

자전고온반응에 의한 금속간화합물/금속 적층복합재료의 기계적 특성

김희연* · 정동석** · Manabu Enoki*** · 홍순형****

Mechanical Properties of Intermetallic/Metal Laminated Composite by SHS Reaction

Hee Yeoun, Kim^{*}, Dong Seok Jeong^{**}, Manabu Enoki^{***} and Soon Hyung Hong^{****}

Key Words : Laminated Composite, Intermetallic/Metal, SHS, Mechanical Property, Ni-Al

ABSTRACT

Metal/intermetallic laminated composites have been manufactured by SHS reactions between Ni and Al elemental metal foils. Microstructure showed that the intermetallic volume fraction was 55%, 45%, 35% in the 1:1, 2:1, 4:1 thickness ratio(Ni:Al) specimen and the main phases of the intermetallic were transformed from Ni₂Al₃ to NiAl when the thickness ratio was increased. Tensile strength and elongation were increased when the volume fraction of Ni metallic phase was increased. Under assumptions of isostrain condition, the tensile strength of metal/intermetallic laminated composites didn't obey the ROM due to the thermal residual stress and this was confirmed by X-ray residual stress analysis. Fracture toughness results by the SENB test showed R-curves with upward curvature based on LSB condition. Bridging stress based on LSB condition was determined by the curve fitting analysis. In-situ observed microstructure during fracture test showed that the various bridging mechanism such as crack bridging, crack branching and ductile failure of metallic layer were occurred

기호설명

SHS : Self-propagating High-temperature Synthesis

VHP : Vacuum Hot Press

ROM : Rule of Mixture

SENB : Single Edge Notched Beam

LSB : Large Scale Bridging

1. 서론

우수한 비강도와 Creep 특성에도 불구하고, 상

* 박사과정, 한국과학기술원 재료공학과

** 부교수, 창원기능대학 재료과

*** Associate Prof., Tokyo Univ.

**** 교수, 한국과학기술원 재료공학과

온에서의 취성으로 인해 그 사용이 제한되어왔던 금속간 화합물의 단점을 개선하기 위해 금속간화합물/금속 적층복합재료의 개념이 도입되었다[1]. 자전고온반응에 의한 적층복합재료의 제조기술은 공업용 금속(Ni, Fe, Ti, Al) 판재를 이용하여 자전고온반응을 일으켜 자체 발열반응에 의하여 금속간화합물/금속 적층복합재료를 만드는 제조기술이며 기존 제조공정보다 대형 부품을 만드는데 유리하며 near-net shape 제도가 가능하고 생산비가 저렴하기 때문에 경제적인 차세대 생산공정으로 가장 유망한 기술 중 하나이다.

자전고온반응에 의해 적층복합재료를 제조할 때, 주요 공정변수는 사용된 금속판재의 두께비,

열처리 온도, 가압력 등이며, 이들 조건에 의해 적층복합재료의 미세조직이 좌우된다. 제조된 적층복합재료의 인장 및 파괴특성은 금속과 금속간화합물의 상대적인 부피분율, 금속간화합물의 화학 조성, 내부결합등에 의해 좌우되므로 미세조직이 기계적 특성에 미치는 영향에 관련된 연구가 필수적으로 요구된다.

본 연구에서는 이전 연구[2]에서 얻어진 제조 공정조건을 기초로 기계적 특성평가를 위한 시편을 제조하고, 금속간화합물의 부피분율, 내부결합, 잔류응력 등 미세조직이 인장 및 파괴인성에 미치는 영향을 조사하였다. 또한, 적층복합재료의 파괴인성을 예측하기 위한 LSB[3]모델을 적용하여 금속간화합물의 파괴인성 향상에 기여하는 연성금속의 영향을 정량적으로 연구하였다.

2. 실험방법

2.1 시편제조

실험에 사용된 금속박판은 일본 Nilaco 사의 99.9% 이상 순도의 Ni(100 μm), Al(100, 50, 25 μm) 박판을 사용하였으며, 시편제조시 표면오염에 의한 기공생성을 최소화하기 위해 아세톤에서 10 분 이상 초음파 세척하였다. 55 mm x 55 mm 크기의 Ni 과 Al 박판을 교대로 배열하여 약 6 mm 두께로 적층한 후 VHP 내에서 Fig. 1 과 같이 고온 가압하여 각 두께비별로 3 가지 종류(Ni:Al, 1:1, 2:1, 4:1)의 적층복합재료를 제조하였다.[2]

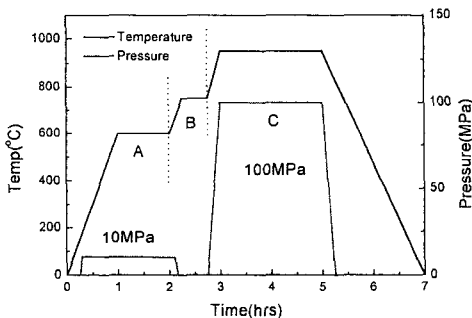


Fig. 1 Thermomechanical process of laminated composites

2.2 미세조직 분석

적층복합재료의 미세조직을 광학현미경(Leica DMLM) 및 주사현미경(Philips XL30)을 이용하여 관찰하였고, 금속간화합물층의 화학조성 및 결정 구조는 EDS(EDAX)와 XRD(Rigaku)를 이용하여 분

석하였다.

2.3 기계적특성 실험

제조된 적층복합재료를 EDM 가공하여 적층방향에 평행한 방향으로 인장시편(40×6×2mm) 및 파괴시험 시편(40×4×4mm) 을 제작하였다. 시험동안 파괴 양상을 광학현미경 및 주사전자현미경으로 관찰하기 위해 3 μm Diamond Slurry 를 이용하여 시편표면을 경면 연마한 후 시험하였다. 인장시험은 정적인장시험기(Instron 5583)와 Extensometer 를 이용하여 0.1 mm/min 의 Crosshead 속도로 하중을 가하여 응력-변형을 곡선을 구하였다. 파괴시편은 정밀절단기(MC-603)를 이용하여 시편의 중앙부에 노치가공한 SENB 형 시편을 사용하였다. 파괴시험은 in-situ SEM(Hitachi S-2150) 내에 장착된 3 점 굽힘시험기를 이용하여 수동변위조절을 통해 크랙 길이(Δa) 및 크랙길이에 따른 응력집중계수(K)를 구하였다. 응력집중계수는 아래식을 이용하여 계산하였다.[4]

$$K = \frac{\sigma \cdot a^{1/2}}{(1-\alpha)^{3/2}} f(\alpha)$$

$$f(\alpha) = 1.989 - 1.362\alpha - \frac{\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} (3.49 - 0.68\alpha + 1.35\alpha^2)$$

$$\alpha = \frac{a}{w}$$

$$\sigma = \frac{3PL}{2wt^2}$$

P: Load(kgf)

L: Span(mm)

w: Width(mm)

t: Thickness(mm)

a: Crack Length(mm)

2.4 잔류응력측정

적층복합재료의 열처리시 금속과 금속간화합물 사이의 열팽창계수(CTE) 차이에 의한 잔류응력이 기계적 특성에 미치는 효과를 분석하기 위해 XRD(Rigaku)를 이용하였다. 50 kV, 60 mA 의 조건하에 Cu Kα(λ=1.54 Å) X 선을 사용하였으며, 응력을 측정하기 위한 방법으로는 아래식을 이용한 sin²ψ(ψ=0, -10, -20, -30, -40)법을 적용하였다.

$$\sigma_{\psi} = \frac{E}{(1+\nu)\sin^2\psi} \left(\frac{d_i - d_n}{d_n} \right)$$

σ_ψ: Residual Stress

E: Elastic Modulus

ν: Poisson's ratio

d_i: Interplanar spacing at stressed condition

d_n: Interplanar spacing at unstressed condition

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 2 에 제조된 적층복합재료의 최종 미세조직을 각 두께비별로 나타내었다. Ni/Al 두께비가 증가함에 따라 금속간화합물층의 두께가 증가함을 확인하였고, 금속간화합물층의 중심부에 응고수축에 의한 기공이 일부 관찰되었다. 이러한 기공들은 인장 및 파괴시험시 크랙의 생성원으로 작용하므로, 두께 및 두께비, 가압력 조절을 통하여 제거하여야 할 것이다. EDS 및 XRD 를 통하여 화학조성과 결정구조를 분석한 결과, Ni/Ni₃Al/NiAl/Ni₂Al₃/NiAl/Ni₃Al/Ni 의 적층구조를 가지며, 두께비가 증가함에 따라서 Ni₂Al₃ 상분율이 감소하고 NiAl 상분율이 증가됨을 확인하였다. 이것은 높은 두께비를 가지는 시편일수록 Ni 로부터의 확산거리가 짧기 때문에 동일한 열처리시간 동안 Ni₂Al₃ 가 NiAl 상으로 더 많이 변태되기 때문이다. Ni-Al 계 금속간화합물층에서 상온 및 고온강도가 우수한 상들은 NiAl 및 Ni₃Al 상이며 NiAl₃ 및 Ni₂Al₃ 상들은 매우 취약하여 적층복합재료에서 바람직하지 않은 상들인데, 2:1 및 4:1 두께비 시편의 경우 NiAl 및 Ni₃Al 상들이 대부분임을 알 수 있다. Table 1 에 본 실험으로 얻은 적층복합재료의 미세조직을 정량적으로 나타내었다.

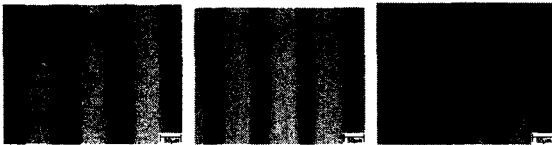


Fig. 2 Microstructure of the Ni/NiAl laminated composites. (a) 1:1 (b) 2:1 (c) 4:1

Table 1 Summary of microstructure in Ni/NiAl laminated composites

Thickness ratio (Ni:Al)	Final Thickness (μm)		V_f (%)	Aluminides phases present
	Metal	Aluminide		
1:1	55	70	55	Ni ₂ Al ₃ , NiAl, Ni ₃ Al
2:1	65	55	45	NiAl, Ni ₃ Al
4:1	72	40	35	NiAl, Ni ₃ Al

3.2 인장특성

각 두께비별로 인장시험 결과를 Fig. 3 에 나타내었다. 금속층의 두께가 증가할수록 인장강도와 연신율이 증가하였으며, 1:1 두께비를 가지는 시편에서는 초기에 금속간화합물층의 다중파괴

(Multiple Fracture)에 의해 강도의 증가없이 연신율만 증가하는 반면에 2:1 및 4:1 두께비를 가지는 시편에서는 금속간화합물층의 다중파괴에 이은 금속층의 소성변형에 의해 강도와 연신율이 크게 향상됨을 확인하였다.

일반적으로 Ni 의 인장강도가 300~400MPa, NiAl 의 인장강도가 220MPa 정도로 알려져 있는데, 본 실험결과에서는 1:1 두께비 시편의 인장강도가 170MPa 로 매우 낮게 나타났다. 이것은 열처리후 상온까지 냉각시 Ni 과 NiAl 의 열팽창계수 차이에 의한 잔류응력이 발생하여 NiAl 층에 인장응력이 발생한 것으로 생각된다. 인장곡선에 미치는 잔류응력의 영향을 알기 위해 XRD 를 사용하여 $\sin^2\psi$ 법에 의해 금속과 금속간화합물층에 생성된 잔류응력의 크기를 분석하였다. Fig. 4 에 나타난 $\epsilon - \sin^2\psi$ 곡선의 기울기는 잔류응력의 크기와 방향을 나타내는데, Ni 층에서는 약 150MPa 의 압축응력, NiAl 층에서는 약 300MPa 의 인장응력이 생기는 것으로 계산되었다. 따라서, 1:1 두께비를 가지는 시편에서는 NiAl 층의 부피분율이 크고, NiAl 층에 걸린 인장 잔류응력에 의해 낮은 강도를 나타내며, 2:1 및 4:1 두께비를 가지는 시편에서는 상대적으로 Ni 층의 부피분율이 증가하여 잔류응력에 의한 효과가 감소하므로, 강도 및 연신율이 증가한 것으로 판단된다.

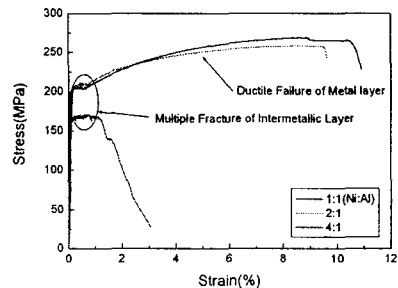


Fig. 3 Stress-strain curves of the Ni/NiAl laminated composites.

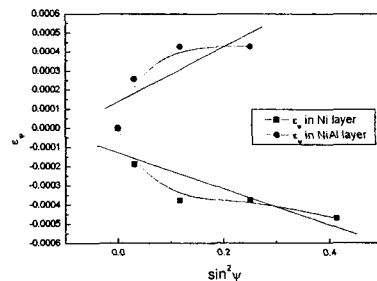


Fig. 4 $\epsilon - \sin^2\psi$ curves of Ni(311) and NiAl(211) layer in 1:1 thickness ratio specimen.

3.3 파괴특성

in-situ SEM 내에 장착된 3 점 굽힘시험기를 이용하여 측정된 파괴시험 결과를 Fig. 5 에 나타내었다. 적층복합재료의 파괴인성을 예측하기 위한 LSB 모델을 적용하여 취한 금속간화합물의 파괴인성 향상에 기여하는 연성금속의 영향을 정량적으로 연구하였다. 일반적으로 연성재료와 취성재료와의 적층복합재료의 파괴인성은 LSB 모델로 설명되어질수있고, 응력집중계수 K 는 아래식으로 나타내어진다.

$$K = K_0 + \Delta K$$

$$\Delta K = 2 \int_a^b G(x, a, w) \sigma(x) dx$$

위 모델을 사용하여 적층복합재료의 파괴인성을 결정짓는 K_0 와 σ 의 이론적인 크기를 알기위해 Geometric Weight Function[5]을 사용하였고, σ 는 일정하다고 가정하고 계산하였다. 1:1 두께비를 가지는 시편에서는 $K_0=5MPa\sqrt{m}$, $\sigma=250Mpa$, 2:1 두께비를 가지는 시편에서는 $K_0=2.3MPa\sqrt{m}$, $\sigma=400Mpa$ 로 계산되었는데, Fig. 3 의 인장시험 결과와 비교하면, 파괴인성시험에서의 σ 가 인장강도보다 약간 낮게 측정되었으나, 두께비가 증가함에 따라 σ 가 증가하는 경향이 나타남을 확인하였다.

Fig. 6 에 파괴시험시 균열의 진전양상을 나타내었는데, 균열의 연결(A), 분기(B), 다중균열의 생성(C), 연성금속층의 소성변형(D) 등 다양한 파괴인성 향상기구가 나타남을 확인하였고, 이로 인해 적층복합재료의 파괴인성이 향상되는 것으로 판단 된다.

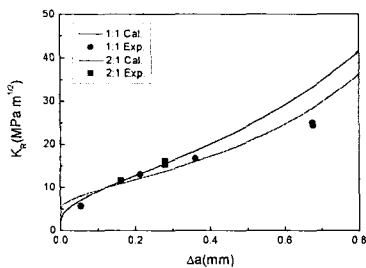


Fig. 5 K-R curves of laminated composites



Fig. 6 SEM micrograph showing the various toughening mechanisms(1:1 thickness ratio specimen)

4. 결론

본 연구에서는 자전고온반응에 의한 금속간화합물/금속 적층복합재료를 제조한후 각 두께비별로 인장 및 파괴인성의 기계적 특성을 분석하였다. 금속박판의 Ni:Al 두께비가 증가할수록 인장강도와 연신율이 향상됨을 확인하였다. XRD 로 분석한 결과, 금속간화합물층이 두꺼운 1:1 두께비를 가지는 시편에서는 금속간화합물층에 생성된 인장잔류응력에 기인하여 강도와 연신율이 크게 감소함을 확인하였다. 파괴인성 실험결과, 본 적층복합재료는 LSB 모델을 잘 따름을 확인하였고, 1:1 두께비를 가지는 시편에서는 $K_0=5MPa\sqrt{m}$, $\sigma=250Mpa$, 2:1 두께비를 가지는 시편에서는 $K_0=2.3MPa\sqrt{m}$, $\sigma=400Mpa$ 로 계산되었다. 파괴시험시 균열의 진전양상을 관찰한 결과, 균열의 연결 및 분기, 다중균열의 생성, 연성금속층의 소성변형 등 다양한 파괴인성 향상기구가 나타남을 확인하였다.

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) 김희연, 정동석, 홍순형, "자전고온반응에 의한 적층복합재료의 제조공정", 한국복합재료학회 춘계학술대회 논문집, pp. 155-158, 2002.
- (3) D.R. Bolyer, K.T. Venkateswara Rao, R.O. Ritchie, "Resistance-curve toughening in ductile/brittle layered structures:behavior in Nb/Nb3Al laminates", *Mat. Sci. & Eng.*, Vol. A216, pp. 80-90, 1996.
- (4) H. Tada, "The stress analysis of cracks handbook", *Paris Prod. Inc.*, St. Louis, Missouri, 1985.
- (5) B.N. Cox and D.B. Marshall, "Stable and unstable solutions for bridged cracks in various specimens", *Acta Metall. Mater.*, Vol 39, pp579-589, 1991.