논문

비정질합금 박판 제조용 노즐 재료의 내구성평가

강복현[†] · 김기영

한국기술교육대학교 신소재공학과

Durability of Nozzle Materials for Strip Casting of Amorphous Alloys

Bok-Hyun Kang[†], and Ki-Young Kim

Dept. of Materials Engineering, Korea University of Technology and Education

Abstract

Erosion and thermal shock resistance of several refractory materials have been investigated, which are expected to be used as nozzles in a planar flow casting equipment for amorphous alloys. The test was conducted on five materials; graphite, boron nitride, fused silica, alumina and zirconia. Test specimens were preheated and dipped into the melt of carbon steel and amorphous alloys. Some test specimens were rotated to develop high erosion and to shorten the test periods. Fused silica and boron nitride specimens showed the excellent erosion and thermal shock resistance irrespective of the kind of melt and melting atmosphere.

Key words : Nozzle, Planar flow casting, Erosion, Thermal shock resistance, Amorphous alloy.

(Received August 12, 2011 ; Accepted September 20, 2011)

1. 서 론

비정질합금은 기존의 합금에 비하여 매우 높은 2GPa이상의 강도를 가지고 높은 기계적, 전기적 특성 때문에 얇은 박판으로서의 용도가 기대되어 왔다[1,2]. Table 1은 박판제조 공정을 나타낸 것인데, 단롤법(Single roll) 및 쌍롤법(Twin roll)은 표면성상이 양호한 리본을 만들어 낼 수 있는 가장 기본적인 급냉응고법이다. 특히 단롤법은 용탕을 연속적으로 분사하고 물을 고속 회전시키는 방법으로 일정한 품질을 갖는 박판을 연속적으로 얻을 수 있는 이점이 있다. 단롤법 중에서도 0.1 mm이하의 두께를 가지는 박판을 제조할 수 있는 공법은 PFC(Planar Flow Casting), Melt Drag 등의 방법이 이용되고 있다[3-6]. 이 중에서 5 mm이상의 광폭의 판재를 제조할 수 있는 공법은

PFC공법이다. PFC공법은 고온의 용탕을 높은 압력을 가하여 노즐 사이로 밀어내는 방법[7]으로, 노즐은 고온·고압의 용탕으로 인하여 매우 극한적인 환경에서 사용된다. 따라서 노즐재료는 용탕과의 반응성이 적어야하고, 열충격특성과 고온에서의 강도가 요구된다. 또한 용탕이 노즐을 통과하면서 노즐의 온도가 증가하는데, 균일한 두께의 박판을 얻기 위해서는 열에 의한 변형이 최소화 되어야 한다. 이와 같이 박판제조 공법에서 노즐재료는 중요한 역할을 하므로, 벌크비정질합금 박판 제조에 적합한 것으로 보이는 노즐재료를 선정할 후 용탕 침지실험을 통하여 노즐재료의 열충격특성 및 내구성을 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 대상재료

뛰어난 열충격특성이 필요한 노즐재료의 후보군으로 알려진 재료로는 그래파이트, 질화보론, 용융실리카, 알루미늄, 지르코니아 등이 있다[8]. 통상 세라믹재료의 열충격저항은 다음과 같은 수식을 통하여 산출할 수 있는데, 열충격저항이 크려면 높은 열전도도와 굽힘강도와 낮은 열팽창율과 탄성율을 가져야하는 것을 알 수 있다.

$$R_s = \frac{(\lambda \times \sigma_F)}{(\alpha \times E)}$$

여기서, R_s : Thermal shock resistance

λ : Thermal conductivity

Table 1. Various strip manufacturing processes

Roll	Process	Cooling media	Cooling rate, K/s
Single roll	FJM (free jet melt spinning)	Solid contact	$10^4 \sim 10^7$
	PFC (planar flow casting)	Solid contact	$10^4 \sim 10^7$
	Melt overflow	Solid contact	$10^4 \sim 10^7$
	Melt drag	Solid contact	$10^4 \sim 10^7$
Twin roll	Vertical method	Solid contact	$10^4 \sim 10^7$
	Inclined method	Solid contact	$10^4 \sim 10^7$

[†]E-mail : kbh@kut.ac.kr

Table 2. Thermal mechanical-chemical properties of nozzle materials

Materials	λ , W/m · K	σ_F , MPa	α , $\times 10^{-6}/K$	E, GPa	R_s , $\times 10^9 W/m$	C_p , J/kg · K
graphite	93	59	3.8	15	96.3	1780
boron nitride	120	21.4	0.6	14	306	350
fused silica	1.38	> 1103	0.55	73	37.9	740
alumina	30	345~370	8.1	370	3.45~3.7	780
zirconiaY2O3 stabilized	2	900	10.3	200	0.874	480

*Thermal shock resistance : calculated value.

 σ_F : Flexural strength α : coefficient of thermal expansion (CTE)

E : modulus of elasticity

Table 2는 후보군으로 지정된 노즐재료의 열-기계적 물성치를 나타낸다. 그래파이트는 열팽창율이 작고 열전도율이 높아 급격한 온도변화에 견디는 내열 충격성이 좋고, 가공성이 우수하여 정밀가공이 용이한 장점이 있지만, 특정성분의 용탕과는 반응성이 있고, 전도체로 유도출력이 상승되며, 산소와 친화력이 높아 진공 또는 환원 분위기에서 가열해야 하는 단점이 있다. 질화보론은 세라믹스계열 중에서는 유일하게 기계가공성이 뛰어나고, 열충격저항이 크며, 1,500°C 정도의 급가열, 급냉각을 반복하여도 균열이 발생하거나 파손되지 않고, 용탕과 반응성이 없는 등의 많은 장점을 가지고 있으나 높은 열전도율로 인하여 공정 초기에 용탕이 응고되어 노즐이 막힐 우려가 있어 예열이 필요하며, 매우 고가라는 단점이 있다. 용융실리카는 결정화 온도인 1,100°C 이상이 되면 결정화되어 볼륨수축이 생겨 파단이 되는 문제는 있으나, 그 이하의 온도에서는 뛰어난 열충격특성을 가지고 있으며, 특성대비 가격이 비교적 저렴하다는 장점이 있는데, 주로 소용량의 작업에 사용되고 있다. 알루미늄과 지르코니아는 고온의 내화재료로 많이 사용되어지고 있으나, 열충격성이 매우 떨어져 반드시 예열이 필요한 단점이 있다. 따라서 본 실험에서는 노즐재료 후보 중 시판되고 있는 용융실리카, 지르코니아, 질화보론, 그래파이트, 알루미늄을 사용하였으며, 이중 지르코니아는 입방정(지르코니아 결정구조 중 용점이 가장 높은 구조)을 상온까지 유지시키기 위하여 Y_2O_3 를 18% 첨가하여 안정화처리를 한 것이다.

2.2 열충격특성 평가

열충격특성은 Fig. 1과 같이 고주파유도로에서 합금을 용해 후 노즐재료를 침지 또는 침지 후 회전(용탕 내에서 교반)하여 평가하였는데, 대상재료, 예열온도, 교반 및 분위기에 따라 3차로 나누어 실시하였다.

1차 실험은 용융실리카와 서로 다른 메이커의 안정화 지르코니아 A, B의 세 가지를 선택한 후 탄소강(Fe-0.45%C-0.2%Si-0.6%Mn-0.01%P) 용탕에 침지하였다. 노즐재료의 예열온도는 상온, 500°C, 1,000°C이었고, 침지는 시편의 회전 없이 1, 5, 30, 60초 동안 실시하였으며, 침지시편은 20~25(w) × 100(l) × 5(t) mm의 크기로 제작하였다. 용탕의 온도는 1,550°C로 유지하였다.

2차 실험에서는 1차실험의 재료 외에 질화보론, 그래파이트

Fig. 1. Schematic illustration of dipping experiment.

및 알루미늄을 추가하여 탄소강 용탕에 침지만 시키거나 또는 침지 후 회전시켜 크랙, 분해, 반응성 등을 관찰하였다. 노즐재료의 예열온도는 500°C와 800°C, 침지조건은 30초 침지, 30초 회전, 90초 회전으로 하였다. 이때 회전속도는 연구용 PFC 장치를 기준으로 0.3bar로 용탕가압을 실시한 경우의 전산모사 결과를 토대로 구해진 노즐에서의 용탕의 분사속도를 고려하여 100 rad/s로 하였다.

3차 실험에서는 합침된 그래파이트 및 고밀도 그래파이트를 사용하여 Fe계 비정질합금($Fe_{78}B_{13}Si_9$) 용탕에서 침지실험을 하였다. 3차실험에서는 시편의 회전없이 침지시간을 60, 180, 480초로 하였다. 용탕의 온도는 1,550°C로 유지하였으며, 그래파이트의 산화를 방지하기 위하여 불활성분위기에서 실험을 진행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Table 3은 비정질 박판 제조용 노즐의 필요특성 중 가장 중요시되는 열충격특성을 알아보기 위하여 침지실험을 한 후 외관을 관찰한 결과이다. 용융실리카의 경우는 예열온도에 관계없이 크랙, 분해, 용탕과의 반응 등이 관찰되지 않는 것으로 부터 열충격성이 가장 뛰어남을 알 수 있다. 그러나 용융실리카를 1,000°C 이상으로 예열을 할 경우 Fig. 2와 같이 크랙은

Table 3. Observed results for fused silica and zirconia specimens after dipping into low carbon steel melt for 1, 5, 30 and 60 seconds (○ : Good, △ : Deformed, x: Dissolved, xx: Broken)

Preheating Temperature	Specimen	Dipping, seconds			
		1	5	30	60
Room Temp.	fused silica	○	○	○	○
	zirconia A	xx	-	-	-
	zirconia B	○	-	-	-
500°C	fused silica	○	○	○	○
	zirconia A	xx	-	-	-
	zirconia B	○	-	x	-
1,000°C	fused silica	-	-	△	△
	zirconia A	○	-	-	-
	zirconia B	○	○	x	x

Fig. 2. Fused silica specimens preheated to 1,000°C after dipping.

발생하지 않았으나, 변형이 일어나는 것이 관찰되었다. 이는 용융실리카를 1,000°C 이상으로 예열할 경우에 결정화 온도에 근접하면서 결합력이 낮아져 용탕내의 미세한 유동만으로 변형이 발생하는 것으로 사료된다. Fig. 3은 Y_2O_3 로 안정화시킨 A사의 지르코니아의 침지 후 시편사진이다. A사 지르코니아의 경우 1,000°C 이상 예열한 시편만 고온에서 건디는 것으로 나타났다. 그 외에 예열 없이 상온상태에서 침지하면 침지와 동시에 분해되는 현상이 발생하였으며, 500°C 예열 후 침지하면 비록 분해는 크게 발생하지 않았으나, 조직이 매우 취약하여 작은 충격에도 파단이 일어나는 것을 확인하였다. Fig. 4~5의 침지시편은 B사 지르코니아로 내화재로 주로 이용되는 재질이다. B사 지르코니아의 경우 예열온도에 관계없이 열충격에 강한 특

Fig. 3. Zirconia A specimen after dipping.

Fig. 4. Zirconia B specimens preheated to 500°C after dipping.

Fig. 5. Zirconia B specimens preheated to 1,000°C after dipping.

성을 나타내었으나, 침지시간이 길어짐에 따라 분해 및 변형이 일어나는 것이 확인되었다. Fig. 6은 노즐재료의 표면사진으로, 용융실리카와 B사 지르코니아는 조직이 치밀하게 형성되어 있는 반면, A사 지르코니아의 경우 다수의 기공이 관찰되었다.

(a) Fused silica

(b) Zirconia A

(c) Zirconia B

Fig. 6. Microstructures of various nozzle materials.

Fig. 7. Microstructures of Zirconia A specimens with preheated temperature.

Table 4. Observed results for fused silica, boron nitride, graphite, zirconia and alumina specimens after dipping into low carbon steel melt for 30 and 90 seconds (○ : Good, △ : Deformed, x: Dissolved, xx: Broken)

Preheating Temperature	Specimen	Dipping, seconds		
		30	30 and rotated	90 and rotated
500°C	fused silica	○	○	○
	boron nitride	○	○	○
	graphite	x	x	x
800°C	fused silica	○	○	○
	boron nitride	○	○	○
	graphite	x	x	-
	zirconia	△	△	x
	alumina	△	△	x

Fig. 7은 A사 지르코니아를 예열온도별로 확대한 사진인데, 예열온도가 1,000°C 이상이 되면서 조직이 치밀해진 것을 확인하였다. 이는 A사 지르코니아의 열충격특성 실험에서 1,000°C 이상으로 예열한 시편만이 내구성이 가장 높은 원인으로 보이며, 따라서 노즐재료 내부의 구조상 조직의 치밀성이 열충격특성에 가장 큰 영향을 미치는 것으로 생각된다.

Table 4는 2차 실험 대상재료별 열충격특성 평가를 한 결과이다. 용융실리카, 질화보론의 경우는 예열온도에 관계없이 크랙, 분해, 용탕과의 반응 등이 발견되지 않았고(Fig. 8(c)는 외부충격에 의한 파단임), 용융실리카의 경우는 800°C로 예열한 결과 자기소결특성으로 인하여 강도가 증가되는 것을 확인하였다. 그래파이트는 500°C로 예열한 경우는 노즐재료의 산화, 변형은 발견되지 않았으나, 용탕 침지 후 흑연이 용탕과 반응하

Fig. 9. Graphite specimen preheated to 500°C after dipping and rotating.

여 많은 양이 분해되어 나간 것을 확인하였다. 또한 800°C로 예열한 경우는 Fig. 10에 나타난 바와 같이 노즐재료의 대기 중의 산소와의 반응에 의하여 산화가 심하게 일어난 것을 알 수 있었다. 따라서 그래파이트는 가공 및 열충격성은 높으나, 용탕과의 반응성, 고온 산화특성으로 인하여 본 연구에서의 노즐재료로는 적합하지 않는 것으로 사료된다. Fig. 11은 Y₂O₃로 안정화시킨 A사 지르코니아의 침지후 시편사진이다. Fig. 11(a)에 나타난 바와 같이 침지만 한 경우 용탕 중에서 크랙, 반응성 등은 발견되지 않았지만, 용탕에서 빼낸 부분 즉, 용탕과 접촉한 부분의 강도가 매우 떨어지는 것을 확인하였고, (b), (c)에 나타난 바와 같이 용탕내에서 회전을 한 결과 강도가 취약해져 분쇄되는 것을 확인하였다. 이러한 현상은 Fig. 12에

Fig. 8. Boron nitride specimens preheated to 500°C after dipping and rotating (D: dipping, DR: dipping and rotating).

(a) 30D

(b) 30DR

Fig. 10. Graphite specimens preheated to 800°C after dipping and rotating.

(a) 30D

(b) 30DR

(c) 90DR

Fig. 11. Zirconia specimens preheated to 800°C after dipping and rotating.

나타낸 알루미나의 경우도 동일하게 나타났다. 따라서 지르코니아와 알루미나의 경우는 예열온도에 따른 낮은 열충격특성과 용탕 침지 후 급격한 강도저하로 인하여 박판제조용 노즐재료로는 적합하지 않은 것으로 사료된다.

2차 실험에 사용된 그래파이트는 실험결과 우수한 열충격 특성을 가지고 있으나 용탕과의 반응성 및 고온산화문제가 있는

(a) 30D

(b) 30DR

(c) 90DR

Fig. 12. Alumina specimens preheated to 800°C after dipping and rotating.

Fig. 13. Thickness change of various graphite specimens (C+X: impregnated graphite, C1/C2: high density graphite, AMC: alumina-graphite).

것으로 나타났다. 그러나 그래파이트는 경제성과 제작성을 고려할 때 노즐재료로서 가장 효율적이므로 품질을 향상시킨 그래파이트를 3차 실험에 사용하였다. Fig. 13은 3차 실험 대상재료별 용탕 침지후의 두께변화를 나타낸 것으로 그림에서 C+X는 함

(a) 60D

(b) 180D

(c) 480D

Fig. 14. Impregnated graphite specimens (C+X) after dipping.

Fig. 15. High density graphite specimens (C1) after dipping.

Fig. 16. High density graphite specimens (C2) after dipping.

Fig. 17. Alumina-graphite specimens (AMC) after dipping.

침처리, C1, C2는 고밀도 그래파이트, AMC는 알루미나-그래파이트를 표시한다. 3차 실험의 경우 불활성 분위기 내에서 진행하였기 때문에 그래파이트의 산화는 발생되지 않았으며, 그림에서 나타난바와 같이 단시간 사용시에는 두께변화가 크지 않은 것으로 나타났다. 두께변화가 없다는 것은 용탕과의 반응이 없다는 것이므로 PFC공법과 같이 용탕 접촉시간이 아주 짧은 경우에는 노즐재료로 사용이 가능한 것으로 판단된다. Figs. 14~17은 침지 후의 시편사진으로 열충격에 의한 크랙이나 분해 등이 전혀 일어나지 않는 것이 확인되었다. 따라서 용융실리카 뿐만 아니라 그래파이트 또한 용탕과의 장시간 접촉이 일어나는 도가니, 스토퍼 등을 제외한 부분에서는 사용이 가능한 것으로 사료된다.

4. 결 론

노즐재료 내구성 평가의 일환인 용탕 침지실험은, 용탕을 탄

소강, 비정질합금으로 달리 하고, 용해분위기를 대기 중과 무산화분위기로 하여 실시하였는데, 용탕의 종류와 분위기에 관계없이 용융실리카, 질화보론이 내구성 및 용탕 반응 측면에서 가장 뛰어났으며, 그래파이트의 경우도 적절한 처리를 및 합금을 통하여 노즐재료로의 사용이 적합한 것을 확인하였다.

참고문헌

- [1] M. Paluga, P. Svec, D. Janickovic, P. Mrafko, C. F. Conde : J. of NCS, "Surface morphology in amorphous Fe-Mo-Cu-B ribbon system", 353 (2007) 2039-2044
- [2] P. Ochin, V. Kolomytsev, A. Pasko, A. Sezonenko, Ph. Vermaut, F. Prima, R. Portier : J. of Alloys and Compounds, "Amorphous multielementary alloys: A preparation route for shape memory alloys", 434 (2007) 268-271
- [3] S. H. Moon, K. S. Lee, K. H. Oh, H. Y. Ra, Y. S. Song, M. C. Kim : J. of Korean Inst. of Met. & Meter, "Effect of PFC parameters on the thickness and surface defect of amorphous

- alloy ribbon", 34 (1996) 1282-1289
- [4] J. C. Hubert, F. Mollard, B. Lax : J. of Z. Metallkd : "Manufacture of metallic wires and ribbons by the melt spin and melt drag processes", 64 (1973) 835-843
- [5] S. J. Savage, F. H. Force : J. of Metals, "Production of rapidly solidified metals and alloys", 35 (1984) 20-33
- [6] R. E. Maringer : J. of Mat. Sci. Eng., "Solidification on a substrate", 98 (1988) 13-20
- [7] A. B. Bichi, W. R. Smith, J. G. Wissink : J. of Chemical Engineering Science, "Solidification and downstream meniscus prediction in the planar-flow spin casting process", 63 (2008) 685-695
- [8] T. W. Choi, : Shinjinpress, "Ceramic structural materials", (2003)