

레이저 클래딩법을 이용한 AISI 316L 스테인리스강 내 Y₂O₃입자의 분산거동

박은광^{a,b} · 홍성모^{b,c} · 박진주^{b,*} · 이민구^b · 이창규^b · 설경원^a · 이양규^d

^a전북대학교 금속공학과, ^b한국원자력연구원 원자력재료개발부,
^c공주대학교 신소재공학과, ^d서원대학교 경영정보학과

Dispersion Behaviors of Y₂O₃ Particles Into Aisi 316L Stainless Steel by Using Laser Cladding Technology

Eun-Kwang Park^{a,b}, Sung-Mo Hong^{b,c}, Jin-Ju Park^{b,*}, Min-Ku Lee^b,
Chang-Kyu Rhee^b, Kyeong-won Seol^a and Yang-Kyu Lee^d

^aDept. of Metallurgical Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 330-717, Korea

^bNuclear Materials Development Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon 305-353, Korea

^cDivision of Advanced Materials Engineering, Kongju National University, Cheonan 330-717, Korea

^dDept. of Management Information System, Seowon University Cheongju 361-742, Korea

(Received August 12, 2013; Accepted August 23, 2013)

Abstract The present work investigated the dispersion behavior of Y₂O₃ particles into AISI 316L SS manufactured using laser cladding technology. The starting particles were produced by high energy ball milling in 10 min for pre-alloying, which has a trapping effect and homogeneous dispersion of Y₂O₃ particles, followed by laser cladding using CO₂ laser source. The phase and crystal structures of the cladded alloys were examined by XRD, and the cross section was characterized using SEM. The detailed microstructure was also studied through FE-TEM. The results clearly indicated that as the amount of Y₂O₃ increased, micro-sized defects consisted of coarse Y₂O₃ were increased. It was also revealed that homogeneously distributed spherical precipitates were amorphous silicon oxides containing yttrium. This study represents much to a new technology for the manufacture and maintenance of ODS alloys.

Keywords : Laser cladding, Mechanical alloying, Yttria(Y₂O₃), Dispersion behaviors

1. 서 론

레이저 클래딩(Laser cladding)은 금속분말을 공급하면서 레이저로 용융시킨 기저 금속에(Substrate)에 이중 금속을 코팅하는 기술로서 모재 자체의 기본적인 성질을 유지하면서 가혹한 외부환경에 견딜 수 있는 표면층을 형성하는데 목적을 두고 있다[1, 2]. 최초 1892년 롤스 로이스사에 의한 산업으로의 적용 이후, 최근에는 고출력을 갖는 CO₂ 레이저가 상용화 되어 클래딩 분야의 비약적인 발전이 이루어졌으며 점차 적용범위가 확대되고 있는 추세이다. 표면 개질법 중 하나인 레이저 클래딩은 다른 방법에

비해 대기 중에서 두꺼운 개질 층을 비교적 빠른 시간에 얻을 수 있고, 국부적인 용융물의 생성으로 열 영향부가 적어 모재의 열 변형과 손상을 최소화 할 수 있을 뿐만 아니라, 또한 환경 친화적인 기술로서 다른 금속 가공법과 비교하여 에너지를 적게 소모하며 재료의 손실도 적고 제조품 자체가 완성품에 가까워 후 처리에 대한 비용이 거의 들지 않는 장점을 가지고 있다. 최근에는 CAD/CAM를 활용하여 좀 더 복잡한 형상을 구현하게 되었고 분말공급 기술의 발전으로 합금화 설비가 용이하게 되었다[3-7]. 레이저 클래딩을 이용한 연구는 많은 부분이 공정변수[8]에 관련되어 진행 되고 있으며, 표면개질 연구는 대부분 내마

*Corresponding Author : Jin-Ju Park, TEL: +82-42-868-4834, FAX: +82-42-868-8275, E-mail: jinjupark@kaeri.re.kr

모성 향상[9, 10]과 같은 재료 표면의 강화에 목적을 두고 진행 되고 있다. 레이저를 이용한 표면의 내마모성 향상을 위한 강화제로 카바이드 계열은 B_4C 와 TiC [11], 산화물 계열에서는 TiO_2 , Al_2O_3 나 CeO_2 를 이용한 연구[12]가 주를 이루고 있으나 열역학적으로 매우 안정되어 대부분의 산화물 분산강화합금(Oxide dispersion strengthened alloy)에 쓰이는 Y_2O_3 에 대한 연구는 아직 미비한 수준이다.

본 연구는 레이저 클래딩 기술을 이용하여 산화물(Y_2O_3)이 분산된 합금을 제조할 수 있는지에 대해 확인하는 초기 단계적 성향을 갖고 있으며, 기계적 합금화를 통해 복합화된 AISI 316L 스테인리스 스틸 분말을 이용하여 레이저 클래딩을 진행 하였다. 이 연구를 통해 Y_2O_3 의 미세한 분산 가능성이 확인 된다면, 지금까지 제조 가격이 비싸고 코팅에 어려움이 있었으며 유지보수에 한계를 보이던 ODS 합금 연구의 발전에 큰 도움이 될 것으로 기대 된다.

2. 실험방법

2.1. 기계적 합금화

본 연구에서는 레이저 클래딩을 위한 시작 원료로서 기지(Matrix)가 될 AISI 316L 스테인리스강 분말($<100 \mu m$, 대광공업)과 분산재 역할인 Y_2O_3 ($<100 \mu m$, CSTARM사) 분말을 기계적 합금화(Mechanical Alloying, MA)를 통해 준비하였다. 사용된 AISI 316L 스테인리스 강 분말에 대한 자세한 성분 조성은 표 1에 표기하였다. 기존의 볼 밀 장비와 비교하여 최대 65G의 높은 에너지를 줄 수 있는 고에너지 볼밀 장비[13]를 이용하여 단시간에 이종의 분말들이 1차적 예비 합금화를 이루고, 분산 강화재인 산화물을 미세하고 균일하게 분산 시키는데 그 목적을 두고 진행하였다. MA조건은 볼(3 mm, steel)과 분말의 중량비(BTP)를 10:1로 하였고, 속도는 850 rpm이었으며, 시간은 10분으로 고정하였다. 이는 본 연구가 시작 단계이며 실험 변수 중 MA 조건에 대한 변수는 고려 대상에서 제외시켰기 때문이다. 단지 기지에 해당하는 AISI 316L 스테인리스강 분말(이하 AISI 316L)에 대한 Y_2O_3 의 분율을 0%, 5%, 10%로 변화를 준 세가지 조건으로 MA를 실시 하였고 각각 As-AISI 316L, AISI 316L-5 Y_2O_3 , AISI 316L-10 Y_2O_3 라 명하였다. 또한 기준 시편에 해당하는 As-AISI 316L 분말도 단독으로 MA하여 세 조건간 차이를 산화물의 양으로만 구분지었다.

Table 1. Chemical composition of AISI 316L powders in wt.%

Element	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Fe
Content	0.017	0.93	0.16	0.022	0.004	12.68	16.90	2.07	Bal.

2.2. 레이저 클래딩

MA에 의해 준비된 세가지 조건의 합금 분말들은 (주)인 스텝 사의 MX-3 모델을 이용하여 클래딩을 실시 하였다. 먼저 MA된 분말들은 장비의 분말공급장치인 호퍼(Hopper)에 담기고 캐리어 가스인 Ar을 통해 노즐로 이동하게 되는데, 이때 분말의 원활한 유동성 확보를 위해 분말을 시빙하여 30~70 μm 범위에 충족하는 크기만을 선별하여 사용하였다. 클래딩층은 기판(Substrate)인 AISI 304 스테인리스 강판에 지름 25 mm, 높이 20 mm의 원기둥 형태로 각각 용착 되었다. 모든 조건에서 4 kW의 CO_2 레이저 소스를 이용하여 입력된 3D CAD 모델에 따라 최대 5축 변화가 가능하며 레이저 건이 layer-by-layer형태로 스텝 당 0.5 mm 두께로 층을 형성시켰다. 이러한 클래딩 공정 중 기판을 고정하는 부분에 냉각 시스템이 위치해 열 충격에 의한 뒤틀림 현상 등을 최소화하였다.

2.3. 특성 분석

최종 클래딩이 완료된 시편은 수직면으로 절단되어 모든 분석이 이루어 졌고, 클래딩층과 기지간의 계면에 대한 분석은 고려 대상에서 제외하였으며 클래딩층 내 산화물의 분산거동에만 초점을 두고 분석을 진행하였다. 전반적인 상 변화 및 결정구조 분석은 MPA-XRD(Rigaku, D/MAX-2500)를 이용하여 40 KV, 300 mA 조건에서 측정되었다. MA된 분말과 클래딩층에서의 Y_2O_3 에 대한 거시적 분산거동은 OM(Olympus, STM6)과 FE-SEM(FEI, Sirion)을 이용하여 관찰하였고, 미시적인 거동 분석은 FE-TEM(Jeol. JEM-2100F)를 이용하여 200 kV 가속전압으로 EDS Mapping과 SAD pattern법 등을 통해 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

MA가 완료된 AISI 316L과 Y_2O_3 의 합금에 대한 SEM 단면적 사진은 그림 1에 나타난 것과 같이 BSE 모드를 사용하여 원자번호가 다른 두 재료간 경계가 확연하게 구분이 가능 하였다. 초기 100 μm 급 이었던 Y_2O_3 분말이 어두운 영역에 해당하는 서브-마이크론(Submicron)으로 미세해 졌으며, 상대적으로 밝은 영역을 나타내는 기지 안에서 균일하게 분산되었음을 알 수 있었다. 그러나 (b)에 해당하는 10% Y_2O_3 첨가조건에서는 비교적 많은 양에 의해 10분이라는 시간에서는 부족한 미세화와 분산 특성이 나타났다. 이 같은 차이는 클래딩 후에도 산화물의 분산거동

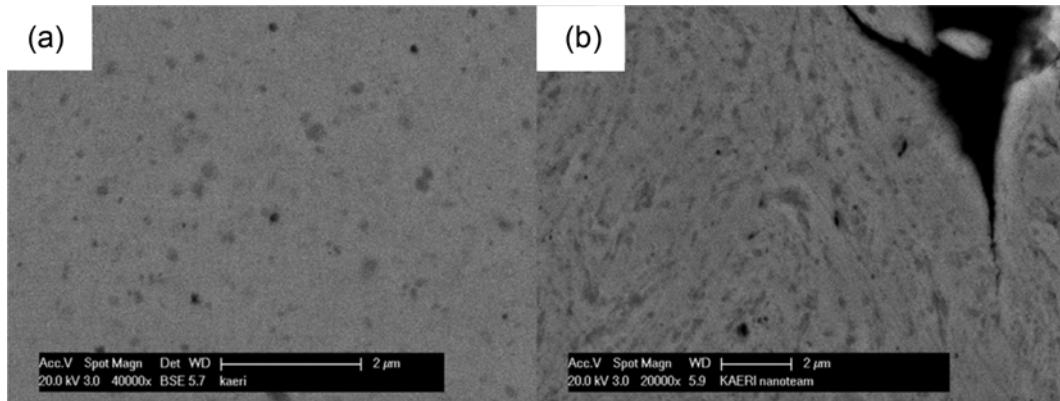


Fig. 1. SEM micrographs of pre-alloyed AISI 316L powders with 5%(a) and 10% Y_2O_3 (b).

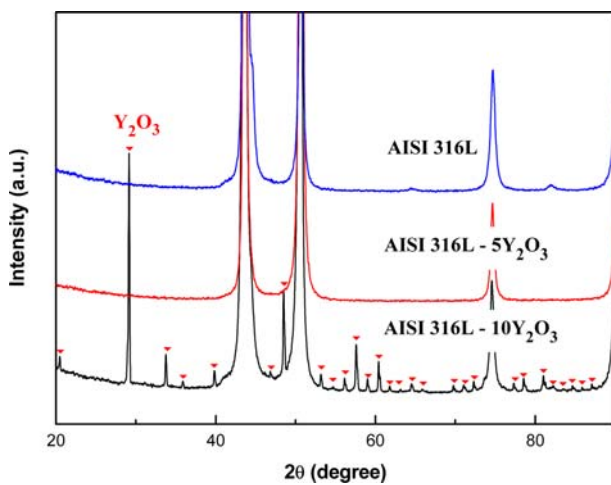


Fig. 2. X-Ray Diffraction pattern of cladding layer with various content of Y_2O_3 .

에 충분히 영향을 미칠 수 있는 정도이며 차후 좀 더 세분하여 연구해 볼 가치가 있다고 판단된다.

그림 2는 클래딩 후 Y_2O_3 의 상 형성과 결정 구조의 추이를 분석하기 위한 XRD 결과이다. 먼저 기준 조건에 해당하는 AISI 316L 시편과 AISI 316L-5 Y_2O_3 시편 군에서

는 γ -Fe(austenite)만 존재할 뿐 산화물과 관련된 peak은 관찰되지 않았다. 반면에 AISI 316L-10 Y_2O_3 조건에서는 Cubic- Y_2O_3 에 일치하는 강한 peak들이 관찰되는 것으로 보아 상당부분 Y_2O_3 가 단독적으로 존재하는 것으로 사료된다. 거시적으로 산화물의 분산 거동을 알아 보기 위해 OM을 이용하여 시편의 전체적인 면을 관찰한 결과, 그림 3과 같이 매우 조대한 Y_2O_3 상들이 관찰 되었다. 10%첨가 균에 대한 결과로서 클래딩층의 최상층부인 그림 3(a)와 중간 영역에 해당하는 그림 3(b)에서도 상의 조대화가 나타났다. 클래딩 전 Y_2O_3 크기가 서브-마이크론인 것에 반해 클래딩 후 100 μm 이상으로 급격한 성장을 이루었다. 이는 레이저가 기지표면에 조사되면 미소영역에 용융풀(Molten pool)이 생성되고 주입된 클래딩용 분말 역시 풀 내에서 녹아 활발한 대류 운동을 하게 되는데, 이때 8 $g \cdot cm^{-3}$ 에 가까운 AISI 316L 기지의 밀도와 약 5.01 $g \cdot cm^{-3}$ 의 밀도를 갖는 Y_2O_3 의 상대적인 차이로 대부분의 가벼운 Y_2O_3 가 서로 뭉치며 뜨게 되어 나타난 현상으로 생각된다. 또한 레이저에 대한 흡수율의 차이도 이 현상의 해석에 있어 고려해야 할 대상이다. 일반적으로 레이저 빛에 대한 흡수율은 금속에 비해 산화물이 더 높아 빠른 시간에 용

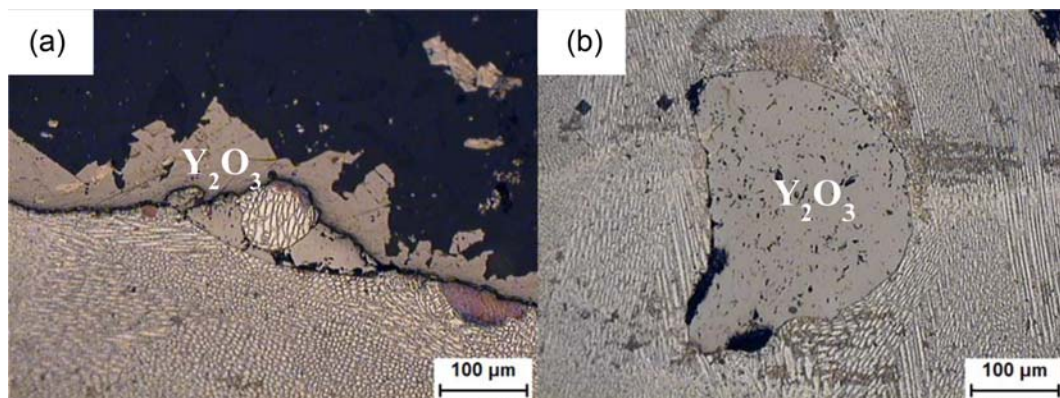


Fig. 3. OM micrographs of laser clad AISI 316L-10% Y_2O_3 : from upper (a) and middle layer (b).

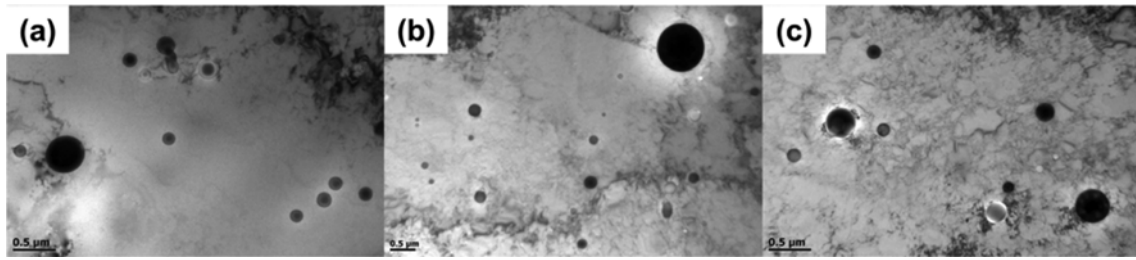


Fig. 4. TEM micrographs of laser cladded AISI 316L with different content of Y_2O_3 : (a) 0%, (b) 5%, (c) 10%.

용이 가능하게 되는 반면에[14], 에너지원이 제거되면 상대적으로 저융점을 갖는 금속보다 먼저 고상이 된다. 비록 레이저에 의해 생성된 용융풀은 그 영역이 매우 작아 빠른 시간 안에 고체화가 이루어 지지만 고상 온도의 차이는 이상의 재료에서 상당한 이질감으로 작용 할 것으로 판단된다. 이러한 조대 산화물상이 그림 2의 10% Y_2O_3 첨가군과 관련된 XRD 결과에 영향을 준 것으로 보이며 5% 첨가군에서는 눈에 띄게 조대해진 산화물상은 나타나지 않았다. 결국 10%의 Y_2O_3 첨가량은 AISI 316L 기지에 균일하게 분산수용 될 수 있는 양을 초과한 것으로 생각 할 수 있다.

미시적 즉, 실제적으로 분산되어 재료의 강화 특성을 나타낼 수 있는 분산재의 크기에 적합한 스케일에 대한 분석을 위해 그림 4에 TEM을 이용한 대표적인 결과를 나타내었다. 여러 영역에 걸쳐 관찰해 본 결과, 모든 조건에서 석출물간 주목할만한 외형적 차이는 나타나지 않았으며 대부분이 완벽에 가까운 원 형태로 존재 하였다. 1 μm 급의 상대적으로 큰 석출물은 x15,000 배율의 한 화면에 2 개 이상 존재하지 않는 분포도를 보였으며 그 보다 작은 석출물들은 모든 영역에서 작게는 0.1 μm 이하의 크기로도 존재하였다. 여기서 한가지 주목할만한 점은, 석출상 중 크기에 상관없이 종종 명암을 달리하며 층 형태의 코어나 큰 석출상 내부에 몇몇의 작은 다른 상들이 함께 존재하는 형태를 보인다는 것이다. 이에 대한 정확한 석출물의 구조파악을 위해 mapping법으로 분석한 결과를 그림 5에 나타내었다. 기준 시편에 해당하는 As-AISI 316L 조건인 그림 5(a)를 보면 제일 먼저 석출물은 주로 Si와 O로 이루어져 있음을 알 수 있었다. Point-EDS 결과에서도 비교적 기지로부터의 데이터에 영향을 덜 받는 큰 석출물에서 Si와 O에 대한 원자분율의 합계가 대부분 60%를 넘기는 것으로 보아, 본 실험의 레이저 클래딩법으로 제조된 AISI 316L내의 석출물은 실리콘 옥사이드임이 명확해졌다. 같은 분말을 이용하여 고온 정수압 방법으로 제조된 산화물 분산강화 합금에 관한 이전의 연구에서도 실리콘 옥사이드(SiO_2)가 석출 되었다는 보고가 있다[15]. 레이저 클래딩 시 범과 용융된 재료분말이 기지표면으로 조사되는 외곽지역은 산화방지를 위해 Ar가스로 차폐처리를 해

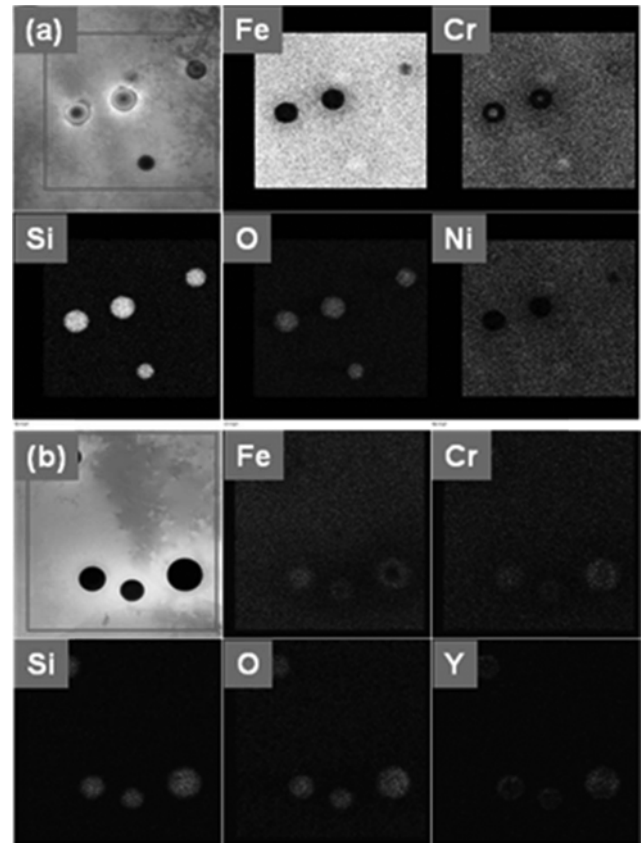


Fig. 5. EDS-mapping of laser cladded AISI 316L with different content of Y_2O_3 : (a) 0%, (b) 5%.

주지만 사전에 진행했던 예비실험의 결과에서도 완벽하게 산화를 막아주진 못하였다. 이는 클래딩 시스템이 진공화가 되지 않는 이상 산화물의 발생에서 아직까진 자유롭지 못하는 현 상황을 단적으로 보여주며, 결국 AISI 316L의 구성원소 중 약 1 wt% 정도 존재하는 Si가 완벽하게 차폐되지 못한 대기중의 산소와 만나 실리콘 산화물을 생성하는 것으로 판단된다. Ellingham 도표[16, 17]를 보면 SiO_2 의 경우 매우 적은 에너지로도 자발적으로 생성 될 수 있는 산화물로 달리 말하면 Si의 산소 친화력이 매우 높은 본질적인 특성을 갖고 있다. Y_2O_3 를 제외한 AISI 316L의 주요 구성원소들을 산소 친화도가 높은 순으로 나열하면, $Si > Mn > Cr > Fe > Ni$ 로 나열이 가능하며 주어진 산소에 대한

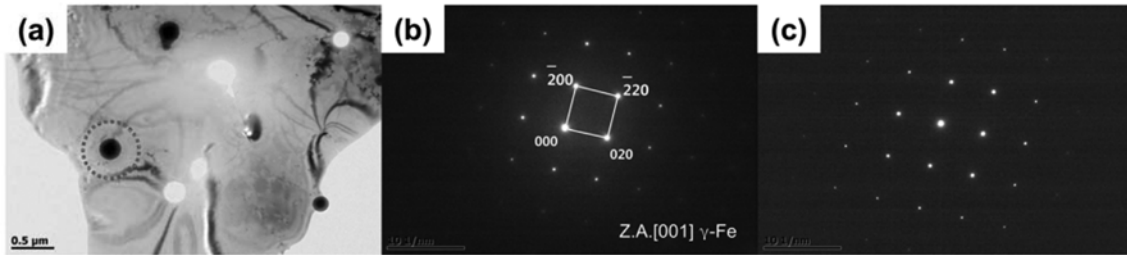


Fig. 6. TEM micrograph of laser clad AISI 316L-5Y₂O₃ (a), related SAD pattern of the ring marked dark regions (b) and matrix regions (c).

결합은 확률적으로 Si이 가장 먼저 쉽게 일어난다고 풀이할 수 있다. Cr의 경우 AISI 316L에서 Fe를 제외하면 두 번째로 많은 양을 차지하는 원소이다. 이 원소 또한 산화물을 쉽게 형성하는 원소로, 석출물의 내부코어에 해당하는 검게 보이던 부분이 크롬 옥사이드와 관련됨을 알 수 있었다. 이에 관한 메커니즘은 아직 완벽하게 규명하지는 못했으나 용융풀 내에서 대류 현상 중 주어진 한정된 O와의 반응은 Si의 우선권이 있어 Cr이 먼저 O를 만날 확률이 더 적어 크게 성장하지 못하는 중, 더 쉽게 O와 결합된 Si와 만나 코어형태의 화합물을 이루는 것으로 보인다.

그림 5(b)는 AISI 316L-5Y₂O₃에 대한 결과로, (a)와는 달리 Y₂O₃가 첨가된 조건이다. 산소 친화도를 기준으로 보면 Si보다 높은 Y가 모든 석출상에서 함께 관찰되었다. 이 조건에서 Y₂O₃의 단독적인 존재는 없었으며 여전히 메인인을 차지하고 있는 실리콘 옥사이드와 함께 존재하며 소비된 것으로 보인다. 모든 조건에서 나타난 Si-Y-Cr-O와 관련된 석출상들은 시편의 모든 부분에서 상당량으로 관찰 되었으나, 그림 2의 XRD 결과에서는 이와 관련된 어떠한 peak도 나타나지 않았다. 이에 대한 의문을 해결하기 위해 TEM을 이용한 회절패턴을 이용하였다.

본 실험의 목적에 가장 부합되는 분산 결과를 보인 AISI 316L-5Y₂O₃에 대한 제한시야 회절패턴을 분석한 결과를 그림 6에 나타내었다. Jet-thinning법으로 준비된 시편인 (a)그림에서 원으로 표시된 부분의 석출상에 대한 회절패턴(b)은 분석 결과, 석출상의 주변의 기지에서 얻은 (c)와 같은 [001] 방향을 갖는 γ -Fe로 판명 되었다. 두 부분이 같은 하나의 회절패턴을 가지고 있다는 것은 석출상이 비정질임을 의미하는 것과 같다. 결국 레이저로 클래딩된 AISI 316L-5Y₂O₃내 석출물은 용융풀의 빠른 냉각속도에 의한 퀴칭 효과로 결정화 되지 못해 비정질 상태로 고체화 되는 것으로 보인다.

4. 결 론

본 연구에서는 레이저 클래딩법을 이용하여 금속기지내

산화물 분산 가능성을 알아보기 위해 기지 역할의 AISI 316L 분말과 분산될 산화물인 Y₂O₃분말을 기계적 합금화를 한 후 실험을 진행 하였다. AISI 304 기판 위에 클래딩된 시편들을 분석한 결과 다음과 같은 결론들을 얻을 수 있었다.

1. 레이저 클래딩법으로 제조되는 산화물 분산강화 합금에서 균일하게 분산 될 수 있는 산화물의 양은 기존의 분말 야금법보다 그 양이 적고 매우 한정적이다. 이는 용융풀과 같은 국부적인 완전 용융상태에서 합금화가 이루어지기 때문에 전통적인 주조법과 같이 재료 고유의 밀도차이가 분산특성에 큰 영향을 주기 때문이다.

2. 클래딩된 AISI 316L내 1 μ m이하의 모든 석출물은 실리콘 옥사이드를 기반으로한 산소 친화도가 높은 원소들의 복합 화합물로서, 용융풀의 빠른 냉각 시간에 의해 비정질 구조를 가지고 있었다. Y₂O₃가 없는 조건에서는 소수의 먼저 생성된 크롬과 실리콘의 산화물들이 코어 형태로도 석출되는 경우도 있었으며, Y₂O₃ 첨가 조건에서는 모든 석출물에서 Y₂O₃가 함께 존재 하였다. AISI 316L-5Y₂O₃ 조건에서는 대부분의 Y₂O₃가 실리콘 옥사이드와 함께 석출되며 소비되어 AISI 316L-10Y₂O₃ 조건과 같은 조대화 현상은 발생하지 않았다.

3. 결론적으로, 레이저 클래딩법으로는 금속기지 내 단독적인 Y₂O₃의 미세분산은 어려울 것으로 판단된다. 이에 대한 해결방법으로 Y₂O₃가 실리콘 옥사이드와 함께 석출되던 현상을 이용하여, 이트륨과 쉽게 결합하여 산화물을 만들 수 있는 고밀도 금속을 첨가하여 클래딩을 실시한다면 금속 기지에 산화물의 미세분산이 가능할 것으로 보인다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원의 창의 연구 사업인 “원전 구조소재 신공정 연구” 과제의 연구비 지원에 의해 이루어진 것이며, 연구 수행에 있어 많은 도움을 주신 (주)인스텍의 관계자 여러분들께 감사의 말씀을 전합니다.

참고문헌

- [1] H. Gedda: 'Laser surface cladding a literature survey' Technical Report (2000).
- [2] N. H. Kang, Y. G. Yoo: J. KWJS., **25** (2007) 1.
- [3] Z. Chen, L. C. Lim and M. Qian: J. Mater. Proc. Tech, **62** (1996) 321.
- [4] P. D. Denney, R. W. Dowry: Naval Engineers J., **Nov** (1993) 69.
- [5] Y. S. Chang: Clean Tech., **13** (2007) 228.
- [6] C. P. Paul, A. Jain, P. Ganesh, J. Negi and A. K. Nath: Optics and Lasers in Eng., **44** (2006) 1096-1109.
- [7] G. Bi, B. Schurmann, A. Gasser, K. Wissenbach and R. Poprawe: Int. J. Machine Tools & Manufacture, **47** (2007) 555-561.
- [8] U. Oliveira, V. Ocelik: Surf. Coat. Technol., **197** (2005) 127.
- [9] D. Vallauri, A. Atias, A. Chrysanthou: J. Euro Ceramic Soc., **28** (2008) 1697-1713.
- [10] B. S. Du, S. R. Paital, N. B. Dahotre: Scr. Mater., **59** (2008) 1147-1150.
- [11] X. H. Wang, X. N. Pan, B. S. Du and S. Li: Trans. Non-ferrous Met. Soc., **23** (2013) 1689.
- [12] K. L. Wang, Q. B. Zhang and M. L. Song: Appl. Surf. Sci., **174** (2001) 191.
- [13] S. M. Hong, J. J. Park, E. K. Park, M.K. Lee, C. K. Rhee, J. M. Kim, J. K. Lee: J. Kor. Powd. Met. Ins., **19** (2012) 219.
- [14] D. Bergstrom, J. Powell and A. F. H. L Kaplan: Appl. Surf. Sci., **253** (2007) 5017-5028.
- [15] M. H. Kim, H. J. Ryu, S. S. Kim, C. H. Han, J. S. jang and O. J. Kwon: J. Kor. Powd. Met. Ins., **16** (2009) 122.
- [16] K. Ishizaki: Acta Metall. Mater., **38** (1990) 2059-2066.
- [17] J. H. E. Jeffes: Encyclopedia of materiaks, Sci. Tech 2nd edition (2001) 2751-2753.