

플라즈마 침탄 및 CrN 코팅된 Ti-6Al-4V 합금의 구조 및 Creep특성

위명용 · 박용권[†]

충북대학교 재료공학과

Creep Properties of Plasma Carburized and CrN Coated Ti-6Al-4V Alloy

Myeong-Yong Wey and Yong-Gwon Park[†]

Department of Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju, 361-763, Korea

(2004년 7월 8일 받음, 2004년 8월 13일 최종수정본 받음)

Abstract In order to improve the low hardness and low wear resistance of Ti-6Al-4V alloy, plasma carburization treatment and CrN film coating were carried out. Effects of the plasma carburization and CrN coating were analyzed and compared with the non-treated alloy by mechanical and creep tests. After plasma carburization and CrN coating treatments, the carburized layer was about 150 μm in depth and CrN coated layer was about 7.5 μm in thickness. Hardness value of about H_v 402 of the non-treated alloy was improved to H_v 1600 and 1390 by plasma carburization and CrN thin film coating, respectively. Stress exponent(n) was decreased from 9.10 in CrN coating specimen to 8.95 in carburized specimen. However, the activation energy(Q) was increased from 242 to 250 kJ/mol. It can be concluded that the static creep deformation for Ti-6Al-4V alloy is controlled by the dislocation climb over the ranges of the experimental conditions.

Key words Ti-6Al-4V alloy, plasma-carburizing, CrN coating, hardness, creep.

1. 서 론

Ti-6Al-4V 합금은 저밀도, 높은 비강도, 우수한 내식성과 내열성 등의 기계적 성질을 가지고 있다. 그러나 Ti 합금은 이상과 같은 여러 가지 우수한 특성이 있음에도 불구하고, 비교적 연하여 경도 및 내마모성이 낮은 단점을 가지고 있어, 이를 개선하기 위한 방법으로 표면 개질 처리에 대한 연구가 주목받고 있다.¹⁾ 예를 들면 질화법,²⁻⁵⁾ 침탄법,^{6,7)} 용사법,⁸⁾ CVD 및 PVD 코팅^{9,10)} 등이 있다. 최근 이러한 처리를 단독으로 처리하는 것보다, 두 가지 이상을 복합 처리함으로써 단독처리 때보다 우수한 여러 특성을 얻을 수 있음은 물론, 각 특성의 상승효과를 얻을 수 있음이 알려져 있다.¹¹⁻¹⁴⁾ 본 논문에서는 Ti-6Al-4V 합금의 장점인 비강도와 우수한 내식성을 그대로 유지하면서 더 나아가 경도 및 내마모성이 낮다고 하는 결점을 보완하고, 재료의 성질을 극대화 시킬 목적으로 플라즈마 이온 침탄과 CrN 코팅으로 표면 개질 함으로써 기계적 특성과 크리프실험을 통하여 이와 같은 표면개질 처리가 크리프강도에 어떻게 영향을 미치는지 알아보고자 하였다. Ti-6Al-4V 2상 합금의 크리

프실험은 온도범위 510~550°C, 응력범위 200~275 MPa의 범위에서 행하여, 크리프 응력지수 n값과 크리프 활성화에너지 Q값을 구하여 크리프기구(creep mechanism)을 분석하고 크리프 파단면의 SEM 관찰을 통해 파단의 양상을 규명하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 시편준비

본 실험에 이용한 모재는 구조용 및 고온용으로 널리 이용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금으로서 화학성분은 Table 1과 같다.

시편으로는 두께 1.7 mm의 Ti-6Al-4V 합금의 판재를 사용했다. 이 판재를 기계가공한 후 기계적 특성과 크리프시험을 위한 시편을 제작하였다. 플라즈마 침탄처리전에 암연조직제거와 균질화를 목적으로 약 1100°C에서 30분 용체화처리를 한 후 수냉 하였으며, 강도와 연신율의 극대화를 유도하기 위하여 955°C에서 30분 유지한 후 노냉하여, 등축정과 층상의 혼합조직을 형성시켰다. 이를 시편의 표면을 연마지로 #1200까지 연마한 다음 0.3 μm 알루미나 분말로 연마한 후, 아세톤으로 초음파 세척하여 플라즈마 침탄처리를 하였다.

[†]E-Mail : pyg1224@lycos.co.kr

Table 1. Chemical composition of Ti-6Al-4V specimen.

Al	V	Fe	Cu	Sn	O	N	C	H	Y	Ti	(wt.%)
6.22	4.01	0.15	0.003	0.002	0.14	0.004	0.004	0.0072	0.001	bal.	

2.2 플라즈마 침탄처리

플라즈마 침탄을 위해 시료를 시료대에 설치하고 로내를 4.5×10^{-2} torr로 감압시킨 다음, 1100°C까지 승온 시킨 후, H₂가스(유량 4.17×10^{-6} m³/s)와 Ar(유량 4.17×10^{-6} m³/s)의 혼합가스를 사용해서 40분간 스퍼터링하여 시료의 표면을 크리닝했다. 그후에 침탄가스를 로내에 유입하여 로내압력을 약 250 Pa, 글로우 방전전류밀도 0.05 A/cm²으로 유지하면서 플라즈마 침탄처리를 하였다. 침탄가스로서는 메탄농도 1.7 vol%의 CH₄-Ar-H₂ 혼합가스를 사용했다. 혼합가스의 유량은 8.94×10^{-6} m³/s이고, 처리온도 900°C, 처리시간 21.6 ks로 하였다. 처리온도는 로내에 부착시킨 열전대로 제어하였다.

2.3 박막증착

본 연구에서 사용한 증착장비는 AIP(Arc Ion Plating)를 이용하였다. 박막 증착전 시편은 알칼리 탈지시킨 후, 진공 건조시켰으며 Chamber를 10^{-4} torr의 진공으로 만든 다음, arc power supply를 이용하여 anode와 cathode로 작용하는 Cr 타겟 사이에 arc 방전시키면, Cr target으로부터 Cr⁺가 방출된다. 시편 표면의 전처리를 위해 Cr⁺를 방출시킨 상태에서 모재에 bias를 수 백 볼트 인가하면, Cr⁺이 모재에 충돌된다. 이러한 bombardment에 의하여 모재의 표면을 cleaning한 후, process gas인 N₂ gas를 주입하고 bias 전압을 수십 볼트로 낮추면 모재에 CrN이 코팅된다. 박막증착전의 초기진공도는 5×10^{-4} torr였으며, 증착시 진공도는 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ torr, bias 전압은 -400 V를 유지하였다. 증착시간은 약 2시간동안 수행하였고 처리온도는 520°C로 고정하였다. 증착시 이용한 N₂ 가스압력은 2×10^{-2} torr를 유지하였다.

2.4 기계적 특성조사

침탄효과의 검토를 위하여 미세조직, 경도 및 크리프 특성을 조사하였다. 이때 미세 조직의 관찰을 위하여 시편을 기계적인 연마를 한 후 Kroll 용액으로 부식시키고 광학현미경을 사용하여 침탄전후의 합금조직을 관찰하였다. 경도측정에는 마이크로 비커스 경도계(AKASHI社, HM-122)를 이용하였는데, 가해진 하중은 25 gf로 20초간 하중을 유지하면서 침탄 표면에서부터 시편의 중심부 쪽으로 20 μm의 일정간격으로 측정하였다. 크리프 시험장치는 크리프변형을 지배하는 크리프변형기구를 정확하게 해석하기 위하여 크리프변형의 증가와 무관하게 항상 일정한 응력이 유지되는 일정 응력크리프(constant

stress creep) 시험기를 제작 사용하였고, 비교적 간단하면서도 정확하기 때문에 널리 사용되는 Andrade와 Chalmer⁹⁾ 등이 개발한 lever-beam model을 채택하였으며, 온도 510~550°C, 응력 200~275 MPa 범위에서 크리프 시험을 하였다. 파단된 시편의 파단부를 0.5 cm 정도의 크기로 절단하여 아세톤 용액에서 1시간 동안 초음파 세척 후 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 파단양상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 구조관찰

Fig. 1은 Ti-6Al-4V 합금의 광학현미경에 의한 미세조직 사진이다. 그림 (a)는 침탄전 시편(미침탄시편)의 조직사진이며, 그림 (b)는 침탄처리한 시편의 조직사진이고, 그림(c)는 CrN 박막의 표면과 파면 형상을 주사전자 현미경으로 관찰한 결과다. 조직사진을 보아 알 수 있듯이 미침탄 시편인 그림 (a)의 조직은 조직 대부분을 차지하고 있는 흰부분의 α-Ti상과 일부 β-Ti상이 혼재된 전형적인 Ti-6Al-4V 합금의 조직을 나타내고 있는데, 이때의 결정립 크기는 약 600 μm였다. 한편 침탄처리된 시편의 그림 (b)는 표면으로부터 약 150 μm 정도의 침탄층을 이루고 있음을 알 수 있다. 한편, CrN 박막의 표면과 파면 형상은 그림(c)에서와 같이 박막층은 조밀하고 미세한 형태의 등축정 조직을 나타내고 있으며, 이 박막의 두께는 약 7.5 μm였다.

이러한 조직을 확인하기 위하여, (a)와 (b) 두 시편을 XRD로 각 시편의 표면조직을 분석하였는데, Fig. 2는 그 결과를 나타낸 것이다. 침탄처리 하지 않은 (a)를 보면 조직의 대부분을 차지했던 α-Ti상에 의한 피크가 거의 전부를 나타내고 있는 것에 비해, 침탄재인 (b)의 분석 결과를 보면, TiC 및 V₄C₃의 탄화물피크가 크게 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 침탄이 어려운 것으로 알려진 Ti합금도 본 실험에서 시도한 플라즈마 침탄 방법으로 쉽게 침탄이 이루어지며, 모재의 Ti와 V원소가 결합하여 TiC 및 V₄C₃ 탄화물이 형성된 것으로 사료된다.

Fig. 3은 CrN박막의 상과 우선방위를 분석하기 위하여 XRD로 분석한 결과다. 그림에서 보아 알 수 있듯이 (111), (200)회절 피크가 관찰되었다. 일반적으로 결정성 고체의 구조를 Miller 지수로 유추하면 지수가 모두 홀수이거나 모두 짝수인 경우 FCC결정 구조를 갖는다고

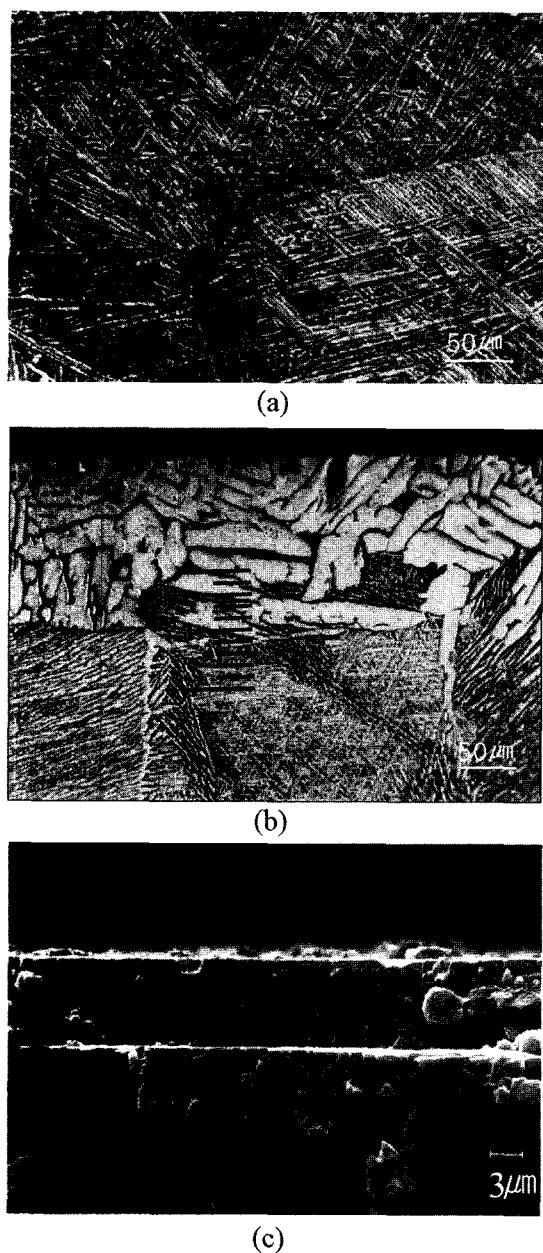


Fig. 1. Microstructure of Ti-6Al-4V alloy; (a) non-treatment, (b) Carburized, and (c) SEM image of CrN films.

보고되어 있다.¹⁵⁾ 그런데 본 연구에서의 XRD 분석 결과 회절피크가 모두 홀수와 짝수로 나타내었으므로 FCC 결정 구조를 갖는다고 볼 수 있으며 피크의 회절강도로부터 CrN(111)이 우선 성장방위를 갖는 결정이 형성되었다고 사료된다.

3.2 경도 분포

Table 2는 플라즈마 침탄전·후, CrN 코팅된 시편의 표면경도를 측정한 결과다. 침탄전의 표면경도값은 H_v 402이고, CrN 코팅후 H_v 1390, 침탄후의 표면경도는 약 H_v

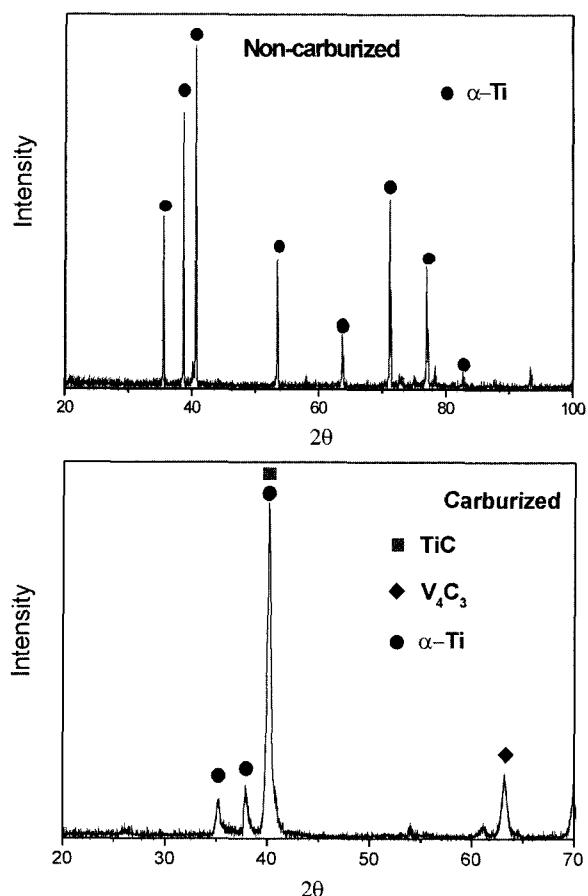


Fig. 2. XRD patterns of carburized Ti-6Al-4V alloy; (a) non-carburized and (b) carburized.

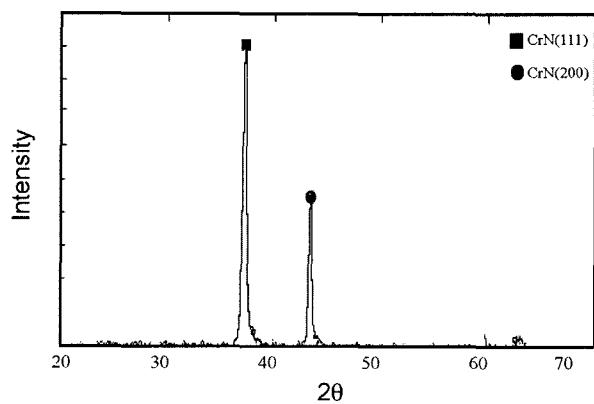


Fig. 3. XRD pattern of AIP-deposited CrN on Ti-6Al-4V alloy.

Table 2. Surface hardness of Ti-6Al-4V alloy.

Classification	Surface Hardness (Hv)
non-treatment	402
CrN-coated	1390
Carburized	1600

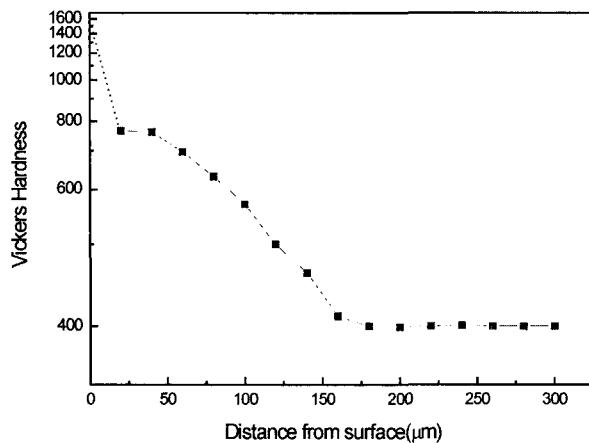


Fig. 4. Hardness variation of carburized Ti-6Al-4V specimen.

1600로 측정되었다. 이와 같은 높은 경도 값은 침탄으로 인한 TiC 및 V_4C_3 탄화물형성에 기인된 것으로 사료된다.

Fig. 4는 침탄된 시료의 단면 경도를 나타낸 것이다. 이 그림은 침탄처리된 시료의 표면에서부터 시편의 중심부 쪽으로 약 $20\text{ }\mu\text{m}$ 의 일정간격으로 측정한 결과로, 깊이의 증가에 따라 경도가 점차로 감소하다가 표면으로부터 약 $150\text{ }\mu\text{m}$ 이후에는 일정한 값으로 수렴되었다. 이와 같은 사실은 본 실험에서 수행한 플라즈마 침탄에 의해 표면으로부터 약 $150\text{ }\mu\text{m}$ 까지 침탄 되었음을 의미하며, 이것은 앞의 Fig. 1(b)의 조직사진의 결과와 일치함을 알 수 있다.

3.3 크리프 특성

온도와 응력을 변화시켜 주면서 크리프실험을 행한 결과 크리프곡선은 전 구간에서 정상크리프(normal creep)를 나타내었다. 이때 얻어진 곡선으로부터 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 본 실험은 일정응력 조건하에 2차 구간의 크리프속도인 정상상태 크리프속도를 $\dot{\epsilon}$ 으로 표시하였다. 한편, Table 3에서 나타난 것처럼 각 온도에서 응력이 높아짐에 따라 크리프속도 $\dot{\epsilon}$ 가 증가되고, 일정응력에서 온도가 증가함에 따라 크리프속도 $\dot{\epsilon}$ 가 증가하는 것을 알 수 있었으며, 침탄한 시편이 침탄하지 않은 시편에 비하여 더 낮은 크리프변형속도를 나타내었다. 이와 같은 결과는 플라즈마 침탄시 형성된 고경도 탄화물로 인해 크리프특성이 개선된 것으로 생각된다.

크리프변형에서 정상상태 크리프속도의 응력 의존성은 Garfulo¹⁶⁾가 주장한 power law에 따라 다음과 같은 식으로 표시된다.

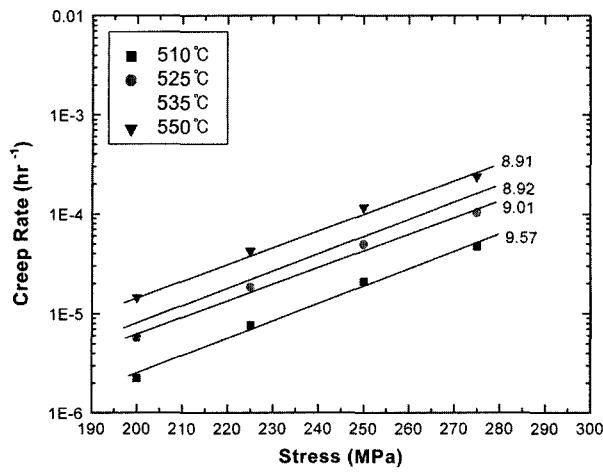
$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \quad (1)$$

여기서 σ 는 응력이고 A 는 구조상수, n 은 응력지수(stress exponent)이다. (1)식의 양변에 \ln 을 취하여 $\dot{\epsilon}$ 와 σ 의 관계를 그림으로 나타낸 것이 Fig. 5이다.

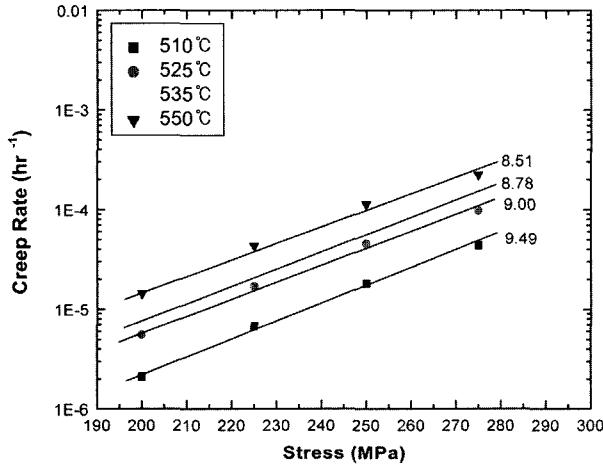
Dorn¹⁷⁾은 순수 금속(pure metal)이나 고용체 합금에서 응력지수 n 값은 항상 4보다 크고 7보다 작다고 하였다. Weertman¹⁸⁾은 creep변형이 전위의 글라이드(glide)에 의해 지배될 때 n 값은 3이 된다고 보고하였으며, 전위의 클라임(climb)¹⁹⁾ 크리프변형을 울속할 경우에는 n 값이 5

Table 3. Experimental creep data

Temp.(°C)	Stress (MPa)	Coated		Carburized	
		Creep rate (hr^{-1})	Rupture time (hr)	Creep rate (hr^{-1})	Rupture time (hr)
510	200	2.26×10^{-6}	-	2.11×10^{-6}	-
	225	7.67×10^{-6}	-	6.76×10^{-6}	-
	250	2.09×10^{-5}	243.8	1.81×10^{-5}	271.9
	275	4.70×10^{-5}	121.9	4.39×10^{-5}	136
525	200	5.72×10^{-6}	-	5.55×10^{-6}	-
	225	1.84×10^{-5}	226.3	1.69×10^{-5}	252.4
	250	4.94×10^{-5}	105.6	4.53×10^{-5}	117.7
	275	10.3×10^{-5}	66.3	9.78×10^{-5}	74
535	200	7.74×10^{-6}	177.2	7.58×10^{-6}	197.6
	225	2.45×10^{-5}	92.9	2.35×10^{-5}	103.6
	250	6.58×10^{-5}	39.0	6.19×10^{-5}	43.5
	275	13.4×10^{-5}	24.47	12.70×10^{-5}	27.7
550	200	1.45×10^{-5}	83.4	1.44×10^{-5}	93
	225	4.25×10^{-5}	31.3	4.32×10^{-5}	34.9
	250	11.6×10^{-5}	17.6	11.13×10^{-5}	19.6
	275	23.6×10^{-5}	13.0	22.20×10^{-5}	14.5



(a) CrN-coated

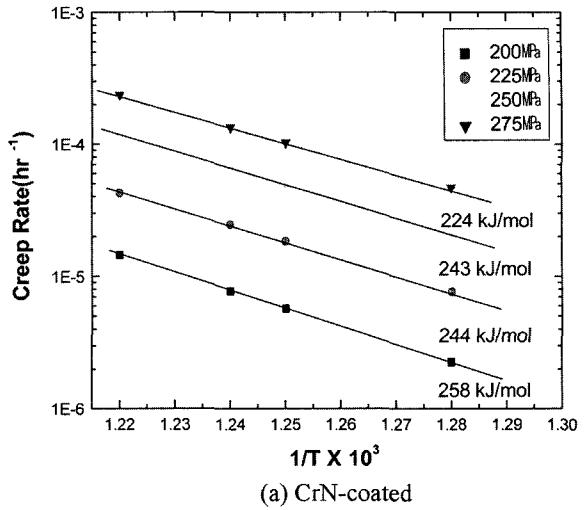


(b) Carburized

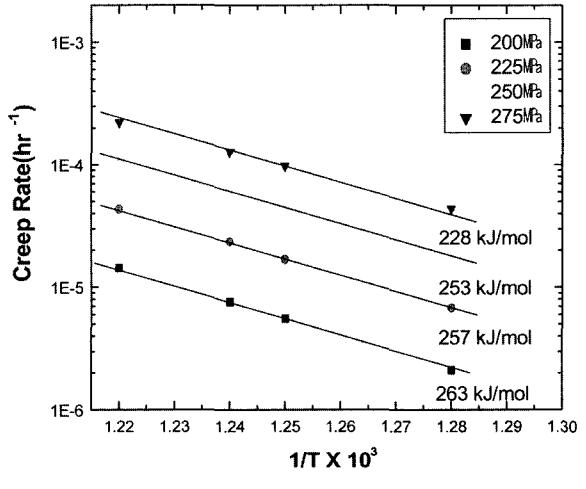
Fig. 5. Applied stress dependence of steady-state creep($\dot{\epsilon}$) at various temperature.

가 된다고 보고하고 있다.¹⁹⁾

Fig. 5는 응력과 크리프속도를 plot하여 그 기울기 즉, 응력지수 n 값을 나타내었는데 (a)그림에서 보듯이 CrN 코팅된 시편의 경우 온도가 510~550°C로 증가함에 따라 n 값은 9.57에서 8.91로 다소 감소하는 경향을 보이나 전체적으로 약 9.10 정도의 값을 보여주고 있음을 알 수 있다. (b)그림에서 침탄된 시편의 경우 9.49에서 8.51로 감소하는 값을 나타내며 약 8.95 정도의 값을 얻었다. 이와 같이 침탄된 시편이 CrN 코팅된 시편보다 응력지수 값이 낮은 것은 침탄층의 높은 경도로 인하여 시편 전체의 강도를 증가시키는 역할을 함으로써 크리프강도가 전반적으로 증가된 것으로 판단된다. 본 실험에서 얻은 응력지수 값을 정상상태 크리프 속도에 대하여 power law에 의한 분류 방법으로 변형기구를 추정하기는 무리가 있지만 Ti-6Al-4V합금의 정상상태 크리프변형기구는



(a) CrN-coated



(b) Carburized

Fig. 6. Relationship between steady state creep rate($\dot{\epsilon}$) and reciprocal temperature.

dislocation climb에 의해 주도된 결과라고 생각된다.

크리프변형은 활성화 과정이 시간에 따라 변형되는 과정이므로 Arrhenius형 관계의 속도식으로 다음과 같이 표현될 수가 있다.

$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

이 식을 이용하여 정상상태 크리프변형속도($\dot{\epsilon}$)의 온도의존성 ($1/T$)의 관계를 Fig. 6에 나타내었는데 좋은 직선관계를 가짐을 알 수 있다.

활성화에너지는 (2)식에서 $1/T$ 에 대한 $\ln \dot{\epsilon}$ 를 좌표로 위치를 결정하여 그 기울기로부터 구했으며, 그림 (a)에서 보듯이 CrN 코팅된 시편에서 활성화에너지 값은 응력이 200~275 MPa로 증가함에 따라 258에서 224 kJ/mol로 감소하는 경향을 보이며 약 242 kJ/mol로 나타내었

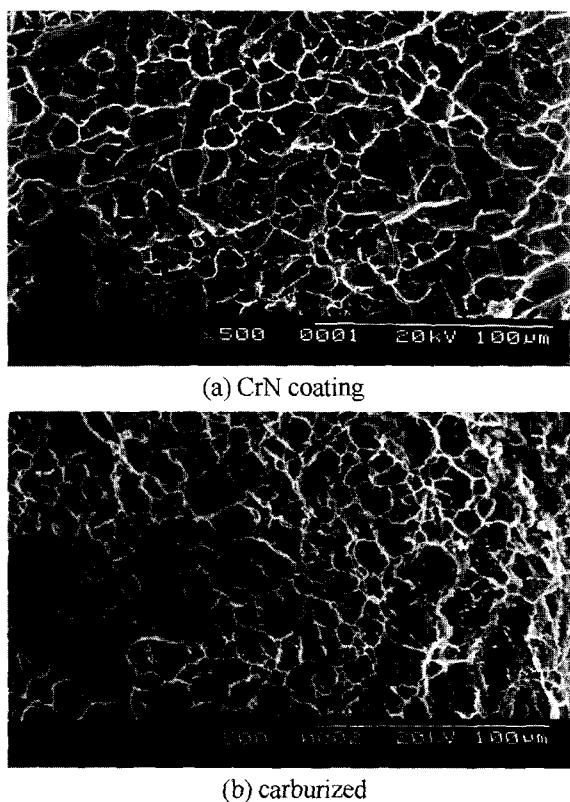


Fig. 7. SEM microstructure of crept specimens.

다. 한편, 그림 (b)에서 침탄된 시편은 263에서 228 kJ/mol로 감소하며 약 250 kJ/mol을 얻었다. 이러한 현상은 크리프 활성화에너지와 유효응력의 관계로 설명할 수 있고, 또한 응력이 증가할수록 전위밀도가 증가하고 확산에 기여하는 정도가 커짐에 따라 낮은 활성화에너지로서 크리프변형이 가능하다고 본다. 이러한 결과는 모재의 영향으로 인해 커다란 차이는 없었으며, 이 값은 Zhu²⁰⁾등이 α Ti합금의 power law creep 분석하여 얻은 242 kJ/mol의 활성화 에너지 값과 거의 일치되는 값이다. 이와 같이 α Ti합금의 자기확산에 필요한 활성화에너지 241 kJ/mol과 유사한 값을 갖는 것으로 보아 크리프 변형기구는 전위의 climb기구인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 550°C에서 응력 275 MPa의 파단시편을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림 (a), (b)는 파단면의 SEM사진으로 크리프시험에 모재의 영향을 많이 받기 때문에 커다란 차이가 없었다. 그림에서 관찰된 것처럼 실험구간중 일부 입내파괴를 보였지만 전반적으로 입계파괴 중에서 연성파괴가 지배적이며, 또한 α 상의 platelet thickness와 비슷한 크기의 딥풀 현상이 관찰되었다. 이 같은 이유는 연한 α 상 입계나 마르텐사이트내의 lamellar 계면에 응력이 집중되어 공동이 생성, 전파되어 파괴에 이른 것이라 생각되어진다.

4. 결 론

플라즈마 침탄처리와 CrN 코팅처리한 Ti-6Al-4V 합금의 미세 조직 및 기계적 특성의 변화를 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 900°C, 1.9×10^{-6} torr의 가스압에서 약 21.6 ks 동안 플라즈마 침탄처리 결과, 약 150 μm 깊이의 침탄층을 얻었다.
2. 520°C, N₂분압 2×10^{-2} torr에서 약 2시간 동안 CrN박막 처리 결과, 약 7.5 μm 의 박막 층을 얻었다.
3. 모재의 경도값은 Hv 402였고, CrN 박막 증착후 Hv는 1390이었으며 모재에 직접 침탄한 경우의 경도값은 Hv 1600이었다. 이와 같은 높은 경도값은 침탄으로 인한 탄화물형성에 기인된 것으로 사료된다.
4. 응력지수, n값은 CrN 코팅된 시편의 경우 약 9.10 정도의 값을 얻었으나, 침탄된 시편의 경우 약 8.95정도의 값을 얻었다. 이와 같이 침탄된 시편이 CrN 코팅된 시편보다 응력지수 값이 낮은 것은 침탄층의 높은 경도로 인하여 시편 전체의 강도를 증가시키는 역할을 함으로써 크리프강도가 전반적으로 증가시킨 것으로 판단된다.
5. 크리프변형에 필요한 활성화 에너지(activation energy)는 CrN 코팅된 시편의 경우 약 242 kJ/mol 얻었으나, 침탄한 시편의 경우 약 250 kJ/mol를 얻었다.
6. 본 실험구간에서 파단부는 전형적인 연성파괴를 나타내는 딥풀(dimple) 현상이 나타났다.

감사의 글

논문은 2004년도 충북대학교 학술연구 지원 사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음

참 고 문 헌

1. H. Margolin, J. C. Williams, J. C. Chesnutt and G. Lutjering, Proc. of the 4th Int's Conf. on Ti, **169-216**, 1 (1980).
2. W. Lee and C. Lin, Mater. Sci. Eng., **48-59**, A241 (1998).
3. D. Nakayama and H. Ido, Report of Kobe Steel, **43**, 71 (1993).
4. B. Berghaus, U. S. Patent 3181029 (1965).
5. Edward Rolinski, Mater. Sci. Eng., **A108**, 37 (1989).
6. T. M. Muraleedharan and E. I. Meletis, Thin Solid Films, **221**, 104 (1992).
7. A. Raveh and R. Avni, Thin Solid Films, **186**, 241 (1990).
8. J. Okamoto and M. Yakshiji, J. Heat Treatment, **40**, 25 (2001).
9. J. Okamoto and M. Yakshiji, J. Heat Treatment, **40**, 88 (2001).
10. E. W. Turns, J. W. Browning and R. L. Jones, Plat. Surf.

- Finish., **62**, 443 (1975).
11. Ikenaga Masaru, Special Steel, **47**(3), 6 (1998).
12. Kotahira, J. JSME (A), **64-628**, 3032 (1998).
13. Ikenaga Masaru and H. T. Suzuki, J. Heat Treatment, **41**, 305 (2000).
14. H. T. Suzuki, J. JSME, **66**, 755 (2001).
15. W. F. Smith, Principles of Mat. Sci. Eng., McGraw-Hill, 101 (1986).
16. F. Garfulo, Trans. AIME, **351**, 229 (1963).
17. J. H. Dorn, The Mechanical Behaviour of Materials at Elevated Temperature, p. 432, McGraw-Hill, New York (1961).
18. J. Weertman, Trans. AIME, **207**, 218 (1960).
19. S. H. Hong and J. Weertman, Acta Met., **34**, 735 (1986).
20. S. J. Zhu, D. Mukherji and W. Chen, Mater. Sci. Eng., **A256**, 301 (1989).