

## TiN 피복강재의 부식피로강도특성

김귀식\* · 현경수\*\* · 오맹종\*\*

Characteristics of Corrosion Fatigue Strength of TiN Coating Steel

G. S. Kim · K. S. Hyun · M. J. Oh

**Key words** : TiN coating steel(TiN 피복강), Corrosion fatigue(부식피로), Crack initiation(균열발생), Coating layer behavior(코팅층거동), Corrosion pit(부식피트)

### Abstract

In order to investigate the effect of TiN coating on corrosion fatigue behavior of metal, the rotary bending corrosion fatigue tests were carried out in 3% NaCl solution by using the round bar specimens of high - speed steel, SKH - 9, coated with TiN by PVD method.

From the experimental results, fatigue strength of TiN coating steel in air was obvious improvement as compared with that of the substrate because of the restriction of dislocation movement in near surface of the substrate by hard thin film.

In 3% NaCl solution, corrosion fatigue life of TiN coating specimen in high stress level was improvement same as in air. But in low stress level, corrosion fatigue life of TiN coating one was equivalent to that without coating, due to much crack initiated from corrosion pits formed at the substrate by failure of coating layer.

### 1. 서 론

최근 공업기술이 급속히 발전함에 따라 기계구조물은 고속화와 고효용성을 지향하고 있고, 또 이들은 가혹한 사용조건하에서 가동됨에 따라 기계구조용 재료에는 고강도, 고인성, 내식성, 내마모성등이 요구되고 있다. 이 요구들을 만족시키기 위해 신소재 개발에 대하여 많이 연구되고 있으며,

이중 재료표면에 모재(Substrate)와는 다른 특성을 주는 표면개질기술이 주목받고 있다<sup>1)</sup>.

금속재료의 표면개질법으로는 화학증착(Chemical Vapor Deposition ; CVD)법과 물리증착(Physical Vapor Deposition ; PVD)법 및 용사법등이 있으나 현재 공구류와 금형 등의 세라믹코팅에는 CVD 법과 PVD 법이 다른 방법보다 널리 사용되고 있다. CVD 법은 1000℃ 이상의 고온하에

\* 정회원, 제주대학교

\*\* 정회원, 제주대학교 대학원

서 코팅 공정이 이루어지므로 고속도강과 일반강재의 경우 모재의 변형이 문제점으로 지적되고 있어서 효율적으로 실용화되지 못하고 있는 반면, PVD 법은 500℃ 이하의 비교적 낮은 온도하에서 코팅이 가능하므로 고속도강, 탄소공구강, 비철금속 등에 널리 사용되고 있다<sup>2)</sup>.

표면개질기술의 기계 분야에의 이용은 내열성, 내마모성, 내식성 등의 성질이 우수한 세라믹을 표면개질재료로 사용하여 기계부품, 공구, 금형 등의 성능향상과 수명연장을 위하여 코팅이 실시되고 있는 상태이며, 금후 기계구조물 부재에의 응용이 기대되고 있다<sup>3)</sup>.

기계 구조물 부재는 필연적으로 피로하중을 받게 되므로 표면코팅재의 피로현상을 파악해야 할 필요가 있으며, 신뢰성과 수명평가에 중요한 사용환경내에서의 피로강도특성을 규명할 필요가 있지만 현재로서는 세라믹코팅재에 관한 연구는 적고, 특히 강도설계에 반영하기 위한 사용환경중 피로강도 특성이 통일적으로 충분히 설명되고 있지 않은 상황이다<sup>4,5)</sup>. 따라서 이러한 세라믹 코팅재의 광범위한 산업분야에의 이용을 위해서는 사용환경중 피로강도 특성의 규명을 비롯한 재료의 강도 측면에서의 충분한 연구 검토가 필요하다.

따라서 본 연구에서는 고경도, 저마찰계수, 고내식성을 갖는 티타늄계 세라믹을 고속도강 SKH-9에 PVD 법에 의해 코팅처리하여 공기중과 염수중에서 피로시험을 실시하여 부식피로강도에 미치는 세라믹코팅의 유효성과 부식피로특성을 파악하고자 한다.

## 2. 실험재료 및 방법

### 2. 1 시험편

본 연구에 사용된 재료는 몰리브덴계 고속도강 SKH-9이며 그 화학적 성분을 Table 1에 나타내었다. 시험편은 Fig. 1에 나타낸 회전 굽힘 피로 시험편으로 길이 110mm, 직경 11mm  $\Phi$ 이며, 표점 거리는 30mm이다. 시험편은 기계가공한 후 표면을 에머리페이퍼 (1500#)로 경면 연마를 하였다. 세라믹 코팅재료는 TiN을 사용하였으며 경면 연마 시험편을 브라스팅 처리한 후 아크 방전식 이온 플래팅(ARC Ion Plating)의 PVD법에 의해 코팅하였다. 코팅조건은 진공압력  $0.5 \times 10^{-2}$  Pa, 코팅 시간 60분, 바이어스 전압 250V, 전류 55A로 하였다. 코팅 면적은 Fig. 1에 나타낸 사선부이며 코팅 두께는 약 3 $\mu$ m, 코팅부 색상은 TiN 특유의 황동색이었다.

SKH-9 모재(substrate)와 TiN 코팅재의 기계적 성질을 Table 2에 나타낸다. 인장특성을 구하는데 있어서는 UTM(독일 Zwick社)을 사용하였으며 인장속도를 10mm/min으로 하였다. 경도는 마이크로 비커스 경도계(Tukon 220, Wilson社)를 사용하여 10개소를 측정된 평균치이며 부하 하중은 1000g이다. 모재와 코팅재에 있어서 인장강도 등의 기계적 성질은 거의 변화가 없으나, 경도는 코팅재가 모재 보다 향상되었다.

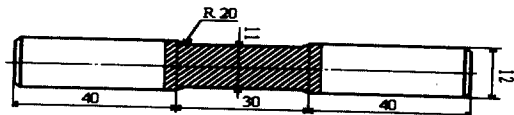


Fig. 1 The shape and dimension of test specimen.(mm)

Table 1 Chemical compositions of substrate SKH - 9. (wt. %)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	W	V	Co	Cu	Ni
0.80~0.90	≤0.40	≤0.40	≤0.03	≤0.03	3.80~4.50	4.50~5.50	5.50~6.70	1.60~2.20	-	≤0.25	≤0.25

Table 2 Mechanical properties of experimental materials.

	Tensile strength $\sigma_B$ (MPa)	Yield strength $\sigma_Y$ (MPa)	Strain at fracture $\epsilon(\%)$	Hv
Substrate SKH - 9	1079.65	969.61	10.97	278
TiN Coating	1096.22	988.52	10.89	358

## 2. 2 실험방법

TiN 코팅재의 부식피로강도를 조사하기 위하여 모재(SKH-9)와 코팅재의 공기중과 수환경중의 부식피로시험을 행하였다. 피로시험기는 용량 10 kg·m의 회전굽힘피로시험기(제일정밀 Co.)를 사용하였으며 부하시에 시험편에 충격하중이 가해 지지 않도록 시험기에 인버터를 설치하여 소정의 회전속도까지 서서히 증가시켰다. 회전속도는 공기중에 있어서는 900rpm, 부식 환경 중에서는 600rpm으로 하였다. 시험환경은 실온 공기중과 3% NaCl용액의 부식수이다. 부식수의 순환장치는 부식조와 수조로 이루어지며 부식의 영향을 받지 않는 플라스틱제 펌프를 사용하여 3% NaCl 용액을 수조로부터 투명아크릴로 제작한 부식조로 공급하고 다시 수조로 순환되도록 제작하였다. 수 용액량은 5l로 하여 일주일에 1회 교환하였다.

피로시험후의 시험편의 표면과 파단면은 초음파 세척을 행하여 부식녹을 제거한 후 금속현미경과 주사형 전자현미경으로 정밀 관찰하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3. 1 부식피로 실험결과 (S-N선도)

Fig. 2에서는 SKH-9 모재와 TiN 코팅재에 대한 공기중과 3% NaCl 용액중의 피로강도와 수명과 관계(S-N선도)를 나타낸다.

모재와 코팅재간의 공기중의 피로강도를 동일 수명에서 비교해 보면 코팅재의 강도가 모재의 강도보다 크다. 그리고 그 피로수명은 부하응력에 따라 차이를 보이는데, 부하응력이 크면 그 차이가 크고 부하응력이 작으면 그 차이는 작다. 코팅재가 모재보다 공기중 피로수명이 향상된 것은 단단한 표면 피막의 존재에 의해 모재 표면 근방의 전위의 운동이 곤란하게 되고, 균열발생원으로 되는 표면의 소성변형이 구속되어 피로균열의 발생이 지연되어 수명이 향상된다고 추정된다<sup>6,7</sup>. 저응력역에서는 장시간의 피로하중의 작용에 의해 구속정도가 완화되므로 코팅에 의한 수명의 향상 정도는 고응력역보다 작다.

모재의 공기중과 3% NaCl 용액중의 피로강도

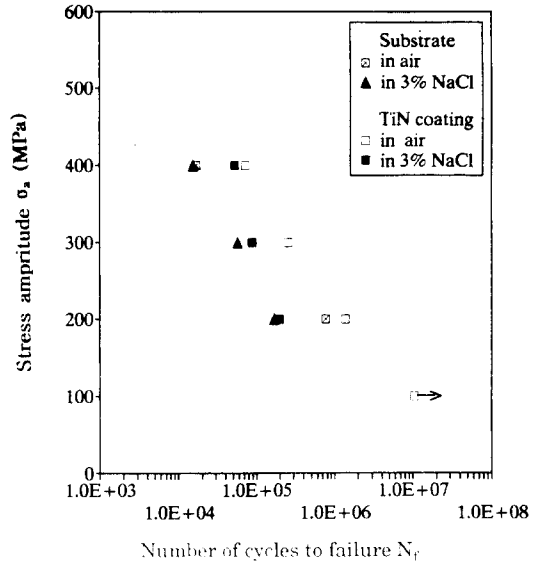


Fig. 2 S - N curve.

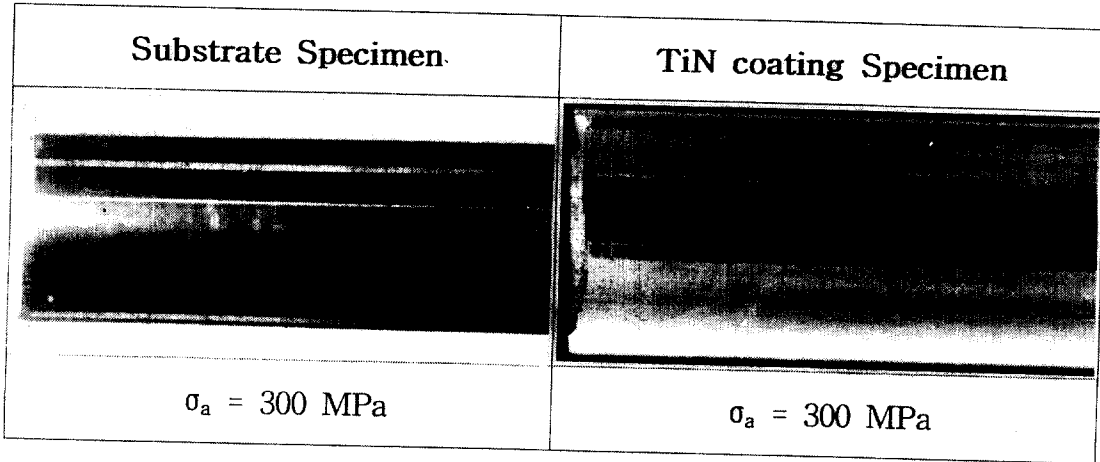
를 비교하여 보면  $\sigma_a=400$  MPa의 고응력역에서는 수명이 거의 비슷하나 저응력역에서는 3% NaCl 용액중의 수명이 공기중의 수명보다 급격히 저하한다.

코팅재의 공기중과 3% NaCl 용액중의 피로수명을 비교하여 보면  $\sigma_a=400$  MPa에서는 3% NaCl 용액중의 피로수명이 공기중보다 조금 저하하지만 부하응력이 감소하면 할수록 그 저하 정도는 커지며  $\sigma_a=200$  MPa에서는 모재의 부식피로 수명과 거의 같아진다. 이는 3% NaCl 용액중의 피로 수명은 시험편의 표면이 수 많은 부식피트로부터 균열이 발생하여 성장 합체에 의해 파단되기 때문에 단단한 코팅 피막의 존재에 의해 균열 발생원이 구속되는 효과가 소실되기 때문으로 생각된다.

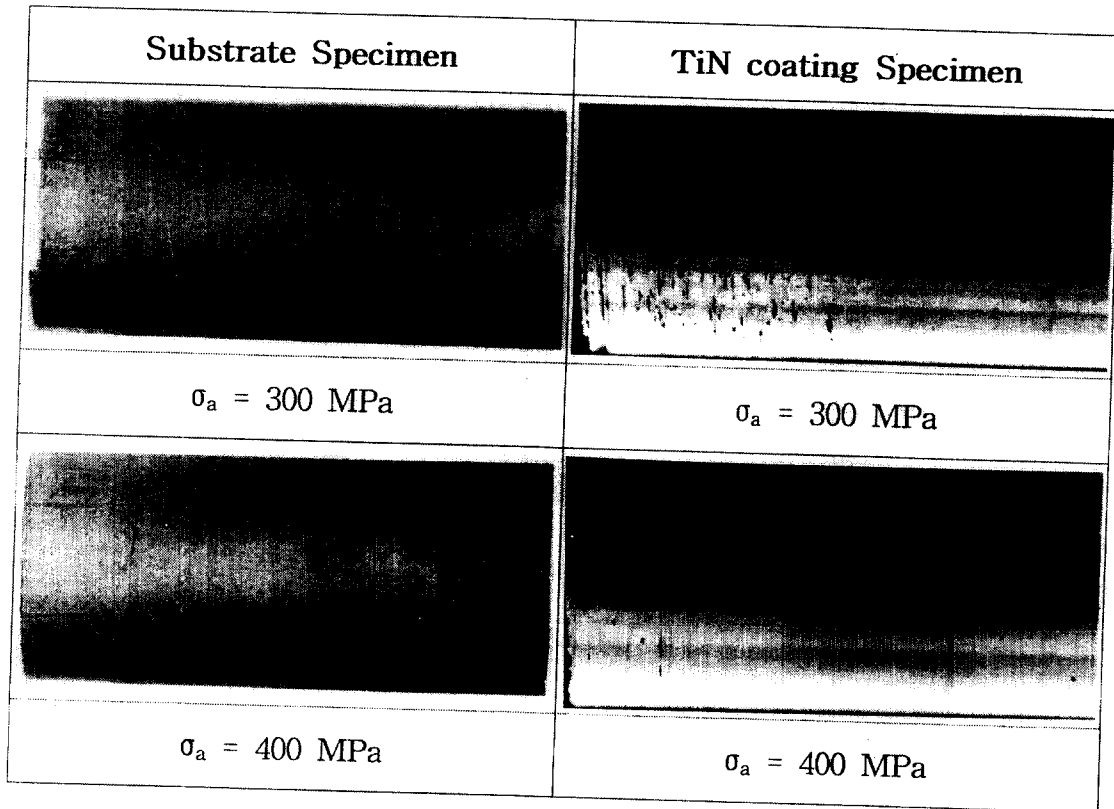
모재와 코팅재의 3% NaCl 용액중의 부식피로 수명은 고응력인  $\sigma_a=400$  MPa에서는 코팅재와 모재간의 피로 수명이 큰 차이를 보이고 있으나 부하응력이 저하하면 그 차이는 감소하며  $\sigma_a=200$  MPa에서는 모재와 코팅재의 수명이 거의 같아진다. 고응력에서는 코팅재 표면의 균열발생 구속 효과가 부식에 의한 균열발생효과보다 크기 때문에 코팅재의 수명이 모재보다 크며, 저응력역에서는 일반적으로 균열의 발생수명보다 균열 성장수명이 파단수명에 크게 영향을 미친다. 따라서 균열성

장과정에서 모재와 코팅재 모두 부식에 의한 취성 파괴에 의존되기 때문에 거의 비슷한 수명을 나타내며, 저응력의 부식환경에서는 코팅에 의해 부식 피로강도 및 수명향상은 기대되지 않는다. 이는 鹽

澤와 大島<sup>8)</sup>의 TiN 코팅 탄소강재의 부식피로특성에 대한 연구에서 코팅막의 화학적 안정성에 의한 환경차단효과로 균열발생이 지연되나 피막의 내식성과 결함의 유무에 의해 부식피로강도가 지배



(a) in air



(b) in 3% NaCl

Fig. 3 Photographs of specimen surfaces.

된다고 보고하고 있는데 본 연구에서의 저응력역의 경우는 후술하는 것처럼 코팅층의 손상이 커서 코팅효과를 잃기 때문으로 생각된다.

### 3. 2 부식피로균열 발생기구

파단시험편의 표면을 금속현미경에 의해 관찰한 결과를 Fig. 3에 나타낸다. 우선 공기중에서 시험한 결과[Fig. 3(a)]를 살펴보면 코팅재나 모재의 표면에는 파단에 이른 주균열이외의 다른 균열은 발견할 수 없다. 이는 수명초기에 표면 취약부에서 미소균열이 발생 성장하여 파단에 이른것을 나타낸다.

한편 3% NaCl 용액중의 모재와 코팅재의 표면 [Fig. 3(b)]을 비교하여 보면 모재의 경우 표면이 부식을 하여 작은 부식피트가 있으며 미소균열이 관찰되나 소수이다. 이 부식피트와 균열은 부하응력이 작고 파단수명이 길수록 많다. 코팅재의 경우 부식피트와 응력축에 대하여 수직방향인 다수의 긴 균열이 관찰되었다. 코팅재인 TiN 은 경도가 큰 취성재료이므로 결함이 발생하기 용이하므로 코팅층의 박리 및 파단현상이 생기고 이에 의해 환경차단효과를 잃게 되어 모재가 부식 용해되어 코팅층 두께를 포함하는 부식피트로 형성되며 이 부식

피트를 기점으로 하는 균열이 다수 발생하고 이들이 합체 성장하여 파단에 이른 것으로 간주된다. 이는 종래에 보고되고 있는 TiN 피복탄소강의 경우와 유사하다<sup>8)</sup>.

코팅재의 피로시험후의 단면을 Fig. 4에 나타낸다. 공기중에서 시험한 결과[Fig. 4(a)]를 살펴보면 코팅막이 파손된 부분과 코팅막이 모재와 밀착성이 양호하여 피로과정중 파손 및 박리현상이 발생하지 않는 부분을 보이고 있으나 코팅층이 파손 유무에 관계없이 균열은 관찰되지 않는다. 3% NaCl 용액에서의 결과는 [Fig. 4(b)] 코팅층이 부식과 피로하중의 중첩작용에 의해 피로과정중 코팅막 자신의 파괴 및 박리현상이 발생한 부분이 관찰되며 그 손상정도는 공기중의 것보다 크며, Fig. 5에서 나타낸 바와 같이 코팅막 손상부를 포함한 모재부에 성장된 부식피트와 그 저면의 균열이 다수 관찰된다.

Fig. 6은 3% NaCl 용액중에서 부식피로 시험한 코팅재의 표면에서 조사한 균열 밀도와 부하응력과의 관계를 나타낸 것이다. 균열밀도는 시험편 둘레를 6등분하여 Macro 사진을 찍어 확대한 후

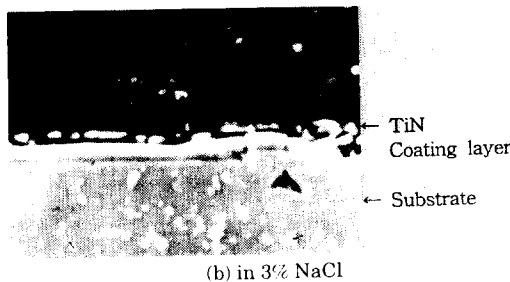
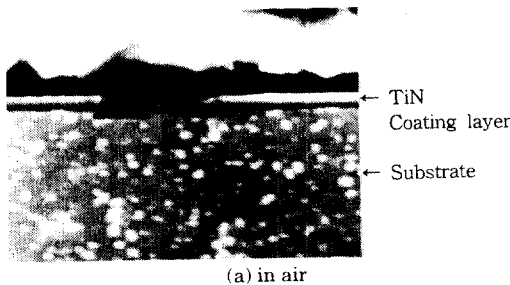


Fig. 4 Failure feature of TiN coating layer after fatigue test( $\sigma_a=300\text{MPa}$ ).

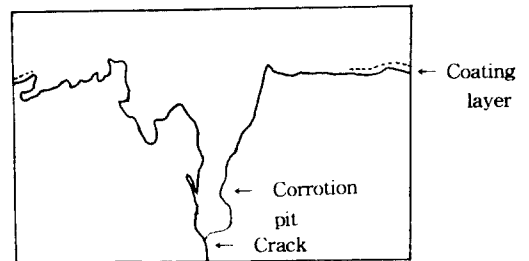


Fig. 5 Corrosion pit of TiN coating specimen after fatigue test( $\sigma_a=300\text{MPa}$ ).

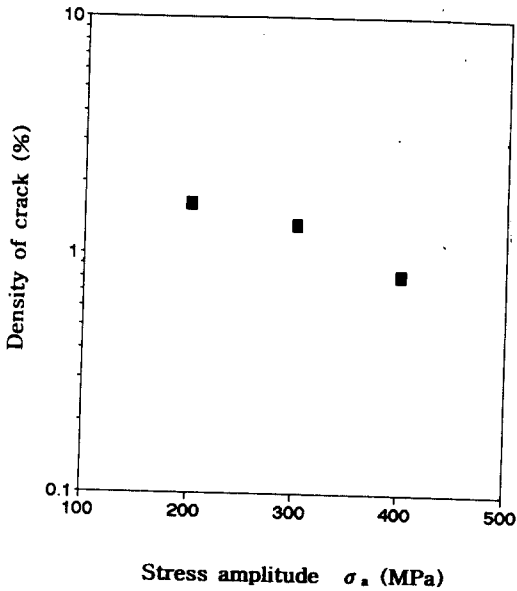


Fig. 6 Relationship between density of crack and stress amplitude.

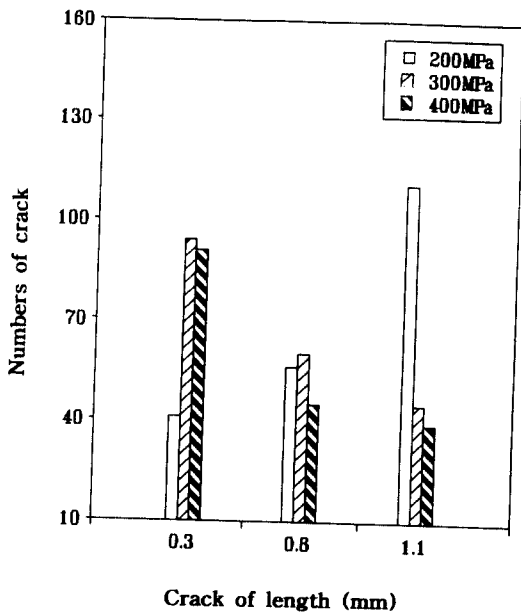


Fig. 7 Relationship between numbers of crack and length of crack.

5mm 간격으로 선을 그어 균열이 선과 교차하면 카운터하여 전체선의 길이에 대한 교차수의 비로 나타낸 것이다. 이에 의하면 저응력인 200 MPa에서 균열의 밀도가 크고 고응력으로 갈수록 작다.

Fig. 7은 Fig. 6에서와 동일한 재료에 대하여 각

부하응력에 대한 균열길기와 균열의 수를 나타낸 것이다. 저응력  $\sigma_a=200$  MPa의 경우 1.1mm의 균열길기가 많고 0.3mm의 것이 적다. 또한 고응력  $\sigma_a=300$  MPa 과 400MPa의 경우는 0.3mm의 균열이 많고 1.1mm의 것이 적다. 저응력에서 긴 균열이 많은 것은 균열이 성장과 합체되어 파단에 도달하였기 때문이다.

### 3. 3 파단면 관찰

Fig. 8은 피로시험후 파단된 면을 관찰한 사진이다. 공기중에서 시험한 결과[Fig. 8(a)]를 살펴보면 코팅재와 모재의 파단면의 표면은 평탄하며 부식피로 파단면에서 발견되는 파단면상의 굴곡부(라쳇마크)를 발견할 수 없다. 이는 진술한 바와 같이 코팅층이 피로에 의해 파손된 부분이 생기나 균열발생의 원인은 되지 않고 모재의 취약부가 파단의 원인이 됨을 나타낸다.

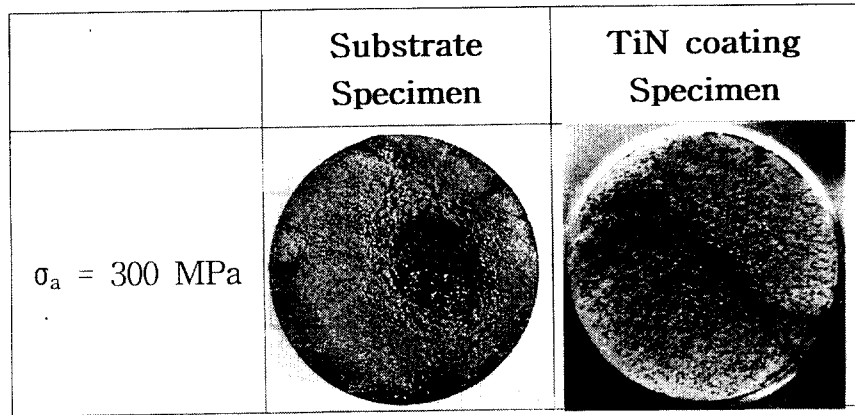
3% NaCl 수용액에서 실험한 결과[Fig. 8(b)]를 살펴보면 코팅재의 경우 파단면의 표면부에서 내부로 파괴방향의 명확한 라쳇마크가 보여 단차가 큰 것을 알 수 있다. 이는 부식피로 수명초기에 시험편 표면의 여러 곳에서 발생한 균열들이 성장 합체되어 파단에 도달함으로써 생긴 파단선으로 저응력으로 갈수록 단차가 크다.

피로시험후 코팅재의 파단면을 전자현미경에 의해 관찰하여 Fig. 9에 나타낸다. 공기중에서는 연성파괴, 3% NaCl 수용액중에서는 취성파괴가 일어났음을 보여주고 있다.

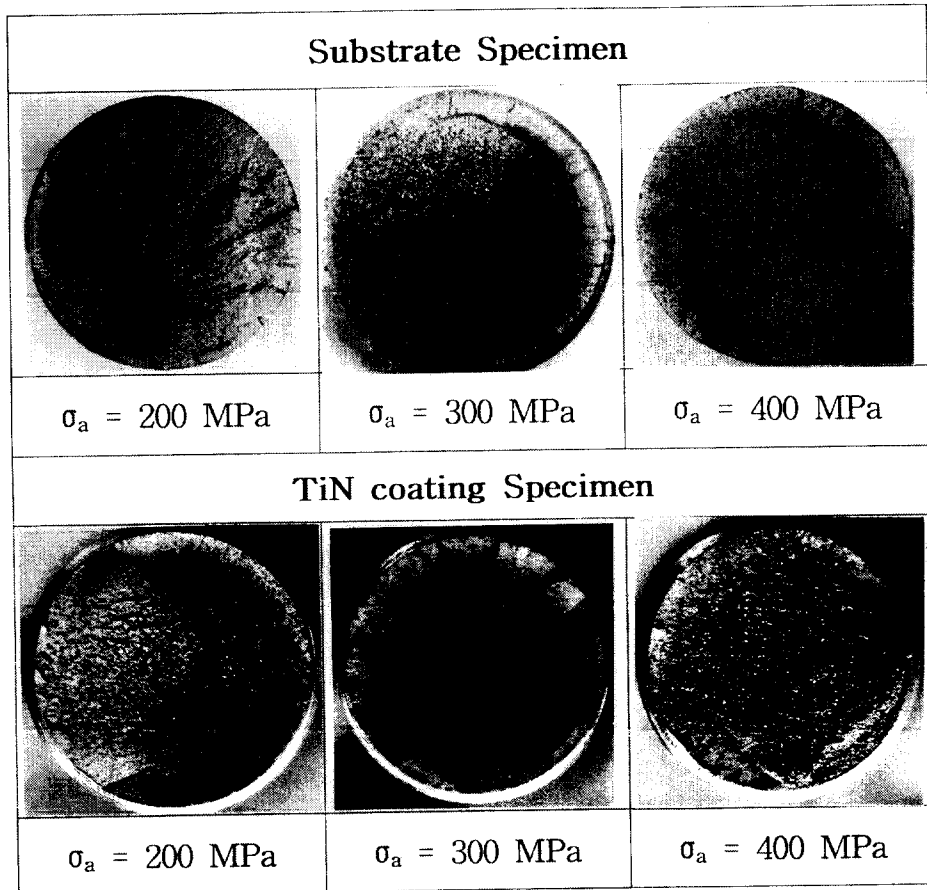
## 4. 결 론

고속도강 SKH-9에 질화티타늄(TiN)을 PVD 법으로 코팅하여 3% NaCl 용액중에서 부식피로 강도에 대한 시험을 행하고 부식피로수명과 균열 발생에 대하여 모재 및 TiN 코팅재의 공기중의 피로거동과 비교 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 공기중에서 코팅재의 피로수명은 코팅에 의한 표면소성 변형의 구속효과로 인하여 모재에 비해 크게 향상되며, 그 수명 향상의 정도는 부하응력이 클수록 크다.



(a) in air



(b) in 3% NaCl

Fig. 8 Photographs of fracture surface.

2. 3% NaCl 수용액중에서 TiN 코팅재의 부식피로수명은 부식의 영향이 적은 고응력역인 경우 코팅효과에 의해 모재에 비해 크게 개선되지만, 부식

의 영향이 큰 저응력역의 경우 코팅층 파손부에서 모재가 부식되므로 코팅에 의한 부식피로수명개선 효과는 없다.

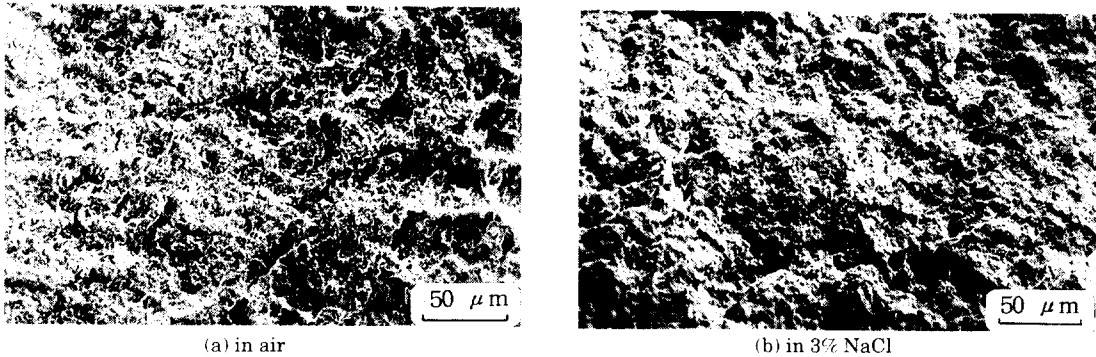


Fig. 9 Fractographs of TiN coating specimens ( $\sigma_a=300\text{MPa}$ ).

3. TiN 코팅재의 3% NaCl 수용액중 균열발생은 코팅층의 파손 및 박리부에서 부식환경의 영향에 의해 다수의 부식피트가 생기고, 그 부식피트의 저면으로부터 부식피로균열이 발생한다.

4. TiN 코팅재의 부식피로 균열은 저응력역에서 부식피트로부터 발생된 균열이 성장, 합체되어 파단되므로 그 형상의 크기와 밀도는 고응력역에 비해 상대적으로 크다.

### 참고문헌

- 1) 天田, 最近の溶射技術, 機械の研究, Vol. 43, No. 10, pp. 1065~1183, 1991.
- 2) T. Oki, High capability Imparting Technique for Industrial Materials by surface Modification, Boshoku Gijutsu, Vol. 39, No. 4, pp. 201~210, 1990.
- 3) D. J. Varacalle et. al, Coating Applied with the plasma - spray process using Ni - Al Powders, ICLASS - 91, pp. 113 - 120, 1991.
- 4) Tashiyuki T., Kazuo H., Akira M., Mutsumi T., "Study of Fatigue Crack Propagation Behavior of Film Materials", 日本機械學會論文集(A編), Vol. 59, No. 563, pp. 1575~1581, 1993.
- 5) Kazuaki S., Seiichi N., Ling H., "Strength Evaluation of Coating Film and Low - Cycle Fatigue Strength of Steel Coated with TiN", 日本機械學會論文集(A編), Vol. 60, No. 569, pp. 9~16, 1994.
- 6) 鹽澤, 大島, 炭素鋼の疲勞強度に及ぼす窒化チタン被覆の影響, 材料, Vol. 39, No. 442, pp. 927~932, 1990.
- 7) 서창민, 김정렬, 권현옥, 세라믹 코팅된 1Cr - 1Mo - 0.25V강재의 피로균열의 발생 성장거동, 大韓機械學會 1995년 춘계학술대회논문집(I), pp. 185~190, 1995.
- 8) 鹽澤, 大島, 炭素鋼の腐食疲勞強度に及ぼす窒化チタン被覆の影響, 材料, Vol. 39, No. 442, pp. 958~964, 1990.