



Twin wire arc spray 용사코팅 공정을 통해 제작된 내부식성 Al 및 Al-3%Ti 미끄럼 방지 코팅의 비교 연구

권한솔¹ · 박영진¹ · 남옥희¹ · 이은경² · 변응선^{1,*}

¹한국재료연구원 극한환경코팅연구실
²한국해양대학교 해양신소재융합공학과

Comparative Research on Corrosion Resistant Non-Skid Al and Al-3%Ti Coating Fabricated by Twin Wire arc Spraying

Hansol Kwon¹, Youngjin Park¹, Uk Hee Nam¹, Eunkyung Lee², and Eungsun Byon^{1,*}

¹Extreme Environmental Coating Department, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea
²Department of Material Science and Engineering, Korea Maritime and Ocean University, Busan 49112, Republic of Korea

Abstract: To ensure the lifetime of marine constructions and the safety of workers and pedestrians, corrosion protective non-skid coating is an effective solution. However, the conventional polymer-based coating has some limitations. In this study, newly-suggested Al and Al-3%Ti coatings were deposited on high strength low alloyed steel substrate using twin wire arc spraying (TWAS). The static and dynamic friction coefficients of the Al-based coatings under dry and wet conditions were measured using portable friction testers. To evaluate the corrosion behavior under sea water conditions, a cyclic potentiodynamic polarization test (CPDP) and salt solution immersion test (SSIT) were performed with a 3.5% NaCl solution. To confirm the coating degradation, mechanical properties (Vickers hardness and adhesion strength) were compared before and after SSIT. The results showed that the TWAS Al-based coatings were well fabricated on HSLA steel and had the general microstructure of a thermal spray. The coatings provided excellent corrosion protection for the steel substrate and greatly increased the friction coefficient of the surface. The Vickers hardness slightly increased and adhesion strength decreased after SSIT. The microstructure observation revealed that the TWAS coatings had a bimodal structure induced by non-uniform droplet generation at the TWAS tips. After SSIT, some oxides formed on the surface and porous regions of the coatings. This indicated that the TWAS coating successfully provided corrosion protection and non-skid properties.

(Received 17 October, 2022; Accepted 3 January, 2023)

Keywords: twin wire arc spray (TWAS), mechanical property, friction coefficient, cyclic potentiodynamic polarization (CPDP), salt solution immersion test (SSIT)

1. 서 론

다양한 해양구조물(선박, 해양플랜트, 항만설비, 선박제조 설비 등)은 기간 산업을 지탱하는 주요한 요소로서, 이러한 구조물을 부식으로부터 보호하는 것은 해양 환경을 위주로 수행되는 산업계의 주요한 이슈이다. 염분을 포함하

고 있는 염수 혹은 해풍은 지속적으로 해양구조물의 표면에 부착되어 극심한 부식이 발생하는 환경을 유발하게 되는데, 현재로서는 이러한 구조물의 표면에 고분자 기반의 도료를 도포하여 보호하는 것이 일반적이다 [1-3]. 고분자 도료는 강제 표면의 우수한 부착성, 저렴한 단가, 단순한 공정 설비, 표면 프로파일 제어의 용이성 등의 이점을 가지고 있어 일반적으로 넓은 면적을 포함하는 해양구조물을 대상으로 부식 및 미끄럼 방지 코팅으로 널리 활용되고 있다. 그러나 이러한 고분자 도료는 금속 소재와 비교하여 기계적 손상에 취약할 뿐만 아니라 도료 표면에 미약한 손상이 발생했을 경우, 염수가 침투하여 하부 구조재료의 부

- 권한솔: 선임연구원, 박영진: 기술기원, 남옥희: 책임기술원, 이은경: 교수, 변응선: 책임연구원

*Corresponding Author: Eungsun Byon

[Tel: +82-55-280-3555, E-mail: esbyon@kims.re.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

식을 유발하여 도료의 박리 및 구조재료의 손상을 야기할 수 있다. 이러한 취약한 내구성은 고분자 도료의 내재된 특성으로부터 기인한 것이며, 이러한 한계점을 해결하기 위해서는 희생양극으로 구조재료를 보호해줄 수 있는 향상된 금속 기반의 보호코팅이 필요하다.

Twin wire arc spray (TWAS)는 용사코팅 기술의 일종으로서 일반적으로 동일한 조성과 직경을 가지는 한 쌍의 와이어를 연속적으로 공급하여 이를 소모성 전극으로 활용하여 금속 후막 코팅을 적층할 수 있는 기술이다 [4,5]. 와이어 끝단에 전압을 인가하여 발생하는 아크를 통해 와이어 끝단이 고온으로 상승되어 용점 이상으로 가열되고, 이를 대상으로 고압의 압축공기 혹은 공정가스를 불어줌으로서 용융된 액적이 코팅 대상물을 향해 비행 및 충돌하면서 후막 코팅이 적층된다. TWAS 공정은 다른 용사코팅 기술 대비 단순한 코팅 장치와 요구 재원(전기, 공기압)으로 인하여 현장 작업성이 우수하고, 높은 코팅 두께(밀리미터 수준)와 적층속도(분당 수백 마이크로미터 수준)로 인하여 작업시간을 단축시킬 수 있다. 이러한 TWAS 공정은 공학적 이점으로 인하여 대형 해양구조물을 대상으로 하는 용사코팅 기술로서 적용이 용이할 것으로 판단되나, 현재로서는 이와 관련된 연구가 거의 이루어지지 않았다.

따라서 본 연구에서는 해양구조물 소재로 널리 사용되는 철계 구조재료 상에 TWAS 공정을 이용하여 Al 및 Al-3%Ti 코팅을 적층하고, 미세구조 분석, 기초 기계적 특성(경도, 밀착력), 마찰계수, 부식 저항성을 평가하여, 해양구조물의 표면을 대상으로 효과적인 내부식 기능을 부여할 수 있는 미끄럼 방지 코팅으로서의 적용 가능성을 확인하고자 하였다.

2. 실험 방법

용사코팅 적층을 위하여 상용 Al (Al-wire A1070) 및 Al-3%Ti (52864MIG, Metallisation) 와이어 소재를 선정하였다. 코팅 대상물로는 해양구조물의 소재로 사용되는 high strength low alloy (HSLA) 강을 선정하였다. 모든 모재는 코팅 직전에 24 mesh 크기로 구성된 Al_2O_3 그릿을 이용하여 블라스팅 공정을 통해 표면 조도를 형성하고 고압의 압축공기로 세척하였다. Al 및 Al-3%Ti 코팅층 제작을 위해 상용 ARC JET 99/600 PL Spray System과 Thermion 사의 AVD 450 장비를 각각 활용하였다. 최종 코팅층 두께가 1.0~1.5 mm 수준으로 적층될 수 있도록 사전 코팅 실험과 코팅 소재 제조사에서 제공하는 데이터를 기반으로 공정조건을 설정하였다. Al과 Al-3%Ti

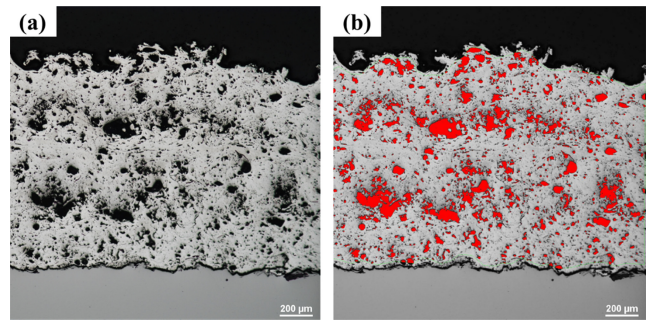


Fig. 1. Porosity measurement of TWAS coating by using image analysis software: (a) raw image, (b) measurement

코팅 적층을 위해 각각 4.8와 12.8 kW의 전력 조건을 사용하였다. TWAS 코팅 샘플의 코팅 직후 표면 조도(Sq)를 측정하기 위해 3D 컨포칼 현미경을 활용하였다. TWAS 코팅의 불균일성을 감안하여 동일한 샘플에서 서로 다른 5영역을 측정하였다. TWAS 코팅의 미끄럼 방지 기능을 정량적으로 평가하기 위하여 static coefficient of friction tester (ASM 825A, American Slip Meter)와 dynamic coefficient of friction tester (ASM 925, American Slip Meter)를 각각 활용하여 정지 및 운동마찰 계수를 측정하였다. 모든 마찰계수는 코팅에 추가적인 표면 처리가 수행되지 않은 코팅 직후의 상태에서 측정되었다. 본 연구에서는 2가지 환경(dry와 wet)에서의 미끄럼 방지 특성을 확인하였다. Dry 상태의 경우 코팅 직후의 샘플을 대상으로 측정을 수행하였고, wet 상태의 경우 분무 스프레이를 이용하여 증류수가 코팅 표면에 모든 면에 도포될 수 있도록 충분히 분사한 이후 측정을 수행하였다. 용사코팅의 불균일성을 감안하여 코팅 샘플의 서로 다른 위치에서 각각 10회 측정하였다. 코팅 직후 및 염수침지 이후의 코팅 단면 미세구조를 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM, IT-300, JEOL)을 사용하였다. 단면 이미지의 분석을 위해 상용 이미지 분석 소프트웨어(INNERVIEW 2.0)를 사용하여 두께와 기공도를 정량적으로 측정하였다. 이미지 분석 소프트웨어를 활용한 두께 및 기공도 측정 방법을 그림 1을 통해 확인할 수 있다. 소프트웨어에 관찰된 광학 혹은 전자현미경 이미지를 불러오고, 회색음영으로 변화시킨 후, 이미지에 포함된 스케일 바를 통해 칼리브레이션을 진행한다. 이후 기공도 측정을 원하는 영역을 설정하고 소프트웨어에서 제공하는 측정 기능을 수행하면, 상대적으로 어두운 영역의 면적이 측정된다. 이를 통해 측정된 면적 대비 기공의 면적 비율을 기공도라고 정의한다. 마찬가지로 코팅 직후 및 염수침지 이후의 기계적 특성 평가를 위해 Vickers hardness

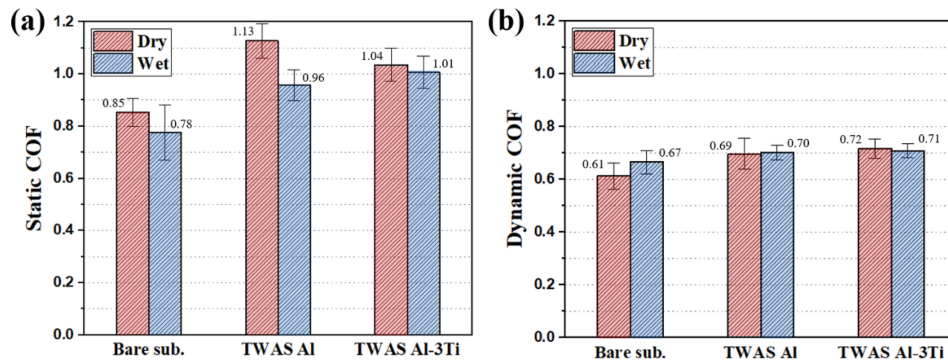


Fig. 2. Coefficient of friction (COF) of substrate and as-coated TWAS coatings: (a) static and (b) dynamic

tester(DMH-1, Matsuzawa)를 통해 25 gf ($HV_{0.025}$) 조건에서 10초 유지하여 각 시편 당 10회의 단면 경도를 측정하였다. 코팅층과 모재 사이의 접합력을 평가하기 위해 ASTM C633 규격에 의거하여 각 시편 당 3회의 시험을 진행하였다 [6]. ASTM C633 규격은 “Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coating”로 명명되는 국제 규격으로서 전체 용사코팅 시스템에서의 접합강도를 측정할 수 있는 실험 방법이다. 이 규격에 의하면 용사코팅은 1인치 직경을 갖는 쿠폰 상에 적층되어 준비된다. 코팅 샘플의 양쪽 면은 특수한 접착 에폭시(본 연구에서는 상용 FM-1000제품을 선정)를 활용하여 한 쌍의 1인치 직경의 지그에 각 면이 부착된다. 이때 접착 에폭시의 경화를 위해 샘플은 180°C에서 5시간동안 오븐을 이용하여 준비되었다. 완성된 접합강도 시편은 만능 인장시험기를 활용하여 코팅면의 수직 방향으로 인장응력이 인가된다. 시험 도중 특정한 응력에 도달할 경우, 코팅면이 모재와 분리되는 파단이 발생하게 되는데 이러한 값을 접합강도라고 정의한다. 제작된 코팅 샘플의 부식저항성을 확인하기 위해 3.5% NaCl 수용액에서 cyclic potentiodynamic polarization (CPDP) 시험을 수행하였다. CPDP 시험을 수행하기에 앞서 모든 샘플은 30분 동안 전해질 용액 내에서 안정화를 우선 진행하고 플래티넘 대극, 포화카르멜 기준전극 (SCE), 그리고 코팅층 표면 1 cm²을 노출하여 전기화학 셀을 구성하였다. -500 mV부터 +1100 mV에 해당하는 범위를 스캔속도 0.1 mV/s로 측정하였으며 실험 데이터 분석을 위해 Gamry Echem Analyst 소프트웨어를 이용하여 Tafel 외삽법을 통해 부식 전위와 전류밀도를 계산하였다. 또한 염수 분위기 하에서 코팅의 물성 저하를 비교하기 위하여 상온 3.5% NaCl 수용액에서 1,000시간동안 염수침지 실험(soluble salt immersion test, SSIT)을 진행하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2은 코팅 직후 TWAS 코팅의 정지 및 운동 마찰계수 측정 결과를 나타낸다. 3D 컨포칼 현미경을 통해 측정된 표면 조도(Sq)의 경우, TWAS Al 코팅의 평균과 표준편차는 각각 41.5와 0.1 μm로 측정되었고, TWAS Al-3Ti 코팅의 평균과 표준편차는 각각 50.2와 0.1 μm로 측정되었다. 그림 2(a)에 나타난 정지마찰계수 측정 결과로부터, 모재의 경우 dry와 wet 상태에서의 평균 정지마찰계수는 각각 0.85와 0.78로 측정되었다. TWAS Al 코팅의 경우 dry와 wet 상태에서의 평균 정지마찰계수는 각각 1.13과 0.96으로 측정되었다. TWAS Al-3Ti 코팅의 경우 dry와 wet 상태에서의 평균 정지마찰계수는 각각 1.04와 1.01로 측정되었다. 정지마찰계수 측정 결과를 통해 전반적으로 wet 상태에서의 수치가 dry보다 낮은 것을 확인하였으며 TWAS Al, Al-3Ti 코팅은 모두 모재와 비교하여 최대 0.3만큼 높은 수준의 정지마찰계수를 가져 미끄럼 방지 코팅으로서 표면 특성을 모재 상에 성공적으로 부여하였다. 그림 2(b)에 나타난 운동마찰계수 측정 결과로부터, 모재의 경우 dry와 wet 상태에서의 평균 운동마찰계수는 각각 0.61와 0.67로 측정되었다. TWAS Al 코팅의 경우 dry와 wet 상태에서의 평균 운동마찰계수는 각각 0.69와 0.70으로 측정되었다. TWAS Al-3Ti 코팅의 경우 dry와 wet 상태에서의 평균 운동마찰계수는 각각 0.72와 0.71로 측정되었다. 운동마찰계수는 전반적으로 정지마찰계수와 비교하여 감소된 것을 확인할 수 있으며, dry와 wet 상태에 따라 마찰계수의 차이가 거의 없다. TWAS Al, Al-3Ti 코팅의 경우, 모재와 비교하여 평균 운동마찰계수는 소폭 상승하였다. TWAS Al-based 코팅을 대상으로 마찰계수를 측정하는 연구사례는 현재 전무한 상황이며, 따라서 본 연구에서 실시한 환경 조건 하에서 TWAS Al, Al-3Ti 코팅은

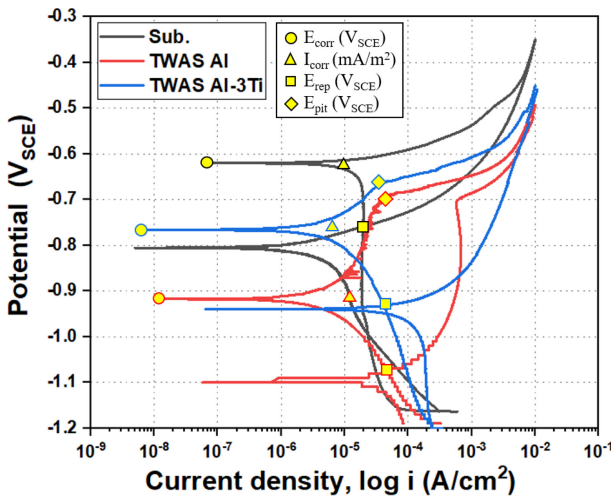


Fig. 3. Cyclic potentiodynamic polarization (CPDP) curve of as-coated TWAS Al-based coatings

정지마찰력이 작용하는 정지상태에서 더욱 효과적으로 미끄럼 방지 기능을 제공하는 것을 최초로 확인하였다.

그림 3은 HSLA 모재와 TWAS Al, Al-3Ti 코팅을 대상으로 부식 시험의 일종인 CPDP를 수행한 결과를 나타낸다. X와 Y축은 각각 전류밀도(Current density, A/cm²)와 전위(Potential, V_{SCE})를 나타낸다. CPDP 그래프 상에 동그라미, 세모, 네모, 다이아몬드 표시는 각각 재료의 부식 정도를 파악할 수 있는 지표인 E_{corr} (부식이 시작되는 전위), I_{corr} (부식 진행 중, 부식의 속도), E_{rep} (재부동태 전위), E_{pit} (Pitting이 시작(발생)하는 전위)을 나타낸다. 검은색 실선으로 표시된 HSLA 모재의 경우, E_{pit}이 존재하지 않고 이는 부동태 영역이 존재하지 않는다는 사실을 나타낸다. 이를 통해 모재에는 부동태 피막이 형성되지 않고 부식생성물의 부식 저항성이 전무하다고 판단할 수 있다. 따라서, 부식이 진행됨에 따라 형성된 부식생성물이 추가적인 부식을 억제할 수 없다. 이에 반해 각각 빨간색과 파란색 실선으로 표시된 TWAS Al, Al-3Ti의 경우, E_{pit}이 존재한다는 점으로 판단하는데 코팅 표면에 부동태 피막이 형성되어 부동태 영역이 존재하고, 이러한 부식 생성물이 부식을 방지할 수 있으므로 지속적인 부식이 발생하는 것을 억제할 것으로 판단된다. E_{corr}의 경우 모재(-0.620 V_{SCE}), TWAS Al-3Ti(-0.766 V_{SCE}), TWAS Al(-0.917 V_{SCE})의 순서대로 감소하는 것을 확인하였다. E_{corr}은 부식이 진행되는 전위차로서 작은 값을 가질수록 쉽게 부식이 발생함을 나타낸다. 부식이 발생하기 위해서는 금속 원자가 이온화되면서 전자를 잃어 양이온이 되고, 이러한 양이온이 물과 반응하여 부식 생성물이 형성되는 일련의 과정

이 필요하다. 이때 본 연구에서 선정된 조건에서는 부식의 매개체인 물과 산소, 전해질이 충분히 존재하는 상황이므로 산화반응에 해당하는 금속의 이온화 정도에 따라서 부식 발생의 경향성이 결정된다고 볼 수 있다. 본 연구의 TWAS 코팅 소재인 Al은 HSLA 모재 소재인 Fe보다 이온화 정도가 높아 더욱 쉽게 양이온이 될 수 있으므로 상대적으로 낮은 E_{corr}를 갖는 것으로 판단된다. I_{corr}의 경우 TWAS Al-3Ti(85 mA/m²), 모재(118 mA/m²), TWAS Al(139 mA/m²)의 순서대로 증가하는 것을 확인하였다. I_{corr}은 부식이 진행되는 과정 중에서 부식이 얼마나 빠르게 진행되는지 나타내는 지표로서 높은 수치일수록 빠르게 부식이 진행된다고 볼 수 있다. E. Esfahani 외 4인에 의해 수행된 선행 연구에 따르면, TWAS 공정을 통해 제작된 pure Al 코팅을 3.5% NaCl 수용액에서 CPDP 테스트를 수행하였을 때, E_{corr}과 I_{corr}이 각각 -0.61 ~ -1.03 V_{SCE}, 50 ~ 60 mA/m²으로 측정됨을 보고한 바 있다 [7]. 이는 본 연구에서 측정된 결과와 유사하며 선행연구에서의 다소 낮은 I_{corr}은 상이한 공정조건으로 인해 TWAS 코팅 미세구조의 차이로부터 기인한 것으로 볼 수 있다.

그림 4는 3.5% NaCl 수용액 상에 모재, TWAS Al, Al-3Ti 코팅을 1,000시간동안 침지하기 전/후의 사진을 나타낸다. 코팅 직후의 경우 TWAS Al, Al-3Ti 코팅은 일반적인 TWAS 코팅 표면이 보이는 거친 표면을 가지고 있다. 염수침지 후 건조하기 전의 모재 사진을 통해 표면에 부식생성물 부착되어 있으나, 세척을 수행한 이후에는 부식생성물이 제거된 것을 볼 수 있다. 이를 통해 HSLA 모재의 경우 부식 분위기에 노출되었을 때 형성되는 부식생성물이 쉽게 제거되어 지속적인 부식이 발생할 것으로 판단할 수 있고, 이는 그림 3에서 제시된 CPDP 그래프 상에 E_{pit}이 존재하지 않는다는 사실과 일치하는 결과로 볼 수 있다. 이에 반해 TWAS Al, Al-3Ti 코팅의 경우, 염수침지 후에 코팅 표면에 하얀색 부식생성물이 형성되었고 이러한 부식생성물은 세척 후에서 제거되지 않음을 확인하였다. 또한 코팅 직후에 지니고 있던 표면 조도를 유지하고 있어 부식으로 인해 표면의 식각이 발생하지 않은 것으로 예상된다. 선행연구에서 수행된 TWAS Al 코팅을 대상으로 한 1,500시간의 염수침지 실험 결과, 마찬가지로 코팅 표면에 철계 부식생성물 형성이 발생하지 않았으며 TWAS Al 코팅이 모재 부식을 억제하였음을 보고한 바 있다 [7]. 앞서 제시되었던 CPDP 분석 결과, TWAS Al, Al-3Ti 코팅은 HSLA 모재보다 낮은 부식전위를 갖기 때문에 모재보다 우선적으로 부식이 발생하여 모재를 보호(갈바닉 보호)할 수 있으며 안정적인 부식생성물을 형성함으

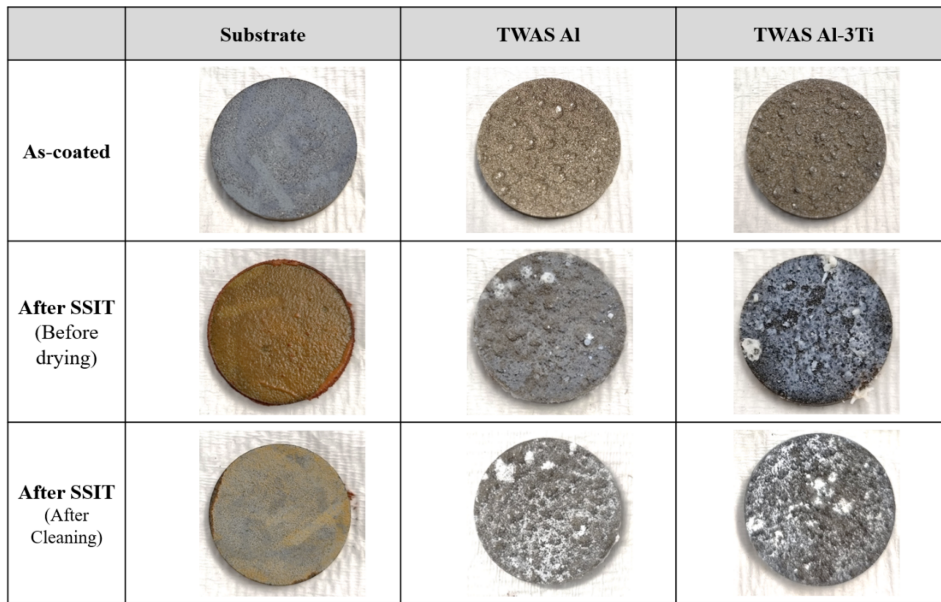


Fig. 4. Photographs of substrate, and TWAS Al-based coatings after 3.5% NaCl SSIT for 1,000 hours

로서 지속적인 부식을 효과적으로 억제할 것으로 예상된다. 또한 부식이 진행되는 시점에서 TWAS Al-3Ti 코팅이 Al 코팅과 비교하여 낮은 I_{corr} 값을 보임으로서 부식이 진행되는 속도가 상대적으로 느려 장시간 사용에 더욱 적합할 것으로 사료된다.

그림 5는 염수침지 전/후의 단면 Vickers 경도를 측정된 결과를 나타낸다. 코팅 직후에 TWAS Al, Al-3Ti 코팅 단면 경도는 각각 평균 49, 135 $Hv_{0.025}$ 로 측정되었다. 다수의 선행연구에서는 용사코팅 공정을 통해 적층된 Al 코팅의 단면 경도를 측정할 바 있다. X. Fan 외 5인은 대기 플라즈마 용사코팅 공정(Atmospheric plasma spray, APS)를 통해 적층된 코팅의 단면 경도가 46 $Hv_{0.025}$ 라고 보고했고, D. Kumar 외 2인은 TWAS 공정을 통해 적층된 코팅의 단면 경도를 58 $Hv_{1.0}$ 으로 보고했으며, Y. Kawaguchi 외 5인은 3종의 용사코팅 공정을 통해 제작된 코팅의 단면 경도가 41~70 $Hv_{0.1}$ 범위라고 보고하였다 [8-10]. 따라서 적용된 코팅 공정 및 조건에 따라 상이한 미세구조로 인해 유발된 경도 차이가 발생할 수 있으나 전반적으로 본 연구에서 측정된 경도 수치는 합리적인 것으로 판단된다. 이러한 기존의 Al 용사코팅은 재료 자체가 가지고 있는 한계점으로 인하여 70 $Hv_{0.1}$ 이 최대 경도값으로 판단되나, 본 연구에서 최초로 제시된 Al-3Ti 코팅의 경우 135 $Hv_{0.025}$ 로서 유사하게 제작된 Al 코팅과 비교하여 약 2.8배 높은 경도를 나타내었다. 염수침지 후에 TWAS Al, Al-3Ti 코팅 단면 경도는 각각 평균 66, 138

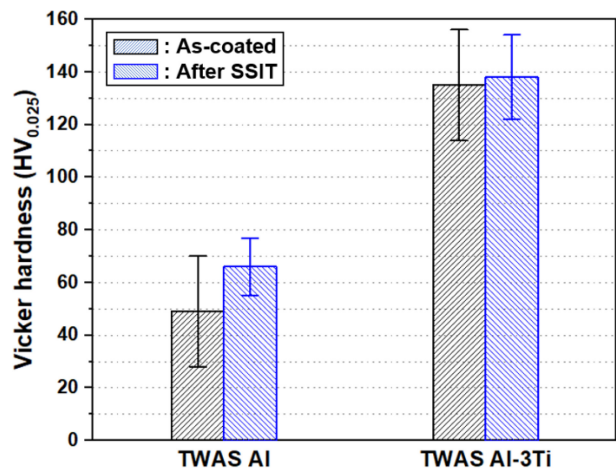


Fig. 5. Vickers hardness of TWAS Al-based coatings

$Hv_{0.025}$ 로 측정되었다. 이는 코팅 직후와 비교하여 각각 35%, 2%가 증가한 값으로서 TWAS Al 코팅의 경도 증가에 대해서는 아래의 미세구조 관찰을 통해 기술하였다. TWAS Al-3Ti 코팅은 염수침지 전/후에 경도 차이가 발생하지 않아 장시간 염수 환경 노출 시, 코팅 성능의 변화가 거의 발생하지 않아 안정성 측면에서 유리할 것으로 판단된다.

그림 6은 염수침지 전/후의 접합력을 측정된 결과를 나타낸다. 코팅 직후에 TWAS Al, Al-3Ti 코팅 접합력은 각각 평균 21.0, 22.3 MPa로 측정되었다. 두 코팅 샘플 사이에 접합력 차이는 미미한 것으로 확인되었다. 선행연

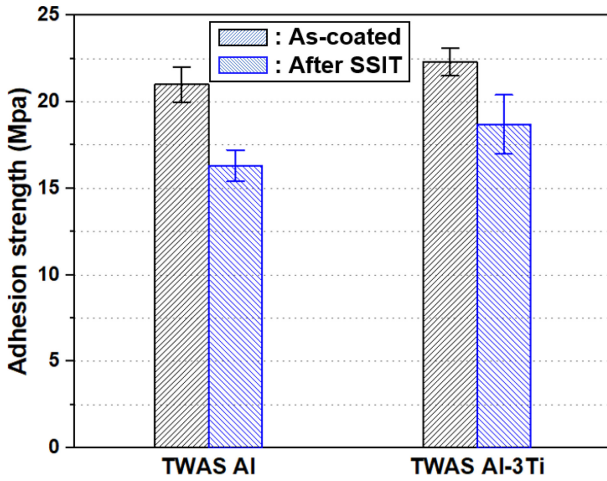


Fig. 6. Adhesion strength of TWAS AI-based coatings

구들에서는 TWAS AI 코팅의 접합력을 각각 9 ~ 13 MPa과 27 MPa로 보고한 바 있다 [7,11]. 이는 마찬가지로 공정조건의 선택에 따라 코팅-모재 간 결합 및 코팅 내부의 스플릿 간 결합에 차이를 유발한 것으로 보이며, 본 연구에서 측정된 샘플의 접합력은 준수한 것으로 판단된다. 염수침지 후에 TWAS AI, AI-3Ti 코팅 접합력은 각각 평균 16.3, 18.7 MPa로 측정되었다. 이는 염수침지 전과 비교하여 각각 22%, 16% 감소한 수치이며 염수침지 후, 전체적인 접합력이 저하된 것으로 볼 수 있다. 모든 코팅의 파단은 코팅 내부와 모재-코팅 간 계면이 복합적으로 작용하여 발생하였다. 상기 기술된 바와 같이 본 연구에서 제시하는 TWAS 코팅은 미끄럼 방지 기능을 부여할 것으로 예상되기에 마찰 환경에서 발생하는 응력이 코팅 내부 혹은 코팅-모재 계면에 집중될 수 있다. 코팅 내부에서 스플릿 간의 결합력 혹은 코팅과 모재 간 기계적 결합력을 상회하는 응력이 인가될 경우, 코팅 내구성을 저해하는 파단이 발생하게 된다. 본 연구에서 선정된 코팅 중, TWAS AI 코팅은 AI-3Ti와 비교하여 상대적으로 낮은 비커스 경도를 나타내었다. 따라서 마찰로부터 부여되는 응력에 상대적으로 취약하며 지속적인 마찰에 노출될 경우 영구적인 코팅 변형 혹은 손실이 발생할 가능성이 높다. 이에 반해 본 연구에서 평가된 2종 TWAS 코팅의 접합력은 유사한 수준을 나타내었으며, 염수침지 이후에도 15 MPa 이상이다. 따라서 마찰 시, 코팅-모재 계면에서의 파단이 발생할 가능성은 매우 낮다. TWAS 코팅의 전체 시스템 중, 가장 취약한 부분은 AI기반 소재의 근본적으로 낮은 기계적 강성으로 보이며 코팅 표면부의 변형이 발생할 가능성이 있으나, TWAS AI-3Ti 코팅의 경우 상대적으로 기계적 변형

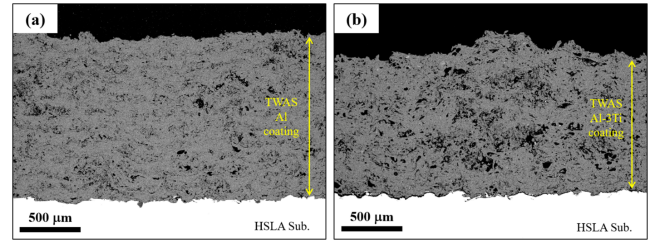


Fig. 7. Cross-sectional low-magnification images of as-coated TWAS coatings

에 대한 저항성이 우수할 것으로 판단된다.

그림 7은 코팅 직후의 TWAS 코팅 단면 미세구조 관찰 결과를 나타낸다. TWAS AI 코팅의 경우, 평균 코팅 두께는 $1357 \pm 33 \mu\text{m}$, 기공도는 $8.8 \pm 1.3 \text{ area}\%$, 코팅 전체 조성은 3 at% 이내의 O원자를 포함하는 97 at% 거의 순수한 AI임을 확인하였다. TWAS AI-3Ti 코팅의 경우, 평균 코팅 두께는 $1205 \pm 77 \mu\text{m}$, 기공도는 $13.5 \pm 2.1 \text{ area}\%$, 코팅 전체 조성은 3 at% 이내의 O원자를 포함하며 94 at%의 AI과 3 at%의 Ti로 구성됨을 확인하였다. 모든 TWAS 코팅은 초기 와이어 소재의 성분과 유사한 조성으로 구성되어 있으며, 코팅 도중에 필연적으로 발생하는 산화로 인해 약 3% 미만의 산소를 함유하고 있다. 전반적으로 모재와의 친밀한 결합을 하며 연속적인 계면을 나타내고 있으며, 목표 두께인 1.0 ~ 1.5 mm 범위에 부합하도록 제작되었음을 확인하였다. 코팅 직후의 TWAS 미세구조 관찰 결과, AI-3Ti 코팅은 AI 코팅과 비교하여 5% 높은 기공도를 포함하고 있다. 이러한 코팅 내부의 기공은 TWAS 코팅 과정에서 필연적으로 형성되며, 서로 다른 와이어 소재 및 공정조건에 의해서 상이한 값을 가지게 된 것으로 보인다. 비커스 경도와 밀착력은 모두 TWAS AI-3Ti 코팅이 소폭 높은 수치를 나타내었는데, 이는 TWAS AI-3Ti 코팅 내부의 기공도가 더욱 높았다는 점을 감안하면 매우 흥미로운 결과로 볼 수 있다. 일반적으로 코팅 기공도가 높은 경우, 이러한 기공 영역은 재료의 변형 시 가해지는 응력을 지지할 수 없으므로 낮은 기계적 특성을 나타내기 마련이다. 그럼에도 불구하고 TWAS AI-3Ti 코팅이 보여주는 우수한 기계적 특성은 소량의 Ti 원자가 코팅 미세구조에 포함됨으로서 강화 효과를 유발했기 때문으로 사료된다. 그림 8은 코팅 직후의 TWAS AI-3Ti 코팅의 고배율 단면 미세구조 관찰 결과를 나타낸다. TWAS AI, AI-3Ti 코팅은 유사한 미세구조적인 특징을 나타내고 있는데, 이는 다수의 선행연구에서 보고된 형상과 유사한 전형적인 TWAS 코팅의 미세구조이다 [7,12,13]. 소모성 와이어 끝단으로부터 용융된 액적의 가속 및 코팅 대상물 상에 충돌

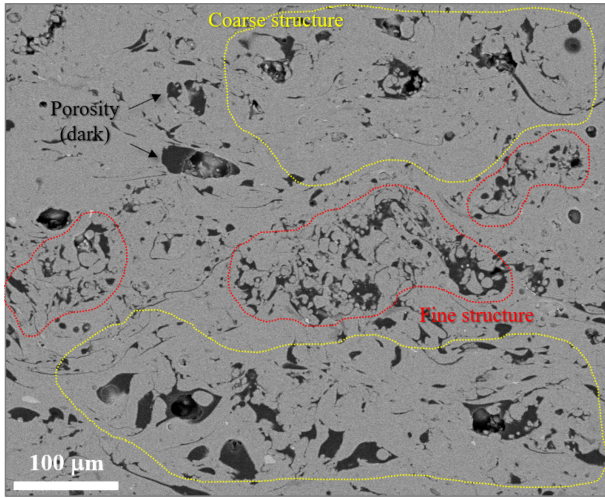


Fig. 8. Cross-sectional high-magnification images of as-coated TWAS Al-3%Ti coatings

로 인하여 형성된 스플렛 구조와 복잡한 충돌/간섭 현상으로 인하여 형성된 기공이 혼재되어 있는 용사코팅의 전형적인 구조이다. 또한 코팅 내부는 노란색 점선으로 표시된 조대한 영역과 빨간 점선으로 표시된 미세한 영역이 동시에 존재하는 bimodal 구조로 이루어져 있다. TWAS 코팅에서는 와이어 끝단에서 형성된 용융 액적이 전체 코팅을 구성하는 스플렛 형태로 적층되므로 이러한 미세구조의 원인은 용융 액적의 형성 원리로부터 유추할 수 있다 [14,15]. TWAS 코팅 공정 도중, 동일한 한 쌍의 금속 와이어는 각각 양극과 음극으로 작용한다. 음극에 해당하는 와이어의 경우, 좁은 영역의 국부적인 가열이 이루어지므로 와이어 끝단에 작은 용융 액적이 형성된다. 이에 반해 양극에 해당하는 와이어의 경우, 넓은 영역의 균일한 가열이 발생하므로 와이어 끝단에 비교적 큰 용융 액적이 형성된다. 이렇게 균일하지 못한 가열 현상으로 인하여 코팅 대상물 상에 도달하게 되는 액적은 필연적으로 bimodal 크기 분포를 가질 수밖에 없다. 뿐만 아니라 T. Watanabe 외 3인의 연구결과에 따르면, TWAS 와이어 소재로 사용되는 다양한 금속 소재들과 비교하여 용융 Al은 상대적으로 낮은 표면장력(0.9 N/m)을 가지기 때문에 비행하는 도중에 완전한 구형의 형상으로 코팅대상물 상에 도달하기 어렵다 [15]. 이러한 사실을 감안한다면, 본 연구에서 TWAS Al, Al-3Ti 코팅이 가지고 있는 다수의 기공과 bimodal 구조는 필연적인 결과로 볼 수 있다. 또한 검은색으로 표시된 기공 이외의 영역에서 코팅층 내부의 국부적인 지역 모두 동일하게 약 3%Ti을 포함하고 있는 것을 확인하였다. J. C. Schuster 외 1인에 의해 제시된 Al-Ti계 상변태도를 기반

으로 판단할 경우, 상온에서 Al 내의 Ti 고용도는 1%가 되지 않기 때문에 Al과 Ti_3Al 상으로 분리되는 것이 합리적이다 [16]. 그러나 본 연구에서 관찰된 배율에서는 그러한 2상의 분리가 확인되지 않았다. 이는 TWAS 공정을 포함한 용사코팅 공정의 특이한 적층 현상으로부터 기인된 것으로 볼 수 있다. 용사코팅 공정에서 용융 액적이 코팅 대상물 상에 적층되기 위해서는 반드시 액적의 퍼짐(spreading)과 급랭 응고(quenching)가 필수적으로 요구된다. 이 과정에서 용융 액적의 냉각 속도는 금속 액적의 경우 100~200 K/ms 수준으로 굉장히 빠르다는 점이 보고되었다 [17]. 마찬가지로 본 연구에서도 Al-3Ti 액적이 코팅 대상물 상에 도달했을 시, 빠른 속도로 냉각 및 응고가 발생하여 미처 상분리가 발생하지 못하고 Al 기지 내부에 Ti 원소가 과포화 고용(supersaturation)되어 있는 것으로 사료된다. W. Lin 외 3인에 의해 수행된 선행연구 결과에서 용사코팅 과정에서 발생하는 원료분말의 용융 및 급랭이 과포화 상태를 형성하여 석출을 억제한다는 점이 보고되었다 [18]. 해당 연구에서 저자는 NiCoFeCrSiAlTi로 구성된 하이 엔트로피 합금을 원료 분말로 선정하고 대기 플라즈마 용사코팅 공정을 통해 코팅층을 형성했다. 원료 분말과 코팅의 X선 회절 분석 결과, 분말과 비교하여 코팅 샘플에서 모든 상의 피크가 전체적으로 감소하고 특정한 상의 피크는 측정되지 않았다. 저자들은 이러한 결정성의 저하가 적층 과정에서 액적의 빠른 냉각속도로부터 야기되었다고 기술하며, 이로 인해 야기된 과포화와 격자 변형은 Cr_3Si 석출물의 석출을 억제하였다고 밝혔다. 본 연구에서도 제시된 이러한 금속계 용사코팅의 특수한 미세구조는 Al-3Ti 코팅의 우수한 단면 경도에 기여하는 바 있을 것으로 예상되며, 이에 대해서는 후속 연구를 통해 규명할 필요가 있다.

그림 9는 1,000시간 3.5% NaCl 수용액에 침지된 이후의 TWAS Al 코팅의 단면 이미지를 나타낸다. 그림 7(a)에 나타난 코팅 직후의 TWAS Al 코팅과 비교하였을 때, 그림 8(a)와 (c)에 나타난 코팅 표면부와 내부의 저배율 이미지를 통해 장시간 염수침지 후에도 코팅의 극심한 미세구조적 변화가 발생하지 않음을 확인하였다. TWAS Al 코팅의 표면부에는 약 3 μm 두께의 치밀한 부식생성물이 형성된 것을 그림 9(b)를 통해 볼 수 있는데, 이러한 부식생성물은 Al과 O원자를 각각 70와 30 at%만큼 함유하고 있는 Al_2O_3 로 확인되었다. 코팅 표면부 바로 아래에 존재하는 영역인 (2)의 경우, 성분 분석 결과 산소 함유량이 2.9 at%에 불과한 것으로 나타났는데 이는 코팅 직후의 산소 함량과 유사한 수준이다. 따라서 (2) 영역의 경우, 치밀

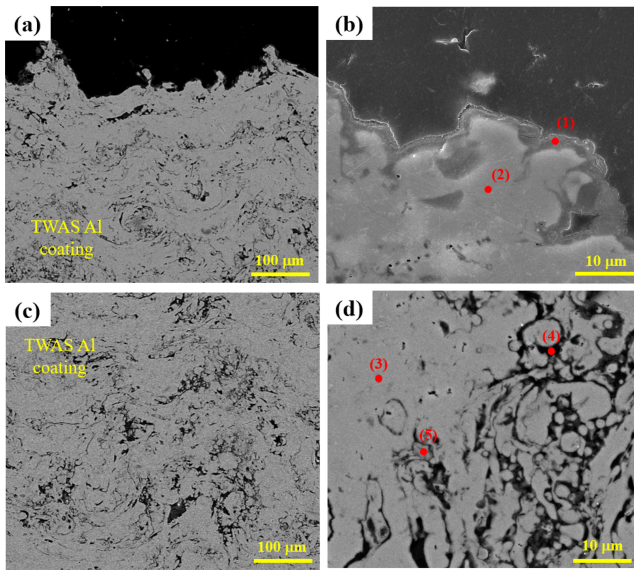


Fig. 9. Cross-sectional images of TWAS Al coatings after SSIT

하고 Al 코팅과의 결합력이 우수한 Al_2O_3 부식생성물의 형성으로 인하여 염수 상의 산소가 내부로 침투하지 못하여 추가적인 산화가 발생하지 않은 것으로 보인다. 코팅 내부에 존재하는 다수의 기공과 bimodal 형상은 그림 9(d)에 나타난 바와 같이 코팅 직후의 TWAS Al 미세구조와 거의 유사하다. 영역 (3)의 경우, 코팅 도중 혹은 염수침지 과정에서 산소가 침투하지 못하여 순수한 Al로 이루어져 있다. 그러나 (4)와 (5)의 경우, 산소 함유량이 각각 38과 20 at%만큼 높은 것을 확인하였는데, 코팅 직후에 존재하는 다수의 기공 영역들이 염수가 표면에서부터 코팅 내부로 침투할 수 있는 경로로 작용하여 이러한 영역에서의 극심한 산화 현상을 발생한 것으로 판단된다. 이러한 내부 부식생성물은 표면과 마찬가지로 Al 코팅과 치밀한 결합을 유지하고 있기 때문에 내부로의 추가적인 부식이 발생하지 않아 영역 (3)과 같이 순수한 Al을 유지할 수 있는 것으로 보인다.

그림 10은 1,000시간 3.5% NaCl 수용액에 침지된 이후의 TWAS Al-3Ti 코팅의 단면 이미지를 나타낸다. 그림 7(b)에 나타난 코팅 직후의 TWAS Al-3Ti 코팅과 비교하였을 때, TWAS Al 코팅과 마찬가지로 그림 10(a)와 (c)에 나타난 코팅 표면부와 내부의 저배율 이미지를 통해 장시간 염수침지 후에도 코팅의 극심한 미세구조적 변화가 발생하지 않음을 확인하였다. TWAS Al-3Ti 코팅 표면부에 그림 10(b)에서 나타난 바와 같이 약 $3\ \mu\text{m}$ 두께의 부식생성물이 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 부식생성물은 코팅 표면부에 균일하고 치밀하게 분포하고 있으며, 코팅

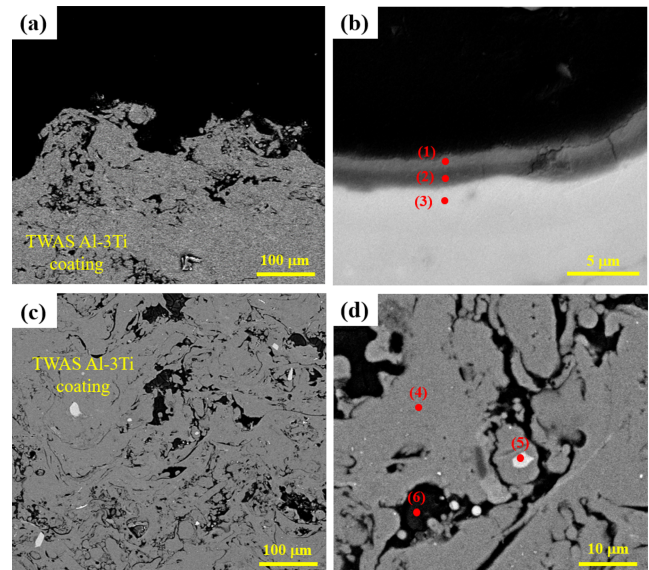


Fig. 10. Cross-sectional images of TWAS Al-3Ti coatings after SSIT

과의 치밀한 결합을 이루고 있어 부식생성물-코팅 간 계면이 연속적인 것을 볼 수 있다. TWAS Al 코팅과는 다르게 표면에 존재하는 Al_2O_3 부식생성물은 약 3~5%의 Ti를 포함하고 있다. 영역 (1)~(3)으로 표면에서 멀어질수록 산소 함량은 점점 감소하는 것을 볼 수 있으며, 특히 영역 (3)의 경우 치밀한 부식생성물이 산소의 추가적인 침입을 억제하여 코팅 직후의 산소 함유량 수준과 거의 유사하기 때문에 Al-3Ti 부식생성물이 지속적인 산화를 성공적으로 방지할 수 있음을 시사한다. 그림 10(d)에 나타난 고배율 Al-3Ti 코팅의 이미지를 통해 코팅 내부에는 크게 코팅 스플렛 영역(4), 석출물(5), 기공 및 산화물(6)로 구성됨을 알 수 있다. 코팅 스플렛 영역은 Al, Ti, O원자가 각각 94.3, 3.6, 2.1 at%로 구성되어 있으며, 이는 코팅 직후의 조성 유사한 수준으로 볼 수 있다. 하얀색으로 보이는 석출물은 Al과 O원자를 각각 66.6과 2.2 at% 함유하고 있으나, 주변부와는 달리 높은 Ti(31.2 at%)를 포함하고 있다. 검은색으로 보이는 (6)의 경우, Al, Ti, O원자가 각각 55.2, 1.3, 43.4 at%를 포함하고 있는데, 이는 높은 코팅 직후 존재하던 기공 영역을 통해 산소 원자가 침투하여 높은 산소 함유량을 갖는 부식생성물이 형성되었음을 알 수 있다.

코팅 단면 미세구조 분석 결과, 장시간 염수침지로 인하여 TWAS Al, Al-3Ti 코팅은 표면부와 내부 기공 영역에 치밀한 부식생성물이 형성되었으며, 코팅 내부의 스플렛 영역은 염수로 인한 부식으로부터 보호된 것을 확인하였다. 또한 본문에서 제시되지 않았으나 염수침지 전후 TWAS

코팅과 모재 사이 계면에서는 특이한 변화가 발견되지 않았다. 이를 통해 염수침지로 인한 코팅 물성의 변화에 미치는 영향은 TWAS 코팅 내부의 미세구조 변화가 지배적이라고 판단할 수 있다. 그림 5에 나타난 코팅 경도의 경우, 염수침지 후 TWAS Al와 Al-3Ti 코팅은 각각 135%, 102%로 향상되었다. 이러한 차이는 염수침지로 인하여 코팅 내부 기공 영역에 형성된 부식생성물로부터 기인한다. TWAS Al 코팅의 경우, 내부 기공 영역에 높은 경도를 갖는 Al_2O_3 가 형성되면서 전체적으로 단면 경도가 높은 수치로 증가하였다. 이에 반해 TWAS Al-3Ti 코팅은 미미한 경도 증가를 보였는데, 이는 그림 7에서 제시된 바와 같이 Ti의 고용강화 효과와 관련이 있다. 염수침지로 인해 부식이 진행됨에 따라 코팅 내부에 Al-Ti계 산화물이 형성되면 Al 기지 내부에 과포화 상태로 고용되어 전체적인 코팅의 경도를 향상시키던 Ti이 고용강화 효과를 더 이상 제공할 수 없다. 이와 동시에 Al-Ti계 산화물은 반대로 코팅 기공 영역에 형성되어 경도를 향상시키기 때문에 이러한 상호배타적인 효과를 통해 TWAS Al-3Ti의 경우 염수침지 전후의 경도 차이가 미미한 것으로 사료된다. 코팅 밀착력의 경우, 그림 6에서 나타난 바와 같이 염수침지 전후에 TWAS Al, Al-3Ti 코팅이 각각 78, 84%로 저하되었다. 앞서 언급된 바와 같이, 모든 샘플의 파단은 코팅 내부 및 코팅-모재 간 계면에서 복합적으로 발생하였다. TWAS 계면과 모재 간 변화가 거의 발생하지 않았으므로 밀착력 저하는 코팅 내부의 부식으로 인해 생성된 부식생성물로부터 기인했다고 판단된다. Al계 및 Al-Ti계 부식생성물은 Al 기지와 비교하여 매우 경한 성질을 가지고 있고, 인장 응력이 인가될 경우 응력 집중이 발생할 가능성이 매우 높다. 뿐만 아니라 높은 취성으로 인하여 스플릿 간의 결합력을 저해하는 요인이 될 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 해양구조물 강재 소재를 대상으로 우수한 마찰계수와 내부식성을 갖는 TWAS Al, Al-3Ti 코팅을 제작하여 미세구조 분석 및 기초 기계적 특성평가(단면 경도, 밀착력)를 진행하였다. 염수 환경에서의 내부식 특성을 평가하기 위해 3.5% NaCl 수용액 하에서 CPDP와 1,000 시간동안 염수침지 실험을 수행하였다. 실험 결과, TWAS Al, Al-3Ti 코팅은 강재 표면에 높은 마찰계수를 통해 미끄럼 방지 기능을 성공적으로 부여하였다. CPDP 결과, TWAS 코팅은 갈바닉 보호를 통해 강재 표면에 내부식성을 부여할 수 있으며 부식 특성은 Al-3Ti 코팅이 우수하

였다. 장시간 염수침지 후에도 TWAS 코팅은 내구성을 유지하여 박리 혹은 균열이 발생하지 않았고, 경도의 증가 및 밀착력의 감소를 확인하였다. 상기 제시된 결과를 통해 해양구조물 보호를 위해 TWAS Al 기반 코팅의 적용 가능성을 성공적으로 제시하였다.

ACKNOWLEDGEMENT

본 연구는 대한민국의 방위산업기술지원센터(DITC)의 지원을 받아 수행된 결과입니다. (과제 코드 UC200005D)

REFERENCES

1. Moon Kyung Man, Yunhae Kim, Lee Myeong Hoon, Inwon Lee, Chun Ho-Hwan, and Hyun Park, *J. Ocean Eng. Technol.* **23**, 64 (2009).
2. Moon Kyung Man, Myeong-Woo Lee, Lee Myeong Hoon, Hye-Min Kim, and Baek Tae Sil, *J. Surf. Sci. Eng.* **51**, 95 (2018).
3. Sang-Min Choi, Ji-Hyeog Lee, Yong-Kawn Beak, and Seob-Hyeon Jeong, *J. Korean Acad. Indus. Corp. Soc.* **20**, 7 (2019).
4. J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology, ASM international* (2004).
5. L. Pawlowski, *The science and engineering of thermal spray coatings, John Wiley & Sons*, (2008).
6. Standard test method for adhesion or cohesion strength of thermal spray coatings, *American Society for Testing and Materials (ASTM)*, (2001).
7. E. A. Esfahani, H. Salimijazi, M. A. Golozar, J. Mostaghimi, and L. Pershin, *J. Therm. Spray Technol.* **21**, 1195 (2012).
8. D. Kumar, Q. Murtaza, R. Singh, *J. Adv. Manuf. Technol.* **85**, 237 (2016).
9. Y. Kawaguchi, F. Miyazaki, M. Yamasaki, Y. Yamagata, N. Kobayashi, and K. Muraoka, *Coatings* **7**, 27 (2017).
10. X. Fan, G. Darut, M.P. Planche, C. Song, H. Liao, G. Montavon, *Surf. Coat. Technol.* **380**, 125034 (2019).
11. M. H. Abd Malek, N. H. Saad, S. K. Abas, N. N. Roselina, and N. M. Shah, *Procedia Eng.* **68**, 558 (2013).
12. H. Min-Su, W. Yong-Bin, K. Seok-Cheol, Y.-J. Jeong, J. Seok-Ki, and K. Seong-Jong, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **19**, 925 (2009).
13. L. Liu, R. Xu, and G. Song, *Surf. Coat. Technol.* **205**, 332 (2010).

14. T. Watanabe, X. Wang, E. Pfender, and J. Heberlein, *Thin Solid Films* **316**, 169 (1998).
15. T. Watanabe, T. Sato, and A. Nezu, *Thin Solid Films* **407**, 98 (2002).
16. J. C. Schuster and M. Palm, *J. Ph. Equilibria Diffus.* **27**, 255 (2006).
17. M. Vardelle, A. Vardelle, A. Leger, P. Fauchais, and D. Gobin, *J. Therm. Spray Technol.* **4**, 50 (1995)
18. W. Lin, Y. Yang, C. Chen, and J. Yet, *Intermetallics*, **89**, 105 (2017)