

접합계면반응에 미치는 직류전원부하의 영향
Effect of applying a DC voltage on the interfacial reactions
at the zirconia to copper interface

김성진* 김인수* 오명훈* 최 환*

*금오공과대학교

ABSTRACT The joining of copper rod and zirconia tube was carried out in Ar gas atmosphere. There are two type of the joining. The one is the reaction bond consisting of Cu and zirconia was dominated by surface reaction with a undetectable very thin layer. It was found that copper elements were diffused to zirconia side, but that most of Zr^{4+} ions were not diffused to copper side. This result means application of a DC voltage to migrate oxygen to the copper/zirconia interface can oxidize metal at the copper /zirconia interface, and the bonding reaction between zirconia and copper oxide may occur. The other is the reaction bonding was dominated by interdiffusion with a very thick interface layer. This result means application of a DC voltage can reduce zirconia at the interface. The bonding reaction is to be an alloying between Zr and Cr.

1. 서론

본 연구와 관련된 zirconia 와 금속의 접합에 있어 용융금속에 의한 젖음성평가나 액상 및 고상금속과의 접합법은 여러가지 있었지만[1-3], 본 연구에서 검토되고 있는 zirconia의 산소이온 전도성을 이용한 접합법은 지금까지 수편만이 보고된 바 있으므로 그 접합기구에 대해서도 아직 명확하지 못한 점이 많다. [4-6] 그 외에 세라믹스의 이온전도성을 이용한 접합법으로서는 glass 또는 β - alumina 의 Na^+ 이온전도성을 이용한 field-assisted bonding법으로 불리는 직류전압인가법등이 알려져있다. [7-10]

안정화된 zirconia는 고온이 되면 산소이온도전성을 갖게 되며, 이러한 성질을 이용하여 산소센서로서 널리 이용되고 있다. 이 원리를 간략하게 설명해보면 zirconia 양단에 각각 다른 산소분압을 갖고 있다면 이 산소potential차에 해당하는 기전력이 생기게 된다[11]. 이런 성질로부터 반대로 외부에서 지르코니아양단에 직류전원을 부하하면 부하전압에 상응하는 산소potential이 생기도록 지르코니아내의 산소이온이 이동해야 한다는 것을 알 수 있다. 이와 같이 지르코니아를 산소이동장치로 이용하는 것이 본 연구의 기본원리가 된다.

실험원리에 대한 내용은 그림 1에 나타냈다. 금속과 zirconia계면에 직류전압을 부하하면 금속이 전자전도성이고 zirconia가 산소이온전도성이기 때문에 계면에서는 산소와 관련된 반응이 일어날 수 있다. 이 때 직류전압의 부하방법에 따라 그림 1에서 보는 바와 같이 a) 계면으로의 산소의 공급에 의한 계면금속의 산화반응이 기대되며, b) 계면에서의 산소의 제거반응으로 계면에서 zirconia의 환원이 기대된다. [12] 본 연구에서는 이와 같이 직류전원 부하에 의해 생기는 산화 및 환원반응을 이용해서 구리와 지르코니아를 접합하고, 접합부위에 대한 SEM관찰 및 EDX분석을 통해 전원부하방법의 차이에 따른 계면반응층의 변화에 대해 연구해 보았다.

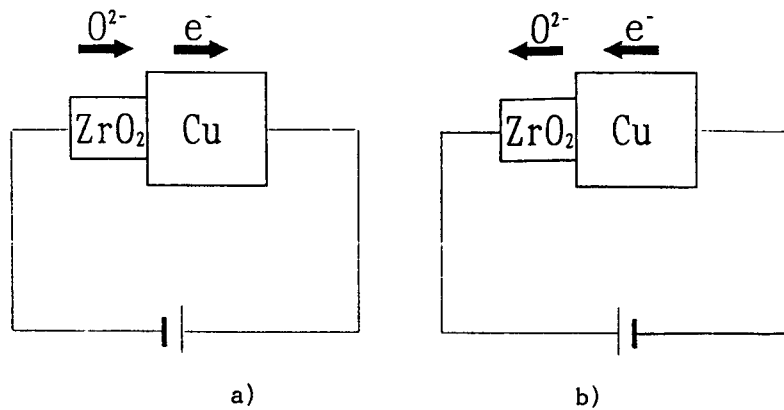


Fig.1 Explanatory figure of the principle in this study.

2. 본론

2.1 실험의 준비

실험에 사용된 금속은 13mmφ의 Cu봉이었으며, zirconia는 일본 Toyo사의 외경 12mmφ 내경 7mmφ인 튜브로 안정화제로 Y₂O₃가 첨가된 부분안정화 zirconia를 사용하였다.

접합은 튜브로중에서 시행하였으며 튜브의 양단은 실리콘고무 gasket을 사용하여 로내 분위기를 유지하였으며, 시편지지대 및 가압장치용 파이프는 스테인리스강을 사용하였다. 접합분 위기를 불활성으로 유지하기 위해 Ar개스를 공급하였으며, 접합계면에서의 균일한 접촉성을 유지하기 위해 가압용 스테인리스강 파이프를 이용하여 하중이 2-3 Kg의 추를 상부에서 가압파이프를 통해 부하되도록 설치하였다.

2.2. 하중과 개스유속의 영향

표 1은 그림 1의 a)방법에 의해 1000°C에서 접합한 것으로 직류전원부하조건의 변화에 따라 접합특성에 차이가 남을 알 수 있다. 표 1에서 #1의 경우는 #2, 3과 달리 하중을 부하하지 않은 상태에서의 접합으로 접합계면중에는 전혀 접합이 되지 않은 격리된 부위가 발달되고 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 실험에서와 같이 직류전원에 의한 접합인 경우에도 적절한 하중을 부하할 필요가 있음을 알 수 있다. 또한 표 1의 #3은 Ar 개스의 유속을 0.2 l/min으로 작게한 경우로서 Cu와 zirconia가 모두 회색을 띠고 있었으며 접합상태도 불량하였다. 이것은 튜브내의 분위기가 불활성분위기를 만족하지 못했기 때문에 형성된 Cu산화물의 생성에 기인한 것으로 생각된다.

Table 1. Some conditions for joining Cu rod to ZrO₂ tube.

#	rod	current(A)	time(min.)	load(Kg)	gas flow rate(l/min)	remarks
1	Cu	1.0	30	0	1	P, W
2	Cu	1.0	10	2	1	M
3	Cu	1.0	10	2	0.2	W

P: partially bonded, W: weakly bonded, M: medially bonded.
 Connection method: Cu (+)/ ZrO₂ (-)

상기한 조건에서 시험한 접합계중 밀착성이 양호한 계면주위를 관찰해본 결과 계면부근의 반응영역이 아주 작다는 것을 알 수 있었으며 계면의 상태는 비교적 양호하게 접합된 것으로 보여지지만 반응층은 발달하지 못한 것으로 나타났다.

2.3 전류부하방향과 반응층의 변화

표 2는 박편의 삽입금속을 계면위치에 놓고 접합했을 때의 각 조건변화에 따른 접합특성을 비교한 것으로 접합온도는 1000°C이며, 적층순서는 표 2의 #3을 예로 들면 Cu rod/Ag foil /Cu foil /zirconia tube의 순이었다.

Table 2. Some conditions for joining of Cu to ZrO₂ with insert metal.

#	metal	insert metals	current (A)	time (min.)	process	remarks
1	Cu	Ag	1.0	60	Ox	M
2	Cu	Ag	1.0	60	Rd	T
3	Cu	Ag/Cu	1.0	30	Ox	T
4	Cu	Ag/Cu	1.0	30	Rd	XT

M:medially bonded, T:tightly bonded. XT:most tightly bonded
[Ox]:oxidized, [Rd]:reduced.

표 2에서 알 수 있듯이 전원부하방향이 같을 경우, 단일 Ag금속을 삽입한 것에 비해 Ag와 Cu를 겹쳐서 삽입한 것이 보다 접합계면의 밀착성이 뛰어났다. 따라서 Ag/Cu이중으로 중간층을 삽입할 경우가 접합강도가 우수할 것으로 예상되므로 이경우를 표의 remarks란에 T혹은 XT로 표현했다.

표 2의 #2, #4의 경우는 표 1 혹은 표 2의 #1, #3에서의 접합방법과 달리 전류부하 방향을 반대로 한 것으로 zirconia의 환원반응을 이용한 확산접합을 시도한 것으로 밀착성이 우수하며 계면반응층이 산화반응에 비해 크게 발달된 것으로 나타났다.

그림 2의 a)는 표 2의 #3조건으로 접합한 계면 주위의 Cu와 Zr의 성분 프로파일을 나타낸 것이며 b)는 표 2의 #4의 조건으로 접합한 시편에 대한 Cu의 프로파일을 나타낸 것이다. 두 그림에서 보듯이 환원반응에 의해 접합된 b)의 경우가 fluctuation이 심한 계면반응 부위의 폭이 상당히 더 크다는 것을 알 수 있다.

지금까지의 결과를 비교해 보면 직류전원 부하에 의해 금속과 zirconia를 접합할 경우 계면 접촉을 좋게 하기 위해 불활성 분위기에서 적당한 하중을 부하해야 한다. 또한 계면반응을 유형별로 나누어 보면, Cu의 산화에 의한 접합은 계면부위의 폭이 아주 작지만 zirconia의 환원에 의한 합금현상을 이용한 접합은 반응폭이 아주 크며 접합강도도 전자에 비해 훨씬 큰 것으로 나타났다. 이것은 전자의 경우 1000°C정도의 온도에서는 Cu산화로 형성된 Cu산화물과 zirconia간의 확산이 곤란하게 되어 반응물형성층이 얇게 형성되었기 때문이며, 후자의 경우는 Cu와 환원반응으로 형성된 Zr의 상호확산이 용이하게 이루어져서 두꺼운 합금층이 형성되었기 때문이라고 생각된다.

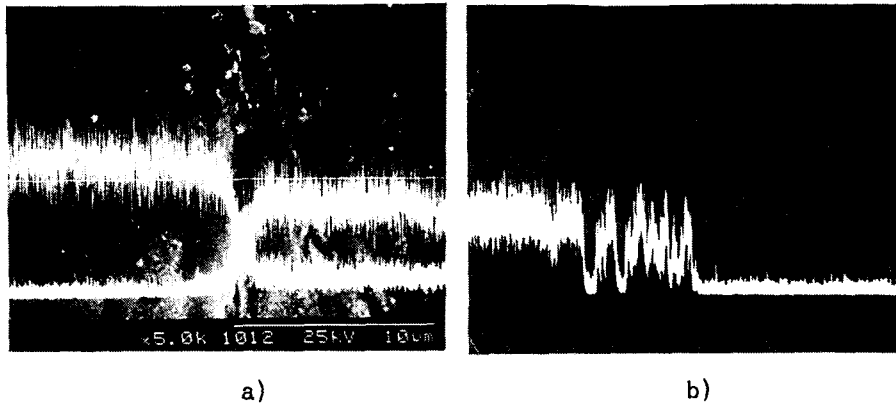


Fig. 2 Component profiles of Cu sheet and zirconia interface.
Joining conditon : [a):Table 2-#3,b):Table 2-#4]

3. 결론

직류전원 부하에 의한 zirconia와 Cu간의 접합을 행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 직류전원부하에 의해 접합할 경우 반응계면은 통전에 의해 이루어 지므로 두소재간의 밀착성을 주기위해 반듯이 하중을 부하해야 하며 본실험의 경우는 $3\text{Kg}/\text{cm}^2$ 정도면 충분한 것으로 나타났으며, 불화성분위기를 유지하기 위해 Ar개스도 1 liter/min는 주입해야만 밀착성이 우수한 접합면을 얻을 수 있다.
2. 접합부위의 계면생성층은 Cu산화물과 zirconia로 이루어진 경우와 Cu와 Zr의 합금층형성에 의한 경우의 두가지이었으며 전자에 비해 후자의 경우가 접합 계면층이 훨씬 두껍게 발달된 것으로 나타났으며 이것은 생성물의 종류에 따른 동일온도에서의 확산속도에 기인한 것으로 생각된다.

4.참 고 문 헌

1. S. Morozumi, M. Kikuchi, K. Saito and S. Mukaiyama: ISIJ Int., 30, (1990)P. 1066
2. M. Ueki, M. Naka and I. Okamoto : J. Mater. Sci., 23, (1988)P. 2983
3. T. Yamane, Y. Minamino, K. Hirao and H. Ohnishi: J. Mater. Sci., 21, (1986) P. 4227
4. Y. Arata, A. Ohmori and S. Sano : Trans. JWRI, 15, 387, 1986. 5, (1986)P. 387
5. K. Nogi, H. Takeda and K. Ogino : Mater. Trans., JIM, 31, (1990)P. 83
6. K. Nogi, H. Takeda and K. Ogino : ISIJ Int., 30, (1990)P. 1092
7. B. Dunn : J. Am. Ceram. Soc., 62, (1979)P. 545
8. G. Wallis : J. Am. Ceram. Soc., 53, (1970)P. 563
9. P. B. Denee : J. Appl. Phys., 40, (1959)P. 5396
10. M. P. Borom : J. Am. Ceram. Soc., 56, (1973)P. 254
11. G. Wallis and D. I. Pomerantz : J. Appl. Phys., 40, (1989)P. 3946
12. K. Nogi, K. Oishi and Ogino : Mater. Trans., JIM, (1989)P. 137