질산용액 및 질소가스 분위기에서 Ti-6Al-4V 합금의 레이저 표면질화 특성분석

황태우 · 한상욱 · 오일영 · 문영훈*

부산대학교 기계공학부/ 설계기반 미래성형 기술개발센터

Characterization of the Laser Surface Nitriding of Ti-6Al-4V Alloys in Nitric Acid Solution and Nitrogen Gas Atmosphere

Tae-woo Hwang, Sang-wook Han, Il-yeong Oh, and Young-hoon Moon*

School of Mechanical Engineering/ ERC-ITAF, Pusan National University, Busan 46241, Republic of Korea

Abstract: Laser nitriding is a surface engineering technique that is being used on titanium alloys to improve their surface hardness and wear resistance. It is an attractive process because of its simplicity and the possibility of producing hard layers of substantial depth with minimum effect to the bulk of the material. The current study characterized and compared laser surface nitriding of Ti-6Al-4V alloys in a nitric acid solution and in a nitrogen gas atmosphere. The melt pool shape, microstructure, hardness, and cracking susceptibility of the nitride layers processed at various nitrogen concentrations were investigated over a wide range of processing variables. The results show that the hardness of the laser nitrided layer increases with increases in both the concentration of nitrogen and the energy density of the laser. The hardness levels and hardened areas were significantly different because nitrogen has a different diffusivity in the nitric acid solution compared to a nitrogen gas atmosphere. When nitriding in a nitrogen atmosphere, the more energetic thermal reaction and accelerated surface vaporization cause rougher nitrided surfaces. The laser surface nitrided in a nitric acid solution significantly enhanced the hardening efficiency and hardness level without process-induced cracks. The results of this study will be useful in process design for the laser nitriding of Ti-6Al-4V alloy, which significantly enhances the surface performance of laser-processed parts.

(Received April 11, 2019; Accepted June 3, 2019)

Keywords: laser surface nitriding, Ti-6Al-4V alloy, nitric acid, nitrogen, hardness, roughness

1. 서 론

타이타늄 및 그 합금은 비강도(specific strength)가 높고 생체 적합성 및 내식성이 우수하므로 기능성 구조 부품, 수송기기부품, 생체의료부품용 재료로 다양한 산업 분야에 광범위하게 사용되고 있다. 가장 널리 사용되는 Ti-6Al-4V 합금은 높은 비강도와 인성, 그리고 우수한 내식성을 가지고 있으나 경도가 상대적으로 낮아 내마모성이 요구되는 부품용 소재 사용이 제한된다 [1-5]. 이러한 문제를 해결하기 위해 타이타늄과 그 합금의 표면에 질화물을 형성시켜

마모 및 부식 성능을 향상시키는 방법을 많이 사용하여 왔다 [6,7]. TiN을 형성하는 고상 질화(solid state nitriding) 방법으로는, 화학 증착(Chemical Vapor Deposition)[8,9] 플라즈마 질화(Plasma Nitriding) [10,11] 및 물리 증착(Physical Vapor Deposition)[12] 등이 있다. 이러한 공정들은 선택적으로 부위를 선별하여 공정을 진행하기 보다는 작업물 전체를 공정에 노출시키는 경우가 대부분이며 이 과정에서 원치 않는 물성 변화와 취성이 발생할 수 있다. 이에 반해, 레이저 질화공정은 전술한 공정기술과 비교시, 간단한 분위기 제어 하에서 레이저 조사(irradiation)를 통해 저가의 비용으로 공정을 진행시킬 수 있는 장점이 있다. 전통적인 성형공법과 비교해 볼 때, 레이저 공정은 복잡한 금형, 제어기기, 기계시스템 등을 필요로 하지 않으므로 높은 자유도와 유연성을 가지고 공정설계를 할 수 있다 [13-

- 황태우 · 한상욱 · 오일영: 박사과정, 문영훈: 교수

*Corresponding Author: Young-hoon Moon

[Tel: +82-51-510-2372, E-mail: yhmaoon@pusan.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. Schematic drawing of the direct laser melting system

19]. 레이저 공정 변수인 레이저 출력, 주사 속도, 빔 직경 (beam diameter) 과 질소 농도를 조절함으로써, 원하는 경도, 내마모성, 부식 및 산화 특성을 얻을 수 있다 [20-24]. 특히, 레이저 빔의 선택적인 주사(selective scanning)를 통해 원하는 부위에서만 표면 경화층을 얻을 수 있다. 타이타늄 합금의 레이저 질화는 일반적으로 질소 가스 분위기에서 타이타늄 및 타이타늄합금 표면을 레이저 빔으로 조사시키는 방법으로 진행된다. 용융부(molten pool) 내부로 확산된 질소가 질화 타이타늄(TiN)을 형성시켜 경도, 내마모성 및 내식성을 향상시킨다 [25]. 하지만 질화 타이타늄 형성으로 인해 표면의 경도는 증가하지만 질소가 과다할 경우 취성이 강해져 균열이 발생할 수 있다 [26,27]. 이러한 경향은 침탄공정에서도 관찰된다 [28]. Mridha는 질화 공정시 희석된 질소 분위기에서 질화 하거나 레이저 입열량 및 가스 유량을 제어하여 표면의 균열을 감소 또는 제거할 수 있는 방법을 제시하였으나, TiN 상분율의 감소로 인해 경화층의 경도가 크게 줄어드는 문제점을 남겼다 [29]. 레이저 질화공정에 관한 이전의 연구들은 주로 질소 분위기하에서 레이저 조사를 통해 질화된 표면을 얻는 공정을 대상으로 하였다. 근래에 Hwang 등은 용액 분위기에서의 레이저 질화 방법으로 질산 용액 속에 시편을 침지시킨 후 레이저 빔을 조사함으로써, 질산용액에서 분해된 질소 원자를 용융 영역으로 침투시키는 방법을 시도하였으며 [30], 질산 용액 분위기에서 레이저 질화 공정시 질소 가스 분위기에서와는 다른 여러 특성이 보고된 바 있다. 따라서 본 연구에서는 질소 가스분위기를 이용한 레이저 질화공정과 질산 용액을 이용한 질화 공정을 비교분석함으로써, 레이저 질화공정에 미치는 질소공급원의 영향도를 분석하였다. 질산 용액을 이용한 질화 공정시, 질산 용액 농

도의 영향에 따른 영향도 분석을 위해 10%, 40%, 70%의 질산 용액을 이용하였으며, 질소분위기를 이용한 질화 공정시, 아르곤과 질소를 혼합시켜 10%, 40%, 70% 질소혼합 가스를 만들어 실험에 사용하였다. 각 공정에서 질산 농도 및 질소의 함유량에 따른 미세조직, 용융 특성, 미세경도 분포 등은 물론, 레이저 빔 조사시 화염(flame) 반응에 대해서 분석하였으며, 공정 조건별 표면의 평균 거칠기를 표면 조도 분석기를 통해 측정하여 표면상태를 비교하였다. 레이저 표면 질화된 시험편의 기계적 특성을 분석하기 위해 레이저 빔의 진행 방향에 수직으로 시험편을 절단하여 특성을 분석하였으며, 각 공정에 따른 레이저 공정변수(레이저 출력, 주사속도, 질산 용액의 농도 및 질소 가스 함유량)가 질화층에 미치는 영향을 비교 분석하였다. 질화층의 폭과 깊이는 OM(optical microscope)을 통해 측정하였으며, 질화물의 크기 및 분포 거동은 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 측정하였다. 또한 비커스(Vickers) 경도계를 사용하여 질화층의 경도 분포를 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 실험 장치 및 재료

본 연구에 사용된 직접 레이저 용융(direct laser melting system) 시스템의 개략도를 그림 1에 나타내었다. 실험에 사용된 레이저는 IPG사의 파이버(fiber) 레이저 YLR-200을 사용하였으며, 레이저 용융 시스템은 최대 출력 200 W, 빔 직경 80 μm , 파장 1070 nm의 사양을 가지고 있다. 레이저의 집속 및 이송을 제어하는 스캐너(scanner)는 SCANLAB사의 hurrySCAN™을 사용하였다. DLM 공정시 산화 방지를 위해 N_2 및 Ar 분위기 조성이

Table 1. Chemical composition of Ti-6Al-4V alloy

Element	Ti	Al	V	Fe	N	O	C
wt%	Bal.	6.53	3.89	0.12	0.13	0.13	0.01

가능한 챔버(chamber)를 설치하였으며, 레이저, 스캐너 및 다른 모든 요소시스템은 산업용 PC를 통해 제어된다.

본 연구에 사용된 모재는 5 mm 두께의 Ti-6Al-4V 합금을 사용하였으며, 모재의 화학적 조성은 표 1에 나타내었다. 정밀한 모재 표면을 얻기 위해 SiC Paper #200부터 #2000까지 연마 후 초음파 세척기를 이용하여 세척하였다.

질화처리 분위기 조성을 위해 질산 용액과 질소 가스를 사용하였으며, 70%, 40%, 10% 순으로 일정한 비율에 따라 증류수와 희석하여 질산 용액을 얻었고, 질소 가스 또한 아르곤과 일정한 비율로 혼합하였다.

2.2 실험방법

본 연구에서는 질산 용액 및 질소 가스 분위기에서의 질화 반응에 따른 질화 영역의 물성 및 면적을 비교 분석하기 위해 단일 선형상 실험을 수행하였으며, 세부적인 실험 조건은 표 2에 나타내었다.

그림 2(a)는 질소 가스를 이용한 질화처리 방법으로, 차폐된 챔버 내부에 연속적인 질소 가스 주입으로, 질소 기체 분위기를 형성한 후 레이저 빔을 조사하여 질화처리를 하는 방법이다. 그림 2(b)는 질산을 이용한 질화처리 방법이며, 시편을 질산 용액이 채워진 실린더 내부에 침지시킨 후 레이저 빔을 조사하여 질화처리를 하는 방법이다. 질산 용액으로부터 시편의 침지 깊이는 1 mm로 고정하였으며, 침지 도식도를 그림 3에 나타내었다.

실험 분위기 조성 후 각 공정에 레이저 빔을 조사하여 얻어진 질화물을 단면방향으로 절단하여 에폭시 수지로 마운팅하였다. 마운팅된 시편은 SiC Paper로 #100부터 #2400까지 연마 후 1 µm diamond paste를 이용하여 경면 연마를 수행했다. 금속 미세 조직을 관찰하기 위해 Keller 에칭용액을 사용하여 10초동안 에칭시켰으며, 초음파 세척기를 이용하여 시편 세척 후 열풍으로 건조시켰다.

질화물의 상 분율을 측정하기 위해 Olympus 사의 GX-51 광학 현미경과 이미지 분석 프로그램(TDI Plus 5.0)을 사용하였으며, 수지상 조직(dendritic structure)은 SEM을 이용하여 분석하였다. 미세 경도 측정은 비커스 경도기를 사용하였으며, 100 g의 압입자를 10초동안 압입하여 경화부의 미세 경도를 측정하였다.

Table 2. Process conditions for laser surface nitriding

Type	Laser power (W)	Environment	Scan rate (mm/s)
Nitrogen gas	200	70% N ₂ + 30% Ar	3.66~10.98
		40% N ₂ + 60% Ar	
		10% N ₂ + 90% Ar	
Nitric acid	200	10, 40, 70% nitric acid

Fig. 2. Schematic drawing of laser nitriding experiments in (a) nitrogen atmosphere, and (b) nitric acid solution **Fig. 3.** Immersed specimen for laser surface nitriding in a nitric acid solution

2.3 단층 선형상 실험

레이저 공정에 영향을 미치는 중요 인자인 레이저 출력 200 W, 주사 속도 3.66~10.98 mm/s 및 본 연구의 비교 대상인 질소 가스 혼합 비율 및 질산 용액의 농도에 따른 질화 영역의 표면 특성을 분석하기 위해 그림 4와 같이

Fig. 4. Schematic drawing of single-track surface nitriding

Fig. 5. Schematic drawing of a single-track molten bead

10 mm 직선 길이의 선형으로 레이저를 조사하였으며, 그림 5에 질화 영역의 폭 및 침투 깊이에 따른 질화 영역 단면을 개략도로 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

질산 및 질소 가스 분위기에서의 레이저 질화시 용융 영역에 미치는 영향을 비교하기 위해서 다양한 레이저 공정 변수를 이용하여 실험을 수행하였다.

그림 6은 서로 다른 분위기에서 단일 선형상 실험에 따른 비드 (bead)의 단면 형상을 비교하였다. 그림 6(a)는 70% 질산용액 분위기에서의 단면 형상을, 그림 6(b)는 70% 질소 가스 분위기에서 얻어진 단면 형상이다. 200 W의 레이저 출력, 3.66 mm/s의 주사속도로 실험을 진행하였을 때, 질산 분위기에서의 질화 영역이 질소 분위기에서 보다 훨씬 크게 나타났다. 표 3에 나타난 바와 같이, 질산 용액은 질소 가스에 비해 열전도 능력이 월등하며 레이저 조사시 분해된 질산에서 분리된 질소가 용융영역으로 넓게 확산함으로써 질화층이 크게 나타났다.

그림 7은 레이저 빔의 굴절 특성을 도식도로 나타내었다. 대기 분위기에서의 레이저 빔으로 그림 7(a)에 보인 바와 같이 빔의 굴절이 발생하지 않는다. 레이저 빔이 대기에서

Fig. 6. Cross-sectional view of molten beads: laser melted in (a) 70% nitric acid solution, and (b) 70% nitrogen atmosphere

Table 3. Comparison of thermal conductivities

Element	Thermal conductivity (W/m·K)
Nitrogen gas	0.0260
Nitric acid	0.2940
Water	0.0187

Fig. 7. Schematic drawing of (a) a straight beam in nitrogen atmosphere; (b) the reflected beam in nitric acid solution

밀도가 높은 용액으로 조사되면 빔의 굴절이 감소하여 빔의 직경이 증가한다. 굴절 정도는 매질의 밀도에 의존적이며, 빔의 굴절 정도에 따라 빔의 직경이 변하여 용융 영역의 폭과 침투 깊이가 달라진다. 그림 7(b)는 질산 용액 속에서의 빔 굴절을 나타낸 도식도이며, 물보다 밀도가 높은 질산 용액에서는 입사각보다 굴절각이 감소하여 굴절을 증가로 인해 조사되는 면적이 증가하여 단일 선형상의 폭이 증가한다 [31]. 또한 표 3에 나타난 바와 같이 질소보다는 질산 용액 분위기에서 열전도도가 높게 나타나며, 질산 용액 분위기에서의 높은 열전도도는 레이저 흡수율을 증가시켜 레이저 빔의 침투 깊이를 증가시킨다.

그림 8은 다양한 분위기에서 주사 속도의 차이에 따른 질화폭 및 침투 깊이에 대해 비교하였다. 레이저 출력은

Fig. 8. Comparison of bead shapes: (a) hardening width; (b) penetration depth

200 W로 고정하였으며, 낮은 레이저 주사 속도에서 질산 농도 및 질소 함량의 증가에 따라 질화 영역의 폭과 침투 깊이는 증가한다.

레이저 주사 속도가 감소함에 따라 침투 깊이와 질화 영역의 폭이 증가하는 것은 에너지 밀도가 증가하여 에너지 흡수가 높아지기 때문이다. 레이저 입열량을 결정하는 에너지 밀도(H) 계산식[32]을 식(1)에 나타내었으며, 레이저 출력(P), 진동수(f), 빔 직경(D)은 각각 200 W, 50 Hz, 0.08 mm로 고정하였다.

$$H = \frac{Pf}{Dv} \quad (1)$$

H = energy density (J/mm^2)

P = Laser power (W)

f = Pulse frequency (Hz)

D = Beam spot diameter (mm)

v = scan rate (mm/s)

그림 9는 위와 동일한 레이저 출력과 다양한 주사속도(v)에서 질화 영역의 넓이 분포를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 질화 영역은 질산 및 질소의 농도 증가 또는 주사속도의 감소에 따라 증가한다.

레이저 출력 200 W, 주사 속도 3.66 mm/s, 70%의 질산용액 분위기에서 얻어진 경화영역에서 0.1 mm 간격으로 표면으로부터 질화영역에 걸친 측정된 경도 분포를 그림 10에 나타내었다. 질화영역은 경도 분포에 따라서 다섯 가지로 구분하였다. A는 상부 질화영역으로 평균경도 1650 HV, B는 중간부 질화영역으로 평균경도 1450 HV, C는 하부 질화영역으로 평균경도 950 HV, D는 마르텐사이트 영역으로 평균경도 740 HV, E는 열영향부로 평균경도 410 HV로 측정되었다.

그림 11은 그림 10의 상부질화 영역을 0.1 mm 간격으

Fig. 9. Variations of hardened area with scan rate

로 측정하여 평균 경도로 나타내었다. 주사속도 3.66 mm/s 일 때, 질소 분위기에서 실험한 결과로 혼합 가스 내부의 질소 농도가 증가함에 따라서 경도가 각각 830, 920, 1050 HV로 증가하였으며, 이와 유사하게 질산 분위기에서의 실험 결과 또한 질산 농도가 증가함에 따라 경도는 각각 1080, 1400, 1650 HV로 급격하게 증가하였다. 이러한 결과로 동일한 레이저 출력에서 주사 속도가 감소하면 레이저 에너지 입열량이 증가하게 되고, 높은 농도의 질산과 반응하여 용융부에서 질화물의 형성이 활발하게 진행되어 경도값이 증가하게 된다. 또한 질산 용액과 혼합 질소 가스의 비율이 각각 70%일 때, 질산 용액으로부터 얻어진 질화 영역의 경도는 질소 가스를 이용한 질화 영역의 경도보다 약 1.57배 높게 나타난다. 질산 이온의 질소 원자는 액체 이온 상태에서 보다 빠르고 효율적으로 확산되며, 또한 액상에서의 빠른 냉각효과도 경도의 증가에 기여하는 것으로 판단된다.

여러 공정변수에서 얻어진 표면경화부의 표면 거칠기를 분석하기 위해 그림 12에 경화층의 표면 평균 거칠기 값

Fig. 10. (a) Hardness distribution of nitrided layer with 70% nitric acid solution; (b) sample view of hardness measuring points; (c) hardness variation with distance from the surface

Fig. 11. Comparison of hardness values

(Ra)을 나타내었다. 동일한 공정 조건에서 질소를 이용한 공정보다 질산을 이용한 공정에서의 표면 조도가 상대적으로 낮게 나타난다. 이러한 표면조도의 차이를 분석하기 위해, 그림 13에 보인 바와 같이 레이저 조사시 화염을 비교 분석하였다. 그림 13(a)는 100% 아르곤 분위기에서의 화염 열 반응으로 매우 안정적인 화염을 형성한다. 그림 13(b), (c), (d)는 각각 10%, 40%, 70% 농도의 질소 가스 분위기에서의 화염을 나타내고 있는데 질소농도가 증가함에 따라 화염이 격렬해지고 불안정해짐을 보여주고 있으며 강한 화염반응으로 인한 표면 기화가 촉진되게 되어 표면이 거칠어지게 되는 것으로 판단된다.

그림 13(e), (f), (g)는 각각 10%, 40%, 70% 농도의 질산 용액 분위기에서의 화염 열 반응 결과로, 질산 농도가 증가함에 따라서 화염 열 반응이 증가하며 표면 또한 거칠어진다. 동일한 공정 조건 및 농도에서 얻어진 화염 열 반응 결과를 볼 때, 질산 용액을 이용한 분위기에서의 화염 열 반응이 보다 안정적으로 나타나며, 이러한 결과로 질소 가스 분위기에 비해 상대적으로 표면 거칠기가 낮게 나타난다.

또한 레이저 질화 반응이 수행되는 동안, 레이저 빔 조사 점과 표면의 고체-액체 계면의 교차 선 사이의 용융영역에서 급격한 온도 구배가 발생하게 된다. 이러한 온도 구배는 질소가 증가함에 따라 대류 유체 흐름의 발열에 기인하여 높아지게 되며, 이는 레이저 빔 조사 점으로부터 액체를 끌어내어 표면 장력 구배를 발생시킨다 [2,33]. 이로써 레이저 빔이 지나간 자리는 고체화되어 거칠어진 표면을 만든다. 이러한 이유로 낮은 농도의 질산 및 질소 분위기에서는 용융부 표면의 온도 구배가 비교적 작기 때문에 표면 거칠기가 감소하게 된다.

본 연구의 질화층에 대한 미세조직분석결과 관찰된 TiN 수지상 조직을 그림 14(a)에 도식적으로 나타내었다. 주어진 레이저 출력 200 W, 주사속도 3.66 mm/s에서 다양한 농도의 질소 가스 공정 및 질산 용액에 따른 레이저 질화 처리 실험을 수행하였으며, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)을 이용하여 TiN 수지상 조직의 크기를 측정하였다. 그림 14(b)에 40% 농도의 질소 가스 분위기에서 얻어진 수지상 조직을 나타내고 있다. 10% 질소 가스 분위기에서의 TiN 수지상 조직의 평균 결정립의 크기(DCS)는 2.5 μm이며, TiN의 상분율은 22% 이었다. 40%와 70% 질소 가스 분위기에서의 DCS는 각각 3.2 μm, 3.7 μm 이었고 TiN의 상분율은 각각 35%, 68% 이었다. 10%, 40%와 70%의 질산용액 분위기에서의 DCS는 각각 3.6 μm, 4.1 μm, 4.8 μm 이었고, TiN의 상분율은 각각 38%, 71%, 78% 이었다. 질소 농도가 증가함에 따라 DCS와 TiN 상분율이 증가하는 것은, 타이타늄은 질소의 농도가 증가할수록 용융된 Ti가 액체 상태로 머무는 시간이 길어지게 되며, 용융부 내에서 활발한 대류현상이 일어난다. 또한 질소가 액체에 용해되었을 때 용질 한계에 의해 결정된 최대값까지 TiN 상분율이 증가하게 된다 [18-20]. 동일한 70% 농도의 질소와 질산 용액을 비교해 볼 때 질산용액에서의 상분율이 6%정도 높게 분포하며, 이러한 상분율 차이로 인해 질산 용액 분위기에서의 경도값이 더 높게 나타난다.

레이저 질화처리 공정시 질화층의 표면을 XRD로 분석

Fig. 12. Comparisons of surface roughness (laser power: 200 W, scan rate: 3.66 mm/s):(a) measured roughness profiles and (b) the average of roughness (R_a)

Fig. 13. Photographic view of laser irradiation flame (laser power: 200 W, scan rate: 36.6 mm/s): (a) 100% argon, (b) 10% nitrogen, (c) 40% nitrogen, (d) 70% nitrogen, (e) 10% nitric acid, (f) 40% nitric acid, (g) 70% nitric acid

한 결과를 그림 15에 나타내었다. 질산용액 분위기에서 레이저 질화처리 공정시 레이저를 주사하는 동안 질산용액에서 아래와 같은 해리 및 이온화가 진행된다 [34].

질산 이온 (HNO_3)은 열 화학 활성화에 의해 N, N^+ , e 및 O_2 로 해리되며, 질산용액에 Ti-6Al-4V 합금을 침지시킨후 레이저를 주사하면 해리된 질소가 용융영역으로 확산하여 타이타늄 화합물의 TiN수지상조직이 형성된다. TiN 수지상조직이 형성된 결과로, 질산 용액 분위기에서의 TiN peak 가 36.8° , 42.7° , 62.1° , 74.4° , 78.3° 에서 나타났다.

레이저 질화처리시 10%, 40% 질소농도에서는 균열이

Fig. 14. (a) Schematic drawing of dendritic cell size, (b) SEM image showing TiN dendrite formed under 40% of nitrogen atmosphere

발생하지 않았으나, 그림 16에 보인 바와 같이 70% 질소 가스 분위기에서는 폭의 가로 및 세로방향으로 균열이 발생하였다. 전술한 바와 같이, 레이저 질화 반응이 수행되는 동안 레이저 빔 조사 점과 표면의 고체-액체 계면의 교차선 사이의 용융영역에서 급격한 온도 구배가 발생하게 된다. 질소함량이 높아질수록 증가된 온도구배로 인한 수축응력이 냉각이 진행되는 동안 증가하게 되어 균열을 발생시키는 것으로 판단된다 [31,32]. 이에 반해, 70%의 질산 용액 분위기에서 동일한 레이저 입열로 질화시 균열이 발생하지 않는 것은 질산용액이 용융영역의 과도한 온도구배를 억제해줌으로써 냉각시 발생될 수 있는 수축응력을 줄여주기 때문으로 판단된다.

서로 다른 분위기에서 질화된 영역의 마모저항을 평가하기 위해 나노인텐터 (nano-indenter)를 이용하여 미세경도를 측정하였다. 100 mN 하중 적용에 따른 부하-무부하 (loading-unloading) 곡선의 예를 그림 17에 나타내었다. 적용된 하중은 제거되기 전까지 탄소성 거동을 보여준다.

시편 단면의 질화 영역을 100 mN의 하중을 적용하여 20 μm의 수평 압입 간격에 따라 경도를 측정한 결과를 그림 18에 나타내었으며, 질산 및 질소의 농도가 증가할수록 하중에 대한 저항이 증가함을 보여준다. 질산 용액과 혼합 질소 가스의 비율이 각각 70%일 때, 질산 용액으로부터 얻어진 평균 경도는 질소 가스를 분위기에서 얻어진 평균 경도 보다 약 1.29배 높게 나타났으며 이는 질산 용액의 경우가 상대적으로 우수한 내마모성을 나타냄을 의미한다.

4. 결 론

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금에 대해 질산용액 및 질

Fig. 15. XRD pattern of the nitrided layer

Fig. 16. Cross-sectional view of cracks generated in 70% nitrogen atmosphere

소가스 분위기에서의 질화 특성을 비교 분석하였으며 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 질산의 농도 및 질소 가스의 비율이 증가하고 조사되는 레이저 빔의 에너지가 증가함에 따라 용융부로의 질소화산이 증가되어 질화영역이 증가하였다. 고경도의 질화

Fig. 17. The typical loading-unloading curve of the TiN-layer

Fig. 18. Nanoindentation hardness of TiN layer

층을 얻기 위해서는 질화시 균열이 발생하지 않는 질산용액이, 상대적으로 낮은 정도의 질화층은 공정이 단순한 질소 가스 분위기가 바람직하다.

(2) 질소 가스를 이용한 질화 영역보다 질산 용액을 이용한 질화 영역의 경도가 우수한 것은 질산 용액내 액체이온 상태의 질소 원자는 보다 빠르고 효율적으로 확산되어 질화반응을 통해 TiN 상분율을 증가시키기 때문이며, 액상에서의 빠른 냉각효과도 정도의 증가에 기여하는 것으로 판단된다.

(3) 질소농도가 증가함에 따른 강한 레이저 화염반응으로 인한 표면 기화가 촉진되게 되고 질소농도의 증가에 따른 표면장력 구배가 심화되어 상대적으로 표면 거칠기가 증가하였다.

(4) 질소함량이 높아질수록 증가된 온도구배로 인한 수

축응력이 냉각이 진행되는 동안 증가하게 되어 균열을 발생하게되며, 질산 용액 분위기에서는 질산용액이 용융영역의 과도한 온도구배를 억제해줌으로써 냉각시 발생할 수 있는 수축응력을 줄여주어 균열이 방지되는 것으로 판단된다.

감사의 글

이 논문은 정부(과학기술정보통신부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행된 연구의 일부임(No. 2012R1A5A1048294).

REFERENCES

1. H. Li, Z. Cui, Z. Li, S. Zhu, and X. Yang, *Surf. Coat. Technol.* **221**, 29 (2013).
2. J. H. Abboud, A. F. Fidel, and K. Y. Benyounis, *Opt. Laser Technol.* **40**, 405 (2008).
3. T. W. Hwang, Y. Y. Woo, S. W. Han, and Y. H. Moon, *Opt. Laser Technol.* **105**, 80 (2018).
4. W. J. Cho and I. J. Shon, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 658 (2018).
5. M. I. Utama, A. A. Ammar, N. Park, and E. R. Baek, *Met. Mater. Int.* **24**, 291 (2018).
6. Y. Yang, J. H. Guo, M. F. Yan, Y. D. Zhu, Y. X. Zhang, and Y. X. Wang, *Surf. Eng.* **34**, 132 (2018).
7. Q. D. Nguyen, Q. D. Phan, D. Q. Tran, and D. C. Pham, *Appl. Mech. Mater.* **889**, 185 (2019).
8. J. Kasper, J. Bretschneider, S. Jacob, B. Bonß, B. Winderlich, and B. Benner, *Surf. Eng.* **23**, 99 (2013).
9. S. K. Lee, D. Y. Nam, N. H. Bae, S. T. Lim, and Y. J. Oh, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 197 (2018).
10. S. Khademzadeh, N. Parvin, P. F. Bariani, and F. Mazzucato, *Met. Mater. Int.* **21**, 1081 (2015).
11. A. Zhecheva, W. Sha, S. Malinov, and A. Long, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 2192 (2005).
12. S. A. Jung, H. J. Kwon, K. M. Roh, C. Y. Suh, and W. B. Kim, *Met. Mater. Int.* **21**, 923 (2015).
13. E. S. Lee, J. W. Park, and Y. H. Moon, *Int. J. Adv. Manuf. Tech.* **20**, 720 (2002).
14. C. W. Kim, Y. C. Kim, J. H. Kim, J. I. Cho, and M. S. Oh, *Korean J. Met. Mater.* **56**, 805 (2018).
15. S. Y. Kim, B. D. Joo, S. Shin, C. J. Van Tyne, and Y. H. Moon, *Int. J. Mach. Tool. Manu.* **68**, 56 (2013).
16. J. Kang, M. Wang, W. Yue, Z. Fu, L. Zhu, D. She, and C. Wang, *Mater.* **12**, 301 (2019).

17. J. Y. Park, S. W. Han, H. S. Jeong, J. R. Cho, and Y. H. Moon, *J. Mater. Process. Tech.* **247**, 103 (2017).
18. W. Wang, B. Xue, L. Guo, Y. Fan, B. Li Y. Ling, and Y. Qiang, *J. Alloy. Compd.* **777**, 392 (2019).
19. T. D. Kil, J. M. Lee, and Y. H. Moon, *J. Mater. Process. Tech.* **220**, 224 (2015).
20. H. C. Man, S. Zhang, F. T. Cheng, and X. Guo, *Surf. Coat. Technol.* **200**, 4961 (2006).
21. A. Biswas, L. Li, U. K. Chatterjee, I. Manna, S. K. Pabi, and J. D. Majumdar, *Scripta. Mater.* **59**, 239 (2008).
22. J. H. Jang, B. D. Joo, C. J. Van Tyne, and Y. H. Moon, *Met. Mater. Int.* **19**, 497 (2013).
23. A. M. Kamat, S. M. Copley, and J. A. Todd, *Acta Mater.* **107**, 72 (2016).
24. D. M. Seo, T. W. Hwang, and Y. H. Moon, *Surf. Coat. Technol.* **363**, 244 (2019).
25. H. C. Man, N. Q. Zhang, and Z. D. Cui, *Surf. Coat. Technol.* **192**, 341 (2005).
26. V. M. Weerasinghe, D. R. F. West, and J. D. Damborenea, *J. Mater. Process. Technol.* **58**, 79 (1996).
27. S. Mridha and T. N. Baker, *J. Mater. Process. Technol.* **77**, 115 (1998).
28. W. J. Ji, S. H. Lee, and Y. H. Moon, *Korean J. Met. Mater.* **55**, 16 (2017).
29. S. Mridha, *J. Mater. Process. Technol.* **168**, 471 (2005).
30. T. W. Hwang, Y. Y. Woo, C. J. Van Tyne, and Y. H. Moon, *J. Mech. Sci. Technol.* **31**, 4175 (2017).
31. H. Shen, M. Ran, J. Hu, and Z. Yao, *Opt. Laser. Eng.* **62**, 1 (2014).
32. B. C. Jeon and J. D. Kim, *J. Korean Soc. Precis. Eng.* **15**, 18 (1998).
33. T. R. Anthony and H. E. Cline, *J. Appl. Phys.* **48**, 3888 (1977).
34. H. Yu, F. Sun, and J. Zhang, *Curr. Appl. Phys.* **9**, 227 (2009).