Plasma Spray Forming 공정에 의해 제조된 텅스텐 성형체의 미세조직 형성 거동

임주현 · 백경호*
충남대학교 나노공학부

Microstructural Evolution of Thick Tungsten Deposit Manufactured by Atmospheric Plasma Spray Forming Route

Joo-Hyun Lim and Kyeong-Ho Baik*

Department of Nanomaterials Engineering, Chungnam National University
220 Gung-dong, Yuseong, Daejeon, 305-764, Korea

(Received September 23, 2009; Revised October 16, 2009; Accepted October 23, 2009)

Abstract Plasma spray forming is recently explored as a near-net-shape fabrication route for ultra-high temperature metals and ceramics. In this study, monolithic tungsten has been produced using an atmospheric plasma spray forming and subsequent high temperature sintering. The spray-formed tungsten preform from different processing parameters has been evaluated in terms of metallurgical aspects, such as density, oxygen content and hardness. A well-defined lamellae structure was formed in the as-sprayed deposit by spreading of completely molten droplets, with incorporating small amounts of unmelted/partially-melted particles. Plasma sprayed tungsten deposit had 84-87% theoretical density and 0.2-0.3 wt.% oxygen content. Subsequent sintering at 2500°C promoted the formation of equiaxed grain structure and the production of dense preform up to 98% theoretical density.

Keywords : Tungsten, Plasma spraying, Sintering, Oxidation, Splat structure, Equiaxed grain

1. 서 론

텅스텐(W)은 높은 용융점(3697K)과 밀도(19.3 g/cm³), 낮은 열팽창계수와 증기압, 그리고 우수한 화학적 안정성을 나타내는 금속으로, 전극, rocket 노즐, fusion reactor의 부품 등을 비롯하여 고온 환경에 노출되는 곳에 광범위하게 응용되고 있다. 텅스텐은 높은 용융점으로 인하여 용융/주조공정을 통한 부품의 제조는 많은 제약이 따르며, 대부분의 경우 미세한 분말을 이용한 고상분말야금공정에 의하여 부품 제조가 행하여지고 있다. 그러나 분말야금 공정을 통하여 치밀한 텅스텐 부품을 제조하기 위하여서는 수소 분위기하에서 2000°C 이상의 고온에서 장시간 소결하여야 하며, 소결 후에도 이론밀도의 95%의 이하의

비교적 낮은 밀도를 나타낸다[1]. 특히, 두께가 얇은 튜브형 부품의 제조할 시에 초기 분말 성형체의 낮은 밀도로 인하여 소결/치밀화 공정 후 최종 성형체에 큰 변형을 수반한다. 고품위 텅스텐 부품을 경제적으로 제조하기 위한 방안으로 니켈, 팔라듐, 코발트 등의 전이금속을 첨가하여 텅스텐 분말의 소결온도를 감소시키거나[2-5] 또는 1500°C 이하에서 porous 텅스텐 성형체를 제조한 후 전이금속을 침투시키는 공정에 대한 연구가 진행되고 있다[6].

최근 2차 가공이 어려운 취성재료 또는 thin-wall 형상의 부품을 경제적으로 제조하기 위하여, 플라즈마 스프레이 공정을 이용한 near-net-shape 제조기술에 대한 관심이 증가하고 있다[7-11]. 플라즈마 스프레이 공정은 고상의 분말을 고온/고속의 플라즈마 제트 내에 투

*Corresponding Author : [Tel : +82-42-821-5640; E-mail : khbaik@cnu.ac.kr]

입하여 짧은 시간 내에 용융시킴과 동시에 적층표면으로 분사하여 코팅층을 형성하는 기술로서 부품의 내마모, 내식, 내열 등의 표면 특성의 향상을 위하여 산업 전반에 널리 적용되고 있다. 열원으로 사용되는 플라즈마 제트의 온도가 최고 15,000K 이상으로 매우 높기 때문에 텅스텐과 같은 고용점 금속 또는 세라믹 재료의 코팅이 가능하다. 이러한 플라즈마 스프레이 공정은 대면적 코팅이 가능하고, 코팅층 두께 조절이 용이하며, 코팅소재와 모재간의 강한 접합력을 형성하며, 공정조건의 변화를 통하여 비교적 치밀한 미세조직을 얻을 수 있다. 최근에 미국의 Plasma Processes Inc.는 liquid rocket engine의 대형 liner와 throat nozzle 등의 thin-wall 부품들의 제조에 vacuum plasma spray forming(VPSF) 공정을 적용하고 있다[9]. Plasma Processes Inc.의 보고에 따르면, W, W-Re 또는 W-Re-HfC 분말을 실린더 형상의 기판에 vacuum plasma spraying하여 수 mm 두께와 91-92% 이론밀도를 갖는 성형체 제조가 가능하며, 스프레이 성형체를 소결 또는 HIPping 함으로써 99% 이상의 밀도를 얻을 수 있다[9]. VPSF 공정은 100-300 torr로 감압된 밀폐된 챔버 내에서 코팅 공정이 진행되며, 이를 통하여 고상 입자의 용융효율을 증가시키고 코팅층의 산화를 최소화할 수 있으며 또한 코팅층의 기공과 같은 결함을 저감시킬 수 있다. 그러나 VPS는 대용량 진공장비로 인하여 공정 장비가 매우 고가이며, 또한 장비 운영비가 높은 단점이 있다. Atmosphere plasma spray forming (APSF)은 대기 중에서 코팅이 이루어지기 때문에 다양한 세라믹 코팅에 널리 이용되고 있으나, 금속의 경우에는 액적의 산화로 인하여 많은 제약이 있다.

본 연구에서는 atmospheric plasma spraying 공정에 의한 치밀한 텅스텐 성형체의 제조 가능성을 타진하고자, 플라즈마 스프레이 공정 및 후속 소결공정 과정에서 형성된 텅스텐 성형체의 미세조직 특성에 대하여 조사하였다. 특히 APSF의 공정조건 중 플라즈마 제트의 온도를 결정하는 주요인자인 아크전류를 변화시켜 텅스텐 성형체를 제조하였으며, 이에 따른 미세조직 및 결합 형성과정과 산화반응에 대하여 자세히 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에서 플라즈마 스프레이에 사용된 텅스텐

Fig. 1. Morphology of W feedstock powders.

분말은 미국 Praxair사의 Al1061F 분말이다. 텅스텐 분말은 부정형의 각진 형태와 치밀한 형태를 가지며 (그림 1), 10-40 μm 범위의 입도 분포와 $\sim 25 \mu\text{m}$ 평균입도(d_{50})를 나타내었다.

플라즈마 스프레이는 Praxair사의 SG-100 장비와 $\text{Ar}+\text{H}_2$ 혼합가스를 이용하여 대기 중에서 실시하였다. 치밀하고 균일한 텅스텐계 성형체를 얻기 위한 최적 공정 조건을 얻기 위하여, 먼저 텅스텐 분말을 이용하여 플라즈마 스프레이 공정 변수의 영향을 조사하였다. 본 연구에서는 플라즈마 스프레이의 가장 중요한 변수인 아크전류를 600-850A로 변화시켰으며, 이외에 플라즈마 아크 전압(36 V), 노즐과 기판과의 거리(120 mm) 그리고 분말 공급 양(30-35 g/min) 등은 고정하였다. 기판으로는 100×100×5 mm 크기의 알루미늄 판을 사용하였으며, 플라즈마 스프레이 공정 조건에 따른 적층 효율을 평가하기 위하여 용사 패턴과 시간을 일정하게 하였다. 최적화된 플라즈마 스프레이 조건에서 약 1 mm의 두께를 갖는 텅스텐 성형체를 제조하였다. 플라즈마 스프레이 된 텅스텐 성형체는 치밀화를 위하여 알루미늄 기판을 제거한 후 2500°C의 수소분위기에서 1시간 소결을 실시하였다.

텅스텐 스프레이 성형체 및 소결 성형체의 미세조직은 X-선 회절과 SEM을 이용하여 분석하였다. 텅스텐 성형체의 밀도는 아르키메데스 원리를 통한 비중을 측정한 후 텅스텐의 이론밀도(19.3 g/cm^3)와 비교하여 결정하였다. 또한 플라즈마 스프레이 과정 중의 산화반응 정도를 파악하기 위하여 각각의 공정조건에서 제조된 성형체의 산소함량을 Fisher-Rosemount사의 산소/질소 분석기(NOVA-5003 모델)를 이용하여 측

정하였다. 텅스텐 성형체의 경도는 Vickers 경도기에
서 500 g 하중 하에서 30번 이상 측정하여 평균값
을 구하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 플라즈마 스프레이 성형체

그림 2는 플라즈마 스프레이 공정에 의해 제조된
텅스텐 성형체의 광학현미경 미세조직이며, 플라즈마
아크전류에 따른 변화를 나타내었다. 고온의 플라즈
마 제트에 노출된 텅스텐 입자는 비행 중에 가열 및
용융되어지며, 입자의 크기 또는 주입된 플라즈마 제
트의 위치에 따라 완전 용융, 반용융 그리고 미용융
의 상태로 기관에 도달한다[12, 13]. 일부 소량의 미
용융 고상 입자들이 성형체 내에 혼입될 수 있으며
고상입자가 혼입된 곳에는 제한된 액상의 유동으로
인하여 주위에 기공을 형성한다. 아크전류가 낮을수
록 플라즈마 제트의 온도가 낮아지므로 반용융 또는

미용융된 텅스텐 액적의 분율이 증가하며, 그림 2에
서 관찰되는 바와 같이 텅스텐 성형체내에 구형의 미
용융된 입자들의 적층이 다소 증가하였다. 아크전류
가 증가함에 따라 성형체로 혼입된 미용융 텅스텐 입
자의 수는 크게 감소하였으며, 아크전류 750A 이상
에서는 미용융 액적의 적층이 거의 없이 비교적 균
일한 미세조직을 형성하였다. 그림 3은 아크전류
750A에서 제조된 텅스텐 성형체의 SEM 미세조직을
나타낸 것이며, 성형체는 수 μm 두께의 splat의 적
층으로 이루어져 있음을 알 수 있다. 개개의 텅스텐
splat은 적층 방향으로 성장한 columnar 결정립들로
구성되어 있으며(그림 3(a)), splat간의 경계는 얇은
기공층의 형성으로 뚜렷이 구분되어진다(그림 3(b)).
플라즈마 제트에서 완전 용융된 액적들은 고속으로
기관 또는 적층표면과 충돌함에 따라 disc형으로 변
화됨과 동시에 매우 빠른 냉각속도로 응고된다. Splat
은 낮은 온도를 갖는 기관으로의 열전달에 의하여 급
속히 응고되며, 그 결과 열전달 방향과 평행한 방향

Fig. 2. Microstructure of plasma sprayed W deposits as a function of plasma arc current: (a) 600A, (b) 650A, (c) 750A and (d) 850A.

Fig. 3. Fractured surface and cross-section micrograph of plasma sprayed W deposit showing splat quenched microstructure, columnar grain structure and intersplat pores.

Fig. 4. Thickness of plasma sprayed W deposits as a function of plasma arc current.

Fig. 5. Density of plasma sprayed W deposits as a function of plasma arc current.

으로의 결정립의 성장을 일으키게 된다. 일반적으로 액적의 냉각속도는 10^{5-8} K/s으로 매우 빠른 것으로 알려져 있다[13]. 텅스텐 splat 경계에서 관찰되는 기공층은 고온의 텅스텐 액적이 적층표면에서 급속히 고상으로 냉각됨에 따라 매우 큰 응고수축과 고상수축에 의하여 형성된다.

그림 4는 아크전류에 따른 플라즈마 스프레이 된 텅스텐 성형체의 두께를 나타낸 것으로, 아크전류가 높아짐에 따라 성형체의 두께는 크게 증가하였다. 이는 앞서 언급하였듯이 아크전류가 높아짐에 따른 용융액적의 온도와 분율의 증가의 결과이며, 결국 적층효율의 증가를 가져온다. 그림 5는 플라즈마 아크전류에 따른 텅스텐 성형체의 비중 및 밀도의 변화를 나타낸 것이며, 모든 조건에서 이론밀도의 83-86%의 높은 밀도를 나타내고 있다. 낮은 아크전류에서의 미

용융 입자의 적층으로 인하여 많은 양의 기공이 형성될 것으로 예상하였으나, 성형체의 밀도 변화는 아크전류의 변화에 따라 뚜렷한 경향을 나타내지 않았다. 이는 낮은 아크전류 조건에서도 성형체의 형성에 기여하는 미용융된 입자의 적층이 적으며, 대부분 완전 용융된 액적의 적층에 의하여 텅스텐 성형체가 형성되었기 때문으로 사료된다. 플라즈마 스프레이 된 텅스텐 성형체내의 대부분의 기공들은, 그림 3에서 보듯이, 미용융 입자의 적층에 따른 형성 보다는 개개의 용융 액적들의 급속한 응고에 따른 수축의 결과로 형성되었기 때문이다.

아크전류에 따른 플라즈마 스프레이 텅스텐 코팅층의 산소함량을 그림 6에 나타내었다. 초기 Praxair-W 분말의 산소함량이 0.065 wt% 인 것과 비교하여 플라즈마 스프레이 후의 텅스텐 성형체의 산소함량

Fig. 6. Oxygen content of plasma sprayed W deposits as a function of plasma arc current.

은 0.217-0.258 wt%로 증가하였으며, 이는 플라즈마 제트로 혼입된 대기 중의 산소와 가열/용융된 고온의 텅스텐 액적간의 반응에 의한 결과이다. 대기 중에서 플라즈마 스프레이를 수행했음에도 불구하고, 타 금속재료와 비교하여 텅스텐 코팅층은 비교적 낮은 산소함량을 나타내었다. 특히, 그림 6에 나타난 바와 같이 아크전류가 증가함에도 불구하고(플라즈마 제트 및 액적 온도의 증가를 수반) 코팅층의 산소함량은 거의 변화하지 않았다. 이러한 결과로부터 텅스텐 액적의 비행 중 산화반응 정도와 코팅층의 산소함량과는 직접적인 관계가 없음을 알 수 있다. 산소와의 반응에 형성된 산화텅스텐은 고온에서 쉽게 휘발되는 것으로 알려져 있으며[14], 비록 용융 스프레이 과정에서 텅스텐의 산화반응이 일어날지라도 이들 산화물이 성형체내로 혼입되어 적층되는 양은 극히 제한되는 것으로 사료된다.

아크전류의 변화에 따른 텅스텐 성형체의 미세경도의 변화를 그림 7에 나타내었다. 텅스텐 성형체의 경도는, 밀도와 마찬가지로, 아크전류의 영향을 거의 받지 않았으며, 모든 조건에서 210-230 Hv의 비슷한 값을 나타내었다. 이와 같은 결과는 성형체내 기공 및 결함의 양과 그 분포가 아크전류와 관계없이 비슷하게 형성되어 있기 때문에 기인한 것으로 사료된다. 즉, 대기 플라즈마 스프레이 텅스텐 코팅층은 플라즈마 제트 내에서 완전 용융된 액적들의 적층으로만 형성됨에 따라 스프레이 공정조건에 관계없이 비교적 균일한 미세조직과 결함의 분포를 나타낸다. 아크전류가 증가함에 따라 완전 용융된 액적의 수가 많

Fig. 7. Microhardness of plasma sprayed W deposits as a function of plasma arc current.

아지며 적층표면에 유입 및 적층되는 액적의 양은 증가하였지만, 이는 텅스텐 성형체의 미세조직의 변화를 일으키지 않았으며 단지 적층효율의 증가만을 가져온다.

3.2. 후속 소결 성형체

그림 8은 플라즈마 아크전류 850 A의 APSF에 의해 제조된 텅스텐 성형체를 수소분위기 하에서 2500°C에서 1시간 소결한 후의 단면 미세조직으로, 후속 소결공정에 의하여 성형체가 크게 치밀화 되었음을 확인할 수 있다. APSF 성형체와 후속 소결공정을 거친 성형체의 특성을 비교하여 표 1에 나타내

Fig. 8. Overall microstructure of W preform manufactured by atmospheric plasma spray forming and subsequent sintering at 2500°C for 1h.

Table 1. Characteristics of W preforms manufactured by plasma spraying routes

		Density (%)	Grain size (μm)	Hardness (Hv)
APSF	as-sprayed	86	-	210 $\pm$ 22
	sintered	98	17 $\pm$ 3	337 $\pm$ 20
VPSF[9]	as-sprayed	92	-	-
	sintered	94	30-40	300-360

Fig. 9. SEM microstructure of APSF/sintered W preform showing an equiaxed grain structure.

었다. 후속 소결공정을 통하여 텅스텐 성형체의 밀도는 이론밀도의 96%까지 증가하였으며, 또한 최종 성형체의 산소함량은 750 ppm 이하로 크게 감소하였다. 그림 8에서 보듯이 성형체내의 기공은 대부분 표면에 존재하고 있으며, 내부는 매우 낮은 기공도를 나타내고 있다. 표면 기공층을 제거한 후 소결 텅스텐 성형체의 밀도는 98% 이상을 나타내었다.

그림 9는 소결 텅스텐 성형체의 에칭 후의 SEM 미세조직을 나타낸 것으로, 플라즈마 용사의 splatted lamellae 조직으로부터 소결과정을 통하여 10-20 μm 크기의 등방성 결정립 조직으로(평균 결정립 크기 17 $\pm$ 3 μm) 변화되었음을 확인할 수 있다. 소결 후, 플라즈마 스프레이 성형체에 존재하였던 splat들 간의 경계면은 완전히 사라졌으며 기공의 형상은 미세한 구형의 형상을 나타내었다. Splat 경계면에 존재하였던 미세 기공층의 소멸로 인하여 소결 텅스텐 성형체는 337 $\pm$ 20 Hv의 높은 경도 값을 나타내었다.

본 연구의 APSF 및 후속 소결공정에 의하여 제조된 텅스텐 성형체와 Plasma Processess Inc.에서 보

고한[9] VPSF 성형체의 특성을 비교하여 표 1에 나타내었다. Plasma Processess Inc.에서 보고한 VPSF 텅스텐 성형체의 자세한 소결조건은 알려져 있지 않다. 플라즈마 스프레이 공정에서의 텅스텐 성형체의 밀도는 VPSF에 의한 것이 월등히 치밀하였으며, 이는 진공 또는 감압(불활성분위기와 병행) 하에서 기판을 예열할 수 있기 때문이다. 즉, 기판의 충분한 예열과 플라즈마 스프레이 동안에 적층표면의 온도를 증가시킴에 따라 액적간의 결합을 유도하고 splat 경계에서의 기공의 형성을 최소화할 수 있다[12]. 반면에 APSF는 산화반응을 최소화하기 위하여 적층표면의 온도를 급격히 낮게 제어하여야 하며, 이로 인하여 적층 액적의 과도한 응고수축을 초래하고 결국 splat 경계에 다량의 기공층을 형성하게 된다. APSF에서의 기판 예열의 영향을 조사하기 위하여 불활성분위기의 적용을 현재 검토 중에 있다. 비록 APSF에 의하여 제조된 텅스텐 성형체가 상대적으로 높은 기공률을 갖더라도, 본 연구 결과에서 보듯이 후속 소결공정에 의하여 최종 성형체의 밀도를 98% 이상까지 얻을 수 있다. 텅스텐 성형체의 경도는 표 1에 나타나 있듯이 VPSF와 APSF의 두 경우 모두 비슷한 값을 나타내었으며, 고온 특성에 가장 큰 영향을 미칠 것으로 예상되는 등축정 결정립 크기는 APSF 성형체가 10-20 μm 로 VPSF 성형체의 30-40 μm 보다 미세하였다. 결론적으로 치밀하고 우수한 특성의 텅스텐 성형체를 제조함에 있어 VPSF와 비교하여 가격 경쟁력과 설비운영에 장점이 있는 APSF의 적용가능성을 본 연구를 통하여 확인하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 atmospheric plasma spray forming 공정에 의한 고밀도 텅스텐 성형체의 제조 가능성을 타진하고자, 용사공정 및 후속 소결공정 과정에서의 텅스텐계 성형체의 미세조직학적인 특성에 대하여 조사하였다. 텅스텐 스프레이 성형체는 플라즈마 제트 내에서 완전 용융된 액적들의 적층으로 이루어져 있었으며, 적층 후 액적의 급속한 응고의 결과로 splat들 간의 뚜렷한 경계와 미세기공층을 형성하였다. 텅스텐 스프레이 성형체의 기공도, 밀도, 산소함량, 경도 등은 용사공정조건에 영향을 받지 않았으며, 단지 성형체의 두께, 즉 적층효율은 플라즈마 아크전류가

증가함에 따라 크게 증가하였다. 본 연구에서 대기 플라즈마 용사에 의해 제조된 텅스텐 성형체는 이론 밀도의 84-87%의 밀도와 0.2-0.3 wt%의 비교적 낮은 산소함량을 나타내었다. 후속 소결공정을 통하여 10-20 μm 등방성의 결정립과 98%의 밀도를 갖는 텅스텐 성형체의 제조가 가능함을 확인하였다.

참고문헌

- [1] E. Y. Ivanov, C. Suryanarayana and B. D. Bryskin: Mater. Sci. Eng. A, **A251** (1998) 255.
- [2] R. M. German and V. Ham: Int. J. Powder Metall., **12** (1976) 115.
- [3] N. M. Hwang, Y. J. Kim and D. Y. Yoon: Scripta Mater., **42** (2000) 421.
- [4] Y. Boonyongmaneerat: J. Mater. Proc. Tech., **209** (2009) 4084.
- [5] M. B. Dickerson, P. J. Wurm, J. R. Schorr, W. P. Hoffman, P. G. Wapner and K. H. Sandhage: J. Mater. Sci., **39** (2004) 6005.
- [6] E. P. Kim: J. Korean Powder Metall. Inst., **5** (1998) 42.
- [7] S. Shi and J. Hwang: J. Min. & Mater. Charac. & Eng., **2** (2003) 145.
- [8] B. Riccardi, R. Montanari, M. Casadei, G. Costanza, G. Filacchioni and A. Moriani: J. Nuclear Mater., **352** (2006) 29.
- [9] R. Hickman, T. McKechnie and S. O'Dell: 39th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference, Huntsville, Alabama (2003) 5236-1.
- [10] K. E. Rea, V. Viswanathan, A. Kruize, J. Th. M. De Hosson, S. O'Dell, T. McKechnie, S. Rajagopalan, R. Vaidyanathan and S. Seal: Mater. Sci. Eng. A, **A477** (2008) 350.
- [11] K. H. Baik: Mater. Trans., **47** (2006) 1198.
- [12] K. H. Baik, P. S. Grant and B. Cantor: Acta Mater., **52** (2004) 199.
- [13] L. Pawlowski: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, John Wiley & Sons (1995).
- [14] I. Barin: Thermochemical Data of Pure Substances, 3rd Edition, VCH, Weinheim (1995).