

논문

플라즈마 이온 확산법에 의해 타이타늄 합금 표면층에 형성된 TiC 층에 관한 연구

이도재[†] · 최담천 · 양현삼 · 정현영 · 배대성 * · 이경구

전남대학교 공과대학 금속공학과, *한국폴리텍 V대학 신소재응용학과

Surface Characteristics of TiC Layer Formed on Ti Alloys by Plasma Ion Carburizing

Doh-Jae Lee[†], Dap-Chon Choi, Hyun-Yeong Jung, Dae-Sung Bae*, and Kyung-Ku Lee

Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University

*Dept. of Advanced Material Application, Korea Polytechnic Colleges

Abstract

The TiC layer was formed on Ti and Ti alloys by plasma carburizing method. The main experimental parameters for plasma carburizing were temperature and time. XRD, EDX, hardness test and corrosion test were employed to analyze the evolution and material properties of the layer. The preferred orientation of TiC layers is (220) at treated temperature of 700°C and 880°C. However, it is changed to (200) at temperature of 800°C. The thickness of carbide layer increase with increasing carburizing temperature. Highest hardness of hardened layer formed on CP-Ti was obtained at the carburizing condition of processing temperature 880°C and processing time 1080min. The corrosion potential of carburizing specimen was higher than untreated CP-titanium, and corrosion potential increased as carburizing temperature and time increased. Thus the corrosion resistance of CP-Ti was greatly enhanced after plasma carburizing treatment.

Key words : TiC, Plasma Ion Carburizing, Titanium

(Received July 2, 2007 ; Accepted July 19, 2007)

1. 서 론

타이타늄 및 타이타늄 합금은 높은 비강도 및 우수한 생체 적합성, 내식성을 지니고 있으므로 해수용 내식재료, 항공기 부품, 자동차 부품, 정형외과 수술기구나 부품, 치과용 임플란트 등에 널리 이용되고 있다. 타이타늄 합금은 사용범위가 넓어지고 있지만 내마모성이 다소 취약한 것이 단점으로 최근에는 내마모성 및 기타 기계적 특성을 높이기 위해 다양한 표면개질 법에 관한 연구가 진행되어지고 있으며[1], 또한 타이타늄 본래의 내부식성 및 생체적합성 등을 동시에 만족 시킬 수 있는 연구가 진행되고 있다[2-5]. 내마모성을 필요로 하는 타이타늄 부품에 대한 TiC층 응용의 경우 마찰계수가 낮아 내마모성이 요구되는 접촉부위 등에 적합하며, 또한 경도가 TiN이나 CrN등과 유사하기 때문에 그 응용 범위가 넓을 것으로 판단된다. CVD 법에 의한 TiC 층의 형성은 공정중 TiCl₄를 사용하여야 하기 때문에 화학물질에 따른 위험성 및 장비의 오염 등 많은 문제점을 야기할 수 있다. 그러나 플라즈마 이온탄화법은 공해가 없고 기존의 TiCl₄와 같은 위험한 물질을 사용하지 않으며, 플라즈마를 응용함으로써 기존의 진공탄화법과 같은 탄화

기술의 공정온도보다 낮은 온도에서 탄화가 가능하여 여러 가지 장점이 있다. 탄화방법으로 TiC 층을 형성한 경우는 Ti에 C를 침투시켜서 TiC층이 생성되도록 하는 방법으로서 PVD법으로 TiC층을 증착시킨 것과는 근본적으로 다른 기구로 형성된다. 본 실험에서 타이타늄 및 타이타늄 합금의 우수한 내식성을 이용하고 타이타늄 합금의 단점인 내마모성을 향상시키기 위하여 CP Ti(G2)와 새롭게 개발된 Ti-10Ta-10Nb 합금에 본 연구에서 새롭게 적용된 플라즈마 이온 탄화처리를 응용한 탄화층을 형성하였으며, 탄화층의 형성에 영향을 미치는 공정변수 중에 온도와 시간을 변수로 설정하였다. 공정 변수에 따른 탄화층의 특성 변화와 미세조직에 대하여 연구하였다. 또한 표면 TiC 형성층의 개질의 특성을 연구하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 사용된 시료는 CP(commmercially pure) Ti 및 Ti-10wt% Ta-10wt%Nb 합금(wt.%는 이하 생략)을 사용하였다. 실험용 합금은 자체 제조 하였으며, 합금을 제조하기 위한 Ti은 ASTM grade2의 CP Ti으로 판 형태를 사용하였고, Nb

[†]E-mail : lee3398@lycos.co.kr

은 칩(chip)형태를 사용하였으며, Ta은 용해를 용이하게 하기 위하여 분말형태의 시료를 얇은 박판형태로 압축 성형하여 사용하였다. 각각의 시료는 표면의 산화피막과 불순물을 제거하기 위하여 5Vol.%HF + 95Vol.%H₂O 용액에서 5분간 산세(pickling)한 후 흐르는 물에 씻어내고 알코올 용액에서 20분간 초음파 세척을 실시하였다. 준비된 시료는 아크용해로의 수냉 동 허스(hearth)의 홈 속에 장입하고, 4.3×10⁻³torr 이하의 진공분위기를 형성한 후에 130torr의 Ar 분위기에서 아크 용해를 실시하였다. 제조된 합금의 용해 전후의 무게변화가 ±0.2% 이하인 것만을 선택하여 실험에 사용하였다.

준비된 시료의 탄화 처리는 플라즈마 탄화 장비에 시료를 장착 한 후 초기 진공으로 진공배기 한 다음 탄화온도까지 서서히 승온을 시켰으며, 시료에 남아 있는 산화막을 제거하기 위하여 Ar 및 H₂분위기에서 60분간 스퍼터링을 실시하여 탄화 시 물성에 영향을 줄 수 있는 오염원을 최대한 줄이도록 하였다. 이와 같은 공정처리 후 CH₄ 30sccm으로 일정하게 유지되도록 하였으며 공정압력 1.0 Torr, 필스파워 2.5 KW, 탄화 시간을 180, 360, 1080 min으로 하여 변수로 설정하였으며 700°C, 800°C, 880°C에서 각각 탄화를 실시하였다. 공정온도는 세라믹 보호관에 장입된 K-type열전대를 시료부근 3 cm에 접근하여 온도를 측정 한 후 프로그램 온도를 보정하였다. 이와 같이 얻어진 탄화물의 상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, 주사전자현미경을 이용하여 먼저 각 공정에 형성된 탄화층의 두께를 관찰하고 탄화된 시료의 탄화조직의 변화를 관찰함으로써 변수에 따른 형상의 변화를 보고 광학현미경으로 보기

힘든 부분을 확대관찰 하였다. 탄화 처리된 시편의 양극분극 특성을 동전위법(Potentiodynamic polarization)으로 관찰하였으며, 사용된 전극은 Ag/AgCl을 기준전극으로 하고, Pt를 counter electrode으로 사용하였으며, 각 전극은 ASTM 기준에 따라 위치시켰다. 실험에 사용한 전해액은 고순도 Ar 가스로 1시간 동안 bubbling시켜 용존산소를 제거하였으며, 노출 면적은 1 cm²로 고정시켰다. 이때 전위주사속도(Potential scan rate)는 1 mV/sec이다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 공정 온도 증가에 따른 탄화 타이타늄의 표면 X선 회절패턴 분석 결과를 나타내었으며, 상분석 결과 TiC의 상이 다양한 방위로 생성되어짐이 확인 되었다. TiC는 TiN과 마찬가지로 NaCl구조를 갖고 있고, X선 회절에서의 구조인자에 의한 피크가 TiN과 유사하다[6,7]. 그림에서 피크의 면적으로 그 상의 량을 구할 수 있다는 근거 하에 분석해 본 결과 온도가 올라감에 따라 TiC 상의 량이 증가함을 볼 수 있다. 본 실험에서는 반응성 전구체로 CH₄ 가스를 이용하고 활성화가스로 H₂와 Ar을 이용하였다. 활성화가스에 의해 기지인 Ti 합금의 표면활성화가 일어나고 이온화 된 탄소는 활성화 된 기지와의 반응에 의해 TiC 상이 나타난다고 사료되어진다.

Fig. 1-(b) 에서 37°, 59° 부근에서는 다른 상의 성장이 나타나는데 이는 TiC형성층의 성장과 더불어 탄화에 의한 Ti₂C의 상이 형성되어진 것으로 분석되었다. 또한 그림에서 TiC는

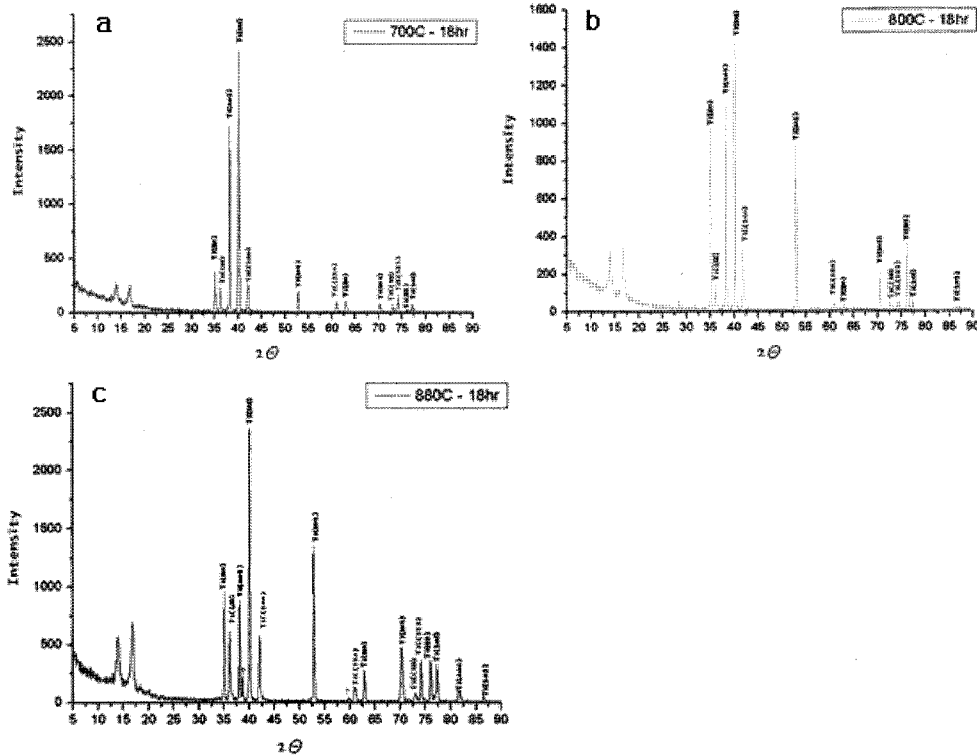


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the carbide titanium films films on CP at the different temperature : (a) 700°C, (b) 800°C, (c)880°C for 18 hr.

(200)면으로 우선방위가 변화함을 알 수 있는데, TiC는 NaCl 구조로 스트레인 에너지($U_{(hkl)}$)의 크기는 표면에너지와 반대로 $U_{(200)} > U_{(220)} > U_{(111)}$ 임을 고려할 때[8,9], 700°C와 880°C의 공정에서 형성된 TiC층은 상당한 양의 스트레인이 도입될 것으로 생각되어지며, 이를 완화시키기 위해서 스트레인 에너지가 낮은 결정면인 (220)으로 우선방위가 변화하는 것으로 판단된다. 이와 같은 우선방위의 변화에 미치는 스트레인의 영향은 Peak의 반가폭의 변화로 추정할 수 있는데, 일반적으로 X선 회절 peak의 반가폭은 결정립의 미세화와 격자내부의 불균일 마이크로 스트레인에 의해서 기인된다. 여기서 TiC 형성층의 생성에서 형성층 내의 결함, 마이크로 스트레인 및 잔류응력 등을 완화시킬 것으로 예상할 수 있으나, TiC형성층은 기지와 형성층으로써 거동하기 때문에 모재와의 열팽창계수차이에 의한 스트레인이나 모재의 상변태로 박막 내에 도입되는 스트레인[8] 등을 고려해야 할 것이다. 공정온도가 700°C일 때, 반가폭의 미소한 감소는 박막 형성 시 박막 내에 축적된 결함과 마이크로 스트레인의 감소효과 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 2는 탄화처리 공정온도를 700°C, 800°C, 880°C로 변화하여 CP Ti, Ti-10Ta-10Nb 에 형성한 탄화 형성층의 두께 변화를 관찰한 결과이다. Fig. 2-(a,c,e)는 CP Ti를 탄화온도 700°C, 800°C, 880°C로 탄화했던 시료의 단면 주사전자현미경 사진 결과로서 탄화 온도가 증가함에 따라 탄화 형성층의 두께는 0.3 μm , 0.45 μm , 1.0 μm 로 증가했으며, Fig. 2-(b,d,f)에 나타낸 바와 같이 Ti-10Ta-10Nb 합금의 표면 탄화 형성층은 각각 0.35 μm , 0.7 μm , 2.2 μm 로 800°C이상에서 CP-Ti보다

두껍게 나타남을 알 수 있다. 공정온도 증가에 따른 탄화 형성층의 두께 증가는 온도가 상승됨에 따라 탄소 이온의 활성화에 많은 기여를 하며, 플라즈마와 더불어 공정 온도에 의한 기지의 활성화가 증가하여 더욱 많은 탄소가 기지의 표면에서 반응을 하고, 반응한 탄소는 탄화형성층 두께에 영향을 미친다. 이는 표면의 플라즈마의 활성화에 의한 상의 재결합이라고 사료되어진다. 단면조직의 표면에서 보이는 무광택의 회색피막은 전술한 XRD 실험 분석을 통하여 “TiC” 라는 것이 확인되었다. 합금 종류에 따라서 TiC 두께의 증가가 차이를 보였으며 특히 880°C에서 탄화 처리한 시료의 경우에 그 경향이 뚜렷하였다. 이러한 탄화층 두께 차이는 합금원소의 영향으로 탄소의 활성화도와 확산계수가 상에 따라 달라지기 때문으로 판단되며, 순수 타이타늄의 α 상(hcp)에서 β 상(bcc)로 천이되어지는 온도가 880°C 전후이며, Ti-10Ta-10Nb 합금의 천이온도가 850°C 부근이다. α 상(hcp)에서 보다 β 상(bcc)에서의 탄소의 확산이 용이하므로 확산에 의한 탄화층이 두께가 더욱 활발히 형성될 수 있었다고 사료된다. 공정 온도 증가에 의한 탄화물 형성층의 두께 변화가 있으며, 합금의 원소에 따라 탄화 확산 거동에 영향을 준 것으로도 사료되어진다. 이는 연구자들[9,10]에 의해 Ta과 Nb이 Ti보다 탄소와의 친밀성이 더욱 좋고 Ta₂C나 TaC 그리고 NbC의 탄화물을 형성하기 쉽다고 밝히고 있다. 이는 클러스터의 역할로서 형성층의 성장에 도움을 준다고 사료되어진다.

Fig. 3은 탄화된 합금의 내부상을 분석하기위해 표면으로부터 약 250 μm 연마 한 후 전자현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 3-(a)에서 CP Ti의 온도에 따른 상의 형상을 보면 α 상에 α 안

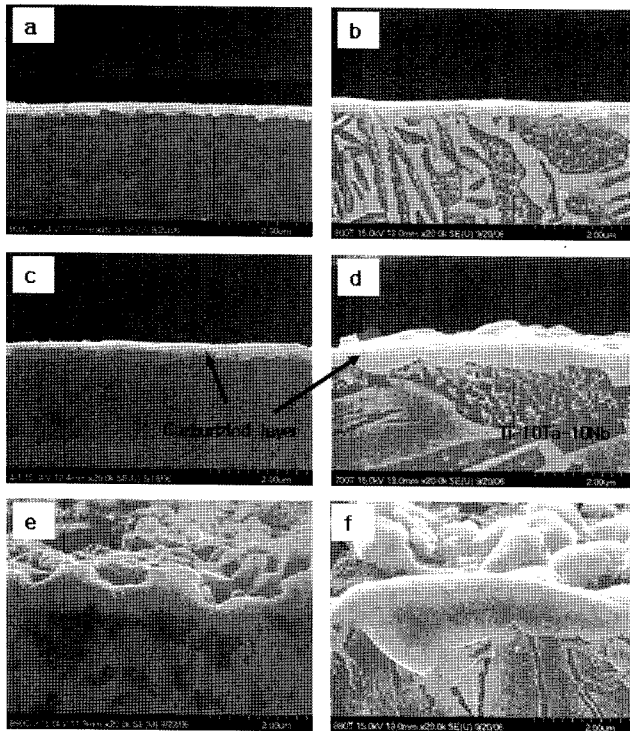


Fig. 2. Thickness of the TiC films of Ti alloys vs. working temperature under pressure of 1.0 Torr for 18 hr. 700°C(a, d), 800°C(b, e), 880°C(c, f). Ti(a, c, e) and Ti-10Ta-10Nb(b, d, f).

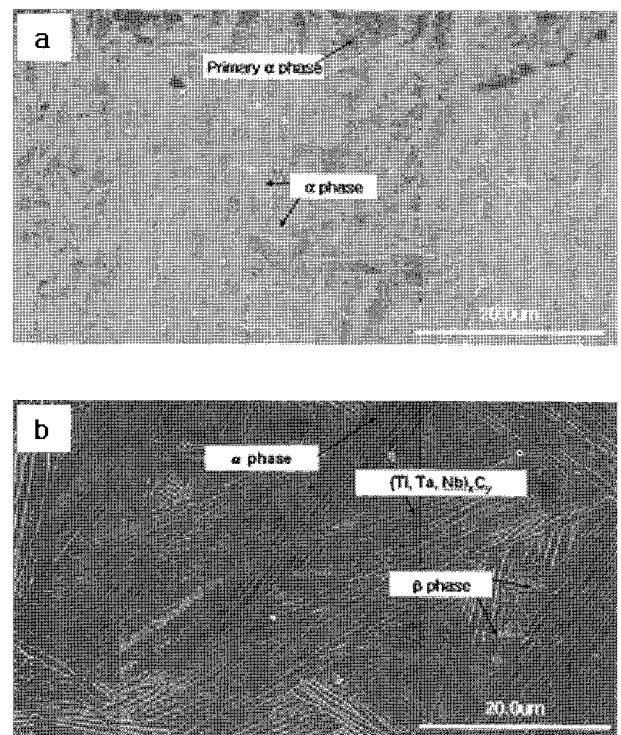


Fig. 3. SEM images of different Ti alloys plasma carburizing at 880°C for 18 hr. (a)Ti, (b)Ti-10Ta-10Nb(b).

정화 원소인 탄소가 확산 해 들어감에 따라 고온에서도 더욱 안정화 된 α 상이 존재하게 된다. 이러한 상들은 온도의 증가 함에 따라 일정분포 안에 높은 밀도로 증가하는데 확산한 탄소의 양과 온도에 의한 영향이다. Fig. 3-(b)는 Ti-10Ta-10Nb 합금의 사진으로 $\alpha + \beta$ 상의 형상을 나타내고 있다. β 상은 에너지가 높은 입계에서부터 성장하며 각각 다른 합금계에서는 다른 형상의 기구로 성장이 이루어진다. 합금에 따른 상의 구조가 다르게 나타난다고 사료되어진다. 그림에서 나타난 석출상은 정확한 분석은 어려우나 EDS분석결과 TiC와 Ta₂C, TaC 그리고 NbC상들이 복합적으로 석출된 것으로 판단되며, 이는 Nb등과 같은 원소가 합금에 첨가되면 Ti보다 탄소와의 결합성이 좋기 때문에 나타난 결과로 Hiraoka[11]의 연구와 유사한 결과를 나타냈다.

Fig. 4는 탄화된 시료의 단면을 깊이에 따라 미세 경도를 측정된 결과이다. (a)는 기지의 합금에 따른 경도 값의 변화의 영향이며, (b)는 공정 온도 (c)는 공정시간에 따라 나누어 보여 주고 있다. Fig. 4-(a) 에서 CP Ti는 경도의 영향이 비교적 크게 나타났지만 Ti-10Ta-10Nb의 기지에서는 깊이에 따른 경도 변화가 크게 나타나지 않았다. 전술한 것에 비취볼 때 Ta와 Nb이 Ti보다 탄화물 형성이 더욱 활발히 이루어지고, 탄화물 형성 합금원소에 의한 영향으로 탄소가 기지 안으로 고른 확산이 더욱 용이하여 표면에서의 활성화가 더욱 활발히 되어 확산 거동이 다른 시료와 많은 차이를 보인다고 사료되어진다. (b)의 깊이에 따른 경도를 보면 표면 쪽의 경도는 800°C의 18시간 공정이 제일 높은 반면 880°C의 18시간 공정은 표면 쪽에서는 800°C보다 높지 않지만 20 μm 이하부터는 높은 경도

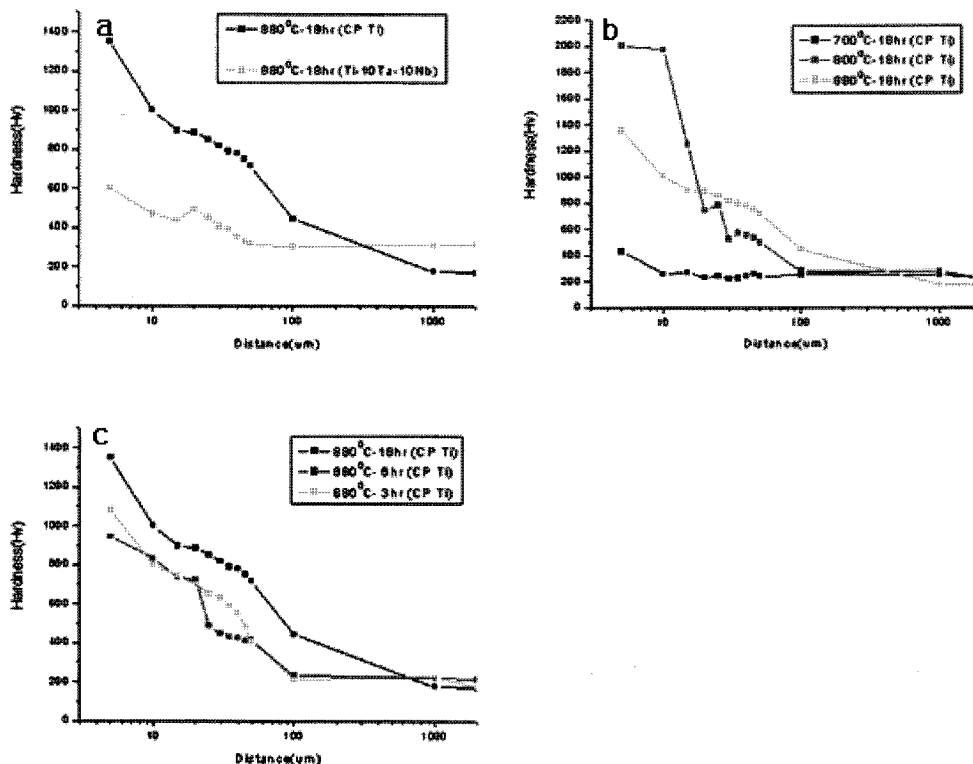


Fig. 4. Micro hardness profiles of Ti alloys after plasma carburizing at different temperature for time. (values of (a) substrate (b) temperature (c) time).

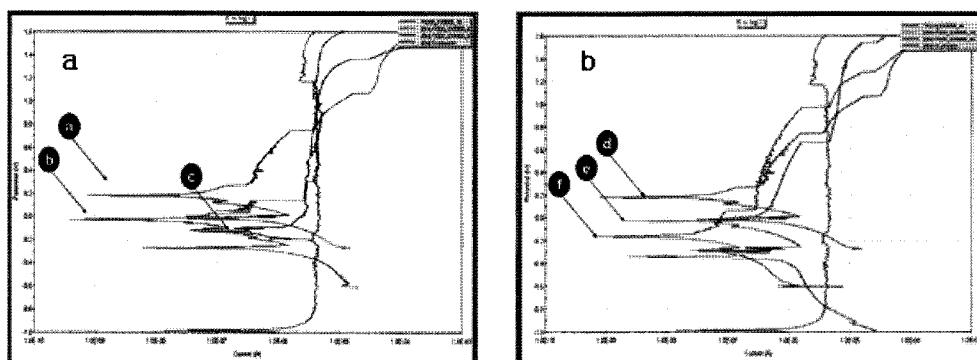
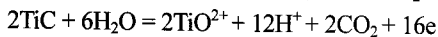
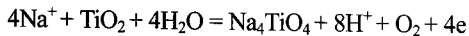


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curve (a) at different temperature and (b) carburizing time in NaCl 0.9% solution at 37°C.

를 보인다. 이는 880°C에서는 표면에서부터 기지 안까지 고르게 탄화의 영향을 갖고, 공정온도 800°C에서 표면은 탄화에 의해 경하고 기지의 중앙 쪽은 탄화의 영향이 적음을 볼 수 있다. 확산기구인 계면 확산에 의하여 탄화된 탄소가 계면을 따라 플라즈마와 닿지 않는 밀면도 확산된 탄소의 영향이 있다. 플라즈마보다 온도에 의한 확산의 영향이 크며 이는 기지의 중앙보다 시료의 표면부가 경함을 보인다. (c)는 시간에 따라 확산 거동을 보여주고 활성화 시간이 긴 부분에서 확산 구배가 크다.

Fig. 5는 타이타늄 합금의 탄화 공정온도와 시간을 달리하여 탄화처리 한 것에 대한 동전위 분극 시험 결과이다. Fig. 5-(a)는 탄화 공정 온도의 증가 따른 동전위 분극시험의 값이며 (b)는 탄화 공정 시간에 따른 동전위 분극시험의 결과이다. 탄화처리를 안한 합금은 -1.0 mV 정도의 부식전위를 가지고 있으며, TiO₂에 의한 부동태 막을 형성하고 있다. 부식 전위의 차이와 부동태막의 형성과 내식성 막의 치밀도를 전위와 전류밀도로 확인 할 수 있다. TiC에 관한 부식 화학식은 아래와 같다.



부식 전위는 탄화 온도가 증가함에 따라 Fig. 5의 (a), (b), (c)에서 보는 바와 같이, 각각 0.2 mV, 0.0 mV, -0.2 mV 정도로 증가하였으며, 내식성이 탄화 처리를 안 한 것보다 좋아졌다. (d), (e), (f)의 순으로 18시간, 6시간, 3시간이다. 탄화 공정시간이 증가함에 따라 또한 부식전위가 높아 내식성이 향상 되었음을 알 수 있으며, 또한 탄화 공정 시간에 따른 값은 각각 0.2 mV, -0.05 mV, -0.3 mV 정도로 탄소 고용도에 따라 내식성이 좋아짐을 알 수 있다. 탄화에 따른 내식성의 증가는 탄화층 자체의 내식성에 대한 저항과 표면에 형성된 부동태 피막의 영향으로 판단된다.

4. 결 론

CP-Ti, Ti-10Ta-10Nb 합금에 플라즈마 침탄을 이용하여 탄화층 형성에 따른 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 탄화 형성층(TiC)의 두께와 미세경도는 탄화 온도의 증가에 따라 증가하였다. 모재의 종류에 따라 탄화 형성층의 두께에 차이를 보였으며, 탄화 온도 880°C의 18시간 공정에서는 CP-Ti, Ti-10Ta-10Nb 합금에서 각각 0.9 μm, 2.1 μm의 TiC 층이 형성되었으며, 각각의 표면 경도는 1470 Hv, 1421 Hv로 측정되었다. 탄화온도 800°C에서 표면과 기지간의 탄화 농도 구배가 크게 나타내었다.

2) 탄화온도에 따라 TiC (200) 과 (220)의 성장방향이 TiC (111) 방향과 상반된 우선성장의 형상으로 다르게 나타내었다.

3) 탄화된 Ti 및 Ti 합금의 합금원소 따라 탄화조직이 TiC, Ti₂C, TaC, Ta₂C, VC 등의 공정상 및 일반상이 정출됨이 나타내었다.

4) 동전위 분극시험에 의해서 기존의 합금과 탄화공정 변수에 의해 탄화처리 된 동일 합금의 내부식성 분석을 하여본 결과 공정온도가 증가함에 따라 부식전위의 큰 차이를 보였으며 이는 탄화물 형성된 합금의 부식전위의 증가를 보였으며 공정온도와 시간의 증가에 따라 부식전위가 더욱 높아졌다. 이는 탄화 활성화율이 높아짐에 따라 내부식성이 증가함이 나타났다.

참 고 문 헌

- [1] M. T. Milliano, L. A. Whiteside, A. D. Kaiser and P. A. Zwirkowski, Clin. Orthop., 287 (1993) 178
- [2] B. Demri, M. Hage-Ali, M. Moritz and D. Muster, Biomaterials, "Surface characterization of C/Ti-6Al-4V coating treated with ion beam" 18 (1997) 305-310
- [3] B. O. Aronsson, J. Lausmaa and B. Kasemo., J. Biomed. Mater. Res., "Bone response to surface-modified titanium implants : studies on the early tissue response to machined and electropolished implants with different oxide thicknesses35" (1997) 605-616
- [4] D. Krupa, J. Baszkiewicz, J. Kozubowski, B. Barcz, G. Gawlik, J. Jagielski and P. Larisch, "Effect of oxygen implantation upon the corrosion resistance of the OT-4-0 titanium alloy, Surface coatings Technol." 96 (1997) 223-229
- [5] I. Dion, X. Rogues, N. More, L. Labrousse, J. Caix, F. Lefebvre, F. Rouais, J. Gautreau, ch. Baguey, "Ex vivo leucocyte adhesion and protein adsorption on TiN" Biomaterials, 14 (1993) 712-719
- [6] K-T Rie, J. Wohle, A. Gebauer, "Plasma assisted CVD for low temperature coatings to improve the wear and corrosion resistance, Surface Coating Technology" 86-87(1996) 498-506
- [7] L. Hultman, G. Hakanson, U. Wahlstrom, "Transmission electron microscopy studies of microstructural evolution, defect structure, and phase transitions in polycrystalline and epitaxial Ti_{1-x}Al_xN and TiN films grown by reactive magnetron sputter deposition, Thin Solid Films" 205 (1993) 153-164
- [8] Ok-Hyun Nam, In-Woo Lee, "Moon-II Kim, High temperature behavior of TiC films deposited by PECVD (II)(variation in chemical composition and state" J. of the Korean Inst. of met. & mater., 32 (1994) 946-951
- [9] A. Raver, A. Rubinshtein, M. Weiss, M.H. Mintz, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Matrinu, "Ta-C micro-composite material formed by heat treatment of plasma carburized layer, Thin Solid Films" 466 (2004) 151-157
- [10] Md. Aminul Islam, Md. Mohar Ali Bepari, "Structure and properties of carburized and hardened niobium micro-alloyed steels" J. of Materials Processing Technology, 74 (1998) 183-189
- [11] Takeshi Inous, Yutaka Hiraoka, Masahiro Nagae, Jun Takada, "Effects of Ti addition on carbon diffusion in molybdenum" J. of Alloys and Compounds, 414 (2005) 82-87