

전자빔에 의한 조성구배계면 Ni/Steel 합금재료의 개발

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

김병철, 김도훈
연세대학교 공과대학 금속공학과

Abstract

Electron beam was applied on the low carbon steel in order to fabricate Metal/Metal GBM(Graded Boundary Material). Ni sheet was placed on the steel substrate. The electron beam was irradiated on the surface and produced a homogenous alloyed layer. Sequential repetition of electron beam treatments for 4 times resulted in 8mm thick graded layer. To determine each layers property, optical microscopy, XRD, microhardness tester and EDS were used. The residual stress was measured by the low angle x-ray diffraction method. The graded boundary layer was stepwise profile, but Ni content increased up to 80 wt% and Fe content decreased 20 wt% near surface. Each layers microstructure and hardness varied by different Fe/Ni composition. The compressive residual stress was induced by martensite transformation in the 1st and 2nd layers and the shrinkage cracks were formed in graded layer by rapid cooling.

1. 서론

조성구배계면 재료는 최근 10여년동안 초음속여객기 표면, 터빈엔진 및 우주왕복선 등에 적용되는 내열재료로 연구되었으며, 내열을 담당하는 세라믹 재료와 인성을 담당하는 금속재료 접합부 조성을 구배화하여 국부적인 열응력 집중을 완화시킬 목적으로 개발되었다.¹⁾

현재 조성구배계면 재료는 분말야금, 플라즈마용사, CVD, PVD, Dynamic Ion Mixing, Reaction Bonding 등으로 제조되고 있다.²⁾ 일반적인 조성구배계면 재료는 생산속도와 조성구배가 용이한 분말 야금 방법이 많이 연구되었다. 그러나, 분말야금은 계면 결합력이 떨어지며, 세라믹과 금속의 열팽창계수 차이로 인한 변형이 문제 되었다.³⁾

이러한 단점을 보완하기 위하여 레이저빔이나 전자빔과 같은 고밀도 에너지빔을 주사하면서 동시에 세라믹 분말을 용사하여 조성구배계면을 형성시키는 연구가 시도되었다.⁴⁾ 고밀도 에너지원을 이용한 조성구배계면 재료는 금속과 세라믹을 고온에서 강제로 용융 응고시키므로 접착력이 우수하며, 조성구배계면 재료 제조시 각종변수를 조절하기가 용이한 장점이 있다.

조성구배계면 재료는 금속/세라믹 재료 외에 강제적인 냉각방법이 적용되는 금속/금속 재료의 필요성도 제기 되었으며, 이에 따라 핵융합반응로 플라즈마 대향기 내부구조재로 사용되는 W/Cu, 내열성 향상을 위한 Ni/Al,⁵⁾ 부식저항성을 증가시킨 Ni/Steel,⁶⁾ 고온에서 내마모성, 내식성, 피로강도 향상을 위한 Ti,Ni/Steel 계⁷⁾ 등 금속/금속 조성구

배계면 재료가 연구되었다.

일반적인 내열강으로 Cr-Mo강이, 비교적 작동온도가 높은 범위는 오스테나이트계 스테인레스강과 Inconel 합금이 사용되었다. 그러나, 오스테나이트계 스테인레스강은 열팽창계수가 크므로 가동과 정지에 따른 열응력이 커서 사용환경에 제약이 있다. 따라서, Cr-Mo강에 Nb, V, W 등 합금원소를 첨가시킨 고 Cr 페라이트계 합금을 많이 사용하고 있다.⁸⁾ Inconel 합금은 고가이며, 일반적인 용접가공시 응고 균열 및 열영향부의 액화균열이 발생하기 쉬운 단점이 있다. 고가의 Inconel 합금 배관을 수리하기 위한 방법으로 레이저 용접법이 많이 연구되었다.⁹⁾

Ni계 합금은 오스테나이트계 스테인레스강보다 고온에서 내열성 및 내산화성과 수용액에서 화학적 부식에 대한 내식성이 우수하며, 고온과 저온에서 강도가 우수한 합금이다. 따라서 레이저빔 가공에 의한 Alloy 690/Steel 조성구배계면 재료가 연구되었다.¹⁰⁾ 이 경우 레이저 가공 특성인 키희형성시 기포가 발생하는 문제점이 있어, 전자빔을 이용한 가공법이 제시되었다.

전자빔은 레이저빔과 같은 고밀도 에너지 특성을 가지고 있으나, 레이저빔이 광자 (Photon : Coherent High Energy Neutral Charged Particle Light Beam)인 반면, 전자빔은 고에너지 전자 (Electron : High Energy Charged Particle Beam)인 차이가 있다. 따라서, 전자빔의 흡수능은 레이저빔과 달리 재료의 전자적 구조 및 온도에 민감하지 않고, 재료의 밀도 및 원자번호와 관계가 있으며 유효과장이 작은 장점이 있다.

이러한 특성으로 전자빔은 흡수율이 높고, 출력을 높이면서 집속빔을 크게 할 수 있어 넓은 합금층 형성이 용이하며, 진공분위기에서 작업하므로 키희형성시 기포발생을 억제하고, 용융층 산화를 막을 수 있다. 전자빔을 이용하여 넓은 면적을 표면처리하는 경우 전자빔 집속형상을 길게 변형 (diffraction) 하는 방법과 진동 (oscillation) 주사 방법이 응용되고 있다.¹¹⁾

본 연구는 전자빔을 이용하여 금속/금속 조성구배계면 재료개발을 위한 기초 연구로서 Ni과 저탄소강을 선택하였다. Ni을 국부적으로 조성구배화하여 Ni/Steel계 조성구배계면 재료를 제조하고, 합금성분 분포, 상변화, 조직관찰 및 잔류응력을 정성적으로 검토함으로써 다성분계 조성구배계면 재료 개발에 기여하기 위하여 수행되었다.

2. 실험 방법

본 실험에 사용된 모재는 일반 구조용 저탄소강 (SM20C)이며, 조성구배계면 재료를 만들기 위하여 전해Ni을 압연하여 판재형상으로 사용하였다. 시편의 크기는 80 x 80mm 이고 두께는 15.6mm 이었다. Ni판재 크기는 50 x 50mm 이고 두께는 0.6~1.0mm 이었다. Ni판재는 압연과정 중 발생한 산화막을 제거하기 위하여 황산(50%) + 질산(50%) 용액으로 산세 처리하였고 표면을 연마한 후 세척하여 표면조건을 동일하게 하였다. 전자빔 주사전에 모재 금속위에 Ni판재를 밀착시키고, 가공전 모서리 끝부분을 가용접하여 부착시킨 후 aspect ratio(용융깊이/용융폭)가 1.5 정도 되는 조건으로 각 합금층이 50% 중첩되게 주사하였다. 실험에 사용된 전자빔 주사조건은 Table. 1 에 나타내었다.

Table. 1 Electron beam irradiation condition

Accelerating Voltage	70kV
Beam Current	30mA
Vacuum	10-5torr
Diffraction	no
Spot Size	∅2 mm
Scanning Speed	500mm/mm
Focal Length	330mm
Focusing	Under Surface

전자빔 주사로 얻어진 합금층은 표면기복이 있으므로 연마하여 평평도를 유지하고, 동일한 방법

으로 전자빔을 주사하는 방식으로 4회 반복하였다. 실험방법에 대한 모식도는 Fig. 1에 나타내었다.

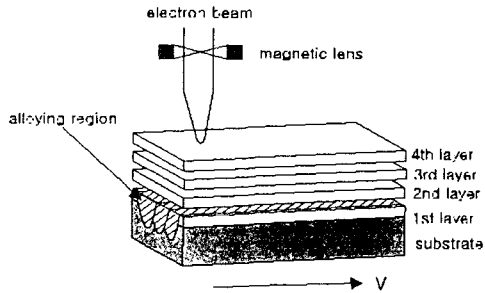


Fig. 1 Schematic illustration of GBM by electron beam irradiation

시편의 미세조직, 상분포 및 조성구배정도를 분석하기 위하여 광학현미경, XRD 및 EDS를 이용하였으며, 경도 및 잔류응력을 분석하기 위하여 미소경도계와 Low angle x-ray diffraction meter를 이용하였다.

3. 결과 및 검토

전자빔은 레이저빔과 비슷한 특성을 갖는 조성구배계면을 형성시킬 수 있다. 다만 전자빔은 레이저빔과 비교시 진공에서 작업이 수행되므로 키홀(Key Hole)형성이 쉽고, 플라즈마에 의한 빔 반사를 줄일 수 있어 심용접(deep penetration welding)이 더 용이하며, 재료 표면에서 에너지 흡수율이 높으므로 빔크기를 크게 유지하면서 조성구배계면형성이 가능하다. 합금층 크기는 가속전압, 전류밀도, 이송속도, defocus 및 진공도 등을 변화시킴으로써 조절할 수 있다.

Fig. 2는 4회 주사로 형성된 Ni/steel 조성구배계면 단면이다. 그림에 나타난바와 같이 표면을 기준으로 50%정도 빔이 중첩되었으며, 키홀이 형성된 것으로 보아 Ni판과 모재가 심용접 조건으로 합금화된 것을 알 수 있다. 합금화된 부위 우측에는

시험전 미리 부착시킨 Ni판이 나타나 있다.

합금층의 Fe성분을 단계적으로 변화시키기 위하여 1회 주사시 키홀이 약간 크게 생성되는 조건을 구하여 주사하였다. 2~4회 주사도 1회와 같은 조건으로 하였으며 Ni판 두께 만큼 defocus가 증가되어 키홀 형성이 억제되는 효과를 기대하였다. 만일 4회 주사로 defocus가 점점 증가하여 키홀 형성이 억제된다면 합금층중 모재에서 용융되어 함유되는 Fe성분은 급속히 감소할 것이다. 그러나 그림에 나타난 바와 같이 4회 주사까지 키홀 형성이 억제되지 않았다. 이는 전자빔의 depth of focus가 커서 defocus에 의한 효과가 없었기 때문이라고 사료된다.

1~4회 주사된 합금층은 에칭에 의해 부식정도가 뚜렷하게 구별되며 4th layer는 거의 부식되지 않은 것으로 보아 각 용융층 별로 Ni 함량이 다를 수 있었고, 4회 주사로 두께가 약 8mm의 조성구배계면을 얻을 수 있었다. 각 합금층 하부는 키홀 형성으로 인하여 굴곡된 형상으로 나타나는데, 이중재질 합금층 형성시 각상의 잔류응력 및 열팽창계수 차이에서 오는 열팽창 잔류응력을 완화시킬 수 있는 효과가 있는 것으로 보고되고 있다.¹²⁾



Fig. 2 Cross-section of GBM Ni/Steel material after 4 times irradiation

조성구배계면은 Ni 함량에 따라 다양한 미세조직이 관찰된다. Fig. 3은 모재 및 각 합금층의 대표적인 미세조직사진으로 (a)는 모재와 HAZ 부위를 보여주고 있다. 모재는 탄소함량이 약 0.15% 정도인 저탄소강이며 ferrite와 소량의 pearlite가 혼재된 조직이다. HAZ부는 ferrite, pearlite와 martensite 가 동시에 관찰되었다. (b)는 3rd layer에서 관찰된 사진으로 침상 dendrite와 austenite가 관찰되었다. (c)는 4th layer에서는 cellular dendrite 형상의 조대한 상이 관찰되었다. 조대한 상은 Ni 함량이 많아서 초정이 크게 단일상으로 성장되는 동안 ferrite에 의한 결정성장 장애를 받지 않은 때문으로 알려져 있다.¹³⁾

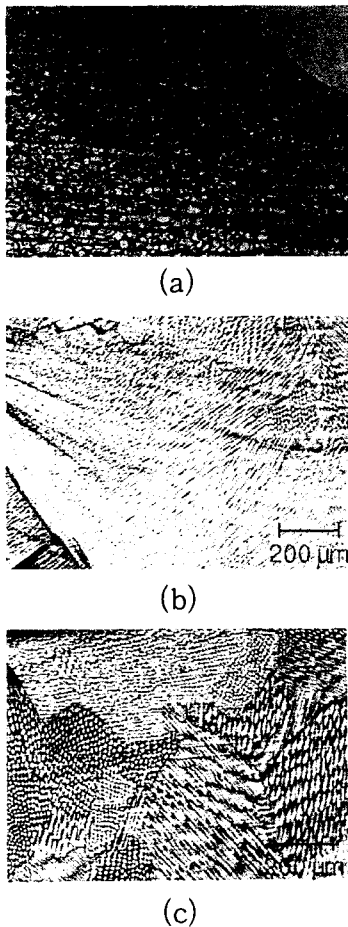


Fig. 3 Optical microstructure after melting (a) substrate and HAZ, (b) 3 rd, (c) 4th layer

조성구배계면 미세조직은 Ni 함량이 증가함에 따라 ferrite에서 ferrite와 austenite 혼합조직, austenite 조직으로 변화하는 경향을 가지며, 1st layer와 중첩되지 않은 2nd layer는 martensite 조직으로 추측되는 미세한 조직을 관찰할 수 있었다.

EDS, XRD 및 미소경도 측정결과, 중첩도에 따라 측정된 수치가 매우 상이하게 나타므로 Fig. 4에 분석방법 및 측정위치를 나타내었다. 중첩도를 고찰하면 합금층 상부는 약 50% 중첩되었으나, 하부는 키홀 생성으로 인하여 중첩되지 못하였다. 특히 1st 와 2nd layer 중첩은 잘 이루어지지 않았다.

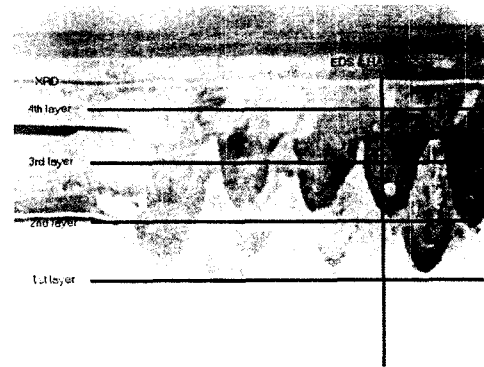


Fig. 4 Analysis location of XRD, hardness and EDS

Fig. 5는 표면에서 모재 내부까지 Ni과Fe의 함량을 EDS로 분석한 결과이다. Ni의 함량이 모재 내부 8mm 깊이에서 0 wt%였으나, 표면은 80 wt%로 변화하였다. 이와 반대로 Fe 조성성은 모재 내부에서 표면으로 99 wt%에서 약 20 wt%로 변화하였는데, 표면으로부터 2.5mm와 8.5mm 사이에 약 55 wt%의 조성구배를 보였다. 각 합금층은 농도차가 3 wt% 내로 합금조성이 균일하였으며, 계단형 조성구배계면이 형성되었다고 할 수 있다. 이에 대해서는 전자기력이 합금성분의 대류를 가속화시켜 혼합이 잘 이루어진다고 알려져 있다.¹⁴⁾ EDS 분석결과 1st layer 와 2nd layer는 위치에 따른 중첩도 차에 의해 Ni 함량이 매우 다른 것을 알 수 있었다.

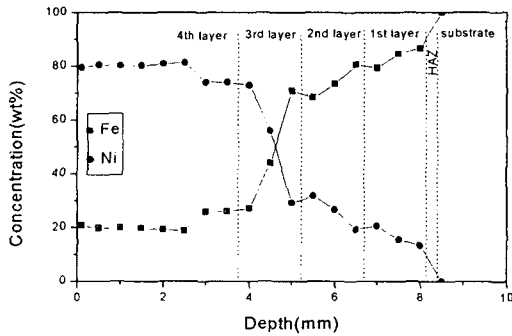


Fig. 5 Compositional Profiles of Ni and Fe from surface into depth

Fig. 6은 합금층 상을 분석하기 위하여 실시한 XRD(CuK α , RIGAKU)결과이다. 시편은 각 layer 중심면까지 연마하여 평평도를 유지한 상태에서 측정하였다. 1st layer는 α -ferrite와 γ -austenite가 관찰되었고, 2nd, 3rd, 4th layer는 γ -[Fe/Ni]상이 관찰되었다. 4회 주사로 생성된 각층의 상분석을 위하여 schaeffler's constitution diagram과 EDS를 이용하였다. 1st layer는 Ni이 약 20wt%미만으로 schaeffler's constitution diagram에서 austenite와 martensite의 공존 구역에 위치하고, 2nd, 3rd, 4th layer는 Ni이 30wt%이상으로 austenite구역에 위치하고 있어 XRD 결과와 일치한다. 그러나 2nd layer는 합금층 상부를 측정하여 3rd layer 중첩 효과도 동시에 나타난 것으로, 합금층 하부의 3rd layer와 중첩되지 않은 부위는 α -ferrite가 존재하리라 사료된다. 1st layer에서 나타난 α -ferrite는 면간거리(d-spacing)가 일반 α -ferrite보다 약간 크게 나타나므로 martensite로 볼 수 있으며, 이것은 Schaeffler's constitution diagram 및 경도값 결과와 일치한다. γ -[Fe/Ni]의 경우, Fe-Ni 이원계 상태를 보면 전을 고용체가 형성된다. 3rd layer에서 γ -[Fe/Ni]의 면간거리를 측정한 결과, γ -Fe(111) ($d=2.08$)와 γ -Ni(111) ($d=2.034$)의 중간값 ($d=2.0697$)을 형성하고 있는 것으로 보아 Fe와 Ni의 전을 고용체가 형성되었으며, 이원계 상태에서 나타나는 FeNi, Fe₃Ni 금속간 화합물은 급냉에 의하여 생성되지 않았음을 XRD분석으로 확인

할 수 있었다.

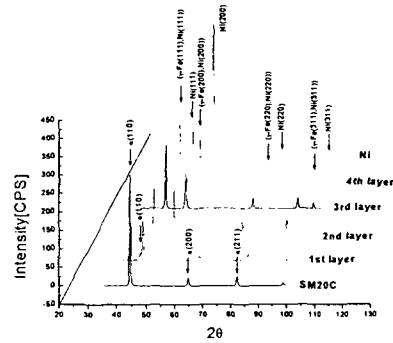


Fig. 6 XRD analysis of alloyed layer

Fig. 7에는 미소경도 측정결과를 나타내었다. 모재는 약 150Hv이고 HAZ, 1st 및 2nd layer는 약 300Hv로 증가되나, 3rd와 4th layer는 오히려 감소됨을 볼 수 있다. 경도값 변화를 고찰해 보면, HAZ의 경우 ferrite와 소량의 pearlite로 이루어져 있어, 급열시 austenite로 변태할때 pearlite의 탄소가 ferrite내로 확산할 충분한 시간을 갖지 못하므로 국부적으로 탄소함량이 높은 austenite가 생성되며, 이후 급냉에 의한 martensite 변태가 이루어진 것으로 생각된다. 그러나 실제적으로 미소 경도값이 martensite 조직 경도값에 미치지 못하는데, 이는 계속된 전자빔 주사로 annealing효과가 나타났다고 사료된다. 즉 전자빔 에너지가 모재내에 축적되어 온도를 상승시킨 결과라 사료되며, 진공 상태에서 전자빔을 주사하여 그 효과가 더 컸다고 사료된다. 1st와 2nd layer에서의 경도 증가는 martensite변태와 잔류응력이 기여한 결과로 판단된다. 2nd layer에서 martensite변태는 XRD분석으로 확인 할 수 없었는데, 이는 3rd layer와 중첩된 2nd layer 상층부를 측정했기 때문이다. 그러나, 3rd layer와 중첩되지 않은 2nd layer 하부의 경도값과 Ni 함량이 Schaefflers constitution diagram에서 austenite와 martensite경계구역에 근접하여 있는 것으로 판단할 때, martensite 변태에 의한 경도값 증가로 볼 수 있다. 잔류 응력은 Ni함량이 1st와 2nd layer 구역에서 급격히 변화되고, 이에 따른

상변태량의 차이가 크게 되어 발생된 것으로 볼 수 있다. 이러한 결과는 잔류응력을 분석하기 위하여 나노경도계를 이용하여 측정한 youngs modulus 결과와 일치한다. 3rd 및 4th layer는 급냉에 의한 martensite 변태가 저지되어 경도값이 1st와 2nd layer에 비하여 큰 값으로 저하된다. Ni은 austenite 안정화 원소이므로 Ni이 소량인 경우에는 미리 형성된 austenite가 급냉시 martensite변태가 진행되는 되는 경향이 있으나, Ni이 당량이 큰 경우 austenite가 안정화되어 martensite 변태가 저지된다.

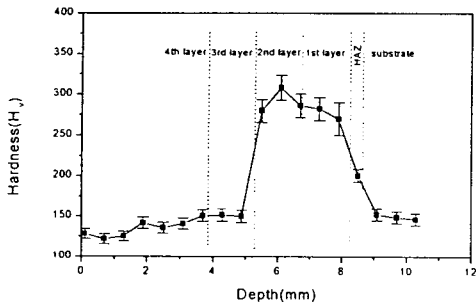


Fig. 7 Microhardness of alloyed layer

Fig. 8은 4회 주사후 형성된 합금층 마크로 조직 사진으로 2nd 및 3rd layer에서 생성된 균열이 나타나 있다. 균열은 주로 3rd layer에서 발생되었으며, 응고 균열(solidification cracking)로 파악된다. 응고균열은 불순물에 의한 금속학적인 원인과 체적 변화에 따른 응력이 원인인 경우로 나눌 수 있으며 대부분 복합적인 영향으로 발생하게 된다. Ni합금 및 austenite계 스테인레스강은 금속학적 원인에 의한 응고균열이 많이 보고되고 있으며, 일반적으로 Ni 함량이 많은 경우 초정이 단상으로 응고시 P, S 같은 불순물이 오스테나이트에 고용되지 못하여 결정계면에 편석되어 일어나는 균열로 보고되고 있다.¹⁵⁾ 그러나, 본 연구에서 사용한 시편의 합금성분은 P, S 등의 불순물 함량이 매우 적고, 급냉 응고로 편석 발생 가능성이 적으며, 4th layer에서 길이가 짧은 균열이 발생하는 것을 고려할때, 용융 후 급속응고에 따른 열팽창 및 수축이 원인이라고 사료된다. 3rd layer는 2nd layer와 반대로 인장잔류응력이 작용하여 균열을 가속화 시

킨 가능성이 크다. 반면에 고 Ni계 합금에서 많이 나타나는 HAZ 와 용융 계면에서 발생하는 액화 균열은 관찰되지 않았으며, 키흐 생성시 발생하는 기공(root porosity)도 거의 발생되지 않았다.



Fig. 8 Macrograph of the crack in 3rd layer

Table. 2는 low angle x-ray diffraction(CuK, RIGAKU-D/MAX-RC)을 사용하고, $d\text{-sin}^2\psi$ 방법을 적용시켜 얻은 조성구배계면에 대한 잔류응력을 측정된 결과이다.¹⁶⁾ youngs modulus값은 나노경도계로 측정된 후 산출한 값을 이용하였고, poissions ratio는 근사치를 적용하였다. 시편 준비는 표면을 에멀션 페이퍼로 연마하여 표면 rippling을 제거한 후 전해연마를 실시하였다. 잔류응력 분포를 보면 1st layer와 2nd layer에서는 압축잔류응력이 측정되었고, 3rd layer에서는 인장 잔류응력이 측정되었다. 1st, 2nd layer의 압축잔류응력은 martensite 변태에 기인한 부피 팽창이 주원인이며, 1st, 2nd layer, HAZ 순으로 martensite 변태량이 높아 부피팽창이 커지므로 압축 잔류 응력이 존재하는 것으로 사료된다. 3rd layer의 인장잔류응력은 $\gamma\text{-[Fe/Ni]}$ 고용체로 인하여 austenite가 안정화되어, martensite변태가 일어나지 않은 결과로 생각된다. 1st 및 2nd layer 에서 생성된 압축잔류응력과 상반된 인장 잔류응력이 모재와 4th layer에서 생성되었으리라 사료된다. 본 연구에서 측정한 잔류응력은 많은 데이터를 얻지 못 하였고, 합금성분의 상이함에 따라 포아송비는 측정이 불가능하여 정성적인 결과만을 얻을 수 있었다. 그러나, 1st 와 2nd layer에는 압축잔류응력이 존재한다고 사료된다

Table. 2 Residual stress distribution of each layer

	Residual stress [GPa]	Youngs modulus[GPa]
HAZ	-0.22	203
1st layer	-0.37	238
2nd layer	-0.33	211
3rd layer	0.11	213

전자빔을 이용한 조성구배계면 형성은 주사조건과 주사방법을 변화시켜 조성구배 정도를 달리할 수 있다. 본 연구는 동일한 주사조건과 방법으로 수행하여, 4th layer로 두께가 큰 합금층을 형성시켰다. 만일 1~4회 주사시 주사조건을 변화하거나, 진동모드로 합금층을 형성시킨다면, 합금층 두께를 더 균일하게 할 수 있을 것으로 사료된다. 또한 반복주사 방법을 이용하면 표면에 Ni함량이 100 wt%에 가까운 조성구배합금도 얻을 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결론

저탄소강에 Ni판재를 부착 후 전자빔을 연속적으로 4회 주사하여 Ni/Steel 조성구배계면재료를 제조하였다. 4회주사로 약 8mm정도의 합금층을 얻을 수 있었으며, Ni 및 Fe 함량은 계단식으로 변화 되었다. 용융부 응고시 급격한 냉각으로 응고 균열이 관찰되었으며, 기공 및 액화균열은 관찰되지 않았다. 1st, 2nd layer 및 HAZ에서 martensite 변태가 형성되어 경도값이 증가하였고, 부피팽창으로 압축잔류응력이 형성되었다.

만일 주사조건 및 방법을 달리하면, 원하는 두께를 얻을 수 있고, 연속적인 조성구배를 형성하여 균열 발생을 줄이고 열응력에 강한 조성구배계면 재료를 얻을 수 있을 것이다.

후 기

실험을 도와주신 포항 산업기술 연구소 접합연구팀 김숙환 선배와 송상근씨께 감사드립니다.

참고문헌

- Masayuki, Niino and Shuhei Maeda, ISIJ International, Vol.30, No.9, pp.699~703 (1990)
- A. J. Ruys, J. A. Kerdic, C. C. Sorrell, J. Mater. Sci., Vol.31, pp.4347~4355 (1996)
- P.Czubarow, D. Seyferth, J. Mater. Sci., Vol.32, pp.2121~2130 (1997)
- J. H. Abboud, D. R. F. Wect, Mater. Sci. & Tech., July, Vol.5, pp.725~728 (1989)
- E. Gaffet., Applied Surface Sci., Vol.43, pp. 248~255 (1989)
- L. Renaud, F. Fouquet, A. Elhamdaoui, Acta Metall. Mater., Vol.38, No.8, pp.1547~1553 (1990)
- S. Tosto, F. Pierdominici, J. Mater. Sci., Vol.29, pp. 504~509 (1994)
- 김대순, 용접학회지, Vol.16, No.3, June, pp.40~43 (1998)
- 김재형, 김도훈, 정진만, 김철중, 대한금속학회지, 35권 8호, pp.1041 (1997)
- To Hoon Kim, Jae Hoon Chung, Material Transaction, JIM, Vol.38, No. 11, pp. 1010 (1997)
- A. Tauqir, H. Zaigham, F. H. Hashmi, J. Mater. Sci., Vol.32, pp.465~468 (1997)
- R. Singh and J. Fitz-Gerald., J. Mater. Res., Vol.12, No.3, Mar. pp.769~773 (1997)
- 이종섭, 김숙환, 용접학회지, Vol.16, No.3, June, pp.239~249 (1998)
- Sindo Kou, Welding Metallurgy, A Wiley Interscience Publication, pp.93~102 (1987)
- Sindo Kou, Welding Metallurgy, A Wiley Interscience Publication, pp.211~236 (1987)
- I. C. Noyan and J. B. Cohen, Residual stress measurement by diffraction and interpretation, Springer-Verlag New York, Chap. 5, pp.117 (1993)