

전기방전에 의한 Ti rod의 열처리 및 표면개질 특성에 관한 연구

변창섭* · 오낙현 · 안영배 · 천연옥 · 김영훈 · 조유정 · 이충민 · 이원희†

세종대학교 공과대학 신소재공학부

*한밭대학교 공과대학 재료공학부

Surface Modification and Heat Treatment of Ti Rod by Electro Discharge

C. S. Byun*, N. H. Oh, Y. B. An, Y. W. Cheon, Y. H. Kim, Y. J. Cho, C. M. Lee and W. H. Lee†

Department of Advanced Materials Engineering, Sejong University, Seoul 143-747, Korea

*Department of Materials Engineering, Hanbat University, Taejeon 330-717, Korea

(2005년 9월 28일 접수, 2006년 3월 2일 최종수정본 접수)

Abstract Single pulse of 2.0 to 3.5 kJ from 150 μ F capacitor was applied to the cp Ti rod for its surface modification and heat treatment. Under the conditions of using 2.0 and 2.5 kJ of input energy, no phase transformation has been occurred. However, the hardness and tensile strength decreased and the elongation increased after a discharge due to a slight grain growth. By using more than 3.0 kJ of input energy, the electro discharge made a phase transformation and the hardness at the edge of the cross section increased significantly. The Ti rod before a discharge was lightly oxidized and was primarily in the form of TiO₂. However, the surface of the Ti rod has been instantaneously modified by a discharge into the main form of TiN from TiO₂. Therefore, the electro discharge can modify its surface chemistry in times as short as 200 μ sec by manipulating the input energy, capacitance, and discharging environment.

Key words Ti, electro discharge, heat treatment, surface modification, XPS.

1. 서 론

현재 Ti은 천장 및 알루미늄 합금 등과 같은 구조용 재료에 의하여 밀도가 낮고 비강도, 내식성이 우수하여 우주항공, 군사, 수송 및 핵분야 등의 강량재료로 널리 쓰이고 있다.¹⁾ 특히 생체적합성이 매우 우수하기 때문에 의료용 소재로써 그 용도는 급속히 넓어지고 있다. 그러나 Ti은 여러 가지 우수한 특성들이 있음에도 불구하고, 비교적 인하여 강도 및 내마모성이 낮다는 단점을 가지고 있다. 이에 이를 개선하기 위한 표면개질에 관한 연구가 최근 활발히 진행되어오고 있다.²⁾ Ti 표면개질 방법으로는 질화법,³⁻⁶⁾ 침탄법,^{7,8)} CVD (chemical vapor deposition) 및 PVD (physical vapor deposition)^{9,10)}와 같은 여러 공정들이 널리 사용되고 있으나 여러 상질 외에도 많은 단점들이 지적되고 있다. CVD 공정은 박막증착을 위한 표면개질 방법 중 하나로써 주로 고온에서 증착공정이 일어나기 때문에 박막과 Ti 표면의 계면에 조직변화를 야기시킬 수 있어 기계적 특성 및 부식에 큰 영향을 줄 수 있다고 알려져 있다.¹¹⁾ 현재 널리 쓰이고 있는

방법 중 하나인 PVD 공정은 CVD 공정에 비해 낮은 온도에서 증착이 가능하며 Ti과 박막의 계면에 조직변화를 최소화할 수 있고, 우수한 내마모성, 내열성, 내산화성, 특히 내식성이 우수한 박막을 증착할 수 있다는 장점이 있다.¹²⁾ 그러나 박막과 기판과의 접착력이 약하고 아울러 고가의 장비와 처리시간이 비교적 오래 걸린다는 단점 등이 있다.

이에 본 연구에서는 기존공정의 단점을 극복할 수 있는 전기방전을 이용한 Ti의 열처리 및 표면처리 방법을 개발하고자 실험을 실시하였다.

2. 실험 방법

본 연구실에서 고전압 방전시스템, 표면개질 챔버, 자동 전극로딩장치, 가압 프레스, 고전압 스위치, 방열판을 이용하여 전기방전에 의한 표면개질 장비를 제작하였다. Fig. 1은 전기방전에 의한 표면개질 장비에 대한 개략도를 나타낸 것이다.

우선 지름이 3 mm인 Ti 봉 (Grade II)을 10 cm 길이로 절단한 다음 절단면을 연마하고 초음파 세척기를 사용하여 세척 후 건조하여 보관하였다. 전기방전 표면개질

†E-Mail : whlee@sejong.ac.kr

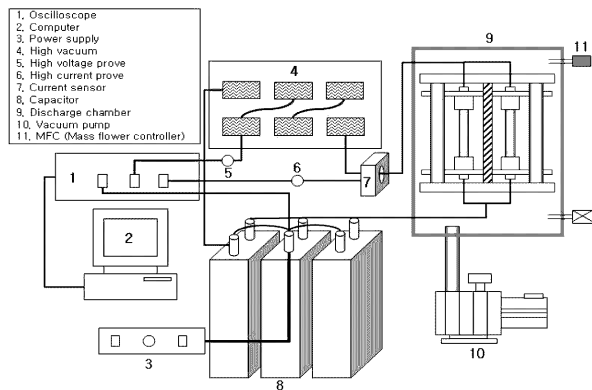


Fig. 1. Schematic diagram of electro discharge system.

(EDST: electro discharge surface treatment) 장비에 부착된 챔버내를 2×10^{-3} torr까지 진공을 유지시킨 후 질소 가스를 주입하여 1000 torr까지 유지하고 $150 \mu\text{F}$ 의 정전용량과 4가지의 인가에너지 (2.0, 2.5, 3.0, 3.5 kJ)를 전기방전 조건으로 설정한 후 커패시터에 충전된 고전압을 고진공 스위치를 사용하여 순간적으로 전기방전시켰다. 각각의 공정조건에 대해 3번의 실험을 실시하였다. 방전시 Ti 봉을 통과한 전압 및 전류는 각각 고전압 및 고전류 프로브를 이용하여 실시간 측정하였으며 오실로스코프에 나타난 정보를 근거로 방전시간을 계산하였다. 전기방전된 각각의 시편을 마운팅 및 연마 후 미세경도 측정장비를 이용하여 각각의 단면에 대해 10회 이상의 경도값을 평균내어 산출하였다. 아울러 5 vol.% HNO_3 , 10 vol.% HF와 85 vol.% 증류수로 만든 용액으로 단면을 에칭한 후 광학현미경으로 미세조직의 변화를 관찰하였다. UTM (universal testing machine)을 이용하여 전기방전된 각각의 시편에 대한 인장강도 및 연신률을 측정하였으며, 또한 XPS (X-ray photoelectronic spectroscopy)를 이용하여 Ti 시편 표면의 구성원자들간의 화학적 결합상태를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

전기방전 시 얻을 수 있는 전형적인 방전곡선을 시간에 따른 전압과 전류로 Fig. 2에 나타내었다. 이 그래프에 대한 방전조건은 $150 \mu\text{F}$ 의 정전용량과 3.5 kJ의 인가 에너지이다. 방전시 최대전류 및 최대전압은 각각 35.2 kA와 3.2 kV임을 알 수 있으며 방전시간에 따른 power

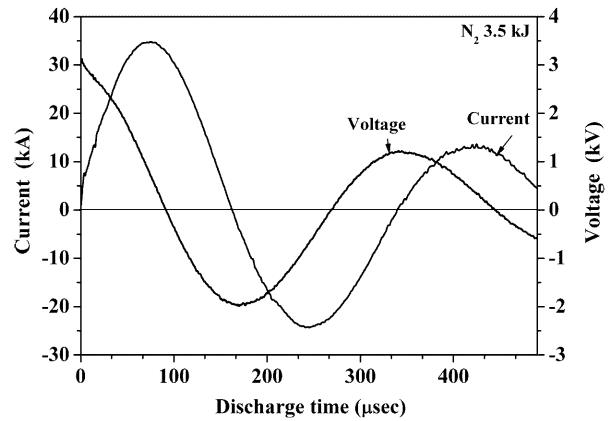


Fig. 2. Typical discharge curve measured current and voltage on oscilloscope ($150 \mu\text{F}$, 3.5 kJ).

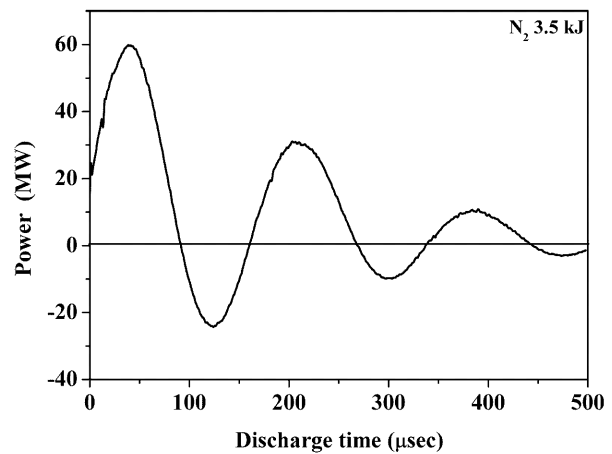


Fig. 3. Typical power curve versus discharge time ($150 \mu\text{F}$, 3.5 kJ).

(watt) 곡선을 Eq. (1)로 계산되어 Fig. 3에 나타내었다.

$$P(\text{watt}) = \text{current}(\text{A}) \times \text{voltage}(\text{V}) = I^2R \text{ (J/sec)} \quad (1)$$

일정한 정전용량에서 인가에너지가 증가함에 따라 power는 증가하였고 첫번째 싸이클을 기준으로 방전시간은 약 $159 \mu\text{sec}$ 으로 나타났다. 방전 시 발생하는 열에너지 (ΔH)는 Eq. 2를 사용하여 구할 수 있다.

$$\Delta H = \int [i^2(t)R(t)dt] \quad (2)$$

Table 1은 본 실험에서 사용된 각각의 공정조건에 따

Table 1. Peak voltage, peak current, discharge time and ΔH during a discharge under various conditions.

Discharge ambient	Input Energy (kJ)	Peak voltage (kV)	Peak current (kA)	Heat generated (J)	Discharge time (μsec)
N ₂	2.0	1.8	19.2	1383	158.8
	2.5	2.4	24.4	2248	158.8
	3.0	2.6	29.2	3307	159.2
	3.5	3.2	35.2	4695	159.2

른 최대 전압 및 최대전류, 그리고 ΔH 와 방전시간을 나타낸 것이다.

Fig. 4(a)는 전기방전 전 Ti 봉의 단면조직 사진이고 4(b)에서 4(e)는 Table 1에 나타난 공정조건 하에서 전기방전시킨 Ti 시편의 단면조직 사진들이다. Figs. 4(a), 4(b), 4(c)에서는 등축의 α 상이 관찰되었으며 그 크기는 각각 22, 26, 40 μm 이다. 방전 전의 단면조직과 비교할 때 2.0과 2.5 kJ의 인가에너지를 사용하여 방전시킨 시편의 경우 결정립 크기가 조금 커진 것을 볼 수 있다. Fig. 4(d)와 4(e)에서는 등축의 α 상이 비등축의 α 상으로 매우 조대해졌고 grain boundary를 통한 β 상의 출현이 있음을 알 수 있다. 3.5 kJ의 인가에너지를 사용한

경우 침상조직이 시편 내부로 분포하고 있으며 이와 같이 보이는 조직은 질소원자들이 Ti 내부로 확산하여 형성된 것으로 사료된다.

Fig. 5는 각각의 전기방전 조건에 따른 평균 경도값을 Ti 봉 단면의 내부 및 외곽에 대해 그래프로 나타낸 것이다. 전기방전된 시편들의 내부경도는 모든 실험조건 하에서 비슷한 값을 보여주었으며 방전 전의 시편의 경도값에는 조금 미치지 못했다. 이는 2.0 kJ 또는 2.5 kJ에서 방전시킨 시편의 조직사진에서 보듯이 상변화없이 약간의 결정립 크기만 커진 것을 보면 알 수 있다. 특히 3.0과 3.5 kJ에서 전기방전시킨 시편의 경우 외곽 경도값이 내부에 비해 월등히 높게 나타난 것을 볼 수 있으

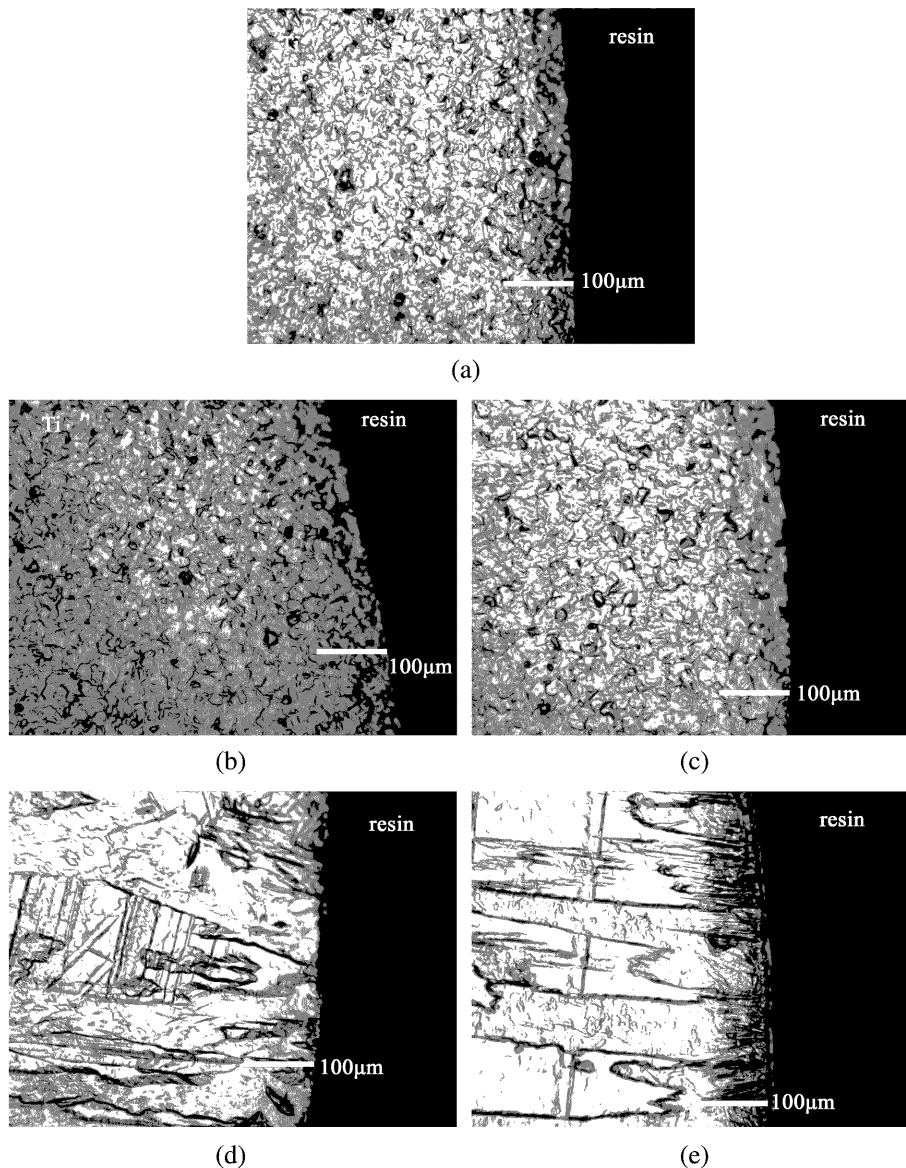


Fig. 4. Cross section micrographs of the Ti rods (a) before discharge, (b) discharged at 2.0 kJ, (c) discharged at 2.5 kJ, (d) discharged at 3.0 kJ, and (e) discharged at 3.5 kJ.

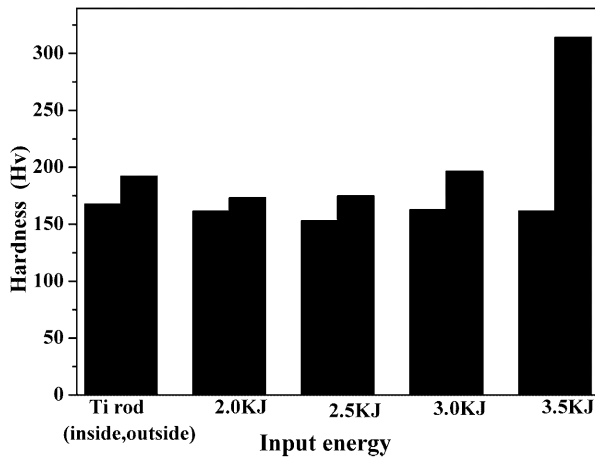


Fig. 5. Micro-hardness inside and outside of the cross section of the Ti rods before and after discharge at various input energies.

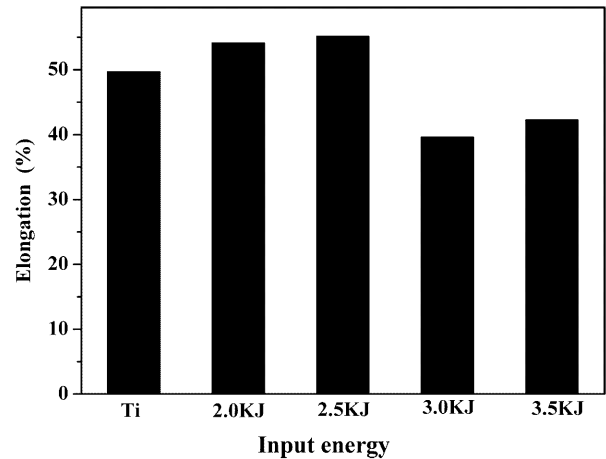


Fig. 7. Percentages of elongation of the Ti rods before and after discharge at various input energies.

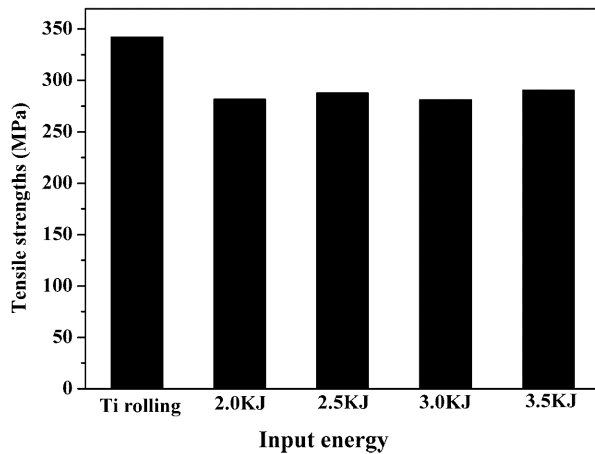


Fig. 6. Tensile strengths of the Ti rods before and after discharge at various input energies.

며 이는 질소원자가 Ti 표면에 침투하여 질화계의 침상 조직을 형성하였기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6은 각각의 공정조건에서 전기방전시킨 시편의 인장강도 값을 그래프로 나타낸 것이다. 일반적으로 인가 에너지에 대한 강도의 변화는 Fig. 5와 유사하였으며 3.0과 3.5 kJ에서 전기방전시킨 시편 외곽의 경도값은 실제 측정된 인장강도 값에는 거의 반영되지 않았다. 이는 질소원자가 시편의 표면에 확산하여 질화물을 형성할 뿐 시편 내부까지는 침투하지 못하였기 때문이다.

Fig. 7은 각각의 공정조건에서 전기방전시킨 시편의 연신률을 그래프로 나타낸 것이다. 방전 전의 시편과 2.0 및 2.5 kJ에서 전기방전시킨 시편의 연신률은 인장강도와 반비례하는 경향을 보여주나 3.0과 3.5 kJ에서 전기방전시킨 시편은 시편외곽에 질화물이 형성됨으로써 취성이 증가하여 상대적으로 연성이 감소된 것으로 사료된다.

Fig. 8은 3.5 kJ로 전기방전시킨 시편외곽 단면의 조직 사진과 EDX를 이용하여 단면표면의 원소를 mapping한 사진이다. Fig. 8(c)에서 보는 바와 같이 질소원자는 시편의 표면에 확산하여 질화물을 형성하였으며 매우 미량의 산소원자들도 표면에 나타나는 것을 Fig. 8(d)에서 확인할 수 있었다.

Fig. 9(a)와 9(b)는 각각 방전 전과 3.5 kJ의 인가 에너지에서 전기방전시킨 시편의 Ti에 대한 XPS 스펙트럼을 보여주고 있다. 전기방전 전 시편표면은 안정한 TiO_2 막으로 이루어진 것을 알 수 있으며 전기방전 후에는 안정한 산화막이 제거되고 미량의 산소를 함유한 TiN과 같은 표면개질층이 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이와 같은 새로운 질화막의 형성은 단면조직 사진에서도 확인할 수 있었으며 결국 160 μ sec 내의 전기방전에 의해 Ti 봉의 표면이 개질되었음을 알 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 여러 공정조건에서 전기방전시킨 Ti 봉의 조직변화, 경도, 인장강도, 연신률, 그리고 표면구조를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 2.5 kJ까지의 인가 에너지를 사용한 경우 Ti 봉의 상 변화는 일어나지 않았으며 약간의 결정립 성장으로 인하여 경도 및 인장강도는 감소하였고 연신률은 증가하였다.
2. 3.0 kJ 이상의 인가 에너지를 사용한 경우 β 상의 출현이 있었으며 단면 외곽에서는 침상의 질화상이 나타났다. 이로 인하여 단면외곽의 경도값은 내부에 비해 매우 높았으며 취성 증가로 인해 연신률은 다소 감소하였다.
3. 전기방전시 Ti 봉의 안정한 TiO_2 막은 제거되고 챔버내의 질소가 Ti과 반응하여 TiN과 같은 새로운 표면

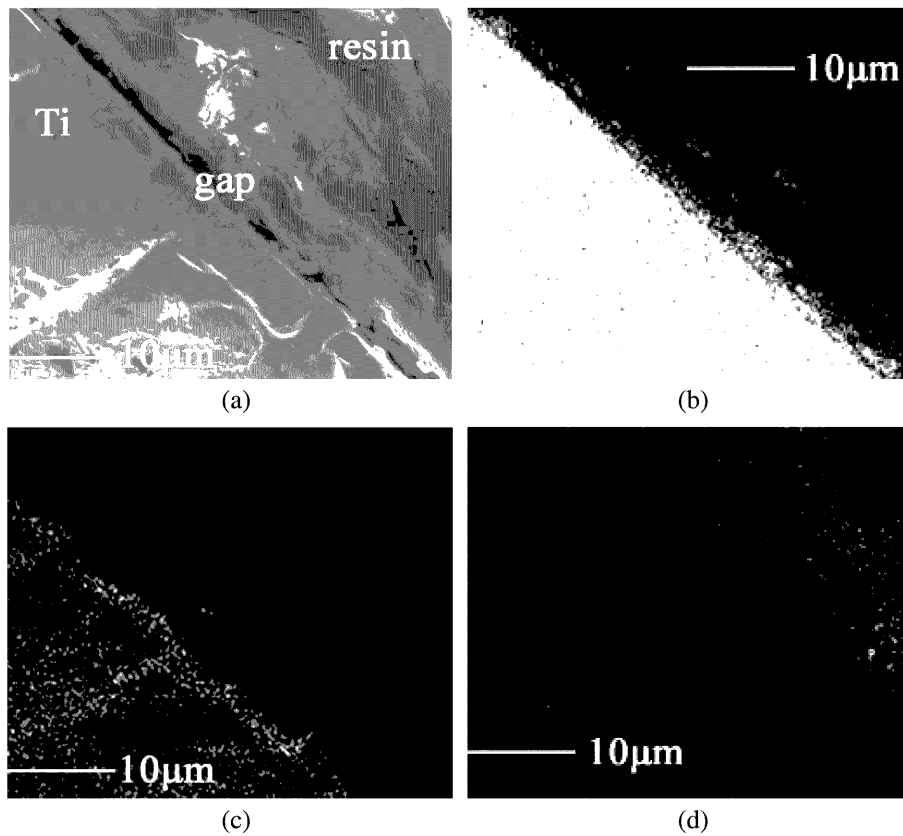


Fig. 8. Cross section view of the Ti rod discharged at 3.5 kJ (a) SEM micrograph and elemental mapping micrographs of (b)Ti, (c) N, and (d) O.

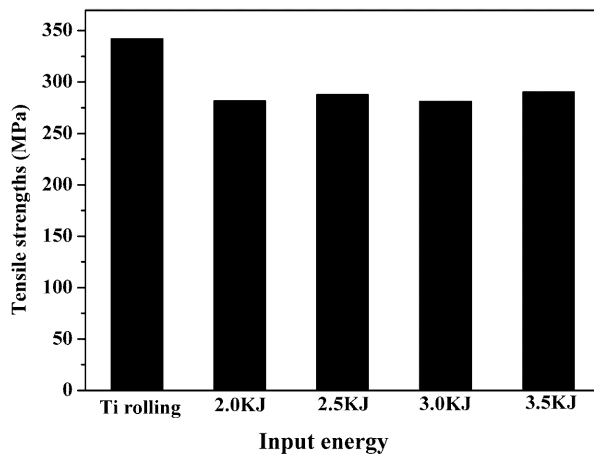


Fig. 9. XPS Ti narrow scan spectra of the Ti rods before and after discharge at 3.5 kJ of input energy.

개질층을 형성하였다.

4. 전기방전조건을 변화시킴으로써 200 μ sec 미만의 짧은 시간 내에 Ti 봉의 표면개질을 효율적으로 얻을 수 있었으며 기존에 사용되는 고가의 박막증착 및 표면개질 장비를 대체할 수 있는 기본 데이터를 제공하였다.

감사의 글

본 연구는 2004년 산학협동재단의 지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참고 문헌

1. W. Smith, Structure and Properties of Engineering Alloys, p.437, McGRAW-HILL, New York (1993).
2. D. Nakayama, Metal Powder Report, **43**, 71 (1993).
3. B. Berghaus, U.S.Patent 3181029 (1965).
4. E. Rolinski, Mat. Sci. Eng., **A108**, 37 (1989).
5. T. Muraleedharan and E. Meletis, Thin Solid Films, **221**, 104 (1992).
6. A. Raveh and R. Avni, Thin Solid Films, **186**, 241 (1990).
7. J. Okamoto, Jap. Soc. for Heat Treat., **40**, 25 (2001).
8. J. Okamoto, Jap. Soc. for Heat Treat., **40**, 88 (2001).
9. H. Frank and H. Lffler, Surf. Coat. Technol., **68**, 729 (1994).
10. A. Elshabini-Riad and F. Barlow, Thin Film Technology Handbook, p.238, McGRAW-HILL, New York (1995).
11. Y. Pauleau and P. Barna, Protective Coatings and Thin Films, p. 321, Nato ASI, Overijse (1989).
12. Y. Chiba, T. Omura and H. Ichinura, J. Mater. Res., **8**, 1109 (1993).