저온 분사 코팅 공정에서 충돌속도에 따른 CuNiTiZr 벌크 비정질 소재의 활성화 에너지와 결정화 거동 분석

윤상훈, 배규열, 김정환, 이창희*

한양대학교 신소재공학부 저온 분사 코팅 연구실

Effects of Impact Velocity on Crystallization and Activation Energy of Cu-based Bulk Metallic Glasses in Kinetic Spray Coating

Sanghoon Yoon, Gyuyeol Bae, Junghwan Kim, Changhee Lee*

Kinetic Spray Coating Laboratory, Division of Materials Science & Engineering,
College of Engineering, Hanyang University, Seoul 133-791, Korea

(Received December 9, 2008 ; revised December 22, 2008 ; accepted December 30, 2008)

Abstract

In this paper, nanocrystallization of CuNiTiZr bulk metallic glass (BMG) subjected to a kinetic spraying, dependent on impact velocity, was investigated by numerical and experimental approaches. The crystallization fraction and nucleation activation energy of initial feedstock and as-deposited coating were estimated by DSC and Kissinger method, respectively. The results of numerical modeling and experiment showed that the crystalline fraction and nucleation activation energy in BMG coatings were depended on kinetic energy of incident particle. Upon impact, the conversion of particle kinetic energy leads to not only decreasing free energy barrier but also increasing the driving force for an amorphous to crystalline phase transformation. The nanocrystallization of BMGs is associated with the strain energy delivered by a plastic deformation with a high strain rate.

Keywords: Kinetic spray, High-resolution electron microscopy (HREM), Metallic glasses, Crystallization, Superplasticity

1. 서 론

비정질 소재는 원자 구조적 측면에서 원자배열이 장주기 규칙(long range ordering)을 가지지 못하고 단범위 규칙(short range ordering)을 가진다. 이러한 원자 구조적 특성으로 독특한 물리, 화학, 기계적 특성을 나타내게 되어 공학적, 산업적 유용성이 높다^{1,2)}. 벌크 비정질 소재는 자체를 구조소재로 적용하는 방법과 코팅으로 적용하는 방법이 있다. 비정질 소재를 thermal/kinetic spraying 공정을 통하여 코팅시키는 경우 공정제어에 따라서 as-sprayed 코팅의 상조성과 미세조직을 크게 변화시킬 수 있다. 다시 말해서, 비정질 소재의 소재특성과 코팅공정

의 특성을 적절히 조합한 코팅을 실시함으로써 monolithic 비정질 분말을 이용하여 비정질, 비정질/나노 복합 코팅을 형성시키거나, 결정질 분말을 이용하여 비정질, 비정질/나노 복합코팅을 형성시킬 수 있어 현대산업의 다양한 환경적 부하에 내구성을 충족할 수 있는 기술로서 평가되고 있다.

열용사 코팅기술(thermal spraying)은 이미 구조소재 코팅분야에서 매우 잘 알려진 후막형성기술이지만, 나노소재나 비정질 소재와 같은 비평형 코팅소재 및 산화에 대한 저항성이 낮은 금속소재의 경우 공정과정에서의 코팅소재의 완전 혹은 반응용상태로 용융시키는 과정에서 상변화에 따른 소재열화 및 산화를 억제시킬 수 없다. 저온분사 코팅기술(kinetic spraying)은 열원이 열적 활성화 반응을 일으킬 정도로 높지 않으며, 매우 빠른 입자 비행으

*Corresponding author. E-mail : chlee@hanyang.ac.kr

로 인해 열원과 입자의 반응시간이 제한되기 때문에 비평형 소재와 같이 열적 활성화 반응에 민감한 소재를 이용한 후막형성공정에 적용될 수 있다^{3,4)}.

저온 분사의 적층 원리는 초 고속 충돌 입자의 극심한 고 변형률 변형(최대 변형률 $\sim 10^9/s$)에 의한 충돌 계면의 단일 온도 상승이 계면의 열적 활성화를 유발하여 고상 접합을 형성하는 것으로 설명할 수 있다. 이는 또한 계면 미세조직의 동적, 정적 변화와도 상호 관련성을 갖게 된다. 일반적으로 저온 분사 코팅공정을 이용 금속소재를 코팅할 경우, 비행입자의 속도가 증가할수록 적층효율, 접합강도 및 경도와 같은 코팅 특성이 향상되지만 비정질 코팅인 경우, 충돌 계면의 단일 온도 상승으로 인해 충돌 계면에서의 결정화로 인해 비행입자 속도가 증가할수록 결정화 분율이 증가하여 마모 및 부식 특성을 감소시킨다.

따라서 본 연구에서는 충돌 속도(변형, 온도, 접촉 압력)가 비정질 입자 충돌계면의 결정화에 미치는 영향을 이해하기 위해 실험적으로는 미세조직 관찰 및 충돌 속도에 따른 구리계 비정질의 결정화에 대한 활성화 에너지(activation energy)를 열분석을 통한 Kissinger 방법으로 구하였으며 수치해석적으로는 충돌 속도에 따른 비정질 입자의 일반적인 거동과 충돌 계면에서의 변형, 온도 그리고 접촉압력을 측정해 보았다. 또한, 본 연구에서는 구리계 비정질 입자의 초고속 충돌에 따른 빠른 변형률(high-strain-rate) 변형에 의해 유발된 변형 에너지(strain energy), 열 에너지(thermal energy) (단열 가열에 의한 계면 온도 상승) 그리고 접촉 압력이 비정질의 결정화(핵 생성을 위한 에너지 장벽)에 어떠한 영향을 미치는 지 논의하고자 한다.

2. 실험 방법

2.1 실험적 접근방법

분말소재는 불활성분위기 가스분무(inert gas atomization) 법으로 제조된 구형의 Cu54-Ni6-Ti18-Zr22(at.%) 비정질 분말을 사용 하였다. 5 μm 에서 45 μm 의 입도 분포를 가진 분말을 사용하였으며, 열 물리적 특성은 열분석기(differential scanning calorimetry) 방법을 적용하여 측정하였다. 열분석기를 통한 열분석 결과, Cu계 비정질 분말의 유리천

Fig. 1. Characteristics of the CuNiTiZr bulk metallic glass feedstock, (a) XRD patterns, (b) HREM with FFT insets.

이 온도는 439°C 부근에서 나타났으며, 결정화 온도는 496°C에서 시작되었다. 그림 1에 나타낸 XRD 분석과 고분해능 투과전자현미경(high resolution transmission electron microscopy) 분석 결과를 통해 결정상 피크가 없는 브로드한 피크와 결정조직은 관찰되지 않아 초기 코팅 분말은 비정질 단상으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

상용화된 저온 분사 코팅 시스템(KINETIC 3000)을 이용하여 22 g/min의 분말 송급량과 50 mm/s의 건 속도로 구리계 비정질 모재에 코팅을 실시하였다. 분사 코팅의 전처리 공정으로 모재 표면의 불순물 제거를 위해 연마를 실시한 후 2분간 알코올과 아세톤으로 초음파 세척을 실시하였다. 비행입자의 속도와 접촉 압력에 따른 충돌 계면에서의 결정화 거동을 파악하기 위해 공정가스의 온도는 550°C로 고정된 상태에서 공정가스 압력을 1.5 MPa에서 3.0 MPa로 증가하면서 실험을 실시하였다. 자세한 공정조건은 표 1에 나타내었다.

열분석적 방법(DSC)을 통해 비정질의 결정화 활성화 에너지(E_a)를 Kissinger 분석 방법을 이용하여 구할 수 있으며, Kissinger 식은 다음과 같다⁵⁾.

$$\ln\left(\frac{S}{T_p^2}\right) = -\frac{E_a}{k_B T_p} + A \quad (1)$$

여기서 S 는 승온속도, T_p 는 열분석 곡선의 정점 온도, k_B 는 볼츠만 상수 그리고 A 는 상수이다. 승온속도를 20, 40 그리고 60 K/min로 바뀌가면서 아르곤 분위기에서 열분석을 실시하였다. 그림 2에서 알 수 있듯이, 가열속도가 증가할수록 정점온도(T_p)가 더 높은 온도로 이동하는 것을 알 수 있으며 열분석을 통해 그림 2(b)와 같이 Kissinger plot에 대한 기울

Table 1. The parameters of spraying experiments

Feedstock	Substrate	Process gas type	Process gas temp. (°C)	Process gas pressure (MPa)
Cu54Ni6Ti18Zr22 (at.%)	Cu-base BMG	He	550	1.5/2.0/2.5/3.0

Fig. 2. Activation energy for crystallization of initial Cu-BMG feedstock estimated by DSC as a function of heating rate (a) and the slope in resultant Kissinger plot (b).

기를 얻을 수 있으며 이를 통해 초기 구리계 비정질 분말의 활성화 에너지는 3.258 ± 0.23 eV이다.

벌크 비정질 입자의 공정변수에 따른 충돌 계면에서의 조직관찰 및 결정화 거동 분석은 집속이온빔(focused ion beam) 기술을 통해 샘플링한 시편을 300 kV용 투과전자현미경을 통해 관찰하였다.

2.2 수치적 해석방법

Cu계 비정질 분말의 초고속 충돌에 따른 고 변형률 소성변형을 해석하기 위해, FEM을 이용한 컴퓨터 시뮬레이션을 하였다. 비선형 과도 동적 충돌 현상을 전산모사하기 위해, ABAQUS/Explicit code를 이용하였고, 2D와 3D 시뮬레이션이 각각 하였다. 입자의 크기는 $25 \mu\text{m}$ 으로 입자와 모재의 초기 온도는 상온으로 가정하였다. 또한, 표 2에서 보는 바와 같이, 재료의 고유 물성 치가 해석에 반영되었다. BMG의 소성변형은 재료 내의 자유도(free volume) 이론에 의해 설명되는데, 매우 짧은 충돌 시간 내에 발생하는 소성 변형은 단열가열(adiabatic heating)을 유발하고, 결국 이것에 의해 재료의 변형-연성(strain-softening) 현상이 나타나며, 이것이 소성변형 구성 모델을 통해 해석에 적용되었다. 재

료의 특성 상, 결정화 온도(T_x)이하에서의 변형-강화와 전단띠(shear band)와 같은 불균일(inhomogeneous)한 failure는 고려되지 않았다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 충돌 속도에 따른 결정화 정도

그림 3에서 알 수 있듯이, 초기분말 및 코팅층의 XRD 분석결과 결정상은 확인할 수는 없었다. 저온 분사 코팅공정에서 참고문헌⁶⁾의 수정된 방정식을 통해, 공정가스의 온도, 압력 그리고 사용된 평균 입자 크기를 통해 비행입자의 속도를 평균적으로 계산할 수 있다. 또한, 초기분말과 코팅층의 DSC 분석을 통한 엔탈피(ΔH) 비율을 통해 코팅층의 비정질 분율을 평가할 수 있다. 그림 4에서 알 수 있듯이, 코팅층의 결정화 분율은 공정가스 압력 또는 비행입자 속도가 증가할수록 증가함을 알 수 있다. 적용된 압력이 증가할수록 충돌 시, 충돌계면에서

Table 2. The parameters used in the modeling

Material	Cu54Ni6Ti18Zr22
Density (kg/m^3)	7845
Specific heat (J/(kg K))	400
Young's modulus (GPa)	100
Poisson's ratio	0.33
Yield stress (GPa)	1.9
T_m (K)	1273
T_x (K)	769
T_g (K)	712
T_{ref} (K)	298
Adiabatic heat conversion factor (%)	95

Fig. 3. The XRD patterns of initial feedstock and coatings for different gas pressures.

Fig. 4. The enthalpy (ΔH) in as-sprayed Cu-BMG coatings (a) and corresponding fraction of crystallites (b) as a function of process gas pressure and resultant particle velocity.

Fig. 5. Activation energy of as-sprayed Cu-BMG coatings as a function of applied gas pressure.

의 응력, 온도 및 접촉압력의 상승으로 인해 결정화가 촉진된 것으로 사료된다.

활성화 에너지는 종종 비정질의 결정화 거동을 평가하기 위해 사용된다. 상대적으로 더 낮은 활성화 에너지를 갖는 것은, 더 쉽게 비정질에서 결정으로 상변화가 야기될 수 있다. 앞서 언급했던 것처럼, 활성화 에너지는 Kissinger 방법을 통해 확인하였다(식 (1)). 그림 5에서 알 수 있듯이, 저온 분사된 구리계 비정질의 결정화에 대한 활성화 에너지는 적용된 압력이 증가할수록 감소함을 알 수 있다. 응력에 의해 비정질의 결정화가 촉진된 것으로 사료된다.

열역학적 관점에서, 주어진 압력하에서, 반경이 r 인 구형의 결정핵이 비정질 기지 내에서 생성될 때 깁스 자유에너지(ΔG) 변화는 식 (2)와 같이 나타낼 수 있다.

$$\Delta G(T, P) = \frac{4}{3}\pi r^3 \left(\frac{\Delta G_m + E}{V_m^c} \right) + 4\pi r^2 \gamma + P\Delta V \quad (2)$$

여기서 ΔG_m 는 결정상과 비정질상의 몰 깁스 자유

에너지(molar Gibb's free energy) 차이이며 (항상 음수), E 는 고상에서 상변화가 일어날 때 발생하는 부피변화와 관련된 탄성에너지이며, V_m^c 는 결정상의 몰 부피, ΔV 는 결정상이 생성됨에 따른 부피변화량(항상 음수), r 는 결정 반경이다. 그러므로, 임계 크기의 핵 생성을 위해 요구되는 에너지 장벽(ΔG^*)은 다음과 같이 식 (3) 얻게 된다.

$$\Delta G^*(T, P) = \frac{16\pi\gamma^3}{3} \left(\frac{V_m^c}{\Delta G_m + E + P\Delta V_m} \right)^2 \quad (3)$$

충돌 동안, 결정화는 적용된 압력이 증가할수록 증가한다. 반면에, 그림 5에서 알 수 있듯이, 코팅층의 활성화에너지는 코팅층에 저장된 잔류응력에 의존하며 적용압력이 증가할수록 코팅층의 잔류응력은 증가한다. 저온분사 공정에서, 비록 충돌계면에서 접촉압력은 충돌 계면 위치와 접촉시간에 따라 변화하지만, 평균 접촉 압력은 분명하게 공정가스 압력이 증가할수록 증가한다(그림 6b). 일반적으로, 충돌 계면의 끝부분의 소성 응력은 충돌 계면의 중앙보다는 상대적으로 높다(그림 6c). 에너지 균형 개념⁷⁾을 바탕으로 한 충돌입자와 모재의 소성응력 에너지는 공정가스 압력이 증가할수록 증가한다(그림 6d).

일반적으로, 저온 분사 코팅 공정에서 입자의 충돌 과정은 충돌 시 운동에너지가 내부에너지와 열에너지로의 에너지 변환의 공정을 거치게 된다. 충돌압력이 소성변형으로의 에너지 변환 과정에서 입자내의 내부 응력(stress)는 결국 충돌 시 응력속도에 의해 결정이 된다. 그러므로, 비정질 기지내의 결정상의 핵생성에 대한 자유에너지 변화는 빠른 변형 속도(high strain rate)에 의한 충돌에 의해 유기된 변형 에너지에 의해 점차적으로 영향을 받기 때문에 식 (2)는 다음의 식 (4)와 같이 보완될 수 있다.

Fig. 6. Finite-element simulations of individual BMG particle impact (a), average contact pressure at impact interfaces (b), plastic strain at impact interfaces (c), and the plastic strain energy of deformed particle and substrate (d) as a function of applied pressure of process gas.

$$\Delta G(T, P) = \frac{4}{3} \pi r^3 \left(\frac{\Delta G_m + E}{V_m^c} \right) + 4 \pi r^2 \gamma + \int_0^T [P(t) + \sigma(t)] \Delta V \cdot dt \quad (4)$$

여기서 t 는 접촉시간, σ 는 $\sigma(0) = 0$ 와 $P(T) = 0$ 의 경계조건에서의 내부 응력(internal stress)이다. 따라서, 적용된 압력의 함수로서의 활성화에너지는 열동력학적으로 식 (4)과 같이 나타낼 수 있다. 높은 압력과 변형 에너지는 유리 구조의 압축과 원자의 재배열을 통해 자유부피(free volume)가 줄어들고 기공 감소를 통한 원자들의 장거리 움직임은 용이하지 않게 된다. 즉, 비정질 기지내에 압력이 작용될 경우, 핵생성이 용이한 반면 확산에 의한 성장이 어

려워지므로 비정질 기지내에 매우 작은 크기의 나노결정들이 높은 밀도로 분포할 것으로 판단된다. 이와 같은 효과는 원자의 단범위 재배열과 관련이 있을 것이며 작은 클러스터(cluster)를 균일하게 생성시키는 방향으로 형성된다. 게다가, 압력(P)과 내부 응력(σ) 사이의 변환은 충돌 동안 변형률과 관련이 있다. 내부 응력은 충돌 속도가 증가함에 따른 변형률이 증가함에 따라 증가한다. 원자배열은 높은 변형률 변형 하에서는 제한을 받게 된다.

따라서, 증가된 계면의 열, 변형에너지 그리고 접촉압력이 핵생성을 촉진시키므로 활성화 에너지와 아몰퍼스 분을 감소가 야기된다. 일반적으로, 저온 분사 코팅 공정에서 변형률과 접촉 시간은 각각 10^7 s^{-1} and 10^{-8} s 에 가깝다. 그러므로, 비정질 입자내

Fig. 7. Impact interface temperature as a function of applied pressure of process gas (a) and the impact time (b).

에 결정의 급속한 핵생성은 계면에서의 단열 가열과 높은 변형률 변형하에서 생성될 수 있지만 너무 짧은 충돌 시간으로 인해 핵 성장은 제한될 것으로 사료된다. 그림 7의 전산모사를 통해 얻어진 결과에서 볼 수 있듯이, 충돌 온도는 충돌계면의 중앙보다는 가장자리가 훨씬 높게 나타나며 전산모사를 통해 (그림 7b) 전단불안정(shear instability)의해 계면에서 용융이 발생할 수 있다는 것을 알 수 있다. 또한, 단열 전단 불안정 영역에서 냉각속도가 10^{10}K/s^8 이상에 도달할 수 있기 때문에 극도의 빠른 급랭 속도하에서 초소성 급속 액상의 비정질화 공정에 의해 나노결정 생성이 방해될 수 있다는 것도 고려되어야 할 것이다. 따라서, 충돌계면에서의 이 두 가지 경쟁공정을 이해하기 위해 투과전자현미경에서 고분해능 미세조직 관찰이 필요할 것으로 사

료된다.

3.2 계면에서의 미세조직 관찰

그림 8은 적층된 입자로부터 집속이온빔(Focused Ion Beam) 방법을 통해 TEM시편을 샘플링한 것을 보여주고 있다. 그림 9와 10은 적층된 개별입자의 충돌계면에서 중앙(center)와 가장자리(edge) 부분에 대한 TEM분석 결과이다. 그림 9는 충돌입자의 중앙자리 부분으로서 상대적으로 적층시, 응력과 온도가 낮다. 그로인해, 실제 투과전자현미경에서 고분해능(High resolution)으로 관찰한 결과 중앙자리 부분에서는 결정조직은 관찰 되지 않았으며 조직 사진에서 보는 바와 같이 dis-ordered structure가 전 영역에서 관측되었습니다. Fast Fourier Transformation (FFT) pattern에서도 전형적인 비정질의 조직 상태를 확인할 수 있었다.

그림 10은 가장자리 부분으로서, 상대적으로 응력과 온도가 높아 결정화가 발생할 수 있으며, HREM 결과에서 알 수 있듯이, 박스 친 부분에서 결정화된 구조가 관측되었다. 결정화된 부분을 확대한 결과, 각 면간 거리가 1.825Å, 2.746Å, 2.324Å 인 구조가 관측되었다. 이러한 조직은 Cu와 Zr간의 금속간 화합물로 사료된다. FFT pattern상의 spot

(a) 1.5MPa

(b) 3.0 MPa

Fig. 8. Preparation method of TEM samples through FIB etching from bonded impacted particle with 1.5 MPa (a) and 3.0 MPa (b).

(a) 1.5MPa

(b) 3.0MPa

Fig. 9. HREM images for impact interface of center part at 1.5 MPa and 3.0 MPa.

Fig. 10. HREM images for impact interface of edge part at 1.5 MPa and 3.0 MPa and insets for FFTs within selected regions A and B.

pattern을 통하여 결정화되었음을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

빠른 변형 속도를 가지는 저온 분사 충돌 공정 동안, 벌크 비정질의 결정화는 발생하게 되며 입자의 속도가 증가할수록 증가하였다. 코팅층의 결정화에 대한 활성화 에너지는 공정가스의 적용 압력

이 증가할수록 감소하였다. 충돌 계면의 가장자리의 소성 응력과 충돌 온도는 충돌 계면의 중심보다 더 높았다. 결론적으로, 벌크 비정질의 나노 결정화는 빠른 변형 속도하에서, 소성변형에 의해 유발된 변형 에너지에 의해 발생하였다.

후 기

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

참고문헌

1. Thierry Gloriant, J. Non-Crystalline Solids, 316 (2003) 96-103.
2. A. L. Greer, Materials Science and Engineering A, 304-306 (2001) 68-72.
3. S. H. Yoon, C. H. Lee, H. S. Choi, H. H. Jo, Materials Science & Engineering A, 415 (2006) 45-52.
4. S. H. Yoon, H. J. Kim, C. H. Lee, Surface and Coatings Technology, 200 (2006) 6022-6029.
5. H. E. Kissinger, J. Res. Natl. Bur. Stand, 57 (1956) 217.
6. J. Wu, H. Fang, S. Yoon, H. Kim, C. Lee, Appl. Surf. Sci., 252 (2005) 1368.
7. G. Bae, Y. Xiong, S. Kumar, K. Kang, C. Lee, Acta Mater., 56 (2008) 4858.
8. T. Schmidt, F. Gärtner, H. Assadi, H. Kreye, Acta Mater., 54 (2006) 729.