

ZrO₂/NiTi 접합부 반응조직에 따른 꺾임강도 및 파괴거동 변화

김 영 정

선문대학교 공과대학 재료공학과
(1994년 6월 20일 접수)

The Variation of Fracture Strength and Modes in ZrO₂/NiTi Bond by Changing Reaction Layer

Young-Jung Kim

Department of Materials Science and Engineering, Sunmoon University
(Received June 20, 1994)

요 약

3Y-TZP와 NiTi 접합체의 계면 조직 변화에 따른 꺾임강도와 파괴 양상의 변화 관계를 고찰하였다. 실험조건을 변화시켜 접합계면의 조직 형성을 조절하였고, 이들 접합 시편에 대해 4점 꺾임강도 시험을 한 결과 Ti산화물이 존재하는 경우 200 MPa에서부터 산화물이 배제되는 경우 400 MPa에 달하는 값을 얻을 수 있었으며 파괴 양상 또한 대부분의 경우 취성파괴였으나 계면에서 Ti산화물이 부분적으로 또는 대부분 제거되는 경우 금속계면의 변형을 수반하는 파괴 양상을 관찰하였다. 이 경우 균열의 전파는 여러 반응층을 포함하면서 진행되었으며 파괴가 접합계면에서 세라믹스를 부분적으로 손상시키면서 진행한 경우 높은 꺾임강도값을 나타내었다. 이러한 결과에서 꺾임강도를 극대화시키기 위해서는 접합부의 파괴가 세라믹스와 금속을 포함하도록 유도하는 것이 바람직함을 확인하였다.

ABSTRACT

The fracture strength and fracture modes were studied in 3Y-TZP/NiTi bonding which change their interfacial structure with bonding condition. Average 4-point bending strength of 200 MPa to 400 MPa were achieved. The formation of Ti-oxide phase at the interface critically influenced the bonding strength and fracture mode. The fracture surface of Ti-oxide free interface contained multiphase in some case including ZrO₂. From the result it was confirmed that in order to maximize the bonding strength crack deflection from interface to ceramic was required.

1. 서 론

낮은 온도범위 또는 낮은 응력하에서 사용되던 세라믹스는 최근 재료에 대한 요구조건이 가혹해짐에 따라 다양한 연구가 진행되어 세라믹스의 응용범위를 넓힐 수 있는 방안이 제시되고 있으며 그 중에서 금속과의 접합체 응용은 가장 유력시 되는 연구분야이다. 열기관이나 열교환기등의 제조를 비롯 복잡형상, 대형의 세라믹스 구조물을 제조하기 위해서는 세라믹스와 금속 및 세라믹스와 세라믹스의 접합이 필수 기술로 인식되고 있으며 또한 이들 기술의 미비로 응용이 제약 받고 있는 것이 현실이다.

접합관련 연구는 각각의 세라믹스 금속 접합체에 대해 접합기술개발 및 접합반응층에 대하여 주로 연구되었고, 접합체의 물성에 관한 연구는 여러 제약으로 인해 등한시되어 왔다^{1,2}. 세라믹스와 금속접합체는 사용특성에 따라 요구조건이 달라진다. 세라믹스의 내마모 특성이나 절연 특성을 이용하기 위해 접합하는 경우 접합체의 열적안정성은 크게 요구되지 않으나 세라믹스의 내열 특성을 이용하는 경우 접합부의 열적인 안정성이 요구된다. 그러나 어느 경우든지 접합부의 높은 접합강도는 필수적이다. 높은 접합강도를 위해 금속 용융체와 세라믹스와의 적심각연구^{3,4}, 세라믹스의 미세조직 조절⁵, 열응력 완화를 위한 적절한 중간 금속의 적용⁶ 그리고

금속중 여러 특성이 세라믹스의 그것과 유사한 금속간 화합물을 접합에 응용하는 등의 연구가⁷⁾ 진행되어 왔다. 그러나 접합강도와 밀접한 연관이 있는 접합부 미세조직의 조절 및 조직의 변화에 따른 파괴양상의 변화에 대한 연구는 미미하였다.

본 연구에서는 뛰어난 반응 특성과 적은 열팽창계수의 차이로 인해 접합특성이 우수한 것으로 보고된⁷⁾ ZrO₂/NiTi 접합체에서 접합부 반응 조직과 접합강도 및 접합층 파괴 양상과의 관계를 고찰하고 접합강도를 극대화시킬 수 있는 방안을 제시하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편제조

3 mol% Y₂O₃ 안정화 ZrO₂(3Y-TZP) 분말 성형체를 1600°C 에서 2시간 소결하여 99% 이상의 밀도를 갖는 직경 20 mm, 높이 7 mm의 원주형 소결체를 제조하여 시편의 접합면을 최종 1 μm의 다이아몬드 연마제로 연마하였다. NiTi의 경우 Ni와 Ti를 각각 칭량하여 석영관에 밀봉한 후 유도가열하여 직경 20 mm의 봉상으로 제조하였고 이들을 0.3 mm 두께로 절단한 후 최종 0.3 μm의 알루미나 연마제로 연마하였다.

2.2. ZrO₂/NiTi 접합

연마된 시편은 앞서 연구된 연구결과를⁷⁾ 바탕으로 각기 다른 양상의 접합층을 갖도록 각각 1050°C, 1150°C 그리고 1250°C 에서 각각 30분, 60분 또는 120분으로 시간을 달리하면서 탄소발열체 가압로에서 90 Kg/cm²과 210 Kg/cm²의 압력으로 10⁻³ torr의 진공에서 접합하였다.

2.3. 접합체 꺾임강도 시험 및 파단면 관찰

ZrO₂/NiTi/ZrO₂ 의 형태로 접합된 시편을 고속 회전하는 두께 0.3 mm의 다이아몬드 절단기를 이용 접합면이 중앙에 오도록 길이 방향으로 2.5±0.2×3.0±0.3×14±2 mm의 크기로 절단하여 Fig. 1과 같은 4점 꺾임강도 시편을 제작하였다. 절단된 시편은 2000번 SiC연마지를 이용 면과 모서리를 연마하였다. 4점 꺾임강도 시험용구를 상부지점간 거리 3.4 mm 하부지점간 거리 9.8 mm가 되도록 제작하여 Instron 1125 모델의 만능시험기에서 0.05 mm/sec의 가압 속도로 파괴응력과 응력에 따른 시편의 변형 양상을 관찰하였다.

각기 다른 접합조건에서 접합된 시편에 대해 주사전 자현미경을 이용 계면의 구조를 관찰하였고, 꺾임강도

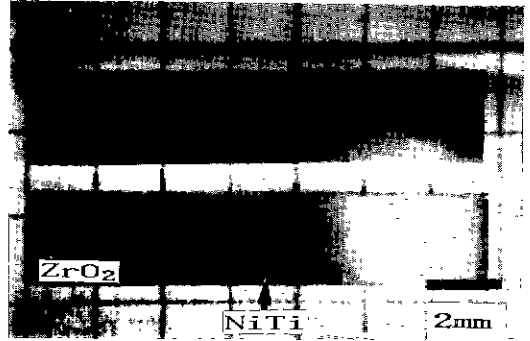


Fig. 1. Photograph of 4-point bend test specimens.

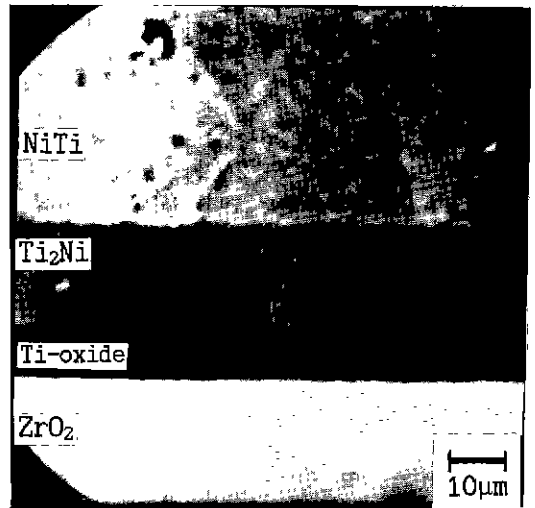


Fig. 2. SEM photograph of ZrO₂/NiTi bonding interface (bonding condition; 210 Kg/cm², 0.5 hr, 1150°C).

시험 후 파단면을 관찰하여 파괴양상과 계면과의 관계를 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 접합 계면 관찰

계면은 금속간 화합물 NiTi의 Ni과 Ti의 차별산화 특성과 ZrO₂내에서의 자유로운 산소이동으로 인해 접합 조건에 따라 Fig. 2로 대표될 수 있는 조직을 형성하였다 (이들의 형성원인과 조건에 따른 구조의 변화는 참고문헌 8를 통하여 보고된 바 있다). Ti산화물층과 조성이 Ti₂Ni를 갖는 두 종류의 반응층이 접합조건에 따라 그 두께를 달리 하여 Fig 3에 나타낸 바와 같이 수 μm에서 최고 약 40 μm까지 변화하였다. 또한 접합온도가 증가

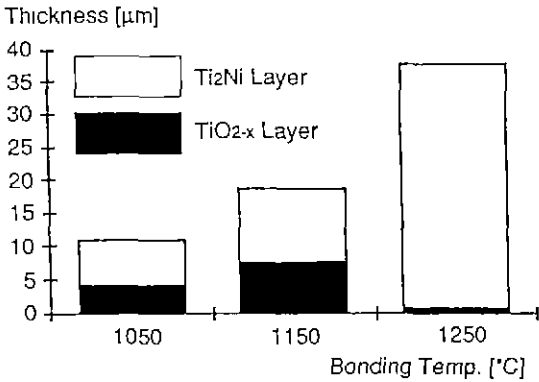


Fig. 3. Thickness of reaction layers as a function of bonding temperature.

될수록 또는 접합시간이 증가될수록 Ti산화물층의 두께가 감소하여 1250°C에서 접합시킨 시편의 경우 산화물층이 없거나 흔적만 남아 Ti₂Ni만으로 계면이 형성된 것을 관찰할 수 있었다.

3.2. 접합체의 꺾임강도

일반적인 세라믹스와 금속의 접합체의 경우 세라믹스와 금속의 열팽창계수 차이로 인해 접합후 냉각 과정에서 계면에 큰 응력이 걸려 낮은 접합강도의 주 원인으로 작용한다. 특히 계면에서 변형 이러한 응력을 흡수하지 못하는 경우 세라믹스는 칩-콘 형태로 파괴가 일어난다. 이러한 현상을 방지하기 위해 접합체는 연성이 좋은 금속을 사용하나 대개의 경우 1000°C 정도의 낮은 응점으로 인해 사용온도에 제한을 받게 된다. 본 연구에서는 접합체의 사용온도 증가와 함께 계면에 잔류하는 응력을 최소화 하기 위해 열팽창계수가 3Y-TZP의 경우 10.4×10^{-6} , NiTi의 경우 8.8×10^{-6} 로 근접한 접합체를 선택한 바, 양호한 반응성과 낮은 계면 잔류 응력으로 접합특성이 잘 발현 되어 Fig. 1에서와 같은 모양으로 절단이 가능하였다.

각 온도에서 30분간 접합시킨 시편을 절단하여 각각 12개에 대해 4점 꺾임강도측정 결과를 Fig. 4에 나타내었다. 접합온도 1050°C의 경우 접합체 꺾임강도가 160 ± 83 MPa로 넓은 분포를 하지만 1150°C에서 접합시킨 경우의 값 100 ± 15 MPa보다 높은 것을 알 수 있다. 1050°C에서 접합하는 경우 금속과 지르코니아간의 불균일한 접촉으로 강도값이 넓게 분포하는 것으로 사료된다. 반면 1150°C에서 접합시키는 경우 금속의 변형으로 균일한 접촉이 이루어져 고른 강도 분포를 갖는 것으로 사료된다. 그러나 접합강도가 접합온도의 증가에도 불구하고

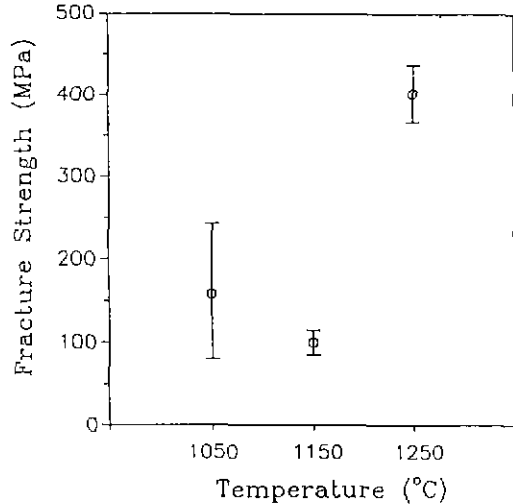


Fig. 4. Fracture strength with bonding temperature (bonding condition; 90 Kg/cm², 0.5 hr).

낮게 나타나는 것은 접합부에 나타나는 Ti산화물과 관계있는 것으로 사료된다. 활성금속원소 특히 Ti를 함유하는 브레이징의 경우 Ti산화물의 존재는 접합강도에 바람직하지 않은 것으로 보고하고 있다⁹⁾. 즉 Ti의 산화도가 높을수록 낮은 접합강도를 나타내는 것을 보고하였다. 본 연구에서도 접합온도가 1050°C에서 1150°C로 증가되는 경우 접합부에서 다양한 Ti산화물층을 TEM 회절 분석으로부터 확인할 수 있었고 이 두께는 1050°C에서 3~4 μm으로부터 1150°C의 경우 7~10 μm 두께까지 성장하였다. 접합부에서 형성되는 Ti산화물의 산소 공급원을 ZrO₂로 보면 접합계면에서 멀어질수록 산소의 공급이 제한되고 따라서 다양한 상의 Ti산화물 형성될 것이 예상되며 또한 이들 다양한 산화물들간의 응력 발생으로 인해 접합강도가 저하된 것으로 사료된다. 접합부에서 Ti산화물이 대부분 제거되는 온도인 1250°C에서 접합시킨 시편의 경우 꺾임강도는 400 ± 18 MPa로 크게 증진되는 것을 알 수 있다. 이는 다음 몇가지 면에서 즉 금속의 변형으로 인한 균일한 접촉부위의 형성, 접합강도에 악영향을 끼치는 산화물의 제거 그리고 금속 세라믹스간의 급작스런 물리적 화학적 불연속성을 완화시키는 Ti₂Ni층의 발달에서 그 원인을 찾을 수 있다. Ti₂Ni의 특성은 재료내에 격자의 변형이 없이 30%에 달하는 산소를 함유할 수 있으며 또한 결정구조의 변형이 없이 Ti₃Ni₂O의 산화물로 전이가 가능하다¹⁰⁾.

3.3. 접합부 반응층에 따른 파괴거동

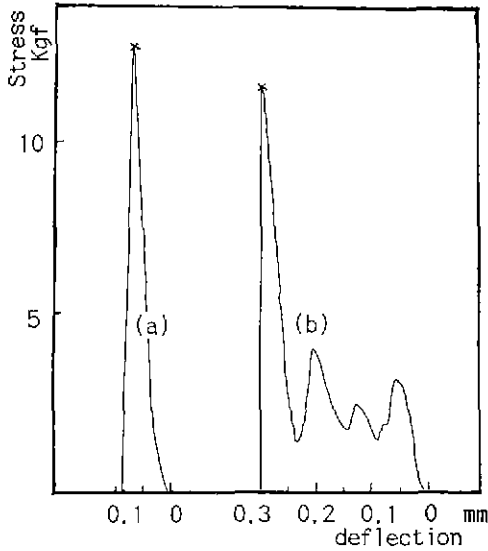


Fig. 5. Stress deflection curves.
 (a) brittle fracture (bonding condition; 90 Kg/cm², 0.5 hr, 1250°C)
 (b) fracture with deformation (bonding condition; 90 Kg/cm², 2 hr, 1150°C)

접합체를 부품으로 사용하는 경우 접합체의 파괴강도 뿐만 아니라 최종 파괴 이전의 이력 또한 중요하다. 접합면에 형성된 반응층 및, 계면에 걸린 잔류응력의 정도에 따라서 파괴 양상은 달라질 것이다. 같은 접합강도를 같은 경우라도 취성 파괴 보다는 변형을 수반하는 파괴가 일어나는 경우 접합체의 안정성면에서 유리할 것이다. Fig. 5에 각기 다른 조건에서 접합시킨 시편의 변형 응력 곡선을 나타내었다. 대부분의 시편의 경우 (a)의 거동을 따랐으나 1150°C에서 2시간 동안 접합시킨 시편의 경우 (b)와 같은 변형을 수반하는 파괴 거동을 보였다. 파단면을 관찰하여 본 바 Fig. 6과 같이 조직이 서로 다름을 확인할 수 있었다. 즉 변형을 수반하는 경우 파괴가 여러 층을 거치면서 진행된 반면 취성파괴의 경우 파괴가 한 면을 통하여 일어난 것을 확인할 수 있었다. 계면에 Ti산화물이 생성되는 1050°C의 비교적 낮은 온도에서 접합시키는 경우 파괴는 Ti산화물층에서 일어나나 접합온도와 접합시간을 증가시키는 경우 Ti산화물층은 감소하여 제거되거나 부분적으로 나타나게 된다. 이러한 경우 파괴의 시작은 Ti산화물층에서 시작하나 다른 반응층을 만나 파괴가 진행되는 경우 Fig. 5의 (b)와 같은 파괴 거동을 보인 것으로 추정된다. 이러한 현상은 반응생성물간의 강도차이와 반응층간에 잔류하는 응력에 의해서 일어나는 것으로 추정된다. 또한 이러한 현상은

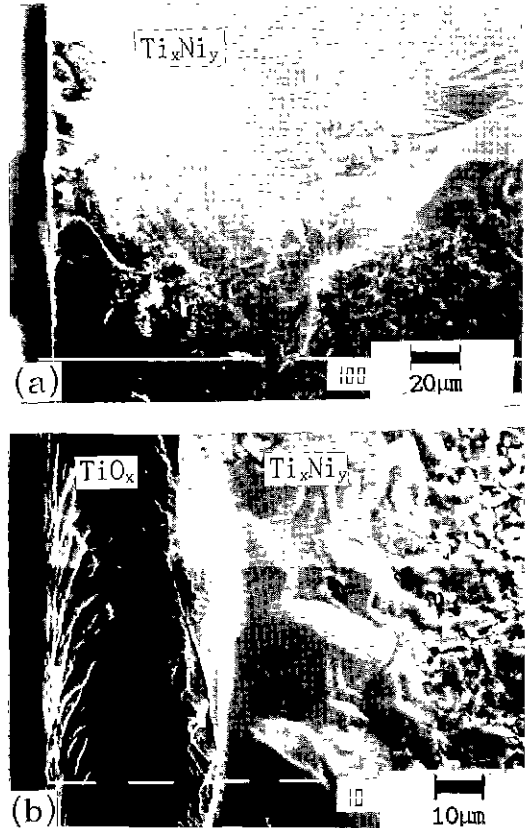


Fig. 6. SEM photographs of fracture surface.
 (a) bonded at the same condition of Fig. 5(a)
 (b) bonded at the same condition of Fig. 5(b)

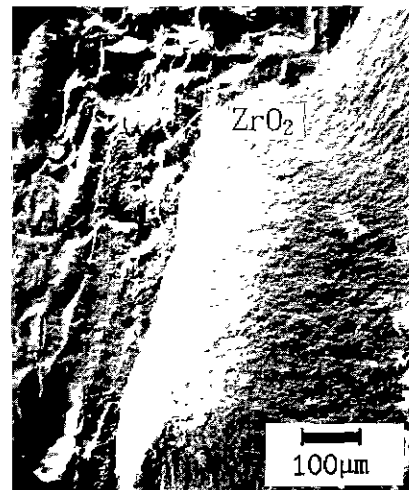


Fig. 7. SEM photograph of fracture surface containing ceramic body fracture (bonding condition; 90 Kg/cm², 0.5 hr, 1250°C)

균열 진행 억제 측면에서 볼때 바람직하다고 할 수 있다.

접합부에서 Ti산화물이 제거되기 시작하는 1250°C 에서 시간을 변화시켜 접합시키는 경우 시편의 파괴가 제면에서 일어나는 경우 쥐임강도가 평균 400 MPa를 나타내었으나 파괴가 금속면에서 일어나지 않고 지르코니아 접합부를 일부 손상시키면서 파괴가 진행되는 경우 지르코니아의 소결체 쥐임강도에 가까운 700~900 MPa의 높은 값을 나타내었다(Fig. 7 참고). 이러한 현상으로 미루어 볼때 접합체의 높은 쥐임강도 발현을 위해서는 균열의 진행 방향을 세라믹스/금속 접합계면에서 세라믹스나 금속으로 이동시키는 것이 바람직하다. 이를 위해서는 접합부 반응생성물의 높은 강도가 필수적으로 요구되며 이와 함께 균열 진행을 굴절시킬 수 있는 계기가 필요하다. Fig. 7 시편의 경우 세라믹스의 표면 연마시 남아있던 미세 균열에 의한 가능성과 함께 금속과 세라믹의 열팽창 차이에 따른 잔류 응력에 의한 영향을 고려할 수 있다.

4. 결 론

고인성 고강도의 3Y-TZP와 금속간 화합물 NiTi를 온도와 시간을 달리하여 접합시켜 제면 반응 생성물을 조절하였고 이에 따른 쥐임강도의 변화를 고찰하였다. 쥐임강도는 반응생성물의 종류에 따라 즉 Ti산화물이 존재하는 경우 200 MPa 이하의 값을 가지며 Ti산화물이 제거되는 조건에서 접합시키는 경우 400 MPa 이상의 값을 나타내었다. 응력에 따른 파괴거동은 접합조건에 따라 반응층의 두께와 조성을 변화시켜, 변형을 수반하지 않는 취성파괴에서부터 여러 반응층에 걸쳐 진행하면서 변형을 수반하는 파괴를 관찰하였다. 이러한 실험결과로부터 3Y-TZP/NiTi 접합체의 높은 쥐임강도를 얻기 위해서는 효과적인 Ti산화물 생성 억제 방법과 생성된 균열의 진행 경로를 굴절시킬 수 있는 방법이 요구된다.

REFERENCES

1. Metallic and Ceramic Coatings. Production, High Temperature Properties and Applications, edited by M.G. Hocking, V. Vasantasree and P.S. Sidky. Longman Scientific and Technical, 1989.
2. M.G. Nicholas et al., "Ceramic/Metal Joining for Structural Applications," *Material Science and Tech.*, **1**, p 657, Sept. 1985.
3. W.D. Kingery, "Role of Surface Energies and Wetting in Metal-Ceramic Sealing," *Ceram. Bull.*, **35**(3), 19 56.
4. M. Ueki, M. Naka and I. Okamoto, "Wettability of Some Metals Against Zirconia Ceramics," *Journal of Materials Science Letters* **5**, 1261-1262 (1986).
5. James R. Floyd, "Effect of Composition and Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal-to-Ceramic Bond Strength," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **42**(2), (1963).
6. K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi and M. Shimada, "Solid-State Bonding of Partially Stabilized Zirconia to Steel with Titanium Interlayer," *Journal of Materials Science Letters* **5**, 1099-1100 (1986).
7. 김영정, 김 환, "ZrO₂의 NiTi 합금의 고상접합: (I) 접합의 최적조건 및 접합강도," 한국요업학회, **28**(8), 654 (1991).
8. 김영정, 김 환, "ZrO₂와 NiTi 합금의 반응접합: 분석 투과전자현미경을 이용한 ZrO₂/NiTi 접합층 반응생성물 분석," 한국요업학회, **30**(11), 949 (1993).
9. A.J. Moorhead, H.M. Henson and T.J. Henson, "The Role of Interfacial Reactions on the Mechanical Properties of Ceramic Brazements," pp. 949-958, in *Ceramic Microstructures '86 Role of Interfaces*, Materials Science Research Vol 21, Edited by J.A. Pask and A.G. Evans, Plenum Press, New York, 1986.
10. M.V. Nevitt, "ch 13. Miscellaneous Structures of Fixed Stoichiometry," pp. 217 in *Intermetallic Compounds*, edited by J.H. Westbrook, R.E. Krieger Publishing Company, Huntington New York, 1977.