Journal of Korean Powder Metallurgy Institute
Vol. 3, No. 2, 1996

P M 리 뷰

용사코팅기술의 개발동향 및 전망

황순영, 성병근, 김문철
포항산업과학연구원

R&D Trends of Thermal Sprayed Coatings

S. Y. Hwang, B. G. Seong, and M. C. Kim
Research Institute of Industrial Science and Technology (RIST)

1. 서 론

분말을 이용한 기술의 하나로 용사코팅 기술 분야가 1980년대 이 후부터 국내에서 중요성의 인식 및 관심이 증대되고 있어, 이러한 기술에 대한 최근 동향 역시 관심의 대상이 되고 있다. 특히 그동안 표면처리의 여러기술중에서 도금, PVD(Physical Vapor Deposition), CVD(Chemical Vapor Deposition), PA-CVD(Plasma Assisted Chemical Vapor Deposition)등의 기술이 알려져 있는데 용사기술은 이러한 표면처리 기술중에서 그 나름대로의 독특한 특징을 가지고 있다. 특히 모재의 온도를 올리지 않아서 모재의 변형이 없으며, 모재의 종류에 깊은 관계없이 여러 종류의 코팅을 단 시간에 실시 할 수 특징을 가지고 있다.

용사 기술(Thermal Spraying Technology)란 금속이나 세라믹 등을 용융시키면서 뿌려서 모재의 표면에 코팅을 실시하는 기술을 말한다. 용재는 파우더나 선재의 형태로 쓰이고, 전기나 화염으로서 이 용재를 녹인다. 그리고 위의 화염가스나 기타 가스(Ar, N_2, air)등을 이용하여 직경 10-50 μm의 녹은 용재을 가속시키면서 모재에 붙게 하는 것이다. 이렇게 코팅된 것은 약 0.1-12 mm 두께의 코팅을 이룬다. 이러한 용사 기술은 저속용사와 고속용사로 나눌 수 있다. Table 1 은 이러한 저속용사와 고속용사의 차이점을 나타내고 있다. 최근에는 고속용사에 대한 연구개발이 활발히 이루어지고 있다. 용사기술은 부식이나 마모, 혹은 Erosion 등의 특성에 알맞게 조절되어야 하며, 각각의 필요한 성질을 내기 위하여 최적의 코팅조건을 찾아야 한다. 이러한 코팅은 모재의 기계적 성질을 최소한 바꾸면서 표면의 특성을 향상시킬 수 있다. 또한 용사기술은 마모된 부품의 복원등에도 쓰이기도 한다. 한편 최근의 첨단 신소재의 요구로서, Fine ceramic 이나 신금속재료 및 위의 복합재료등의 신소재 개발에 활발히 행하여져 용사재료로서 사용되고 있는 것은 주지할 만한 사실이다.

위와 같이 용사코팅은 고도의 제기능을 보유할 뿐만아니라 용사법은 이러한 기능재료를 이용하는 고부가가치 표면처리 기술으로서 정착되어가고 있다. 특히 최근의 용사 기술은 고속화염용사법이나 감압 프라즈마 용사법의 개발로 대표되는데, 열원의 고에너지화, 용사환경의 제어, 용사 로보트, 질량유량계 등의 도입으로 한층 우수한 특성의 코팅을 실시할 수 있다.

Table 1. Comparison between low velocity and high velocity thermal spraying.

	종 류	열 원	코팅의 물질	특 징
저속용사	화염용사	화염(산소+가스)	저융점 금속	기공이 많음
	아크용사	전기적 아크	도전체 금속	대용량 코팅
고속용사	프라즈마 용사	고온 프라즈마	금속, 서메트, 세라믹	기공이 약5%
	고속화염 용사	화염	금속, 세메트	기공이 약1%
	폭발용사	폭발화염	금속, 서메트, 세라믹	기공이 약1%

용사기술의 발달과 함께, 여기서 사용되는 각종 용사재료 개발이 이루어졌다. 용사 재료로는 선재 및 봉으로 이루어 지는 경우가 있으나, 대부분의 경우 분말의 형태로 사용한다. 특히, 여러 가지 분말 형태는 용사코팅의 밀착력, 기공도, 경도 및 실수율을 좌우하게 된다. 그러므로, 이러한 분말제조 기술에 대한 연구 개발도 활발히 전개되어 이에 대한 소개를 곁들이려 한다.

2. 세계적 첨단용사코팅 기술개발 동향

2.1. 용사코팅기술의 역사

선진국에서의 용사코팅기술 동향을 알기 위해서 간단한 용사코팅 역사를 살펴보면 다음과 같다. 최초의 용사코팅 기술은 스위스의 Schoop 씨를 들 수 있는데, 그는 납의 작은 덩어리를 이용하여 최초로 벽돌위에 코팅을 시도하였다. 그 후 그러한 코팅기술이 1950년까지 세계대전을 거치면서 여러모로 발달하였다. 그 후 1950년대에 Thermal Dynamics Corp, USA의 개발로 프라즈마 용사장치가 개발되고, 이것이 NASA에 의해 발전 적용되었다. 특히 1950년대말 쯤에 Union Carbide사의 폭발용사(Detonation Gun)가 개발되어 본격적으로 고속용사 기술이 개발되었다.[1,2] 용사법이 발명된 후 오늘날 까지 약 80년이 지났는데, 이 사이에 용사장치 및 용사기술의 개발, 개량점을 요약하면, 다음 3가지로 대별할 수 있다.[3]

1) 용사환경 온도의 상승에 의한 고융점재료 이용 확대

2) 용사환경의 제어에 의한 용사입자의 산화, 변질 방지

3) 용사입자의 고속도화에 의한 충돌 에너지 증대

용사법이 개발된 당초부터 용사피막은 다공질이며, 소재와의 밀착성이 결핍되어 있다고 알려져 왔다. 그러나, 다른 표면처리 법으로는 불가능한 각종 비금속 재료나 고융점, 난가공성 금속재료의 피막 형성이 용이한 이점이 주목되어 용사법, 용사설비의 개발, 개량이 활발이 이루어져 왔다. 특히 플라즈마를 열원으로 하는 용사법의 개발은 가연가스 열원으로는 불가능한 고융점의 산화물, 탄화물, 붕화물과 함께 고융점 금속의 피막형성을 가능케 했다. 이 배경에서는 가스플라즈마가 보유하는 여러가지 특징 즉 플라즈마 중의 대전입자의 존재에 의한 양전도성 (전류와 전압의 곱에 해당하는 발열), 고열전도성, 수만도에 달하는 고온, 고밀도 에너지 가스, 무산소, 무탄소로 청정하고, 고점성 가스이기 때문에 용사입자의 가속성이 향상하는 등, 용사열원에 적합한 특성이 있다. 플라즈마 기술은 1970년대에 활발히 진행되었으며, 용사재료로 볼때는 초기에는 금속재료를 대상으로 하다가 1980년대에는 세라믹 용사재료의 개발이 주류를 이루게 된다. 또한 MCrAlY 나 Ti 등의 금속을 감압프라즈마 용사 코팅을 실시 함으로서, 산화물이 적게 포함되어 코팅의 내부 밀착도가 증가된 코팅을 실시할 수 있었다.

고속화염용사법(High Velocity Oxy-Fuel, HVOF)은 1983년에 Browning Engineering Company 에서 Jet Kote 용사기를 개발함으로써 고속화염용사(Hig Velocity Oxyen Fuel, HVOF Spraying) 방법이 시작되었다. 이 방법은 이전까지 유니온 카바이드사의 폭발용사 방법에 의해서만 고품질의 용사가 가능했던 각종 서메트(금속+세라믹)코팅등을 개발하기 위해서 시도되었다. 이 방법에 의하면 가스속도가 약 1500 m/sec, 입자속도가 약 1000 m/sec 까지 될 수 있도록 얻어지므로서, 폭발용사 방법에 버금가는 코팅을 형성시킬 수 있었다. 이러한 기술개발의 도표를 연도별로 그림 1 에 나타내고 있다.

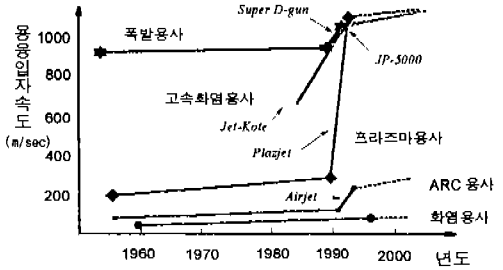

Fig. 1. Development of thermal sprayed particle velocity.

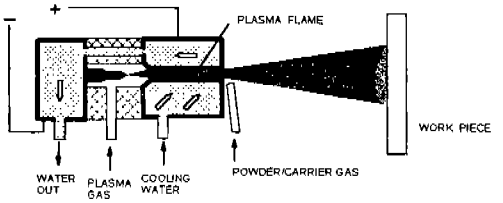

Fig. 2. Schematic diagram of plasma spraying torch.

2.2. Plasma 용사 코팅

플라즈마 용사 코팅은 열적으로 이온화된 가스가 파우더(powder)를 부분적으로 녹이면서 빠른속도로 가속시켜 모재의 표면에 코팅을 입힌 것이다. 그림 2는 이러한 프라즈마 용사 토치의 모식도를 나타내고 있다. 플라즈마 자체는 기체상태의 이온과 자유전자, 그리고 중성의 원자로 이루어져 있다. 프라즈마 토치는 부분적으로 고온을 유지시키는 장치와 파우더를 빨리 분사시킬 수 있는 장치를 합친 것으로, 고온의 유지는 전기아크에 의해 유지되고, 고속의 분사는 nozzle의 설계에 의해 이루어진다. 가스는 주로 아르곤이나 질소를 쓰고 텅스텐 양극과 구리의 음극사이에 흐르게 되어 있다. 출력은 5-80 KW, 최고온도는 10,000-15,000℃ 혹은 30,000℃ 까지 오른다. 감압 프라즈마 코팅기술이 있는데 이는 1976년에 처음 발표되었다. 비록 프라즈마를 열원으로 할지라도 대기 중에서 용사 하는 한 산소의 흡입은 막을 수 없는 결점을 단번에 해결하여 그 후의 장치개량, 고성능화에 따라 감압프라즈마 용사의 적용은 비약적으로 확대되고 있다. 감압프라즈마 용사법의 특징을 나열하면 다음과 같다.[4]

1) 산화물을 포함하지 않는 청정한 피막 형성 가능
2) 변질도가 적은 탄화물 Cermet 피막 형성이 가능
3) 경질, 내마모성, 내 Erosion성이 우수한 피막 형성 가능
4) 피처리재의 고온예열이 가능하기 때문에 밀착력이 높고, 잔류응력이 적은 피막 형성 가능
5) 무기공, 고경도, 후막 형성 가능
6) 분위기 선택에 의해 화학반응을 수반하는 피막 형성 가능
7) 과음, 분진, 자외선 등의 작업환경상 문제점이 없다.

그러나, 장비의 가격이 고가인 관계로 코팅의 경제적 경쟁성이 적어 본격적인 활용이 되고 있지 않다.

2.3. High Energy Plasma Spraying Methods

일반적으로 프라즈마용사 System은 40-80 KW 급의 용사 건을 사용하는데 High Energy Plasma 용사는 200 KW 급 이상의 용사 건을 사용한다. 이러한 용사 건으로는 시간당 15-25 kg 의 알루미나를 용사할 수 있는데 과거에는 시간당 3-5 kg 정도 용사가 가능하였다. 이러한 고에너지 시스템에서는 고압의 전기를 이용하는 것이 중요하다. 특히 고압을 이용함으로써 gun 내부에서의 열 손실과 또한 적은 열 손실로 노즐의 수명을 연장시킬 수 있다. 또한 고압의 전기로 인해 arc 의 길이가 길어지고 그리하여 입자가 충분한 속도와 온도에 도달하여 코팅의 밀착도도 증가시킬 수 있다. 또한 실험결과 코팅의 내마모성과 경도도 증가시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.

2.4. HVOF(High Velocity Oxyen Fuel) Spraying Methods

1982년에 Browning Engineering의 Browning 씨가 HVOF Process의 한 방법인 Jet Kote 용사방법을 개발하였다. 이 연구의 목표는 Union Carbide 사의 Detonation Gun Thermal Spray(폭발용사)의 대체기술을 개발하는데 있었다. 그후로 이 기술이 완성됨에 따라 새로운 HVOF(high Velocity Oxy Fuel) 용사방법이 개발되었다. HVOF란 연소 기체의 속도를 약 1,830 m/sec 의 속도로 가속시켜 코팅하는 장치이다. 연료로는 propylene, acetylene, propane, hydrogen 을 쓸 수 있다. 이 가스들이 고압으로 공급되면서, 산소와 반응하여 2760℃ 이상의 온도를 가지고 고속화염을 발생시킨다. 이 장치는 가스점화장치, 가스조절장치, 파우더공급장치 등이 아주 간단하다. 분말의 유속은 전기적으로 조절되고, 그것의 feed 속도는 자동 제어되게 되어 있다. HVOF 에서는 금속, carbide, plastic 등을 코팅할 수 있다. Torch에서 시편까지의 거리는 plasma코팅 공정에 비해 훨씬 더 유연하다. 일 예로, HVOF에서는 (13-15 cm)인데, 프라즈마 코팅 공정에서는 7.5-13 cm 이다. 특히 HVOF 에서는 이 range에서는 완전히 좋은 코팅을 얻을 수 있다.

이 방법을 이용하여 1990년대에 Metco 사에서는 Diamond Jet Gun을 개발하였고, Miller Thermal 회사에서는 Top Gun, Plasma Technik 사에는 Continuous Detonation Gun, Hobart Tafa사의 JP-5000 Gun 을 개발하였다. 이 방법으로 코팅된 WC-Co나

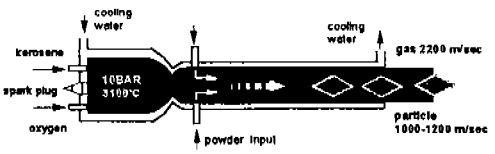

Fig. 3. Schematic diagram of JP-5000 gun.

Cr_3C_2-NiCr등의 코팅은 기존의 방법보다 경도가 300-400 (DPH)정도 높고, 밀착도는 800 kg/cm2이상이고, 기공도도 1% 미만인 것으로 나타났다. 일본에서는 이전에는 주로 항공기 엔진부품에 적용이 되어온 고속용사 코팅기술을 제철소의 각종 설비에 적용을 하여 우수한 코팅기술을 보유하고 있다. 그림 3 은 최근에 개발된 JP-5000용사기의 모식도를 나타내는 것으로, 연료로는 석유이 특징이며, 코팅내부에 압축응력을 발생시킴으로서, 코팅의 두께를 10 mm 이상까지 증가시킬 수 있는 특징을 나타내고 있다.

2.5 폭발 용사 코팅 기술

폭발 용사 코팅기술(Detonation Gun Coating Technology, D-gun)은 1940년대 후반에 아세틸렌의 폭발에 대한 연구를 하던 중 개발된 코팅기술로 현재 Praxair Surface Technology에서 장비는 판매하지 않고, 코팅의 서비스만을 세계 21개의 공장에서 실시하고 있다. 한편 러시아에서는 약 30년 전부터 독자적으로 코팅기술을 개발되어 왔는데, 최근 개방 정책에 따라, 일본, 한국, 미국 등에 기기 판매 및 코팅기술의 전수를 실시하고 있다.

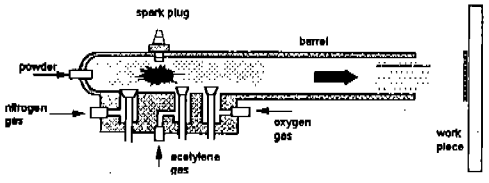

Fig. 4. Schematic diagram of D-gun.

이 코팅기술의 원리는 가스의 폭발에 의한 고속연소 에너지를 이용하여 코팅을 실시하는 것으로, 그림 4 에 모식도가 그려져 있다. 연료가스로는 아세틸렌, 프로판, 수소 등을 산소와 혼합하여 폭발을 시키는 방법으로써, 길이 1-1.5 m 와 직경 20-30 mm 의 관통, 혼합가스 공급장치, 점화장치로 구성되어 있다. 폭발 시 연소가스 온도는 3500°C, 가스의 속도는 3000 m/sec 이다. 이러한 코팅기술로 금속, 서메트 등의 코팅을 효과적으로 실시할 수 있다.[5]

2.6 용사분말

그림 5 에는 용사에 사용되는 소재의 각종 형태를 나타낸 것이고, 그림 6은 여러 가지 방법에 의해 제조된 용사 분말의 전자현미경 사진이다.[6] 형태는 분말의 모양을 위주로 나눈 것으로 주로 광학현미경이나 전자현미경을 가지고 분류를 할 수 있다. 이 용사분말의 형태는 분말의 제조 방법에 따라 달라진다. 분말의 형태는 실제로 파우더 feeder에서 용사기의

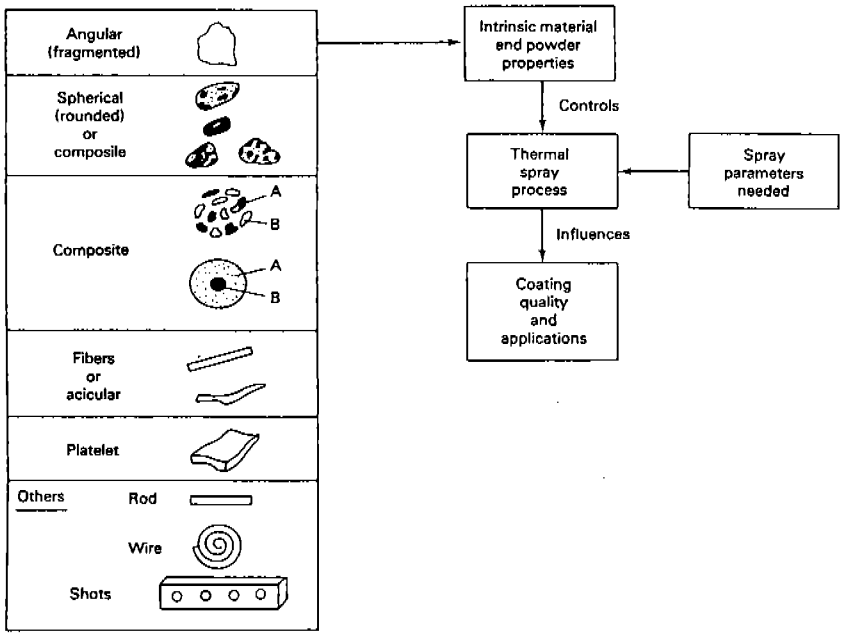

Fig. 5. Thermal spraying feed stock materials.[6]

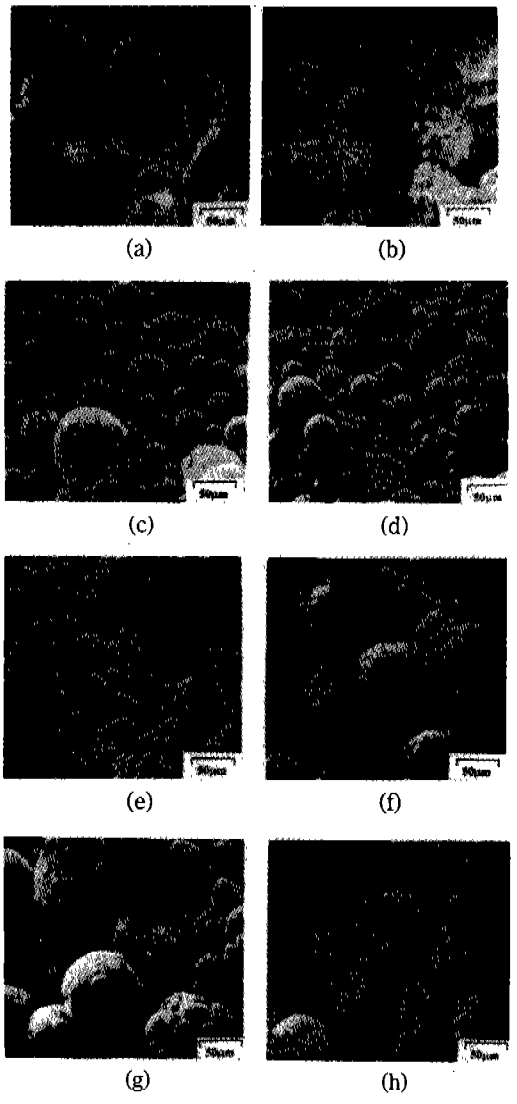

Fig. 6. Scanning electron micrographs of different powders, (a) fused & crushed yttrium stabilized zirconia(YSZ), (b) spray-dried YSZ, (c) plasma fused YSZ, (d) gas atomized NiAl, (e) water atomized NiAl, (f) 5 wt. % clad onto Ni, (g) 80 wt. % Ni clad onto Al, (h) agglomerated material [6].

화염까지 전해지는 데 영향을 미치며, 코팅의 특성에도 영향을 미친다. 또한 코팅의 품질에는 분말의 크기의 분포도 영향을 미친다. 일반적으로는 입도 분포가 좁을수록 코팅의 품질이 향상되는 것으로 알려져 있다. 이상적인 분말의 형태로는 구상의 형태를 가지는 것이다.

용사분말의 종류를 화학적 분류로 하면 금속분말, 세라믹 분말, 복합 분말, Polymer분말로 나눌수 있다.

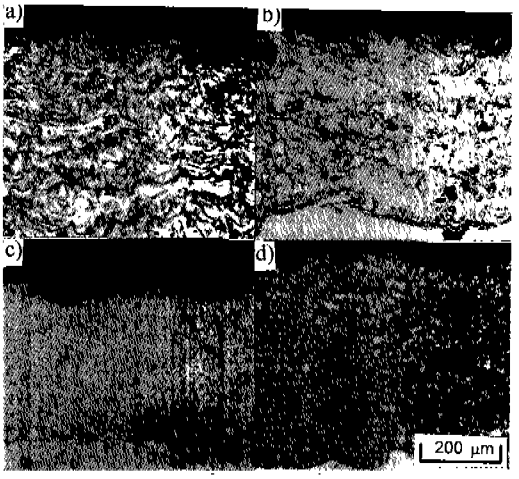

Fig. 7. Cross-sections of coatings produced by various methods.
a) Ni-Cr-Ti arc sprayed coating, b) Cr_3C_2-NiCr plasma sprayed coating,
c) Cr_3C_2-NiCr D-gun coating, d) WC-Co HVOF coating.

금속분말; 알루니늄, 알루미늄-아연, 동, 몰리브데늄, NiAl, NiCr, NiCrAlY, CoCrAlY, FeCrAlY 등

세라믹 분말: ZrO_2 계 코팅, Al_2O_3 계 코팅, Cr_2O_3계 코팅, 생체 코팅(Hyroxylapatite) 등

복합분말: Cr_3C_2-NiCr, WC-NiCr, WC-Co, Ni-graphite, Al/Si/polyester 등

Polymer 분말: nylon, ployester, polyamides, polyethylenes.

용사 분말 제조방법의 종류로는 일반적으로 제조되는 분말의 제조방법과 동일하나, Plasma Fusion 이나, Co-deposited powder 등의 방법은 용사분말에만 이용되기도 한다. 다음은 이러한 방법의 종류를 나열한 것이다.

분말제조방법: Crushing and Milling Method, Atomization(Gas, Water), Sol-Gel Process, Spray Drying and Spray Roasting, Freeze Drying, Agglomeration and Sintering, Plasma Fusion Process, Agglomeration, Blended and Co-Deposited Powders

상기의 제조 방법에 대해서는 일반 분말제조과정과 유사한 관계로 자세한 설명을 생략한다.

2.7 용사 코팅의 미세구조

용사 코팅의 미세구조는 분말이 용해되어 모재에

부딪히면서 생기는 Splat의 모임에 의해서 이루어 진다. Splat은 급속히 냉각되면서 수축하여 미세 크랙이나, 기공이 형성된다. 과거에는 이러한 크랙과 기공, 또한 잔류응력 때문에 용사 코팅의 응용에 많은 제약을 받았다. 그러나, 앞에서 설명한 최근의 기술에 의해 용사입자의 속도가 현저히 빨라짐에 따라 기공과 크랙이 감소하고, 고속에 의한 Shot Peening 영향 때문에 용사 코팅이 더욱 더 치밀한 조직을 나타내고 있다. 그림 7에서는 아크 용사, 일반 프라즈마 용사, 폭발용사, HVOF 코팅의 미세구조를 나타내는 것으로 고속의 용사입자에 의한 코팅이 아주 치밀한 미세조직을 가짐을 나타내고 있다.

3. 용사코팅 기술의 국내현황 및 전망

3.1. 국내 현황

국내에서의 용사코팅 기술은 지금까지 초기 개발단계로 최근 제철소나 섬유산업을 중심으로 개발되고 있는 특성을 나타내고 있다. 특히 국내의 1960-70년대의 중화학공업의 확산 이후, 약 20-30년이 지난 현재에는 산업의 선진국화에 따른 첨단 용사코팅 기술의 필요성이 대두되고 있다. 특히 선진국에서는 항공산업을 바탕으로 하여 기술개발이 이루어졌으나, 국내에서는 항공기 엔진 산업 초기 단계여서 주로 제철소나 섬유산업을 중심으로 개발이 시작되었다. 제철산업에서는 설비보수 및 강판 표면 품질향상과 관련하여 내열 및 내마모 코팅이 개발되었고, 섬유산업에서는 주로 내마모코팅기술이 개발되었다.

이러한 발전의 첫단계로, 외국에서 기술을 직접 도입되는 단계를 거쳤다. 1980년대 중반에 미국의 Union Carbide사의 Coating Service회사가 창원에 한국지부를 설립하여 항공기 터빈 엔진의 부품 보수와 제철산업의 각종 Process Roll코팅을 하기 위하여 국내 기술자를 훈련시키고, 고속용사 코팅의 하나인 폭발용사기(Detonation Gun Spraying)를 국내에 최초로 도입하였다. 그들은 1950년대 이후의 오랜 경험과 Know-How를 바탕으로 고기능성 용사코팅의 국내 도입을 시작하여 시장을 개척하였으나 1990년 초에 경영상의 이유로 국내에서 철수하였다. 그후 이 회사에서 훈련된 기술자가 국내 중소용사업체에 진출하여 현재 몇 개의 업체에서 기능성 용사 코팅을 실시하고 있다. 한편, 1980년대 중반에 냉연강판의 표면품질을 개선하기 위하여 포항제철에서는 냉연 연속소둔로안의 Hearth Roll 표면에 고기능성 용사코팅실시를 검토하여, 일본 회사의 기술협력을 받아 국내에 용사회사가 설립되었다. 이 회사가 현재 Hearth Roll 등에 내열 및 내마모 코팅을 실시하고 있다.

용사 기술을 외국에서 직접 도입하는 외에, 미국의 Metco, Hobart Tafa 회사나 스위스의 Plasma Technik사 등에서 첨단 용사기를 국내 용사업체가 수입하여 코팅을 실시하기도 하고 있다. 이러한 업체에서는 코팅제작사에서 기본적인 기술만 도입하여 코팅을 실시하나, 품질관련 실험설비가 부족하여 많은 시행착오를 겪고 있다. 특히 첨단 용사 코팅제품은 최적조건 확립이 까다로운 특징을 가지고 있기 때문에 많은 회사가 시행 착오로 제품의 반품 등에 의한 재정적 어려움을 겪기도 한다.

3.2. 국내 용사코팅 기술의 전망

현재 첨단 용사코팅은 냉연 소둔로 내의 Hearth Roll, 아연도금 욕조내의 Sink Roll, 전기강판 연속소둔로내의 Hearth Roll등에 적용되고 있다. 그러나, 향후에는 첨단 용사코팅을 이용하여 재료의 표면 개질 요구에 대해서 다양한 재료를 코팅 가능함에 따라 시장이 현저히 넓어질 것으로 예측된다. 현재 일본에서는 용사 기술을 전자파 차단, 적외선 방사기, 태양열 흡수기, 연료전지, 산소센서 등의 여러 산업재료에 응용하여 쓰고 있다. 이러한 사실과 국내 산업구조가 일본의 산업구조를 따라갈 것으로 전망을 가지고 예측을 해보면 향후 첨단용사코팅의 수요가 예상된다.

4. 결 론

오랜 역사를 가지고 발전을 한 용사코팅 기술은 기술선진국에서는 항공기 가스 터빈의 부품에 적용을 함으로서 급격히 발전하였으나, 냉전의 종식으로 항공기 가스터빈 부품적용이 점점 힘들어 짐에 따라, 자동차, 제철, 섬유, 화학산업등에 적용을 하기 위한 노력을 최근에 하고 있다. 또한 용사기 제조회사의 기업합병등의 기업환경변화가 급격히 이루어지고 있어, 향후 시장이나 기술개발 등의 변천이 급속히 이루어질 것으로 보인다. 국내에서는 주로 메탈라이징 기술을 바탕으로 최근 제철, 섬유산업으로 용사코팅의 적용이 늘어나고 있고, 또한 가스 터빈 보수수리

기술의 기술이전으로 용사코팅기술의 발전이 급격히 이루어지고 있다.

참 고 문 헌

1. M. L. Thrope; Thermal Spray: Industry in Transition, Advanced Materials & Processes, 143 (5) (1993) 50-54
2. Herbert Herman; Advances in Thermal Spray Technology, Advanced Materials & Processes, 4 (1990) 41-45.
3. K. Tani and H. Nakahira; Status of Thermal Spray Technology in Japan, Journal of Thermal Spray Technology, 1 (4) 333-339.
4. 황순영, 성병근, 김문철; 내열 코팅의 개발 동향, 대한금속학회회보, 6 (2) 150-157.
5. 김문철, 김선복, 황순영, 장영원; 폭발용사 코팅의 기술현황, 대한금속학회 회보, 7 (1) 12-18.
6. C. C. Berndt; Thermal Spray Technology, ASM International, Course 51.