

研究論文
------

大韓熔接學會誌  
 第9卷第3號 1991年 9月  
 Journal of the Korean  
 Welding Society  
 Vol.9, No.3, Sep., 1991

## 세라믹 용射皮膜의 强度向上에 관한 研究

— 續層形態가 皮膜强度에 미치는 影響 —

김영식\* · 배차현\*\* · 김영식\*\*\*

### A Study on the Strengthening of the Ceramic Coating Layer on the Steel Substrate

— The effect of the deposition configuration on the strength of the coating layer —

Y. S. Kim\*, C. H. Bae\*\*, Y. S. Kim\*\*\*

**Key Words** : Flame Spray(프레임 용사),  $TiO_2$  Ceramic(티타니아 세라믹), Bond Coating(본드코팅), Composite Coating(복합코팅), Mixed Coating(혼합코팅), Microhardness Test(미소경도시험), Thermal Shock Test(열충격시험), Adhesive Strength Test(밀착강도시험), Erosion Test(이로우전시험), Corrosion Test(부식시험)

#### Abstract

The purpose of this paper was to investigate the effect of deposition configuration on the mechanical properties of the flame sprayed titania ceramic coating. The sprayed deposition configuration was made in different five types with titania ceramic and Ni-base alloy on the mild steel substrate.

The composite coating exhibited superior mechanical properties such as hardness, adhesive strength, thermal shock resistance and corrosion resistance, whereas the mixed coating proved to be more resistant to erosion. Especially graded coating, which consist of Ni-base alloy undercoat, intermediate grade coat and titania ceramic overcoat, showed excellent mechanical properties.

---

\* 정회원, 한국해양대학  
 \*\* 정회원, 부산공업대학  
 \*\*\* 정회원, 부산수산대학교

1. 緒 論

금속표면에 대한 세라믹 용사는 금속과 세라믹의 두 가지 특성을 동시에 만족시키는 신소재 창제기법으로서 최근들어 많은 각광을 받고 있다<sup>1)</sup>. 그러나 용사와 정중 발생하는 각종 역학적, 야금학적 현상으로 인해 용사피막과 素地(substrate) 금속사이의 밀착특성과 용사피막을 형성하는 입자와 입자사이의 밀착특성이 낮아 신뢰성과 내구성이 충분한 용사제품을 얻는데는 아직도 많은 문제점이 남아있다<sup>2)</sup>.

한편 TiO<sub>2</sub> 세라믹은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, ZrO<sub>2</sub> 등과 함께 산화물계 세라믹의 대표적인 것 중의 하나로 내식, 내마모성이 뛰어난 뿐 아니라 치밀하고 양호한 가공성을 지니고 있음<sup>3)</sup>에도 불구하고 아직 TiO<sub>2</sub> 세라믹 용사피막에 관한 연구보고는 거의 이루어지지 않고 있다<sup>4)</sup>.

이에 본고에서는 TiO<sub>2</sub> 세라믹 용사피막의 강도를 향상시키기 위한 연구의 일환으로, 프레임(flame) 용사법에 의한 TiO<sub>2</sub> 세라믹의 용사에 있어서 그 적층형태를 달리하여 용사하고, 이와같이 작성된 각각의 용사피막에 대해 특성평가시험을 행함으로서 이러한 적층형태가 용사피막의 제특성에 미치는 영향을 정량적으로 검토하였다.

2. 實驗方法

2.1. 시험편의 제작

본 실험의 용사장치는 Eutectic社製의 프레임 용사장치(Terodyn System 2000)를 사용하고 素地금속 재료로는 탄소강 평판(SS41, 30×40×6mm t)을 사용하였다. 또한 본드코팅재료로는 Ni-5% Al 합금분말(粒徑 46-107μm)을, 세라믹코팅재료로는 TiO<sub>2</sub>분말(粒徑 15-88μm)을 사용하였다. 前處理로서 #40 알루미나 블라스트에 의해 素地금속 표면을 粗面化하고 아세톤으로 초음파 세척을 행한 후 재료 및 적층형태가 다른 5 종류의 용사피막을 작성하였다. Table 1, 2는 각각 본 실험에 있어서의 용사조건 및 용사피막의 적층형태를 나타낸다. Table 2의 시편 A는 본드코팅용 합금분말만을, 시편 B는 세라믹분말만을 용사한 시편이다. 시편 C는 본드코팅용 합금분말을 용사한 후 그 위에 세라믹분말을 용사한 2층 복합피막이다. 또 시편 D는 본드코팅용 합금분말과 세라믹분말을 1:1의 중

Table 1 Spraying condition

Oxy. gas pressure	343 kPa
Ace. gas pressure	98 kPa
Air pressure	274 kPa (Ceramic coating)
Spraying distance	200mm (Ni - base alloy coating) 150mm (Ceramic coating)
Spraying rate	3.6 kg/hr (Ni-base alloy coating) 1.6kg/hr (Ceramic coating)

Table 2. Deposition configuration of sprayed coating

Specimen	Deposition configuration	Thickness of coated layer (μm)
A	Ni-base alloy coating	360
B	Ceramic coating	330
C	Composite coating (2 layer)	350
D	Mixed coating (A : B=1 : 1)	330
E	Composite coating (5 layer)	390

량비로 혼합하여 일시에 용사한 혼합피막이고 시편 E는 素地금속표면에 먼저 본드코팅용 합금분말을 용사하고, 그 위에 본드코팅용 합금분말과 세라믹분말의 혼합비율을 3:1, 1:1, 1:3으로 한 혼합분말을 차례로 용사하여 3층의 혼합피막을 작성한 후 그 위에 다시 세라믹분말을 용사한 5층 복합피막이다.

2.2. 特性評價試驗

상기와 같이 작성된 5 종류의 용사피막에 대해 이러한 적층형태가 용사피막의 제특성에 미치는 영향을 검토하기 위해 다음과 같은 방법으로 특성평가시험을 행하였다.

(1) 조직관찰 및 경도시험

금속현미경을 이용해 용사피막의 미시적 구조를 조사하고 마이크로비커스 경도시험기에 의해 용사피막의 표층단면경도를 측정하였다.

(2) 열충격시험

800℃의 전기저항로 중에서 시편(32×12×6mm t)을 10분간 유지한 후 20℃의 청수중에서 급랭시키는

방법으로 열충격시험을 행하고 이러한 열충격에 의한 용사피막의 박리나 부풀음 또는 피막의 깨어짐이 관찰 될 때 까지의 반복횟수를 조사하였다. Fig. 1은 열충격시험장치의 개략도를 나타낸다.

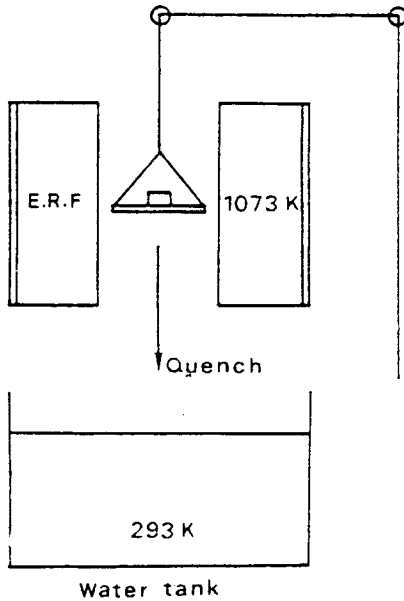


Fig. 1 Schematic illustration of thermal shock test

(3) 밀착강도시험

만능재료시험기에 3점굽힘시험용 지그를 제작, 부착하여 1mm/min의 변위제어속도로 시편 (24.5×5×6 mm t)에 하중을 가하는 굽힘시험을 행하여 용사피막의 완전한 박리가 일어나는 시점에서의 변위를 측정하였다. Fig. 2는 밀착강도시험장치를 나타낸다.

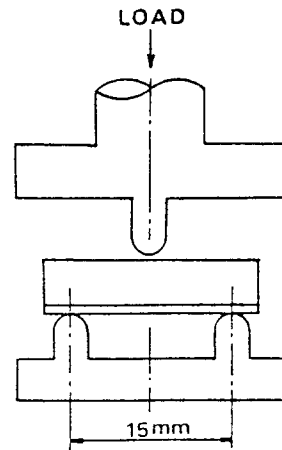


Fig. 2 Schematic illustration of adhesive strength test

(4) 이로우전 (erosion) 시험

블라스트장치를 이용하여 시편 (30×40×6mm t)의 용사피막표면으로부터 70mm의 높이에서 #40 알루미나 블라스트재를 98kPa의 압력으로 60초간 분사하여 감량된 피막의 무게를 측정하였다. Fig. 3은 이로우전시험장치의 개략도를 나타낸다.

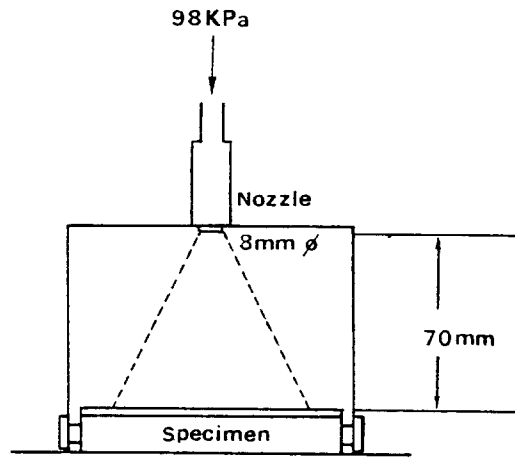


Fig. 3 Schematic illustration of erosion test

(5) 부식시험

65°C, 20%의 황산수용액중에 시편 (20×20×6mm t)을 120분간 침지하여 용사피막의 부식상태를 외관형상과 금속현미경조직사진에 의해 관찰하였다. Fig. 4는 부식시험장치의 개략도를 나타낸다.

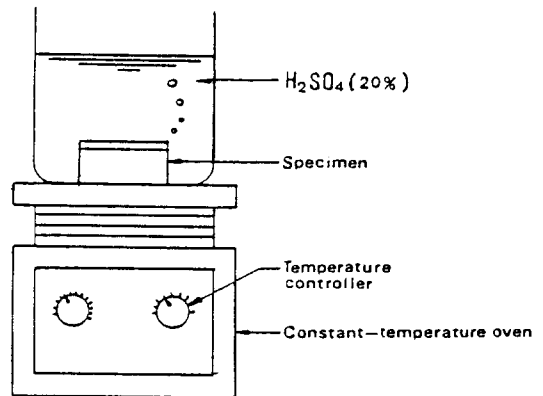


Fig. 4 Schematic illustration of corrosion test

### 3. 結果 및 考察

#### 3.1. 적층형태에 따른 용사피막의 조직 및 경도 특성 변화

Photo. 1은 금속현미경사진에 의한 시편 C, D 및 E의 미세적 구조를 나타낸 것이다. 素地금속표면에 합금분말을 용사한 후 세라믹분말을 용사한 시편 C의 경우는 용사층 사이의 경계가 뚜렷하나 두 분말을 혼합하여 일시에 용사한 시편 D의 경우는 용사피막의 경계가 나타나지 않고 두 재료가 혼재된 조직으로 되어있

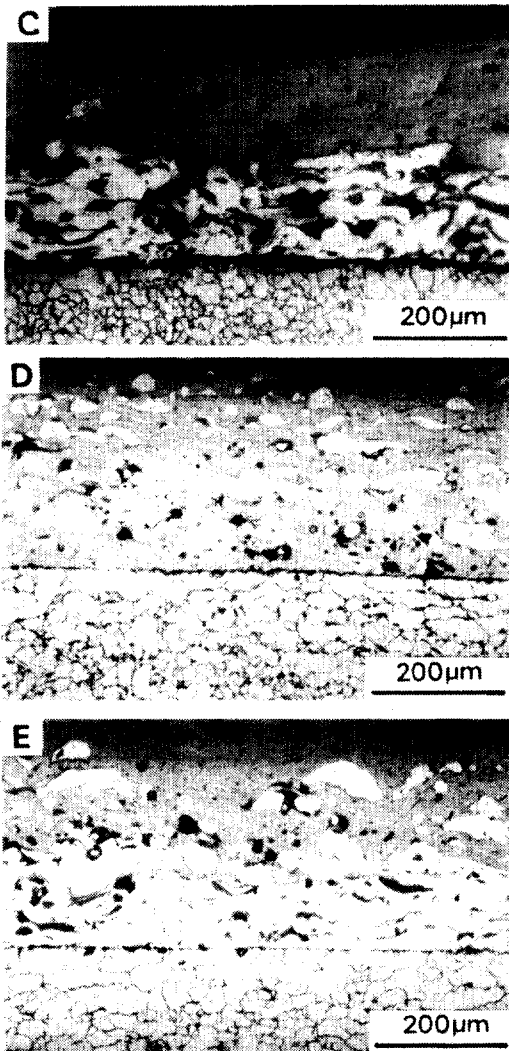


Photo. 1 Microstructure of sprayed coating

음을 알 수 있다. 또한 시편 C, E에 비해 시편 D가 조직이 더욱 치밀하고 기공도 상당히 감소되어 있는 것을 알 수 있는데 이는 粒徑이 큰 합금분말입자 사이를 粒徑이 작은 세라믹분말입자가 충전된 상태로 용사되고, 용사 중 Ni-Al성분의 발열반응으로 인해 입자와 입자사이의 결합력이 증대해지며 또한 기공도 현저히 감소되었기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 마이크로 비커스 경도시험기에 의해 측정된 용사피막 표층부의 단면미소경도를 나타낸 것이다

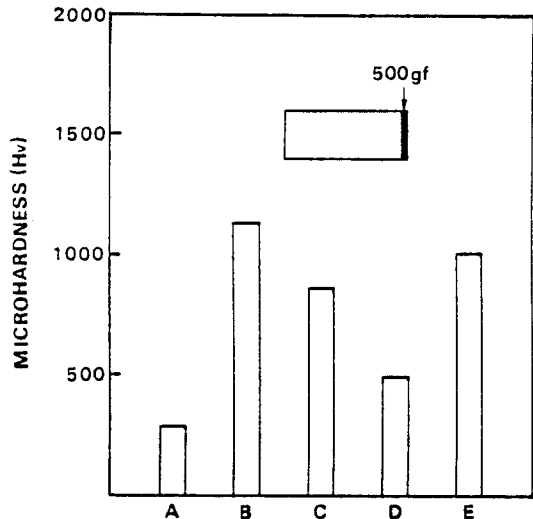


Fig. 5 Result of microhardness test

(5개소 평균치). 세라믹분말만을 용사한 시편 B가 가장 경도가 높으며 또한 복합피막인 시편 C, E가 혼합피막인 시편 D에 비해 높은 경도를 나타내고 있다. 한편 용사피막의 표층이 세라믹인 시편 B, C 및 E에 있어서 경도에 차이를 보이는 것은 용사피막의 적층형태에 기인하는 것으로 생각된다. 즉 용사피막 전체가 세라믹인 시편 B의 경우 素地금속과의 사이에서 경도의 완화요인으로 작용하는 중간층이 전혀 없기 때문에 가장 경도가 높으며, 표층으로 갈수록 세라믹의 성분이 많이 함유된 漸變용사층인 시편 E, 중간층이 합금분말용사층인 시편 C의 순으로 높은 경도값을 보이는 것으로 판단된다.

#### 3.2. 적층형태에 따른 용사피막의 열충격특성 및 밀착강도특성 변화

Fig. 6은 열충격시험의 결과를 나타낸 것이다. 세라믹분말만을 용사한 시편 B는 1회의 열충격을 견디

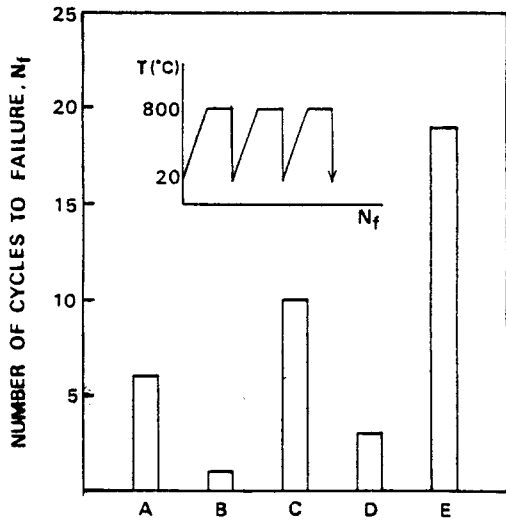


Fig. 6 Result of thermal shock test

지 못했으나 복합피막인 시편 C, E는 각각 10회 및 19회의 열충격 후 피막의 손상이 관찰되었다. 용사피막의 열충격특성은 素地금속과 용사피막 사이의 열팽창계수의 차이에 기인하는 열응력에 의해 지배적인 영향을 받는다. 따라서 양자간의 열팽창계수의 차이를 완화시키기 위한 중간층의 삽입에 의해 용사피막의 열충격특성은 개선될 수 있다. 특히 素地금속으로 부터 용사피막의 표층에 이르기까지 점진적으로 열팽창계수의 차이를 완화시켜가는 漸變용사피막의 형태는 그 열충격특성이 현저히 개선될 수 있다는 것을 본 실험의 결과로 부터 잘 알 수 있다. 한편 TiO<sub>2</sub> 세라믹 용사피막에 대한 이같은 열충격시험 결과는 플라즈마 용사법에 의해 작성된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 용사피막에 대한 열충격시험 결과<sup>5-7</sup>와 비교해 매우 양호한 것으로 용사프로세스를 고려한다면 TiO<sub>2</sub> 세라믹 용사피막은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>나 ZrO<sub>2</sub> 세라믹 용사피막에 비해 그 열충격특성이 월등히 양호할 것으로 생각된다.

Photo. 2는 열충격시험 후 손상된 시편 C, D 및 E의 외관형상이다. 시편 C는 10회의 열충격 후 시편의 끝단에서 부터 박리가 일어나기 시작했으며 시편 D는 3회의 열충격 후 素地금속과 용사피막이 완전히 분리되어 미소충격에 의해 피막이 깨어진 형상이다. 또 시편 E의 경우는 19회의 열충격 후 각 용사피막층 사이의 피막이 깨어지는 현상을 보였으나 素地금속과 용사피막 사이에서의 박리는 관찰되지 않았다.

Fig. 7은 素地금속과 용사피막 사이의 밀착강도시

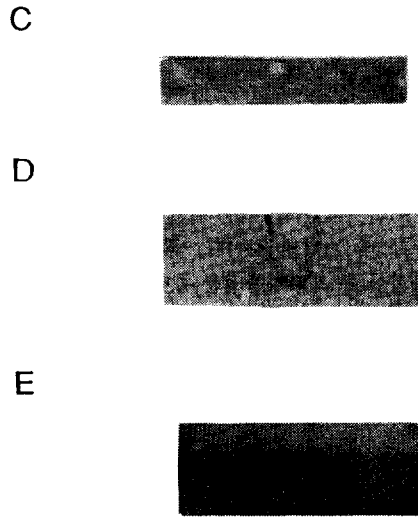


Photo. 2 Macroscopic view of failure specimen after thermal shock test

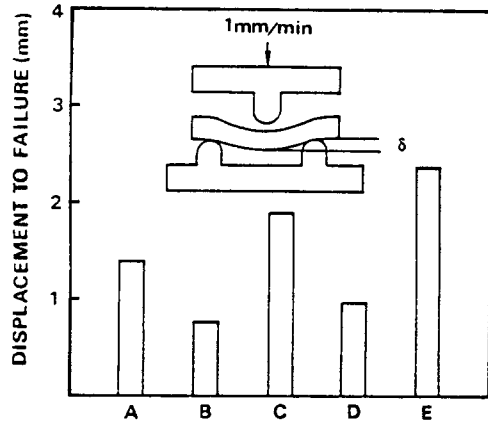


Fig. 7 Result of adhesive strength test

험의 결과이다. 세라믹분말만을 용사한 시편 B의 경우가 밀착강도가 가장 낮으며 또한 복합피막인 시편 C, E가 혼합피막인 시편 D에 비해 높은 밀착강도를 보이고 있다. 素地금속과 용사피막 사이의 밀착 機構는 단지 素地금속 표면의 粗面化에 의한 기계적인 결합, 소위 앵커링(anchoring) 효과에 의한 것이지만 본 실험의 결과로 부터 양자간의 밀착력은 용사피막의 적층형태에 따라 큰 차이를 보인다는 것을 알 수 있다. 이것은 용사 후의 냉각과정에서 발생하는 열응력이 용사피막의 적층형태에 따라 달라지며, 또한 이로

인해 용사 후 용사피막에 남게되는 잔류응력이 달라지기 때문이다. 즉 용사피막의 표층이 세라믹인 시편 B, C 및 E의 경우를 고찰하면, 복합피막인 시편 C, E의 경우는 素地금속과 세라믹 용사피막층 사이에 합금분말 용사층이 있고 이 합금분말의 성분인 Ni-Al이 용사중 발열반응을 일으켜 素地금속과 용사피막 사이의 견고한 결합력을 가지게함과 동시에 열응력을 완화시킴으로써 용사 후 素地금속과 용사피막층 사이에 남게되는 잔류응력은 세라믹만을 용사한 시편 B에 비해 훨씬 작으며 따라서 밀착력도 크게 된다. Fig. 6과 Fig. 7을 비교해 보면 두 평가시험의 결과가 높은 상관성을 보이고 있다는 것을 알 수 있는데, 이것은 용사피막의 밀착강도나 열충격특성이 모두 용사 후 素地금속과 용사피막층 사이에 남게되는 잔류응력에 의해 크게 지배되기 때문인 것으로 생각된다.

3. 3. 적층형태에 따른 용사피막의 이로우전특성 및 부식특성 변화

Fig. 8은 이로우전시험의 결과이다. 세라믹분말만을 용사한 시편B의 경우가 가장 감량된 양이 많으며 또한 세라믹분말이 많이 함유된 복합피막인 시편 C, E가 혼합피막인 시편 D에 비해 감량된 양이 많음을 알 수 있다. 이 결과로 부터 세라믹 용사피막은 입자와 입자 사이의 결합력이 좋지 못함을 잘 알 수 있으며, 또한 이것이 세라믹 용사피막이 금속재 용사피막에 비해 취약한 점으로서 세라믹 용사피막의 耐이로우

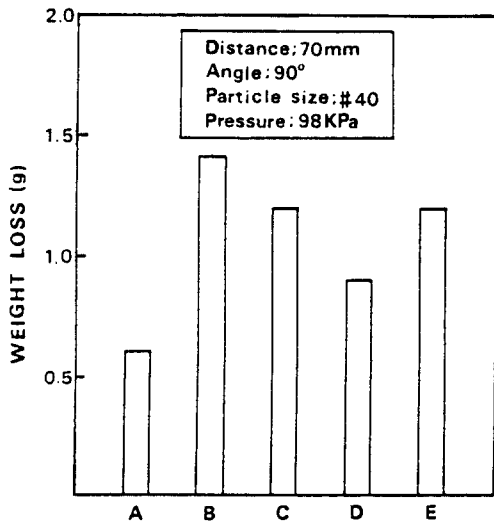


Fig. 8 Result of erosion test

전성을 개선시키기 위해서는 금속재분말과의 혼합피막 형태가 유효할 것으로 생각된다.

Photo. 3의 (a)는 부식시험 후 용사피막측에서 본 시편의 형상을, (b)는 소지금속측에서 본 시편의 형상을 나타낸 것이다. 용사피막의 표층에 금속성분이 함유된 시편 A, D의 경우, 부식에 의한 용사피막의 손실이 관찰되었으나 용사피막의 표층이 세라믹인 시편 B, C 및 E의 경우는 거의 외관상의 손상없이 용사된 채로의 형상을 보이고 있다.

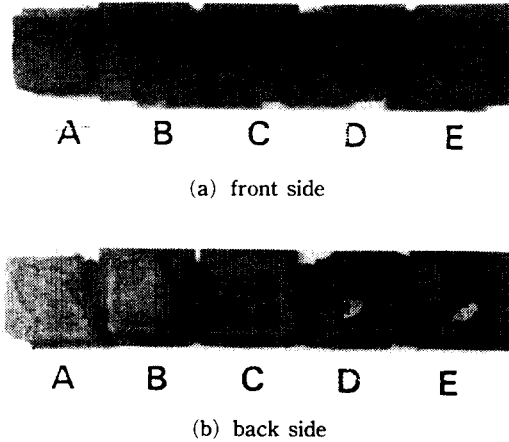


Photo. 3 Macroscopic view of specimen after corrosion test

Photo. 4는 부식시험 후의 현미경 조직사진이다. 합금분말만의 피막, 또는 합금분말이 함유된 피막인 시편 A, D의 경우 용사피막의 금속성분이 표층으로부터 부식되기 시작하여 素地금속과의 계면에 이르러 계면을 따라 급속히 부식이 진행되고 있는 양상을 보이고 있다. 또한 표층이 세라믹인 시편 B, C, E에 있어서 표층으로부터의 기공을 통해 부식이 진행된 모습은 관찰할 수 없으나 素地금속에 세라믹분말만을 용사한 시편 B의 경우 素地금속과 용사피막사이의 계면을 통해 심하게 부식이 진행되고 있는 양상을 보이고 있다. 이러한 결과로 부터 TiO<sub>2</sub> 세라믹용사피막은 황산에 대한 내식성에 있어서 대단히 양호함을 알 수 있다. 한편 세라믹용사피막의 부식은 표층으로부터 기공을 통해 素地금속에 이르러 素地금속측으로 진행되는 것과 素地금속과 용사피막의 계면을 따라 진행되는 두가지 機構로 생각할 수 있으나 본 실험의 결과에서는 TiO<sub>2</sub> 세라믹용사피막이 기공을 함유하고 있음에도

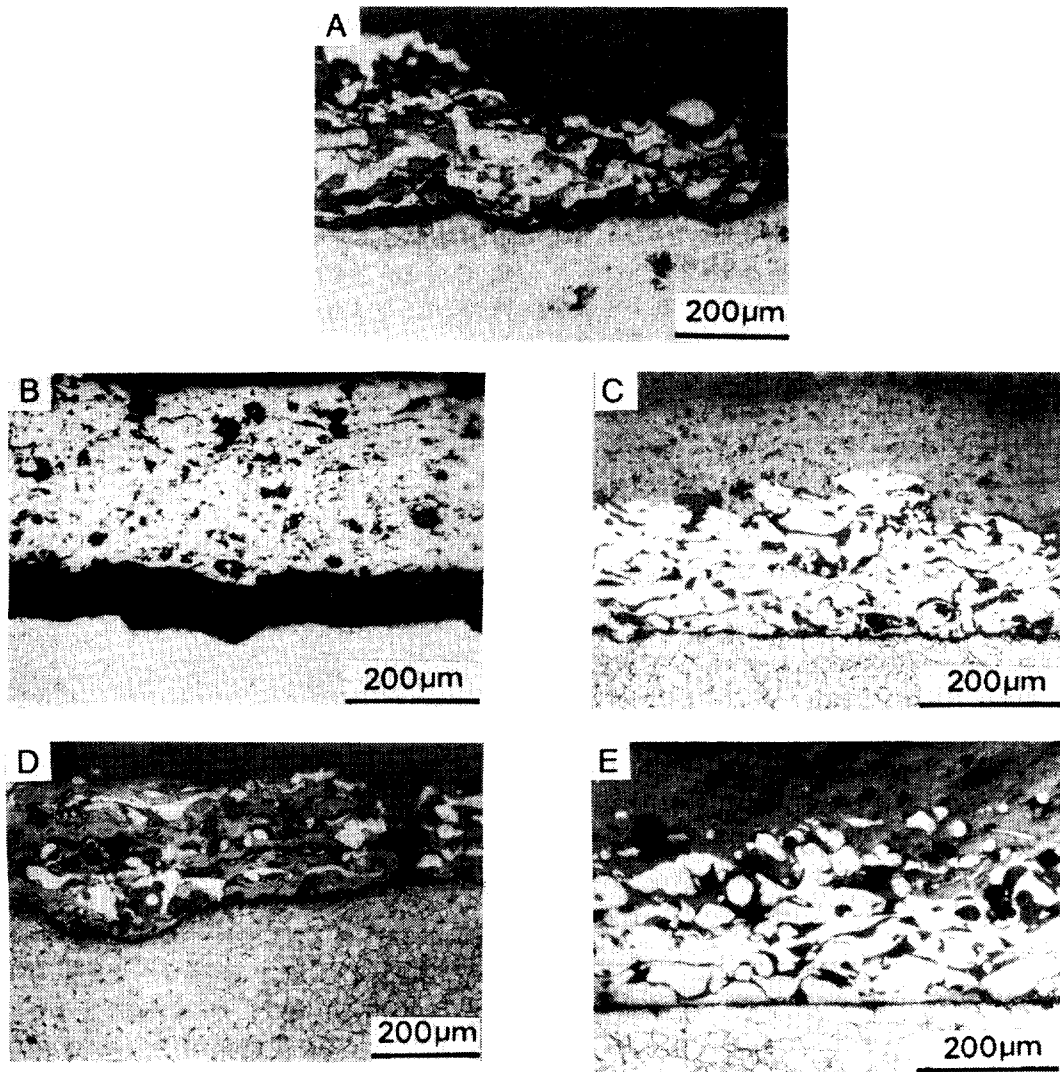


Photo. 4 Microscopic view of specimen after corrosion test

불구하고 기공을 통해 素地금속층으로 부식이 진행된 거동은 발견되지 않았다. 또한 본 실험의 결과로 부터 素地금속과의 밀착강도가 부식의 진행에 큰 영향을 미친다는 것을 알 수 있다.

#### 4. 結 論

TiO<sub>2</sub> 세라믹 용사피막의 강도를 향상시키기 위한 연구의 일환으로 적층형태가 용사피막의 제특성에 미치는 영향을 특성평가시험을 통해 검토·분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 합금분말코팅과 세라믹분말코팅을 분리하여 용사한 복합피막의 경우보다 두 분말을 혼합하여 일시에 용사한 혼합피막의 경우가 훨씬 치밀한 조직이 된다.
- 2) 세라믹 용사피막의 단면경도는 혼합피막의 경우보다 복합피막의 경우가 높으며 또한 용사피막의 단면경도는 중간층의 유무나 중간층의 적층형태에 따라서도 큰 차이를 나타내었다.
- 3) 용사피막의 열충격특성은 복합피막의 경우가 혼합피막에 비해 월등히 양호하였다.
- 4) 용사피막의 밀착강도는 다층복합피막의 경우가 가장 우수하며 또한 용사피막의 밀착강도와 열충격특

성 사이에 높은 상관성을 나타내었다.

5) 용사피막의 耐이로우전성은 복합피막의 경우보다 혼합피막의 경우가 양호하였다.

6) 용사피막의 황산에 대한 내식성은 합금분말만의 피막이나 혼합피막의 경우보다 세라믹만의 피막이나 복합피막의 경우가 훨씬 우수하였다. 또한 素地금속과 용사피막사이의 계면을 통한 부식거동에 있어서는 계면에 있어서의 밀착강도가 그 중요한 영향인자임이 확인되었다.

끝으로 本 研究는 1990年度 産學協同財團의 연구비 지원과 종합폴스타(株)와의 matching fund 연구비로 이루어진 것임을 밝혀두는 바이며 同財團에 깊은 謝意를 표한다.

#### 參考文獻

- 1) 蓮井淳：最近の溶射技術，日本溶接學會誌，Vol. 58 (1989)，p. 106.
- 2) 蓮井淳：溶射工學，養賢堂 (1976)
- 3) 黒田一昭 外：水プラズマ溶射によるセラミックコーティング，溶接技術，Vol. 35, No. 9(1985)，p. 37.
- 4) 荒田吉明 外：セラミックス溶射の基礎的研究(第1報)―溶射皮膜形成について―，日本溶接學會全國大會講演概要集 Vol. 35(1984)，p. 42.
- 5) 福本 昌宏 外：アルミニウム・ニッケル基自溶合金複合溶射皮膜の諸特性に及ぼす皮膜形態及び強化處理の影響，日本溶接學會論文集，Vol. 6, No. 1(1988)，pp. 29-35.
- 6) 武藤陸治 外：ジルコニア溶射を施した構造用鋼の熱サイクルおよび熱衝撃破損特性，日本溶接學會論文集，Vol. 7, No. 2(1988)，pp. 42-46.
- 7) 이 형근 외：용사법에 의한 질코니아 세라믹코팅에 대한 연구，대한용접학회지，제 7 권 제 2 호 (1989)，pp. 25-34.

1) 蓮井淳：最近の溶射技術，日本溶接學會誌，Vol.