

직류전원부하에 의한 지르코니아와 금속의 접합

김성진, 김문협, 박성범, 권원일
 금오공과대학교 재료금속공학과

A Study on the Metal to Zirconia Joining by Applying Direct Current

Sung Jin Kim, Moon Hyop Kim, Sung Bum Park and Won Il Gwon
 Department of Materials Science and Metallurgical Engineering,
 KumOh National Institute of Technology

ABSTRACT

Effect of applying a DC voltage on the interfacial reaction at the metal to zirconia interface was investigated utilizing an oxygen ionic conductivity of partially stabilized zirconia. The joining of copper rod and zirconia tube was carried out in Ar gas atmosphere at 1000°C. There are two type of the joining. The one is the reaction bond consisting of copper and zirconia was dominated by surface reaction with a undetectable very thin layer. It was found that copper elements were diffused to zirconia side, but that Zr ions were not diffused to copper side. These results mean application of a DC voltage to migrate oxygen to the copper-zirconia interface can oxidize metal at the copper-zirconia interface and the bonding reaction between zirconia and copper oxide may occur. The other is the reaction bonding was dominated by interdiffusion with a very thick interface layer. This result mean application of a DC voltage can reduce zirconia at the interface. The bonding reaction is to be an alloying between Zr and Cu.

1. 서론

세라믹스와 금속과의 접합방법에는 1)mechanical bonding 2)liquid state bonding 3)solid state bonding 등으로 분류할 수 있으며, 이들 방법 중 본 연구에서 채택한 방법은 고상확산 접합 중에서 직류전원부하방법을 접목하여 새로운 공정을 채택하기로 하였다.

접합공정에 있어 중요시되는 대표인자로서는 온도 압력 접합초기면의 조도 및, 청결정도, 분위기 등의 외적요인과 이종재료간의 열팽창계수의 차이, 각 원소의 확산속도의 차이, 탄성율의 차이, 접합계면에서의 화학적 결합방식 등을 들 수 있다. 일반적으로 고상접합의 온도조건으로는 용점이 가장 낮은 재료의 0.5-0.98 T_m 의 범위로 정해진다. 일반적으로 온도가 높을수록 유지시간이 길수록 계면의 화학반응은 많이 진행되어 접합강도는 높아지지만 과도한 온도와 시간의 유지는 chemical bridges를 성장시켜 반응 생성층이나 반응생성물과 모재 계면에서의 응력 차이에 의해 계면 또는 그 주위에 미세균열 등이 발생하여 접합강도가 감소하는 현상이 일어나기도 한다.

본 연구에 관련된 zirconia 와 금속의 접합에 있어 용융금속에 의한 젖음성 평가나 액상 및 고상 금속과의 접합법은 여러 가지 있었지만[1-6], 본 연구에서 검토되고 있는 zirconia의 산소이온 전도성을 이용한 접합법은 지금까지 수편만이[7-9] 보고된 바 있으며 그 접합기구에 대해서도 아직 명확하지 못한 점이 많다. 그 외에 세라믹스의 이온전도성을 이용한 접합법으로서는 유리 또는 알루미늄의 Na^+ 이온전도성을 이용한 field-assisted bonding법으로 불리는 직류전압인가법이 알려져 있다.[10-14]

지르코니아는 고온이 되면 산소이온전도성을 갖게 되며, 이러한 성질을 이용하여 산소센서 등으로 널리 이용되고 있다. 이 원리를 간략하게 설명해보면 지르코니아 양단에 각각 다른 산소분압을 갖고 있다면 이 산소포텐셜차에 해당하는 기전력이 생기게 된다[15]. 이런 특성을 이용하여 반대로 외부에서 지르코니아 양단에 직류전원을 인가하면 인가전압에 상응하는 산소포텐셜이 생기도록 지르코니아 내의 산소이온이 이동해야 한다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 지르코니아를 산소이동장치로 이용하는 것이 본 연구의 기본원리가 된다.

실험원리에 대한 내용은 그림 1과 같다. 금속과 지르코니아 계면에 직류전압을 부하하면 금속이 전자전도성이고 지르코니아가 산소이온 전도성이기 때문에 계면에서는 산소와 관련된 반응이 일어날 수 있다. 이 때 직류전압의 인가 방법에 따라 그림 1에서 보는 바와 같이 a) 계면으로의 산소의 공급에 의한 계면금속의 산화반응이 기대되며, b) 계면에서의 산소의 제거반응으로 계면에서 지르코니아의 환원이 기대된다. 본 연구에서는 이와 같이 직류전원인가에 의해 생기는 계면반응을 이용해서 금속과 지르코니아의 접합에 관한 연구를 행했다.[16]

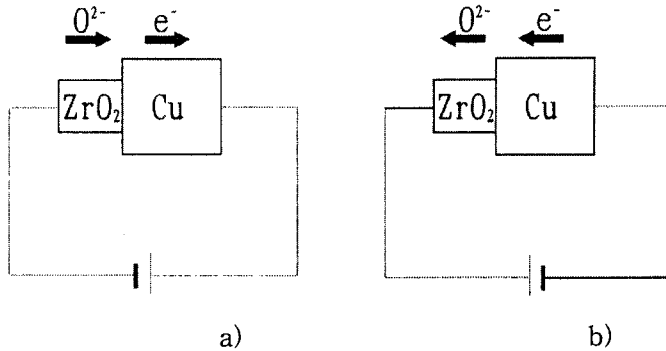


Fig.1 Explanatory figure of the principle in this study.

2. 실험방법

실험에 사용된 금속은 13mm ϕ 의 Cu봉이었으며, zirconia는 일본 Toyo사의 외경 12mm ϕ 내경 7mm ϕ 인 튜브로 안정화제로 Y_2O_3 가 첨가된 부분안정화 지르코니아(ZR-6)이다.

중간층으로는 Cu, Ag등을 사용하였으며 모든 소재는 시험전에 #1500의 SiC 연마지로 연마한 후 초음파 세척기에서 아세톤으로 세척한 후 건조하였다.

접합은 튜브로 중에서 시행하였으며 튜브의 양단은 실리콘 고무gasket을 사용하여 노내 분위기를 유지하였으며, 시편지지대 및 가압장치용 파이프는 STS 304 스테인리스 스틸파이프를 사용하였다. 또한 접합 분위기의 유지를 위한 gas의 공급은 0.2~1 liter/min.의 유속을 유지하였으며 gas는 99.9%의 순도를 갖는 Ar gas를 사용하였다. 접합계면에서의 균일한 접촉성을 유지하기 위해 통전 및 가압용 스테인리스 스틸파이프의 선단은 cone형태로 가공한 것을 부착하였으며 가압시 하중은 0~3 Kg의 추를 상부의 통전 및 가압파이프를 통해 부하되도록 설치하였다.

시편은 접합온도까지 Ar gas를 흘리면서 10 $^{\circ}C$ /min.의 속도로 가열한 후 100 $^{\circ}C$ 의 온도 범위에서 10~60분동안 직류전원을 부하하고 전류는 0.1 A~ 2.0A 범위에 걸쳐 부하하였다. 접합 공정이 끝나면 부하한 하중을 제거하고 계면에서의 열충격을 완화하기 위해 30 $^{\circ}C$ /min.의 냉각속도로 상온까지 냉각하였다.

또한 냉각시에도 산화성분위기를 피하기 위해 1 liter/min.의 유속으로 Ar gas를 흘려주었다. 접합체의 계면반응 및 이 부위의 성분원소의 거동은 SEM과 EDX를 이용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

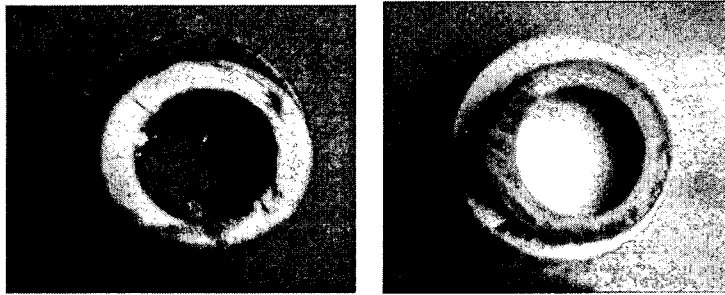
표 1은 그림 1의 a)방법에 의해 1000℃에서 접합 시험한 것으로 직류전원 부하 조건의 변화에 따라 접합특성에 차이가 남을 알 수 있다. 여기에서 M과 W의 의미는 접합부의 외형상은 잘 접합되어 있으나 마이크로 커터로 접합체를 이동분한 후 polishing 작업완료 시까지 접합되어 있는 경우를 M(medially bonded) 절단시 혹은 polishing 작업중에 접합면의 주위에서 지르코니아부분이 파단되는 경우를 W(weakly bonded) 로 표현했다. 표 1에서 1의 경우는 2, 3과 달리 하중을 부하하지 않은 상태에서의 접합이며, 3의 경우는 1,2의 접합과 비교해 볼 때 Ar gas 주입량을 0.2 litre/min. 로 크게 줄여준 조건하에서 접합한 경우이다.

Table 1. Some conditions for joining Cu rod to ZrO₂ tube.

	rod	current(A)	time(min.)	load(Kg)	gas flow rate(l/min)	remarks
1	Cu	1.0	30	0	1	P, W
2	Cu	0.3	10	2	1	M
3	Cu	0.3	10	2	0.2	W

P:partially bonded, N:not bonded, W:weakly bonded, M:medially bonded.
Conection method; Cu (+)/ ZrO₂ (-)

실험 조건2와 3을 비교해 보면 Ar가스 주입 양을 제외한 다른 모든 조건이 동함에도 불구하고 접합상태는 차이가 난다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 노내의 분위기가 충분한 불활성을 유지하지 못할 경우 계면부위의 Cu가 고온산화에 의해 산소이온의 확산장애물로 작용하기 쉬운 Cu₂O 혹은 CuO의 치밀한 산화막의 형성이 촉진되기 때문이라고 생각된다. 따라서 불화성분위기는 반드시 유지되어야 하며, 실험결과 1 litre/min.정도의 유속이면 적당하다고 판단되어 이후의 실험에서는 위와 동일한 주입속도로 Ar gas를 주입하여 접합하였다. 그림 2은 Ar gas의 주입속도를 제외한 모든 조건을 같게 하여 실험하였을 때의 조건 2와 조건 3간의 차이를 보여 주는 것으로써 그림 2의 a)는 gas 주입속도가 1 litre/min.일 때로써 Cu봉이 밝은 붉은 빛을 띠고 있었으며, 그림 2의 b)는 gas주입 속도가 0.2 litre/min.일 때로써 Cu봉이 전체적으로 검은 회색을 띠는 산화막으로 덮혀 있음을 알 수 있었다.



a)

b)

Fig.2 Photographs of Cu to zirconia bonding at 1000°C.

a) gas flow rate ; 1 litre / min.

b) gas flow rate ; 0.2 litre / min.

그림3은 조건2에서 시험한 접합체의 계면주위를 나타낸 것으로 오른쪽편이 zirconia부분이며 왼쪽부분이 Cu이다. 또한 그림에서 알 수 있듯이 계면부근의 반응 영역이 아주 작다는 것을 알 수 있다. 계면의 상태는 비교적 양호하게 접합된 것으로 보여 지지만 반응층이 발달하지 못했으므로 접합강도가 높지 않게 나타난 것이라고 추정된다.

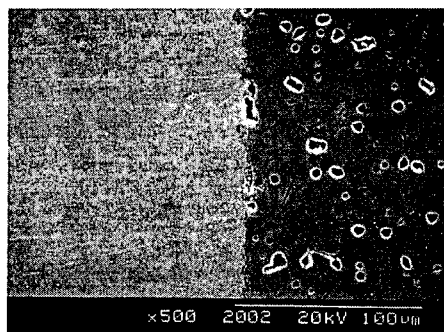


Fig.3 SEM image nearby interface.

표 2는 박편의 삽입금속을 계면위치에 놓고 3 Kg의 하중하에서 접합했을 때의 각 조건변화에 따른 접합특성을 비교한 것으로 접합온도는 1000℃이었다.

Table 2. Some conditions for joining of Cu to ZrO₂.

	metal	insert metals	current(A)	time(min.)	process	remarks
1	Cu	Cu	1.0	60	Ox	M
2	Cu	Ag	1.0	60	Ox	M
3	Cu	Ag/Cu	0.5	60	Ox	T
4	Cu	Ag/Cu	1.0	30	Mt	XT

P:partially bonded, N:not bonded, W:weakly bonded,
M:medially bonded, T:tightly bonded.
XT:most tightly bonded, [Ox]:oxidized,[Mt]:meyallized.

표 2에서 알 수 있듯이 단일 금속을 삽입할 경우 접합상태는 중간 정도인 것으로 나타났다. 그러나 Ag와 Cu를 겹쳐서 삽입한 경우인 표 2에서 3의 조건인 경우는 접합계면의 밀착성이 뛰어 나며 접합강도도 우수할 것으로 예상된다. 따라서 표의 remarks란에 T(tightly bonded)로 표현했다. 또한 4의 경우는 지금까지의 접합방법과 달리 전류부하 방향을 반대로 한 것으로 zirconia 의 환원반응을 이용한 메탈라이징에 의한 확산접합을 시도한 것으로 접합강도도 가장 크며 계면반응층도 아주 두꺼운 것으로 나타났다.

그림 4는 Cu와 zirconia접합계면 주위의 조직과 zirconium의 성분 프로파일을 나타낸 것이다. 그림 4a)에서 검은 구멍을 많이 갖고 있는 오른쪽 부분은 zirconia측이며 중앙부위는 zirconia가 메탈라이징 된후 Cu와 합금화된 영역으로 반응 부위의 폭은 최대 0.05mm로 그림1의 a)방법에 의해 접합했을 때보다 훨씬 큰 확산접합 계면을 갖고 있음을 알 수 있다.그림 4의 b)는 계면주위의 Zr 성분 프로파일을 보여 주는 것으로 zirconia측으로 Cu가 15 μ m까지 깊게 침투되어 있는 것을 보여 주고 있다.

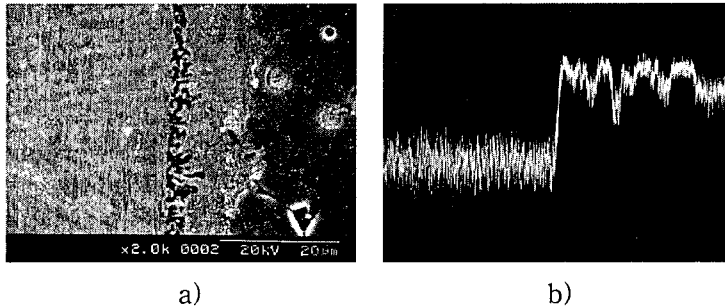


Fig.4 SEM image and Zr contents profile of the Cu sheet and zirconia interface.

IV.결 론

직류전원 부하에 의한 zirconia와 Cu간의 접합을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 직류전원부하에 의해 접합할 경우 반응계면은 통전에 의해 이루어지므로 두 소재간의 밀착성을 주기위해 반듯이 하중을 부하해야 하며 본 실험의 경우는 $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ 정도가 적당한 것으로 나타났으며, Ar gas도 적당량 주입해야만 밀착성이 우수한 접합면을 얻을 수 있다.

2. 접합부위의 계면생성층은 Cu산화물과 zirconia로 이루어진 경우와 Cu와 Zr의 합금층형성에 의한 경우의 두 가지이었으며 전자에 비해 후자의 경우가 접합 계면층이 훨씬 두껍고 접합강도도 크게 나타났다.

참 고 문 헌

1. Yoshifumi Torimoto, Masateru Nishioka and Masayoshi Sadakata, Journal of Catalysis, Vol.209, Issue 1, pp256-259, 2002
2. J.G.Due, W.S.Chien and B.S.Chiou : J. Mater. Sci. Lett., Vol.8, pp.405, 1989.
3. S.Morozumi, M.Kikuchi, K.Saito and S.Mukaiyama : ISIJ Int., Vol.30, pp.1066, 1990.
4. M.Ueki, M.Naka and I.Okamoto : J.Mater.Sci., Vol.23, pp.2983, 1988.

5. T.Yamane, Y.Minamino,K.Hirao and H.Ohnishi : J. Mater. Sci., 21, pp.4227, 1986.
6. A.J.Moorhead and P.F.Becher : J.Mater.Sci., Vol.22, pp.3297, 1987.
7. Y.Arata, A.Ohmori and S.Sano : Trans. JWRI, Vol.15, pp.387, 1986.
- 8.K.Nogi, H.Takeda and K.Ogino : Mater. Trans., JIM, Vol.31, pp.83, 1990.
9. K.Nogi, H.Takeda and K.Ogino : ISIJ Int., Vol.30, pp.1092, 1990.
10. B.Dunn : J.Am.Ceram.Soc., Vol.62, pp.545, 1979.
11. G.Wallis : J.Am.Ceram.Soc., Vol.53, pp.563, 1970.
12. Xin Guo, Solid State Ionics, Vol.99, Issues 1-2, pp.143-151, 1997
13. P.B.Denee : J.Appl.Phys., Vol.40, pp.5396, 1959.
14. M.P.Borom : J.Am.Ceram.Soc., Vol.56, pp.254, 1973.
15. G.Wallis and D.I.Pomerantz : J. Appl. Phys., Vol.40, pp.3946, 1969.
16. K.Nogi, K.Oish and Ogino : Mater. Trans., JIM. pp.137, 1989.