

대기 플라즈마 용사공정을 이용한 Cu계 벌크 비정질 금속 코팅의 미세조직 분석과 나노 압입시험을 이용한 상 분석

김정환* · 강기철* · 윤상훈* · 나현택* · 이창희*†

*한양대학교 신소재공학과

Microstructure Evolution of Cu-based BMG Coating during APS Process and Phase Analysis by Nano-indentation Test

Junghwan Kim*, Kicheol Kang*, Sanghoon Yoon*, Hyuntaek Na* and Changhee Lee*·†

*Dept. of Mater. Sci. and Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791, Korea

†Corresponding author : chlee@hanyang.ac.kr

(Received September 9, 2009 ; Revised October 19, 2009 ; Accepted November 9, 2009)Abstract

Abstract

In this study, Cu-based bulk metallic glass (BMG) coatings were deposited by atmospheric plasma spraying (APS) process with different process conditions (with- and without hydrogen gas). As adding the hydrogen gas, thermal energy in the plasma flame increased and induced difference in the melting state of the Cu-based BMG particles. The microstructure and mechanical properties of the coatings were analyzed using a scanning electron microscope (SEM) with an energy dispersive spectroscopy (EDS) and nano-indentation tester in the light of phase analysis. It was elucidated by the nano-indentation tests that un-melted region was a mainly amorphous phase which showed discrete plasticity observed as the flow serrations on the load - displacement (P - h) curves, and the curves of solidified region showed lower flow serrations as amorphous phase mingled with crystalline phase. Oxides produced during the spraying process had the highest hardness value among the phases and were well mixed with other phases resulted from the increase in melting degree.

Key Words : Bulk metallic glass, Atmospheric plasma spraying, Microstructure, Nano-indentation test

1. 서 론

벌크 비정질 금속 (bulk metallic glasses; BMGs) 은 신기능성 소재로서 잠재적인 차세대 구조재료이다. 높은 강도와 우수한 내마모성 및 내부식성 등의 좋은 기계적 특성을 가지고 있으며 여러 산업 분야에서 쓰일 것으로 기대되어진다. 일반적으로 금속은 열역학적으로 평형상태에서의 상들이 방향성을 가진 결정상이지만 벌크 비정질 금속은 결정질 금속과 달리 불규칙적인 원자 배열을 하고 있어서, 전위 (dislocation)와 같은 초기 결함이 존재하지 않고, 원자가 이동할 수 있는 빈 공간인 자유체적 (free volume)이 다수 존재하고 있다¹⁻⁴⁾.

벌크 비정질 금속을 형성하기 위해서는 높은 임계 냉각 속도 (critical cooling rate)를 필요로 하며, 그로 인한 두께 제한으로 인해 산업화 적용에 제약을 받고 있다.

열용사 공정의 높은 냉각속도는 용융되었던 초기 벌크 비정질 금속 분말이 응고 과정을 거치면서 코팅될 때에 코팅에 벌크 비정질 금속 상을 유지시킬 수 있게 해준다⁵⁻⁶⁾. 그러나, 이러한 열용사 공정은 코팅재인 분말이 고온 환경을 거치면서 필연적으로 발생하게 되는 산화 (oxidation)에 의한 비정질 형성능력 (Glass Forming Ability; GFA)의 감소와 상온에서 준안정 상태에 있던 비정질상이 높은 온도에서 열역학적 안정 상인 결정상으로 변하게 되는 결정화로 인하여 그 코팅 특성을 변화시키게 된다⁷⁻⁸⁾. 따라서 벌크 비정질 금속

코팅의 내부에는 비정질상, 결정상 및 산화물이 뒤섞인 복잡한 미세구조를 가지며, 분말 입자의 용융 정도에 따라 적층되는 모양 또한 달라진다.

나노압입시험을 이용하여 소성 변형에 대한 비정질 합금의 특징인 소성 불안정성에 대한 연구가 많이 이루어졌다⁹⁻¹²). 비정질 합금의 낮은 소성과 급작스러운 파괴거동은 전단파의 전파 결과로 나타나며, 이 전단파는 생성과 전파가 거의 동시에 일어나므로 대부분의 비정질 합금은 급작스럽게 파괴되고, 이 때 비정질 합금의 소성변형은 전단파 주위의 매우 좁은 영역에 국한되어 있다고 알려져 있다¹³). 그러나, 벌크 비정질 금속 코팅의 기계적 성질을 이해하고 개선하기 위해서는 각각의 미세구조에 대한 기계적 특성을 이해해야 한다. 본 연구에서는 벌크 비정질 금속 코팅 내부의 비정질상, 결정상 및 산화물에 대한 미세조직의 분포가 코팅에 어떠한 영향을 미치는지에 대하여 분석하기 위해 나노압입 시험을 이용하여 각각의 미세조직에 대한 기계적 특성을 분석하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 Cu계 비정질 금속 분말 ($\text{Cu}_{54}\text{Ni}_6\text{Zr}_{22}\text{Ti}_{18}$ (at. %)) 은 가스 분무법 (gas

atomized)으로 제작되었으며, 분말의 형상과 그 단면의 화학 조성 분포를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 분말은 매끄러운 표면을 가지는 완전한 구형의 형태를 가지며 분말을 구성하고 있는 각각의 화학 조성은 분말 전체에 걸쳐 균일하게 분포하고 있음을 알 수 있다. 분말은 플라즈마 용사 공정을 위하여 45에서 90 μm 의 범위의 체를 이용하여 걸러졌으며, 레이저를 이용한 입도 분석기 (Microtrac-X100, Honeywell, USA)를 이용하여 구한 입도 분포를 Fig. 1(b)에 나타내었다. 분말의 평균 입도는 65.4 μm 로 측정되었다. Fig. 1(c)는 초기 분말의 X선 회절의 결과를 나타내며 XRD 패턴은 broad한 회절 peak을 가지는 완전한 비정질 상을 나타내고 있다. 초기분말의 열적 특성평가는 DSC를 이용하여 100~700°C의 범위에서 40°C/min의 속도로 승온시켜 분석하였고 Fig. 1(d)에 나타내었다. 열분석 결과 Cu계 비정질 금속 분말의 유리 천이 온도와 결정화 온도는 각각 719K과 769K로 나타났다.

본 연구를 위해 대가 플라즈마 용사 (Atmospheric Plasma Spraying; APS, Sulzer Metco 9MB) 공정이 사용되었으며, 모재로는 저탄소강이 사용되었다. 용사코팅의 전처리 공정으로 모재와 코팅층의 기계적 결합을 향상시키기 위해서 모재 표면에 5.0 kg/cm^2 의 압력으로 Al_2O_3 분말(-30+80 mesh)을 이용하여

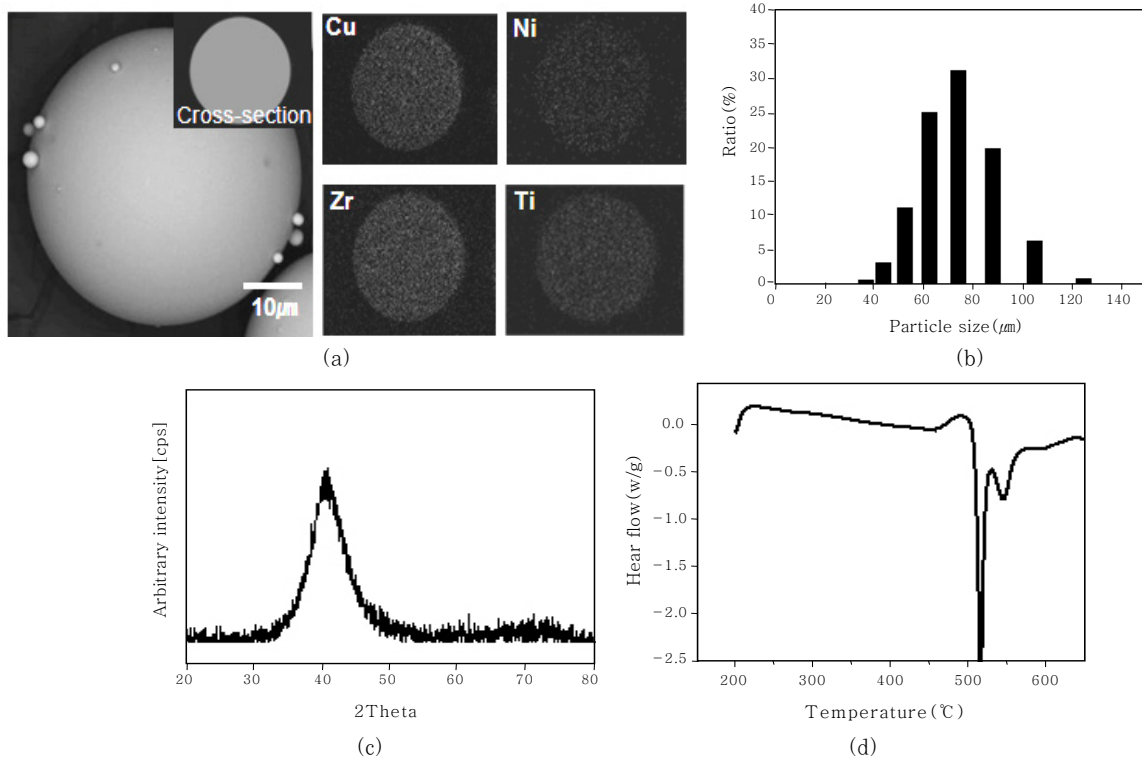


Fig. 1 Gas-atomized Cu-based BMG powder: (a) morphology and cross sectional image from chemical mapping data, (b) size distribution, (c) X-ray diffraction pattern, and (d) differential scanning calorimetric data

Table 1 Spraying process parameters

Process conditions	Plasma gas composition		Arc current [A]	Spraying distance [mm]	Powder feeding rate [g/m]
	Ar [lpm]	H ₂ [lpm]			
A	50	0	300	100	10
B	50	5	300	100	10

브레스팅을 실시하였다. 마지막으로 표면에 남아있는 Al₂O₃분말과 불순물을 제거하기 위해 다시 2분간 알코올로 초음파 세척을 실시하였다. 분말의 녹음 정도에 따른 코팅의 미세조직 및 소성변형 거동을 이해하기 위해 1차 가스인 아르곤의 유량을 고정시킨 후 혼합가스로 수소를 첨가하여 녹음 정도가 다른 두 종류의 코팅을 형성시켰다. 자세한 코팅 변수는 Table 1에 나타내었다.

분말과 연마된 코팅층은 주사전자 현미경 (SEM: JSM-6300 JEOL, Japan)을 통하여 분석하였고, 큐브 코너 (cube-corner) 압입자를 이용하여 50 mN의 최고 하중과 0.2 mN/s의 일정한 하중률의 조건에서 나노압입 시험기 (Nano Instruments, Oak Ridge, TN)로 코팅의 소성 변형 거동을 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

용사 공정중 혼합가스인 수소가스의 첨가는 플라즈마 제트의 속도와 평균 온도에는 큰 영향을 주지 않는다. 그러나, 플라즈마의 열전도도와 엔탈피를 증가시켜 플라즈마와 장입된 분말 사이의 열전도를 크게 증가시켜 분말의 용융 정도를 크게 증가시키게 된다¹⁴⁾. 용사 공정A의 경우 수소가스가 함유되지 않고 아르곤 가스로만 생성된 플라즈마로 코팅층을 형성하였다. 이 경우 코팅을 구성하는 입자들은 완전히 용융되지 않은 상태로 코팅층을 이루고 있는 것을 확인할 수 있는데 용사 공정중 생긴 산화물이 위로 불록하게 분말의 형태를 가진 채로 적층되어 코팅층을 형성한 것으로 보아 알 수 있다. Fig. 2(a)에 A 조건으로 형성시킨 코팅층의 단면 미세조직을 SEM에서 BSE (back scattered electron) mode로 관찰한 후 EDS line scan 결과와 함께 나타내었다. EDS 결과에서 어두운 색 지역은 Zr 산화물과 Zr과 Ti의 치환형 산화물을 나타내는데, 적층된 splat 위로 얇게 형성된 산화물은 Zr과 O로 이루어진 Zr산화물이며 상대적으로 두꺼운 산화물의 성분 분석 결과를 보면 Zr과 Ti 그리고 O로 이루어진 Zr과 Ti 치환형 산화물이다. Zr과 Ti는 둘 다 주기율표의 4B쪽에 속해 있으며 성질이 거의 비슷하고 치환형 산화물을 형성시킨다. 그 밖의 부분은 용사 공정중 미용융된 지역과 용

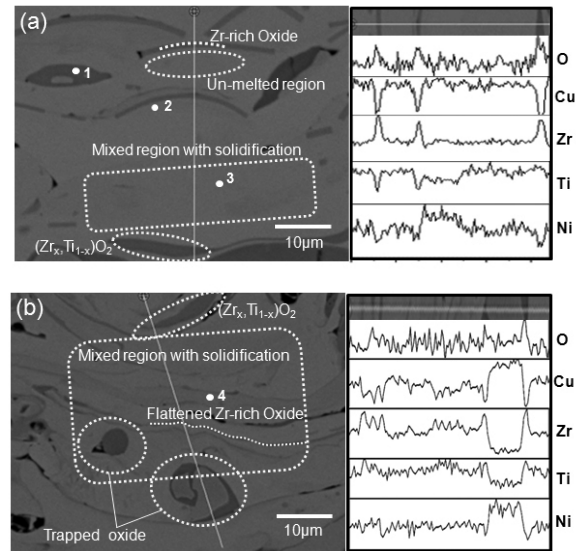


Fig. 2 BSE (back scattered electron) images of different states of deposits with EDS line scanning, (a) deposition with unmelted or slightly melted powders sprayed by process A, and (b) deposition with highly melted powders sprayed by process B. (point 1: oxide region, point 2: un-melted region, point 3: solidified region and point 4: mixed region with oxide)

융 후 응고된 지역으로 나눌 수 있다. 5 lpm의 수소가 함유된 용사 공정 B의 코팅 미세조직과 line scan 결과를 Fig. 2(b)에 나타내었다. 이 조건에서 코팅을 구성하는 입자들은 대부분 용융 정도가 상당히 크고 얇은 층상의 형태로 적층된 것을 확인할 수 있다. A 조건과 마찬가지로 코팅 내부에 용사 공정중 생성된 Zr 산화물과 Zr과 Ti의 치환형 산화물이 코팅 내부에 분포되어 있다. 그러나, 수소가스의 첨가는 코팅공정 중 발생하는 산화의 양과는 크게 관계가 없다¹²⁾.

Fig. 3(a)와 3(b)는 각각 공정 조건 A와 B로 용사 코팅한 코팅 시편을 큐브코너(cube-corner) 압입자를 이용하여 50 mN의 최고 하중과 0.2 mN/s의 일정한 하중률의 조건에서 나노압입시험 후 하중-변위 (P-h) 곡선을 구한 결과이다. Fig. 3(a)는 A 조건으로 용사 코팅한 시편중 Fig. 2(a)에 나타낸 1, 2, 3번 점에서 각각 산화물 영역, 미 용융된 영역, 그리고 용융 후 응

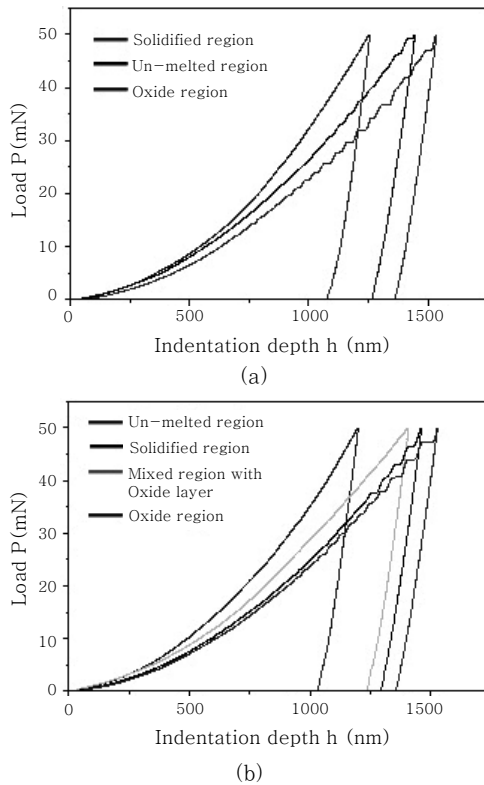


Fig. 3 Load-displacement (P - h) curves, (a) coating deposited by process A and (b) coating deposited by process B

고된 영역을 대표하여 구한 하중-변위 곡선이다. 코팅 내부의 미 용융된 지역은 EDS 성분 분석 결과 초기의 비정질 금속이 포함하는 성분을 그대로 가지고 있었으며, 비정질 금속의 소성 변형거동의 특징인 전단파 형성 및 전파를 나타내는 톱니 모양의 곡선을 나타내고 있는 것으로 보아 초기 분말이 가지고 있었던 비정질 상을 대부분 그대로 유지하고 있다는 것을 알 수 있다. 그러나, 용융 후 응고된 영역에 대한 하중-변위 곡선을 보면 미 용융된 영역에 비해 압입된 깊이가 상대적으로 작고 톱니 모양의 변화 정도도 작은 것을 알 수 있다. 여전히 약간의 톱니 모양의 곡선을 나타내는 것으로 보아 내부에 비정질 상을 포함하고 있지만 압입 깊이와 톱니 모양의 변화 정도가 작아진 결과는 초기의 비정질 상이 열용사 공정 중 용융 후 응고되면서 100%의 비정질 상을 형성시키지 못하였다는 것을 알 수 있다.

열용사 공정의 빠른 응고속도는 대략 10^6 K/s의 속도를 가진다고 알려져 있다¹⁵⁾. 이 속도의 응고속도는 초기 분말 합금 조성에 대하여 충분한 비정질 형성 능력을 가진다고 볼 수 있지만, 플라즈마 용사 공정 중 코팅 형성 과정에서 먼저 형성된 코팅층 위에 연속적으로 적층되는 용융 입자들과 계속 주입되는 플라즈마 화염으로 인한 열전달로 인하여 코팅 내부의 비정질 상은

결정화 온도 (T_x) 이상으로 상승되는 국부적인 부분에서 결정화를 일으키게 된다. 또한, 부분적으로 용융된 입자의 내부에 미용융된 부분이 남게 되고 그 부분의 온도 역시 외부로부터의 열전달로 인해 결정화 온도 이상으로 상승하게 된다. 그리고 일반적으로 용융된 입자의 비행 중 일어나는 산화 현상은 합금 원소 중 상대적으로 산화물을 형성하기 쉬운 Zr 및 Ti를 입자의 표면으로 이동시키게 된다. 이 이동 현상은 입자 내부의 조성 분포를 초기 비정질 분말과 다르게 만들어 결국 비정질을 형성시킬 수 있는 합금 조성의 비정질 형성 능력을 떨어뜨리게 되어 같은 응고 속도에서도 비정질을 형성하지 못하고 결정화를 일으키게 만든다. 따라서 용융 후 응고된 영역의 미세구조는 비정질상과 결정상이 혼합된 상 분포를 가지며 나노압입시험 결과 하중-변위 곡선에서 비정질상과 결정상의 중간 성질을 가진다. 마지막으로 산화물 지역의 압입시험 결과를 보면 가장 작은 압입 깊이를 가지며 톱니 모양의 변화없이 일반적인 결정상의 하중-변위 곡선의 모양을 가진다.

Fig. 3(b)에는 B 조건으로 용사코팅한 시편의 압입시험 결과를 나타내었다. 코팅을 형성하고 있는 대부분의 분말은 완전히 용융되어 얇은 층상의 적층 거동을 보이고 있지만, 용사공정 중 플라즈마 화염의 불균질성은 부분적으로 용융되어 분말 내부에는 용융되지 않은 부분을 남기며 적층되게 된다. B 공정으로 코팅한 시편 내부에 미 용융된 영역, 용융 후 응고된 영역, 산화물 영역의 압입시험 결과는 A 공정으로 코팅한 시편과 마찬가지로 결과를 보인다. 미 용융된 영역은 톱니 모양의 변화곡선을 나타내며 소성 변형 정도가 크고, 산화물 영역은 변형 정도가 가장 낮고 용융 후 응고된 영역은 비정질상과 결정상(산화물)의 중간 성질을 가지는 결과를 보인다. 그러나, 입자들의 비행 중 형성되는 산화물은 비행 도중 입자의 내부로 유입되고 이 용융된 입자들이 모재 혹은 적층된 코팅에 충돌할 때 산화물과 혼합되어 얇은 층상에서 산화물 영역과 응고된 영역간의 경계가 모호해지는 혼합영역이 생기게 된다. 이 지역의 압입시험 결과는 예상할 수 있듯이 산화물 영역과 응고된 영역의 압입시험 결과의 중간 성질을 가지는 것으로 나타났다.

각각의 압입시험 결과로 구한 경도값과 탄성계수값을 Fig. 4에 나타내었다. 하중-변위 곡선의 결과는 변형에 대한 저항을 나타내는 경도값과 일치하여, 산화물 영역에서 가장 크고 미 용융된 지역에서 가장 작은 값을 가지며 응고된 지역은 그 중간값을 가진다. 탄성계수 값 역시 각 영역에서 구한 경도값과 비례한 것을 알 수 있다. 이와 같이 플라즈마 용사 코팅된 비정질 금속은 코

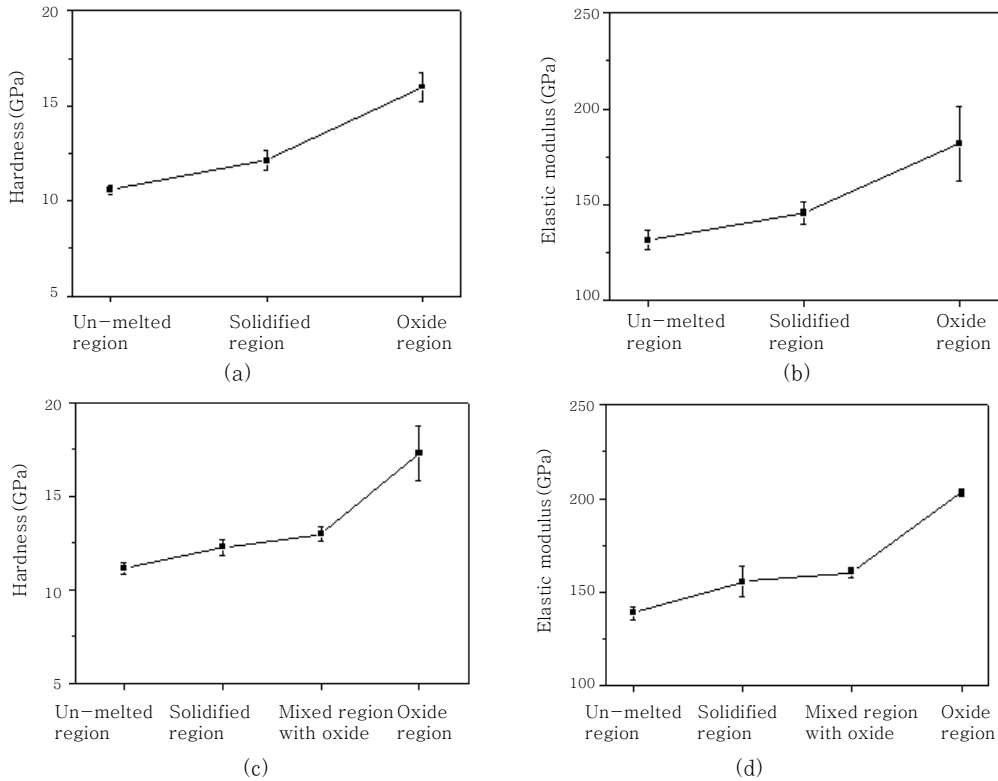


Fig. 4 (a) hardness value and (b) elastic modulus for coating deposited by process A, (c) hardness value and (d) elastic modulus for coating deposited by process B

팅을 이루고 있는 여러 분말들이 다양한 열적 이력을 지니고 적층에 참여하면서 다양한 미세구조를 가지는 불균일한 코팅을 형성시키고 비정질상과 결정상 및 산화물이 포함된 각각의 다른 미세구조는 코팅의 기계적 거동 (소성 변형) 역시 불균일하게 만들어 전체적인 코팅에서의 균일성을 떨어뜨리게 된다. 비정질 금속의 장점인 미세 구조적 결함이 없는 성질이 열용사 공정을 이용한 코팅에서 상당히 감소하게 되는 것을 이번 연구를 통하여 알 수 있었다. 코팅소재로 비정질 금속의 활용을 높이기 위하여 코팅의 정밀한 미세구조 연구를 통하여 코팅 공정의 제어를 통한 미세구조 조절과 미세구조에 따른 코팅 특성 평가가 추가로 요구된다.

4. 결 론

본 연구에서는 가스 분무법으로 제조된 Cu계 벌크 비정질 금속 분말을 대기 플라즈마 용사를 이용하여 저 탄소강 모재에 코팅을 실시하였다. 플라즈마 용사 공정의 경우 각각의 입자가 플라즈마 화염 내에서 다른 비행 거동과 열적 이력을 가지게 되고, 비행 중 필연적으로 산화가 발생하기 때문에 코팅 내부의 미세구조가 상당히 불균일하게 된다. 용사 공정으로 2차 가스인 수소가 첨가되지 않은 경우에 비해 첨가한 경우 코팅을 이

루는 입자의 용융 정도가 크게 증가하였고 두 경우를 비교하여 미세구조를 관찰하고 나노압입시험을 실시하였다. 두 경우 모두 코팅층은 비정질상, 결정상, 산화물 (Zr산화물과 Zr과 Ti의 치환형 산화물)의 복합적인 미세구조가 혼합되어 있다. 미 용융된 영역의 미세구조는 미세조직 관찰과 압입시험 결과 대부분 비정질상의 조성과 기계적 특성 (P-h곡선의 톱니모양의 소성 불안정)을 유지하고 있었으며, 약 11GPa의 경도값을 가진다. 용융 후 응고된 영역은 비정질상과 산화물 형성에 따른 성분이동으로 GFA가 감소되어 생긴 결정상이 혼합되어 소성 불안정이 줄어들고 약 13GPa의 증가된 경도값을 가지며, 용사공정 중 형성된 산화물은 압입시험 결과 약 17GPa의 가장 높은 경도값을 나타내었다.

5. 후 기

이 논문은 2006년도 정부 (과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (No. 2006 - 02289).

참 고 문 헌

1. A. Inoue: Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta materialia*, **48**

- (2000), 279-306
2. W.H. Wang, C. Dong, C.H. Shek: Bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering R*, **44** (2004), 45 - 89
 3. J. F. Löffler: Bulk metallic glasses, *Intermetallics*, **11** (2003), 529-540
 4. A. Inoue, K. Hashimoto: Bulk Amorphous Alloys, *Amorphous and Nanocrystalline Materials*, (2001), 1-51
 5. M. Telford: The case for bulk metallic glass, *Materials Today*, **7** (2004), 36
 6. H. Kim, K. Lim, B. Seong, C. Park: Amorphous phase formation of Zr-based alloy coating by HVOF spraying process, *Journal of Materials Science*, **36** (2001), 49-54
 7. H. Choi, S. Lee, B. Kim, H. Jo, C. Lee: Effect of in-flight particle oxidation on the phase evolution of HVOF NiTiZrSiSn bulk amorphous coating, *Journal of Materials Science*, **40** (2005) 6121-6126
 8. H. Choi, S. Yoon, G. Kim, H. Jo, C. Lee: Phase evolutions of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock during thermal and kinetic spraying processes, *Scripta Materialia*, **53** (2005), 125-130
 9. C.A. Schuh, T.C. Hufnagel, U. Ramamurty: Mechanical behavior of amorphous alloys, *Acta Materialia*, **55** (2007), 4067
 10. B.G. Yoo, K.W. Lee, J.I. Jang: Instrumented indentation of a Pd-based bulk metallic glass: Constant loading-rate test vs constant strain-rate test, *Journal of Alloys and Compounds*, **483** (2009), 136-138
 11. F.H. Torre, A. Dubach, J. Schallibaum, J.F. Löffler: Shear striations and deformation kinetics in highly deformed Zr-based bulk metallic glasses, *Acta Materialia*, **56**(2008), 4635-4646
 12. Y. Huang, Y.L. Chiu, J. Shen, J.J. Chen, J. Sun: Nanoindentation study of Ti-based metallic glasses, *Journal of Alloys and Compounds*, **479**(2009), 121-128
 13. C.A. Schuh, T.G. Nieh: A survey of instrumented indentation studies on metallic glasses, *Journal of Materials Research*, **19-1**(2004), 46-57
 14. M.P. Planche, H. Liao, C. Coddet: Oxidation control in atmospheric plasma spraying coating, *Surface & Coatings Technology*, **202-1**(2007), 69-76
 15. T. Degitz, K. Dobler: Thermal spray basics, *Welding Journal*, **81-11**(2002), 50-52