

## 플라즈마 용사법에 의한 섬유강화 코팅의 미세구조

이 정 혁

### The Microstructure of Fiber Reinforced Plasma Sprayed Coatings

Jung Hyuk Yi

#### 요 약

플라즈마 용사법에 의한 섬유강화 복합 소재를 개발 하면서 독특한 미세구조가 발견되었다. 이러한 형상은 코팅의 물리적 특성과 직접적으로 관련이 있다고 사료 된다. 섬유강화 코팅의 구조를 밝히기 위해 고배율 전자현미경이 사용되었으며 분석을 통해 일반적 용사코팅의 미세구조가 내부에 투입된 강화 섬유(FIBER 또는 WHISKER)에 의해 변형되며 열적으로 anisotropic한 상태로 되었음을 보여주었다.

#### 1. 서 론

플라즈마 용사코팅은 제조과정 상 특징적으로 급냉환경을 피하기 어렵고 라멜라(lamella)형상의 구조로 형성되기 때문에 일반적으로 파괴인성(fracture toughness)이 약하고 이런 특성이 코팅의 응용확대를 위한 개발의 중요한 한계요인이 되기도 한다. 한편 각종 복합소재 공정의 개발로 다양한 조합의 소재를 개발함으로써 단일 재료의 한계를 극복하여 재료선택의 폭을 획기적으로 넓혀 주었다. 특히 세라믹계 재료의 취약한 파괴인성을 보완하기 위해 많은 시도가 되어져 왔으며 용사코팅공정에도 섬유강화 기법이 적용되면 강도나 파괴인성이 개선될 수 있다고 사료되었다. 본 기고에서는 용사코팅 중 세라믹 섬유를 세라믹 기저에 투입하여 섬유강화 복합구조를 형성하고 코팅내부조직을 관찰하던 중 발견된 미세구조형상을 코팅생성 메카니즘과 연결하여 용사 코팅의 미세구조 모델을 제시하고 이에 따라 설명하고자 한다.

강화섬유(FIBER 또는 WHISKER)는 복합재코팅의 물성(강도 또는 인성)을 최적화하는 기준으로 준비되었다. 아직 용사업계에는 상용화된 섬유강화 코팅용 파우더가 존재하지 않기 때문에 본 작업의 전초작업으로 파

우더의 제조와 원활한 용사코팅공정의 개발을 위해 많은 노력이 기울여졌다. 강화섬유의 형상은 Pull out 메카니즘에 의한 인성강화를 위한 최적 단면/길이비(aspect ratio)를 고려하였다<sup>1)</sup>. 복합재코팅 파우더는 섬유와 기저부 파우더를 기계적으로 섞어 유기바인더를 이용하여 파우더형상으로 만들고 경화시킨 후 적정입도로 파쇄하여 소결하는 방법으로 제조하였다. 적절한 코팅의 일차목적은 코팅내부에 가능한 한 치밀한 기저조직에 강화섬유가 최대한 형상을 갖추고 존재해야 한다는 기준에 두고 파우더제조법과 코팅 공정의 최적화에 임하였다<sup>2,3)</sup>.

코팅의 미세구조는 그 코팅의 물리적 특성과 밀접한 관계가 있다는 것은 널리 알려진 사실이다. 본 작업을 통해 복합재 코팅의 미세구조를 관찰하면서 갖가지 독특한 형상들이 관찰되었으며 특히 투과전자현미경에서 관찰된 형상들은 복합재 코팅뿐만 아니라 일반적 용사코팅의 기본적 구조가 생성 메카니즘에 관련하여 설명될 수 있다고 믿게 되었고 이를 바탕으로 간단한 모델링을 통해 미세구조를 설명하였다. 이를 위해 우선 용사코팅의 생성 메카니즘 이론을 간략하게 정리하여보면 다음과 같다.

#### 1.1 미세구조 관점에서 본 코팅의 생성 메카니즘

플라즈마 용사코팅의 미세조직은 코팅재가 플라즈마 화염속을 통과하면서 가열되어 용융되고 가속되어 모재 또는 이전 코팅면 위에 충돌하여 납작하게 퍼지고 응고되는 일련의 과정에서 어떤 이력을 갖는가에 따라 결정된다고 할 수 있다. 물론 용사된 입자의 열적 이력(thermal history)은 아래 이어지는 각 형성단계에서 일어날 수 있는 열물리학(thermo-physical)적 상호작용에 의해 달라질 수 있다.

### 충돌 현상(impinging)

이론적으로 치밀한 코팅을 얻기 위해서는 용사 중 분사되어 모재에 뿌려지는 입자가 얼마나 많이 완전 용융된 상태로 충돌하는가에 달려있다고 말할 수 있다. 실제로 플라즈마 용사 중 화염의 온도는 15000 °K를 상회하지만 코팅과우더를 균일하게 완전히 용융시키는 것은 거의 불가능한 일이다. 그리고 일단 녹았었다 하더라도 매우 짧은 순간이지만 모재로의 비행 중에 열을 뺏겨 냉각되는 양도 매우 크다. 미용융 상태의 입자는 모재에 부딪혔을 때 튀어나기거나 굳어져 날라 온 용융 입자에 의해 코팅에 포함되기도 하지만 실무에서는 이러한 입자는 불순물로 여겨지고 에어젯(air-jet)등을 사용하여 그 양을 최소화하고 있다. 따라서 여기서는 완전 용융 입자와 반용융입자 또는 부분용융입자만을 고려한다. 부분용융입자 중에서 용융부분은 코팅의 표면에서 펼쳐지게 될 것이고 녹지 않은 중심부는 튀어나가거나 충돌 시 깨져서 용융층에 포함될 것이다.

충돌 후 입자의 모양은 디스크모양으로 입자의 크기, 속도, 점성(viscosity) 및 젖음성(wetting)거동에 의해 영향을 받는다. 그림 1은 알루미늄과 타이타니아의 점성이 온도가 상승함에 따라 급격하게 떨어짐을 보여주고 있다. 또한 이들 입자의 퍼짐(spreading)특성은 온도에 따라 달라질 수 있음을 보여준다. 일반적으로 용융입자가 같은 물질의 고체 표면에는 좋은 젖음 특성을 갖고 있기 때문에 접착(adhere)이 잘 되는 것으로 알고 있으나 반드시 그렇지는 않아서 접착강도는 오히려 젖음성보다는 입자의 충돌속도와 크기에 영향을 많이 받는다. 상대적으로 높은 표면장력을 지닌 비젖음성(non-wetting)입자가 플라즈마코팅시의 속도(100~500m/sec)로 표면에 충돌한다면 표면에 있을 수 있는 미세한 틈새로 침투할 가능성이 매우 높아서 젖음성과는 관련없이 접착강도를 높하게 된다. 여기서 액상의

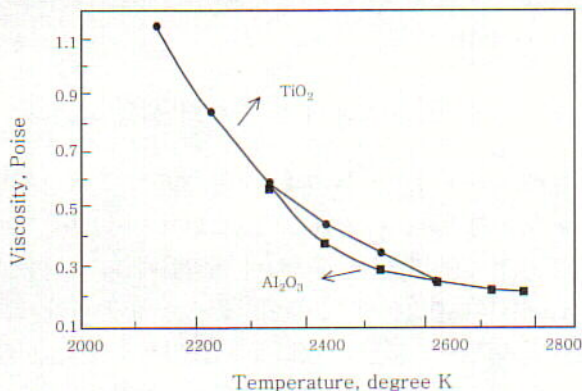


Fig. 1 viscosity behaviour of the molten particles with respect to temperature: Data for alumina<sup>5)</sup> and titania<sup>6)</sup> are shown.

입자가 표면에 충돌할 때 압력과 침투가능한 표면 결함(pore)의 크기(diameter)와의 관계는 다음과 같다.

$$D = \frac{4\gamma \cos \theta}{P}$$

여기서 D는 표면결합의 직경,  $\gamma$ 는 액체의 표면장력,  $\theta$ 는 액체와 표면의 접촉각 이며 P는 충돌시 유효압력 ( $=\rho v^2$ , 여기서  $\rho$ 는 액체의 밀도,  $v$ 는 액체입자의 점성)을 나타낸다. 예를 들어 Mcpherson의 연구에 따르면 액체 알루미늄이 침투할 수 있는 최소 결함의 직경은 약 0.03  $\mu\text{m}$ 이다<sup>7)</sup>.

### 퍼짐 현상(flattening)

코팅중에 액상의 입자가 표면에 충돌하면 평편하게 퍼지고 이때 액체의 점성이 낮았을 경우 다시 어느 정도 움츠러들어 컵 모양으로 되었다가 또 다시 퍼져 최종 평형상태의 형상을 결정하는데 이는 주로 정적 표면장력(static surface tension force)에 의해 결정된다<sup>8)</sup>. 반면에 충돌시 속도가 높으면 액상 디스크의 가장자리의 흐름이 불안해져서 중심부는 대부분 원형을 유지하며 남겠지만 가장자리부는 무수한 작은 입자들로 퍼지거나 흩어질 수 있다. 그러므로 여기서 모델링의 목적상 대부분의 액상입자가 표면에 접촉된 상태로 환상의 납작한 디스크를 이룬다고 가정할 필요가 있다.

John<sup>9)</sup> 과 Madejski<sup>10)</sup>의 연구에 의하면 각각 입자의 퍼짐작용(spreading process)은 입자의 본격적인 고형화 작용이 일어나기 전에 거의 끝나기 때문에 다른 입자들의 상호작용없이 독립적으로 생각할 수 있다고 하였다. 그러나 Mcpherson<sup>11)</sup>에 따르면 이 이론은 코팅의 두께가 수  $\mu\text{m}$  이내일 때만 한정되게 만족한다고 하였다. Zaat<sup>12)</sup>에 따르면 입자가 냉각하는데 걸리는 시간은  $10^{-7}$ 초에서  $10^{-8}$ 초에 불과하고 다음 입자가 같은 위치에 도달할 시간은 약 0.1초 후가 된다고 측정한 바 있다. 그러므로 Dwelling time factor(:ratio of the time delay before particles interact to the solidification time)가  $10^6$  이므로 코팅중 한 입자가 고형화하는 데는 다른 입자의 간섭을 받지 않는다고 주장하였다.

요약하여 보면 표면에 충돌한 액상의 입자는 넓게 퍼져 얇고 평편한 원형의 디스크로 만들어지는데 이때 표면에 침투가능한 결함이 있을 경우 이를 대부분 채워 매운다. 퍼짐현상은 대개 고형화되기 전에 완료되고 입자의 고형화는 다른 입자에 의해 영향받지 아니한다. 그러므로 코팅의 접합강도에 영향을 끼치는 기계적 옥

조임(mechanical locking)현상은 코팅과 모재사이에서 뿐만 아니라 라멜라층 사이 사이에서도 일어난다고 할 수 있는 것이다. 왜냐하면 라멜라의 생성과정에서 다양한 표면 결함을 갖게되며 액상입자가 대부분의 표면결함(e.g.: interstice, void)에 침투하여 라멜라들을 연결하기 때문이다.

### 고형화 현상(solidification)

앞서 언급한 대로 액상의 입자가 표면에 충돌하여 냉각될 때 냉각속도는  $10^6 - 10^7$  °K/sec<sup>9)</sup> 정도라 할 수 있다. 입자가 계속 누적되어 쌓이게 되면 표면의 온도가 점차 높아지게 되어 고형화되는 입자의 냉각속도는 떨어지게 된다. 플라즈마 코팅시 냉각속도는 코팅의 미세구조 형성에 중요한 역할을 하는데, 내부 grain size, grain structure, grain 성장속도 등을 조절한다든지 비정질상이나 metastable상 또는 과포화상등 비평형상들을 포함한 다양한 조직상들을 형성에 중요한 역할을 한다.

충돌한 코팅 입자와 표면사이에서 일어나는 열전달현상을 살펴보면, 충돌후 납작해진 입자의 두께와 둘 사이에 접촉상태에 의해 정해질 수 있다<sup>13)</sup>. 이외에도 superheat, 고형화온도(solidification temperature, range), 충돌시 코팅입자 및 모재표면의 온도 등이 결국 냉각 속도에 영향을 끼친다. 입자가 충돌하면서 만들어지는 디스크(스플렛: splat)의 두께는 입자의 크기, 속도와 용융입자의 표면장력, 점성으로 표시되는 용융정도의 함수라 할 수 있다. Arata 등의 연구에 따르면 코팅입자가 표면에 접합되는 정도는 코팅된 모재 표면적 대비 라멜라의 유효접촉면적이 겨우 30%정도라고 하였다. 그러므로 라멜라간의 접촉은 극히 불량하다고 할 수 있으므로 용사코팅에 관련한 고형화를 설명할 수 있는 이론은 Newtonian Cooling이 지배한다고 할 수 있다. 그러므로 스플렛과 표면간의 열전달계수가 크지 않을 경우, 스플렛 내부에서 또는 표면에서의 온도 편차는 무시할 수 있고 이때의 냉각속도는 계면간 열전달 계수에 비례하고 스플렛의 두께에 반비례한다.

액상의 입자가 표면에 압착되어 입자로부터 열이 빠져나가기 시작하면 입자와 표면사이의 계면은 급냉각되기 시작한다. 어떤 경우에는 grain의 핵생성이 일어나기도 한다. 입자와 표면이 직접 접촉되든지, 액체나 계면중에 있던 불순물이 heterogeneous 핵생성을 가능하게 할 것이다. 그러나 액체에서의 온도 하강이 충분히 클 경우에는 homogeneous 핵생성이 가능한 과냉상태로 된다.

두 가지 지배적인 미세구조형상이 고형화 과정중에

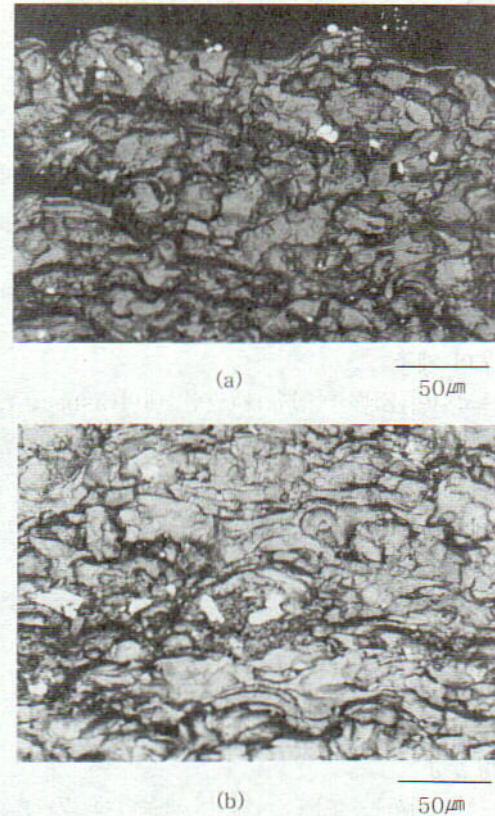


Fig. 2 Back scattered SEM image for cross section view of the 5% YSZf + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating: (A) upper area, (b) lower area

표면으로 열전달되는 조건에 따라 형성 될 수 있다 (그림 2). 첫째로 핵생성이 된 결정은 매우 과냉된 액상속으로 성장하는데 이때 성장속도는 손실열로인해 성장이 지장을 받지 않는 한도로 제한되고 성장을 하면서 발생하는 용융열(heat of fusion) 때문에 액체의 온도가 평형상의 용점(equilibrium melting point) 이상 올라갈 때까지 성장을 계속한다. 성장하는 결정의 바로 앞 부위 액체에서의 온도가 올라가면 더 이상의 핵생성을 억제하고 columnar 입자의 성장을 계속한다. 둘째로 표면으로의 전도되어 빼앗기는 열손실이 용융열보다 커지면 결정 성장은 용이하게 되지 못하고 핵생성이 증가하여 미세한 등방형(equiaxed)구조를 이루게된다.

결정입자나 grain의 성장 방향은 코팅 물질의 결정구조에 의해 달라진다. 높은 냉각율은 서로 다른 결정상을 갖는 수많은 비평형상(metastable phase)을 만들 수 있다. 예를 들어 용사코팅된 알루미늄을 보면  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>보다  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이 주로 생성하는 것을 알 수 있다. 단 용융되지 않은 입자중에 남아있는  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 코팅중에 남아 있는 경우엔  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 포함하게 되고 표면의 온도가 900°C가 넘었을 경우에는  $\delta$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>상이 주로 남게 된다. 그러므로 코팅속에 각 상은 제각기 선호

하는 제각기 다른성장방향으로 스플랫내부의 columnar 들이 성장하여 더욱 복잡한 미세구조를 갖게 되는 것이다.

이 두 종류의 조직에 더하여 냉각속도가 더욱 크면 cellular 또는 amorphous 상이 존재할 수 있고 이 모든 조직들이 하나의 라멜라안에 나타나 내부 미세조직이 더욱 복잡성을 보일 수 있는 것이다.

## 2. 실험방법

### 파우더 제조

지르코니아( $ZrO_2$ ) 섬유를 단면 대비(aspect ratio)로 2-7 정도 되도록 분쇄하여 지름이  $0.3\mu m$ 인 알루미늄( $Al_2O_3$ )와 함께 초음파교반기로 섞은 다음 유기바인더(organic binder)로 뭉쳐서 직경이 약  $150\mu m$  되도록 만들었다. 이렇게 제조된 파우더와 코팅의 기저조직을 이룰 직경이 약  $25\mu m$ 되는  $Al_2O_3$  또는  $ZrO_2$  파우더 등을 적당히 혼합하여 코팅하였다. 일련의 준비과정은 다른 곳에 설명하였다<sup>1-4)</sup>.

### 코팅공정

본 작업에서는  $Al_2O_3$  기저 파우더에  $ZrO_2$ 섬유를 5-25% 포함하도록 준비하여 코팅하였다. 용사에 사용된 장비는 Plasmadyne S100 건과 Metco 4MP 파우더 배급기가 사용되었다.

Mild steel의 시편을 알루미늄 그릿으로 전처리을 한 후 Metco-450 분드코트 파우더로 0.2mm 두께로 분드코팅하고 0.3 - 5mm 두께로 세라믹 섬유강화코팅

**Table 1** Crystal growth directions in various crystal structures

Crystal structure	Growth Direction
F C C	$\langle 100 \rangle$
B C C	$\langle 100 \rangle$
H C P	$\langle 1010 \rangle$
B C T	$\langle 110 \rangle$

**Table 2** Spray parameters

Patameters	$Al_2O_3$	0 - 25% YSZf + $Al_2O_3$
Current (amp)	900	600 - 900
Voltage (volts)	38	27 - 38
Power (kW)	34	16 - 34
Arc Gas (l/m)	50	50
Carrier Gas (l/m)	50	40 - 60
Feed Rate (g/m)	25	10 - 25
Spray Distance (cm)	15	5 - 15

을 하였다. 특히 두꺼운 코팅은 코팅의 단면을 TEM 관찰하기 위해 사용되었다. 표-2에 실험시 사용된 코팅 공정의 변수를 정리하였다. 일반적으로 알루미늄파우더로 코팅을 얻기 위해서는 플라즈마 건의 출력이 약 34kW되어야 하지만 강화섬유의 형상이 기저조직안에 온전히 남기 위해서는 약 16kW정도가 적당하였다. 섬유복합형코팅의 접합강도는 정상적으로 준비된 알루미늄 코팅에 비해 다소 낮게 나온다. 이는 저출력 조건에서 작업되어 용융도 불충분하였고 속도도 저감되어 자연스럽게 접합강도가 낮아진 걸로 사료된다.

### 미세구조관찰

코팅표면과 복합형코팅의 단면관찰에는 EDS가 장착된 JEOL 840A 주사현미경이 사용되었으며 라멜라의 내부와 라멜라간 접합면의 고배율 관찰을 위해 Philips EM420 투과현미경이 사용되었다. 특히 투과현미경을 위한 시편을 위해 코팅의 평면방향과 단면방향으로 절체하여 연마하고 ion beam thinner을 사용하여 두께가 약 0.05mm되어 전자투과가 가능하도록 하였다. EDS와 Electron Diffraction Pattern을 사용하여 Secondary phase와 결정구조를 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 일반적 미세구조

그림-2는 약 5% YSZf +  $Al_2O_3$  기저조직을 갖는 섬유강화코팅의 단면 사진이다. 코팅된 입자는 상당히 납작하고 일정한 두께를 가지는 것이 발견되었다. 그러나 코팅의 비교적 상부쪽에는 다소 두께가 두껍고 형상이 둥글게 나타난다. 이는 지지파우더중에서 용융이 잘 이루어지지 않은 파우더가 표면 가까이에는 대부분 튀어나가지만 두께가 증가하고 표면의 불균일성이 증가하면서 공정중 포함된 것으로 볼 수 있다.

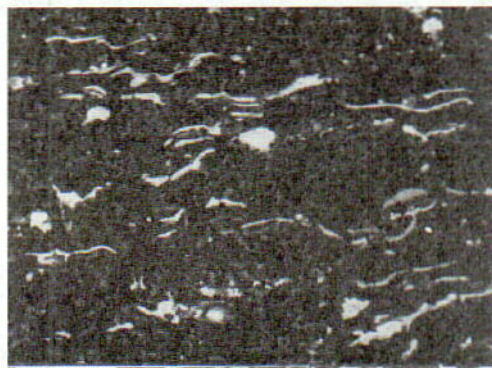
하지만 정상적(양호한 용융성과 속도가 보장된 상황에서 제조된)인 코팅에서 입자들의 용융도나 속도가 코팅의 두께와는 상관없이 확률적으로 같은 범위에 있다고 본다면 코팅내부의 불균일한 미세구조의 현상이 나타나는데는 또 다른 설명이 필요하다. 즉 코팅의 두께가 증가할수록 표면의 온도는 상승하고 입자의 침성은 저하하여 입자의 표면장력은 감소하게 될 것이다. 그렇게 되면 코팅중 라멜라의 현상도 두께가 증가할수록 코팅의 하부에서보다 더 균일하고 납작하게 형성됨이 마땅할 것이다. 그러나 사실상 반대현상이 나타난다. 이러한 상반된 현상은 다음과 같이 설명할 수 있다. 표면의 온도가 변화함에 따라 입자의 고형화 초기화 시간

(initial time of solidification)이 달라진다는 것이다. 표면의 온도가 증가하면 냉각속도가 증가할 수 있다. 입자의 용융이 좋고 입자의 속도가 커서 얇은 스플렛을 형성할 때의 고형화 시간은 매우 짧다. 사실상 고형화는 펼침현상이 끝나기전 심지어 비행중에도 일어난다고 볼 수있다. 그러나 그 고형화과정이 충돌과 동시에 일어나는 일차 펼침현상이 끝나고 나서도 진행되는 경우가 많다. 코팅의 진행으로 표면의 온도는 증가하고 점성은 저하되어 펼침은 잘되었으나 표면장력이 큰 알루미늄( $Al_2O_3$  표면장력 :  $670\text{dyne/cm}$ , degree of contact:  $180^\circ$ )같은 물질에서는 표면온도가 올라가서 냉각시간이 지연되면 높은 표면장력 때문에 고형화가 완료되기 전에 표면에 접촉되지 않고 다시 응축되어 구형으로 돌아가려 하는 경향을 띠고 라멜라의 두께는 증가하는 것이다. Safai등의 연구(8)에서도 이런현상을 지적하였는데 냉각속도가 낮은 영역에서 형성된 코팅의 미세구조가 표면형상의 영향을 많이 받으며 라멜라 내부의 미세구조도 복잡하게 되는 것이다.

그림-3(a)는 접착력 시험한 후 코팅의 표면을 관찰한



(a) 100  $\mu\text{m}$



(b) 50  $\mu\text{m}$

Fig. 3 Back scattered SEM image for cross section view of the 25% YSZf +  $Al_2O_3$  composite coating: (A) Tensile adhesion tested fracture surface, (b) cross section

것이다. 16kW 출력으로 코팅된 25% YSZf +  $Al_2O_3$  섬유강화코팅인데 섬유가 녹은 모습도 보여주지만 섬유형상이 잘 남아 있음을 보여준다. 그리고 섬유재의 분포도도 타 복합공정에서 만들어진 것처럼 상당히 균일하게 보인다. 한편 그림-3(b)의 단면관찰에서 보면 미세조직이나 섬유자체가 다소 불특정한 방향성을 지니고 는 있으나 대체로 일반 장섬유강화 복합재에서와 같이 섬유가 라멜라와 평행으로 분포함을 보여 주었다. 이로써 섬유가 라멜라와 라멜라 사이를 연결함으로써 강도나 인성을 향상시키는 효과는 기대하기 어렵게 보인다. 그러나 비섬유강화 코팅보다는 기계적 성능면이 유리할 수있으며 이는 여러 다른 연구에서도 발견되고 있다<sup>6)</sup>. 그리고 이러한 이방성 구조 특성은 코팅면에서의 shear stress가 적용되는 경우라면 개선되는 효과를 보일것으로 사료된다.

### 라멜라 내부의 미세구조

라멜라는 일반적으로 columnar grain 구조를 이루고 있다고 설명한다. 그러나 투과전자현미경(TEM)으로 관찰해본 결과 grain 의 크기, 종류, 방향 등이 각기 다른 여러 grain의 복합체임이 밝혀졌다. 그러므로 스플렛은 모두 같은 정도의 용융도와 운동성에서 형성되었다라고 가정하기에는 너무나 복잡하고 표면특성에 따라 매우 넓은 냉각속도 구간을 가지며 이로 인해 비정질(amorphous) film에서 cellural, columnar, equiaxed grain은 물론 어떤 경우에는 수지상(dendrite)조직까지 만드는 것이다. 이 모든 냉각율은 코팅이 생성될 때 그 표면이나 입자의 상태에 따라 아주 지엽적으로 다양하게 존재한다. 입자의 크기도 그 입자의 열적이력에 따라 매우 다양하게 나타났다.

그리고 코팅조직은 여러 가지 비평형상의 조합으로 이뤄졌다고 말할 수 있다. 각 상은 각기 다른 결정성을 지니고 있었으며 성장방향또한 다르게 나타났다. 예를 들어 그림-4(a)의 경우 섬유강화가 아닌 알루미늄 코팅의 단면을 dark field image로 관찰한 것인데, 고용화 중에 미세조직이 cellural에서 columnar로 전환되어가는 전형적인 모양을 보여주고 있다.  $0.04 - 0.3\mu\text{m}$  두께인 cellural조직위에서 직경이  $0.1 - 0.2\mu\text{m}$ 인 columnar입자가 자라고 있음이 관찰되었다. columnar 성장이 진행되는 주변으로 기포나 불순물, 얇은 비정질막이 형성된도 보여주었다. 그림-4(b)는 비슷한 위치를 bright field image로 관찰한 것인데 서로 방향성이 다른 결정과 결정의 형상을 보여준다. 그리고 columnar 상의 사이 사이에도 약  $0.01 - 0.15\mu\text{m}$ 정도 두께의 비정질막과 타원형의 기공이 존재함을 보여주었다. 이러한 방향성

의 차이가 존재한다는 것은 고형화중 columnar형 sub-grain들이 성장는데 서로 간섭하지 않는다는 것을 보여주는 것이다. 단지 grain의 생성시 표면의 형상과 열발산방향에 의해 그 방향이 정해진다고 볼 수 있다.

섬유가 삽입되면 구조는 한층 더 복잡해진다. 그림-5(a)는 코팅의 평면 방향을 bright field image로 관찰한 것인데 검게 보이는 끈같은 것이 녹지 않은 YSZ 섬유이다. 섬유의 바로 아래부분은 이전에 코팅된 면으로 섬유의 존재에 의해 변형이 생기지 않았음을 증거하고 있다. 섬유와 표면사이에는 약 0.06-0.3 $\mu$ m 정도 두께의 비정질 막과 0.03-0.05 $\mu$ m 두께의 기포가 존재함을 보여 주었다. 중앙에 밝은 띠형상은 마찰가지로 섬유가있었다가 시편준비중 탈락한 부위로 비정질 막이 존재하였음이 확인하여 주었다. 그림-5(b)에서는 섬유



(a) 0.4 $\mu$ m



(b) 0.4 $\mu$ m

**Fig. 4** (a) Dark field TEM images of the cross section of the 25% YSZf + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating showing the cellular-columnar structure transition during the solidification. (b) Bright field TEM image of the similar area showing that differently oriented columnar grains formed at the interface.

주변 비정질성막과 작은 입자들에서 Zr 피크가 나오는 것으로 보여 주고 있다. 그림-5(c)는 섬유 주변의 코팅부의 단면을 보여주고 있는데 서로 다른 방향성과 형상으로 고형화 입자가 접촉된 표면에서 생성하지만 섬유의 표면에서부터 핵생성이 되어 성장하기도 하였음을 증거하고 있다. 앞서 요약한 대로 grain의 생성은 열흐름방향의 역방향으로 진행하며 이 열흐름이 columnar grain성장을 지속시킬 만큼 충분하지 않거나 열흐름방향이 뚜렷하지 않으면 columnar 성장을 멈추고 다소 큰 등방형성(equiaxed)grain이 생성된다.

Barret등은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - SiC 단섬유 복합체에 대한 연구를 하였는데 이들도 섬유와 기저조직의 경계에서 비정질막이 존재함을 발견하였으며 이 막이 섬유와 기저조직을 다소 이격하여 crack deflection과 fiber pull-out에 의한 강화에 효과가 있다고 주장하였다<sup>17)</sup>. 관찰에서 보는 바와 같이 grain과 grain, grain과 섬유의 경계에서의 결합은 불완전하다. 그림-6에서는 grain boundary crack의 전파가 격졌음을 보여주고 있으며 그림-5(a)에서는 fiber pull out 현상을 보여 주었다. 이로써 코팅의 인성강화에 기여할 수 있는 여러 조건을 갖추었으며 그 구조가 매우 복잡함을 나타냈다.

#### 4. 결 론

플라즈마 용사코팅의 미세구조는 두 종류의 지배적 입자상 즉 columnar 및 equiaxed grain 구조로 되어 있다. 하지만 각 라멜라내부의 구조는 무수히 다양한 구조들의 조합으로 되어 있다. 구조의 특징은 입자의 추돌 후 퍼짐과정과 고형화과정에 의해 정해지며 이 특성은 다시 표면과 코팅입자의 상태에 따라 달라진다. 완전 용융된 입자가 상온에서 평편한 표면에 분사되어 고형화 되었을 때 스플렛안에는 네가지 종류의 grain이 라멜라안에 형성될 수 있다. 그림-7에서 보여주는 바와 같이 amorphous, celular, columnar 그리고 equiaxed grain 이 그것이다. 그러나 어떤 라멜라는 이들 모두를 다 포함하고 있지 않을 수도 있으며 각 영역의 구성비도 그때의 열역학적 조건에 따라 달라진다. 그리고 지배적인 열흐름방향이 결정되지 못한다면 여러 방향으로 성장하여 형상이 모호하고 크기도 비교적 큰 grain이 형성되기도 한다. 또 입자의 고형화는 고형화가 일어나는 표면의 형상에 의해 냉각속도나 열흐름방향 측면에서 영향을 받는다.

코팅공정중에 조직속에 섬유를 삽입하면 섬유의 주변의 기저조직에 열적 이방성을 제공할 뿐만 아니라 섬유 자체가 heterogeneous nucleation 인자가 되어 복잡

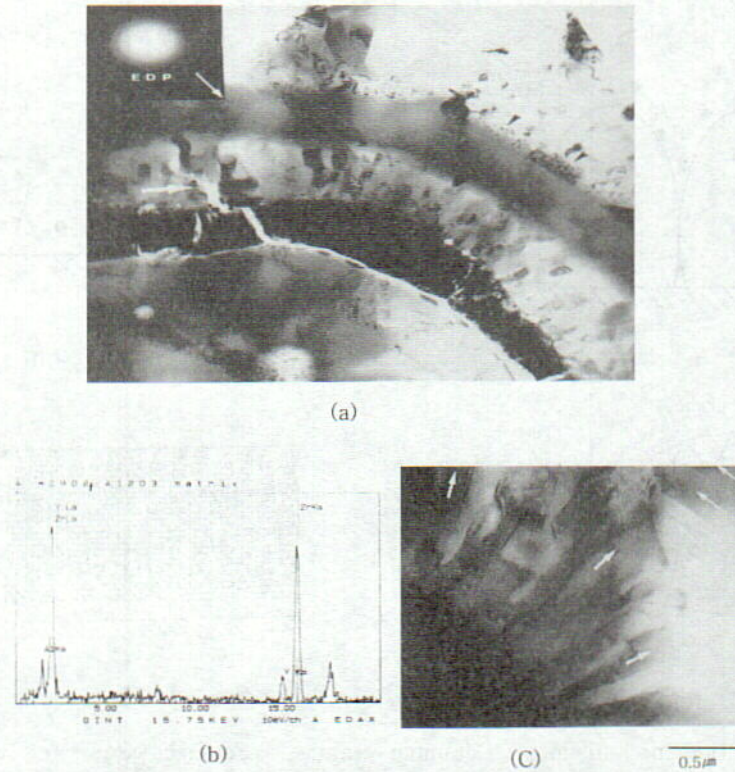


Fig. 5 Bright field TEM image of the typical microstructure for the fiber reinforced composite coating(25% YSZf + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>): (b)EDAX detected Zr peak from the small size particles alongside the amorphous strip, (c) Cross section view of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix around the YSZ fiber



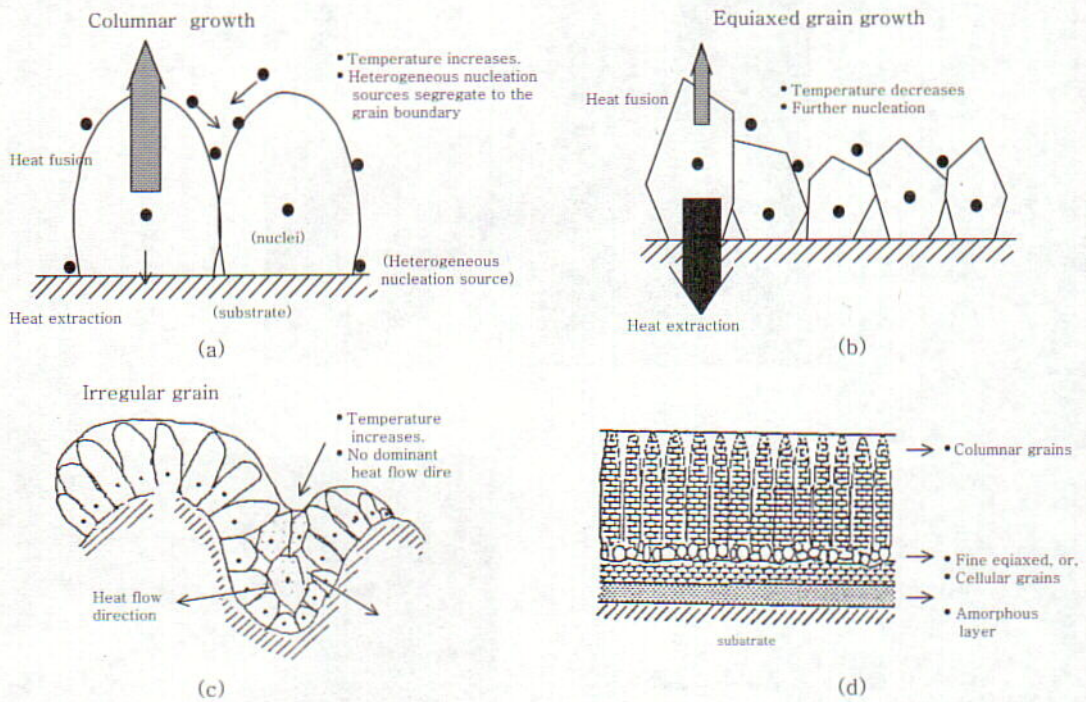
Fig. 6 Grain-boundary crack propagation in the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> matrix of the 25% YSZf + Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composite coating. The crack is indicated

한 미세구조를 형성케 한다. 코팅의 기계적 특성은 라멜라간 또는 모재와 어떻게 접합되어 있는지에 달려있다고 말할 수 있다. 그러나 본 작업에서 보여준 복잡한 형상들은 섬유강화 mechanism에 의해 파괴인성을 증가시키고 코팅의 다른 특성들에 영향을 끼친다고 볼 수 있다. 특히 이 코팅의 이방성 특성에 따른 응용개발은 향후에 이어질 수 있을 것이다. 본 작업에서는 단지

섬유강화형 코팅의 공정을 개발하고 구조와 미세구조와의 관계를 조명함으로써 이런 분야에서의 용사코팅의 적용가능성을 입증하였다.

### 참 고 문 헌

1. Berndt, C. C. and Yi, J. H. : Strength Enhancement of Plasma Sprayed Coatings, Thermal Spray-Advances in Coating Technology, Ed. by D.L. Houck, Pub. by ASM International, 297, 1988
2. Berndt, C. C. and Yi, J. H. : Toughening of Thermally Sprayed Coatings, Materials Science Forum, 469-473, 34-36, 1988
3. Berndt, C. C. and Yi, J. H. : Composite Plasma Sprayed Coatings, Conference proceeding of the 12th International Thermal Spraying Conference, London, England, 4-9, June 1989
4. Berndt, C. C. and Yi, J. H. : The Manufacture and Microstructure of Fiber- Reinforced Thermally Sprayed Coating, Surface and coating Technology, 37, 89-110, 1989
5. Elyutin, V. P., Mitin, B. S. and Nagibin, Y. A. : Properties of Liquid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Journal of Physical Chemistry, 8, 416-418, 1972
6. Mitin, B. S. and Nagibin, Y. A. : Properties of Titanium Dioxide, Inorganic Materials, 7, 709-911, 1971



**Fig. 7** Formation mechanism:(a) Columnar grain, (b) Equiaxed grain, (c) Big irregular type grain, (d) Microstructure within the lamella

- McPherson, R. : The Relationship between the Mechanism of Formation, Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Coatings, *Thin Solid Films*, 83, 297-310, 1981
- Safai, S. and Herman, H. : Microstructural Investigation of Plasma-Sprayed Alumina Coatings, *Thin Solid Films*, 45, 295-307, 1977
- Jones, H. : Splat Cooling and Metastable Phases, *Report On Progress Physics*, 36, 1425-1497, 1973
- Madejski, J : Solidification of Droplets on a Cold Surface, *Journal of Heat Mass Transfer*, 19, 1009-1013, 1976
- McPherson, J. : On the Formation of Thermally Sprayed Annual Coatings, *Journal of Materials Science*, 15, 3141-3149, 1980
- Zaat, J. H. : A Quarter of a Century of Plasma Spraying, *Annual Review of Material Science*, 13, 9-42, 1983
- Ruhl, R. : Cooling Rates in Splat Cooling, *Materials Science and Engineering*, 1, 313-320, 1967
- Arata, Y., Ohmori, A. and Li, C. J. : Study in the Structure of Plasma Sprayed Ceramic Coating dy using Copper Electroplating, *Proceeding of Conference, Advanced Thermal Spray Technology and Allied Coatings*, The High Temperature Society of Japan, 205-210, 1988
- Homeny, J., Vaughn, W. and Ferber, M. : Processing and Mechanical Properties of  $\text{SiC}_w\text{-Al}_2\text{O}_{3m}$  Composites, *American Ceramic Society Bulletin*, 67, 333-338, 1987
- Marshall, D. B. and Evans, A. G. : Failure Mechanisms in Ceramic-Fiber/Ceramic-Matrix Composites, *Journal of the American Ceramic Society*, 68, 5, 225-231, 1985
- Barret, R. and Page, T. F. : The Characterization of Interface in  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiC}_w$  composite, *Ceramic Engineering and Science Proceeding*, 10(7-8), 897-910 1989
- McPherson, R. : A Model for the Thermal Conductivity of Plasma Coatings, *Thin Solid Films*, 112, 89-95, 1984



- 이정혁(李政赫)
- 1960년생
- 한전기공(주) 가스터빈 정비센터
- 용사코팅, 가스터빈 부품정비
- e-mail: jhyi@kps.co.kr