

## 저압 침탄에 의한 Ti-6Al-4V 합금의 표면 특성 개선

김지훈 · 박종덕 · 김성완  
한국생산기술연구원 플라즈마가공팀

### Improvement of Surface Properties of Ti-6Al-4V Alloy by Low Pressure Carburizing

J. H. Kim, J.D. Park and S. W. Kim  
Div. of Plasma Technology R&D, KITECH, ChonAn 330-825, Korea

**Abstract** For improvement of the wear performance of Ti alloy, vacuum-carburizing technique was tried for the first time using propane atmosphere. During the low pressure carburizing carbide was formed at the surface and carbon transfer was occurred from the carbide to the matrix. It was found that: (i) surface hardness increased with the reduction of operating pressure and time; (ii) optimum hardness distribution could be obtained with the proper choice of temperature and carbon flux control; and, (iii) case depth was largely influenced not by time but by temperature. The two steps process was recommended for obtaining thick case depth and high surface hardness of Ti alloy. For the low oxygen partial pressure, it was necessary to introduce additional CO gas to the atmosphere. Grain boundary oxidation and non-uniformity could be prevented.

(Received January 4, 2002)

**Key words:** Wear, Ti-6Al-4V alloy, Low pressure carburizing, Propane atmosphere, Hardness, TiC layer thickness

### 1. 서 론

Ti 및 Ti 합금은 밀도가 낮은 재료이면서 비강도, 내식성이 우수하여 항공우주, 군사, 수송 및 핵분야 등의 경량재료로 널리 쓰이고 있다[1]. 그러나 표면 특성이 나빠 소착이나 마모문제가 있어 자동차 밸브와 같은 마찰마모 부품에 사용이 제한되고 있다[2]. 이 때문에 표면의 마모특성을 향상시키고자 도금, 산화, 보로나이징, 질화 및 침탄과 같은 표면처리가 행하여지나 수소취성, 완화층(Buffer layer)의 필요, 염속 속에서 전기충격을 해야 하는 등의 문제가 있어 아직 만족할 만한 결과를 제시하지 못하고 있다[3]. 최근 플라즈마침탄이 Ti의 마찰특성을 좋게 한다는 보고[4]가 있으나 플라즈마 침탄은 초기에 높은 투자비용과 장입량의 제한, 플라즈마 밀도를 균일하게 제어하기 어렵다는 등의 문제점을 가지고 있다.

진공침탄은 1970년대에 개발되어 무산소 분위기에서 고온으로 처리가 가능하고 탄화수소가스의 열분해에 의한 높은 탄소농도로 신속침탄이 가능하여 각광을 받았으나 sooting 문제와 급랭의 어려움으로 널리

이용되지 못하였다[5]. 최근 진공침탄의 개량된 방법으로 저압침탄이 개발되어 자동차부품등 차세대강의 표면기술로 정착되어 가고 있는데, 과거의 진공 침탄이 30,000 Pa 이상에서 행해져 sooting의 문제로 유지보수의 문제가 있었던 것에 비해 저압침탄에서는 1000 Pa이하에서 피처리물 주위의 경계막 제어를 통하여 침탄분위기를 조절하여 침탄하는 것이다 [5].

Ti 저압침탄에서 Ti 합금의 표면경도는 처리온도, 처리시간, 처리압력에 따라 달라진다. 800 °C에서 침탄한 시편의 표면경도는 작업압력이 낮고, 시간이 짧으면 증가하고, 900°C에서는 표면경도는 감소하고, 처리시간에 따라 확산깊이는 증가한다. 이는 침탄층 내의 C이 Ti의 격자구조상의 이유로 확산이 어려워 농도구배가 달라지는 것으로 이해할 수 있었다.

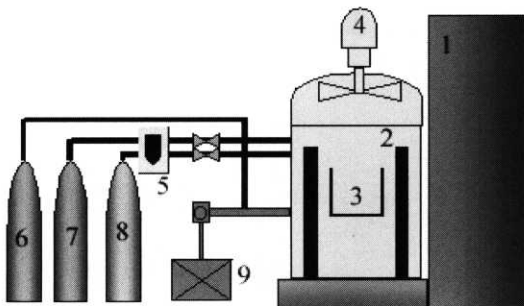
그러나 Ti의 저압침탄에는 몇 가지 문제점이 존재한다. 먼저 Ti 저압 침탄시 1 Pa 정도로 초기진공 배기후 침탄을 행하는데 초기진공이 저진공이므로 약간의 산소와 질소가 존재하고 되고, 고온에서 Ti를 침탄할 때 존재하는 O<sub>2</sub>에 의해 입계 산화 및 불균

일한 표면이 나타나게 된다. 이것은 엘링감 도표에서 고온일 때 Ti 산화가 일어나는 O<sub>2</sub> 분압은 매우 낮기 때문이고[6], 따라서 고진공으로 배기하지 않으면 고온에서 Ti의 산화는 불가피하게 된다.

본 연구에서는 Ti 및 Ti 합금의 내마모성을 향상하기 위해 최근 새로이 개발된 진공침탄의 기술을 적용 개발하고, CO가스를 첨가하여 Ti의 저압침탄시 입계산화 및 표면 불균일을 방지하고자 하였으며 침탄압력을 일정하게 유지하여 프로판의 분해과정에 의해 발생하는 sooting의 문제를 해결하고자 하였다.

### 2. 실험방법

실험에서 순수한 Ti과 Ti-6Al-4V합금을 시험편으로 사용하였으며, 시험편 길이 10 mm 직경 15 mm로 가공한 후 0.3 μm 알루미늄으로 경면연마 하고 침탄 처리전 아세톤, 에탄올에 담가서 30분씩 초음파 세



1: control panel, 2: Graphite heater, 3: Work place, 4: Cooling fan, 5: Gas mass flow controller, 6: N<sub>2</sub> (cooling), 7: N<sub>2</sub>(diffusion), 8: Propane (carburizing gas), 9: Mechanical Pump

Fig. 1. Schematic diagram of carburizing furnace.

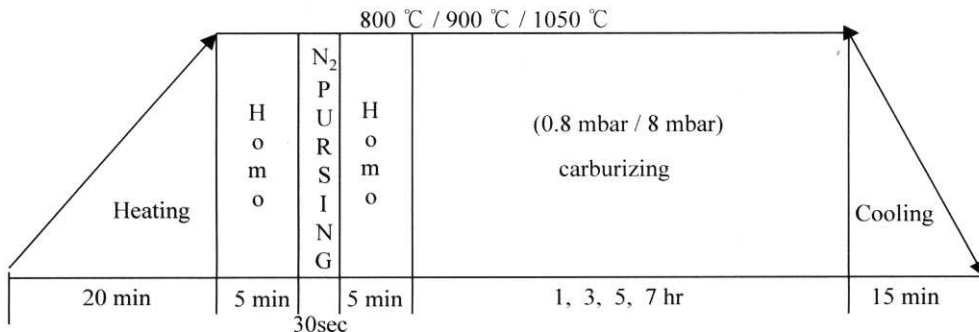


Fig. 2. Experimental procedures.

척을 하였다. 침탄처리는 Fig. 1에 보이는 진공 침탄로에서 로터리 펌프로 1 Pa까지 배기 한 후 프로판가스(C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>)와 아세틸렌가스(C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>)를 MFC로 제어하여 1000 Pa 미만의 압력에서 실험하였다. 실험공정 변수는 Fig. 2에 보이는 것과 같이 온도, 시간, 공정압력 및 flux로 하였다. 경도측정은 실험에서 공정조건에 따른 특성을 보기 위하여 마이크로 비커스 경도계를 이용하여 경도측정(50 gf)을 하였고, 미세 조직과 TiC층의 관찰을 위하여 주사전자현미경을 이용해 10,000배로 확대하여 조직을 관찰하였다. 시편을 침탄처리 후 공정조건에 따른 TiC층의 형성 여부를 알아보기 위하여 X 선 회절 분석을 하였다

### 3. 결과 및 고찰

Ti-6Al-4V에서 가스 종류와 공정압에 따른 침탄특성을 보기 위하여, Ti-6Al-4V을 900°C에서 1시간, 프로판과 아세틸렌가스를 사용하여 침탄하였다. Fig. 3은 사용가스에 따른 미소경도 분포를 보여주는 그림이다.

작업압력이 낮을수록(Flux를 감소시킴) 표면경도는 증가하였다. 침탄가스로 아세틸렌가스 또는 프로판가스를 사용한 경우 경도분포는 유사하였다. 그러나, 아세틸렌은 시편표면에 불균일 색깔과 sooting을 발생시켰다. Ti의 침탄시 산소분압과 산화의 관계는 Ti은 고온에서 다른 금속과의 친화력이 좋기 때문에 산화나 불균일 sooting 등이 생기기 쉽다. 엘링감도표를 살펴보면, Ti의 산화반응에서 800°C일 때 산소분압(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)는 5.46×10<sup>-36</sup> atm이고, 900°C에서 산소분압(P<sub>O<sub>2</sub></sub>)은 3.27×10<sup>-32</sup> atm이다[8]. 즉 Ti은 고온

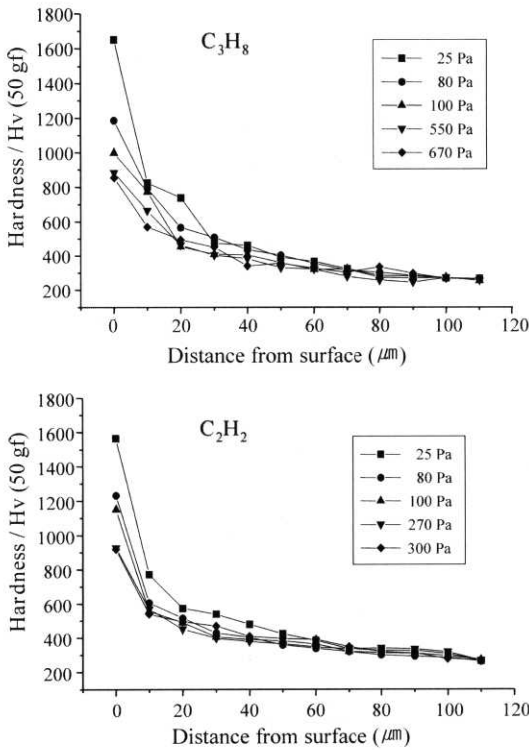


Fig. 3. Hardness distribution in the carburized Ti-6Al-4V with different operating pressure and gases.

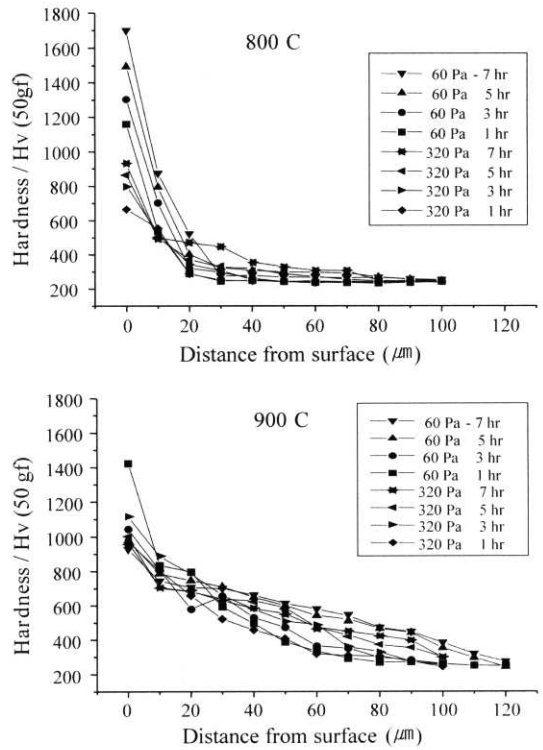


Fig. 4. Hardness distribution in the carburized layer deposited on the Ti with furnace pressure, time and temperature.

에서 아주 낮은 압력이 아니면 산화가 발생하는 것을 알 수 있다. 따라서, 본 연구에서 CO 가스를 첨가하여 산화산소분압을 높여 고온에서 Ti 침탄시 입계 산화나 표면 불균일이 발생하지 않는 처리를 행하였다.

Fig. 4는 800°C와 900°C에서 공정압력과 시간의 변화를 주었을 때의 경도분포이다. 일반적으로 침탄 압력이 낮고 처리시간이 길수록 표면경도는 증가하나, 900°C에서는 시간의 증가에 따라 표면경도는 감소하고 확산깊이는 증가했다. 이러한 경향은 Ti-6Al-4V 합금도 마찬가지로 나타났다. 즉, 800°C에서 침탄한 시편의 표면경도는 작업압력이 낮고, 시간이 짧으면 증가하고, 900°C에서는 표면경도는 감소하고, 처리시간에 따라 확산깊이는 증가한다.

Fig. 5는 Ti-6Al-4V 합금을 900°C, 670 Pa에서 침탄처리한 시편을 주사전자현미경으로 관찰한 결과이다. 그림에서 보이는 층의 두께는 침탄시간이 증가함에 따라 증가하고, 이러한 경향은 순수한 Ti에

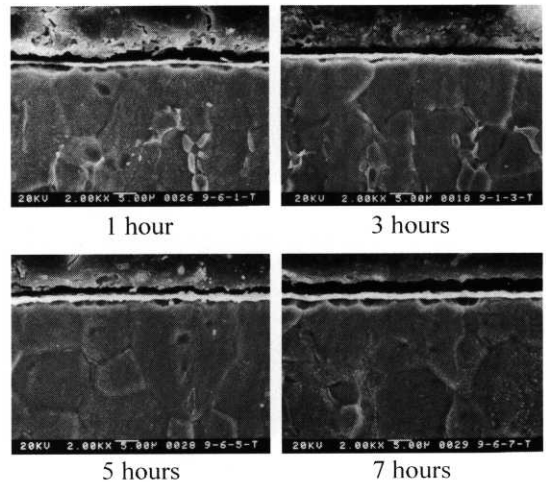
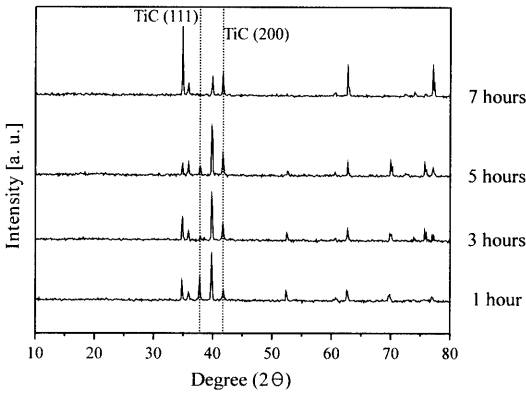
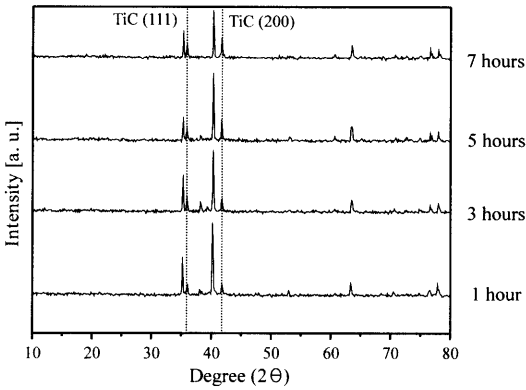


Fig. 5. Evolution of carburized layer (Ti-6Al-4V, 900°C, 670 Pa, × 10,000).

서도 동일하게 나타났다. 미세구조를 살펴보면 7시간 침탄처리한 경우에도 기지내의 입자성장은 발생



(a)



(b)

Fig. 6. X-ray diffraction patterns of the carburized (a) Ti and (b) Ti-6Al-4V surface deposited at 900°C with a pressure of 670 Pa.

하지 않았다.

X선 회절 분석결과 Fig. 5에 보이는 조직사진에서 시편표면의 흰색층은 TiC임이 밝혀졌다(Fig. 6). 침탄처리시간 증가에 따라 TiC의 X선 회절 피크값은 증가하였다. 따라서 침탄시간에 따라 형성량이 증가함을 간접적으로 알 수 있었다.

Fig. 7은 TiC층의 두께(주사전자현미경 10,000배 확대사진으로 측정)와 침탄시간( $t^{1/2}$ )의 관계를 나타낸 그래프이다. 일반적으로 TiC층의 두께는 직선적으로 증가하였으며 TiC층의 두께 증가율은 온도가 낮을 때 보다 높을 때가 컸다. 이로서 TiC층의 성장은 온도에 의해 활성화됨을 알 수 있었다.

작업압력과 작업온도변화에 따른 표면경도의 의존성을 알아내기 위해, Fig. 8과 같이 공정중에 압력을 바꾸거나 온도를 바꿔서 실험하는 이 단계(two

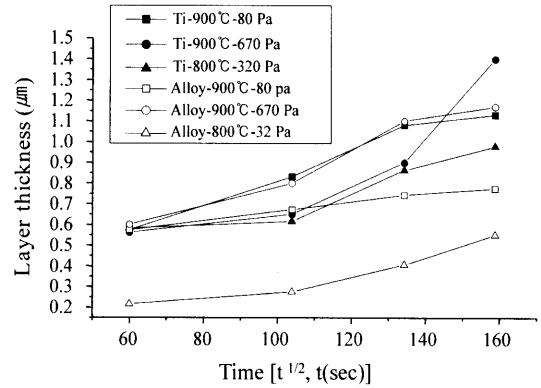


Fig. 7. The evolution of TiC layer thickness with the carburized time and pressure.

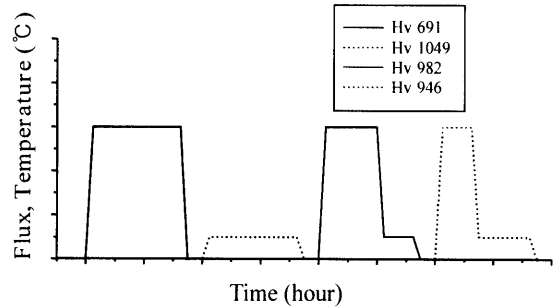


Fig. 8. The various steps of carburizing process.

step)공정으로 침탄처리를 하였다. 900°C 3시간 처리한 시편의 표면경도값은 Hv = 691, 800°C 3시간 처리한 시편의 표면경도는 Hv = 1049였다. 900°C에서 2시간 처리후 800°C로 1시간 처리한 시편과, 900°C 1시간 처리후 800°C 2시간 처리한 시편의 경도는 각각 Hv = 982, 946이었다. 따라서 실험의 결과는 Ti-6Al-4V에서 침탄한 표면경도값은 두 번째 공정에 지배받는 것을 알 수 있었다.

Fig. 9는 침탄층의 C변화를 WDS(Wavelength Dispersive X-ray Spectrometer)로 분석한 결과이다. 여기서 800 °C에서는 C가 표면에 편석되어 있고, 900°C에서는 시편 내로 침투해 들어간 것을 알 수 있다. TiC상태도(Fig. 10)[7]에 따르면, 800°C에서 보다 900°C에서 C의 고용도가 더 큰 것을 볼 수 있다. 또 Ti에서 C의 고용도는 격자구조상 β상이 α상보다 크기 때문에 C의 확산은 β상에서 α상에서 보다 빠르다. 그러므로, 시간과 온도에 따른 침탄층의 표면경도의 평가는 다음과 같이 정량적으로

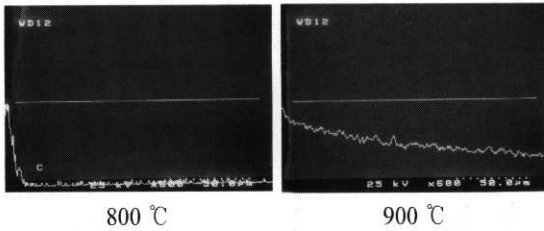


Fig. 9. WDS line mapping for carbon analysis in the carburized Ti-6Al-4V.

이해할 수 있었다. 침탄시 시편의 표면에 TiC가 형성된 후 C의 농도구배에 따라 기지내로 확산하며, 이것은 900°C에서 Ti의 침탄시 미소경도 측정결과와 Ti-6Al-4V의 WDS분석 결과로 알 수 있었다. 따라서 900°C에서는 처리시간이 증가할수록 표면의 C의 조성이 감소하여 TiC층의 표면경도는 감소하고, 경화층의 유효경화깊이는 두꺼워진다. 그러나 800 °C에서 침탄처리한 Ti와 Ti-6Al-4V에서는 α상에서 확산의 어려움으로 인하여 TiC층에서 C가 쌓이게 되어, 표면층에서 C의 구배가 기지 내로 들어 갈수록 급격히 감소하여 표면경도는 증가하게 된다. 또한, 탄화수소가스의 분해가 빠르게 일어나서, C의 flux는 작업압력의 감소에 따라 증가하게 된다. 그러므로 800°C 침탄시 카바이드층의 경도는 작업압력을 낮춤으로써 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 11은 작업압력에 따른 표면경도의 의존성을 보여준다. C. Hayaud 등이 압력에 따라 탄화수소와

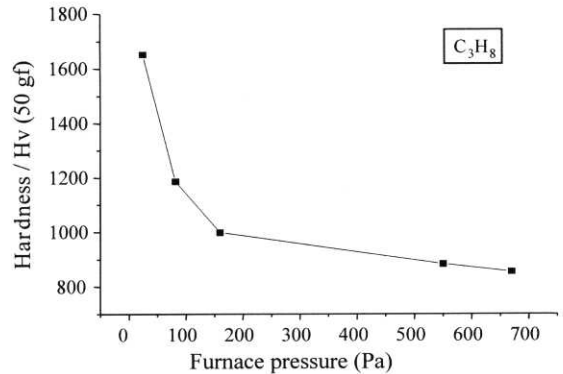


Fig. 11. The dependence of surface hardness with the operating pressure.

수소가 더 안정하게 되어 프로판의 분해가 증가한다고 보고하였듯이[8] 본 연구 결과에서 TiC층의 경도가 증가하는 것은 입력에 따른 높은 flux의 C 때문이라고 사료된다. Okamoto 등은 Ti합금에 플라즈마 침탄시 표면카바이드는 글로우방전과 증착에 의해 C와 Ti이온의 재결합으로 형성된다고 하였다[2]. 일본의 플라즈마 진공 침탄시와 본 연구 방법인 저압 침탄시 시간과 온도에 따른 TiC층의 두께 변화를 Fig. 12에 나타내었다. 표면에 TiC층은 플라즈마 없이도 저압침탄에 의해 형성되었고, 또한 침탄층은 온도와 시간에 따라 증가함을 알 수 있었다. TiC층의 성장거동은 유사하나, 800°C에서 침탄시에는 플라즈마 침탄보다 저압 침탄시 카바이드층의 두께가 더

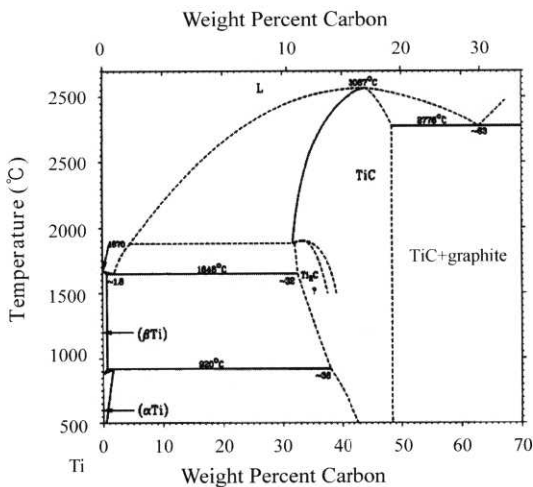


Fig. 10. Phase diagram of Ti-C [5].

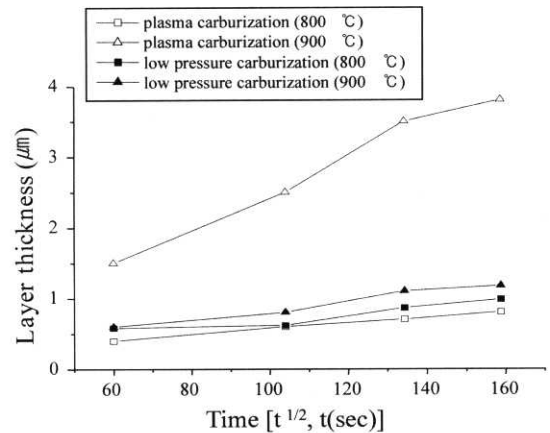


Fig. 12. The evolution TiC layer thickness with time in plasma carburization and low pressure carburization versus plasma carburized time [7].

두꺼운 것을 알 수 있다. 이 두 가지 침탄법에 의해 얻어지는 경도값도 약  $H_v = 1200$  정도이다. 이 값은 PVD 또는 CVD로 코팅한 시편의 경도와 비교할 때 반정도의 값이다. 이러한 현상에 대한 정확한 이해와 설명을 위해서는 추가적인 연구가 필요할 것이다.

#### 4. 결 론

저압침탄으로도 플라즈마침탄으로부터 얻을 수 있는 동일한 결과를 얻을 수 있었다.

침탄유효깊이와 경도분포는 프로판가스 사용시와 아세틸렌가스 사용시 둘 다 별 차이가 없었으나, 아세틸렌가스 사용시 색상의 불균일과 sooting의 문제가 있었다. 따라서 본 연구에서는 침탄가스로 프로판가스를 사용하였고, 작업압력과 처리시간에 따른 표면경도 변화는  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 작업압력이 낮을수록, 처리시간이 길수록 증가하고,  $900^{\circ}\text{C}$ 에서는 감소한다. 이는 순수한 Ti과 Ti-6Al-4V에서도 같은 경향을 보였다. 침탄한 Ti-6Al-4V의 표면경도는 처리온도, 처리시간, 처리압력에 따라 달라지며, TiC층 내의 C의 확산의 어려움으로 인한 구배에 의한 것으로 이해할 수 있었다. 이단계 공정처리를 사용하여  $900^{\circ}\text{C}$ 에서 짧은 시간 전침탄후  $800^{\circ}\text{C}$ 에서 후침탄을 해서 마찰

과 load bearing 적용을 위한 높은 표면경도와 깊은 경화깊이를 얻을 수 있었다. CO가스를 첨가하여 실험한 결과 산화산소분압을 낮추어 고온에서 Ti 침탄시 입계산화나 sooting 및 표면불균일이 없는 깨끗한 처리품을 얻을 수 있었다.

#### 참고문헌

1. William F. Smith, Structure and properties of Engineering alloys (Second edition), McGRAW-HILL, (1993) 437.
2. Z.S. Okamoto and M.S. Yakushiji, The Japan Society for Heat Treatment, 40(2) (2000) 88.
3. A. Takamura, Trans. Inst. of Metal. 3, (1962) 10.
4. Zenshiro Okamoto, Hiroshi Hoshika and Masao Yakushiji, 熱處理 40卷 4號, 平成12年, p.174-179.
5. Kim S.W., Kim S.K., Son M.J., '96 Carburizing heat-treatment technology seminar, (1996) 89-118, 20-23.
6. David R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics(second edition), McGRAW-HILL, (1981), p.287.
7. J.L. Muray, Binary alloy phase diagram, Vol.1, W. Scott, Jr. (APIC), (1990) 889.
8. C. Hayaud P. Jacquot, G. Barvian and G. Sultan, Caract risation par spectrom trie masse de l'atmosph re de traitement d'un four de c mentation basse pression, Association Technique de Traitement Thermique, (1997) 99-103.