

복합처리(Carburized/CrN Coating)로 표면개질된 Ti-6Al-4V합금의 크리프 특성

박용권 · 박정웅* · 위명용†

충북대학교 재료공학과, *공주대학교 신소재공학부

Creep Characteristics of Ti-6Al-4V Alloy Surface Modified by Plasma Carburized/CrN Coating

Yong-Gwon Park, Jung-Ung Park* and Myeong-Yong Wey†

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

*Division of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

Abstract The effects of duplex-treatment of plasma carburization and CrN coating onto Ti-6Al-4V alloy on its creep properties were investigated by means of a constant stress creep tester. Applying duplex-treatment, specimens having an inner carburized layer of about 150 μm in depth and outer CrN layer of about 7.5 μm in thickness were prepared. The hardness of duplex-treatment surface was about 1,960 VHN. It also appeared that the duplex-treatment improved the roughness of the surface significantly; $R_a=0.045 \mu\text{m}$ for treated alloy while $R_a=0.321 \mu\text{m}$ for untreated alloy. The steady-state creep behaviors were investigated in a temperature range of 510~550°C (0.42~0.44 T_m) under an applied stress range of 200~275 MPa. The stress exponent, n , was derived assuming the power law creep behavior. The surface treatment showed a decrease in a value from 9.32 (untreated) to 8.79 (treated). Also the activation energy obtained from an Arrhenius plot increased from 238 to 257 kJ/mol.

(Received 2 May, 2005; accepted 20 May, 2005)

Key words: Ti-6Al-4V alloy, Plasma-carburizing, CrN coating, Stress exponent, Activation energy

1. 서 론

Ti-6Al-4V 합금은 Ti합금은 저밀도, 높은 비강도, 우수한 내식성과 내열성 등의 기계적 성질을 가지고 있다. 그러나 Ti합금은 이상과 같은 여러 가지 우수한 특성이 있음에도 불구하고, 비교적 연하여 경도 및 내마모성이 낮은 단점을 가지고 있어, 이를 개선하기 위한 방법으로 표면개질처리에 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 것 보다, 두 가지 이상을 복합 처리함으로써 단독처리 때 보다 우수한 여러 특성을 얻을 수 있음은 물론, 각 특성의 상승효과를 얻을 수 있음이 알려져 있다[11-14].

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금의 여러 우수한 특성을 유지하면서, 가장 큰 결점인 경도 및 내마모성

을 개선하기 위해, 우선 모재 표면을 침탄으로 강화시키고, 나아가서 PVD 방법으로 여러 종류의 피막 종류 중, 모재의 특성을 더욱 상승시킬 수 있는 특성을 지닌 CrN 피막을 코팅 시켜줌으로써, 결점의 보완과 특성의 상승효과를 얻기 위함을 목적으로 수행하였다. 또한 이와 같은 표면개질처리가 크리프강도에 어떻게 영향을 미치는지 알아보고자 하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 티타늄계 합금인 Ti-6Al-4V로서 직경 20 mm의 디스크형으로 두께 1.7 mm 시편으로 제작하였다. 플라즈마 침탄은 시료를 시료대에 설치하고 로내를 4.5×10^{-2} Torr로 감압시킨 다음, 1100 °C까지 승온 시킨 후, H_2 가스(유량 4.17×10^{-6} m^3/s)와 Ar(유량 4.17×10^{-6} m^3/s)의 혼합가스를 사

†E-mail : mywey@trut.chungbuk.ac.kr

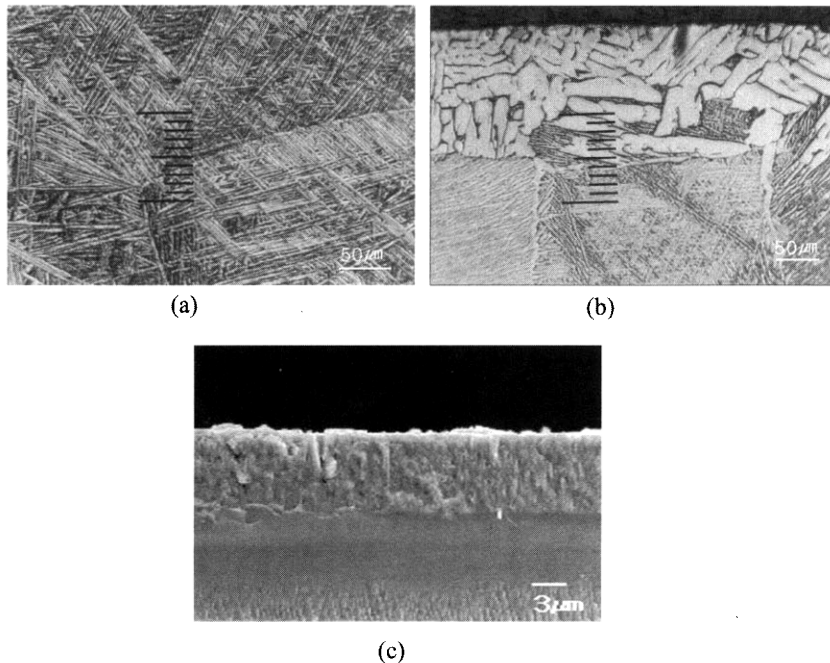


Fig. 1. Microstructure of Ti-6Al-4V alloy (a) Non-treatment, (b) Carburized, O.K (c) SEM image of Carburized+CrN Coated films deposited by AIP.

용해서 40분간 스퍼터링하여 시료의 표면을 크리닝했다. 침탄가스로서는 메탄농도 1.7 vol%의 $\text{CH}_4\text{-Ar-H}_2$ 혼합가스를 사용했다. 처리온도는 900°C , 처리시간은 21.6 ks로 하였다. 이때 온도는 로내에 부착시킨 열전대로 제어하였다. PVD 코팅은 AIP 증착장비를 사용하여 박막증착전의 초기진공도 5×10^{-4} Torr, 증착시 진공도 $1 \times 10^{-2} \sim 1 \times 10^{-3}$ Torr, 증착시간은 약 2시간동안 수행하였다. 증착시 이용한 N_2 가스압력은 2×10^{-2} Torr를 유지하며 CrN 코팅했다. 기계적 특성 및 크리프특성 조사를 위해 마이크로 비커스경도계(AKASHI社, HM-122), Hommel-Werke T8000 조도기를 이용하여 측정하였다. 또한 크리프 시험장치는 크리프변형을 지배하는 크리프변형기구를 정확하게 해석하기 위하여 크리프변형의 증가와 무관하게 항상 일정한 응력이 유지되는 일정응력크리프(constant stress creep) 시험기를 제작하여 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 및 구조 관찰

그림 1은 Ti-6Al-4V 합금의 광학현미경 사진이다.

그림(a)는 침탄전 시편(미처리시편)의 조직사진이며, (b)는 침탄처리한 시편의 조직사진이고, (c)는 침탄처리후 CrN을 코팅하였을 때의 파면 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과다. 그림 (a)의 경우 층상 조직의 하나인 Widmanstätten조직으로 흰부분의 $\alpha\text{-Ti}$ 상과 일부 $\beta\text{-Ti}$ 상이 혼재된 전형적인 Ti-6Al-4V 합금의 조직을 나타내고 있으며, 이때의 결정립 크기는 약 $600 \mu\text{m}$ 였다. 한편, 침탄처리된 시편의 그림 (b)는 표면으로부터 약 $150 \mu\text{m}$ 정도의 침탄층을 이루고 있음을 알 수 있다. 한편, 그림(c)는 그림 (b)와 같이 침탄후, 그 표면을 충분히 래핑한 다음 그 위에 CrN 박막을 증착하였을 때의 파면 조직사진이다. 박막의 두께는 약 $7.5 \mu\text{m}$ 이었다.

그림 2는 CrN 박막의 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 FCC 결정 구조를 갖는다고 보고되어 있다[15]. 그런데 본 연구에서의 XRD 분석 결과 회절피크가 모두 홀수와 짝수로 나타내었으므로 FCC 결정 구조를 갖

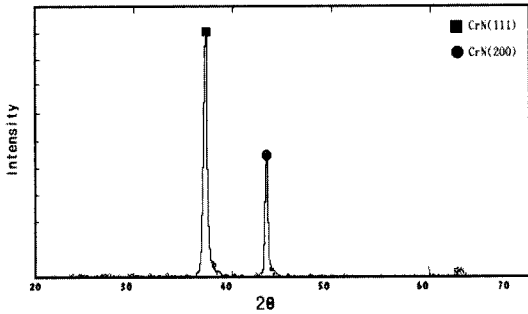
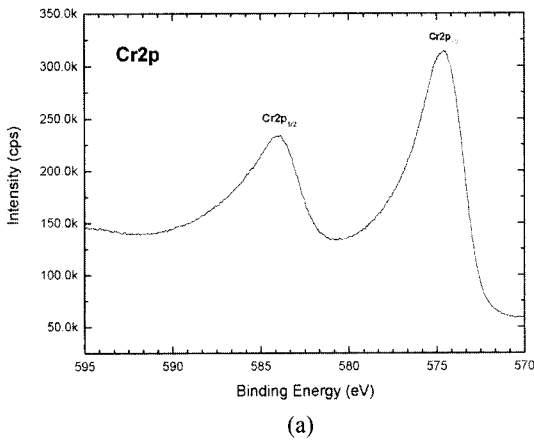
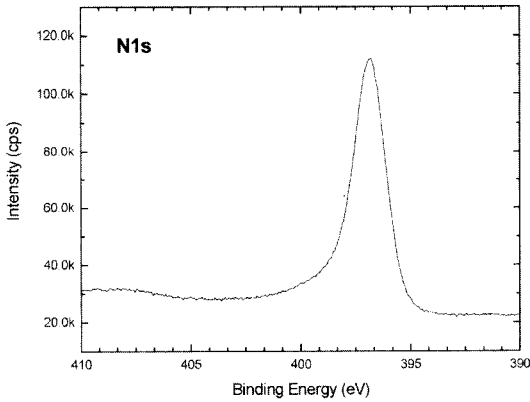


Fig. 2. XRD patterns of AIP-deposited CrN on Ti-6Al-4V alloy.



(a)



(b)

Fig. 3. (a) Cr2p and (b) N1s XPS spectra of each AIP-deposited films on Ti-6Al-4V alloy.

는다고 볼 수 있으며, 피크의 회절강도로부터 CrN(111)이 우선 성장방위를 갖는 결정이 형성되었다고 사려된다.

그림 3(a-b)는 AIP 프로세스로 제작된 박막 시편의 XPS 분석결과중 Cr과 N 스펙트럼으로 각각을

비교하여 나타낸 것이다. 그림 (a)는 CrN 박막의 Cr2p의 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 측정된 Cr2p_{3/2} 값은 약 574.6 eV로 측정되었다. 이 값을 문헌상[16]에 제시된 고유값(574.4 eV)과 비교하여 보면, 높은 에너지 쪽으로 이동되었음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 다량의 Cr이 질소와의 반응에 의하여 CrN을 형성함으로써 인하여 CrN의 고유값(575.8 eV)쪽으로 Cr2p_{3/2} 피크가 이동하였기 때문이라고 사료된다. (b)의 N1s의 경우는 약 396.8 eV로서, 이것은 문헌상[16]에 나타난 질소의 고유값(396.7 eV) 보다 높은 에너지 쪽으로 이동되었다. 이러한 결과는 N이 Cr과 반응하여 CrN 화합물이 형성되었음을 의미하는 것이다.

3.2 기계적성질

3.2.1 경도 분포

표 1은 복합처리전·후 시편의 표면경도를 측정한 결과다. 침탄전의 표면경도 값은 Hv 402이고, 침탄 후 Hv 1600, 복합처리후의 표면경도는 약 Hv 1960으로 대단히 높은 표면경도 값을 얻었다. 한편, 같은 모재에 직접 CrN 피막을 코팅하였을 때의 경도값은 Hv 1390였다[17]. 이러한 사실은 모재를 먼저 강화

Table 1. Surface hardness of Ti-6Al-4V alloy

Classification	Surface Hardness (Hv)
non-treatment	402
carburized	1,600
carburized + CrN coated	1,960

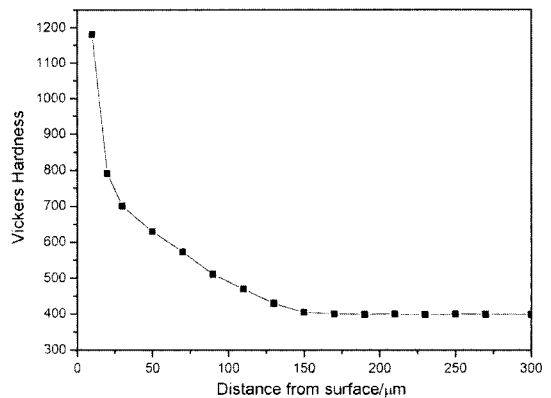


Fig. 4. Hardness variation of carburized+CrN Ti-6Al-4V alloy.

(침탄) 시킨 후, 그 위에 코팅을 하여줌으로써 복합처리에 의한 피막자체의 특성향상의 결과라 사료된다.

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

Ti-6Al-4V 합금의 복합표면처리에 따른 표면의 조도를 관찰한 결과 복합처리 전 시험편의 표면 거칠기(Ra)는 0.321 μm 이고, 복합처리한 시험편의 표면 거칠기는 0.045 μm 로 표면처리 하지 않은 시험편에 비해 약 7.1배 이상 표면조도가 향상되었음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 침탄처리 후 CrN 증착을

한 경우, 복합처리 전 모재 표면의 요철부분을 복합처리로 인하여 크게 완화시켰을 뿐만 아니라 평활하게 증착되었기 때문으로 생각된다.

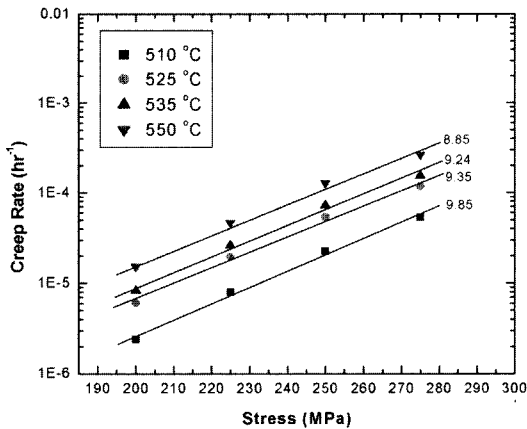
3.3 크리프 특성

온도와 응력을 변화시켜 주면서 크리프실험을 한 결과, 크리프곡선은 전 구간에서 정상크리프(normal creep)를 나타내었다. 이때 얻어진 곡선으로부터 분석한 결과를 표 3에 나타내었다.

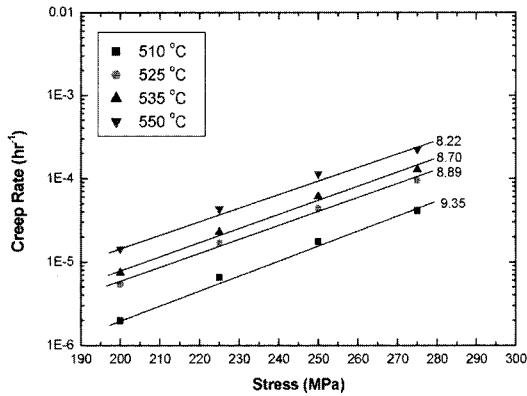
본 실험은 일정응력 조건하이므로 2차 구간의 크리프속도인 정상상태 크리프속도를 $\dot{\epsilon}$ 으로 표시하였다. 한편, 표 3에서 나타난 것처럼 각 온도에서 응력이 높아짐에 따라 크리프속도 $\dot{\epsilon}$ 가 증가되고, 일정 응력에서 온도가 증가함에 따라 크리프속도 $\dot{\epsilon}$ 가 증가하는 것을 알 수 있었다. 침탄한 시편이 침탄하지 않은 시편에 비하여 더 낮은 크리프변형속도를 나타내었다.

Table 3. Experimental creep data

Temp. (°C)	Stress (MPa)	Non-treatment		carburized		carburized+Coated	
		Creep rate (hr ⁻¹)	Rupture time (hr)	Creep rate (hr ⁻¹)	Rupture time (hr)	Creep rate (hr ⁻¹)	Rupture time (hr)
510	200	2.40×10^{-6}	-	2.11×10^{-6}	-	1.98×10^{-6}	-
	225	7.99×10^{-6}	-	6.76×10^{-6}	-	6.54×10^{-6}	-
	250	2.26×10^{-5}	210	1.81×10^{-5}	271.9	1.75×10^{-5}	295.7
	275	5.34×10^{-5}	105	4.39×10^{-5}	136	4.11×10^{-5}	145.2
525	200	6.05×10^{-6}	-	5.55×10^{-6}	-	5.38×10^{-6}	-
	225	1.94×10^{-5}	195	1.69×10^{-5}	252.4	1.25×10^{-5}	268.6
	250	5.38×10^{-5}	91.1	4.53×10^{-5}	117.7	4.39×10^{-5}	124.3
	275	11.81×10^{-5}	57.2	9.78×10^{-5}	74	9.47×10^{-5}	98.2
535	200	8.29×10^{-6}	152.6	7.58×10^{-6}	197.6	7.46×10^{-6}	209.2
	225	2.61×10^{-5}	80	2.35×10^{-5}	103.6	2.27×10^{-5}	110.1
	250	7.22×10^{-5}	33.5	6.19×10^{-5}	43.5	6.09×10^{-5}	47.3
	275	15.35×10^{-5}	21.8	12.70×10^{-5}	27.7	12.26×10^{-5}	31.2
550	200	1.53×10^{-5}	71.8	1.44×10^{-5}	93	1.14×10^{-5}	99.5
	225	4.66×10^{-5}	27	4.32×10^{-5}	34.9	4.02×10^{-5}	37.1
	250	12.82×10^{-5}	15.2	11.13×10^{-5}	19.6	10.93×10^{-5}	21.2
	275	26.23×10^{-5}	11.2	22.20×10^{-5}	14.5	21.93×10^{-5}	15.7



(a) Non-carburized



(b) Carburized+CrN coated

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

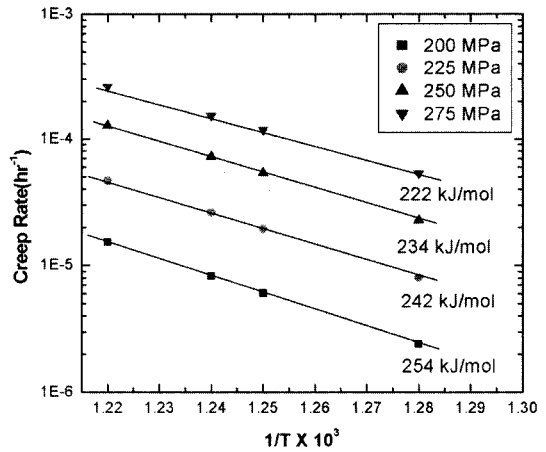
크리프변형에서 정상상태 크리프속도의 응력 의존성은 다음과 같이 power law[18]로 표시된다.

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

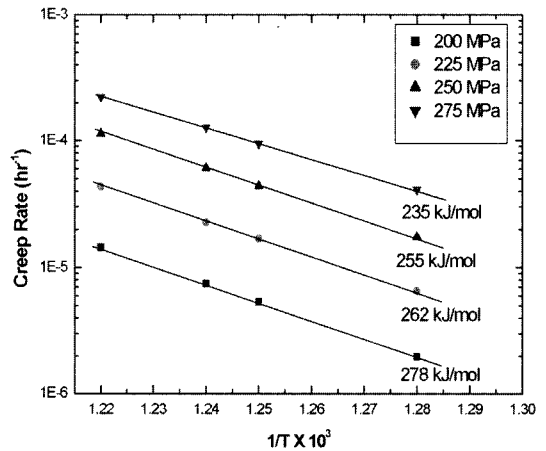
여기서 σ 는 응력이고 A는 구조상수, n은 응력지수(stress exponent)이다. (1)식의 양변에 ln을 취하여 $\dot{\epsilon}$ 와 σ 의 관계를 그림으로 나타낸 것이 그림 5이다.

그림 5의 (a)에서 보듯이 미처리 시편의 경우 온도가 510~550 °C로 증가함에 따라 n값은 9.85에서 8.85로 다소 감소하는 경향을 보이나 전체적으로 약 9.32정도의 값을 보여주고 있음을 알 수 있다. (b)그림에서 복합처리된 시편의 경우 9.35에서 8.22로 감소하는 값을 나타내며 약 8.79정도의 값을 얻었다.

크리프변형은 활성화 과정이 시간에 따라 변형되는 과정이므로 Arrhenius형 관계의 속도식으로 다음과



(a) Non-carburized



(b) Carburized+coated

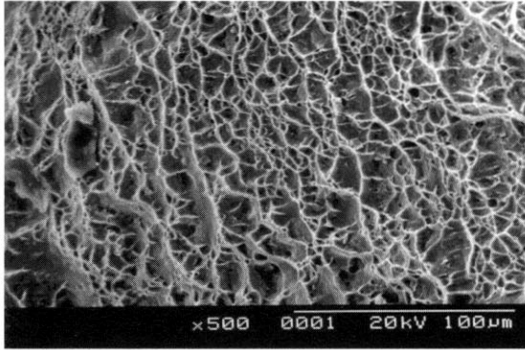
Fig. 6. Relationship between steady state creep rate($\dot{\epsilon}$) and reciprocal temperature.

같이 표현될 수가 있다.

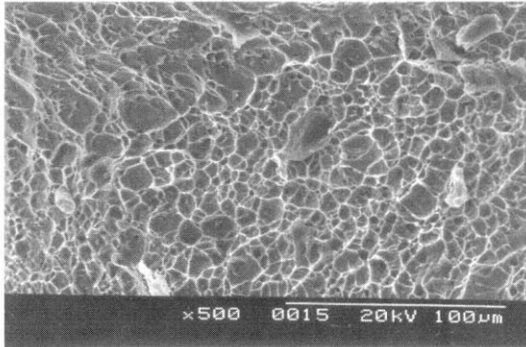
$$\dot{\epsilon} = A \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (2)$$

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

활성화에너지는 (2)식에서 1/T에 대한 ln를 좌표로 위치를 결정하여 그 기울기로부터 구했으며, 그림 (a)에서 보듯이 미처리 시편에서 활성화에너지 값은 응력이 200~275 MPa로 증가함에 따라 254에서 222 kJ/mol로 감소하는 경향을 보이며 약 238 kJ/mol로 나타났다. 한편, 그림 (b)에서 복합처리된 시편은 278에서 235 kJ/mol로 감소하며 약 257 kJ/mol로 나타났다.



(a) Non-carburized



(b) Carburized+coated

Fig. 7. SEM micrographs creep-ruptured surface of (a) untreated and (b) treated alloys.

몰을 얻었다. 이 값은 Zhu[19] 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 상승기구인 것으로 생각된다.

본 연구조건을 Frost와 Sherby[20]의 변형기구지도 (deformation mechanism map)에 적용하면 $\sigma/G = 6.05 \times 10^{-3}$, $T/T_m = 0.43$ 으로 전위 크리프 구역에 포함된다. 그림 7은 550 °C에서 응력 275 MPa의 파단시편을 SEM으로 관찰한 결과이다. 그림(a), (b)는 파단면의 SEM사진으로 크리프시험이 모재의 영향을 많이 받기 때문에 커다란 차이가 없었다.

4. 결 론

복합처리한 Ti-6Al-4V 합금의 기계적 성질과 크리

프특성을 조사한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 플라즈마 침탄처리와 CrN 박막처리 결과, 약 150 μm 깊이의 침탄층과 약 7.5 μm 의 박막층을 얻었다.

2. 모재의 경도값은 Hv 402이었고, 복합처리후 Hv는 1,960이었다. 표면의 조도를 관찰한 결과 중심선 표면거칠기(Ra)는 증착전은 0.321 μm 이고, 복합처리후는 0.045 μm 였다. 이같은 복합표면처리에 의해 Ti-6Al-4V 합금의 크리프 강도가 개선되었다.

3. 응력지수, n값은 미처리 시편의 경우 약 9.32정도의 값을 얻었으나, 복합처리된 시편의 경우 약 8.79정도의 값을 얻었다.

4. 크리프변형에 필요한 활성화 에너지는 미처리 시편의 경우에는 약 238 kJ/mol이었으나, 복합처리된 시편의 경우에는 약 257 kJ/mol이었다.

감사의 글

본 논문은 2005년도 충북대학교 학술연구지원사업의 연구비 지원에 의하여 연구되었음.

참고문헌

1. D. Nakayama: Report of Kobe Steel, **43** (1993) 71.
2. B. Berghaus: U.S. Patent (1965) 3181029.
3. Edward Rolinski: Mat. Sci. Eng., **A108** (1989) 37.
4. T. M. Muraleedharan and E. I. Meletis: Thin Solid Films, **221** (1992) 104.
5. A. Raveh and R. Avni: Thin Solid Films, **186** (1990) 241.
6. J. Okamoto: J. Heat Treatment, **40** (2001) 25.
7. J. Okamoto: J. Heat Treatment, **40** (2001) 88.
8. E. W. Turns, J. W. Browning and R. L. Jones: **62** (1975) 443.
9. Frank H. W. Lffler, Surf. Coat. Tech., **729** (1994) 68.
10. David A. Glocker: "Handbook of Thin Film Process Technology" (1995).
11. Ikenaga Masaru: Special Steel, **47(3)** (1998) 6.
12. Kotahira; J. JSME (A), **64-628** (1998) 3032.
13. Ikenaga Masaru, H. T. Suzuki, J. Heat Treatment, **41** (2000) 305.
14. H. T. Suzuki, J. JSME: **66** (2001) 755.
15. W. F. Smith: Principles of Mat. Sci. Eng., McGraw-Hill **101** (1986).
16. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben: "Handbook of X-ray Photoelectron Spectros-

- copy”, Published by Physical Electronics, Inc., (1995).
17. Y. G. Park, C. H. Baek, M. Y. Wey, Kor. J. Mater Res., **12(8)** (2002) 669.
 18. F. Garfulo: Trans. AIME, **351** (1963) 229.
 19. S. J. Zhu, D. Mukherji and W. Chen: Mat. Sci. Eng., **A256** (1989) 301-307.
 20. M. F. Ashby and H. J. Frost: Deformation-Mechanism Maps, 44-45 Pergamon Press, Oxford (1982).