

特輯 : 구조용재료 및 부품의 표면특성 향상기술

용사법에 의한 표면개질 특성

A Characteristics of Surface Modification by Thermal Spraying

양 병 모 · 박 경 채

B. M. Yang and K. C. Park



양병모/경북대/1965년
생/복합용사분말 및 용
사피막제조에 관련된
연구를 수행



박경채/경북대/1951년
생/용사, 집합공정 및
특성에 관련된 연구를
수행

1. 서 론

최근 산업기계장치들이 눈부시게 발전함에 따라, 기계부품에 대한 고기능화 요구가 증대되고 있다. 이러한 요구에 부응하기 위해서 재료의 표면개질에 대한 관심이 높아지고 있다.

재료의 표면개질은 표면층의 조직변화에 대한 개질법과 표면피복에 의한 개질법으로 나눌 수 있다. 조직변화에 의한 개질법으로는 침탄, 질화, 이온주입 및 금속화산 등이 있고, 표면피복에 의한 개질법으로는 도장, 도금, 육성용접, 물리증착(PVD) 및 화학증착(CVD) 등이 있는데, 용사법은 표면피복에 의한 개질법에 속한다.¹⁾

용사기술은 비교적 최근에 발달된 표면피복 기술로서 그림 1과 같이 플라즈마, 가스화염 또는 아크열원을 이용하여 금속 또는 비금속 재료를 용융 혹은 반응용 상태로 모재에 고속도로 분사하여 충돌 적층시켜 피복하는 공정으로 다른 표면개질기술에 비해서 여러 가지 잇점을 가지고 있다. 이것은 거의 모든 재질의 모재(금속, 세라믹, 유기재료 등)에 대해 피막의 형성이 가능하고, 용사재료

의 종류도 다양하다(금속, 합금, 각종 세라믹, 플라스틱, 각종 복합재료 등). 또한 모재크기의 제한이 없고, 대형의 재료에 대해서 한정된 부위의 피복이 가능하며, 모재의 열영향이 적고, 피막의 형성속도가 다른 피막법에 비해 빠른 장점을 가지고 있다.^{2,3)} 그 예로 알루미늄(Al_2O_3)을 피복할 경우 화학증착(CVD)법에 의해서는 피막형성 속도가 약 $2 \times 10^{-4} \text{mm/min}$ 인데 비해 용사법에 의해서는 약 $7.5 \times 10^{-1} \text{mm/min}$ 로 매우 크다.⁴⁾

이와같은 많은 장점을 갖고있는 용사법을 이용한 표면개질에 대해 본 기술보고에서 서술하고자 한다.

2. 용사의 종류와 특징

현재 공업적으로 실용화된 용사법은 사용되는 열원에 따라 크게 가스식과 전기식으로 나눌 수 있으며, 또한 사용되는 재료의 형태에 의해서 표 1과 같이 나눌 수 있다.

이들 용사법은 사용되는 열원에 따라서 발생열량과 용융입자의 충돌속도가 차이를 나타내게 되

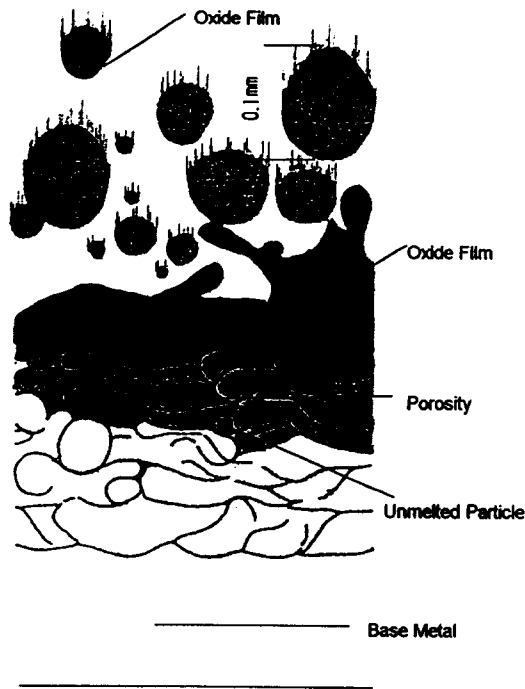


Fig. 1 Schematic representation of the thermal sprayed coatings.

는데, 그것은 표 2에 나타내었다. 이들 방법 중, 플라즈마 용사의 경우는 8,000℃이상의 고온의 플라즈마제트 발생으로 고용점재료인 세라믹 용사에

Table 2 Thermal spray processes compared

	Flame or exit plasma temperature (°C)	Particle impact velocity (m/s)
Flame Spray	2800	30~180
HVOF Spray	3100	610~1060
Detonation Spray	3900	910
Arc Spray	4100	200
Plasma Spray	8300~16,500	240~640

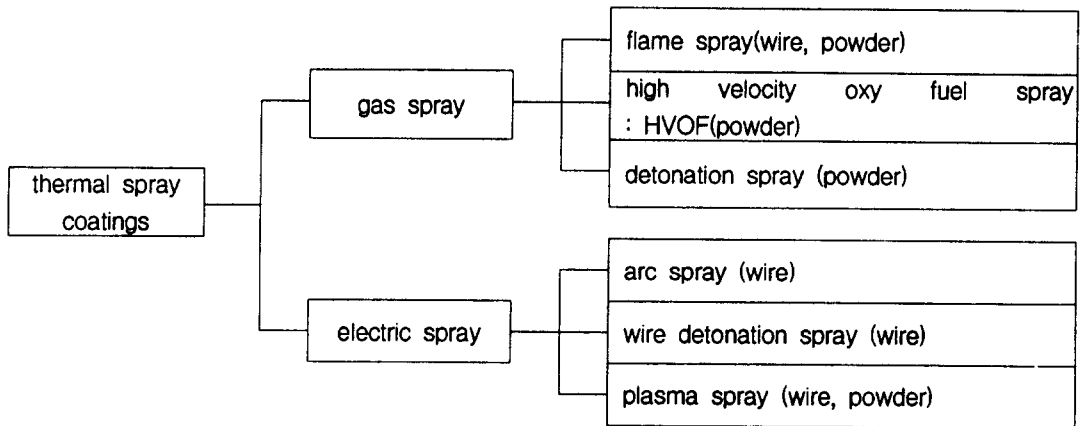
많이 사용되고 있다. 또한 HVOF(High Velocity Oxyfuel) 용사의 경우는 입자 충돌속도가 음속의 약 3배 정도로 인해 용사피막에서 발생하는 기공 발생률의 저하가 현저하여 점차 사용이 증가되고 있다. 그림 2는 이들 용사법의 추세를 보여주고 있다.^{5,6)}

3. 용사피막의 제조

용사피막의 제조는 전처리, 용사 및 후처리로 구성된다.

전처리는 청정처리(cleaning), 블라스팅(blasting)으로 행해지며, 용사는 용사방법과 용사 조건(용사건과 모재와의 거리, 분말 및 와이어 공급 속도, 예열, 용사각도, 용사건의 이동속도) 등에 따라서 용사피막의 조직, 구조, 물리적 및 화학적 특성의 영향을 받게 된다.

Table 1 A class of thermal spray coatings



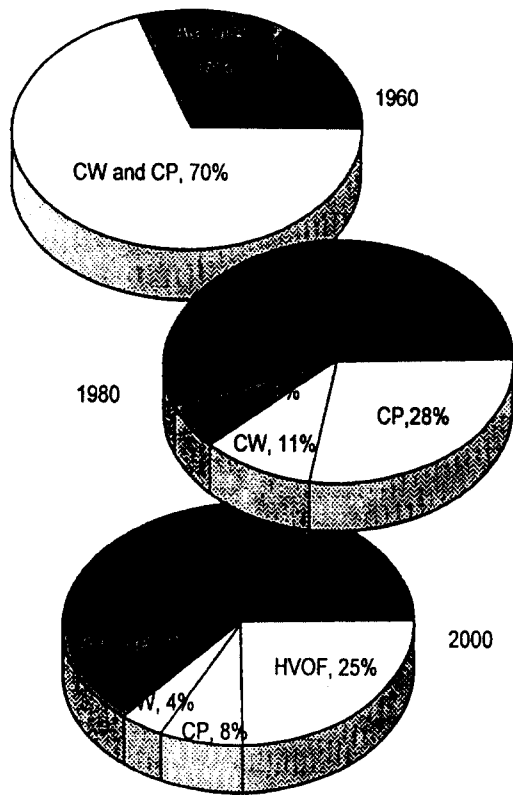


Fig. 2 Trends in thermal spray process selection. (CW:combustion wire, CP:combustion powder)

후처리는 용사후 사용목적에 적합하도록 용사피막에 시행하는 처리를 말하는데, 봉공(封孔)처리, 표면가공처리, 가열확산처리 등이 있다. 봉공처리는 용사피막중에 존재하는 기공에 봉공제를 침투시켜 기공을 밀폐시키는 처리로서, 이러한 봉공처리를 함으로서 피막의 강도및 내식성등을 개선할 수 있다. 봉공제는 크게 유기계와 무기계로 나눌 수 있으며, 유기계 봉공제는 사용환경이 상온인 경우에 사용되고, 무기계는 고온인 경우에 주로 사용되고 있다. 그러나 그 사용 온도에 한계가 있어, 구리 등의 금속을 이용한 봉공처리에 대한 연구도 이루어지고 있다. 표면가공처리는 표면의 기계적인 가공처리를 말하며, 가열확산처리는 열처리에 의한 용사피막과 모재의 경계부에 확산층을 형성시키는 것으로 확산층의 형성에 의해 피막조밀성

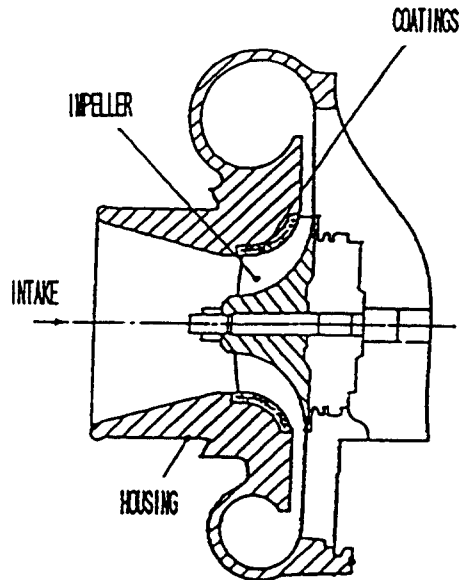


Fig. 3 Turbo compressor housing.

및 밀착성이 향상되고 내식성, 내열성이 높아진다. 가열확산처리는 주로 금속재료를 사용한 용사 피막에 대하여 적용된다.⁷⁾

4. 용사피막의 적용

용사피막을 사용하는 분야는 주로 내마모성이 우수한 세라믹(ceramic), 서메트(cermet), 고경도 합금등 내마모성이 우수한 재료를 이용하여 산업 기계부품에서 마모가 심한 부위에 고경도 피막을 형성시키는 내마모성피막, 해양구조물과 같이 부식이 심한 환경에 놓이게 되는 부품에 내식성이 우수한 합금을 이용하여 피막을 형성시키는 내식성 피막, 고온에서 사용되는 제트엔진 등의 고온부품의 내열, 내열충격성및 열차단성을 목적으로 사용하는 내열성및 열차단성 피막 등 여러분야에서 적용되고 있다.⁸⁾ 그림 3은 터보 콤프레스 하우징(turbo compressor housing)에 적용되는 용사피막 부위를 나타낸 것이고, 그림 4는 용사피막 기술이 적용되는 자동차부품을 보여주고 있다.⁹⁻¹⁰⁾

4.1 내마모성 피막

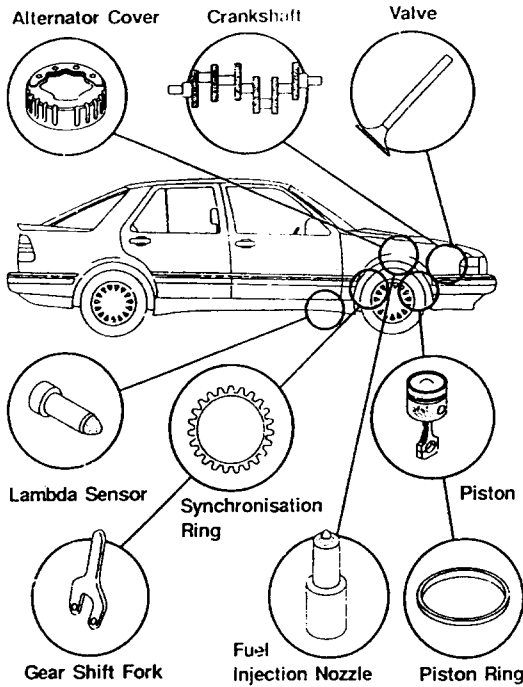


Fig. 4 Examples of thermal sprayed coatings on automotive components.

내마모성 향상을 목적으로 사용되는 용사피막 재료로는 고경도재료인 세라믹과 서메트계가 많이 사용되고 있다. 그 중에서도 Al_2O_3 와 WC-Co계 재료가 주로 사용되고 있다.

Al_2O_3 의 경우는 피막경도가 Hv 950 정도로 용사시에 단독으로 사용되거나 용사피막의 기공을 저하를 위해서 TiO_2 나 ZrO_2 를 혼합하여 사용하기도 한다. 이들 재료를 사용하여 내마모성 피막을 적용하는 분야로는 콘베이 풀리 (convey pulley), 제지 (製紙) 용 롤 (roll) 등 각종 산업부품에 사용되고 있다. 사진 1과 사진 2는 화염 (flame) 용사기를 사용하여 Al_2O_3 와 WC-Co를 용사한 용사피막의 조직사진을 나타낸 것으로, 피막층내에 다수의 기공이 존재하고 있음을 알 수 있다. 이에 대한 후처리로서 봉공처리를 행함으로써 내마모성 향상피막을 제작할 수 있다. 그리고 그림 5와 그림 6은 탄소강과 Al_2O_3 및 WC-Co 용사피막의 마모시험 결과를 보여주고 있다.^{11,12)} 여기서 알 수 있듯이 Al_2O_3 및 WC-Co 용사피막에 의해 내마모성이 향상됨을 보여준다. WC-Co계 서메트의 경우는 용사피막의 경도값



Photo. 1 Cross section microstructure of flame thermal sprayed Al_2O_3 coatings.



Photo. 2 Cross section microstructure of flame thermal sprayed WC coatings.

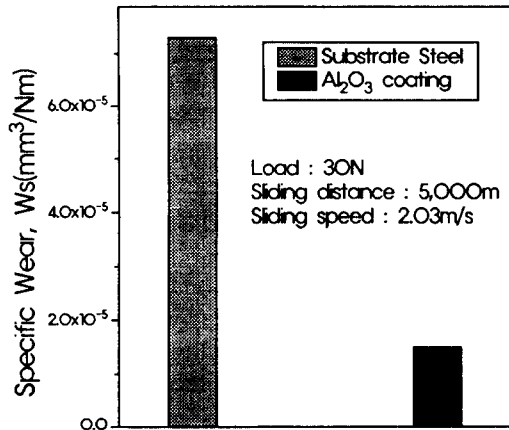


Fig. 5 Specific wear of substrate steel and thermal sprayed Al_2O_3 coatings.

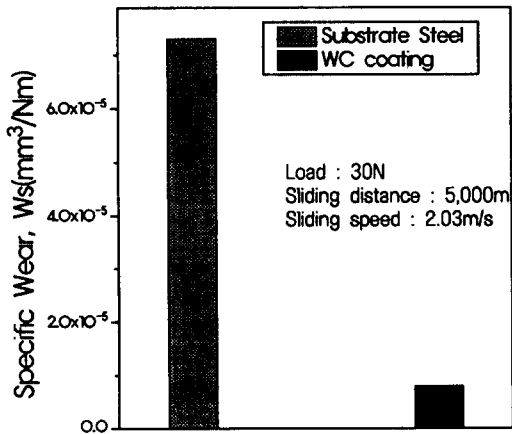


Fig. 6 Specific wear of substrate steel and thermal sprayed WC coatings.

이 Hv 1,150 정도로 우수한 내마모성을 가지며, 특히 고온에서도 높은 내마모성을 유지하므로 철강제조용 압연롤과 항공기 엔진부와 같이 고온내마모성이 요구되는 부위에 주로 사용되고 있다. 사진 3은 내마모성의 향상을 위해 항공기엔진의 팬 블레이드 (fan blade)의 진동방지를 위한 制動機 (damper)에 WC-Co 용사한 것을 보여주고 있다.¹³⁾

4.2 내식성 피막

내식성 용사피막의 제조에 사용되는 용사재료는

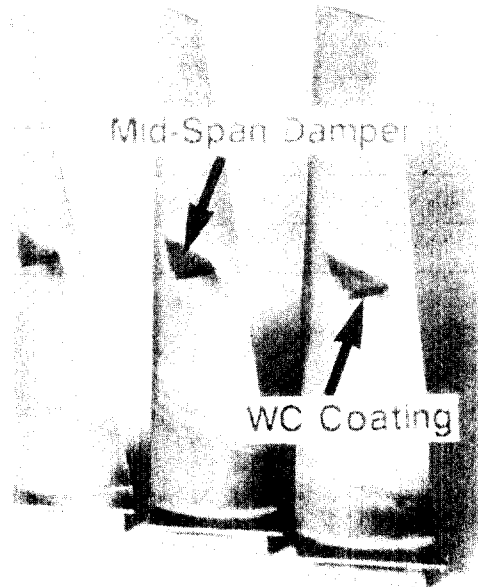


Photo. 3 Midspan dampers on fan blades.

주로 내식성이 우수한 Al, Zn, Ni-Cr, Ni-Al, 스테인레스강 등 금속재료가 주로 사용된다. 이들 재료를 이용하여 방식용 용사피막을 제조할 경우, 용사피막내에 존재하는 기공(氣孔)으로 인해서 방식에 문제를 발생시킬 수 있기 때문에 봉공(封孔)처리를 해주어야 한다. 현재 이루어지고 있는 봉공처리법으로는 후처리공정으로 각종 수지제를 이용하여 봉공처리를 하거나, 용사 후 피막을 가열하여 모재층과 확산층을 형성하는 자동합금용사법 (1,000~1,100℃)과 Aluminizing (Al확산침투: 800~850℃) 처리법 등이 있다. 표 3과 4는 봉공처리 전후의 Al_2O_3 및 TiO_2 용사피막의 부식정도를 보여주고 있다. 또한 용융Cu 용탕에 침지(dipping)

Table 3 Erosion test (H_2SO_4 , 10wt%)

Specimen	External appearance inspection	weight change ($\text{mg}/\text{dm}^2 \cdot \text{hr}$)
Al_2O_3 as sprayed	15hr, decay	- 727
Al_2O_3 sealed	432hr, decay	- 11
TiO_2 as sprayed	15hr, decay	- 216
TiO_2 sealed	432hr, white surface	+ 0.06

Table 4 Erosion test (HNO₃ 10wt%)

Specimen	External appearance inspection	weight change (mg/dm ² · hr)
Al ₂ O ₃ as sprayed	24hr, decay	- 13
Al ₂ O ₃ sealed	432hr, a part decay	- 0.5
TiO ₂ as sprayed	24hr, decay	- 31
TiO ₂ sealed	432hr, white surface	- 0.5

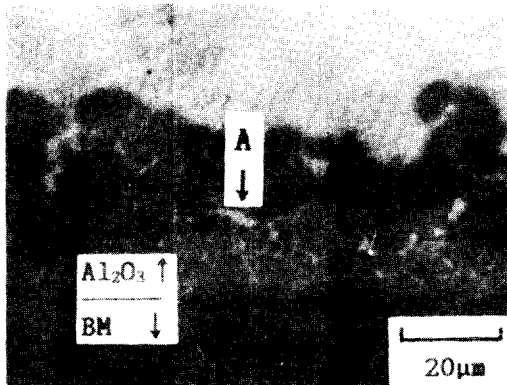


Photo. 4 Cross section microstructure of thermal sprayed Al₂O₃ coatings dipped with molten Cu.

처리를 통하여 붕공처리하며 내식성을 향상시킨 연구결과도 발표되어 있다.^{11,12)} 사진 4는 용융Cu에 침지(dipping)하여 붕공처리한 Al₂O₃ 용사피막

의 단면조직을 보여주고 있다. 이러한 용사에 의한 방식성피막을 철강구조물에 시공할 경우, 약 20년의 방식이 확립되어있는 상태이다. 그리고 화학장치 등과 같은 부식환경이 열악한 부위에 대해서도 그 사용정도가 증가되고 있다.¹⁴⁻¹⁷⁾

4.3 내열성 및 열차단성 피막

고온에서 사용되는 가스터빈(gas turbine)과 제트엔진(jet engine) 등의 재료는 일반적인 환경보다 사용환경이 열악하기 때문에 고온강도, 고온내식성, 내열충격성 등 여러 특성을 만족할 수 있어야 한다. 그러나 이러한 여러 특성을 동시에 만족시킬 수 있는 재료의 개발에는 한계가 있기 때문에 새롭게 대두되고 있는 것이 표면보호피막 형성기술이다.

용사기술에서 사용되는 고온내식성 용사피막은 (Ni, Co)CrAl계 합금이 주로 사용되고 있는데, 일반적으로 Co계 합금은 열피로강도와 고온내식성이 우수하고, Ni계 합금은 저온과 중간온도에서 강도가 우수한 것으로 알려져 있다.¹⁸⁾

가스터빈에 CoNiCrAlY계 합금을 사용할 경우는 용사후 모재와 용사피막과의 접합성 향상을 위하여 확산열처리를 하게 되는데, 확산열처리 후에는 사진 5와 같이 모재와 피막간에 경계부에 확산층이 관찰된다. 이러한 확산층의 형성으로 모재와 피막의 접합강도의 향상을 가져올 수 있다. 사진 6은 고온내산화성 CoNiCrAlY계 합금 용사피막을

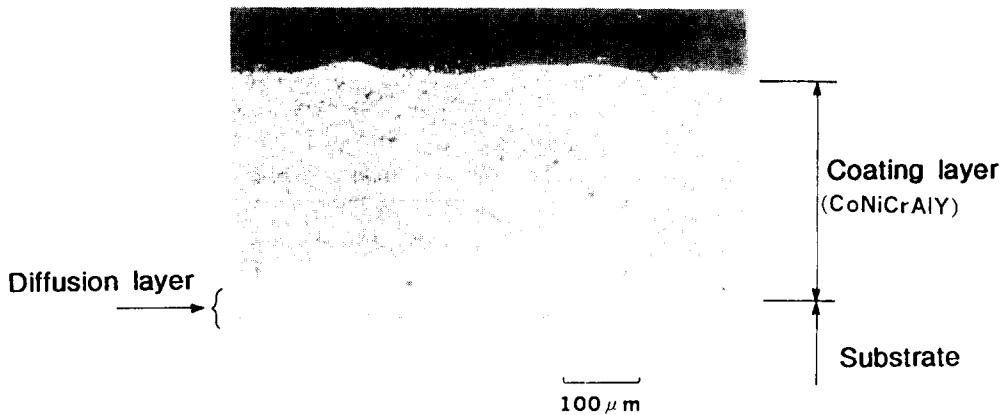


Photo. 5 Cross section microstructure of thermal sprayed CoNiCrAlY coatings.

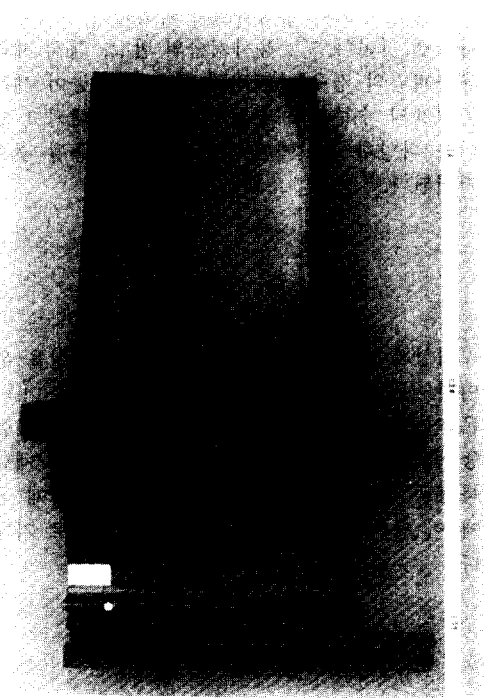


Photo. 6 Operating of 6000hr after Turbine blade of thermal sprayed CoNiCrAlY coatings.

입힌 뒤 6,000시간 운전 후의 터빈 블레이드 (turbine blade)를 보여주고 있다.

내열성, 내산화성, 단열성이 우수한 세라믹재료를 사용하여 제조한 용사피막을 단열피막 (thermal barrier coating)이라하며 주로 가스터빈과 제트엔진 등에 적용되고 있다. 열전달 계수가 낮은 세라믹재료를 이용하여 단열피복하면 금속 표

면온도 감소에 의해 연소온도를 증가시킬 수 있어 엔진의 효율증대및 수명을 연장시킬 수 있다. 단열피막에 사용되는 재료는 열전달계수가 낮고 열팽창 계수가 금속과 유사한 ZrO_2 에 안정화제로 Y_2O_3 및 MgO 를 첨가하여 사용하고 있다. 그리고 이들 단열피막과 모재금속과의 접합능 강화와 모재금속과 단열피막층과의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 열응력완화를 위한 중간피막 (bond coating)은 NiCrAl계 합금이 주로 사용되고 있다. 사진 7은 피막층의 단면조직사진을 보여주고 있다.^{19) 23)}

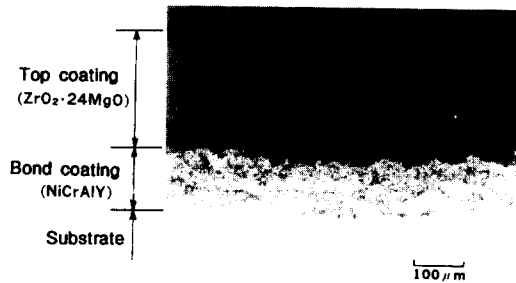


Photo. 7 Cross section microstructure of thermal barrier coatings.

5. 용사법에 의한 표면개질의 전망

현재, 용사기술은 표 5와 같이 각 공업계에서 다양하게 적용됨에 따라 그 중요성이 증대되고 있으며, 또한 용사법에 의한 표면개질 기술은 더욱 발전할 것으로 전망된다. 그 예로, 자동차의 경량화

Table 5 Applications of thermal spray coatings

Iron & steel	roll, a boiler components, a valve components
Nonferrous metal	
Petrochemisty	thermocouple, piston rod, pump/valve components
Txttile	guide components, spindle
Electron Machine	a computer components, VTR drum, copygraph roll, robot components
Aircraft Shipping Vehicle	engine components (compressor, transmission housing, valve, turbocharger)
Boiler valve	mechanical tool, sleeve, push, sheet
The others	the ocean development, glass, cement, paper making, pipe, a heat exchange, a printing machine

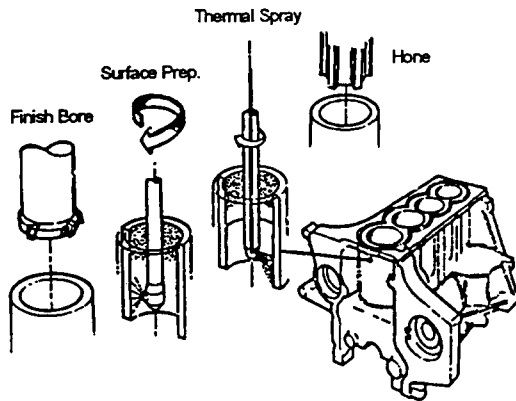


Fig. 7 Schematic of thermal sprayed coating onto engine cylinder bore.

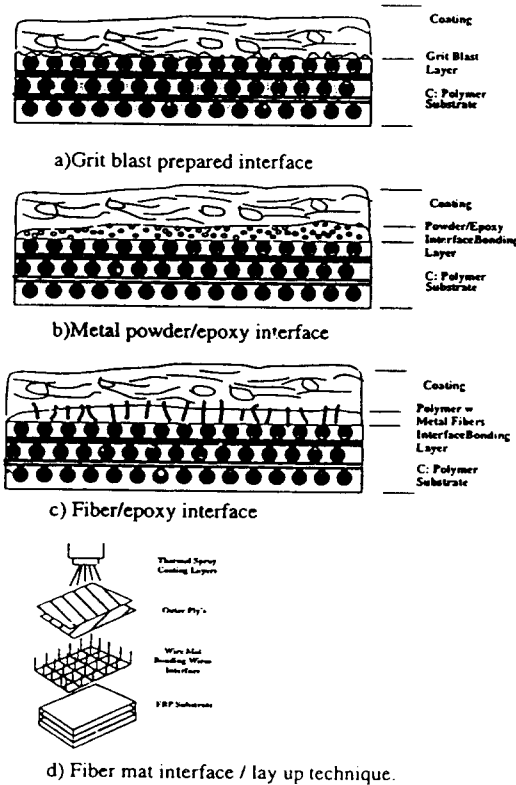


Fig. 8 Typical interface bonding schemes for thermal sprayed coatings on FRPs.

에 대한 기술로서 용사기술의 적용에 대한 연구와 복합용사피막에 대한 연구도 이루어지고 있다. 그림 7과 8은 AI엔진 실린더 보어(cylinder bore)의 내

마모성 용사피막 형성과정과 복합피막 형성과정을 나타낸 것이다.²⁴⁻²⁵⁾ 용사기술의 발달, 특히 세라믹 용사피막의 경우는 피막의 특성과 기능이 세라믹 소결체의 수준까지 향상될 것으로 기대되고 있어 더욱 다양한 분야에서 용사기술이 적용될 것으로 기대된다.²⁶⁾

6. 맺는말

이상과 같이 용사피막의 표면개질 향상을 위한 여러 특성연구가 진행되고 있으며, 앞으로 더욱 많은 연구가 진행되어 금속/세라믹, 금속/유기물질 등 좀더 우수한 용사재료를 피복함으로써 재료의 특성을 향상시키고 동시에 재료의 사용한계 극복에 이 용사피막법이 큰 역할을 할 것으로 기대된다.

참 고 문 헌

1. 蓮井 淳 : 세라믹·사-메트 용사 및 용사법의 기초지식, 용사기술, Vol. 9, No. 3, p36
2. 相坂 隆行, 坂元 鐵兵 : 耐摩耗性の向上と溶射, 용사기술, 1993년 6월, p69
3. A. R. 니콜 : 플라즈마 용사による表面保護, 용사기술, vol. 13, No. 1, p71
4. 日刊工業新聞社 : 表面改質技術, 精密工學會, p59
5. Merlel L. Thrope : Thermal Spray Industry in Transition, Advanced Materials & Processes, 1995, May, p50
6. 工藤 唯輔 : 高速 플레-ム(HVOF) 용사기술의 동향, 용사기술, Vol. 13, No. 1, p66
7. 日本 용사協會 : 용사用語事典, 産報出版, 1994
8. 岩本 信也 : 세라믹·사-메트 용사 및 용사재료의 기초지식, 용사기술, Vol. 9, No. 3, p43
9. P. M. Nakagawa, F. Kawakami, T. Kudoch : Trends in Automotive Application of Thermal Spray Technology in Japan, 1994 Thermal Spray Industrial Applications, p 7

10. A. R. Nicoll : Production Plasma Spraying in the Automotive Industry (A European Viewpoint), 1994 Thermal Spray Industrial Applications, p1
11. 朴正植, 權宅圭, 梁炳模, 朴景采 : 내마모및 내식성향상을 위한 기공제어한 Al_2O_3 용사피막의 제조및 개발, 대한금속학회지, Vol. 32, No. 5, (1994) p624
12. 朴正植, 梁炳模, 朴景采 : 氣孔制御한 WC 熔射皮膜의 耐摩耗 및 耐蝕性에 관한 研究, 대한용접학회지, Vol. 13, No. 2, (1995) p129
13. L. Pejryd, J. wigrem, D. J. Greving, J. R. Shadley and E. F. Rybicki : WC Coating for a Jet Engine Application, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 4, No. 3, (1995) 268
14. 上野 和夫 : 세라믹·사멧트 용射과 封孔의 基礎知識, 溶射技術, Vol. 9, No. 3, p50
15. 竹本 幹男, 植野 軍二 : 重防食을 目的とした 不活性가스制御可搬型溶射시스템의 開發と 高合金溶射層의 耐食性, 溶射技術, Vol. 14, No. 3, p24
16. 安井 敏之 : 海洋構造物分野における 溶射技術應用의 現況と 將來, 溶射技術, Vol. 13, No. 3, p43
17. 植野 軍二 : 化學프랑트分野における 溶射技術應用의 現況と 將來, 溶射技術, Vol. 13, No. 2, p45
18. G. A. Kool : Current and Future Materials in Advanced Gas Turbine Engines, Journal of Thermal Spray Technology, Vol. 5, No. 1, (1996) p31
18. 徐東琇 : 단열 ZrO_2 Coating의 내구성에 미치는 NiCrAl 조성의 영향, 대한금속학회지, Vol. 25, No. 2 (1987) p99
19. 河合 久孝 : 發電分野における 溶射技術應用의 現況と 將來, 溶射技術, Vol. 13, No. 1 p38
20. 納富 啓 : ボイラ分野における 溶射技術應用의 現況と 將來, 溶射技術, Vol. 13, No. 3, p36
21. 吉田 廣太郎 : 航空機分野における 溶射技術應用의 現況と 將來, 溶射技術, Vol. 13, No. 1, p34
22. Koji TAKAHASHI and Ichiro TSUJI : The Application of Plasma Spray Technique to Heavy Duty Gas Turbine, Journal of High Temperature Society, Vol. 16, (1990) p277
23. L. Byrnes, M. Kramer : Method and Apparatus for the Application of Thermal Spray Coatings onto Aluminum Engine Cylinder Bores, 1994 Thermal Spray Industrial Applications, p39
24. R. W. Smith, D. Bittner, E. Lugscheider, R. Mathesius : Thermal Spray Coatings for Protection of Polymeric Composite Aircraft Components, 1994 Thermal Spray Industrial Applications, p67
25. 大森 明 : 溶射技術はどこまで 進化するのか, 溶接技術, Vol. 43, No. 5, (1995) p64