고융점 금속 3D프린팅 소재의 중성자회절 잔류응력 측정

김 동 규^{*,†} · 우 완 측^{**}

^{*}울산대학교 기계공학부

^{**}한국원자력연구원 중성자과학연구센터

Neutron Diffraction Measurement of Residual Stress in High Melting Point Metals Processed by 3D Printing

Dong-Kyu Kim^{*,†}, and Wanchuck Woo^{**}

^{*}School of Mechanical Engineering, University of Ulsan, Ulsan, 44610, Korea

^{**}Neutron Science Center, Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon, 34057, Korea

[†]Corresponding author : kimdk@ulsan.ac.kr

(Received October 21, 2018 ; Revised November 20, 2018 ; Accepted November 21, 2018)

Abstract

Recently metal 3D printing technology has been considered as one of the most innovative manufacturing technology due to its various advantages. In particular, there have been urgent needs for technology using high melting point metal (HMPM) for the extreme environmental applications such as defense weapon, aerospace rocket, power plant. In this study, we conducted feasibility test for fabrication of Mo and W alloys using direct energy deposition (DED), which is one of the major additive manufacturing (AM) technologies. It is of great concern that the as-processed HMPMs are expected to have significant residual stress due to the use of high laser power in the 3D printing process. So we measured the residual stress and microstructure of Mo and W alloys processed by DED using non-destructive neutron diffraction method. The result demonstrated that the residual stress in the as-processed HMPMs is not significant ranging from -100 to 200 MPa regardless of the high applied heat input due to the low thermal expansion and stress relief caused by intergranular micro-cracking.

Key Words : 3D printing, Direct energy deposition, High melting point metal, Residual stress, Neutron diffraction

1. 서 론

최근 4차 산업혁명 시대 첨단 생산기술로 주목받고 있는 3D프린팅 기술에 대한 연구가 활발하게 이루어지고 있다¹⁾. 3D 프린팅 기술은 디지털화된 3차원 제품 정보를 2차원 정보 조합으로 나누고 2차원 패턴을 한 층씩 적층하면서 최종적으로 제품화하는 기술이다. 3D 프린팅 기술의 공식용어는 적층제조(additive manufacturing, AM)로, 벌크소재를 이용하여 제품화 과정에서 불필요한 부분을 기계가공의 방식으로 제거하면서 최종적으로 제품을 제조하는 기존의 절삭가공기술과 구

분되는 제조기술이다. 3D 프린팅 기술은 기존의 제조 패러다임을 대체하는 혁신 제조기술로서 받아들여지면서 대상소재 및 적용분야도 매우 다양해지고 있다. 특히, 극한의 고온 환경에서 높은 내구성이 요구되는 분야에 적용 가능한 용점이 2500 °C 이상인 고융점(high melting point) 소재의 3D 프린팅 기술개발에 대한 급진적인 수요가 발생하고 있다. 고융점 소재는 국방무기, 항공우주 발사체 및 추진체, 발전소 등의 극한 고온 환경에 적합하다.

본 연구에서는 고온·고압환경에서 높은 내구성이 요구되는 곳이 적용이 가능한 Mo합금과 W합금을 대상소재로 선정하였다. 이 소재는 세계 1차대전 당시 군사적

Fig. 1 Cracks in the materials with high melting point produced by direct energy deposition due to harmful residual stress

인 용도로 전자에 적용되면서 높은 열과 강도가 요구되는 곳에 널리 쓰이는 계기가 되었다. 열팽창계수가 Mo 합금과 W합금의 경우 각각 $5.2 \times 10^{-6}/K$ 와 $4.5 \times 10^{-6}/K$ 로써 일반적으로 Al합금 $23.6 \times 10^{-6}/K$, 탄소강 $12.2 \times 10^{-6}/K$ 인 것을 감안하면 상당히 작기 때문에 열변형이 크지 않다. 또한 순수한 W과 Mo는 녹는점이 각각 3422 °C와 2617 °C로써 모든 원소 중에서 1위와 6위에 이를 정도로 열에 강하고 강도가 높아 공구가, 합금강, 특수강, 고속도강 등 철강제품에 첨가제로 주로 사용된다.

일반산업에 사용되는 금속재료와 달리 고온 극한환경에 적용가능한 고융점 소재 및 부품에 대한 공정개발에는 여러 애로사항이 있다. Mo, W, Nb 합금 등의 고융점 소재는 내화성(refractory)이 우수한 반면에 난삭성(difficult-to-cut)으로 인해 기계가공이 어려운 문제가 있다. 이에 대한 대안으로 Fig. 1(a)에 주어진 바와 같이 고출력 레이저를 이용한 3D프린팅 공정기술을 적용할 수 있다. 단, 3D프린팅을 이용해 고융점의 금속 조형물을 제조할 경우, 고출력 에너지(~ 1000 W) 레이저의 초고입열량 개입으로 인해서 표면형상 불균일하고 결정립 조대화 우려가 예상된다. 또한 고반복적인 가열·냉각에 따른 잔류응력(residual stress) 누적으로 인해서 Fig. 1(b)-(c)에서와 같이 조형물 내부 크랙 및 파괴가 발생과 그에 따라 기계적 물성이 저하되는 문제점이 대두된다. 특히, 유해 인장 잔류응력은 부식환경 하에서 재료의 피로수명과 파괴강도를 저하시키고 응력부식균열(stress corrosion cracking)을 야기한다고 알려져 있다^{2,3)}.

이에 본 연구에서는 대표적인 금속 3D프린팅 기술인 직접에너지적층(direct energy deposition, DED) 기법을 이용하여 고융점 소재인 Mo 합금과 W 합금 소재를 제작하였다. 비파괴 중성자회절 기법을 이용하여 소재 내부의 잔류응력 분포를 측정하였다. 또한 미세조직 관찰을 통해 미시결함 발생 유무 및 잔류응력 분포와의 상관관계를 고찰하였다. 이를 통해 고융점 3D프린팅

소재의 제조 가능성을 살펴보았다.

2. 고융점 금속 3D프린팅 시험편의 제작

고융점 금속 3D프린팅 시험편을 제작하기 위해 Fig. 2에 주어진 바와 같은 직경 45~145 μm 인 구형의 분말 소재를 사용하였다. 이와 같은 고융점 Mo합금(C 0.01-0.04, N 0.002, O 0.03, Fe 0.01, Ni 0.005, Si 0.005, Ti 0.4-0.55, Zr 0.06-0.12, W 0.012, Mo Bal. in wt%)과 W합금(Re 4.960, O 0.003, W Bal. in wt%) 분말소재를 이용하여 직육면체 형태의 시험편을 제작하였다 (Fig. 3).

시험편 제작을 위해 INSSTEK MX-400⁴⁾ 3D프린

Fig. 2 SEM images of metal powder materials with high melting point used for direct energy deposition, (a) Mo alloy and (b) W alloy

Fig. 3 Fabrication of specimens using the materials with high melting point

터를 이용하였으며, DED 공정조건은 Mo합금의 경우 레이저 빔출력과 스캔속도는 800 W와 0.85 m/min 이었고, W합금의 경우 레이저 빔출력과 스캔속도는 1200 W와 0.85 m/min이었다. 분말층 두께는 150 μm 였으며, Ar분위기를 적용하였다. 레이저 적층경로는 Fig. 3에서와 같이 시험편의 길이방향(LD)을 따라 왕복이동 경로를 따르고, 각층간의 직교하는 직교스캔방법(orthogonal scanning)을 적용하였다.

3. 비파괴 중성자회절 잔류응력 측정

3.1 중성자회절 잔류응력 측정원리^{5,6)}

일반적인 중성자 회절법을 이용한 잔류응력 측정의 기본 원리는 다음과 같다. 원자로 내부에서우라늄과 같은 중성자 발생 물질이 핵분열을 일으키며 발생하는 다양한 파장의 중성자원을 단결정인 단색기(monochromator)를 이용하여 일정한 파장(λ)을 가진 중성자(neutron)만 선택하여 빔 가이드로 이동시킨다. 이러한 단파장 빔은 그 크기를 결정하는 mm 폭의 빔 슬릿(incident slit)을 통과하게 된다 (Fig. 4). 이때 중성자 회절법을 이용한 재료의 잔류응력 측정의 원리는 Bragg's law 에 근거하고 있다. 그 측정원리는 중성자가 재료내부의 원자핵으로부터 회절시(Bragg's law) 격자면간 거리(d-spacing)를 측정하여 이 값을 고유한 변형 게이지(strain gauge) 값으로 보아 이로부터 변형 값(strain, ε)을 계산하는 것이다. 이때 d는 격자면 거리(d-spacing), d_0 는 응력이 없는 상태의 격자면 거리, θ_0 는 응력이 없는 상태의 회절각도, $\Delta\theta$ 는 $\theta - \theta_0$ (θ 는 회절각도)로 정의된다.

3.2 Hooke의 법칙을 이용한 잔류응력 계산

중성자 회절법으로 잔류응력을 계산하는 방법은 재료

Fig. 4 Schematic of the principle of neutron diffraction measurement

내부에 투과된 일정파장(λ)의 중성자가 임의 회절각(2θ)에 따라 일정(hkl) 입자(grains)로부터 회절될 때 측정된 회절파의 위치 분석으로부터 얻은 격자 면간거리(interplanar distance, d-spacing, d)를 이용한다.

잔류응력을 계산하는 방법은 중성자 회절로부터 측정된 격자면의 거리변화에서 제시된 변형량 계산식에 넣어 3축 방향으로 변형율(strain, ε)을 계산한다. 그리고 이 3축 직각방향 변형율 값을 Hooke's law 식에 대입하여 3축 방향의 잔류응력(σ) 값을 계산한다.

$$\varepsilon = (d - d_0) / d_0 = -\cot(\theta)(\theta - \theta_0)$$

(d: 측정된 면간거리, d_0 : 응력 없는 상태의 면간거리, θ : 측정된 회절 peak 중심각도, θ_0 : 응력 없는 상태의 peak 중심각도)

$$\sigma_i = \frac{E_{hkl}}{1 + \nu_{hkl}} \left[\varepsilon_{ii} + \frac{\nu_{hkl}}{1 - 2\nu_{hkl}} (\varepsilon_{xx} + \varepsilon_{yy} + \varepsilon_{zz}) \right]$$

(σ : 잔류응력, E_{hkl} : (hkl)면의 회절 탄성계수, ν_{hkl} : (hkl)면의 Poisson 비, ε : strain 변형, i = x, y, or z, 시험편의 3축 직각 응력방향)

본 연구에서는 이 기술을 적용하여 고응점 금속 3D 프린팅 소재내부의 잔류응력을 측정분석 하였다. 중성자회절 실험을 위해 호주 시드니에 위치한 ANSTO (Australian nuclear science and technology)의 잔류응력장치인 KOWARI를 사용하였다 (Fig. 5). 이중 단색기(Si (400))로부터 얻어진 중성자빔의 파장은 1.18Å, Mo합금과 W합금 각각의 (211)회절각은 90°와 89°, 탄성물성은 312 GPa과 393 GPa이었으며, 측정 지점크기(gauge volume)는 2×2×2 mm³이었다. 단, d_0 는 시험편의 모서리 표면부에서 측정하였다.

Fig. 5 Residual stress measurement instrument (KOWARI) at ANSTO

Fig. 6 Microstructures of 3D printing materials with high melting point, (a) Mo alloy and (b) W alloy

4. 실험 결과 및 고찰

4.1 중성자회절 측정

W합금의 경우 Mo합금에 비해 비간섭성 산란 (incoherent scattering)이 매우 크고, 중성자회절 감쇠율 (attenuation) 및 회절피크 대비 백그라운드가 커서 회절피크의 강도가 절반이었으며, 그로 인해 측정시간이 3배 가량 더 오래 걸렸다. 또한, W합금과 Mo합금 모두에서 회절피크의 폭퍼짐(peak broadening)에 따른 피크위치의 불확실성이 상당히 크게 측정되었으며, 이는 800W와 1200W의 고에너지의 빔출력이 적용되어 과도한 입열량의 개입이 주요 원인이다. Fig. 6에서와 같이 고융점 3D프린팅 소재의 결정립크기와 시험편 내부의 크랙 및 파괴 발생 여부를 확인하기 위해서 광학현미경을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 미세조직 관찰결과에서 확인할 수 있는 바와 같이 결정립 조대화 및 집합조직 발달이 발생했기 때문에 사료된다.

4.2 잔류응력 측정 결과

우선, Mo 합금 3D프린팅 소재내부 x 위치별(TD) 잔류응력의 두께방향 분포를 살펴보자 (Fig. 7). 여기서 주목할 점은 3D프린팅 적층면과 평행 혹은 수직 여부에 따라서 분포거동에 차이가 있다는 점이다. 즉, 적층면에 있는 횡방향(TD)과 길이방향(LD) 성분의 잔류응력 분포는 매우 유사한 거동을 보이는 반면에 적층면에 수직인 두께방향(ND) 성분은 상이한 거동을 보였다. 시험편 외곽부인 양 끝단($x=\pm 6$)에서는 횡방향(TD)과 길이방향(LD) 성분이 ± 40 MPa 이내 크기의 작은 잔류응력 분포를 갖는데 반해 두께방향(ND) 성분은 최대 120 MPa ($x=-6$)과 240 MP ($x=-6$)에 이르는 상당한 크기의 인장 잔류응력이 발달하였다. 특히, 두께방향(ND) 잔류응력 성분은 시험편 외곽부인 양 끝단($x=\pm 6$)에서는 “M자 형태”의 인장 잔류응력 분포를 보였고, 내부영역에서는 ($x=0, \pm 2$) “ ∇ ” 형태(chevron)로 압축 잔류응력 분포를 보였다.

Fig. 7 Distribution of residual stress in the Mo alloy produced by direct energy deposition

3D프린팅 소재내부 잔류응력 성분별 두께방향 분포를 살펴보자. 각 잔류응력 성분별로 길이방향(LD) 성분은 $-60 \sim 100$ MPa, 횡방향(TD) 성분은 $-70 \sim 160$ MPa, 두께방향(ND) 성분은 $-125 \sim 250$ MPa 크기의 범위를 보였다. 또한 잔류응력 성분별로 두께방향 분포형태는 길이방향(LD) 성분은 “S자 형태”, 횡방향(TD) 성분은 길이방향 성분과 유사하되 하단부에 인장성분이 크게 발달한 형태, 두께방향(ND) 성분은 “M자 형태”와 이것이 변형된 “ ∇ ” 형태의 분포를 보였다.

Fig. 8 Distribution of residual stress in the W alloy produced by direct energy deposition

W 합금 3D프린팅 시험편은 전반적으로 크기가 50 MPa 내외로 $-125 \sim 250$ MPa의 범위를 갖는 Mo합금 시험편에 비해 상당히 작은 크기의 잔류응력 분포를 보였다 (Fig. 8). 먼저, x위치별(TD)로 두께방향 잔류응력 분포를 살펴보자. W 합금 시험편에서는 x위치별(TD)로 각 응력 성분별에 따른 분포들 간에 특이점이 관찰되지 않았다.

각 잔류응력 성분별로 길이방향(LD) 성분은 $-85 \sim 65$ MPa, 횡방향(TD) 성분은 $-60 \sim 60$ MPa, 두께방

향(ND) 성분은 $-80 \sim 60$ MPa 크기의 범위를 보였다. 또한 잔류응력 성분별로 두께방향 분포형태는 응력 성분에 관계없이 전반적으로 “W자 형태”의 분포거동을 보였다. 다만, 두께방향(ND) 성분의 경우에는 다른 성분에 비해 상대적으로 그 경향이 뚜렷하지 않았다.

각 3D프린팅 시험편에 대한 길이방향(LD) 성분 잔류응력 측정결과를 Fig. 9에서와 같이 응력 2D맵으로도 시하였다. Mo 합금의 경우 전반적으로 시험편 내부에 압축 잔류응력이 뚜렷하게 연속적으로 분포하였으며, 최대 약 -65 MPa (LD), -69 MPa(TD), 119 MPa (ND)의 압축 잔류응력이 발생하였다. 시험편 외곽부에는 단면 전체에 걸쳐 힘의 균형을 맞추기 위해 인장 잔류응력이 분포하였으며, 최대 약 110 MPa (LD), 164 MPa (TD), 234 MPa (ND)의 인장 잔류응력이 발생하였다.

W 합금의 경우에도 시험편 내부에는 압축 잔류응력이 외곽부에는 인장 잔류응력이 주로 분포하였으나, Mo합금에서와 달리 불연속적인 분포형태를 보였다. 시험편 내부영역에서는 국부적으로 최대 약 -84 MPa (LD)의 압축 잔류응력이 발생하였으며, 외곽부에는 최대 약 65 MPa (LD)의 인장 잔류응력이 발생하였다.

4.3 잔류응력-미세조직 상관관계 고찰

고용점 금속 3D프린팅 소재내부의 측정된 잔류응력 크기가 W 합금은 전반적으로 50 MPa 내외, Mo합금은 $-125 \sim 250$ MPa의 범위로 예상했던 것에 비해서 상당히 작음을 알 수 있었다. 이와 같은 결과의 원인은 열팽창계수, 미시균열, 어닐링효과로 세 가지를 생각해 볼 수 있다. 첫 번째로, 열팽창계수가 Mo합금과 W합금의 경우 상온에서 각각 대략 $5.2 \times 10^{-6}/K$ 과 $4.5 \times 10^{-6}/K$ 로써 일반적 합금소재에 비해서 매우 작기 때문에 열변형 및 그로 인한 잔류응력 발달은 크지 않을 수 있다. 두 번째로, 냉각에 따라 축적된 열응력에 의한 미시균열의 발생으로 인한 응력풀림 현상이다. 실제로 W 합금의 경우 높은 빔출력의 적용으로 고입열량이 개입되어 Fig. 6에서와 같이 결정립이 조대화되면서 입계 열화부를 따라 미시균열(intergranular micro-cracking)이 관찰되었다. 끝으로, 고용점에서 형성된 용융역(melting pool)이 서서히 냉각되어 가면서 시험편이 고온상태가 유지되면서 어닐링효과가 발생한다. 순수한 W과 Mo는 녹는점이 각각 $3422^\circ C$ 와 $2617^\circ C$ 로써 용융역은 매우 고온상태에서 냉각되기 시작한다. 또한, 실제 시험편 제작 시에 적용된 DED 방식의 3D프린팅 스캔속도는 0.85 m/min(14 mm/s)으로 상당히 느렸으며, 용융역의 크기도 약 $500 \mu m$ 로 커서, SLM 방식의 3D프린팅에 비해 냉각속도가 상당히 느리다.

Fig. 9 Two-dimensional mapping of residual stress distribution in the materials produced by direct energy deposition, (a) Mo alloy and (b) W alloy

5. 결 론

후 기

본 연구에서는 DED 기법을 이용하여 고융점 소재인 Mo 합금과 W 합금 소재를 제작하고, 비파괴 중성자회절 기법을 이용하여 소재 내부의 잔류응력 분포를 측정하였다. 3D프린팅을 이용해 고융점의 금속 조형물을 제조할 경우, 고출력 에너지(~1000 W) 레이저의 초고입열량 개입과 고반복적인 가열·냉각에 따른 잔류응력 누적될 것으로 예상하였으나, 측정된 잔류응력 크기가 W 합금은 전반적으로 50 MPa 내외, Mo합금은 -125~250 MPa의 범위로 예상했던 것에 비해서 상당히 작음을 확인하였다. 이는 미세조직-잔류응력 상관관계 분석을 통해 i) 낮은 열팽창계수, ii) 미시균열 발생에 따른 응력완화, iii) 어닐링효과의 세 가지 원인에 따른 것임을 고찰하였다. 본 연구 결과는 고융점 금속 소재에 대한 내부 잔류응력 분포에 대한 최초의 데이터로서 중요한 의미를 가지며, 향후 고융점 3D프린팅 소재·부품의 개발에 활용될 수 있다.

본 연구는 한국연구재단의 원자력연구개발사업 중 방사선기술개발사업 (No. NRF-2017M2A2 A6A05017653) 연구의 일환으로 수행된 연구입니다. 3D프린팅 기술자문을 도와주신 INSSTEK 社の 김대중 이사님과 이승태 부장님께 감사드립니다.

ORCID: Dong-Kyu Kim: <https://orcid.org/0000-0002-5046-8571>

References

1. D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann, Additive manufacturing of metals, *Acta Materialia*, 117 (2016), 371-392
<https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019>
2. G.A. Webster, A.N. Ezeilo, Residual stress distributions and their influence on fatigue lifetimes, *International Journal of Fatigue*, 23 (2001), 375-383
[https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(01\)00133-5](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(01)00133-5)

3. D.-K. Kim, W. Woo, Y.-H. Kang, Characterization of residual stress distribution of thick steel weld by contour method, *Journal of Welding and Joining*, 33 (1) (2015), 24-29
<https://doi.org/10.5781/JWJ.2015.33.1.24>
4. INSSTEK MX-400. Web-based data. *INSSTEK Co., Republic of Korea*. <<http://www.insstek.com/>>
5. W. Woo, D.-K. Kim, G.B. An, Residual stress measurements using neutron diffraction, *Journal of Welding and Joining*, 33 (1) (2015), 30-34
<http://dx.doi.org/10.5781/JWJ.2015.33.1.30>
6. D.-K. Kim, W. Woo, J.-H. Hwang, K. An, S.-H. Choi, Stress partitioning behavior of an AlSi10Mg alloy produced by selective laser melting during tensile deformation using in situ neutron diffraction, *Journal of Alloys and Compounds*, 686 (2016), 281-286
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.011>