

플라즈마 용사된 Al_2O_3 층의 특성에 미치는 입자크기의 영향

김 병 희 · 서 동 수
충남대학교 공과대학 재료공학과

Effect of Particle Size on the Characterization of Plasma Sprayed Al_2O_3 Coating Layer

Byoung Hee Kim and Dong Soo Suhr

Dept. of Materials Science and Engineering, Chungnam National Univ. Daedeuk Science Town, 305-764

(1998년 월 일 받음, 1998년 월 일 최종수정본 받음)

초 록 본 연구는 $0.1 \sim 12 \mu m$ 의 입도분포를 갖는 미세 Al_2O_3 를 이용하여 플라즈마 용사한 후 상업용 용사분말(Metco 105)과 용사층의 특성을 비교하였다. 미세조직은 미세 Al_2O_3 층이 상업용분말보다 더 치밀하였고 용사층의 평균 표면조도(R_a)는 미세 Al_2O_3 의 경우에 $5.3 \mu m$ 로 상업용 분말($R_a = 8.2 \mu m$)보다 작은 값을 보였으며, 용사층의 평균 splat 두께는 $1.4 \mu m$ 이었다. 또한 용사층에는 많은 양의 부분 용융입자가 관찰되었다. XRD 분석결과 두 분말 모두 용사층을 이루는 주된 상은 $\gamma-Al_2O_3$ 이었으며 $\alpha-Al_2O_3$ 도 관찰되었다. 용사층에 존재하는 $\alpha-Al_2O_3$ 의 비율은 미세 Al_2O_3 층의 경우 8.39%, 상업용 Al_2O_3 의 경우 13.79%이었다. 미세 경도 값은 두 분말에서 큰 차이를 보이지는 않았으나, 미세 Al_2O_3 의 경우 큰 경도값 편차를 보였으며 따라서 미세 Al_2O_3 층의 splat의 접합강도는 상업용 Al_2O_3 보다 상대적으로 낮을 것으로 생각된다.

Abstract An objective of this study is to compare the characteristics of coating layer of plasma sprayed fine Al_2O_3 and those of layer by commercial Al_2O_3 (Metco 105). The microstructure of fine Al_2O_3 coating layer was denser compared with commercial Al_2O_3 coating layer. The surface roughness(R_a) of the layer by the fine Al_2O_3 was lower compared with that of commercial Al_2O_3 . Thickness of splat for fine Al_2O_3 was $1.4 \mu m$ while the commercial Al_2O_3 was $3.53 \mu m$. The main phase existing in coating layer was of $\gamma-Al_2O_3$ and the fraction of $\alpha-Al_2O_3$ in fine Al_2O_3 coating layer was 8.39% and that of commercial Al_2O_3 was 13.79%. Microhardness was no great difference between the fine and commercial Al_2O_3 , but deviation of the fine Al_2O_3 coating layer was relatively large. Accordingly, the strength of splat of the coating was expected that fine Al_2O_3 was lower than commercial Al_2O_3 powder.

1. 서 론

Al_2O_3 세라믹재료는 우수한 화학적 안정성, 산화저항성, 전기절연성, 내마모 특성을 가지므로 다양한 소재제품이 공업적으로 광범위하게 응용되고 있으나^{1~3)} 기존의 소결방법으로는 대형제품이나 형상이 복잡한 제품을 제조하기가 어렵다. 따라서 제품의 표면특성을 개선하기 위하여 열용사법(thermal spray method)에 의한 표면코팅방법이 개발되어 이용되고 있다.⁴⁾

플라즈마 용사(plasma spray)에 사용되는 용사분말의 입형, 입자크기, 입도분포, 화학조성 등의 분말특성은 균일한 미세구조를 갖는 코팅층을 제조하기 위하여 매우 중요한 인자들이다.⁵⁾ 특히 용사분말을 플라즈마 화염 중에 균일하게 혼입되기 위하여서는 분말의 유동성(flowability)이 양호하여야 한다. 일반적으로 분말의 유동성은 입형 및 입자크기에 따라 지배되며, 구형의 입형과 큰 입자크기를 가질 때 양호한 유동성을 갖는다.⁶⁾ 용사분말의 입자크기는 유동성에 영향을 미칠 뿐만 아니라, 용사분말이 플라즈마 화염층을 비행하는 동안에 필요한 용융에너지가 달라지게 되어 분말의 용융상태가 달라지게 된다. 용융상태는 개괄적으로

미용융(unmelting), 부분용융(partial melting), 완전용융(complete melting)으로 분류할 수 있으며,^{7,8)} 이러한 용융상태에 따라 용액의 점도가 달라져 splat의 퍼짐현상이 달라지므로 코팅층의 미세구조에 큰 영향을 미친다. 용사분말이 미용융되거나 부분용융될 경우에는 splat 형성이 불완전하여 용사층내에 기공이 생성되고 splat과 splat 사이의 접합강도(cohesive strength)가 낮아져 용사층의 미세구조가 불균일하여 지고 기계적 성질이 떨어지는 원인이 된다.^{9~11)} 상업적으로 판매되고 있는 Al_2O_3 용사분말은 분말의 유동성, 용융현상, 용사층의 미세조각 등을 감안하여 제조사에 따라 여러가지 입도분포를 갖는 분말이 제조되고 있으며 일반적으로 Al_2O_3 용사분말의 경우에는 $5 \sim 45 \mu m$ 의 입도분포를 갖는다.^{11~13)} 용사분말의 입자크기에 따라 splat 형상이 달라지게 됨으로써 용사층의 미세조각이 달라지며, 일반적으로 입자크기가 커질수록 미세조각은 거칠어지고 용사층에 형성되는 기공의 크기가 커지게 됨으로써 불균일한 미세구조를 갖는 용사층이 형성된다. 반대로 입자크기가 너무 작으면 분말끼리의 응집에 의해 분말 공급이 불균일하고 충돌입자의 충돌에너지가 낮아 층간의 결합력이 떨어지게 된다. 그러나 입자크기가 작고 입도분포가 좁은

Table 1. Plasma spraying parameters.

Coating variable		FINE Al ₂ O ₃	METCO 105
SPRAY GUN	gun type	MBN	MBN
	nozzle type	431	431
GAS		Ar-H ₂	Ar-H ₂
	pressure-primary, psi	100	100
	-secondary, psi	80	80
	flow-primary	80	80
	-secondary	15	15
POWER	Ampere(A)	500	500
	Voltage(V)	80	80
POWDER FEED	feed rate (g/min)	80	40
	vibrator air pressure (psi)	25	25
	carrier gas flow	40	30
spray distance (mm)		50	60
gun traverse rate(mm/sec)		120	120
rotating speed (m/min)		320	320

경우에는 낮은 표면조도를 갖기 때문에 용사 후 표면 가공 없이 사용할 수 있으며 또한 용사층을 수 μm 의 두께로 균일하게 제조가 가능하리라 생각되지만 현재까지는 초미분 Al₂O₃ 분말을 이용한 플라즈마 용사층 특성에 대해 보고된 바는 없다.

따라서 본 연구에서는 0.1~12 μm 입도분포를 갖고 평균 입경 4.12 μm 인 Al₂O₃와 상업용으로 제조 판매되는 Al₂O₃ 용사분말 (Metco 105)을 이용하여 플라즈마 용사한 후, 표면조도, 미세구조, 상 분석 및 경도특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

금속모재는 SM45C 탄소강으로 직경 25.4mm의 코인 형태로 하였으며 용사 전 모재의 전처리로 250℃에서 1시간 탈지 후 아세톤으로 초음파 세척하여 모재 표면의 불순물을 제거하였다. 이렇게 준비된 시편은 220 mesh의 알루미나로 연마 (blasting)하여 모재 표면에 요철을 만든 후 용사를 하였다. 이때 분사압력은 6 kgf/cm², 분사거리 10cm의 조건으로 연마 (blasting)한 시편의 평균표면조도는 0.58 μm 이었다. 플라즈마 용사는 최대출력 40kW인 Metco MBN 플라즈마 용사장치를 사용하였으며, 용사조건은 Table. 1과 같다. 본 연구에 사용된 Al₂O₃ 분말은 Metco 105와 0.1~12 μm 의 입도분포를 갖고 평균입경은 4.12 μm 인 연마용 Al₂O₃ 분말을 사용하였다. 용사된 시편의 미세조직 관찰은 전자현미경 (SEM; Scanning Electron Microscopy: HITACHI 2450))으로 관찰 분석하였다. 결정상 분석은 XRD를 이용하였다. 타겟은 CuK α 를 사용하였고, 출력은 40kw, 30mA로 하였으며, 주사속도 (scan speed)는 분당 1°로 하여 10~80° 범위까지 측정하였다. 경도는 용사층의 단면을 미세 경도기 (Digital Micro-Hardness Tester MXT-a7; MATSUZAWA)를 이용하여 하중별로 10초간 유지하여 10회 측정한 값을 평균하여 경도값을 구하였다. 표면조도측정은 Taylor-Hobson사의

Surftronic 3+으로 주사길이 (scan length)는 7.5mm로 하였다.

3. 결과 및 고찰

1. 미세조직 분석

플라즈마 용사공정에서 균일한 용사분말의 공급은 균일한 미세구조를 갖는 코팅층을 얻기 위하여 매우 중요하다. 또한 분말공급속도는 용사분말이 플라즈마 화염을 비행하는 동안에 일어나는 용사분말의 용융현상 (미용융, 부분용융, 완전용융)을 지배한다. 이러한 용융현상은 분말특성 (화학조성, 비열, 융해열, 용점, 입자크기 및 입도분포 등)과 플라즈마 화염의 특성 (열용량 및 화염속도)에 따라 크게 달라지게 되며, 코팅층의 미세구조에 큰 영향을 미친다. Fig. 1은 본 연구에 사용한 미세 Al₂O₃ (이하 F-Al₂O₃)와 상용분말 (Metco 105, 이하 M-Al₂O₃)의 입도분포와 입형을 나타낸 전자현미경사진이다. 플라즈마 용사에 이용되고 있는 세라믹분말은 균일한 분말공급을 위하여 일반적으로 20~45 μm 의 입도분포를 갖는 구형 또는 소결체를 분쇄하여 각형의 입형을 갖도록 제조한다. 그러나 본 연구에서 사용한 Al₂O₃ 분말은 Fig. 1에 보인 바와 같이 F-Al₂O₃는 0.1~12 μm 입도분포를 갖고서 평균입경 4.12 μm 의 미세한 각형의 입형을 갖는 분말이기 때문에 용사과정 중에 분말이 서로 응집되어 유동성이 나쁜 특성을 보인다. 그러므로 기존의 용사기에 사용하는 분말공급 장치로는 균일한 분말 공급이 불가능하다. 따라서 분말이 균일하게 공급이 되도록 하기 위해 분말공급 장치를 개조하여 F-Al₂O₃에 대한 최적의 용사조건을 구한 것이 Table 1이며 자세한 내용은 이미 보고된 논문에서 기술되어 있다.¹⁴⁾

Fig. 2는 Table 1의 조건으로 M-Al₂O₃를 200 μm 의 두께로 용사한 후 표면, 단면 및 파단면의 미세조직을 나타낸 전자현미경 사진이다. Fig. 2(a)에 보인 것처럼 표면의 미세조직은 플라즈마 화염에 의해 충분히 용융이 되고 충분한 입자의 충돌에너지를 받아 잘 퍼져있으며 퍼짐성은 대략

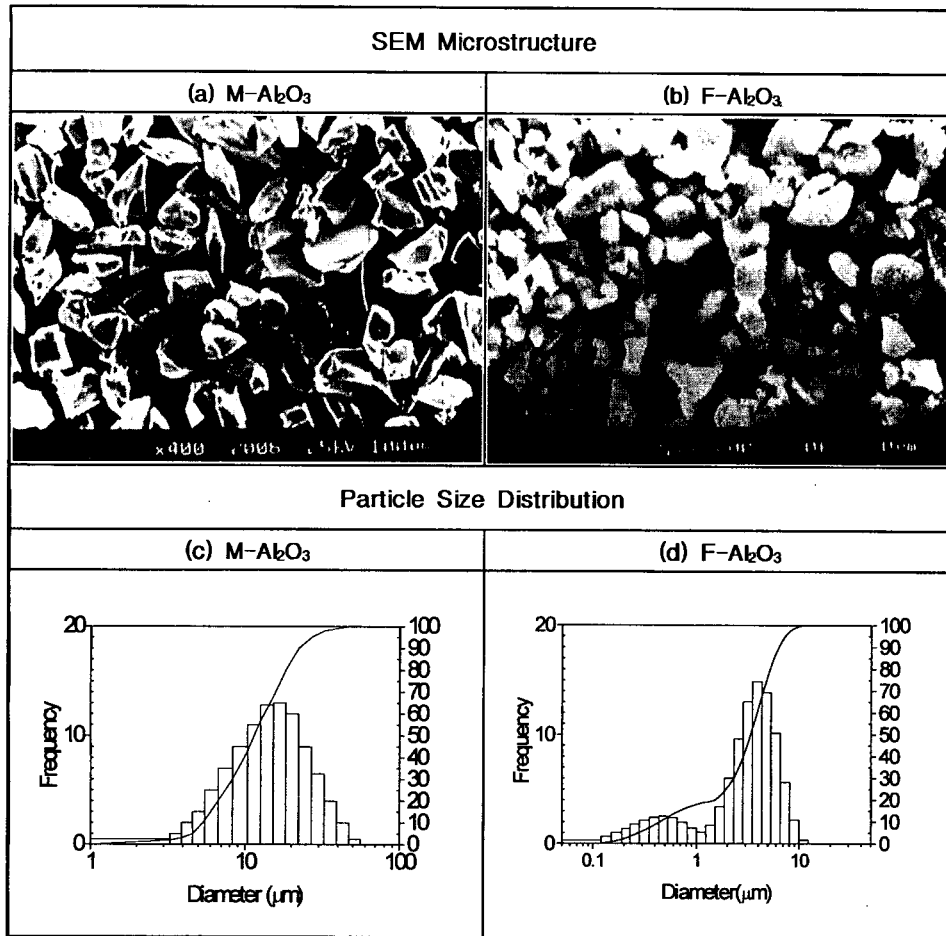


Fig. 1. SEM microstructure of the powder and particle size distribution.

20~50 μ m 정도를 이루고 있음을 보이고 있다. 그리고 평균 표면조도 R_a 값은 8.2 μ m을 보였다. Fig. 2(b)의 단면 미세조직상의 특징은 일부 미용융 입자와 부분용융 입자들이 용사층에 그대로 존재하고 있음을 보인다. 또한 적층의 불완전에 의해 형성된 기공들이 관찰된다. Fig. 2(c)는 파단면의 전자현미경사진으로 splat는 주상정(columnar) 조직을 이루어 잘 발달되어 있다. 이러한 splat의 두께는 1.7~5.6 μ m이었으며 평균 3.53 μ m로 M-Al₂O₃의 평균 입자크기 12.3 μ m을 고려하면 평균입자크기의 약 1/3.5이었다. Fig. 3은 용사층의 단면 및 파단 면에서 관찰되는 부분용융 입자와 미용융 입자의 전자현미경 확대사진이다. Fig. 3(a)에서 보면 부분 용융 입자들은 splat과는 잘 결합되어 있는 것처럼 보인다. 그러나 부분 용융입자 주위에는 불완전한 splat의 적층으로 인해 형성된 큰 기공들이 보이고 있음을 Fig. 3(b)의 사진에서 알 수 있다. Fig. 4는 F-Al₂O₃ 용사한 후 표면, 단면 및 파단면의 미세조직을 보인 전자현미경 사진이다. Fig. 4(a)에 보인 표면의 미세조직에서 보인 것처럼 F-Al₂O₃ 분말의 퍼짐성은 대략 10 μ m 정도를 이루며 잘 퍼져 있으나 입자 형태의 부분 용융 혹은 미용융 입자가 많이 존재하고 있음이 관찰된다. 이것은 F-Al₂O₃가 매우 미세하기 때문에 일부 입자가 빠른 플라즈마 화염속으로 완전하게 들어가지 못하여 부분 용융 혹은 미용융 입자 형태

로 화염 주변의 흐름을 타고 비행하여 용사층에 그대로 달라붙기 때문에 많은 입자들이 관찰되는 것으로 생각된다. 그럼에도 불구하고 F-Al₂O₃의 평균 표면조도 R_a 값은 5.2 μ m로 M-Al₂O₃의 보다는 30% 이상의 낮은 값을 보였다. 그리고 Fig. 4(b)의 단면 미세조직의 특징은 M-Al₂O₃ 경우보다 미용융 입자와 부분 용융 입자들이 용사층에 상당히 많이 존재하고 있음을 보이고 있으나 외관상으로는 용사층에 존재하는 기공은 거의 볼 수없이 매우 치밀한 미세조직을 보이고 있다. 그리고 Fig. 4(c)의 파단면의 전자현미경 사진에서 splat는 M-Al₂O₃에서 보인 것과는 달리 주상정 조직으로의 발달은 잘 구별되지 않고 있으며 splat의 적층 역시 불완전한 구조를 이루고 있다. 용사층 splat의 두께는 0.74~1.85 μ m를 보였으며 평균 1.4 μ m이었다. 일반적으로 splat의 두께는 여러 인자(분말의 종류, 액적(droplet)의 점도, 화염속도 등)에 의해 좌우되지만 평균입자 크기의 1/3로 알려져 있다. F-Al₂O₃의 경우 역시 평균 입자크기 4.12 μ m을 고려하면 평균입자의 약 1/3 크기로 splat의 두께가 형성 되었음을 알 수 있다. Fig. 5는 용사층에 존재하는 부분용융입자의 단면과 파단면의 전자현미경사진이다. Fig. 5(a)에서 보면 부분용융입자들은 splat과는 잘 결합되어 있는 것처럼 보이나 부분용융입자 주위에는 불완전한 적층구조를 이루어 splat 사이에 틈(gap)이 형성되어 있음

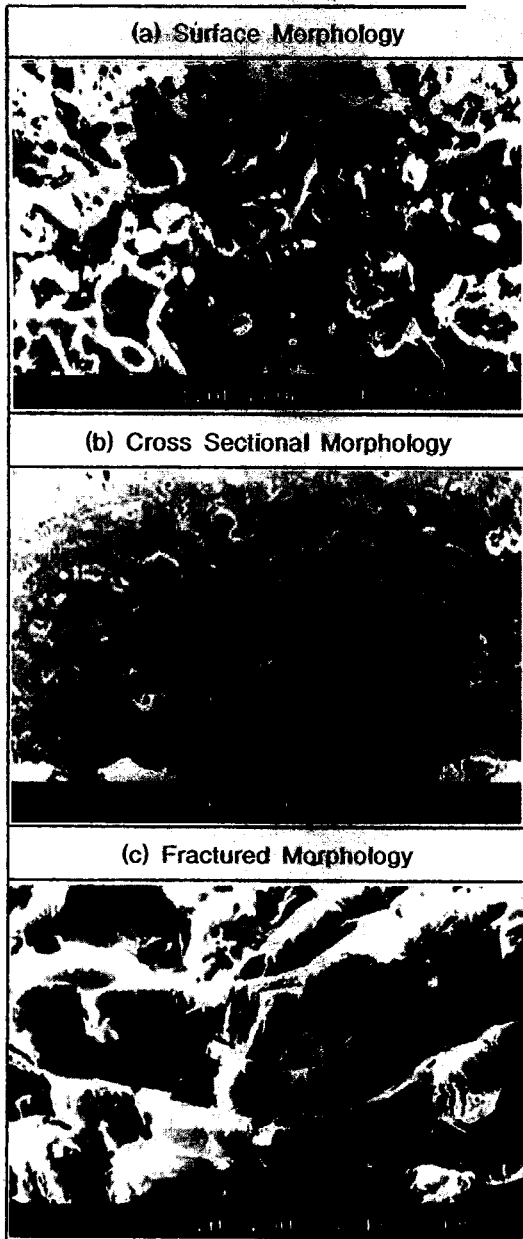


Fig. 2. SEM microstructure of the coating using M- Al₂O₃ powder.

이 Fig. 4(b)의 사진에서 관찰되고 있다. 이러한 불완전한 splat의 적층구조 형성은 용사층의 접합력을 약화시키는 원인으로 작용하게 될 것으로 생각된다.

2. 상 분석

플라즈마 용사는 급냉 과정이므로 α-Al₂O₃를 플라즈마 용사 한 경우 Al₂O₃ 용융 액체와 고체사이의 낮은 계면에너지 때문에 안정상인 α-Al₂O₃가 생성되는 것 보다 에너지적으로 더 높은 준안정상인 γ-Al₂O₃의 핵이 생성되는 것이 훨씬 쉽기 때문에 용사층은 대부분 γ-Al₂O₃로 이루어지게 된다.¹⁵⁾ 그리고 용사층에는 일부 α-Al₂O₃상이 존재하게 되는데 이것은 미 용융 입자에 의한 것으로 약 5~10vol% 정도이나 이러한 α-Al₂O₃상의 양은 용사시 화염의 온도와 모재 온도에 크게 영향을 받는다.^{16,17)} Fig. 6은 F-Al₂O₃

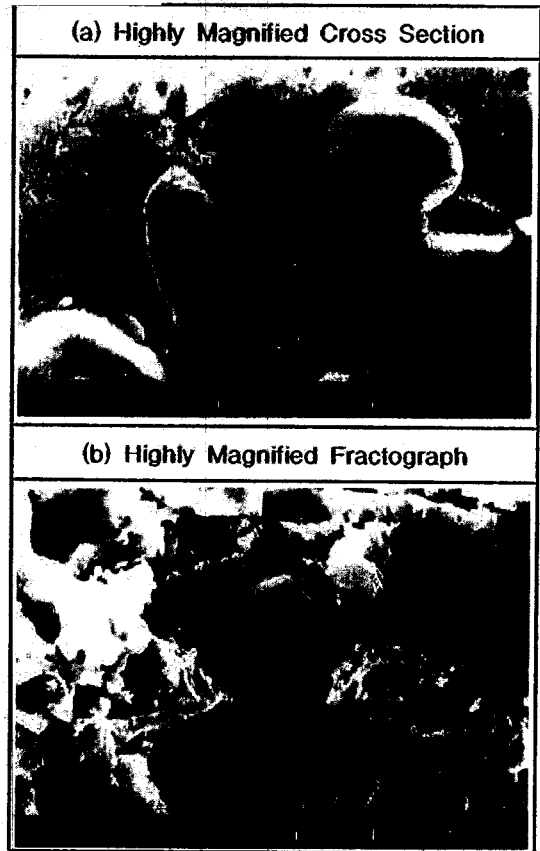


Fig. 3. SEM microstructure of the partially melted particle in the M- Al₂O₃ coating.

분말과 F-Al₂O₃ 그리고 M-Al₂O₃를 용사한 후 XRD 분석 결과이다. F-Al₂O₃ 분말을 이루는 상은 α-Al₂O₃이었으며, 용사 후 두 분말모두 용사층을 이루는 주된 상은 γ-Al₂O₃이며 α-Al₂O₃도 관찰되고 있다. 또한 빠른 냉각속도로 인하여 30~40° 부근에는 비정질 Al₂O₃상의 형성에 의한 브로드닝 현상도 보이고 있으며 이것은 플라즈마 용사된 Al₂O₃의 전형적인 XRD 결과이다. 그리고 F-Al₂O₃와 M-Al₂O₃ 용사층의 XRD분석 결과에는 큰 차이가 없는 것처럼 보이나 α-Al₂O₃ (113)와 γ-Al₂O₃ (400) 피크를 Gaussian fitting한 후 피크면적으로 계산한 I α₍₁₁₃₎ / I γ₍₄₀₀₎로부터 α-Al₂O₃와 γ-Al₂O₃ 상대적인 비를 구해본 결과 용사층에 존재하는 α-Al₂O₃의 양은 F-Al₂O₃의 경우 8.39% 이었으며, M-Al₂O₃는 13.79%로 미세조직(Fig. 2(b)와 Fig. 5(b))에서 보인 결과와는 달리 오히려 M-Al₂O₃ 경우가 α-Al₂O₃ 분율이 높았다. 이 결과로부터 F-Al₂O₃의 미세조직에서 보인 입자들은 부분용융 또는 재 응고에 의해 입자 내 외부(입자 내부는 α-Al₂O₃ phase, 입자 외부는 비정질 혹은 γ-Al₂O₃ phase)의 상이 서로 다른 입자가 상당량 존재하기 때문으로 판단되며 TEM에 의해 보다 자세한 분석이 필요할 것으로 생각된다.

3. 경도특성

Fig. 7은 M-Al₂O₃와 F-Al₂O₃ 용사층의 하중 변화에 따른 미세 경도값을 보인 결과이다. 일반적으로 M-Al₂O₃ 용

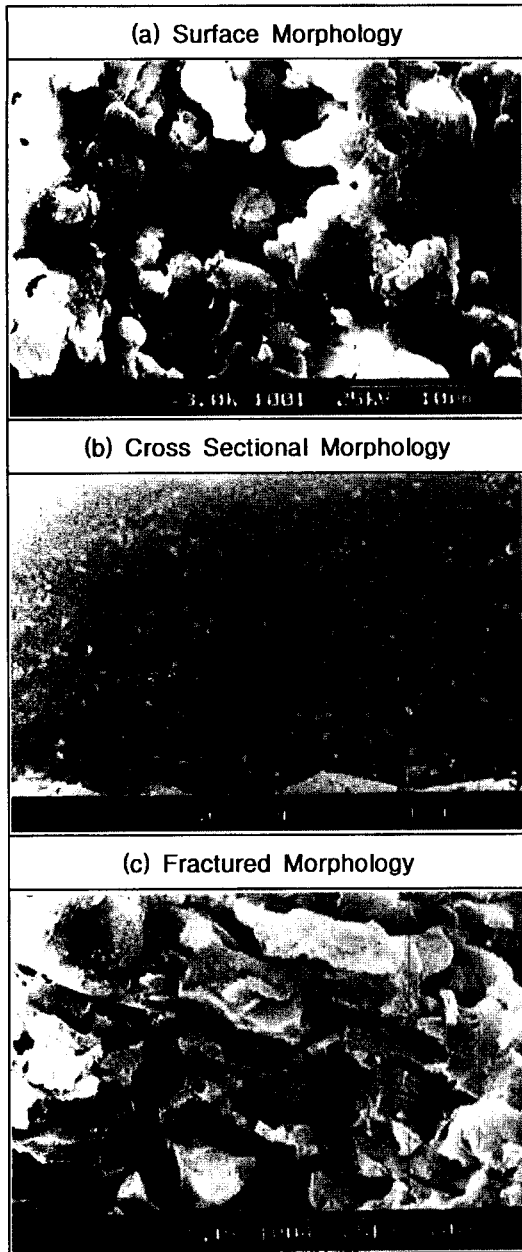


Fig. 4. SEM microstructure of the coating using F- Al_2O_3 powder.

사층의 미세 경도 값은 600~1200까지 값을 갖는다고 보고되어 있으며 이러한 경도값은 사용한 용사장비와 제조된 분말의 특성에 좌우된다.¹⁸⁾ 그러나 본 연구와 같이 미세분말에 의한 경도값의 결과는 보고되어 있지 않기 때문에 비교 데이터가 없으므로 M- Al_2O_3 와 비교해 보면 하중 100g에서 M- Al_2O_3 의 경도값은 평균 1060이었고, 300g의 하중에서는 960 그리고 500g의 하중에서 930을 보인 반면, F- Al_2O_3 의 경우에는 100g 하중에서 1030, 300g에서 930 그리고 500g에서 890 정도의 경도값을 보여 상용분말에서 얻은 경도값과 크게 차이는 나지 않았다. 그리고 F- Al_2O_3 단면 미세 조직에서 관찰된 부분용융 입자에 의한 용사층의 불안정한 적층 상태에도 불구하고 경도값에 크게 영향을 미치지 않았음을 알 수 있다. 그러나 M- Al_2O_3 와 F- Al_2O_3 의

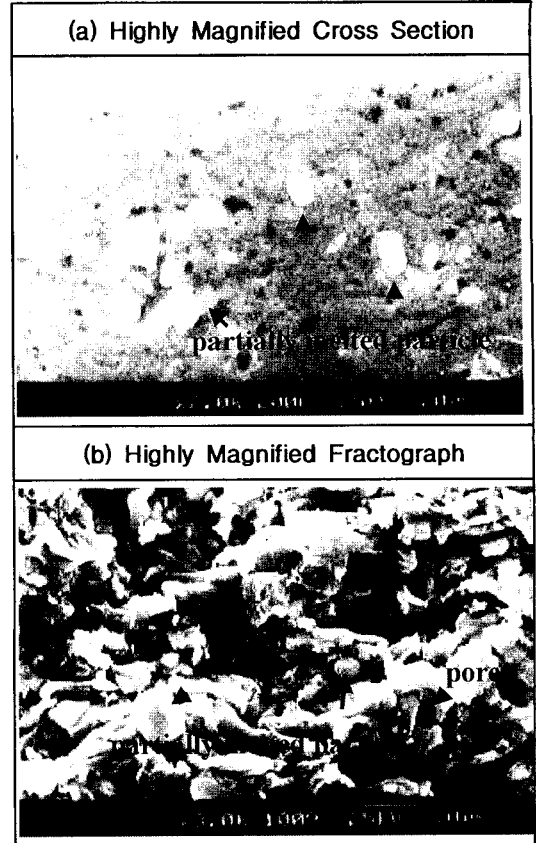


Fig. 5. SEM microstructure of the partially melted particle in the F- Al_2O_3 coating.

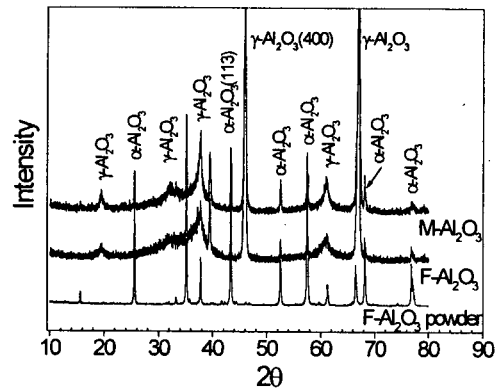


Fig. 6. XRD patterns of the M- Al_2O_3 and F- Al_2O_3 coating.

미세 경도값에서 보인 특징은 M- Al_2O_3 의 경도값 보다 F- Al_2O_3 의 경우에 큰 경도값 편차를 보였는데 이것은 splat의 강도측면에서 보면 F- Al_2O_3 용사층의 경우가 M- Al_2O_3 보다 상대적으로 splat 강도가 낮다는 것을 의미한다. 따라서 splat 강도의 정량적인 평가를 위해 접합시험에 의한 강도 평가가 수반되어야 두 종류의 분말에 의한 용사층의 splat의 강도를 비교할 수 있을 것으로 생각된다.

4. 결 론

0.1~12 μm 의 입도분포를 갖는 미세 Al_2O_3 를 이용하여 플라즈마 용사한 후 용사층의 표면조도, 미세조직, 상 분석

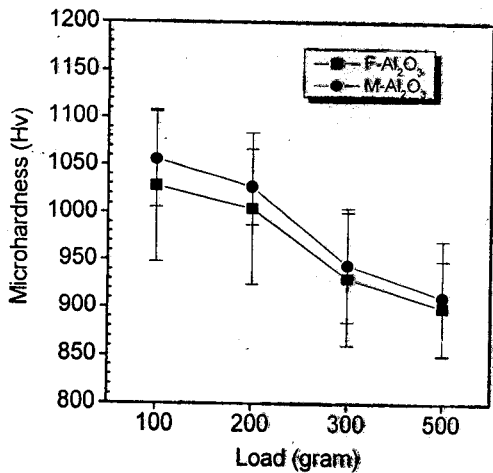


Fig. 7. Micro-hardness of the M-Al₂O₃ and F-Al₂O₃ coating layer depending on indentation load.

및 미세 경도를 측정하여 시판되는 용사용 분말(Metco 105)과 비교한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 용사층의 표면조도를 비교한 결과 F-Al₂O₃ 용사층의 경우에 평균 표면조도(R_a)는 5.3μm이었고, M-Al₂O₃는 8.3μm이었다.

2) 용사층의 splat 두께는 F-Al₂O₃의 경우 평균 1.4μm, M-Al₂O₃의 경우에는 3.53μm을 보였으며, 용사층에는 많은 양의 부분용융입자와 미용융입자가 관찰되었다.

3) XRD분석결과 F-Al₂O₃와 M-Al₂O₃의 용사층을 이루는 주된 상은 γ-Al₂O₃이며 α-Al₂O₃상도 관찰되었다. α-Al₂O₃의 양은 F-Al₂O₃ 용사층에 8.39%, M-Al₂O₃의 경우 13.79%로 미세조직에서 보인 결과와는 달리 M-Al₂O₃가 α 분율이 높았다. 따라서 F-Al₂O₃의 미세조직에서 보인 입자들은 재 응고, 혹은 부분용융 입자가 상당량 존재하는 것으로 판단되며 TEM에 의해 보다 자세한 분석이 필요할 것으로 생각된다.

4) M-Al₂O₃와 F-Al₂O₃의 미세 경도값은 큰 차이를 보이지는 않았다. 그러나 F-Al₂O₃의 경우에 큰 경도값 편차를 보여 splat의 강도면에서 F-Al₂O₃ 용사층이 M-Al₂O₃보다 상대적으로 낮을 것으로 예측되며 따라서 splat 강도의 정량적인 평가를 위해 접합시험에 의한 강도 평가가 수반되어야 용사층의 splat 강도를 비교할 수 있을 것으로 생각된다.

참고 문헌

- Zatorski, R. A and Herman, H, High Performance Ceramic Films and Coating, Elsevier, 591 (1991).
- M. N. Rahaman, Ceramic Processing and Sintering, Marcel Dekker Inc. (1995).
- L. D. Hart, Alumina Chemicals: Science and Technology Handbook, Am. Ceram. Soc. (1990).
- 蓮井 淳, Thermal Spray Technique, Vol 9, No 4, 36 (1990).
- P. Fauchais and A. Vardelle, High Performance Ceramic Films and Coating, Elsevier, 3 (1991).
- G. Schwier and J. Beczowiak, High Performance Ceramic Films and Coating, Elsevier, 37 (1991).
- G. Montavon and S. Sampath, J. Therm. Spray Tech, Vol 4, No 1, 67 (1995).
- H. L. Filmer, J. Hochstrasser and A. R. Nicoll, High Performance Ceramic Films and Coating, Elsevier, 47 (1991).
- R. McPherson, Surface Coating Technology, Vol 39/40, 173 (1989).
- 岩本信也, Thermal Spray Technique, Vol 9, No 4, 43 (1990).
- 上野和夫, Thermal Spray Technique, Vol 9, No 4, 50 (1990).
- Metco Technical Bulletin : Metco 105 SF-NS Powder.
- Material guide : Sulzer Metco (1995).
- 설동욱, 김병희, 정민석, 임영우, 서동수, 대한용접학회지 제15권, 제1호, 71 (1997).
- R. McPherson, J. Mater. Sci., Vol. 8, 851 (1973).
- J. Ilavsky, H. Herman, and C. C. Berndt., Proceedings of the 7th National Thermal Spray Confer., 20-24 709 (1994).
- H. D. Steffens, M. Brune and E. Muller., J. Ilavsky, H. Herman, and C. C. Berndt., Proceedings of the 7th National Thermal Spray Confer., 20-24 311 (1994).
- P. Boch, C. Gault and Platon., "Ceramic Powders" edited by P. Vincenzini, Elsevier Scientific Publishing Company, Amsterdam (1983).