$Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 벌크비정질 합금의 Nd:YAG 레이저 점용접 특성

김종현*, **, 이제훈***, 신승용**, 배정찬**, 이창희*

*한양대학교 신소재공학부

**한국생산기술연구원 벌크비정질 나노소재사업단

***한국기계연구원 레이저응용시스템그룹

Characteristics of the Nd:YAG laser Spot Welding in $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ Bulk Metallic Glass Alloy

J. H. Kim*, **, J. H. Lee*, S. Y. Shin** J.C. Bae** and C. H. Lee***

*Division of Materials Science & Engineering, Hanyang University, Korea

**R&D Division for Bulk Amorphous & Nano Materials, Korea Institute of Industrial Technology, Korea

***Laser Application Group, Korea Institute of Machinery & Materials

Abstract

Weldability is largely dependent on the phase evolution and the microstructure of the weld. For the weldability of the $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ bulk metallic glass, the crystallization affects the sensitivity of the weld to the brittle failure.

In order to suppress the irreversible crystallization, Nd:YAG laser welding was chosen. The pulsed Nd:YAG laser was irradiated onto the BMG plate and the effects of the pulse shape [peak power intensity and pulse duration time] on the crystallinity were evaluated.

Key words : $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$, laser welding, bulk metallic glass, solidification

1. 서 론

구조소재 연구분야에서는 비정질 소재나 준결정 소재와 같은 비평형 소재의 우수한 특성을 공학적으로 응용하고자 하는 연구가 활발히 진행되고 있다[1]. 특히, 벌크 비정질 (bulk metallic glass, BMG) 소재는 용융 액상금속의 응고시 유리천이가 발생하는 임계 냉각속도 (critical cooling rate) 가 크게 감소되어 기존의 비정질 소재가 가지는 크기 제한성을 극복할 수 있다. 실제로, 벌크 비정질 소재의 비정질 형성능 (GFA: glass forming ability) 이 수십 mm 로 일반적인 주조공정에서도 균일한 비정질 상을 가지는 중간재 제조가 가능하다[2-3]. 새로운 소재의 개발이 실질적인 산업적용에 연계되기 위해서는 다양한 용접공정에 대한 연구가 요구된다. 용접공정은 열원의 종류에 따라서 크게 가스용접, 아크용접 및 고밀도 에너지 용접기술로 구분할 수 있고, 열원에 따라서 용접과정에서의 열 사이클과 소재의 상변화, 잔류응력 및 용접부의 기계적 특성이 상이한 결과를 나타낸다. 벌크 비정질 소재는 매우 높은 비강도 (specific strength)와 우수한 국부부식 저항성을 나타내나 저온에서의 취성이 매우 높아 취성파괴의 단점을 가지고 있다. 이러한 취성파괴 거동은 결정화를 제어하지 못하는 경우에 취성이 더욱 높아진다. 용접부에서 발생할 수 있는 비정질 상에서 결정상으로의 비가역적 상전이 (irreversible phase transformation)는 용접 열 사이클의 관점에서 이해할 필요가 있다. 국부적인 열 유입에 따라 열원으로부터의 수직거리에 따라서 다양한 열 사이클이 존재하게 되고, 이 열사이클에 따라서 용접부는 크게 용착금속과 열영향부로 구분된다. 용착금속은 피크 온도가 소재의 융점이상으로 고상에서 액상으로의 상전이가 발생하며 냉각과정에서 재응고가 발생한 영역이다. 벌크 비정질 용착금속에서의 상조성은 궁극적으로 냉각속도, 최대온도 및 기화 등에 따른 화학조성 변화에 의존한다. 반면에, 열영향부는 융점 이하의 최대온도를 보이는 영역으로 고상 상변화 및 미세조직의 변화가 유발됨으로써 국부영역에서의 소재특성의 변화가 발생하는 영역을 말하며, 벌크 비정질의 경우 고상 결정화 거동이나 열처리에 따른 비정질 구조적 변화 등이 열 영향부 형성의 주요 요인이 될 수 있다.

이전 연구에서는 다양한 아크 전류, 아크 전압 및 아크 이송속도의 조합을 통해 입열량에 따른 가스 텅스텐 아크용접 (GTAW) 용접부의 용접특성을 결정화 거동의 관점에서 살펴본 결과 열 영향부에서의 결정화에 따라 용접부의 취성이 매우 높아지는 것을 확인하였다[4]. 결론적으로, 벌크 비정질 용접부의 건전성을 높이기 위해서는 결정화를 제어할 수 있는 용접공정의 개발이 필요하다.

이를 위해서 본 연구에서는 절대 입열량이 낮으나 매우 국부적인 영역에서의 열 유입이 가능한 고밀도 에너지원인 레이저를 이용하였다. 사용된 레이저는 냉각속도의 증가를 위하여 펄스 Nd:YAG 레이저로 입열량과 열 사이클의 변화를 유도하기 위해서 펄스화된 레이저광의 첨두출력 및 펄스폭을 변화시키면서 벌크 비정질 용접부의 결정화 거동과 용접부 특성을 관찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에 사용한 벌크 비정질 조성은 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 로서 비정질 형성능 6mm를 가지고 있다[5]. 각 원소의 순도 99.99%의 원소재를 사용하여 아크 멜팅기로 Ar 분위기에서 용해, 합금화한 후 롤 캐스팅 (roll casting) 방법으로 판재를 제작하고 30 mm × 30 mm × 1mm 의 판재로 기계적 가공을 하여 실험에 사용하였다. Fig. 1에 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 조성의 비정질 리본 (ribbon)과 판재 (plate)의 특성을 나타내었다. X-선 회절분석(XRD) 및 시차주사 열계량법(DSC) 분석 결과 리

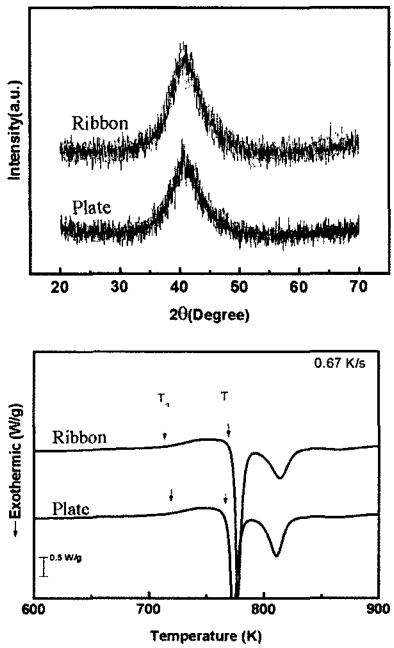


Fig. 1 X-ray diffraction patterns and differential scanning calorimetry thermograms of $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ alloy ribbon and plate.

본과 유사한 특성을 가지는 비정질임을 확인하였다.

비정질로 제작된 판재에 Nd:YAG 레이저를 이용하여 비드용접 (bead welding)을 하였다. 비정질 판재에 펄스를 한번 조사한 후 비정질 판재에 형성된 비드 형상 및 결정화를 분석하였다. Table 1에 각 공정변수를 나타내었다.

용접부의 일부분을 절단하여 공정조건에 따른 비드 폭, 용입깊이, 열영향부의 결정화 및 균열 등을 조사하였다. 미세조직 관찰을 위하여 1 ㎛ 다이아몬드 입자를 이용한 경면 연마 후 전자현미경으로 조직을 관찰하였다. 용접후 용접부의 결정상 생성여부를 확인하기 위하여 미소 X-선 회절분석(micro area XRD)을 이용하여 용착금속, 열영향부 및 모재를 분석하였으며, 용접부의 기계적 특성을 조사하기 위하여 나노인덴터로 경도를 측정하였다.

Table 1 Nd:YAG laser spot welding parameters

Parameter	Conditions	Defocused distance (fd)
Peak power	0.5, 1.0, 1.5, 2.0 kW	0 mm
Pulse width	1, 4, 7, 10 ms	
Spot diameter	0.5 mm	

3. 실험결과 및 고찰

Fig. 2의 도식에서 나타낸 바와 같이 펄스 레이저를 조사하는 경우 용접부는 연속적인 오버랩 (overlap)의 과정을 통해서 형성되며, 점용접 비드의 펄스형상에 따른 거동과 오버랩 과정에서의 반복적 열 사이클, 광원의 이송속도 및 spot 간 거리에 따라서 전체 용접부의 형상과 상조성 및 기계적특성이 달라진다. 그러므로 성공적인 벌크 비정질의 레이저 용접을 위한 선행연구로서 용접 열 사이클에 영향을 미치는 다양한 펄스 형상 (첨두출력, 펄스폭)의 레이저 빔을 1회 조사하여 점용접 비드의 형상과 상조성을 관찰하였다.

Fig. 3에 레이저의 첨두출력 (peak power)과 펄스폭을 변화시켜 시험편에 조사한 후 비정질 용접부의 비드를 관찰한 결과이다. 레이저 빔의 첨두출력과 펄스폭이 증가할수록 비드의 폭이 약 1.0 mm에서 2.3 mm로 증가하였다. 그리고 첨두출력이 0.5 kW 인 경우 모든 조건 하에서 용입이 충분이 이루

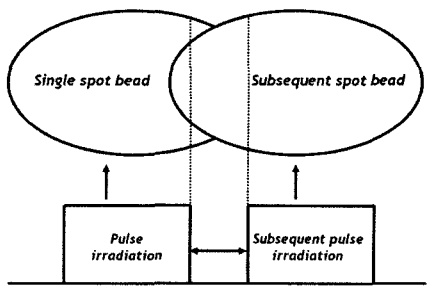


Fig. 2 Schematic illustration of the bead formation by Nd:YAG pulsed laser.

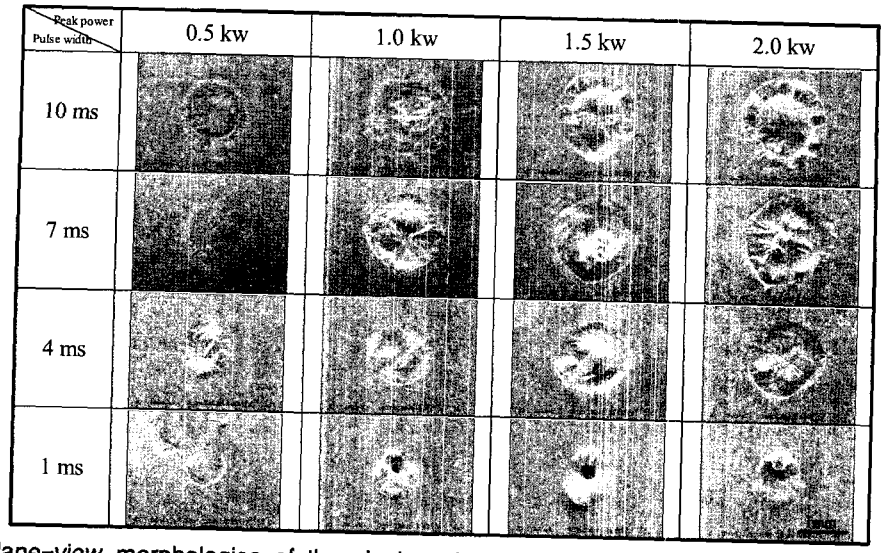


Fig. 3 Plane-view morphologies of the single pulse laser irradiated $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ bulk metallic glass beads according to the pulse shape.

어지지 않았다. 펄스 폭이 1 ms 인 경우 첨두출력 1.0 kW 이상에서는 모재의 증발에 의해 홀 (hole)이 발생하였으나 4 ms 이상에서는 관찰되지 않고 있다. 이것은 초기에 형성된 홀이 충분한 펄스 폭에 의한 모재의 용융에 의해 홀이 함몰된 것으로 판단된다.

Fig. 4와 Fig. 5에 펄스 형상에 따른 비정질 용접부 수평 및 수직방향의 미세조직을 나타내었다. 첨두출력 1.0 kW, 펄스 폭 4 ms의 펄스형상에서는 용착금속, 열 영향부 및 모재에서 결정이 생성되지 않은 것을 확인하였다. 그러나 첨두출력 1.5 kW, 펄스폭 10 ms 에서는 원형의 형상으로 결정이 생성되어 있으며 수직 방향의 미세조직도 열

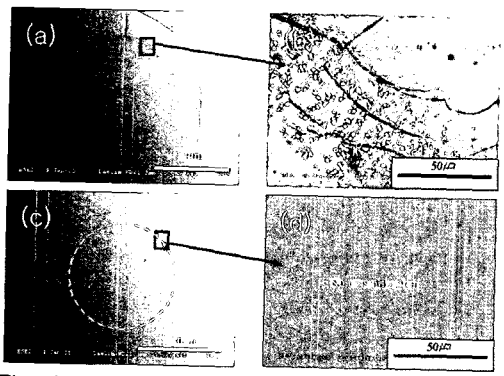
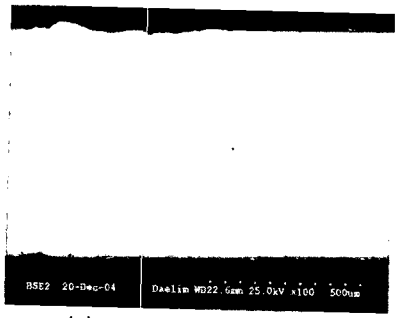
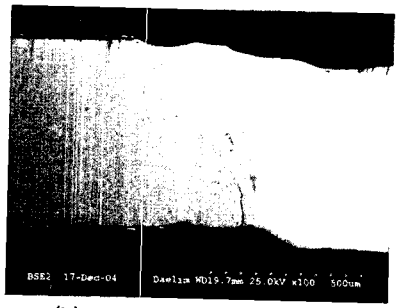


Fig. 4 Back scattered electron images of the pulse laser welded Cu54Ni6Zr22Ti18 BMG [(a),(b) : 15 J, (c),(d) : 4 J].



(a) 4 J (1.0 kW, 4 ms)



(b) 15 J (1.5 kW, 10 ms)

Fig. 5 Back scattered electron images of the polished cross-section around the spot weld bead and HAZ of the $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ BMG weld.

영향부에서 결정이 생성된 것을 확인하였다. 비정질의 용접부는 크게 3가지로 용융이 일어난 용착금속, 열 영향부 및 모재로 구분되어진다. 용착금속은 결정이 발생하지 않았으며 용착금속의 결정화는 용융 후 유리천이온도까지의 냉각속도와 비정질 합금의 기화에 의한 조성변화에 의존한다. 용착금속의 성분을 전자 탐침 미량분석기 (EPMA)로 분석한 결과 성분의 변화가 거의 발생하지 않았음을 확인하였다. 그러므로 용착금속의 냉각은 비정질 합금의 TTT 곡선에서 결정화 노즈 보다 빠른 속도로 냉각이 되어 결정이 발생하지 않았다고 판단된다. 그러나 열 영향부는 비정질 합금의 결정화 온도 이상 상승한 후 냉각 속도의 저하로 결정상이 생성되었다고 판단되어진다. 모재의 경우는 최대 온도가 비정질의 결정화 온도 이하여서 결정이 발생하지 않고 비정질을 유지하였다. 결정화된 열 영향부내의 결정 크기는 용착금속 근처에는 약 4 ㎛ 정도의 크기를 가지고 있으며 거리가 멀어짐에 따라 결정 크기가 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 Nd:YAG 레이저빔 조사시 용접부의 온도 분포에 의한 영향으로 용융선에 가까울수록 최대온도가 높아 결정상의 성장을 초래하며 거리가 멀어질수록 결정의 크기는 감소하였다. 또한 결정화된 열 영향부에서 균열이 발생한 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 균열의 발생은 비정질 합금이 결정화가 진행되면서 부피가 감소하는 특성과 관련이 있다.

Fig. 6에 $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 비정질 합금의 열팽창 곡선을 나타내었다. 비정질 상태에서는 온도 상승에 따라 균일한 팽창을 하고 유리천이온도 (T_g : 440℃)에 도달하게 되면 결정화 온도 부근까지 급격하게 부피가 감소한다. 결정화 온도 이상에서는 급격한 변화를 보이지 않고 있다. 각각의 온도구간에서의 열팽창계수는 상온에서 440℃ 까지

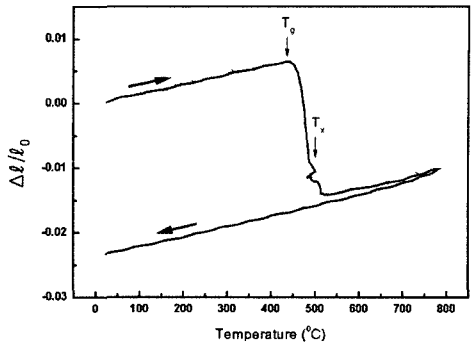


Fig. 6 Relative length ($\Delta\ell/\ell_0$) change of $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ BMG upon temperature, both the heating rate and cooling rate are 0.67 K/s. ℓ_0 is the length of the sample at room temperature.

는 1.52 × $10^{-5}K^{-1}$, 과냉액체구간 (ΔT_x)에서는 -4.39 × $10^{-4}K^{-1}$ 그리고 결정화 온도 (T_x) 이상에서는 1.62 × $10^{-5}K^{-1}$ 이다. 이와 같이 비정질은 결정상으로 상전이가 이루어지면 부피가 감소하는 특성을 가지고 있으므로 비정질과 결정상 계면에 응력이 발생한다. 그러므로 과도한 열에너지 입열에 의해 결정화가 많이 진행되어지면 응력이 증가하여 균열이 발생하는 것으로 판단된다.

Fig. 7에 레이저 펄스 에너지에 따른 비정질의 결정화 및 용접부 특징에 대하여 나타내었다. 펄스 에너지가 8 J 이상에서는 열영향부에 결정이 생성되었으며, 15 J 이상

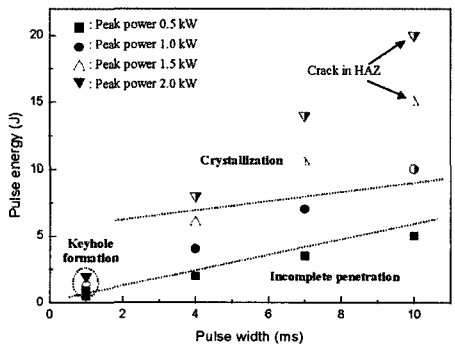


Fig. 7 Summary of single spot welding results from the $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ BMG response for the single pulse laser irradiation.

에서는 과도한 입열에 의한 결정화된 열 영향부에 균열이 발생하였다. 첨두출력 1.0 kW, 펄스폭 4 ms 와 0.5 kW, 10 ms 를 비교하여 보면 펄스 에너지는 4 J 과 5 J 로서 첨두출력이 0.5 kW 인 펄스 형상이 비정질에 입열된 에너지는 더 많다. 하지만 5 J 의 펄스에너지 레이저빔을 조사한 경우에는 충분한 용입이 이루어지지 못하였지만 4 J 의 펄스에너지에서는 충분한 용입과 결정화 없이 양호한 용접부를 나타내었다. 또한 펄스폭이 1 ms 의 펄스에너지 2 J 이하에서는 키홀 모드에 의한 홀이 용접부에 발생하였다. 이러한 결과로 보면 비정질 Nd:YAG 레이저 용접에서는 첨두출력과 펄스폭이 펄스에너지 보다 용접부의 형상에 대한 많은 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

$Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 비정질 합금에 펄스에너지 15 J의 싱글 펄스 레이저빔 조사 후 용접부의 결정화를 분석하기 위하여 미소 X-선 회절분석을 하여 그 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 용착금속과 모재는 결정상이 없는 비정질 특유의 넓은 할로우 (halo) 패턴을 나타내고 있으나 열 영향부에서는 결정화가 이루어졌음을 확인하였다. 열 영향부의 결정상 분석결과 $Cu_{10}Zr_7$ 와 Cu_8Zr_3 으로 나타났으며, 이러한 금속간 화합물은 경도는 높으나 취성이 있어 용접부의 기계적 특성을 저하시키는 요인으로 작용을 한다.

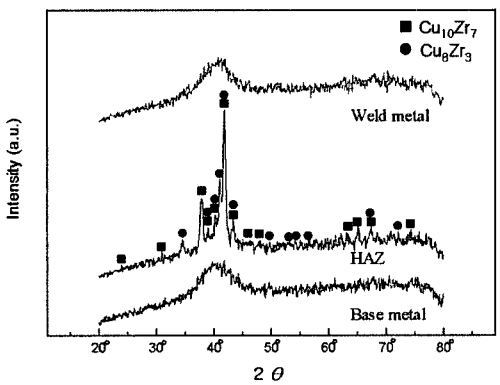


Fig. 8 X-ray diffraction patterns of $Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ bulk metallic glass welded at pulse duration time of 10 ms and peak power of 1.5 kw (15 J).

레이저 용접부의 기계적특성을 평가하기 위하여 나노인덴터를 이용하여 경도를 측정하였다. 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 결정화가 발생하지 않은 펄스형상 (펄스에너지 : 4 J)의 레이저빔을 조사한 경우에는 용착금속, 열영향부 그리고 모재 모두 Hv 550 정도의 균일한 경도 분포를 나타내고 있는 반면 펄스에너지 15 J 의 조건에서는 용착금속 및 모재는 Hv 550 정도를 나타내나 열 영향부는 $Cu_{10}Zr_7$ 과 Cu_8Zr_3 의 결정상 생성에 의하여 경도가 Hv 650 정도를 보이고 있다. 이러한 국부적인 경도 구배는 비정질 용접부의 기계적 특성을 저하시키는 요인으로 작용 할 수 있다.

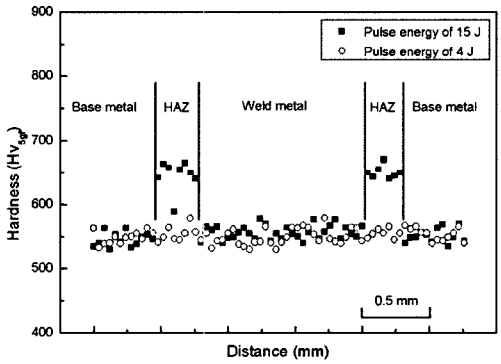


Fig. 9 Micro hardness distribution of BMG welded at pulse energy of 4 and 15 J.

4. 결 론

Nd:YAG 레이저를 이용하여 첨두출력과 펄스폭에 따른 1 mm 두께를 가지는$Cu_{54}Ni_6Zr_{22}Ti_{18}$ 벌크비정질 점용접 결과 아래와 같은 결론을 도출하였다.

1. 펄스레이저를 이용한 점용접시 첨두출력 1~1.5 kW, 펄스폭 4~7 ms (7J 이하)의 조사조건에서 비정질 용접부에 충분한 용입이 이루어지고 상전이가 발생하지

않았으나 펄스에너지 8 J 이상에서는 열 영향부에서 결정화가 발생하였다.
2. 펄스에너지 15 J 이상에서는 과도한 입열에 따른 열 영향부에서 결정화가 진행되고 비정질이 결정으로 상전이를 하면서 부피가 감소하여 비정질과 결정상 계면에 응력이 발생하여 균열이 발생하였다.
3. 펄스 Nd:YAG 레이저 점용접시 비정질 용접부에 영향을 주는 요인으로 펄스에너지와 첨두출력 및 펄스폭이 있으며, 특히 비정질 용접부의 형상은 첨두출력과 펄스폭에 민감한 것으로 나타났다.

후 기

본 연구는 산업자원부 차세대신기술사업으로 수행된 결과로서 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. A. Inoue, Acta Mater 48, 279 (2000)
2. A. Inoue, N. Nishiyama and T. Matsuda, Mater. Trans. 37, 181 (1996)
3. A. Peker and W.L. Johnson, Appl. Phys. Lett. 63, 2342 (1993)
4. J.H. Kim, S.Y. Shin and C.H. Lee, Trans. 46, 1440 (2005)
5. S.Y. Shin, J.H Kim, D.M. Lee, J.K. Lee, H.J Kim, H.G. Jeong and J.C. Bae, Mater. sci. forum, 449-452, 945 (2004)