

■■■■■■■■■■  
 論 文  
 ■■■■■■■■■■

## 레이저 처리에 의한 구상흑연주철의 TiC 복합화에 관한 연구

김우열 · 박흥일

### Formation of TiC Composite Layer on Ductile Iron by Laser Surface Modification

Woo-Yeol Kim and Heung-Il Park

#### Abstract

Commercial ductile iron was coated with titanium and aluminum powders by low pressure plasma spraying and then irradiated with a CO<sub>2</sub> laser to produce anti-corrosive TiC composite layer. TiC carbides were precipitated homogeneously in a laser alloyed layer by in-situ reaction between carbon existed in the base metal and titanium with thermal sprayed coating. The formation of gas pores and brittle limited mixing zone with ledeburite microstructure in TiC composite layer were suppressed by the complementary alloying of aluminum. The hardness of TiC composite layer obtained by addition of titanium and aluminum was between 600 and 660 Hv, which was three times as high as the hardness of ferritic ductile iron. From the results of isothermal oxidation at 1123K for 24 hours in air, high temperature oxidation resistance of the TiC composite layer with aluminum was improved and doubled when compared with the TiC composite layer without aluminum.

(Received November 12, 1998)

#### 1. 서 론

레이저 표면개질법(Laser Surface Modification)은 재료의 표면을 용융점 이하로 가열하여 열처리 효과를 이용하는 가열프로세스와 표면을 재용융 또는 합금화하는 용융프로세스로 나눌 수 있다[1]. 레이저 표면개질법은 모재의 변형이나 열화를 최소화 하면서 빠른 속도로 국부적인 표면개질이 가능하기 때문에 주조품과 같이 최종제품 형상체(Near-Net-Shapes)로 제조된 부품표면층의 물성창조 또는 복합화 기술로 널리 응용되고 있다[2, 3].

주철은 주조성과 절삭성이 우수하며, 다양한 크기 및 형상체의 부품을 저렴하게 제조할 수 있기 때문에 각종 산업분야에서 널리 사용되고 있다. 또한 주철은 강의 기지속에 흑연이 체적분률로 약 10% 정도 함유되어 있는 흑연복합재료로 볼 수 있다[4]. 주철에 대한 레이저 표면개질의 응용사례를 보면 주철중에 다량으로 함유되어 있는 탄소(결합탄소 또는 유리흑연)의 자기 확산소입, 재용융 급속응고에 의한 경질상의 ledeburite

형성 또는 합금화로 주철의 내마모성을 개선하고자 한 연구[5-8]들이 있다.

저자들은 백주철기지속에 W와이어[9] 또는 Ta 박판[10]을 주조접합하고 항온열처리하는 방법으로 고경도의 WC 또는 TaC의 생성기구를 고찰하였으며, Ti 분말을 피복시킨 회주철의 레이저 표면합금화로 in-situ 반응에 의한 TiC의 경질입자가 표면개질층에서 생성됨을 확인하였다[11].

레이저를 이용한 TiC의 복합화에 관한 연구의 대부분은 철강의 표면에 피복된 TiC 탄화물을 복합화하는 방법[12], 탄화물 입자를 레이저 용융지에 투입하여 복합하는 방법[13], Ti과 탄소 혼합물을 모재 표면에 피복하고 레이저를 조사하여 TiC를 생성시키는 방법[14] 등이 있다.

본 연구는 레이저 표면합금화로 TiC 탄화물이 복합된 구상흑연주철의 내산화 표면개질층을 제조하기 위한 실험실적인 연구이다. 이를 위하여 감압 플라즈마 용사법으로 구상흑연주철의 표면에 Ti분말, Al 분말, Ti분말/Al분말의 이중피복 또는 Al-Ti의 합금분말을

피복시키고, 구상흑연주철의 표면에 피복된 Ti 및 Al 을 복합첨가하는 레이저 표면합금화로 TiC 탄화물이 복합된 내산화 표면개질층을 제조하였다. 그리고 제조된 각각의 표면개질층에 대한 미세조직, 기계적성질 및 TiC 복합층의 고온 내산화 거동을 검토하였다.

## 2. 실험방법

Table 1은 본 실험에서 사용된 모재 및 용사분말의 화학성분 및 입도를 나타낸다. 모재로 사용한 구상흑연주철은 100×120×10 mm의 크기로 사형주조하고, 950°C에서 2시간 유지한 후 노냉하는 ferrite화 열처리를 하였다(Fig. 1a 참조). 그리고 열처리된 구상흑연주철의 모재를 50×60×6 mm 크기의 판상으로 가공하였으며, 용사피막의 접착력을 향상시키기 위하여 표면을 알루미늄으로 브라스팅하고 아세톤으로 세정하였다.

본 실험에서는 시판용 용사분말(Showa denko Ltd.)을 사용하였으며, Fig. 1b~d는 각각 Ti 분말, Al 분말 및 Al-Ti 합금분말의 형태를 SEM으로 관찰한 것이다. Ti분말(99.5wt.%Ti)의 입도분포는 -45~+10 μm, Al분

Table 1. Chemical compositions and grain size of material used

Base metal (wt.%)	C	Si	Mn	P	S	Mg	Ductile iron
	3.6	2.6	0.3	0.08	0.005	0.043	
Spraying powders	Ti	99.5wt.%Ti, -45 ~ +10 μm					Showa denko Ltd.
	Al	99.7wt.%Al, -105 ~ +30 μm					
	Al-Ti	Prealloyed Al-50.2wt.%Ti, -100 ~ +10 μm					

말(99.7wt.%Al)의 입도분포는 -105~+30 μm, 그리고 Al-Ti 합금분말(50.2wt.%Ti)의 입도분포는 -44~+10 μm이었다.

Fig. 2는 본 실험에 사용된 감압 플라즈마 용사장치(METECO 7MB, 80kW) 및 레이저 표면개질장치(CW CO<sub>2</sub> laser, MITSUBUSHI 25C)의 개략도를 나타낸다. 감압플라즈마 장치는 플라즈마 용사총, 용사분말 공급장치, 진공장치 및 회전하는 시편홀더로 구성되어 있다. 레이저 표면처리는 3축 방향으로 조정되는 테이블상의 수냉 동판위에 각종의 용사분말로 피복된 시편을 놓고 아르곤 가스 분위기에서 표면을 재용융

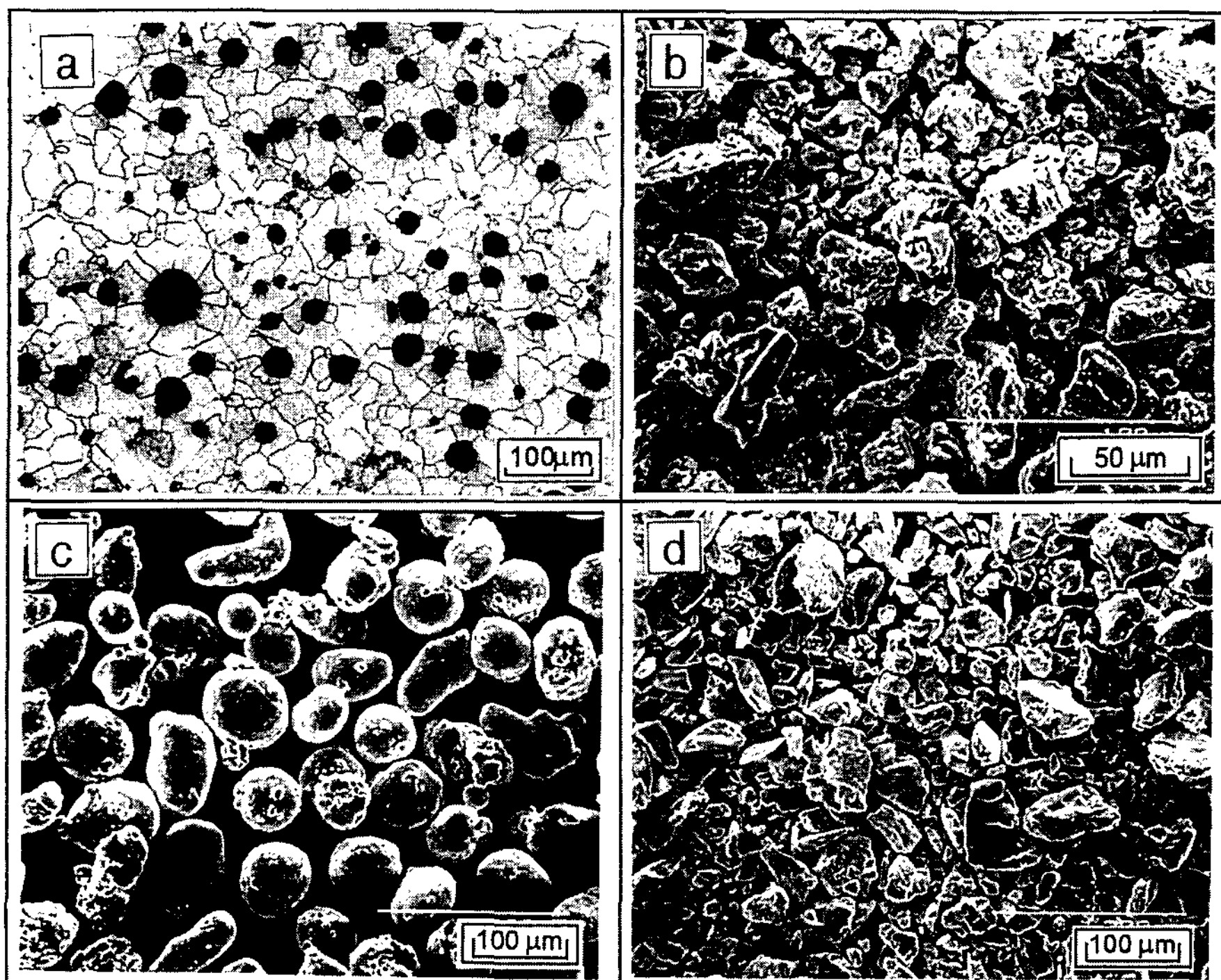


Fig. 1. Optical microstructure of base metal and scanning electron micrographs of spraying powders. (a) Ductile iron with ferritic matrix, (b) Ti-powder, (c) Al-powder and (d) prealloyed Al-Ti powder.

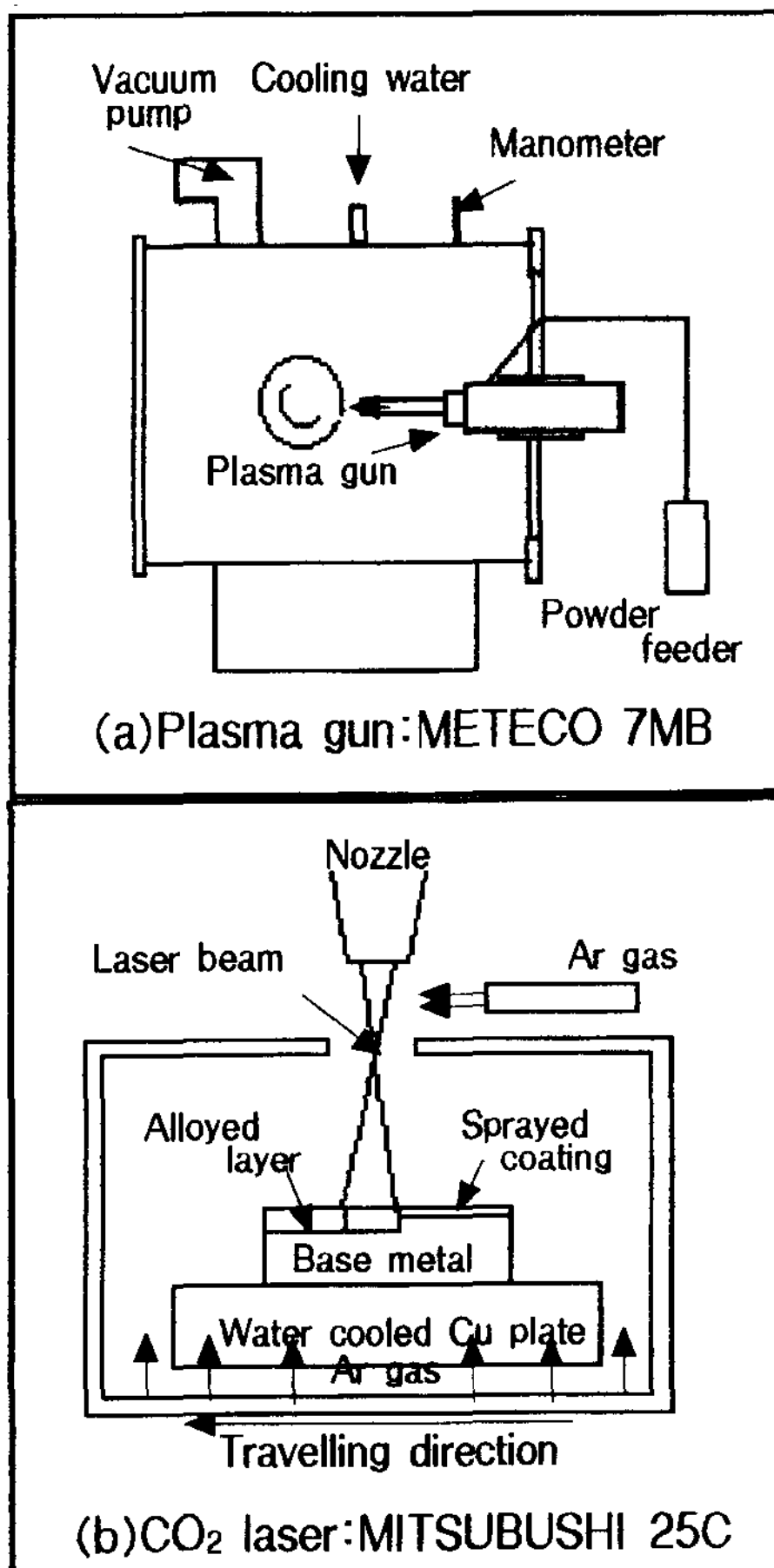


Fig. 2. Sketchs of (a) low pressure plasma spraying and (b) laser surface alloying.

처리할 수 있도록 구성되어 있다.

Table 2는 감압플라즈마 용사조건 및 레이저 처리조건을 나타낸다. 편의상 구상흑연주철(ductile iron)의 모재 표면에 Ti분말이 피복된 시편은 DT, Al분말이 피복된 시편은 DA, Ti분말을 우선 피복하고 Al분말을 이중으로 피복한 시편은 DLAT, 그리고 Al-Ti의 합금 분말을 피복한 시편을 DAT로 표기하였다. 플라즈마 용사조건, 즉 감압력, 1차 가스(Ar) 및 2차 가스(H<sub>2</sub>)의 압력 및 유량, 플라즈마 용사총의 전류 및 전압은 예비실험을 통하여 본 실험에서 사용된 각각의 용사분말이 가장 치밀하게 피복되는 조건을 구하여 결정하였다.

한편 각각의 분말이 피복된 시편의 레이저 처리는 동일한 조건하에서 실시하였으며, 레이저 출력

Table 2. Conditions of low pressure plasma spraying and laser surface alloying

Low pressure plasma spraying					
Specimen groups	DT	DA	DLAT	DAT	
Pressure ( $\times 10^4$ Pa)	5.34	2.67	2.67/5.34	2.67	
Primary gas Ar	Pressure ( $\times 10^4$ Pa)	1.3			
	Flow rate ( $\times 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /s)	8.0			
Secondary gas H <sub>2</sub>	Pressure ( $\times 10^4$ Pa)	1.2			
	Flow rate ( $\times 10^{-4}$ m <sup>3</sup> /s)	1.73	1.73	0.94/1.73	1.44
Plasma conditions	Arc current (A)	500	600	500/500	600
	Arc voltage (V)	60	55	55/60	55
Spraying distance (mm)	250				
Thickness of coatings ( $\mu$ m)	230	110	110/75	190	
Laser surface alloying					
Power (W)	2300 (Multi-mode)	Scanning frequency	100		
Traveling speed of laser beam (mm/s)	0.83, 1.67, 3.33, 5.00	Scanning width (mm)	5		
Defocused distance (mm)	+50	Shield gas	Ar		

2300W, 초점거리 +50 mm, 레이저 빔의 이동속도를 각각 0.83, 1.67, 3.33 및 5.00 mm/s로 변화시키면서 아르곤 가스 분위기 중에서 길이 50 mm의 비드를 제조하였다. 레이저 빔의 이동속도에 따라 Dxx(구상흑연주철 모재표면을 단순 재용융처리한 시편), DTxx (Ti분말이 피복된 시편) 등으로 표기하였으며, xx로 표시된 숫자는 레이저 빔의 이동속도를 나타낸다. 여기서 50은 레이저 빔의 이동속도가 0.83 mm/s, 100은 1.67 mm/s, 200은 3.33 mm/s, 300은 5.00 mm/s을 나타낸다.

이상의 실험조건에서 제조된 각각의 표면개질층에 대한 광학현미경 및 SEM 관찰, 미소경도시험, WDS 분석(Jeol JXA8600), X선회절시험(Rigaku, DMAX 2500) 통하여 레이저 처리에 의한 구상흑연주철의 TiC의 복합화층에 대한 조직 및 기계적성질을 검토하였으며, 대기분위기, 1123K에서 24시간 동안 열중량을 측정(MAC SCIENCE, TG/DTA2000)하여 TiC 복합층의 고온 내산화 거동을 검토하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 용사분말의 적층형태

Fig. 3은 Table 2의 조건으로 제조된 각종 용사분말의 적층형태를 SEM으로 관찰한 것이다. 모든 시편은 4% nital 용액으로 에칭하였다. Fig. 3a 및 b는 각각 두께 230  $\mu\text{m}$ 인 Ti 피복층(DT)과 두께 110  $\mu\text{m}$ 인 Al 피복층(DA)을 나타낸다. Fig. 3c는 Al/Ti분말(DLAT; Al 피복층 두께 110  $\mu\text{m}$ /Ti 피복층 두께 75  $\mu\text{m}$ )을 나타내며, Fig. 3d는 Al-Ti의 합금분말이 피복(DAT; 피복층 두께 190  $\mu\text{m}$ )된 것이다. 감압 플라즈마 용사에 의하여 치밀한 용사피복층이 제조되었으며, 이들 피복층은 모재표면의 블라스팅 자국에 따라 양호하게 접착되어 시편절단 또는 레이저 합금화 처리시에 용사피막이 모재로부터 박리되는 일은 없었다.

#### 3.2 레이저 처리된 구상흑연주철의 조직변화 및 표면개질층의 냉각속도

Fig. 4는 용사피막을 갖지 않는 구상흑연주철의 모재표면을 재용융 처리할 때 관찰된 비드의 대표적인 단면조직 사진이다(D50). 모재의 비드 단면은 재용융

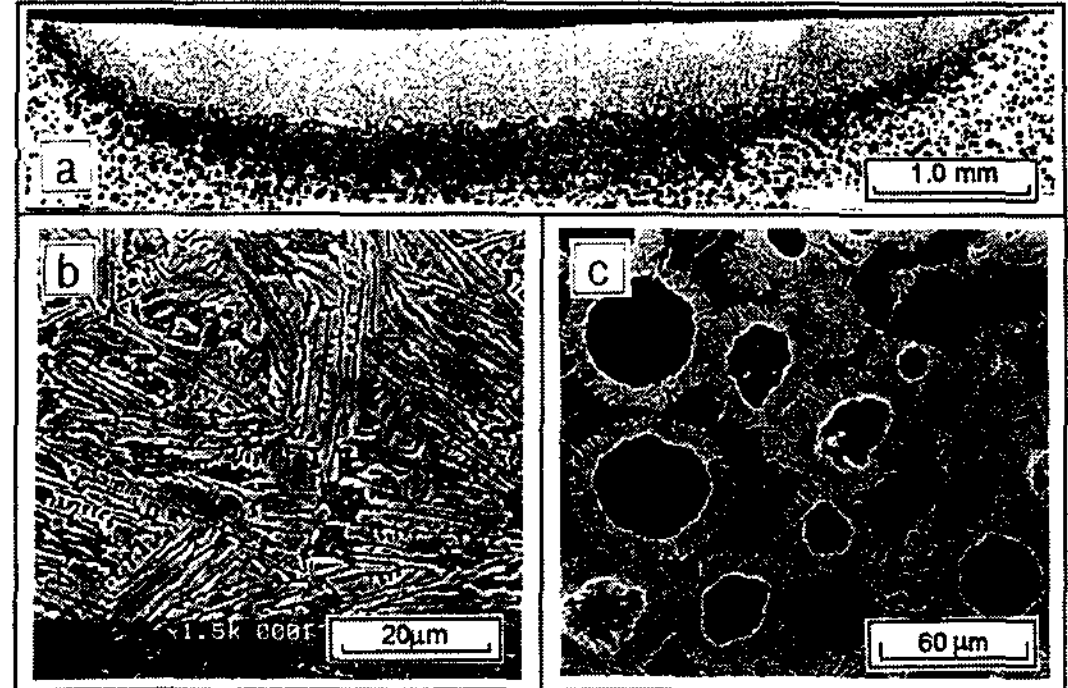


Fig. 4. Microstructural changes of surface remelted ductile iron. (a) bead section of D50, (b) SEM of ledeburite in fusion zone and (c) hard-eye structure with martensite in heat affected zone.

응고부, 열영향부 및 모재부로 구분되고 있다(Fig. 4a). 재용융 응고부의 SEM 조직(Fig. 4b)에서는 주철의 전형적인 급냉응고조직인 ledeburite 조직이 관찰되었고, 열영향부에서는 ferrite 기지의 구상흑연주변에 martensite 조직이 환상으로 둘러 싸여 있는 경질환상 조직(hard eye structure)을 보였다(Fig. 4c). Fig. 5는 레이저 빔의 이동속도를 0.83 mm/s에서 5.00 mm/s까지 변화

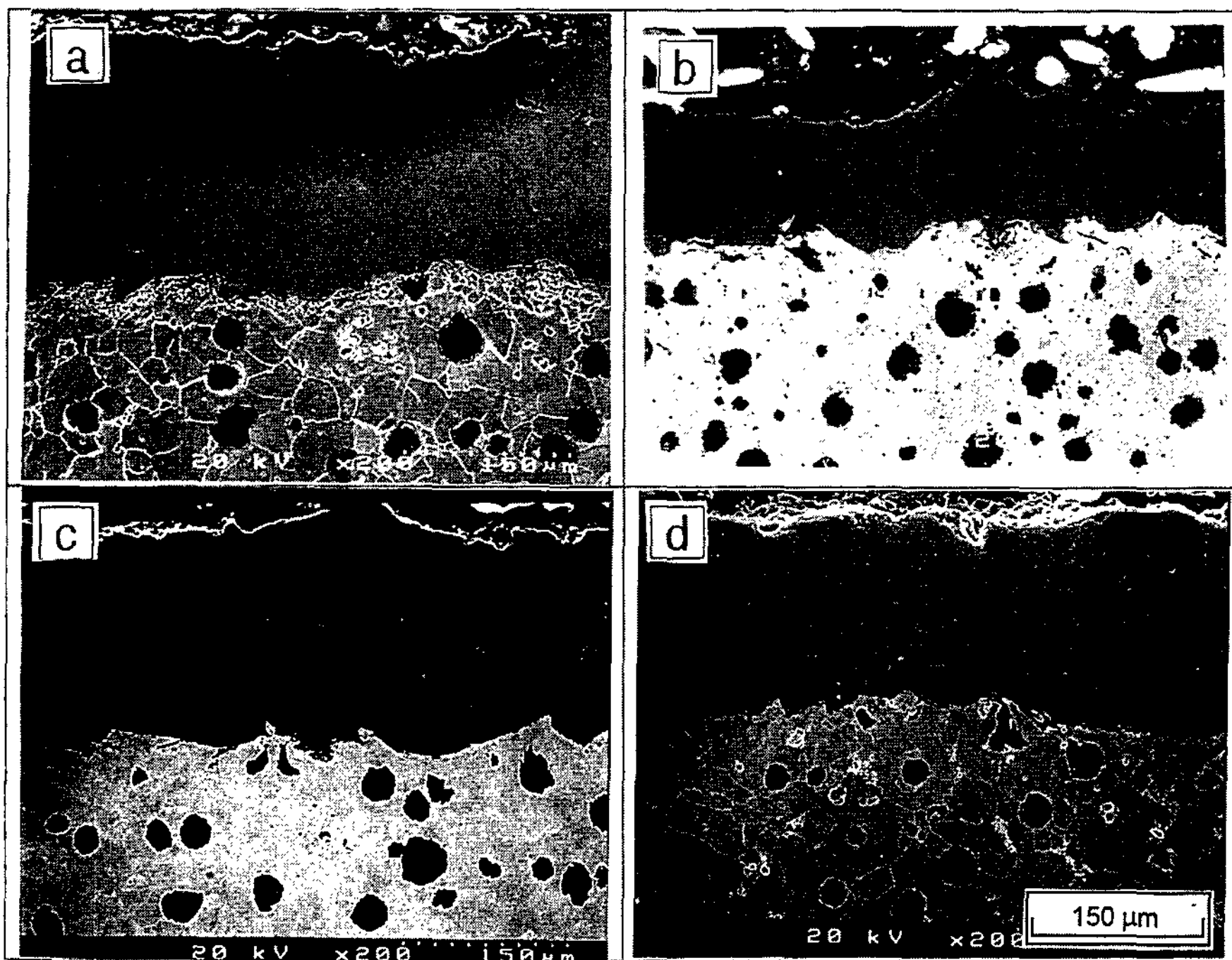


Fig. 3. Cross-sectional micrographs of plasma sprayed coatings on the ductile iron. (a) Ti-coating (DT), (b) Al-coating (DA), (c) double layered coating of Al/Ti(DLAT) and (d) prealloyed Al-Ti coating (DAT).



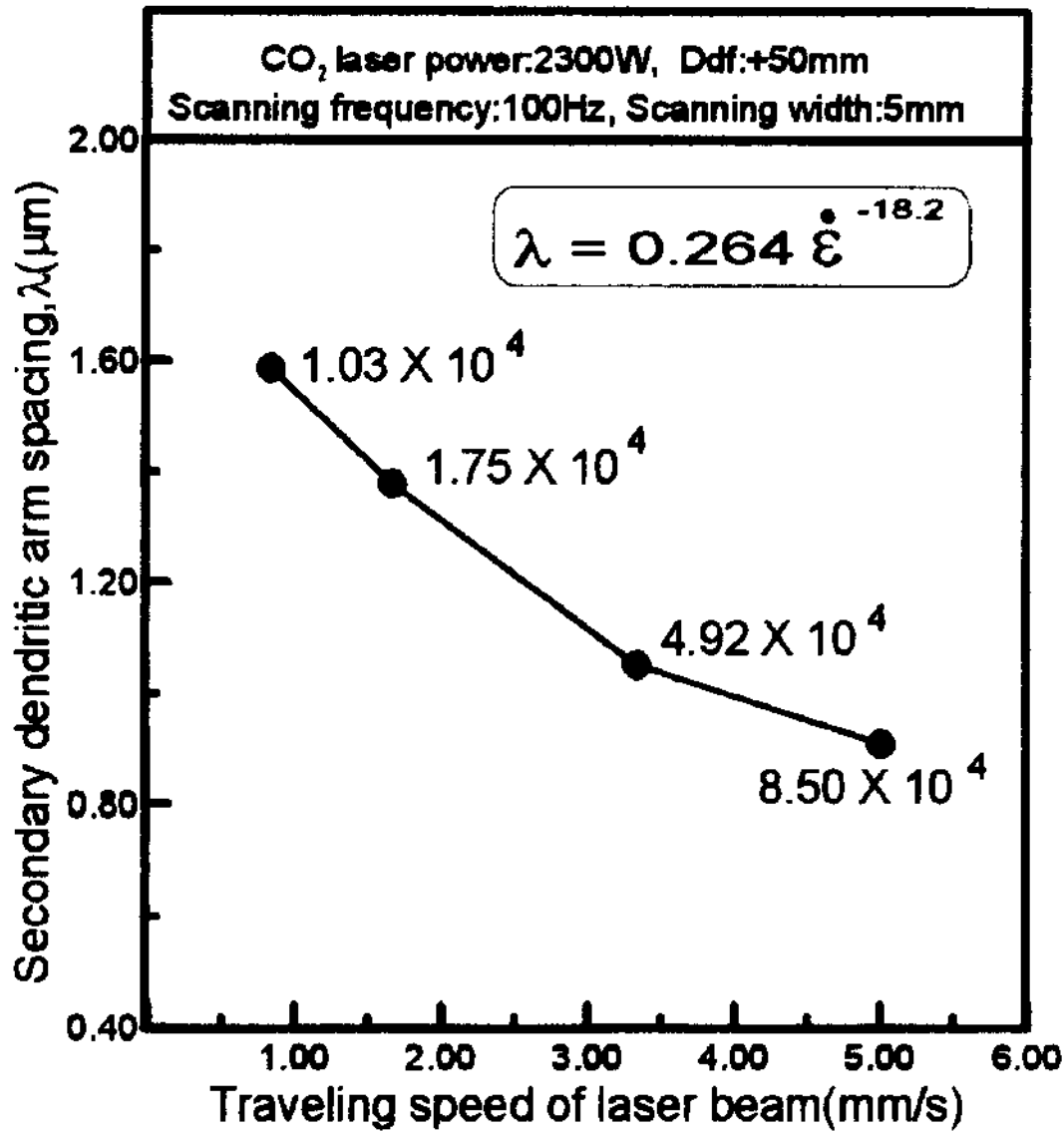


Fig. 5. Secondary dendritic arm spacing ( $\lambda$ ) and calculated cooling rates ( $\dot{\epsilon}$ ) of surface remelted ductile iron with the traveling speed of laser beam.

시킬 때 D시편의 재용융 응고부의 조직변화를 SEM으로 관찰하여 대각선법으로 ledeburite조직의 2차 수지상 간격( $\lambda$ )을 측정하는 것이다. 여기서 레이저 빔의 이동속도가 0.83 mm/s(D50) 일 때  $\lambda$ 는 1.59  $\mu\text{m}$ , 1.67 mm/s(D100)에서는 1.38  $\mu\text{m}$ , 3.33 mm/s(D200)에서는 1.05  $\mu\text{m}$ , 그리고 5.00 mm/s(D300)에서는  $\lambda$ 는 0.91  $\mu\text{m}$ 이었으며, 레이저 빔의 이동속도가 빠를수록 ledeburite를 구성하는 침상의 cementite가 미세화되었다.

CO<sub>2</sub> 레이저로 주철(Fe-3wt.%C-2wt.%Si)의 표면을 재용융시키고 냉각속도( $\dot{\epsilon}$ )를 측정하는 J. Kurobe의 실험식,  $\lambda = 0.264 \dot{\epsilon}^{-18.2}$ [15]에 본 실험에서 실측된  $\lambda$  값을 대입하여 냉각속도를 계산한 결과, 레이저 빔의 이동속도가 0.83 mm/s일 때는  $1.03 \times 10^4 \text{K/s}$ , 1.67 mm/s에서는  $1.75 \times 10^4 \text{K/s}$ , 3.33 mm/s에서는  $4.92 \times 10^4 \text{K/s}$ 이었으며, 5.00 mm/s에서는  $\dot{\epsilon}$ 가  $8.50 \times 10^4 \text{K/s}$ 이었다. 따라서 본 실험의 조건으로 재용융 처리되는 표면개질층의 냉각속도는  $(1\sim 8) \times 10^4 \text{K/s}$  정도로 급속응고되는 것으로 추정할 수 있다.

### 3.3 표면개질층의 용입깊이

Fig. 6은 레이저 빔의 이동속도에 따른 각종의 용사분말로 피복된 시편의 용입깊이 변화를 나타낸다. 레이저 처리된 각 시편의 용입깊이는 비드단면 중심부에

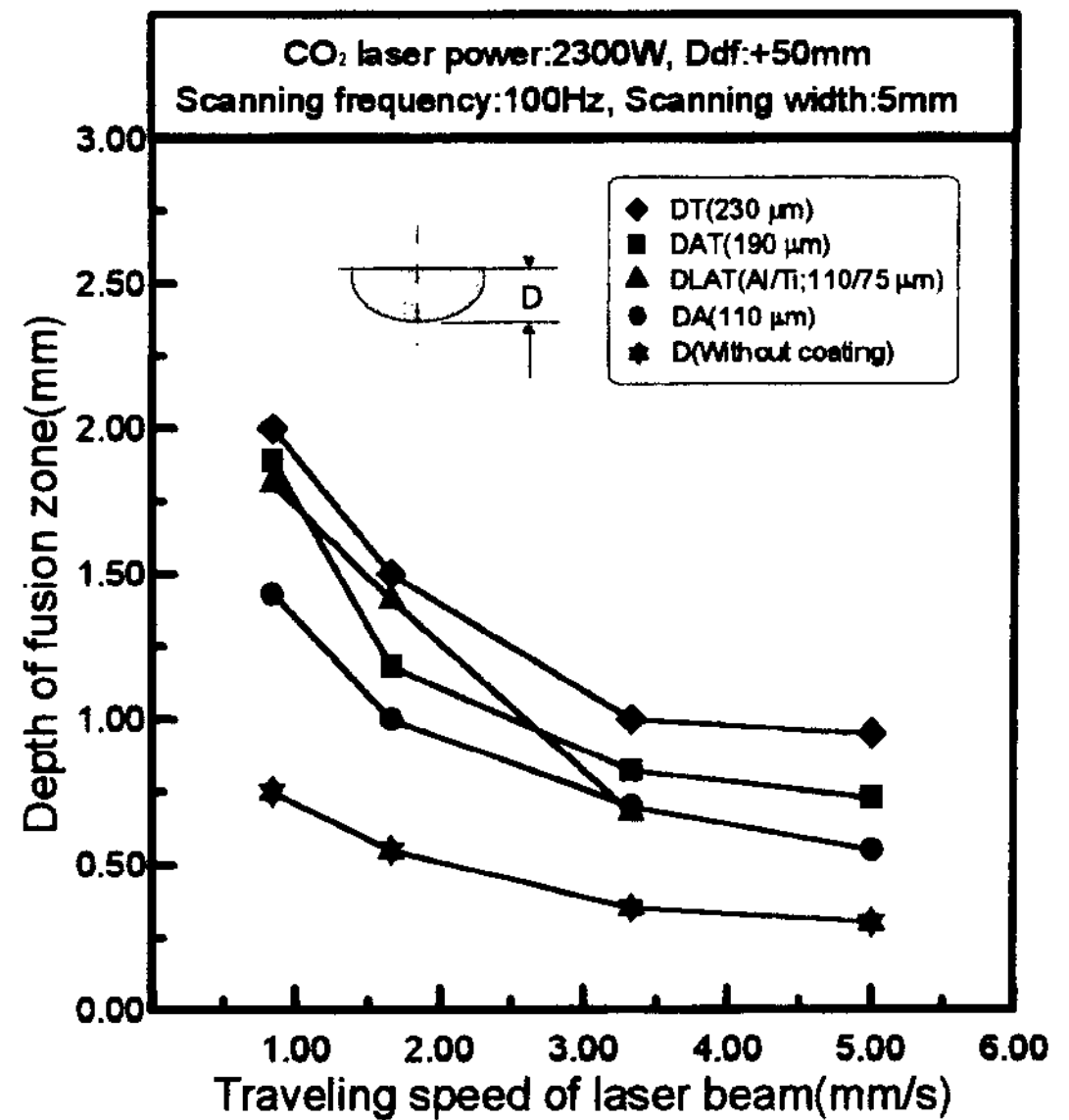


Fig. 6. Effects of various coatings and the traveling speed of laser beam on the depth of fusion zone.

대한 50배율의 미세조직으로부터 실측한 것이다. 레이저 빔의 이동속도가 0.83 mm/s로 동일한 경우 용사분말이 피복되지 않은 모재(D50)의 용입깊이는 0.75 mm이었으나, Ti이 피복된 DT50의 용입깊이는 2.0 mm, Al-Ti 합금분말이 피복된 DAT50은 1.89 mm, Al-Ti 분말이 이중피복된 DLAT50은 1.81 mm, 그리고 Al이 피복된 DA50의 용입깊이는 1.45 mm를 나타내었다. 여기서 Ti 및/또는 Al 분말의 피복에 의하여 용사분말이 피복되지 않은 모재(D50)와 비교할 때 용입깊이가 2배 이상인 mm 단위의 후막의 표면개질층이 제조될 수 있음을 알 수 있다.

그리고 Al이 단독으로 피복된 시편에 비하여 Ti이 단독 또는 복합피복된 시편의 용입깊이가 깊게 나타났다. 이는 용사피막의 종류에 따라 레이저 빔의 흡수률이 다르고, 백색의 Al 피막보다 흑색인 Ti 피막이 레이저 빔의 흡수률이 높음을 나타낸다. 본 실험에서 레이저 처리시 브라스팅 상태의 모재는 용사피복층을 갖는 시편에 비하여 레이저 빔의 반사가 심하여 렌즈가 심하게 오염될 정도로 레이저 빔의 흡수률이 떨어지는 현상을 관찰하였다. 그리고 흑연등의 각종 피복제를 피복하면 레이저 빔의 흡수률이 증가된다는 보고[16]와 같이 용사피복 역시 레이저 빔의 흡수률을 증가시켰기 때문에 용입깊이가 깊어진 것으로 판단된다.

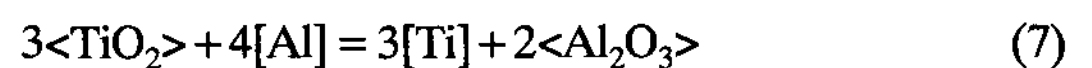
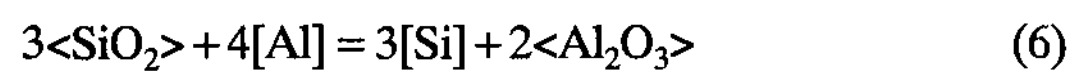
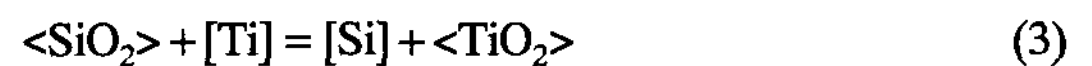
### 3.4 표면개질층의 응고형태

Fig. 7은 용사피막을 이용한 구상흑연주철의 레이저 표면개질층의 대표적인 응고조직을 나타낸다. 용사 피복층으로부터 첨가되는 합금원소의 종류 또는 레이저 빔의 이동속도에 따라 표면개질층을 구성하는 미세조직 및 기공함량은 큰 차이를 보였다. Fig. 7a(DA 50)는 Al이 단독첨가된 비드의 단면조직으로 기공이 없는 매끈한 비드표면을 나타내었다. 그러나 Fig. 7b(DT50)와 같이 Ti이 단독첨가된 비드의 단면조직을 보면 비드표면의 요철이 심하면서, 다량의 가스기공이 비드속에 포집되어 있다. 한편 Fig. 7c 및 e(DLAT 50 및 DAT50)와 같이 Ti과 Al이 복합첨가된 경우에는 소수의 큰 기공만이 비드의 상부표면에서 관찰되었다.

표면개질층에서 발생하는 기공은 기계적, 화학적 성질을 저하시키는 치명적인 내부결함이기 때문에 기공발생의 원인을 구체적으로 규명하는 것은 아주 중

요하다. 일반적으로 용접부 또는 표면개질부에서 기공의 발생원은 화학반응에 의한 가스발생, 과포화된 가스의 응고시 방출, 용융금속의 비등 또는 분위기 가스의 혼입[19] 등에 기인한다.

주철의 주된 합금원소는 [C] 및 [Si]이다. 주철의 용융비드에 Ti 또는 Al이 각각 단독첨가되거나, Ti과 Al이 복합첨가될 경우 일어날 수 있는 산화환원 반응식을 고찰하여 보자.



주철의 용융비드에서 {CO} 가스기공이 발생하려면 주철의 용해과정에서 현탁된 <SiO<sub>2</sub>> 또는 분위기로부터 유입되는 산소에 의하여 생성된 <SiO<sub>2</sub>>가 주철기지에 함유되어 있는 [C]에 의하여 환원되는 (1)의 반응이 일어나야 한다[18]. 그러나 본 실험 조건에서와 같이 Ar가스 분위기에서 재용융시킨 구상흑연주철 모재의 비드의 단면조직(Fig. 4a 참조)을 보면 가스기공이 관찰되고 있지 않다. 이는 모재속의 <SiO<sub>2</sub>>량이 {CO} 가스의 생성원으로 작용할 수 없을 정도로 미량이었거나 용융비드의 응고시 발생된 가스가 배출되었기 때문으로 볼 수 있다.

Fig. 7b의 Ti이 합금된 비드에서는 다량의 가스기공이 포집되어 있다. 이는 본 실험에 사용된 Ti 용사분말이 0.42wt.%의 [O]를 함유하고 있어[11], [Ti]의 첨가로 <SiO<sub>2</sub>>가 환원되는 (3)식보다 Ti의 용사피막으로부터 유입된 <TiO<sub>2</sub>>가 [C]에 의하여 환원되는 (4)식의 반응으로 생성된 {CO}가스가 응고과정에서 미처 빠져나가지 못하였기 때문으로 여겨진다. 그러나 Al이 단독첨가(DA50)되거나 Ti과 Al이 복합첨가(DAT50 및 DLAT50)될 경우는 Ti이 단독첨가된 경우(DT50)와는 달리 기공이 없거나 소수의 큰 기공만이 비드의 상부표면에서 관찰되고 있다. 이와같이 Al의 첨가로 가스기공의 생성이 억제되는 현상은 (6)식 또는 (7)식

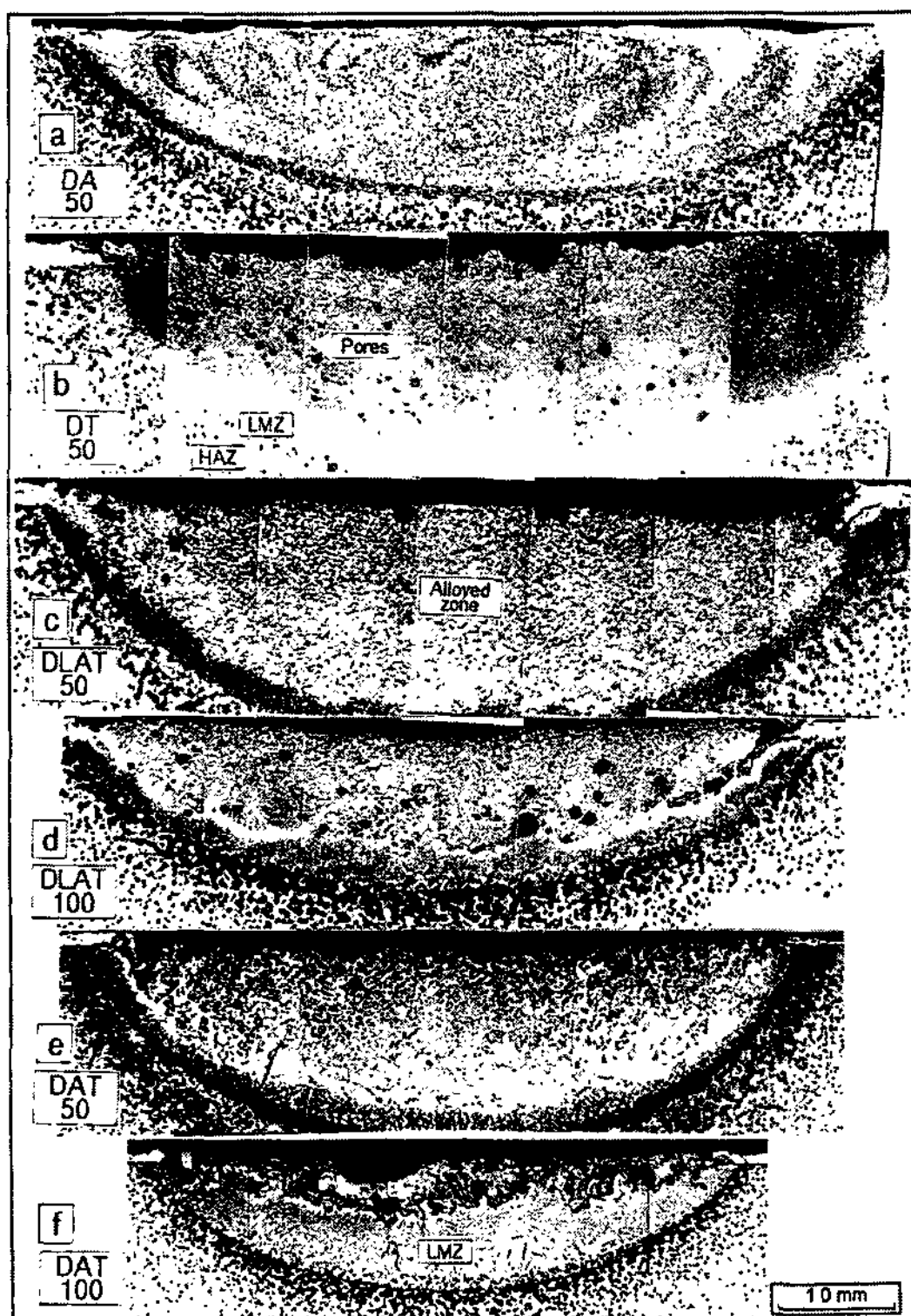


Fig. 7. Cross-sectional micrographs of laser surface alloyed beads. (a) Al-alloyed (DA50), (b) Ti-alloyed (DT50), (c) Al/Ti-alloyed (DLAT50), (d) Al/Ti-alloyed (DLAT100), (e) Al-Ti alloyed (DAT50) and (f) Al-Ti alloyed (DAT100).

에 의한 Al의 탈산효과로  $\langle \text{SiO}_2 \rangle$  또는  $\langle \text{TiO}_2 \rangle$ 가 환원 소실되었기 때문으로 여겨진다. 한편 (6)식 또는 (7)식에 의하여 생성되는  $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$ 가 (8)식의 환원반응에 의하여 {CO}가스를 발생시키려면 2273K 이상의 고온 반응[19]이 요구되므로 용융비드에서  $\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle$ 가 {CO}가스의 발생원으로 작용하기는 어려울 것이다. 이러한 결과는 주철의 TIG 용융부에 Al을 첨가하여 기공생성의 억제효과를 확인한 연구[20]와도 잘 일치하고 있다.

한편 Fig. 7d(DLAT100) 및 f(DAT100)와 같이 Ti과 Al이 동시에 첨가될 경우라도 레이저 빔의 이동속도가 빨라지면 가스기공의 생성이 억제되지 않았다. 표면개질층에 대한 Ti 및 Al의 용입량은 높아지면 모재에서 공급되는 [C]량이 적어져 (8)식에 의한 {CO}가스의 발생이 오히려 억제될 것으로 판단되나, 실제로 이와 반대로 많은 가스기공이 관찰되었다. 이는 산화물의 환원에 의하여 발생하는 {CO}가스 이외에 용융

금속의 비등현상 및 용융비드의 대류에 의한 분위기 가스의 혼입 등에 의하여 발생한 가스기공이 용융비드의 급속응고로 빠져나가지 못하였기 때문으로 여겨진다

주철 용접부의 응고조직은 비드표면에서 모재쪽으로 FZ(용융부; fusion zone)/LMZ(FZ와 PFZ의 사이에서 모재가 단순하게 용융되었다가 용가재가 충분히 혼합되지 못하는 불완전 혼합부; limited mixing zone)/PFZ(모재측의 용융경계부에서 모재의 결정립계가 부분적으로 용융되는 부분용융부; partial fusion zone)/HAZ(열영향부; heat affected zone)의 순서로 구성된다 [21]. 이들 조직요소중 용융경계부에서 명료한 ledeburite 층으로 나타나는 LMZ는 경도가 높고, 용접 균열의 원인이 되기 때문에 가능한한 이 ledeburite 층의 생성을 억제하기 위하여 용접부를 예열처리하여 서냉시키거나 Ni이 함유된 용가재를 사용하는 등의 여러가지 방안[22]이 강구되고 있다.

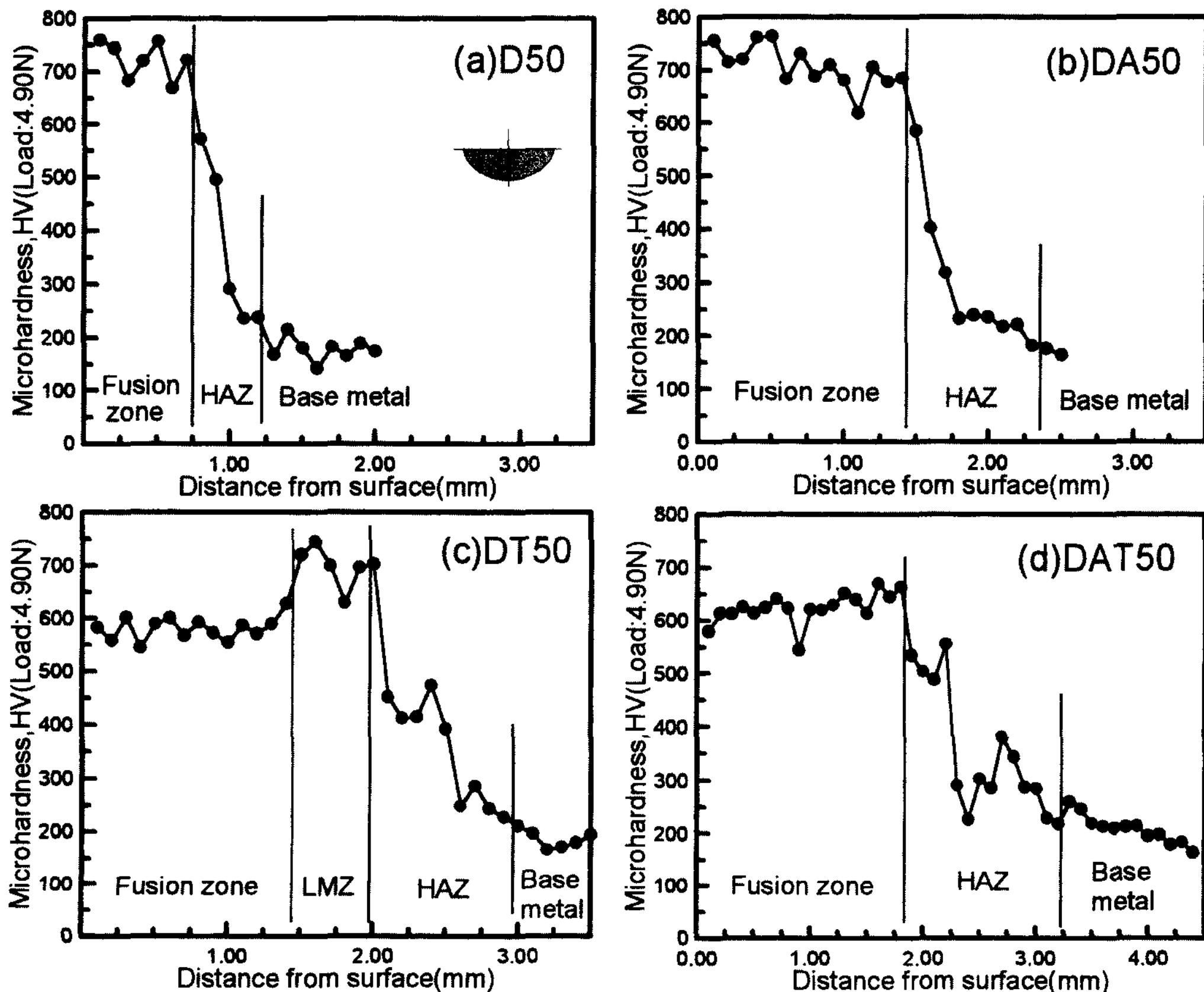


Fig. 8. Microhardness profiles of (a) D50, (b) DA50, (c) DT50 and (d) DAT50.

Fig. 7b는 Ti이 단독첨가된 DT50의 비드단면을 나타내며, 용융경계부에서 ledeburite 조직의 LMZ가 넓게 나타나고 있다(Fig. 8c 참조). 이는 Ti합금부의 응고온도가 주철모재보다 높아지기 때문[23]이며, 이는 Ni계 용가재를 사용하는 주철의 용접부에서 용가재의 용점이 주철의 용점보다 높기 때문에 용접금속이 응고하는 동안 용융경계부의 모재의 일부가 용융하여 LMZ를 형성하는 현상[24]과 동일하다.

그러나 Fig. 7a(DA50), c(DLAT50) 및 e(DAT50)에서와 같이 Al 단독 또는 Al과 Ti이 복합첨가된 비드단면에서는 LMZ가 거의 관찰되지 않거나 아주 좁게 나타나고 있다. 이는 Al의 흑연화효과[25]에 기인한 것으로 판단된다. Al이 단독첨가된 DA50의 단면조직에서 LMZ가 거의 관찰되지 않으면서 미세한 흑연이 정출된 것으로 보아 Al의 흑연화 효과가 입증되고 있으며, 저자[26]들은 주철에 대한 Si의 레이저 표면합금화 연구에서 LMZ의 생성억제에 미치는 Si의 흑연화 효과를 확인하였다. 그리고 Al이 18.9% 함유된 접종제가 피복된 주철용 용접봉을 사용한 TIG 용접에서 LMZ의 생성이 억제되었다는 보고[27]도 주철용접부에서의 Al흑연화 효과를 뒷받침하고 있다.

이상의 고찰에서 레이저 표면합금화시 Al의 복합첨가는 주철의 표면개질층 표면의 평활화, 표면개질층의 용융경계부에서 나타나는 ledeburite 조직의 LMZ와 표면개질층 내부의 가스 기공의 생성을 억제시키는데 유효한 합금원소로 작용하였고, 기공이 없는 주철의 건전한 표면개질층을 얻기 위하여는 비드속에 생성 또는 포집된 가스가 빠져나갈 시간적 여유, 즉 냉각속도의 제어도 중요한 공정변수임을 알 수 있다.

### 3.5 표면개질층의 경도분포

Fig. 8은 레이저 빔의 이동속도가 0.83 mm/s로 일정할 때 각 시편의 표면개질층에 대한 미소경도값(Hv)을 측정된 것이다. 구상흑연주철의 모재표면을 재용융처리한 ledeburite조직의 표면개질층(D50)의 미소경도값과 Al이 단독으로 합금된 표면개질층(DA50)의 미소경도값은 Hv 660~760이었다. 그리고 Al과 Ti이 복합첨가된 표면개질층(DAT50)의 미소경도값은 Hv 600~660으로 미소경도값의 변동폭이 좁게 나타났다. 한편 Ti이 단독첨가된 표면개질층(DT50)의 미소경도값은 Hv 550~610이었으며, DA50 또는 DAT50과는 달리 표면개질층과 모재 사이에서 표면개질층의 경도

값보다 높은 경도값을 나타내는 ledeburite 조직인 LMZ(Hv 650~750)가 생성됨이 확인되었다. 이상의 미소경도값 분포로부터 Al과 Ti의 복합첨가되면 LMZ의 생성이 억제됨을 확인할 수 있었으며, Al과 Ti의 복합첨가로 ferrite 기지 구상흑연주철 모재의 미소경도값(Hv 150~200) 보다 3배 이상 높은 고경도(Hv 600~660)의 표면개질층을 제조할 수 있었다.

### 3.6 TiC 탄화물의 in-situ 복합화

Fig. 9a 및 b는 각각 Al-Ti 합금분말이 피복된 시편(DAT50) 및 Al/Ti 분말이 이중피복된 시편(DLAT50)의 레이저 표면개질층의 미세조직이며, Fig. 10a는 DAT50의 표면개질층의 기지를 HNO<sub>3</sub>+HCl+H<sub>2</sub>O 용액으로 깊게 에칭시킨 SEM조직을 나타낸다. 이들 조직을 비교하여 보면 Fig. 9a 및 b의 광학현미경조직에서 균일하게 분포되어 있는 미세 화합물은 입방체, 다각형, 구상 또는 dendrite 형상 등의 다양한 모양으로 정출되고 있음을 알 수 있다. 그리고 동일한 시편의 표면개질층에 대한 X선회절시험결과(Fig. 10c)와 표면개질층에 정출된 미세 화합물에 대한 SEM-WDS 분석결과(Fig. 10b)로부터 표면개질층의 기지는 TiAl, FeTi 및 Fe<sub>3</sub>C로 구성되어 있으며, 표면개질층에서 관찰된 미세화합물은 용사피막층에 함유되어 있는 Ti과 구상흑연주철 모재의 in-situ 반응으로 생성된 TiC 탄화물임을 알 수 있다.

본 실험의 경우와 같이 구상흑연주철의 레이저 용융지에 용사피막인 Al 및 Ti이 복합첨가될 경우 Al<sub>4</sub>C의 생성을 위한 자유에너지보다 TiC의 생성을 위한 자유에너지가 작기 때문[19]에 TiC가 우선적으로 생

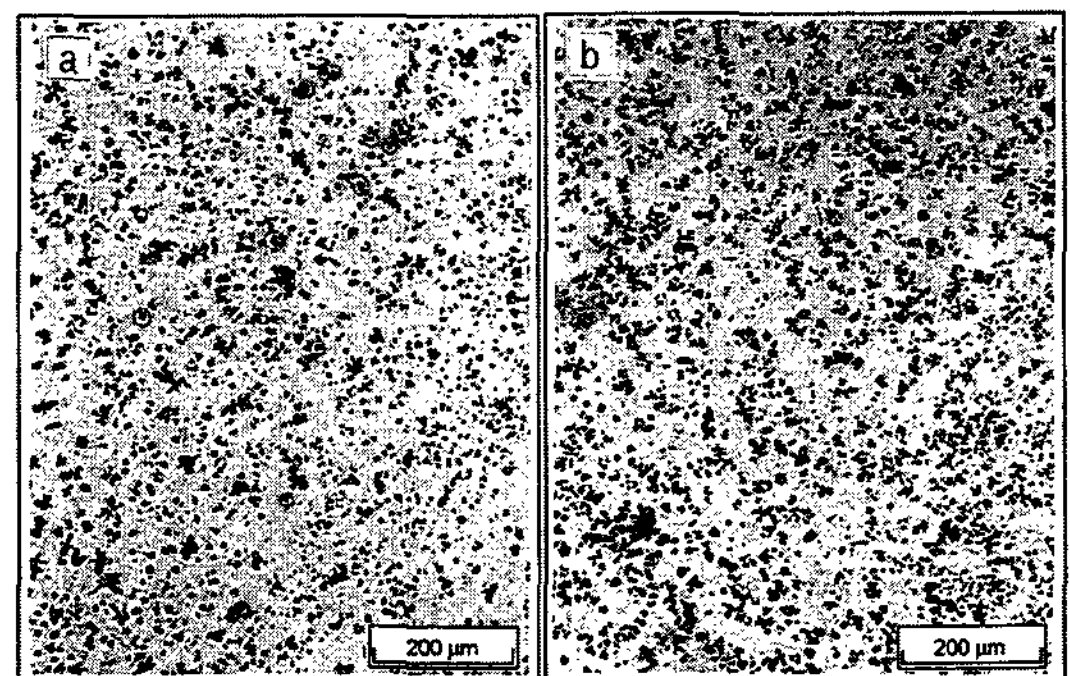


Fig. 9. TiC crystals composited by in-situ reaction in laser alloyed layer. (a) Al-Ti alloyed layer (DAT50) and (b) Al/Ti-alloyed layer (DLAT50).



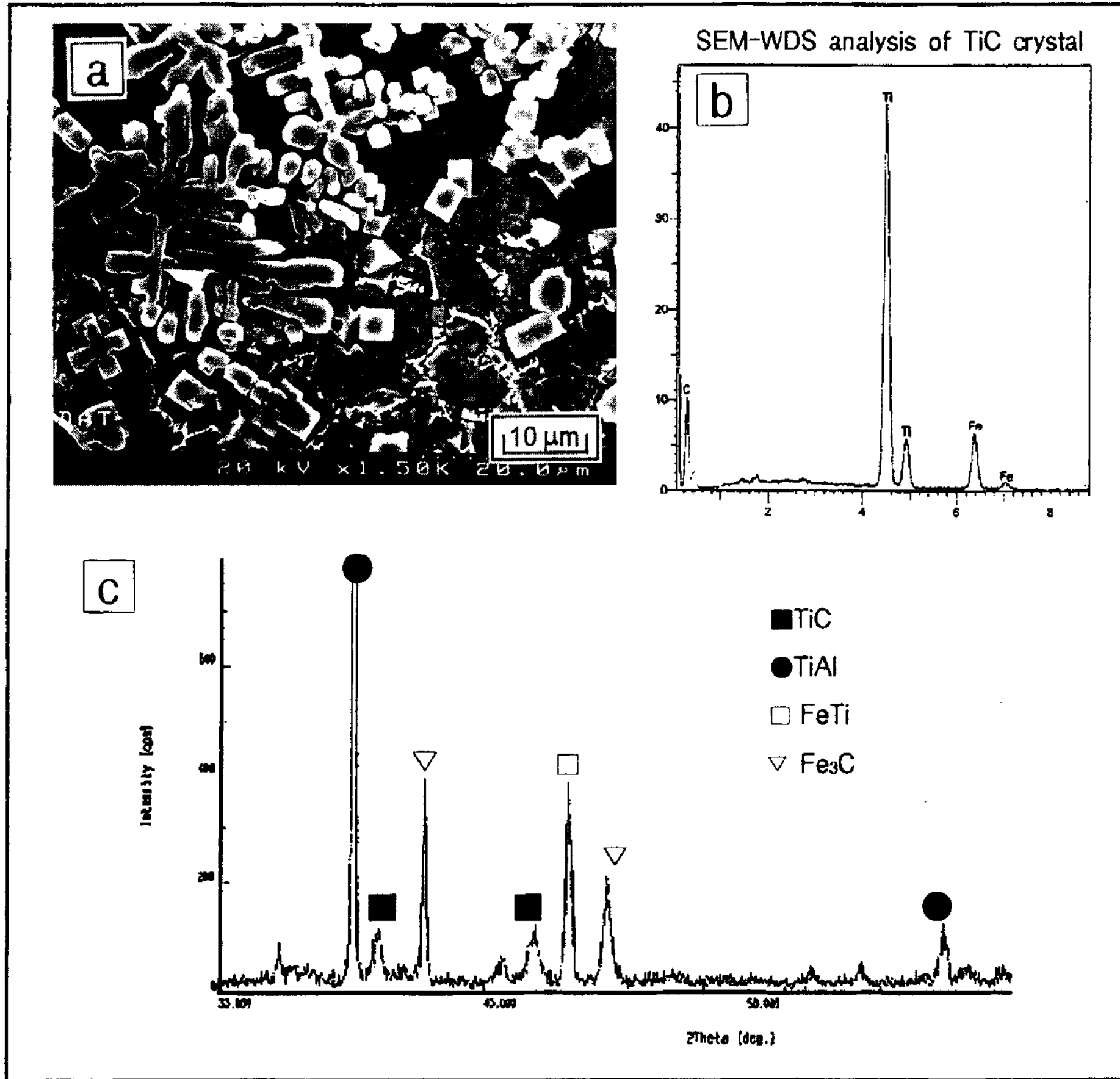


Fig. 10. (a) Typical morphologies of TiC crystals in Al-Ti alloyed layer (DAT50), (b) SEM-WDS analysis of TiC crystals and (c) X-ray diffraction pattern of TiC composite layer.

성된다. 그리고 Al은 주철용탕속의 탄소 활량을 높이므로[28] 구상흑연주철의 용융혼합으로 공급되는 탄소와 용사피막에서 공급되는 Ti과의 in-situ 반응에 의한 TiC 생성은 더욱 촉진될 것이고, 그 결과 여분의 Ti과 Al은 기지속에 합금될 것이기 때문에 Fig. 9에서와 같이 미세한 TiC 탄화물이 균일하게 정출된 것으로 여겨진다. 본 연구는 용사피막의 in-situ 반응에 의한 TiC 복합화 가능성을 검토하기 위한 기초연구이기 때문에 용사피막 및 기지로부터 공급되는 Ti/C의 혼합비 또는 레이저 합금부의 냉각속도에 따른 TiC 생성량 및 TiC의 정출형태에 관한 실험은 하지 않았다.

### 3.7 TiC 복합층의 고온산화시험

Fig. 11a 및 b는 Ti 또는 Al이 각각 단독첨가(DT50 및 DA50)되거나, Ti 및 Al이 복합첨가(DAT50)된 레

이저 표면개질층으로부터 채취한 크기 5×5×1 mm인 시편을 열중량측정장치에 넣고 대기분위기에서 24시간(86.4Ks) 동안 등온산화시험(1123K)한 결과를 나타낸다. Fig. 11a에서 생성된 산화스케일의 단위면적당 무게증가는 포물선 산화거동을 보였으며, 등온산화시험후 Ti이 단독첨가된 DT50의 무게증가는 62 mg·cm<sup>-2</sup>, Al과 Ti이 복합첨가된 DAT50은 30 mg·cm<sup>-2</sup>, 그리고 Al이 단독첨가된 DA50은 22 mg·cm<sup>-2</sup>이었다. DT50의 산화스케일 무게증가를 기준으로 할 때, DAT50 및 DA50의 무게 증가비는 각각 약 0.48배 및 약 0.36배 정도로 산화스케일의 생성량이 적었다. Fig. 11b는 포물선 율속법칙[29]을 이용하여 산화시간(t<sup>1/2</sup>)에 대한 단위면적당 무게 증가의 변화를 나타낸 것이며, 이로부터 산화물 생성의 산화속도값(K<sub>p</sub>)을 계산하였다. 여기서 DT50, DAT50 및 DA50의 K<sub>p</sub> 값은 각각

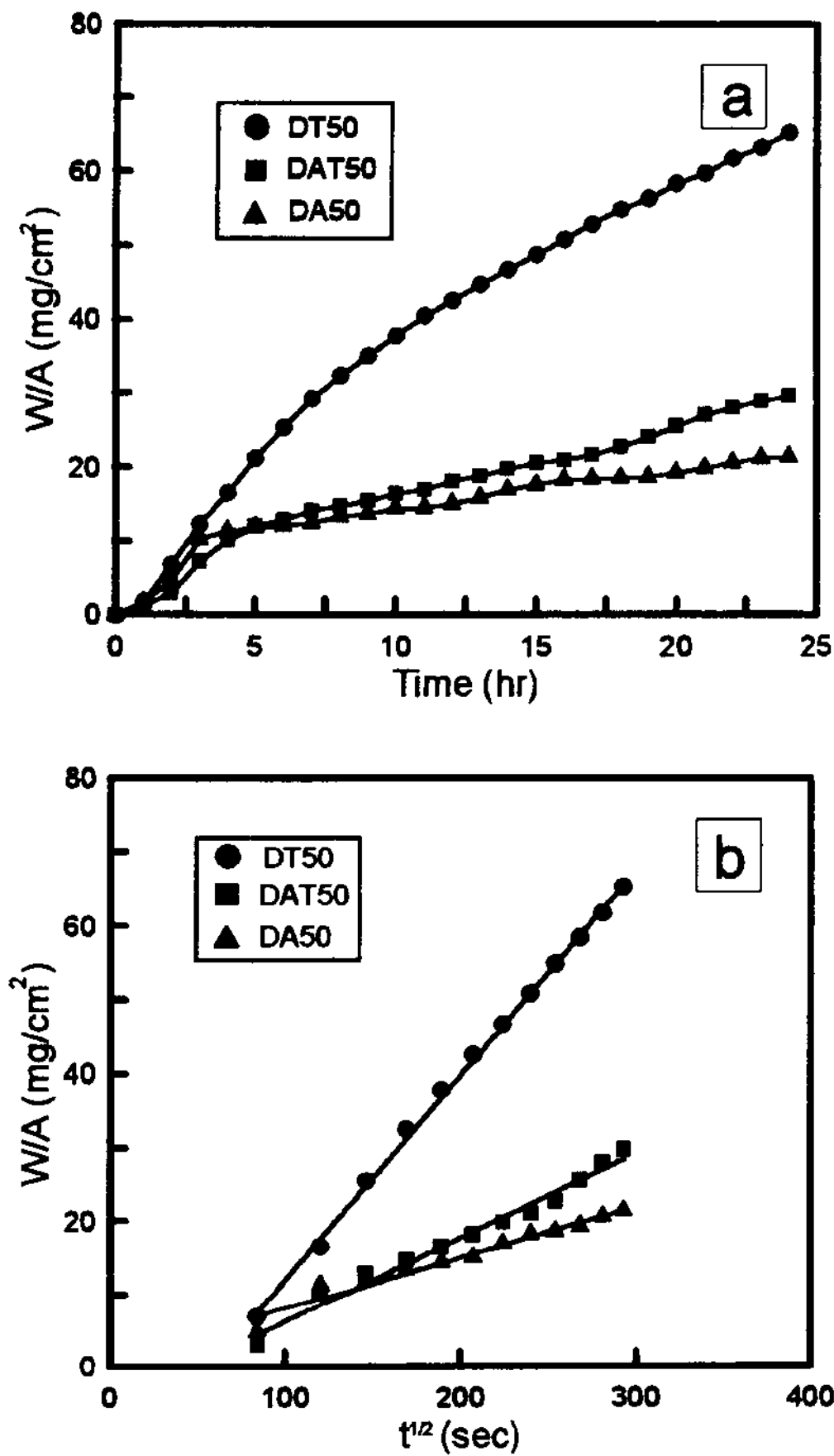


Fig. 11. (a) Isothermal oxidation weight changes and (b) oxidation kinetic curves for DT50, DAT50 and DA50 oxidized in air at 1123K for 24 hours.

$2.76 \times 10^{-1}$ ,  $1.16 \times 10^{-1}$  및  $7.76 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}$  이었으며, Al이 첨가되지 않은 DT50의  $K_p$  값을 기준할 때 DAT50 및 DA50의  $K_p$  값은 각각 약 0.42배 및 약 0.28배 정도로 산화속도가 느렸다. Fig. 11a의 무게증가비와 Fig. 11b의 산화속도비가 다소 차이가 생기는 이유는 Al이 첨가된 시편의 초기산화과정에서 생성된  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 산소유입 차단효과에 기인한 것으로 여겨진다. 이와같이 Al의 복합첨가에 의한 고온내산화성의 향상은 열중량측정한 시편의 표면에 생성된 산화스케일의 SEM 조직관찰에서도 확인되었으며, Ti이 단독첨가된 DT50의 경우 두께 150  $\mu\text{m}$ 의 다공성 스케일을 생성시키는데 반하여 Al이 단독첨가된 DA50은 두께 5  $\mu\text{m}$ , 그리고 Al과 Ti이 복합첨가된 DAT50은 두께 40  $\mu\text{m}$  정도의 치밀한 산화스케일을 생성시켰다.

#### 4. 결 론

레이저 표면개질법으로 구상흑연주철의 표면에 TiC 탄화물이 복합된 내산화 표면개질층을 제조하기 위한 실험결과는 다음과 같다.

1. 구상흑연주철의 표면에 감압 플라즈마 용사법으로 피복된 Ti과 Al의 레이저 표면합금화에 의하여 미세한 TiC 탄화물이 복합된 두께 1.4 mm 이상인 후막의 표면개질층이 제조되었다.

2. Al의 복합첨가로 Ti 단독첨가시 표면개질층에서 발생하는 가스 기공과 표면개질층의 용융경계부에서 나타나는 ledeburite 조직층인 LMZ의 생성이 억제되었다.

3. Ti과 Al이 복합첨가된 표면개질층(DAT50)의 미소경도값(Hv 600~660)은 ferrite 기지 구상흑연주철 모재의 미소경도값 보다 3배 이상 높았으며, 대기분위기에서 24시간 동안 등온산화시험(1123K)한 결과 Al의 복합첨가로 표면개질층의 고온 내산화성은 Ti이 단독첨가된 경우(DT50) 보다 2배 이상 향상되었다.

#### 후 기

본 연구는 1997년도 부경대학교 학술진흥재단의 연구비 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

- [1] T. S. Sudarshan, D. G. Bhat, "Surface Modification Technologies", AIME (1988) 237-265.
- [2] C. W. Daper and J. M. Poate, International Metal Review, Vol.30, No. 2 (1985) 85-108.
- [3] K. Takase, J. of JSME, vol.96, No.896 (1993) 590-594
- [4] R. Elliott, "Cast Iron Technology", Butterworths (1989) 102-109
- [5] M. Tsutikawa, Imono, Vol. 64 (1992) 623-618.
- [6] Nikkei Mecanical, No. 468 (1995) 24-30.
- [7] F. D. Seaman and D. S. Gnanamuthu, Metal Progress, Aug. (1975) 67-74.
- [8] H. W. Bergman, Surface Engineering, Vol. 1, No. 9 (1992) 613-618.
- [9] H. I. Park, C. U. Kim, B. Y. Huh, J. of the Korean Foundrymen's Soc., Vol. 15 (1995) 272-282.
- [10] H. I. Park, S. Y. Lee, J. of the Korean Foundrymen's Soc., Vol. 17 (1997) 371-378.
- [11] H. I. Park, S. K. Kim, B. W. Lee, J. of the Korean Foundrymen's Soc., Vol. 17 (1997) 393-401.

- [12] A. Y. Fasasi, M. Pons, C. Tassin, J. of Materials Science, Vol.29 (1994) 5121-5126.
- [13] J. D. Ayers, T. R. Tucker, Thin Solid Films, Vol. 73 (1980) 201.
- [14] M. Yan, H. Hanqi, J. of materials Science, Vol. 31 (1996) 4303-4306.
- [15] J. Kurobe, H. Sakuta, Y. Miyata, ISIJ, Vol. 75 (1989) 1170-1177.
- [16] 梅原博行 日本金屬學會會報, Vol. 27 (1988) 766-774.
- [17] 金鐘信, 渡部武弘, 吉田嘉太郎, 日本機械學會論文集(C編), Vol. 61 (1995) 4490-4496.
- [18] Y. Tanaka, T. Hiraoka, Imono, Vol. 62 (1990) 412-417.
- [19] F. D. Richardson F. R. S. Physical Chemistry of Meits in Metallurgy, Academic press, London (1974) 328-362.
- [20] T. Hiraoka, Y.Tanaka. Imono, Vol. 67 (1995) 82-87.
- [21] R. C. Voigt, C. R. Loper, Jr., AFS Transactions, Vol. 94 (1986) 133-146.
- [22] 田村 博, 加藤 昇, ISIJ, Vol. 73 (1987) 596-607.
- [23] B. S. Terry and O. S. Chinyamakobvu, Materials Science and Technology, Vol. 8 (1992) 399-405.
- [24] H. Tamura, J. of the Welding Society, Vol. 38 (1969) 117-127.
- [25] J. H. Devletian, Welding Journal (1980) 339s-354s.
- [26] H. I. Park, K. Nakata, J. of the Korean Foundrymen's Soc., Vol.18 (1998) 389-397
- [27] 川原正弘, 高橋巖久雄, 赤澤唯一, 日本熔接學會 講演大會 第23集 (1979) 70-71.
- [28] 鑄物便覽(改訂4版), 日本鑄物協會編, 丸善株式會社 (1986) 491-495.
- [29] 齊藤 安俊, 阿竹 徹, 丸山俊夫, 金屬の高温酸化 (1991) 32-33.