고주파 유도가열을 통한 알루미늄 기판재위 Ni-Al계 금속간화합물의 연소합성코팅에 관한 연구

이한영[†]

계명대학교 신소재공학과

A Study for Ni-Al based Intermetallics Coating onto Aluminum Substrate by Induction Heating

Han-Young Lee[†]

Dept. of Advanced Materials Engineering, Keimyung University

(Received January 25, 2012; Revised February 28, 2012; Accepted February 28, 2012)

Abstract – In order to investigate the possibility of Ni-Al based intermetallics coating onto aluminum substrate, the coating process for induction heating has been evaluated by microscopically analyzing the intermetallic layers coated at temperatures lower than the melting temperature of aluminum. The coating layers were divided into two parts with different microstructure along the depth. Hard NiAl_3 layer was found at lower parts of the coatings near the interface with aluminum substrate. This layer was formed by the diffusion of aluminum atoms from the substrate into the coating layer across the interface during the induction heating. Meanwhile, at the upper parts of the coating near the surface, a large amount of un-reacted Ni was still remained and surrounded by several Ni-Al based intermetallic compounds, such as Ni_3Al , NiAl and Ni_2Al_3 formed by the lattice diffusion.

Keywords – intermetallic coating(금속간 화합물 코팅), aluminum(알루미늄), induction heating(유도가열), Ni-Al(Ni-Al), diffusion(확산)

1. 서 론

Ni-Al계 금속간화합물은 화학적으로 안정할 뿐만 아니라 내마모성, 내식성 등이 우수하여 고온구조용 신소재로 크게 주목받고 있다[1]. 최근에는 이 금속간화합물의 실용화를 위해 연소합성코팅기술과 접목하여 코팅재료로 활용하기 위한 연구가 활발히 진행되고 있다[2-8]. 연소합성코팅은 금속간화합물들이 합성될 때 발생하는 많은 열을 활용하여 전체를 합성시키고 동시에 금속재료 위에 코팅을 하는 기술이다[9]. Ni-Al계 금속간화합물의 경우, 연소합성반응의 개시온도는 560°C 부근인 것으로 알려져 있다[5]. 그러나 실제 이것을 연소합성코팅에 적용할 경우는 기판재료의 열손실로 인해 그 이

상의 연소합성온도(약 750°C 미만)에서도 불완전 반응이 일어나는 것으로 확인되었다[5]. 그래서 Ni-Al계 금속간화합물의 연소합성코팅과 관련된 대부분의 연구에서는 높은 연소합성온도의 확보를 위해 기판재료 용접이 높은 철강재료[2-5]나 Ti합금[8]을 채용하고 있다.

한편 알루미늄은 전기 및 열의 양도체일 뿐만 아니라 우수한 내식성, 가공성을 가져 철강재료 다음으로 널리 사용되는 공업재료중 하나이다. 이러한 알루미늄의 최대의 장점은 무엇보다 경량이라는 점이나 기계적 성질은 철강재료에 비해 다소 열악한 것은 사실이다. 이러한 측면에서 알루미늄의 표면에 Ni-Al계 금속간화합물의 연소합성코팅이 가능해진다면 고강도, 고기능화가 가능하여 기계구조용 재료로써도 활용이 기대된다[6]. 그러나 알루미늄 기판재의 경우는 용접이 현저히 낮다는 사실이 연소합성코팅기술 적용에 큰 걸림돌로

[†]주저자 · 책임저자 : lhy@kmu.ac.kr

Fig. 1. Schematic diagram of intermetallic coating by induction heating.

작용할 것이 분명하다[10].

그래서 본 연구에서는 향후 이 기술 적용을 통한 알루미늄의 고강도, 고기능화 방안을 모색하기 위하여, 연소합성온도가 비록 알루미늄의 용점이하이지만 고주파 유도가열방식을 채용[11]하였을 때 알루미늄 기판재 위에 형성된 Ni-Al계 금속간화합물의 연소합성코팅층을 분석하여 연소합성 과정을 해석하였다.

2. 실험방법

본 연구에서는 99.9% 순도를 가진 3 μm 크기의 Ni 분말과 Al분말을 몰 비 1:1(68.5 wt%Ni-31.5 wt%Al)로 칭량한 합금분말을 교반기에서 48시간동안 milling한 혼합분말을 제조하였다. 이와 아울러 교반기내에 stainless ball을 장입(합금분말에 대한 볼의 중량비 3:1)하여 ball milling처리한 혼합분말도 동시에 제작하였다. 이후 이들 혼합분말 0.1 g을 직경 6 mm의 강 mold에 넣고 45 kN의 힘으로 실온에서 5분 동안 가압하여 두께 약 1 mm의 압분체를 각각 제작하였다.

기판재는 $\phi 10$ mm의 가공용 알루미늄 합금(Al-1 wt%Mg-0.7 wt%Si)의 환봉에서 높이 10 mm로 절단한 후 코팅면을 buffing처리하였다.

Fig. 1은 본 연구에 사용된 고주파 유도가열에 의한 연소합성코팅의 모식도를 나타낸 것이다. 장치의 용량은 200 kHz, 7 kW이었다. 연소합성코팅은 코일(코일관의 직경: 4.3 mm, 코일의 외경: 40.7 mm)내에서 상하 Al_2O_3 블록 간에 기판재와 압분체를 놓고 3.98 kgf/mm²의 압력을 부여한 후 처리하였다. 이때 합성온도를 기판재의 용점을 고려하여 580°C, 600°C 및 620°C의 3 수준으로 하고 각 온도까지 고주파 유도가열장치의 출

Fig. 2. Results of X-ray diffraction on several coating layers.

력량을 정격출력의 55%로 하여 초당 7.4°C의 속도로 가열하였다. 이후 각 온도에서 각각 1분, 5분, 10분, 20분간 유지 후 공냉하였다.

이후 각 코팅층의 조직분석을 위하여 X선회절분석($\text{CuK}\alpha$, 30 kV, 30 mA)을 하고 주사전자현미경(SEM)을 통해 코팅층의 표면 및 단면의 미세조직을 관찰하였다. 이때 각 조직의 구성상은 EDX분석을 통해 확인하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1. 코팅층에 대한 X선회절 시험결과

Fig. 2는 고주파 연소합성 코팅시의 합성온도 및 유지 시간 그리고 합금분말의 ball milling처리에 따른 코팅층 표면에 대한 X선회절분석 결과를 비교한 것이다. 그림 중 (a)는 600°C에서 5분간 연소합성시킨 코팅층에 대한 결과를 나타낸 것이다. 그림에서도 알 수 있듯이 코팅층에는 전기료에서의 반응의 경우[3]와 마찬가지로 중간상인 Ni_2Al_3 상외에 미합성된 Ni이 상당량 관찰되고 있다. (b)는 동일 온도에서 20분간 처리한 코팅층에 대한 결과이나 (a)와 비교하면 화학양론적인 NiAl상의 peak는 다소 증가하지만 현저한 차이는 없는 것으로 밝혀져 유지시간의 영향은 적은 것으로 확인되었다. (c)는 연소합성온도를 620°C로 상승시킨 코팅층에 대한 결과이다. 이 경우도 (a)와 비교하면 미합성된 Ni상의 peak는 다소 감소하고 있으나 현저한 차이를 관찰할 수 없다. 사실 연소합성온도가 가장 낮았던 580°C의 코팅층에서는 훨씬 많은 미합성 Ni의 잔존이 확인되었다. 이러한 사실로 미루어 연소합성반응에 온도가 가장 큰 영향인자

Fig. 3. Cross sectioned micrograph of coating layers reacted for 5 minutes at two different temperatures.

인 것은 분명하다. 실제 이러한 미합성 Ni를 완전히 제거하기 위해서는 적어도 750°C 이상의 합성온도를 필요로 하는 것[5]으로 알려져 있다. 결국 Al의 융점이하의 연소합성온도에서는 미합성 Ni의 완전소멸은 불가능한 것으로 생각된다. (d)는 ball milling처리한 압분체의 연소합성 코팅층 표면에 대한 X선회절분석 결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 합금분말에 대한 ball milling처리는 연소합성 개시온도를 낮추어 연소합성반응을 촉진하는 것[7]으로 알려져 있다. 그러나 ball milling처리하지 않은 (a)와 비교하면 오히려 미합성된 Ni의 peak가 상대적으로 높아 반응진행이 늦어진 것으로 밝혀졌다.

이상의 결과, 알루미늄의 융점 이하의 낮은 연소합성온도에서 알루미늄 위에 형성된 코팅층은 비록 고주파가열을 하더라도 불완전 반응이 일어나 코팅층 내에는 미합성되는 Ni가 잔존하는 것으로 밝혀졌다. 더욱이 혼합분말의 ball milling 처리는 오히려 연소합성반응을 억제하는 것으로 확인되었다.

3-2. 연소합성 코팅층의 단면조직

Fig. 3은 알루미늄 기판재 위에 고주파가열을 통해

Fig. 4. SEM micrographs of coating layer reacted for two different holding times at 600°C.

형성된 Ni-Al계 금속간화합물 코팅층 단면의 일례를 나타낸 것이다. 그림에서 보듯이 어느 코팅층도 기판재와의 계면상태는 아주 양호한 것으로 밝혀졌다. 그러나 각 단면조직은 그림에서 보듯이 표면과 기판재 사이에 여러 개의 영역으로 구분되어지는 것으로 확인되었다. 표면부근에는 검은 색, 흰색 및 회색의 화합물이 혼재하는 영역(이하 반응층, Reaction layer)이 있으며 그 밑에 회색의 화합물이 존재하는 영역(이하 확산층II, Diffusion layer II)이 있고 그리고 기판재 부근에 침상 또는 판상의 화합물이 존재하는 영역(이하 확산층I, Diffusion layer I)으로 구분된다.

Fig. 4는 600°C에서 1분 및 20분간 연소합성시킨 코팅층에 대해 전술한 3영역의 각 계면부근을 관찰한 주사전자현미경(SEM) 사진을 나타낸 것이다. (a)는 표면부근의 반응층을 관찰한 결과이고, (b)는 반응층과 확산층II와의 계면, (c)는 확산층I과 확산층II와의 계면을 관찰한 결과이다. 그림에서 보듯이 반응층을 나타내는 (a)는 대부분 흰 부위를 회색부위가 둘러싸고 있는 형태이고 그리고 일부 검은 부위(기공으로 확인)가 관찰된다. 이에 반해 (b)의 확산층II는 대부분 진한 회

Fig. 5. An electron image for interface between reaction layer and diffusion layer II and the results of EDX analysis.

색으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 5는 반응층과 확산층II와의 계면의 고배율 사진과 그 사진상의 각 상을 EDX분석한 결과를 나타낸 것이다. 그 결과 반응층에서 관찰되는 흰 부위는 미합성된 Ni상인 것으로 확인되었고, 그들 주변을 열은 회색의 Ni_3Al 이 둘러싸고 있으며 회색부위는 중간상인 Ni_2Al_3 상인 것으로 밝혀졌다. 이러한 반응층의 미세조직 형태는 입자내 확산에 의해 연소합성이 진행되었다는 것을 시사하고 있다. 반면 확산층II에서 관찰되는 상당한 두께의 진한 회색의 화합물들은 X선회절시험에서 확인이 안된 Al-rich인 Zintl 상의 금속간화합물[12] NiAl_3 인 것으로 밝혀졌고 주변의 검은 부위는 Al인 것으로 밝혀졌다. 사실 NiAl_3 상의 성상에 대해서는 아직 알려진 바가 없으나 Fig. 3에 의하면 상당한 두께층을 형성하고 있다. 이 층은 낮은 합성온도, 짧은 처리시간(580°C , 1분간) 연소합성시킨 경우도 확인되어 이 영역은 결국 고주파 유도가열에 의해 기판재가 집중적으로 가열되고 그 열이 압분체 쪽으로 전파하는 과정에서 기판재

의 Al원자가 압분체(코팅층)쪽으로 입계 확산되어 생성되는 것으로 추정된다. 한편 Fig. 4(c)에서 관찰되는 확산층I 영역은 유지시간이 길어질수록 화합물들이 조대해지고 그 범위가 넓어지고 있다. 이 영역의 고배율 사진과 각 상에 대한 EDX분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그 결과 검은 부분은 기판재인 Al 100%로 확인되었으나 판상의 화합물(약 85at%Al + 15at%Ni)들은 대표적인 Ni-Al계 금속간화합물들의 화학조성과 상이할 뿐만 아니고 Ni이 현저히 적은 것으로 밝혀져 압분체의 Ni이 연소합성과정중 기판재로 입계확산되어 형성하는 것으로 추정되나 불명의 화합물이다.

이들 코팅층의 유효성을 확인하기 위해 비이커스 경도시험(시험하중 200 g)을 실시하였다. 그 결과, 코팅층의 경도는 표면부근의 반응층이 Hv 227.1 정도이고 확산층II가 Hv 428.4 정도인 것으로 밝혀져, 기판재인 알루미늄의 경도(Hv 84.7)보다 현저히 경한 것으로 확인되었다. 이러한 사실은 연소합성기술로 알루미늄의 표면개질의 가능성을 시사하는 결과로 생각된다. 특히

Fig. 6. An electron image for diffusion layer I and the results of EDX analysis.

Fig. 7. Cross sectioned micrograph of coating layer reacted for 5 minutes at 600°C using the ball milled powder compact (weight ratio of ball to powder in ball milling : 1:3).

고경도의 확산층II가 두겹게 형성된다는 사실은 아주 주목된다.

Fig. 7은 ball milling처리한 압분체를 600°C에서 5분간 연소합성 처리한 코팅층 단면 조직을 나타낸 것이다. 이 경우도 Fig. 3(a)와 마찬가지로 코팅층은 3개

의 영역으로 구분되나 반응층의 두께는 크게 증가하는 반면 확산층II의 두께는 현저히 적어진 것을 알 수 있다. 합금분말의 ball milling처리는 연소합성 개시온도를 저하시켜 길어진 반응시간 동안 반응열을 분산시키는 것으로 알려졌다[7]. 이러한 반응열의 분산은 온도 저하로 이어졌고 연소합성온도도 낮아 확산반응이 활발히 일어나지 않았기 때문으로 생각된다.

4. 결 론

고주파 유도가열을 이용하여 알루미늄 기판재 위 Ni-Al계 금속간화합물의 연소합성코팅을 시도하고 그 코팅층을 분석한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 코팅층의 연소합성반응은 고주파 유도가열에 의해 기판재가 집중적으로 가열되고 그 열이 코팅층 쪽으로 전파되면서 반응이 진행되는 것으로 밝혀졌다. 이로 인해 코팅층은 상이한 미세조직을 가지는 2개의 영역으로 구분되었다.

2) 기판재와의 계면부근의 코팅층(코팅층 하부)에는 기판재의 Al원소가 압분체 쪽으로 입계확산되어 NiAl₃

의 층(확산층)이 형성되었다. 그러나 그 상부(코팅층 상부)에는 기판재 Al의 확산이 없이 압내확산으로 미합성된 Ni를 포함하는 여러 형태의 화합물들이 공존하는 층(반응층)이 형성되었다. 아울러 압분체 중의 Ni는 기판재 쪽으로 입계확산하여 양호한 계면 형성에 크게 기여하는 것으로 밝혀졌다.

3) 알루미늄 기판재 위에 형성된 코팅층은 불완전 반응이 일어났음에도 불구하고 고경도인 것으로 확인되었다. 특히 확산층II의 경도는 Hv 428.4 정도로 아주 높은 것으로 확인되었다.

4) 그러나 ball milling처리는 연소합성반응을 늦추어 그 확산층 두께를 감소시킨다.

참고문헌

1. 日本材料科學會, “金屬間化合物と材料”, 裳華房, Tokyo, pp. 88-132, 1995.
2. T. Kimata, K. Uenishi, A. Ikenaga, and K. Kobayashi, “Enhanced Densification of Combustion Synthesized Ni-Al Intermetallic Compound by Si Addition,” *Intermetallics*, Vol. 11, pp. 947-952, 2003.
3. 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*, Vol. 260, pp. 83-89, 2006.
4. H.Y. Lee, A. Ikenaga, K.B. Kim, and S.H. Kim, “The Effects of Induction Heating Rate on Properties of Ni-Al based Intermetallic Compound Layer Coated on Ductile Cast Iron by Combustion Synthesis,” *Intermetallics*, Vol. 15, pp. 1050-1056, 2007.
5. 이한영, 김태준, 조용재, “Ni-Al계 금속간화합물 코팅에 미치는 고주파 유도가열조건의 영향,” 대한금속재료학회, 제48권, pp. 141-147, 2010.
6. 이한영, 조용재, “알루미늄 주물 위 용탕열을 이용한 Ni-Al계 금속간화합물의 연소합성 코팅,” 한국주조공학회지, 제31권, pp. 83-86, 2011.
7. 이한영, “Cu-Al-Ni계 금속간화합물의 연소합성 Coating에 미치는 Ball mill처리의 영향,” 윤활학회지, 제27권, pp. 1~6, 2011.
8. T. Izumi, T. Nishimoto and T. Narita, “Formation and Oxidation behavior of Ni₂Al₃ Coating on Heat-resistant Ti-alloy,” *Intermetallics*, Vol. 13, pp. 615-619, 2005.
9. 燃焼合成研究會, “燃焼合成の化學,” TIC, Osaka p. 45, 1992.
10. 조용재, 이한영, “어닐링 처리한 Ni-50at%Al 압분체의 연소합성거동,” 대한금속재료학회, 제49권, pp. 790-796, 2011.
11. K.Morsi, “Reaction Synthesis Processing of Ni-Al Intermetallic Materials,” *Mat. Sci & Eng.*, A299, pp. 1-15, 2001
12. 和泉 修, “金屬間化合物,” 産業圖書, p. 56, 1990.