

## Fabrication and characteristics of suspension-plasma-sprayed yttrium oxide coatings

Min Suk Kim<sup>\*,\*\*</sup>, Sung Min So<sup>\*,\*\*</sup>, Hyung Soon Kim<sup>\*\*</sup>, Seong Hwan Park<sup>\*\*\*</sup>, Young Jae Ham<sup>\*\*\*</sup>,  
Min Seok Jeon<sup>\*\*\*\*</sup> and Kyoung Hun Kim<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology, Jinju 52851, Korea

<sup>\*\*</sup>School of Materials Engineering, Inha University, Incheon 22212, Korea

<sup>\*\*\*</sup>Research & Development Team 1, Hanwha Corporation, Gumi 39370, Korea

<sup>\*\*\*\*</sup>Material & Components Technology Center, Korea Testing Laboratory, Seoul 08389, Korea

(Received November 19, 2019)

(Revised December 11, 2019)

(Accepted December 12, 2019)

**Abstract** The suspension plasma spraying is a modification of conventional plasma spray techniques that has been developed to overcome the challenge of using fine particles in plasma spray processes. In this study, microstructure developments and mechanical property of yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) coatings prepared by the suspension plasma spray coating technique have been investigated to determine the effect of processing parameters including plasma gun current and total gas flow. The results showed that a highly dense  $Y_2O_3$  coating having low porosity of 0.2 vol% without any lamellar structures can be achieved at the optimum condition of gun current 200 A and total gas flow 220 L/min.

**Key words** Suspension plasma spray, Yttrium oxide, Coating, Microstructure, Mechanical property

## 서스펜션 플라즈마 스프레이 코팅법을 이용한 이트리아 코팅막 제조와 특성

김민숙<sup>\*\*\*</sup>, 소성민<sup>\*\*\*</sup>, 김형순<sup>\*\*</sup>, 박성환<sup>\*\*\*</sup>, 함영재<sup>\*\*\*</sup>, 전민석<sup>\*\*\*\*</sup>, 김경훈<sup>\*,†</sup>

<sup>\*</sup>한국세라믹기술원 기업성장지원센터, 진주, 52851

<sup>\*\*</sup>인하대학교 신소재공학과, 인천, 22212

<sup>\*\*\*</sup>(주)한화, 구미, 39307

<sup>\*\*\*\*</sup>한국산업기술시험원, 서울, 08389

(2019년 11월 19일 접수)

(2019년 12월 11일 심사완료)

(2019년 12월 12일 게재확정)

**요약** 서스펜션 플라즈마 스프레이 법은 미세한 분말을 용사 공정에 적용함으로써 전통적인 플라즈마 스프레이 법의 단점을 극복하고자 개발된 코팅법이다. 본 연구에서는 고밀도의  $Y_2O_3$  코팅막을 제조하기 위해 서스펜션 플라즈마 스프레이법을 이용하여 플라즈마 건의 전류량과 총 가스 유량을 공정변수로 하여 코팅막을 제조하였으며, 그에 따른 코팅막 특성에 대한 연구를 하였다. 코팅막의 미세구조 및 물리적 특성 평가 결과 플라즈마 건 전류량 200 A, 총 가스 유량 220 L/min의 조건에서 층상 결합 없이 0.2 vol%의 매우 낮은 기공률을 갖는 고밀도의  $Y_2O_3$  코팅막을 제조할 수 있었다.

### 1. 서론

열 플라즈마 스프레이 코팅법은 고온의 열 플라즈마 에너지를 이용하여 코팅하고자 하는 소재를 녹인 후 모재에 용착하여 코팅막을 형성하는 기술로, 대면적의 세

라믹 및 금속 코팅막을 단시간에 형성시킬 수 있기 때문에 산업적으로 널리 사용되고 있다[1]. 일반적인 플라즈마 스프레이 코팅법에서는 플라즈마 내에 투입되는 원료의 균일성이 코팅막의 특성을 좌우하는 매우 중요한 공정 변수이기 때문에 보통 흐름성이 우수한 10~100  $\mu\text{m}$  크기의 과립 형태의 분말을 사용한다[1,2].

한편, 열 플라즈마 스프레이 코팅에 사용되는 세라믹 과립은 흐름성, 공급의 균일성 및 코팅 두께 등을 고려

<sup>†</sup>Corresponding author  
E-mail: khkim@kicet.re.kr

하여 보통 30~50  $\mu\text{m}$  크기의 과립이 사용되고 있다. 이러한 크기의 세라믹 과립 사용 시 투입된 과립이 플라즈마 제트 내에서 이동 경로에 따라 부분적으로 용융되지 않거나, 용융된 액적이 모재 표면으로 이동 중에 액적 내부에 공기를 포획하여 코팅막에 기공을 형성할 수 있으며, 1회당 20~30  $\mu\text{m}$  정도 두께로 코팅막이 형성되기 때문에 코팅막의 미세구조 제어가 어렵다는 단점이 있다 [3,4].

이러한 기존의 열 플라즈마 스프레이 코팅법의 단점을 극복하기 위해 공급되는 원료의 균일성을 확보함과 동시에 크기를 줄일 수 있도록 액체에 세라믹 분말을 분산시킨 상태에서 열 플라즈마 내로 원료를 공급하여 코팅막을 제조하는 방법이 최근에 개발되어 활용되고 있다[5-8]. 서스펜션 플라즈마 스프레이 코팅법이라 불리는 이 코팅법은 코팅하고자 하는 원료를 수 nm~수  $\mu\text{m}$  정도 크기의 분말이 에탄올 또는 증류수 등의 용액에 분산된 서스펜션 상태나 용액 상태의 전구체를 고온의 열 플라즈마 내로 투입하여 모재에 코팅을 하는 방법이다. 서스펜션 플라즈마 스프레이 코팅법은 이와 같이 매우 작은 크기의 분말을 사용하기 때문에 플라즈마 내에서 원활한 용융이 이뤄지고 용융된 액적 크기 또한 매우 작기 때문에 기존의 과립을 사용하던 열 플라즈마 스프레이 코팅법에 비해 밀도가 높고, 모재와 결합력이 높으며 결합 생성이 최소화된 균일한 미세구조의 코팅막을 제조할 수 있다는 장점이 있다[5,8-10].

본 연구에서는 우수한 내플라즈마 특성으로 반도체 공정 장비 부품의 코팅에 활용되는  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 코팅막[11]을 제조하기 위하여 서스펜션 플라즈마 스프레이 코팅 장치를 이용하여 코팅막을 제조, 플라즈마 건의 전류량(Gun current)과 총 가스 유량(Total Gas Flow, TGF)의 공정 변수에 따른 코팅막 제조 특성에 관하여 연구하였다.

## 2. 실험 방법

실험에 사용된 서스펜션은  $\text{Y}_2\text{O}_3$  분말(99.9% purity, Northwest Mettech, Canada)을  $\text{Y}_2\text{O}_3$  : ethanol = 1 : 9의 무게 비율로 분산을 위해 12시간 동안 불밀 후 제조되었다.  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 코팅막 제조를 위해 서스펜션 플라즈마 스프레이 코팅 장치(Axial-III, Northwest Mettech, Canada)를 사용하였으며 sand blaster를 이용하여 100  $\mu\text{m}$  크기의 sand 분말을 200 bar 압력으로 분사하여 표면 처리된 알루미늄 표면에 코팅막을 증착하였다.

코팅막 제조를 위한 서스펜션 플라즈마 스프레이 코팅 장치의 공정 조건은  $\text{Ar} : \text{H}_2 : \text{N}_2 = 45 : 10 : 45$ 의 비율로 혼합된 가스를 총 가스 유량을 변화하면서 플라즈마 건 내로 공급하였으며 서스펜션의 공급량은 45 mL/min으로

Table 1  
Process parameters for suspension plasma spray coating

Gun voltage (V)	150
Stand-off distance (mm)	50
Gun current (A)	180~240
TGF (L/min)	180~240

하였다. 기판은 500 rpm의 속도로 회전시켰으며 기판과 플라즈마 건과의 거리(stand-off distance, SOD)는 50 mm로 하였다. 플라즈마 건은 상하 운동을 하도록 하였으며 2초에 1회 왕복하도록 하였다. 기판은 코팅 전에 약 300°C가 되도록 예열을 거친 후 Table 1과 같은 조건에서 코팅막을 제조하였다.

입도분석기(Mattersizer 3000, Malvern, UK)를 사용하여 서스펜션에 사용된  $\text{Y}_2\text{O}_3$  분말의 크기를 측정하였으며 주사전자현미경(JSM-7100F, Jeol, Japan)을 이용하여  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 형상과 제조된 코팅막의 미세구조를 분석하였다. 또한 이를 통해 획득된 이미지를 영상분석 프로그램(Image solution standard edition, Panasis, USA)을 이용하여 기공률을 분석하였다. 코팅막과 모재와의 부착력은 만능재료시험기(3300, Instron, USA)를 이용하여 인장력 시험을 통해 측정하였다.

## 3. 결과 및 고찰

Figure 1은 실험에서 사용된  $\text{Y}_2\text{O}_3$  서스펜션에서의 입자 크기 및 크기 분포를 나타낸다. 약 2  $\mu\text{m}$ 의 평균 입도로 서스펜션 내에서  $\text{Y}_2\text{O}_3$  분말이 응집되지 않고 분산이 매우 잘되어 고른 분포를 가지는 것으로 보인다. Figure 2는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  입자의 형상을 관찰한 SEM 사진으로 입도 분포 결과와 일치한다.

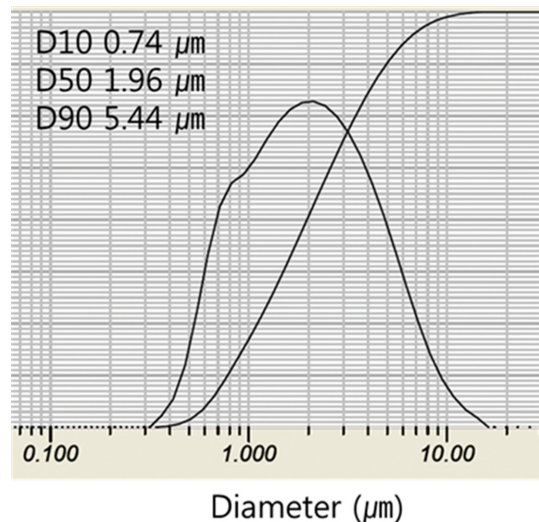


Fig. 1. Particle size distribution of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  in suspension feedstock.

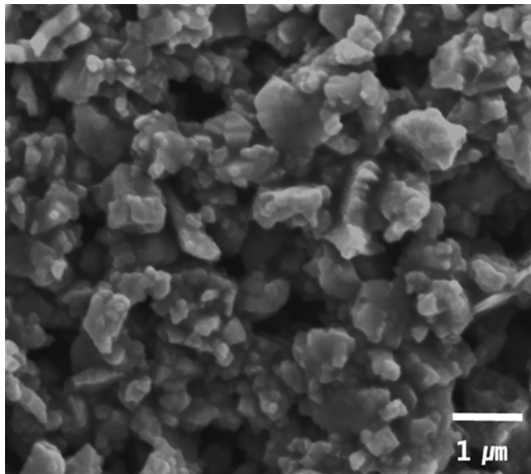


Fig. 2. SEM image of  $Y_2O_3$  in suspension feedstock.

Figure 3은 플라즈마 건의 전류량의 변화에 따른 코팅막의 특성 변화를 관찰하기 위해 TGF를 안정적인 플라즈마 제트 발생에 필요한 최소량인 180 L/min으로 고정된 상태에서 플라즈마 건의 전류량 또한 안정적인 플라즈마 제트가 형성되는 180 A에서부터 시작하여 240 A까지 20 A 단위로 변화시키면서 제조된  $Y_2O_3$  코팅막의 미세구조 변화를 보여주고 있으며 Table 2에서는 이에 따른 기공율의 변화를 나타내고 있다. 플라즈마 건 전류는 200 A까지 증가할 시에 코팅막내에 크게 형성되는 기공

Table 2

The variation of porosity of  $Y_2O_3$  coatings under different gun current conditions

Gun current (A)	180	200	220	240
Porosity (vol%)	5.2	1.3	4.7	4.4

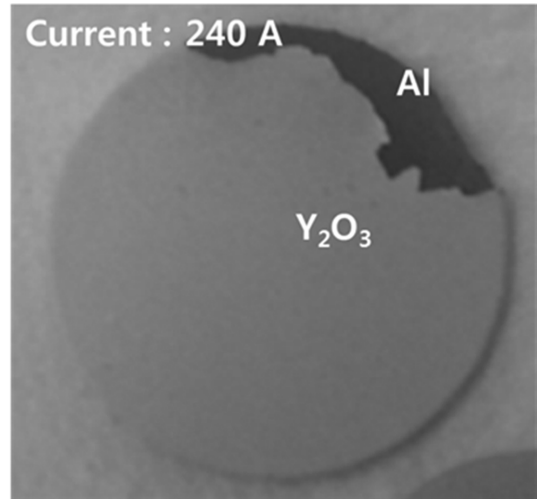


Fig. 4. The image of  $Y_2O_3$  coating sample under gun current condition of 240 A.

이 감소하고 기공율이 감소하지만 220 A 이상으로 증가시키면 오히려 기공율이 높아지며 240 A까지 증가 시에

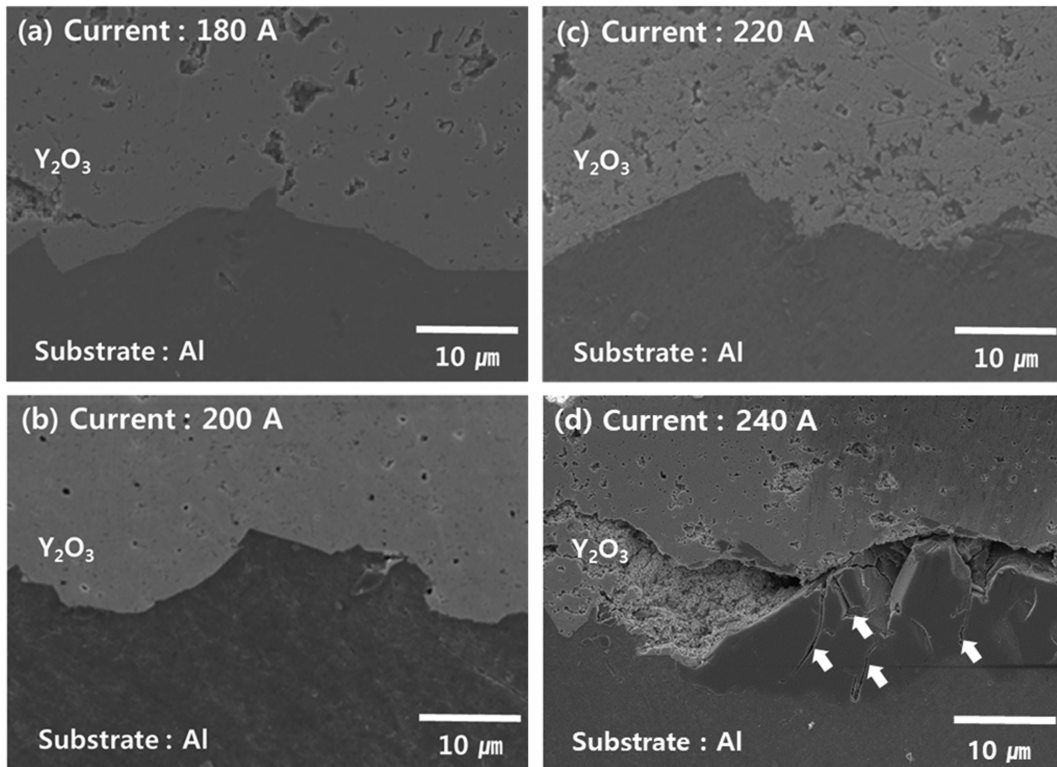


Fig. 3. Microstructure of  $Y_2O_3$  coatings under different gun current conditions.

는 모재와 계면 사이에 크랙의 발생이 관찰되면서 Fig. 4와 같이 모재와 코팅막이 분리되는 현상이 발생한다. 서스펜션 플라즈마 스프레이 코팅의 경우 플라즈마 내로 공급되는 원료 분말 크기가 수 nm~수  $\mu\text{m}$  크기로 작기 때문에 플라즈마 내에서 원료 분말이 과립을 공급하는 경우보다 쉽게 용융되거나 증발할 수 있는데 플라즈마 건의 전류를 증가시키면 플라즈마의 온도가 상승하게 되어 이러한 현상이 두드러진다[8,9,12].

플라즈마 건의 전류가 200 A까지 증가하면 플라즈마 온도 상승으로 공급된  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 용융을 촉진시켜 코팅막 내 기공을 감소시키고 밀도를 증가시키고 있지만, 220 A 이상으로 건의 전류를 증가시키면 지나치게 상승한 플라즈마 온도로 인해  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 증발이 과도하여 오히려 코팅막의 밀도를 감소시킨다. 240 A의 경우 플라즈마 제트가 코팅 모재인 알루미늄 기관의 온도를 지나치게 상승시켜 Fig. 3(d)의 화살표로 표기한 부분에서 관찰되듯이 표면 용융 급냉 과정에서 크랙을 발생시키며,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 와 알루미늄과의 열팽창계수 차이에 의해 코팅막의 분리 현상까지 발생시킨 것으로 판단된다.

Figure 5은 서스펜션 제조에 사용한  $\text{Y}_2\text{O}_3$  분말과 플라즈마 건 전류량 변화에 따른 코팅막의 상분석 결과를 나타낸다.  $\text{Y}_2\text{O}_3$  분말은 cubic 단일상이지만 코팅막은 cubic 상과 monoclinic 상이 혼재되어 있으며 전류량이 증가할수록  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 의 결정성이 낮아짐을 나타내고 있다. 플라즈마

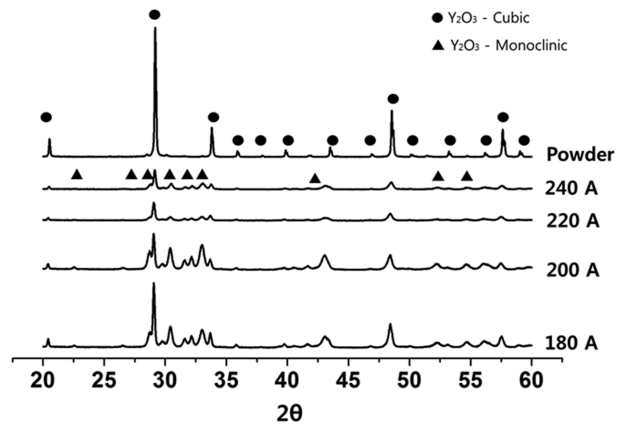


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  powder and coatings under different gun current conditions.

스프레이 코팅에서는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  monoclinic 상은 45  $\mu\text{m}$  이하의 분말을 사용할 경우 생성되기 시작하며 100 nm 이하 분말의 경우 완전히 monoclinic 상으로 생성이 되는데, monoclinic 상의 생성은 용융 상태의  $\text{Y}_2\text{O}_3$ 가 급랭하면서 이루어진다고 보고되고 있다[13,14]. 본 실험에서는 약 2  $\mu\text{m}$  정도의 평균 입도를 갖는  $\text{Y}_2\text{O}_3$  분말을 사용하였기 때문에 스프레이 코팅 중 급랭에 의해 monoclinic 상이 형성되며 전류량의 증가는 플라즈마 제트의 온도를 상승시켜 용융 분말의 온도를 높여 급랭을 촉진시키기 때문에 코팅막의 결정성이 낮아진다고 판단된다.

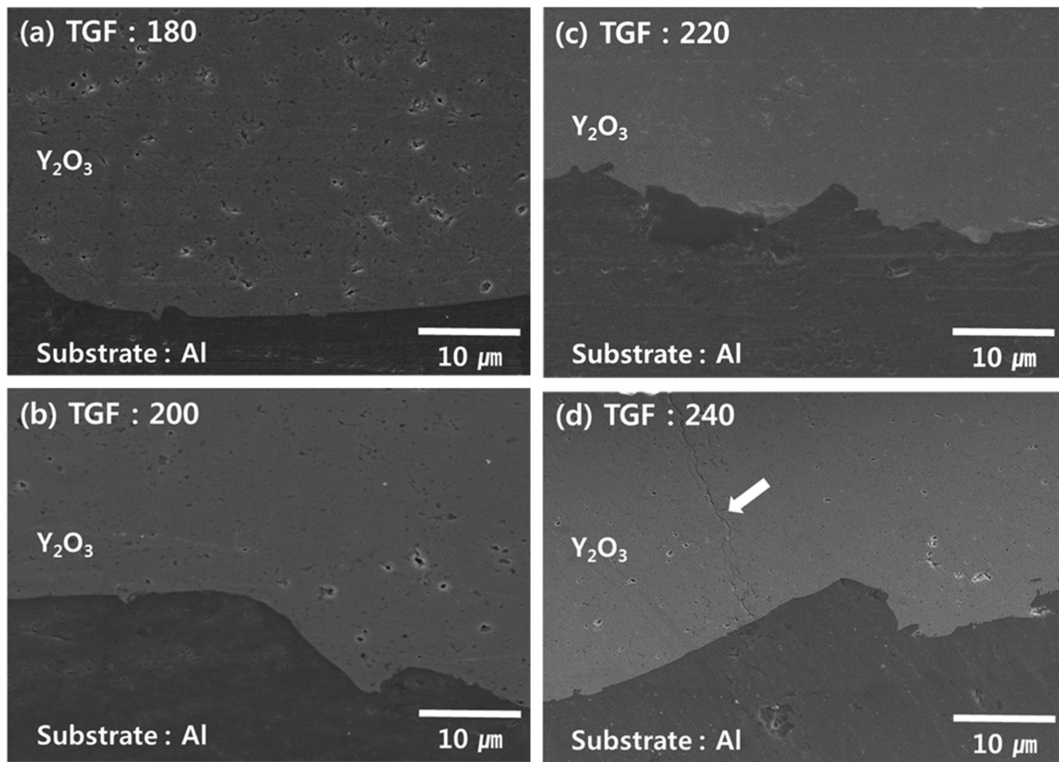


Fig. 6. Microstructure of  $\text{Y}_2\text{O}_3$  coatings under different TGF conditions.

Table 3  
The variation of porosity and adhesion strength of  $Y_2O_3$  coatings under different TGF conditions

TGF (L/min)	180	200	220	240
Porosity (vol%)	1.3	0.9	0.2	0.3
Strength (MPa)	35	42	52	49

가스 총 유량의 변화가 코팅막의 특성에 미치는 영향을 분석하기 위해 Fig. 3의 조건에서 코팅막의 밀도가 가장 높은 플라즈마 건 전류 조건인 200 A에서 TGF를 180~240 L/min까지 20 L/min 단위로 변화시키면서  $Y_2O_3$  코팅막을 제조하였으며 Fig. 6는 이러한 조건으로 제조된  $Y_2O_3$  코팅막의 미세구조 변화를 보여준다. Table 3은 이에 따른 기공율의 변화와 모재와 코팅막 사이의 부착강도 변화를 보여준다.

TGF가 증가하면 큰 기공이 감소하여 코팅막의 밀도가 증가하며 TGF가 220 L/min에 도달하면 거의 기공이 발견되지 않는 매우 치밀한 코팅막이 형성됨을 알 수 있다. 열 플라즈마 스프레이 코팅의 경우에는 플라즈마 건 내부에서 양극과 음극 사이에 형성되는 arc에 의한 고온의 arc plasma가 투입되는 원료를 용융시킨다[1,5]. 따라서 투입되는 가스의 양이 많을수록 플라즈마의 온도가 높아질 뿐만 아니라 형성된 플라즈마 제트가 함유하고 있는 총 열량이 증가하고 플라즈마 밀도가 높아져서 투입되는 분말로의 열전달이 가속되는 특성을 나타내게 된다[5, 10-12]. 이와 같이 본 연구에서도 TGF 증가는 생성되는 플라즈마 에너지를 증대시켜 투입되는  $Y_2O_3$  분말의 용융을 촉진하게 되어 코팅막의 밀도가 증대되어진 것으로 판단된다. TGF가 240 L/min인 경우(Fig. 6(d))에는 코팅 계면에서 수직 방향으로 크랙의 발생한다. 이는 Fig. 3(d)에서의 경우와 유사하게 플라즈마 에너지 증가로 인한 알루미늄 기판의 온도 상승에 기인한 것으로 이해할 수 있다.

전통적인 열 플라즈마 스프레이 코팅 공정에 의해 제조된  $Y_2O_3$  코팅막은 3~5 vol% 정도의 기공율을 나타내며 기판과 평행하게 층상의 결합들이 발생하는 것으로 알려져 있지만[1,11,14] 본 연구에서는 최소 0.2 vol%의 매우 낮은 기공율과 층상 결합이 없는 고밀도 코팅층을 제조할 수 있었다. 코팅막의 부착 강도를 측정할 결과로 TGF 증가는 코팅막의 부착강도를 향상시킴을 알 수 있다. 따라서 플라즈마 에너지를 높여 투입된 분말이 충분히 용융되도록 하는 것이 코팅 계면의 결합력을 높일 수 있음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 세라믹 분말을 서스펜션 상태로 공급하

여 코팅막을 제조하는 서스펜션 플라즈마 스프레이 코팅법을 이용하여  $Y_2O_3$  코팅막을 제조하여 그 특성을 분석하였다. 플라즈마 건의 전류 값 증가 및 총 가스 유량의 증가는 플라즈마 온도를 상승시키고, 총 열량을 증가시켜서 분말의 원활한 용융을 가능케 하여 고밀도의 코팅막 제조가 가능하였다. 하지만 적정 이상의 플라즈마의 에너지 상승은 기판과 코팅막의 온도를 상승시켜 열팽창 계수 차이에 의한 응력을 유발하여 결합을 발생시키기 때문에 코팅막의 특성을 저하시키는 것을 알 수 있었다. 본 실험에서는 플라즈마 건 전류량 200 A, 총 가스 유량 220 L/min의 조건에서 층상 결합 없이 0.2 vol%의 기공율을 갖는 고밀도의  $Y_2O_3$  코팅막을 제조할 수 있었다.

#### References

- [1] P.R. Taylor and S.A. Pirzada, "Thermal plasma processing of materials: A Review", *Adv. Perform. Mater.* 1 (1994) 35.
- [2] X. Jiang, E. Jordan, L. Shaw and M. Gell, "Deformation behavior of nano structured ceramic coatings deposited by thermal plasma spray", *J. Mater. Sci. & Technol.* 20 (2004) 479.
- [3] J.Y. Kim, "Thermal spray coating", *Proces. Inst. Electr. Eng.* 42 (1993) 5.
- [4] K.S. Cho, H.K. Lee and J.C. Kwon, "Influence of  $CrO_3$  sealing treatment on properties of plasma sprayed  $Al_2O_3$  coating", *J. Kor. Ceram. Soc.* 48 (2011) 160.
- [5] L. Pawlowski, "Suspension and solution thermal spray coatings", *Surf. Coat. Technol.* 203 (2009) 2807.
- [6] A. Killinger, R. Gadow, G. Mauer, A. Guignard, R. Vaßen and D. Stover, "Review of new developments in suspension and solution precursor thermal spray processes", *J. Therm. Spray Technol.* 20 (2011) 677.
- [7] P. Fauchais, A. Joulia, S. Goutier, C. Chazelas, M. Vardelle, A. Vardelle and S. Rossignol, "Suspension and solution plasma spraying", *J. Phys. D: Appl. Phys.* 46 (2013) 224015.
- [8] G. Mauer, A. Guignard, R. Vaßen and D. Stover, "Process diagnostics in suspension plasma spraying", *Surf. Coat. Technol.* 205 (2010) 961.
- [9] X. Shao, K. Zhang and H. Xiong, "Modeling of micro- and nanoparticle characteristics in DC suspension plasma spray", *J. Therm. Spray Technol.* 24 (2015) 309.
- [10] H. Kassner, R. Siegert, D. Hathiramani, R. Vassen and D. Stoeber, "Application of suspension plasma spraying (SPS) for manufacture of ceramic coatings", *J. Therm. Spray Technol.* 17 (2008) 115.
- [11] H.K. Lee, S.S. Lee, B.R. Kim, T.E. Park and Y.H. Yun., "Microstructure and plasma resistance of  $Y_2O_3$ -BN composites", *J. Kor. Cryst. Growth Cryst. Technol.* 24 (2014) 127.
- [12] P. Fauchais, V. Rat, J.F. Coudert, R. Etchart-Salas and G. Montavon, "Operating parameters for suspension and solution plasma-spray coatings", *Surf. Coat. Technol.* 202 (2008) 4309.

- [13] G.J. Vogt, "Synthesis of the monoclinic yttria by thermal plasma processing", Proc. Symposium on High Temp. Mater. Chem. 4th (1988) 572.
- [14] J. Kitamura, Z. Tang, H. Mizuno, K. Sato and A. Burgess, "Structural, mechanical and erosion properties of yttrium oxide coatings by axial suspension plasma spraying for electronics applications", J. Therm. Spray Technol. 20 (2011) 170.