

레이저빔에 의한 조성구배계면 Ni/Steel 재료의 제조

Fabrication of Graded-Boundary Ni/Steel Material by Laser Beam

인재모 김도훈

Jae Mo Ahn, To Hoon Kim

연세대학교 공과대학 금속공학과

('98.6.25심사시작-'98.8.18심사완료)

ABSTRACT

This work was carried out as a fundamental experiment to fabricate a Graded-Boundary Ni/Steel material using a laser beam. A Ni sheet was placed on a steel substrate, and then a series of high power CO₂ laser beams were irradiated on the surface in order to produce a homogeneous alloyed layer. The processing parameters were : 4 kW laser power, 2m/min traverse speeds, -2mm defocusing, 17 l/min sheiding gas flow rates. The sequential repetition of the laser surface alloying treatment up to 4 times, resulted in about 5mm thick of fair compositional gradient systems. In order to determine the microstructure, phase and compositional profiles in this material, optical microscopy, XRD and EDS were used.

The compositions varied from 66% to 0% for Ni and 34% to 100% for Fe in this material. The microstructures were typical morphologies of rapid solidification and solid-state cooling. Since compressive stress was formed in the heat affected region due to martensitic transformation, while relative tensile stress was developed in the alloyed region, cracks were formed between the alloyed region and the substrate region.

1. 서론

조성구배계면재료 (Graded Boundary Materials)는 경사기능재료 (Functionally Gradient Materials)와 같은 개념이며, 일반적으로 내열성은 떨어지나 기계적 성질이 양호한 금속에서 기계적 성질은 뒤지나 내열성이 우수한 세라믹으로 재료특성이 서서히 변하는 불균일한 조성을 갖는 재료에서 응용되었다¹⁾.

조성구배가 아닌 불연속적인 조성변화의 경우에는 상하단부의 접합계면에서 수직방향의 응력과 선단응력이 현저하게 응력집중을 나타낸다. 그러나 조성구배계면 재료에서는 재료특성이 급변

하지 않기 때문에 이러한 접합계면단부에 걸쳐 응력집중이 나타나지 않는다²⁾. 따라서 다성분재료로 이루어지는 구조재료에서 그 계면을 따라 조성을 구배지게 하면 여러 가지 유리한 점이 있어 기계구조물 제작에 적용시 편리한 점이 많다.

조성구배계면 재료의 제조에 대한 연구의 대부분은 세라믹과 금속을 이용한 재료로서, 이러한 재료는 일반적으로 외부 응력이 크지 않고 강제적인 냉각 방법을 사용하지 않는 경우에 사용된다. 그러나 외부 응력이 크거나, 강제적인 냉각 방법을 사용해야 하는 경우에는 재료의 열팽창 계수와 열전도도가 중요하므로 금속과 금속을 이용

한 조성구배계면 재료가 바람직하다.

에너지 산업에서는 효율향상을 위하여 장비의 작동온도를 높여야 하므로 내식성과 내산화성 및 내열성을 갖춘 고온내열재료의 개발이 에너지 기기 개발에 필수적이다³⁾. Ni합금은 내산화성 및 내식성과 함께 고온강도가 크므로 고온에서 응력이 가하여 지는 경우에 구조재료로 우선적으로 사용되며, 일반탄소강에 Ni기지의 초합금을 두껍게 클래딩 또는 복합화시켜 혹독한 환경이 주어지는 구역에 사용하면 비용절감 효과를 가져올 수 있다. 그러나 이러한 방법은 전술한 바와 같이 조성의 불연속으로 인하여 급격하고 반복되는 열사이클에서 문제를 야기하므로 이러한 조성을 구배화시키면 문제를 극복할 수 있다. 이러한 방법은 원칙적으로 복합적인 기능을 가진 신재료 개발의 한 방법으로 구하기 힘든 전략금속의 부족에 대처하고 고가금속의 절약이라는 견지에서 매우 바람직하다. 철강재 상에 Ni계통의 초합금을 조성구배화시키려면 에너지 밀도가 높은 열원이 필요하며, 이러한 열원은 고출력 레이저로서 가능하다.

본 연구에서는 레이저빔에 의한 표면합금화 방법을 이용하여 Ni/Steel 조성구배계면 재료의 제조를 위한 기초연구를 수행하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비 및 레이저 조사

실험에 사용된 기지재료는 일반구조용 탄소강(SM20C)이며, 합금화 재료로서는 순수 Ni판재를 사용하였다. 시편의 조성은 발광분광분석 방법을 사용하여 분석한 결과를 Table 1에 나타내었다. 탄소강 시편의 크기는 80mm×80mm이고 두께는 15.6mm이며, Ni판재의 크기는 50mm×50mm이고 두께는 0.6mm이었다.

본 실험에서 사용된 시편은 레이저 조사시 다중

Table 1. Chemical compositions of Ni and substrate steel (wt%)

	Ni	C	Si	Mn	P	S	Cu	Cr	Fe
Ni	bal.	0.0010	0.0004	-	-	0.0005	0.0003	-	0.0005
SM20C	0.02	0.15	0.22	1.04	0.01	0.01	0.01	0.01	bal.

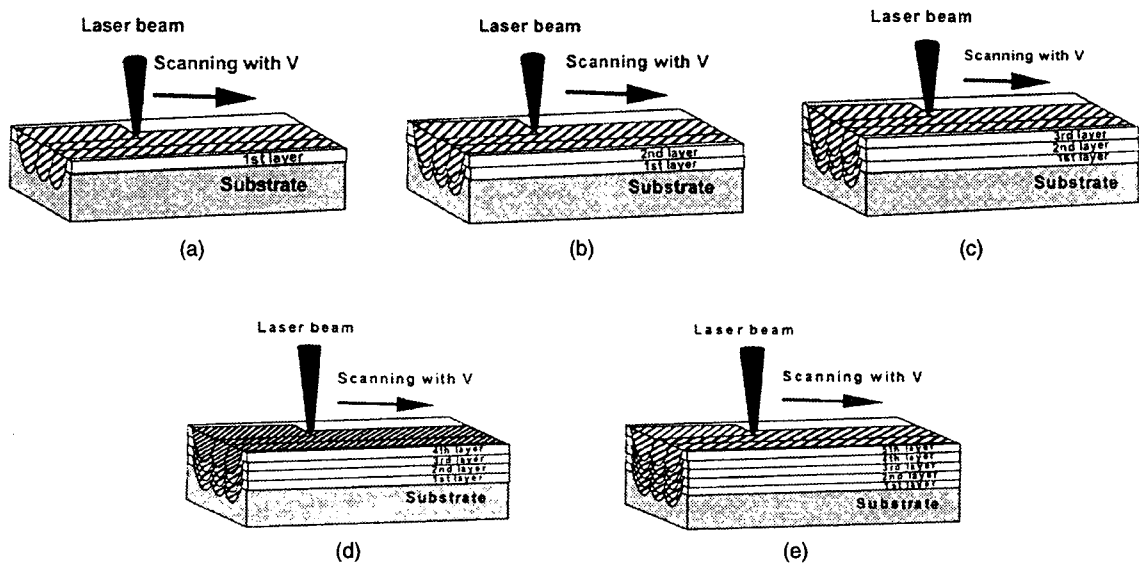


Fig. 1 Illustrations of laser irradiation on Ni sheet in order to make Graded-Boundary Ni/Steel Material.

(a) 1st alloyed layer, (b) 2nd alloyed layer, (c) 3rd alloyed layer, (d) 4th alloyed layer, (e) 5th alloyed layer

반사율과 흡수능을 동일하게 하기 위하여 SiC paper #100으로 3분간 연마한 후에 아세톤, 에탄올로 초음파 세척하였다. 실험에 사용된 레이저는 Rofin-Sinar 640 HF로서 최대출력 4kW, 빔 직경이 41mm인 연속파 CO₂ 레이저이다.

레이저 변수는 예비 실험을 통해 Ni성분이 기지재인 Fe와 깊은 합금층을 형성하도록 aspect ratio(용융깊이/용융폭)가 1.5정도 되는 주사조건을 설정하였다. 또한 레이저 조사시 발생하는 플라즈마와 증발기체의 영향을 최소화 하고, 용융부의 산화를 방지하기 위해 아르곤을 보호가스로 취입하였다. 레이저빔의 조사 간격은 1mm(패스 폭이 2mm), 레이저빔이 약 50% 중첩되는 조건이다. 이때 레이저빔의 출력은 4kW, 주사속도는 2m/min, 초점 위치는 표면아래 2mm, 보호가스의 유량은 17 l/min이었다. Fig. 1에는 조성구배화된 합금층을 얻기 위한 레이저빔 조사실험 개략도를 첫 번째 층부터 순차적으로 나타낸 것이다. 레이저빔 조사 후 합금층 표면에는 약간의 굴곡이 발생하므로 다음 조사단계로 넘어가기 전에 평면연마 과정을 거쳐서 표면평편도를 유지한 후 반복하여 합금층을 형성시켰다.

2.2 미세조직 관찰 및 상분석

합금층의 관찰을 위해 광학현미경을 이용하여 용융부의 거시적인 형상을 살펴보고, 형성된 상을 평가하기 위해 조직관찰을 실시하였다. 조직관찰은 조성구배화된 시편의 단면을 절단하여 기계적인 연마과정을 거친 후 Nital echant로 에칭하여 관찰하였다.

합금층의 상변화 확인을 위해서 XRD를 이용하였으며, 모재와 각 합금층의 상을 분석하였다. 사용장비는 Rigaku Rint 2000 이었으며, beam power는 30kV, 16mA의 조건에서 Cu target을 이용하여 2Theta를 35° 에서 100° 까지 40/min 속도로 하였다. 합금층의 깊이에 따른 Ni과 Fe의 조성변화는 EDS를 이용하여 측정하였다. 사용장비는 Hitachi

사의 S2700이었다.

2.3 미소경도 측정

미소경도 측정은 Vickers 미소경도기를 이용하여 시편 표면에서 깊이 방향으로 0.5mm씩 측정하였고, 하중은 200g이었다. 같은 깊이에서 각각 7곳의 측정치 중 가장 높거나 가장 낮은 경도 값을 제외하고 나머지 5곳의 평균경도 값을 취하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 조성구배계면을 갖는 레이저 합금층 관찰



Fig. 2 Cross-section of first alloyed layer.

Fig. 2는 레이저빔을 이용하여 탄소강 위에 Ni관재를 표면 합금화시킨 첫 번째 층의 단면을 나타낸다. 용융부의 형상을 보면 aspect ratio가 1이상인 심용입 용융조건이다. 이것은 용융부내 Ni의 조성

비를 가능한 낮게 하여 더욱 연속적인 조성의 변화를 얻기 위한 조건이었다.

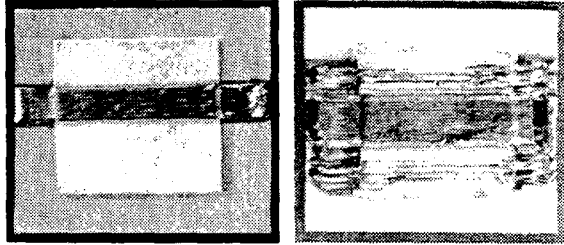


Fig. 3 Photographs of specimens after laser irradiation.
 (a) 1st alloyed layer specimen
 (b) 5th alloyed layer specimen

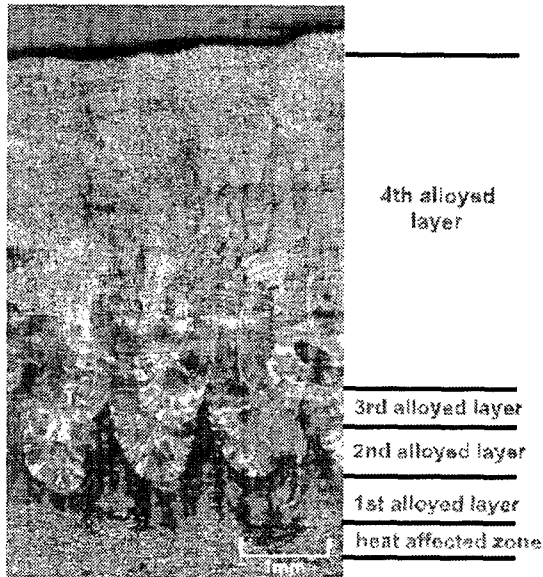


Fig. 4 Cross-section of Graded-Boundary Ni/Steel Material.

Fig. 3 (a)는 레이저 조사 후의 첫 번째 층을 전체적으로 나타낸 사진이며, Fig. 3 (b)는 다섯 번째 합금층까지 조성구배화시킨 시편의 전체적인 모습이다. Fig. 3 (b)에서 시편 상부와 하부의 레이저빔에 의한 용융부는 레이저빔 주사시에 열에 의한 Ni판재의 변형을 억제하여 건전한 합금 용융층을 얻기 위하여 미리 형성시킨 것이다. Fig. 3 (b)에서 가운데 부분이 조성구배계면을 얻기 위해 레이저빔을 주사한 구역이다. Fig. 3을 보면 표면 용융층에 약간의 굴곡과 기공들이 관찰되는데, 이것은 용융층에서 증기압, 표면 장력과 온도구배

에 따른 전단 응력의 작용, 보조 가스의 영향 등으로 보고되고 있다⁴⁾.

Fig. 4는 조성구배화된 Ni/Steel 재료의 단면을 보여주는 것으로 첫 번째에서 네 번째 까지의 합금층이 나타나 있다. 그림에서 보는 바와 같이 합금 용융구역에서 조성구배화된 합금층이 형성된 것을 알 수 있다. 표면 합금층을 반복하여 형성시킬 때 증가한 시편의 높이만큼 초점 위치를 조절하여 레이저빔을 주사하였다. 조성구배화된 합금층의 두께는 약 5mm이었으며, 그림에 표시된 각 합금층은 용융부의 경계에 따라 분리하여 표시한 것이다.

3.2 조성구배화된 합금층의 조성 및 상분석

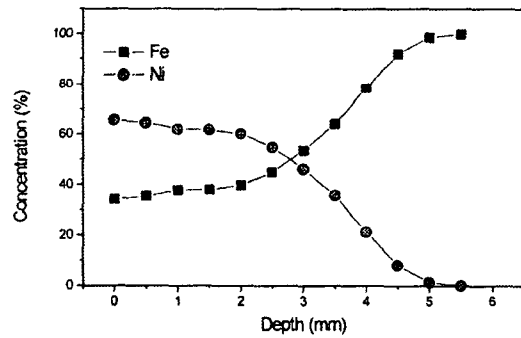


Fig. 5 Compositional profiles of Ni, Fe from the surface into depth.

조성구배화된 시편의 조성변화 측정결과는 Fig. 5와 같다. 그림에서 보는 바와 같이 표면에서 깊이 방향으로 거리가 증가함에 따라 Fe성분은 34%에서 점진적으로 증가하여 5mm 깊이에서 거의 100%에 도달하였다. 이에 반하여 Ni성분은 66%에서 연속적으로 감소하여 표면에서 깊이 방향으로 5mm 거리에서 0%에 근접하였다. 이는 불연속 조성변화를 갖는 다른 재료에서 나타나는 접합계면에서의 응력집중을 경감시켜 열응력의 완화를 목적으로 하는 조성구배계면 재료의 제조 목적에 부합되는 결과로서 Fe와 Ni의 조성 변화가 점진적이고도 연속적으로 변하는 profile을 보여

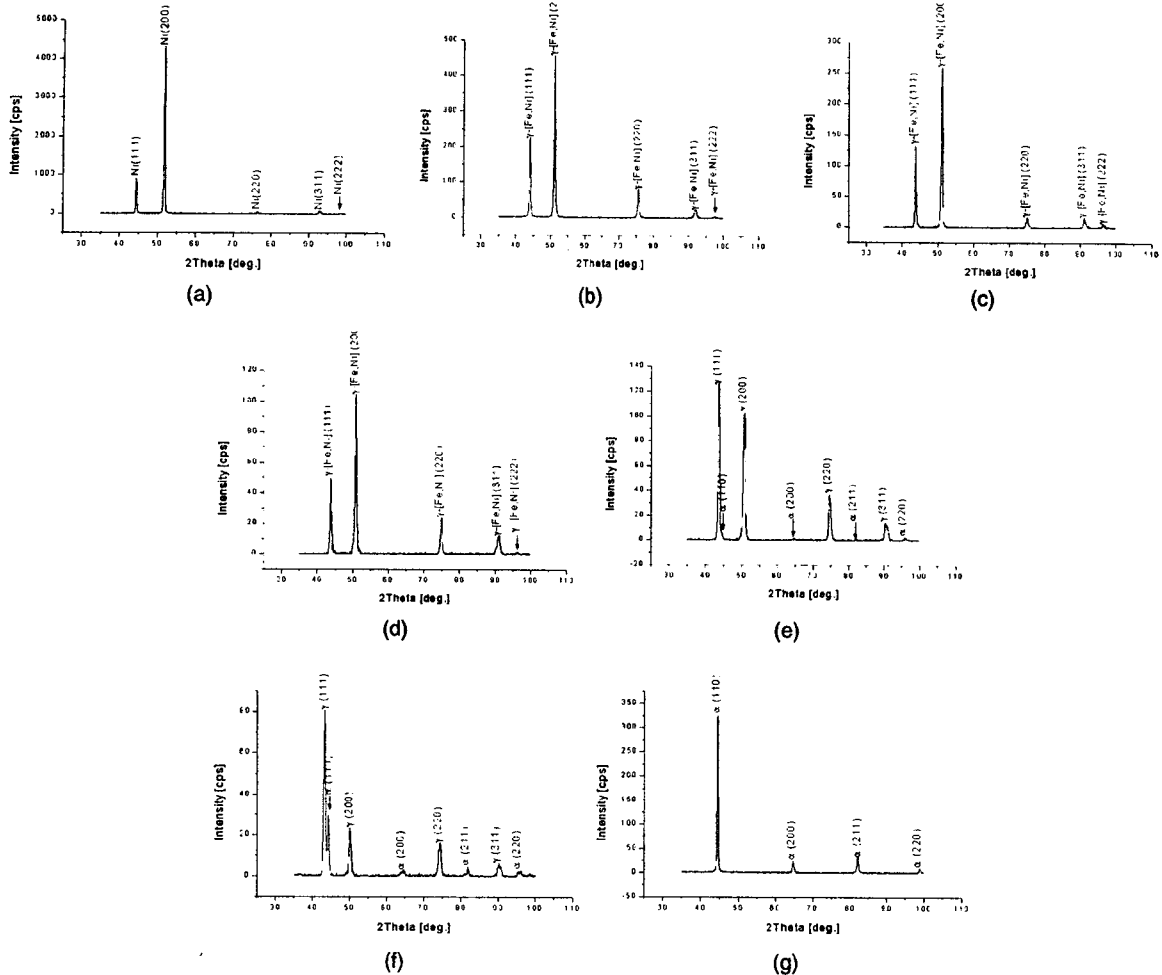


Fig. 6 XRD analysis. (a) Ni, (b) 5th alloyed layer, (c) 4th alloyed layer, (d) 3rd alloyed layer, (e) 2nd alloyed layer, (f) 1st alloyed layer, (g) substrate steel

주고 있다. 그러나 표면 부근에서 Ni의 조성이 100%가 아닌 66%며, Fe의 조성은 0%가 아닌 34%로 완전한 조성구배계면이 이루어지기 위해서는 더욱 많은 Ni층을 증착하여야 하며, 이 경우 조성구배계면 구역의 두께도 늘릴 수 있다. 또한 보다 양호한 조성구배계면을 얻기 위해서는 본 실험 조건에서 더 많은 합금층을 형성시키거나, 레이저빔의 에너지 밀도를 조절하고, aspect ratio를 작게 하고, 합금 판재의 두께를 얇게 하여 합금층의 두께를 줄이면 더욱 연속적인 조성구배계면을 얻을 수 있을 것이다.

합금층의 상분석을 위하여 XRD를 이용하였다. Fig. 6은 기지재료인 탄소강과 합금재료인 Ni의 XRD분석 결과와 첫 번째 합금층부터 다섯 번째 합금층까지의 XRD분석 결과를 나타냈다. Fig. 6 (a)에서는 fcc 결정구조를 갖는 Ni peak가 관찰됐고, (g)에서는 bcc 결정구조를 갖는 α -페라이트 peak만을 관찰할 수 있었다. Fig. 6 (f), (e)는 첫 번째, 두 번째 합금층의 XRD분석 결과를 보여주는 것으로서 α -페라이트상과 γ -오스테나이트상이 공존하고 있다. 이것은 Ni가 오스테나이트 안정화 원소로 작용하여 오스테나이트 안정구역을 상온

까지 확장시킨 결과이다^{5,6)}. 또한 XRD결과에서는 페라이트와 마르텐사이트의 X-ray peak들은 구분이 안되나, 합금층의 미소경도 결과에 의하면 약간의 마르텐사이트도 존재하고 있는 것으로 생각된다. 합금층이 증가할수록 α -페라이트 상이 줄어들어 세 번째 합금층부터는 관찰되지 않는다. 세 번째, 네 번째, 다섯 번째 합금층의 XRD분석 결과를 보면 fcc 결정구조를 갖는 고용체 γ -Fe,Ni 상이 관찰된다.

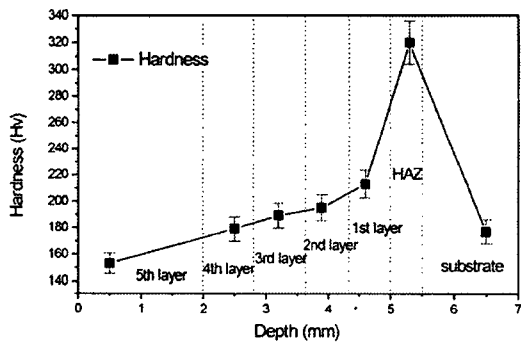


Fig. 7 Microhardness of alloyed layers.

Fig. 7은 조성구배화된 합금층의 미소경도를 보여주는 것으로서, 경도의 최대값은 열영향부에서 나타나며 표면층으로 갈수록 Ni함량이 증가되므로 경도치가 감소되고 있다. 열영향부의 경도 값이 높은 것은 레이저빔에 의한 급속 냉각으로 마르텐사이트 조직이 형성된 결과로 판단된다. 여기서 나타나는 열영향부의 경도 값이 일반적인 마르텐사이트 조직의 경도 값 보다 상대적으로 낮게 나타나는 이유는 최초의 레이저 처리로 합금층의 열영향부에서 형성된 마르텐사이트 조직이 조성구배화된 합금층 형성을 위해 연속적으로 반복 조사한 레이저빔에 의하여 어닐링 효과를 받은 것으로 사료된다⁷⁾.

3.3 미세조직 관찰

본 실험에서 사용된 레이저빔의 출력 밀도는 약 10^6W/cm^2 이었으며, 따라서 용융부위는 급속히 가열되고 다시 액상에서 고상으로의 급냉 응고가

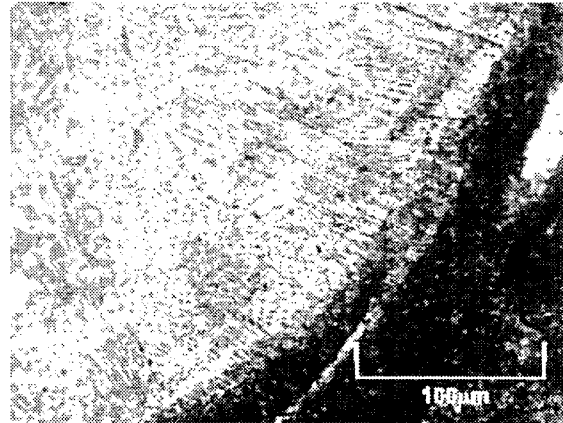


Fig. 8 Micrograph of laser melted zone and HAZ.

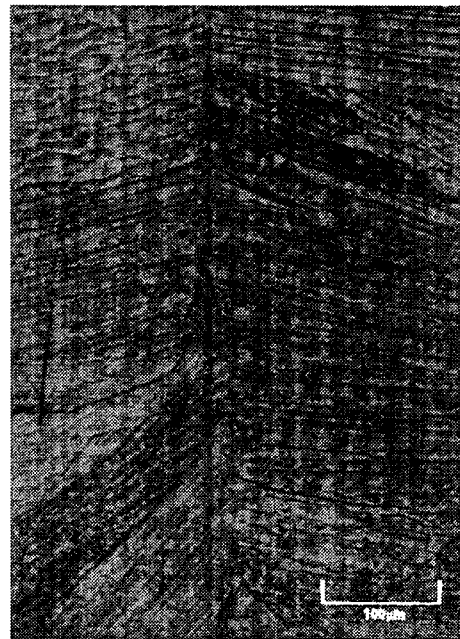


Fig. 9 Micrograph of laser melted zone.

일어난다⁸⁾. Fig. 8은 모재와 합금 용융부의 경계면을 보여주는 것으로서, 레이저 용융부와 열영향부의 사이의 높은 G/R값이 초기 응고 mode로 작용하여 면선단응고(planar front solidification)가 일어난 후 응고가 진행되면서 세포상-수지상 변이를 거쳐 수지상으로 응고⁹⁾가 종료되었다.

Fig. 9는 레이저빔 용융시 keyhole 중심부의 응고조직을 나타낸다. 수지상정은 성장을 하면서 우선결정성장방향(preferred crystallographic directions)

을 따라 성장하는 가지(arm)를 발달시킨다(입방정의 경우 <001>방향으로 가지가 성장한다). 방향이 다른 외곽등축입자간의 경쟁적인 성장(competitive growth)으로 인하여 우선성장방향을 가지는 입자들이 다른 성장방향을 갖는 입자들을 제어하게 된다. 이 때 열흐름 방향과는 평행하고, 열류 방향과는 반대방향으로 성장한다. 우선결정 성장 방향을 갖는 가지(arm)는 성장속도가 빠르기 때문에 더 빠른 성장속도로 인하여 입자들로 하여금 고/액 계면 형상을 두드러지게 하여 특성 주상정(columnar) 영역을 형성한다¹⁰⁾.

합금 용융층의 하부와 keyhole의 중심부를 자세히 관찰하면 어떤 위치에서는 작은 기공(root porosity)들이 나타난다. 이러한 기공들의 형성은 aspect ratio가 큰 심용입 용융조건에서 흔히 나타나는 것으로, 금속 재료를 레이저빔으로 용융가공시 레이저빔의 에너지 밀도가 keyhole에서 용융금속을 증발시켜 keyhole 내부를 금속증기로 채우게 된다. 따라서 keyhole 상부의 금속증기는 인입되는 레이저빔을 더 많이 흡수하여 하부의 금속 증기에 비하여 온도가 더욱 상승한다. 이 경우 keyhole 윗 부분의 팽창하는 가스 압력이 밑부분에서 위로 상승하는 증기 입자들의 반충압력보다 크게 될 것이다. 이러한 현상이 순간적으로 keyhole 하부 방향으로 향하는 압력으로 작용하게 되고, 취입가스도 keyhole 내부로 향하므로 반충압력을 증가시키는데 기여한다. keyhole의 이동으로 keyhole 측면으로부터 흘러 들어온 용융금속은 응고를 하게 되고 금속 증기의 방출은 부분적으로 keyhole 벽에 의하여 저지되면서 윗 부분은 응고하게 되므로 keyhole 밑 부분에 기공으로 남게된다¹¹⁾. Fig. 10은 이러한 현상으로 형성됐다고 판단되는 기공의 모습을 보여주는 사진이다. 이 경우는 주사속도가 최적 주사속도 보다 약간 느린 경우로서, 레이저빔과 재료간의 상호작용 시간이 증가하여 에너지 밀도가 상승한 결과로, 주사속도를 증가시키거나 초점 위치를 더욱 defocusing하여 에너지 밀

도를 낮추면 억제시킬 수 있다고 판단된다.

Ni계 합금 및 오스테나이트계 스테인레스강에서는 일반적으로 응고균열 민감도가 큰 것으로 알려져 있으며, 이는 초정 응고시에 열팽창계수가 상대적으로 큰 오스테나이트가 생성되고 응고수축으로 인하여 용융부 가운데에 균열을 형성하게 된다.¹²⁾ Fig. 11은 용융 중심부에 응고수축으로 형성된 것으로 사료되는 응고균열의 사진이다. 두 번째 합금층 이후에 균열이 발생한 것으로 보아 Ni함량이 높을수록 균열의 발생이 뚜렷하였다.

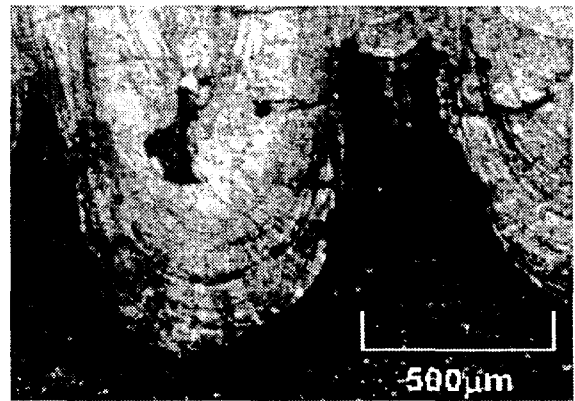


Fig. 10 Optical micrograph of porosities.

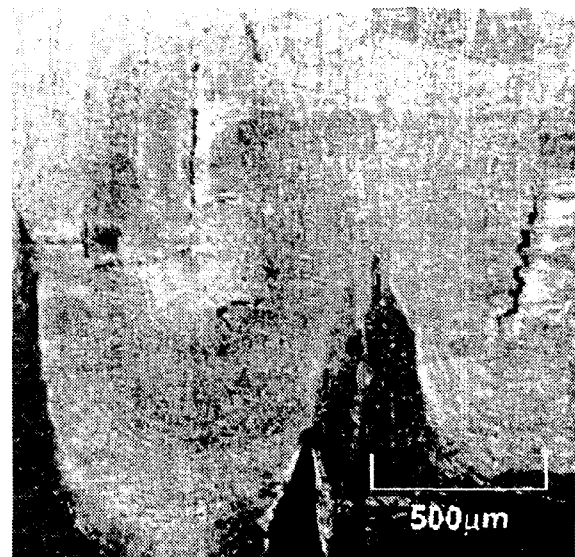


Fig. 11 Optical micrograph of cracks.

4. 결론

(1) 탄소강 위에 Ni판재를 고정시킨 후 레이저 빔을 반복 조사하여 4층까지 양호한 표면 합금층이 형성된 조성구배계면 재료를 제조하였으며, 조성구배화된 합금층의 두께는 약 5mm였다. 표면으로부터 조성 변화는 Ni의 경우 66%에서 0%까지, Fe는 34%에서 100%까지 연속적으로 변화하였다.

(2) 레이저빔에 의한 조성구배화된 합금층 형성시 합금층의 두께를 작게 하고, aspect ratio를 줄여 에너지 밀도를 감소시키면 조성의 변화를 더욱 점진적이고 연속적으로 할 수 있으며, 균열과 기공의 발생을 억제할 수 있을 것이다.

참고 문헌

1. P. Czubarow, D. Seyferth : Journal of Materials Science 32(1997) p2121
2. Y. Itoh, M. Takahashi, H. Kashiwara, H. Takano, N. Tachikawa and S. Adachi : Nuclear Engineering (Japan), 37(1991) p59
3. G. W. Meetham : Journal of Materials Science 26(1991) p853
4. T. R. Anthony, H. E. Cline : Surface rippling induced by surface-tension gradients during laser surface melting and alloying, Journal of Application Physics, 48(1977)
5. B. D. Craig : CORROSION SCIENCE, Vol44(11), 1988, p776
6. A. K. Jena, M. C. Chaturvedi : "Phase Transformation in Materials" 희중당(1995)
7. D. A. Porter, K. E. Eastering : "금속상변태" 김동훈 역 (1990) p520
8. M. Bass : "Laser Materials Processing", North-Holland Publishing Co., (1983) p237
9. Sindo Kou : "Welding Metallurgy", John Wiley & Sons, 1987, p136, 168
10. W. Kruz, D. J. Fisher : "Fundamentals of

Solidification", Trans Techpublitions(1989)

11. T. H. Kim : J. Mater. Sci Letts, 10(1991), p400

12. Sindo Kou : "Welding Metallurgy", John Wiley & Sons, 1987, p211-221