

Ag-Cu-Ti 브레이징 합금의 산화거동

우지호 · 이동복 · 장희석* · 박상환*

성균관대학교 금속재료공학부

*한국과학기술연구원 복합기능세라믹센터

(1997년 11월 13일 접수)

Oxidation Behavior of Ag-Cu-Ti Brazing Alloys

Ji-Ho Woo, Dong-Bok Lee, Hwi-Souck Chang* and Sang-Wan Park*

School of Metallurgical & Materials Engineering, Sung Kyun Kwan University

*Multifunctional Ceramics Research Center, Korea Institute of Science and Technology

(Received November 13, 1997)

요 약

Ag-36.8at%Cu-7.4at%Ti 조성의 브레이징 합금을 Si_3N_4 기판위에 브레이징한 후 브레이징 합금의 산화거동을 대기중 400, 500, 600°C에서 조사하였다. 브레이징 합금의 구성원소인 Ag는 산화되지 않고 Cu와 Ti가 산화되며, 산화거동은 포물선적 산화법칙을 따랐다. 브레이징 합금의 산화에 따른 활성화에너지는 80 kJ/mol으로서 소량 첨가된 활성화원소인 Ti에 의하여 순수한 Cu의 산화시 활성화에너지보다 감소하였다. 산화 초기에 생성되는 외부산화물은 Cu이온의 외부확산에 의해 성장이 지배되는 Cu산화물로 구성되어 있었다. 산화시간이 경과함에 따라 외부산화물층 아래에서 Cu의 농도는 감소되고 Ag의 농도는 증가하는 농도구배가 발생하여, 브레이징 합금의 산화물은 Cu산화물층(CuO)/Ag잉여층/Cu산화물층(Cu_2O)/Ag잉여층의 다층구조를 갖았다. 또한, 분위기중의 산소는 Cu산화물 및 Ag잉여층을 통해 브레이징 합금 내부로 확산되어 브레이징 합금내의 Ti와 반응하여 내부산화물 TiO_2 를 생성하였다.

ABSTRACT

The oxidation behavior of Ag-36.8at%Cu-7.4at%Ti alloy brazed on Si_3N_4 substrate was investigated at 400, 500 and 600°C in air. Under this experimental condition, Si_3N_4 and Ag were not oxidized, whereas Cu and Ti among the brazing alloy components were oxidized, obeying the parabolic oxidation rate law. The activation energy of oxidation was found to be 80 kJ/mol, which was smaller than that of pure Cu owing to the presence of oxygen active element of Ti. The outer oxide scale formed from the initial oxidation stage was always composed of Cu oxides which were known to be growing by the outward diffusion of Cu ions. As the oxidation progressed, the concentration gradient occurred due to the continuous consumption of Cu as Cu oxides and, consequently, build-up of an Ag-enriched layer below the Cu oxides resulted in the formation of multiple oxide scales composed of Cu oxide(CuO)/Ag-enriched layer/Cu oxide(Cu_2O)/Ag-enriched layer. Also, the inward diffusion of oxygen through Cu oxide and Ag-enriched layers led to the formation of internal oxides of TiO_2 .

Key words : Oxidation, Brazing alloy, Ag, Cu, Ti

1. 서 론

질화규소, 탄화규소 및 알루미늄과 같은 구조 세라믹스는 고온 강도, 내열성, 내부식성, 내마모성 및 경량성 등의 우수한 구조재료 특성을 갖고 있기 때문에, 종래의 금속재료로는 부적합한 환경하에서도 사용 가능한 재료로 기대되고 있다. 또한, 미래의 자동차, 항공기 엔진의 핵심부품 소재로서 각광을 받고 있으며, 2010년내에는

항공엔진 부품의 20-30%가 세라믹스 재료로 대체될 것으로 전망되고 있다.¹⁾ 그러나, 세라믹스의 최대의 결점인 취성, 단일 세라믹스의 낮은 신뢰도, 복잡한 형상으로 제조하기 어렵다는 등의 문제점 때문에 기존의 구조물을 세라믹스로 대체하여 제조하기에는 아직도 많은 어려움이 있다. 따라서, 인성이 낮은 반면 내열성, 내산화성 등이 우수한 구조용 세라믹스를 기존의 구조물에 적용할 수 있는 효과적인 방법은 세라믹스/금속 이종재의

접합이다. 즉, 고온에서 높은 강도, 내식성 및 경량성이 요구되는 터빈 로터는 세라믹으로, 세라믹스가 견디기 어려운 큰 응력이 발생하는 전동축에는 인성이 풍부한 금속을 사용할 수 있도록 하는 세라믹스/금속접합 기술은 구조용 세라믹스의 응용을 확대시킬 수 있는 핵심기술로서 그 동안 접합강도 및 신뢰도가 높은 접합체를 개발하기 위해 많은 연구가 진행되어 왔다.²⁻⁵⁾

세라믹스와 금속을 접합시키는 방법으로는 확산접합, 공정용융법 등이 있으나 활성금속 브레이징법(active metal brazing)이 접합체의 신뢰성과 강도가 높고 소형의 제품을 경제적으로 제조할 수 있을 뿐 만 아니라 양산공정에도 적합한 접합기술로 알려져 있다.^{6,7)} 브레이징 합금의 설계시 대부분의 세라믹스는 표면에너지가 낮기 때문에 종래의 브레이징 합금은 젖음성이 나쁘다는 문제점이 있었으나^{8,9)}, 활성금속 브레이징법은 Ag-Cu 공정조성을 기본으로 하는 브레이징합금에 Ti 또는 Zr과 같은 활성금속을 첨가하여, 젖음성이나 반응성이 나쁜 세라믹스/세라믹스 또는 세라믹스/금속 등을 고상반응 접합법(solid state reaction joining method)과 같이 외부응력을 가하지 않고, 단순히 800-1000°C로 가열하여 쉽게 접합시킬 수 있는 매우 효과적인 방법으로서 이는 활성금속과 세라믹스 사이의 화학반응에 의해 계면반응물이 생성되고, 액상/고상 계면에서의 계면 자유에너지가 감소되어 브레이징 합금과 세라믹스의 젖음성이 증가되기 때문이다.¹⁰⁻¹²⁾ 그러나, 이 방법도 다른 방법과 마찬가지로 몇가지 어려운 문제점이 있다. 즉 금속과 세라믹스 사이의 열팽창계수 차이에 기인하는 잔류응력 때문에 접합강도가 저하되고, 접합부에서 균열이 발생될 수 있을 뿐 만 아니라^{13,14)} 접합반응은 계면 근처의 좁은 영역에서 이루어지고 많은 원소와 Ti와 같은 소량의 활성금속이 관여하는 복잡한 반응이 일어나므로 계면에서의 물리적 화학적 성질을 예측하는데 어려움이 있으며¹⁰⁻¹²⁾, 그리고 활성금속을 함유하고 있는 브레이징 합금을 상온의 열악한 분위기에서 장시간 사용하면 이들 금속은 산소와의 친화력이 크기 때문에 내산화성이 감소되어 상온 부식에 의해 심각한 문제가 일어날 수 있음 등이다. 현재는 브레이징 합금 조성을 조절하여 각종 물성의 향상을 도모한 상용화된 제품도 있으나, 아직까지 브레이징 합금의 상온 산화성질에 관한 체계적인 연

구는 이루어지지 않고 있으며, Kapoor와 Eagar¹⁵⁾의 Cu-10at%Sn-10at%Ti, Ag-38at%Cu-5at%Ti(Zr)을 기본으로 한 브레이징 합금에 Al, Ni, Si 등을 첨가한 산화실험, Xian 등¹⁶⁾의 대기중 600°C에서 Ag-38at%Cu-5at%Ti 브레이징 합금에 대한 간단한 산화실험 및 Moorhead 등²⁾의 순수한 산소와 아르곤-20% 산소 분위기하의 400-700°C에서 Ag-(44.4~48.1)at%Cu-(3.6~9.7)at%Sn-(0.9~7.2)at%Ti 브레이징 합금에 관한 산화연구가 있을 뿐이다.

본 연구의 목적은 세라믹 열엔진내의 질화규소(Si₃N₄) 터보차저로터와 316스테인레스강 축을 접합시킬 때 널리 사용하는 활성금속 브레이징 중간계 금속인 Ag-Cu-Ti를 대기중 접합체의 접합부위 예상 가동온도인 400-600°C에서 산화시킬 때의 내산화성을 평가하고 산화기구를 규명하며 차후 보다 개선된 조성의 브레이징 합금을 개발하기 위함이다.

2. 실험 방법

시편 전처리 과정으로서 표면 산화막을 제거하기 위해 SiC 연마지 #1000까지 소결가압 제조된 10×10×1 mm 크기의 Si₃N₄ 기판(PY-6)과 GTE Wesgo사에서 제조한 두께 0.05 mm인 판재 Cusil ABA 브레이징 합금(Ag-38.4at%Cu-3.7at%Ti)을 모두 연마한 후, 초음파 세척기를 사용하여 트리클로 에틸렌, 아세톤, 이소-프로판올 용액에서 모두 5분씩 표면세척하였다. 브레이징 합금내의 Ti가 미치는 영향을 명확히 조사하기 위하여 Cusil ABA 브레이징 합금의 한 쪽면에만 마그네트론 스퍼터링(magnetron sputtering)법을 이용하며 Ti를 코팅하였다. 코팅시 잔류가스, 수분 및 오염물질 등의 영향을 최소화하기 위해 작업실 내부를 상온에서 초기 진공도 3×10⁻⁵ torr로 탈가스시킨 후, 작업시 진공도는 5×10⁻³ torr로 유지하면서 고순도 아르곤(99.999% 이상)을 80 sccm 유속으로 작업실 내부로 흘려주었다. 이때, 시편과 타겟간의 거리는 7 cm, 타겟 전류는 4A, 기판 바이어스는 -100V의 조건으로 유지하였다. Ti가 코팅된 두 개의 Cusil ABA 브레이징 합금에서 Ti가 코팅된 면이 서로 마주보도록 하여 Ti가 코팅되지 않은 면이 Si₃N₄ 기판과 접하도록 기판 위에 올려놓은 후 진공도

Table 1. Compositions and Properties of Materials Used

Material	Composition	Young's modulus (GPA)	Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /°C)	Yield strength (MPa)
Si ₃ N ₄ (PY6)	Si ₃ N ₄ -6at%Y ₂ O ₃	300	3.6	-
Cusil ABA	Ag-38.4at%Cu-3.7at%Ti	83	18.5	271

10⁻⁵ torr의 850°C에서 10분간 가열하여 평균조성이 Ag-36.8at%Cu-7.4at%Ti인 브레이징 합금이 Si₃N₄ 기판 위에서 접합된 시편을 제조하였다. 본 실험에서 사용한 재료 조성과 물성값을 Table 1에 나타내었다.

제조된 시편에 대한 산화실험은 400, 500, 600°C의 대기중에서 시편의 무게변화를 Shimadzu 열천칭(TGA-50H)을 사용하여 연속적으로 측정함으로써 이루어 졌으며, 생성된 산화피막은 주사전자 현미경(SEM), EDS (Energy dispersive spectrometer), X선 분석법(XRD)을 이용하여 조사하였다.

3. 실험 결과 및 검토

3.1. 고온 산화 거동

Fig. 1(a)는 Si₃N₄ 기판위에 접합된 Ag-36.8Cu-7.4Ti 브레이징 합금의 산화실험 전의 외표면으로서, Ag-Cu-Ti 상평형도¹⁷⁾에서 예견할 수 있는 바와 같이, 본 조성은 기지를 이루면서 연속적으로 존재하는 흰색의 Ag 잉여상과 길쭉하거나 특히 사진의 상부에서 많이 보이는 둥근 모양의 검은색의 Cu잉여상의 두 종류의 상으로 이루어진 공정조직을 가지며 브레이징 합금내 소량 고용되어 있는 Ti는 고용도 차이에 의해 Cu잉여상에 편석되어 있었다. Fig. 1(b)는 상기 시편의 횡단면으로서 Ag-36.8Cu-7.4Ti 브레이징합금/Si₃N₄ 기판이 나타나 있으며, 외표면에서와는 달리 냉각속도가 상대적으로 느

리기 때문에 미세한 둥근 모양의 Cu잉여상은 거의 보이고 있지 않으며, 이들 간의 반응에 의해 브레이징 합금과 기판 사이에는 1 μm 정도 두께의 Ti잉여 반응층이 나타났다.

Fig. 2(a)는 준비한 시편을 대기중 400-600°C에서 각각 48시간 동안 등온산화시킨 결과로서 Si₃N₄는 주어진 조건하에서는 거의 산화되지 않으므로 도시된 무게 증가량의 대부분은 브레이징 합금의 산화에 의한 것이며, 산화에 따른 전체 무게증가량을 대기중에 노출된 브레이징 합금의 표면적으로 나누어 산화시간에 따른 단위 면적당 무게로 나타내었다. 전반적으로 초기에는 빨리 산화되나 시간이 경과함에 따라 산화속도가 느려지며,

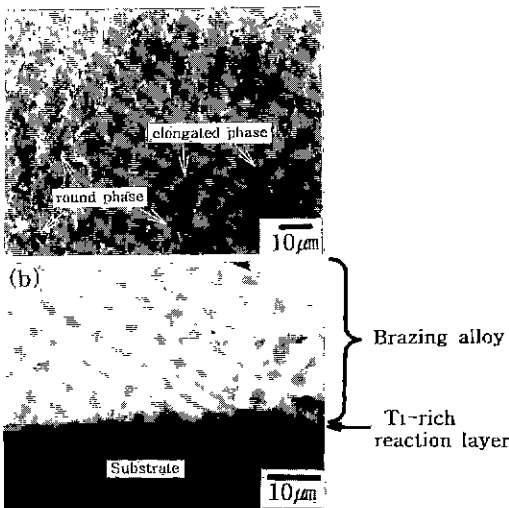


Fig. 1. SEM photographs of Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/Si₃N₄ substrate, Dark phase: Cu-rich solid solution, light phase: Ag-rich solid solution (a) top view and (b) cross section.

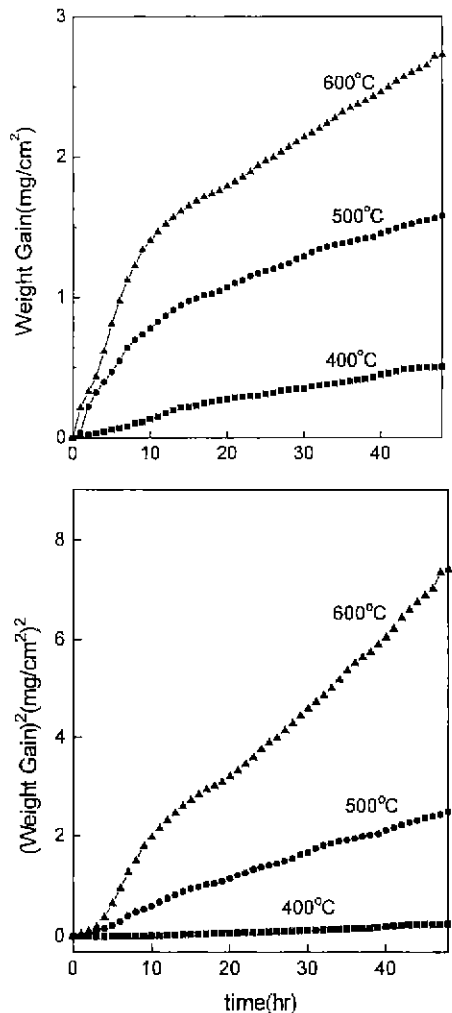


Fig. 2. Oxidation curves of Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/Si₃N₄ substrate between 400°C and 600°C in air. (a) normal plot and (b) parabolic plot.

측정값들은 동일 온도에서 Moorhead 등²⁾이 Ag-48.1Cu-3.6Sn-7.2Ti 브레이징 합금을 Ar-20% 산소분위기 하에서 산화시켰을 때의 무게변화량과 거의 같다. 한편, Kapoor와 Eagar¹⁵⁾는 대기중 600°C의 온도에서만 산화 실험을 하였는데 Cu-Sn-Ti계 브레이징 합금은 Cu-9Sn-9Ti-10Al, Cu-10Sn-10Ti, Cu-9Sn-9Ti-10Ni 브레이징 합금순으로 내산화성이 증진된다고 보고한 바, 본 연구에서의 Ag-Cu-Ti 브레이징 합금은 Cu-10Sn-10Ti와 비슷한 무게증가량을 나타내고 있다.

무게 증가량, ΔW^2 은 식 (1)과 같이 시간 t에 비례한다.

$$\Delta W^2 = k_p t \tag{1}$$

여기서, 포물선 속도상수, $k_p = k_0 \exp(-\Delta Q/RT)$ 이며,

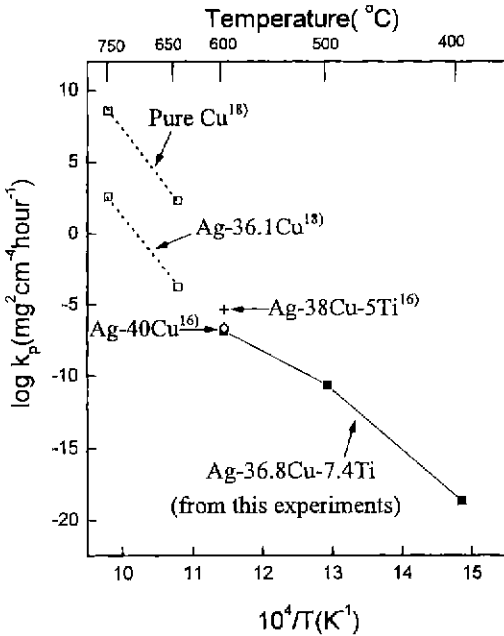


Fig. 3. Arrhenius plot of the parabolic rate constant for Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/Si₃N₄ substrate compared with those of other interesting alloys.

k_0 는 비례상수, ΔQ 는 산화반응에 따른 활성화에너지이다. Fig. 2(b)는 Fig. 2(a)를 식 (1)에 따라서 다시 그린 것으로서 급격한 무게 증가가 일어나는 600°C의 초기 산화단계를 제외하고 산화반응은 포물선법칙을 따르고 있으므로 산화반응은 산소이온이나 금속이온의 확산에 의해 지배됨을 알 수 있다. Fig. 2(b)로 부터 400, 500, 600°C의 세 온도에서의 포물선 속도상수, k_p 값은 각각 5.68×10^{-3} , 5.23×10^{-2} , $1.50 \times 10^{-1} mg^2 cm^{-4} h^{-1}$, 산화활성화에너지, ΔQ 는 80 kJ/mol로 계산되며, 이들 k_p 값을 순수한 Cu, Ag-Cu-(Ti) 브레이징합금들의 경우와 비교하여 Fig. 3에 나타내었다.

각 합금에 대한 실험온도가 상이하여 직접적 비교는 어렵지만 순수한 Cu의 산화속도가 가장 빠르며¹⁸⁾ 상당량의 Ag가 첨가된 Cu-Ag 합금들의 산화속도는 Ag존재로 인해 산화속도가 느려진다. 대기중 600°C에서만 산화실험한 Xian 등¹⁹⁾에 의하면, Ag-40Cu 합금보다 Ag-38Cu-5Ti 브레이징 합금이 약간 빠른 산화속도를 가지는 이유를 후자의 합금이 Ag의 양이 적고 소량 존재하는 Ti가 Cu산화물내의 산소이온의 용해와 확산을 촉진시키기 때문이라고 설명하였다. 대기중 650-750°C에서 Cu-(0, 16.4, 37.1, 63.9)Ag 조성의 네 종류 합금을 산화실험한 Niu 등¹⁹⁾에 의하면, 순수한 Cu와 Cu-16.4Ag 합금의 산화속도는 빠르고 서로 비슷하지만 Ag 함유량이 37.1% 이상으로 증가할수록 내산화성이 증진됨을 관찰하였다. 본 실험에서 얻은 활성화에너지 값과 다른 브레이징합금 및 합금에서의 값과 비교해서 Table 2에 나타내었다. Ti의 산화시 발생하는 TiO_{2,x}를 통한 산소이온의 내부확산에 필요한 활성화에너지가 가장 크며, 순수한 Cu와 Ag-36.1Cu의 활성화에너지는 비슷하며 Ag-Cu에 Sn 또는 Ti가 첨가되면 활성화에너지가 감소됨을 알 수 있다.

3.2. 산화물의 구조와 산화기구

Fig. 4는 본 실험에서 생성 가능한 여러 산화물의 표준 깃스 생성 자유 에너지의 온도에 따른 변화로서 표준 상태하에서는 Ti산화물이 Cu산화물보다 안정함을 알 수 있으며 본 실험에서는 Ag산화물은 존재하지 않았으

Table 2. Activation Energy for Oxidation of Pure Cu, Pure Ti, Ag-36.1Cu, Ag-48.1Cu-3.6Sn-7.2Ti and Ag-36.8Cu-7.4Ti Alloys

	Atmosphere	Temperature	Reference	Q, kJ/mol
Oxidation of Cu	Air	650-750°C	[18]	136
Oxidation of Ti	Air	550-750°C	[19]	239
Oxidation of Ag-36.1Cu	Air	650-750°C	[18]	138
Oxidation of Ag-48.1Cu-3.6Sn-7.2Ti	Ar-20% O ₂	400-700°C	[2]	108
Oxidation of Ag-36.8Cu-7.4Ti	Air	400-600°C		80

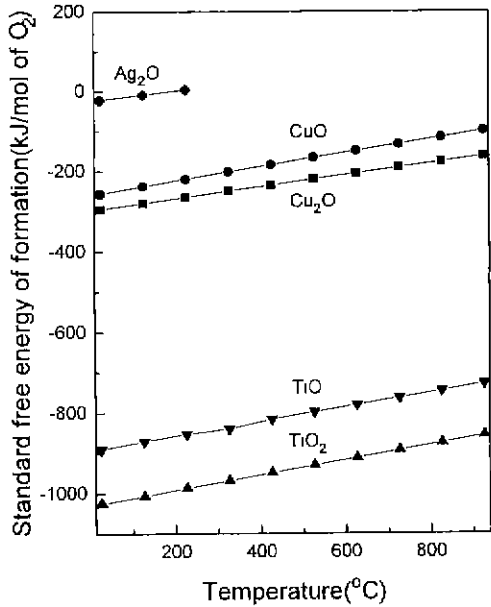
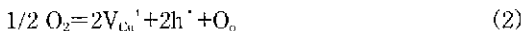


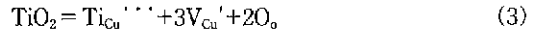
Fig. 4. Standard free energies of formation for selected oxides.²⁰⁾

며 CuO, Cu₂O 및 TiO₂가 관찰되었다. 브레이징 합금중 Cu는 산화물의 대부분을 차지하며 Cu는 Cu₂O를 거쳐 CuO로 완전히 산화된다. 또한, 소량 존재하는 Ti도 TiO를 거쳐 TiO₂로 산화되지만 TiO₂로의 전이는 빨리 일어나기 때문에 TiO는 존재하지 않았다.

Cu의 산화시 반드시 먼저 형성되어야 하는 비양론적 화합물 Cu_{2-x}O는 p형 반도체로서 주요 결함은 -1가의 Cu기공, [V_{Cu}⁻]이어서 Cu의 산화는 이들 결함을 통한 Cu의 외부확산이 지배적이라고 알려져 있다.^{18,21)} Kröger-Vink 기호를 사용하여 순수한 Cu_{2-x}O에서의 Cu기공 생성에 대한 식을 쓰면



여기서, h[·]은 +1가의 전자공을 의미하고 O₀은 O격자 자리에 위치한 -2가의 산소이온으로서 유효전하(effective charge)는 중성이다. 식 (2)에서 외부산소 압력이 높을수록 Cu기공의 농도가 증가함을 알 수 있으며, 이 현상은 Moorhead 등²¹⁾이 Ag-48.1Cu-3.6Sn-7.2Ti 브레이징 합금을 600°C에서 산화시켰을 때 산소분압의 증가에 따라 더 많은 무게증가량이 관찰된 사실로부터 확인된다. 첨가 원소인 Ti의 산화물인 TiO₂가 다량 존재하는 Cu의 산화물인 Cu₂O에 일부 용해되면 Cu⁻을 Ti⁴⁺가 치환하여 다음의 doping 효과에 의해 Cu 양이온 기공의 농도가 증가하게 된다.



여기서, Ti_{Cu}^{···}는 Cu⁻격자자리에 치환된 Ti⁴⁺이온으로 +3가의 유효전하를 가짐을 의미한다. 따라서, Cu-Ti 합금의 산화에서 Ti이온의 농도가 낮아 Cu₂O내에 완전히 용해되는 경우에는 Ti를 첨가할 수록 Cu기공의 농도가 증가하여 Cu의 외부확산이 촉진되어 내산화성은 감소하지만, Ti농도가 충분히 높다면 큰 산소친화력을 가진 Ti의 선택산화에 의해 또 다른 산화물인 TiO₂보호 피막을 형성하여 내산화성은 증가할 것으로 사료된다. 그러나, Moorhead 등²¹⁾은 Ar-20% 산소분위하의 400-700°C에서 Ag-(44.4-48.1)Cu-(3.6-9.7)Sn-(0.9-7.2)Ti 브레이징합금을 산화시킨 결과 Ti가 내산화성에 미치는 영향은 거의 없다고 보고하고 있다.

Fig. 5는 대기중 400-600°C에서 Ag-36.8Cu-7.4Ti 브레이징 합금을 48시간 동안 등온산화시킨 후의 외표면 SEM 사진과 EDS분석결과로서 Ti를 일부 함유한 Cu잉여상은 Cu산화물로 변환되며 온도에 거의 무관하게 미세하지만(A지역) Ag잉여상은 산화되지 않고 온도가 증가함에 따라 큰 균락을 이루면서 존재한다(B지역). 그런데, 주산화물 생성 과정인 Cu산화는 Cu의 외부확산에 의해 지배되므로^{18,21)} 불활성표지(inert marker)로 작용하는 Ag는 산화물/모재 계면에만 존재하여야 하지만 본 실험의 경우 Fig. 5와 같이 산화물/분위기 계면에도 존재함을 알 수 있다. 이는 나중에 설명하는 바와 같이 산화시 산소이온의 내부확산도 상당히 발생함을 의미한다. 그리고, Moorhead 등²¹⁾도 Ag-Cu산화시 외표면에 균락되어 존재하는 Ag를 관찰하였는데, 이는 수많은 미세한 Cu산화물들이 생성되면서 부피팽창이 일어나 산화막내에 압축응력이 발생하여 이를 이완시키기 위해서 Cu산화물에 작은 용해도를 가진 Ag가 추출된 결과로서 생긴 것이라고 설명하였다. 한편, Niu 등¹⁸⁾은 Ag-Cu 산화시 작고 둥근 Ag입자가 산화물/분위기 계면에 존재하는 이유를 Ag입자가 산화초기에 모재로부터 분리되어서, 산화시간이 경과하더라도 일부는 산화물에 파묻히지만, 계속 산화물과 분리된 상태로 존재할 수 있기 때문으로 설명하였지만, 본 실험에서는 Ag입자들이 분리되거나 모재로부터 박리되는 어떠한 현상도 관찰할 수 없다.

Fig. 6(a)는 대기중 500°C에서 브레이징 합금을 168시간 동안 장시간 산화시킨 후의 산화피막의 표면사진으로서 전반적으로 Fig. 5의 SEM사진과 유사하며, B지역은 앞과 같이 거의 순수한 Ag이고, 미세한 입자로 이루어진 A지역은 Fig. 6(b)의 EDS분석결과에 나타난 바와 같이 Cu산화물내에 미량의 Ag와 Si가 용해되어 있음을 알 수 있다. 이와 같이 외표면에 Si가 존재함은 Si₃N₄와 Ti의

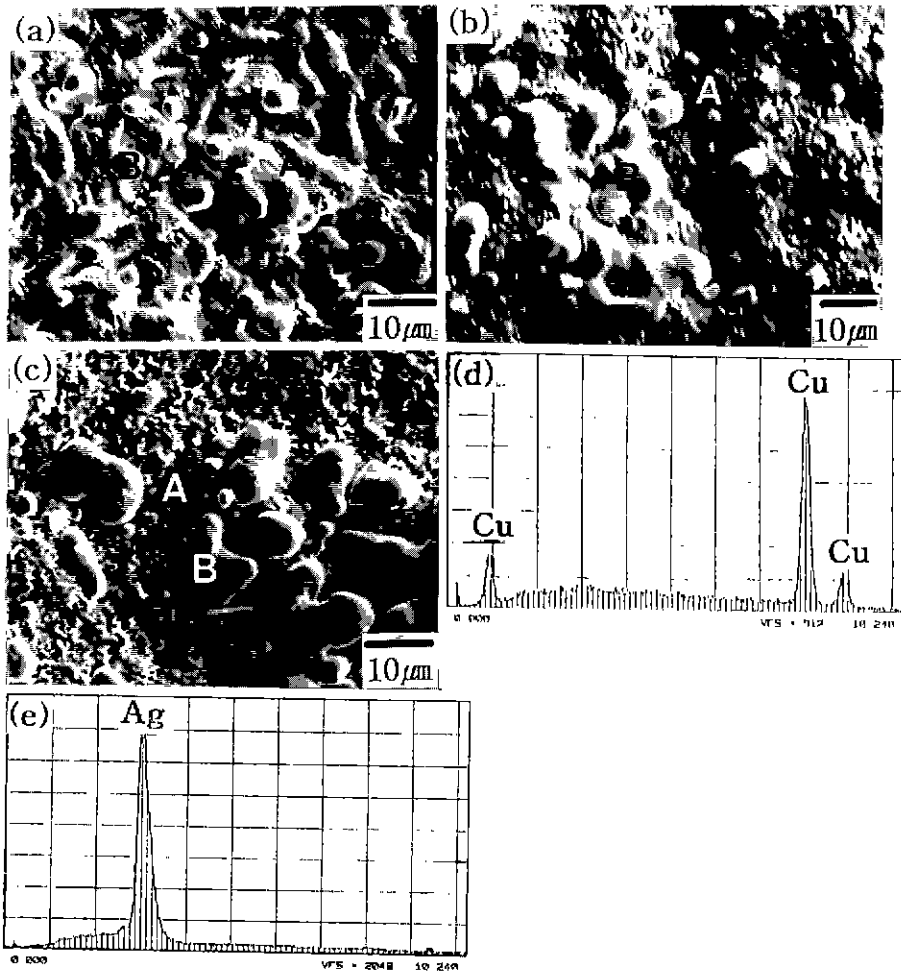


Fig. 5. SEM photographs and EDS spectra of top view of the scales formed on Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/ Si_3N_4 substrate after isothermal oxidation in air for 48hr. (a) 400°C, (b) 500°C, (c) 600°C and (d) EDS spectrum of area A (e) EDS spectrum of area B.

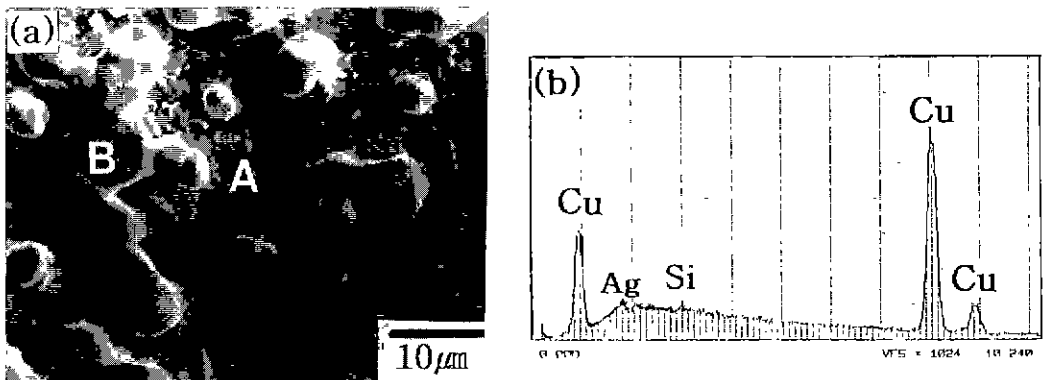


Fig. 6. SEM photograph and EDS spectrum of Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/ Si_3N_4 substrate after oxidation in air at 500°C for 168hr. (a) top view and (b) EDS spectrum of area A.

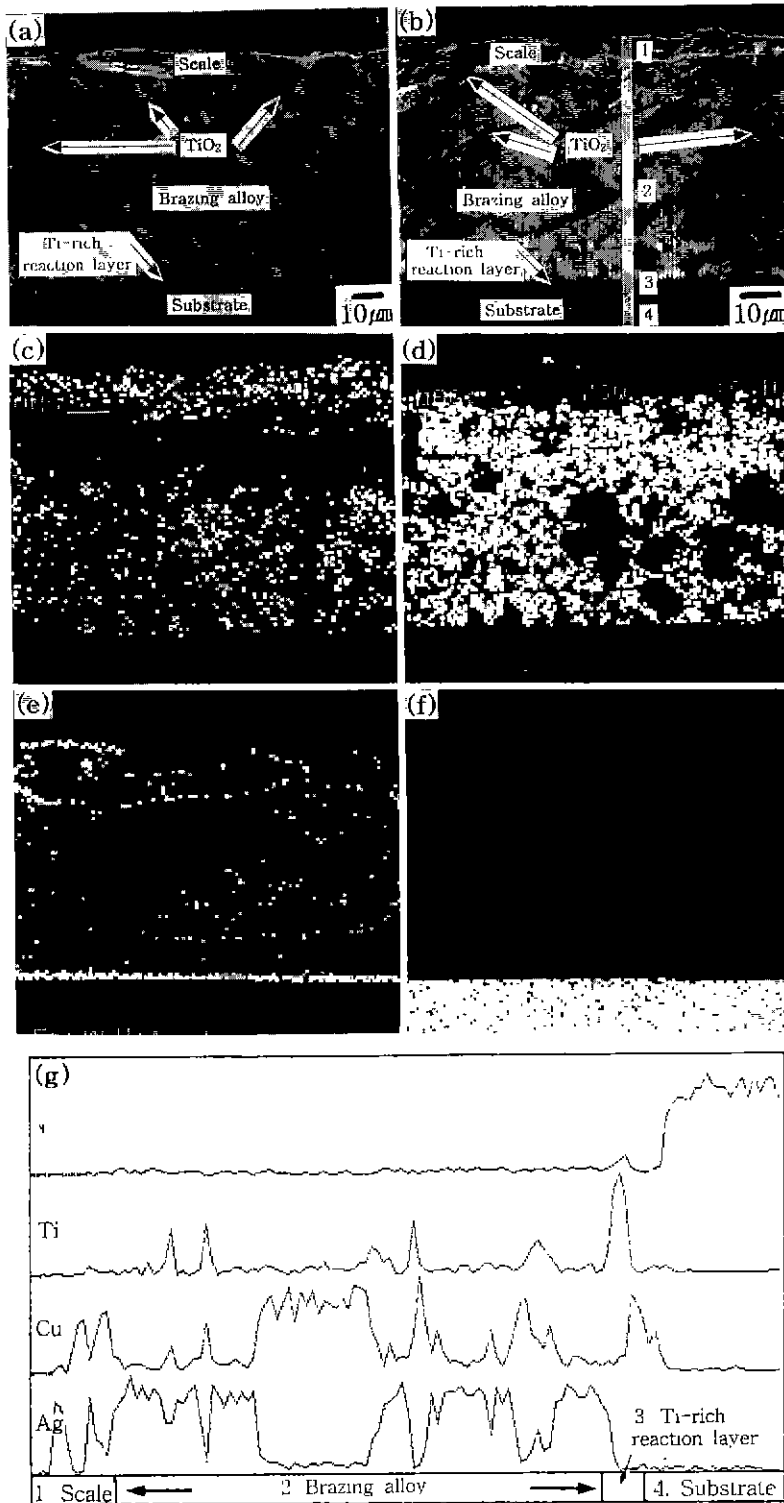


Fig. 7. SEM photographs, EDS images and EDS line profiles of cross sections of Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/Si₃N₄ substrate after oxidation in air for 48hr. (a) 500°C (b) 600°C (c) Cu image, (d) Ag image, (e) Ti image, (f) Si image and (g) EDS profile of line 1-4 shown in (b).

화학반응으로 형성된 Ti-Si화합물 또는 Ti-Si-Cu-N 화합물에서 Si원소³⁾가 브레이징 합금층을 통해 외표면까지 확산이동된 결과 때문으로 사료된다. 또한, Ag는 장시간 산화시 Cu산화물내에 0.4at%정도 Ag가 용해될 수 있기 때문²²⁾인 것으로 생각된다.

Fig. 7은 대기중 500-600°C에서 브레이징 합금을 48시간 동안 등온산화시켰을 때의 SEM단면사진과 EDS분석 결과이다. 균일하게 형성되지는 못했지만 500°C에서 48시간 동안 산화시킨 산화물층의 두께는 약 4 μm (Fig. 7(a))이고, 600°C에서 48시간 동안 산화시킨 산화물층의 두께는 약 6 μm (Fig. 7(b))으로서 예상한 바와 같이 온도가 증가함에 따라 산화물층은 두꺼워진다. 외부 산화물층은 Cu의 외부산화 및 산화에 의해 형성되는^{18,21)} Cu산화물로 이루어져 있으며, 바로 아래에서는 Cu가 결핍되어 Ag 잉여를 일으켜 농도구배에 의해 Ag는 산화물/브레이징 합금 계면에서 내부로 확산하고 Cu의 계속적인 외부확산이 일어나게 된다. Ag잉여층의 존재는 Kapoor 등¹⁵⁾이 대기중 600°C에서 Ag-38Cu-5Ti 브레이징 합금을 16시간 동안 산화시켰을 때 산화물의 박리가 발생된 지역에서 Ag잉여현상을 관찰한 사실로부터 간접적으로 확인된다. 그러나, Moorhead 등²⁾의 실험에 의하면, 아르곤-20% 산소분위기의 500°C에서 Ag-48.1Cu-3.6Sn-7.2Ti 브레이징 합금을 100시간 동안 산화시킨 후의 산화막은 최외부 산화물인 두꺼운 CuO와 바로 아래 연결되어 접해있는 얇은 Cu₂O산화물의 두 층으로 구성되어 있다고 하였으며, 본 실험과 같이 최외부 Cu산화물층 아래에 위치하는 Ag잉여층의 존재를 관찰하지 못하였다. 동글거나 불연속적인 가는 선 모양의 내부산화물로 존재하는 TiO₂는 외부산화물 및 Ag잉여층의 존재에도 불구하고 산소가 기판쪽으로 어느 정도 내부확산하였기 때문에 형성되었으며 Fig. 7(a)와 (b)의 비교로 부터 온도가 높아질수록 TiO₂ 존재는 보다 뚜렷해지며 브레이징 합금 아래쪽까지 깊이 분포되어 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 산화물층의 깊이에 따른 산화물의 분포와 접합계면에서의 반응생성물을 조사하기 위하여 수십 μm 정도씩 산화물의 외표면에서 부터 기판쪽으로 연속적으로 연마하면서 X-선분석을 행한 결과이다. 표면은 다량의 CuO와 소량의 Cu₂O 및 산화되지 않고 남아 있는 Ag로 구성되어 있으며(Fig. 8(a)), 아래로 내려 갈수록 CuO보다는 Cu₂O가 많아지며 여전히 Ag가 존재한다(Fig. 8(b)). 보다 아래에서는 Cu산화물의 존재는 미약해지고 Ag 및 소량의 Ti와 TiO₂가 보이고 있으며(Fig. 8(c)), Si₃N₄기판이 나타나기 전까지 연마된 최하부층(Fig. 8(d))에서는 산화물이 보이지 않으며 브레이징 합금내의 Ti가 Si₃N₄와 반응하여 형성된 계면반응물 Ti₅Si₃^{12,13)}, Ti₂N^{12,13)}

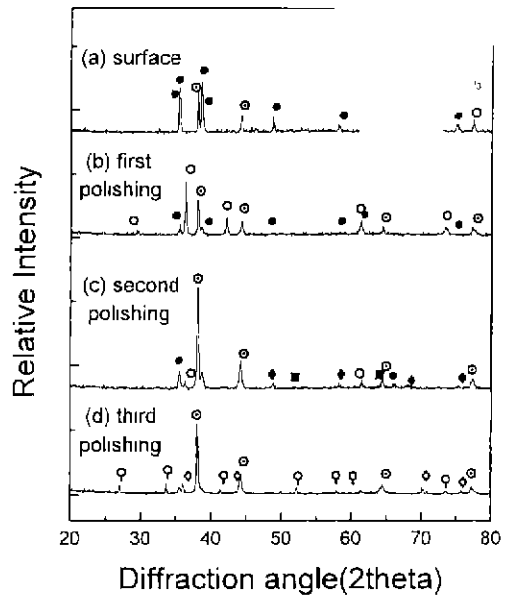


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/Si₃N₄ substrate of surface layer after successive polishing the specimen oxidized at 600°C for 552hr.

을 보이고 있다.

Fig. 9는 대기중 600°C에서 552시간 동안 산화시킨 후의 Si₃N₄ 기판 위에 접합된 Ag-36.8Cu-7.4Ti 브레이징 합금 단면을 보여주는 SEM사진과 EDS분석결과이다. 최외부 산화물은 Fig. 8의 X-선분석결과와 타연구자들의 연구결과^{2,18,21)}에서도 확인된 바 같이 CuO로 이루어져 있으며, Fig. 7과 비교하여 장기간 산화에 의해 최외부층 CuO 아래의 Ag잉여층은 뚜렷이 나타났다. 또 다른 아래층을 이루고 있는 Cu₂O는 항상 CuO층 아래에 생기며^{18,21)}, 이는 외부 CuO층에 의해 이 층 아래에서 산소분압이 낮아지더라도 열역학적으로 더 안정한 Cu₂O가 생길 수 있기 때문이다. 브레이징 합금내에 첨가한 Ti는 대부분 Ti잉여 반응층을 형성하는 데 소모되고 이때 일부 나머지 Ti는 농도구배에 의해 브레이징 합금 아래쪽에 주로 존재하게 된다. 그런데, 브레이징 합금 아래 부분에 존재하는 Ti는 쉽게 Ti산화물로 되어 Fig. 7에서와 같이 불연속적인 가는 모양으로 존재하게 된다. 한편, 산화시간이 증가함에 따라 Ti잉여 반응층이 분해되는 현상이 발생하여 반응층의 두께는 점점 얇아졌다. Xian 등¹⁶⁾에 의하면, 무게증가량은 약간 적으나 산화후 냉각시 심하게 박리된 공정조성의 Ag-40Cu 브레이징 합금과 비교하여 Ag-38Cu-5Ti 브레이징 합금은 무게증가량은 약간 많으나 산화후 박리는 없었는데, 이와 유사

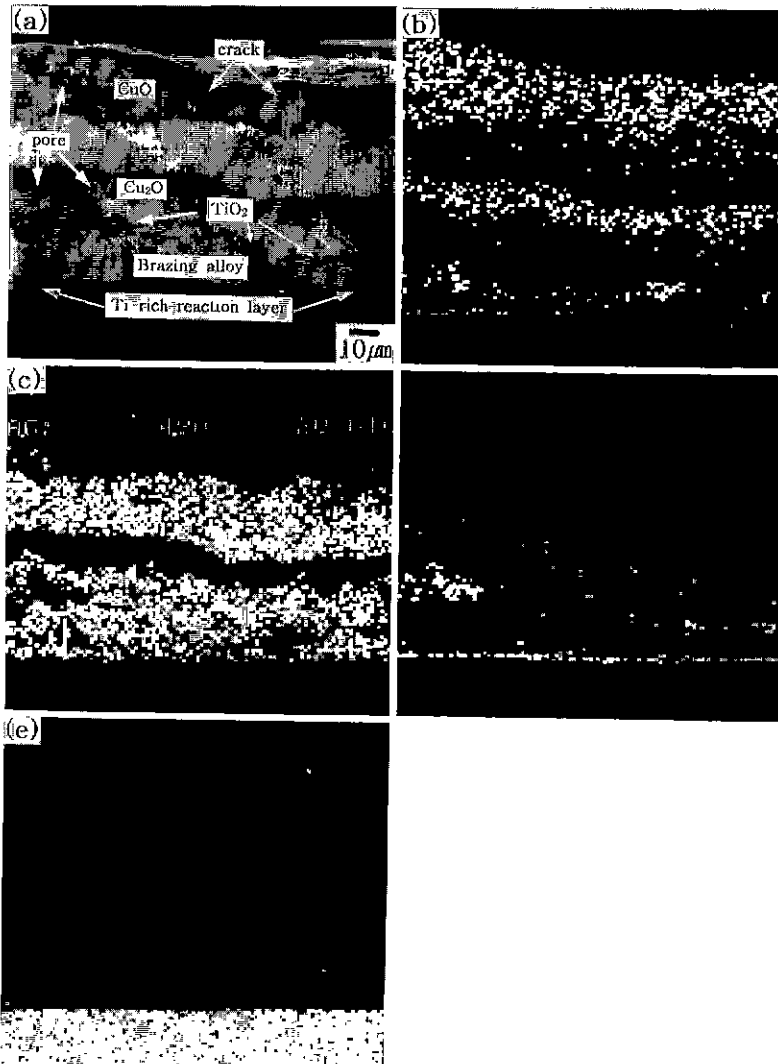


Fig. 9. SEM photograph and EDS images of cross section of Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/Si₃N₄ substrate after oxidation in air at 600°C for 552hr. (a) SEM image, (b) Cu image, (c) Ag image, (d) Ti image and (e) Si image.

한 조성을 가진 본 실험의 경우에는 기공이나 균열 및 박리가 일부 관찰되었으며 600°C에서는 Fig. 2의 설명과 같이 급격한 무게 증가량을 나타내고 있다. 따라서, 본 실험에서의 현상은 앞과 같은 Xian 등¹⁶⁾의 연구결과와 상이하고, 600°C에서 Ag-38Cu-5Ti 브레이징 합금이 비보호적임을 보고한 Kapoor 등¹⁹⁾의 연구 결과와 거의 일치된다. Pyun 등²³⁾에 의하면, 순수한 Cu가 산화되어 Cu₂O로 될 때 탄성온도영역인 300°C에서는 Cu₂O/모재 계면에서 응력집중원으로 작용하는 기공의 생성에 따른 산화막 박리 현상이 관찰되었지만 소성온도 영역인 400°C 이상에서는 기공이 소멸되어 존재하지 않으므로

박리현상을 관찰할 수 없었다. 본 실험의 경우, 산화온도는 400°C 이상이지만 Ti산화물 및 Ag잉여층 등과 같은 산화막 균질성에 영향을 미치는 여러 인자가 존재하기 때문에 기공 등이 형성될 수 있는 것으로 사료되며, 특히 Cu₂O 아래 다수 존재하는 연결된 기공 또는 TiO₂의 존재에 의해 브레이징 합금의 박리는 가능한 것으로 사료된다. 그리고, Moorhead 등²⁾은 아르곤-20% 산소 분위기하의 400°C에서 Ag-48.1Cu-3.6Sn-7.2Ti 브레이징합금을 100시간 동안 산화시켰을 때 산소의 내부이동 속도보다 더 빨리 Cu이온이 외부산화물층으로 이동하기 때문에 산화물층 밑에 기공이 생겼다고 보고하였다.

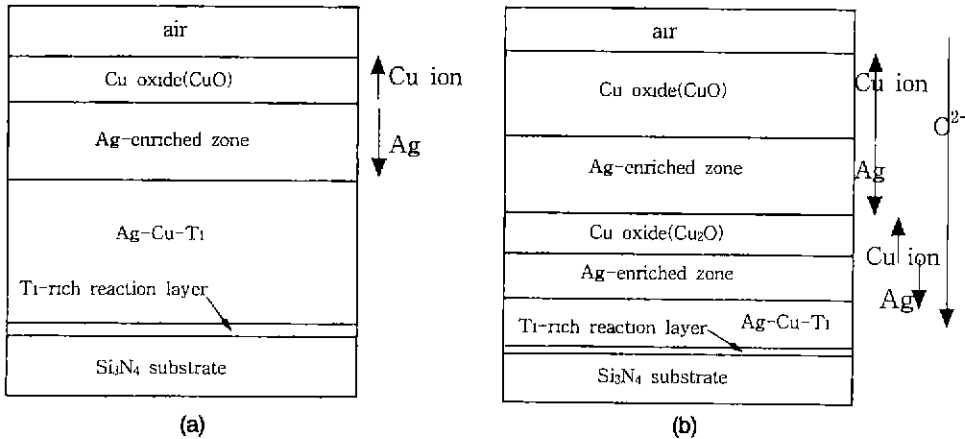


Fig. 10. Schematic representation of cross section of Ag-36.8Cu-7.4Ti brazing alloy/Ti-rich reaction layer/Si₃N₄ substrate showing oxidation products after oxidation at 600°C in air. (a) 48hr and (b) 552hr.

이상의 실험결과로부터 Ag-36.8Cu-7.4Ti 브레이징 합금의 산화기구는 산화물층에 대한 개략도인 Fig. 10을 이용하여 다음과 같이 제안할 수 있다. 산화초기단계에서는 브레이징 합금표면에 거의 순수한 Cu산화물과 Ti산화물 핵들이 성장되며, 시간이 경과함에 따라 다량 존재하고 빠른 성장속도를 가진 미세한 입자의 Cu산화물들이 모재 표면을 덮게 된다. Cu가 Cu₂O를 거쳐 CuO로 산화되어 최외부 표면에 거의 순수한 CuO층이 생성되면 그 아래에는 Cu가 결핍되어 Cu의 농도구배가 생겨서 Cu는 브레이징 합금으로부터 외표면쪽으로 확산해 나간다. 동시에 산화막/브레이징 합금 계면에서의 Cu의 결핍은 Ag농도를 증가시키므로 Ag는 브레이징합금 안쪽으로 내부확산해야만 한다(Fig. 10(a)). 그런데, Ag내에서의 산소확산속도²⁴⁾와 Cu확산속도²⁵⁾를 나타내는 Fig. 11로부터 본 실험온도 구간에서는 D_{Cu}보다 D_O가 훨씬 커서 Ag가 어느 정도 두꺼워지면 이 층을 통한 Cu의 외부확산은 힘들어지기 때문에 주로 내부로 침투된 산소가 Ag 아래의 Cu와 만나 Cu₂O층을 이루지만 이 과정은 상당히 어려우며 CuO층과 비교하여 Cu₂O층은 훨씬 얇게 형성된다.

이렇게 형성된 Cu₂O층은 브레이징 합금으로부터 Cu의 계속되는 외부확산에 의해 성장하며, CuO층 아래의 Ag잉여층 형성과 유사하게 Cu₂O층 아래에서는 Ag잉여층이 생긴다(Fig. 10(b)). 결과적으로 브레이징 합금의 산화시 Cu산화물층(CuO)/Ag잉여층/Cu산화물층(Cu₂O)/Ag잉여층의 다층구조가 생성되며, 이들 Cu산화물층 및 Ag잉여층의 존재에도 불구하고 기판쪽으로 어느 정도 내부확산해 들어올 수 있는 산소는 브레이징 합금내에 고용되어 있는 Ti와 반응하여 내부산화물 TiO₂를 형성하게 된다. 그런데, 브레이징 합금의 구성원소인

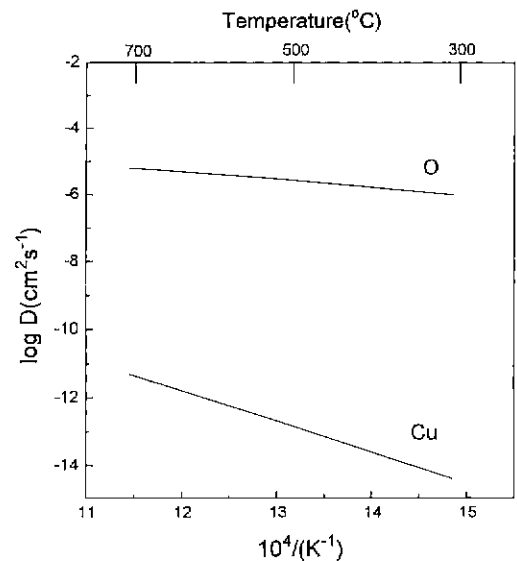


Fig. 11. Diffusivities of oxygen²⁴⁾ and copper atoms²⁵⁾ in silver as a function of temperature.

활성금속 Ti층 상당량은 Si₃N₄과 반응하여 Si₃N₄/브레이징 합금 접합부에서 Ti₅Si₃^{12,13)}나 Ti₂N^{12,13)} 등의 계면 반응물을 형성하는데 소모되며, Ti잉여 반응층은 산화시간이 경과함에 따라 분해 및 농도구배에 의한 확산에 의해 얇아지게 된다.

4. 결 론

Ag-36.8Cu-7.4Ti 브레이징 합금을 Si₃N₄ 위에 접합시킨 시편을 대기중 400-600°C에서 등온산화시킨 후 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 브레이징 합금이 산화될 때 보호적 산화막이 형성됨을 의미하는 포물선적 거동을 나타내었으나 600°C에서는 급격한 무게증가량을 나타내고 있다. 산화에 따른 활성화에너지는 80 kJ/mol로서 순수한 Cu의 활성화에너지보다 작으며, 이는 브레이징 합금내에 고용되어 있는 산화활성화원소인 Ti 영향으로 사료된다. 대부분의 고용되어 있지 않은 Ti는 Si_3N_4 기판과 반응하여 Ti_5Si_3 또는 Ti_2N 등의 계면반응물을 형성하여 세라믹/금속을 접합시키는 중요한 역할을 하게 된다.

2. 산화시간과 온도가 증가함에 따라 산화물층은 두꺼워졌으며, 브레이징 합금의 구성원소인 Ag는 산화되지 않고 최외표면 또는 외부 CuO 층 아래에 농축하여 존재하였으며, 전체 산화반응의 대부분에 관여하는 Cu는 외부 CuO 층 또는 Ag잉여층 아래의 Cu_2O 산화물로서 존재하였다. 그리고, 브레이징 합금내 소량 고용되어 있는 Ti는 TiO_2 로 산화되며 아래쪽에 둥글거나 불연속적인 가는 선모양으로 분포되어 있었다.

3. 산화초기단계에서는 브레이징합금의 표면은 Cu산화물과 바로 아래의 Ag잉여층으로 구성되나 시간이 경과함에 따라 Cu산화물층(CuO)/Ag잉여층/Cu산화물층(Cu_2O)/Ag잉여층의 다층구조를 갖게 된다. Cu산화물은 Cu이온의 외부확산에 의해 성장하며, 내부산화물 TiO_2 는 외부 Cu산화물 및 Ag잉여층의 존재에도 불구하고 기판쪽으로 내부확산한 산소이온의 의해 성장된다.

REFERENCES

- 장병국, 김용국, 오희갑, "구조 세라믹스 산업의 현황과 전망," *요업기술*, **10**(6), 524-535 (1995).
- A. J. Moorhead and H. E. Kim, "Oxidation Behaviour of Titanium-containing Brazing Filler Metals," *J. Mater. Sci.*, **26**, 4067-4075 (1991).
- 박상환, 최영화, 김태우, "중간체가 질화규소/스테인레스 스틸 접합체의 굽힘 강도에 미치는 영향," *요업학회지*, **33**(3), 251-258 (1996).
- K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi and M. Shimada, "Effect of Thickness on Direct Bonding of Silicon Nitride to Steel," *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**(12), C-334-C-335 (1985).
- 김대순, "Brazing 기술의 최근 개발동향," *대한금속학 회회보*, **8**(1), 19-30 (1995)
- M. Naka and I. Okamoto, "Joining of Si_3N_4 to Metals Using Al Filler Metal," *Metal-Ceramic Joint*, **8**, 61-65 (1988)
- H. Mizuhara and K. Mally, "Ceramic-to-Metal Joining with Active Brazing Filler Metal," *Weld. J.*, **64**(10), 523-529 (1985)
- H. Mizuhara and E. Huebel, "Joining Ceramic to Metal with Ductile Active Filler Metal," *Weld. J.*, **65**(10), 43-51 (1986).
- K. Suganuma, T. Okamoto, M. Koizumi and M. Shimada, "Effect of Interlayer in Ceramic-Metal Joints with Thermal Expansion Mismatches," *J. Am. Ceram. Soc.*, **67**(12), C-256-C-257 (1984).
- G. P. Kelkar, K. E. Spear and A. H. Carin, "Thermodynamic Evaluation of Reaction Products and Layering in Brazed Alumina Joints," *J. Mater. Res.*, **9**(9), 2244-2250 (1994).
- H. Suematsu, J. J. Petrovic and T. E. Mitchell, "Interfacial Structure of Si_3N_4 Brazed with Ag-Cu-Ti Alloy," *Ceramic Transactions*, **35**, 59-68 (1992).
- S. I. Tanaka, "The Characterization of Ceramic/Metal Systems Joining by an Active-Metal Brazing Method," *Metal-Ceramic Joint*, **8**, 91-96 (1988).
- W. C. Lee, O. Kwon and C. S. Kang, "Interface Structures and Bonding Strength of Si_3N_4 /304 Stainless Steel Joints," *Ceramic Transactions*, **35**, 197-206 (1992).
- T. Suga, K. Mizuno and K. Miyazawa, "Thermal Stresses in Ceramic-to-Metal Joints," *Metal-Ceramic Joint*, **8**, 137-142 (1988).
- R. R. Kapoor and T. W. Eagar, "Oxidation Behavior of Silver- and Copper-Based Brazing Filler Metals for Silicon Nitride/Metal Joints," *J. Am. Ceram. Soc.*, **72**(3), 448-54 (1989).
- A. P. Xian, Z. Y. Si, Z. J. Hou, L. J. Zhou, J. N. Shen and T. F. Li, "Oxidation of $\text{Ag}_{70}\text{Cu}_{30}\text{Ti}_5$ Brazing Filler Metal for Metal-Ceramic Joint," *J. Mater. Sci. Lett.*, **10**, 726-727 (1991).
- G. Petzow and G. Effenberg, "Ternary Alloys," **2**, 55-59, VCH, Weinheim, Germany 1988.
- Y. Niu, F. Gesmundo, F. Viani and W. Wu, "The Air Oxidation of Two-Phase Cu-Ag Alloys at 650-750°C," *Oxid. Met.*, **47**, 21-52 (1987).
- A. M. Chaze, C. Coddet and G. Beranger, "Influence De L'Aluminium Sur La Tenue A L'Oxydation Du Titane Entre 550 Et 750°C," *J. Less-Common Met.*, **83**, 49-70 (1982).
- I. Barn, "Thermochemical Data of Pure Substances," VCH, Weinheim, Germany 1989.
- R. A. Rapp, "Kinetics, Microstructures and Mechanism of Internal Oxidation Its Effect and Prevention in High Temperature Alloy Oxidation," *Corrosion-Nat Assoc Corros. Eng.*, **21**, 382-401 (1965).
- G. Petzow and G. Effenberg, "Ternary Alloys," **1**, 605-608, VCH, Weinheim, Germany 1988.
- Y. J. Pyun, T. Homma and K. Takauwa, "Stress Generation Behavior in Cu_2O Scales during Thermal Oxidation," *J. Japan Inst. Metals*, **47**(8), 663-670 (1983)
- J. E. Verfurth and R. A. Rapp, "The Solubility and Diffusivity of Oxygen in Silver and Copper from Internal-Oxidation Measurements," *Trans. Met. Soc., AIME*, **230**, 1310 (1964).
- M. G. Hall and C. W. Haworth, "The Diffusion of Copper in Silver(Rich)-Copper Alloys," *Trans. Met. Soc., AIME*, **245**, 2476-2478 (1969).