

연소합성반응을 이용한 반응소결접합

강 정 윤

Reactive Sinter Joining Based on the Combustion Syntheses

Chung-Yun Kang

1. 연소합성반응(Synthesis reaction)

반응합성(Synthesis reaction)공정은 (1)식과 같이 반응물 A와 B가 순간적인 혼합으로 생성물 A_xB_y 을 형성하면서, 생성물과 반응물 사이의 자유에너지 및 엔탈피 차이로 반응열이 발생한다¹⁾.



반응을 일으키기 위해서는 그림 1에서 알 수 있는 바와 같이 적어도 T_{ig} 온도(반응 개시온도)보다 높아야만 일으키고, 발열반응이 시작되면 온도가 급속히 상승한다. 반응합성 대부분의 경우, 반응에 수반된 반응물질은 부분 혹은 완전 용융을 일으킨다. 액상의 형성은 침투력의 증가로 인한 치밀화가 촉진되고, 고상상태에서 보다 물질이동이 빠르기 때문에 많은 이점이 있다. 반면에 액상의 형성은 부피의 감소라는 단점도 있다. 더욱이 용융 물질의 용융엔탈피는 전체 부분의 온도 증가 없이 흡수되므로, 생성물의 최고온도는 불완전 반응의 가능성을 증가시킨다.

그림 2는 반응물질 Ni과 Al로 생성물 NiAl이 형성

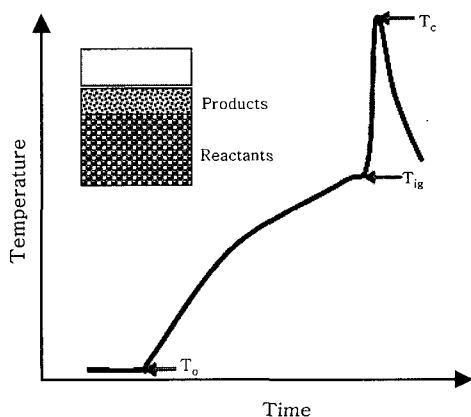


그림 1 연소합성반응 과정에서 시간에 따른 온도의 변화

되는 경우, 초기 Al(분말)의 온도와 Ni(분말)의 온도에 따른 생성물의 온도를 나타낸 것이다. 표 1¹⁾은 연소반응의 계산에 사용된 열역학적 값과 밀도차(ΔP : 금속 반응물질의 밀도를 금속간화합물의 밀도로 나눈 값)를 나타낸 것이다.

Ni의 초기온도가 700K이상이면 Al의 온도가 400K이라도 발열반응에 의해 2000K이상으로 가열되어, NiAl(융점1911K)의 액상이 형성되고, Ni의 온도가 300K인 경우는 Al의 온도가 적어도 600K이상이어야 반응이 일어남을 알 수 있다²⁾. 또한 Ni의 온도가 상승할수록 반응생성물의 온도는 증가하는 것을 알 수 있으

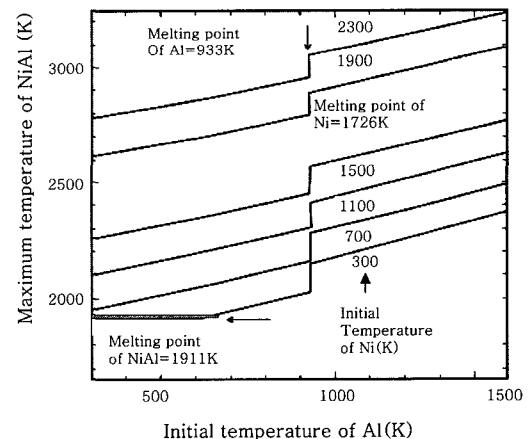


그림 2 Ni+Al =NiAl 연소합성반응에서 Al 및 Ni의 초기온도에 따른 금속간화합물 NiAl의 온도의 변화

표 1 다양한 물질의 연소반응에 필요한 값

Comp.	T_m (K)	ΔH_f at T_m (Kj/mol)	ΔH_m (Kj/mol)	$\Delta H_f/\Delta H_m$ (-)	ΔP (-)
TiAl	1733	-87.8	60*	1.5	0.92
TiAl ₃	1613	-182	80*	2.3	0.93
NiAl	1912	-159	63*	2.5	0.98
Ni ₃ Al	1688	-190	103*	1.8	0.98
CoAl	1918	-155	63	2.5	0.94

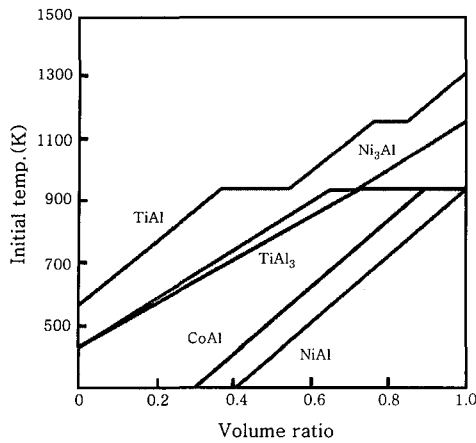


그림 3 금속간화합물의 형성에 필요한 초기온도와 반응 물질의 분율과의 상관관계

며, Al의 온도가 상온이라도 반응하여 NiAl이 생성됨을 알 수 있다.

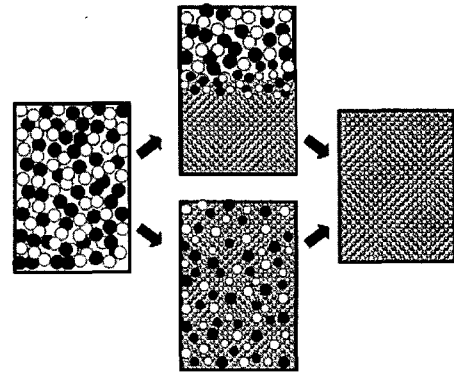
그림 3은 각종 알루미늄계 금속간화합물의 형성에 필요한 반응물질의 초기온도와 형성된 반응물질의 분율과의 상관관계를 나타낸 것이다. 초기온도가 높을수록 형성된 생성물의 분율은 증가하고, 같은 반응물질이라도 생성물이 달라짐에 따라서 반응양상이 다를 수 있다.

반응으로 발생한 엔탈피는 반응에 필요한 엔탈피 보다 높기 때문에 생성된 액상 반응물의 양에 의해 조절된다. 그래서 이 합성반응공정은 반응 상태에서 반응물질의 물리적인 상태에 따라 크게 3가지로 분류된다¹⁾.

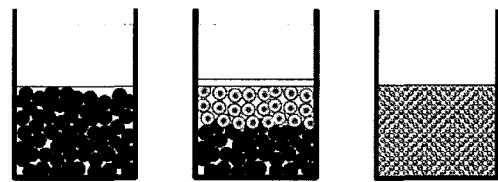
- ① 반응물 모두 고체인 공정
- ② 반응물 일부분이 액체인 공정
- ③ 반응물 모두 액체인 공정

그림 4²⁾는 반응과정을 모식도로 나타낸 것이다. 반응물 모두 고체인 공정의 경우, 주로 소결공정에 속한다고 볼 수 있다. 반응물 일부분이 액체인 공정(Reactive Infiltration : RI)은 고체 분말인 반응물의 프리폼에 액체가 침투되어 반응하고 금속간화합물을 제조하는 방법에 이용된다. 반응물이 모두 액체인 경우는 분말들을 고온 가스 혹은 플라즈마 기류에 송급하면서, 용융시켜 기체에 코팅시키는 반응스프레이적층법(Reactive Spray Deposition(RSD))공정과 각각의 액상을 혼합하고, 반응시켜 금속간화합물을 제조하는 반응주조(Reactive Casting)에 이용된다.

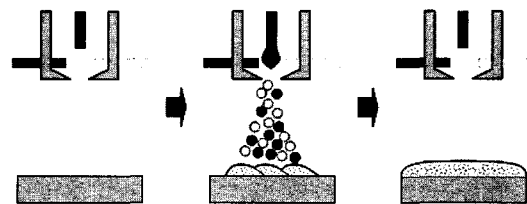
합성반응은 스스로 열을 발생하므로 자기연소반응법(Self Propagating High temperature Synthesis reaction : SHS)으로 널리 알려져 있으며, 융점이 높고, 고온강도 및 내산화성이 우수하여 고온 특수 환경용 구조 재료로서 각광을 받고 있는 금속간화합물을 제조하는 가장 적절한 재료합성법으로 다음과 같은 장점을 가지고 있다.



(a) Reactive Powder Metallurgy Class I



(b) Reactive Infiltration Class II



(c) Reactive Spray Deposition Class III

그림 4 반응물질의 형태에 따른 연소합성반응 형태의 분류

을 가지고 있다.

① 반응열이 발생하므로 공정에 필요한 외부 열에너지가 적어도 된다.

② 급가열, 급랭 반응이므로, 공정 사이클이 아주 짧고, 결정립이 미세하며, 외부로부터 오염이 아주 적다. 반응열은 표면보다 대부분 반응생성물 프리폼 내로 들어가므로 급열된다. 낮은 온도에서 반응이 시작하고, 낮은 온도로 유지된 주위와 생성물이 접촉되므로 급랭된다.

③ 합성반응 동안 고온에 도달하므로, 불순물이 증발, 기화되므로 생성물의 순도가 높다.

④ 제2상이 직접 생성되거나, 반응생성물과 내부 제2상과 상호작용으로 복합재료를 만들 수 있다.

⑤ near-net-shape 공정이 가능하다. 특히 주조가 어려운 고용점재료, 연성이 낮아 가공이 어려운 금속간화합물, 세라믹스, 이들의 복합재료에 대한 형상 가공이 가능한 공정으로 이용 가능하다.

반면에 다음과 같은 단점을 가지고 있다.

① 분말의 사용은 오염을 증가시키고, 제조 가격을 상승시킨다.

- ② 기공이 존재한다. 단 공정 중에 압력을 가하면, 기공률은 감소가 가능하다.
- ③ 합성반응이 일단 일어나면 제어하기가 아주 힘들다.
- ④ 밀도에 의한 수축, 가스 증발, 용융에 의한 수축에 의해서 형상이 축소된다.

2. 연소합성반응을 이용한 접합프로세스

연소반응합성법은 에너지적으로 안정한 금속간화합물을 융점이하의 온도에서 생성시킬 수 있고, 격렬한 발열반응을 이용하여 생성물을 합성합과 동시에 그 반응열에 의해 기재(substrate)와 접합 및 코팅층을 형성시킬 수 있으며, 이 반응이 극히 단시간에 완료하므로, 기재에 열영향이 아주 적은 접합부를 얻을 수 있을 것으로 예상할 수 있다. 피접합체 사이에 혼합분말을 삽입하여 구상흑연주철/동합금을 접합하거나³⁾, NiAl/순철과의 접합을 시도한 보고⁴⁾가 있다.

그림 6⁵⁻⁶⁾은 그림 5와 같은 형상 및 크기의 시험편으로 A, B, C로 표시한 위치에서 온도를 측정할 경우, 각 위치에서 유지시간에 따른 온도 변화와 계산결과와를 비교한 것이다. Al의 융점 근방에 도달할 때 돌연히 온도차가 1000K 이상으로 급격히 상승하는 현상이 관찰되었고, NiAl 합성 및 이것과 강과의 접합이 이루어졌다.

그림 7⁵⁻⁶⁾은 압분체의 두께에 따른 강 의 계면, 압분

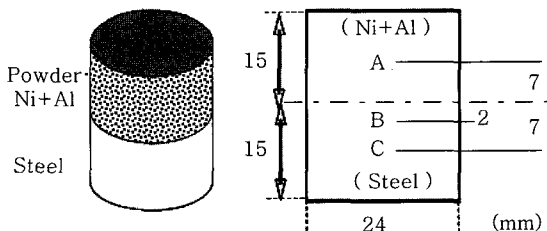


그림 5 반응물질의 형태에 따른 연소합성반응 형태의 분류

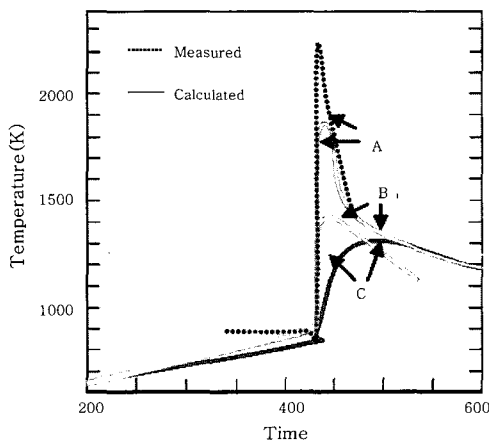


그림 6 SHS 접합과정 동안 측정 및 계산된 시간-온도 곡선

체의 중심 및 계면의 중심의 최대온도 변화를 나타낸 것이다. 이것으로부터 압분체의 두께가 감소하면, 자기 발열에 의한 도달온도가 저하하는 것을 이 계산으로부터 추측할 수 있다.

그림 8⁵⁻⁶⁾은 Ni과 Al의 몰비 1:1로 혼합하고, 극저탄소강 사이에 놓고, 간이 HIP 장치 내에서 150MPa의 유사 정수압 하에 1473K에서 18분을 유지하여 접합한 시험편을 굽힘시험 한 것(a)이며, 상당히 굽혀졌지만 파괴되지 않은 것을 볼 수 있다. 실험에서 인장 시험한 결과, 인장강도가 150Mpa이었다. 그림 (b)와 같이 파괴위치는 NiAl 내에서 일어난 것으로 보아, 기재와의 계면강도는 앞의 인장강도 값보다 높은 것으로 추측할 수 있다. 또한 소결된 NiAl 내에 기공이나 산화물 등의 결함이 존재하였기 때문인 것으로 생각된다.

그림 9⁷⁻⁸⁾에 나타낸 것처럼, FCD주철 위에 Ni과 Al 분말을 1:1 혼합하여 각각 30, 150, 300, 500 MPa의 압력으로 60초간 냉간 성형한 후, 1023K에서 20MPa로 0.6Ks동안 소결하여 접합한 경우의 단면 SEM조직이다. 모든 냉간 성형조건에서 합금층과 FCD 주철과 양호한 상태로 접합되어 있음을 알 수 있다. 합금층에 대하여 XRD로 분석한 결과, 소량의 Ni고용체를 함유한 Ni₂Al₃상으로 구성되어 있었다. FCD주철과 합금층 경계 근방의 옅은 회색상이 보이는데, 이 상은

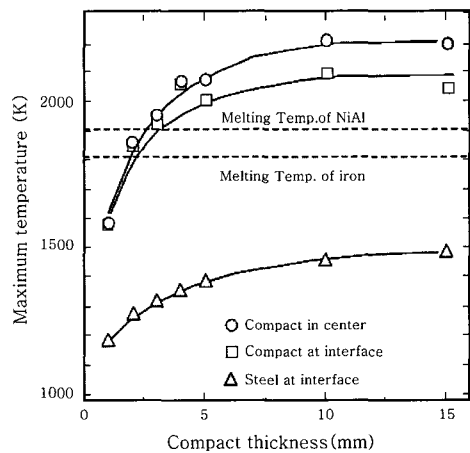


그림 7 SHS 접합과정에서 강 의 계면, 압분체의 중심 및 계면에서 압분체 두께에 따른 도달온도의 변화

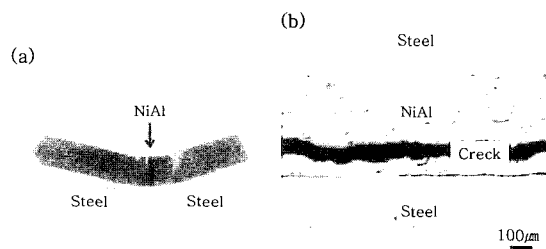


그림 8 NiAl 분체를 사용하여 SHS 접합한 시험편을 굽힘시험한 후의 양상과 단면조직

Fe-Al 계 금속간 화합물이었다.

또한 합금층의 SEM사진에서 보이드가 형성되어 있음을 알 수 있다. 보이드 형성 원인으로서는 다음과 같은 3가지 요인이 있다. 압분체 제작 시에 형성된 보이드가 연소반응 후에도 잔류하였거나, Ni 중으로 Al의 고상확산 속도가 빨라 생긴 커켄달 보이드이거나, 혼합분말 상태에서 Al분말이 용융되고 Ni과 고용체 형성하여 빈자리가 생기므로써, 발생할 것으로 생각된다. 특히 Al분말이 용융하여 생긴 보이드는 크기가 클 것으로 생각된다. 사진에서 초기 냉간 성형 압력이 클수록 보이드율은 감소하고 있음을 알 수 있다.

FCD주철과 NiAl 혼합분말의 접합과정을 살펴보기 위하여, 주사형 시차 열분석기(DSC)를 사용하여 각각의 압력으로 냉간성형 한 압분체를 열분석 하였다⁵⁻⁶⁾. 측정 조건은 Ar 분위기 하에 승온 속도 0.33K/s로 실온에서 973K까지 가열하였다. 그림 10은 그 결과를 나타낸 것이다. 여기서 피크가 아래 방향으로 나타내면 발열 반응이다.

압분체 성형 압력이 증가함에 따라서 Ni/Al 간 고상확산 접합이 활발히 진행되어 Al의 용융 시에 생긴 액상 Al과 고상 Ni의 반응량이 감소될 것으로 생각된다. 압력이 가장 작은 30MPa의 경우, Ni에 Al이 고용할 때 발열하여 나타난 제 1피크가 압력이 보다 높은 것과 비교하여 낮은 편이다. 더욱이 300MPa보다 낮은 경우, 제2단계 피크가 2개로 나뉘어져 있지만, 300MPa

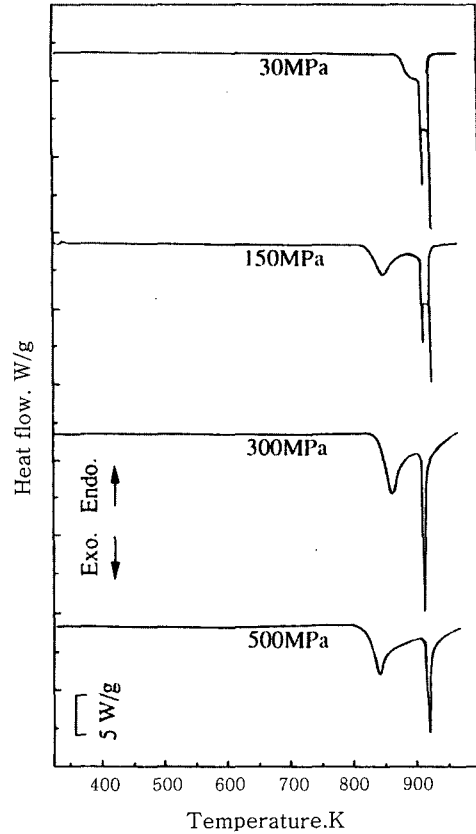


그림 10 Ni/Al 혼합분말의 가열과정에서 DSC 열분석곡선

이상에서는 나뉘어져 있지 않다. 30MPa과 150MPa에서는 먼저 생긴 Ni 고용체와 Al이 반응하여 NiAl₃와 Ni₂Al₃을 형성하는 과정에서 발열하고, 그 반응열에 의해 Al이 용융되어 흡열을 표시하고, 그 후 용융한 Al과 Ni 고용체 및 Ni와 폭발적으로 반응하여 예리한 피크가 출현한다.

300MPa과 500MPa에서는 분말 입자간의 접촉면적이 증가하여 Ni 고용체로부터 반응이 활발히 일어나, 피크는 2개로 나누어지는 것으로 판단된다. 또한 연소합성 반응은 항상 Al 용점보다 낮은 온도에서 생긴다.

그림 11⁷⁻⁸⁾은 구상흑연주철 FCD60과 동합금(BC6) 사이에 Ni분말과 Ni-25%Al 각각의 압분체를 중간에 삽입하고, 압력 20MPa, 온도 1023K, 분위기 2×10⁻³ MPa 진공분위기 중에서 0.6Ks 동안 유지하여 접합한 접합부의 미세조직 사진이다. 즉 주철과의 접합 계면, 동합금과의 계면, 반응층의 SEM조직이다.

100% Ni의 경우, 동합금과 접합 상태는 양호하지만, 주철 계면에서 비어있는 공간이 존재하는 것으로부터 접합상태가 불량하다는 것을 알 수 있다. 그러나 반응층 내부 조직은 일반적인 금속 분말의 사출 성형 소결에서 얻어진 것과 동등하고 밀도비도 95%로 양호하다.

Ni-25%Al경우는 동합금 및 주철의 양 계면에서 모

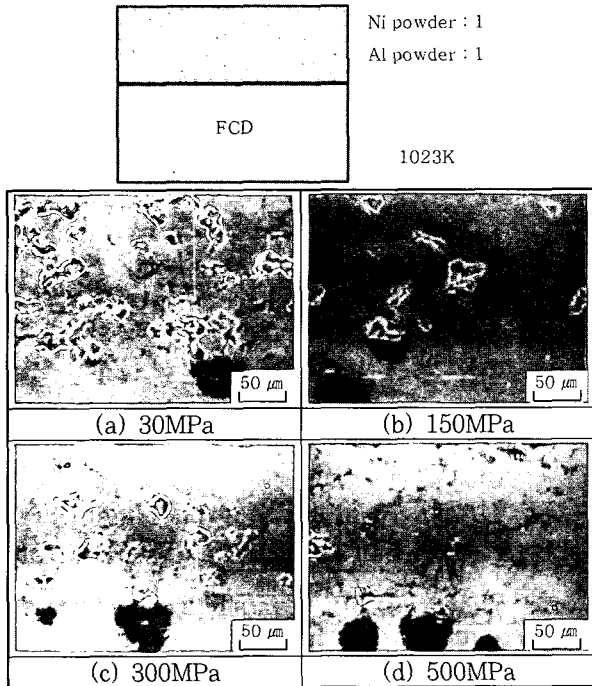


그림 9 FCD주철과 NiAl혼합분말 압분체의 접합부 미세조직에 미치는 초기 냉간성형 압력의 영향

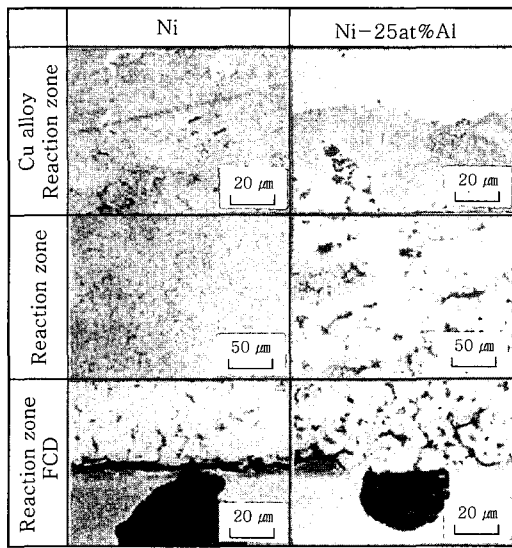


그림 11 FCD60과 동합금(BC6)사이에서 Ni분말과 Ni-25%Al 각각의 압분체를 중간에 삽입하고 접합한 접합부의 단면 SEM조직

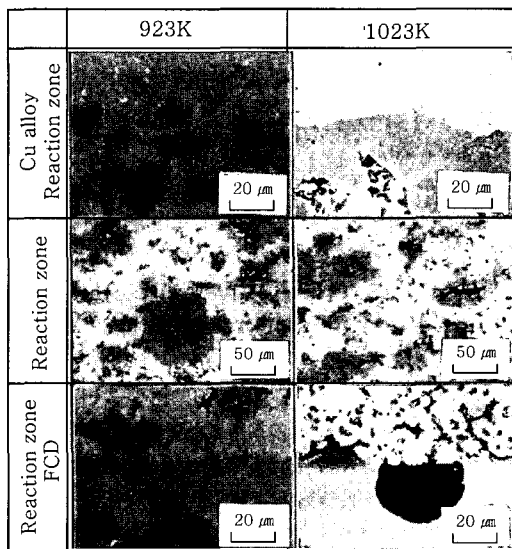


그림 12 FCD60/Ni-25%Al/BC6 접합부의 미세조직에 미치는 가열온도의 영향

두 양호한 접합 상태이다. 특히 주철과 접합 계면에서는 흑연과 빈 공간 없이 반응층과 밀착하고 있다. 그러나 반응층 내부 조직은 Al의 용출에 의한 보이드가 존재하는 porous 조직으로 구성되어 있다.

그림 12⁷⁻⁸⁾는 구상흑연주철 FCD60과 동합금(BC6)사이에서 Ni-25%Al 압분체를 중간에 삽입하고, 각각 923K(a) 및 1023K(b)로 고온 프레스하여 접합한 경우, 동합금의 계면, 주철의 계면, 반응층의 SEM 조직을 나타낸 것이다.

모든 계면에서 보이드는 관찰되지 않았다. 반응층을 주목하면 (a)와 (b)모두 연소합성 반응층에서는 보이드

(흑색), 금속간화합물(중간색), Ni 고용체(백색)가 보인다. 보이드 형성에 대해서는 (a)쪽이 (b)쪽에 비해서 다소 크기가 작고, 그 수도 적다. 또한 금속간 화합물의 생성은 (b)쪽이 다소 많게 보인다.

한편 연소반응합성법을 이용한 표면개질기술에 대한 연구로는 구상흑연주철 표면에 Ni와 Al 혼합분말 혹은 Ti와 Al 혼합분말의 압분체를 놓고 가열하여 NiAl 코팅층 혹은 TiAl 코팅층을 형성시키는 방법⁷⁻⁸⁾, 강 표면에 NiAl 코팅층을 형성시키는 방법⁹⁾이 제안되고 있다.

AlTi는 대표적인 경량 금속간화합물로서, 용점이 1800K 이고, 비커스 경도가 300Hv으로서, 고온 내열재료로 매력적이지만, Al₃Ti는 600Hv로 2배의 경도를 가지고 내산화성이 훨씬 우수하다. 따라서 같은 성분 Ti와 Al로 구성되어 있으므로 연소합성반응을 이용하여 적절히 하이브리드화 시키면 양쪽의 장점을 지닌 재료를 얻을 수 있을 것이다. 그림 13¹⁰⁾은 AlTi 박판 위에 Al과 Ti 몰비 3 : 1로 혼합한 압분체를 놓고, 1023K에서 자기 연소반응으로 접합(코팅)한 접합체의 단면조직이다. 표면에 Al₃Ti가 형성되어 있는 것을 볼 수 있다. 그림 14는 표면으로부터 거리와 경도변화를 나타낸 것이다. 이 결과로부터, 0.7mm 두께의 Al₃Ti 박막이 AlTi 위에 형성되어 내마모성 내산화성을 향상시킨 것을 알 수 있다.

3.3 연소합성반응 주조 접합프로세스

반응주조법은 Al과 Ni의 용탕을 혼합하고, 액체 NiAl을 합성하여 주형 내에 주입하여 주조하는 방법이다. 예를 들면 1023K의 Al용탕을 1773K의 Ni용탕이 들

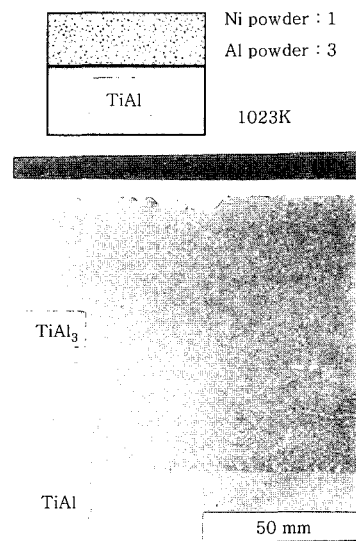


그림 13 TiAl박판/AlTi압분체의 SHS에 의해서 얻었던 코팅층의 단면조직

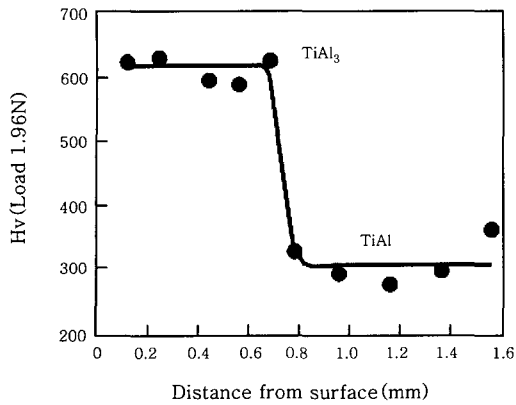


그림 14 그림 13의 코팅층의 경도변화

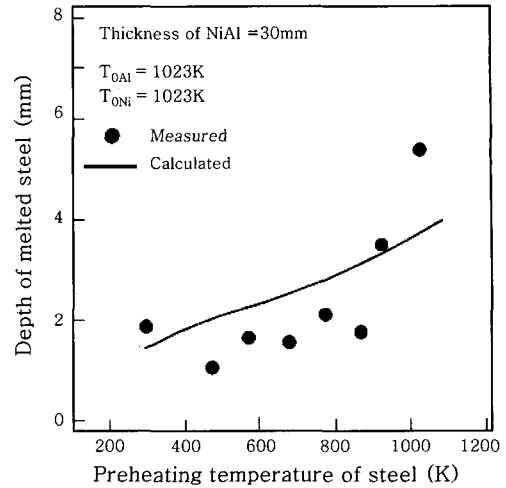


그림 16 연소합성반응 주조접합법에서 용융된 탄소강의 깊이에 미치는 예열온도(강)의 영향

어 있는 주형 내에 주입하면 연소반응에 의해 순간적으로 혼합용탕의 온도는 2300K로 상승하고 곧 냉각되어, NiAl의 1911K 근처에서 응고한다. 따라서 낮은 외부 가열만으로도 공융점 NiAl 액체를 얻을 수 있으므로 저 에너지 주조법이라고 할 수 있다. 또한 이 열을 이용하여 NiAl과 기재 금속을 합성하는 동시에 접합할 수 있는 새로운 process이다.

알루미늄 도가니에 저탄소강을 넣고, 그 위에 순차적으로 Al 용탕과 Ni 용탕을 부으면, 연소합성반응열에 의해 급속히 온도가 증가하고, 이로 인해 탄소강이 약 4-5mm 정도로 용융된다¹¹⁾. 이때의 강 용융깊이는 Al과 Ni 각각의 용탕온도에 의해 제어가 가능하지만, 그림 15와 그림 16에 나타난 것처럼 각각의 NiAl 합성두께와 강 용융깊이에 의해서도 제어가 가능하다.

이와 같이 연소반응 주조접합법으로 제조된 저탄소강/NiAl의 접합재의 실온에서 굽힘강도는 약 220MPa이

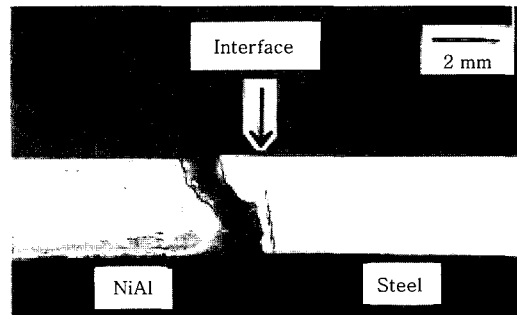


그림 17 저탄소강/NiAl 연소합성반응 주조접합법으로 제조된 접합부의 굽힘시험에 의한 파단 양상. (합성층 30mm, 강제 예열온도 1023K)

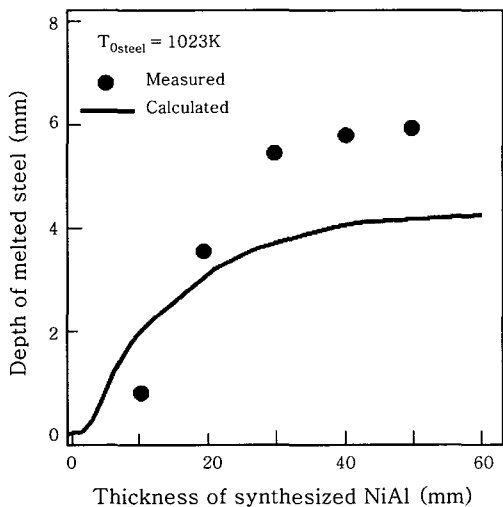


그림 15 저탄소강에 Al과 Ni 용탕을 순차적으로 장입하는 연소합성반응 주조접합법에서 용융된 탄소강의 깊이에 미치는 NiAl두께의 영향

었고, 그림 17¹¹⁾과 같이 접합계면 근방의 NiAl층에서 파괴되었다. 어떤 경우도 접합계면에서 파괴가 일어나지 않는 것으로 보아, 계면강도는 상기 파괴강도보다 높은 것으로 판단된다.

또한 접합강도가 2원계인 NiAl 강도보다 높다. 그 이유는 미세조직 결과로부터 다음과 같이 생각된다. 그림 18¹¹⁾은 저탄소강/NiAl 연소합성반응 주조접합법으로 제조된 접합부의 단면조직을 나타낸 것이다. 접합계면에 주조결함인 보이드가 관찰되지 않으며, 더욱이 균열도 보이지 않는 것으로부터 양호한 접합부를 얻을 수 있음을 알 수 있다. 한편 그림 19¹¹⁾는 합성층의 TEM 조직을 나타낸 것이다. 이 결과로부터 접합결함이 없고, 접합계면이 미세한 NiAl상과 강 상들과 서로 복잡하게 연결된 조직을 가졌기 때문인 것으로 생각된다.

한편 스테인리스강과 접합한 경우가 파괴강도가 더 높았다. 그 이유는 스테인리스강에 함유된 Cr 및 Mo이 NiAl에 고용되어 강화되기 때문인 것으로 추측된다.

이상과 같이 연소반응 주조접합법에서는 반응층으로

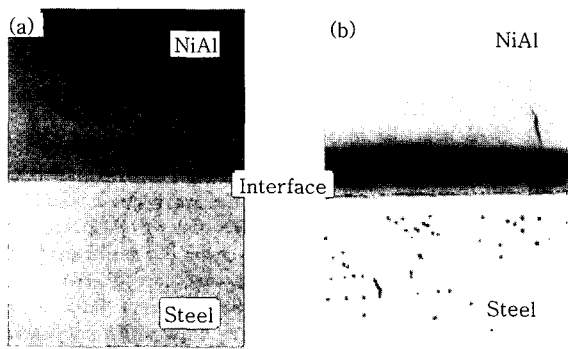


그림 18 저탄소강/NiAl 연소합성반응 주조접합법으로 제조된 접합부의 단면 저배율(a) 및 고배율(b) 조직. (합성층 30mm, 강제 온도 실온)



그림 19 저탄소강/NiAl 연소합성반응 주조접합법으로 제조된 접합계면의 TEM 조직. 흑색과 백색은 각각 NiAl과 강 조직을 나타낸다.

되는 금속액체를 개별적으로 자유롭게 가열하고 혼합함으로써, 반응생성물의 온도를 자유롭게 제어할 수 있다는 이점이 있다.

이러한 이점을 충분히 활용한 또 하나의 연소반응 주조접합법으로서, 분말과 액적을 이용하는 방법이 개발되었다. 그림 20²⁾에 나타낸 바와 같이 맞대기 접합부 사이에 Ni분말을 놓아두고 여기에 Al의 액적을 적하하면(a), Ni분말과 Al 액적 사이의 연소합성반응에 의해 NiAl이 형성되고(b), 그 반응열에 의해 피접합체인 강의 접합계면이 용융하여(c), 응고 후에 양 강재가 접합이 이루어진다(d).

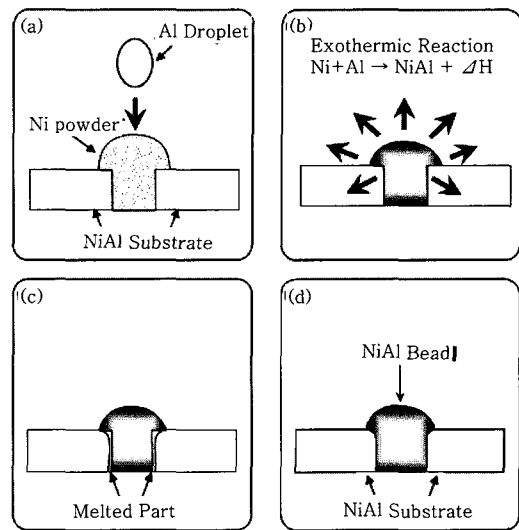


그림 20 분말과 액적(Liquid droplet) 사이의 연소합성 반응열을 이용한 SHS joining process의 모식도

참 고 문 헌

1. David C. Dunand : Processing and Foundation of Advantage Materials III, (1994), 771
2. K. Matsuura : Tetsu-to-Hagane, 91-5(2005) p1
3. 池永 : 日本鑄造工學, 69-2(1997), 107
4. 小柳 : 日本鑄造工學, 73-12(12001), 852
5. K. Matsuura : ISIJ International, 38-3(1998), 310
6. K. Matsuura : ISIJ International, 40-2(2000), 167
7. 池永 : 日本鑄造工學, 68-5(1996), 417
8. 池永 : 日本鑄造工學, 68-10(1996,) 852
9. 新田 : 日本鑄造工學, 69-5(1997), 403
10. K. Uennish : Intermetallics 4(1996), S95
11. K. Matsuura : Metal. Mater. Trans. A, 33A(2003), 2073



- 강정운(姜晶允)
- 1953년생
- 부산대학교 재료공학부
- 접합공학, 계면미세조직제어
- e-mail : kangcy@pusan.ac.kr