

## 진공 열 플라즈마 용사공정을 통한 NiTiZrSiSn 벌크 비정질 코팅 형성

윤상훈\* · 김준섭\* · 김수기\* · 이창희\*

\*한양대학교 신소재공학부 저온 분사 코팅 연구실

## Vacuum Plasma Sprayed NiTiZrSiSn Coating

Sanghoon Yoon\*, Juneseob Kim\*, Sooki Kim\* and Changhee Lee\*

\*Kinetic spray coating laboratory (NRL), Division of Materials Science &amp; Engineering, College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

## Abstract

An inert gas atomized NiTiZrSiSn bulk metallic glass feedstock was sprayed onto the copper plate using vacuum plasma spraying process. In order to change the in-flight particle energy, that is, thermal energy, the hydrogen gas flow rate in plasma gas mixture was increased at the constant flow rate of argon gas. Coating and single pass spraying bead were produced with the least feeding rate. Regardless of the plasma gas composition, fully melted through unmelted particle could be observed on the overlay coating. However, the frequency of the unmelted particle number density was increased with the decrease of the hydrogen gas flow rate. The amorphous phase fraction within coating was also affected by the number density of the unmelted particle

\*Corresponding author : chlee@hanyang.ac.kr

(Received February 28, 2007)

Key Words : NiTiZrSiSn bulk amorphous feedstock, Vacuum plasma spraying, Melting state, Phase composition

## 1. 서 론

비정질 소재는 일반적으로 결정소재와는 달리 장범위 규칙성을 가지지 않는 특이한 구조적인 특성으로 인하여 특이한 기계적, 화학적 특성을 가지므로 공학적인 유용성이 매우 높은 소재다<sup>1-5)</sup>. 그러나, 응고를 통해서 형성되는 기존의 비정질 소재는 액상에서 냉각되는 과정에 결정화를 억제할 수 있는 임계 냉각속도 (critical cooling rate)가  $10^5 \text{ Ks}^{-1}$  이상이 요구되므로, 주로 멜트 스피닝 (melt-spinning) 공정을 통한 박판형태로 형상이 크게 제한되었다. 그러나, 최근 10여년간 금속계 비정질 소재를 벌크화하기 위한 연구가 활발히 진행되어 현재는 소위 금속계 벌크 비정질 소재라고 알려진 다양한 조성의 신소재가 개발되었다.

주로 실험적인 관점에서 발견된 현상에 기초한 화학 조성 최적화 과정 (소위, empirical rule)을 통해 개발된 벌크 비정질 소재 (BMG: bulk metallic glass)는<sup>6-8)</sup> 기존의 비정질 소재와 크게 2가지의 관점에서 차이를 나타낸다. 첫째로, 비정질 형성을 위한 임계 냉각속도가 수  $\text{Ks}^{-1}$ 의 범위로 확장되었다는 점과 둘째로, 특이한 열기계적 특성을 나타낸다는 점이다. 전자의 특성은 기존의 박판형태를 벗어난 벌크화된 부품을 형성시킬 수 있다는 점에서 산업적 유용성을 가진다. 응고 과정을 통해 형성된 비정질 구조는 열역학적으로 준안정상태이므로 후속 열처리 과정에 구조적 불안정성이 촉발되어 고상상태에서 결정화되는 비가역적 상변태를 일으키게 된다. 그런데, 승온 과정에서 기계적 특성이 특이한 양상을 띠는 것이 관찰된다. 압축 혹은 인장 응력하에서의 변형곡선이 실험 온도의 상승에 따라 특정

온도 이상에서 소위, 초소성 (superplasticity)으로 알려진 현상이 관찰되는 것이다. 이러한 열기계적 특성변화는 열분석을 실시하는 과정에 관찰되는 과냉구간 (supercooled liquid region)의 형성과 상관관계를 가진다. 고상 상태의 비정질 소재를 가열하는 경우 온도의 상승에 따라서 점성 (viscosity)의 감소가 초소성의 원인이 된다<sup>9-11)</sup>.

벌크 비정질 소재는 자체를 구조소재로 적용하는 방법과 코팅으로 적용하는 방법이 있다. 이중 본 연구에서는 비교적 후막의 코팅을 형성할 수 있는 공정기술에 초점을 맞추고 있다. 열 플라즈마 용사공정은 열원의 특성 변화폭이 매우 넓어 소재 적용범위가 매우 넓은 공정기술이다. 동시에, 성막속도가 매우 빠르고 모재 형상의 제약성이 상대적으로 적은 유용한 공정기술이다. 공정이 이루어지는 환경의 분위기에 따라서 크게 대기 플라즈마 용사공정 (APS: atmospheric plasma spraying)과 진공 플라즈마 용사공정 (VPS: vacuum plasma spraying)으로 구분될 수 있다. 열 플라즈마 제트에 주로 수직한 방향으로 분말 형태의 코팅소재를 주입하면, 입자가 열원내를 비행하는 과정에 열원과 끊임없는 상호작용을 하는 과정에 가속 및 가열된다. 독립적인 비행경로를 통하여 비행한 입자는 모재와 충돌되는 순간 충돌현상을 (flattening & rapid solidification) 통해서 스프랫 (splats) 이라는 단위적층을 이루게 되고, 코팅은 이러한 스프랫의 집합조직으로 간주할 수 있다.

본 연구에서는 열 플라즈마 제트의 유동특성과 소재 열적 활성화 거동을 고려하여 진공 플라즈마 공정을 선택하였다. 노즐 출구를 통해서 외부로 방출되는 열 플라즈마 제트는 와류 특성으로 인하여 외기의 가스가 내부로 침투하는 특성을 가진다. 이러한 현상은 열원의 냉각효과 외에도 외기를 구성하는 기체 분자의 내부 유입을 의미하는 것으로 대기 상태에서 공정이 이루어진다면 열원내로 유입되는 대기내의 산소가 NiTiZrSiSn을 구성하는 합금성분과 산화반응을 유발시킬 수 있기 때문이다<sup>10,12)</sup>. 실제로, 초고속 화염용사 공정을 적용한 벌크 비정질 코팅 형성 연구<sup>12)</sup>에서는 열원내를 비행하는 비행입자의 산화거동이 충돌입자의 화학조성에 영향을 미치고, 결과적으로 충돌하는 잔류 금속액상의 화학조성에 따라 냉각과정에서 요구되는 임계 냉각속도의

변화가 코팅의 상조성에 일차적으로 요인이 된다는 것을 확인하였다. 따라서, 이러한 화학조성 변화에 따른 요인을 배제하였다.

주요 연구 관점은 열 플라즈마 제트의 가스 엔탈피 변화를 통해서 비행입자의 에너지 상태를 변화시키고, 비행입자의 에너지 변화가 결과적으로 형성되는 코팅내 상조성에 미치는 영향을 고찰하고자 한다.

## 2. 실험방법

분말소재는 진공 가스 분무법 (inert gas atomization)으로 제조하였다. 공정에 앞서 분말의 특성 평가를 실시하였고, 결과를 Table 1에 나타냈다. 주로 구형의 분말로 평균입자 크기는 35  $\mu\text{m}$  였다. 열 물리적 특성은 열분석기 (differential scanning calorimetry)방법을 적용하여 측정하였다. 분말은 실험에 앞서 건조기를 이용하여 150  $^{\circ}\text{C}$ 에서 30분간 건조시켰다.

Fig. 1은 진공 플라즈마 용사공정을 보여준다. 코팅 분말소재를 플라즈마 토치에 수직한 방향으로 주입하였고, 분말의 초기 모멘텀과 화염의 모멘텀의 상호작용으로 비행입자의 비행궤적이 플라즈마 제트의 중심축에서 전이되는 양상이 관찰되었다. 모재는 구리합금을 이용하였고, 코팅에 앞서 표면 요철화 (grit blasting) 과정과 세척 과정을 거쳤다.

챔버 내부의 진공도는 초기 진공도를  $5 \times 10^{-4}$  bar 이하로 제어하였고, 공정중 압력을  $2.5 \times 10^{-1}$  bar로 제어하였다. 공정변수는 비행입자의 열 에너지를 제어하고자 플라즈마 혼합가스내 아르곤 가스 유량을 40 slm (standard liter per minute)으로 고정한 상태에서

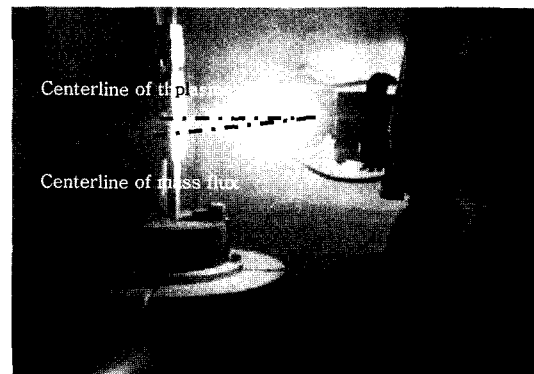


Fig. 1 Vacuum plasma spraying process

Table 1 Characteristics of the feedstock materials

Nominal chemistry (at.%)	Oxygen (wt.%)	Morphology	Phase	Thermal properties	
				Tg	Tx
Ni57Ti18Zr20Si3Sn2	0.11	Spherical	Amorphous	549	597

Table 2 Process parameters

Designation	H <sub>2</sub> gas flow rate [slm]	Arc voltage [V]	Arc power [kw]	Water power [kw]	Gun efficiency
VPS 1	4	49	24.5	12.6	48.6 %
VPS 2	6	53	26.5	13	51.0 %
VPS 3	8	57	28.5	13.8	51.6 %
VPS 4	10	61	30.5	15	50.8 %

수소가스의 가스 유량변화를 통해서 플라즈마 제트의 가스 엔탈피를 제어하였다. 또한, 아크 전류를 500 A로 일정하게 유지하였고, 용사거리를 250 mm, 분말 송급속도를  $45 \text{ gm}^{-1}$ 로 유지하였다. 수소가스 유량변화에 따른 아크 전압과 아크 전력의 변화를 Table 2에 나타냈다. 열 플라즈마 제트의 발생으로 인하여 구리 노즐의 용융을 억제하기 위해서 냉각수를 이용한 강제 냉각을 실시한다. 이 과정에서 열 손실 (water power)이 발생하게 되므로 실제 주입된 초기 에너지 (arc power)와 열 플라즈마 제트의 에너지 (arc power - water power) 사이에 차가 발생하고, 이 사이의 비율을 건 효율 (gun efficiency)이라 하며 본 기기의 공정범위에서는 효율이 약 50 % 정도로 나타났다.

플라즈마 토치는 로봇에 의해 구동되었고, 횡방향 이동속도를  $1 \text{ ms}^{-1}$ 로 수직방향 간격을 5 mm로 하여 6회 반복 적층을 실시하였다. 이 과정을 통해 형성된 코팅은 주사 전자 현미경을 이용하여 단면과 표면 조직을 관찰하였고, 상조성을 X-선 회절분석을 통해서 관찰하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

As-sprayed 상태의 코팅 표면과 단면 미세조직을 Fig. 2에 나타냈다. 표면 조직 사진에서 관찰되는 구형의 입자는 미용용 분말 입자의 적층을 나타내며, 비행시 열원과의 충분한 열전달 과정을 거치지 못해 부분 용융상태 (고+액 혼상)로 적층에 참여하기 때문이다. 이 경우 정확한 입계 용융 정도는 알 수 없으나 일반적으로 응고에 기초한 열 플라즈마 코팅 공정에서는 충돌 입자내 액상 분율이 높을수록 적층 가능성은 높아진다. 수소 유량의 증가에 따른 미세조직의 변화는 VPS 1 조건을 제외하고는 유량의 증가가 미용용 입자의 빈도와 평균 크기가 동시에 감소하는 경향이 관찰된다. 그리고, 코팅 두께 변화를 통하여 적층 효율이 정성적으로 상승한다는 것을 알 수 있다. 이는 수소 유량증가에 따른 열 플라즈마 제트의 가스 엔탈피와 열 전도도 상승이 입자의 열 에너지를 높여 용융정도가 향상된 결과이다. 외관상 이러한 경향에 어긋나는 VPS 1 조건은

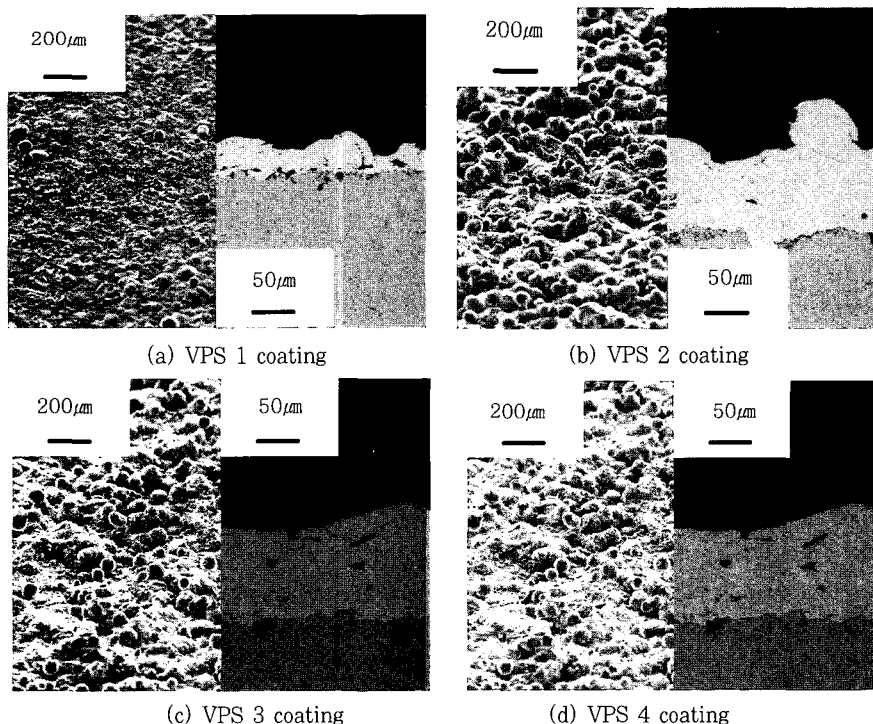


Fig. 2 Plane-view and cross-sectional morphologies of the as-sprayed coatings

실제로 입자의 적층 효율이 매우 낮다. 동시에, 적층 스프래트의 평균 크기도 매우 작게 나타났다. 이를 통해서, 주입 분말입자의 크기가 작은 경우에는 비행 중에 가열되어야 할 질량이 작아 빠른 온도변화와 적층에 요구되는 임계 용융 상태에 효과적으로 도달하는 반면, 입자 크기가 큰 경우에는 이와 반대로 대부분 임계 용융 상태에 도달하지 못한 결과에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 3에는 as-sprayed 상태의 코팅 상조성을 확인하기 위해 실시한 X-선 회절분석 결과이다. 혼합가스 조성과 관계없이 결정상 피크가 비정질 상으로부터 기인하는 피크 (diffuse peak)에 혼재된 양상을 보였다. VPS 1 조건에서는 Fig. 2의 단면조직을 통해 알 수 있듯이 코팅의 두께가 고르지 못하고 충분한 코팅을 형성하지 못한 결과로 모재인 구리의 피크가 관찰되었다. 수소 유량의 증가는 전반적으로 결정상의 상대 피크가 감소하는 결과를 초래하였다. 관찰되는 결정상으로는  $Ni_{10}(Ti,Zr)_7$  과  $Ni(Ti,Zr)$  금속간 화합물이 있다<sup>7,10,12)</sup>.

비정질 상은 열역학적인 관점에서 준 안정상태이다. 따라서, 비정질 상이 임계 온도 ( $T_x$ : crystallization temperature)로 가열되면 고상상태에서 결정상으로의 비가역적 상변태를 유발하게 된다. 이러한 벌크 비정질 분말의 야금학적 특성을 열 플라즈마 스프레이 공정의

특성과 함께 고찰하면 (실제로, Fig. 2의 미세조직 상의 특징 (미용융 입자의 빈도수와 미용융 입자의 상대적인 크기)과 Fig. 3의 X-선 회절결과를 고려할 때) 부분 용융입자의 온도 분포를 Fig. 4와 같이 도식적으로 나타낼 수 있다. I과 II 영역은 용융점 이하의 온도 분포를 가지는 고상을 나타내고, III 영역은 액상을 나타낸다. 고상 영역은 다시 결정화 온도를 중심으로 비정질이 유지되는 I 영역과 고상상태의 결정화가 발생하는 II 영역으로 구분할 수 있다. 따라서, 부분 용융된 층돌 입자의 잔류 고상에서 비가역적 상변태 과정을 거쳐 결정상이 형성된다는 것을 알 수 있다. 이러한 거동을 플라즈마 혼합가스의 조성 and 함께 고찰하면, 수소의 유량비가 증가함에 플라즈마 제트의 가스 엔탈피의 상승과 열원의 열전도도가 상승하게 된다. 따라서, 비행 입자의 온도구배의 특성이 점차적으로 III의 액상영역이 확대되어 I 영역을 포함한 잔류고상 영역이 감소하는 방향으로 전이된다.

실제로, 비행 입자의 거동을 관찰하기 위해서 분말 송급량을  $3 \text{ gm}^{-1}$  이하로 하고 토치의 횡방향 이동속도를  $3 \text{ ms}^{-1}$ 의 속도로 하여 1회 이상한 후 형성된 스프래트의 형상을 관찰하였다. Fig. 5에 나타난 스프래트 형상은 대표적인 형상으로 플라즈마 혼합가스의 가스 유량

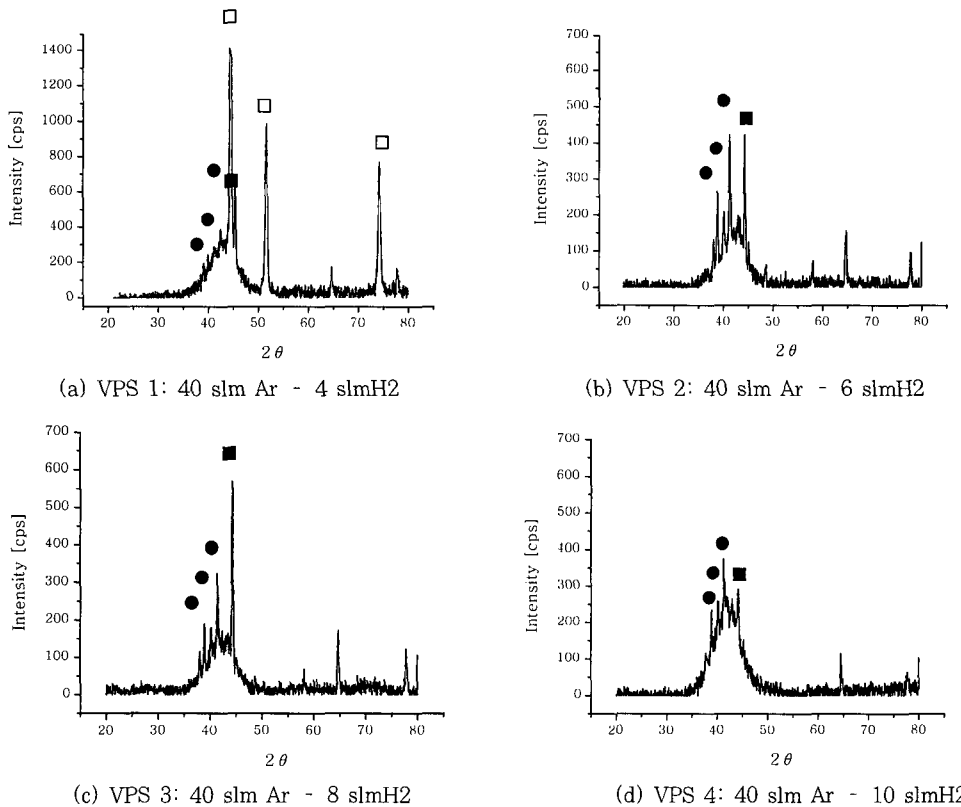


Fig. 3 X-ray diffraction of the as-sprayed coating according to the hydrogen gas flow rate (□ : Cu, ■ :  $Ni_{10}(Ti,Zr)_7$ , ● :  $Ni(Ti,Zr)$ )

에 따라서, 각 형상의 상대 빈도의 차이를 보일 뿐 본 연구의 실험범위에서 공통적으로 관찰되었다. (a)는 완전 용융입자가 충돌된 후 형성된 스프랫의 형상을 나타낸다. 스프랫의 형상은 충돌 액상입자의 온도/속도, 크기, 모재의 온도, 열 물리적 특성 및 거칠기 등의 영향을 받는다. (b)는 반응용 입자의 적층 양상을 나타낸다. 고상은 충돌시 변형을 일으키고 액상은 충돌시 퍼짐현상을 통해 에너지 전환을 일으킨다. (c)와 (d)는 스프랫 주위의 형상적인 특성 (고/액 혼상인 경우 (b)와 같은 형상을 나타내거나 액상의 분율이 낮은 경우 작은 액상 입자 (satellite droplet)를 형성함)으로 미루어 고상 상태에서 적층이 이루어진 것으로 사료된다. 그러나, 변형 정도에 있어 (c)와 (d)가 큰 차이를 나타냈다. Kinetic 스프레이 공정에서는 기본적으로 비행입자의 가열없이 운동 에너지만을 이용하여 충돌시 충돌입자와 모재의 변형을 통해 입자 적층이 이루어진다.

Kinetic 스프레이 공정을 통해서 적층되는 구리 입자의 변형 정도 (flattening ratio = splat diameter x (its original particle diameter)<sup>-1</sup>)가 1.5에서 2 정도의 범위를 가진다는 것[13]과 상대적으로 높은 변형을 하에서의 벌크 비정질 소재의 상온 응력-변형 곡선 거동을 고려하는 경우 (c)의 경우에는 비행입자의 온도가 과냉액상영역 (supercooled liquid region)에 가까운 온도까지 가열된 상태에서 충돌하여 초소성이 구현된 변형을 유발한 것으로 사료되고, (d)의 경우는 비정질 천이온도 (Tg: glass transition temperature) 이하의 영역까지 가열된 입자가 충돌되어 형성된 스프랫으로 사료된다.

Fig. 6에서는 수소가스 유량의 증가에 따라 관찰되는 미세조직의 변화와 상조성의 변화 사이의 상관관계를 도식하였다. 수소 가스 유량 증가에 따라서 코팅 내 미용용 입자의 수밀도가 감소하는 경향이 두드러지고 결

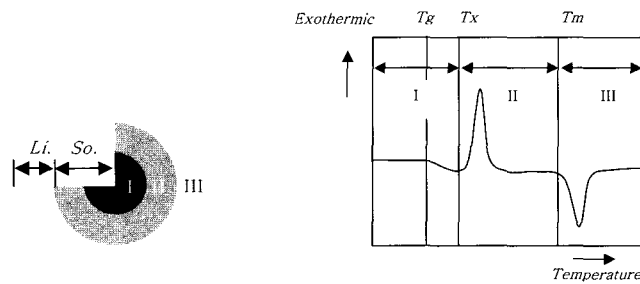


Fig. 4 Schematics for a temperature distribution in a partially melted particle during flight

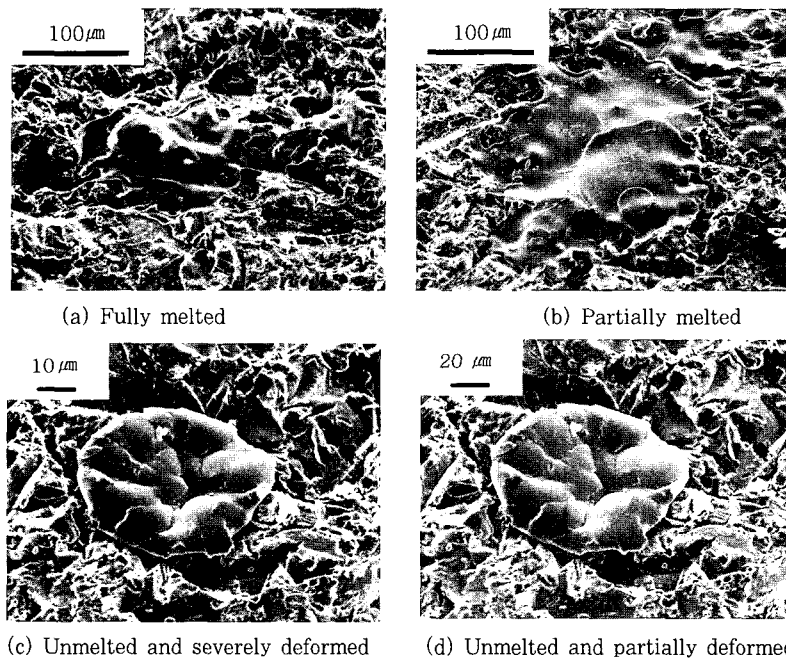


Fig. 5 Characteristic splat morphologies observed in the vacuum plasma spraying

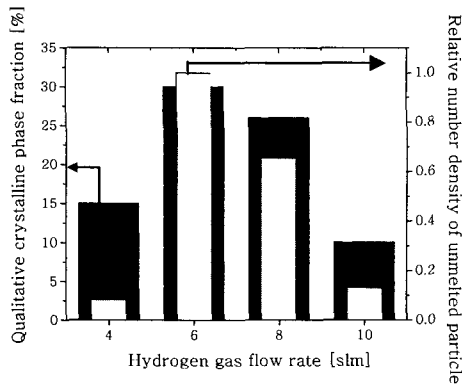


Fig. 6 Effects of gas enthalpy on the unmelted particle fraction and crystalline phase fraction

정상의 상분율 역시 감소하는 결과를 나타냈다. 이를 통해서, 미용융 분말 입자의 수밀도가 직접적으로 코팅 내 비정질 분율과 직접적인 영향이 있다는 것을 알 수 있다. 수밀도의 경우에는 주사 전자 현미경을 이용하여 무작위의 선택영역의 표면적 총합이 4 mm<sup>2</sup> 가 되도록 촬영한 후 관찰되는 미용융 입자의 개수를 측정하였고 미용융 분말의 수밀도가 가장 높은 VPS 2 조건을 기준으로 노말라이징 처리하였다. 비정질 분율의 경우에는 X-선 회절 패턴에서 비정질 피크와 결정상 피크의 면적비를 이용하여 정성적으로 계산하였다. 결과적으로, 미용융 입자의 수밀도가 감소함에 따라서 비정질의 분율이 증가하는 결론을 도출할 수 있다.

코팅 표면을 연마한 후 미소경도를 측정하였고 결과를 Fig. 7에 나타냈다. 코팅층의 경도는 대략 300 g 하중에서 비커스 경도 600 전후의 값을 나타냈다. 특징은 수소 유량의 증가에 따라서 경도값이 감소하다 상승하는 경향과 측정값의 표준편차가 감소하는 경향을 보였다. 전자의 경우에는 비정질 분율의 증가에 따른 경도 감소와 조직 치밀화에 따른 경도 증가의 교호작용

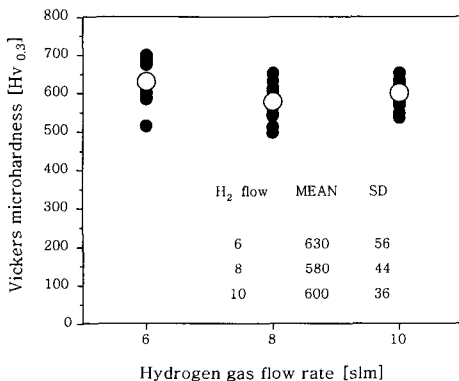


Fig. 7 Vickers microhardness on the coating surface

의 결과로 사료되고 후자의 경우에는 조직 치밀화와 균질화의 영향으로 사료된다.

#### 4. 결 론

NiTiZrSiSn 벌크 비정질 조성의 코팅분말을 진공 열 플라즈마 용사 공정을 이용하여 코팅하는 경우 코팅의 비정질 분율이 수소 유량의 영향을 크게 받는 것으로 나타났다. 이는 수소 유량이 높음에 따라서 열 플라즈마 제트의 가스 엔탈피가 높아지는 동시에 열원의 열전도도가 향상됨에 따라서 비행입자의 온도가 높아지고 결과적으로 입자의 용융정도가 향상되기 때문이다. 실제로, 수소 유량의 증가에 따라서 코팅내 미용융 입자의 수밀도가 감소하는 경향과 코팅내 비정질 분율의 감소가 관찰되었다. 결론적으로, 비정질 분말의 진공 플라즈마 용사에서는 입자의 용융 여부가 비정질 형성의 일차적인 요인이 된다.

#### 후 기

이 논문은 2006년도 정부(과학기술부)의 재원으로 한국과학재단의 지원을 받아 수행된 연구임 (2006-02289).

#### 참 고 문 헌

- H. Habazaki, T. Sato, A. Kawashima, K. Asami and K. Hashimoto : Preparation of corrosion-resistant amorphous Ni-Cr-P-B bulk alloys containing molybdenum and tantalum, *Material Science and Engineering A*, **304-306** (2001) 696-700
- X. Wang, I. Yoshii, A. Inoue, Y.H. Kim and I.B. Kim : Bulk amorphous Ni<sub>75-x</sub>Nb<sub>5</sub>MxP<sub>20-y</sub>By(M=Cr, Mo) alloys with large supercooling and high strength, *Mater. Trans., JIM*, **40** (1999) 1130-1136
- H.J. Lee, E. Akiyama, J. Jabazaki, A. Kawashima, K. Asami and K. Jashimoto : The corrosion behavior of amorphous and crystalline Ni<sub>-10</sub>Ta<sub>-20</sub>P alloys in 12 M HCl, *Corrosion Science*, **38** (1996) 1269-1279
- T. Gloriant : Microhardness and abrasive wear resistance of metallic glasses and nanostructured composite materials, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **316** (2003) 96-103
- A. L. Greer : Partially or fully devitrified alloys for mechanical properties, *Materials Science and Engineering A*, **304-306** (2001) 68-72
- W. B. Kim, B. J. Ye and S. Yi : Amorphous phase formation in a Ni-Zr-Al-Y alloy system, *Metals and Materials International*, **10** (2004) 1-5
- S. Yi, J. K. Lee, W. T. Kim : Ni-based bulk amorphous

- alloy in the Ni-Ti-Zr-Si system, *Journal of Non-Crystalline Solids*, **291** (2001) 132-136.
8. T.K. Han, S.J. Kim, Y.S. Yang, A. Inoue, Y.H. Kim and I.B. Kim : Nanocrystallization and high tensile strength of amorphous Zr-Al-Ni-Cu-Ag alloys, *METALS AND MATERIALS International*, **7** (2001) 91-94
  9. A. S. Argon and L. T. Shi : Development of viscoplastic deformation in metallic glasses, *Acta Metallurgica*, **31** (1983) 499-507
  10. H.S. Choi, S.H. Yoon, G.Y. Kim, H.H. Jo and C. Lee : Phase evolutions of bulk amorphous NiTiZrSiSn feedstock during thermal and kinetic spraying process, *Scripta Materialia*, **53** (2005) 125-130
  11. M. Yu. Gutkin, I. A. Ovid'ko and N. V. Skiba : Strengthening and softening mechanisms in nanocrystalline materials under superplastic deformation, *Acta Materialia*, **52** (2004) 1711- 1720
  12. S.Y Lee, H.S Choi, C. Lee and Y.J Kim : Characteristics of Ni-Ti-Zr-Si-Sn Bulk Amorphous HVOF Coating, *Materials Science Forum*, 449-452 (2004) 929-932
  13. M. Grujicic, J. R. Saylor, D. E. Beasley, W. S. DeRosset and D. Helfrich : Computational analysis of the interfacial bonding between feed-powder particles and the substrate in the cold-gas dynamic-spray process, *Applied Surface Science*, **219** (2003) 211-227