

플라즈마 용사코팅 특성 평가

김 형 준

Assessment of the Plasma Spray Coatings

H.J Kim



김형준/포항산업과학연
구원 설비 용접연구팀/
1960년생/표면개질기술

1. 서 론

용사는 매우 효과적이고 경제적으로 두껍게 코팅(50 μm ~2 mm)할 수 있는 기술이다. 용사코팅 기술은 선재 혹은 분말의 형태로 제조된 코팅재료를 용융시키는 열원에 따라서 화염, 아크, 플라즈마, 그리고 폭발 용사 등으로 분류하며, 이러한 용사코팅 기술에 대한 이론과 특성 및 응용은 최근 여러곳에 상세하게 소개되어 있다¹⁻⁵⁾.

플라즈마 용사코팅은 용사전 내부의 양극과 음극사이에 발생하는 고전압 (non-transferred arc)에 의한 플라즈마 형성가스 (주로 아르곤이나 질소)를 열원으로 사용하는 기술로서, 고온의 용점을 지닌 세라믹을 코팅시키는 유일한 용사코팅 기술이다. 세라믹에 대한 산업적 응용의 분포를 보면, 코팅기술 적용이 전체 세라믹 이용의 80%를 차지하고, 코팅기술 중 용사코팅이 차지하는 비중은 약 23%에 달하는 것으로 보고되고 있다¹⁾ 또한 플라즈마 용사코팅이 전체 용사코팅에 차지하는 비율은 약 60% 이상으로 용사코팅기술 중 가장 범용으로 사용되는 기술이다.

용사기법은 수 초내에 코팅재료의 용융, 비행 및 응고가 완료되는 매우 동적인 공정이므로, 이러한 기술을 완전하게 이해하지 못하고 산업적으로 적용된 경우가 빈번하여, 최근에는 국제학회 및 전문학회지에서

수많은 연구논문이 발표되고 있다. 용사코팅소재 검토시 유의사항은 코팅전의 원료분말과 코팅된 소재와는 화학적성분이 다를 수 있으며, 급냉조건이므로 비평형상인 비정질상이 존재할 수 있고^{6,7)}, 세라믹인 경우에도 비정질상의 형성이 가능하다는 것이다⁸⁾.

플라즈마 용사코팅시 코팅소재로 분말을 사용하는 데, 코팅의 특성은 분말의 조성뿐만 아니라 분말의 제조방법 및 입도 등에도 큰 차이를 보이게 된다. 따라서 소재에 따른 플라즈마 용사기의 표준조건이 있더라도 새로운 적용을 위해서는 항상 최적특성을 보이는 적정 기기의 변수조건을 도출하여야 한다. 그러므로 용사코팅의 여러 변수들을 적은 실험으로 최적조건을 도출할 수 있는 다푸찌 실험방법과 같은 통계학적인 실험계획법을 주로 이용한다^{9,10)}.

본 논문에서는 플라즈마 용사코팅에 대한 일반적인 특성 및 응용에 관한 문헌은 참고문헌에서 상세히 얻을 수 있으므로, 플라즈마 용사코팅기술 적용을 위한 특성분석시 특징 및 유의사항과 가장 대표적인 사용예로서 세라믹을 이용한 단열코팅에 관하여 책자에서 잘 언급되지 않는 부분을 중심으로 기술하고자 한다.

2. 플라즈마 용사코팅 특성 평가

Fig. 1에서는 전형적인 플라즈마 용사코팅층의 단면조직을 보이고 있다. (a)사진은 모재 위에 약 100 μm

정도의 본드코팅을 보여주고 있다 플라즈마 용사코팅을 이용하여 세라믹을 코팅할 때, 모재와의 접착력을 증대시키기 위하여 대부분 Co나 Ni계의 금속을 본드코팅으로 사용한다 단일코팅에서는 진공에서 플라즈마 용사코팅을 하거나 고속용사기법을 주로 사용하고, 내마모용으로는 모재의 부식을 방지하기 위하여 고속용사기법을 주로 사용하여 본드코팅층을 형성 후 세라믹코팅을 실시한다 (b)사진은 세라믹코팅층을 확대한 사진으로 기공과 균열의 존재를 확실히 보여주고, 그 외에 라멜라구조와 미용융입자들이 존재하고 있다 고속용사기법으로 금속이나 복합재료를 용사코팅하면 기공을 1% 이하로 제어할 수 있지만, 세라믹을 플라즈마 용사코팅하면 Fig 1과 같이 약 10%의 기공은 항상 존재하게 된다

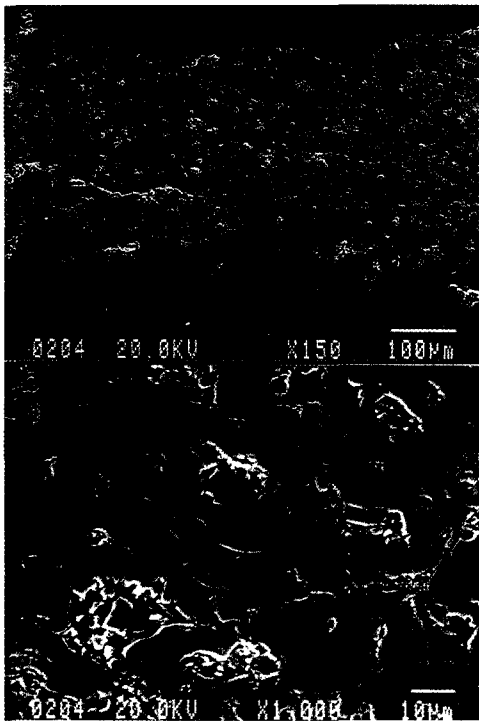


Fig. 1 Typical cross-sectional microstructures of the plasma-sprayed ceramic coating (a)Lower magnification view of the coating showing substrate(grey iron), bond coat(NiCrAl), and top coat($ZrO_2-8\%Y_2O_3$) (b)Higher magnification view of the top coat showing pores, cracks, and unmelted particles

용사코팅층 특성분석에서는 시편의 절단, 마운팅, 그리고 연마시의 조건에 따라 기공도나 경도 등 조직이 상이하게 나타나므로 조직관찰을 위한 시편 준비에서부터 주의를 요구한다^{11,12)} 특히, 탄화물이 함유되어

있는 복합재는 연마시 탄화물이 이탈되는 사례가 발생하여 기공도는 실제보다 높게 나타나고 경도는 낮게 측정된다 그리고 Al이나 Zn과 같이 연한 재료는 소위 'smearing' 이라고 하는 영향으로 실제보다 기공도가 낮게 측정된다. 이러한 예는 Fig 2에서 보여주고 있는 바와 같이 기공도와 경도가 50% 이상 차이나게 측정되어, 실제의 코팅층의 분석에 잘못된 판단을 내릴 수 있다¹³⁾.

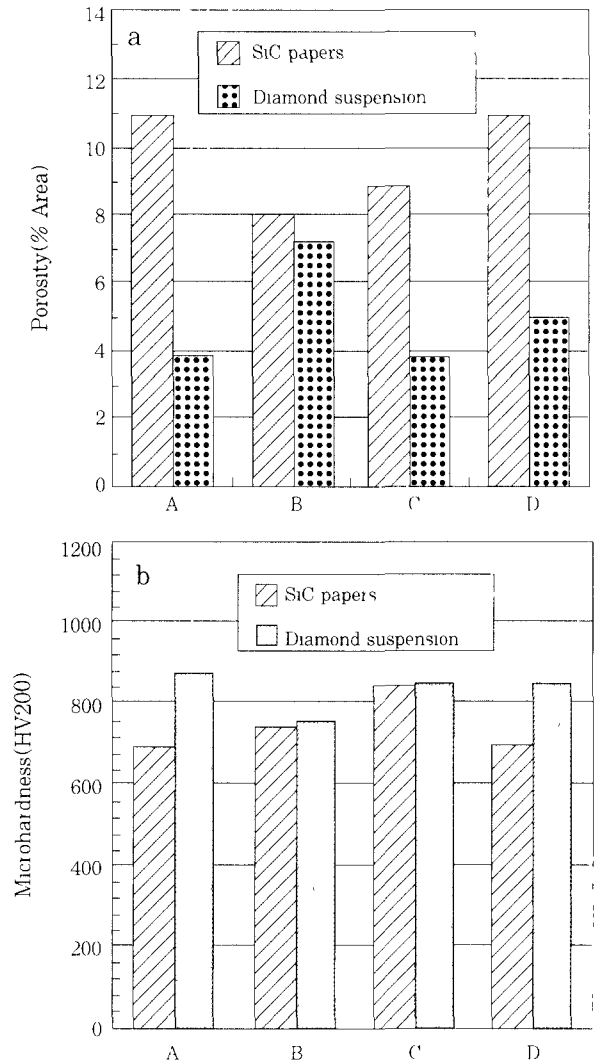


Fig. 2 Property variation from metallographic technique for plasma-sprayed WC-12%Co coatings (a) Porosity and (b) Microhardness Notations for A, B, C, and D represent the coatings produced by different process parameters

용사층의 경도측정은 주로 Vickers 경도기를 사용하는데, 용사코팅층은 Fig. 1에서 보이는 바와 같이 측정위치에 따라서 불균일한 경도값을 얻을 수 있다 따

라서 경도는 최소한 10번 이상을 측정하여 평균값으로 나타낸다. 그리고 사용하중에 따라서 경도값이 변화하므로, 사용하중을 증가시키면 경도값은 감소하고 측정오차는 감소하게 된다¹⁴⁾ 따라서 용사층에 대한 정확한 경도값을 얻기 위해서는 가능한 1kg 이상의 무거운 하중을 사용하는 것이 바람직하고, 문헌상의 경도값도 사용 하중을 고려하여 비교하여야 한다.

고온경도값에 대하여 매우 흥미로운 현상은, 경도값이 고온으로 갈수록 저하하다가 냉각시 소재 종류에 따라서 상온의 본래 경도를 회복하는 경우와 그렇지 못한 경우가 관찰되고 있다는 것이다^{15) 16)}. Figure 3에서 한 예를 보여주고 있는데, $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 는 고온으

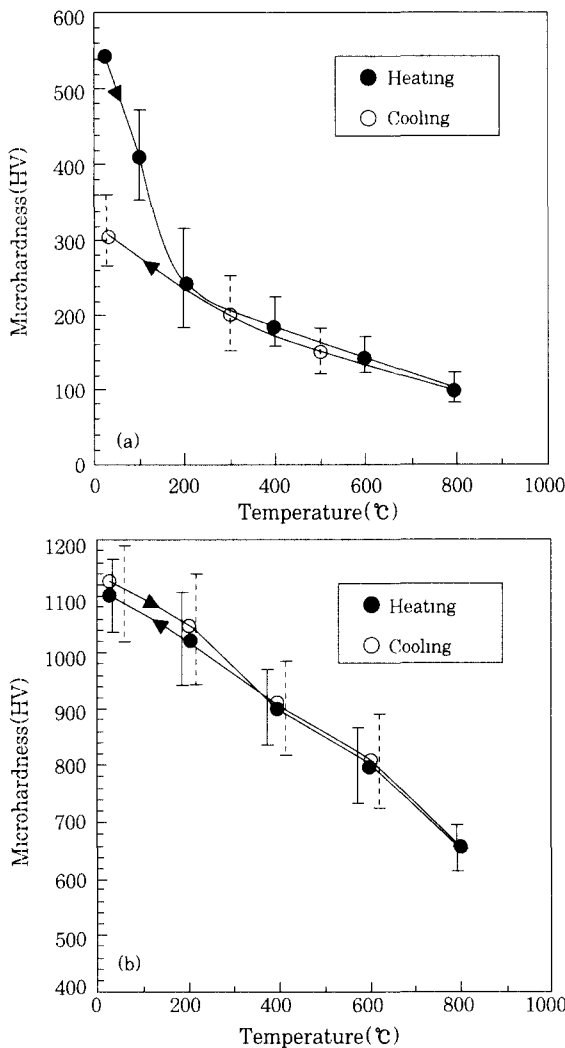


Fig. 3 Dependence on temperature of the microhardness in polished plasma-sprayed coatings with 1 kgf load cycled to 800°C: (a) $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ and (b) Al_2O_3 . Error bars with solid and dotted lines represent the data for heating and cooling cycles, respectively.

로 가열 후 냉각하면서 경도를 측정하면 원래의 경도를 회복하지 못하는 반면에, Al_2O_3 는 고온으로 가열 후 냉각하여도 상온의 원래 경도로 완전히 회복되는 것을 볼 수 있다. 따라서 고온에서 저온으로 열사이클이 있는 환경에서 내마모성은 시간에 따라 Al_2O_3 는 큰 차이를 보이지 않게 되나, $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ 의 경우는 적당한 소재가 아님을 알 수 있다.

용사코팅층 분석에서 간과하기 쉬운 점은 각각의 라멜라가 다른 성분을 지닐 수 있다는 점이다¹⁷⁾. Fig. 4는 WC-12%Co를 플라즈마 용사코팅하여 얻어진 시편의 단면을 back scattered 전자현미경으로 관찰한 사진으로서 각각의 라멜라 성분이 상이함을 명암차이로 확연하게 구별할 수 있다. 탄화물 계통의 복합재는 플라즈마 용사코팅시 고온에 의한 탄화물의 분해로 특성이 저하하므로, 최근에는 대부분의 내마모용 코팅은 고속용사기법을 사용하여 탄화물의 분해를 최소화하고 기공율을 1% 이하로 제어하여 bulk재와 거의 유사한 특성의 우수한 코팅을 얻을 수 있지만^{18) 19)}, 마찬가지로 각 라멜라간의 성분은 약간씩 다르게 된다.



Fig. 4 Back scattered electron image of plasma-sprayed WC-12%Co coating.

플라즈마 용사코팅, 특히 단일코팅의 주요특성 중 하나는 기공도인데, 기공측정은 주로 광학 현미경에 연결된 영상분석기나 MIP(Mercury Intrusion Porosimeter)를 사용한다. 그러나 MIP로 측정하는 경우에는 비교적 많은 시료가 필요하며, 소위 'open pore'라고 하는 서로 연결된 기공만이 측정되고 라멜라 내부에 존재하는 기공 등은 거의 측정이 불가능하므로 실제 코팅의 기공도보다 낮게 측정되는 경향을 보이게 된다²⁰⁾. 한편, 영상분석기로 측정하는 경우는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 균열이 많이 존재하는 세라믹에서는 균열과의 구분이 불가능하고, Fig. 5에서 보는 예와 같은 금속코팅층은 산화물이 기공과 거의 유사하게 어둡게 나타나므로 명암차이로 기공을 측정

하는 영상분석기로는 거의 구분이 곤란하여 실제보다 높게 측정된다. 따라서 영상분석기로 측정하는 형광물질을 기공으로 침투시켜 측정하는 방법이 가장 적절하지만, 이 또한 open pore만이 측정되며 이러한 형광물질을 감지할 수 있는 특수렌즈를 광학현미경에 장착하여야 한다.

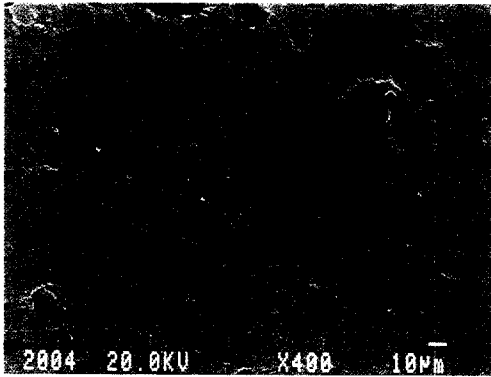


Fig. 5 Optical micrograph of plasma sprayed NiAl coating.

탄성계수 (Young's modulus)는 일차간 결합력을 나타내는 상수로서 물질의 고유특성으로 알려져 있다. 그러나 용사코팅의 탄성계수는 용사코팅 특유의 구조 특성과 불균일성으로 인하여 bulk재와는 상이하게 측정된다. 또한 용사코팅층의 탄성계수 측정시 순수한 탄성변형만을 얻기가 용이하지 않으므로 측정방법에 따라서 상이한 탄성계수를 얻게 된다^{11,12}. 즉, 라멜라 내의 균열한 부위만을 측정하는 nanoindentation 기법을 사용하면 bulk재와 거의 유사한 값을 얻을 수 있지만, 여러 라멜라를 겹치게 측정하는 microindentation 기법을 사용하면 기공이나 균열, 혹은 라멜라 경계에서 비탄성 변형이 일어나서 매우 낮은 값을 얻게 된다. 더욱이 가장 대표적인 시험방법인 인장이나 압축시험을 이용하여 항상 기공이 약 10% 정도 존재하는 플라즈마 용사코팅층을 측정하면, 화학 조성에 상관없이 6~20 GPa 정도의 매우 낮은 값을 얻게된다¹³.

용사코팅의 탄성계수는 또한 이방성을 지니게 된다¹⁴. 이러한 이방성은 시험편 제조의 어려움으로 인하여 주로 Knoop indentation을 이용하여 분석하게 되는데, 측정방향을 Fig. 6에서 보여주고 있다¹⁵. 일반적으로 단면에서 측정할 탄성계수는 표면에서 측정할 탄성계수보다 높게 나타나는데, 그 이유는 기공의 형태로 설명되고 있다. 즉, 기공과 라멜라경계는 표면방향 측정시 탄성계수 저하를 초래하고, 균열은 단면방향 측정시 탄성계수 저하를 초래한다고 설명되고 있

다. 따라서 균열이 거의 존재하지 않는 금속이나 복합재의 경우는 이방성이 뚜렷이 나타나서 2~3배의 차이가 나지만, 많은 균열이 존재하는 세라믹코팅의 경우는 이방성이 상대적으로 심하지 않은 것으로 나타나고 있다.

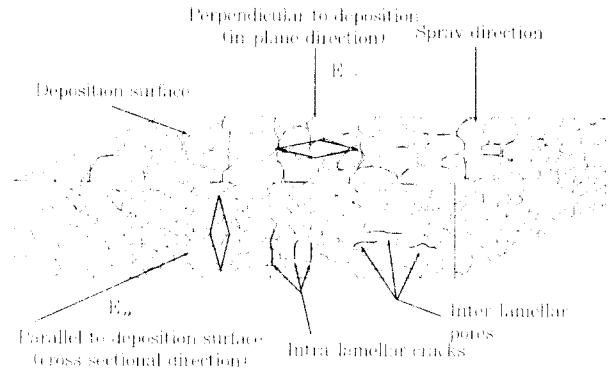


Fig. 6 Schematic of plasma sprayed lamellar structure showing the Knoop indentation test directions

일사이클 환경에서 사용되는 코팅의 주요특성 중 하나는 열팽창계수이다. 열팽창계수는 탄성계수와 마찬가지로 이방성을 지니고 있으나¹⁶, 탄성계수와는 달리 bulk재와 거의 유사한 값을 보여주고 있다¹⁷. 기공이 증가할수록 열팽창계수도 증가한다는 보고도 있지만¹⁸, 거의 차이가 없는 것으로 보아도 무방하다¹⁹. 코팅면에 평행하게 측정하면 온도와 무관하게 bulk재와 거의 같은 일정한 값을 얻지만, 코팅표면에 수직방향으로 측정하면 온도에 따라서 열팽창계수는 증가하는 경향을 보여준다.

플라즈마 용사코팅 뿐만 아니라 모든 용사코팅에 있어서 중요한 것은 잔류응력의 형성이다. 일반적으로 코팅이 기관에서 응고되어 수축하므로 인장잔류응력이 형성되게 된다. 고속용사코팅에서는 소위 'peening' 효과로 인하여 압축잔류응력이 형성되어 두꺼운 코팅(50 mm 이상)이 가능하기도 하다. 그러나 응고시 비정질을 형성하는 경우에는 부피변화가 거의 없기 때문에, 아크나 플라즈마 용사코팅에서도 압축잔류응력의 형성이 가능하기도 하다²⁰.

3. 단열코팅

플라즈마 용사코팅 중 가장 중요한 상업적인 적용은 부분 단열화 질코니아를 사용한 터빈이나 엔진의 단열코팅일 것이다. 최근에는 EB-PVD나 FGC (Functionally Gradient Coating) 기술을 개발하여

수명을 향상시키고 단열효과를 증대시켜 일부 적용하기는 하지만²⁸⁻⁴⁰⁾, 아직까지는 Fig 7과 같이 부분 안정화 질코니아를 세라믹코팅층에 인위적으로 수직균열을 형성시켜 사용하는 방법이 가장 보편적이라고 할 수 있다¹¹⁾. 부분 안정화 질코니아를 플라즈마 용사코팅하면 Fig. 1과 같은 코팅면에 평행한 균열이 발생하는 현상이 일반적이지만, 레이저로 코팅표면을 재용융시키거나 코팅시 작업변수 (특히 후면냉각)를 조정하여 사용환경에 적절한 응력이완을 계산하여, 인위적으로 수직균열을 일정한 간격으로 균일하게 생성시켜서 사용수명을 연장하고 있다

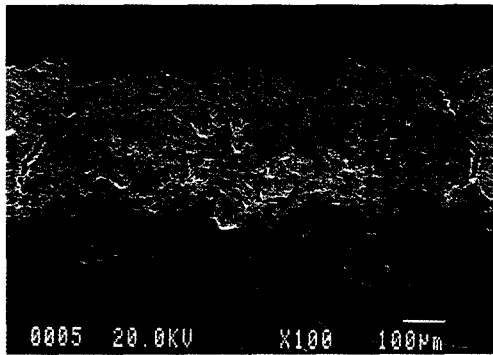


Fig. 7 Plasma-sprayed $ZrO_2-8\%Y_2O_3$ coating showing vertical cracks

단열코팅시 모재로 니켈계 초내열합금을 사용하는 경우, 가장 중요한 열피로 파단요인으로 본드코팅층의 산화에 의한 세라믹 탑코팅층과 금속 본드코팅층 사이의 경계에서 박리가 발생하는 것으로 보고되고 있다⁴²⁾. 그러나 탄소강이나 주철을 모재로 사용하는 경우, 파손이 모재의 부식에 의하여 본드코팅층과 모재 사이의 경계에서 먼저 발생하게 된다³⁵⁻³⁷⁾. 따라서 모재를 주철이나 탄소강으로 사용하는 경우는 고속용사기법으로 본드코팅층을 제조하여 기공을 최소화하고, 외부와의 접촉을 최소화한다면 그만큼 사용수명이 연장되리라 판단된다.

6~8% Y_2O_3 로 안정화시킨 질코니아 분말을 플라즈마 용사코팅하면 급냉으로 인하여 소위 비변태정방정(non-transformable tetragonal)이 형성된다³⁸⁻⁴⁰⁾. 이러한 비변태정방정은 다른 변태정방정과는 달리 기계적인 응력에 의한 상변태를 보이지 않지만, 고온(약 1300℃ 이상)으로 열처리하면 상변태가 일어날 수 있다. 그러나 이런 고온 상변태도 습기가 있는 환경에서는 저온(약 300℃)으로 상변태 온도가 저하될 수 있다¹¹⁾

단열효과는 부분 안정화 질코니아가 가장 우수하며,

약 200~300 μm 의 코팅으로 약 100~200℃ 정도의 단열효과를 얻을 수 있는 것으로 보고되고 있다⁴²⁾. 그러나 이것은 장시간 고온에 노출되어 있을 경우이고, 고온과 저온의 열싸이클 환경에서는 단열효과가 더 커지게 된다. Fig 8에 가열속도가 10℃/min일 경우 1200℃에서 단열효과를 보여주고 있다 코팅종류에 따라 단열효과는 다르지만 세라믹코팅에 의하여 400~500℃의 단열효과는 충분히 얻을 수가 있다⁴³⁾ 즉, 가열속도가 증가함에 따라 단열효과는 훨씬 크게되므로, 고온과 저온의 열싸이클 환경인 다이(die), 몰드(mold), 혹은 제철소 냉각후드에서의 모재에 대한 단열효과는 훨씬 크다고 판단된다⁴³⁻⁴⁷⁾.

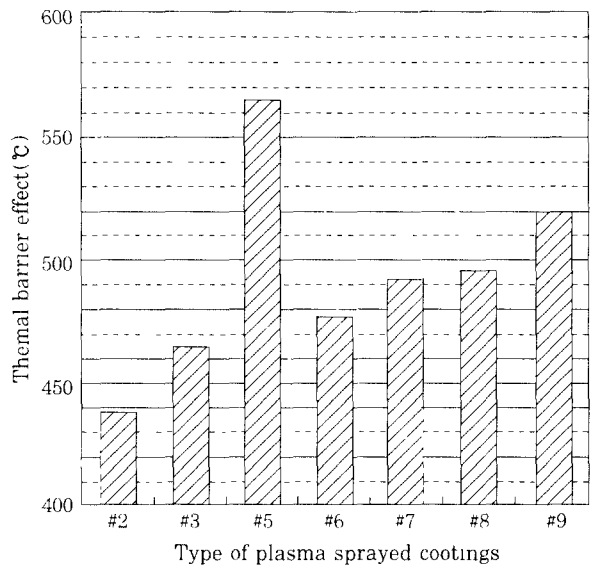


Fig. 8 Thermal barrier effects due to plasma-sprayed coating at 1200℃.(Heating rate of 10℃/min, 50 μm metal bond coat and 250 μm ceramic top coat)

4. 결 론

플라즈마 용사코팅의 가장 큰 장점은 금속, 세라믹 뿐만 아니라 고분자, 복합재료 등 거의 모든 소재의 코팅이 가능하다는 점이다 다만 특성과 경제성을 감안하여 화염이나 고속용사기법을 사용한다고 볼 수 있다. 반면에 가장 큰 단점으로는 모든 용사코팅과 마찬가지로 기계적 결합력에 의하여 코팅이 형성되므로 충격하중이 걸리는 환경에서는 부적합하고, 코팅 원료분말의 부착율이 50% 정도에 불과하다는 점이다. 고속용사기의 경우에는 부착율이 30~40%에 불과하고, 최근에 Axial III 플라즈마 용사기가 개발되어 부착율을 90% 정도까지 향상시킨다고 보고되고 있다⁴⁸⁾ 그

러나 아직까지는 범용 플라즈마 용사기의 경우 낮은 부착율때문에, 고가의 원료분말 손실로 인하여 경제성이 저하되고 있다 우리나라에서는 거의 적용이 되지 못하는 국방이나 우주산업과 같이 특성이 최우선 조건으로 작용하는 경우에는 경제성이 2차 문제이지만, 일반 산업설비 등 기타 적용에서는 경제성이 용사코팅기술 적용의 가장 큰 장애라고 판단된다 경제성 외에 우리나라에서 선진외국에 비하여 기술적용이 미비한 경우는, 역시 국내 코팅업체의 기술력 부족이라고 볼 수 있다 따라서 산학연 공동연구에 의한 기술개발만이 용사코팅기술 확대적용에 의한 국가경쟁력 향상에 이바지하리라고 판단된다.

참 고 문 헌

- 1 R B Heimann, Plasma-Spray Coating, VCH, 1996
- 2 L Pawlowski, The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley & Sons, 1995.
3. 안희석, 김학관, 이창희, 대한용접학회지, V.15(1997), p 1.
- 4 김정호, 윤의박, 대한금속학회회보, V 11(1998), p.48
- 5 "Comparison of major thermal spray coating processes", Advanced Mat. & Processes, V 142, No. 2(1992), p.58
6. K. Kishitake, H Era, and F. Otsubo, J of Thermal Spray Technol , V.5(1996), p.145
- 7 K Kishitake, H Era, and F Otsubo, J of Thermal Spray Technol , V 5(1996), p.283.
8. H.J. Kim and Y J Kim, J of Mat Sci , in press
- 9 M S. Phadke, Quality Engineering Using Robust Design, Prentice-Hall International, Inc., 1989, p.41.
- 10 R B Heiman, D. Lamy, and T.N Sopkow, Thermal Spray Research and Applications, Edited by T.F Bernecki, 1990, p.491
- 11 "Characterizing thermal-spray coating", Advanced Mat & Processes, V.142, No. 5(1992), p.23.
12. G.A. Blann, Thermal Spray: A United Forum for Scientific and Technological Advances, Edited by C.C. Berndt, 1997, p.965.
13. RIST Research Project No. 2592H, 1993
14. C K. Lin, S H. Leigh and C.C Berndt, "Investigation of plasma sprayed materials by Vickers indentations", Thermal Spraying, Current Status and Future Trends, Edited by A. Ohmori, 1995, p 903
15. H J Kim and Y.G Kweon, Thin Solid Films, V 289(1996), p.207.
- 16 P.C Twigg and T F Page, Thin Solid Films, V 236(1993), p.219.
- 17 H.J. Kim, Y.G Kweon and R W Chang, J of Thermal Spray Technol., V.3(1994), p.169.
18. J Subrahmanyam, M.P. Srivastara, and R. Sivakumar, Mater Sci Eng , V 84(1986), p.209
- 19 D Tu, S. Chang, C Chao, and C. Lin, J Vac. Sci Technol , V.A3(1985), p 2479.
20. H J Kim, Y K Lee, and R W. Chang, Thermal Spray: Meeting the Challenges of the 21st Century, Edited by C. Coddet, 1998, p.1629.
- 21 S H. Leigh, C.K. Lin, S. Sampath, H Herman, and C.C Berndt, Thermal Spraying, Current Status and Future Trends, Edited by A. Ohmori, 1995, p.945.
- 22 S H Leigh, C C. Berndt, S. Sampath, and H. Herman, Thermal Spray' Practical Solution for Engineering Problems, Edited by C.C Berndt, 1996, p.835.
23. H.J Kim and Y.G Kweon, Thin Solid Films, in press.
- 24 D B Marshal, T Noma, and A G. Avans, J. Am. Ceram. Soc., V 65(1982), p C175.
- 25 C.C. Berndt and H. Herman, V 4(1983), p.792.
26. S. Rangaswamy, H. Herman, and S. Safai, Thin Solid Films, V 73(1980), p 43
- 27 Amorphous Technology International Brochure, 1997
- 28 D E Wolfe, M.B. Movehan, and J Singh, Advances in Coating Technologies for Surface Engineering, Edited by C R Clayton, J.K. Hirvonen, and A R Srivatsa,

- TMS, 1997, p.93
29. P. Vincenzini, *Industrial Ceramics*, V 10(1990), p.113.
 30. J. Musil and J. Fiala, *Surf. Coating Technol.*, V 52(1992), p 211.
 31. H. Nakahira, Y. Harada, N. Mifune, T. Yogoro, and H. Yamane, *J of Thermal Spray Technol.*, V.2(1993), p.51.
 32. B.C. Wu, E. Chang, S.F. Chang, and D. Tu, *J Am. Ceram. Soc.*, V.72(1989), p 212.
 33. R.A. Miller, *J. Am Ceram Soc.*, V.67(1984), p.517.
 34. C. Berndt, *J. of Mat. Sci.*, V.24(1989), p 3511
 35. H J. Kim and Y.G Kweon, *J of Thermal Spray Technol.*, V.5(1996), p 463
 36. 김형준, 권영각, *한국표면공학회지*, V.29 (1996), p.163.
 37. 김형준, 권영각, *대한금속학회지*, V.34(1996), p.407.
 38. J Brandon and R Taylor, *Surf. Coating Technol*, V 46(1991), p 75.
 39. R A. Miller, R.G. Garlick, and J.L. Smialek, *Ceramic Bulletin*, V.62(1983), p.1355.
 40. J.R Vanvalzah and H.E. Eaton, *Surf Coating Technol.*, V.46(1991), p.284.
 41. T Sato and M. Shimada, *J. Am Ceram. Soc.*, V.68(1985), p 356
 42. R A Miller, *Surf. Coating Technol.*, V.30(1987), p 1.
 43. RIST Research Project No. 96A069, 1997
 44. H.J Kim and Y.G Kweon, *Materials and Manufacturing Processes*, V 11(1996), p.233.
 45. T.W. Ellis, D J. Sordellet, and F.C. Laabs, *Thermal Spray' International Advances in Coating Technology*, 1992, p.631.
 46. H.J. Kim and Y G. Kweon, *Thermal Spray' Meeting the Challenges of the 21st Century*, Edited by C. Coddet, 1998, p.1601
 47. E.L. Bird and L E Holcomb, Jr , *Thermal Spray: International Advances in Coating Technology*, 1992, p.625.
 48. Northwest Mettech Corp Brochure, 1995.