자전고온반응에 의한 적층복합재료의 제조공정

김희연[*] · 정동석[**] · 홍순형[***]

Fabrication Process of Laminated Composites by Self-propagating High-temperature Synthesis Reaction

Hee Yeoun, Kim[*], Dong Seok Jeong[**] and Soon Hyung Hong[***]

Key Words : Laminated Composite, Metal/Intermetallic, SHS Process, Ni/Al Thickness Ratio, Post Heat Treatment

ABSTRACT

Fabrication process of metal/intermetallic laminated composites by using self-propagating high temperature synthesis(SHS) reactions between Ni and Al elemental metal foils have been investigated. Al foils were sandwiched between Ni foils and heated in a vacuum hot press to the melting point of aluminium. SHS reaction kinetics was thermodynamically analyzed through the final volume fraction of the unreacted Al related with the initial thickness ratio of Ni:Al and diffusion bonding stage before SHS reaction. Thermal aging of laminated composites resulted in the formation of functionally gradient series of intermetallic phases. Microstructure showed that the main phases of intermetallics were NiAl and Ni_3Al having higher strength at room and high temperatures. The volume fractions of intermetallic phases were measured as 82.4, 58.6, 38.4% in 1:1, 2:1, 4:1 initial thickness ratio of Ni:Al.

기호설명

SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis
VHP : Vacuum Hot Press
DTA : Differential Thermal Analyzer
EDS : Energy Dispersive Spectrometer

1. 서 론

일반적으로 Al, Ti 등의 경량금속소재는 연성과 인성은 좋으나 강도 및 내열특성에 한계를 가지고 있다. 반면에 TiAl, NiAl 과 같은 금속간화합물은 탄성계수와 강도가 높으며 creep 특성이 우수하나 인성이 낮고 가공성이 좋지 않아 생산비가 많이 드는 단점이 있다. 이러한 금속간화합물과 금속의 각각의 장점을 극대화하기 위해 금속간화합물/금속 적층복합재료의 새로운 개념의 신소재가 최근 제안되고 있으며, 이로부터 금속간화합물의 장점인 높은 강도와 탄성계수 및 creep 특성을 유지하면서 금속 층의 존재로 파괴인성을 획기적으로 향상시킬 수 있는 새로운 금속간화합물/금속 적층복합재료의 개발이 가능하다.

금속간화합물/금속 적층복합재료의 개념은 최초로 Z. A. Munir 에 의해 제안되었고[1], 종래에는 금속복합재료를 무가압함침법, 가압주조법, 분말야금법, 스퍼터링법 등으로 제조하였으나 생산단가가 높고 대형 부품을 만드는 것이 힘든 단점이 있었다. 최근에 Ni, Ti, Fe, Al 과 같은 금속 박판을 적층하여 고온에서 자전고온반응(SHS)에 의해 금속간

* 박사과정, 한국과학기술원 재료공학과
** 부교수, 창원기능대학 재료과
*** 교수, 한국과학기술원 재료공학과

화합물 층을 형성하여 적층복합재료를 제조하려는 새로운 시도가 미국, 일본을 중심으로 진행되어 왔다.[2] 자전고온반응에 의한 적층복합재료의 제조기술은 시판되는 공업용 금속 판재를 이용하여 자전고온반응을 일으켜서 자체 발열반응에 의하여 금속간화합물/금속 적층복합재료를 만드는 제조기술이며 기존 제조공정보다 대형 부품을 만드는데 유리하며 near-net shape 제조가 가능하고 생산비가 저렴하기 때문에 경제적인 차세대 생산공정으로 가장 유망한 기술 중 하나이다. 그러나, 제조공정 조건이 까다롭고, 미세조직을 정밀하게 조절하기가 어려워 이와 관련된 연구가 절실히 요구되고 있는 실정이다.

본 연구에서는 자전고온반응에 의한 금속간화합물/금속 적층복합재료를 제조하기 위하여 열분석을 통하여 자전고온반응을 열역학적으로 해석하고, 진공가압성형로(VHP)를 이용하여 다양한 제조공정 변수의 효과를 분석함으로써, 미세조직을 제어함과 동시에 결함이 최소화된 특성이 우수한 적층복합재료의 제조 조건을 연구하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 소재

실험에 사용된 금속박판은 일본 Nilaco 사의 99.9% 이상 순도의 Ni(100 ㎛), Al(100, 50, 25 ㎛) 박판을 사용하였으며, 시편제조시 표면오염에 의한 기공생성을 최소화하기 위해 아세톤에서 10 분이상 초음파 세척하였다.

2.2 열분석

금속박판 사이의 자전고온반응과정을 관찰하기 위하여 각 두께비별(Ni:Al=1:1, 2:1, 4:1)로 Ni 과 Al 박판을 교대로 적층하여 600℃에서 1 시간동안 확산접합시켜 제조한 시편을 DTA(Mettler-Toledo TGA/SDTA851e) 를 이용하여 5, 10, 20, 50, 100℃/min 의 등속 가열 실험을 행하였고, 특정 온도에서 반응이 종료되는데 걸리는 시간을 관찰하기 위하여 등온실험을 병행하였다.

2.3 적층복합재료 제조

Fig. 1 은 일반적인 금속/금속간화합물 적층복합재료의 공정조건을 나타낸 그림인데, 확산접합단계, 반응단계, 후열처리단계 등으로 구성되어 있다. Ni 과 Al 박판을 교대로 배열하여 약 1 ㎜두께로 적층한 후 VHP 내에서 Fig 1.과 같은 조건으로 고온 가압하여 각 두께비별로 3 가지 종류의 시편을 제조하였다. 적층복합재료 제조시 금속박판의 두께비, 열처리 온도 및 시간, 가압력, 가열속도 등 다양한 공정변수들이 있으며, 이 중 최종 미세조직에 영향을 미치는 가장 중요한 변수인 두께비, 열처리 온도 및 시간의 영향을 조사하고자 하였다.

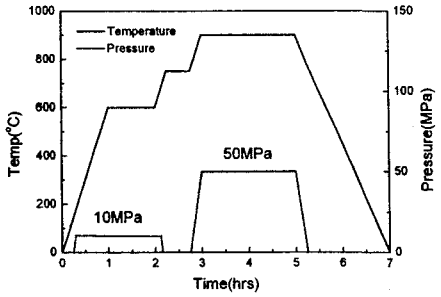


Fig. 1 Typical thermomechanical process to fabricate metal/intermetallic laminate composite.

2.4 미세조직 분석

DTA 및 VHP 공정시 각 조건에서 시편의 미세조직을 광학현미경(Leica DMLM) 및 주사현미경(Philips XL30)을 이용하여 관찰하였고, 각 영역에서의 조성은 EDS(EDAX)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 자전고온반응기구 해석

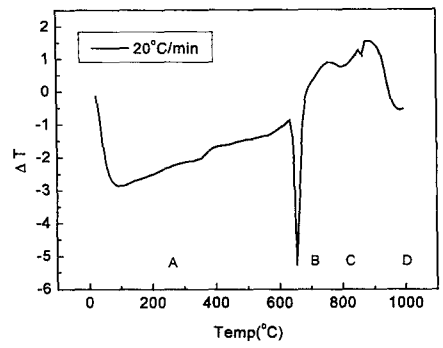
Ni 과 Al 박판사이의 자전고온반응은 주로 일정 온도로 승온 후에 Al 이 용해됨과 동시에 Thermal Explosion mode 로 발생하는 것으로 알려져 있다.[3] Fig. 2(a)는 100 ㎛ Ni/100 ㎛ Al 시편의 DTA 실험결과인데, 본 실험에서는 반응의 시작온도(Ti)는 Al 융점(660℃) 근방에서 시작되어 이후 두개의 발열피크가 나타남을 알수있다. Fig. 2(b)에서 DTA 곡선의 A, B, C, D 로 표시된 각 온도에서 미세조직을 분석한 결과, Ni 과 Al 사이의 반응은 아래와 같이 진행됨을 알수있었다.

1^{st} : $Ni + 3Al \rightarrow NiAl_3 + Q$

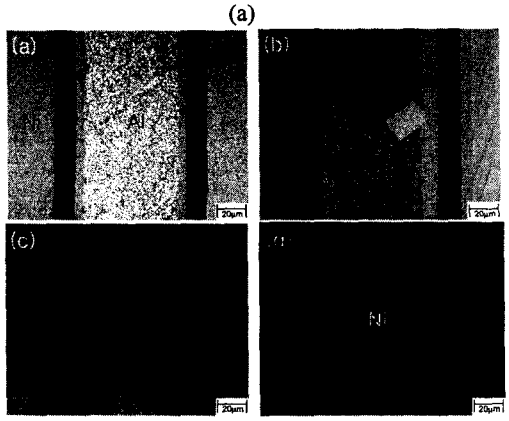
2^{nd} : $NiAl_3 + Ni \rightarrow Ni_2Al_3 + Q$

즉, 천이액상의 Al 내에서 먼저 $NiAl_3$ 가 핵생성(B)및 성장(C)된후 다시 Ni_2Al_3 로 확산변태(D)되는 과정을 거치게 되며 이것은 Fig. 3 과 같이 승온속도를 5, 10, 20, 50, 100℃/min 로 변화시킬 때, 발열피크의 이동을 반응의 활성화 에너지와 연계시킨 일차원적 확산반응에 적용되는 Kissinger 모델[4]로 계산한 활성화 에너지로부터 더욱 명확하게 알 수 있는데, 1^{st} 피크의 활성화 에너지는 약 200kJ/mol 로서 현재 보고되고있는 $NiAl_3$ 의 활성화에너지(140~170kJ/mol)[5]에 비해 약간 크나, 이것은 금속

박판표면의 산화물에 의해 증가한 것으로 추측되며, 2nd 피크의 활성화 에너지는 약 60kJ/mol 로서 $NiAl_3$ 로부터 Ni_2Al_3 가 생성될때의 활성화 에너지이다.



(a)



(b)

Fig. 2 (a) DTA thermogram of 100 ㎛ Ni/100 ㎛ Al diffusion bonded specimen at the heating rate of 20℃ /min, (b) Microstructure of each point in the DTA thermogram.

한편, 자전고온반응의 열역학적 특성을 결정짓는 변수로는 점화온도(T_i)와 단열온도(T_a)인데, 이것은 금속박판의 두께비와 반응전 열처리 상태에 의존하여 최종 생성물의 미세조직을 결정짓게 된다. Fig. 4 는 VHP 에서 금속박판의 두께비와 600℃에서 반응전 열처리시간에 따른 T_a 변화를 측정한 것이다. T_i 는 두께비에 무관하게 거의 일정한 652℃의 온도를 나타내지만, T_a 는 시편의 두께비와 열처리시간에 따라 변하며, 두께비가 1:1, 2:1 인 시편의 경우에는 약 760~790℃정도이며, 4:1 인 시편의 경우에는 약 720~730℃를 나타내었다.

시편의 두께비와 열처리시간에 따른 미세조직 변화는 반응후 미반응된 Al 의 부피분율로 예측될 수있는데, 이것을 열역학적으로 계산하기 위하여 점화온도에서의 엔탈피($Q(T_i)$)와 단열온도에서의 엔탈피($Q(T_a)$)에 관한 평형식을 아래와 같은 가정하에 유도하였다.

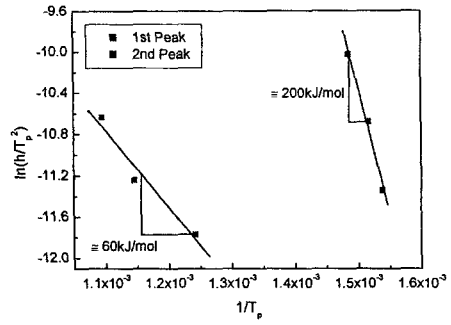


Fig. 3 Activation energy of the each reaction deduced from the Kissinger model[5].

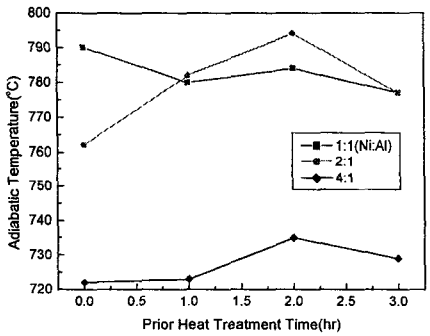


Fig. 4 The change of adiabatic temperature with respect to the thickness ratio and prior heat treatment time.

가정 : $T_i = 923K$, T_a=1050K(1:1, 2:1), 1000K(4:1)
$NiAl_3$ formation by prior H.T.
Reaction product is only $NiAl_3$

열평형식 :

$$Q(T_i) = Q(T_a)$$

$$Q(T_i) = \alpha H^s_{Ni}(T_i) + \beta H^s_{Al}(T_i) + \gamma H^s_{Ni_\alpha Al_\gamma}(T_i)$$

$$Q(T_a) = \varepsilon H^s_{Ni}(T_a) + \zeta H^l_{Al}(T_a) + \eta H^s_{Ni_\delta Al_\gamma}(T_a)$$

$$\alpha + \beta + \gamma = 1$$

Fig. 5 는 위식의 계산결과이며, 1:1 두께비를 가지는 시편의 경우 미반응된 Al 을 최소화하기위해서는 반응전 열처리에 의해 많은 양의 $NiAl_3$ 를 생성시켜야 함을 알 수 있고, 미세조직을 관찰한 결과, 3 시간동안 반응전 열처리한 이후에도 미반응된 Al 이 잔류함을 알수있었다. 따라서, 실제로 VHP 내에서 자전고온반응 열처리단계에서는 시편의 두께비에 따라서 반응시간을 달리하여야 함을

알 수 있다.

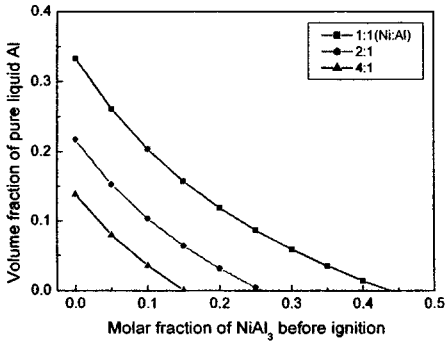


Fig. 5 The thermodynamical calculation result of volume fraction of unreacted Al with respect to the thickness ratio and prior heat treatment time.

3.2 제조공정변수의 영향

DTA 및 열역학적 계산 결과를 바탕으로 반응과정에서의 열처리 조건을 시편 두께비별로 달리하고, 후열처리한 시편을 제작하였다. Ni-Al 계 금속간화합물중에서 상온 및 고온강도가 우수한 상들은 NiAl 및 Ni_3Al 상이며 $NiAl_3$ 및 Ni_2Al_3 상들은 매우 취약하여 적층복합재료에서 바람직하지 않은 상들인데, 1:1 두께비를 가지는 시편의 경우 $Ni/Ni_3Al/NiAl/Ni_2Al_3/NiAl/Ni_3Al/Ni$ 의 적층구조로부터 열처리 조건이 개선됨에 따라서, Ni_2Al_3 상분율이 감소하고 NiAl 상분율이 증가되어 최종적으로 Fig 6 에 나타난것처럼 $Ni/Ni_3Al/NiAl/Ni_3Al/Ni$ 의 적층구조가 됨을 알 수 있었다. 2:1 및 4:1 두께비 시편의 경우 NiAl 및 Ni_3Al 상들이 대부분임을 알 수 있다. Table 1 에 본 실험으로 얻은 적층복합재료의 미세조직을 정량적으로 나타내었는데, 1:1 두께비 시편의 경우 약 82.4%, 2:1 두께비 시편의 경우 약 58.6%, 4:1 시편의 경우 약 38.4% 정도의 부피분율을 가지는 금속간화합물층을 얻을수있었다.

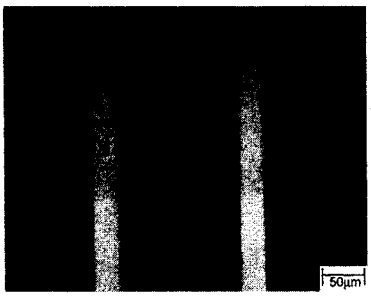


Fig. 6. Microstructure of post heat-treated specimen for 2hr at 950℃ after SHS reaction(Ni:Al=1:1).

Table 1 Summary of microstructural factors in Ni/NiAl laminated composites.

Thickness ratio (Ni:Al)	Final Thickness (㎛)		Intermetallic Volume Fraction	Aluminides phases present
	Metal	Aluminide		
1:1	30	140	82.4	NiAl, Ni_3Al
2:1	48	68	58.6	
4:1	72	45	38.4	

4. 결 론

본 연구에서는 자전고온반응에 의한 금속간화합물/금속 적층복합재료를 제조하기 위한 최적 공정변수조건을 도출하기 위하여 금속박판의 두께비와 열처리 조건을 중심으로 열역학적인 계산을 수행하고, 이를 바탕으로 시편을 제조하여 미세조직을 분석하였다. 금속박판의 두께비와 반응전 열처리는 반응후 잔류한 Al 의 부피분율을 결정함을 알 수 있었다. 제작된 시편의 미세조직 분석 결과, Ni 과 Al 의 두께비가 1:1 인 시편에서는 82.4%, 2:1 인 시편에서는 58.6%, 4:1 인 시편에서는 38.4%의 부피분율을 가지는 금속간화합물층을 얻을 수 있었으며, 주로 존재하는 상들은 상온 및 고온에서 강도가 우수한 NiAl 및 Ni_3Al 상으로 구성되어있음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 한국과학기술기획평가원이 지원하는 국제공동연구과제로 수행한 것이며 지원에 감사드립니다.

참고문헌

(1) U. Anselmi-Tamburini and Z.A. Munir, "The propagation of a solid-state combustion wave in Ni-Al foils", *J. Appl. Phys.*, Vol. 66, No. 10, pp. 5039-5045, 1989.

(2) J.C. Rawers, D.E. Alman, J.A. Hawk, "Overview:Layered Metal./Intermetallic Composites Formed by SHS Reactions", *Int. J. Self-Prop. High Temp. Synth*, Vol. 2, No. 1, pp. 12-24, 1993.

(3) K. Morsi, "Review:reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials", *Mat. Sci. & Eng.*, Vol. A299, pp. 1-15, 2001.

(4) H.E. Kissinger, *Anal. Chem.*, 1957, Vol. 29, pp1702-1706, 1957.

(5) L. Battezzeati, P. Pappalepore, F. Durbiano and I. Gallino, "Solid state reactions in Al/Ni alternate foils induced b cold rolling and annealing", *Acta mater.*, Vol. 47, No. 6, pp. 1901-1914, 1999.