

## 활성 납재를 이용한 질화규소/탄소강 접합

최영민 · 전병훈 · 이재도

한국화학연구소 화학소재연구단

### Joining of Silicon Nitride to Carbon Steel using an Active Metal Alloys

Young-Min Choi, Byung Hoon Chun, and Jae Do Lee

Advanced Materials Division, Korea Research Institute of Chemical Technology, P.O.Box107, Yusong, Taejeon, 305-343

(1998년 11월 18일 받음, 1998년 12월 24일 최종수정본 받음)

**초 록** 최근 상용차용 디젤 엔진의 성능 향상을 목적으로 엔진 설계가 급격히 변화되면서 cam follower와 cam 사이에 작용하는 접동면 하중의 증가로 접동면에서의 마모가 중요한 문제가 되고 있다. 본 연구에서는 기존의 주철제 및 소결합금 cam follower에 비해 내마모성이 우수한 세라믹을 접합한 디젤엔진용 cam follower를 개발하기 위하여 일차적으로 질화규소 톱과 탄소강을 활성납재를 사용하여 접합하고 온도, 시간 및 냉각속도 등에 따른 접합계면의 상변화, 접합강도 분석을 실시하였으며, 특히 잔류응력을 완화시켜주는 중간층을 사용하지 않고 질화규소와 탄소강을 직접 접합함으로써 접합후 냉각시키는 과정에서 두 모재의 열팽창 계수차에 의한 crowning이 형성되도록 하였다.

활성납재를 사용하여 접합한 질화규소/탄소강 접합체는 활성금속인 Ti가 질화규소와의 계면에서 반응하여  $TiSi_2$  및  $TiN$ 을 형성하며 접합이 이루어졌고 접합강도는 최대 334MPa의 값을 나타냈다. 또한 세라믹 cam follower 시작품은 접합후 냉각시키는 과정에서 열팽창계수차에 의하여  $R=1595mm$ 의 crowning이 형성되었다. 이로써 난가공재인 세라믹을 crowning 가공하지 않고 적당한 곡률을 갖는 저가의 세라믹 cam follower를 제조할 수 있었다.

**Abstract** As the engine design change to get high efficiency and performance of commercial diesel engine, surface wear of the cam follower becomes an important issues as applied load increasing at the contact face between cam follower and cam.

Purpose of this study is the developing of the ceramic cam follower made of silicon nitride ceramic which is more wear resistant than the cast iron and sintered cam follower. Ceramic cam follower was made by direct brazing of thin ceramic disk to steel cam follower body using active brazing alloy. Effect of joining condition on the interfacial phases and joining strength were examined at various joining temperatures, times, and cooling rates. Crowning resulted from the difference of thermal expansion coefficient after direct brazing without using any stress-relieving inter layer was measured.

Interfacial phases are mainly titanium silicide and titanium nitride which are the products between active metal(Ti) in brazing alloy and silicon nitride. Maximum joining strength of the ceramic metal joint, measured by DBS method, was 334MPa. Crowning(R) of the prototype ceramic cam follower was 1595mm. As machining for crowning is not necessary, production cost can be reduced.

### 1. 서 론

최근 일본 등의 자동차 선진국에서는 세라믹스의 우수한 내마모성, 경량성, 내열성 등의 고유한 특성을 유지하면서 자동차용 부품에 효과적으로 응용하기 위하여 세라믹스/금속 접합 기술을 널리 응용하고 있으며 이미 일부는 상용화되고 있다.<sup>1)</sup> 특히 상용차용 대형 디젤엔진의 경우 내마모성이 중요시되는 기계적 마찰부위에 세라믹접합 부품을 적용하려는 시도가 많이 이루어지고 있다.<sup>2~10)</sup> 이 같은 추세는 상용차용 디젤엔진의 배기가스 및 소음에 대한 규제가 엄격해지는 동시에, 출력·연비·신뢰성 등에 대한 요구도 점점 더 증가하고 있기 때문이다. 이러한 규제 및 상반된 요구를 동시에 충족시키기 위해서 흡·배기효율 향상을 목적으로

한 high valve lift화, 밸브 개폐의 최적화, 다밸브화 등으로 엔진 설계가 급격히 변화되고 있다.<sup>11)</sup> 이러한 추세에 따라 최근 디젤 엔진의 cam follower 및 cam 사이의 작용하는 접동면 하중이 더욱 증가하고 발생 열량도 기존에 비해 약 80% 상승되기 때문에 접동면의 마모가 크게 증가하여 불완전 연소 유발, 출력저하 등의 문제가 야기된다.<sup>11)</sup>

기존의 주철제 cam follower는 물론 고침탄 처리한 cam follower도<sup>12)</sup> 최근의 가혹해지는 환경에서의 마모를 방지하기에는 한계가 있다. 이에 따라 고온 안정성, 고내마모성, 고경도인 질화규소 세라믹스를 금속에 접합한 cam follower가 고안되었으며 현재 일본의 경우는 질화규소를 접합한 cam follower를 양산하고 있는 단계에 있다.<sup>13~17)</sup> 국내 자동차 산업에서도 날로 엄격해지는 배기가스 규제 및

고출력화를 만족시키기 위해서는 독자적인 세라믹 접합 cam follower 제조 기술 확보가 시급한 실정이다.

일반적으로 세라믹 접합 cam follower에 요구되는 접합 강도는 150MPa 정도로 다른 기계 구조용 부품에 비해 상대적으로 작은 반면 cam follower 접동면의 표면 경도 및 마모억제를 위한 crowning (R=2~5mm) 이 상대적으로 중요하다. 그러나 기계가공에 의해 난가공재인 질화규소 세라믹스를 crowning 가공하기 위해서는 생산비용이 대폭 상승한다. 따라서 세라믹을 기계 가공하지 않고 접합후 냉각하는 과정에서 세라믹과 금속의 열팽창계수 차이에 기인되는 잔류응력에 의한 기계적 변형을 이용하여 crowning을 제어하는 기술이 활용되고 있다. 따라서 본 실험에서는 열팽창계수차에 의한 잔류응력 완화를 위한 중간층을 사용하지 않음으로써 적절한 crowning을 형성시킴과 동시에 접합강도를 최소 요구조건 이상으로 유지시킬 수 있는 방법을 연구하였다.

본 연구는 상용 디젤 엔진용 세라믹 접합 cam follower 개발 연구의 일환으로 질화규소 팁과 탄소강의 접합기술을 개발하고 이를 cam follower에 적용하여 양산하는 것이 최종 목적이며 본고에서는 Ti가 함유된 활성납재를 사용하는 브레이징법으로 질화규소와 탄소강을 접합하고 접합계면, 접합 강도, 열팽창계수차에 따른 Crowning 형성 등의 데이터를 확보하는 것이 일차적인 목표이다.

2. 실험 방법

2.1 접합

접합 실험은 질화규소(Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) tip을\* 직경 27.5mm, 두께 1.5mm로 가공하여 사용하였으며 질화규소와 접합시킬 금속은 SCM415를\*\* 직경 27.5mm, 두께 5mm로 가공하여 사용하였다. 질화규소와 금속의 접합을 위하여 두께가 50μm인 TKC591 활성 납재를\*\*\* 사용하였다.

질화규소 팁, SCM415 및 활성납재는 오일 등의 오염물

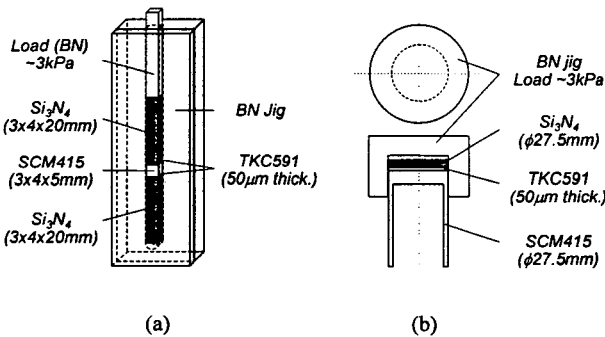


Fig. 1. Boron nitride jig used in ceramic/metal joining ; (a) for test specimen of joining strength and (b) prototype of ceramic cam follower.

\* AS10 (88~92Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-8~12Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN in wt%), Korea Tungsten Co., Korea

\*\* JIS G 4105-1979

\*\*\* TKC591 (72.5Ag-19.5Cu-5Ti-3In), Tanaka Kikinzoku International K.K., Japan

을 제거하기 위하여 trichloroethylene, acetone, iso-propyl alcohol의 순서로 용매에 담가 5분간씩 초음파 세척기로 표면을 세척한 후 건조하여 사용하였다.

각각의 접합모재에 그림 1과 같이 BN 재질의 지그를 장치하고 진공로에서 온도가 600℃가 될 때까지는 15℃/min으로 승온시킨 후 600℃에서 1시간 유지시켜 온도를 안정화시키고 이후 접합온도까지는 2℃/min로 승온시켰다. 접합온도는 790~850℃ 범위로 하고 30분 동안 10<sup>-5</sup> torr의 진공분위기에서 접합하였다. 접합에 사용된 지그는 일정한 무게로 접합물에 ~3kPa의 압력을 가해주는 동시에 납재가 용융되었을 때 접합모재가 서로 어긋나는 것을 방지하는 역할을 한다.

2.2 분석 및 측정

2.2.1 접합계면분석

접합 계면에서의 기공, 균열 등의 결함 및 미세조직은 경면 연마한 접합체 단면을 SEM (S-2150, Hitachi Ltd., Japan)을 사용하여 관찰하였다. 계면에서 반응생성물의 확인을 위하여 접합강도 시험 후 접합면을 따라 파괴된 접합체의 파괴면에 대하여 XRD (DMAX IIB, Rigaku, Japan) 분석을 실시하였으며 원소분석은 접합계면을 경면으로 연마하여 EPMA (SX51, CAMECA, France)를 이용하여 분석하였다.

2.2.2 접합 강도 측정

접합체의 접합 강도는 DBS (Double Brazed Shear strength) 법을 사용하였다.<sup>18,19)</sup> 강도 측정용 시편은 전체크기가 3×4×40mm이고 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/SCM415/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 배열로 이루어져 있으며 각각의 크기는 그림 2에서 보는 바와 같다. 이들 모재를 그림 1(a)와 같은 BN 지그에 넣고 접합하여 사용하였다. 접합강도 측정을 위한 4-점 곡강도 시험은 외부스팬 30mm, 내부스팬은 10mm, cross head speed는 0.5mm/min으로 하였으며 파괴시 인가된 최대 하중으로부터 파괴강도를 계산하였다.

2.2.3 Crowning 측정

접합체의 crowning 형성을 관찰하기 위하여 세라믹 접합 cam follower 시작품의 직경과 같은 φ27.5×t1.5mm인 질화규소 디스크와 φ27.5×t5mm인 SCM415 탄소강에 그림 1(b)와 같은 BN 지그를 장치하고 접합하였다. 이때 접합은 810℃에서 10분간 실시하였으며 냉각속도는 2℃/min으로 하였다. 직경이 27.5mm인 접합체의 crowning은 profile gauge를 써서 직경 방향은 10배, 두께 방향은 500

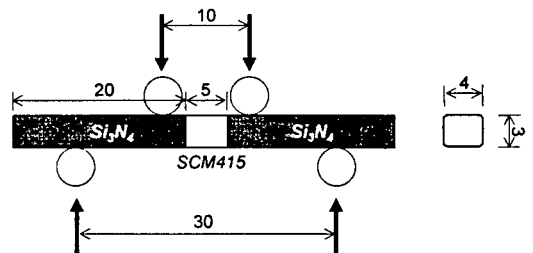


Fig. 2. Configuration and dimension of 4-point bend specimen for DBS method.

배로 확대하여 표면의 케적을 관찰하고 이로부터 곡률반경 (R) 값을 계산하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 접합계면

경면 연마한 질화규소와 탄소강의 접합체 단면을 SEM 으로 촬영한 사진이 그림 3에 주어져 있다. 질화규소와 탄소강은 열팽창계수 차이가 크고 이를 완충시켜주는 중간층을 사용하지 않았기 때문에 냉각시 미세 균열이 발생할 것

이 우려되었으나 사진에서 보는 바와 같이 질화규소/납재/탄소강 사이에 미세균열, 기공 등의 결함은 관찰되지 않았다. 따라서 열팽창계수차로 인해 냉각후 잔류응력이 남게 되고 이에 의해서 세라믹 tip이 crowning을 형성하게 된다. 질화규소와 활성납재 사이의 접합계면은 그림 3(b)에서 보는 바와 같이 납재 내의 활성금속(Ti)와 질화규소와의 반응층으로 생각되는 두께 1 $\mu$ m 이하의 층이 형성되어 있으며 그림 3(c)에서도 납재와 SCM415 사이에 Ag-Cu 공융조성층과는 다른 층이 형성되어 있다. 이에 대한 설명은 다음의 반응계면의 원소분석 및 XRD분석 결과와 종합적으로 설명하기로 한다.

접합면에서의 원소분석을 위하여 polishing한 계면에 대한 EPMA 분석 결과를 그림 4에 나타냈다. 활성납재에 존재하는 Ti 원자가 질화규소 및 탄소강과의 계면쪽에 많이 분포하는 것으로 보아 접합시 Ti가 각각의 계면으로 확산되는 것으로 생각된다. 질화규소와 납재의 계면에서 대략 1 $\mu$ m 정도 Ti, Si 및 N 원자가 함께 검출되고 있으며 이 부분이 상기 그림 3(b)의 반응층에 해당되는 것으로 생각된다.

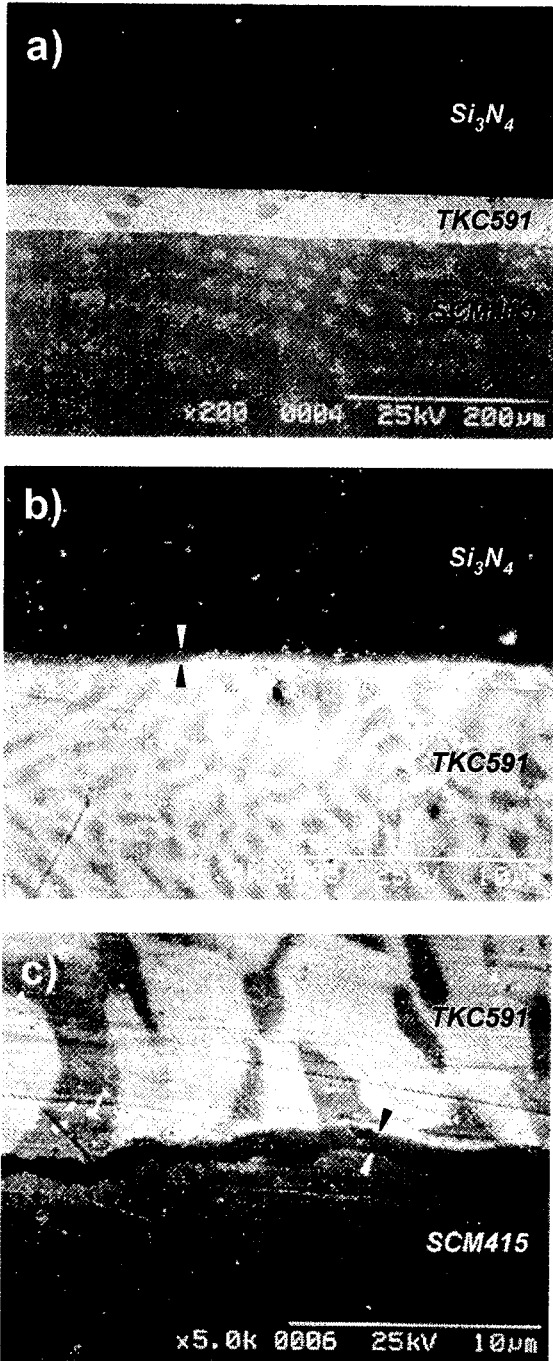


Fig. 3. SEM micrographs of (a) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TKC591/SCM415 interface, (b) Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TKC591 interface, and (c) TKC591/SCM415 interface.

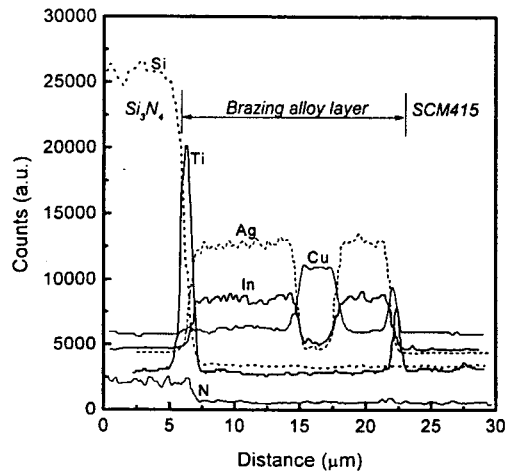


Fig. 4. EPMA microanalysis line profiles for Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TKC592/SCM415 joint interface.

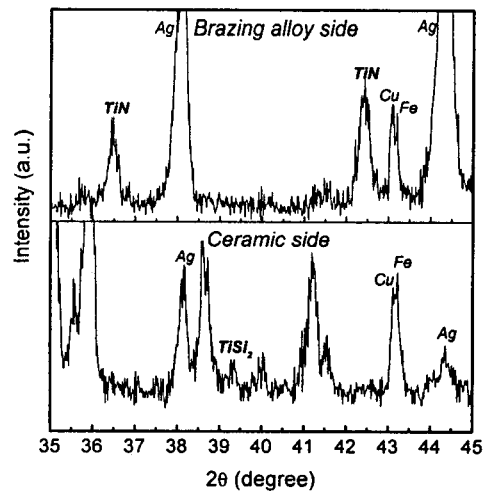


Fig. 5. X-ray diffraction of the fracture surface of a Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/TKC591/SCM415 joint broken at the interface(unmarked belong to  $\beta$ -Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> structure).

계면에서의 상변화를 관찰하기 위하여 질화규소와 납재 사이의 접합계면에서 파괴가 일어난 시편에 대해 XRD 분석을 한 결과는 그림 5와 같다. 계면에 존재하는 상은 Ag, Cu 이외에 TiN 및 TiSi<sub>2</sub>가 검출되었으며 이는 Ti가 질화규소 표면의 N과 반응하여 생성되는 TiN과 질화규소 표면의 Si가 반응하여 생성되는 TiSi<sub>2</sub>임을 알 수 있다. 이와 같은 결과는 Ti-Si-N의 삼성분계에서 생성되는 상이 TiN, TiSi<sub>2</sub>라는 Schuster 등<sup>6)</sup>의 결과와도 잘 일치하는 것이다. 따라서 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>와 SCM415 탄소강을 활성납재 TKC591을 사용하여 접합할 경우 납재내의 활성금속인 Ti가 계면으로 확산되고 이것이 질화규소와 반응하여 TiN 및 TiSi<sub>2</sub> 등의 화합물을 형성하면서 접합이 양호하게 이루어진다. 한편 금속과 납재사이의 계면으로 확산된 Ti는 SCM415 탄소강에 함유되어 있는 0.13~0.15wt%의 탄소와 반응하여 TiC를 생성시킬 가능성도 있으나 그 양이 적기 때문에 XRD 분석으로는 확인할 수 없었다.

3.2 접합 강도

접합 온도, 시간 및 냉각속도를 변화시키면서 제조된 접합시편(그림 6(a))을 DBS법으로 강도시험한 후의 파괴된 시편의 모습이 그림 6(b)에 주어져 있으며 그 결과가 그림 7에 주어져 있다. 먼저 냉각속도가 2°C/min인 경우, 접합 시간을 10분으로 하였을 때 접합강도는 810°C에서 최대값 234MPa를 나타내었으며 접합 온도에 따른 접합강도 값은 크게 변하지 않았다. 반면 접합 시간을 30분으로 하였을 때는 810°C에서 334MPa의 최대값을 나타내었으며 그 외의

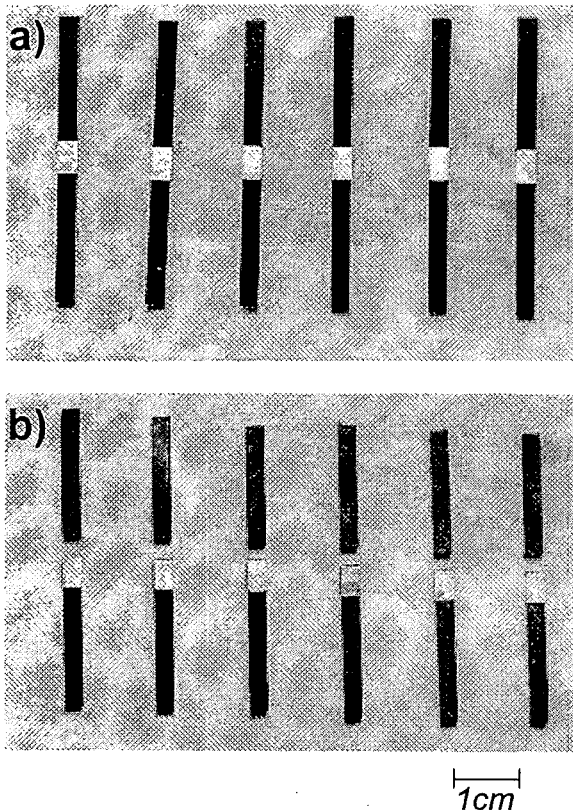


Fig. 6. Photographs of specimen (a) before and (b) after DBS test.

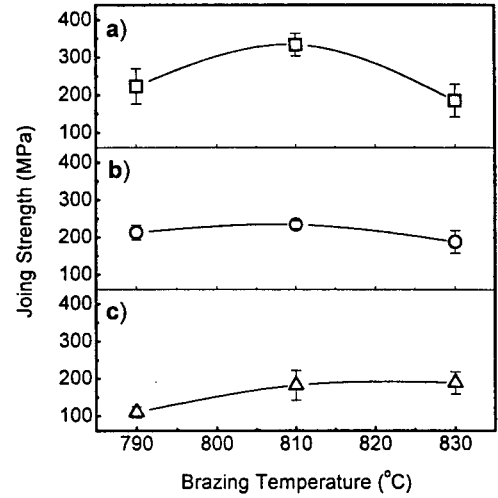


Fig. 7. Bending strength of the joined specimens at various temperatures; cooling rate and brazing time are (a) 2°C/min, 30min, (b) 2°C/min, 10min, and (c) 30°C/min, 30min, respectively.

온도에서는 200MPa 내외의 값을 나타내었다. 따라서 접합 강도면에서 접합온도가 810°C일 때 높은 접합강도 값을 나타내며 특히 접합시간이 30분일 때 최대임을 알 수 있다. 온도가 너무 낮으면 납재의 용융이 충분하지 않기 때문에 모재와 젖음성이 좋지 않고 온도가 너무 높으면 납재의 증발로 인한 강도의 저하가 일어난다고 생각할 수 있다. 접합 시간을 30분으로 하고 냉각속도를 30°C/min으로 빠르게 냉각시킬 경우 2°C/min으로 서서히 냉각시킬 때에 비하여 전체적으로 접합강도가 저하되었으며 이는 냉각속도가 빨라지면 열팽창계수차에 의한 잔류응력 값이 증가하여 강도 저하를 초래하기 때문이다. 그러나 본 실험에서 제조된 접합체의 강도는 대략 200MPa 이상으로 cam follower에 요구되어지는 접합강도값(150MPa 이상)에 비하여 비교적 높은 값을 가지고 있어 큰 문제가 되진 않지만 본 실험에서는 일차적으로 최대 강도 값을 나타내는 조건인 810°C에서 30분간 접합하고 2°C/min으로 냉각시킨 접합체에 대하여 crowning 형성을 조사하였다.

3.3 Crowning

열팽창계수 차이를 완화시켜주는 중간층을 사용하지 않고 세라믹과 금속을 접합하였기 때문에 접합온도에서 냉각되면서 crowning이 형성된다. 접합강도가 가장 높게 나타

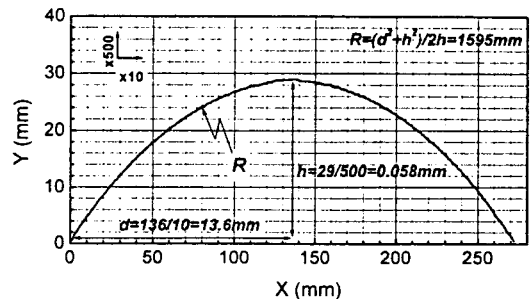


Fig. 8. Profile of surface for prototype ceramic cam follower.

난 810℃에서 30분간 접합하고 2℃/min의 속도로 냉각시킨 접합체를 x축으로 10배 y축으로 500배 확대해서 crowning을 측정한 결과가 그림 8에 주어져 있다. 냉각시 열팽창계수가 큰 금속이 세라믹보다 많이 수축하게 되므로 상온까지 냉각시켰을 때 그림 8에서 보는 바와 같이 곡면이 생성되며 직경이 27.5mm인 디스크형 접합물의 crowning 값(R)은 1595mm였다. 이 값은 디젤 엔진용 cam follower에 필요한 crowning 규격이 R=2000~4000이라는 것을 감안하면 곡률이 약간 큰 값으로 향후 잔류응력을 완화시켜 R값을 규격에 맞추는 연구가 진행되어야 할 것이며 잔류응력의 완화에는 접합온도, 냉각속도, 금속모재의 종류 및 상변태등이 규명되어야 할 중요한 인자이다.

3.4 세라믹 접합 cam follower 제조

내마모 조성의 질화규소와 SCM415를 접합 강도가 가장 높게 나타난 810℃에서 30분간 접합하여 그림 9에 개략적으로 나타난 세라믹 접합 cam follower 시작품을 제작하였으며 그림 10에 기존의 주철제 cam follower와 함께 나타내었다. 세라믹 접합 cam follower 시작품의 표면 경도는 1800kg/mm<sup>2</sup>, 표면 조도는 R<sub>a</sub>=0.0024μm, crowning (R) = 1595mm이었다.

4. 결 론

상용차용 대형 디젤엔진의 흡·배기효율 향상을 위한

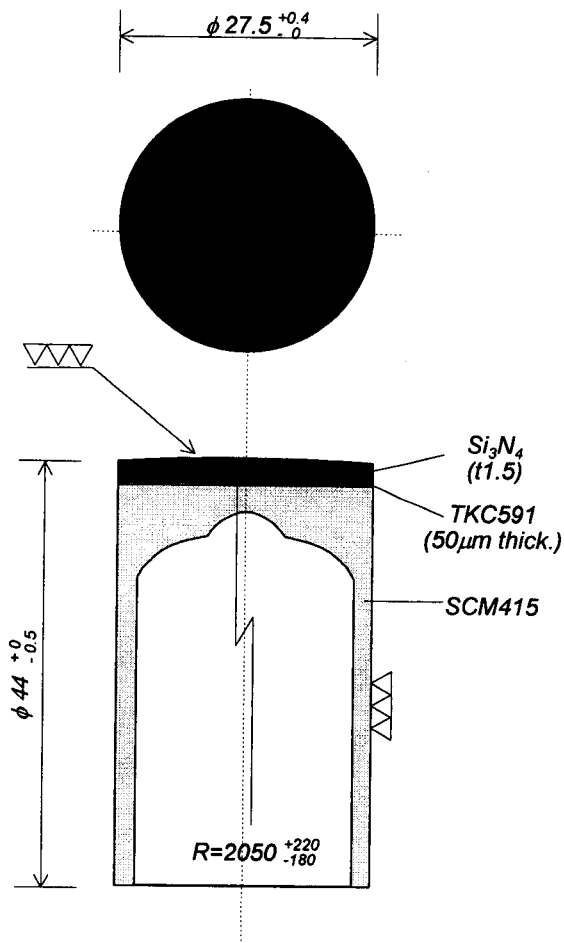


Fig. 9. Schematic drawing of ceramic cam follower.



Fig. 10. Photograph of prototype ceramic cam follower.

high valve lift화, 밸브 개폐의 최적화, 다밸브화 등으로 엔진 설계가 급격히 변화되고 있는 추세에 따라 디젤 엔진의 cam follower 및 cam 사이의 작용하는 접동면 하중이 더욱 증가하고 발생 열량도 기존에 비해 약 80% 상승되기 때문에 접동면의 마모가 크게 증가하여 불완전 연소 유발, 출력저하 등의 문제가 야기된다. 본 연구에서는 상용 디젤 엔진용 세라믹 접합 cam follower 개발 연구의 일환으로 Ti가 함유된 활성납재를 사용하는 브레이징법으로 질화규소와 탄소강을 접합하고 접합계면, 접합 강도, 열팽창계수 차에 따른 Crowning 형성 등을 관찰하여 일차적으로 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

활성납재(TKC591)를 사용하여 질화규소와 SCM415를 접합한 경우 활성금속인 Ti가 계면으로 확산되면서 반응하여 TiSi<sub>2</sub>와 TiN이 생성되면서 접합이 이루어졌다. DBS법으로 측정된 접합강도는 810℃에서 30분간 접합하였을 때 최대 334MPa의 값을 나타냈다. 또한 세라믹 cam follower 시작품은 접합후 냉각시키는 과정에서 열팽창계수차에 의하여 R=1595mm의 crowning이 형성되었다. 이로써 난가공재인 세라믹을 crowning 가공하지 않고 적당한 곡률을 갖는 저가의 세라믹 cam follower를 제조할 수 있었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부의 선도기술 개발사업 중 “엔진용 고성능 질화규소 소재 개발” 사업의 하나로 수행된 것으로 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. “Designing Interfaces for Technological Applications : Ceramic-Ceramic, Ceramic-Metal Joining,” Ed. by S.D. Peteves, Elsevier Applied Science, London and New York, England (1989)
2. Kanzaki, Shuzo; Tabata, Hideyo, “Diffusion Joining of Silicon Nitride Ceramics,” Yogyo Kyokaiishi, 91 (11) 520-2 (1983)

3. Peteves, Stathis S. and Nicholas, Michael G., "Evaluation of Brazed Silicon Nitride Joints : Microstructure and Mechanical Properties," *Journal of the American Ceramic Society*, **79** (6) 1553-62 (1996)
4. Loehman, Ronald E., Tomsia, Antoni P., and Pask, Joseph A., "Bonding Mechanisms in Silicon Nitride Brazing," *Journal of the American Ceramic Society*, **73** (3) 552-8 (1990)
5. Suganuma Katsuaki, Okamoto Taira, and Koizumi Mitsue, "Joining of Silicon Nitride to Silicon Nitride and to Invar Alloy using an Aluminum Interlayer," *Journal of Materials Science*, **22** (4) 1359-64 (1987)
6. Schuster, J.C., Weitzer F., and Bauer J., "Joining of Silicon Nitride Ceramics to Metals--the Phase Diagram Base," *Materials Science and Engineering, A*, **105-6**(1-2) 201-6 (1988)
7. Bates Carl H., Foley Michael R., and Rossi Guilio A., "Joining of Nonoxide Ceramics for High-Temperature Applications," *American Ceramic Society Bulletin*, **69** (3) 350-6 (1990)
8. Ito Masaya and Ishida Noboru, "Development of Brazing Technology for Ceramic Turbocharger Rotors," SAE 880704 (P-207), pp55-63 (1988)
9. Hisao Takeuchi and Akira Yamakawa, "Joining of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> Turbine Rotor and Metal Shaft," SAE 940203, pp69-74 (1994)
10. "セラミックスは エンジンに使えるか," *Nikkei New Materials*, **4** (20), (1992)
11. Stoshi Matsumoto, Satoshi Maeda, Katsuo Kimura, and Masato Taniguchi, "Development of Ceramic Cam follower," *自動車技術*, **47** (5), pp11-16 (1993)
12. M. Wada, et al., "Development of Sintered Metallic Cam Follower for Excessively High Load Application," SAE Paper, No.912544, 789-795 (1991)
13. Masato Taniguchi, et al. "エンジン用タペットの製造方法," JP4287807A, 日本特殊陶業(株) (1991)
14. Osamu Suzuki, Masato Taniguchi, and Masaya Ito, "Tappet with Ceramic Seat Plate," US5168841, NGK Spark Plug Co., Ltd., Nagoya, Japan (1991)
15. Todd R. Downing and Robert C. Behnke, "Tappet with Ceramic Camface," UK2093554A, Standyne Inc., Connecticut, USA, (1982)
16. Satoshi Kadokawa, Kanagawa, "Cam Follower Device for Valve Driving Mechanism in Engine," US5054440, Nippon Seiko Kabushiki Kaisha, Tokyo, Japan (1990)
17. Masato Taniguchi, Masaya Ito, "Method of Forming Tappet of the Kind Having Ceramic Seat Plate," US5253418, NGK Spark Plug Co., Ltd., Nogoya, Japan (1993)
18. T. Suga, "Current Research and Future Outlook in Japan," in Proceeding of the European Colloquium on "Designing Interfaces for Technological Applications : Ceramic-Ceramic, Ceramic-Metal Joining," Ed. by S. D. Peteves, Elsevier Applied Science, London and New York, England, pp247-264 (1989)
19. Howard Mizuhara, E. Huebel, and T. Oyama, "High-Reliability Joining of Ceramic to Metal," *Ceram. Bull.*, **68** (9), pp1591-1599 (1989)