

상압 플라즈마 용사의 공정조건에 따른 세라믹 피막의 특성

주원태, 최병룡, 홍상희

서울대학교 원자핵공학과

Effect of Processing Conditions for Atmospheric Plasma Spraying on Characteristics of Ceramic Coatings

W. T. Ju, B. L. Choi, and S. H. Hong

Dept. of Nuclear Engineering

Seoul National University, 151-742, Korea

Abstract

The characteristics of the high-performance ceramic coatings fabricated on the optimum processing conditions for the atmospheric plasma spraying are evaluated by various material tests and analyses. The optimum processing parameters for the plasma spraying are determined by using the two-level orthogonal arrays of fractional factorial testing method as a statistical approach. Material tests for the coating specimens are carried out to evaluate microstructure, hardness, adhesion strength, and deposition efficiency. The properties of $Al_2O_3-13\%TiO_2$ coating are discussed with regard to the effective processing parameters. The decarburization effect of $WC-12\%Co$ coating is examined by XRD analysis in terms of the arc power and the secondary gas species. The hardness of $Al_2O_3-13\%TiO_2$ coating is increased with the arc power and shows the maximum value at around 40 lpm of Ar gas flowrate, which appears to be the most critical parameter on the deposition efficiency. For reducing the decarburization of $WC-12\%Co$ coating, the injection of inert He gas instead of reactive H_2 gas as a secondary gas is more effective than the dropping of arc power to lessen the plasma enthalpy.

1. 서 론

최근 산업의 각 분야에서 내식성, 내마모성, 내열 및 단열성, 전기 절연성, 표면 마찰 특성, 선택적 이온 투과 기능 등을 가진 세라믹 피막의 사용도가 높아짐에 따라 고기능성 세라믹 피막의 제조 기법에 대한 관심이 높아지고 있다.^{1,2)} 특히 고온점의 세라믹을 도포하는 방법으로 초고온 열플라즈마를 이용한 플라즈마 용사법이 가장 각광을 받

고 있다. 플라즈마 용사법은 Fig. 1에서 볼 수 있듯이 용사기로부터 분출되는 고온 고속의 플라즈마 제트 속에 분말 형태의 피막재를 주입시킴으로써 분말이 일정한 궤도를 따라 불꽃 속을 비행하며 용융됨과 동시에 플라즈마 제트의 축 방향으로 가속되어 모재 위에 뿌려지고 급냉 응고되는 과정을 거쳐 원하는 특성의 피막을 형성하는 방법이다.¹⁻⁴⁾ 이때 플라즈마는 용사기 내부에서 형성되는 고전류 저전압의 아크 방전에 의해 생성되고,

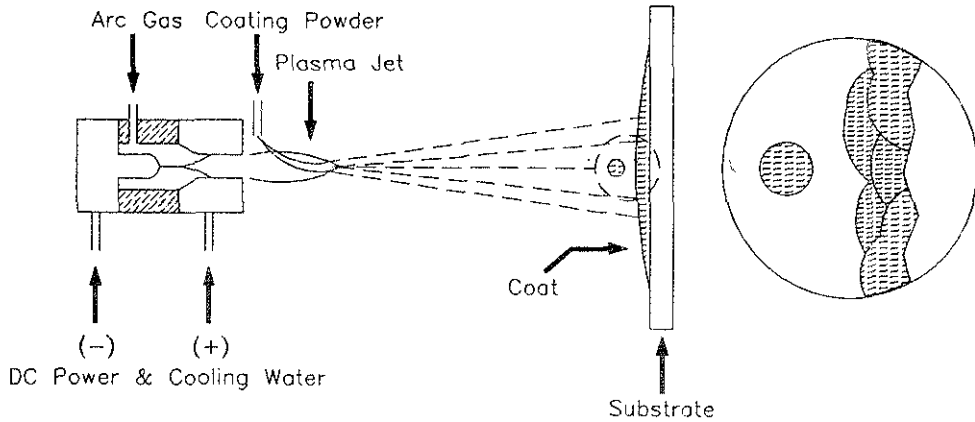


Fig. 1. Schematic diagram of plasma spray coating.

노즐을 통해 분출되면서 초음속의 제트를 형성하게 된다. 따라서 일반적인 화염 용사에 비해 불꽃 중심의 온도가 약 15000~20000K로 월등히 높고, 분사 속도도 ~500m/s로 매우 빠르기 때문에 특히 고용점의 세라믹 피막 제조에 유리하다. 또한 플라즈마 용사에 의한 피막의 부착력은 주로 용융된 피막재와 거친 모재 표면 사이의 기계적인 결합으로 이루어지므로 모재나 피막재의 물성에 거의 제한받지 않고 피막의 사용 환경과 목적에 적합한 피막재를 선택하여 피막을 도포할 수 있으며, 용사시 모재의 온도를 200℃ 이하로 유지할 수 있어 모재의 열적인 충격이나 변형을 줄일 수 있고, 불활성 가스나 분위기 가스의 조절로 피막재의 산화나 질화 반응으로 생성된 불순물에 의한 피막의 기능 저하를 최소화할 수 있다.⁵⁾ 이에 덧붙여 일반적인 표면 처리법에 비해 상당히 두꺼운 피막을 짧은 시간 내에 얻을 수 있는 장점도 가지고 있다. 그러나 피막재를 용융시키는 열원인 아크 플라즈마의 특성을 제어하는 변수가 많고 변화 범위가 넓어 안정된 열원으로서의 역할 수행이 어려워 균일한 피막을 얻기 어려우며 재현성이 떨어지는 단점이 있기 때문에 양질의 피막을 얻기 위해서는 이 문제를 극복하는 것이 가장 중요하다. 본 연구는 통계적 공정 분석법을 이용하여 자체적으로 개발한 플라즈마 용사기로⁶⁾ 피막의 특성에 영향을 가장 많이 미치는 플라즈마 관련 변수와 피막 제조 공정 조건에 따라 제조된 피막의 특성 변화를 분석함으로써 최적의 피막 형성 조건을 찾고 피막의 특성을 선택적으로 제어할 수 있도록

하고자 한다. 또한 대표적인 주요 공정변수-용사기 출력, 1차 가스 유량, 2차 가스 유량, 용사거리-두께, $Al_2O_3-13\%TiO_2$ 피막의 경도, 미세조직, 부착 효율 등에 미치는 영향을 살펴봄으로써 용사기의 운전 변수 영역을 파악하고, WC 피막 제조시 가장 큰 문제로 제기되는 탈탄화 반응을⁷⁾ 제어하기 위해 용사기 출력 및 2차 가스 종류에 따른 WC-12%Co 피막의 탈탄화 반응의 정도를 XRD을 이용하여 관찰함으로써 이들 공정 변수들이 피막의 특성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 용사 공정 실험 장치

플라즈마 용사법으로 세라믹 피막을 제조하기 위하여 본 실험실에서 자체 설계 제작한 직류 non-transferred형 플라즈마 용사기를 사용하여 Fig. 2와 같이 상압 플라즈마 용사 피막 제조 시스템을 구성하였다. 상압 플라즈마 용사 피막 제조 시스템은 주요 설비로서 최대출력 80kW를 얻을 수 있는 직류 전원 공급장치, 4가지 아크 가스를 선택적으로 주입시킬 수 있는 가스 공급장치, 분말 공급기, 중앙 제어 조절계, 집진 설비 등으로 이루어져 있다. 피막재 분말은 압축공기에 의한 진동과 분말 이송가스에 의해 분말 주입기로부터 플라즈마 제트 내에 투입되며, 3축으로 움직이는 용사기 이송장치와 모재 회전 테이블에 의해

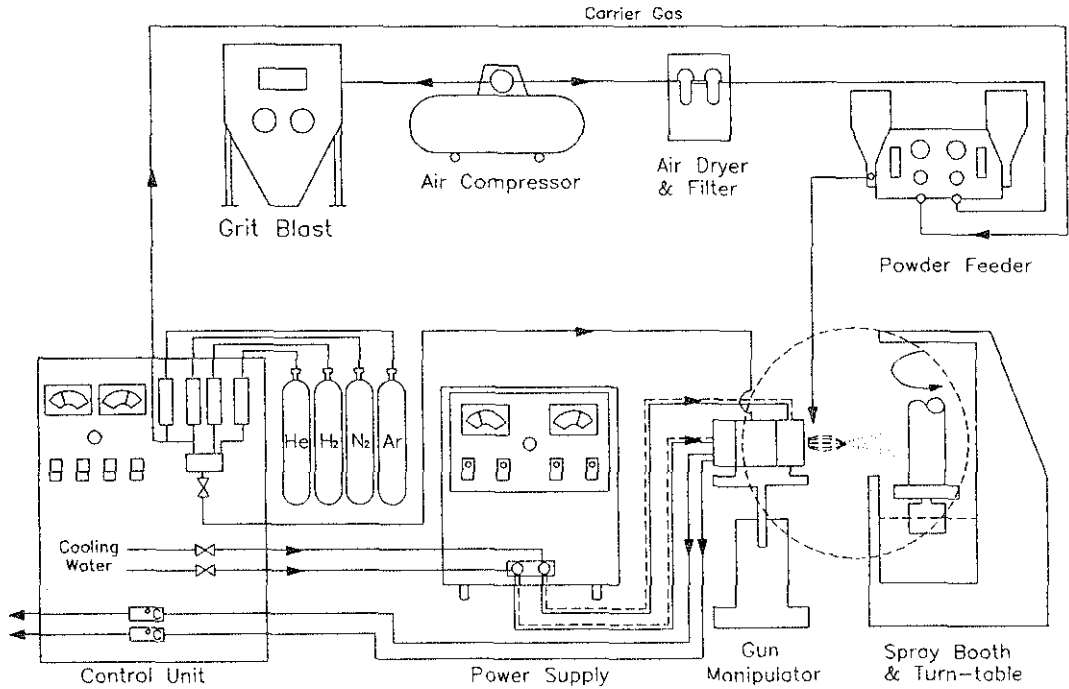


Fig. 2. Atmospheric plasma spray system.

용사 거리와 용사 이송 속도를 조절하면서 용사 피막을 얻을 수 있다.

2.2 최적 용사 공정 조건 결정 방법

용사 공정 변수의 최적화 작업은 취급해야 할 변수가 다양하고 변화폭이 크기 때문에 모든 경우에 대한 실험은 거의 불가능하다. 따라서 실험 횟수를 줄이면서 각 변수의 영향을 관찰할 수 있는 통계적 공정 분석법으로 부분 요인 시험법을 본 실험에 도입하였다. 특히 본 실험에서는 기본적으로 Table 1과 같은 직교 배열표를 이용하고 인자(공정 변수)들 사이의 상호 작용을 무시함으로써 실험 횟수를 줄이면서도 많은 공정 변수에 대한 정보를 얻을 수 있도록 하였다. Table 1의 직교 배열표는 각각 2개의 지표(level) 변화(+와 -)를 가지는 7가지 공정 변수의 영향을 8번의 실험을 통해서 얻은 각 시편들을 분석하여 알아낼 수 있음을 보여주고 있다. 즉, 8개의 제작된 시편의 특성 평가치를 가지고 임의의 한 공정 변수에 대해서 '+'와 '-'의 지표중 더 적합한 변수값을 결정함에 있어서 시편에 포함되어 있는 나머지 여섯

공정 변수의 영향을 서로 직교하게 배열함으로써 배제할 수 있음을 나타낸다.⁸⁾ 따라서 최적 공정 변수값은 직교 배열표에 의한 규칙대로 여러개의

Table 1. Table of orthogonal array.

(+ and - which are two different levels of each processing parameter are determined for each specimen by a rule of level products as shown in the last row)

Specimen	Processing Parameter						
	A	B	C	D	E	F	G
1	+	+	+	+	+	+	+
2	+	+	-	+	-	-	-
3	+	-	+	-	+	-	-
4	+	-	-	-	-	+	+
5	-	+	+	-	-	+	-
6	-	+	-	-	+	-	+
7	-	-	+	+	-	-	+
8	-	-	-	+	+	+	-
Level Products	A	B	C	AB	AC	BC	ABC

공정 지표값을 달리하여 제작한 각 피막 시편들의 특성을 분석하여 점수화한 평가치를 비교함으로써 공정 변수들의 우월지표를 찾아내어 결정할 수 있다. 플라즈마 용사법에 의한 피막 제조 공정에 있어서 피막의 특성에 직접적으로 관련되는 공정 변수로는 플라즈마 관련 변수, 분말 주입계 변수, 모재 상태 변수, 용사 거리 및 용사기 이송 속도 등 매우 많으나, 본 실험에서는 피막의 특성에 영향을 가장 많이 미치는 것으로 알려진 변수로서 플라즈마 발생 장치에 관련된 용사기 출력, 1차 가스 유량, 2차 가스 유량의 최적값과 용사 거리, 모재 회전 속도, 분말 공급량에 대하여 최적값을 구하였다.

2.3 용사 공정 실험 절차

2.3.1 전처리

용사에 의해 제조되는 피막의 부착력은 주로 모재와 피막재 사이의 기계적인 맞물림 결합으로 형성되므로 모재의 표면 상태가 가장 우선하는 변수로 작용한다. 따라서 본 실험에서는 시편을 신나 및 아세톤으로 세척하고, 모재의 표면적을 넓히고 거칠게 하기 위해 60mesh 알루미늄 입자를 2bar의 압축 공기에 실어 분사하는 blasting 작업을 한 후 압축 공기로 표면의 잔류 이물질을 제거하였다. 이때 시편의 표면 조도는 평균 R_a 가 $5.6\mu\text{m}$, 최대 R_{max} 는 $55.4\mu\text{m}$ 로 측정되었다. 또한 피막 형성시 응용된 분말의 급냉에 의한 열충격 및 잔류 응력을 줄이기 위해 모재 지지대를 가열하여 간접적으로 시편이 예열될 수 있도록 하였다.

2.3.2 용사 피막 제조

산업적으로 활용도가 높은 8종의 세라믹과 1종의 접합 금속 분말을 피막재로 하고 Al 모재 위에 상압 중에서 용사하여 피막 시편을 제조하였다. 각 피막을 제조함에 있어 공정 변수로 용사기 출력, 1차 가스 유량, 2차 가스 유량, 모재 회전 속도, 분말 공급량, 용사 거리들을 변화시켜 시편을 제조하였다. 그러나 본 실험에서는 앞에서 설정한 6가지 공정 변수 각각의 범위를 5~7단계로 나누어 비교 지표로 삼았기 때문에 직교 배열표를 사용하여도 실험 횟수와 실험에 소요되는 시간이 방대해진다. 따라서 비교 대상이 되는 모든 시편을 짧은 시간 내에 연속적으로 제작함으로써 용사기

의 전극 상태 변화에 따른 오차를 극복하기 위해 Table 2의 예와 같이 각 공정 변수별로 나뉘어진 비교 지표 중에서 앞선 실험을 통한 경험과 기존 용사 장비의 공정 변수를 고려하여 가장 적절한 공정 변수값이라고 예상되는 값을 기준 지표(+)로 정하고 나머지 지표(-)와 비교하는 형태의 직교 배열표로 실험 계획표를 작성하였다. 즉 Table 2에서 Cr_2O_3 피막 제조에 사용된 기준 지표값(+)은 용사기 출력 33kW, 알곤 유량 35lpm, 수소 유량 8lpm, 모재 회전 속도 120lpm, 분말 공급량 3.06kg/hr, 용사 거리 9cm 이며, Table 1과 같은 직교 배열표 작성시 이들 기준값들은 '+'로 표시된 칸에 적용되었고, Table 2에서 4개의 '-' 지표값들은 각각 Table 1의 '-'로 표시된 칸에 적용하여 4개의 직교 배열표를 작성하여 실험을 하였다. 이런 방법으로 한 종류의 피막재에 대해 각 공정 변수의 모든 영역을 비교하는데 필요한 32~48개의 시편을 짧은 시간에 연속적으로 제작할 수 있어 용사기의 불연속 사용시 나타날 수 있는 오차를 최소화시킬 수 있다. 기타 고정 변수로 분말 주입구는 용사기 출구에서 분사 방향으로 6mm, 노즐 중심에서 반경 방향으로 9mm에 위치시키고, 분말이 플라즈마 제트 축에 대해 90°로 주입되도록 고정시켰다. 분말 이송 가스와 분말 공급 장치의 운전 변수는 Metco사의 자료에 나타난 값을 취했고,⁸⁾ 수직 방향의 용사기 이송 속도는 2cm/s로 고정시켰다.

2.4 피막 특성 평가

피막 제조의 최적 공정 조건은 비교지표 직교 배열에 의해 서로 다른 공정 조건으로 제조한 피

Table 2. Levels of processing parameters for the plasma spray coating of Cr_2O_3 in the factorial test.

Processing Parameter	Level				
	1 (-)	2 (-)	3 (+)	4 (-)	5 (-)
Plasma Gun Power(kW)	25	30	33	38	43
Primary Gas(Ar) Flowrate(lpm)	25	30	35	40	45
Secondary Gas(H ₂)Flowrate(lpm)	4	6	8	10	12
Turn-table Rotation(rpm)	60	80	120	160	180
Powder Feedrate(kg/hr)	1.88	2.38	3.06	3.28	4.02
Spray Distance(cm)	7	8	9	10	11

막 시료들을 대상으로 하여, 피막 단면 SEM 사진의 미세 조직, 기공율, 부착 정도, 부착 효율을 상대적으로 비교 평가하여 결정하였다. 용사에 의해 형성되는 피막에 내포되어 있는 결함들로는 덜 용융된 피막재 분말 입자와 grit blast 잔류 입자, 상압 중의 공기와 반응한 산화물 또는 질화물 형태의 불순물, 그림자 효과나 조면화된 모재 표면에 의해 용융 피막이 채워지지 않은 기공, 세라믹 피막재와 금속 모재 간의 열특성 차이 때문에 나타나는 잔류 응력에 의한 균열 및 박리 등이 있다. 따라서 미세 조직 분석은 이러한 결함을 조사함으로써 용사에 의해 생성되는 피막 형성 과정에 대한 종합적인 정보를 알려주므로 최적 공정 조건을 찾기 위한 가장 적절한 평가 기준이 된다. 본 실험에서는 피막의 기공율을 부피비로 계산하기 어려워 SEM 사진에서 기공이 차지하는 면적비로 대체하였으며 그 외 앞서 언급한 결함들을 고려하여 단면 사진을 전체적으로 평가하였다. 피막재의 부착 효율은 피막의 기계적 특성에는 직접적인 영향이 없으나 피막재가 용융된 정도를 간접적으로 알 수 있게 해주는 것으로 공급 분말 질량에 대한 피막 질량의 비로 나타낸다. 피막 도포 전후의 시편 질량을 1mg단위까지 측정하여 피막 질량을 얻고, 분말 공급량은 용사기가 모재 표면에 피막재를 분사하면서 이동한 실시간을 계산하여 같은 시간 동안 분말 공급기에서 주입되는 분말의 질량을 측정함으로써 부착 효율을 계산하여 최적 공정 변수 결정에 반영하였다. 각 시편의 평가 점수를 앞서 소개한 직교 배열법에서 공정 변수의 지표 평가치로 대입하여 우월비를 계산하고

설정된 기준 비교 지표와 간접적으로 비교하여 최적 공정 변수를 결정하였다.

다음으로 찾은 최적 공정 변수에 의해 제조된 최종 시편에 대해선 부착 강도, 경도, 성분 변화 측정을 추가하여 피막 특성을 조사하였다. 피막의 부착력은 ASTM C-633-79에 규정된 방법으로 측정하였으며, 측정 오차를 감안하여 동일 조건의 시편을 3개씩 제작 하여 인장 실험을 통해 얻어진 인장 파단 하중을 시편의 표면적으로 나누어 부착력을 계산하고 평균값을 취하였다. 피막의 경도는 microvickers 경도계를 사용하여 indenter에 가해주는 하중을 300gf로 하여 피막의 단면에 대해 5번 이상 측정하여 평균을 취하였다. 공정 변수값에 따라 나타나는 피막재의 성분 변화를 파악하기 위하여 XRD(X-Ray Diffraction)법을 이용하여 피막재 원료 분말과 용사 피막의 성분을 분석 비교하여 성분 변화를 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 용사 공정 변수의 최적값

Table 3에서 예를 든 Cr_2O_3 의 경우에 기준 지표의 평가치를 "1"로 두고 기공율, 미세 조직 상태, 부착 효율을 평가하여 각 공정 변수에 대한 비교 지표의 우월비를 얻은 결과가 Fig. 3에 나타나 있다. 여기서 최적 공정 변수를 결정하는 과정을 살펴보면 기공율을 낮추기 위해서는 출력이 낮은 것이 유리하게 나타나 있으나 미세 조직이나 부착 효율에 의한 평가를 고려하여 38kW를 채택

Table 3. Optimum processing parameters for the plasma spray coatings of ceramics and bond-coat metal.

Coating Material / Processing Parameters	Cr_2O_3 (90%)	Al_2O_3 13% TiO_2	WC 12%Co	Al_2O_3 (98%)	TiO_2 (98.5%)	ZrO_2 24%MgO	ZrO_2 8% Y_2O_3	Fe_2O_3	Ni-Cr 6%A1
Arc Power (kW)	38	33	33	36	36	36	35	28	36
Arc Current (A)	540	500	500	560	560	520	500	460	600
Arc Voltage (V)	70	65	65	65	65	70	70	60	60
Ar Flowrate (lpm)	30	33	41	33	33	39	30	40	33
H_2 Flowrate (lpm)	12	8	8	10	8	10	12	4	6
Turn-table Rotation (rpm)	120	140	100	80	100	180	120	160	100
Powder Feedrate (kg/hr)	3.06	2.96	2.4	2.25	3.58	3.65	2.71	1.9	2.5
Spray Distance (cm)	9	10	10	8.5	12	12	9	9.5	12

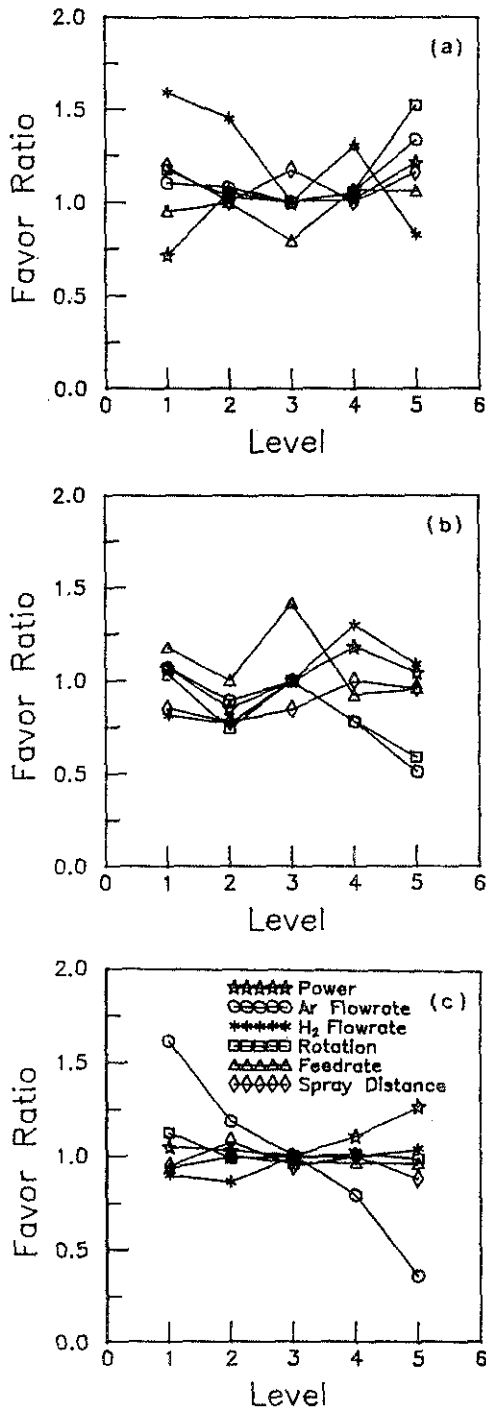


Fig. 3. Favor ratios of the levels of processing parameters for the plasma spray coating of Cr₂O₃ in the factorial test. (a) Porosity (b) Microstructure (c) Deposition efficiency

하였고, 알곤의 유량은 세가지 평가에서 적을수록 양호하다고 나타났으나 용사기의 출력이 38kW인 점을 감안하여 용사기의 안정적 운전을 위해 30lpm으로 정하였고, 수소의 유량은 12lpm 일때가 가장 좋은 것으로 분석되었다. 그 외에 모재 회전 속도, 분말 공급량, 용사 거리는 부착 효율에는 거의 영향을 미치지 못하는 것으로 나타났다. 따라서 기공율과 미세 조직 평가를 기준으로 모재 회전 속도는 120rpm, 분말 공급량은 0.85g/s, 용사거리는 10cm로 결정하였다. 그러나 용사거리에 따른 부착 효율의 변화가 거의 없는 것은 비교 실험에서 설정한 최대 용사 거리가 분말의 재응고가 일어나는 거리보다 가깝게 설정되었음을 나타내며 용사 거리를 더 멀리하면 용융된 분말의 재응고에 의해 부착 효율의 급격한 감소가 나타날 것으로 예상된다. Cr₂O₃ 피막 이외에 위와 같은 방법으로 본 실험을 통해 얻은 세라믹 및 접합 피막의 최적 공정 변수값들은 Table 3에 나타나 있다.

3.2 공정 변수에 따른 Al₂O₃ - 13%TiO₂ 피막의 특성 변화

용사 공정 변수 중에서 가장 피막의 특성에 영향을 많이 미치는 변수로 아크 플라즈마의 특성에 관련된 용사기 출력, 1차 가스 Ar 유량, 2차 가스 H₂ 유량과 용융 분말의 재응고와 관련지어 생각할 수 있는 용사 거리가 대표적이다. 따라서 본 실험에서는 Al₂O₃ - 13%TiO₂ 피막 제조 공정에 있어서 위의 4가지 변수가 피막 시료의 기공율, 경도, 부착 효율에 미치는 영향을 조사하였다. 여기서 각 공정 변수 변화가 피막의 특성에 미치는 영향은 나머지 공정 변수들을 찾은 최적값으로 고정하고 한가지 공정 변수의 지표값만을 변화시켜가면서 시편을 제조하여 피막 특성 변화로 찾았다. 이 실험에서 사용한 각 공정 변수의 지표값들은 Table 4와 같으며 지표 3이 최적 공정 변수값이다.

3.2.1 기공율

피막의 기공율은 부피비로 정의되나, 피막 단면 SEM 사진에 나타난 기공을 면적비로 계산하여 상대적으로 간접 비교하였다. Fig. 4를 보면 용사기 출력이 증가하면서 기공율이 낮아짐을 볼 수 있는데 이는 출력의 증가로 인하여 분말이 용융되

Table 4. Levels of processings for $Al_2O_3-13\%$ TiO_2 coatings.

Processing Parameter	Level				
	1	2	3	4	5
Power (kW)	25	30	35	40	43
Ar Flowrate (lpm)	25	30	35	40	45
H ₂ Flowrate (lpm)	5	6	8	10	12
Spray Distance (cm)	9	10	11	12	

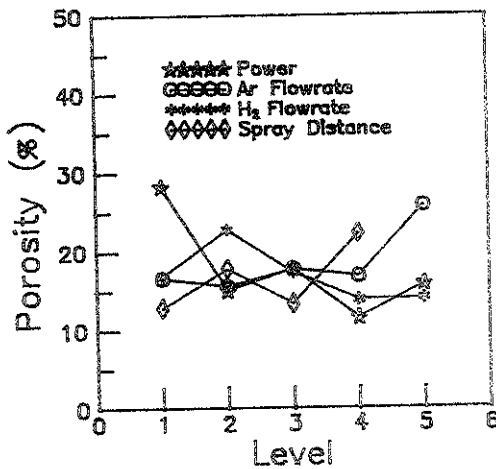


Fig. 4. Dependence of porosity of $Al_2O_3-13\%$ TiO_2 coating on the levels of processing parameters.

는 정도가 향상되었음을 시사해 주는 것으로 응용된 분말이 모재 표면에 부착될 때 유동성이 좋아졌음을 나타내고 있다. 알곤 유량이 감소할수록 기공이 감소함을 볼 수 있는데 이는 알곤 유량에 대한 수소의 혼합비가 증가되어 플라즈마의 에너지 밀도가 높아져 분말의 용융상태가 좋아진 증거라고 보여진다. 즉 알곤 유량의 증가는 플라즈마 제트의 속도를 높여 분말 분사 속도가 향상되거나 분말의 용융이 원활하지 못한 것으로 보여진다. 용사 거리가 증가할수록 기공이 늘어남을 볼 수 있는데 이는 용융 분말의 비행거리 증가로 인한 냉각 효과로 보여진다. 즉 분말의 재응고로 인하여 유동성이 떨어지므로써 모재 표면에 부착될 때 그림자 효과가 커지고 심한 경우 완전히 재응고된 분말 입자가 피막 내에 적층되는 것으로 생각할 수 있다. 수소 유량에 대해서는 거의 큰 변화를 관측할 수 없으나 6lpm에서 최고치를 보이

고 다소 감소하는 것을 볼 수 있다. 이러한 감소 정도는 수소 첨가에 의한 플라즈마의 열량 증가로 예상되는 기공의 감소 정도에 비해 나타나는 효과가 아주 미약하다고 볼 수 있다. 이는 수소 혼합이 균일하게 이루어지지 않아 플라즈마 기체의 성분이 균일하지 못하게 됨으로써 나타나는 용사기 출력의 잦은 변동에 기인한 것으로 생각된다. 용사기 출력과 용사 거리에 따른 대표적인 피막의 단면 사진이 Fig. 5에 제시되어 있다. 단면 사진을 400개의 grid로 나누어 계산한 기공의 면적비는 각각 (a)28%, (b)15%, (c)13%, (d)22%로 나타났으나 부피비로 기공율을 계산하면 이보다 낮아질 것으로 생각된다.

3.2.2 정도

Fig. 6에서 용사기 출력에 따라서 정도가 증가하고 있음을 볼 수 있다. 이는 앞선 기공율 변화와 같이 출력 증가로 인해 유동성과 분사 속도가 증가됨에 따라 보체에 밀착될 때 치밀한 피막을 형성하여 정도 역시 증가한 것으로 해석할 수 있다. 알곤 유량에 대해선 40lpm에서 최고치를 갖는 것으로 나타나며 43lpm에서 감소하는 것으로 보아 Fig. 4의 기공율 변화에 부합하는 결과로 기공율의 증가가 정도를 저하시키는 것으로 나타났다. 또한 기공율 변화가 40lpm까지는 거의 변화가 없다가 43lpm에서 급격히 증가한 것과 정도가 40lpm까지 서서히 증가해 최고값을 갖는 것을 고려해 볼 때 40lpm까지는 플라즈마의 에너지 밀도 감소로 인한 분말의 불충분한 용융이 분사 속도의 증가로 인한 치밀한 피막 조직의 정도 증가를 저해하지 못하는 것으로 분석할 수 있다. 그러나 40lpm 이상에서는 플라즈마의 에너지 밀도가 더욱 감소함에 따라 피막재를 충분히 용융시키지 못하고 기공이 급격히 증가되어 정도의 감소가 나타난 것으로 보여진다. 수소 유량이 증가하면 플라즈마의 열특성이 향상되므로 다소 정도값이 커지는 경향이 보이나 수소 유량이 증가함에 따라 용사기 출력이 안정되지 못하여 약간씩 전체적인 경향이 깨어지는 것을 볼 수 있다. 용사거리가 멀어짐에 따라 정도값이 약간 감소하는 것은 응용된 입자가 부분적으로 재응고 과정을 거치게 되며, 입자의 분사 속도도 거리에 따라 급격하게 떨어지므로 밀착력이 약해져 피막의 밀도가 저하되기 때문으로 생각된다.

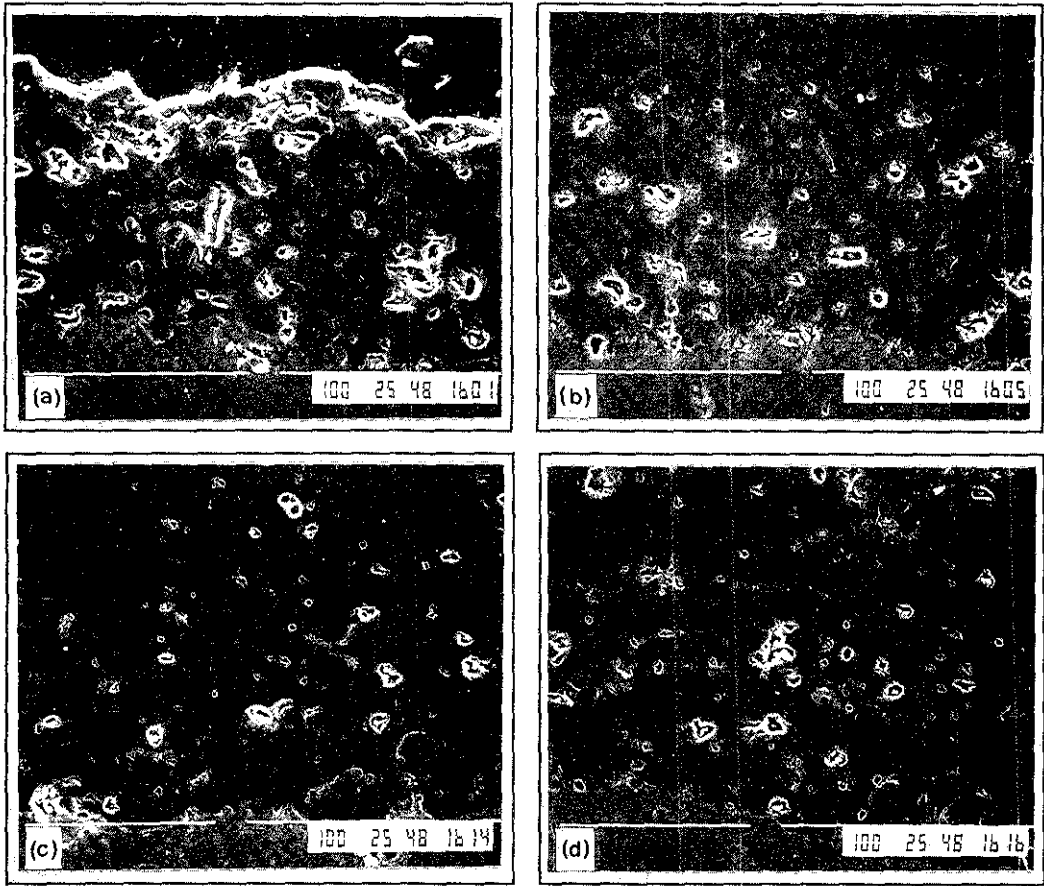


Fig. 5 SEM photographs of $Al_2O_3-13\%TiO_2$ coatings sprayed with the powers of (a) 25kW, (b) 43kW and the spray distances of (c) 9cm, (d) 12cm.

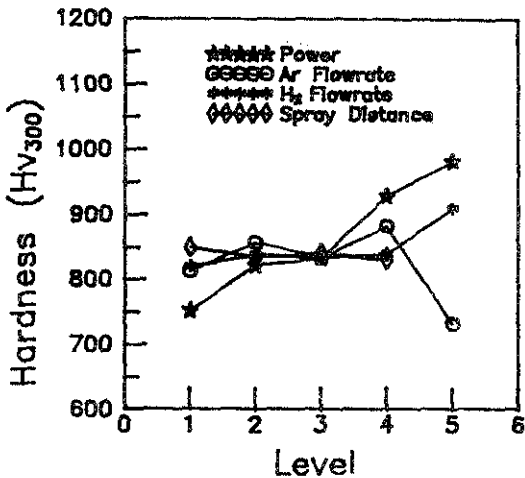


Fig. 6. Dependence of microhardness of $Al_2O_3-13\%TiO_2$ coating on the levels of processing parameters.

3.2.3 부착 효율

Fig. 7을 보면 용사기 출력이 25kW와 30kW 구간에서는 부착 효율이 급격히 증가 하나 30kW 이상인 경우에는 거의 변화가 없는 것으로 나타나는데 이는 플라즈마 불꽃에 주입되는 분말 입자의 속도와 플라즈마 제트의 유속간의 백터합으로 결정되는 입자의 경로 중 불꽃의 중심부를 지나는 거의 모든 분말을 용사기 출력 30kW 이상이 되면 용융시킬 수 있는 것으로 해석된다. 알곤 유량은 플라즈마 유속과 에너지 밀도에 직접적으로 관련되므로 유량이 적은 경우에는 외부에서 주입된 분말 입자가 플라즈마 속에 깊이 침투할 수 있고 전체적으로 분사되는 속도가 느려 플라즈마 속에 오래 머물게 되면서 충분한 열량을 받음으로써 용융되는 분말의 양이 많아진 것으로 보여진다.

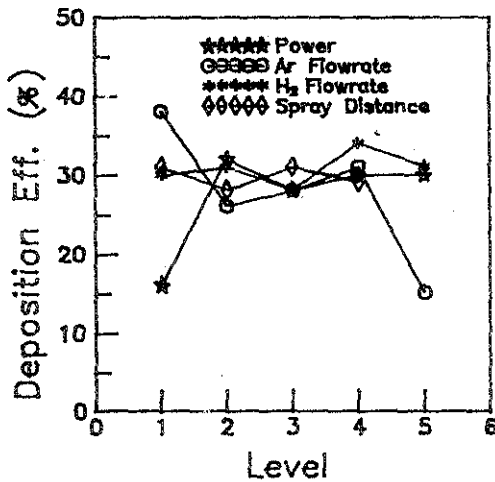


Fig. 7. Dependence of deposition efficiency of $Al_2O_3-13\%TiO_2$ coating on the levels of processing parameters.

수소 유량의 변화에 대해서는 유의할만한 큰 변동이 관찰되지 않는데, 이는 실험 범위인 4~12lpm의 경우에는 플라즈마 제트의 열용량이 충분하여 수소의 첨가량에 의한 열량 증가보다 분말의 제도가 더 큰 영향을 미치고 있음을 시사해 주고 있다. 용사 거리에 대해선 약간의 변동이 관찰되나 실험 영역인 9~12cm에서는 유의할만한 경향은 나타나지 않는 것으로 보여진다. 이는 실험 영역에서는 비행 거리의 증가로 인한 냉각 효과와 주위의 잔류 플라즈마에 의한 가열이 거의 비슷하기 때문으로 볼 수 있다. 그러나 용사 거리가 증가함에 따라 미약하게나마 경도가 떨어지고 기공율이 증가하는 것으로 보아 분말의 재응고가 부분적으로 일어나고 있음을 알 수 있다.

3.3 WC의 탈탄화 반응

내마모성 피막으로 널리 쓰이는 tungsten monocarbide(WC)는 외부에서 열을 받으면 $2WC \rightarrow W_2C + C$ 와 $W_2C \rightarrow 2W + C$ 같은 탈탄화 반응(decarburation)을 거치게 된다. 따라서 플라즈마 용사시에 과도한 열을 받게 되면 피막재의 물리적인 성질이 바뀌게 되어 사용 용도에 맞는 피막을 얻을 수 없게 된다. 본 실험에서는 주로 플라즈마의 열량을 제어하기 위한 방법으로 용사기 출력과 2차 가스의 종류를 변화시켜 WC의 탈탄화 정도를

원료 분말과 용사 피막의 X선 회절도(XRD)에 나타난 피크의 크기를 간접적으로 비교하여 찾았다. Fig. 8은 이들의 X선 회절도를 나타낸 것으로 (a)는 피막재 원료인 WC-12%Co 분말의 경우이고, (b)-(e)는 Table 5와 같이 알곤 유량은 40lpm, 용사 거리를 10cm로 고정시키고, 2차 가스 종류와 용사기 출력을 변화시켜 얻은 WC 용사 피막의 경우를 비교하였다. 용사 피막 (b), (c), (d)는 알곤에 수소를 첨가하여 용사기 출력을 변화시킨 경우인데 분말인 (a)와 비교해 볼 때 출력 증가에 따라 피막의 탈탄화 반응이 활발히 일어나 WC의 W 양이 줄어들고 C의 양이 늘어남을 볼 수 있다. 그러나 용사기 출력이 제일 낮은 25kW인 경우에도 여전히 WC 피크보다 W의 피크가 강하게 나타난 것으로 보아 탈탄화 반응이 많이 진행된 것으로 생각되므로 수소를 2차 가스로 사용하여 출력을 낮추더라도 플라즈마의 열량은 많이 감소하지 않으며 과열로 인한 WC의 탈탄화 현상을 억제할 수 없음을 알 수 있다. 또한 수소를 첨가한 경우는 플라즈마 내의 화학적으로 활성화된 수소에 의해 탄소와 결합해서 탄화수소를 형성하며 분리됨으로써 탈탄화 효과를 증가시키는 것으로 보여진다. 반면 (e)는 수소 대신 헬륨을 2차 가스로 혼합한 경우로 동급의 용사기 출력인 (b)와 비교해 볼 때 탈탄화가 상대적으로 많이 억제되었음을 볼 수 있는데 이는 헬륨의 열함유도가 낮아 전체적인 플라즈마의 열량이 수소를 첨가한 경우보다 많이 감소하였고, 불활성인 He가스와 탄소간의 화학 반응에 의한 탈탄화가 없었기 때문으로 생각된다. 이러한 결과로부터 플라즈마의 열량을 제어하여 WC의 탈탄화를 억제

Table 5. Specimens of WC-12%Co coatings produced by different processing parameters.

Processing Parameter	Level			
	b	c	d	e
Power (kW)	25	30	35	24
Ar Flowrate (lpm)	40	40	40	40
H ₂ Flowrate (lpm)	8	8	8	-
He Flowrate (lpm)	-	-	-	21
Spray Distance (cm)	10	10	10	10

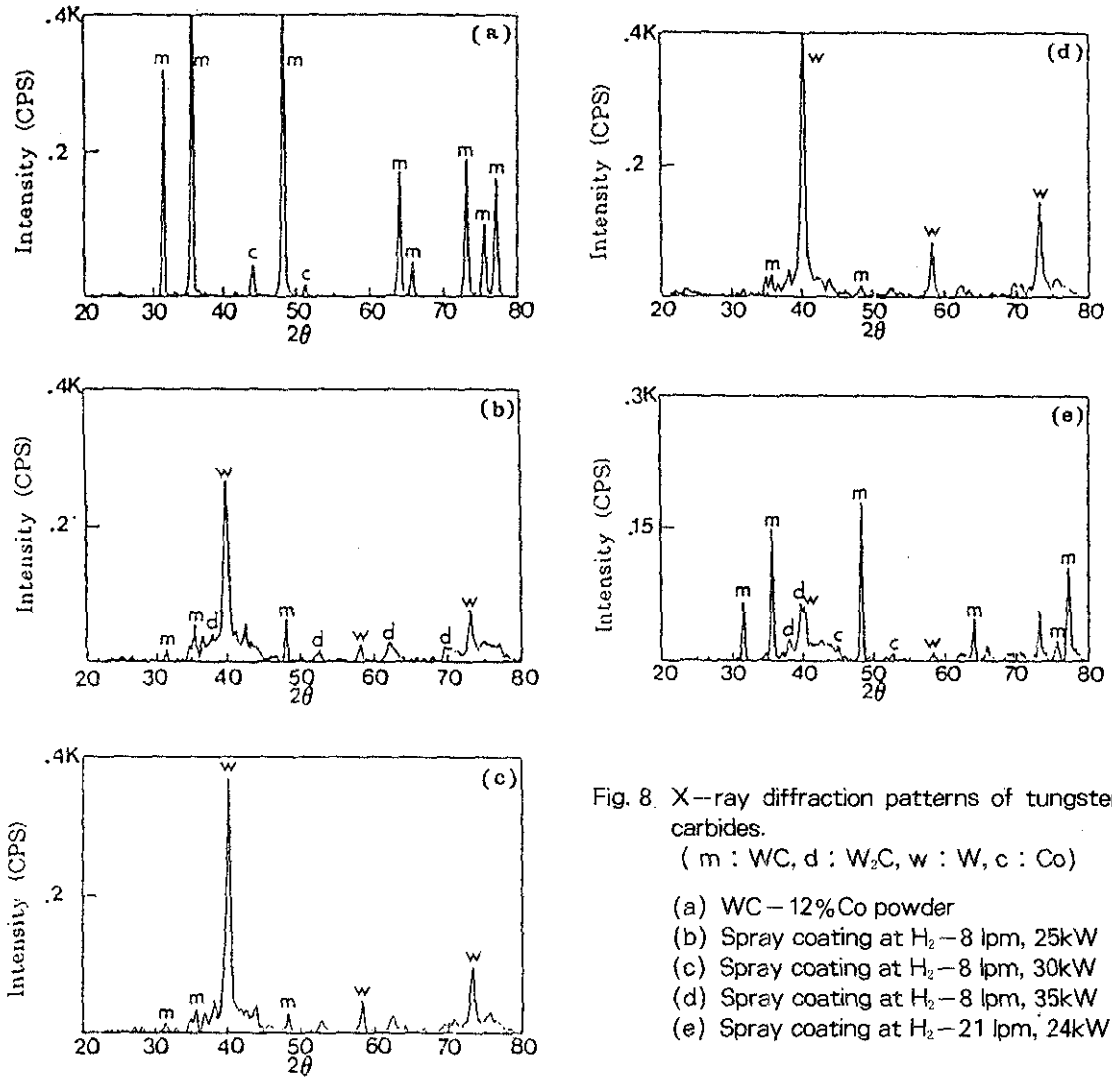


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of tungsten carbides.

(m : WC, d : W₂C, w : W, c : Co)

- (a) WC-12%Co powder
- (b) Spray coating at H₂-8 lpm, 25kW
- (c) Spray coating at H₂-8 lpm, 30kW
- (d) Spray coating at H₂-8 lpm, 35kW
- (e) Spray coating at H₂-21 lpm, 24kW

하기 위해서는 용사기 출력을 조절하는 것보다 수소에 비해 열함유량이 적고 불활성인 헬륨을 2차 가스로 선택하는 것이 훨씬 효과적임을 알 수 있다.

4. 결 론

본 실험에서는 자체적으로 설계 제작한 플라즈마 용사기를 이용하여 구성된 상압 플라즈마 용사 피막 제조 시스템으로 세라믹 피막 용사 공정에 필요한 최적 조건들을 통계적 공정 분석법으로 찾아 실용적으로 이용할 수 있도록 자료를 제공하였고, 제조한 피막의 특성을 분석함으로써 플라즈마

및 용사 공정 관련 변수가 피막의 각 특성에 미치는 영향은 다음과 같음을 알아냈다.

- 1) Al₂O₃-13%TiO₂ 피막의 기공율을 낮추기 위해서는 용사기의 출력을 30kW 이상으로 높이고 알곤 유량을 40lpm 이하로 유지하는 것이 유리하였으며, 수소 유량은 일정량 이상에서 용사 거리는 일정 거리 이내에서 각각 기공율에 별다른 영향을 미치지 않았다.
- 2) Al₂O₃-13%TiO₂ 피막의 경도는 용사기 출력에 비례해서 커짐을 볼 수 있었고 알곤 유량에 대해선 40lpm에서 최고치를 보이고 그 이

상의 유량에선 급격히 감소하였다. 일반적으로 기공율 변화와 같은 경향으로 공정 변수의 영향이 나타났다.

- 3) $Al_2O_3-13\%TiO_2$ 피막의 부착 효율은 용사기 출력 30kW 이상에서는 30% 정도로 포화되었으며, 경도를 크게 손상시키지 않는 범위 내에서는 알곤 유량의 감소에 따라 효율이 증가하여 25lpm에서 최고치를 나타내었다. 수소 유량과 용사 거리는 적정 범위 내에서는 부착 효율에 큰 영향을 미치지 않았다.
- 4) 플라즈마의 열용량을 낮추어 WC의 탈탄화를 억제하기 위해서는 용사기의 출력을 낮추는 것보다 2차 가스를 수소 대신 헬륨으로 대체하는 것이 훨씬 유리함을 알 수 있었다.

후 기

이 논문의 내용은 1990년도 상공부 공업기반기술개발 사업의 지원에 의하여 수행된 연구 결과의 일부임을 밝힌다.

참고 문헌

1. 荒田吉明: 세우믹스 溶射と應用, 日刊工業新聞社, 東京 (1990)
2. 日本溶射協會編: 溶射ハンドブック, (株)新技術開發センター, 東京 (1990)
3. D.A. Gerdman and N.L. Hecht: Arc Plasma Technology in Material Science, Springer-Verlag, Wien (1972)
4. J.H. Zaaf: Ann. Rev. Mat. Sci., 9 (1983)
5. K. Takeda, M. Ito, and S. Takeuchi: Pure Appl. Chem., 62 (1990) 1773
6. 홍상희외 17인: 고온 플라즈마 세라믹 용사 장치의 설계 및 제조 기술 개발, 상공부 공업기반기술개발 과제 중간 보고서, 서울대학교 (1991, 1992)
7. J. Nerz and B. Kushner: J. Therm. Spray Tech., 1 (1992) 147
8. 박성현: 현대실험계획법, 민영사, 서울 (1980)
9. Technical Bullietin, Metco Co, New York (1987)