

SHS 합성법에 의한 몰리브덴계 용사용 복합분말의 제조

박 제 신[†] · 심 건 주

한국지질자원연구원 자원활용연구부

Fabrication of Mo based Thermal Spray Composite Powder by Self-propagating High-temperature Synthesis

Jeshin Park[†] and Gunchoo Shim

Korea Institute of Geoscience, Mining and Materials, Taejeon 305-350

Division of minerals and materials processing

(2001년 5월 24일 받음, 2001년 8월 13일 최종수정본 받음)

Abstract Molybdenum-based thermal spray powder is widely used for coating the moving parts of the internal combustion engines due to its excellent wear resistance. A composite powder of the $Mo_{60}(Al_{1-x}Si_x)_{40}$ system was synthesized using the SHS method. The synthesized bulk was pulverized and specially treated to produce thermal spray powder. It was found that the synthesis reaction consisted of two-steps: the formation of Al_6Mo_3 and the formation of $Mo(Al,Si)_2$. Both the temperature and the rate of the SHS reaction linearly increased with the increase of the value of x in $Mo_{60}(Al_{1-x}Si_x)_{40}$. The temperature and the rate of the reaction were also affected by the compacting density of the specimens, exhibiting the maximum values at 62% and 60%, respectively. Since spherical shape is advantageous to the thermal spraying process, shape-control of the powder was attempted with PVA as a binding additive, resulting in the successful production of almost perfectly spherical powder of $80\mu m \phi(d_{50})$ mean particle size.

Key words : thermal spray powder, Self-propagating High-temperature synthesis(SHS), shape control of powder

1. 서 론

금속간 화합물은 고온에서 내열 및 단열기능, 내 산화성, 높은 용점, 낮은 밀도, 내 침식기능, 내 마모기능, 윤활 기능 등의 우수한 특성을 가지고 있다.^{1~3)} 이러한 특성으로 인하여 전열재료 및 특수한 성질이 요구되는 기계부품 등의 재료 손상을 방지하기 위하여 고융점 물질을 부품에 코팅하여 사용하고 있으며, 이 응용분야는 요로 분야, 항공기의 엔진, 조선, 가스터빈, 자동차 등 첨단산업 분야를 포함한 산업계 전반에 걸쳐있다. 지금까지는 자동차의 수동변속기에 사용하는 동기장치의 구성부품의 하나인 SNR(Synchronizer Ring)의 성능향상을 목표로 마찰면에 Mo를 용사(주로 Wire)하여왔다.⁴⁾ 그러나 용사에 있어서는 용사재료가 고가라는 점과 상대재질을 마모시키는 성질이 강하다는 점등이 문제점으로써 열거되어왔다. 한편 이러한 종류의 용사용 분말에 요구되는 내구성으로서는 온도, 오일 등에 의한 침식이 없을 것이며, 상대재질에 대한 마모가 적고, 안정된 마찰 계수가 얻어지고, 용사작업중의 손실이 적어야 한다. 이러한 조건을 만족하는 재료로서 분말 비용 등을 고려하여 Mo분말에 Al-Si합금 분말을 혼합하여 사용하였다. 그러나 분말의 밀도차로 인한 용사시의 비거리의 차이에 의해서 균일한 조성의 복합 코팅층을 형성시키기 어

렵다. 따라서 이들 분말을 합성하여 분말입자의 조성을 균일하게 하고 용사장치의 노즐에서의 분말의 유동성 및 입도 차에 의한 고가인 분말의 손실량을 줄이기 위한 형상제어 과정이 필요하다.

한편 금속간 화합물을 제조하기 위하여 사용되는 자전고온 합성법(Self-propagating High-temperature synthesis(SHS))은 Merzhanov 등에 의해 발견된 이래 금속간 화합물, 세라믹스, 세라믹스 복합재료 등의 무기물질을 합성하는데 이용되고 있다.⁵⁾ SHS법은 무기물질의 합성반응시 발생하는 높은 에너지를 이용하는 공정으로서, 일반적인 분말합성법에 비해 매우 짧은 시간에 반응이 완료되고 반응시 발생하는 높은 열을 짧은 시간동안 이용하기 때문에 여러 가지 공정상의 특징과 장점을 갖는다. 또한 고온용 노가 필요하지 않으므로 생산량은 반응용기의 크기에 의존하며 이에 따라 반응용기의 크기를 조절하여 고순도의 분말을 단 시간에 적은 비용으로 대량 생산할 수 있다. 본 연구에서는 Mo-Al-Si계 복합분말을 자전고온법(SHS법)에 의한 합성실험과 용사용 분말로서 필수적인 형상제어실험결과를 보고한다.

2. 실험 방법

자전고온합성실험을 하기 위해서는 먼저 합성원료분말인

[†]E-mail: jspark@kigam.re.kr

Mo, Al, Si를 균일하게 혼합하기 위하여 Ball Mill을 이용하여 약 24시간동안 mixing을 행한 후 진공 건조로에서 분말중의 흡착수 등의 수분을 제거하고, 직경 20mm의 상온 press에서 압축하여 원통형으로 시료를 만든다. 연소합성을 위한 반응로는 노내를 진공으로 한 후 Ar가스를 주입하여 불활성분위기에서 노내에 부착된 텅스텐 필라멘트를 시료의 상단에 접근하게 하여 텅스텐(W) 필라멘트의 저항열에 의하여 압분시료의 상단표면에 가열하여 이후 자발적인 발열반응이 일어서서 화합물상을 합성한다. 합성반응에 사용한 Mo, Al, Si분말은 각각 5~3 μ m의 입도를 가진 시약용 분말을 사용하였으며, 합성반응 중에는 시료의 측면의 중앙에 열전대를 삽입하기 위하여 작은 구멍을 만들었으며, 이곳에 장착된 열전대에 의하여 시료의 상단에서 점화되어 하방으로 진행되는 합성반응 중의 온도변화를 X-Y 기록계를 통하여 data를 얻을 수 있었다. 또한 시료상단에 착화되어 반응 종료까지의 시간을 측정하여 조성에 따른 온도 및 반응시간의 변화를 측정하였다. 또한 상온 press에 의한 시료의 압분밀도변화에 따른 반응온도의 변화 및 시간을 측정하였다. 물리브덴계 금속간 화합물을 합성하기 위하여 본 실험에서 사용한 자전고온 합성장치는 이미 발표한 바 있다.⁶⁾

합성된 시료의 성분 분석은 X-선 회절 장치(D/max IIA, Rigaku)를 사용하여 원료분말의 상 분석 및 합성분말의 합성여부와 결정상을 분석하였다. 미세구조 관찰에는 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscopy, Model: JCM6400)을 이용하였다. 한편 원료분말 및 합성분말의 열적 특성을 알아보기 위하여 열 분석(DTA, Du Pont. Co. Model 910) 장치를 이용하였다. 합성반응의 반응온도의 측정에는 직경이 0.3mm인 노출상태의 열전대(W-5%Re/W-26%Re)를 이용하여 측정하였다. 또한 형상제어는 회전밀을 이용하여 유기바인더를 물에 용해한 후 첨가량 및 유기바인더의 농도 등의 변화에 따른 영향을 조사하였으며, 건조는 약 120 $^{\circ}$ C에서 5시간 건조로에서 건조한 후 입도분석 및 SEM관찰을 통하여 분말입자의 크기 및 형상을 확인하였다.

3. 원료분말의 열적 특성

Fig. 1은 원료분말을 시차열분석(DTA)에 의하여 $Mo_{40}(Al_{1-x}Si_x)_{60}$ 합금계의 $X=0.2$ 시료의 반응과정을 조사한 결과이다. 그림중의 C는 Al이 용융되는 온도이며, D는 Mo가 MoO_3 로 산화반응이 일어나는 온도인 것으로 추정된다. $Mo_{40}(Al_{1-x}Si_x)_{60}$ 합금계에서 X 가 0.1~0.5 조성에서 거의 동일한 온도에서 흡열 및 발열반응이 일어나고 있으며, 주요한 합성반응은 그림에서 표시한 A 및 B 반응인 것으로 생각된다.

따라서 이들 반응에 대하여 $X=0.2$ 시료를 동일한 승온속도로 각각 800 $^{\circ}$ C (A) 및 1000 $^{\circ}$ C (B)에서 annealing하여 생성상을 XRD로 분석한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 먼저 원료물질에는 Mo, Al 및 Si가 혼합된 상태이며, 800 $^{\circ}$ C (A)에서는 Al_2Mo_3 의 금속간화합물 및 미반응 Mo이 혼

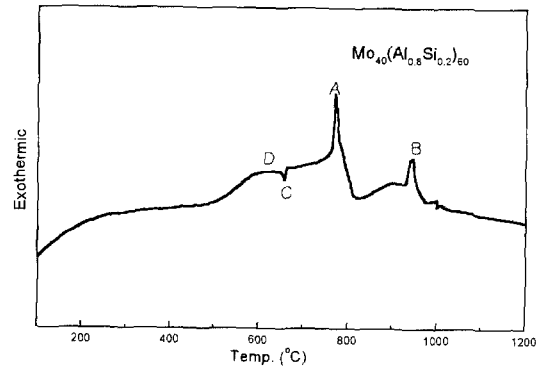


Fig. 1. DTA curve of $Mo_{40}(Al_{0.8}Si_{0.2})_{60}$ mixed powder.

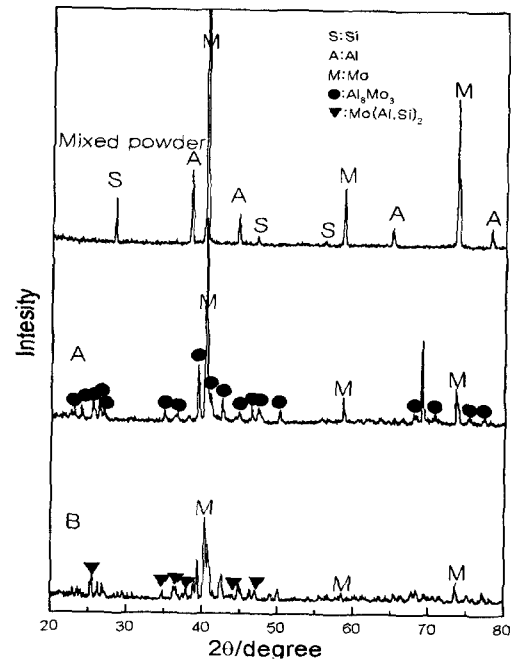


Fig. 2. XRD patterns of $Mo_{40}(Al_{0.8}Si_{0.2})_{60}$ mixed powder and subsequently heated to several temperature using DTA.

합되어 있다. 1000 $^{\circ}$ C (B)에서는 미반응 Mo의 회절강도가 현저히 감소하고 $Mo(Al, Si)_2$ 화합물상이 생성된 것을 알 수 있다. 한편 1000 $^{\circ}$ C (B)의 반응이 종료하여도 미반응의 Mo가 상당량 잔존하고 있다는 것을 알 수 있었다. 이는 Al 및 Si에 비하여 Mo의 확산속도가 매우 낮아서 몰비와 다른 화합물상이 생성하는 것으로 생각된다. 한편 $X=0.5$ 에서는 반응 종료 시에는 $Mo(Al, Si)_2$ 화합물상이 생성하고, 잔존 Mo의 회절강도는 현저하게 감소하고 있다.

4. 결과 및 고찰

4.1 자전고온합성 생성물

Fig. 3은 자전고온합성실험을 통하여 조성변화에 따른 반응생성물의 XRD분석결과를 나타내고 있다. 전조성에 걸쳐서 미반응 Mo가 잔존하고 있으며, X 가 0.1~0.4까지는 Al_2Mo_3 의 금속간 화합물이 합성반응을 주도하고 있으며, 소량의 $Mo(Al, Si)_2$ 의 화합물상도 생성되고 있는 것을 알 수 있었다. 한편 X 가 0.5인 경우는 $Mo(Al, Si)_2$ 상이 합

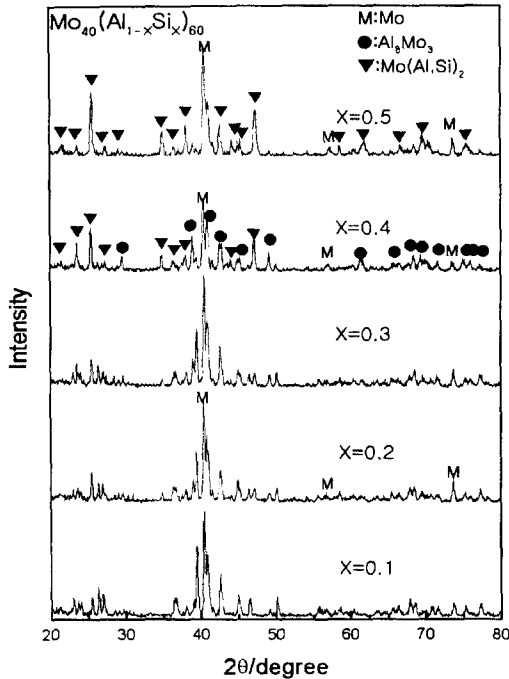


Fig. 3. XRD pattern of SHS product according to the composition of $Mo_{40}(Al_{1-x}Si_x)_{60}$.

성반응을 주도하고 있다는 것을 알 수 있었다. 따라서 본 합금계의 자전고온 합성반응은 위의 DTA 분석 결과에 알 수 있는 바와 같이 2단계로 이루어지며, 제1단계에서는 Al_6Mo_3 화합물상의 생성하고 제2단계에서는 $Mo(Al,Si)_2$ 상의 생성 반응으로 이루어진다고 생각된다. 한편 $X=0.5$ 의 조성에서는 $Mo(Al,Si)_2$ 의 단일반응만이 일어나며, 따라서 $Mo(Al,Si)_2$ 상과 미반응의 잔존 Mo의 회절 Peak만이 나타났다. 또한 X가 증가함에 따라서 제2단계의 화합물상의 회절강도가 증가하고 있는 것을 알 수 있으며, 미반응 Mo의

회절강도의 경우 $X=0.2$ 의 시료가 가장 높았는데, 이로 보아 $X=0.2$ 의 시료가 화합물조성의 몰 비에서 가장 벗어나 있기 때문으로 생각된다.

4.2 자전고온합성 반응과정

Fig. 4는 합성반응과정을 나타내고 있다. 원료분말을 압축하여 분위기의 노내에서 적정온도로 착화시키면 원료분말 중의 Al, Mo, Si 등이 반응하여 화합물을 생성시키는데, 이 반응은 발열반응이기 때문에 반응열에 의하여 반응이 연속적으로 진행되어 전체 분말의 조성이 균일한 화합물상이 생성하게 된다. 시료의 상단에 설치된 텅스텐 필라멘트에 의하여 점화된 혼합분말은 먼저 분말중의 660℃의 용융온도를 가진 Al성분이 인접한 Si와 공정반응이 일어나서 액체상태로 되는 단범위의 반응이 일어나며, 이 발열반응이 확산되어 Mo를 포함한 혼합분말 전체에서 합성반응이 일어나는 장범위의 반응으로 발전하게 된다. 이 반응은 시료의 상단에서 출발하여 하단으로 진행하게 되며, 이 반응이 종료되면 혼합분말은 반응생성물로 소결된 상태로 얻어진다.

따라서 본 합금계의 반응은 먼저 용융점이 가장 낮은 Al에 의해서 반응이 시작되며, Al과 Si는 2원계상태도 상에서 공정반응이 일어나기 때문에 Al이 용융되기 시작하면, Al-Si의 용융온도는 더욱 저하하여 반응이 활성화되어 Mo-Al 및 Mo-Si의 반응이 각각 발열반응이기 때문에 반응열에 의하여 자발적인 합성반응이 진행되게 된다.

4.3 조성변화의 영향

자전고온합성시의 연소반응은 정상연소 (steady-state combustion)와 비정상연소 (non-steady-state combustion)의 두 가지 형태로 분류할 수 있다. 전자는 연소반응이 균일한 속도로 진행되는 경우이며, 후자는 진동연소 (oscillatory combustion), 나선연소 (spin combustion), 표면연소 (surface combustion) 등의 불안정한 연소 형태를 말

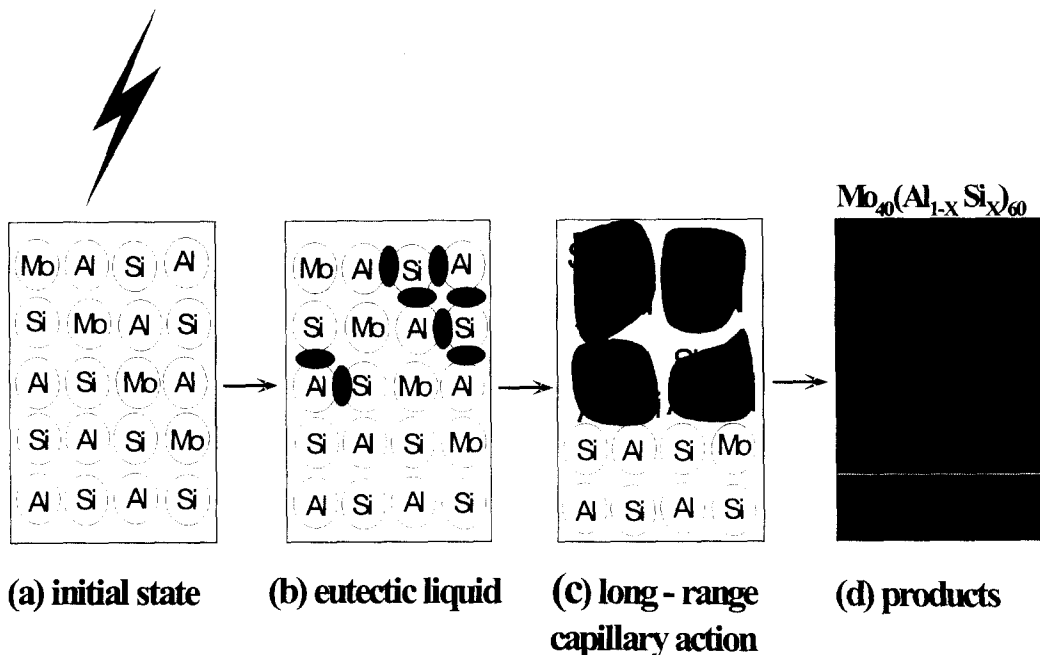


Fig. 4. Schematic diagram showing the sequence of events that takes places during combustion synthesis of mixing powders.

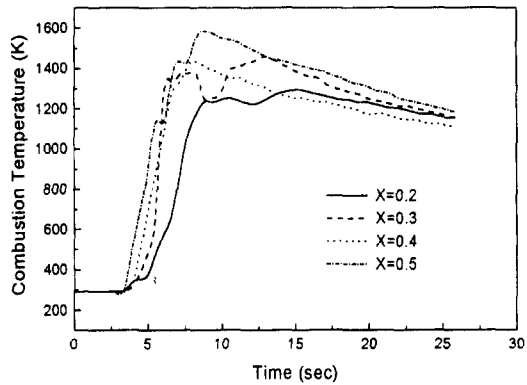


Fig. 5. The combustion-synthesis pattern by temperature and time plots according to composition of $Mo_{40}(Al_{1-x}Si_x)_{60}$

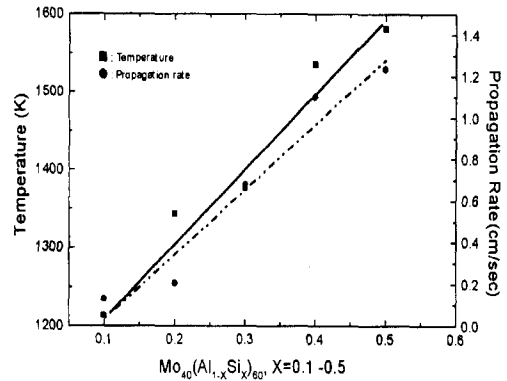


Fig. 6. Effects of composition on propagation temperature and rate for the combustion-synthesis reaction.

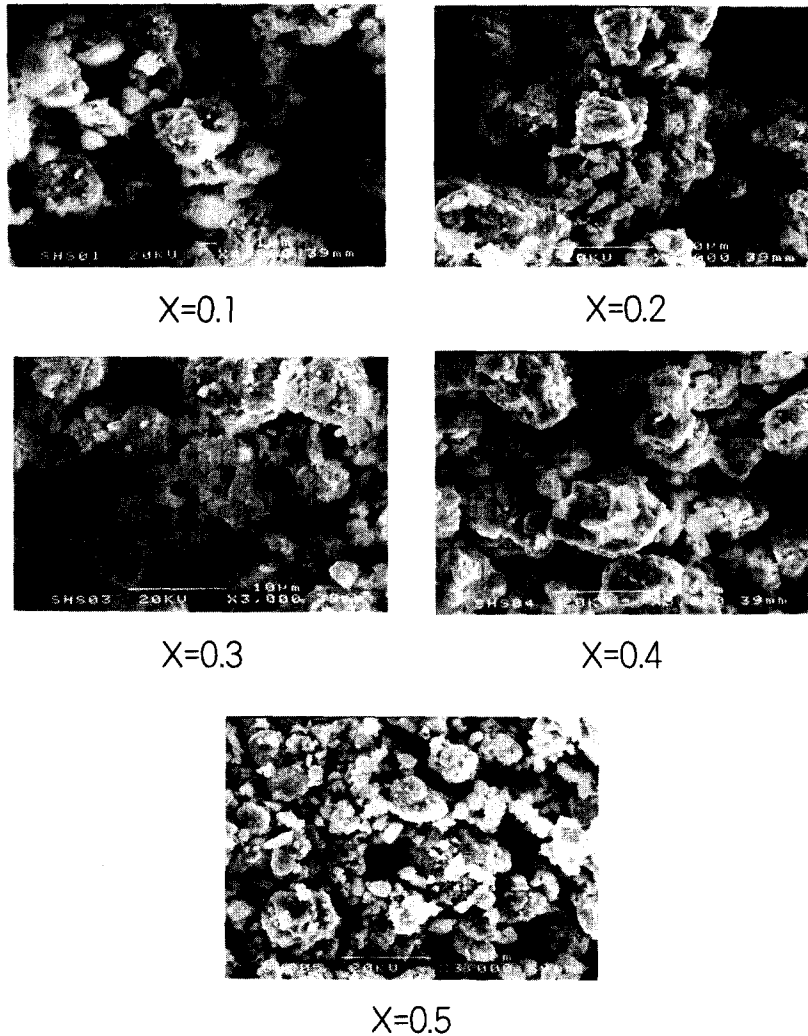


Photo. 1. Variation of microstructure of the product according to the composition of $Mo_{40}(Al_{1-x}Si_x)_{60}$.

한다.

본 연구에서는 $Mo_{40}(Al_{1-x}Si_x)_{60}$ 조성에서 X를 0.2~0.5로 변화시켰을 때의 연소반응의 형태를 조사한 결과, X가 적을수록 비정상연소가 일어나는 경향을 나타냈다. Fig. 5는 $Mo_{40}(Al_{1-x}Si_x)_{60}$ 분말에서 X를 0.2~0.5로 변화시켰을 때의 온도-시간곡선을 나타낸 것이다. X가 0.5인 경우 시

편 중앙부의 온도는 반응 선단면을 통과할 때 급격히 상승하여 완만하게 저하하는 전형적인 정상연소 곡선과 유사하다.

한편 X가 감소하면 온도는 최대치에 도달하지 않으며, 일정시간동안 증감을 반복하는 비정상연소 곡선의 형태에 가까워지고 있는 것을 알 수 있다. 자전고온합성 반응은 초

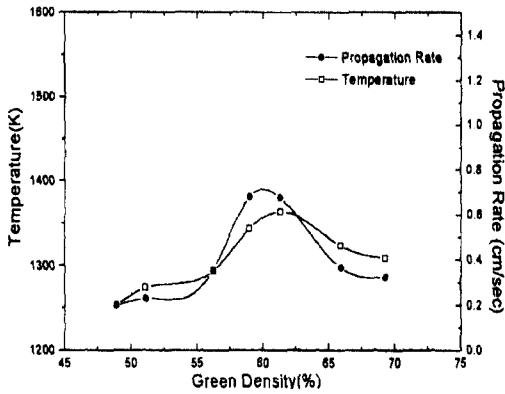


Fig. 7. Effects of compaction pressure on propagation temperature and rate for the combustion-synthesis reaction.

기 접화를 제외하고는 자체 반응열에 의해서 반응이 지속되기 때문에 반응이 시편의 선단면을 따라서 일정한속도로 진행되어야 하지만 화학양론비에서 떨어 질수록 반응 선단면이 불균일하게 되어 온도-시간 그래프에서 불규칙한 곡선이 나타나게 된다. 한편 X=0.2의 조성은 전형적인 비정상 연소 거동을 나타내서 화학양론비에서 가장 벗어나 있는 조성임을 알 수 있으며, 반응온도도 가장 낮은 것으로 보아 미반응 Mo의 잔존량이 가장 많을 것임 예상 할 수 있게 해 준다.

Fig. 6은 $Mo_{40}(Al_{1-x}Si_x)_{60}$ 의 원료분말에서 조성 변화에

따른 반응온도 및 반응속도를 나타낸 것으로서 Si첨가량이 많아질수록 반응온도 및 반응속도가 거의 직선적으로 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이는 원료분말중의 Si가 증가할수록 화합물의 $Mo(Al,Si)_2$ 화합물조성에 접근하여 일정한 속도 및 높은 발열반응열로 합성되기 때문으로 추측된다.

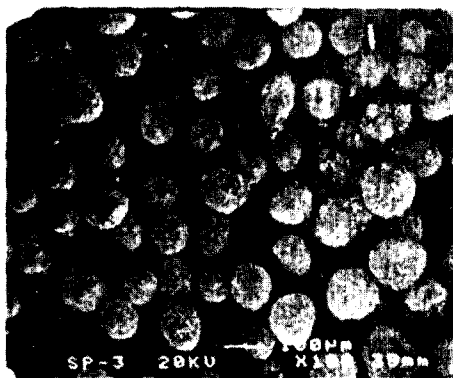
Photo. 1은 각 조성에서 합성한 반응산물을 Ball Mill에서 분쇄하였을 때의 복합분말의 미세구조를 SEM에 의하여 관찰한 것이다. X가 0.1~0.4의 시료는 분말입자의 형태가 판상형인 것에 비해 X=0.5시료는 분말입자의 형태가 거의 균일한 구형에 가까운 형태를 나타내고 있다. 따라서 Al_8Mo_3 및 $Mo(Al,Si)_2$ 의 생성상과 잔존 Mo로 이루어진 X=0.1~0.4 시료들이 $Mo(Al,Si)_2$ 만이 합성된 X=0.5에 비하여 인성을 지니고 있다고 생각된다.

4.4 합성전 압축밀도의 영향

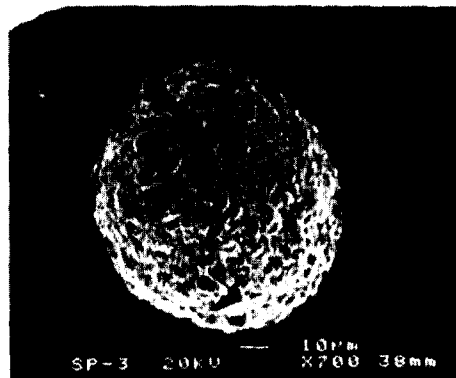
Fig. 7은 합성전의 압축에 의한 밀도 변화에 따른 반응온도 및 반응속도를 나타내고 있다. 압축밀도가 증가함에 따라서 반응온도 및 반응속도는 57-62%의 구간에서 최대치를 나타내며, 밀도가 57% 이하는 물론 62% 이상이어도 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 반응속도는 압축밀도가 증가하면 반응물질간의 접촉면적이 커지고 열전도도도 높아져서 반응속도도 증가 하지만 밀도가 어느 정도 이상으로 커지면 열전도도의 증가에 따른 열손실의 속도가



(a)



(b)



(c)

Photo. 2.SEM images of pulverized synthesized powder(a), shape-controlled powder(b) and magnified spherical particle(c).

너무 커서 더 이상 반응속도가 증가하지 않기 때문으로 추정된다. 실제로 합금계에 따라서는 밀도가 너무 커지면 반응속도가 오히려 감소하고 심지어는 반응이 중지되는 경우도 관찰된다고 하는 보고⁷⁾가 있다. 따라서 시료의 밀도가 커지면 일반적인 반응이 빨라지고 미반응 물질이 감소되는 이점이 있으나, 밀도가 너무 커져도 문제가 있다는 것을 알 수 있다. 밀도의 증가는 열전도도의 증가 외에도 다른 부작용을 초래할 수 있는데, 즉 가스 방출이 어려워져 내부에 불순물이 트랩될 우려가 있고 생성물의 부피를 팽창시키게 되는데, 특히 후자의 경우는 고밀도의 생성물을 요구하는 경우에는 매우 불리한 현상이다.

4.5 합성분말의 형상제어

분말 형상제어 실험에서는 점결제인 PVA (Poly-Vinyl Alcohol: 분자량 1500) 을 물에 점결제를용해하여 분말에 첨가한 후 회전식성형기에서 1000rpm의 회전속도로 약 5분간 성형하여 구형분말을 형성시킨 후 120°C에서 약 5시간동안 건조한 후 체가름을 통해서 분말을 얻었다.

Photo. 2는 합성분말을 불밀에 의하여 평균입도 10 μ m 이하로 분쇄한 시료와 회전식 분말 성형법에 의하여 구형분말로 성형하여 체가름을 통하여 용사용 분말로서 최적 입도인 75~100 μ m 구간의 분말의 SEM사진이다. 분쇄한 합성분말 (a)의 경우 각형의 평균입경 약 7 μ m인 합성분말 50g에 PVA 4.0% 용액을 4.5ml 첨가하고 형상제어실험에 의하여 얻어진 구형분말 (b)을 나타내고 있으며, 평균입경은 약 80 μ m이다. 또한 (c)는 구형분말을 좀더 확대한 것인데 거의 완전한 구형에 가까운 입형과 크기의 분말을 얻어진 것을 보여준다. 용사용 분말의 경우 용사장치의 노즐에서의 막힘 현상을 방지하고 작업시의 분말의 손실량을 저감시키기 위해서는 구형 및 입경 균일화가 매우 중요하다.

5. 결 론

자전고온합성법에 의한 용사용 폴리브덴계 복합분말의 합성 실험 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 본 합금계의 합성과정은 2단계의 발열반응과정에 의하여 진행되며, 제1단계에서는 Al₃Mo₃의 금속간 화합물상의 생성 반응이며, 제2단계는 미반응 Mo에 주도되는 Mo

(Al,Si)₂ 화합물상의 생성반응에 의한 것임을 알았다.

2) SHS합성에서 Mo₄₀(Al_{1-x}Si_x)₆₀ 중의 Si량이 증가할수록 비정상 연소에서 정상연소형태로 접근하며, 반응온도 및 반응속도도 Si첨가량이 많아질수록 직선적으로 증가했다.

3) 압축밀도가 증가함에 따라서 반응온도 및 반응속도는 57-62%의 구간에서 최대치를 나타내며, 밀도가 57% 이하의 물론 62% 이상이 되어도 감소하는 경향을 나타내고 있다.

4) 합성분말 50g에 PVA 4.0% 용액을 4.5ml 첨가한 후 형상제어 실험결과, 평균입경은 약 80 μ m의 거의 완전한 구형분말을 얻을 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 산업자원부의 "00-01년도 에너지자원기술개발사업"의 일환으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. L. Chermant and F. Osterstock, *J. Mater. Sci.*, **11**, 1939 (1971).
2. P. Hing and G. W. Groves, *J. Mater. Sci.*, **7**, 427 (1972).
3. Gokhale, A and G. J. Abbaschian, *Journal of phase Equilibria*, **12**, 493 (1991).
4. L. Xiao, and R. Abbaschian, *Mater. Sci. and Engi.* **A144**, 277 (1991).
5. Merzhanov, A. G., Borovinskaya, I.P. *Synthesis of refractory Inorganic Compounds; Certif.255221*, (1967) 1170735.
6. Gumchoo Shim, Daekyu Jang, Changyoul Suh, Wonbaek Kim and Tongrae Cho, "Fabrication of MoSi₂ by Self-propagating High-temperature Synthesis" *J. KIMM*, **23**, No.7 (1994).
7. Yu. S. Naiborodenco and V. I. Itin, "Gasless Combustion of Meta Powder Mixture", *Fizika Goreniya I Vzryva*, **11**, (3), (1975) p.343, May-June.