

Ti-6Al-4V 합금의 표면 경화 시 경화기구 및 공정변수가 표면 경화에 미치는 영향

서동명¹ · 윤혜정¹ · 황태우¹ · 문영훈[#]

The Effect of Hardening Methods and Process Parameters on Surface Hardening of Ti-6Al-4V Alloy

D. M. Seo, Y. H. Jeong, T. W. Hwang, Y. H. Moon

(Received December 12, 2018 / Revised December 20, 2018 / Accepted December 28, 2018)

Abstract

The effect of hardening methods and process parameters on surface hardening of a Ti-6Al-4V Alloy has been investigated in this study. To characterize the effectiveness of the respective surface hardening methods, samples of a Ti-6Al-4V alloy were self-quenched, laser-nitrided, laser-carburized, laser-carbonitrided at the same laser irradiation conditions. This experimental procedure was followed by comparing the microstructural evolutions and mechanical properties of the respective samples after the laser surface hardenings. The hardening characteristics of the respective laser surface hardenings were well defined in this study, and the hardness was significantly influenced by the reaction compounds and laser energy density.

Key Words : Laser surface hardening, Ti-6Al-4V, Nitriding, Carburizing, Carbonitriding

1. 서론

티타늄과 그 합금들은 경량성, 비강도, 내식성, 생체 적합성 그리고 고온 특성 등이 우수하다. 특히, Ti-6Al-4V 합금은 상업적인 티타늄 합금으로 가장 널리 사용된다. Ti-6Al-4V 합금은 그 우수한 특성 때문에 의료, 자동차, 항공 분야에 적용된다. 하지만, 상대적으로 낮은 경도와 내마모성은 Ti-6Al-4V 합금의 주된 단점으로 거론된다[1, 2].

이러한 문제들을 해결하기 위해, 질화물, 탄화물 코팅 등 다양한 경화 방법들이 사용되었다. 그러나, 위의 경화 방법들이 수행되는 화학증착법(chemical vapor deposition), 이온복사법(ion radiation) 그리고 물리증착법(physical vapor deposition)과 같은 공정들은

경화층이 제한적이고 공정 시 피경화재의 온도를 높여야 한다는 단점이 있다. 게다가, 코팅층은 취성을 가지며 에너지 진공 장치나 독성 화학물질을 제어하기 위한 장비가 필요하여 공정 비용이 비싸다[3, 4].

앞서 언급한 기술들과 비교하였을 때, 레이저 공정은 기계적인 장비들을 필요로 하지 않고 비교적 다루기 쉽다. 레이저 표면 경화는 경도, 내마모성, 부식 및 내식성과 같은 표면 특성을 조정하는 것과 관련하여 효과적이고 간단한 공정이다. 이 공정은 경화층의 미세조직과 화학적 조성의 제어로 표면특성을 향상시킨다[5]. 게다가, 상대적으로 두껍고 선택적 레이저 주사로 인해 국부적인 경화도 가능하며 피경화재 표면의 손상을 최소화하고 후공정이 없어 경제적이다[6, 7]. 그러나, 향상된 경화 깊이, 우수한 기계적 특성을 얻기 위해 필요한 용질의 종류

1. 부산대학교, 기계공학부 정밀가공시스템전공

[#] Corresponding Author : School of Mechanical Engineering, Pusan National University, Busan 609-735, Korea, E-mail : yhmoon@pusan.ac.kr, ORCID ID : 0000-0001-9766-9891

와 미세조직은 레이저 출력, 빔 직경, 주사 속도, 합금 원소와 같은 알맞은 공정 변수의 최적화를 필요로 한다[8].

레이저 질화(laser nitriding)는 티타늄 표면을 경화하는 일반적인 방법이다. 이 방법은 질소 분위기에서 티타늄 표면에 레이저를 주사하여 표면에 질소 원소를 확산시켜 티타늄 질화물(titanium nitride, TiN)의 형성으로 표면 특성을 개선시킨다. TiN 조직은 경도, 내마모성, 고온 특성이 우수하다. 이 경화법은 표면에 미치는 영향을 최소화하면서 국부적인 경화를 할 수 있는 유연성을 가진 경화법이다. 경화 표면에 확산되는 질소 원자량은 공정 변수와 질소 함량에 의존한다[9]. 레이저 침탄(laser carburizing) 또한 티타늄 표면 경화에 적용된다. 이 경화법은 흑연 코팅된 기관의 용융을 포함한 레이저 합금 메커니즘을 통해 이루어진다. 다양한 미세조직 및 경도 분포는 주로 탄소 함량 및 공정 변수를 기반으로 생성된다. 티타늄 합금의 기계적 특성은 레이저 침탄 중 티타늄 탄화물(titanium carbide, TiC) 입자와 수지상(dendrite) 조직에 크게 영향을 받는다[10, 11]. 더욱 향상된 특성을 얻기 위해, 질화와 침탄을 혼합하여 Ti(C, N)을 형성시키는 탄질화(carbonitriding)공정을 수행하기도 한다. Ti(C, N)의 형성은 경도, 고온안정성, 인성과 밀접한 관련이 있다[12].

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금 표면 경화 시, 경화기구(퀵칭, 질화, 탄화, 탄질화)와 공정변수(레이저 출력, 주사 속도)가 표면 특성에 미치는 영향을 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 실험재료 및 장치

본 연구에는 상업적으로 사용되는 5 mm 두께의 Ti-6Al-4V 합금이 사용되었다. 표면의 불순물을 제거하기 위해 SiC paper로 #200부터 #1500까지 단계별로 연마하였다. 이 재료의 화학적 조성을 Table 1에 나타냈다. 탄화와 탄질화 공정을 수행하기 위해, 평균 입도 25 μm 를 가진 흑연 분말을 사용하였다. 분말의 도포를 쉽게 하기 위해, 분말건조기에서 90 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 2 hr 동안 건조 후 분말과 에탄올을 3:1의 비율로 혼합하여 흑연 슬러리(slurry)를 만들었다. 실험에 사용된 흑연 분말의 형상을 Fig. 1에 나타냈다.

실험에서 레이저 열원을 공급하기 위해 사용된 직접 레이저 용융(direct laser melting) 시스템을 Fig. 2에 나타냈다. 이 시스템은 IPG사의 YLR-200 기종의 파이버 레이저를 사용하며 1.07 μm 의 파장, 200 W의 최대출력과 0.08 mm의 빔 직경을 가진다. 레이저의 집속과 이송을 제어하기 위해, SCANLAB사의 hurrySCAN20 스캐너를 사용하였다. 레이저 및 스캐너는 산업용 PC를 통해 제어된다. Z축의 높낮이를 조절하는 빌드 실린더의 최소 이동거리는 10 μm 이다. 표면 산화를 방지하기 위해 비활성 기체를 채울 수 있는 챔버를 사용했다.

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

Element	Ti	Al	V	Fe	N	O	C
Wt%	Bal.	6.5	4.3	0.18	0.13	0.13	0.01

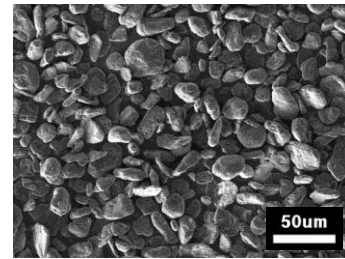


Fig. 1 Morphology of the pure graphite powder

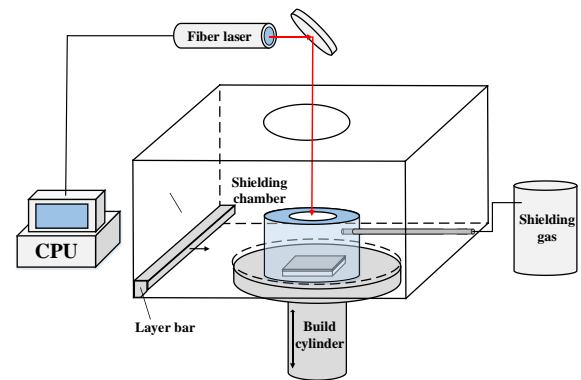


Fig. 2 Schematic of direct laser melting system

2.2 실험방법

본 실험에서는 경화층의 특성 및 면적 분석을 위해 싱글 비드 실험을 하였고 경화 표면의 특성을 분석하기 위해 멀티 비드 실험을 수행하였다. 멀티 비드 실험에 사용된 선간 간격은 100 μm 이다. 수행된 레이저 표면 경화 공정의 순서는 다음과 같다.

탄화, 탄질화 공정의 경우 흑연 분말을 필요로 한다. 먼저 Ti-6Al-4V 모재를 빌드 실린더에 고정 후, 레이저빔과 빌드 실린더를 제어하여 흑연 슬러리를 도포 후 30 min 동안 공기 중에 건조시킨다. 흑연분말의 도포 과정을 Fig. 3(a)에 나타내었다. 그 뒤에 Fig. 3(b)와 같이 두가지 방법으로 레이저를 주사한다. 켄칭, 질화 공정의 경우, Ti-6Al-4V 모재를 빌드 실린더에 고정 후, 빌드 실린더를 제어하여 모재를 레이저빔의 초점에 위치시킨다. 그 뒤에 위와 같은 방법으로 특정 기체 환경에서 레이저를 주사한다. 실험의 상세 조건을 Table 2에 나타냈다.

Table 2 Table of process parameters

Type	Laser power (W)	Scanning rate (mm/s)	Graphite layering	Shielding gas
Quenching	200, 150	19, 57, 95	-	Ar
Nitriding			-	N ₂
Carburizing			100 μ m	Ar
Carbonitriding			100 μ m	N ₂

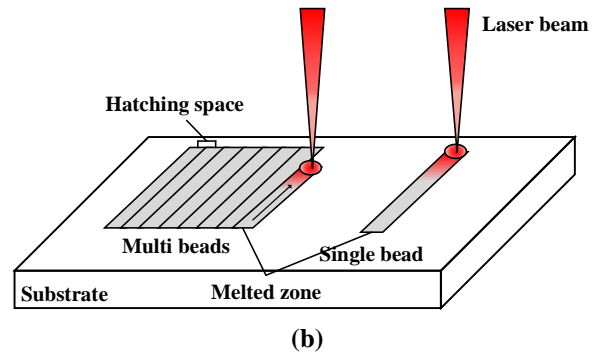
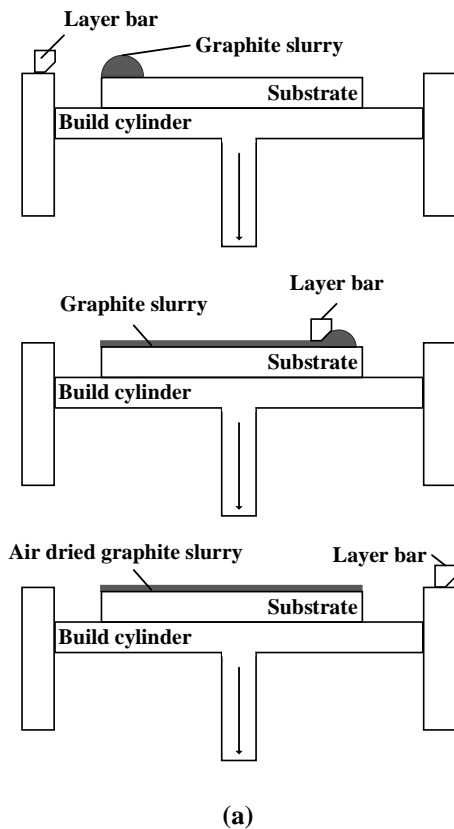


Fig. 3 Schematic of the laser surface hardening: (a) layering of graphite slurry, (b) methods of laser scanning

실험 후, 시편을 경화 영역 방향에 수직인 방향으로 절단하여 에폭시 수지로 마운팅하였다. 마운팅된 시편은 SiC paper로 #200에서 #2400까지 연마 후 3 μ m diamond paste를 사용하여 경면 연마를 하였다. 미세조직 분석을 위한 에칭용액은 Kroll's etching solution(100 mL distilled water, 3 mL HF, 6 mL HNO₃)을 사용하였고 20 sec 동안 에칭 후 초음파 세척기와 뜨거운 바람을 이용해 건조시켰다.

경화 단면의 형상과 크기를 분석하기 위해, Olympus사의 GX-51 광학 현미경과 TDI Plus 5.0 image analyzer를 사용하였으며 미세경도 측정을 위한 비커스 경도기는 50 g의 무게로 측정하였다. 분말의 형상 관찰과 경화층의 원소를 측정하기 위해, TESCAN사의 MIRA 3 SEM-EDS 장비를 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

레이저 표면 경화 후의 경화층을 특성화하기 위해, 각각의 조건으로 경화된 시편의 단면을 분석하였다. 레이저빔이 모재에 주사될 때, 집중적인 레이저 열에너지로 인해 국부적인 용융 및 고체 상태의 확산이 일어나고, 그 후에 급속 응고가 일어난다. Fig. 4는 200 W, 19 mm/s의 조건에서 레이저 표면 경화 후 각 시편으로부터 얻어진 레이저 경화 층의 단면을 나타낸다. 레이저 표면 경화에서 경화 영역의 넓이는 용질 원소의 농도와 공정 변수에 의존한다[9]. 실험 결과에 나타나듯이, 표면 경화 층의 폭, 깊이, 넓이는 경화기구에 따라 다르게 나타난다. 질소 가스를 사용한 질화의 경우가 흑연 슬러리를 사용한 탄화, 탄질화의 경우 보다 경화 영역

의 넓이가 상대적으로 넓다. 이는 질소가스의 상대적으로 높은 질소 함량이 높은 레이저 에너지와 함께 경화층에 넓게 확산된 것에 기인한다.

레이저 주사 속도와 레이저 출력에 따른 경화 영역의 넓이 분포를 Fig. 5에 나타냈다. 그림에 나타나듯이, 경화 영역은 레이저 출력이 감소하고 주사 속도가 증가함에 따라 줄어든다. 이는 레이저의 효율은 레이저 에너지 밀도에 따라 크게 달라지는 것을 의미한다.

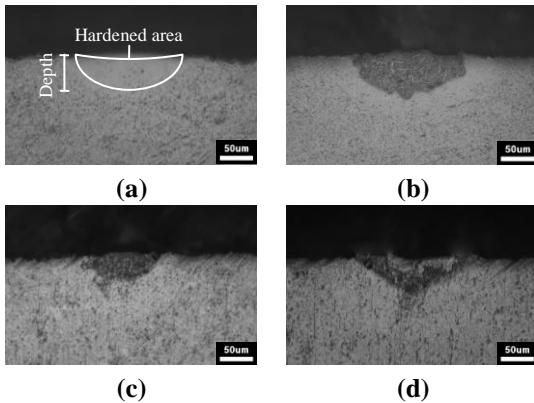


Fig. 4 Cross sectional bead shapes after laser surface hardening: (a) quenching, (b) nitriding, (c) carburizing, (d) carbonitriding

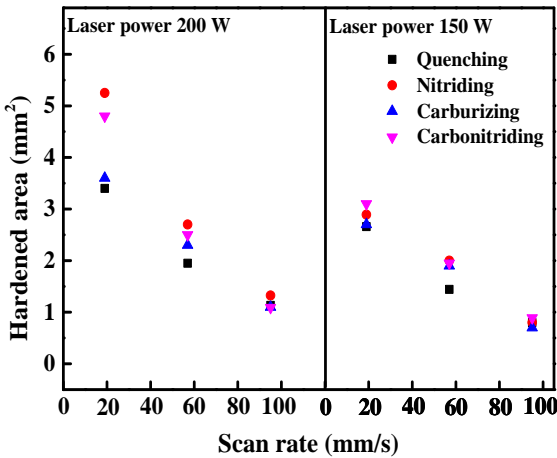


Fig. 5 Variations of the hardened areas

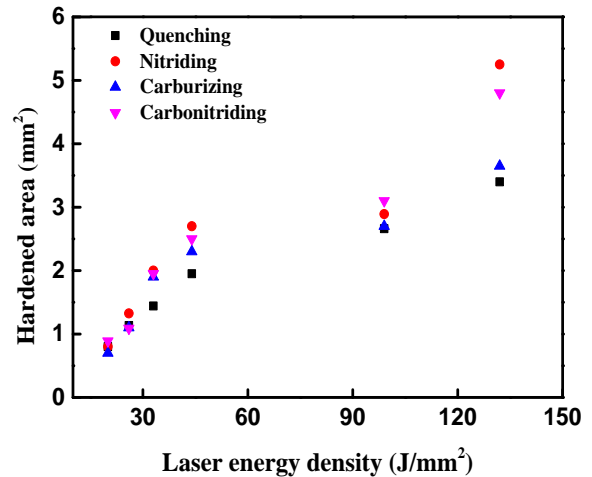
레이저 에너지 밀도 E_d (J/mm^2)는 다음 식으로 정의된다[13]. 식 (1)에서 P 는 레이저 출력(W), v 는 주사 속도, r 는 레이저빔 직경을 의미한다.

$$E_d = P/v \cdot r \tag{1}$$

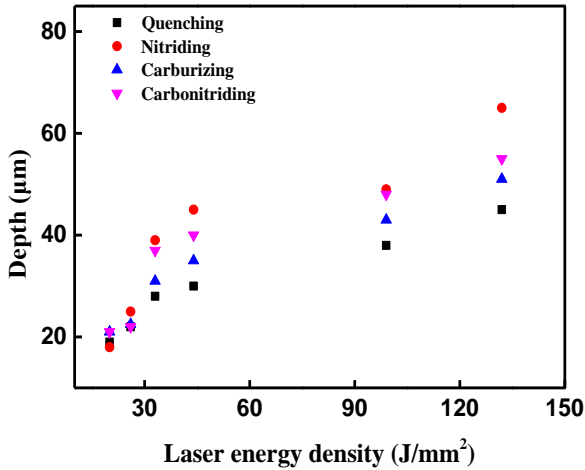
식 (1) 정의된 레이저 에너지 밀도식에 따른 레이저 에너지 밀도값을 Table. 3에 나타냈고 그에 따른 경화 영역의 넓이 분포를 Fig. 6에 나타내었다. 실험 결과에 보이듯이, 레이저 에너지 밀도는 경화 깊이와 면적에 상당한 영향을 미친다. 경화 깊이와 면적은 레이저 에너지 밀도가 증가함에 따라 함께 증가한다. 이로 인해 경화 깊이와 면적은 레이저 에너지 밀도와 경화 방법을 통해서 제어할 수 있음을 알 수 있다. 각 경화 방법의 최대 경화 깊이와 면적을 Fig. 7에 나타냈다. 위에서 언급했듯이, 질소가스의 상대적으로 높은 질소 함량이 레이저 에너지에 의해 경화층에 넓게 확산되어 가장 깊은 경화 깊이와 면적을 형성한다.

Table 3 Comparison of laser energy density

Laser powder(W)	Scanning rate(mm/s)	Beam diameter(mm)	Laser energy density(J/mm^2)
200	19	0.08	132
150	19		99
200	57		43
150	57		33
200	95		26
150	95		20



(a)



(b)

Fig. 6 Effect of laser energy density on (a) hardened area, (b) hardened depth

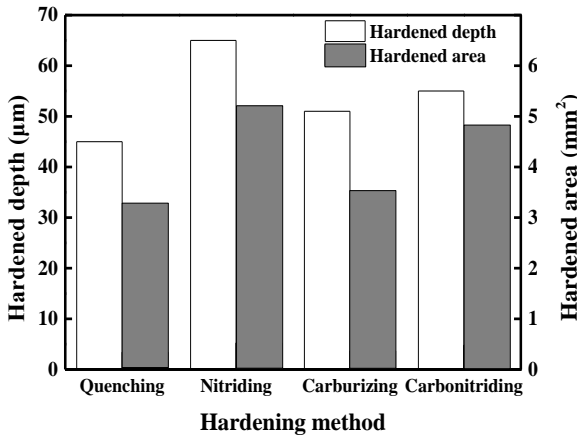


Fig. 7 Maximum value of hardened zone

Fig. 8은 4가지 경화기구의 경도값을 나타낸다. 각각의 경도를 비교하기 위해, 경화 표면으로부터 10 µm 간격으로 측정하였다. 경도값과 경화 깊이는 경화기구에 의존한다. 경화층의 경도는 질소 및 탄소 확산에 의한 TiC, TiN 또는 TiCN상 형성에 의해 결정된다. 따라서, 경화 영역의 경도값은 균일하지 않으며 공정 변수에 따라 달라진다. 탄질화 공정에서 얻은 시편의 전체 경도가 가장 높고 퀴칭 공정에서의 경도가 가장 낮게 나타난다. 탄화 및 질화 공정의 경도값은 퀴칭과 탄질화 사이에 있으며 그 값이 비슷하게 나타난다. 경도와 경화 깊이는 레이저 주

사 속도가 올라가면 급격하게 줄어든다. 이 경향은 표면 경화층의 탄소 및 질소 농도와 밀접한 관련이 있다. 퀴칭의 경우, 레이저빔이 주사되는 동안 화합물이 형성되지 않으며 경화는 전적으로 급냉 효과에 기인한다. 질화 및 탄화 공정의 정도는 레이저빔 주사 중에 형성된 질화물, 탄화물의 영향을 받는다. 결과에 보이듯이, 탄질화 공정의 정도값이 다른 공정보다 월등히 우수하다. 탄질화 공정의 정도값은 0 ~ 20 µm : 1630-1540 HV, 20 ~ 40 µm : 890-750 HV, 40 ~ 60 µm : 730-650 HV로 나타난다. 탄질화 공정으로 얻어진 최대 경도는 약 1600 HV이며, 이는 Ti-6Al-4V 합금의 기본 정도값(350 HV)보다 약 4.5 배 높다.

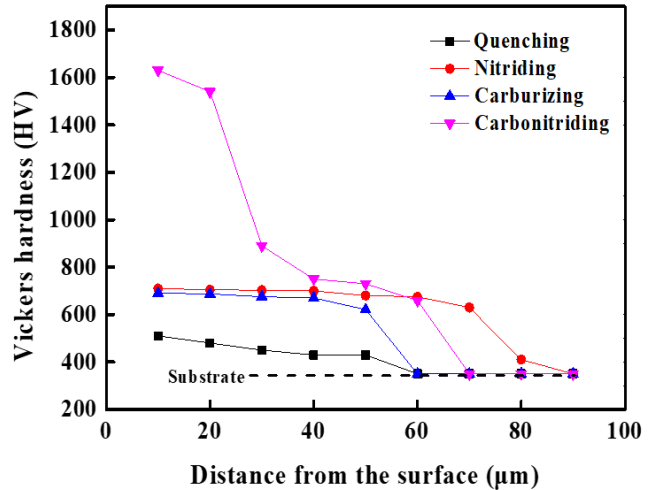


Fig. 8 Vickers hardness distributions laser processed at 100 W-19 mm/s

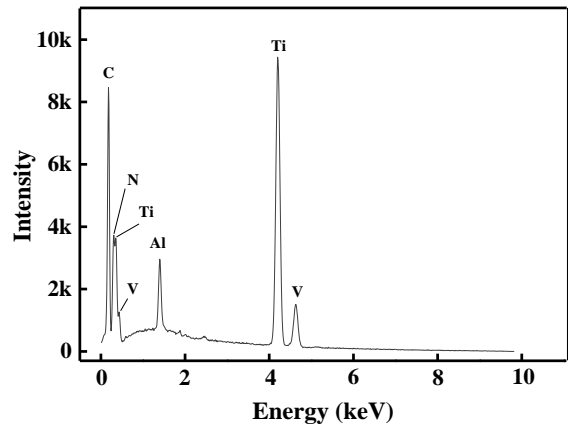


Fig. 9 EDS analysis of carbonitriding

탄질화 공정에서의 높은 경도값을 분석하기 위해, EDS 성분 분석을 수행하였다. Fig. 9는 탄질화 영역의 EDS mapping 분석을 나타낸다. 탄질화 경화층에서 Ti, Al, V 기본 성분들이 검출되었으며 탄소와 질소 원소가 측정되었다. 경화층 내의 탄소, 질소 확산에 의한 TiCN 화합물 형성은 Ti-6Al-4V 합금의 경도, 고온 안정성, 인성의 향상과 밀접한 관련이 있다[14, 15].

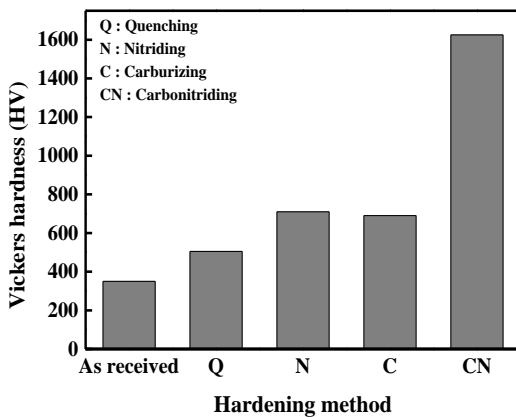


Fig. 10 Average surface hardness of multi beads

Fig. 10는 멀티 비드 실험에서 얻은 시편의 평균 경도를 나타낸다. 전체 경도 값은 싱글 비드 실험에서 나온 경도와 비슷한 경향을 보인다.

4. 결론

본 연구에서는 Ti-6Al-4V 합금의 레이저 표면 경화 시, 퀴칭, 질화, 탄화 및 탄질화 경화법 및 공정 변수가 표면에 미치는 영향을 분석하였다. 결과를 바탕으로 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 퀴칭, 질화, 탄화 및 탄질화 공정을 거친 Ti-6Al-4V 합금의 경도와 경화 깊이는 경화층의 TiN, TiC 또는 Ti(C, N)상과 레이저 에너지 밀도에 영향을 받는다.

(2) 경화 영역의 넓이 및 깊이는 용질 원소의 함량에 의존하며, 본 실험의 4가지 경화 기구 중 가장 높은 경화 깊이와 영역이 나타나는 공정은 질화 공정으로 질소가스의 상대적으로 높은 질소 함량이 레이저 에너지와 반응하여 Ti-6Al-4V 합금의 표면에 확산한 것에 기인한다.

(3) 경화층 내의 Ti(C, N)의 형성은 피경화재 기계적 특성에 영향을 미친다. 탄질화 공정의 높은 경도 값은 경화층 내의 탄소 및 질소 원자 확산에 의한 Ti(C, N)화합물 형성을 통해 달성되었다.

후 기

이 논문은 2016년도 정부(미래창조과학부)의 재원으로 정보통신기술진흥센터의 지원을 받아 수행되었습니다 (No. R7520160001003003, 다중소재 융복합 적층3D프린팅 솔루션 기술개발).

REFERENCES

- [1] J.H. Abboud, A.F. Fidel, K.Y. Benyounis, 2008, Surface nitriding of Ti-6Al-4V alloy with a high power CO₂ laser, *Opt. Laser Technol.*, Vol. 40, No. 2, pp. 405~414.
- [2] A. Grabowski, M. Sozańska, M. Adamiak, M. Kępińska, T. Florian, 2018, Laser surface texturing of Ti6Al4V alloy, stainless steel and aluminium silicon alloy, *Appl. Surf. Sci.*, Vol. 461, pp. 117~123.
- [3] A.F. Saleh, J.H. Abboud, K.Y. Benyounis, 2010, Surface carburizing of Ti-6Al-4V alloy by laser melting, *Opt. Lasers Eng.*, Vol. 48, No. 3, pp. 257~267.
- [4] J.H. Abboud, 2013, Effect of processing parameters on titanium nitrided surface layers produced by laser gas nitriding, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 214, pp. 19~29.
- [5] R.S. Rajamure, H.D. Vora, N. Gupta, S. Karewar, S.G. Srinivasan, N.B. Dahotre, 2014, Laser surface alloying of molybdenum on aluminum for enhanced wear resistance, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 258, pp. 337~342.
- [6] Y. Chi, G. Gu, H. Yu, C. Chen, 2018, Laser surface alloying on aluminum and its alloys: A review, *Opt. Lasers Eng.*, Vol. 100, pp. 23~37.
- [7] Q. Nguyen, C.Y. Yang, 2016, A sequential method to determine the surface absorptivity in the process of laser surface hardening, *Int. J. Heat Mass Transf.*, Vol. 132, pp.224~229.
- [8] T. Kurzynowski, I. Smolina, K. Kobiela, B. Kuźnicka, 2017, E. Chlebus, *Wear and corrosion behaviour of*

- Inconel 718 laser surface alloyed with rhenium, *Mater. Des.*, Vol. 132, pp. 349~359.
- [9] B.S. Yilbas, H. Ali, C. Karatas, A. Al-Sharafi, 2018, Laser gas assisted nitriding and characterization of tungsten surface, *Opt. Laser Technol.*, Vol. 107, pp. 274~280.
- [10] A.I. Katsamas, G.N. Haidemenopoulos, 2001, Laser-beam carburizing of low-alloy steels, *Surf. Coatings Technol.*, Vol. 139, No. 2~3, pp. 183-191.
- [11] B. Courant, J.J. Hantzpergue, L. Avril, S. Benayoun, 2005, Structure and hardness of titanium surfaces carburized by pulsed laser melting with graphite addition, *J. Mater. Process. Technol.*, Vol. 160, No. 3, pp. 374~381.
- [12] M. Mirjani, A. Shafyei, F. Ashrafizadeh, 2009, Plasma and gaseous nitrocarburizing of C60W steel for tribological applications, *Vacuum.*, Vol. 83, No. 7, pp. 1043~1048.
- [13] J. Lin, W.M. Steen, 1998, An in-process method for the inverse estimation of the powder catchment efficiency during laser cladding, *Opt. Laser Technol.*, Vol. 30, No. 2, pp. 77~84.
- [14] C.L. Yeh, Y.D. Chen, 2005, Direct formation of titanium carbonitrides by SHS in nitrogen, *Ceram. Int.*, Vol. 31, No. 5, pp. 719~729.
- [15] F. Zhang, J. He, K. Chen, Y. Qin, C. Li, F. Yin, 2018, Microstructure evolution and mechanical properties of TiCN-Cr nano/micro composite coatings prepared by reactive plasma spraying, *Appl. Surf. Sci.* Vol. 427, pp. 905~914.