첨가된 Ni이 저온 분사된 Al-Ni 복합체의 적층 상태에 미치는 영향

김재익·이승태·이창희*

한양대학교 신소재공학과, 저온 분사 코팅 연구실 (NRL)

Effect of Added Ni on the Deposition State of Kinetic Sprayed Al-Ni Composite

Jaieck Kim, Seungtae Lee, and Changhee Lee*

Kinetic Spray Coating Laboratory (NRL), Division of Materials Science and Engineering, Hanyang University, Seoul 04763, Republic of Korea

Abstract: The liners of shaped charges, a type of weapon, should possess good penetration ability and explosive power. Conventionally this is achieved by fabricating reactive Al-Ni composite layers on the Cu liners, which by themselves have fine penetration ability but poor explosive power. However, there are no studies related to the deposition behavior and interfacial state of a mixed Al-Ni composite applied by kinetic spraying, despite its importance in terms of the effect on reactivity. Thus, this study investigated pure Al and mixed Al-Ni composites that were deposited by kinetic spray process and the effect of Ni on the deposition and interfacial bonding state. The deposition efficiency was degraded by addition of Ni, but the density and bond strength were enhanced with the increase in Ni fraction. The primary cause of the lowered deposition efficiency was insufficient particle velocity, with the intense effect of strain hardening of Ni. However, the tamping effect induced by harder Ni particles contributed to a reduction in pores, and improvement of the interfacial bonding state.

(Received March 14, 2016; Accepted April 7, 2016)

Keywords: Al-Ni composite, kinetic spray process, deposition behavior, interfacial state

1. 서 론

성형작약탄(shaped charge)은 장애물을 관통하여 안쪽에 폭발을 일으킴으로써 숨어있는 적을 타격하는 무기이다 [1,2]. 이러한 성형작약탄의 성능은 관통력과 폭발력을 기준으로 판단되는데, 지금까지는 소재 특성 상 큰 밀도 및 긴 제트 길이(jet length) 때문에 관통력이 좋은 [3,4] Cu를 성형작약탄의 라이너로 사용해왔다. 그러나 Cu의 경우 관통력은 좋지만 Al, Mg 등과 달리 산소와의 반응성이 낮기 때문에, 성형작약탄의 라이너로서 폭발력이 좋지 않다는 문제점이 있다. 이 문제를 해결하기 위해 Cu 대신 다른 소재를 사용하는 방법을 생각해볼 수 있지만, 단일 소재가 성형작약탄 라이너로서 높은 관통력과 폭발력을 모두 갖기는 몹시 어렵다. 때문에 관통력이 높은 소재와 폭발력이 높은 소재를 조합하는 방법

이 보다 적절하지만, 현재 이와 관련된 연구도 거의 이루어지지 않은 상태이다.

성형작약탄 라이너가 속이 빈 원뿔 모양의 형태를 가진다는 것을 감안했을 때, 코팅 공정은 관통력이 높은 소재 (Cu)로 만든 라이너 위에 폭발력이 좋은 소재 (Al)를 적층함으로써 관통력 및 폭발력이 모두 높은 성형작약탄 라이너를 만들기 위해 충분히 가능한 방법이다. 또한 Al-Ni 복합체와 같은 고온 자전 합성 (self-propagating high-temperature synthesis) 소재를 [5,6] 적층하게 되면 성형작약탄 충돌 시 고온 자전 합성 반응을 통해 더 큰 발열 반응을 야기할 수 있으므로, 폭발력 향상용 소재로 이용할 수 있다. 여기서 한 가지 짚고 넘어가야 할 것은, 성형작약탄 라이너의 폭발력을 최대화하기 위해서는 반응성이 높은 소재들이 별다른 반응 (발열 반응) 없이 처음 상태가 보존된 채로 폭발력 향상 층을 이뤄야 한다는 점이다. 국내에서도 다양한 공정을 이용해 소재를 적층하는 것에 대한 연구가 지속적으로 진행되고 있지만 [7-9] 열 용사 (thermal spraying) 혹은 클래딩(cladding)과 같은 고온 공정

*Corresponding Author: Changhee Lee

[Tel: +82-2-2220-0388, E-mail: chlee@hanyang.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Fig. 1. Morphology of feedstock powder: (a) Al and (b) Ni.

들은 적층 과정에서 소재가 열에 의해 쉽게 반응을 일으킬 수 밖에 없기 때문에 해당 경우에 적합하지 않다 [10].

이에 반해 저온 분사 공정(kinetic spray or cold gas dynamic spray process)은 고온 공정들과 달리 소재 적층에 있어서 열원을 사용해 적층 소재를 용융시키는 과정을 거치지 않기 때문에 해당 소재들을 반응하지 않은 상태로 적층할 수 있다 [11,12]. 저온 분사 공정은 분말 형태의 적층 소재를 드 라발 축소-확산 (de-Laval converging-diverging) 노즐에 의해 초음속으로 가속된 가스에 실어 날려보내 타겟에 적층하는 공정이다 [13-16]. 저온 분사 공정 관련 연구는 국내에서도 지속적으로 진행되고 있으며 [17-19] 해당 공정을 이용해 성형작약탄 Cu 라이너의 폭발력을 높이기 위해 연구를 진행한 기존 사례도 있다. J. Won et al.은 성형작약탄 Cu liner 위에 저온 분사 공정을 이용해 Al 층을 쌓은 뒤 몇 가지 물성 평가를 진행했다 [20]. 여기서 해당 이중 층 Cu liner의 폭발력 테스트는 직접적으로 진행되지 않았으나 저온 분사 공정이 적층 과정에서 순수 Al 분말 표면의 산화물 층이 깨지면서 밀려나는 현상을 야기함으로써 분말 상태 대비 적층된 후에 발열 반응을 일으키기 더욱 적합한 상태로 만들어준다는 것이 확인되었다. 또한 G. Byun et al.의 연구에서는 단순 혼합된 Al-Ni 복합체를 Cu 라이너 위에 저온 분사 공정을 이용해 적층하고 DSC를 이용해 승온에 따른 발열 반응 발생 정도를 관찰하였으며, 이를 통해 순수 Al을 적층한 경우보다 더 큰 양의 발열량이 검출된다는 것을 확인하였다 [21]. 그러나 두 경우 모두 물성 평가만 진행했을 뿐 분말 입자들의 적층 거동 및 계면 상태 등에 대한 분석은 거의 진행되지 않았으며, 이에 따라 이것들이 적층된 폭발력 향상 층의 반응성에 어떠한 영향을 주는지 또한 분석된 바 없다. 특히 혼합 Al-Ni 복합체의 경우 저온 분사 공정을 통해 적층될 때 Al과 Ni가 서로의 적층에 영향을 미침으로써 계면 상태 변화가 복잡하게 일어

날 수 있기 때문에, 기계적으로 혼합된 Al-Ni 복합체의 적층 거동을 살펴볼 필요가 있다.

비록 성형작약탄 Cu 라이너의 폭발력을 향상시키는 것과는 관련이 없지만, 기존의 저온 분사 공정 관련 논문 중 혼합된 금속 복합체 분말을 적층하는 것을 연구한 사례들은 존재한다 [22,23]. 특히 H.Y. Lee et al.의 연구에서는 기계적으로 혼합된 Al-Ni 분말을 저온 분사 공정을 이용해 적층을 진행했었지만, 이 경우 적층 거동을 살펴보기 보다는 후열처리를 통해 Al-Ni 금속간 화합물 형성을 살펴보는 방향으로 연구를 수행했다 [25]. 또한 혼합 금속 복합체 분말의 저온 분사 시 적층 거동을 살펴본 논문의 경우 [24,26,27], 적층 도중 서로 반응이 일어나지 않았는지, 혼합 분율이 보존되었는지, 각각의 적층 상태가 어떤지 등에 대해 분석했으나 각각의 소재가 적층에 있어서 서로에게 어떤 영향을 미치는지는 자세하게 탐구되지 않았다.

따라서 본 연구에서는 혼합된 Al-Ni 복합체 분말을 성형작약탄 라이너로 사용되는 Cu 기판 위에 적층했을 때 어떤 적층 거동을 보이며 Ni의 분율에 따라 Al-Ni 복합체 분말 적층이 어떻게 변화하는지를 판단하고자, 순수 Al 및 Ni의 분율을 각각 다르게 한 Al-Ni 복합체 분말을 저온 분사 공정을 통해 적층하고 적층 거동 및 계면 상태를 살펴보았다. 또한 접합강도 측정을 통해 Ni의 분율 변화가 접합 특성에 미치는 영향도 같이 알아보았다.

2. 실험 방법

2.1. 공정 및 분석

저온 분사 공정을 이용해 Al-Ni 복합체 분말을 적층하는 경우 Ni의 분율에 따라 적층 및 접합 상태가 어떻게 달라지는지 탐구하기 위해 저온 분사 시스템 (KINETIC 3000, CGT,

Table 1. Kinetic spray process conditions of pure Al and mixed Al-Ni composites.

	Value
Gas type	N ₂
Gas temp. (°C)	400
Gas press. (MPa)	27
Spray distance (mm)	30
Gun traverse speed (mm/s)	20
Powder pre-heating temp. (°C)	-

Germany)을 이용하여 기계적으로 순수 Al 분말 및 혼합된 Al-Ni 복합체 분말을 그릿 블라스팅 (grit blasting)된 Cu 기판 위에 적층하였다. 이 때 저온 분사용 노즐은 polybenzimidazole (PBI) 드 라발 축소-확산 특성 곡선법 (Method of Characteristics, MOC) 노즐을 사용하였다.

혼합된 Al-Ni 복합체 분말에서 Al 분말은 일본의 Kojundo Chemical Laboratory사의 pure Al 분말 (ALE16PB, 99.9% purity)을 사용하였으며 Ni 분말은 국내 기업인 아오메탈 (주)의 pure Ni 분말 (Ni-P(T-123), 99.9% purity)을 사용하였다. 그림 1은 pure Al 및 Ni 분말의 SEM 사진이다. 두 종류의 분말은 blending machine을 이용하여 2-3 시간에 걸쳐 기계적으로 혼합되었으며, Al과 Ni의 혼합 분율은 원자 퍼센트로 3:1 및 1:3으로 맞췄다. G. Byun et al.의 연구 [21]에 의하면 Al-Ni 복합체 분말의 혼합 분율이 1:1 원자 퍼센트일 때 가장 폭발력이 좋지만, 본 연구에서는 Ni의 혼합이 Al-Ni 복합체 적층에 미치는 영향을 파악하는데 중점을 뒀기 때문에 혼합된 Ni의 영향을 최대한 가시화하기 위해 Al-Ni의 혼합 분율을 3:1 및 1:3 원자 퍼센트로 맞췄다. 이 때 저온 분사 시 Al 및 Ni 분말이 균일하게 적층될 수 있도록 유사한 비행 속도 및 궤적을 갖게 만들기 위해서, 다음의 입자 속도 계산식 [15,28]을 이용하여 Al 분말의 평균 입도가 20 μm 일 때 필요한 Ni 분말의 평균 입도를 계산하였으며 (10 μm), 이를 반영하여 혼합 분말을 제작하였다.

$$v_p = \frac{1}{\frac{1}{M} \sqrt{\frac{M}{\gamma} \frac{N_2}{RT} + 0.85} \sqrt{\frac{D}{x}} \sqrt{\frac{\rho_p}{P_0}}} \quad (\text{Eq 1})$$

여기서 M 은 노즐의 마하 수, M_{N_2} 는 공정가스의 분자량, γ 는 공정가스의 비열, R 은 가스상수, T 는 공정가스의 온도, D 는 분말입자의 지름, x 는 노즐의 총축 길이, ρ_p 는 분말입자의 밀도, P_0 는 공정가스의 압력을 의미한다.

제작된 혼합 Al-Ni 복합체 분말을 저온 분사 할 경우 다른 변수의 영향을 배제하고 Ni 분율이 적층에 미치는 영향만을 집중적으로 파악하기 위해, 순수 Al 분말 및 혼합 Al-Ni 복합체 분말을 동일한 공정조건 하에서 적층하였다. 다음의 표 1은 사용된 공정조건 (공정가스 종류, 온도 및 압력, 분사 거리, 건 이송 속도)을 보여준다. 해당 공정조건은 최적화된 공정 조건은 아니지만, 저온 분사용 PBI 노즐 내부에 용접이 낮은 Al 분말이 엉겨 붙어 막히는 현상(clogging)을 방지하고 적층 과정에서 가열된 공정 가스에 의해 Al-Ni 간 고온 자전합성 반응이 나타나는 것을 최소화 하기 위해 적용된 조건이다. 이 때 편의상 순수 Al 분말을 적층한 경우를 Pure Al, 혼합 Al-Ni 복합체 분말을 3:1, 1:3으로 혼합 및 적층한 경우를 AN31, AN13으로 명명하고 논문 서술에 있어 이를 대신 사용하기로 한다.

적층된 Pure Al, AN31, AN13 시편들은 적층 상태를 분석하기 위해 광학 현미경(Optical Microscope, BX60M, OLYMPUS, Japan) 및 주사 전자 현미경(Scanning Electron Microscope, SIGMA, Carl Zeiss, Swiss)을 이용해 관찰하였다. 또한 코팅 시편의 단면 사진과 Image Analyzer 프로그램 (Image Pro-Plus 6.0, Media Cybernetics, USA)을 이용하여 적층된 시편들의 기공 형성 정도 및 Al과 Ni의 적층 전후 분율 변화(면적비)를 측정하였다. 접합 강도의 경우 표면을 연마한 코팅 시편에 접착용 에폭시(epoxy)가 묻은 알루미늄 스터드(stud)를 열처리를 통해 붙인 후, Romulus Bond Strength Tester (Quad Group, USA)를 이용해 풀-아웃 테스트(pull-out test)를 진행하여 그 값을 측정하였다 [29].

2.2. 수치해석 모델링

Pure Al, AN31, AN13을 저온 분사 할 때 나타나는 현상학적 결과를 분석하기 위해서, 비선형 비정상상태 유한요소해석 (finite element modeling, FEM)을 통해 단일 및 다중 입자 충돌 시뮬레이션을 시행하여 나노 스케일에서의 열적/기계적 반응(온도, 응력, 변형도, 탄성/소성 에너지 변화 등)을 도출했다. 이에 있어서 G. Bae et al. [30]과 H. Assadi et al. [11]의 모델을 참고로 ABAQUS Explicit을 사용하여 시뮬레이션을 진행하였다.

단일 및 다중 입자 충돌 시뮬레이션은 모두 ABAQUS element library로부터 각각에 알맞은 요소(element) 타입을 골라 메싱(meshing)을 진행했다. 이 때 초음속 입자 충돌 시 극심한 소성 변형으로 인해 요소가 과도하게 뒤틀려 해석에 오류가 생기는 것을 방지하기 위하여, 단일 입자의 경우 임의

Table 2. Material property coefficients of Al, Ni and Cu for Johnson-Cook plasticity model.

	Al	Ni
Density ($\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$)	2710	8890
Young's modulus (GPa)	68900	207000
Poisson's ratio	0.33	0.31
Heat capacity ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	904	456
Melting point (K)	916	1726
A (MPa)	148.4	163.0
B (MPa)	345.5	648.0
n	0.183	0.330
C	0.001	0.006
m	0.895	1.44
Ref. temp. (K)	293	298

라그랑지안 오일러리안(Arbitrary Lagrangian Eulerian, ALE) 방식의 조정용 리메싱(remeshing) 기법이 적용되었으며 [37] 다중 입자의 경우 노드(node)가 3개인 선형 평면 변형 삼각 요소 (three node linear plane strain triangle element, CPE3)를 사용하였다. 또한 각 개체의 접촉 시 표면 대 표면의 페널티 접촉 알고리즘(penalty contact algorithm)이 적용되었으며, 특히 다중 입자의 경우 자체 접촉 알고리즘(self-contact algorithm) [31]도 같이 적용되었다.

이와 같은 충돌 시뮬레이션에서 충돌로 인해 공급되는 힘에 대한 각 개체의 기계적 거동은 존슨-쿡 소성 모델 (Johnson-Cook plasticity model)을 따르도록 설정되었다. 존슨-쿡 소성 모델은 소성 변형 시 변형 및 변형률 경화 현상과 발생하는 열에 의한 열적 연화 현상을 동시에 반영하는 모델로, 초음속 충돌을 수반하는 저온 분사 공정과 같이 극심한 소성 변형과 함께 다량의 열 에너지가 발생하는 경우에 적용이 용이하다. 이러한 존슨-쿡 소성 모델의 수식은 다음과 같다 [38].

$$\sigma = [A + B \varepsilon_p^n] \left[1 + C \ln \left(\frac{\varepsilon'_p}{\varepsilon'_o} \right) \right] [1 - (T^*)^m] \quad (\text{Eq 2})$$

여기서 σ 는 폰 미세스 등가 흐름 응력 (von Mises equivalent flow stress), ε_p 및 ε'_p 는 등가 소성 변형도 및 변형률, ε'_o 는 정규화된 기준 변형도, T^* 는 정규화된 온도이다. 이 때 T^* 는 다음의 수식 2와 같다.

$$T^* = \begin{cases} 0; & (T - T_{trans})(T_{melt} - T_{trans}); \\ 1; & \end{cases}$$

Table 3. Numerically evaluated critical velocities of Al and Ni particles.

	Critical velocity (m/s)
Al on Al	780
Al on Ni	430
Ni on Al	650
Ni on Ni	705

$$\begin{aligned} T &< T_{trans} \\ T_{trans} &\leq T \leq T_{melt} \\ T_{melt} &< T \end{aligned} \quad (\text{Eq 3})$$

T_{melt} 는 소재의 융점, T_{trans} 는 기준 전환 온도이다. 이 때 T_{trans} 는 소재의 특성에 따라 달라진다. 또한 A , B , C , n , m 은 소재의 특성에 따른 상수로서, A 는 준정적 인장 혹은 압축에 대한 항복강도, B 는 변형 경화 상수, C 는 무차원 변형률 경화 상수, n 및 m 은 변형 경화 및 열적 연화 항의 지수이다. 이러한 소재 특성 상수는 다음의 표 2과 같다 [32].

또한 입자 충돌 시 발생하는 내부 에너지와 열 에너지는 다음의 수식 3과 같이 균형을 이룬다고 가정하였다.

$$\rho c_v dT = \beta \cdot \sigma d\varepsilon_p \quad (\text{Eq 4})$$

여기서 ρ 는 밀도, c_v 는 정압 비열, β 는 테일러-퀸니 상수 (Taylor-Quinney constant)이다. 테일러-퀸니 상수는 점 소성 흐름(visco-plastic flow)이 열로 전환되는 비율을 말하며, 본 시뮬레이션에서는 0.9로 설정되었다. 또한 입자 충돌 시 소성 변형은 높은 변형률을 가지며 발생하기 때문에 열 전달이 주로 파동 전파에 의해 이뤄져 매우 느리게 진행되므로 [33,34] 모든 과정은 단열 상태에서 이뤄진다고 가정하였다.

입자 충돌 시뮬레이션을 진행하는데 있어서 실제 실험에서 사용한 Al 및 Ni 분말의 입도 정보를 토대로 Al은 20 μm , Ni는 10 μm 로 입자 크기를 설정하였다. 또한 각 개체의 시작 온도는 298 K으로 설정하였다. 임계속도(critical velocity)의 경우 Al 및 Ni 단일 입자의 속도를 200 m/s에서 800 m/s까지 10 m/s 단위로 상승시켜가며 계면 상태를 체크하여 각각의 경우에 해당하는 값을 도출하였다. 이 때 임계속도는 충돌 시 국부 계면 온도가 0.99 T_m (T_m : 해당 소재의 융점)까지 올라가기 시작하는 최소 입자 속도로 정의하였다. 이를 통해 계산된 각각의 경우에 대한 임계속도는 다음의 표 3에 나와있다. 또한 사용한 공정 조건과 수식 1을 이용하여 해당 조건에서의 충돌 속도를 계산해 Al 입자는 700m/s, Ni 입자는 650m/s를

Table 4. Alteration in the Al:Ni ratio before and after kinetic spray deposition.

	Before deposition		After deposition	
	Al	Ni	Al	Ni
AN31	2.74	1	4.27±0.34	1
AN13	1	1.58	1	1.16±0.13

부여하고 다중 입자 충돌 시뮬레이션을 진행하여 계면 거동 변화를 살펴보았다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Ni의 분율이 혼합된 Al-Ni 입자 적층에 미치는 영향

그림 2는 Pure Al, AN31, AN13의 단면을 보여준다. 이를 보면 Ni의 분율이 증가함에 따라 코팅 층의 두께가 감소하는 것을 알 수 있다 (Pure Al: 1485.9 μm , AN31: 1399.8 μm , AN13: 980.6 μm). 또한 적층 효율 역시 Pure Al의 경우 ~80%, AN31은 ~60%, AN13은 25%로 Ni 분율이 증가함에 따라 크게 감소하는 경향을 보인다. 이는 해당 공정조건에서 Ni가 적층되는 것이 어려우며 Ni 입자들이 임계속도 이상으로 가속되지 못한다는 것을 의미한다. 실제로 수식 1을 이용해 주어진 공정조건 하에서의 Ni 속도를 계산해보면 ~650 m/s로 시뮬레이션을 통해 구한 Al에 대한 Ni의 임계속도인 650 m/s와 동일하며 Ni에 대한 Ni의 임계속도인 700 m/s보다 느리다. 또한 코팅 전(feedstock 상태)과 코팅 후의 Al 및 Ni 혼합 분율을 살펴보면 Ni의 혼합이 적층 효율을 떨어뜨린다는 것을 확실하게 알 수 있다. Feedstock 상태에서 AN31 및 AN13의 경우 원자 퍼센트를 면적비로 환산하면 각각 Al:Ni이 2.74:1, 1:1.58이나 저온 분사 공정을 통해 적층을 진행하게 되면 표 4에 나와있는 것과 같이 Ni이 차지하는 비율이 적층 전에 비해 상대적으로 줄어든다. 이는 Ni이 Al에 비해 상대적으로 적층이 잘 안되며 이로 인해 적층 효율이 떨어진다는 것을 반증해주는 증거이다. 여기서 눈여겨볼 필요가 있는 것은 Pure Al의 경우 수식 1을 통해 계산된 Al 입자 속

도가 ~700 m/s로 Al에 대한 임계속도인 780 m/s보다 느림에도 불구하고 그림 2(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 적층이 잘 된다는 것이다. 이는 Al의 특징적인 소재 특성에 기인한 결과로서, 다음 3.2.절에서 보다 자세하게 설명될 것이다.

그러나 적층 효율의 경우와는 달리, 코팅 층의 기공도는 Ni의 분율이 증가할수록 감소하는 결과가 나타난다. 실제로 Pure Al, AN31, AN13의 기공도를 계산해봤을 때 Pure Al은 3.4%, AN31은 0.8%, AN13은 0.2%로, Ni가 코팅 층의 기공도 감소에 도움이 되는 것으로 보이는 결과가 나왔다. 이는 Al 대비 경도가 훨씬 높은 Ni 입자들의 다짐 효과(tamping effect)에 의해 야기된 것으로 보인다. 여기서 다짐 효과란 기존에 적층된 코팅 층이 저온 분사 공정 하에서 초음속으로 가속된 입자들의 충돌에 의해 치밀화되는 현상을 말한다 [35]. Ni의 경우 Al에 비해 대략 500 MPa 가량 높은 경도를 갖기 때문에 (Al의 경도: 150 MPa, Ni의 경도: 630 MPa), AN31과 같이 혼합된 Ni 분율 (25 at%) 대비 높은 치밀화 효과를 얻을 수 있는 것으로 생각된다 (그림 2(b)). 일반적으로 저온 분사 공정에서는 이러한 후속 입자의 초음속 충돌에 의해 기존에 적층된 입자들의 접합 상태가 향상되는 경우를 빈번하게 찾아볼 수 있다. 이는 후속 입자의 충돌이 기존 적층 입자들의 추가적인 소성 변형을 유도하고, 이를 통해 발생하는 열 에너지가 추가적인 확산 및 금속 접합(diffusion and metallurgical bonding)을 야기하기 때문이다 [36].

그림 3(a) 및 3(b)는 Pure Al, AN31, AN13의 실험적으로 측정된 접합 강도를 보여준다. 앞서 다짐 효과에 의해 접합 상태가 향상되었을 것이라고 예상했던 것과 같이, 실제로 Pure Al에 Ni가 첨가됨에 따라 코팅 층의 계면 접합 강도(adhesive bond strength)가 27 MPa에서 ~70 MPa로 (그림 3(a)), 코팅 층 내 접합 강도(cohesive bond strength)가 39 MPa에서 ~70 MPa로 (그림 3(b))향상되었다. 그러나 여기서 AN31과 AN13의 계면 및 코팅 층 내 접합 강도는 실제보다 저평가된 것이라는 것에 주목할 필요가 있다. 본래 접합 강도

Fig. 2. Cross-sectional images of deposited pure Al and mixed Al-Ni composites coating for (a) Pure Al, (b) AN31 and (c) AN13.

Fig. 3. Measured bond strengths of as-sprayed pure Al and mixed Al-Ni composites coating in terms of (a) adhesive and (b) cohesive, and (c) states of test specimens before and after evaluation.

Fig. 4. Surface morphology of as-sprayed coatings for (a) Pure Al, (b) AN31 and (c) AN13; (d)-(i) highly magnified images of the boxed areas in (a)-(c).

를 측정하는데 있어서 코팅 층 표면에 접착된 스티드를 측정 기기로 당겨 1) 코팅 층과 모재 사이에서 파단이 발생할 때의 측정값을 계면 접합 강도, 2) 코팅 층 내부에서 파단이 발생할 때의 측정값을 코팅 층 내부 접합 강도로 판단한다 (그림 3(c)). 그러나 그림 3(c)에서 볼 수 있듯이, AN31과 AN13의 접합 강도 측정 시, 파단은 코팅 층과 모재 사이(계면 접합 강도)나 코팅 층 내부(코팅 층 내 접합 강도)가 아닌 에폭시 스티드와 코팅 층 표면 사이에서 발생했다. 이는 에폭시의 접착 강도보다 AN31 및 AN13의 계면 및 코팅 층 내부의 접합 상태가 좋으며 측정값인 ~70 MPa보다 그 값이 높다는 것을 의미한다. 다만 해당 실험 결과만으로는 AN31 및 AN13의 접합 강도를 정확하게 파악할 수 없기 때문에 혼합된 Ni 분율이 증가함에 따라 (AN31 → AN13) 접합 강도가 더 향상되는지는 알 수 없다. 여기서 확실하게 알 수 있는 것은 Ni의 첨가가 적층된 코팅 층의 접합 강도 향상에 도움이 된다는 것이다.

3.2. Ni 입자가 혼합된 Al-Ni 입자들의 적층 시 계면 접합

에 미치는 영향

Ni의 첨가가 Al-Ni 복합체 적층에 미치는 영향을 좀 더 자세히 알아보기 위해서 저온 분사된 Al 및 Al-Ni 복합체의 표면을 FE-SEM으로 관찰하였다. 그림 4는 저온 분사 공정을 통해 적층된 Pure Al, AN31, AN13 코팅 층의 표면 형상을 보여준다. 여기서 어두운 회색 영역은 Al에 해당하며 밝은 회색 영역의 경우 Ni에 해당한다. 먼저 Pure Al의 경우 (그림 4(a)) 대부분의 적층된 Al 입자 계면에서 저온 분사 공정에서 좋은 계면 접합 상태의 근거인 젯팅 현상(jetting phenomenon)이 발생하지 않았으며 [16], 입자 접합부로부터 접합 계면을 쉽게 구분해낼 수 있었다. 따라서 대부분의 적층된 Al 입자 계면에서 화학적/금속(chemical/metallurgical) 접합이 이뤄지지 못하고 입자들이 단순히 기계적으로 맞물려있는 상태 (mechanical-interlocking)임을 알 수 있으며, Al 입자 간 접합이 충분히 이루어지지 않은 것으로 볼 수 있다. 이는 해당 공정조건 하에서 임계속도 (780 m/s) 대비 느린 Al 입자 속도 (700 m/s)로 인해 소성 변형이 충분히 이뤄지지 않아 접합에

너지가 부족했기 때문이다. 이러한 결과는 그림 2(a)에서 볼 수 있는 것과 같이 Pure Al 시편이 일반적인 저온 분사 공정 에 의해 생성된 코팅 층에 비해 비교적 낮은 밀도 (96.6%)를 갖는 원인이라 볼 수 있다. 이 때 부족한 Al 입자 속도에도 불구하고 높은 적층 효율(~80%)을 보이며 성공적으로 적층이 이뤄진 이유는 소재 특성상 소성 변형이 쉬워 접합에 필요한 열 에너지를 얻기 쉬우며 타 소재 대비 낮은 용점을 갖기 때문이다 (660 °C). 그림 4(d)는 이러한 특성으로 인해 적층 과정에서 Al 입자의 일부가 일시적으로 용융되었다가 응고된 흔적(노란색 점선 원으로 표시된 부분)을 보여주며, Pure Al 시편 전체에 걸쳐 나타났다.

다음으로 AN31 시편의 경우 (그림 4(b)), 기존에 적층된 Al 입자들에 공급 분말에 포함된 Ni 입자와 크기가 유사한 분화구들이 다수 생성된 것을 알 수 있다. 수식 1에 의하면 부여된 공정조건 하에서 Ni 입자들의 속도가 650 m/s로 Al에 대한 Ni의 임계속도인 650 m/s보다 높지 않음을 감안했을 때, 생성된 분화구들은 Ni 입자들이 부딪힌 뒤 적층되지 못하고 튀어나가면서 생긴 흔적으로 볼 수 있다. 그럼에도 불구하고 몇몇 Ni 입자들은 기존에 적층된 Al 입자들에 튀어나가지 않고 박혀있다 (그림 4(e)). 이를 보면 박혀있는 Ni 입자들은 기존에 적층된 Al 입자에 의해 단순히 기계적으로 잡혀있는 (mechanically trapped) 상태일 뿐이며, 따라서 계면 접합 상태가 좋지 않을 것임을 쉽게 예상해 볼 수 있다. 여기서 한 가지 짚고 넘어가야 할 점은 Ni 입자들은 대부분 적층되지 못하고 튀어나가지만, 기존에 적층된 Al 입자들의 접합 상태가 Ni 입자의 후속 충돌에 의해 크게 향상된다는 것이다 (그림 4(g)). 이는 앞서 3.1.1.에서 설명했듯이 Al 대비 상대적으로 경도가 높은 Ni 입자들의 충돌이 기존에 적층된 Al 입자들의 추가적인 소성 변형을 유도함으로써 다짐 효과를 야기하기 때문이다. 이로 보아 비록 잘 적층되지는 않지만 Ni 분말을 단순히 첨가하는 것만으로 적층된 Al 입자들의 접합 상태를 향상시킬 수도 있다는 것을 알 수 있다. 이와 유사하게 IN718 분말에 보다 경도가 높고 크기가 큰 stainless steel를 소량 첨가함으로써 코팅 층의 적층 상태를 향상시킬 수 있었다는 결과가 X-T. Luo et al.에 보고되어 있기도 하다 [37]. 다만, 경도가 높은 분말을 소량 혼합하는 방법이 코팅 층의 치밀화 및 접합 상태 향상에 도움이 될 수는 있으나, 세라믹 분말의 경우 소재 자체의 높은 취성으로 인해 소성 변형을 주요한 적층 메커니즘으로 사용하는 저온 분사 공정 하에서 제대로 적층되는 것은 상당히 어렵다 (금속 기지에 단순히 박혀있는 형태). 따라서 저온 분사 공정에서 세라믹 소재를 이와 같은 목

적으로 사용하는 것은 세심한 고려가 필요하다.

AN13의 경우, 적층된 Ni 입자를 거의 찾아볼 수 없는 AN31과 달리 다수의 Ni 입자들이 적층되어 있는 것을 알 수 있다 (그림 4(c)). 그러나 AN13의 경우 AN31 대비 적층 소재에 포함된 Ni 분율 자체가 훨씬 높기 때문에, 이러한 결과만 가지고는 AN13에서 AN31보다 적층이 잘 이뤄진다고 단언할 수 없다. 만약 후속 Al 혹은 Ni 입자가 실제로 기존에 형성된 Ni 층 위에 잘 적층되는 것이라면, 가장 나중에 적층된 Ni 입자들 상단부의 초기 형상(Ni의 경우, 성체 모양, 그림 1(b))은 손상을 입지 않고 보존된 상태여야 한다. 그러나 그림 4(c)에서 볼 수 있듯이, 대부분의 적층된 Ni 입자들은 크게 뭉개진 상태이며 손상되지 않은 Ni 입자는 거의 찾아볼 수 없다. 여기서 Ni의 경도가 Al에 비해 크게 높다는 것을 고려해보았을 때, 기존에 적층된 Ni 입자들은 Al이 아닌 Ni 입자의 후속 충돌에 의해서 손상되었을 확률이 높다. 이로 보아 Ni 입자들은 기존에 적층된 Ni 층에 잘 적층되지 못하고 주로 튕겨나간다는 것을 알 수 있으며, 이는 수식 1을 통해 계산된 Ni 입자의 속도가 650 m/s로 Ni에 대한 Ni의 임계속도인 700 m/s보다 낮기 때문에 당연한 결과라고 할 수 있다. 그러나 Al의 경우 계산된 입자 속도가 700 m/s로 Ni에 대한 Al의 임계속도인 430 m/s보다 빠름에도 불구하고, 기존에 형성된 Ni 층 위에 적층된 경우를 거의 찾아볼 수 없다. 게다가 사용된 Al 입자들의 크기가 Ni 입자들에 비해 훨씬 크기 때문에 적층된 Al 입자들이 기존에 형성된 Ni 층 위에 적층된 것인지 아닌지를 확실하게 판단하는 것도 어렵다. 그러나 그림 4(f)를 보면 알 수 있듯이 한 가지 분명한 것은 후속 적층된 Al과 기존에 형성된 Ni 층 간의 접합 계면을 명확하게 구분할 수 있다는 것이다 (노란색 실선 원). 이는 적층된 Al 입자가 기존에 형성된 Ni 층과 친밀하게 접합되지 못하고 단순히 얹혀져 있는 상태라는 것을 의미하며, 입자 속도가 임계속도보다 빨랐음에도 성공적으로 적층되지 못했음을 말한다. 그럼에도 불구하고 AN31에서도 AN13의 경우와 마찬가지로 기존 입자의 접합 상태는 후속 Ni 입자의 충돌로 인한 다짐 효과로 인해 향상된다 (그림 4(h) 및 4(i)).

3.3. Al-Ni 복합체 적층 시 충돌 계면의 열적/기계적 거동

Al-Ni 복합체의 적층 시 계면 거동을 분석하기 위해서 Pure Al, AN31, AN13 중 Pure Al과 AN13의 경우를 대표로 하여 다중 입자 충돌 시 입자들의 계면 반응을 살펴보았다. 그림 5는 Pure Al과 AN13의 다중 입자 충돌 시 온도 분포를 보여준다. 여기서 큰 입자들은 Al에 해당하고 작은 입자들은

Fig. 5. Temperature distribution at the moment of multi-particles impact for (a) Pure Al and (b) AN13, and (c) strain alteration in accordance with the particle impact sequence of the boxed area in (b).

Fig. 6. Von Mises stress distribution at the moment of multi-particles impact for AN13.

Ni에 해당한다. 먼저 Pure Al과 AN13 모두 적층된 Al 입자들의(아래쪽) 계면 온도 분포가 나중에 적층된 Al 입자들(위쪽)보다 높은 것을 알 수 있다(그림 5(a) 및 5(b)). 이는 저온 분사 공정에서 열 에너지는 충돌 시 발생하는 소성 변형에 의해 발생하며 입자 속도가 임계속도 이상으로 충돌해야만 계면 온도가 용점 근처까지 상승해 적층이 성공적으로 일어난다는 것을 생각해보았을 때, 위쪽의 Al 적층 입자들의 낮은 온도 분포는 해당 공정조건에서의 입자 속도(700 m/s)가 임계속도(780 m/s)보다 낮기 때문이라는 것을 쉽게 파악할 수 있다. 이와 대조적으로 아래쪽의 Al 적층 입자들의 계면 온도가 위쪽 대비 상승된 상태를 보이는 이유는 후속 입자 충돌에 의해 추가적인 소성 변형 및 온도 상승이 일어났기 때문이다(다짐 효과). 특히 그림 5(b)에서 볼 수 있는 것과 같이, 이러한 다짐 효과는 Ni 입자 충돌이 수반된 AN13에서 더욱 분명하게 나타나며, 이는 앞서 설명했던 것처럼 Ni의 경도가 Al에 비해 훨씬 높아 충돌 시 추가 소성 변형을 더 많이 일으키기 때문이다. 다짐 효과의 영향은 충돌이 발생하는 지점이 멀

어짐에 따라 빠르게 감소한다(그림 5(c)). 여기서 그림 5(c)는 그림 5(b)에 표시된 부분이다. 저온 분사 공정에서 충돌 시의 소성 변형에 의해 발생한 열 에너지는 계면 접합에 기여하는 주요 요인이므로, 이러한 다짐 효과에 의해 추가적으로 발생하는 열 에너지는 접합 상태 향상에 기여하기에 충분하며, 이는 Pure Al에 비해 향상된 AN31 및 AN13의 접합강도(그림 3) 및 다짐 효과에 의해 기존의 적층된 Al 및 Ni 입자의 적층 상태 향상(그림 4) 결과와 잘 맞아떨어진다.

다음으로 Ni이 수반되었을 때의 다중 입자 충돌 시 폰 미세스 응력 분포를 파악하기 위해 AN13의 경우를 이용해 이를 살펴보았다(그림 6). 이를 보면 Al 입자들에 비해 Ni 입자들 내부에 폰 미세스 응력이 크게 분포하는 것을 알 수 있다(Al: 최대 0.36 GPa, Ni: 최대 0.82 GPa). 폰 미세스 응력이 크게 분포한다는 것은 충돌 에너지가 소성 변형 혹은 마찰 등을 통해 많이 소모되지 못하고 입자 내부에 많이 남아있다는 것으로, Ni 입자 충돌 시 이에 의한 탄성 복원 현상이 상당할 것으로 예상할 수 있다. 저온 분사 공정에서 탄성 복원 현상은

입자를 다시 튕겨내는 힘을 발생시켜 입자의 접합을 방해하기 때문에, Ni 입자 적층은 Al 입자 적층보다 어려울 것으로 보인다. 이는 Pure Al의 경우 입자 속도 (700 m/s)가 임계 속도 (780 m/s)보다 느림에도 불구하고 약 80%의 적층 효율을 보이며 성공적으로 적층되었지만, Ni이 혼합된 AN31 및 AN13의 경우 적층 효율이 각각 ~60%, ~25%로 크게 하향된 실험적 결과에 잘 부합한다. 이처럼 Al과 Ni 입자 모두 부여된 공정조건 하에서 임계속도보다 느린 속도를 가짐에도 불구하고 Ni에서만 폰 미세스 응력 분포가 크게 나타나는 이유는 Ni의 소재적 특성 때문이다. 저온 분사 공정에서 입자가 충돌하게 되면 변형 및 변형률 경화 현상과 열에 의한 연화 현상이 동시에 발생한다. 이를 수치해석 모델 상에서 수식화한 것이 수식 2이며, 앞쪽에 해당하는 수식부터 차례로 변형 경화, 변형률 경화, 열에 의한 연화 현상에 해당하고 각각의 상수는 소재의 특성에 의해 결정된다. 표 2에 나와있듯이, Ni의 경우 Al에 비해 열에 의한 연화 현상 상수가 크지만, 변형 경화 상수가 높고 이에 의한 효과가 크기 때문에 앞서 살펴본 바와 같이 높은 폰 미세스 응력 분포를 갖게 되는 것이다.

이와 같이 Ni는 적층 시 변형 경화가 상대적으로 크게 발생하여 폰 미세스 응력 분포가 높게 나타나 해당 연구에서 부여된 공정조건 하에서는 적층이 잘 이루어지지 않는 않았다. 하지만 이러한 문제는 더 높은 온도/압력의 공정 가스를 사용하여 Ni 입자들이 임계속도보다 더 빠른 속도로 가속되게 만들어줌으로써 간단하게 해결할 수 있다. 또한 사용되는 분말을 예열함으로써 (powder pre-heating) 동일한 입자 속도 하에서도 더 많은 양의 소성 변형을 일으켜 적층에 도움이 될 수 있도록 만들어주는 방법도 있다. G. Bae et al.은 실제로 공정조건을 향상시켜 Ni 입자들의 속도를 높이는 것보다 분말 예열이 적층에 훨씬 도움이 되며 (보다 낮은 폰 미세스 응력 분포 상태를 형성할 수 있음), 분말 예열을 통해 Ni의 적층 효율이 급격하게 향상될 수 있다는 결과를 보고했다 [38]. 다만 본 연구의 경우 Al-Ni 복합체 적층 시 Al-Ni 간의 고온 자전 합성 반응을 최소화 하고자 표 1에 나와있는 공정조건을 적용한 것이며, 이에 따라 해당 공정조건 하에서 Ni가 Al-Ni 복합체의 적층 거동에 미치는 영향을 살펴본 것이다.

4. 결 론

저온 분사 공정을 이용해 순수 Al 및 Ni 혼합 분말을 다룬 경우 Al-Ni 복합체 AN31, AN13을 적층한 결과, Ni의 분율이 증가할수록 적층 효율은 떨어지지만 밀도 및 접합 강도는

향상된다는 것이 파악되었다. 이는 주어진 공정조건 하에서 Ni의 입자 속도가 임계속도보다 느려 적층이 잘 안되기 때문이며, 적층은 잘 안되지만 다짐 효과를 발생시켜 기존에 적층된 Al 및 Ni 입자들의 접합 상태를 향상시키기 때문이다. 여기서 Al의 경우도 마찬가지로 입자 속도가 임계속도보다 느림에도 불구하고 적층 자체는 잘 이뤄지는 반면 Ni 입자 혼합 시 적층 효율이 크게 떨어지는 이유는 다음과 같다. i) Ni의 경우 Al 대비 변형 경화가 크게 일어나 적층을 방해하는 폰 미세스 응력 분포가 높게 나타남, ii) Al의 경우 소재 특성상 소성 변형이 쉬워 접합에 필요한 열 에너지를 얻기 쉬우며 타 소재 대비 낮은 용점을 가지기 때문에 임계속도보다 느린 입자 속도만으로도 높은 적층 효율로 적층 가능함.

감사의 글

본 연구는 정부(교육과학기술부)의 재원으로 한국연구재단의 지원을 받아 수행되었습니다(NRF-2014R1A2A2A05007633).

REFERENCES

1. R. T. Ziemba, R. W. McLay and J. A. Siewert, US Patent 4, 567, 829; Feb. 4 (1986).
2. M. S. Chawla, US Patent 5, 792, 977; Aug. 11 (1998).
3. M. Held, *J. Battle. Technol.* **4**, 1 (2001).
4. A. Doig, *J. Battle. Technol.* **1**, 1 (1998).
5. Z. A. Munir and U. A-Tamburini, *Mater. Sci. Rep.* **3**, 277 (1989).
6. J. Subrahmanyam and M. Vijayakumar, *J. Mater. Sci.* **27**, 6249 (1992).
7. J-W. Kim, B-C. Choi, D-Y. Park and K-A. Lee, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 326 (2015).
8. S. W. Nam, *Korean J. Met. Mater.* **53**, 833 (2015).
9. J-H. Lim, C-K. Park, Y-S. Lee, Y-M. Kong, K. H. Kang, H. S. Kim and D-Y. Jeong, *Korean J. Met. Mater.* **54**, 164 (2016).
10. J. R. Davis and Davis & Associates, *Handbook of Thermal Spray Technology*, pp.54-76, ASM International, USA (2004).
11. F. Gärtner, T. Stoltenhoff, J. Voyer, H. Kreye, S. Riekehr and M. Kocak, *Surf. Coat. Tech.* **200**, 6770 (2006).
12. P. Richer, M. Yandouzi, L. Beauvais and B. Jodoin, *Surf. Coat. Tech.* **204**, 3962 (2010).
13. R. C. Dykhuizen and M. F. Smith, *J. Therm. Spray Tech.* **7**, 205 (1998).
14. V. F. Kosarev, S. V. Klinkov, A. P. Alkhimov and A. N. Papyrin, *J. Therm. Spray Technol.* **12**, 265 (2003).
15. A. P. Alkhimov, V. F. Kosarev and S. V. Klinkov, *J. Therm. Spray Techn.* **10**, 375 (2001).
16. H. Assadi, F. Gärtner, T. Stoltenhoff and H. Kreye, *Acta*

- Mater.* **51**, 4379 (2003).
17. H-J. Kim, J-H. Jang and C. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **45**, 409 (2007).
 18. H-J. Kim, J-H. Jang, D-H. Jung and C. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **44**, 697 (2006).
 19. H-J. Kim, D-H. Jung, S-C. Bae and C. Lee, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.* **43**, 660 (2005).
 20. J. Won, G. Bae, K. Kang, C. Lee, S. J. Kim, K-A. Lee and S. Lee, *J. Therm. Spray. Techn.* **23**, 818 (2014).
 21. G. Byun, J. Kim, C. Lee, S. Kim and S. Lee, *J. Weld. Join.* **32**, 72 (2014).
 22. H-K. Kang and S. B. Kang, *Scripta Mater.* **49**, 1169 (2003).
 23. T. Novoselova, P. Fox, R. Morgan and W. O'Neill, *Surf. Coat. Tech.* **200**, 2775 (2006).
 24. S. Shin, S. Yoon, Y. Kim and C. Lee, *Surf. Coat. Tech.* **201**, 3457 (2006).
 25. H. Y. Lee, S. H. Jung, S. Y. Lee and K. H. Ko, *Appl. Surf. Sci.* **253**, 3496 (2007).
 26. X. L. Zhou, S. J. Mou, X. K. Wu and J. S. Zhang, *Appl. Surf. Sci.* **257**, 10628 (2011).
 27. X-K. Wu, X-L. Zhou, H. Cui, X. Zheng and J-S. Zhang, *J. Therm. Spray Techn.* **21**, 792 (2012)
 28. J. Wu, H. Fang, S. Yoon, H. J. Kim and C. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 1368 (2005).
 29. J. Wu, J. Yang, H. Fang, S. Yoon and C. Lee, *Appl. Surf. Sci.* **252**, 7809 (2006).
 30. G. Bae, S. Kumar, S. Yoon, K. Kang, H. Na, H-J. Kim and C. Lee, *Acta Mater.* **57**, 5654 (2009).
 31. *ABAQUSTM 6.7-2 user manual*, Hibbitt, Karlsson & Sorensen, Inc., USA (2007).
 32. G. R. Johnson and W. H. Cook, *Proceedings of the 7th International Symposium on Ballistics*, p.541, Seventh International Symposium on Ballistics, Netherlands (1983).
 33. D. Y. Tzou, *ASME J. Heat Transfer* **117**, 8 (1995).
 34. G. S. Prakash, S. S. Reddy, S. K. Das, T. Sundararajan and K. N. Seetharamu, *Num. Heat Transfer A* **38**, 513 (2000).
 35. C-J. Li, and W-Y. Li, *Surf. Coat. Tech.* **167**, 278 (2003).
 36. G. Bae, K. Kang, J-J. Kim and C. Lee, *Mater. Sci. Eng. A* **527**, 6313 (2010).
 37. X-T. Luo, M-L. Yao and C-J. Li, *Thermal Spray 2015: Proceedings from the International Thermal Spray Conference*, 293 (2015).
 38. G. Bae, J. Jang and C. Lee, *Acta Mater.* **60**, 3524 (2012).