

회전원반분사법에 의한 CuAlNi계 합금 분말제조

류봉선 · 최영택 · 佐藤富雄* · 冲本邦郎*¹

한국기계연구원 재료공정연구부, *九州工業技術研究所

Powder Production of CuAlNi Base Alloy via Rotating Disk Atomization

Bong-Sun You, Young-Taik Choi, Tomio Satoh* and Kunio Okimoto*¹

Korea Institute of Machinery and Metals, Changwon 641-010, Korea

*Kyushu National Industrial Institute, Shuku-machi, Tosu, Saga 841, Japan

(Received June 19, 1994)

ABSTRACT Atomizing mode and powder characteristics of CuAlNi base shape memory alloy in rotating disk atomization were investigated in accordance with disk materials and additional elements. Produced powders were classified into two types of spherical and flake shape. In the case of CuAlNiBTi and CuAlNiZr alloy, high yield rate and fine powder were obtained. This tendency was same when we used oxide coated disks. We concluded that this results were stem from the wetting characteristics change between molten metal and disk surface. Especially, due to the reactive properties of Ti and Zr with ceramic disk, the change of atomizing appearance and powder characteristics were noticeable.

1. 서 론

원심분무법(Centrifugal Atomization)의 하나인 회전원반분사법(Rotating Disk Atomization)은 도가니의 nozzle을 통해서 용융금속을 고속으로 회전하는 disk에 분사하여, 그 원심력에 의해 용탕을 비산시키고, disk 주위에 냉각가스를 분사하여 비산되는 액적분말을 응고시키는 분말 제조방법이다. 동 방법은 Pratt & Whitney사에서 개발되어 현재 Ni계 super alloy나 Ti합금, Al합금 등의 분말제조에 응용¹⁾되고 있다. 또한 동 방법은 다른 종류의 분말제조 방법에 비해 냉각속도가 크고^{2,3)}(약 10^5 °C/s), 주로 구형의 분말이 제조되며, 입도분포가 좁은 것이 특징이어서 특정입도의 분말을 제조할 경우 회수율이 높고 가스 trap이나 위성분말이 형성되지 않는 건전한 분말을 제조할 수 있다는 장점^{4,5)}이 있다.

본 연구는 급냉응고법과 첨가원소법을 복합적으로 적용하여 미세결정립을 갖는 Cu-Al-Ni계 형상기억

합금 개발을 목적으로 추진한 연구의 일부로서 급냉응고법인 회전원반분사법에 의한 상기 합금의 분말제조에 있어서 제조분말의 특성에 큰 영향을 미치는 인자인 disk 재질의 변화 및 결정립 미세화원소 첨가여부 등과 같은 조건의 변화에 따른 분말의 회수율과 입도분포 등의 특성을 비교 조사하고 그 원인에 대해 고찰하였다.

2. 실험방법

Cu-14Al-4(3)Ni의 형상기억합금에 결정립 미세화 원소로 B, Zr 및 Ti을 단독 또는 복합적으로 첨가하여 표 1과 같은 합금조성을 목표로, 무산소동, Al, Ni, Cu-10Zr, Al-10Ti, Ni-15B 등의 금속 및 합금을 고주파유도로에서 용해하여 봉상의 모합금을 제조하였다.

합금분말의 제조는 그림 1과 같은 회전원반분사 장치를 이용하였으며, 상기 모합금을 흑연도가니에 장입하고 진공배기하여 N₂가스로 치환한 후 5°C/min의 승온속도로 가열 유도용해하였다. 용해한 합

¹현주소: 攝南大學 工學部(Setsunan Univ.)

Table 1. Compositions of master alloys for rotating disk atomization

	Composition (wt%)					
	Cu	Al	Ni	B	Ti	Zr
CuAlNi	82	14	4			
CuAlNiB	82	14	4	0.5		
CuAlNiTi	82	14	4	0.1	0.5	
CuAlNiZr	83	14	3			0.55

Table 2. Experimental conditions and specifications of rotating disk atomizer

	Experimental conditions	Specifications
Melting temperature	1400°C	~1,650°C
Melting charge	400~1,000g	500 g(Al)
Disk shape	Plate type, φ70~90 mm	various type
Rotating speed	15,000~18,000 rpm	500~22,000 rpm
Atmosphere	N ₂ gas	vacuum or inert gas
Cooling gas	He gas (1st~3rd zone) 1st: 15,000 NI/min 2nd: 25,000 NI/min 3rd: 25,000 NI/min	He gas

Table 3. The kind of disks used in this experiment

	Disk material
No. 1	BN-Si ₃ N ₄ -AlN-SiC
No. 2	S45C coated with Al ₂ O ₃ -TiO ₂
No. 3	S45C coated with ZrO ₂ -Y ₂ O ₃
No. 4	S45C coated with Al ₂ O ₃

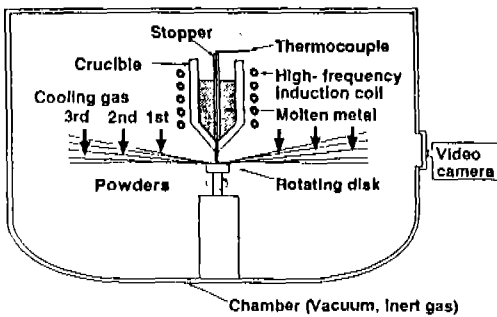
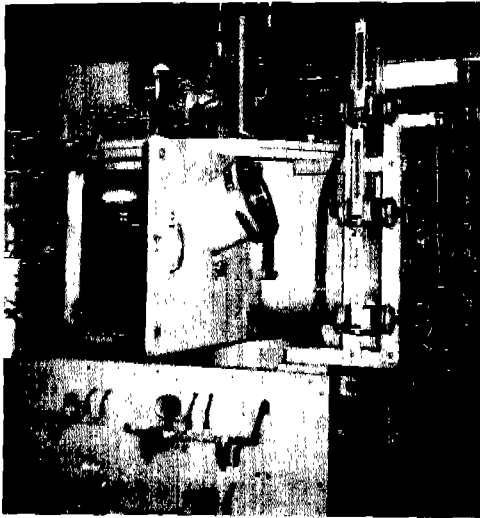


Fig. 1. Rotating disk atomizer used in this experiment.

금은 열전대가 장착된 stopper를 들어올려 용탕의 자중에 의해 고속으로 회전하는 원판형 disk에 분사하였다. 용탕분사시 사용한 nozzle의 직경은 2.2 mm이고, disk는 예열하지 않았으며, 그 외의 실험 조건은 표 2와 같다. 이때 분사양상을 확인하기 위해 chamber의 view port에 video camera를 설치하였다. 회전원반분사법으로 분말을 제조할 때 제조분말의

특성에 큰 영향을 미치는 인자는 disk의 재질로서, disk는 고온의 용탕과 직접 접촉하기 때문에 열전도도 및 열용량이 낮으면서 열충격에 강한 재질이 어야 하고, 또한 고속으로 회전하기 때문에 일반적으로 경량재료가 많이 사용된다. 그러나 이들 요구 특성에 비해 가장 중요한 것은 제조하고자 하는 합금의 용탕과 disk 표면과의 wettability⁵⁾이다. 이러한 wettability 특성면에서 본 실험에서는 표 3과 같은 산화물이나 질화물을 소결 및 용사coating한 disk를 사용하여 무첨가 조성의 합금에 대해 분말을 제조하였다. 또한 disk를 표 3의 No. 1으로 고정하고 첨가원소의 변화에 따라 분말을 제조한 후 제조분말의 특성 즉, 분말의 회수율 및 입도분포 등을 비교 분석하였다. 이때, 분말의 회수율은 {회수분말의 량/(장입한 ingot량-도가니에 잔류한 용융금속의 량)×100(%)}의 식으로 계산하였으며, 회수분말의 크기는 850 μm 이하를 기준(JIS : 1 mm 이하)으로 하였다.

또한 제조분말의 특성변화에 미치는 disk의 재질이나 첨가원소의 영향을 고찰하기 위해 video ca-

Table 4. Yield rates of atomized powder (%)

	CuAlNi	CuAlNiB	CuAlNiBTi	CuAlNiZr
Yield rate ^a	18	24	77	90<

^aYield rate: [produced powder/(melted ingot-residual metal in crucible)]×100.

Table 5. Yield rates of atomized powder (%)

Disk material	No. 1	No. 2	No. 3	No. 4
Yield rate (%)	18	36	40	38

mera로 촬영한 분사양상과 분사 후 disk 표면에서의 용탕의 잔류응고양상을 상호 비교검토하였다.

3. 결과 및 고찰

각 조건별로 제조된 분말의 회수율을 먼저 검토해보면 No. 1 disk를 사용한 경우 합금 조성별 제조 분말의 회수율은 표 4와 같이, 동일한 조건에서 제조한 분말이지만 결정립미세화 원소의 첨가여부에 따라 회수율은 큰 차이를 나타내었다. 무첨가조성이나 B 첨가 조성의 경우에 비해 Zr 첨가조성과 B 및 Ti 복합첨가 조성의 경우 분말의 회수율이 높았다. 반면 합금을 무첨가조성으로 고정하고 disk의 재질을 표 3과 같이 변화시켰을 때, 질화물 및 탄화물을 혼합 소결한 No. 1 disk를 사용한 경우에 비해 산화물을 coating한 No. 2, 3, 4 disk를 사용한 경우 비교적 높은 회수율을 나타내었다(표 5). 이들 결과를 정리하면 합금 조성별로는 Ti이나 Zr을 첨가한 경우, 그리고 disk의 재질면에서는 산화물을 coating한 disk를 사용한 경우에 있어 회수율이 보다 높은 것으로 분석되었다.

한편 합금조성 및 disk 재질의 변화에 따른 제조 분말들의 입도분포는 그림 2와 같이 합금조성 및 disk 종류에 따라 입도분포에도 회수율의 변화와 같은 경향의 차이가 있음을 알 수 있었다. 즉, 그림 2(a)의 합금조성 변화에 따른 분석결과를 보면 Zr 첨가조성에서 보다 미세한 분말들이 제조되었으며, B 및 Ti 복합첨가조성, B첨가조성, 무첨가조성의 순으로 분말이 조대해지는 경향을 나타내고 있다. 이러한 경향은 disk 재질을 변화시킨 경우 제조된 분말의 입도분포를 분석한 결과인 (b)에서도 거의

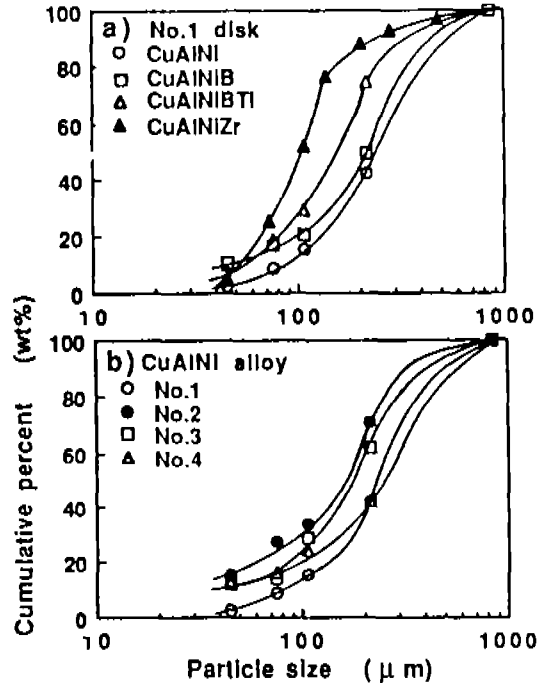


Fig. 2. Effect of additional element (a) and disk material (b) on particle size distribution.

동일하게 분석되었다. 즉, 회수율이 가장 낮았던 No. 1 disk를 사용한 경우에 비해 회수율이 보다 높았던 No. 2, 3, 4 disk를 사용한 경우 분말 크기가 미세화되는 경향을 나타내었다.

본 실험에서 제조한 분말의 입형은 미세한 분말의 경우(45 μm) 그림 3의 (a)와 같이 일반적인 가스분무법에서 나타나는 위성분말은 관찰되지 않았고 구형의 분말이 대부분을 차지하였으나 일부 조대한 flake입자가 파쇄된 형태도 관찰되었다. 그러나 분말의 크기가 212 μm 이상으로 커짐에 따라 flake형상의 분말이 존재하는 것으로 나타났으며, 850 μm 이상의 입자는 대부분 (b)와 같이 원형의 flake로 확인되었다.

한편 본 실험 목적의 하나인 미세결정립을 갖는 CuAlNi계 형상기억합금의 제조와 관련하여 제조분말의 미세조직을 분석한 결과는 그림 4과 같이 첨가원소의 종류에 따라 미세조직은 큰 차이를 나타내었다. 결정립 미세화원소를 첨가하지 않은 무첨가 조성의 분말은 수 개의 결정립으로 구성된 것으로 관찰되는 반면, B 및 Ti을 복합첨가한 합금에서는

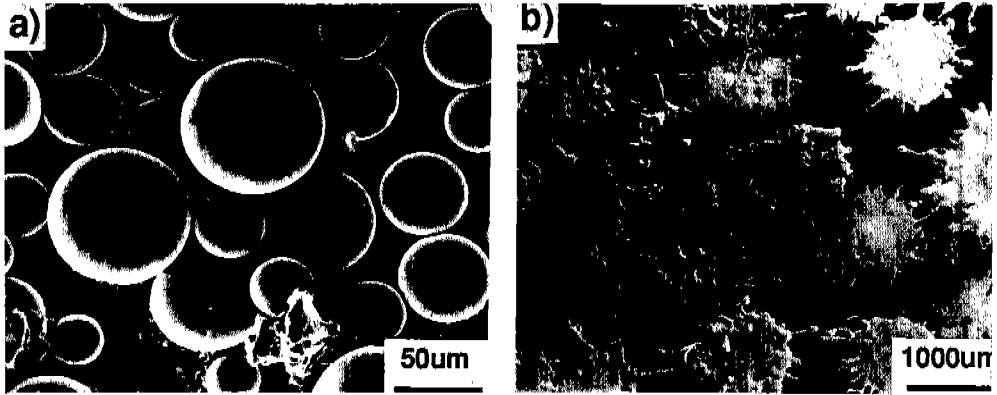


Fig. 3. Morphology of atomized powder (a) and flake (b).

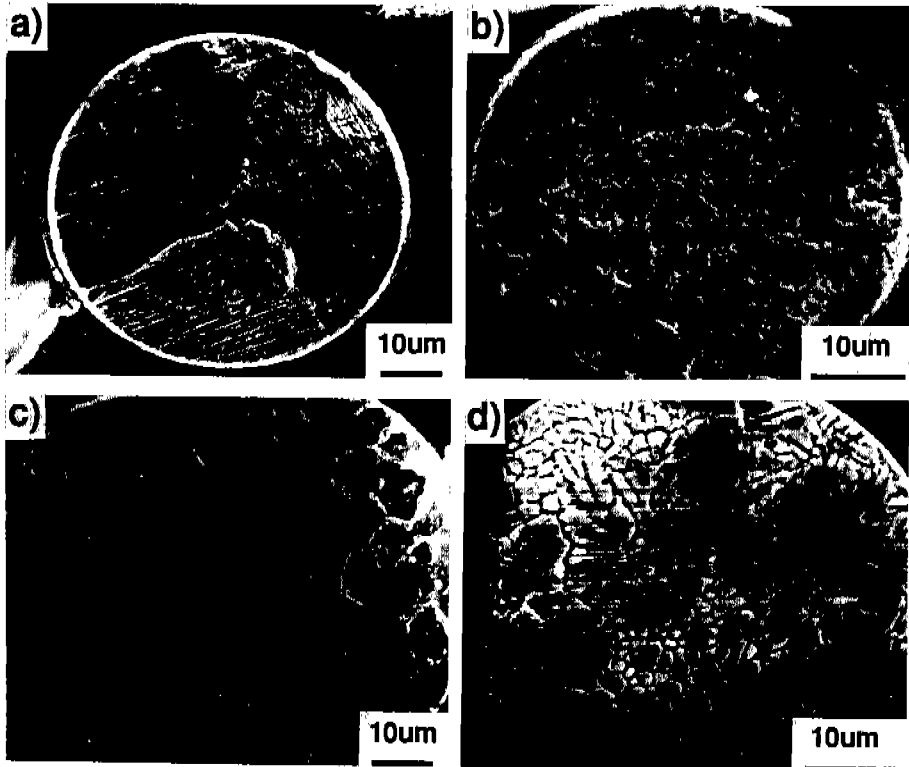


Fig. 4. SEM micrograph of CuAlNi (a), CuAlNiB (b), CuAlNiBTi (c) and CuAlNiZr (d) powder.

극히 미세한 결정립이 관찰되었다. 반면에 B이나 Zr이 함유된 분말에서는 cell이나 dendritic 조직이 관찰되었다. 이와같은 결과로 볼 때 냉각속도가 큰 급냉용고법의 경우에도 주조법에서 사용하는 결정립 미세화원소의 첨가가 미세조직과 결정립 크기에 큰

영향을 미치는 것을 알 수 있다.

이상과 같이 합금조성이나 disk의 재질에 따른 분말의 회수율과 입도분포의 차이는 용탕이 분사될 때 disk 표면에서 용탕의 유동양상에 따라 달라지는 것으로 사료되어 조건별 분사양상과 분사 후의 disk

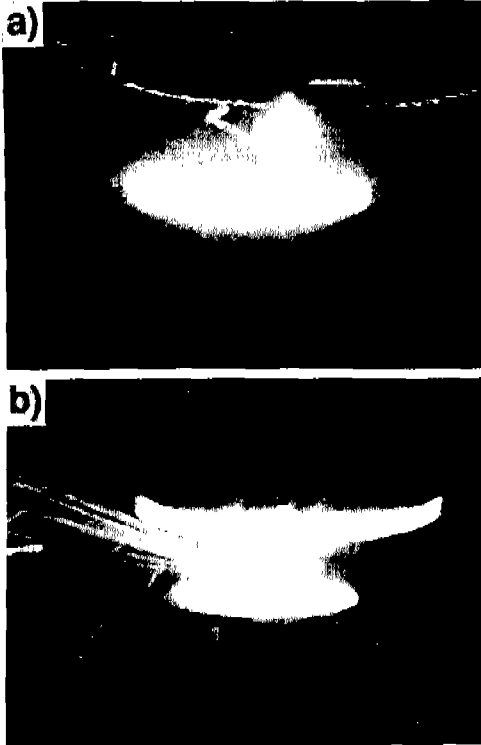


Fig. 5. Atomizing appearance under the sound (a) and unsound (b) condition.

표면을 조사하여 그 원인을 고찰하고자 하였다. 즉, 그림 5의 video camera로 촬영한 분사양상을 비교해 볼 때 회수율이 높았던 경우는 (a)와 같이 분사된 용탕의 비산이 disk 주위로 구름처럼 퍼져 비산되며, disk 표면과 액적의 비산각도가 작은 반면, 회수율이 낮았던 경우는 (b)에서처럼 분사된 용탕의 비산되는 줄기를 육안으로도 관찰할 수 있을 정도로 크고, 비산되는 액적은 특정 방향으로 집중되고, disk 표면과 액적줄기가 이루는 각도는 보다 큰 것으로 관찰되었다.

또한 이러한 분사양상의 변화는 그림 6 및 7과 같이 분사 후 disk 표면에서의 합금의 잔류용고상태를 관찰한 결과와도 거의 일치하고 있다. 즉, 회수율이 높았던 경우는 disk에 분사된 용탕이 원심력에 의해 disk 표면에서 타원을 그리면서 disk 가장자리까지 미끄러진 후 비산된 양상으로 관찰되는 반면, 회수율이 낮았던 경우에는 분사된 용탕의 미끄러짐 현상이 거의 관찰되지 않으며 응고한 합금이

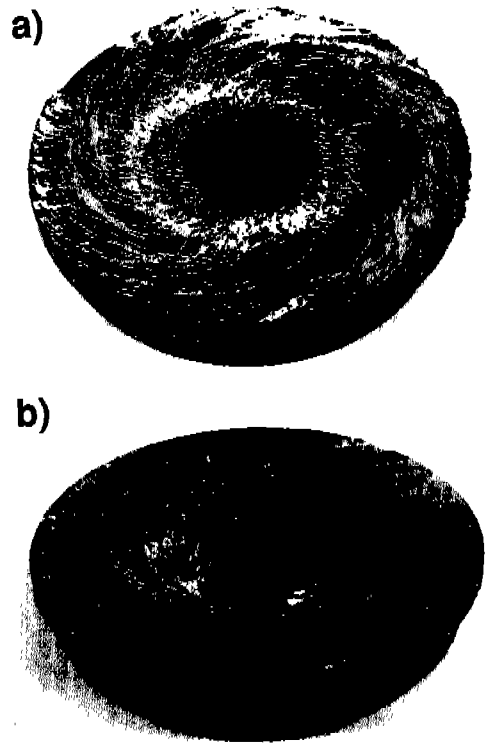


Fig. 6. Appearance of rotating disk after atomized CuAlNiZr (a) and CuAlNiB (b) powder.

disk 표면 전체에 걸쳐 불균일하게 관찰되었다.

이러한 차이점은 용탕과 disk 표면과의 wetting 정도에 따라 달라지는 것으로 사료된다. 즉, wetting이 양호한 경우에는 고속으로 회전하는 disk의 원심력에 의해 disk 가장자리까지 미끌어진 후 용탕이 disk 가장자리에서 비산됨으로써 액적은 disk 중심으로부터 전방위에 걸쳐 비교적 균일하게 비산되지만, wetting이 나쁜 경우에는 분사된 위치에서 바로 튀어올라 특징의 방향으로 집중되어 비산하는 것으로 볼 수 있다.

따라서 본 실험에서 제조한 분말들의 회수율 및 입도분포 등과 같은 특성의 차이는 분사시 disk 표면에서 용탕의 유동양상에 따라 달라지는 것으로 판단된다. 이에 대한 원인을 고찰하기 위해서는 먼저 일반적인 회전원반분사법에 의한 분말 제조 과정을 검토해 볼 필요가 있다. 회전원반분사법으로 분말을 제조할 경우 disk에 분사된 용탕은 그림 8과 같이

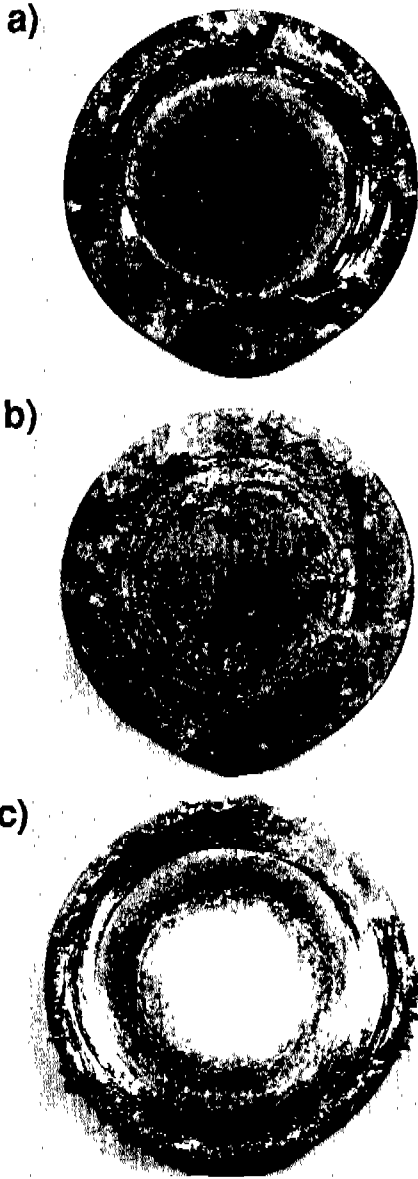


Fig. 7. Appearance of rotating disk after atomized CuAlNi powder (a) No. 2 disk, (b) No. 3 disk, (c) No. 4 disk.

두 종류의 힘⁶⁾에 의해 그 유동양상이 변하는 것으로 볼 수 있다. 즉, 회전하는 disk에 분사된 용탕을 disk 가장자리까지 퍼지게 하여 액적분말로 비산시키려는 원심력(F_c)과 이에 대한 상대적인 힘인 용탕자체의 표면장력(F_{st})이 작용한다. 이러한 힘들은 식 (1) 및 (2)와 같이 각속도(ω : angular velocity, rad/s),

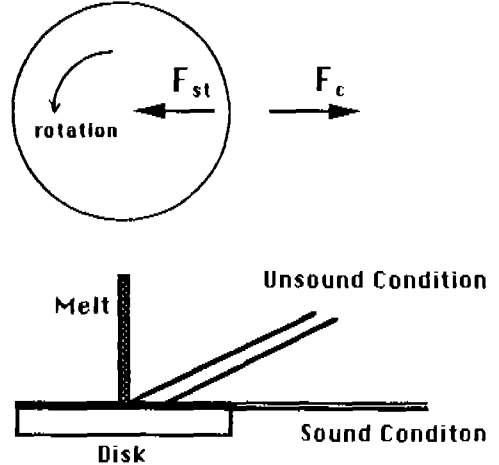


Fig. 8. Schematic illustration of atomizing mode.

disk의 직경(D : disk diameter(m), 분말의 크기(d : droplet diameter, m), 용탕의 표면장력(γ : liquid surface tension, N/m), 용탕의 밀도(ρ : liquid density, kg/m³) 등의 함수로 나타낼 수 있다.

$$F_c = (\rho \pi d^3 / 6) (\omega^2 D / 2) \tag{1}$$

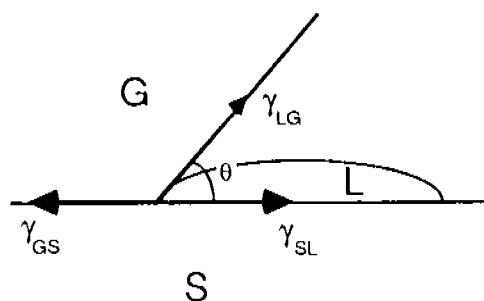
$$F_{st} = \gamma \pi d \tag{2}$$

이때, 분사된 용탕에 작용하는 힘중 원심력(F_c)이 표면장력(F_{st})보다 커지는 시점에서 분말은 비산되므로 비산되는 액상의 크기 즉, 분말의 크기는 식 (1) 및 (2)가 동일하게 되는 조건으로부터 식 (3)과 같이 결정된다.

$$d = A (\gamma / \rho)^{1/2} (\omega D)^{1/3} \tag{3}$$

(A : 상수, $3 \times 10^6 - 4.5 \times 10^6$)

이상과 같은 일련의 분말제조과정은 회전전극분사법(Rotating Electrode Atomization)과 회전원반분사법에서 동시에 적용되는 여러 인자의 영향을 수식화한 것이다. 그러나 실제 회전원반분사법은 작업조건에 따라 회전전극분사법과는 한 가지의 중요한 차이를 들 수 있다. 회전원반분사법으로 분말을 제조할 때 용탕의 분사량을 크게 늘리거나 disk의 크기를 작게 하여 액적의 비산이 회전원반의 가장자리에서 시작되는 조건에서는 상기의 식들을 그대로 적용할 수 있는 것으로 사료되나, 용탕과 disk간의 wettability가 나빠서 용탕이 disk 가장자리까지 미끌어지지 않고 비산되는 조건에서는 위의 식들은



$$\gamma_{GS} = \gamma_{LG} \cos \theta + \gamma_{SL}$$

γ_{GS} : Gas/Solid Interfacial Tension

γ_{LG} : Liquid/Gas Interfacial Tension

γ_{SL} : Solid/Liquid Interfacial Tension

Fig. 9. Wetting mode by Young's equation.

부분적으로 보정되어야 할 것으로 사료된다. 즉, 회전원반분사법의 경우에는 회전전극분사법과는 달리 disk에 분사된 용탕은 disk 표면과의 wetting 정도에 따라 접촉각 θ 를 이루면서 그림 9와 같은 상태로 존재한다고 가정할 수 있으며 이때 분말의 크기를 결정하는 식 (3)은 원심력과 표면장력 외에도 Young's equation에서의 γ_{SL} , γ_{LG} 및 γ_{GS} 등의 값의 변화에 따라 용탕과 disk 표면과의 wettability의 특성이 고려되어야 할 것으로 사료된다.

한편, 본 실험에서 결정립 미세화를 위해 첨가한 B, Ti 및 Zr 등의 원소 중 Ti이나 Zr은 활성화금속⁷⁾으로 알려져 있다. 일반적으로 알려진 대표적인 활성화금속은 Ti, Zr, Be 등으로 이들 금속은 ceramic과 강한 반응성이 있기 때문에 금속과 ceramic과의 brazing 시 filler metal에 첨가하여 ceramic과의 접합특성을 증대시키는데 응용^{7,8)} 연구되고 있다. 이러한 점에서 볼 때 활성화금속을 첨가한 합금은 Young's equation에서 γ_{SL} 의 크기를 감소시켜 ceramic과의 wetting을 양호하게 하는 것으로 판단된다. 본 실험에서는 이와같은 활성화금속이 wettability에 미치는 영향을 분석하고자 wettability 측정방법의 하나인 퍼짐성을 조사하였다. 이러한 퍼짐성은 용해한 금속을 구로 가정했을 때의 직경을 D , 용해상태에서 액적의 높이를 H 라고 할 때 $\{(D-H)/D\} \times 100(\%)$ 의 식⁹⁾에

의해 계산된다. 본 실험에서는 각 조성별 12g의 모 합금을 No. 1 disk의 주성분인 BN판재 위에 올려 놓고 10^{-5} torr 이하의 진공상태에서 1400°C 까지 승온시킨 후 30분간 유지하였다가 노냉하였다. 용해 후 재응고한 합금의 형상을 이용 상기식에 의해 퍼짐성을 계산한 결과, 회수율이 낮았으며 분말이 조대한 경향을 나타냈던 무첨가 합금이나 B첨가 합금의 경우에는 34.3% 및 31.8%의 퍼짐율을 나타낸 반면 분말이 미세하며 회수율이 높았던 B 및 Ti첨가 합금이나 Zr첨가합금의 경우에는 38.1% 및 45.1%로 나타났다. 따라서 결정립미세화 원소로 첨가한 Ti이나 Zr은 미량이지만 활성화금속이기 때문에 disk와의 wettability를 증가시켜 분사양상에서 알 수 있듯이 disk표면에서 용탕은 disk 가장자리까지 미끄러진 후 비산되는 것으로 판단된다.

이와같이 분말제조시에 용탕이 disk 가장자리까지 미끄러진 후 비산되는 경우 분말의 크기는 식 (3)에서 분말크기에 반비례하는 disk 직경(D)가 큰 조건에서 분사한 경우와 동일하기 때문에 Ti이나 Zr이 첨가된 조성의 합금은 무첨가조성이나 B 첨가조성의 합금에 비하여 회수율이 높고 분말의 입도분포가 미세한 경향을 나타낸 것으로 사료된다. 반면 무첨가조성이나 B 첨가 조성의 경우에는 액적분말의 비산이 disk 가장자리에서 일어나지 않기 때문에 disk 직경(D)이 줄어든 조건과 같이 되어 제조된 분말의 크기가 조대하며 이에 따라 회수율도 낮았던 것으로 볼 수 있다. 이와같은 조대한 분말의 생성과 회수율의 저하는 분사된 용탕이 원심력에 의해 비산될 때 액적분말의 입도가 크기 때문이며 이러한 액적은 냉각속도가 느리기 때문에 미응고상태로 chamber 벽에 도달하여 충돌하면서 flake 형상이 된다. 본 실험의 경우 $212 \mu\text{m}$ 이상의 분말에는 flake가 혼재하며 $850 \mu\text{m}$ 이상에서는 대부분이 flake 형상인 점으로 볼 때 회수율이 낮았던 조건에서는 이와같은 경향이 지배적이었던 것으로 판단된다. 실제로 이와같은 문제들을 해결하기 위한 방법으로 disk에 흠을 만들어 줌으로써 회전하는 disk에 의해 용탕줄기를 기계적으로 파쇄 및 비산시키는 방법을 이용하거나 disk의 형상을 원추형으로 가공하여 사용하기도 한다.

4. 결 론

회전원반분사법을 이용한 CuAlNi계 합금 분말제조 과정과 제조분말의 특성에 관해 분석 및 고찰한 결과를 정리하면 다음과 같다.

(1) 제조된 분말은 전반적으로 구형이며 회수율이 낮은 조건의 경우에는 조대한 flake상 분말이 많았다.

(2) 주조법에서 사용되던 결정립 미세화 원소는 급냉법인 회전원반분사법에서도 결정립 미세화 효과 뿐 아니라 분말의 미세 조직에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

(3) 결정립 미세화 원소 중 활성금속인 Ti, Zr 첨가 조성의 경우와 산화물 disk를 사용한 경우에 제조된 분말의 회수율이 높았고, 분말은 보다 미세하였다.

(4) 활성금속 첨가조성의 경우는 용탕과 disk 표면과의 wettability가 보다 증가하는 것으로 판단된다.

참 고 문 헌

1. S. J. Savage and F. H. Froes : J. Metals, No. 29

(1984) 20

2. E. Klar : Metals Handbooks 9th Edition : Powder Metall. (1984) 45.
3. A. Lawley : J. Metals, Jan. (1981) 13
4. N. J. Grant : Proc. International Conf. on Rapid Solidification Processing, Vol. 1, Claitor's Publishing Division (1977) 230
5. 原田幸明, 菅廣雄 : 粉體および粉末冶金, 33(1) (1986) 63
6. M. G. Osborne, I. E. Anderson, K. S. Funke and J. D. Verhoven : Advances in Powder Metallurgy and Particulate Materials, Vol. 1, Metal Powder Industries Federation (1992) 89
7. 雀部謙 : 溶接技術, 5 (1990) 67
8. 김병무, 신순범, 강정윤, 이상래 : 한국재료학회지, 3 (1) (1993) 33
9. 大森明 : 溶接學會誌, 47(4) (1978) 192