금속과 세라믹의 접합기구와 접합강도

기 세 호* · 정 재 필* · 김 원 중*,†

*서울시립대학교 공과대학 신소재공학과

Bonding Mechanism and Strength of Metals to Ceramics

Se-Ho Kee*, Jae-Pil Jung* and Won-Joong Kim*,†

*Dept. of Materials Science and Engineering, University of Seoul, Seoul 130-743, Korea

†Corresponding author : wjkim@uos.ac.kr

(Received January 16, 2014 ; Accepted January 29, 2014)

Abstract

Bonding technology and bonding mechanism of metal to ceramic including brazing, diffusion bonding, friction welding and etc were reviewed in this study. Various factors should be considered from a bonding design step to acquire a good bonding joint because of a large difference between metal and ceramic in crystal lattice, coefficient of thermal expansion and various properties. In addition, metal and ceramic bonding technologies are constantly being developed according to precise components, multi-function and application to harsh environment. However, improvement of bonding properties and bonding reliability also should be accompanied. Bonding of ceramics, such as ZrO_2 , Ti_3AlC_2 and SiC , to metals like Ti-alloy, TiAl and steel were described in this paper.

Key Words : Active metal brazing, Ceramics, Bonding mechanism, Wettability, Residual stress

1. 서 론

금속과 세라믹은 각종 물성에서 많은 차이점을 가지고 있기 때문에, 접합을 위해서는 재료에 관한 폭넓은 지식과 신뢰성 설계의 기초를 필요로 한다. 세라믹은 고온에서 뛰어난 내부식성, 내마모성을 갖고 있어서 산업 전반에 걸쳐 많이 이용되고 있다. 금속에 비해 세라믹은 고온에서 더 큰 강도를 갖고 더 낮은 열전도도 및 열팽창 계수를 가지지만, 세라믹이 가진 취성은 전기전자산업과 고온에서의 구조적 적용에 제한을 받는다. 따라서 세라믹의 응용범위를 확대하기 위해서는 금속과 함께 조합하여 사용하여야 한다. 그 예로서는 세라믹 코팅, 세라믹 섬유를 이용한 복합재료의 제조 및 금속-세라믹 접합 등이 있다. 최근 다양한 표면개질 기술을 사용하여 세라믹 표면의 접착력과 강도를 개선하는 연구들도 진행되고 있다¹⁻³⁾. 그 중 금속과 세라믹의 접합은 응용 범위가 다양하여 많이 연구되고 있다.

금속과 세라믹의 접합 방법 중에서도 활성금속 브레

이징법은 강도, 신뢰성 및 대량생산성 등을 고려할 때, 실용화가 쉬운 접합법으로 알려져 있다. 이러한 금속과 세라믹의 접합에서 중간재로 사용되고 있는 브레이징 합금과 세라믹간의 젖음성 불량과 모재간의 열팽창 계수 차이에 따른 접합계면에서의 열응력 발생은 해결해야 하는 과제이다. 이에 따라 금속과 세라믹 접합계면의 특성을 비파괴 평가나 유한요소해석에 의한 시뮬레이션을 통하여 규명하려는 연구도 활발히 진행되고 있다⁴⁻⁶⁾. 비파괴 평가를 통한 방법은 다양한 형태 즉, 조건에 적합한 해석을 용이하게 수행할 수 있으므로, 파괴적인 방법의 단점을 보완할 수 있어서 효과적이다. 특히, 유한요소법을 적용할 경우에는 다양한 인자와 환경에 대해 신속적으로 적용하여 해석이 가능한 장점을 갖고 있다. 이러한 장점 때문에 최근에는 수치해석적 방법에 대한 많은 연구가 이루어지고 있다⁷⁻¹⁰⁾.

금속과 세라믹의 접합에 관한 연구는 과거의 접합 계면 반응 등과 같은 매크로 중심의 연구로부터 오늘날 초고분해능 전자현미경 관찰에 의한 원자배열의 직시와 조성분석, 광전자분광분석법과 오제 분석에 의한 원자

결합양식의 해석 등과 같은 마이크로 중심의 연구에 이르기까지 지속적으로 이루어져왔다¹¹⁻¹⁵⁾. 이에 따라 본 고에서는 금속과 세라믹의 접합 기구에 대해 알아보고, 최근의 연구 결과를 토대로 금속과 세라믹의 접합 방법에 대해서 기술하고자 한다.

2. 금속과 세라믹의 접합 기구

2.1 젖음성

금속과 세라믹간의 접합이 잘 이루어지기 위해서는 삽입되는 브레이징 합금의 젖음성이 좋아야 하며, 이는 브레이징 합금과 세라믹 고체와의 젖음각이 적어야함을 의미한다. 또한 접합 시에는 브레이징 합금의 유동성에 대한 구동력이 요구되고 있어 우수한 금속-세라믹 접합을 위해서는 다음의 식을 만족시켜야 한다.

$$\gamma_{SV} > \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \quad (1)$$

여기서, γ_{SV} 는 고상과 기상간의 계면에너지, γ_{LS} 은 액상과 고상간의 계면에너지, γ_{LV} 은 액상과 기상간의 계면에너지이다.

일반적인 브레이징 방법에서는 식 (1)을 만족시키기 위해서 브레이징 합금 내에 활성금속 Ti가 함유된 브레이징 합금을 주로 사용하고 있다. 적당한 양의 활성금속을 첨가하면 접합 시에 첨가된 활성금속이 세라믹 계면으로 편석되어 젖음각을 작게 하고, 유동성을 증가시킨다. 그러나 활성금속의 농도가 너무 높으면 브레이징 합금의 취성을 증가시키고, 액상온도가 높아져서 금속-세라믹 접합 시 사용되는 금속이나 세라믹의 재결정, 입도 성장 및 상변태 등을 유발하는 단점을 가지고 있다.

2.2 접합계면의 반응

접합계면은 원소의 분포상태로부터 Fig. 1과 같이 기계적으로 결합된 접합형태, 확산층이 형성된 접합형태, 반응층이 형성되는 접합형태의 세 종류로 분류될 수 있다. 금속과 금속, 세라믹과 세라믹의 접합에 비해 금속과 세라믹의 접합계면에서는 원자결합 형태의 차이로 인한 불연속부가 발생하게 된다. 따라서 금속과 세라믹이 직접적인 접촉을 이루기 위해서는 많은 양의 에너지가 필요하다. 일반적으로 세라믹과 용융된 액상금속의 젖음성은 세라믹과 금속의 결합력, 화학반응 및 표면에너지와 같은 화학적 적합성에 의해 결정되지만, 세라믹의 표면에너지가 금속과 세라믹의 접합계면에서의 에너지보다 작기 때문에 젖음성이 나쁘다. 이러한 젖음성을 좋게 하기 위해서는 금속과 세라믹의 접합계면에서의

Fig. 1 Joint forms in the ceramic-metal joint: (a) mechanically bonded, (b) forming a diffusion layer, (c) forming a reaction layer

에너지를 낮춰야 하는데, 이러한 방법 중의 하나가 계면에서의 화학반응을 이용하는 방법이다. 브레이징 합금에 존재하는 활성금속과 세라믹 사이에서의 화학반응에 의해 세라믹에서의 액상금속의 젖음성은 좋아진다고 알려져 있다¹⁶⁾. 이러한 금속과 세라믹의 접합계면에서의 반응물은 균일하게 형성될수록 접합체의 접합강도는 높아진다는 연구결과도 보고된 바 있다¹⁷⁾.

2.3 잔류응력

금속과 세라믹의 접합에서는 원자결합 형태의 차이에

Table 1 Thermal expansion coefficients of metals and ceramics.

Materials	Thermal expansion coefficient ($10^{-6}/K$)
Zirconia	10.5
Aluminium nitride	5.3
Alumina	7.1
Silicon carbide	2.77
Copper	17
Silver	18
Steel	13
Tin	23.4

의한 결합도 존재하지만, 열팽창계수의 차이에 의한 변형도 고려해야 한다. 일반적으로 금속은 Table 1에서와 같이 세라믹에 비해 열팽창계수가 훨씬 크기 때문에, 온도 변화에 따른 잔류응력이 크게 발생하게 된다.

발생된 잔류응력은 식 (2)와 같이 접합온도와 금속 및 세라믹의 열팽창계수의 곱에 비례한다.

$$\sigma \propto \Delta\alpha\Delta T \quad (2)$$

또한, 잔류응력은 접합부의 설계 및 브레이징 합금의 소성변형에 의한 잔류응력의 흡수 정도에 따라서도 달라진다. 잔류응력이 세라믹의 인장강도를 초과할 경우 파괴에 이르게 되므로 설계 시 주의해야 한다. 이러한 잔류응력을 최소화하기 위해서는 열팽창계수의 차이가 최소인 금속과 세라믹의 모재를 선택해야 하며, 금속 모재의 탄성계수 및 항복강도가 낮아 모재간의 열팽창계수 차이에 의해 발생하는 잔류응력을 금속의 변형을 통해 흡수할 수 있는 브레이징 합금을 선택해야 한다.

3. 금속과 세라믹의 접합 기술

3.1 메탈라이즈 브레이징법

메탈라이즈 브레이징법은 세라믹 표면에 금속층을 형성시킨 후에 브레이징 합금을 사용하여 접합하는 방법을 말한다. 금속층을 형성시키는 방법으로는, 금속간 화합물을 도포시키고 가열분해에 의하여 금속을 석출시켜 세라믹과 반응시키는 방법, 기상에서 금속을 석출시키는 방법, 증착이나 스퍼터링 등의 물리적 방법으로 도금시키는 방법 등이 있다. 가장 대표적인 방법으로는 Mo-Mn 법이 있다. 이 방법은 Mo 또는 Mo-Mn 분말을 유기용매에 바인더로 페이스트 상으로 만들어 산화물계 세라믹에 도포하고, 메탈라이징하여 브레이징하는 방법이다. Pimenta 등은 Ti를 메탈라이징하여 안정화

Fig. 2 SEM image at Ag-28Cu/ZrO₂ interface, wetting test at 820°C. Reaction layer and a dark sublayer closely to the ceramic surface¹⁸⁾

지르코니아(PSZ)와 Ti-6Al-4V를 820°C에서 접합하는 연구를 수행하였다¹⁸⁾. Fig. 2는 지르코니아와 브레이징 합금 간의 접합 계면을 보인 것이다. 지르코니아 표면을 Ti로 메탈라이징 한 후에 Ag-28Cu계 브레이징 합금을 사용하여 접합하였다. 메탈라이징 된 지르코니아의 표면에 Ti-O 화합물(TiO, Ti₂O₃, Ti₃O₅, TiO₂ 등)로 이루어진 검은 반응층(dark reaction sublayer)이 형성되어, 세라믹 표면의 젖음성을 향상시켜 양호한 접합을 이루었다고 보고하였다.

3.2 활성금속 브레이징법

활성금속 브레이징법은 신뢰도가 높고, 작은 제품을 경제성 있게 제조할 수 있을 뿐 아니라, 복잡한 형상의 제품을 한번의 작업으로 접합을 끝내야 하는 양산공정에 적합한 것으로 알려져 있다¹⁹⁾. Ni, Cu, Ag와 같은 연질 금속에 Ti, Zr 등의 IV족 활성금속을 적정량 첨가한 합금을 브레이징 합금으로 사용하여 진공 또는 불활성 분위기에서 직접 접합하는 방법이다. 브레이징 합금 중에 함유되어 있는 Ti, Zr 등의 활성금속이 세라믹과 반응하여 계면에 산화물, 질화물 혹은 탄화물을 형성하여 접합이 이루어진다. 또한 Ag, Cu 등은 중앙에 편석되어 연질층을 형성함으로써 응력 완화 효과를 가지므로 접합강도를 향상시킨다.

저자 등은 Ag-Cu-Sn-Ti계 브레이징 합금을 사용하여 치과용 임플란트에 사용되는 ZrO₂와 Ti-6Al-4V의 접합에 대한 연구를 수행하였다²⁰⁾. Fig. 3은 700~800°C에서 30분간 브레이징하여 접합된 지르코니아와 Ti-6Al-4V간의 접합계면을 나타낸 그림이다. 온도가 증가함에 따라 영역 1(CuTi 층)과 2(CuTi₃ 층)의 두께는 증가하는 반면, 영역 3(Cu rich)과 4(Ag rich)의 두

Fig. 3 SEM images of ZrO_2 /Filler metal/Ti alloy interface at, (A) 700°C, (B) 750°C, (C) 800°C for 30 min²⁰⁾

게는 감소하는 경향을 나타내었다. 이는 브레이징 온도가 증가함에 따라 브레이징 합금의 젖음성이 증가하여 Ti-6Al-4V의 계면에 잘 퍼짐과 동시에 영역 3과 4에 존재하는 Cu와 Ag가 영역 1과 2로 확산되어 CuTi나 CuTi₃ 등의 중간상을 형성하면서 결합하였기 때문이라고 판단된다. 접합부의 전단압축강도를 측정된 결과 평균 1477 MPa을 보여, 기존의 치과용 시멘트에 의한 강도보다 약 4배정도 높은 값을 보인다고 보고하였다.

3.3 확산 접합법

확산 접합법은 두 재료를 밀착시켜 접합면 사이에서 발생하는 원자의 확산을 이용하여 접합하는 방법이다. 접합 후의 열응력이나 변형이 적고, 조직 변화에 의한 재료의 열화가 적은 것이 특징이며, 동종 재료뿐만 아니라 성질이 상이한 이종재료의 접합 및 복잡한 형상의 접합이 가능하다. 금속을 거의 변형시키지 않는 응력 이하로 가압 가열하여 접합하는 방법과 금속의 변형이 일어나도록 가압 가열하여 접합하는 방법이 있다. 접합은 고온 크리프에 의한 소성변형, 원자들의 확산에 의한 보이드(void)의 소멸 및 입계이동의 3단계 과정을 통해 이루어진다. 확산 접합법에서는 진공분위기 제어, 접합재의 가열과 온도유지, 온도의 상승과 하강 시 발생하는 열응력의 감소 등이 접합에 중요한 요인이다. Cao 등은 TiAl intermetallic과 Ti₃AlC₂ 세라믹 간의 확산 접합에 관한 연구를 수행하였다²¹⁾. 브레이징 합금은 100μm 크기의 Ti 박판과 80μm 크기의 Ni 박판을 사용하였다. 접합은 920°C에서 60분간 수행한 결과 5개의 층으로 이루어진 반응영역이 형성되었다. 각각의

Fig. 4 (a) Representative interfacial microstructure of TiAl/Ti₃AlC₂ bonded joint and high magnification details of (b) Zone I and II, (c) Zone III and (d) Zone IV and V²¹⁾

Fig. 5 Effect of bonding temperature on shear strength of TiAl/Ti₃AlC₂ bonded joints²¹⁾

반응영역은 Fig. 4에서와 같이 Al, Ti 및 Ni를 기본으로 하여, Cr과 Nb이 첨가된 형태의 화합물로 구성되었다.

Fig. 5는 접합온도에 따른 TiAl/Ti₃AlC₂ 접합부의 전단강도를 보인 것이다. 접합온도가 증가할수록 전단강도는 증가하였으며, 최대 접합 강도는 920°C에서 151.6 MPa로 나타났다. 그러나 950°C 이상에서는 경도가 높은 중간상의 응집 및 성장과 반응 층에서의 열팽창 계수 차이로 인해 전단강도가 낮아진다고 보고하였다.

3.4 마찰 압접법

마찰 압접법은 금속과 세라믹을 가압하면서 회전시켜 그 마찰열로 가열하고, 일정온도에 도달하면 압력을 주어 접합하는 방법이다. Chen 등은 확산 접합법을 사용하여 SiC와 Ti-6Al-4V의 접합에 대한 연구를 보고하였다²²⁾. 브레이징 합금으로는 Al-15.5Sn-9.5Si-4.5Zn-

Fig. 6 Schematic diagram of the ultrasonic-assisted brazing process²²⁾

0.5Mg가 사용되었다. Fig. 6과 같이 Ti-6Al-4V 시편에 진폭 6μm, 주파수 20kHz의 초음파 진동을 620°C에서 4초간 가하고 시편을 15분간 유지시킨 후에 다시 4초간 초음파 진동을 가하여 접합을 수행하였다. 접합 후의 계면의 형상을 Fig. 7에 나타내었다. 접합부는 Al-rich 영역(black)과 Sn-rich 영역(white)으로 구성되었으며, Ti-6Al-4V 계면에는 중간상으로 Ti₇Al₅Si₁₂이 형성되어 결합 없이 접합되었다. 또한 접합부의 전단강도는 74.1~83.5 MPa로 나타났다.

3.5 레이저빔 용접법

레이저빔 용접법은 고밀도 에너지를 열원으로 이용하는 용접 방법으로써, 고출력 레이저로는 CO₂ 레이저와 Nd:YAG 레이저가 있다. 레이저는 열가공임에도 불구하고 빔의 크기를 작게 하여 높은 에너지밀도(10⁶ W/cm² 이상)를 얻을 수 있으므로 열 영향이 작고 작은 변형범위 내에서 용접을 할 수 있고 입력 에너지의 제어성이 좋아서 미세한 용접이 가능하다. M. Rohde 등은 고출력 CO₂-레이저빔(FEHA)을 이용한 알루미늄과 강의 접합에 대한 연구를 보고하였다²³⁾. 브레이징 합금으로는 AgCuTi foil이 사용되었다. 레이저빔으로 분당 20°C의

Fig. 7 Macroscopic morphology(LM) of the cross sections of SiC/Ti-6Al-4V joints filled with (a) AlSi and (b) AlSnSiZnMg alloys, microstructure(SEM) of the (c) SiC / AlSnSiZnMg / Ti-6Al-4V joint and the interfaces of the (d) Ti-6Al-4V side and (e) SiC side²²⁾

Fig. 8 Scanning electron micrograph of the cross-section of a laser joined steel (CK45) and ZTA ceramic using an AgCuTi braze filler²³⁾

속도로 950℃까지 가열하고, 5분간 유지시킨 후에 냉각시켰다. Fig. 8은 브레이징 후의 계면의 형상을 나타낸 그림이다. 각각의 계면에는 Ti, Cu, Al, O로 이루어진 반응층과 Ti, C, Fe로 이루어진 반응층이 형성되었고, 접합부의 중앙에는 Cu rich 영역(grey)과 Ag rich 영역(white)이 형성되어 양호하게 접합되었다.

4. 결 론

본 논문에서는 전자산업 및 패키징 분야에 다양하게 응용되고 있는 금속과 세라믹의 접합 기구와 접합 기술에 관하여 최근의 연구결과와 함께 소개하였다. 금속과 세라믹은 원자결합형태, 결정격자 및 각종 물성에 커다란 차이를 갖고 있기 때문에, 이들 간에 양호한 접합을 이루기 위해서는 접합 설계단계에서부터 여러 요인들을 함께 고려하여야 한다. 최근 세라믹 금속 부품의 정밀화, 사용환경의 극한상황 및 다양한 기능 요구에 따라 금속과 세라믹의 접합 기술이 지속적으로 개발되고 있다. 이를 뒷받침할 수 있는 접합부의 성능 개선과 함께 적용 제품의 신뢰성 향상에 대해서도 연구가 수반되어야 할 것이다.

후 기

이 논문은 2012년도 서울시립대학교 교내학술연구비에 의하여 연구되었음.

Reference

1. Hidemi Kato et al. : "Surface-activated supercooled liquid brazing", *Scripta Materialia*, **68-9** (2013), Pages 699-702
2. L. Ceja-Cardenas et al. : "Interfacial behavior in the brazing of silicon nitride joint using a Nb-foil

- interlayer", *Journal of Materials Processing Technology*, **213-3** (2013), 411-417
3. Z. Mirski, T. and Piwowarczyk : "Wettability of hardmetal surfaces prepared for brazing with various methods", *Archives of Civil and Mechanical Engineering*, **11-2** (2011), 411-419
4. H. S. Bang, H. S. Bang, Y. C. Kim and S. M. Joo : "Analysis of residual stress on AH32 butt joint by hybrid CO2 laser-GMA welding", *Nuclear Engineering and Design*, **114-3** (1989), 385-393
5. S. W. Han, J. S. Lee and S. I. Kim : "A Study on the Weld-Induced Deformation and Residual Stress Analysis at FPSO Moon Pool Structure", *Journal of the Society of Naval Architects of Korea*, **48-5** (2011), 473-478 (in Korean)
6. J. S. Lee, S. W. Han, S. H. Lee and S. I. Kim : "A Study on the Weld-induced Residual Stress Analysis at FPSO Moon Pool Structure", *Journal of KWJS*, **29-3** (2011), 326-331 (in Korean)
7. B. S. Yilbas, A.F.M. Arif and B.J. Abdul Aleem : "Laser welding of low carbon steel and thermal stress analysis", *Optics & Laser Technology*, **42-5** (2010), 760-768
8. T. K. Song, C. Y. Oh, J. S. Kim, Y. J. Kim, K. S. Lee and C. Y. Park : "The safe-end length effect on welding residual stresses in dissimilar metal welds of surge nozzles", *Engineering Fracture Mechanics*, **78-9** (2011), 1957-1975
9. J. S. Kim, J. S. Park and T. E. Jin : "Review on the International Joint Researches for Evaluation of Welding Residual Stresses" *Journal of the KWS*, **23-6** (2005), 8-17 (in Korean)
10. H. K. Jin, D. J. Lee and S. B. Shin : "Effect of Distance and Restraint Degree between Fillet and Butt Weldment on Residual Stress Redistribution at each Weldment" *Journal of the KWJS*, **28-3** (2010), 59-64 (in Korean)
11. N. Sobczak, M. Singh and R. Asthana : "High-temperature wettability measurements in metal/ceramic systems", *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 9-4, **5** (2005), 241-253
12. A. Abed, I. S. Jalham, A. Hendry : "Wetting and reaction between β -sialon, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti", *Journal of the European Ceramic Society*, **21-3** (2001), 283-290
13. N. Xiang, X. Z. Xin, J. Chen, B. Wei : "Metal-ceramic bond strength of Co-Cr alloy fabricated by selective laser melting", *Journal of Dentistry*, **40-6** (2012), 453-457
14. J. Pisarska, L. Żur and W. A. Pisarski : "Optical spectroscopy of Dy³⁺ ions in heavy metal lead-based glasses and glass-ceramics", *Journal of Molecular Structure*, **993-3** (2011), 160-166
15. M. Akbari, S. Buhl, C. Leinenbach, R. Spolenak and K. Wegener : "Thermomechanical analysis of residual stresses in brazed diamond metal joints using Raman spectroscopy and finite element simulation",

- Mechanics of Materials, **52** (2012), 69-77
16. Y. Zhang et al. : "Progress in Joining Ceramics to Metals", Journal of Iron and Steel Research, International, **13-2** (2006), 1-5
 17. A. K. Jadoon, B. Ralph and P. R. Hornsby : "Metal to ceramic joining via a metallic interlayer bonding technique", Journal of Materials Processing Technology, **152-3** (2004), 257-265
 18. J. S. Pimenta et al. : "Brazing of Metals to Zirconia Mechanically Metallized with Titanium", J. of the Braz. Soc. of Mech. Sci. & Eng., **1112-2** (2010) 468-474
 19. Y. V. Naidich et al. : "Liquid metal wettability and advanced ceramic brazing", Journal of the European Ceramic Society **28** (2008) 717-728
 20. S. H. Kee, S. Y. Park, Y. K. Heo, J. P. Jung and W. J. Kim : "Brazing characteristics of ZrO₂ and Ti-6Al-4V brazed joints with increasing temperature", The Journal of Korean Academy of Prosthodontics, **50-3** (2012) 170-176 (in korean)
 21. J. Cao, J. Liu, X. Song, X. Lin and J. Feng : "Diffusion bonding of TiAl intermetallic and Ti₃AlC₂ ceramic", Materials & Design, **56** (2014), 115-121
 22. X. Chen et al. : "Ultrasonic-assisted brazing of SiC ceramic to Ti-6Al-4V alloy using a novel AlSnSiZnMg filler metal", Materials Letters **105** (2013) 120-123
 23. M. Rohde, I. Sudmeyer, A. Urbanek and M. Torge : "Joining of alumina and steel by a laser supported brazing process", Ceramics International **35** (2009) 333-337

- 기세호
- 1976년생
- 서울시립대학교 대학원생(박사과정)
- 브레이징, LED 리드프레임, 전해도금
- e-mail : shkee@uos.ac.kr

- 정재필
- 1959년생
- 서울시립대학교 교수
- 마이크로접합, 전자패키징, 전해도금
- e-mail : jpjung@uos.ac.kr

- 김원중
- 1956년생
- 서울시립대학교 교수
- 금속 가공
- e-mail : wjkim@uos.ac.kr