

Ti-6Al-4V 합금의 미세조직 및 크리프 특성에 미치는 플라즈마 침탄 처리의 영향

박용권 · 위명용 · 박정웅*

충북대학교 재료공학과

*천안공업대학 열처리과

Improvement of Microstructure and Creep Properties of Ti-6Al-4V alloy by Plasma Carburization

Y. G. Park, M. Y. Wey, J. U. Park*

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

*Department of Advanced Materials Engineering, Cheonan National Technical College, Cheonan 330-717, Korea

Abstract In order to improve the wear resistance of Ti-6Al-4V alloy, plasma carburization treatment was newly carried out without consumption of its good specific strength and fatigue life over the temperature. Effect of the plasma carburization was analyzed and compared with the non-treated alloy by microstructural observation, structure characterization and mechanical test. The plasma treated alloy formed a carburized layer of about 150 μm in depth from the surface, where a fine and hard particles of TiC and V_4C_3 were homogeneously dispersed through the layer. The steady-static creep behaviors of Ti-6Al-4V alloy, using the constant stress creep tester, were investigated over the temperature range of 510~550°C(0.42~0.44Tm) and the stress range of 200~275 MPa. Stress exponent(n) was decreased from 9.32 of non-treatment specimen to 8.95 of carburized, however, the activation energy(Q) increased from 238 to 250 kJ/mol with the same condition as indicated above. From the above results, it can be concluded that the static creep deformation for Ti-6Al-4V alloy was controlled by the dislocation climb over the ranges of the experimental conditions.

(Received February 13, 2004)

Key words: Ti-6Al-4V alloy, Plasma-carburizing, stress exponent, activation energy, wear resistance

1. 서 론

티타늄합금은 철강 및 알루미늄 합금 등을 비롯한 많은 구조재료에 비해 비강도, 내식성이 우수할 뿐만 아니라, 400~500°C의 고온에서도 기계적 특성이 우수하여, 경량화가 필수적인 군사 및 항공우주산업분야에 주로 적용되어 왔으며 점차 일반산업용으로 응용분야가 확대되고 있다. 특히 원자력 발전소에 대해서는 높은 신뢰도를 거두고 있다. 또한 내열성 면에서도 뛰어나 항공기 부품의 구조용 및 고온용 재료로 사용량이 계속해서 늘어나고 있으며, 생체적합성이 좋기 때문에 의료용에까지 그 용도가 급속히 넓어지고 있다.

그러나 Ti합금은 위와 같이 우수한 특성이 있음에도 불구하고, 경도 및 내마모성이 저하된다는 결점을 가지고 있어 이를 개선하기 위한 표면개질 처리에

대한 연구가 주목받고 있다¹⁾. 경도 및 내마모성을 개선하기 위한 일반적인 표면경화법으로는 질화법²⁾, 침탄법⁶⁻⁷⁾, 용사법⁸⁾ 등을 들 수 있다. 그러나 Ti 합금에 대한 이러한 표면경화법으로는 현재까지 질화법을 이용한 연구결과는 보고되고 있으나, 침탄법에 대한 연구는 거의 없는 것이 현실이다. 플라즈마 질화의 경우 경화층이 매우 얇고 취약할 뿐만 아니라 일정한 경화 깊이를 얻기가 매우 어렵다는 문제점이 있어 질소보다는 탄소를 이용하는 플라즈마 침탄이 최근 주목받고 있다.

따라서 본 연구에서는 침탄법중 플라즈마이온 침탄법을 이용하여 표면경화의 목적을 이루고, 나아가서 Ti합금의 큰 결점인 경도와 내마모성 등의 기계적 특성을 개선함을 목적으로 하였다. 침탄된 Ti-6Al-4V 2상 합금의 정적 크리프실험을 온도범위 510~550 °C, 응력범위 200~275 MPa의 범위에서

행하여, 크리프 응력지수 n 값과 크리프 활성화에너지 Q 값을 구하여 크리프 기구(creep mechanism)를 분석하고 크리프 파단면의 SEM 관찰을 통해 파단의 양상을 규명하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에 이용한 모재는 구조용 및 고온용으로 널리 이용되고 있는 Ti-6Al-4V 합금으로서 화학성분은 Table 1과 같고, 이 판재를 기계가공한 후 미세조직과 크리프 시험을 위한 시편을 제작하였다. 크리프 시편을 가공하기 위하여 재료를 인장방향과 압연방향이 평행하도록 하여 Fig. 1과 같이 ASTM 규격에 의해 표점거리가 9.6 mm인 인장시편을 제작하였다. 플라즈마 침탄처리전에 압연조직제거와 균질화를 목적으로 β 변태온도(857°C) 이상의 약 1100°C 에서 30분 용체화처리를 한 후 수냉 하였으며, 강도와 연신율의 극대화를 유도하기 위하여 955°C 에서 30분 유지한 후 노냉하여, 등축정과 층상의 혼합조직을 형성시켰다. 이들 시편의 표면을 에머리 페이퍼 #1200까지 연마한 다음 $0.3\ \mu\text{m}$ 알루미나 분말 연마제로 연마한 후, 아세톤으로 초음파 세척하여 플라즈마 침탄처리를 하였다.

본 연구에서 사용한 플라즈마 침탄은 시료를 시료대에 설치하고 로내를 6 Pa로 감압시킨 다음, 1100°C 까지 승온시킨 후, H_2 가스(유량 $4.17 \times 10^{-6}\ \text{m}^3/\text{s}$)와 Ar(유량 $4.17 \times 10^{-6}\ \text{m}^3/\text{s}$)의 혼합가스를 사용해서 40분간 스퍼터링하여 시료의 표면을 크리닝했다. 그후에 침탄가스를 로내에 유입하여 로내압력을 약 250

Pa, 글로우 방전전류밀도 $0.05\ \text{A}/\text{cm}^2$ 으로 유지하면서 플라즈마 침탄처리를 하였다. 침탄가스로서는 메탄농도 1.7 vol%의 $\text{CH}_4\text{-Ar-H}_2$ 혼합가스를 사용했다. 혼합가스의 유량은 $8.94 \times 10^{-6}\ \text{m}^3/\text{s}$ 이고, 처리온도는 900°C , 처리시간 21.6 ks로 하였다. 처리온도는 로내에 부착시킨 열전대로 제어하였다. 미세 조직의 관찰을 위하여 시편을 기계적인 연마를 한 후 Kroll 용액으로 부식시키고 광학현미경을 사용하여 침탄전후의 합금조직을 관찰하였다. 결정구조해석을 위하여 무침탄 시편은 XRD로, 침탄시편은 GXRD(Scin. Tag. DMS-200)를 이용하여 분석하였다. 이때 2θ 범위는 $20\sim70^{\circ}$, 전압 및 전류는 50 kV, 150 mA로 고정하고, 주사속도를 5%/min로 하여 회절분석하였다. 경도측정에는 마이크로 비커스 경도계(AKASHI社, HM-122)를 이용하였는데, 가해진 하중은 25 gf로 20초간 하중을 유지하면서 침탄 표면에서부터 시편의 중심부 쪽으로 $20\ \mu\text{m}$ 의 일정간격으로 측정하였다. 또한 크리프 시험장치는 크리프변형을 지배하는 크리프변형기구를 정확하게 해석하기 위하여 크리프변형의 증가와 무관하게 항상 일정한 응력이 유지되는 일정응력 크리프(Constant stress creep) 시험기를 제작 사용하였고, 비교적 간단하면서도 정확하기 때문에 널리 사용되는 Andrade와 Chalmer⁹⁾ 등이 개발한 lever-beam model을 채택하였다. 온도 $510\sim550^{\circ}\text{C}$, 응력 200~275 MPa 범위에서 크리프 시험을 하였다. 파단된 시편의 파단부를 0.5 cm정도의 크기로 절단하여 아세톤 용액에서 1시간 동안 초음파 세척 후 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 파단양상을 관찰하였다.

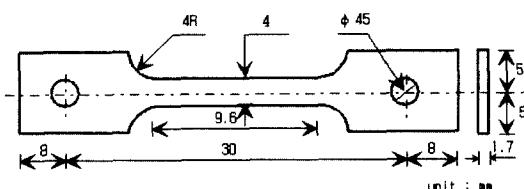


Fig. 1. Dimension of tensile creep specimen.

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

(wt.%)

Al	V	Fe	Cu	Sn	O	N	C	H	Y	Ti
6.22	4.01	0.15	0.003	0.002	0.14	0.004	0.004	0.0072	0.001	Rem

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직 관찰

Fig. 2는 Ti-6Al-4V 합금의 광학현미경에 의한 미세조직 사진이다. Fig. 2(a)는 침탄전 시편(미침탄시편)의 조직사진이며, Fig. 2(b)는 침탄처리한 시편의

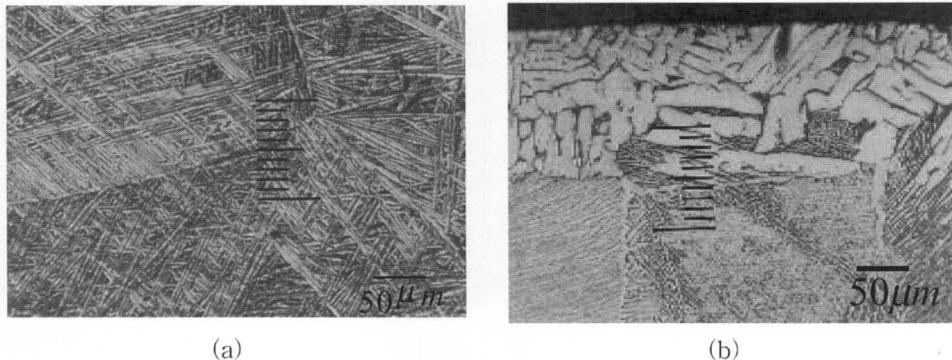


Fig. 2. Microstructure of (a)non-carburized and (b)carburized Ti-6Al-4V alloys.

조직사진이다. 조직사진을 보아 알 수 있듯이 미침탄 시편인 Fig. 2 (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 μm 이었다. 한편 침탄처리된 시편의 Fig. 2 (b)는 표면으로부터 약 150 μm 정도의 침탄층을 이루고 있음을 알 수 있다.

이러한 조직을 확인하기 위하여, (a)와 (b) 두 시편을 GXRD로 각 시편의 표면조직을 분석하였는데, Fig. 3은 그 분석결과다. 미침탄재인 (a)를 보면 조직의 대부분을 차지했던 α -Ti상에 의한 피크가 거의 전부를 나타내고 있는 것에 비해, 침탄재인 (b)의 분석결과를 보면, TiC 및 V_4C_3 의 탄화물피크가 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 난침탄재로 알려진 Ti합금도 본 실험에서 시도한 플라즈마 침탄 방법으로 쉽게 침탄이 이루어져, 모재의 Ti와 V원소가 탄소(C)와의 친화력으로 인하여 TiC

및 V_4C_3 탄화물을 형성하였다고 사료된다.

3.2 경도 분포

Table 2는 플라즈마 침탄전·후 시편의 표면경도를 측정한 결과다. 침탄전의 표면경도값은 402 Hv이고 침탄후도는 약 1,600 Hv로 측정되었다.

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

Classification	Surface Hardness(Hv)
Non-carburized	402
Carburized	1,600

Fig. 4는 침탄된 시료의 단면 경도를 나타낸 것이다. 이 그림은 침탄처리된 시료의 표면에서부터 시편의 중심부 쪽으로 약 20 μm 의 일정간격으로 측정한 결과로, 깊이의 증가에 따라 경도가 점차로 감소하다가 표면으로부터 약 150 μm 이후에는 일정한 값으

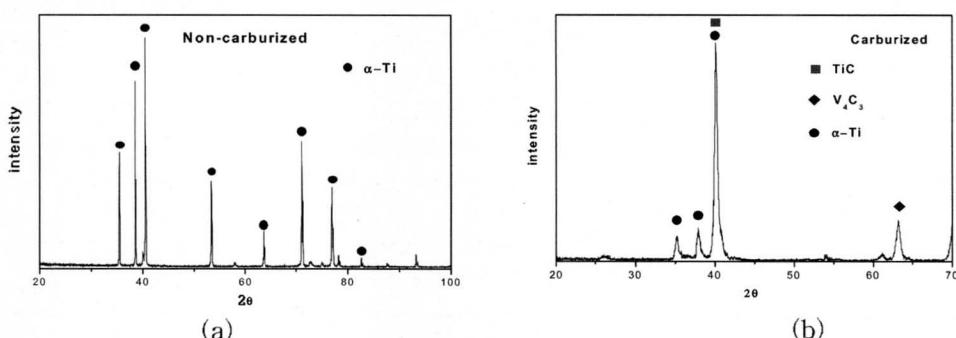


Fig. 3. XRD patterns of (a)non-carburized and (b)carburized Ti-6Al-4V alloys.

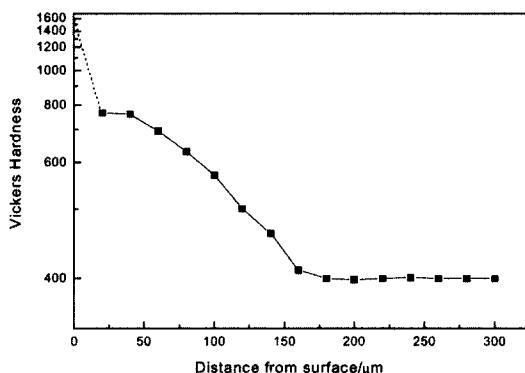


Fig. 4. Hardness variation of carburized Ti-6Al-4V specimen.

로 수렴되었다. 이와 같은 사실은 본 실험에서 수행한 플라즈마 침탄에 의해 표면으로부터 약 150 μm 까지 침탄되었음을 의미하며, 이것은 앞의 Fig. 3(b)의 조직사진의 결과와 일치함을 알 수 있다.

3.3 크리프특성

온도와 응력을 변화시켜 주면서 크리프실험을 행한 결과 크리프곡선은 전 구간에서 정상 크리프를 나타

내었다. 이때 얻어진 곡선으로부터 분석한 결과를 Table 3에 나타내었다. 본 실험은 일정응력 조건하에므로 2차 구간의 크리프속도인 정상상태 크리프속도를 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 크리프 특성이 개선된 것으로 생각된다.

크리프변형에서 정상상태 크리프속도의 응력 의존성은 Garfulo¹⁰⁾가 주장한 power law에 따라 다음과 같은 식으로 표시된다.

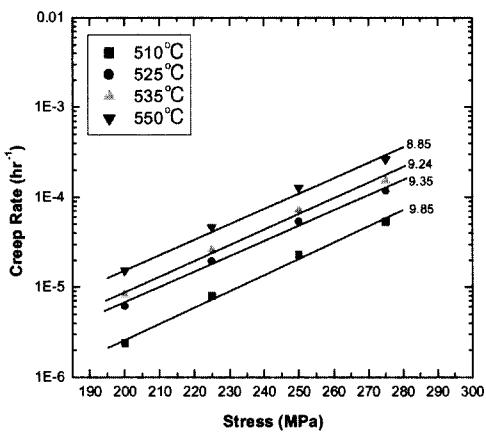
$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \quad (1)$$

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.

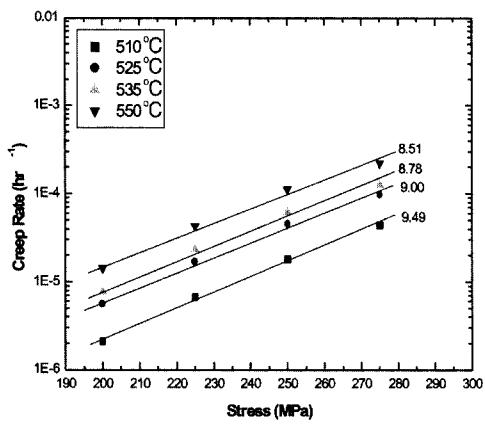
Dorn¹¹⁾은 순수 금속이나 고용체 합금에서 응력지수 n 값은 항상 4보다 크고 7보다 작다고 하였다.

Table 3. Experimental creep data

Temp. (°C)	Stress (MPa)	Non-carburized		Carburized	
		Creep rate (hr^{-1})	Rupture time (hr)	Creep rate (hr^{-1})	Rupture time (hr)
510	200	2.40×10^{-6}	-	2.11×10^{-6}	-
	225	7.99×10^{-6}	-	6.76×10^{-6}	-
	250	2.26×10^{-5}	210	1.81×10^{-5}	271.9
	275	5.34×10^{-5}	105	4.39×10^{-5}	136
525	200	6.05×10^{-6}	-	5.55×10^{-6}	-
	225	1.94×10^{-5}	195	1.69×10^{-5}	252.4
	250	5.38×10^{-5}	91.1	4.53×10^{-5}	117.7
	275	11.81×10^{-5}	57.2	9.78×10^{-5}	74
535	200	8.29×10^{-6}	152.6	7.58×10^{-6}	197.6
	225	2.61×10^{-5}	80	2.35×10^{-5}	103.6
	250	7.22×10^{-5}	33.5	6.19×10^{-5}	43.5
	275	15.35×10^{-5}	21.8	12.70×10^{-5}	27.7
550	200	1.53×10^{-5}	71.8	1.44×10^{-5}	93
	225	4.66×10^{-5}	27	4.32×10^{-5}	34.9
	250	12.82×10^{-5}	15.2	11.13×10^{-5}	19.6
	275	26.23×10^{-5}	11.2	22.20×10^{-5}	14.5



(a) non-carburized



(b) carburized

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

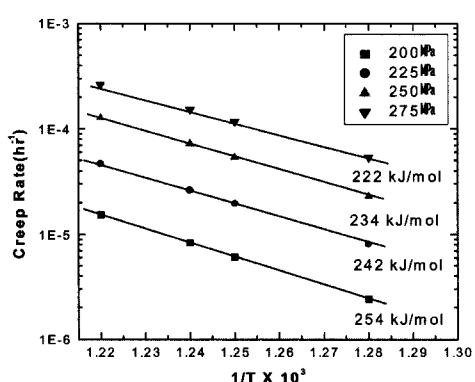
Weertman¹²⁾은 creep변형이 전위의 글라이드(glide)에 의해 지배될 때 n 값은 3이 된다고 보고하였으며, 전위의 상승이 크리프 변형을 속도할 경우에는 n 값이 5가 된다고 보고하고 있다.¹³⁾

Fig. 5는 응력과 크리프속도를 plot하여 그 기울기 즉, 응력지수 n 값을 나타내었는데 Fig. 5 (a)에서 보듯이 미처리 시편의 경우 온도가 510~550°C로 증가함에 따라 n 값은 9.85에서 8.85로 다소 감소하는 경향을 보이나 전체적으로 약 9.3정도의 값을 보여 주고 있음을 알 수 있다. Fig. 5 (b)에서 침탄된 시편의 경우 9.49에서 8.51로 감소하는 값을 나타내며 약 8.95정도의 값을 얻었다. 이와 같이 침탄된 시편이 미처리 시편보다 응력지수 값이 낮은 것은 침탄

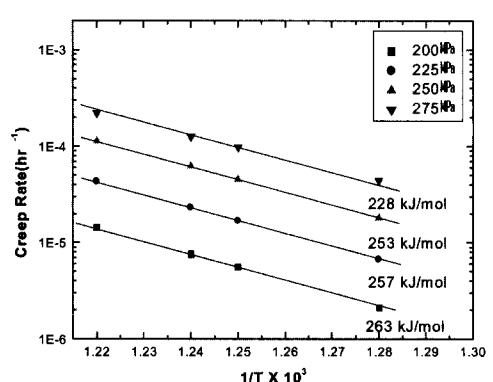
층의 높은 경도로 인하여 시편 전체의 강도를 증가시키는 역할을 함으로써 크리프강도가 전반적으로 증가된 것으로 판단된다. 본 실험에서 얻은 응력지수 값을 정상상태 크리프 속도에 대하여 power law에 의한 분류 방법으로 변형기구를 추정하기는 무리가 있지만 Ti-6Al-4V합금의 정상상태 크리프변형기구는 전위의 상승에 의해 주도된 결과라고 생각된다.

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

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



(a) non-carburized



(b) carburized

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

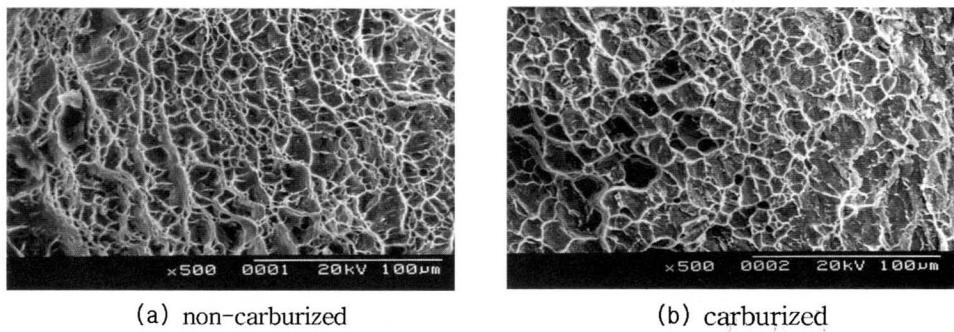


Fig. 7. SEM microstructure of creep-tested specimens.

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

활성화에너지에는 (2)식에서 1/T에 대한 $\ln \dot{\epsilon}$ 를 좌표로 위치를 결정하여 그 기울기로부터 구했으며, Fig. 6 (a)에서 보듯이 미처리 시편에서 활성화에너지 값은 응력이 200~275 MPa로 증가함에 따라 254에서 222 kJ/mol로 감소하는 경향을 보이며 약 238 kJ/mol로 나타내었다. 한편, Fig. 6 (b)에서 침탄된 시편은 263에서 228 kJ/mol로 감소하며 약 250 kJ/mol를 얻었다. 이러한 현상은 크리프 활성화 에너지와 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 Zhu¹⁴⁾등이 α Ti합금의 power law creep 분석하여 얻은 242 kJ/mol¹⁵⁾의 활성화 에너지 값과 거의 일치 되는 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. Fig. 7 (a), (b)는 파단면의 SEM사진으로 크리프 시험이 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 딤플 현상이 관찰되었다. 이와같은 이유는 연한 α 상 입계나 마르텐사이트내의 lamellar계면에 응력이 집중되어 공동이 생성, 전파되어 파괴에 이른 것이라 생각되어진다.

4. 결 론

플라즈마 침탄처리한 Ti-6Al-4V 합금을 온도범위 510~550°C, 응력범위 200~275 MPa에서 정적 크리프거동을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 900°C, 250 MPa의 가스압에서 약 21.6 ks동안 플라즈마 침탄처리 결과, 약 150 μm 깊이의 침탄층을 얻었다.
2. 침탄층의 최외 표면의 경도값은 Hv 1,600이었는데, 이와 같은 높은 경도값은 침탄으로 인한 TiC 및 V₄C₃의 탄화물형성에 기인된 것으로 사료된다.
3. 응력지수, n값은 미처리 시편의 경우 약 9.3정도의 값을 얻었으나, 침탄된 시편의 경우 약 8.95정도의 값을 얻었다. 이와 같이 침탄된 시편이 미처리 시편보다 응력지수 값이 낮은 것은 침탄층의 높은 경도로 인하여 시편 전체의 강도를 증가시키는 역할을 함으로써 크리프강도가 전반적으로 증가시킨 것으로 판단된다.
4. 크리프변형에 필요한 활성화 에너지(activation energy)는 미처리 시편의 경우 약 238 kJ/mol 얻었으나, 침탄한 시편의 경우 약 250 kJ/mol를 얻었다.
5. 본 실험구간에서 파단부는 전형적인 연성파괴를

나타내는 딥풀(dimple) 현상이 나타났다.

참고문헌

1. 中山武典, 和田恭典, 井戸秀和 : 神戸製鋼技報, **43** (1993) p.71.
2. B. Berghaus : U.S.Patent 3181029, (1965).
3. Edward Rolinski : Mater. Sci. & Eng., **A108** (1989) p.37 .
4. T. M. Muraleedharan, E. I. Meletis : Thin Solid Films, **221** (1992) p.104.
5. A. Raveh, R. Avni : Thin Solid Films, **186** (1990) p.241 .
6. 岡本善四郎 , 星加洋 , 藥師寺正雄 : 熱處理 , **40** (2001) p.25 .
7. 岡本善四郎 , 星加洋 , 藥師寺正雄 : 熱處理 , **40** (2001) p.88.
8. E. W. Turns, J. W. Browning and R. L. Jones : Plating and Surface Finishing, **62** (1975) p.443.
9. E.N.Da, C. Andrade and B. Chalmers : Proc. Roy. Soc., **138A** (1932) p.348.
10. F. Garfulo : Trans. AIME, **351** (1963) p.229.
11. J. H. Dorn : The Mechanical Behaviour of Materials at Elevated Temperature, McGraw-Hill, New York (1961) p.432~443.
12. J. Weertman : Trans. AIME, **207** (1960) p.218.
13. S. H. Hong, J. Weertman : Acta Met., 735~741 **34** (1986) p.735~741.
14. S. J. Zhu, D. Mukherji and W. Chen : Mat. Sci. Eng. **A256** (1989) p.301~307.
15. M. F. Ashby and H. J. Frost, Deformation-Mechanism Maps, 44-45 Pergamon Press, Oxford (1982).