

Cu-Ti삽입금속을 이용한 Al_2O_3 -STS304 접합체 계면조직에 관한 연구

김병무 · 신순범 · 강정윤 · 이상래

부산대학교 공과대학 금속공학과

A Study on the joining of Al_2O_3 to STS304 with using Cu-Ti Insert metal

B.M. Kim, S.B. Shin, C.Y. Kang and S.L. Lee

Department of Metallurgical Engineering, Pusan National University, Pusan 609-735

초록 세라믹스를 공업분야에 응용범위를 확대하기 위한 최선의 수단으로 금속과의 복합화를 들 수 있다. 금속과 복합화하는 방법중에서 세라믹스/금속접합은 부품의 제조등에 이용될 수 있는 수단으로 많은 연구가 행하여져서 이미 몇몇 부품에 대해서는 실용화가 되고 있고 현재에도 활발히 연구가 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 여러가지 접합법중에서도 비교적 공정이 간편한 활성 브레이징법을 이용해 Al_2O_3 와 304 스테인레스강을 접합하였으며 이때 삽입금속으로는 Cu-Ti합금을 사용하였고 접합온도 및 접합시간 범위는 각각 $1100^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$, $0.5\text{h} \sim 1.5\text{h}$, 그리고 브레이징로 내의 분위기는 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ torr로 유지하였다. 접합후 접합부 조직에 대한 접합조건의 영향을 검토하고 반응생성물을 EDX, WDX 및 XRD를 이용해 분석하였으며 반응충형성을 위한 계면화학반응을 고찰하였다. 그 결과 알루미나와 삽입금속의 계면에서 접합을 유도하는 반응층은 Ti_2O_3 임을 확인할 수 있었다.

Abstract The increasing application of Al_2O_3 and related ceramics as engineering materials is because of their attractive properties of fine ceramics. One solution to the wide variety of ceramic to metal combination lies in the effective joining. Active metal brazing of Al_2O_3 to STS304 was investigated using Cu-Ti alloys. Titanium additive is chosen since it is good oxide formers. Brazing is performed under vacuum($10^{-3} \sim 10^{-4}$ torr), a temperature between 1100 and 1200°C and time of $0.5 \sim 1.5\text{hr}$. The microstructure of the brazed joints of Al_2O_3 to STS304 with Cu-Ti insert metals were examined by using optical microscope and SEM and reaction products were analyzed by using EDX, WDX and XRD. Also interfacial reactions occurring during the brazing of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}-\text{Ti}/\text{STS304}$ system are discussed. Experimental results showed formation of Titanium oxide Ti_2O_3 which is attributable to the joining Al_2O_3 to STS304 with Cu-Ti insert metal.

1. 서 론

최근 신소재로써 각광을 받고 있는 파인세라믹스는 종래의 세라믹스와는 달리 정제합성 분말을 사용하여 화학조성 및 미세조직을 정밀하게 제어할 수 있는 성형소결법과 치밀한 가공법에 의해 얻어진 고기능, 고성능 세라믹스로 정의된다.¹⁾ 이와 같은 세라믹스는 금속에 비하여 기능성이 매우 우수하여 여러분야에 적용할 수 있는 소재로써 기대가 크지만 인성이 부족하고(주철의 1/2정도) 가공이 곤란하다는 결점을 가지고 있다. 이 결점을 세라믹스의 이용범위 확대에 걸림돌이 되고 있

다. 저인성이라는 결점은 이 재료의 본래의 원자결합 양식에서 기인하는 것이므로 고인성화는 극히 곤란한 것으로 생각된다. 따라서 금속과의 복합화는 세라믹스가 가지고 있는 결점을 보완하는 하나의 방책이고, 이때문에 금속과의 접합기술은 세라믹스의 응용을 확대시킬 수 있는 키포인트라고 말할 수 있다.^{2~5)}

금속과 세라믹스의 접합법은 프로세스에 따라 여러가지 방법으로 분류할 수 있으며 각각의 접합방법은 그 고유의 특성과 문제점을 가지고 있다.⁶⁾ 그 중에서도 활성 금속법⁷⁾은 가장 대표적인 접합법으로 Ti, Zr 등 IV_B족의 활성금속과 Ni, Cu, Ag등과 같은 연질 금속을

조합한 합금을 삽입금속(Insert metal)으로 사용한다. 이 접합법은 삽입금속중에 함유되어 있는 Ti혹은 Zr등의 활성금속이 세라믹스와 반응하여 상대충의 세라믹스 종류에 따라 계면에 산화물, 질화물 혹은 탄화물을 형성하여 접합이 이루어진다. 또한 Ag, Cu등은 중앙부에 편석하여 연질층을 형성함으로써 응력완화 효과도 얻을 수 있다. 그러나 이러한 삽입금속을 사용하여 세라믹 동종은 물론 이종재 접합에 관해서 발표된 연구보고를 종합적으로 검토해 보면 대부분의 연구결과가 접합 대상의 모재의 종류 및 접합조건 등에 따라 큰 차이를 보이고 있다. 이는 계면 반응 생성물을 엄격히 제어할 수 없다는 공정상의 문제점과 객관적이고도 표준화된 실험방법이 아직 확립되어 있지 않다는 두가지 문제점으로부터 기인한다고 판단된다.

따라서 본 연구에서는 세라믹/금속 접합시 접합부 조직에 미치는 접합조건의 영향을 계통적으로 조사하고 접합계면에 형성되는 생성상에 대한 분석을 통해 세라믹/금속 접합에 대한 접합기구를 규명할 수 있는 기초적 자료를 제공하고자 하였다. 접합대상모재로는 산화물계 세라믹스 중에서도 가장 널리 사용되고 있는 Al_2O_3 와 구조용 재료인 304스테인레스강을 선택하였고 현재 가장 폭넓게 연구되고 있는 대표적 활성금속인 Ti를 각각 5wt%, 10wt%, 15wt%로 조성을 변화시켜 열응력완화 효과를 기대할 수 있도록 연질금속인 Cu에 참가하여 삽입금속을 제조한 후 접합에 이용하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서 사용된 삽입금속의 제조를 위하여 순도 99.99%의 Cu와 Ti의 순금속을 Cu-5wt% Ti, 10wt% Ti, 15wt% Ti의 조성이 되게 정량한 다음 Ar분위기 중에서 아아크 용해한 후 진공용 고주파 유도로에서 재용해하여 $\phi 10\text{mm} \times t8\text{mm}$ 인 봉상으로 주조하였다. 이를 $200\mu\text{m}$ 두께로 절단 및 연마해서 접합에 이용하였으며 접합대상 모재인 알루미나는 상압소결 방법에 의해 일본에서 제조된 Al_2O_3 로써 순도가 99.5%이고 크기가 $\phi 8\text{mm} \times t5\text{mm}$ 인 봉재를, STS304 스테인레스강은 이와 동일한 크기의 봉재를 사용하였다.

접합하기 전 모든 시편은 탈지를 위하여 아세톤으로 15분정도 초음파 세척을 행하였으며 이들을 Fig. 1에 나타난 바와 같이 고정시켜 Fig. 2의 실리코나트 벌열체를 사용한 고온관상로 내에서 진공 브레이징하였다. 접합조건은 1373K, 1423K, 1473K에서 각각 1.8ks, 3.6ks, 5.4ks로 변화시켰으며 해당 접합온도에서 로내 진공도는 $10^{-3} \sim 10^{-4}$ torr로 유지

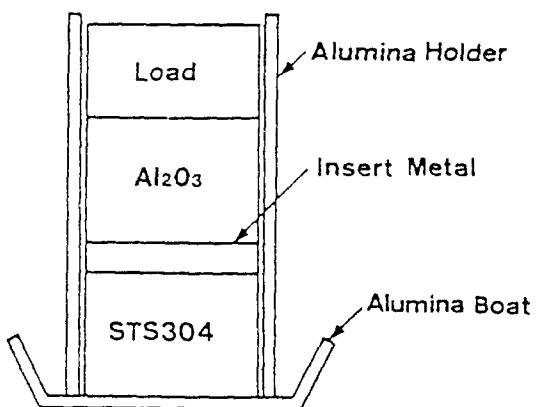


Fig. 1. Configuration of the specimen and insert metal in bonding

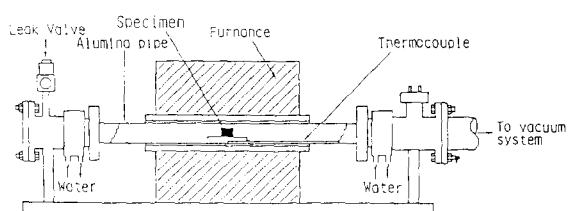


Fig. 2. Schematic diagram of the vacuum furnace for bonding

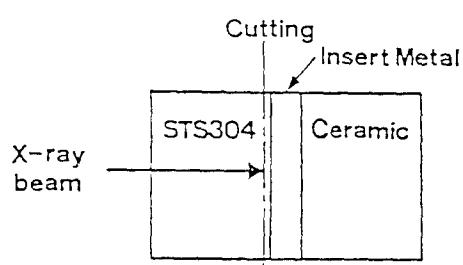


Fig. 3. Specimen for XRD analysis

지하였다.

접합부 조직을 조사하기 위하여 광학 및 주사 전자현미경을 이용하였고, EDX, WDX에 의한 성분분석과 XRD분석을 통해 생성상을 분석(identification)하였다. Fig. 3은 XRD분석을 위한 시편을 나타낸다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1. 접합부 조직의 분류

Cu-Ti계 삽입금속을 사용하여 알루미나와 STS304와의 접합기구 및 활성금속의 역할동을 검토하기 위해 접합부 근방에 형성되는 조직들을 분류하였다. 접합조건이 다름에도 불구하고 접합부 조직의 공통적인 특징은 304 스테인레스 강측에 반응층이 폭넓게 형성되어 있다는 것과 사진상으로는 구별이 명확하지 않으나 광학현미경으로 관찰하면 알루미나와 삽입금속 사이에 미세하긴 하나 색깔 빛의 반사정도가 뚜렷이 차이가 나는 반응층을 관찰할 수 있다는 것이다.

계면에 존재하는 상의 종류와 특징을 보다 자세히 검토하기 위하여 접합부에서 나타나는 조직을 구분하면 다음과 같다.

Photo 1은 Cu-10wt% Ti의 삽입금속을 사용하여 1423K에서 3.6ks동안 접합하였을 경우 광학현미경 조직사진을 나타내며 사진에서 보듯이 알루미나의 계면에서 백색의 생성상이 존재하는 영역인 Layer I과 원래의 삽입금속으로 간주되는 Layer II, 삽입금속과 304스테인레스강의 반응층의 경계로 간주되고 백색의 생성상이 존재하는 Layer III와 용융삽입금속과 304스테인레스강의 반응층인 Layer IV로 크게 4영역으로 분류할 수 있다. 이와 같이 복잡한 접합부 조직을 나타낸은 용융삽입금속에 의한 금속모재의 용융현상과 삽입금속내의 모재성분의 혼합 및 삽입금속 성분의 모재로의 확산에 기인한 것으로 생각된다.

이와 같은 4영역중 접합현상에 가장 중요한 역할을 하는 영역은 Layer I일 것으로 사료된다. 따라서 Layer I에 존재하는 상의 특징을 더욱 자세히 관찰하기 위해 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

Photo 2의 (a)는 알루미나와 삽입금속의 계면에서 나타나는 Layer I에 대한 주사전자현미경 사진이고, (b)는 (a)에 대한 모식도이

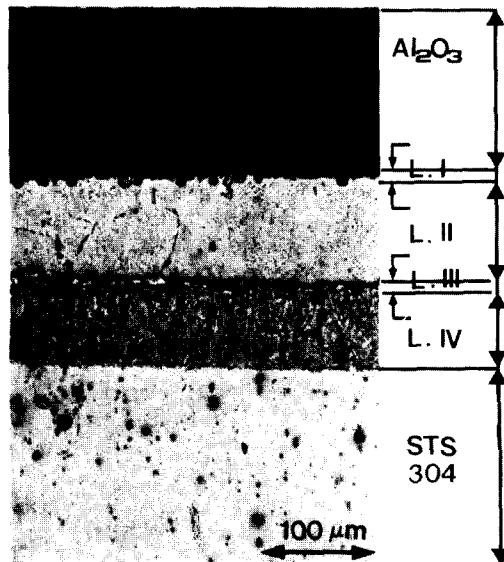


Photo 1 Typical cross-sectional microstructure of the Al_2O_3 /STS304 joint brazed at 1423K for 3.6ks.

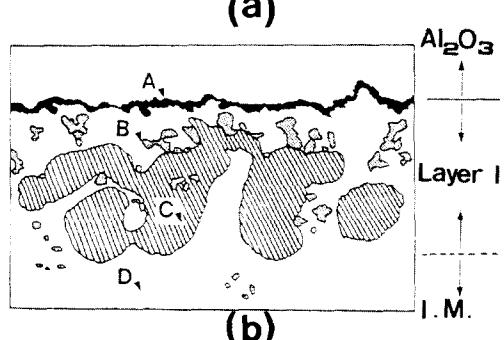
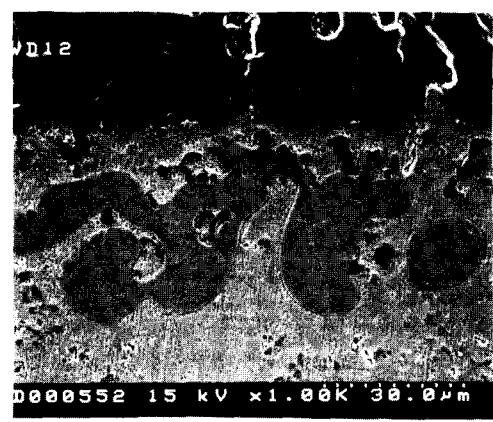


Photo 2 SEM micrograph of the layer I occurred in interface of Al_2O_3 /insert metal (a) SEM micrograph (b) Morphology of SEM micrograph

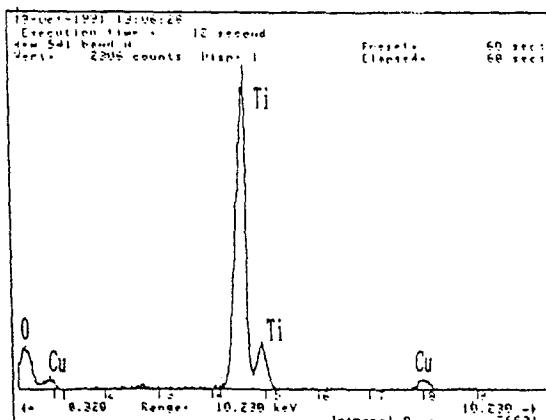
다. Photo 1의 광학현미경 사진에서 Layer I은 백색의 단상으로 관찰되었지만 Photo 2의 주사전자현미경 사진에서는 알루미나와 삽입금속의 계면에서 띠상(band phase)으로 존재하는 A상과 삽입금속 내부에 산재되어 존재하는 작은 상인 B상과 큰 괴상인 C상, 즉 3상이 존재함을 알 수 있다.

3.2 생성상의 분석

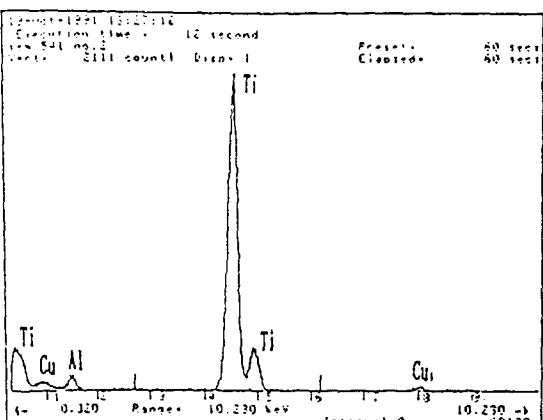
Cu-Ti의 삽입금속을 이용하여 알루미나와 304스테인레스강을 접합하였을 때 접합부에서 나타난 Layer I에 존재하는 각각의 생성상에 대해 우선 EDX와 WDX로써 점분석과

면분석을 행하여 생성상의 조성을 조사하였다. 그리고 XRD로서 각 생성상의 분석을 수행하였다.

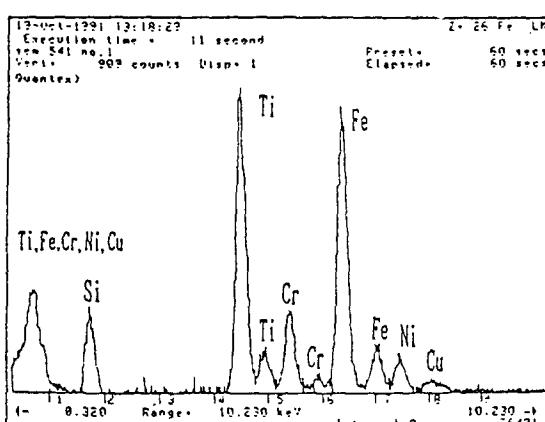
Fig. 4의 (a), (b) (c) 및 (d)는 EDX를 이용하여 Photo 2의 Layer I에서 나타난 A, B, C상 및 D지점에 대해 점분석한 결과이고 Photo 3은 Layer I을 면분석한 결과이다. (a)는 주사전자현미경 사진이며, (b), (c), (d) 및 (e)는 각각 Ti, Fe, Cu 및 Al성분의 면분석 결과이다. 이로부터 앞에서 정의한 알루미나의 계면에서 존재하는 띠상인 A상은 삽입금속 중의 Ti와 알루미나가 반응하여 형성된 Ti



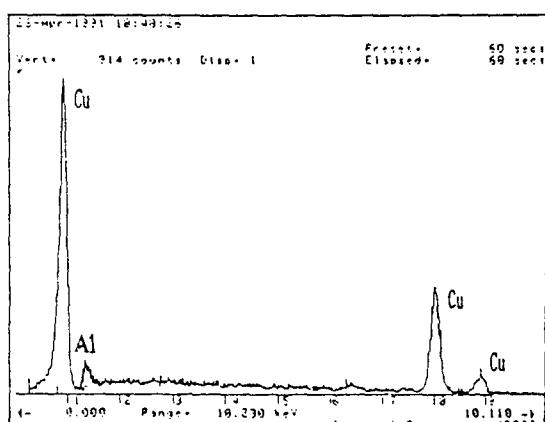
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 4. EDX analysis patterns of phases indicated in photo 2 a) A, b) B, c) C and d) D

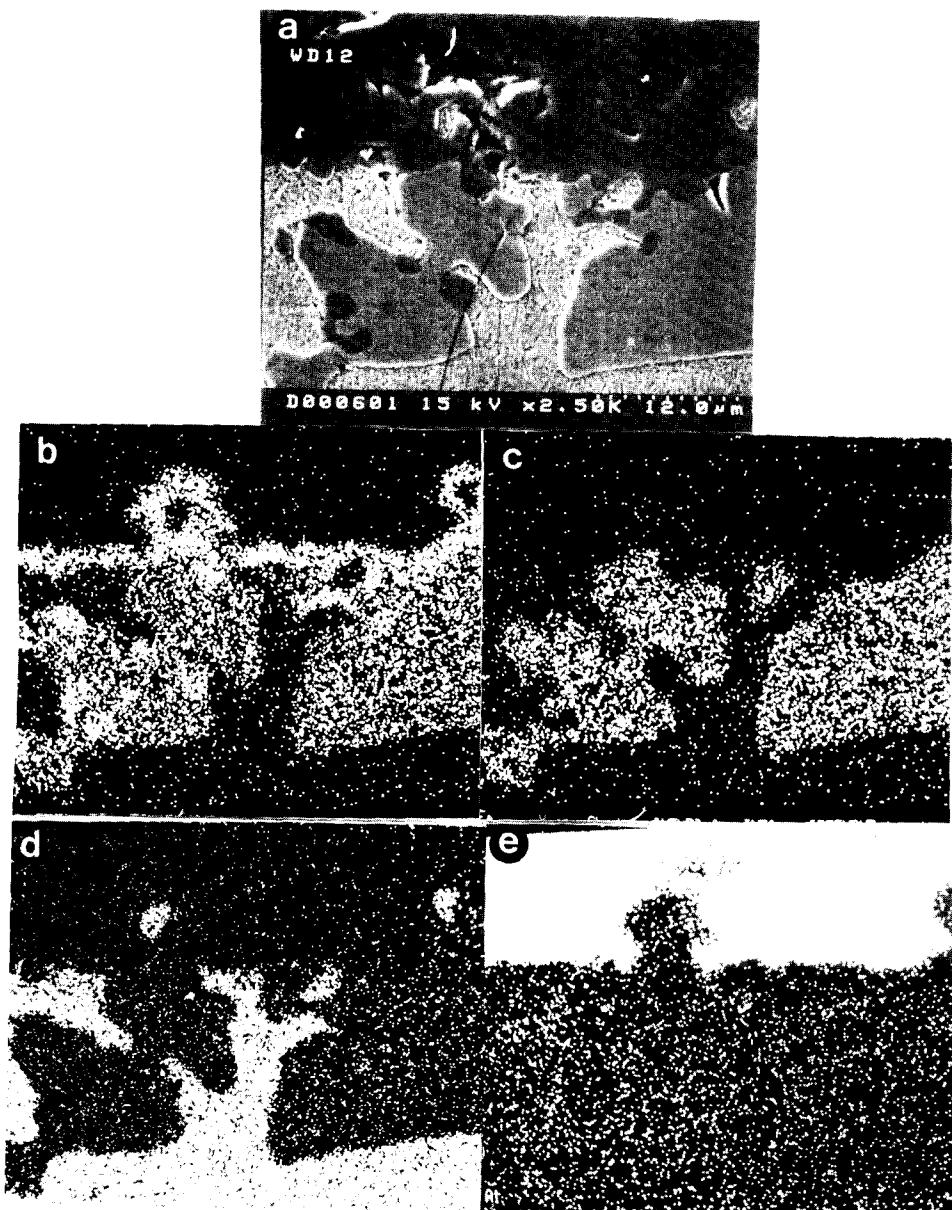


Photo 3 SEM micrographs and X-ray image patterns for Ti, Fe, Cu and Al of layer I occurred in interface of Al_2O_3 /insert metal

- SEM micrograph
- X-ray image patterns for Ti
- X-ray image patterns for Fe
- X-ray image patterns for Cu
- X-ray image patterns for Al

계 산화물임을 예상할 수 있고 B상은 Ti를 주체로 하는 Cu, Al의 화합물이고 C상은 Ti와 Fe를 주체로 하며 Cr, Si, Ni등이 약간 포함되어 있음을 알 수 있다.

이를 근거로 하여 Layer I에서 나타난 각상을 XRD를 사용하여 분석하였다. Fig. 5는 XRD분석결과를 나타낸 것으로, (a)는 알루미나쪽 계면에 대한 것으로 Al_2O_3 와 Ti_2O_3 가 나타났고, (b)는 삽입금속쪽 계면에 대한 것으로 Fe_2Ti , Ti_2O_3 및 Cu가 나타남을 알 수 있다.

이상의 EDX와 XRD분석 결과로부터 A의 띠상은 Ti_2O_3 이며, 괴상인 C는 Fe_2Ti 상임을 확인할 수 있고 산재된 작은 상은 양이 작아 확인할 수 없으나 $\text{Ti}-\text{Cu}-\text{Al}$ 의 화합물로 생각된다.

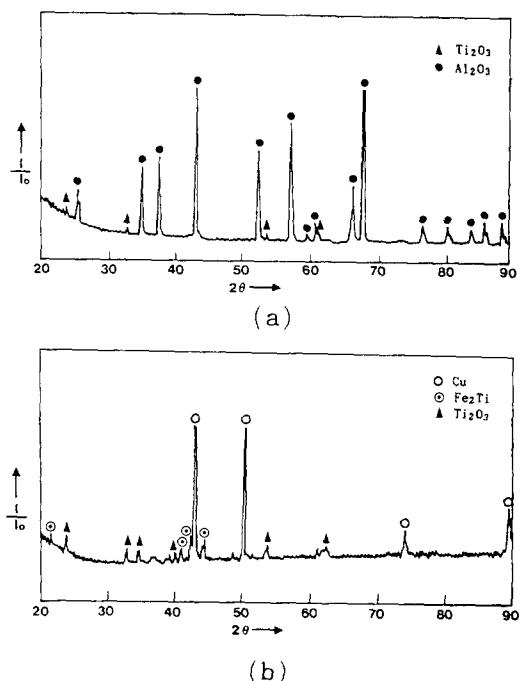


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of products in layer I
a) Interface of Al_2O_3
b) Interface of insert metal

3.3 접합조건에 따른 접합부 조직의 변화

알루미나와 304스테인레스강의 접합시 접합온도와 접합시간에 따른 접합부 조직변화, 즉 반응층의 두께변화를 주사전자현미경을 이

용하여 관찰하였다. Photo 4는 1373K에서 3.6ks 및 1473K에서 3.6ks 동안 접합한 시편에 대하여 layer I의 변화를 주사전자현미경으로 관찰한 후 Ti, Fe의 성분을 면분석한 결과이다. 저온에서는 알루미나 표면에 Ti와 Fe를 모두 포함한 상인 Fe_2Ti 상과 Ti만을 포함하는 Ti_2O_3 상이 함께 존재한다. 그러나 1473K의 고온에서는 알루미나 표면에서 따상으로 존재하는 Ti_2O_3 상만이 Ti를 주로 포함하며 괴상인 Fe_2Ti 상은 Ti가 분해되어 Ti의 농도가 낮은 Fe_2Ti 상으로 존재한다고 보여진다.

이는 고온일수록 Ti와 알루미나와의 반응성이 증가하여 알루미나 표면근처에서 Ti_2O_3 를 형성한 후 알루미나쪽으로부터 확산되온 산소가 바로 이웃에 존재하는 Fe_2Ti 화합물중의 Ti와 반응함으로써 Ti_2O_3 의 양은 증가되고 Fe_2Ti 중의 Ti농도는 낮아지는 것으로 사료된다.⁸⁾ 한편 접합시간의 증가에 따른 접합부 내의 Layer I의 변화는 거의 발견할 수 없었다.

3.4 삽입금속 조성에 따른 접합부 조직변화

Photo 5는 알루미나와 304스테인레스강을 삽입금속 중의 Ti농도를 5, 10 및 15wt%로 변화시켜 1423K에서 3.6ks동안 접합한 시편의 광학현미경 조직사진을 나타낸다. 삽입금속중의 Ti의 농도가 증가할수록 Photo 2에서 산재되어 나타난 작은 B상인 Ti계 화합물이 증가하는 것을 알 수 있다.

3.5 반응층 형성을 위한 계면화학반응

Layer I에 존재하는 상들은 따상의 Ti_2O_3 , Fe_2Ti 및 Ti계 화합물이 주류를 이루고 있다. 우선 Ti_2O_3 가 생성되는 원인에 대해서 고찰해 보면, 열역학적인 관점에서 Ti와 산소가 반응하여 생성될 수 있는 상은 TiO , Ti_2O_3 및 TiO_2 등이 있고 이러한 Ti계 산화물들은 온도와 Ti 및 산소의 활동도(activity)에 따라 안정한 영역을 가지게 되며 Fig. 6은 이를 나타낸다.⁹⁾ 만약 Ti 산화물의 형성 자유에너지가 Al_2O_3 의 형성 자유에너지 보다 낮으면 Al_2O_3 계면에서 Ti와 산소가 반응하여 Ti산화물을 형성할 수 있을 것이다. 그러나 본 실험의 접합온도 구간에서 가장 안정한 상은 Al_2O_3 이므로 용융 삽입금속 중의 Ti가 알루미나를 환원시켜 Ti 산화물을 형성할 수 있다고 믿기는 어렵다.

즉, 다음의 반응은 열역학적으로 불가능하다.

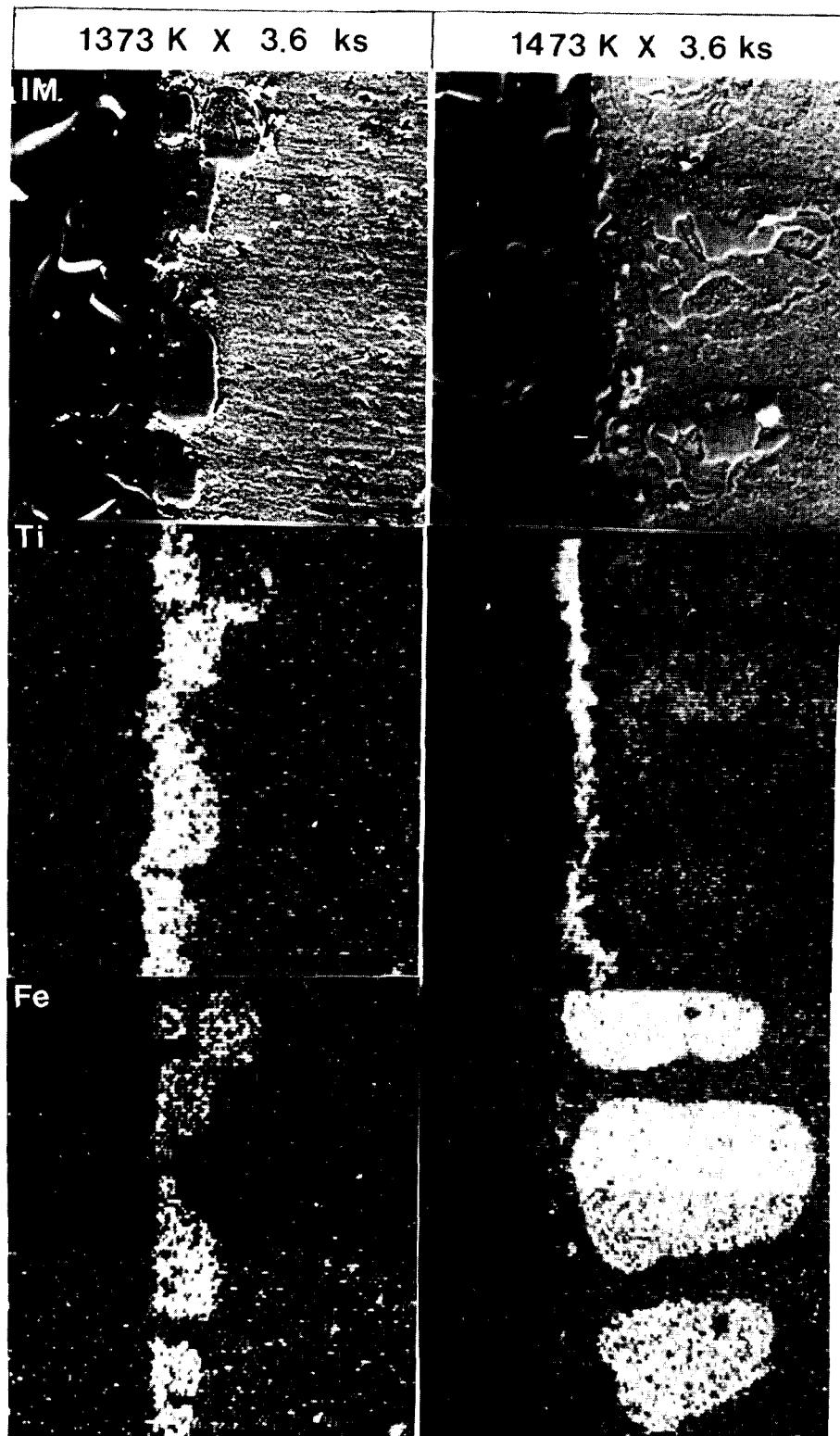


Photo 4 SEM micrographs and X-ray image patterns for Ti and Fe with temperature change for 3.6ks

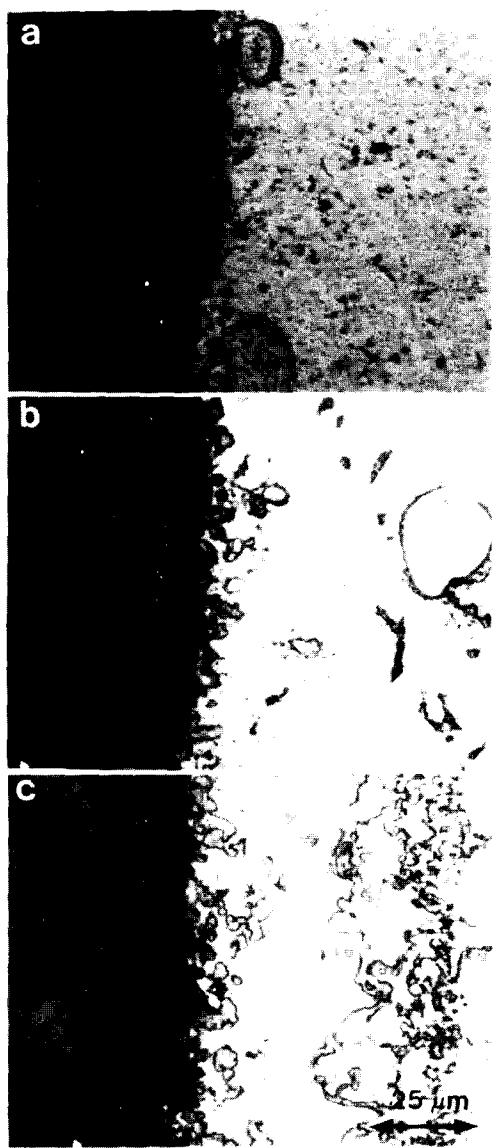
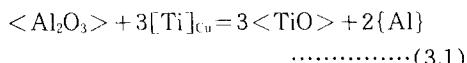


Photo 5 Effect of Ti composition on microstructures of bonded interlayer at 1423k for 3.6ks
a) 5wt% Ti b) 10wt% Ti c) 15wt% Ti



위 식에서 $\langle \quad \rangle$ 는 고체, $[\]$ 는 용질원자 (Solute), $\{ \ }$ 는 액체를 나타낸다. 하지만 Fig. 4에서 나타나듯이 용융 삽입금속 내에는 용고후 Al원자들이 검출되고 있다. 이는 접합

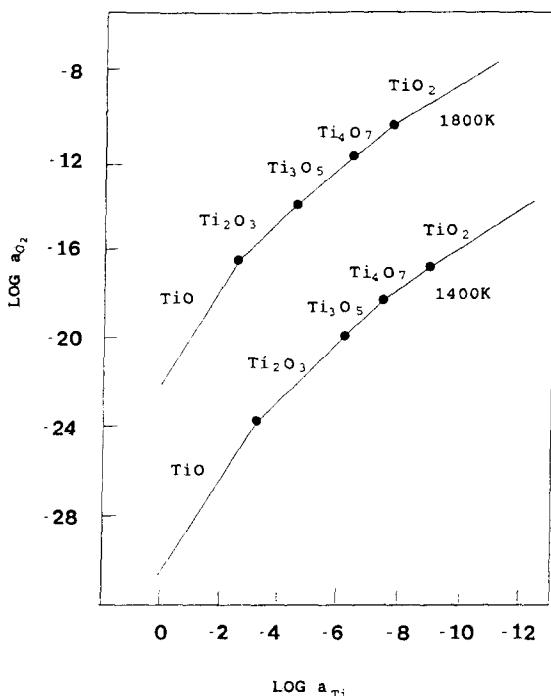
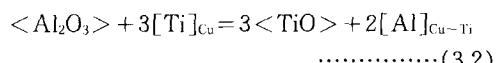


Fig. 6 Stability of titanium oxides as functions of activities of titanium and oxygen and temperature⁹⁾

초기 단계에서 용융 삽입금속에 의하여 Al_2O_3 표면이 활성화되어 $\{\text{Al}\}$ 과 (O) 로 분해될 때 용융 삽입금속 내의 Ti는 산소와 반응하여 TiO 를 형성시킬 것이며 $\{\text{Al}\}$ 은 용융 삽입금속 내로 용해되어 나온 결과에 기인한다고 생각할 수 있다.

따라서 이 Al용질원자들의 영향이 계면화학반응에 고려되어 져야하며 (3.1)식의 반응은 (3.2)식의 반응으로 고쳐져야 한다.



위 식의 생성자유에너지 변화는 Hess's law를 이용하여 계산할 수 있다. 즉 위의 반응은 여러개의 partial reaction으로 표현될 수 있으며 이들 partial reaction의 자유에너지 변화의 합은 결국 Al의 activity함수로 표현된다.

$$\Delta G_{\text{sum}} = 162,591 + 6.8T \ln T - 118.7T + 16.6T \ln a_{\text{Al}} - 24.9T \ln a_{\text{Ti}} \text{ (J/mole)}$$

Table 1은 위 식을 얻는데 사용된 열역학 Data를 나타낸다.¹⁰⁾ 본 실험의 접합온도 범위 ($1100^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$)에서 Ti는 Cu용액 중에 70at % 이상의 높은 용해도를 갖기 때문에 Ti의 activity coefficient는 1로 가정되었다.¹¹⁾ Fig. 7은 Cu-10wt% Ti삽입금속을 사용한 경우 각 온도에서 Al의 activity 값의 변화에 따른 계면 반응의 자유에너지 변화를 보여주며 이로 부터 각 접합온도($1373\text{K}, 1423\text{K}, 1473\text{K}$)에서 Al의 activity가 각각 0.002, 0.003, 0.003에 달할 때까지 (3-2)의 반응이 진행될 수 있다고 추정할 수 있다. 그러나 Ti산화물은 온도와 Ti 및 산소의 활동도에 따라 안정한 영역을 가지게 되므로 Fig. 6으로부터 Ti의 활동도가 감소하면 $\langle \text{TiO} \rangle$ 는 다음의 반응식과 같이 분해할 것으로 예상된다.

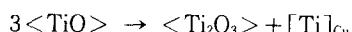


Table 1. Thermodynamic data used for calculation of free energy change of interfacial reaction

Reaction	Free energy change(J/mole)
$\langle \text{Al}_2\text{O}_3 \rangle = 2[\text{Al}] + 3/2(\text{O}_2)$	$\Delta G^\circ = 1,697,700 + 6.8\text{Tln } T - 386T$
$\langle \text{TiO} \rangle = \langle \text{Ti} \rangle + 1/2(\text{O}_2)$	$\Delta G^\circ = 511,703 - 89.1T$
$\langle \text{Ti} \rangle = \langle \text{Ti} \rangle$	$\Delta G^\circ = 0$
$[\text{Al}] = [A\text{l}]$	$\Delta G_{\text{Al}} = 8.3\text{Tln } a_{\text{Al}}$
$\langle \text{Ti} \rangle = [\text{Ti}]$	$\Delta G_{\text{Ti}} = 8.3\text{Tln } a_{\text{Ti}}$

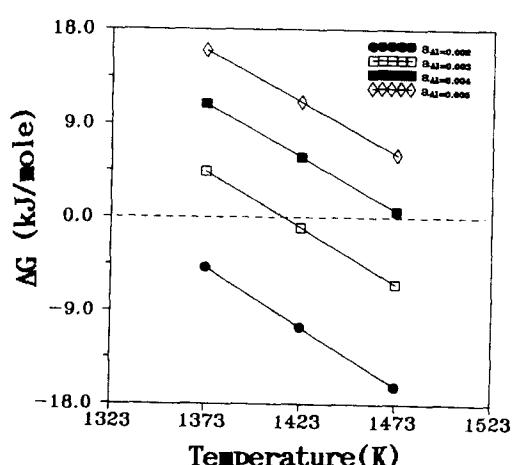


Fig. 7 Free energy change of interfacial reaction in the $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Cu}-10\text{wt\% Ti}/\text{STS304}$ system as a function of activities of aluminum

위의 고찰로부터 Al_2O_3 와 304스테인레스강을 접합하였을 때 계면에서 접합을 유도하는 반응층은 Ti_2O_3 임을 확인할 수 있었으나 지금 까지 보고된 Ti첨가 삽입금속을 사용한 경우 Ti_2O_3 외에도 각 연구자들에 따라 TiO_2 , (Al, Ti)₂O₃, TiO, Ti_3O_5 , TiAl_3 등 다양한 종류의 반응 생성물들을 보고하고 있다.^{12~14)} 이는 삽입금속의 조성이나 접합조건 등에 따른 많은 변수들이 계면에서의 반응에 영향을 미친 결과에 기인된다고 사료되며 더우기 반응생성물양이 극히 적은 경우 이들을 분석 확인하기란 쉽지가 않으므로 계면에서의 화학반응을 정확히 이해하는 데는 상당한 어려움이 따른다 할 수 있다. 본 실험조건에서 Al_2O_3 와 304스테인레스강을 접합하였을 때 Layer I의 형성기구 모식도를 Fig. 8에 나타내었다. 여기에서 T_b , t는 각각 접합온도와 접합시간을 나타낸다.

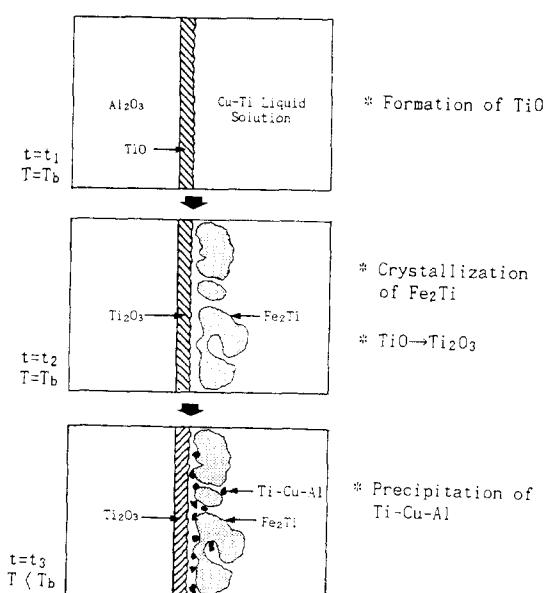


Fig. 8 Schematic illustration of the sequence of reaction in interface of Al_2O_3 /insert metal

4. 결 론

알루미나와 304스테인레스강을 Cu-Ti합금을 삽입금속으로 사용하여 활성금속 브레이징법으로 접합한 경우 접합조직에 미치는 접합조건에 대한 영향을 검토하고 생성상의 분석과 반응층 형성을 위한 계면화학반응을 고찰

하여 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) 광학현미경상으로 접합부의 조직을 분류하여 보면 알루미나 계면에서 백색의 생성상이 존재하는 Layer I과 원래의 삽입금속으로 간주되는 Layer II, 삽입금속과 304스테인레스강의 반응층의 계면인 Layer III, 용융삽입금속과 304스테인레스강의 반응층인 Layer IV로 크게 4영역으로 분류된다.

2) 알루미나와 삽입금속과의 계면 부근인 Layer I에 존재하는 생성상들은 알루미나와 삽입금속내의 Ti가 반응하여 알루미나 계면을 따라 연속적인 띠 형태로 형성된 Ti_2O_3 과 용융삽입금속과 금속모재가 반응하여 삽입금속 내에 용해된 Fe와 용융삽입금속내의 Ti가 상호반응하여 형성된 괴상인 Fe_2Ti , 그리고 접합후 냉각시 형성된 것으로 추정되는 $Ti-Cu-Al$ 화합물인 3상으로 이루어져 있었다.

3) 접합온도가 1373K-1473K로 증가함에 따라, 1373K의 저온에서는 알루미나계면에서 연속적인 띠상으로 Ti_2O_3 상과 괴상의 Fe_2Ti 상이 나타났고, 1473K의 고온에서는 알루미나 계면에서 띠상인 Ti_2O_3 와 Ti가 분해되어 Ti의 농도차가 있는 괴상의 Fe_2Ti 상이 나타났다.

4) 접합시간이 증가함에 따라 알루미나와 삽입금속의 계면부근인 Layer I은 거의 변화가 없었으며 삽입금속 내의 Ti조성이 증가할 수록 Layer I에서 접합후 냉각시 형성된 $Ti-Cu-Al$ 상은 증가하였다.

참 고 문 헌

- 1) 通産省生産業局編 : 21世紀への新素材ファインセラミックス－産業調査会(1984), 19
- 2) D.Douglas Berger, "Joining Tantalum to Alumina by Brazing", Weld.J., 10, 25 (1981)
- 3) Deuton, E.P., Rawson, H., "The Metallizing of High- Al_2O_3 Ceramics", Trans. Brit. Ceram. Soc., 59[12], 25(1960)
- 4) Twentymen, M.E., "High-Temperature Metallizing part 1", J.Mater. Sci., 10, 765 (1975)
- 5) Bronnes, R.L., et al, "Ceramic-to-Metal Bonding with Sputtering as a Metallizing Technique", Philips Tech. Rev., 35(718), 209(1975)
- 6) 西本和俊 : 日本鎔接學會資料(1988)
- 7) M.G.Nicholas : "Active metal Brazing", Br. Ceram. Trans.J., 85(1986)
- 8) Kook-Soo Bang : Ph.D Thesis (Colorado School of Mines), 1991
- 9) Nicholas, M.G., Mortimer, D.A., "Ceramic /Metal Joing for Structural applications", Mater.Sci.Technol., 1967(1985)
- 10) Kubaschewski, O., Alcock, C.B., Metallurgical Thermochemistry, 5th Edition, Pergmon Pressure, 1979
- 11) 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.
- 12) 奈賀, 淩見, 岡本 : "アモルファスCu-Ti合金ろうによるアルミナと銅の接合", 鎔接學會論文集, 第4卷, 第2號(1986), 321-325
- 13) 恩澤, 鈴村 : "Ti-Zr基ろう用いた超高純度アルミナチタンのとろう付性", 鎔接學會論文集, 第7圈, 第1號(1989), 124-129
- 14) Takshio H., "Joining Technology of Ceramics and the Interfaces", 日本接着協會誌, Vol.22, No.3(1986), 173