

기능성 용사 피막 응용 현황



송요승

(한국항공대학교 항공재료학과)

- '78. 3 - '82. 2 서울대학교 금속공학과(공학사)
- '82. 3 - '84. 8 서울대학교 금속공학과(공학석사)
- '85. 1 - '90. 5 미국 위스콘신대(공학박사)
- '90. 10 - '92. 2 한국기계연구원 근무
- '92. 3 - 현재 한국항공대학교 조교수



이구현

(KIMM 재료공정연구부)

- '70 - '74 동아대학교 금속공학과(공학사)
- '80 - '83 동아대학교 금속공학과(공학석사)
- '74 - '79 국방부 조병창 근무
- '80 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



노병호

(KIMM 재료공정연구부)

- '70. 3 - '78. 2 인하공대 화학공학과(석사)
- '78. 3 - '83. 7 한국과학기술연구원 연구원
- '79. 2 - '80. 6 독일 연수(표면처리 기술분야)
- '83. 8 - 현재 한국기계연구원 선임연구원

1. 머리말

용사는 모재의 내마모성 또는 내식성을 향상시키기 위해서 사용되는 표면처리기술 중 한 분야이다. 종래 항공기부품의 보수, 철강제품의 방청, 방식등 한정된 분야에서 사용되는 경우가 많았다. 그리고, 용사장치와 주변기기등 hard wear 와 용사용 분말 재료가 개선되고, 최적의 용사공정 know - how에관한 많은 연구 결과를 통해, 최근에는 자동차 부품, 선박 부품 등에 내마모성을 향상할 목적으로 용사 공정을 적용하는 연구가 증가하고 있다. 또한, 내마모성뿐만아니고 모재 표면에 도전성및 새로운 기능을 부여하기 위해서 용사공정을 응용하여 신제품을 개발하는 연구도 진행중이다.

용사의 역사는 오래되어 제 1차 세계대전중 스위스에서 발명되었고, 대전후에는 미국과 유럽에도 전파되었다. 용사 공정의 발달에따라 모재의 표면에 세라믹과 금속, 이 둘을 복합화한 서멧트(Cermet)등을 용사하여 내마모성과 내식성등을 높일 수 있는 표면 처리 기술의 한 공정으로 발전하였다. 특히 항공기의 엔진부품에는 용사가 많이 응용되고 있고, 그 수는 1기당 1,000 - 3,000개소에 이른다. 이것 때문에, 현재의 항공기는 용사기술이 없으면 날수없다고까지 할 정도이다. 용사기술은 항공기기술과 동시에 진보하여 왔다고 말하더라도 과언이 아니다. 예전에도 항공기 부품이 외에 용사가 적용되는 예는 있었지만, 그 정도는 미약했다. 그런데 최근 여러 분야에서 사용되게 되었다.

그 이유는 여러 가지라고 생각된다. 우선 용사 장치나 주변기기가 개선되어온 것, 예컨대, 가스압과 분말의 공급량등이 설정한 용사조건대로 실현되게 되었고, 용사재료의 개량이 진행되었다. 그 결과, 설정 조건으로 용사하면 항시 같은조건의 용사막이 형성 되고 한편, 용사 기기를 이용하고 있는 업체 또는 연구소들도 시행 착오에 의한 많은 데이터와 노우하우를 축적하여온 결과, 각각의 부품에 적당한 알맞은 용사조건을 찾아낼 수 있게 되었다. 더욱 용사는 용도에 적합한 분말만 개발되면 시작이 비교적 손쉬운 기술이다. 다른 표면처리기술인 물리증착(PVD)이나 화학증착(CVD) 등에 비교하여 성막속도가 빠르고, 용사층의 결과 분석이 용이하므로 사용자에게 있어서는 안정마춤이다. 따라서, 용사는 종래 적용에 어려움이 있던 자동차부품이나 선박부품 등의 내마모성 향상을 목적으로 적용되기 시작했다.

2. 재료의 선택자유도가 높고 코팅층의 형성 속도가 빠르다.

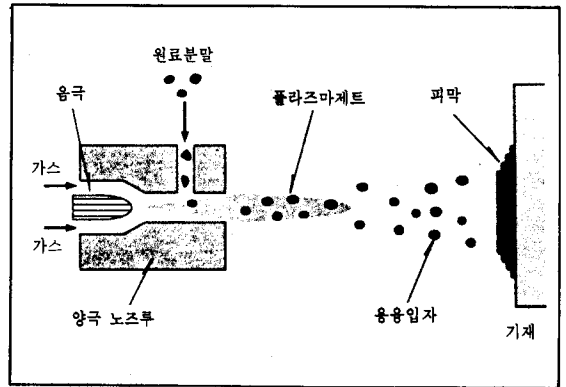


그림1. 용사과정

그림1은 대표적인 용사방법의 하나인 플라즈마 용사의 공정을 모양화 한 것이다. 아크방전에 의해서 이루어진 열 플라즈마중에 원료분말을 투입하고, 가열된 분말은 용융 또는 반 용융 상태로 플라즈마 불꽃 중에서 가속된다. 이 상태의 분말들이 피처리물에 충돌, 부착, 응고하여 피막을 형성한다. 따라서, 용사는 다른 표면 처리기술에 비교하여 여러가지 특징을 가지고 있다. 1. 후막형성을 할 수 있고, 2. 성막속도가 빠르며, 3. 코팅층

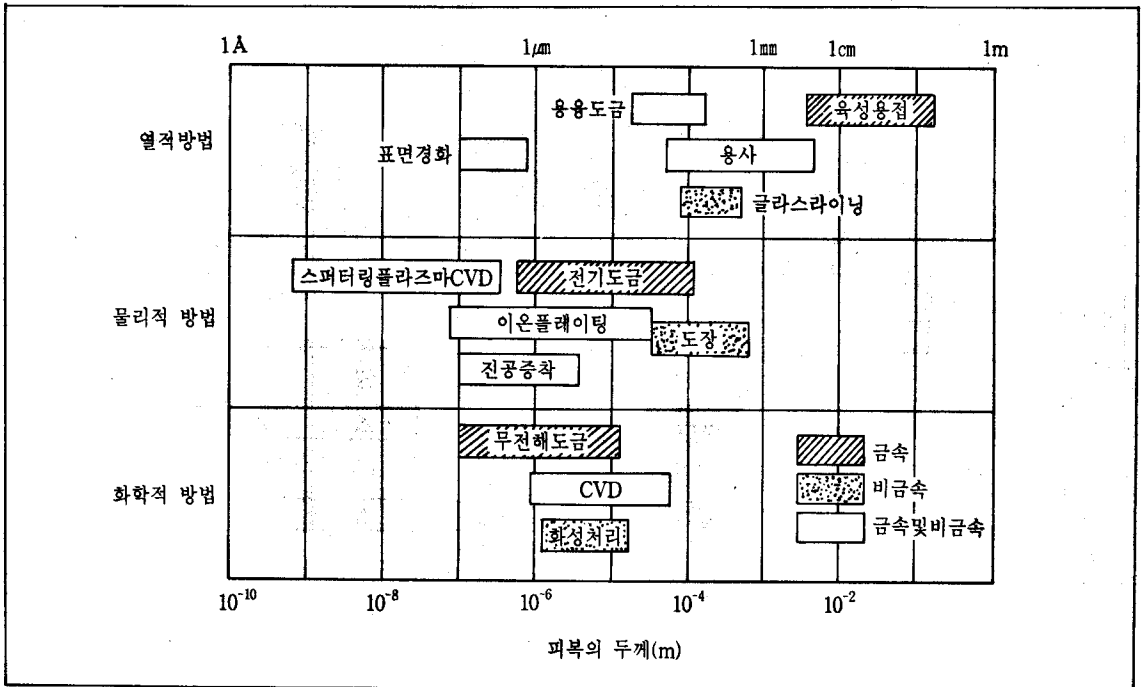


그림 2. 용사가 형성하는 피막의 두께 (수십 μm~ mm 단위로 비교적 자유롭게 조절이 가능하다.)

형성재료의 선택 자유도가 높다. 한편, 모재와의 밀착강도가 높지 않고, 용사 공정 중 발생하는 소리가 큰 결점도 있다.

형성되는 피막의 두께와 사용재료에 관해서, 도금이나 용접등 다른 표면처리기술과 용사를 비교한 것이 그림2이다.

사용되는 재료는 금속, 비금속에 관계없이 사용

이 가능하다. 표 1은 각표면처리기술에 관해서 재료성능, 생산성, 원가의 점에서 비교한 것으로, 용사는 재료선택의 자유도가 높고, 공정중 모재의 변형이 적은 표면 처리 방법이라고 말할 수 있다. 용사의 종류에는 열원이나 사용 되어지는 용사 재료등으로 일반적으로 표 2와 같이 분류하고 있다. 사용할수있는 용사 재료, 피막의 밀착성이나

표 1. 여러 가지 표면처리기술의 재료성능, 생산성, 원가면의 비교
(용사는 재료선택의 자유도가 높고, 처리변형이 적다.)

표면 개질	재료성능				생산성		원가	
	재료 자유도	처리 변형	밀착력	균질성	에너지 효율	형성속도	설비	가동유 지비
플라즈마용사	◎	○	△	△	△	○	○	○
HVOF용사	◎	○	○	○	△	◎	◎	○
아아크용사	△	◎	△	△	○	◎	◎	◎
확산 침투	△	△	◎	△	×	△	○	○
이온프레이팅	○	○	△	◎	△	×	×	△
PCVD	○	○	△	◎	△	×	×	△
레이저육성	○	△	◎	△	○	△	×	○
TIG재용융	○	△	◎	○	◎	○	○	○

◎: 매우좋은, ○: 좋음, △: 보통, ×: 나쁨

표 2. 용사의 종류

용사공정	입자속도 (m/sec)	용사재료형태	용사재료	밀착성	다공성	원 가			
						설비	가동유 지비		
가스	용사식	~200	wire	금속	△	△	◎	○	
	용접식	~200	rod	세라믹	△	△	○	○	
	분말 식	HVOF식	~800	분말	금속,서메트	◎	◎	○	△
		LVOF식	~100	분말	수지	△	△	◎	○
	폭발식	~800	분말	서메트, 세라믹	◎	◎	×	△	
아크식	~250	wire	금속	△	△	◎	◎		
플 라 즈 마	대기중가스식	~350	분말	금속,서메트, 세라믹,수지	○	○	△	△	
	수중		분말	세라믹	△	△	△	○	
	감압	~1000	분말	금속,서메트 세라믹	◎	◎	×	△	
선폭발식	~800	wire	금속	◎	◎	△	○		
레이저식		wire	금속,서메트 세라믹	△	△	△	△		

◎: 매우좋은, ○: 양호, △: 보통, ×: 나쁨

다공성, 설비 원가, 운전 자금 등의 여러 조건에 따라 사용할 수 있는 용사 방법은 선택되어야 한다. 따라서, 구체적인 적용 실례를 들어 이해를 돕고자 한다.

3. 고 출력화가 필요한 선박용 엔진 내마모성의 향상

차세대의 선박용으로서 기대되고 있는 추진용 디젤 엔진은 고 출력화, 고 열효율화등이 요구되어 엔진에 사용하는 각 부품은 종래보다 더욱 높은 열적, 기계적 특성이 요구된다. 선박용 피스톤링과 실린더 라이너는 주철제로 만들어지며 엔진의 출력을 높이면 심한 마모가 발생하여 수명이 단축된다. 현재의 수명은 실린더 라이너가 12년, 피스톤링이 2년정도로 보고되고 있으며, 앞으로 실린더 라이너는 15년, 피스톤링은 4년으로 수명을 연장시키는 것을 목표로 용사공정을 이용한 내마모성을 높이는 연구가 진행중이다. 내마모성을 향상시키기 위한 연구로 피스톤링과 실린더 라이너 전체를 내마모성이 우수한 세라믹스 재료로 제작하는 방법이 제안 되었지만 선박에 사용되는 엔진은 실린더 라이너의 경우 내경300mm, 전장 753mm의 대형 구조물로 전체를 세라믹스 재료로 제작하는 것은 기술적으로 해결해야 할 문제점이 산재해 있고, 가령 제작할 수 있다고 해도 막대한 제작 비용이 예상된다. 따라서, 주철제인 모재 표면에 내마모성이 높은 세라믹스 재료를 감압 플

라즈마 용사 공정으로 개발하여 종래보다도 특성이 우수한 실린더 라이너와 피스톤링을 개발하는 연구가 진행중이다. 그림 3.은 미쯔이 조선, 가와사끼중공업, 그리고 하다찌조선등 조선3사의 용사 공정 적용 예를 보여주고있다. 그 결과를 보면, 평균 피스톤 속도를 10 m/s에서 운전할경우 종래의 주조 라이너의 마모량을 100이라고 할때 피스톤 속도를 12 m/s 로 증가 시킬경우 상대 마모량은 800-900으로 급격히 증가 하지만 고 내마모성 세라믹스 재료를 표면에 용사한 경우는 30~40의 상대 마모를 나타낸다. 이때 실린더 라이너와 피스톤링에 사용한 용사재료는 같은 종류로 내마모성이 높은 top coating용 분말과 모재와 top coating의 접착성을 높이는 bond coating용 분말의 2종류 재료를 용사하고 있다. top coating은 Cr₂O₃와 Mo의 복합분말과 bond coating은 Mo 이다. 막의 두께는 top coating이 300 μ m, bond coating이 100 μ m 이다.

이와 같은 용사공정에서 핵심기술은 밀도가 다른 두 분말 재료를 동시에 용사 용해하여 균일한 복합 코팅층을 형성하는 것이다. Cr₂O₃는 세라믹스 재료중에서도 abrasive 마모성이 우수한 재료다. 그러나, 세라믹스 재료의 고유 성질인 brittle한 특성 때문에 용사하면 균열이 발생 coating층이 박리되어 버린다. 이것 때문에 어떻게 하여 모재로부터 박리가 되지 않도록 할까가 최대의 문제점이 되었고 Cr₂O₃에 Mo을 조합하여 해결하였다. Mo는 내마모성이 높고, 내연소성에도 우수하다. Mo의 첨가로 연성이 높아져 박리가 어렵게

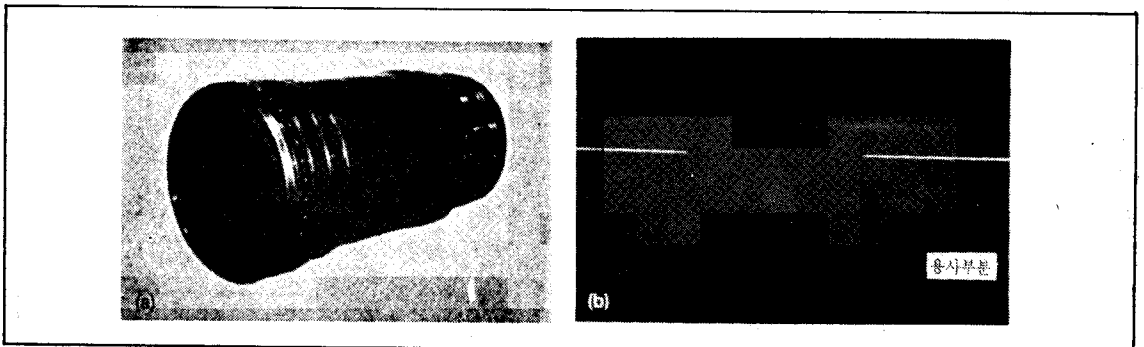


그림 3. 실린더 라이너와 피스톤링의 용사 공정 적용 예

된다. 이것은 Mo이 Cr_2O_3 의 물리적 성질을 보충하여주는 것이다. 그러나, 여기서도 해결해야 할 문제가 있었다. 플라즈마용사 공정에서 분말들을 플라즈마 불꽃의 흐름에 대하여 직각 방향으로 투입되기 때문에 입자는 플라즈마의 중심축으로부터 어긋나는 경향이 있다(그림4). 입자의 비행각도는 밀도에 의존하고 밀도가 다른 입자를 함께 투입하면 밀도가 낮은 입자는 중심축 부근을 밀도가 높은 입자는 중심축으로부터 벗어나 두 입자는 분리되어 버린다. 그 결과 용사층은 불균일하게 된다. Cr_2O_3 와 Mo의 밀도를 비교하면 Cr_2O_3 이 $5.2g/cm^3$ 이고 Mo는 $10.2g/cm^3$ 이므로 약 2배의 차이가 있다. 만약, 두 분말을 단순히 기계적으로 혼합한 분말을 용사하면 Top코트의 용사층은 Cr_2O_3 (회색부분)과 Mo(흰 부분)이 교대로 겹친 층상구조가 된다(그림 5(a)). 이런 용사층의 구조는 Cr_2O_3 층에 균열이 발생하기 쉽게 되어 Mo를 첨가한 의미가 없어진다. 이 문제를 해결하기 위해서 두 분말을 기계적으로 혼합한 분말을 사용하는 것이 아니고 용해에 의해서 미리 균일화, 복합화가 이루어진 분말을 사용하는 것이다. Cr_2O_3 와 Mo를 용해하면 Cr_2O_3 중에 미소한 Mo가 균일하게 분산된 주피를 만들 수 있고 이 주피를 분쇄, 분급하여 용사용 분말재료로 사용하였다.

이렇게 해서 만든 재료를 용사하면 피막의 단면 조직이 그림5(b)와 같다. 이 조직은 Cr_2O_3 와 Mo로 이루어지는 복합조직의 기지중에 Mo이 분산되는 조직을 나타낸다. 또한, 선펡창계수를 살펴보면, 모재가 13.6×10^{-6} 인데 반하여, top coating은 7.5×10^{-6} 이다. 그러므로, 모재 위에 직접 top coating을 용사하면 선펡창 계수가 다르므로 세라믹스로 된 top coating 층에 균열이 발생한다. 그러나, bond coating으로 사용된 Mo의 선펡창계수는 6.4×10^{-6} 으로 모재와의 선펡창계수의 차는 top코팅의 경우보다 크지만 Mo는 금속이기때문에 모재가 신축하더라도 그것에 대응할 수 있어 top coating 층에 균열은 발생되지 않고, top coating 층과 선펡창계수의 차는 오히려 작기때문에 top coating 층에 큰 응력이 걸리지 않는 장점이 있다. bond

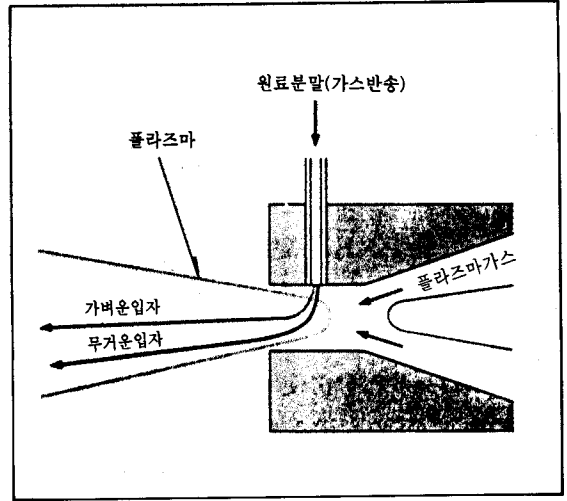


그림 4. 밀도에따른 용사 분말의 비행각도

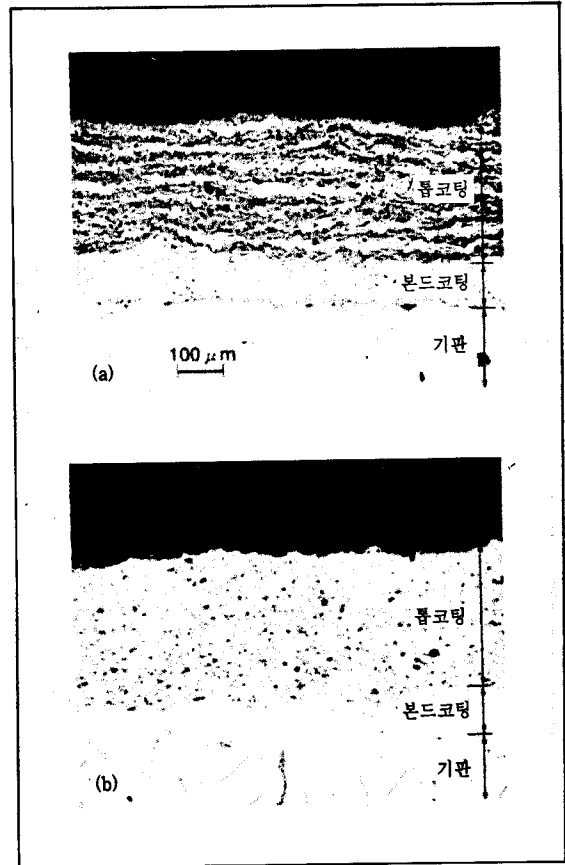


그림 5. (a) 기계적으로 혼합된 분말의 용사 조직
(b) Pre-alloying 된 분말의 용사 조직

coating 재료로서 사용되는 용사용 분말 재료에는 Ni 계도 있지만 열이 발생할 경우 늘어 붙기 쉬운 결점이 있다. 이 경우 top coating 층이 마모가 되어 bond coating 층이 노출된 경우에 좋지않다. 그러나 Mo는 내 연소성이 좋기때문에 이 점도 bond coating 재료로 Mo를 선택한 이유의 하나이다. 또한, 더욱 내마모성을 향상시키기위한 top coating용 분말과 bond coating용 분말의 용사재료를 개발하는 연구가 진행중이며, 이것은 전술한 용사용 재료를 기초로 개발하는 것으로 필요한 합금이나 금속 원소를 첨가하여 성능을 향상시키는 연구이다.

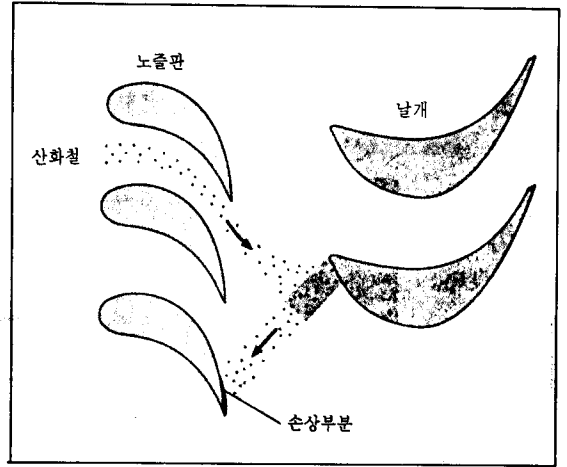


그림 6. 증기 turbine blade erosion 손상의 개략도

4. 산화철의 증기 turbine blade erosion 손상을 막기위한 보호 피막

발전용 증기 터빈을 가동할때 터빈내부는 심한 온도변화 상태에 놓인다. 이때 보일러 튜브나, 수증기 Lead관 내면에서 산화철(α -Fe₂O₃ 또는 Fe₃O₄이 주성분)이 얇게 해리된다. 산화철은 증기와 함께 터빈안에 유입되어 내벽, 노즐 판, blade 등에 erosion 현상을 나타낸다. 터빈의 성능과 수명을 유지하기 위해서 erosion 현상을 효율적으로 막을 필요가 있다. erosion 현상은 주로 고·중압 노즐판에서 일어나는데, 이것은 노즐판이 블레이드(blade)의 전방에 위치하여 블레이드를 효율적으로 회전시키기 위해서 증기를 정류하는 부품으로 증기류에 편승하여 날아온 산화철이 노즐판을 통과하고 블레이드에 충돌하여 튀어 올라 노즐판의 배면에 다시 충돌 표면에 erosion 현상이 심각하게 발생한다(그림6). 또한, 블레이드에서도 노즐판에서 정류된 증기가 강한 압력으로 충돌하기때문에 erosion 현상은 일어난다. 손상을 막는 방법의 하나로 노즐판 표면을 붕소화처리하여 내식성을 높이는 방법이 있다. 그러나, 1000℃ 이상의 고온속에서 처리를 하기에 제안 조건이 많은 작업이 되며, 붕소의 난용접성때문에 보수할

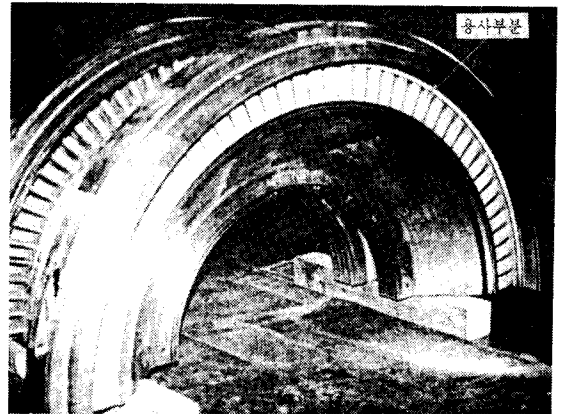


그림 7. 용사 공정이 적용된 실제 노즐판

경우 육성용접 처리를 할 수 없는 문제도 남는다.

따라서, 증기 터빈의 노즐판에 세라믹계 재료를 용사하여 산화철에의한 erosion 현상을 막기 위한 표면처리의 방법으로서 용사, PVD, CVD, 플라즈마분체 육성용접등을 검토한 결과 그 중에서 내 erosion성이 가장 좋은 표면처리 공정으로 용사공정이 선택되었다. 더욱이, 용사중에서도 플라즈마용사, 제트용사, 폭발용사, 감압 플라즈마용사에 관해서 시험을 한결과 폭발용사가 내 erosion성과 밀착성에서 가장 좋은 결과를 나타내었다. 폭발용사용 분말 재료는 80wt% Cr₃C₂- 20%

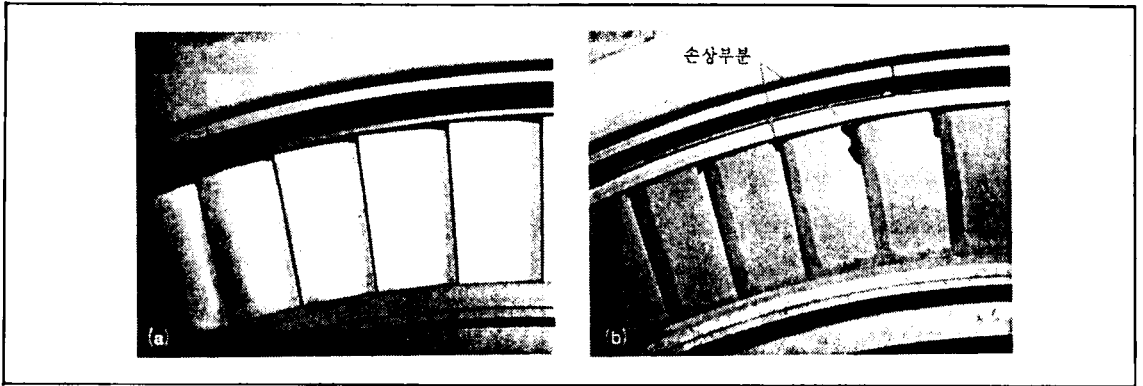


그림 8. 실제 현장시험 후 노즐판의 형상

(a) 폭발 용사처리된 제품

(b) 폭발 용사처리가 안된 제품

NiCr이 사용되었다. Cr_3C_2 는 고경도로 내마모성이 나 내열성에 우수한 재료이지만 brittle하므로 Ni-Cr를 첨가한 용사용 분말재료를 만들어 사용한다. 막두께는 $250 \pm 50 \mu m$, 코팅층 경도는 비커스경도 Hv로 770으로 보고 되고 있다. 폭발 용사한 노즐판을 실제 현장시험을 약2년 7개월(1,8417시간)간 시행한 후 실기로부터 노즐판을 떼어 검사한바, 용사피막의 두께는 약 $200 \mu m$ 로 시험전과 비교하면 약 $100 \mu m$ 감소하였으나 노즐판 모재의 손상은 없었다 [그림8(a)]. 이것에 비하여 폭발 용사처리를 하지않은 노즐판은 50%정도의 노즐판에서 손상이 발견되었다[그림8(b)]. 이때 사용된 노즐판의 재질은 Cr강이었다. 최근에는 폭발 용사를 적용한 노즐판의 실용화가 될 전망이다.

5. 자동차용 구동계 부품 내구성 향상

자동차의 고출력·고속화에 따라서 구동계 부품에는 보다 높은 내구성이 요청되고 있고 그 중 manual transmission의 구성부품인 synchronizer ring도 그 하나이다. synchronizer ring은 엔진축의 동력을 출력축에 전달할때 축의 회전과 톱니바퀴의 회전을 동시에 가동시키기위한 부품이다 (그림9).

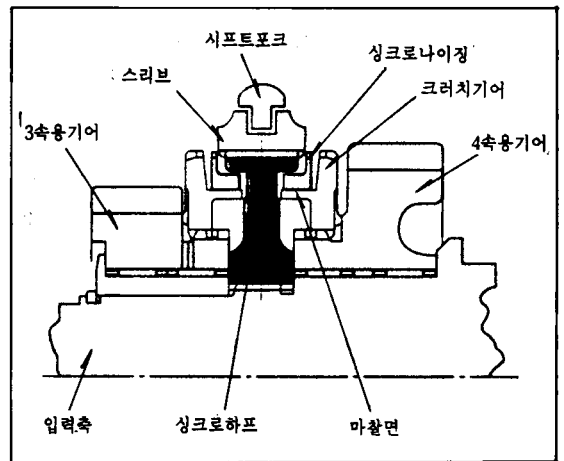


그림 9. synchronizer ring의 개략도

내면에 마찰면을 갖고 발생하는 마찰력으로 기동을 하므로 마찰면에는 내소성이든지 내마모성이 요청된다. synchronizer ring의 성능을 향상할 목적으로 황동 합금계 본체의 마찰면에 Mo를 용사한 것이 있다. 그러나, Mo의 용사 단가가 비싸고 같이 맞물려있는 상대편 부품의 클러치톱니바퀴를 마모시키는 성질이 강한 것이 결점이었다. 그래서, 자동차 부품 공장의 요구에따라 내마모성이 우수하고, 상대편 부품에대한 공격성이 작고, 쾌적한 shift feeling도 얻어지는 용사용 분말 재료를 개발 synchronizer ring마찰면에 플라즈마용사 공정을 응용하는 연구가 진행중이며 실용화

단계에 접어들었다(그림 10). 용사용 분말 재료는 Al-Si 합금분말, Al-Si-Mo 합금분말, Fe-Mo-C 합금 분말, 그리고 Fe-Cr-C 합금 분말등 4 종류의 용사용 재료에 대해서 내마모성과 내소성(耐燒性)의 평가시험을 하였다. 그 결과 Al-Si 합금과 Fe-Mo-C 합금이 유망하지만, 내소성(耐燒性)면에서 연구가 더욱 필요하였다. 그래서, 내소성(耐燒性)에 우수한 Mo의 물리적 성질과 경도가 비교적 연하고, Mo 첨가의 효과가 현저한 Al-Si 합금과 복합화하는 방법을 채용한 결과 Mo의 첨가량이 증가하면 마모량은 감소한다는 연구 결과를 얻었다. synchronizer ring이 사용되는 약 30MPa의 면압력 하에서는 Mo 첨가량이 30 wt%의 경우 10 wt% 첨가에 비교하여 약 2배이상의 내마모성을 나타냈고, 첨가량을 50 wt%로 증가여도 마모량은 30 wt%와 같은 실험 결과를 얻었다. 따라서, 성능면과 경제성의 양면에서 첨가량이 30 wt%일때가 최적의 상태로 추정된다. Al-15 wt% Si-30 wt% Mo의 분말을 사용하여 코팅층 두께를 0.1-0.2mm정도로 용사된 synchronizer ring은 기존의 제품에 비교하여 마모량이 반정도로 줄었다는 연구 결과가 보고 된 후, 용사 처리된 synchronizer ring은 90년부터 일부 토요다 자동차 회사제품에서 실용화 되고있다. 또한, 엔진실린더 내면의 Cr 도금을 대체할 목적으로 비교적 적용이 용이한 잔디 깎는 기계 또는 펌프등으로 사용하는 공냉 단기통 소형 2 사이클 엔진의 실린더 내면에 용사를 적용하는 연구를 진행중에 있

다. 현재, 엔진의 소형·경량화나 경제적인 측면에서 실린더에는 일루미늄 다이캐스팅주물이 사용되고있다. 그러나, Al은 내마모성에 문제가 있기 때문에 Cr 도금을 한 후 사용한다. 그러나, Cr 도금을 하는 경우 도금 과정에서 인체에 악영향을 끼치기도 하고 토양을 오염시키기도 하는 공해산업으로 분류되고 공해 방지시설의 확충에따른 부대비용의 추가 부담이 요구되어 지므로 미국의 자동차, 항공기 부품업체에서는 Cr 도금을 이용하지 않고 용사공정을 응용하는 연구가 진행되고 있고, 일본 및 국내에서도 Cr 도금 공정을 대체하는 방법으로서 용사 공정의 도입을 검토하고 있다. 용사 공정의 적용 대상이 된 실린더는 내경 33mm, 행정 거리 30mm, 실린더 전체의 길이 61.5mm, 총배기량 25.6cm³이며 용사방법은 플라즈마용사, 아크용사, HVOF 용사를 채택하여 실제 실린더 내면에 보호 피막을 용사하여 각각의 물리적 특성을 검토하였다. 플라즈마 용사는 실린더 내면의 형상때문에 균일한 보호피막을 밀면부분에 용사할 수가 없었다[그림11(a)]. 또한, 고온의 플라즈마 화염에의해 등근 선단부가 부분 가열되어 장기간의 용사 공정중 변형을 수반했다. 아크용사는 실린더 내면에 용사할 때 용사 각도가 작기때문에 균일한 피막을 형성할 수 없었다 [그림11(b)]. 그러나, HVOF 공정은 실린더 내면에 비하여 용사되는 각도는 작지만 용사하는 입자가 작고 입자의 비행속도가 빠르므로 피막을 균일히 형성할 수가 있었다고 보고되고 있다 [그림11(c)]. 용사용 분말 재료는 내마모성, 가공성, feeding성, 경제성 등을 고려한 결과 피막의 경도가 Hv860으로 높은 Fe- 65wt Cr-7.5wt C이 현재 사용중인 경질 Cr 도금의 내마모성과 비교될 수 있는 결과를 얻었다. 용사는 실린더의 입구부분에서 작업이 이루어져 입구에 가까울수록 피막은 두텁게 형성되고 가장 얇은 부분에 비교하여 20 μ m 정도 두텁게 형성된다. 그러나, 그 대로의 두께 차이라도 후처리없이 마무리 연마 가공만으로 사용가능한 면을 충분히 확보할 수 있었다. 실제 현장시험에 의한 내구성시험에서도 내마모성은 Cr 도금과 동등하



그림 10. 플라즈마 용사된 synchronizer ring마찰면

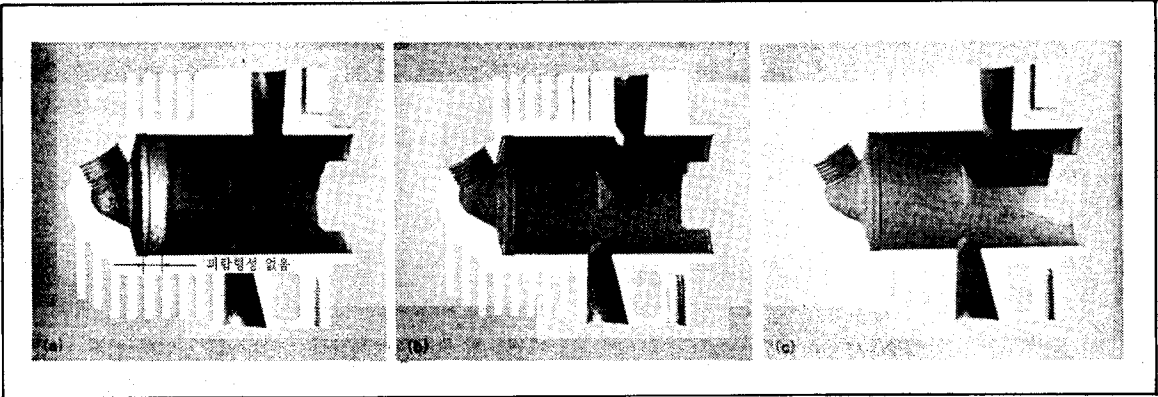


그림 11. 실제 실린더내면에 보호 피막을 용사
용사방법은 (a) plasma용사, (b) arc용사, (c) HVOF 용사

고 성능면에서의 요구는 충분한 것으로 확인 되었다고 보고되고 있다. 단지 지금으로서는 실용화 까지 이르려면 해결해야할 공정상의 문제점이 남아있다. 즉, 실린더 윗면까지 용사되어버리는 문제로 실린더 윗면까지 용사 피막이 형성되면 실린더의 실제 용적에 미세한 변화가 온다. 이 때문에 실린더 윗부분을 마스킹하는 것도 고려되지만 작업 공정이 번잡하게 된다. 또한, 동시에 여러개를 처리할 수 있는 Cr 도금에 비교하여 용사에 의한 대량생산 공정을 개발하여 경제적인면에서 처리 비용의 절감이 해결해야 할 과제로 되어있다.

지금까지는 용사 피막의 내마모성과 내식성을 높이는 보호막으로서 이용되는 경우를 예로 들어 설명했지만 실제로 용사공정이 응용되는 영역은 그것만은 아니다. 어떤 특성 기능을 가진 재료를 표면에 용사하면 피막자체에 전기적기능과 열적

기능을 갖게 할 수 있는 기능성막으로 사용할 수 있다. 기능성막의 형성은 앞으로 용사 공정의 적용이 기대되고 있는 분야이다.

6. 다공성이 요구되는 막

미쓰비시 중공업의 기술 본부 나가사키연구소는 고체 전해질형 연료전지(SOFC)의 개발에 용사를 도입하여 응용하고 있다. 이 연구에서 용사는 없어서는 안되는 공정중의 하나이다. SOFC는 연료가 가지고 있는 화학에너지를 전기에너지로 변환하는 기계로 장래의 발전장치로서 기대가 되고 있다. 미쓰비시중공업이 개발한 SOFC는 그림 12에서 보는 바와같이 지름 23mm의 세라믹스다공질 지지판의 표면에 연료극, 전해질, 공기극으로 이루어지는 막과 이들을 직렬로 접속하기위한 역

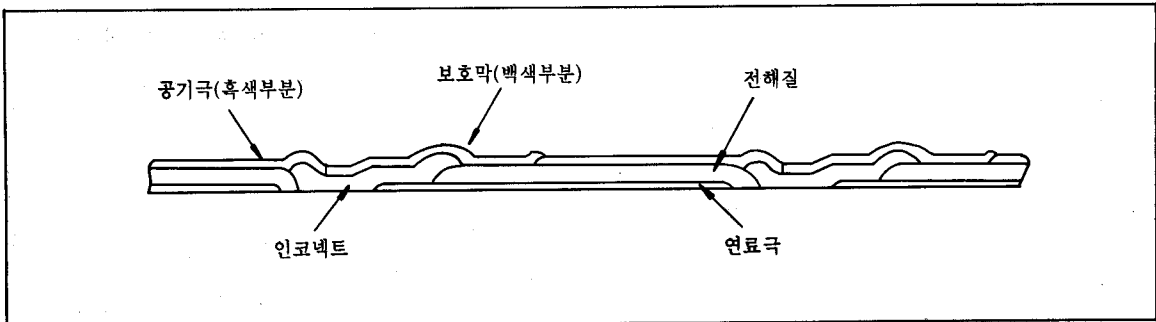


그림 12. 고체 전해질형 연료전지(SOFC)의 개략도

할을 하는 inter connector 그리고 내산화성을 위한 보호막의 5종류의 막을 층상으로 겹쳐 형성한 구조를 하고있다. SOFC의 막의 두께는 100-200 μm 정도이므로 용사 공정에서 만들 수 있는 막의 두께는 대개 50 μm ~1 mm정도 이므로 용사는 SOFC의 보호 피막 형성에 적합한 공정이다. 사용한 용사공정은 3 종류로 다공성이 요구되고 용사 재료의 용점이 낮은 공극은 gas frame 용사, 치밀성이 요구되는 전해질막은 감압 플라즈마용사, 서메트막인 연료극과 inter connector 그리고, 보호막은 플라즈마용사로 막을 형성하였다.

PVD와 CVD에서는 치밀한 보호막을 형성하지만 용사 공정에서는 다공질의 막이 만들어지므로 고온의 산화 분위기에서 보호막의 안정과 높은 도전성을 부여하는 역할을 하는 공극을 막에 형성시키는 공정으로 용사가 많이 이용되고 있다. 공극은 산소가 전해질막까지 가기위한 통로가 되므로 보호막에는 다공성이 요청된다. 이런 목적으로 개발된 재료로는 LaCoO_3 이 있고, 이 재료는 선펡창계수가 다른 보호막에 비교하여 높기때문에 보호막이 치밀하면 사용시에 막이 해리되거나 깨어짐이 일어나는 경우가 있다. 그러나, 용사에 의해서 모재에 적층된 막에는 미소 균열이 발생하고 이 미세 crack이 다른 구성막과의 열팽창의 차를 흡수하는 역할을 하기때문에 깨어지거나 해리가 생긴일은 거의 없다. 바로 이런역할의 공극막은 용사이기 때문에 만들어질 수 있는 성능의 막이라고 말할 수있다.

또한, 연료극은 환원 분위기중이기때문에 서메트를 사용하였다. 연료에 포함되어있는 H_2 나 CO 에서 H_2O 나 CO_2 를 배출하는 역할이 있기때문에 다공성이 필요하다. 이러한 요구에서 Ni와 이트리아로 안정화된 지르코니아(YSZ)의 서메트를 플라즈마용사하는 공정으로 막을 형성하였다. inter connector막은 높은 도전성과 치밀성 또한, 지지관과의 열팽창율의 차가 작은 것이 중요하다. 따라서, Ni 합금과 Al_2O_3 의 서메트를 플라즈마용사하였다. 이 재료는 Al_2O_3 의 혼합비가 높더라도 비교적 낮은 비저항을 보인다. 또한, 피막의 선펡창

계수는 금속과 세라믹스의 혼합비율에 직선적으로 비례한다. 이것 때문에 Al_2O_3 의 혼합비를 제어하는 것으로 피막의 선펡창계수와 도전성의 양립을 유도 할 수 있다. 또한, YSZ로된 전해질막에 요구되는 특성은 높은 치밀성으로 감압 플라즈마용사로 막을 형성하였다. 이것은 YSZ 막을 대기 플라즈마용사로 형성할경우에 비교하여 치밀하고 강도가 높게 되기때문에 감압 플라즈마용사를 사용하였다.

7. 파이프내면의 촉매층 보호를위한 세라믹스 용사막

스즈끼사가 개발한 플라즈마용사 세라믹 코팅 촉매는 용사막을 잘 활용한 제품으로 auto-bicycle의 exhaust pipe내면에 세라믹스와 금속을 플라즈마 용사하여 형성한 막위에 촉매층을 형성시킨 것으로 90년대부터 TS125 와 RQ125의 유럽 수출용 배기량 50-250 cm^3 급의 오토바이 엔진에 탑재되어 있다. 구조가 간단하고, 소형·경량, 고출력이라는 점에서, 소배기량의 auto-bicycle에는 2사이클 엔진이 널리 사용되고있다. 이 엔진의 특징은 질소 산화물의 배출량은 적지만 구조상 많은 미연의 가스를 배출하는 것이 결점으로, 미국과 유럽등 선진국에서는 auto-bicycle의 배기 가스 규제가 80년대에서 실시되었고 최근 규제가 더욱 강화되는 추세며 새롭게 배기가스의 규제를 도입하는 나라도 증가되고 있는 실정이다. 종래는 엔진 효율을 개선하는 방법으로 규제에 대응하여왔지만, 그것만으로는 규제를 벗어나기가 어렵게 되었고 모노리스식 촉매를 탑재하는 해결책을 제시하게 되었다. 2 사이클 엔진에 모노리스식 촉매를 탑재하는 경우 배기 가스온도가 높은 배기 port에 되도록 가까이 하지 않으면 안된다. 왜냐하면 촉매가 동작하기 위해서 어느정도 높은 온도가 필요하기때문이다. 그런데 촉매위치를 높은 온도의 배기 포트에 가까이하면 출력저하를 초래하는 문제가 발생한다. 그래서, 가능하면 배기온도가 높은

위치에 붙여지고, 동시에 출력저하를 일으키지 않은 새로운 형태의 촉매의 개발이 요청되었고 플라즈마용사 세라믹 코팅촉매가 개발되었다. exhaust pipe내면에 형성된 용사막을 이용한다면 형성된 용사막이 촉매를 보호하는 중요한 역할을 한다. 만약, 용사막이 없고 exhaust pipe 내면에 직접 촉매를 도포하면 도포때에 파이프로부터 촉매 용액중에 철 이온등이 확산되어 촉매의 성능이 저하되며 파이프의 열팽창이든지 진동에 의해서 촉매층이 탈락되는 경우도 있다. 이때문에 스즈끼사는 파이프 내면과 촉매층 사이에 용사에 의한 중간층을 형성하여 파이프와 촉매층이 직접 접촉하는것을 막고, 동시에 양자의 열팽창차를 완화하는 방법을 채용하였다.

용사는 파이프의 내면에 대하여 중간층의 금속층과 세라믹층의 2층 구조로 구성되었다. 처음에는 세라믹 용사층만으로 사용하였지만, 파이프와 촉매의 열팽창 계수차때문에 피막의 해리가 발생하여, 중간층으로 금속층을 도입 설계하여 2층 구조로 만들었다. 촉매를 도포하는 세라믹층에 요구되는 물리적 성질은 촉매와의 친숙성과 촉매층의 보유력등으로 Al_2O_3 의 양이 많을수록 그 특성이 향상된다는 실험 결과로부터, 용사용 분말 재료는 Al_2O_3 가 99.6 wt%의 white alumina와 96 wt%의 grey alumina를 선택하였고 막두께는 50-100 μ m이다. 또한, 금속층에 필요한 것은 촉매 용액에 대해서는 방오성(防汚性) 그리고 세라믹층에 대하여는 보유력의 성질이 요구된다. 따라서, Ni-Cr합금, Ni-Cr-Al합금, Fe-Cr합금, 그리고 스테인레스강을 각각 시편에 용사하고 그 위에 세라믹 분말을 용사하여 방오성(防汚性)과 내구성의 시험을 한 결과 방오성(防汚性)의 경우 Fe-Cr 합금이 좋지 않고 다른 종류의 피막은 거의 같은 것으로 판명되었다. 따라서, 경제성이 있는 스테인레스 분말을 추천하고 있다. 중간층과 세라믹층으로 구성된 이층 구조에 백금(Pt)과 로듐의 촉매를 도포 한후에 행한 실제 시험에 의하면 출력저하는 적었지만 정화 효율은 모노리스식 촉매만큼 높지 않다. 왜냐하면, 모노리스식에서

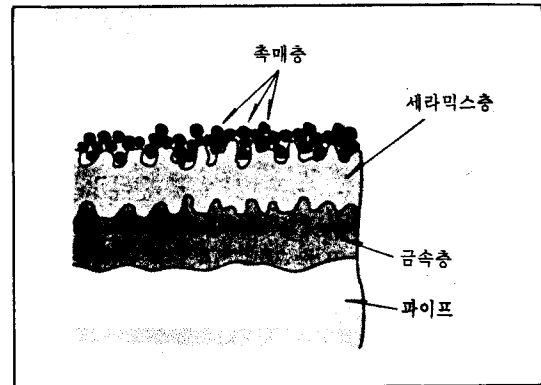


그림 13. 플라즈마용사 세라믹 코팅촉매 개략도

는 전 배기 가스가 촉매를 통과하지만 플라즈마용사 세라믹 코팅촉매식에서는 파이프내의 표면부근을 통과하는 일부 배기 가스밖에 촉매와 반응할 수 없는 구조상의 차이가 있기 때문이다. 따라서, 개발한 촉매 방식은 단독으로 사용하기 보다는 모노리스식 촉매와 병용하는 것이 기능상 좋은 결과를 얻을수 있다고 사료된다. 병용에 의해서 얻어지는 장점은 모노리스식 촉매를 탑재해도 출력저하가 일어나지 않는 것이다. 즉, 배기 포트로부터 배출된 배기가스는 우선 플라즈마용사 세라믹 코팅촉매를 통과하는 과정에서 온도가 충분히 상승되고 배기 포트로부터 해리된 위치에 있는 촉매에서도 반응에 충분한 온도가 확보된다. 그 결과, 모노리스식 촉매의 탑재위치를 종래보다 후방에 이동하더라도 촉매는 작동할 수 있고, 엔진의 출력저하도 일어나지 않는다. 또한, 두개의 촉매를 탑재하므로 정화효율도 높아지는 결과가 된다.

8. 자동차용 turbo charger에 적용

토요타 자동차 회사는 turbo charger의 compressor housing에 회전부품의 impeller와 정지부품의 housing의 간극을 abrasable 용사 공정을 도입하여 최소로 만들어 공기의 누설을 방지하여 효율을 향상시켰다. 이 기술은 이미 89년부터 도

요타 세리카GT-FOUR 와 MR2에 탑재되어 실용화 되고 있다. abratable 용사는 항공기의 제트 엔진 개발에 사용된 기술로 엔진 성능을 향상시키기 위해서 터빈 블레이드의 회전부품과 고정부인 하우징 사이에 공기의 누설이 적을수록 좋다. 그러나, 두 부품이 처음부터 밀착하여 틈새가 없다면 온도 상승에 의한 열팽창과 원심력에 의한 블레이드의 신장에 의해서 하우징과 접촉하여 마모와 파괴를 일으킬 수 있다. 그래서, 하우징의 안쪽에 부드러운 재료를 용사하고 회전하는 블레이드로 용사막을 깎는 abratable 용사공정을 적용시키면 하우징과 블레이드의 간극을 최소화할 수 있는 것이다. 간극을 최소로 하기 위해서 가공 정밀도와 장착 정밀도를 향상시키는 방법도 있지만 각 부품의 대폭적인 정밀도 향상을 위해 turbo charger 원래의 형태에 변경이 필요하므로 비교적 간단한 용사 공정을 채택하였다. abratable 용사를 자동차의 터보 compressor housing에 적용하는 경우 용사막에 요구되는 특성은 turbo charger 작동때에 피막이 박리되지 않고 Al 합금제 impeller를 마모시키는 일없이 impeller로 깎아 떨어질 수 있어야 된다. 이 조건을 만족시키기 위해서 용사용 분말 재료는 Al-Si 합금과 polyester의 복합재료를 썼다. 이 재료는 항공기용 jet engine의 compressor의 clearance를 최소화하기 위해 개발된 재료로 자동차용 turbo charger에 요구되는 피삭성(被削性)과 밀착성등의 특성을 가지고 있다. Al과 수지의 비율은 중량비로 6대4로 폴리에스테르 입자의 주위에 Al 입자가 부착한 구조로 되어 있다, 이 재료를 하우징의 내면에 두께 약 0.2 mm의 피막으로 플라즈마 용사하여 만든다. 막의 접합강도를 조사하면 합금 사이가 가장 높고 합금과 수지간이 가장 낮았다. 금속부와 수지부가 교대로 동시에 균일하게 분포된 조직을 형성하는 것이 깎기 쉽다. impeller에 의해 깎이는 치수는 약 0.1 mm이하이다. 또한, abratable 용사 피막과 모재 사이에는 bond 코트층을 형성하기 위해서 Al-Ni 합금으로 용사한다. Al과 Ni의 비율은 중량비로 5대95이며, 이 재료는 Ni와 Al이 반응하여 밀

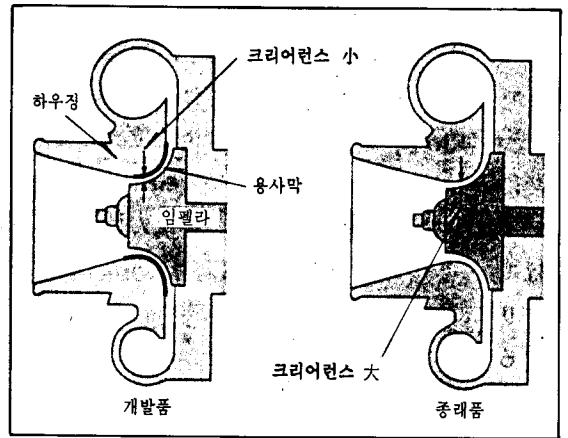


그림 14. 자동차용 turbo charger의 개략도

착성이 향상되며 bond 재료로서 경제성이 있기 때문이다. bond 층의 두께는 약 0.1 mm이다. abratable 용사를 적용하면 종래는 최대 0.3 mm 정도인 clearance를 최대 0.1 mm로 정밀도를 증가시킬 수 있다. 그 결과 저속 토오크(1800rpm)가 약 2.7% 향상되었다, 그러므로, abratable 용사는 기밀성이 요구되는 엔진주위 부품에 적용이 기대되고 있다.

9. 저가적인 간이 금형 수지표면에 금속을 용사

Saga Prefecture 공업기술 센터에서는 수지로 된 금형표면에 금속을 플라즈마 용사한 간이 금형을 개발했다. 개발한 금형 제조방법은, 강제로부터 기계 가공에 의해서 금형을 제작하는 통상의 방법에 비교하여 금형제작에 필요한 시간을 단축하고 경제적으로 만들 수 있다. 금형 소재는 엑폭시 수지에 Al을 첨가한 것으로 Al 첨가로 열전도성이 높게 되고 금속에 가까운 재료가 된다. 금형 설계시 주의할 점은 균일한 용사막을 형성할 수 있는 구조로 금형을 만드는 것이다. 금형의 형상에 의해 금형세부까지 용사분말이 닿지 못하는 경우도 있어, 코어(core)와 캐비티(cavity)를 분할 구조로 하여 분할한 부품을 짜맞추는 형태로 코

어와 캐비티를 만들도록하였다. 각 부품은 Al 칩가 액폭시수지재를 기계가공한 것으로 만들었다. 용사용 분말재료는 Ni-Cr 합금으로 두께는 200 μm 로 녹슬지 않기때문에 용사한 금형을 관리하기 쉬운 것이 장점이다. 사용된 액폭시수지의 내열온도는 200 $^{\circ}\text{C}$ 정도로 용사 공정중 금형 온도의 상승을 막기위해서 air로 표면을 냉각해야하고 용사 후 용사막을 $R_{\text{max}} 21\mu\text{m}$ 정도로 연마할 필요가 있다. 개발된 금형을 사용하여 만들어진 성형품의 품질은 기존의 금형을 써 만든것과 비슷한 결과가 나타났다. 그러나, 개발된 금형을 산업화할경우 금형의 내열성때문에 성형재료가 한정될 수 있다. 또한, 기존의 금형에 비교하여 열전도성이 낮기때문에 성형 cycle이 길게 되는 결점도 있다. 그러나, 금형의 제작시간은 1일정도 걸려 기존의 금형에 비교해서 빠르고 간단히 만들 수 있는 장점이 있으므로 시작품을 바로 성형하고 싶은 경우에 유용하다.

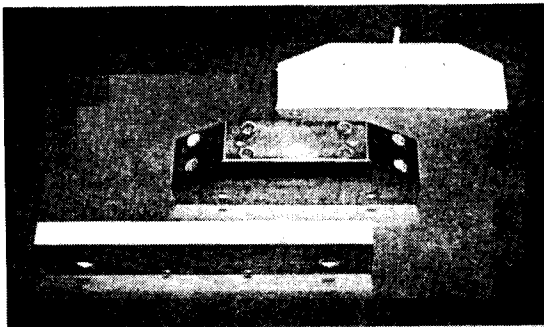


그림 15. 간이 금형 수지표면에 금속을 용사한 적용 예

10. 결론

이상에서 살펴 본바와 같이 용사기술은 여러 산업분야에서 응용되며 진보하여 이미 여러 산업분야에서 실용화되고있다. 또한, 레이저와 HIP공

정을 용사공정과 조합하는 연구도 선진국에서 주도하고 있다. 용사 공정은 산업화에 가장가까운 표면 처리공정으로 산업체에서 요구하는 표면 특성(치밀성, 균일성, 경도), 경제성과 생산성을 고려할때 다른 여러 표면 처리공정과 비교하여 산업화에 근접한 표면 처리기술이다.

참고문헌

1. 納富啓, "plasma용사의 특성과 응용", 『미쓰비시중공기보』, Vol. 27, No. 4, pp 362-367, 1990년.
2. 田中正紀, "ceramics를 용사한 piston ring과 cylinder liner의 대형 Diesel 1기관에의 적용", Tribologist, Vol 37, No. 7, pp 26-31, 1992년.
3. Yamada, "소형·경량의 新型船用engine (고출력화와 내구성이 양립)", 日經 mechanical, 1994년 7월25일호, pp 28-36, 해설.
4. 風間公, "ceramics용사에의한 증기turbin blade에 응용", 화력원자력발전, Vol.45, No.3, pp 273-279, 1993년.
5. 下田健二, "Al-Si-Mo 용사 synchronizer ring의 개발", 일본 용사협회 제52회 학술강연대회강연집, pp 83-193, 1990년.
6. Kobayashi, "소형 가솔린 cylinder면에 용사피막의 적용", 용사기술, Vol. 13, No. 41pp36-40.
7. 久保修, "plasma용사 ceramic coating 촉매", 자동차기술, Vol. 47, NO. 5, pp 70-74, 1993년.
8. 森和彦, "자동차에 溶射의 적용", 고온학회지, Vol. 18, Supplement, pp 267-271, 1992년.
9. 伊藤政司, "abratable 용사기술의 실용화개발", 自動車機術, vol. 4, No.5, pp 50-56, 1992년.
10. 田中久, "plasma 용사법에의한 plastic간이금형의 개발", 용사, Vol. 30 No. 3, pp 42-45, 1993년.