

소결법에 의한 ZrO_2 /Metal계 경사기능재료에 관한 연구(III)

정연길 · 최성철 · 박철원*

한양대학교 공과대학 무기재료공학과

*한양여자전문대학 도자기공예과

(1995년 7월 18일 접수)

A Study on Zirconia/Metal Functionally Gradient Materials by Sintering Method (III)

Yeon-Gil Jung, Sung-Churl Choi and Cheol-Won Park*

Dept. of Inorg. Mater. Eng., Hanyang Univ.

*Dept. of Ceramic Art, Hanyang Women's Junior College

(Received July 18, 1995)

요 약

TZP/SUS계 및 ZT/SUS계 경사기능재료(FGM)를 Ar 분위기 하에서 상압소결로 제조하였다. 제조 시 금속과 세라믹스의 소결거동 및 수축률 차에 기인하는 warping, frustrum formation, splitting, cracking 등의 소결결함을 ZrO_2 의 입자크기와 상 형태를 조정함으로써 제어할 수 있었다. 제조된 FGM의 세라믹스와 금속에서 발생하는 잔류응력을 X-ray 회절법을 사용하여 측정하였다. 그 결과 잔류응력은 조성 경사층의 두께와 수가 증가함에 따라 완화되었으며, TZP/SUS계 FGM에서는 소결거동의 차와 세라믹스 단계에서의 균열발생 등으로 불규칙한 응력 상태를 나타내었다. ZT/SUS계 FGM에서는 단사정 ZrO_2 의 상변태 시 수반되는 부피팽창에 의해 세라믹스 단계에 압축응력이 형성되었으며, 열팽창계수 차에 의해 금속 측으로 일어나야 하는 warping의 억제로 인해 금속 단계에서도 압축응력이 형성되었다. 결국 출발물질들 간의 소결거동 및 수축률 차이를 억제시킴으로써 제조 시 발생하는 소결결함과 잔류응력을 제어할 수 있었으며, 이러한 잔류응력은 조성 경사층의 두께 및 수에 영향을 받는다는 것을 알 수 있었다.

ABSTRACT

TZP/SUS- and ZT/SUS-functionally gradient materials (FGM) were fabricated by pressureless sintering in Ar-atmosphere. The sintering defects such as warping, frustrum formation, splitting and cracking which originated from shrinkage and sintering behaviors of metal and ceramics different from each other could be controlled by the adjustment with respect to the particle size and phase type of zirconia. The residual stresses generated on the metal and ceramic regions in FGM were characterized with X-ray diffraction method, and relaxed as the thickness and number of compositional gradient layer were increased. The residual stress states in TZP/SUS-FGM have irregular patterns by means of the different sintering behavior and cracking at ceramic-monolith. While in ZT/SUS-FGM, compressive stress is induced on ceramic-monolith by the volume expansion of monoclinic ZrO_2 at phase transformation. Also, compressive stress is induced on metal-monolith by the constraint of warping which may be created to the metal direction by the difference of coefficient of thermal expansions. As a consequence, it has been verified that the residual stress generated on FGM is dominantly influenced by the thickness and number of compositional gradient layer, and the sintering defects and residual stress can be controlled by the constraint of the difference of shrinkage and sintering behaviors of each component.

Key words: Functionally gradient materials (FGM), Sintering defects, Residual stresses, X-ray diffraction method, Sintering behavior

1. 서 론

최근의 급속한 기술발전으로 인하여 21세기 에너지 및 전자기 관련 산업에서는 소재의 복합 기능성 및 극한 환경 하에서 사용 가능한 열차단성, 내열충격성 그리고 높은 신뢰성 등의 첨단기능이 강화된 신소재 개발이 요구되고 있다. 그러나, 이러한 재료들에서 요구되는 제반 특성들은 종래의 균질재료(일반 기능성 재료)에서는 동시에 부여될 수 없으며, 따라서 최근 몇년 전 부터 재료의 다 기능성을 위해서 nano-composite 및 fine-composite 화가 연구되고 있다¹⁻⁴. 한편, 초 고온재료의 응용을 위해 금속과 세라믹스의 접합에 관한 연구도 활발히 진행되고 있으나, 접합재료들은 재료의 열응력에 큰 영향을 미치는 내열강도 등을 극복하기 위해서 해결해야 할 문제점이 많다⁵⁻⁷.

이러한 점들을 고려하여 열적 특성 및 기계적 특성이라는 두 요구조건을 충족시키기 위해 조성 및 구조를 연속적으로 변화시켜, 재료 간의 불연속성을 극소화하여 coating이나 접합재료에서의 이상계면(異相界面)을 없앤다는 새로운 개념이 제안되었으며, 이것을 경사기능재료(Functionally Gradient Materials : 이하 FGM이라 약함)라 한다. 즉, FGM은 복합재료와 같은 형태로 내열성과 고인성 등 기존의 균질재료에서는 만족될 수 없었던 두가지 이상의 기능을 동시에 부여시킬 수 있는 양극성 재료이다^{8, 12}.

일반적으로 상압소결에 있어서의 소결거동은 ① 소결 개시 온도, ② 승온과정에 있어서 소결속도의 변화 그리고 ③ 최종 수축량으로 특징지을 수 있다. FGM의 경우 이로 인해 발생하게 되는 소결결합들을 제어하기 위해서는 이들 세가지 점을 전 조성범위에서 일치시켜야 한다¹⁴. 이러한 세가지 점을 제어하기 위한 방법으로는

현재 ① 원료분말의 입자크기 및 상 형태의 조정, ② 혼합조건의 조정, ③ 압력부가, 및 ④ 온도경사 부가하는 것들이 제안되고 있다^{13,14}. 따라서 본 연구에서는 FGM의 제조기술 확립 및 제조 시 발생하는 잔류응력 완화를 위해 다양한 FGM 제조방법들 중 소결법(분말성형법)으로 세라믹스 분말의 입자크기와 상 형태를 달리하면서 FGM을 제조하였다. 또한 이를 실제 응용분야에 확대, 적용하기 위해 ZrO_2 의 입자크기 및 상 형태를 조정하여 제조한 다양한 종류의 FGM에서 형성되는 소결결합과 이 때 발생하는 잔류응력을 X-ray 회절법¹⁵⁻¹⁷을 이용하여 비교, 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 출발물질 및 제조과정

본 연구에서는 열차단성, 내마모성 및 내식성이 우수한 3 mol% Y_2O_3 를 함유한 정방정 지르코니아 다결정체(Tetragonal Zirconia Polycrystal : 이하 TZP로 약함, Tosho Corp., 99.9%)와 세라믹스와 금속분말의 소결거동 및 수축을 차이를 조절하기 위해 단사정과 정방정 지르코니아의 혼합분말[50 vol% 단사정 지르코니아 다결정체(Monoclinic Zirconia Polycrystal, Imperial Polychemicals Corp., USA, SC30, 99%)+50 vol% TZP]을 세라믹스의 출발물질(ZT로 칭함)로 선택하였으며^{13,18,19}, 고온에서 내산화성, 강도 등이 우수하여 내부식 재료로 많이 이용되고 있는 stainless steel 304(Nilaco Corp., 99.8% : 이하 SUS로 약함)을 금속분말로 사용하였다²⁰. 그리고 이들 각각에 대한 특성은 Table 1에서 나타내었다. 시험편의 제작은 분말아금법을 응용하였으며^{9,11,21-23}, 그에 대한 제작 공정도는 Fig. 1에서 자세히 나타내었다. TZP와 SUS 및 ZT와 SUS 혼합분말을 SUS의 조성구

Table 1. Properties of Raw Materials.

Properties Materials	Melting point (°C)	Density (10^3 kg/m ³)	Mean coefficient of thermal expansions ($10^{-6}/^{\circ}C$)	Modulus of elasticity (GPa)	Poisson's ratio	Mean particle size (μm)	Specific surface (m ² /g)
TZP*	2719	6.05	9.6 (20~400°C) 11.8 (20~1000°C)	186 (20°C)	0.31	0.3	15.8
MZP*	2677	5.56	6.5 (20°C)	210 (20°C)	0.3	2~10	1~2
SUS***	1400~1450	8.06	17.2 (20~100°C) 18.4 (20~538°C)	193 (20°C)	0.3	3~7	—

*3 mol% Y_2O_3 -doped Tetragonal Zirconia Polycrysta, **Monoclinic Zirconia Polycrystal, ***Stainless Steel 304.

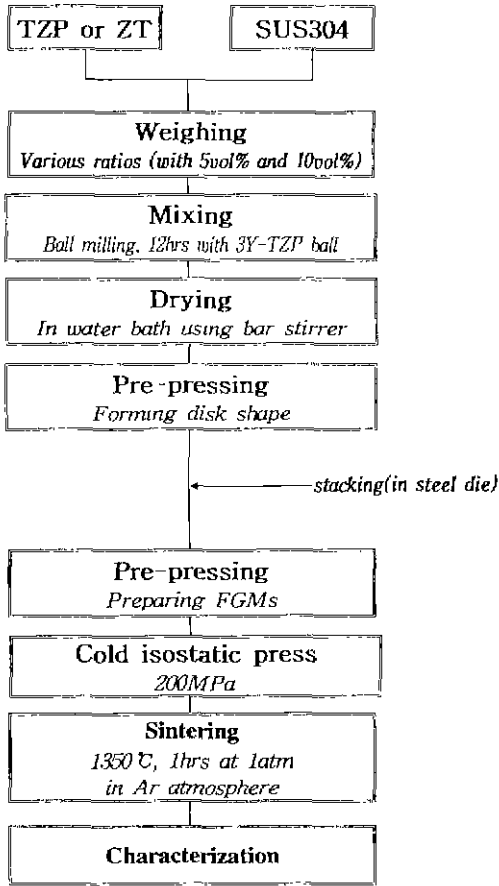


Fig. 1. Schematic diagram of experimental procedure.

배가 5 vol% 및 10 vol%가 되도록 평량하여 3Y-TZP 분을 혼합분쇄 볼로 2-propanol을 습식용매로 이용하여 12시간 동안 습식 혼합분쇄하였으며, 그 후 세라믹스로 사용한 TZP와 ZT는 각각 0.13 μm와 4.12 μm, 금속으로 사용한 SUS는 5.02 μm의 평균입경을 얻을 수 있었다. 건조공정을 거친 분말을 마노유발에서 분쇄한 후, disk 형태의 1차 steel die에서 형태만을 유지할 수 있을 정도 (≤0.2 ton/mm²)로 각 조성별로 성형체를 제작하였으며, 이 때 금속의 부피분율이 85 vol% 이상에서는 성형성 향상을 위해 0.5 wt%의 PVA를 첨가하여 1차 성형체를 제조하였다. 이 때 각 성형체의 두께를 0.5 mm와 1 mm의 두가지로 제조하였으며, 이렇게 제조한 각 조성의 성형체를 2차 steel die에 각각 5 vol%, 10 vol%, 50 vol% 그리고 100 vol%의 조성구배를 두고 적층하여 가압(≤0.5 ton/mm²) 성형한 후 냉간 정수압 성형(Cold Isostatic Press : CIP)을 행하여 최종의 FGM 성형체를 제조하였

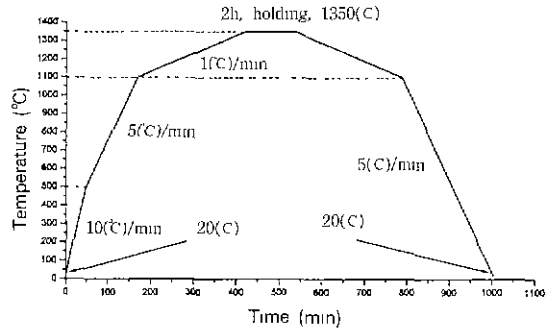


Fig. 2. Sintering schedule of TZP/metal and ZT/metal system for sinterability and residual stress reduction.

다. FGM은 조성을 경사화시키는 방법에 따라 다음과 같이 세가지로 다시 분류할 수 있다: 세라믹스와 금속의 조성을 연속적으로 변화시켜 제조하는 functionally gradient plate(FGP), 금속이나 세라믹스의 단체 위에 금속과 세라믹스의 조성을 경사적으로 변화시켜 적층하는 functionally gradient coating(FGC) 그리고 세라믹스와 금속 단체를 조성이 경사화 된 중간층으로 접합시키는 functionally gradient joint(FGJ). 따라서 이러한 세가지 형태의 FGM을 TZP/SUS제 및 ZT/SUS제로 제조하였으며, FGC와 FGJ의 경우는 세라믹스와 금속 단체의 성형체 두께를 약 6~8 mm 정도로 제조하였다. 제조된 TZP/SUS제 및 ZT/SUS제 성형체(접합재료 및 FGM)를 Ar 분위기 하의 tube 로에서 1350°C, 2시간 유지하는 조건으로 소결하였으며, 잔류응력 완화 및 소결밀도 증진을 위해 Fig. 2의 schedule에 따라 승온과 냉각을 행하였다. 이와는 별개로 각 조성에 대한 소결거동의 관찰과 수축율의 측정을 위해 각 조성의 성형체를(TZP/SUS, ZT/SUS 복합체) 50°C 간격으로 1350°C까지 소결하여 각 온도에서의 수축률 변화를 관찰하였다.

2.2. 특성분석

각 조성의 시험편에 대해 금속의 부피분율에 따른 밀도변화를 KSL 3114에 의거하여 측정하였으며, 제조된 FGM과 접합재료의 미세구조 및 소결결합 등을 관찰하기 위해 광학현미경(Leica, Reichert Metaplan 2). 전자주사 현미경(SEM, Jeol J-Sm-3c) 그리고 입체현미경(Stereoscope, Olympus, Japan)을 이용하였다. 시험의 제조과정 중 발생하는 잔류응력의 형태를 Vicker's hardness testes (model DVKH-1, Japan)을 이용하여 단상의 세라믹스와 FGM의 세라믹스 단체에 대해 관찰하였으며, X-선 회

Table 2. X-ray Elastic Constants of Metal and Ceramic and X-ray Diffraction Conditions for Residual Stress Measurement.

Method \ Material	ZrO ₂ (TZP)	SUS
Characteristic X-ray	Cr K _α	Cr K _α
Diffraction plane	ZrO ₂ (331)	SUS304 (220)
Diffraction angle (deg)	155.7	128.7
Filter	Ni	Ni
Fixed time	70	60
Young's modulus (kgf/mm ²)	21836	19600
Poisson's ratio	0.31	0.28
Stress constant	-31.301	-64.13
Tube voltage (kV)	30	
Tube current (mA)	35	
Measurement system	Ordinary goniometer	
Slit (mm)	1	

절법을 이용하여 TZP/SUS계 및 ZT/SUS계 각각에 대해 세라믹스(TZP)와 금속 단체에서 발생하는 잔류응력을 집합재료와 FGM에 대해 비교, 분석하였다. 이러한 X-선 잔류응력 측정법은 ① 응력의 비파괴적인 측정이 가능하며, ② 표면층의 내부응력이 측정되고, ③ 측정대상 표면적이 작아도 되며, ④ 특정 상의 결정입자를 선택하여 그에 대한 응력을 측정할 수 있으며, ⑤ 재측이 비교적 간단하고 또한 정량적으로 측정된다는 등의 잇점이 있어 다양한 방면에 널리 이용되고 있다^{15,16}. 본 연구에서의 X-선에 의한 잔류응력 측정은 $\sin^2\psi$ 법¹⁷⁾을 이용하였으며, 5개의 tilt 각도($\psi=0^\circ, 10^\circ, 20^\circ, 30^\circ, 40^\circ$)를 사용하였다. X-선 잔류응력 측정은 X-선을 입사하는 각도에 따른 회절 peak의 위치변화를 통해 결정면 간격의 변이를 조사하여 이들의 변화를 tilt($\sin^2\psi$)에 따른 2θ 의 값으로 그래프로 나타낸다. 이에 대한 기본식은 다음과 같이 나타내어 진다.

$$\sigma_\psi = -\frac{E}{2(1+\nu)} \cot\theta \frac{\partial (2\theta)}{\partial \sin^2\psi} \quad (1)$$

이 그래프에서 모든 점들에 가장 근접한 직선을 최소 자승법(least square method)에 따라 긋고 이 직선의 기울기 $\left(\frac{\partial (2\theta)}{\partial \sin^2\psi}\right)$ 에 의해 strain(M)을 구하고, 특정한 회절면을 고려하면

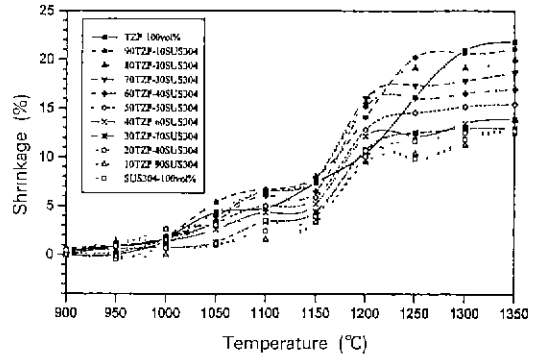


Fig. 3. Effect of metal volume fractions and sintering temperature on sintering shrinkage in TZP/metal composites.

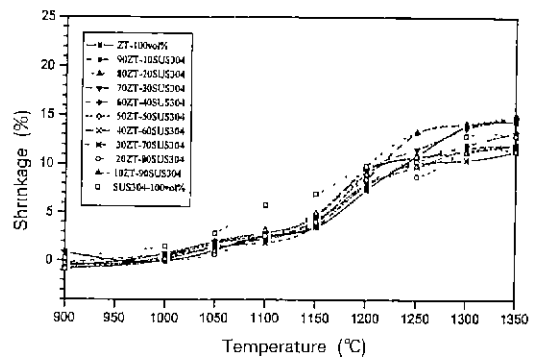


Fig. 4. Effect of metal volume fractions and sintering temperature on sintering shrinkage in TZP/metal composites. Adjustment of sintering shrinkage by controlling the partial size and phase type of zirconia.

$$\frac{E}{2(1+\nu)} \cot\theta = K \quad (2)$$

와 같이 상수 K로 되므로 ψ 방향의 응력 σ_ψ 는

$$\sigma_\psi = K \cdot M \quad (3)$$

으로 나타낼 수 있다. 이 때 기울기 M이 음수(-)값이면 인장응력이고, 양수(+)값이면 압축응력이 된다. 그리고 X-선 잔류응력 측정을 위한 X-선 회절 조건과 탄성정수를 Table 2에서 나타내었다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 소결특성 및 미세구조

FGM 제조를 위해 사용되는 두 물질의 분말성상이나

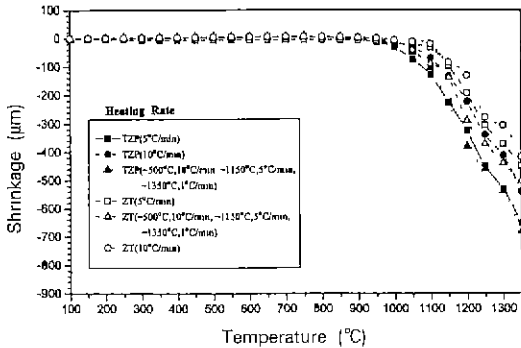


Fig. 5. Shrinkage behaviors of TZP and ZT with the change of sintering rates.

입자크기에 의해 각 조성에서의 수축율이나 소결거동 등은 달리 나타나게 되며, 이로 인해 일련의 조성들이 변화하는 FGM에서는 warping, frustrum formation, splitting, cracking 등의 다양한 소결결함들이 나타나게 된다. Fig. 3 및 4에서 금속의 부피분율에 따른 각 온도에서의 수축율 변화를 나타내었다. TZP를 세라믹스로 사용한 TZP/SUS계 복합체(Fig. 3)는 ZT를 사용한 ZT/SUS계 복합체(Fig. 4)의 경우 보다 전 온도 영역에서 조성의 변화에 따라 넓은 수축율 변화를 나타내었으며, 최종 수축율에서는 약 10%의 수축율 차이를 나타내었다. 이러한 수축율 차이는 결국 FGM에서의 소결결합을 유발시키는 원인이 된다. 한편, ZT를 세라믹스로 사용한 경우의 수축율 변화를 나타낸 Fig. 4에서는 전 조성에서 좁은 범위의 수축율 변화를 보이고 있으며, 소결속도를 달리하여 온도에 따른 수축율 변화를 나타낸 Fig. 5에서 ZT가 TZP보다 상대적으로 적은 수축율을 나타낸 것과 Fig. 6에서 나타낸 ZT의 냉각시 수반되는 약 3~4%의 부피팽창의 영향으로 금속과 세라믹스의 소결거동 및 수축율 차이에 의한 dimension 변화는 거의 나타나지 않았다. 금속의 부피분율에 따른 각 조성의 복합체에 대한 상대밀도 변화를 Fig. 7에서 나타내었으며, 소결온도의 증가에 따라 상대밀도는 미세하지만 증가하는 경향을 나타내었고 ZT/SUS계 복합체가 TZP/SUS계 복합체 보다 전반적으로 낮은 상대밀도를 나타내었다. 그러나 전반적으로 전 조성의 복합체에서 일정한 상대밀도를 나타내었으며, 이론밀도에 대한 상대밀도의 차를 기공율로 가정한다면 이러한 기공은 열충격성 및 열차폐성 등의 열적 특성을 향상시키며 잔류응력의 완화에도 영향을 미친다. 그러나 높은 기공율은 기계적 특성의 저하를 초래하므로 적절한 제어가 필요하다고 생각된다⁴⁾.

세라믹스로 사용한 ZrO₂의 상 형태 및 입자크기를

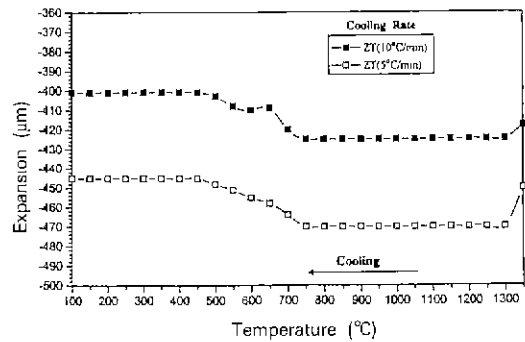


Fig. 6. Expansion behaviors of ZT from sintering temperature to 100°C with the change of cooling rates.

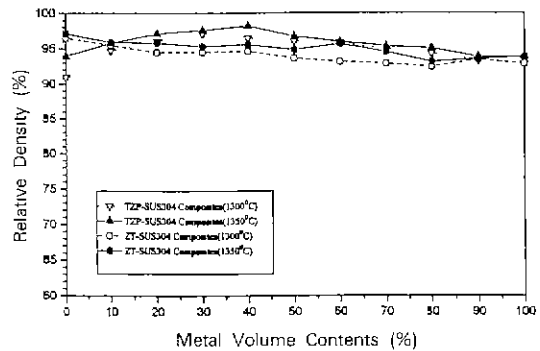


Fig. 7. Effect of metal volume contents and sintering temperature on relative density in TZP/metal and ZT/metal composites.

달리하면서 제조한 접합재료 및 FGM에서의 단면사진을 Fig. 8~10에서 나타내었다. 중간 층이 없이 직접 접합한 것과 하나의 중간 층(50 vol% 세라믹/50 vol% 금속)을 갖는 것의 경우에는 두 물질의 수축율 및 열팽창계수 차이로 인해 세라믹의 free surface에서 중심으로 원주 방향의 균열들이 형성되었으며, 이러한 균열발생은 TZP/SUS계와 ZT/SUS계 모두에서 나타났다.

Fig. 9에서 나타낸 9개의 중간 층을 갖는 TZP/SUS-FGM에서는 warping이 나타났으며, 층의 두께가 증가함에 따라 warping은 완화되었지만 금속 rich 부분(80 vol%의 금속)에서 splitting이 형성되었다. 이러한 warping 형성은 세라믹스와 금속 간의 수축율 차이로 인해 금속 보다 수축율이 약 10% 큰 세라믹 층으로 소결과정 중 warping이 형성되며 금속 부분에서는 소성변형(plastic deformation)에 의해 열응력을 감소시키는 방향으로 소결이 진행되기 때문이며, 금속 rich 부분에서의 split-

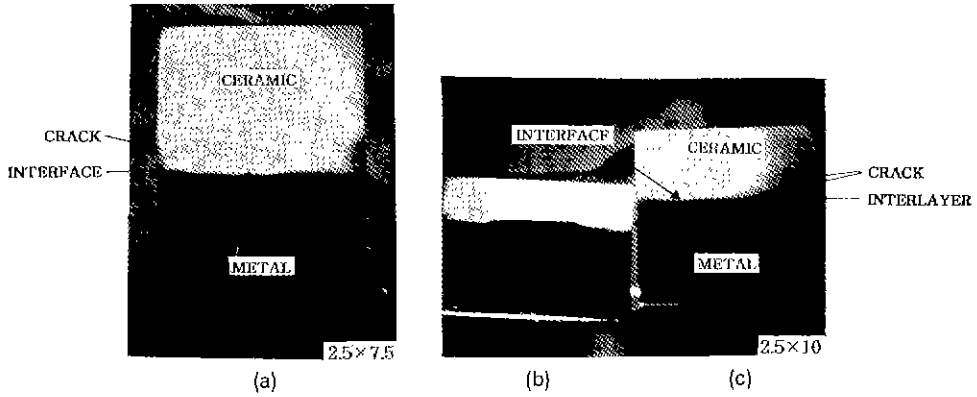


Fig. 8. Photographs of sintered samples.

- (a) Directly jointed TZP/SUS
- (b) TZP/interlayer/SUS having one interlayer (50 vol%-metal/50 vol%-TZP)
- (c) ZT/interlayer/SUS having one interlayer (50 vol%-metal/50 vol%-ZT)

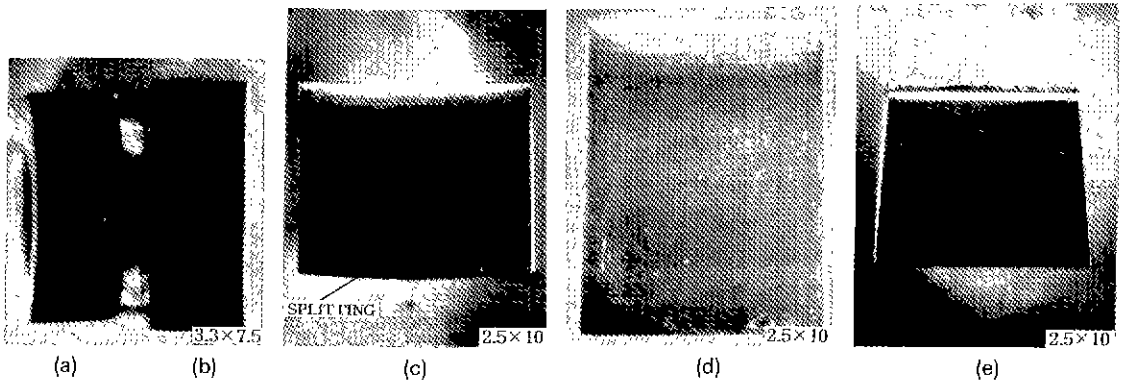


Fig. 9. Photographs of sintered samples.

- (a) TZP/SUS-FGP having 9 interlayers of thin thickness
- (b) ZT/SUS-FGP having 9 interlayers of thin thickness
- (c) TZP/SUS-FGP having 9 interlayers of thin thickness
- (d) TZP/SUS-FGP having 19 interlayers of thin thickness
- (e) ZT/SUS-FGP having 9 interlayers of thin thickness

ting은 소결체(FGP)가 냉각과정에서 열팽창계수 차로 인해 금속 측으로 warping이 일어나야 하지만 이미 세라믹 측으로 형성된 warping에 의해 구속되기 때문에 형성된다고 생각된다. 따라서 중간 층의 수가 증가하면 이러한 현상들은 나타나지 않았으며 약간의 warping만이 관찰되었다(Fig. 9(d)). 또한 층의 두께가 얇은 경우에는 소결과정 중에 일어나는 수축률 차이에 의한 영향이 냉각과정 중의 열팽창계수 차에 대한 영향보다 크게 되어 splitting은 나타나지 않았지만 상대적으로 심한 warping이 형성된 것으로 생각된다. 한편, ZT/

SUS-FGP에서는 TZP/SUS-FGP에서 나타난 warping이나 cracking은 관찰되지 않았다(Fig. 9(e)의 frustrum 형성은 polishing 과정 중에 형성된 것임). 이것은 Fig. 4의 수축률 변화에서 나타났듯이 두 물질의 수축거동이 유사하며 세라믹으로 사용한 ZT 층 단사정 ZrO_2 가 냉각 중 일으키는 상변태로 인한 부피팽창의 결과로 생각된다.

Fig. 10에서는 TZP/SUS- 및 ZT/SUS-FGP의 단면사진과 TZP/SUS-FGJ의 단면사진을 나타내었다. 여기에서도 TZP/SUS-FGP에서는 세라믹/금속 복합체 층과 금속 단체와의 경계면에서 splitting이 관찰되었고, 19개의 중

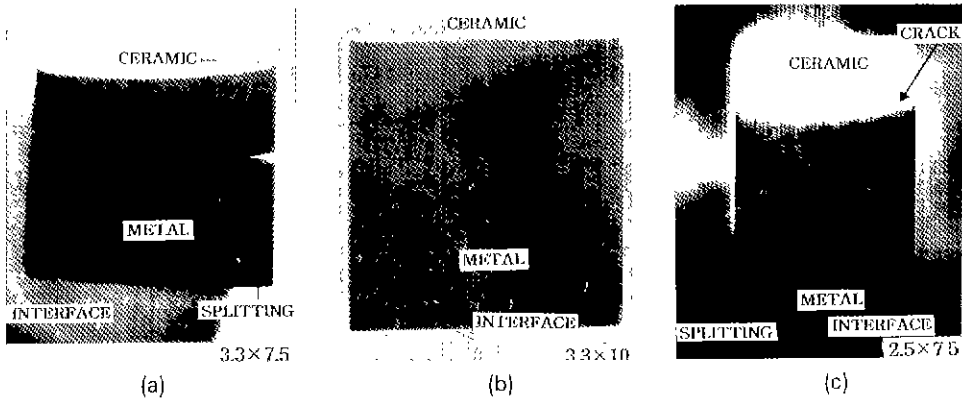


Fig. 10. Photographs of sintered samples.
 (a) TZP/SUS-FGC having 9 interlayers of thin thickness
 (b) ZT/SUS-FGC having 9 interlayers of thin thickness
 (c) TZP/SUS-FGJ having 19 interlayers of thin thickness

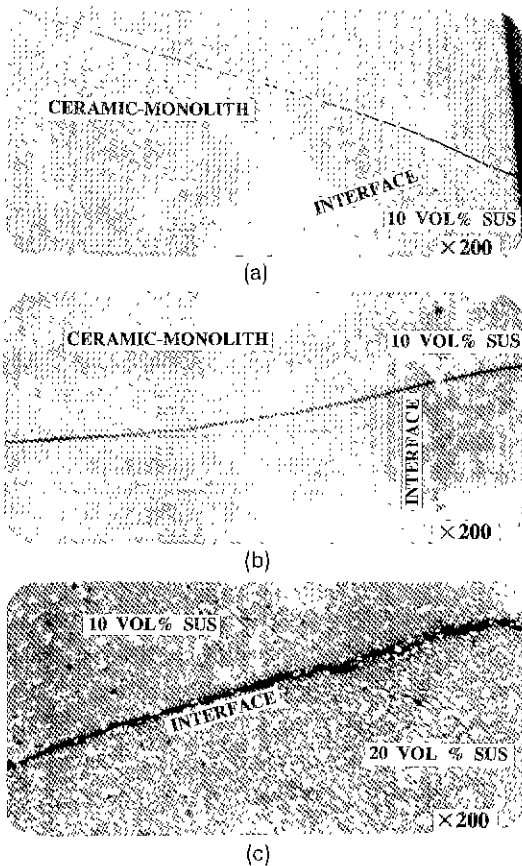


Fig. 11. Optical micrographs of crack generated in TZP/SUS-FGM: (a) TZP/SUS-FGP (9 interlayers), (b) TZP/SUS-FGC (9 interlayers) and (c) TZP/SUS-FGJ (interface between 10~20 vol% SUS).

간 층을 갖는 TZP/SUS-FGJ에 대한 단면사진에서도 역시 금속 rich 부분(80~85 vol%의 금속)에서 균열이 형성되었으며 세라믹 단체 부분에서도 원주방향의 균열들이 발생되었다. 그러나 ZT/SUS-FGC에서는 소결기동 및 열팽창계수 등의 물성 차이에 의한 결함이 관찰되지 않았다.

Fig. 11에서는 TZP/SUS계 FGM에서 형성된 균열들을 보여주고 있으며, 이러한 균열들은 앞에서 언급한 FGM의 제조 시 출발물질들 간의 소결거동 및 수축을 차와 냉각 시 형성되는 잔류응력에 기인하는 결과라고 할 수 있다. Fig. 12에서는 TZP/SUS-FGP를 예로 하여 FGM에 대한 조성 연속성을 나타내었다. FGP에서 조성구배가 5 vol%인 경우는 SEM 사진으로도 계면을 명확히 관찰할 수 없었으며, 10 vol%의 조성구배에서는 계면을 관찰할 수 있으나 계면에서 기지상들이 연속성을 나타내고 있었다.

3.2. 잔류응력 분석

FGM이나 접합재료의 제조 시 계면 및 재료내부에 형성되는 잔류응력은 출발물질들의 제반 물성 및 소결 시 형성되는 소결거동의 차이에 기인하며, 고온 세조공정에서 나타나는 특유한 성질이다. 이와 같은 잔류응력은 재료의 파괴에 지배적인 역할을 하여 극한 환경에서의 적용을 어렵게 하므로 잔류응력 분석은 재료의 적용 및 응용에 중요한 역할을 하게 된다^{9,13,24,25}. 특히, 본 연구에서는 FGM을 제조하여 종래의 접합재료에서 문제가 되어온 잔류응력에 의한 재료의 극한적인 파괴를 제어 하면서 세라믹스의 우수한 특성을 이용하여 다양한 용

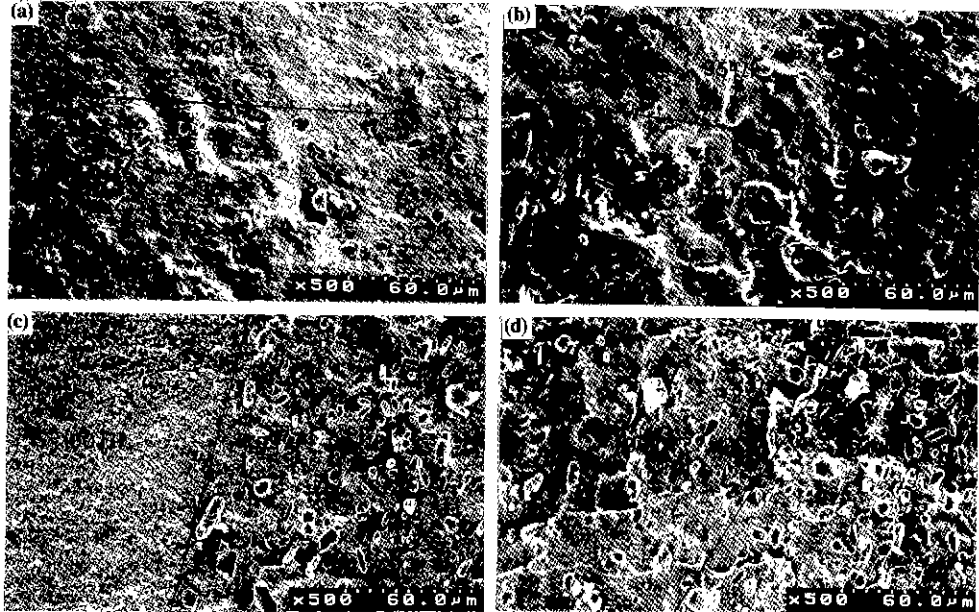


Fig. 12. Scanning electron micrographs of fracture surface in TZP/SUS-FGM with 5 vol% and 10 vol% variation: (a) 21 layers (interface between 100TZP and 95TZP-5SUS), (b) 21 layers (interface between 95TZP-5SUS and 90TZP-10SUS), (c) 11 layers (interface between 100TZP and 90TZP-10SUS) and (d) 11 layers (interface between 90TZP-10SUS and 80TZP-20SUS).

도로 응용하고자 하는 것이 목적이므로 indentation 법으로 세라믹스에 형성되는 응력분포의 형태를 비교 관찰하였으며, X-선 회절법으로 FGP 및 FGC의 세라믹스와 금속 단체에서 발생하는 잔류응력을 측정하였다.

Fig 13과 14에서는 단상의 세라믹스와 9층의 경사층을 갖는 FGM의 세라믹 단체 부분에서 indentation 후 나타나는 균열들의 진행상태를 나타내었다. 단상의 TZP와 ZT에서는 압흔의 네 꼭지점에서 유사한 크기로 균열들이 진행되었지만, FGM의 경우에는 층과 평행한 방향(radial direction)과 수직인 방향(axial direction)에서 균열 진행상태가 달리 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. 이와 같이 층에 수직인 방향 보다 평행한 방향에서의 균열 길이가 큰 것으로 층에 평행한 방향에는 압축응력이 수직인 방향에는 인장응력이 형성된다는 것을 예측할 수 있다. 이러한 방향에 따른 응력발생의 형태는 TZP와 ZT 모두에서 유사한 특성을 나타내었다.

X-선 회절법에 의한 잔류응력 측정은 세라믹스와 금속 단체에 대한 원주방향에서의 잔류응력을 측정하였다. 이때 세라믹스에서의 잔류응력은 TZP에서 유기되는 잔류응력이며 측정위치는 Fig. 15에서 나타낸 것과 같이 계면에서 인접한 면(interface)과 표면(surface)에서, 시편 전체에 대한 상대적인 위치는 중심(center)과 바깥쪽

(edge)에서 각각 측정하였다. 이러한 조건으로 원주방향에 대해 측정된 잔류응력을 세라믹스에 대한 것은 Table 3에, 금속에 대한 것은 Table 4에 각각 나타내었다. 우선, TZP/SUS 접합체의 경우를 보면 세라믹스에서는 전체적으로 압축응력이 형성되었으며, 각 위치에 따른 응력 변화는 세라믹스에 발생된 crack들에 의해 응력이 이미 완화됨에 따라 나타나는 결과로 생각된다. 그리고, 금속의 표면 중앙에서는 인장응력이 형성되었으며 그외의 금속에는 압축응력이 형성되었다. 이와 같은 결과는 세라믹스와 금속의 소결거동 및 수축율 차이로 발생하는 소결결함들과 세라믹스와 금속 간의 열팽창계수 차의 영향으로 생각된다. TZP/SUS-FGP의 세라믹스에서는 층의 수가 증가함에 따라 인장응력은 압축응력으로 변화되고, 압축응력은 더욱 증가되었다. 그리고 11 layer의 FGP에서는 세라믹스와 금속에서 각각 상반되는 응력상태가 나타났으며 이는 중간층 두께가 얇아서 서로의 응력들에 대해 영향을 받은 결과로 생각되며, 21 layer를 갖는 FGP는 중간층의 수가 증가함에 따라 11 layer의 FGP와는 달리 세라믹스와 금속에서 edge로 갈수록 압축응력이 증가하는 응력상태를 나타내었다. 그리고 TZP/SUS-FGC의 금속에서는 interface와 surface에서 모두 압축응력이 형성되었고 center와 edge에서

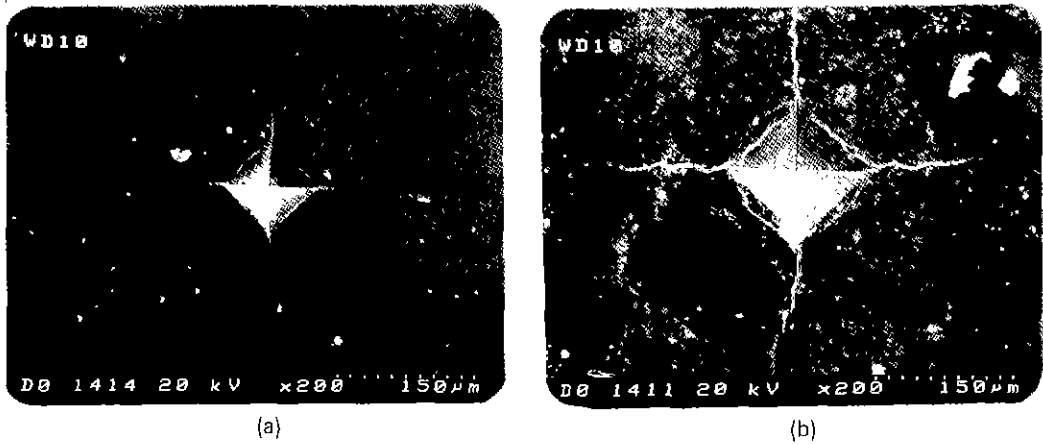


Fig. 13. Scanning electron micrographs of the radial cracks developed on TZP- and ZT-monolith: (a) TZP and (b) ZT.

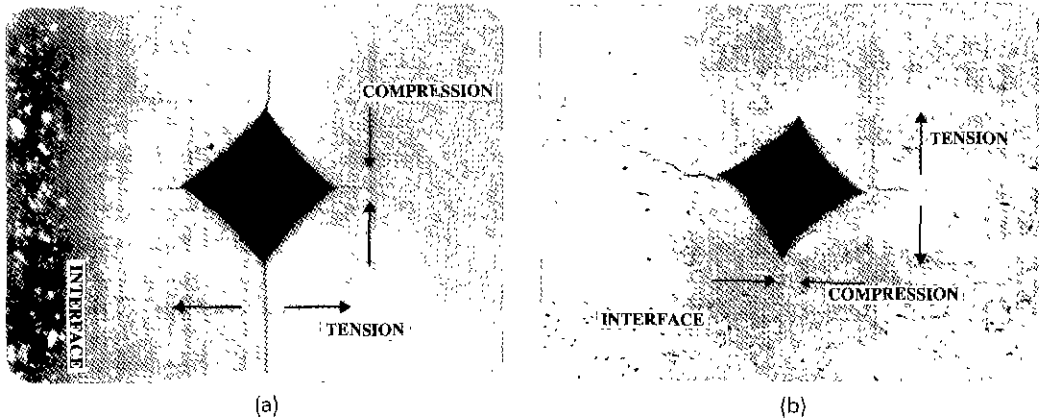


Fig. 14. Optical micrographs of the radial cracks developed on the ceramics regions of TZP/SUS- and ZT/SUS-FGM: (a) TZP/SUS-FGM and (b) ZT/SUS-FGM.

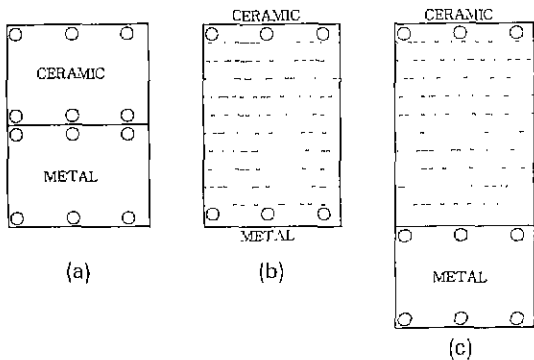


Fig. 15. Schematics of the positions in each specimen measured with X-ray diffraction method. (a) Directly jointed material, (b) FGP and (c) FGC

상반되는 경향을 나타내었으며, 세라믹스의 center에서 형성된 인장응력은 소결과정 중 세라믹스 측으로 형성된 warping과 냉각 시 열팽창계수 차에 의해 금속 측으로 warping이 형성될려는 응력의 상호작용에 의한 것으로 결국은 Fig. 10(a)와 같이 금속 단체와의 경계면에서 splitting이 나타난다. 이와 같이 TZP/SUS계 FGM에서 발생하는 잔류응력은 전체적으로 뚜렷한 경향성을 나타내지 않고 있으며, 이것은 앞서도 언급했듯이 재료에 발생되어 있는 제반 소결결함들에 의해 잔류응력이 불규칙하게 완화된 상태이기 때문이라고 생각된다.

한편, ZT/SUS-FGP에서는 냉각시 단사정 ZrO₂가 일으키는 부피팽창으로 TZP에 압축응력을 유발시키게 되는 것과 열팽창계수 차에 의해 형성된 것으로 예상되었던

Table 3. Residual Stress Induced on the Ceramics Regions of Each FGM, which is Measured by X-ray Diffraction Method.

Specimen	Residual stress for ZrO ₂ (331) plane	
	Center	Edge
TZP/SUS joint (surface)	-199.04± 0.6	-64.29± 1.93
TZP/SUS joint (interface)	-64.58± 5.09	-122.30± 1.68
TZP/SUS-FGP (11 thin layer)	+200.21± 1.11	-21.76± 3.11
TZP/SUS-FGP (21 thin layer)	-11.47± 0.44	-182.38± 4.28
TZP/SUS-FGC (11 thin layer)	+154.84± 0.43	-15.48± 3.11
ZT/SUS joint (interface)	-132.3 ± 3.81	-216.29± 9.42
ZT/SUS-FGP (11 thin layer)	-757.15± 12.51	-400.43± 21.05
ZT/SUS-FGP (11 thick layer)	-274.50± 18.09	-142.98± 3.50
ZT/SUS-FGC (11 thin layer)	-995.78± 23.57	-533.41± 17.39
ZT/SUS-FGC (11 thick layer)	-243.33± 8.68	-27.93± 0.75

(-); compressive stress, (+); tensile stress

warping이나 frustrum formation 등이 억제됨에 따라 이러한 현상들이 일어날려는 구동력이 재료내부에 잔류되어 있으므로 세라믹스와 금속 단체에서 압축응력이 형성되었으며, 세라믹스에서는 층의 두께가 증가할수록, center에서 edge로 갈수록 압축응력이 감소되었다. 금속에서는 층의 두께가 증가함에 따라 압축응력이 감소되고 있지만, 세라믹스와는 달리 center에서 edge로 갈수록 압축응력은 증가되었다. 그리고 ZT/SUS-FGC는 ZT/SUS-FGP와 같은 경향을 나타내었고 금속의 계면에서 형성된 잔류응력이 표면에 형성된 잔류응력 보다 전반적으로 높게 나타났으며, 따라서 계면에서 멀어짐에 따라 응력은 감소됨을 알 수 있었다.

이러한 결과는 indentation 후의 균열길이로 부터 예측된 잔류응력의 상태와 같은 경향성을 나타내었으며, 재료에 발생하는 결함들은 불규칙한 응력상태를 나타내는 원인이 되고 이러한 불규칙한 응력상태는 재료의

Table 4. Residual Stress Induced on the Metal Regions of Each FGM, which is Measured by X-ray Diffraction Method.

Specimen	Residual stress for SUS (220) plane	
	Center	Edge
TZP/SUS joint (surface)	+230.2 ± 14.17	-366.52± 9.09
TZP/SUS joint (interface)	-294.39± 13.47	-233.44± 4.37
TZP/SUS-FGP (11 thin layer)	-261.66± 9.73	+257.25± 10.77
TZP/SUS-FGP (21 thin layer)	-88.40± 8.37	-264.21± 3.94
TZP/SUS-FGC (surface)	-84.18± 2.08	-174.15± 2.01
TZP/SUS-FGC (11 thin layer, interface)	-303.70± 7.69	-46.26± 1.16
ZT/SUS joint (11 thin layer, interface)	-300.76± 10.67	-457.76± 39.04
ZT/SUS-FGP (11 thin layer)	-277.26± 2.07	-736.47± 52.4
ZT/SUS-FGP (11 thick layer)	-244.51± 4.87	-412.38± 11.79
ZT/SUS-FGC (11 thin layer, surface)	-132.52± 41.09	-132.68± 32.62
ZT/SUS-FGC (11 thin layer, interface)	-506.07± 16.68	-648.66± 37.34
ZT/SUS-FGC (11 thick layer, surface)	-159.05± 0.87	-194.43± 13.61
ZT/SUS-FGC (11 thick layer, interface)	-257.74± 7.49	-509.49± 10.79

(-); compressive stress, (+); tensile stress

응용면에서도 바람직하지 못하다는 것을 알 수 있었다. 결국 FGM의 제조에 있어서 유의해야 할 것은 우선 소결결합 등이 없는 건전한 소결체를 만들어야 하는 것으로, 이것은 출발물질의 입자크기와 상 형태를 조정함

으로써 가능하였다. 또한 층의 두께가 얇아짐에 따라 재료내에 형성되는 응력값이 증가되므로 얇은 두께의 중간 층을 갖는 큰 dimension의 FGM 제조를 위해서는 재료의 제조분야에 있어서 전반적인 기술개발이 필요할 것이다

4. 결 론

상압소결로 다양한 종류의 TZP/SUS계 및 ZT/SUS계 FGM을 제조하였으며, 이 때 출발물질들 사이의 소결거동 및 수축을 차로 인해 발생하게 되는 소결결합들을 ZrO₂의 입자크기와 상 형태를 조절함으로써 제어할 수 있었으며, TZP/SUS계에서 나타나는 소결결합은 층의 두께와 수가 증가되면 완화되었다. 그리고 제조된 FGM에 대한 조성 연속성을 SEM을 통해 관찰할 수 있었으며, ZrO₂의 입자크기 및 상 형태를 조절하지 않은 TZP/SUS계 FGM 및 접합재료의 세라믹스 단계에서는 원주방향의 균열, 세라믹스 측으로의 warping 그리고 금속 rich 부분(약 80 vol%의 금속)에서의 splinting 등의 결함들을 시편 사진과 광학현미경을 통해 확인할 수 있었다.

TZP/SUS계 FGM의 세라믹스와 금속 단계에서 형성되는 잔류응력은 제조 시 재료에 발생하는 소결결합들에 의해 불규칙하게 응력들이 나타났으며, ZT/SUS계 FGM에서는 압축응력이 형성되었다. ZT/SUS계 FGM의 세라믹스 단계에서 발생된 압축응력은 ZT 중 단사정 ZrO₂의 냉각 시 수반되는 부피팽창에 의한 것이며, 금속 단계에 형성된 압축응력은 세라믹스와 금속의 열팽창계수 차에 의한 것이다. 이러한 압축응력은 indentation 후의 균열길이 차이로 예측한 응력상태와 같은 것으로 층의 두께가 증가함에 따라 감소되었으며, ZT/SUS계 FGM에서 세라믹스에 발생하는 잔류응력은 edge로 갈수록 감소하였으며, 금속에서는 증가하였다. 이러한 잔류응력의 발생은 ZT/SUS-FGP와 ZT/SUS-FGC에서 같은 경향을 나타내었다. 그리고 ZT/SUS-FGC에서 금속의 interface와 surface에서 발생하는 잔류응력은 surface로 갈수록 감소하는 경향을 나타내었다.

결국 FGM에 유기되는 잔류응력 분포는 시편의 전진성에 영향을 받으며 경사층의 두께가 얇을수록, 경사층의 수가 적을수록 발생하는 잔류응력이 증가한다는 것을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. T. Hirai, "Functionally Gradient Material," *J. Japan*
 제 32 권 제 12 호(1995)

Powder and Powder Metall. Soc., 37(2), 60 (1990).
 2. M. Niino, "Development of Functionally Gradient Material," *J. Japan Powder and Powder Metall. Soc.*, 37(2), 61-64 (1990).
 3. Wolfgang G.J. Bunk, "Advanced Aerospace Materials," *Proc the 1st Inter. Sympo. on FGM*, 1-2 (1990).
 4. M. Niino and Y. Ishibashi, "Prospect of Functionally Gradient Materials," *J. Japan Comp. Mat. Soc.*, 16(1), 14-21 (1990).
 5. O. Kimura and T. Kawashima, "Analysis of Thermal Stresses in Ceramic-Metal Joint," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, 34(8), 1-6 (1987).
 6. O. Kimura, "Analysis of Thermal Stresses in a Ceramic-Metal Joint (II)," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, 34(9), 518-521 (1987).
 7. O. Kimura and T. Kawashima, "Analysis of Thermal Stresses in a Ceramic-Metal Joint with Thermal Expansion Mismatch (III)," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, 36(1), 1-6 (1989).
 8. M. Koizumi, "Recent Progress of Functionally Gradient Material in Japan," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, 13 (7-8), 333-347 (1992).
 9. M. Sasaki and T. Hirai, "Fabrication and Properties of Functionally Gradient Materials," *The Centennial Memorial Issue of the Ceram. Soc. Japan*, 99(10), 1002-1013 (1991).
 10. Y. Miyamoto, "Science and Technology in Composite Materials-The Functionally Gradient Materials," *Ceramics*, 29(3), 214-223 (1994).
 11. M. Niino and M. Sasaki, "Functionally Gradient Materials-from Space Shuttle to Artificial Bone-," *J. IEE Japan*, 110(1), 35-42 (1990).
 12. M. Niino and T. Kawai, "Concept of Functionally Gradient Materials," *Electronic Mat.*, 8, 103-108 (1991).
 13. R. Watanabe, "Powder Processing of Functionally Gradient Materials," *MRS Bull.*, 32-34 (1995).
 14. R. Watanabe and A. Kawasaki, "Development of Functionally Gradient Materials via Powder Metallurgy," *J. Japan Powder and Powder Metall.*, 39(4), 279-286 (1992).
 15. B. Eigenman, B. Scholtes and E. Macherauch, "Determination of Residual Stresses in Ceramics and Ceramics-Metal Composites by X-ray diffraction Methods," *Mat. Sci. Eng.*, A118, 1-17 (1989).
 16. O.T. Iancu, D. Munz, B. Eigenman, B. Scholtes and E. Macherauch, "Residual Stress State of Blazed Ceramic/Metal Compounds. Determined by Analytical Methods and X-ray Residual Stress Measurement," *J. Am. Ceram. Soc.*, 75(5), 1144-1149 (1990).
 17. E. Macherauch and P. Müller, "The sin²ψ Method for X-ray Residual Stress Determination," in Germany, *Z. Angew. Phys.*, 13, 305-312 (1961).
 18. F.F. Lange, "Transformation Toughening I~V," *J.*

- Mat. Sci.*, 17, 225-263 (1982)
19. M.T. Hernandez, J.R. Jurado and P. Duran, "Subeutectoid Degradation of Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal and Ceria-Doped Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal Ceramics," *J. Am. Ceram. Soc.*, 74(6), 1254-1258 (1991).
 20. C.R. Barrett, W.D. Nix and A.S. Tetelman, "The Principles of Engineering Materials," Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, pp. 304-316 (1973).
 21. R. Watanabe *et al.*, "Functionally Gradient Materials," Kogyo Chosakai Publishing Co. Ltd., pp. 36-57, 1993, Printed in Japan.
 22. R. Watanabe and A. Kawasaki, "Overall View of the P/M Fabrication of Functionally Gradient Materials," *Proc. the 1st Inter. Sympo. on FGM*, 107-113 (1990).
 23. Y.G. Jung and S.C. Choi, "A Study on Zirconia/Metal Functionally Gradient Materials by Sintering Method (II)," *J. Korean Ceram. Soc.*, 32(1), 120-130 (1994).
 24. M.L. Santella, "A Review of Techniques for Joining Advanced Ceramics," *Ceram. Bull.*, 71(6), 947-954 (1992).
 25. Y. Itoh and H. Kashiwaya, "Residual Stress Characteristics of Functionally Gradient Materials," *J. Japan Ceram. Soc.*, 100(4), 476-481 (1992).