

경사기능재료의 제조공정과 응용

류호진, 김경섭, 홍순형
한국과학기술원 재료공학과

Fabrication Process and Applications of Functionally Graded Materials

Ho Jin Ryu, Kyongsub Kim and Soon Hyung Hong
373-1, Kusung-dong, Yuseong-gu, Taejeon 305-701, Korea,
Dept. of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

1. 서 론

경사기능재료(functionally graded materials, FGM)는 성질이 서로 다른 두가지 이상의 재료를 단순히 접합하지 않고 재료의 조성을 서서히 변화시켜줌으로써 재료의 물성이 연속적으로 변화되도록 설계한 새로운 개념의 복합재료이다.¹⁾ 그림 1은 경사기능재료의 개념적 미세조직을 복합재료 및 접합된 재료와 비교하여 보여주고 있다. 경사 기능 재료는 일본 과학기술청 항공우주연구소와 Tohoku 대학 금속재료연구소 등에서 80년대 중반에 도출된 개념으로서 내열 성능에 뛰어난 신소재의 개발을 목표로 하여 연구가 시작되었다.²⁾ 이 연구는 1,000 K 이상의 온도구배를 겪게 되는 초음속 항공기 엔진에서 필요한 내열 소재부품에의 응용을 위하여 세라믹 재료의 내열성과 금속의 인성을 함께 갖는 재료를 제조하기 위해 금속과 세라믹으로 이루어진 경사기능재료를 연구하기 시작하였다.^{3,4)} 이를 계기로 경사기능재료에 대한 관심은 미국, 독일을 비롯한 전세계로 확산되어 열, 기

계적인 분야 외에 전기적, 광학적, 생체, 화학적인 분야의 연구가 활성화되었고, 구성 성분도 금속/세라믹 외에 금속/금속, 세라믹/세라믹, 금속/고분자 등 다양한 시스템이 적용되고 있다.⁵⁾ 특히 경사기능재료 열전소자의 제조에 관한 연구는 에너지관련 분야에서 에너지 변환 효율의 향상 가능성으로 인해 관심을 끌고 있다.⁶⁾ 본 논문에서는 최근 전세계적으로 관심을 끌고 있는 경사기능재료의 최근 연구동향을 조사하기 위하여 세계 연구동향을 정리하고 경사기능재료의 제조공정 및 응용현황을 분석하고자 하였다.

2. 세계 연구 동향

일본에서는 1987년부터 5년에 걸쳐 금속을 중심으로 한 경사 기능 재료에 대한 1단계 국책 연구가 "열응력 완화를 위한 경사기능재료의 개발에 관한 연구"라는 제목으로 초음속 항공기의 기체 재료에 사용하기 위한 내열재료 개발을 위해 수행되었다. 이 국책연구의 목표는 2000K에서 견디며 1000K의 온도

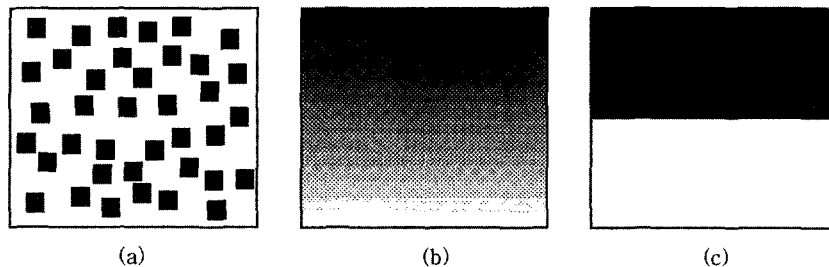


Fig. 1. The schematic microstructure of (a) composite material, (b) functionally graded material and (c) joined material.

구배를 견딜 수 있는 직경 30 mm 두께 1-10 mm의 경사기능재료를 개발하는 것이었는데 그 결과로서 2000K의 고온과 1000K의 온도구배를 견디는 단일차폐용 경사기능재료를 성공적으로 개발하였다.⁷⁾ 일본의 경사기능재료에 관한 2단계 국책연구는 1992년부터 5년간 에너지 변환 재료용 경사 기능 재료에 관한 연구로서 “경사구조를 통한 에너지 변환재료”라는 제목으로 수행된 이 국책연구에서는 온도차를 전기로 변환하는 열전변환 소자의 효율을 높이기 위하여 두종류 재료의 조성을 점차 변환시키면서 일체화한 경사 기능 재료의 구조를 이용하여 단순하게 접합한 경우에 비해 에너지 변환 효율을 향상시키는 연구를 수행하였다.⁶⁾ 그이후 신에너지 산업기술 개발기구(NEDO)를 구성하여 1996년부터 1999년까지 large-scale 금속/세라믹 경사기능재료를 방전 플라즈마 소결법에 의해 제조하고자 하는 연구를 미국의 NIST와 공동으로 수행하였으며, 1996년부터 1999년까지 “경사기능재료의 물리와 화학”이라는 별도의 국책연구를 수행하였다.⁸⁾

미국에서는 일본에서와 같이 특별한 국가적 프로젝트는 없지만 경사기능재료에 대한 관심이 급속히 확산되어가고 있다. 분말야금법, thermal spray, 3D printing, SHS, CVD 등 다양한 제조공정으로 항공기용 내열재료, 자동차용 내마모재료, 에너지 변환재료, 생체재료에 대한 다양한 연구가 시작되고 있다.⁹⁾

유럽에서는 독일과 스위스를 중심으로 경사기능재료에 대한 연구가 활발히 수행되고 있다. 금속/세라

믹 경사기능재료에 대한 분말야금 제조공정을 비롯하여 내열 경사기능재료, PSZ/NiCrAlY 경사구조 피복층, Cr₃C₂/CrB₂ 내마모 코팅, WC/Co 공구용 재료, 전자재료 등의 응용을 위한 연구 결과들이 보고되고 있다.¹⁰⁾ 또한 독일에서는 1996년 경사기능재료에 관한 6년의 국책연구를 시작하여 소결 기술, 코팅의 기계적 특성 및 모델링, 생체재료 분야를 연구하고 있다.¹¹⁾

이와 같은 세계 연구 동향을 반영하는 경사기능재료에 관한 국제학회는, 1990년 일본 Sendai에서 제 1회 경사기능재료 국제학회가 열린 이래 1992년 미국 San Francisco, 1994년 스위스 Lausanne, 1996년 일본 Tsukuba, 1998년 독일 Dresden에서 제5회까지의 국제학회가 개최되었다. 표 1은 경사기능재료 국제 학회에서 발표된 논문의 분야별 수를 나타내 주는 것으로 초창기에 열, 기계적 성질에 국한되었던 연구 분야가 전기, 물리적 성질, 생체, 화학적 성질 분야로 확산되고 있다는 것을 알 수 있다.⁸⁾

3. 경사기능재료의 제조공정

경사기능재료의 제조공정은 표 2에 나타난 것과 같이 분말야금법, 열용사법, 연소합성법, 증착법 등 다양한 방법을 통하여 제조되어지고 있다.¹²⁻¹⁵⁾ 본 논문에서는 분말을 주로 사용하는 분말야금법, 열용사법, 연소합성법에 의한 경사기능재료의 제조공정을 조사하였다.

표 1. 경사기능재료 국제학회 분야별 논문 발표 수

년도	1990	1992	1994	1996	1998
장소	Sendai	San Francisco	Lausanne	Tsukuba	Dresden
열, 기계적성질	69	53	93	76	105
전기, 물리적성질	1	1	15	41	52
생체, 화학적성질	2	0	7	8	9
총논문 수	72	54	115	125	166

표 2. 경사기능재료의 제조공정

Process	Materials
Powder Metallurgy Process	Hot Pressing, HIP, Spark Plasma Sintering, Microwave Sintering PSZ/SUS, Al ₂ O ₃ /Ni, PSZ/Mo
Thermal Spray Process	Arc Spray, Plasma Spray PSZ/NiCrAlY, Al ₂ O ₃ /Ni,
Combustion Synthesis Process	Reactive Sintering, SHS TiC/Ni, TiB ₂ /Ni, ZrO ₂ /TiAl
Deposition Process	CVD, PVD, Electrodeposition SiC/C, SiC/TiC, Ni/Cu

3.1. 분말야금법 (Powder Metallurgy Process)

분말야금법은 조성의 선택이나 미세조직제어 면에 넓은 범위의 유연성을 제공하므로 산화물세라믹/금속 경사기능재료의 제조공정에 적합하고 그 특성의 정밀제어가 가능하다.¹⁶⁾ 분말야금에 의한 경사기능재료의 제조 공정 상에서 고려해야 될 주요 제조공정인자는 열응력 완화를 위한 최적 조성 분포 설계, 적층 공정, 예비성형체 제조공정, 소결에 의한 치밀화공정 등이다. 열응력 완화를 위한 최적 조성 분포 설계에서 사용하는 방법은 다층구조의 경사기능재료의 각 층의 두께를 함수화한 조성 분포 함수를 도입하여 그 분포를 변화시키며 열응력을 비교하고 있다.¹⁷⁾

분말을 적층하는 방법으로는 여러 가지가 있는데 수동적인 방법에 의해 적층하게 되면 층과 층사이에 불연속 계면이 존재하게 된다. Doctor blade를 사용할 때 최소 0.2 mm 이상의 층으로 제어할 수 있으며 현재 세라믹의 부피분율을 20 %씩 변화시켜 6단으로 적층하는 방법과 10 %씩 변화시켜 11단으로 적층하는 방법들이 사용되고 있다. 최근 열응력을 완화시키기 위하여 연속구조로 적층하는 방법들이 개발되었으며 분말을 에탄올 등의 액체에 넣어 suspension 상태로 만든 뒤 조성을 변화시키며 분사하는 분무적층법이 개발되었다.¹⁸⁾ A. Kawasaki 등은 PSZ/SUS를 다층구조로 적층하였을 때와 분무적층법을 사용하여 연속구조로 적층하였을 때, 각각 1300 °C에서

150 MPa로 1시간동안 HIP에 의해 경사기능재료를 제조하고 열충격저항성을 측정한 결과 연속구조일 때 열충격저항성이 30 % 증가함을 관찰하였다.¹⁸⁾ 또한 열응력을 최소화하기 위해 입체적인 구조의 경사기능재료를 제조가 제안되고 있으며 slurry를 이용한 입체구조 적층방법이 최근 연구되고 있다.¹⁹⁾

분말야금법에서 사용되는 치밀화방법으로는 무가압 소결법, hot pressing, hot isostatic pressing, 방전 플라즈마 소결법, microwave 소결법 등이 있다. 이중 방전 플라즈마 소결법은 경사기능재료의 개발에 있어서 짧은 시간에 치밀화가 가능한 장점으로 인해 중요한 역할을 담당하고 있으며 최근 직경 150 mm, 두께 15 mm의 ZrO₂/SUS 경사기능재료까지 성공적으로 제조할 수 있음이 보고되고 있다.²⁰⁾

경사기능재료의 치밀화 공정 시 중요한 것은 금속 부위와 세라믹 부위의 적정 소결온도나 소결에 따른 수축률이 다르기 때문에 치밀화가 진행될수록 시편이 뒤틀리거나 파괴되는 문제점이 발생하게 된다. 이를 해결하기 위해 제시된 방법으로는 laser beam을 이용하거나²¹⁾ spark plasma 소결법을 이용하여 소결 온도를 부위별로 다르게 하는 방법,²²⁾ 원료분말의 입도를 다르게 하여 수축률을 같게 하는 방법,²³⁾ hot pressing이나 hot isostatic pressing과 같이 압력을 가하는 방법²⁴⁾ 등이 있다. R. Watanabe 등은 그림 2와 같이 원료분말의 입도를 조절하여 PSZ/SUS 경

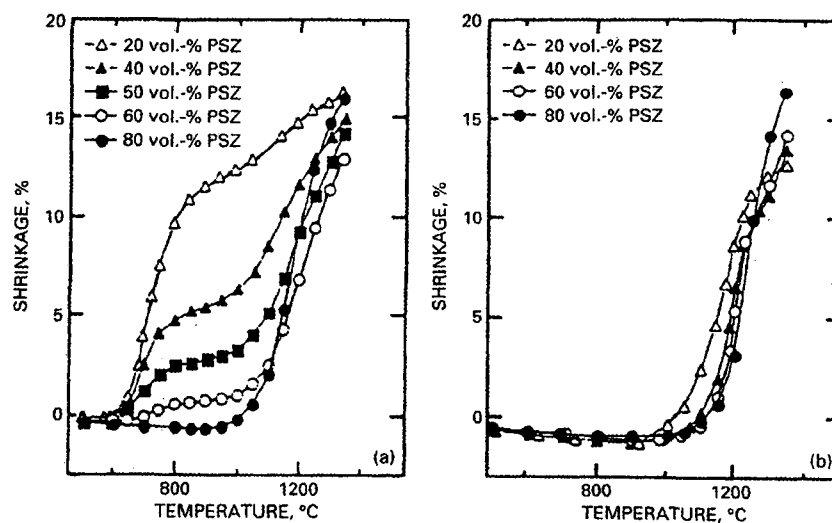


Fig. 2. The shrinkage percent of each layer of functionally graded materials with increasing sintering temperature. (a) 0.18 μm of ZrO₂ and 0.09 μm of SUS, (b) 0.18 μm of ZrO₂ and 3 μm of SUS in diameter.

사기능재료에 대해 1350°C에서 1시간동안 수소분위 기에서 소결함으로써 97-99 %의 높은 상대밀도를 얻었음을 보고하고 있다.¹⁷⁾ M. Omori 등은 방전 플라즈마 소결법을 이용하여 PSZ/SUS 경사기능재료를 제조하였으며, 소결 die의 면적을 조절하여 저항을 조절함으로써 PSZ 부분은 1200 °C의 온도를 가하였고 SUS 부분은 1000 °C의 온도를 가하여서 7분간의 소결로 내부결합이 없는 치밀한 소결체를 제조하였음을 보고하고 있다.²²⁾

3.2. 열용사법 (Thermal Spray Process)

열용사법은 분말이나 rod, wire 형태의 재료를 가스연소나 플라즈마에 의한 flame 부위에 밀어 넣어 주어 녹인 후 기관에 분사시키는 것으로 분사된 입자들을 급속응고되어 기관 위에 적층되게 된다.¹³⁾ 열용사법은 금속이나 세라믹, 고분자등의 보호 피막 제조용으로 널리 사용되던 방법으로 열원에 따라 아크용사법, 연소가스용사법, 플라즈마용사법으로 구분될 수 있다. 여러 방법 중 플라즈마용사법이 높은 온도와 분사속도로 인해 가장 치밀한 고품질의 적층 효과를 얻을 수 있다.²⁵⁾ 플라즈마용사법에 의해 현재 시간당 2-5 kg의 재료를 분사할 수 있으며 더 높은 효율의 플라즈마 torch가 개발되고 있다. 플라즈마용사법에 의해 제조될 때 발생하는 pore나 oxide를 감소시키기 위해 낮은 압력에서 용사하는 저압 플라즈마용사법이 제트 엔진 부품의 단열차폐피막 등에 사용되고 있다. 플라즈마용사법은 한번의 공정으로 경사기능재료를 제조할 수 있다는 것과 제조 속도가 빠르다는 장점을 가지고 있다. 플라즈마용사법에 의해 경사기능재료를 만들기 위한 방법으로 하나의 torch를 사용하고 분말의 조성을 변화시키며 공급하는 방법과 여러개의 torch를 사용하고 각각의 재료를 하나의 torch에만 공급해주는 방법이 있다. 하나의 torch를 사용하는 방법은 층이 구별되게 되며 여러개의 torch를 사용하면 연속적인 경사 분포를 얻을 수 있다.

플라즈마 용사법에 의한 경사가능 피막 제조기술은 고온의 플라즈마 열원에 의해 고융점의 피복 재료와 모재성분의 재료를 응용하여 고속으로 모재의 표면에 충돌 피복시킴으로서 모재의 고온 내열성 및 내마모성 등을 향상시키는 표면처리기술의 일종으로 모재와 피복층간의 결합력, 피복층의 치밀화 및 모재

와 피복층간의 열응력 제어 등이 중요한 공정 인자이다.²⁶⁾ 열응력 제어는 피복층의 두께 및 피복층 내의 모재 성분과 피복성분의 조성 분포를 제어함으로써 가능하나 이와 같은 제어 기술은 아직 미확립 단계에 있다. 특히 단열 피복층을 개발하기 위해서는 피복재료로서 고융점의 세라믹을 사용하므로 모재와 세라믹간의 열-기계적 물성차이에 의한 열응력 완화가 필수조건이다. 따라서 열응력 완화형 경사가능 단열 피복층을 얻기 위해서는 이와 같은 요소기술의 개발이 시급한 실정이다. 플라즈마 용사법의 주요 제조 공정 조건으로는 용사구에서 기관까지의 거리, 운반 가스의 조성, 분말 유입 속도, 용사 용기 압력, arc 전압, 전류밀도 등이 있다.⁴⁾ 단일 분사구를 사용할 경우 층별 조성을 변화시키기 위하여 각 층별로 용사 조건이 변화되어야 하는 문제점이 발생한다.²⁷⁾ 이러한 문제점을 해결하기 위해 금속과 세라믹을 각각 분사하는 이중 분사구를 사용하는 방법이 개발되었다.²⁸⁾ 또한 용사 용기 압력에 따라 대기,²⁹⁾ 저압,³⁰⁾ 진공³¹⁾에서 각각 피복층을 제조한 결과 압력이 낮고 비활성기체 분위기를 유지할 경우 pore나 산화물의 생성이 억제되는 것이 보고되었다.³²⁾

3.3. 연소합성법 (Combustion Synthesis Process)

연소합성법은 분말이나 판상의 재료를 자발적인 발열반응에 의해서 제조하는 것으로, 2개이상의 상이 발열반응을 일으키는 반응 시 발산되는 열로서 합성반응이 계속 지속되는 것이다.¹⁴⁾ 이 합성법은 분말형태의 예비성형체를 사용하기 때문에, 반응원소들에 경사를 주어 적층시킨 예비성형체를 이용하면 경사기능재료를 제조할 수 있다. 연소합성법은 여러 종류의 내화물질과 복합재료의 제조에 적용되어 왔다.³³⁻³⁵⁾ 분말압분체가 반응이 일어날 수 있을 정도로 충분히 높은 속도로 균일하게 가열될 경우 재료전체에서 균일한 경우 반응이 분말압축물의 여러 곳에서부터 동시에 일어나게 되는데 이런 경우를 반응소결(reactive sintering) 법이라고 부른다. 이와는 다르게 반응이 분말압분체의 한 부분에서만 일어나고, 이 반응이 압분체의 길이방향을 따라서 전파되는 경우 이 반응을 자전고온합성법(SHS)이라고 부른다. 연소합성법에서는 일반적으로 강한 발열반응으로 적어도 하나 이상의 액상을 형성하게 되는데 이것은 치밀화에 도움이 된다. 이 액상은 반응이 진행되는 동안 잠시 나타났다

가 응고된다. 연소합성법은 액상소결방법에 비해서 액상유지시간이 짧기 때문에 부분적으로 생성된 액상에 의해서 경사가 없어지는 경향이 적다는 장점이 있다. 또한 연소합성법을 이용하면 제조후의 분말의 조성분포를 예비성형체의 조성분포보다 더 연속적으로 형성시킬 수 있다.³⁶⁻³⁸⁾ 경사기능재료를 연소합성법으로 제조할 때 반응 온도는 압분체의 모든 곳에서 치밀화가 일어날 정도로 온도가 충분히 높아야 하지만 구성 성분이 증발상을 만들 정도로 높지 않게 조절해야 한다.

4. 경사기능재료의 응용

현재 경사기능 재료는 표 3과 같이 우주항공용 단열차폐재료, 자동차 엔진용 부품재료, 공구재료, 에너지 변환 재료, 광학 및 생체재료 등 여러 분야에서의 응용이 기대되고 있다.³⁹⁾ 본 논문에서는 이 중에서 단열차폐재료, 에너지변환재료에 대한 응용분야를 살펴보고자 한다.

4.1. 단열차폐재료 응용

차세대 초음속 여객기 및 우주왕복선의 개발 시 가장 문제가 되는 것은 엔진재료와 기체재료의 내열성이다. 현재까지는 엔진 재료나 기체 재료의 내열성을 향상시켜 재료의 수명을 증가시키고 엔진의 효율을 높이기 위해서 단열차폐재료를 도포하는 방법을 사용하여 왔다.^{13, 40)} 단열 차폐 재료는 모재에 열 전달을 차단하므로 모재의 수명을 향상시키고 연소가스 온도를 상승 가능케 하므로 엔진의 효율 향상시키는 효과가 있으며 실제 0.2 mm의 단열차폐재료

의 도포는 100 °C 온도 강하 효과를 가져온다.⁴⁰⁾ 단열차폐재료의 조건으로는 낮은 열전도율, 결정구조의 안정화, 고온 내마모성, 모재금속과 비슷한 열팽창률 등이 필요하다.⁴¹⁾ 단열차폐재료는 항공기, 우주 왕복선, 핵융합로 등에서 combustion chamber wall, turbine blade, nose cone, airframe, fusion reactor wall의 도포용으로 사용되고 있다. 그러나 기존 단열차폐재료의 문제점으로는 세라믹재료와 금속재료 사이의 열팽창계수 차이로 인한 잔류응력으로 인하여 계면분리에 의하여 세라믹 층이 떨어져나가기 쉽다는 점이므로 극심한 열응력을 견딜 수 있는 새로운 단열차폐재료의 개발이 필요하게 되었다.⁴²⁾

단열차폐용 경사기능재료의 개념은 일본 항공우주연구소 M. Niino 박사와 Tohoku대학의 T. Hirai 교수등에 의해 처음으로 제안되었다.²⁾ 차세대 우주항공기용 단열차폐재료의 개발을 위해서는 높은 온도와 큰 온도구배를 견딜 수 있어야 하며 이러한 조건은 단일 재료로는 만족될 수 없고 세라믹과 금속이 혼합되어야 하며 계면에서 발생하는 열응력을 완화하기 위해 조성을 경사지게 제어한 경사기능재료의 연구가 시작되었다. 그림 3은 단열차폐재료의 개념적 특성을 보여주고 있다. 유럽에서도 내열 재료용 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Mo}$ 등의 경사기능재료에 관한 연구결과가 보고되고 있다. 스위스, 독일을 중심으로 한 유럽에서는 주로 분말야금법에 연구가 집중되고 있으며 스위스 Lausanne공대의 IIschner교수 그룹⁴³⁾과 독일항공우주연구소의 Kaysser박사 그룹⁴⁴⁾을 중심으로 활발한 연구가 수행되고 있다.

단열차폐용 경사기능재료는 분말야금법, 열용사법,

표 3. 경사기능재료의 응용 분야 및 소재

Fields	Parts	Materials
Aerospace	nose cone, leading edge	SiC/C
	turbine blade	$\text{ZrO}_2/\text{NiCrAlY}/\text{Ni}$
Automobile	piston head	$\text{ZrO}_2/\text{NiCr}/\text{cast iron}$
	exhaust valve	$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{steel}$
Tool	cutting tool	WC/Co , $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-TiC}/\text{Ni}$
		Diamond/ TiB_2
Energy	thermoelectric device	$\text{Bi}_2\text{Te}_3/\text{PbTe}/\text{SiGe}$
	fuel cell electrode	ZrO_2/Ni
Optics	photo sensor	$\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$,
		$\text{InP}/\text{AnGaAsP}$
Biomaterials	artificial joint	Hydroxyapatite/ Ti6Al4V

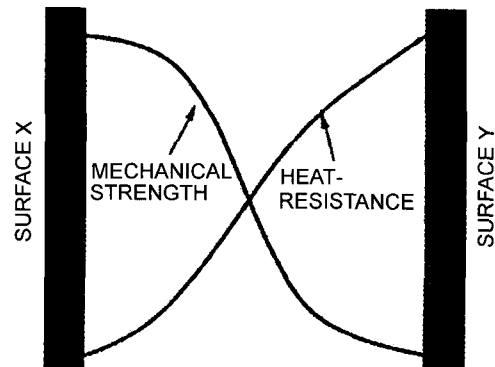


Fig. 3. The schematic structure and properties of heat resistant functionally graded materials.

연소합성법, 증착법 등으로 제조되고 있다. 분말야금법에 의해 제조된 세라믹/금속 조성을 살펴보면 무가압 소결법으로 AlN/Ni, PSZ/SUS, Al₂O₃/Ni 등이 제조되었으며,^{12, 16)} hot pressing 법에 의해 PSZ/SUS, Al₂O₃/Ni, Si₃N₄/Ni 등이 제조되었고,⁴⁵⁾ hot isostatic pressing법에 의해 Al₂O₃/Ni, SiC-AlN/Mo 등이 제조되었으며,⁴⁶⁾ spark plasma sintering법에 의해 PSZ/SUS 등이 제조되었다.²²⁾ 플라즈마 용사법은 합금계의 선택이 자유롭고 최종 제품의 형상 및 치수의 자유도가 크기 때문에 경사기능 재료의 실용화에 큰 장점을 가지고 있어 대표적으로 ZrO₂/NiCr, ZrO₂/NiCrAlY 등의 경사기능재료가 연구되고 있으며 Cu/W, Cu/B₄C, Al₂O₃/Cr₂O₃, Al₂O₃/Ni, WC/Co 등 여러 조성의 제조도 열용사법으로 연구되고 있다.¹³⁾

단열 차폐용 경사기능재료의 열적, 기계적 특성을 평가하기 위하여 다양한 방법들이 시도되고 있다. H₂/O₂ 연소 gas를 이용하여 시편의 윗면을 가열하고 아래면은 냉각수에 의해 냉각하여 열피로저항성 및 열충격 저항성을 평가할 수 있는 burner heating 시험장비가 일본의 Watanabe교수에 의해 개발되었다.¹⁷⁾ 시편의 표면부는 현미경에 의해 계속적으로 관찰되며 음파탐지기에 의해 crack의 발생을 탐지할 수 있다. 또한 시편의 윗면과 아래면의 온도를 측정하게 되어 최고 온도 및 온도구배를 측정하게 된다. 또한 M. Niino박사는 Xe arc lamp와 액체 질소를 이용하여 열피로 및 열충격 저항성을 평가할 수 있는 장비를 개발하여 이용하였다.⁴⁷⁾ 경사기능재료의 윗부분은 Xe lamp에 의해 가열되며 아래부분은 액체질소에 의해 냉각되게 된다. 시편의 위아래에는 개폐할 수 있는 shutter가 있어 반복개폐하므로 열피로 및 열충격 저항성을 평가하게 된다. 스위스 로잔공대의 Ilchner 교수는 propane가스 flame을 시편위에서 반복 이동 시킴으로써 열피로 저항성을 측정할 수 있는 장비를 개발하여 이용하였다.⁴³⁾ 또한 초음속 항공기의 실제 조건에서 내열성을 평가하기 위해 일본 항공우주연구소의 고온 supersonic gas flow test를 통해 실제 초음속 환경에서 견딜 수 있는 최고 온도를 측정하였다.⁴⁸⁾

경사기능재료의 미세조직 평가기법은 R. Watanabe 등에 의해 위상학적으로 정량화하는 기법이 연구되고 있다.⁴⁹⁾ 금속세라믹 경사기능재료에서 각 상의 부피분율의 변화에 따라 금속상의 기지로부터 완전

한 기지상과 분산상의 구분이 없이 각 상이 서로 연결된 network 구조를 거쳐 세라믹상이 기지가 된다. 분말야금법에 의해 제조된 PSZ/SUS 경사기능재료에 대하여 미세조직 평가를 한 결과 PSZ 상이 15-45% 존재할 경우 network 구조가 형성됨을 알 수 있었다. 미세조직 평가에서 중요한 점은 금속/세라믹 혼합부위에서 금속상의 연결성이 높을수록 파괴인성이 증가한다는 것이다.²³⁾ 또한 세라믹 상 역시 충분한 인성을 가지고 있어야 crack 발생으로 인해 금속상까지 고온 부식분위기가 침투하는 것을 막아주는 역할을 할 수 있게 된다. 현재 미세구조 평가의 주요 관심사는 금속/세라믹 부피분율에 따라 변화하는 미세구조의 연결성과 조성분포를 최적화하여 열응력에 의한 결합발생을 최소화하는 것이며 이를 위해 acoustic emission법과 초음파 현미경에 의한 균열의 발생 탐지,⁵⁰⁾ cross-sectional TEM에 의한 금속/세라믹의 계면 관찰 등이 이루어지고 있다.⁵¹⁾

4.2. 에너지 변환재료 응용

일본에서 1993년부터 수행한 2단계 경사기능재료 국책과제는 경사기능재료를 이용한 열전재료의 에너지 변환 효율향상에 관하여 연구하였다. 이 과제를 통하여 일본에서는 HYDECS(hybrid direct energy conversion system) 프로젝트를 진행하였다.⁶⁾ 에너지 변환 시스템을 구성하는 열전재료는 300-500K의 저온부에서는 Bi₂Te₃를 500-900K의 온도에서는 PbTe를 900-1150K의 영역에서는 Si_{0.7}Ge_{0.3}를 사용하게 되며 단순 집합한 열전소자의 경우 1960년대부터 잠수함과 인공위성의 열전발전기를 위해서 연구된 바 있다. 열전발전기에 예상되는 고온부를 1200K 저온부를 300K 정도로 가정했을 때 Bi₂Te₃, PbTe, SiGe 등을 단순 집합한 열전소자에서는 14%의 효율을 가지지만, 경사기능재료로 제조하였을 때는 이론적으로 16%정도까지 효율이 증가한다.^{52, 53)} 그림 4는 열전소자를 경사구조화함으로써 온도구배에서 에너지 변환 효율을 증가시킬 수 있다는 것을 나타낸다. 현재 일본의 경우 경사기능재료를 이용하여 좀더 고효율의 발전소자를 만드는 연구를 진행하고 있는데, 여기에는 각 재료를 경사기능재료로 제조하는 연구이외에 각 온도구간에서 가장 좋은 효율을 내는 재료를 개발하는 연구도 병행하고 있으며 열전 냉각장치나 소각로 열전발전 분야에서 실용화가 기대되고 있다.^{6, 54)}

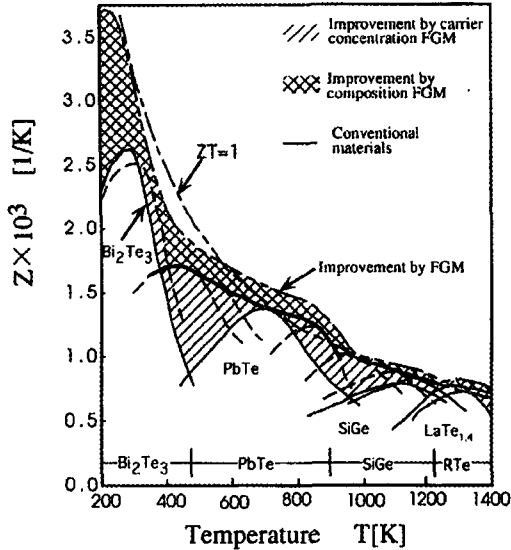


Fig. 4. Estimation of energy conversion efficiency for FGMs.

고상산화물 연료전지(solid oxide fuel cells)에서 화학에너지는 900 °C이상의 온도에서 전기에너지로 바로 전환된다. 이때 양극물질은 높은 전기전도도와 산소환원에 대한 촉매반응성이 높으면서 열팽창계수가 전지의 다른 부분과 비슷하고 화학적으로 전해질과 비활성이어야 한다. 이때 경사기능 전극을 사용하게 되면 열팽창계수가 다른 두가지의 재료를 접합할 경우 열팽창에 의한 전지의 파괴를 막을 수 있고, 계면에서의 화학적인 활성도를 높일 수 있다는 장점이 있다. 그림 5와 같이 경사기능재료에서 산소와 직접 접촉하는 계면에는 $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ 를 사용하고 전해질과 접촉하는 계면에는 $La_{0.85}Sr_{0.15}MnO_3$ 를 사용함으로써, 열팽창에 의한 균열을 방지할 수 있다. 이 경우 일반적인 전지와 비교해서 40%의 효율의 향상을 얻을 수 있다.⁵⁵⁾ 이외에도 음극의 Ni-ZrO₂를 경사기능화하여 효율을 높이고자 하는 연구가 일본에

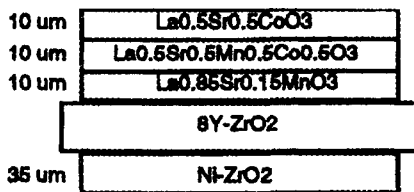


Fig. 5. Multi-layered gradient cathode

서 진행중에 있다.⁵⁶⁾

5. 전망 및 결론

경사기능재료는 기존 소재로서는 충족될 수 없는 극한 환경에서의 응용 및 고성능의 물성을 구현할 수 있는 새로운 개념의 신소재로서 전세계적으로 일본을 중심으로, 미국, 독일, 스위스 등에서 단열차폐재료 연구를 시작으로 하여 점차 모든 분야로 확산되고 있으며 에너지변환재료, 광학재료, 자성재료, 생체재료, 공구재료, 방음재료 등에서의 실용화 가능성이 보고되고 있다. 현재는 단순한 평면 적층구조의 경사기능재료가 연구되고 있으나 차후에는 컴퓨터를 이용한 설계 및 적층 기술의 발달로 인하여 입체 적층구조의 경사기능재료가 개발될 것으로 예상되고 있다.

일본과 독일 등에서는 경사기능재료에 관한 국가 주도의 장기연구과제를 추진하여 산학연 공동 연구가 진행되고 있는 실정이며, 이를 통하여 경사기능재료의 제조공정, 특성평가, 설계 및 모델링 분야에서 상당한 수준의 기술 축적이 이루어지고 있고 경사기능재료의 실용화를 위한 기반이 확립되고 있다. 그러나 국내에서의 경사기능재료에 대한 연구는 극히 미약한 수준으로 몇몇 대학 및 연구소에서 현황조사와 초보적 시험제조 정도가 진행되고 있는 실정이다. 따라서 경사기능재료 개발의 기본 기술인 제조공정, 특성평가, 설계 및 모델링 기술의 확보가 시급한 실정이며, 이에 대한 국책 연구를 매개로 산학연 공동연구를 시도하여 기초 및 실용화 기술을 확립함으로써 차후 예상되는 우주항공, 방위산업용 극한 내열재료와 에너지 변환재료 등 새로운 개념의 소재를 개발하기 위한 기반을 확립하는 것이 필요하다고 판단된다.

참고문헌

1. M. Niino and S. Maeda, ISIJ Inter., **30** (1990) 699.
2. M. Koizumi, Ceram. Trans., **34** (1993) 3.
3. A. Mortensen and M.J. Koczak, JOM, **45** (1993) 10.
4. A. Mortensen and S. Suresh, Int. Mater. Reviews, **40** (1005) 239.
5. M. Omori, A. Okubo, G.H. Kan and T. Hirai, Proc. of 4th Inter. Symp. on FGM, Tsukuba, Japan, 1996, p. 767.

6. M. Niino and M. Koizumi, Proc. of 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 601.
7. M. Koizumi and M. Niino, MRS Bull., **20-1** (1995) 19.
8. T. Hirai, Proceedings of NEDO Inter. Symp. on FGMs, Tokyo, Japan, Oct. 21-22, 1999, p. 7.
9. B.H. Rabin and I. Shiota, MRS Bull., **20-1** (1995) 14.
10. B. Ilschner and W.A. Kaysser, MRS Bull., **20-1** (1995) 22.
11. W.A. Kaysser, Proc. of NEDO Inter. Symp. on FGMs, Tokyo, Japan, Oct. 21-22, 1999, p. 19.
12. A. Kawasaki and R. Watanabe, Ceram. Inter., **23** (1997) 73.
13. S. Sampath, H. Herman, N Shimoda and T. Saito, MRS Bull., **20** (1995) 27.
14. G.C. Stangle and Y. Miyamoto, MRS Bull., **20** (1995) 52.
15. T. Hirai, MRS Bull., **20** (1995) 45.
16. R. Watanabe, MRS Bull., **20** (1995) 32.
17. R. Watanabe and A Kawasaki, Proc. of the 1st Inter. Symp. on FGM, Sendai, Japan, 1990, p. 107.
18. A. Kawasaki and R. Watanabe, Proc. of the 1st Inter. Symp. on FGM, Sendai, Japan, 1990, p. 197.
19. H. Yamaoka, M. Yuki, T. Tahara and T. Irisawa, Ceram. Trans., **34** (1993) 165.
20. M. Tokita, Proc. of NEDO Inter. Symp. on FGMs, Tokyo, Japan, Oct. 21-22, 1999, p. 23.
21. M. Yuki, T. Murayama, T. Irisawa, A. Kawasaki and R. Watanabe, Proc. of the 1st Inter. Symp. on FGM, Sendai, Japan, 1990, p. 203.
22. M. Omori, H. Sakai, T. Hirai, M. Kawahara and M. Tokita, Proc. of the 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 71.
23. B.H. Rabin and R.H. Heaps, Ceram. Trans., **34** (1993) 173.
24. C.Y. Lin, H.B. McShane and R.D. Rawlings, Mater. Sci. Technol., **10** (1994) 659.
25. M. Omori, H. Sakai, A. Okubo and T. Hirai, Proc. of 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 65.
25. N. Shimoda, S. Kitagushi, T. Saito, H. Takigawa, Proc. of the 1st Inter. Symp. on FGM, Sendai, 1990, p. 151.
26. S. Sampath and H. Herman, JOM, **45** (1993) 42.
27. H.D. Steffens, M. Dvorak and M. Wewel, Proc. of 1st Inter. Symp. on FGM, Sendai, Japan, 1990, p. 139.
28. Y. Shinohara, Y. Imai, S. Ikeno, I. Shiota and T. Fukushoma, ISIJ Inter., **32**, 1992, p. 893.
29. S. Eroglu, N.C. Birla, M. Demirci and T. Baykara, J. Mater. Sci. Lett., **12** (1993) 1099.
30. N. Shimoda, S. Kitaguchi, Y. Muraida, A. Kawasaki and R. Watanabe, Proc. of 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 459.
31. W. Schlump and J. Perterseim, Adv. Mater. Process, **142** (1993) 12.
32. A. Sickinger and E. Muehlburger, Powder Metall. Inter, **24** (1992) 91.
33. Z. A. Munir and U. Anselmi-tamburini, Mater. Sci. Rep., **3** (1989) 277.
34. J. B. Holt and S. D. Dunmead, Annu. Rev. Mater. Sci., **21** (1991) 305.
35. A. Varma and J.-P. Lebrat, Chem. Eng. Sci., **22** (1992) 2179.
36. Y. Miyamoto, T. Takakura, K. Tanihata, I. Tanaka, O. Yamada, M. Saito and H. Takahashi, Proc. of the 1st Inter. Symp. on FGM, Sendai, Japan, 1990, p. 169.
37. F. Pirwitz and M. Dahms, Proc. of 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 53.
38. K. Tanihata, Y. Miyamoto, K. I. Matsushita, X. Ma, A. Kawasaki, R. Watanabe and K. Hirano, Ceram. Trans., **34** (1993) 361.
39. A. Neubrand and J. Rodel, Z. Metallkd., **88** (1997) 5.
40. C.T. Sims, N.S. Stoloff and W.C. Hagel, "Superalloys II", John Wiley & Sons, 1987.
41. M.G. Hocking et al, "Metallic and Ceramic Coatings", Longman Scientific Technol., London, 1989.
42. W.G. Bunk, Proc. of the 1st Inter. Symp. on FGM, Sendai, Japan, 1990, p. 1.
43. N. Cherradi, K. Dollmerier and N. Ilschner, Ceram. Trans., **34** (1993) 229.
44. J. Rodel, Proc. 3rd Inter. Symp. on Structural and Fuctional Gradient Materisls, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 711.
45. A. Bishop, C.Y. Lin, M. Navaratnam, R.D. Rawlings and H.N. McShane, J. Mater. Sci. Lett., **12** (1993) 1516.
46. A. Kawasaki, M. Tanaka and R. Watanabe, Ceram. Trans., **34** (1993) 189.
47. A. Kumakawa, M. Sasaki, M. Takahashi, M. Niino, N. Adachi and H. Arikawa, Proc. of the 1st Inter. Symp. on FGM, Sendai, Japan, 1990, p. 291.
48. Y. Wakamatsu, S. Ueda, T. Saito and M. Niino, Ceram. Trans., **34** (1993) 263.
49. R. Watanabe, J. Takahashi and A. Kawasaki, Proc. of 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, 1994, p. 3.
50. K. Dollmeier, B. Ilschner, N. Cherra and H.U. Kunzi, Proc. of the 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 339.
51. H. Hamatani, N. Shimoda, Y. Ichiyama, S. Kitaguchi and T. Saito, Ceram. Trans., **34** (1993) 385.

52. A. Koyanagi and M. Hayashibara, Proc. of 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 607.
53. T. Hirano, L. W. Whitlow and M. Miyajima, Ceram. Trans., **34** (1993) 23.
54. M. Koizumi, Composites B, **28** (1997) 1.
55. K. Sasaki and L. J. Gauckler, Proc. of 3rd Inter. Symp. on Structural and Functional Gradient Materials, Lausanne, Switzerland, Oct. 10-12, 1994, p. 651.
56. Y. Miyamoto, Proc. of NEDO Inter. Symp. on FGMs, Tokyo, Japan, Oct. 21-22, 1999, p. 141.