한국동력기계공학회지 제9권 제4호 pp.90~95 2005년 11월

나노구조 용사코팅층의 형성에 관한 기초적 연구
Fundamental Study on the Formation of Nanostructured Coating Layer

김 영 식
Y. S. Kim

Key Words : Nanostructured Coating Layer(나노구조 용사코팅층), Wire arc Spray(와이어 아크 용사), Fe based Alloy(Fe 기 합금), Partially Stabilized Zirconia(PSZ; 부분안정화 지르코니아), Amorphous(비정질), Recrystallization(재결정)

Abstract : The wire-arc process is a low-cost thermal spray method simply utilizes electrical energy to melt the feedstock wire. It is more userful for field applications, especially to coat large surface area. In this paper, a special Fe-based alloy coatings by using the wire-arc process were developed. Nanoscale composite coatings were achieved either during spraying or through a post heat treatment. As-sprayed Fe-based alloy coatings had been an amorphous matrix structure, after heating to 700℃ for 10 minutes a solid state transformation occurred in the some fraction of amorphous matrix which resulted in the formation of nanostructured recrystallized phase. Scanning electron microscopy (SEM) and field emotional scanning electron microscope(FE-SEM) were applied to analyze the microstructure of the coatings. Additionally hardness and bend resistance of the Fe-based alloy coatings were examined, and these results were compared with those of partially stabilized zirconia(PSZ) coatings by using the plasma spray process.

1. 서 론

1950년대부터 시작된 용사법에 의한 코팅기술은 1980대에 들어와 실용화되기 시작하여[1-3] 기계, 자동차, 선박 등의 전통적 산업은 물론 우주·항공, 원자력, 바이오, 정보 등 새로운 산업분야에 이르기까지 폭넓게 적용할 수 있는 재료기술로 기대되었으나, 현재 코팅층의 내박리성, 내열·내식성, 내구성 등의 문제로 인해 그 적용성이 한계에 도달하고 있는 실정이다. 이러한 한계의 중요한 원인 중의 하나는 지금까지의 코팅기술이 정밀한 재료구조제어가 이루어지지 않았기 때문인데, 따라서 이러한 용사법에 의한 코팅기술의 한계를 극복하기 위해서는 무엇보다도 나노테크놀러지의 개념을 적용한 코팅이 필수적이라 할 것이다.

한편 나노코팅 관한 프로세싱 기술은 크게 용사법, PVD 및 CVD법으로 대별될 수 있는데, PVD 및 CVD은 나노구조 형성이 용이하나 증착속도가 매우 느리다는 결정적인 문제점이 있고, 용사법은 나노구조 형성에 어려움을 가지고는 있으나 다양한 재료의 표면에, 다양한 코팅재료로써, 빠른 속도로 코팅층을 형성할 수 있다는 큰 장점을 가지고 있어 국내외적으로 용사법에 의한 나노코팅기술에 관한 연구가 활발히 이루어지고 있다.

지금까지 이루어진 나노코팅기술에 관한 연구보고는 크게 기계적, 화학적 방법 등에 의한 나노코팅분말의 제조[4-6], 혹은 나노코팅층의 특성평가에 관한 내용이 대부분이다[7-11]. 그러나 이러한 방법에 의해 제조된 코팅분말은 자체적으로 높은 내부응력과 많은 외부표면을 가지고 있어 코팅과정 중 분말끼리의 급속한 결합이나 소결을 통해 코팅층이 조악해지거나 혹은 코팅과정 중에 상분해가 발생함으로써 나노코팅층의 일부 기계적 특성이 통상의 미크론 코팅층에 비해 오히려 저하되는 것으로 보고되고 있다[12,13]. 또한 이들 대부분의 연구결과는 plasma spray나 HVOF spray에 이루어진 것으로, wire-arc spray에 의한 연구보고는 찾아보기 어렵

접수일 : 2005년 10월 23일
김영식(책임저자) : 부경대학교 기계공학부
E-mail : yeongsik@pknu.ac.kr Tel. 051-620-1613

다. wire-arc spray는 선재로 가공된 재료를 전기적 에너지에 의해 용융시켜 코팅층을 형성하므로 현장 적용시 운전경비가 저렴하고, 더욱이 코팅면적이 큰 대상물의 경우에 아주 유용하게 이용될 수 있다.

본 연구는 나노구조 용사코팅층의 형성에 관한 기초적 연구로서, wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe- based alloy 시험편과 이를 어닐링 처리한 시험편의 미세구조 분석을 통해 나노구조 코팅층이 형성되는 메카니즘을 구명하고, 또한 코팅층의 특성평가시험을 통해 기존의 미크론 코팅층과 구별되는 기계적 특성을 검토하고자 한다.

2. 실험방법

2.1 코팅재료 및 장치

본 실험에 사용된 코팅재료는 N사의 wire-arc용 Fe-based alloy를 사용하였다. 특성비교를 위한 코팅재료로서는 M사의 partially stabilized zirconia (PSZ) 분말을 사용하였다. 기재는 SS400을 사용하여, 코팅 시험편을 30 × 100 × 6mmt의 크기로 가공하였다. 코팅 전 알루미나 그릿트에 의해 기재표면을 충분히 조면화하고, 아세톤에서 초음파 세척하여 청정화하였다. 두 코팅재료의 화학조성을 각각 Table 1 및 2에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of Fe-based alloy

Fe	Cr	Mo	W	B	C	Si	Mn
Bal.	22.0	0.6	0.4	15.6	3.5	1.2	0.9

Table 2 Chemical composition of PSZ powder

ZrO_2	Y_2O_3	Al_2O_3	TiO_2	HfO_2
Bal.	7.57	0.14	0.20	1.42

Fe-based alloy 코팅은 Praxair Tafa사의 8835 arc gun system을, PSZ 코팅은 Plasmadyne사의 Mach 1 gun system을 사용하였다. 코팅후의 어닐링 처리된시험편의 고상변태를 확인하기 위해 wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편의 일부는 진공로에서 700℃로 10분간 어닐링 처리를 실시하였다. Table 3 및 4는 각각 본 실험에서 채용한 wire-arc spray 및 plasma spray의 공정 파라메터를 나타낸다.

Table 3 Parameters of wire-arc spray process

Gun type	Praxair Tafa 8835
Primary air pressure	450 kPa
Spray heat pressure	140 kPa
Arc voltage	33 V
Arc current	200 A
Traverse velocity	0.6 m/s
Spray distance	130 mm

Table 4 Parameters of plasma spray process

Gun type	Plasmadyne Mach 1
Primary gas pressure(Ar)	410 kPa
Auxiliary gas pressure(He)	620 kPa
Arc voltage	30 V
Arc current	850 A
Traverse velocity	6 m/min
Spray distance	80 mm

2.2 미세구조 분석

전술한 wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편과 이를 어닐링 처리한 시험편 및 plasma spray에 의해 제작된 PSZ 시험편에 대해 주사형 전자현미경(scanning electron microscope; SEM)에 의해 미크론 단위의 미세구조를 관찰하고, 전계방사형 주사전자현미경(fild emotional scanning electron microscope; FE-SEM) 으로 나노 단위의 미세구조를 분석하였다.

2.3 특성평가

전술한 3종류의 시험편을 대상으로 코팅층에 대한 경도시험 및 굽힘저항시험을 실시하였다.

굽힘저항시험은 만능재료시험기를 이용, 1 mm/min의 변위제어속도로 시험편에 하중을 가하는 3점 굽힘시험을 실시하고, 20배 배율의 확대경을 통해 기재와 코팅층의 박리가 관찰되는 시점의 변위를 측정하여 3종류의 시험편에 대한 굽힘저항성을 정성적으로 평가하였다. 굽힘저항시험에 사용된 시험편은 원래의 코팅 시험편으로부터 10 × 80 × 6mmt의 크기가 되도록 가공하였고, 동일 종류의 시험편에 대해 각각 10회의 시험을 실시하였다.

경도시험은 마이크로비커스 경도시험기를 이용, 코팅층 측면에 500gf의 하중을 10초간 가하여 얻어진 데이터로부터 코팅층의 미소경도를 측정하였다. 한 시험편에 대한 측정개소는 10군데로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 코팅층의 미세구조

Fig. 1은 wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편(a)과 이를 어닐링 처리한 시험편(b) 및 plasma spray에 의해 제작된 PSZ 시험편(c)의 적층형태를 나타낸 SEM 사진이다. 3 시험편 모두 기재와 코팅층 사이의 계면은 뚜렷이 구별되나, 과도한 기공은 관찰되지 않는다. plasma spray 시험편(C)의 미세조직은 고에너지의 plasma 열원에 의해 코팅분말이 용융되어 적층된 것으로 wire-arc 시험편(a, b)에서 나타나는 lamella 형태가 뚜렷하게 나타나지는 않는다. wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편(a)과 이를 어닐링 처리한 시험편(b)를 비교해보면, 어닐링 처리를 통하여 코팅층의 미세구조에 변화가 일어났음을 알 수 있다. 보다 미세한 변화를 관찰하기 위해서 나노 단위의 크기까지 분석이 가능한 FE-SEM에 의해 wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe- based alloy 시험편과 이를 어닐링 처리한 시험편의 미세구조를 나타낸 것이 Fig. 2 및 3으로서, 이는 시험편을 50,000배로 확대하여 관찰한 것이다. wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy의 미세구조(Fig. 2)를 보면, 코팅층의 대부분을 차지하는 A영역에서는 뚜렷한 결정상을 형성하지 못한 채 비정질상으로 남아있는데, 이는 wire-arc spray에 의한 코팅시 용융된 Fe-based alloy가 매우 빠른 속도로 냉각되면서 미처 결정화 되지 못했기 때문인 것으로 판단된다. 한편 B영역에서는 비정질상의 바탕위에 수십 나노의 크기를 가진 입자상의 결정들이 석출되고 있고, C영역에서는 이러한 결정들이 성장해 응집되어 있는 형상을 나타내고 있으나 완전한 결정화가 이루진 것은 아닌 것으로 보인다. 더욱이 wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy의 미세구조에서 이러한 결정상을 확인할 수 있는 영역은 극히 제한적이고 대부분의 영역은 A와 같은 비정질상을 형성하고 있다. Fig. 3은 어닐링 처리된 Fe-based alloy의 미세구조를 나타낸 것이다. 대부분의 영역을 차지하는 A영역을 Fig. 2의 A영역과 비교해 보면, 어닐링 처리된 Fe-based alloy의 미세구조는 어닐링 처리하지 않은 Fe-based alloy의 A영역과 형태상으로는 유사해 보이나 뚜렷한 결정상을 띠고 있음이 잘 나타나 있다. B영역에서는 결정상의 표면에 또 다른 결정상으로 보이는 작은 입자상들이 다수 존재하고 있다. 이것은 앞서 Fig. 2의 B영역이 어닐링 처리 통하여 결정화되고, 여기에 또 다른 새로운 결정상들이 석출된 결과인 것으로 판단된다. C영역은 A와 B영역에서 제한적으로 관찰되는 수십 나노 크기의 입자상들이 성장하여 응집된 형상을 나타내고 있다. 이상의 결과를 종합해 보면, wire-arc spray에 의한 Fe-based alloy 코팅층은 대부분 비정질상이며 어닐링 처리를 통해 비정질상의 많은 부분이 결정화되고, 또 이들 결정상으로부터 나노 크기를 가진 또 다른 새로운 결정상들이 석출되어 미세구조를 형성하고 있는 것으로 판단된다.

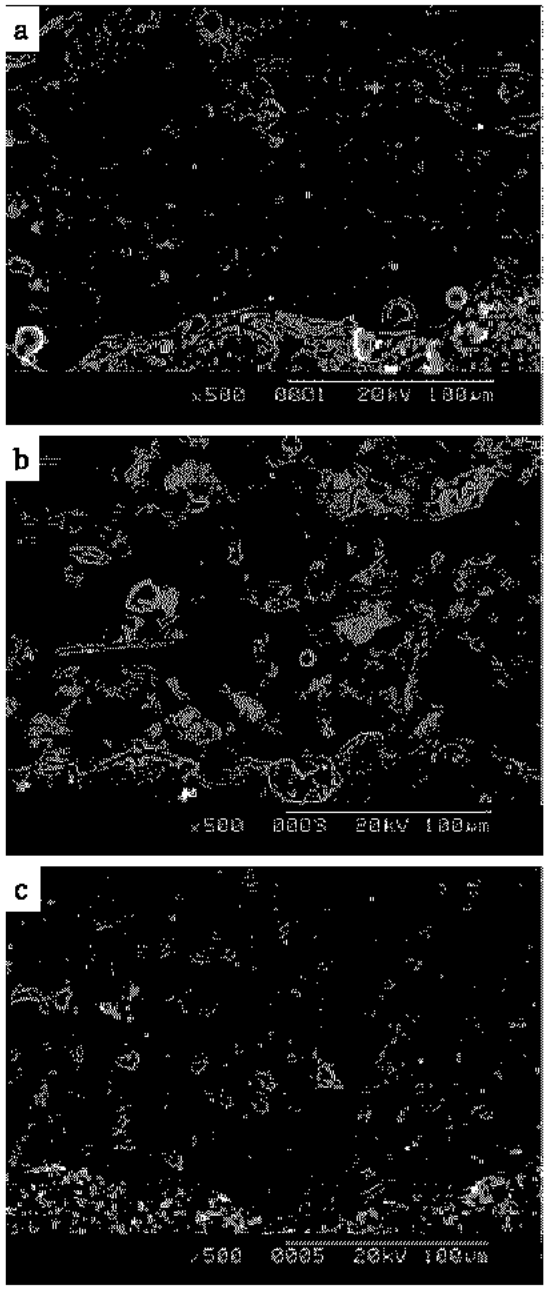

Fig. 1 Microstructure of coating layer(a,b: as-sprayed and heat-treated Fe-based alloy, c: PSZ)

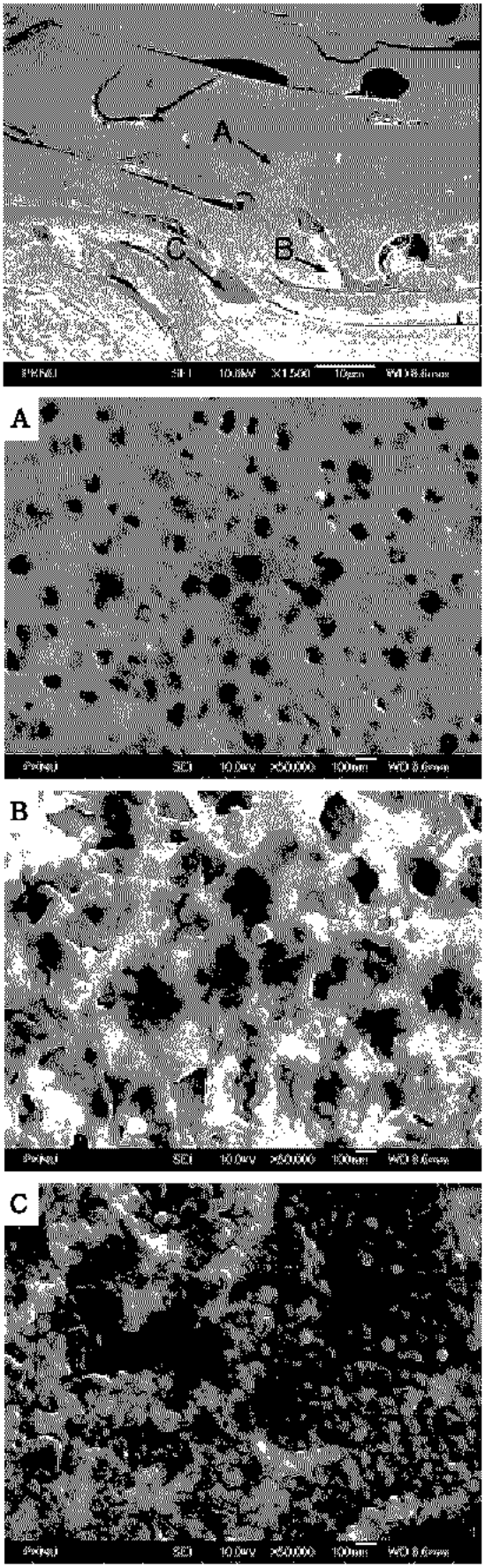

Fig. 2 Microstructure of Fe-based alloy coating layer(as-sprayed)

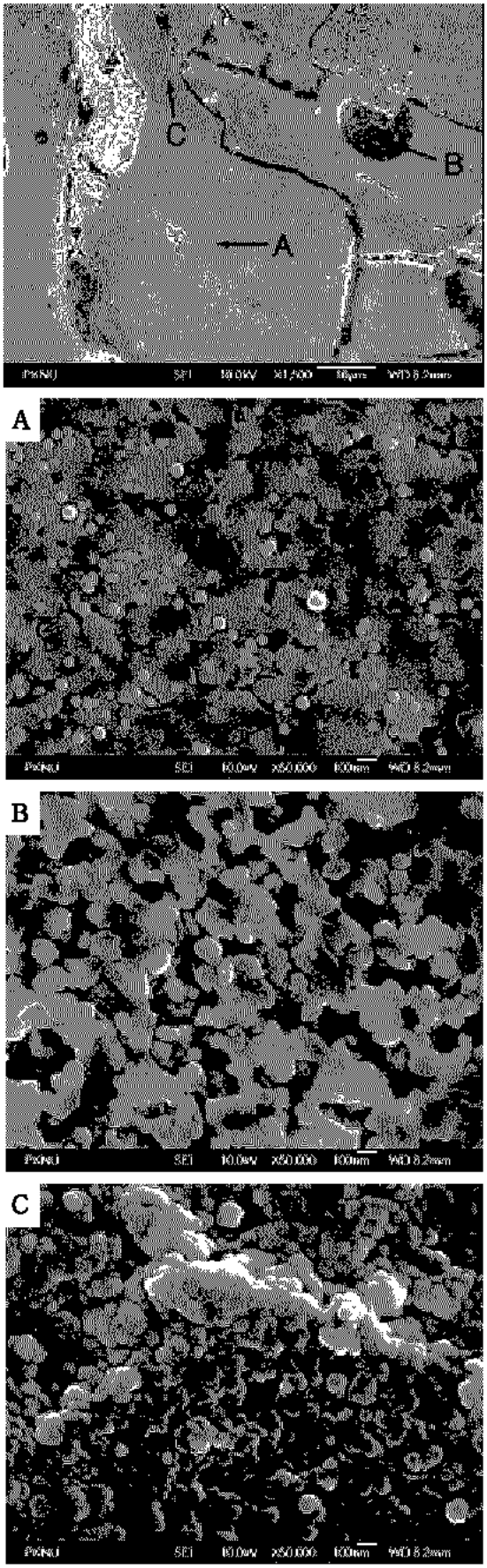

Fig. 3 Microstructure of Fe-based alloy coating layer(heat-treated)

3.2 코팅층의 특성평가

Fig. 4는 wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편 및 이를 어닐링 처리한 시험편, 그리고 plasma spray에 의해 코팅된 PSZ 시험편에 대한 경도시험의 결과로서, 각각의 시험편에 대해 10회 측정된 결과를 나타낸 것이다. wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편 및 이를 어닐링 처리한 시험편의 경도분포는 600~680인데 비해 plasma spray에 의한 PSZ 시험편의 경도분포는 690~740의 분포를 보이고 있다. 이러한 결과는 코팅층의 재질에 기인하는 것으로서, 금속계인 Fe-based alloy 시험편에 비해 PSZ 시험편의 경도분포가 높게 나타나는 것이 예상할 수 있는 결과이기는 하지만 그 차이는 생각보다 크지 않았다. 한편 wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편에 비해 이를 어닐링 처리한 시험편의 경우에 비해 다소 높은 경도분포를 나타나고 있는데, 이는 전술한 바와 같이 wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편이 비정질상으로 형성되어 있는데 반해 어닐링 처리한 시험편은 비정질상이 어닐링 처리에 의해 결정화되었기 때문인 것으로 판단된다.

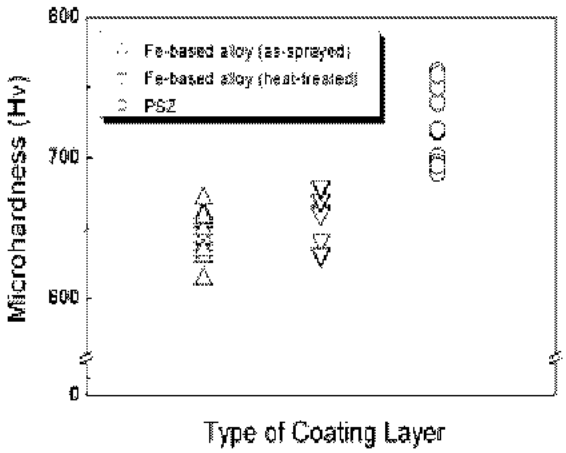

Fig. 4 Microhardness of coating layer

3점굽힘에 의한 코팅층의 굽힘저항시험의 결과 plasma spray에 의한 PSZ 시험편은 10개 모두 3~6 mm의 변위에서 기재와 코팅층 사이의 박리가 관찰된 반면, wire-arc spray에 의한 Fe-based alloy 시험편은 어닐링 처리의 유무에 관계없이 모든 시험편이 20 mm의 변위에도 박리가 전혀 관찰되지 않았다. 이는 PSZ 코팅 시험편은 취성이 강하고 인성이 몹시 낮은 세라믹계이고, Fe-based alloy 코팅 시험편은 연성과 인성이 풍부한 금속계이기 때문인 것으로 판단되는데, plasma spray에 의한 Ni-base alloy 코팅 시험편에 대한 굽힘저항시험의 결과[14]와 비교해 볼 때 같은 금속계임에도 불구하고 Fe-based alloy 코팅 시험편의 경우가 Ni-base alloy 코팅 시험편에 비해 훨씬 탁월한 굽힘저항성을 보여주고 있다.

전술한 바와 같이 wire-arc spray는 전기적 에너지에 의해 선재를 용융시켜 코팅층을 형성하므로 운전경비 및 보수·유지비용이 저렴하고, 코팅층의 형성속도가 빠르며, 코팅면적이 큰 대상물의 경우에 아주 유용하게 코팅층을 형성할 수 있는 장점이 있다. 본 연구의 결과로부터도 알 수 있는 바와 같이 wire-arc spray에 의한 Fe-based alloy 코팅층은 비정질상의 미세구조를 가지고 있으나, 그 자체로도 비교적 높은 경도를 가지고 있을 뿐 아니라 굽힘저항성에 있어서는 특히 뛰어난 특성을 나타내고 있다. 이러한 결과로 미루어 볼 때, wire-arc spray에 의한 Fe-based alloy 코팅층은 트라이볼로지 특성이나 열적 특성 등에 있어서도 매우 탁월한 결과를 보일 것으로 기대되는데, 이는 차후의 연구과제로 남겨둔다.

5. 결 론

본 연구는 나노구조 용사코팅층의 형성에 관한 기초적 연구로서, wire-arc spray에 의해 코팅된 Fe-based alloy 시험편과 이를 어닐링 처리한 시험편의 미세구조 분석을 통해 나노구조 코팅층이 형성되는 메카니즘을 구명하고, 또한 코팅층의 특성평가시험을 통해 기존의 미크론 코팅층과 구별되는 기계적 특성을 검토하였다. 본 연구 결과 얻어진 주요한 결론은 다음과 같다.

1) wire-arc spray에 의한 Fe-based alloy 코팅층은 대부분 비정질상으로 형성되었으며, 어닐링 처리에 의해 비정질상의 많은 부분이 결정화되었다.
2) wire-arc spray에 의한 Fe-based alloy 코팅층이 결정화될 때, 기존의 결정상과는 다른 수십 나노크기의 새로운 결정상들이 석출됨으로써 나노구조를 갖는 용사코팅층을 형성하였다.
3) wire-arc spray에 의한 Fe- based alloy 코팅층의 경도는 plasma spray에 의한 PSZ 코팅층에 비해 다소 낮은 반면, 굽힘저항성은 매우 탁월하였다.

후 기

이 연구는 2003년도 부경대학교 연구년 교수지원 사업에 의해 연구되었으며, 2005년도 두뇌한국21사업에 의하여 일부 지원되었습니다. 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. R. C. Hendricks and G. McDonald, Assessment of variation in thermal cycle life data of thermal barrier coating rods", 1981, NASA Tech. Memo. NASA-TM-81743
2. C. McDonald, R. C. Hendricks, 1980, "Effect of thermal cycling on ZrO_2-Y_2O_3 thermal barrier coatings", Thin Solid Films, No.73, pp. 491-496
3. S. Stecura, 1982, "Two Layer Thermal-Barrier Systems for Ni-Al-Mo Alloy and Effect of Alloy Thermal Expansion on System Life", Am. Ceram. Soc. Bull., No. 61-2, pp. 256-262
4. 이길근, 하국현, 김병기, 1999, "화학적 방법에 의한 나노구조 W계 복합분말의 합성, 대한금속학회지, Vol. 37, No. 10, pp. 1233-1237
5. J. Karthikeyan, C. C. Berndt, J. Tikkanen, J. Y. Wang, A. H. King and H. Herman, 1997, "Nanomaterial Powders and Deposits Prepared by Flame Spray Processing of Liquid Precusors", NanoStructuredMaterials, Vol. 8, No. 1, pp. 61-74
6. J. He and J. M. Schoenung, 2002, "Nanostructured coatings", Review of Materials Science and Engineering A336, pp. 274-319
7. 박성용, 박찬경, 2004, "폭발용사법을 이용한 WC-Co 나노입자 코팅의 마모특성", 대한금속・재료학회지, 42권, 7호, pp. 577-582
8. J. A. Picas, A. Forn, A. Igartua and G. Mendosa, 2003, "Mechanical and tribological properties of high velocity oxy-fuel thermal sprayed nanocrystalline CrC-NiCr coatings, Surface and Coatings Technology, 174-175, pp. 1095-1100
9. H. Luo, D. Goberman, L. Shaw and M. Gell, 2002, "Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured Al_2O_3-13wt.% TiO_2 coatings", Materials Science and Engineering, A00, pp. 1-9
10. N. Eigen, F. Gartner, T. Klassen, E. Aust, R. Bormann and H. Kreye, 2005, "Microstructures and properties of nanostructured thermal sprayed coatings using high-energy milled cermat powders", Surface and Coatings Technology, 195, pp. 344-357
11. P. H. Shipway, D. G. McCatney and T. Sudapraset, 2005, "Sliding wear behavior of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings", Wear, 259, pp. 820-827
12. D. A. Stewart, P. H. Shipway and D. G. McCatney, 1999, "Abrasive wear behavior of conventional and nanostructured HVOF sprayed WC-Co coatings", Wear, 225-229, pp. 789-798
13. D. A. Stewart, P. H. Shipway and D. G. McCatney, 2000, "Microstructural Evolution in Thermally Sprayed WC-Co coatings: Comparison Between Nanocomposite and Conventional Starting Powders", Acta mater., 48, pp. 1593-1604
14. 김영식 외 5인, 1998, "용사법에 의해 제작된 금속/세라믹 경사기능 재료의 기계적 특성", 한국동력기계공학회지, 제2권, 제3호, pp. 41-48