

## HVOF 열용사 프로세스에서의 연소특성에 관한 수학적 모델링(I): 연소생성물의 화학조성 및 단열화염온도

양 영 명\*, 김 호 연\*

### Mathematical Modeling of Combustion Characteristics in HVOF Thermal Spray Processes(I): Chemical Composition of Combustion Products and Adiabatic Flame Temperature

Young-Myung YANG\*, Ho-Yeon KIM\*

**Key words** : HVOF thermal spray, combustion products, adiabatic flame temperature, dissociation, free energy minimization method

#### Abstract

Mathematical modeling of combustion characteristics in HVOF thermal spray processes was carried out on the basis of equilibrium chemistry. The main objective of this work was the development of a computation code which allows to determine chemical composition of combustion products, adiabatic flame temperature, thermodynamic and transport properties. The free energy minimization method was employed with the descent Newton-Raphson technique for numerical solution of systems of nonlinear thermochemical equations. Adiabatic flame temperature was calculated by using a Newton's iterative method incorporating the computation module of chemical composition. The performance of this code was verified by comparing computational results with data obtained by ChemKin code and in the literature. Comparisons between the calculated and measured flame temperatures showed a deviation less than 2%. It was observed that adiabatic flame temperature augments with increase in combustion pressure; the influence was significant in the region of low pressure but becomes weaker and weaker with increase in pressure. Relationships of adiabatic flame temperature, dissociation ratio and combustion pressure were also analyzed.

#### 1. 서론

HVOF(High Velocity Oxy-Fuel) 열용사는 연소반응으로부터 얻어지는 열 및 운동에너지를 이용하여 코팅재를 가속하고 용해시켜 모재표면에 용사하는 코팅프로세스로 1982년 Browning에 의해 최초로 개발되었다[7]. HVOF 열용사는 기존의 플라즈마 열용사의 단점을 보완하여 보다 우수한 표면코팅을 얻을 수 있는 기술로써, 이에 대한 이론적 현상은 1990년대 초부터 활발하게 연구되기 시작하였다.

그림1은 대표적인 HVOF 열용사 시스템의 구성도를 나타내고 있다. 이 시스템은 크게 코팅분말 공급장치, 시스템 제어장치 및 용사토치의 세부분으로 나뉘어진다. 일반적으로 프로판이나 프로필렌을 연료로 사용하는 데, 코팅프로세스에 따라 수소, 천연가스[25], MAPP<sup>TM</sup>, Crylene<sup>TM</sup>, 그리고 액체연료인 Kerosene이 사용되기도 한다[24]. 이 연료를 산소와 2기압이상에서 연소시키면 Gun Nozzle 출구에서 저팽창 초음속화염(Under-Expanded Supersonic Flame)이 생성되고 이 화염속에 코팅분말을 주입하면 화염에 의해 코팅재가 가속되고 용해된다. 코팅분말은 질소, 아르곤, 공기 등의 운반가스

\*한국가스공사 연구개발원 이용기연구실

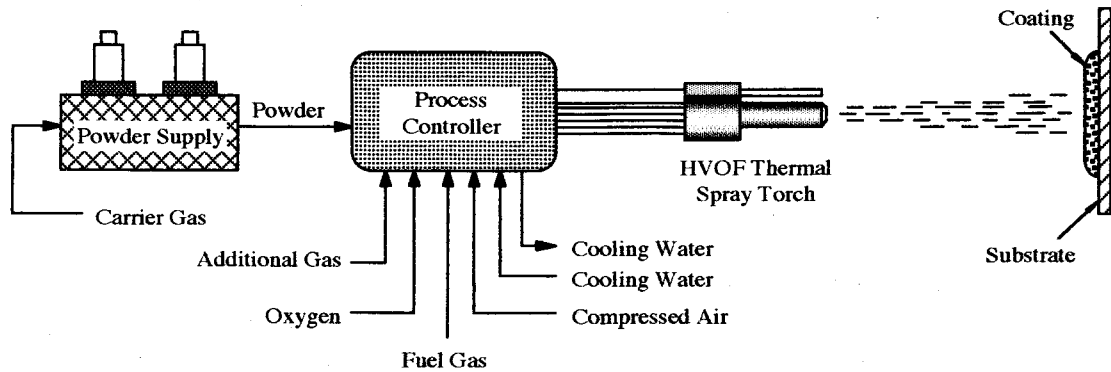


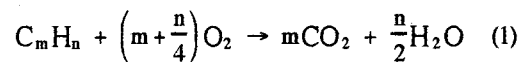
Fig.1. Schematic of a typical HVOF thermal spray system

에 의해 용사기(Spray Gun)로 주입되고, 화염 온도 및 운동에너지 조절을 위하여 추가되는 가스로는 질소, 아르곤, 공기 등이 사용된다. 또한, 압축공기는 용사기에 부착되어 있는 화염점지기를 냉각하기 위하여 사용되고, 냉각수는 화염과 직접 접촉되는 용사기 노즐을 냉각시켜 주는 역할을 한다. HVOF열용사기술의 개발초기에는 WC, Cr<sub>3</sub>C<sub>2</sub> 등 내마모성 Cermet 코팅에 주로 적용되었으나 최근에는 다양한 코팅프로세스가 개발되어 Cermet 뿐만 아니라 초합금코팅을 이용한 표면경화처리, 내식성 강화, 고온부식 및 산화에 대한 저항성 강화 등 여러가지 용도로 우주항공, 군수, 자동차, 제철, 제지, 의료, 섬유 등 전 산업에서 큰 성장을 보이고 있다.

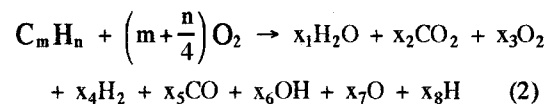
열용사프로세스에 이용되는 연소현상은 크게 Deflagration과 Detonation의 두가지로 구분된다. 전자의 경우 Jet Cote, CDS, Diamond Jet, Top Gun, JP-5000 등이 있고, 후자로는 Union Carbide사의 D-Gun과 몇가지 종류의 러시아제품이 있다[24]. 이러한 HVOF열용사 프로세스에서의 화염과 입자의 유동거동을 모델링하기 위해서는 주어진 연소시스템, 즉 연료+산소+운반가스+추가가스에 대한 연소특성 모델링작업이 선행되어야 한다. 프로판, 프로필렌, 수소와 같이 단일성분의 연료가스의 경우 문헌에서 어느정도 연소특성에 관한 자료를 찾을 수 있지만 LPG나 천연가스의 경우 제조사나 원산지에 따라 조성이 크게 다를 수 있기 때문에 연소특성의 추산을 위해서는 수치해석적 방법을 사용하여 연소생성물의 화학조성, 열역학 및 이동 특성에 대한 이론적 계산

법을 정립하여야 한다. 특히 고온에서 연소생성물은 Radical이나 원자상태로 열해리되는 경향이 크기 때문에 연소특성을 계산하기에 앞서 연소생성물의 화학조성을 구하는 것이 필수적이다[24]. 본고에서는 HVOF연소특성 가운데 연소생성물의 화학조성과 단일연소온도만 소개를 하고 열역학 및 이동 특성에 대해서는 다음 기회에 소개하고자 한다.

일반적으로 임의의 탄화수소계 연료와 산소의 이론혼합비 연소 반응식은 다음과 같이 주어진다.



이 식에서 m, n은 각각 탄화수소분자의 탄소와 수소원자의 수를 나타낸다. 이러한 반응식은 약 1200°K까지 적용될 수 있지만[18,19] 이 온도를 초과하면 반응물의 열해리현상이 점점 커지기 때문에 여러가지 다른 원소를 형성하게 된다. 이 경우 반응식은 식(2)에서 표시된 바와 같이 매우 복잡해지고 연소생성물의 화학조성을 계산하기 위해서는 수치해석적 방법을 사용하여야 한다.



여기서 x<sub>1</sub>, x<sub>2</sub>, ..., x<sub>8</sub>은 구하고자 하는 연소생성물의 화학조성(미지의 몰수)을 나타낸다. 복잡한 연소시스템의 반응생성물의 화학조성을

구하는 방법으로는 화학평형상수를 이용하는 화학평형상수법(Equilibrium Constant Method)과 Gibbs자유에너지의 최적화로 시스템의 화학적 평형상태를 구하는 자유에너지최소화법(Free Energy Minimization Method)의 두가지로 대별된다[5,14].

평형상수로부터 반응생성물의 조성을 계산하는 알고리즘으로 가장 잘 알려져 있는 방법으로는 Brinkley알고리즘이 있다. Brinkley는 Newton-Raphson 수치해석법을 이용하여 복잡한 비선형 방정식을 풀어 평형화학계산을 위한 일반화된 알고리즘을 최초로 개발하였다[1]. 이후 NASA의 Huff와 그의 동료들은 열역학적 상태가 두가지 변수만으로도 표기될 수 있도록 Brinkley법을 확장하여 Brinkley-Huff 법을 정립하였다[2]. 반면에 White, Johnson, Danzig에 의하여 1958년에 개발된 자유에너지최소화법[3]은 평형상수법과는 달리 복잡한 Stoichiometric Equations이나 화학반응식을 사용하지 않아도 된다는 점에서 평형화학계에서 큰 반향을 일으켰다. 평형조건에서의 화학조성은 시스템의 자유에너지를 최소화함으로써 구해지고 입력데이터로는 단지 온도의 함수로 나타내지는 반응생성물의 비열(Specific Heat)과 표준생성열(Standard Heat of Formation) 정도로 매우 간단하다. 이후 Zeleznik와 Gordon은 위의 두 방법이 화학방정식의 수립(Formulation)과 수치해석적 계산측면에서 궁극적으로 동일하다는 사실을 입증하는 장문의 논문을 발표하였다[5]. 따라서 어느 방법을 선택하여 연소특성을 모델링할 것인가는 전적으로 어떤 영역에서 어떠한 자료가 필요한가에 달려있다. 예를 들면 HVOF열용사 프로세스에서와 같이 초음속화염의 유동장해석 및 코팅입자거동에 대한 수치해석적 모델링이 필요한 경우 위의 두가지 방법중 어느 방법을 선택하더라도 한 가지 계산을 위하여 수 일 내지는 수 주간의 시간을 소비하지 않으면 안된다. 결국 이 단계에서는 계산시간을 단축하기 위한 독자적인 알고리즘을 개발하여야만 한다[24]. 여기서는 연소생성물의 화학종에 대한 물리-화학적 데이터의 입수 가능성 및 향후 HVOF화염 유동장해석 프로그램에서의 활용성을 고려하여 자유에너지최소화법을 선택하였다.

## 2. 연소생성물의 화학조성

White et al.에 의하여 자유에너지최소화법이 개발된 이래 원래의 알고리즘을 개선한 여러가지 알고리즘이 개발되었다. RAND 알고리즘, NASA 알고리즘, VCS 알고리즘 등이 대표적으로 많이 사용되고 있다[8,14]. 이 알고리즘들은 화학종의 비선형 방정식을 수치해석적으로 풀기 위하여 수렴성이 우수한 Steepest Descent Newton-Raphson(SDNR) 수치해석법을 채택하고 있다. 본 연구에서는 RAND 알고리즘을 사용하여 계산코드를 프로그래밍하였다. SDNR법은 Taylor급수전개와 Lagrangian승수의 적용으로 비선형 방정식들을 선형화하여 대수방정식으로 만든 다음 가우스소거법을 적용하여 각 화학종의 몰수를 계산한다. 각 화학종의 몰수의 최대 변화값이 허용치( $10^{-4}$ ~ $10^{-6}$ ) 이하가 될 때까지 반복계산을 수행한다. 이 방법에 대한 세부적인 내용은 문헌[5,6,8,14,24]을 참고하도록 하고, 여기서는 연소생성물의 화학조성 계산절차를 나타내는 Flow Chart[그림2]와 주요공식 전개과정 및 개발된 계산코드로 얻은 계산결과의 일례를 간단히 소개한다.

어떤 주어진 온도 및 압력에서 N개의 화학종을 가진 혼합물[X]의 자유에너지 G(X)는 다음과 같이 표기된다.

$$G(X) = \sum_{j=1}^N n_j g_j \quad (3)$$

여기서,

$$X = (n_1, n_2, \dots, n_N)$$

$$g_j = \frac{G_j^0}{RT} + \ln P + \ln \frac{n_j}{n} \quad (4)$$

$$n = \sum_{j=1}^N n_j \quad (5)$$

새로운 X값의 집합을  $X^* = (n_1^*, n_2^*, \dots, n_N^*)$ 으로 놓고 식(3)을 Taylor급수의 2차항까지 전개하면,

$$G(X^*) = G(X) + \sum_{j=1}^N \frac{\partial G(X)}{\partial n_j} \delta n_j + \frac{1}{2} \sum_{j=1}^N \sum_{k=1}^N \frac{\partial^2 G(X)}{\partial n_j \partial n_k} \delta n_j \delta n_k \quad (6)$$

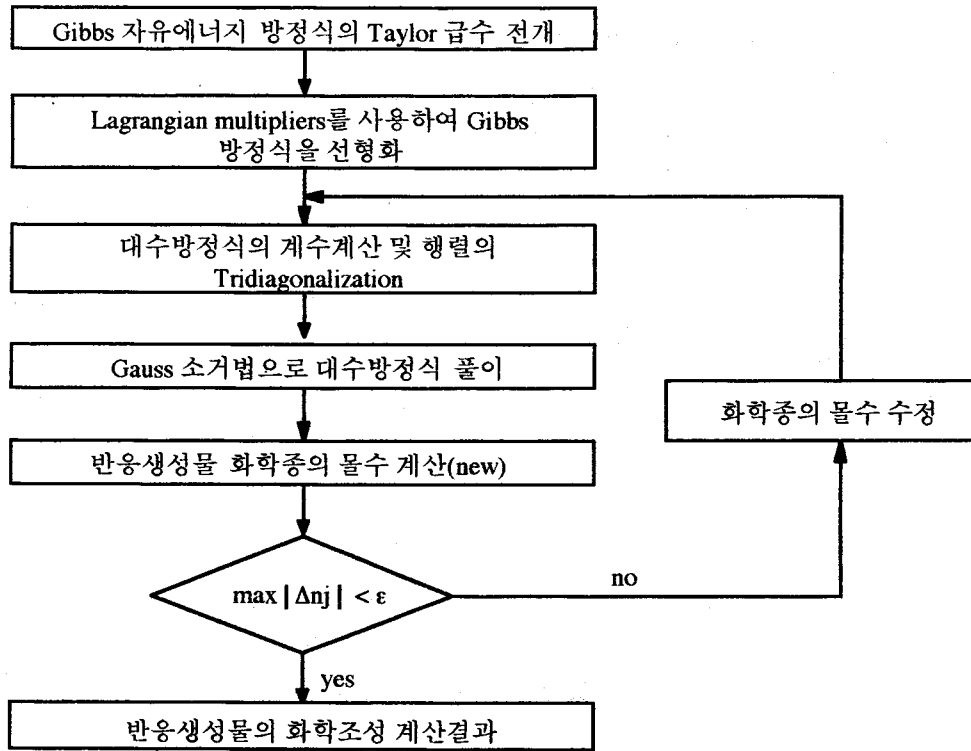


Fig.2. 자유에너지최소화법에 의한 연소생성물의 화학조성 계산절차도

여기서,

$$\frac{\partial G(X)}{\partial n_j} = g_j, \quad \frac{\partial^2 G(X)}{\partial n_j \partial n_k} = \frac{\Delta_{jk}}{n_j} - \frac{1}{n}$$

$$\delta n_j = n_j^* - n_j, \quad \Delta_{jk} = \text{Kronecker delta}$$

자유에너지의 최소화를 위해서는 식(6)에서  $G(X^*) - G(X)$ 의 절대값의 변화가 무시할 수 있을 정도로 작아야 한다. 또한 식(6)은 각 원소의 원자수가 항상 일정하게 유지되어야 하는 다음의 구속조건을 만족시켜야 한다.

$$\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j - b_i^0 = 0 \quad (7)$$

여기서  $a_{ij}$ 는 화학종  $j$  내에 있는 원소  $i$ 의 원자수,  $b_i^0$ 는 단위혼합물당 원소  $i$ 의 원자수를 표시한다.

식(6),(7)을 정리한 후 Lagrangian multipliers를 적용하면 다음과 같은 새로운 함수가 얻어지고 이 함수를 최소화시켜서 평행상태를 얻을 수 있다.

$$L(X) = G(X) + \sum_{i=1}^m \lambda_i \left( -\sum_{j=1}^N a_{ij} n_j + b_i^0 \right) \quad (8)$$

Lagrangian multipliers  $\lambda_i$ 는 몰분율  $n_j$ 에 독립적인 관계이므로 식(8)을 변수  $n_j$  및  $\lambda_i$ 에 관하여 미분함으로써 화학평형조건을 얻을 수 있다.

$$\frac{\partial L(X)}{\partial n_j} = g_j + \frac{n_j^*}{n_j} - \frac{n^*}{n} - \sum_{i=1}^m a_{ij} \lambda_i = 0 \quad (9)$$

$$\frac{\partial L(X)}{\partial \lambda_i} = -\sum_{j=1}^m a_{ij} n_j + b_i^0 = 0 \quad (10)$$

식(9)로부터 각 화학종의 새로운 몰값을 식(11)과 같이 얻어지고, 이 식을 식(7)에 대입하면 최종으로 풀어야 할 식(12)가 얻어진다.

$$n_j^* = n_j \left( \sum_{i=1}^m a_{ij} \lambda_i + \frac{n^*}{n} - g_j \right) \quad (11)$$

$$\sum_{i=1}^m \sum_{j=1}^N a_{kj} a_{ij} n_j \lambda_i + b_k u = \sum_{j=1}^N a_{kj} n_j g_j + (b_k^0 - b_k) \quad (12)$$

여기서  $k=1,2,\dots,m$ , 전체 몰수의 변화  $u = \delta n/n$ . 식(11)에서 전체 화학종의 몰수의 합을 구하면 다음의 식이 얻어진다.

$$\sum_{i=1}^m b_i \lambda_i = \sum_{j=1}^N n_j g_j \quad (13)$$

다음 iteration을 위한 새로운 몰값은 수정상수  $\omega$ 를 다음과 같이 적용함으로써 얻어진다.

$$X^* = X + \omega \delta X \quad (14)$$

식(12)의 마지막 항인  $(b_k^i - b_k)$ 는 집합  $X^*$ 가 질량보존의 구속조건을 만족할 때 0의 값을 주므로 필요없는 항이지만 프로그램 내에서 이 항은 수치해석적 반복계산시 누적될 수 있는 truncation error의 축적을 억제시켜주기 때문에 그냥 두는 편이 좋다[5,14].

이러한 Formulation의 토대위에서 만들어진 계산코드는 ChemKin 코드와 참고문헌 [5,8,11]의 데이터와 비교하여 그 성능이 입증되었다[22]. 일반적으로 평형화학계산코드는 35 iterations내에 수렴값을 준다고 알려져 있으나[5,19] 여기서 만들어진 계산코드는 3~12 iterations 정도로 연소생성물의 화학조성을 구할

수 있었다. 예를 들어 HVOF 연소의 계산결과를 살펴보면, 그림3은 5기압하에서 프로판과 산소의 이상연소시 온도에 따른 연소생성물의 화학조성 변화를 보여주고 있다. Mole fraction이  $10^{-4}$ 보다 큰 화학종으로 CO가 약 1800°K에서 생성되었고, 이어 약 2000°K에서 OH와 H<sub>2</sub>가 나타났다. 2200~2400°K에서는 단원자 화학종인 O와 H가 순차적으로 생성되었다. 이후 온도가 상승함에 따라 열해리 현상이 심해져 Radical과 단원자 화학종의 Mole fraction은 크게 증가하고 반면에 주요 연소생성물인 H<sub>2</sub>O와 CO<sub>2</sub>의 Mole fraction은 점차 감소한다.

그림4는 온도의 증가에 따른 연소생성물의 열해리도(dissociation ratio)의 변화를 나타내고 있다. 여기서 열해리도는 온도 298°K에서의 생성물의 몰수(n)에 대한 임의의 온도 T에서의 몰수(n+Δn)의 비로 정의된다. 그림4에서 각 연료가스에 대한 열해리도는 주어진 단열조건에서의 최고화염온도까지 계산된 것이다. 전체적으로 열해리도는 온도의 상승에 따라 급속히 증가하는 경향을 보이는 반면에 연료가스의 종류에 따라서는 아주 미세한 차이만을 보였다. 연료가스중 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>그룹의 메탄과 프로판의 경우 매우 미세한 열해리도의 차이가 관찰되었으나 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub>그룹의 에틸렌과 프

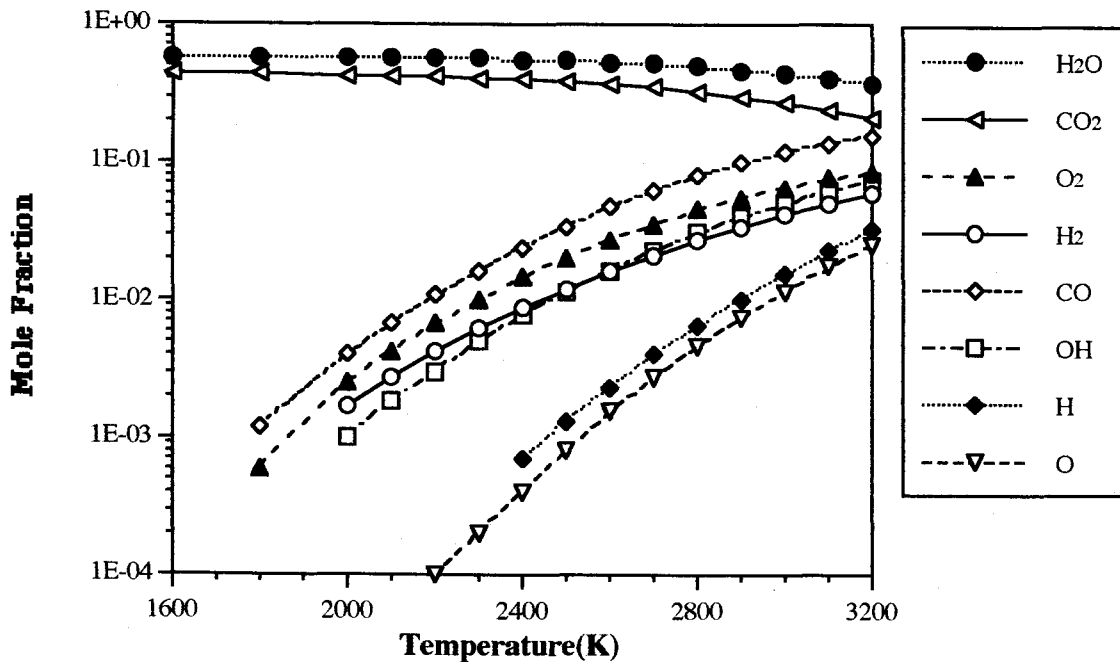


Fig.3. 온도에 따른 연소생성물의 화학조성 변화: 5atm(abs)에서의 프로판+산소의 이론 혼합비 연소(Stoichiometric combustion)

로필렌의 경우 두 곡선이 완전히 일치하는 것이 관찰되었다. 이러한 사실은 수소와 탄소의 원자수의 비율에 기인한 것으로, 메탄과 프로판은 H/C비가 각각 4.0과 2.7로 다르지만 에틸렌과 프로필렌의 경우 H/C=2.0으로 동일하기 때문이다.

그림5는 3000°K에서 이상연소시 연소압력에 따른 연소생성물의 열해리도의 변화를 예시한 것이다. 열해리도에 미치는 연소압력의 영향은 저압의 경우 매우 크고 압력이 증가함에 따라 급격하게 감소된다. 반면에 20atm 이상에서는 압력을 증가시켜도 열해리도는 큰 변화를 보이지 않는다. 연료가스의 특성이 열해리도에 미치는 영향은 그림4에서 관찰된 바와 같은 경향을 보이고 있다.

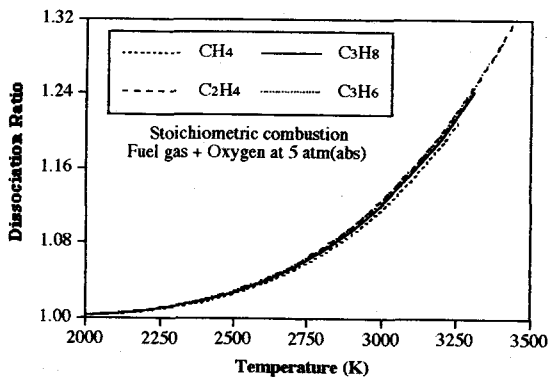


Fig.4. 온도에 따른 연소생성물의 열해리도 변화

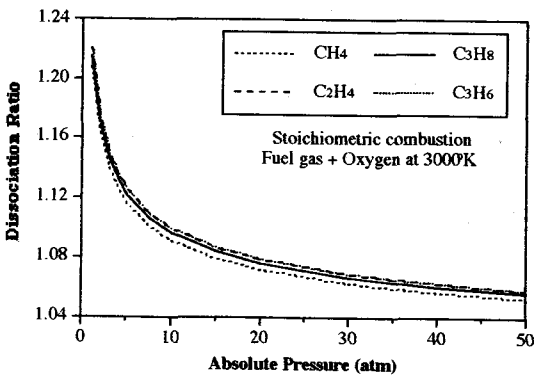


Fig.5. 압력에 따른 연소생성물의 열해리도 변화

위에서 관찰한 바와 같이 HVOF 프로세스에서 연소압력을 높이면 연소생성물의 열해리현상을 감소시킬 수 있다. 따라서 산화에 민

감하게 작용하는 활성산소[O]의 발생을 감소시켜주기 때문에 금속 또는 합금코팅의 경우 산화도(oxidation degree)를 감소시키는 한 방안이 될 수 있다.

### 3. 단열화염온도

연소프로세스에서 단열조건은 외부와의 열전달이 없는 완전연소상태로 정의된다. 이러한 조건하에서 주어진 연료가스와 산화물(산소, 공기)의 혼합가스의 최고화염온도를 얻을 수 있다. 연소계의 경우 단열조건에서는 연소생성물의 엔탈피가 연소전 반응물의 엔탈피와 같은 값을 가지므로 다음과 같은 식으로 나타낼 수 있다[5].

$$H_o = H(T, P, n_j) \tag{14}$$

$$H = \sum_{j=1}^N n_j H_j^\circ \tag{15}$$

여기서  $H_o$ 는 연소전 혼합가스의 엔탈피,  $H$ 는 연소생성물의 엔탈피,  $n_j$ 는 화학종  $j$ 의 mole fraction,  $N$ 은 연소생성물 화학종의 수,  $H_j^\circ$ 는 화학종  $j$ 의 표준상태에서의 엔탈피이다.

식(14)에서 표시된 바와 같이 엔탈피는 온도, 압력 및 화학조성의 함수이고, 물분율도 온도와 압력의 함수이므로 이 공식은 매우 복잡한 비선형방정식 형태가되므로 수치해석적 방법으로 풀어야만 한다. 따라서 단열화염온도의 계산법은 반드시 연소생성물의 화학조성  $n_j$ 를 계산하는 코드와 연계되어야 한다. 가장 널리 알려져 있는 계산방법은 NASA 알고리즘이다[5,8]. 그러나 이 방법을 사용하기 위해서는 화학조성 계산코드에서부터 이 방법을 채택하지 않으면 안된다. 앞에서 언급한 바와 같이 우리는 RAND 알고리즘을 사용하여 화학조성 계산코드를 만들었다. 따라서 화염온도 계산을 위해서는 새로운 접근법을 찾아야 하는데, 식(14)의 관계에 기본개념을 두고 수치해석적 방법으로 수렴을 빠르게 하기 위하여 내삽법 또는 외삽법을 추가하였다. 이렇게 만들어진 계산코드는 반복계산회수를 줄이고 초기값 설정이 수렴특성에 영향이 미치지 않도록 최적화 과정을 거친 후 대부분의 연소시스템에 있어서 3-6회 정도의 반복으로 수렴이 이루어졌

다. 단열화염온도 계산결과는 참고문헌[4,12]의 데이터와 비교하여 그림6에 표시된 바와 같이 2%이하의 오차범위에서 잘 일치하였다.

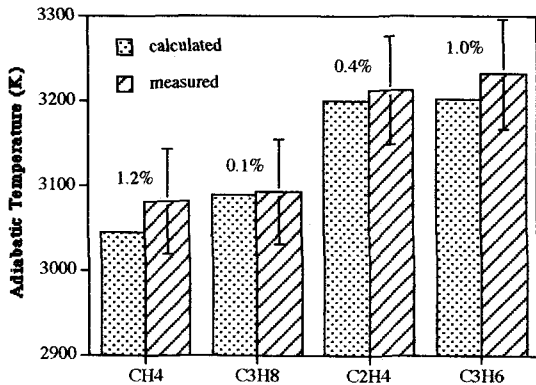


Fig.6. 단열화염온도의 계산치와 측정치 비교 (대기압하 산소와의 이론혼합비 연소의 경우)

그림7은 탄화수소계 연료가스와 산소의 연소로 산소비(Oxygen ratio 또는 Stoichiometric condition)에 따른 단열화염온도의 변화를 보여주고 있다. 음(-)의 표준생성열을 가지는 C<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub> 그룹의 메탄과 프로판의 경우 양(+)의 표준생성열을 가지는 C<sub>n</sub>H<sub>2n</sub> 그룹의 에틸렌과 프로필렌에 비해 낮은 단열온도를 준다. 최대 단열화염온도는 산소비가 1 보다 약간 낮은 0.95 정도에서 얻어진다. 에틸렌과 프로필렌의 경우 표준생성열이 (+)값이고 화학적으로 이중 결합구조(C=C)를 지니고 있어 메탄이나 프로판보다 100~200°C 높은 단열온도를 준다. 그리고 최대단열온도는 산소비가 1 보다 아주 낮은 0.8 정도에서 얻어진다.

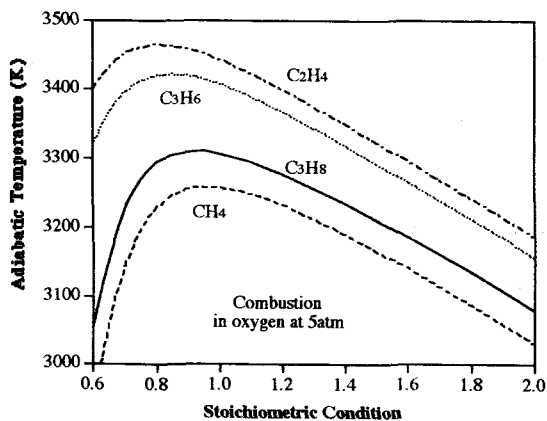


Fig.7. 산소비(Stoichiometric Condition)에 따른 연료가스의 단열화염온도의 변화

그래프상과 같이 전체적으로 희박연료(Fuel-lean) 연소영역에서는 산소비가 높아짐에 따라 단열화염온도는 거의 선형적으로 감소된다.

반면에 과농연료(Fuel-rich) 연소영역에서는 일단 최대단열온도점을 지나고 이후 산소비가 낮아짐에 따라 단열온도는 급격히 떨어진다.

그림8은 연소압력에 따른 단열화염온도의 변화를 나타내고 있다. 프로판과 프로필렌의 경우 연료가스가 재액화되기 전까지의 압력영역에서만 계산이 수행되었다. 전체적으로 단열온도는 연소압력이 높아짐에 따라 로그함수형태로 증가된다. 연소압력이 단열온도에 미치는 영향은 압력이 낮을수록 커지는 데, 이것은 낮은 압력에서 연소생성물이 Radical이나 단원자로 쉽게 열해리되어 이 과정에서 많은 에너지가 화학에너지로 변환되고 반대로 열에너지는 적게 발생하기 때문이다. 연소압력이 높아지면 연소생성물의 열해리가 억제되어 화학에너지로의 변환이 적어지고 열에너지가 많이 방출되어 상대적으로 높은 단열온도를 얻을 수 있다. 그림9의 곡선이 그림4의 곡선을 뒤집어 놓은 것과 같은 형태를 보이는 것도 위에서 설명된 연소압력-열해리도-단열온도 간의 상관관계때문이다. 연료의 종류에 따라 단열화염온도가 큰 차이를 보이고 있는 데 이것은 표준생성열의 역할 때문이다.

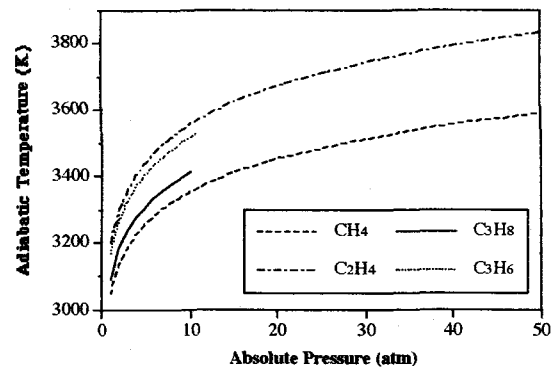


Fig.8. 압력에 따른 단열화염온도의 변화(산소와의 이론혼합비 연소의 경우)

HVOF 열용사에서는 종종 온도를 낮추거나 운동에너지를 증가시킬 필요가 있다. 그림8은 주어진 연소시스템에 아르곤, 질소 및 공기를 추가가스(additional gas)로 더했을 때

단열화염온도가 어떻게 변화하는가를 보여주고 있다. 추가가스의 물분율이 높아짐에 따라 당연히 단열온도는 떨어진다. 아르곤의 경우 질소나 공기에 비해 단열온도의 감소가 현저히 적다. 이것은 아르곤이 단원자 가스이기 때문에 다원자 가스보다 비열이 작고 열해리로 인한 화학에너지로의 변환이 없어 단지 아르곤을 단열온도까지 가열하는데 필요한 에너지만 소비되기 때문이다. 반면에 공기나 질소의 경우 질소와 산소가 반응하여 800~1000°K에서 이미 NO가 생성되고 이에 따라 화학에너지로의 변환이 발생되어 열에너지를 빼앗기게 된다. 따라서 이 경우에는 NO의 생성열과 NO, N<sub>2</sub>(공기의 경우 O<sub>2</sub>도 포함)를 단열온도까지 가열하는 데 필요한 열이 소비되기 때문에 아르곤보다도 낮은 단열온도를 얻게된다.

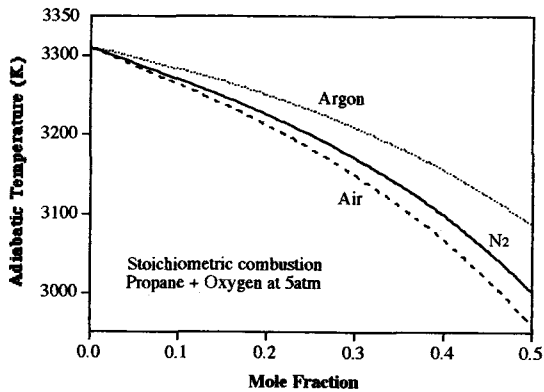


Fig.9. Additional Gas의 mole fraction에 따른 단열화염온도의 변화 (5atm에서의 프로판+산소의 이론혼합비 연소)

#### 4. 결론

위에서 서술한 바와 같이 평형화학이론의 관점에서 HVOF열용사 프로세스에서의 연소특성에 관한 수치해석적 모델링을 시도하였다. 먼저 연소생성물의 화학조성을 계산하기 위하여 자유에너지최소화법의 RAND 알고리즘이 사용되었다. 개발된 계산코드를 사용하여 얻어진 계산결과는 ChemKin코드와 참고문헌에서 얻어진 데이터와 비교하여 그 성능을 검증하였다. 화염의 단열온도 계산코드는 연소생성물의 계산모델과 연계한 수정반복계산법을 사용하였다. 이러한 수치해석적 방법에 의하여 계산된 화염의 온도는 2%정도의 오차범위내

에서 잘 일치하였다. 본고에서 관찰되고 분석된 내용을 요약해 보면 다음과 같다.

- HVOF열용사 프로세스에서의 연소특성의 모델링을 위해서는 먼저 연소생성물의 화학조성을 추산하는 일이 가장 중요하다.
- 연소생성물의 열해리도는 온도가 증가함에 따라 포물선 형태로 증가하고, 낮은 압력에서는 연소압력이 증가함에 따라 열해리도가 급격히 떨어지지만 압력이 높아짐에 따라 그 변화는 매우 적어진다.
- 최대 단열온도는 산소비가 1이하에서 얻어지고 연료에 따라 피크지점이 달라진다.
- 산소비에 따른 단열온도의 변화는 희박연료 영역에서는 선형적이지만 피크점을 지난 과농연소 영역에서는 포물선형으로 단열온도가 급격히 떨어진다.
- 연소압력이 증가함에 따라 단열온도도 상승한다. 저압에서는 압력의 영향이 매우 컸고 고압영역에서는 상대적으로 영향이 적었다.
- 단열온도에 대한 연소압력의 영향은 연소생성물의 열해리도에 따른 화학에너지로의 변환에 기인한 것이었다.
- 추가가스의 증가는 단열온도를 감소시켰고 단원자 기체의 경우 다원자 기체보다 단열온도에 미치는 영향이 적었다.

#### 참고문헌

- [1] S.R.Brinkley, "Calculation of the Equilibrium Composition of Systems of Many Constituents", J. Chemical Physics, Vol.15, 1947, pp107-110.
- [2] V.N.Huff, S.Gordon, V.E.Morrell, *General Method and Thermodynamic Tables for Computation of Equilibrium Composition and Temperature of Chemical Reactions*, NACA Report 1037, 1951.
- [3] W.B.White, S.M.Johnson, G.B.Dantzig, "Chemical Equilibrium in Complex Mixtures", J. Chemical Physics, Vol.28, No.5, May 1958, pp751-755.
- [4] B.Lewis, G.Elbe, *Combustion, Flames, and Explosion of Gases*, 2nd ed., Academic Press, New York, 1961.
- [5] F.J.Zeleznik, S.Gordon, "Calculation of Complex Chemical Equilibria", Applied Thermodynamics Symposium, Industrial and Engineering Chemistry, Vol.60, No.6, June 1968,



pp27-57.

- [6] F.Van Zeggeren, S.H.Storey, *The Computation of Chemical Equilibria*, Cambridge University Press, London, 1970.
- [7] D.W.Parker, G.L.Kutner, "HVOF-Spray Technology", *Advanced Materials & Processes*, 4/91, 1991, pp68-74
- [8] S.Gordon, B.J.McBride, *Computer Program for Calculation of Complex Chemical Equilibrium Compositions, Rocket Performance, Incident and Reflected Shocks, and Chapman-Jouguet Detonations*, NASA-SP-273, 1971.
- [9] A.D.Hewitt, "Technology of Oxy-Fuel Gas Processes. Part 2: Comparative Combustion Properties of Fuel Gases", *Welding and Metal Fabrication*, Nov.1972, pp382-389.
- [10] R.W.Hamming, *Numerical Methods for Scientists and Engineers*, 2nd ed., Dover Publications, New York, 1973.
- [11] W.A.Gray, J.K.Kilham, R.Müller, *Heat Transfer from Flames*, Elek Science, London, 1976.
- [12] L'Air Liquide - Division Scientifique, *Encyclopédie des Gaz*, Elsevier Science, Amsterdam, Netherlands, 1976.
- [13] K.Lucas, *Phase Equilibria and Fluid Properties in the Chemical Industry*, Dechema, Frankfurt, Germany, 1980.
- [14] W.R.Smith, R.W.Missen, *Chemical Reaction Equilibrium Analysis : Theory and Algorithms*, John Wiley & Sons, New York, 1982.
- [15] M.W.Chase,Jr., J.L.Curnutt, J.R.Downey,Jr., R.A.McDonald, A.N.Syverud, E.A.Valenzuela, *JANAF Thermodynamic Tables*, 1982 supplement, *J. Physical Chemistry Ref. Data*, Vol.11, 1982, pp695-940.
- [16] Gaz de France, *Combustibles Gazeux et Principes de la Combustion*, GDF-BT 104, Paris, France, 1984.
- [17] R.A.Strehlow, *Combustion Fundamentals*, McGraw-Hill, Singapore, 1985.
- [18] F.A.Williams, *Combustion Theory - The Fundamental Theory of Chemically Reacting Flow Systems*, 2nd ed, Addison-Wesley Publishing, Redwood City, CA, 1985.
- [19] K.K.Kuo, *Principles of Combustion*, John Wiley & Sons, New York, 1986.
- [20] R.J.Kee, F.M.Rupley, J.A.Miller, *ChemKin-II: A Fortran Chemical Kinetics Package for the Analysis of Gas Phase Chemical Kinetics*, SAND89-8009B, Sandia National Lab., USA, 1989.
- [21] R.C.Weast, D.R.Lide, *Handbook of Chemistry and Physics*, 70th ed., CRC Press, Boca Raton, Florida, USA, 1989.
- [22] Y.M.Yang, *Modélisation Numérique de Combustion dans un Système de Projection Thermique de Type HVOF*, Mémoire de DEA, LERMPS-IPSé Belfort, France, Juin 1993.
- [23] Y.M.Yang, C.Coddet, "Numerical Modeling of Combustion and Flow Characteristics in HVOF Systems with Chemical Equilibrium Approach", *Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference*, 22-26 May 1995, Kobe, Japan, pp399-404.
- [24] Y.M.Yang, *Modélisation Mathématique d'un Système de Projection Thermique à la Flamme de Type H.V.O.F.: Application à l'Elaboration de Revêtements Protecteurs*, Thesis Ph.D., Université de Franche-Comté Belfort, France, 9 July 1996.
- [25] Y.M.Yang, H.Liao, C.Coddet, "New Performance for HVOF Thermal Spraying Systems with the Use of Natural Gas", *Proceedings of the 14th International Thermal Spray Conference*, 22-26 May 1995, Kobe, Japan, pp307-312.