



등록특허 10-2544467



(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)

(45) 공고일자 2023년06월20일
(11) 등록번호 10-2544467
(24) 등록일자 2023년06월13일

(51) 국제특허분류(Int. Cl.)
C22C 14/00 (2006.01) C21D 1/02 (2006.01)
C22F 1/18 (2006.01)
(52) CPC특허분류
C22C 14/00 (2013.01)
C21D 1/02 (2013.01)
(21) 출원번호 10-2022-0127373
(22) 출원일자 2022년10월05일
심사청구일자 2022년10월05일
(56) 선행기술조사문헌
JP2006070362 A*
KR1020210053322 A
JP2005320570 A
KR1020170125981 A
*는 심사관에 의하여 인용된 문헌

(73) 특허권자
한밭대학교 산학협력단
대전광역시 유성구 동서대로 125 (덕명동)
전남대학교산학협력단
광주광역시 북구 용봉로 77 (용봉동)
(주)진합
대전광역시 대덕구 문평서로 42 (문평동)
(72) 발명자
조훈휘
대전광역시 유성구 동서대로 125(덕명동)
이효주
대전광역시 유성구 동서대로 125(덕명동)
(뒷면에 계속)
(74) 대리인
특허법인오암

전체 청구항 수 : 총 5 항

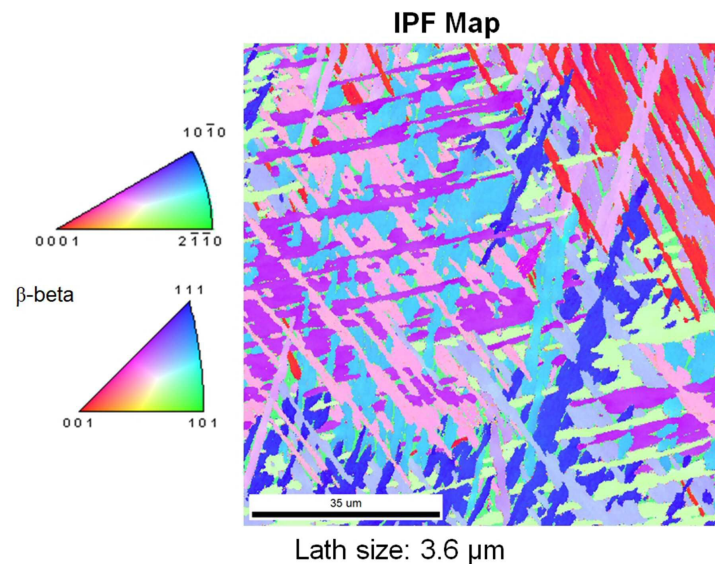
심사관 : 구분승

(54) 발명의 명칭 **응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금 및 이의 제조방법**

(57) 요약

본 발명은 중량%로, Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지는, 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금에 관한 것이다.

대표도 - 도1



(52) CPC특허분류

C22F 1/183 (2013.01)

(72) 발명자

스티븐 예보아 보카예

대전광역시 유성구 동서대로 125(덕명동)

최정목

대전광역시 대덕구 문평서로 42(문평동)

김재국

광주광역시 북구 용봉로 77(용봉동)

이중숙

광주광역시 북구 용봉로 77(용봉동)

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1415179338
과제번호	10081334
부처명	산업통상자원부
과제관리(전문)기관명	한국산업기술평가관리원
연구사업명	혁신성장동력프로젝트(산업부)(소특회계)
연구과제명	700oC이하 온간성형공법 활용 1100MPa급 항공용 Ti합금 체결부품 상용화기술 개발
기 여 율	1/4
과제수행기관명	주식회사진합
연구기간	2022.01.01 ~ 2022.12.31

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1711076323
과제번호	2018R1A5A1025224
부처명	과학기술정보통신부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	집단연구지원(R&D)
연구과제명	인공지능 활용 이오닉스 기반 소재개발 플랫폼 연구센터
기 여 율	1/4
과제수행기관명	전남대학교
연구기간	2018.08.01 ~ 2019.02.28

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345341784
과제번호	2021RIS-004
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	지자체-대학협력기반지역혁신사업
연구과제명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
기 여 율	1/4
과제수행기관명	(대전세종충남지역혁신플랫폼)충남대학교
연구기간	2021.06.01 ~ 2022.04.30

이 발명을 지원한 국가연구개발사업

과제고유번호	1345347774
과제번호	2020R1I1A3A04037992
부처명	교육부
과제관리(전문)기관명	한국연구재단
연구사업명	이공학학술연구기반구축
연구과제명	재료구조-특성 직접연계 해석 시스템의 금속기반 초고기능성 소재로의 적용 기술 개발
기 여 율	1/4
과제수행기관명	한밭대학교
연구기간	2022.03.01 ~ 2023.02.28

발

명세서

청구범위

청구항 1

중량%로, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8%, Cr 2.5 내지 4.5% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지며, 면적분율로 6.0 내지 6.5%의 β 상과 잔부의 α 상인 복합상으로 이루어지는, 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금.

청구항 2

제 1항에 있어서,
상기 타이타늄 합금은 Cr을 2.8 내지 3.5 중량%로 포함하는, 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금.

청구항 3

삭제

청구항 4

제 1항에 있어서,
상기 α 상의 평균 결정립 크기는 3.5 내지 4.0 μm 인, 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금.

청구항 5

중량%로, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8%, Cr 2.5 내지 4.5%, 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지는 원료를 용해하여 잉곳을 제조하는 단계; 및
상기 잉곳을 1,000 내지 1,200℃에서 열간단조 후 공랭하는 단계를 포함하는. 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금의 제조 방법.

청구항 6

제 5항에 있어서,
상기 열간단조는 40 내지 50%의 압하율로 수행되는, 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금의 제조 방법.

발명의 설명

기술 분야

[0001] 본 발명은 Cr을 3 내지 4.5 중량% 포함하여 내부식성 및 응력부식저항성을 향상한 타이타늄 합금 및 이의 제조 방법에 대한 것이다.

배경 기술

[0003] 타이타늄 합금(titanium alloy)는 높은 비강도와 우수한 내식성으로 인하여 여러 산업에서 주목받고 있는 금속

이다. 하지만, 타이타늄 합금도 해수 환경과 질산과 같은 산화성 산에 장시간 노출되면 부식이 진행되는 것을 피할 수 없다.

[0004] 이를 개선하기 위하여 대한민국 등록특허 제10-1387551호에서는 2.0 내지 6.0 중량%의 Fe, 0.05 내지 0.25 중량%의 Si 및 0.001 내지 0.5 중량%의 B 등을 포함하여 타이타늄 합금의 내산화성을 향상시킨 타이타늄 합금을 발표하였으며, 일본 공개특허 제2012-012636호에서는 0.35 내지 0.55 중량%의 Ni을 포함하는 타이타늄 합금을 발표하였다.

[0005] 하지만, 상술한 방법들은 1 중량% 미만의 극 소량의 원소를 필수적으로 포함하는 등 조성을 구성하는데 있어서 상대적으로 복잡하고, 응력부식 환경에서의 강도에 대한 검증이 없어서 현재의 타이타늄 합금을 대체하기에 어려운 점이 있다.

[0006] 이러한 이유로, 조성이 간단하며, 응력부식 환경에서 강도에 대한 검증이 완료된 타이타늄 합금이 요구되고 있다.

선행기술문헌

특허문헌

[0008] (특허문헌 0001) 대한민국 등록특허 제10-1387551호 (2013.12.30)
(특허문헌 0002) 일본 공개특허 제2012-012636호 (2012.01.19)

발명의 내용

해결하려는 과제

[0009] 따라서 본 발명은 상기와 같은 문제점을 해결하기 위한 것으로, 첨가 원소들의 함량 및 제조조건을 제어하여 3.5% NaCl 용액에서 부식 속도가 $0.2 \mu\text{m}/\text{yr}$ 이하이며, $1 \times 10^{-6}/\text{s}$ 로 인장 하였을 때, 응력 부식 강도가 1,000MPa 이상인 타이타늄 합금을 제공함을 목적으로 한다.

[0010] 한편, 본 발명의 과제는 상술한 내용에 한정하지 않는다. 본 발명의 과제는 본 명세서의 내용 전반으로부터 이해될 수 있을 것이며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가지는 자라면 본 발명의 부가적인 과제를 이해하는데 아무런 어려움이 없을 것이다.

과제의 해결 수단

[0012] 상기 목적을 달성하기 위한 본 발명은 중량%로, Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지는, 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금에 관한 것이다.

[0013] 상기 일 실시예에 있어서, 상기 타이타늄 합금은 중량%로, Cr 2.5 내지 3.5 중량%의 Cr을 포함할 수 있다.

[0014] 상기 일 실시예에 있어서, 상기 타이타늄 합금은 6.0 내지 6.5 면적분율의 β 상과 잔부의 α 상인 복합상으로 이루어질 수 있다.

[0015] 상기 일 실시예에 있어서, 상기 α 상의 평균 결정립 크기는 3.5 내지 $4.0 \mu\text{m}$ 일 수 있다.

[0016] 위한 본 발명의 일 실시예는 중량%로 Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지는 원료를 용해하여 잉곳을 제조하는 단계 및 상기 잉곳을 1,000 내지 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 열간 단조 후 공랭하는 단계를 포함하는. 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금의 제조 방법에 관한 것이다.

[0017] 상기 일 실시예에 있어서, 상기 열간단조는 40 내지 50%의 압하율로 수행될 수 있다.

발명의 효과

[0018] 본 발명에 의하면, 중량%로, Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물을 포함함으로써, 해수 환경에서 내부식성과 응력부식저항성이 우수한 타이타늄 합금을 제공할 수 있다. 본

발명의 효과는 전술한 사항에 국한되는 것은 아니며, 통상의 기술자가 이하에 기술된 설명으로부터 유추 가능한 효과를 포함하는 것으로 해석될 수 있다.

도면의 간단한 설명

- [0020] 도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 타이타늄 합금의 EBSD 분석결과 중 역극점도(Inverse pole figure, IPF)다.
- 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 EBSD 분석결과 중 상 지도(Phase Map) 다.
- 도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 타이타늄 합금의 기계적 특성을 비교하기 위한 그래프다.
- 도 4는 본 발명의 실시예 1(3Cr), 실시예 2(4Cr)로 제조된 타이타늄 합금의 stress-strain curve다.
- 도 5는 본 발명의 본 발명의 실시예 1(3Cr)로 제조된 타이타늄 합금의 동전위 분극 실험 그래프이다.
- 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 타이타늄 합금의 응력부식균열 그래프이다.
- 도 7은 본 발명의 실시예 1과 비교예1에 따라 제조된 타이타늄 합금의 응력부식균열 및 인성을 비교하는 그래프이다.

발명을 실시하기 위한 구체적인 내용

- [0021] 본 발명의 실시예들에 대한 특징, 그리고 그것들을 달성하는 방법은 첨부되는 도면과 함께 상세하게 후술되어 있는 실시예들을 참조하면 명확해질 것이다. 그러나 본 발명은 이하에서 개시되는 실시예들에 한정되는 것이 아니라 서로 다른 다양한 형태로 구현될 수 있으며, 단지 본 실시예들은 본 발명의 개시가 완전하도록 하고, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자에게 발명의 범주를 완전하게 알려주기 위해 제공되는 것이며, 본 발명은 청구항의 범주에 의해 정의될 뿐이다. 명세서 전체에 걸쳐 동일 참조 부호는 동일 구성 요소를 지칭한다.
- [0022] 본 발명의 실시예들을 설명함에 있어서 공지 기능 또는 구성에 대한 구체적인 설명이 본 발명의 요지를 불필요하게 흐릴 수 있다고 판단되는 경우에는 그 상세한 설명을 생략할 것이다. 그리고 후술되는 용어들은 본 발명의 실시예에서의 기능을 고려하여 정의된 용어들로서 이는 사용자, 운용자의 의도 또는 관례 등에 따라 달라질 수 있다. 그러므로 그 정의는 본 명세서 전반에 걸친 내용을 토대로 내려져야 할 것이다. 이하, 본 발명의 실시예를 상세히 설명하기로 한다.
- [0023] 본 발명은 타이타늄 합금, 더욱 바람직하게는 α 상을 기저상으로 하되, 상기 α 상을 기저상으로 하되 α 상 내부에 β 상이 포함되어, α 상과 β 상으로 이루어진 복합상을 포함하는 타이타늄 합금에 관한 것이다.
- [0024] 본 발명에서 α 상은 상온에서 조밀육방격자(HCP)구조를 갖는 타이타늄 미세조직을 의미하며, β 상은 α 상의 타이타늄이 880 내지 900℃에서 동소변태하여 체심입방격자(BCC) 구조의 타이타늄 미세 조직을 의미한다. 본 발명은 순수한 Ti에 Cr, Al 및 V 등의 원소를 포함하고 각 원소의 성분조성 및 열처리 조건을 제어하여 Ti 합금을 α 상과 β 상으로 이루어진 복합상으로 제조할 수 있다. 이를 통해 본 발명은 상온에서의 기계적 강도를 향상시키고, 3.5% NaCl 용액에서 내부식성을 향상시킬 수 있다. 아울러, 3.5% NaCl 용액에서 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)을 억제할 수 있다.
- [0025] 구체적으로 본 발명은, 중량%로, Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지는 Ti 합금을 제조하여, 상온에서 항복 강도를 980MPa 이상, 최대 인장 강도(Ultimate tensile strength, UTS)를 1,080MPa 이상으로 증가시킬 수 있다. 동시에, 3.5% NaCl 용액에서 -0.1 내지 +0.2V를 인가하였을 때 부식 속도가 0.2 $\mu\text{m}/\text{yr}$ 이하로 감소되었다. 또한, 상기 Ti합금을 3.5% NaCl 용액에서 $1 \times 10^{-6}/\text{s}$ 로 인장 하였을 때, 응력 부식 강도가 1100MPa일 수 있다.
- [0026] 이를 통해, 통상적인 Ti 합금에 비해 상온에서 강도를 향상시키고, 3.5% NaCl 용액에서 내부식성을 향상시킬 수 있다. 아울러, 3.5% NaCl 용액에서 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)을 억제할 수 있다.
- [0027] 이하, 본 발명의 조성범위에 대하여 상세히 설명하도록 한다. 이하에서는 특별한 언급이 없는 한 단위는 중량%이다.
- [0028] 크롬(Cr)은 2.5 내지 4.5 중량% 포함된다.
- [0029] 본 발명에서 Cr은 β 상을 안정화하여 상온에서도 Ti합금 내 소정 분율 이상 포함되는데 가장 큰 역할을 수행하

는 원소이다.

- [0030] 구체적으로 상기 Cr이 2.5 내지 4.5 중량% 포함되면, 하기 화학식 1의 공식 반응을 통해 서로 다른 두 조성의 금속간화합물(Laves phase)로 변태될 수 있다.
- [0031] [화학식 1]
- [0032] $\beta\text{-Ti} \rightarrow \text{TiCr}_2 + \alpha\text{-Ti}$
- [0033] (상기 화학식 1에서 $\beta\text{-Ti}$ 는 β 상의 타이타늄을 의미하고, $\alpha\text{-Ti}$ 는 α 상의 타이타늄을 의미한다)
- [0034] 이를 통해, α 상과 β 상의 균형을 맞추고, TiCr_2 금속간화합물을 적정량 석출하여 타이타늄 합금의 강도를 증가시킬 수 있다.
- [0035] 하지만, Cr이 2.5 중량% 미만 포함되면, 880℃ 이하의 온도에서 열역학적으로 불안정한 β 상이 상대적으로 열역학적으로 안정된 α 상으로 변태하여 Ti 합금이 α 상 단일 구조로 형성된다. 이 경우, 상온에서의 강도와 부식 환경에서 금속의 내부식성 등이 감소될 수 있다.
- [0036] 반대로, Cr이 4.5 중량%를 초과하면 β 상이 조대해져 강도가 약화될 수 있으며, 과도하게 형성된 TiCr_2 금속간화합물로 인하여 타이타늄 합금의 취성이 증가할 수 있다.
- [0037] 즉, 상기 Cr이 2.5 중량% 내지 4.5 중량% 포함되어야 Ti 합금 내 β 상을 적정 범위로 포함될 수 있으며, 타이타늄 합금 내 α 상과 β 상의 복합상이 안정하게 형성될 수 있다. 이러한 이유로, 상기 Cr은 2.5 내지 4.5 중량% 포함될 수 있으며, 바람직하게는 2.8 내지 4.3 중량%, 더욱 바람직하게는 2.8 내지 3.5 중량% 포함될 수 있다.
- [0038] 알루미늄(Al)은 5.0 내지 5.5 중량% 포함된다.
- [0039] 상기 Al은 타이타늄 합금의 α 상을 강화하는 원소이다. 구체적으로 상기 Al이 5.0 중량% 이상 포함되면 α 상 내부에 Ti_3Al 금속간화합물이 석출되어 고용강화를 유발할 수 있다. 만약 상기 Al이 5.0 중량% 미만으로 포함되면 상온에서 충분한 강도를 확보하기 어렵다. 반대로, 상기 Al이 5.5 중량%를 초과하면 Ti_3Al 이 과생성되어 취성이 증가하고 인성이 감소될 수 있다. 이러한 이유로 상기 Al은 5.0 내지 5.5 중량%, 바람직하게는 5.2 내지 5.5 중량% 포함될 수 있다.
- [0040] 바나듐(V)은 3.5 내지 3.8 중량% 포함된다.
- [0041] 상기 V은 β 상 안정화 원소이고, 열간 성형 시 가공성을 일정 수준 이상으로 유지하는 역할을 수행하는 원소이다. 다만, 상기 V이 3.5 중량% 미만 포함되면 그 역할을 충분히 수행할 수 없는 반면에, 상기 V이 3.8 중량%를 초과하면 β 상이 과성장하여 상온에서 Ti의 안정성이 감소될 수 있습니다. 그 결과 내부식성이 감소되고, 응력 부식균열(SCC)이 더 쉽게 발생될 수 있다. 이러한 이유로, 상기 V는 3.5 내지 3.8 중량% 바람직하게는 3.6 내지 3.75 중량% 포함될 수 있다.
- [0042] 본 발명의 나머지 성분은 타이타늄(Ti)이다. 다만, 통상의 제조과정에서는 원료 또는 주위 환경으로부터 의도되지 않는 불순물들이 불가피하게 혼입될 수 있으므로, 이를 배제할 수는 없다. 이들 불순물들은 통상의 제조과정의 기술자라면 누구라도 알 수 있는 것이기 때문에 그 모든 내용을 특별히 본 명세서에서 언급하지는 않는다.
- [0043] 실시 예에 따르면, 본 발명은 타이타늄 합금의 조성을 중량%로, Cr 3.8 내지 4.3%, Al 5.2 내지 5.25%, V 3.68 내지 3.75% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 구성하여 상온에서 최대 인장 강도(UTS)를 1100MPa 이상으로 증가시킬 수 있다.
- [0044] 또는, 타이타늄 합금의 조성을 Cr 2.8 내지 3.5%, Al 5.3 내지 5.5%, V 3.6 내지 3.65% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 구성하여 상온에서 항복 강도를 980MPa 이상, 최대 인장 강도(UTS)를 1,080MPa 이상인 상태에서도 10% 이상의 연신율을 구현할 수 있다. 해당 조성에 대한 구체적인 기계적 특성 차이는 후술하도록 한다.
- [0045] 이상 본 발명의 일 특징인 조성에 대해 설명하였다. 이하 본 발명의 또 다른 특징인 조직에 대해 설명한다. 이하, 달리 특별히 표시하지 않는 한, 조직의 비율을 나타내는 %는 면적분율을 의미한다.
- [0046] 앞서 설명한대로 본 발명의 실시 예에 따른 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금은 α 상을 기저상으로 하되 α 상 내부에 β 상이 포함되어, α 상과 β 상으로 이루어진 복합상을 포함할 수 있다. 더욱 바람직하게 본 발명의 실시 예에 따른 타이타늄 합금은 6.0 내지 6.5%의 β 상과 잔부의 α 상으로 이루어지는 복합상을 포함

할 수 있다.

- [0047] 일반적으로 α 상은 상온에서 조밀육방격자(HCP)구조를 가지며, 강도에 비해 인성이 우수하고 크립 저항성이 우수하다는 특징이 있다. 다만, 타이타늄 합금이 α 상으로만 형성되면 해수 등 부식이 쉬운 환경에 노출되면 부식이 쉽게 발생된다는 단점이 있다. 이를 보완하기 위해 본 발명은 조성 및 열처리 조건을 제어하여 α 상 내부의 BCC 격자 구조의 β 상을 적정 분율로 형성하여, 부식 진행 방향을 불균일하게 형성하여 부식 속도를 감소시킬 수 있다. 이를 통해 타이타늄 합금의 내부식성을 향상할 수 있다.
- [0048] 구체적으로, 상기 타이타늄 합금이 α 단일상으로 형성되면, HCP 격자에서 부식에 취약한 방향을 따라 부식이 동일한 방향으로 진행될 수 있다. 이를 방지하기 위해 본 발명은 α 상 내부의 적정 분율, 예를 들어 예를 들어 α 상 내부에, BCC 격자 구조의 β 상을 면적분율 기준 6.0 내지 6.5%로 형성하여, HCP 격자에서 부식에 취약한 방향과 BCC 격자 구조에서 부식에 취약한 방향을 서로 불균일하게 형성하여 부식의 진행을 늦출 수 있다. 그 결과 타이타늄 합금의 부식 속도를 감소시켜 내부식성을 향상할 수 있다.
- [0049] 아울러 본 발명은 상기 Cr 등 β 안정화 원소를 적정 범위로 포함하여 α 상의 결정립 크기를 3.5 내지 4.0 μm 로 제어할 수 있다. 만약 타이타늄 합금이 상온에서 α 단일상으로 제조되면, 단조 후 냉각 과정에서 α 이 과성장하여 강도가 저하되는 문제가 있다.
- [0050] 이를 방지하기 위해 본 발명은 상기 Cr 등 β 안정화 원소를 포함하여 타이타늄 합금에 β 상을 형성할 수 있다. α 상이 4.0 μm 를 초과하여 과성장 하는 것을 방지할 수 있다. 다만, 상기 β 상이 지나치게 많이 형성되면 α 상의 결정립 크기가 3.5 μm 미만으로 감소하여 타이타늄 합금의 연신율 및 인성이 감소될 수 있다. 이러한 이유로, 본 발명은 α 상 내부에 6.0 내지 6.5%의 β 상을 형성하여 α 상의 평균 결정립 크기를 3.5 내지 4.0 μm 로 제어할 수 있다.
- [0051] 이상 본 발명의 실시 예에 따른 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금에 대해 설명하였다. 이하, 본 발명의 실시 예에 따른 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금의 제조방법에 대해 설명하기로 한다.
- [0053] 본 발명의 실시 예에 따른 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금의 제조방법은, 중량%로, Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지는 원료를 용해하여 잉곳을 제조하는 단계 및 상기 잉곳을 1,000 내지 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 열간단조 후 공냉하는 단계를 포함할 수 있다. 이때, 상기 원료의 조성에 대해서는 앞서 설명하였으니 생략하도록 한다.
- [0054] 실시 예에 따르면, 상기 잉곳을 제조하는 단계는 상술한 원료를 진공용해법(VAR), 전자빔 용해법, 플라즈마 아크 용해법, 비소모전극식 아크 용해법 등으로 용해하여 제조할 수 있으며, 이외 공지된 방법으로 용해할 수 있다.
- [0055] 이 후, 제조된 잉곳을 1,000 내지 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 로 가열한 후, 열간단조 할 수 있다. 상기 열간단조 시 잉곳의 온도가 1,000 $^{\circ}\text{C}$ 미만이면, 상기 타이타늄 합금에 충분한 β 상이 형성되지 못하여 내부식성이 감소하고, α 상이 조대해져 상온에서 타이타늄 합금의 강도가 감소될 수 있다.
- [0056] 반대로 상기 열간단조 온도가 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 를 초과하면 지나치게 많은 β 상이 형성되며, 그 결과 β 상 주변부로 국부 부식을 가속화시켜 내부식성이 감소될 수 있다. 아울러, α 상의 결정립 크기가 3.5 μm 미만으로 감소하여 타이타늄 합금의 인성이 감소될 수 있다. 이러한 이유로 상기 열간단조는 1,000 내지 1,200 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행되는 것이 바람직하며, 더욱 바람직하게는 1,050 내지 1,150 $^{\circ}\text{C}$ 에서 수행될 수 있다.
- [0057] 실시 예에 따르면, 상기 열간단조는 40 내지 50%의 압하율로 수행될 수 있다. 상기 열간단조의 압하율이 40% 미만이면, 제조 과정에서 가공경화가 충분히 수행되지 않아 타이타늄 합금에 강도가 감소될 수 있다. 반대로, 압하율이 50%를 초과하면 열간단조 과정에서 재료 표면에 균열이 발생하여 품질이 감소될 수 있다.
- [0058] 상기 열간단조 이후 상온에서 공랭하여 6.0 내지 6.5%의 β 상과 잔부의 α 상으로 이루어지는 복합상을 포함한 타이타늄 합금을 제조할 수 있다.
- [0059] 이하, 실시예를 통하여 본 발명을 보다 구체적으로 설명하고자 한다. 다만, 하기의 실시예는 본 발명을 예시하여 보다 상세하게 설명하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 권리범위를 한정하기 위한 것이 아니라는 점에 유의할 필요가 있다. 본 발명의 권리범위는 특허청구범위에 기재된 사항과 이로부터 합리적으로 유추되는 사항에 의해 결정되는 것이기 때문이다.
- [0060] 하기 표 1에 개시된 성분조성과 잔부의 Ti으로 구성된 원료를 용해하여 타이타늄 잉곳을 제조하였다. 이 후, 제

조된 잉곳을 1,100℃에서 압하율 45%로 열간단조 후 상온에서 공랭하여 제조하였다.

표 1

[0061]

강종	조성 (중량%)			
	Cr	Al	V	Ti
실시예 1 (3Cr)	3.02	5.3	3.64	.Bal
실시예 2 (4Cr)	4.06	5.2	3.7	.Bal
비교예 1 (0Cr)	-	6.08	4.03	.Bal
비교예 2 (5.0Cr)	4.52	5.4	3.5	.Bal

[0062]

[분석 및 성능 평가]

[0063]

1) 미세구조 분석

[0064]

도 1은 본 발명의 실시 예에 따른 타이타늄 합금의 EBSD 분석결과 중 역극점도(Inverse pole figure, IPF)이며, 도 2는 본 발명의 실시 예에 따른 EBSD 분석결과 중 상 지도(Phase Map)이다.

[0065]

상기 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 합금의 미세구조를 분석하기 위하여 EBSD(을 사용하여 α 상과 β 상의 결정립을 분석하였다. 구체적으로 실시예 1 및 비교예 1로 제조된 시편을 Fe-SEM(SU5000, Hitachi, Japan)에 EBSD detect (TSL Hikari Super, TSL, USA)를 장착하여 측정하였다. 측정 결과를 표 2 및 도 1, 도 2에 기재하였다.

[0066]

2) 기계적 특성 분석

[0067]

도 3은 본 발명의 실시예 및 비교예에 따른 타이타늄 합금의 기계적 특성을 비교하기 위한 그래프이며, 도 4는 본 발명의 실시예 1(3Cr), 실시예 2(4Cr)로 제조된 타이타늄 합금의 stress-strain curve이다.

[0068]

상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 합금의 강도를 비교하기 위해 상온에서 인장실험을 수행하였다. 인장 실험은 ASTM E8 봉상 시편 규격(구체적으로 평행부 폭 6.0mm, 길이 100mm, 게이지 길이 Gauge length 25mm)에 따라 인장 시편을 제조 후, 제조한 시편을 상온에서 $1 \times 10^{-3}/s$ 의 속도로 인장하여 항복강도(Yield Strength), 최대 인장 강도(UTS) 및 연신율을 측정하였다. 인장 시험 결과로 얻은 stress-strain curve으로부터 면적을 산출하여 인성 (Toughness)을 도출하였다. 도출된 결과를 하기 표 2, 도 3 및 도 4에 기재하였다.

표 2

[0069]

	미세구조		기계적 강도			
	α 상 결정립 크기	β 상 면적분율	항복강도 (MPa)	최대 인장 강도 (MPa)	인성 (MJm^{-3})	연신율 (%)
실시예 1 (3Cr)	3.82 μm	6.0 %	980.7 $\pm$ 26.2	1086.0 $\pm$ 9.4	110.0 $\pm$ 11.3	10.1 $\pm$ 0.9
실시예 2 (4Cr)	3.51 μm	6.5 %	987.6 $\pm$ 19.9	1103.6 $\pm$ 17.0	87.3 $\pm$ 6.3	7.9 $\pm$ 0.5
비교예 1 (0Cr)	17.4 μm	3.2 %	900.1 $\pm$ 15.7	921.1 $\pm$ 10.21	111.4 $\pm$ 8.8	12.1 $\pm$ 0.6
비교예 1 (5.0Cr)	2.8 μm	6.8 %	962.1 $\pm$ 24.6	968.1 $\pm$ 10.21	61.6 $\pm$ 4.2	11.1 $\pm$ 0.4

[0070]

표 2 및 도 1, 2를 참조하면, Cr을 2.5 내지 4.5 중량% 포함하는 실시예 1, 실시예 2는 모두 항복 강도가 980MPa 이상, 최대 인장 강도(UTS)가 1,080MPa 이상, 연신율이 7.5% 이상의 타이타늄 합금을 제조할 수 있다.

[0071]

더욱 바람직하게 Cr을 3.8 내지 4.3 중량% 포함하는 실시예 2는 최대인장강도가 1,100MPa 이상으로 더욱 더 항

상되었으며, Cr을 2.8 내지 3.5 중량% 포함하는 실시예 1은 항복 강도가 980MPa 이상, 최대 인장 강도(UTS)가 1,080MPa 이상, 연신율이 7.5% 이상인 것을 알 수 있다.

[0072] 이는 앞서 설명한바와 같이 Cr이 2.5 내지 4.5 중량% 포함함으로써, 타이타늄 합금이 β 상과 잔류의 α 상으로 이루어진 $\alpha + \beta$ 복합상이 형성되었기 때문이다. 또한, 이 과정에서 α 상 내 β 상을 6.0 내지 6.5 면적분율로 형성하여 α 상의 평균 결정립 크기를 4.0 μm 이하로 제어한 결과 α 상이 조대화되는 것을 방지하여 강도를 최적화하였다.

[0073] 반면에 Cr이 포함되지 않은 비교예 1은 β 상 안정화원소인 Cr이 포함되지않아 상온에서 β 상의 면적분율이 3.5% 이하로 감소하였고, α 상의 결정립도 17.4 μm 를 초과하여 조대화되었다. 그 결과 타이타늄 합금의 항복강도가 약 900MPa, 최대 인장 강도가 약 920MPa로 강도가 80MPa 내외로 감소한 것을 확인할 수 있다.

[0074] 또한, Cr이 4.5 중량%를 초과하는 비교예 2는 과도한 Cr으로 인하여 β 상이 조대화 되었으며, 과도하게 형성된 TiCr_2 금속간화합물로 인하여 타이타늄 합금의 취성이 증가되었다. 그 결과 항복 강도가 970MPa 미만, 최대 인장 강도(UTS)가 1,000MPa 미만으로 감소되었으며, 인성 또한 65MJm^{-3} 미만으로 감소되었다.

[0075] 이를 통해 본 발명은, Cr을 2.5 내지 4.5 중량% 포함함으로써, 상온에서 항복 강도가 980MPa 이상, 최대 인장 강도(UTS)가 1,080MPa 이상, 연신율이 7.5% 이상인 타이타늄 합금을 제조할 수 있다.

[0076] 1) 해수 부식 저항성 분석:

[0077] 도 5는 본 발명의 본 발명의 실시예 1(3Cr)로 제조된 타이타늄 합금의 동전위 분극 실험 그래프이다.

[0078] 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 합금의 해수 부식 저항성을 비교하기 위해 동전위 분극 실험을 수행하였으며, 동전위 분극 실험의 측정값을 기반으로 부식 속도를 산출하였다.

[0079] 구체적으로 상기 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 합금을 1cm x 1cm로 절단하여 시편을 만든 후, 상온에서 해수 환경과 유사하도록 3.5%의 NaCl 용액에 넣고 초기전압을 -0.1 V(vs OCP), 최종 전압을 +0.2V(vs SCE)로 0.1667mV/s 속도로 가하여 동전위 분극 실험을 수행하였다. 아울러, 상기 분극 실험의 측정값을 기반으로 하기 관계식 1을 통해 부식속도를 산출하였다.

[0080] [관계식 1]

[0081] $CR(\text{Corrosion rate, 부식 속도}) = K (i_{\text{corr}} / \rho) \times E.W.$

[0082] (상기 관계식 1에서 K는 부식상수, i_{corr} 는 부식전류밀도(Ampere/cm²), ρ 는 시편의 밀도, E.W.는 금속의 등가 질량(equivalent weight)을 의미한다)

[0083] 실시예 1, 실시예 2 및 비교예 1의 부식 전위(Corrosion potentials, E_{cocr})와 부식 전류밀도(Corrosion current densities, i_{corr}) 및 부식 속도를 하기 표 3에 개시한다.

표 3

[0084]	부식 전위(E_{cocr})	부식 전류밀도(i_{cocr})	부식 속도(CR)
실시예 1(3Cr)	-576.26 $\pm$ 0.98	16.78 $\pm$ 2.65	0.19
실시예 2 (4Cr)	-407 $\pm$ 28	19 $\pm$ 0.9	0.22
비교예 1(0Cr)	-409 $\pm$ 28	28 5	0.33

[0085] * 상기 표 3에서 부식 전위의 단위는 mV, 부식 전류밀도의 단위는 nA/cm² 및 부식 속도의 단위는 $\mu\text{m} / \text{yr}$ 이다

[0086] 상기 표 3을 참조하면, Cr을 2.5 내지 4.5 중량% 포함하는 실시예 1, 실시예 2는 부식 속도 또한 0.22 $\mu\text{m}/\text{yr}$ 로 감소되었음을 알 수 있다. 이는 Cr을 2.5 내지 4.5 중량% 포함하여 α 상 내에 적정량의 β 상을 형성시켜, 부식 진행 속도를 감소시키고, 내부식성을 향상 시켰기 때문이다.

[0087] 특히 Cr을 2.8 내지 3.5 중량% 포함하는 실시예 1은 부식 속도가 0.19 $\mu\text{m}/\text{yr}$ 로 0.2 $\mu\text{m}/\text{yr}$ 이하의 부식 속도를

가지고 있는 것을 알 수 있다. 구체적으로 상기 표 3을 참조하면, 실시예 1의 동전위 분극 실험 결과 부식 전위 (E_{corr})가 -576mV , 부식 전류밀도(i_{corr})가 $16.78\text{nA}/\text{cm}^2$ 등 실시예 2 및 비교예 1에 비해 상대적으로 낮은 수치를 가지는 것을 확인할 수 있다. 이는, 상기 Cr이 2.5 내지 3.5 중량% 포함되는 것이 부식의 진행을 늦추는데 가장 최적화 된 조성임을 알 수 있다.

[0088] 이러한 이유로, 본 발명에서 Cr은 2.5 내지 4.5 중량%, 더욱 더 바람직하게는 2.8 내지 3.5 중량% 포함되어 내 부식성을 더욱 더 향상시킬 수 있다.

[0089] 실제 실시예 1의 동전위 분극 실험 결과 얻어진 구체적인 부식 특성을 하기 표 4 및 도 5에 기재한다.

표 4

[0090]

강종	실시예 1
Corrosion potentials (E_{corr})	$-576.26 \pm 0.982 \text{ (mV)}$
Corrosion current densities (i_{corr})	$16.78 \pm 2.65 \text{ (nA /cm}^2\text{)}$
Anodic tafel (β_a)	$158.72 \pm 51.75 \text{ (mV)}$
Cathodic tafel (β_c)	$116.17 \pm 19.56 \text{ (mV)}$
Passivation current density (I_p)	$0.43 \pm 0.71 \text{ (}\mu\text{A /cm}^2\text{)}$
Passivation Potential (E_{pp})	$8.82 \pm 96.33 \text{ (mV)}$

[0091] 상기 표 3 내지 4를 근거로 본 발명은 타이타늄 합금의 조성을 중량%로 Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 구성하여 타이타늄 합금의 부식 속도를 $0.22 \mu\text{m} / \text{yr}$ 이하로 감소시킬 수 있다. 더욱 바람직하게는 Cr을 2.8 내지 3.5 중량% 포함하여 타이타늄 합금의 부식속도를 0.2 미만으로 감소시킬 수 있다.

[0092] 1) 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC) 분석

[0093] 도 6은 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 타이타늄 합금의 응력부식균열 그래프고, 도 7은 본 발명의 실시예 1과 비교예1에 따라 제조된 타이타늄 합금의 응력부식균열 및 인성을 비교하는 그래프이다.

[0094] 상기 실시예 1과 비교예 1에 따라 제조된 타이타늄 합금의 부식 환경에서강도를 비교하기 위하여 응력부식균열 실험을 수행하였다. 구체적으로, 게이지 길이(Gauge length)만 19.2mm 로 축소한 것 외 강도 분석 실험에서 설명한 규격으로 시험편을 제조한 후, 제조된 시험편을 상온에서 3.5%의 NaCl 용액에 넣고 $1 \times 10^{-6}/\text{s}$ 의 속도로 인장하여 응력부식균열 강도(SCC Strength), 연신율, 인성 및 타이타늄 시험편이 파괴되는데 소요된 시간(Total time till fracture)을 측정하였다. 측정된 결과를 표 5 에, 실시예 1의 응력부식균열 그래프를 도 6에 기재하였으며, 실시예와 비교예의 응력부식균열 비교 그래프를 도 7에 개시하였다.

표 5

[0095]

강종	실시예 1	비교예 1
응력부식균열 강도 (MPa)	1108.34 ± 132.90	920 ± 114.23
연신율 (%)	10.28 ± 0.31	13.2 ± 0.32
인성 (MJm^{-3})	129.5 ± 8.30	121.44 ± 9.19

[0096] 상기 표 5 및 도 6을 참조하면 실시예 1에 따라 제조된 타이타늄 합금은 응력부식균열 강도가 $1,000\text{MPa}$ 이상, 더 바람직하게는 $1,100\text{MPa}$ 이상으로 증가시킬 수 있다. 이는 비교예 1에 비해 응력부식균열 강도가 약 900MPa 이상 증가한 값이다. 아울러 인성에서도 실시예 1이 비교예 1에 비해 우수하다.

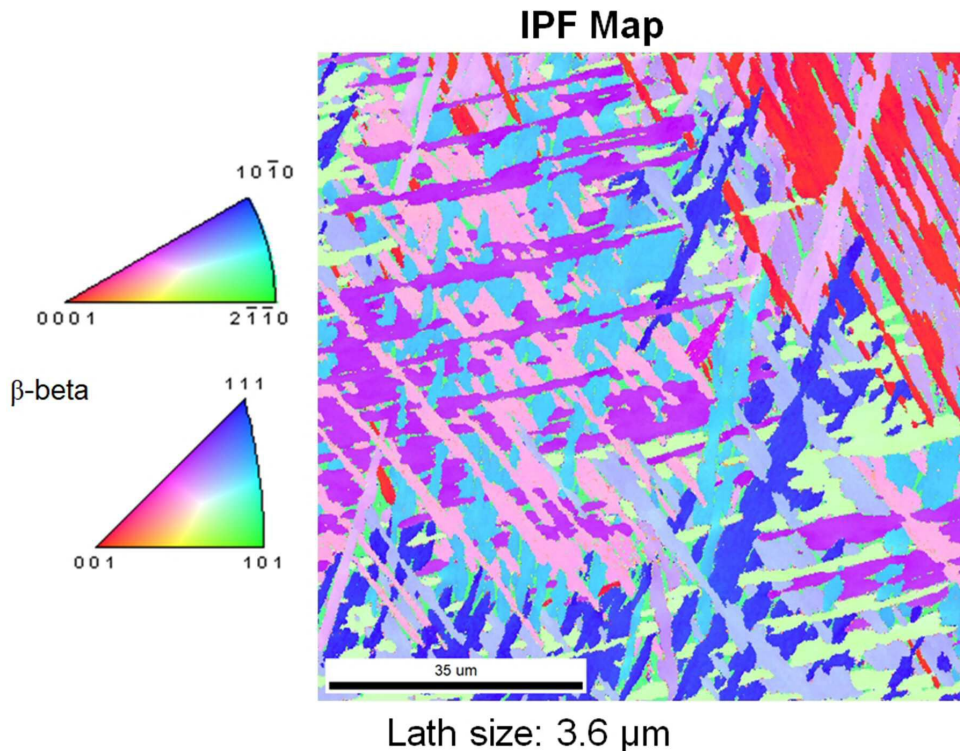
[0098] 앞서 설명한 바와 같이, 본 발명은 중량%로, Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지는, 응력부식저항성을 갖는 크롬 첨가 타이타늄 합금을 제조할 수 있다.

[0099] 구체적으로, 본 발명은 중량%로, Cr 2.5 내지 4.5%, Al 5.0 내지 5.5%, V 3.5 내지 3.8% 나머지 Ti과 불가피한 불순물로 이루어지는 원료를 용해하여 잉곳을 제조할 수 있으며, 제조된 잉곳을 $1,000$ 내지 $1,200^\circ\text{C}$ 에서 열간단조 후 공랭하여 $\alpha+\beta$ 상인 복합상으로 이루어진 타이타늄 합금을 제조할 수 있다.

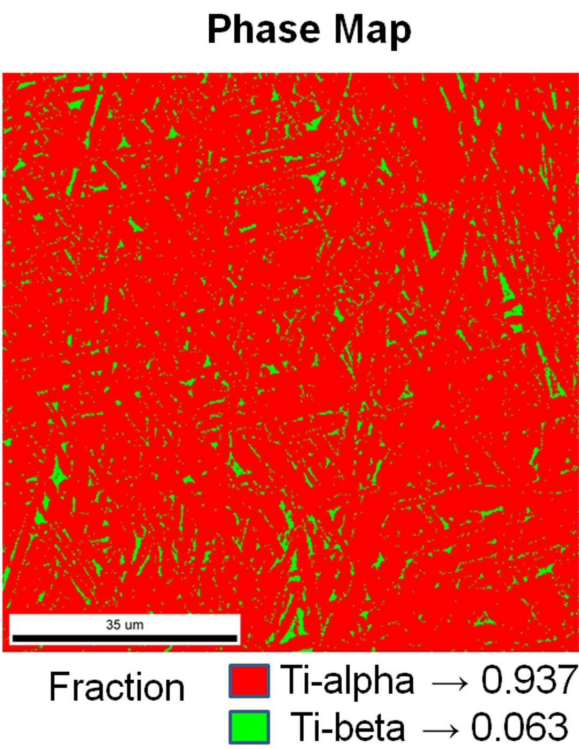
- [0100] 이 과정에서 본 발명은 Cr 등 β 안정화 원소를 적정 범위로 포함하여 β 상의 면적분율을 6.0 내지 6.5%로 제어할 수 있으며, α 상의 결정립 크기가 $4.0\mu\text{m}$ 미만, 더욱 바람직하게는 3.5 내지 $4.0\mu\text{m}$ 로 제어할 수 있다.
- [0101] 또한, $\alpha+\beta$ 상에서 α 상의 결정립 크기가 $4.0\mu\text{m}$ 를 초과하면 α 상이 조대화되어 상온에서 강도가 감소될 수 있다.
- [0102] 이를 방지하기 위한 일 방법으로 Cr을 2.5 내지 4.5 중량%, 더욱 바람직하게는 2.8 내지 3.5 중량% 포함하여 β 상의 면적분율을 6.0 내지 6.5%로 제어할 수 있으며, α 상의 결정립 크기가 $4.0\mu\text{m}$ 미만, 더욱 바람직하게는 3.5 내지 $4.0\mu\text{m}$ 로 제어할 수 있다.
- [0103] 이를 통해 본 발명은 상온에서 항복 강도 980MPa 이상, 최대 인장 강도(Ultimate tensile strength, UTS) 1,080MPa 이상 및 연신율이 7.5% 이상인 타이타늄 합금을 제조할 수 있다.
- [0104] 또한, 3.5%의 NaCl 용액에 담지하였을 때 부식 속도를 $0.22\mu\text{m/yr}$ 이하, 더욱 바람직하게는 $0.2\mu\text{m/yr}$ 이하로 감소시킬 수 있으며, 3.5%의 NaCl 용액에 넣고 $1 \times 10^{-6}/\text{s}$ 의 속도로 인장하였을 때 응력부식균열 강도(SCC Strength)를 1,000MPa 이상, 더 바람직하게는 1,100MPa 이상으로 증가시킬 수 있다. 다시 말해, 해수 환경에서 부식속도와 응력부식균열 강도를 향상시킬 수 있다.
- [0106] 이상의 설명에서는 본 발명의 다양한 실시예들을 제시하여 설명하였으나 본 발명이 반드시 이에 한정되는 것은 아니며, 본 발명이 속하는 기술분야에서 통상의 지식을 가진 자라면 본 발명의 기술적 사상을 벗어나지 않는 범위 내에서 여러 가지 치환, 변형 및 변경이 가능함을 쉽게 알 수 있을 것이다.

도면

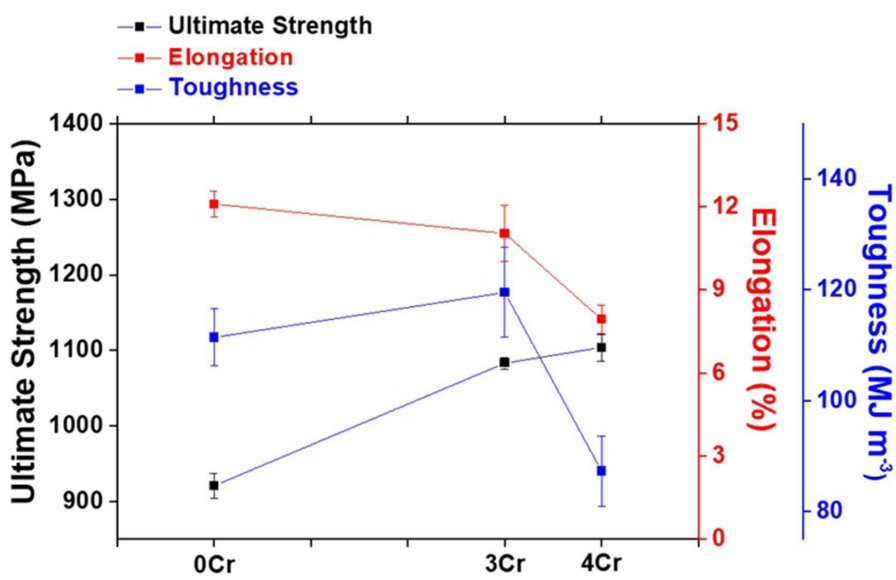
도면1



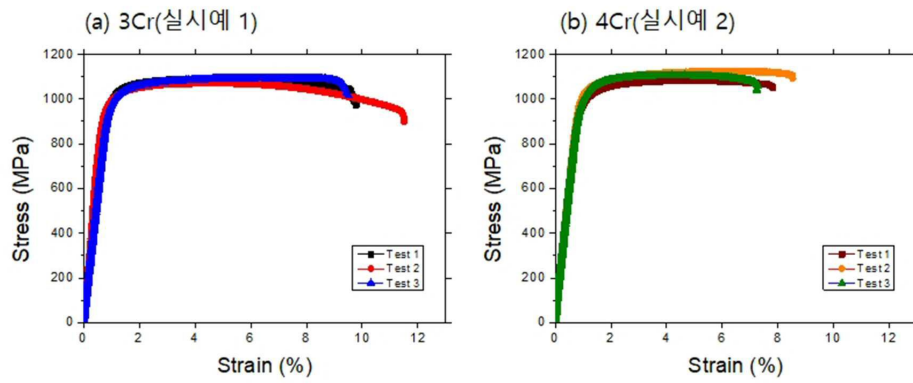
도면2



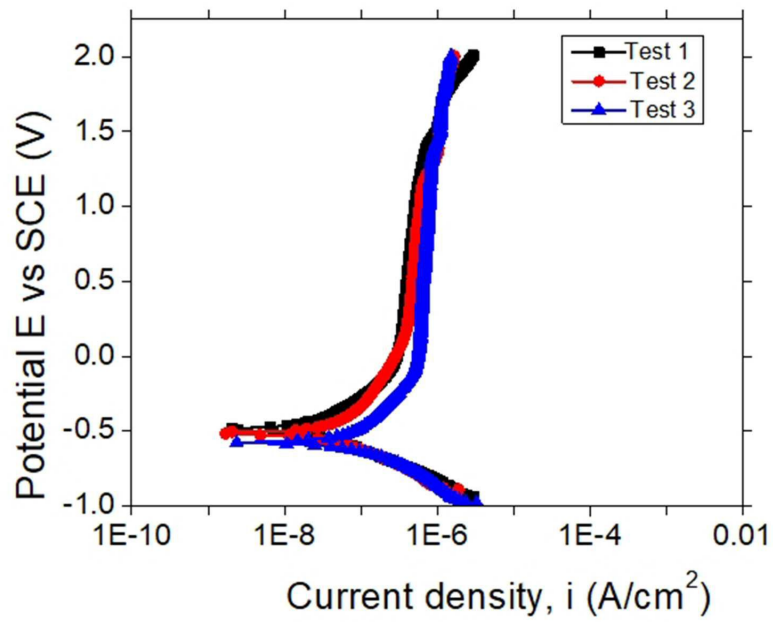
도면3



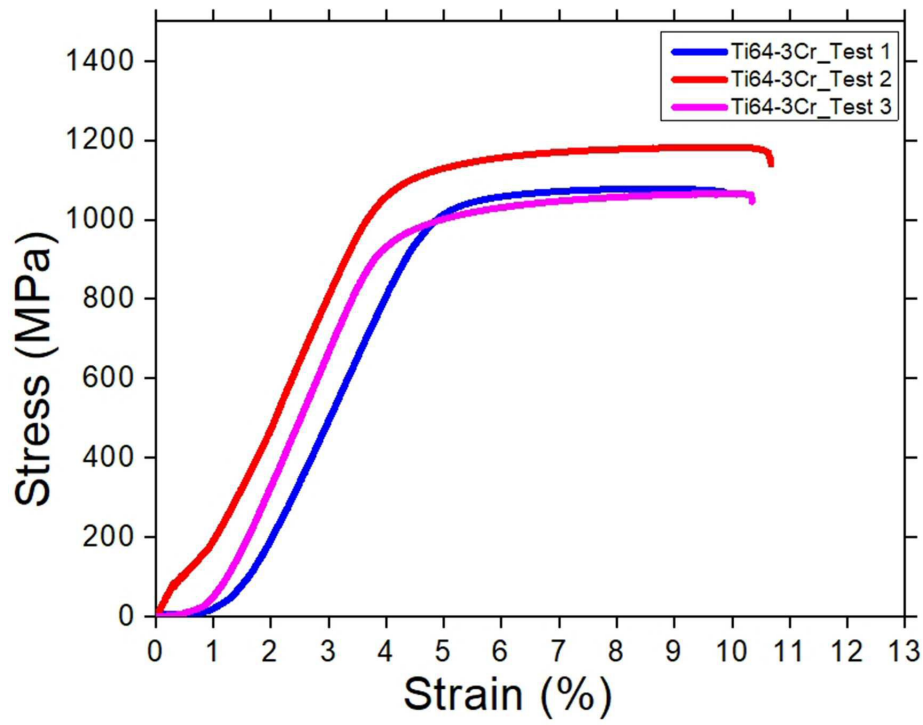
도면4



도면5



도면6



도면7

