

CrN 박막 처리된 Ti-6Al-4V 합금의 기계적 성질과 피로특성

朴用勸[†] · 白昌鉉 · 魏明鏞
충북대학교 재료공학과

Mechanical Properties and Fatigue Characteristics of CrN Coated Ti-6Al-4V alloy

Yong-Gwon Park[†], Chang-Hyun Baeg and Myeong-Yong Wey

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

(2002년 월 일 받음, 2002년 월 일 최종수정본 받음)

Abstract CrN film coated by AIP method, improved the mechanical properties (Hardness, Roughness, wear and fatigue) of Ti-6Al-4V alloy. The properties were studied using GXR, XPS, Hardness, Roughness, wear and fatigue testers. CrN thin film thickness was about 7.5 μ m and grew with (111) orientation. Hardness of CrN thin film was very high (Hv 1390) and roughness of the surface layer was greatly improved (Ra=0.063 μ m) compared with matrix alloy (Ra=0.321 μ m). Such changes of hardness and roughness could be contributed to improving the wear resistance and fatigue life. Striation like pattern with dimples and voids, a typical fatigue fracture mode, was observed throughout the specimen.

Key words : Ti-6Al-4V alloy, CrN thin film, hardness, fatigue life, wear resistance.

1. 서 론

Ti-6Al-4V 합금은 저밀도, 높은 비강도, 우수한 내식성 및 고온에서의 우수한 기계적 성질 등으로 인해 많은 구조재료와 경량 수송 기기 재료로 매우 중요하게 취급되고 있다. 그러나 Ti합금은 위와 같이 우수한 특성이 있음에도 불구하고, 비교적 연하여 경도 및 내마모성이 저하된다는 결점을 가지고 있어 이를 개선하기 위한 표면개질 처리에 대한 연구가 주목받고 있다.¹⁾ Ti-6Al-4V 합금의 경도 및 내마모성을 개선하기 위한 일반적인 방법으로는 질화법²⁻⁵⁾, 침탄법^{6,7)}, 용사법⁸⁾, Physical Vapor Deposition (PVD) 코팅^{9,10)} 등을 들 수 있다. 최근에는 PVD코팅을 통해 재료의 내구성 증진을 위하여 여러 종류의 고경질 박막코팅 기술의 개발 및 응용이 활발하게 진행되고 있다.^{11,12)} 이러한 PVD코팅에 사용되는 모재는 SKD, STD, HSS 등 각종 공구에 사용되는 공구강, 금형강 등에 국한되어 왔으나, 구조용 및 고온용 소재로 사용범위가 확대되고 있는 실정이다. PVD코팅재도 종전의 TiN 뿐만 아니라 TiCN, TiAlN, CrN 등으로 그 범위가 확대되어 가고 있다. CrN박막이 기존 박막에 비해 내마모성, 내열성, 특히 내식성이 우수하다고 보고되어¹³⁾ Cr계 코팅에 관한 연구가 점차 활성화되고 있다. 현재까지의 박막에 대한 연구는 대부분이 내식성 및 내마모성에 집중되어 왔을 뿐 재료가 반복응력 또는 반복변형을 받을 때 일어나는 피로현상에 대한 연구결과나 적용 사례가 적다. 더욱이 Ti-6Al-4V 합금을 모재로 PVD코팅을

한 연구보고는 지금까지 없는 것이 현실이다. 따라서 본 연구에서는 Ti합금의 큰 결점인 경도와 내마모성은 물론 내피로성 등의 기계적 특성을 개선함을 목적으로 PVD코팅 방법 중에서도 Arc Ion Plating (AIP) 방법을 이용하여 CrN박막을 코팅하여 조사하였다.

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 기계가공하여 기계적특성과 피로실험을 위한 시편을 제작하였다. CrN코팅처리전에 압연조직제거와 균질화를 목적으로 약 1100 $^{\circ}$ C에서 30분 용체화처리를 한 후 수냉 하였으며, 강도와 연신율의 극대화를 유도하기 위하여 955 $^{\circ}$ C에서 30분 유지한 후 노냉 (furnace cooling) 하여, 등축정과 층상의 혼합조직을 형성시켰다. 이들 시편의 표면을 에머리 페퍼 #1200까지 연마한 다음 0.3 μ m 알루미나 분말을 연마제로 연마한 후, 아세톤으로 초음파 세척하여 코팅처리를 하였다.

2.2 박막증착

본 연구에서 사용한 AIP의 개략도는 Fig. 1과 같다. 박막 증착전 시편은 알칼리 탈지 시킨후, 진공 건조시켰으며 Chamber를 10⁻⁴ torr 정도의 진공으로 만든 다음, arc

[†] E-mail: pyg1224@lycos.co.kr

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	bal.

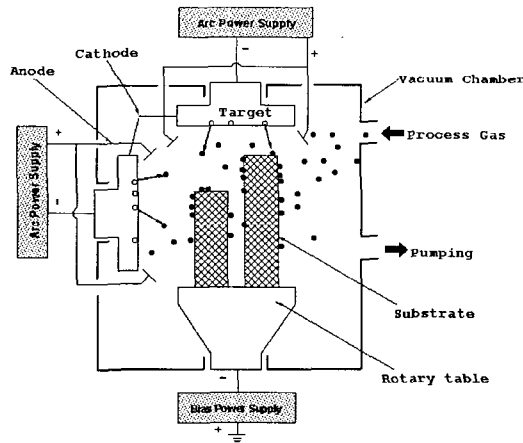


Fig. 1. Schematic illustration of AIP coating apparatus.

power supply를 이용하여 anode와 cathode로 작용하는 Cr target 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 수 십 볼트로 낮추면 모재에 CrN이 코팅된다. 박막 증착전의 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 N₂가스압력은 2×10^{-2} torr를 유지하였다.

2.3 구조분석 및 기계적성질

박막의 우선 성장방위에 대한 조사는 GXR(D. Scin. Tag. DMS-200, Cu K α 선)를 이용하여 분석하였다. 이때 2 θ 범위는 20°~70°, 전압 및 전류는 50 kV, 150 mA로 고정하고, 주사속도를 5°/min로 하여 회절분석 하였다. 또한 박막 표면의 구성원자의 화학적 결합상태와 성분에 관한 정보를 얻기 위하여 XPS(VG-ESCALab 210)를 이용하였으며, 분석 전에 표면의 오염물질 제거를 위하여 Ar⁺ 이온건을 이용하여 박막의 표면을 약 30분 정도 스퍼터링후 분석하였다. 박막의 성장단면형상은 시료를 액체 질소 중에서 파단후, 주사전자현미경을 이용하여 관찰하였다.

경도측정에는 마이크로 비커스 경도계 (AKASHI社, HM-122)를 이용하였는데, 가해진 하중은 25 gf로 20초간 하중을 유지하면서 측정하였다. 박막의 밀착력(adhesion) 측정은 scratch tester (Revestest, CSEM)를 사용하였다. 이 측정장치는 Rockwell "C" diamond stylus가 시편의 표면 위를 일정한 속도로 이동하면서 연속적이고 점차적으로 하중을 증가시킨다. 이때 시편에서 파괴가

일어날 때까지 탄성, 소성변형을 일으킨다. 박막이 최초로 파괴가 일어나는 지점을 임계하중 (Critical Load, Lc)이라 규정하고 박막과 모재의 밀착강도의 척도로 사용하였다. 마모특성을 조사하기 위해 핀온디스크형 마모시험기 (CSEM, CH-2007)를 이용하여 실시하였는데, 이때 사용한 ball은 직경 6.0 mm의 SiC 구였고 회전속도는 5.0 cm/s, 하중은 5 N의 조건에서 마모시험을 하였다.

2.4 피로특성조사

피로특성검토를 위하여 두께 1.7 mm, 표점거리 (gauge length) 50 mm의 ASTM 규격의 축소형인 판상시편으로 제작하였으며 피로시험은 고온특성 측정이 가능한 10톤 용량의 Electro-hydraulic Material Testing machine (Shimadzu사)을 이용하여 상온 및 500°C에서 하였으며, 이때 피로시험조건은 응력범위 70~250 MPa, 응력비가 0.1, 주파수 20Hz이었다. 피로시편의 파단양상과 피로특성은 주사전자현미경 (SEM)으로 관찰하였으며, 이때 비교적 얇은 시편을 사용할 경우 나타날 수도 있는 buckling현상은 전혀 발생하지 않았다.

3. 결과 및 고찰

3.1 박막의 구조

Fig. 2는 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 보고되어 있다.¹⁴⁾ 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 사려 된다.

Fig. 3(a-b)는 AIP process로 제작된 박막 시편의 XPS 분석결과중 Cr과 N spectrum으로 각각을 비교하여

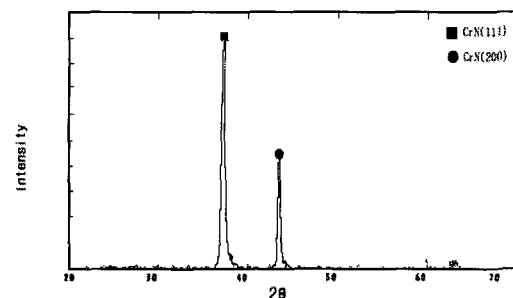


Fig. 2. XRD patterns of AIP-deposited CrN on Ti-6Al-4V alloy.

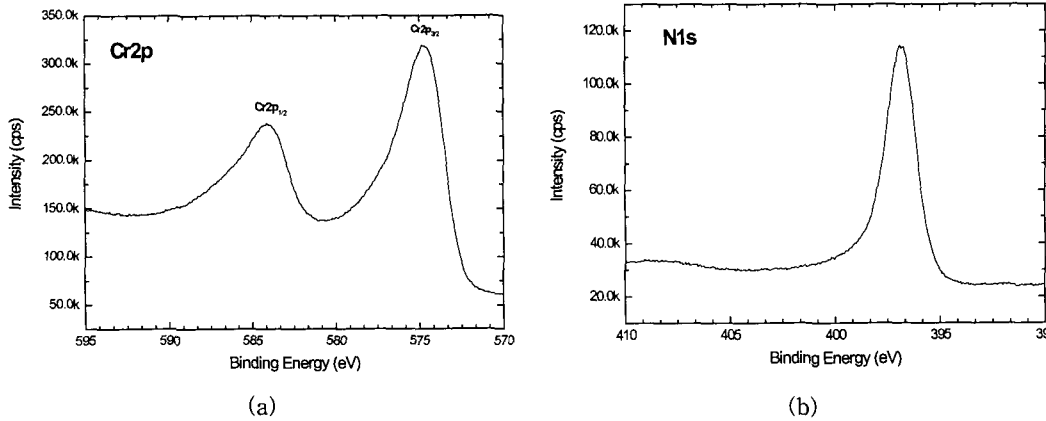


Fig. 3. (a)Cr2p and (b)N1s XPS spectra of each AIP-deposited films on Ti-6Al-4V alloys.

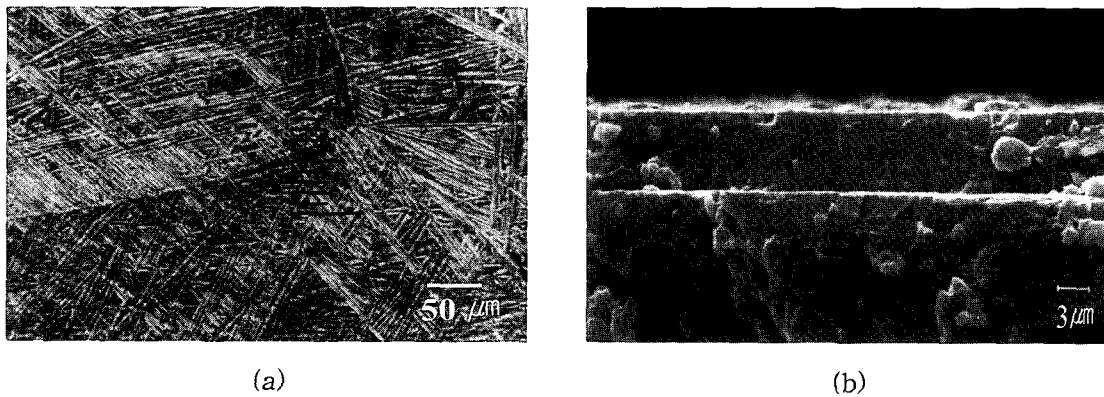


Fig. 4. (a)Microstructure of Ti-6Al-4V alloy. (b)SEM image of CrN films deposited on by AIP.

나타낸 것이다. Fig. 3(a)는 CrN박막의 Cr2p의 스펙트럼을 나타낸 것으로서, 측정된 Cr2p_{3/2} 값은 약 574.85eV로 측정되었다. 이 값을 문헌상¹⁵⁾에 제시된 고유값(574.4eV)과 비교하여 보면, 높은 에너지 쪽으로 이동되었음을 알 수 있다. 이와 같은 사실은 다량의 Cr이 질소와의 반응에 의하여 CrN을 형성함으로써 인하여 CrN의 고유값(575.8eV) 쪽으로 Cr2p_{3/2} 피크가 이동하였기 때문이라고 사료된다. Fig. 3(b)의 N1s의 경우는 약 396.9eV로서, 이것은 문헌상¹⁵⁾에 나타난 질소의 고유값(396.7eV)보다 높은 에너지 쪽으로 이동되었다. 이러한 결과는 N이 Cr과 반응하여 CrN화합물이 형성되었음을 의미하는 것이다.

Fig. 4에서 Fig. 4(a)는 박막처리전 소재의 조직사진이며, Fig. 4(b)는 CrN 박막의 표면과 파면 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과다. 조직사진을 보아 알 수 있듯이 박막처리전 시편인 Fig. 4(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 600μm였다. CrN 박막의 표면과 파면 형상은 Fig. 4(b)에서와 같이 박막층은 조밀하고 미세한 형태의 등축정 조직을 나타내고 있으며, 이 박막의 두께는 약 7.5μm였다.

3.2 기계적성질

3.2.1 경도 측정

Table 2는 증착전 · 후 시편의 표면경도를 측정한 결과

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

classification	Surface Hardness(Hv)
non-coating	460
coating	1390

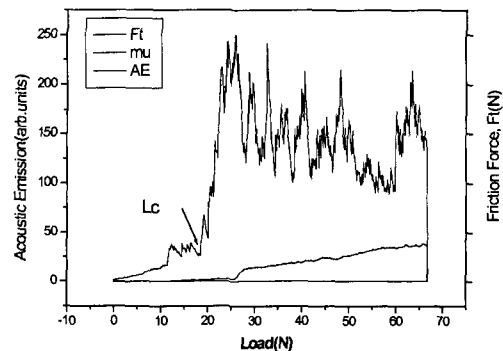


Fig. 5. Acoustic emission and frictional force signals in scratch testing of CrN films

다. 측정은 7회를 실시하여 최고값과 최하값을 제외한 나머지 5회의 측정값을 평균하여 경도값으로 하였다. 측정결과 증착전 표면경도는 460 Hv이고 증착후는 약 1390 Hv로 측정되었다.

3.2.2 밀착력 측정

Fig. 5는 CrN박막의 스크래치 시험결과다. 스크래치 시

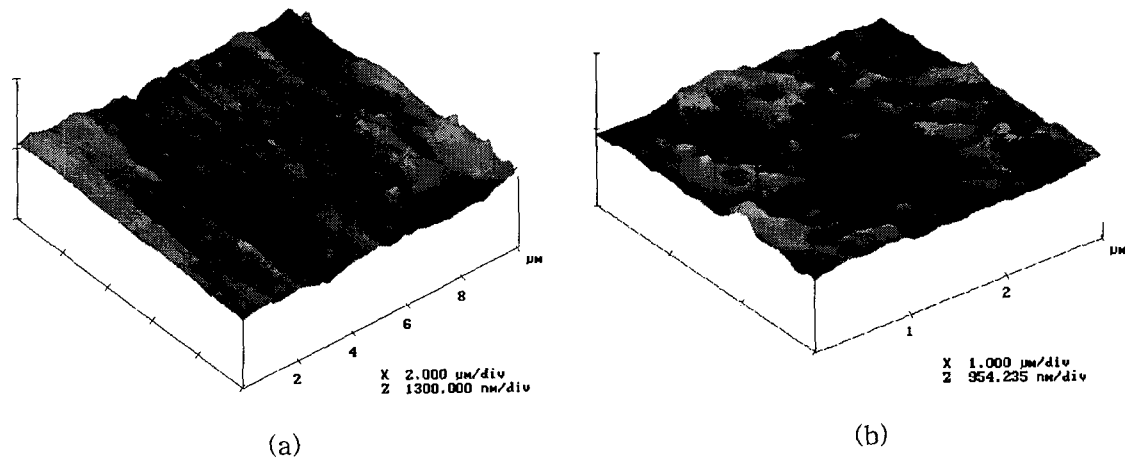


Fig. 6. AFM image of Ti-6Al-4V alloy (a)non-coated and (b)CrN thin films.

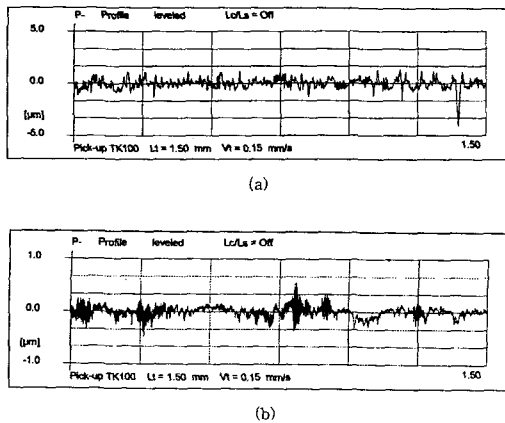


Fig. 7. A comparison of surface roughness of Ti-6Al-4V alloy : (a)non-coated (b)CrN coated thin film.

험에서 stylus가 연속적으로 하중을 증가하여 이동할 때, 박막이 최초로 파괴되어 박리 되는 임계하중을 박막과 모재의 밀착력으로 평가하였다. 시험결과 임계하중(Lc)이 약 18 N으로 측정되었다. O.W nstrand¹⁶⁾ 등은 Cr-CrN박막에서 임계하중(Lc)이 20 N으로, B.Navinsek¹⁷⁾ 등은 Ni을 모재로 CrN박막코팅을 한 경우 임계하중(Lc)이 12-16 N으로 보고하였다. 이러한 타 연구자들의 결과를 고려하여 볼 때, 본 연구에서 얻어진 임계하중값 18 N은 대체로 타당한 값이라 사려된다.

3.2.3 표면 조도 측정

Ti-6Al-4V 합금 모재의 표면처리에 따른 표면의 조도(roughness)를 관찰하기 위해 AFM과 Hommel-Werke T8000 조도기를 이용하였다. Fig. 6은 증착전·후 시료의 표면 현상을 AFM 상으로 본 것이다. 사진으로 보아 알 수 있듯이 증착전(a) 보다 증착후(b) 표면의 거칠기가 더 양호함을 알 수 있다. Fig. 7은 시험편을 표면조도기로 line profile 하여 중심선 평균거칠기(Ra)를 나타낸 결과이다. 증착처리전 시험편의 표면 거칠기(Ra)는 0.321 μ m이고, 증착처리한 시험편의 표면거칠기는 0.063 μ m로 표면처리 하지

않은 시험편에 비해 약 5.1배 이상 표면조도가 향상되었음을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 표면처리전의 시험편은 기계적 연마만을 수행하였기 때문에 높은 거칠기를 보였으나, CrN 증착후는, 증착전의 요철부분을 상당부분 증착으로 인하여 완화시켰을 뿐만 아니라 시험표면이 평활하게 증착되었기 때문으로 생각된다.

3.2.4 마모특성

Fig. 8은 증착전·후의 시편을 마모시험기를 이용하여 시험한 결과다. 미처리 시편의 경우 왕복운동 회수의 증가에 따라 거의 직선적으로 마모량이 증가하는 반면, 증착처리한 시편의 경우는 미처리재 시편보다 아주 적게 마모되는 것을 알 수 있다. 즉, 왕복운동회수가 약 450사이클까지는 미증착재의 경우에 비해, 내마모성이 향상되었으나 그 이후는 미처리재와 같은 마모현상을 나타내었다. 이와 같은 사실은 증착으로 형성된 CrN코팅 피막의 높은 정도, 우수한 내산성 등이 내마모 효과에 기여하여 450사이클까지는 내마모성이 향상되었으나, 그 이후는 CrN코팅층의 파괴로, 모재 자체의 마모현상과 같은 경향을 나타내기 때문이라 생각된다.

3.3 피로특성

Fig. 9는 증착처리 전후의 시편을 상온과 500 $^{\circ}$ C에서 피로시험한 결과를 응력과 사이클 수와의 관계로 정리한 결과

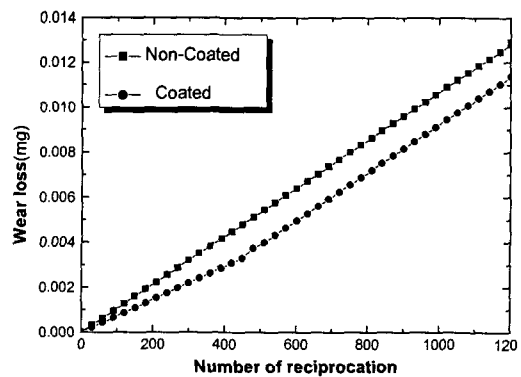


Fig. 8. Effect of coating on the wear loss by pin on disc wear test.

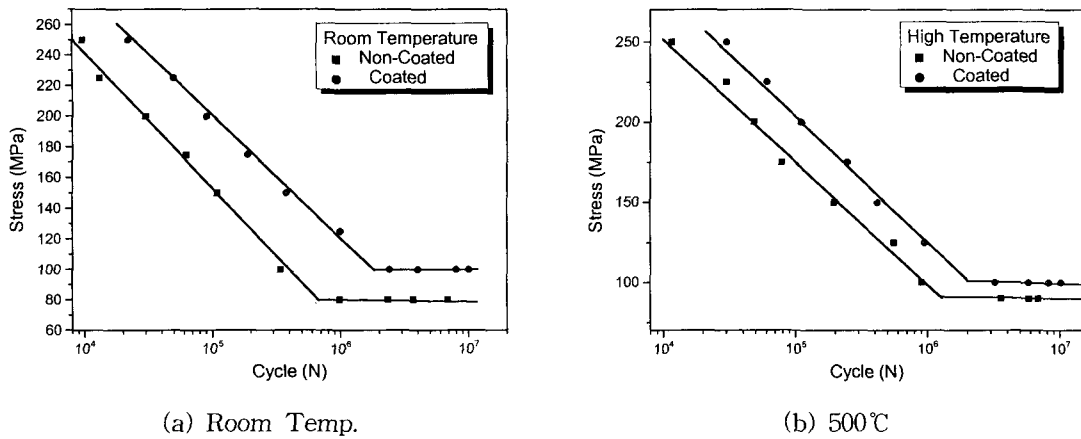


Fig. 9. Relationship between failure cycle vs. stress.

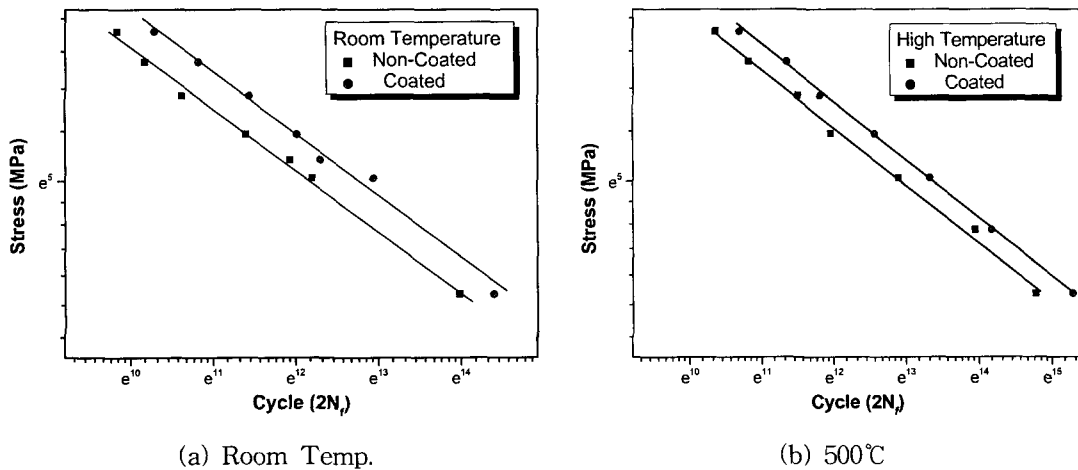


Fig. 10. Relationship between stress and failure cycle number($N_f \times 2$).

로, 전형적인 S-N곡선을 나타내었다. 그림에서 나타난것과 같이 상온과 고온의 경우, 증착에 의한 피로수명의 대폭적인 증가를 확인할 수 있다. 예를 들어 200 MPa의 응력에서 상온의 경우 증착전 시편은 29,691 사이클, 증착후는 88,386 사이클로 증착을 통하여 약 3배의 피로수명 향상을 나타내고 있다. 고온의 경우도 증착전 48,322 사이클, 증착 후 109,194 사이클로 증착처리시 약 2.3배의 피로수명 향상을 나타냈다.

일반적으로 피로파괴는 재료표면으로부터 일어나기 때문에 표면층을 강화하여 피로균열의 발생과 전파를 억제함으로써 피로강도를 높일 수 있다. 그런데 금속의 강도에 대한 표면의 미시적 현상의 영향은, 반복하중의 경우와 정적하중의 경우에서 대단히 다르다. 반복 하중하에서는 표면을 정밀하게 연마한 경우는 그렇지 않은 경우보다 피로수명이 수 배로 연장되고 또 경도가 높고 인장강도가 큰 강일수록 표면상태의 영향을 크게 받는다고 알려져 있다.^{18,19)}

이러한 연구결과로 보아 본 실험에서 나타난 피로수명의 향상은 CrN박막의 높은 경도(Hv 1390)와 증착에 따른 모재표면의 압축잔류응력으로 피로강도를 상승 시켰을 뿐만 아니라 또한, 증착전보다 증착으로 인하여 약 5배(Ra

=0.321→0.063 μ m) 정도의 표면조도를 향상시켜 노치효과로 인한 응력집중원을 상당히 감소시킨 효과로 인하여 고주파 피로수명을 크게 향상 시켰다고 생각된다.

한편 Basquin식²⁰⁾은 응력-수명(S-N) data가 log-log scale에서 직선적인 관계를 갖는다고 하였는데, 응력진폭(σ_a)과 피로수명(N_f)의 관계는 다음식으로 표현된다.

$$\Delta \epsilon_a / 2 = \sigma_a = \sigma'_f (2N_f)^b \quad \# 2N_f = 1 \tag{1}$$

여기서 σ'_f : 피로강도계수 (fatigue strength coefficient)
위 식의 양변에 로그를 취해보면, 다음의 (2) 식과 같은 일차함수의 형태가 얻어진다.

$$Y = \log \sigma_a = \log \sigma'_f + b \log (2N_f) \tag{2}$$

따라서 피로시험 결과를 (2) 식에 대입하여 최소자승법으로 얻은 결과를 Fig. 10에 나타내었다. 그림에서와 같이 응력-수명과의 관계는 좋은 직선의 관계임을 알 수 있다. 피로수명이 표면 강도에 관련된다면, 시편전체의 조직과 관련되는 인장강도 보다는 표면의 강도를 나타내는 경도값과 비교

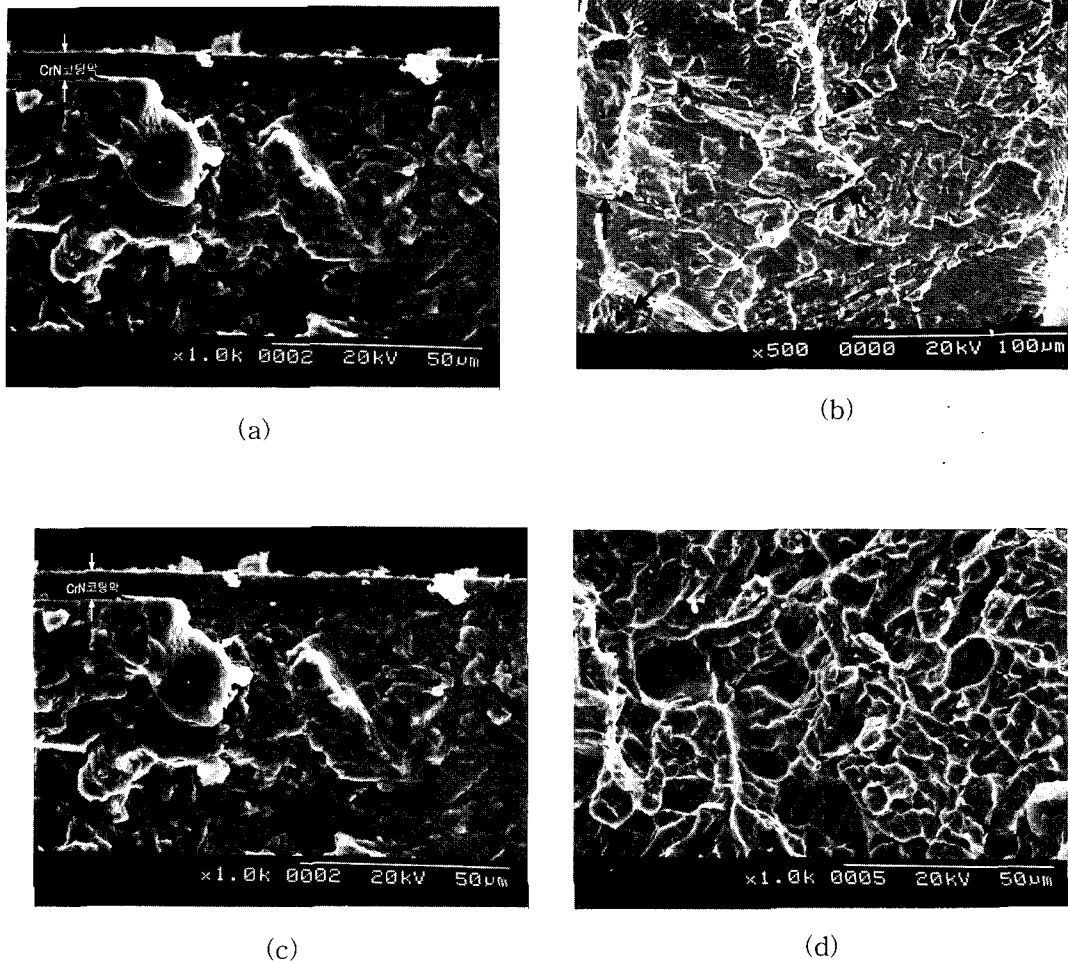


Fig. 11. Fractography of coating Ti-6Al-4V alloy Room Temp., 200°C(a,b) and 500°C, 200°C(c,d)

할 수 있을 것이다. 따라서 박막처리와 같은 표면처리재의 경우는 인장강도 보다는 표면에서의 경도값이 Basquin equation의 σ'_f 값을 더욱 잘 나타낼 수 있다고 사료된다.

Fig. 11은 박막코팅후 피로시편 내부의 파면사진이다. 피로시편 내부의 파면조직을 관찰하여 파면특성을 검토한 결과, 상온과 500°C의 200 MPa 응력에서 Fig. 11(a)와 (c)에서는 박막의 높은 경도로 인하여 박막층이 깨지거나 박리되지 않고 그대로 원형을 유지하고 있음을 알 수 있었으며 Fig. 11(b)에서는 연성파괴에서 쉽게 볼 수 있는 striation like pattern 형이 관찰되었으며 화살표로 표시된 것과 같이 피로균열이 산재되어 있음을 알 수 있었다. Fig. 11(d)는 상온에서 보다 온도가 높아짐으로 인하여 조직의 조대화 및 연성화로 인하여 전반적으로 약간의 덩플과 공공이 수반되는 전형적인 연성파괴가 주류를 이루고 있음을 볼 수 있다. 이상에서와 같이, 재료의 표면에 코팅된 CrN 박막의 높은 경도 때문에 표면에서보다는 내부의 연한 α 상 입계나 lamellar계면에 응력이 집중되어 공동이 생성, 전파되어 파괴에 이른 것이라 생각되어진다.

4. 결 론

Ti-6Al-4V 합금의 기계적성질과 피로특성을 향상시키기 위해서 CrN박막 피복 시킨 결과, 다음과 같은 결론을

얻었다.

- 1) 520°C, N_2 분압 2×10^{-2} torr에서 약 2시간 동안 CrN박막 처리 결과, 약 $7.5 \mu m$ 의 박막 층을 얻었으며 이 박막의 우선성장방위는 XRD 분석결과 (111)이었다.
- 2) 모재의 경도값은 Hv 460였고, 증착후 Hv는 1390이었다. 이와 같은 높은 표면 경도는 내마모특성을 크게 향상시켰다.
- 3) 표면의 roughness를 관찰한 결과 중심선 표면거칠기 (Ra)는 증착전은 $0.321 \mu m$ 이고, 증착후는 $0.063 \mu m$ 였다. 이와 같은 우수한 조도는 내마모성은 물론 피로강도를 높이는 중요한 인자로 작용되었다.
- 4) 박막후의 피로강도는 박막전의 경우에 비해 상온에서 약 3배, 고온에서 약 2.3배 이상 향상되었다.
- 5) 박막후 파단면 관찰결과 덩플과 공공이 수반되는 전형적인 연성파괴현상이 주류를 이루는 striation like pattern 형태의 전형적인 피로파단양상을 나타내었다.

참 고 문 헌

1. 中山武典, 和田恭典, 井戸秀和, 神戸製鋼技報, 43, 71 (1993).
2. B. Berghaus, U.S. Patent 3181029, (1965).
3. Edward Rolinski, Mater. Sci. & Eng., A108, 37 (1989).

4. T.M. Muraleedharan, E.I. Meletis, *Thin Solid Films*, **221**, 104 (1992).
5. A. Raveh, R. Avni, *Thin Solid Films*, **186**, 241 (1990).
6. 岡本善四郎, 星加洋, 藥師寺正雄, 熱處理, **40**, 25 (2001).
7. 岡本善四郎, 星加洋, 藥師寺正雄, 熱處理, **40**, 88 (2001).
8. E.W. Turns, J.W. Browning and R.L. Jones, *Plating and Surface Finishing*, **62**, 443 (1975).
9. Frank H.W. Lffler, *Surface and Coatings Technology*, **68-69**, 729 (1994).
10. David A. Glocker, *Handbook of Thin Film Process Technology* (1995).
11. E. ErtArk, H.J. Heuvel and H.G. Dederichs, *Surface and Coatings Technology*, **39-40**, 435 (1989).
12. D. Wang and P.Panjan, *Thin Solid Films*, **185**, 219 (1990).
13. Y. Chiba, T. Omura and H. Ichimura, *J. Mater. Res.*, **8**, 1109 (1993).
14. W.F. Smith, *Principles of Materials Science and Engineering*, McGraw-Hill 101 (1986).
15. J.F. Moulder, W.F. Stickle, P.E. Sobol, K.D. Bomben, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy", Published by Physical Electronics, Inc., (1995).
16. O. Wänstrand, R. Fella, N. Axën, *Surface and Coatings Technology*, **94-95**, 469 (1997).
17. B. Navinsek, P. Panjan, J. Krusic, *Surface and Coatings Technology*, **98**, 809 (1998).
18. 横堀武夫, 市川昌弘, 金屬の疲勞破壞, 丸善, **20** (1970).
19. 山中久彦, イオン窒化法, 日刊工業新聞社, **99** (1976).
20. O.H. Basquin, "Am. Soc. Test. Mater. Proc.", **10**, 25 (1910).