

$\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S. S316}$ 접합에서 중간재가 접합강도 및 신뢰도에 미치는 영향

윤호욱 · 박상환* · 최성민** · 임연수** · 정윤중**

KIA-ASIA MOTORS 기술연구소

*한국과학기술연구원

**명지대학교 공과대학 무기재료공학과

(1997년 9월 25일 접수)

Effect of Interlayer Materials on Bending Strength and Reliability of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S. S316}$ Joint

Ho Wook Yun, Sang Whan Park, Seong Min Choi,
Yun Soo Lim** and Yun Joong Chung**

Technical Centre of KIA-ASIA MOTORS

*Korea Institute of Science and Technology

**Dept. of Inorg. Mater. Eng., Myong Ji Univ.

(Received September 25, 1997)

요 약

활성금속 브레이징법을 이용한 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S.S316}$ 접합체에서 우수한 접합강도와 신뢰도를 갖는 중간재의 종류 및 구조를 알아보기 위하여 다양한 열적, 기계적 특성을 갖는 중간재와 중간재의 적층 구조를 변화시켜 접합을 시도하였다. 중간재를 사용한 접합체에서, 단층보다 다층의 중간재를 갖는 접합체에서 높은 접합강도(80-150 MPa)와 신뢰도를 보여 다층의 중간재 구조가 계면의 잔류응력 크기를 감소시키는데 효과적인 것으로 판단되었다. Cu(0.2)/Mo(0.3)/Cu(0.2)에서 가장 높은 접합강도(490 MPa)를, Cu(0.2)/Mo(0.3)에서 가장 높은 신뢰도(Weibull modulus 14.6)를 나타내었다. Cu/Mo/Cu에서 가장 높은 강도 값을 보인 원인은 세라믹과 Mo사이, Mo와 금속사이에서 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 잔류응력을 적층된 Cu가 흡수함으로써 완화시켜 주기 때문인 것으로 생각된다. 420 MPa의 비교적 높은 강도 값을 보이는 Cu/Mo가 본 실험에서 가장 우수한 중간재 구조로 판단되었다. 또한 CAE von Mises 응력해석법을 이용하여 접합체를 구성하는 각 재료에 집중되는 응력크기 및 분포를 분석하여 실제 접합강도 값과의 관계를 조사하였으며, 향후 잔류응력을 최소화시킬 수 있는 중간재 구조를 CAE 응력해석법으로 예상할 수 있었다. EPMA를 사용하여 접합계면에서 생성되는 화합물의 형태 및 종류 등에 대하여 분석하였다.

ABSTRACT

Various interlayer materials have been tested for active metal(CuSi ABA) brazing of $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S. S316}$ joint. In general, multilayer joint had higher strength(80-150 MPa) and better reliability than monolayered one. The joint with Cu(0.2)/Mo(0.3)/Cu(0.2 mm) interlayer showed the highest bending strength of about 490 MPa and the joint with Cu(0.2)/Mo(0.3 mm) interlayer the best reliability(14.6 Weibull modulus). The stresses distributed in joint materials during 4-point bending test were estimated by CAE von Mises analysis: the estimated stresses were in good agreement with the measured data. In multilayer joint, Cu was thought to reduce the residual stresses induced by the difference in thermal expansion coefficient between the ceramic, Mo and metal. It appeared that a Cu/Mo was optimum interlayer material for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S. S316}$ joint with high bending strength(420 MPa) and reliability. In addition, the various shapes and types of compound were examined by EPMA in joining interface.

Key words : Ceramic/metal joint, Buffer layer, Thermal stress, Bending strength, Reliability

1. 서 론

질화규소, 탄화규소, 알루미늄, 지르코니아와 같은 대부분의 구조 세라믹스는 고온강도, 내열성, 내부식성, 내마모성, 경량성 등의 우수한 특성을 지니고 있어 기존 금속재료로서는 건디기 어려운 영역으로까지의 사용이 기대되고 있기 때문에 자동차, 항공기 엔진의 주요 핵심부품 소재로서 각광 받기 시작했으며, 실제로 질화규소, 탄화규소 등은 자동차용 티보차저 로터 및 가스터빈 등과 같은 가혹한 조건에서의 동적 구조물 소재로 그 응용이 증가하고 있다.^{1,2)} 그러나 낮은 인성과 높은 경도에 따른 정밀 가공의 난이성과 대형 구조물로의 제조에 대한 제한성 등으로 실제 적용에는 많은 제약을 받고 있는 실정이다. 따라서 이러한 문제점을 극복하고 우수한 특성을 갖는 구조 세라믹스를 기존의 구조물에 적용 할 수 있는 가장 효과적인 방법 중 하나로 세라믹스/금속 접합기술을 널리 응용하고 있으며, 이에 대한 많은 연구가 이루어져 왔다.^{3,5)} 이러한 접합기술은 고온강도, 내식성, 경량성이 요구되는 turbocharger rotor나 gas turbine같은 경우, blade는 세라믹스로 제조하고 구동축은 내열성이 좋은 금속을 사용했을 때^{6,7)} 각 소재의 고유 특성을 충분히 활용 할 수 있기 때문에 세라믹스 부품으로의 내구성 및 신뢰성을 확보할 수 있는 방법으로 평가되고 있다. 우수한 구조재료의 특성을 갖는 질화규소나 탄화규소와 같은 비산화물계 세라믹스와 금속간 접합에 있어서 활성금속 원소를 이용하는 브레이징 방법이 비교적 접합체의 신뢰성 및 경제성을 높이고 양산 공정에 적합한 접합기술로 알려져 있다.⁸⁻¹¹⁾ 이 방법은 기존의 브레이징 합금에 Ti, Zr 등과 같이 활성이 강한 금속원소를 첨가함으로써 세라믹스 표면을 금속화(metallizing)시키지 않고, 한 번의 브레이징 공정^{12,13)}만으로 접합이 가능하여 Mo-Mn metallizing 방법으로는 적용하기 어려운 고순도의 산화, 탄화, 질화 세라믹스 접합이 가능하다.

구조재료용 세라믹스/금속 접합체를 만들 때 가장 중요한 점은 접합체가 구조물로서 사용될 때 받게 되는 하중을 견딜 수 있어야 한다는 점과 브레이징시 형성되는 접합계면에서의 결합, 즉 접합체에 발생하는 잔류응력의 분포와 크기에 대한 제어로 알려져 있다.¹⁴⁾ 세라믹스는 공유결합 혹은 이온결합 특성이 강한 반면, 금속은 금속결합을 하고 있어 접합체 계면에서 원자결합 특성이 급격하게 변하게 된다. 따라서 세라믹스/금속 접합체의 계면강도는 이러한 천이구간에서의 미세구조에 대한 제어가 대단히 중요한 문제가 된다. 그러나 활성금속 브레이징법을 사용하여 세라믹스와 금속을 접합하면 브레이징 합금 성분인 활성금속 Ti이 세라믹스와 반응하여 세라믹스의 종류에 따라 Ti-oxide, Ti-nitride, Ti-car-

bide 등과 같은 반응생성물을 형성하는 것으로 알려져 있다.¹⁵⁾ 그러므로 최적의 강도 값을 얻기 위해서는 접합계면의 천이구간(transient region)에 형성된 반응생성물의 종류(결정구조, 합금조성)와 미세구조(형상, 두께)에 대한 연구가 필요하다. 또한 활성금속 브레이징 방법에 의한 세라믹스와 금속간의 접합은 고온에서 이루어지기 때문에 세라믹스 및 금속모재의 열적, 기계적 특성 차이로 인해 접합 후 냉각 과정에서 접합계면에 많은 문제점이 발생되므로 브레이징시 형성되는 접합계면에서의 결합에 대한 제어가 요구된다. 특히, 열적, 기계적 특성 차이가 큰 구조 세라믹스와 금속을 접합하여 높은 강도와 신뢰도를 갖는 접합체로 제조하는데 있어서 가장 요구되는 기술 개발은 접합 후 냉각되는 과정에서 접합체에 발생하는 잔류응력을 최소화시키기 위한 접합기술의 개발이다.¹⁶⁾

세라믹스/금속 접합체에서는 접합 후 냉각 과정에서 세라믹스와 금속의 열팽창계수 차이로 인하여 접합 부위에 불균일한 변형이 발생될 뿐 아니라, 탄성계수의 차이로 인하여 세라믹스에 국부적인 인장방향의 잔류응력이 집중하게 된다.¹⁷⁾ 세라믹스/금속 접합체에서 접합계면에서의 강도는 비교적 높기 때문에 대부분의 접합체에서는 세라믹스에 발생하는 인장방향의 잔류응력으로 인하여 접합체의 파괴는 세라믹스에서 일어나기 때문에 접합강도 값이 현저히 줄어들게 된다. 그러므로 접합강도 및 신뢰도가 높은 접합체를 개발하기 위해서는 접합체내에서 발생하는 잔류응력의 크기를 최소화해야 하며, 이를 위하여 접합면의 중간재 종류 및 중간재 구조에 대한 설계적인 접합기술이 요구된다.¹⁸⁾ 일반적으로 세라믹스/금속 접합체에서 발생하는 잔류응력을 최소화 또는 감소시키기 위하여 bufferlayer를 사용¹⁹⁾하는데 이 때까지 연구 개발되어 발표된 bufferlayer 중 가장 효과적인 방법으로는 항복강도가 낮은 연성금속을 사용하여 냉각시 연성금속이 소성변형되는 영향으로 접합체에 발생하는 잔류응력을 완화시키는 방법이 알려지고 있다.²⁰⁾ 그러나 연성금속만을 사용하여 접합강도 및 신뢰도를 향상시킬 수 있는 최적의 중간재 적층 구조 설계에 대한 연구는 체계적으로 이루어지지 않고 있는 실정이다.

본 연구에서는 활성금속 브레이징 방법으로 잔류응력을 최소화 할 수 있는 중간재의 종류, 두께 및 적층 구조 등을 알아보기 위하여 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S.S316}$ 접합체를 제조하여 이들이 4-point 굽힘강도 및 Weibull modulus에 미치는 영향을 조사하였으며, EPMA를 이용하여 각 접합체 계면에서의 원소거동 및 반응생성물에 대하여 분석하였다. 또한 CAE von Mises 응력해석법을 이용하여 4-point 굽힘강도 시험과 동일한 조건으로 하중을 가했을 때 접합체를 구성하는 Si_3N_4 , S.S316, 브레이징 합금

(Cusil ABA), 중간재(Cu, Mo) 각 부위에 걸리는 응력의 크기 및 분포를 분석하였고, 이러한 결과와 실제 접합강도 값과의 관계를 조사하여 이를 통해 잔류응력을 최소화시킬 수 있는 최적의 중간재 구조를 CAE(응력 해석법으로 예상하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에서의 실험 방법 및 실험 과정에 대한 전체적인 공정도를 Fig. 1 에 나타내었으며, 각 단계별 공정에 대한 설명은 다음과 같다.

2.1. 출발재료

본 연구에서 사용된 세라믹스는 Sintered-Hipped Si₃N₄(Y₂O₃ 6Wt.%)였으며, 금속은 내열성과 내식성이 우수한 austenite계 S.S316(stainless steel)이었다. 브레이징 합금은 foil 형태의 Cusil ABA를 사용하였으며, bufferlayer인 중간재는 그 두께에 차이를 두어 Cu와 Mo를 사용 하였다. 접합체의 4점 굽힘강도와 신뢰도 측정 그리고 계면분석을 위하여 MOR(Modulus of Rupture)시편을 제조하였으며, MOR시편 크기는 3×4×15mm bar 형태로 가공 하였다. Si₃N₄와 S.S316시편의 접합면은 표면의 산화피막 제거 및 접합성을 증진시키기 위하여 SiC paper 200-400-600-800-1000 mesh의 순서로 1차 연마 후 0.5 μm의 입도를 갖는 알루미나 분말을 사용하여 최종 연마 하였다. 접합실험에 사용된 중간재 크기는 4×5×0.1-0.3 mm로 시편보다 크게 제작하였으며, 초음파 세척기를 사용하여 trichloroethylene, acetone, iso-propanol 용액에서 각 5분간씩 표면의 유기물을 제거 하였다.

Table 1 에 각 실험에 사용된 재료의 화학 조성과 기계적 특성을 나타내었다.

2.2. 브레이징 조건

브레이징 접합 노는 Astro Vacuum Furnace(Model 1100-2560-W2)를 사용하였다. 브레이징 분위기는 진공 분위기 10⁻⁵ torr였으며, 브레이징 온도는 850°C, 브레이징 시간은 약 10분 이었다. 브레이징 접합에 있어서 가

장 중요한 공정 중 하나인 승온 및 냉각속도는 각 5. 5°C/min, 5°C/min으로 하였다.

Fig. 2 에 본 실험에서 사용한 브레이징 온도와 시간 schedule을 그래프로 나타내었다. 승온시 세라믹스와 금속체에 발생하는 불안정한 온도분포를 안정되게 유지할 수 있도록 750°C에서 약 1시간 가량 annealing 처리하여 소재내부에서 발생하는 잔류응력의 발생을 최소화 하였으며, 이후 브레이징 온도로 승온하여 접합 하였다. 일반적으로 세라믹스와 금속 접합시 사용되는 브레이징 합금은 매우 다양하고 그 사용되는 온도범위 및 구성원소에 따라 구별되는 것으로 알려져 있으나, 본 실험에서는 50 μm 두께의 foil 형태를 갖는 Cusil ABA만을 사용 하였다. 시편의 접합성을 증진시키기 위하여 시편 위에

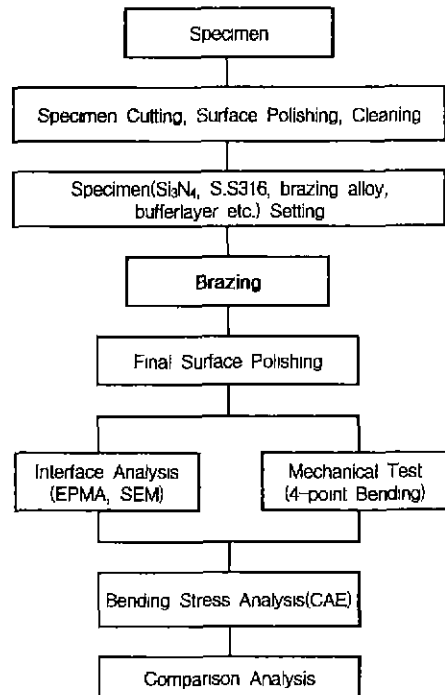


Fig. 1. Overall experimental flow chart for ceramics/metal joining procedure

Table 1. Composition and Properties of Materials used for Si₃N₄/S.S 316 Joining

Properties Materials	Composition	Young modulus (GPa)	Thermal expansion coefficient (10 ⁻⁶ /°C)	Yield Strength (MPa)
Si ₃ N ₄	Si ₃ N ₄ -6Y ₂ O ₃	300	3.2	-
S.S316	Fe-18.0Cr-14ni-3Mo	150	14.0	240
Cusil ABA	Ag-27.5Cu-2.0Ti	83	18.5	271
Cu	Purity>99.6	120	17.7	70
Mo	Purity>99.6	320	5.7	565

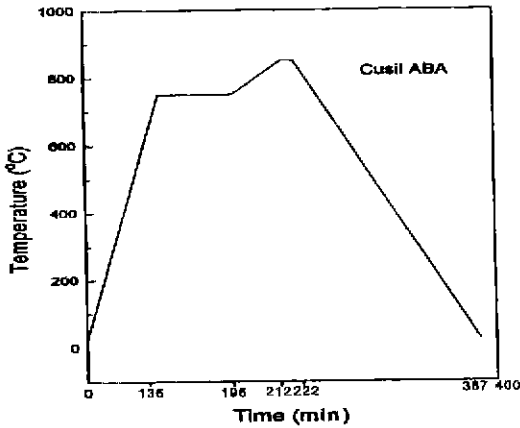


Fig. 2. Typical heat-treatment schedule for $Si_3N_4/S.S316$ joints by brazing.

내열금속(dead weight)을 올려놓는데, 이들 무게 변화에 따라 접합강도값과 신뢰도에 미치는 영향을 고려하여 본 실험에서는 각 접합체마다 250Pa의 무게로 일정하게 하였다.

2.2. Specimen setting

세라믹스/금속 접합에 있어서 두 재료의 접합면에 대한 위치고정(alignment)은 매우 중요한 기술 중 하나로 접합체로서 갖는 강도 값과 신뢰도에 결정적인 영향을 미치는 요인이 된다. 따라서 중간재를 포함한 접합체의 alignment를 최대한 잘 맞추어 접합 후의 가공공정을 최소화해야 한다. 접합시 접합면에서 비틀림이나 시편의 열팽창으로 인하여 jig가 파손되는 경우가 빈번히 발생되기 때문에 시편을 고정시키는 jig 제작에는 신중을

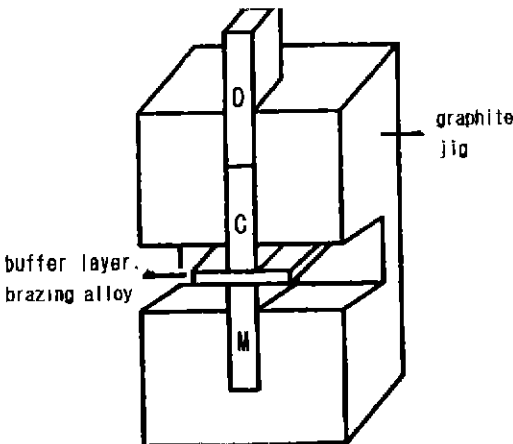


Fig. 3. Schematic diagram of jig & Specimen fixture for ceramic/metal joining.

기해야 한다. 본 연구에서는 열적 특성이 우수한 boron nitride나 graphite를 이용하여 시편들의 열팽창계수를 감안하여 설계된 jig를 제작, 사용 하였다. Fig. 3은 접합 실험에서 사용한 jig 및 specimen fixture를 보여준다.

Fig. 3에서 보듯이 graphite jig에 Si_3N_4 , S.S316을 삽입시킨 후 그 사이에 중간재인 연성금속과 브레이징 합금을 차례로 적층시켜 alignment를 맞추고 dead weight를 올려놓은 다음 시편이 흔들리지 않도록 Cu wire를 이용하여 jig와 함께 고정시켰다. 노의 1 cycle 장입량은 20개의 접합체를 제조할 수 있도록 setting하였으며, 그 중 19개는 접합강도와 신뢰도분석을 위한 4-point 굽힘강도용으로, 나머지 1개는 계면분석용으로 사용하였다. 본 연구에서 사용된 접합체의 중간재 구조(system)는 모두 6 가지의 형태였으며, 그 적층 구조 순서는 다음과 같다.

1. $Si_3N_4/Cusil ABA/S.S 316$
2. $Si_3N_4/Cusil ABA/Cu(0.1 mm)/Cusil ABA/S.S 316$
3. $Si_3N_4/Cusil ABA/Cu(0.2 mm)/Cusil ABA/S.S 316$
4. $Si_3N_4/Cusil ABA/Mo(0.3 mm)/Cusil ABA/S.S 316$
5. $Si_3N_4/Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/Mo(0.3 mm)/Cusil ABA/S.S 316$
6. $Si_3N_4/Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/Mo(0.3)/Cusil ABA/Cu(0.2 mm)/Cusil ABA/S.S 316$

Fig. 4는 접합체에서 Si_3N_4 와 S.S316 사이에 중간재, 브레이징 합금 등이 적층되어지는 순서 및 구조를 보여주는 모식도이다. 그림에서 알 수 있듯이 브레이징 합금을 세라믹스, 금속, 중간재 각 사이에 삽입시켜 브레이징 접합이 이루어지도록 하였다.

2.3. 4-point bending test

브레이징법에 의해 제조된 $Si_3N_4/S.S316$ 접합체의 접

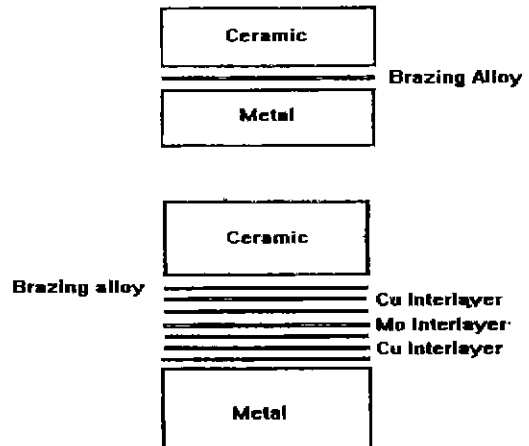


Fig. 4. Schematic diagram of materials array for the $Si_3N_4/S.S316$ brazing with interlayer.

합강도 측정은 U.T.M(Shimadzu Co., Model AG 200A)을 사용하여 4-point bending strength testing 방법으로 상온에서 측정하였으며, load cell의 용량은 500 Kg, cross head speed는 0.5 mm/min으로 하였다. Upper span의 길이는 10 mm, lower span의 길이는 각각 20 mm였으며, 접합체 시편은 중간재 및 브레이징 합금의 두께로 인하여 실제 3×4×15 mm보다 길어진 3×4×30-31 mm 크기가 되었다. 접합 후 접합체 계면 주위에는 접합시 흘러내린 브레이징 합금과 접합체 시편보다 크게 제작된 중간재의 여분 때문에 이의 세밀한 제거공정이 반드시 필요하다. 이때, 접합체에 과도한 힘이 가해지면 접합강도 값에 영향을 미치게 되므로 낮은 R.P.M에 의한 연마기로 200-400-600-800-1000 mesh의 SiC paper를 사용하여 접합체면 주위를 연마하였다. 또한 Si₃N₄, S.S316의 경도 값은 서로 큰 차이를 갖고 있으므로 연마시 금속시편이 먼저 연마되어 접합체로서의 강도 평가가 불가능해질 수 있기 때문에 휠이 회전하는 방향으로 세라믹스가 먼저 닳게 하는 세심한 주의가 요구된다. 접합체의 접합강도 값은 제조된 20개의 접합체 중 19개 접합체의 굽힘강도 값에 대하여 최저 값과 최대 값을 제외한 17개 강도 값을 평균하여 취했으며, 신뢰도 분석은 보다 정확한 Weibull계수를 얻기 위하여 19개의 굽힘강도 값 모두를 취하였다. 특히, 강도시험시 시편에 걸리는 초기의 압축하중이 최종 강도 값에 큰 영향을 미치기 때문에 시편과 기계의 chuck이 맞닿는 최초의 영점은 미세한 ball stick으로 조절한 후 굽힘강도 시험을 실시하였다. Fig. 5에 굽힘강도 시험 모식도를 나타내었다.

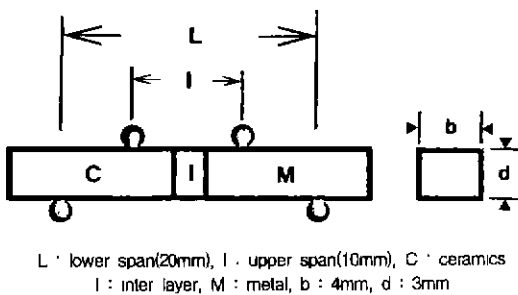


Fig. 5. Schematic diagram of 4-point bending testing.

2.4. 계면분석

Bufferlayer인 중간재의 구조를 다양하게 변화시키면서 접합한 접합체의 계면에 대한 미세조직과 브레이징 합금 원소인 Ti, Ag, Cu와 Si₃N₄ 구성 원소인 Si, N의 반응기동에 대하여 EPMA(Electron Probe Micro Analyzer, JEOL JXZ8600)를 이용하여 line profile 방법으로 분석하였다. 분석용 접합체 계면은 접합강도 시편과 동일한 방법으로 연마하였다.

2.5. CAE에 의한 응력해석

세라믹스/금속 접합체의 경우 접합계면에서의 응력 특이성(stress singularity)때문에 기본적으로 세라믹스는 소성변형(항복)을 하지 않지만 중간층은 접합계면에서 소성변형을 하게 된다. 이 경우 세라믹스의 특이 응력장은 중간층의 항복강도에 영향을 받아 탄소성의 특이성(세라믹스와 금속 쪽이 탄성, 중간층이 탄소성인 3가지 구조의 응력 특이성)에 문제가 발생된다.²⁰⁾ 이러한 특이성을 나타내는 원인은 잔류된 열응력에 의한 것으로 판단되며, 열응력을 완화시키기 위하여 낮은 항복강도를 갖는 금속을 bufferlayer로 사용함으로써 열팽창계수 차이로 인한 응력을 중간재의 소성변형을 통하여 완화시키고 있다. 실제로 여러 가지 형태의 중간재를 사용하여 제조한 접합체에 대한 굽힘강도 및 신뢰도를 측정된 결과 중간재의 형태에 따라 매우 큰 차이가 있음을 알 수 있었으며, 이로 인해 중간재의 변화에 따라 중간재 각 부위에 걸리는 응력의 크기 및 분포 등이 다르게 작용됨을 예상 할 수 있었다. 따라서 CAE에 의하여 굽힘강도 시험시와 동일한 하중을 가했을 때 중간재 변화에 따라 각 부위에 걸리는 응력의 크기 및 분포에 대하여 정량적, 정성적 해석을 통하여 가장 안정적인 중간재 구조(system)를 연구하고자 하였다.

Fig. 6은 von Mises stress analysis를 위해 접합체에 대하여 20절점 요소(3-D 20 nodes isoparametric brick element)를 사용하여 나눈 유한요소 분할도를 나타낸 것으로 크기(mesh size)는 응력집중이 예상되는 접합계면 부위 및 세라믹/금속 단부 부근에 auto meshing method를 이용하여 미세한 메시(fine mesh)가 생성되도록 하였다. 3차원 요소 수는 1250개, 절점수는 6696개



Fig. 6. Division diagram for Si₃N₄/S.S316 joint by 3-D nodes isoparametric brick element.

이다. Fig. 6 아래에 나타난 화살표시부는 굽힘강도 측정시 lower span(20mm)의 지지점이고, 짧게 표시된 화살표시부는 upper span(10mm)의 지지점을 나타낸 것으로 이 부위를 통하여 bending stress load가 가해지도록 하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. Bending Strength

Fig. 7 은 중간재의 적층 구조에 따라 변화되는 굽힘강도의 차이를 보여주는 그래프로서 중간재 종류 및 적층 순서에 따라 접합강도 값은 다양하게 나타났다. 6 가지의 중간재 구조를 갖는 접합체에서 가장 낮은 접합강도 값을 보인 접합체는 중간재를 사용하지 않고 브레이징 합금만으로 접합한 경우로 접합강도 값은 250 MPa 였으며, 중간재를 Cu/Mo/Cu와 같이 다층으로 적층한 접합체에서 가장 높은 490 MPa 이상의 접합강도 값을 나타냈다. 이러한 강도 값은 동일한 접합조건 하에서 단일재의 세라믹스(Si_3N_4/Si_3N_4)를 접합했을 때 보이는 접합강도 값(약 670 MPa)의 80% 이상으로 양호한 수준이었다.

Cu 중간재를 두께만 변화시켜 접합한 경우, 그 두께

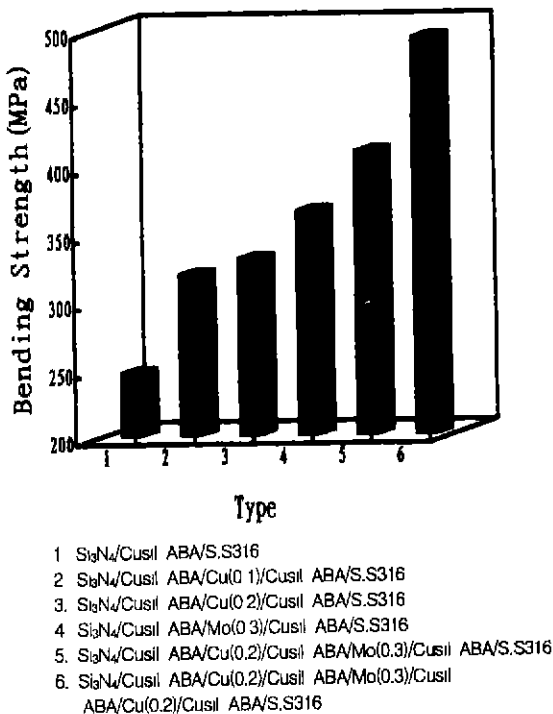


Fig. 7. Flexural 4-point bending strength of $Si_3N_4/S.S316$ joints as a variation of bufferlayer.

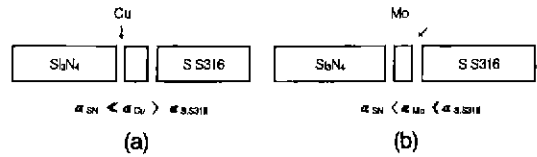


Fig. 8. Schematic diagram of $Si_3N_4/Cu, Mo/S.S316$ joint with different thermal expansion coefficient.

차이(Cu:0.1, 0.2, 0.5, 0.7 mm)에 따라 강도는 크게 변화하지 않았으나, 0.2 mm일 때 가장 높게 나타났으며, 두께가 두꺼워질수록 강도 값이 증가되거나 감소되는 일률적인 경향은 보이지 않았다. 또한 열팽창계수가 비교적 작은 hard metal인 Mo를 중간재로 사용한 접합체와 연성인 Cu를 사용한 접합체에서 각각 370-390 MPa, 340 MPa 정도의 강도 값을 보임에 따라 Mo를 사용한 접합체에서 30-50 MPa 정도 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 강도 증가의 원인은 세라믹스에 집중된 최대의 잔류인장응력이 Mo 중간재를 사용함으로써 Mo 쪽으로의 잔류압축응력으로 변환되어 접합체에 걸리는 응력의 분포를 보다 균일하게 작용하였기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8 은 $Si_3N_4/S.S316$ 접합체에서 중간재로 사용된 Cu, Mo와 $Si_3N_4, S.S316$ 의 열팽창계수를 서로 비교하여 나타낸 그림으로 (a)의 경우, Cu는 금속모재 보다 큰 열팽창계수를 보이며, Si_3N_4 와는 더 큰 차이를 보이고 있어 세라믹과 Cu 계면에 열팽창계수 차이에 의한 응력집중 현상이 화살표 위치에서 발생될 것으로 판단되었다. (b)의 경우는 Mo가 Si_3N_4 보다는 열팽창계수가 크지만 금속모재 보다는 작은 열팽창계수를 보임에 따라 Mo 부위(✓표시부)에서 응력이 집중될 것으로 사료되기 때문에 중간재로 Mo를 사용한 접합체가 Cu를 사용한 접합체 보다 높은 접합강도를 보이는 것으로 판단된다.

단층의 Cu, Mo 중간재를 사용한 접합체 보다 Cu/Mo, Cu/Mo/Cu 등과 같이 다층의 중간재를 사용한 접합체에서 80-150 MPa 정도 높은 접합강도 값을 나타내고 있어 $Si_3N_4/Metal$ 접합체에서는 다층의 중간재 구조가 단층의 중간재 구조 보다 잔류응력의 크기를 감소시키는 데 효과적이었던 것으로 생각된다. 그러나 다층 중간재인 Cu/Mo 접합체가 420 MPa 정도의 접합강도를 보이는 반면, Cu/Mo/Cu 접합체에서 490 MPa 이상의 높은 강도 값을 나타내고 있어 다층의 중간재를 사용한 접합체에서도 Cu의 적층 위치에 따라 약 70 MPa 이상의 강도 차이가 나타나는 것을 알 수 있다. 이러한 원인은 Cu 중간재를 세라믹모재와 금속모재 양쪽에 적층함으로써 세라믹모재와 Mo사이, Mo와 금속모재사이에서 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 잔류응력을 Cu가 흡수함으로써 완화시켜 주었기 때문으로 사료된다.

3.2. Weibull Modulus

Si₃N₄/S.S316 접합체에 대한 신뢰도를 측정하기 위하여 Weibull 이론을 이용하여 접합체의 파괴확률과 강도와의 관계를 조사 하였다. Weibull modulus(m)가 높으면 그 재료가 비교적 균일한 결함의 크기나 분포를 가지고 있어 강도의 산포도가 비교적 좁아 신뢰성이 우수하다는 것을 의미한다.^{21,22)}

Fig. 9 는 본 연구의 Si₃N₄/Si₃N₄, Si₃N₄/S.S316, Si₃N₄/Cu(0.1,0.2)/S.S316, Si₃N₄/Mo/S.S316, Si₃N₄/Cu/Mo/S.S 316, Si₃N₄/Cu/Mo/Cu/S.S316 접합체에 대한 Weibull plot를 보여준다. 중간재를 사용하지 않은 Si₃N₄/Si₃N₄의 경우, Weibull modulus는 9.8로 가장 낮은 반면, 두께 변화를 주어 중간재 Cu(0.1, 0.2)를 사용한 접합체에서는 10.4, 12.2로, 가장 높은 접합강도 값을 보인 Cu/Mo/Cu 접합체에서는 13.4, Cu/Mo를 사용한 접합체에서는 가장 높은 14.6을 나타냄에 따라 접합체의 Weibull modulus는 접합강도 결과와 유사하게 단층의 중간재 보다는 다층의 중간재 구조를 갖는 접합체에서 높게 나타나는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 다층의 접합체에서 Weibull modulus가 높게 나타나는 원인은 접합체의 잔류응력 분포도가 다층의 중간재를 사용함으로써 접합체면에 균일하게 재배치되어 접합체에 발생하는 잔류응력 크기를 보다 감소 시켰기 때문인 것으로 판단된다.²³⁾ 그림에서 19개 이하의 표시는 중복되게 나타난 접합강도 값 때문이다.

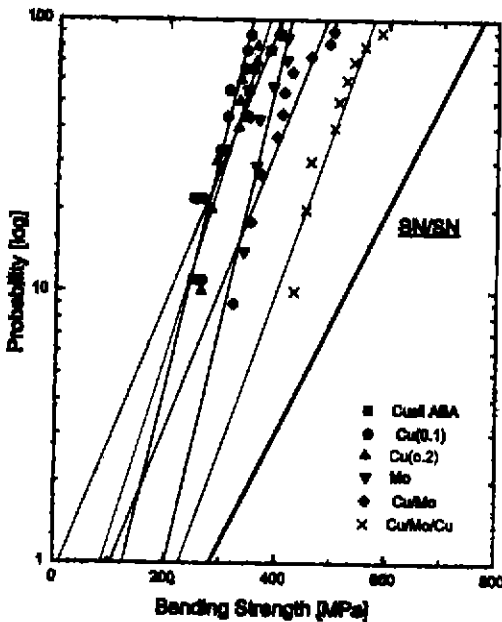


Fig. 9. Weibull plot for 4-point bending strength in Si₃N₄/buffer layer/S.S 316 joints.

3.3. 계면분석

Ag-Cu-Ti계 브레이징 합금과 Si₃N₄ 사이에서 화학적 반응으로 형성되는 계면반응물은 Si₃N₄에 근접되어 있는 계면에서 TiN과 Ti silicide 형태로 형성되며, 브레이징 합금 내에서는 브레이징 원소의 Cu 및 Ti가 계면반응으로 인해 방출되는 Si₃N₄의 free N₂와 free Si가 서로 반응하여 Ti-Si-Cu-N계의 complex compound가 형성된다고 보고되고 있다.^{24,25)}

Fig. 10 은 Si₃N₄/Cusil ABA/S.S316 접합체 계면에 대한 미세구조 및 Ti, N, Si, Ag, Cu의 EPMA 사진이다. 브레이징 합금내에 Ti가 Si₃N₄ 계면으로 일부 확산되어 있으며, free N₂와 Si가 브레이징 합금 내부로 확산이동되어 있는 것이 관찰된다. 이러한 확산이동은 Si₃N₄/Cusil ABA 계면에서 Ti와 Si₃N₄ 사이에서 열역학적으로 가장 안정된 TiN 등과 같은 계면반응물을 형성하기 위하여 Ti나 free N₂가 접합체면에 편석된 것으로 판단된다.

따라서 브레이징 합금 내의 Ti는 Si₃N₄/Cusil ABA 계면에서만 관찰되며, 합금 내부에서는 관찰되지 않았다.

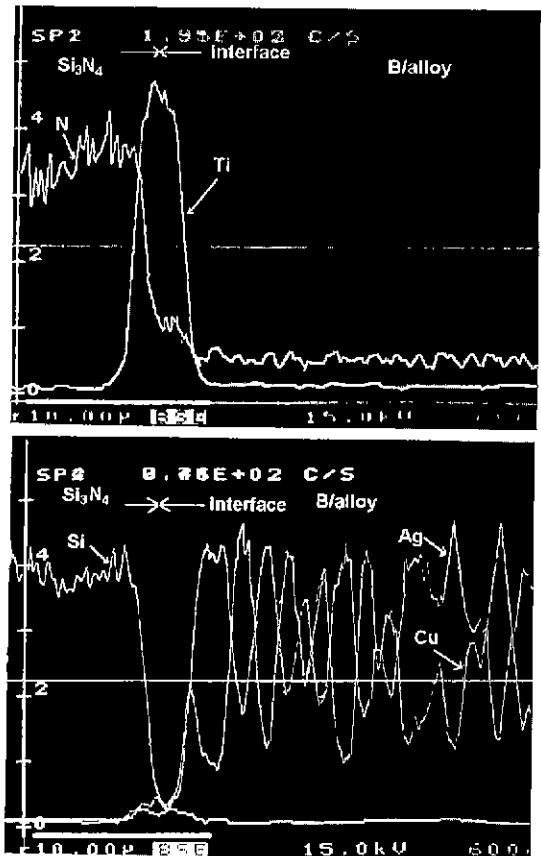


Fig. 10. EPMA micrographs of interface for Si₃N₄/Cusil ABA/S.S316 joint.

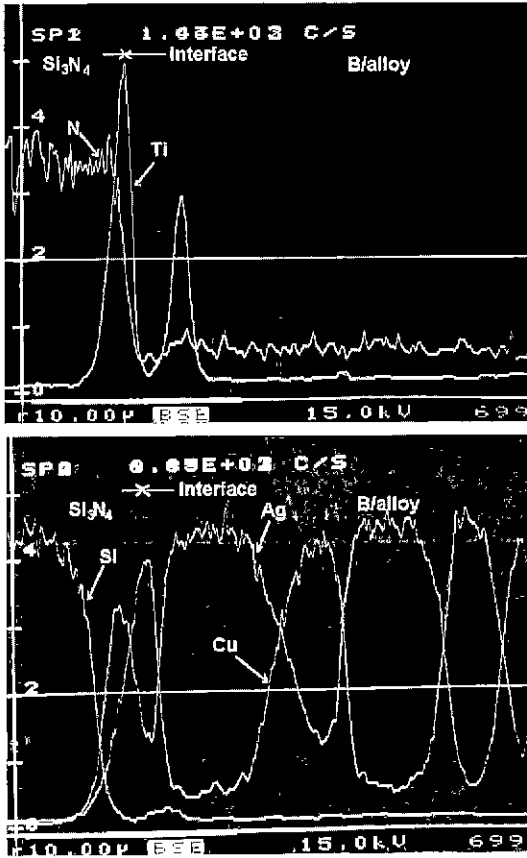


Fig. 11. EPMA micrographs of interface for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{S.S316}$ joint.

브레이징 합금 원소인 Ag 및 Cu가 계면반응층으로 약간씩 확산이동되어 있는 것이 관찰되는데, 이는 활성금속인 Ti나 Si_3N_4 에서 열역학적으로 안정한 화합물이 없기 때문에 계면에서의 농도 차이에 의해 발생된 구동력으로 인한 확산이동으로 사료된다. Si_3N_4 와 브레이징 합금 계면에 형성된 반응물층의 두께는 1.8-2.0 μm 이었다.

Fig. 11은 동일한 브레이징조건으로 접합한 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{S.S316}$ 접합체 계면에 대한 미세구조 및 Ti, N, Si, Ag, Cu의 분포를 관찰한 EPMA 사진이다. 계면반응층이 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cusil ABA}/\text{S.S316}$ 접합체에서와 같이 명확하게 구분되어 나타나지는 않으나 Ti의 peak가 계면에서 1차적으로 검출되고, 2차적으로 브레이징 합금내에서도 비교적 크게 검출되고 있으며, 2차 peak와 동일한 위치에서 Si peak도 검출되고 있다. 이러한 Si 및 Ti의 확산이동은 계면반응에 의해 형성된 free Si이 브레이징 합금 원소와 반응하여 Ti silicide 또는 복잡한 형태의 Ti-Si-Cu-N계의 compound가 넓은 범위에서 형성되어 있기 때문으로 생각되며, 이러한 요인이 강도 값 향상에

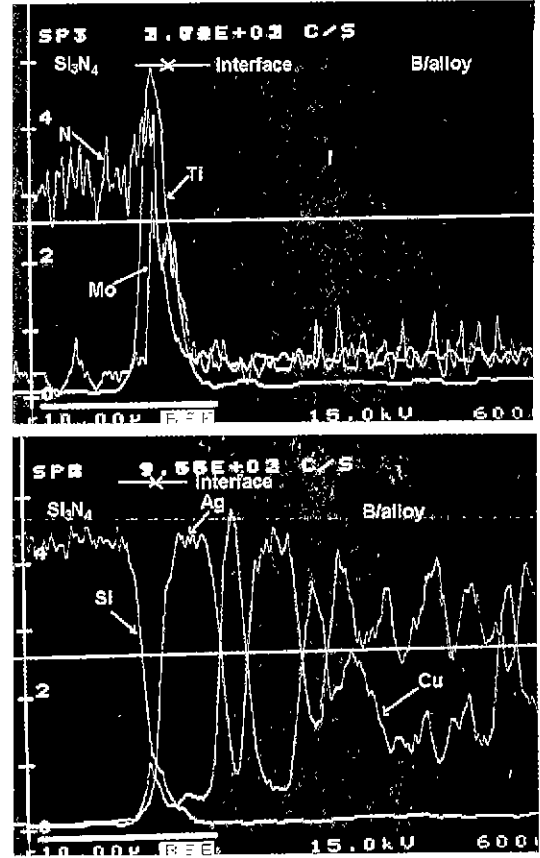


Fig. 12. EPMA micrographs of interface for $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}/\text{S.S316}$ joint.

영향을 미쳤던 것으로 사료된다.²⁶⁾ 또한 Ag, Cu peak 간격이 상당히 넓게 그려져있어 Ag, Cu가 중간재인 Cu와의 반응에 참여한 것으로 판단되며, 브레이징 합금의 미세조직은 브레이징 온도에서 냉각시 형성되는 공정조직인 α -phase(Ag-Cu) 및 β -phase(Cu-Ag) 부분으로 분리되어 나타나 있다.

Fig. 12는 동일한 브레이징조건으로 접합한 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Mo}/\text{S.S316}$ 접합체 계면에 대한 미세구조 및 Ti, N, Si, Ag, Cu의 거동을 관찰한 EPMA 사진이다. Ti와 N, Mo의 peak가 계면에서 동시에 검출되는 특이점이 관찰되어진다. $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cu}/\text{S.S316}$ 접합체와 유사하게 Ti가 세라믹과의 계면에 편석되어 Ti-rich 층이 형성되어 있는 것을 볼 수 있으며, 비교적 큰 peak의 Mo가 계면에서 검출되었다. 이러한 분석 결과는 Mo가 브레이징 합금 내부로 확산이동하여 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Cusil ABA}$ 계면에서 브레이징 합금 원소인 Ti와 Si_3N_4 사이에서의 반응으로 생성된 free Si와의 금속간 화합물을 형성하였기 때문으로 생각된다.

3.4. CAE에 의한 응력해석

Table 2 는 6 가지의 중간재 구조를 갖는 Si₃N₄/S.S 316 접합체에 대하여 4-point 굽힘강도 시험과 동일 조건의 하중을 부여했을 때 각 부위에 걸리는 응력의 크기 및 분포를 CAE von Mises stress analysis 방법으로 정성, 정량적으로 분석한 결과이다. 분석 결과 모든 접합체에서 세라믹에 걸리는 응력이 금속에 걸리는 응력보다 항상 크게 집중되고 있으며, 중간재 없이 브레이징 합금만으로 접합한 접합체의 세라믹에 가장 큰 응력이 집중되는 것을 알 수 있다. 이는 금속재에 비해 낮은 기계적 특성을 지닌 세라믹스가 접합시 발생하는 열적인 잔류응력을 완화 할 수 있는 조직적 안정화가 금속보다 떨어지기 때문으로 생각된다. 동일 종류(Cu)의 중간재

에서 두께 차이(0.1, 0.2 mm)에 따라 변화되는 응력의 크기를 관찰 할 수 있는데 0.2 mm의 경우, 응력집중이 커지면서 상대적으로 세라믹에 걸리는 응력이 감소되었으며, 단층의 서로 다른 중간재(Cu, Mo)를 사용한 접합체에서는 Mo 부위에 더 큰 응력이 집중되었다. 단층보다는 다층 중간재 구조로 될수록 세라믹에 걸리는 응력의 크기는 30% 이하로 크게 감소되고 중간재, 브레이징 합금 및 금속모재에 걸리는 응력 역시 고르게 분산되어 감소되는 것을 알 수 있었다. 이러한 원인은 접합체에 하중을 가했을 때 앞에서 설명한 Cu의 역할과 Mo 부위에 집중되었던 응력을 Mo 자체의 연성(ductility)인 성질로 인하여 완충작용 즉, Mo 부위에 인장방향의 응력으로 집중되어 각 부위에 걸리는 응력을 균일하게 전달

Table 2. Stress Analysis Data of Si₃N₄/S.S316 Joints by Von Mises Method

1. Si₃N₄/ Cusil ABA/S.S 316

	Si ₃ N ₄	Cusil ABA	S.S316
Strength(MPa)	442	235	357

2. Si₃N₄/ Cusil ABA/Cu(0.1)/Cusil ABA/S.S 316

	Si ₃ N ₄	Cusil ABA	Cu	Cusil ABA	S.S316
Strength(MPa)	426	258	303	265	370

3. Si₃N₄/ Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/S.S 316

	Si ₃ N ₄	Cusil ABA	Cu	Cusil ABA	S.S316
Strength(MPa)	420	269	330	270	389

4. Si₃N₄/ Cusil ABA/Mo(0.3)/Cusil ABA/S.S 316

	Si ₃ N ₄	Cusil ABA	Cu	Cusil ABA	S.S316
Strength(MPa)	410	221	402	234	356

5. Si₃N₄/ Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/Mo(0.3)/ Cusil ABA/S.S316

	Si ₃ N ₄	Cusil ABA	Cu	Cusil ABA	Mo	Cusil ABA	S.S316
Strength(MPa)	214	126	149	126	207	126	178

6. Si₃N₄/Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/Mo(0.3)/Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/S.S 316

	Si ₃ N ₄	Cusil ABA	Cu	Cusil ABA	Mo	Cusil ABA	Cu	Cusil ABA	S.S 316
Strength(MPa)	217	127	151	127	215	127	153	127	185

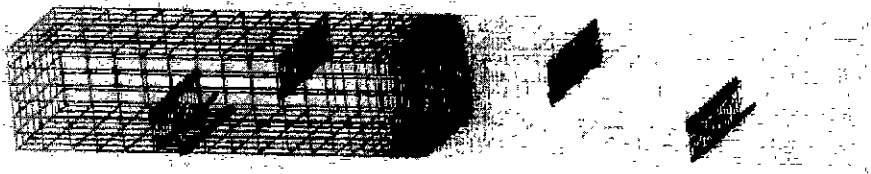
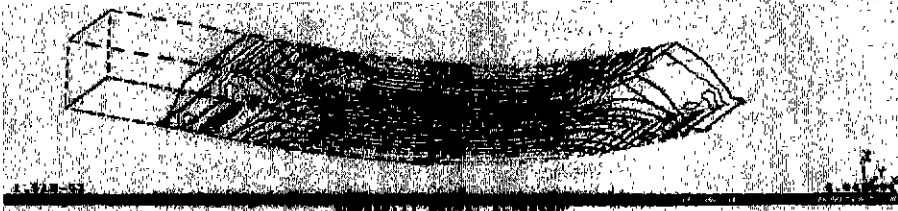


Fig. 13. Division diagram of Si₃N₄/S.S316 joint by 3-D nodes isoparametric brick element for Von Mises stress analysis(computer simulation).

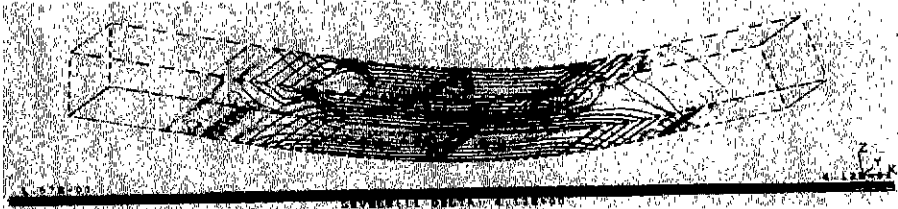
시켜 주기 때문인 것으로 사료되며, 이에 따라 강도 값도 점차 증가되었던 것으로 생각된다. 이상과 같은 응력 해석 결과와 실제 접합강도 값은 서로 일치하였다. 일반

적으로 세라믹스는 취성이 매우 높아서 가능한 소성변형을 일으키는 영역 이하에서의 사용으로 제한되기 때문에 접합체와 같이 이종의 재료로 구성되는 곳에는 한

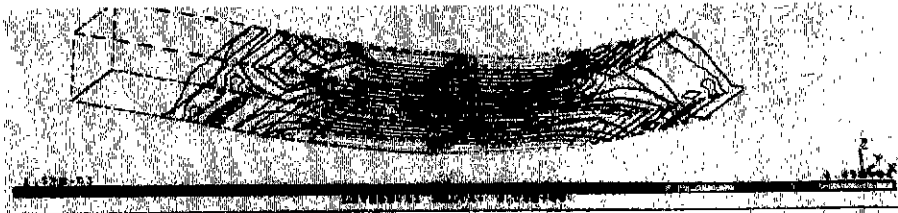
▶ Si₃N₄/Cusil ABA/S.S 316



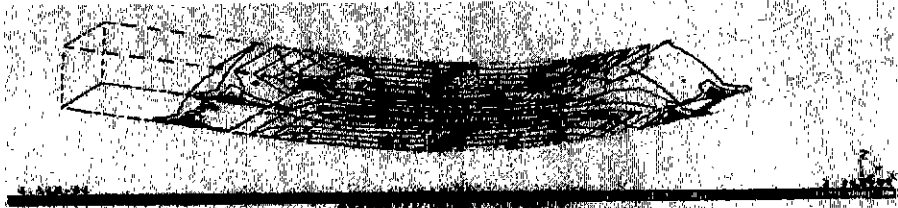
▶ Si₃N₄/Cusil ABA/Cu(0.1)/Cusil ABA/S.S 316



▶ Si₃N₄/Cusil ABA/Mo(0.3)/Cusil ABA/S.S 316



▶ Si₃N₄/Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/Mo(0.3)/Cusil ABA/S.S316



▶ Si₃N₄/Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/Mo(0.3)/Cusil ABA/Cu(0.2)/Cusil ABA/S.S 316



Fig. 14. Diagrams of stress distribution for Si₃N₄/iS.S316 joints by von mises stress analysis.

곳으로 응력이 집중되는 현상을 피하는 것이 매우 중요하게 생각되며, 이의 방법으로 잔류응력을 완화시킬 수 있는 최적의 다층 중간재를 선택적으로 사용하는 것이 효과적인 것으로 판단된다.

Fig. 13 은 von Mises stress analysis 방법으로 6가지 중간재 구조를 갖는 Si₃N₄/S.S 316 접합체에서 응력의 크기 및 분포를 구하기 위하여 20절점 요소(3-D 20 nodes isopametric brick element)로 접합체를 나눈 유한요소 분할도를 보여주는 것으로서 응력집중이 예상되는 부위(접합계면)에 보다 미세한 mesh로 분할되어진 것을 관찰할 수 있다. Fig. 14 는 접합체에 4-point 굽힘시험과 동일 조건으로 하중을 주었을 때(computer simulation) 하중에 의해 접합체가 상·하 span 지지점을 기점으로 변형되어지는 형상을 보여주는 것으로서 각 부위(Si₃N₄, 브레이징 합금, 중간재, S.S 316)에 걸리는 응력의 집중도가 모재의 항복강도에 가까워지거나 초과하게 되면 붉게 나타나 응력이 집중되어지는 부위와 크기를 쉽게 알 수 있다.

4. 결 론

Si₃N₄/S.S316 접합체에 있어서 가장 낮은 접합강도를 보인 접합체는 중간재 없이Cusil ABA만을 사용한 접합체였으며, 가장 높은 접합강도를 보인 접합체는 다층의 Cu(0.2 mm)/Mo(0.3 mm)/Cu(0.2 mm)중간재를 사용한 경우였다. 동일 종류의 중간재(Cu)를 두께 차이(0.1, 0.2, 0.5, 0.7 mm)를 두어 제조한 접합체에서는 중간재 두께가 0.2 mm일 때 접합강도가 가장 높게 나타났으며, Cu 중간재 보다는 Mo중간재를 사용한 접합체의 강도 값이 우수하였다.

Cu, Mo만을 사용한 단층의 중간재 보다 Cu/Mo, Cu/Mo/Cu와 같이 다층의 중간재를 갖는 접합체에서 보다 높은 접합강도 값을 보였다. 이러한 원인은 접합체를 구성하는 각 부위(Si₃N₄, 브레이징 합금, 중간재, S.S316)에 걸리는 잔류응력의 크기 및 집중 현상을 다양한 구조로 적층 되어지는 중간재가 흡수, 완화시켜 주었기 때문으로 사료되며, 이 같은 사실은 CAE 응력해석법에 의한 분석 결과에서도 확인할 수 있었다. 다층의 중간재 구조가 될수록 세라믹스에 걸리는 응력이 작아지는 반면, 중간재에 걸리는 응력은 상대적으로 커지는 응력해석 결과와 실제 접합강도 값이 증가되는 결과가 일치하고 있어 향후 CAE 해석을 토대로 잔류응력을 최소화시켜 접합강도 값을 향상시킬 수 있는 최적의 중간재 구조를 얻을 수 있으리라 예상되었다. 접합체의 신뢰도 분석 결과 Weibull modulus는 단층의 접합체보다는 다층의 접합체에서 훨씬 높게 나타났으며 접합강도 값과는 달리

Cu/Mo 중간재를 사용한 접합체에서 가장 높게 나타남에 따라 다층의 접합체에서의 신뢰도와 강도와의 관계는 항상 비례적인 경향을 보이지는 않는다는 것을 알 수 있었다. Cu/Mo 접합체에서 나타난 접합강도 값이 비교적 높은 420 MPa임을 고려할 때 본 실험에서 가장 좋은 중간재의 적층 구조는 Cu(0.2)/ Mo(0.3)로 생각된다. 그러나 접합강도 값은 접합 후 연마공정이나 측정시 취급에 매우 민감하기 때문에 접합강도 값과 신뢰도와의 연관성에 대한 관계는 보완 실험을 통하여 판단해야 할 것으로 사료된다. Si₃N₄/Cusil ABA 계면에 대한 EPMA 분석 결과 Ti의 peak가 높게 나타남에 따라 Ti는 계면에서 편석되어 Si와 반응하여 Ti₅Si₃나 TiSi₂ 등과 같은 compound를 형성하여 강도 값을 유지하는 것으로 판단된다.

REFERENCES

1. I. Matsuo, "Direct Brazing of Ceramics for Advance heavy duty Diesels," *Soc. Auto. Eng., Inc.*, 983-984 (1989).
2. K. Katauama, T. Watanabe, "Development of Ceramic Blade Turbocharger Rotor in heavy duty Diesel," *Soc. Auto. Eng., Inc.*, 345-348 (1987).
3. C.Y. Byun, "Experiments on Welding Ceramics by use of High Power Laser," *Journal of KWS.*, 12(2), 125-129 (1987).
4. K. Sugauma, "Joining of Ceramics and Metals," *Ann. Rev. Mater. Sci.*, 18, 47-73 (1988).
5. M.G. Nicholas and D.A. Mortimer, "Ceramic/Metal Joining for Structural Application," *Mater. Sci. and Tech.*, 2(9), 657-665 (1986).
6. I. Matsuo, "Direct Brazing of Ceramics for Advance heavy duty Diesels," *Soc. Auto. Eng., Inc.*, 986-989 (1989).
7. K. Katauama, T. Watanabe, "Development of Ceramic Brake Turbocharger Rotor in heavy duty Diesels," *Soc. Auto. Eng., Inc.* (1987).
8. J. Godziemba-Maliszewski and R. Lison: Ceramic Material and Comp. for Engines, W. Bunk and H. Hausner (Eds.), Verlag Deutsche Keramische Gesellschaft, 441 1986.
9. T. Yamada, "Glasses and Ceramics," *Engineering Materials Handbook*, 4, ASM, 502 (1991).
10. R.F. Pabst, G. Elssner. "Adherence Properties of Metal to Ceramic Joints," *J. Mat. Soc.*, 14, 188-96 (1980).
11. Carl H. Bates, M.R. Foley and G.A. Rossi, "Joining of Non-Oxide Ceramics for High-Temperature Application," *Am. Ceramic, Bulletin*, 69(9), 350-56 (1989).
12. Ronald E. Loehman, "Wetting and Joining of Mullite Ceramics by Active-Metal Braze Alloys," *J. Am. Ceram. Soc.*, 77, 271-274 (1994).
13. D.O. Patten, M.L. Totti, "Modeling of Ceramic to Metal Brazed Joints," *Ceram. Eng. Soc. Proc.*, 10, 1866-

- 1870 (1989).
14. M.I. Mendelson, S.A. McLeod and H.P. Kirchner, "Ceramic-Metal Joining for Turbine Applications," *J. Am. Ceram. Soc.*, **70**(104), 1231-1240 (1987).
 15. R. Lochman, A.P. Tomsia, J.A. Pask and S.M. Johnson, "Bonding Mechanisms in Silicon Nitride Brazing," *J. Am. Ceram. Soc.*, **73**(3), 552-558 (1990).
 16. M.A. Deluca, J.W. Swain, "An Advanced Ceramic-to-Metal Joining Process," *Ceram. Eng. Soc. Proc.*, **8**, 587-593 (1987).
 17. Iseki, "複合化の科學と技術 VI.3 セラミックスの接合," *セラミック*, **29**(1), 86-93 (1994).
 18. Rakesh R Kapoor, Thomas W. Eager. "Brazing Alloy Design for Metal/Ceramic Joints," *Ceram. Eng. Soc. Proc.*, **10**, 1613-1630 (1989).
 19. H. Mizuhara, E. Huebel and T. Oyama, "Joining Ceramic to Metal with Ductile Active Filler Metal," *Ceram. Bulletin*, **68**(9), 1591-1591 (1989).
 20. 小林英男, 荒居善雄, 中村春夫, "セラミック/金屬接合殘留應力の有限要素解析の基礎的検討," *日本機械學會論文集*, **57**(543), 19991-20011 (1992).
 21. 이준근, 세라믹스 기계적특성, "세라믹스의 신뢰도 분석" 66-76 (1994).
 22. Haward Mizuhara, E. Huebel and T. Oyama, "High Reliability Joining of Ceramic to Metal," *Ceram. Bulletin*, **68**, 1589-1594 (1989).
 23. S. kang, E.M. Dunn, J.H. Selverian and Han J. Kim, "Issues in Ceramic-to-Metal Joining: An Investigation of brazing a Silicon Nitride-based Ceramic to a low expansion Superalloy," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(9), 1608-1617 (1989).
 24. Jong Hyeok Park, "A Study on the Interfacial Structure and Shere Strength of Cu/Stainless Steel Brazed Joint." *대한용접학회지*, **12**(3), 48-50 (1994).
 25. M.G. Nicholas, R. M. Crispin, "Ceramic-Metal Joining for Structural Applications," *Ceram. Eng. Sci. Proc.*, **10**, 1602-1603 (1989).
 26. Joseph A. Pask, "From Technology to the Science of Glass/Metal and Ceramic/Metal Sealing," *Ceramic Bulletin*. **66**(11). 382-403 (1987).