

알루미나 소결체와 금속간의 접합에 관한 연구

김 종 희 · 김 형 준

한국과학원, 재료공학과
(1978년 4월 7일 접수)

The Study of Alumina Ceramic to Metal Bonding

Chong-Hee Kim, Hyeong-Joon Kim
Dept. of Materials Science, KAIS
(Received April 7, 1978)

ABSTRACT

The basic mechanism of adherence in sintered high purity alumina ceramic-to-metal bonding was studied. Emphasis was placed on flux composition, porosity of the fired ceramics, and metallizing mixtures.

The study was conducted on 95 and 99.5% alumina, using molybdenum-manganese, molybdenum-manganese dioxide and molybdenum-manganese-silicon dioxide metallizing compositions. Metallizing was performed in wet hydrogen (dew point, +17°C) at 1450°C for 45 min.

This experiment indicated that adherence mechanism of ultra high purity alumina ceramic was attributed to formation of $MnAl_2O_4$, and in the case of 95% alumina containing glass, the migration of glass from the interface into the void of the metal coating was the main role to the adherence. It showed also that greater the bond-strength was resulted as porosity was increased.

I. 서 론

내열재료는 절연성, 유전특성, 경도 및 강도 등이 우수하므로, 과학 기술의 발전과 더불어 공업재료로서 많은 각광을 받고 있다. 그러나 대부분의 구조물들이 금속으로 이루어져 있어서, 금속과 내열재료(ceramics)를 접합시키는 시도는 오래전 부터 연구되어져 왔다. 진공관의 개발과 함께 발전되어온 금속과 내열재료의 접합은 인공위성, 우주정거장 개발에 있어서 금속 구조물과 내열재료를 연결시키는 데 중요한 부분이 되고 있다¹⁾.

그리고 핵에너지와 태양에너지를 전기에너지로 바꾸는 연구 및 개발에 많이 이용되어 질 것으로 믿어진다.

과거에는 내열재료와 금속과의 접합은 주로 유리질을 이용한 물리적 접합에 의해서 이루어졌다. 현재에도 유리질을 이용한 접합은 여러방면에서 이용되고 있다. 그러나 구조물이 고온에서 사용되거나, 전기적으로 고주파에서 사용될 때는 높은 연화점을 가지

고 있고 알칼리 성분을 포함하고 있지 않은 접합체로가 좋은 효과를 나타내게 된다. 주로 이용하는 내열재료로는 forsterite($2MgO \cdot SiO_2$), steatite($MgO \cdot SiO_2$), zircon-talc, beryllia(BeO) 및 alumina(Al_2O_3) 등이 있다²⁻⁴⁾.

접합을 만드는 일반적인 방법은 내열재료 표면에 얇은 층의 molybdenum 과 내열 재료 사이에 접합을 만들게 하고(metallizing) 여기에 구리와 같은 금속을 용융 접착 (brazing)시킨다. 용융접착이 잘 되도록 nickel의 얇은 막을 molybdenum 막 위에 피막시키는 수도 있다. 내열 재료는 주로 산화물로 이루어져 있어 큰 음전하(negative charge)를 띤 산소원자를 포함하고 있다. 이 산소원자는 금속의 전자운(electron cloud)과 반발력을 가지기 때문에, 직접 금속을 산화물 내열재료위에 접합시킬 수 없고 metallizing 과정을 거쳐서 금속을 접합하여야 한다⁵⁾.

metallizing에 사용되는 금속은 원자크기, 화학적 성질, 특히 열 팽창율이 내열 재료와 대응하여야 한다.

이런 금속들은 쉽게 산화되어 내열재료인 산화물과 잘 결합 될 수 있다. 이와같은 금속으로는 활성 금속인 Ti, Zr 과 철이 금속 중에서 Fe, Co, Ni, Cr, Mo, Mn 등이 유용하다. 그중 metallizing 에는 주로 활성 금속과 Mo, Mn 등이 많이 사용되고 있다⁵⁾.

고온에서 내열재료를 metallizing 하는 과정은 2차 세계대전중 천공관에 steatite 재료를 사용하면서 개발되었다⁶⁾. molybdenum 분말에 소량의 manganese 나 manganese dioxide 를 첨가하여 접합강도를 더 증가시키는 방법을 "the moly-manganese process"라고 한다³⁾. 전자산업이 더욱 발달되어짐에 따라 steatite 재료는 기계적, 전기적 성질이 더 좋은 alumina 재료로 대체되어 졌다. 그러나 alumina 에 금속을 접합시키는 데는 상당한 어려움이 있어서 방법들이 개선 되어지거나 새로운 방법을 모색하게 되었다. 현재 주로 사용되는 방법들은 molybdenum, tungsten 등의 heavy metal 을 사용한 방법과 이 방법을 약간 보충한 "the moly-manganese process"와 활성 금속의 hydride 를 이용하는 "active metal process"가 있다.

본 연구에서는 "the moly-manganese process"를 이용하여 alumina 소결체에 metallizing 한 후, 금속 구리를 용융 접착시키는 실험을 하였으며, metallizing 혼합물의 조성과 소지내열재료의 순도 및 기공도가 접합강도에 미치는 영향을 조사 연구하였으며, 접합기구에 대하여도 검토하여 보았다.

II. 재료준비 및 실험방법

1. 재료준비

1.1. 고순도 alumina 소결체의 제조

본 실험에서 필요한 알루미나 소결체는 미국의 여러 회사에서 제조한 미세한 알루미나 분말을 가압 성형한 후, 고밀도의 알루미나 소결체를 만들었다. 그리고 첨가물(flux)의 영향을 검토하기 위하여 Union Carbide 회사에서 나온 알루미나 분말에 고순도의 SiO₂와 MgO 를 혼합하여 알루미나의 순도가 95% 소결체를 만들었다. 본 연구에서 사용한 알루미나 분말과 첨가물에 대한 자료를 Table 1 에 수록하였다.

소결한 알루미나 시편에 대해서는 편의상 임의로 기호로써 구별하였고 이들 시편에 대한 조성비 및 결합재를 Table 2 에 수록 하였다.

alumina 소결체를 얻기 위하여 먼저 alumina 분말에 2.5-5% 정도의 acryroid 결합제를 첨가한 후 파잉의 acetone 을 넣어 반죽상태(slurry)로 만든 다음 크기가 75φ×90mm 인 alumina ball mill(일본화학도업사 제품)

Table 1. The Specification of Alumina Powder and Other Additives Used for Experiments

	Alumina 1	Alumina 2	Alumina 3	SiO ₂	MgO
Manufacturer	Reynold Metal Co.	ALCOA Chemical Division	Union Carbide	Kanto Chemical Co.	Mallinckrodt Co.
Grade	RC-172 DBM	Reactive alumina A-17	Linde type CCA	reagen grade 1	reagent grade 1
Purity	99.7%	99.5%	—	—	99%
Particle size (μ)	0.65	3.5	0.3	—	—

Table 2. The Composition of Sintered Alumina Ceramic Bodies*

	R99	A99	L96	L95MS	L95S
Alumina powder	Alumina 1	Alumina 2	Alumina 3	Alumina 2	Alumina 2
Composition	100% Alumina	100% Alumina	100% Alumina	95% Alumina 3% SiO ₂ 2% MgO	95% Alumina 5% SiO ₂
Binder	Acryroid 2.5%	Acryroid 2.5%	Acryroid 5%	Acryroid 5%	Acryroid 5%

*R : Reynold Metal Co.

A : Alcoa

L : Linde

M : MgO

S : SiO₂

과 10mmφ인 alumina ball 을 사용하여 6시간동안 60r.p.m.으로 ball mixing 하였다. Ball 의 양은 alumina 분말의 양과 무게비로 20 : 1이 되게 하였으며 부피적으로는 ball mill 부피의 반이 되도록 하여 최적의 혼합이 이루어 지도록 시도 하였다. 잘 혼합된 alumina 분말을 ball mill 로 부터 비이커에 옮겨 담고 teflon rod 로 계속 저으면서 acetone 을 증발시켰다. 약간 축축한 상태의 alumina 분말을 -15+50mesh 의 크기가 되도록 sieve 로 조립화(granulation) 시킨 다음, 지계점시에 담아서 130°C에서 30분간 유지시킴으로써 acetone 을 완전히 증발시켰다.

조립화된 alumina 분말을 2~3g 정도의 양으로 안지름이 17.5mm 인 가압금형 속에서 1800kg/cm²와 압력으로 가압성형 하였다. 성형되어 나온 성형체의 소결 전 밀도(소지밀도 : green density)를 알기 위해 두께와 지름을 재고 화학지울로 무게를 측정하여 소지밀도를

구하였다.

가압성형된 모든 시편은 alumina 접시위에 없어서 관상로에 친입시킨 후 150°/hr의 속도로 가열하여 1510°C에서 2시간 동안 소결시켰다.

이렇게 해서 얻은 소결체는 크기를 측정하여 소결 후의 수축율을 측정하였으며 밀도와 기공율은 ASTM(Designation: C20-74)에서 정한 방법에 준해서 계산하였다.

alumina 소결체의 표면 상태가 metallizing에 많은 영향을 미치게 되므로 표면을 깨끗이 처리하는 것이 필요하다. 이를 위해 수지에 30 μ m의 diamond 분말을 부착시킨 연마판에 alumina 소결체의 표면을 연마한 후 물로 씻고 acetone으로 물기를 제거한 다음, 시약용의 농질산 100ml 정도가 든 바이커 속에서 30분간 끓인 후 증류수로 세척하고 10분간 끓임으로써 산을 완전히 제거시켰다. 시편을 바이커에서 꺼내어 methanol로 물기를 없앤 후 기포등에 들어 있는 수분을 완전히 제거하기 위해 건조기로 말리고 다시 약 1000°C에서 10분간 가열하였다¹⁰⁾.

1.2 접합 시편 및 용접 재료

접합시키는 금속으로는 열 팽창율이 내열재료와 비슷한 kovar가 주로 사용되고 있으나 본 연구에서는 가공성이 좋은 구리를 사용하였다. 시중에서 구입한 고순도의 봉상형 구리를 Fig. 1의 그림과 같은 모양으로 가공하여 사용했으며 접합될 부분을 1 μ m의 alumina 분말로 연마한 후 trichloethylene(C₂HCl₃) 용액속에 넣고 초음파 세척기에서 세척한 다음, 뜨거운 물에 잠서 담구었기 가 증류수로 씻고 다시 methanol을 적셔 공기중에 말린 다음 메시케이티 안에서 보관했다¹¹⁾.

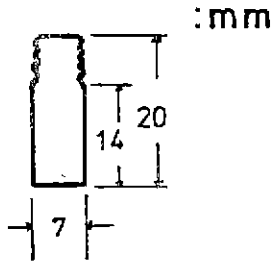


Fig. 1 Sectional view of metal specimen

용접은 회성금속에서 제조한 ASTM No. BAg-3의 경납용접제를 사용하여 용융접합 시켰다. 두께 0.15mm이고 너비가 25mm인 경납용접제 박판을 금속 시편의 밀면자름(7mm)에 맞도록 원형으로 절단하여 금속과

metallizing한 alumina 소결체 사이에 넣고 수소분위기에서 용접하였다.

1.3 Metallizing 혼합물

alumina 소결체에 metallizing시키는 재료는 Electronic Space Products, Inc.사 제품인 -200mesh의 molybdenum 분말과 Aremco사 제품인 -325mesh의 molybdenum 분말과 manganese 분말을 사용하였고 Mallinckrodt사 제품인 MnO₂와 Kanto Chemical Co.사 제품인 SiO₂를 첨가물로 사용하였다.

metallizing 혼합물은 80% Mo과 20% Mn를 8%의 nitrocellulose laque(결합제)와 혼합시킨 다음 이 혼합물을 acetone과 amylacetate의 혼합용액에 넣고 alumina ball mill에서 24시간 동안 60r.p.m.의 속도로 ball mixing하였다. 이렇게 해서 얻은 세가지 혼합물의 조성비가 Table 3에 나타나 있다.

molybdenum이 경납 용접제와 잘 wetting이 되도록 nickel 피막을 metallizing된 피막위에 입히게 되는데 여기에 사용된 nickel 피막은 Teledyne사 제품인 0.3 μ m 분말을 위에 기술한 용액에 분산시켜서 사용하였다.

Table 3. The Chemical Composition of Metallizing Mixtures

Kind Comp.	Type 1	Type 2	Type 3
Mo (%)	80	72	75
Mn (%)	20	—	20
MnO ₂ (%)	—	28	—
SiO ₂ (%)	—	—	5

2. 실험방법

2.1 Metallizing, Nickel 피막 및 경경납용

alumina 소결체 위에 metallizing 혼합물을 50 μ m의 두께로 칠한 후 alumina 접시위에 없어서 일정 온도가 유지된 관상로 속으로 진입시켰다. alumina 소결체를 metallizing하기 위하여 상자형 전기로를 관상로로 개조하고 지름이 2"인 alumina tumman 판을 관상로 중심부에 삽입한 다음, 그 입구를 단일 벽돌이 붙어 있는 고무마개로 막고 고무마개에 구멍을 내어 가스가 들어가고 나오게 만들었으며 열전대를 넣어 온도도 측정할 수 있도록 했다(Fig. 2).

관속의 공기를 제거하기 위해 먼저 질소를 흘려 보낸 다음, 관속의 공기가 다 제거되었음을 확인한 후 수소 가스를 관속으로 서서히 흘려보냈다. 습한 수소분위기를 만들기 위해서 수소를, 온도가 45°~50°C로 유지된 건조기 (F) 속에 장치된 10m 길이의 등판 (G)과

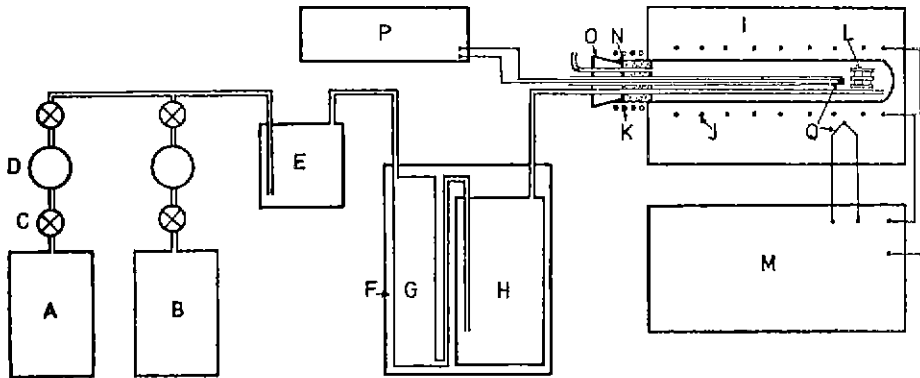


Fig. 2 Schematic diagram of the metallizing apparatus

- | | | |
|---------------------------------|---------------------------------|------------------|
| A : H ₂ gas cylinder | B : N ₂ gas cylinder | C : Valve |
| D : Regulator | E : Flow rate measurement | F : Oven |
| G : Copper tubing | H : Pail | I : Furnace |
| J : Heating element | K : Cooling jacket | L : Sample tray |
| M : Controller and transformer | N : Insulating brick | O : Rubber lid |
| | P : Recorder | Q : Thermocouple |

5"×8.5"×10" 크기의 물통 (H) 속을 통과시킨 후 관속으로 흘러 보냈다. 이렇게 해서 나온 수소가스의 이슬점은 +17°C였다. 본 실험에서 사용한 가스는 모두 한국 알콘사에서 제조한 순도 99%의 가스였다.

관내를 습한 수소분위기로 유지 시키면서 전기로의 온도를 150°C/hr.의 가열 속도로 승온함과 동시에 관입구의 고무마개가 타지 않도록 구리관으로 된 냉각장치(K)를 달고 물을 통과시켰다. 관안의 온도가 1450°C가 된 후 45분간 그 온도에서 유지시킨 다음 서서히 냉각시켰다. 관내의 온도는 Pt-10 Rd 열전대를 사용하여 측정하고 시간에 따르는 온도변화는 기록계 (P)에 기록하였다. 냉각되는 동안에 산화가 되는것을 방지하기 위해서 수소분위기를 계속 유지시켰으며 관의 온도가 200°C가 된 후 부터는 질소가스를 흘러보내 수소 가스를 제거시켰다. 이와같이 하여 metallizing 시킨 알루미늄 시편위에 분산시킨 nickel 분말을 50 μ m 두께가 되도록 칠한 후, 별도의 관찰로에서 200°C/hr.의 가열 속도로 가열하여 1000°C에서 30분간 유지한 다음 냉각시켰다.

이 경우에는 건조한 수소분위에서 소결되어야 하므로 수분을 제거하기 위해서 농황산과 건조제 (CaSO₄)를 거친 수소를 사용하였다.

다음 지름이 7mm 정도의 경남용접계 박판을 nickel 피막이 입혀진 alumina 시편위에 얹고, 다시 그 위에 가

공한 구리시편을 얹은 후 뚜껑 (Fig. 3)을 씌워서, nickel 피막을 입힐 때 사용된 노의 관속에 진입 시키고 nickel 피막을 입힐 때와 동일한 방법으로 수소를 통과 시키면서 200°C/hr.의 가열속도로 승온 하여 800°C에서 10분간 유지한 다음 냉각하였다.

2.2 미세조직 검사

소결한 알루미늄 시편의 파탄면을 replica로 만든 후 투과전자현미경으로 미세조직을 관찰한 후 사진을 찍었다.

alumina 소결체와 metallizing 된 금속층 사이의 결합 상태를 관찰하기 위해 metallizing 한 alumina 소결체를 diamond 붓으로 절단한 다음, 베이크라이트에 포함하여 30 μ m, 15 μ m, 6 μ m 입자 크기의 diamond disc에서 순차적으로 연마한 다음 연마 마포위에서 1 μ m의 diamond paste를 사용하여 연마했다. 광학현미경으로 결합상태의 미세조직을 관찰하고 대표되는 부분을 사진으로 찍었다.

2.3 Instron에 의한 접합강도 측정

alumina 소결체와 metallizing 되어진 금속층 사이에 이루어진 접합강도를 알기 위해서 Fig. 4와 같이, Instron에 시편을 장치할 수 있는 부분물을 만들어 시편을 장치한 후 인장력을 가해서 접합강도를 측정 하였다. Instron의 load cell로는 50kg cell을 사용하고 20 mm/min의 chart speed 그리고 2mm/min.의 cross head

speed를 사용했으며 recorder의 chart speed는 20mm/min. 였다.

2.4 X-선 회절분석

metallizing 하는 동안에 metallizing 금속층과 alumina 소결체 사이에 생성되는 반응을 조사하기 위해서 10g의 alumina 분말에 8g의 molybdenum 분말과 2g의 manganese 분말을 혼합하여 24시간 동안 건조된 상태로 혼합한 후, metallizing 할 때와 같은 조건으로 반응시킨 후 X-선 회절분석으로 반응을 확인 하였다. manganese 분말 대신에 MnO_2 분말을 첨가한 혼합물도

같은 방법으로 X-선 회절분석을 하였다.

III. 결과 및 고찰

1. alumina 소결체의 입도와 밀도 및 기공률

입도가 다른 순수한 alumina 분말과 소량의 SiO_2 와 MgO 를 첨가한 alumina 분말을 안지름이 17.5mm, 높이가 4mm 정도의 원판형으로 가압성형한 후, $1510^{\circ}C$ 에서 2시간동안 소결하여 얻은 소결체의 제밀도 및 기공율은 Table 4에 수록하였다.

시편 R99, L99 그리고 A99 등의 소지밀도를 비교해 보면 원로 분말의 입도 (Table 1)가 작을수록 소지밀도가 커짐을 볼 수 있는데, 이 결과는 분말입도의 영향인 것보다 분말입도의 분포와 입자 형태에 의한 영향으로 생각되어 진다. 각각 다른 회사에서 제조한 alumina 분말을 사용했기 때문에 분말 입도의 분포와 입자 형태가 서로 다르게 되고 이것이 가압성형시 소지밀도에 영향을 준 것으로 믿어진다.

이 현상은 소결에도 영향을 미치겠지만 위에서 고려 되었으므로 소결시엔 입도의 차이만을 고려하였다. 분말의 입도에 따르는 치밀화(densification)를 연구한 Coble⁷⁾의 연구 결과는 분말의 입도가 작을수록 치밀화가 잘 된다고 보고하고 있다(Fig. 5).

따라서 분말입도가 가장 작은 시편 L99가 가장 큰 부피밀도를 나타내야 하나 시편 R99 보다 적은 부피밀도를 나타내고 있다. 이 결과는 시편 L99의 소지밀도가 적은 관계로 많은 기공을 가지게 되어 치밀화가 잘 이루어지지 않은 것으로 생각된다. 그리고 입도가 큰 시편 A99는 소지밀도 (71%)가 크나 적은 부피밀도 (86.9%)를 보여 주는 것으로 Coble의 결과에서 보고된 바와 같이 분말의 입도가 큰 까닭으로 생각된다.

부피밀도와 질밀도를 비교해 보면 시편 A99는 많은 차이를 나타내는데, 이 결과는 시편 A99가 많은 기공을 가지고 있다는 것을 의미하며 치밀화가 잘 이루어지지 않았다는 사실과 일치하게 된다. 따라서 수축율 (4.5%) 이 적고 기공율(12.9%) 이 커지게 되었다고 볼 수 있다. 그리고 시편 L99는 많은 수축율(20.21%)을 나타내고 있는데도 시편 R99 보다 적은 부피밀도를 나타내는 이유는 소지밀도(47%)가 적기 때문인 것으로 생각된다.

소결된 시편 R99, L99 및 A99 등의 전자현미경 조직 사진이 Fig. 6에 수록되어져 있으며, ASTM (Designation No. E112-74)에서 정한 lineal intercept method를 사용하여 측정된 평균입자 크기는 시편 R99가 3.5 μm , L99가 4.0 μm 이고 A99가 3.5 μm 였다. 이 결과

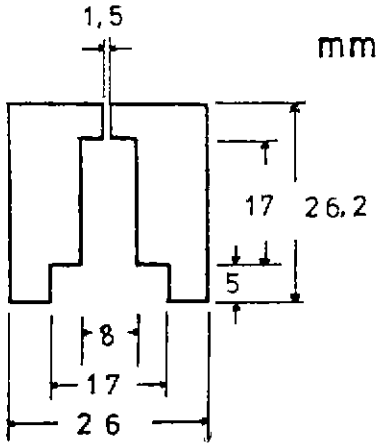


Fig. 3 Sectional view of cap for brazing

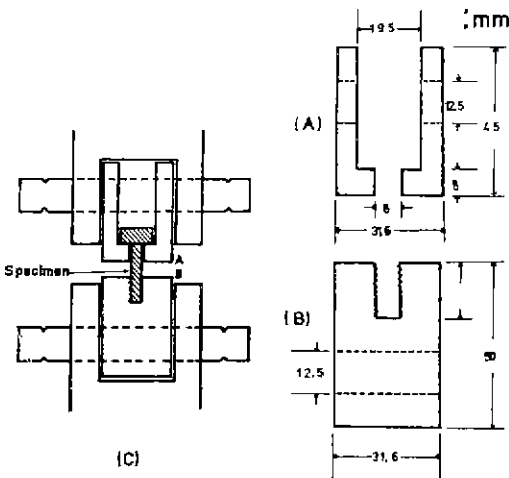


Fig. 4 Sectional view of attachments for tensile test

- (A) Upper attachment
- (B) Lower attachment
- (C) Assembled view of attachments

Table 4 Various Densities and Porosity of Sintered Alumina Ceramics*

Alumina bodies		R 99		L 99		A 99		L 95 S		L 95 MS	
Densities and porosity		Specimen	Average	Specimen	Average	Specimen	Average	Specimen	Average	Specimen	Average
Before sintering	Green density (g/cm ³)	2.491	2.515	2.049	2.062	2.851	2.869	1.802	1.802	1.912	1.908
		2.532	(62%)	2.077	(47%)	2.883	(71%)		(46.2%)	1.911	(48.6%)
		2.523		2.059		2.872				1.901	
After sintering	Bulk density (g/cm ³)	3.896	3.882	3.659	3.678	3.447	3.463	3.193	3.193	3.252	3.235
		3.871	(97.4%)	3.672	(92.3%)	3.492	(86.9%)		(81.8%)	3.236	(82.4%)
		3.881		3.702		3.451				3.217	
	Apparent density (g/cm ³)	3.966	3.938	3.928	3.936	3.968	3.971	3.227	3.227	3.601	3.561
		3.930	(98.8%)	3.937	(98.7%)	3.979	(99.6%)		(82.7%)	3.492	(90.7%)
		3.918		3.944		3.968				3.591	
	Apparent porosity (%)	1.75	1.87	7.05	6.97	13.2	12.9	11.6	11.6	9.70	10.12
		2.01		6.98		12.9				9.88	
		1.84		6.89		12.7				10.8	
	Shrinkage (%)		13.7		20.21		4.5		18.5		22.5

* Numbers in parenthesis are the percent of theoretical density.

The true density used for calculation of Al₂O₃, Al₂O₃-SiO₂, and Al₂O₃-SiO₂-MgO are 3.903, 3.903, and 3.928 respectively.

는 세 소결체의 입도가 거의 비슷하고 A99의 입도가 원료 분말입도 (3.5 μ m)에 비해서 거의 성장되지 않았음을 보여주고 있다. 이 현미경 조직 사진에서도 시편 A99는 많은 기공을 포함하고 있음을 보여주고 있다.

MgO와 SiO₂를 소량 첨가한 시편 L95S와 L95MS는 소지밀도가 46-98%로 이론밀도의 약 82-90%의

결밀도를 보여주고 있으며 특히 18-20%의 수축율을 나타내고 있다. 이렇게 낮은 결밀도를 보여주는 것은 SiO₂의 첨가가 소결시 알루미늄 입자 표면에 mullite를 형성하여 소결을 지연시키거나 또는 유리질의 형성으로 급격한 수축으로 말미암아 많은 기공이 잔여하게 됨으로 인한 것으로 믿어진다.

2. 접합기구

초고순도 alumina 소결체 (99.5%)의 접합은 metalliz-

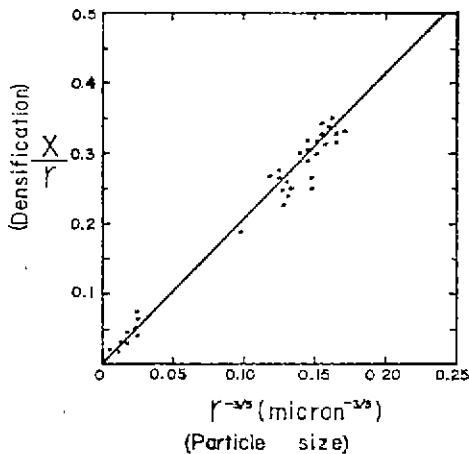
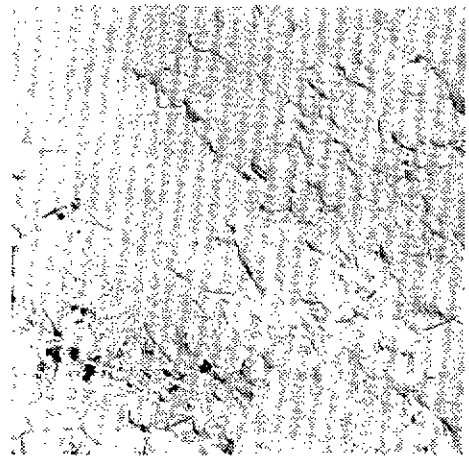


Fig. 5 Effect of particle size on the contact area growth in Al₂O₃ heated 100hr. at 1600°C (7.)



(A)

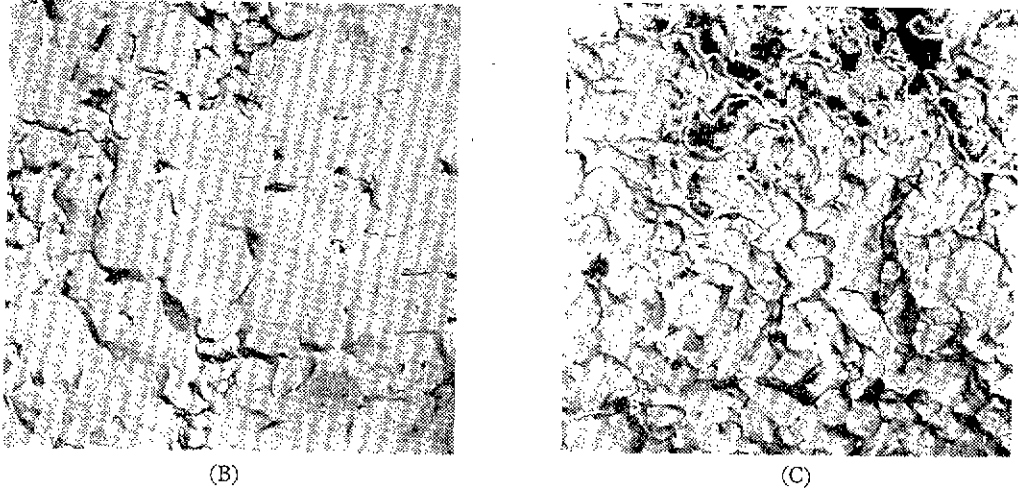


Fig. 6 Transmission electron fractograph of sintered alumina ceramic ($\times 2000$)
 (A) R99 alumina
 (B) L99 alumina
 (C) A99 alumina

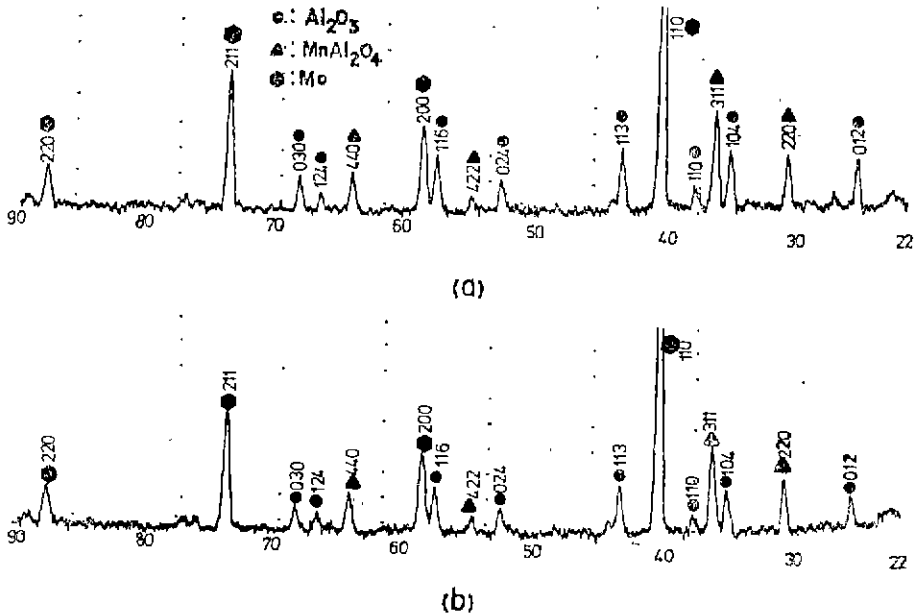


Fig. 7 X-ray diffraction of (a) Al_2O_3 -Mo-Mn, (b) Al_2O_3 -Mo-MnO₂ mixture

ing 층과 alumina 소결체 사이의 반응에만 의해서 일어나게 되므로, 유리질의 도출에 의해서 접합이 이루어지는 고순도 alumina 소결체 (95%)의 접합보다 일반적으로 약하다. 따라서 초고순도 alumina 소결체와 고순도 alumina 소결체의 접합강도와 접합기구는 서로 다른 것으로 생각되므로 서로 분리해서 접합기구를 고찰해야만 한다.

metallizing 층과 alumina 소결체 사이의 반응에 의해서 생성되는 반응물이 접합에 중요한 영향을 미치게 될 것으로 생각되므로 이 반응물을 확인하는 것이 필요하다. metallizing 혼합물의 금속 분말들과 alumina 분말을 혼합한 다음, 1450°C의 습한 수소분위기(이슬점, +17°C)에서 반응시켜 X-선 회절분석을 해 본 결과 (Fig. 7)는 metallizing 혼합물 속의 manganese과 man-

manganese dioxide가 모두 manganese aluminate spinel ($MnAl_2O_4$)을 형성하고 있음과 $MnAl_2O_4$ 이외에 다른 반응물은 생성되지 않은 것을 보여주고 있다. 물론 분말과 분말 사이의 반응과 분말과 소결체 소지 사이의 반응정도에서 차이가 생겼지만 생성물의 종류에서 차이가 없을 것으로 믿어진다. 열역학적으로 생각하면 위의 조건에서 manganese 나 manganese dioxide는 manganese oxide로 변하게 된다⁸⁾. 따라서 manganese와 manganese dioxide가 manganese oxide로 변한 후 alumina와 반응하여 manganese aluminate spinel을 형성하게 되고 이 반응은 금속과 alumina 소결체의 접합에 주 역할을 하게 된다.

초고순도 알루미늄 나 소결체에 대한 접합강도와 겉기공률과의 관계는 Fig. 8에 도시되어져 있다. 겉기공률이 적은 소결체가 적은 접합강도를 나타내고 겉기공률이 많은 소결체가 큰 접합강도를 나타내고 있다. 이와같은 결과는 metallizing 층의 금속이 알루미늄 나 소결체 속으로 깊게 침투하였다는 것과 많은 반응생성물이 생겼다는 것을 의미한다. 따라서 초고순도 알루미늄 나 소결체의 접합기구는 manganese oxide가 alumina 소결체 속으로 침투하여 manganese aluminate spinel을 형성시키고, 이 manganese aluminate spinel이 접합을 이루게 하는 것으로 생각된다.

또한 Fig. 8에서 metallizing 혼합물의 성분에 따라 접합강도의 차이를 보이고 있으며, Mo-Mn 혼합물의 경우가 가장 높은 접합강도를 보여주고 있다. 이와같은 결과는 Mo-MnO₂ 혼합물인 경우에 MnO가 형성되는 양이 Mo-Mn 혼합물을 사용했을 경우보다 적게 생성되므로 해서 강도가 낮아진 것으로 생각되며, Mo-Mn-SiO₂ 혼합물일 경우에 SiO₂의 첨가로 MnSiO₃가 생겨서 접합을 약하게 했기 때문으로 믿어진다.

Fig. 9(A)는 metallizing 금속층과 alumina 소결체 사이의 미세조직을 보여주는 사진으로 $MnAl_2O_4$ 의 증간층이 거의 생기지 않았음을 보여주고 있다. 따라서 $MnAl_2O_4$ 는 경계면에서 alumina 소결체의 내부에 침투되어진 것으로 생각된다. 그리고 metallizing 금속층의 금속분말들은 완전히 소결되지 않은 상태로 많은 기공을 가지고 있는 것을 보여주고 있다.

다른 연구자들의 연구결과 보다 낮은 접합강도를 보이는 결과는 금속분말의 입도가 커서, Fig. 9(A)에서 볼 수 있는 바와같이 metallizing 금속층이 완전히 소결이 이루어지지 않았을 뿐더러 알루미늄 나 소결체 속으로 깊게 침투할 수 없었기 때문인 것으로 짐작된다. 따라서 금속분말의 입도가 작은 것을 사용 하거나 높은 온

도에서 metallizing 하여야 접합강도를 증가시킬 수 있을 것으로 믿어진다.

시편 L95MS와 L95S alumina 소결체를 metallizing 했을 때의 접합강도는 Table 5에 수록되어져 있는데, 접합강도가 서로 상당한 차이를 보이고 있다. 이 사실은 먼저 언급한 바와같이 alumina 소결체 속에 있는 유리질의 존재 유무에 따라 일어난 현상으로 생각되어

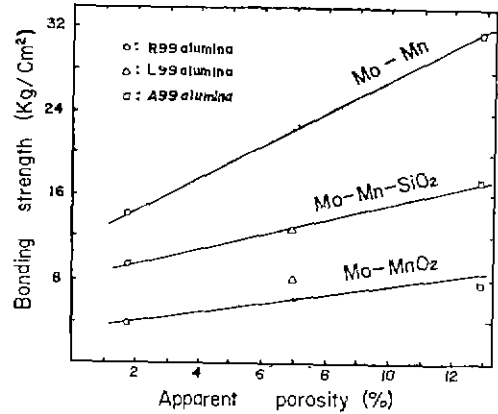


Fig. 8 Apparent porosity vs. bonding strength

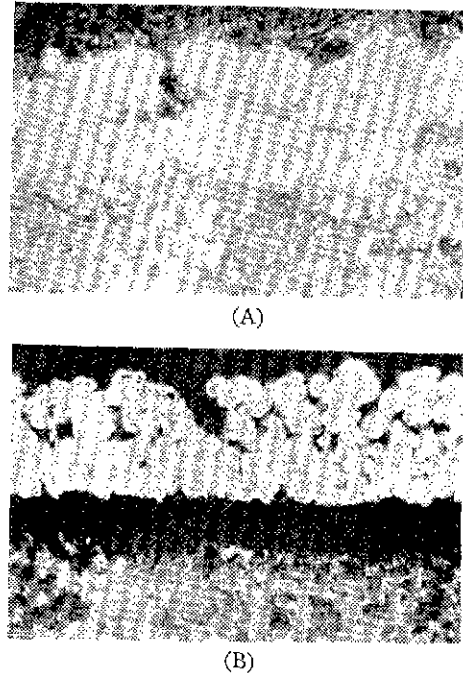


Fig. 9 Interface between metallized layer and ceramic body ($\times 350$):

- (A) A99 alumina body
- (B) L95MS alumina body

진다. 만약에 접합기구가 알루미나 반응에 의한 접합기구라면 유리질이 없는 L95S 나 유리질이 있는 L95MS 가 서로 비슷한 접합강도를 나타내야 하겠지만, 그렇지 못하고 서로 차이를 나타내므로 유리질을 포함한 고순도 알루미나 소결체의 접합기구는 "유리질 이동에 의한 접합기구"라고 생각된다.

Table 5. Bonding Strength of Alumina Ceramics

Alumina bodies		L95S	L95MS
Metallizing mixture			
Mo-Mn	(kg/cm ²)	8.98	21.43
Mo-MnO ₂	(kg/cm ²)	1.63	30.82
Mo-Mn-SiO ₂	(kg/cm ²)	4.08	10.20

시편 L95MS 에 있어서 Mo-MnO₂ metallizing 혼합물을 사용한 시편이 강한 접합강도를 보여주고 있는데 이것은 먼저 언급된 바와같이 Mo-MnO₂ 혼합물에서 생기는 MnO 의 양의 작고 따라서 MnAl₂O₄ 의 형성보다는 유리질의 형성으로 말미암아 더 쉽게 이 유리질이 metallizing 층으로 이동하게 됨으로써 이루어졌다고 생각된다. 따라서 Mn 의 첨가가 유리질을 포함한 alumina 소결체의 metallizing 에는 별로 도움을 주지 못한다고 생각된다. 그리고 Mo-Mn-SiO₂ 의 metallizing 혼합물을 사용했을 때는 metallizing 과정에서 MnSiO₃ 가 형성되어 유리질의 점도를 증가 시킴으로써 유리질이 이동을 저해하는 까닭에 접합강도가 떨어졌다고 볼 수 있다.

Twentyman⁹⁾이 주장한 "유리질 이동에 의한 접합기구"에 따르면, 유리질이 모세관 현상에 의해서 alumina 소결체로 부터 metallizing 층으로 이동한다고 설명하고 있다.

Fig. 9(B)에서 L95MS 시편의 metallizing 경계면 사진을 보던은 금속층과 alumina 소결체의 경계면에 또 다른 층이 생겼음을 볼 수 있다. 이 층은 MnAl₂O₄ 가 생긴 층에 유리질이 이동 하여서 생긴 층으로 생각되며 금속으로 유리질이 이동되는 흔적을 볼 수 있다.

V. 결 론

1. 초고순도 (99.5%) alumina 소결체를 metallizing 했을 때의 접합 강도는 alumina 소결체의 기공율이 증가함에 따라 증가하며 이때의 접합기구는 metallizing

과정에서 생성되는 MnAl₂O₄ 에 의해서 이루어지게 되는 것으로 믿어지며 반면 유리질을 함유하고 있는 소결체에서는 MnAl₂O₄ 의 형성에 의한 접합보다는 alumina 소결체속의 유리질이 metallizing 층으로 이동하여 이루어지는 접합이라고 생각된다.

2. 초고순도 alumina 소결체에서는 metallizing 혼합물의 성분이 Mo-Mn 인 경우 가장 높은 접합강도를 나타내었고 유리질이 들어있는 소결체에서는 Mo-MnO₂ metallizing 혼합물을 사용한 시편이 접합강도가 가장 높았다.
3. 본 연구에서는 metallizing 혼합물의 금속분말을 가능한한 미세하게 하여 metallizing 금속층의 기공을 작게 만드므로써 접합강도를 증가시킬 수 있다고 생각된다.

REFERENCES

1. H. E. Pattee, R. M. Evans, R. E. Monroe, "Joining Ceramics and Graphite to Other Materials," N ASA Report, SP-5052, (1968)
2. L. Navias, "Advances in Ceramics Related to Electronic Tube Developments", *J. Amer. Cer. Soc.*, **37** (8), p. 329-350, (1954)
3. H. Bender, "New Developments in Metal-Ceramic Seals", *The Slavania Technologist*, **8** (1), p. 22-23, (1955)
4. L. J. Cronin, "Trends in Design of Ceramic-to-Metal Seals for Magnetrons", *Cer. Bull.*, **35** (3), p. 113-116, 1956)
5. H. Palmour III, "Review of High Temperature Metal-Ceramic Seals", *J. Electrochemical Soc.*, **102** (7), p. 160-164 (1955)
6. H. Pulfrich, "Ceramic-to-Metal Seals", U. S. Patent, 2 163 407, (1939)
7. R. L. Coble, "Initial Sintering of Alumina and Hematite", *J. Amer. Cer. Soc.*, **41** (51), (1958)
8. 김형준, "A Study of Metal-to-Ceramic Bonding," M.S. Thesis, KAIS, Seoul, (1978)
9. M. E. Twentyman, "High-Temperature Metallizing, Part 2", *J. Mat. Sci.*, **10**, 765-776, (1975)