나지 않게 하는 용도로 사용될 수 있다. 또한, 전지용 재료에도 유용하며, 특히 리튬전지와 같이 부식성이 강한 물질에 사용하는 경우 때로는 순수티탄(본 발명에 따라 제조된 것이 아닌 것)도 부식되는 경우가 있는데, 이 경우 본 발명에 따른 티탄금속재료는 그와 같은 분위기하에서도 충분한 내성을 갖는 것으로 밝혀졌다.

일예로서, 본 발명에 따른 티탄금속재와 그 이외의 티탄금속재를 래드(lath)가공시킨 후 활성물질과 더불어 플루오르화카본(CF)를 도포시키고 일정시간이 경과된 후에 저항을 측정하면, 본 발명에 따른 재료는 2Ω의 낮은 저항을 갖고 있는 것으로 밝혀짐에 반해, 본 발명 이외의 티탄재료는 7Ω의 매우 높은 저항을 나타내므로 전지집전체재료로 부적당한 것으로 밝혀졌다. 또 플루오르화카본을 제거하고 그 표면을 SEM으로 관찰했을 경우 본 발명 이외의 티탄금속재의 표면에는 부식생성물이 형성된 것으로 나타났는데, 이것은 부식의 결과에 따라 부식생성물이 생긴 것이고, 그로 인해 저항이 증가된 것임을 알 수 있다. 본 발명에 따른 재료는 SEM 관찰결과 그 표면에 아무런 변화가 없어 부식이 진행되지 않은 것으로 나타났다.

이런 결과로부터, 본 발명에 따른 티탄금속재는 전지용 재료로서도 최적인 것을 알 수 있다.

상술한 바와 같이 본 발명의 방법에 따르면 티탄재의 표면에 Ti₂N, TiC, Ti(CN)을 함유하는 층이 형성됨으로 인해 내식성이 우수한 티탄금속재를 제공할 수 있는 것이다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

티탄금속재를 냉간가공할 때 그 티탄금속재의 표면에 오일이 존재하도록 하면서 전체 가공정도에 대해 10% 이상의 가공을 시행한 다음, 이를 300℃ 이상의 온도에서 열처리시켜서, 그 티탄금속재의 표면에 Ti₂N, TiC 및 Ti(CN)중의 적어도 하나 이상의 성분이 함유된 내식성이 우수한 층을 형성시키는 것을 특징으로 하는 내식성이 우수한 티탄금속재의 제조방법.

청구항 2

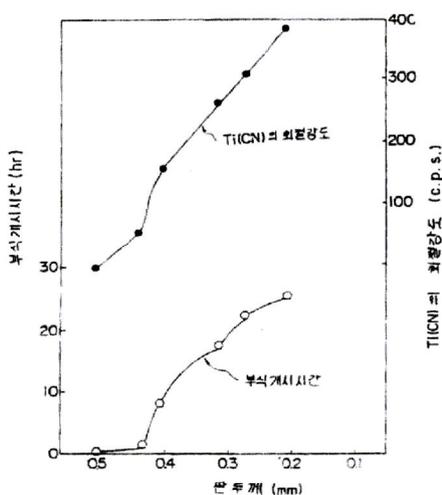
제1항에 있어서, 티탄금속재는 티탄 또는 그 합금으로 이루어진 것을 특징으로 하는 내식성이 우수한 티탄금속재의 제조방법.

청구항 3

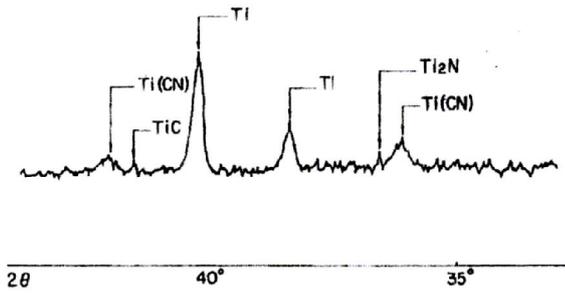
티탄금속재를 냉간가공할 때 그 티탄금속재의 표면에 오일이 존재하도록 하면서 전체가공정도에 대해 10% 이상의 가공을 시행한 다음, 이를 300℃ 이상의 온도에서 열처리시켜서, 그 티탄금속재의 표면에 Ti₂N, TiC 및 Ti(CN)중의 적어도 하나 이상의 성분이 함유된 내식성이 우수한 층이 형성된 것을 특징으로 하는 내식성이 우수한 티탄금속재.

도면

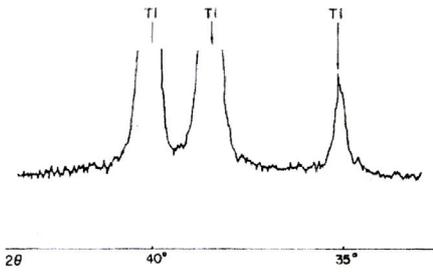
도면1



도면2



도면3



도면4a

막의 형성부분

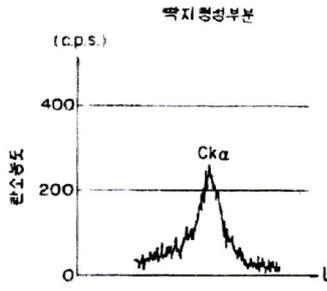


도면4b

평균부분



도면5a



도면5b

