

알루미나와 Ag-33.5Cu-1.5Ti 브레이징 합금 계면에서 생성되는 반응층의 미세 조직 관찰과 상 동정

최시경 · 권순용

한국과학기술원 재료공학과

(1996년 6월 3일 접수)

Identification and Microstructure Observation of Reaction Products formed at Alumina/Ag-33.5Cu-1.5Ti Brazing alloy Interface

Si-Kyung Choi and Soon-Yong Kweon

Dept. of Mater. Sci. and Eng., KAIST

(Received June 3, 1996)

요 약

상압 소결한 다결정 알루미나 소결체와 탄소강을 Ag-33.5Cu-1.5Ti(wt%) 브레이징 합금을 중간층으로 사용하여 접합체를 제작하였다. SEM 관찰 결과 서로 다른 두께를 갖는 연속적인 두 반응층이 알루미나와 브레이징 합금의 계면에 생성된 것이 확인 되었다. XRD와 TEM 분석 결과 브레이징 쪽의 두꺼운 반응층은 다이아몬드 입방정 구조를 갖는 $Ti_3(Cu_{0.93}Al_{0.07})_3O$ 상으로 확인되었다. 알루미나에 인접한 얇은 반응층은 δ -TiO 상으로 동정되었다. δ -TiO의 결정 구조는 격자 정수가 $a_0=0.491$ nm이고 $c_0=0.284$ nm인 HCP 구조임이 확인되었다. 이 산화물은 접합체 제작시에 용융 상태의 브레이징 합금 내에 존재하는 Ti에 의한 알루미나의 분해 반응에 의해서 형성됨이 XPS 분석을 통해서 확인되었다.

ABSTRACT

Pressureless-sintered polycrystalline alumina and carbon steel were joined with Ag-33.5Cu-1.5Ti (wt%) brazing alloy. SEM observation revealed that two reaction layers with different thicknesses were continuously formed between the alumina and the brazing alloy. A thick layer formed on the brazing alloy side was identified as $Ti_3(Cu_{0.93}Al_{0.07})_3O$ phase with diamond cubic structure. Another thin layer adjacent to the alumina was revealed as δ -TiO phase of which the crystal structure was HCP with a lattice parameter of $a_0=0.491$ nm and $c_0=0.284$ nm. It was confirmed, using XPS analysis, that δ -TiO was formed directly by a redox reaction of alumina with titanium in molten brazing alloy.

Key words: Alumina, Brazing, Reaction products, δ -TiO, Redox reaction

1. 서 론

구조용 세라믹 재료의 제조 기술이 발달됨에 따라서 이 재료의 공업적 응용이 증대되고 있다. 많은 경우에 구조용 세라믹 재료의 공업적 응용을 위해서는 이 재료와 금속과의 접합 기술이 필수적이다. 반응성이 좋은 금속 박판을 이용하는 브레이징 기법은 세라믹과 금속과의 접합에 가장 널리 사용되는 방법 중의 하나이다. 이 방법은 한 공정에 의해서 접합체를 제작하는 방법으로써, 다른 방법에 비하여 단순하고 경제적이다¹⁻³⁾.

브레이징 법에서는 Ti를 소량 함유하는 Ag-Cu 공정

조성의 합금이 브레이징 합금으로 널리 사용되고 있다. 이 경우 세라믹과 브레이징 합금과의 계면의 화학 반응과 반응층의 미세구조가 접합체의 특성에 많은 영향을 미친다. 그러므로, 세라믹과 브레이징 합금의 계면에서 생성되는 반응층의 결정 구조와 미세 조직에 관한 연구는 매우 중요하다. 산화물 세라믹과 Ti를 함유하는 브레이징 합금과의 계면에서 Ti 산화물이 형성되는 것은 열역학적으로 잘 알려져 있다⁴⁻⁶⁾. 그러나, Ti 산화물의 생성에 대한 실험적인 관찰은 미비한 상태이다.

알루미나와 Ag-Cu 브레이징 합금의 계면에 두 종류의 화학 반응층이 형성되는 것이 알려져 있다^{5,7-9)}. Loeh-

man과 Tomsia⁷⁾는 알루미늄과 Ag-33.5Cu-1.5Ti 브레이징 합금 사이에 두 종류의 반응층을 관찰하였다. 그들은 단지 화학 분석에 의해서 브레이징 합금 쪽의 두꺼운 반응층은 Cu-Ti 합금이고, 알루미늄에 인접한 얇은 층은 약간의 Al을 포함하는 Ti 산화물이라고 기술하였다. 최근에 Santella⁸⁾ 등도 역시 알루미늄과 Ag-36Cu-6Sn-6Ti 브레이징 합금의 계면에 두 종류의 반응층을 관찰하였다. 그들은 Transmission Electron Microscopy(TEM) 관찰 결과에 의해서, 브레이징 합금 쪽의 두꺼운 반응층이 다이아몬드 임방정 구조의 $Ti_3(Cu_{0.76}Al_{0.18}Sn_{0.06})_3O$ 상으로 격자 정수가 1.137 nm인 것을 확인하였다. 또한 알루미늄에 인접한 얇은 반응층은 Face-Centered Cubic(FCC) 구조의 산소 결핍 층으로, 격자 정수가 0.423 nm인 $\gamma-TiO$ 상이라고 기술하였으나, 구체적인 증거는 제시하지 못하였다. 다이아몬드 임방정을 가지는 두꺼운 반응층은 Barbier⁹⁾ 등에 의해서도 알루미늄과 Ag-55Cu-5Ti 브레이징 합금의 계면에서 관찰되었다. 그러나 그들은 Ti 산화물은 확인하지 못하였다.

본 연구에서는 알루미늄과 탄소강의 접합체를 Ag-33.5Cu-1.5Ti(wt%) 브레이징 합금을 이용하여 제작한 후, 알루미늄과 브레이징 합금의 계면에서 형성되는 반응층의 상 동정과 미세 조직을 X-Ray Diffraction(XRD)과 TEM 분석 기술을 이용하여 관찰하였다. 또한 알루미늄과 Ag-33.5Cu-1.5Ti(wt%) 합금 계면에서 Ti 산화물이 알루미늄의 분해에 의해서 직접 생성되는 것을 X-ray Photoelectron Spectroscopy(XPS) 분석을 통해서 확인하였다.

2. 실험방법

상압 소결한 알루미늄 소결체(순도 98% 이상)와 탄소강(탄소 함유량 0.2 wt% 이하)의 접합체를 브레이징 법에 의해서 제작하였다. 알루미늄과 탄소강은 모두 직경이 15 mm이고 길이가 15 mm이었다. 접합에 사용된 브레이징 합금은 조성이 Ag-33.5Cu-1.5Ti(wt%)이고, 10^{-5} Torr의 진공 상태하의 진공 아크 용해로에서 제작되었다. 제작된 합금은 사용하기 전에 500°C에서 열간 압연하여 두께를 1.5 mm로 만들고, 두께 1 mm까지 기계 연마한 다음, 500°C에서 1시간동안 균질화 처리를 한 후 사용하였다. 접합체는 약 10^{-5} Torr, 1173K에서 2.4×10^3 sec 동안 유지시켜 제작하였다. 노의 승온 속도와 냉각 속도는 각각 0.12 K/sec와 0.02 K/sec이었다.

Scanning Electron Microscopy(SEM) 관찰에 의해서, 알루미늄과 브레이징 합금의 계면에 두 종류의 반응층이

생성된 것을 확인 하였다. 브레이징 합금과 탄소강의 계면에서는 어떤 반응층도 관찰되지 않았다. 다음의 실험을 통해서, 알루미늄과 브레이징 합금의 계면에 생성되는 반응층들의 결정 구조를 확인하였다. 접합체로부터 탄소강을 잘라 낸 후, 반응층이 표면에 나올 때까지 브레이징 합금을 기계 연마하여 제거한 후, 저각 인사 X-선 산란법(입사각: 2°)을 이용하여 반응층의 상동정을 수행하였다. 반응층 내의 조성과 분포는 Energy Dispersive Spectroscopy(EDS)와 Auger Electron Spectroscopy(AES) 등의 분석 기술을 이용하여 확인하였다. 또한, XPS 분석을 통해서 표면에 노출된 반응층 중의 원소들의 화학 상태를 확인하였다. 계면의 미세 구조는 TEM을 이용하여 자세히 관찰하였다. TEM 시편은 다음의 방법에 의해서 제작하였다. 단면의 미세구조를 관찰하기 위해서, 먼저 직경 3 mm, 두께 2 mm의 원판형 단면 시편을 접합체에서 절단하였다. 두께 100 μ m까지 기계 연마한 후, 2 μ m 다이아몬드 분말을 이용하여 두께 40 μ m까지 연마(dimpling)하였다. 5 KV Ar⁺ 이온 하에서 최종 이온 밀링(ion milling)하여 TEM용 시편을 제작하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 알루미늄과 Ag-33.5Cu-1.5Ti 브레이징 합금의 계면에서 생성된 반응층의 전형적인 단면 미세 구조를 나타낸다. 두께가 서로 다른 두 종류의 반응층이 연속적으로 생성된 것을 알 수가 있다. 약 8 μ m 정도의 두꺼운 반응층이 브레이징 합금 쪽에 생성되고, 약 1.5 μ m 정도의 얇은 반응층이 알루미늄 쪽에 생성되었다. 이와

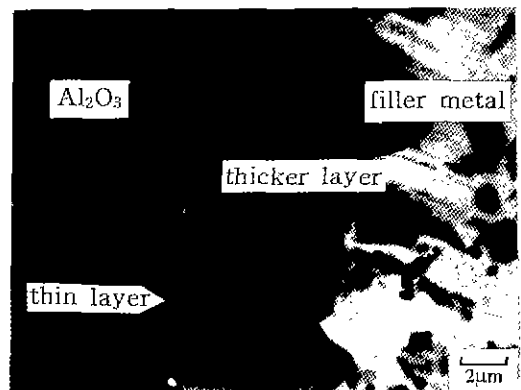


Fig. 1. Cross sectional SEM micrograph of alumina/brazing alloy interface formed at 1173K for 2400s.

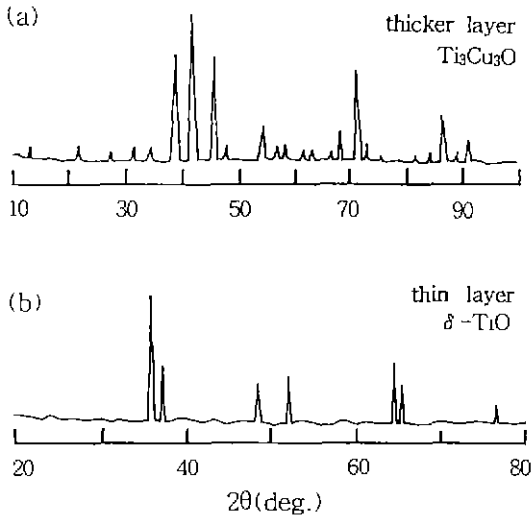


Fig. 2. X-ray diffraction powder pattern of thicker layer (a) and thin layer (b).

같은 계면 반응층의 미세구조는 Loehman 등⁷⁾과 Santella 등⁸⁾의 관찰 결과와 일치한다. AES 분석에 의해서 두꺼운 층 중에는 Ti, Cu, O, 그리고 약간의 Al이 존재하였고, 얇은 반응층은 Ti, O, 그리고 약간의 Al이 존재하는 것을 확인 하였다.

Fig. 2는 표면에 노출된 반응층에서 얻은 x-선 회절선을 나타낸다. Fig. 2(a)는 Rostoker(ASM power data : 5-0699) 등에 의해서 보고된 Ti₃Cu₂O상의 회절 도형과 정확히 일치한다. Rostoker 등¹⁰⁾은 이 상이 Ti₃Cu₂O에서 Ti₃Cu₃O의 조성 범위를 가지며, 격자 정수가 1.147 nm 이고, 단위 격자에 117개의 원자가 존재한다고 보고하였다. Fig. 2(a)의 회절 도형에서 계산한 격자 정수는 1.17 nm로써, 이는 Muller와 Knott¹¹⁾가 보고한 값과 정확히 일치한다. 전술한 바와 같이 EDS 분석에 의하면, 두꺼운 층 중에는 Ti, Cu, O와 소량의 Al이 존재하였으며, 또한 Ti/(Cu_{0.93}Al_{0.07}) 비가 1.2인 것이 확인되었다. 그러므로 Fig. 2(a)의 회절선은 두꺼운 반응층의 회절선임을 알 수가 있다. Ti/(Cu_{0.93}Al_{0.07}) 비가 1.2인 것을 고려하면, 본 연구에서 생성된 두꺼운 반응층을 Ti₃Cu₃O로 기술하는 것이 타당하다.

Fig. 2(a)는 두꺼운 층의 회절 도형이므로, Fig. 2(b)의 회절 도형은 얇은 층에서의 회절 도형임을 알 수 있다. 이 회절 도형은 Andersson¹²⁾이 보고한 δ-TiO 회절 도형과 정확하게 일치한다. 본 연구에서 확인된 δ-TiO는 Bumps 등¹³⁾에 의해서 처음으로 확인되었다. 그들은 이 산화물이 격자 정수가 a₀=0.5334 nm, c₀=0.6645 nm인

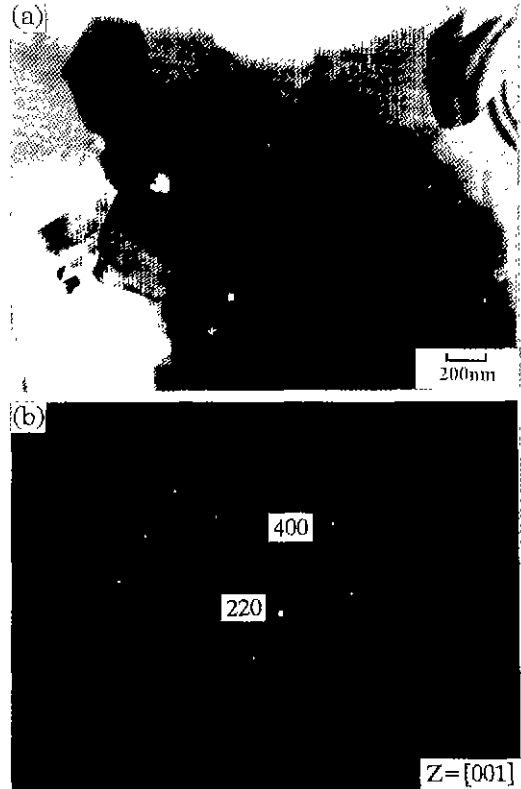


Fig. 3. Bright-field TEM micrograph (a) and electron diffraction pattern (b) of thicker layer.

정방정 구조를 가진다고 보고하였다. 또한 Andersson¹²⁾은 이 회절 도형을 a₀=0.4992 nm, c₀=0.2879 nm인 Hexagonal Closed Packed(HCP) 구조로 가정하여, 이 산화물의 구조가 Ti 이원 합금계에 존재하는 상으로, 금속 원자 격자내의 치환형 산소 결핍 혼합물로써 기술하였다. 그러나 Andersson¹²⁾은 그의 X-선 회절 도형의 해석에서 제시한 HCP 구조의 가정에 대한 증거는 제시하지 못하였다. 이에 대한 고찰은 TEM 결과와 함께 뒤에서 기술하고자 한다.

Fig. 3(a)는 Ti₃Cu₃O 상으로 확인된 두꺼운 반응층의 TEM 사진이다. 이 사진에서 두꺼운 반응층은 약 1 μm의 입자 크기를 가지는 다결정으로 이루어져 있는 것을 알 수가 있다. Ti₃Cu₃O 상의 결정 입자에서 얻은 전자 회절 도형을 Fig. 3(b)에 나타낸다. 이 회절 도형은 Ti₃Cu₃O 상의 결정 구조가 다이아몬드 입방정이고, 격자 정수는 a₀=1.144 nm인 것을 나타낸다. 이 격자 정수는 Muller와 Knott¹¹⁾에 의해 보고된 값과 잘 일치한다. Santella 등⁸⁾과 Barbier 등⁹⁾도 TEM을 이용하여 알루미늄과 브레이징

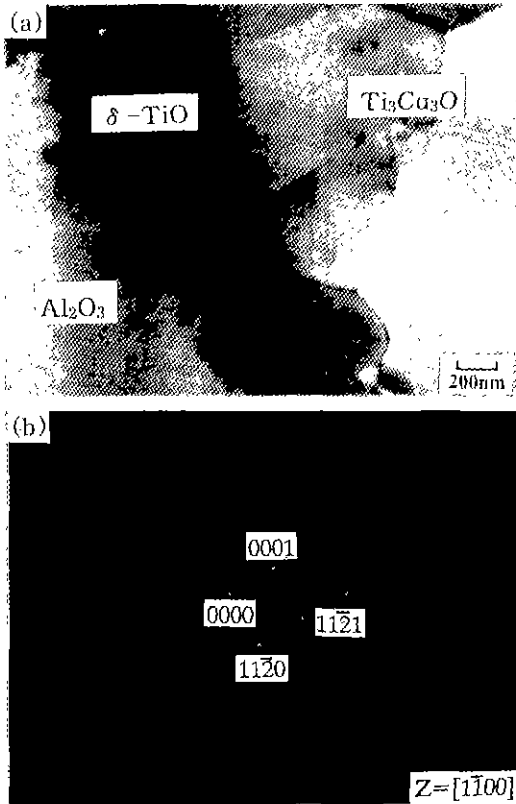
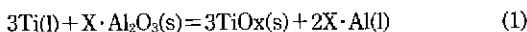


Fig. 4. Bright-field TEM micrograph (a) and electron diffraction pattern (b) of thin layer.

합금의 계면에서 이 상이 생성됨을 확인하였다. 그들은 이 상을 각각 $Ti_3(Cu_{0.76}Al_{0.18}Sn_{0.06})_3O$ 과 $(Ti,Al)_4Cu_2O$ 상으로 기술하였다. 진술한 X-선 회절 결과와 TEM 해석 결과를 종합해 보면, 두꺼운 반응층에 대한 해석은 본 연구와 이전의 연구 결과가 모두 일치함을 알 수 있다.

Fig. 4(a)는 δ -TiO로 확인된 얇은 반응층의 TEM 사진이다. 사진에서 볼 수 있듯이 δ -TiO는 길쭉한 입자 모양을 취하고 있다. δ -TiO 상에서 얻은 전자 회절 도형을 Fig. 4(b)에 나타낸다. 이 회절 도형은 δ -TiO가 HCP 구조이고, 격자 정수는 $a_0=0.491$ nm, $c_0=0.284$ nm인 것을 나타낸다. 이 격자 정수는 Andersson¹²⁾이 언급한 격자 정수와 정확하게 일치한다. 그러므로, Andersson¹²⁾의 가정은 본 연구의 TEM 분석을 통해서 확인되었다.

알루미늄과 Ag-33.5Cu-1.5Ti 브레이징 합금의 계면에서의 Ti 산화물이 다음의 반응에 의해서 생성되는 것으로 알려져 있다¹⁴⁻⁶⁾.



여기서 X는 Ti 산화물에서의 화학 조성을 나타낸다.

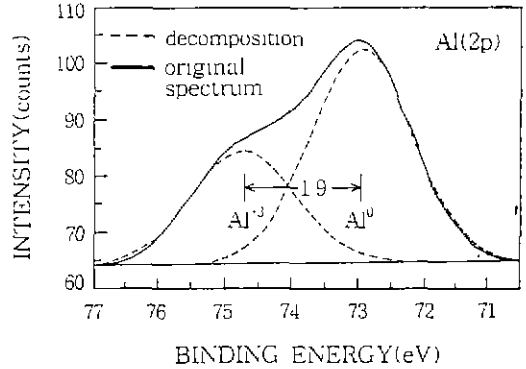


Fig. 5. Al(2p) XPS spectrum obtained from the same surface where X-ray diffraction pattern shown in Fig. 2 was obtained.

Ti와 Al은 용융 상태의 브레이징 합금에 용해되어 있는 상태이다. 알루미늄과 용융 브레이징 합금의 계면에서 위 반응의 열역학적 가능성은 보고되어 왔지만¹⁴⁻⁶⁾, 이 반응에 대한 실험적인 증거는 미비한 상태이다. 만약에, 본 연구에서 확인된 δ -TiO가 반응식 (1)에 의해서 바로 생성된다면, 환원된 금속 알루미늄(Al^0)이 Ti_3Cu_3O 층과 δ -TiO 층에 존재해야만 한다. AES와 EDS 분석에 의해서, 두 반응층이 모두 약간의 Al을 포함하고 있는 것이 확인 되었다. Al의 화학 상태를 알아보기 위해서 Fig. 2의 X-선 회절 도형을 얻은 표면에 노출된 반응층에서 XPS 분석을 수행하였다. 그 결과를 Fig. 5에 나타낸다. Fig. 5에서 볼 수 있듯이 Al(2p) 분광선은 두 종류의 분광선이 겹쳐져서 넓게 퍼진 상태로 존재한다. 즉, 본래의 분광선은 그림에 나타냈듯이 두 종류의 분광선으로 분리된다. 72.8 eV 부근의 낮은 결합 에너지 부분의 분광선은 Ti_3Cu_3O 층과 δ -TiO 층에 존재하는 금속성 알루미늄(Al^0)에서의 분광선이고, Al_2O_3 상으로부터 나오는 분광선(Al^{3+})은 높은 에너지 쪽으로 1.9 eV 이동한다. 이 높은 에너지 쪽의 분광선은 시편 제작 도중 표면에 노출된 Al_2O_3 에서 나온 것이다. 그러므로, Ti_3Cu_3O 층과 δ -TiO 층 중에 존재하는 금속성 알루미늄은 반응식 (1)에 의한 것임을 알 수가 있다. 위 실험 결과는 본 연구에서 확인된 δ -TiO가 반응식 (1)에 의해서 직접 생성된 것임을 명백히 나타내고 있다.

4. 결 론

알루미늄과 Ag-33.5Cu-1.5Ti(wt%) 브레이징 합금의 계면에서 생성되는 반응층의 상동정과 미세 조직 관찰을 XRD와 TEM을 이용해서 수행하였다. SEM 관찰 결과,

서로 다른 두께를 갖는 연속적인 두 반응층이 알루미늄과 브레이징 합금의 계면에 생성된 것이 확인되었다. 브레이징 합금 쪽의 두꺼운 반응층은 다이아몬드 입방정 구조를 갖는 Ti_3Cu_3O 상이고, 알루미늄 쪽의 얇은 반응층은 $\delta-TiO$ 상인 것이 확인 되었다. $\delta-TiO$ 의 결정 구조는 격자 정수가 $a_0=0.491$ nm, $c_0=0.284$ nm인 HCP 구조임이 TEM에 의해서 확인 되었다. 이 산화물은 용융 상태의 브레이징 합금내의 Ti에 의한 알루미늄의 분해 반응에 의해서 생성된 것을 XPS 분석에 의해서 확인되었다.

REFERENCES

1. M.G. Nicholas and D.A. Mortimer, "Ceramic/metal Joining for Structural Applications," *Mater. Sci. Tech.*, **1**, 657-65 (1985).
2. A.J. Moorhead, "Direct Brazing of Alumina Ceramics," *Adv. Ceram. Mater.*, **2**(2), 159-66 (1987).
3. H. Mizuhara and K. Mally, "Ceramic-to-Metal Joining with Active Brazing Metal," *Weld. J.*, **64**(10), 27-32 (1985).
4. J.T. Klomp, "Ceramic-Metal Reactions and Their Effect on the Interface Microstructure," pp. 307-17 in *Ceramic Microstructure '86: Role of Interfaces*. Edited by J.A. Pask and A.G. Evans. Plenum, New York, 1987.
5. A.J. Moorhead, H.M. Henson, and T.J. Henson, "The

- Role of Interfacial Reactions on the Mechanical Properties of Ceramic Brazements," *ibid.*, 949-58 (1987)
6. M.G. Nicholas, "Active Metal Brazing," *Br. Ceram. Trans. J.*, **85**, 144-46 (1986).
7. R.E. Loehman and A.P. Tomsia, "Joining of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **67**(2), 375-80 (1988).
8. M.L. Santella, J.A. Horton, and J.J. Pak, "Microstructure of Alumina Brazed with a Silver-Copper-Titanium Alloy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1785-87 (1990).
9. F. Barbier, C. Peytour, and A. Revcolevschi, "Microstructural Study of the Brazed Joint between Alumina and Ti-6Al-4V Alloy," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(6), 1582-86 (1990).
10. W. Rostoker, "Observations on the Occurrence of Ti_2X phases," *AIME Trans.*, **194**, 209-10 (1952).
11. M.H. Mueller and H.W. Knott, "The Crystal Structures of Ti_2Cu , Ti_2Ni , Ti_4Ni_2O and Ti_4Cu_2O ," *Trans. Met. Soc. AIME*, **227**, 674-78 (1963).
12. S. Andersson, "The Crystal Structure of the So-called δ -Titanium Oxide and Its Structural Relation to the ω -Phase of Some Binary Alloy Systems of Titanium," *Acta. Chem. Scand.*, **13**(3), 415-19 (1959).
13. E.S. Bumps, H.D. Kessler, and M. Hansen, "The Titanium-Oxygen System," *Trans. Am. Soc. Metals*, **45**, 1008-28 (1953).
14. L.E. Davis, N.C. Macdonald, P.W. Palmberg, and G.E. Weber, "Hand Book Auger Electron Spectroscopy," Pub. by Perkin-Elmer Corp, 1978.