

세라믹스 코팅 Ceramics Coating

상희선*

Hie-Sun Sang

1. 세라믹스란

세라믹코팅이란 처음 琺瑯분야에서 사용된 용어로서 미국재료규격 ASTM C288-83 「법랑과 세라믹-금속계에 관련한 용어의 정의」에 의하면 「금속표면에 무기질로서 근본적으로 비금속의 코팅」이라 정의한다.

법랑분야에는 일본공업규격 JIS R-4204-63의 “세라믹스 코팅 시험방법”에서는 “내열법랑”을 세라믹 코팅이라 부른다. 그러나 최근 이 명칭 이외에 표면처리 분야 즉 진공기술, 레이저, 플라즈마 등에서 고 에너지 이용의 氣相成膜法을 세라믹 코팅, 세라믹스 코팅 또는 무기 코팅이라 칭한다.

도자기 분야에서는 표면코팅을 「유약(釉藥)」 또는 「釉」라고 불러왔다. 법랑분야에서도 현재 이 명칭이 일부 사용되고 있지만, 이들 유약을 총칭하여 세라믹 코팅, 도자기용을 글레이즈, 법랑에서는 법랑이라 칭하기도 한다.

세라믹의 어원은 영국의 과학자 J. W. Mellor가 「일반적으로 사용되어서 처음으로 의미가 정해진다」라고 말하였으며, 현대에는 “요업”이라는 용어보다 보통 세라믹스를 가르키는 “세라믹스”라는 이름을 부른다. 이 말은 고래의 도자기를 대표하는 요업의 가명인 “Ceramics”의 이름이지만 본래의 영어에서는 2가지의 의미를 가지고 있다.

J.W.Mellor에 의하면 유럽에서는 “Ceramics”는 본래 점토질 소성물을 말하지만 미국에서는 도자기, 시멘트, 유리, 덮개, 절연과 단열재, 회

토류 제품 및 내화재료 까지 포함한다. 일반적인 생각으로는 배합, 소성 또는 용해를 동반하는 비금속 재료를 총칭하고 있으며, 현재는 소성이나 용해를 제품의 사용시점에서 부여하는 不燃性 세라믹도 존재한다. 세라믹스의 어원에는 2가지의 설이 있다.

(1) 그리스 신화의 제우스(하늘)와 벨세포네(땅)의 아이 데오뉴소스, 별명주의 신인 발코스의 4명의 아이들(제우스의 손자)중 한사람인 케라무스(Keramus)신과 그의 자손인 케라미이스(Kerameis)가 고대 아테네의 북서에 위치하는 Kerameicus로 대대로 도기의 항아리를 만들고 있어서, 거기에서 케라무스신이 도기를 만드는 신이라 하여, 그것이 현재의 독일어의 Keramik이나 영어의 Ceramics가 되었다고 한다.

(2) 산스크리트어의 Kura는 강의 土手, 밭, 항아리를 의미하며 Kula→Kura→Ker→Kreamic→Ceramic으로 전화했다. 다른 지방에서 점토의 영어 Clay는 土手の 土를 의미한 Kul에서 유래한다.

법랑의 어원은 대만의 중화민국 국립博物院 印行의 「古宮琺瑯器選」(1971년)에 의하면 법랑은 고대 로마제국을 가르치는 불림(Fu-lin)의 음에서 往時海外貿易이 성행하였던 중국 관동성 지방의 관동어로 Fa-lan으로 변하여 그것이 發監, 發郎, 琺瑯이라고 쓰여졌다고 하는 설과 기원 초기에 법랑공예가 성행하고 있었던 東로마제국의 수도 비잔틴(현재 이스탄불)의 中國名郎機(Fu-lan-ji)의 關東語轉化 Fa-lan이 법랑의 어원이라는 설이 있다.

* 정희선 경일대학교 안전공학과 교수·工博
京都大學대학원(일본)졸업
712-701 경북 경산시 하양읍 부호리 33번지
Tel.(053)850-7300 Fax.(053)850-7610

Prof., Dept. of Safety Engineering, Kyung Ill Univ., Dr. Eng.
712-701 Buho-ri, Hayang-up, Kyungsansi, Kyungbuk, Korea

Table1 코팅의 종류와 역할

종 류	수 단	주 된 역 할
도료	도료	미화, 耐候性의 향상
도자	약칠 및 소부	색과 모양을 냄, 광택의 여부
법랑	약칠 및 소부	녹슬음 방지, 미화, 내식성 향상
용사와 증착	가열, 진공, 레이저, 플라즈마	기능성 부여
졸겔막	디프, 저온소부	기능성 부여
특수도료	세라믹스의 스프레이 저온소부	기판의 내식성, 내열성, 기능성의 향상
맥기	전해석출, 디프	미화, 내식성, 표면경도 향상
젤코드	FRP위에 성막	미화, 내후성의 향상

2. 자기와 법랑분야의 세라믹스 코팅

2.1 코팅의 개요

코팅의 역할은 하지재료의 미화, 보호 및 화학적·기계적 성질의 개선이 목적이며, 이를 Table1에 정리하였다.

(1) 도료

인류는 역사이전의 벽화에서 보는바와 같이 그림을 그리는 기구를 사용하여 그림을 그리고 화장하는 것에서 부터 주변을 미화하기 위해서 현재의 도료를 사용하고 도료공업이 발달하여 왔다.

(2) 도자기

도자기는 기원전 4000년경 유리의 개발에서 부터 시작되었으며, 기판을 착색하고, 무늬를 넣고, 광택을 내기 위하여 사용되어 왔다. 이것의 기원은 토기의 소성중에 너무 구운 부분의 광택발생, 기판재료의 低融配合物을 기판에 칠하고 붙여서, 유약을 칠하는 것이다. 똑같은 방법으로 토기의 소성에서 연료의 재가 제품에 닿아서 광택을 발생하여 이것이 灰藥의 발견에 연관되었다고도 한다.

(3) 법랑

기원전 1500년경의 지중해역의 미케네에서 금장식이 개발되어, 이것이 현재의 칠보기술에 연결된 것이며, 17세기의 산업혁명에 의한 철의 다량생산 이후로, 녹을 방지하기 위한 코팅용으로 보급되어 현재에 이르고 있다.

(4) 용사와 증착

1950년대 이후의 기술로 고 에너지를 사용하며, 가공에는 특수장치가 요구되지만 기판에 기

능성을 부여하는 점 등, 금후 발전이 기대된다.

(5) 졸겔막

1960년대 이후에 개발된 보다 새로운 기술의 하나로 금속알콕시드의 가수분해용액에 기판을 디프한 후 겔막을 거쳐서, 500℃에서 저온소부하면 코팅된다. 박막으로써 기판의 기계적·화학적 보호, 공학적인 특성, 전자기적인 특성 및 촉매적인 특성 등에 새로운 기능을 얻을 수 있다.

(6) 특수도료

여러 가지 세라믹스의 분말을 슬립하여, 기판을 디프 또는 도장 한 후 구워서 단단하게 한다. 기판과 부착이 문제이지만 용도에 따라 유효하다.

(7) 맥기

좁은 의미에서 금속이나 프라스틱의 기판을 전극으로 맥기용기에 담구어 그 위에 전기분해로 금속막을 석출시킨다. 용해금속에 기판을 담그는 방식도 있다. 금속의 장식, 내식성과 표면경도의 향상이 주된 목적이다.

(8) 젤코드

유리섬유강화프라스틱(주로 폴리에스텔)의 코팅을 말한다. 다른 코팅과는 다르게 준비된 형에 코팅재를 도포하고, 그 위에 기판을 적층하여 형내에서 중합경화를 마친 후에 형에서 꺼낸다. 불포화 폴리에스텔수지의 젤코드재료가 공기중에 산소가 존재하면 경화되지 않으므로 특수한 수법이 사용된다. 프라스틱의 표면착색, 내후성이나 경도 등의 향상을 목적으로 하고 있다.

본 설명에서는 현재 바이오 세라믹분야에 일

반적으로 많이 채용하는 맥기와 겔코드의 방법은 관계가 적다고 볼 수 있다.

3. 자기와 법랑분야의 코팅 방법

코팅이란 크게 나누어 슬립상태에서 코팅하는 습식법과 분말상태로 코팅하는 건식법으로 분류할 수 있으며, 냉간건식법은 1970년대 이후에 발달된 방법으로 유약을 칠하는데 수분을 사용하지 않으므로 건조가 필요하지 않는 특징을 갖고 있지만 제품의 형상에는 제한된다.

3.1 습식법

가장 일반적인 방법의 하나로써 유약을 칠하는 방법이다. 도료와 크게 다른점은 기판 전체를 도료에 상당하는 슬립중에 담근 후에 끌어 올려 유약을 칠할 수 있는 것으로 슬립이 가소성을 가지며, 擬可塑性의 페인트에서는 할 수 없다.

(1) 도핑

제품 전체를 슬립중에 손 또는 가위나 집게로 잡아서 담구어 건져 낸다. 흡수성의 도자기판에서는 기판이 물을 포함하고, 코팅이 기판에 부착함으로 막의 두께가 슬립의 농도와 그 안으로 침투하는 시간에 관계한다. 여분의 슬립은 그 농도가 낮아서 유동성이 좋으므로 단시간에 떨어진다.

기판에 흡수성이 없는 습소결도자기의 그레즈나 금속을 기판으로 하는 법랑에서는 제품을 슬립에서 올린 후에 슬립이 기판면을 타고 흘러내린다. 이 때 슬립에는 가소성이 있어서 강복치를 가지므로, 강복치를 넘어서 응력을 받지 않으면 흘러내리지 않고 슬립이 기판면을 적시지만 하고, 소정의 두께 코팅이 기판면에 부착된다.

따라서 이러한 유약을 칠하는 방식에서는 막 두께는 슬립의 농도와 강복치에 관계한다. 구체적으로 코팅 두께를 늘이는데는 정지 유약으로 슬립의 강복치를 높이게 되고, 그것을 일정 표면적 기판을 슬립에 잠기게 하여 올린 후의 슬립 부착량으로 관리하고 있다.

일반적으로 부착량이 큰 슬립은 끈적거리 잘 흘러내리지 않는다. 따라서 여분의 슬립을 흘러내리는데는 시간이 걸리므로 크고 무거운 제품에서는 무리가 있지만 덮개에서는 집게로 잡아

서 제품을 균등하게 저어서, 여분의 슬립을 보다 빨리 없애는 방식을 "집게방법"이라고 한다.

이러한 집게의 형상은 여러 가지가 있다. 그러나 슬립의 제작법, 바꾸어 말하면 배합과 인상공정을 관리하고, 제품의 두는 법과 지지대를 연구하면 제품 한 개마다 유약칠하는 시간이 길어도 코팅을 할 수 있으므로 복잡한 형상이어도 흘러내리는 각도를 바꿀 필요가 없는 한, 제품을 흔들지 않고 자연히 여분의 슬립을 흘러내리는 "다라시걸이"라고 하는 구방식을 "집게방법"으로 바꾸는 경향이 있다. 이것을 기계화하는 데는 여러 가지 방식이 있지만, 그 한 예가 진절기로써 도핑후의 제품을 지지대에 얹어, 천천히 돌리면서 여분의 슬립을 균일하게 흘러내리게 하는 것이다.

(2) 침전법에서는 항상 제품에 유약이 남은 것을 제거하여야 하며, 스폰지로 막아내는 것이 보통으로 물 또는 슬립에서 적신 고무로라에 얹어서 제거한다. 그러나 집게방법에서는 남은 것을 회전하여 털어 버리게 되므로 닦아 내버릴 필요는 없다.

(3) 전체를 슬립에 침전시킬 수 없는 대형제품은 주격으로 저은 슬립이나 또는 노즐에서 분출시킨 슬립을 제품에 "씩옴"을 한다. 전자는 "자로 저옴"이라고 부르는 전통적인 도자기의 유약칠하는 방법의 하나로써 법랑에서는 오버헤드콘베어에 제품을 연결하여 운반하면서 노즐에서 분출하는 슬립을 흘러내리게 하고, 여분의 슬립을 썬워서 소위 "목욕 코팅"은 냉장고의 안상자나 대형판넬에 유약을 칠하는 데에도 응용되고 있다.

현재, 제품을 콘베어에 달지 않고 선단이 올라가고 내려가는 암의 끝에 제품을 달아서 암을 이동시켜 침전시키는 "디프로봇"도 고안되어 실용화 되어 있다.

(4) 슬립을 가늘고 긴 노즐에서 커덴상태로 흘러내리든지 또는 회전하는 접시에 흘러서 그 아래에서 제품을 이동시켜 흘러내리게 하는 "워터휠"도 흘러내리는 방법의 일종으로 한쪽 면만을 칠하는 타일이나 기와에 유약을 칠하는데 응용되고 있다.

(5) 슬립을 도료와 같이 바르는 방식도 있다. 현재의 도자기에서는 일종의 장식기법의 의미일지도 모르지만(刷毛目을 내기도 하고, 연필로 모양을 그리기도 한다), 법랑기물에서는 충격을

주어 깎이기 쉬운 端部를 보호하기 위한 綠券 유약을 연필이나 고무로라로 칠하기도 하고 거꾸로 평판상에 흘러내린 슬립위로 굴러서 칠한다.

3.2 스프레이(취부)법

핸드총과 붙이는데 사용하는 선단에 노즐이 달린 스프레이 총으로 구성되어 있다. 공기는 압축기에서 만들어지는 20~40Pa의 압축된 공기를 선단에서 분출하며, 공기는 주입에서 분출하는(압송 또는 컵 안의 슬립의 중력으로)슬립을 붙여서 분무상태로 하고(霧化라고 한다), 동시에 스프레이 조절 패턴 조절 오리피스에서 분출하는 공기에서 등근 형 또는 평형으로 취부패턴을 조절한다. 자동 스프레이 총은 이들 총에서 取手, 引金 및 컵을 없앤 형으로 노즐부는 같다.

실제로는 슬립이 나오는 방향을 조정하기 위해 바늘(니들)이 슬립분출공에 들어 있으며, 세라믹코팅의 슬립은 페인트의 경우보다 눈으로 구별하기 쉬우므로, 통상 노즐경이 큰 $\Phi 1 \sim 2\text{mm}$ 의 노즐경이 지정된다.

취부작업 자체는 도장과 같지만 굳이 구별하자면 도자기 기판에서의 드라이스프레이 이다. 도장은 물론 소성시간이 짧은 법랑에서는 취부면을 平滑히 하기 때문에 취부 직후에 면이 젖어있어야만 한다. 그래도 소성시간이 긴 도자기의 경우에는 취부후의 凹凸이 그레이즈 소성중에 된 平滑面으로 완성된다.

흡수성이 있는 도자기 기판에서는 취부된 슬립부분이 취부와 동시에 기판에 흡입되어, 취부면이 건조한 상태에서 표면에 불룩불룩한 것이 생긴다. 또한 정렬하여 소결시킨 도자기 기판에서는 취부슬립이 젖어 있으면 기판면에서 흘러내려오므로 素地를 다시 가열하여서 취부와 동시에 수분이 증발하여 흘러내림을 방지하게 하고, 이 경우에도 취부면의 완성은 불룩불룩한 것이 생긴다.

이러한 상태를 건취, 또는 드라이 스프레이라고 하고, 덩게에서는 平滑완성을 위해 절대로 피하여야 한다. 그 때문에 슬립농도를 도자기의 경우보다 진하게 하고, 위와 같이 강복치를 높은 슬립을 사용하여야 한다. 도자기의 경우에도 소성시간을 단축하는 범속소성방식의 경우에는 건취가 아닌 습취를 권장하고 있다.

스프레이방식은 도핑과 비교하여 유약을 칠하는 스피드가 빠르고 도핑할 수 없는 대형제품에 유약을 칠하는 방법으로 채용되지만, 막두께를 균일하게 하기 위해 취부하는데는 꽤 숙련을 필요로 하고, 다른 편에서 슬립이 제품에 칠하지 않고 飛散하는(오버 스프레이)결점을 가지고 있다.

한편 여기에는 기계화 및 자동화에 의한 숙련은 필요 없으며, 다른 한편으로는 정전 스프레이에 의한 오버스프레이의 억제, 건식유약칠에 의한 오버스프레이의 완전회수, 재 이용이 연구되고 있다. 전자의 경우에는 예를 들면 등근형 제품에서는 제품을 회전시키면서 고정총으로 취부하는 턴테이블 방식과 제품을 고정하지만 회전시키면서 총을 왕복운동기구(레시프로케이터)로 수행하는 자동 스프레이너, 다시 수취작업을 시뮬레이션 할 수 있는 로봇에 총을 쥐게 하는 로봇 스프레이가 실용화되고 있다.

스프레이 작업에는 슬립의 비산을 억제하기 위한 스프레이 부스와 슬립을 공기압으로 압송하기 위한 슬립탱크, 공기라인으로 압을 일정하게 유지하는 공기 트랜스휘머나 공기의 수분을 없애고 기름을 제거하는 공기청정기가 필요하게 된다.

4. 디스크 칠방식

슬립을 스프레이 노즐로 霧化하는 것이 아니고 회전하는 디스크의 원심력으로 비산하여 유약을 칠하는 방식으로써 이탈리아에서 타일에 유약을 칠하는데 채용되어 오늘에는 전세계의 타일공장에 보급되어 있다. 여러가지 형상의 디스크가 사용된다.

슬립은 디스크의 중심으로 압송되어, 고속으로 회전하는 원반의 끝부분에서 원심력으로 비산되어, 디스크를 덮는 카버로 취부방향을 결정한다. 霧化공기를 사용하지 않으므로 공기압축기나 공기사용에 부수하는 설비가 불요하게 되어, 부스도 작아도 되므로 타일에 유약을 칠하는 데에서 효과가 높다. 타일만이 아니고 기와의 엔고베나 등에 유약을 칠하는데에도 사용되어, 접시나 간단한 형상의 법랑제품에도 시험되고 있다.

디스크방식만큼 섬세한 霧化를 하지 않고 주로 여러 가지 장식으로 보다 거친 슬립을 취부

하는 Scorsa, Turbo 등에 특수모양을 내는데는 사용되지만, 디스크와 같은 회전으로 슬립을 비산하는 방식이다. 먼저 법랑에서는 같은 패턴을 스테플이라고 부르고 분사의 霧化壓을 고의로 내려서 거친 슬립을 붙어 부치는 방식을 취하고 있다.

5. 정전기이용의 유약칠 하는 법

5.1 정전 스프레이법

정전 스프레이에는 슬립을 사용하는 습식법과 절연처리를 한 프리트분말을 취부하는 건식법이 있지만 원리는 같다. 80~110kV의 고전압으로 슬립粒 또는 프리트粒을 -로 帶電 시켜(전자의 경우는 슬립자체를, 후자에서는 총의 동체중에서 프리트분말을 帶電시킨다.) 아스한 + 帶電의 素地에 공기로 붙어 부치면 그들의 분말이 소지면에 정전기적으로 引張되어 부착한다.

붙어 부친 면만이 아닌 뒷면에도 引張되어 보통의 스프레이보다도 효율이 좋게 부착되므로 오버 스프레이가 한층 적어진다. 예를 들면 보통의 스프레이에서는 오버 스프레이가 70%로 제품에는 30%밖에 부착하지 않는 것이 정전 스프레이에서는 50%이하가 된다.

건식법(분체정전 스프레이법)에서는 이미 오버 스프레이를 회수하여 자동적으로 재순환하므로 100% 가까운 코팅제를 이용할 수 있어 자원 절약에 크게 기여하며, 유약을 칠한 후의 건조가 필요 없게 되는 특징을 가지고 있다. 1960년대에 개발되어 보급한 습식 정전 스프레이와 비교하여 분체정전 스프레이법은 그 개발이 약 10년 정도 늦었지만 세계의 법랑업계에서의 보급률은 현재 10~15%정도가 된다.

정전 스프레이법은 도자기 기판에서도 사용할 수 있다. 법랑의 밑 부분의 유약에서도 위 부분의 유약 스프레이와 같이 분위기 중에 미량 수분의 존재로 기판이 전도체가 되기 때문이다. 습식정전 스프레이법이 위생도기에 유약을 칠하는 데에 실용화 되고 있다.

5.2 전착법

슬립중의 프리트 입자는 -에 대전하고 있어서 제품에 정전압을 걸면 제품면에 끌려가서 슬립중에 존재하는 용출염류의 캐시온과 수분

자는 음극측에 이동한다. 이때 물의 전기 분해에서 양극측에 발생하는 산소를 다시 강판에 맥기를 한 아연막의 산화에 소비시켜 코팅의 발로를 억제하고, 다른 쪽에서 음극측에 반투막을 설계하여 음극에서 발생하는 수소를 슬립상에서 격리함으로써, 법랑의 전착이 가능해졌다. 실제로는 슬립중의 용출염류의 연속적 관리가 상당히 번거롭지만, 그 기술이 확립되어 상세한 발표가 되어있다.

이 방식에 의한 유약칠에서는 실시되는 코팅층이 아주 치밀하기 때문에 소성 후의 코팅층중의 거품이 대단히 섬세하고 표면이 극히 平滑하게 되는 특징이 있다. 유약을 칠할 수 있는 제품의 형상에도 제한이 있어서 금속기판위에 직접 유약을 칠하는 것이 한정되는 기법이지만 전세계에서 현재 많은 기업체가 이 방식을 채용하고 있는 형편이다.

6 건식유약을 칠하는 법

6.1 열간 건식유약 칠하는 법

주철은 통상 기판금속이 두꺼워서 열용량이 크고 소성후에는 냉각이 어려우므로 전처리를 마친 기판주철에 밑의 유약을 바르고, 소성한 직후에 제품을 로에서 꺼내어 흔들면서 프리트분말을 뿌린다. 기판이 가열되어 있으므로 그 표면온도로 도포한 프리트분말이 일부 용해하여 기판위에 부착하여서 유약을 칠할 수 있다. 칠한 직후에 제품을 로에다 갖다 놓은 것으로 소성시간을 단축할 수 있다. 무거워서 비교적 대형의 주철 육조에 유약을 칠하는데 이용되고 이를 열간건식법이라 불린다.

6.2 드라이 글레이징

1970년대 후반에 이탈리아에서 드라이 글레이징이라고 불리는 타일의 건식유약을 칠하는 법이 개발되었다. 각종의 글레이징의 다발에 유약을 칠한 직후 또는 호재를 실시하여서 그들이 마르지 않았을 때에 그 위에 거칠게 도포한다. 글레이징 다발은 분산하여 입자를 고르게 하기도 하고, 프리트만 또는 큰 다발을 부수기도 하여 안료를 가하여 착색하는 등의 여러 종류의 입자가 시판되고 있으며, 여러가지 모양이 가능하며, 대형의 마루 및 벽타일에 사용되고 있다.

7. 현대의 새로운 코팅방법

지금까지 세라믹스 코팅을 주로 도자기와 범람에 대하여 설명하였으나, 산업분야에 응용되고 있는 최근의 세라믹스 코팅을 간략하게 설명하기로 한다.

7.1 용사법

종래의 세라믹스 코팅은 코팅 후에는 소부(燒付)하는 2단계의 과정 또는 소부의 순서를 생략하고 코팅재료를 용해상태에서 기판에 취부하는 방법이 용사법이다.

1950년대에 화학산업의 주요 기초원료인 아세틸렌가스의 폭발에 관한 연구과정에서 Union Carbide Corporation의 R.M.Poorman은 산소·아세틸렌 반응 실험기의 흡출부 근방에 둔 금속면상에 극히 얇지만 강력하게 접착한 막을 발견하였다.

그 후에 이 박막을 공업적으로 이용하기 위하여 산소·아세틸렌 혼합비나 각종 분체의 종류를 변화시켜, 최적조건을 연구함과 동시에 연속적 조작이 가능한 기구를 개발하고, 1955년 폭발식 코팅법으로써 특허출원을 하였다. 이 코팅법은 그 후 주로 미국에서 항공기용 제트엔진의 발전과 밀접하게 연결되면서 용도를 넓히고, 현재는 가장 뛰어난 피막 형성법의 하나로써 제철기계, 섬유기계, 화학장치, 전자기기 등 많은 산업분야에서 내열, 내마모, 내식 및 그 외의 물리화학적 성질을 부여하기 위하여 이용되고 있다.

용사법은 원리적으로는 지금까지의 분사층으로 취부하는 방식으로 증착법과 비교하여 코팅속도가 50~100배 빠르다. 또한 용해상태의 코팅재가 도착전에 고화하지 않도록 취부층과 기판간의 거리를 보통의 취부법에 비하여 짧게 한다. 예를들면 세라믹 코팅재에서는 50~100mm, 금속재에서는 100~200mm와 종래의 분사작업의 약 300~500mm에 비하여 층을 기판에 가깝게 하도록 하고 있다. 코팅재료의 용해에서는 소성가스, 전기아크, 플라즈마 등을 사용한다.

플라즈마용사는 텅스텐 음극과 동의 수냉취부, 노즐에서 아크를 발생시켜서 후방에서 공급되는 플라즈마 상태의 이송가스로 코팅재를 용해·분출시키는 방식으로써 알루미늄, 산화티

탄, 지루코니아 등의 세라믹분체도 취부 할 수 있다.

현재 개발된 장치로서는 대기상태에서 수행하는 플라즈마용사를 압력이 300~250 Torr 정도로 감압한 불활성 분위기에서 용사하는 저압 플라즈마법이나 플라즈마용사의 이송가스로서 고가인 아르곤가스를 사용하지 않고, 물을 사용하는 물 플라즈마 용사장치도 개발되어 있는 상태이다.

7.2 증착법

상기의 용사가 코팅재를 액상으로 취부하는데 비하여, 취부입자를 한층 더 곱게 하여 기판위에 석출시키는 것이 증착이다. 이 방법에는 화학증착법과 물리증착법이 있다.

(1) 물리증착법 (Physical Vapour Deposition, PVD)

현재, 세라믹스 코팅막은 기계적, 열적, 화학적, 전기적, 자기적 및 광학적 재료 등의 기능성, 내열성, 내마모성 박막으로써 광범위하게 피막의 수단으로써 실용화되어 각광을 받고 있다. PVD법은 진공증착, 이온플레이팅, 스파터링의 3개를 총칭한 것이며, 화학증착(CVD)법에 상응하여 사용되는 코팅법이다.

PVD법은 용해금속을 진공상태에서 증발시켜 기판위에 퇴적시켜, 코팅하는 진공증착, 진공상태에서 증발된 금속에 이온화 아르곤가스를 불어 부쳐서 이온화시켜 전자상태에서 가속하여 기판에 증착하는 기판위에 석출시키는 레이저 증착, 글로우방전영역에서 플라즈마상태로 한 아르곤가스에서 금속타게트를 인출하여 기판위에 막을 만드는 스파터법 등이 고안되어 있다.

이들은 모두 현재로서는 큰 면적의 코팅과 장치 및 공정단가가 높은 점이 있지만, 신소재의 개발에 크게 공헌하고 있으며, 특히 이온플레이팅은 시계 케이스나 안경의 코팅에 실용화되어 있다.

진공증착은 플라즈마를 사용하지 않는 방법이며, 다른 방법은 플라즈마를 적극적으로 이용하고 있는 방법을 말한다. 플라즈마를 만들기 위해서는 압력을 어느정도 높게 하지 않으면 안된다. 그 때문에 거기에 개제하는 가스에 의해서 피막이 오염될 수도 있으며, 목적에 따라

서는 이온플레이팅이나 스파터링은 부적합한 경우도 있다. 진공증착에서는 압력이 낮을수록 막의 순도가 좋게 된다.

현재 주목되는 것은 반응성 코팅법으로 진공 탱크내에 특정의 가스를 적당한 압력이 될 때까지 도입하여, 증발물질과 반응시켜 기판위에 반응생성물을 석출시키는 방법이다. 이 때에 플라즈마를 적극적으로 이용하여 반응생성물의 석출속도를 높일 수가 있다.

피막형성 물질의 공급원의 관점에서 진공증착·이온플레이팅과 스파터링의 2개로 분류되며, 특히 반응과정에서는 “활성화 반응성증착과 반응성이온 플레이팅”은 구별하지 않고 같이 취급되고 있다.

(2)CVD법

CVD법은 여러 가지 원료가스를 어떤 온도로 가열된 기판위에 유도하여, 그 표면에 기상에서 반응생성물을 석출시키는 방법이다. 최근에 세라믹스를 코팅하는 방법중의 하나로써 많은 공업분야에서 주목되어 연구되고 있으며, 실용화되고 있는 방법이다.

이 CVD법의 역사는 1880년경 백열전구의 탄소휘라멘트의 표면에 CVD법에 의해 탄소를 석출시켜 보강한 것이 최초의 일로써 그 후 독일, 미국 등에서 CVD법에 의한 금속선 또는 금속판의 내열성 내마모성을 향상시킬 목적으로 집중적으로 연구를 계속하였다.

1953년 Ruppert는 강철위에 CVD법으로 TiC를 코팅하는 기술을 발표하였다. 1960년대에는 보다 많이 검토·응용되어 1969년에는 독일의 Krupp Widia사에서 CVD법에 의한 TiC 피복 초경합금공구가 시판되었으며, CVD기술은 반도체, 우주재료용, 원자로 재료용, 내열내식 재료용으로 실용화 되었다. 1970년대 이후에도 내마모 공구용, 절삭공구용, 내마모 부품용, 고온내산화 재료용으로써 실용화 되고 있다.

CVD법에 의한 코팅은 원료인 기체에 여러가지 에너지를 줌에 따라 여러가지 화학반응을 일으키게 되고 목적의 기판위에 목적의 물질을 코팅하는 기술이다. 이 경우에 반응가스중의 화학종류 사이의 화학반응과 기판위의 석출과정이 동시에 일어나므로 상대적으로 대단히 복잡하다.

기체상 중에서는 기체·기체반응만으로도 생

성물이 얻어지나 그것은 분말상태이므로 기판위에 석출물이 되지 못하고 동시에 기체·기판간의 작용에 의한 석출이 필요하게 된다. 생성물의 석출과정은 기상에서 고체의 결정성장의 과정이므로 기판과 기상과의 사이에 온도차와 물질의 농도차 또는 양방의 인자에 의해서 결정되는 과포화도가 결정성장의 구동력이 된다고 생각된다.

CVD법에서 석출하는 화합물의 형상, 성상은 반응온도, 반응에 기여하는 화학종류의 과포화도, 반응온도에서의 핵생성속도 등에 강하게 의존한다. 양질의 코팅막을 얻기 위해서는 기상·기상반응에 의한 기상 중에서의 핵발생(분말생성)을 방지하고 기판 표면상에서의 핵생성을 촉진하는 조건을 먼저 설정하는 것이 무엇보다 중요하다.

CVD법은 이를테면 로내에서 타탄이나 알루미늄 염화물을 메탄, 질소, 탄산가스 및 암모니아와 1,000℃ 부근에서 반응시켜서 기판위에 TiC, TiN, Al₂O₃ 등을 석출시킨다. 이 방식은 다량생산에 적합한 방식이며 선반에 사용하는 바이트의 코팅에 실용화 되었으나 처리온도가 높아서 기판금속의 탈탄이나 열에 의한 균열 등으로 칼끝의 강도가 저하하는 결점이 있다.

화학증착의 처리온도를 저하시켜서 석출속도를 높이는데 여러가지 방식이 고안되었다. 그것은 감압에 의한 감압 CVD법, 플라즈마를 이용한 막 형성 반응의 일부를 대체하는 플라즈마 CVD법 등이다.

7.3 졸겔막

유리나 결정체의 저온 합성법인 졸겔법에 기초를 두고 500℃의 낮은 소부온도에서 유리나 세라믹 기판에 코팅을 할 수 있다. 그러나 액체를 상온에서 코팅하므로 녹이스는 금속기판 위에서는 공정중에 발생하는 녹의 방해와 녹슬지 않는 금속 위에서도 低溫燒付하여 부착층이 존재하지 않기 때문에 코팅의 부착에는 문제가 있다.

7.4 수성유리 코팅

현재 수성유리코팅 기술은 대단히 진보되어 있으며 여러가지 물질이 코팅 가능하게 되었으며 실용화 되고 있다. 코팅에는 무기계와 유기계가 있으며 기능성 코팅이라는 면에서는 무기

코팅이 주목되어 많은 연구가 되고있다.

수성유리코팅은 주로 실리카(규산화합물)를 결합체로 한 것이 중심이 된다. Pauling이 제안한 전기음성도를 사용하여 화학 결합성 비율을 이용하면 유리화 할 수 있다. 결합체로서 이용하는 실리카는 물유리, 실리카졸, 알킬실리케이트 등이며 이들의 실리케이트 화합물을 단독 또는 조합하여 사용하는 수성유리코팅을 수행할 수 있다.

7.5 레이저 증착법

1960년에 Maiman이 루비레이저의 발진에 성공한 이래로 레이저는 재료제조, 계측, 통신, 의료, 아트 등 산업의 여러분야에 응용하게 되었다. 레이저광의 재료 제조로의 응용에 관하여는 레이저광의 단색성, 간섭성, 집광성, 열리기, 광리기특성, 전송, 위치제어성 등의 뛰어난 성질을 이용하여 다종다양한 응용을 시험하고 실용화되고 있으며 사용에도 점점 증가되고 있다.

레이저에 의한 세라믹 제조는 구멍뚫기, 절단, 접합 등 많은 레이저 가공 전자부품을 중심으로 상당히 실용화 되어 있지만 최근에는 레이저광에 의한 반응가스의 광분해 효과 또는 열분해 효과를 이용한 레이저 CVD (LCVD) 등의 박막 증착 기술이 연구 개발되어 실용화 되어 있다.

저온과정하에서 고순도, 치밀질 한 코팅막을 형성 가능하게 하기 때문에 고기능 부품에 적용이 기대되고 있다.

7.6 플라즈마용사에 의한 세라믹스 코팅

플라즈마용사는 다른 코팅수단 (예를들면 PVD,CVD)에 비하여 피막형성 속도가 대단히 빠르고 재료에 대한 제약도 적으므로 최근 급속하게 발달하고 있는 코팅기술의 하나이다. 세라믹코팅을 구조재료의 기능을 높이는 목적으로 사용하는 경우에는 막 두께가 두꺼워야 하므로 플라즈마용사가 최적이라고 말할 수 있다.

플라즈마용사는 말 그대로 용사 기술이다. 용사는 고온의 열원을 사용하여 코팅하는 재료의 분말을 순식간에 용사하여 취부하는 것이지만 열원에 따라 용사방법이 달라진다. 플라즈마용사는 제어하기가 쉽고 높은 에너지밀도가 얻어지는 전기에너지를 이용하므로 다른 가연가스를 연소시키는 것을 사용하는 방식과는 다르며

재료가 변질하기 어려운 불활성 가스를 사용하는 것이므로 양질의 피막을 얻을 수 있는 장점이 있다.

7.7 기타 특수코팅

알루미나, 산화크롬, 실리카겔이나 그 외 세라믹 분체를 액중에 분산시켜 금속이나 세라믹스의 기판에 코팅하여 소결한다. 이것은 기판의 내열성을 높이는데 목적이 있으며 현재 열선의 반사·흡수, 전기의 유전방지, 셀프클리닝, 항균 코드 등의 기능성 도료로도 개발되어 시판되고 있다.

참고문헌

- 1) 祖川理,セラミックスコーティング,内田老鶴圃, 1996
- 2) 竹田薄光,セラミックスコーティング,日刊工業新聞社,1995
- 3) R.A Flinn and P.K Trojan, Engineering Materials and Their Applications, H.M. Company
- 4) J.B.Wachtman and R.A.Haber, Cermic Films and Coating, Noyes Publications
- 5) M.G.Hocking and P.S.Sidky, Metal and Cermic Coatings, High Temperature Properties
- 6) H.S.Sang and M.Okazaki, Ceramic Films and Coating, Kyoto University Publications

(1998년 10월1일 접수, 1998년 10월20일 채택)