

플라즈마에 의한 고밀도침적물 제조시 변수들의 영향

정인하 · 배기광 · 이정원 · 박희성 · 양명승

한국원자력연구소

Effect of Parameters for Dense Deposit by Plasma

In Ha Jung, Ki Kwang Bae, Jung Won Lee, Hee Seoung Park and Myung Seung Yang

Korea Atomic Energy Research Institute

P.O. Box 105, Yuseong, Taejon, 305-600, Korea

(Received February 9, 1998)

ABSTRACT Thick and dense deposit of higher than 97% of theoretical density was formed by induction plasma spraying. To investigate the effects of powder morphology on the density of deposit, two different kinds of Yttria-Stabilized-Zirconia powder, METCO202NS (atomized & agglomerated) and AMDRY146 (fused & crushed), were used and compared. After plasma treatment, porous METCO202NS powder was all the more densely deposited and its density was increased. In addition to the effect of powder morphology, the process parameters such as, sheath gas composition, probe position, particle size and spraying distance, and so on, were evaluated. The result of experiment with AMDRY146 powder, particle size and spraying distance affected highly on the density of the deposit. The optimum process condition for the deposition of $-75 \mu\text{m}$ of 20%-Yttria-Stabilized-Zirconia powder was 120/20 l/min of Ar/H₂ gas rate, 80 kW of plasma plate power, 8 cm of probe position and 150 Torr of spraying chamber pressure, at which its density showed 97.91% of theoretical density and its deposition rate was 20 mm/min. All the results were assessed by statistical approach what is called ANOVA.

1. 서 론

현재 세계적으로 플라즈마를 이용한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 플라즈마는 기체, 고체, 액체가 아닌 제 4의 물질이라고도 불리어지는데, 기체상태를 유지하면서도 국부적으로는 이온과 전자로 이루어져 있어 전체적으로는 중성을 나타낸다. 플라즈마 내에 형성된 이온과 전자들은 주변압력에 따라 가속되면서 높은 운동에너지를 갖게되며 다른 원자에 충돌하여 에너지를 전달하기도 하고 이온과 전자 또는 라디칼을 생성하기도 한다. 이때 생성된 이온 또는 라디칼은 높은 화학적 반응성을 갖게되므로 고온반응을 필요로 하는 공정에 적용할 경우 상온에서도 빠른 시간내에 원하는 반응을 완결시킬 수 있으며, 이들 이온 또는 라디칼이 안정된 원소로 변환되면서 발생하는 20000°K에 가까운 열에너지는 고용점 세라믹 분말을 용융시키는데에도 이용할 수 있다.

이러한 높은 열에너지를 이용하는 플라즈마 용융 분사법(plasma spraying)은 금속 또는 세라믹분말을 플라즈마 열에 녹인후 재료표면에 고속분사하여 매우 얇게 피막을 입힘으로서 재료의 내마모성, 내부식성, 내열성, 내침식성 등의 특성을 향상시킬 수 있으며, 최근에는 생체기능을 갖는 물질의 제조를 위한 연구도 시도되고 있다.¹⁻⁷⁾ 지금까지 화학반응 또는 화학증착 분야에서는 저용량(20 kW 내외)의 유도플라즈마 장치를, 고열을 필요로 하는 막막제조 분야에는 D.C.플라즈마 장치를 사용하였다. 그러나 D.C. 플라즈마는 기기의 한 구성품인 전극이 분말 용융중에 소모되므로 불순물로 혼입될 수 있어 순도를 중요시하는 공정에는 적합하지 않을 뿐만 아니라 최적조건을 도출하는 것도 쉽지 않다. 반면 유도플라즈마는 불순물의 혼입을 배제할 수 있고 플라즈마 불꽃의 부피가 커서 분말 처리량이 높으며, 분말 용융 분위기도 바꿀 수 있어 분사과정에서 화학적 반응도 유도할 수

있다.⁸⁾

본 연구에서는 대용량(100 kW급)의 유도플라즈마(induction plasma) 장치를 이용하여 고융점 세라믹분말로서 일정한 두께와 형태를 갖는 세라믹 침적물(deposit)의 제조 가능성을 확인하고자 하였고, 침적물의 밀도에 영향을 미치리라고 예상되는 변수들을 도입하여 이들의 영향을 분석하였다.

분말 이송시 유동성 향상을 위한 분말의 구형화(spheroidization) 또는 용융연구는 Ishigaki 등에 의해 Al_2O_3 분말로서 실험이 이루어진바 있다.^{9,10)} 이 실험의 결과로서 플라즈마 가스조성, 플라즈마 동력, 챔버내부 압력 및 분말 공급량이 구형화 또는 용융된 분말의 형태 및 특성을 변화시키는 중요한 변수라는 결과를 얻었다. 즉, 플라즈마 가스의 조성에 따라서 플라즈마의 열역학적 성질, 즉, 플라즈마 밀도(mass density), 내부에너지, 엔탈피, 비열 및 엔트로피 등이 달라진다.¹¹⁾ 또 플라즈마 동력을 크게 할수록 열전달 속도가 증가하며, 분사챔버 내부의 압력을 낮게 하는 경우 플라즈마 이온의 비속이 증가하고 플라즈마 불꽃의 길이가 길어져서 플라즈마 불꽃과 분말의 접촉면적은 커지나 분사입자의 속도가 증가하여 체류시간이 감소되는 양면성이 존재한다고 하였다.

본 연구에서는 기존의 연구결과로 도출된 중요 변수 외에 분말의 물성, 입자의 크기, 분사관의 위치, 플라즈마 불꽃의 위치에 따른 영향, 분사거리 및 쉬스가스의 조성 등이 침적밀도에 미치는 영향 등에 대해서 연구하였다.

2. 실험방법

사용한 재료는 yttria stabilized zirconia(YSZ, Y_2O_3 - ZrO_2) 분말로서 cubic-centered 구조이며 용융온도가 2640°C, 열전도도가 1.3 W/m.K로서 로켓 분사구의 화염 또는 제트엔진에서 발생하는 고온의 열로부터 내부재질을 보호하기 위한 방염 및 단열피막 재료로 사용되고 있다. 여기서는 20%의 yttria가 함유된 2가지 종류의 분말 즉, METCO202NS(atomized & agglomerated, Fig. 1)와 AMDRY146(fused and crushed, Fig. 2)을 사용하였다. 입자의 크기가 침적물의 밀도에 미치는 영향을 분석하기 위하여 METCO202NS 및 AMDRY146 분말을 각각 몇 가지 크기로 나누어 실험하였으며 Table 1에 실험에 사용한 분말의 크기

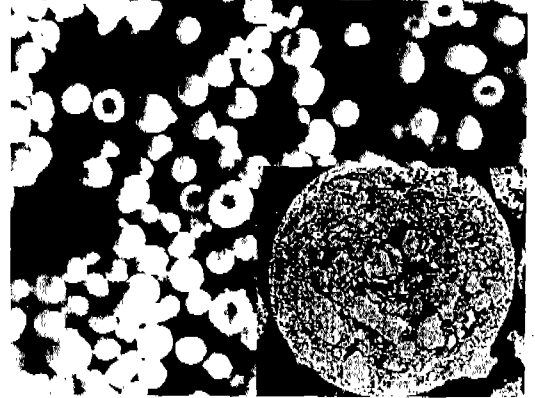


Fig. 1. Morphologies of METCO202NS powders & cut section.

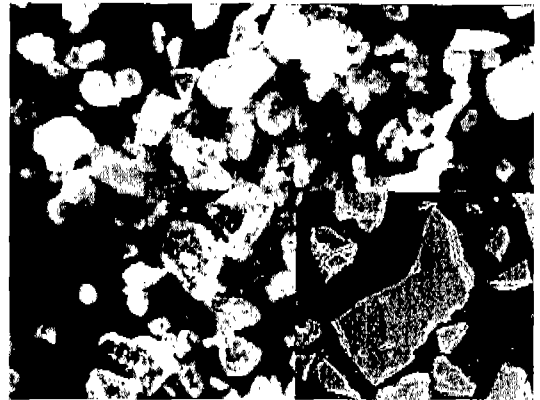


Fig. 2. Morphologies of AMDRY146 powders & cut section.

Table 1. Measured particle size of YSZ powders

Powders	mesh size, μm	avg. dia. by number counted	avg. dia. by weight fraction
		average size, μm	average size, μm
METCO 202NS	-150	30.70	70.0
	-90+45	59.52	81.11
AMDRY146	-45	22.98	46.11
	-75	25.45	59.93
	-90	28.21	74.33

*The theoretical density of 20%-YSZ powder: 5.482 g/cc.

를 나타내었다.

Fig. 3에 100 kW, 300 KHz의 유도플라즈마 분말분사장치의 개요도를 나타내었다. 이 장치의 주요 구성품은 유도형 플라즈마 토치(PL-70), 밀폐형 챔버, 분

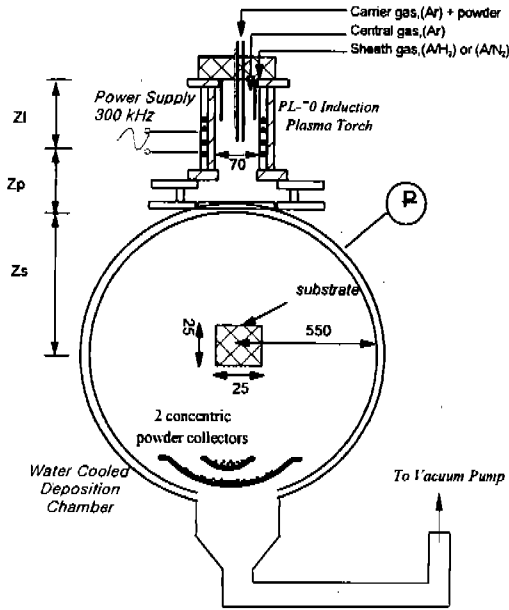


Fig. 3. Schematic drawing of the powder deposition equipment for 100 kW plasma spraying system.

말공급장치이다. 분말분사 챔버는 직경 1.1 m, 길이 약 1.8 m의 밀폐형으로서 이중벽 강제수냉식의 구조로 제작하였다. 플라즈마 가스로는 Ar을 사용하였으며, 쉬스가스(sheath gas)의 조성이 분말의 용융에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 Ar가스에 N₂ 또는 H₂를 혼합하여 사용하였고 혼합비를 몇 가지로 바꾸어 실험하였다. 분말의 공급을 위하여 8threads/inch의 driving screw가 장착된 CYLCO volumetric powder feeder(SYLVESTER company, Ohio, USA)를 사용하였으며, 분말이 담겨져 있는 통 전체에 진동을 가하고 분말 공급관 내부에 Ar가스를 유입시켜 분말의 공급이 원활하도록 하였다.

침적시편을 얻기 위하여 가로 및 세로 25 mm, 길이 약 40 mm 크기의 graphite substrate를 챔버 내부에 있는 substrate holder에 고정하여 사용하였다. Graphite substrate 내부에는 K-type 열전대를 설치하고 Ar 가스로 시편 holder를 냉각시켜 침적표면의 온도에 따른 침적특성의 차이를 관찰하고자 하였다. 플라즈마 점화초기에 약 50Torr까지 챔버내부의 공기를 뽑아내고 점화한 후 필요한 가스를 실험압력까지 공급한 상태에서 분말을 분사하였다. 실험조건에 따라 20초 내지 60초 정도 분말을 substrate에 분사하여 만들어진 약 5 mm 두께의 용융분사 침적물을 1시간 정

도 Ar 분위기의 챔버에서 서서히 냉각시켰다. 침적시편은 밀도측정 및 침적상태 관찰을 위하여 먼저 substrate로부터 분리시킨 후 Isomet 2000 cutting saw (Buehler)를 이용하여 중앙부를 절단하고 에폭시 레진으로 몰딩한 후 표면을 연마하였고 비등점에 있는 50%의 hydrogen fluoride용액으로 시료를 에칭시켰다. 분말용융과 관련된 중요인자의 도출을 위하여 graphite substrate 대신 챔버 바닥에 직경 280 mm 및 130 mm의 증류수를 채운 분말수집조를 설치하고 용융 및 냉각된 분말을 수집하였다. 또한, splat의 관찰을 위하여 graphite substrate 표면에 두께 2 mm의 표면이 매끄러운 stainless steel plate를 설치하고 substrate holder를 수평방향으로 후진시키면서 낮은 유속으로 분말을 분사하였다.

시료표면의 관찰은 카메라가 부착된 Leitz METAL-LUX 3 광학현미경 및 Jeol JSM 840A Scanning Electron Microscope를 이용하였다. 밀도는 시료 절단면의 표면이미지를 광학현미경으로 100배의 배율로 촬영한 다음 이미지해석 소프트웨어(Mocha image analysis, Jandel Scientific)를 이용하여 밀도를 계산하였다. 밀도분석은 한 시료에 대하여 서로 다른 세군데 부위를 임의로 선정하여 측정하고 이들의 관측치를 평균하였다. 분말의 구형화(spheroidization) 또는 용융정도는 분말수집조에 수집된 분말의 이미지 사진을 찍고 이미지해석 소프트웨어를 이용하여 구형화율을 계산하였다. 실험결과는 ANOVA(Analysis of Variance) 분석방법을 이용하여 분석하였다.¹²⁻¹⁵⁾

3. 결과 및 고찰

3.1. METCO202NS 분말의 침적실험

YSZ202NS 분말을 챔버 내부압력(A), 플라즈마 동력(B), 분말 분사거리(C) 및 쉬스가스 조성(D)의 4가지 변수를 각각 2가지 수준에서 서로 조합하여 용융 분사한 침적물의 밀도를 Table 2에 나타내었다. Table 3은 Table 2의 실험결과를 ANOVA 통계적 방법으로 각각의 변수 및 이 변수들이 상호 조합되어 결과에 미치는 영향의 정도를 상대적인 효과(Effect) 및 F-분포표에서의 통계적 확률분포값(F value)을 계산한 결과이다. 영어 대문자 'A'는 변수 A의 영향을, 'B'는 변수 B의 영향을 각각 나타내며, 'AB'는 변수 A와 변수 B가 조합된 영향을 각각 나타낸다. ANOVA에

Table 2. Design of the powder deposition experiments of METCO202NS and its results

Condition	Treatment Combinations				Avg. Density (%)
	A	B	C	D	
	Pa (Torr)	Pw (kW)	Zs (cm)	Gx	
I	200	80	30	Ar/H ₂	88.58
a	400	80	30	Ar/H ₂	83.69
b	200	60	30	Ar/H ₂	79.38
ab	400	60	30	Ar/H ₂	58.21
c	200	80	22	Ar/H ₂	90.08
ac	400	80	22	Ar/H ₂	88.29
bc	200	60	22	Ar/H ₂	86.17
abc	400	60	22	Ar/H ₂	80.65
d	200	80	30	Ar/N ₂	73.64
ad	400	80	30	Ar/N ₂	80.78
bd	200	60	30	Ar/N ₂	63.47
abd	400	60	30	Ar/N ₂	55.60
cd	200	80	22	Ar/N ₂	71.34
acd	400	80	22	Ar/N ₂	71.65
bcd	200	60	22	Ar/N ₂	51.17
abcd	400	60	22	Ar/N ₂	66.29

*Powder: METCO202NS, -150 μm. *Sheath gas: Ar/H₂=120/10 l/min, Central gas: Ar=35 l/min, Powder carrier gas: Ar=5 l/min. *Sheath gas: Ar/N₂=100/40 l/min, Central gas: Ar=35 l/min, Powder carrier gas: Ar=5 l/min. *Powder feed rate: 16.8 g/min. *Zp=4 cm.

Table 3. ANOVA for powder deposition experiments of METCO202NS

Source	Effect	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Squares	F value	P value
A	2.333	65.310	1	65.310	8.431	0.007
B	13.389	2151.103	1	2151.103	277.692	0.000
AB	-2.526	76.583	1	76.583	9.886	0.004
C	-2.785	93.102	1	93.102	12.019	0.002
AC	4.363	228.420	1	228.420	29.487	0.000
BC	4.120	203.734	1	203.734	26.301	0.000
ABC	-5.296	336.603	1	336.603	43.453	0.000
D	15.244	2751.997	1	2751.997	355.263	0.000
AD	6.009	433.261	1	433.261	55.931	0.000
BD	-1.832	40.278	1	40.278	5.200	0.029
ABD	-2.475	73.532	1	73.532	9.493	0.004
CD	-6.046	438.685	1	438.685	56.631	0.000
ACD	0.324	1.258	1	1.258	0.162	0.690
BCD	1.665	33.250	1	33.250	4.292	0.046
ABCD	2.160	55.966	1	55.966	7.225	0.011
ERROR		247.884	32	7.746		
TOTAL		7230.968				

*주: ANOVA 분석을 하기 위하여 먼저 각각의 조건에서 얻어진 주효과(main effect) 또는 주효과들이 조합된 조합효과(interrelated effect)들의 평균제곱(mean square of the main effect of their interactions)과 오차의 평균제곱(mean square of random error)을 구한 다음 주효과 또는 조합효과를 오차의 제곱평균으로 나누어 분산비(F value)를 구하였다. 이 값을 미리 정한 유의수준에서의 F-분산비와 비교하여 비교분산비 이상이면 그 변수가 결과치에 중요한 영향을 미치는 것으로 간주하며, 비교분산비 이하이면 결과치에 미치는 영향이 작은 것으로 해석한다. Table 3의 맨 우측에 유의수준의 값을 미리 계산해 놓았다.

의해 단일변수 및 이들이 조합되어 결과에 미치는 영향을 분석한 결과는 다음과 같았다.

3.1.1. 챔버 내부압력(A)

모든 실험결과에서 챔버내부 압력이 낮을수록 높은 침적밀도를 나타내었다. 그 이유는 낮은 압력에서 플라즈마 이온의 충돌거리 증가로 인한 플라즈마 온도의 증가효과와 불꽃길이의 증가로 인한 분말의 체류시간 증가효과, 그리고 분말의 빠른 유속으로 인한 모멘텀증가 효과가 동시에 작용한 결과로 생각된다.

3.1.2. 플라즈마동력(B)

ANOVA 분석결과 플라즈마동력의 변화는 쉬스가 스 조성변화에 의한 영향 다음으로 밀도에 크게 영향을 미치는 주요인자로 판명되었다. 특히 플라즈마동력이 분말분사거리(BC), 그리고 챔버내부압력 및 분말분사거리(ABC)와 조합된 영향은 큰 것으로 나타났다. 그러나, 플라즈마 동력이 높은 조건에서 챔버 내부압력의 변화는 침적물의 밀도에 거의 영향을 미치지 않았다.

3.1.3. 분말분사거리(C)

실험범위내에서 분말분사거리가 침적물 밀도에 미치는 영향은 다른 요인에 비하여 그리 크지 않은 것

으로 나타났으나, 분말분사거리가 챔버압력(AC), 플라즈마동력(BC), 또 쉬스가스 조성(CD)과 조합된 영향은 밀도를 크게 변화시키는 것으로 분석되었다.

3.1.4. 쉬스가스 조성(D)

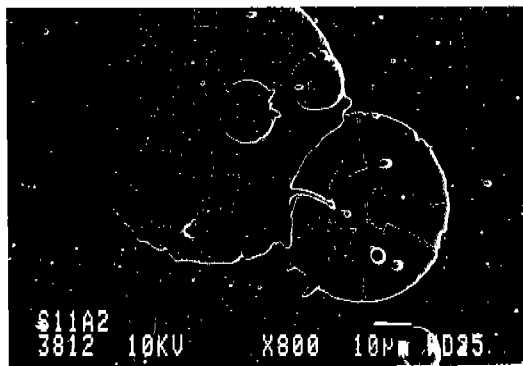
이 실험에서는 Ar/H₂(120/10 l/min)과 Ar/N₂ (100/40 l/min)의 2가지 쉬스가스 조성을 사용하여 쉬스가스 조성이 밀도에 미치는 영향을 관찰하였다. ANOVA분석 결과 쉬스가스 조성이 침적물 밀도에 미치는 영향은 다른 3개의 주인자에 비하여 가장 큰 것으로 나타나 플라즈마의 열역학적 성질을 결정하는 가스의 조성이 매우 중요함을 알 수 있었다. 특히 쉬스가스 조성이 챔버내부압력(AD), 분말분사거리(CD)와 상호조합될 때 다른 조합효과들에 비하여 상대적으로 큰 것으로 나타났다.

YSZ METCO202NS의 플라즈마 용융분사실험에서 챔버내부압력 200 Torr, 플라즈마 동력 80 kW,

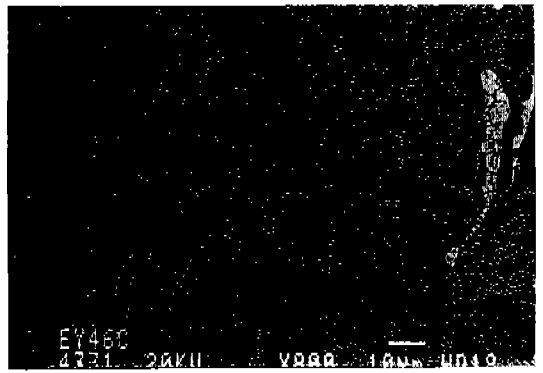
Ar/H₂ (120/10 l/min)의 쉬스가스 조성, 분말분사거리 22 cm(Table 2의 조건 'c')에서 이 실험의 최대치인 이론밀도의 90.08%를 얻었다. 그러나 전자현미경에 의한 이미지분석 결과 침적물 절단부의 기포크기 및 이들의 표준편차는 높은 밀도에도 불구하고 매우 크게 나타났다. 침적물 내부의 기포의 크기가 고르지 못하고, 부분적으로 큰 기포가 생성된 원인은 이 실험에 사용한 분말이 많은 기포를 내포하고 있으므로 입자 외부에 형성된 높은 온도의 플라즈마 열이 충분히 입자 내부로 전달되지 못했기 때문인 것으로 판단되며, 이러한 현상은 플라즈마 동력이 낮을수록 더욱 심하게 나타났다. Fig. 4-a 및 4-b는 80 kW, 200 Torr, Z_s=22 cm, Ar/H₂에서의 침적물(ρ=90.08%)의 절단면 및 splat 사진이며, Fig. 5-a 및 5-b는 60 kW, 400 Torr, Z_s=22 cm, Ar/N₂에서의 침적물(ρ=66.29%)의 절단면 및 splat 사진이다. Fig. 5-a에서 치밀하지 못



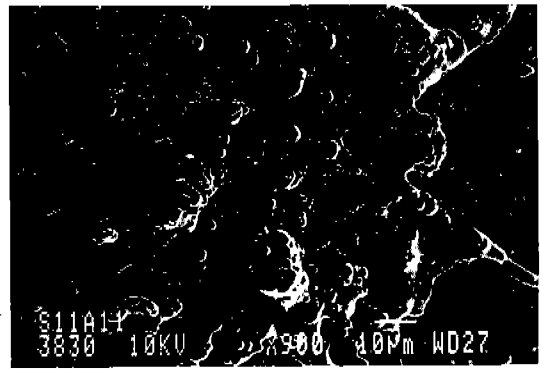
(a)



(b)



(a)



(b)

Fig. 4. (a) Deposit(800×) of METCO202NS powders at 80 kW, 200 Torr, Z_s=22 cm, Ar/H₂, (b) Splats of METCO 202NS powders at 80 kW, 200 Torr, Z_s=22 cm, Ar/H₂.

Fig. 5. (a) Deposit(800×) of METCO202NS powders at 60 kW, 400 Torr, Z_s=22 cm, Ar/N₂, (b) Splats of METCO 202NS powders at 60 kW, 400 Torr, Z_s=22 cm, Ar/N₂.

한 침적층 단면을 볼 수 있는데, 비록 분말이 높은 온도의 플라즈마 중심부를 통과했다고 하더라도 입자 내부의 기포로 인한 열전달 문제로 완전히 용융되지 못하고 Fig. 5-b에서와 같이 결국은 표면이 매끄럽지 못한 splat 상태로 이루어져 있는 모습을 볼 수 있었다. Table 2의 조건 'abd'와 같은 경우의 낮은 밀도는 이처럼 울퉁불퉁한 침적물 표면에 다음의 입자가 침적되는 경우로 생각되었다.

3.1.5. 플라즈마 용융 전처리 효과

METCO202NS 분말은 내부에 많은 기공을 가진 치밀하지 못한 분말이다. -90/+45 μm의 크기로 분별한 분말을 쉬스가스 Ar/H₂=120/20 l/min, 분사관의 위치 8 cm, 챔버압력 200 Torr, 분말유속 등을 앞의 실험과 같은 조건으로 용융분사로 열처리하고 이를 다시 침적시편 제조를 위한 분말로 재분사하였다. 이 결과를 열처리하지 않은 침적물의 밀도와 비교하여 Table 4에 나타내었다. 그 결과 열처리된 분말의 침적밀도는 상당히 증가한 양상을 나타내었다. 그 이유는 플라즈마에 의한 열처리과정에서 분말 내부에 존재하던 기포가 상당히 제거되었기 때문이며 이러한 현상은 분말의 재분사시 열전도도 상승요인으로 작

용하였을 것으로 생각되었다.

3.2. METCO202NS와 AMDRY146분말의 용융실험

침적밀도는 분말 하나 하나의 용융정도와 밀접한 관계가 있을 것으로 생각하고 METCO202NS 및 이와 화학적 조성은 같으나 물성이 다른 AMDRY146 분말로서 용융실험(spheroidization)을 하고 두 가지 분말의 용융상태를 비교하였다. 또 입자의 크기가 용융에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 -106/+10 μm 크기의 AMDRY146 분말을 -45, -75, -90 μm의 세 가지 크기로 분별하였다. Jung¹⁶⁾ 등이 동일한 실험장치로 챔버내부 압력, 플라즈마동력, 분말 분사거리 및 쉬스가스 조성 등을 변수로 하여 수행한 실험에서 가장 높은 침적밀도를 나타내었던 챔버압력 및 플라즈마 동력을 200 Torr, 80 kW로 각각 고정시키고 입자의 크기, 쉬스가스 중의 H₂ 가스 유량 및 분말 분사관의 위치 등을 변수로 하여 분말의 용융에 미치는 인자들의 영향을 분석하였다. 또, 분말의 플라즈마 불꽃내에서의 통과 위치에 따른 영향을 파악하기 위하여 챔버내부에 두 가지 크기의 분말 수집조를 설치하고 분말의 용융상태를 관찰한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

3.2.1. 분말물성의 영향

물성이 서로 다른 METCO202NS와 AMDRY146 분말의 같은 조건에서의 용융상태는 많은 차이가 있는 것으로 나타났다. Fig. 6과 7은 80 kW, 200 Torr, Ar/H₂=120/20 l/min조건에서 용융분사한 분말의 사진이다. 서로 상이한 용융상태를 보인 이유는 분말 물성이 서로 다르기 때문으로 생각된다. 즉, AM-

Table 4. Comparison of deposit density between plasma treated and original powder deposition

Condition	Treatment Combinations				Avg. Density (%)
	A	B	C	D	
	Sheath gas Ar/H ₂ (l/min)	Zp (cm)	Powder type	Zl (cm)	
I	120/20	8	treated	30	95.21
a	120/10	8	treated	30	92.06
b	120/20	4	treated	30	95.61
ab	120/10	4	treated	30	90.64
c	120/20	8	original	30	92.36
ac	120/10	8	original	30	89.35
bc	120/20	4	original	30	91.92
abc	120/10	4	original	30	88.72
d	120/20	8	treated	22	94.55
ad	120/10	8	treated	22	92.57
bd	120/20	4	treated	22	95.74
abd	120/10	4	treated	22	91.16
cd	120/20	8	original	22	94.01
acd	120/10	8	original	22	92.38
bcd	120/20	4	original	22	93.45
abcd	120/10	4	original	22	91.45

*"treated": plasma processed METCO202NS powder before deposition.

*"original": METCO202NS original powder.

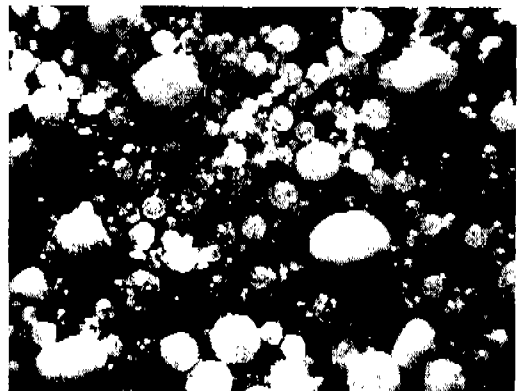


Fig. 6. Spheroidized METCO202NS particles at 80 kW, 200 Torr, Ar/H₂=120/20 l/min.

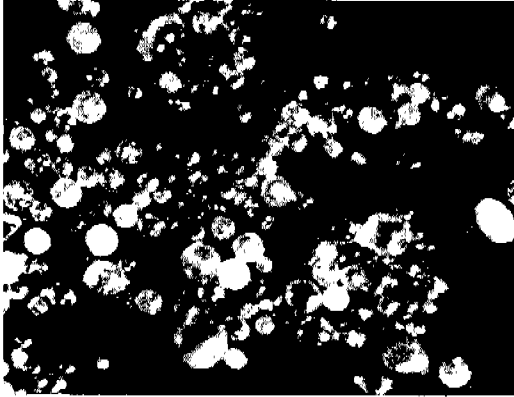


Fig. 7. Spheroidized AMDRY146 particles at 80 kW, 200 Torr, Ar/H₂=120/20 l/min.

DRY146과 같이 내부가 치밀한 분말은 열전달 속도가 높은 반면, 내부에 기공이 많은 METCO202NS와 같은 분말은 내부 기공이 열전달의 방해요인으로 작용한 것으로 해석된다.

3.2.2. 입자크기의 영향

AMDRY146 분말실험의 모든 조건에서 -45 μm의 크기가 작은 분말이 가장 양호한 용융상태를 나타내었으며, 98.8%의 용융 상태를 나타내었다. -90 μm 크기의 분말이 가장 불량하였으며 90% 이하의 용융 상태를 나타내었다. 이 결과로서 플라즈마 불꽃내에서의 분말용융은 외부열을 흡수할 수 있는 흡열면적 보

다는 열전달 속도가 분말용융의 용속인자임을 알 수 있었다.

3.2.3. 플라즈마 불꽃 내에서의 통과 위치에 따른 영향

직경 130 mm와 280 mm 크기의 두 분말수집조를 중심의 위치가 동일하도록 설치(Fig. 3)하고 수집한 분말의 용융 상태는 같은 조건 하에서는 큰 차이가 없었다. 이 결과는 플라즈마 불꽃의 수평방향 온도기울기 및 분말의 분사중 확산이 거의 없기 때문인 것으로 사료된다. Table 5에 -75 μm 크기의 분말 용융 실험 결과를 나타내었다.

3.2.4. 쉬스가스 중의 H₂ 가스 유량 및 분말 분사관 위치영향

실험에 사용된 3가지 크기의 분말 모두 H₂ 가스 유량에 민감한 영향을 나타내었으며 H₂ 가스의 유량이 증가함에 따라 용융상태가 양호하게 나타났고, 분말 분사관의 위치가 높을 때 용융상태는 다소 양호하였으나 H₂ 가스 유량의 영향에 비하여는 크지 않았다.

3.3. AMDRY146분말의 침적시험

Table 6에 AMDRY146분말의 침적물 제조를 위한 실험조건들을 나타내었다. 플라즈마 가스(central gas)의 유량 35 l/min, 분말 공급량 16.8 g/min, 분말이송 가스 5 l/min로 각각 고정시키고 쉬스가스 중의 H₂ 유량, 분말분사관의 위치, 입자크기 및 분말분사거리

Table 5. Spheroidization experiment with -75 μm AMDRY146

Experiment condition	Experiment condition		Collecting position	Collected powder		Spheroidized N.C., %
	Gx	Zp, cm		weight (g)	Wt%	
16.8 g/min, 200 Torr, 80 kW	120/20	8	center	36.4	76.2	98.86
			surround	11.4	23.8	97.08
			total	47.8	100	98.01
120/10	8	center	29.71	65.6	91.65	
		surround	15.61	34.4	89.90	
		total	45.32	100	90.62	
120/20	4	center	35.0	66.1	94.83	
		surround	14.62	33.9	89.85	
		total	49.62	100	91.92	
120/10	4	center	31.26	70.6	90.70	
		surround	16.14	29.4	89.10	
		total	47.40	100	90.03	

*N.C.: The particles number %: the spheroidized %.

*center: diameter 130 mm water basin below 100 cm from the torch.

*surround: diameter 280 mm water basin below 100 cm from the torch.

*weight of sprayed powder during each experiment: 75 g.

Table 6. ANOVA variables for AMDRY146 powder deposition

	Parameters	Level
Fixed Parameters	Central gas flow rate, l/min (Ar)	35
	Powder feed rate, g/min	16.8
	Carrier gas flow rate, l/min (Ar)	5
Variable Parameters	A, Sheath gas composition, Gx, l/min	120(Ar)+10(H ₂) & 120(Ar)+20(H ₂)
	B, Probe position, cm	8 & 4
	C, Particle size, <x μm	45, 75 & 90
	D, Spraying distance, Zs, cm	22 & 30
	E, substrate temperature, °C	400 & 800, uncontrol

의 4가지 인자를 각각 2가지 수준으로 조합하여 침적 실험을 수행하였다. 여기서는 -90 μm과 -45 μm의 두 가지 분말의 침적밀도 및 ANOVA 분석 결과만을 나타내었다(Table 7 및 8참조).

3.3.1. 쉬스가스 중의 H₂ 유량(A)

쉬스가스로 Ar의 유량을 120 l/min로 고정시키고 H₂의 유량을 10 또는 20 l/min로 변화시켜 침적물의 밀도에 미치는 영향을 분석한 결과 Table 8에 나타낸 바와 같이 쉬스가스 중의 H₂ 유량은 침적밀도에 큰 영향을 주는 것으로 나타났다.

Table 7. Powder deposition experiments and results with -90 and -45 μm of AMDRY146

At 800 kW 200 Torr	Treatment Combinations				Avg. Density	Deposition rate (mm/min)
	Sheath gas Ar/H ₂ (l/min)	Zp (cm)	particle size (μm)	Zs (cm)		
I	120/20	8	-45	30	95.70	4.2
a	120/10	8	-45	30	94.14	4.0
b	120/20	4	-45	30	95.57	5.6
ab	120/10	4	-45	30	91.66	4.2
c	120/20	8	-90	30	86.67	5.0
ac	120/10	8	-90	30	82.54	4.0
bc	120/20	4	-90	30	84.72	4.5
abc	120/10	4	-90	30	80.04	3.0
d	120/20	8	-45	22	97.17	5.4
ad	120/10	8	-45	22	96.33	6.0
bd	120/20	4	-45	22	96.88	6.5
abd	120/10	4	-45	22	95.54	6.0
cd	120/20	8	-90	22	94.80	7.5
acd	120/10	8	-90	22	89.15	7.0
bcd	120/20	4	-90	22	93.70	7.5
abcd	120/10	4	-90	22	87.50	5.5

3.3.2. 분말 분사관의 위치(B)

플라즈마 토치내에 설치되는 분말 분사관의 위치를 토치 밀면으로부터 8 cm와 4 cm로 각각 변화시키고 밀도의 영향을 관찰한 결과 분사관이 높은 위치에 놓일 때 높은 밀도의 침적물이 생성되었다. 그 이유는 아마도 분말의 체류시간 증가 영향과 플라즈마 토치

Table 8. ANOVA for power deposition experiments of -90 and -45 μm of AMDRY146

Source	Effect	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Squares	F value	P. value
A	3.54	150.24	1	150.24	31.10	0.00
B	1.36	22.25	1	22.25	4.61	0.04
AB	-0.492	2.90	1	2.90	0.60	0.44
C	7.98	764.80	1	764.80	158.32	0.00
AC	-1.627	31.75	1	31.75	6.57	0.02
BC	-0.438	2.31	1	2.31	0.48	0.50
ABC	-0.217	0.56	1	0.56	0.12	0.74
D	-5.003	300.30	1	300.30	61.16	0.00
AD	0.03	0.01	1	0.01	0.00	0.96
BD	0.40	1.96	1	1.96	0.41	0.53
ABD	-0.231	0.64	1	0.64	0.13	0.72
CD	2.79	93.58	1	93.58	19.37	0.00
ACD	0.79	7.51	1	7.51	1.55	0.22
BCD	-0.021	0.01	1	0.01	0.00	0.97
ABCD	-0.231	0.64	1	0.64	0.13	0.72
ERROR		154.59	32	4.83		
TOTAL		1534.04				

내부에서의 고온영역 확대 때문인 것으로 판단된다.

3.3.3. 입자의 크기(C)

ANOVA 분석결과에 의하면 입자의 크기인자가 침적물의 밀도에 미치는 영향은 다른 3가지 인자에 비하여 매우 민감한 것으로 분석되었다. 입자의 크기가 작을수록 침적밀도는 증가하였으며 이 결과는 분말의 용융시험 결과와 일치하였다.

3.3.4. 분말의 분사거리(D)

분말의 분사거리도 침적물의 밀도에 영향을 미치는 중요한 인자로 작용하였다. 2 수준의 분사거리 인자를 서로 비교하였을 때 분사거리가 짧은 조건에서 침적물의 밀도가 높았다. 그 이유는, 분말유속은 분말분사관을 통과한 직후가 가장 빠르고 분사거리가 길어짐에 따라 입자속도가 서서히 감소하기 때문인 것으로 여겨진다.

이 실험의 결과를 종합하면, $-75\ \mu\text{m}$ 이상 크기의 분말의 경우 단일변수로서는 입자 크기, 분사거리 순으로 침적물의 밀도에 영향을 미쳤으며, $-75\ \mu\text{m}$ 이하 분말의 경우에는 쉬스가스 조성, 분사거리 순으로 나타나 분말의 완전용융과 더불어 분사거리가 침적밀도에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다. 이것은 낙하하는 분말이 가지는 모멘텀이 침적밀도와 중요한 관련이 있음을 시사한다. 침적시험중 Ar 가스로서 시편 holder의 온도를 400°C 와 800°C 로 조절하고 침적물의 밀도 및 조직을 관찰하였으나 온도에 의한 특징은 뚜렷하게 나타나지 않았다. 그 이유는 YSZ 분말 자체가 단열재로 사용되는 재료이므로 시편 holder의 냉각 영향이 침적표면으로 전달되지 않기 때문인 것으로 생각된다.

3.3.5. 조합효과

2인자 조합효과 중에서는 $-75\ \mu\text{m}$ 이상 크기의 분말의 경우 입자크기와 분사거리가 조합된 효과(CD)가 밀도에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 나타났고, 그 다음으로는 쉬스가스 조성, 입자크기가 조합된 효과(AC)로 분석되었다. $-75\ \mu\text{m}$ 이하 크기의 분말의 경우 쉬스가스 조성, 분사거리가 상호 조합된 효과(AD) 및 쉬스가스 조성, 분말분사관의 위치가 상호 조합된 효과(AB) 순으로 침적밀도에 영향을 미치는 것으로 분석되어 완전 용융된 분말의 경우 분사거리가 중요한 인자임을 알 수 있었다. 이 실험에서 쉬스가스 조성, 분말 분사관의 위치, 입자크기 및 분사거리가 각각 $120/20\ \text{l/min}$, $8\ \text{cm}$, $-45\ \mu\text{m}$, $22\ \text{cm}$ 일 때

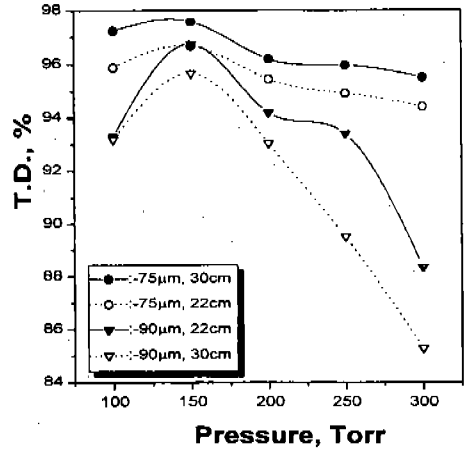


Fig. 8. Pressure effect on the density of deposit. ($\text{Ar}/\text{H}_2=120/20\ \text{l/min}$, $80\ \text{kW}$, $Z_p=8\ \text{cm}$)

이론밀도의 97.17%를 나타내었다.

3.4 AMDRY146 분말의 침적조건 최적화

ANOVA에 의한 분석방법은 변수로서 도입된 각 인자 및 조합인자들이 결과에 미치는 영향의 크기는 쉽게 알 수 있는 반면 최적조건을 찾아내는 방법으로는 적당하지가 않다. 이를 위하여서는 반응표면분석법(RSM, Response Surface Methodology) 등의 방법으로 최적조건을 찾게 된다. ANOVA로 분석한 앞의 실험과 Jung¹⁶⁾ 등이 실험한 결과를 바탕으로 중요하다고 분석된 인자 중에서 systematic 측면에서 좀더 조절이 가능한 몇 가지 변수들을 조절하여 최적 침적

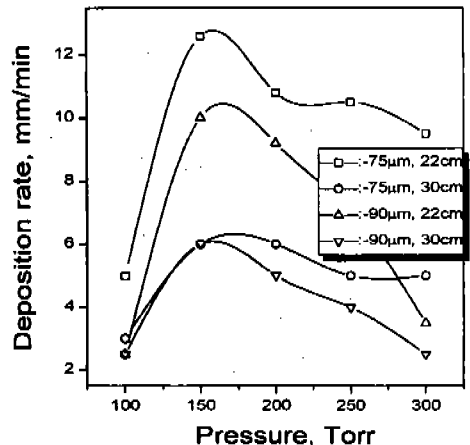


Fig. 9. Pressure effect on the deposition rate. ($\text{Ar}/\text{H}_2=120/20\ \text{l/min}$, $80\ \text{kW}$, $Z_p=8\ \text{cm}$)

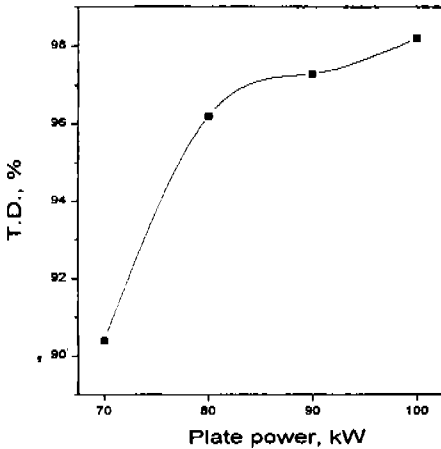


Fig. 10. Plate power effect on the density of deposit. (Ar/H₂=120/20 l/min, 200 Torr, Z_p=8 cm, Z_s=22 cm)

조건을 찾고자 하였다.

Fig. 8 및 9는 -75 μm 및 -90 μm 크기의 분말을 쉬스가스 조성, 플라즈마 동력, 분말공급속도, 분사관의 위치를 각각 120/20 l/min, 80 kW, 16.8 g/min, 8 cm 로 고정시키고 챔버내부 압력 100~300 Torr, 분말분사거리 22 cm와 30 cm에서 각각 침적실험을 한 침적물의 밀도 및 침적속도이다. 여기서, 침적속도는 침적시편의 두께를 측정하여 이를 분사시간으로 나눈 값이다. 실험에 사용한 두 가지 분말 모두 150 Torr 전후에서 침적속도가 감소하는 경향을 나타내었는데 그 이유는 충분히 용융되지 못한 분말은 침적물 표면에 침적되지 못하고 이탈하기 때문인 것으로 판단된다. 즉, 최적압력 이하에서는 플라즈마 불꽃내에서의 체류시간이 짧아지므로 불충분하게 용융되었거나 플

라즈마의 온도가 감소되었을 것으로 판단된다. 또 최적압력 이상에서는 플라즈마 불꽃의 길이가 짧아지므로 분사되는 분말의 접촉시간 감소 때문에 침적속도가 감소된 것으로 판단된다. 이러한 사실을 분사거리와 연관시킬 경우 더욱더 분명해진다. 즉, 일단 용융된 입자도 분사거리가 길어질 경우 다시 냉각되는 것으로 추측된다. Fig. 10은 같은 조건에서 플라즈마 동력만을 변화시킨 것으로 플라즈마 동력 80 kW 이상에서 이론밀도의 96% 이상을 나타내었으며, 플라즈마 동력이 증가함에 따라 침적물의 밀도도 증가하였다. 그러나 플라즈마 동력을 100 kW까지 증가시킨 실험에서 침적속도는 오히려 감소하였다. 그 이유는 높은 플라즈마 온도에서 분말의 일부가 증발하여 극미세 분말이 되고 이 분말은 침적에 참여하지 못한 것으로 판단된다. Fig. 11은 100 kW에서 분말분사후 챔버 표면에서 수집한 분말의 사진이다. 증발된 극미세 분말들을 관찰할 수 있었다.

4. 결 론

유도 플라즈마로 용융점이 높은 YSZ분말을 용융 침적시켜 97% 이상의 이론밀도를 가진 두꺼운 침적물을 제조하였다. 먼저 METCO202NS 분말로 침적 실험을 하고 ANOVA에 의해 침적물의 밀도에 영향을 미치는 인자들을 분석한 결과, 단일 인자로는 쉬스가스의 조성파 플라즈마 동력이 중요 인자였으며 2인자 조합효과로는 쉬스가스 조성이 챔버내부 압력 및 분말분사거리와 상호조합될 때 다른 조합효과들에 비하여 상대적으로 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

내부에 기공이 많은 METCO202NS분말을 플라즈마 열처리한 후 재 분사한 결과 높은 밀도의 침적물을 만들 수 있었다. 그 이유는 플라즈마에 의한 열처리 과정에서 분말 내부에 존재하던 기포가 상당히 제거되었기 때문이며 이러한 현상은 분말의 재분사시 열전도도 상승요인으로 작용하였을 것으로 생각되었다. 이러한 판단은 내부에 기공이 없는 AMDRY 146분말의 침적결과와 비교하였을 때 더욱더 분명하였다. AMDRY146분말을 -45, -75 및 -90 μm로 분별하고 쉬스가스 중의 H₂ 가스 유량 및 분말 분사관의 위치 등을 변수로 하여 분말의 용융에 미치는 인자들의 영향을 분석한 결과 분말의 용융은 입자의 크기



Fig. 11. Picture of the atomized powder due to evaporation.

및 H₂ 가스 유량에 민감한 변화를 나타내었다. 즉, 같은 조건에서 -45 μm의 크기가 작은 분말이 98.8%의 가장 양호한 용융상태를 나타내었으며, -90 μm 크기의 분말은 90% 이하로 가장 불량하였다. 이 결과로서 플라즈마 불꽃내에서의 분말용융은 외부열을 흡수할 수 있는 흡열면적 보다는 열전달 속도가 분말용융의 율속인자임을 알 수 있었다. 또, H₂ 가스의 유량이 증가함에 따라 용융상태는 양호하였고, 분말분사관의 위치영향은 H₂ 가스 유량의 영향에 비하여는 크지 않았다.

약 5 mm 두께로 침적시킨 시편의 밀도를 측정할 결과 침적밀도는 분말의 용융 및 입자크기 외에 분말 분사거리도 중요한 변수로 작용함을 알 수 있었다. AMDRY146분말로서 쉬스가스 중의 H₂ 유량, 분말 분사관의 위치, 입자크기 및 분말분사거리의 4가지 인자를 각각 2가지 수준으로 조합한 조건으로 침적 실험을 수행한 결과, -75 μm 이상 크기의 분말의 경우 단일 변수로서는 입자 크기, 분사거리 순으로 침적물의 밀도에 영향을 미쳤으며, -75 μm 이하 분말의 경우에는 쉬스가스 조성, 분사거리 순으로 나타나 분말의 완전용융과 더불어 분사거리가 침적밀도에 중요한 인자로 작용함을 알 수 있었다. 이 사실은 침적 직전의 입자온도 및 유속이 고밀도 침적을 위한 중요한 인자임을 시사한다. 이 실험에서 쉬스가스 조성, 분말 분사관의 위치, 입자크기 및 분사거리가 각각 120/20 l/min, 8 cm, -45 μm, 22 cm일 때 침적물은 이론밀도의 97.17%를 나타내었다.

밀도에 영향을 미치는 중요인자중 실험장치의 사용범위에서 조절이 가능한 플라즈마 동력, 챔버압력, 분사거리 등을 변화시켜 얻은 침적물을 침적속도와 연관시켜 분석해 본 결과 충분히 용융되지 못한 분말은 침적물 표면에 침적되지 못하고 이탈되는 것으로 추측되었다. 이 실험에서 -75 μm의 20% Ytria-Stabilized-Zirconia 분말의 고밀도 침적을 위한 최적조건은 Ar/H₂의 유량 120/20 l/min, 동력 80 kW, 분사관의 위치 8 cm, 챔버압력 150 Torr, 분사거리 18 cm이며, 이 조건에서 이론밀도의 97.91%의 침적물을 제조하였고

이 때의 침적속도는 약 20 mm/min를 나타내었다.

참고문헌

1. E. Y. Sun: J. Am. Ceram. Soc., **80** (1997) 264.
2. W. H. Zhuang, D. Gray, K. Etemadi and D. M. Benenson: PLASMA CHEM. PLASMA P., **16** (1996) 127S.
3. T. Yoshida: Mater. T., **31** (1990) 1.
4. M. Andritschky, V. Teixeira, L. Rebouta, H. P. Buchkremer and D. Stover: SURF. COAT. TECH., **76-77** (1995) 101.
5. M. I. Boulos: J. of Thermal Spray Technology, **1** (1992) 33.
6. S. Dallaire: J. of Thermal Spray Technology, **1** (1992) 41.
7. E. Bouyer, F. Gitzhofer, M. I. Boulos: Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Houston, Texas, (1995) 128.
8. M. I. Boulos: Thermal plasma processing, IEEE Tran. Plasma Science., **19** (1991) 1078.
9. Ishigaki, T. Jurewicz, and Boulos: ISPC-10, Bochum, Germany, August (1991) 18.
10. Ishigaki, T. and M. I. Boulos: Ceramic Transactions, **22** (1991) 139.
11. M. I. Boulos, P. Fauchais and E. Pfender: Thermal Plasmas, volume I, Plenum Press, N.Y., (1994) 213.
12. D. C. Montgomery: Design and Analysis of Experiments, John Wiley & Sons, N. Y., (1997) 290.
13. R. Kingswell, D. S. Rickerby, S. J. Bull, K. T. Scott: Thin Solid Films, **198** (1991) 139.
14. T. J. Steeper, A. J. Rotolico, J. E. Nerz, W. L. Riggs II, Jr. D. J. Varacalle, Wilson: G. C. American Society of Mechanical Engineers, Materials Division (Publication) MD Ceramic Coatings Proceedings of the 1993 ASME Winter Annual Meeting Nov 28-Dec 3 New Orleans, LA, USA Publ by ASME, N. Y., USA, **44** (1993) 133.
15. J. Nerz, B. Kushner, R. Kaufold, A. Rotolico: American Society of Mechanical Engineers, Power Division (Publication) PWR Advances in Steam Turbine Technology for Power Generation 1990 International Joint Power Generation Conference Oct 21-25, Boston, MA, USA, Publ. by ASME, N. Y. USA, **10** (1990) 31.
16. 정인하, 배기광, 이정원, 이재철, 양명승: 97 추계학술 발표회 논문집, 한국원자력학회 **2** (1997) 62.