

[논문] 한국태양에너지학회 논문집

Journal of the Korean Solar Energy Society

Vol. 26, No. 3, 2006

저가형 용사피막형성법 이용 태양열 집열판 표면 처리에 관한 연구

김부안*, 최광환**, 노상훈***

*부경대학교 공과대학 신소재공학부 재료공학과

**부경대학교 공과대학 기계공학부 냉동공조공학과

***부경대학교 공과대학 신소재공학부 재료공학과 대학원

Research on surface coating of a solar collector using thermal spray foaming methodology for low cost

Kim, Bu-Ahn*, Choi, Kwang-Hwan**, Roh, Sang-Hoon***

*Dept. of materials science and engineering, Pukyong Natl. University

**Dept. of Refrigeration and air-conditioning Engineering, Pukyong Natl. University

***Dept. of materials science and engineering, Graduate school, Pukyong Natl. University

Abstract

A solar collector surface coated with a low emission material is still imported from other developed countries expensively. Thus it is very significant to develop a new coating method with a cheap alternative coating material instead of the imported high-cost collector surface. A thermal spray method was adopted to coat a cheap Titania on a copper plate. Generally, a new coating on the copper plate was conducted successfully by selecting a proper ratio of carbon and acetylene. By measuring an absorption rate of solar and heat emission rate, all the plate types gained a high absorption rate of 98% approximately, more or less, but all of the types still have a high emission. Finally it was clear that more research is needed to advance the coated-plate to subdue the high emission from the hot plate surface and the higher the Titania's proportion is, the lower the emission is on the surface.

Keywords : 용사(Thermal spray), 티타니아(Titania), 선택흡수막(Selective coating surface), 방사율(Emission rate)

1. 서 론

최근에 주거분야에서 산업공정 분야에 이르기까지 온수의 사용량은 점점 증가하고 있으며, 이러한 온수를 제조하기 위한 석유나 가스와의 고가의 수입에너지의 사용은 사용자 측면에서는 상당한 경비 부담이 되고 있는 실정이다. 그러므로 이를 절약할 새로운 방안을 모색하는 것은 경비절감의 차원에서 뿐만 아니라, 범국가적 차원에서도 적극 장려할 중대한 사안이 되고 있다. 이러한 관점에서 석유나 가스와의 같은 기존의 천연자원의 의존도를 벗어날 수 있는 방안으로, 대체에너지원을 사용하여 에너지절약을 도모하고자 하는 목적으로 태양열 온수기를 사용하고 있다. 특히, 우리나라와 같이 에너지가 부족한 국가에서는 겨울에 태양열온수기와 같은 설비에 의하여 온수를 제조하여 사용하는 것은 국가 차원에서 에너지 수입 대체효과가 있을 뿐 아니라, 사용자에게는 보일러 용량을 경감시키는 효과내지는 관리비 절약효과를 직접 부여할 수 있다.

그러나 태양열온수기는 겨울철에만 한시적으로 사용될 뿐, 여름에는 온수를 제조하여 사용할 사용처가 마땅하지 않으므로 대부분의 경우에는 작동을 멈추고 있다. 여름에 태양열온수기를 작동시키지 않는 것은 태양열온수기의 수명을 단축시키는 가장 큰 원인이 되기도 하는데, 이러한 태양열온수기의 계절적 한계성과 수명단축에 대한 문제점을 극복하기 위해서는 여름철에도 사용할만한 곳을 모색하거나 태양열온수기의 표면이 뛰어난 내구성을 갖는 재질로 제작되어 저야만 한다. 현재 일반적으로 보급되고 있는 태양열온수기의 표면은 선택 흡수막(selective coating surface)으로 처리되어 있으며, 일사흡수량은 크고, 방사량이 적기 때문에 혹독한 여름철에 열화현상이 가속화되기 쉬운 환경조건에 있으며, 선택적 흡수막 제조비용 또한 높아 우리나라에서는 대부분 수입하고 있는 실정이다. 따라서 이러한 관점에서 무엇보다도 중요한 것은

내구성이 뛰어나면서도 저가인 태양열 온수기의 집열판 제작이라고 생각된다⁽¹⁾.

본 연구에서는 구동열원으로 전기나 석유, 가스와 같은 기존의 화석연료 대신에 태양열을 이용하여 온수를 제조하는 태양열온수기의 집열판의 표면을 용사기법을 도입하여 그 표면 구조를 탈바꿈시킴과 동시에 전열성능이 뛰어난 표면을 개발, 적용하기 위한 기초조사로 피 용사체와 용사재료에 맞는 용사조건을 확립 및 용사표면구조의 성능 및 특성을 파악하는데 그 목적이 있다. 이러한 연구를 통하여 고성능 및 내구성이 높은 국내 집열판 제작기술의 기초 자료로 활용될 수 있을 뿐만 아니라 외국으로부터 수입하여 제작하고 있는 태양열 집열판의 수입 대체효과에도 기여할 것으로 생각된다.

2. 실험 방법

태양열온수기에 있어서는 실제로 태양열을 흡수하는 태양열 집열판이 가장 중요한 역할을 한다. 현재는 수입되어 사용되고 있는 T사 제품의 경우, 티타늄 코팅에 의한 표면흡수율이 95% 정도이며 방사율은 거의 7% 정도로 매우 양호한 상태를 보이고 있다. 본 실험에서는 기존의 티타늄과 같은 선택 흡수막 대신에 동판의 표면에 용사법을 직접 사용하여 표면 피막층을 형성시켜는 새로운 방법을 선택하였으며, 이러한 용사법에 의해 제작된 집열판에 대해서 그 흡수율과 방사율을 조사하였다.

표 1. 실험 조건 및 범위

항 목	조건 및 범위
표면 코팅법	용사법
Gas pressure	Ave. 15PSI
산소/아세틸렌 비율	02, 0.4, 0.6, 0.8
구리판 두께	3mm copper plate
Titania 입자 크기	20 μ m - 30 μ m
피막층 두께	50, 100, 200, 350 μ m

표 1에 본 실험과 관련된 실험조건 및 범위 등에 관한 내용을 정리하였다. 한편, 용사법은 재료의 표면에 각종 기능의 부여를 목적으로 하는 분말을 피복시키는 기술로써 금속, 세라믹스 및 프라스틱 등 용융될 수 있는 재료라면 비교적 용이하게 다른 재료의 표면에 피복을 형성시킬 수 있다. 또 시공재의 형상이나 치수, 모재의 변형이나 작업공정의 제약이 적다는 등의 많은 이점을 가지고 있는 표면 개질법이다⁽²⁾.

용사법에는 일반적으로 가스염 용사법, 폭발 용사법, 아크 용사법 그리고 플라즈마 용사법등이 개발되어 이용되고 있다. 이 중에서 플라즈마 제트를 이용한 플라즈마 용사법은 금속에 비해 고융점인 세라믹스 분말의 용사에 적합하다고 알려져 있다. 그러나 플라즈마 용사법은 장치가 고가이며, 이 장치를 이용해서 제작할 경우에는 태양열 집열관의 가격 상승이 불가피해진다⁽³⁾.

따라서 본 연구에서는 가장 저렴하게 시공할 수 있는 가스 용사법을 이용하여 열 전도율이 높은 동판(copper plate)위에 티타니아 세라믹을 피복하였다. 이 경우 산소와 아세틸렌가스의 압력과 유량이 피복층에 미치는 영향은 매우 크며, 그 작동가스의 최적비율을 찾아내는 것이 티타니아와 같은 고 융점 세라믹스 분말의 피막형성에 있어서 중요한 핵심요소로 생각된다. 한편, 가스 용사법으로써 아주 얇은 구리판위에 티타아 세라믹스분말의 피막을 형성시키는 매우 어려운 용사조건에 대한 자료는 알려져 있지 않다. 본 연구에서는 산소와 아세틸렌가스의 압력과 유량 그리고 용사거리를 여러 가지로 변화 시키면서 용사를 실시하였으며, 용사 후 형성된 각각의 피막을 관찰하여 박리현상과 동판의 열 변형을 최소화할 수 있는 최적 용사조건을 찾아내었다⁽⁴⁾. 이러한 용사실험에 앞서 모든 동판의 표면은 연마지로 표면연마를 실시하였으며, 표면의 불순물은 깨끗이 제거하였다. 용사에 이용된 피 용사체는 두께 0.3mm인 시판의 집열관과 동일한 것으로 하였다. 그리고 최적용사조건에 의하여

제작된 티타니아 세라믹스 용사 피막층 두께에 따른 흡수율과 방사율의 변화를 조사하였으며, 일부의 피막 층에 대해서는 탄소재료를 코팅하여 그 흡수율과 방사율도 서로 비교해보았다. 분석기기는 Perkin Elmer사의 UV/VIS Spectrometer Lambda2를 이용하였다.

3. 실험 결과

3.1 티타니아 분말의 용사에 미치는 가스유량의 영향

그림 1은 가스용사장치의 개략도이다. 세라믹스 분말은 가스와 함께 노즐로 유입되며, 이 분말은 가스염속에서 가열, 용융 또는 반 용융된 상태로 고속으로 비행하여 기재의 표면에 충돌하면서 퍼짐과 응고에 의해서 피막으로 형성된다. 이 경우 산소와 아세틸렌가스의 압력과 유량은 피막의 형성에 크게 영향을 미치게 된다. 현재까지 티타니아와 같은 고 융점 산화물 세라믹스의 경우에는 플라즈마 용사에 의하여 피막을 형성시키고 있지만 본 실험과 같은 가스 용사법을 이용하여 피막을 형성시키는 경우에는 산소와 아세틸렌의 압력과 유량을 조절하면서 최적 용사조건을 찾는 것이 중요하다. 특히 가스의 유량은 용사염의 온도와 형태를 지배하는 중요한 인자이다.

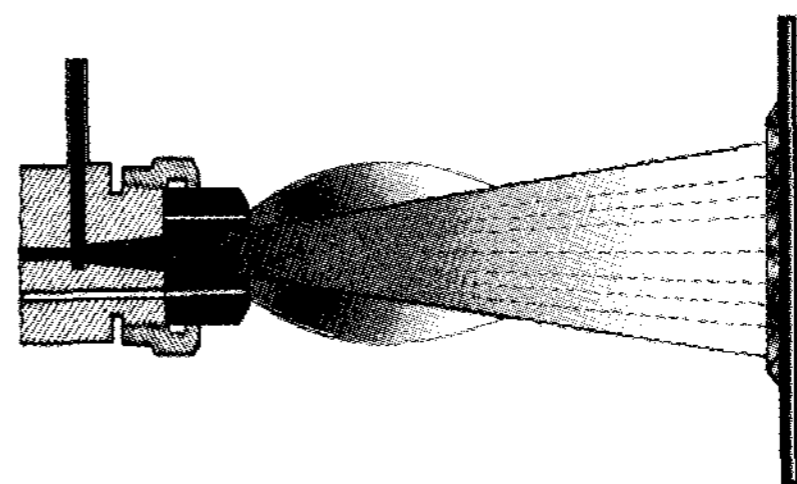


그림 1. 가스용사도의 개략도

따라서 본 실험에서는 산소압력과 아세틸렌의 압력은 일반적으로 현장에서 사용되고 있는 용사조건과 같은 15psi로 일정하게 하였으며, 가스유량

을 변화시키면서 용사를 실시하였다.

그림 2는 아세틸렌가스 유량을 일정하게 유지한 다음, 산소가스의 유량을 증가시킨 경우의 가스염의 상태를 보인 것이다. 이러한 상태는 산소과잉염의 상태로써 화염은 안정적이거나 그 온도가 비교적 낮아서 고 융점 티타니아 세라믹스 분말을 용융시킬 정도의 충분한 온도가 발생하지 않았다. 따라서 용사공정이 끝난 피 용사체 구리의 표면에는 전혀 티타니아 세라믹스 분말의 피막이 형성되지 않았다.

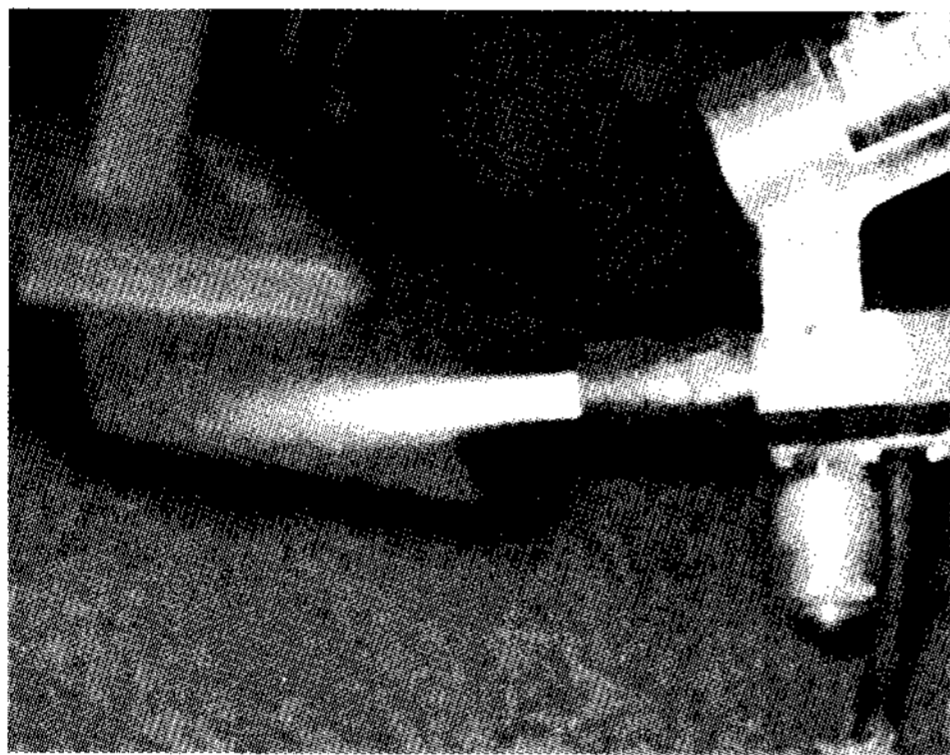


그림 2. 산소가 과잉일 때의 분사 모습

그림 3은 산소가스의 유량을 일정하게 유지하면서 아세틸렌가스의 유량을 증가시킨 경우의 화염상태를 보인 것이다. 이 경우에는 화염의 상태도 매우 불안할 뿐만 아니라 과도한 가스염의 온도상승이 발생하였다.

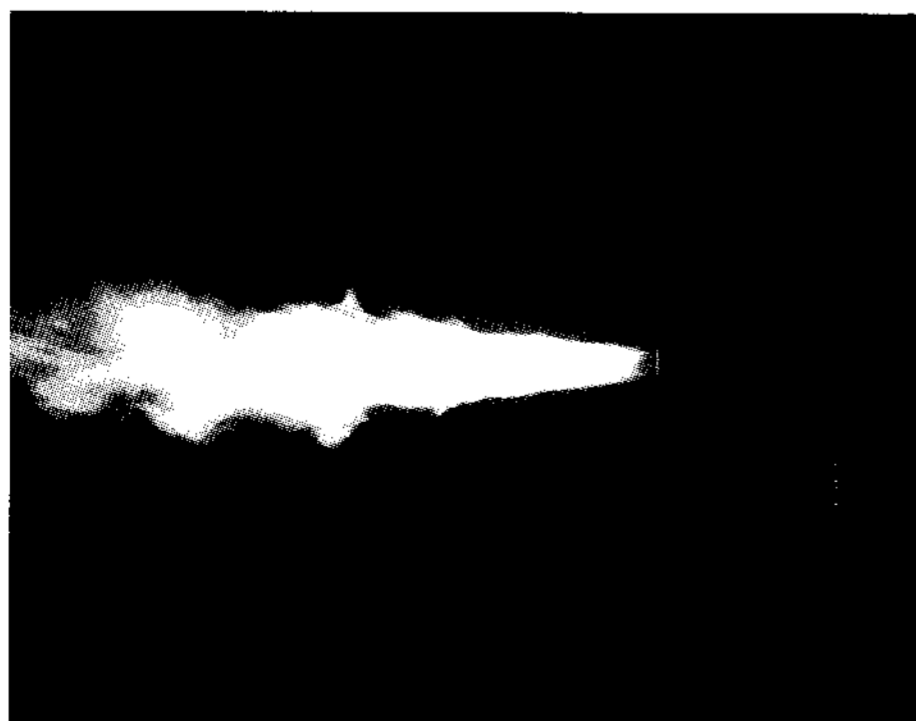


그림 3. 아세틸렌이 과잉일 때의 분사 모습

이 경우에는 티타니아 세라믹스 분말의 용융에는 문제가 없었지만 불안한 화염으로 인한 피막의 안정적인 형성이 어려웠으며, 또한 매우 높은 온도의 가스 염으로 인하여 동판의 열 변형이 발생하였을 뿐만 아니라 동판의 표면에 형성된 티타니아 피막의 박리현상도 발생하였다. 심한 동판의 열 변형과 함께 용사피막이 박리된 모양이 그림 4에 나타나 있다.

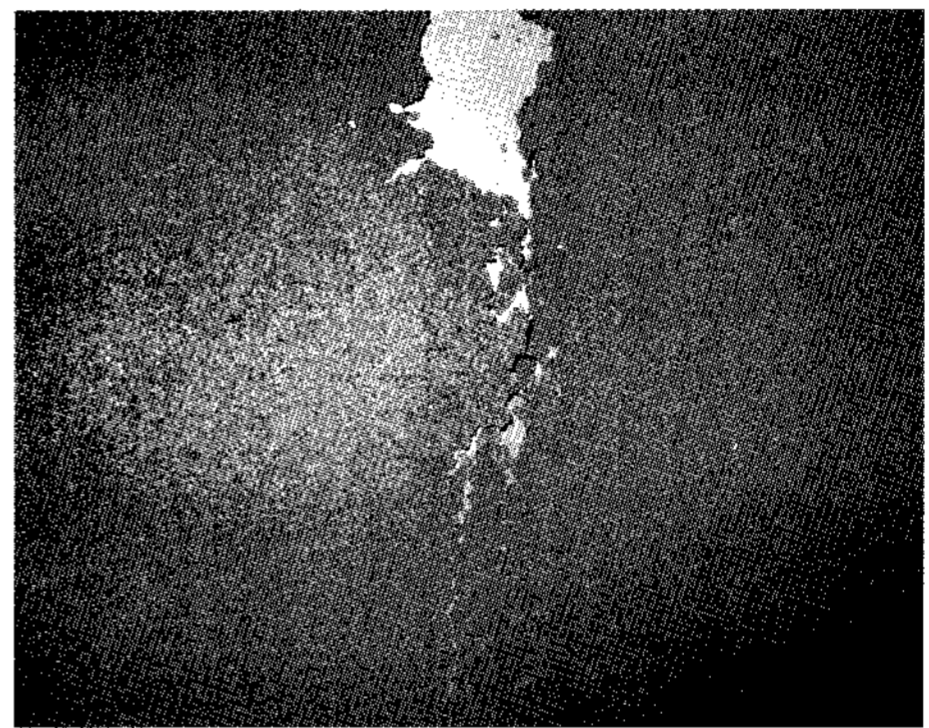


그림 4. 용사피막이 박리된 실제 모습

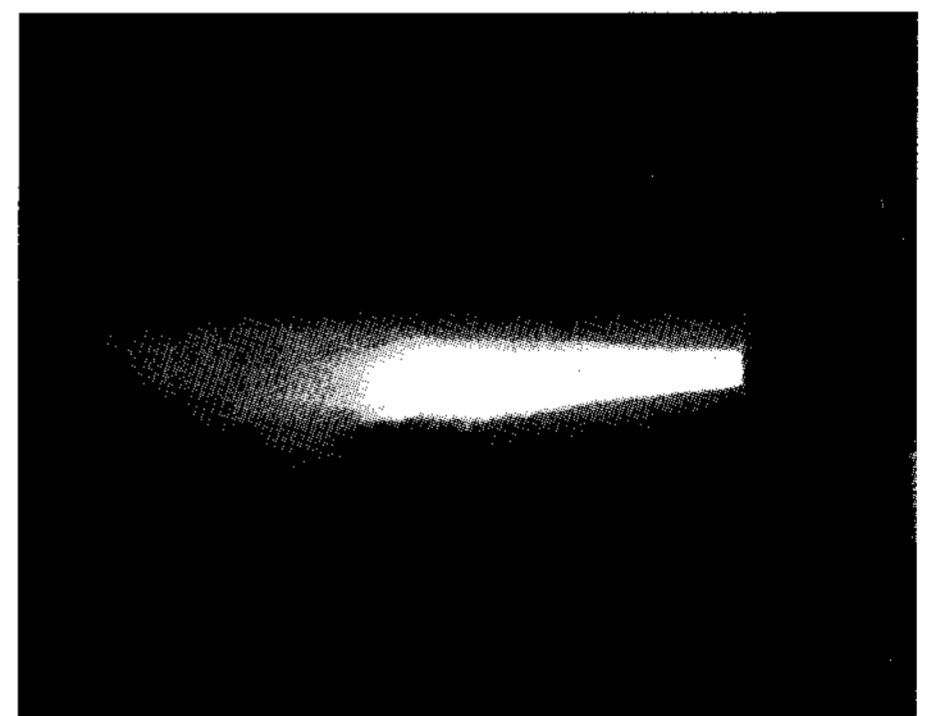


그림 5. 안정된 가스염의 분사 모습

본 실험에 사용된 티타니아와 같은 고 융점 분말을 저 융점 구리표면에 안정적으로 피막으로 형성시키기 위해서는 산소와 아세틸렌가스의 유량조절이 무엇보다 중요한 인자라는 것을 직접 확인할 수 있었다.

따라서 산소와 아세틸렌의 가스 유량을 여러 가

지로 변화시켜가면서 용사를 실시한 결과, 고 용점 티타니아 세라믹스 분말의 경우, 산소의 유량을 20, 아세틸렌가스의 유량을 50으로 하였을 때, 구리동판의 표면에 티타니아 세라믹스 분말을 가장 안정적으로 피막을 형성시킬 수 있었다.

그림 5는 이 때의 가스염의 상태를 보인 것이며, 그림 6은 구리판위에 형성되어 있는 티타니아 분말의 피막을 보인 것이다.

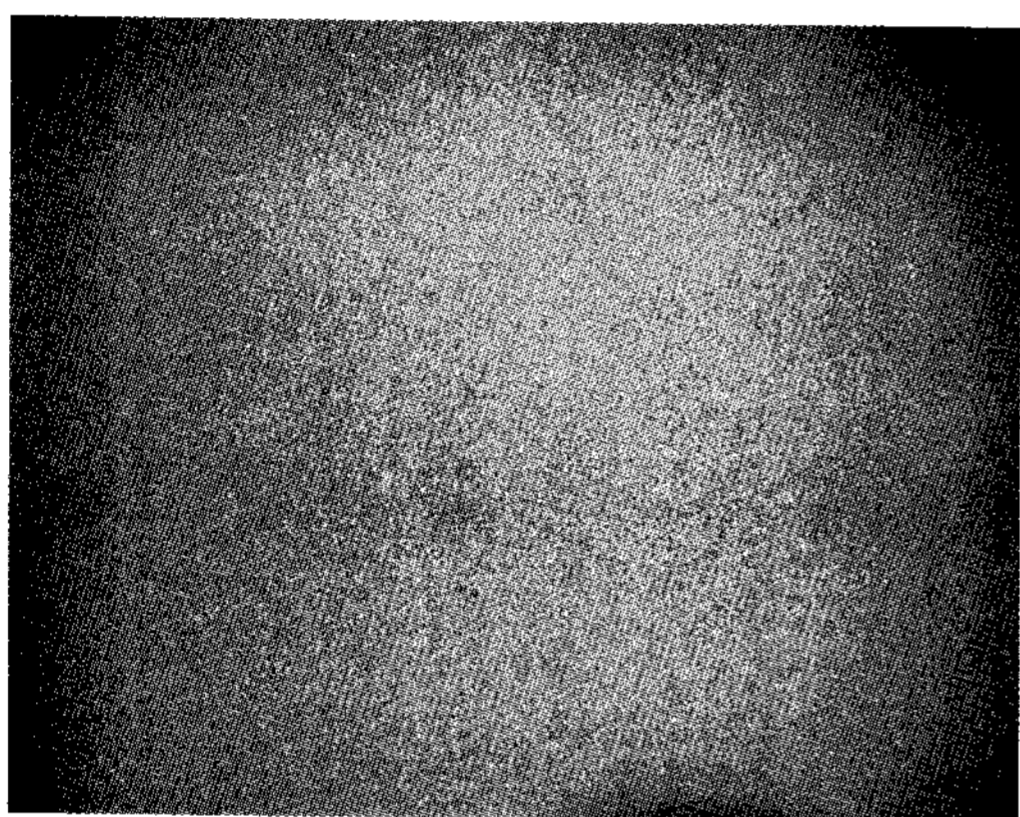


그림 6. 동판 위에 형성된 티타니아 피막

위의 그림에서 알 수 있듯이, 동판의 열 변형이나 심한 박리현상이 일어나지 않고 이상적으로 피막이 잘 형성되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 산소와 아세틸렌의 유량만을 적절히 조절함으로써 두께 0.3mm의 얇은 동판의 재질의 큰 변화 없이 용점이 높은 세라믹스 분말을 가스 용사 법으로도 피막을 잘 형성시킬 수 있었다는 것은 고가 용사장치에 의하지 않고서도 태양열 집열기 판에 특정 재질의 피막을 잘 형성시킬 수 있음을 의미하며, 또한 태양열 집열기 판의 제조단가의 절감 가능성을 보여주는 것이라고 생각할 수 있다.

3.2 티타니아 용사피막의 미세적 구조

산소의 유량을 20, 아세틸렌가스의 유량을 50으로 하였을 때 구리동판의 표면에 티타니아 세라믹스 분말을 가장 안정적으로 피막을 형성시킬 수

있음을 알 수 있었다.



그림 7. 가스용사법에 의해 형성된 동판의 초기 미세 표면 모습

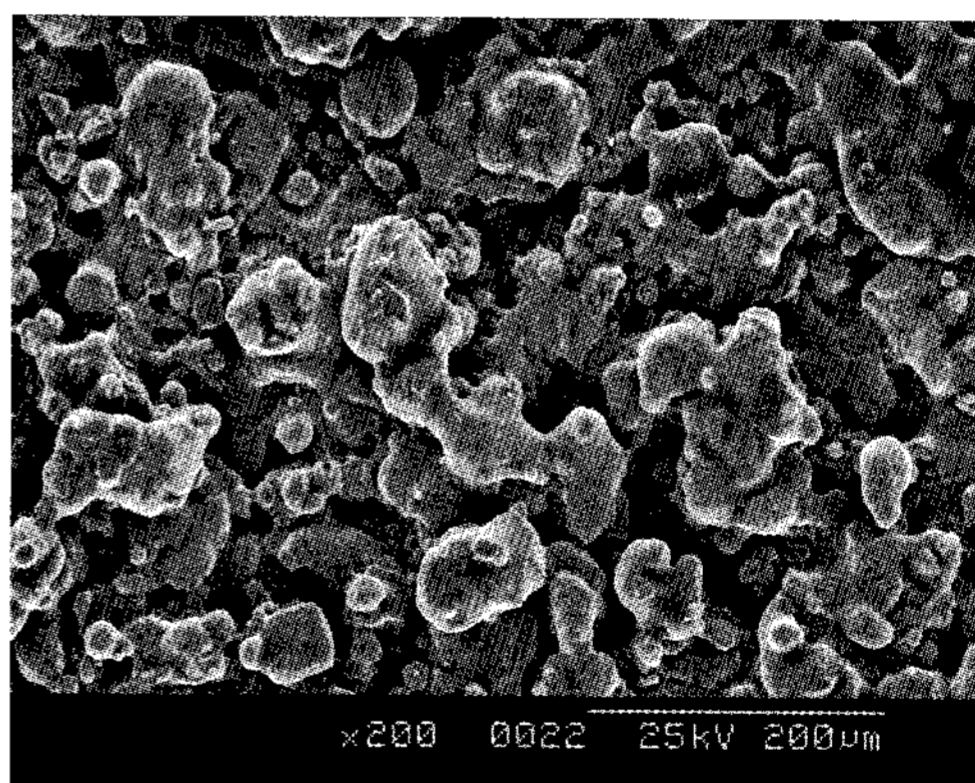


그림 8. 가스용사법에 의해 형성된 티타니아 피막층의 미세 모습

그림 7과 그림 8은 이러한 조건에서 용사했을 때의 피막의 미세적 구조를 관찰한 결과이다. 그림 7은 용사초기의 티타니아 분말이 용융된 상태에서 비행한 후 구리 표면에 부착되어 있는 모습을 전자현미경으로 관찰한 결과이다.

일반적으로 용사과정에서 노즐에 공급된 분말은 노즐을 통해 흘러나오다 고온의 가스 염에 의하여 용융되고, 가스 압에 따라 비행하다가 피 용사체의 표면에 부딪혀 젖음 혹은 퍼짐으로서 피막을 형성하게 된다. 본 실험에 사용한 티타니아 세라믹스

분말의 평균 입경은 약 20 마이크로미터로 비교적 큰 분말로서 구리 표면에 초기 입자의 구상 형태를 유지하면서 부착된 입자와 흘러내리는 듯한 모양으로 부착된 입자도 관찰되며 또한 티타니아 세라믹스 분말의 용융입자의 부착력을 높이기 위해 가공한 연마흔적도 보이고 있다. 한편 이러한 티타니아 세라믹스 분말의 용융입자들은 용사시간의 경과와 함께 구리표면에 적층되게 되며 용사 시간의 조절에 따라 적층되는 피막의 두께 조절도 아주 용이하다고 생각된다. 그리고 비교적 짧은 시간에 용사공정이 수행되기 때문에 얇고 저 용점의 구리판이라도 큰 열 변형 없이 피막 층을 형성시킬 수 있었다.

그림 8은 구리판 위에 충분한 두께로 형성시킨 티타니아 세라믹스 분말의 피막 층을 전자 현미경으로 관찰한 결과이다. 사진에서 알 수 있듯이, 용융입자 자체의 용융, 입자와 입자의 용접, 고화되어 파문힌 티타니아 입자, 그리고 입자와 입자 사이에 형성되는 공극 내지 기공 등의 용사에 의하여 형성된 매우 복잡하고 독특한 피막의 전형적인 모습을 잘 보이고 있음을 알 수 있다. 특히 용사법에 의하여 형성되는 이러한 피막층의 기공으로 인한 열 보존효과는 매우 뛰어날 것으로 예상되며, 기존의 선택 흡수막에서 기대할 수 없는 부가적인 효과를 부여할 수 있을 것으로 생각된다. 한편 가스 용사법의 특성으로 인하여 예상되는 문제점으로는 용사 분말의 가스염 중에서의 산화나 환원반응을 들 수 있다. 금속분말을 사용할 경우에는 산화반응이 나타날 수 있으며, 세라믹스 분말을 사용할 경우에는 환원 반응으로 인한 물성 변화가 초래될 수 있으며, 이러한 산화 환원 반응으로 인하여 특정기능의 저하가 예상되는 것이 알려져 있다. 그러나 본 실험에 사용한 티타니아 세라믹스 분말의 경우에는 자체가 산화물이므로 산화현상보다는 환원반응이 나타날 가능성이 높다고 생각되지만 그것은 가스 용사법에서는 발생하기는 어렵고, 다른 용사법 예를 들면, 플라즈마 용사법을 이용할 경우에 발생할 수 있는 문제점으로 생각된다. 가스용사 특성상 또

한 티타니아 분말의 환원반응에 의한 집열판의 성능 저하에는 그다지 큰 문제가 없을 것으로 생각된다.

3.3 티타니아 용사피막의 흡수율과 방사율

그림 9에서 A는 티타니아 피막 두께를 약 350 μ m 정도로 용사시킨 다음, 탄소를 코팅한 경우이다.

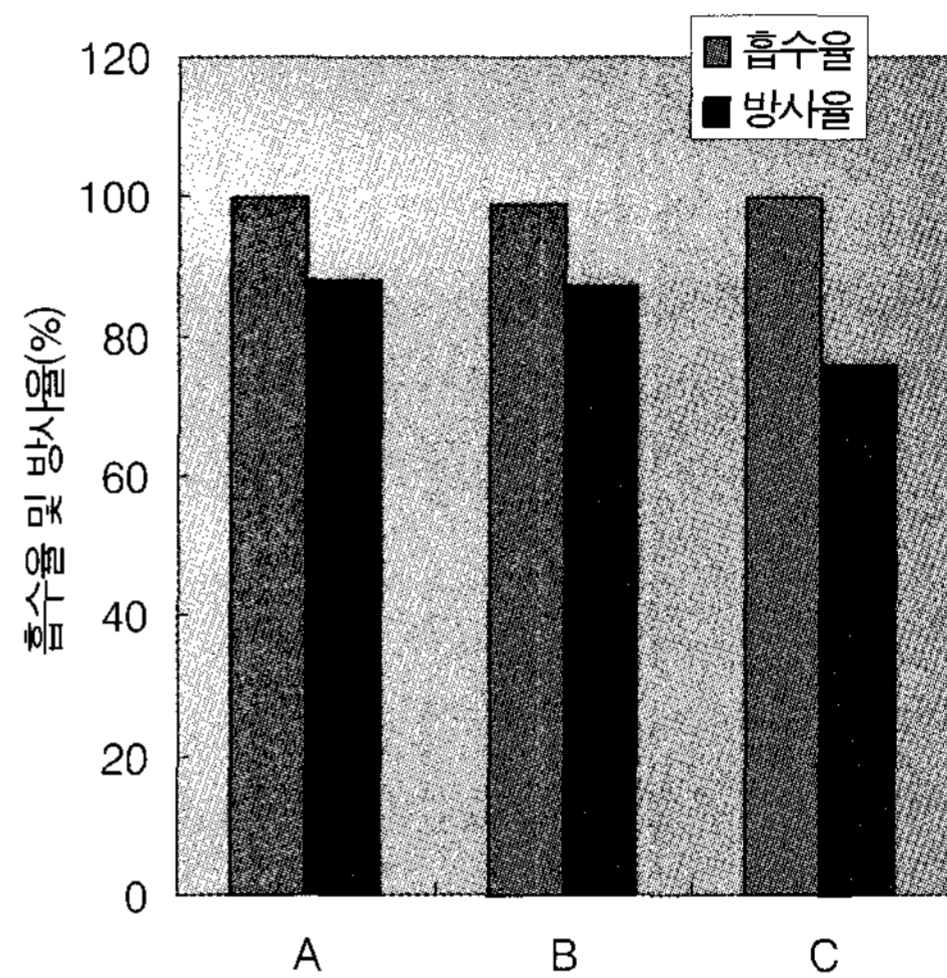


그림 9. 용사피막의 흡수율과 방사율

한편, B는 티타니아 피막 두께를 약 200 μ m 정도로 용사시킨 다음 탄소를 코팅한 경우이다. 그리고 C는 티타니아만을 약 200 μ m 정도의 두께로 용사한 피막에 대한 결과이다. 여기서 탄소를 코팅한 이유는 탄소재료는 매우 값이 싸고 또한 흡수율 또한 높은 것이 알려져 있기 때문에 티타니아 재료와 비교를 할 수 있을 뿐만 아니라 2중 피막구조에 대한 효과를 알아보기 위하여 실시하였다.

상기의 결과에서 알 수 있듯이, 본 용사 피막들에 의한 흡수율은 대부분 98% 정도로 아주 높게 나타나 본 용사법에 의하여 형성된 피막의 흡수율은 만족할 만한 결과를 보이고 있음을 알 수 있다.

한편, 방사율의 경우, A와 B의 경우는 방사율이 약 85%로써 티타니아 피막층 두께에 대한 효과는 거의 나타나지 않았다. 이에 대하여 비해서, 티타

니아만을 용사한 피막에서는 방사율이 약 75%로 저하하고 있음을 보이고 있다. 그림 10은 가스 용사법에 의하여 형성시킨 티타니아 세라믹스의 피막층의 두께의 변화에 대한 흡수율과 방사율의 변화를 측정한 결과이다.

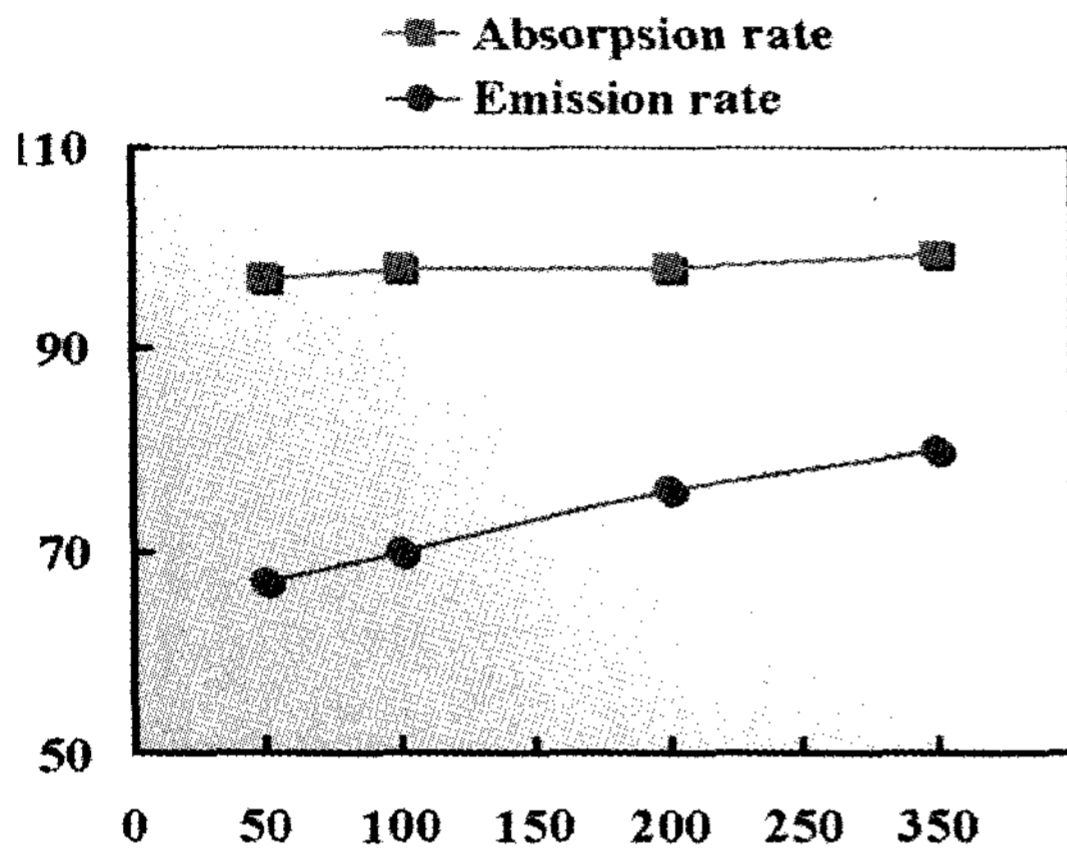


그림 10. 피막층 두께의 변화에 의한 흡수율과 방사율의 변화(티타니아 세라믹스)

티타니아 세라믹스 피막층의 두께가 감소하여도 흡수율에는 큰 변화가 없었다. 그러나 피막층 두께의 감소에 따라 방사율은 크게 저하하고 있는 양상을 보이고 있다. 하지만 기존의 선택 흡수막의 방사율이 약 7%인 것에 비하면 본 실험에서 사용한 피막층의 방사율은 매우 높다. 이것은 기존의 선택 흡수막의 두께가 수 마이크로미터인 것에 비하면 본 실험에 사용된 피막층의 두께가 매우 두꺼웠기 때문으로 생각되며, 본 실험에 사용된 피막의 두께가 두꺼운 것은 용사에 이용된 티타니아 분말의 평균입경이 20-30 마이크로미터의 분말을 사용하였기 때문으로 사료된다. 용사법의 특성상 기존의 선택 흡수막과 같은 매우 얇은 피막을 형성시키기 어려울 수도 있겠지만, 티타니아 세라믹스의 분말 크기를 제어함으로써 어느 정도 충분히 얇은 피막층의 형성시킬 수 있으며 이에 따른 방사율 또한 낮게 할 수 있는 충분한 가능성이 있다고 생각된다.

따라서 태양열 흡수관의 경우 흡수율이 높은 것도 중요하지만 너무 높은 방사율을 가지는 피막 구조도 바람직하다고 볼 수 없다. 그러므로 용사피막의 두께를 얇게 형성시키기 위한 방법적인 연구와 함께 방사율을 낮출 수 있는 재료의 다층피막구조 등에 대한 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

현재 수입에 의존하고 있는 태양열 집열관을 저가형이면서 내구성이 뛰어난 용사피막 형성법 이용하여 제작, 기초실험을 행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 고가의 장치를 사용하지 않고 가스용사법을 이용하여 동판의 두께 0.3mm를 대상으로 재질의 변형없이 동판 위에 피막층을 형성할 수 있는 기술을 자체적으로 개발하였다.
2. 티타니아 세라믹스 분말을 가스용사법에 의하여 가스압 15psi로 용사할 경우, 산소와 아세틸렌의 최적의 유량 비율은 20:50 이었다.
3. 티타니아 세라믹스의 용사 피막층 두께가 감소함에 따라 흡수율은 큰 변화가 없었지만 방사율은 감소하는 경향을 보였다.
4. 티타니아 세라믹스 분말로 피막을 입힌 결과, 모두 98% 이상의 뛰어난 흡수율을 나타낸 반면, 방사율이 75% 이상으로 나타나, 방사율을 낮출 수 있는 연구개발이 필요하다.

후 기

본 연구는 2004년도 부경대학교 학술연구조성비 지원을 받아 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Wuttiphan. S., Pajares. A., Lawn. B.

- R., Berndt. C. C., "Effect of substrate and bond coat on contact damage in Zirconia-based plasma-sprayed coating", *Thin Solid Films*, Vol. 293, 1997
2. Lin. C. K., Berndt. C. C., "Acoustic emission studies on thermal sprayed materials", *Surface and Coating Technology*, Vol. 102, 1998
3. 김부안, 남기우, 조문호, 금속기지 내열 경사기능 복합재료 개발에 관한 연구, *한국해양공학회지*, 제 13권 1호, 1999
4. harmsworth P. D., Stevens. R., "Phase composition and properties of plasma-sprayed zirconia thermal barrier coatings" *Journal of Materials Science*, Vol 27, 1992
5. Gu. Y. W., Khor. K. A., Fu. Y. Q., Wang. Y., "Functional graded ZrO₂-NiCrAlY coating prepared by plasma spraying using premixed, spheroidized powders", *Surface and Coating Technology*, Vol. 96, 1997
6. Miller. R. A. and Lowell. C. E., "Failure Mechanisms of Thermal Barrier Coating Exposed to Elevated Temperature", *Thin Solid Films*, Vol. 95, 1982