

마그네슘 합금 표면의 지르코니아 분말 레이저 소결과정에서 조사 패턴이 접합 계면 품질에 미치는 영향

윤상우*, 김주한*[#]
*서울과학기술대학교 기계공학과

Effect of Laser Processing Patterns on the Bonding Interface Quality during Laser Sintering of Magnesium Alloys with Zirconia

Sangwoo Yoon*, Joohan Kim*[#]
*Department of Mechanical Engineering, Seoul National University of Science & Technology
(Received 11 October 2020; received in revised form 18 November 2020; accepted 27 November 2020)

ABSTRACT

The quality of the ceramic sintered coating on a metal surface through laser surface treatment is affected by the laser irradiation pattern. Depending on the laser irradiation pattern, the amount of residual stress and heat applied or accumulated on the surface increases or decreases, affecting the thickness attained in the ceramic sintering area. When the heat energy accumulated in the sintering area is high, the ceramic and the metal alloy melt and sufficiently mix to form a homogeneous and thick bonding interface. In this study, the thermal energy accumulation in the region sintered with zirconia was controlled using four types of laser processing patterns. The thickness of the diffusion region is analyzed by laser-induced breakdown spectroscopy of Mg-ZrO₂ generated by laser sintering zirconia powder on the magnesium alloy surface. On the basis of the analysis of the Mg and Zr present in the sintered region through LIBS, the effect of the irradiation pattern on the sintering quality is confirmed by comparing and analyzing the heat and mass transfer tendency of the diffusion layer and the degree of diffusion according to the irradiation pattern. The derived diffusion coefficients differed by up to 9.8 times for each laser scanning pattern.

Key Words : Laser Sintering(레이저 소결), Surface Treatment(표면처리), Diffusion(물질확산), Magnesium Alloy(마그네슘 합금), Zirconia Powder(지르코니아 분말)

1. 서 론

마그네슘 합금은 경량성, 전자파 차폐, 우수한 절삭성 등의 장점이 있어 개선된 강성 무게비가 필요한 제품에 사용되고 있다.

하지만 연성이 낮고 취성이 높으며 다른 금속과 접촉하는 환경에서 부식이 쉽게 발생하는 단점이 있어 일반적으로 표면처리가 필요한 금속이다. 금속의 표면처리 공정은 금속의 표면 강도, 경도, 내식성, 내마모성, 피로강도를 향상시키기 위한 방법으로 도장, 도금, 표면경화, 화성처리 등이 있다^[1-3]. 다양한 금속 표면처리 공정 중 세라믹 분말을 이용한 레이저 소결법은 재료의 내식성, 열차

Corresponding Author : joohankim@seoultech.ac.kr
Tel: +82-2-970-6314, Fax: +82-2-970-6305

폐 효율, 표면경도를 증가시키는데 사용 될 수 있다^[4]. 레이저를 적용하여 지르코니아 분말을 마그네슘 합금 표면에 소결하는 공정을 통한 마그네슘 합금의 내식성을 향상시키는 관련 연구가 보고된 바 있다^[5,6].

레이저를 이용한 표면처리 공정은 레이저의 출력과 조사면적이나 공정시간이 동일해도 조사 패턴에 따라 금속표면에 가해지는 잔류응력과 열전달에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다^[7-9]. 따라서 마그네슘 합금에 대한 레이저 세라믹소결 과정에서 레이저에 의한 광열작용으로 분말과 금속표면이 용융되어 서로의 영역으로 확산하는 접합 계면이 형성된다. 이 확산 및 접합 계면의 두께나 표면 특성은 레이저 공정변수에 따라 결정될 수 있다. 공정을 통해 형성된 마그네슘-지르코니아 접합 계면은 열 및 물질 확산 법칙에 따라 확산한다. 여기서 접합 계면을 분석하는데 레이저를 이용한 방법인 레이저 유도 플라즈마 분광분석법(Laser Induced-Breakdown Spectroscopy: LIBS)을 적용하면 접합 계면의 신뢰성 분석이 가능하다^[10]. LIBS 분석법은 재료 표면에 짧은 펄스의 레이저가 조사될 때 발생하는 유도 플라즈마를 사용하여 재료의 물성을 분석하는 화학적 원소분석기법이다. 레이저 어블레이션(Laser ablation)에 의해 발생된 플라즈마의 냉각과정에서 원자 및 이온의 전자들은 들뜬 상태에서 바닥상태로 돌아가는데 이때, 원소들은 고유의 불연속 스펙트럼을 방출하게 된다. 이 피크 신호를 식별하여 시료의 화학적 구성이나 시료 내 미량원소 및 주원소의 농도를 산출할 수 있다. LIBS 분석기법은 비파괴 비접촉 실시간측정의 특징을 가지고 있다. LIBS를 이용한 물질의 강도, 경도, 표면 거칠기와 물질전달 측정에 관한 연구가 보고되고 있으며 LIBS를 이용한 접합 계면 분석방법의 충분한 신뢰성이 확보된다면 레이저를 이용한 새로운 측정기법으로 활용이 가능할 것이라고 예상된다^[10,11].

본 연구에서는 네 종류의 레이저 조사패턴을 사용하여 마그네슘 기저표면에 지르코니아 레이저소결을 진행하였다. 실제 레이저를 이용한 소결에 있어서는 시스템에 따라 그 패스가 임의로 정해진다. 보통의 경우에 순차적 스캔방향으로 일정한

면적을 커버하는 형태로 진행된다. 이와 같은 경우 레이저 소결 경로에 대한 설계는 일반적으로 고려되지 못한다. 하지만 오버랩의 공정 조건에서는 레이저 빔에 의한 잔류 에너지가 레이저 공정에 영향을 줄 수 있으며, 이에 따라 소결 특성이 달라질 수 있다. 이러한 레이저 빔의 경로에 대한 소결 특성 분석은 최적화된 레이저 소결의 품질을 얻기 위해서 반드시 확인되어야 하는 공정이다. 실험을 통해 만들어진 네 개의 다른 레이저 조사 패턴을 통한 소결층을 그 품질을 분석하기 위해 LIBS를 적용하여 평가하였다. 소결 품질의 측정이 된 신호는 Zr와 Mg 원소를 기반으로 하였고 이를 통해 소결 접합 계면의 품질을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

실험에서 사용한 기저 마그네슘 합금은 AZ61이며 구성성분비는 Table 1에 나타나 있다. 소결에 사용된 분말은 지르코니아(ZrO_2) 분말이다. 지르코니아 입자는 균질한 상태로 직경은 약 40 ~ 100 μm 이다. 레이저 스캔에 의한 마그네슘합금과 지르코니아의 소결된 표면 영역은 5 × 5mm²이다. 사용된 레이저의 공정변수는 Table 2에서 보여지는 것과 같이 1064nm 파장의 연속파(continuous wave) Nd:YAG 파이버 레이저이며 직경 50 μm 의 스폿크기, 출력은 파워 밀도 850kW/cm²이다. 레이저 패턴 조사는 초점거리 100mm의 f-theta 렌즈의 갈바노미터 스캐너를 통해 이루어 졌으며 스캐닝속도는 20mm/s, 스캐닝횟수는 1 회로 설정하였다.

스캐닝 패턴은 총 4 가지로 실험에 사용되었으며 패턴 형상 및 순서는 Fig. 1과 같다. Fig. 1의 L-1는 좌에서 우, 상에서 하로 진행하는 수평패턴, L-2는 중앙에서 좌우로 번갈아 조사하는 대각선 패턴, S-1는 안에서 밖으로 향하는 외향소용돌이 패턴, S-2는 밖에서 안으로 향하는 내향소용돌이 패턴이다. 패턴 간격은 레이저의 빔 스폿크기를 고려하여 10% 오버랩으로 설정되었다.

레이저 표면처리에 의해 생성된 Mg-ZrO₂ 소결층은 레이저 유도 플라즈마 분광분석(LIBS)를 통해 평가되었다. 실험결과 모재의 표면에서 깊이방

Table 1 Chemical composition of AZ61 (%)

Mg	Al	Zn	Si	Mn	Cu
Bal.	5.8 ~7.2	0.4 ~1.5	~0.1	0.15 ~0.5	0.05

Table 2 Laser parameter for sintering process

Parameter	Value
Laser energy density (kW/cm ²)	850
Scan speed (mm/s)	20
Wave length (nm)	1064
Scanning area (mm ²)	25
Laser spot size (μm)	50

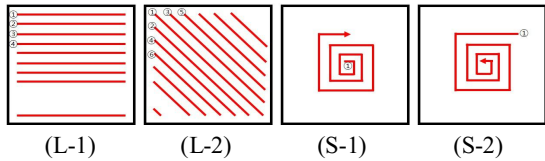


Fig. 1 Laser scanning patterns used in the experiment

향으로 Zr 원소의 확산영역이 나타났으며 스캐닝 패턴에 따른 Zr 원소신호의 감소 속도를 통해 레이저 소결에 있어 스캐닝패턴이 소결층의 품질에 미치는 영향을 확인하였다.

물질확산은 Fick's Law에 의해 다음과 같이 정량화 할 수 있다.

$$J = -D \frac{dC}{dx} \quad (1)$$

여기서, J 는 확산흐름, D 는 확산계수, C 는 농도, x 는 표면으로 부터의 깊이이다. 확산흐름은 물질의 농도 구배에 비례하며 확산계수는 상수로 나타난다. 이런 확산흐름을 고려한 확산 1차원 지배방정식은 식(2)를 통해 나타낼 수 있다.

$$\frac{\partial C(x,t)}{\partial t} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} \quad (2)$$

이 식에서 확산흐름과 농도구배를 알면 확산계수 D m²/s의 유도가 가능하다. 이와 같은 비정상상태의 물질확산에 대한 지배방정식의 해는 식(3)과 같다.

$$\frac{C(x,t) - C_0}{C_l - C_0} = 1 - \operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right) \quad (3)$$

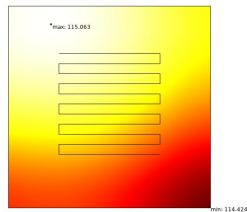
여기서, C_0 는 초기농도, C_l 은 최종 수렴농도, $C(x,t)$ 는 x 깊이에서 t 초 후의 농도이다. 이 값들은 실험을 통해 구해야 하며, 이 실험에서는 소결층 Zr의 농도구배를 통해 확산계수 유도를 진행하였고 농도값은 LIBS 피크 세기강도로 대체하였다.

3. 실험결과 및 고찰

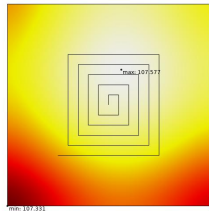
3.1 시뮬레이션 결과

레이저 조사 패턴에 의한 영향을 확인하기 위해 COMSOL 해석 프로그램을 통한 시뮬레이션이 진행되었다. Mg 금속 표면에 Fig. 1의 L-1, S-1, S-2의 패턴을 적용하여 레이저가 패턴을 따라 진행된다. 열원 Q_0 는 30W 이며 $20 \times 10 \times 1$ mm 기저 마그네슘에 60초 동안 1 회의 패턴반복으로 조사되었다.

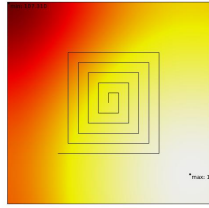
Fig. 2는 수평, 외향소용돌이, 내향소용돌이 패턴에 따른 열전달 모델의 시뮬레이션 결과이다. a) 수평패턴(L-1)의 경우 최대온도 114.97 °C, b) 외향 소용돌이 패턴(S-1)의 경우 최대온도 107.5°C c) 내향 소용돌이 패턴(S-2)은 107.7°C 로 나타났다. Fig. 3은 시뮬레이션에서 동일한 시험편 표면에 각 패턴이 조사 될 때, 시간에 따른 평균온도 분포에 대한 그래프이다. 시뮬레이션 결과에서는 L-1, S-2, S-1 순으로 열 에너지의 누적이 큰 것으로 나타났다. 공정에 있어서 다양한 외적 조건을 제외한 경우 순수하게 레이저 빔의 경로에 의한 소결 영향을 간접적으로 확인할 수 있다. 특히 이러한 연속된 경로를 가지고 있는 레이저 가공 공정에 있어서는 그 경로의 선택이 중요하다. 소결 공정에 있어서는 소결대상의 정밀한 온도 조절이 필요한데 소결 보다 낮은 온도에서는 소결자체가 진행되지 않으며 너무 높은 온도에서는 소결영역이 산화되어 소결 품질이 나빠진다. 이러한 사항을 고려할 때 순차적인 레이저빔 조사에 있어 초기의 소결 부분의 품질 보다 소결이 진행된 후의 소결 품질이 앞선 레이저 빔이 열 축적 현상에



a) Horizon pattern(L-1)



b) Outer spiral pattern(S-1)



c) Inner spiral pattern(S-2)

Fig. 2 Simulation results for thermal effects vs. various patterns

의해 나빠질 수 있다는 것을 의미한다. 이러한 관점에 있어서 어떠한 면을 소결할 때는 일직선 패턴 또는 안쪽으로 진행되는 패턴 보다 안에서 바깥쪽으로 진행되는 패턴이 일정한 온도 분포를 유지하여 적절한 소결 품질을 얻을 수 있는 확률이 높다고 볼 수 있다. 물론 이러한 분석은 패턴의 열 축적 현상만을 고려한 예측이며 다른 공정상의 변수를 적용하면 그 결과가 달라질 수 있다는 사실에 유념하여야 한다. 열의 축적이 반드시 소결에 있어 나쁜 방향으로 유도하지는 않을 수 있기 때문이다. 오히려 열의 축적에 의해 소결 온도를 더 길게 유지할 수 있으며 이에 레이저 빔에 의한 소결 시작으로부터 완전한 소결이 이루어질 때까지 열 축적에 의해 충분한 시간을 확보할 수도 있기 때문이다. 이러한 열 축적에 대한 분석은 실험을 통해 그 영향을 확인하는 것이 가장 정확한 평가 방법이라 판단한다.

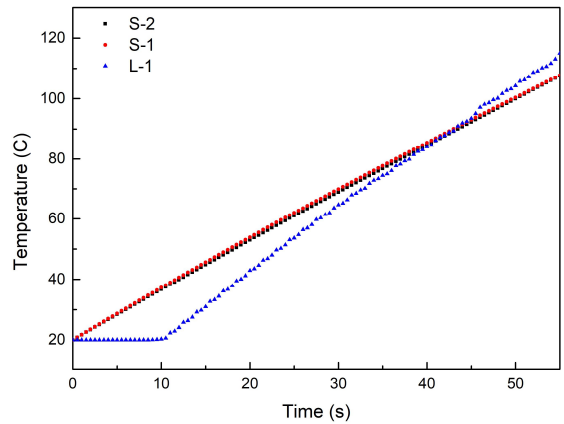


Fig. 3 Average surface temperature distribution over time for each pattern

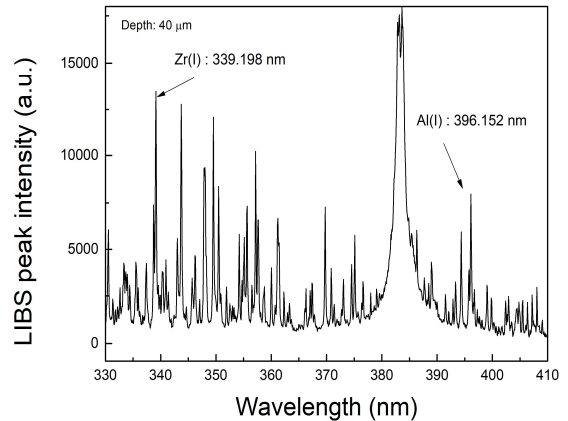


Fig. 4 LIBS peak select element of Al(I) and Zr(I)

3.2 소결표면의 LIBS 분석 결과

소결에 대한 원소 분석은 LIBS를 이용하면 소결 표면과 깊이방향에 대해 측정이 가능하다. Fig 4에서는 LIBS의 레이저가 소결 표면에 5 회째 조사되었을 때의 파장에 대한 스펙트럼 크기 신호를 나타낸 그래프이다. 선정된 원소는 알루미늄(Al)과 지르코늄(Zr)이다. 마그네슘합금은 마그네슘 원소가 시편 대부분을 차지하므로 Mg와 Zr의 피크 신호강도 차이가 매우 크게 나타나게 된다. 하지만 Table 1에 따라 두 번째 구성요소인 Al 원소의 피크강도는 소결층의 Zr 피크강도와 유사한 신호세기를 가지고 있기 때문에 모재의 대표원소로 Al

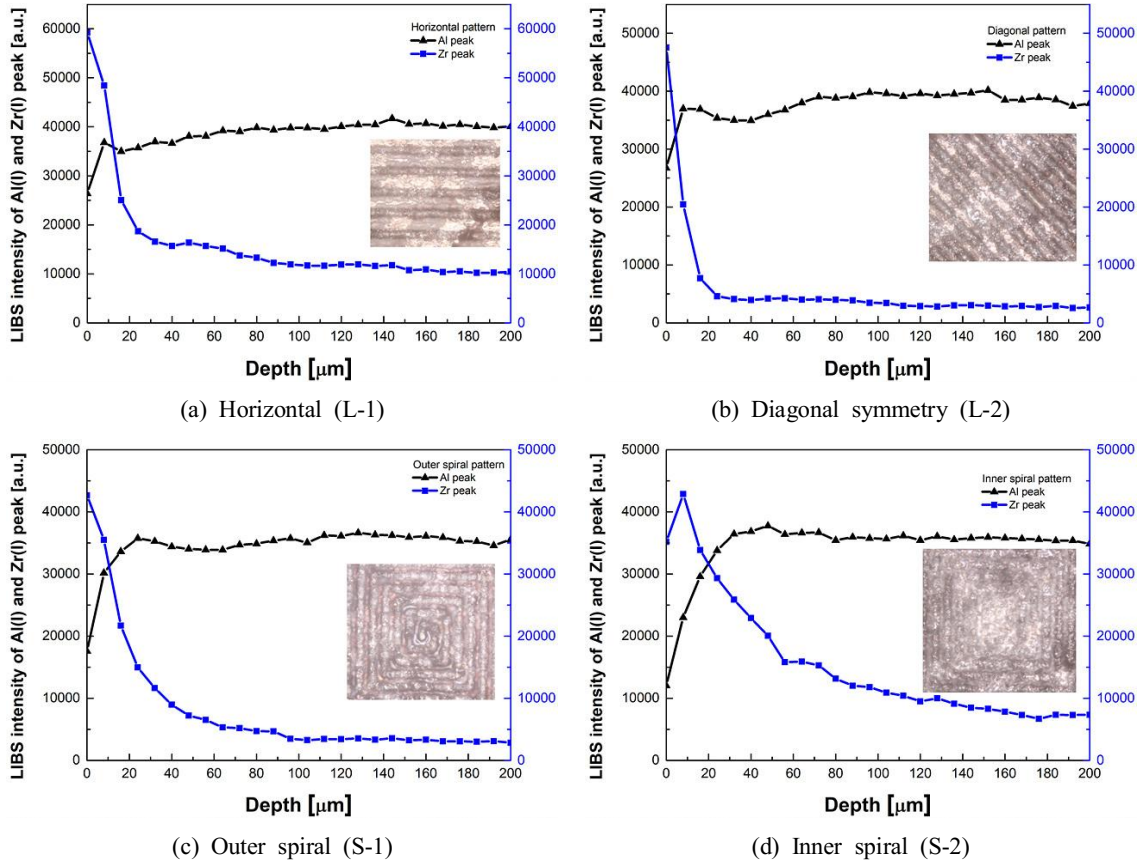


Fig. 5 LIBS peaks for aluminum and zirconia elements with depth

원소를 선정하였다. 여기서 알루미늄 원소의 파장은 Fig. 4에서 보는 것과 같이 Al(I) 원자피크 396.152nm 이다. 또한 지르코늄 원소의 파장은 Zr(I) 원자피크 339.198nm 이다.

각 패턴에 대한 LIBS 결과가 Fig. 5에서와 같이 확인되었고 마그네슘 합금과 지르코니아가 균질하게 혼합되지 않은 결과로 LIBS 피크 결과 또한 Zr 신호강도가 깊이에 대하여 급격하게 감소하는 것을 볼 수 있다. 1~2회 신호까지 Zr 신호가 높게 나타나다가 3회 신호부터 급격히 감소하는데 이것은 지르코니아 분말이 소결되지 않은 채 표면에서 검출된 것으로 보인다. Fig. 5(b)는 대각선을 중심으로 대칭되는 해칭패턴이다. Fig. 5(a)와 비교하여 지속적인 Zr 신호세기의 감소정도를 보이고 있다.

이것은 마그네슘과 지르코니아가 소결되었지만

그 층의 두께는 얇은 것으로 보인다. Fig. 5(c)는 외부로 향한 소용돌이 패턴이며 Fig. 5(d)는 내부를 향한 소용돌이 패턴이다. 소용돌이 형태의 스캐닝 패턴은 깊이에 따라 Al 과 Zr 신호가 서로 교차되어 물질확산이 Fig. 5(a), (b)의 직선형 패턴보다 더 균질하게 일어났다고 볼 수 있다. Zr의 LIBS 피크강도 또한 Fig. 5(a), (b) 패턴보다 완만하게 감소하는 경향을 보이고 있으며 지르코니아가 합금 내부로 보다 깊이 확산된 것으로 확인되었다.

이 지르코늄의 마그네슘 합금 모재에 대한 물질 확산은 2 장의 관계식 (3)에 실험값을 대입하여 계산되었다. Zr원소의 D 값은 네 가지 패턴에 대해 L-1은 24.24, L-2는 33.21, S-1은 55.26, S-2는 $237.6\text{nm}^2/\text{s}$ 으로 각각 나타났다.

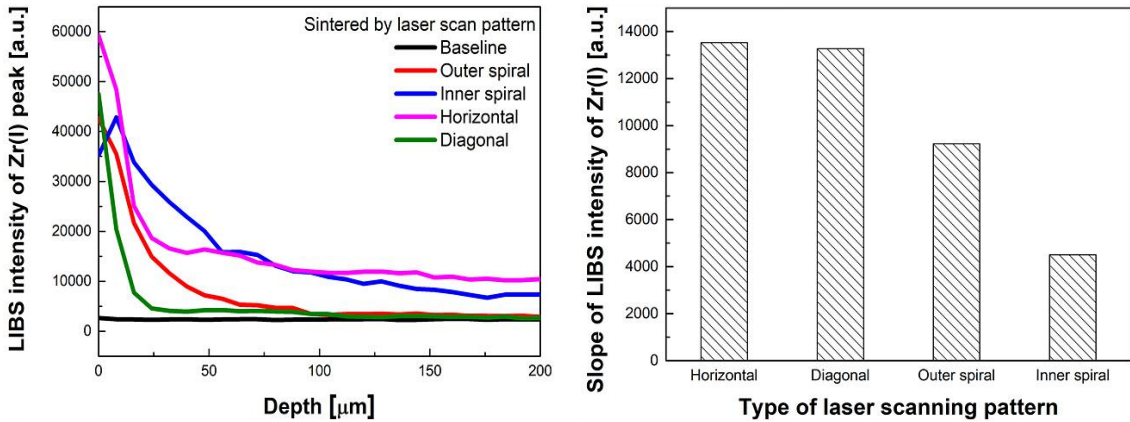


Fig. 6 (a) Zr peak intensity of each pattern versus depth, (b) Average slope of peak intensity to saturation depth.

확산계수 D 는 L-1, L-2, S-1, S-2 순으로 크게 나타났다.

실험결과 L-1와 L-2 패턴의 소결영역 두께는 약 $40\mu\text{m}$ 로 나타났으며 S-1 패턴은 약 $60\mu\text{m}$, S-2 패턴은 약 $120\mu\text{m}$ 로 나타났다. 따라서 레이저 스캐닝 패턴에 따라 표면의 열에너지 누적정도가 다르며 물질확산과 소결층 두께에 영향을 미치는 것으로 확인되었으며, 레이저소결 공정에서는 열누적량이 높을수록 분말과 모재가 충분히 용융되어 비교적 균질한 품질의 소결결과를 나타내는 것을 알 수 있다.

Fig. 6 (a)는 L-1 ~ S-2 패턴의 LIBS의 측정에 있어 Zr 피크비교를 깊이방향으로 나타내는 그래프이다. L-1패턴의 표면 피크강도가 가장 크게 나타났으며 Al 피크와 신호 세기를 비교했을 때 그 차이가 가장 큰 경우이므로 소결되지 않은 지르코니아가 가장 많이 검출된 패턴이다. 즉 이 연구에 있어 레이저 빔의 연속된 조사에서 급격하게 온도가 상승했다가 유사한 비율로 온도가 떨어질 때 실제 소결에 있어서 충분한 시간을 확보할 수 없어 소결 품질이 낮아지는 것으로 보인다. Fig. 6(b)는 각 패턴에서 Zr 피크강도가 감소하는 기울기의 크기를 나타낸 그래프이다. 기울기가 완만할수록 소결영역의 확산층 두께가 크다는 의미로 해석이 가능하다. 확산영역이 가장 큰 S-2 패턴의 경우 열 및 물질전달 또한 가장 잘 일어났다고 볼 수 있으며 지르코니아와 마그네슘의 혼합 품질이 가

장 높다고 할 수 있다. 이 패턴의 경우 열 축적이 최대화되는 패턴으로 볼 수 있다.

4. 결론

스캐닝 패턴에 따른 마그네슘 합금과 지르코니아의 레이저 소결 연구가 수행되었다. 실험결과와 광학현미경 결과와 LIBS 분석결과로 해석하였으며 소결층의 두께를 물질확산 깊이에 따라 유추 가능하였다. 네 개의 실험적 레이저패턴이 사용되었으며 수평패턴, 대각선 대칭 교차패턴, 외향 소용돌이, 내향 소용돌이 패턴에 따라 소결영역의 확산깊이가 다르게 나타났으며 수평, 대각선, 외향, 내향 소용돌이 패턴 순으로 확산깊이가 점점 깊어졌다. 마그네슘과 지르코니아의 소결공정에서는 두 물질이 표면에서 충분히 용융되어 혼합될 수 있는 열에너지가 필요했고 내향 소용돌이 패턴을 사용한 경우가 이 실험에서의 레이저 소결조건을 가장 잘 충족시킨 것으로 보인다. 또한 LIBS 분석에서 내향 소용돌이 패턴을 사용한 경우가 Zr 원소에 대한 피크강도의 기울기가 깊이 대비 수평패턴의 약 23%로 나타났으므로, 마그네슘 합금 표면과 세라믹분말의 소결 품질이 가장 우수하다고 뒷받침 할 수 있는 근거로 제시 할 수 있다. 레이저 소결에 있어서는 정해진 가공영역에서 중앙을 향해 수렴하는 형태인 공정패턴을 사용해야 충분한 누적 열에너지를 통해 균질한 확산영역이

얻어지는 것으로 결론 내릴 수 있다.

후 기

“이 논문은 2020년도 서울과학기술대학교 교내 연구비 지원에 의하여 연구되었음. This study was supported by the Research Program funded by the SeoulTech(Seoul National University of Science and Technology).”

REFERENCES

1. Jo, Y. K., Yu, J. H., Jeong, H. S., and Park S. H., “Improving the Formability of an SUS316 Plate using Laser-induced Surface Heat Treatment and Cladding Processes,” Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 19, No. 2, pp. 30-37, 2020.
2. Jung, D. H. and Kim, H. J., “A Study on Surface Characteristics of High Tensile Brass with Molybdenum Flame Spray Treatment,” Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 17, No. 6, pp. 38-45, 2018.
3. Lee, C. T., “Enlargement of anti-corrosion of Zinc plating by the trivalent chromium sulfate conversion coating,” Applied Chemistry for Engineering, Vol. 18, No. 3, pp. 296-302, 2007.
4. Kim, H. T. and Kim, I., “Molybdate Chemical Conversion Coating of Electro-Galvanized Steel,” Journal of The Korean Institute of Surface Engineering, Vol. 37, No. 4, pp. 200-207, 2004.
5. Shishkovsky, I., Yadroitsev, I., Bertrand, P. and Smurov, I., “Alumina-zirconium ceramics synthesis by selective laser sintering/melting,” Applied Surface Science, Vol. 254, No. 4, pp. 966-970, 2007.
6. Yoon, S., Kim, J. H., Park, W. T. and Kim, J., “Analysis of Laser Sintering of Zirconia to Magnesium Alloy by Laser-Induced Plasma Spectroscopy,” Nanoscience and Nanotechnology Letters, Vol. 10, No. 5-6, pp. 790-795, 2018.
7. Yoon, S., Kang, D. and Kim, J., “Laser Surface Treatment of Magnesium Alloy using ZrO₂ for Corrosion Resistance,” Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 15, No. 4, pp. 93-100, 2016.
8. Bian, P., Shi, J., Liu, Y. and Xie, Y., “Influence of laser power and scanning strategy on residual stress distribution in additively manufactured 316L steel,” Optics & Laser Technology, Vol. 132, pp. 106477, 2020.
9. Choi, S. D., Cheong, S. H., Kim, G. M., Yang, S. C. and Kim, J. G., “Characteristics of metal surface heat treatment by diode laser,” Journal of the Korean Society of Manufacturing Process Engineers, Vol. 6, No. 3, pp. 16-23, 2007.
10. Rusak, D. A., Castle, B. C., Smith, B. W. and Winefordner, J. D., “Fundamentals and applications of laser-induced breakdown spectroscopy,” Critical Reviews in Analytical Chemistry, Vol. 27, No. 4, pp. 257-290, 1997.
11. Kang, D., Yoon, S. and Kim, J., “Evaluation of stress on metal surfaces by laser-induced breakdown spectroscopy,” Journal of Micromechanics and Microengineering, Vol. 29, No. 12, pp. 125008, 2019.