



# Twin wire arc spray 용사코팅 공정을 통해 제작된 미끄럼 방지 코팅의 열적 특성 및 고온노출 거동 연구

권한솔 · 박영진 · 남옥희 · 변응선\*

한국재료연구원 극한환경코팅연구실

## Research on Thermal Properties and High Temperature Exposure Behavior of Non-Skid Coating Fabricated by Twin Wire Arc Spraying

Hansol Kwon, Youngjin Park, Uk Hee Nam, and Eungsun Byon\*

Extreme Environmental Coating Department, Korea Institute of Materials Science, Changwon 51508, Republic of Korea

**Abstract:** Conventional non-skid coatings for marine construction contain polymeric materials. These materials are generally susceptible to high temperature environments because of their low thermal conductivity and thermal resistance. A metal-based non-skid coating has great potential for high temperature applications, yet, there has only been limited research. In this study, twin wire arc spray (TWAS) was used to fabricate Al and Al-3%Ti coatings on a high strength low alloyed (HSLA) steel substrate. The purpose of this study is to confirm the feasibility of TWAS Al-based coating for non-skid areas on marine construction. The static coefficient friction of TWAS Al-based coatings exhibited excellent and uniform values compared with a conventional epoxy-based non-skid coating. The specific heat and thermal conductivity of TWAS Al-based coating was measured and compared with that of the substrate. The thermal property values of the TWAS Al-based coating were reported for the first time in this study. The TWAS Al-based coating had a continuous interface with the substrate and the general microstructural features of a thermal-sprayed metal coating. After exposure to 500°C for 24 hours, the Fe-Al intermetallic compound and oxide were formed inside of the coating and coating-substrate interface. The adhesion strength indicated that the TWAS Al-based coating sustained its strength after the isothermal exposure test. The Vickers hardness of the TWAS Al-3%Ti coating was higher than that of the Al coating. The solid solution hardening of Ti atoms in the as-deposited coating and the precipitation hardening of the  $TiAl_3$  compound in the heat-treated coating contributed to the improvement of Vickers hardness. Thus, the TWAS Al-3%Ti coating is proven to be a promising non-skid coating for high temperature applications.

(Received 14 April, 2023; Accepted 16 June, 2023)

**Keywords:** twin wire arc spray (TWAS); non-skid coating; microstructure; high temperature exposure; mechanical property

## 1. 서 론

일반적인 선박의 갑판은 주철(cast iron) 혹은 저합금강(low alloy steel) 소재를 사용하여 제작하는데, 이는 해양 환경의 부식에 대한 저항성이 낮다[1]. 따라서 표면을 보호

하기 위해 방식 및 미끄럼 방지 기능을 부여하는 선박용 페인트를 적용하는 것이 일반적이다. 기존의 선박용 페인트는 해양구조물을 대상으로 광범위하게 활용되는 도료형 고분자 제품이며, 대표적으로 에폭시(epoxy)와 우레탄(urethane)을 주성분으로 구성된다. 이러한 에폭시와 우레탄 도료는 기본 도장에 가장 많이 사용되고 있으며 방청 및 방오 등의 다양한 기능을 갖춘 제품도 기개발 및 상용화된 상황이다. 이러한 도료형 코팅은 저렴한 비용, 작업의 편의성, 다양한 선행시공 사례 등의 이점으로 인하여 다양

- 권한솔: 선임연구원, 박영진: 기술지원, 남옥희: 책임기술원, 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

한 선박 및 해양구조물을 대상으로 적용되어왔다[2].

그럼에도 불구하고 이러한 도료형 코팅은 본질적으로 낮은 열전도도 및 열적 저항성으로 인하여 해양구조물의 고온 노출 영역에서의 활용이 제한된다. 선행연구 결과로부터 제시된 에폭시 소재의 열전도도는  $0.1\sim 0.2\text{ W/m}\cdot\text{K}$  수준이고, 우레탄 소재의 열전도도는 약  $0.02\text{ W/m}\cdot\text{K}$  수준으로 이는 주철의 열전도도가 약  $40\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 이라는 사실을 감안하였을 때 매우 낮은 값이다[3,4]. 따라서 표면의 입열을 효과적으로 주변부에 전달하지 못해 국소 영역에서의 높은 가열 현상이 발생하게 되며 이로 인해 야기된 높은 온도 구배를 가지게 된다. 또한 에폭시와 우레탄 소재는 고분자의 일종으로서 고온 대기 분위기에 노출될 경우 분해되는 성질을 가지고 있다. 대부분의 에폭시 소재의 경우, 약  $300^\circ\text{C}$ 에 도달하게 되면 분해가 발생하여 초기 무게의 5%가 소실되고 약  $400^\circ\text{C}$  이상으로 가열되면 전체 무게의 50%가 감소하는 극심한 열분해 현상을 겪게 된다. 또한 특정 에폭시 소재의 경우, 약  $100\sim 200^\circ\text{C}$  범위에 존재하는 유리전이온도(glass transition temperature) 이상으로 가열될 때 소재의 강성이 소실되어 기계적 구조체로서의 기능을 완전히 상실하게 된다[5,6]. 우레탄 소재의 경우 이와 유사하게  $200\sim 300^\circ\text{C}$ 에 도달하게 되면 열분해가 시작되어 초기 무게의 5%가 감소한다는 것이 보고되었고, 약  $400^\circ\text{C}$  이상으로 가열되면 초기 무게의 무려 50%가 감소하게 된다[7,8]. 따라서 낮은 열전도도로 인해 야기된 국소 영역의 급격한 온도 상승은 낮은 열분해 온도를 가지고 있는 에폭시와 우레탄 소재에게는 보호 코팅으로서의 기능을 상실하게 되는 치명적인 환경이다. 최근에는 이러한 에폭시 도료의 낮은 열적 특성을 개선하기 위해 에폭시 기지에 복합재 분율을 증대시키는 연구가 수행된 바 있으나, 해당 연구에서도 대기 분위기에서  $300^\circ\text{C}$ 에 이르기 전에 에폭시의 분해가 시작되고,  $400^\circ\text{C}$ 에서는 전체 무게의 50%가 소실되었으며, 가장 높게 측정된 샘플의 열전도도가  $1.0\text{ W/m}\cdot\text{K}$ 에 불과하였다[9]. 이렇듯 고온 환경에 노출되는 해양구조물의 경우에는 기존의 도료형 코팅을 적용하였을 시, 성공적인 운용을 기대하기는 어려운 실정이다.

Twin wire arc spray (TWAS) 공정은 제한적인 작업환경에서 효율적으로 코팅을 적용할 수 있는 하나의 대안이 될 수 있다. TWAS 공정은 용사코팅 공정의 일환으로서 한 쌍의 금속 기지로 이루어진 와이어를 코팅 소재이자 양극과 음극으로 사용한다. 와이어의 양 끝단을 전기적 아크를 통해 용융시키고 여기에 고압의 공정가스를 분사하여 코팅 대상물을 향해 액적이 충돌하게 되며 코팅이 적층된

다. TWAS 공정은 다른 용사코팅 공정과 비교하여 공정 설비와 요구되는 작업 환경이 단순하고, 코팅 소재 와이어의 수급이 원활하며, 무엇보다도 현장에서의 작업성이 가장 우수하여 대형 해양구조물을 대상으로 활용하기에 적합하다[10]. 이러한 금속 소재들 중에서도 Al계 금속 소재는 기존의 도료형 소재 대비하여 상대적으로 높은 열전도도 ( $220\text{ W/m}\cdot\text{K}$ )로 인하여 표면부의 국부적인 온도 상승을 억제할 수 있고, 높은 녹는점( $660^\circ\text{C}$ ) 덕분에 분해가 쉽게 발생하지 않아 상대적으로 우수한 열적 내구성을 가질 것으로 판단된다. 실제로 TWAS 공정을 통해 Fe계 모재 상에 Al계 코팅을 적층하여 부식 저항성을 증대시키는 다양한 선행연구가 보고된 바 있다[11-13]. 연구 결과에 따르면, Al계 코팅은 TWAS 공정을 통해 박리 현상없이 성공적으로 적층될 수 있으며 염수 분무, 염수 침지, 분극 실험 등의 결과를 통해 Fe계 모재의 부식을 성공적으로 억제할 수 있음이 확인되었다. 이렇듯 해양구조물을 위한 다기능 코팅으로서 TWAS 코팅의 적용가능성은 상당히 높다고 판단되나, 아직까지 TWAS 공정을 통해 제작된 Al계 코팅의 열적 특성에 대한 연구는 전무한 상황이다. 이에 본 연구에서는 구조재료인 Fe계 소재 상에 TWAS 공정을 통해 Al계 코팅을 적층하고, 코팅의 기본적인 열적 특성과 고온 환경에 노출된 전후의 기계적 특성을 평가하였으며, 미세구조 분석을 수행하였다. 본 연구에서의 결과를 통해 고온에 노출되는 다양한 해양구조물과 관련 부품을 대상으로 TWAS Al계 코팅의 적용가능성을 제시할 수 있을 것으로 사료된다.

## 2. 실험 방법

해양구조물 소재로 사용되는 high strength low alloy (HSLA) 강을 모재로 선정하고, 미끄럼 방지 용사코팅을 적층하기 위하여 상용 Al (Al-wire A1070) 및 Al-3%Ti (52864MIG, Metallisation) 와이어 소재를 선정하였다. 모든 모재는 표면 조도를 형성하기 위하여, 코팅 직전에 24 mesh 크기로 구성된 상용  $\text{Al}_2\text{O}_3$  그릿을 이용한 블라스팅 공정을 통해 전처리를 수행하였다. Al 및 Al-3%Ti 코팅층 제작을 위해 상용 ARC JET 99/600 PL Spray System 과 Thermion 사의 AVD 450 장비를 각각 활용하였다. 최종 코팅층 두께가  $1.0\sim 1.5\text{ mm}$  수준으로 적층될 수 있도록 사전 코팅 실험과 코팅 소재 제조사에서 제공하는 데이터베이스를 기반으로 공정조건을 설정하였다. Al과 Al-3%Ti 코팅 적층을 위해 각각 4.8 와 12.8 kW의 전력 조건을 사용하였다. TWAS 코팅 샘플의 코팅 직후 표면 조도( $S_q$ )

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)를 활용하여 정지마찰 계수를 측정하고, 기존 도료형 미끄럼 방지 코팅의 특성과의 상호 비교를 위하여 참조시편을 사용하였다. 참조시편에 대한 자세한 정보는 과제 보안 상의 이유로 제공이 불가능하나, 일반적으로 해양구조물에 적용되는 도료형 미끄럼 방지 코팅이 가지고 있는 특성과 유사한 샘플을 사용하였다. 미끄럼 방지 코팅의 불균일성을 감안하여 코팅 샘플의 서로 다른 위치에서 각각 10회를 측정하였다.

TWAS Al계 코팅의 비열 및 열전도도를 측정하기 위하여 KS L 1604 규격(파인 세라믹스 - 단일체 세라믹스의 레이저 플래시법에 의한 열확산율, 비열용량, 열전도도 시험방법)에 의거하여 한국세라믹기술원에서 보유하고 있는 열전도도 측정기(Laser Flash Apparatus, LFA 427, NETZSCH)를 활용하였다. 코팅 시편은 측정을 위한 크기인 0.5인치 직경으로 절단된 후, 폴리싱을 통해 모재를 완전히 제거하여 순수한 코팅이 가지고 있는 열적 특성을 측정하고자 하였다. 아르키메데스 방식을 통해 샘플의 밀도를 측정하고, 상온부터 500°C까지 100°C 간격의 온도 범위에서의 비열과 열전도도를 측정하였다. 모재와 TWAS Al 및 Al-3Ti 샘플의 밀도는 각각 7.702, 2.892, 2.262 g/cm<sup>3</sup>로 측정되었다. TWAS Al계 코팅의 밀도는 일반적으로 알려진 에폭시 소재의 밀도인 1.0~1.3 g/cm<sup>3</sup>와 비교하여 2배 가량 높은 것이 확인되었다. 해양 환경에 노출되는 교량, 해양플랜트, 풍력 발전기, 송전탑 등의 구조물에는 TWAS 코팅재의 상대적으로 높은 밀도 차이가 구조물의 역할 혹은 수명에 큰 영향을 미치지 않을 것으로 판단되나, 수송기로서 활용되는 다양한 선박에 적용될 경우에는 기존의 고분자 도료와 비교하여 상당한 무게 증가가 예상되므로 선박의 무게 중심, 연비 등에 영향을 미칠 것으로 사료된다. 따라서 실제 선박으로의 적용을 위해서는 밀도 차이로부터 유발되는 무게 변화를 최소화할 수 있는 적절한 코팅 두께를 판단할 필요가 있다. TWAS 공정을 통해 제작된 Al계 코팅이 고온 분위기에 노출되었을 때, 코팅 미세구조와 기계적 특성의 변화를 확인하기 위해 등온산화시험을 수행하였다. Al계 코팅의 녹는점(660 °C)을 감안하였을 때, 코팅이 활용될 수 있는 최대 온도 구간을 500°C로 가정하여 대기 분위기에서 24시간동안 등온산화시험을 수행하였다. 해양구조물로서 사용되는 강의 열팽창계수는 조

성에 따라 상이하지만 10~18 × 10<sup>-6</sup>/K의 범위를 가지고, 기존의 고분자형 도료의 일종인 에폭시 소재는 60~80 × 10<sup>-6</sup>/K로서 매우 높은 값을 가진다. 이렇듯 상이한 열팽창계수 차이로 인해 고분자형 도료가 고온으로 가열되었을 시, 모재와 비교하여 극심한 팽창이 발생하여 코팅재 내부의 수직 균열 및 모재와 코팅재 간의 박리 현상을 유발할 수 있다. 뿐만 아니라, 앞서 제시된 바와 같이 극히 낮은 열전도도를 가지고 있기 때문에 이러한 팽창의 차이는 더욱 심화된다. 이에 반해 순수한 Al 및 Al 합금 소재의 열팽창계수는 21~24 × 10<sup>-6</sup>/K로서 상대적으로 모재와 유사한 수준이며, 높은 열전도도로 인하여 코팅과 모재 사이의 온도 구배가 적을 것으로 예상된다. 따라서 Al 및 Al 합금 소재로 이루어진 코팅재는 해양구조물이 고온에 노출되는 특정한 상황에서 열기계적 내구성이 더욱 우수할 것으로 판단된다.

코팅 직후 및 고온노출 이후의 코팅 단면 미세구조를 관찰하기 위하여 scanning electron microscopy(SEM, IT-300, JEOL)을 활용하였다. 본 연구에서는 성분 분석을 위해 해당 장비에 부착된 energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS)를 활용하였으나, 해당 장비의 분해능은 수 μm 수준으로 알려져 있기 때문에 미세 입자의 성분 측정 결과는 주변부의 조성과의 혼합되었을 가능성이 있다. 따라서 성분 분석 결과는 정확한 값으로 이해하기 보다는 성분의 분리가 발생한 주변부와의 상대적인 편차로 판단하는 것이 합당하다. 마찬가지로 코팅 직후 및 FCT 이후 코팅의 기계적 특성 평가를 위해 Vickers hardness tester(DMH-1, Matsuzawa)를 통해 25 gf (HV<sub>0.025</sub>) 조건에서 10초 유지하여 각 시편 당 10회의 단면 경도를 측정하였다. 또한 코팅층과 모재 사이의 접합강도를 평가하기 위해 ASTM C633 규격(Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coating)에 의거하여 각 시편 당 3회의 시험을 진행하였다[14]. ASTM C633 규격은 전체 용사코팅 시스템에서의 접합강도를 측정할 수 있는 실험 방법으로서, 1인치 직경을 갖는 시편 상에 적층된 용사코팅 샘플을 대상으로 코팅 샘플의 양쪽 면(모재 면과 코팅 표면)에 특수한 접착 에폭시(본 연구에서는 상용 FM-1000제품을 선정)를 활용하여 한 쌍의 1인치 직경의 지그에 각 면이 부착된다. 완성된 접합강도 시편은 만능 인장시험기를 활용하여 코팅면의 수직 방향으로 인장응력을 인가한다. 시험 도중 특정한 응력에 도달할 경우, 코팅면이 모재와 급격하게 분리되는 파단이 발생하는데 이러한 값을 접합강도라고 정의한다. 각 샘플에 대해 동일한 실험을 3회 진행하고 이에 대한 평균과 표준편차를 계산하였다.



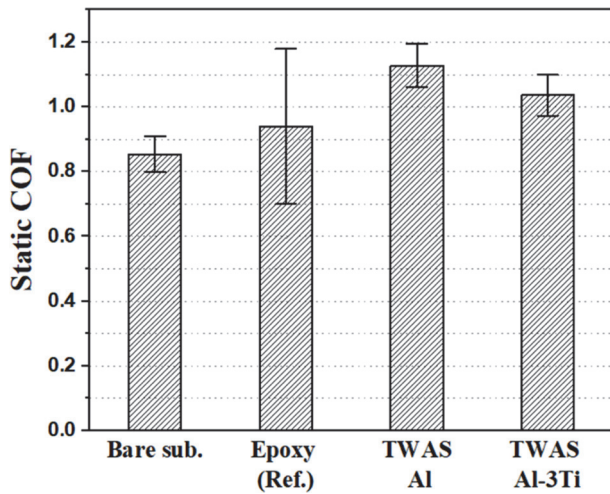


Fig. 1. Static coefficient of friction of bare substrate, reference sample and TWAS Al-based coatings

### 3. 결과 및 고찰

그림 1을 통해 모재(Bare sub.), 상용 도료형 코팅(Epoxy), TWAS Al계 코팅의 정지마찰계수 측정 결과를 확인할 수 있다. 모재의 경우, 어떠한 전처리가 수행되지 않은 상태에서 측정하였으며 평균과 표준편차는 각각 0.85와 0.05로 측정되었다. 비교적 낮은 정지마찰계수를 갖는 것으로 보아 전처리 혹은 코팅이 적용되지 않은 모재의 경우에는 물체의 미끄러짐 현상이 상대적으로 쉽게 발생할 것으로 예상된다. 기존의 상용 도료형 코팅의 경우, 모재보다는 다소 증가된 평균값(0.94)을 가짐으로써 미끄러짐에 대한 저항성이 증가하였으나 다른 모든 시편과 비교하여 월등하게 높은 표준편차(0.24)를 가짐을 확인하였다. 본 연구의 결과에서는 제시할 수 없으나, 상용 도료형 코팅은 방향성을 가지는 표면 형상을 가지고 있어 측정하는 방향에 따라 상이한 값을 나타내는 것으로 보인다. 이때 일부 방향에 대해서는 심지어 모재보다 낮은 정지마찰계수를 갖는 것으로 확인되어 균일한 표면 성능을 보장할 수 없을 것으로 예상된다. TWAS Al과 Al-3Ti 코팅은 각각 1.13과 1.04의 평균 정지마찰계수를 가지는 것으로 확인되어 상대적으로 우수한 미끄러짐 방지 기능을 부여하는 것으로 확인되며, 표준편차 또한 0.07과 0.06으로 기존의 도료형 코팅과 비교하여 낮아 매우 균일한 표면 특성을 나타내었다. 아쉽게도 미끄러짐 방지 코팅과 관련된 선행연구 사례가 존재하지 않아 이렇듯 우수한 정지마찰계수에 대한 비교 분석은 현 시점에서는 불가능하지만, 본 연구에서 제시된 모재와 기존 도료형 코팅재와의 비교 결과를 통해 판단하건대 TWAS Al계

코팅은 균일한 표면 특성을 통해 우수한 미끄러짐 방지 기능을 표면에 부여할 수 있을 것으로 판단된다.

HSLA 모재와 TWAS Al계 코팅의 비열 및 열전도도 측정 결과를 그림 2를 통해 확인할 수 있다. 그림 2(a)에 나타난 비열의 경우, 모든 시편에서 온도가 상온에서 500°C까지 증가함에 따라 전체적으로 증가하는 경향을 확인하였다. 검은색 선으로 표시된 모재의 비열은 상온에서 0.453 J/g·K로서 본 연구에서의 가장 낮은 값으로 측정되었으며, 온도가 상승함에 따라 500°C에서의 최대값인 0.653 J/g·K로 측정되었다. 빨간색과 파란색 선으로 표시된 TWAS Al계 코팅은 이러한 모재의 비열보다 상대적으로 높은 값을 가짐을 볼 수 있다. TWAS Al 코팅은 25 ~ 500°C 온도 구간에서 Al-3Ti 코팅의 비열과 비교하여 86 ~ 90% 수준의 다소 낮은 비열을 가졌는데, TWAS Al과 Al-3Ti 코팅은 500°C에서 각각 0.939와 1.090 J/g·K로 측정되었다. C. R. Brooks 외 1인에 의해 수행된 연구에 따르면, Al 소재는 60 ~ 620°C 온도 범위에서 온도가 증가함에 따라 비열이 점차 증가하여 0.917 ~ 1.149 J/g·K의 값으로 측정됨을 보고한 바 있다[15]. 온도가 증가함에 따라 Al 소재의 비열이 점차 증가하는 경향성은 본 연구에서의 결과와 동일하나, 선행연구에서 Al 소재의 비열은 TWAS Al계 코팅과 비교하여 다소 높다. 이는 TWAS 코팅이 가지고 있는 다수의 결함(기공, 스플릿 사이 공간, 산화물 등)으로 인하여 야기된 결과로 보이며 이에 대해서 명확한 인과성을 규명한 연구 결과는 존재하지 않는 상황이다. 결과적으로 TWAS Al계 코팅은 모재와 비교하여 상대적으로 높은 비열을 가짐으로써 외부의 가열로부터 더욱 많은 열량을 수용할 수 있다고 볼 수 있고, 특히 TWAS Al-3Ti 코팅은 25 ~ 500°C의 온도구간에서 가장 높은 비열을 가짐으로서 효과적으로 모재 표면 온도의 상승을 억제할 것으로 판단된다[16]. 모재와 TWAS Al계 코팅의 열전도도 측정 결과를 그림 2(b)를 통해 확인할 수 있다. 검은색 선으로 표시된 모재의 열전도도는 25°C에서 최저값인 32.54 W/m·K로 측정되었고, 100°C에서 최대인 37.5 W/m·K에 도달하고, 이후 온도가 증가함에 따라 점차 감소하여 500°C에는 33.24 W/m·K로 측정되었다. 빨간색 선으로 표시된 TWAS Al의 경우 다른 샘플과 비교하여 월등히 높은 열전도도를 볼 수 있는데, 25 ~ 500°C 범위에서 59.16 ~ 65.94 W/m·K로 측정되었다. 이러한 실험값은 선행 연구에서 제시된 순수한 Al의 열전도도(220 ~ 250 W/m·K)와 비교하여 매우 낮은 수치이다[17]. 재료의 열전도도는 단위 시간과 영역에서 열유속(heat flux)의 정도를 나타내는 값으로서 이러한 열전달은 격자 진동(phonon)의 전

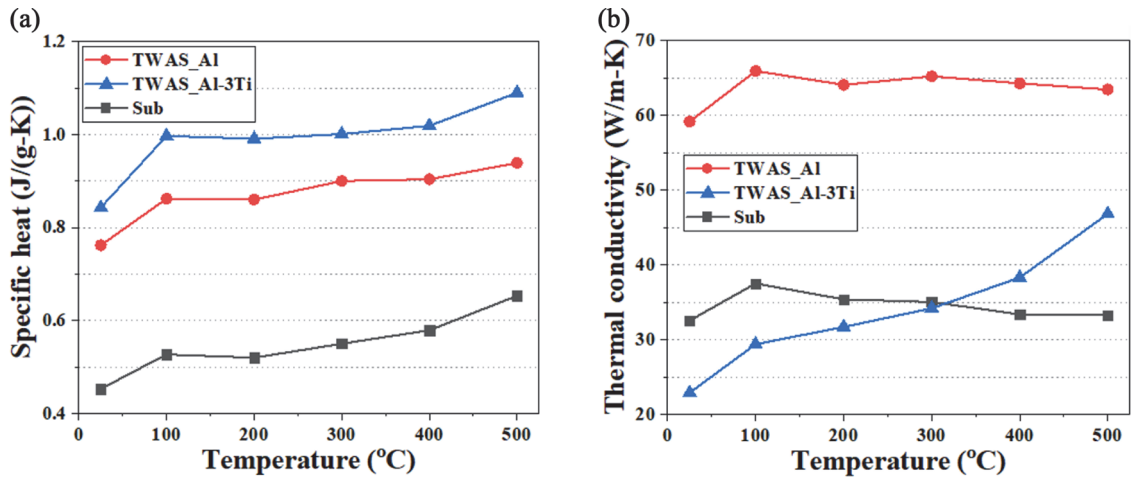
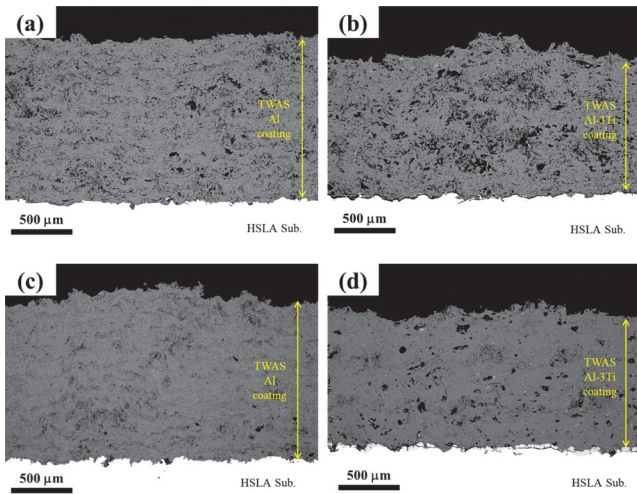


Fig. 2. Thermal properties of substrate and TWAS Al-based coatings: (a) specific heat and (b) thermal conductivity

과 혹은 자유전자의 이동으로부터 기인한다[16]. 일반적인 금속의 경우 다수의 자유전자를 보유하고 있는데, 이러한 자유전자의 이동은 격자 진동 메커니즘과 비교하여 산란이 적게 발생하고 더욱 빠르게 열적 에너지를 전달할 수 있으므로 열전달에 지배적인 영향을 미친다. 후술될 미세구조 관찰 결과에서도 제시되지만, TWAS 코팅은 본질적으로 코팅 내부에 결함이 다수 형성될 수밖에 없고 이러한 영역들은 TWAS 코팅의 전체적인 열전달을 방해하게 되는 요소로 작용하게 된다. 따라서 순수한 Al 벌크의 열전도도와 비교하여 약 25% 수준으로 감소하는 결과를 야기한 것으로 보인다. TWAS Al-3Ti 코팅의 경우에는 TWAS Al과 비교하여 매우 낮은 열전도도를 나타내었다. 25°C에서 본 연구에서의 가장 낮은 값인 22.87 W/m·K로 측정되었고, 온도가 증가함에 따라 계속 증가하다가 500°C에서는 46.82 W/m·K로 측정되었다. 일반적으로 순수한 금속에서 불순물(impurity)이 포함되게 될 경우 열전도도는 감소하는 경향을 보인다. 특히 불순물이 고용체(solid solution)의 형태로 존재하게 될 경우에는 격자의 이러한 영역들이 산란을 유발하여 전자 이동의 효율성을 감소시키게 된다[17]. 따라서 이러한 TWAS Al-3Ti 코팅의 낮은 열전도도는 Ti 이 불순물로서 Al 기지 내부에 존재한다는 사실로 예상할 수 있는데, Q. Zheng 외 2인에 의해 제시된 순수한 Ti의 열전도도 데이터에 의하면 온도가 25°C에서 350°C까지 증가함에 따라 열전도도는 18.9 W/m·K에서 18.0 W/m·K까지 서서히 감소하였고, 이보다 높은 온도 구간에서는 고체 영역에서 18.0 W/m·K로 유지되었다[18]. 이러한 온도 구간에서 Ti의 열전도도(18.0~18.9 W/m·K)는 Al의 열전도도(220~250 W/m·K)보다 매우 낮기 때문에 TWAS

Al-3Ti 코팅의 낮은 열전도도는 타당하다고 볼 수 있다. 현재까지 TWAS Al계 코팅을 대상으로 열적 특성을 평가한 사례는 전무하며, 본 연구에서 최초로 제시된 결과를 통해 TWAS 코팅은 기존의 벌크재와 대비하여 상이한 열적 특성을 갖는 것으로 확인되었다. 특히 TWAS Al-3Ti 코팅은 높은 비열과 낮은 열전도도를 가짐으로써 표면으로부터의 열이 모재 표면으로 도달하는 것을 효과적으로 억제할 것으로 판단되고, TWAS Al 코팅의 경우에는 높은 열전도도를 가짐으로써 국부적인 가열을 억제하고 빠르게 열을 전달할 수 있는 방열코팅으로 활용될 충분한 잠재력을 가지고 있다고 볼 수 있다.

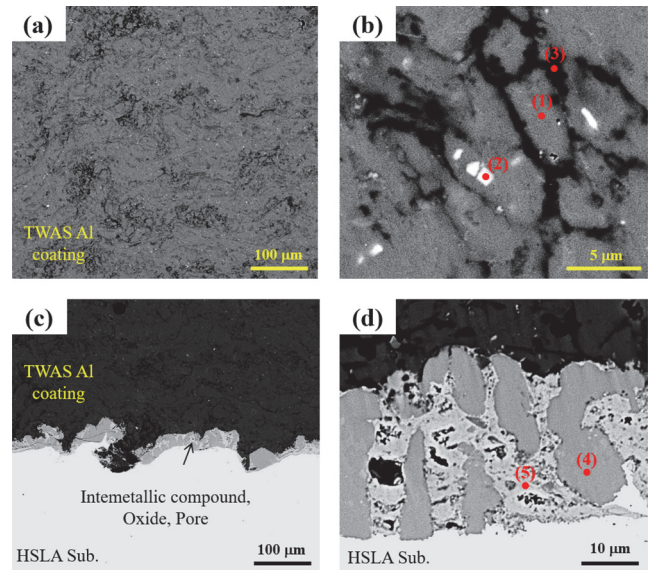
코팅 직후 및 500°C 대기 분위기에서 24시간 노출 후 TWAS Al계 코팅의 단면 미세구조를 그림 3을 통해 확인할 수 있다. 그림 3(a, b)에 나타난 코팅 직후 TWAS Al 및 Al-3Ti 코팅은 바리 혹은 균열없이 적층이 이루어졌으며 모재와의 연속적인 접합을 이루고 있다. TWAS Al 코팅은  $1357 \pm 33 \mu\text{m}$ 의 두께로 적층되었으며,  $8.8 \pm 1.3 \text{ area}\%$ 의 기공을 함유하고, 전체적인 코팅의 조성은 3wt% 이내의 산소 원자를 포함하여 대부분 순수한 Al 형태로 존재하는 것으로 확인되었다. TWAS Al-3Ti 코팅은  $1205 \pm 77 \mu\text{m}$ 의 두께로 적층되었으며, 상대적으로 높은  $13.5 \pm 2.1 \text{ area}\%$ 의 기공을 함유하고, 전체적인 코팅의 조성은 3 wt% 이내의 산소 원자를 포함하여 91.5 wt%의 Al과 3%의 Ti로 구성됨을 확인하였다. J. C. Schuster 외 1인에 의해 제시된 Al-Ti의 이성분계 상태도에 의하면, 극히 소량(3 wt%)의 Ti 원자가 Al 기지 내에 첨가되더라도 전체 시스템의 녹는점은 무려 1000°C까지 상승하여 순수한 Al의 녹는점인 660°C과 비교하여 완전히 용융되기 위해서



**Fig. 3.** Cross-sectional low-magnification images of TWAS coatings: (a) as-coated Al, (b) as-coated Al-3Ti, (c) Al after isothermal test, (d) Al-3Ti after isothermal test

상대적으로 높은 열량을 요구한다[19]. 따라서 TWAS Al-3Ti 와이어 소재는 완전 용융 및 고온 액적에 도달하기 더욱 어렵기 때문에 적층 과정에서 상대적으로 높은 기공이 형성된 것으로 사료된다. 또한 그림 2(c, d)에 나타난 바와 같이, 고온노출 후의 TWAS 코팅의 미세구조적인 변화를 확인할 수 있는데 무엇보다도 Al과 Al-3Ti 코팅의 기공도가 각각  $4.0 \pm 1.5$  area%와  $8.0 \pm 0.9$  area%로 감소하였다. 코팅 직후에는 내부에 존재하는 다수의 조밀한 기공으로 인하여 내부 표면적이 매우 높기 때문에, 녹는점 ( $660^\circ\text{C}$ )의 약 75%에 달하는 고온( $500^\circ\text{C}$ )에서의 소결(sintering) 현상이 발생하여 기공도가 감소한 것으로 판단된다. 또한 코팅 내부에는 모재와의 확산으로 인한 결과로 약 0.5%의 Fe 원자가 존재하였고, 대기 분위기 고온에서 발생한 산화로 인하여 산소 원자가 5%로 증가하였다.

그림 4를 통해 고온노출 후의 TWAS Al 코팅의 단면 이미지를 확인할 수 있다. 그림 4(a)에 나타난 코팅 내부 저배율 이미지의 경우, 코팅은 어두운 회색과 검은색 영역으로 구성되어 있고, 내부에 일부 하얀색 입자가 확인되었다. 이러한 영역들은 코팅 내부에 전체적으로 분포하고 있으나, 검은색 영역은 특정 위치에 더욱 조밀하게 존재하였다. 그림 4(b)에 나타난 코팅 내부의 성분 분석 결과, 어두운 회색인 (1) 영역은  $\text{Al}(94.6 \text{ at}\%) + \text{O}(5.2 \text{ at}\%)$ 로 구성되는 Al 스플릿 영역으로 확인되었고, 하얀색인 (2) 영역은  $\text{Al}(89.5 \text{ at}\%) + \text{Fe}(5.7 \text{ at}\%) + \text{O}(4.5 \text{ at}\%)$ 로 구성되는 금속 간 화합물로 확인되었으며, 검은색 영역인 (3) 영역은  $\text{Al}(62.2 \text{ at}\%) + \text{O}(37.8 \text{ at}\%)$ 로 산화가 발생한 영역



**Fig. 4.** Cross-sectional high-magnification images of TWAS Al coating after isothermal test

으로 확인되었다. 고온에서의 확산 및 산화 현상으로 인하여 코팅 내부에 모재 주요 성분인 Fe-Al의 화합물 및 Al계 산화물이 형성되었다.

그림 4(c, d)에 나타난 코팅-모재 간 계면에는 코팅 직후에는 관찰되지 않았던 불규칙하고 불균일한 형상을 확인할 수 있다. 이러한 계면부에는 화합물, 산화물 그리고 기공이 복합적으로 존재하였다. 어두운 회색인 (4) 영역은  $\text{Al}(76.2 \text{ at}\%) + \text{Fe}(21.5 \text{ at}\%) + \text{O}(2.3 \text{ at}\%)$ 로서 Fe-Al계 금속 간 화합물이 형성되었고, 밝은 회색인 (5) 영역은  $\text{Fe}(51.4 \text{ at}\%) + \text{O}(48.2 \text{ at}\%)$ 인 Fe-O 산화물이 형성되었다.

그림 5를 통해 고온노출 후의 TWAS Al-3Ti 코팅의 고배율 단면 이미지를 확인할 수 있다. Al-3Ti 코팅은 Al 코팅과 유사한 코팅은 어두운 회색과 검은색 영역으로 구성되어 있고, 그림 5(b)에 나타난 바와 같이, 하얀색인 (3) 영역은  $\text{Al}(70.0 \text{ at}\%) + \text{Fe}(19.7 \text{ at}\%) + \text{Ti}(2.4 \text{ at}\%) + \text{O}(7.8 \text{ at}\%)$ 로 구성된 Fe-Al-Ti계 화합물로 확인되었다. Al-3Ti 코팅에서의 흥미로운 점은 코팅 직후 샘플에서는 관찰되지 않았던 조밀하고 균일한 (2) 입자가 고온노출 후에 관찰되었다는 점이다. 이러한 (2) 영역은  $\text{Al}(92.0 \text{ at}\%) + \text{Ti}(8.0 \text{ at}\%)$ 로 구성되며, 초기 와이어 소재의 Ti 함량이 3.0wt%(1.7 at%)라는 점을 감안하면 매우 많은 Ti 원자를 함유하고 있다. Ti-Al 시스템에서의 이성분계 상태도에 따르면, Al 기지 내에 Ti 원자의 최대 고용 농도는 녹는점 이하의 온도에서 1 at% 이하로 매우 낮다[19]. 또한 본 연구에서 선정된 와이어 조성에서는 1 at% 이하의 고용된



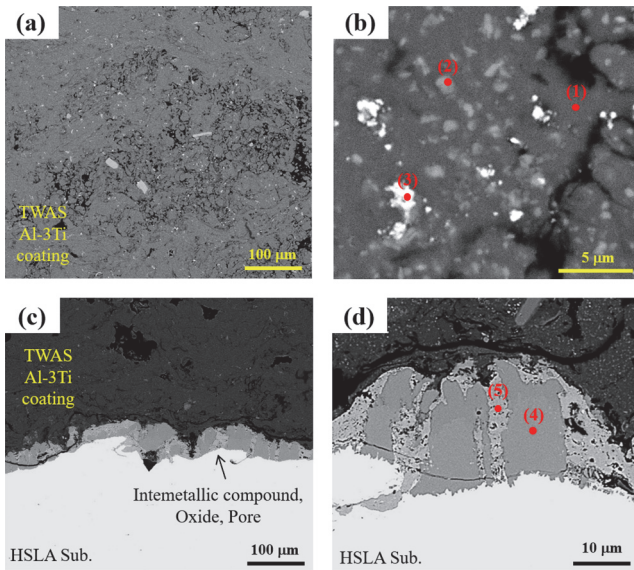


Fig. 5. Cross-sectional high-magnification images of TWAS Al-3Ti coating after isothermal test

Ti를 포함하는 Al 기지와  $TiAl_3$ 로 존재하는 것이 합리적이다. 그러나 코팅 직후에는 이러한 상 분리가 관찰되지 않고, 단일한 상으로 존재하는 것을 확인하였다. 이러한 미세 구조적인 변화의 원인은 용사코팅 공정에서의 매우 빠른 응고 및 냉각 속도로부터 기인한다. 용사코팅 공정에서 코팅 대상물 상에 적층이 이루어지기 위해서는 필연적으로 용융 액적의 퍼짐(spreading)과 급랭 응고(quenching) 현상이 발생하게 되는데, 이때 용융 액적의 냉각 속도가 금속의 경우 100~200 K/ms 수준으로 매우 빠르다[20]. 따라서 코팅 직후에는 Ti 원자가 Al 기지 내부에 과포화 고용체 형태인 단일 상으로 존재하는 것으로 판단되고, 고온 환경에 장시간 노출됨에 따라 서서히 안정한 상인 Al-Ti 고용체와  $TiAl_3$  상으로 분리되었다고 볼 수 있다. 그림 5(c, d)에 나타난 코팅과 모재 간 계면에는 마찬가지로 불균일한 형상을 확인할 수 있다. 어두운 회색인 (4) 영역은 Al(75.2 at%)+Fe(21.2 at%)+O(3.6 at%)로 구성되는 Fe-Al 금속 간 화합물이고, 밝은 회색인 (5) 영역은 Fe(48.9 at%)+O(51.0 at%)인 Fe계 산화물로 확인되었다.

그림 6은 ASTM C633 방법을 통해 측정된 TWAS Al계 코팅의 접합력 측정 그래프를 나타낸다. 검은색과 빨간색 그래프는 각각 코팅 직후와 고온노출 후의 샘플을 의미한다. 코팅 직후 TWAS Al의 접합력 평균과 표준편차는 각각 21.0과 1.0 MPa로 측정되어, 준수한 접합력을 가지며 샘플에 따른 차이가 크지 않음을 확인하였다. TWAS Al 샘플이 고온에 노출된 후, 접합력의 평균과 표준편차는

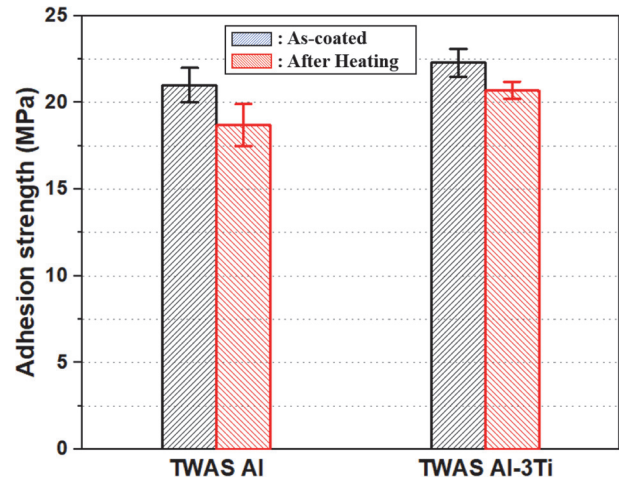
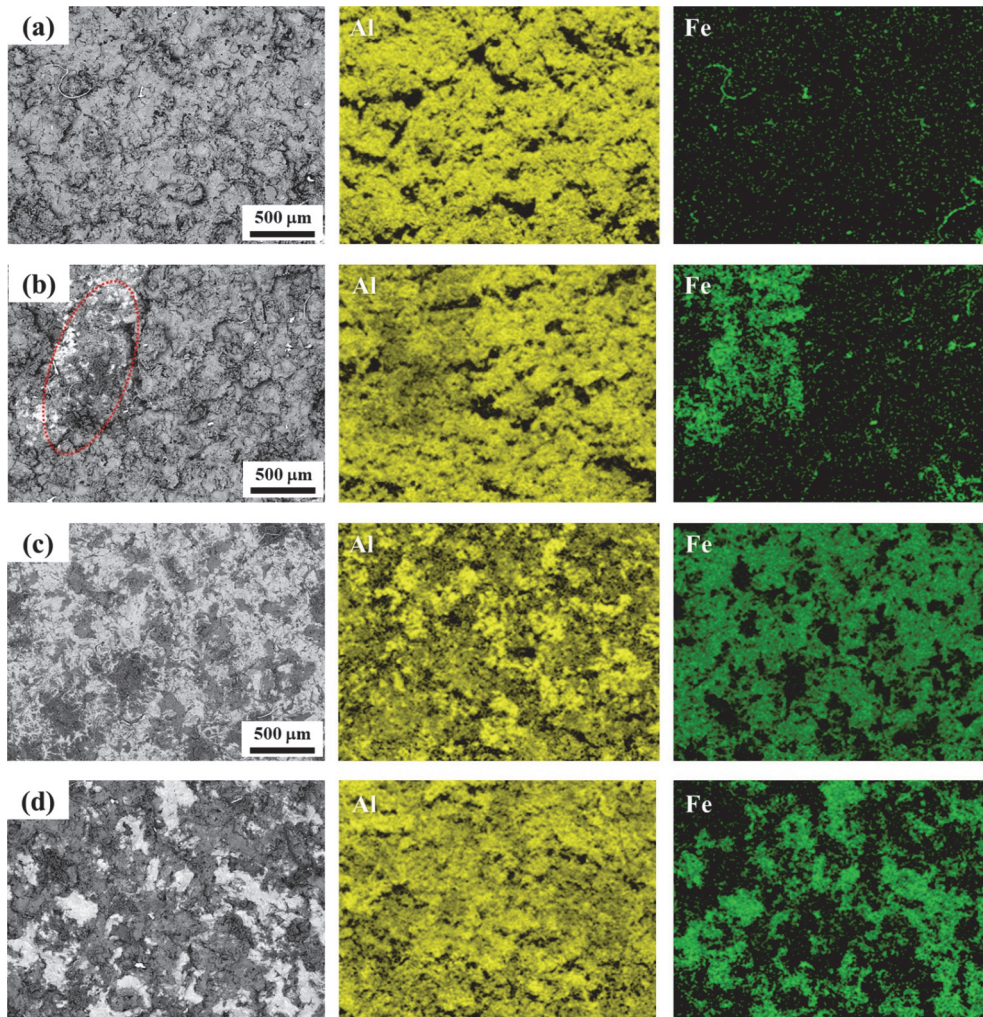


Fig. 6. Adhesion strength of TWAS Al-based coatings before and after isothermal oxidation test

각각 18.7과 1.3 MPa로 측정되었다. 코팅 직후 TWAS Al-3Ti의 접합력 평균과 표준편차는 각각 22.3과 0.8 MPa로 측정되어, 마찬가지로 준수하고 균일한 접합력을 가짐을 확인하였다. TWAS Al-3Ti 샘플이 고온에 노출된 후, 접합력의 평균과 표준편차는 각각 20.7과 0.5 MPa로 측정되었다. 이러한 Al 및 Al-3Ti 샘플의 고온노출 후 접합력은 코팅 직후와 비교하여 각각 89와 93% 수준으로서 고온노출로 인하여 코팅 전체 시스템 중 특정 영역에서 기계적 결합이 저하되었다는 점을 시사한다. 연강(mild steel) 상에 TWAS 공정을 이용해 Al 코팅을 적용한 선행연구 사례에서 보고된 바에 따르면, 코팅 직후 접합력의 평균과 표준편차는 각각 27과 3 MPa로서 본 연구에서의 결과와 비교하여 다소 높게 측정되었다[13]. TWAS 공정에서는 와이어 두께, 전류, 전압, 공기압, 노즐-모재 간 거리 등의 다양한 변수를 제어할 수 있는데, 본 연구와 선행 연구에서 사용된 공정조건이 상이하므로 이러한 차이가 유발된 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 본 연구에서의 코팅 직후 평균 접합력(21.0~22.3 MPa)은 준수한 수준이며 모재와의 충분히 친밀한 결합을 이루고 있다고 볼 수 있다. 아쉽게도 고온노출 후의 TWAS Al계 코팅의 접합력을 측정할 수 없었으나, 접합력의 저하가 발생했다는 사실을 최초로 보고하여 후속 연구에서 도출되는 결과의 참고 데이터로 활용될 것으로 판단된다.

그림 7(a) 코팅직후 TWAS Al 샘플의 접합력 실험 후 모재 쪽 파단면을 나타낸다. 파단 형상은 코팅 스플릿이 관찰될 정도로 매끈한 파면을 나타냈고, 성분 분석 결과 표면부는 대부분 Al 원자로 이루어져 있음을 볼 수 있다.



**Fig. 7.** Fracture morphologies of TWAS Al-based coatings after adhesion test: Al coating (a) as-deposited, (b) after isothermal test and Al-3Ti coating (c) as-deposited, (d) after isothermal test

따라서 코팅 직후 TWAS Al 시편은 코팅 내부 스플릿 간의 계면이 가장 취약한 접합력을 가지고 있었다고 판단된다. 그림 7(b)에 나타난 고온노출 후의 TWAS Al 샘플의 경우, 이와는 달리 복잡한 파단면이 관찰된다. 대부분의 영역은 코팅 직후 샘플과 유사하게 Al 스플릿 내부에서 파단이 발생하였으나, 빨간색 점선으로 표시된 영역의 경우에는 Fe와 Al 원자가 모두 검출되었는데, 이는 그림 4(d)에서 확인된 Fe-Al계 화합물로 예상된다. 그림 3에서 제시한 바와 같이, 고온노출의 결과로 TWAS Al 샘플의 기공도가 감소하였는데 이는 내부 Al 스플릿 간의 결합력을 강화했을 가능성이 있고 이와 동시에 코팅-모재 계면부에서는 균열 및 파손에 더욱 취약한 금속 간 화합물 및 산화물이 형성되었다. 이로 인하여 고온노출 후의 TWAS Al 샘플은 코팅 내부와 코팅-모재 간 계면을 모두 포함하

는 파면이 형성된 것으로 판단된다. 그림 7(c)에 나타난 코팅직후 TWAS Al-3Ti 샘플의 파단면은 복잡한 계면을 가지고 있다. 면적을 살펴보면, 상대적으로 넓은 영역에 Fe 원자가 분포하고 있는데 따라서 주된 파단면은 코팅-모재 간 계면이라고 볼 수 있다. TWAS Al-3Ti 샘플은 평균 13.5 area%로 다소 높은 기공을 가지고 있었음에도 불구하고, 코팅 내부(스플릿-스플릿)는 상대적으로 준수한 결합력을 가지고 있다고 판단된다. 고온노출 후의 TWAS Al-3Ti 파단면을 나타낸 그림 7(d)의 경우, Fe 영역이 다소 감소하고 Al 영역이 모든 면적을 포함하는 것으로 확인되었다. 이는 Fe와 Al을 모두 포함한 영역이 존재하므로 그림 5(d)에 나타난 Fe-Al계 화합물 영역으로 판단되며, 고온노출의 결과 Fe-Al 화합물과 Al 스플릿 사이의 결합력이 우수하지 못해 파단이 이러한 계면에서 발생한 것으



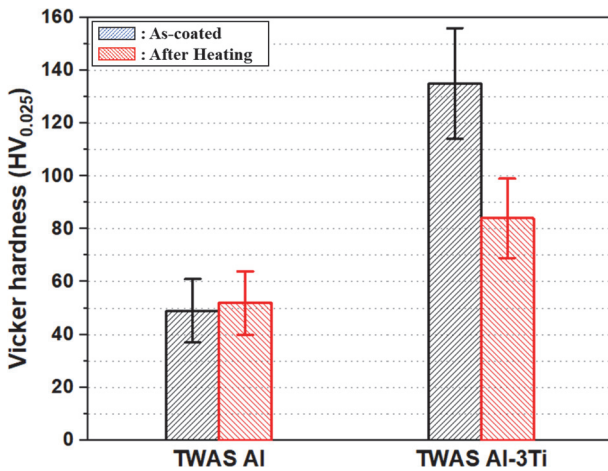


Fig. 8. Vickers hardness of TWAS Al-based coatings before and after isothermal oxidation test

로 보인다. TWAS 공정 중, 초기 레이어가 형성되는 단계에서 스플래이 모재와 더욱 강하게 결합할 수 있는 전처리 및 공정조건을 활용한다면, 전체 코팅 시스템에서 더욱 향상된 접합을 이루는 샘플 제작이 가능할 것으로 보인다. 그러나 본 연구에서 고온노출 후에도 18.7~20.7 MPa의 준수한 접합력을 갖는 샘플 제작이 가능하였고, 이는 미끄럼 방지 및 방열 기능을 목적으로 해양구조물의 표면에 적용되기에 충분한 성능으로 판단된다.

그림 8은 코팅 직후 및 고온노출 후의 단면 비커스 경도 측정 결과를 나타낸다. TWAS Al 샘플의 경우, 코팅 직후에는  $49 \pm 12$  HV<sub>0.025</sub>로 측정되었고 고온노출 후에는  $52 \pm 12$  HV<sub>0.025</sub>로 소폭 상승하였는데 이는 코팅 내부의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물의 증가, Fe-Al계 화합물의 형성 및 기공도의 감소로 인한 효과로 보이나 큰 변화라고 보기는 어렵다. 다양한 선행연구 결과에서 TWAS를 포함한 용사코팅 공정으로 Al을 적층하였을 때의 경도는 41~58 HV로 보고된 바 있다[21-23]. 소재 자체가 가지고 있는 한계점으로 인하여 본 연구에서의 순수한 Al 코팅도 이와 유사한 수준을 가지는 것으로 판단된다. 이에 반해 코팅 직후의 TWAS Al-3Ti 샘플은  $138 \pm 16$  HV<sub>0.025</sub>로 상대적으로 매우 높은 단면경도를 나타내었다. 이는 현재까지 보고된 TWAS Al계 코팅의 단면 경도 중 가장 높은 값으로 확인되며, 와이어 소재 상에 3wt%Ti의 첨가를 통해 기계적 강도가 2배 이상 증대된다는 점을 시사한다. 앞서 서술된 바와 같이, Al 기지 내에 Ti 원자가 매우 낮은 용해도를 가짐에도 불구하고 코팅 직후의 단면 이미지에서는 TiAl<sub>3</sub> 입자가 관찰되지 않았다는 점을 통해 과포화 고용체 형태로 Ti 원자가 Al 기지 내에 용해되어 고용강화 효과를 부여한 것

으로 판단된다. 흥미로운 점은 고온노출 후에 TWAS Al-3Ti 샘플은 단면경도가  $84 \pm 18$  HV<sub>0.025</sub>로서 약 62% 수준으로 감소한다는 점이다. 고온에 노출될 경우 과포화되었던 Ti 원자가 TiAl<sub>3</sub> 형태로 Al 기지 내에 석출되는데, 본 연구에서의 TWAS 코팅은 석출강화보다는 과포화 고용으로 인한 기계적 특성 향상이 주된 것으로 보인다. 그럼에도 불구하고 여전히 본 연구의 TWAS Al 혹은 선행연구 사례와 비교했을 때 높은 단면경도를 보이고 있어 상대적으로 우수한 코팅으로 판단된다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 해양구조물의 표면 상에 적용되는 기존의 도료형 코팅재를 대체할 수 있도록 Twin wire arc spray (TWAS) 공정을 통해 미끄럼 방지 및 열적 저항성을 부여할 수 있는 Al과 Al-3Ti 코팅을 적층하였다. 이러한 코팅은 균일하게 미끄럼 방지 기능을 부여할 수 있는 우수한 정지마찰계수를 가짐을 확인하였다. TWAS Al계 코팅은 모재인 HSLA강과 비교하여 상대적으로 높은 비열을 가졌고, TWAS Al은 높은 열전도도를 바탕으로 방열 코팅으로, TWAS Al-3Ti는 낮은 열전도도를 바탕으로 열차폐 코팅으로 활용 가능할 것으로 보인다. 미세구조 분석 결과, TWAS Al계 코팅은 모재 상에 건전한 계면을 가지며 일반적인 용사코팅의 구조로 확인되었다. 대기 분위기 500°C에서 24시간 노출 후에는 전체적인 코팅의 기공도가 감소하고 코팅 내부와 코팅-모재 간 계면에 Fe-Al로 이루어진 금속 간 화합물 및 산화물이 형성되었다. 코팅 직후 및 고온노출 후에 전체 시스템의 접합력은 크게 변화하지 않아 안정적인 결합을 유지하고 있었다. 단면 경도의 경우, TWAS Al은 기존의 선행사례에서 보고된 수준을 나타내었으나 TWAS Al-3Ti는 과포화 고용효과로 인한 순수한 Al 대비 2배 이상의 높은 단면 경도를 가졌으며 고온노출 후에는 상분리로부터 기인한 경도의 감소가 확인되었으나 여전히 TWAS Al과 비교하여 높은 값을 나타내었다.

#### ACKNOWLEDGMENTS

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

#### REFERENCES

1. H. Wadley, D. T. Queheillalt, H. Haj-Hariri, A. G. Evans, G.

- P. Peterson, R. Kurtz, G. D. Long, Y. V. Murty, *Method and Apparatus for Jet Blast Deflection*, US20110042512A1, University of Virginia Patent Foundation, Unites States (2007).
2. Jong Taek Lee, *The Domestic Ship Paint Market*, KISTI <https://repository.kisti.re.kr/handle/10580/8149> (2017).
  3. G. Struzziero, B. Remy, and A. A. Skordos, *J. Appl. Polymer Sci.* **136**, 47015 (2019).
  4. Y. Jeong, H. Choi, K. Kim, G. Choi, J. Kang, K. Yang, *Thermochim. Acta* **490**, 47 (2009).
  5. X. Wang, Y. Hu, L. Song, W. Xing, H. Lu, P. Lv, and G. Jie, *Polymer* **51**, 2435 (2010).
  6. F. Jin, X. Li, and S. Park, *J. Ind. Eng. Chem.* **29**, 1 (2015).
  7. S. Duquesne, M. Le Bras, S. Bourbigot, R. Delobel, G. Camino, B. Eling, C. Lindsay, and T. Roels, *Polym. Degrad. Stab.* **74**, 493 (2001).
  8. S. H. Liu, M. Y. Shen, C. F. Kuan, H. C. Kuan, C. Y. Ke, and C. L. Chiang, *Polymers* **11**, 697 (2019).
  9. Z. Wang, R. Qi, J. Wang, and S. Qi, *Ceram. Int.* **41**, 13541 (2015).
  10. J. R. Davis, *Handbook of thermal spray technology*, ASM international, United States (2004).
  11. R. M. P. Rodriguez, R. S. Paredes, S. H. Wido, and A. Calixto, *Surf. Coat. Technol.* **202**, 172 (2007).
  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. E. Abedi Esfahani, H. Salimijazi, M. A. Golozar, J. Mostaghimi, and L. Pershin, *J. Therm. Spray Technol.* **21**, 1195 (2012).
  14. ASTM International, *Standard Test Method for Adhesion or Cohesion Strength of Thermal Spray Coatings* (2008).
  15. C. Brooks and R. Bingham, *J. Phys. Chem. Solids* **29**, 1553 (1968).
  16. W. D. Callister, D. G. Rethwisch, *Fundamentals of materials science and engineering*, Wiley London (2000).
  17. M. Ahmed, *Ph.D. Thesis*, Al-Azhar University, Egypt (2017).
  18. Q. Zheng, T. Shimizu, and M. Yang, *Mec. Eng. J.* **2**, 14-00413-00414-00413 (2015).
  19. J. C. Schuster and M. Palm, *J. ph equilibria diffus.* **27**, 255 (2006).
  20. M. Vardelle, A. Vardelle, A. Leger, P. Fauchais, and D. Gobin, *J. Therm. Spray Technol.* **4**, 50 (1995).
  21. D. Kumar, Q. Murtaza, and R. Singh, *Inter. J. Adv. Manufac. Technol* **85**, 237 (2016).
  22. Y. Kawaguchi, F. Miyazaki, M. Yamasaki, Y. Yamagata, N. Kobayashi, and K. Muraoka, *Coatings* **7**, 27 (2017).
  23. X. Fan, G. Darut, M. P. Planche, C. Song, H. Liao, and G. Montavon, *Surf. Coat. Technol.* **380**, 125034 (2019).