

# 친환경 자동차산업의 용사(Thermal spray)에 대한 최신 연구동향

유 호 천\*,†

\*한국과학기술정보연구원 ReSEAT 프로그램 전문연구위원

## Recent Study of Thermal Spray for Green Automotive Industry

Ho-Cheon Yoo\*,†

\*KISTI ReSEAT Program, Daejeon 305-806, Korea

†Corresponding author : yooho278@reseat.re.kr

(Received December 2, 2013 ; Revised March 13, 2014 ; Accepted April 22, 2014)

### Abstract

Recent developing tendency of thermal spray for green automotive industry are studied by searching of NDSL, KIPRIS, ScienceDirect and so on. Spraying techniques such as plasma spray, microwave treatment, dry-ice blasting, HVOF thermal spray, cold spraying, aerosol deposition are introduced, further more spraying materials such as nano particles, intermetallic compound, TiAlN, TiC, Si-Al alloys are investigated.

Key Words : Thermal spray, Automotive, Plasma spray, Intermetallic compound, Cold spraying, HVOF

## 1. 서 론

현재 국내 친환경 자동차산업의 코팅기술과 관련된 국내 중소기업체에서는 국내외 경쟁력이 심화됨에 따라 최신 제조기술동향의 파악 및 새로운 코팅기술의 개발에 상당한 어려움을 겪고 있다. 이러한 어려운 국내외 상황을 탈피하고 국제경쟁력을 갖추는 것을 목표로 NDSL, KIPRIS, ScienceDirect 등의 문헌검색을 통하여, 국내외 학술지와 특허 내용을 체계적으로 분석하였다. 특히 국내 용사코팅기술을 확립하기 위해 용사방법, 용사 재료 및 향후 기술을 전망하여, 산학연 특히 국내 중소기업체에 연구개발에 필요한 친환경 자동차산업의 코팅 기술을 제공하고자 하였다.

## 2. 용사방법에 따른 기술개발동향

### 2.1 용사방법의 종류

용사는 특히 급속한 응고가 동반되어 새로운 상의 형성이나 비정질구조가 나타나기 때문에 조성물보다 조직 상태도를 예견하는 기술이 매우 중요하다. Fig. 1은 용

사 시에 가스온도와 입자속도의 관계를 나타내었다<sup>1)</sup>. 이외에도 공정 중에 입자크기와 입자속도, 온도, 분말 공급속도 용사거리 등이 코팅품질에 영향을 미친다. 최적의 용사방법의 선정은 코팅재료의 특성, 요구되는 코팅성능, 경제성, 부품크기 및 이동성(portability)에 의해 결정된다.

자동차산업의 용사공정은 피스톤 부품, 클러치, 기어 박스 및 밸브트레인 부분으로 분류할 수 있다. 일례로 Peter Ernst 등<sup>2)</sup>에 의하면 피스톤 부품의 마찰을 현

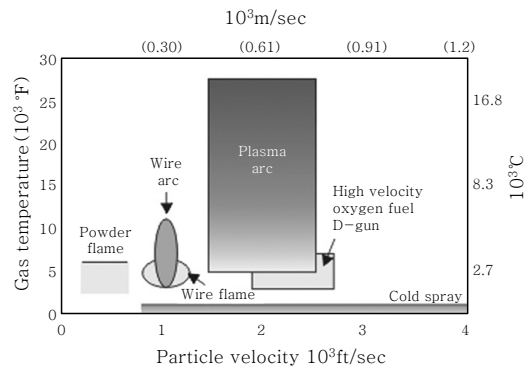


Fig. 1 Schematic presentation of the several spraying techniques depending on gas temp. and particle velocity ranges of use<sup>1)</sup>

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License(<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

**Table 1** Comparison of the thermal spray Processes for the coating deposition in engine cylinder bores<sup>3)</sup>

spec.	manufacturing procedure		
	Wire ARC (wire)	HVOF (wire or powder)	Rotating plasma (powder)
variability of material selection	metal alloy	metal alloy carbide, composite	metal alloy carbide, ceramic, composite
	limited selection of material	limitation of refractory	high variability
	low	medium	high
heat transfer into engine block	medium	very high	low
reliability of melted process	difficulty of controlling for melted particle (medium)	powder(high), wire(medium)	high
coating thickness	500 $\mu$ m	200 $\mu$ m	200 $\mu$ m
coating of cylinder bores	medium	high	high
manuf. cost	low	very high	low

저히 감소시켜 연료소비를 2~4% 감소시켜 배출값을 낮추어 친환경에 이바지하였다. AlSi 주조합금으로 된 실린더 보어에 대한 3종류의 코팅공정을 Table 1<sup>3)</sup>에 비교하였다. 여기에서 플라즈마 공정은 코팅재료 선택에 대한 높은 자유도, 용융공정에 대한 신뢰성 및 엔진블럭에 대한 낮은 열전이에 대한 장점이 있다.

## 2.2 플라즈마 용사

### 2.2.1 자동차산업에 적용되는 플라즈마용사

과거 20년 동안에 여러 가지 용사방법이 개발되어 왔으나, 현재 엔진의 실린더 라이너에 플라즈마 용사법이 대량생산에 가장 적합하다고 인정받고 있다<sup>3)</sup>. 대형 디젤트럭 엔진에 대한 실린더 라이너를 플라즈마 용사 코팅을 시도하여 제조원가절감에 대한 기술적 용이성에 전망을 밝혔다<sup>2)</sup>.

과거 10년 동안에 내부연소엔진에 대한 알루미늄주조 엔진블럭의 실린더보어를 코팅하는 방법에 대해 활발한 발전을 이루어왔는데, 이중 플라즈마용사가 내마모성향상에 가장 인정을 받고 있다<sup>3)</sup>. 플라즈마 용사는 자동차산업, 특히 피스톤 링, 발전기(alternator) 덮개, 산소센서를 보호하기 위한 세라믹 덮개 등에 광범위하게 적용되고 있다<sup>3)</sup>. 질화, 특히 플라즈마 질화처리

4)는 자동차부품의 성능향상에 매우 유효한 방법으로 알려져 있다.

알루미늄주조합금 엔진블럭 위의 실린더 보어의 플라즈마 코팅법은 알루미늄주조 내에 주철라이닝을 사용한 종래의 방법과 비교하여 크게 2가지 장점이 있다. 첫째로 실린더 사이의 피치거리는 엔진블럭의 무게를 감소시킬 수 있고, 둘째로 피스톤 링과 라이너표면 사이의 마찰을 크게 감소시킬 수 있다<sup>5)</sup>. 또한 주철에 비해서 내마모성이 뛰어나 오일소비를 현저히 감소시킬 수 있는데, 실린더 라이너의 플라즈마 용사코팅으로 2% 이상의 연료소비를 절감할 수 있다.

플라즈마 용사를 이용하여 산화이트륨(yttria)으로 안정화시킨 지르코니아코팅<sup>6)</sup>, 나노구조의  $ZrO_2-8wt\%Y_2O_3$ <sup>7)</sup> 혹은 나노구조의  $Al_2O_3-13wt.\%TiO_2$  코팅<sup>8)</sup>을 하여 기공을 감소시키고 균열의 성장을 크게 감소시키는 방법을 시도하였다. 또한 부분용융 미립자 지역의 15~20%를 함유하는 미세조직을 가지고 나노크기의 분말을 이용하여 플라즈마 화염온도를 변화시킴으로써 균열의 성장을 체계적으로 제어할 수 있었다<sup>8)</sup>.

### 2.2.2 폴리머의 플라즈마용사

가볍고, 충격완화제로 효과가 높은 폴리올레핀재질로 된 범퍼표면의 젖음성과 접착성(adhesion)을 향상시키기 위한 복합, 핵심공정이 필요하다. 지금까지 화학적 에칭은 높은 가격과 심각한 오염으로 인하여 이를 극복하기 위한 플라즈마처리를 위시한 건식방식이 플라스틱의 표면특성을 개질하기 위한 연구활동<sup>9)</sup>으로 더욱 활성화되고 있다. 플라즈마처리에 의한 친수성의 표면형성으로 젖음성을 향상시켜 소수성으로 유기된 많은 문제점을 해결하고 있다. 특히 플라즈마처리에 의한 폴리머표면특성의 변태는 벌크재료의 특성을 변화시키지 않고 표면성질을 개질할 수 있는 장점이 있어 적용범위가 점차 확대되고 있다.

세라믹은 고경도, 높은 화학적 안정성, 내산화성 및 양호한 마찰특성으로 인하여 산업계에 주목을 받고 있는데 이중에서 산화크롬( $Cr_2O_3$ )은 자동차에 피스톤엔진 링에 적용되어 뛰어난 내마모 및 내마찰 특성을 나타내고 있다.  $Cr_2O_3$ 코팅을 증착하는 방법으로 대기 플라즈마용사(APS, Atmospheric Plasma Spray)는 10,000K 단위의 작업온도에서 낮은 제조가격과 높은 유연성(flexibility)을 갖고 있다. 그러나  $Cr_2O_3$ 의 플라즈마용사는 높은 기공도를 나타내고 있어 증착된 조직과 성질에 상당히 해를 끼치고 있어, 기공의 감소는 피스톤 링과 같은 자동차 부품의 수명을 향상시키는 척도로 작용한다. 그래서  $Cr_2O_3$ 를 코팅하기 전에 중간층

으로서 Cr, NiCr 혹은 NiCrAl의 삽입이 검토<sup>10-12)</sup>되었다.

2.2.3 드라이아이스 블래스팅 처리기술

대기플라즈마코팅 시에 적용되는 드라이아이스는 환경친화적 방법이다. 제조원가를 절감하고 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>코팅층의 품질을 향상시키기 위한 목적이다. Shujuan Dong 등<sup>13)</sup>에 의해 실시된 Fig. 2의 장치에 의하면, 드라이아이스 블래스팅 처리없이 플라즈마용사에 의해 증착된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>코팅은 다수의 기공이 발견되었으나 드라이아이스 블래스팅의 적용으로 더 밀집된 조직을 나타내어 기공률이 6.6%에서 2.0%까지 현저히 감소하였다. 25CrMo4 강판에 플라즈마용사된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>코팅효과로 접착강도를 13MPa에서 약 33MPa까지 현저하게 상승시켰다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>코팅의 평균마찰계수와 마모속도를 Fig. 3에 나타내었다<sup>13)</sup>. 마찰계수는 거의 차이가 없었으나 드라이아이스 블래스팅 처리에 의해 내마모성이 크게 향상되었다. 드라이아이스 블래스팅에 의한 내마모 메커니즘은 응착유기 파쇄(spallation), 취성파괴 및 물질

전으로 설명할 수 있으며 미세조직, 접착 및 미세경도와 관련이 있다.

2.2.4 극초단파(microwave) 처리기술

극초단파(microwave) 처리는 플라즈마 화학성, 표면처리 및 가스방출 연구 등에 매우 효과적인 방법<sup>14,15)</sup>이다. 플라즈마처리 유무와 관계없이 극초단파 방법은 코팅층과 플라스틱기판 사이의 젖음성과 접착성을 강화시킨다. 향후 자동차범퍼에 중간층을 채택하지 않는 코팅기술을 제시할 수 있을 것이다.

C.-K. Jung 등<sup>16)</sup>은 산소가스를 이용하여 MW (microwave) 플라즈마처리에 의해 폴리올레핀 표면의 품질을 향상시켰다. 최적의 플라즈마전력으로서 500W 이하에서 300초동안 처리하여, O<sub>2</sub>플라즈마 기술을 이용하였다. 친수성의 폴리올레핀 표면을 얻기 위하여 플라즈마처리 전력을 증가시킴에 따라 폴리올레핀 표면에 O-H와 C-O-C와 같은 친수성기능의 산소라디칼이 증가하여 물과의 접촉각이 감소되는 효과를 가져왔다.

2.2.5 나노구조의 원료(분말) 처리기술

미세입자는 상변태와 미세균열을 억제하고 부분적으로 용해된 지역은 균열을 지연시키는 경향이 강하기 때문에 A. Cellard 등<sup>6,17)</sup>에 의해 나노구조의 원료 즉, 분말을 이용하여 결합크기와 입자크기 모두를 개선시켜 내마모성을 더욱 향상시키는 방법이 개발되었다.

Luo 등<sup>8)</sup>에 의하면 완전용해된 스플렛(splats)과 부분용해된 입자는 파괴에 대한 저항성을 향상시킨다. 그러나 근본적인 문제점은 나노분말이 응집되기 쉬워 플라즈마 제트 안으로 들어가 매우 불량한 유동성(flowability)과 낮은 질량(mass)을 형성시킬 수 있기 때문에 이를 해결하기 위한 기술과제와 제조가격의 상승이 걸림돌로 작용할 수도 있다.

2.2.6 금속기지 복합재료(MMC) 처리기술

Sulzer Metco사<sup>2)</sup>에서는 금속기지 복합재료(MMC) 코팅을 플라즈마용사에 의해 실린더 라이너 표면의 내부에 적용하였다. MMC용으로 저합금탄소강에 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 30wt.% ZrO<sub>2</sub> 20wt.%를 혼합한 분말을 80g/min.의 분말공급속도로 아르곤/수소 플라즈마용사를 한 결과, Fig. 4에 보는 바와 같이 금속기지 복합재료 코팅의 효과로 내마모성의 향상을 확인하였다.

2.3 플레임 용사

싱크로나이징 링과 시프트 포크와 같은 코팅된 변속기부품은 일정한 마찰계수를 유지하고 스키핑을 방지하

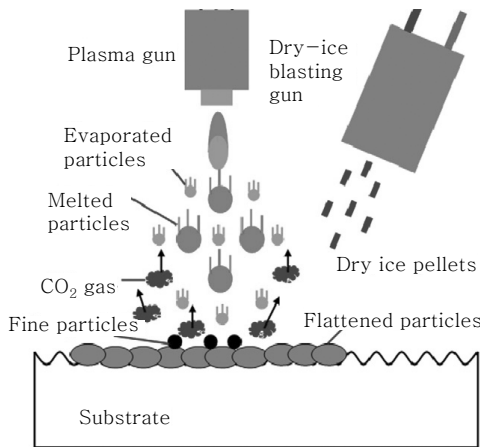


Fig. 2 Schematic diagram of the active processes by dry-ice blasting<sup>13)</sup>

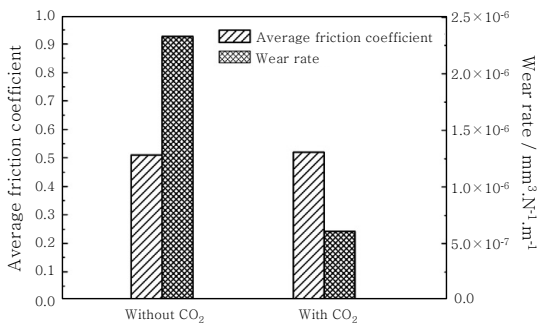
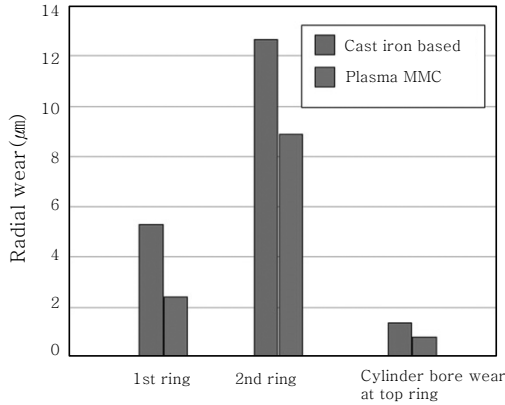


Fig. 3 Comparison of the average friction coefficient and the wear rate of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings plasma-sprayed (a) without and (b) with dry-ice blasting<sup>13)</sup>



**Fig. 4** Radial wear on 1st and 2nd piston ring as well as cylinder bore at the top ring position compared for cast iron and plasma coated cylinder liners<sup>2)</sup>

기 때문에 폴리브덴와이어 플래임 용사를 한다<sup>18)</sup>.

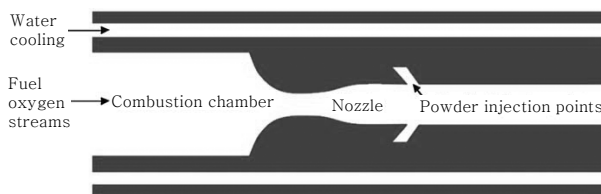
### 2.4 고속산소연료(HVOF)

HVOF(High Velocity Oxygen Fuel)는 하드페이싱, 금속 및 세라믹에 넓은 범위로 증착할 수 있으며 뛰어난 건전성과 밀도로 증착된다. 최근 산소보다 다른 산화제를 사용한 것을 개발하여 예를 들면, 고속공기연료(HVAF, High Velocity Air Fuel)는 항공기 엔진에 적용하는데 더 안전하고 더 경제적인 작업이 가능한 것으로 판명되고 있다<sup>18)</sup>.

피스톤 링은 일반적으로 플라즈마용사공정을 이용하여 코팅되고 디젤엔진에 대한 피스톤 링의 성능을 높이기 위한 경우에 HVOF용사가 이용된다. 또한 금속기질 탄화물을 함유한 코팅물이 피스톤 링에 이용된다<sup>18)</sup>.

R. Kamali 등<sup>19)</sup>은 컴퓨터화한 유체역학(CFD, Computed Fluid Dynamics) 모델을 이용하여 Fig. 5에 제시된 HVOF장치를 개발하였다. 미리 혼합된 산소와 프로판은 연소실에서 연소되어 평행한 면을 가진 노즐로 연결되어 용사되는데 이때 가스속도, 온도, 압력, 마하 수 분포를 인자로 하여, 최적의 연료-산소가스 비율과 전체 가스유동속도를 체계화하여 강력한 HVOF시스템을 설계하였다.

엔진블럭의 내부표면을 HVOF로 ASTM 1020-



**Fig. 5** Schematic of the HVOF thermal spray gun geometry

2.5%Al첨가된 저탄소강으로 코팅한 결과, 스카핑 주요 결합인 스플릿 박리와 20nm크기의 FeAlO<sub>3</sub> 개재물입자에서 균열이 관찰되었다. 향후 이러한 결합의 방지연구가 주요테마가 될 수 있다<sup>20)</sup>.

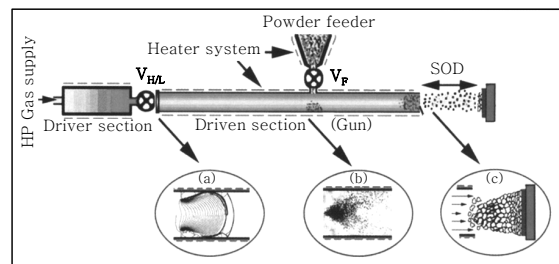
### 2.5 저온분사(Cold spraying)

시프트포크의 마찰부에 저온분사코팅법으로 알루미늄/루미나 후막을 코팅하는 공정을 포함하는 자동차용 시프트포크의 제조방법을 현대자동차<sup>21)</sup>에 의해 제시하였다. 알루미늄 후막은 50~100µm의 두께범위로 알루미늄 분말의 분율이 70~80vol.%, 알루미늄 분말의 분율이 20~30vol. %로 조성되었다.

현대자동차<sup>22)</sup>에 의해 알루미늄 분말 및 실리콘 카바이드(SiC)분말을 혼합/제조하여 실린더헤드의 표면에 저온분사 코팅을 통해 국부적으로 알루미늄 복합재 코팅층을 형성시켜 그 코팅층의 상(phase)이 실린더헤드와 같은 열전도도값을 갖도록 함으로써, 저온분사 코팅 공정을 진행시 소성공이 되도록 하여 실린더헤드의 열피로로 인한 균열을 개선할 수 있었다.

가스의 소비를 낮추고 에너지효율을 증대시킬 수 있는 용사기술, 특히 친환경 저온분사기술이 요구되고 있다. 저온분사기술로서 현재 DeLaval노즐이 필요없는 충격파유기 저온분사 기술이 있으며, 또한 작은 기공을 가진 밀집된 코팅층을 형성시킬 수 있고 대량생산과 경제성이 높은 에어졸 증착 기술이 연구되고 있다.

충격파유기(shockwave-induced) 저온분사는 Fig. 6에서 보는 바와 같이, 고압가스원의 조절밸브 하류흐름(downstream)을 빠르게 열고 닫음으로써 펄스(10~30Hz) 열 초음파흐름을 발생시킬 수 있다. 펄스 흐름은 실린더노즐 내에서 분말을 동시에 가속시킬 수 있고 가열할 수 있다. 종래의 저온분사기술과 달리, DeLaval 노즐이 필요없으며, 가속되는 동안에 분말은 추가적인 에너지를 얻을 수 있다. 이 효과는 강, 티타늄, 서멧과 같은 물질들을 더욱 넓은 범위로 접합을 용이하게 한다. 아울러 간헐적인 가스흐름은 가스의 소비를 낮추고 에너지효율을 증가시킬 수 있다<sup>23)</sup>.



**Fig. 6** Shockwave-induced spraying(SISP)<sup>23)</sup>

## 2.6 에어로졸 증착(Aerosol deposition)

에어로졸 증착기술은 고속가스젯트를 사용하여 매우 높은 속도로 원료분말을 가속하여 비교적 낮은 제조원가로 밀집된 나노결정구조의 고밀도 코팅을 할 수 있는 장점이 있다.

에어로졸 증착 시스템은 저온분사와 마찬가지로 가스를 원하는 속도로 가속시키기 위하여 de Laval 노즐(convergent-divergent)을 선정하였으며 CFD 시뮬레이션은 저온분사 시스템에서 가스유동 거동을 이해하고 노즐설계를 최적화하는데 도움을 주고 있다. 특히 CFD로 설계된 노즐은 코팅품질을 획기적으로 향상시킬 수 있다<sup>24)</sup>. 또한 급속한 코팅이 가능하여 대량생산이 용이하기 때문에 경제적으로도 상당히 매력적이다. 또한 저온 에어로졸 증착은 기관의 고온열화를 최소화할 수 있기 때문에 앞으로 활용범위가 넓을 것으로 예상된다.

## 2.7 플라스틱소재의 금속피막 기술

플라스틱제 부품의 물성을 보완하기 위한 한 수단으로서, 플라스틱 성형체의 표면에 금속피막 또는 세라믹 피막을 형성하여 제품의 질과 내구성을 높이고자 하는 방안이 제시되고 있다.

우종구<sup>25)</sup>에 의하면 플라스틱 기재상의 금속피막 형성 방법에 관한 것으로, 성형된 플라스틱 표면을 엠보싱 또는 블라스팅을 통하여 활성화처리하여 요철면을 형성하고, 열피로강도와 젖음성이 큰 Cu합금, Al합금 또는 Ni합금의 금속 분말을 용사하여 금속 분말이 요철면 주위의 기재 내부로 침투하면서 금속 피막층을 형성하게 하여 균열이나 박리되지 않아 내구성이 뛰어나게 하였다.

## 3. 용사재료에 따른 기술개발 동향

### 3.1 고경도 나노입자

코팅층의 경도를 향상시키기 위하여 금속기지 복합재료(MMC), 알루미늄( $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ )<sup>1)</sup>를 비롯한 금속간화합물, TiAlN계 나노복합재료, TiC계 복합재료, 고Si-Al합금 등을 이용한 고경도 나노입자를 이용하는 연구가 활발히 전개되고 있다.

기공을 감소시키고 균열의 성장을 감소시키는 방법으로서 나노크기의 분말을 이용하여 부분용융 미립자 지역을 함유하는 미세조직을 형성시키는 방법이 유효하다. 지르코니아( $\text{ZrO}_2$ )<sup>6,26)</sup>,  $\text{TiO}_2$ <sup>46)</sup>,  $\text{TiO}_2\text{-NiCl}$ <sup>47)</sup> 혹은 알루미늄

나( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )<sup>8)</sup>, AlSi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>48)</sup> 코팅법을 예로 들 수 있다. 대기플라즈마용사(APS)는 비교적 높은 증착효율, 유연성 및 자동화의 용이성으로 인하여  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅을 증착하는데 산업적인 공정이 가능하다. 대기플라즈마용사는 분말을 증착하는데 사용되는데, 매우 낮은 기공도로 밀집되고, 접착력이 강하고 균일한 코팅을 형성한다는 장점이 있다<sup>27)</sup>.

알루미늄주조 엔진블록의 실린더 보어는 이 전에 니켈계 복합재료 혹은 경질크롬이 적용된 실적<sup>28)</sup>이 있지만, 세라믹입자에 의해 부분적으로 강화시킨 탄소강으로 이루어진 코팅물<sup>4,29)</sup>로 용사를 이용하여 제조되고 있다.

디젤엔진의 실린더런닝 표면에 나노결정구조의 FeC 용사코팅은 응집된 마찰막으로 인하여 하중과 작동온도가 증가함에 따라 연강에 마찰마모(abrasion)와 마찰 화학적인 작용으로 표면피로 특성을 변화시킬 수 있을 것으로 예견된다<sup>30)</sup>.

### 3.2 금속간화합물

용사가 가능한 알루미늄나이드 금속간화합물은  $\text{Ni}_3\text{Al}$ ,  $\text{NiAl}$ ,  $\text{Fe}_3\text{Al}$ ,  $\text{FeAl}$ ,  $\text{Ti}_3\text{Al}$ ,  $\text{TiAl}$ ,  $\text{TiAl}_3$ 가 있다. 특히 FeAl계 코팅은 부식분위기에서 쉽게 산화될 뿐만 아니라 불량한 기공성(porosity)과 더 많은 압축잔류응력으로 인하여 APS 공정을 이용하는 것은 어려워 HVOF가 가장 많이 쓰이고 있다. 그러나 NiAl계와 TiAl계 코팅은 FeAl계 코팅과는 달리, HVOF에 의해 주로 생산되지 않고 APS에 의해 거의 동등하게 생산되고 있다<sup>1)</sup>.

TiAl금속간 화합물은  $\gamma$ 상(TiAl)과  $\alpha_2$ 상( $\text{Ti}_3\text{Al}$ )의 2상 층상조직으로 되어 있다. 이 화합물은 종래의 Ni초합금과 비교하여 고강도비를 갖고 있으며, 세계 최초로 일본에서 승용차용 터보 과급기로서 실용화 실적을 갖고 있다<sup>31)</sup>.

실리사이드를 직접 TiAl금속간 화합물에 형성하면 Si에 의한 취화와 열팽창차에 의해 계면에서 층간 박리가 일어날 가능성이 높다. 이 문제를 해결하기 위해 Si의 확산 저지 및 열응력완화의 역할로서 고용점 금속실리사이드와 TiAl금속간 화합물의 중간에 Nb층을 삽입하여 NbSi<sub>2</sub>/Nb 및 MoSi<sub>2</sub>/Mo/Nb코팅을 TiAl금속간화합물 위에 치밀하게 형성시켰다<sup>32,33)</sup>.

피스톤링은 일반적으로 코팅두께는 10~100 $\mu\text{m}$  범위이다. 종래에는 경질크롬으로 코팅되는데, PVD기술에 의해 질화크롬으로 갈바니 공정에 의해 증착되었지만<sup>34)</sup>, 최근에는 대부분 아크증발법(evaporation)이 적용되거나 혹은 금속기지 복합재료(MMC)를 이용하여 용사에 의해 제조된다<sup>35)</sup>.

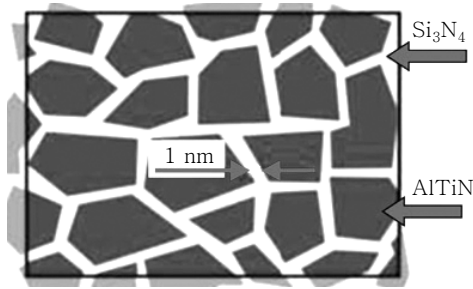


Fig. 7 Nanocomposite structure of AlTiN and Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub><sup>36)</sup>

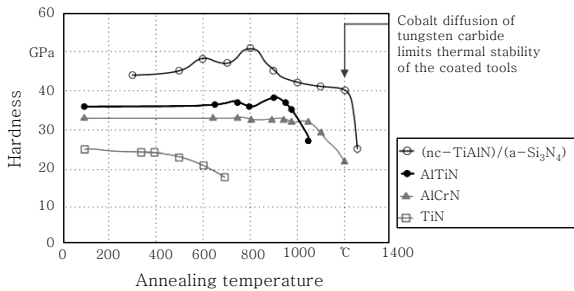


Fig. 8 Influence of nanocomposite structure on spinodal segregation<sup>36)</sup>

### 3.3 TiAlN계 나노복합 재료

Ti, Al, Cr 등과 같은 원소의 혼합되어 있는 TiAlN 계 나노복합조직 막을 Si기지 내에 혼입시키는 기술은 대단히 어려운 것으로 알려져 있는데, Cselle T 등<sup>36)</sup>에 의해 성공하였다. 나노결정의 TiAlN입자 혹은 AlCrN 입자 비정질 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>기지 내에 혼입된 형태의 구조를 Fig. 7에 나타내었다.

이 코팅기술의 가장 큰 장점은 Fig. 8에 제시한 바와 같이 종래의 기술과 비교해서 1200°C의 어닐링온도에서도 40GPa이라는 놀랄만한 정도의 상승을 가져와 내열성이 크게 증가한다는 점이다. 이러한 고경도 나노복합조직의 개발은 향후 코팅기술의 발전에 크게 기여할 것으로 고려되고 있다.

### 3.4 TiC계 복합 재료

TiC-TiC<sub>2</sub>복합재료는 높은 용융점 뿐만 아니라 높은 경도, 뛰어난 내마모성과 양호한 열안정성을 갖고 있으며 동시에 동종의 세라믹부품에 비해서 우수한 파괴인성과 굴곡강도를 나타내고 있다. 최근 DuO 등<sup>37)</sup>은 레이저표면 기술로 TiC-TiB<sub>2</sub>복합코팅물을 합성하였으며 Masanta 등<sup>38,39)</sup>은 강표면에 TiC-TiB<sub>2</sub>복합코팅물을 제조하기 위하여 레이저클래딩으로 SHS(Self-propagating High-temperature Synthesis) 처리하여 내마모성을 크게 향상시켰다. 그러나 마그네슘합금은 낮은 용융점으로

인하여 다른 방법이 강구되어 대기 플라즈마용사법의 적용을 시도하였다. 그러나 TiC와 TiB<sub>2</sub>원료분말의 비산(in flight) 산화로 말미암아 어려움을 겪은 결과, 최근 SHS 대기 플라즈마용사법을 복합한 RPS (Reactive Plasma Spraying) 기술을 적용시키는 연구<sup>40,41)</sup>가 활발히 추진되고 있다.

### 3.5 고Si-Al합금

알루미늄합금 기재를 자동차의 섀시부품에 표면처리 피막 시에 용제법 등으로 형성이 곤란한 Si 30wt.% 이상 첨가한 고Si-Al합금을 기본으로 하여 마찰특성이 우수한 용사피막이 개발되었는데, Hiroyuki Mori는 CO<sub>2</sub>결감과 환경부하저감을 목표로 Si함유 표면처리피막<sup>42)</sup>(고Si-Al합금용사피막)의 제조기술을 확립하였다.

알루미늄합금의 내마소성 개선에는 첨가원소 중에서도 Si량을 높이는 것이 효과적이라는 것이 알려져 있지만, 용제법과 분말압축법에 의한 고Si합금의 제조에는 구조성과 가공성의 관점에서 어려운 과제로 남아 있다. 그래서 표면처리방법으로서 재료자유도가 높은 용사법에 주목하여 종래에 제조곤란한 Si 30wt.% 이상의 고Si-Al합금 피막형성을 시도하였다<sup>42)</sup>.

고Si-Al합금 용사피막의 정출 Si입자의 크기는 평균 1μm 이하인 반면에 A390주조재에는 약 20μm의 초정 Si가 관찰되었다. 용사피막은 주조재와 비교해서 작은 미세조직의 정출 Si입자가 얻어지는데 이것은 용사법이 냉각속도가 큰 제조공정이기 때문에 비평형재료로 형성된 것이라고 추정된다<sup>42,43)</sup>.

카에어콘용 컴프레서 섀시부에 Cu-Sn-Pb합금을 용사한 사판에 의해 내소부성을 확보하고 있다. 그렇지만 이 용사재료에는 환경부하물질인 납(Pb)을 함유하고 있기 때문에 납 등의 환경부하물질을 함유하지 않은 새로운 섀시재료가 필요하게 되었다. 이 고Si-Al합금용사피막은 컴프레서의 실기평가에서 Cu-Sn-Pb합금 용사피막과 거의 같은 내소부성을 나타내었다. 이 때문에 고Si-Al합금용사피막은 종래의 Cu-Sn-Pb합금 용사피막에 대신할 수 있다. 대체프론화에 대응한 납 등을 사용하지 않은 새로운 컴프레서 사판재료로서 적용되고 있다<sup>44)</sup>.

고Si-Al합금 용사피막은 카에어콘용 컴프레서 사판에 채용되고 있다. 자동차에 탑재된 에어컨에 있어서도 오존층파괴의 관점에서 대체 프론가스가 추진되고 있다. 종래의 염소계 프론이 가진 극압성이 상실되고 컴프레서의 윤회상태는 보다 엄격하게 되어, 섀시부의 내소부성과 내마모성의 확보가 과제로 되어 있다.

## 4. 향후 기술전망

### 4.1 무연(Pb-free) 재료개발

CO<sub>2</sub>절감과 환경부하저감을 목표로 표면처리 기술이 절박한 시점에 있다. 특히 대체프론화에 대응한 납 등을 사용하지 않은 새로운 자동차부품이 요구되고 있다<sup>44</sup>). 종래의 용사재료는 환경부하물질인 납(Pb)을 함유하고 있기 때문에 납 등의 환경부하물질을 함유하지 않은 새로운 섹트공료가 필요하다. 일례로 Si함유 표면처리피막(고Si-Al합금용사피막<sup>42</sup>)이 개발되어 있다.

용사에 의한 고Si-Al합금 용사피막은 대기중 무운활하에서 우수한 마찰특성을 나타낸다. 이 용사피막을 사판에 적용함으로써 내소부성을 확보할 수 있고 대체프론화에 대응한 카에어콘용 콤프레서의 Pb-free화를 가능하게 한다. 향후 본 용사피막은 윤활조건이 열악한 환경에서도 내마모성을 견비하고 저마찰특성이 필요한 엔진부품, 각종 콤프레서 등의 섹트공부에의 응용이 기대된다. 향후 고Si-Al합금 용사피막을 대신할 수 있는 새로운 코팅재료의 개발이 기대되며 그 적용범위도 자동차부품을 비롯하여 기계부품, 금형, 공구 등으로 넓어질 것으로 예상된다.

### 4.2 품질향상기술

품질향상을 위하여 척도가 될 수 있는 인자로서 가장 높은 증착 효율, 가장 작은 기공 및 가장 높은 마이크로 경도를 열거할 수 있다. 지금까지 화학적 에칭은 높은 가격과 심각한 오염으로 인한 품질저하가 대두되어, 이를 극복하기 위하여 플라즈마처리를 위시한 건식방식이 플라스틱의 표면특성을 개질하기 위한 연구활동<sup>9</sup>)으로 더욱 활발히 전개되고 있다.

디젤엔진, 가솔린 엔진, 가스터빈 등의 열변환시스템 장치에서 에너지효율을 극대화하기 위해서는 더욱 고도의 내열특성을 지닌 내열소재의 개발이 요구되고 있다. 한편 금속 단일체로서는 현재 그 사용한계 온도가 1000℃ 정도로 그 이상의 온도 분위기에서 작동되는 부품은 금속간 화합물 또는 세라믹 소재의 사용이 불가피하다. 그러나 이들 비금속 소재는 난가공성과 취약성이 문제이므로 이에 대한 해결이 요구되고 있다.

### 4.3 결함 억제기술

종래의 용사과정은 용사방법과 제조인자에 의해 다소의 기공과 상(phase) 조성분포에 따라 불균일 구조가 형성되는 경향이 있다. 알루미늄고갈지역은 산소화산을

쉽게 하기 때문에 알루미늄함량의 차이로 인한 불균일 코팅구조가 얻어지면 원하는 성질을 얻을 수 없다. 고온거동에서 산화생성물의 보호능력에 의해 영향을 받는다. 합금조절은 파손을 억제하고 α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 핵생성을 촉진하기 위하여 연구<sup>1</sup>)되고 있다. α-알루미나 상의 형성은 산화철의 급속한 성장을 방지한다. 용사조직에서 산소통로가 발생하는 것과 사용도중 파손의 발생은 산화속도를 결정한다. 향후 산화속도를 억제하기 위한 합금 조절에 대한 연구는 더욱 활성화 될 수 있을 것으로 예상된다.

코팅의 마모 메커니즘은 접착유기 파쇄(spallation)와 층상의 미세파괴로 설명할 수 있다. 코팅층의 내마모성을 향상시키기 위해서는 나노구조의 분말을 이용하여 용사하여야 하며 코팅층의 기공(pore), 층상입계(interlamellar)와 층상입내(intralamellar) 균열과 같은 마이크로 크기의 결함을 감소시켜야 한다<sup>8</sup>).

### 4.4 고효율 저온분사 기술

많은 사례에서 저온분사는 제조단계를 생략하거나 줄일 수 있는 더욱 경제적인 방법으로 인정받고 있으며, 친환경 대체기술로 그 가능성을 더욱 높이고 있다. 특히 저온분사는 마그네슘과 알루미늄합금과 같은 부식에 예민한 재료에 적용이 더욱 증가되고 있다.

에너지효율을 향상시킬 수 있는 새로운 미래형 친환경 용사 기술로서 ① DeLaval노즐이 필요없는 충격과 유기 저온분사 기술, ② 작은 기공을 가진 밀집된 코팅층을 형성시킬 수 있어 급속한 코팅이 가능하여 대량생산이 용이하므로 경제성이 있는 에어로졸 증착 기술 등에 대한 연구가 활발히 전개될 것으로 예상된다.

최적화된 저온 에어로졸 코팅기술은 태양전지 등의 제조에도 코스트를 감소시키는데 큰 도움을 줄 수 있다. 항공우주산업과 생체의학분야의 내부식고온보호의 넓은 면적 뿐만 아니라 마이크로 액추에이터와 고속 광학 모듈레이터와 같은 매우 작은 소자(device)에도 사용할 수 있다. 향후 자동차산업 분야에도 큰 활용이 기대된다<sup>24</sup>).

### 4.5 금속간화합물 적용기술

용사기술에 적용되는 FeAl계, NiTi계, TiAl계, NiAl계, MoSi<sub>2</sub>계, Nb<sub>3</sub>Al계 등과 같은 금속간화합물은 내산화성이 가장 중요한 특징이 되는데, 특히 NiAl은 접합코팅계에 광범위하게 사용될 것이다. 향후 금속간화합물은 친환경 자동차부품에 새로운 가동환경과 사용조건에서 양호한 결과를 얻을 수 있을 것이다<sup>45</sup>).

FeAl에 대해서는 HVOF 공정에서는 상당히 연구되어 왔으나 플라즈마기술 혹은 저온분사, 생체의학 계통에서는 거의 진전되지 못하고 있다<sup>45)</sup>. FeAl과 TiAl 금속간화합물은 코팅관련 연구에 별로 적용되지 않았지만, 향후 좋은 선택과제가 될 수 있을 것이다.

향후 TiAl금속간 화합물은 탁월한 특징을 살려 Ni기 초합금 등을 대체하여 내열부품에도 적용범위를 확대해 갈 것으로 예상된다. 적용범위 확대를 위해서는 종래 800℃정도가 한계인 TiAl금속간 화합물의 내열 내산화성을 향상 시킬 필요가 있다. 또한 Ni기 초합금과 같이 열차폐 코팅 또는 경사기능화에 의한 내열, 내산화코팅이 필요하다고 생각된다<sup>31)</sup>.

TiAl금속간화합물 위에 NbSi<sub>2</sub>/Nb 및 MoSi<sub>2</sub>/Mo/Nb코팅은 1000℃를 초과하는 대기분위기에서도 어느 정도의 내산화성을 갖는 것이 밝혀지고 있다. 현재 이에 관한 연구는 시작일 뿐, 금후의 과제가 많이 남아 있다. 구체적으로 ① 500~700℃의 중간온도 영역의 산화에 의한 코팅층의 분체화 현상에 대한 대책, ② 코팅 단부의 처리 ③ 이물손상(foreign object damage)에 대한 건전성, ④ 원심력 하에서의 건전성 등이 있다<sup>26)</sup>.

금후 내산화 코팅으로써 이와 같은 문제를 해결하여 내열, 내크리프성이 탁월한 금속간화합물의 합금설계 연구와 실용화 연구개발을 추진해 갈 것이다.

용사 시에 입자의 크기를 나노크기로 감소시킴으로써 품질을 개선시키거나 향상시키는 연구가 향후 진전될 수 있을 것이다<sup>45)</sup>.

#### 4.6 금속피막의 플라스틱제품 기술개발

플라스틱 소재와 금속간의 접합력은 일반적으로 상당히 낮고 사용도중 균열이 발생하고, 또한 두꺼운 피복층 형성은 불가능하므로 두껍게 피복되어야 하는 용도로는 적용할 수 없고 금속피막의 형성 공정이 매우 복잡하고 제품단가가 고가로 되는 문제가 있다. 향후 단가가 저렴하고 경량인 플라스틱 부품의 고유 물성을 최대한 발휘하되 금속에 비해 취약한 물성을 보강하고, 고중량의 금속부품을 대체할 수 있는 금속 피막의 플라스틱 제품의 개발이 요구되고 있다.

최근에는 고성능 플라스틱이 개발됨에 따라 기존의 금속으로 제조되고 있던 많은 기계부품들이 저 중량의 플라스틱제품으로 대체되고 있다. 그 일례로, 요즘은 전 세계적으로 집중적인 관심을 받고 있는 하이브리드 차량의 경우, 자동차 전체의 무게를 줄여야 하므로 엔진 밸브의 커버 등 관련 부품은 일반 차량과는 달리 경량의 플라스틱제 부품이 주로 적용되고 있다<sup>25)</sup>.

## 5. 결 론

1) 미래형 친환경 용사기술을 정착해 나가기 위해서는 CO<sub>2</sub>절감과 환경부하저감을 목표로 하는 용사기술이 요구되고 있으며 납(Pb) 등의 환경부하물질을 함유하지 않은 새로운 선통재료의 개발이 기대된다.

2) 플라즈마 용사기술을 확립하기 위해서는 극초단파 처리기술, 드라이아이스 블래스팅 처리기술, 나노구조의 원료(분말)처리 기술, 금속기지 복합재료처리기술 등의 기술개발이 필요하다.

3) 가스의 소비를 낮추고 에너지효율을 증대시킬 수 있는 저온분사 기술의 확립이 요구되고 있다. 특히 충격파유기 저온분사 기술, 에어로졸 증착 기술 등의 연구개발이 필요하다.

4) 고경도 나노입자 강화기술을 확립하고, 용사코팅시에 발생하는 결함(porosity) 및 균열의 감소기술을 정착시켜 나가야 할 것이다.

5) 자동차 전체의 무게를 줄이기 위하여 기존의 금속제품 대신에 금속피막 혹은 세라믹피막을 형성시킨 새로운 저중량 플라스틱제품의 개발이 전망된다.

## 후 기

본 기술해설은 한국과학기술정보연구원이 미래창조과학부 과학기술진흥기금과 복권기금을 지원받아 수행하는 ReSEAT 프로그램의 성과물입니다.

## Reference

1. N. Cinca et al. : Thermal spraying of transition metal aluminides: An overview, *Intermetallics* **24** (2012) 60~72
2. Peter Ernst et al. : Thermal spray applications in powertrain contribute to the saving of energy and material resources, *Surface & Coatings Technology* **202** (2008) 4428~4431
3. Sasaki Masato, Takahashi Tomokatsu et al. : Society of Automotive Engineers, Symposium guide book, **2010-5097**, (2010) (in Japanese)
4. Lampe T, Eisenberg S et al. : Plasma Surface Engineering in the Automotive Industry—Trends and Future Perspectives, *Surface and Coatings Technology* **174** (2003) 1~7
5. G. Barbezat : Proceeding ITSC, 2004, Osaka, Japan.
6. J. F. Li et al. : Improvement in wear resistance of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coating using nanostructured powder, *Tribology International*, **37** (2004) 77~84
7. L. Wang et al. : Microstructure and indentation mechanical properties of plasma sprayed nano-bimodal and conventional ZrO<sub>2</sub>-8wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermal



- barrier coatings, *Vacuum* **86** (2012) 1174~1185
8. H. Luo et al. : Indentation fracture behavior of plasma-sprayed nanostructured  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -13wt.% $\text{TiO}_2$  coatings, *Materials Science and Engineering, A* **346** (2003) 237~245
  9. M. Noeske et al. : Plasma jet treatment of five polymers at atmospheric pressure: surface modifications and the relevance for adhesion **24** (2004) 171~177
  10. C. L. Li, et al. : The effect of NiCr intermediate layer on corrosion behavior of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  ceramic coated materials, *Surface and Coatings Technology*, **124** (2000) 53~60
  11. E. Sourty et al. : Chromium oxide coatings applied to magnetic tape heads for improved wear, *Tribology International*, **36** (2003) 389~396
  12. In-Woong Lyo et al. : Microstructure and tribological properties of plasma sprayed oxide molybdenum oxide composite coatings, *Surface and Coatings Technology* **163-164** (2003) 413~421
  13. Shujuan Dong et al. : Microstructure and properties of  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  coating deposited by plasma spraying and dry-ice blasting, *Surface and Coatings Technology*, **225** (2013) 58~65
  14. J. Ehlbeck et al. : Moving atmospheric microwave plasma for surface and volume treatment, *Surface and Coatings Technology*, **174** (2003) 493~497
  15. Y. Wu, M. Kuroda et al. : Nanotextures fabricated by microwave plasma CVD, *Surface and Coatings Technology*, **174** (2003) 867
  16. C.-K. Jung et al. : Development of painting technology using plasma surface technology for automobile parts, *Thin Solid Films* **506-507** (2006) 316~322
  17. A. Cellard, V. Garnier, G. Fantozzi, G. Baret, P. Fort, *Ceram. Int.* **35** (2009) 913
  18. Dagishi Ryutaro, Kawaguchi Jin et al. : Society of Automotive Engineers, Symposium guide book, **2008-5638**, (2008) (in Japanese)
  19. R. Kamali, A. R. Binesh : The importance of sensitive parameters effect on the combustion in a high velocity oxygen-fuel spray system, *International Communications in Heat and Mass Transfer* **36** (2009) 978~983
  20. A. Edrissy et al. : Investigation of scuffing damage in aluminum engines with thermal spray coatings, *Wear* **259** (2005) 1056~1062
  21. Hyundai Motor Co. : Die casting method of shift fork for vehicle(Korean Patent 10-0666773 inventor : Ha Seok) (in Korean)
  22. Hyundai Motor Co. : Method for improving thermal stress of cylinder head for auto-mobile(Korean Patent 10-0706378, inventor : Ha Seok) (in Korean)
  23. Julio Villafuerte : Current and Future Applications of Cold Spray Technology, *Metal Finishing* **108**, (2010) 37~39
  24. M. W. Lee et al. : Optimization of supersonic nozzle flow for titanium dioxide thin-film coating by aerosol deposition, *Journal of Aerosol Science* **42** (2011) 771~780
  25. Method for forming metallic coating on plastic substrate Korean Patent 10-0856662, inventor : Woo, Jong-Gu) (in Korean)
  26. F. Zang et al. : *Journal of Alloys and Compounds*, **422** (2006) 308~312
  27. Zhijian Yin et al. : Effect of the thickness on properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  coatings deposited by plasma spraying, *Materials Characterization* **62** (2011) 90~93
  28. Maier K : *Zylinderlaufläufchen im modernen Motorenbau. Galvanotechnik*, **87** (1996) 1566~1572
  29. Bobzin K, Ernst F, et al. : Thermal Spraying of Cylinder Bores with the Plasma Transferred Wire Arc Process. *Surface and Coatings Technology* **202** (2008) 4438~4443
  30. M. Hahn et al. : The impact of microstructural alterations at spray coated cylinder running surfaces of diesel engines, *Wear* **271** (2011) 2599~2609
  31. Nagatanisaki Wayou, "Trend of development for new stress-relief functionally graded material", *Metal (Japan)*, **83-6**, (2013), 511~515 (in Japanese)
  32. M. Ohshima et al. : *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy*, **59** (2012), 443~447 (in Japanese)
  33. M. Ohshima et al. : *Transactions of the Materials Research Society of Japan*, **36** (2011), 523~526
  34. J. Vetter et al. : *Surface Treatment Selections for Automotive Applications. Surface and Coatings Technology*, **200** (2005) 1962~1968
  35. Ernst P et al. : *Thermal Spray Applications in Powertrain Contribute to the Saving of Energy and Material Resources. Surface and Coatings Technology* **202** (2008) 4428~4431
  36. Cselle T : *Application of Coatings for Tooling Quo Vadis, Vakuu in Forschung und Praxis VIP* **17(S1)**: (2005) 33~39
  37. B. S. Du et al. : Phase constituents and microstructure of laser synthesized  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$  reinforced composite coating on steel, *Scripta Materialia* **59**, (2008) 1147~1150
  38. M. Masanta et al. : Tribological behavior of  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite coating synthesized by combined SHS and laser technology, *Surface and Coatings Technology* **204** (2010) 2527~2538
  39. M. Masanta et al. : Microstructure and mechanical properties of  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiC}$  composite coatings developed by combined SHS, sol-gel and laser technology, *Surface and Coatings Technology* **204** (2010) 3471~3480
  40. Y. Yang et al. : In situ nanostructured ceramic matrix composite coating prepared by reactive plasma spraying micro-sized  $\text{Al-Fe}_2\text{O}_3$  composite powders, *Journal of Alloys and Compounds* **509** (2011) L90~L94
  41. Z. P. Mao et al. : Wear resistance of reactive plasma sprayed and laser remelted  $\text{TiB}_2$ - $\text{TiC}_{0.3}\text{N}_{0.7}$  based

- composite coatings against medium carbon steel, Applied Surface Science **257** (2011) 2610~2616
42. Mori Hiroyuki, Nakanishi Kazuyuki et al. : Journal of the Japan Institute of Metals, **65** (2001) 707 (in Jananese)
43. Motor Fan illustrated, separate volume **32** (2009) (in Jananese)
44. Mori Hiroyuki, Nakanishi Kazuyuki et al. : Tribology conference **5** (2006) 349 (in Jananese)
45. Nuria Cinca et al. : An overview of inter-metallics research and application, Status of thermal spray coatings, Journal of Materials Research and Technology, **2** (2013) 75-86
46. Tae-Gu Kang et al. : Photoelectrical Conductivity and Photodegradation Properties of TiO<sub>2</sub> and Ag Sputtered TiO<sub>2</sub> Plasma Spraying Coatings, Journal of KWJS, **27-2** (2009) 156~161 (in Korean)
47. Kang Tae-Gu et al. : Characteristics of Plasma Sprayed TiO<sub>2</sub>-NiCr Conductive Heating Roll Coatings, Journal of KWJS, **25-4** (2007) 366~372 (in Korean)
48. Joon-Won Min et al. : Microstructure and Tribological Characteristics of AlSi-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Composite Coating Prepared by Plasma Spray, Journal of KWS, **22-5** (2004) 440~446 (in Korean)



- 유호천
- 1951년생, 공학박사
- 한국과학기술정보연구원 전문연구위원
- 용접야금 및 공정, 금속공학, 정보분석
- e-mail : yooho278@reseat.re.kr