

고압 수 분사법을 통해 제작된 선택적 레이저 용융 가공법용 Ni-Cr계 금속 분말의 특성 분석

홍민호¹, 권태엽^{2*}

경북대학교 생체재료연구소¹

경북대학교 치의학전문대학원 치과생체재료학교실 및 경북대학교 생체재료연구소²

〈Abstract〉

Characteristics Analysis of Ni-Cr Metal Powder for Selective Laser Melting Process Produced by High-Pressure Water Atomized Technology

Min-Ho Hong¹, Tae-Yub Kwon^{2}*

Institute for Biomaterials Research & Development, Kyungpook National University¹

*Department of Dental Biomaterials, School of Dentistry and Institute for Biomaterials Research & Development;
Kyungpook National University²*

The selective laser melting (SLM) process for dentistry is one of the additive manufacturing technologies (AM). The SLM process facilitates producing a three-dimensional model rapidly in a complex shape by directly melting metal powder. This process generates the detailed items of a three-dimensional model shape. In this connection, it consolidates a thin powder layer through selective melting process and laser beam. In regard to the SLM process, various types of powder have been examined. They were Fe-base powder, Ti-6Al-4V powder and Al-base powder, just to name a few. It is believed that the aforementioned technologies will be widely utilized to produce metal parts based on the metal powder raw materials. This study chose Ni-Cr metal powder to produce metal powder materials used in the SLM process for dentistry. Among the metal powder production technologies, this study specifically made use of the high-pressure water atomized technology to produce the metal powder. The purpose of this study was to examine the powder ad preliminary data of Ni-Cr metal powder. Also, this study aimed to produce and utilize actual metal powder based on the results of examination. This study obtained the following conclusions within the experimental limitations. This study found the mean particle size of Ni-Cr metal powder to be 37.65 μm . The Ni-Cr metal powder was produced using the high-pressure water atomized technology under the following conditions: 1. water atomization flux of 300 liter/min, 2. hydraulic pressure of 400 kgf/cm² and 3. injection angle of 45°. This study confirmed that the grain form of powder (solid particle form) would vary depending on the production process. Specifically, the aforementioned findings confirmed that the metal powder produced based on the high-pressure water atomized technology would depend on the powder surface oxidation behavior during the production process. Moreover, the metal powder form was dependent on the process parameters. Also, metal powder equivalent to a particle size of 37 μm could be obtained in a very short period of time. Hence, the laser process using Ni-Cr powder produced based on this process is expected to be used in a wide range of applications for the dental industry.

Key words : High-pressure water atomization technique, Ni-Cr metal powder, Metal powder fabrication

* Correspondence: 권태엽 (ORCID ID: 0000-0002-9998-3099)
(41940) 대구시중구달구벌대로 2177 경북대학교치의학전문대학
원치과재료학교실
Tel: +82-53-660-6891, Fax: +82-53-422-9631
E-mail: tykwon@knu.ac.kr

Received: Sep.7, 2016; Revised: Sep. 16, 2016; Accepted: Sep. 16, 2016

I. INTRODUCTION

최근 치과산업에서 소개되고 있는 적층 가공 기술인 선택

적 레이저 용융 가공법 공정이 소개 됨에 따라 각종 기능성 금속분말의 수요가 크게 증가하고 있다. 하지만 이러한 금속분말은 전량 수입에 의존하고 있기 때문에 국내 분말 야금 제품 제조에 관련된 원료 확보에 많은 어려움을 겪고 있다.

금속분말 제조 기술은 부품의 소재로 사용되는 다양한 종류의 금속분말을 제조하는 기술이다. 이러한 기술은 제조 방법의 선택에 따라 제조비용, 반응성 및 분말 특성에 큰 차이가 나타나기 때문에 분말의 용도에 따라 적합한 제조 방법을 선택해야 한다.

분말제조 방법은 크게 기계적 분사법, 전기 화학적 제조법, 분사법, 기상법 등으로 분류된다(Murty와 Ranganathan, 1998; Suryanarayana, 2001).

분사법과 같이 냉각 속도가 $10^3 \sim 10^5$ K/s인 급속 응고 공정 (Anantharaman와 Suryanarayana 1987; Polmear, 1994)으로 제조된 합금은 구조적으로 준안정 상태이며 열역학적으로 비평형상태이므로 여러 가지 독특한 성질을 갖는다. 즉, 용질원자의 고용도가 증가함에 따라 고용강화 효과와 합금 설계의 자유도가 증가하며, 급랭에 의해 결정립의 미세화 효과 및 미세한 결정립의 분산 강화 효과가 있어서 재료의 강화에 매우 유효한 방법으로 주목되고 있다.

분사법 중 고압 수 분사법은 철 계 및 비철 분말을 제조하는 가장 일반적인 방법으로 텀프 노즐을 통해서 나온 용탕 줄기가 고압의 물 분사체에 의해 충격을 받으면 용탕이 분산되면서 응고되어 금속분말이 제조된다(Brewin 등, 1986). 이 공정은 에너지 효율은 전 공정에 대해 약 4% 이하로 매우 저조하지만 값싸고 공급이 용이한 물을 분사 매체로 사용하며 저합금 및 고합금강, 스테인리스 강 분말 및 철, 비철 분말제조에 널리 응용되고 있다. 또한, 제조된 분말 형상은 구형에서 완전한 불규칙형까지 형상 조절이 가능하고 평균 입도는 50 μm 이하에서 200 μm 이상까지 다양하게 제조할 수 있는 장점이 있다(Gutierrez 등, 1989).

하지만 이 공정에서는 고압의 물 분사를 만들기 위해 많은 에너지가 필요하게 되고 고압의 물을 분사 매체로 사용하여 용탕 줄기가 고압의 물에 맞게 되면 분사되면서 용융 금속 액적이 급속한 응고가 일어난다. 이 과정에서 표면은 산화로 인하여 거칠게 되는 문제점이 지적되고 있다(Savage와 Froes, 1984; Seki 등, 1990).

분사법과 같은 급속 응고 공정을 거친 합금들의 미세조직 전개와 특성을 관찰하는 여러 연구들이 보고되고 있지만 치과용 Ni-Cr계 합금을 이용해 제작된 금속분말의 특성을 관찰한 연구는 드물다. 급속 응고 공정은 비평형상의 조직을 형성하므로 제조 공정 과정에서 생성된 분말의 특성을 관찰하는 연구는 매우 유익하리라고 생각된다.

금속분말은 제조 방법에 따라 분말의 입형, 입도분포, 입자 크기, 순도 입자의 조직 및 경도 등 여러 가지 성질이 변화될 수 있다. 분말 제조 및 야금 기술은 산업 전반에 유용하게 활용되고 있으면서도 앞으로 많은 개발 및 활용 연구가 수반되어야 하는 분야이다.

치과용 금속분말의 생산 환경은 국내의 소수 업체가 생산하고 있으나 국내 수요를 충족하기에 역부족이며 열악한 작업환경과 오래된 기술로 인해 점차 사라지고 있다. 이러한 이유로 치과용 금속분말의 수입 의존율이 높아 이를 소재로 사용하는 산업분야는 경제적으로 많은 부담을 안고 있고, 환율 변화에 따른 위험 부담 또한 크며, 타 산업의 금속분말에 비해 치과용 금속분말 제조기술의 기초자료가 많이 부족한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 금속분말 제조 방법 중 급속 응고 공정의 고압 수 분사법을 이용하여 금속분말을 제조하고 분말의 특성을 분석 후 최근 소개되고 있는 SLM 공정(Kruth 등, 2004; Osakada와 Shiomi, 2006)의 소재로 사용될 수 있는 치과용 Ni-Cr계 금속분말 제조의 기초 자료로 활용하고자 한다.

II. MATERIALS AND METHODS

1. 고압 수 분사법을 이용한 Ni-Cr계 금속분말 제조

Ni-Cr계 금속분말을 제조하기 위하여 고압 수 분사법(Water atomizer, Nano Korea, Korea)을 이용하였고, Figure 1에 모식도를 나타내었다. 사용된 Ni-Cr계의 조성은 Ni 68 wt.%, Cr 22 wt.%, Mo 9 wt.% 및 탈산제인 Si를 전체 장입 무게의 1 wt.%로 하여 고주파 유도 용해로에 장입한 다음, 대기 분위기에서 1,500-1,600 $^{\circ}\text{C}$ 로 용해하여 용융 금속을 제조하였다. 챔버 내의 분위기는 대기 중에서도 가능하지만 용융 금속의 산화 및 수 분사시 입자의 산화 형성을 최소한으로 하기 위하

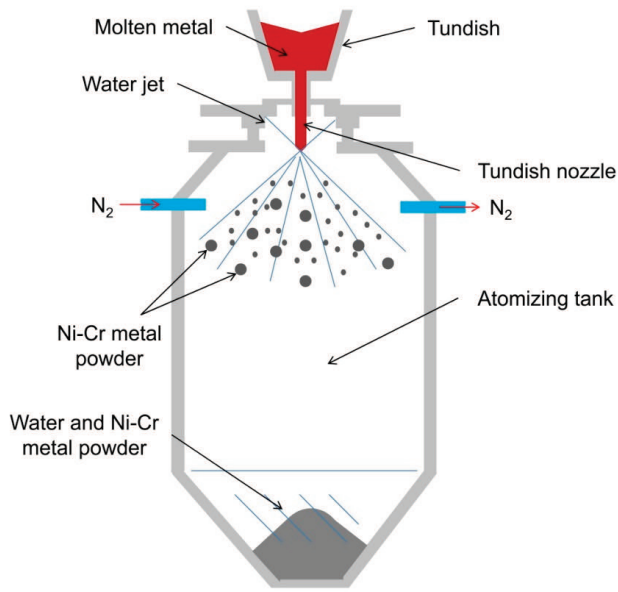


Figure 1. Schematic diagram of water atomizer.

여 질소 가스를 유입하여 가급적 비산화성 분위기의 형성을 유도하였다. 질소 가스 분위기 하에서 용융 금속을 8 mm의 공급 노즐을 통하여 낙하시킨 후, 외경 80.3 mm, 내경 80 mm의 수 분사 노즐을 통하여 유량 300 liter/min, 유압 400 kgf/cm² 및 분사 각도 45°로 수 분사가 이루어지게 하였다. 수 분사에 의해 제조된 금속분말은 물과 함께 챔버 하부로 떨어지며, 분사 탱크 안에 포집된다. 포집된 금속분말은 탈수기에서 탈수한 다음 건조로에서 150°C의 온도에서 30분간 건조 처리하였다.

2. 평균 입도 분석

고압 수 분사법으로 제조된 Ni-Cr계 분말의 평균 입도를 분석하기 위해 입도 분석기(Laser diffraction particle size analyzer, BECKMAN COULTER, USA LS 13320)를 사용하여 분석하였다.

3. 분말의 형상 및 미세조직 관찰

Ni-Cr계 분말의 형상 및 미세조직을 관찰하기 위해 전계방사형 주사전자현미경(FE-SEM), (SUPRA 40VP, Carl Zeiss, Germany)을 사용 시 가속전압과 전류 조건은 각각 10 KeV

및 10 nA이었으며, ×100-×3500 범위의 배율에서 분말의 전반적인 형상을 관찰하였다.

제조된 금속분말의 미세구조 관찰을 위해 현미경 조직 시험방법의 일반적인 시료 준비과정에 따라 열에 민감한 시료의 특성을 고려하여 수지를 이용하는 냉간 마운팅 법을 사용하였다. 연마는 #100, #300, #600, #1000, #1200, #1500 입도를 사용하여 거친 연마와 미세 연마 후 1 μm의 알루미나와 함께 경면 연마를 수행하였다. 그리고 연마된 금속분말의 표면에 화학 부식을 이용한 방법으로는 불산 15 ml, 질산 5 ml를 5분 동안 산 처리하였다. 또한, 금속현미경(Inverted Metallurgical Microscope, Olympus, Japan)을 사용하여 금속분말의 단면 관찰 시 ×100, ×500 배율에서 미세조직을 관찰하였다.

4 성분분석 및 상 분석

고분해능 에너지 분산형 X선 형광 분광기(Inlens detector + Secondary Ion Detector, energy dispersive x-ray spectroscopy, EDS)와 결합된 주사 전자 현미경(Field-Electron Scanning Emission Microscope, FE-SEM)을 이용하여 분석하였다. 그리고 상 구조 및 표면 산화 스케일을 확인할 때는 X선 회절분석기(X-Ray diffraction, XRD) (Xpert-Pro, Philips, Netherlands), 전자 탐침 미세 분석기(Electrone probe X-ray microanalyzer, EPMA)(JXA-8100, JEOL, Japan)를 사용하여 2상인 산화물/탄화물을 확인하였다.

X선 회절 스펙트럼은 연속주사 방법으로 $2\theta = 20^\circ - 80^\circ$ 의 범위에서 4°/min의 주사 속도로 0.02°를 유지하였고, 사용한 target은 Cu($\lambda_{CuK\alpha} = 1.54045 \text{ \AA}$)이며 튜브 전압은 40 kV, 전류는 50 mA의 조건으로 분석을 시행하였다. 그리고 분말의 박막에 생성된 산화물 및 탄화물 성분을 알아보기 위해 EPMA를 이용하여 15-30 KeV로 가속된 전자빔을 시료 표면에 조사시켜 분말 표면 박막의 성분을 관찰하였다.

III. RESULTS

1. 평균 입도 분석 결과

고압 수 분사 유량 300 liter/min, 유압 400 kgf/cm² 및 분사

각도 45°의 조건의 고압 수 분사법을 이용하여 제조한 Ni-Cr 계 금속분말의 평균 입도 분석 결과 37.65 μm 로 나타났다 (Figure 2).

2. 분말 형상 변화 및 미세조직 관찰 결과

금속분말의 형상을 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰한 결과 분말 입자의 형태는 구형, 사슬형 그리고 타원형 등으로 형태로 나타났다(A-D). 특히 분말의 표면은 C와 같이 구형을 형성하며 표면이 깨끗한 분말 입자와 B처럼 표면형상이 수지상 조직의 다발 형상으로 성장한 입자를 확인할 수 있었다(Figure 3).

금속현미경(Inverted Metallurgical Microscope, Olympus, Japan)을 이용하여 $\times 50$, $\times 100$, $\times 500$ 배율에서 표면 산 처리 후 형상과 미세조직을 관찰한 결과, 결정입자로부터 방향성을 가지고 응고된 것으로 관찰되었고 그 형상은 일반적인 수지상 조직, 셀 조직 형상과 같은 라멜라 구조의 형상이 관찰되었다 (Figure 4).

3. Ni-Cr계 금속 분말 성분 및 상 분석 결과

EDS를 이용한 성분분석 결과 Ni 47.43 wt.%, Cr 16.64 wt.%, Mo 03.96 wt.%, Si 03.41 wt.%, Fe 01.00 wt.%, C 16.64 wt.%, O 10.92 wt.%로 나타났다(Figure 5).

XRD 회절 패턴은 면심입방구조(face-centered cubic, f.c.c)에 해당하는 Ni-Cr 상의 피크 단계를 보여주며, (111), (200)의 기본 회절 피크를 나타냈다 그리고 전형적인 Ni-Cr FCC 구조에서 (111)면의 원자 배열의 큰 밀도 때문에 가장 큰 피크를 가지는 것으로 나타났다(Figure 6).

EPMA 라인 분석을 통해 금속분말의 최외각 부분에서 산화물의 성분들이 검출되었으며 산화 스케일의 두께는 1 μm 인 것으로 나타났다. 그리고 JCPDS(Joint Committee of power Diffraction: The International Centre for Diffraction Date, ICDD) 카드를 이용하여 금속분말의 피크 패턴 분석과 EPMA 라인 분석을 통해 NiO, Cr₂O₃, NiMoO₄, NiCr₂O₄, Cr₃C₂ 등의 산화물 및 크롬 탄화물이 나타난 것으로 추정할 수 있다 (Figure 7).

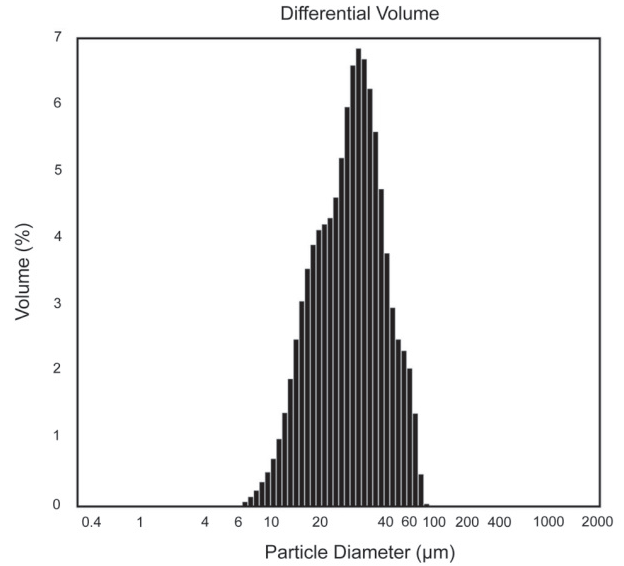


Figure 2. Result of powder particle size by water atomization.

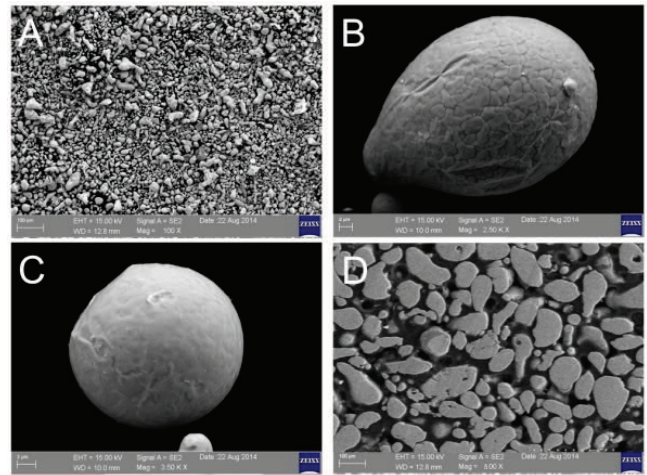


Figure 3. Microstructure of as-water atomized Ni-Cr-Mo metallic powder: (A) general view; (B) dendritic particles; (C) globular particles; and (D) cross-section view.

IV. DISCUSSION

고압 수 분사법에 의한 분말의 제조 과정 중 입도에 영향을 미치는 인자는 용융 금속의 특성으로 점도, 표면장력, 조성, 과열도 및 용융 금속의 유속, 분사되기까지 용탕 줄기가 비행하는 거리, 용탕 줄기의 형태 등이 있으며 분사 장치의 특성으로

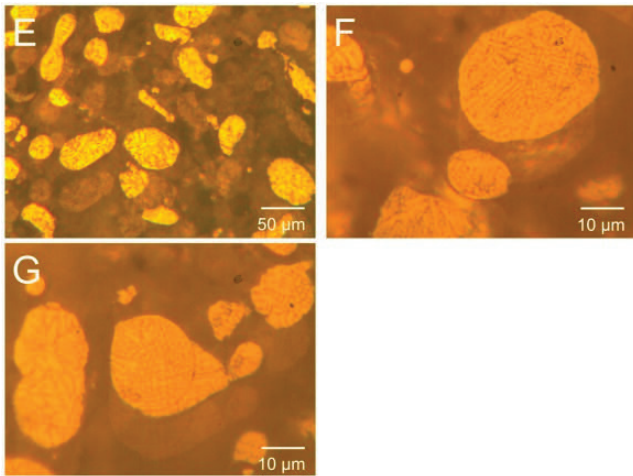


Figure 4. Microstructure of as-etching Ni-Cr metal powder and casting alloy: (E) $\times 100$; (F), (G) $\times 500$ internal microstructure.

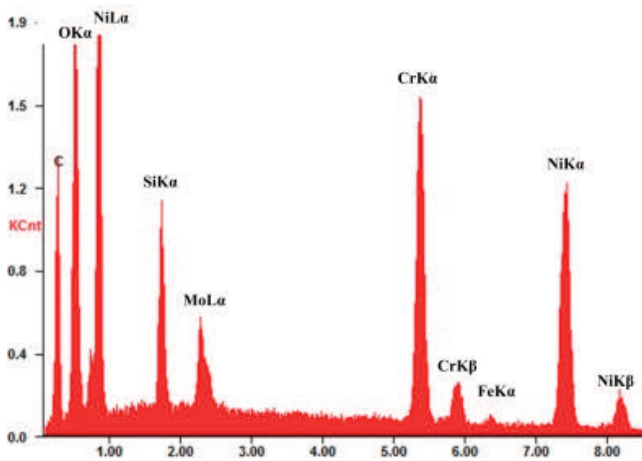


Figure 5. Result of EDS analysis in the matrix area for the Ni-Cr metal powder.

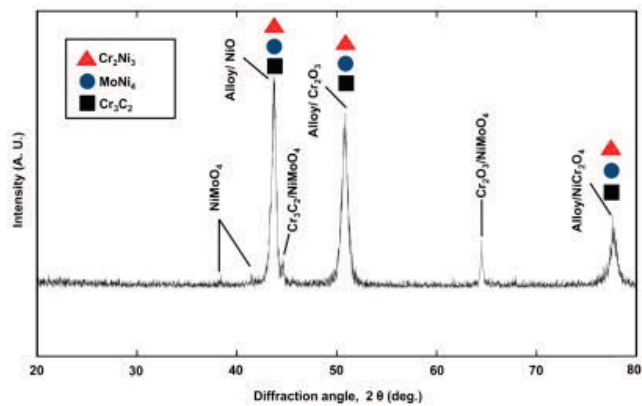


Figure 6. X-ray diffraction spectrum obtained from water atomized Ni-Cr metal powder.

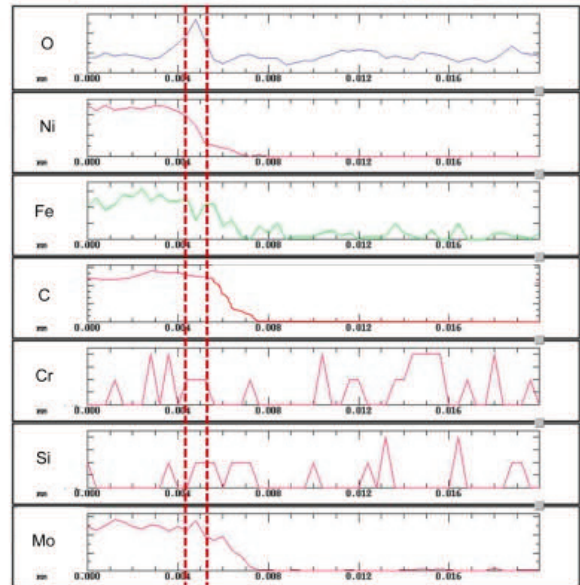
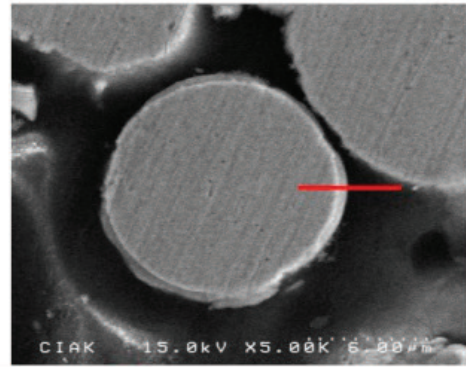


Figure 7. EPMA line analysis of water atomized Ni-Cr-Mo metal powder.

Table 1. Chemical composition of surface on Ni-Cr-Mo metal powder

Element	Manufacturing (wt.%)	Ni-Cr metal powder (wt.%)
Ni	68	47.43
Cr	22	16.64
Mo	9	03.96
Si	*	03.41
Fe	*	01.00
C	-	16.64
O	-	10.92

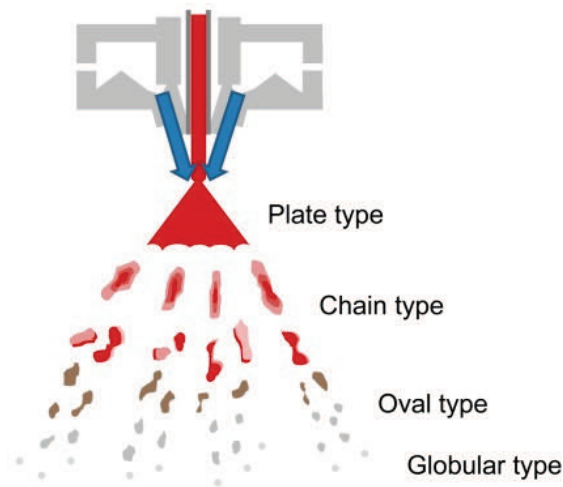


Figure 8. Water atomization: physical chemistry of powder metals production and processing.

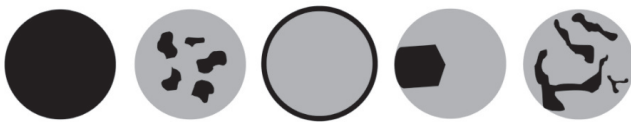


Figure 9. Schematic representation of oxides in a water atomized powder. From left to right represent Discrete Oxide-Type1-OA, Discrete Oxide-Type2-OA, Surface Oxide-OB-Type1, Surface Oxide-OB-Type2, Dissolved oxygen-OC. Black region represent oxides and the grey region represent steel powder.

는 분사 각도, 제트의 수, 제트의 위치, 제트의 압력, 분사 매체의 유속, 밀도 등이 있다. 고속의 분사 매체인 물방울의 충돌에 의한 용융 금속 줄기의 분쇄는 용융 금속과 분사 매체가 충돌하는 과정에서 발생하는 가스상까지 존재하므로 복잡한 유체역학적 관계와 열전달 현상을 수반한다(Lawley, 1990).

Grandzol와 Tallmadge (1973)는 고압 수 분사법에서 물방울이 용융 금속 줄기에 충돌하는 현상을 관찰하는데 기초를 두었으며, Merrington와 Richardson (1947)은 용융 금속 줄기에 물이 닿는 순간에 발생하는 에너지를 에너지 보존의 법칙을 근거로 하여 수 분사 시의 유체역학적 관계를 기술하였다. 즉, 1) 물방울이 용융 금속 줄기 표면과 충돌하여 금속 방울 n 개를 형성한다. 2) 물방울은 새로 형성된 금속 방울에 모든 운동량을 전달한다. 압력과 입자 크기와의 관계를 고려해보면 입자의 크기는 분사 매체의 속도와 분사 각의 크기에 반비

례한다. 따라서 분사 매체의 속도와 분사 각을 크게 할수록 미세한 분말을 얻게 된다(McCarthy와 Molloy, 1974; Lagutkin 등, 2004; Eggers와 Villermaux, 2008).

본 연구의 분사 조건 설정에 있어서 수 분사 압력은 금속 용탕의 미세화 및 빠른 냉각 속도를 주기 위해 필수적으로 갖추어야 하는 것으로 100 kgf/cm^2 이하면 생성된 분말의 평균입경이 $50 \mu\text{m}$ 을 초과하게 되고 또한 분말 형상이 불규칙형상으로 제조되며 $1,000 \text{ kgf/cm}^2$ 이상이 되면 냉각수의 소모량의 과다 및 장치의 안정성 등의 문제 유발을 막기 위해 400 kgf/cm^2 로 설정 하였다. 수 분사 노즐에서의 분사 각도는 $10\text{--}60^\circ$ 가 적당하나 각도가 커질수록 동일 수량 및 압력 하에서 더 큰 힘을 발생하여 분말의 미립화가 용이하다. 10° 이하면 용탕 입자의 미세화가 잘 이루어지지 않고 냉각속도가 일정하지 않기 때문에 입자크기의 불균일성을 유발할 수 있으며, 60° 이상이 되면 수 분사 시 물의 역류가 일어날 가능성이 커지게 되는 문제점 등을 고려하여 45° 로 설정하였다(Yenwiser와 Yenwiset, 2011). 본 연구의 고압 수 분사법의 분사 조건은 수 분사 유압 400 kgf/cm^2 , 물이 유입되는 유량 300 liter/min , 분사되는 노즐 각도 45° 일 때, 제조된 분말 평균 입도를 분석한 결과, $14.78 \mu\text{m}$ 10%, $67.04 \mu\text{m}$ 10%, $21.43 \mu\text{m}$ 15%, $48.64 \mu\text{m}$ 15%, $34.08 \mu\text{m}$ 50%로 평균 입도는 $37.65 \mu\text{m}$ 로 나타났다.

분말의 입자의 중요한 두 가지 특성에 속하는 입도와 입형은 쉽게 정의되고 측정될 수 있는 것으로 보이나 실제로는 겉보기와 다르다. 즉 실제 입형은 불규칙하기 때문에 균일 형태 차원에서 간단히 기술할 수 없다. 결과적으로 입도를 정확히 기술하는 데는 직경과 같은 개념만 가지고는 곤란하다. 입형 역시 간단하고 쉽게 정량적으로 정확히 기술할 방법이 없다. 즉, 입형은 어떤 양적 수치로서 정의할 수 없는 것이다. 대신 본 연구에서는 입형들을 구분하고 묘사하기 위해서 정성적인 개념을 이용하기 위해 입자의 표면 윤곽을 이용하여 기술하였다(Figure 8).

입자 형성에 영향을 미치는 인자는 수압, 제트 노즐 형상 등 여러 가지가 있는데 고압의 워터 펌프에서 유출되는 물의 양이 많을수록 고압 수에 의해 분쇄된 용융 금속 방울을 냉각시킬 수 있는 냉매의 양이 많아지게 되고 냉각 효과가 커짐으로 불규칙형상의 분말을 얻게 된다. 하지만 용융 금속 방울은

불규칙 형상보다는 그 표면적을 줄여 구형의 형태로 열역학적으로 안정하려 한다. 이때 작용하는 구동력은 표면장력에 의해 시간에 의존한다. Figure 3의 B와 C의 분말의 표면 형상이 다른 원인은 용융된 금속이 액적 상태 일 때 과도한 비평형 응고와 낙하 거리 차이에 의해 B 입자는 표면적을 줄여 구형의 형태를 채 갖추지 못하고 응고된 상태로 판단된다. 분사 제트 노즐의 설계는 용융 금속 줄기를 효과적으로 파괴하고 냉각되도록 하는데 아주 중요한 인자이며 수압, 물의 속도, 수량 등에도 큰 영향을 미치는데 일반적으로 타원형이 가장 좋은 효과를 나타내고 있다. 또한, 용융 금속의 점성 또한 분말의 입도나 입형에 영향을 미치는데 점도가 낮을수록 용융 금속의 표면장력이 감소하게 되므로 고압 수에 의한 급랭 효과 때문에 불규칙 형상의 분말을 얻을 수 있다. 하지만 본 연구에서는 액체 금속을 과용용시켜 용융 금속과 물의 온도 차이가 커지게 되어 용융 금속 방울이 가지는 열 에너지는 증가하므로 상온까지 냉각되는데 걸리는 시간이 길어지게 되어 불규칙 형상보다는 구형에 가까운 입형을 가지게 된 것으로 사료된다(Kuhn, 2012).

또한, 금속현미경을 이용하여 예칭 후 분말 형상과 미세조직을 관찰한 Figure 4, G는 고압 수에 의해 용융 액적들이 분사되어 낙하 비행 중 다른 액적과 충돌하여 생성된 형태로 사료된다. 제조된 분말의 입형은 분사 조건에 의해 영향을 많이 받지만 이를 통해 분말의 입형 형성에 있어 용융 액적들의 충돌 변수를 확인할 수 있다. 사슬형 분말 입자는 낙하 중 입자가 가지고 있는 표면장력의 구동력이 자체적으로 안정한 구의 형태로 되지 못하고 냉각된 것으로 판단되며 구형의 입자는 상온까지 냉각되는 시간이 길어서 분말이 낙하 비행 중 다른 액적과 챔버 내의 벽면의 충돌 없이 열적 안정성을 가지고 냉각되어 생성된 것으로 판단된다(Rai 등, 1985).

이상을 종합하면, 분말의 입도와 입형은 분무 조건이나 분사실의 상태에 따라 다양하게 변화할 수 있으며 이러한 형상의 변화는 재료의 표면장력 및 분무 조건에 따른 분말 사이의 충돌 확률과 액적의 낙하 비행 시간에 의존하는 것으로 생각된다.

고압의 물을 분사 매체로 사용하여 용탕 줄기가 고압의 물에 맞게 되면 분사되면서 용융 금속 액적에 급속한 응고가 일어난다. 이 과정에서 표면은 산화로 인하여 거칠게 되는

문제점 등의 보고에 따라 Seki 등(1990)은 수 분사로 인해 생성되는 분말의 산화물 형성에 관해 다음과 같이 고찰하였다

고압 수 분사로 인한 산소 함량은 생산된 금속분말에 직접적인 영향을 미친다. 따라서 일반적으로 수 분사에 의해 제조된 금속분말의 산소 함량은 다음과 같이 표현할 수 있다 (Figure 9).

$$O_{Total} = O_A + O_B + O_C$$

여기서 O_{Total} = 수 분사에 의해 제조된 분말의 총 산소함량, O_A = 산화물 분말 입자 또는 “불연속 산화물”로서 이 불연속 산화물은 두 유형으로 분류될 수 있다. 첫 번째 유형은 하나의 입자가 하나의 산화물이고 두 번째 유형은 하나의 입자 분말 내부에서 생성되는 산화물이다. O_B = 분말 입자의 “표면 산화물”로서 이 역시 두 가지로 분류될 수 있다. 첫 번째 유형은 산화물이 전체 분말 입자 주위를 덮는 것이고 두 번째 유형은 입자의 표면의 특정 부분을 산화물 덩어리가 차지하는 것이다. O_C = “용존 산소”로 나타낼 수 있다.

불연속 산화물은 분말 입자와 섞이거나 분말 입자 내부에서 혼합된 산화물 입자로 발견되는 산화물이다. 이들은 주로 슬래그와 입자의 미분화로 발생한다. 이 유형의 산화물은 사용 중인 제품의 피로 균열 시작 지점이 되므로 매우 민감하다. 깨끗한 분말의 미분화를 유지함으로써 방지할 수 있다. 일반적으로 분말의 전체 산화물 함량에서 불연속 산화물 비율은 매우 적다. 표면 산화물은 분말의 전체 산화물 함량에서 비율이 매우 높으며, 표면 산화물이 고압 수 분사 분말에서 발생하는 3가지 기전으로 설명이 가능하다. 첫 번째는 수 분사 중 용융 금속과 수증기 간의 화학 반응으로 이 반응은 아래와 같이 쓸 수 있다.



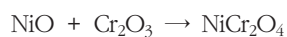
이 반응은 급랭(quenching) 되기 전까지 금속 액적의 온도와 시간의 영향을 받는다. 또한 반응의 자유 에너지 변화에 의해서도 영향을 받는다.

두 번째는 수 분사 중 용융 금속과 탱크 안에 존재하는 산소 대기 사이의 화학반응을 들 수 있다. 대기 중에 대량의 산소가

포함되어 있다면 분말에 산화 농도가 높을 것이다. 예를 들어, 질소 대기 중에서 저탄소강을 수 분사하면 산소 함량이 3000 ppm 정도가 되고, 공기 중에서 분사를 하면 약 10,000 ppm(1.0 weight%)이 된다. 세 번째는 과도한 건조 온도로 인해 또는 분말의 탈수 후 부식 메커니즘에 의해 이루어진다 (Ramakrishnan, 1983).

용존산소는 분말 입자 내에 용해된 형태로 또는 미세하게 분산된 침전물 형태로 존재한다. 용융 상태의 금속은 상당히 많은 양의 산소를 용해시킬 수 있고, 빠르게 냉각될 경우 분말 내에서 용존 하게 된다. 하지만 이러한 기전은 분말의 총 산소 함량에 대한 용존산소 함량의 비율은 매우 작다.

Smolik와 Mazurkiewicz (2011)은 아크 용사된 Ni-Cr 용사 층의 산화 거동 연구에 따르면 본 연구에서와 같이 Ni-Cr계 매트릭스 상에서 Cr_2Ni_3 상이 관찰되었으며, 2theta 각도 위치를 표시해보면 Cr_3C_2 의 피크의 발생과 대응하고 Cr_2Ni_3 상의 피크와 위치가 일치한다고 하였고 저자에 따르면 Cr_2Ni_3 의 피크가 흐려지는 각도는 Ni-Cr계 매트릭스 중에 분산된 Cr_3C_2 의 미세 결정질에서의 Cr-C 상의 존재에 의해 야기될 수 있고 하였다. 이에 본 연구에서는 고압 수 분사법에 의해 제작된 분말이 급격한 열적 변화로 인해 금속 수준의 부드러운 Ni-Cr계 매트릭스에서 딱딱한 Cr-C 상의 플라즈마와 같은 현상 즉, 수증기의 증발에 의한 코팅의 형태 변화를 가져온 것으로 판단된다. 또한, EDS 스펙트럼에서 O 원소와 C 원소 함량이 상당히 높은 것으로 확인되었다. 이를 바탕으로 XRD, EPMA 분석 결과를 통해 NiO, Cr_2O_3 , $NiCr_2O_4$ 및 $NiMoO_4$ 의 존재를 확인할 수 있었다. 이는 고온에서 Ni 기반 시스템의 일반화된 산화 거동 측면에서 설명할 수 있다. 초기에는 주변 환경에서 산소를 급속히 흡입한 결과 합금 표면에 합금 조성 기능을 지닌 산화물이 형성되고, NiO, Cr_2O_3 및 Mo 기반 산화물 등 합금의 반응 성분들로 이루어진 다양한 산화물이 형성된 것으로 추정할 수 있다. 산화물 핵의 수와 크기가 증가하면서 서로 영향을 미쳐 결과적으로 합금의 전체 표면을 뒤덮게 된 것을 아래의 식과 같은 반응을 통해 산화물 결정구조에서 볼 수 있는 결정 구조인 고용체 스피넬로 형성한 것으로 사료된다.



합금 표면에 $NiMoO_4$ 도 역시 존재하는 것으로 밝혀졌다. 이 산화물의 형성 방식은 불분명하나 아마 $NiCr_2O_4$ 에 대한 설명과 유사한 방식으로 Cr_2O_3 와 반응하여 형성된 것으로 보인다.

위에서 언급한 금속분말에 생성된 산화물의 위치는 EPMA 라인 분석 결과 금속분말의 내부가 아닌 외부에서 형성되었음을 확인할 수 있었다. 즉, 불연속 산화보다는 표면 산화가 일어난 것으로 판단된다. 이러한 표면 산화 스케일의 생성은 분말 제조 공정 과정에서 모금속의 대기 분위기용융, 수 분사 과정에서의 산소 고용, 분사 직후 건조 과정 그리고 챔버 내의 부적절한 질소 분위기 형성에 의한 것으로 판단된다.

본 연구에서는 한계점으로는 제조 공정 과정에서 금속 분말의 표면 산화를 방지하지 못한 결과를 나타냈지만, 고압 수 분사법에 의한 Ni-Cr계 금속분말의 특성을 관찰한 것은 학문적 의미가 있다고 생각된다. 향후, 제작된 분말을 사용하여 선택적 레이저 용융 가공법 공정에 적용하는 연구가 이루어져야 할 것이며, 분말의 산화를 줄일 수 있는 가스 분사법에 의해 제작된 분말과 비교 분석하는 연구가 이루어져야 할 것이다.

V. CONCLUSION

고압 수 분사법을 통한 선택적 레이저 용융 가공법용 Ni-Cr계 금속분말을 제조하고 그 특성을 분석한 결과, 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 수 분사 유량 300 liter/min, 유압 400 kgf/cm² 및 분사각도 45°의 조건의 고압 수 분사법을 이용하여 제조한 Ni-Cr계 금속분말의 평균 입도는 37.65 μm로 나타났다.
2. 고압 수 분사 공정에 의해 제조된 Ni-Cr-Mo 금속분말에 대한 X-선 회절 분석 결과, 금속분말에서는 Cr_2Ni_3 상과 $MoNi_4$, Cr-C의 존재를 나타냈다. 고압 수 분사 공정 과정에서 일어나는 증기 및 플라즈마의 효과에 의해 Ni-Cr 매트릭스내에 Cr_3C_2 의 고용화가 이루어진 것으로 나타났다.
3. 표면 산화 스케일의 생성은 분말 제조 공정 과정에서

모금속의 대기 분위기용융, 수 분사 과정에서의 산소 고용, 분사 직후 건조 과정 그리고 챔버 내의 부적절한 질소 분위기 형성에 의한 것으로 나타났으며, EDS, XRD, EPMA 분석 결과 NiO, Cr₂O₃, NiMoO₄, NiCr₂O₄, Cr₃C₂ 등의 산화물 및 크롬 탄화물을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로 고압 수 분사 공정으로 제조된 금속 분말은 제조 공정에서 분말 표면 산화 거동 및 분말 입자의 형태는 공정 변수에 의존하는 것을 알 수 있었으며, 매우 짧은 시간에 37 μm의 입자 크기에 준하는 금속 분말을 얻을 수 있었다. 또한, 본 공정의 분말을 활용한 레이저 공정 적용은 치과 산업체의 많은 부분에서 응용 가능할 것으로 기대된다.

VI. REFERENCES

- Anantharaman TR, Suryanarayana C (1987). Rapidly solidified metals: a technological overview. *Key Eng Mater* 17:1-260.
- Brewin PR, Walker PI, Nurthen PD (1986). Production of high alloy powders by water atomization. *Powder Metall* 29:281-285.
- Eggers J, Villermaux E (2008). Physics of liquid jets. *Rep Prog Phys* 71:1-79.
- Grandzol RJ, Tallmadge JA (1973). Water jet atomization of molten steel. *AIChE J* 19:1149-1158.
- Gutierrez ME, Lavernia EJ, Trapaga GM, Szekely J, Grant NJ (1989). A mathematical model of the spray deposition process. *Metall Trans A* 20:71-85.
- Kruth JP, Froyen L, Van Vaerenbergh J, Mercelis P, Rombouts M, Lauwers B (2004). Selective laser melting of iron-based powder. *J Mater Process Technol* 149:616-622.
- Kuhn H (2012). Powder metallurgy processing: the techniques and analyses. 1st ed. Academic press; pp. 1-33.
- Lagutkin S, Achelis L, Sheikhaliev S, Uhlenwinkel V, Srivastava V (2004). Atomization process for metal powder. *Mater Sci and Eng A* 383:1-6.
- Lawley A (1990). Physicochemical considerations in powder metallurgy. *JOM* 42:12-14.
- McCarthy MJ, Molloy NA (1974). Review of stability of liquid jets and the influence of nozzle design. *Chem Eng J* 7:1-20.
- Merrington AC, Richardson EG (1947). The break-up of liquid jets. *Proc Phys Soc* 59:1-13.
- Murty BS, Ranganathan S (1998). Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. *Int Mater Rev* 43:101-141.
- Osakada K, Shiomi M (2006). Flexible manufacturing of metallic products by selective laser melting of powder. *Int J Mach Tool Manu* 46:1188-1193.
- Polmear IJ (1994). Magnesium alloys and applications. *Mater Sci Technol* 10:1-6.
- Rai G, Lavernia E, Grant NJ. (1985). Powder size and distribution in ultrasonic gas atomization. *JOM* 37: 22-26.
- Ramakrishnan P (1983). History of powder metallurgy. *Indian J Hist Sci* 18:109-114.
- Savage SJ, Froes FH (1984). Production of rapidly solidified metals and alloys. *JOM* 36:20-33.
- Seki Y, Okamoto S, Takigawa H, Kawai N (1990). Effect of atomization variables on powder characteristics in the high-pressure water atomization process. *Met Powder Rep* 45:38-40.
- Smolik J, Mazurkiewicz A (2011). The deposition of Ni/Cr-Cr₃C₂ composite coatings by Arc-EB hybrid technology. *Mater Sci Forum* 674:71-80.
- Suryanarayana C (2001). Mechanical alloying and milling. *Prog Mater Sci* 46:1-184.
- Yenwiset S, Yenwiset T (2011). Design and construction of water atomizer for making metal powder. *JOM-J Min Met Mat S* 21:75-81.