

표면용융합금화법에 의한 AI합금의 후막표면경화기술의 현상

Surface Melting and Alloying Process for Surface Hardening of Aluminum Alloys

朴 和 淳* · 中田 一博**

Hwa-Soon PARK* and Kazuhiro NAKATA**



박 화순/부산공업대학교/1955년생/용융용접
야금 및 열원의 용융에
의한 표면개질 분야



中田 一博 (Kazuhiro
NAKATA)/大阪大學 溶
接工學研究所/AI합금의
용접성, 표면개질 및
플라즈마재료 프로세싱
분야

1. 서 언

최근, 특히 주목을 받고 있는 자동차, 철도차량, 선박, 항공기 등의 수송기구나 각종 산업기기의 경량화에 따른 알루미늄화에서도 알 수 있는 바와 같이, AI합금은 구조물의 경량화를 주도하는 재료가 되어 있다. AI합금과 경합을 하는 경량재료에는 금속재료로서는 Mg 및 Ti이 있는데, 이들은 고가라는 단점이 있다. 또 비금속재료로는 플라스틱·수지등이 있는데, 산업폐기물 등의 문제가 있으나, AI합금은 재활용이 용이하다. 그러나 구조재료로서의 AI합금의 특성에는 아직 많은 결점을 가지고 있으며, 가장 큰 결점의 하나는 철강재료에 비하여 내마모성이 현저하게 떨어진다는 것이다. 그러므로 이 점이 개선된다면, AI합금은 경량구조용재료로서 다양한 분야에서 철강재료를 대신할 수 있을 것으로 전망된다.

AI합금에 대한 내마모특성을 부여하기 위한 종래의 표면경화기술로서는, 고경도합금의 채용, 알루미이트처리등이 있는데, 충분한 경도가 얻어지지 않거나, 또는 고경도가 얻어져도 경화층의 깊이가 마이크론단위에 불과하여 고(高)하중하에서의 내마모특성 등에 대한 문제가 있었다. 이들 방법 이외에도 PVD, CVD, 도금 등에 의한 표면피복 방법과 표면의 합금화에 의한 표면경화법 등에 있어서 여러 방법들이 있으나, 경도가 높고 또한 후막의 경화층으로서 박리의 위험이 적은 표면경화처리기술은 확립되어 있지 않다고 할 수 있다. 따라서, 이 분야에 대한 기술개발이 산업계로부터 강하게 요구되고 있으며, 또한 이것과 관련된 연구가 활발하게 진행되고 있다¹⁾.

본 해설에서는, 내마모특성에 따른 AI후막기술의 현상(現狀)과 그 대표적인 기술로서, 표면용융에 의한 합금화를 이용하는 표면경화기술에 대하여 소개한다.

2. 표면경화기술의 현상

그림 1¹⁾은 Al합금의 표면경화에 관한 특허 및 문헌으로부터 표면경화층의 경도와 깊이와의 관계를 구한 것이다. 이 관계에 의하면, 대략 L형의 관계를 나타내고 있으며, 두 그룹으로 분류할 수 있다. 즉 한 그룹은 경도는 낮지만 두께는 밀리미터의 후막이 용이하게 얻어지는 방법인데, 이것은 TIG아크(GTA), MIG아크(GMA), 플라즈마아크(PTA) 등의 용접법을 응용한 표면합금화기술이다. 또 다른 한 그룹은 두께는 0.1mm 전후로 얇지만, 경도는 Hv800~1000 및 그 이상의 고경도가 얻어지는 방법에 의한 것인데, 주로 용사나 도금 등의 코팅 기술로 얻어지는 것이다. 여기서, 전자의 경우는 고경도화를 추구하기 때문에 합금화 물질과 그 조직제어의 개발, 그리고 후자에서는 후막화를 목표로하기 때문에, 성막(成膜)속도의 신속화나 Al기판과의 밀착성의 개선이 급후의 검토과제라고 할 수 있다.

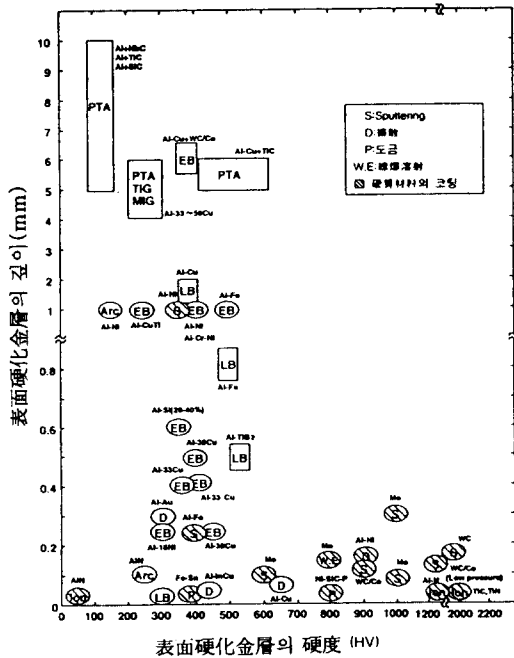


그림 1 Al합금의 표면경화층의 경도와 깊이와의 관계

그림 1중의 □마크는 저자의 연구그룹에 의한 PTA법이나 레이저빔(laser beam, LB)법, 또 전자빔(electron beam, EB)법에 의한 최근의 연구결과이며, 합금화물질의 개발에 의한 고경도화를 추구하고 있다.

3. 표면용융법에 의한 후막표면경화기술

주물재료의 표면을 재용융하여, 기공의 저감 및 조직의 미세화등을 행하는 기술은 이미 실용화되어 있는데, 여기에 급속응고나 합금화에 의한 고경도화·고기능화가 연구되고 있다.

3.1 표면소입

Al합금의 표면층을 재용융·급속응고시킴으로서, 미세조직, 과포화용체, 비평형상을 형성하여, 경도증가를 얻는 방법이다.

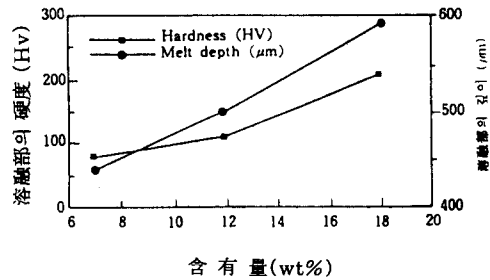


그림 2 Al-Si 2원합금의 전자빔 소입 결과

표면소입의 경우는, 합금량이 많을수록, 또 응고시의 냉각속도가 빠를수록 경도는 증가한다. 그림 2는 Sohi 등²⁾에 의한 Al-Si 2원계합금의 전자빔(EB)소입의 결과를 나타낸 것인데, 경도는 Si 함량의 증가와 함께 증가하며, 18%Si에서 Hv210, 0.6mm깊이의 경화층을 얻고 있다. 공정 Si조직에서는 Hv100~160정도를 나타낸다²⁻⁴⁾. Al-33%Cu공정에서는 Hv300정도로 깊이가 수100μm정도의 경화층을 얻고 있다⁵⁾. 또 냉각속도의 효과에 있어서는, Al-13Si-2Cu-2Ni합금의 레이저빔(LB)소입에서는 냉각속도 $5 \times 10^3 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 의 경우에 Hv150이 얻어지며, $1.2 \times 10^5 \text{ }^\circ\text{C/s}$ 가 되면 Hv240(두께 200μm)까지 증가

하는 결과를 얻고 있다⁴⁾. 그러나 일반 Al합금의 경우는 경도의 증가가 대체로 작은 편이다^{6,7)}.

3.2 표면합금화 · 육성

고경도의 경화층을 얻기 위해서는 모재 (Al) 자체의 고합금화가 필요하다. 그러나 고합금화에 의하여 Al합금의 인성이나 가공성이 떨어지기 때문에, 이 방법은 한계가 있다. 그러므로 모재표면층을 용융하여, 그곳에 각종물질을 첨가하므로써 모재 자체는 그대로 두고 표면층만이 후막의 경화층을 형성하는 연구가 활발해지고 있다. 용융열원으로는 고에너지밀도의 레이저빔 (LB) 이나 전자빔 (EB), 그리고 아크열원인 GTA, GMA 및 플라즈마마크가 이용되고 있다.

3.2.1 레이저빔 (LB) 합금화

그림 3은 LB합금화의 각종 첨가방식을 나타낸

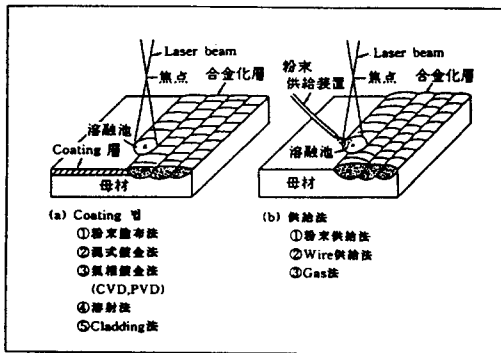


그림 3 레이저 합금화에 있어서 합금화물질의 첨가방법

표 1 Al에 대한 합금화물질의 분류

(1) 基材Al과 反應하여 化合物을 形成하는 것	(a) (N), 酸素(O) (非金屬元素) (b) B, C, Si (半金屬元素) (c) 金屬元素
(2) 化合物을 形成하지 않거나 하기에 어려운 것	세라믹스(非金屬)

것이다⁸⁾. 미리 모재의 표면에 코팅하는 방식과 용융지 (熔融池)에 직접 투입하는 방식이 있다.

또 합금화 물질은 표 1과 같이, Al과 화합물을 형성하는 것과 그렇지않은 것(예를 들어 세라믹스)으로 대별된다. 전자의 경우에는 반응생성물의 물성치가, 후자의 경우는 용융 Al과의 wettability 및 반응성이 문제가 된다. 그리고 이들은 후술하는 EB나 아크법에서도 마찬가지이다. 반금속(半金屬) · 금속의 합금화에서는 Si^{9~12)}, B^{8,13,14)}, Ti^{14,15)}, Ni^{16,17)}, Fe^{12~20)}, Cu²¹⁾ 등의 단독첨가의 효과가 검토되어져 있다. 岩佐등²²⁾은 16종의 금속원소에 대하여 CO2레이저 합금화층의 표면경도(최대치)에 대하여 검토하여, 그림 4와 같은 결과를 얻었다.

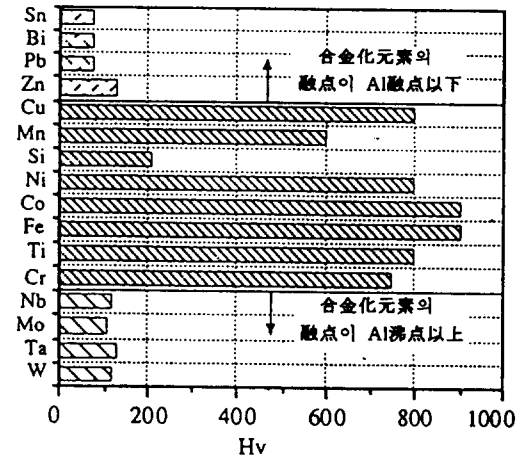


그림 4 레이저 합금화층의 경도와 첨가금속원소의 관계

그림 5에 A5052 Al합금에 대하여 합금물질로서 Fe와 Al의 혼합분말을 사용하여 합금화처리를 한 경우의 조직의 예를 나타내었다¹⁹⁾. 여기서 (a)는 공정조직, (b) 및 (c)는 침상(針狀)의 FeAl₃화합물이 분산되어 있는 것인데, (c)의 경우가 화합물이 더욱 미세하며 치밀하게 분포하고 있는 가장 양호한 조직이다. 그리고 (d)는 괴상(塊狀) 화합물인데, 내부에 균열이 발생하고 있다. 이들 조직은 분말의 혼합비율 및 레이저조건에 의하여 어느 정도의 조직제어가 가능하다. 즉, Fe분말의 비율이 많을수록, 초점과의 거리가 짧을수록, 또는 이동속도가 느릴수록 조직의 형태는 (a)로부터 (d)로

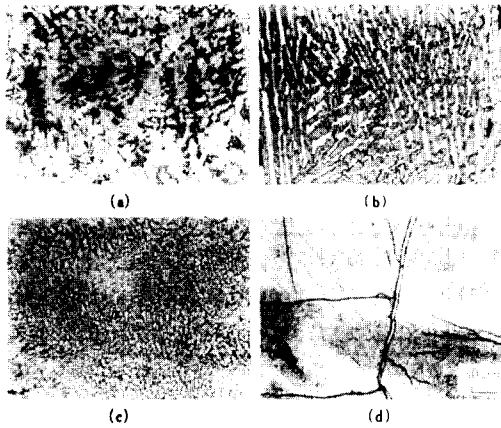


그림 5 레이저 합금화법에 의한 Fe-합금층의 전형적인 조직, 모재 JIS A5052

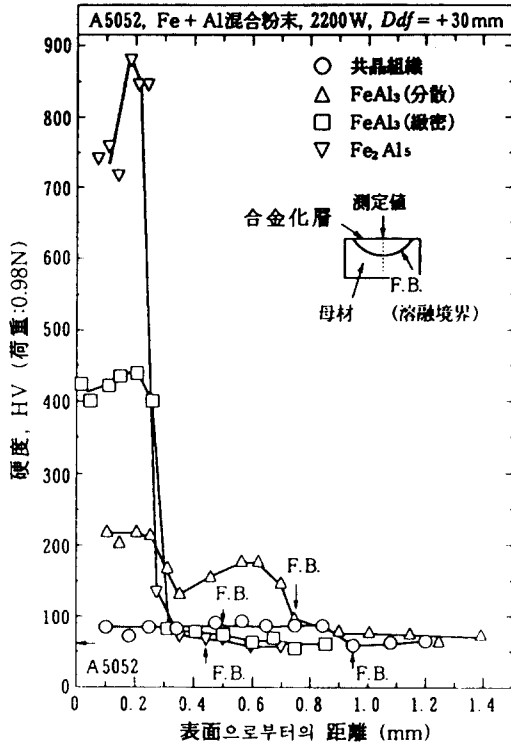


그림 6 레이저 합금화법에 의한 Fe-합금층의 단면경도의 분포, 모재 JIS A5052

이행하는 경향을 나타낸다. 그리고 그림 6에는 그림 5에서 나타낸 조직에 대응하는 Fe합금층의 단면경도의 분포를 나타내었다¹⁹⁾. 즉, Fe함유량의 증가와 함께 경도는 단조롭게 상승한다. 그리고 Fe

의 함유량 29~39mass%에서 미세한 침상의 FeAl₃가 분포하는 양호한 조직이 되며, 경도는 Hv300~550을 나타내었고, 크랙의 발생도 없었다. 또한 내마모성은 모재 A5052의 4배를 나타내었으며, SUS304강과 동일한 정도까지 향상하였다. 또 이들 금속의 복합첨가^{17,20)}에 대하여도 검토하고 있다. 그리고 Al, Ti, Cr의 분말도포법과 O₂, N₂가스법과의 병용에 의한 표면세라믹화(Al₂O₃, TiN, CrO₂)에 대하여도 검토하고 있다²³⁾. 세라믹스의 복합화에서는 분말의 공급방식에 의하여 TiC^{9,10,24,25)}, SiC¹¹⁾ 복합화층이 검토되었으며, 경도의 증가는 적지만 내마모성이 현저하게 향상되었다고 보고하였다. 그림 7은 저자의 연구팀이 CO₂레이저에 의하여 형성한 TiB₂입자복합화층¹⁴⁾의 단면조직을 나타낸 것인데, 이 경우에는 Hv500~600, 두께 약 0.5mm의 경화층이 얻어졌다.

Al합금표면에 레이저빔을 조사하면, CO₂레이저의 경우는 그 대부분이 반사되어 흡수되는 에너지

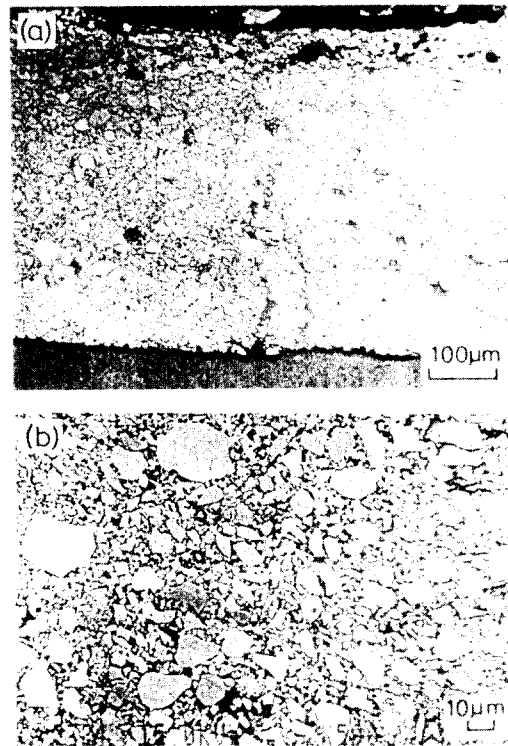


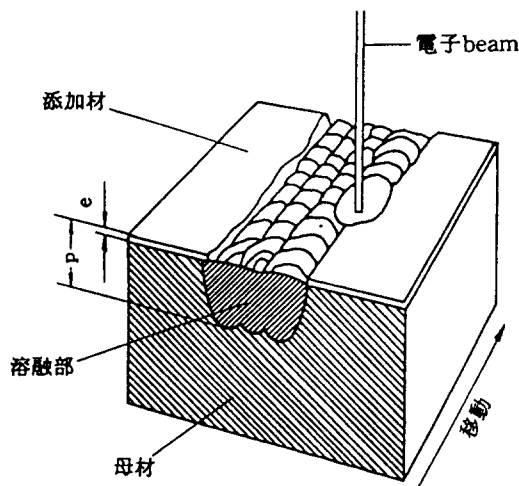
그림 7 레이저 합금화법에 의하여 생성된 TiB₂입자 복합화층의 조직

의 비율은 겨우 수%정도에 불과하다. 그러나, 합금화물질을 분말도포층이나 용사에 의한 코팅층의 형태로 Al합금의 표면에 형성하면, 레이저빔의 흡수율이 향상하는 효과를 가지므로 비교적 저출력의 CO₂레이저빔으로도 합금화층의 형성이 가능하게 된다. 또한 레이저빔의 흡수율의 관점으로부터는 파장이 짧은 YAG레이저쪽이 양호한데, 넓은 면적을 처리하기 위해서는 CO₂레이저쪽이 우수하다.

상기한 결과들로부터, LB법에 의하면, 두께가 수100μm~1mm정도까지의, 비교적 고경도인 Hv 300~600정도의 경화층을 국부적으로 형성하는 프로세스로서의 가능성이 크다고 할 수 있다.

3.2.2 전자빔 (EB) 합금화

Hiller²⁾는 그림 8에 나타내는 바와같이, Al-12% Si의 모재상에 철판을 얹고, EB에 의하여 용융합금화하여 Hv350이상에 두께가 1mm인 경화층을 얻었다. 그림 9는 Vinet등⁵⁾에 의하여 얻어진Si, Fe, Cu, Ni 합금화층의 경도와 합금량과의 관계를



母材 : GK - AlSi12
 添加材 : Fe, Ni, X5CrNi199合金
 $\frac{e}{p} \approx \frac{1}{10} \sim \frac{1}{20}$

그림 8 전자빔 합금화법의 예

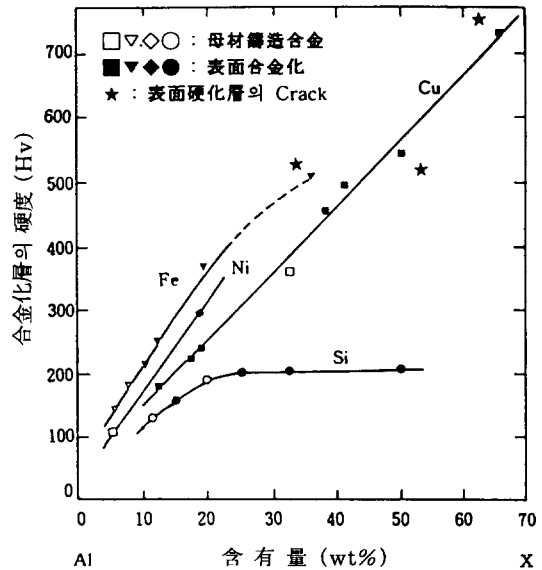


그림 9 전자빔 합금화층의 경도와 합금량과의 관계

나타낸 것이다. 그 첨가법으로서는 분말의 직접투입법이나 도포법보다도 플라즈마용사법으로 최량의 성질을 가지는 합금화층을 얻었다고 보고하였다. 합금원소로서는 Cu가 가장 효과적이며, Hv 400~500의 합금화층을 얻을 수가 있었는데, 이 이상의 정도에서는 균열이 발생하였다. 그리고山中등²⁶⁾은 Cu파이프의 내부에 TiC 등의 세라믹스 입자를 충전한 첨가제를 고안하여, EB법에 의하여 Cu+TiC 금속세라믹스 복합첨가층을 형성하고 있다.

EB법에서는 진공실내에서 처리를 해야하지만, LB법보다도 용융효율이 크며, 용융과 그 제어가 용이하다는 점으로부터, 정밀합금화법으로서 LB법과 함께 주목을 받고 있다.

3.2.3 아크 합금화

LB법이나 EB법의 경우는 장치비용이 많이 들기 때문에 보다 저코스트인 아크열원을 사용하는 방법이 활발히 검토되고 있다. LB나 EB법에 비하여 모재에 대한 열영향이 커지지만, 더욱 후막인 수 mm~10mm정도의 경화층을 얻을 수 있다. 또 아크열원으로는 시판되는 아크용접기를 그대로 적용할 수 있다는 장점도 있다.

(1) GT아크 및 GM아크 합금화·육성

GTA법은 가장 간편한 방법이다. 저자의 연구팀이 분말공급방식에 의하여, 각종 첨가금속에 대하여 검토한 결과²⁷⁾에 의하면, 일반적으로 상대도상에서 Al과 편정(偏晶)·포정(包晶)반응을 가지는 Fe, Co, Ni 등의 전이금속은 합금화가 어렵고, Cu나 Si 등의 공정(共晶)반응계의 금속은 합금화가 용이하다. 또 균열은 Hv300이상의 경도에서 발생하는 경향을 보였다. 그리고 균열의 발생경향, 경도 및 경도분포의 균일성등을 고려하여 보면 Cu가 가장 양호한 첨가금속이었다.

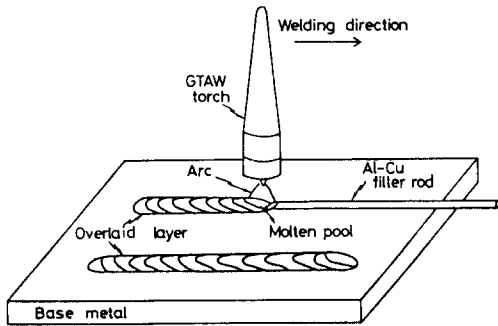


그림 10 용가봉 공급방식에 의한 GTA 합금화법의 예

GTA법의 일반적인 방식을 그림 10에 나타내었는데, 합금원소를 용가봉(溶加棒)의 형태로 용융지에 첨가하는 방법이다. OCC주조법에 의하여 제조된 Al-Cu50wt. %봉 (2~5mm dia.)²⁸⁾을 사용하여, 모재를 거의 용융시키지않고 합금화(덧살)하면, Hv250~300의 균일한 경도분포를 나타내는 두께가 4mm에 달하는 합금화층을 얻을 수 있다. 그림 11²⁹⁾에 그 조직을 나타낸 바와같이 금속간화합물 CuAl2(Hv500~600)가 미세하며 치밀하게 분산되어 있고, 또한 고온경도도 우수하다.

GMA법에서는 GTA법에 비하여 고속도로 합금화층의 형성이 가능하다. 그러므로 GMA법도 최근에는 검토가 되고 있는데, 와이어의 직경이 작은 1.2~2.0mm dia.의 Al 고(高)합금와이어의 개발이 과제라고 할 수 있다. 지금까지 압출법에 의한 Al-20Si-5Ni-3Cu 합금와이어³⁰⁾ 및 Cu파이프내에 Al와이어를 충전시킨 후 신선(伸線)가공한 Al-Cu 복합와이어^{31,32)}가 개발되어, 실용화단계에 있다. 전자는 합금화층의 경도는 Hv130정도이지만, 내



그림 11 GTA법에 의한 합금화층의 조직, JIS A 1070모재, Al-45%Cu 용가봉

마모성은 모재 주물의 5~10배정도까지 증가한다. 또 후자의 경우는 Hv200~300을 얻을 수 있으며, GTA법에 의해서도 적용되고 있다³³⁾.

(2) 플라즈마 분체육성법(PTA법)

이 방법은 플라즈마 아크를 이용하는 방법인데, 그 원리도를 그림 12에 나타내었다. 분말공급장치에 의하여 플라즈마를 통하여 용융지에 합금화물질을 첨가하는 방법이다. 이 방법은 이미 철강재료의 내마모성, 내열 육성법으로서의 실적이 있기 때문에, Al합금에 대한 적용의 가능성이 높은 프로세스이다^{34~39)}. GTA 및 GMA법에서는 용가재로서 선재를 사용하기 때문에 세라믹스의 첨가가

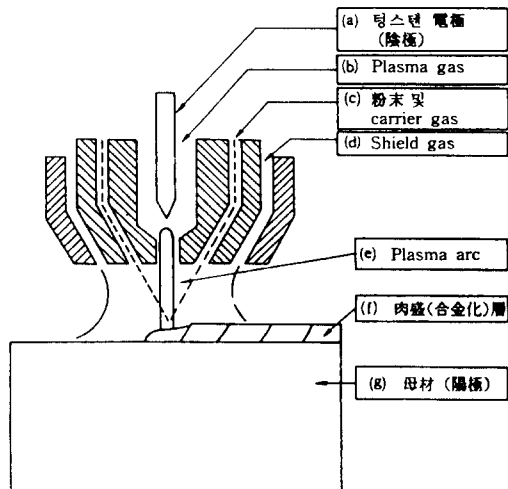


그림 12 플라즈마 분체육성법의 원리

곤란하다고 할 수 있는데, PTA법에서는 분말공급 방식이기 때문에 용이하다.

그림 13은 세라믹스입자로서 NbC, TiC, SiC를 복합 합금화한 조직을 나타낸 것이다³⁹⁾. 경도는 Hv120~140으로 모재 5083(Hv80)에 비하여 그다지 증가하지않았으나, 내마모성이 현저하게 개선되었으며, 두께는 6~7mm에 달하였다. 또 세라믹스입자의 입경 및 밀도가 복합합금화층중에서의 세라믹스입자의 균일분포와 밀접한 관계가 있다³⁹⁾.

그림 14는 각종금속분말을 합금화한 경우의 경도와 합금원소와의 관계를 나타낸 것이다³⁵⁾. 합금량과 함께 경도는 증가하는데, Hv250~300이상에서는 어느 경우도 GTA법과 마찬가지로 균열이 발생한다. 그 이유는 경하며 취약한 금속간화합물이 정출하기 때문인데, 금속원소를 사용하는 아크합

금화법의 한계라고 생각된다. 이러한 한계를 극복하기 위하여 금속원소와 세라믹스입자의 복합첨가가 검토되어지고 있으며, Cu와 TiC입자의 복합첨가에 의하면 Hv400~500으로, 내마모성이 각각 단독의 경우에 비하여 10배정도나 향상한다⁴⁰⁾.

4. 결 언

표면용융법에 의한 AI의 후막표면경화기술은, 현재 각 분야에서 활발한 연구개발이 진행되고 있으며, 일부 기술에 있어서는 실용화 단계에 와 있다. 그리고 그 목적기능은 주로 표면경화·내마모성인데, 금후, 내열성, 내식성, 전기·자기(磁氣) 특성 등의 광범위한 기능에 대한 연구의 전개가 또한 이루어질 것으로 생각된다.

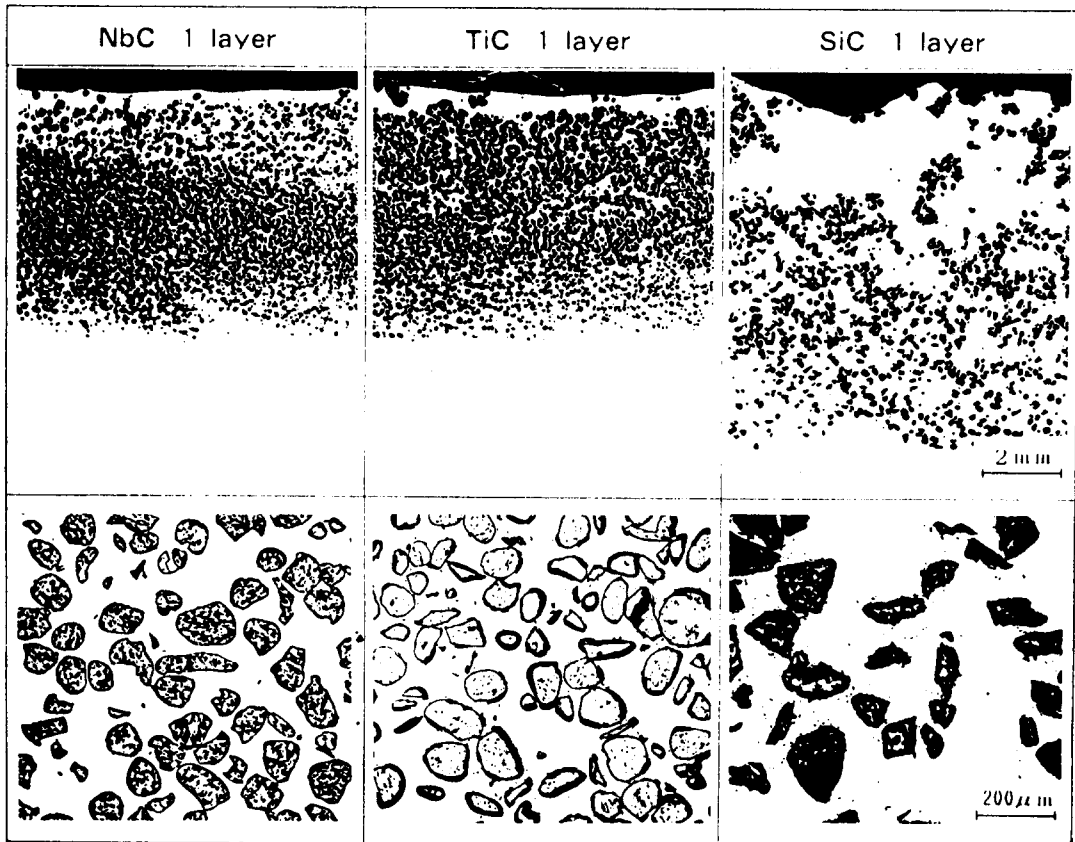


그림 13 플라즈마 분체육성법에 의한 세라믹스입자 복합화층의 단면조직

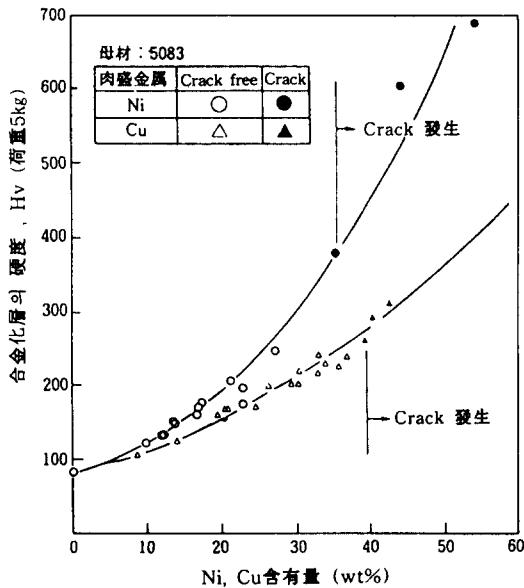


그림 14 PTA법에 의한 Ni 및 Cu합금화층의 경도와 합금량과의 관계

그리고 코팅법에 의한 후막표면경화법에 있어서도 주목해야 할 것이 많으며, 특히 감압(減壓)플라즈마 용사, 폭발용사 등의 새로운 용사법, CVD법, 복합도금법등이 커다란 가능성을 가지고 있다고 볼 수 있을 것이다^{1,4)}.

참고 문헌

- (財)金屬系材料研究開發(JRCM):表面硬化技術調査研究報告書(1989)
- M. Sohi, H. T. Bell: Proc. 2nd Int. Conf. Power Beam Technology, The Welding Institute, p. 286(1990)
- A. Bruckner, E. K. Tschegg and A. Schuler: J. Mat. Sci., 25(1990), p. 5220
- P. W. Leech: Thin Solids Films, 177(1989), p. 133
- B. Vinet and S. Paidassi: Rapidly Solidified Crystal Alloys(1985), p. 291
- 山口隆洋: 溶接技術, 33(1985), p. 43
- W. Hiller: Rev. Soudure, 36(1980), p. 159
- 中田一博: 金屬, 60(1990), p. 46
- J. D. Ayers and R. N. Bolster: Wear, 93(1984), p. 193
- K. P. Cooper and J. D. Ayers: Surface Engineering, 1(1985), p. 263
- G. Ficciardi, M. Cantello, G. Molio, W. Varani and E. Carlet: Proc. 2nd IFHT Semminar(?) (1989), p. 415
- A. M. Walker: Proc. Aliminum Technology '89, The Institute of Metals, 1(1986), p. 88
- F. Matsuda and K. Nakata: Trans. Welding Research Institute, Osaka Univ., 17(1988), p. 457
- F. Matsuda and K. Nakata: Proc. 2nd Int. Conf. Power Beam Technology, TWI, UK (1990), p. 297
- 上西, 杉本, 小林: 溶接學會溶接冶金研究委員會資料(1992), WM-1459-92
- S. Jobey: 22nd Int. Metallurgy Cong. (1988), p. 377
- W. J. Tomlinson and A. S. Bransden: J. Mat. Sci. Let., 13(1994), p. 1086
- M. Pierantoni and E. Blank: Proc. 2nd IFHT Semminar(1989), p. 355
- 富田正吾, 中田一博, 向山俊博, 松田福久: 溶接學會論文集12(1994), p. 295
- L. Gifnnes and A. Olson: J. Mat. Sci., 29(1994), p. 728
- 富田正吾, 中田一博, 松田福久: 溶接學會全國大會講演概要集, 54(1994), p. 62
- 岩佐 孝, 郡司貴浩, 岡部伸治, 渡部直也: 熱加工研究會論文集, 28(1992), p. 109
- N. Yasunaga: Proc. LAMP'87, Osaka, May 1987, p. 485
- J. D. Ayers: Thin Solid Films, 84(1981), p. 323
- J. D. Ayers et al: J. Metals, August 1981, p. 9
- 山中英之亮, 清水茂樹, 山田 浩: 日本溶接協會 表面改質技術委員會資料, 1994, SM-99-04
- 松田福久, 中田一博: 輕金屬學會講演概要集, 79(1990), p. 95
- 清水 亨: , No. 6(1990), p. 18
- 富田正吾, 中田一博, 松田福久: 輕金屬,

- 44(1994), p. 263
30. 佐佐木正登, 志村五雄, 松屋辰志, 佃 市三: 自動車技術會學術講演會前刷集, 902(1990), p. 2. 29
 31. 神戸良雄, 中田康俊, 栗原 繁, 小池弘之, 三宅聰之: 溶接學會論文集, 10(1992), p. 503
 32. 原田章二, 上山智之, 周 大慶, 工藤和直, 中田一博: 輕金屬溶接, 31(1993), p. 455
 33. 神戸良雄, 中田康俊, 栗原 繁, 小池弘之, 三宅聰之: 溶接學會論文集, 11(1993), p. 247
 34. 清水茂樹, 永井健介, 松田福久, 中田一博: 輕金屬, 40(1990), p. 761
 35. 松田福久, 中田一博: 溶接技術, 38-8(1991), p. 8
 36. 李 揆千, 中田一博, 李 暎浩, 松田福久: 高溫學會誌, 17(1991), p. 177
 37. 李 揆千, 中田一博, 李 暎浩, 松田福久: 高溫學會誌, 17(1991), p. 191
 38. 松田福久, 中田一博, 朴 成斗, 橋本武典: 高溫學會誌, 19(1993), p. 168
 39. K. Nakata, T. Hashimoto and F. Matsuda: Proc. 1st Int. Conf. Processing materials for Properties, TMS(1993), p. 1089
 40. 松田福久, 中田一博, 李 揆千, 橋本武典: 輕金屬學會講演概要集, 85(1993), p. 3
 41. 松田福久: 輕金屬, 40(1990), p. 746