

## 유도플라즈마에 의한 20wt% $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ 분말의 용융분사

정인하·배기광  
한국원자력연구소

### 20wt% $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ Powder Spraying by Induction Plasma

In Ha Jung and Ki Kwang Bae

Korea Atomic Energy Research Institute P. O. Box 105, Yusong, Taejeon, 305-353

(1997년 11월 5일 받음, 1998년 6월 9일 최종수정본 받음)

**초 록** 현재까지 박막코팅 분야에 주로 이용해 오던 플라즈마 용융분사법을 이용하여 고밀도의 두꺼운 세라믹 침적물을 제조하였다. 용융점이 2910K 인  $ZrO_2$ -20wt% $Y_2O_3$ 분말을 이용하여 최적조건에서 이론밀도의 약 97%의 침적물을 얻었다. 고밀도 침적에 영향을 미치는 변수는 챔버 내부압력, 플라즈마동력, 플라즈마 가스조성, 분사거리, 분말입자 크기 등이었으며, 침적밀도 및 침적된 splat의 형태는 분말의 용융정도 및 챔버 내부압력에 크게 좌우되었다. 높은 밀도의 침적물을 만들기 위해서는 분말을 완전히 용융시키는 것이 중요하며, 완전히 용융된 조건에서는 챔버 내부압력이 낮고 분말분사거리가 짧은 조건 즉, 분사되는 분말이 높은 모멘텀을 가질수록 침적물의 밀도가 증가함을 알 수 있었다. 실험에서 얻어진 결과는 ANOVA 통계방법으로 분석하여 단일변수의 영향뿐만 아니라 이들 변수가 서로 조합하여 밀도에 미치는 영향도 분석하였다.

**Abstract** Plasma spraying technique which has been used for thin coating, up to now, was applied to make a thick and high density ceramic deposit.  $ZrO_2$ -20wt% $Y_2O_3$  powder of high melting point of 2910K was used in this study and deposit with up to 97% of theoretical density was obtained. Parameters of deposit process for higher density were plasma chamber pressure, plate power, plasma gas composition, spraying distance, particle size and so on. The density of the deposit and the shape of the splats were greatly influenced by degree of melting of the powder and chamber pressure. Above all, fully melting the powder was the most important for higher dense deposit. With this condition, low chamber pressure and short spraying distance which were supposed to give the great momentum to the flying particle were also regarded as important factors. ANOVA technique was employed to analyze the interrelated effects as well as the main effects of the experiment parameters.

### 1. 서 론

플라즈마 용융분사법(plasma spraying)은 금속분말 또는 세라믹분말을 플라즈마 불꽃에 녹여 모재 위에 초음속으로 고속 분사하여 기계적인 힘으로 매우 얇게 피막을 입힘으로서 해당재료의 기계적, 화학적, 열적, 물리적 특성을 변화시켜 내마모성, 내식성, 내열성, 마찰특성, 내산화성, 전기전도 및 절연성 등의 특성을 얻을 수 있는 방법이며, 최근에는 생체기능성을 갖는 재료개발, 산업폐기물의 소각, 도시폐기물 소각 후가스 및 소각재의 2차 처리, 방사성폐기물의 유리화 연구 등에도 응용하고 있다.<sup>1~10)</sup> 또 이온화된 플라즈마 가스는 화학적으로 반응성이 있으므로 산화금속 분말을 환원성 기체와 반응하게 하여 환원된 순수한 금속분말을 얻거나(In-flight reaction),<sup>11)</sup> 보통의 화학반응에서는 기대할 수 없는 반응생성물을 얻을 수 있고, 원하는 반응만을 유도할 수 있어 화학반응을 필요로 하는 공정에도 응용되고 있다.<sup>12)</sup> 플라즈마에서 생성된 각종 이온이나 전자의 도움으로 금속을 이온화하여 이를 모재 표면에 흡착시키는 화학증착법(Chemical Vapor Deposition, CVD)도 플

라즈마를 이용하는 연구의 한 분야이다.<sup>13,14)</sup> 본 연구에서는 중심부의 온도가 약 20000K로 알려진 플라즈마를 열원으로 하여 상당한 두께와 형태를 갖는 고밀도 침적물을 제조하고자 하였으며, 이 연구를 바탕으로 분말처리, 압분 및 소결에 의하여 제조되는 핵연료 펠릿제조의 새로운 공정으로 이용하고자 하였다. 지금까지 이러한 연구는 고온의 열을 필요로 하는 분야에서는 D.C.플라즈마 장치를, 화학반응 또는 화학증착 분야에서는 저용량(20kW 내외)의 유도 플라즈마 장치를 이용하여 왔다. D.C.플라즈마 장치에 의한 분말의 용융분사는 플라즈마 불꽃의 후반부에 노즐을 이용하여 분말을 공급하므로 분말의 용융비율이 낮아서 코팅면의 품질이 균일하지 않으며 분말의 소모가 많고, 특히 기기의 한 구성품인 전극이 소모되어 분말 용융중에 불순물로 혼입되므로 순도를 중요시하는 공정에는 적합하지 않을 뿐 아니라 최적조건을 도출하는 것도 쉽지 않다. 반면 유도 플라즈마는 불순물의 혼입을 배제할 수 있고 플라즈마 불꽃의 부피가 커서 분말의 용융비율이 높으며 코팅면의 품질을 균일하게 할 수 있다. 본 연구에서는 대용량(100kW 급) 유도 플라즈마(induction plasma) 장치를 이용하여 일정한 두

계를 갖는 세라믹침적물의 제조 가능성을 확인하고자 하였고, 핵연료의 중요 특성중의 하나인 밀도와 관련된 변수들의 영향을 분석하였다.

2. 실험 방법

플라즈마 용융분사 분말로 20wt%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 포함된 Ytria-Stabilized-Zirconia (METCO202NS, agglomerated, METCO Westbury, NY, USA)를 사용하였다. 분말의 원래 크기는 -150 $\mu$ m(mesh size 기준)이나 입자 크기가 침적물의 밀도에 미치는 영향을 관찰하기 위하여 -150 $\mu$ m 및 -90+45 $\mu$ m 크기의 분말 2종류로 실험하였다. 그림 1에 원료분말의 외형사진을 그림 2에 절단면 사진을 나타내었다. 분말은 구형이나 내부는 기공이 많은 특징이 있다.

사용한 장치는 100kW급 대용량 유도플라즈마 장치로서 유도 플라즈마 토치, 밀폐형 챔버, 분말공급장치로 구성되어 있으며 그림 3 및 그림 4에 실험에 사용한 토치 및 장치 개요도를 나타내었다. 그림 3에 나타낸 플라즈마 토치는 세라믹으로 만든 플라즈마감금관(plasma confinement tube) 주위에 냉각수를 강제 순환시켜 토치가 과열되지 않도록 되어 있으며, 300kHz의 r.f.(radio frequency)를 발생시키는 유도과 공급장치로부터 유입된 라디오파가 유도 코일(induction coil)에 전달되어 플라즈마 토치 내부에 흐르는 기체에 유도에너지를 전달하는 구조로 되어있다. 토치 중앙에는 분말을 이송하는 수냉식 분말공급관(water cooled probe, 스테인레스강, 내경 4.5mm, 외경 8mm, 높이 285mm)이 설치되어 있으며, 이 주변에는 플라즈마가

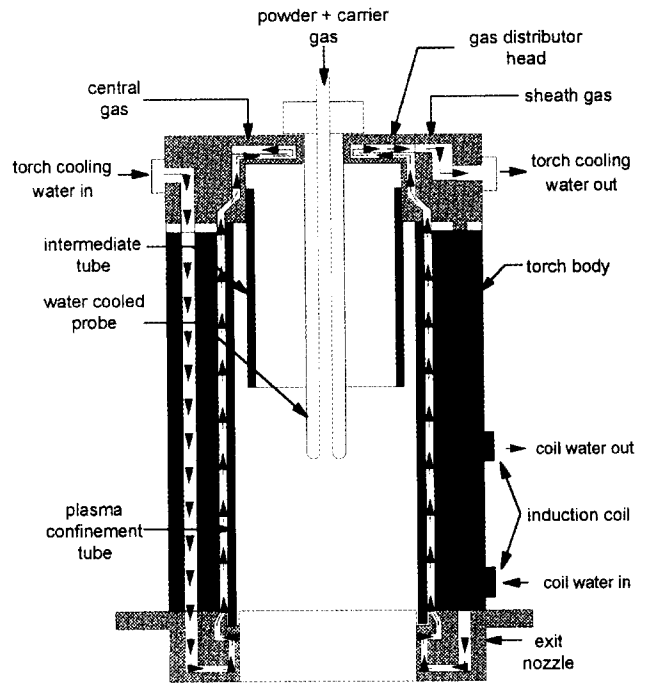


Fig. 3. Typical induction plasma torch(model PL-70, TEKNA Co.)

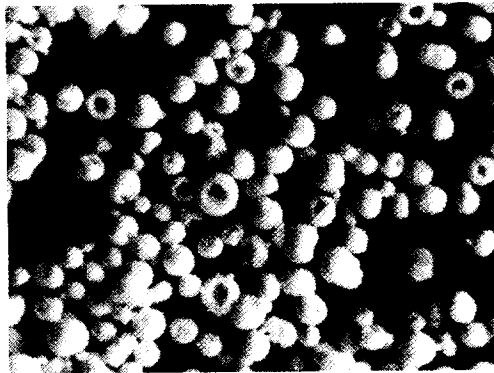


Fig. 1. Morphologies of METCO202NS powder(100X).

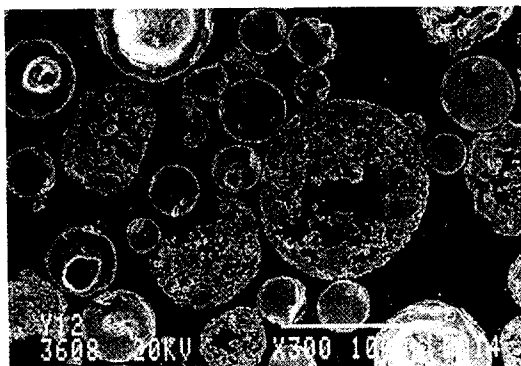


Fig. 2. Cut section of METCO202NS powder.

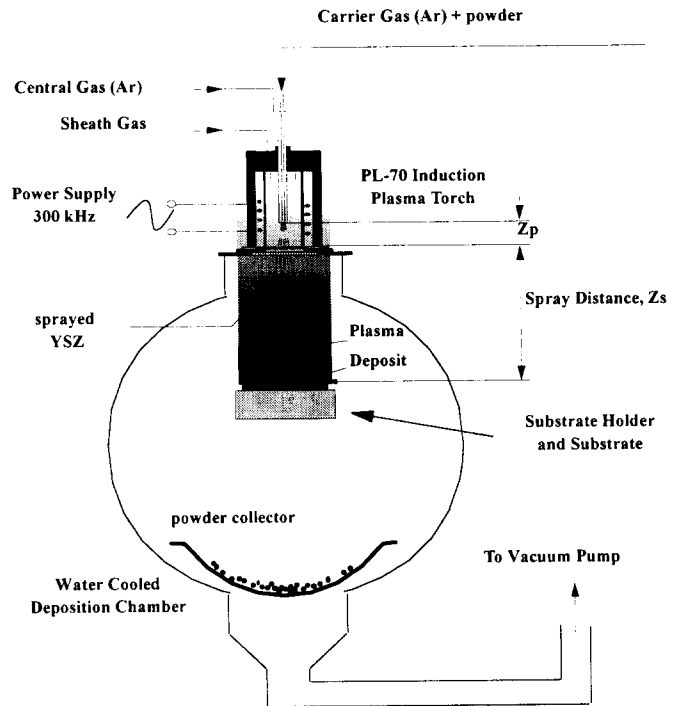


Fig. 4. Schematic drawing of the powder deposition process equipment.

스(central gas) 및 쉬스가스(sheath gas)를 공급하는 가스주입관이 설치되어 있다. 플라즈마 가스의 역할은 플라즈마 화학반응에 주로 참여하여 고온의 열이 발생되도록 하는 것인데 이 실험에서는 Ar을 사용하였다. 쉬스가스는 H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> 등을 Ar과 함께 사용하였는데 플라즈마감금관과 중앙관(그림 3에서 intermediate tube) 사이로 유입되어 고온

Table 1. Summary of the YSZ powder deposition conditions by the induction plasma.

Parameters		Level
Fixed Parameters	Central gas flow rate, Ar( ℓ /min)	35
	Powder feed rate(g/min)	16.6
	Carrier gas flow rate, Ar( ℓ /min)	5
Variable Parameters	Pressure in chamber, Pa(Torr)	200 & 400
	Plasma plate power, Pw(kW)	80 & 60
	Powder spraying distance, Zs(cm)	22 & 30
	Sheath gas composition, Gx	120 ℓ /min(Ar)+10 ℓ /min(H <sub>2</sub> ) & 100 ℓ /min(Ar)+40 ℓ /min(N <sub>2</sub> )
	H <sub>2</sub> flow rate of sheath gas, ℓ /min	10 & 20
	Probe position, Zp(cm)	4 & 8
	Particle size, μm	-150 & -90+45

의 열이 토치로 전달되지 않도록 열을 차단하는 역할을 하며, 플라즈마가스, 분말이송가스(powder carrier gas) 등과 함께 곧바로 혼합되어 이온상태의 플라즈마를 생성하는 플라즈마가스의 역할도 한다. 그림 4는 분말분사 챔버로서 시편물더를 상하, 전후 및 회전시킬 수 있는 기능을 갖추고 있으며 직경 1.1m, 길이 약 1.8m의 밀폐형으로서 이중벽 강제수냉식의 구조로 되어 있다.

플라즈마 점화초기에 약 50Torr까지 챔버 내부의 공기를 뽑아내고 점화한 후 필요한 가스를 실험압력까지 공급한 상태에서 분말을 분사하였다. 플라즈마 토치를 통과한 분말의 특성을 관찰하기 위하여 substrate를 제거하고 챔버 내부에 직경 약 30cm 크기의 분말수집을 위한 수조를 설치하여 용융된 분말을 수집하였으며, splat의 관찰을 위하여 graphite substrate 표면에 두께 2mm의 표면이 매끄러운 stainless steel plate를 설치하고 substrate holder를 수평 방향으로 후진시키면서 낮은 유속으로 분말을 분사하면서 splat 시료를 채취하였다.

실험변수는 표 1과 같으며, 각 변수는 ANOVA분석을 위하여 실험장치의 운전 허용범위 내에서 각각 2수준으로 정하였다. 고밀도 침적물 제조에 영향을 미치는 공정변수를 파악하기 위한 첫 번째의 실험에서는 플라즈마 가스 공급유속 35 ℓ /min, 분말공급속도 16.6g/min, 분말이송가스 공급유량 5 ℓ /min, 분말 분사관의 위치를 토치 밀면으로부터 4cm 위치에 각각 고정시키고 챔버 내부압력, 플라즈마동력, 분말 분사거리 및 쉬스가스 종류의 4가지를 변수로 하였다. 두 번째 실험에서는 먼저의 실험 결과에서 밀도에 미치는 영향이 큰 것으로 분석된 플라즈마동력, 챔버 내부압력, 쉬스가스의 조성을 좋은 결과를 나타내었던 값으로 고정시키고 쉬스가스 중의 H<sub>2</sub> 가스유량, 분말분사관의 토치 내에서의 위치, 분말의 크기 등을 새로운 변수로 도입하였다. 침적시편을 얻기 위하여 가로 및 세로 25mm, 길이 약 40mm 크기의 graphite substrate를 분말 분사챔버 내부에 있는 substrate holder에 고정하여 사용하였다. 분사챔버내에서 실험조건에 따라 20초 내지 60초 정도 분말을 분사하여 만들어진 침적물을 약 1시간 정도 Ar 분위기의 챔버 내부에서 서서히 냉각시켰다. 밀도측정 및 침적상태 관찰을 위하여 substrate로부터 분리시킨 침적물을 Isomet 2000

cutting saw(Buehler)를 이용하여 침적물 중앙부를 절단하고 절단된 침적물을 에폭시 레진으로 몰딩한후 관찰표면을 연마하였다. 또, 침적상태의 관찰을 위하여 비등점에 있는 50%의 hydrogen fluoride(MERCK) 용액으로 관찰표면을 에칭시켰다.

밀도측정은 광학현미경으로 시료의 표면이미지를 100배의 배율로 촬영한 다음 이미지해석 소프트웨어(Mocha image analysis, Jandel Scientific)를 이용하여 계산하였다. 밀도분석은 한 시료에 대하여 서로 다른 세 군데 부위를 임의로 선정하여 측정하고 이들의 관측치를 평균하였으며, 공정변수가 결과치에 미치는 영향을 해석하기 위하여 ANOVA 분석방법을 이용하였다.<sup>15)</sup>

### 3. 결과 및 고찰

표 2 및 표 3은 METCO202NS 분말을 챔버 내부압력, 플라즈마동력, 분말분사거리 및 쉬스가스 종류 등의 4가지 변수들을 각각 2가지 수준에서 서로 조합하여 실험을 한 침적물의 밀도 관측치 및 ANOVA분석 결과이다. 표 2에서 'I'는 이 실험의 기준조건이며, 'a'는 기준조건 'I'에서 압력을 다른 한 수준으로 변화시킨 실험, 조건 'b'는 기준조건 'I'에서 플라즈마동력을 다른 한 수준으로 변화시킨 조건이며, 조건 'ab'는 기준조건 'I'에서 압력 및 플라즈마동력을 동시에 다른 수준으로 변화시키고 실험한 결과를 각각 나타낸다. 표 3은 표 2의 실험결과를 ANOVA의 통계적 방법으로 각각의 변수 및 이들 변수들이 상호 조합하여 결과에 미치는 영향의 정도를 상대적인 효과(effect) 및 F-분포 표에서의 통계적 확률분포값(F-value)으로 나타낸 결과이다. 'A'는 변수 A의 영향율, 'B'는 변수 B의 영향율을 각각 나타내며, 'AB'는 변수 A와 변수 B가 조합된 영향을 각각 나타낸다. ANOVA분석을 하기 위하여 먼저 각각의 조건에서 얻어진 주효과(main effect) 또는 주효과들이 조합된 조합효과(interrelated effect)들의 평균제곱(mean square of the main effect or their interactions)과 오차의 평균제곱(mean square of random error)을 구한 다음 주효과 또는 조합효과를 오차의 평균제곱으로 나누어 분산비(F-value)를 구하고, 이 값을 미리 정한 유의수준에서의 F-분산비와 비교하여 비교분산비 이상이면 그 변수가 결과치에

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

Condition	Treatment Combinations				Replicate 1	Replicate 2	Replicate 3	Average Density (%)
	A	B	C	D	Density (%)	Density (%)	Density (%)	
	Pa(torr)	Pw(kW)	Zs(cm)	Gx				
I	200	80	30	Ar/H <sub>2</sub>	87.55	89.75	88.45	88.58
a	400	80	30	Ar/H <sub>2</sub>	79.54	86.74	84.8	83.69
b	200	60	30	Ar/H <sub>2</sub>	80.03	77.23	80.88	79.38
ab	400	60	30	Ar/H <sub>2</sub>	60.5	58.4	55.74	58.21
c	200	80	22	Ar/H <sub>2</sub>	92.81	89.53	87.9	90.08
ac	400	80	22	Ar/H <sub>2</sub>	88.64	88.89	87.34	88.29
bc	200	60	22	Ar/H <sub>2</sub>	82.58	86.78	89.16	86.17
abc	400	60	22	Ar/H <sub>2</sub>	82.98	80.13	78.84	80.65
d	200	80	30	Ar/N <sub>2</sub>	71.34	75.18	74.39	73.64
ad	400	80	30	Ar/N <sub>2</sub>	83.84	78.32	80.18	80.78
bd	200	60	30	Ar/N <sub>2</sub>	60.66	63.76	65.98	63.47
abd	400	60	30	Ar/N <sub>2</sub>	57.2	54.34	55.25	55.60
cd	200	80	22	Ar/N <sub>2</sub>	71.62	74.29	68.1	71.34
acd	400	80	22	Ar/N <sub>2</sub>	72.55	73.05	69.34	71.65
bcd	200	60	22	Ar/N <sub>2</sub>	57.23	50.87	45.4	51.17
abcd	400	60	22	Ar/N <sub>2</sub>	63.44	68.63	66.79	66.29

\*Powder : METCO202NS, -150 $\mu$ m\*Sheath gas : Ar/H<sub>2</sub>=120/10  $\ell$  /min, Central gas : Ar=35  $\ell$  /min, Powder carrier gas : Ar=5  $\ell$  /min\*Sheath gas : Ar/N<sub>2</sub>=100/40  $\ell$  /min, Central gas : Ar=35  $\ell$  /min, Powder carrier gas : Ar=5  $\ell$  /min

\*Powder feed rate : 16.6g/min, \*Zp=4cm

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	60.278	1	60.278	7.746	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				

영향을 미치는 것으로 간주하며, 비교분산비 이하이면 결과에 미치는 영향이 적은 것으로 해석한다. 표 3의 맨 우측에 유의수준의 값을 계산해 놓았다. 예로서, 표 3에서 효과 'A'의 P-value는 0.007로서 "효과 'A'가 결과치에 영향을 미친다고 할 수 있다"는 귀무가설을 받아들였을 때 판단의 오류를 범할 확률이 0.7%임을 의미하므로, 유의수준 0.7%에서 "효과 'A'가 결과치에 영향을 미친다"고 판단을 내

릴 수 있다.

주효과 'A', 챔버내부압력 (Pa)

표 2의 Ar/H<sub>2</sub>를 쉬스가스로 사용한 실험에서는 대부분 낮은 압력에서 높은 밀도를 나타내었고, Ar/N<sub>2</sub>의 경우에는 높은 압력에서 오히려 높은 밀도의 침적상태를 나타내었다. 조건이 같은 경우에는 Ar/H<sub>2</sub>를 쉬스가스로 사용한 경우의 밀도가 대체로 높았다. 이 결과는 Sodeoka<sup>6)</sup> 등이 낮

은 챔버 압력에서는 플라즈마불꽃의 길이가 길어지므로 분말의 접촉시간은 증가되나, 분말의 유속은 빨라지게 되므로 열전도도가 낮은 분말의 경우 완전용융이 어렵게 된다고 제시한 것과 같이, Ar/H<sub>2</sub>의 쉬스가스는 Ar/N<sub>2</sub>에 비하여 엔탈피가 높으므로 빠른 속도의 분말유속(낮은 챔버압력)에도 열전달이 이루어졌으나, 낮은 엔탈피의 Ar/N<sub>2</sub>의 경우는 분말의 유속이 낮은 쪽(높은 챔버압력)이 오히려 열전달의 기회가 더 많았던 것으로 추측된다. ANOVA 분석결과 실험범위내에서 챔버 내부압력만의 주효과는 다른 인자에 비하여 상대적으로 크지 않은 것으로 분석되었으나, 챔버 내부압력이 분말분사거리와 조합될 때 (AC), 챔버 내부압력이 플라즈마동력 및 분말분사거리와 상호 조합될 때 (ABC)에는 침적물의 밀도에 크게 영향을 미치는 것으로 분석되었다(표 2 & 3 참조).

#### 주효과 'B' 플라즈마동력(Pw)

ANOVA 분석결과 플라즈마동력의 변화는 플라즈마가스 조성변화에 의한 영향 다음으로 밀도에 크게 영향을 미치는 주요인자로 판명되었다. 즉 플라즈마동력(plasma plate power)을 증가시킬 경우 기체중의 플라즈마 농도가 증가하여 온도가 상승하므로 많은 분말을 짧은 시간에 용융시킬 수 있었다. 특히 플라즈마동력이 분말분사거리와 조합되어 나타나는 영향(BC)은 큰 것으로 나타났다.

#### 주효과 'C' 분말분사거리(Zs)

플라즈마토치 내부에 설치되어 있는 분말공급관 끝에서부터 시편몰더까지의 분말분사거리(powder spraying dis-

tance)는 용융분사된 침적분말(splat) 하나 하나의 형태를 결정하는 중요한 변수로 작용하였다. 플라즈마의 동력이 높고 분말분사거리가 짧으며 챔버내부의 압력이 낮은 경우, splat은 마치 수면에 물방울이 떨어질 때 낙하지점 주변에 잔 물방울을 튀기는 것과 같은 모양으로 침적표면에 용융분말을 비산시켜 표면을 울퉁불퉁하게 만들었다. 또, 분말분사거리를 길게 하는 경우 침적물의 밀도는 낮은 값을 나타내었으며 용융침적입자의 변형상태도 좋지 못하였다. 이 결과로부터 분말의 온도는 플라즈마 유도코일 부근이 가장 높고 이 지점으로부터 멀어질수록 온도가 낮아지는 것으로 생각되었다. 실험범위에서 분말분사거리가 침적물 밀도에 미치는 영향은 다른 인자들에 비하여 크지 않은 것으로 나타났으나, 분말분사거리가 챔버압력(AC), 플라즈마동력(BC), 또 플라즈마가스조성(CD)과 조합될 때는 밀도에 미치는 영향이 큰 것으로 분석되었다.

#### 주효과 'D' 플라즈마 가스조성(Gx)

플라즈마 가스의 조성에 따라서 플라즈마의 열역학적 성질, 즉, 플라즈마 밀도(mass density), 내부에너지, 엔탈피, 비열 및 엔트로피 등이 달라진다.<sup>17)</sup> 이 실험에서 Ar/H<sub>2</sub>(120/10 l/min)와 Ar/N<sub>2</sub>(100/40 l/min)의 2가지 쉬스가스 중 Ar/H<sub>2</sub>가 Ar/N<sub>2</sub>에 비하여 대부분 높은 침적밀도를 나타내었다. ANOVA에 의한 분석결과 플라즈마 가스조성이 침적물 밀도에 미치는 영향은 다른 3개의 인자들에 비하여 가장 영향이 큰 것으로 분석되었으며, 특히 플라즈마 가스조성이 챔버내부압력(AD), 분말분사거리(CD)

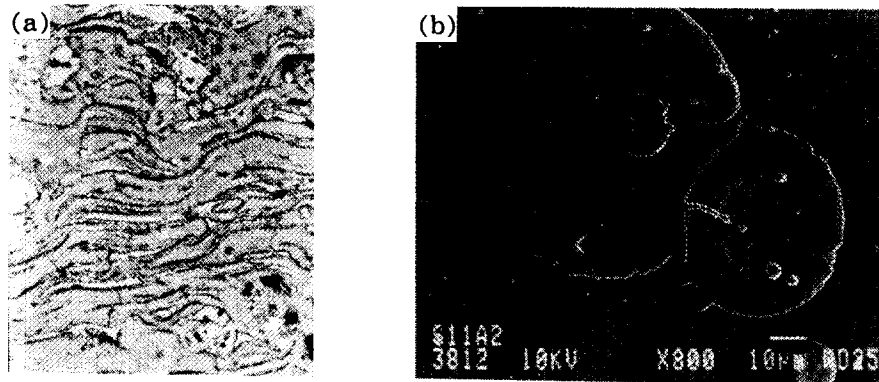


Fig. 5. Cut section of the deposit(left, 800X) and splats(right). At 80kW, 200Torr, Zs=22cm, Ar/H<sub>2</sub>=120/10 l/min.

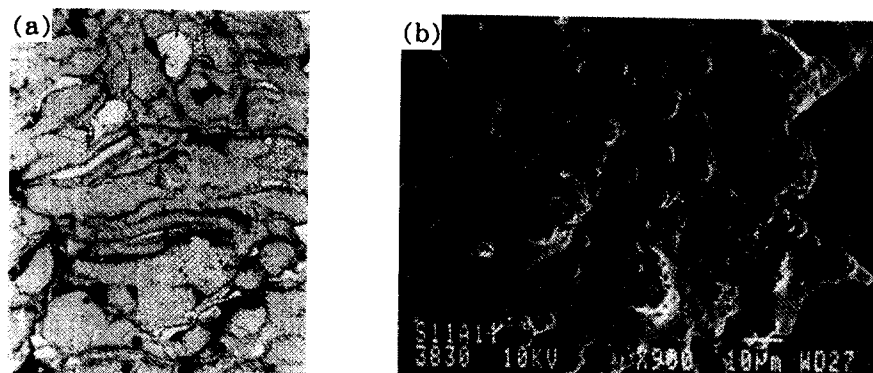


Fig. 6. Cut section of the deposit(left, 800X) and splats(right). At 60kW, 400Torr, Zs=22cm, Ar/N<sub>2</sub>=100/40 l/min.

와 상호 조합될 때 조합효과는 다른 조합효과들에 비하여 큰 것으로 나타났다.

그림 5-a 및 5-b는 80kW, 200Torr, Ar/H<sub>2</sub>=120/10 l/min, Z<sub>s</sub>=22cm에서의 침적물의 절단면 및 splat 사진이며, 그림 6-a 및 6-b는 60kW, 400Torr, Ar/N<sub>2</sub>(100/40 l/min), Z<sub>s</sub>=22cm에서의 침적물의 절단면 및 splat 사진이다. 좋은 조건에서 용융분사된 분말은 내부까지 잘 용융되어 substrate에 침적된 후 원형의 판상형태(그림 5-

b)를 보이고 있으며 이러한 splat으로 이루어진 침적물의 단면(그림 5-a)은 매우 치밀함을 볼 수 있었다. 반면 침적 조건이 좋지 못한 분위기(표 2의 조건 'abd')에서 분사된 분말은 내부까지 용융이 잘 되지 못하였고 이러한 splat(그림 6-b)으로 이루어진 침적물의 단면은 내부에 많은 기공을 포함하고 있었다.

입자크기의 영향

입자의 크기가 침적밀도에 미치는 영향을 관찰하기 위하

Table 4. Design of the powder deposition experiments of different powder size and results.

At 80kW 200torr	Treatment Combinations				Replicate 1	Replicate 2	Replicate 3	Average Density (%)
	A Sheath gas Ar/H <sub>2</sub> (slpm)	B Z <sub>p</sub> (cm)	C particle size ( $\mu$ m)	D Z <sub>s</sub> (cm)	Density (%)	Density (%)	Density (%)	
I	120/20	8	small	30	94.34	95.75	95.98	95.36
a	120/10	8	small	30	92.77	92.13	92.15	92.35
b	120/20	4	small	30	95.12	95.00	94.63	94.92
ab	120/10	4	small	30	91.71	93.67	89.79	91.72
c	120/20	8	large	30	91.64	94.76	90.70	92.37
ac	120/10	8	large	30	90.24	89.75	88.45	89.48
bc	120/20	4	large	30	94.24	92.09	94.45	93.59
abc	120/10	4	large	30	87.55	89.75	88.45	88.58
d	120/20	8	small	22	97.44	96.30	97.30	97.01
ad	120/10	8	small	22	96.51	94.38	95.24	95.38
bd	120/20	4	small	22	96.45	96.56	96.35	96.45
abd	120/10	4	small	22	95.55	93.58	94.49	94.54
cd	120/20	8	large	22	96.65	94.04	95.19	95.29
acd	120/10	8	large	22	92.53	91.20	91.15	91.63
bcd	120/20	4	large	22	95.42	93.53	92.63	93.86
abcd	120/10	4	large	22	92.81	89.53	87.90	90.08

\*Large : METCO202NS, -150 $\mu$ m

\*Small : METCO202NS, -90+45 $\mu$ m

\*Powder feed rate : 16.6g/min

Table 5. ANOVA for powder deposition experiments of different powder size.

Source	Effect	Sum of Squares	Degree of freedom	Mean Squares	F value	P value
A	3.137	118.064	1	118.064	72.169	0.000
B	0.639	4.902	1	4.902	2.997	0.093
AB	-0.337	1.386	1	1.367	0.836	0.368
C	2.856	97.870	1	97.870	59.825	0.000
AC	-0.699	5.866	1	5.866	3.586	0.067
BC	-0.023	0.007	1	0.007	0.004	0.950
ABC	0.222	0.590	1	0.590	0.360	0.552
D	-1.984	47.243	1	47.243	28.878	0.000
AD	0.387	1.802	1	1.802	1.101	0.302
BD	-0.455	2.484	1	2.484	1.519	0.227
ABD	-0.240	0.691	1	0.691	0.423	0.520
CD	-0.275	0.907	1	0.907	0.555	0.462
ACD	0.275	0.908	1	0.908	0.555	0.462
BCD	0.372	1.665	1	1.665	1.0188	0.321
ABCD	0.263	0.827	1	0.827	0.505	0.482
ERROR		52.350	32	1.636		
TOTAL		337.543				

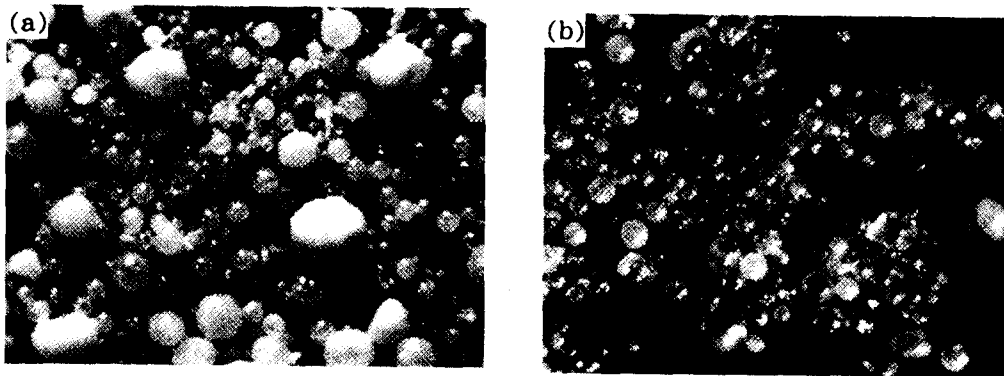


Fig. 7. Spheroidized particles(100X). (7-a: 80kW, 200Torr, -150 $\mu$ m, Ar/H<sub>2</sub>=120/20 l/min, 7-b: 80kW, 200Torr, -90+45 $\mu$ m, Ar/H<sub>2</sub>=120/20 l/min)

여 -150 $\mu$ m 크기의 분말과 -90+45 $\mu$ m 크기의 분말을 각각 용융분사하고 그 결과를 앞의 실험결과와 비교하였다. 이 실험에서는 먼저의 실험에서 중요한 변수로 판정된 플라즈마동력 및 챔버 내부압력을 좋은 결과를 나타내었던 조건으로 고정시키고 쉬스가스도 좋은 결과를 보였던 Ar/H<sub>2</sub>로 선택하였다. 그러나 앞의 실험에서 쉬스가스가 침적물의 밀도에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었으므로 Ar/H<sub>2</sub> 가스 중의 H<sub>2</sub> 유량을 좀더 변화시켜 보았고, 분말분사관의 플라즈마토치 내부에서의 위치 등을 새로운 변수로 도입하여 Ar/H<sub>2</sub>가스 중의 H<sub>2</sub> 유량, 분말분사관의 플라즈마토치 내부에서의 위치, 입자크기 및 분말분사거리 등 4가지 변수를 조합하여 실험하고 각 조건에서 시편의 밀도 및 이들 밀도에 미치는 각 변수들의 영향을 ANOVA에 의해 분석하고 그 결과를 표 4 및 표 5에 나타내었다. 이 실험에서 Ar/H<sub>2</sub>가스 중의 H<sub>2</sub> 유량과 입자크기의 영향이 큰 것으로 나타났으며, 그 다음 분말분사거리 및 분말분사관의 위치 순으로 평가되었다. 2인자 조합효과 중에서는 H<sub>2</sub>유량 인자가 입자크기 인자와 상호 조합되었을 때(표 5의 조합효과 'AC') 큰 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 챔버압력 200Torr, 플라즈마동력을 80kW로 고정시킨 모든 조건에서 침적물의 밀도는 거의 90% 이상을 나타내었으며, 표 4 조건 'd'에서는 이론밀도의 97.01%의 침적물을 얻을 수 있었다. 그림 7-a 및 그림 7-b는 80kW, 200Torr 및 Ar/H<sub>2</sub>=120/20 l/min 조건에서 -150 $\mu$ m의 분말과 -90+45 $\mu$ m의 분말을 각각 분사하여 챔버내부에 설치한 분말수집조로부터 얻은 분말의 사진이다. 플라즈마불꽃을 통과한 입자들 중에서도 크기가 다소 작은 입자들은 완전 용융되어 구형을 나타내었으나, 크기가 큰 입자들은 용융되지 못하고 그대로 남아 있었다. 이 실험으로서 입자의 크기가 침적물의 밀도에 미치는 영향이 큼을 알 수 있었다.

#### 4. 결 론

용융점이 높은 세라믹 분말로서 5mm 이상의 두께를 갖는 고밀도 침적물의 밀도에 영향을 미치리라고 예상되는 변수들을 도입하고 ANOVA에 의하여 이들의 영향을 분석하였다. 먼저 챔버내부압력, 플라즈마동력, 분말분사거리 및 플라즈마가스 종류의 4가지 변수로서 실험한 경우 침적물

의 밀도에 영향을 미치는 중요변수는 플라즈마가스 종류 및 플라즈마동력으로 나타나 플라즈마의 온도가 가장 중요한 변수였음을 알 수 있었고, 쉬스가스로서 Ar/H<sub>2</sub>를 사용하는 경우가 Ar/N<sub>2</sub>를 사용하는 경우보다 높은 침적밀도를 보였으며, 플라즈마동력이 높은 경우가 고밀도의 침적물을 만들었다. 2인자 조합효과 중에서는 플라즈마가스 종류와 챔버 내부압력이 상호 조합될 때 밀도에 크게 영향을 미치는 것으로 분석되었다. 동일한 가스종류 하에서는 챔버내부압력과 분말분사거리의 2인자 조합효과가 침적물의 밀도에 크게 영향을 미치는 것으로 나타났다. 또, 챔버내부압력, 플라즈마동력 및 플라즈마 가스종류를 고정시키고 플라즈마가스 중의 H<sub>2</sub>의 유량, 분말분사관의 위치, 입자크기, 분말분사거리 등을 변수로 하여 실험한 결과에서는 H<sub>2</sub>의 유량이 높고 입자의 크기가 작은 조건에서 분말의 용융정도가 높았고, 분사거리가 substrate로부터 가까운 조건에서 높은 침적밀도를 나타내었다. 이상의 결론으로서, 높은 밀도의 침적물을 만들기 위해서는 분말을 완전용융 시키는 것이 중요하며, 분말의 완전용융 조건이 이루어지면 챔버내부압력이 낮고 분말분사거리가 짧은 조건 즉, 분사되는 분말의 모멘텀을 크게 하는 조건이 밀도증가에 유리한 것으로 판단되었다.

#### 참 고 문 헌

1. E.Y.Sun, J. of the American Ceramic Society, **80** (1), 264(1997)
2. W.H.Zhuang, D.Gray, K.Etemadi and D.M. Benenson, Plasma Chemistry and Plasma Processing, **16** (1), 127S (1996)
3. T.Yoshida, Materials Transactions, **31** (1), 1(1990)
4. M.Andritschky, V.Teixeira, L.Rebouta, H.P. Buchkremer and D.Stover, Surface and Coatings Technology, **76-77**, 101(1995)
5. M.I.Boulos, J. of Thermal Spray Technology, **1** (1), 33(1992)
6. S.Dallaire, J. of Thermal Spray Technology, **1** (1), 41(1992)

7. E.Bouyer, F.Gitzhofer, M.I.Boulos, Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Houston, Texas (1995)
8. A.Y.Wong, Laboratory Report, The UCLA Plasma Physics Lab, UCLA, USA (1995)
9. C.S.Wang, H.T.Chang and N.M.Wu, Proceedings of the 50th Industrial Waste Conference, W. Lafayette, IN, United States (1995)
10. T.Yamamoto, K.Mizuno, T.Tamori, A.Ogata, M.Nifuku, M.Michalska and G.Prieto, IEEE Transactions on Industry Applications, **32** (1), 100 (1996)
11. H.Ahn, M.Hur and S.H.Hong, Proceedings of 1996 IEEE International Conference on Plasma, Boston, MA, United States (1996)
12. K.Okazaki, T.Nozaiki and Y.Uemitsu, Proceedings of 12th International Symposium on Plasma Chemistry, Minneapolis, MN, United States (1995)
13. S.Bammidipati, G.D.Stewart, J.R.Elliott and S.A.Gokoglu, AICHE Journal, **42** (11), 3123 (1996)
14. R.P.Mulpuri and V.K.Sarin, Journal of Materials Research, **11** (6), 1315 (1996)
15. D.C.Montgomery, Design and Analysis of Experiments, 290, John Wiley & Sons, N.Y., (1997)
16. S.Sodeoka, M.SuSuki and K.Ueno, J. of Thermal Spray Technology, **5** (3), 277 (1996)
17. M.Boulos, P.Fauchais and E.Pfender, Thermal Plasmas, Volume 1, 213, Plenum Press, N.Y., (1994)