

고엔트로피 합금을 이용한 레이저 클래딩 연구동향

남 상 우^{*,**} · 김 철 희^{*} · 김 영 민^{*,†}

*한국생산기술연구원 용접접합그룹

**서울대학교 재료공학부

Recent Studies of the Laser Cladding of High Entropy Alloys

Sangwoo Nam^{*,**}, Cheolhee Kim^{*}, and Young-Min Kim^{*,†}

*Joining R&D Group, KITECH, Incheon, 21999, Korea

**Dept. of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul, 08826, Korea

†Corresponding author : ymkim77@kitech.re.kr

(Received March 6, 2017 ; Accepted May 16, 2017)

Abstract

Recently, various researches and developments of high entropy alloys with outstanding physical properties has been reported. In welding research fields, versatile applications of high entropy alloys are being also considered to utilize their potential performances in welding and cladding. Rapid solidification rate of laser cladding as well as high configurational entropy of high entropy alloys can suppress the formation of undesirable intermetallic compounds which resulted from dissimilar combination of the base and cladding materials. Since laser cladding has a low dilution rate and scanty defects, remarkable properties can be achieved in hardness and wear resistance. In this paper, the effect of the variables in whole process was analyzed from powder preparation to laser cladding. Furthermore, the characteristics and issues of high entropy alloys for each type of substrate materials are discussed.

Key Words : High entropy alloy, Laser cladding, Hardness, Wear resistance, Coating

1. 서 론

고엔트로피 합금(High Entropy Alloys, HEAs)은 5가지 이상의 금속원소가 거의 동등한 비율로 혼합되어 높은 혼합엔트로피를 가지는 것을 특징으로 하는 신개념의 합금이다. 구체적으로 식(1)과 같이 계산된 혼합엔트로피가 1.5R이상인 경우 HEAs라고 말한다.

$$\Delta S^{mix} = -R \sum_i^N x_i \ln x_i \quad (1)$$

여기서 R은 기체상수(8.314 J/mol·K), ΔS^{mix} 는 혼합엔트로피, x_i 는 i번째 원소의 몰분율이다.

HEAs는 B. Cantor 연구팀에 의해서 발표된 단상의 면심입방(Face Centered Cubic, FCC) 구조를 가지

는 FeCrMnNiCo를 통해 주목을 받았다¹⁾. Science지에 게재된 이 합금은 1 GPa 이상의 인장강도와 200 MPam^{1/2}을 넘는 파괴인성을 나타냈으며, 저온에서도 우수한 기계적 성질을 보였다²⁾. Fig. 1과 같이 기존의 합금들보다 우수한 물성으로 가지고 있어 기존 구조용 합금이 가진 한계를 넘는 차세대 재료로 기대된다.

상용 합금계에서는 합금 구성 원소가 많을수록 금속간화합물(Intermetallic Compounds, IMCs)이 발생하여 물성을 저하시킨다. 이는 식(2)에 의해서 IMC의 혼합 자유에너지(ΔG_{IMC}^{mix})가 엔탈피(ΔH_{IMC}^{mix})의 영향으로 큰 음의 값을 가지는 안정한 상이 형성되기 때문이다.

$$\Delta G^{mix} = \Delta H^{mix} - T\Delta S^{mix} \quad (2)$$

그러나, HEAs를 이루는 원소들의 조합에서는 혼합엔

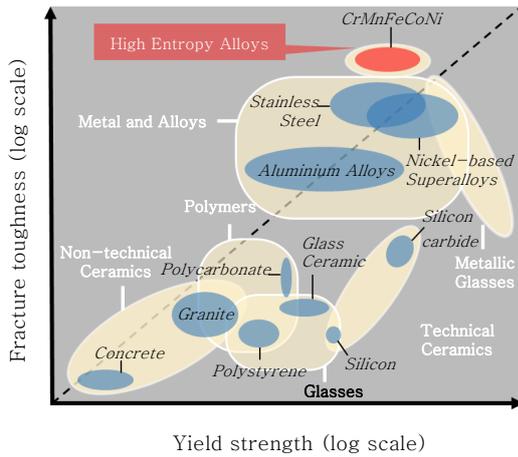


Fig. 1 Fracture toughness-yield strength map for high entropy alloys in relation to a variety of materials³⁾

탈피가 0에 가까운 값을 가지며 많은 합금원소의 수와 조성에 의하여 높은 혼합 엔트로피(ΔS_{HEA}^{mix})를 가진다. 따라서, 단상을 형성하려는 HEAs의 자유에너지(ΔG_{HEA}^{mix})가 형성될 수 있는 IMC들의 자유에너지보다 작은 경우($\Delta G_{IMC}^{mix} > \Delta G_{HEA}^{mix}$)에 IMC의 형성을 억제하고 단상으로 존재할 수 있다⁴⁾. 이러한 HEAs를 이루는 원소의 조합은 이론적인 계산인 CALPHAD (Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry) 혹은 다양한 실험적 조합법 (Combinatorial Method)을 통해 연구되고 있다.

HEAs에서 나타나는 특징들은 크게 4가지로 분류한다. 첫째는 고엔트로피 효과로, 앞에서 언급한 것처럼 Fig. 2와 같이 합금성분이 증가해도 다양한 IMC이 형성되지 않고 고용체를 이루어 비교적 단상에 가까운 구조를 가지는 것을 특징으로 한다⁵⁾. 둘째로, Fig. 2(b)와 같이 HEAs에서는 크기가 다른 원자들이 고용되어 심한 격자 뒤틀림이 발생하며 이에 따라 응력과 변형율이 발생한다. 이는 기존 체심입방(Body Centered Cubic, BCC) 구조에서 우수한 강도 및 경도 특성을 나타내는 요인이다⁶⁾. 세번째, HEAs은 일반 합금보다 확산속도가 느린데 이는 여러 원소의 원자들이 경쟁하며 확산 경로의 변동이 잦고 느린 원소에 의해서 확산이 제한되기 때문이다. 이는 석출물들이 핵생성 후에 성장하는 것을 제어하기에 좋은 환경을 제공하며 상변태를 지연시킨다. 마지막 HEAs의 특성은 단순하게 원소들의 혼합법칙(Rule of Mixture)을 따르기 보다는 이를 상회하는 특성을 가지는 것이다. 이는 앞서 언급한 HEAs의 특징들과 구성 원소들의 종합적인 상호작용으로부터 기인하여 독특한 특성을 나타내는 것으로 사료된다.

지금까지 HEAs를 이용한 연구의 대부분의 공정은 아크 용융과 주조를 이용하여 잉곳 등을 제조하여 기초

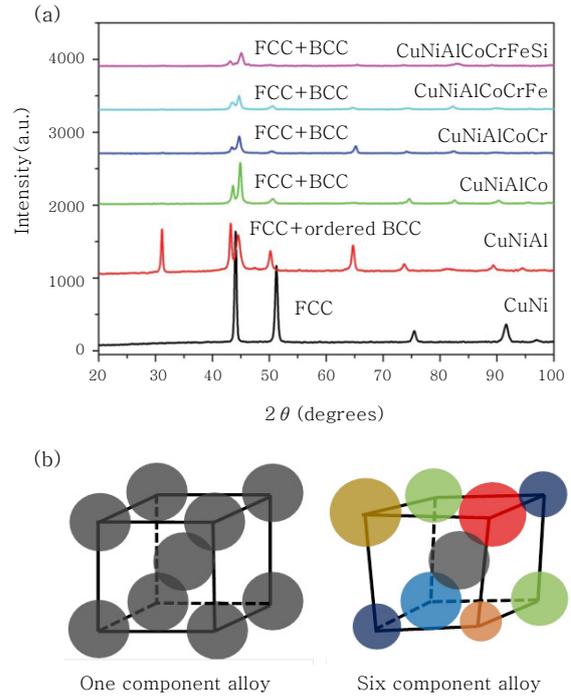


Fig. 2 (a) The variation of XRD patterns with addition of alloying elements⁵⁾; (b) Schematic diagram showing comparison of one-component and six-component BCC lattice

물성을 평가하는 단계의 연구가 많았다. 이와 같은 벌크 소재의 경우, 단상의 고용체를 만들기 위해서 높은 냉각속도가 요구되는데 시편의 크기가 커지면 내부와 외부의 냉각속도가 달라져 조직의 균일성 확보가 어렵기 때문에 대형화에 한계점이 있다. 또한, 많은 원소가 상당량 들어가므로 비싼 원소들을 함유한 HEAs은 구조용 재료로 사용하기에는 경제적인 문제가 있다. 따라서, HEAs의 사용을 우선적으로 기대할 수 있는 분야는 가격이 저렴한 모재에 고기능성의 물질을 코팅하는 시장이다.

HEAs 코팅 방법에는 반도체 장비를 이용한 스퍼터링⁷⁾이나 전기화학적 코팅⁸⁾도 보고되었으나 이 방법들은 시간 대비 적층 두께가 너무 얇기 때문에 모재와 다른 기계적 특성을 구현하기 위해서는 생산적인 측면에서 경제성이 없다. 따라서, 비교적 짧은 시간에 코팅을 할 수 있는 클래딩이 고성능의 HEAs을 적용하는데 적합하다. 클래딩을 이용한 연구는 가스텅스텐 아크용접 (Gas Tungsten Arc Welding, GTAW)^{9,10)} 혹은 플라즈마 아크용접(Plasma Arc Welding, PAW)¹¹⁾와 같은 아크 클래딩도 연구되었으나 최근 대부분의 연구는 레이저 클래딩이 이용되고 있다. 레이저 클래딩은 10^4 K/s~ 10^6 K/s 만큼 빠른 용고속도를 가지기 때문에 결정립을 미세화하는데 유리하고 특정 성분의 편석을 막을 수 있다¹²⁾. 또한, 빔의 집속도가 좋아서 열영향부가

좁고 모재의 희석률이 낮다. 이러한 특징들은 주로 균열, 변형, 모재의 야금학적 변화 등을 감소시키기 때문에 다른 방법과 비교했을 때 결함이 적고 코팅 품질이 우수하다. 따라서, 본 논문 현재까지 발표된 HEAs 재료가 적용된 레이저 클래딩 연구를 정리하고 향후 연구 개발 방향에 대하여 논의하고자 한다.

2. 본 론

2.1 공정변수의 종류 및 영향

HEAs 클래드를 제조하는 공정은 크게 HEAs 분말을 제조하는 공정과 레이저 클래딩 공정으로 구분된다. HEAs 분말을 제조하기 위해서 사용되는 분말은 주로 각 원소의 기초분말이 이용되며 FeSi, FeMn, FeMo 등의 철합금계도 사용된다. 분말의 입도는 주로 $30\ \mu\text{m} \sim 120\ \mu\text{m}$ 내에서 분포를 가지는 분말을 사용하고 있다. 녹는점이 다른 여러 분말이 혼합되어 사용되기 때문에 원소마다 분말의 입도를 최적화할 여지가 있으나 구체적으로 각각 분말의 크기, 분포, 균일성, 표면적, 유동성 등을 밝히거나 분말 특성과 관련된 구체적인 연구는 되지 않고 있다. 상용 합금의 클래딩 및 적층 제조 논문들에서 분말의 특성들이 클래딩 및 적층 부분에 기공이나 결함 등 품질에 큰 비중을 차지했음을 감안할 때 HEAs의 경우에도 구체적인 연구가 필요해 보인다.

분말의 혼합공정의 경우 1시간 정도의 간단한 혼합¹²⁾을 한 경우도 있었으며, 기계적인 혼합을 하는 경우 일반적으로 20시간 이상 혼합하는 등 혼합시간 차이가 컸다. 에탄올 같은 유기용매를 사용하여 습식 불밀¹³⁾을 하거나 수용성 유기 결합제를 첨가¹⁴⁾한 경우도 존재했다. 연구자에 따라서 분말혼합공정 및 혼합정도가 다양하나 이러한 차이가 HEAs 클래드에 미치는 영향에 대한 보고가 전무하다. 또한, 물리적인 혼합뿐 아니라 고에너지 밀링, 애터마이제이션 등 열·화학반응을 겸한 혼합공정을 통하여 미리 합금화된 분말의 이용도 고려해 볼 수 있다.

분말을 이용한 클래딩 방식은 적층제조와 같이 크게 2가지 방식으로 나뉜다¹⁵⁾. Fig. 3(a)와 같이 클래딩 전에 분말을 모재 위에 1 mm~2 mm 정도의 두께로 올려서 선택적 레이저 용융을 하는 PBF(Powder Bed Fusion) 방식이 있다. 반면에 Fig. 3(b)처럼 분말송급장치를 이용하여 레이저와 동축으로 분말을 공급하는 DED(Directed Energy Deposition) 방식이 있다. PBF 방식은 상대적으로 정밀하고 형상자유도 구현에 유리하여 적층제조 제품에 주로 사용되며, DED 방식은 분말회수율이 우수하고 대형부품 제작에 용이하여 클래딩과 같은 코팅

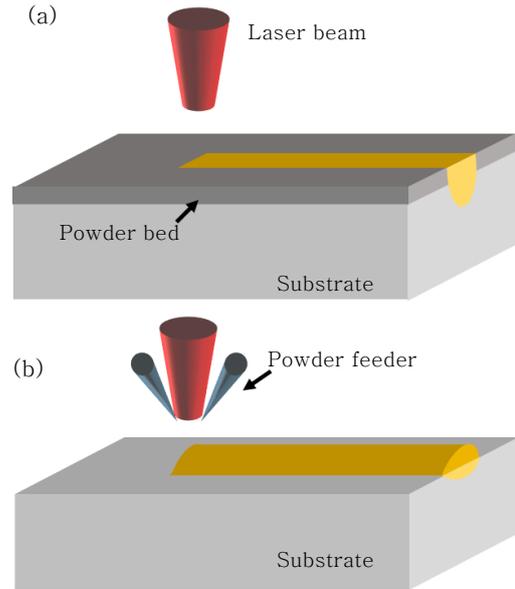


Fig. 3 Schematic figure of laser cladding process with different powder preparation. (a) powder bed fusion; (b) directed energy deposition

분야에 집중적으로 이용되고 있다.

레이저 클래딩 시 품질에 영향을 미치는 주요 변수로는 레이저 출력, 빔의 파장 및 모양, 초점거리 및 직경, 스캐닝 속도 등이 있다. 그리고 분말송급장치를 이용할 경우 분말 송급 방식, 송급팁과 모재간의 거리, 분말공급량, 조사 속도, 송급 각도 등도 고려해야 한다^{16,17)}.

$\text{Al}_x\text{FeCoNiCuCr}$ 합금을 AISI 1045 강재위에 CO_2 레이저를 이용하여 클래딩한 논문¹⁸⁾에 따르면, 분말을 모재위에 올려놓는 경우에 1 mm 이하의 두께는 레이저 공정조건을 조절하여도 적절한 희석률을 얻기가 어렵고, 1.6 mm 이상의 두께에서는 급격하게 균열의 수와 길이가 증가하여 1 mm~1.6 mm의 두께가 적합하다고 하였다. 또한, 빔직경이 3 mm일 때, 레이저출력을 1.2 kW~2 kW에서 스캐닝 속도를 2 mm/s~12 mm/s 범위 내에서 클래딩을 진행하였을 경우, 희석률을 최적화할 수 있는 적절한 레이저 출력과 스캐닝 속도는 각각 1.4 kW~1.8 kW와 8 mm/s~12 mm/s 이었다¹⁹⁾.

Fig. 4에서는 $\text{Al}_2\text{FeCoNiCuCr}$ 조성의 HEAs를 1.8 kW의 레이저 출력과 20 mm/s의 스캐닝 속도 조건에서 빔직경을 2 mm와 3.5 mm 두 조건으로 클래딩을 진행한 비드의 표면을 나타내고 있다¹⁸⁾. Fig. 4(a) 같이 빔직경이 3.5 mm 일 때에는 거시적인 클래드 형상이 잘 나왔으나, Fig. 4(b)와 같이 빔직경이 2 mm로 감소했을 때에는 용융 금속들이 하나로 연결되지 않고 분리되어 험핑비드를 형성했다. 추가적으로, 다중패스 클래딩을 할 때에는 1.0 mm~1.5 mm 겹침이 적

당하였고, 상대적으로 클래드의 외관을 조절함에 있어 스케닝 스피드의 변화보다는 적절한 빔직경이 더 큰 효과를 보인다고 보고하였다.

내화물 원소로 분류되는 4족(Ti, Zr, Hf), 5족(V, Nb,

Ta), 6족(Cr, Mo, W)들을 이용한 HEAs 조합도 연구가 되고 있는데, 이들 원소는 고용점을 가지므로 높은 레이저 출력이 필요하다. 또한, 일반적으로 기계적 물성이 우수하나 상대적으로 비중이 높고 경제적으로 비싸 상용화 측면에 어려움이 있다.

2.2 모재 종류에 따른 클래드 특성

2.2.1 철계 모재

HEAs은 높은 강도, 높은 경도, 높은 마모저항성뿐 아니라 화학적 저항성과 전자기특성 등 여러 가지 기능성 재료로서의 가능성을 가지고 있다. 철계 모재 위에 HEAs를 클래딩한 연구²⁰⁻²⁴⁾에서는 주로 모재의 기계적 특성을 보완하는 연구, 특히 클래드부의 경도 및 내마모성 향상에 초점이 맞추어져 있다.

철계 모재로 대표적으로 사용되고 있는 판재는 저탄소강²⁰⁻²⁵⁾이며, 스테인리스강¹²⁾ 혹은 중탄소강²⁶⁾ 등을 사용한 보고도 있으나 다양한 판재에 대한 연구가 필요하다.

Table 1은 선행된 연구들에서 가장 많이 보고하고 있는 소재들의 경도 특성을 정리한 것이다. FeCoNiCrCu 합금물질의 경우 주조 직후 133 HV의 경도 값을 가지는데²⁷⁾ 플라즈마 아크 클래딩을 진행한 경우 195 HV_{0.1}의 값을 같은 물질을 사용한 H. Zhang 등의 논문²⁰⁾에서는 레이저 클래딩을 적용하였을 때 375 HV_{0.5} 수준이었다. 이는 레이저 클래딩 공정에서의 빠른 냉각속도로 인하여 코팅층의 고용한계가 증가하고 나노크기의

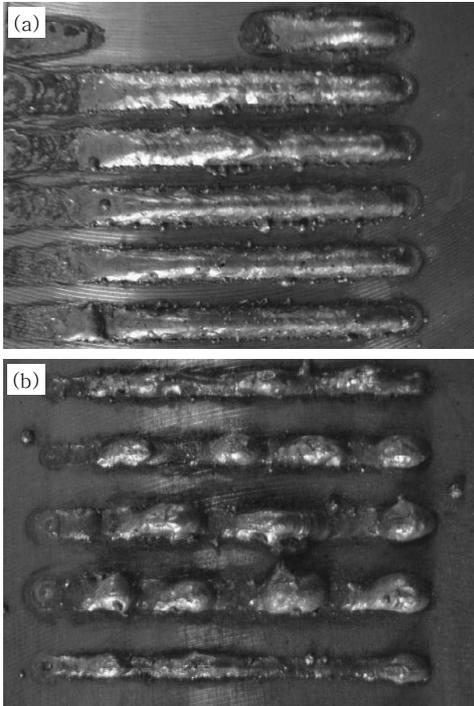


Fig. 4 Surface image of the Al₂FeCoNiCuCr coating (a) after optimizing process parameter; (b) before optimizing process parameter¹⁸⁾

Table 1 Hardness of substrate and HEAs coating layer fabricated by laser cladding

Substrate		Coating		Phase	Reference
Material	Hardness	Material	Hardness		
Q235	280 HV _{0.5}	FeCoNiCrCu FeCoNiCrCu + Si,Mn,Mo	375 HV _{0.5} 450 HV _{0.5}	FCC	20)
Q235	280 HV _{0.5}	NiCoFeCrAl3	800 HV _{0.5}	FCC + BCC	21)
Q235	280 HV	6FeNiCoCrAlTiSi	780 HV _{0.5}	BCC	22,23)
Q235	280 HV	FeCoNiCrAl ₂ Si	900 HV _{0.5}	BCC	24)
Q235	280 HV _{0.02}	Al ₂ CrFeCoCuTiNi _x	1102 HV _{0.02}	FCC + BCC	25)
Stainless Steel	243 HV _{0.25}	Al ₂ CrFeNiMo _x	678 HV _{0.25}	BCC	12)
Medium-carbon-steel	-	FeCoNiCrAl ₃ FeCoNiCrCuTiMoAlSiB _{0.5}	765 HV (7.5GPa) 1152 HV (11.3GPa)	BCC + B2 + Martensite	26)
Ti-6Al-4V	330 HV _{0.2}	TiVCrAlSi	628 HV _{0.02} (Matrix) 1108 HV _{0.02} (Silicide)	BCC + (Ti,V) ₃ Si ₃	28)
AZ231 (Mg)	70 HV _{0.1}	FeCoNiCrAlCuSi _{0.5} FeCoNiCrAlCu _{0.5} Si _{0.5}	700 HV _{0.5} 800 HV _{0.5}	BCC + FCC	29)

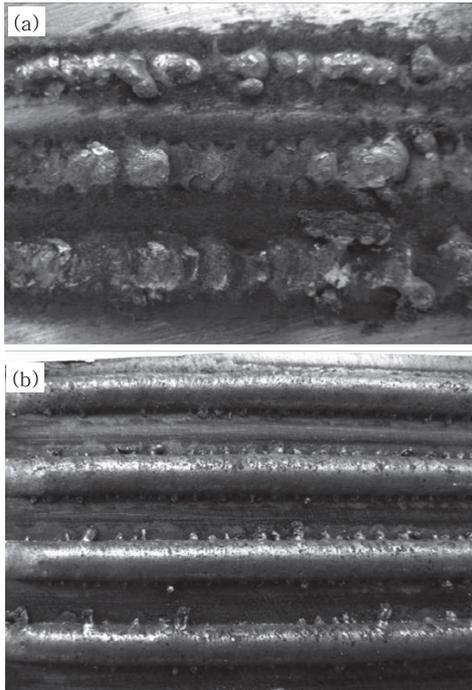


Fig. 5 Surface image of the FeCoNiCrCu coating (a) without Si, Mn and Mo additives (b) with Si, Mn and Mo additives²⁰⁾

석출물들에 의해서 결정립의 성장이 제한되기 때문이다.

또한, 이 연구에서 Si(1.2 mol.%), Mn(1.2 mol.%) 과 Mo(2.8 mol.%)를 첨가제로 추가한 경우에 경도 값이 450 HV_{0.5}로 크게 향상했을 뿐 아니라 Fig. 5(b) 처럼 코팅부가 험핑없이 외관이 우수하였으며 다중패스로도 문제가 없었다. FeCoNiCrCu 합금의 경우에는 결정학적으로 FCC 구조를 가지는데, Si, Mo 같은 큰 원소의 첨가에 의해서 격자 뒤틀림과 격자팽창이 발생하여 FCC 구조에서 BCC 구조로 변한다. BCC 구조는 FCC 구조에 비해서 슬립계가 많지 않기 때문에, 강도와 경도가 높은 반면에 깨지기 쉬운 특성을 가진다. 따라서 BCC 안정 원소를 첨가하여 FCC+BCC 혹은 BCC 구조로 높은 경도를 얻은 연구들이 진행되었으며, 700 HV 이상의 높은 비커스 경도 값을 보고하고 있다²²⁻²⁶⁾. 특히, NiCoFeCrAl₃ 합금을 클래딩한 경우에는 아크용융으로 제조한 비슷한 조성의 경도보다 50% 이상 향상된 800 HV 정도의 코팅층을 얻었다²¹⁾. BCC HEAs의 경우 경도 뿐만 아니라 고온물성이 우수하여 이와 관련하여 많이 연구가 되고 있다.

HEAs 연구에서 BCC/FCC 결정구조간의 경계를 규명하기 위한 여러 인자들에 대한 연구가 보고된 바 있다^{30,31)}. 원자크기 차이(δ), 혼합엔탈피(ΔH), 전기음성도 차이($\Delta\chi$), 원자가 전자 농도(Valence Electron Concentration, VEC) 등이 고려되었으나 이 인자들 중에

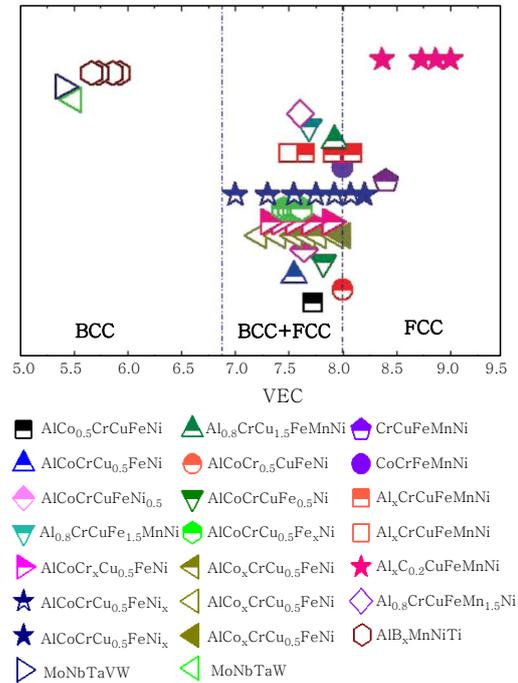


Fig. 6 Relationship between FCC, BCC phase stability and VEC for numerous HEAs³⁰⁾ (Fully open symbols: BCC, half up closed symbols: mixed FCC and BCC; fully closed symbols: FCC)

서 VEC가 여러 시스템에서 BCC와 FCC의 안정성 예측에 잘 부합하는 것으로 알려져 있다³⁰⁾. 구체적으로, VEC \geq 8.0인 경우에 FCC만 존재하며, 6.87 \leq VEC \leq 8.0 구간에서는 FCC와 BCC가 혼재하며, VEC $<$ 6.87인 경우에는 BCC만 존재한다. 따라서, VEC 값이 작은 Al(3), Ti(4), Nb(5), V(5), Ta(5), Cr(6), Mo(6), W(6) 등은 BCC 구조를 형성하는데 기여하며, VEC 값이 큰 Ni(10), Co(9), Fe(8), Mn(7)은 FCC 구조를 형성하는데 기여한다. Fig. 6에서는 여러 문헌에서 나온 다양한 시스템들을 정리하였는데, Al이 첨가된 HEAs의 경우 VEC에 의한 FCC/BCC 상 경계가 잘 맞지만, Mn을 포함하는 시스템에서는 FCC/BCC 상 경계가 맞지 않는 경우도 있어서 추가적인 지표에 관한 연구도 필요할 것으로 사료된다.

H. Zhang 등에 의한 연구논문에 따르면 FeCoNiCrCu-TiMoAlSiB_{0.5} 합금 조성을 클래딩한 경우에 최대경도가 1150 HV 정도로 우수한 값을 보인다²⁶⁾. 이는 Fig. 7에서 보듯이 BCC계 HEAs이 Ni 또는 Co 코팅보다 우수하며 초경합금(WC-Co/Ni)에 견주는 값이다³²⁾. 따라서, 가격이 비싼 Ni, Co계 합금(Inconel 및 Stellite)보다 우수한 코팅성능을 낼 수 있으며, 생산성 및 경제성에 따라서 이들의 시장을 대체할 수 있을 것으로 기대된다.

일반적으로 금속들의 원자반지름은 0.12 nm ~ 0.15 nm

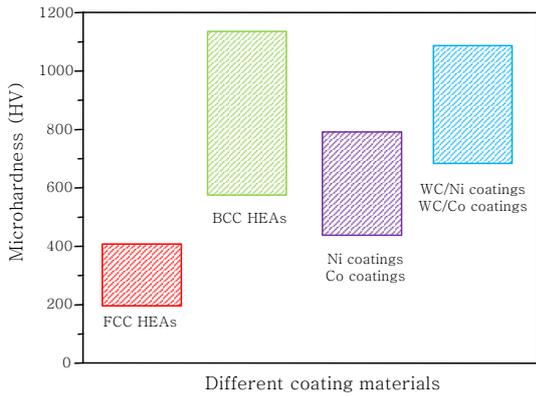


Fig. 7 Hardness range of different coating materials³²⁾

에 해당되며 주로 치환형 자리를 차지하지만, 위의 HEAs에 첨가된 보론(B)의 경우 0.082 nm의 상대적으로 작은 크기를 가져서 침입형 자리에도 들어갈 수 있다. 이 때문에 규칙적인 B2 입방구조를 형성하면서 격자변형에너지를 감소시키고 대칭성이 증가한다. 또한, 10가지 원소의 고엔트로피 효과와 레이저의 비평형 응고공정이 침입형 원자의 고용도를 향상시켰다. 게다가, 빠른 응고속도와 침입형 B원소의 존재는 마르텐사이트상의 핵생성을 촉발시켜 경도와 파괴인성을 동시에 향상시키는데 기여하였다.

앞선 B2 상과 마찬가지로 HEAs에서 많은 원소들의 혼합엔트로피에 의하여 금속간 화합물의 형성을 억제함에도 불구하고 라베스상(Laves phase)¹³⁾ 혹은 σ 상¹⁰⁾ 같은 IMC들이 석출하기도 한다. 이러한 석출물들은 일반적으로 특정 원소가 일정량 함유하거나 과량 첨가되었을 때 존재하며, 원소의 함량을 조절하면 사라지기도 한다. 이들은 냉각속도가 느린 클래딩 조건 혹은 후열처리를 진행한 경우에 많이 생성되는 것이 특징이다. 이러한 상들은 물성을 증진시키거나 악화시킬 수 있으므로 목표 범위에 맞게 조성 및 공정변수를 조절하여 제어하는 것이 바람직하다.

또한, B원소같이 침입형 자리에 들어갈 수 있는 원소로서 C, N, O 등이 있으며, 고엔트로피 탄화물, 질화물, 산화물, 탄질화물 등의 하드페이징 재료로도 연구될 수 있다.

내마모 저항성(Wear resistance)의 경우 M. M. Khruschov에 의한 연구에 의하면 비커스 경도와 비례한다고 보고하고 있으며 많은 연구에서 일반적으로 이와 부합한다³³⁾. X. W. Qiu에 의해 보고된 $Al_2CrFeCo-CuTiNi_x$ (x는 해당 HEAs 조성에서 Ni의 몰 비) HEAs를 레이저 클래딩한 연구에서는 Ni의 함량이 낮은 조성(x = 0.0, 0.5, 1.0)에서는 물질의 경도와 내마모성이 비례하였지만, 상대적으로 Ni 함량이 높은 조성(x =

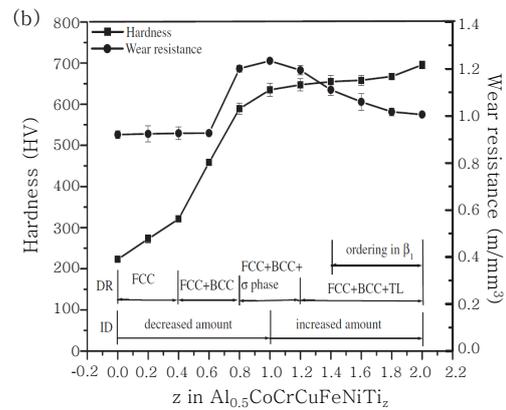
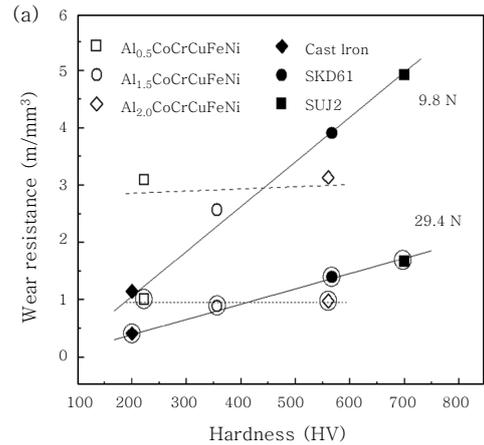


Fig. 8 Relationship between hardness and wear resistance (a) in the AlCoCrCuFeNi system³⁴⁾ (b) in the AlCoCrCuFeNiTi_z system³⁵⁾

1.5, 2.0)에서는 경도는 증가하였음에도 취성이 커서 낮은 마모성을 보였다²⁵⁾. 따라서, 경도가 내마모성에 기여하지만 물질의 인성 또는 취성도 영향을 미치기 때문에 마모가 경도에만 비례하는 유일한 요인은 아님을 알 수 있다.

Fig. 8(a)에서는 상용 철강재(Cast Iron, SKD61, SUJ2)와 $Al_yCoCrCuFeNi$ (y는 해당 HEAs 조성에서 Al의 몰 비) HEAs의 내마모 저항성과 경도의 관계를 나타내었다. 상용 철강재는 내마모 저항성과 경도가 정비례하지만 HEAs에서는 그렇지 않았다³⁴⁾. 단상의 FCC인 $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ (y = 0.5) 합금이 FCC/BCC 혼합된 상(y = 1.0, 2.0)보다 높은 가공경화 능력을 가지기 때문에 마모 테스트 동안 표면이 경화되어 보다 높은 마모 저항성을 나타냈다.

또한, $Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_z$ (z는 해당 HEAs 조성에서의 Ti의 몰 비) HEAs을 제조하여, Ti 원소의 첨가량에 따라서 존재하는 상들의 영향 및 내마모 저항성과 경도에 미치는 영향을 분석했다³⁵⁾. Fig. 8(b)와 같이 Ti 함량이 증가하면서 CoCr 유사상인 σ 상(z = 0.8~1.2)와 Ti_2Ni 유사상인 TL상(z = 1.2~2.0) 등 석출상이 나

타하는데, 내마모성을 가지는 CoCr 유사상이 Ti_2Ni 유사상으로 대체되면서 오히려 경도의 증가에도 내마모성이 감소한다. 이와 같이 HEAs에서 내마모 저항성은 경도와 비례하지 않고 재료의 취성, 인성, 결정구조, 석출물 등 다양한 요인에 의하여 영향을 받아 새로운 특성을 나타내기 때문에 구체적인 메커니즘을 규명하는 연구가 필요하다.

2.2.2 비철계 모재 (Mg, Al, Ti)

Mg계 합금이나 Al계 합금 모재에 레이저 클래딩을 하는 경우, 낮은 용융점으로 인해서 모재의 희석률이 중요시 된다. T. M. Yue는 AlCoCrCuFeNi HEAs를 Mg 모재에 클래딩 하였으며, 입열을 줄이기 위해서 300 W급 펄스형 Nd:YAG 레이저를 사용했다³⁶⁾. Mg의 경우에는 Mg의 비등점(1380 K)이 적용된 HEAs의 용융점(1603K) 보다 낮기 때문에 클래딩에 어려움이 있다. 따라서, 분말이 Mg 용융풀에 들어가기 전에 레이저 빔과 만나 예열되도록 하였다. 50 % 겹치기 조건으로 진행하여 단면을 보았을 때 2층이 형성되며 이를 통해 낮은 용융점과 비등점을 가진 Mg의 문제를 해결했다. 또한, 희석률을 최소화하기 위해서 플라즈마 용사 후에 레이저로 재용융시키는 2단계 공정을 통한 연구도 진행된 바 있다³⁷⁾.

AZ31 모재 위에 FeCoNiCrAlCu_{0.5}Si_{0.5} 합금을 클래딩한 경우에는, HEAs 클래드부의 경도가 모재에 비해서 10배 이상 높은 값을 보였고 부식전류밀도는 10배 이상 낮아 표면의 부식 저항성을 크게 향상시켰다²⁹⁾.

Mg계 모재를 사용했을 때와 마찬가지로 Al 1100 합금을 모재로 사용하여 AlFeCrCoNi 합금을 클래딩한 경우에도 모재의 입열을 최소화하기 위해 2층 코팅을 이용했다¹⁴⁾. 하부층과 상부층을 각각 21 J/mm²과 25 J/mm²의 다른 입열을 준 경우에 21 J/mm²의 같은 입열로 2층이나 단층 클래딩을 한 경우보다 부식 저항성이 우수했다. 이는 상부층에 하부층보다 강한 입열을 가해도 모재로부터의 추가적인 희석은 제어하면서 코팅층 조성과 미세조직을 균일하게 하기 때문이다.

Ti계 합금의 경우 낮은 밀도 및 고강도 등의 특성으로 항공우주 분야에서 이용되고 있으나 기존의 Ti계 합금의 특성만으로는 사용처가 제한된다. 따라서, 코팅을 통해 고온에서 산화 및 마모 저항성을 높이는 연구가 진행되고 있다.

C. Huang은 Ti-6Al-4V 합금 위에 TiVCrAlSi를 클래딩하여 내마모 저항성이 향상된 우수한 품질의 클래드를 보고했다. Fig. 9(a)와 같이 다중패스에도 안정적인 클래드부를 얻었으며 Fig. 9(b)와 같이 고액 계

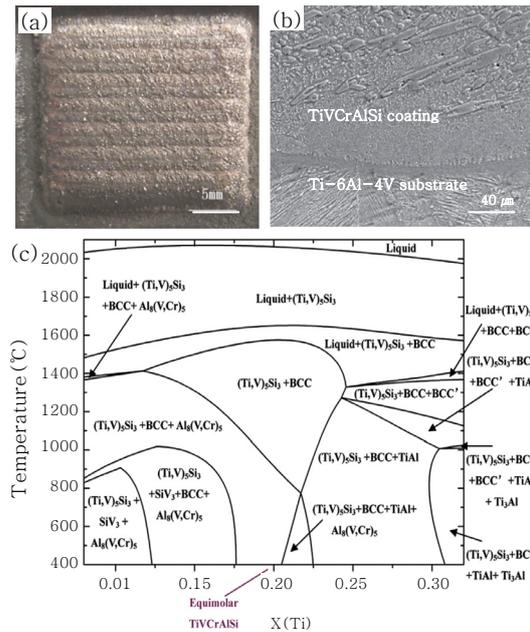


Fig. 9 (a) Surface appearance of TiVCrAlSi clad on Ti-6Al-4V substrate; (b) SEM image of the interface; (c) calculated phase diagram of TiVCrAlSi system^{28,38)}

면에 크랙과 기공이 거의 없었다. 클래드부는 BCC 상과 규화물($(Ti,V)_5Si_3$)이 존재하였으며, 800 °C의 고온에서 산화저항성을 상당히 향상시켰다³⁸⁾. 1108 HV의 경도 값을 가지는 규화물이 상대적으로 연성이 높은 HEAs 기질에 분포하고 있어 취화를 막고 마모 저항성을 증진시킨다²⁸⁾. 게다가, 후열처리를 통해서 새로운 IMC인 $Al_8(V,Cr)_5$ 가 실험적으로 제조되어, 이를 확인하기 위해 CALPHAD 전산모사를 이용하여 2~3 성분계를 바탕으로 5 성분계에서 이 상이 안전하게 존재할 수 있는 상평형 영역을 Fig. 9(c)와 같이 규명했다.

3. 결 론

차세대 재료로 주목 받고 있는 고엔트로피합금을 레이저 클래딩에 적용한 연구에 대해서 살펴보았으며, 그 결과를 다음과 같이 정리할 수 있다.

- 1) 고엔트로피합금은 높은 혼합 엔트로피에 의해서 금속간 화합물의 형성이 억제되는 새로운 개념의 고성능 금속재료이다.
- 2) 레이저 클래딩의 빠른 응고속도와 적은 입열에 의한 낮은 희석률 또한 금속간화합물의 핵생성이나 성장을 제어하는데 도움을 준다.
- 3) 고엔트로피합금을 레이저 클래딩하여 결합이 적고 품질이 우수한 클래드를 얻었으며, 클래드 부는 모재의 경도, 내마모, 내식성, 내산화성 등의 특성들을 상당히

향상시켰다.

4) 모재도 철계 합금뿐만 아니라 비철계 합금으로 다방면으로 적용되고 있다.

5) 이러한 연구들은 다성분계에서 실제적인 상변화 거동을 이해하는데 도움을 주어 이론적인 연구에도 귀중한 가치를 가지고 있다.

6) HEAs의 지속적이고 체계적인 연구를 통하여 경제성 및 생산성을 갖추면 코팅시장 및 용접재료 시장에서 상용화가 가능할 것으로 기대된다.

References

1. B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight and A. J. B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Materials Science and Engineering, A*, 375-377 (2004), 213-218
2. B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George and R. O. Ritchie, A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications, *Science*, 345(6201) (2014), 1153-1158
3. Z. Li, K. G. Pradeep, Y. Deng, D. Raabe and C. C. Tasan, Metastable high-entropy dual-phase alloys overcome the strength-ductility trade-off, *Nature*, 534(7606) (2016), 227-230
4. D. B. Miracle, J. D. Miller, O. N. Senkov, C. Woodward, M. D. Uchic and J. Tiley, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications, *Entropy*, 16(1) (2014), 494-525
5. M. H. Tsai and J. W. Yeh, High-Entropy Alloys, A Critical Review, *Materials Research Letters*, 2(3) (2014), 107-123
6. O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang and P. K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 18(9) (2010), 1758-1765
7. H. W. Chang, P. K. Huang, J. W. Yeh, A. Davison, C. H. Tsau and C. C. Yang, Influence of substrate bias, deposition temperature and post-deposition annealing on the structure and properties of multi-principal-component (AlCrMoSiTi)N coatings, *Surface & Coatings Technology*, 202(14) (2008), 3360-3366
8. C. Z. Yao, P. Zhang, M. Liu, G. R. Li, J. Q. Ye, P. Liu and Y. X. Tong, Electrochemical preparation and magnetic study of Bi-Fe-Co-Ni-Mn high entropy alloy, *Electrochimica Acta*, 53(28) (2008), 8359-8365
9. J. H. Chen, P. N. Chen, P. H. Hua, M. C. Chen, Y. Y. Chang and W. Wu, Deposition of Multicomponent Alloys on Low-Carbon Steel Using Gas Tungsten Arc Welding (GTAW) Cladding Process, *Materials Transactions*, 50(3) (2009), 689-694
10. J. H. Chen, P. N. Chen, C. M. Lin, C. M. Chang, Y. Y. Chang and W. Wu, Microstructure and wear properties of multicomponent alloy cladding formed by gas tungsten arc welding (GTAW), *Surface & Coatings Technology*, 203(20-21) (2009), 3231-3234
11. J. B. Cheng, X. B. Liang, Z. H. Wang and B. S. Xu, Formation and Mechanical Properties of CoNiCuFeCr High-Entropy Alloys Coatings Prepared by Plasma Transferred Arc Cladding Process, *Plasma Chemistry and Plasma Processing*, 33(5) (2013), 979-992
12. W. Wu, L. Jiang, H. Jiang, X. Pan, Z. Cao, D. Deng, T. Wang and T. Li, Phase Evolution and Properties of Al₂CrFeNiMo_x High-Entropy Alloys Coatings by Laser Cladding, *Journal of Thermal Spray Technology*, 24(7) (2015), 1333-1340
13. X. W. Qiu, Y. P. Zhang and C. G. Liu, Effect of Ti content on structure and properties of Al₂CrFeNiCoCuTi_x high-entropy alloy coatings, *Journal of Alloys and Compounds*, 585 (2014), 282-286
14. Y. Shon, S. S. Joshi, S. Katakam, R. Shanker Rajamure and N. B. Dahotre, Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum, Corrosion behavior, *Materials Letters*, 142 (2015), 122-125
15. J.-G. Byun and S.-M. Cho, Trend of Metal 3D Printing by Welding, *J. of Welding and Joining*, 34(4) (2016), 1-8 (in Korean)
16. C. Lee, H. Park and C. Lee, Cracking Susceptibility of Laser Cladding Process with Co-Based Metal Matrix Composite Powders, *J. of Welding and Joining*, 32(6) (2014), 41-46 (in Korean)
17. Y.-N. Ahn and C. Kim, Comparison of Powder Feeding and Wire Feeding in Laser Cladding, *Journal of KWJS*, 31(4) (2013), 13-16 (in Korean)
18. X. Ye, M. Ma, Y. Cao, W. Liu, X. Ye and Y. Gu, The Property Research on High-entropy Alloy Al_xFeCoNiCuCr Coating by Laser Cladding, *Physics Procedia*, 12 (2011), 303-312
19. X. Ye, M. Ma, W. Liu, L. Li, M. Zhong, Y. Liu and Q. Wu, Synthesis and Characterization of High-Entropy Alloy FeCoNiCuCr by Laser Cladding, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2011 (2011), 1-7
20. H. Zhang, Y. Pan and Y. Z. He, Synthesis and characterization of FeCoNiCrCu high-entropy alloy coating by laser cladding, *Materials & Design*, 32(4) (2011), 1910-1915
21. H. Zhang, Y. Z. He, Y. Pan, Y. S. He and K. S. Shin, Synthesis and Characterization of NiCoFeCrAl₃ High Entropy Alloy Coating by Laser Cladding, *Advanced Materials Research*, 97-101 (2010), 1408-1411
22. H. Zhang, Y. Pan and Y. Z. He, Effects of Annealing on the Microstructure and Properties of 6FeNiCoCrAlTiSi High-Entropy Alloy Coating Prepared by Laser Cladding, *Journal of Thermal Spray Technology*, 20(5) (2011), 1049-1055
23. H. Zhang, Y. Pan, Y. Z. He and H. S. Jiao, Microstructure and properties of 6FeNiCoSiCrAlTi high-entropy alloy coating prepared by laser cladding, *Applied Surface Science*, 257(6) (2011), 2259-2263
24. H. Zhang, Y. Z. He, Y. Pan and L. Z. Pei, Phase selection, microstructure and properties of laser rapidly solidified FeCoNiCrAl₂Si coating, *Intermetallics*, 19(8) (2011), 1130-1135
25. X.-W. Qiu and C.-G. Liu, Microstructure and proper-

- ties of Al₂CrFeCoCuTiNi_x high-entropy alloys prepared by laser cladding, *Journal of Alloys and Compounds*, 553 (2013), 216-220
26. H. Zhang, Y. He and Y. Pan, Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCu-TiMoAlSiB_{0.5} high-entropy alloy by martensite strengthening, *Scripta Materialia*, 69(4) (2013), 342-345
 27. J. W. Yeh, S. K. Chen, J. Y. Gan, S. J. Lin, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang, Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 35a(8) (2004), 2533-2536
 28. C. Huang, Y. Zhang, R. Vilar and J. Shen, Dry sliding wear behavior of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V substrate, *Materials & Design*, 41 (2012), 338-343
 29. T. M. Yue and H. Zhang, Laser cladding of FeCoNiCr-AlCuxSi_{0.5} high entropy alloys on AZ31 Mg alloy substrates, *Materials Research Innovations*, 18(sup2) (2014), S2-624-S622-628
 30. S. Guo, C. Ng, J. Lu and C. T. Liu, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *Journal of Applied Physics*, 109(10) (2011), 103505
 31. Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu and Y. Yang, High-entropy alloy, challenges and prospects, *Materials Today*, 19(6) (2016), 349-362
 32. H. Zhang, Y. Pan, Y. Z. He, J. L. Wu, T. M. Yue and S. Guo, Application Prospects and Microstructural Features in Laser-Induced Rapidly Solidified High-Entropy Alloys, *Jom*, 66(10) (2014), 2057-2066
 33. M. M. Khruschov, Principles of abrasive wear, *Wear*, 28 (1974), 69-88
 34. C. J. Tong, M. R. Chen, S. K. Chen, J. W. Yeh, T. T. Shun, S. J. Lin and S. Y. Chang, Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metallurgical and Materials Transactions a-Physical Metallurgy and Materials Science*, 36a(5) (2005), 1263-1271
 35. M. R. Chen, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang and C. P. Tu, Microstructure and properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNiTi_x (x=0-2.0) high-entropy alloys, *Materials Transactions*, 47(5) (2006), 1395-1401
 36. T. M. Yue, H. Xie, X. Lin, H. O. Yang and G. H. Meng, Solidification behaviour in laser cladding of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy on magnesium substrates, *Journal of Alloys and Compounds*, 587 (2014), 588-593
 37. T. Yue, H. Xie, X. Lin, H. Yang and G. Meng, Microstructure of Laser Re-Melted AlCoCrCuFeNi High Entropy Alloy Coatings Produced by Plasma Spraying, *Entropy*, 15(7) (2013), 2833-2845
 38. C. Huang, Y. Zhang, J. Shen and R. Vilar, Thermal stability and oxidation resistance of laser clad TiVCrAlSi high entropy alloy coatings on Ti-6Al-4V alloy, *Surface and Coatings Technology*, 206(6) (2011), 1389-1395