

충격압분공정으로 제조된 나노 니켈/알루미늄 혼합분말재의 특성 평가

김우열¹ · 안동현² · 박이주³ · 김형섭^{1,4,#}

Evaluation of the Reactivity of Bulk Nano Ni/Al Powder Manufactured by Shock Compaction Process

W. Kim, D. -H. Ahn, L. J. Park, H. S. Kim

(Received May 15, 2017 / Revised May 19, 2017 / Accepted May 24, 2017)

Abstract

Recently, interest in multifunctional energetic structural materials (MESMs) has grown due to their multifunctional potential, especially in military applications. However, there are few studies about extrinsic factors that govern the reactivity of MESMs. In this paper, a shock compaction process was performed on the nano Ni/Al-mixed powder to investigate the effect of particle size on the shock reaction condition. Additionally, heating the statically compacted specimen was also performed to compare the mechanical properties and microstructure between reacted and unreacted material. The results show that the agglomerated structure of nanopowders interrupts the reaction by reducing the elemental boundary. X-ray diffraction analysis shows that the NiAl and Ni₃Al intermetallics are formed on the reacted specimen. The microhardness results show that the Ni₃Al phase has a higher hardness than NiAl, but the portion of Ni₃Al in the reacted specimen is minor. In conclusion, using Ni/Al composites as a reactive material should focus on energetic use.

Key Words : Shock Compaction Process, X-Ray Diffraction, Aluminum Nanopowders, Nickel Nanopowders

1. 서 론

충격압분공정은 분말재에 순간적으로 큰 압력을 가하여, 분말의 동적 거동을 통해 재료를 압분하는 공정이다. 충격압분공정의 특징은 마이크로초 단위의 빠른 충격과 전파로 분말 내부의 기공이 순식간에 메워지면서 생기는 단열 열, 분말간의 마찰, 동적 변형 등에 의하여 분말의 내부에 비해서 심하게 변형된 분말 표면조직을 가지게 된다. 충격압분공정을 활용하려는 시도 중 하나로 반응성 재료에 충격

압분공정을 실시해, 대량의 발열반응을 일으키는 연구가 진행중이다. 미국 Deputy Secretary of Defense (DEPSECDEF)와 Defense Threat Reduction Agency (DTRA)의 요청으로 의해 작성된 문헌[1]이 내린 정의를 따르면 반응성 재료는 혼합재의 일종으로 평소에는 단순히 다른 두 물질이 혼합되어 있고 반응하지 않으나 레이저, 열, 충격과 등 충분한 갑작스런 자극이 가해지는 경우 반응하여 막대한 열을 배출하는 반응을 의미한다. 이때 반응성 재료가 갑작스런 자극으로 인해 반응을 하게 되는 현상을 충격

1. 포항공과대학교(POSTECH) 신소재공학과

2. 한국원자력연구원(KAERI)

3. 국방과학연구소(ADD)

4. 고엔트로피합금연구단(Center for High Entropy Alloy)

Corresponding Author : POSTECH Department of Materials Science and Engineering, Center for High Entropy Alloy, E-mail: hskim@postech.ac.kr

반응(shock reaction)이라고 정의한다. 현재 다양한 혼합재료가 충격 반응을 이끌어내는 반응성 재료 후보로써 검토되고 있는데, 이들 중에서는 충격 반응을 통해 금속간 화합물과 함께 막대한 열을 생성하는 금속혼합물도 포함된다. 특히 금속 혼합재의 경우 평상시에는 구조적 재료로 사용이 가능하며, 특정 환경에서 반응하여 에너지 재료로써 기능하기 때문에 ‘다기능성 에너지 구조재료(Multifunctional Energetic Structural Materials, MESM)’로 불리며 활발한 연구 대상이 되고 있다[2, 3]. 현재 이러한 반응성 재료는 에너지 재료로써 기능하는 구조적 재료라는 측면에서 주로 접근되고 있는데, 예를 들어 미사일 관통 후 반응을 통해 내부 작약을 폭발시키는 방식의 미사일 요격체계, 화약이 사용되던 기존 체계를 대체하여 부수적 피해(collateral damage)를 최소화하는 등[4] 주로 군사적 활용을 위해 연구되고 있다.

여기에 더해 활성 나노분말의 혼합재의 경우 조대분말의 혼합재와 비교해서 더욱 활발한 반응을 기대할 수 있다. 이러한 금속 혼합재의 반응에 관해서 Eakins 등이 혼합재의 물성차이와 반응성과의 상관관계를 나타낸 바 있다[5]. 해당 연구에 따르면, 혼합된 원소 간의 항복강도와 충격 임피던스(shock impedance)의 두 내적 요인(intrinsic property)의 차이가 적을수록 더 약한 충격압에서도 충격반응이 일어난다. 이 때, Eakins는 혼합물의 반응성이 분말의 형상 등 외적 요인(extrinsic property)에 따라서 변화하는 경우 또한 보고하였는데, Ni/Al 혼합분말재에서 구형 니켈 분말을 ball-milling을 통해 납적한 형상으로 바꾸어 접촉 면적을 넓혔을 때, 6GPa의 충격압에서 반응하지 않던 Ni/Al 복합재의 반응을 끌어낼 수 있었다. 따라서 나노 분말의 경우 높은 비표면적으로 인해 뛰어난 반응성을 갖췄기 때문에, 문헌에서 보고된 것보다 낮은 충격과로도 반응이 일어날 수 있을 것으로 기대된다. 이에 본 연구에서는 나노 니켈 및 나노 알루미늄 분말의 혼합재를 대상으로 충격압분을 실시하고 반응 여부 및 반응 조건을 탐구하였다.

2. 실험 과정

2.1 Ni/Al 혼합분말재 충격압분시험

본 연구의 재료로는 나노 Ni/Al 혼합분말재를 선택하였다. Ni/Al 복합재의 경우 대표적인 반응성 재

Table 1 Hydrogen reduction condition for Ni powder

Heating/Cooling rate	Max. Temperature	Dwell time
4.5 °C/min	500 °C	20 min

료로써 다양한 문헌에서[6~9] 사용되어 왔기 때문에 특성을 비교하기 쉬운 것으로 예상하여 선정하였다.

우선 니켈 나노분말의 경우 산화막 제거를 위해 Table 1에 나오는 조건대로 수소 환원처리를 하였다. 이후 혼합과정에서 분말의 재산화를 일으키는 외부 공기의 유입을 막기 위해, 99.9999%순도의 아르곤 가스를 글로브 박스 내에 채워 비활성 분위기를 유지한 다음, 글로브 박스 내에서 원소비 1:1의 비율로 적정되었다. 이 때 원소비 1:1을 선택한 이유는 Ni/Al 혼합재의 경우 1:1로 반응하여 B2 phase로 알려진 NiAl 금속간화합물을 생성할 때 1mol당 약 -71650J의 높은 반응열을 생성하기 때문이다[10]. 이 때 완성된 분말혼합재의 밀도는 알루미늄과 니켈 밀도의 평균으로 계산하였다. 이후 롤러 믹서를 이용해 2시간 동안 혼합하였다.

완성된 혼합분말은 이론밀도 기준 60%의 상대밀도를 갖도록 충격압분용 타깃 내에 장입된 후, 공정수행을 위해 376m/s로 움직이는 철제 투사체를 타격시켜 발생시킨 충격파를 통해 압분하였다.

2.2 Ni/Al 혼합 분말재의 열처리

충격압분체의 반응 여부와 별도로, 반응이 일어난 Ni/Al 혼합분말재의 조직을 관찰하고 물성을 평가하기 위해 열처리 실험을 실시하였다. 먼저 Ni/Al 혼합분말재에 대해 수동 압분(hand press)을 통해 1.2 GPa로 압분된 정적 압분체 4개를 제작하였다. 이 때, 사전에 다이를 글로브 박스 내에 넣고 미리 분말을 장입한 채로 이동하여 정적 압분을 실시하여 분말의 외부대기와의 접촉을 최소화하였다. 완성된 정적 압분체 중 1개는 대조군으로써 사용되었고, 2개는 아르곤 분위기가 조성된 furnace에서 각각 10분간 열처리를 하였다. 열처리 온도는 350°C와 550°C로 정했는데, 우선 550°C의 경우 순수 알루미늄의 녹는 점이며, 350°C의 경우 Ni/Al 반응에 대한 분자동역학 해석을 수행한 문헌[11]을 참고로 결정한 것이다. 마지막으로 남은 1개는 투사체를 발사하여 충격파를 발생시켰는데, 별도의 타깃 구조체를 사용하지 않고

지지판에 직접적으로 부착한 뒤 투사체를 직접 충돌시켜 높은 충격압이 발생하도록 하였다.

이후 회수한 시편들에 대해서 X-선 회절 분석을 실시하여 반응이 일어났는지 여부를 확인하였고, 광학 현미경(Optical microscope, OM)을 통해 미세조직을 관찰하고 경도 분석을 실시하였다. 또한 경도 차이가 나는 지역은 X-선 미소 분석을 각 4회씩 실시하여 경도 분석 지역의 조성을 확인하였다.

3. 결과

3.1 충격압분체의 반응 여부

Fig. 1은 시험 이후 회수한 나노 Ni/Al 충격 압분체의 단면이다. 시편의 측면이 역배럴링 형상을 취하고 있는데, 이는 충격파가 시편 주위의 타깃을 지나가면서 압력을 가한 결과로 볼 수 있다. 또한 중앙에 활 모양의 내부균열이 관찰되는데, 이는 충격 압분과정에서, 분말재 내부를 지나가는 충격파와 주변 타깃을 지나가는 충격파가 상호작용하여 내부에 강력한 인장파를 형성하고, 이로 인해 발생한 것이다[12]. 이 때, 균열이 내부에서 전파가 끝나지 않고 말단까지 이어져 시편이 분리되는 모습은 혼합재를 구성하고 있는 원소들이 모두 수소환원 처리된 구리 나노분말과 같이 엉기기 쉬운 구조가 아닌 단순한 구형 혹은 각형을 이루고 있기 때문에 내부 인장파로 인한 균열에 낮은 저항성을 가지기 때문이다[13].

충격 반응 측면에서 보면, 해당 단면도는 현재 방식으로 생성한 혼합분말재는 충격 반응을 일으키기에 한계가 있음을 보여준다. 단면도의 조직을 관찰하면 각 분말재들이 서로 응집되어 있으며, 이러한 응집된 분말 간의 뚜렷한 경계가 드러나는 것을 관찰할 수 있다. 이렇게 응집된 나노분말은 비표면적을 감소시켜 결과적으로 충격 반응적 측면에서는 조대 분말과 큰 차이가 없게 한다. 즉, 반응이 발생하기 힘들며, 발생하더라도 자발적으로 확산되어 반응 효율을 극대화하는 SHS(self-propagating high-temperature synthesis)를 일으키지 못하고 미소 영역에서의 국부적인 반응으로 종료될 확률이 높다.

이러한 결과는 시편들의 X-선 회절 분석 결과에서도 드러난다. Fig. 2에서 보이듯 두 충격 압분체 모두 본래의 구성성분 이외의 peak은 검출되지 않았다. 반응이 없거나, 강한 충격압이 집중되는 부분에서



Fig. 1 Cross-section of shock compacted Ni/Al

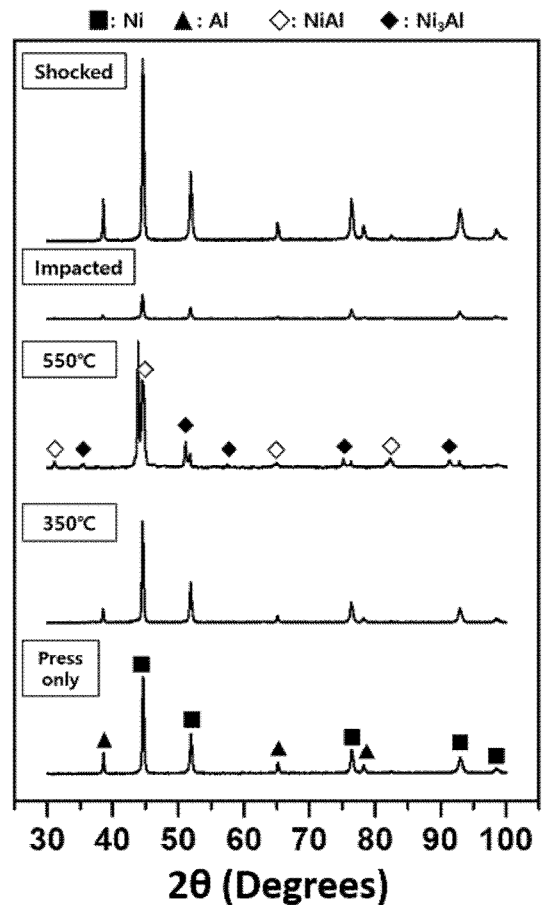


Fig. 2 XRD results for specimens. The term 'Shocked' and 'Impacted' indicate the shock compacted specimen and directly impacted specimen, respectively

극미량의 반응으로 그친 것으로 보인다.

분말 간 반응이 없는 상황에서 활성 복합분말재의 충격 압분체는 비활성 복합분말재의 충격 압분체와 유사한 거동을 보일 것으로 쉽게 예측할 수 있다. Fig. 3은 앞서 설명한 방식과 같은 방법으로 제작된 Ni/Al 충격 압분체의 경도맵이다. 중앙 하부에

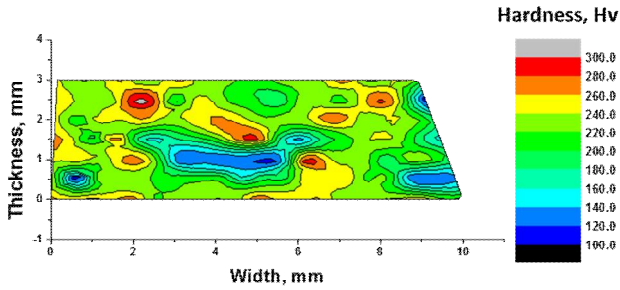


Fig. 3 Cross-section hardness map of shock compacted Ni/Al

상대적으로 낮은 경도분포를 보이는 지점이 존재하는데, 이는 충격과 상호작용으로 인해 인장파가 발생하여 내부균열이 발생한 것이 경도 결과로 반영된 것이다. 전체적으로 불규칙적인 경도 분포를 볼 수 있는데, 이는 비활성 복합 충격압분체에서 관찰되었던 압입지점에서의 조성 에 따른 경도 분포와 같은 현상이다[14].

3.2 Ni/Al 열처리 결과

반응물의 생성 여부를 확인하기 위해 실시했던 X-선 회절 분석 결과를 Fig. 2에 정리하였다. 550°C 시편을 제외한 모든 시편에서 오직 Al 및 Ni peak 만이 검출되었다. 이것은 550°C 시편을 제외하면 모두 반응이 일어나지 않았다는 것을 의미하며, 나노분말의 응집으로 인해 반응성이 하락했다는 것을 보여준다. 550°C 시편에서는 2가지 금속간화합물이 검출되었는데, 하나는 NiAl 이며, 다른 하나는 Ni₃Al 이다. 이 중 Ni₃Al의 경우 NiAl이 다시 니켈 원소와 접하여 반응한 Fig. 4는 시험 후 각 시편의 미세조직을 보여준다. 투사체와의 충돌로 파편화되어 X-선 회절 분석을 제외하면 분석할 수 없었던 직접충돌 시편의 경우 제외하였다. 우선 반응이 일어나지 않았던 350°C 시편의 경우 단순 정적압분시편과 비교하여 알루미늄(은색), 니켈(연회색), 산화알루미늄(검은색) 등 각 원소가 뚜렷하게 구분되는 미세조직을 보여주고 있다. 반면 반응이 일어난 550°C의 경우 전체적으로 미세조직의 색상이 균일하고, 각 원소가 반응하면서 생성된 기공이 많은 미세조직을 보여주고 있다.

Fig. 5는 각 시편의 단면에서 무작위로 경도를 10회 측정 후 평균을 낸 것이다. 충격압분체의 경우 충격과의 영향으로 약 240HV의 높은 경도를 보여주고 있다. 반응하지 않은 350°C 시편의 경우 정적압

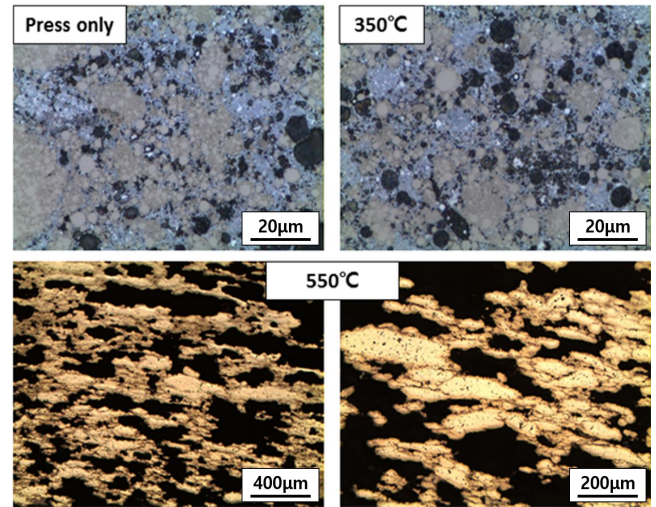


Fig. 4 Microstructure of static pressed and tempered specimens

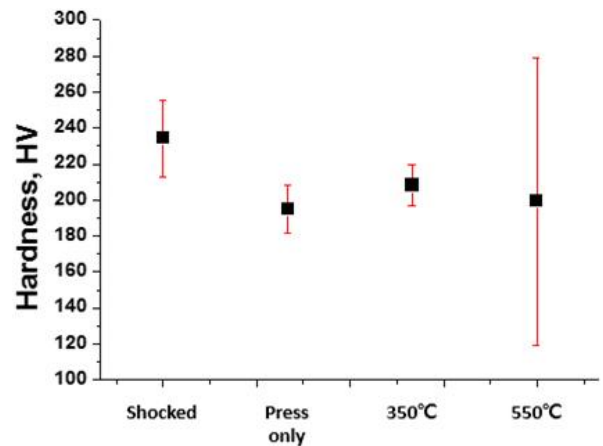


Fig. 5 Average hardness results for each specimen

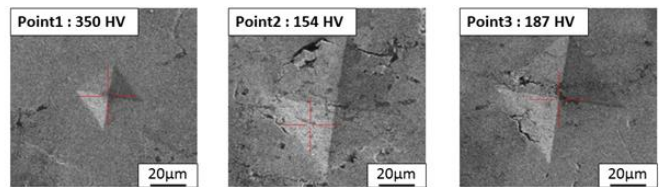


Fig. 6 The selected indentation points for energy-dispersive X-ray spectroscopy

분체와 평균경도가 약 10HV 가량의, 오차범위 내의 차이를 보였다. 주목할 점으로 550°C 시편의 경도 분포가 매우 큰 것을 볼 수 있다. 이에 대한 원인을 파악하기 위해 압입 지역 3개를 선정된 뒤 X-선 미소분석을 4회 실시한 후 평균을 구하였다. Fig. 6는 미소분석 위치로 선정된 3개의 압입흔을 보여

Table 2 Average element component on each point measured by energy-dispersive X-ray spectroscopy

	Point1 (350 HV)	Point2 (154 HV)	Point3 (187 HV)
Ni (at%)	74.86	53.37	66.53
Al (a)	25.14	46.63	33.47
Stdev. (%)	2.21	16.13	14.51

주며, Table 2는 각 위치에서의 미소분석 결과를 정리한 것이다.

Table 2에 따르면 550°C 시편에서 가장 높은 경도를 보여주는 지역(point1)의 경우 미소분석 결과의 차이가 거의 존재하지 않으면서 알루미늄과 니켈의 비율이 1:3을 유지하는 것을 볼 때 Ni₃Al 금속간화합물이 거의 대다수를 차지한 것으로 볼 수 있다. 반면 다른 지역의 경우 평균 조성의 표준편차가 크게 발생하는 것으로 보아 NiAl 및 Ni₃Al 금속간화합물이 혼합되어 있는 것으로 볼 수 있다. 평균 경도가 350HV에 크게 못 미치는 것으로 볼 때, 550°C 시편의 주 구성물은 NiAl인 것으로 볼 수 있다. Ni₃Al의 경우 니켈과 알루미늄 원소가 바로 반응하는 경우와, NiAl이 니켈과 다시 반응하여 발생하는 경우로 나뉘기 때문에, 충격파로 반응을 일으키게 되는 경우 NiAl에서의 반응이 일어나지 않아 비율이 크게 줄어들 것으로 예상할 수 있다. 따라서 Ni/Al로 구성된 반응성 물질의 경우 뛰어난 구조재료적 물성보다, NiAl 금속간화합물을 생성하면서 내보내는 대량의 열을 이용한 에너지적 활용에 초점을 맞추는 것이 바람직하다.

4. 결론

본 연구에서는 나노 Ni/Al 복합분말재를 충격압분 공정을 통하여 압분한 뒤 충격반응여부를 검사하고, 반응물을 분석하고자 충격압분체와 정적압분체에 대하여 열처리를 하여 물성을 평가하였다. 먼저 충격파를 통해 충격 압분체를 제조하는 것까지는 성공했지만, 충격반응을 일어나지 않았다. 이는 첫째로 현재 갖추고 있는 가스건 체계로는 반응이 일어날 충분한 압력을 가하지 못하는 것과, 분말의 혼합 이후에도 나노분말이 응집된 구조를 취하고 있어

표면적을 좁히고 반응성을 낮췄기 때문이다.

다음으로 반응물에 대한 평가를 실시한 결과, 반응 이후 주된 구성물은 NiAl이며, Ni₃Al 같은 경우 상대적으로 그 비중이 적었지만, NiAl에 비교하여 높은 경도를 보여주었다. 따라서 차후 충격파에 의한 SHS 반응이 유도되는 경우, Ni₃Al 상은 NiAl 상에서 재차 반응이 일어날 시간이 주어지지 않아 그 비율이 더욱 줄어들 것이다. 이는 결과적으로 전체적으로 반응물의 물성이 더욱 저하된다는 것을 의미하며, Ni/Al 혼합분말재를 반응성 재료로 사용하고자 한다면 구조재료적 특징보다는 에너지재료적 특징에 중점을 두어 사용해야 할 것이다.

후 기

본 연구는 ADD의 연구비 지원으로 수행되었고 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

- [1] Committee on Advanced Energetic Materials and Manufacturing Technologies, National Research Council, 2004, Advanced Energetic Materials, National Academies Press, Washington D.C.
- [2] R. Ames, 2006, Materials Research Society Symposium Proceedings, Materials Research Society, Warrendale, Pa, p. 123.
- [3] D. E. Eakins, N. N. Thadhani, 2006, Shock-induced Reaction in a Flake Nickel+ Spherical Aluminum Powder Mixture, J. Appl. Phys., Vol. 100, No. 11, p. 113521.
- [4] P. E. Specht, 2013, Georgia Institute of Technology, USA.
- [5] D. E. Eakins, N. N. Thadhani, 2009, Shock Compression of Reactive Powder Mixtures, Int. Mater. Rev., Vol. 54, No. 4, pp. 181~213.
- [6] E. Dunbar, N. N. Thadhani, R. A. Graham, 1993, High-pressure Shock Activation and Mixing of Nickel-aluminium Powder Mixtures, J. Mater. Sci., Vol. 28, No. 11, pp. 2903~2914.
- [7] D. Eakins, N. N. Thadhani, 2007, Discrete Particle Simulation of Shock Wave Propagation in a Binary

- Ni+ Al Powder Mixture, *J. Appl. Phys.*, Vol. 101, No. 4, p. 043508.
- [8] D. E. Eakins, N. N. Thadhani, 2008, Mesoscale Simulation of the Configuration-dependent Shock-Compression Response of Ni+ Al Powder Mixtures, *Acta Mater.*, Vol. 56, No. 7, pp. 1496~1510.
- [9] I. Song, N. N. Thadhani, 1992, Shock-induced Chemical Reactions and Synthesis of Nickel Aluminides, *Metall. Trans. A*, Vol. 23, No. 1, pp. 41~48.
- [10] P. D. Desai, 1987, Thermodynamic Properties of Selected Binary Aluminum Alloy Systems, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, Vol. 16, No. 1, pp. 109~124.
- [11] F. Baras, O. Politano, 2011, Molecular Dynamics Simulations of Nanometric Metallic Multilayers: Reactivity of the Ni-Al system, *Phys. Rev. B*, Vol. 84, No. 2, p. 024113.
- [12] D. H. Ahn, W. Kim, M. Kang, L. J. Park, S. Lee, H. S. Kim, 2015, Plastic Deformation and Microstructural Evolution during the Shock Consolidation of Ultrafine Copper Powders, *Mat. Sci. Eng. A*, Vol. 625, pp. 230~244.
- [13] D. H. Ahn, W. Kim, E. Y. Yoon, H. S. Kim, 2016, Compressibility of Hierarchic-architected agglomerates of Hydrogen-reduced Copper Nanopowders, *J. Mater. Sci.*, Vol. 51, No. 1, pp. 82~95.
- [14] W. Kim, W. D. H. Ahn, L. J. Park, H. S. Kim, 2014, Manufacturing and Evaluation of the Properties of Hybrid Bulk Material by Shock-compaction of Nanocrystalline Cu-Ni Mixed Powder, *J. Kor. Powd. Met. Inst.*, Vol. 21, No. 3, pp. 196~201.