

ZrO₂와 NiTi 합금의 고상접합 : (I) 접합의 최적조건 및 접합강도

김영정 · 김 환

서울대학교 공과대학 무기재료공학과
(1991년 7월 23일 접수)

The Solid State Bonding of ZrO₂/NiTi : (I) Optimization of Bonding Condition and its Strength

Young-Jung Kim and Hwan Kim

Seoul National University, College of Engineering

Dept. of Inorg. Materials Eng.

(Received July 23, 1991)

요 약

최근 높은 인성 및 열적 안정성으로 인해 고온구조재료로 각광받는 ZrO₂(3Y-TZP)를 이와 비슷한 열팽창계수를 가지며 활성금속원소를 함유한 NiTi 합금을 택하여 고온가압에 의한 반응접합을 행하였다. Taguchi 실험계획법에 의해 접합의 최적조건인 규명 및 접합부의 평가를 위해 4점적임강도 실험을 하였고 이때 접합강도는 약 300-400 MPa이었다. 접합부 반응생성물을 확인하기 위해 TEM, SEM, XRD 등을 이용 미세조직관찰 및 상분석을 하였다. 접합부 반응생성물은 접합온도에 따라 변화하여 접합온도가 1250°C보다 낮은 경우에는 TiO₂ 및 Ti₂Ni가, 이보다 높은 경우 Ti₂Ni가 생성되는 것을 확인하였다.

ABSTRACT

Stabilized Zirconia (3 mol % Ytria, 3Y-TZP) was joined with intermetallic compound NiTi which has similar thermal expansion coefficient. The optimum bonding condition was determined by the Taguchi Method. Under the optimum bonding condition, the 4-point bending strength was as high as 400 MPa. Bonding interfaces were examined by optical microscope, SEM, and TEM, reaction products were identified by XRD and TEM. The relationship between reaction products and strength was examined.

1. 서 론

최근 구조요업체에서의 비약적인 발전은 요업체의 새로운 응용범위를 넓혀가고 있다. 이들 요업체의 적극적인 응용을 위해서는 금속과의 연계 사용기술이 요구되고 있으며 이들 중 접합기술은 가장 먼저 해결되어야 할 과제 중의 하나이다.

세라믹스를 대상으로하는 접합은 그 목적이 다양할 뿐만 아니라 관계되는 성분과 형상이 다르므로 접합기술도 여러 형태로 개발 연구되었으나¹⁻³⁾ 본 실험에서는 산화물계 요업체 중 높은 인성 및 고온 안정성으로 인해 최근 고온구조재료로의 응용이 진행되고 있는 ZrO₂와 접합체의 열팽창차이에 의한 내부 잔류응력 및 반응성 등을 고려하여 금속간 화합물 NiTi를 택하여 비교적

공정이 간단한 고온가압성형법에 의한 반응접합을 행하였다. 요업체와 금속의 접합에 있어서 열팽창차이에 의한 잔류 응력은 접합체의 접합강도에 가장 큰 영향을 미치는 인자로서 이들의 극복이 접합에서 가장 큰 문제 중의 하나이다^{4,5)}. 본 실험에서 택한 3Y₂O₃-ZrO₂의 경우 열팽창계수가 8.8~10.5×10⁻⁶(/°C)로서⁶⁻⁸⁾ 요업체 중 비교적 큰 값을 갖는다. 반면 NiTi의 경우 10~11×10⁻⁶(/°C)로서⁹⁾ 일반 금속에 비해 작은 값을 갖는다. 따라서 이들 접합체의 경우 접합부위의 잔류응력을 극소화시킬 수 있는 접합계임을 알 수 있다. 이들 ZrO₂/NiTi 접합체는 요업체/금속 접합에서 처음 시도되는 계이며 따라서 실험변수와 반응생성물과의 관계 및 반응생성물과 강도와 의 관계 등에 대한 연구가 전무한 상태이다. 따라서 본 연구에서는 ZrO₂/NiTi 반응 접합의 최적조건을 많은

Table 1. Experimental Design by Taguchi Method L₉ (3⁴) Array (4 Variables & 3 Levels).

| Exp # | Temperature (°C) | Time (hr) | Pressure (kg/cm ²) | Average Surface Roughness (μm) | Fracture Strength (MPa) |
|-------|------------------|-----------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------|
| 1 | (1) 1050 | (1) 0 | (1) 30 | (1) 0.008 | 12.0 (3)* |
| 2 | (1) 1050 | (2) 0.5 | (2) 90 | (2) 0.013 | 13.4 (2) |
| 3 | (1) 1050 | (3) 1 | (3) 210 | (3) 0.024 | 159.2 (3) |
| 4 | (2) 1150 | (1) 0 | (2) 90 | (3) 0.024 | 158.1 (2) |
| 5 | (2) 1150 | (2) 0.5 | (3) 210 | (1) 0.008 | 152.3 (3) |
| 6 | (2) 1150 | (3) 1 | (1) 30 | (2) 0.013 | 16.3 (1) |
| 7 | (3) 1250 | (1) 0 | (3) 210 | (2) 0.013 | 319.2±43.0 (6) |
| 8 | (3) 1250 | (2) 0.5 | (1) 30 | (3) 0.024 | 398.8±274.0 (6) |
| 9 | (3) 1250 | (3) 1 | (2) 90 | (1) 0.008 | 317.1±62.8 (6) |

*: number of bend test specimens

실험변수 및 변위의 경우 적용되는 Taguchi 실험계획법을⁽¹⁰⁾ 이용 규명하였고 SEM, TEM, XRD 등을 이용 반응생성물을 규명하였으며 각 조건에서 접합된 시편에 대해 4점곡임강도값을 구하여 반응층과 접합강도와와의 관계를 고찰하였다.

2. 실험방법

본 실험에서는 평균 결정립크기가 240Å이고 응집입자크기가 0.4 μm이며 과립의 크기가 50~70 μm인 TO-SOH Co.에서 제조된 TZ-3Y 분말을 이용 선형 및 점수압성형후 1600°C에서 2시간 소결하여 이론 밀도에 가까운 직경 12.5 mm 높이 7 mm의 원주형 시편을 제조하였다. 금속으로는 55Ni-45Ti 조성의 주피를 진공유도로에서 다시 직경 12.5 mm의 봉상으로 주조하여 이를 원하는 두께로 절단하여 시편으로 사용하였다. 제조된 시편을 실험계획에 의거 표면을 연마하였고 이를 세척하여 진공가압로에서 원하는 온도와 압력으로 접합하였다. 접합된 시편을 2000 rpm으로 회전하는 두께 0.3 mm 직경 10.2 cm의 다이아몬드 톱으로 절단하였고 접합부위를 광학현미경, SEM, TEM, XRD을 이용 관찰 및 상분석을 하였다. 접합부 평가를 위해 4점곡임 시험을 통해 접합강도 값을 측정하였다.

2.1. Taguchi법에 의한 실험 설계

일반적으로 접합에 관계하는 변수로는 온도, 시간, 압력, 분위기, 표면조건 등이다. 이들 변수중에서 온도, 시간, 압력, 표면조건에 영향을 고려하기 위해 각 변수에 대해 3변위의 실험을 하는 경우 실제 3⁴ 즉 81회의 많은 양의 실험을 하여야 각 변수가 강도에 미치는 영향을

알 수 있게 된다. 따라서 이들 많은 양의 실험횟수를 줄이기 위해 Taguchi법⁽¹⁰⁾에 의해 실험설계를 하였다. 이는 각 변수를 동시에 바꾸면서 각 변수가 목표값에 끼치는 영향을 고찰하는 방법으로 본 실험과 같이 4변수에 대해 3수준의 실험을 하는 경우 표 1과 같이 L₉ 직교 배열을 택하여 총 9회의 실험을 하는 경우 이들 변수들의 영향을 효과적으로 분석할 수 있었다.

2.2. ZrO₂/NiTi 반응접합 및 접합강도

접합은 자체 제작한 진공가압로에서 행하였다. 접합은 실험계획에 의거 접합온도는 1050~1250°C까지 100°C 구간으로 변화시켰고 접합유지시간은 0시간 1/2, 1시간으로, 압력은 30, 90, 210 Kg/cm²로 바꾸었으며 표면조건은 1, 7, 12 μm 크기의 다이아몬드 Paste 및 SiC 연마제로 연마하여 표면의 평균 거칠기(Ra)를 각각 0.008 μm, 0.013 μm 그리고 0.024 μm로 바꾸었으며 Ti 및 Ni의 고온산화를 억제하기 위해 분위기는 10⁻⁹ torr 이상의 진공분위기를 사용하였다. 실험결과를 분석한 후 다시 온도와 표면조건을 변화시켜 접합의 최적조건을 규명하였다.

각 조건에서 제조된 시편은 2.5±0.2×3.0±0.3×14±2 mm의 크기로 절단하여 4점 곡임강도 시험을 하였다. 시험 중 가압속도는 0.05 mm/min로 하였으며 다음 식을 이용 접합강도 값을 구하였다.

$$\sigma_r = \frac{3P(L-1)}{2Wh^2}$$

P ; 파괴시 하중
L ; 하부지점간 거리
I ; 상부하중점간거리
W ; 시편폭
h ; 시편높이

절단된 접합면 및 접합부 파단면에 대해 반응 생성물

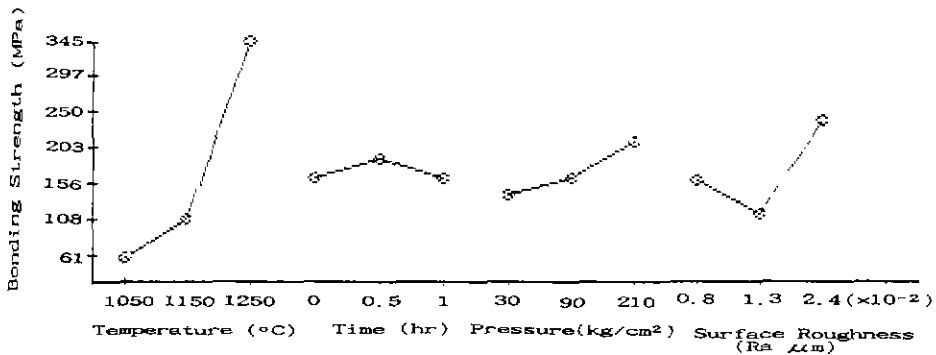


Fig. 1. Analysis of experimental variables effects on fracture strength.

빛 반응층의 두께를 관찰 접합강도와의 연계성 등을 고려하기 위해 광학현미경, SEM, TEM 그리고 XRD 등을 통해 미세구조 관찰과 상분석을 하였다. TEM 관찰을 위한 시편은 제면부가 중앙에 오도록 직경 3 mm 두께 200 μm의 원반형으로 절단한 후 딥플링을 통하여 중앙부위가 빛이 통과할 정도인 수 μm으로 연마한 후 이온연마를 하여 제조하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 접합의 최적 조건 규명

Taguchi 실험 계획에 의해 행한 실험결과를 표 1에, 그리고 이들 실험결과를 분석, 변수 즉 온도, 시간, 압력, 표면조건이 최종 접합강도에 기여하는 정도를 그림 1에 나타내었다. 접합조건에 따른 강도변화에서 최대강도는 1250°C에서 90 kg/cm²의 압력으로 30분간 유지시킨 경우 약 300 MPa의 접합강도를 얻을 수 있었다. 이들 변수 중 온도가 가장 큰 영향을 그리고 압력과 표면조건이 최종 접합강도에 영향을 끼치는 것으로 해석되었다. 가압량은 금속의 고온 변형을 고려 210 kg/cm² 이상에 대해서는 고려하지 아니하였다. 실험결과와 분석에서 표면의 거칠기 증가에 따라 접합강도가 증가하였으므로 이 표면거칠기와 접합강도와의 관계규명을 위해 표면을 18 μm, 25 μm의 SiC 연마제로 연마하여 표면의 평균 거칠기를 0.030 μm, 0.037 μm으로 변화시키면서 접합시킨 결과를 그림 2에 나타내었다. 이 실험결과에서 최대접합강도는 표면 평균거칠기가 0.030 μm일 때 최대 약 400 MPa를 나타내었다. 또한 접합 온도의 증가에 따라 접합강도가 증가하였으나 접합온도를 1250°C 이상으로 유지시키는 경우 금속의 심한 변형이 일어나 고려치 아니하였다. 접합 유지시간을 늘리는 경우 접합부 반응생성물인 Ti₂Ni상이 크게 성장하여 결합을 갖는 반응층구

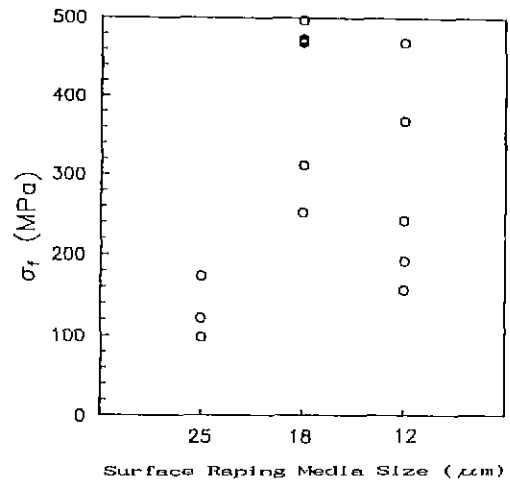


Fig. 2. Fracture strength variation as a function of surface roughness change (1250°C, 0.5 hr, 90 kg/cm²).

조를 나타내었고 강도 또한 저하되었다. 이상의 실험결과에서 볼 때 ZrO₂/NiTi 반응접합의 최적조건은 18 μm의 입도를 갖는 SiC로 연마된 표면조건에서 1250°C, 90 kg/cm²의 압력으로 30분간 유지하는 경우이며 이러한 조건에서 반응접합시킨 시편은 약 400 MPa의 접합강도를 나타내었다.

3.2. 접합층 반응생성물

ZrO₂/NiTi 반응접합에서 접합계면에 형성되는 반응층은 그림 3과 같이 접합조건 특히 접합온도에 따라 반응층의 두께가 다른 두 종류의 반응층을 갖는 조직과 (그림 3-a,b) 하나의 반응층만을 갖는(그림 3-c) 3종류의 접합부 조직으로 구별된다.

이들 반응층 규명을 위해 SEM-EDX 분석을 행한 결

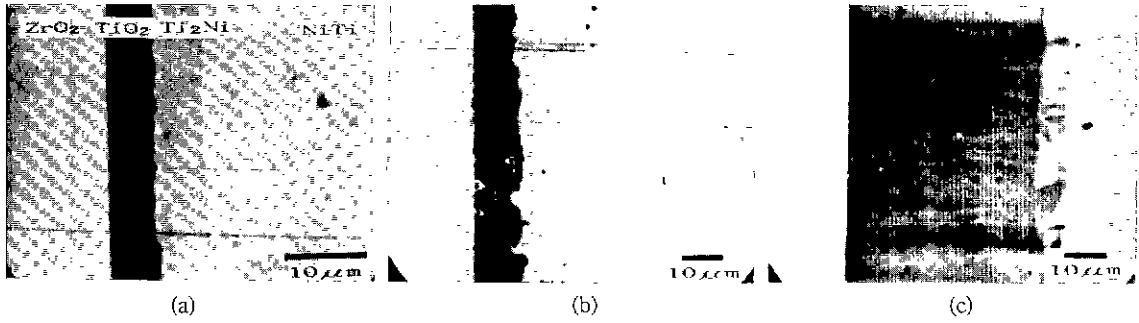
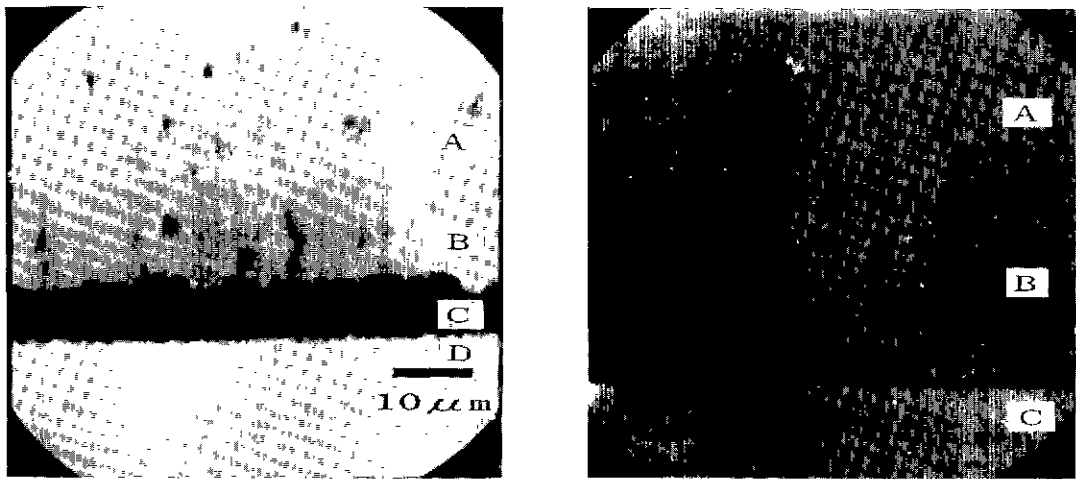


Fig. 3. Micrographs of reaction bonding Layer of a) 1050°C, 0.5 hr, 90 kg/cm², b) 1150°C, 0.5 hr, 90 kg/cm², c) 1250°C, 0.5 hr, 90 kg/cm².



(a)

| | | %atom | %element | %oxide |
|---|----|-------|----------|-------------------------|
| A | Ni | 48.4 | 53.2 | |
| | Ti | 49.1 | 44.1 | |
| | Co | 2.4 | 2.7 | |
| B | Ni | 35.7 | 40.4 | |
| | Ti | 62.4 | 57.6 | |
| | Co | 1.8 | 2.1 | |
| C | Ni | 3.2 | 3.8 | 2.9(NiO) |
| | Ti | 96.1 | 94.9 | 96.0(TiO ₂) |
| | Zr | 0.7 | 1.3 | 1.1(ZrO ₂) |
| D | Ni | 0.7 | 0.8 | 0.8 |
| | Ti | 1.3 | 0.4 | 0.5 |
| | Zr | 98.0 | 98.8 | 98.7 |
| | | | | |

(b)

| | | %atom | %element | %oxide |
|---|----|-------|----------|-------------------------------------|
| A | Ni | 48.4 | 53.1 | |
| | Ti | 48.5 | 43.5 | |
| | Co | 3.1 | 3.4 | |
| B | Ni | 30.7 | 34.4 | |
| | Ti | 65.3 | 59.7 | |
| | Co | 1.6 | 1.8 | |
| C | Zr | 2.4 | 4.1 | |
| | Ni | 0.7 | 0.8 | 0.8(NiO) |
| | Ti | 1.3 | 0.4 | 0.5(TiO ₂) |
| | Y | 6.4 | 6.3 | 5.9(Y ₂ O ₃) |
| | Zr | 91.6 | 92.5 | 92.2(ZrO ₂) |

Fig. 4. SEM EDX analysis of reaction bonding layer of a) 1050°C, 1 hr, 210 kg/cm², b) 1250°C, 1 hr, 210 kg/cm².

과를 그림 4에 나타내었다. 즉 TiNi로부터 활성금속인 Ti가 선택적으로 ZrO₂와 반응하여 TiO₂층을 형성하였

으며 2차적으로 Ti₂Ni층이 생성함을 알 수 있다. R.J. Wasilewski 등¹¹⁾은 그림 5와 같은 Ni-Ti의 상태도를 제시

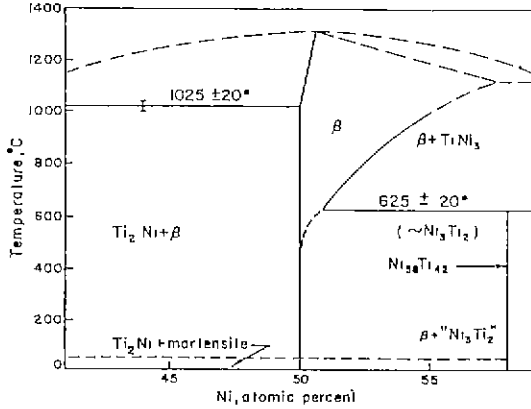


Fig. 5. Proposed equilibrium diagram of the Ti-Ni binary system (Reference 11).

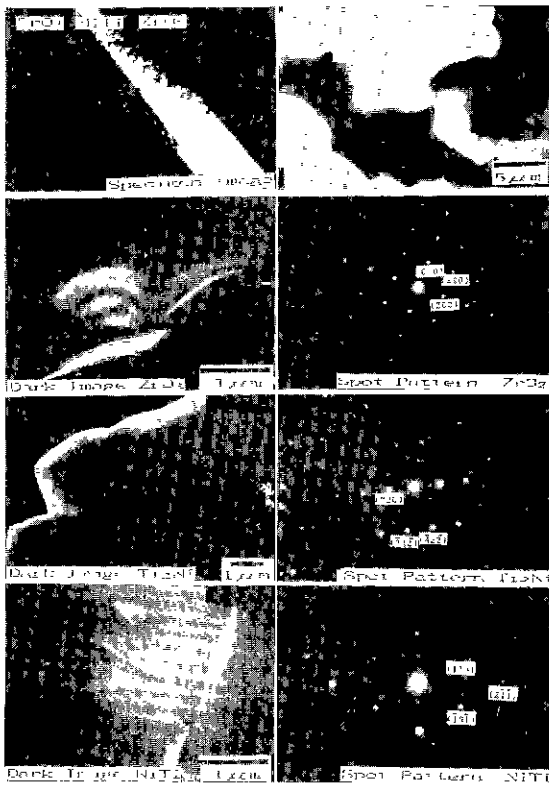


Fig. 6. TEM micrographs and spot patterns of interface (1250°C, 0.5 hr, 30 kg/cm²).

하였으며 상태도에서 알 수 있듯이 NiTi는 500°C 이하에서 매우 좁은 단일상 영역을 가진다. 본 실험에서와 같이 사용된 NiTi 합금이 Ni의 조성이 Ti보다 많고(55Ni 45Ti) 또한 압력이 가해지는 경우 이들의 온도에 따른 상태의 정확한 이해는 어려우나 기본 상태도¹¹⁾를 대략

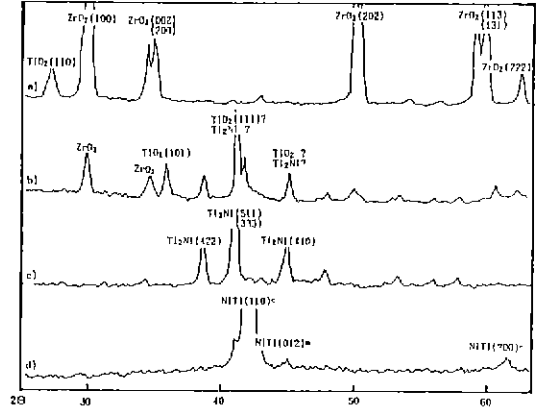
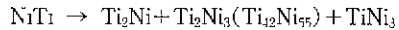


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of a) Fracture ksurface of 1050°C bonding joint (ZrO₂ Surface), b) Fracture surface of 1050°C bonding joint (NiTi Surface), c) Fracture surface of 1250°C bonding joint (NiTi surface), d) NiTi surface polished out reaction layer (NiTi).

따라간다고 할 때 NiTi는 다음 반응을 할 것이 예상된다.



본 실험에서 Ti₂Ni상은 TEM을 통하여 확인할 수 있었으나(그림 6 참조) 이들 이외의 상은 확인할 수 없었고 SEM을 통한 금속부위의 관찰에서 Ni이 과다하게 분포하는 부분(그림 3-a,b의 NiTi 부위의 밝은 부분)을 관찰할 수 있었다. 이는 Ti가 선택적으로 TiO₂ 및 Ti₂Ni 층을 형성함으로써 생성된 Ni이 풍부한 영역으로 사료되나 이 부분이 Ti₂Ni, 또는 TiNi₃상인가는 확인할 수 없었다. 접합계면 반응생성물을 확인하기 위한 반응부에 대한 X-ray 회절 결과를 그림 7에 나타내었다. 이들 결과로부터 저온부 즉, 1150°C 이하에서 접합시킨 시편에서 나타나는 반응층은 TiO₂로 주된 상은 Rutile임을 확인하였다. 또한 1250°C에서 접합시킨 시편에서의 반응층은 Ti₂Ni상으로 확인되었다. 또한 접합부위에 대한 TEM을 이용한 관찰에서도 그림 6에서와 같이 낮은 온도에서 접합시킨 경우 TiO₂, Ti₂Ni상에 의한 회절점을 얻을 수 있었고 1250°C에서 접합시킨 경우 Ti₂Ni상과 TiO₂상이 성장한 것을 확인할 수 있었다. 그러나 ZrO₂쪽으로는 반응은 TEM으로도 확인할 수 없었다.

3.3. 접합층 반응 생성물과 접합강도와의 관계

접합층 반응생성물은 접합온도에 크게 의존하여 1250°C 접합조건과 이 온도이하에서 접합시키는 경우 다르게 나타나는 것이 확인되었다. 즉 Ti₂Ni상이 접합계면 반

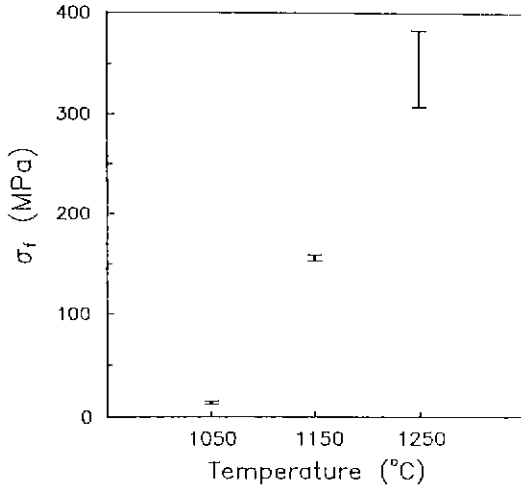


Fig. 8. 4 point bending test strength as a function of bonding temperature.

응생성물로 생기는 1250°C에서 접합시키는 경우 이때의 평균 접합강도는 약 300 MPa 이상의 값을 나타내었다 (그림 8 참조). 반면 이보다 낮은 온도에서 접합시키는 경우 반응 생성물은 TiO₂, Ti₂Ni가 같이 형성되거나 지나친 TiO₂의 형성으로 강도는 약하여 최고 150 MPa의 값을 나타내었다. 이들 접합부에서 파괴가 일어나는 층에 대한 확인을 위해 1250°C, 1050°C에서 접합시킨 시편의 파단면에 대해 EPMA 분석을 행한 결과를 그림 9에 각각 나타내었다. 그림 9의 a)는 1050°C에서 접합시킨 시편의 파단면을 조사한 결과로써 파단면에 Ti 원소만이 존재함을 알 수 있었다. 앞선 반응층에 대한 XRD 결과와 비교하여 볼 때 파괴는 TiO₂ 형성층에서 일어난 것을 알 수 있다. 또한 그림 9의 b)의 경우 1250°C에서 접합시킨 시편의 파단면으로서 Ti, Ni 모두 검출되는 것으로 볼 때 Ti₂Ni상에서 파괴가 일어난 것을 알 수 있고 거친 파단면이 관찰되는 것으로 보아 취성 파괴보다는 금속 변형을 수반한 파괴가 일어난 것을 추측할 수 있었고 이로 인해 높은 접합강도를 나타낸 것으로 추정된다.

4. 결 론

고온구조용 요업체인 ZrO₂와 금속과의 연계사용을 위해 이와 열팽창계수가 비슷한 NiTi를 백하여 여러가지 접합조건하에서 고온가압에 의한 반응접합 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. Taguchi 실험계획법에 의해 접합의 최적조건을 규명하였고 이 최적조건 즉 0.030 μm의 표면 평균 거칠기를

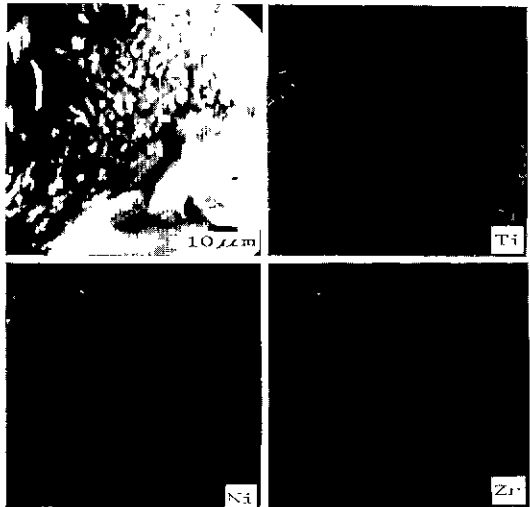
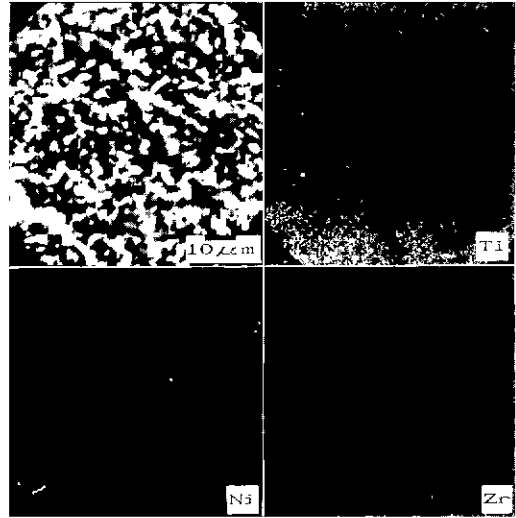


Fig. 9. SEM and WDS image micrographs for the fracture surface a) 1050°C, 1 hr, 210 kg/cm², b) 1250°C, 0.5 hr, 90 kg/cm².

값도록 연마하여 1250°C에서 90 kg/cm²의 압력으로 30 분간 유지하였을 때 접합강도는 약 400 MPa이었다.

2. 접합부 반응생성물은 접합온도가 1250°C보다 낮은 경우 TiO₂ 및 Ti₂Ni가 생성되며 그 이상의 높은 온도에서는 Ti₂Ni가 생성되었다.

3. 접합부 파괴는 접합온도가 낮은 경우 TiO₂ 형성층에서 일어나며 이때 강도는 약 150 MPa 이하의 값을 가지며 접합온도가 높은 경우는 Ti₂Ni 반응층에서 소성 변형을 수반하여 일어남을 확인하였고 이때 300 MPa 이상의 접합강도를 갖는다

감사의 글

본 연구는 90년도 교육부 신소재 분야 연구지원(Ministry of Education Research Fund for Advanced Materials)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

REFERENCES

1. Ronald E. Loehman and Antoni P. Tomsia, "Joining of Ceramics," *Ceramic Bulletin*, **67**(2), 375-380 (1988).
2. Shinhoo Kang, Edmund M. Dunn, John H Selverian and Han J. Kim, "Issues in Ceramic-to-Metal Joining: An Investigation of Brazing a Silicon Nitride-Based Ceramic to a Low-Expansion Superalloy," *Ceramic Bulletin*, **68**(9), 1608-1617 (1989).
3. H.E. Pattee, "Joining Ceramics to Metals and Other Materials," *Welding Reach Council Bulletin* 178, 1-42.
4. Henry P. Kirchner, Joseph C. Conway, Jr. and A.E. Segall, "Effect of Joint Thickness and Residual Stresses on the Properties of Ceramic Adhesive Joints: I, Finite Element Analysis of Stresses in Joints," *J Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 104-109 (1987).
5. Wieslaw A. Zdaniewski, Joseph C. Conway, Jr. and Henry P. Kirchner, "Effect of Joint Thickness and Residual Stresses on the Properties of Ceramic Adhesive Joints: II, Experimental Results," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(2), 110-118 (1987).
6. Engineering Property Data on Selected Ceramics Vol. III. Single Oxides. 5.4.5 Oxides of Zirconium and Hafnium.
7. Eiji Kogure, Hirokuni Hoshino, Takeaki Iida and Takashi Mitamura, "Pressureless Bonding of 3Y-TZP and Fe Using Ti Sheet," *日本セラツクス 協會學術論文誌*, **96**(12), 1142-1148 (1988).
8. K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi and M. Shimada, "Solid-state Bonding of Partially Stabilized Zirconia to Steel with Titanium Interlayer," *J. of Materials Science Letters* **5**, 1099-1100 (1986).
9. 新素材便覧 1990 通産資料調査會 ; D 形状記憶合金材料 p.328, Japan
10. Quality Engineering Using Robust Design. ed. Madhav Prentice Hall, Englewood Cliffs, New Jersey.
11. R.J. Wasilewski, S.R. Butler, J.E. Hanlon and D. Worden. "Homogeneity Range and the Martensitic Transformation in TiNi," *Met. Trans.* vol. 2, Jan. 1971, 229-238.