

플라즈마용사 세라믹코팅 피막부식재의 음향방출 특성

김귀식, 박경석, 홍용의
제주대학교 기계공학과

Acoustic Emission Characteristics of Plasma Sprayed Ceramic Coating Layer after Salt Spray

Gui Shik Kim, Kyung Shuk Park, Yong Ui Hong

Department of Mechanical Engineering, Cheju National University, Jeju 690-756, Korea

KEY WORDS: Plasma spray 플라즈마 용사, Ceramic coating 세라믹 코팅, Coating layer corrosion 코팅 피막 부식, Adhesiveness 밀착성, Acoustic emission 음향방출, Tensile testing인장시험

ABSTRACT: This paper was to investigate of a adhesiveness for the plasma sprayed coating materials did salt spray by acoustic emission method in tensile loadings. The powders used for the coating were nickel aluminum composite powder Ni-4.5wt.%Al and titanium dioxide powder TiO₂. These powders were coated on a carbon steel S45C by plasma spray method. The salt solution was a 5% NaCl and the salt spray times were 2, 5 and 10 hours respectively. The salt solution penetrated into the surface of the substrate through pore of the coating layer built in the process of plasma spay. Corrosion productions formed on the surface of substrate. The adhesiveness between the substrate and the coating layer is weaken by corrosion and the exfoliation initiated chiefly at the corrosion surface of the substrate. The AE events and energy of the corroded coating specimens decreased as the salt spray times increased.

1. 서 론

최근 산업의 발달로 고온, 마모, 내식성 등에 복합적으로 작용하는 가혹한 환경하에서 사용되는 산업기계류가 증가하면서 재료의 표면에 사용 환경에 적합한 우수한 기능을 부여하는 표면개질기술이 널리 이용되고 있다(송요승 등, 1997). 플라즈마 용사방법은 표면개질기술의 한 방법으로 금속, 세라믹, 플라스틱 등 용융 가능한 거의 모든 재료에 적용이 가능하며, 특히 세라믹의 뛰어난 열적, 기계적 특성으로 인해 내열성, 내마모성 및 내식성 등의 기능이 필요한 기계구조물에 널리 사용되고 있다(김귀식, 1998) 그러나 세라믹용사는 소재와 코팅층 사이의 낮은 결합력과, 용사과정에서 형성되는 기공 등으로 부식환경에서 사용시 큰 결점으로 작용하여 실용화에 문제점으로 지적되고 있다(민경오 등, 1998) 이러한 결함의 측정은 주로 파괴검사법으로 행하여져 왔으나, 최근에는 재료 내

부의 미소한 변형이나 손상을 연속적으로 검출할 수 있는 음향방출법(이하 AE)에 의한 평가기술이 주목받고 있다(窪堀後文 등, 1996; Akita et al, 1996).

따라서 본 연구에서는 부식환경이 세라믹 용사 코팅재에 미치는 영향을 파악하기 위하여, 세라믹 TiO₂를 플라즈마 용사법에 의해 코팅하여, 염수분무에 의한 부식을 실시한 후, 인장하중 부가시 용사코팅재의 파손에 따른 AE특성을 검토하였다.

2. 실험방법

시험편의 기재는 탄소강(S45C)을 사용하였으며, 이의 형상 및 치수는 Fig.1에 나타났다. 코팅에 앞서 전 처리로서 기재의 표면을 블라스팅한 후, 초음파 세척을 약 15분 동안 실시하였다.

코팅은 플라즈마 용사장치(Metco Co.)를 이용하여 Table 1의 용사조건으로 실시하였다. 코팅재료

는 Table 2에 나타낸 바와같이 탑코팅 재료로 세라믹 TiO₂를, 본드코팅재료로 Ni-4.5wt.%Al 합금 분말을 사용하였다. 코팅두께는 본드코팅 100 μ m, 탑코팅200 μ m으로 하였으며, 제작된 시험편은 아래의 3종류이다.

SUB : 기재시험편

TOP : TiO₂코팅한 시험편

BT: Ni-4.5wt.%Al를 Bond코팅한 후, 그위에 탑코팅한 시험편

이들 시험편의 부식은 염수분무장치를 사용하였다. 염수 및 분무조건은 ASTM B117에 따라 염수농도 NaCl 5%, PH 7.2, 공기압 0.7kg/cm², 분무실온도 35 $^{\circ}$ C, 염수분무량 2ml/hr으로 실시하였다. 염수분무시간은 2시간, 5시간, 10시간으로 하였다. 부식시간에 따른 시험편의 구분은 각시험편의 명칭에 숫자로 표시하였다. 예를들면 2시간 부식한 TOP 시험편은 2TOP이다.

인장시험은 만능재료시험기(Zwick Co.)를 이용하였다. 크로스헤드 이송속도를 1mm/min로 하였으며, AE측정은 MITRAS 2001(PAC)를 사용하였다. AE신호는 10KHz-2MHz의 Band pass filter로서 40dB로 증폭하였다. AE센서는 R15센서를 사용하였고, 시험편과의 밀착재는 고진공 Silicon을 사용하였다.

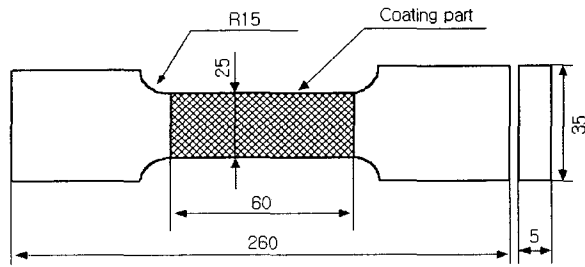


Fig. 1 The Shape and dimension of test specimen

Table 1 Plasma spraying conditions

Condition Powder	Powder feed unit		Plasma gas (psi)		DC (A)	DC (V)	Spray dis. (mm)
	Flow meter (ft ³ /h)	Feed rate (g/min)	Ar	H ₂			
TiO ₂	13.5	53	80	15	500	65~70	75~100
Ni-4.5wt.%Al	13.5	68	80	15	500	65~70	100~150

Table 2 Spraying powders

Condition Powder	Typical composition	Typical size range	Melting point
Ni-4.5wt.%Al	Aluminum 4.5% Nickel balance	170 ~ 325mesh	660 $^{\circ}$ C
TiO ₂	Titanium dioxide 99% minimum	10 ~ 270mesh	1920 $^{\circ}$ C

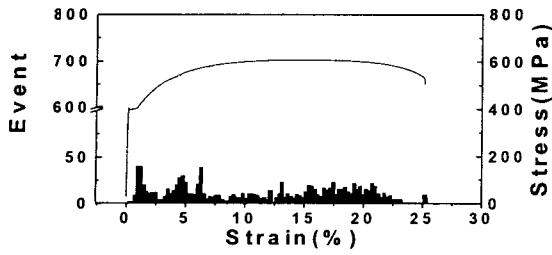
3. 실험결과 및 고찰

3.1 TOP코팅재의 AE 특성

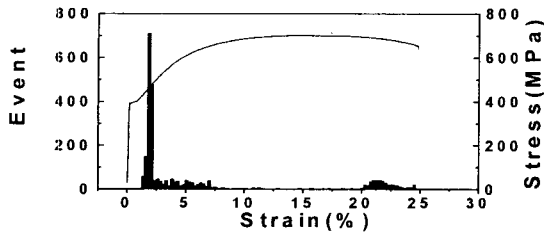
Fig. 2은 부식시간에 따른 TOP코팅재의 AE 사상수를 응력-변형을 선도와 함께 나타냈다. Fig. 2에는 비교를 위하여 SUB재의 결과도 함께 나타낸다.

염수분무를 하지 않은 SUB재와 TOP코팅재의 경우, SUB재의 AE사상수는 변형율의 전 구간에서 비교적 균일하게 발생하고 있으나, TOP코팅재는 SUB재와는 달리 변형율 약 1-4%의 구간에서 급격히 증가하였다. 이는 인장하중 부가시 TOP코팅재의 세라믹(TiO₂)과 기재(S45C)의 연신율 차이로 인하여 용사피막이 박리 및 탈락되었기 때문으로 생각된다. 한편, 염수분무 시간에 따른 TOP코팅재의 AE사상수는 분무시간이 증가함에 따라 감소하고 있다. 이는 분무시간이 증가하면 용사층의 기공으로 침투되는 염수가 많아져서 기재표면의 부식이 증가하므로 기재와 피막의 계면사이에서 부식생성물이 많아지므로 코팅층의 밀착성이 저하하기 때문이다.

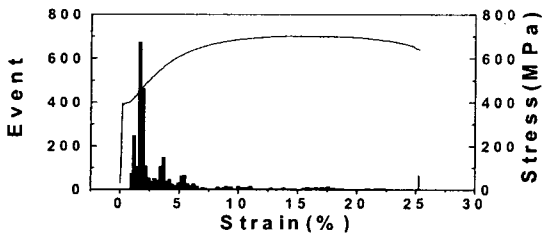
Fig. 3에 분무시간에 따른 TOP재의 AE 에너지누적량을 나타내었다. Fig. 3에서 나타낸바와 같이 AE 에너지누적량은 AE 사상수의 경향과는 달리 부식재는 무부식재에 비해 증가하고 있다. 그리고 분무시간이 증가하면 AE 에너지누적량이 증가하고 있다. 이는 분무시간이 증가하면 기재와 코팅층과의 계면에서 부식생성물의 발생도 증가하므로 용사피막이 기재로부터 쉽게 박리되어 부하초기에 큰 규모의 박리가 발생한 것이라고 추정된다. 이러한 결과는 후술하는 실험후의 표면관찰에서도 잘 나타나 있다.



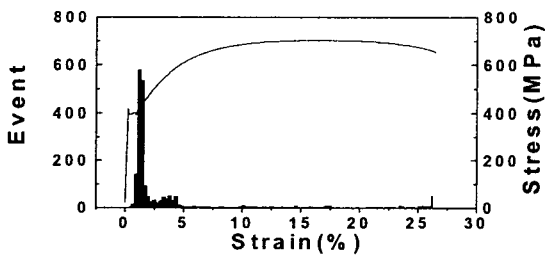
(a) SUB



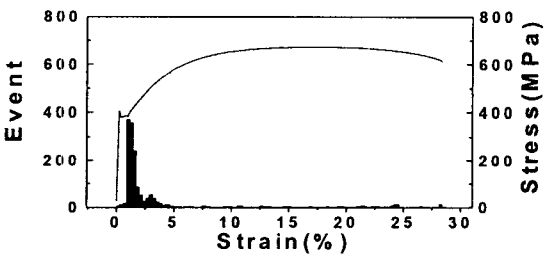
(b) TOP



(c) 2TOP



(d) 5TOP



(e) 10TOP

Fig. 2 Stress and Event vs. Strain

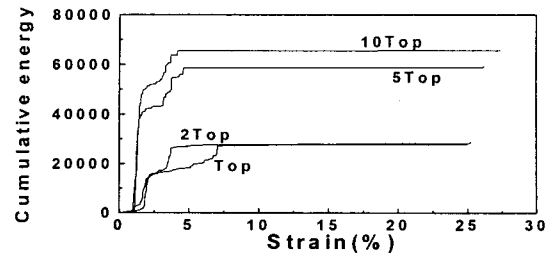
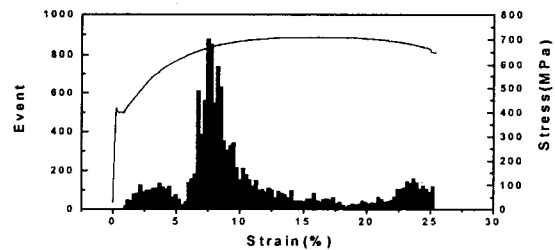


Fig. 3 Cumulative energy vs. strain

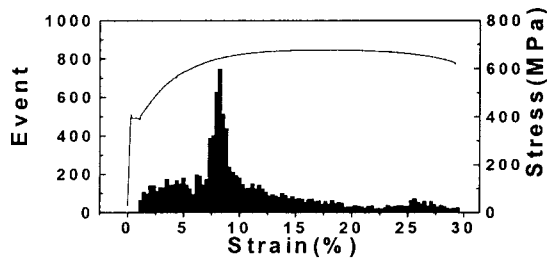
3.2 BT코팅재의 AE 특성

Fig. 4에 BT코팅재의 부식시간에 따른 AE사상수를 응력-변형률선도와 함께 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 염수분무시간의 증가 즉, BT시험편, 2BT시험편, 5BT시험편 및 10BT 시험편의 순으로 부식시간이 증가 할수록 AE사상수가 감소하고 있다. 이는 전술한 바와같이 분무에 의한 부식의 영향이 증가한 때문이다. 한편, Fig. 4에서 각경우의 BT코팅재는 변형률 6-11%의 범위에서 큰 규모의 박리로 인한 AE사상수가 급격히 증가한다. TOP코팅재의 경우에는 변형률 1-4%의 범위에서 AE사상수가 급격히 증가하였다. 따라서 기재의 표면에 직접 세라믹을 용사한 TOP코팅재에 비해 기재 위에 중간층(Ni-4.5wt.%Al)이 삽입된 BT코팅재가 밀착성이 개선되었음을 알 수 있다.

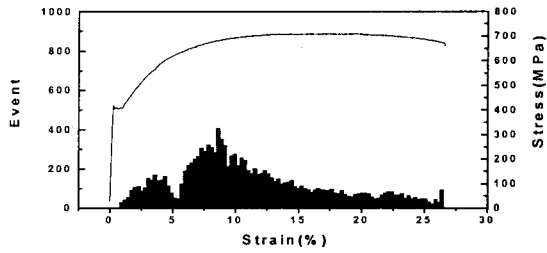
Fig. 5에 분무시간에 따른 AE 에너지 누적량을 나타내었다. Fig. 5에 나타난 바와 같이 BT코팅재의 AE에너지 특성은 TOP코팅재의 경우 부식시간이 증가할수록 AE 에너지가 높게 나타났으나, BT시험편은 부식시간이 증가할수록 AE 에너지는 낮게 나타난다. 이는 TOP코팅재의 경우와는 달리 BT코팅재의 경우 Bond코팅층의 존재로 염수로부터 기재표면이 보호되어 기재의 부식이 방지되므로 코팅피막의 큰 박리가 없었음을 나타낸다.



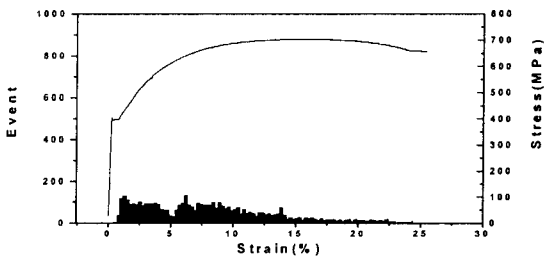
(a) BT



(b) 2BT



(c) 5BT



(d) 10BT

Fig. 4 Stress and event vs. strain

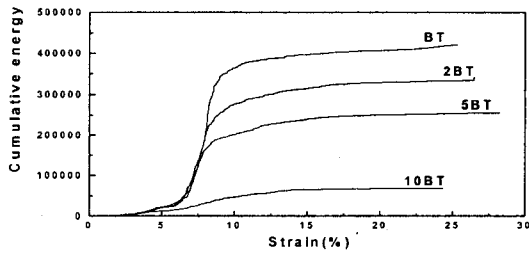


Fig. 5 Cumulative energy vs. strain

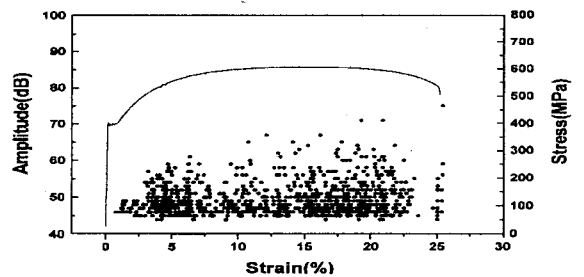
3.3 TOP코팅재의 AE진폭분포

Fig. 6에 SUB시험편 및 염수분무시간에 따른 TOP시험편의 인장시험시 AE 진폭을 응력-변형률 선도와 함께 나타냈다. SUB시험편의 경우 변

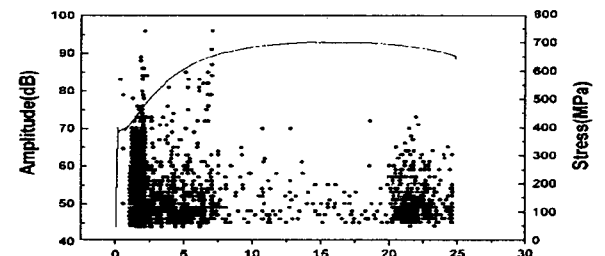
형률 전구간에 걸쳐 70dB이하의 AE진폭이 비교적 균일하게 발생하고 있으나, TOP시험편의 AE 진폭은 용사피막의 박리가 발생하는 구간 즉, 항복점을 지나 변형률 약1~4%의 구간에서 70dB이상의 고 AE진폭이 나타나고 있다. 따라서 이 구간에서 용사피막의 박리 발생, 박리의 성장 및 탈락이 이루어짐이 추정된다. 변형률 6%이상의 구간에서는 SUB시험편과 비슷한 70dB이하의 AE 진폭이 발생하고 있어 박리가 거의 완료되어 박리가 더 이상 일어나고 있지 않음을 알 수 있다.

한편, 염수분무시간에 따른 코팅재의 AE 진폭 발생 시기는 TOP시험편, 2TOP시험편, 5TOP시험편, 10TOP시험편의 순으로 분무시간이 증가할수록 AE 진폭 발생시기가 점차 빨라지고 있고, 70dB 박리의 생성 및 성장 구간도 감소하고 있다. 이는 용사코팅재에 존재하는 기공 등으로 침투한 염수에 의해 기재의 표면이 부식되고 이 과정에서 생성된 부식생성물로 인하여 밀착성이 감소하였기 때문으로 판단된다.

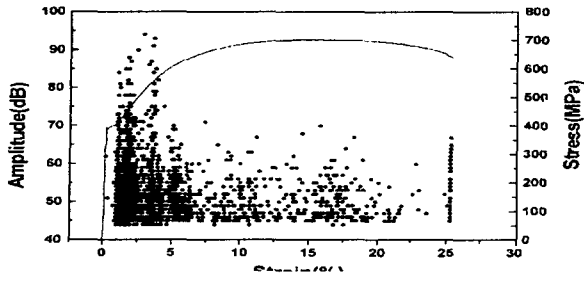
Fig. 7에 인장시험후 탑코팅층이 탈락된 후 기재 표면의 부식흔을 보인다. 이러한 기재표면의 부식에 의해 코팅층의 박리와 탈락이 일어났다. 부식의 정도가 크면 코팅층의 탈락도 많다.



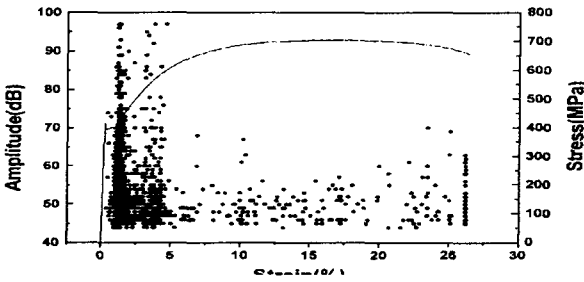
(a) SUB



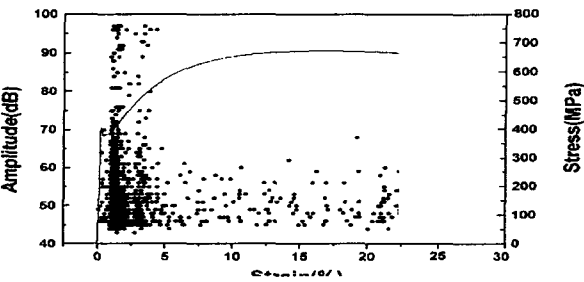
(b) TOP



(c) 2TOP



(d) 5TOP



(e) 10TOP

Fig. 6 Stress and amplitude vs. strain

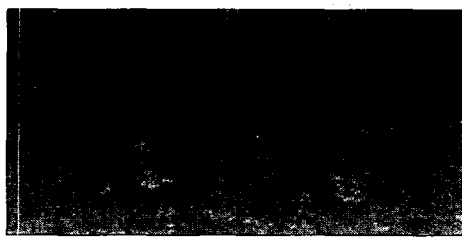


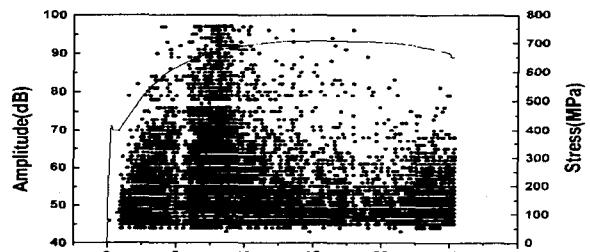
Fig. 7 Photograph of exfoliation for 5TOP specimen

3.4 BT코팅재의 AE진폭 분포

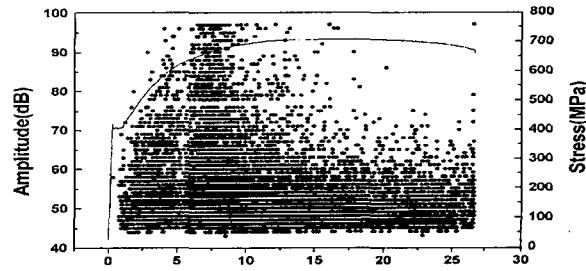
Fig. 8에 AE진폭분포를 나타낸다. AE진폭 분포는 AE사상수, AE에너지 특성과 유사한 경향을 보인다. 코팅층의 박리와 탈락으로 간주되는 70dB 이상의 고진폭은 2-15% 변형을 범위에 걸쳐 나타나며, 특히 이 고진폭은 AE사상수에서 보였던 6-11% 변형을 범위에 밀집되어 있다. 이 변형을 구간에서 탑코팅재에 비해 많이 나타나는 고AE진폭들은 코팅층의 박리 및 탈락에 기인하는 것으로 추정된다. 특히 이 구간에서는 낮은 연신율을 갖고 있는 탑코팅층이 본드코팅층으로부터 탈락이 이루어졌다. 인장시험후의 표면은 기재에 본드코팅층이 부착되어 있음을 관찰한 바 있다.

한편, 염수분무시간이 가장 오래되어 부식이 가장 심한 10BT시험편은 다른 시험편보다는 진폭의 분포가 적게 나타나고 있다. 항복점 이후의 구간부터 변형을 6-11% 범위에서 70dB이상의 진폭분포가 현저하게 감소하고 있다. 이것은 부식에 의해 코팅층의 밀착성이 저하되었기 때문으로 생각된다. BT코팅재의 AE신호 발생원중 기재와 중간재의 AE진폭은 70dB 이하이므로(김귀식, 1998), 70dB 이상의 고진폭들은 주로 세라믹코팅층의 박리와 탈락에 의해 발생된 것이다. 이러한 고진폭이 BT재가 TOP재에 비해 많은 것은 탑코팅층에 의해 본드코팅층에 생성된 압축잔류응력과 표면소성변형 구속효과 때문으로 생각된다.

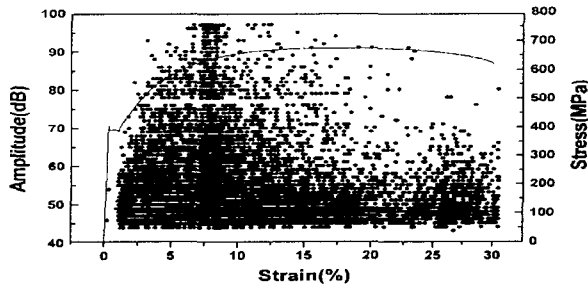
Fig. 9은 인장시험후 10BT시험편에서 관찰된 코팅층의 균열을 나타낸다. 이 균열은 하중방향과 수직으로 발생하였다. TOP코팅재의 경우에는 이러한 균열은 관찰되지 않았다. 따라서 BT코팅재가 본드코팅으로 인하여 세라믹의 밀착성이 개선됨을 나타내고 있다.



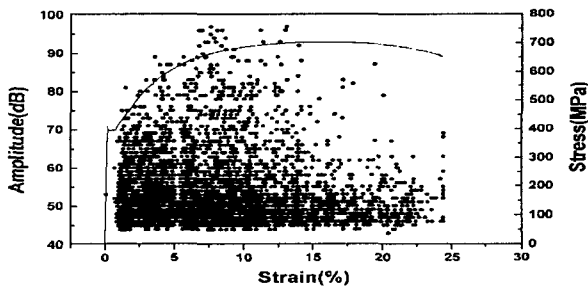
(a) BT



(b) 2BT



(c) 5BT



(d) 10BT

Fig. 8 Stress and amplitude vs. strain



Load direction

Fig. 9 Surfaces cracks at coating layer after tensile testing

IV. 결 론

플라즈마 용사에 의한 세라믹 코팅재의 피막 밀착성에 미치는 염수부식의 영향을 AE법에 의해 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 용사코팅재의 피막의 박리시기는 AE 사상수, AE에너지 및 AE진폭 분포 등의 AE 신호 분석을 통하여 측정이 가능하며, 이들 AE 신호는 용사피막의 박리 및 탈락이 발생하는 구간에서 급격히 증가한다.
2. 용사코팅재의 박리는 TOP코팅재는 항복점 이후 인장변형을 1~4%의 범위에서, BT코팅재는 변형을 6~11%의 범위에서 발생한다. 본드코팅재를 실시하므로써 부식에 의한 세라믹층의 박리가 감소되며, 밀착성이 향상된다.
3. 세라믹코팅재의 박리 및 탈락시의 AE진폭은 70dB이상이다.
4. 용사코팅재의 부식은 코팅시 생성한 기공 등의 결함으로 염수가 침투하여 기재 표면에서 발생하며, 부식시간이 증가함에 따라 기재와 코팅층간의 밀착력을 약화시켜 이 부분을 중심으로 박리가 발생한다.

참 고 문 헌

- 김귀식(1998). "플라즈마용사에 의한 세라믹 코팅강재의 음향방출 특성", 한국동력기계공학회지, 제2권 제3호, pp 49-54.
- 민경오, 이창희(1998). "안수분위기에서의 내부식용사코팅 기초", 제8회 용사기술 Workshop, 용사기술협회, pp 1-17.
- 송요성, 이구현, 이상호(1996). "기능성 용사피막 응용 현황", 기계와 재료, 제11권 3호, pp 62-69.
- 窪堀後文, 生田稔郎, 尹藤征郎(1996). "AE法及び超音波検査法による溶射皮膜の密着性の評價", 溶射, Vol. 33 No. 4, pp 32-39.
- Akita, K., Wakayama, S. and Tobe, S. "Deformation and Fracture Analysis of Thermal Spray Coatings by AE Method", Progress in Acoustic Emission VIII, The Japanese Society for NDI, pp 193-198.