

순 Ti의 고온 가스질화에 따른 미세조직 변화

이해정* · 공정현** · 배진범*** · 서종환*** · 김영희** · 성장현***

*한국철강, **동아대학교 신소재공학과, ***미래써모텍

Phase Changes of Pure Ti During High Temperature Gas Nitriding

H. J. Lee*, J. H. Kong**, J. B. Bae***, J. H. Seo***, Y. H. Kim**, J. H. Sung***†

*Forging team, Kisco Corp. #70, Shin Chon-dong, Changwon, Korea

**Department of Materials Science and Engineering, Dong-A University, 840 Hadan-dong, Saha-gu, Busan 604-714, Korea

***MIRAE THERMOTEC, #59-41, Nowon-3ga, Daegu, Korea

Abstract The effect of high temperature gas nitriding (HTGN) on the surface microstructure in pure Ti was investigated. Two phases of TiN and Ti₂N appeared at the outmost surface, and the wide α -Ti layer was formed at the next layer. On the other hand, the interior region, where the nitrogen was not permeated, exhibited α' phase. The outmost surface of TiN and Ti₂N showed the maximum hardness of 1000Hv, while the interior α' phase was ~350 Hv. The permeation depth of nitrogen increased with increasing the gas nitriding temperature and time. The nitrogen concentration of the surface layer seems to be over 12.7% at 1100°C.

(Received February 27, 2009; Revised March 4, 2009; Accepted March 9, 2009)

Key words: Pure Ti, High temperature gas nitriding(HTGN), TiN and Ti₂N

1. 서 론

티타늄 합금은 우수한 비강도, 내식성, 내열성 때문에 과거로부터 많은 종류가 개발되어 다양한 산업 분야에 사용되고 있다. 주로 우주항공분야, 각종 화학플랜트의 압력용기 및 배관, 열교환기, 해저유전 굴삭장치, 공해방지용 내식재, 원자력 발전용 배관재 등에 널리 사용되고 있다[1-4]. 그러나 마찰 및 마모 특성은 타 금속에 비하여 우수하지 못한 것으로 지적되고 있어 기계적 용도로는 사용이 제한되어 있다[1, 4]. 이러한 단점을 극복하기 위하여 플라즈마를 이용하여 열화학적 방법으로 표면에 단단한 Ti 화합물 층을 형성시켜 합금의 내마모성을 증가시키려는 연구[5-16]가 진행되고 있다. 플라즈마를 이용한 질화방법은 우수한 품질의 질화 층을 얻을 수 있지만 화합물 층의 두께 제어가 어렵고 모재와의 접합부가 취약한 단점이 있다.

최근에 표면층의 경도와 내식성을 향상시키는 방법의 하나로 고온 가스질화(high temperature gas

nitriding-HTGN)에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다. 이 방법은 고온에서 질소가스를 분해시켜 발생 기 질소를 강의 표면에서 내부로 침투 시키는 확산 프로세스로서 고용질화(solution nitriding)로 부르기도 한다. 고온 가스질화는 Cr, Mo, Mn 및 W과 같이 오스테나이트 상에 질소의 고용도가 높은 원소를 함유한 스테인리스강에서 주로 수행되고 있다[17-24]. 그러나 티타늄 및 티타늄합금의 고온 가스질화에 대한 연구는 없다.

따라서 본 연구에서는 순수 티타늄을 사용하여 고온 가스질화 열처리를 통해 질소를 표면에서 내부로 침투시킬 때, 표면 화합물 층 형성, 상변화, 경도변화 및 질소 농도 변화를 조사하였다.

2. 실험 방법

99.99% 티타늄 판재를 가로×세로×두께 50×20×1과 50×20×3 mm로 절단하고 표면을 #1500 연마지에서 연마하였다. 연마가 끝난 시료의 고온가스질

†E-mail : jhsung@dau.ac.kr

화 열처리는 분위기 및 가스압력 조절이 가능한 수직 튜브(tube)로에서 질소가스 압력을 1 kg/cm^2 로 하여 $950^\circ\text{C} \sim 1150^\circ\text{C}$ (주로 1100°C)에서 30분~10시간동안 고온 가스질화 열처리 후 수냉하였다. 열처리에 사용된 질소 가스의 조성은 Table 1에 나타내었다.

열처리가 끝난 시료는 절단하여 마운팅 한 다음 연마 및 정마과정을 거친 후 $85 \text{ ml H}_2\text{O} + 5 \text{ ml HNO}_3 + 10 \text{ ml HF}$ 용액에서 부식하여 광학 현미경 및 주사 전자 현미경(FE-SEM JSM-6700F, JEOL)을 이용하여 열처리 조건변화에 따른 표면과 내부의 상변화, 질소침투 층 깊이를 분석하였다. 질소침투 층 깊이는 현미경 조직에서 질소침투로 인하여 상변태가 일어난 경계부분까지를 5회 측정하여 최대 및 최소값을 제외한 평균값으로 정하였다.

표면층에 형성된 상은 X-선 회절기(Rigaku D/Max-A)를 이용하여 분석하였다. 시험조건은 Cu-K α 선을 사용하여, 주사속도 $0.05^\circ/\text{s}$ 로 2θ 는 $15^\circ \sim 100^\circ$

범위에서 조사하였다. 질소침투에 따른 표면에서 내부까지의 정도 변화는 마이크로 비커스 경도기(Matsuzawa MXT 70: 하중 50 g 및 200 g)를 사용하여 측정하였다. 고온 가스질화가 끝난 시료의 표면층에서 내부로의 질소의 농도는 Glow Discharge Spectrometer(GDS-JY 10000 RF, Jobin Yvon)를 사용하여 분석을 하였다.

시료의 내식성은 potentio dynamic tester를 이용하여 $1 \text{ N H}_2\text{SO}_4$ 수용액에서 Ag/AgCl 을 기준전극으로 하고 전위 주사속도 0.5 mV/sec 로 음극 분극 시험을 하여 조사하였다. 시험편은 표면을 #1500 emery paper에서 연마하고 증류수로 세척한 후 즉시 시험분위기에 침적하여 시험하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 고온 가스질화 처리에 의한 상변화

Fig. 1은 열처리 하지 않은 티타늄 원소재와 1100°C 에서 30분~10시간 고온가스질화 처리 후 수냉한 티타늄의 광학현미경 조직사진이다. 원소재는 조대한 등축정 α 상과 함께 내부의 미세한 lamellar 구조를 가진 α 상도 일부 관찰되고 있다. 원소재와 고온 가스질화 처리한 소재를 비교하면 고온가스질화

Table 1. Chemical composition of nitrogen gas

	Nitrogen	Carbon mono oxide
Mol %	125.3787	0.0907
wt. %	99.86	0.14

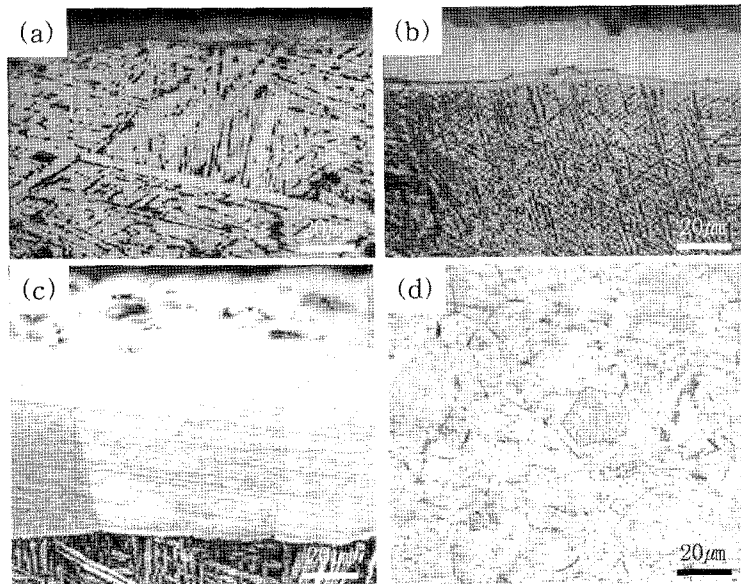


Fig. 1. Optical micrographs of pure Ti after high temperature gas nitriding at 1100°C for various times. (a) 30 min (b) 3 hrs (c) 10 hrs (d) as-received titanium.

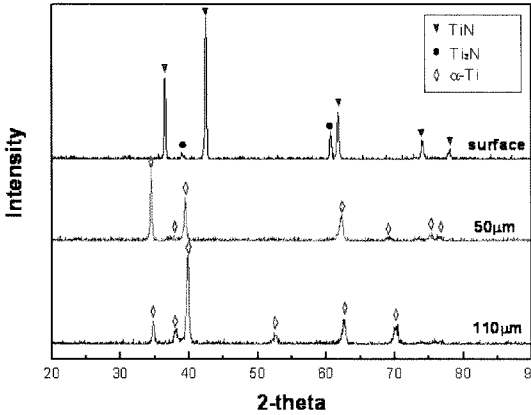


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of pure Ti after high temperature gas nitriding at 1100°C for 10 hrs, showing the phase changes with depth below the surface.

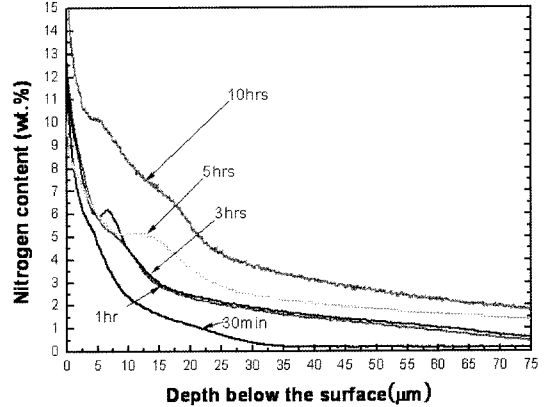


Fig. 4. Change in nitrogen content with depth below the surface after high temperature gas nitriding at 1100°C in pure Ti.

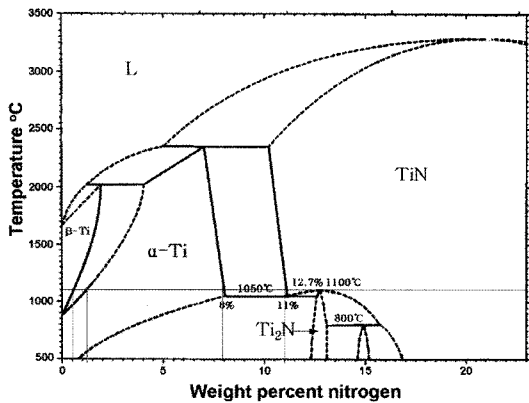


Fig. 3. Titanium-nitrogen phase diagram[25].

처리 한 소재의 표면에 흰 층이 나타났다. 시간이 증가함에 따라 층 깊이가 깊어져서 10시간에서 83 µm을 나타내고 있으며, 흰층 내부의 아래 부분에는 큰 결정립이지만 결정입계가 보인다. 또한 질소가 침투되어 생성된 층과 기지의 경계가 뚜렷하다. 내부 조직은 고온의 β상(BCC) 영역에서 급냉하여 α'마르텐사이트 상(HCP)이 형성된 것으로 생각된다.

표면층에 형성된 상과 표면에서 100 µm 이상의 내부 상을 알기위하여 1100°C에서 10시간 고온 가스질화 한 티타늄의 최외각 표면과 표면으로부터 50 µm 지점 및 110 µm 지점을 각각 X선 회절 분석하여 Fig. 2에 나타내었다. 최외각 표면은 TiN과 Ti₂N의 화합물 층의 피크가 나타났지만 Ti₂N 피크의 강도는 낮다. 50 µm 지점에서는 TiN 및 Ti₂N 피크

가 없어지고 α-Ti 피크가 존재함을 알 수 있으며 110 µm 지점에서는 α-Ti 피크만 확인 되었다.

고온질화에 의해 형성되는 상들을 현미경 조직으로 구분하기 위하여 Ti-N 평형 상태도를 Fig. 3에 나타내었다. 1100°C에서 생성되는 상은 표면에서 내부로 질소가 침투하면서 질소함량이 낮아짐에 따라 TiN, Ti₂N, α-Ti + TiN, α-Ti, α-Ti+β-Ti 및 β-Ti 순으로 나타난다. Fig. 2의 최외각 표면층에서 나타난 TiN 상은 최소 10.9%N 이상에서 그리고 Ti₂N 상은 12.7%N에서 나타나지만 1100°C에서 그 양은 적을 것으로 추측된다. 이 상태도에 의하면 질소의 함량이 7.9%에서 10.9%까지는 α-Ti + TiN 구역, 1.3%에서 7.9%까지는 α-Ti 단상구역, 0.6%에서 1.3%까지는 α+β-Ti 구역이다. 이를 Fig. 1(c)의 현미경 조직과 비교해보면 표면에서 약 50 µm 부근은 X선 회절시험에서 밝혀진 비와 같이 α상이 분명하다. 또한 약 130 µm 이상에서는 급냉에 의해 β상이 α'상으로 변태된 것이 분명하지만 α+β 상이 존재하는지는 분명하지 않다. 따라서 표면에서부터의 거리 증가에 따른 조직변화를 밝히기 위하여 GDS 분석을 하였다.

Fig. 4는 1100°C에서 표면으로부터 깊이가 증가함에 따라 질소농도의 변화를 나타낸 것이다. 10시간 고온 질화한 시료에 대하여 Fig. 3의 Ti-N상태도를 참고로 조사한 TiN 단상의 생성 질소함량은 10.9% 이상이므로 이때의 표면에서부터의 거리는 약 2.4 µm 이하이며, α+TiN 구역은 질소 농도가

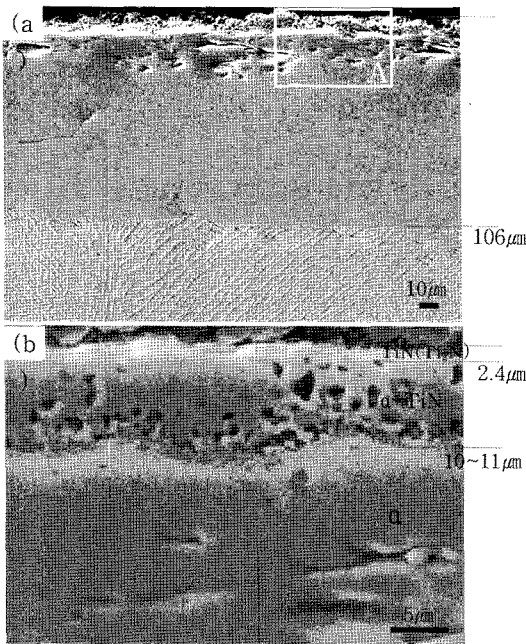


Fig. 5. SEM micrographs of pure Ti at the surface layer after nitrogen permeation at 1100°C for 10 hrs. (a) surface layer (b) viewed section of A area at high magnification.

10.9%에서 7.9%까지이므로 약 2.4 μm에서 11.5 μm 까지 α단상구역은 약 11.5 μm부터 106 μm로 매우 넓다. α+β(α)구역은 GDS 분석에서 약 106 μm~120 μm 사이에 존재할 것이지만 현미경조직상으로 β(α) 상과의 구분이 어려웠다. 1100°C에서 30분, 1시간 등과 같이 짧은 시간에서도 최외각 표면층의 질소농도는 11% 이상인 것으로 보아 고온질화온도에서 짧은 시간에 최외각 표면층에 TiN이 형성됨이 분명하다.

TiN구역과 α+TiN구역의 경계를 찾아보기 위하여 1100°C에서 10시간 고온질화 한 시료를 주사 전자 현미경으로 조직관찰을 하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 1의 광학 현미경 사진에서는 명확히 알 수 없었으나, 표면에서 약 10~11 μm까지의 층에서 α와 α+TiN 구역의 경계가 관찰되었으며 α+TiN 구역에는 1~3 μm 크기의 기공으로 추정되는 각형부분을 관찰할 수 있다. 부식과 초음파 세척에 의해 상이 떨어져나가서 TiN상과 α상을 구분하기는 어려우나 각형 부분은 TiN 상으로 추정되고 흰 부분은 α-Ti 상으로 추정된다. 더욱이 표면에서 약 2.4 μm

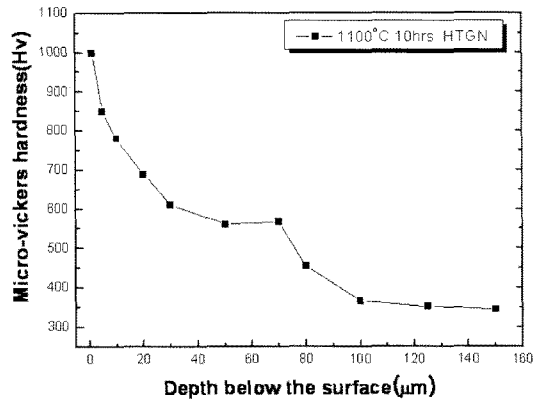


Fig. 6. Hardness as a function of depth below the surface after nitrogen permeation at 1100°C for 10 hrs. in pure Ti.

까지는 TiN(Ti₂N)상으로 추정되지만 현미경 조직상으로 구분하기 매우 어렵다. 또한 약 106 μm~120 μm 이상에서는 α+β 구역이 존재할 것으로 예상되지만 현미경조직으로 구분할 수 없었다.

Fig. 6은 1100°C에서 10시간 고온질화 처리한 티타늄의 경도시험 결과이다. 최외각 표면층의 경도는 1000 Hv로 질소침투 층 깊이 약 100 μm까지 감소하다가 내부 α상 영역에서는 350 Hv로 일정하다. 열처리 하지 않은 티타늄 원소재의 경도는 250 Hv로 질소침투 열처리 후 표면의 경도가 약 4배 상승하였다. 또한 TiN과 Ti₂N이 공존하는 구역에서는 경도값이 1000 Hv를 보이지만, α+TiN 구역에서는 850 Hv까지 감소하고 있으며, α-Ti 단상구역에서도 질소농도 변화에 따라 약 550 Hv까지 급히 경도가 저하된다. 고온 가스질화 처리는 질소가스의 분해와 관계되는 질소 포텐셜의 조절이 중요하다. 즉, 공업적으로 1100°C에서 10시간 이내로 고온질화 한다고 가정하면, 아래의 경도 데이터와 Fig. 4의 시간에 따른 질소농도 변화를 고려하여 최외각 표면층에 형성된 TiN(Ti₂N)상 이외 그 다음 층에 형성되는 상들의 두께와 경도를 충분히 제어 활용할 수 있을 것이라고 생각된다.

S. Malinov 등[26]에 따르면 1100°C에서 질소침투 과정이 시간에 따라 달라진다고 생각하여 다음과 같이 설명하였다. 질소가 표면에서 흡수, 확산되어 β-Ti에 고용되면 α(N)+β의 확산 층이 형성된다. 시간이 증가함에 따라 α(N)+β기지는 질소를 계속 흡

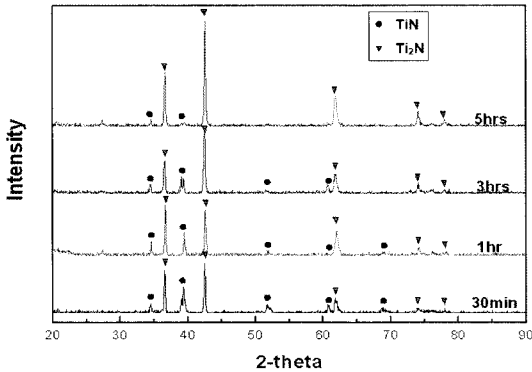


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of pure Ti after high temperature gas nitriding at 1100°C for various times.

수하여 표면층 상이 $\alpha(N)$ 단상으로 변하고, 질소 가스와 금속계면의 질소농도가 $\alpha(N)$ 상의 형성 농도보다 높아지면 표면에서의 반응은 새로운 상인 TiN의 화합물이 형성 된다고 하여 이 질소침투과정을 모델로 제시하였다. 그러나 이들은 최외각표면의 질소 포텐셜을 고려하지 않고 모델을 세운 것 같다. 즉, 침탄과정에서 탄소 포텐셜로 최외각 탄소농도가 결정되는 것과 마찬가지로 표면에서 내부로 질소가 침투될 때는 최외각 표면의 질소 포텐셜이 중요하다고 생각된다. 이 질소 포텐셜은 N_2 가스가 분해되어 침투되는 능력에 따라 달라진다. 즉, 고온 가스질화에서 N_2 가스가 N 원자로 분해되어 침투되는 능력은 질소가스 압력과 온도 등의 변수에 따라 달라진다고 생각되지만, 질소가스의 분해와 침투능력에 대해서는 알 수 없기 때문에 질소 포텐셜을 알기는 매우 어렵다.

따라서, 본 실험에서는 최외각 표면의 질소농도가 시간에 따라 달라지는 것이 아니고 질소 포텐셜에 따라 달라진다고 생각하여 1100°C에서 짧은 시간부터 긴 시간 고온 질화한 시료를 X선 회절 분석하여 Fig. 7에 나타내었다.

이 그림에서와 같이 1100°C에서는 짧은 시간에서도 최외각 표면층은 모두 TiN과 Ti_2N 피크만 보이고 다른 피크는 없다. 즉, 1100°C에서 최외각 표면층은 질소 포텐셜에 따라 달라지며 시간에 따라 달라지는 것이 아니다. 침탄에서와 마찬가지로 시간은 표면에서 내부로 질소의 확산 침투깊이만을 결정한다.

따라서 지금까지의 광학현미경, XRD, GDS, SEM 및 경도실험의 고찰결과에서 1100°C에서 질소침투과

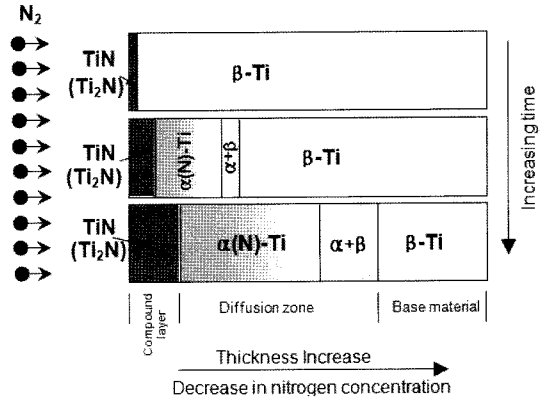


Fig. 8. A schematic presentation of the kinetics of formation and growth of surface layers during high temperature gas nitriding of titanium at 1100°C.

정에 대하여 Fig. 8과 같은 모델을 제시하였다.

최외각 표면이 소정의 질소 포텐셜에 도달하면(본 실험에서는 약 12.7% 이상) 얇은 TiN과 Ti_2N 의 복합 화합물 층이 형성되고 시간이 경과하면 일정한 질소 포텐셜을 가진 최외각 표면층에서 계속 질소원자가 표면에서 내부로 공급되면 $TiN(Ti_2N)+\alpha(N)$ 층이 형성되고 그 후 $\alpha(N)$ 층이 형성되며 $\alpha(N)$ 층은 시간이 경과할수록 점점 넓어진다. 다음으로 $\alpha+\beta$ 층과 β 상이 존재하게 된다. 이 $\beta-Ti$ 상은 α 상으로 변한다. 이러한 표면에서 내부로의 여러 가지 상의 형성은 질소가 침투되는 초기부터 존재한다고 생각되지만 짧은 시간에서는 질소농도의 기울기가 급하여 현미경조직과 X선 회절분석에서는 알 수 없지만 Fig. 4에서와 같이 1100°C에서는 30분이 지나면 충분히 최외각 표면층의 상을 구분할 수 있다고 생각된다.

Fig. 9는 고온질화 온도와 시간에 따른 티타늄의 상변화구역, 즉 질소침투 층 깊이를 나타낸 그림이다. 여기서 상변화구역은 $\alpha(N)$ 상까지만 나타내었다. 열처리 온도가 상승하고 열처리 시간이 증가할수록 질소침투 층 깊이는 깊다. 특히 1100°C에서 시간증가에 따른 질소침투 층 깊이 변화는 현저하다.

Fig. 10은 질화처리 시간을 5시간으로 고정시키고 950°C에서 1100°C까지 온도를 변화시켜 고온질화 열처리한 티타늄의 질소농도를 분석한 결과이다. 온도가 높을수록 내부의 질소농도는 높게 나타났지만 표면층에서의 질소농도는 1000°C에서 가장 높다. 이

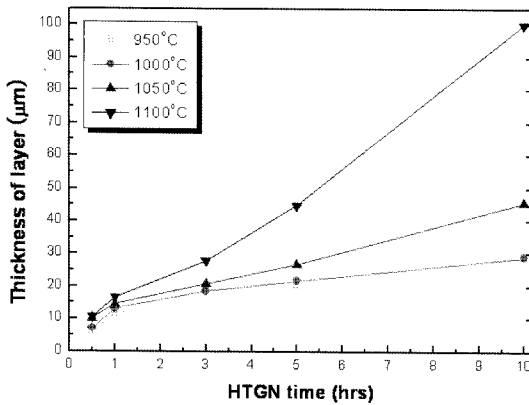


Fig. 9. Variation in the thickness of the nitrogen-permeated layer with nitriding time at different temperatures in pure Ti.

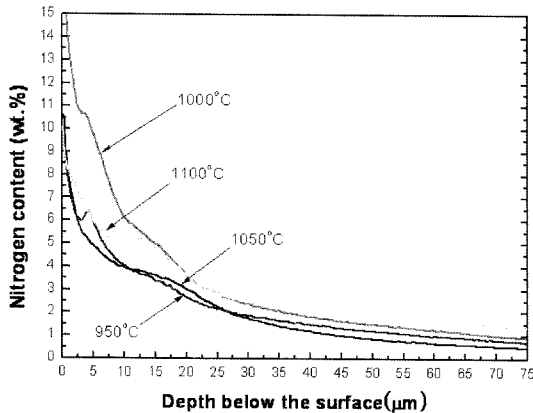


Fig. 10. Variation of nitrogen content with depth below the surface after nitrogen permeation treatment for 5 hrs at various temperatures in pure Ti.

원인은 질소 가스의 분해 반응이 1000°C 이상에서 일어난다는 보고[17-24]와 질소 원자와 티타늄의 반응이 약 800°C~900°C에서 활발하다는 보고[4]를 통해 다음과 같이 추정해보았다. 1000°C 이상에서 질소가 분해되어도 질소원자와 티타늄의 반응이 1000°C 이하에서 보다 활발하지 못하고 1000°C 이하에서는 질소의 분해 반응이 활발하지 못하므로 티타늄 내부로 침투 할 수 있는 질소원자의 절대량이 적어진다. 따라서, 질소가스 분해 반응과 질소와 티타늄의 반응이 최고가 될 수 있는 온도가 1000°C 전후가 될 것이라고 예상 할 수 있다.

Fig. 11은 1N 황산수용액에서 potention-dynamic test한 결과이다. 순수한 티타늄에 비해 고온질화 열

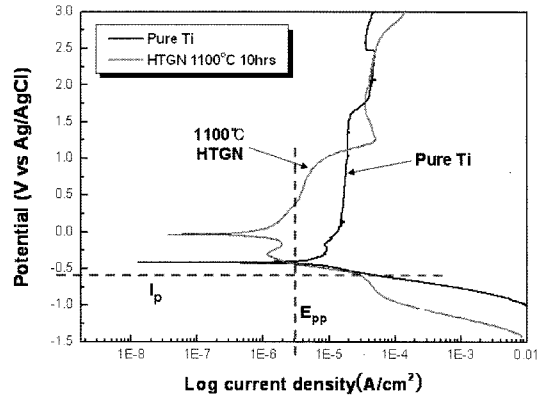


Fig. 11. Potention-dynamic polarization curves in a solution of 1N H₂SO₄.

처리 한 티타늄의 초기 부동태화 전위(E_{pp}) 및 부동태 영역에서 부동태화 전류밀도(I_p)가 낮아서 내식성이 더 우수한 것으로 생각된다. 질소의 첨가로 형성된 화합물 층이 내식성 피막으로 작용하여 내식성 향상에 기여한 것으로 판단된다.

4. 결 론

순수 티타늄을 950°C~1150°C의 온도범위에서 고온질화 열처리하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고온질화 열처리 한 티타늄의 최외각 표면층은 TiN 및 Ti₂N가 형성 되었으며, 질소가 침투된 α-Ti 층이 나타났고, 내부는 수냉으로 α'-Ti가 형성되었다.
2. 열처리된 시료의 표면 경도는 최고 1000 Hv를 나타내었고 내부로 갈수록 경도가 낮아져 내부는 약 350 Hv의 평균 경도 값을 나타내었다. 또한 질소 침투층 두께는 질화처리 온도가 높을수록 시간이 길어질수록 두꺼워졌다.
3. 1100°C에서 10시간 고온질화 열처리 한 Ti의 질소 농도는 최외각 표면에서 12.7% 이상을 나타내었고, 106 μm 이상에서는 질소가 거의 나타나지 않았다.
4. Ti을 고온질화하면 1N 황산수용액에서 내식성이 향상되었다.

후 기

본 연구는 지식경제부 지방기술혁신사업(RT104-

01-03)지원으로 수행되었습니다.

참고문헌

1. R. Boyer, G. Welsh, and E. W. Collongs : Materials Properties Handbook Titanium Alloys, ASM International, Materials Park, OH (1994).
2. E. W. Collings : The Physical Metallurgy of Titanium Alloys, American Society for Metals (1984).
3. B. K. Vulf : Electronnoe Materialovedenie, Ti v Electronnoi Tehniki, Energia Press, Moscow (1975).
4. M. G. Kim and J. K. Gi : Transactions of the KSME A, **221** (1998) 142.
5. D. P. Shashkov, A. V. Vinogradov, and V. N. Polohov : Metals, **6** (1981) 172.
6. H. Shibata, K. Tokaji, T. Ogava, and C. Hori : Int. J. Fatigue, **16** (1994) 370.
7. D. P. Shashkov : Metalloved. Term. Obrab. Metall. **6** (2001) 20.
8. G. G. Maksimovich, I. N. Pogreyuk, and V. N. Fedirko : Met. Sci. Heat Treat., **28** (1986) 393.
9. A. Zhecheva, S. Malinov, W. Sha, Z. Metallkd., **94** (2003) 19.
10. B. S. Yilbas, A. Z. Sahin, A. Z. Al-Garni, S. A. M. Said, Z. Ahmed, B. J. Abdulaleem, and M. Sami : Surf. Coat. Technol., **80** (1996) 287.
11. F. Galliano, E. Galvanetto, S. Mischler, and D. Landolt : Surf. Coat. Technol., **145** (2001) 121.
12. K. T. Rie : Th. Lampe, St. Eisenberg, Surf. Eng., **1** (1985) 198.
13. J. L. Wayatt, and N. J. Grant : Trans. ASM, **46** (1954) 540.
14. J. L. Wayatt, and N. J. Grant : Iron Age, **14** (1954) 112.
15. K. Bungardt, K. Rudinger, Z. Metallkd., **47** (1956) 577.
16. E. Rolinski, L. Walis, A. Ciurapinski, J. Less-Common Met., **135** (1987) 135.
17. H. Berns, and S. Siebert : ISIJ International, **36** (1996) 927.
18. J. H. Sung, J. H. Kong, D. K. Yoo, H. Y. On, D. J. Lee, and H. W. Lee : Materials Science and Engineering A, **489** (2008) 38.
19. 유대경, 공정현, 이해정, 성장현, 이해우 : 대한금속 재료학회 **46**(11) (2008) 708.
20. H. Berns and R. L. Juse : Proceeding the 6th International Seminar of IHFT, Kyongju, Korea, Oct. **15-18** (1997) 388.
21. H. W. Lee, J. H. Kong, D. J. Lee, H. Y. On, and J. H. Sung : Materials and Design, **30** (2009) 1691
22. J. H. Sung, Y. C. Jung, Y. H. Kim, J. H. Sung, and C. Y. Kang : Solid State Phenomena, **118** (2006) 143-148.
23. D. K. Yoo, H. J. Lee, C. Y. Kang, K. H. Kim, Y. H. Kim, and J. H. Sung : Solid State Phenomena, **118** (2006) 149-154.
24. H. J. Lee, J. H. Kong, D. K. Yoo, I. S. Kim, and J. H. Sung : ICASS 2006, Kyongju, Korea, Aug. **22-24**, (2006) 618-662.
25. Thaddeus B. Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, 2nd Edition, **4** (2000) 2705.
26. S. Malinov, A. Zhecheva, and W. Sha : Proceedings of the 1st International Surface Engineering Congress and 13th IFHTSE Congress, ASM International, Materials Park, OH, (2003) 344.