

세라믹/금속 이종재료 계면의 기계적 특성에 관한 연구

서도원*·김학근*·송준희**·임재규***·박찬경****

A Study on Mechanical Characteristics of Interface of Ceramic/Metal Composites

Do-Won Seo, Hak-Kun Kim, Jun-Hee Song, Jae-Kyoo Lim and Chan-Gyung Park

Key Words: Ceramic/Metal Composites(세라믹/금속 이종재료), Mechanical Characteristics(기계적 특성), Interface(계면), Hardness Test(경도시험), Indentation Test(압자압입시험), Bonding Strength(접합강도), FGM(경사기능재료)

Abstract

Metal/Ceramic structures have many attractive properties, with great potential for applications that demand high stiffness, as well as chemical and biological stability, thermal and electrical insulation. They are currently in use for mechanical and thermal protection in cutting tool and engine parts. With all their great advantage, ceramics suffer from one major problem: they are brittle, and are especially susceptible to cracking from surface contacts. Delamination at the interfaces with adjacent layers is a particularly disturbing problem, and can cause premature failure of a composite system. so, determination of adhesive properties of coating is one of the most important problems for the extension of the use of coated materials. In this work, mechanical characteristics of Interface of ceramic/Metal composites are evaluated by means of hardness test, indentation test, apparent interfacial toughness and bonding strength test. The interface indentation test provides a relation between the applied load(P) and the length of the crack(a) created at the interface between the coating and the substrate.

1. 서론

세라믹/금속 접합기술은 내열성, 경량성, 내부식성, 내마모성 등 우수한 기계적 특성을 가지고 있는 세라믹의 응용을 확대시킬 수 있는 핵심기술로 알려져 있으며, 접합강도 및 신뢰도가 높은 접합기술을 개발하기 위하여 많은 연구 개발이 이루어져 왔다⁽¹⁾. 금속과 세라믹간의 접합은 고온에서 계면반응에 의하여 이루어지기 때문에 금속과 세라믹의 열적, 기계적 특성의 차이가 접합재의 기계

적 특성을 감소시키는 것으로 알려져 있다⁽²⁾. 세라믹/금속 접합재의 접합강도를 결정하는 요인은 접합과정에서 형성되는 접합계면층의 기계적 특성 및 접합재에 잔존하게 되는 잔류응력으로 알려져 있다. 이제까지는 접합기술의 개선, 계면의 분석, 잔류응력의 평가 등을 주로 연구 발표되어 왔으나, 세라믹/금속 이종재료의 계면간의 접합강도를 직접 정량적으로 평가하는 것도 매우 중요한 자료가 된다.

따라서, 본 연구에서는 접합층 계면의 접합특성을 파악하고, 기계적 특성치를 결정하기 위해서 경도시험과 압자압입시험을 통해 균열을 개시시키는 임계하중을 인자로 하여 이종재료 계면에서의 인성값을 구하고, 특수 고안된 장치를 사용하여 계면간의 접합강도의 변화를 평가하였다.

* 전북대학교 대학원
** 전북대학교 기계공학부, 자동차신기술연구소
*** 전북대학교 자동차신기술연구소
**** 포항공대 재료금속공학과

2. 시험편 및 실험방법

2.1 시험편

본 연구에서 사용된 시험편은 고온용 구조재료로 사용되는 니켈기(Ni-based) 초합금 Inconel HX를 모재(3 mm)로 하고 부분안정화 지르코니아(PSZ; partially stabilized zirconia) 분말을 세라믹 단열 코팅층으로 하였다. 또한 모재(substrate)와 단열 코팅층 사이의 물성치 차이를 줄이기 위해 NiCrAlY를 bond coat로 사용하였다. 금속 모재 위의 세라믹층은 폭발용사법(detonation gun spraying methods)을 사용하여 적층시켰다. 세라믹과 금속 단일층만으로 조성된 duplex 시험편(NFGM)은 NiCrAlY bond coat층이 약 80-100 μm , PSZ 코팅층이 약 100 μm 정도로 적층하여 제작하였다. 세라믹의 조성이 경사적으로 변하는 경사기능재(FGM; Functionally graded materials) 시험편은 금속 모재 위에 NiCrAlY bond층(약 50 μm)을 적층한 후, PSZ 조성 비율이 각각 22.7, 30.6, 46.9, 63.8, 72.6, 77.9 vol%의 분포로 금속과 혼합된 재료를 순차적으로 약 180-220 μm 정도씩 적층하였다. 세라믹 단열층인 top coat로서는 PSZ를 약 100-150 μm 정도 적층하여 제작하였다.

2.2 실험방법

2.2.1 경도시험

경도시험에 사용된 장치는 하중을 100g 에서 1000g 까지 가할 수 있는 마이크로 비커스 경도시험기이고, 경도시험절차는 ASTM E 103-84, KS L 1603, KS B 5538 의 시험 절차에 따라 수행되어졌다. 이러한 절차에 의해 경도 시험은 각각의 시험편에 대하여 두께방향으로 일정한격씩 측정하였으며, 각 위치의 경도 평균값을 구하기 위해서 기준점으로부터 각각 동일 거리에서 500g의 하중으로 5회 반복하여 시험하였다.

2.2.2 압자압입시험

계면 압자압입시험은 계면에서 균열을 발생시키고 증식시키기 위하여 압입압자가 코팅두께면에 수직하게 작용하도록 하였으며 Fig 1.과 같이 diamond cone 형태의 Vickers 압자를 사용하였다. 이때 균열 반지름(a)은 화상분석기(image analyzer)

를 사용하여 측정하였으며, 각각의 코팅층 계면에서의 작용하중과 균열길이는 5점 이상을 구하여 평균값을 사용하였다. 여기서 구해진 하중(P)과 균열길이(a) 사이의 관계는 $\log P$ vs $\log a$ 좌표를 이용하면 주어진 모재와 코팅에 대하여 직선으로 나타난다. 이 관계는 선형적이고 방정식 $a = \alpha P^n$ 으로 나타낼 수 있다. 여기서 n은 코팅두께의 함수이다. 또한 측정된 균열길이는 계면 indent diagonal의 절반을 포함하고 있기 때문에 가해진 하중이 계면에서 균열을 증식시키기에 충분하지 않을 때 균열길이는 단지 계면 indent diagonal의 반절이다. 즉, 균열이 발생하지 않는 다른 하중으로 행한 계면 경도시험으로부터 평균 diagonal을 계산하는 것은 가능하며, 이것을 log 좌표로 나타내면 겉보기 경도선(apparent hardness line)이라고 부르는 직선을 구할 수 있다. 이때 균열이 발생할 경우의 직선과 겉보기 경도선이 교차하는 점은 균열이 형성되지 않는 한계, 즉 임계점(P_c, a_c)으로 정의할 수 있다. 또한 이 점은 계면에서 코팅의 접합특성을 나타내는 기준으로서 고려되어진다.

2.2.3 접합강도시험

일반적으로 이종재료의 접합강도는 굽힘시험이나 인장시험으로 평가되었다. 이러한 접합강도 평가법에서는 시험편의 접합층이 소정의 두께이상이어야 측정할 수 있다. 그래서 코팅재에서와 같이 적층 두께가 얇은 이종재료에 대해서는 접합강도를 평가하기가 어려운 형편이다. 따라서, 형상이나 적층 두께가 작은 시험편의 접합강도 평가에 적합하도록 Fig. 2와 같이 고안된 장치로 전단에 의한 강도시험을 행하였다. 접합강도를 측정하고자 하는 시험편의 위치에 전단날로 하중을 가하는 방식으로 시험을 행하였다. 미소한 시험편의 전단 위치를 정확히 하고자 마이크로미터를 부착하여 제어할 수 있도록 하였으며, 시험편에 접촉하여 하중이 전달되는 부분은 강도가 강한 고속도강을 사용하였다. 상부와 하부 지그간에 하중작용선이 일직선이 되도록 하부 지그에 슬라이딩 장치를 적용하였다.

FGM과 NFGM 시험편에 대해서, 각 조성층의 적층두께가 일정하지 않아 세라믹(100% PSZ) 표면을 기준으로 100 μm 단위로 측정하였으며 100% PSZ 세라믹층과 FGM 경사층, FGM 경사층과 금

속층간의 계면은 현미경 관찰을 통해서 계면에 근접하게 전단시험을 행하였다. 데이터의 오차를 최소화하기 위해 한 위치에서 최소 3번 이상 반복 실험하여 평균값을 취하였다. 강도값은 단면적 전체에 대한 최대하중값인 전단응력으로 계산하였으며, 이에 적합하도록 충분히 빠른 하중작용속도를 취하였다. 제작한 지그를 장착하여 하중을 가하는 장비는 Instron 유압서브만능시험기 model 1332를 사용하였고, Cross Head Speed는 6 mm/min의 조건으로 하였으며, 2 ton의 로드셀을 사용하였다. 전단시험시 하중은 초당 50Hz로 데이터를 연속적으로 획득하였다.

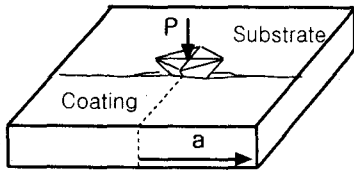


Fig. 1 Principle of the indentation test

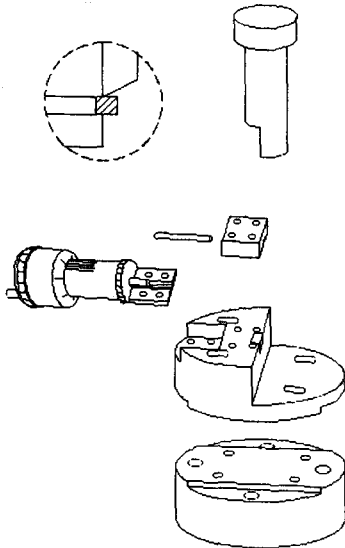


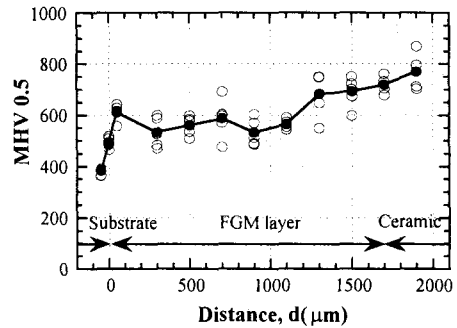
Fig. 2 Schematic of bonding strength tester

3. 실험결과 및 고찰

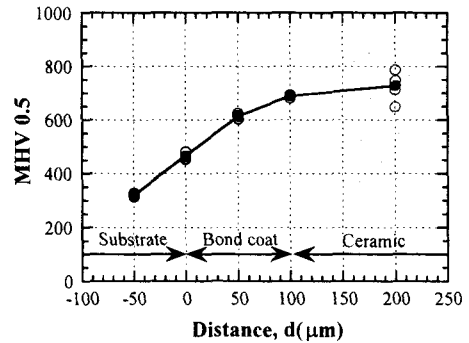
3.1 경도시험

마이크로 비커스 경도시험기로 측정된 각 시험편의 층간 경도 분포를 Fig. 3에 나타내었다. (a)는 FGM 경사재 시험편이고, (b)는 NFGM 시험편이다.

모재의 최저 하단부 경도는 250-260 MHV0.5로 일정하였으나 계면부근에서는 약간의 차이를 보이고 있다. 그리고 모재와 bond coat층에서는 측정 데이터간의 분산(scatter)이 적은 반면 FGM층과 세라믹층내에서는 큰 분산을 보이고 있다. 이것은 적층시 각 코팅층 계면의 표면 조도의 증가로 인하여 많은 기공이 형성되었기 때문인 것으로 사료된다. 또한 모재와 bond coat층간 계면에서의 경도는 이웃한 층의 경도값들의 거의 평균값을 보이고 있다.



(a) FGM



(b) NFGM

Fig. 3 Hardness distribution

3.2 계면 압자압입시험

Fig. 4는 FGM 시험편의 계면에서의 압자압입시험으로 증식된 균열길이와 계면경도에 해당하는 half diagonal을 보여준다. Fig. 5는 임계하중과 임계균열을 구하기 위하여 Fig. 4를 log 좌표로 변환한 그래프이다. 균열 직선(cracking straight line)과 겹보기 경도선이 교차하고, 이 교차점은 계면에서 균열 개시의 한계이다. 즉, 교차점이 임계하중(P_c)과 임계균열(a_c)이다. 이리 방법으로 FGM의 경우

17.61 N 정도에서 균열이 개시됨을 알 수 있었다. 이와 동일한 절차로 구해진 NFGM의 결과는 Table 1과 같다.

압입시험은 재료의 경도값에 많은 영향을 받기 때문에 임계하중만으로 접합특성을 정의하는 것은 무리가 있다. 즉, 동일재료에 대하여는 임계하중만으로 접합특성을 나타낼 수 있지만, 경도값이 다른 재료에서 구해진 임계하중과 직접 비교하는 것은 어려움이 있다. 그래서 이를 일반화하기 위해서는 영계수와 vicker's 경도율(E/H)을 고려해야만 한다. Fig. 6은 접합특성의 일반화를 위한 모델을 기하학적으로 도식화한 것이다. 이러한 모델을 적용함으로써 실제 indent의 모양을 균등질 재료에서의 거동으로 표현할 수 있다. 모재와 코팅층의 평균 기하학적인 특성을 고려함으로써, 계면의 indent diagonal과 소성역 반지름을 표현할 수 있다.

기존의 Lawn 관계식으로부터 모재와 코팅이 모재-코팅 시스템의 전체적인 거동에 포함되어지는 것을 알 수 있다. 본 연구에서는 감소된 (E/H)을 보상해서 K_{ea} 를 계산한 다음의 관계를 이용하였다.

$$K_{ea} = 0.015 \frac{P_c}{a_c^{3/2}} \left(\frac{E}{H} \right)_I^{1/2} \quad (1)$$

각 시험편에 대하여 식 (1)로 계산된 결보기 파괴 인성값은 Table 1과 같다.

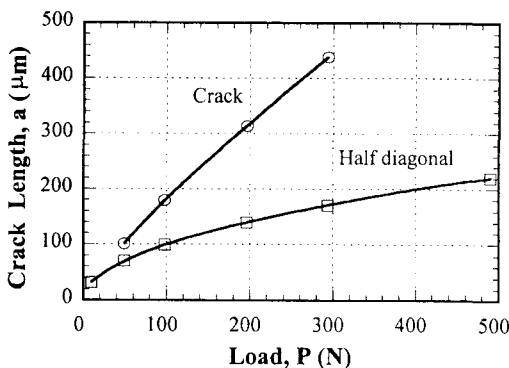


Fig. 4 Experimental data of crack length vs indentation load for FGM

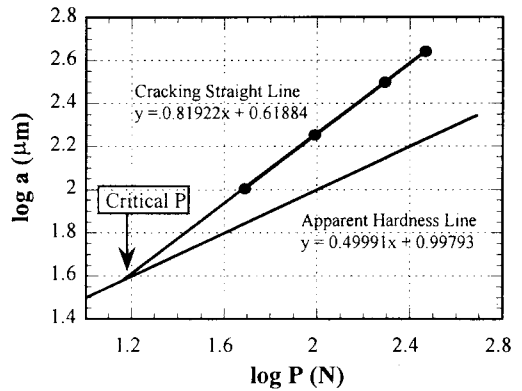


Fig. 5 Relation between log a and log P

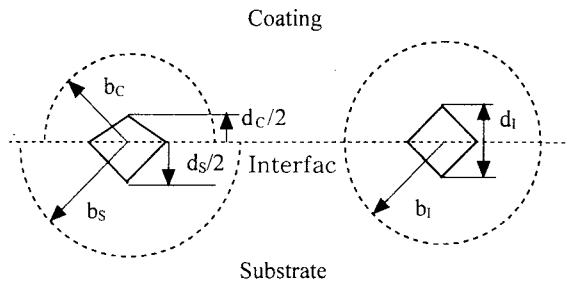


Fig. 6 Schematic diagram of the indent at the surface

Table 1. Results of apparent interface toughness calculation

	FGM	NFGM
$P_c(N)$	17.61	19.82
$a_c(\mu m)$	41.09	47.01
$H_s(MPa)$	381.43	319.07
$H_c(MPa)$	611.05	589.54
$E_s(GPa)$	150.40	150.40
$E_c(GPa)$	121.40	121.40
$(E/H)^{1/2}$	17.31	18.59
$K_{at}(MPa \cdot m^{1/2})$	17.36	17.15

3.3 접합강도 평가

Fig. 7은 FGM 시험편에 대한 각 층간 접합강도를 보여주고 있다. 세라믹(100% PSZ) 자유면을 기준으로 0에서 600 μm까지는 100% PSZ 세라믹층으로서, 평균적으로 5 MPa 정도의 유사한 강도 결과값을 보여주고 있다. 100% PSZ층과 FGM층의

계면이 되는 620 μm 의 위치에서는 강도값이 약 2배정도 증가하는 불연속적인 구간이 나타났다. 계면 직전의 600 μm 위치에서 다소 강도가 저하되는 현상이 나타나는데, 이는 파괴초기의 균열의 경로가 계면과 평행하게 진전하다가 계면과 수직하게 진전함으로써 강도 저하가 일어남을 파면 관찰을 통해 알 수 있었다. FGM층인 620-1300 μm 사이에서는 100% PSZ 세라믹층의 강도값에 비해 4-6배까지 증가함을 볼 수 있고, 금속성분의 조성비가 증가함에 따라 강도가 비례적으로 증가함을 볼 수 있다. 이는 금속에 비해 상대적으로 내충격성과 인성이 낮은 PSZ 세라믹성분이 많이 포함된 조성층에서 강도값이 낮게 나오고, 금속성분이 많을수록 강도가 증가한 것으로 생각된다. FGM층과 NiCrAlY bond층과의 계면 근방인 1300-1350 μm 에서도 PSZ층과 FGM층간 계면에서와 같이 강도가 저하되는 구간이 관찰되었다. 이 역시 파면 관찰을 통해 계면과 수직한 균열 진전을 볼 수 있었다. NiCrAlY bond층인 1400 μm 에서는 FGM구간에 비해 약 2-3배정도 강도가 증가하였다.

Fig. 8은 NFGM 시험편에 대한 각 층간 접합강도를 보여주고 있다. 전체적으로 FGM과 유사한 양상을 보여주고 있다. 100% PSZ 세라믹층과 NiCrAlY bond층과의 계면인 645 μm 위치에서의 강도값은 FGM 시험편에서의 FGM층과 NiCrAlY bond층과의 계면에서와 동일한 강도값인 30 MPa가 나왔다. FGM 시험편에서와 마찬가지로 계면 직전인 640 μm 에서 강도저하 현상이 관찰되었다.

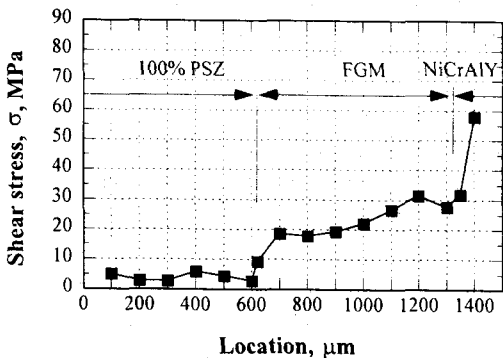


Fig. 7 Bonding strengths of FGM material at various locations

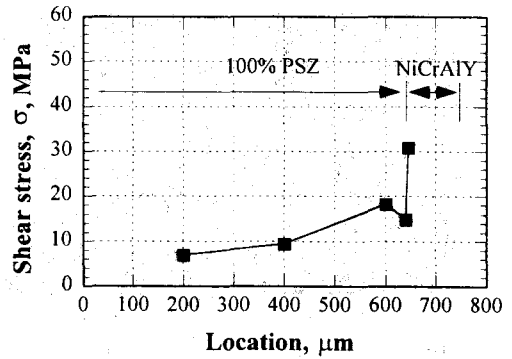


Fig. 8 Bonding strengths of NFGM material at various locations

3.3.1 FGM 적층재의 파면관찰

Fig. 9는 FGM 시험편에서 100% PSZ 세라믹층인 300 μm 위치의 파면사진으로서, 균열이 입계를 따라 진전하고 있음을 볼 수 있다. Fig. 9(b)를 통해 기공의 조성과 PSZ 입자의 상태를 확인할 수 있다. Fig. 10은 FGM층인 1100 μm 위치의 파면사진이다. 역시 입계파괴 양상을 보여주고 있으며, 100% PSZ 세라믹층에 비해 계면과 수직한 균열이 많이 형성되었음을 볼 수 있다. 확대한 Fig. 10(b)를 통해 PSZ 세라믹 입자와 금속과의 불규칙적인 조합을 볼 수 있다.

또한, 100% PSZ층과 FGM층의 계면이 되는 620 μm 위치에서는, 100% PSZ 세라믹층의 조성에 비해 입자들의 조합이 조밀함을 볼 수 있었으며, NiCrAlY bond층인 1400 μm 위치의 파면에서는 전형적인 금속의 연성파괴 양상을 보여주고 있다. PSZ 세라믹층, FGM층과 비교해 상대적으로 기공과 균열도 적게 발견되었다.

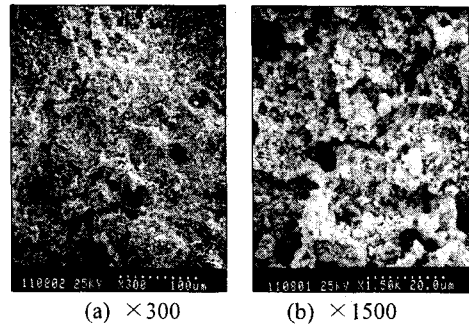


Fig. 9 Fracture surface of FGM material at 100% PSZ layer

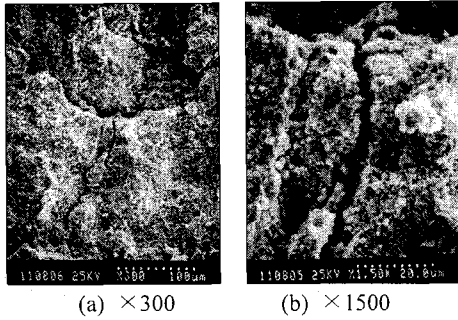


Fig. 10 Fracture surface of FGM material at FGM layer

5. 결론

금속(Inconel HX)모재에 세라믹(PSZ)을 적층한 FGM 경사재와 NFGM재에 대해 접합계면의 접합특성과 기계적 특성을 평가하기 위해서 경도시험, 압자압입시험, 접합강도시험을 행하여 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

가) 균열이 개시되는 임계하중은 NFGM재가 FGM 경사재보다 컸지만 균열에 대한 저항을 나타내는 겉보기 계면인성은 FGM 경사재가 NFGM재보다 크게 나타났다.

나) 겉보기 계면인성값으로 코팅의 접합력을 계산하였다. 임계하중 PC는 모재와 코팅사이의 결합을 파괴시키는 가능성을 설명하고, 결합력을 나타내는 의미로써 고려되어진다. 즉, 임계하중은 그 자체만으로 계면의 균열 능력을 특징 짓는다.

다) FGM 적층재는 100% PSZ 세라믹층에서 약 5 MPa 정도의 일정한 강도를 보였으며, 100% PSZ 층과 FGM층의 계면층에서는 약 2배(10 MPa)정도 강도가 증가하였다. FGM층에서는 금속성분의 조성비가 증가함에 따라 강도가 비례적으로 증가하여 100% PSZ 세라믹층에 비해 4-6배(20-30 MPa) 까지 강도가 증가하였으며, FGM층과 NiCrAlY bond층과의 계면에서는 6배(30 MPa)의 강도가 증가하였다.

라) NFGM 적층재는 100% PSZ 세라믹층에서 평균 10 MPa 정도의 강도를 보이다가, NiCrAlY bond층과의 계면에서는 FGM 적층재의 FGM층과 NiCrAlY bond층과의 계면 강도값과 동일한 30 MPa이 나왔다. FGM 적층재에서와 마찬가지로 계면 직전 위치에서 강도저하 현상이 관찰되었다.

- (1) Pattee H. E., 1972, "Joining Ceramics to Metals and Other Materials," WRC Bulletin, Vol. 178, pp. 1~43.
- (2) Loehman R. E. and Tompsia A. P., 1989, "Joining of Ceramics," Am. Ceram. Bull., Vol. 67, No. 2, pp. 375~380.
- (3) Kang S., Dunn E. M., Selverian J. H. and Kim H. J., 1989, "Issues in Ceramic-to-Metal Joining; An Investigation of Brazing Silicon Nitride based Ceramic to a Low-Expansion Superalloy," Am. Ceram. Bull., Vol. 68, No. 9, pp. 1608~1617.
- (4) 김태우, 박상환, 1995, "스테인레스 스틸/질화규소 접합체의 기계적 특성 및 유한요소법에 의한 잔류응력 해석," 한국재료학회지 제5권, 제4호, pp. 468~475.
- (5) Elsawy A. H. and Fahmy M. F., 1998, "Brazing of Si3N4 ceramic to copper," J. of Materials Processing Technology, Vol. 77, pp. 266~272.
- (6) Hu, X. Z. and Wang, H., 1998, "Fracture and damage at interfaces of ceramic laminates," Key Engineering Materials, Vol. 145-149, pp. 901~906.
- (7) Chicot, D., Demarecaux, P. and Lesage, J., 1996, "Apparent interface toughness of substrate and coating couples from indentation tests," Thin Solid Films, Vol. 283, pp. 151~157.
- (8) 임재규, 김연직, 송준희, 1995, "경사기능성 세라믹/금속 복합재료," 요업기술 제10권, 제1호, pp. 48~67.
- (9) Lim, J. K., Song, J. H. and Takahashi, H., 1996, "Thermal Shock/Fatigue Evaluation of FGM by AE Technique," KSME International Journal, Vol. 10, No. 4, pp. 435~442.
- (10) 송준희, 임재규, 1998, "가스버너 가열에 의한 경사기능성 세라믹/금속 복합재료의 열충격 파괴특성," 대한기계학회지(A권) 제22권, 제5호, pp. 795~803.