

Thermal Spray Coating

김 종 영*

(*한전기술연구원 발전연구실 책임연구원)

1. 용사법 개요

금속이나 세라믹 입자를 용사하여 보호피막을 형성하는 기술은 화염을 사용하는 방법에서 시작했으며 용사재료는 분말, 선, 봉의 형태로 공급되었다.

1960년에 상업적인 plasma 용사장비가 개발되었으며 여기서 사용된 D.C. plasma jet를 이용하여 분말 형태의 용사재료를 용융하고 고속으로 피용사체에 용융입자를 분사하여 피용사체면에 충돌시켜 다층의 얇은 피막을 형성한다.

최근(1985년)에는 R.F.(Radio Frequency) plasma를 이용하여 열전도도가 작은 재료나 산소와 반응성이 큰재료를 용사하는 방법도 개발되고 있다.

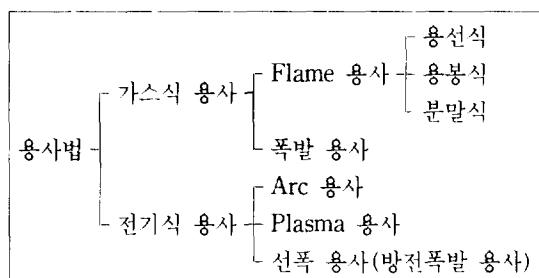
용사피복법은 현재 여러가지 방법이 실용되고 있으며 재료를 용융하는 열원에 따라 분류하면 표1과 같다. 즉 산소와 연료 가스의 혼합에 의한 연소와 폭발에너지를 이용하는 가스식 용사법과 Arc, Plasma등의 전기 에너지를 이용하는 전기식 용사법으로 크게 나눌 수 있다.

2. 용사법의 특징

2.1 Flame 용사

Flame 용사법은 산소와 아세틸렌등의 연소 가스에 의한 연소 flame을 열원으로 하여 여기에 용사재료를 공급하여 피막을 형성하는 기술이다. 이 방법은 용사재료의 형상에 따라 용선식(Wire), 용봉식

표 1. 용사법의 분류



(Rod), 분말식(Powder)으로 나눌수 있다.

2.1.1 용선식 flame 용사

이 용사법은 주로 알루미늄, 아연 및 알루미늄-아연 합금등의 용사제를 이용하여 강재에 방식피복 형성이거나 몰리브덴, 고탄소강의 용사에 의한 내마모성 피막의 형성 및 각종장치, 기기의 마모손상 부위의 육성용사 등에 이용 된다. 용사용 선재는 직경 5mm 이하로 보통 3mm의 용선을 주로 사용한다. 이 방법의 개략도를 그림 1에 나타냈다.

2.1.2 용봉식 flame 용사

이 방법은 원리적으로는 앞의 용선식 flame 용사법과 같으며 용사재료로는 알루미나(Al_2O_3), 산화크롬(Cr_2O_3)등의 세라믹 미분말을 소결 성형한 직경 3mm, 길이 300mm 정도의 봉을 연소 flame 중에 공급하여 용사를 실시한다. 이 방법은 선재로 만들기

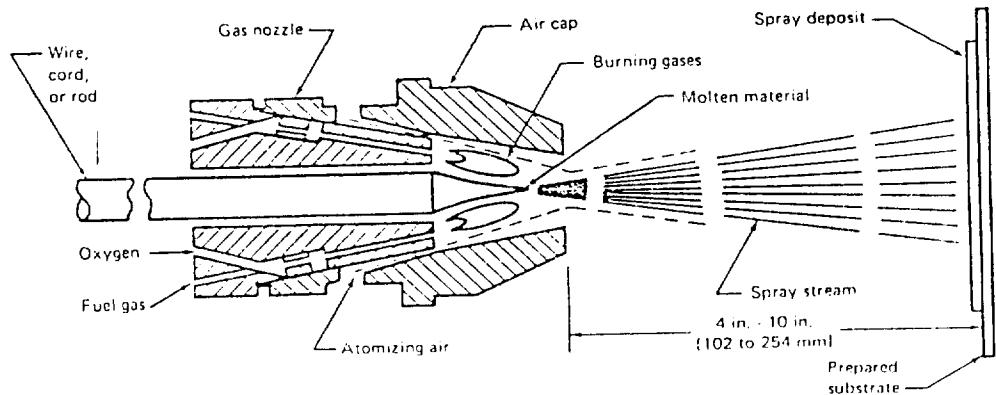


그림 1. 용선식 flame 용사장치

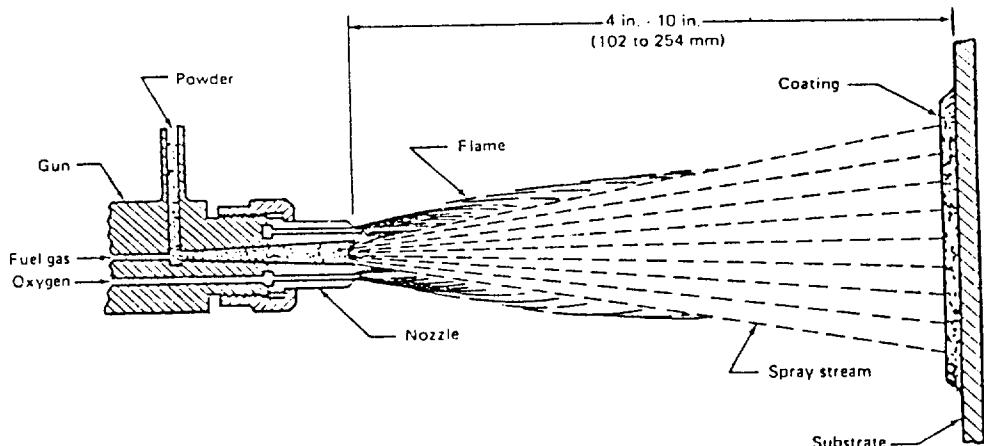


그림 2. 분말식 flame 용사장치

어려운 세라믹이나 플라스틱 등의 피막 형성에 적합하다.

2.1.3 분말식 flame 용사

이 용사법은 입도 범위가 큰(100~수 μm 정도) 분말의 사용이 가능하여 금속, 세라믹, 셔메트(Cermet) 등 사용 가능재료의 종류도 다양하다. 또 장치의 구성도 토치, 분말공급장치 및 가스 제어장치로 여러 용사법 중에서 가장 간단 하므로 조작이 쉬운 특징 등을 갖고 있다. 그러나 용사 입자의 가속은 연소 flame에서 이루어지므로 그 비행속도가 비교적 느리고 형성된 피막은 다공질로 되기 쉽다. 이경우 피막의 조밀성, 결합성 등의 향상을 위해서 연소 flame을 압축공기 jet등으로 가속해서 용사 입자를 고속 비행시키는 용사법이 개발, 실용화 되고

있다. 또 작동 가스로 산소와 프로필렌의 혼합가스를 이용하여 고속 연소 flame을 발생시켜 용사재료 분말의 용융과 가속 효과를 향상시켜 피막을 형성하는 고속 flame 용사 기술도 개발 되고 있다. 특히 Ni-Cr-B-Si로 대표되는 자용성 합금(Self-fluxing alloy; B, Si 등을 함유해서 용융때에 flux 작용을 갖는 합금)의 용사 피막에 대해서 산소-아세틸렌 flame 등을 이용하여 용융처리를 함으로써 피막의 조밀화 및 결합력을 향상시킨다. 그림 2에 이 방법의 개략도를 나타냈다.

2.2 폭발용사

이 용사법은 산소와 아세틸렌의 혼합가스가 폭발적으로 연소하는 비율의 혼합가스에 점화해서 고온

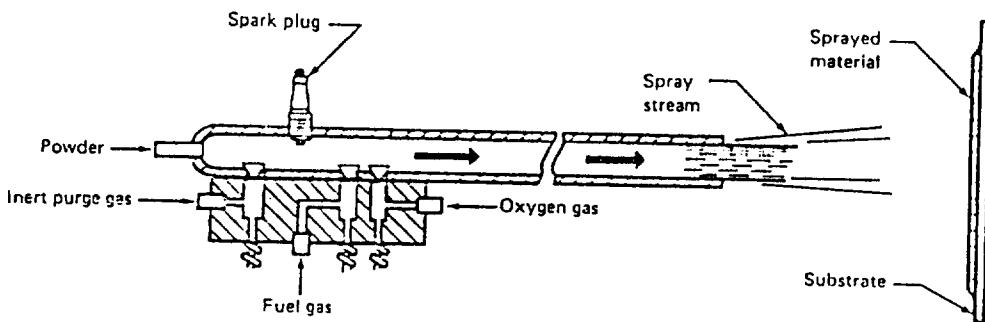


그림 3. 폭발용사 장치

고속도의 flame을 형성하여 열원으로 이용하는 방법으로 Detonaton 또는 D-gun 법이라고 한다.

폭발 용사 장치는 그림 3과 같이 가늘고 긴 원통형의 총신과 작동가스공급부, 점화장치 및 분말 공급부로 구성되며 다음과 같이 연쇄동작에 의해 피막을 형성한다.

- ① 총신내의 가스 연소부에 일정량의 산소와 아세틸렌 가스를 공급
- ② 질소 가스의 흐름에 용사재료 분말을 공급
- ③ 작동 가스와 분말의 혼합체를 Spark-Plug로 점화하여 혼합 가스를 폭발연소 시켜 분말의 용융 및 고속 비행에 의해 소재표면에 적층 피막을 형성한다.

④ 용사후의 잔류 가스는 질소 가스에 의해 총신으로부터 배출되며 1회의 용사에서 형성되는 피막의 두께는 $6\mu\text{m}$ 정도로 이 과정을 반복하여 $0.015\sim0.25\text{mm}$ 두께의 피막 형성이 가능하다. 폭발용사에 적합한 재료는 코발트를 함유한 탄화텅스트ن(WC-Co), 니켈크롬 합금을 함유한 탄화크롬($\text{Cr}_3\text{C}_2\text{-Ni-Cr}$), 알루미나(Al_2O_3), 산화크롬(Cr_2O_3)등이다. 피막의 형성이 간헐적으로 일어나나 용사 입자의 비행속도가 빠르므로 조밀하고 결합성이 큰 피막이 형성된다. 또 용사중 소재에 대한 열영향이 적다.

반면 압력파에 의해 소재가 변형되기 쉽고 특히 용사중 큰 소음이 발생하므로 방음실 및 원격 조작이 필요하다. 또 폭발 용사의 원리를 응용해서 연속적으로 피막을 형성하는 방법이 개발되어 실용화되고 있다. Jet-Kote라고 부르는 이 방법은 산소와 아세틸렌 가스의 혼합에 의한 폭발 연소부와 총신을 분리 하여 간헐적인 연소를 연속적인 Jet flame으로 교환하여 여기에 분말재료를 공급해서 용사하는 방

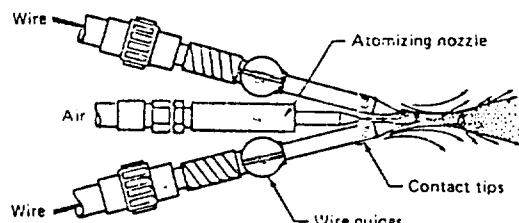


그림 4. Arc 용사 장치

법이다.

2.3 Arc 용사

Arc 용사는 2개의 선재의 끝 사이에서 Arc를 발생시켜 재료를 용융하고 이것을 압축공기 Jet를 이용하여 소재 표면에 적층 피막을 형성하는 방법으로 용사 원리를 그림 4에 나타냈다. 이 방법의 특징은 Arc로 재료를 용융시키므로 대량용사, 높은 효율의 용사가 가능하다. 따라서 대형물에 알루미늄 합금등의 방식피막 형성, 마모 손상 부위의 탄소강등에 위한 육성용사등에 이용한다.

2.4 Plasma 용사

이 용사법은 아르곤, 헬륨, 질소등의 가스를 텅스텐 전극(음극)과 구리 노즐(양극) 사이에서 발생한 Arc에 의해 Plasma화 하고 이것을 노즐로 부터 분출 시켜 형성 된 초고온, 고속류의 Plasma jet를 열원으로 하여 이 jet류 중에 분말재료(수십~수 μm 정도)를 아르곤 등의 가스를 통해 공급하여 피막을 형성하는 기술이다. Plasma용사 gun의 개략도를 그

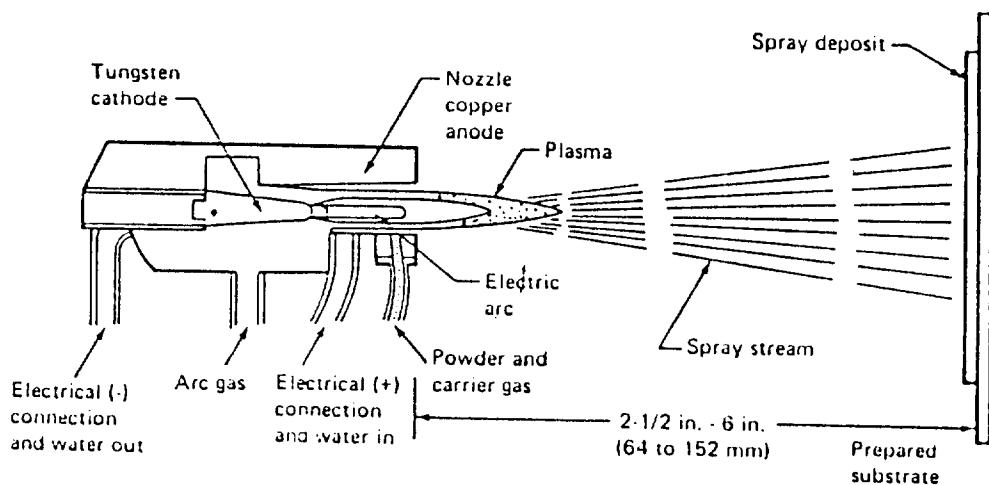


그림 5. 플라즈마 용사장치

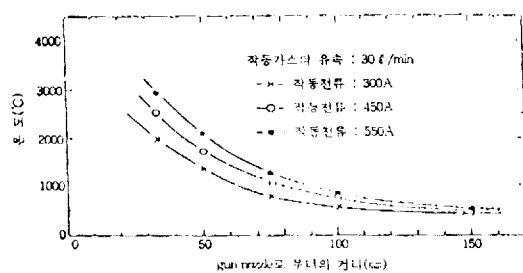


그림 6. 플라즈마 jet의 온도분포

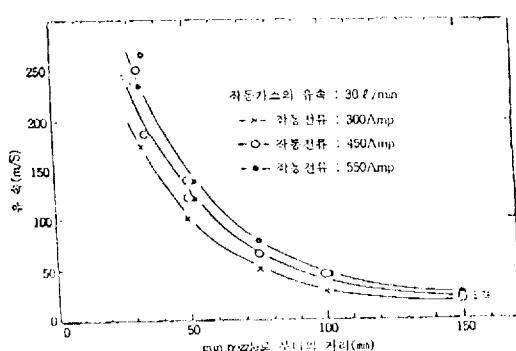


그림 7. 플라즈마 jet의 속도분포

그림 5에 나타났다. 아르곤을 작동 가스로 사용했을 때 용사 열원인 Plasma jet의 온도 및 유속을 그림 6과 그림 7에 나타냈다. 그림에서 알 수 있는 것과 같이 Plasma jet는 건 노즐(gun nozzle) 출구 부근에서 매우 높은 온도와 빠른 속도를 갖고 있으므로 니켈 기 합금이나 스테인레스강 등을 물론이고 몰리브덴

(Mo), 마그네시아(MgO)등의 고용점 셈라믹 용사도 가능하다. 또 피용사체도 금속재료 뿐 아니라 유기, 무기질 재료 등 많은 종류 및 복잡한 형상의 소재에도 피막 형성이 가능하다. 이와같이 Plasma 용사법은 우수한 특성을 갖고 있으므로 보다 고성능의 피막 형성과 적용 범위의 확대를 위해 많은 기술이 개발되고 장치의 고출력화나 컴퓨터나 로보트 등을 이용한 용사의 자동화가 이루어지고 있다.

2.5 선폭 용사

이 용사법은 금속선에 순간적으로 고압 대전류를 통하여 선을 용융 폭발에 의해 비산 시킴으로써 미세 입자를 생성하고 이것을 소재면에 부착하여 적층 피막을 형성하는 기술이다. 이 용사법의概要를 그림 8에 나타냈다.

용사 대상은 도전성 재료에 국한 되나 미세한 용융 입자가 사방으로 고속 비산되므로 원통등의 내면에 피막 형성이 우수하다. 따라서 엔진 실린더의 내면에 내마모성 향상을 위한 몰리브덴 피복등에 이용 된다.

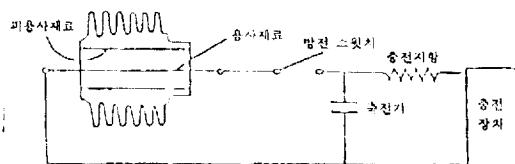


그림 8. 선폭용사의 원리

3. 용사법

3.1 용사 전처리

3.1.1 개요

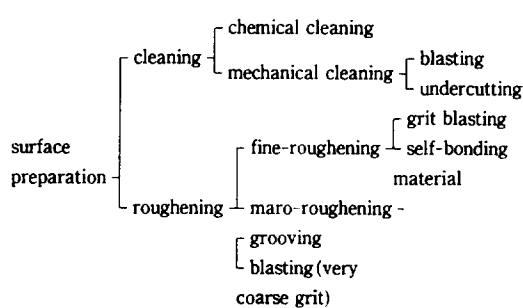
용사는 가열, 가속된 용융 상태의 입자가 소지에 충돌하여 평평하게 되면서 표면의 凹陷에 따라 붙어 피막을 형성한다. 따라서 특수한 경우를 제외하고 피막과 소지는 기계적 결합을 하게 되므로 소지의

청정화(cleaning) 및 조면화(roughening)가 피막의 밀착성을 향상 시키는데 필수적이다. 이러한 전처리는 용사방법, 용사재료, 소지금속의 종류 및 형상 등에 따라 결정되며 주요한 처리법의 분류를 표2에 나타냈다.

3.1.2 Cleaning

소지금속의 표면에 부착된 농, 기름, 구리스 등을 세거하는 전처리의 첫번째 단계로 vapor degreasing, 알카리세정, vapor blasting, oven baking 등이 있다.

표 2. 용사 전처리법의 분류



3.1.3 Undercutting

이 방법은 용사에 의한 육성 보수용에서 용사층 형성에 필요한 부분을 기계적 가공이나 grinding 등으로 소지 금속의 일부를 제거하는 것이다.

3.1.4 Grit blasting

blast법은 압축공기와 abrasive재를 소지표면에 충돌시켜 표면의 이물질을 제거하거나 모재와 용착금속의 접착력을 향상시키기 위해 소지표면을 조면화하는 방법이다. 연삭 재료로는 grit, 모래, shot 등이

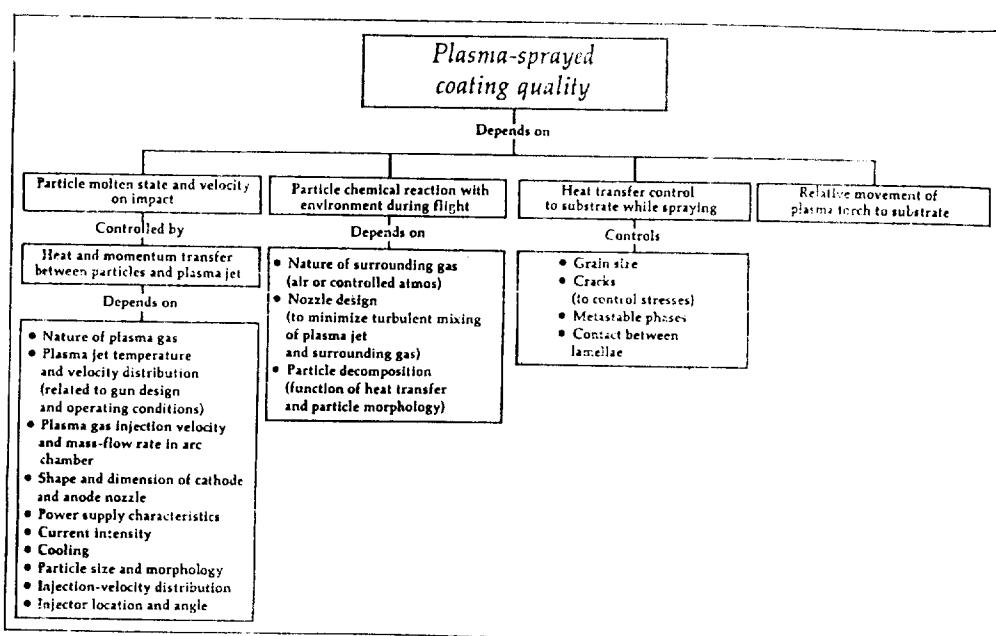


그림 9. 용사조기 및 피막층의 특성

사용되며 grit는 모래, chilled iron, 알루미나, 실리콘카바이드, 석류석등을 사용한다.

3.1.5 Self-bonding 재료

이재료를 주로 사용하는 경우는 소지면이 너무 얇거나 단단하여 blasting 처리를 하기 어려운 경우나 피사용물이 너무 큰 경우에는 매우 효과적이다. 그러나 보통은 용사하기 전에 모재표면을 grit로 blasting 처리하고 self-bonding재료를 이용하여 bond-coating을 실시하고 그 위에 원하는 재료로 top-coating을 함으로서 피막의 접착력을 향상시킬 수 있다.

일반적으로 몰리브텐(Mo), 니켈-알루미늄(Ni-Al), 니켈-크롬-알루미늄(Ni-Cr-Al)등이 bond-coating 재료로 사용되고 콜롬비움(Cb), 탄탈륨(Ta)등도 사용된다. 표3에 보통 많이 사용되는 bond-coating 재료와 그 사용온도를 나타냈다.

3.1.6 Grooving

Grooving은 용사피막의 밀착성을 높이는 것과 동시에 피막의 냉각시에 생기는 응력을 감소하고 피막 중의 응력도 완화 시킨다. 즉 grooving의 목적은 ① 용사피막의 응집력에 의한 수축응력의 완화 ② 소재와의 밀착 표면적 확대 ③ 용사피막의 전단응력의 개선등이다.

피막층이 얇은 경우($0.0005\sim0.0008\mu\text{m}$)이 방법을 일반적으로 사용하지 않으나 피막층이 두꺼운 경우나 선단에서 더 큰 부착력을 부여하기 위해 서는 필요 고려해야할 방법이다.

3.2 용사공정

용사피막의 성질에 영향을 주는 주요한 용사조건

표 3. Bond coating재료의 최고 사용온도

Coating	온도(°C)
Molybdenum	315
80Ni-20Al	620
95Ni-5Al	1010
80Ni-20Cr	1260
94NiCr-8Al	980

은 다음과 같다.

3.2.1 Plasma가스

수소나 질소가스는 같은 온도에서 헬륨이나 아르곤 보다 더 높은 열에너지를 함유하고 있기 때문에 용사재료에 열에너지를 주어도 크게 온도가 떨어지지 않으며 모재의 과열을 방지할 수 있다면 산화물과 같이 용융점이 높은 재료를 용사하는 경우 유리하다.

3.2.2 Plasma 가스의 속도 및 유량

Plasma 가스 특히 1차 가스의 압력이 크거나 유량이 과다하면 plasma의 열에너지를 감소시키고 용사입자의 속도를 증가시켜 용사입자의 용융시간을 감소시키므로 형성된 용사피막내에 unmelted particle이 존재하게 된다. 이 경우 용사입자가 충분히 용융되지 않은 상태로 모재에 접착하게 되므로 적절한 부착력, 피막의 질, 밀도, 경도를 얻기 어렵다.

3.2.3 Arc power level

arc power level(전압과 전류, KW)은 온도를 조절하고 arc의 열량에 영향을 미치며 plasma 가스의 성분은 arc 전압과 power level에 영향을 준다.

3.2.4 용사재료 분말의 크기

plasma jet의 속도에 의해서 입자크기의 하한이 결정되며 입자크기의 상한은 gun의 가열 능력에 따라 결정된다.

즉 입자의 크기가 클 경우 열에너지가 많이 필요하고 용융에 필요한 시간이 많이 요구 되므로 입자크기에 따라 power level과 가스유량이 조절되어야 한다. 일반적으로 입자의 최적 크기는 140~325 mesh($0.10\sim0.04\text{mm}$)이다.

3.2.5 분말 공급률

power level이 결정되면 그에 맞는 분말공급율이 결정되며 이 적정치보다 클경우 용사입자가 적당히 열을 받지 못하므로 형성된 피막내에 unmelted particle, 기공 등이 존재하며 용착효율(deposition efficiency)이 감소한다.

3.2.6 용사거리

노즐과 소재 사이의 거리는 용사입자가 소재에 용

착되는 순간의 속도와 온도 및 모재의 온도에 영향을 미친다. 용사거리는 용사장비, power level, 용사재료등에 따라 결정되며 보통 5~15cm 정도를 유지한다. 용사 거리가 길 경우 용사 입자가 과열되고 용사 거리가 짧은 경우는 미용해 입자가 생긴다.

크게 하고 1 pass당 피막 두께를 가능한한 얇게 해야 한다.

3.3 용사 후처리

일반적으로 용사 상태의 피막은 다음과 같은 특성을 갖을수 있다. ① 피막의 밀착성이 낮음 ② 피막 강도가 작음 ③ 기공이 많음 ④ 경도가 작음 ⑤ 조직이 불균일 ⑥ 내식성 낮음 ⑦ 표면조도가 큼 ⑧ 정도가 작음 ⑨ 마찰, 마모가 큼 ⑩ 기계부품으로서 이용성 적음 따라서 사용 용도에 적합한 피막으로 후처리 공정을 필요로 하는 경우가 있다. 이 방법으로는 위의 ①~⑥을 개선하기 위해서 fusing, 확산열처리, 가압소결 열처리 등을 실시하고 ③과 ⑥을 개선하기 위해서는 용도에 따라 각종의 sealing재를 사용하여 sealing처리한다 또 ⑦~⑩을 개선하기 위해서는 절삭가공, 연마가공등 기계가공을 행한다.

4. 용사법의 응용

용사법의 공업적 응용에는 방청, 방식피복, 내마모성피복, 내열성·단열성피복외에 기능성재료의 응용분야가 있다.

4.1 내마모성 피복

금속용사 피막의 경우 용사중에 생긴 산화물등의 분산과 결정립의 미세화에 의해서 피막을 구성하는 입자의 경도는 용사원재료로 보다 크게 되며 Ceramic, 초경합금, Cermet의 용사피막은 전형적인 내마모 특성을 나타낸다. 사용하는 용사재료로는 Ni, Co, Fe기의 금속, WC-Co, Cr₃C₂-NiCr등의 탄화물, Al₂O₃-TiO₂, Cr₂O₃등의 산화물등이 사용된다.

4.2 방청·방식피복

방청·방식 용사피복의 기본적 사용방법은 단일재

료 용사피막을 단독으로 사용하거나 용사피막의 Sealing, 여러종류의 조합한 적층피막이 있다.

용사재료로는 Zn, Al, Zn-Al, Ni-Cr, Inconel등의 금속과 특히 내고온 산화성이 우수한 MCrAlY합금 (M : Ni, Co, Ni-Fe; X : Y, Hf, Se, Ce, La) 및 Al₂O₃, TiO₂, ZrO₂, Cr₂O₃등의 세라믹재료가 있다.

용사피막은 3~15%정도의 기공을 함유하며 이기공을 통해 부식액, gas등의 침투에 의해 모재부식이 일어나고 이것이 피막박리의 요인이 된다.

따라서 이에 대한 대책으로 피막의 적극전위가 모재보다 base한 용사재료를 사용하여 피막이 모재에 대해 회생양극이 되도록 전기화학적 성질을 이용하며 이경우 용사재료로는 주로 Al, Zn, Al-Zn를 사용한다. 또 Oil, Grease, Rcsin류 등에 의한 기공의 Sealing법도 사용되고 있다.

다른 방법으로는 다공성 용사피막을 적층으로 하여 부식환경을 차단하고 부식속도를 저연시키는 방법도 사용된다. 그외에 분위기 용사 및 가압소결 처리, HIP처리등 용사후 처리의 복합기술이 이용되고 있다.

4.3 단열성 피복

금속표면에 열전도율이 낮은 Ceramic을 피복하여 모재를 고온으로부터 보호하는 목적의 피막으로 가스터빈에 많이 응용되고 있다. 현재 많이 사용되는 재료는 MCrAlY+ZrO₂-Y₂O₃가 주로 사용되며 이외에 Y₂O₃대신 MgO, CaO, CeO₂등이 함유된 안정화 ZrO₂를 사용한다.

이외에도 초전도 피막, 자성피막, 전자기파흡수 피막, 얻료전지 전극재료, 저항체, 접점, 절연체, 축전기 및 의학에 응용등 많은 분야의 기능성 피막에 대한 많은 연구 및 실용화가 이루어지고 있다.



김종영(金鍾榮)

1954년 6월 10일생. 1977년 서울대 공대 금속공학과 졸업. 1982년 동 대학원 금속공학과 졸업(석사). 1986년 동 대학원 금속공학과 졸업(공박). 1991~92년 위스콘신대 객원연구원. 1983~85년 서울대 조교. 1986년 한국 전력공사 입사. 현재 한전 기술연구원 발전연구실 책임연구원.