

질화 규소 접합체의 미세 구조와 파괴 강도에 관한 연구

차재철 · 김신후 · 박상환*

서울대학교 재료공학부

*한국과학기술연구원

(1999년 4월 1일 접수)

Microstructure and Fracture Strength of Si_3N_4 Joint System

Jae Cheol Cha, Shin hoo Kang and Sang Whan Park*

School of Materials Science and Engineering, Seoul National University, Seoul 136-742, Korea

*Korea Institute of Science and Technology, Seoul 136-791, Korea

(Received April 6, 1999)

초 록

본 연구에서는 Ag-Cu-Ti와 Ag-Cu-In-Ti를 사용하여 브레이징법으로 질화규소 간 접합체를 제작하고 400°C와 650°C에서 장시간(2000 h) 열처리 후 파괴 강도의 변화를 살펴보았다. 접합후 강도는 Ag-Cu-Ti가 높게 나왔지만, 열처리 시간이 증가할수록 Ag-Cu-In-Ti의 경우가 강도의 감소 정도가 작은 것으로 나타났다. 또한 고온 응용을 위해 개발된 새로운 접합 합금인 Au-Ni-Cr-Mo-Fe 계를 이용하여 질화 규소 간의 접합체를 제작하여 650°C에서 100시간까지 장시간 열처리 하였다. 접합 당시의 강도는 상용 접합 합금보다는 낮은 값을 보였지만, 열처리를 함에 따라 강도의 증가를 보였다. SUS316과의 접합시에는 중간재로 몰리브데넘 또는 구리를 사용하였으며 400°C에서 1000시간 동안 열처리하였다. 강도는 몰리브데넘을 사용한 경우가 높게 나왔지만, 접합체의 형성이 어렵다는 단점이 있었다. 산화 실험에서는 Ti가 첨가된 접합 합금인 Ag-Cu-Ti의 경우가 첨가되지 않은 Ag-Cu의 경우보다 산화가 잘 일어나며, 인듐을 첨가한 Ag-Cu-In-Ti의 경우는 산화 억제 효과의 효과가 나타났다. 전반적으로 In을 포함한 접합 합금이 고온 신뢰도 면에서 우수한 것으로 나타났다.

ABSTRACT

Si_3N_4 - Si_3N_4 joints were made using Ag-Cu-Ti and Ag-Cu-In-Ti via brazing method and the change in joint strength was investigated after heat treatment at 400°C or 650°C for up to 2000 h. The initial strength of as-brazed joints with Ag-Cu-In-Ti was lower, but the reduction of the strength was less dramatic than that with Ag-Cu-Ti. The joints made of a new brazing alloy, Au-Ni-Cr-Mo-Fe, which is developed for high temperature applications, were heat-treated at 650°C for 1000h. As the heat treatment time increased, the bond strength increased. The results of the joining system with Mo or Cu interlayer showed that the strength of the joint with Mo interlayer was higher, but the system incurred problems in joint production. Also, it was found from oxidation experiment that Ti and In affected the oxidation resistance of brazing alloy.

Key words : Brazing, Si_3N_4 joint, Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-In-Ti, Reliability

1. 서 론

브레이징법은 접합체 형성기술 중에서 제조 공정이 용이하고 고온 특성이 우수하여 널리 사용되고 있는데, 이는 접합하고자 하는 두 모재 사이에 녹는 점이 모재보다 낮은 접합 합금(brazing alloy)을 삽입하여 용융시켜 두 모재를 접합하는 방법이다.^{1,2)}

세라믹 재료 중에서 기계적으로 가장 우수한 성질을 지니고 있는 질화 규소(Si_3N_4)는 그 응용분야가 내화 구조물, 구조용 재료, 가스 터빈 엔진, 내 부식-마모용의 베

어링 절삭 공구, 연삭재 등으로 주로 구조 재료로서의 응용성³⁾을 인정 받고 있다. 그러나, 가공성이 낮고 큰 부피의 소결체 형성이 어렵기 때문에 접합체의 형성을 통한 응용성의 확대를 기대하는 연구가 계속되고 있다. 특히 질화 규소는 고온 특성과 기계적 성질을 필요로 하므로 접합체 형성 기술 및 접합체의 고온 강도에 관한 연구가 필요하다.

기존의 접합 합금을 응용 온도(400~650°C)에서 장시간(100~2000 h) 사용하였을 때 열처리 시간에 따른 기계적 특성의 변화가 접합체 응용에 한계로 작용해왔다. 열처

리 시간이 증가함에 따라 계면에서의 반응층의 두께와 표면의 산화로 인한 접합 합금의 손실로 인한 강도와 신뢰도의 저하가 그 대표적인 예이다. 본 연구에 의하면 이 특성의 변화는 접합 합금의 종류에 따라 차이를 보였으며 반응층 형성의 저해와 표면 산화를 방지할 수 있는 성분 첨가를 통한 접합체의 고온 강도와 신뢰도 향상의 가능성을 보여 주었다. 또한, 새로운 고온용 접합 합금인 Au-Ni-Cr-Mo-Fe(SK-1)³⁾을 사용하여 그 결과를 비교하여 보았으며, 몰리브덴(Mo) 혹은 구리(Cu)를 중간재로 사용하여 SUS316과 Si₃N₄를 접합하였을 때 열처리 시간에 따른 강도와 신뢰도의 변화도 살펴보았다.

2. 실험방법

본 연구에서는 세라믹 소재로 Si₃N₄-6w/oY₂O₃(PY6; Wesgo Inc., Belmont, CA, USA)를, 금속 소재로는 316 stainless steel(SUS316)을 사용하였다. 접합 합금으로는 Ag-Cu eutectic 계인 Ag-34.5w/oCu-1.5w/oTi(Cusil ABA)와 Ag-27.25w/oCu-12.5w/oIn-1.25w/oTi(Incusil ABA), 그리고 고온용으로 개발된 Au-34.4w/oNi-3.9w/oCr-1.5w/oMo-1.5w/oFe (SK-1)을 사용하였다. 세라믹과 금속과의 접합 시에 사용한 중간재로는 Cu($\alpha=1.7 \times 10^{-6}$)와 Mo($\alpha=5 \times 10^{-6}$)를 사용하였다. SK-1을 접합 합금으로 사용한 경우에는 활성 금속이 포함되어 있지 않기 때문에 시편 표면에 3 μ m 두께의 Ti coating을 실시하였다. 이 때 사용한 기기는 electron beam evaporator로서 120 mA, 2.0×10^{-5} torr의 조건에서 6분 동안 증착시켰으며, 기판의 온도는 약 360~390°C 정도였다. 산화 실험 시에는 Cusil ABA, Incusil ABA, Cusil(Ag-28w/oCu)을 사용하였다.

모든 접합체 제작을 위해 텅스텐을 발열체로 사용하는 진공로를 사용하였으며 10^{-5} torr의 진공도에서 접합 실험을 실시하였다. 세라믹과 금속간의 접합에 있어서는 열팽창 계수의 차이에 의한 잔류 응력을 완충시키기 위한 중간재를 사용하였다. 질화 규소간의 접합 시에는 32 mm×23 mm×13 mm 크기로 제작하여 접합한 후 가공을 통해 MOR 시편 크기로 제작하였으며, 금속과의 접합 시에는 열 팽창 계수의 차이를 고려하여 23 mm×3 mm×12.5 mm로 질화 규소를 제작한 후 접합하여 시편으로 가공하였다. 접합 온도는 접합 합금에 따라 Cusil ABA와 Incusil ABA의 경우는 각각 830°C 그리고 740°C에서, SK-1의 경우는 1100°C에서 실시하였다. 세라믹-세라믹 간의 접합의 경우 냉각 시에 잔류 응력의 영향이 크지 않으므로 로냉하였다. 접합체의 중온 응용시 물성의 저하 여부를 확인하기 위하여 각 접합체 시편을 400°C와 650°C에서 열처리 한 후 강도 실험과 미세 구

조 및 계면에서의 성분 변화를 조사하였다.

브레이징법을 사용하여 만들어진 질화규소 접합체가 대부분의 경우 취성 파괴 거동을 보이므로 강도 측정을 위해 4점 곡강도 실험을 하였다. 이 때 load cell은 최대값을 1000 kg으로 strain rate는 0.5 mm/min으로 하였다. 강도 실험을 위한 시편은 bulk 상태로 접합한 것을 ASTM 규격인 25.4 mm×2.5 mm×1.27 mm(1 in×0.1 in×0.05 in)로 가공한 시편을 사용하였다. 시편의 한쪽 면은 0.25 μ m까지 연마하여 인장이 걸리는 쪽에 놓이도록 하였고, 양쪽 모서리는 모따기를 하였다. 강도값에 대한 신뢰도 측정을 하기 위하여 각각 20개 이상의 시편을 준비하여 공기 중 tube로에서 열처리하였다.

미세 구조를 관찰하기 위하여 접합체의 단면을 1 μ m까지 다이아몬드로 미세 연마한 후 SEM을 사용하여 관찰하였고, 파괴 단면 관찰 시에도 SEM을 사용하였다. 계면과 접합 합금 내의 조성 분석과 성분 분포를 위해 EPMA(Electron Probe Microstructural Analysis, JXA-8600, Japan)을 사용하였다. 또한 접합 합금의 산화 특성과 생성 산화물을 분석하기 위해 XRD를 실시하였다. 접합 합금내에 생성된 반응층의 열처리 시간에 따른 성분의 변화를 자세히 관찰하기 위해 EDXA(Electron Diffraction X-Ray Analysis)를 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 상용 접합 합금을 이용한 질화 규소-질화 규소 접합체

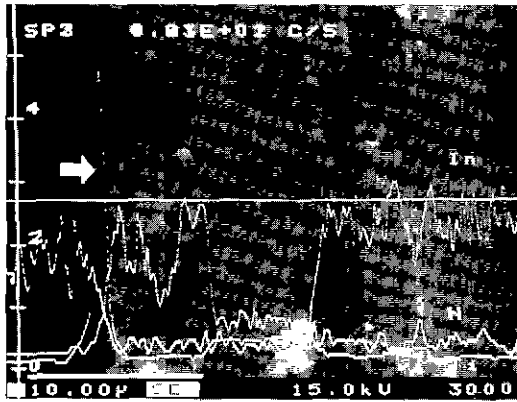
세라믹-세라믹 접합체의 구성, 열처리 조건, 파괴 강도 및 신뢰도를 Table 1에 나타내었다. 대체적으로 열처리 시간과 온도가 증가할 수록 강도와 신뢰도가 감소하였으며 접합 합금의 종류에 따라서 감소 정도가 다를 수 있다. 접합한 상태(As-brazed)에서 강도 실험을 한 경우 Incusil ABA가 Cusil ABA보다 작은 강도 값을 나타내었다. 그러나, 열처리 시간에 따른 강도의 변화에 있어서 강도의 저하 정도가 Incusil ABA에 비해 Cusil ABA가 현저하였다.

Figs. 1과 2는 Incusil ABA와 Cusil ABA를 이용한 질화 규소-질화 규소 접합체(As-brazed)와 접합 후 400°C에서 1000시간 열처리한 시편의 미세 구조와 접합 계면 내의 원소 분포를 나타내는 EPMA 결과이다. 이 분석 결과를 비교해 보면, Ti의 peak이 열처리하지 않은 Incusil ABA 경우, Cusil ABA에 비해 폭이 좁고 반응층의 두께도 얇은 것을 볼 수 있다. 이를 통해 접합 시에 계면 반응 층의 형성이 Incusil ABA에 비해 Cusil ABA를 사용한 경우가 활발하게 일어났음을 알 수 있다. 이는 접합 시에 Cusil ABA 보다 Incusil ABA 계

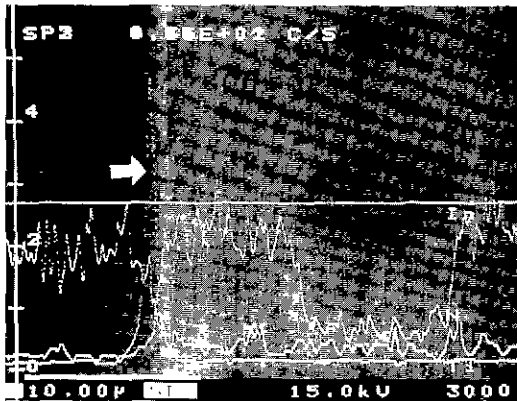
Table 1. MOR Strength of Si₃N₄-Si₃N₄ Joint System

System	Brazing alloy	Avg. MOR Strength (MPa)				
		H.T.*(h) Temp.°C	0	100	1000	2000
Si ₃ N ₄ -Si ₃ N ₄	Cusil ABA	400	835(6.1)**	416(4.5)	241(2.8)	251(3.6)
		650	-	381(8.1)	190(3.0)	-
	Incusil ABA	400	656(7.3)	605(4.9)	394(4.7)	399(6.1)
		650	-	483(4.0)	135(2.8)	-
	SK-1 with Ti coating	650	259(3.2)	292(3.8)	334(5.3)	-

H.T.* time for heat treatment.
() * weibull modulus.

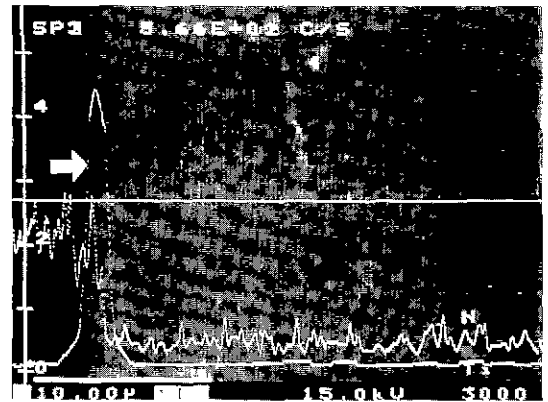


(a)

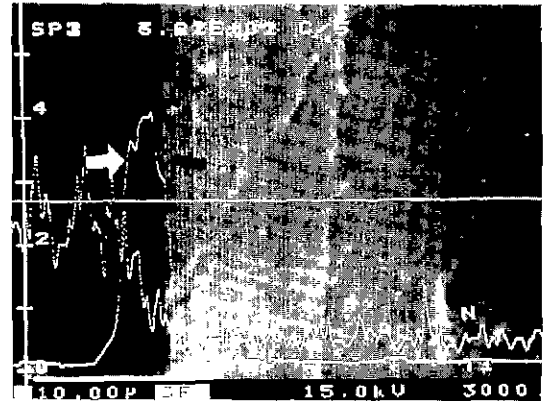


(b)

Fig. 1. EPMA analysis of Si₃N₄-Incusil ABA-Si₃N₄ joint (a) without heat treatment and (b) with heat treatment at 400°C for 1000 h (arrow indicates the location of interface).



(a)



(b)

Fig. 2. EPMA analysis of Si₃N₄-Cusil ABA-Si₃N₄ joint (a) without heat treatment and (b) with heat treatment at 400°C for 1000 h (arrow indicates the location of interface).

면에서 반응층 형성 경향이 낮음을 보여준다.

Incusil ABA의 경우 접합 온도가 Cusil ABA에 비해

100°C 가량 낮다. 접합 시 반응층 형성을 통한 결합력이 떨어지고, 인듐의 첨가로 인해 Ti가 상대적으로 적게 존

재하므로 접합 당시(As-brazed)의 강도가 Cusil ABA에 비해 떨어진다고 볼 수 있다. 그러나, 열처리를 하는 경우 시간에 따른 반응층의 생성이 Incusil ABA를 사용했을 때 적기 때문에 약한 화합물이 상대적으로 적게 존재하여 더 높은 파괴 강도를 얻었다고 볼 수 있다.

일반적으로 Y(yttrium)이나 인듐과 같이 Ti와의 반응성이 떨어지고 용해도가 적고 낮은 계면 에너지를 갖는 성분을 첨가하게 되면 wetting시에 접합 합금의 Ti의 활동도가 증가하는 것으로 알려져 있다.⁶⁾ Incusil ABA 내에 존재하는 인듐은 Fig. 3의 상평형도에서 볼 수 있듯이 구리에 비해 Ti와의 친화도가 낮다. 인듐의 첨가는 Ti의 용해도를 낮추며 주어진 조성에서 Ti의 활동도를 증가시키므로 계면에서의 적실성을 향상하며 적은 활성 금속의 양으로 결합을 이룰 수 있다. 인듐은 산화물 형성의 경향이 다른 원소에 비해 작고 산화물을 형성할지라도 내부 산화(internal oxidation)로 인하여 산화층을 형성하지 않아 물성 저하의 효과가 작다.

Fig. 4는 접합체의 파괴 강도 결과에 대한 Weibull plot을 나타내었다. 이에 의하면 접합 합금에 상관없이 열처리 시간이 증가할수록 파괴 강도와 Weibull Modulus가 감소되었는데 신뢰도 정도가 현저히 낮음을 알 수 있다. 열처리 시간과 온도가 증가할수록 모재와 접합 합금 사이에 취성이 높은 반응 층의 두께가 증가

하여 강도와 신뢰도를 저하시킨 것으로 사료된다.^{7,8)} 또한 질화 규소와 접합 합금 사이에서 형성되었던 반응 생성물의 변화 및 열팽창 계수 차이도 그 원인으로 생각되었다.

650°C에서 100시간 동안 열처리한 경우는 400°C에서 1000시간 열처리 한 것보다 강도면에서 더 높았다. EPMA 분석을 통해 나타나는 peak의 폭을 비교하면 400°C에서 열처리 한 것과 성분 분포면에서는 Ti의 거동에 있어서 별 차이를 나타내지 않았다. Weibull plot에서는 신뢰도 값이 400°C에서 100시간 열처리한 것과 비교해 볼 때 일치된 경향성을 보이지 않았다. 650°C에서 100시간 열처리한 경우 결합력에서는 Cusil ABA 보다 Incusil ABA가 우수하지만, 열처리 시간이 증가함에 따라 Incusil ABA가 Cusil ABA보다 낮은 강도값을 나타내었다. 이는 Incusil ABA의 경우 열처리 온도가 접합 온도와 비슷하여 접합 부분의 점성이 낮아지고 접합부 기공이 형성되기 때문이다. 고온에서 장시간 사용하는 경우 강도가 저하되는 또 다른 이유로는 산화물의 형성이나,⁹⁾ 모재의 입계에 존재하는 Y_2O_3 가 질화 규소로부터 분해된 실리콘과 접합 합금 내의 Ti와 반응하여 $Y_2Si_2O_7$ 과 같은 상이 형성되기 때문이다. 입계유리상과 새로이 형성된 $Y_2Si_2O_7$ 사이에 생성되는 인장응력이 강도저하의 원인으로 보고 되었다.⁶⁾

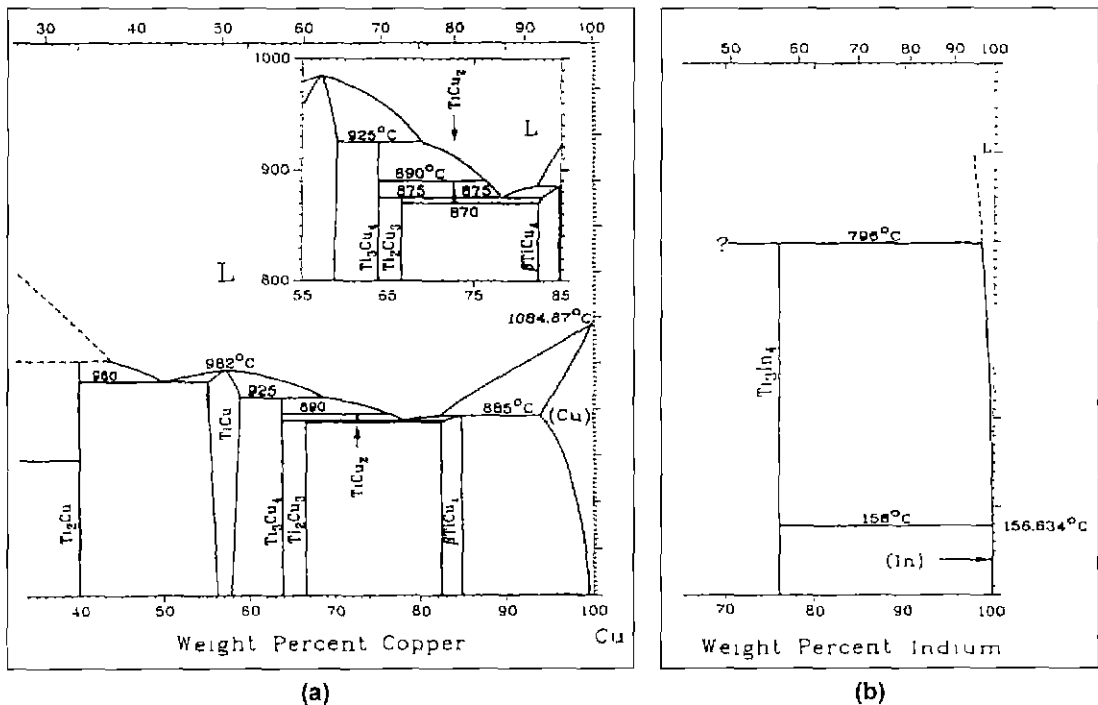


Fig. 3. Phase diagram (a) Ti-Cu system and (b) Ti-In system.

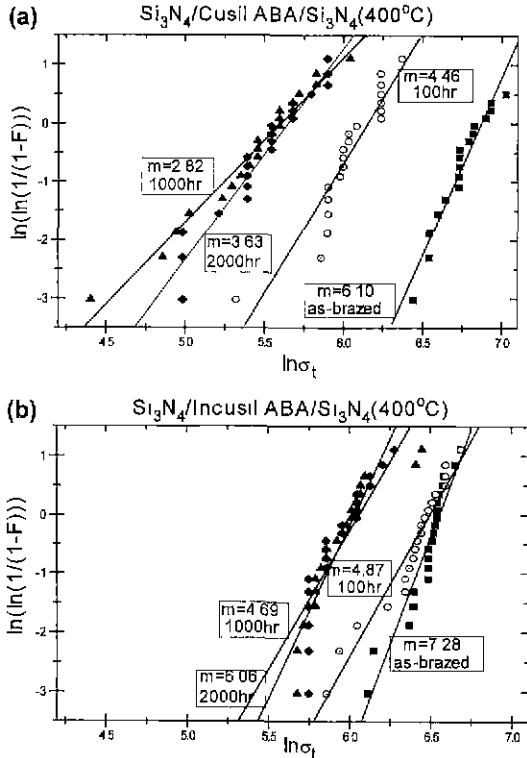


Fig. 4. Weibull Plot of Si_3N_4 - Si_3N_4 joint system (a) with Cusil ABA brazing alloy and (b) with Incusil ABA brazing alloy.

3.2. SK-1 접합 합금을 이용한 Si_3N_4 - Si_3N_4 접합체

고온에서 장시간 사용하기 위해 개발된 Au-Ni-Cr 계의 SK-1을 이용하여 접합하였을 때 그 계면의 EPMA 분석 결과가 Fig. 5에 나타나 있다. 이 접합체에서는 생성된 반응층의 두께가 열처리 하지 않은 것과 650°C에서 1000시간 열처리한 것과 차이가 거의 없음을 알 수 있다. 또한 Ti, 실리콘이나 질소의 분포 양상이 거의 차이가 없는 것도 발견할 수 있다. 이는 650°C에서는 접합 공정에서 형성된 화합물이 더 이상 반응하지 않고 안정한 상태를 유지하고 있기 때문이다. 접합 합금은 Au-Ni-Fe와 Ni-Cr-Fe의 고용체가 몰리브데늄과 혼합되어 이루어져 있다. 이러한 미세 구조를 가지고 있기 때문에 열처리할 때 확산해 들어간 몰리브데늄이 용융점을 상승시키고 이로 인해 반응층의 생성이 저해되는 것으로 보인다.¹⁰⁾

SK-1의 경우는 1100°C에서 접합을 실시하였기 때문에 900°C 근처에서 일어나는 Ti와 계면에 존재하는 유리상의 반응에 의한 강도의 저하도 무시할 수가 없다. 질화 규소에 Ti를 입히게 되면, 보통 800°C 근처에서는 질화 규소와 반응하여 TiN이나 Ti 실리사이드들을 형성하는 것으로 알려져 있다. 즉 SK-1의 경우는 Ti coating 후에

접합을 하기 때문에 유리상과의 반응이나 질화물과 실리사이드를 형성하는 경향이 접합 당시에 매우 크다.¹¹⁾¹²⁾ 따라서 접합 당시(As-brazed)의 파괴 강도가 상용 접합 합금보다 작게 나타난 이유는 생성된 반응층과 열팽창계수 차이로 인한 계면 잔류응력에 기인한다고 할 수 있다.

접합체의 강도가 650°C에서 1000시간 열처리 시에 259 MPa에서 334 MPa로 증가하게 된 이유는 접합 계면에 발생한 잔류응력의 완화와 몰리브데늄의 영향으로 사료된다. Fig. 5에 의하면 As-brazed 접합체의 몰리브데늄의 분포가 접합 합금과 세라믹 사이에 편중되어 있으나, 열처리한 것의 경우에는 니켈이 많은 곳에만 조금 높게 나타났을 뿐 전체적으로 균일한 분포를 나타내고 있다. 몰리브데늄을 첨가한 이유는 고온에서의 고용 강화제의 역할을 하기 위함이다. 몰리브데늄은 금과 니켈에 대한 고용성이 낮은 반면에 Ti에 대한 고용성은 높기 때문에 접합 시에 Ti가 있는 계면으로 몰리게 된다. 따라서 이는 접합시 계면에 약한 $MoSi_2$ 나 Mo_5Si_3 같은 상을 형성하게 되고 이러한 상들이 As-brazed 접합체의 강도 저하의 원인이 된다. 이러한 상들은 SK-1과 같이 접합 온도가 1000°C이상인 경우에 계면에서 형성된다고 알려져 있다.

이후 열처리를 하게 되면 몰리브데늄이 농도가 높은 계면에서 접합 합금쪽으로 확산해 나가고 1000°C이하에서 불안정한 $MoSi_2$ 나 Mo_5Si_3 같은 상이 분리되어 보다 안정한 다른 실리사이드를 형성하는 결과를 얻게 된다. 즉 접합 시에 생성된 취약하고 불안정한 상이 열처리 시에 분리되고 몰리브데늄은 접합 합금 내의 고용상으로 확산해 나감으로 인해 계면에 보다 안정한 반응층을 형성하게 되어 강도가 증가한 것으로 사료된다. 이외에도 SK-1의 경우는 접합체 표면부에서 거의 산화물을 형성하지 않고 있다. 따라서 다른 상용 접합 합금과는 달리 산화에 의한 강도의 저하효과는 무시할 수 있다.

3.3. 상용 접합 합금을 이용한 Si_3N_4 -SUS316 접합체

SUS316과 질화 규소의 접합의 경우에는 열팽창 계수의 차이로 인한 질화 규소 내의 잔류 응력의 감소가 중요하다. 본 실험에서는 몰리브데늄과 구리를 1 mm의 두께로 한 중간재를 이용하여 잔류 응력을 감소시키고자 하였다 몰리브데늄은 열팽창 계수가 작으며, 구리는 낮은 항복 강도를 가지고 있기 때문에 응력의 차이로 인한 파괴를 막아줄 수 있게 된다.¹³⁾¹⁴⁾ 미세구조를 살펴보면 구리를 중간재로 사용하여 접합한 경우는 몰리브데늄을 사용한 경우보다 접합 합금과 서로 섞이는 현상이 두드러지게 일어났음을 알 수 있다. 반면에 몰리브데늄의 경우는 계면에서의 반응이 비교적 안정적이었으며 반응층이 비교적 균일하게 형성되었다. 결과적으로 접합체를 형성

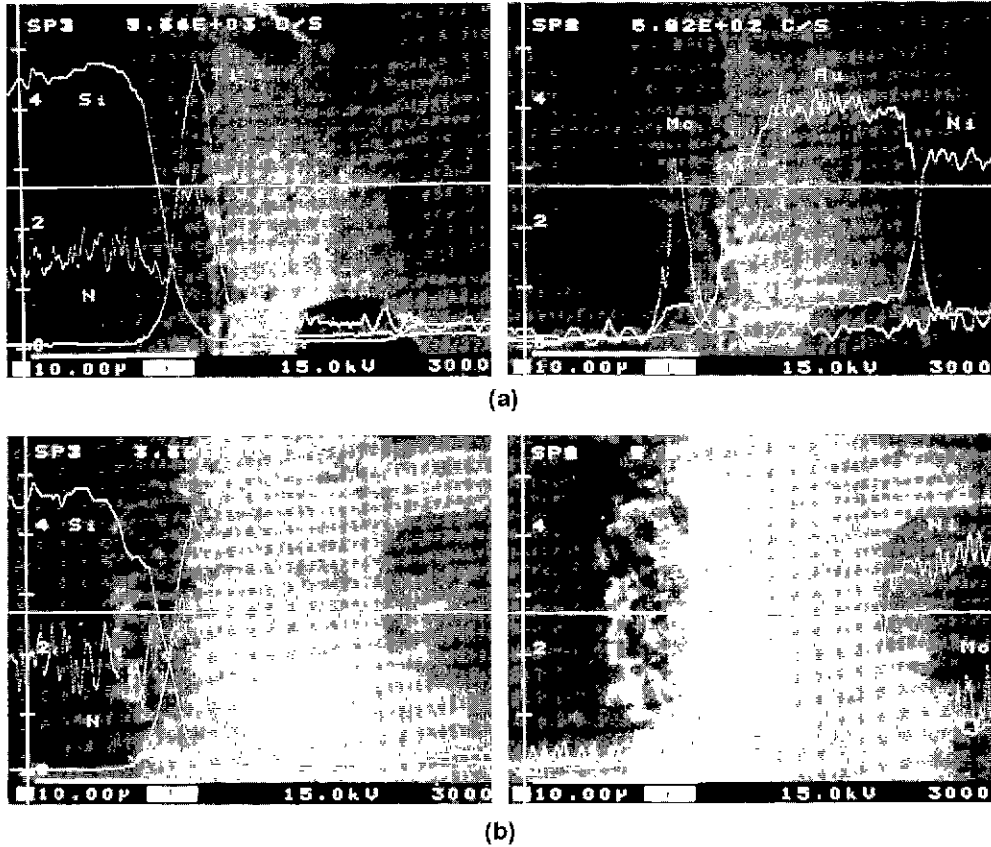


Fig. 5. EPMA analysis on Si_3N_4 -SK-1- Si_3N_4 joint (a) without heat treatment and (b) with heat treatment at 650°C for 1000 h(straight line indicates the position of line scans).

Table 2. MOR Strength of Si_3N_4 -interlayer-SUS316 Joint System

System	Brazing alloy	MOR Strength (MPa)			
		H.T.*(h) Temp. °C	0	100	1000
Si_3N_4 -Mo-SUS316	CuSi ABA	400°C	501(3.3)**	-	-
Si_3N_4 -Cu-SUS316	CuSi ABA	400°C	275(2.5)	230(3.6)	193(3.0)

H.T.* time for heat treatment

()** weibull modulus.

하였을 때, 폴리브데늄을 중간재로 사용한 경우가 더욱 안정하고 균일한 특성의 접합체를 이루는 것으로 나타났다.

강도 실험을 한 후 얻은 신뢰도(Table 2)는 전반적으로 낮았으며 강도 측면에서는 구리를 중간재로 쓴 경우가 폴리브데늄을 쓴 경우보다 더 낮게 나타났다. 이는 상용 접합 합금을 이용한 질화 규소 간의 접합에서 설명한 것과 같은 산화와 반응층의 성장에 의한 것으로 볼 수 있다. 폴리브데늄의 경우는 열처리한 결과를 얻지 못하였는데 이는 폴리브데늄이 접합체를 형성할 때 잔류 응력이 대

우 크기 때문에 질화 규소 표면에 미세 균열을 형성하여 많은 수의 시편을 얻기가 어려웠기 때문이다. 따라서 위의 결과들로 볼 때, 폴리브데늄의 경우는 높은 강도값을 가지는 접합체를 얻을 수는 있었지만 잔류 응력 완화의 효과가 적은 관계로 접합체의 형성이 어렵다는 것을 알 수 있었다. 반면에 구리의 경우는 접합체를 형성하기는 쉬운 반면에 산화와 반응층의 성장이 두드러지게 일어나 강도가 약한 접합체를 얻는 결과를 가지게 되었다.

또한 폴리브데늄을 중간재로 사용한 경우는 파괴가 대

부분 SUS316과 접합 합금의 경계 부분에서 일어났으며 구리의 경우는 질화 규소와 접합 합금의 경계에서 일어났다. 이는 물리브데늄의 경우, 파괴의 주요한 원인이 반응층의 성장이나 산화보다는 잔류 응력의 효과에 의한 것이기 때문이다. 따라서 잔류 응력이 가장 크다고 볼 수 있는 SUS316과 접합 합금의 경계부에서 파괴가 일어났다. 반면, 구리의 경우는 잔류 응력 보다는 산화와 반응층의 성장 등이 파괴의 주된 원인이라고 생각된다. 따라서 질화 규소 계면에서 반응층이 두껍게 형성되고 구리가 상대적으로 많이 검출되는데 이는 취약한 Cu-Si, Cu-Ti 등의 상을 형성하기 때문이며 따라서 파괴가 질화 규소와 접합 합금의 경계에서 일어난다.

3.4. 상용 접합 합금의 산화 실험

Fig. 6은 이 실험에서 사용 된 접합 합금의 산화 저항성을 나타낸 결과이다. Cusil ABA의 경우 Cusil 보다 산화되는 정도가 더 큰 것으로 나타났다. 그리고, 인듐이 첨가되어 있는 Incusil ABA가 Cusil ABA 보다 산화가 적게 일어났다. Cusil ABA가 Cusil에 비해 산화가 쉽게 일어나는 이유는 조성 중 산화층 형성이 용이한 Ti 이 상대적으로 많이 존재하기 때문이다. Incusil ABA의 경우는 In₂O₃의 형성으로 인해 산화물 형성의 진행을 막아 주는 역할을 하고 있다고 볼 수 있다. 또한 인듐이 첨가 됨으로 인해 상대적으로 구리나 Ti의 양이 감소한 것도 하나의 원인으로 볼 수 있다.

산화 과정은 산소 분압과 온도, 그리고 구성 금속들과 그들의 산화물들의 농도, 용해도, 확산 계수 등에 의해서 결정된다. 일반적으로 산소 분압과 온도가 높으면 산화는 빨리 일어나는 것으로 알려져 있다. 대체로 적실성을 향상시키기 위해서 첨가하는 Ti는 산화 저항력을 떨어뜨리는 것으로 나타났다. 이러한 산화의 과정은 아래의 (1) 식처럼 표현될 수 있는데 W(weight gain)는 질량의 증가분을 나타내며, t(time)는 열처리한 시간을 나타낸다. K(oxidation rate constant)는 산화되는 정도의 경향을 나타내는 상수이며 $K=K_0 \exp(-E/RT)$ 로 나타낼 수 있다. 여기서 E는 산화 반응에 대한 활성화 에너지(activation energy)를 나타낸다.

$$W^2 = Kt \tag{1}$$

(1)식과 같이 산화에 노출된 시간이 질량 증가량의 제곱에 비례하는 양상을 보이는 경우는 기공이 없이 합금 표면에 결합하고 있는 산화층을 형성하는 경우이다. 이러한 층은 어느 정도 산화 진행을 물리적으로 저지해 주는 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 그러나 Fig. 6에 나타난 Cusil과 Cusil ABA의 커브를 보면 무게 증가가 시간에 비해 훨씬 낮은 것을 알 수 있다. 이는 기공이 많은 구리 산화물의 분리현상에 의한 것으로 사료된다.

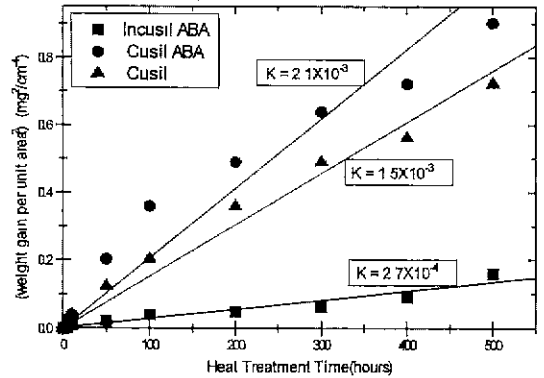


Fig. 6. Oxidation behavior of Cusil ABA, Incusil ABA and Cusil at 400°C in air.

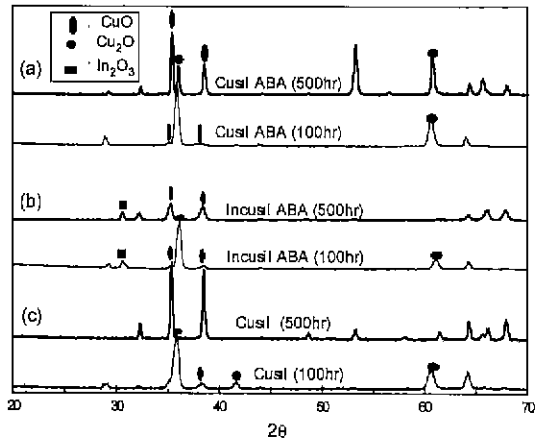


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of various oxides from (a) Cusil ABA. (b) Incusil ABA and (c) Cusil at 400°C in air.

Fig. 7의 XRD의 결과를 살펴보면 각 재료간에 산화층을 구성하는 성분에는 큰 차이가 없을 것을 알 수 있다. 이 산화층은 Cusil ABA와 Cusil의 경우는 Cu₂O와 CuO로 이루어져 있고, Incusil ABA의 경우는 In₂O₃가 존재함을 알 수 있다. 장시간 열처리에서 Cu₂O가 적게 생성된 것은 보다 많은 산소 공급에 연유한다. 일반적으로 산화물의 형성이 산소와 직접 접하는 부분에서는 산소 원자가 높은 CuO를 형성하고 합금 근처에는 금속 원자가 높은 Cu₂O 산화물을 형성하기 때문이다.

4. 결 론

상용 접합 합금인 Incusil ABA와 Cusil ABA를 이용하여 질화 규소 접합체를 제작하여 400°C에서 열처리한 후 중온 응용 시의 파괴 강도에 관한 특성을 분석하였다. Incusil ABA의 경우, 열처리하지 않은 시편의 강도

는 Cusil ABA보다 낮았으나 열처리함에 따라 강도의 감소 정도가 Cusil ABA보다 작게 나타났다. 이는 Incusil ABA에 포함된 인듐이 열처리에 따른 반응층의 성장을 막아주고, 접합 합금 표면에 생성되는 산화물의 형성을 방해하는 역할을 하기 때문이다. 전반적으로 Incusil ABA가 고온 신뢰도 면에서 Cusil ABA보다 우수한 것으로 판명되었다.

고온 영역에서 사용하기 위해 개발된 SK-1을 이용하여 질화 규소간 접합체를 제작한 후 650°C에서 열처리를 거쳐 강도 실험을 하였다. 열처리하지 않은 경우의 강도 값은 상용 접합 합금 보다 낮은 값을 나타냈지만, 열처리함에 따라 강도의 증가를 보였다. 이는 SK-1의 경우 산화나 반응층 성장에 의한 강도의 저하가 없었고, 열처리에 의해 계면잔류응력을 완화할 수 있었기 때문이다.

Cusil ABA를 접합 합금으로 몰리브데넘과 구리를 중간재로 이용하여 질화 규소와 SUS316과의 접합체를 제작하여 강도 실험을 실시하였다. 구리를 중간재로 사용한 경우, 접합체 제작은 용이하였으나, 강도가 약한 것으로 나타났다. 반면에, 몰리브데넘을 사용한 경우는 접합체 제작의 어려움은 있었으나, 구리에 비해 높은 강도값을 나타내었다.

산화에 의한 접합 합금의 특성 변화를 살펴보기 위해 400°C에서 500시간까지 공기 중에 노출시키는 실험을 실시하였다. Ti가 첨가된 Cusil ABA는 Cusil에 비해 산화가 잘 일어났으며, 인듐이 첨가된 Incusil ABA는 그렇지 않은 Cusil ABA와 Cusil에 비해 산화가 적게 일어났다. 이는 접합 합금 내에 있는 Ti 이 전체적인 산화 경향을 높여주는 역할을 하기 때문이고, 인듐의 경우, In₂O₃를 형성하여 산화의 진행을 방해하기 때문으로 여겨진다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원의 위탁과제(95HN-085)로 수행되었으며 지원에 감사 드립니다.

REFERENCES

1. M. G. Nicholas, D. A. Mortimer, "Ceramic/Metal Joining or Structural Applications," *Mat. Sci. and Tech.*, Sept. **1**, 657-665 (1985).
2. S. Kang, E. M. Dunn, J. H. Selverian and H. 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), Sept 1989.
3. S. Kang and H. J. Kim, "Design of High-Temperature Brazing Alloy for Ceramic-Metal Joints," *Welding Journal*, Sept. 285S-295S 1995.
4. A. M. Hadjan and R. A. L. Drew, "Brazing of Silicon Nitride Ceramics," *Key Engineering Materials* **89-91**, pp. 757-762 (1994).
5. P. Popper, "Applications of Silicon Nitride," *Key Engineering Mat.* **89-91**, pp. 719-724 (1994).
6. D. H. Kim, S. H. Hwang & S. S. Chun, "The Wetting and Bonding of Si₃N₄ by Copper-Titanium Alloys with Other Elements," *Ceram. Int.* **16**, 333-347 (1990)
7. A.-P. Xian, Z.-Y. Si, "Joining of Si₃N₄ Using Ag₅₇Cu₃₈Ti₅ Brazing Filler Metal," *J. of Mat. Sci.* **25**, 4483-4487 (1990).
8. J. C. Barbour, A. E. T. Kuiper, M. F. C. Willemsen and A. H. Reader, "Thin-Film Reaction Between Ti and Si₃N₄," *Appl. Phys. Lett.* **50**(15), 13 April 1987.
9. A.-P. Xian, Z.-Y. Si, Z.-J. Hou, "Oxidation of Ag₅₇Cu₃₈Ti₅ Brazing Filler Metal for Metal-Ceramic Joint," *J. of Mat. Sci. Lett.* **10**, 726-727 (1991).
10. S. Kang, J. H. Selverian "Effect of Active Metal Coatings on the Mechanical Properties of Silicon Nitride-Based Ceramics," *J. of Mat. Sci.* **28**, 5514-5520 (1993).
11. A. E. Morgan, E. K. Broadbent and D. K. Sadana, "Reaction of Titanium with Silicon Nitride under Rapid Thermal Annealing," *Appl. Phys. Lett.* **49**(19), 10 Nov. 1986.
12. M. L. Santella, "Brazing of Titanium-Vapor-Coated Silicon Nitride," *Adv. Ceram. Mat.*, **3**(5), 457-62 (1988).
13. J. H. Selverian and S. Kang, "Ceramic-to-Metal Joints: Part II-Performance and Strength Prediction," *Am. Ceram. Soc. Bull.* **75**(10), Oct 1992.
14. J. C. Schuster, F. Weitzer, J. Bauer, H. Nowotny, "Joining of Silicon Nitride Ceramics to Metals: The Phase Diagram Base," *Mat. Sci. and Eng.* **A105/106**, 201-206 (1988).