

분무 건조법에 의한 프라즈마 용사용 Cr_2O_3 조립 분말 제조

이동원 · 이길근 · 김병기 · 하국현
한국기계연구원, 재료공정연구부

Fabrication of Agglomerated Cr_2O_3 Powder for Plasma Spray Coating by Spray Drying Process

Dong-Won Lee, Gil-Geun Lee, Byoung-Kee Kim and Gook-Hyun Ha
Dept. of Materials Processing, Korea Institute of Machinery and Materials
Changwon 641-010, Korea
(Received December 19, 1997)

ABSTRACT Plasma sprayed ceramic coatings are widely used in various industrial fields to improve their properties or to reduce the production cost. The ceramic powders for plasma spray coating have been mainly manufactured by spray drying or fused+crushed process. In this study, chromium oxide which has better mechanical properties than those of the other ceramic was selected and agglomerated chromium oxide powders for plasma spray coating were produced by spray drying process with a various processing condition. The large hollow powders and the harsh surfaced powders are formed at high slurry feed rate more than 163 g/min. and low binder concentration less than 2wt.%, respectively. These powders cause the considerable decrease of flowability and apparent density. The powders produced by spray drying process have the spherical shape with the mean size of 45 μm , but these are shown lower apparent density and flowability than the powders produced by fused+crushed powders. The plasma spray coated layers by spray dried powders are shown a different microstructure with that by fused+crushed powders in porosity shape, but their properties such as density, hardness and bond strength are similar.

1. 서 론

최근 산업용 핵심 부품의 내구성향상을 위해 부품 표면에 세라믹 분말을 이용한 프라즈마 용사 코팅에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다.¹⁾ 프라즈마 용사시 우수한 기계적 특성을 갖는 치밀한 프라즈마용사 코팅층을 얻기 위해서는 용사 공정 및 용사 분말의 제조/선정의 최적화가 요구되며, 특히 용사 분말의 형상, 평균 크기, 크기 분포, 유동도 및 걸보기 밀도 등의 특성은 코팅층의 치밀화에 따른 기계적 특성 제어에 큰 영향을 미친다.^{2,4)}

프라즈마 용사용 세라믹 분말의 제조 방법으로는 용해+분쇄법 및 분무건조에 의한 미립 분말의 조립법을 들 수 있다.⁵⁾ 이중 용해+분쇄 분말의 경우에 사용 입자의 크기는 약 30 μm -50 μm 로써, 걸보기 밀도가 높고 용사층 특성의 신뢰도가 높은 장점이 있지

만, 분말 형상이 괴상이기 때문에 용사 가능한 유동도를 얻기 위한 입자크기 및 분포의 제한이 엄격하고 원료의 용해과정을 거치므로 제조단가가 비싸며 조성제어의 한계가 있는 단점이 있다. 한편 분무건조법은 용해+분쇄 분말에 비하여 낮은 걸보기 밀도를 가지므로 프라즈마 용사시 불균일한 분사상태와 낮은 열전달에 의한 미용해등의 문제점을 가지는 단점이 있으나, 제조 공정이 단순하고 저가의 미립 분말을 사용하므로 원가 절감이 예상되고 유동이 용이한 구형 분말로 제조할수 있을 뿐아니라 조성의 제어가 용이하고 미세한 미세조직을 가지는 용사코팅층을 얻을 수 있는 장점이 있다.⁶⁾

조립 분말을 이용한 프라즈마 용사 연구는 Al_2O_3 계에서 최근 진행되어왔으나,^{7,8)} Al_2O_3 보다 높은 용점을 가지며 경도 및 내마모특성이 우수한 Cr_2O_3 의 분말 조립화와 용사 공정에 대한 연구는 아직 보고된

바가 없다.

따라서 본 연구에서는 세라믹 분말중에 기계적 특성이 우수한 일반 Cr₂O₃ 분말을 프라즈마 용사에 적용하기 위하여, 분무건조법에 의한 분말 제조시에 분말의 크기, 형상, 겉보기 밀도 및 유동도에 영향을 미치는 중요한 공정변수들의 영향을 분석하고, 이에 따라 제조 분말의 유동도 및 겉보기 밀도를 최대화시킬수 있는 최적의 분무건조 공정을 확립하고자 하였다. 또한 제조한 조립 분말과 용해+분쇄법에 의해 제조된 분말을 이용하여 프라즈마 용사코팅 실험을 수행함으로써 분말 제조 방법에 따른 용사코팅층의 특성을 비교 분석하였다.

2. 실험 방법

물, Cr₂O₃ 원료 분말(Aldrich 202169, 1 μm) 및 결합재(PVA: polyvinylalcohol)가 일정 비율로 균일하게 혼합된 슬러리(slurry)를 제조하여 회전식 분무건조기(동진 기연사, model: DJE 003R)를 이용하여 분무건조하였다. 이때 디스크의 직경은 6.6 cm, 디스크의 회전속도는 11,000 rpm, 디스크부의 inlet 온도는 260℃, outlet 온도는 120℃로 하였다. 슬러리 내 분말 농도 및 결합재량에 따른 조립분말의 특성을 조사하기 위하여, 슬러리 내의 분말 농도를 11, 15, 19, 23 wt.%로 변화시켰으며, 결합재의 양은 원료분말의 중량 대비 0.5, 1, 2, 3 wt.%로 각각 변화시켰다. 또한 슬러리 공급속도를 28.5 g/min~181.8 g/min 범위에서 변화시켰다. 제조된 조립 분말의 유동도(ASTM B 213-83) 및 겉보기 밀도(B 214-86)를 측정하였으며, 입도 분석기(Model: COULTER LS130)를 이용하여 조립 분말의 평균 크기 및 분포도를 측정하였다. 또한 조립 분말의 형상을 SEM 과 광학 현미경으로 각각 관찰하였다.

제조된 조립 분말과 상용 용해+분쇄 분말(NORTON 328)을 이용하여 METCO사의 9MB gun 프라즈마 용사기를 이용하여 직경 20 mm, 높이 7 mm의 상용 알루미늄 모재 한면에 프라즈마 용사를 수행하였다. 프라즈마 용사 코팅층에 대한 단면 시편을 제조하여 조직 분석과 경도 측정을 하였으며, 화상 분석법으로 측정된 코팅층 평균 두께와 정밀 측정된 코팅층 중량을 이용하여 코팅층의 밀도를 추산하였다. 또한 제조된 코팅 시편의 양면에 동일한 직경의 스테인레스 봉

을 접착(접착재: 3M DP460, 접착력 5000 psi)시킨 후 인장시험기(INSTRON 4206)에서 인장시험을 수행하여, 코팅층과 모재와의 박리 압력(접착강도)을 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Cr₂O₃ 조립 분말 제조

그림 1에 슬러리 내 분말 농도에 따른 제조된 조립 분말의 입도 분포, 유동도 및 겉보기 밀도의 변화를 나타내었다. 이때 슬러리 공급속도는 28.6 g/min, PVA량은 3 wt.%로 일정하게 하였다. 분말의 농도가 11 wt.%에서 23 wt.%까지 증가할 때 조립 분말의 분포도는 크게 변하지 않으나 평균 입도가 약 40 μm에서 45 μm로 약간 증가하는 것을 알수 있다. 일반적

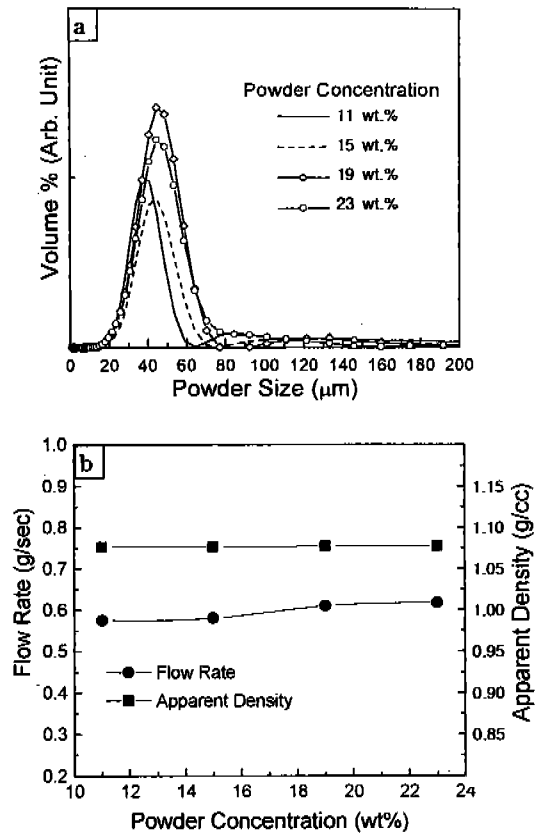


Fig. 1. Effect of powder concentration in slurry on the (a) particle size distribution and (b) flowability and apparent density of the spray dried Cr₂O₃ powder (Feed rate: 28.6 g/min, PVA: 3 wt.% per powder weight).

으로 조립 분말의 평균 크기는 디스크에서 분사되는 액적의 크기에 의해 크게 의존하는 것으로 알려져 있는데, 분사액적의 크기에 영향을 주는 가장 큰 요인은 디스크 회전속도이며, 기타의 요인으로는 스러리 점도 및 공급속도 등을 들 수 있다. 본 실험에서는 디스크 회전속도와 스러리 공급속도가 일정하였기 때문에, 스러리 내 분말 농도의 증가가 점도의 증가를 유발하여 조립 분말의 크기를 약간 증가시킨 것으로 사료되었다. 조립 분말의 경우 겉보기 밀도와 유동도는 분말의 크기, 분포도, 형상, 조립 분말내의 원료 분말간의 응집력 및 조립 분말의 표면 상태 등에 의존할 것으로 생각되어지나, 그림 1b에서 알 수 있는 바와 같이 조립 분말의 유동도와 겉보기 밀도는 큰 변화를 보이지 않아 본 실험 조건에서의 스러리 내 분말 농도에 따른 조립 분말의 크기, 분포도, 형상 및 표면상태 등은 큰 차이가 없는 것으로 판단된다. 그림 2에 19 wt.%의 분말 농도에서 제조된 조립분말 및 조립분말 단면의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 조립분말은 초기 원료 분말 입자들이 양호하게 응집된 구형의 형상을 하고 있으며,

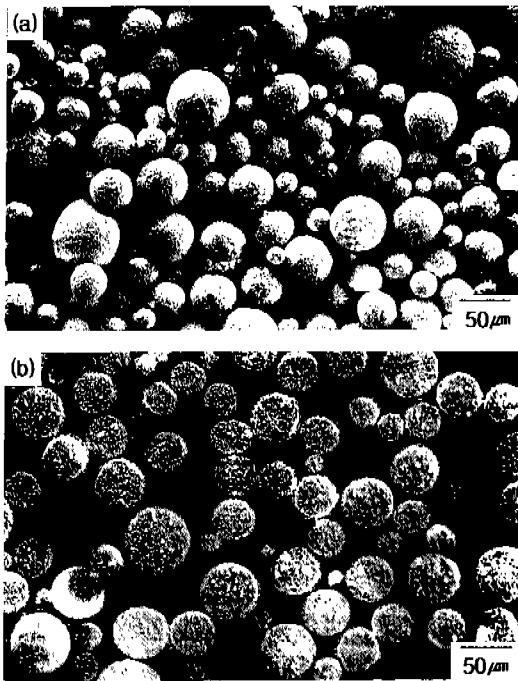


Fig. 2. SEM micrographs of (a) an external appearance and (b) cross section of spray dried Cr_2O_3 powder with powder concentration of 19 wt.%.

조립 분말의 내부에도 초기 원료 분말들의 충전이 거의 완전히 이루어진 것을 알 수 있다.

그림 3a에 스러리 내 분말의 농도가 19 wt.%, PVA 량이 3 wt.% 일 때, 스러리 공급속도에 따른 조립 분말의 입도 분포 변화를 나타내었다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 slurry 공급속도가 28.6 g/min에서 85 g/min으로 증가함에 따라 조립 분말의 평균 크기는 44 μm 에서 55 μm 로 증가하다가, 162.7 g/min 이상의 스러리 공급속도에서는 100 μm 이상의 큰 조립 분말이 다량 생성되고 있음을 알 수 있다. 이러한 조대 2차 응집 분말은 중공 구조(hollow shape)를 가지고 있음을 알 수 있었다(그림 4). 비유해/비석출형 용질 용액의 분무건조시 형성된 액적 표면부의 용매가 내부에 비하여 우선적으로 증발됨에 따라 액적 내부의 용매가 모세관 현상에 의해 액적 표면부로 이동

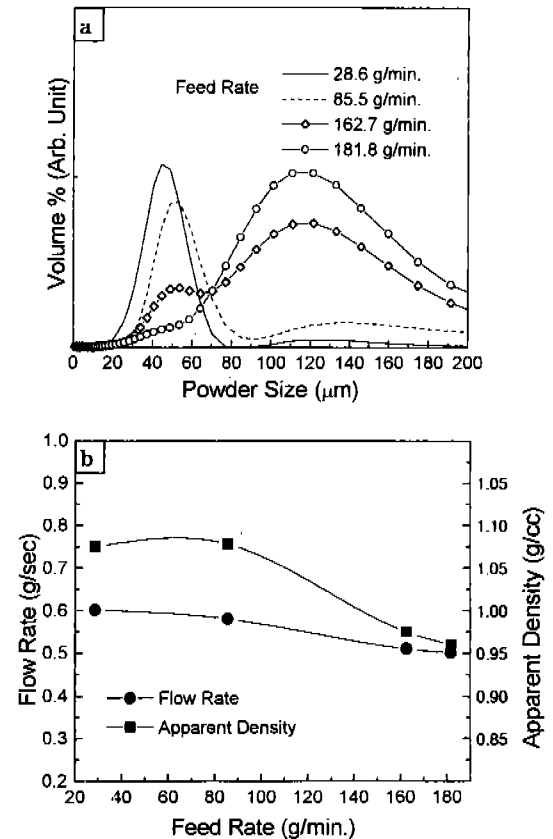


Fig. 3. Effect of slurry feed rate on the (a) particle size distribution and (b) flowability and apparent density of the spray dried Cr_2O_3 powders (Powder concentration: 19 wt.%, PVA: 3 wt.% per powder weight).

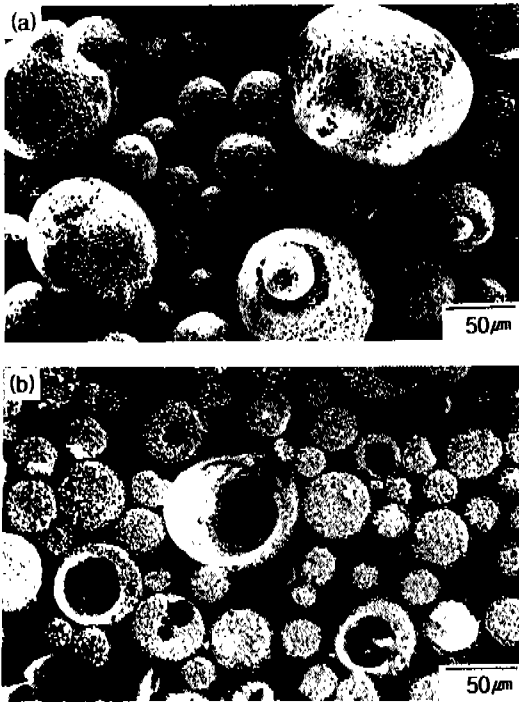


Fig. 4. SEM micrographs of (a) an external appearance and (b) cross section of spray dried Cr₂O₃ powder with of slurry feed rate of 181.8 g/min.

하게 되며 이때 용매는 액적내부의 용질을 액적 표면부로 이송하게 된다. 중공구조의 입자는 액적 표면부에서의 용매의 증발속도보다 액적 내부 용매의 표면부로의 이송속도가 큰 경우에 형성되는 것으로, 액적의 크기가 클수록 중공형 입자의 형성이 용이하며 중공 구조가 형성되면 용매 증발에 따른 수축이 제한되어 큰 조립 입자가 형성되는 것으로 알려져 있다. 본 실험의 경우에는 디스크 회전속도가 일정하므로 스러리 공급속도가 증가함에 따라 큰 액적이 분무되어 중공형 입자의 형성이 용이하게 되어 그림 3과 같이 조대한 입자들이 다량 형성되는 것으로 생각된다.⁹⁾ 그림 3b에 스러리 공급속도에 따른 유동도와 겉보기 밀도 변화를 나타내었다. 스러리 공급속도의 증가와 함께 조립 분말의 유동도는 0.6 g/sec에서 0.5 g/sec로 감소하였으며, 겉보기 밀도는 약 1.07 g/cc에서 0.95 g/cc로 감소함을 알 수 있다. 스러리 공급속도의 증가에 따른 조립 분말의 겉보기 밀도와 유동도의 저하는 전술한 바와 같이 중공형 분말 입자의 형성에 의한 것으로, 중공형 입자의 경우 개개의 입자 자체가 낮

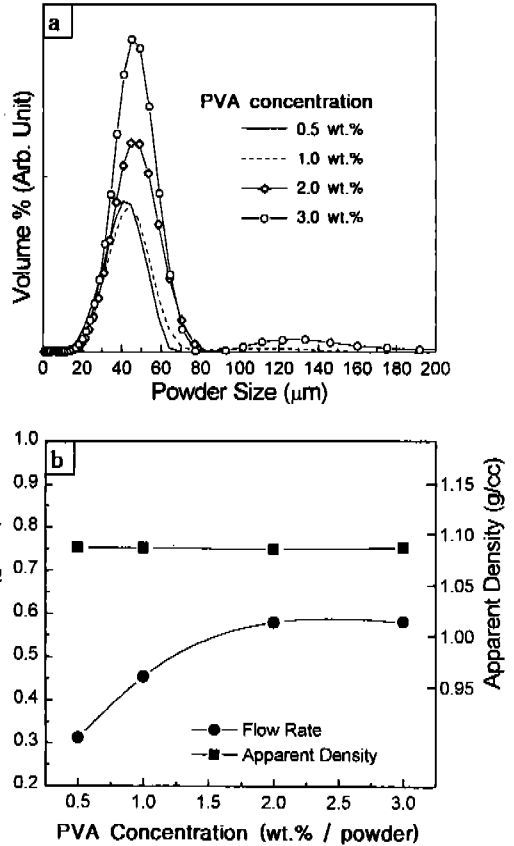


Fig. 5. Effect of PVA concentration on the (a) particle size distribution and (b) flowability and apparent density of the spray dried Cr₂O₃ powders (Feed rate: 28.6 g/min, Powder concentration: 19 wt.%).

은 밀도를 가지고 있기 때문에 전체적인 겉보기 밀도가 저하된 것으로 생각된다. 또한 유동도의 저하는 중공형 분말 입자의 형성에 따른 입자 분포도의 폭의 증가와 유동성 실험시 중공형 입자의 분쇄에 의한 것으로 생각된다.

그림 5에 분말의 농도가 19 wt.%인 스러리를 공급 속도 85.5 g/min로 분무 건조할 경우 PVA 첨가량에 따른 조립 분말의 입도 분포, 유동도 및 겉보기 밀도의 변화를 나타내었다. PVA의 양이 0.5 wt.%에서 3 wt.%까지 증가 할 경우 조립 분말의 평균 크기는 약간 증가함을 알 수 있다. 이는 PVA 량의 증가에 따른 스러리 점도의 증가 효과로 생각되어 진다. 겉보기 밀도는 PVA 양에 관계없이 약 1.07 g/cc로 거의 일정하였으며, 유동도는 PVA 량의 증가와 함께 증가하여 PVA 농도 2 wt.% 이상에서는 거의 변화가 없음을 알

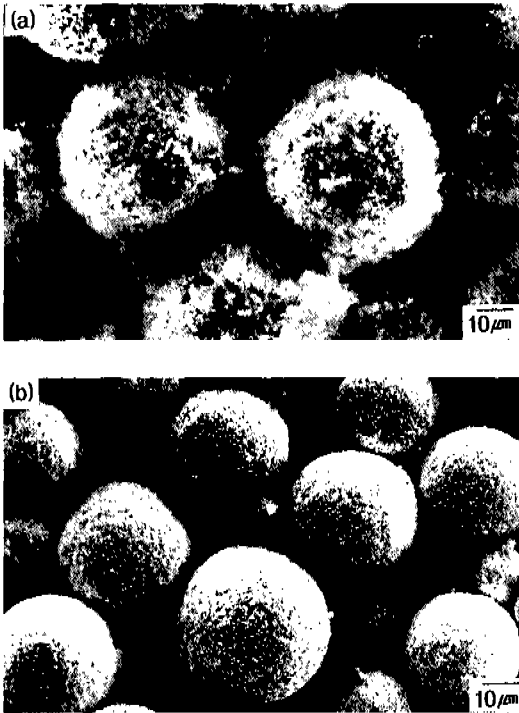


Fig. 6. SEM micrographs of spray dried Cr_2O_3 powders with different binder concentration: (a) 0.5 wt% PVA and (b) 3 wt% PVA.

수 있다. 즉 PVA 첨가량은 조립분말의 입도, 겉보기 밀도에는 큰 영향을 미치지 않으나 유동도에는 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 그림 6에 PVA 첨가량이 0.5 wt.%, 3 wt.%로 각각 제조된 조립 분말들의 유동도를 측정 한 후의 조립 분말의 SEM 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있는바와 같이 0.5 wt.% PVA가 첨가된 경우에는 조립 분말 입자의 표면에 응집된 초기 원료 분말 입자가 미세하게 분리되어 심한 요철이 형성되어 있는 것을 알 수 있다. 이러한 요철은 주로 유동도 실험중 입자간의 마찰에 의해 형성된 것으로, 이러한 표면 요철이 조립분말간의 마찰력을 증대시켜 유동도를 저하시키는 것으로 판단된다. 한편 3 wt.% PVA가 첨가된 경우의 조립 분말의 표면은 유동도 측정 이후에도 상대적으로 깨끗한 표면 상태를 그대로 유지하고 있음을 알 수 있다. 즉 PVA 농도 증가에 따른 유동도 증가는 PVA에 의한 원료 입자간 결합력 향상과, 결합제로 첨가한 PVA의 고체 윤활 작용에 의한 것으로 생각되어진다.⁹⁾

이상의 결과로부터 플라즈마 용사용 조립 분말을

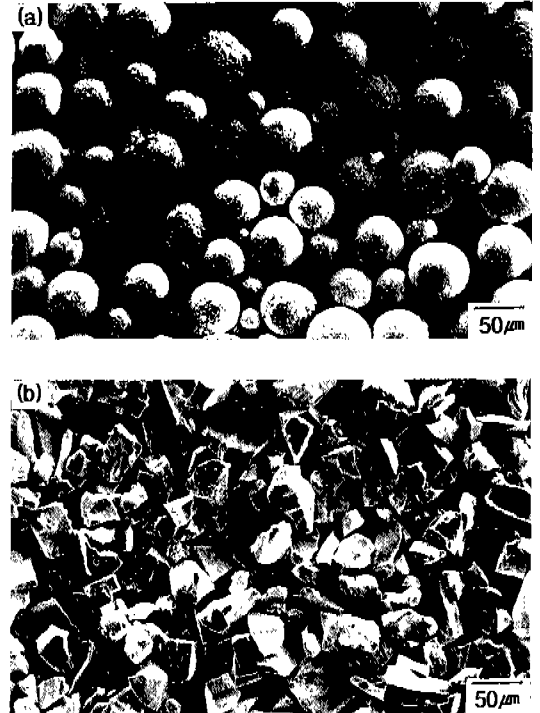


Fig. 7. SEM micrographs of (a) spray dried and (b) fused+crushed Cr_2O_3 powder for plasma spray coating.

제조하는데 있어서 중공형의 조대 조립 분말 입자의 형성을 억제하고, 조립 분말 입자의 표면상태를 양호하게 하여 겉보기 밀도와 유동도를 극대화 시킬 수 있는 최적의 분무 건조 조건은, 스텔리 내 분말 농도 19 wt.%, PVA 량 2 wt.%, 공급속도 85 g/min의 공정으로 나타났다. 이러한 조건으로 분무건조된 조립 분말과 및 용해+분쇄 분말의 SEM 사진을 그림 7에 나타내었으며, 이들 분말의 평균 입도, 겉보기 밀도 및 유동도를 표 1에 나타내었다. 분무건조법에 의해 제조된 조립 분말은 용해+분쇄 분말과는 달리 구형으로써 조대한 분말 입자는 거의 관찰되지 않음을 알 수 있다. 또한 분무건조된 조립 분말의 평균 크기는 45 μm 로 용해+분쇄 분말의 경우와 거의 비슷하나, 유동

Table 1. Properties of spray dried and melted+crushed Cr_2O_3 powders

	Powder	Spray dried	Melted+crushed
Properties			
Flowability (g/sec)		0.54	1.01
Apparent density (g/cc)		1.07	2.14
Mean size (μm)		45	42

도와 겉보기 밀도는 용해+분쇄 분말에 비하여 낮은 값을 나타내고 있다.

3.2. 분무건조 Cr₂O₃ 조립 분말의 프라즈마 용사

프라즈마 용사에 의해 치밀하고 균일한 코팅층을 얻기 위해서는 프라즈마내에 분사되는 분말의 양호한 용융상태와 균일한 분사 거동이 매우 중요하다. 표1에서 알수 있는바와 같이 본 연구의 분무건조법에 의해 제조된 Cr₂O₃ 조립 분말은 용해+분쇄 분말에 비하여 낮은 유동도와 겉보기 밀도 특성을 나타내어, 프라즈마 용사시 용해+분쇄 분말과는 다른 분사거동을 나타낼 것으로 생각되어진다. 분사 거동은 용사시 분말의 공급속도에 의존하므로 본 연구에서는 먼저 조립 분말에 대한 최적의 분말 공급속도를 찾고자 하였다. 일반적으로 용해+분쇄 분말의 프라즈마 용사 경우 35 g/min~70 g/min의 분말 공급속도 범위내에서 균일한 분사 거동을 보이는 것으로 알려져 있다. 그러나 본 연구에서 제조한 조립 분말은 용해+분쇄 분말에 비하여 겉보기 밀도와 유동도가 낮아 용해+분쇄 분말에서 적용되는 분말공급속도(30 g/min~70 g/min)에서는 프라즈마 gun 입구에서 주기적인 막힘 현상이 발생하여 불균일한 분사 거동을 나타내었으나, 분말 공급속도 90 g/min 이상에서 균일한 분사 거동을 나타내어, 본 연구에서는 분말 공급속도를 90 g/min로 설정하였다.

조립 분말과 용해+분쇄 분말을 이용하여 최적의 분말 공급속도(조립 분말: 90 g/min, 용해+분쇄 분말: 65 g/min)와 용사거리(프라즈마 gun 선단과 시편과의 거리) 9 cm에서 프라즈마 용사처리하여 얻어진 코팅층의 특성을 표 2에 나타내었다. 표 2에서의 코팅층의 상대밀도는 아래 식 (1)에 의하여 측정된 코팅층 밀도 ρ_c(g/cc)와 Cr₂O₃의 진밀도(5.21 g/cc)의 비이다.

$$\rho_c = M_c / V_c = \{M_t - [\rho_s \pi r^2 t_s]\} / (t_c \times \pi r^2) \quad (1)$$

M_c : 코팅층 무게(g)
V_c : 코팅층 부피(cm³)

- M_t : 모재+코팅층 전체 무게(g)
- ρ_s : 모재 밀도(2.7909 g/cm³)
- r : 코팅시편 반경(1 cm)
- t_s : 모재 두께(0.7 cm)
- t_c : 코팅층 두께(cm)

조립 분말의 코팅층 두께가 약 215 μm로 용해+분쇄 분말의 코팅층 두께(95 μm)에 비하여 약 2배 두꺼운 것은 프라즈마 용사시 같은 용사 횡수에서 조립 분말의 공급속도가 더욱 높았기 때문으로 생각되어진다. 조립 분말에 의한 코팅층 단면의 경도와 상대 밀도는 980 Hv과 96.4%로써 용해+분쇄 분말의 경우(경도 1008 Hv, 상대밀도 96.3%)와 비슷하였다. 한편 조립 분말에 의한 용사 코팅층의 접착 강도는 3185 psi로 용해+분쇄 분말에 의한 코팅층 접착강도(2795 psi)에 비해 약간 높게 측정되었다. 접착 강도는 프라즈마 용사전 진처리공정 즉 모재의 표면조도, 표면 청정도등이 일정할 경우 모재와 코팅층간 비접촉면적의 감소에 따라 증가할 것으로 사료되는데, 조립 분말의 경우 입자 형상이 구형이고 미분용집형 분말이기 때문에 모재와 효과적으로 접촉하여 비접촉면적을 감소시켜 접착강도를 향상시킨 것으로 사료되었다.

그림 8은 용사거리 9 cm에서 얻어진 조립 분말의 코팅층과 용해+분쇄 분말의 용사 코팅층의 단면의 SEM 사진을 나타내었다. 사진에서 알 수 있는 바와 같이 용착입자의 형태는 조립 분말 코팅층이 용해+분쇄 분말을 이용한 코팅층에 비해 형상비(가로/세로 비)가 작음을 알수 있는데 이는 조립 분말이 낮은 겉보기 밀도를 가지고 있어 용사시 낮은 충돌력으로 모재에 용착되었기 때문으로 생각되었다. 또한 용해+분쇄 분말의 코팅층에서는 전형적인 용착 결합인 용착 입자간 결합이 관찰되고 있으나, 조립 분말의 코팅층에서는 일부가 용착 입자간 결합이외에 용착 분말 입자 내부에 내부결합이 함께 존재함을 알수 있다. 입자 내부 결합은 용사시 조립 분말의 낮은 열전달에 의한 국부적 용융 및 결합체인 PVA의 기화 등

Table 2. Properties of plasma spray coated layers by spray dried and melted+crushed Cr₂O₃ powders (Spray distance: 9 cm, Power: 35 KW)

Powder	Properties of plasma spray coated layer				Powder feed rate (g/min)
	Thickness (μm)	Hardness (Hv)	Relative density(%)	Bond strength (psi)	
Spray dried	215	980	96.4	3185	90
Melted+crushed	90	1008	96.3	2795	65

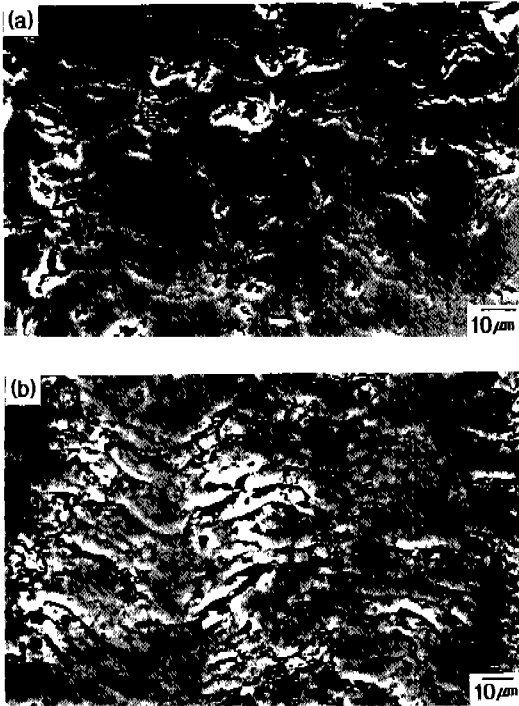


Fig. 8. Cross section of plasma spray coated layers by (a) spray dried and (b) fused+crushed Cr_2O_3 powder.

에 의한 것으로 생각되어진다.

4. 결 론

분무건조법에 의한 플라즈마 용사용 Cr_2O_3 조립 분말의 제조 및 제조된 조립 분말의 플라즈마 용사 실험 결과에 따라 아래의 결론을 얻었다.

1. 스테리 증의 분말 농도는 조립 분말의 입도 분포, 유동도, 겉보기 밀도에 큰 영향을 미치지 않았으나, 스테리 공급속도가 증가함에 따라 중공 구조의

조대 입자가 형성되어 겉보기 밀도가 감소하였으며 PVA 첨가량의 증가와 함께 조립 분말의 유동도가 증가하였다.

2. 플라즈마 용사용 조립 분말을 제조하는데 있어서 중공형의 조대 조립 분말 입자의 형성을 억제하고, 조립 분말 입자의 표면상태를 양호하게 하여 겉보기 밀도와 유동도를 극대화 시킬수 있는 최적의 분무 건조 조건은, 스테리 내 분말 농도 19 wt.%, PVA 량 2 wt.%, 스테리 공급속도 85 g/min로 판단되었다.

3. 분무건조법에 의하여 제조된 Cr_2O_3 조립분말의 플라즈마 용사코팅층 특성과 용해+분쇄 분말의 용사코팅층의 특성을 비교할 때 코팅층 내부조직의 차이는 다소 있으나 경도, 밀도 및 접착강도 특성은 거의 유사하게 나타났다.

참 고 문 헌

1. G. Irons, D. Poirier and A. Roy: Proc. of the Inter. Thermal Spray, (1995) 205.
2. S. Uematsu and S. Amada: Proc. of Inter. Symp. on Advanced Thermal Spraying Tech. and Allied Coatings, (1987) 379
3. V. V. Kudinov and P. Pekshev: High Temp. Dust-Laden Jets in Plasma Tech., (1990) 381
4. 하국현, 한승희, 이동원, 김병기: 한국분말야금학회지, 2(3) (1995) 201.
5. 황순영, 성병근, 김문철: 한국분말야금학회지, 3(2) (1996) 79.
6. S. J. Lukasiewicz: J. Am. Ceram. Soc., 74(4) (1989) 617.
7. E. Lugscheider, H. Jungklaus, P. Remer and J. Knuutila: Proc. of the Inter. Thermal Spray, (1995) 833.
8. K. Niemi, P. Vuoristo and H. Jungklaus: Proc. of the Inter. Thermal Spray, (1995) 675.
9. Eugene R. Hoffman: Ceram. Bull., 51(3) (1972) 240.