

Cu-7.5wt% Zr 삽입 금속을 이용한 Al₂O₃-STS 304 접합체 계면 조직에 관한 연구

김병무** · 한원진** · 강정윤* · 이상래*

A Study on the joining of Al₂O₃ to STS 304 with using Cu-7.5wt% Zr Insert metal

B. B. Kim**, W. J. Han**, C. Y. Kang*, S. L. Lee*

Key Words : Active metal brazing(활성금속 브레이징), Al₂O₃(알루미나), STS304(304 스테인레스강), Cu-7.5wt% Zr alloy(Cu-7.5wt% Zr 합금), Reaction layer(반응층), Bonding condition(접합조건), Reaction products(반응 생성물)

Abstract

Recently there is an increased interest in joining of ceramics to metals and brazing now an accepted method of joining for a wide variety of ceramic to metal combination. The present research work is aimed at establishing the basis of the metal-ceramic joining of Al₂O₃ to STS 304 with using Cu-7.5wt% Zr insert metals. Also the microstructures of the brazed joints were observed by using optical microscope and SEM and the reaction products were analyzed by using EDX, WDX and XRD. As a result, the following findings were obtained. The reaction layers of the brazed joints of Al₂O₃ to STS 304 are composed of four layers at the bonded interlayer. Double reaction layers are formed at the interface of Al₂O₃/insert metal. Layer I was composed of ZrO₂ particles, Fe-Cr-Ni compounds in Cu matrix, while layer II was ZrO₂ band phase containing Fe-Cr-Ni compounds.

* 정회원, 부산대학교 공과대학 금속공학과

** 학생회원, 부산대학교 공과대학 금속공학과

1. 서 론

공업분야에서 세라믹스의 응용범위를 확대하기 위한 최선의 수단은 금속과의 복합화라고 할 수 있다¹⁻⁴⁾. 금속과 복합화하는 방법은 세라믹스 코팅, 세라믹스 섬유를 이용한 복합재료의 제조 및 세라믹스/금속 접합이 있다. 이 중에서도 세라믹스/금속 접합은 부품의 제조등에 많이 이용될 수 있는 수단이다. 따라서, 미국, 일본과 같은 선진국에서는 많은 연구가 행하여져서 이미 몇몇 부품에 대해서는 실용화가 되고 있고 현재에도 활발히 연구되고 있다.

여러가지 접합법 중에서도 삽입금속 조성의 조절을 통해 젖음성(wetability)을 개선한다면, 비교적 공정이 간편한 활성브레이징법이 가장 널리 사용될 수 있는 접합법이다. 활성브레이징법이란^{5,6)} 연질금속(Soft metal)을 기지로 하고 활성금속(Active metal)을 첨가한 삽입금속을 이용하여 액상삽입금속과 세라믹스를 반응시켜 세라믹계면에 새로운 산화물을 형성시킴으로써 양자간의 결합을 가져오는 방법이다.

세라믹스와 금속의 접합에서 열팽창계수의 차이에 의해 열응력이 발생하는 경우가 많으므로 일반적으로 열응력을 감소시키기 위해 연질금속을 삽입금속의 기지로 사용한다^{7,8)}. 응력완화를 목적으로 한 연질금속에서는 주로 Cu, Ag, Ni, Fe 등이 사용되고 있고 그 중에서도 Cu가 가장 많이 사용되고 있다. 또한 활성금속으로는 Ti, Zr, Hf 등의 IV B족 원소들이 사용되고 있다.

활성 브레이징법으로 알루미늄과 금속의 접합에 관한 연구는 주로 하나의 합금계 삽입금속에 대한 기계적 성질 및 접합계면의 생성물에 대한 연구가 대부분이다⁹⁻¹⁴⁾. 그러나 생성상과 접합강도와의 관계 및 생성상이 생성기구, 즉 접합기구에 대해서도 명확하지 않다. 뿐만 아니라 산화물계 세라믹스의 금속간의 접합시 응력완화를 위한 기지금속과 활성금속으로 가장 유효한 원소가 무엇인지에 대해서도 아직 명확하게 구명 되어있지 않다.

따라서 본 연구에서는 산화물계 세라믹스와 금속간의 접합기술을 확립하기 위한 일환으로 알루미늄과 304 스테인레스강을 연질 금속인 Cu기지에 대표적 활성금속인 Zr을 첨가한 삽입금속을 사용하여 활성 브레이징법으로 접합한 경우에 접합부 조직의 변화에 미치는 접합조건에 대한 영향을 검토하고 접합계면에

형성되는 생성상 및 반응상에 대한 분석과 동정(identification)을 행하였다. 상기의 실험결과를 기초로 활성금속인 Zr의 역할을 검토하고 접합부 조직을 분류하여 알루미늄과 금속과의 접합에 대한 접합기구를 규명할 수 있는 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 사용 재료 및 실험 방법

2.1 사용재료

본 연구에 사용된 세라믹스 모재는 상압소결방법에 의해 국내에서 제조된 Al₂O₃로써 순도가 99.9%이고 크기가 ϕ 10mm \times ℓ 10mm인 봉재를 사용하였으며, 금속모재는 알루미늄과 동일한 크기의 STS 304 스테인레스 봉재를 사용하였다.

각 접합면의 피접합면은 조도를 일정하게 하기 위해서 사포로 1500번까지 연마하였고 탈지를 위하여 아세톤으로 15분간 초음파 세척하였다.

삽입금속의 제조를 위하여 순도 99.99% Cu와 Zr의 순금속을 이용하였으며 이들 재료를 아세톤 내에서 약 15분간 초음파 세척한 후 Cu-7.5wt% Zr 조성이 되게 정량한 다음 Ar 분위기 중에서 아크 용해하였고 진공용 고주파 유도로에서 재용해한 후 ϕ 10mm \times ℓ 8mm인 봉상으로 주조하였다. 이후 미세 절단기로 약 400 μ m 두께로 절단한 다음 200 μ m의 두께가 되게끔 사포로 1000번까지 연마한 후 아세톤으로 15분간 초음파 세척하여 사용하였다.

2.2 실험 방법

알루미늄과 금속의 양모재 사이에 준비된 삽입금속을 장착하고 시편의 비틀림을 방지하기 위하여 알루미늄 holder로 고정하였다. 알루미늄 표면에 대한 용융삽입금속의 젖음성을 향상시키기 위해 약 25g의 dead weight를 가하였다. 이 접합시험편을 Fig. 1에 나타난 실리콘이트 발열체를 사용한 고온수평관상로의 중앙부에 장착하여 소정의 온도까지 가열한 후 일정시간 유지하여 접합을 행하였다. 그리고 냉각속도는 3°C/min로 일정하게 유지하였고 접합장치내의 진공도는 10⁻³~10⁻⁴ torr로 유지하였다. 온도의 측정은 PR 열전대가 시편에서 5mm이내가 되게끔 하여 측정하였다.

접합후 접합부의 조직관찰을 위하여 접합시험편을

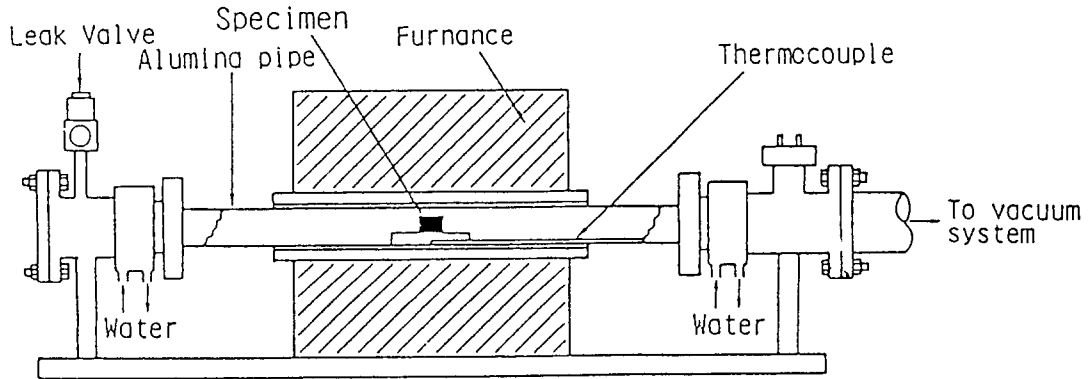


Fig. 1 Schematic diagram of the Vacuum brazing furnace for Ceramic/Metal bonding

접합면에 수직으로 미세절단기로 절단하고 연마하여 $FeCl_3 + HCl$ 용액으로 부식한 후 광학현미경과 주사전자현미경으로 접합부의 조직을 관찰하였다.

다음으로 EDX와 WDX의 분석을 통해 접합부의 존재에서 생성상의 성분을 우선 확인한후 XRD를 이용하여 생성상을 동정하였다. XRD분석을 위한 시험편은 접합시험편에 평행하게 304 스테인레스강 쪽을 절단하고, 원하는 생성상이 나타날 때까지 단계적으로 연마와 부식을 반복하여 준비하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 접합부 조직의 분류

Cu-7.5wt% Zr 삽입금속을 사용한 경우 알루미늄과 304 스테인레스강과의 접합기구 및 활성금속의 역할 등을 검토하기 위하여 접합부 근방에 형성되는 조직의 종류를 분류하였다. Photo. 1은 Cu-7.5wt% Zr 합금을

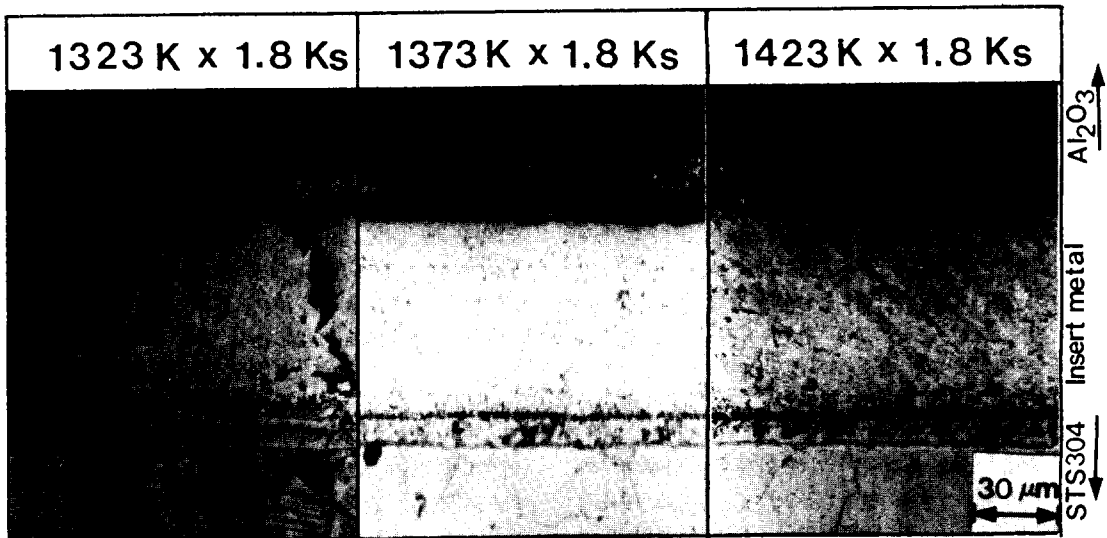


Photo. 1 Typical cross-sectional microstructures of the $Al_2O_3/Cu-7.5wt\% Zr/STS304$ joints with different bonding conditions

삽입금속으로 사용하고 1323K, 1373K, 1423K에서 각각 30분간 유지하여 알루미늄과 304 스테인레스강을 접합한 경우 접합부의 광학 현미경 조직이다. 접합 계면에 형성된 반응층의 두께와 생성상의 크기 및 양은 접합조건에 따라 약간의 차이가 있었지만 Photo. 1에서와 같이 공통적인 특징을 관찰할 수 있었다. 즉 알루미늄과 삽입금속의 계면과 304 스테인레스강과 삽입금속의 계면에 반응층이 형성되었고 알루미늄과 삽입금속의 계면에 형성된 반응층을 사진상으로 구별이 명확하지 않으나 광학현미경으로 관찰하면 두 개의 서로 다른층을 이루고 있었다.(Photo 1)

Photo. 2는 계면과 각 층내에 존재하는 상의 종류와 특징을 보다 자세히 검토하고 각층을 분류하기 위해 $\phi 400\mu m$ 의 텅스텐선을 marker로 삽입금속중에 삽입하여 1373K에서 30분동안 유지하여 접합한 경우 광학현미경 조직이다. 접합부에서 나타난 반응층을 구분하여 보면 알루미늄과 계면을 이루며 광학현미경 상으로는 노란색을 띠는 기지위에 흰색과 회색의 생성상이 공존하는 영역인 Layer I 과 그 아래 일정한 형태의 연속된 띠 상을 하고 있는 Layer II, 그리고 원래의 삽입금속으로 간주되는 Layer III와 용융 삽입금속과 304 스테인레스강의 반응층인 Layer IV로 크게 4영역을 분류할 수 있다. 이와같이 복잡한 접합부 조직을 나타내는 것은 용융삽입금속에 의한 금속모재의 용융현상과 삽입금속내의 활성금속과 알루미늄과의 반응 및 삽입금속성분과 모재성분의 상호확산에 기인한 것으로 예상된다. 이와 같은 4영역중 접합현상에 가장 중요한 역할을 하는 영역은 Layer I 과 La-



Photo. 2 Cross-sectional microstructure of Al_2O_3 /Cu-7.5wt% Zr/STS304 joint brazed at 1373K for 1.8ks (a: Al_2O_3 , b: Layer I, c: Layer II, d: Layer III, e: Layer IV, f: STS304)

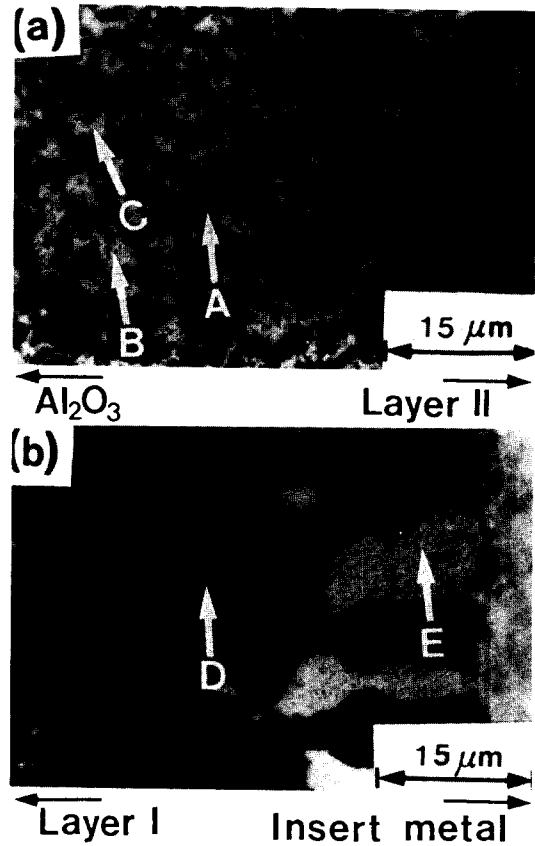


Photo. 3 Cross-sectional microstructure of the layer I and II of a Al_2O_3 /Cu-7.5wt% Zr/STS304 joint brazed at 1373K for 1.8ks

- a) microstructure of the layer I
- b) Microstructure of the layer II

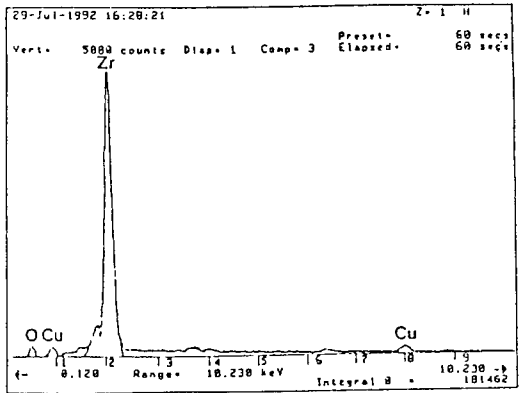
yer II일 것으로 사료된다. 따라서 Layer I 과 Layer II에 존재하는 상의 특징을 더욱 자세히 관찰하기 위해 고배율로 확대하여 보았다. Photo. 3은 그 결과이다.

Layer I 은 광학현미경상에서 노란색을 띠는 B의 기지내에 회색의 A상과 흰색의 C상, 즉 3상이 존재함을 알 수 있었다. 한편 Layer II는 전체가 연속적인 띠상을 하고 있으며(Photo. 3의 D부분) 띠상 아래 요철부분에서는 흰색의 E상이 부분적으로 형성되어 있음을 볼 수 있다.

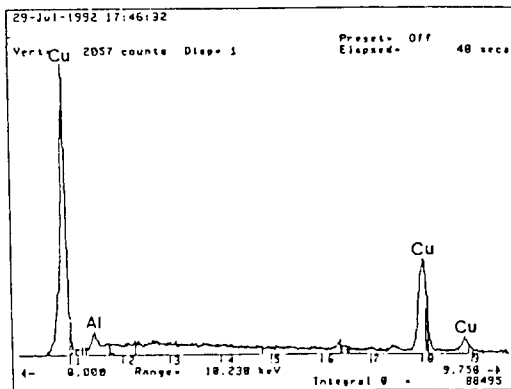
3.2 생성상의 분석과 동정

접합부에서 나타난 Layer I 과 Layer II 에 존재하는 각각의 생성상에 대하여 우선 EDX와 WDX로써 점분석 및 면분석을 행하여 생성상의 성분을 조사한 후 XRD로 각 생성상의 동정을 행하였다.

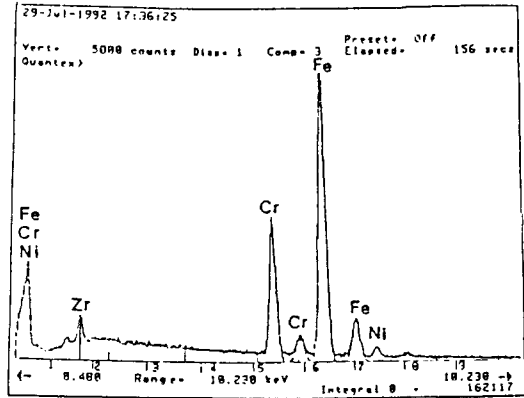
Fig. 2의 a) b) c)는 EDX를 이용하여 Photo. 3 (a)의 Layer I 에서 나타난 A, B, C 상에 대해 각각 점분석한 결과이다. Layer I 에 나타난 A상과 C상에 대해 점분석한 결과 A상은 Layer II(Photo. 3 (b))의 D상과, C상은 E상과 동일한 성분임을 확인할 수 있었다. 즉, Fig. 2의 a)는 Layer I 의 A상과 Layer II의 D상의 성분을 보여 주며 Zr이 주로 나타났고 산소 및 Cu의 피크가 보인다. b)는 Layer I 의 기지인 B부분의 성분이 주로 Cu이고 약간의 Al이 포함되어 있음을 보여 주며 c)는 C와 E상에 대한 것으로 Fe, Cr, Ni등이 주를 이루고 있었다.



a) A and D



b) B

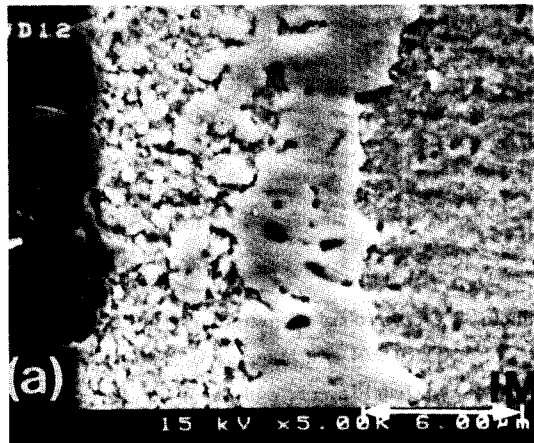


c) C and E

Fig. 2 EDX analysis patterns of the phases indicated in photo. 3

Photo. 4는 1323K에서 10분 동안 접합한 시편의 Layer I, II를 EDX분석결과 검출된 원소들인 Al, Cu, Zr에 대해 면분석하였으며 a)는 주사 전자현미경 사진이고 b) c) d)는 각각 Al, Cu, Zr에 대해 면분석한 결과이다.

이상의 분석결과를 근거로 하여 Layer I에서 나타난 각 상을 XRD를 사용하여 동정하였다. Fig. 3은 각각의 XRD분석결과이며 a)는 Layer I에 대한 것으로 ZrO_2 (monoclinic), Cu, Fe-Cr-Ni등이 동정되었고, b)는 Layer II에 대한 것으로 ZrO_2 Fe-Cr-Ni이 동정되었다. 이를 점분석 및 면분석결과와 비교하여 보면 Layer I의 A상은 ZrO_2 이며 C상은 Fe-Cr-Ni이고 이들이 B상인 Cu기지내에 혼재하고 있음을 알 수 있다. 한편 Layer II는 D상인 ZrO_2 피상내에 Fe-Cr-Ni이 부



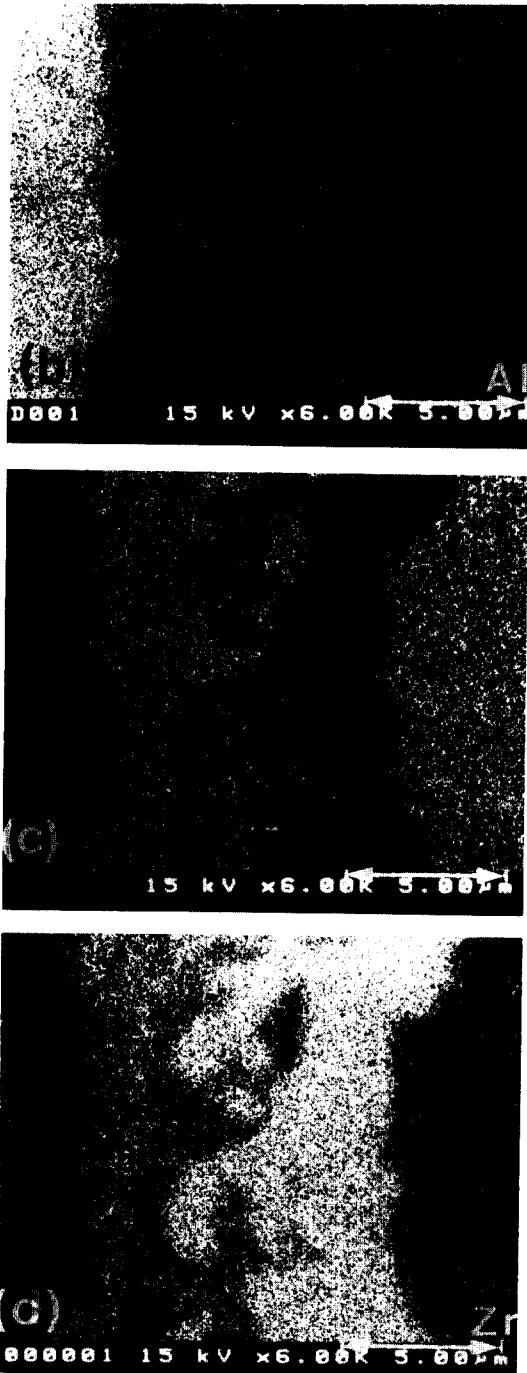


Photo. 4 SEM micrographs and X-ray image patterns for Al, Cu and Zr of the layer I and II brazed at 1323K for 0.6ks

분적으로 형성되어 있음이 밝혀졌다.

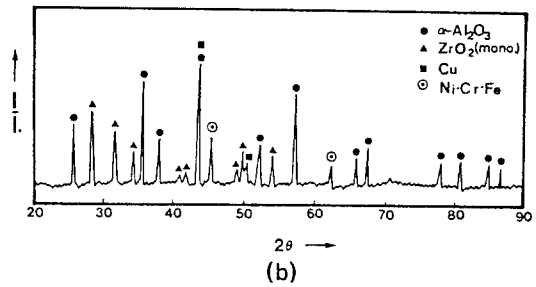
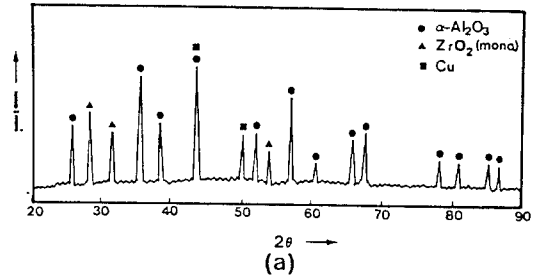


Fig. 3 a) X-ray diffraction pattern of the products in layer I
b) X-ray diffraction pattern of the products in layer II

3.3 접합조건에 따른 접합부 조직변화

알루미늄과 304 스테인레스강의 접합시 접합온도와 접합시간에 따른 접합부 조직변화를 광학현미경으로 관찰하였다. Photo. 5는 1323K에서 각각 10분, 30분, 60분 동안 접합하였을 때 접합시간의 변화에 따른 접합계면의 변화를 관찰한 결과이고 Photo. 6은 각각 1323K, 1373K, 1423K에서 30분 동안 접합한 후 Layer I 과 Layer II의 변화를 관찰한 결과이다. 접합시간이 증가함에 따라 알루미늄과 삽입금속 계면에 형성된 반응 생성물은 그 양이 증가하고 있다. 이는 접합초기에 알루미늄표면과 액상삽입금속 중의 Zr이 서로 계면화학반응을 하여 이때 생성된 새로운 반응상인 ZrO_2 의 양이 시간의 증가에 따라 증가되었기 때문이라 생각되며 Photo. 6에서 볼 수 있는 바와같이 접합온도의 증가에 따라 Layer I 내에는 계면반응 생성물인 ZrO_2 입자의 양이 증가하여 Cu기지와 거의 비가 중대되고 있음을 볼 수 있다. 이는 접합온도가 증가함에 따라 액상금속 중의 Zr이 알루미늄과 빠른속도로 반응하여

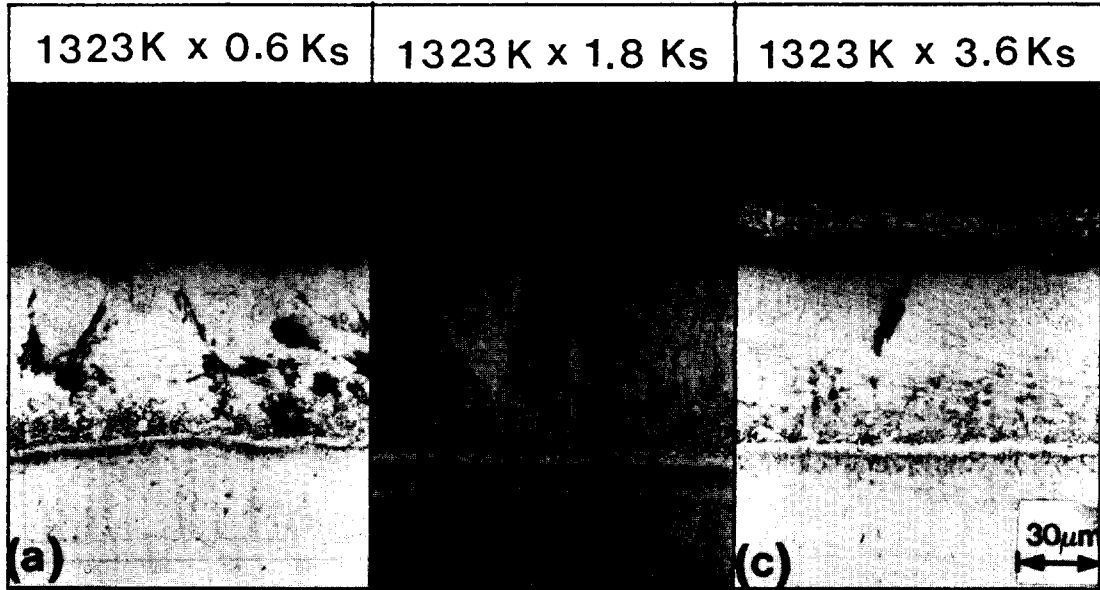


Photo. 5 Microstructural changes of the bonded interlayer brazed at 1323K for :

a) 0.6ks b) 1.8ks c) 3.6ks

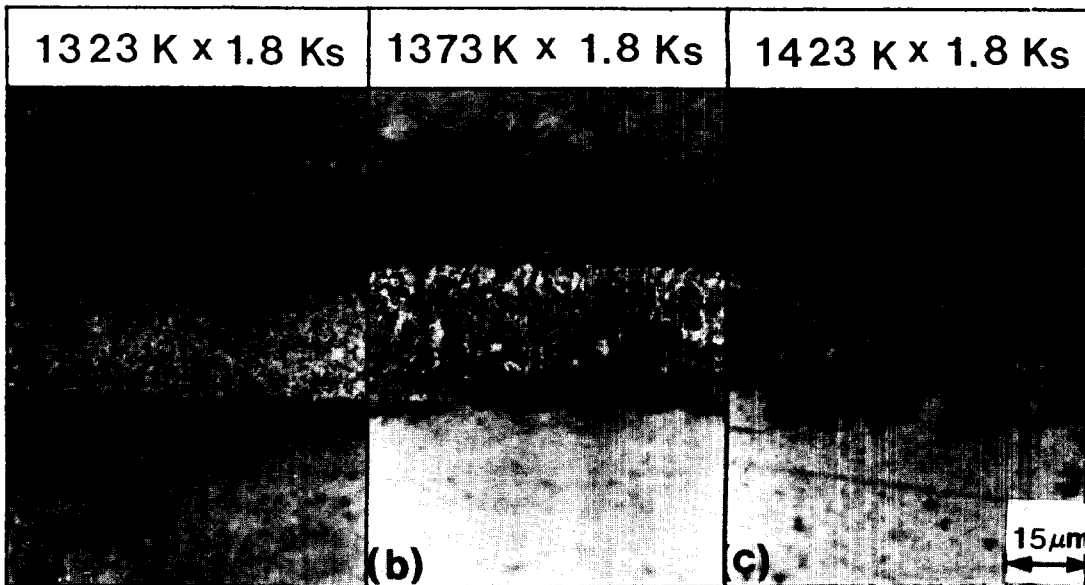


Photo. 6 Microstructural changes of the Layer I and II brazed for 1.8ks at :

a) 1323K b) 1373K c) 1423K

그 반응생성물량을 증가시킨 결과로 사료된다.

3.4 Layer I에서의 계면화학반응

Photo. 7에서 볼 수 있는 바와같이 Layer I에 존재하는 상들은 원형의 ZrO₂상들이며 이들이 Cu기지 내에 주류를 이루고 있는 간간이 Fe-Cr-Ni상들이 산재해 있다. Fe-Cr-Ni상들은 접합초기에는 관찰할 수 없었으나 접합시간이 증가함에 따라 관찰될 수 있었는데 이는 삽입금속과 304 스테인레스강 계면에서 304 스테인레스강의 용출현상에 의해 Fe, Cr, Ni원자들이 알루미늄 표면쪽으로 확산이동해 오는데에 어느 정도의 시간이 필요하기 때문이라 생각된다. Photo. 7에서 보듯이 알루미늄표면과 용융 삽입금속중의 Zr원자들은 직접적인 계면화학반응을 일으켜 알루미늄을 환원시킨 후 원형의 작은 ZrO₂입자들은 생성시키고 있음을 볼 수 있다¹⁵⁾. 이것을 전술한 상동정 결과를 토대로 계면에서 일어날 수 있는 화학반응을 생성자유 에너지 관점에서 종합적으로 고찰해 보면 다음과 같다.

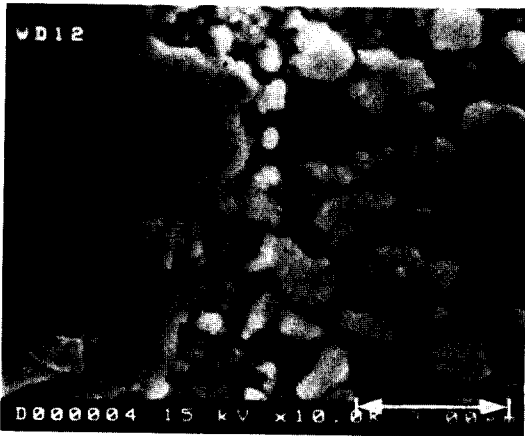
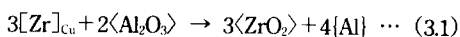


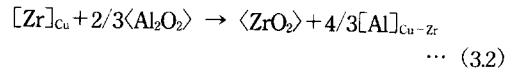
Photo. 7 SEM micrograph of the interface between Al₂O₃ and Layer I

접합초기에 알루미늄표면과 삽입금속중의 Zr과의 반응으로 인해 알루미늄자를 환원시켜 Zr산화물을 형성시켰다는 것은 다음의 반응이 일어났음을 의미한다¹⁶⁾.



위 식에서 < >는 고체(solid), []는 용질원자(so-

lute), { }는 액체(liquid)를 나타낸다. 하지만 위의 반응을 일으키기 위해서는 Al₂O₃의 분해반응이 우선 되어야 하지만 본 실험의 접합온도에서 ZrO₂보다 Al₂O₃의 안정성 때문에 Cu내의 Zr원자들이 알루미늄을 환원시키는 것은 불가능하다. 하지만 용융삽입금속내에 Al원자들이 용해되어 있음을 고려하면 위 반응은 설명되어질 수 있다. Fig. 2(b)에서 나타나듯이 용융삽입금속내에는 응고후 Al원자들이 검출되는데 이는 용융삽입금속내에 Al원자들이 용해되어 있음을 의미한다. 즉 접합초기에 용융삽입금속내에 포함되어 있는 Zr의 상당량이 알루미늄 표면으로 이동해 와서 우선적으로 편석현상을 일으킴과 동시에 용융삽입금속에 의해 활성화된 알루미늄표면이 [Al]와 (O)로 분해되어 알루미늄표면에 편석된 Zr과 산소원자들이 상호 반응하여 ZrO₂를 형성시킬 것이다. 다음과정도로 [Al]은 용융삽입금속내로 용해되어 나오고 이 Al용질원자들의 영향이 알루미늄과 Cu-Zr삽입금속 사이의 계면 반응시 열역학적 계산에 고려되어 져야한다. 따라서 계면반응은 (3.1)식 대신 (3.2)식으로 고쳐져야 하고,



위 식의 생성자유에너지 변화는 Hess's law를 이용하여 계산할 수 있다. 즉 위의 반응은 여러개의 partial reaction의 표현될 수 있으며 이들 partial reaction의 자유 에너지 변환의 합은 결국 Al의 활동도(activity) 함수로 나타낼 수 있다.

$$\Delta G_{\text{sum}} = 43123.2 - 7.2 T \ln T + 18.8 T + 11.1 T \ln a_{\text{Al}} - 8.3 T \ln a_{\text{Zr}} \quad (\text{J/mole})$$

Table. 1에 위 식을 얻는데 사용된 열역학 Data를 나타내었고^{17, 18)} 본 실험의 접합온도범위(1050°C - 1150°C)에서 Zr은 Cu용액중에서 74 at.pct. - 78 at.pct.의 높은 용해도를 갖기 때문에 Zr의 활동도계수(activity coefficient)는 1로 가정될 수 있다¹⁹⁾. Fig. 4는 각 온도에서 Al의 활동도 값의 변화에 따른 계면반응의 자유에너지 변화(ΔG_{sum})를 보여주며 이로부터 각 접합온도(1323K, 1373K, 1423K)에서 Al의 활동도가 각각 0.11, 0.13, 0.14에 달할 때까지 (3-2)의 반응이 계속 진행 될 수 있다고 추정할 수 있다.

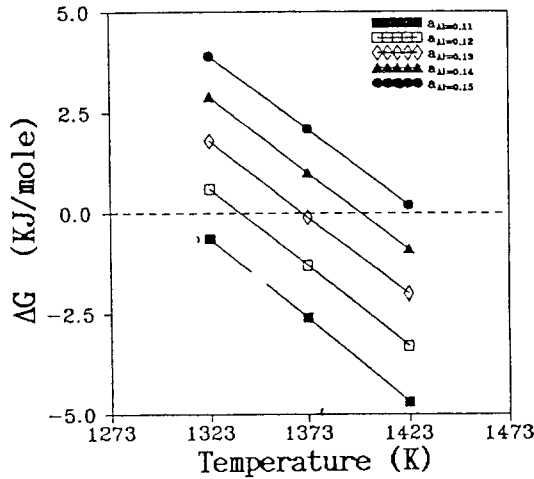


Fig. 4 Free Energy change of Interfacial Reaction in the $Al_2O_3/Cu-7.5wt\% Zr/STS304$ System as a Function of Activities of Aluminum

Table 1. Thermodynamic data used for calculation of free energy change of interfacial reaction

Reaction	Free energy change (J/mole)
$\langle Al_2O_3 \rangle = 2\langle Al \rangle + 3/2\langle O_2 \rangle$	$\Delta G^0 = 1,697,700 + 6.8T \ln T - 386T$
$\langle ZrO_2 \rangle = \langle Zr \rangle + \langle O_2 \rangle$	$\Delta G^0 = 1,088,677 + 11.7T \ln T - 276.1T$
$\{Zr\} = \langle Zr \rangle$	$\Delta G^0 = 0$
$\{Al\} = \langle Al \rangle$	$\Delta G_{Al} = 8.3T \ln a_{Al}$
$\{Zr\} = \langle Zr \rangle$	$\Delta G_{Zr} = 8.3T \ln a_{Zr}$

3.5 계면반응층 Layer I, II의 형성과정

Photo. 8은 접합초기에 Zr이 알루미늄표면과 반응하여 생성시킨 ZrO_2 입자들이 Layer II를 형성시키는 과정을 단계적으로 보여주고 있다. 1323K의 접합온도에서 접합시간이 $t_1 \rightarrow t_2 \rightarrow t_3 \rightarrow t_4$ 로 증가함에 따라 Photo. 8의 c) d)에서와 같이 점차 Layer II와 같은 피상을 형성하고 있음을 볼 수 있는데 이는 초기에 알루미늄과 Zr이 산화와 환원 반응을 통해 알루미늄과

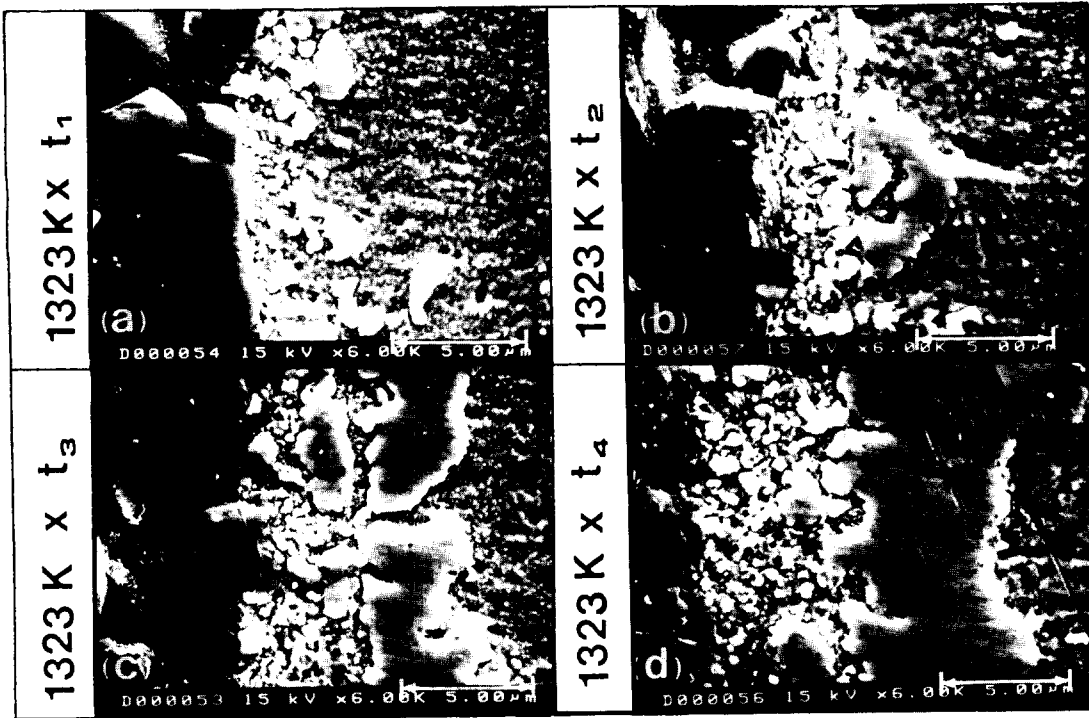


Photo. 8 SEM micrographs for the illustration of the Sequence of Reactions to form layer I and II in a $Al_2O_3/Cu-7.5wt\% Zr/STS304$ System ($t =$ Bonding time. $t_1 < t_2 < t_3 < t_4$)

표면에 작은 ZrO₂입자들이 생성시키며 이들은 용융 삽입금속과 알루미늄표면 및 ZrO₂입자들과의 좋지 않은 젖음성(wettability)으로 인해 용융삽입금속내로 분리되어 나온후 떠돌아 다니다 ZrO₂입자간 상호 응집력(attraction)에 의해 “아메바” 형상의 보다 큰 입자를 형성하게 되어 점차 떠상으로 발전하게 되는 것으로 여겨지고(Photo. 8(b)) 이때 합치하는 과정에서 “아메바상” 입자들의 불완전한 접촉에 의해 생긴 입자간 기공과 요철들의 결합도 함께 관찰된다. 이러한 결합은 후에 응고과정에서 스테인레스강쪽으로 용출되어 나온 Fe-Cr-Ni의 핵생성 장소로 작용할 것으로 여겨진다. 이와 같은 과정중 연속된 떠상을 형성할 때까지는 용융삽입금속과 그 내의 Zr원자들이 알루미늄표면으로 자유로이 이동하여 편석(accumulation)될 수 있으므로 계속해서 알루미늄표면과 반응을 통해 ZrO₂의 형성이 가능하나 연속된 떠상의 Layer II가 형성된 후에는 이들 용융 삽입금속과 Zr원자들의 이동이 차단되어 Layer II내에 이미 존재하고 있던 용융삽입금속의 Zr만이 알루미늄과 반응할 수 있게 된다. 한편 연속된 떠상의 형성이후에 생성된 ZrO₂ 입자들은 더 이상 용융삽입금속쪽이 아닌 알루미늄 쪽으로 성장하여 Layer I 내의 ZrO₂양을 증가시키는 것으로 사료된다.

4. 결 론

알루미늄과 304 스테인레스강을 Cu-7.5wt% Zr합금을 삽입금속으로 사용하여 활성금속 브레이징법으로 접합한 경우 접합부 조직을 분류하고 접합부 조직에 미치는 접합조건에 대한 영향과 알루미늄과 삽입금속과의 계면화학반응을 검토하였다.

본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 광학현미경상으로 접합부의 조직은 생성상의 혼합구역인 Layer I, 일정한 형태의 떠상을 이루는 Layer II, 원래의 삽입금속으로 간주되는 Layer III와 삽입금속과 304스테인레스강의 반응층인 Layer IV의 4영역으로 분류된다.

2) 알루미늄과 계면을 이루고 있는 Layer I에 존재하는 생성상들은 삽입금속의 기지 금속인 Cu내에 알루미늄과 용융 삽입금속중의 Zr이 직접 계면화학반응을 통해 생성시킨 ZrO₂상과 용융 삽입금속과 금속모재의 반응시 용출되어 접합후 냉각과정에서 형성된 것으로 여겨지는 Fe-Cr-Ni이 존재함을 확인할

수 있었고 Layer II는 ZrO₂떠상내에 Fe-Cr-Ni상이 부분적으로 형성되어 있음이 확인되었다.

3) 접합초기에 알루미늄 표면에서 계면화학반응을 통해 생성된 작은 ZrO₂입자들은 용융 삽입금속내로 분리, 이탈되어 시간이 지남에 따라 상호 응집력(attraction)에 의해 일정한 형태의 떠상으로 발전하여 두개의 서로 다른 반응층인 Layer I 과 Layer II를 형성하였으며 이는 기존에 발표된 Cu-Ti계 삽입금속을 이용한 세라믹/금속 접합부조직에서는 볼 수 없는 새로운 현상이었다.

참 고 문 헌

1. D. Douglas Berger : Joining Tantalum to Alumina by Brazing, Weld. J., Oct.(1981), p.25
2. Denton, E. P., Rawson, H. : The Metallizing of High-Al₂O₃ Ceramics, Trans. Brit. Ceram. Soc., Vol. 59(1960), No. 12, p.25
3. Twentyman, M. E. : High-Temperature Metallizing, Part 1, J. Mater. Sci., Vol.10(1975), p.765
4. Bronnes, R. L., et al : Ceramic-to-Metal Bonding with Sputtering as a Metallization Technique, Philips Tech. Rev., Vol.35(1975), No.7/8, p.209
5. Metal Joint with Active Brazing Filler Metal, Weld. J., Vol.64, No.10(1985), p.27
6. M. G. Nicholas : Active Metal Brazing, Br. Ceram. Trans. J., Vol.85(1986)
7. 片岡, 植月, 小瀬 : 銅板を用いたマグネシアとニッケルの接着, 大工式季報, 第31卷 第3號(1979), p.183
8. 菅沼, 藤田, 新原, 岡本 : 接合體の環境との兩立性, 金屬・セラミック接合の基礎, 日本金屬學會シンポジウム豫告(1988), p.15
9. Mizuhara, H., Huebel, E. : Joining Ceramic to Metal with Ductile Active Filler Metal, Weld. J., Oct. (1986), p.43
10. Cononico, D. A., et al : Direct Brazing of Ceramics, Graphite and Refractory Metals, Weld. J., Aug. (1977), p.31
11. Nakao, Y., et al : Formation of Reaction Layer and Cu Enriched Layer in Si₃N₄ to Metal Joints, Quarterly J. Japan Weld. Soc., 7[4], (1989), p.531
12. Mizuhara, H., Mally, K. : Ceramic-to-Metal Joining with Active Brazing Filler Metal, Weld. J., Oct.

- (1985), p.27
13. Nicholas, M. G., et al : The wetting of Alumina by Copper Alloyed with Titanium and Other Elements, *J. Mater. Sci.*, 15(1980), p.2197
 14. Lugscheider, E., Tillmann, W. : Development of New Active Filler Metals in a Ag-Cu-Hf System, *Weld. L.*, Nov.(1990), p.416
 15. Scott, P. M., et al : The Wetting and Bonding of Diamonds by Copper-Base Binary Alloys, *J. Mater. Sci.*, 10(1975), p.1833
 16. Noda, S., Doi, H., Kamigaito, O. : Reaction between Zr Metal film and Sapphire substrate at high Temperature, *Proc. of the MRS Int. Meeting on Adv. Mater.*, Vol.8, p.177
 17. Kubaschewski, O., Alcock, C. B. : *Metallurgical Thermochemistry*, 5th Edition, Pergamon Press, (1979), p.384
 18. Kook-Soo Bang : Ph. D. Thesis (Colorado School of Mines), (1991), p.113
 19. Cassidy, R. T., et al : Bonding and Fracture of Titanium-Containing Braze Alloys to Alumina, MLM-3431(OP), DE87-009195, Dept. of Energy Cont. DE-ACOE-76 DP00053, Monsanto Res. Corp. (1969), p.56