

저온분사공정을 통한 NiTiZrSiSn 벌크 비정질 코팅의 비정질 분율에 따른 스크래치 반응

윤상훈* · 김수기* · 이창희*

*한양대학교 신소재공학부 저온 분사 코팅 연구실

Effects of Amorphous Phase Fraction on the Scratch Response of NiTiZrSiSn Bulk Metallic Glass in the Kinetic Spraying Process

Sanghoon Yoon*, Sooki Kim* and Changhee Lee*

*Kinetic spray coating laboratory, Division of Materials Science & Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

Abstract

A bulk amorphous NiTiZrSiSn powder produced using an inert gas atomization was sprayed by kinetic spraying process that is basically a solid-state deposition process onto a mild steel substrate. They were successfully overlaid onto the mild steel substrate. In order to evaluate the tribological behavior of the kinetic sprayed NiTiZrSiSn BMG (Bulk Metallic Glass) coatings, a partially crystallized coating and a fully crystallized coating were prepared by the isothermal heat treatments. Tribological behaviors were investigated in view of friction coefficient, hardness and amorphous phase fraction of coating layer. Surface morphologies and depth in the wear tracks were observed and measured by scanning electron microscope and alpha-step. From the examination of the scratch wear track microstructure, transition from the ductile like deformation (micro cutting) to the brittle deformation (micro fracturing) in the scratch groove was observed with the increase of the crystallinity.

*Corresponding author : chlee@hanyang.ac.kr

(Received March 14, 2007)

Key Words : Amorphous, Kinetic spray coating, Crystallinity, Scratch test

1. 서 론

일반적으로 벌크 비정질은 높은 강도와 경도를 가지고 있음에도 불구하고 낮은 인성으로 인해 구조산업의 적용에 결점을 가지고 있다¹⁾. 더욱이, 결정화로 인해 벌크 비정질 소재가 취성거동을 보이게 된다. 이와 같은 취성거동을 극복하기 위해, 소재 하이브리드화가 추진되고 있다²⁾. 소재 하이브리드화와 관련하여 코팅기술은 요구특성에 부합하는 소재를 대상 목적물의 표면에 적층함으로써 그 자체로 소재 복합화를 이룰 수 있는 동시에, 적층되는 코팅을 단층 하이브리드화하거나, 다층 혹은 경사구조의 다양한 코팅을 적용함으로써 효과

적인 소재 하이브리드화를 이룰 수 있다. 기본적으로, 코팅은 부식, 마모, 마찰, 산화 등에 대한 저항성을 요구하는 구조소재용 코팅은 기능소재 코팅에 비해 후막 코팅을 요구한다. 더욱이, 잘 알려진 바와 같이 벌크 비정질 소재의 경도는 결정화로 인해 증가하지만, 결정화는 벌크 비정질 소재를 더욱 취성화하게 만든다. 일반적으로 마모 저항성은 경도에 비례한 것으로 알려져 있다. 만일 벌크 비정질 코팅소재가 이와 같이 거동을 보인다면, 벌크 비정질 소재의 결정화는 마모 저항성을 더 증가시킬 것이다. 본 연구에서는 코팅층의 비정질상 분율과 가해진 하중, 그리고 코팅층의 미세조직에 따른 스크래치 실험을 통해 마모거동을 관찰하였다.

2. 실험 방법

분말소재는 가스 분무법에 의해 제조한 NiTiZrSiSn (57at.% Ni-18at.% Ti-20at.% Zr-3at.% Si-2at.% Sn) 벌크 비정질 분말을 저온 분사 공정을 이용하여 mild steel 모재에 코팅하였다. 코팅 시스템과 공정은 다른 연구에서 상세히 보고 되고 있다³⁻⁶⁾. 노즐 출구 모양이 원형인 de Lavel 타입의 노즐을 사용했다. 공정가스는 헬륨을 사용했으며, 가스온도와 압력은 각각 550℃와 2.9MPa로 고정시켰다. 일반적인 저온 분사 공정과는 달리, 본 연구에서는 벌크 비정질 분말의 적층효율과 코팅층의 밀도를 증가시키기 위해 분말 예열 시스템을 이용하여 초기분말을 550℃까지 예열시켰다. 결정화 정도에 따른 벌크 비정질 코팅의 마모 거동을 평가하기 위해, 100% 비정질 분율을 가지는 코팅층과 진공 분위기 노에서 인위적으로 결정화 시킨 부분 결정 및 완전 결정화된 시편 총 세 종류의 코팅층에 대한 스크래치 시험을 실시하였다. 진공 분위기 노에서 결정화 시킨 시편의 비정질 분율과 결정화 조건은 Table 1에 자세히 나타내었다. 결정화 시킨 시편의 비정질 분율은 x-선 회절분석과 시차열량분석 (differential scanning calorimetry) 방법을 적용하여 측정하였다. 코팅층의 마찰 마모과정을 모사하기 위해 스크래치 실험을 하였다. 스크래치 실험은 동일한 스크래치 방향으로 동일한 스크래치 경로를 반복적으로 실시하는 실험을 실시하였고, 이 과정에서 형성되는 스크래치의 변화를 관찰하여 마모기구를 규명하고자 하였다. 코팅층을 저속 다이아몬드 절단기를 이용하여 20×15 mm의 크

기로 절단했다. 절단된 코팅층을 아세톤으로 세척한 후에 SiC 600, 1000, 2000으로 단계별 연마를 실시한 후 최종적으로 0.3μm 다이아몬드 현탁액을 이용하여 미세연마를 실시했다. 연마된 시편은 초음파 세척기를 이용하여 세척하였다. 준비된 시편을 이용하여 Fig. 1에서 나타난 바와 같은 한번 또는 여러 사이클을 적용하여 스크래치 실험을 실시했으며, Table 2에 나타난 바와 같이 코팅의 표면에 수직인 방향으로 분당 200N의 하중을 주었고, 스크래치 이동 하중방향에 수직인 방향으로 10 mm/min 속도로 이동 하였으며, 이동 시작부위에서 하중을 가하기 시작하여 끝나는 점에 최대 하중에 도달하기 때문에 한 시편에서 0 ~ 최대 하중 (200N)이 가해진 부위를 가지고 있다. 스크래치 실험 과정에 마찰계수를 비롯하여 마모 속도 (wear rate)를 측정하였으며, 스크래치한 시편의 표면을 관찰했다. 스크래치 실험 후, 스크래치 마모 표면은 주사 전자 현미경을 이용하여 관찰하였고, 마모 단면 영역은 샘플의

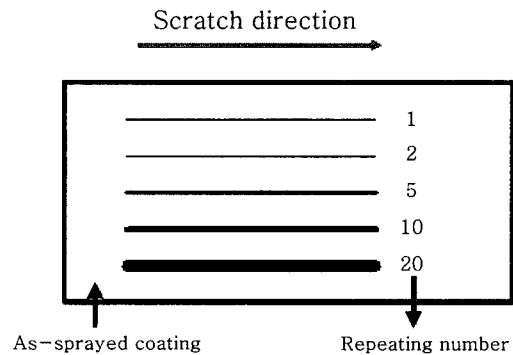


Fig. 1 Scratch test

Table 1 Condition of crystallization and amorphous fraction

Conditions of crystallization and amorphous fraction		Partially crystallized	Fully crystallized
Conditions of crystallization	Heating rate (°C / min)	5	5
	Holding temperature (°C)	597	700
	Holding time (min)	1	60
	Condition	Vacuum	Vacuum
	Cooling	Furnace cooling	Furnace cooling

Table 2 Condition for scratch test

Amorphous fraction	80 vol.%	0 vol.%
Specimen	As sprayed, partially crystallized and fully crystallized coating	
Tip	Diamond	
Load(N/min)	200	
Diamond tip speed(mm/min)	10	

표면을 스캔하여 표면의 단차를 측정할 수 있는 alpha-step장비를 사용하여 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

1) 코팅 특성 평가

Fig. 2는 as-sprayed 코팅층과 결정화시킨 코팅층의 상 분석 결과이다. XRD (X-ray diffraction) 분석과 DSC 열분석 결과 벌크 비정질 코팅의 결정화가 이루어졌음을 알 수 있다. 결정화된 코팅층의 비정질 분율을 계산한 결과⁷⁾, 하나는 부분 결정화된 비정질 코팅층이고, 다른 하나는 완전 결정화된 비정질 코팅층을 얻었다. 본 연구에서는 100% 비정질 분율을 가진 코팅층과 부분 결정화된 코팅층 그리고 완전 결정화된 코팅층을 가지고 비정질 분율 및 코팅층의 경도에 의한 스크래치 마모 거동을 관찰하였다.

Fig. 3은 코팅층의 결정화 정도에 따른 경도값을 나타낸 것이다. 코팅층의 경도값은 결정화 정도가 증가할수록 증가하는 경향을 보인다. 비정질 코팅층이 결정화됨으로서 금속간 화합물을 만들어 상대적으로 경도가 증가하게 된다.

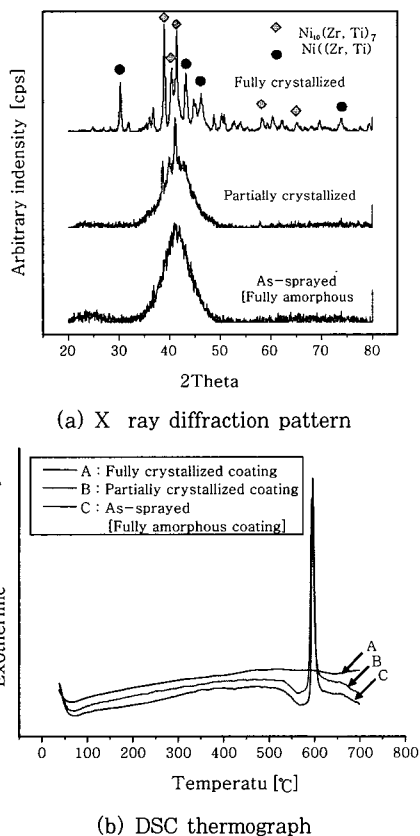


Fig. 2 Phase identifications of as sprayed coating and crystallized coatings

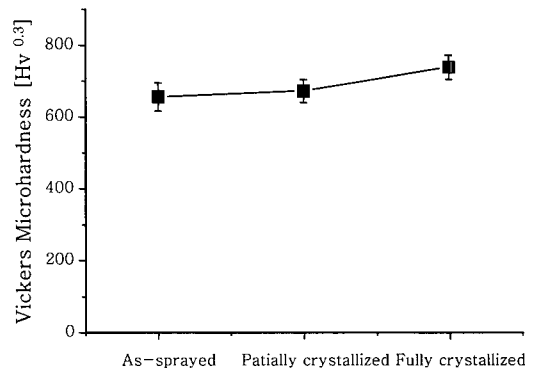


Fig. 3 Vickers microhardness of as sprayed, partially crystallized and fully crystallized coating

2) 스크래치 반응

Fig. 4는 100% 비정질 분율을 가진 코팅층, 부분 결정화 그리고 완전 결정화된 코팅층에서 스크래치 횟수가 증가할수록 각각 적용된 하중에서 스크래치 계수의 변화를 보여주고 있다. 일반적으로, 100% 비정질 분율을 가진 코팅층과 부분 결정화된 코팅층에서는 비슷한 거동을 보이는 반면에, 완전 결정화된 코팅층에서의 스크래치 계수가 가장 높게 나타났다. 세 종류 코팅층 모두 스크래치 횟수에 따른 스크래치 계수의 변화는 적용된 하중이 증가할수록 안정화된다.

Fig. 5는 100% 비정질 분율을 가진 코팅층, 부분 결정화 그리고 완전 결정화된 코팅층에서 적용된 하중이 증가할수록 각각의 스크래치 횟수에서의 스크래치 계수의 변화를 보여주고 있다. 일반적으로, 100% 비정질 분율을 가진 코팅층과 부분 결정화된 코팅층에서는 비슷한 거동을 보이는 반면에, 완전 결정화된 코팅층에서의 스크래치 계수가 가장 높게 나타났다. 세 종류 코팅층 모두 적용된 하중에서 스크래치 계수는 스크래치 횟수가 증가할수록 증가한다. 마모 부피 (wear volume)는 실질적으로 마모된 단면 영역에 의해 평가되어질 수 있다. 각각 코팅층에 대한 스크래치 마모 저항을 비교하기 위해, 스크래치 자국에 의해 없어진 단면 영역을 샘플의 표면을 스캔하여 표면의 단차를 측정할 수 있는 alpha-step와 이미지 분석을 통해 측정하였다.

Fig. 6에서 알 수 있듯이, 없어진 단면 영역은 반복된 스크래치 횟수와 적용된 하중이 증가할수록 비례적으로 증가한다. 마모 저항에 대한 코팅층 상의 영향때문에, 비정질 상을 가진 코팅층이 가장 좋은 마모 저항성을 보이며, 가해진 하중에 의해 급격히 증가하는 경향이 있다. 완전 결정화된 비정질 코팅층에서 가장 안 좋은 마모 저항성을 보였다. 저온 분사로 코팅된 비정

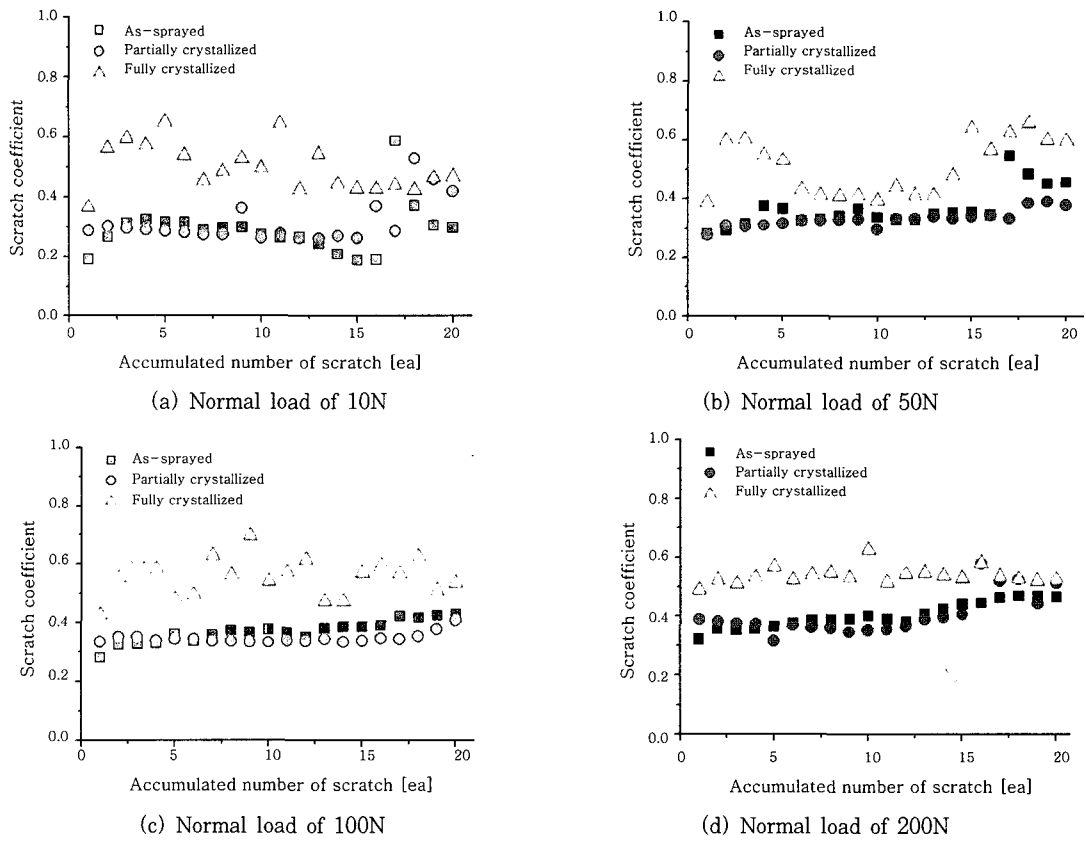


Fig. 4 Evolution of the scratch coefficient according to the repeated scratch number

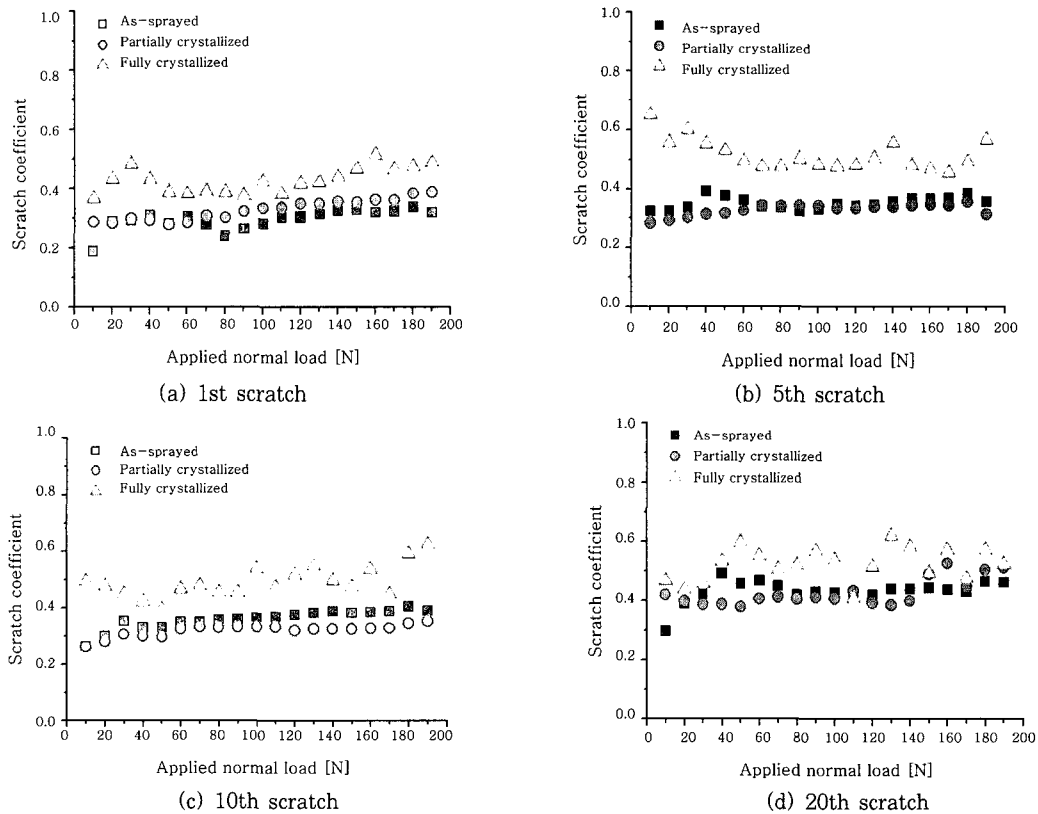


Fig. 5 Evolution of the scratch coefficient according to the applied normal load

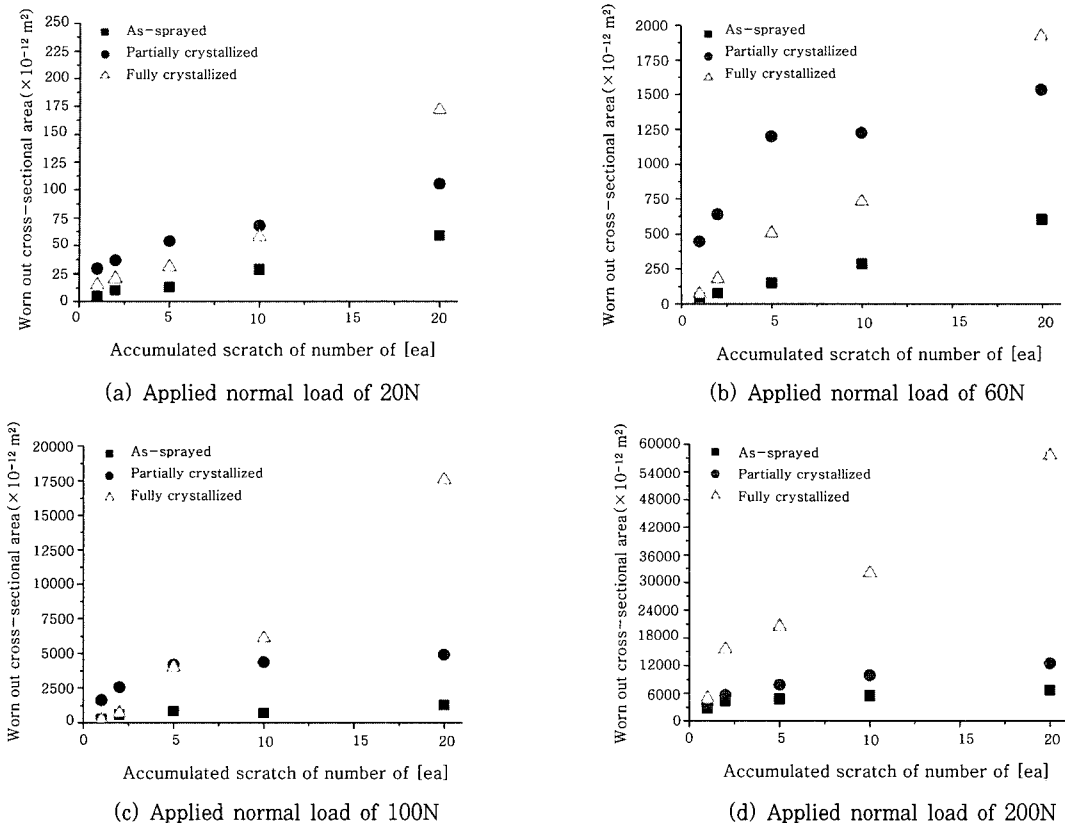


Fig. 6 Variations of the worn out cross sectional areas at each applied normal load with the increase of the accumulated scratch number

질 코팅층의 결정화 정도가 증가할수록 연삭 마모저항을 저하시킨다. 일반적으로, 코팅층의 경도는 연삭 마모저항을 평가하는데 사용되며 경도에 비례하는 경향을 가지고 있다. 하지만, 본 연구에서는 경도에 대한 일반적인 경향이 적용되지 않았다. 가장 높은 경도를 보이는 완전 결정화된 코팅층의 마모저항이 가장 나쁘게 나왔다. 이 결과로부터, 벌크 비정질 코팅층의 결정화는 트라이블로지 특성을 저하시킨다.

마모는 가해진 하중과 반복 횟수에 의해 영향을 받는다. Fig. 7은 비정질과 부분 결정화된 코팅층 그리고 완전 결정화된 코팅층의 마모 거동을 하중과 반복횟수에 따라 나타낸 것이다. 비정질인 경우는 반복 횟수보다는 가해진 하중에 더 큰 영향을 받는 것을 알 수 있으며, 결정화된 것은 가해진 하중은 물론 반복횟수에도 영향을 받는다는 것을 알 수 있다. 부분 결정화시킨 소재의 경우는 초반부는 비정질과 같은 거동을 보이다가, 후반부에서는 결정화된 소재와 같은 거동을 보임을 알 수 있다.

Fig. 8은 적용된 하중과 반복된 스크래치 횟수에 따른 스크래치 경도 ($\text{scratch hardness} = 4 \times \text{depth} / (\text{width})^2$)를 나타낸 것이다. 일반적으로, 스크래치 경

도는 굵기를 통해 압입자에 대한 상대적인 재료의 경도를 나타낼 때 사용한다. 스크래치 횟수가 한번인 경우에 완전 결정화된 코팅층의 스크래치경도는 급격하게 감소했다. 반면에 비정질 코팅층과 부분 결정화된 코팅층의 스크래치 경도는 무시해도 될 정도의 결과를 보였다. 스크래치 반복횟수가 증가할수록, 적용된 하중에 따른 스크래치 경도의 감소는 줄어들었다.

Fig. 9는 20번 반복한 스크래치 조건에서 얼마의 하중에서 파괴현상이 시작되는지를 나타낸 것이다. 비정질 코팅층에서는 파괴현상은 나타나지 않았으나 부분 결정화된 코팅층은 85N 하중에서 파괴가 시작되는 것이 관찰되며 완전 결정화된 코팅층은 좀 더 낮은 하중인 25N에서 파괴현상이 나타났다. 초기의 외부응력에 대해서 소성변형을 통한 응력완화가 발생하나 하중이 계속적으로 누적되거나 결정화 정도가 증가함에 따라 파괴의 형태로 응력을 완화하게 된다. 박리에 의한 파괴는 소성영역에서 압축과 인장의 반복적인 하중에 의해서 진행경로에 수직한 방향의 균열과 표면에 수평한 균열의 성장을 통해 판상 또는 스프랫 (splat) 마모입자의 형태로 발생한다.

Fig. 10은 100N의 하중에서 20번 반복한 스크래치

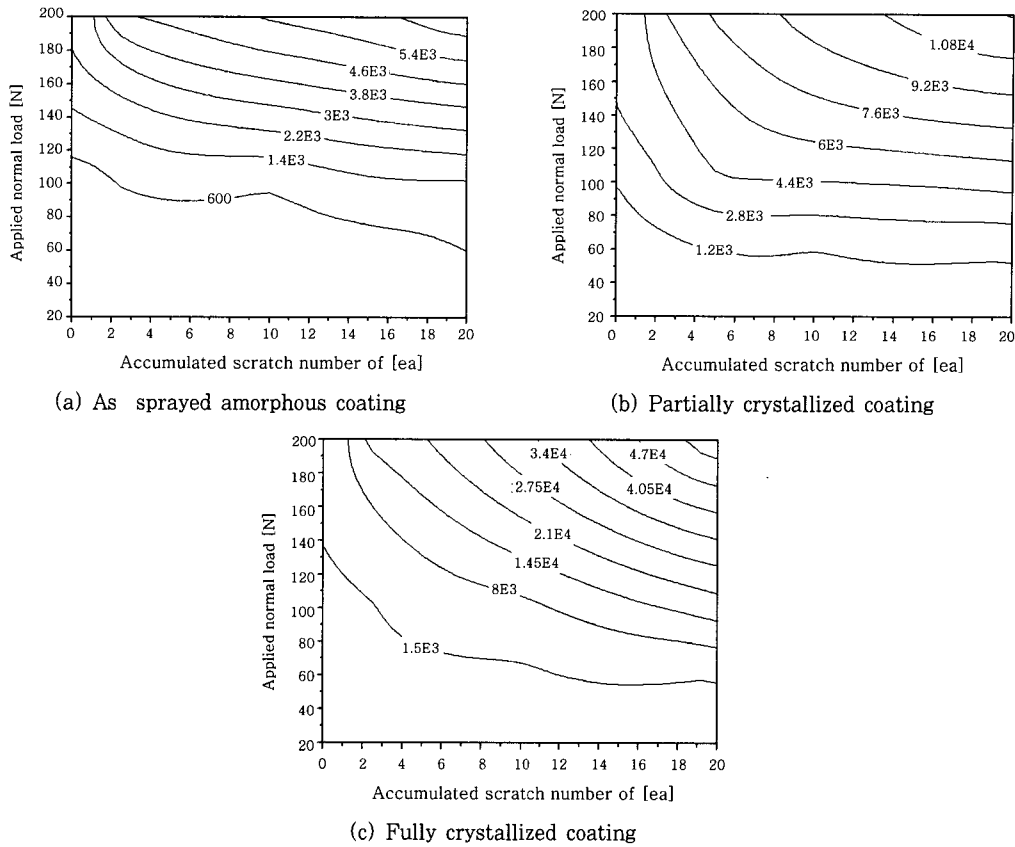


Fig. 7 Correlation of the applied normal load and the repeating scratch number on the wear of the amorphous, the partially crystallized, and the fully crystallized coatings

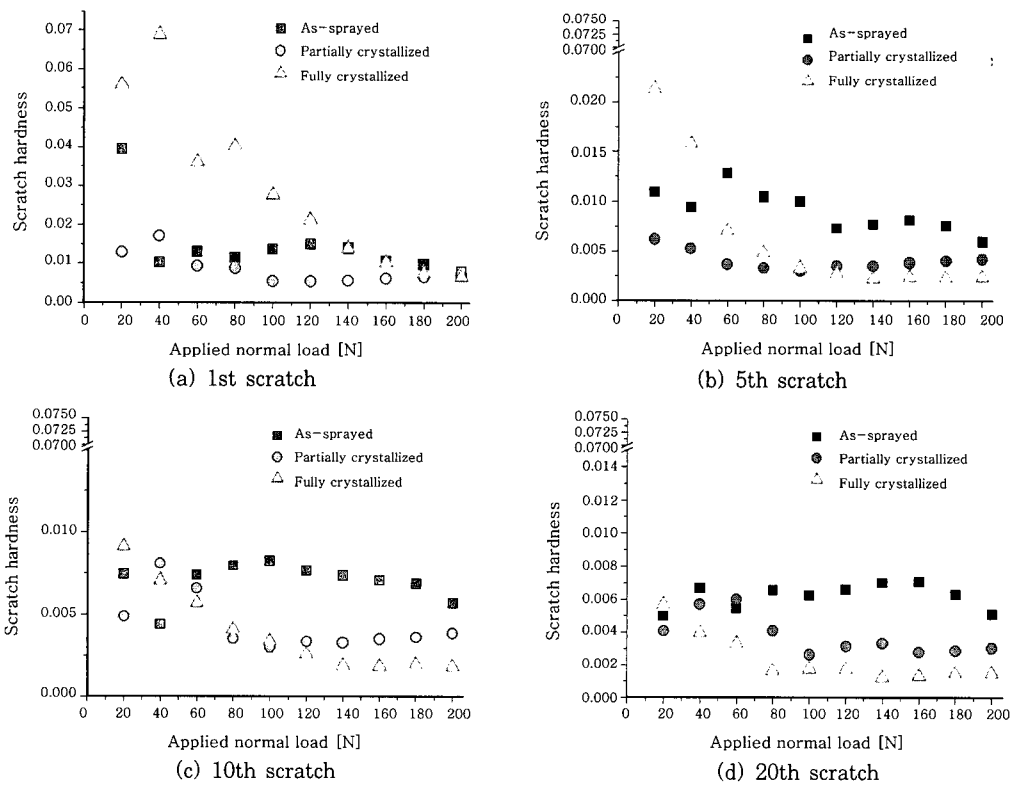
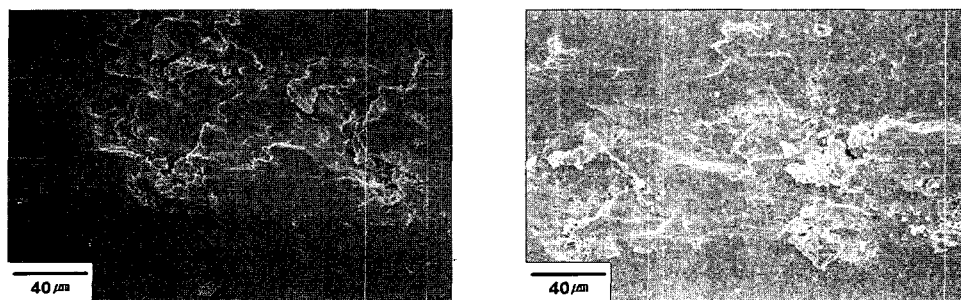
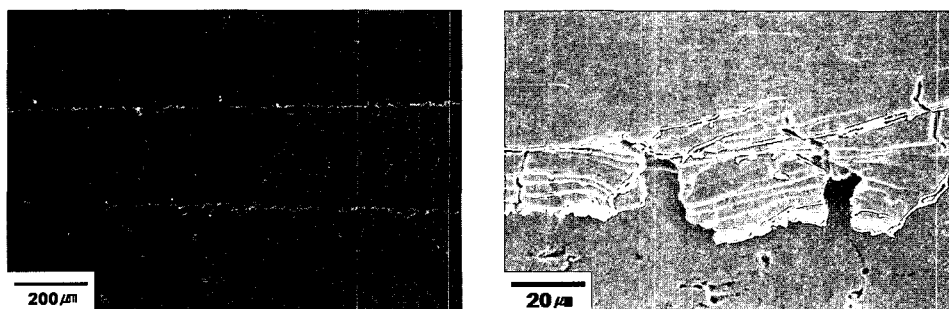


Fig. 8 Scratch hardness variation according to the applied normal load and the repeated scratch number

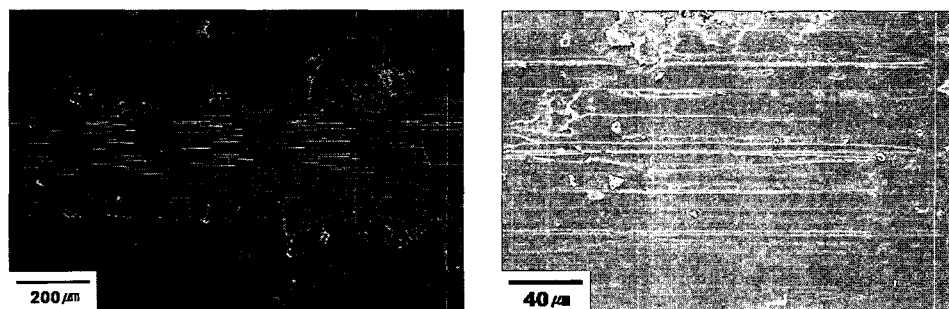


(a) Partially crystallized at applied normal load of 85N (b) Fully crystallized at applied normal load of 25N

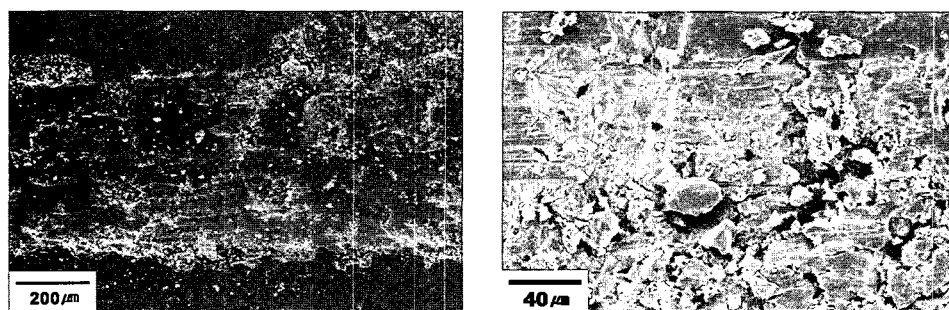
Fig. 9 Initiate point of fracture at 20th scratch



(a) As sprayed



(b) Partially crystallized



(c) Fully crystallized

Fig. 10 Worn scratch tracks of as sprayed, partially crystallized and fully crystallized coating [20th scratch under the normal load of 100N]

후, 마모 트랙의 표면을 보여주고 있다. 중심 영역에서 스크래치 진행방향과 수직인 방향으로 생기는 균열형태의 자국과 트랙 가장자리를 따라 변형된 재료가 여러 겹으로 쌓이는 현상 (pile-up)은 비정질 코팅층의 특징

적인 형상이다. 이동하는 indenter (원형 다이아몬드 팁)이 지나간 위치에서 최대응력과 제한된 소성변형에 의해 스크래치 면에 수직인 방향의 균열이 발생하며, 이는 취성재료의 마모현상과 일치한다⁸⁾. 반면에, 소재

의 쌓임 현상은 소재의 연성변형에 기인한다. 그러므로, 벌크 비정질 코팅층은 스크래치 실험동안 연성과 취성의 거동을 보이며 이것은 주로 접촉 압력의 불균일한 분포와 벌크 비정질 소재가 가지고 있는 본래의 낮은 연성 때문이다. 반대로, 파쇄 (spallation)은 압입자에 의해 생긴 자국에서와 부분 결정화된 코팅 층의 가장자리를 따라 관찰되었다. 또한, 작은 입자에 의한 부가적인 작은 긁힘 현상 (micro-cutting)이 관찰되었다. 이러한 긁힘 현상은 부분 결정화로 인해 취성화된 입자가 가해진 하중에 의해 작은 입자로 깨져서 스크래치 실험 동안 제 3의 입자로서 작용했기 때문일 것이다. 심한 파단 (sever fracture)와 파쇄는 완전 결정화된 코팅 층에서 관찰 되었다. 완전히 깨진 (fragmented) 입자는 쉽게 파쇄된 영역 내에서 관찰된다. 결과적으로, 연성거동에서 취성거동으로의 전이는 NiTiZrSiSn 벌크 비정질 코팅층의 결정화 정도가 증가할수록 가벼운 마모 (mild wear)에서 심한 마모 (severe wear)로 전이하게 된다. 이러한 마모 전이현상은 결정화에 의한 연성이 감소하기 때문이다⁹⁻¹¹⁾.

Fig. 11은 비정질 코팅층과 완전 결정화된 코팅 층의 단면에 대한 전자현미경 사진이다. (a)인 경우는 Fig. 12와 같이 압입자에 의해 하중이 가해졌을 때에 가해진 하중 밑으로는 정 압축 (hydrostatic compression)이 걸리고, 압입자 가장자리에 인장응력 (tensile stress)

이 발생한다. 가해진 하중이 증가할수록 B 부분의 인장 응력이 증가하게 된다. 인장응력이 코팅층의 파단 강도보다 커지면 결국 Fig. 12와 같이 B 부분에서 코팅층 내부 쪽으로 균열이 발생하게 된다. Fig. 11(b)와 같이 결정화에 의해 코팅층의 연성이 감소하고 취성화됨으로서 쉽게 깨지게 된다. (c)와 (d)는 가해진 하중이 200N에서의 비정질 코팅층과 완전 결정화된 코팅층의 세로 단면을 관찰한 것이다. 비정질 코팅층인 경우, 파단이 스프랫 계면과 기공을 따라 전파됨을 알 수 있으며, 완전 결정화된 코팅층은 균열이 전파되면서 스프랫 계면에 응력이 집중되어 깨지다가 피로현상에 의해 스프랫이 통째로 떨어지거나 깨지게 된다.

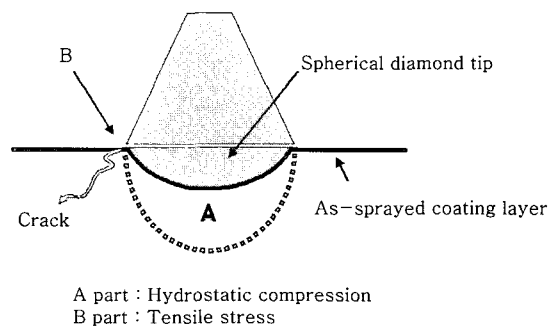
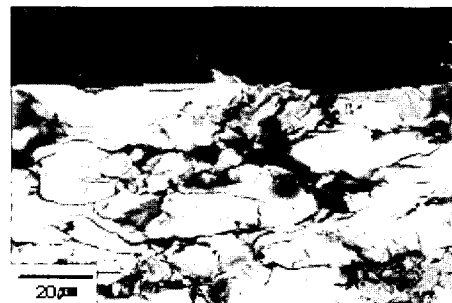


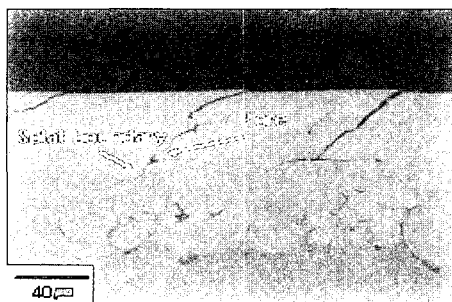
Fig. 12 Crack formed in a coating during scratch testing



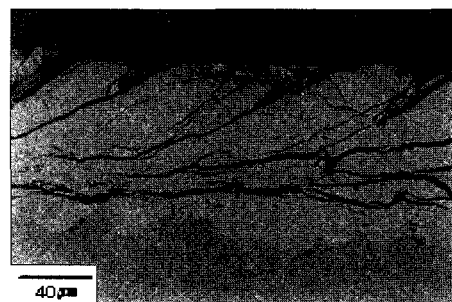
(a) Transverse cross section of as sprayed coating



(b) Transverse cross-section of fully crystallized coating



(c) Longitudinal cross section of As sprayed coating



(d) Longitudinal cross-section of fully crystallized coating

Fig. 11 Transverse and longitudinal cross sections of as sprayed and fully crystallized coating at applied normal load of 200N

4. 결 론

결정화는 벌크 비정질 코팅층을 더 단단하게 만들지만 스크래치 마모 계수와 마모 단면은 증가하게 되었다. 스크래치 마모 표면과 단면구조의 관찰로부터, 벌크 비정질 코팅층의 결정화가 증가할수록 스크래치 자극내 연성 변형에서 취성변형으로의 전이가 관찰되었다. 이것은 벌크 비정질 코팅층의 결정화로 인한 연성이 감소했기 때문이다.

후 기

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

참 고 문 헌

1. Y. Yokoyama, K. Yamano, K. Fukaura, H. Sunada and A. Inoue, *Scripta Materialia*, **44** (2001) 1529-1533
2. Cecilia Bartuli, Teodoro Valente and Mario Tului, *Suf. and Coat. Tech.*, **155** (2002) 260-273
3. R. C. Dykhuizen, M. F. Smith, D. L. Gilmore, R. A. Neiser, X. Jiang and S. Sampath, *Journal of Thermal Spray Technology*, **8** (1999) 559-564
4. R. C. Dykhuizen and R. A. Neiser, *Thermal Spraying 2003: Advancing the Science & Applying the Technology*, (2003) 19-26
5. Sanghoon Yoon, Hyung Jun Kim, Changhee Lee, *Surf. and Coat. Tech.*, **200** (2006) 6022-6029
6. Hanshin Choi, Sanghoon Yoon, Gilyoung Kim, Hyoungho Jo and Changhee Lee, *Scripta Materialia*, **53** (2005) 125-130
7. J.W. Luster, G.R. Heath and P.A. Kammer, *Mater. Manuf. Process.* **115** (1996) 855-867
8. J. Malzbender, J. M. J. den Toonder, A. R. Balkenende and G. de With, *Materials Science and Engineering R*, **36** (2002) 47-103
9. E. Fleury, S.M. Lee, H.S. Ahn, W.T. Kim, D.H. Kim, *Materials Science and Engineering A*, **375-377** (2004) 276-279
10. Ramasamy Sivakumar, Mark I. Jones, Kiyoshi Hirao and Wataru Kanematsu, *Journal of the European Ceramic Society*, **26** (2006) 351-359
11. Braham Prakash, *Wear*, **258** (2005) 217-224