

研究論文

Al₂O₃-TiO₂ 세라믹의 플라즈마 용사과정에서 미세구조의 변화와 용사코팅층의 탄성에 대한 연구

이형근* · 김대훈* · 황선효* · 안병국** · 김병희*** · 서동수**** · 안명구*****

A Study on the elastic properties of coated layers and the changes of microstructure in plasma spray coating of Al₂O₃-TiO₂ ceramics

H. K. Lee*, D. H. Kim*, S. H. Hwang*, B. K. Ahn**, B. H. Kim***, D. S. Suhr****
and M. K. Ahn*****

Key Words : Al₂O₃-TiO₂(알루미나), TiO₂(티타니아), Plasma spraying(플라즈마 용사),
Microstructure(미세구조), Specific elastic constant(비탄성계수), Internal
damping(내부손실)

Abstract

Al₂O₃-TiO₂ powders of six different compositions were plasma-sprayed on Ti substrate. The spray powders and the spray coated layers were analysed and compared using SEM and X-RD. The elastic properties (specific elastic constant and damping coefficient) of the coated specimens were measured in order to select the optimum composition range of ceramics for use in a speaker diaphragm. A correlation between the microstructure and elastic properties was also investigated. When Al₂O₃ powders with 0 - 13% TiO₂ were plasma sprayed, the coated layers were composed of metastable γ -Al₂O₃ with small amount of α -Al₂O₃ and the content of α -Al₂O₃ was increased with TiO₂ content. Specific elastic constant was rapidly increased with 2 and 13% TiO₂ addition to Al₂O₃. The internal damping was nearly unchanged with TiO₂ content. The specific elastic constant seemed to be dependent on the content of α -Al₂O₃ in the coated layer.

* 정회원, 한국기계연구원 용접기술연구부

** 정회원, 전북대학교 국제지원사업단

*** 학생회원, 충남대학교 재료공학과

**** 정회원, 충남대학교 재료공학과

***** 비회원, 세원금속

1. 서 론

최근의 콤팩트 디스크 및 DTA 등의 디지털 오디오 시스템 기술의 급속한 발전과 함께 양질의 음을 효과적으로 재생하기 위한 스피커의 성능향상에 대한 요구가 증폭되어 왔다. 스피커의 음향특성은 스피커의 디자인에 의해서도 영향을 받으나, 근본적으로 진동판의 재질에 의해 크게 좌우된다. 따라서 스피커의 진동판을 고기능의 신소재로 제조하려는 연구¹⁻⁹⁾가 활발히 진행되어 왔으며, 이들 중 플라즈마 용사 기술도 중요한 제조공정의 하나로써 활용되고 있다. Al_2O_3 , SiC 혹은 Diamond와 같은 세라믹은 종래의 Al이나 Ti에 비하여 높은 탄성계수와 적당한 내부손실을 갖고 있어서, 진동판 재질로서 유망시 되어 왔다. 일본 등에서는 Al박판에 Al_2O_3 세라믹을 플라즈마 용사하거나, 다이아몬드를 합성 코팅하는 등에 의해 고기능을 갖는 진동판을 제조하고 있다.

이러한 재료들이 스피커 진동판으로서 사용되기 위해서는 재질과 음향특성 사이의 관계를 알아야 한다. 음향특성에 매우 큰 영향을 미치는 재료물성으로서 비탄성계수 (E/p)와 내부손실 ($\tan\delta$)이 있다. 비탄성계수의 증가는 음 재생역을 확대시킬 수 있고, 내부손실의 증가는 분할진동을 감소시켜 음의 찌그러짐을 줄여 줄 수 있다. 그러므로 진동판용 재질로서 사용되기 위해서 이러한 물성들에 대한 연구가 우선되어야 한다.

본 연구에서는 Al_2O_3 와 TiO_2 의 상대적인 조성을 변화시킨 분말들을 사용하여, 플라즈마 용사코팅층의 미세구조를 분석하고, 코팅층의 미세구조와 재료물성(비탄성계수 및 내부손실)과의 관계를 조사하였다. 이때 모재로서는 국내에서 진동판 소재로서 선호도가 높은 Ti를 사용하였다.

2. 실험 방법

모재로서는 스피커 진동판 소재로서 고음역의 트위터(tweeter)에 많이 사용되고 있는 Ti판재를 선택하였다. 물성 측정을 위해 사용된 Ti 판재는 두께는 400 μ m이며, 99.0%이상의 고순도를 가졌다. 용사분말로서는 Al_2O_3 와 TiO_2 분말과 이들의 상

대적인 함량을 변화시킨 분말들을 사용하였다. 용사분말들에 대한 조성, 입도 등을 표 1에 표시하였다. 용사용 원료분말의 형상, 입도, 제조방법 등은 플라즈마용사 시공과정이나 코팅층의 성능에 큰 영향을 미친다. 따라서 용사분말들에 대해 주사전자현미경(SEM)과 X선 회절분석(XRD)에 의해 입도분포, 형상과 결정구조를 분석하였다.

Table 1. Composition and characteristics and manufacturing method of the ceramic powders employed in plasma spray coating

No.	Composition (Wt%)	Particle Size (μ m)	Melting Point ($^{\circ}$ C)	Production Method
1	99.5 Al_2O_3	5-20	2308	Melting
2	Al_2O_3 -2 TiO_2	5-25	2040	Melting
3	Al_2O_3 -13 TiO_2	3-30	1840	Sintering
4	Al_2O_3 -40 TiO_2	5-45	1840	Sintering
5	Al_2O_3 -50 TiO_2	10-53	1920-2038	Blending
6	TiO_2	10-53	1920	Melting

Ti 판재는 플라즈마 용사를 위하여 알루미나 그릿(alumina grit)에 의하여 블라스팅(blasting)처리하였다. 블라스팅한 판재는 즉시 용사시공에 들어갔다. 플라즈마용사는 80kW 용량의 Sulzer Metco사의 M-1100C 모델을 사용하였다. 주 플라즈마 가스는 Ar 가스를 사용하였으며, 인가전압의 상승을 위하여 H_2 가스를 추가하였다. 또한 코팅층과 모재의 과열을 방지하기 위하여 건조된 압축 공기를 사용하여 냉각시켜 주었다. 각 분말에 대한 용사조건은 동일하게 하였으며, 용사조건은 표 2에 나타내었다. 용사전에 각 분말들을 100 $^{\circ}$ C에서 2시간동안 건조시켰다. 용사코팅층의 두께는 약 120 μ m 정도로 코팅하였다.

용사과정은 급냉과정이므로서 비평형상들이 잔존하기 쉽고 평형 응고과정과는 다른 미세구조를 갖는다. 이러한 코팅층의 구성상들과 미세구조는 코팅층의 특성을 결정하며, 진동판에 사용되는 경우 음향특성과 밀접한 관계를 가진다. 따라서 코팅층의 구성상을 알기 위하여 코팅층 표면에 대해

X선 회절분석을 수행하였으며, 코팅층의 단면에 대해서는 주사전자현미경 (SEM) 및 미세원소분석 (EDX) 을 수행하였다. 코팅층의 표면상태나 표면 거칠기 역시 진동판의 음향특성에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 따라서 각 용사코팅 표면층에 대해서 표면거칠기 (Ra) 를 측정하였다. 표면거칠기는 Mitutoyo사의 Surfrest-402를 사용하여 분석하였다.

Table 2. Summarized plasma spray condition

Ar Flow Rate (SLPM)	H ₂ Flow Rate (SLPM)	Voltage (V)	Current (A)	Spray Distance (mm)	Gun Speed (mm/sec)
44	12.5	70-72	450	115	200

스피커의 음향특성에 큰 영향을 미치는 비탄성 계수 (E/p) 와 내부손실 ($\tan\delta$) 을 코팅된 각각의 시료에 대해서도 측정하였다. 비탄성계수와 내부손실의 측정은 동적측정법으로서 시험편에 강제 진동을 주어 공진주파수를 측정하는 구부림 공진법을 사용하였다. 사용된 장비는 Ono-Sokki사의 CF-920 mini FFT analysis system이며, 그림 1에서 측정의 도식도를 보여 준다. 시험편에 강제 진동을 준 후 마이크로폰 (microphone) 을 사용하여 측정된 진동의 모드해석에 의해 얻어진 1차 공진주파수로 부터 비탄성계수 (E/p) 를 구하였으며, 주파수-진폭 곡선으로 부터 내부손실 ($\tan\delta$) 을 구하였

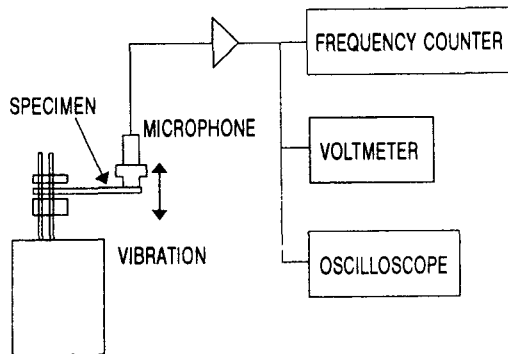


Fig. 1 Schematic diagram describing the dynamic test method to measure specific elastic modulus and internal damping loss.

다. 측정결과는 각 종류에 대하여 3개의 시료에 대한 측정값의 평균값을 취하였다.

3. 실험 결과

3.1 용사재료의 분석

그림 2에서는 본 연구에 사용된 Al₂O₃-TiO₂ 계 세라믹 용사분말의 형상을 나타내었으며, 그림 3에서는 각 분말들의 X선 회절 분석결과를 보여 준다. 이들 분말은 조성에 따라 분말의 제조방법이 약간씩 다른 것으로 보이며, 분말들의 형상들이 모두 각형을 이루고 있는 것으로 보아 분쇄과정을 거친 것임을 알 수 있다. 99.5Al₂O₃ 및 Al₂O₃-2TiO₂ 분말은 형상으로 보아 각 조성의 분말을 용융 한 후 분쇄하여 적정 입도로 선별한 것으로 보인다. X선 회절분석결과 2개 모두 상온에서 평형상인 α -Al₂O₃ (코룬덤, corundum)로 이루어져 있음을 알 수 있다. 이것은 이들 분말이 용융분쇄 분말임을 입증한다. Al₂O₃-13TiO₂, Al₂O₃-40TiO₂ 분말은 입자의 형상은 각형을 가지고 있으나 입자는 뾰족하지는 않으며 다소 무더져 있다. X선 회절 분석결과 이들은 주로 α -Al₂O₃와 준안정상인 TiO₂(아나타제, anatase)로 이루어져 있다. 그림 4(a)에서는 Al₂O₃-40TiO₂의 주사전자현미경 사진과 원소 분포를 보여준다. 하나의 분말내에서 Al과 Ti이 동시에 검출되고 있다. 따라서 이들은 Al₂O₃와 TiO₂(아나타제)의 미분들을 소결한 후 분쇄하여 적정입도로 선별한 복합분말임을 확인해 준다. Al₂O₃-50TiO₂ 분말의 입자분포를 보면 다소 큰 입자와 작은 입자들로 구분되어 있다. 이들 분말에 대한 X선 회절분석 결과를 보면, 이들은 α -Al₂O₃와 안정상인 TiO₂(루타일, rutile)로 이루어져 있다. 그림 4(b)에서 이들의 주사전자현미경사진과 Al과 Ti의 분포를 보면, Al과 Ti은 각각 분말에 따라 명확히 구분되어 있다. 비교적 큰 입자들에 Ti이 분포되어 있고, 작은 입자들에 Al이 분포되어 있다. 따라서 비교적 큰 입도의 TiO₂분말과 비교적 작은 입도의 Al₂O₃분말을 물리적으로 혼합된 분말임을 알 수 있다. 이러한 혼합 분말을 플라즈마 용사하면 Al₂O₃와 TiO₂ 입자의 비중차이 (Al₂O₃:3.9g/cm³, TiO₂:4.25g/cm³)에 기인하여 용사코팅층은 분리되어 존재할 수 있다. 반면



Fig. 2 SEM micrographs showing the morphology of the ceramic powders for plasma spraying

입도가 반대로 되면 Al_2O_3 와 TiO_2 의 융점 (Al_2O_3 : 2050℃, TiO_2 :1885℃)의 차이 때문에 TiO_2 가 완전

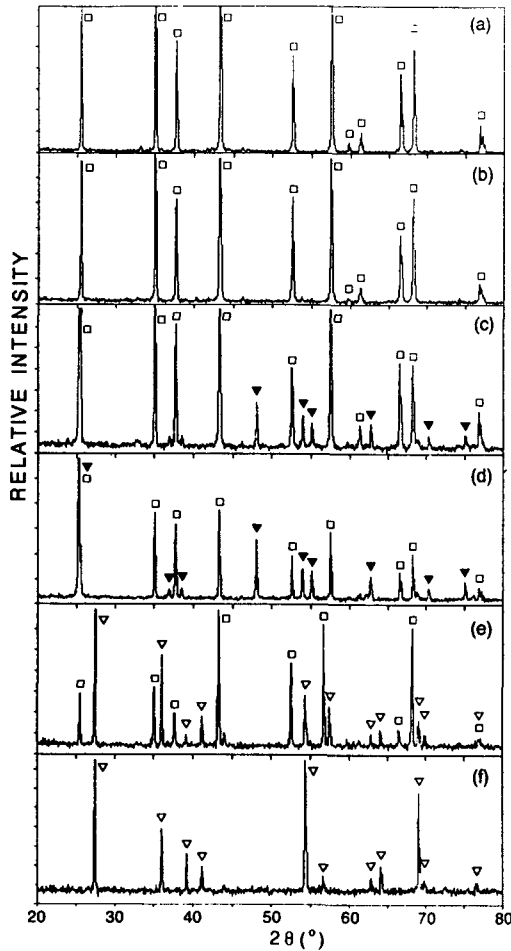


Fig. 3 X-ray diffraction profiles of the ceramic feedstock powders for plasma spraying.
 (a) 99.5Al₂O₃ (b) Al₂O₃-2TiO₂
 (c) Al₂O₃-13TiO₂ (d) Al₂O₃-40TiO₂
 (e) Al₂O₃-50TiO₂ (f) 2TiO₂
 (□ : α-Al₂O₃, ▼ : TiO₂ (anatase),
 ▽ : TiO₂ (rutile))

히 용융되더라도 Al₂O₃가 완전히 용융되지 않아서 코팅층의 성능을 저하시킬 수 있다. TiO₂ 분말은 입형으로 보아 용융분쇄된 분말이며, X선 회절분석결과 모두 루타일 형태를 가짐을 알 수 있다.

3.2 코팅층의 미세구조분석

각각의 코팅층에 대한 표면거칠기의 측정결과

Table. 3 Surface roughness, damping and specific elastic constant of the ceramic coated Ti plates.

No.	Coating	Surface Roughness (Ra, μm)	Damping (tanδ, × 10 ⁻³)	Specific Elastic Constant (E/ρ, × 10 ¹¹ cm ² /sec ²)
1	Titanium	0.3	6.0	2.62
2	99.5Al ₂ O ₃	4.2	5.72	4.19
3	Al ₂ O ₃ -2TiO ₂	4.7	5.49	7.11
4	Al ₂ O ₃ -13TiO ₂	4.3	5.42	6.44
5	Al ₂ O ₃ -40TiO ₂	4.9	4.72	3.71
6	Al ₂ O ₃ -50TiO ₂	6.6	6.32	2.79
7	TiO ₂	6.5	6.16	4.86

표 3에서 보여준다. 용사 분말의 입도가 증가할수록 표면거칠기가 증가함을 보여 준다. 입자 크기가 가장 작은 99.5Al₂O₃ 분말의 경우 4.2m로서 가장 작은 반면, 입자 크기가 큰 Al₂O₃-50TiO₂와 TiO₂ 분말을 사용한 경우 6.5m 정도로 비교적 표면거칠기가 크다는 것을 보여 준다. 이로서 표면거칠기는 원료분말의 입도 분포에 크게 좌우됨을 확인하였다.

그림 5은 코팅층 표면에 대한 X선 회절분석 결과를 나타낸다. 99.5Al₂O₃ 용사분말의 경우 원래 상은 안정상인 α-Al₂O₃이었으나, 용사코팅층은 대부분 준안정상인 γ-Al₂O₃ 상으로 구성되었다. 그림 6의 상태도에서 보듯이 원래 상은 평형상인 α-Al₂O₃이나, 용사과정에서 용융입자가 모재와 접촉하는 순간 급냉하기 때문에 평형상인 α-Al₂O₃가 생성되지 못하고 비평형상인 γ-Al₂O₃가 생성된 것으로 보인다. 반면 Al₂O₃에 TiO₂ 첨가량을 13%까지 증가시키에 따라 γ-Al₂O₃에 추가하여 α-Al₂O₃가 상대적으로 증가하였다. 특히 Al₂O₃-13TiO₂ 분말에 의한 용사코팅층은 γ-Al₂O₃에 비해 α-Al₂O₃의 양이 상대적으로 크게 증가하였다. Al₂O₃-40TiO₂ 분말에 의한 용사코팅층에서는 α-Al₂O₃는 다시 사라지고 상은 안정상인 β-Al₂TiO₂, 고온 안정상인 α-Al₂TiO₂과 γ-Al₂O₃이 분석되었다. Al₂O₃-13TiO₂과 Al₂O₃-40TiO₂ 용사분말은 α-Al₂O₃와 준안정상인 TiO₂(아나타제)의 미분들을 혼합, 소결, 분쇄하여 제조된 분말이나, 용사과정에서 서로 완전히 용융되어 용

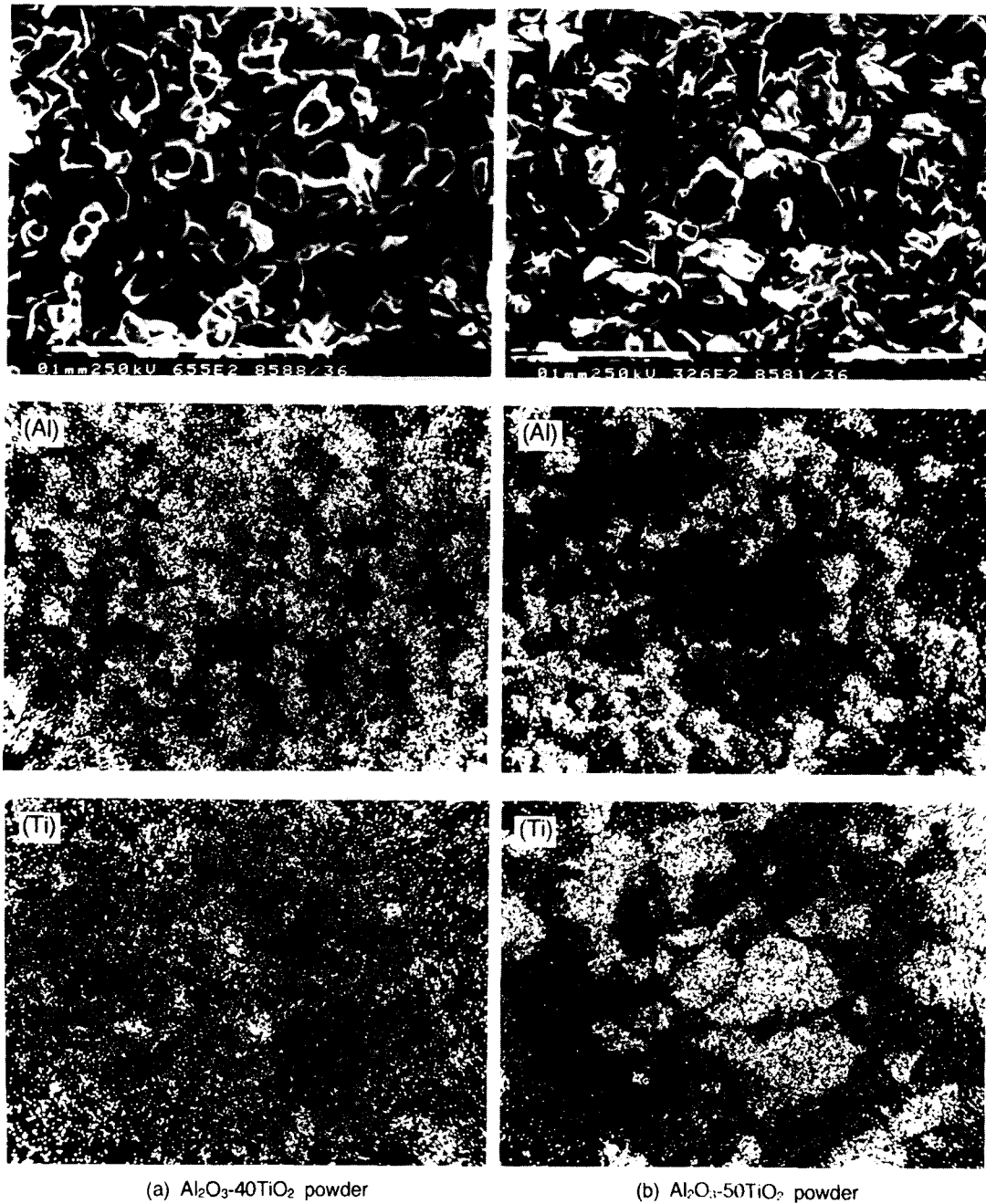


Fig. 4 SEM micrograph and distribution of Ti and Al by EDX observed on $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}40\text{TiO}_2$ and $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}50\text{TiO}_2$ powder.

사코팅층에는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 에 추가하여 각각 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 와 Al_2TiO_5 이 생성하였다. 반면 Al_2O_3 분말과 TiO_2 분

말이 각각 50%씩 물리적으로 혼합된 분말을 사용한 용사코팅층에는 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 상과 TiO_2 (루타일)이

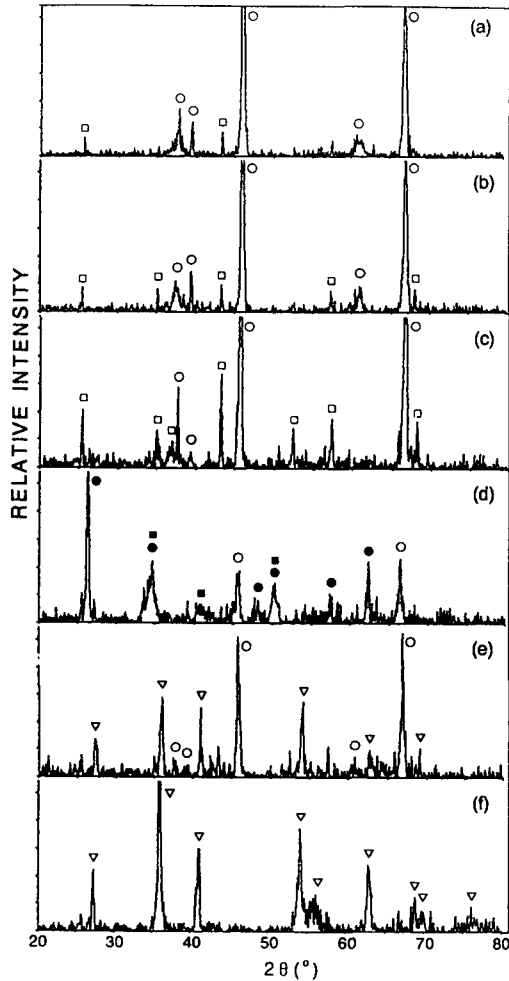


Fig. 5 X-ray diffraction profiles of the plasma-sprayed coatings obtained from various feedstock powders.

- (a) 99.5Al₂O₃ (b) Al₂O₃-2TiO₂
- (c) Al₂O₃-13TiO₂ (d) Al₂O₃-40TiO₂
- (e) Al₂O₃-50TiO₂ (f) 2TiO₂
- (□ : α-Al₂O₃, ○ : γ-Al₂O₃, ■ : α-Al₂TiO₅, ● : β-Al₂TiO₅, ▽ : TiO₂ (rutile))

독립적으로 관찰되었다. 이것은 용사과정에서 용사분말들 사이에는 전혀 반응이 일어나지 않음을 입증한다. TiO₂ 세라믹 분말을 용사한 후의 코팅층의 대부분은 루타일로 구성되었다.

그림 7은 Al₂O₃-13TiO₂, Al₂O₃-40TiO₂ 및 Al₂O₃-50TiO₂ 분말에 의한 용사코팅층의 단면 미세조직

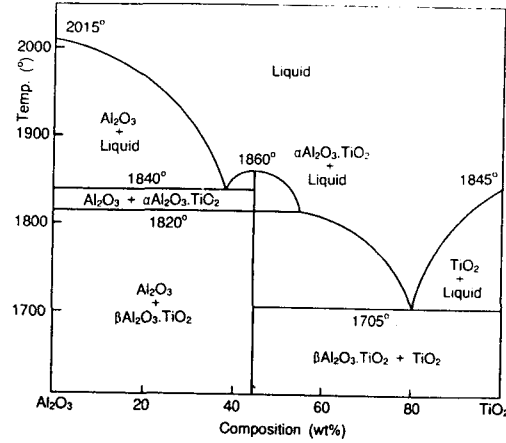


Fig. 6 Al₂O₃-TiO₂ phase diagram.

을 보여준다. Al₂O₃-13TiO₂ 코팅층에서는 희미하게 명암이 서로 다른 상이 물결 형태로 관찰되고 있어, 이들은 각각 X선 회절분석 결과에서 분석된 γ-Al₂O₃과 α-Al₂O₃일 것으로 생각된다. 그러나 이들은 조성이 비슷하여 미세원소분석기(EDX)에 의해서를 구분해 내기는 곤란하였다. Al₂O₃-40TiO₂ 코팅층의 미세조직에서는 명암이 서로 다른 여러 개 상들이 관찰되고 있다. 이들은 대부분 X선 회절분석에서 관찰된 γ-Al₂O₃, β-Al₂TiO₅ 및 α-Al₂TiO₅ 상으로 보이며, 역시 미세원소분석기(EDX)에 의해 이들의 구분은 곤란하였다. 이들 중 일부는 X선 회절분석 결과 매우 작은 회절강도를 갖는 상으로 보인다. 그러나 이들 역시 조성이 비슷하여 미세원소분석기(EDX)에 의해 서로를 구분해 내기는 곤란하였다. 이들의 상세한 분석을 위해서는 투과전자현미경(TEM) 등의 상세 분석이 요구되나, 본 연구에서는 필요치 않아 더 이상 분석치 않았다. 반면 Al₂O₃-50TiO₂ 용사코팅층의 단면 미세조직은 명암 차이가 뚜렷한 2개의 상으로 매우 명료하게 구분되고 있다. 밝은 부분에서는 Al이 주로 관찰되며, 어두운 부분에서는 Ti이 주로 관찰되었다. 따라서 밝은 부분은 γ-Al₂O₃이며, 어두운 부분은 TiO₂ 상임을 명확히 알 수 있었다.

3.3 세라믹 코팅된 시편의 비탄성계수 (E/ρ) 및 내부손실(tanδ)의 측정

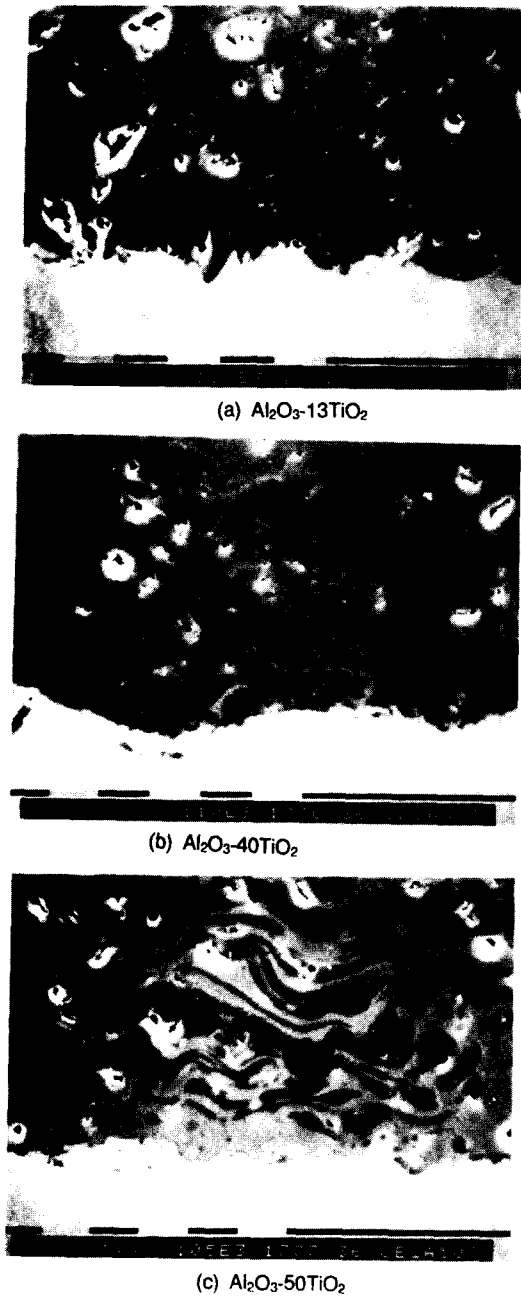


Fig. 7 Cross-sectional SEM micrographs of the plasma-sprayed coatings

스피커 진동판의 음향특성은 진동판 재질에 큰 영향을 받는다. 재료물성 중 비탄성계수와 내부

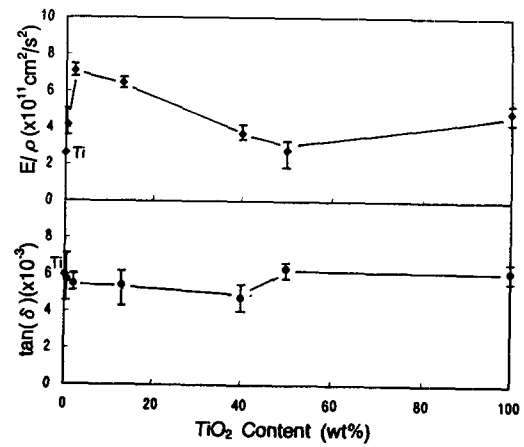


Fig. 8 Variation of internal damping loss and specific elastic modulus of the plasma-sprayed Al₂O₃-TiO₂ coating as a function of the TiO₂ content.

손실은 음향특성에 매우 큰 영향을 미친다. 이러한 물성치만에 의하여 음향특성을 평가할 수는 없으나, 이들 물성의 측정은 진동판 재질로서의 적합성을 판단하는 필요조건에 해당한다. 표 3에는 각 시편들에 대한 비탄성계수와 내부손실의 측정 결과를 나타내었다. 그림 8에서는 TiO₂ 함량에 따른 비탄성계수와 내부손실의 변화를 그래프로 나타내었다. TiO₂가 13%까지 첨가되면 비탄성계수가 증가하나, 40% 이상 TiO₂가 첨가되면 비탄성계수는 감소하였다. 그러나 모든 세라믹 코팅된 Ti 판재의 비탄성계수는 순수 Ti 판재의 비탄성계수보다 상당히 증가하였다. 그러나 내부손실의 경우에는 TiO₂ 함량에 따라 거의 차이가 없었다. 비탄성계수나 내부손실에 영향을 미칠 수 있는 인자는 미세조직, 화학조성, 기공율등이 있다. 일반적으로 플라즈마 용사코팅층들은 비교적 기공율이 작고, 동일 종류의 세라믹들이기 때문에 각각의 코팅층들 사이에는 기공율의 큰 차이는 없을 것으로 생각된다. 코팅층에 대한 X선 회절분석 결과를 보면 용사분말의 조성을 Al₂O₃에 TiO₂를 13%까지 증가시킨 경우 코팅층에서는 α-Al₂O₃/ γ-Al₂O₃ 비율이 증가하였다. 반면 40% TiO₂를 첨가하면 비탄성계수가 크게 감소하였다. 이때의 코팅층의 미세조직은 α-Al₂O₃는 사라지고, Al₂TiO₂와 γ-Al₂O₃ 상으로 바뀌었다. 이러한 점으로 보아 비탄성계수의 증가는 코팅층 내에 α-Al₂O₃의 증가와 밀접한 관련

이 있는 것으로 보인다.

4. 결 토

일반적으로 용사코팅층의 표면거칠기는 소재의 조성, 모재의 표면거칠기, 용사조건, 분말 크기 등에 영향을 받는다. 본 연구에서는 모재의 표면거칠기와 용사조건은 동일하게 하였기 때문에 조성 과 분말 크기의 영향이 가장 클 것으로 판단되었다. 연구결과 조성보다는 분말의 크기에 가장 큰 영향이 있는 것으로 나타났다. 진동판 소재로서 사용을 위하여는 어느정도의 표면거칠기는 장점이 될 수 있으나 너무 거친 경우 두께의 조절에 문제점을 일으킬 수 있다. 따라서 진동판의 제조를 위해서는 입도가 낮은 것을 사용할 것이 요구된다.

이미 α -Al₂O₃ 용사분말을 플라즈마 용사코팅했을 때 코팅층에서는 γ -Al₂O₃가 생성된다는 것은 보고되어 있다. 또한 Al₂O₃ 용사분말에 TiO₂가 첨가될 경우 역시 다양한 미세구조가 보고되고 있다. H. Kreye⁶⁾는 Al₂O₃, Al₂O₃-2%TiO₂, Al₂O₃-13%TiO₂ 분말을 HVOF법에 의해 용사했을 때 코팅층내에 α -Al₂O₃와 γ -Al₂O₃로 상변태를 관찰하였으며, TiO₂가 첨가됨에 따라 α -Al₂O₃의 비율이 증가하는 것을 관찰하였다. 그러나 13%TiO₂가 첨가된 분말의 경우에는 이들에 추가하여 TiO₂상의 관찰도 보고하고 있다. S. Safai⁷⁾는 Al₂O₃-13TiO₂ 분말을 플라즈마 용사코팅했을 때 Al₂TiO₂ 상을 관찰하였으며, 코팅층의 입자 주위로 Al₂TiO₂ 상이 둘러싸고 있다고 보고하였다. N. Iwamoto⁸⁾ 등은 Al₂O₃를 SUS316 모재에 직접 플라즈마 용사코팅했을 때 γ -Al₂O₃가 나타났으나, Mo 접합코팅층(bond coating) 위에 코팅했을 때는 η -Al₂O₃의 관찰을 보고하고 있다. 이처럼 이들 결과들은 연구자, 용사 분말, 사용장비, 용사조건 등에 따라 서로 다르고, 체계적으로 TiO₂ 첨가량에 따라 미세결정구조의 분석결과를 찾기 어렵다. 본 연구에서는 Ti 모재 위에 Al₂O₃를 플라즈마 용사코팅했을 때 γ -Al₂O₃가 대부분이었으며, 또한 40%TiO₂가 첨가되었을 때 비로소 Al₂TiO₂상이 나타났으며, 상은 안정상인 β -Al₂TiO₂ 상에 추가하여 고온 안정상인 α -Al₂TiO₂ 상이 나타났다는 것은 본 연구에서의 코팅층의 냉각속도가 매우 빠름을 반영하고 있다. 이처럼 연구조건들에

따라 다른 결과들이 보고되고 있으나, 일반적으로 α -Al₂O₃를 플라즈마 용사코팅하면, 대부분 준안정상인 γ -Al₂O₃가 생성되고, TiO₂를 첨가함으로써 α -Al₂O₃의 비율이 증가한다. 또한 TiO₂의 양이 어느 이상 증가하면 Al₂TiO₂ 상이 생성한다는 것을 알 수 있다. 그러나 이러한 상변화는 용사분말상태, 사용장비, 용사조건 등에 따라 상당히 다르다는 것을 알 수 있다.

Al₂O₃에 TiO₂가 첨가되면 코팅층의 기공율은 다소 감소한다고 보고되고 있다⁶⁾. 또한 용사코팅층의 탄성계수는 측정방법이나 측정가에 따라 크게 다르게 보고되고 있어 일반적으로 말하기 매우 어렵다 그러나 소결 세라믹의 경우 TiO₂는 Al₂O₃에 비해 탄성계수가 낮다(α -Al₂O₃: 약372GPa, TiO₂(루타일): 약282GPa)⁹⁾. 본 연구의 결과에서 TiO₂의 상대적인 함량의 변화가 Al₂O₃-TiO₂ 코팅층의 비탄성계수에 미치는 영향은 두가지로 나누어 생각할 수 있다. 즉 기공율의 변화와 TiO₂의 성분의 상대적인 변화가 Al₂O₃-TiO₂ 코팅층의 비탄성계수에 가장 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. TiO₂의 함량 증가에 따라 기공율이 감소한다면 탄성계수는 증가할 것이나, 밀도가 높아지게 된다. 따라서 비탄성계수는 일정하거나, 계속적인 감소나 증가가 일어날 것으로 보인다. 반면 밀도가 높고 탄성계수가 낮은 TiO₂의 성분의 증가는 밀도를 증가시키나, 탄성계수를 감소시키는 효과를 가져올 것이다. 즉 비탄성계수의 계속적인 감소를 가져올 것이다. 탄성계수와 기공율과의 관계에 대한 연구결과를 보면 J. Pina¹⁰⁾ 등은 bend test에 의해 Al₂O₃의 플라즈마 용사 코팅층의 탄성계수를 측정할 결과 코팅층의 기공율이 증가하더라도 α -Al₂O₃의 비율이 증가하면, 탄성계수가 증가한다고 보고하였다. 반면 R. Kawase¹¹⁾ 등은 Al₂O₃의 플라즈마용사에서 기공율이 감소하면 탄성계수는 증가한다고 보고하였다. 이러한 결과들은 기공율면에서 보면 서로 상반된 결과들이 얻어지고 있다. TiO₂의 첨가에 따라 기공율, 탄성계수 및 밀도 변화가 비탄성계수의 변화에 영향을 미친다고 보면 비탄성계수는 일정한 증가나 감소 경향이 예측되나, 본 연구결과에서는 TiO₂의 첨가에 따라 비탄성계수가 증가하였다가 다시 감소하는 경향을 보여 주었다. 이러한 결과들은 TiO₂ 첨가에 따른 α -Al₂O₃의 생성과 소멸과정과 다소 유사한 결과를 얻었다. 정확한 원인을 분

석하기 위해서는 기공율의 측정이 요구되나, 현재의 결과를 종합하여 볼 때 Al_2O_3 에 2~13%의 TiO_2 첨가로 인한 비탄성계수의 증가는 코팅층 내에 $\alpha-Al_2O_3$ 가 증가가 매우 큰 영향을 미친 것으로 판단된다. 현재의 결과로서 코팅층의 $\alpha-Al_2O_3$ 구성비율은 용사장비나 용사조건, 냉각상태등의 여러 변수들에 의해서 변화시킬 수 있다. 따라서 $Al_2O_3-TiO_2$ 계 분말의 플라즈마용사 시공에서 TiO_2 함량, 용사조건 등의 적절한 변화에 의해 $\alpha-Al_2O_3$ 함량을 증가시킴으로써 비탄성계수의 증가가 가능하다고 보여진다.

5. 결 론

스피커의 진동판 소재로 사용할 목적으로 Ti 모체에 $Al_2O_3-TiO_2$ 계 세라믹 분말을 플라즈마용사하여, 세라믹 코팅층의 미세구조를 분석하고 비탄성계수 및 내부손실과의 상관관계를 조사하였다. 얻어진 연구결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 99.5 Al_2O_3 를 플라즈마 용사한 경우, 코팅층은 대부분 비평형상인 $\gamma-Al_2O_3$ 로 변태하였으나, Al_2O_3 세라믹 분말에 TiO_2 를 13%까지 첨가하면 코팅층의 $\alpha-Al_2O_3$ 의 구성비율은 증가하였다.

2. 각각의 분말이 60 Al_2O_3 -40% TiO_2 조성을 가지는 경우에는 플라즈마 용사과정에서 분말내에서 Al_2O_3 와 TiO_2 가 서로 용융하여 코팅층에는 $\gamma-Al_2O_3$ 와 β - 및 $\alpha-TiO_2$ 상을 생성하였다. 반면 Al_2O_3 분말과 TiO_2 분말을 각각 50%씩 물리적으로 혼합한 경우에는 용사과정에서 입자들 사이에 서로 반응이 일어나지 않고 각각 $\gamma-Al_2O_3$ 와 TiO_2 (루타일) 형태로서 코팅되었다.

3. 비탄성계수와 내부손실을 측정한 결과를 보면 TiO_2 첨가에 따라 내부손실은 큰 차이가 없으나, TiO_2 가 2~13% 첨가된 경우가 높은 비탄성계수를 얻었다. 이러한 TiO_2 의 첨가에 의한 비탄성계수의 증가는 코팅층내의 $\alpha-Al_2O_3$ 의 구성비율의 증가에 큰 영향을 받은 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. 矢島順一: "스피-카용 알루미나 진동판", 日本

ビクタ(株)社報, No. 76, 179-183, 1985.

2. 日本精密工學會表面改質に関する調査研究分科會: "表面改質技術", 日刊工業新聞社, 173-183, 1988.
3. 木下克巳: "セラミックグラファイト振動板およびダイヤモンド振動板の開発", JAS J., 5月號, 14-17, 1989.
4. S. Kitahara, K. Hyakutake and M. Ishida: "Development of hybrid acoustic diaphragm by plasma spraying", Proceedings of the 11th international thermal spraying conference, 785-791, 1986.
5. 竹之内研一: "スピーカ振動板材料", 日本音響學會誌, 47卷, 2號, 104-111, 1991.
6. H. Kreye and U. Granz-Schnibbe: "High velocity flame spraying of chromium oxide and aluminium oxide", Proceedings of the 3rd national spraying conference, 575-580, 1990.
7. S. S. Safai, H. Herman and K. Ono: "Acoustic emission study of thermally-cycled plasma-sprayed oxide coatings", Proceedings of the 9th international thermal spraying conference, 129-132, 1980.
8. N. Iwamoto, N. Umetsuki, S. Endo and H. Kobayashi: "Bond adhesion of plasma-sprayed alumina coatings and the effect of pretreatments of metals on adhesive strength", J. High Temp. Soc., Vol. 12, No. 3, 130-136, 1986.
9. "Ceramics and Glasses", Engineered Materials Hand Book, vol. 4, ASM Int., Materials Park, OH, 752-754, 1991.
10. J. Pina, A. M. Dias, V. Costa, A. Goncalves, M. Zaouali and S. L. Lebrun: "Residual stresses in plasma sprayed coatings", 2nd plasma Technik symposium, Vol. 2, 99-108, 1991.
11. R. Kawase, K. Tanaka, T. Hamamoto and H. Haraguchi: "Study on elastic constant and residual stress measurements during ceramic coatings", Proceedings of the 3rd National thermal spraying conference, 339-342, 1990.