

초음속 저온분사법에 의해 적층된 알루미늄 층의 재료 물성

이재철*, 안성훈#

Material Properties of Thick Aluminum Coating
Made by Cold Gas Dynamic Spray Deposition

Jae-Chul Lee* and Sung-Hoon Ahn#

ABSTRACT

Cold gas dynamic spray is a relatively new coating process by which coatings can be produced without significant heating during the process. Cold-spray uses supersonic gas flow to carry metallic powders to the substrate. Its low process temperature can minimize thermal stress and also reduce the deformation of the substrate. Most researches on cold-spray have focused on micro scale coating, but in this study macro scale deposition was conducted. Properties of aluminum layer by cold-spray deposition such as coefficient of thermal expansion (CTE), modulus of elasticity, hardness, and electric conductivity were measured. The results showed that properties of aluminum layer by cold-spray deposition were different from properties of pure aluminum and aluminum alloy.

Key Words : Cold gas dynamic spray (저온분사), Deposition (적층), Impact (충돌), Deposition property (적층 물성)

기호설명

H_V = Vickers Hardness

H_{IT} = Berkovich Indenter Hardness

1. 서론

재료의 표면을 개질하기 위한 최근의 기술로는 표면에 이온을 주입하거나 박막 또는 후막을 코팅하는 방법이 있다. 코팅층 (coating layer)을 형성하는 방법 중 용사 코팅법 (thermal spray process)은 오랫동안 유용한 후막 코팅법으로 이용되었다. 용사법은 플라즈마 (plasma)나 불꽃 (flame), 아크 (arc)

등을 이용하여 코팅할 입자를 고온에서 녹여 증착하는 방법으로 고온에서 용융된 입자가 증착 후 급속히 냉각되는 과정에서 열응력에 의한 재료의 변형과 산화 현상이 발생하는 단점이 있다. 이러한 용사 코팅법의 단점을 극복하기 위해 개발된 저온 분사법 (cold gas dynamic spray)은 증착될 입자를 용융하지 않은 상태로 초음속의 기체 (supersonic gas jet)를 이용하여 기판에 충돌하는 원리를 이용한 코팅방법이다.¹⁻³

최근에는 이러한 저온분사법을 마이크로 스케일의 코팅 범위에서 매크로 (macro) 스케일의 적층 범위로 확장하는 연구가 진행되고 있다.⁴

본 연구에서는 순수 알루미늄으로 만든 입자

☞ 접수일: 2006년 3월 22일; 게재승인일: 2006년 8월 31일

* 서울대학교 기계항공공학부 대학원

교신저자: 서울대학교 기계항공공학부/정밀기계설계공동연구소

E-mail ahnsh@snu.ac.kr Tel. (02) 880-7110

크기가 평균 77 μm 인 분말 입자를 사용하여 금형의 채널 제작 및 보수를 저온분사법으로 수행하여 이 방법의 새로운 응용분야를 제시하였다.⁵

본 연구에서는 앞의 응용분야에 적용할 때 기초가 될 적층된 층의 물성 특성을 파악하기 위한 실험을 수행하였다. 측정된 물성은 탄성계수, 경도, 열팽창계수, 전기 저항 등이며, 물성의 변화원인을 FE-SEM (Field Emission Scanning Electron Microscope) 과 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectrometer) 그리고 밀도 측정을 이용하여 분석하였다.

2. 저온 분사 적층법

저온분사법은 1980년대 중반 러시아에서 최초로 개발되어, ‘Cold gas dynamic spray’, ‘Cold-spray’, ‘high-velocity non-combustion spraying’, ‘kinetic spray’ 처럼 다양한 이름으로 불리고 있다. 이 공정은 1994년 러시아 발명가들에 의해 미국특허권이 발표되었으며, 1997년에 미국 Sandia 국립연구소에 관련 부서가 만들어지면서 집중적인 연구가 시작되었다. 2002년에 저온분사 장비가 최초로 상용화되어 나왔으며, 국내에서도 RIST가 2002년부터 상용화 장비 개발에 대한 과제를 진행하고 있다.⁶⁻⁸

저온분사법의 시스템을 살펴보면 Fig. 1과 같이 압축된 기체는 가스 제어 모듈로 유입되어 입자 이송부와 가스 가열부로 나누어 들어간다. 입자 이송을 위한 기체는 입자와 혼합되어 예열된 후 노즐부로 이동한다. 입자 가속을 위한 기체는 가스 가열부를 통과하며 가열되고, 가열된 기체가 노즐 (nozzle)의 목부분을 지나며 초음속 기류가 형성된다. 이 때 노즐로 주입된 입자들은 마하 2~4 정도의 속도와 1~3MPa 압력의 초음속 제트 기류와 함께 기관에 부딪히며 적층이 일어난다. 저온분사법에서 요구되는 조건으로 입자의 속도는 입자 소재와 크기에 따라 300~1,200m/s이고 가속되는 입자의 크기는 대체로 1-100 μm 정도이다. 기체의 종류로는 공기와 질소, 헬륨, 혼합 기체 등을 사용하지만, 어떠한 기체를 사용하여도 가속되는 입자가 임계속도를 넘어야 코팅이 가능하다. 이러한 이유로, 기체의 속도를 증가시키기 위해 기체의 온도를 증가시키는 방법을 사용하고 있다. 입자의 적층 형성기구는 일반적으로 투사되는 분말의 소성변형과 대상재료의 산화막과 같은 얇은 표면 막을 파괴하는 (splat) 모델로 설명하고 있다.⁹⁻¹²

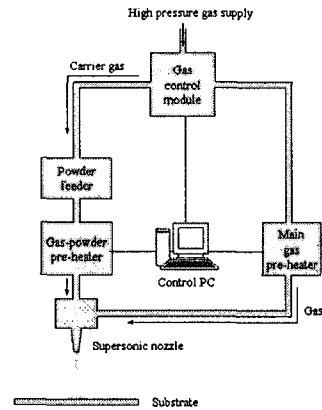


Fig. 1 Schematic diagram of the cold spray equipment

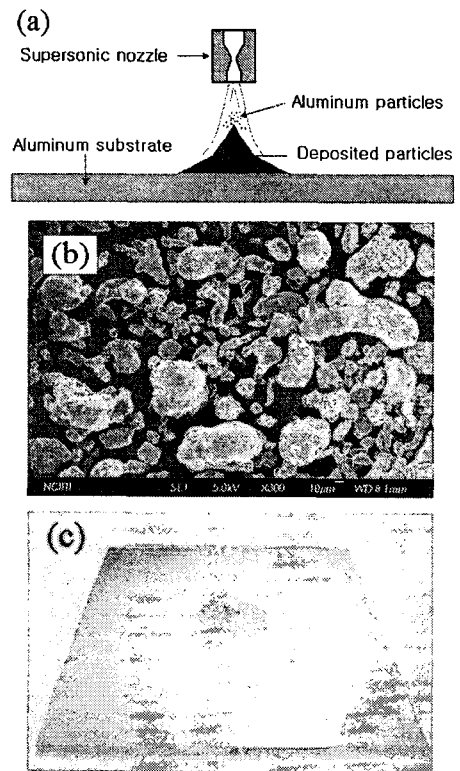


Fig. 2 Fabrication of specimen: (a) Deposition process by cold-spray, (b) SEM image of the aluminum powders AAl-25, and (c) Specimen after deposition

3. 실험 및 결과

Fig. 2 (c)는 재료 물성 측정을 위해 제작된 시편으로, 순수 알루미늄으로 만든 분말 입자 Fig. 2 (b)를 사용하여 Fig. 2 (a)의 공정을 통해 만들었다.

3.1 탄성계수 및 경도

탄성계수 및 경도 측정에 사용된 나노 압입 시험기는 한국기계연구원에서 보유하고 있는 Nano Indenter XP의 CSM (Continuous Stiffness Measurement) 모듈로 압입 깊이에 따른 탄성계수와 경도를 측정할 수 있다. CSM은 기존 인덴터가 제하 곡선을 이용하여 강성을 구하는 것과 달리 일정 주파수(보통 75Hz)와 진폭(보통 1nm)으로 인덴터를 가진시키면서 압입시험을 수행하고, 시험편의 동적응답특성으로부터 시험편의 강성을 연속적으로 압입깊이에 따라 측정한다. 사용한 기기는 하중 범위 50nN~500mN, 하중 분해능 50nN, 측정 변위 분해능 0.01nm의 성능을 가지고 있다.¹³

나노 압입 시험에 사용된 시편 Fig. 3은 Fig. 2 (c)와 같은 시편으로, 다이아몬드 슬러리 (slurry)로 표면을 연마 (polishing)하였다.

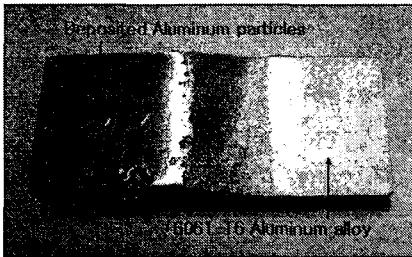


Fig. 3 Specimen for indentation measurement

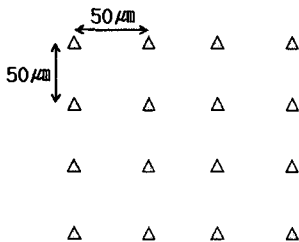


Fig. 4 The positions of nano indentation

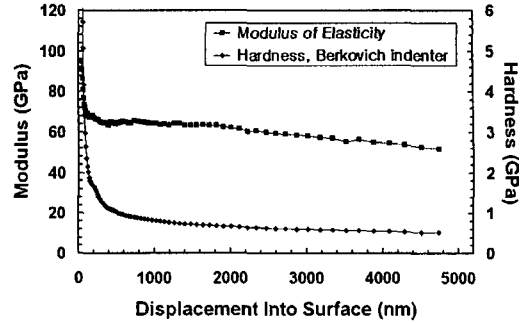


Fig. 5 Indentation load vs. depth curves obtained from the experiments

Table 1 Result of indentation experiments

	E_{eff} (GPa)	H_v (Kgf/mm ²)
Minimum	55.1	50.5
Maximum	64.5	74.9
Average	60.9	61.9

연마된 시편의 두께 방향으로 깊이 5,000 nm까지 총 16회의 압입 실험을 수행하였으며, 시편의 실험 전후에 fused silica 표준 시편을 이용한 팁의 청소 및 보정이 이루어졌다. 압입 시험 간의 영향을 최소화 하기 위하여 압입되는 위치들은 Fig. 4와 같이 50 μ m씩의 간격을 두었다.

각 회의 실험에서 압입 깊이에 따른 경도와 탄성계수의 변화를 CSM 모듈을 이용하여 Fig. 5와 같이 측정하였다.

구해진 그래프에서 깊이 1000 ~ 4000nm의 Berkovich indenter 경도 측정값을 식 (1)에 대입하여 비커스 경도를 구하였다. 구해진 결과의 평균으로 Table 1과 같은 대표값을 결정하였다.¹⁴

$$H_v [Kgf/mm^2] = \frac{0.9065 \times 10^3}{9.80665} \times H_T [GPa] \quad (1)$$

Fig. 6은 순수 알루미늄과 일반 알루미늄 합금 그리고 Al 6061-T6의 참고문헌 값을 실험에서 얻은 적층된 부분의 결과와 비교한 그래프이다. 적층된 알루미늄 층의 탄성계수는 문헌 대표값들보다 10 ~ 13% 정도 더 작게 측정되었다. 비커스 경도에서는 적층된 알루미늄 층이 순수 알루미늄보다는 크고 Al6061-T6보다는 작게 측정되었다.

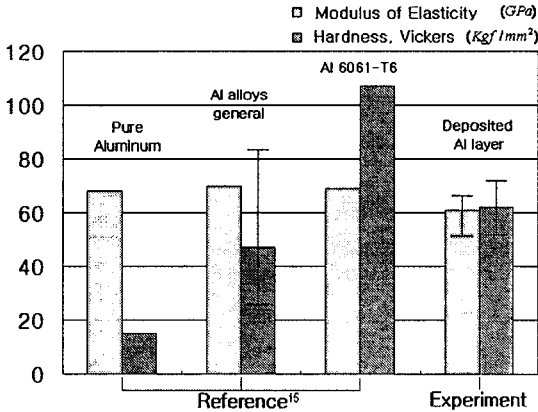


Fig. 6 Measured Modulus of Elasticity (E) and Vickers Hardness (Hv)

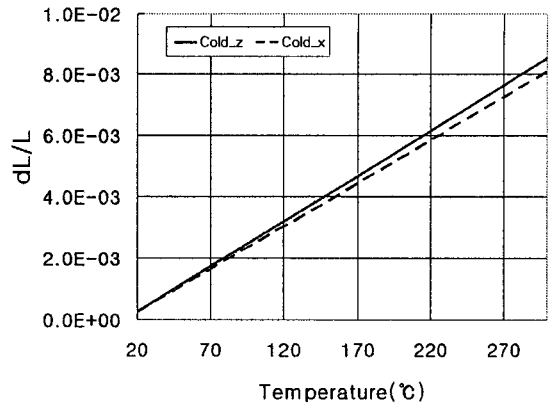


Fig. 8 Result of CTE measurement

3.2 열팽창계수

실험에 사용된 시편은 Fig. 2 (c)와 같이 모재의 크기가 가로 100mm, 세로 100mm, 두께 3mm 이며 적층된 부분의 직경은 약 25mm, 높이는 약 10mm 이다.

적층된 입자는 x-y 평면의 이방성 (anisotropy)은 없고 x-y 평면과 z축 방향의 이방성은 있다고 가정 하였다. 알루미늄 입자의 적층 부분에서 x축과 z축 방향의 시편을 4.8×4.8×5.5mm의 크기로 각각 제작 하였다. Fig. 7은 시편의 좌표축과 시편의 위치를 보여준다.

열팽창계수 (Coefficient of thermal expansion) 의 측정 온도는 20°C에서 300°C이며 결과를 그래프로 나타내면 Fig. 8과 같다.

Table 2 Result of CTE on cold-spray deposition

Specimens	CTE
Cold_z	27.5e-6/°C
Cold_x	26.1e-6/°C

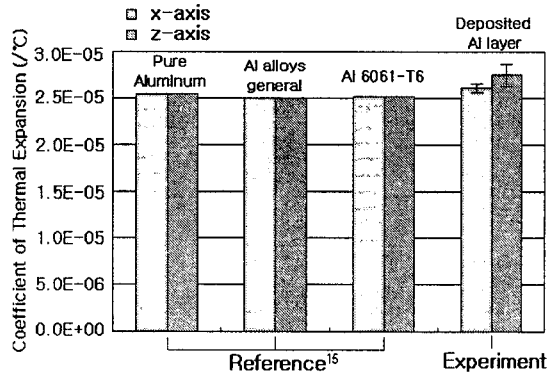


Fig. 9 Measured coefficient of thermal expansion

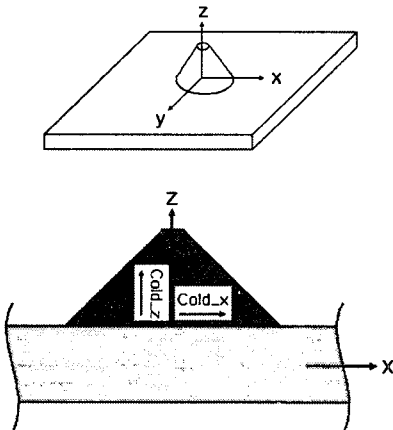


Fig. 7 Specimens for CTE measurement

각 시편에 대한 열팽창계수를 Table 2와 같이 구하였으며, Fig. 9에서 적층된 알루미늄 층의 열팽창계수 측정값은 순수 알루미늄의 참고문헌 값 (20~300°C)보다 x축은 2%, z축은 8% 더 크게 측정 되었다.

3.3 전기 저항

전기 저항 측정에 사용된 기기는 INSTEK사의 Milli-Ohm Meter GOM-801G이다. 이 기기의 측정 범위는 20mΩ~20kΩ 까지이며 10μΩ의 고 분해능을 가지고 있다.

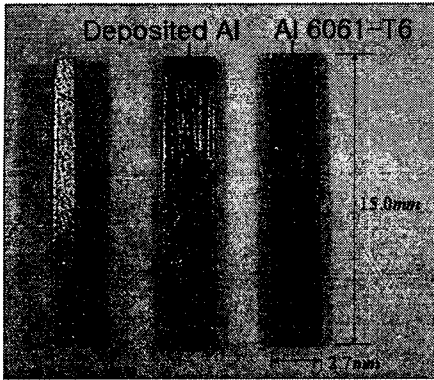


Fig. 10 Specimen of electrical resistivity measurement

Table 3 Result of electrical resistivity

Specimens	Electrical resistivity
Al 6061-T6	4.20e-6 ohm-cm
Deposited Al layer	6.20e-6 ohm-cm

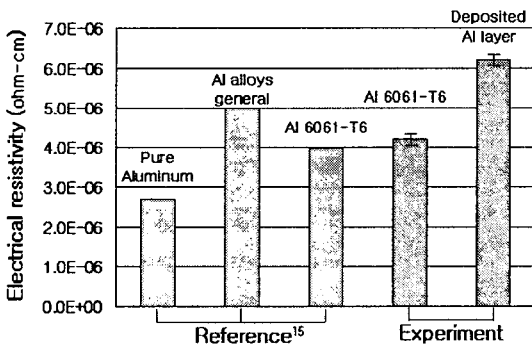


Fig. 11 Measured electrical resistivity

Fig.10의 시편을 측정온도 28℃, 접지거리 10mm로 하여 전기 저항을 측정하였다. 측정 결과는 Table 3과 같으며, 결과 비교를 위해 순수 알루미늄, 일반적인 알루미늄 합금, Al 6061-T6의 대표 전기 저항값을 Fig. 11에 같이 참고하였다.

전기 저항 측정 실험에서 Al 6061-T6의 실험값이 참고문헌의 값과 약 5%정도 차이를 보이므로 실험의 정확성을 확인할 수 있었고, 적층된 알루미늄 입자의 전기 저항값은 Al 6061-T6의 실험값보다 약 48%, 순수 알루미늄의 참고문헌 값보다 약 130% 더 크게 측정되었다.

3.4 표면 분석

표면분석의 원리는 물체 표면에 어떤 신호를 입사시켜 물체가 방출하는 신호를 검출하는 것이다. 이러한 입사신호와 방출신호에는 적외선, 가시광선, 자외선, X-선 등의 광을 비롯해서 전자와 이온 등이 있으며, 이들의 조합에 의해 다양한 표면 분석법이 개발되어 활용되고 있다.

본 실험에서 표면분석에 사용한 장비는 나노종합팩센터에서 보유하고 있는 FE-SEM 과 EDS이다.

표면 분석에 사용된 시편 Fig. 12는 Fig. 2 (c)를 전해연마로 표면을 식각하여 만든 것이다.

식각된 표면을 FE-SEM을 사용하여 Fig. 13과 같은 분석사진을 촬영하였다. 사진에서 보는 바와 같이 표면에 식각되지 않은 결정들이 층마다 다르게 분포하고 있음을 알 수 있다. 따라서 EDS를 사용하여 식각되지 않은 결정의 원소를 분석하였다. EDS에 의해 얻은 자료 Fig. 14에서 알 수 있듯이 식각되지 않은 결정은 산소를 포함하는 산화알루미늄으로 밝혀졌다.

따라서 FE-SEM과 EDS를 통해 저온분사법으로 알루미늄 분말 입자를 적용할 때, 알루미늄 분말은 대기 중에서 산화되면서 알루미늄(Al)과 산화알루미늄(Al₂O₃)이 섞여있는 복합재료 층을 형성함을 확인하였다.

이를 통해, 저온분사법에 의해 적층된 층이 순수 알루미늄의 정도보다 높은 것은 산화알루미늄에 의한 것으로 판단된다.

또한, 표면 분석을 하면서 저온분사법으로 적층된 알루미늄 층은 Fig. 15와 같이 수 나노에서 수 마이크로미터 크기의 기공들을 내포하고 있음을 확인하였다.

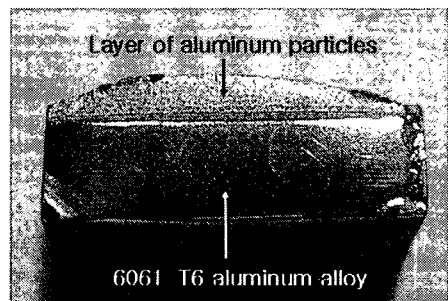


Fig. 12 Specimen for surface analysis

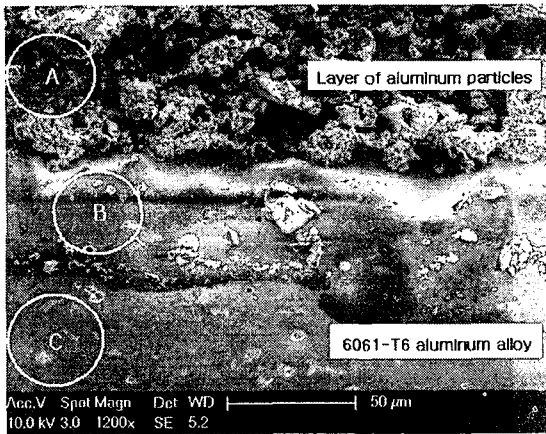


Fig. 13 SEM image of specimen's section :

- A : Layer of aluminum particles
- B : Interface between substrate and particles
- C : Substrate of 6061-T6 aluminum alloy

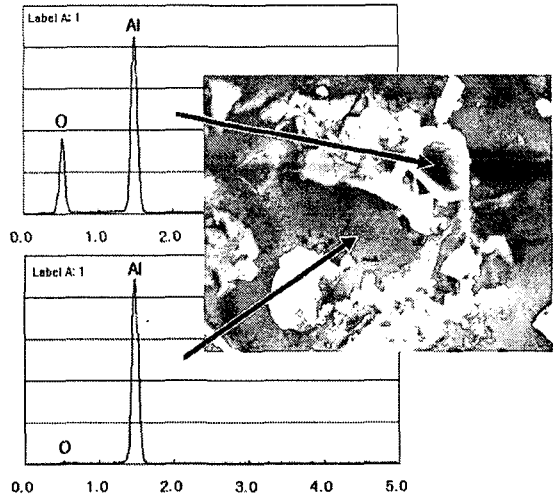
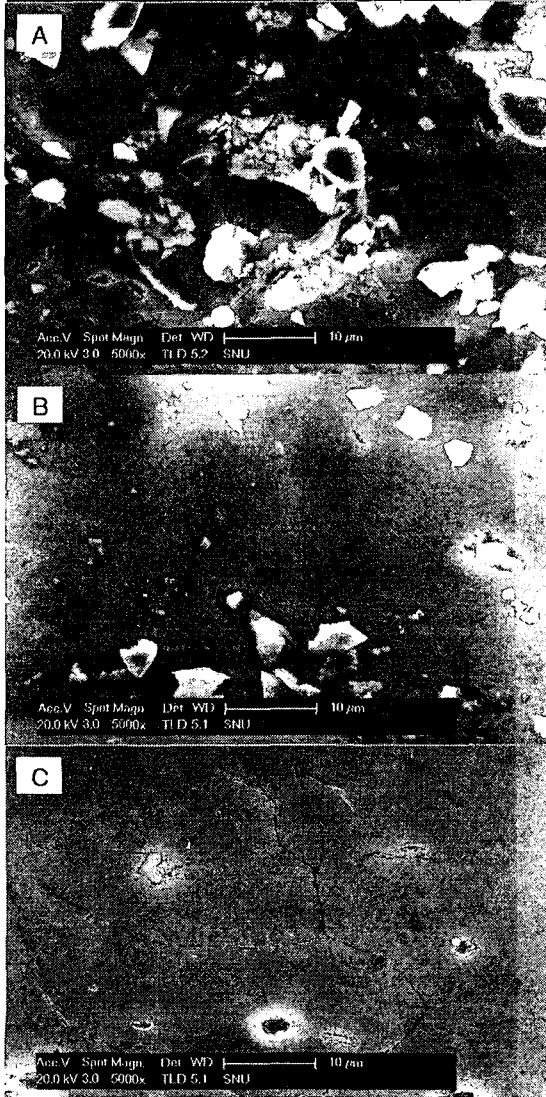


Fig. 14 EDS's result for specimen's section

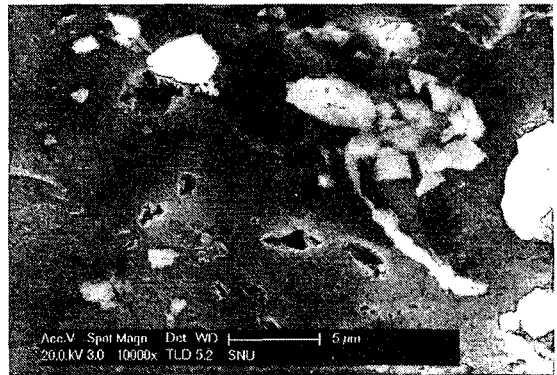


Fig. 15 SEM image of porous surface in specimen

기존 용사법에서는, 입자가 모재 충돌시 충분한 소성변형이 일어나지 못하여 조대기공 및 입자간 미접합부 등이 발생하여 피막의 치밀도를 저하시키게 되고, 이는 결국 단면경도의 감소를 유발하는 주요 원인이 된다고 밝히고 있다. 이를 바탕으로 저온분사법에서 기공발생에 주요 영향을 미치는 요인은 입자의 분사 속도이며 분사된 입자가 충분한 소성변형을 일으키지 못해 기공이 발생하

는 것으로 추정된다.¹⁶

기존 세라믹 연구에서 기공율 P 가 탄성계수에 미치는 영향을 다음과 같이 나타냈다.¹⁷

$$E = E_0 \text{EXP}(-k'P) \quad (2)$$

여기서, E_0 는 P 가 0일 때의 탄성계수이며, k' 는 보정상수이다. 즉, 탄성계수는 기공율이 커짐에 따라 지수적으로 낮아진다. 위의 식 (2)은 기공율이 1일 때 탄성계수가 0이 되어야 하는 조건을 만족시키지는 못하지만 수십%의 기공율 범위에서는 잘 맞는 관계식으로 알려져 있다.

3.5 밀도

저온분사법에 의해 기공을 내포하고 있는 적층된 알루미늄 층의 밀도를 매스실린더의 부피 측정과 전자저울의 질량 측정을 이용하여 계산하였다.

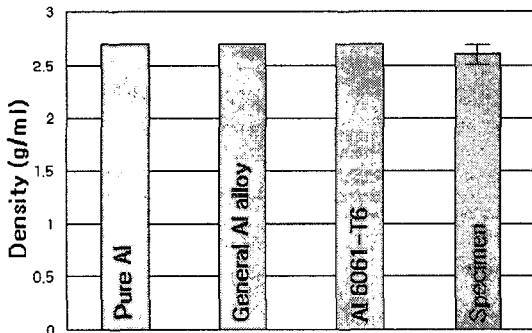


Fig. 16 Result of density measurement¹⁵

측정한 결과는 Fig. 16과 같이 기존 알루미늄의 밀도보다 약 4% 더 작게 측정되었다. 이는 저온분사법으로 적층된 알루미늄 층의 탄성계수가 참고 문헌값보다 약 10~13% 정도 저하된 것의 주요 원인으로 판단된다.

4. 결론

본 연구에서는 마이크로 범위의 코팅기술로 개발된 저온분사법을 매크로 범위의 적층기술로 확장하면서 나타나는 재료 물성의 변화를 실험을 통해 확인하였다.

마이크로 압입 실험을 통해 적층된 알루미늄 층의 탄성계수가 순수 알루미늄보다 약 10% 더 작

게 측정되었다. 이러한 탄성계수의 저하는 기존 용사법의 연구를 기반으로 생각해볼 때, 알루미늄 입자가 충분한 소성변형이 되지 않아 약 4%의 기공이 발생하여 나타난 현상이라 판단된다.

비커스 경도 측정에서는 적층된 알루미늄 층이 순수 알루미늄과 Al 6061-T6의 중간 정도의 경도 값을 갖는 것으로 측정되었다. 이러한 경도의 변화 요인은 기공에 의한 경도 감소와 알루미늄 입자의 산화에 의한 경도 증가가 맞물려 복합적으로 나타난 현상으로 판단된다. 따라서 좀 더 높은 경도를 요하는 제품에 적용할 경우 경도를 높이는 별도의 공정이 필요할 것으로 판단된다.

적층된 알루미늄 층의 전기 저항값은 산화 알루미늄에 의해 높아졌으며, 열팽창계수는 두께방향으로 이방성을 가지는 것을 확인하였다.

위의 결과로 저온분사법에 의해 적층된 알루미늄 층은 적층 순수 알루미늄 입자와는 다른 물성을 나타내며, 저온분사법을 사용한 두꺼운 코팅을 적용할 경우 이러한 특성을 고려하는 것이 필요하다.

후 기

이 논문은 서울대학교 2단계 BK21 사업에 의해 지원되었으며, 이에 감사 드립니다. 또한 서울대학교 공학연구소와 ERC (Micro Thermal System Research Center), 초음속 저온분사 장비를 지원한 설택트론, 나노인덴터 측정을 도와주신 한국기계연구원 관계자 여러분께 감사 드립니다.

참고문헌

1. Kang, H. J., Ahn, S. H., Lee, J. S. and Lee, J. H., "Surface Modification of Aluminum by Nitrogen Ion Implantation," International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, Vol. 7, No. 1, pp. 57-61, 2006.
2. Steenskiste, T., Smith, J., Teets, R., Moleski, J., Gorkiewicz, D., Tison, R., Marantz, D., Kowalsky, K., Riggs, W., Zajchowski, P., Pilsner, B., McCune, R. and Barnett, K., "Kinetic Spray Coatings," Surface and Coatings Technology, Vol. 111, pp. 62-71, 1999.
3. Novoselova, T., Fox, P., Morgan, R. and O'Neill, W.,

- “Experimental Study of Titanium/Aluminum Deposits Produced by Cold Gas Dynamic Spray,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 200, pp. 2775-2783, 2006.
4. Van Steenkiste, T. H., Smith, J. R. and Teets, R. E., “Aluminum coatings via kinetic spray with relatively large powder particles,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 154, pp. 237-252, 2002.
 5. Kang, H. J., Jung, W. G., Chu, W. S. and Ahn, S. H., “Repair of Mold by Cold Spray Deposition and Mechanical Machining,” *Journal of The Korean Society of Precision Engineering*, Vol. 23, No. 7, pp. 101-107, 2006.
 6. Tokarev, A. O., “Structure of aluminum powder coatings prepared by cold gas dynamic spraying,” *Metal Science and Heat Treatment*, Vol. 38, pp. 136-139, 1996.
 7. Kim, H. J., Lee, C. H. and Hwang, S. Y., “Fabrication of WC-Co coatings by cold spray deposition,” *Surface and Coatings Technology*, Vol. 191, No. 2-3, pp. 337-342, 2005.
 8. Kim, H. J., Lee, C. H. and Hwang, S. Y., “Superhard nano WC-12%Co coating by cold spray deposition,” *Materials Science & Engineering A*, Vol. 391, No. 1-2, pp. 243-248, 2005.
 9. Papyrin, A., “Cold spray technology,” *Advanced Materials & Processes*, pp. 49-51, 2001.
 10. Steenkiste, T. H. V., “Kinetic spray: A new coating process,” *Key Engineering Materials*, Vol. 197, pp. 59-86, 2001.
 11. Lee, H. Y., You, Y. H., Lee, Y. C., Hong, Y. P. and Ko, K. H., “Cold Spray of SiC and Al₂O₃ with Soft Metal Incorporation,” *Thermal Spray Technology*, Vol. 13, pp. 184-190, 2004.
 12. Gilmore, D., Karthikeyan, J., Kay, C., Lindermann, J. and Berndt, C., “Particle Velocity and Deposition Efficiency in the Cold Spray Process,” *Thermal Spray Technology*, Vol. 8, pp. 576-582, 1999.
 13. Han, S. W., Lee, H. W., Lee, H. J. and Kim, J. H., “A study on Nano-Indentation for Ductile Materials Using FEA,” *Spring conference of KSME*, Vol. 4, No. 1, 2004.
 14. MTS, “Nano Indenter XP User Manual,” MTS Systems Corporation, 2002.
 15. www.matweb.com
 16. Byon, E. S., Lee, K. H., Kwon, S. C., Song, Y. S. and Ahn, M. K., “Effect of HVOF spraying parameters on properties of WC-Co coatings,” *Workshop7 of The Korea Thermal Spray Association*, 1997.
 17. Ha, J. H., Kim, J. H. and Kim, D. K., “Elasticity and Thermal conductivity of Porous Ceramics with Controlled Pore Structure,” *Journal of the Ceramic Society of Japan*, Supplement 112-1, *PacRim5 Special Issue*, 112[5] S1084-S1088, 2004.