

## 초내식성 스테인리스강에 HA 코팅층 형성을 위한 플라즈마 용사 공정의 Taguchi 실험 설계 연구

오 근 택 · 박 용 수  
연세대학교 금속공학과

### A Taguchi Experimental Design Study for Plasma Sprayed HA Coatings on Super Austenitic Stainless Steels

Keun Taek Oh and Yong Soo Park

*Department of Metallurgical Engineering, Yonsei University*

This study employs the plasma spray technique for HA(hydroxylapatite) coating and the super stainless steel, which has an excellent corrosion-resistance and corrosion-wear resistance, as a metal substrate to supplement the deficiencies of conventional Ti, Ti alloy, and Co-Cr alloy. The plasma spray process has many parameters and their interactions make it difficult to presume the characteristics of its coating. Thus we have used the Taguchi Experimental Design, where the effects of its parameters can be quantitatively evaluated and the range of the characteristics may be known. The plasma spray's main parameters(primary gas flow rate, current, spray distance, and powder feed rate) were set to 3 levels in 9 different tests. The evaluated attributes were HA, CaO, C<sub>4</sub>P volume fraction, Ca/P weight ratio, porosity, residual stress, surface roughness, and corrosion-resistance. The results by Taguchi Experimental Design show that the primary gas flow rate affects mainly the coating's chemical attributes, whereas the spray distance and the powder feed rate affect the physical and mechanical attributes. With the effects of parameters evaluated by such Taguchi Experimental Design, the coatings with the optimum conditions could be made.

#### 1. 서 론

고관절 보철의 손상은 생체 재료 분야에서 새로운 기술의 개발을 유도하게 되었다. 대퇴부의 고관절 보철의 전통적인 고정법은 뼈와 재료 사이의 빈공간에 아크릴 중합체를 채워 고관절 스템을 삽입 고정시키는 방법이었다.<sup>1)</sup> 그러나 이 방법은 monomer toxicity,<sup>2)</sup> polymer degradation, 기계적 파괴와 같은 문제들이 stem 이완을

가져올 수 있기 때문에 이런 불편함을 피하기 위해 스템 표면의 뼈의 성장을 유도하기 위한 표면 처리를 하게 된다.<sup>3)</sup> 이방법을 무시멘트 고정법(cementless fixation)이라 하고 앞에 언급한 방법을 시멘트 고정법(cement fixation)이라 한다. 무시멘트 고정을 위해서는 플라즈마 용사에 의해 골 유기 성분인 HA(Hydroxylapatite)를 금속 보철에 코팅함으로써 금속의 이온용출 속도를 억제하고<sup>4)</sup> 생체적합성을 향상시키고 골

조직세포와의 화학적 결합력을 향상시키게 된다.

뼈의 물질은 AB type carbonated calcium phosphate hydroxylapatite로서 결정성이 좋지 못하며, 칼슘(Ca), 인(P)이외의 많은 다른 원소들을 포함하고 있다. 이와 비슷하게 합성된 HA는 좋은 생체 적합성을 갖지만 낮은 기계적 성질을 갖고 있기 때문에 하중 지지재로 사용할 수 없다. 그러나 금속재료의 기계적 특성과 생체세라믹스인 HA의 생체적합성을 결합하므로써 우수한 생체재료를 얻을 수 있다.<sup>5)</sup>

금속 보철로 사용되고 있는 것은 순수 타이타늄, 타이타늄 합금, 코발트합금, 316L 스테인리스강이며<sup>6,7)</sup> 이밖에도 여러 종류가 개발되어 있다. 그러나 여기서 316L S.S.는 공식저항성이 낮아 사용을 줄이고 있고, Ti와 Co-Cr alloy는 제조상의 난점과 국내기술의 미확보에 의해 수입에 의존하고 있다. 또 Ti은 부식 마모 특성이 낮아 고관절 연결부의 반복 운동에 의한 피막 파괴를 일으켜 피막이 재생되기까지 이온 용출을 발생시킨다는 문제점을 가지고 있지만 현재 가장 많이 사용되고 있는 것으로 보고되고 있다.

본 연구에서는 모재를 우수한 내식성과 기계적 성질을 가지며 제조가 기존 재료에 비해 용이한 초내식성 스테인리스강으로 하여 플라즈마 용사법으로 HA분말을 코팅하였다. 이때 사용한 플라즈마 용사법은 변수의 종류가 대단히 많고 변수들 간의 상호작용이 존재하여 변수들 간의 관계가 복잡하다. 그러므로 코팅층 특성에 미치는 변수의 영향을 고려하기 위해 Taguchi 실험 설계에 의해 실험을 행하였다.<sup>8)</sup>

## 2. 실험방법

금속모재로 사용한 재료는 Super Austenitic S.S.로서 직경 15mm, 두께 5mm의 단추시편으로 제작하였다. 이재료의 화학조성은 23Cr-22Ni-0.289N-6.5Mo-Fe로서 정밀주조에 의해 봉상으로 제작후 1180℃에서 2시간 동안 균질화 열

처리 하였고, 본 실험에 사용한 HA분말은  $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ 의 화학식으로 표현되며 Ca/P의 비는 1.67(at.% ratio)이다.<sup>9)</sup>

HA의 단위정은  $a=9.432\text{\AA}$ ,  $c=6.881\text{\AA}$ 을 갖는 Hexagonal구조로서 사방정 기둥(rhombic prism)이며 공간군은  $P6_3/m$ 이다. Fig. 1에서 HA 분말의 SEM 사진을 보여주고 있으며 분말은 AMDRY 6021제품을 구입하여 사용하였고, 분말크기는 약 45-165 $\mu\text{m}$ 에 분포되어 있었다. 분말은 분말공급장치에 장입 전, 분말의 수분과 불순물 제거를 위하여 약 100℃에서 2시간 동안 건조시켰다. 플라즈마 용사는 METCO사의 장치를 사용하였다. 전력공급기는 MCN type으로 40kW의 전력을 공급할 수 있다. Gun은 MBN type으로 작업시 발생하는 고온에 의한 건의 손상을 방지하기 위해 전극 주위에 냉각수가 흐르도록 되어 있다. 분말의 공급장치는 4MP-dual powder feeder를 사용하였으며 분말운송가스는 아르곤 가스를 사용하였다. 모재시편은 코팅 전 처리인 grit blasting을 행하여 표면활성화 후, 클리닝하여 시편 홀더에 장착하였으며, 플라즈마 용사건을 이용하여 예열시키고 이어 노즐을 통하여 분말을 분사시키면서 코팅작업을 수행하였다. 각 전류에 대하여 수소기체를 2차 가스로서 15 SCFH로 흘려주었으며, 1차가스로서 아르곤을 사용하였다.

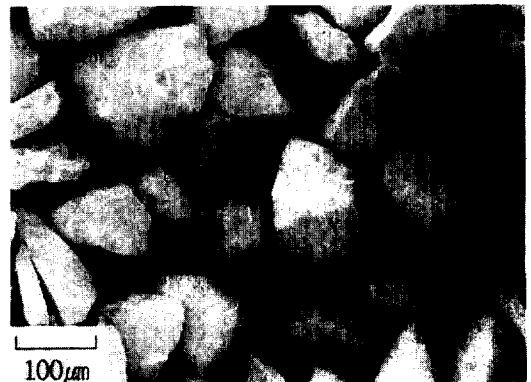


Fig. 1. SEM photograph of HA powder.

## 2.1 Taguchi Experimental Design<sup>10)</sup>

플라즈마 용사 실험시에는 변수가 비교적 많이 존재하여 그 적정조건을 설정하기 곤란하다. 일반적으로 한 번의 실험으로 하나의 변수를 변화시키는 방법은 실험횟수가 기하급수적으로 증가하며 또한 변수간의 상호작용도 측정할 수가 없다. 그러나, Taguchi 방법에 의하면 변수간의 상호작용을 포함하여 가장 중요한 변수를 찾아낼 수 있다.

Factorial test plan은 여러가지 변수를 동시에 변화시킴으로써 각 변수의 영향을 독립적으로 측정할 수 있는 방법이다. 그러나, Full factorial test plan은 모든 가능한 변수의 조합을 만들어 실험하는 방법이므로 만일 7가지 변수에 대하여 two level로 실험을 행할 경우  $2^7$ 가지의 실험횟수가 필요하다. 그러나 Fractional factorial test plan은 n번의 실험시 n-1개의 변수를 선택하여 실험할 수 있다.

Taguchi 형태, 즉 fractional factorial L9 design은 정량적으로 측정된 결과치들에 대하여 4가지 플라즈마 공정변수들의 효과를 평가하기 위하여 사용되었다. 플라즈마 용사 공정의 정량적인 Taguchi 평가는 측정 가능한 코팅층 특성의 범위를 알려주고 통계적으로 다른 인자들의 모든 조합을 통한 코팅층 특성에 미치는 각각의 인자의 충돌을 제거한다. 이 정보는 플라즈마 용사 코팅에 관련된 물리학적 특성을 검사하고, 실제 코팅 규격 설정, 그리고 새로운 장비 개발 등에 특히 유용하다.<sup>11)</sup>

실험 01-09는 Taguchi L9 설계 실험으로 평가된 9번의 실행을 뜻한다. 여러 한정된 용사 조건에서 플라즈마 공정상의 제작 가능한 범위를 확인하기 위하여 변화된 변수들은 전류, 1차 가스 유량, 분말 공급속도, 그리고 용사거리를 변화시켰다. 이에 대한 실험설계를 Table 1에 자세히 나타내었다. 평가된 코팅층 특성은 EDS를 이용하여 성분검사를 하였다. 이때 Ca/P 중

Table 1. Plasma spraying parameters(SCFH:Standard Cubic Feet per Hour)

Sample NO.	Distance (mm)	Primary gas flow rate (SCFH)	Current (A)	Powder Feed rate
O1	60	50	500	35
O2	60	70	400	55
O3	60	100	300	45
O4	100	75	500	45
O5	100	100	400	35
O6	100	50	300	55
O7	140	100	500	55
O8	140	50	400	45
O9	140	75	300	35

량을 구하였으며 XRD를 이용하여 CaO,  $C_3P$  (Tricalcium Phosphate),  $C_4P$  (Tetracalcium Phosphate) 그리고 HA의 상분율변화를 측정하였다. 표면형상의 특성파악을 위해 주사전자현미경과 표면조도 측정기를 이용하였다. 그리고 코팅층 두께를 통한 기공도, 코팅층 미세구조, 코팅효율 등을 알아보려고 하였다. 생체재료로서 적합한 코팅인가를 확인하기 위해 37°C, Hank's solution에서 양극분극 실험을 행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 코팅층 특성평가 결과

Taguchi Experimental Design에 의해 수행된 실험의 결과를 보면 코팅층의 물성치의 범위를 알 수 있다. 본실험에서 평가된 특성은 코팅두께, 표면거칠기, 양극분극실험을 통한 부동태 전류밀도, 기공도, EDS에 의한 Ca/P ratio, XRD에 의한 HA, CaO,  $C_4P$  분율,  $\text{Sin}^2\psi$  method에 의해 측정된 잔류응력이다.

코팅두께는 광학현미경 사진을 이용하여 시편의 중심부로부터의 거리에 따라 측정하였고 각 위치별로 3회 이상 측정하여 그평균치를 코팅층의 두께로 결정하였다. 시편의 중심부가 모서리보다 두껍게 나타났는데, 이는 균일한 코팅을 위해 용사건을 traversing시켰음에도 불구하고

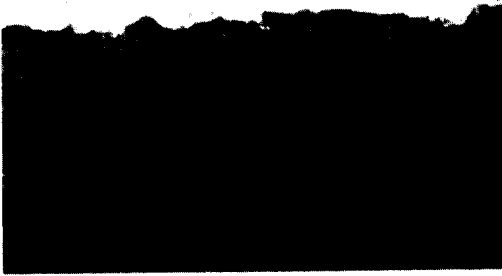
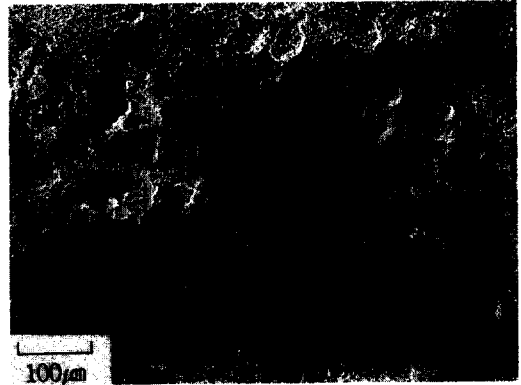


Fig. 2. Cross-sectional photograph of HA coating (O9 sample).

플라즈마 코팅층의 특성인 Gaussian 분포를 갖는 것으로 생각된다. 코팅두께는  $86\text{-}167\mu\text{m}$ 에 분포되었으며 용사거리가 가장 큰 영향을 준 것으로 나타났다. 용사거리가 실험조건내에서 가장 길 때 증착효율 또한 좋은 것으로 나타났다. 용사건으로부터 모재가 가까울 경우 코팅분말의 속도가 빨라 되튀김(springback)현상이 발생하여 증착효율이 좋지 못한 것으로 생각된다. HA 코팅층의 단면조직 사진을 Fig. 2에 나타내었다. 플라즈마 코팅층에서 흔히 볼 수 있는 밝은 색의 라멜라층과 부분 또는 완전용융된 입자, 그리고 검게 보이는 띠모양의 산화물과 불연속적인 점으로 보이는 기공등으로 구성되어 있다.

코팅된 시편의 표면형상은 플라즈마 코팅법의 특성에 의해 표면이 거친형상을 하고 있으며, 표면에 용융과 더불어 응고된 큰 입자와 완전용융에 의해 스플랫(splat)을 형성한 것, 그리고 사용한 분말보다 작은 등근입자들이 존재한다. 이것은 플라즈마 불꽃의 온도와 속도에 따라 코팅층의 특성이 변화하는 것으로 생각된다. 초기에 사용한 분말은 Fig. 1에서 보여 주듯이 각이진 형태를 하고 있으나, 코팅층에서는 이러한 형상이 없고 구형의 형태를 하고 있는 것으로 보아 플라즈마내에서 충분한 용융이 이루어진 것으로 볼 수 있다. 또 사용한 분말의 입도분포 이외의 입자 크기를 갖는 것이 표면에서 많이



(a) O1 sample



(b) O3 sample

Fig. 3. SEM photographs of HA coating surface ( $\times 100$ ).

존재하는 것을 볼 수 있다. 이러한 현상을 splash 현상이라 하며, 이는 플라즈마의 속도와 용융정도에 의해 좌우되는 것으로 알려져 있다. 플라즈마 코팅의 특성은 급속가열과 급냉응고를 특징으로 하고 있기 때문에 코팅층에 균열을 발생시킬 수 있다. 이러한 코팅층의 표면형상결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Roughness측정은 Mitutoyo사의 Surftest SV-600모델을 사용하였으며, 코팅된 표면에 대해 10회씩 측정하여 평균값을 사용하였다. 코팅층의 평균거칠기(Ra)는  $5.83\text{-}8.45\mu\text{m}$ 에 분포되어 있었다. Ra값에 영향을 미치는 공정변수는 용사거리와 분말급속도로 결정되었다. 즉 분말의 용융상태와 속도에 따라 표면거칠기가 결정되는

Table 2. Response table of Ca/P ratio

Standard Order Trial Number	Ca/P ratio	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate (SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
		60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	2.343	2.343			2.343			2.343			2.343		
2	2.397	2.397				2.397			2.397			2.397	
3	2.835	2.855					2.835			2.835			2.835
4	2.701		2.701		2.701				2.701				2.701
5	3.608		3.608			3.608				3.608	3.608		
6	3.504		3.504				3.504	3.504				3.504	
7	3.319			3.319	3.319					3.319		3.319	
8	3.808			3.808		3.808		3.808					3.808
9	3.188			3.188			3.188		3.188		3.188		
Total	27.703	7.575	9.813	10.315	8.363	9.813	9.527	9.655	8.286	9.762	9.139	9.220	9.344
Number of value	9	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Average	3.708	2.525	3.271	3.438	2.788	3.271	3.176	3.218	3.762	3.254	3.046	3.073	3.115
Effect		0.913			0.483			0.492			0.069		

Table 3. Response table of Surface Roughness measurement(R<sub>a</sub>)

Standard Order Trial Number	R <sub>a</sub> (μm)	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate (SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
		60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	7.50	7.50			7.50			7.50			7.50		
2	5.83	5.83				5.83			5.83			5.83	
3	7.27	7.27					7.27			7.27			7.27
4	8.39		8.39		8.39				8.39				8.39
5	8.45		8.45			8.45				8.45	8.45		
6	8.35		8.35				8.35	8.35				8.35	
7	6.66			6.66	6.66					6.66		6.66	
8	7.49			7.49		7.49		7.54					7.49
9	7.54			7.54			7.54		7.54		7.54		
Total	67.47	20.60	25.16	21.69	22.55	21.77	23.16	23.34	21.76	22.38	23.49	20.84	123.15
Number of value	9	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Average	7.479	6.867	8.397	7.23	7.517	7.257	7.72	7.780	7.253	7.46	7.83	6.947	7.717
Effect		1.53			0.463			0.527			0.883		

것으로 나타났다.

기공도는 단면조직사진에서 관찰이 곤란하여 Y. Arata et al<sup>[12]</sup>이 제안한 전기화학적 기공도 평가방법을 이용하여 측정하였다. 양극분극실험에 의해 측정된 전류밀도는 반응면적의 항이 포함되어 있으므로 금속모재에 세라믹을 용사코팅했을 때 금속모재와 반응 용액을 연결시키는 기공도를 측정하는데 이용되고 있다. 연결기공도를

측정하는 원리를 나타내는 식은 다음과 같다.

$$\frac{J_c}{J} = \frac{S_1}{S}, \text{ Porosity}(\%) = \frac{J_c}{J} \times 100$$

J<sub>c</sub>:current density of grit blast sample(A/cm<sup>2</sup>)

J:current density of coated sample(A/cm<sup>2</sup>)

S:reaction area of grit blast sample

Table 4. Response table of Residual Stress(MPa)

Standard Order Trial Number	Residual stress (MPa)	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate (SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
		60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
		1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	82.2	82.2			1.33			82.2			82.2		
2	45.7	45.7				45.7			45.7			45.7	
3	100.48	100.48					100.48			100.48			100.48
4	63.49		63.94		3.30				63.94				63.94
5	45.67		45.67			45.67				45.67	45.67		
6	27.40		27.40				27.40	27.40				27.40	
7	54.80			54.80	5.29					54.60		54.80	
8	319.7			319.7		319.7		319.7					319.7
9	36.54			36.54			36.54		36.54		36.54		
Total		228.38	137.01	411.04	200.94	411.07	164.42	429.30	146.18	200.95	164.41	127.8	484.12
Number of value	9	3	3	3	1	1.12	3	3	3	3	3	3	3
Average		76.127	45.67	137.013	66.98	137.023	54.807	143.1	48.727	66.983	54.803	42.633	161.373
Effect			91.34			31.9			62.4			118.74	

Table 5. Response table of Coating thickness(μm)

Standard Order Trial Number	Coating thickness (μm)	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	107.4	3.41	3.41			3.41			3.41			3.41		
2	85.7	1	1				1			1			1	
3	95.2	206	2.06					2.06		2.06			2.06	
4	166.7	10		10		10				10			10	
5	142.7	7.33		7.33			7.33			7.33	7.33			
6	120.6	4.88		4.88				4.88	4.88			4.88		
7	139.7	7.0			7.0	7.0				7.0		7.0		
8	157.0	8.92			8.92		8.92		8.92				8.92	
9	138.1	6.82			6.82			6.82		6.82		6.82		
Total sum			6.47	22.21	22.74	20.4	17.25	13.76	17.21	17.82	16.39	17.56	12.88	20.98
Favor ratio			1	3.43	3.51	1.48	1.25	1	1.05	1.09	1	1.36	1	1.63
Sum of deviation				4.94			0.73			0.14			0.99	
ρ %				72.6			10.7						14.6	

$S_1$ : reaction area of coated sample

위 식에 의해 전류밀도의 비를 측정하므로써 기공도를 측정할 수 있다. 이방법을 이용해 측정된 기공도는 7-50%에 분포되어 있는 것으로 나타났다. 플라즈마 용사코팅층 내부의 기공도는 대략 10% 미만으로 보고되고 있고, 단면조직에서도 마찬가지로 나타나고 있으나, 전기화

학적 방법을 이용한 기공도 측정값은 O3, 4, 5의 경우 훨씬 높게 나타났다. 이는 전류밀도 측정시 연결기공도에 의한 기여뿐만 아니라 전위 변화에 따른 코팅층 내부의 조성변화에 따른 선택적 용해와 코팅층의 박리현상이 발생하여 실제보다 높은 기공도를 나타낸 것으로 생각된다. 전기화학적 기공도 측정방법에 대한 신뢰성을 구축하기 위해서는 차후의 실험을 계속 진행해

Table 6. Response table of Roughness( $R_a$ )

Standard Order Trial Number	Roughness ( $\mu\text{m}$ )	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	7.50	6.74	6.74			6.74			6.74			6.74		
2	5.83	1	15.95				1			1			1	
3	7.27	5.95						5.95			5.94			5.95
4	8.39	9.79		9.79		9.79				9.79				9.79
5	8.45	10		10			10				10		10	
6	8.35	9.66		9.66				9.66	9.66					9.66
7	6.66	3.85			3.85	3.85					3.85			3.85
8	7.49	6.70			6.70		6.70		6.70					6.70
9	7.54	6.87	13.69		6.78			6.87		6.87			6.87	
Total sum			1	29.45	17.42	22.48	17.70	22.48	23.1	17.66	19.8	23.61	14.51	22.44
Favor ratio				2.15	1.27	1.15	1	1.27	1.31	1.043	1.12	1.63	1	1.55
Sum of deviation				1.42			0.42						1.18	
$\rho$ %				41.2			12.2						34.2	

Table 7. Response table of Porosity(Electrochemical Evaluation)

Standard Order Trial Number	Porosity (%)	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	8	1.21	1.21			1.21			1.21			1.21		
2	9	1.42	1.42				1.42			1.42			1.42	
3	50	10	10					10			10			10
4	30	5.81		5.81		5.81				5.81				5.81
5	30	5.81		5.81			5.81				5.81	5.81		
6	18	3.30		3.30				3.30	3.30				3.30	
7	7	1			1	1					1		1	
8	25	4.77			4.77		4.77		4.77					4.77
9	25	8.95			8.95			8.96		8.96			8.96	
Total sum			12.63	14.92	14.72	8.02	12	22.25	9.28	16.18	16.81	15.97	5.72	20.58
Favor ratio			1	1.18	1.17	1	1.50	2.77	1.0	1.74	1.81	2.79	1	3.60
Sum of deviation				0.35			2.27			1.55			4.39	
$\rho$ %				4.1			26.5			18.1			51.3	

야할 것으로 생각된다.

코팅층의 잔류응력은 XRD를 이용한  $\text{Sin}^2 \psi$  method를 이용하였고,<sup>13)</sup> HA(213)면에 대해 0, 5, 10, 15, 20°  $\psi$  tilting하여 측정하였다. 소결에 의해 제조된 HA는 결함이 없을 경우, 약 200MPa의 인장강도를 갖는 것으로 나타났으나, 측정된 값은 모두 인장응력이었으며 27.4-319.7MPa에 분포되었으며 다른 보고자들에 의해 제

시된 용사코팅층의 인장응력 발생을 확인하였다.<sup>14)</sup> 측정된 응력값들의 차이는 코팅공정 자체의 특성뿐아니라 코팅후 냉각과정에서의 응력이 완기구에도 크게 좌우되는 것으로 생각된다.<sup>15)</sup> 코팅층 표면에 균열이 존재하는 것이 그 증거라 할 수 있다.

코팅층의 조성변화를 관찰하기 위해 Noran사의 Voyager 모델의 EDS를 이용하였다. 플라스

Table 8. Response table of Passive Current Density

Standard Order Trial Number	Passive current density ( $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ )	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	0.97	10	10			10			10			10		
2	1.08	9.93	9.93				9.93			9.93			9.93	
3	7.21	5.79	5.79					5.79			5.79			5.79
4	1.40	1.20		1.20		1.20				1.20				1.20
5	5.91	6.66		6.66			6.66				6.66	6.66		
6	2.91	8.69		8.69				8.69	8.69				8.69	
7	1.40	9.71			9.71	9.71					9.71		9.71	
8	3.68	8.17			8.17		8.17		8.17					8.17
9	14.3	1			1	20.91		1		1		1		
Total sum			25.72	16.55	18.88	1.35	24.76	15.48	26.86	12.13	22.16	17.66	28.33	15.76
Favor ratio			1.55	1	1.14		1.60	1	2.24	1	1.83	1.16	1.87	1
Sum of deviation			0.69			0.95			2.07			1.03		
$\rho$ %						20.0			43.7			21.7		

Table 9. Response table of Residual Stress (MPa)

Standard Order Trial Number	Residual stress (MPa)	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	82.2	8.31	8.31			8.31			8.31			8.31		
2	45.5	9.44	9.44				9.44			9.44			9.44	
3	100.5	7.75	7.75					7.75			7.75			7.75
4	63.9	8.88		8.88		8.88				8.88				8.88
5	45.7	9.44		9.44			9.44				9.44	9.44		
6	27.4	10		10				10	10				10	
7	54.8	9.16			9.16	9.16					9.16		9.16	
8	319.7	1			1		1		1					1
9	36.5	9.72			9.72			9.72		9.72		9.72		
Total sum			25.5	28.32	19.88	26.35	19.88	27.47	19.31	28.04	26.34	27.42	28.6	17.63
Favor ratio			1.28	1.42	1	1.33	1	1.38	1	1.45	1.36	1.56	1.62	1
Sum of deviation			0.70			0.71			0.81			1.18		
$\rho$ %			20.6			20.9			23.8			34.7		

마 용사후 코팅층의 Ca/P의 중량비는 HA분말상태의 2.162보다 전체적으로 높게 나타났는데, 이는 HA상 이외의 상의 생성에 기인하는 것으로 보인다. 즉 인산기의 손실로 인한  $\text{C}_4\text{P}$ 와  $\text{C}_3\text{P}$  그리고  $\text{CaO}$ 상의 생성을 유발하는 것으로 생각된다.

### 3.2 Taguchi experimental design 결과 및 고찰

Taguchi에 의해 제시된 3 준위, 4 변수, 9번

실험에 대하여 실험계획을 수립하였으며, 이때 일반적인 세라믹의 플라즈마 용사코팅에 있어 코팅층의 물성에 가장 많은 영향을 미치는 것으로 알려진 1차 가스 유속, 전류, 용사거리, 분말 공급속도의 4가지 변수를 선택하였으며, 각각의 변수에 대해 3개의 level로 변화시켰다. 각 변수에 대한 3개의 준위는 플라즈마 장치 특성상 측정이 가능한 조건내에서 설정되었다.



Table 10. Response table of Ca/P weight ratio

Standard Order Trial Number	Ca/P weight ratio	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	2.343	10	10			10			10			10		
2	2.397	9.67	9.67				9.67			9.67			9.67	
3	2.835	6.98	6.98					6.98			6.98			6.98
4	2.701	7.80		7.80		7.80				7.80				7.80
5	3.608	2.23		2.23			2.23				2.23	2.23		
6	3.504	2.87		2.87				2.87	2.87				2.87	
7	3.319	4.00			4.00	4.00					4.00		4.00	
8	3.808	1					1		1					1
9	3.188	4.81			4.81			4.81		4.81		4.81		
Total sum			36.65	12.9	9.81	21.80	12.90	14.66	13.87	22.28	13.21	17.04	16.54	15.78
Favor ratio			2.75	1.31	1	1.69	1	1.14	1.04	1.69	1	1.08	1.05	1
Sum of deviation			2.03			0.83			0.73			0.13		
$\rho$ %			54.6			22.3			19.6			3.5		

Table 11. Response table of HA phase fraction (intensity)

Standard Order Trial Number	Phase fraction (cps)	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	304	4.44	4.44			4.44			4.44			4.44		
2	383	6.73	6.73				6.73			6.73			6.73	
3	496	10	10					10			10			10
4	253	2.97		2.97		2.97				2.97				2.97
5	352	5.83		5.83	2.85		5.83				5.83	5.83		
6	185	1		1	1.69			1	1				1	
7	249	2.85			3.32	2.85					2.85		2.85	
8	209	1.69	21.7		9.68		1.69		1.69					1.69
9	265	3.32	2.19		1			3.32		3.32		3.32		
Total sum				9.8		10.26	14.25	14.32	7.13	13.02	18.68	13.59	10.58	14.66
Favor ratio				1.01		1	1.39	1.40	1	1.83	2.62	1.28	1	1.39
Sum of deviation			1.20			0.79			2.45			0.67		
$\rho$ %			23.5			15.5			47.9					

Taguchi 실험을 행하여 변수의 영향도를 평가할 때 두가지 방법을 병행하였다. 첫 번째는 각각의 변수에 대하여 각시편의 반응값들의 변화를 effect로 나타내어 이 effect의 절대값으로 변수의 영향도를 정성적으로 평가하였다. 두 번째는 각각의 반응값들을 시편의 요건에 대한 만족도에 따라 1부터 10까지 순서를 부여하며, 각 변수의 각 level에 대하여 합산하여, 각 level에

대하여 favor ratio를 구하여 이들의 변화량 즉 벗어난 정도를  $\rho$ %로 표시하므로써 정량적으로 변수의 영향을 평가하였다. 첫 번째 방법에서 사용한 Response table을 변형하여 두 번째 방법의 정량적 평가를 도표화 하였다. 이 두방법의 결과가 일치하여 두 번째의 방법으로 나머지 Taguchi 평가를 행하였다. 일치한 결과를 보여 주기 위해 첫 번째 방법은 Table 2, 3, 4에 제시

Table 12. Response table of CaO phase fraction (intensity)

Standard Order Trial Number	Phase fraction (cps)	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	166	1.33	1.33			1.33			1.33			1.33		
2	138	3.64	3.64				3.64			3.64			3.64	
3	61	10	10					10			10			10
4	142	3.31		3.31		3.31				3.31				3.31
5	103	6.53		6.53			6.53				6.53	6.53		
6	120	5.13		5.13				5.13	5.13				5.13	
7	118	2.29			5.29	5.29					5.29		2.29	
8	170	1			1		1			1				1
9	70	9.26						9.26		9.26		9.26		
Total sum			14.97	14.97	15.55	9.93	11.17	24.39	7.46	16.21	21.82	17.12	14.06	
Favor ratio			1	1	1.04	1	1.12	2.46	1	2.17	2.92	1.22	1	14.31
Sum of deviation			0.04			1.58			3.09			0.24		
$\rho$ %			0.8			31.9			62.4			4.9		

Table 13. Response table of C<sub>4</sub>P phase fraction (intensity)

Standard Order Trial Number	Phase fraction (cps)	Rate	Distance (mm)			Current (A)			Primary gas flow rate(SCFH)			Powder feed rate (g/min)		
			60	100	140	500	400	300	50	75	100	35	55	45
			1	2	3	1	2	3	1	2	3	1	2	3
1	96	10	10			10			10			10		
2	122	7.16	7.16				7.16			7.16			7.16	
3	108	3.84	3.84					3.84			3.84			3.84
4	107	3.61		3.61		3.61				3.61				3.61
5	129	8.82		8.82			8.82				8.82	8.82		
6	104	2.89		2.89				2.89	2.89				2.89	
7	134	1			1	1					1		1	
8	132	9.53					9.53			9.53				9.53
9	118	6.21						6.21		6.21		6.21		
Total sum			21	15.32	16.74	14.61	25.51	12.94	22.42	16.98	13.66	25.03	11.05	16.98
Favor ratio			1.37	1	1.09	1.13	1.97	1	1.64	1.24	1	2.27	1	1.54
Sum of deviation			0.46			1.10			0.88			1.81		
$\rho$ %			10.8			25.9			20.7			42.6		

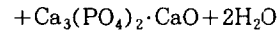
하였으며, Table 5-13에 두 번째 방법을 제시하였다. Taguchi 분석에 대한 결과를 전체적으로 Table 14에 나타내었다. Taguchi 분석결과, 전류는 평가된 특성에 대하여 영향도가 크지 못하였으며, 화학적 특성에는 1차 가스 유량이 지배적인 영향을 나타내었고, 기계적, 물리적 특성에는 용사거리와 분말공급속도가 지배적인 영향을 준 것으로 나타났다. 플라즈마 불꽃의 특성은

전류보다는 1차 가스 유량에 의해 지배된다는 것을 알 수 있었다. 코팅층 형성과정에는 용사거리와 분말공급속도가 많은 영향을 미치는 것으로 나타났다.

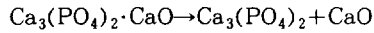
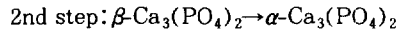
HA와 CaO의 상분율은 1차 가스 유량이 각각 47.9, 62.4%로 지배적인 영향을 미쳤다. Fig. 4의 CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 상태도상에서 볼 수 있듯이, 플라즈마 불꽃의 고온으로 인하여 HA상이 고온에서 안정

Table 14. Results of the Taguchi Analysis( $\rho$ )

Desired Attribute	Processing Factor				
	Distance (mm)	Current (A)	Primary Gas Flow (SCFH)	Powder Feed Rate	
XRD analysis	HA	23.5	15.5	<b>47.9</b>	13.1
	CaO	0.8	31.9	<b>62.4</b>	4.9
	T <sub>4</sub> CP	10.8	25.9	207	<b>42.9</b>
Ca/P(wt% ratio)	<b>54.6</b>	22.3	19.6	3.5	
Current Density	14.6	20.0	<b>43.7</b>	21.7	
Porosity	4.1	26.5	18.1	<b>51.3</b>	
Roughness(Ra)	<b>41.2</b>	12.2	12.5	34.2	
Coating Thickness	<b>72.6</b>	10.7	2.1	14.6	
Residual Stress	20.6	20.9	23.8	<b>34.7</b>	



above 1050°C



above 1350°C

위현상을 보면 플라즈마 불꽃에 분말의 분사와 동시에 분말의 온도가 1350°C 이상까지 이른 것을 알 수 있다.

XRD결과를 보면 전체적으로 피크들이 낮은 것은 플라즈마 코팅시 결정성의 저하가 온 것도 알 수 있었다. 새로운 상의 생성은 앞에서 설명한 바와 같이, Ca/P ratio의 변화에서 기인한 것으로 생각된다. 화학조성의 변화, 즉 Ca/P ratio의 변화에 용사거리가 54.6%로서 가장 큰 영향을 주었으며, 전류가 22.3%, 1차 가스유량이 19.6%로 영향을 주었다. 이것은 초내식성 스테인리스강의 플라즈마 용사코팅시에도 용사거리가 증가함에 따라 조성변화가 크게 일어난 것과 일치하는 것으로 나타났다. 상분율의 변화에 있어서는 1차 가스유량이 지배적이었으나, 화학조성의 변화는 용사거리에 지배되는 것에 대해서는 플라즈마 flame내에의 체류시기와 용사후 코팅형성과정으로 분리하여 고려해야 할 것으로 생각된다. 코팅된 시편의 양극분극실험 결과, 내식성에 미치는 가장 큰 변수는 1차 가스유량으로 43.7%였다. 분말공급속도가 21.7%, 전류가 20.0%로 내식성에 영향을 미치는 것으로 나타났다. 기공도의 변화에 가장 큰 영향을 미치는 변수는 분말 공급속도로서 51.3%의 영향도를 가지고 있다. O3 시편이 가장 많은 기공을 가지고 있었으며, 이것은 Fig. 3에서 보여준 표면형상 결과와도 일치하는 것을 볼 수 있고, O1 시편의 경우 8%의 기공도를 가지고 있었다. 평균 표면거칠기와 코팅두께의 측정결과 용사거리가 가장 큰 영향을 미치며, 각각의 영향도는 41.2, 72.6%이다. 앞에서 언급한 바와 같이 용사거리 는 코팅층 형성과정에 영향을 미치며 플라즈마

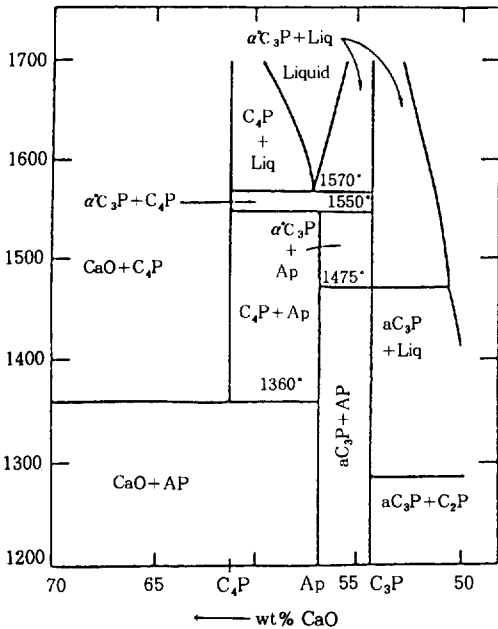
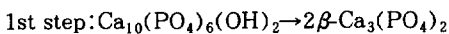


Fig. 4. Phase diagram of the system CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> at high temp.(vertical axis: temp °C, water present).

한 CaO로 변태되었음을 알 수 있었다. HA를 플라즈마 용사로 코팅할 경우, HA와 분말내에 존재하던  $\beta-C_3P$ 가 HA,  $\alpha-C_3P$ ,  $C_4P$ 의 혼합물로 변태한다는 보고가 있다.<sup>16)</sup> 이것은 단계를 거쳐 이루어진다. 아래에 이 반응식을 나타내었다.



불꽃 자체 특성과는 무관한 것을 알 수 있다. 용사거리는 코팅층의 물리적, 기계적 특성에 지배적인 영향을 미침을 알 수 있다. 잔류응력의 경우 분말공급속도가 34.7%의 영향도를 가지고 있으며, 나머지 변수들 모두 일정한 영향을 미치는 것을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

플라즈마 용사법에 의해 HA분말을 초내식성 스테인리스강위에 코팅하였다. 플라즈마 공정은 수많은 변수들이 존재하며, 이들의 상호작용으로 인하여 코팅공정이 매우 복잡하고 그 해석이 매우 어렵다. 본실험에서는 이러한 문제점을 극복하고 공정변수의 코팅층 특성에 미치는 영향도를 정량적으로 평가하고 코팅공정에 의해 제작된 시편들이 가질 수 있는 특성치의 범위도 알아 낼 수 있는 Taguchi 실험 설계를 이용하여 실험을 행하였다.

Fractional factorial test plan에 의해 4개의 공정변수와 각 변수에 대하여 3개의 준위를 사용하여 9번의 실험을 행하였다. 이때 선택된 변수는 1차가스유속, 전류, 용사거리, 분말공급속도를 설정하였으며, 평가된 특성은 HA, CaO, C<sub>4</sub>P 분율, Ca/P 중량비, 기공도, 잔류응력, 표면거칠기, 내식성이었다. 이러한 실험에 의해 얻은 결론은 다음과 같다.

1. 코팅층 표면은 플라즈마 용사코팅의 특징인 거친 표면형상을 하고 있었으며, splat, 산화물, 구형입자, 기공 등으로 구성된 일반적인 플라즈마 코팅층 특성을 가지고 있었다.

2. 코팅층 화학조성분석결과, Ca/P 중량비가 분말상태의 2.162보다 전체적으로 높은 값을 나타내었으며, 이로 인해 CaO, C<sub>4</sub>P, C<sub>3</sub>P의 새로운 상의 석출을 야기시킨 것으로 생각된다.

3. 전기화학적 기공도 평가에 의해 7-50%의 기공도를 갖는 것으로 나타났다. 이때 코팅층의 조직에 의한 기공도 평가보다 높은 기공도를 갖

는 것은 반응용액내에서 코팅층의 선택적 용해와 박리현상으로 인해 오차가 발생한 것으로 생각된다. 이것에 대한 평가방법에 대한 연구가 더욱 진행되어야 할 것이다.

4. XRD에 의한 Sin<sup>2</sup> $\psi$  method를 이용한 코팅층의 잔류응력측정은 27.4-319.7MPa의 인장응력을 갖는 것으로 나타났다. HA소결품의 인장강도는 기공이 없을 경우 200MPa의 값을 갖는 것으로 보고되고 있으나, 이러한 인장강도를 초과하는 코팅층은 플라즈마 용사 코팅층의 급냉응고로 인한 특성이라 생각된다.

5. Taguchi experimental design에 의해 평가된 변수 영향도는 코팅층의 화학적특성에는 1차가스유속이 지배적이었으며, 물리적, 기계적 특성에는 용사거리와 분말공급속도가 지배적인 것으로 나타났다.

6. 용사거리가 지배적인 영향을 미치는 특성은 Ca/P 중량비, 표면거칠기, 코팅두께였으며, 1차가스유속은, HA, CaO분율, 그리고 내식성에 영향을 크게 주었다. 마지막으로 분말공급속도는 기공도와 잔류응력에 큰 영향을 준 것으로 나타났다. 이러한 결과를 이용하여 코팅층의 요구조건에 따라 이들 변수의 영향도가 큰 것을 선택하여 최적의 코팅층을 제작할 수 있다.

#### 참 고 문 헌

1. C. D. Jefferiss, A. J. C. Lee, and R. S. M. Ling, *J. Bone Joint Surg.*, **57B**, 511 (1975).
2. H. G. Willert, J. Ludwig, and M. Semlitsch, *J. Bone Joint Surg.*, **56A**, 1368 (1974).
3. K. Hayasch, N. Matsuguchi, K. Uenoyama, T. Kanemaru, and Y. Sugioka, *J. of Biomed. Mater. Res.*, **23**, 1247 (1989).
4. P. Ducheyne and K. C. Healy, *J. of Biomed. Mater. Res.*, **22**, 1137 (1988).
5. Kay J. F., *J. of Oral Implant*, **14**, 43 (1988)
6. W. Rostoker and J. O. Galandte, *J. of Biome-*

- mechanical Eng., **101**, 2 (1979).
7. P. Ducheyne and G. W. Hastings, "Metal and Ceramic Biomaterials", Vol. 1, 2, CRC Press, Boca Raton, Florida, U. S. A., 1984.
  8. R. H. Lochner and J. E. Matar, "Designing for Quality" ASQC Quality Press, New York, U. S. A., 1990.
  9. M. Jarcho, C. H. Bolen, and M. B. Tomas, *J. of Materials Science* **11**, 2027 (1976).
  10. P. J. Ross, "Taguchi Techniques for Quality Engineering" McGraw-Hill, New York, U. S. A. 1989.
  11. T. J. Steeper, A. J. Rotolico, J. E. Nerz, W. L. Riggs, Proceedings of the 4th National Thermal Spray Conference, 13 (1991).
  12. Y. Arata, A. Ohmori, *Thin Solid Films*, **156**, 315 (1988).
  13. D. S. Rickerby, A. M. Jones, and B. A. Bellamy, *Surface and Coatings Technol.*, **37**, 111 (1989).
  14. S. Takeuchi, M. Ito, and K. Takeda, *Surface and Coatings Technol.*, **43/44**, 426(1990).
  15. S. Kuroda and T. W. Clyne, *Thin Solid Films*, **200**, 49 (1991).
  16. P. Ducheyne, J. Cuckler, S. Radin, and E. Nazar, *CRC Handbook of Bioactive Ceramics* **2**, 123 (1990).