Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society
Vol. 16, No. 12 pp. 8679-8683, 2015

http://dx.doi.org/10.5762/KAIS.2015.16.12.8679
ISSN 1975-4701 / eISSN 2288-4688

이온빔을 이용한 STS304와 알루미나 브레이징 접합효과

박일수[1*]
[1]동명대학교 냉동공조공학과

Effects of the Brazing Bonding between Al_2O_3 and STS304 with an Ion Beams

Il-Soo Park[1*]
[1]**Department of Refrigeration Engineering, Tongmyong University**

요 약 세라믹은 고온에서 뛰어난 내마모성, 내부식성을 가지기 때문에 산업적 응용에 있어서 널리 사용된다. 세라믹은 금속과 비교해서 고온에서 더 큰 강도를 가지고 있고, 더 낮은 열전도도 및 열팽창 계수를 가진다. 그러나, 세라믹이 가진 취성의 성질은 전기전자산업과 고온에서의 구조적 적용에의 넓은 적용을 제한한다. Ti 활성금속과 STS304를 IBAD 기술을 이용해서 동시에 증착시켜 STS304 스테인레스강에 Al_2O_3(알루미나)의 브레이징 접합강도에 어떤 영향을 미치는지 알아보았으며, 시험편들은 Ti 타겟과 Ti+ STS304 타겟 두 종류를 이용하여 두께를 변화시켜가며 증착하였다. 브레이징 접합을 위한 삽입금속으로는 일반적으로 사용되는 Ag-Cu 공정조성의 합금이 사용되었다. 브레이징 접합품의 강도는 Ag-Cu 삽입금속과 알루미나 사이의 반응층의 두께와 반응 생성물 조직에 의해 결정되며, 본 실험에서는 계면 반응의 메커니즘을 보다 구체화하고 계면 반응에 의한 경사기능성의 접합계면을 더욱 향상시키는 결과를 얻고자 한다.

Abstract Using a surface modification technique, ion beam assisted deposition (IBAD) of Ti thin film it becomes possible to prepare an active ceramic surface to braze Al_2O_3-STS304 with conventional Ag-Cu eutectic composition filler metal. Researches on bonding formations at interfaces of ceramic joints were mainly related on the development of filler metals to ceramic, the process parameters, and clarifications of reaction products. From the results, the reactive brazing is a very convenient technique compared to the conventional Mn-Mo method. However melting point of reactive filler is still higher than that of Ag-Cu eutectic and it forms the brittle inter metallic compound. Recently several new approaches are introduced to overcome the main shortcomings of the reactive metal brazing in ceramic-metal, metal vapor vacuum arc ion source was introduced to implant the reactive element directly into the ceramics surface, and sputter deposition with sputter etching for the deposition of active material.

Keywords : Brazing, Ceramic, Ion-beam Assisted Deposition, Ion Source, Interface structure

1. 서론

세라믹은 고온에서 뛰어난 내마모성, 내부식성을 가지기 때문에 산업적 응용에 있어서 널리 사용된다. 세라믹은 금속과 비교해서 고온에서 더 큰 강도를 가지고 있고, 더 낮은 열전도도 및 열팽창 계수를 가진다.[1] 그러나, 세라믹이 가진 취성의 성질은 전기전자산업과 고온에서의 구조적 적용에의 넓은 적용을 제한한다. 세라믹은 가공성과 신뢰성이 낮은 재료이므로 그것들의 개선을 위해서는 금속들과 함께 조합하여 사용하여야 한다. 금속에 세라믹을 접합하기 위해서 오랫동안 많은 연구들이 행해져왔다. 금속에 세라믹 접합의 가장 큰 문제점은 두 재료간의 서로 다른 원자 결합 특성에 있다.[2] 망간-몰리브덴 방법(Mn-Mo)은 세라믹 접합을 위해서 가장 널

*Corresponding Author : IL-Soo Park(TongMyong Univ.)
Tel: +82-51-629-1685 email: pis@tu.ac.kr
Received October 23, 2015 Revised November 18, 2015
Accepted December 4, 2015 Published December 31, 2015

리 사용되는 금속화 방법이다.[3]

그러나 Mn-Mo 법은 처리과정이 매우 복잡하다. 처리시간을 단축하고 접합 강도를 개선하기 위한 새롭고 신뢰성 있는 방법은 활성금속 브레이징 접합이다. 이 방법은 세라믹과 금속 접착기면 사이에 Ti, Hf, Zr과 같은 활성금속을 첨가하여 금속에 세라믹을 접합하는 처리방법이다. 그러나 Ti와 같은 활성금속은 일반적인 브레이징 삽입금속의 용융점을 증가시키고 유동성을 저하시킨다. 게다가 이러한 방법에 의한 브레이징 접합품은 Ti 활성금속이 과도한 계면 반응을 야기하기 때문에 접합 계면에 취성의 반응생성물을 만드는 결점을 가지고 있다.[4] 최근 다양한 표면개질 기술이 계면의 접착력과 강도를 개선하기 위해서 활용되고 있다.[5-7] 그러나, 다양한 PVD와 CVD 방법을 포함한 박막 기술과 활성원소의 주입과 같은 이온빔 기술들은 아직 고강도의 금속-세라믹 접합을 위한 뚜렷한 대안을 제시하지 못하고 있다.

따라서 Ti 활성금속과 STS304를 IBAD 기술을 이용해서 동시에 증착시켜 STS304 스테인레스강에 Al_2O_3 (알루미나)의 브레이징 접합강도에 어떤 영향을 미치는지 알아보았으며, 시험편들은 Ti 타겟과 Ti+ STS304 타겟 두 종류를 이용하여 두께를 변화시켜가며 증착하였다. 브레이징 접합을 위한 삽입금속으로는 일반적으로 사용되는 Ag-Cu 공정조성의 합금이 사용되었다. 또한 Ti 활성금속원소는 세라믹에 대한 Ag-Cu 삽입금속의 젖음성을 향상시켰다.[8] 브레이징 접합품의 강도는 Ag-Cu 삽입금속과 알루미나 사이의 반응층의 두께와 반응 생성물 조직에 의해 결정되며, 본 실험에서는 계면 반응의 메커니즘을 보다 구체화하고 계면 반응에 의한 경사기능성의 접합계면을 얻고자 한다.

2. 실험장치 및 방법

시험편은 상업적으로 사용되는 Al_2O_3 세라믹과 STS304가 접합 모재로써 사용되었으며, 세라믹은 외부지름 20 mm, 내부지름 11 mm, 두께 8 mm의 링 형태를 하고 있으며, SiC paper 에서부터 0.25 ㎛ 의 다이아몬드 파우더까지 순차적으로 연마되었다. Al_2O_3 시험편은 코팅 전 Ar이온 bombardment(충격) 처리되었다. 그리고 브레이징 접합하기 전 브레이징을 위한 활성재료로써 Ti 혹은 Ti+STS304가 IBAD(Ion Beam Assisted Deposition)기술로 알루미나 표면에 증착되었다. 증착변수인 진공도와 입력 power에 다른 최적의 증착을 모색하였으며, 피막재료에서는 큰 내마멸성이 요구되어 마모성과 경도의 조건을 고려하여 실험을 실시하였다. 그리고 밀착력 측정을 위하여 가장 적합한 Scratch test법을 활용하였다.알루미나 표면의 활성원소 증착 두께는 0.5~2.0 ㎛까지 증착시간을 제어함으로써 준비되었다. 알루미나 모재와 함께 접합되는 다른 재료로는 지름 18 mm, 두께 10 mm의 STS304 스테인레스강이 사용되었다. STS304는 100 ㎛ 두께의 Ag-Cu 삽입금속을 사용해서 준비된 알루미나 시험편에 브레이징 접합을 하였다. 브레이징 시간은 15분, 압력은 2.0×10^{-5} Torr, 브레이징 온도는 880~910℃까지 변화되었다.

Al_2O_3/STS304 브레이징 접합품의 미세구조 및 화학작용은 EDS(Energy Dispersive X-ray spectrometer)가 장착된 SEM(scanning electron microscopy)로 분석하였다. 그리고 보다 자세한 Al_2O_3와 Ag-Cu 삽입금속사이의 계면 반응층의 조사는 TEM(transmission electron)이 이용되었다.

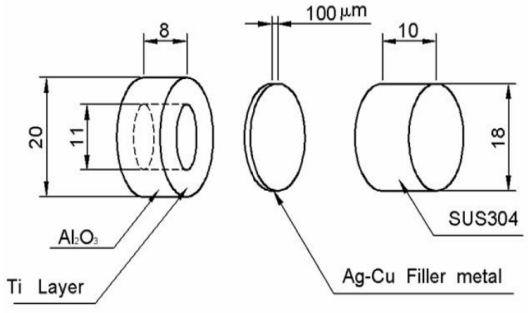


Fig. 1. Configurations and dimensions of specimen for brazing

3. 실험결과 및 고찰

3.1 표면개질 기술에 의한 접합강도

Ag-Cu 삽입금속은 알루미나를 포함한 세라믹 표면에 잘 젖지 않는다. 그러므로 세라믹 표면에 대한 삽입금속의 젖음성을 개선하기 위한 특별한 방법이 필요하다. IBAD는 이를 해결하기 위한 효과적인 표면개질 기술이다. Fig. 2.는 Ar이온 bombardment 전과 후의 Al_2O_3 표

면의 전자현미경 사진이다. IBAD 전에 Ar이온 bombardment는 증착률과 접착강도를 향상시키기 위해서 행하였다. 이온 bombardment 후 알루미나 표면상태는 Fig. 2.에서 잘 알 수 있다. 이온 bombardment는 세라믹 표면의 불순물들을 Ar 이온이 제거를 하는 효과 때문에 증착재료의 접착강도를 향상시켜 결국 접합품의 인장강도의 증가를 가져온다. 게다가 거칠어진 세라믹 표면은 Ti와 알루미나 사이에 접착을 위한 반응 면적의 증가를 의미한다.

접합강도에 대한 증착 두께의 영향을 조사하게 위해서 Ti 및 Ti+ STS304 혼합물은 0.5~2.0 ㎛까지 다양한 두께로 증착되었다. Fig. 3.은 주어진 브레이징 온도와 증착재료에서 증착 두께에 따른 접합강도의 변화를 나타내고 있다.

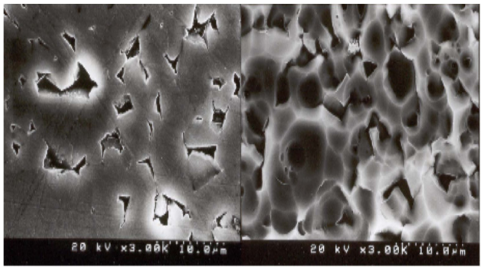


Fig. 2. Effects of Ar ion beam treatment on morphology of alumina

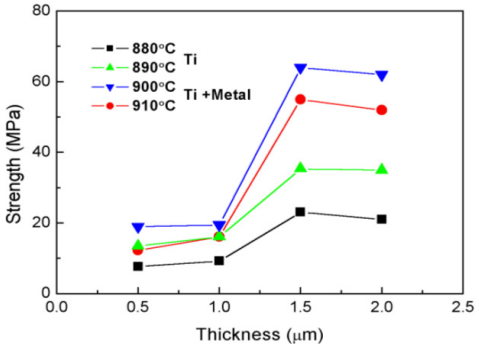


Fig. 3. Coating thickness effect joint strength

Ti+ STS304 재료가 증착된 시험편이 두께 1.5 ㎛, 브레이징 온도 900℃ 일 때 접합강도가 최대인 63 MPa을 나타내었다. 대부분의 시험 결과가 증착두께에 따른 강도의 변화는 비슷한 경향을 보였다. 접합 강도는 1.5 ㎛까지는 계속적으로 증가하였다. 이는 Ti 및 Ti+ STS304 코팅이 두께가 증가할수록 Ag-Cu와 알루미나 세라믹 사이의 계면 반응을 증가시키기 때문이다.

하지만 1.5 ㎛ 이후에는 활성금속에 의한 계면에서의 과도한 반응으로 인하여 접합 강도가 오히려 감소하게 된다. Ti+ STS304 재료가 증착된 접합품은 Ti만 증착된 것과 비교해서 약 25 %의 강도 상승효과를 가져왔다.

이것은 Ti+STS304 코팅중의 STS304 금속재료가 계면 반응에 있어서 중요한 역할을 하기 때문이다. 접합 계면층은 Fe_2Ti_4O 와 TiAl 반응생성물의 조직을 함유하고 있었다.

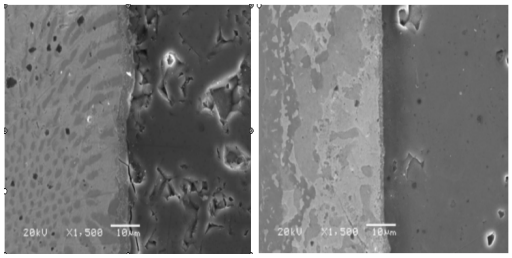
3.2 계면 반응

활성 브레이징은 활성금속과 세라믹의 반응으로 인한 세라믹 표면의 분해와 변화에 의존한다.[9] 계면층은 브레이징 과정 동안 Al_2O_3 와 브레이징 합금과의 복잡하고 다양한 반응에 의해 만들어진다. Al_2O_3 내의 산소와 반응하는 산화반응이 브레이징 합금 또는 Ti-브레이징 계면에서 일어나고, 이는 접합을 약하게 만든다. 하지만 산화티타늄은 삽입금속의 젖음성을 향상시킨다고 알려져 있다. Fig. 4.는 각각 1.5 ㎛, 2.0 ㎛의 Ti+ STS304 이 코팅된 시험편을 900℃에서 브레이징 후 세라믹과 삽입금속의 계면 절단면의 전자현미경 사진이다. Al_2O_3와 STS304의 0~1000℃사이에서 평균 열팽창 계수(Coefficient of thermal expansion, CTE)는 각각 약 8.8×10^{-6}/℃, 18.2×10^{-6}/℃ 이다. 그러므로 냉각과정에서 세라믹에 비해 더 큰 열팽창 계수를 가진 금속이 더 많이 수축되게 될 것이다. 이런 현상은 계면 부근의 세라믹 부분에 심각한 응력 집중을 야기한다. 이것이 Al_2O_3 부위에서의 파손과 Al_2O_3/STS304 접합 강도 저하의 주원인이 된다. 만약 계면이 경사진 기계적 물리적 성질을 가지게 된다면 Al_2O_3/STS304 접합 계면에서의 이런 파괴는 막을 수 있다.

Al_2O_3/STS304 접합계면을 따라 열팽창계수와 같은 물리적인 성질의 점진적인 변화는 열적 불일치(Thermal mismatch)를 줄이는 중요한 역할을 한다. Fig. 4(b).는 크랙을 수반하지 않은 성공적인 접합계면을 보여준다. 성공적인 접합계면은 Fig. 4(a). 와 같이 크랙을 수반하고 있는 낮은 접합강도를 나타내는 접합층들의 접합계면과 비교해서 훨씬 폭이 좁은 반응층을 가지고 있다. Fig. 4(b).와 같이 우수한 브레이징 접합의 반응층 폭은 1.5

㎛이하이다.

즉, 반응층의 두께를 감소시키기 위해서는 세라믹과 Ti 코팅 층 사이의 과도한 반응을 막아야만 한다. Ti/STS304 가 코팅된 재료에서의 이 STS304 금속재료는 계면 반응을 조절하는 역할을 하고 경사기능성을 가진 계면의 생성을 돕는다. 따라서 이 결과들에 대해서 TEM, EPMA, GXRD 그리고 EDS를 이용한 분석하였다.



(a) (b)

Fig. 4. Reaction layers in ceramic-filler metal interface

3.3 계면 분석

Fig. 5.는 브레이징 된 알루미나 계면에서의 TEM 분석결과를 나타낸 것이다. 계면의 TEM 사진에서 주위의 조직들을 분석한 그래프도 나타나져있다. 많은 Ti와 Fe를 구성원소를 포함한 반응 생성물은 세라믹 표면에 분포되어 있다.

이런 반응층은 주로 TiO, Ti_3Al, $CuTi_4O$ 그리고 Fe_2Ti_4O 등으로 구성되어있다. 이 결과는 Fig. 6.의 세라믹 표면에 코팅된 Ti와 알루미나의 반응으로 생긴 TiO_2와 같이 여러 가지 반응들에 의한 반응층의 GXRD 분석결과에 잘 나타나져있다. TiO_2 조직의 증가는 알루미나 세라믹에 대한 삽입금속의 젖음성이 증가 되었다는 것을 의미한다.

특히, Fe_2Ti_4O 화합물은 알루미나와 금속의 접합에서 중요한 역할을 한다. Ag 또는 Cu에 대한 Fe의 용해도는 각각 0.004, 1.5 wt.% 로 매우 낮다. 따라서 반응층에서의 Fe_2Ti_4O 화합물은 모재가 아니라 알루미나에 코팅된 금속으로부터 생성된 것으로 사료된다.

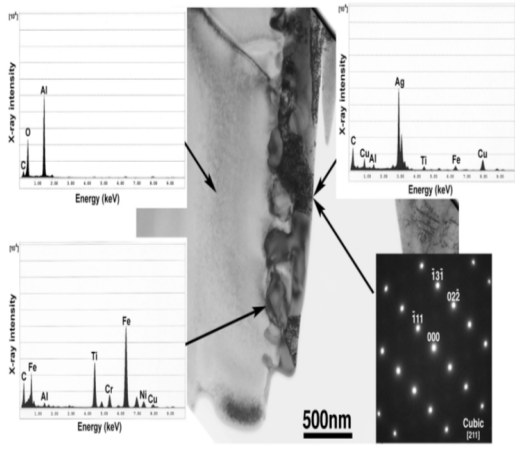


Fig. 5. TEM analysis in interface of brazed alumina

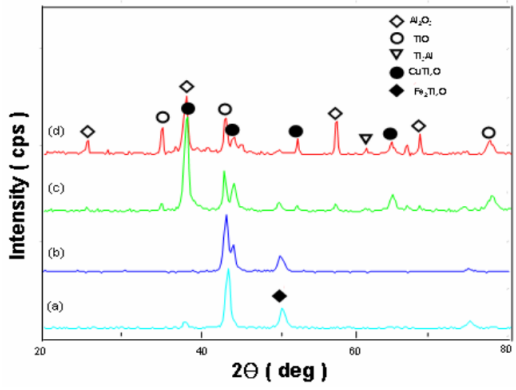


Fig. 6. GXRD images in reacted layers of Al_2O_3

Fig. 7.은 크랙이 존재하는 접합과 존재하지 않는 접합의 반응층에서 원소들의 분포를 EDS 분석에 의해 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 7.에서 Fe 와 Ti 원소 분포가 각각의 접합품에서 서로 다름을 관찰할 수 있다. 우수한 접합을 보인 삽입금속과 알루미나 사이의 계면에서 서서히 변화하는 분포를 보였지만, 접합이 불량한 반응층의 경계면에서 원소의 분포가 급격한 변화를 보이고 있다. 따라서 점진적으로 변하는 계면은 물리적, 기계적 성질 역시 점진적으로 변화함을 의미함으로 열팽창계수의 차이와 같은 열적 불일치를 감소시킬 수 있다. 계면의 Ti와 Fe 화합물들의 분포와 경사기능성의 계면은 브레이징 접합 강도에 중요한 영향을 미친다고 볼 수 있다.

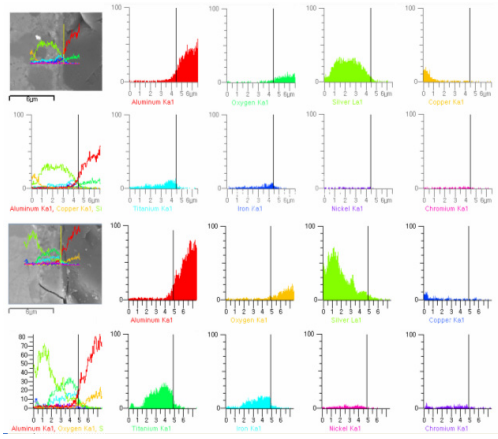


Fig. 7. Elements distributions in reaction layers

4. 결 론

Ag-Cu 삽입금속으로 Al_2O_3 세라믹과 STS304 스테인레스 강의 브레이징 접합공정이 IBAD 표면개질기술을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 새로운 세라믹/금속 브레이징 접합공정이 활성금속과 약 20%의 STS304 금속재료의 IBAD를 이용한 동시증착이 가능하고, 이 방법은 크기가 큰 생산물 처리에도 안정되었다.
2. 이온빔 스퍼터에 의한 세라믹 표면 처리와 IBAD에 의한 Ti와 STS304의 동시증착은 접착면적이 넓어지게 하고 표면을 깨끗이 만들고 세라믹표면에 Fe_2Ti_4O 과 TiAl 실드조직을 만들어 접합 강도를 약 25% 정도 증가 시켰다.
3. 브레이징 온도와 코팅 두께의 증가함에 따라 접합강도는 900℃까지 증가하였고 브레이징 온도 900℃, 코팅 두께 1.5 ㎛ 일 때 인장강도가 최대로 나타났다.
4. 브레이징 과정동안 접합 계면에 생성된 생성물은 주로 Ti 코팅으로 인한 $CuTi_4O$, TiO, Ti_3Al 조직과 금속재료 코팅으로 인한 Fe_2Ti_4O이다. Fe_2Ti_4O는 알루미나 브레이징 접합에 중요한 역할을 한다. 열적 불일치로 인해 발생하는 반응층의 크랙은 위의 반응들로 인해 제거 되었다. 그리고 크랙은 폭이 넓은 반응층을 가진 접합에서 쉽게 관찰되고 1.5 ㎛이하의 좁은 폭을 가진 접합에서는 거의 관찰되지 않았다.

References

[1] Abed, A., Jalham, I. S., and Hendry, A, "Wetting and reaction between β'-sialon, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti," J Ce. of the European ramic Society, Vol. 21, pp. 283-290, March, 2001.

[2] Lee, K. S., "Effect of Elastic Modulus Mismatch on the Contact Crack Initiation in Hard Ceramic Coating Layer," KSME International J., Vol. 17 No. 12, pp. 1928-193, January, 2003.

[3] Locatelli, M. R., Dalgleish, B. J., Nakashima, K., Tomsia, A. P., and Glaeser, A.M., "New Approaches to Joining Ceramics for High- Temperature Applications," J. of Ceramics International, pp. 313-322, May, 1996.

[4] Piekoszewski, J., Krajewski, A., Prokert, F., Senkara, J., Stanislawski, J, Walis, L., Werner, Z., and Wlonsinski, W., "Brazing of alumina ceramics modified by pulsed plasma beams combined with arc PVD treatment," J. of Vacuum, Vol. 70, pp. 307-31, August, 2003. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0042-207X(02)00660-7

[5] Samandi, M., Gudze, M., and Evans, P.,"Application of ion implantation to ceramic / metal joining," J. of Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Vol. B 127/128, pp. 669-672, July, 1997.

[6] Seo, D. W. and Lim, J. K,"Effect of Strain Rate and Temperature on Fracture Strength of Ceramic/Meta Joint Brazed with Ti-Ag-Cu Alloy," KSME International J., Vol. 16 No. 9, pp.1078-1083, December 2002,

[7] Wei, P., Li, J., and Chen, J.,"Titanium metallization of Si3N4 ceramics by molten salt reaction: coating microstructure and brazing property," J. of Thin Solid Films," Vol. 422, pp. 126-129, December, 2002. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0040-6090(02)00950-1

[8] Yoo, Y.C., Kim, J.H., and Park, K.,"Microstructural characterization of Al2O3/AISI 8650 steel joint brazed with Ag-Cu-Sn-Zr alloy," Materials Letters, Vol. 42, pp. 362-366, May, 2000. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0167-577X(99)00212-8

[9] Zhang, J.X., Chandel, R.S, and Seow, H.P.,"Effect of chromium on the interface and bond strength of metal-ceramic joints," J. of Materials Chemistry and Physics, Vol. 75, pp. 256-259, January, 2002. DOI: http://dx.doi.org/10.1016/S0254-0584(02)00072-X

박 일 수(Il-soo Park) **[정회원]**

- 1991년 2월 : 동아대학교 일반대학원 기계공학과 (공학석사)
- 1997년 2월 : 동아대학교 일반대학원 기계공학과 (공학박사)
- 1997년 3월 ~ 2001년 2월 : 동아대학교 생산기술연구소연구원
- 2001년 3월 ~ 현재 : 동명대학교 냉동공조공학과 교수

<관심분야>
생산 및 제어, 기계공학