

논문

플라즈마 이온질화처리 된 Ti 및 Ti-10wt.%Ta-10wt.%Nb 합금의 표면에 형성된 질화층의 특성

김동훈 · 이도재 · 이광민 · 김민기 · 이경구[†] · 박범수*

전남대학교 공과대학 신소재공학부
*(주)에이지광학

Characteristics of the Nitride Layers Formed on Ti and Ti-10wt.%Ta-10wt.%Nb Alloys by Plasma Nitriding

Dong-Hun Kim, Doh-jae Lee, Kwang-Min Lee, Min-Ki Kim, Kyung-Ku Lee[†], and *Bum-Su Park
Department of Material Science & Engineering, Chonnam National University
*A. G. Optics Co.,

Abstract

The nitride layer was formed on Ti and Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb alloy by a plasma nitriding method. Temperature was selected as the main experimental parameter for plasma nitriding. XRD, EDX, and hardness test were employed to analyze the evolution and material properties of the layer. The SEM observation of TiN nitride layer revealed that the thickness of nitride layer tended to increase with increasing temperature. δ -TiN, ϵ -Ti₂N and α -Ti phases were detected by XRD analysis and the preferred orientation of TiN nitride layer was obviously observed at (220) plane with increasing temperature. From XRD analysis after step polishing the nitride specimens treated at 850°C, as polishing from the surface, TiN and Ti₂N phases decreased gradually. After polishing the surface by 4 μ m, a small amount of Ti₂N and α -Ti phases were observed. The adhesive strength test result indicated that adhesive strength increased with increasing temperature.

Key words : Ti alloy, Plasma nitriding, VAR

(Received April 4, 2008 ; Accepted May 16, 2008)

1. 서 론

타이타늄 및 타이타늄 합금은 높은 비강도와 우수한 내식성을 지니고 있어 해수용 내식재료, 항공기 부품, 자동차부품, 의료용 임플란트 등에 널리 이용되고 있다. 특히 생체재료로 사용되고 있는 타이타늄 합금 중 Ti-6Al-4V 합금의 물리적, 기계적 성질이 Co-Cr 합금이나 316L 스테인리스강과 비교하여 인체 뼈와 가장 흡사하며 생체적합성도 뛰어나, 최근에 인공고관절 재료로의 사용이 증가하고 있다. 그러나 Ti-6Al-4V 합금의 경우 V에 의한 독성과 Al이 알츠하이머와 같은 정신질환의 원인이 됨이 보고[1-2] 됨에 따라 이들 독성원소가 첨가되지 않고 Ti-6Al-4V 합금과 유사한 기계적 성질과 우수한 생체적합성을 가진 티타늄 합금 개발이 현재의 추세이다.

Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb합금은 Oh등[3]의 연구결과에서 Ti-6Al-4V 합금과 유사한 기계적 성질을 보이면서 타이타늄과 대등한 생체적합성을 가지고 있어 생체용 합금으로 응용될 것으로 기대되고 있다. 그러나 타이타늄 합금은 내마모성이 다소 취약한 것이 단점으로 대두 되어[4] 최근에는 이러한 생체재료

들을 표면 개질법에 의해 내마모성, 내부식성 및 생체적합성 등을 동시에 만족 시킬 수 있는 연구가 많이 진행되고 있다[5~8]. 본 실험에서 타이타늄 합금의 우수한 내식성을 이용하고 티타늄 합금의 단점인 내마모성을 향상시키기 위하여 Ti와 새로이 개발된 Ti-10Ta-10Nb 합금에 플라즈마 이온 질화처리를 실시하여 질화층을 형성하였으며, 질화층의 형성에 영향을 미치는 온도를 변수로 설정하여 이에 따른 질화층의 특성 변화에 대하여 연구 하였다.

2. 실험 방법

실험에 사용된 합금은 진공아크용해로를 이용하여 제조하였으며, 아크용해로의 수냉 동 허스(hearth)에 소재를 장입하고, 130 torr의 Ar 분위기에서 용해하였다. 제조된 합금의 용해 전후의 무게변화가 0.2% 이하인 것만을 선택하여 실험에 사용하였으며, 합금 내부의 편석제거와 열간압연에 의해 형성된 잔류응력을 제거하기 위하여 탄소발열체 진공로를 사용하여 1050°C에서 24시간 동안 균질화 열처리를 실시하였다. 이와

[†]E-mail : lee3398@gjtp.or.kr

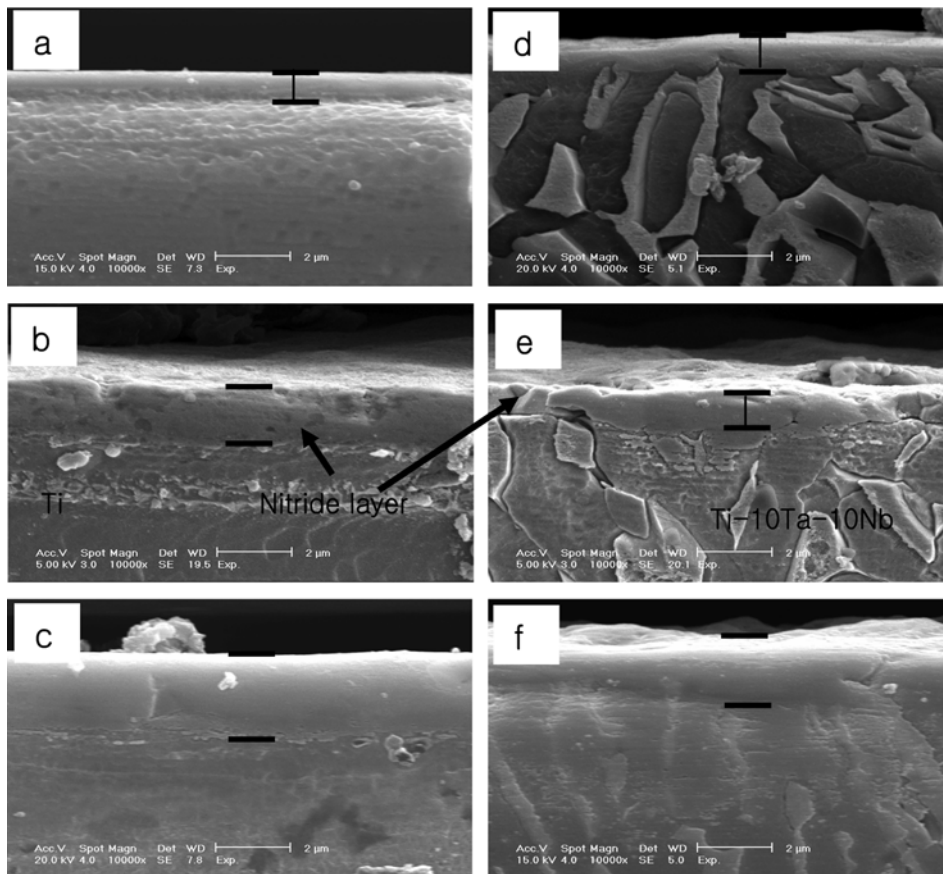


Fig. 1. Thickness changes with nitriding temperature, 750°C(a,d), 800°C(b,e), 850°C(c,f). Ti (a,b,c) and Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb(d,e,f).

같이 제조된 시료는 1 μm 알루미늄으로 최종 연마하였으며, 알콜에서 초음파 세척한 후 장치에 장착하였다. 시편은 “-”지시대 고정되어 있는 지그 판위에 아크가 발생되지 않도록 2 cm 거리를 유지하여 장착하였으며, 초기 진공을 0.01 torr 정도까지 배기시켰다. 초기 진공배기 후 질화온도까지 15°C/min로 승온하였으며, 질화 전 시료에 남아 있는 산화 막을 제거하기 위하여 Ar 320sccm 및 N₂ 80sccm, 공정압력 0.8 Torr, 펄스파워 1.6KW의 조건으로 60분간 스퍼터링을 실시하여 질화시 물성에 영향을 줄 수 있는 오염원을 최대한 줄였다. 타이타늄 질화는 공정압력 1.5 torr, 펄스파워 2.0KW, 질소 500sccm을 사용하여 750, 800, 850°C에서 36시간 질화하였다. 질화반응이 끝난 후에는 펄스파워 공급을 중단 및 가스 공급을 중단하고 약 8시간동안 초기 진공 하에서 냉각을 시켰다.

이와 같이 얻어진 질화물의 상을 확인하기 위하여 XRD 분석을 실시하였으며, FESEM (Field Emission Scanning Electron Microscope)과 EDX (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 하였다. 상의 정확한 분석을 위해서는 질화된 시료를 표면에서 0.5 μm 씩 4 μm 까지 연마한 후 X선 회절패턴 분석을 실시하였다. 질화 처리된 시편의 기계적 성질은 미세경도계를 이용하여 50 g의 하중을 가하였으며 인접 압흔에 의한 영향을 피하기 위하여 각 압흔 대각선 길이의 3배 이상 떨어진 곳에 경도 시험을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 질화온도를 달리하여 질화시킨 Ti합금의 질화층 두께변화를 관찰한 결과로 합금에 관계없이 온도 증가에 따라 반응층의 두께가 증가하였으며, 증가 경향은 합금에 따라 약간 다르게 나타났다. Hara등에 따르면[9,10] Ti와 Ti-6Al-4V합금을 질화할 경우 750°C이상에서 TiN과 Ti₂N상이 생성되면서 반응층이 형성된다고 하였으며, 이 상들은 질소의 확산에 의한 결과로 분석하였다. 그림에서 합금에 따른 반응층의 두께차이는 질소의 확산이 상에 따라 달라지기 때문이며, Ti의 $\alpha \rightleftharpoons \beta$ 온도가 882°C, Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb는 840~880°C임을 고려하면 β 상에서의 확산이 용이하므로 Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb합금의 질화층이 두껍게 나타나아함에도 불구하고 적은 것으로 나타났는데, 이는 합금에 포함된 Ta와 Nb가 질소 확산을 저해하기 때문으로 판단된다.

Fig. 1-(d)의 반응층 하부는 합금의 미세조직사진으로 회색상과 흑색상이 혼합되어 있으며, EDX분석 결과 회색 상에서는 24 wt.%Ta, 18 wt.%Nb가 흑색 상에서는 8 wt.%Ta, 3 wt.%Nb가 나타나 회색은 α 상, 흑색은 β 상으로 판단된다.

Fig. 2는 질화온도에 따른 X선 회절패턴 분석 결과로 그림 2-(a)에서 Ti의 경우 온도 증가에 따라 δ -TiN상, ϵ -Ti₂N상, 및 α -Ti상이 나타났으며, Ti-10Ta-10Nb합금의 경우에도 피크의 경

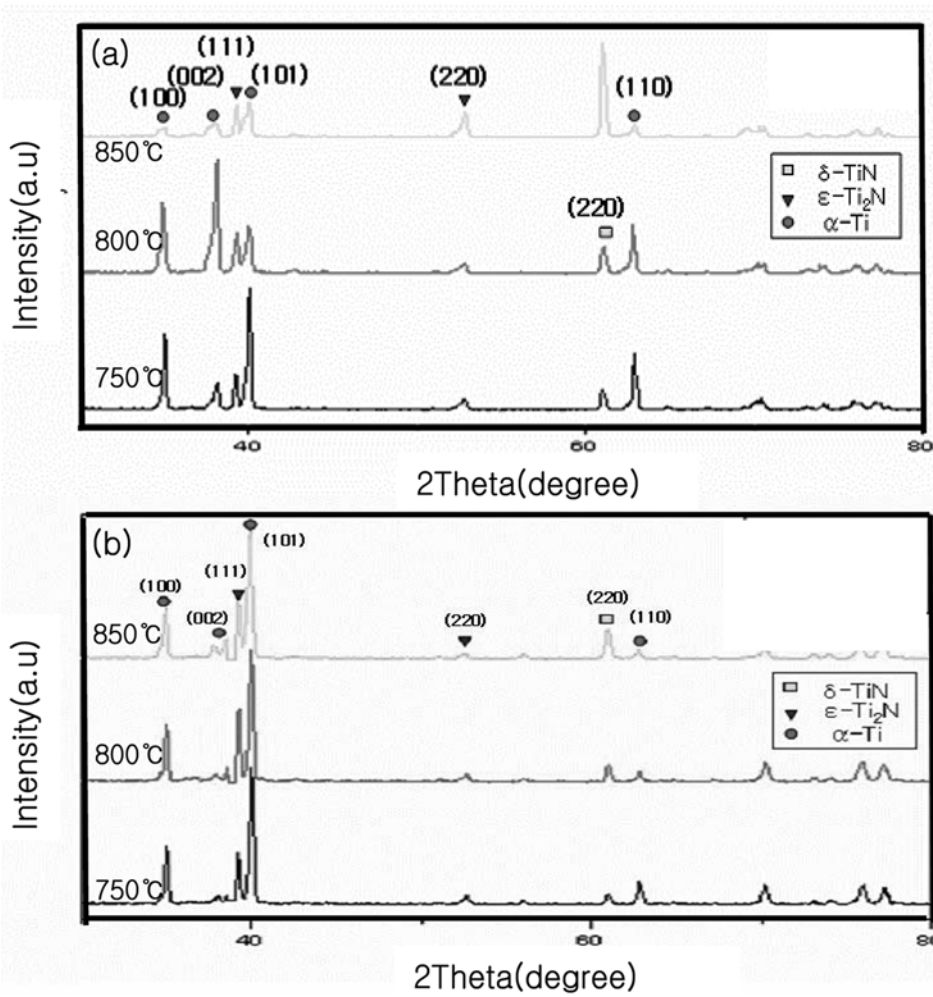


Fig. 2. The XRD results of cp Ti(a) and Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb alloy(b) after nitriding treatment.

향은 유사하였다. Kustasl[11]은 Ti-6Al-4V 합금을 700~900°C로 질화처리 할 경우 700°C이상에서 질소의 확산이 활발해지고 이로 인하여 TiN과 Ti₂N상이 형성된다고 하였다. 그림에서 질화온도가 750°C에서 800°C로 증가함에 따라 ε-Ti₂N상과 α-Ti상 피크가 주로 나타났으며, 850°C의 경우에는 δ-TiN상의 피크가 강하게 나타났다. 750°C와 800°C에서 질화처리 한 경우 α-Ti 피크는 약간 이동됨을 알 수 있는데, 이는 질화과정에서 질소가 기지에 침입형으로 확산하면서 나타나는 격자의 팽창과 일그러짐에 관계가 있다고 판단된다[12]. Fig. 2-(b)는 Ti-10Ta-10Nb 합금에 X선 회절패턴 분석 결과로써 Fig. 2-(a)와 달리 α-Ti 피크가 줄어들지 않으며, δ-TiN상의 성장이 느리게 나타남을 알 수 있는데, 이는 그림 1에서와 같이 질화층이 Ti에 비해 얇게 나타나 질화층의 성장이 느리게 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 3은 질화층의 정성적 분석을 위해 Ti 합금을 850°C에서 질화한 후 0.5 μm씩 4 μm까지 연마한 후 각각의 X선 회절패턴을 분석한 결과이다. 그림에서 연마가 진행될수록 δ-TiN상과 ε-Ti₂N상의 피크가 점차 줄어들었고, 질화층을 제거했다고 생각이 드는 4 μm연마 후에는 δ-TiN상 peak은 나타나지

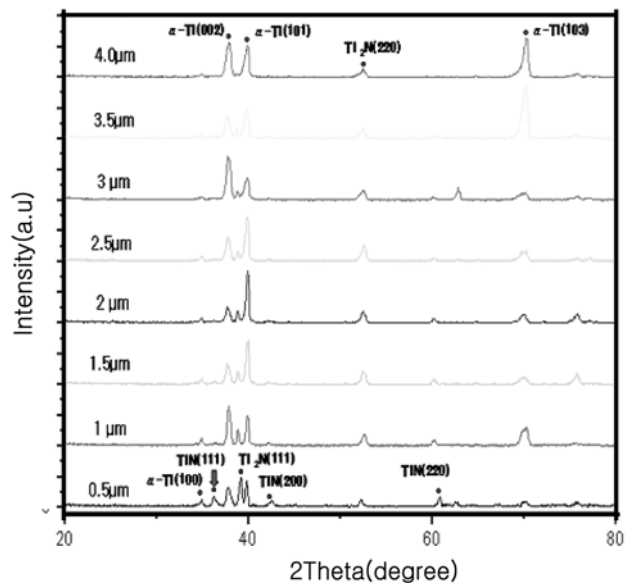


Fig. 3. The XRD results of plasma nitrided Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb alloy at 850°C.

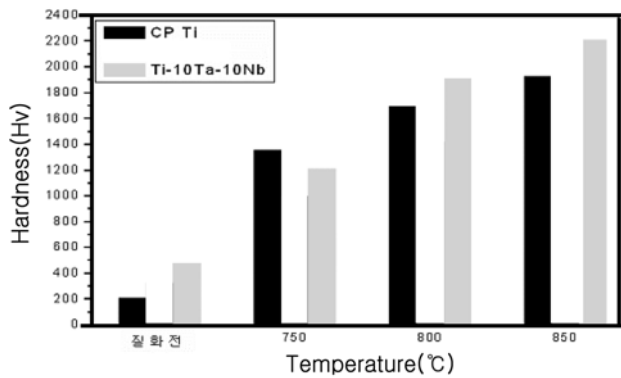


Fig. 4. The results of hardness test of nitride layer on Ti and Ti alloys formed at different temperature.

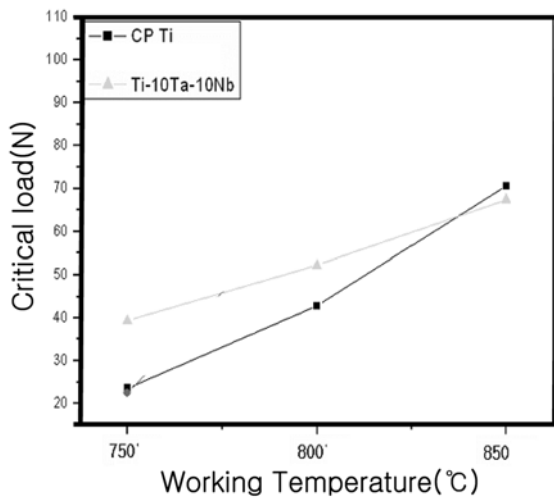


Fig. 5. Results of scratch test of nitrided layer on Ti and Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb formed at different temperature.

않았으며 미량에 ϵ -Ti₂N상과 α -Ti상만이 존재함을 확인할 수 있다. Galliano[13,14] 등에 의하면 타이타늄 질화시 질소의 확산에 의해서 표면으로부터 TiN상이 먼저 생성되고 밑으로 Ti₂N상, α -Ti 상이 존재한다고 보고되고 있다. 본 실험에서 4 μ m 연마 후 미량에 ϵ -Ti₂N상 피크가 나타나는 것은 δ -TiN상과 밑에 생성되는 ϵ -Ti₂N상의 경계면이 질화층 내부에 존재함으로써 나타나는 현상이라고 사료된다. 질화를 하지 않은 타이타늄 합금의 경우 α -Ti상이 나타나며, 이러한 피크는 질화처리에 의해 β 상이 사라지고, α -Ti상만 검출되는데 이는 질소가 확산 침투되어 α 를 안정화 시킨 것으로 사료된다. 또한 시료의 두께가 3 mm임을 감안한다면 모든 처리온도에서 1080 min 동안 α 안정화에 필요한 충분한 량의 질소가 1.5 mm 깊이까지 확산되었음을 알 수 있다.

Fig. 4는 질화처리에 따른 경도변화를 나타낸 그래프로 경도 값은 질화처리 전 합금에 따라 200 Hv~500 Hv정도의 경도 값을 나타내었다. 질화에 따른 경도 값은 질화온도에 따라 증가하였으며, 경도값의 증가는 질화층의 두께 및 모재의 조성의

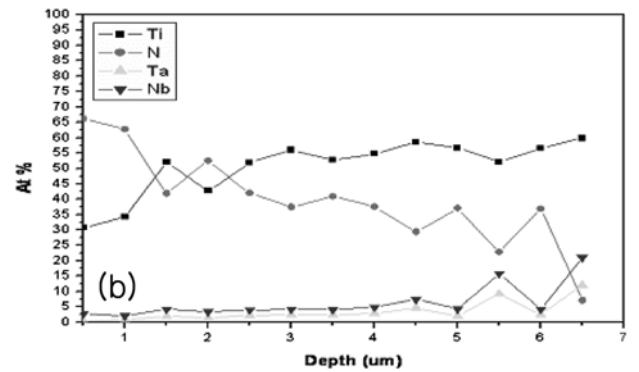
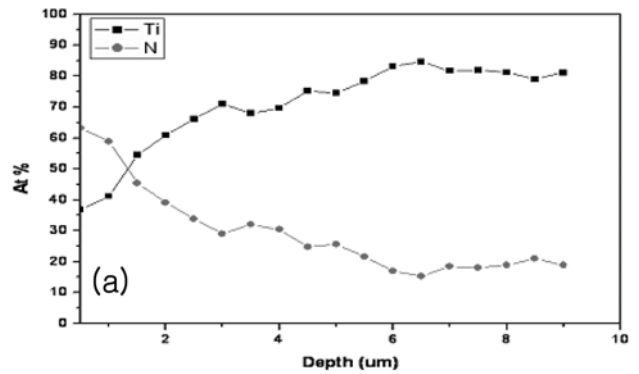


Fig. 6. The EDX quantitative analysis of a cross-section of nitrided Ti(a) and Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb alloy(b) at 850°C.

영향을 미치고 있음을 알 수 있었다. 질화층 두께에 따른 강도값 증가는 질화층 자체의 물성에 따른 영향이며, Ti-10Ta-10Nb합금의 경우 질화층이 Ti에 비해 얇음에도 불구하고 경도가 증가하였는데, 이는 Fig. 2의 XRD결과에서와 같이 Ti합금에 나타나지 않은 복합 질화층이 영향을 미친것으로 판단된다.

Fig. 5는 질화된 합금의 접착력을 scratch 시험법으로 측정 후 질화온도에 따른 질화층의 임계하중을 나타낸 결과이다. 그림에서 접착강도는 온도 증가에 따라 상승하였으며, 800°C까지는 Ti-10Ta-10Nb합금이 Ti보다 우수하였으나 850°C에서 처리한 경우에는 차이를 보이지 않았다. 질화된 층의 접착강도는 magnetron sputter를 이용한 TiN코팅층의 접착강도와 비교해서 [15] 약 3배 상승하였으며, 이는 질화법의 경우 표면에서 기저로 깊어질수록 질소성분의 완전한 변화를 함으로써 TiN 및 Ti₂N 층의 형성에 따른 잔류응력이 적었기 때문으로 사료된다.

Fig. 6은 Fig. 1-b의 질화층 표면에서부터 기저내부까지 0.5 μ m 깊이변화에 따른 EDX 분석한 결과이다. Fig. 6-a에서 Ti원소는 질화층에 표면으로부터 점점 기저 쪽으로 갈수록 증가를 나타냈으며 질소는 질화층에 표면으로부터 내부기저 쪽으로 갈수록 감소함을 나타내었다. Fig. 6-b는 Ti-10Ta-10Nb의 EDX 결과로써, 다른 모재에 비해 질소의 감소가 완만히 일어났으며, 5-6 μ m 깊이에서 Ta와 Nb의 농도가 갑자기 증가와 감소를 일으킴에 따라 질소농도가 변화를 하였다. 이 부분에 대한 정확한 분석을 위해 상분석을 실시한 Fig. 7에서 α 상 조직에서의 질소의 함유량은 10 at%를 나타냈으며, Ta과 Nb는 10 at%와 20 at%를 나타냈고 β 상 조직에서는 질소의 함유량은

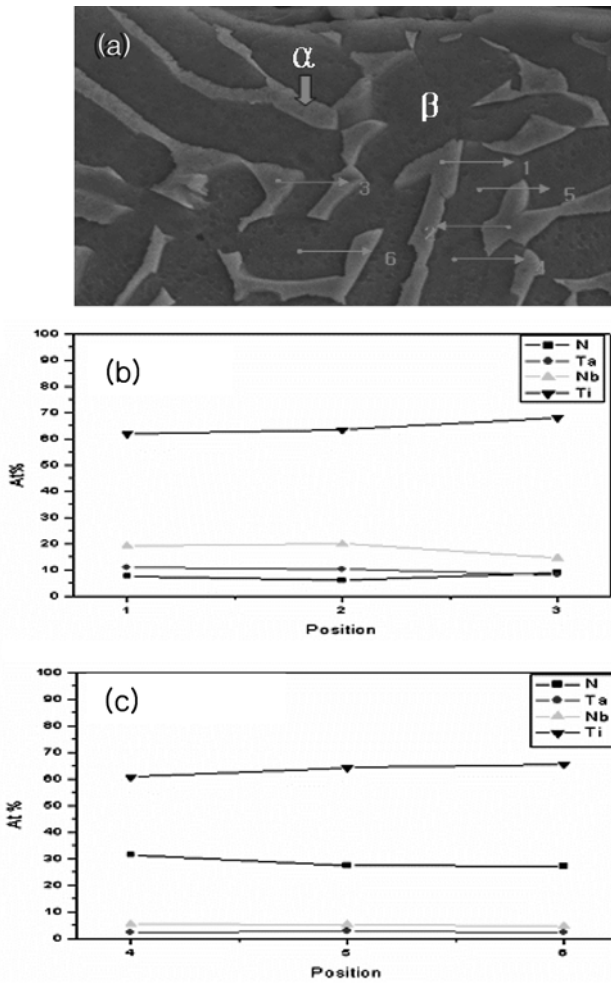


Fig. 7. The (a) SEM and EDX quantitative analysis(b, c) of nitride Ti-10Ta-10Nb alloy.

높은 35 at%를 나타냈으며, Ta과 Nb는 3 at%와 6 at%를 나타내었다. 이는 Ta와 Nb는 β 상 안정화 원소로써 α 상에 비해 β 상에서 낮게 나타나는 것이라 사료되며, 각 상에 따라 질소의 함유량이 다른 것은 상에 따라 결정구조가 다르기 때문이라 사료된다[16]. 그림에서 1 μ m 깊이에서는 Nb량이 3 at%정도 검출이 되었는데, 이는 질화층이 TiN 질화층만 형성되어 있는 것이 아닌 Nb에 의해서 NbN등과 함께 형성되어 있는 복합층일 것이라고 판단되며, Ti-10Ta-10Nb이 다른 모재에 비해 질화층의 두께가 작으면서도 경도 값이 증가하는 원인이라 사료된다.

4. 결 론

Ti, Ti-10Ta-10Nb 합금을 1080min동안 질화처리 한 후, 이때 형성된 질화층의 특성에 미치는 영향에 관한 실험을 통하여 다음 같은 결론을 얻었다.

1) 질화층의 두께와 미세경도는 질화온도의 증가에 따라 증

가하였으며, Ti-10 wt.%Ta-10 wt.%Nb합금의 경우 합금원소에 의해 질화층의 두께가 감소하였다.

2) 750°C와 800°C에서 질화처리 한 경우 Ti합금의 경우 질소가 기지에 침입형으로 확산하면서 격자가 팽창하여 α -Ti 피크가 약간 이동하였으며, Ti-10Ta-10Nb 합금의 경우에는 Ti합금과 달리 α -Ti피크가 줄어들지 않으며, δ -TiN상의 성장이 느리게 나타남을 알 수 있었다.

3) 850°C에서 질화된 Ti및 Ti 합금은 표면에 δ -TiN층이 형성되었고, 그 안쪽으로 ϵ -Ti₂N층이 형성되었음을 확인하였다.

4) TiN 질화층의 접착력은 800°C까지는 온도증가에 따라 Ti-10Ta-10Nb합금이 높게 나타났으며, 800°C에서는 차이가 없었다.

감사의 말

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신 인력양성사업으로 수행된 연구결과이며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

- [1] S.G. Steinemann, Evaluation of Biomaterials, Ed. by G.D. Winter, J.L. Leray, K. de Goot, John Wiley & Sons Ltd., 1 (1980)
- [2] W. Kaim and B. Schwederski, Bioinorganic Chemistry: Inorganic Elements in the Chemistry of Life, John Wiley & Sons Ltd., 330 (1994)
- [3] D.J.Lee, T.W.Oh, B.S.Park, S.H.Kim, Kor. J. of Mater. Research v.14, n.3 (2004) 211-217.
- [4] M. T. Milliano, L. A. Whiteside, A. D. Kaiser and P. A. Zwirkowski: Clin. Orthop., 287 (1993) 178
- [5] B. Demri, M. Hage-Ali, M. Moritz and D. Muster: Biomaterials, 18 (1997) 305-310.
- [6] B. O. Aronsson, J. Lausmaa and B. Kasemo: J. Biomed. Mater. Res., 35 (1997) 47.
- [7] D. Krupa, J. Baszkiewicz, J. Kozubowski, B. Barcz, G. Gawlik, J. Jagielski and P. Larisch, Surf. coat. Tech., 96 (1997) 223-229.
- [8] I. Dion, X. Rogues, N. More, L. Labrousse, J. Caix, F. Lefebvre, F. Rouais, J. Gautreau, ch. Baguey: Biomaterials, 14 (1993) 712-719.
- [9] T. Hara, K. Tani, K. Inoue, Appl. Phys. Lett. 57(16) (1990) 160.
- [10] K. -T. Rie, T. stucky, R. A. Silva, E. Leitao, K.Bordij. J. -Y. Jouzeau, D. Minard: Surf. Coat. Tech., 74-75 (1995) 973-980.
- [11] F. M. Kustas, M. S. Misra, R. Wei, P. J. Wilbar, J. A. Knapp: Surf. Coat. Tech., 51 (1992) 100-105.
- [12] S. L. R. da Silva, L. O. Kerber, L. A. maral, C. A. dos santos: Surf. Coat. Tech., 116-119 (1999) 342-346.
- [13] F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, D. Landolt: Surf. Coat. Tech., 145 (2001) 121-131.
- [14] E. Roliuski :, G. sharp, D. F. Cowgill, D. J. Peterman: J. Nucl. Mater. 252 (1998) 200.
- [15] J. Stallard, S. Poulat, D.G. Teer, Tribology International, 39, 2, February (2006) 159
- [16] E. Metin, O. T. Inal: Metall. Trans. 20A (1989) 1819.