

고온환경하에서 지르코니아/니켈 소결재의 기계적 특성평가

김 연 직

전북대학교 공과대학 기계공학부

Evaluation of Mechanical Properties of Zirconia/Ni Sintering Materials at High Temperature

Yon-Jig Kim

Department of Mechanical Engineering

College of Engineering, Chonbuk National University, Chonju, 560-756

초 록 본 논문에서는 1673K에서 소결한 PSZ/Ni복합재에 대한 종 탄성계수, 파괴강도, 파괴에너지 등의 기계적 특성을 평가하기 위해, 개량형 소형핀치시험을 행한 결과에 대해 논의한다. 또한 파면관찰과 AE법을 통해 이들 재료의 고온환경에서의 미시파괴과정도 조사하였다. 시험온도는 293K, 1073K, 1273K, 1473K의 4종류로 하였으며, PSZ/Ni복합재료의 체적 조성비도 80/20, 60/40, 40/60, 20/80의 4종류이다. 이들 실험결과로 부터, 1073K이상의 고온에서 Ni함량이 60%인 PSZ/Ni복합재가 파괴강도 및 파괴에너지가 가장 우수한 것을 알았다. 파면관찰에 의하면 이 재료의 조성비에서 파괴거동이 취성으로 부터 연성으로 천이하는 것을 확인할 수 있었다.

Abstract This paper discusses experimental results of modified small punch(MSP) tests to determine the Young's modulus, fracture strength and energy of PSZ(ZrO_2 partially stabilized with 3mol% Y_2O_3)/Ni composites, prepared by sintering at 1673K. Furthermore, the micro fracture process for these materials at high temperature environment were evaluated by SEM fractographs and AE method. Test temperatures ranged from 293K to 1473K. The mixing ratios of PSZ/Ni composites were 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 Vol.%. From these test results, it was known that 40%PSZ/60%Ni composite has higher mechanical properties than others above 1073K. It was consistent with the results that transition of fracture mode from brittle to ductile was occurred at this mixing ratio through SEM observation.

1. 서 론

우주왕복선에서는 재사용성이 중요한 목표 중의 하나이며, 종래의 우주선에서 사용된 세라믹을 주 재료로한 복합재를 복잡하게 조합시킨 열 방어체계로는 재사용성 이외에도 시스템 전체의 사용성에 문제를 안고 있다. 이 때문에 우주왕복선의 대기권 돌입시 공력가열을 방어하기 위한 열 방어재로서 새로운 개념의 재료 즉, 경사기능재료(Functionally Gradient Material : 이하 FGM)의 개발이 추진되어 왔다¹⁾.

우주선의 외부표면 및 엔진내벽, 가스터빈 날개 등은 초 고온의 산화성 분위기에 노출되

고 또한 냉각층은 극저온의 유체와 접하고 있어서 재료의 두께방향으로는 큰 온도차와 그것에 의한 열 응력이 발생한다¹⁾. 따라서 FGM의 제1목표는 단순히 열 방어특성을 높이는 것 만이아니고 열 응력을 적극적으로 완화시킬 수 있어야하며^{2,3)}, 어느 정도의 수준까지 강도와 인성을 향상시킬 수 있는냐는데 초점이 맞추어져 있다. 이러한 FGM개발의 제1단계로서 재료내의 최적조성을 결정하고 열 응력이 최소로 되도록 설계하기 위해서는 경사구조의 기초가되는 여러가지 소구조에 대한 각종 물성치를 미리 측정하고, 설계를 위한 데이터베이스로서 정비해 놓아야 된다.

이상의 관점으로 부터, 본 연구에서는 실제

Table 1 Thermal properties of PSZ/Ni composites.

materials	Density (g/cm ³)	Thermal Expansion Co. ($\times 10^{-6}/K$)	Thermal Conductivity (W/mK)	Specific Heat (J/kg K)	Porosity (%)
80%PSZ/20%Ni	5.85	10.25	4.06	114.4	11.0
60%PSZ/40%Ni	6.57	10.95	6.70	112.0	8.4
40%PSZ/60%Ni	6.37	11.64	11.61	109.9	17.9
20%PSZ/80%Ni	6.73	12.33	23.51	23.51	19.2

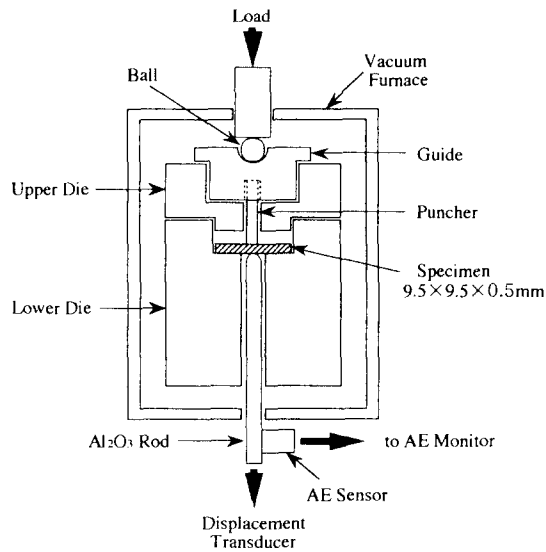


Fig. 1 Schematic diagram of MSP testing method.

의 FGM 제작에 앞서 만들어진 각종 조성을 변화시킨 일련의 세라믹/금속 복합재에 대한 고온환경하에서의 기계적 특성을 평가하였다. FGM의 초기 개발단계에서는 큰 시료를 얻을 수 없는 어려움을 해결하기 위해 작은 시료로 기계적 특성을 평가할 수 있는 개량형 소형편치(Modified Small Punch : 이하 MSP) 시험법을 이용하였다. 이 시험법은 여러가지 금속재료를 대상으로 연·취성 천이거동 및 파괴인성의 간이평가를 위해 개발된 소형편치(Small Punch : 이하 SP) 시험법⁴⁾을 기초로, 세라믹계 재료 등의 준 취성재료에도 적용 가능하도록 개량된 것이다⁵⁾. 여기에 음향방출(Acoustic Emission : 이하 AE) 시험을 병용하고, 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope : 이하 SEM)으로 파괴관찰을 행하므로써 미시적인 파괴과정도 조사하였다.

2. 실험 방법

재료 및 시험편

본 연구에서는 Y₂O₃를 3mol% 첨가한 부분안정화 지르코니아(Partially Stabilized Zirconia : 이하 PSZ)와 Ni을 적정 비율로 혼합한 PSZ/Ni 복합재를 대상으로 하였다.

이 재료는 PSZ분말과 Ni분말을 80/20, 60/40, 40/60, 20/80 Vol.%로 배합한 혼합분말을 슬러리(slurry)로 만든 다음, 닥터블레이드(doctor-blade)로 동일 박막을 성형하여 적층하고, Ar-10%H₂분위기에서 1673K의 온도로 2시간동안 소결하여 얻었다⁶⁾. 제작된 복합재는 PSZ과 Ni의 배합 비율에 의해 80%PSZ/20%Ni, 60%PSZ/40%Ni, 40%PSZ/60%Ni, 20%PSZ/80%Ni재의 4종류이며, 각 복합재의 열적 특성은 Table 1과 같다.

시험편의 형상은 9.5×9.5×0.5(mm)의 미소시험편이며, 양면 모두 #1500의 에메리슘 식연마지를 이용하여 경면 연마하였다.

실험장치 및 방법

PSZ/Ni 복합재의 파괴강도 특성 평가법으로 MSP 시험법을 이용하였다. MSP 시험은 293K에서 1873K까지 온도 설정이 가능한 고온 저변형률 시험기에서 0.1mm/min의 crosshead speed로 행하였다. 또한 실험온도는 293K, 1073K, 1273K, 1473K의 4종류로 하였다.

Fig. 1에 보이는 바와 같이 MSP 지그는 α 형 SiC로 만들었다. 시험편은 주변단순지지되며, 원주상의 단면은 평활한 편치에 의해 중앙부에 집중하중을 받는다. 하중선상의 변위는, 선단이 구상인 Al₂O₃제 로드를 시험편의 이면에 접촉시키고 차동트랜스형 변위계를 이용하여 노의 밖에서 로드의 이동량을 계측하여 평가하였다. 또한, AE의 계측은 문헌(7)

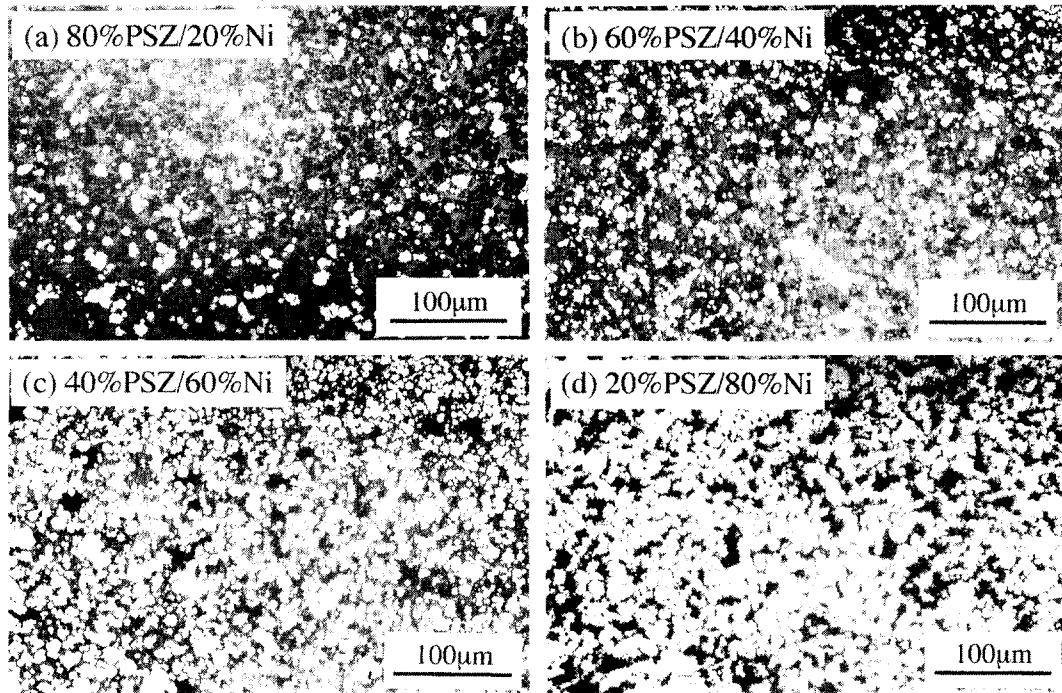


Fig. 2. Optical microstructures showing transverse section of PSZ/Ni composites.

을 토대로 노이즈의 발생을 최소화 하였으며, 광대역형 AE센서(UT1000)를 사용하였다. AE 센서는 상술한 Al_2O_3 제 로드 에 고정시켰고, AE 신호의 총합 검출이득은 80dB로 하였다.

본 연구에서는 파괴강도(σ_t), 파괴에너지(E_{MSP}), 종 탄성계수(E)등의 기계적 성질을 평가하였다. MSP시험 결과로 부터, 파괴강도 및 종 탄성계수는 유한요소해석⁶⁾에 기초한 다음 식으로 계산하였다.

$$\sigma_t = \frac{3P}{2\pi t^2} \left[\frac{1-\nu}{2} \left(1 - \frac{b^2}{a^2}\right) + (1+\nu) \ln \frac{a}{b} \right] \quad (1)$$

$$E = f(t/a) \frac{P}{\delta} \frac{3(1-\nu^2)}{16\pi t^3} \left[\frac{4(3+\nu)a^2}{1+\nu} - \frac{7+3\nu}{1+\nu} b^2 - 4b^2 \ln \frac{a}{b} \right] \quad (2)$$

여기서 P 는 펀치하중, δ 는 하중선상의 변위, ν 는 프와송의 비, t 는 시험편의 두께이며, a , b 는 각각 지점간 반경과 펀치반경이다. 또한, $f(t/a)$ 는 박판이론에 대한 시험편 두께의 보정계수이다.

한편 파괴에너지는 MSP시험으로 부터 얻은 하중-변위곡선에서 최대하중까지의 그 곡선의 아래면적으로 정의하였다. 하나의 온도

조건마다 각 시험편에 대해 3개씩의 실험을 행하고 그 평균값을 기계적 특성치로 하였다.

3. 실험결과 및 고찰

PSZ/Ni 복합재의 단면사진을 Fig. 2에 나타낸다. (a), (b)는 각기 Ni함유량이 40%와 60%인 경우로서 엷은 회색부분이 PSZ이며, Ni은 백색의 입자상으로 관찰된다. 검정부분은 PSZ입자로 인해 형성된 공공으로 다공질재료임을 보여주며, Ni의 함유량이 증가할 수록 공공의 크기가 큰 것을 알 수 있다. (c)는 20%PSZ/80% Ni재의 293K에서의 단면사진이다. 공공의 크기는 더욱 크며, Ni함유량의 증가로 백색 입자상의 엉김이 크다. (d)는 1073K에서 실험한 20%PSZ/80%Ni재의 단면사진이다. Ni입자의 엉김이 더욱 크고, PSZ 및 공공은 백색 입자상에 묻혀있는 형태로 존재하고 있음을 알 수 있다. 이와 같은 단면관찰로 부터 고온에서 PSZ/Ni복합재의 기계적 특성은 Ni입자의 소성유동과 깊은 관계가 있을 것으로 생각된다.

Fig. 3은 여러가지 시험온도에서 80%PSZ/20%Ni재와 40%PSZ/60%Ni재에 대해 MSP

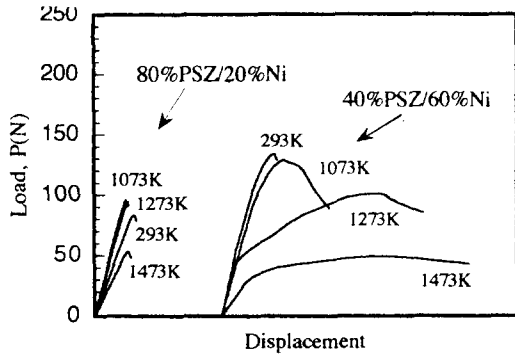


Fig. 3. Load-displacement curves.

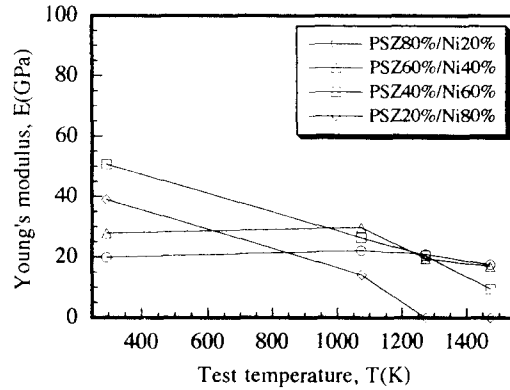
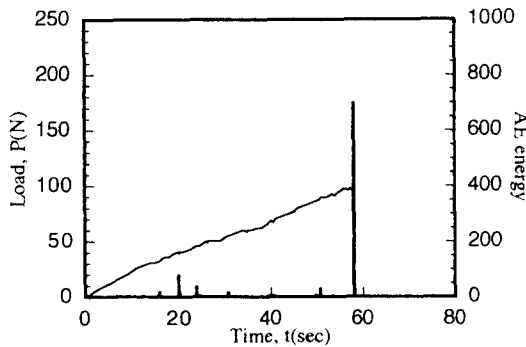
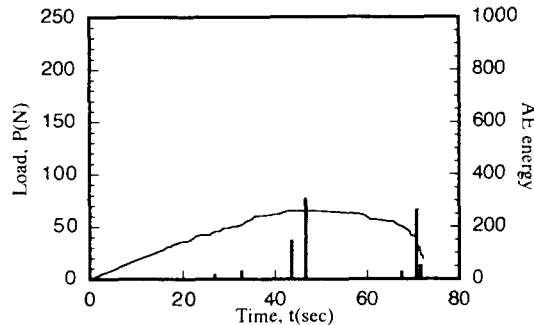


Fig. 5. Temperature dependence of Young's modulus.



(a) 60%PSZ/40%Ni(293K)



(b) 60%PSZ/40%Ni(1473K)

Fig. 4. AE characteristics for 60%PSZ/40%Ni at 293K and 1473K.

시험을 통해 얻은 대표적인 하중-변위곡선이 다. 80%PSZ/20%Ni재의 경우, 시험온도에 관계없이 하중-변위관계는 최대하중에 이를 때 까지 거의 직선적인 선형관계를 보여주며, 최대하중 이후 재료는 급격히 파괴되고 있어서 전형적인 취성 파괴 거동임을 알 수 있다. 이 경우 재료의 기계적인 특성은 PSZ에 지배되며, Ni의 소성유동은 거의 없는 것으로 생

각된다. 40%PSZ/60%Ni재에서는 하중-변위 곡선의 온도 의존성을 볼 수 있으며, Ni함유량의 증가로 최대하중 및 변형량이 증가하고 있다. 293K의 경우 최대하중에 도달하기 직 전 약간의 소성변형과정이 관찰되지만 거의 취성적인 파괴변형과정을 겪고 있다. 반면, 1273K, 1473K에서는 Ni입자의 소성유동이 커서 거의 연성적인 변형거동을 보여준다.

Fig. 4는 하중-시간 곡선과 함께 AE계측 결과를 나타낸 것이다. (a)는 60%PSZ/40%Ni재에 대한 것으로 최대하중의 약 1/2정도에 이를 때 부터 미시균열발생에 의한 것으로 생각되는 작은 에너지의 AE신호가 검출되기 시작하며, 최대하중 부근에서 비교적 큰 AE신호를 보여 주고 있다. 그러나 전체적으로 신호의 발생 빈도가 많지 않은 것으로 볼 때, 미시균열의 생성은 적으며, 이 들중 거시적인 균열로의 성장은 매우 제한적임을 알 수 있다. 이러한 경향은 (b)에서 알 수 있는 바와 같이 고온에서도 유사하며, 본 연구에서 실험한 모든 재료에서도 같은 경향을 관찰할 수 있었다.

한편 Fig. 4의 AE계측 결과로부터 최대하중이 거시적인 균열 발생에 대응하는 것으로 판단 할 수 있으며, 따라서 최대하중을 이용하여 (1)식으로 부터 파괴강도(σ)를 계산하였으며, 하중-변위 곡선에서 최대하중까지의 곡선의 하부 면적으로 파괴에너지(E_{MSF})를 평가하고, 그 곡선의 초기 선형부분의 기울기(P/δ)를 측정하여 (2)식으로 부터 종 탄성계수 값을 얻었다.

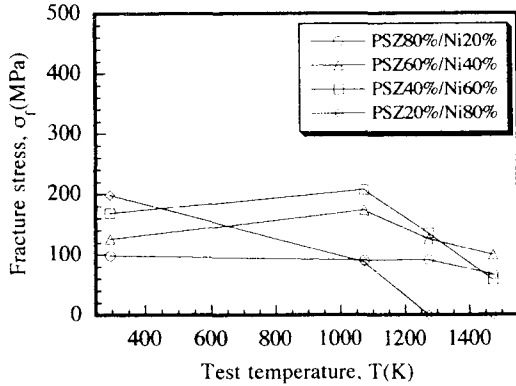


Fig. 6. Temperature dependence of fracture stress.

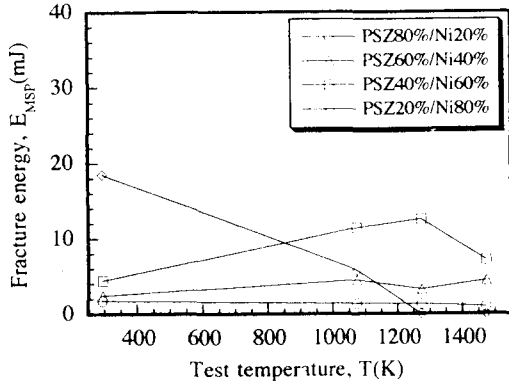


Fig. 7. Temperature dependence of fracture energy.

Fig. 5는 4종류의 복합재에 있어서 종 탄성계수의 온도 의존성을 보여준다. 80%PSZ/20%Ni재는 시험된 모든 온도 범위에서 종 탄성계수에 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 그러나 60%PSZ/40%Ni재에서는 1273K에서부터 약간씩 저하하며, Ni의 함유량이 60%, 80%로 증가한 경우엔 1073K에서부터 현저한 종 탄성계수값의 저하를 보여 주고 있다. 따라서 이러한 종 탄성계수의 저하는 Ni의 함유량이 일정치에 이르면 온도 상승과 함께 Ni입자의 소성유동이 커지는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

파괴강도의 온도 의존성도 Fig. 6에 나타낸 바와 같이 종 탄성계수의 경우와 거의 유사한 거동을 보여 주고 있다. Ni의 함유량이 증가함에 따라 파괴강도의 저하를 보이는 온도가 낮아지고 있음을 알 수 있다.

Fig. 7에서는 파괴에너지의 온도 의존성을 보여준다. 80%PSZ/20%Ni재에서는 파괴에너

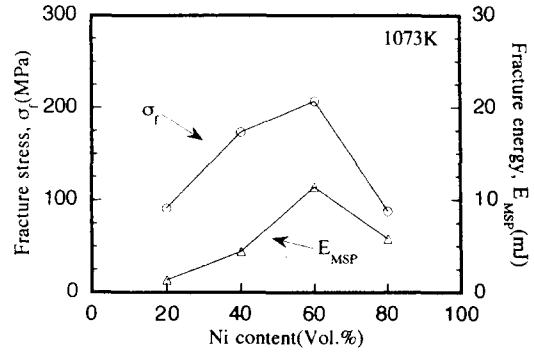


Fig. 8. Effect of Ni content on fracture stress and fracture energy at 1073K.

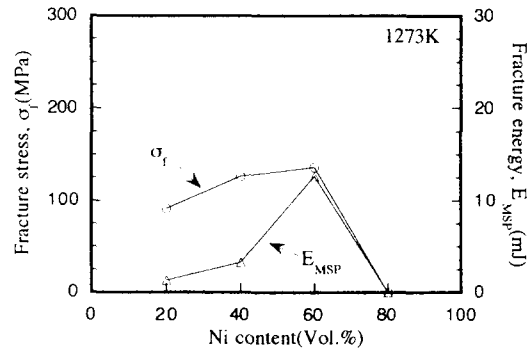


Fig. 9. Effect of Ni content on fracture stress and fracture energy at 1273K.

지의 변화가 거의 관찰되지 않고 있어서, 재료의 기계적 특성이 주로 PSZ의 특성에 의존하고 있음을 알 수 있다. 60%PSZ/40%Ni재의 경우에는 Fig. 5, 6에서 알 수 있는 바와 같이 1273K에서부터 파괴강도 및 종 탄성계수가 저하하지만, 시험온도 구간에서 파괴에너지의 변화는 보이지 않는다. 이것은 온도 상승과 함께 Ni의 소성유동이 증가하여 변형량이 상대적으로 커졌기 때문이다. 이러한 온도 상승에 의한 Ni의 소성유동에 기인하는 최대하중까지의 변형량 증가는 40%PSZ/60%Ni재에서 현저하게 나타나며, 그 결과 Fig. 7에서와 같이 1073K에서부터 오히려 파괴에너지가 293K에서보다 증가된 양상을 보여 준다. 그러나 Ni의 함유량이 80%로 커지면, 변형량은 증가하지만 최대하중이 현저히 저하하는 관계로 이 재료의 파괴에너지는 온도 상승과 함께 급격히 저하한다.

다음에는 복합재의 기계적 특성에 미치는

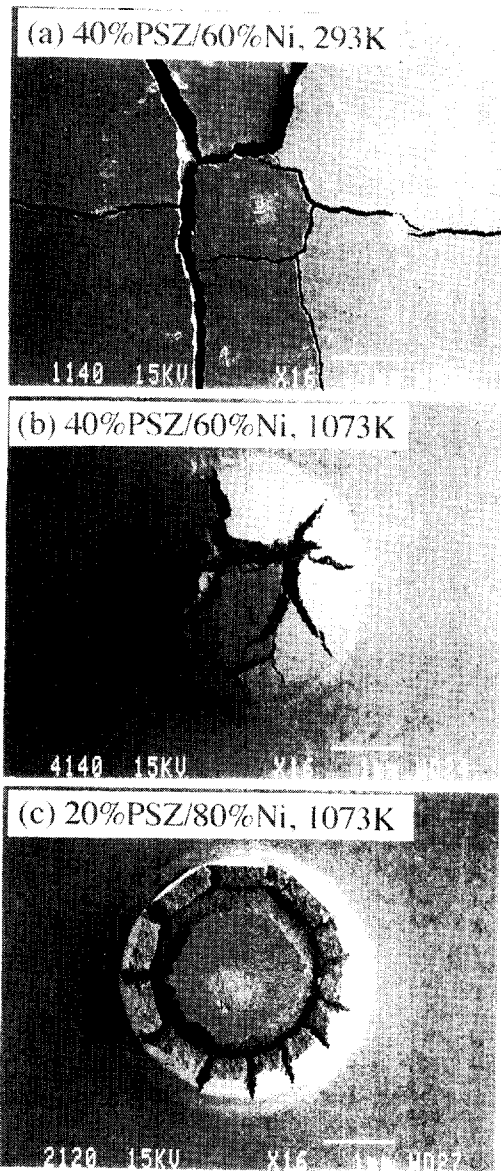


Fig. 10. SEM photographs of fracture morphology.

성분비의 영향을 알아 보자. Fig. 8, 9는 각각 1073K, 1273K에서의 실험 결과이다. 어느 것이나 Ni의 함유량이 60%일 때까지 파괴강도 및 파괴에너지가 증가하고 있으며, Ni함유량이 80%로 증가하면서 현저히 감소하는 경향을 보여 주고 있다. 결국 PSZ와 Ni을 복합화했을 때 고온에서의 기계적 특성을 향상시킬 수 있는 최적 조성비가 존재함을 알 수 있다. 본 실험 결과를 놓고 볼 때 Ni의 최적 함유량은 60%정도인 것으로 판단된다.

Fig. 10은 293K와 1073K에서 실험한 시험편의 파괴양상을 나타낸 것이다. (a)는 편치의 중앙부에 대응하는 곳에서 방사상으로 균열이 진전하는 취성파괴의 형태를 보여주는 데, 이것은 주응력지배형의 파괴²⁾이며, 이러한 양상은 Ni의 함유량에 관계없이 293K에서 실험한 모든 종류의 시험편에서 관찰되었다. (c)의 경우는 전단변형이 가장 집중하는 편치의 edge부에 거의 대응하는 곳에 균열이 발생하여 파괴된 것으로, 전단지배형 파괴면으로 알려져 있으며, 연성파괴거동에 해당한다³⁾.

한편 1073K에서 실험한 40%PSZ/60%Ni재는 (a)와 (c)의 중간단계로 볼 수 있어서, 연성거동으로 천이하는 준 연성적인 파괴거동으로 해석된다. 이러한 파괴양상은 Fig. 3(b)의 하중-변위 곡선의 형태와 거의 일치하고 있어서, 1073K이후의 고온에서 Ni함유량 60%가 취성에서 연성으로 천이하는 한계조성비인 것으로 판단된다. 따라서 고온에서 40%PSZ/60%Ni재가 가장 좋은 파괴특성을 보인 것은 이러한 연·취성 천이거동과 관련되어 있는 것으로 생각된다.

4. 결 론

PSZ/Ni계 소결 복합재의 기계적 특성평가를 위해 개량형 소형편치(MSP)시험을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 두께 0.5mm의 얇은 시험편을 이용한 MSP시험으로 부터, 중 탄성계수, 파괴강도, 파괴에너지의 기계적 특성을 평가하는 것이 가능하였다.

2) AE계측 결과로 부터 거시균열의 발생이 거의 최대하중에 대응하는 것을 알았으며, 이것으로 부터 파괴강도 및 파괴에너지의 평가점을 결정하는 것이 가능하였다.

3) PSZ/Ni복합재의 고온 파괴특성을 향상시키는 데는 Ni함유량이 60%일 때가 가장 좋으며, 이 조성비에서 파괴양상은 주응력지배형의 취성파괴에서 전단변형율지배형의 연성파괴로 천이하는 것을 알았다.

감사의 글

PSZ/Ni소결재의 제작에 적극 협조하여 주신 일본 미야기공업기술센터 관계자 여러분과 연구진행에 도움을 준 일본 동북대학 공학부

부속 파괴역학응용연구시설의 하시다 토시유키 조교수, 고 타카하시 히데아키 교수님께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 未踏科學技術協會, 傾斜機能材料研究會, 傾斜機能材料, (1993).
2. 加藤 眞一郎, 橋田 俊之, 高橋 秀明, 傾斜機能材料の組成分布の熱應力緩和特性 に及ぼす影響, 日本機械學會論文集(A編), **57**(542), 2427-2431(1991).
3. 伊藤 義康, 高橋 雅士, 岡村 隆成, 豊田 正男, 傾斜組成遮熱コーティングの熱應力緩和特性, 日本機械學會論文集(A編), **61**(583), 614-619(1995).
4. X. Mao, T. Shoji and H. Takahashi, Characterization of Fracture Behavior in Small Punch Test by Combined Recrystallization-Etch Method and Rigid Plastic Analysis, Journal of Testing and Evaluation, **15**(1), 30-37(1987).
5. 中川 祐二, 熱應力緩和傾斜機能材料開發のための破壊強度評價法に関する研究, 東北大學 大學院 修士論文, (1987).
6. M. Takemuma, A. Yoshitake, H. Hayakawa, T. Hyakubu, M. Tamura, Mechanical and Thermal Properties of FGM Fabricated by Thin Sheet Lamination Method, Proc. 1st FGM Symp., Sendai Japan, Oct. 8-9, 97-100(1990).
7. 鄭 熙敦, 高橋 秀明, 齊藤 喜久, AE周波數解析による銅ベリリウム・コバルト合金の破壊じん性ならびに微視破壊過程の評価, 日本機械學會論文集(A編), **52**(476), 1089-1096(1986).
8. 奥田 誠一, 齊藤 雅弘, 橋田 俊之, 高橋 秀明, 傾斜機能材料のための小形パンチ試験法に関する研究, 日本機械學會論文集(A編), **57**(536), 940-945(1991).
9. 金 淵植, 橋田 俊之, 高橋 秀明, 藤井 弘二, 金澤 基, 小型パンチ試験法によるジルコニア/NiCrAlY系プラズマ溶射コーティング部材の機械的特性評価, 溶射, **33**(2), 1-8 (1996).