<학술논문>

DOI http://dx.doi.org/10.3795/KSME-A.2011.35.9.1035

ISSN 1226-4873

플라즈마 용사를 이용한 복합세라믹 미세필터 연구

송인규*·이영민**·신현명***·최해운***[†] * 계명대학교 지능형자동차대학원

> ** 한국폴리텍 VI 대학 컴퓨터응용금형과 *** 계명대학교 기계자동차공학과

Study on Metal Microfilter Coated with Ceramics by Using Plasma Thermal Spray Method

In Gyu Song^{*}, Young Min Lee^{**}, Hyun Myung Shin^{***} and Hae Woon Choi[†] * Graduate school of Intelligent Vehicle & Transportation, ** Dept. of Applied Computer Mold design, Korea Polytechincs VI, *** Mechanical and Automotive Engineering, Keimyung Univ.

(Received March 4, 2011; Revised July 7, 2011; Accepted July 8, 2011)

Key Words : Hybrid Material(복합소재), Ceramic Filter(세라믹 필터), Plasma Spray(용사)

초록: 본 논문은 세라믹과 금속파우더를 이용한 복합소재를 플라즈마 용사 방식으로 개발한 결과를 수 록하였다. 사용된 세라믹 파우더는 Al₂O₃+40TiO₂ 이고 입자 크기는 20µm, Al₂O₃98+파우더의 입자 크기는 45µm 를 사용하였다. 20µm, 30µm 및 50µm 금속필터 입자는 SIKA-R 20IS, 30IS 및 50IS(소결금속필터)을 사용 했으며, 75µm 금속필터 입자는 5 겹 소결메쉬 필터를 사용했다. 용사 공정으로 가공된 복합 필터는 세라믹 파우더의 종류, 크기 및 코팅 두께에 따라 성능의 차이를 보였으나, 전반적으로 필터링 가능 능 력은 향상되었다.

Abstract: This research was performed on a microfilter made of a hybrid material (ceramic + metal) that was coated with ceramics on the metal-filter surface by using the thermal spray method. The ceramic powders used were $Al_2O_3+40TiO_2$ powder with a particle size of 20 µm and Al_2O_3 (98%+)powder with a particle size of 45 µm. The metal filters were filter-grade 20 µm, 30 µm, and 50 µm sintered metal powder filters (SIKA-R 20 IS, 30 IS, 50 IS; Sinter Metals Filters) and filter-grade 75 µm sintered mesh filter with five layers. Ceramic-coated filters that were coated using the thermal spray method had a great influence on powder material, particle size, and coating thickness. However, these filters showed a fine performance when used as micro-filters.

- 기호설명 -

| d, | : | 필터 기공 크기 |
|--------------------|---|----------|
| δ | : | 표면 장력 |
| cosθ | : | 침수각 |
| $\Delta p_{\rm x}$ | : | 측정압력 |

1. 서 론

전세계적으로 산업발전과 더불어 대기오염 물질

† Corresponding Author, hwchoi@kmu.ac.kr © 2011 The Korean Society of Mechanical Engineers 의 배출량은 증가하였고 그 종류도 다양해 졌다. 대기오염 물질을 저감시키기 위한 방법으로 여과 방법이 가장 널리 사용되고 있다.⁽¹⁾ 공기 정화용 필터가 처음 도입된 이래로 분진여과는 가장 중요 한 에어로졸 분리 공정 가운데 하나가 되었고, 발 전을 거듭하여 오늘날 다양한 형태의 필터와 장치 가 배기가스로 부터 입자상 물질을 회수하는데 사 용되고 있다.⁽²⁾

필터의 재질으로써 개발 초기에는 천연섬유를 사용하였으나 인조섬유의 발명으로 새로운 합성섬 유를 바탕으로 많은 개발이 이루어 졌다. 이와 같 은 필터는 그 제조공정이 간단하고 원가가 저렴한 장점이 있으나 폐기과정에서 산업쓰레기와 공해 등의 문제가 발생되고 있다.⁽¹⁾ 또한 고온의 공장 배기가스는 기존의 필터와 공정장치로 들어가기 전에 일정 온도 이하로 냉각 되어야만 하며, 부식 이 강한 가스의 경우 장치의 손상을 일으킬 가능 성이 있다. 그러므로 최근의 연구는 세라믹 필터 와 금속 필터를 이용해 배기가스를 처리하는 방안 에 초점을 맞추고 있다.⁽²⁾

세라믹 필터는 금속필터를 비롯한 기존의 여과 시스템과 비교하여 가벼우며 내열성, 내부식성 및 내마모성 등의 기계적 특성이 우수하고 화학적특 성 및 생물학적 안정성이 높고 세척을 통한 재생 이 용이하여 반영구적으로 사용이 가능한 장점을 지니고 있다. 그러나 충격에 약하고 가공성이 좋 지 않는 단점도 지니고 있다.⁽³⁾ 따라서 필터로써 세라믹을 널리 사용하기 위해 세라믹 재료가 지닌 특성을 충분히 살리면서도 취약점을 보완할 수 있 는 금속과의 복합화가 필수적이라 할 것이다.

이러한 소재 개발 방법으로 두 가지 이상의 재 료를 화학적으로 결합하는 것이 좋으나, 금속과 비금속의 경우 이러한 결합이 용접 장치를 이용한 용융 접합이 쉽지 않으므로 이에 대한 대안으로써 물리적인 결합을 시도하였다.

물리적 결합의 예로 현재 널리 사용되고 있는 세라믹 코팅 기술은 디스플레이 산업에서 ITO(indium tin oxide) 코팅을 위한 분사(sputtering), PVD(physical vapor deposition)와 같이 수 마이크로 미터 이내의 박막을 제조하는 공정이 있고, 기계 부품의 내마모성, 내식성을 위한 용사(thermal spray), 주로 금속계열의 파우더를 코팅하는 냉간 분사(cold spray), 최근 일본에서 개발되어 빠른 속 도로 상용화되고 있는 분무증착(aerosol deposition) 공정 등을 볼 수 있다. 또한 브레이징(brazing), 레 이저 피복 (laser cladding), 마찰교반용접(friction stir welding), 레이저 용접 등과 같은 다양한 공정이 있다.^(3,4)

이러한 다양한 물리적 결합 방법 중 오늘날 산 업 전반에서 널리 사용되고 있는 플라즈마 용사는 용사에 의해 얻어진 피막이 입자군에 의해 적층으 로 형성되어 있으므로 본질적으로 다공질이 된다. 용사 중에 승화나 분해를 일으키는 특수한 재료를 제외한 거의 모든 금속, 서멧(cermets), 세라믹 등 에 용사가 가능하므로 모재 선택의 폭이 넓다. 또 한 모재에 열영향을 작게 할 수 있으므로 변형 발 생이 적고 피막 형성 속도가 빠른 장점이 있다.^(5.6) 본 논문은 플라즈마 용사법을 사용하여서 세라 믹분말을 금속필터 표면에 코팅하여서 금속의 강 인성과 세라믹의 내열 및 내식성을 가지는 복합세 라믹 미세필터를 제작하는 공정연구를 수록하였다. 주 공정변수로서 세라믹 분말의 표면코팅 횟수를 사용하였으며 이에 따른 기공성의 차이를 알아보 는 연구를 하였다. 기존의 금속 필터를 지지체로 사용하고 그 위에 세라믹 분말을 플라즈마 용사 코팅함으로써 세라믹의 장점과 금속의 장점이 결 합된 새로운 복합세라믹 소재의 필터가 만들어 지 게 되었으며, 기존 금속 필터에서의 필터 기공크 기를 플라즈마 용사 코팅을 통해 미세하게 할 수 있어 필터의 성능향상을 이룰 수 있는 것으로 기 대된다.

2. 실험의 방법

2.1 실험재료 및 장치

본 연구에서 사용된 필터는 소결 금속필터로 평 형 압착식(isostatic pressing)으로 제조된 기공크기 20µm, 30µm, 50µm의 금속 파우더 소결 필터(metal powder filter: SIKA-R 20IS, 30SI, 50SI)와 필터 기공 크기 75µm의 5 겹 소결 메쉬 필터(5 layer sintered mesh filter)등 총 4 가지를 선정 하였다. 실험에 사 용된 필터는 외경 20mm, 내경 18mm, 길이 40mm 의 관 형태이며 재질은 스테인리스강 314L 계열 (STS-314L)을 사용하였다.

금속 필터 표면에 용사 코팅된 세라믹 분말은 내마모성과 내식성이 좋은 Al₂O₃+40TiO₂ 파우더와 경도가 높고 내마모성과 내열성이 우수하며 가격 이 저렴한 Al₂O₃ 98+ 파우더를 사용하였다. 사용된 분말들의 간단한 특성을 Table 1 에 나타내었다.⁽⁷⁾

2.2 플라즈마 용사 공정

본 실험에서는 금속필터 표면에 세라믹 용사 코 팅을 통해 복합 세라믹 미세필터를 개발하였다. 실험에 사용된 플라즈마 용사 장치로써는 플라즈 마 용사 제어 장치(spray controller 9MC), 플라즈마 용사 건(metco 9MB), 분말 이송 장치(powder feeder 9MP) 로 구성된 반자동 플라즈마 용사 시스템을 사용하였다(Fig. 1).

Table 1 Characteristics of powder

| Property Powder | Chemical composition (wt%) | Size (µm) |
|------------------------------|---|--------------|
| Alumina- titanium dioxide | 60% Al ₂ O ₃ , 40% TiO ₂ | 20 |
| Alumina | 98% Al ₂ O ₃ | 45 |



Fig. 1 Plasma spray system

사용된 플라즈마 용사 공정은 아래에 기술되어 있고 사용한 조건은 Table 2 에 정리되어 있다.

플라즈마 1 차 가스는 아르곤(Ar) 가스를 사용하고, 인가 전압의 상승을 위해 수소(H₂) 가스를 추 가했으며, 두 가스의 유량은 일정하게 유지 시켰 다. 그리고 분말 공급량 및 용사거리도 일정하게 유지하였다.

실험은 두 가지의 방법으로 진행했으며. 첫 번 째 실험은 필터 기공 크기 20µm, 30µm 금속 파우 더 소결 필터에 입자 크기 20µm 내외의 Al₂O₃+ 40TiO₂ 파우더를 약 100µm 두께로 플라즈마 용사 코팅 하였다. 두 번째 실험은 필터 기공 크기 50µm 금속 파우더 소결 필터(SIKA-R 20IS)와 필터 기공 크기 75µm 로 5 겹 소결 메쉬 필터에 입자크 기 45µm 의 Al₂O₃98+파우더를 플라즈마 용사하였 다. 용사 조건은 첫 번째 실험과 동일하지만 코팅 두께를 달리하기 위해 용사건의 반복이동 횟수 즉 패스(pass) 수를 조절하면서 플라즈마 용사 코팅 하였다.

2.3 필터 성능 검사

용사 코팅된 필터에 대해 다음과 같은 특성평가 시험을 통해 필터의 성능을 평가하여 신뢰성을 높 이고자 하였다. 광학현미경과 주사현미경(SEM)을 이용하여 용사 공정을 통해 세라믹 코팅된 필터 단면 및 기공 등의 미세조직을 분석하고, EDX (energy-dispersive X-ray spectroscopy) 분석을 통해 코팅부의 화학적 성분 변화의 유무를 살펴 보았다. 또한 세라믹 용사 코팅된 필터 기공 크기를 측정하기 위해 ISO4003 규격에 따른 기포 포인트 압력(bubble-point pressure) 측정기를 제작하여 버블 포인트 압력을 측정하고 기공크기를 예측하였다. 버블 포인트 압력 측정은 가장 큰 기공의 크기를 알 수 있는 가장 정확하고 쉬운 방법인데 검사

| Sp | 9MB | | |
|----------------|-----------------|-----|--|
| Gas | Primary | 75 | |
| pressure (psi) | Secondary | 50 | |
| Darran | Arc current (A) | 500 | |
| Power | Arc volt(V) | 60 | |
| Carry | 13.5 | | |
| Spray | 70 | | |
| Spra | 42 | | |

Table 2 Thermal spraying condition



Fig. 2 Bubble-point pressure tester

방법은 첫 번째 테스트할 필터를 낮은 표면 장력을 지닌 액체(일반적으로 isopropanol) 속에서 압축된 공기를 필터 한쪽에 가하고, 첫 기표 발생시까지 공기압력을 점진적으로 증가시켰다 (Fig. 2).

이때, 처음으로 버블이 생기는 압력을 버블 포인트압력 이라고 하며, 표면장력 허용치와 첫 기공이 압력을 만드는 원형의 기공 형태를 가정하면 기공을 계산할 수 있다.⁽⁸⁾

3. 실험의 결과 및 고찰

3.1 미세조직

첫 번째 실험에서 Al₂O₃+40Ti 파우더를 금속필터 표면에 플라즈마 용사로 100μm 두께로 코팅을 실시했다. 필터 표면의 미세조직을 관찰하기 위해 주사현미경을 이용해 분석한 결과 Fig. 3 과 같이 코팅전에 관찰되었던 기공이 Fig. 4 처럼 코팅후 기공이 모두 막혀 필터로써의 기능을 상실 했음을 확인할 수 있었다. 이는 Al₂O₃+40TiO₂ 파우더의 입자 크기가 작아 기공속으로 침투가 가능할 뿐 아니라 용사공정중 Al₂O₃+TiO₂→Al₂TiO₅ 의 합성시 출발물질 보다 낮은 Al₂TiO₅ 의 밀도로 인하여



Fig. 3 Surface section SEM images of (a) 20µm metal filter, (b) 30µm metal filter



Fig. 4 Surface section SEM images of ceramic coated (a) 20µm metal filter, (b) 30µm metal filter



Fig. 5 Surface section SEM images of ceramic coated (a) 50µm metal filter, (b) 75µm mesh filter

10~15%의 부피팽창이 일어나 기존의 필터 기공을 모두 막은 것으로 판단된다.^(9,10)



Fig. 6 Cross-section image of ceramic coated (a) 50μm metal filter (b) 75μm mesh filter



Fig. 7 Thickness of ceramic coating layer

그러나 앞선 실험보다 입자 크기가 큰 Al₂O₃98+ 파우더로 코팅한 필터의 표면은 Fig. 5 와 같이 코팅 전 관찰되던 기공이 1 패스 코팅 후 기존의 기공보다 작은 미세기공이 관찰되었고, 2 패스 코팅에서는 1 패스 때보다 더 작은 기공이 관찰 되었다. 하지만 3 패스 이상 코팅을 한 경우에서는 기공이 막혀 있음을 확인할 수 있었다. 패스 수에 따른 세라믹 피막 두께 변화를 알아보기 위해 Fig. 6, 7 에서와 같이 광학현미경을 이용해 측정하였다. 각 패스 수에 따른 평균적인 피막의 두께는 선형적으로 증가하지만 측정 위치에 따라 상당한

이는 지지체인 금속필터 표면이 기공으로 인한 불균일한 미세 구조로 인해 세라믹 피막 두께의 오차가 발생한 것으로 추정된다. 세라믹 코팅층 내의 미세조직의 변화를 좀 더 자세히 확인하기 위해 투과전자현미경 분석을 실시하였다. ED 분석 결과를 Fig. 8 에 나타내었다.

크기의 오차 폭이 존재함을 알 수 있었다.

코팅 원재료인 Al₂O₃98%+ 파우더의 조성비와 코팅층 내부의 조성비가 거의 일치하는 것을



(a) EDX pattern of powder



(b) EDX pattern of coating layer

| Element | | Al | 0 | Ti | Si |
|---------|------------------|-------|-------|------|------|
| Atomic | Powder | 32.13 | 66.42 | 0.90 | 0.56 |
| (%) | Coating layer | 30.05 | 69.66 | 0.29 | 0 |

(c) Element analysis

Fig. 8 EDX result of coated filter's surface

확인할 수 있었다. 플라즈마 용사에 의한 금속 필터와 세라믹 파우더 사이의 화학적 성분 변화는 일어나지 않는 것으로 판단된다.

3.2 필터 기공 크기 변화

플라즈마 용사 코팅된 필터의 기공 크기를 확인하기 위해 버블 포인트 압력을 측정하였다. 그 측정 결과를 Table 3 에 정리하였다.

측정된 압력을 식 (1)에 대입하여 필터 기공 크기를 계산하였다.

$$\mathbf{d}_{\mathbf{x}} = \frac{4 \times \delta \times \cos \varphi}{\Delta \mathbf{p}_{\mathbf{x}}} \tag{1}$$

식 (1)의 d_x는 기공의 직경(m), ð는 액체의 표면장력(isopropanol=21.32N/m), cosq는 침수각 (q=0), Δ₽_x는 측정된 압력(pa)을 의미한다.⁽⁴⁾ 계산된 필터 기공 크기는 기존의 금속 필터에

B-P pressure filter grade sample pass no. [µm] [pa] 834 50 0 pass 50µm powder 1275 33 1 pass filter 1569 27 2 pass 0 pass 1128 76 75µm mesh 1520 1 pass 56 filter 2158 40 2 pass

Table 3 Characteristics of ceramic coated filter

비해 1 패스일 때 26~34%, 2 패스일 때 34~46%로 기공이 작아졌다. 이는 플라즈마 용사로 세라믹 코팅한 기존의 금속 필터의 기공을 작게 할 수 있음을 의미하고, 필터는 일반적으로 기공크기가 미세할수록 고부가가치를 나타낸다. 복합소재 미세 필터는 파우더의 원소재, 입자 크기와 코팅 층의 두께 등의 인자 조정을 통해 기공크기를 조절할 수 있을 것으로 판단되며, 정확한 조성비 및 중요 인자에 대해서는 추가적인 연구가 필요할 것으로 판단된다.

4. 결 론

본 연구는 기존의 금속 필터의 강인성을 유지하 면서 강한 산성용액에 대한 내식성 및 고온에서 내열성까지 확보하기 위해 플라즈마 용사공정을 이용하여 금속 필터에 세라믹 막을 형성시키는 복 합세라믹 소재의 미세필터 공정을 연구하였다.

플라즈마 용사공정변수로는 파우더의 크기, 용 사 속도, 파우더의 성분 및 코팅횟수가 있지만, 대 부분의 공정변수는 적용의 특성으로 인해 변화가 어려워서 본 연구논문에서는 코팅회수를 변화시켜 서 비교공정을 수행하였다. 결과적으로 세라믹 코 팅층의 다양한 미세구조, 성분 및 기공크기를 얻 을 수 있었으며 다음과 같은 결론을 얻었다. (1) 세라믹 파우더의 성분, 입자크기 및 코팅층 두께 에 의해 필터의 기공크기가 결정된다. (2) 입자크 기 45µm 내외의 Al₂O₃98+파우더를 80µm 두께로 코팅했을 때 26~36%, 130µm 두께로 코팅했을 때 34~46%로 필터 기공의 크기가 감소하였다.

참고문헌

(1) Lee, J. Y., 2003, "A Study on the Removal Characteristics

of Fine Dust Particles using Metal Fiber Filters," Master's Thesis.

- (2) Jo, Y. M., 2002, "Preparation and Characterization of Porous Composite Ceramic Membrane Filters for Hot Gas Cleaning," *Korea Science and Engineering Foundation*, p. 4.
- (3) Kim, Y. S., Nam, K. W., Kim, H. S., Oh, M.S. and Kim, K. S., 1998, "Mechanical Properties of Metal/Ceramic FGM made by Thermal Spraying Method," *Journal of KSPSE*, Vol. 2, No. 3, pp.41~48.
- (4) Park, D. S., Han, B. D., Choi, J. J., Yoon, W. H. and Ryu, J. H., 2007, "Technique of nanostructure Ceramic Coatings by Aerosol deposition," *The Korean Ceramic Society, Ceramist*, Vol. 10, No. 2, pp.7~17
- (5) Katsuaki, S., 2006, "Current Status of Joining Ceramics and Metals," *The Korean Ceramic Society, Ceramist*, Vol. 9, No. 2, pp.30~36
- (6) Ahn, H. S., 1991, "A Study on the Tribological Behaviours of Ceramic Coatings for Newly Application in Extreme Operating Conditions," *National Research Foundation of Korea*, pp.20~21.
- (7) Sulzer, M., 2006, "Thermal Spray Materials Guide".
- (8) GKN Sinter Metals (Filter-Elements / Metal Membranes), http://www.gkn-fiters.com

- (9) Kim, I. K., Lee, H. B. and Koh, Y. S., 1995, "Aluminium Titanate-Part 1," *Ceramic Technology*, Vol. 10, No. 1, pp. 68~75.
- (10) Kim, I. K., Lee, H. B. and Koh, Y. S., 1995,
 "Aluminum Titanate-Part 2," *Ceramic Technology*, Vol. 10, No. 3, pp. 283~288.
- (11) Lee, D. G. and Park, S. J., 2008, "Development of Membrane Filters with Nanostructured Porous Layer by Coating of Metal Nanoparticles onto a Micro-Filter," *The Journal of Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 32, No. 8, pp. 617~706.
- (12) Jung, J. D., Lee, J. B. and Kim, J. Y., 1996, "A Study on Ash Size and its Distribution on Cleaning of Ceramic Candle Filter," *The Journal of Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 20, No. 5, pp. 1639~1648.
- (13) Jung, J. H., 1998, "A Numerical Analysis of Reverse Cleaning Flow Characteristics in Porous Ceramic Filter System," *The Journal of Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 2, No. 2, pp. 723~728.
- (14) Kang, K. J., Huh, B. Y. and Hyun, S. K., 2011, "Development and Trend of Cellular Metal," *The Journal of Korean Society of Mechanical Engineers*, Vol. 51, No. 1, pp. 32~56.