

# Ag계 Filler Metal을 사용한 YSZ와 STS430의 브레이징 접합시 Ti, Sn의 함량 변화가 접합강도에 미치는 영향

이 기 영<sup>\*,†</sup> · 박 현 균<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>한국산업기술대학교 신소재공학과

## The Effect of Ti and Sn Contents on the Shear Bonding Strength of Brazing Joint of YSZ to STS430 using Ag Based Filler Metals

Ki Young Lee<sup>\*,†</sup> and Hyun Gyoon Park<sup>\*</sup>

<sup>\*</sup>Department of Advanced Materials Engineering, Korea Polytechnic University, Siheung 429-793 Korea

<sup>†</sup>Corresponding author : vannis@naver.com

(Received November 6, 2013 ; Revised December 3, 2013 ; Accepted February 4, 2014)

### Abstract

In Ti active brazing of YSZ to STS 430 using Ag-Cu Filler Metal, the effect of Ti contents on the shear bonding strength were investigated together with the effect of brazing temperature and holding time. The addition of Ti in Ag-Cu Filler Metal increased the bonding strength up to 4.68% Ti, followed by the decrease with further addition. This seems to be caused by formation of  $Ti_xO_y$  at the reaction layer. Brazing temperature was optimized at 960°C among a given temperature ranges. The addition of Sn to Ag-Cu filler metal brought the decrease of its melting temperature without a significant decrease of bonding strength.

Key Words : Active Brazing, Reaction layer, YSZ, STS430, Ag Filler Metal, SOFC

### 1. 서 론

최근 산업계의 주목을 받고 있는 고체산화물 연료전지(SOFC: solid oxide fuel cell)는 산소이온 전도성이 좋은  $Y_2O_3$  안정화  $ZrO_2$  (YSZ) 세라믹 등을 전해질로서 이용하여 개발 초기에는 800~1000°C의 고온에서 운전되는 연료 전지이다. 운전온도가 고온이므로 재료에 대한 제약이 많으나, 다른 연료전지와 비교하여 시스템 구성이 심플하여 다양한 연료에 대응 가능할 뿐만 아니라 높은 발전효율을 기대할 수 있는 특징이 있다. 최근 SOFC 연구개발 기술동향에 의하면 SOFC의 상용화된 작동 온도는 600°C~1000°C로 점차 작동 온도를 낮추는 것이 향후 SOFC의 주요 쟁점으로 여겨지고 있다. 이러한 고체산화물연료전지에서는 수소가 함유

된 연료는 산화가 일어나는 양극에 공급되고 산화제, 즉 공기나 순산소가 음극에 공급된다. 음극과 양극 사이에는 전해질이라고 하는 이온 전도성을 갖는 물질로 구성되어 있다. 실제 고체산화물전해질을 이용한 연료 전지는 MT-SOFC (Microtubular Solid Oxide Fuel Cell) stack의 구조를 하고 있다. (Fig. 1) 이 구조에서는 마이크로셀 내부에 수소가 흐르고 셀 외부에는 산소 공급원으로서 공기가 흐른다. 각 셀은 STS430 재료의 접속재에 의해서 연결 되었는데 이 때 YSZ 과 금속 커넥터의 연결 부위에서 수소 가스의 누출이 일어나면 안전상의 문제를 야기할 뿐 아니라 전체 시스템에 치명적인 손상을 가져오게 되므로 이러한 수소 누출을 방지 할 수 있는 신뢰성 있는 브레이징 접합이 SOFC 제조에 있어서는 핵심 기술 중의 하나 이다. 따라서 본 연구에서는 YSZ와 STS430 간에 신뢰성 있는 접합을

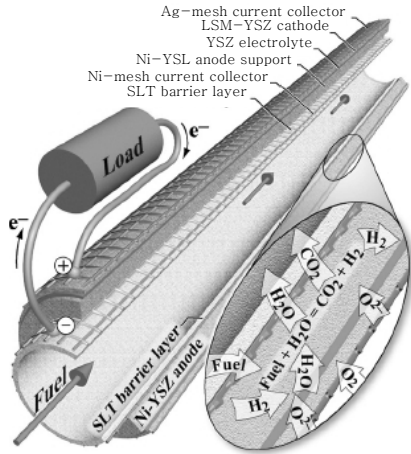


Fig. 1 The structure of MT-SOFC

위해 브레이징 법을 택하였다. 이러한 금속과 세라믹의 접합 기술은 최근 MEMS, 고효율 열교환기 등의 다양한 분야에도 응용되고 있다<sup>1)</sup>. 일반적인 브레이징의 원리는 미시적으로 볼 때 모재와 용가재 간에 합금층의 생성, 모재의 용융 현상등의 복잡합 계면반응이 일반적으로 일어나게 된다<sup>2)</sup>. 본 실험에서는 여러 가지 브레이징 법 중에서 접합강도가 우수하다고 알려진 활성 브레이징 법<sup>3-4)</sup>을 택하여 실험을 진행 하였다. 활성 브레이징 법은 활성 금속과 세라믹 표면층과의 고온 화학반응을 이용해서 그 계면에 반응생성물을 형성 시키고 이 물질에 연속성을 부여시켜 원하는 계면 강도를 얻는 방법으로 널리 연구 되고 있다<sup>5)</sup>. 그리하여 용가재의 선택은 매우 중요한 요소이다. 본 연구에서는 Ag계 용가재를 사용 하였는데 그 이유는 금속과 세라믹의 이중접합에 있어서 브레이징 공정 후 냉각 과정에서 열팽창 계수 차이로 인하여 생기는 열응력에 의한 파괴를 Ag계 용가재를 사용하여 최소화 시키려 하였다. 또한 Ag계의 Ag-Cu-Ti를 이용한 브레이징 접합에서 활성금속인 Ti의 함량에 따라 접합강도에 미치는 영향에 대해 연구해 보고 추가적으로 최근에 SOFC의 작동 온도를 낮추는 연구가 활발히 진행중인 점을 고려하여 기존의 연구에서는 Sn을 첨가하는 목적이 Ag의 함량을 줄여 원가절감의 효과를 기대하는 것이라면 본 실험에서는 Sn의 첨가로 인하여 접합강도 및 용가재의 용점에 어떤 영향을 미치는가에 대한 연구도 함께 행하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1 시편제작

실험용 YSZ모재의 크기는 30mm × 10mm × 5mm(t)이고, STS430의 크기는 30mm × 10mm × 3mm(t)

를 사용하였다. 모재의 오염과 표면 산화를 방지 하기위해 YSZ는 에탄올로 초음파 세척을 실시하였고, STS430은 HCl에 약 3분정도 Pickling 처리를 실시 한 후 초음파 세척을 하였다. 브레이징 합금은 진공 아크로를 사용하여 Ar 분위기 에서 골고루 섞이게 하기위해 4-5회 뒤집어서 용해를 실시하여 판재 형태로 응고 시킨 후 절단하고 10mm × 10mm × 1mm(t)의 크기로 제작하였다.

### 2.2 실험 방법

Ti함량 변화에 따른 접합강도의 변화를 알아보기 위해 Ag와 Cu의 함량을 각각 3.25g과 1.325g으로 고정시키고 추가적으로 Ti를 첨가하여 6가지로 시편을 제작하였다. Table 1은 그것을 wt%단위로 변환하여 나타낸 표 이다. 용가재의 중량은 아크로에서 5.5g까지 제작이 가능하여 용가재의 무게가 5.5g이 넘지 않도록 하였다. 브레이징 공정은 진공로를 통해 분당 10℃씩 승온 시켜 진행 하였다. 브레이징 공정시 진공도는 1.0 × 10<sup>-3</sup>으로 유지 하였고 온도는 860℃, 960℃, 1060℃ 3가지 조건으로 실험을 진행 하였다. 접합강도 측정을 위한 전단 시험은 전단 시험용 지그에 시편을 장착하여 크로스헤드 속도 0.25mm/min 으로 만능시험기(Instron)에서 진행 하였다. 브레이징 접합계면 관찰 및 성분분석은 EDS(Energy dispersive x-ray spectroscopy)가 장착되어 있는 주사전자현미경으로 사용하였으며 용가재의 용점은 DSC-TGA(Differential Scanning Calorimetry-Thermogravimetric Analysis) 장비를 이용하여 측정 하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 Ti함량 변화에 따른 접합 강도 변화

Ti의 함량 변화를 6가지로 하고 온도는 3가지로 하여 브레이징 접합을 실시 하였다. Fig. 2은 3가지 다

Table 1 Compositions of Ag-Cu-Ti Filler metal (wt. %)

	Ag	Cu	Ti
Speciman 1	69.89	28.49	1.62
Speciman 2	68.78	28.04	3.17
Speciman 3	67.71	27.61	4.68
Speciman 4	66.67	27.18	6.15
Speciman 5	65.65	26.77	7.57
Speciman 6	64.68	26.37	8.98

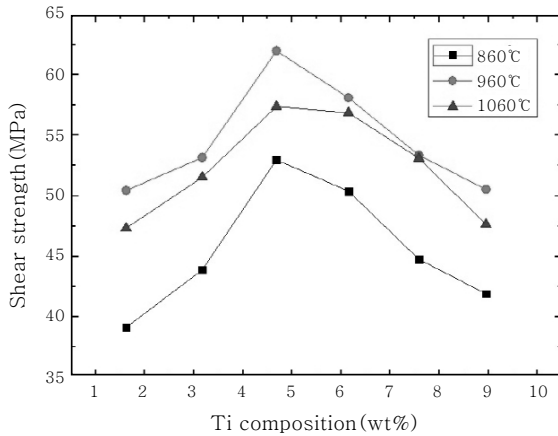


Fig. 2 The shear strength value of the Ti composition

른 온도에서 Ti 함량 변화와 브레이징 온도에 따른 접합 강도 시험 결과를 보여주고 있다. 가장 좋은 특성을 가진 조건은 960°C에서 시편 3의 용가재가 62.98MPa로 나타났다. 접합 강도 측정을 했을 때 대부분의 시편이 세라믹 부분에서 파단이 발생 하였다. 이는 Ti의 첨가로 인하여 STS430과 YSZ의 계면 접합력이 우수함을 보여주는 것이다. Ti의 무게가 시편 1에서 시편 3까지 증가 할수록 접합 강도가 증가 하는 현상은 860°C와 1060°C에서도 비슷한 경향을 나타내었다. 이는 Ag-Cu 합금에 Ti를 첨가할 때 첨가하는 양과 브레이징 온도에 따라 접합 강도에 미치는 영향이 다르다고 볼 수 있다. Fig. 3은 EDS 분석을 실시한 그림이다. 그림에서도 볼 수 있듯이 Ti가 YSZ와 STS430 양쪽의 접합계면

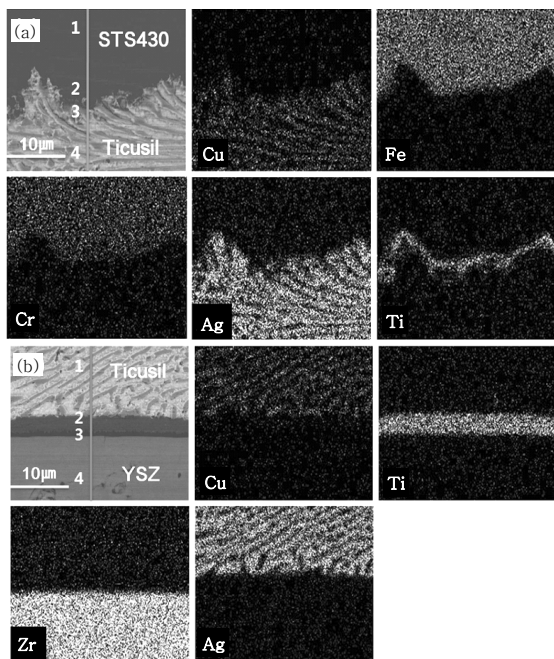


Fig. 3 X-ray Mapping images at (a) STS/Filler Metal (b) YSZ/Filler Metal

쪽으로 몰려 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 이유는 산소 친화력이 강한 Ti가 활성 금속으로써 브레이징 공정 내에서 YSZ를 환원 시키고 접합 계면 층에서  $Ti_xO_y$  화합물을 형성 하게 된다<sup>(6-8)</sup>. 이에 따라 활성 브레이징재에 첨가된 Ti가 접합시 YSZ와 STS430의 접합계면 쪽으로 이동하여 젖음 각도를 작게 하고 유동성을 증가 시켜 접합 강도의 증가 시킨다고 볼 수 있다<sup>(9-10)</sup>. 처음에는 Ti의 양이 증가 할수록 젖음성이 향상되어 접합 강도가 증가 하는 경향을 나타내다가 일정 수준에 다다르게 되면 다시 감소하게 되는데 이러한 이유는 필요 이상의 Ti 첨가는 각종 Ti 산화물이 형성되어 이것이 입계 내에서 제 2상의 형성 원인이 되어 YSZ의 유리상(glassy phase)와 반응하게 되면 유리상이 결정화되어 부피변화를 유발하여 잔류응력을 갖게 되어 강도 저하의 원인 이 된다<sup>(11)</sup>. 또 고온으로 브레이징을 하게 되면 냉각 과정에서 일어나는 파괴는 접합 강도의 저하를 가져오는 또 다른 원인으로 작용한다<sup>(12-13)</sup>. 본 연구의 실험 결과를 토대로 해보았을 때 Ag-Cu-Ti 용가재가 가장 좋은 접합 강도를 가지는 조건은 Ti함량이 시편 3과 시편 4사이, 브레이징 온도는 900-1000°C사이 일 것으로 예상된다. 브레이징 온도가 접합 강도에 직접적인 영향을 미치므로 접합 강도 값이 가장 높은 960°C로 고정 하고 브레이징 시 유지 시간에 따라 반응층 에서는 어떠한 변화가 있는 가에 대한 실험을 진행했다.

Fig. 4는 가장 좋은 접합 강도를 가진 브레이징 온도 960°C의 시편 3을 가지고 브레이징 유지시간이 5분과 20분일 때 EDS로 분석한 결과 이다. 그림(a)는 유지

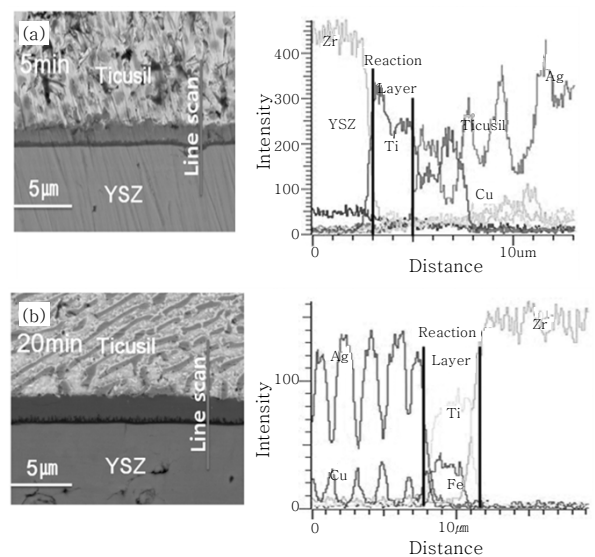


Fig. 4 EDS Line scan (a) YSZ and Filler Metal reaction layer, (b) STS430 and Filler Metal reaction layer

시간 5분이고 그림(b)는 20분 이다. 유지시간이 5분에서 20분으로 증가 했을 때 반응층이 STS430 쪽은 약 0.9 $\mu$ m, YSZ 쪽은 약1.8 $\mu$ m 증가한 것으로 나타났다.

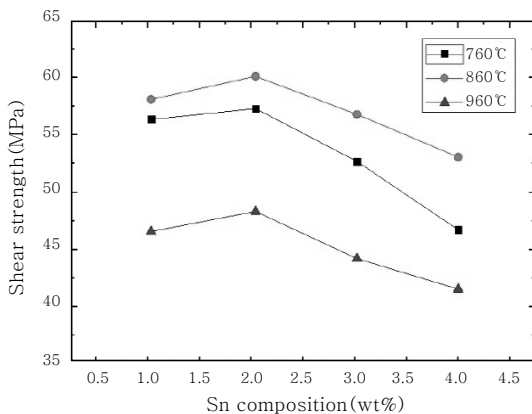
반응층의 두께 변화는 EDS 분석 에서도 나타나듯이 금속인 Ti가 접합 계면 쪽으로 몰려 반응층의 대부분을 형성 하므로 Ti Peak의 두께를 반응층의 두께로 간주 하고 측정을 실시하였다. 접합 강도는 온도뿐만 아니라 유지 시간에도 영향을 받는 것을 확인 할 수 있었다.

### 3.2 Sn을 첨가하였을 때 접합 강도의 영향

일반적으로 합금에 Sn을 첨가 하게 되면 합금의 용점을 저하 시키는 원소로 많이 알려져 있다. 따라서 본 연구 에서는 앞에서 실시한 Ti 함량에 따른 접합강도 변화 실험 결과를 토대로 가장 접합 강도가 우수했던 시편 3을 기준으로 정하고 시편 3의 함량에 Sn을 0.05g에서 0.275g 까지 첨가한 4가지 시편을 추가로 제작 하였다. 아래 Table 2는 시편 3에 Sn을 추가한 Ag-Ti-Cu-Sn 용가재를 wt%로 나타낸 표이다. 이에 따른 접합 강도의 변화 테스트 및 Sn의 첨가로 인해 용가재 자체의 용점에도 변화가 있는지 관찰을 해 보았다. 용가재의 용점 측정은 Ag-Cu, Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-Ti-Sn, 3가지 용가재의 DSC-TGA 분석을 통하여 실시 하였다. Ag-Cu-Ti-Sn 용가재의 조성은 다음

**Table 2** Compositions of Ag-Cu-Ti-Sn Filler metal (wt. %)

	Ag	Cu	Ti	Sn
Speciman 7	67.01	27.32	4.64	1.03
Speciman 8	66.33	27.04	4.59	2.04
Speciman 9	65.66	26.77	4.55	3.02
Speciman 10	65	26.5	4.5	4

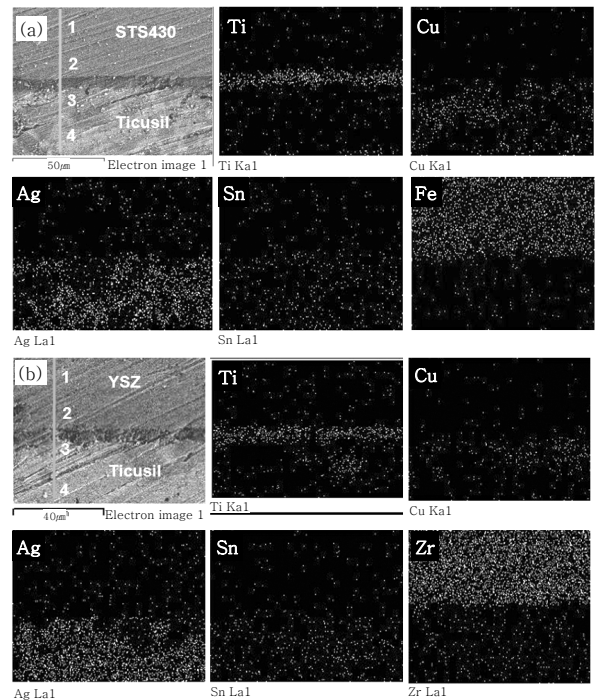


**Fig. 5** The shear strength value of the Sn composition

Table 2와 같다.

Fig. 5는 Sn을 첨가 하여 브레이징 한 시편의 접합 강도 시험 결과이다. Fig. 5에서 보면 960°C 보다 860°C에서 더 좋은 접합 강도를 가진 것을 확인 하였다. Ag-Cu-Ti 용가재에 Sn을 첨가 했을 때 Ag-Cu-Ti 용가재의 최대 접합 강도인 62.98MPa보다 약 2.8MPa 가량 낮은 60.11MPa 이지만 브레이징 공정 온도가 100°C가량 낮은 점을 감안 할 때 접합 강도와 공정 온도의 측면 에서 볼 때 Sn의 첨가는 의미 있는 결과를 나타내는 것으로 볼 수 있다. Fig. 6은 Ag-Cu-Ti-Sn 용가재에 대한 EDS 분석을 실시한 결과 이다. Ag-Cu-Ti 용가재와 마찬가지로 STS430과 YSZ양쪽의 반응층에 활성 금속인 Ti가 몰려 있는 것을 관찰 할 수 있다. 그러나 Sn의 경우 반응층에 몰려 있는 것이 아니라 용가재 전체에 골고루 분포 되어 있는 것으로 보아 접합 강도에 직접적인 영향을 미치지 보다는 용점에 영향을 미치는 것으로 생각 된다. 그리하여 Sn이 실제로 용점에 영향을 미치는지에 대해 알아보기 위해 Ag-Cu, Ag-Cu-Ti, Ag-Cu-Ti-Sn 3가지 용가재 각각의 용점을 측정을 실시하였고 결과는 Table 3 과 같다.

Table 3은 용가재의 용점 측정 결과를 나타낸 표이다. Ag-Cu-Ti와 Ag-Cu-Ti-Sn의 용가재 중에서 접합 강도가 가장 좋았던 시편 3과 시편 8로 각각 진행을 하였다. 추가적으로 비교를 위해 Ag-Cu만 들어간 용가재도 측정을 실시하였다. Ag-Cu 용가재는 779.85°C



**Fig. 6** X-ray mapping images at (a) STS/Filler metal, (b) YSZ/Filler metal

**Table 3** Melting temperature of the filler metals measured by DSC-TGA

Filler metal	DSC-TGA result
Ag-Cu	779.85°C-783.94°C
Ag-Cu-Ti	782.70°C-787.38°C
Ag-Cu-Ti-Sn	758.14°C-767.49°C

-783.94°C, Ag-Cu-Ti 용가재는 782.70°C-787.38°C, Ag-Cu-Ti-Sn 용가재는 758.14°C-767.49°C로 각각의 용점 구간이 측정되었다. Ag-Cu와 Ag-Cu-Ti 용가재의 용점은 거의 비슷하게 측정이 되었고 Sn을 첨가한 용가재의 경우 Ti를 첨가한 용가재와 용점 구간의 평균을 내어 비교를 해 보았을 때 용점이 약 22.2°C 가량 낮아진 것을 확인 할 수 있었다. 이를 토대로 Sn의 첨가가 접합 강도의 직접적인 영향 보다는 용가재 자체의 용점을 저하시켜 접합시 Ti만 첨가된 용가재 보다 브레이징 온도를 낮추어도 비슷한 접합 강도를 가질 수 있는 결과를 나타내었다. 서론에서 언급했듯이 최근의 상용화된 SOFC의 작동 온도가 600°C-1000°C 이므로 Ag-Cu-Ti-Sn 용가재의 사용은 적합할 것으로 판단 되고 Ag-Cu-Ti 용가재보다 용점이 약 22°C정도 낮은 결과는 최근 SOFC 기술개발의 주된 목적인 보다 낮은 온도에서 작동 하는 것에도 긍정적인 영향을 미칠 것으로 생각되어 진다.

#### 4. 결 론

Ag계 용가재에 Ti와 Sn을 첨가 하여 브레이징을 실시하여 접합 강도 및 반응층에 대한 분석을 실시하였을 때 다음과 같은 결과를 얻을 수 있었다.

1) Ag-Cu 용가재에 Ti를 1.62-8.95wt% 까지 첨가를 하고 공정 온도 변수도 860°C, 960°C, 1060°C로 변화를 주어 접합 강도 시험을 하였을 때 Ti함량은 4.68wt%, 공정 온도는 960°C일 때 접합강도가 62.98MPa로 가장 높게 측정 되었다.

2) 접합 강도가 증가하다가 Ti를 4.68wt% 이상 첨가하였을 때 접합 강도의 저하가 일어나는 원인은 브레이징 과정에서 Ti가 촉매로 작용하여 유리질상을 결정화시켜 부피변화를 일으키면 응력이 유발되어 강도가 저하 될 수 있고, 브레이징의 온도가 높은 경우엔 금속과 세라믹의 열팽창 계수 차이로 인하여 생기는 열응력에 기인하여 접합 강도의 저하가 된다.

3) Ag-Cu-Ti Filler Metal에 Sn을 첨가해서 브레이징 했을 때, Sn은 Ti와 달리 용가재 내부에 전체적으로 고르게 퍼져 있음을 관찰 했다. 또한 소량(2.04wt%)의 Sn 첨가는 Ag-Cu-Ti용가재보다 브레이징 온도를 100°C 가량 낮추어도 접합 강도의 저하를 거의 가져오지 않는다는 사실이 확인 되었다.

#### Reference

- Ik-Keun Park, Chul-Ku Lee, Dong-Su Cho, Yong-Kwon Kim, "Nondestructive Evaluation of Ceramic/Metal Interface Using the V(z) Curve of Scanning Acoustic Microscope", Journal of KWS, **23-2** (2005), 59-65 (in Korean)
- Jung-Yoon Kang, Woo-Yeol Kim "Fundamental of Brazing (I)", Journal of KWS, **10-2** (1992), 11-18 (in Korean)
- R. E. Loehman, A. P. Tomsia, J. A. Pask and S. M. Johnson : Am. Ceram. Soc, **73** (1990), 552
- S. Morozumi, M. Endo and M. Kikuchi : J. Mater. Sci, (1985), 3976
- Kobsiriphat W, Barnett S. Ag-Cu-Ti braze materials for sealing SOFCs. J Fuel Cell Sci Tech **5** (2008) 011002:1-6
- J. J. Stephens et al., Reaction Layers and Mechanisms for a Ti-Activated Braze on Sapphire, Metallurgical and Materials Transactions A, **34A** (2003), 2963- 2972
- Smorygo O, Kim JS, Kim MD, Eom TG. Evolution of the interlayer microstructure and the fracturemodes of the zirconia/Cu-Ag-Ti active brazing joints. Mater Lett **61** (2007), 613-616
- Sciti D, Bellosi A, Esposito L. Bonding of zirconia to super alloy with the active brazing technique. J Euro Ceram Soc. **21** (2001), 45-52
- A. J Moorhead, H.M. Henson, and T. J. Henson: inCeramic Microstructure '86., J.A. Pask and A.G Evans, eds, Plenum Publishing Co., New York, NY, (1988), 949-58
- L. C Defour(ED) : Surface and Interface of Ceramic materials, Academic, (1989)
- S.Kang, J.H.Selverian, "Effect of active metal coatings on the mechanical properties of silicon nitride-based ceramics," J. Mater. Sci., **28** (1993), 5514-5520
- T. Suga and Elssner, "Characterization of strength of ceramic-to-metal joints," In proceedings of the MRS internal meeting on advanced materials, Metal-Ceramic Joints., Sunshine City, Tokyo Japan. **Vol 8**. June (1988), 99-104
- Suga, T., K. Mizuno, and K. Miyazawa. "Thermal stresses in ceramic-to-metal joints." MRS International Meeting on Advanced Materials, 1st, Tokyo, Japan. (1989)