 논문

알루미늄 주물 위 용탕열을 이용한 Ni-Al 계 금속간화합물의 연소합성 코팅

이한영 * · 조용재 **†

*계명대학교 신소재공학과, **한국생산기술연구원 주조기술센터

Ni-Al Based Intermetallics Coating Through SHS using the Heat of Molten Aluminum

Han-Young Lee*, and Yong-Jae Cho**†

*Dept. Advanced Materials Eng., Keimyung University, Daegu 704-701, Korea

**Foundry Technology Center, Korea Institute of Industrial Technology, Kyeongbuk 717-702, Korea

Abstract

Ni-Al based intermetallic compounds of self-propagating high-temperature synthesis (SHS) by the heat of molten aluminum and been coated on the aluminum casting alloy. The effects of the pouring temperature in casting and the thickness of casting substrate on SHS of the coating layer have been investigated. The experimental result showed that the reaction of the coating layer was activated with increasing the pouring temperature in casting and the thickness of casting substrate. However, the aluminum substrate was re-melted by the heat of formation for intermetallic compounds. Then, it was considered that some mechanical or thermal treatments for elemental powder mixtures were required to control the heat of formation for intermetallic compounds in advance.

Key words : Intermetallic, Coating, SHS, Synthesis, Aluminum, Casting, Heat.

(Received March 14, 2011 ; Accepted April 7, 2011)

1. 서 론

일반적으로 금속간화합물이나 무기화합물은 용점이 높을 뿐만 아니라 내열강도, 내산화성 등이 우수하여 고온 특수 환경용 구조용 재료로 크게 주목받고 있다[1]. 그 중 질화물, 붕화물, 탄화물 등은 철강재료의 고성능, 고기능화를 위한 표면개질을 목적으로 오래 전부터 용사, 증착 등의 방식으로 코팅층을 형성시키거나 원소를 침투 확산시키는 방식 등으로 널리 활용되고 있다.

최근 Ni-Al계[2-4], Ti-Al계[5], Fe-Al계[6] 등의 금속간화합물들을 금속재료의 표면개질 차원에서 연소합성 기술을 응용하여 코팅하는 방안이 크게 주목을 받고 있다. 이러한 연소합성 코팅은 금속간화합물들이 통상 구성원소 간 화학반응이 강한 발열성을 나타내므로 이 열을 연소파로 하여 합성[7]하고 이와 동시에 기판재 위에 코팅층을 형성시키는 방법이다. 이러한 연소합성 코팅은 주로 hot press가 이용되고 기판재 위에 소정의 혼합분말 압분체를 장착한 후 연소합성 개시(점화)온도 이상까지 가열을 필요로 한다[2-4]. 그래서 기판재로는 현재 용점이 높은 철강재료가 주로 사용되고 있으나 용점이 낮은 알루미늄을 기판재로 할 경우는 연소합성 개시온도를 저하시키는 등의 소정의 합금분말 처리[8]가 필요한 것으로 알려져 있다.

한편, 알루미늄 주물의 주입 시의 용탕온도는 일반적으로 700°C 전후로 알려져 있다. 이 온도는 사실 Ni-Al계 금속간화합물의 연소합성 개시온도(550~600°C)보다 훨씬 높다. 이러한 사실은 Ni-Al계 금속간화합물 압분체는 알루미늄 주물의 용탕에 의해 연소합성반응이 일어날 것이므로 용탕열에 의해 연소합성 코팅이 가능하다는 것을 의미한다

이러한 측면에서 본 연구에서는 알루미늄 주조재의 표면개질 차원에서 주조 시의 용탕열을 이용하여 Ni-Al계 금속간화합물의 연소합성 코팅을 실시하고 그 적용가능성을 모색하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 99.9%의 순도를 가진 3 μ m크기의 Al과 Ni 분말(일본 고순도화학연구소 제공)을 각각 Ni-25at%Al(이하 Ni₃Al계), Ni-50at%Al(이하 NiAl계)의 조성으로 각각 칭량하고 이들 혼합분말 10 g을 280 ml의 유리병에 장입한 후 Planetary mill을 이용해 24시간 혼합하였다. 이후 각 혼합분말 0.75 g을 냉간 press에서 4MPa의 하중에서 2분간 유지하여 각각 직경 10 mm, 높이 약 2 mm의 압분체로 제작하였다.

주물용 알루미늄의 주조는 소실모형주조법(Evaporative Pattern Casting)을 활용하였다. 이때 사용된 EPS(Expanded

†E-mail : easycast@kitech.re.kr

Poly Styrene)의 모형을 Fig. 1에 나타내었다. 그림에서 보듯이 압분체를 두께가 상이한 2단의 후육부(30t) 및 박육부(15t)의 하부 중앙에 1개씩 부착한 후 이들을 주물사 내에 장착하고 용탕의 주입과 동시에 그 용탕열로 Ni-Al계 금속간화합물을 연소합성 코팅시켰다. 주조 알루미늄 합금은 AC4CH (7.12%Si-0.37wt%Mg-0.11wt%Cu-0.08wt%Zn)로 전기저항로를 이용하여 10 kg 흑연 도가니에서 용해하였으며 주입 전 720°C부근에서 탈가스 처리를 하였다. 그리고 주입온도의 영향을 보기위해 주입온도를 700°C, 750°C, 800°C의 3온도로 변화시켰다.

이후 각 코팅층에 대해 광학현미경 및 SEM(주사전자현미경)으로 조직관찰을 하고 X선회절 시험을 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 용탕열에 의한 연소합성

용탕열에 의한 압분체의 연소합성 발생을 확인하기 위하여 압분체와 EPS모형 사이에 열전대를 설치하고 각 주입온도에서 주입 후의 온도변화를 측정하였다. Fig. 2는 750°C 및 800°C의 주입온도에서 주입 후 두 종류의 압분체 주변의 온도변화를

Fig. 1. Foam pattern for casting.

나타낸 것이다. 어느 것도 온도 변화의 정도에는 차이가 있으나 주입온도와 관계없이 주입 후 용탕과 접촉하자마자 또는 일정시간 후에 현저한 온도상승이 관찰된다. 이러한 압분체 주변의 온도상승은 압분체가 용탕열에 의해 연소합성 반응이 일어났음을 시사하는 것으로 생각된다. 온도상승 정도는 그림에서 보듯이 전반적으로 주입온도가 높거나 기관재의 두께가 증가할수록 증가한다는 것을 알 수 있다. 그리고 그 온도상승에 따른 최고 도달온도는 후육부에서 압분체의 종류와 관계없이 어느 것도 기관재인 알루미늄의 용점 이상이나 NiAl계 압분체의 경우는 1200°C 이상의 온도에 달하고 있다. 이것은 NiAl의 생성열이 Ni_3Al 의 생성열보다 크기 때문으로 생각된다[9]. 사실 온도상승 정도는 연소합성 반응의 진행 정도를 반영하는 것이 분명하다. 따라서 이와 같이 주입조건에 따른 온도상승정도의 차이는 연소합성 개시 후 발생하는 열의 연소과가 지속적으로 전파하는지의 여부[7]에 의존하여 주입시의 용탕 열량의 대소와 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 그래서 용탕의 열이 충분하지 못하면 연소과가 전파되지 못해 불완전 합성이 일어나 온도상승의 정도가 적어지는 것으로 추정된다. 사실 주입온도 700°C에서는 압분체 종류와 관계없이 어느 것도 600°C 부근까지 온도상승 후 연소합성에 따른 현저한 온도상승없이 일반적인 냉각과정 시의 온도변화를 하는 것으로 확인되었다.

3.2 용탕열에 의해 생성된 코팅층의 조직

Fig. 3은 800°C에서 주입하여 주조한 알루미늄 위에 형성된 코팅층의 양상을 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 후육부의 코팅층 (a), (b)는 전술한대로 압분체의 종류와 관계없이 최고 도달온도가 기관재인 알루미늄의 용점보다 커서 코팅층 및 기관재가 용융된 것을 알 수 있다. 이러한 현상은 전술한대로 압분체가 충분한 열량의 용탕과 접촉하자마자 반응이 단시간에 폭

Fig. 2. Variation of temperature around interface between powder compact and molten substrate after casting with pouring temperature.

Fig. 3. Morphology of coating layer formed after casting at pouring temperature of 800°C.

발적으로 일어나 발생하는 다량의 열에 의해 기판재가 용융되었다는 것을 의미한다. 그러나 NiAl 코팅층의 경우는 완전히 용융되었으나 Ni_3Al 의 경우 연소파의 전파가 완전하지 못하고 중앙부만 용융된 것이 확인된다. 이것은 전술한대로 Ni_3Al 의 반응열이 적어 연소파의 완전한 전파가 일어나지 않았기 때문으로 생각된다. 이에 반해 박육부의 코팅층은 모재의 용융없이 압분체의 모양을 그대로 유지하고 기판재와 양호한 결합상태를

Fig. 5. SEM micrographs of Ni_3Al coating layer after casting at pouring temperature of 800°C.

보이고 있다.

Fig. 4는 이들 코팅층 표면에서 측정된 X선회절 시험 결과를 나타낸 것이다. Ni_3Al 코팅층의 후육부(a) 표면에서는 합금분말의 화학양론적인 Ni_3Al 상의 단상으로 얻어진 것이 확인된다. 그러나 박육부(b) 표면에서는 미합성된 Ni , Al 만이 관찰되고 있다. 반면 NiAl 코팅층의 경우는 후육부 및 박육부 표면에서는 미합성된 상외에 여러 종류의 금속간화합물이 생성되었으나 후

Fig. 4. X-ray diffraction pattern on surface of coating layers formed after casting at pouring temperature of 800°C.

육부에서 화학양론적인 NiAl상이 다량으로 생성된 것을 확인할 수 있다. 특히 이들 코팅층 내에는 일반적인 연소합성 코팅[2-4]에서 관찰되지 않는 NiAl₃상이 관찰되는 것이 주목된다.

Fig. 5는 800°C의 주입온도에서 형성된 Ni₃Al 코팅층의 표면 및 계면의 SEM 조직사진을 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 박육부의 표면에서는 반응전의 압분체의 조직과 동일하게 미반응된 상으로 구성된 것으로 밝혀졌다. 그러나 계면에서는 합성이 일어난 것을 확인할 수 있다. 코팅층 내의 진한 회색 부위는 EDS분석 결과 중간상인 Ni₂Al₃상으로 밝혀졌다. 결국 계면에서 용탕과 접촉하여 연소합성반응이 일어나나 열량이 적어 연소파가 진행되지 못하였음을 알 수 있다. 한편 후육부의 표면에서는 일부 기공은 있으나 완전히 합성이 일어나 단상의 Ni₃Al 조직이 형성된 것을 알 수 있다. 그러나 계면에서는 기관재가 용해되어 Ni₂Al₃상이 형성된 것으로 밝혀졌다. 아울러 NiAl의 코팅층의 경우도 이와 유사하나 박육부에서는 반응층의 두께가 현저히 증가하였고 후육부는 완전 용해되어 다량의 NiAl상이 생성된 것으로 확인되었다.

이상의 결과, 용탕열에 의한 연소합성반응은 용탕의 열량에 크게 영향을 받는 것으로 밝혀졌다. 즉 용탕의 열량이 충분하면 연소파가 전파하여 합성반응은 진행하나 열량이 적으면 불완전반응이 일어나는 것으로 밝혀졌다. 그러나 용점이 낮은 알루미늄의 기관재 위에 용탕열에 의해 금속간화합물을 코팅할 때 열량이 충분하면 반응열에 의해 기관재의 용융이 발생하므로 사전에 연소합성 거동을 변화시킬 수 있는 소정의 합금분말 처리가 필요한 것으로 밝혀졌다.

4. 결 론

알루미늄 주조재의 표면개질의 일환으로 소실모형 주조법으로 그 용탕열을 이용하여 Ni-Al계 금속간화합물을 연소합성 coating하고 해석한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 연소합성 개시온도 이상의 알루미늄의 용탕에 의해 Ni-Al계 금속간화합물은 연소합성반응이 일어나고 코팅층이 형성된다.

2) 이때 주입온도가 낮고 기관재의 두께가 얇아 용탕열이 충분하지 않으면 코팅층내 연소파가 전파되지 않아 불완전 합성이 일어난다. 그러나 주입온도가 높고 두께가 두꺼우면 합성은 촉진되나 반응열에 의해 기관재의 용융이 발생한다. 이러한 현상은 NiAl 코팅층에서 현저하였다.

3) 따라서 용탕열에 의한 금속간화합물의 연소합성 코팅은 연소합성 반응을 제어할 수 있는 합금분말 처리와의 접목이 필요한 것으로 생각되었다.

참고문헌

- [1] Mater. Sci. Soc. Jpn, "Intermetallic compound for materials", Shokabo, Tokyo. Japan (1995) 88-132
- [2] H-Y. Lee, J. -K. Roe and A. Ikenaga, "Sliding wear properties for Ni-Al based intermetallic compound layer coated on ductile cast iron by combustion synthesis", Wear, 260 (2006) 83-89
- [3] A. Okamoto, A. Ikenaga, T. Yoshimoto, Y. Hirose and H-Y. Lee, "Effects of Silicon addition on Nickel-Aluminide surface coatings through combustion synthesis", J. JFS, 77 (2005) 744-751
- [4] T. Murotani, T. Taguchi, A. Ikenaga and Y. Hirose, "Preparation of Ni-Al system intermetallic compound by reactive sintering and their applications to casting", J. JFS, 74 (2002) 429-435
- [5] M. Salehi, F. Karimzadeh and A. Tahvilian, "Formation of Ti-Ni intermetallic coatings on carbon tool steel by a duplex process", Surface and coating Tech., 148 (2001) 53-60
- [6] Z. Zhan, Y. He, D. Wang and W. Gao, "Low-temperature processing of Fe-Al intermetallic coatings assisted by ball milling", Intermetallics, 14 (2006) 75-81
- [7] Research Group for Combustion synthesis, "Chemistry of Combustion Synthesis", TIC Book Co. Osaka. Japan (1992) 1-5
- [8] N. J. Welham, "Mechanical activation of the formation of an alumina-titanium trialuminide composite", Intermetallics, 6 (1998) 363-368
- [9] K. Morsi, "Review: reaction synthesis processing of Ni-Al intermetallic materials", Mater. Sci. & Eng. A, 299 (2001) 1-15