

## ZrO<sub>2</sub>와 NiTi 합금의 반응접합 :

분석투과전자현미경을 이용한 ZrO<sub>2</sub>/NiTi 접합층 반응생성물 분석

김영정 · 김 환\*

성화대학교 이공학부 재료공학과

\*서울대학교 공과대학 무기재료공학과

(1993년 8월 4일 접수)

### Reaction Bonding of ZrO<sub>2</sub> and NiTi : Reaction Products Analyses on ZrO<sub>2</sub>/NiTi Bonding Interface with AEM

Young-Jung Kim and Hwan Kim\*

Department of Materials Science and Engineering, Sunghwa University

\*Department of Inorganic Materials Engineering, Seoul National University

(Received August 4, 1993)

#### 요 약

ZrO<sub>2</sub>/NiTi 접합계면을 SEM 및 분석 TEM을 이용 접합조건에 따른 반응생성물의 변화 그리고 미세조직의 변화를 관찰 분석하였다. 접합조건 특히 온도에 따라 반응생성물은 크게 변하여 금속접합부에서 Ti산화물, Ti<sub>2</sub>Ni 그리고 Ni<sub>2</sub>Ti 등이 관찰되었다. Ti산화물의 변화는 ZrO<sub>2</sub> 내의 산소와 반응접합층 형성되는 액상의 Ti<sub>2</sub>Ni와 관계가 있는 것으로 사료되며 반응층에 크게 발달하는 Ti<sub>2</sub>Ni는 접합계면에 유발되는 응력과 NiTi 균일조성에서 원소의 확산에 따른 조성의 변화와 관련있는 것으로 사료된다.

#### ABSTRACT

Microstructural development at the ZrO<sub>2</sub>/NiTi bonding interface and reaction products were examined and identified with SEM and AEM. Ti-oxide, Ti<sub>2</sub>Ni and Ni<sub>2</sub>Ti layer were observed whose thickness depends on bonding temperature typically. The development of Ti-oxide layer is related with oxygen ion in ZrO<sub>2</sub> and liquid phase Ti<sub>2</sub>Ni. It is considered that compositional deviation from homogeneity and residual stress caused by thermal expansion mismatch are closely related with the formation of the Ti<sub>2</sub>Ni phase.

#### 1. 서 론

세라믹스/금속 접합은 세라믹스 및 금속 각각의 특성을 최대한 살릴 수 있고 또한 재료설계의 자유도를 확대하여 고도기능을 갖는 부품의 제조를 가능케한다. 접합에 관련된 연구로는 다양한 접합방법의 개발, 세라믹스와 금속이 갖는 상이한 원자결합방식에 의해 유발되는 문제, 즉 반응성이나 열팽창계수 차이에 따른 잔류응력 등을 극복하는데 집중되어 왔다. 접합부의 특성이 우수한 접합체 제조를 위해서는 접합계면 반응층에 대한 미시적인 관찰이 요구되고 이를 통한 접합기구의 이해 및 접합조건과 최종 접합체 물성간의 관련연구가 요구된다. 따라서 본 연구에서는 앞선 연구를<sup>1)</sup> 통하여 접합특성이

우수한 것으로 밝혀진 3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안정화 ZrO<sub>2</sub>(3Y-TZP)를 NiTi 금속간 화합물과 접합시켜 접합부 반응층을 SEM 및 분석투과 전자현미경을 이용 분석 및 관찰하였고 이를 통하여 ZrO<sub>2</sub>/NiTi 접합부 반응층의 생성을 밝히고자 하였다. 특히 금속부위에 형성되는 다양한 조성을 갖는 새로운 상에 대한 분석 및 이를 통한 반응 형성기구 규명을 시도하였다.

#### 2. 실험방법

##### 2.1. 시편제조

3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 안정화 ZrO<sub>2</sub>(3Y-TZP) 분말 성형체를 1600°C에서 2시간 소결하여 99% 이상의 밀도를 갖는

직경 12.5 mm의 원주형 소결체를 제조하였다. 소결체는 최종 1 μm의 다이아몬드 연마제로 연마하여 평균 표면 거칠기를 0.08 μm를 갖도록 하였다. NiTi의 경우 Ni와 Ti를 각각 칭량하여 석영관에 밀봉한 후 유도가열하여 직경 12.5 mm를 갖는 봉상 시편을 제조하였고 이를 0.3 mm의 두께로 절단하여 절단면을 최종 0.3 μm의 알루미나 연마제로 연마하였다.

2.2. 지르코니아/NiTi 접합

연마된 각 시편은 초음파세척기를 이용 아세톤으로 세척한 후 흑연 볼드에서 ZrO<sub>2</sub>/NiTi/ZrO<sub>2</sub>의 형태로 넣어 1050°C, 1250°C 에서 각각 수 초간 또는 1 시간씩 1축 가압으로 접합시켰다. 이때 가해진 압력은 30 kg/cm<sup>2</sup>이었고 분위기는 10<sup>-3</sup> torr 이상의 진공을 유지시켰다.

2.3. 접합체의 계면관찰

접합체의 계면관찰을 위해 SEM을 사용하였고 반응층 분석을 위해 분석 TEM을 이용하였다. TEM 시편의 준비는 접합체면이 중앙에 오도록 직경 3 mm, 두께 200~300 μm의 원반형으로 절단하여 이를 다시 100~150 μm의 두께로 연마하였다. 이를 덤플러(Dimpler; South Bay model 515)를 이용 황동 연마휠에 7 μm, 1 μm의 다이아몬드 연마제로 연마한 후 최종 1/4 μm의 다이아몬드 연마제로 중앙부위의 금속이 빛을 투과시키는 정도 또는 그 이상으로 연마하였다. 덤플된 시편은 다시 이온밀러(Ion Miller; Gatan Dual Ion Mill model 600)을 이용 TEM 관찰이 가능한 두께로 연마한 후 탄소 증착시켜 관찰하였다. 이온 밀러를 사용 연마하는 경우 이온건(Ion Gun)의 아르곤 프라즈마 강도는 가속전압 4 KV, 전류 0.5 mA의 값으로 조작하였다. 덤플된 정도에 따라 초기 30분 내지 1 시간은 20°의 각도에서 연마하였고 마지막으로 10°의 각도에서 30분에서 2시간 연마

하였다. 밀링시 지르코니아와 금속간의 차별침식을 막기 위해 초기의 약 30분간을 제외하고는 Fig. 1과 같이 이온빔(Ion Beam)의 중앙부위가 세라믹에 집중되도록 고정시켜 연마하였다.

3. 실험결과

3.1. 주사전자현미경을 통한 계면관찰

접합부 반응층 조직은 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 접

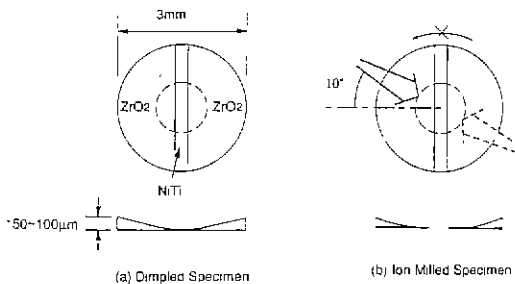


Fig. 1. Schematics of TEM sample preparation (a) dimpled specimen and (b) ion milled specimen.

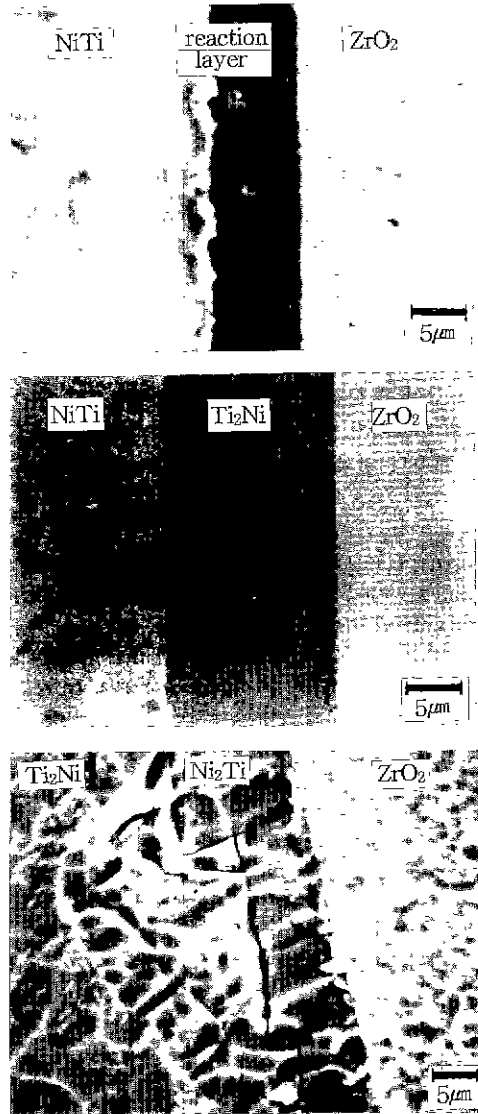


Fig. 2. SEM photographs of bonded at (a) 1050°C, 1/2 hr, (b) 1250°C, a few seconds and (c) 1250°C, 1/2 hr.

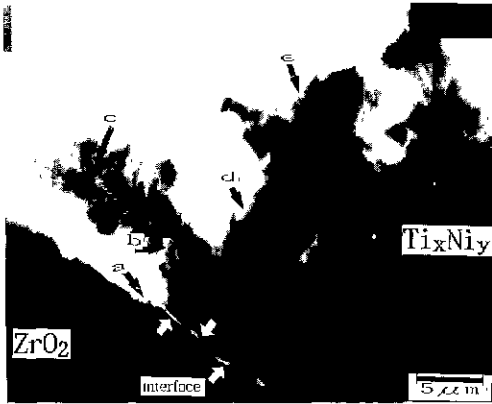


Fig. 3. TEM micrograph of interface bonded at 1050°C, 1/2 hr.

합온도에 따라 다른 양상을 보였다. 즉 1050°C에서 접합시킨 경우 3개의 서로 구분되는 반응층을 1250°C에서 수 초간 접합시킨 경우 단층의 반응생성물을 갖는 것을 확인하였다. 또한 1250°C에서 접합시간을 1/2시간 유지시킨 경우 금속 반응층에 새로운 상을 형성하는 것을 관찰하였다.

### 3.2. 분석 투과전자현미경을 통한 관찰 및 분석

Fig. 3에 1050°C에서 30분간 접합시킨 시편의 TEM 사진을 나타내었다. 연마된 정도의 차이에 따라 나타난 윤곽이 그림2의 서로 구분되는 반응층과 일치함을 알 수 있다. 시편상의 상이한 부분에 대한 TEM-EDX(2000 FX, JEOL & LINK EDX) 분석을 행한 결과를 Fig. 4에 그리고 해당부위에 대한 제한 영역회절 및 암시야상을 Fig. 5에 나타내었다. TEM 회절 및 TEM-EDX 분석 결과로부터 표면부위의 반응생성물은 ZrO<sub>2</sub>에 근접하여 Ti산화물, Ni<sub>3</sub>Ti, Ti<sub>2</sub>Ni 그리고 조성의 변화가 있는 NiTi의 순서로 된 것을 확인하였다.

접합온도나 반응시간이 길어지는 경우 접합부조직에 변화가 생겨서(Fig. 2b) Ti산화물 반응층이 사라지게 된다. 1250°C에서 수초간 유지시켜 접합시킨 시편의 TEM 사진을 Fig. 6에 나타내었다. 접합부 지르코니아는 정방정상으로 확인되었고 접합부 금속은 제한영역 회절 분석 결과 Ti<sub>2</sub>Ni로 확인 되었다. 그러나 접합온도 1250°C에서 1시간 유지시키는 경우 접합부 반응층 금속에 새로운 조성(62 atomic % Ni, 35 atomic % Ti)을 갖는 Ni<sub>2</sub>Ti상이 석출되며 접합부 세라믹스는 단사정지르코니아인 것을 Fig. 7, 8을 통하여 알 수 있으며 또한 그림2를 통하여 확인 할 수 있다. Fig. 7에 ZrO<sub>2</sub>와 금속접합부

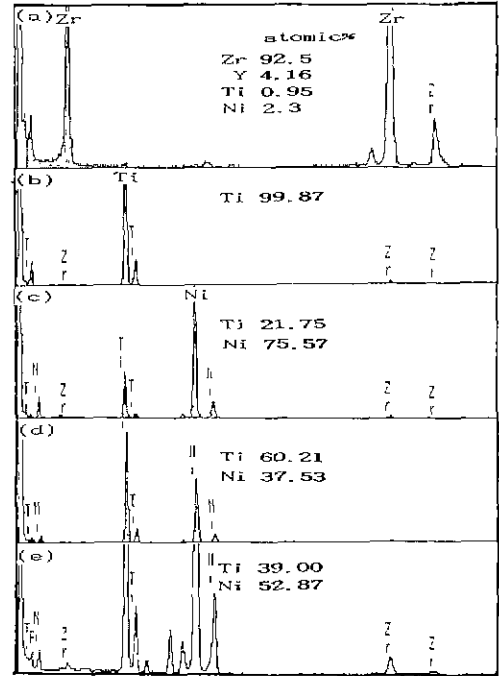


Fig. 4. TEM-EDX analyses on points in Fig. 3.

사진과 특정부위 고배율 사진을 나타내었고 Fig. 8에 해당부위에 대한 TEM-EDX 분석 및 회절 분석결과를 나타내었다. 이들은 정량분석 결과 각기 Ni<sub>3</sub>Ti 및 Ti<sub>2</sub>Ni의 화학양론비에서 소량 벗어나나 제한영역회절(SADP) 결과에서 Ni<sub>2</sub>Ti 및 Ti<sub>2</sub>Ni임을 확인하였다.

## 4. 고찰

### 4.1. Ti 산화물의 거동

Ti 산화물은 Ti를 함유하는 금속과 세라믹과의 접합에서 관찰되며 이는 세라믹과의 반응성을 촉진시킨다. 접합강도면에서 볼 때 TiO<sub>2</sub>보다는 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가, 이보다는 TiO의 형성이 접합강도 증진에 바람직한 것으로 알려져 있다<sup>2)</sup>. 이는 Ti산화물의 경우 700°C를 경계로 보호산화막에서 비보호산화막이 형성되는 것으로 이해될 수 있다. 본 연구에서는 1050°C에서 접합시키는 경우 Ti산화물층이 잘 발달된 것을 관찰할 수 있었으나 1250°C로 접합온도가 높아지는 경우 Ti 산화물을 관찰할 수 없다. 이는 Ti 산화물 형성에 관여하는 산소의 공급으로 설명될 수 있다. 즉 반응초기에는 높은 산소 이온 이동도를 갖는 ZrO<sub>2</sub>에서 공급되는 산소에 의해 높은 활성을 갖는 Ti가 산화되어 Ti산화물을 형성한다. 접합이 진공 및 탄소물

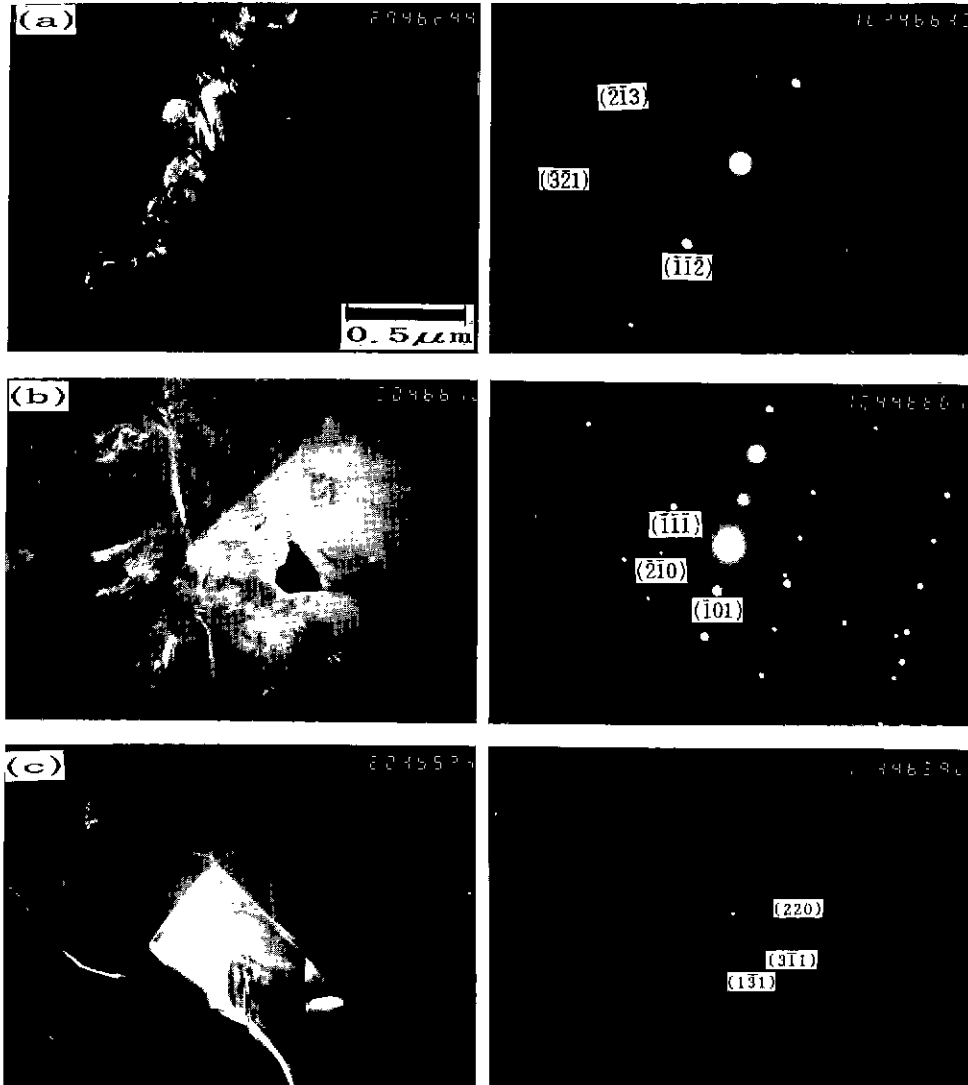


Fig. 5. SAD patterns and dark field image of (a) t-ZrO<sub>2</sub>, (b) TiO and (c) Ti<sub>3</sub>Ni correspond to a, b, and d in Fig. 3.

드내에서 행하여지므로 시편은 지속적인 환원분위기에 놓이게 되어 ZrO<sub>2</sub>의 환원이 일어나고 이에 따른 산소 공급의 저하로 형성되는 Ti산화물층의 두께는 포화되었다가 다시 사라지는 것으로 사료된다. Ti산화물의 형성이 ZrO<sub>2</sub>에 기인한다는 것은 다음 실험으로 확인할 수 있었다. 즉 충분히 환원시킨 지르코니아 시편을 Ti산화물 형성이 가장 활발한 온도에서 접합시키는 경우 계면에서 Ti산화물을 발견할 수 없었다. 접합계면에서 Ti산화물의 소멸은 점진적이지 않고 갑자기 사라져 버린다. 이는 접합중 형성되는 액상과 관계있는 것으로 고찰된다. 접

합반응중 형성되는 미량의 Ti<sub>3</sub>Ni 액상은 높은 산소 용해도를 갖으며<sup>3)</sup> 따라서 형성된 액상에 용이하게 Ti산화물이 용해되어 계면에서 사라지는 것으로 사료된다. 계면에서 Ni의 산화물이 관찰되지 않는 것은 지르코니아로의 Ni 확산보다는 Ni와 Ti의 산소친화력 차이에 따른 선택적인 산화로 설명될 수 있다. 지르코니아로 확산하는 Ni의 양이 Ti산화물을 형성시킬 만한 많은 양이 아니며 또한 반응초기 관찰되는 Ti산화물에 인접한 Ni<sub>3</sub>Ti상으로부터 NiTi에서 Ti원소의 차별적인 이동이 있었음을 알 수 있다.

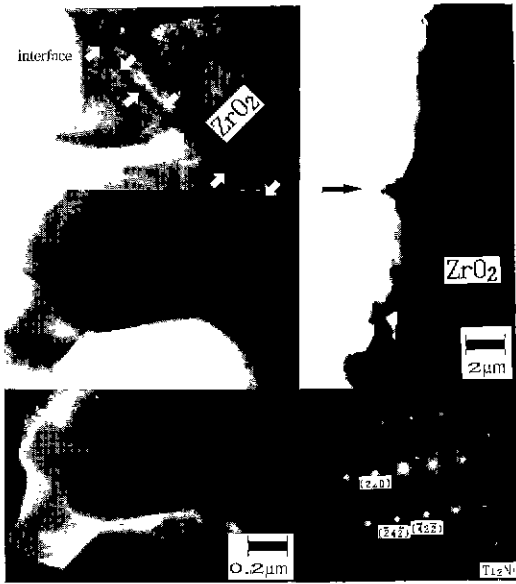


Fig. 6. TEM micrograph of interface bonded at 1250°C, a few seconds.

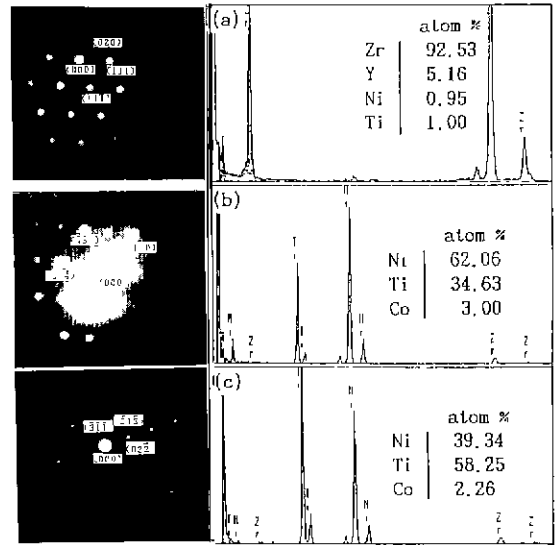


Fig. 8. TEM-EDX analyses on points (a) m-ZrO<sub>2</sub>, (b) Ni<sub>2</sub>Ti and (c) Ti<sub>2</sub>Ni in Fig. 7.

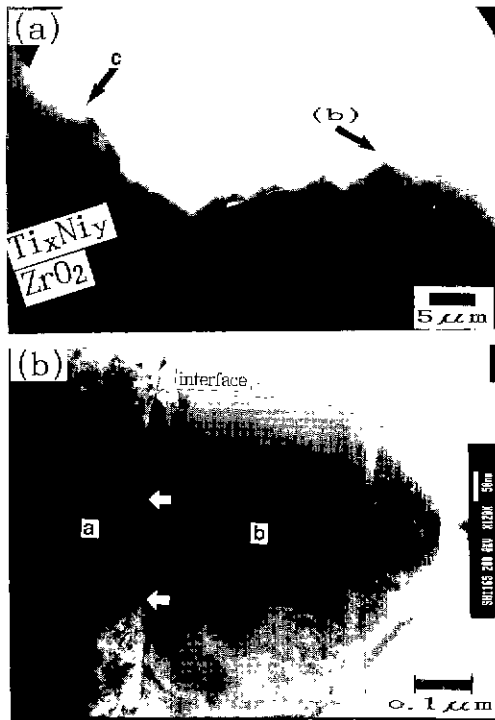


Fig. 7. TEM micrograph of interface bonded at 1250°C, 1 hr (a) low magnification and (b) high magnification.

#### 4.2. Ti<sub>x</sub>Ni<sub>y</sub>의 형성

본 연구에서는 접합계면에 출발물질 NiTi의 조성에서 벗어나는 새로운 금속간 화합물 Ti<sub>2</sub>Ni 및 Ni<sub>2</sub>Ti를 비롯한 다양한 조성비를 갖는 Ni와 Ti의 금속간 화합물이 관찰되었다. NiTi만을 단독으로 낮은 산소분압하에서 산화시키는 경우 이러한 상분리 현상을 관찰할 수 없었다. 따라서 이러한 새로운 금속간 화합물의 형성은 ZrO<sub>2</sub>와 금속간의 반응, 접합반응후 계면에 유발되는 응력에 의한 상변태 그리고 불균일한 확산에 의한 NiTi내의 조성변화에 의한 상변태등에서 원인을 찾을 수 있다. Wasilewski 등<sup>2)</sup>에 의한 NiTi의 상태도 연구에서 1 : 1의 조성에서 벗어나는 경우 미량의 Ti<sub>2</sub>Ni 액상이 형성됨을 보여주었다. 즉 본 연구에서도 접합계면부에서 Ni원소의 확산에 의해서 또는 Ti의 산화물 형성등에 의해 NiTi의 조성 불균일 영역이 발생하고 여기에서부터 Ti<sub>2</sub>Ni상이 형성되었음을 예상할 수 있다. 이는 액상이 형성될 수 있는 1250°C, 1050°C에서 수 초간 접합시킨 시편에 나타나는 Ti<sub>2</sub>Ni 형성의 주 원인으로 생각할 수 있다.

이와 함께 접합온도에서 접합후 냉각시키는 과정에서 접합부 금속에는 인장응력이 세라믹에는 압축응력이 걸리게 된다. W.J. Buehler 등은<sup>5)</sup> 기계적 응력이 NiTi의 상변태에 미치는 연구에서 인장응력을 받는 부위에 Ti<sub>2</sub>Ni가 압축응력을 받는 부위에 Ni<sub>3</sub>Ti가 형성됨을 보고하였다. 따라서 인장응력이 존재하는 금속계면에 인장응력을 최소화하기 위해 Ti<sub>2</sub>Ni의 형성이 촉진되었음을 예

상할 수 있다.

Ti<sub>2</sub>Ni 액상이 형성되는 1250°C 에서 1시간 유지시켜 접합시키는 경우 ZrO<sub>2</sub>에 근접하여 형성되는 상은 Ni이 풍부한 Ni<sub>2</sub>Ti의 조성을 갖는다. 이는 Ti<sub>2</sub>Ni 액상중에서 ZrO<sub>2</sub> 위에 에너지적으로 안정한 Ni<sub>2</sub>Ti의 새로운 상이 핵생성 및 성장의 반응으로 발달된 것으로 사료된다.

### 5. 결 론

ZrO<sub>2</sub>와 금속간 화합물 NiTi를 접합시켜 생성된 반응층을 분석하였고 그들의 생성 기구를 규명하였다. 1050°C 에서 접합시키는 경우 접합부에 Ti의 산화물이 관찰되었으며 이의 형성은 ZrO<sub>2</sub>에서 공급되는 산소에 의한 것으로 사료된다. 또한 접합온도의 증가로 인해 Ti산화물은 소멸되는데 이는 미량 형성되는 Ti<sub>2</sub>Ni에 용해되어 제거되는 것으로 사료된다.

Ti<sub>2</sub>Ni의 형성은 조성변화에 따른 액상의 형성, 계면에 유발되는 응력의 최소화와 연관 있는 것으로 고찰된다.

### 감사의 글

본 연구는 91년도 교육부 신소재분야 연구지원(Minis-

try of Education Research Found for Advanced Materials)에 의하여 이루어졌으며 이에 감사드립니다.

### REFERENCES

1. 김영정, 김 환, "ZrO<sub>2</sub>와 NiTi 합금의 고상접합: (I) 접합의 최적 조건 및 접합강도," 한국요업학회, **28**, 8(654), 1991.
2. A.J. Moorhead, H.M. Henson and T.J. Henson, "The Roll of Interfacial Reactions on the Mechanical Properties of Ceramic Brazements," in Ceramic Microstructures '86 Role of Interfaces, Materials Science Research Vol. 21, edited by J.A. Pask and A.G. Evans (1986).
3. M.V. Nevitt, "ch. 13 Miscellaneous Structures of Fixed Stoichiometry," in Intermetallic Compounds, edited by J.H. Westbrook.
4. R.J. Wasilewski, S.R. Butler, J.E. Hanlon and D. Worden, "Homogeneity Range and the Martensitic Transformation in NiTi," *Metallurgical Transactions*, Vol. **2**, p 229, Jan. 1971.
5. W.J. Buehler, J.V. Gulfrich and R.C. Wiley, "Effect of Low-Temperature Phase Changes on the Mechanical Properties of Alloys Near Composition TiNi," *Journal of Applied Physics* Vol. **34**, No. 5, p1475, May 1963.