工學碩士 學位論文

플라즈마 용사에 의한 *Al/AlN* 복합재료의 제조

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2006年 2月

釜慶大學校 産業大學院

金屬工學科

梁 炅 沅

梁炅沅의 工學碩士 學位論文을 認准함

2006年 12月 22日

主 審 工學博士 金 漢 軍 (印)

委 員 工學博士 李 鍾 文 (印)

委 員 工學博士 金 昌 圭 (印)

< 목 차 >

Abstract

1. 서론 1

2. 실험방법 3

2.1 공시재료 3

2.2 시험장치 및 실험조건 3

3. 실험결과 및 고찰 10

3.1 모재 냉각에 의한 피막의 박리제어 10

3.2 반응성에 영향을 미치는 용사조건의 조사 10

4. 결론 25

참고 문헌 26

감사의 글 27

Fabrication of Al/AlN Composites by Plasma Thermal Spray Process

양경원

Department of Metallurgical Engineering Graduate school of Industry
Pukyong National University

Abstract

Making Al composition in the base metal interface of spray coating film then after forming the inclination composition coation(the second-film) of AlN composition in the surface, holding a exfoliation of the coating film and trying to make Al/AlN complex-film contained a much of nitrides were obtained below result.

As cooling of the base metal hold a thermal expansion of the base metal, it can know effected holding a exfoliation of coating film and not affected a bad effect to nitration reaction.

According the spray distance was longer, the nitration reaction controled and the coating film was delicately formed.

In case RF input power was 3㎾, coating film is very well formed.

Following the increase of a flux of carrier gas, a thickness of coating film tended to decrease and as using the powder of diameter 3㎛ the best suitable situation was thought to powder supply of 31/min.

The value of average hardness nearby the base metal interface was 45(Hv) and the value of average hardness nearby the surface of coating film was 514(Hv).

1. 서 론

질화물 세라믹은 내식성·내마모성이 우수하며, 대표적인 질화물로는 TiN(질화티탄), Si_3N_4(질화실리콘), AlN(질화알루미늄) 등이 있다. TiN, Si_3N_4는 내마모성이 우수하고, 높은 경도를 지니고 있어 절삭공구 또는 실리콘 부품 등에 사용되고 있다. AlN은 우수한 내식성·열전도성과 높은 전기절연성을 지니고 있어 반도체 소자 또는 열 방산판(heat sink)에 사용되고 있다.[1~4] AlN을 이용한 제품은 보통 소결법에 의해 제작되므로 대형 제품의 제작이 곤란하다.[5~6] 만일 필요한 부위에 후막(厚膜) 형성이 가능하다면 넓은 면적의 내식성과 방열성(放熱性)이 요구되는 CVD 장치의 내벽 또는 약품저장탱크 등에 응용할 수 있다.[7~8]

AlN피막은 현재 주로 PVD법에 의해 제작되고 있다. 그러나 이 방법은 고순도(高純度)로 우수한 밀착성을 가지므로 치밀한 피막 제작이
가능한 반면, 피막 형성 속도가 극히 느려 후막(厚膜) 제작이 곤란하다.

이것에 비하여 용사법(熔射法)은 다른 방법과 비교하여 단시간에 후막 제작이 가능하며, 용사(熔射) 분위기의 제어도 용이하여 경제성이 우수한 특징이 있다. 용사법에는 flame 용사, 폭발 용사, 아크 용사, 플라즈마 용사, laser 용사 등이 있으며, 이 중에서도 플라즈마 용사법은 용사재료를 용융하는 열원으로 고온·고에너지 밀도를 가진 플라즈마 제트를 사용하기 때문에 다른 용사법과 비교하여 고융점재료의 용융화, 비행입자의 고속화가 가능하여 고품질의 피막 제작이 가능하다.

그러나 용사재료로 세라믹재료를 사용하여 플라즈마 용사를 할 경우 분해·승화 현상에 의하여 피막 제작이 곤란한 실정이다. 따라서 용사재료로 금속을 사용하여 분위기 가스와 효율적으로 화학반응을 시켜 그 반응생성물을 피막으로 퇴적시키는 반응성 용사법은 난용융성 재료의 피막 형성에 유효한 프로세스라고 사료된다. 또 반응성 용사법은 2차 가공의 필요가 거의 없어 경제적인 면에서도 우수하므로 특히 주목되고 있다.

본 연구에서는 순Al분말을 사용한 반응성 고주파 플라즈마 열 용사에 의하여 범용재료인 탄소강(S45C) 기재면에 AlN 피막을 만든 후, 질화물 함유량이 높은 Al/AlN 복합피막(2층막)의 제작을 목적으로 하여 복합피막의 형성 과정과 용사 조건, 피막의 박리억제 조건 등에 관하여 조사하였다.

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY
부경대학교

2. 실험방법

2.1 공시재료(供試材料)

용사재료로는 시판되고 있는 Al분말(평균입경 3㎛)을 사용하였다. 사진 1에 분말 형상을 나타내었다. 피막 제작용 모재로는 15×15×5(㎜) 크기의 탄소강(S45C) 판재를 사용하였으며, 모재 표면을 아세톤으로 초음파 세척을 한 후, #24 알루미나 그릿을 사용하여 블라스트 처리를 하였다.

2.2 실험장치 및 실험조건

(1) 실험장치 및 실험방법

실험장치로서는 고주파 플라즈마 열 용사장치(日本高周波製)를 사용하였으며, 장치의 모식도를 그림 1에 표시하였다. 플라즈마 작동가스로는 Ar/N2의 복합가스를 사용하고, 시스가스(sheath gas)로는 Ar가스를 사용하였으며, 플라즈마 작동가스의 공급량은 프로미터를 사용하여 조절하였다. Al분말은 Ar가스를 캐리어 가스로 사용하여 파우더 공급기로 장치 내에 공급함으로써 모재 위에 퇴적시켰다. 분말의 공급량은 카셋의 회전량으로 조절하였고, 공급속도는 캐리어 가스의 유량으로 조절하였으며, 실험조건은 표 1에 나타내었다.

모재 위에 퇴적이 균등하게 되도록 X-Y 구동장치를 사용하여 모재를 이동시켜 가면서 용사를 하였다. 또 용사할 때 열에 의하여 모재의 과속팽창을 제어하기 위하여 수냉식의 모재 냉각대를 사용하여 모재 뒷면을 냉각하였다. 모재 냉각대의 모식도를 그림 2에 나타내었다.

시험편 및 피막의 산화를 방지하기 위하여 로터리 펌프로 장치 내부를 0.3torr(40Pa)이하로 감압한 후, 플라즈마를 발생시켰다.

Al 피막의 플라즈마 질화실험조건은 질소 플라즈마 내에 Al 피막(막 두께 100㎛)을 입힌 기재를 놓고, 10분간 플라즈마 질화실험을 하였다. 플라즈마 가스 중

의 질소분율은 1-10% 범위를 1%씩 변화시켰다. 모재 계면의 RF입력전력은 3㎾로 하고, 용사거리는 60㎜로 하였다.

모재 계면은 Al, 표면층은 AlN의 조성인 피막을 제작하기 위하여 플라즈마 중 질소분율을 용사시간의 경과와 함께 상승시켜 실험하였다. 실험조건은 표 2에 나타내었다. RF입력전력은 3㎾, 용사거리는 60㎜에 고정하고, 플라즈마 가스 중의 질소분율은 용사 중에 1%에서 10%까지 변화시켰다.

(2) 미세구조 분석

용사피막의 단면관찰은 주사형전자현미경(日立製作所製, X-650)을 사용하여 피막 두께 및 반응층 두께 등을 관찰하였고, 용사피막단면의 내부조직관찰은 광학현미경에 의하여 관찰하였다. 또 피막 내부의 원소 분포는 에너지분산형 X선 미소분석장치(EDX, OXFORD사)를 사용하여 조사하였고, 피막의 상은 X선 회절장치(XRD, 일본 Rigaku사)를 사용하여 조사하였다.

(3) 경도 측정

용사피막의 특성을 알기 위하여 마이크로 비커스 경도시험기(島津製作所製, HMV-1)로 경도시험을 하였으며, 측정 가중은 50g(0.49N), 100g(0.98N)으로 하였다. 경도값은 피막 중 임의의 위치를 12점 측정하여 최소값 및 최대값을 제외한 10점의 평균값을 구하였다. 단 얻어진 압흔이 크랙 등에 의하여 명확하게 형상을 확인할 수 없는 것은 제외하였다.

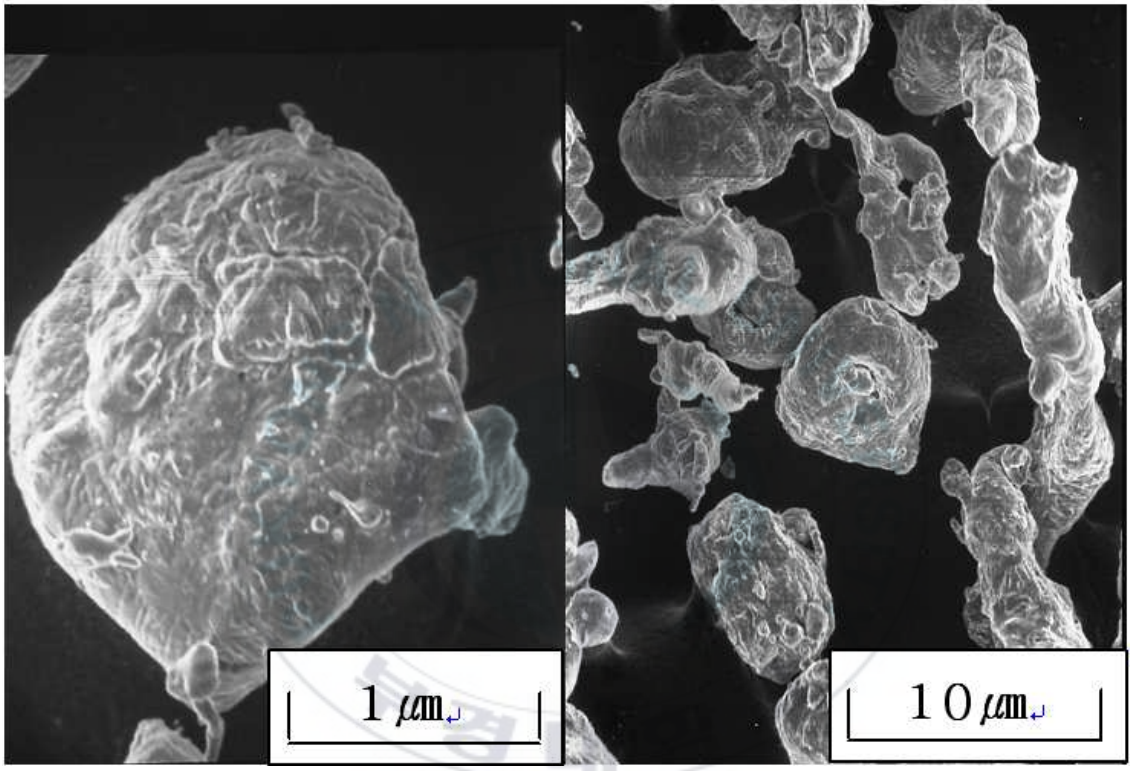


Photo. 1 SEM image pattern of the powder

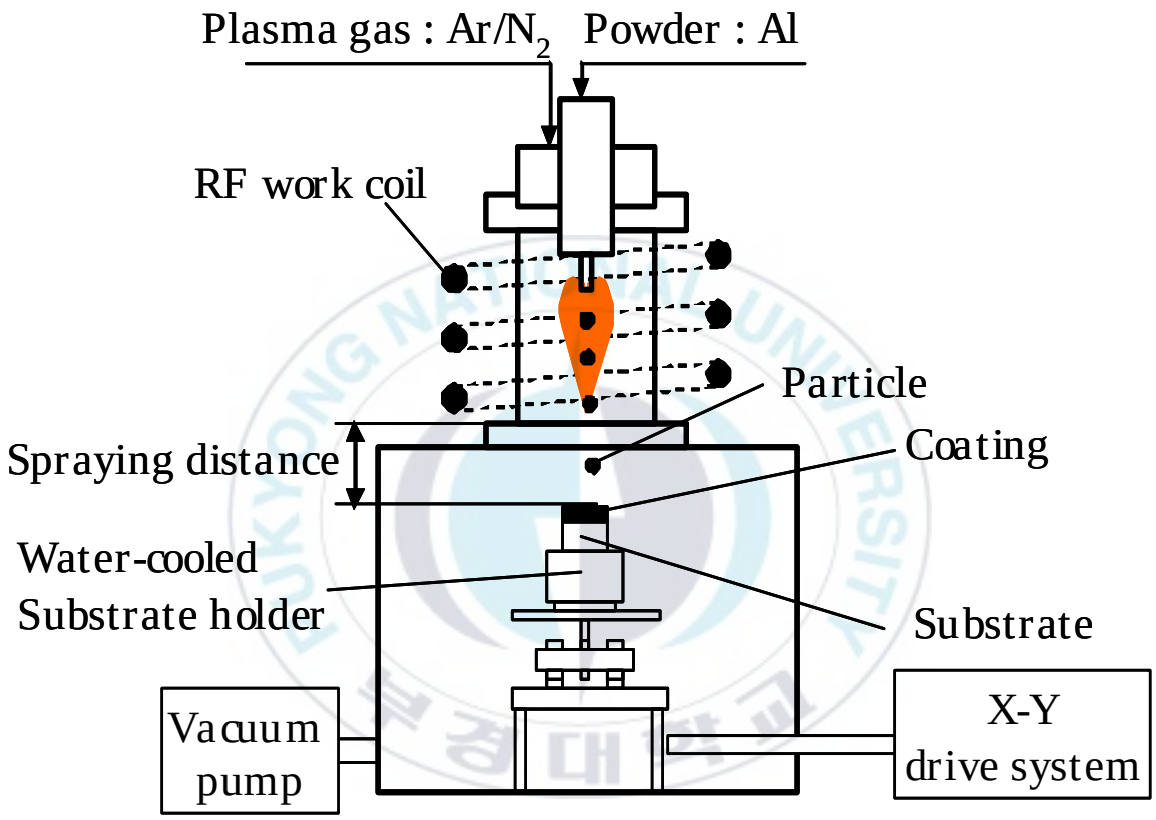


Fig. 1 Schematic diagram. (RF plasma spray apparatus)

Table 1 Spraying conditions

RF power	3-6 ㎾
Plasma gas flow rate	Ar : 10 L/min N_2 : 0-4 L/min
Sheath gas flow rate	Ar : 10 L/min
Carrier gas flow rate	Ar : 1-5 L/min
Spray distance	20, 60, 100 ㎜
Chamber Pressure	9.5 kPa

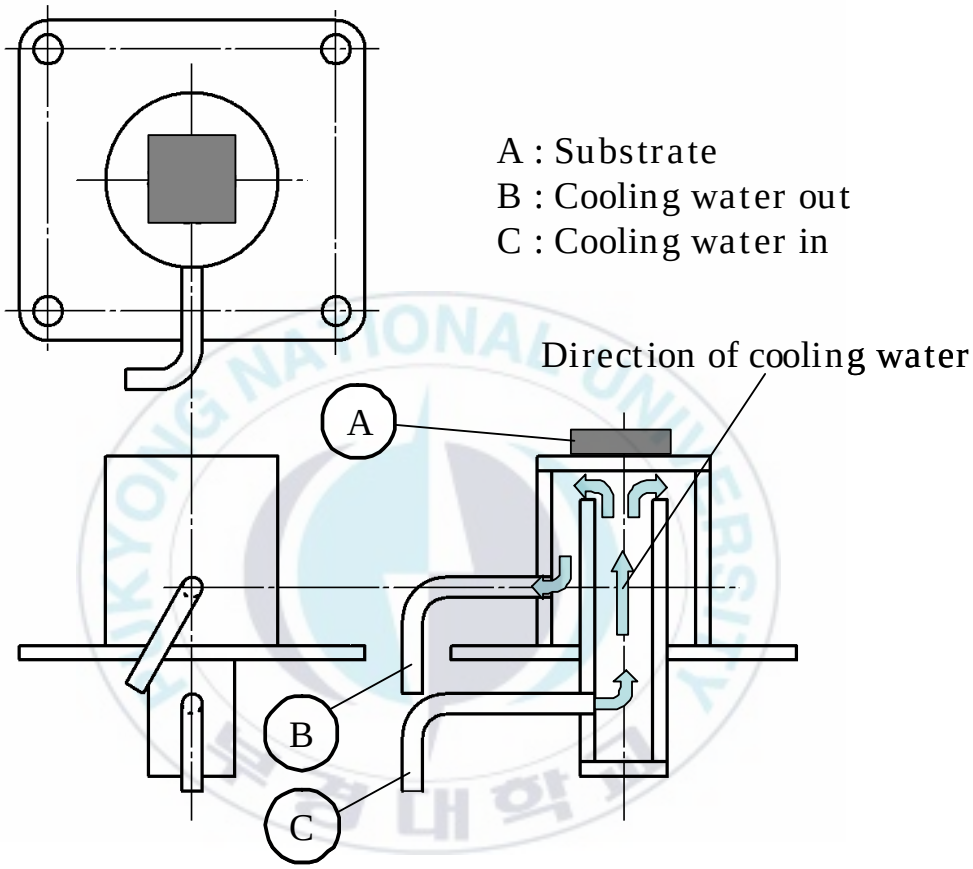


Fig. 2 Schematic diagram of Substrate cooler

Table 2 Spraying conditions

RF power	3 ㎾
Plasma gas flow rate	Ar : 10 L/min N_2 : 0.1-1.0 L/min
Sheath gas flow rate	Ar : 10 L/min
Carrier gas flow rate	Ar : 3 L/min
Spray distance	60 ㎜
Chamber pressure	9.5 kPa

PUKYONG NATIONAL UNIVERSITY 부경대학교

3. 실험결과 및 고찰

3.1 모재 냉각에 의한 피막의 박리제어

반응성 플라즈마 용사법은 고온의 플라즈마를 열원으로 사용하기 때문에 용사할 때 모재가 고온으로 되어 팽창한 모재 표면에 피막이 형성된다. 용사 후, 모재는 수축을 시작하지만, 질화반응이 진행된 피막은 열팽창계수가 작으므로 피막과 모재 사이에 내부응력이 발생하여 박리되는 경우가 있다. 용사할 때 모재의 과도한 열팽창을 억제하기 위하여 수냉식의 모재 냉각대를 사용하여 피막박리 억제를 시도하였다.

표 3에 실험결과를 나타내었다. 모재를 냉각하지 않고 제작한 피막은 플라즈마 가스 중의 질소분율이 8%의 조건에서 박리가 발생하였지만, 모재를 냉각하고 제작한 피막은 질소분율이 10%의 조건에서도 박리가 발생하지 않았다.

사진 2에 질소분율 6%의 조건에서 (a)모재를 냉각시켜 제작한 피막과 (b)모재를 냉각시키지 않고 제작한 피막의 단면조직사진을 나타내었다. 모재를 냉각시켜 제작한 피막은 모재에 밀착되어 있는데, 이 결과로부터 모재의 냉각은 용사할 때 모재의 과도한 열팽창제어에 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.

그림 3에 질소분율 6%의 조건에서 제작한 피막의 X선 회절 결과를 나타내었다. 피크에 큰 변화가 없는 것을 볼 수 있으며, 이것으로부터 모재의 냉각에 의한 질화반응의 영향은 경미(輕微)한 것으로 사료된다.

이러한 결과로부터 모재의 냉각은 질화반응에 나쁜 영향을 미치지 않으며, 피막의 박리억제에 효과가 있다는 것을 알 수 있었다.

3.2 반응성에 영향을 미치는 용사조건의 조사

반응성 용사에서 질화반응 또는 피막을 제어할 때, 플라즈마 가스 중의 질소분율 또는 용사거리 등의 영향을 조사할 필요가 있다. 플라즈마 가스로 사용하

는 Ar/N2 가스 중의 질소분율의 증감이 피막의 질화도에 영향을 미치는 것으로 알려져 있다. 그러나 그 외의 용사거리, RF입력전력, 캐리어 가스 유량의 영향에 대해서는 명확히 밝혀져 있지 않으므로 이들 조건의 변화에 대하여 조사하였다.

(1) 용사거리의 영향

20㎛

용사거리의 변화가 피막에 미치는 영향을 조사하기 위하여 용사거리를 20, 60, 100㎜로 변화시켜 용사하였다. 그림 4에 제작한 피막의 X선 회절 결과를 나타내었다. 용사거리가 20㎜의 조건에서 제작한 피막은 AlN만으로 구성되어져 있으며, Al의 피크는 관찰되지 않았다. 그러나 피막은 상당히 취약하고, 작은 충격과 마찰에 의하여 박리되었다. 용사거리가 60, 100㎜ 조건에서는 Al 피크가 나타났으며, 용사거리가 길어짐에 따라 Al 피크가 높게 나타났다. 이것은 용사거리가 짧은 경우, 용사입자가 모재에 퇴적된 후에 고온의 플라즈마 때문에 AlN가 분해·승화하여 코팅의 질이 저하된 것으로 사료된다. 또 용사거리가 긴 조건에서는 모재와 플라즈마 사이가 멀기 때문에 용사입자는 퇴적 후에 플라즈마에 의한 열 영향이 적게 되고, 피막 형성 후 질화반응이 일어나기 어렵게 되어 코팅 중에 Al이 퇴적된 것으로 사료된다.

사진 3에 제작한 피막의 단면조직을 나타내었다. 용사거리 100㎜의 조건에서 제작한 피막은 치밀하게 모재에 밀착되어 있어 박리하는 것은 없었다. 용사거리 60㎜의 조건에서 제작한 피막은 100㎜의 조건과 비교하여 빈 공간이 증가하여 밀도의 저하가 확인되었다. 이 결과로부터 용사거리가 길어지면 피막 내의 공공이 감소하는 경향이 있다는 것을 알 수 있었다. 이것은 용사거리가 길어지면 피막이 형성될 때 플라즈마의 영향이 적어지게 된다는 것을 의미하며, AlN의 분해·승화가 제어되는 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 용사거리가 길어짐에 따라 질화반응은 제어되고, 피막은 치밀하게 되는 것을 확인할 수 있었다.

(2) RF입력전력의 영향

RF입력전력을 증가시키면 질화반응이 촉진되어지는 것으로 알려져 있다. 그러나 구체적인 피막의 변화 또는 용사의 최적값은 상세하게 알려져 있지 않다. 여기서 RF입력전력의 영향을 조사하기 위하여 입력전력을 2-7㎾ 범위 내에서 변화시켜 실험하였다.

입력전력이 2-4㎾의 조건에서 피막이 형성된다는 것을 알 수 있었다. 5㎾의 조건에서는 피막을 형성하는 것은 가능하지만, 모재가 냉각될 때 박리가 발생하였다. 6㎾ 이상의 조건에서는 피막이 형성되지 않고, 모재 표면에 미세한 분말이 부착되어 있었다. 사진 4에 피막의 단면조직사진을 나타내었다. 사진에서 보는 바와 같이 3㎾에서 피막이 가장 잘 형성되었음을 알수있다.

그림 5에 피막의 X선 회절 결과를 나타내었다. 피막은 Al/AlN의 피크를 나타내었으며, RF입력전력의 증가에 따라 Al의 피크가 감소하는 반면에 AlN의 피크가 증대하고 있어 반응성이 촉진되는 것을 알 수 있었다. 그림 6에 박리 후의 모재 표면의 X선 회절 결과를 나타내었다. 모재의 표면에는 AlN 피크가 확인되지 않았으며, Al/Fe계의 금속간화합물이 존재한다는 것을 알 수 있었다. 이 결과로부터 용사할 때 열에 의하여 모재 계면에 금속간화합물이 형성되어 모재 계면이 취약하게 되므로 피막이 박리된 것으로 사료된다.

(3) 캐리어 가스 유량의 영향

캐리어 가스 유량의 영향을 조사하기 위하여 캐리어 가스 유량을 1-5L/min 범위 내에서 변화시켜 실험하였다.

1L/min의 조건에서는 피막이 형성되지 않았다. 2L/min의 조건에서는 모재에 퇴적되는 것은 확인하였지만, 피막 형성에는 도달하지 않았다. 3-5L/min의 조건에서는 피막 형성이 가능하였다. 이것은 캐리어 가스 유량이 적은 조건에서는 분말 입경이 3㎛로 상당히 작으므로 유입경로 내에 모여 들어 원활한 분말공급이 불가능하였기 때문이라 사료된다. 사진 5에 피막 단면의 사진을 나타내었다.

사진으로부터 캐리어 가스의 증가에 따라 피막 두께가 감소하는 경향이 있다는 것을 알 수 있는데, 이것은 용사 중에 캐리어 가스의 분사력에 의하여 퇴적물의 일부가 모재로부터 용출하기 때문이라 사료된다.

그림 7에 캐리어 가스 유량의 변화에 의한 피막의 AlN과 Al의 메인피크 강도 변화를 나타내었다. AlN 및 Al의 메인피크 강도는 캐리어 가스 유량의 증감에 따른 변화가 보이지 않기 때문에 질화반응에의 영향은 작은 것으로 사료된다.

이상의 결과로부터 캐리어 가스 유량은 질화반응에는 직접적인 영향은 주지 않으나, 증가함에 따라 피막 두께가 감소되는 것을 알 수 있었다.

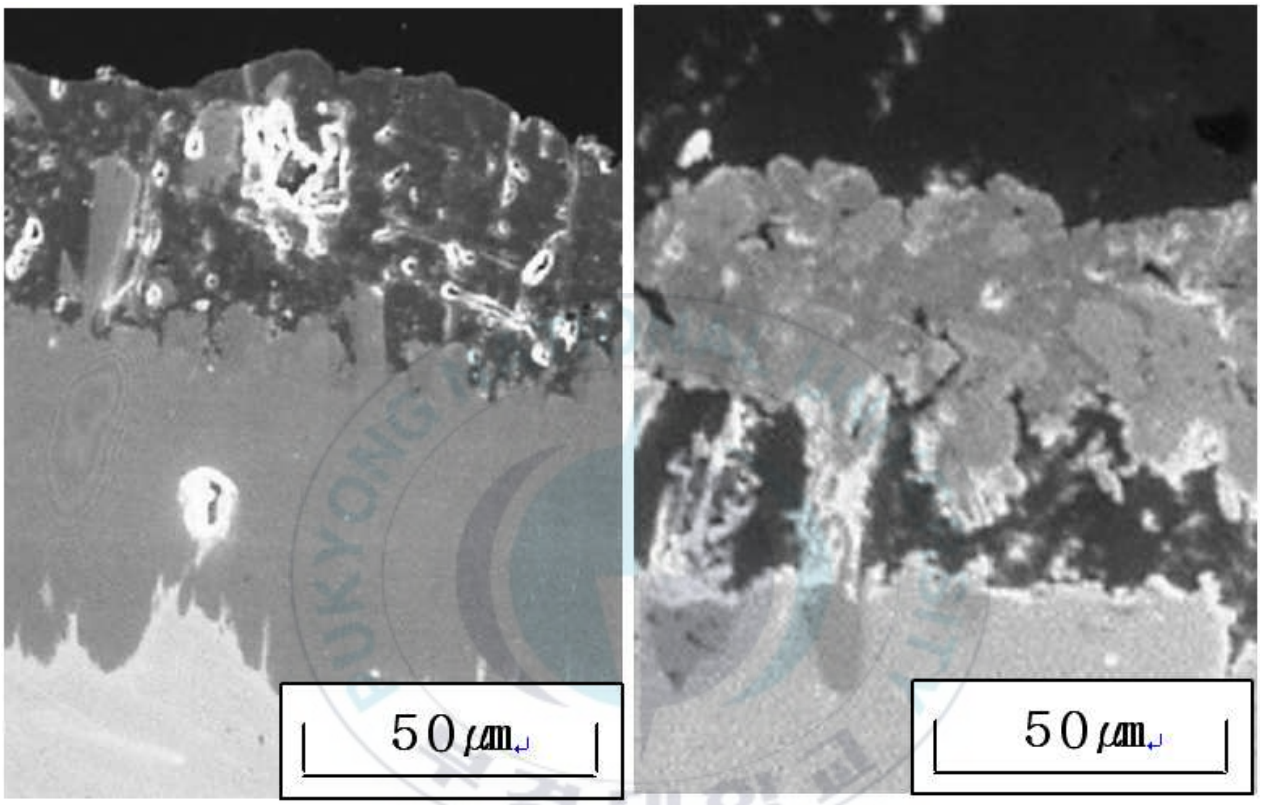
(4) 경도 측정

그림 8에 피막 단면의 경도 측정결과를 나타내었다. 경도 시험결과로부터 피막은 2층으로 나누어져 있는 것을 알 수 있었다. 피막 표면 부근의 경도값은 평균 514Hv로서 AlN이 주된 것으로 사료되고, 모재 계면 부근의 경도값은 평균 45Hv로 Al이 주된 것으로 사료된다.

이들 결과로부터 AlN을 주로 하는 표면층과 Al을 주로 하는 중간층으로 형성된 2층 피막인 것을 알 수 있었다.

Table 3 Spraying conditions

N_2 ratio in plasma gas (%)		2	4	6	8	10
Coating conditions	cooled	deposit	deposit	deposit	deposit	deposit
	not cooled	deposit	deposit	deposit	peel	peel



(a) *(b)*

(a)Cooled substrate (b)Not cooled substrate

Photo.2 SEM images of the coatings.

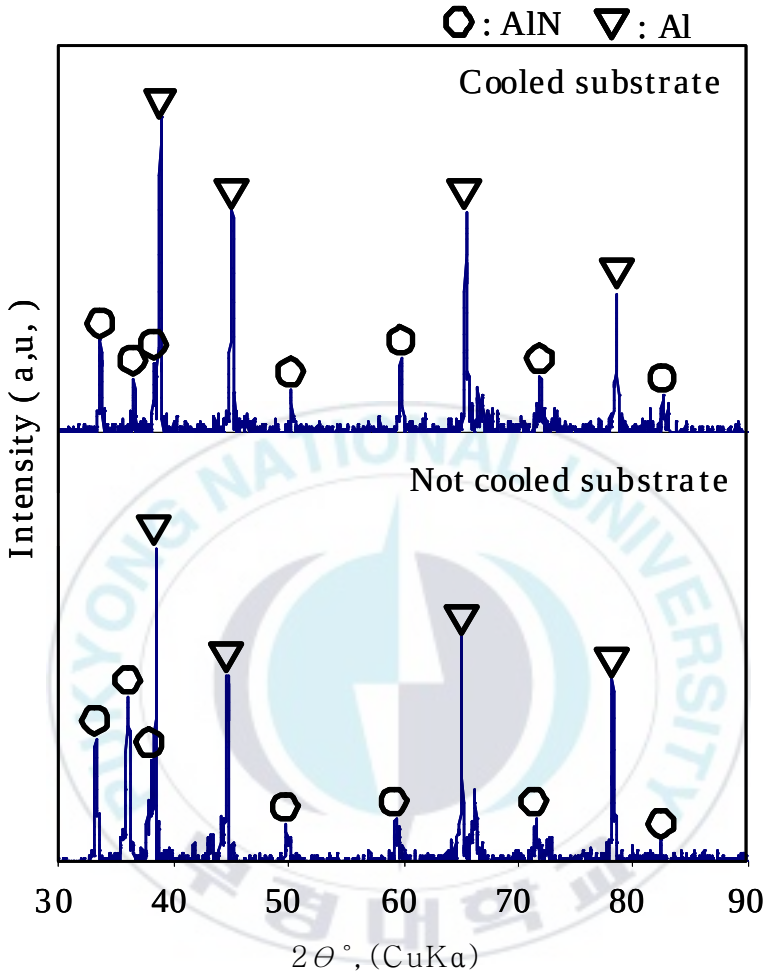


Fig.3 XRD pattern of the coatings

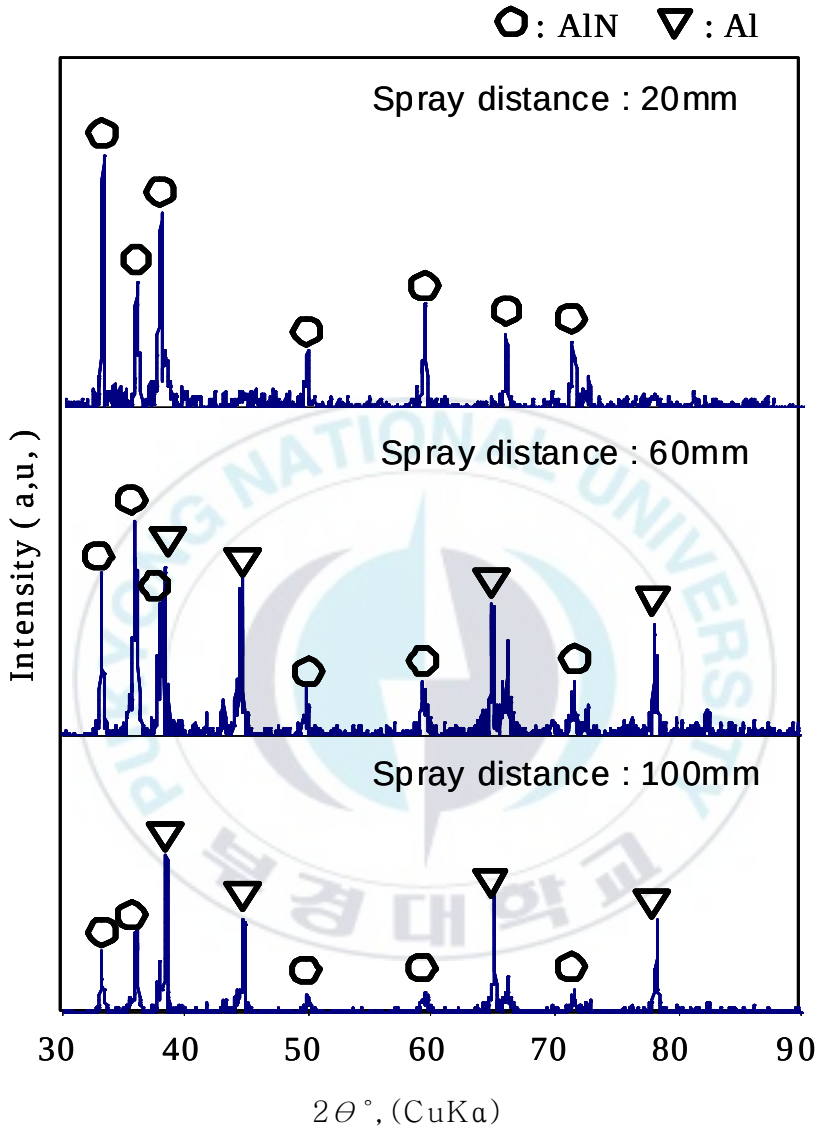
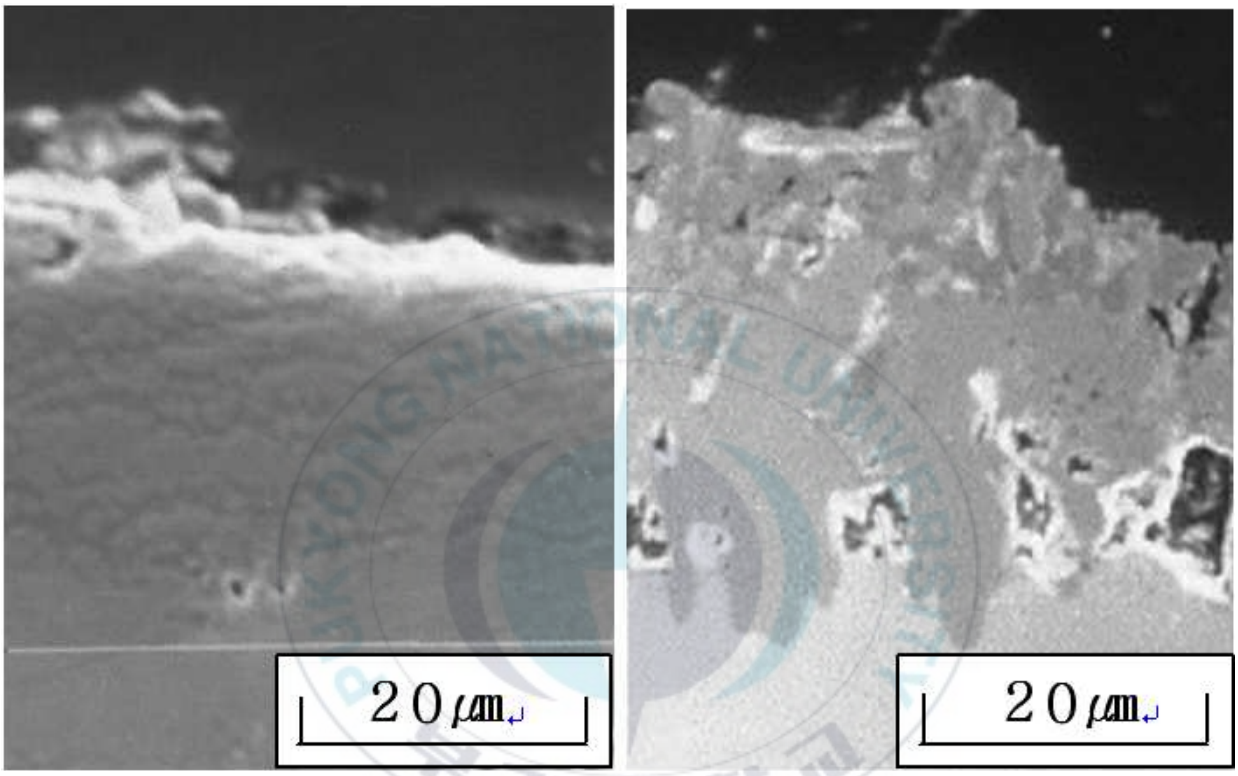


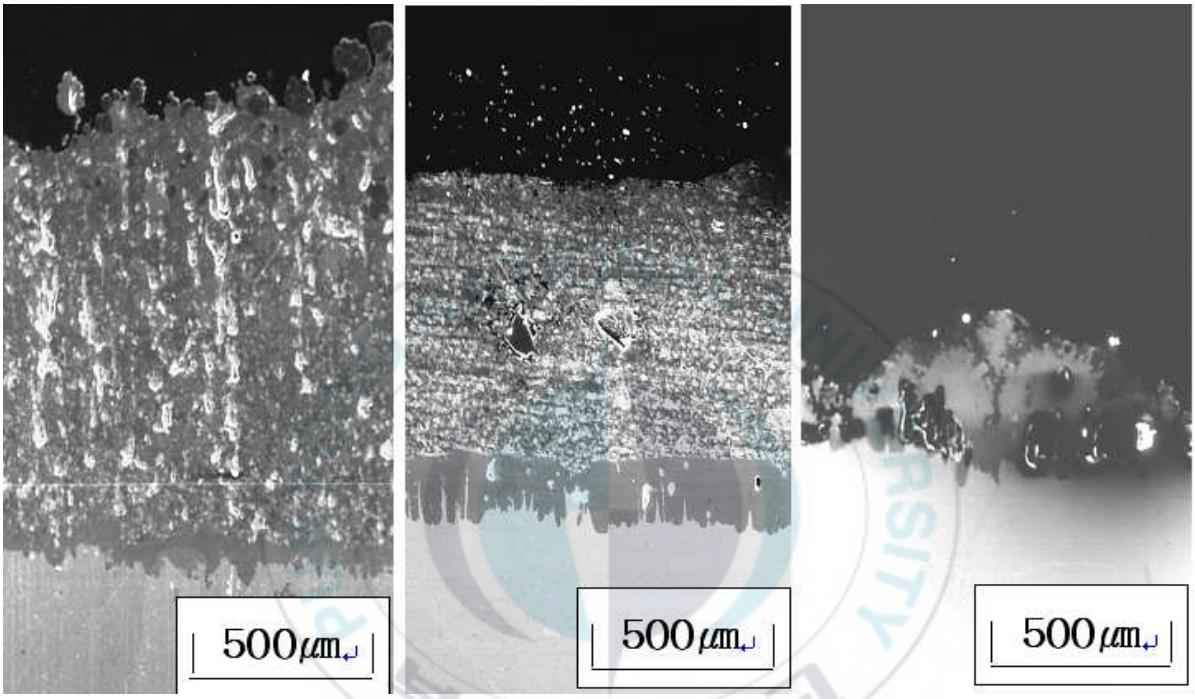
Fig. 4 XRD pattern of the coatings



(a) *(b)*

(a) Spray distance 100m (b) Spray distance 60mm

Photo.3 SEM image of the coatings.



(a) (b) (c)

(a) RF power 3kW (b) RF power 4kW (c) RF power 5kW

Photo. 4 SEM image of the coatings.

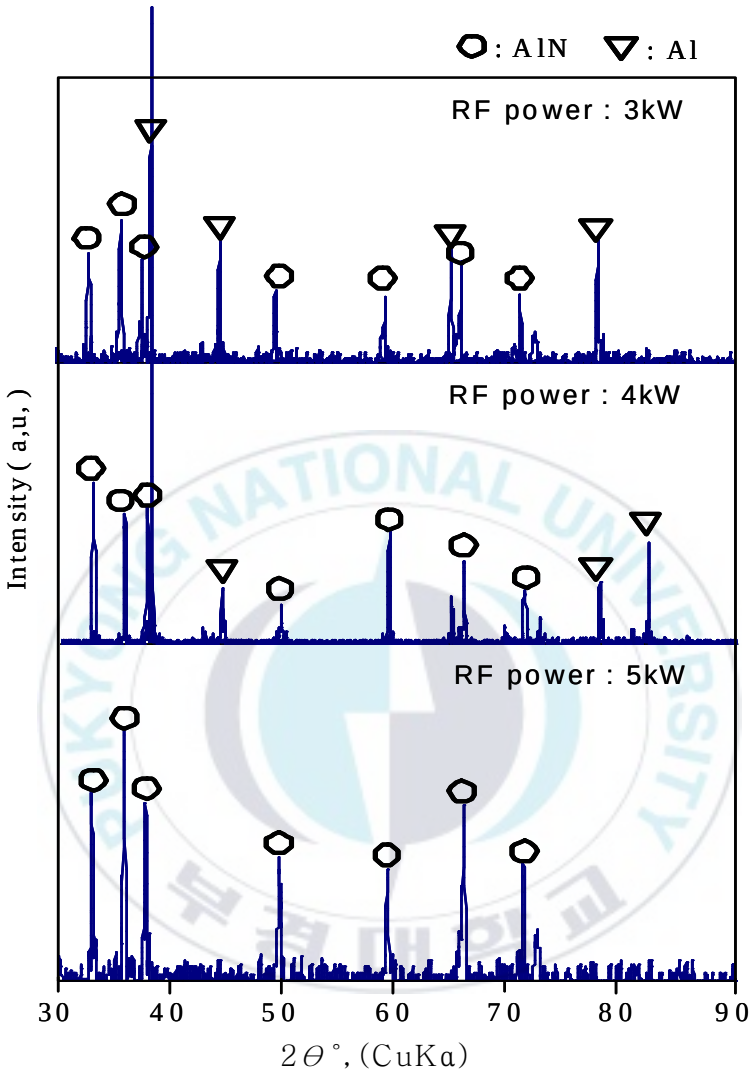


Fig. 5 XRD pattern of the coatings

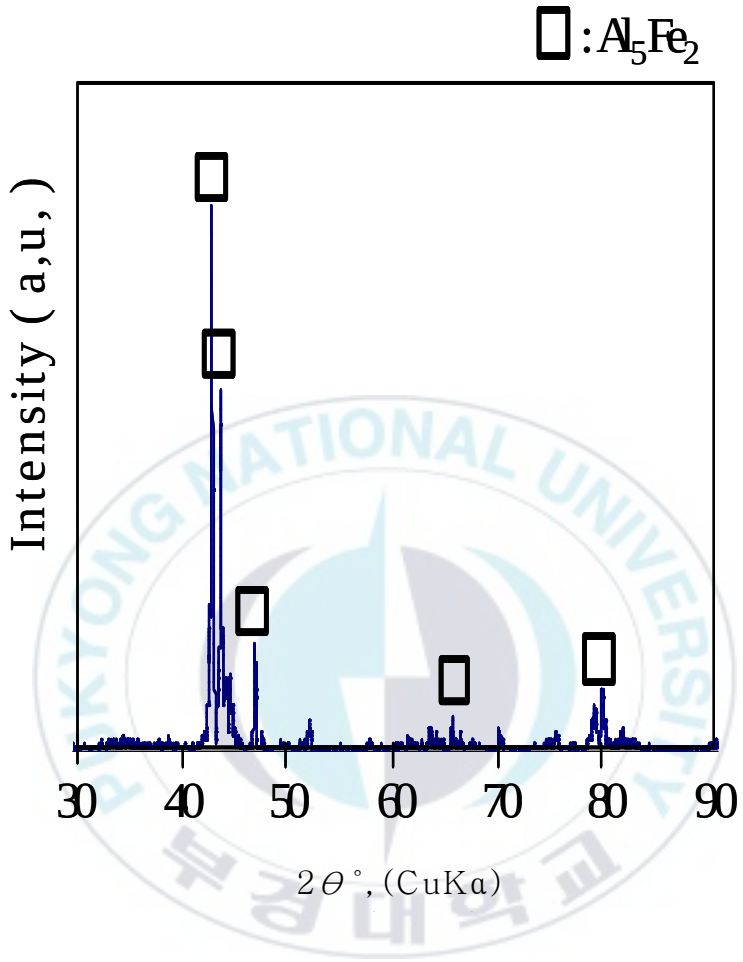
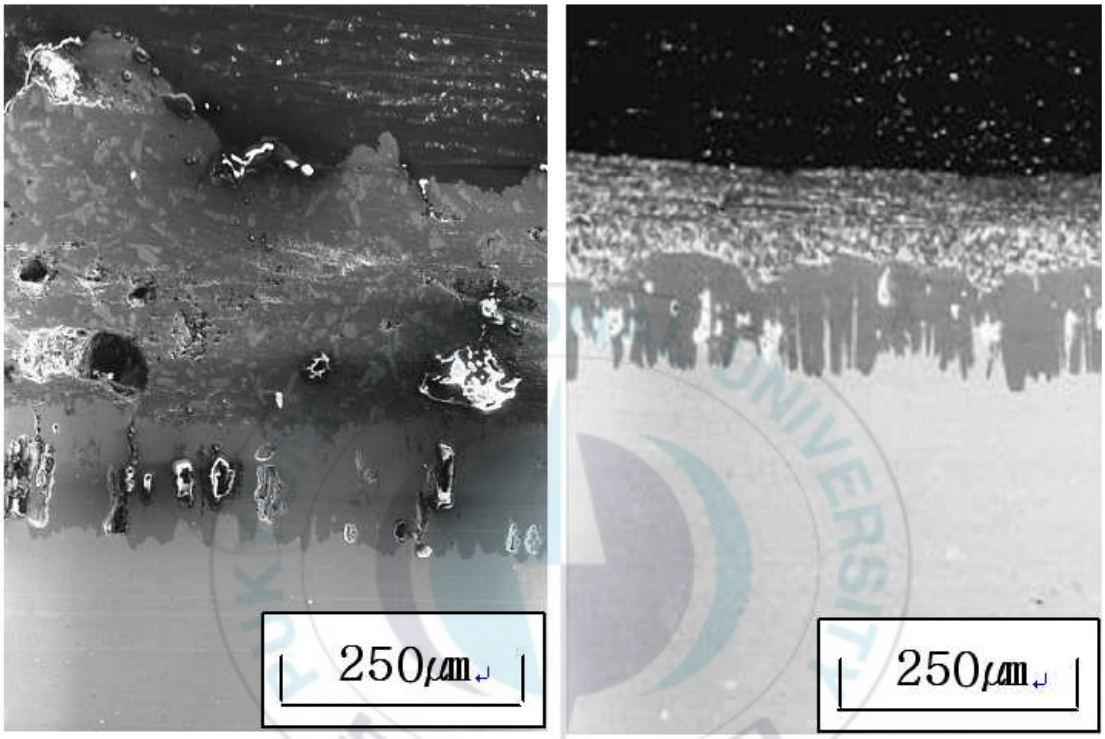


Fig. 6 XRD pattern of the coating.
(Substrate surface)



(a) (b)

(a) Carrier gas flow rate 3(l/min)

(b) Carrier gas flow rate 5(l/min)

Photo. 5 SEM image of the coatings.

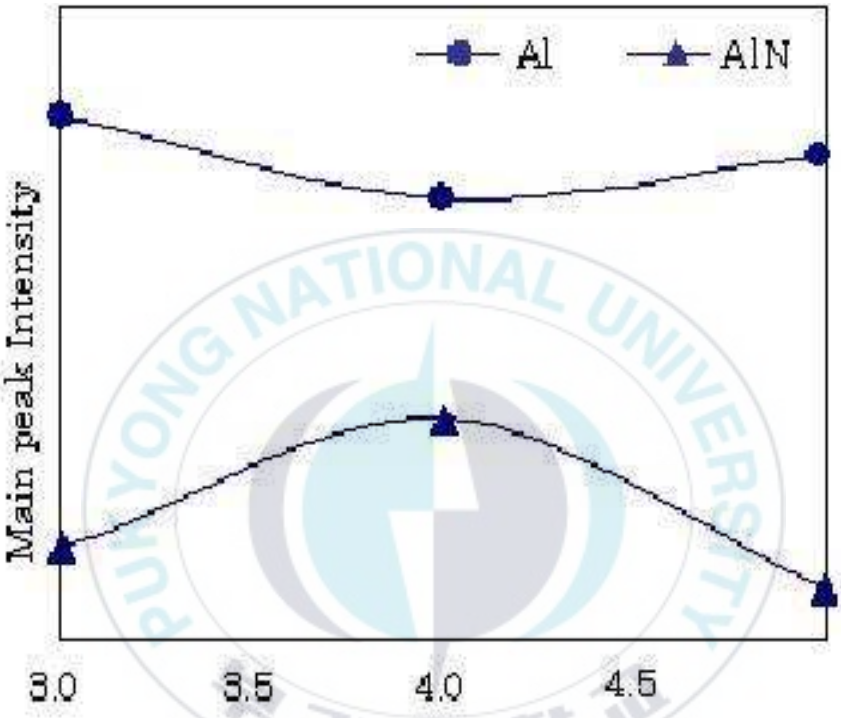


Fig. 7 Relation between carrier gas flow rate and main peak intensity

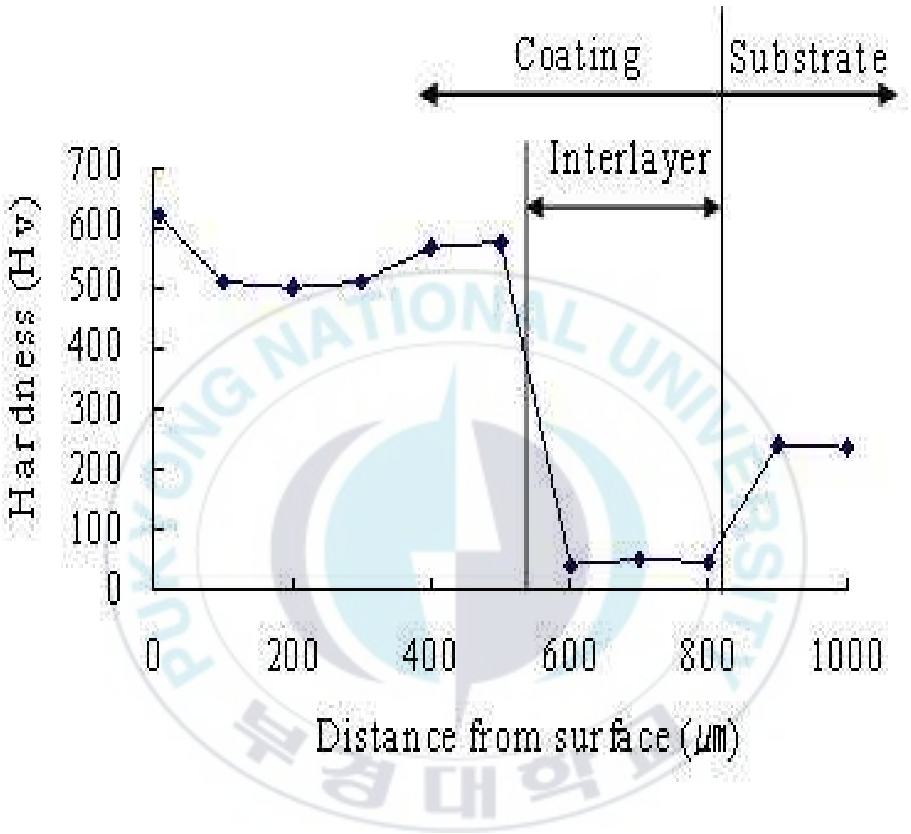


Fig. 8 Relation between distance from surface and hardness

4. 결 론

용사 피막의 모재 계면을 Al 조성으로 하고, 표면을 AlN 조성으로 하는 경사 조성 피막(2층 막)을 형성하여 피막의 박리를 억제하고 질화물 함유량이 높은 Al/AlN 복합피막의 제조를 시도한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

1) 모재의 냉각은 모재의 열팽창을 억제하므로 피막의 박리억제에 효과가 있는 것을 알 수 있었으며, 질화반응에는 나쁜 영향을 미치지 않았다.

2) 용사거리가 길어질수록 질화반응은 제어되고 피막은 치밀하게 형성되었다.

3) RF입력전력이 3㎾의 경우가 피막이 가장 잘 형성되었다.

4) 캐리어 가스 유량의 증가에 따라 피막의 두께는 감소하는 경향을 나타내었다. 입경이 3㎛인 분말을 사용하였을 때는 분말공급량이 3L/min가 최적의 조건으로 사료된다.

5) 모재 계면 부근의 평균경도값은 45Hv였고, 피막 표면 부근의 평균경도값은 514Hv였다.

참고문헌

1) 西村聰之, 廣崎尙登, 三友護, 郭樹啓, 2002, まてりあ, vol.45, No. 11, pp.810~811.
2) J. Rodriguez, A. Martin, and J. Llorca, 2000, "Modeling the effect of temperature on the wear resistance of metal reinforced with ceramic particles", Acta Mater., No. 48, pp. 993~1003
3) M. V. Kevorkijan, 1998, "MMC for automotive applications." Am Ceram. Soc. Bull., No. 77, pp. 53~59
4) K. H. Zum Gahr, 1989, "Sliding wear of ceramic-steel and steel-steel pairs in lubricated contact", Wear, 133, pp. 1~22
5) S. Kuroda and M. Takemoto, 2002, "Ten year interim report of thermal sprayed Zn, Al, and Zn-Al coatings exposed to marine corrosion", Japan Association of Corrasion Control, Proc. 1st International Thermal Spray Conference, C.C Berndt ed., ASM International, Montreal, May, pp. 1017~1024.
6) A. shaw and A.G.S. Morton, 1989, Thermal spray coatings-marine performance and mechanisms, Thermal Spray Technology, pp. 385~407.
7) K. Ghosh, T. TroczYnski and A. C. D. Chaklader, 1998, "Aluminum-silicon carbide coating by plasma spraying", J. of Thermal Spray Technology, No. 7, pp. 78~86
8) 植野軍二, 植野敬次, “1992, アルミニウム溶射皮膜の 特性と その応用“ 溶射技術, vol 14, No. 4, pp.34~38

감사의 글

지난 3년여 동안 대학원 생활을 마감하면서 좀 더 열심히 했더라면 하는 아쉬움이 남습니다. 그리고 부족한 저에게 도움을 주신 분들이 너무나 많이 있습니다만 특히, 본 논문이 완성되기까지 무한한 힘을 주시며 항상 사랑과 열정으로 지도해 주신 김창규 교수님과 이종문 교수님께 깊은 감사의 글을 드립니다.

그리고 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으시고 심사를 맡아주신 금속공학과 교수님들께도 깊은 감사를 드립니다.

더불어 본연구가 완성될 수 있도록 힘써준 연구실 후배 및 도움을 주신 모든분들게 깊은 고마움도 결코 잊을 수 없을 것입니다.

오늘의 제가 있기까지 어렵게 기다려준 저의 아내와 곧 태어나게 될 아들에게도 고마움을 전하고 이 조그만한 논문이 결실을 맺기까지 항상 옆에서 힘이 되어준 동료들과도 함께 기쁨을 나누고 싶습니다.

저는 군인으로서 현대전의 패러다임이 기술위주로 급격히 바뀌어 가고 있으며, 무기체계의 질적 우위 확보가 미래전 승리의 관건이므로 금번 연구가 군 기술력 발전과 전투장비의 질적 개선에 작으나마 도움이 되길바랍니다.

끝으로 부족한 저에게 힘이 되어주신 모든 분들에게 지면을 빌어 일일이 소개 올리지 못한 여러분께 송구스럽게 생각하며 고마움을 전합니다.

2006년 11월 30일

梁 炅 沅 드림