

알루미나/니켈크롬강 접합체의 미세조직 및 접합강도에 미치는 Ag-Cu-Zr-X 브레이징 합금성분의 영향

김종현* · 유연철*

(1998년 6월 15일 접수)

Effect of the Alloying Elements in Ag-Cu-Zr-X Brazing Alloy on the Microstructure and the Bond Strength of Al₂O₃/Ni-Cr Steel Brazed Joint

Jong-Heon Kim and Yeon-Chul Yoo

Abstract

The effect of alloying elements of Ag-Cu-Zr-X brazing alloy on the microstructure and the bond strength of Al₂O₃/Ni-Cr brazed steel joint was investigated. The reaction layer, ZrO₂ (a=5.146 Å, b=5.213 Å, c=5.311 Å) was formed at the interface of Al₂O₃/Ni-Cr steel joint by the redox reaction between alumina and Zr. The addition of Sn and Al to the Ag-Cu-Zr brazing alloy gave rise to changes in the thickness of the reaction product layer and the morphology of the brazement. Sn caused the segregation of Zr towards the alumina surface in the molten brazing alloy. Since the activity of Zr was decreased by Al, the ZrO₂ layer formed at the Ag-Cu-Zr-Al alloy was thinner than that of ZrO₂ formed at the Ag-Cu-Zr-Sn alloy. The fracture shear strength was strongly dependent on the microstructure of the brazement. Brazing with Ag-Cu-Zr-Sn alloy resulted in a better bond strength than with Ag-Cu-Zr or Ag-Cu-Zr-Al alloy.

Key Words : Brazing, Bond Strength, Ag-Cu-Zr-X Brazing Alloy, Interfacial reaction, Alumina, Ni-Cr Steel

1. 서 론

활성금속 브레이징에서는 세라믹과 브레이징 합금간의 산화환원반응에 의한 계면생성물 뿐만 아니라 접합대상금속이나 브레이징 합금의 성분이 관여된 2차적인 화합물도 계면에 존재해서 혼합 또는 다층구조의 계면생성물이 형성될 수 있다.⁽¹⁻²⁾ 또 브레이징 합금성분에 따라서 계면 생성물은 물론 브레이징 영역의 특성도 달라지고 이 브레이

징 영역의 특성 역시 접합체 물성에 매우 큰 영향을 주기 때문에 브레이징 합금 성분에 따른 계면특성변화를 고찰해 보는 것은 중요하다. 기존의 연구⁽³⁾에서 새로운 조성의 Ag-Cu-Zr 합금으로 브레이징하여 계면생성물의 구멍 및 미세조직을 관찰한 결과 반응생성물은 알루미늄과 활성금속원소, Zr 간의 산화환원반응에 의한 단일 계면생성물(ZrO₂)이 형성되는 것으로 밝혀졌다. 그러나 ZrO₂의 형성정도는 브레이징 합금내에서 Zr의 활동도 즉 계면에 편

* 인하대학교 금속공학과

석하는 Zr 의 양과 직결되며 Zr이 Cu와 반응하여 화합물을 형성하는 정도와도 상관관계가 있다. 브레이징 영역내 형성되는 화합물들의 중요성은 그 형성이 계면반응정도와 무관하지 않고 동시에 화합물의 형상과 분포에 따라 계면에서의 응력분포 및 외부의 응력을 감당하는 능력이 달라진다는 데에 있다. 일례로 Cu-Ti 계 합금에서는 Ti의 함량이 많으면 Cu-Ti 계 금속간 화합물이 다량 형성되어 계면이 취약해지는 것으로 알려져 있다.⁽⁴⁾ 이러한 이유 때문에 활성금속이 반응할 수 있는 최저 온도까지 브레이징 합금의 용점을 낮추면서 계면반응을 조절하기 위해 브레이징 합금에 제 3 원소를 첨가하여 제조한 4 원계 합금이 사용되고 있다.⁽⁵⁻⁷⁾ 현재 활성브레이징 합금에 첨가되는 주 원소들은 Sn, In, Al, Ni, Mo 등으로서 활성원소의 활동도를 저하시키지 않고 브레이징 합금의 용점을 상승시키지 않는 범위내에서 첨가된다. 그러나 이들 연구는 합금원소 첨가시 브레이징 합금의 젖음성 거동 및 강도평가등에 초점을 두고 있으나 이 첨가원소들이 계면반응 및 미세조직에 미치는 영향등은 명확하게 구명되어 있지 않다. 따라서 본 연구에서 계면반응에 대한 결과를 토대로 $(Ag_{72}Cu_{28})_{95}Zr_5$ 합금조성에 제 3의 합금원소를 첨가해서 브레이징시 계면생성물의 형상 및 미세조직 변화와 접합강도간의 상관관계를 조사함으로써 합금원소 첨가에 의한 계면 미세조직 제어방안을 연구하였다.

2. 실험방법

접합재료는 99.9% $\alpha-Al_2O_3$ ($\phi 14 \times 5t$ mm²)와 Ni-Cr 강($\phi 12 \times 8t$ mm²)이며 브레이징 합금은 $(Ag_{72}Cu_{28})_{95}Zr_5$ 합금(wt. %)-(BZR 5로 명명)을 기본 조성으로 하여 여기에 각각 5 wt. %의 Sn과 Al을 첨가한 $[(Ag_{72}Cu_{28})_{95}Zr_5]_{95}Sn_5$ (BZS 55로 명명), $[(Ag_{72}Cu_{28})_{95}Zr_5]_{95}Al_5$ (BZA 55로 명명) 합금을 제조하였으며 다시 Zr의 함량을 2 wt. %로 줄이고 Sn을 5 wt. % 다시 첨가한 $[(Ag_{72}Cu_{28})_{95}Zr_2]_{95}Sn_5$ (BZS 25로 명명) 등 4 종류의 합금을 제조하였다. 브레이징 합금은 진공 고주파용해로 제작한 후 저속절단기를 사용하여 150~200 μm 의 두께로 잘라서 연마하여 사용하였다. 모든 접합시료는 사포 # 1500까지 기계적 연마를 통해 일정한 조도를 얻은 후 아세톤에 침적시켜 초음파로 세척하였다.

접합계면의 관찰 및 합금종류에 따른 반응생성물의 조사는 SEM(JEOL JXA 840A)으로 하였으며 시차열분석기를 이용하여 브레이징 합금의 특성을 분석하였다. 세 합

금의 젖음성 거동을 관찰하기 위해 $30 \times 30 \times 0.635$ mm³의 알루미늄 기판위에 $7 \times 7 \times 3$ mm³ 고 절단된 각 합금을 놓고 950℃에서 30분간 유지한 후 퍼짐정도를 조사하였다. 접합강도는 전단시험(single shear)을 통해 측정하였으며 이 결과로 부터 미세조직과의 상관관계를 구명하였다. 접합강도는 3회 이상 측정하여 평균값을 취하였고 그 파단면을 SEM으로 관찰하여 파괴형태 및 파단면의 조직학적 특성을 구명하였다.

3. 실험결과 및 고찰

브레이즈의 미세조직 변화

Fig. 1~3은 900℃ 30분의 조건에서 각각 BZR 5, BZA 55, BZS 55 합금으로 브레이징한 알루미늄/니켈크롬강 접합계면의 주사전자현미경 사진 및 X-ray 원소

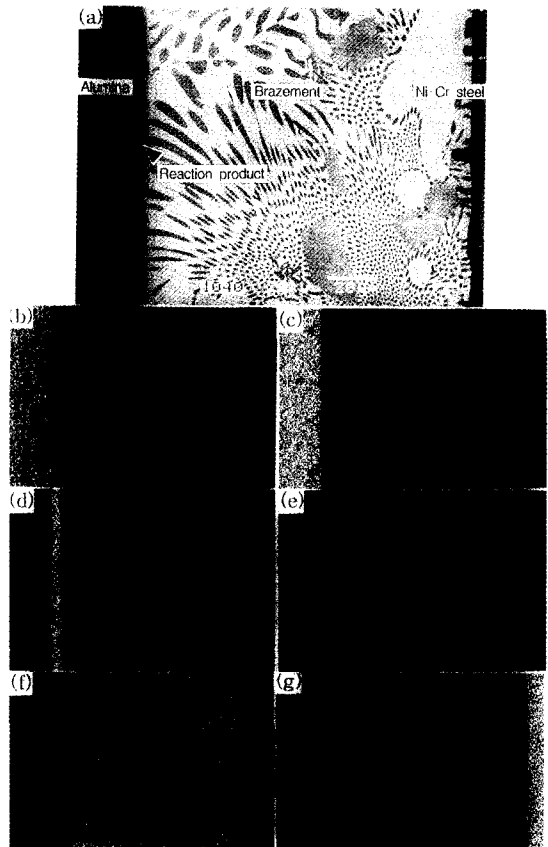


Fig. 1 (a) SEM micrograph and the compositional maps of (b) O, (c) Al, (d) Zr, (e) Cu, (f) Ag and (g) Fe for the Al_2O_3 /Ni-Cr steel joint brazed with BZR 5 alloy at 925 °C for 30min

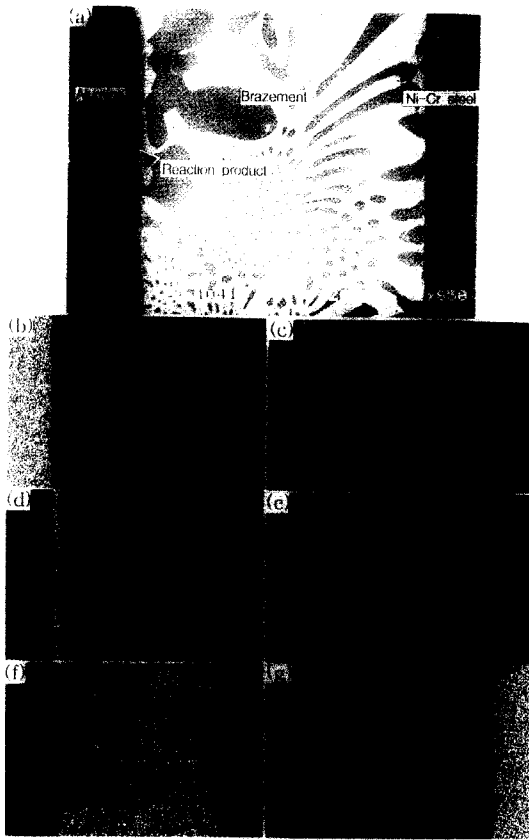


Fig. 2 (a) SEM micrograph and the compositional maps of (b) Al, (c) O, (d) Zr, (e) Cu, (f) Ag and (g) Fe for the Al_2O_3 /Ni-Cr steel joint brazed with BZS 55 alloy at 925°C for 30min

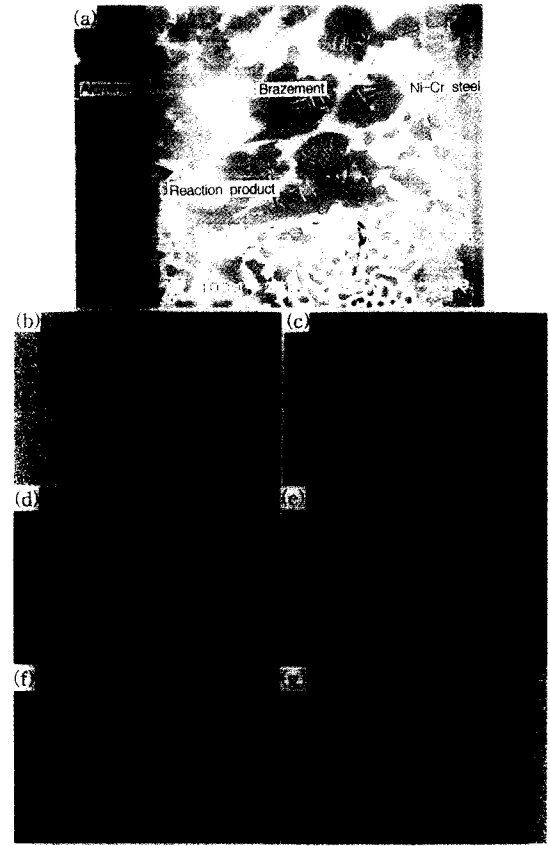


Fig. 3 (a) SEM micrograph and the compositional maps of (b) Al, (c) O, (d) Zr, (e) Cu, (f) Ag and (g) Fe for the Al_2O_3 /Ni-Cr steel joint brazed with BZA 55 alloy at 925°C for 30min

mapping 결과이다. 합금원소의 첨가에 따른 Zr의 거동은 브레이즈내의 조직적 변화에서 분명하게 나타나는데 그림에서 알 수 있듯이 사용된 브레이징 합금에 따라서 브레이징 영역내 Ag-Cu 공정조직이 달라졌음을 알 수 있다. Fig. 1은 BZR 5로 브레이징한 경우로써 반응층의 주 구성원소는 Zr 및 O임을 알 수 있으며 약간의 Ag가 포함되어 있는데 이는 기준에 보고⁽³⁾한 것처럼 monoclinic 구조의 ZrO_2 층이다. 브레이징 영역내 Cu와 Zr을 함유하고 있는 조대한 화합물은 tetragonal 구조의 $CuZr_2$ 인 것으로 분석되었다. 이 화합물들은 브레이즈내에 존재하므로 응력완화능을 변화시킬 것이기 때문에 Zr 계 브레이징 합금의 효율적인 활용을 위해서는 그 분포를 제어하는 것이 매우 중요하며 이는 제 3 원소를 첨가함으로써 그 방향을 제시할 수 있다.

Sn이 첨가된 BZS 55 합금으로 브레이징한 접합체에

대한 주사전자현미경 조직 및 원소분포를 Fig. 2에 나타내었다. BZR 5 합금으로 브레이징한 경우와는 달리 브레이징 영역내에서 화합물은 관찰되지 않았으며 이로 인해 Ag-Cu 공정조직에 가까운 브레이즈 조직이 얻어졌다. 즉 브레이징 합금중의 Cu가 화합물 형성에 참여하지 않기 때문에 BZR 5 합금으로 브레이징한 경우에 비해 Cu 상(相)의 분율이 증가한 것이다. 그러나 Fig. 3에서 알 수 있듯이 BZA 55 합금으로 브레이징한 접합체에서는 브레이즈의 조직이 앞의 두 경우와는 다르게 매우 복잡하게 형성되어 있다. 우선 브레이즈내에 다양으로 형성되어 있는 불규칙한 형상의 화합물은 원소분포로 보아 Zr, Al, Cu가 주구성원소임을 알 수 있다. 즉 Al 첨가에 의해 활동도가 감소된 Zr이 브레이징 합금내에서 화합물 형성에 참여했음을 알 수 있다. 이때 Zr을 함유한 화합물들은 주로 니켈크롬강쪽에 집중되어 있는데 이는 이 화합물의 밀도

가 상대적으로 낮아서 브레이징 공정중 부력에 의해 상승했기 때문인 것으로 판단된다. 또한 브레이징 합금/니켈 크롬강 계면에서 관찰되는 얇은 Zr의 편석층은 브레이징 합금내 잉여의 Zr이 금속쪽으로 편석하여 Fe 와 반응하여 생성된 층인 것으로 판단된다.

브레이즈의 이러한 조직적 변화는 Sn 및 Al 첨가로 인한 Zr 활동도의 변화가 Zr의 계면편석량에 영향을 주어서 반응층의 두께는 물론 브레이징 영역내 형성된 Zr 계 화합물의 양과 분포도 달라진 것이다. 일반적으로 활성금속 브레이징합금에 제 3 첨가원소를 첨가하는 목적은 합금의 젖음성 감소 및 용점의 상승이 없는 범위내에서 활성금속의 활동도를 높여 적은 활성금속의 첨가량으로 우수한 계면강도를 얻으면서 취약한 금속간 화합물의 생성을 줄이기 위한 것이다. 마찬가지로 본 접합시스템에서 Ag-Cu-Zr 합금에 Sn의 첨가가 브레이징 영역내 $CuZr_2$ 화합물의 형성을 억제하고 Zr의 활동도를 증가시키는 것으로 나타났기 때문에 화합물의 분포는 브레이징 합금의 성분조절에 의해 충분히 제어될 수 있다. 이로부터 화합물의 분포와 접합강도간의 상관관계를 구명한다면 접합체 물성제어를 위한 자료로써 활용될 수 있다.

브레이징 합금에 따른 접합강도의 변화 및 파괴형태

Fig. 4는 BZS 55 와 BZA 55 및 와 Zr의 함량을 2 wt. % 로 줄인 BZS 25 두 종류의 합금을 사용하여 진공브레이징한 접합체의 브레이징 온도에 따른 전단접합강도의 변화를 나타낸 것이다. BZS 55 합금으로 브레이징한 경우 브레이징 온도 900℃ 까지 알루미늄 접합체로서는 상당히 높은 강도값인 120 MPa 이상을 나타내었으며 925℃ 의 조건에서 178.3 MPa의 최고값을 보인 후 950℃ 에서 31.4 MPa 로 급격히 감소하였다. 파괴형태는 875℃ 접합체에서는 일부 계면파괴와 함께 세라믹 내부로 균열이 계면에 수직 및 수평으로 다양하게 발생하였다. 이러한 현상은 900℃ 조건의 접합체에서 유사하게 일어났으나 최고 강도를 나타낸 925℃ 브레이징 접합체에서는 약간의 세라믹의 파괴가 수반되었으나 대부분은 계면에서 파괴 일어나는 고강도 계면분리형 파괴를 나타내었다. 계면분리형 파괴는 세라믹 모재에서 파괴되는 경우에 비해 접합강도의 신뢰성을 높일 수 있다는 측면에서 주목할 만하다. 그러나 950℃에서 브레이징한 경우 31.4 MPa의 매우 낮은 강도를 보였고 파괴도 비록 계면에서 일어났으나 큰 하중에 의한 계면파괴라기 보다는 계면분리에 가까운 양상을 나타내었다. 이는 계면에 외부의 응력을 견디지

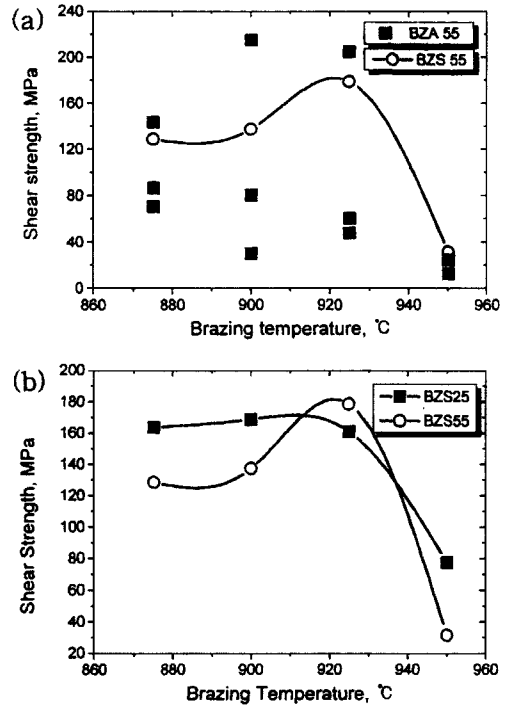


Fig. 4 Plot of the brazing temperature versus the fracture shear strength of the $Al_2O_3/Ni-Cr$ joints brazed with BZS 55 and BZS 25 alloys

못할 만큼 열응력이 크게 존재하거나 반응생성물층이 과잉성장하여 계면이 취약해졌기 때문으로 판단된다. 즉 성질이 상이한 두 재료의 접합계면에서 양립성을 부여할 수 있는 반응생성물이 형성됨에 따라 강한 계면접합을 얻을 수 있으나 과도하게 성장하면 열응력을 소성변형등으로 흡수하지 못하며 또한 반응층에 대한 브레이징 합금의 젖음성이 나빠기 때문에 응력집중에 의한 계면파괴현상이 일어나는 것으로 판단된다. 즉 세라믹과 반응층의 계면뿐만 아니라 계면화학반응의 결과로 인해 새로이 형성된 반응생성물의 두께와 반응층/브레이즈의 계면강도 역시 접합강도를 결정하는 매우 중요한 인자임을 알 수 있다.

Al이 첨가된 BZA 55 합금으로 브레이징한 접합체는 브레이징 온도에 상관없이 대부분 잔류응력에 의한 파괴 형태를 보임으로서 전체적으로 강도의 산란정도가 크게 나타났다. 이러한 양상은 브레이즈내에 불규칙한 $CuZr_2$ 계 화합물로 인해 브레이즈의 응력완화능이 크게 저하했기 때문으로 판단된다. 그러나 데이터의 산란이 있기는 하지만 접합강도가 고온구간에서 높게 나타난다는 것은

BZA 55 합금으로 브레이징하는 경우 우수한 계면특성을 얻기 위해서는 다른 합금에 비해 높은 브레이징 온도가 필요하다 하는 것이며 다시 말하면 높은 접합강도를 얻기 위해 요구되는 계면반응 및 미세조직이 상대적으로 다른 합금계에 비해 높은 온도에서 얻어진다는 것이다. 일반적으로는 얇은 두께의 반응층을 갖는 접합체가 고강도를 나타내는 것으로 알려져 있다. 그러나 BZA 55 합금으로 브레이징하는 경우에는 저온에서 반응층은 얇게 형성되지만 반대로 브레이징 영역내 Zr 관련 화합물의 다량 형성에 의한 열응력 완화능 저하가 잔류응력파괴를 유발하여 강도값에 매우 큰 산란을 가져온 것으로 판단된다.

한편 Sn이 첨가된 합금(BZS 55)으로 브레이징한 경우 반응층의 두께가 비교적 두꺼운 6.0~7.5 μm 범위로 BZA 55 합금의 경우에 비해 두껍게 형성되었으나 전체적으로 강도는 높은 값을 나타내었다. 이러한 결과는 전술한 것처럼 ZrO_2 는 비교적 인성이 우수하기 때문에 반응층 두께 증가가 접합강도에 미치는 악영향보다는 브레이징내 CuZr_2 화합물의 면적분을 감소에 의한 열응력 완화능 상승효과가 우세하여서 세 종류의 접합체중 BZS 55 합금에 의한 접합체가 가장 높은 강도를 나타낸 것으로 판단된다. 결론적으로 Ag-Cu-Zr-Sn 합금으로 브레이징한 경우 가장 우수한 접합강도를 나타내었기 때문에 Sn은 본 브레이징 합금의 특성을 향상시킬 수 있는 효과적인 첨가원소임을 알 수 있었다. 이러한 결과를 바탕으로 Zr의 함량을 감소시키면서 계면특성이 저하하지 않는다면 보다 우수한 합금개발이 가능할 것으로 판단되어 Zr을 2 wt. %로 줄이고 Sn을 5 wt. % 첨가한 새로운 조성의 합금(BZS

25로 명명)을 제조하였다. 그림 4(b)는 BZS 25 합금으로 브레이징한 접합체의 전단강도값을 BZS 55의 경우와 비교한 결과이다. BZS 25 합금으로 브레이징한 접합체의 최고 강도값은 168.5 MPa로 BZS 55 합금으로 브레이징한 경우에 비해 약 10 MPa 정도 저하했으나 925 $^{\circ}\text{C}$ 까지는 브레이징 온도에 따른 접합강도의 변화가 크지 않았는데 이는 비록 반응층의 두께는 증가하였으나 브레이징 영역의 특성은 거의 변화하지 않았기 때문이다. 즉 브레이징내 화합물이 거의 존재하지 않기 때문에 연성이 변하지 않기 때문에 약 4.5~6.5 μm 정도의 반응층 두께 변화는 접합강도에 큰 영향을 끼치지 않는 것으로 판단된다. 950 $^{\circ}\text{C}$ 에서 브레이징한 경우에는 BZS 55 합금으로 브레이징한 경우와 유사하게 77.4 MPa로 접합강도가 급격히 감소하였으나 파괴양상은 계면파괴가 아닌 잔류응력파괴 형태로 나타났다.

Fig. 5와 6은 BZS 25 합금으로 브레이징한 접합체중 168.5 MPa의 고강도를 보이면서 계면파괴를 나타낸 접합체와 계면분리 형태로 파괴된 저강도 시편(31.4 MPa)의 파면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 그림 5에 나타나 있는 것처럼 고강도 시편의 경우 파면상에 심하게 소성변형된 브레이징 합금 영역과 일부의 반응층 그리고 반응생성물층에 인접한 알루미늄의 파면을 관찰할 수 있다. 이는 파괴가 단순 계면분리 형태가 아닌 다중 균열 전파에 의해 발생했음을 나타내는 것으로서 계면에서 적절한 하중분담이 이루어져 브레이징 영역이 소성변형되다가 최종적으로 반응층 및 알루미늄 내부로 균열이 전파했음을 나타내는 것이다. 특히 반응층에 인접한 알루미늄의 파

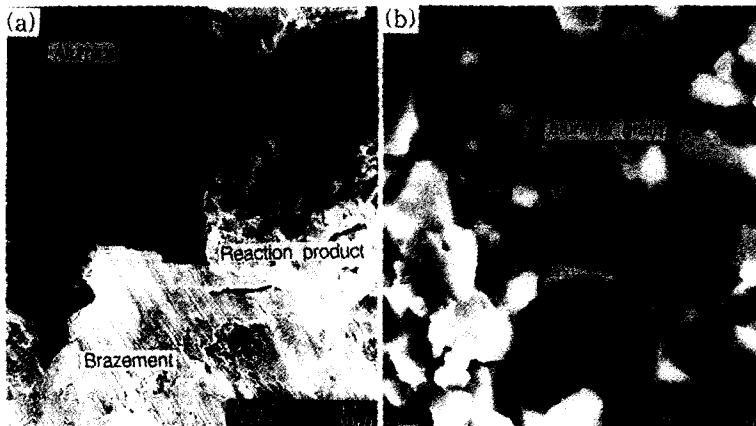


Fig. 5 SEM micrographs of fractured surface of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ni-Cr}$ steel joint showing the strength of 168.5 MPa

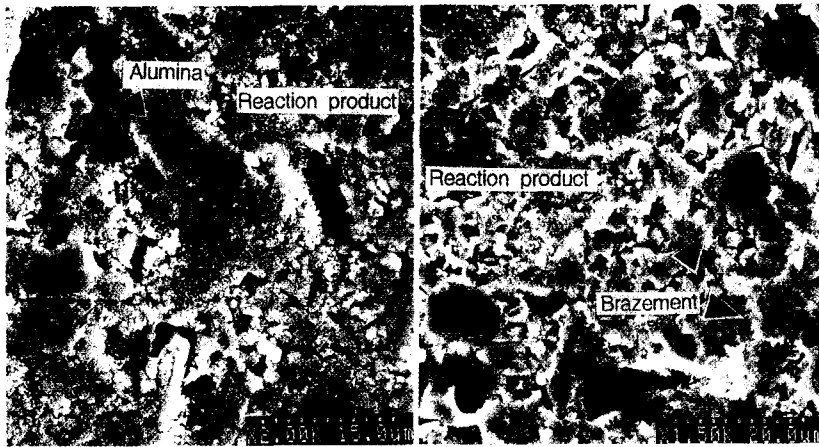


Fig. 6 SEM micrographs of fractured surface of $Al_2O_3/Ni-Cr$ steel joint showing the strength of 31.4 MPa

면을 보면 일부 파괴된 알루미나 덩어리가 관찰되지만 화살표로 나타낸 것과 같은 약 $2\sim 3\ \mu m$ 의 결정립을 갖는 알루미나의 입계를 따라 입계파괴양상도 관찰되었다. 반응층에 인접한 알루미나의 입계파괴가 수반되었다는 것은 두가지를 의미한다. Fig. 7에 나타낸 파괴경로에 대한 모식도에 나타난 것처럼 첫째 알루미나와 반응생성물인 ZrO_2 의 계면강도가 파괴가 잘 일어나지 않을 정도로 매우

우수해서 균열이 비록 계면근방으로 전파한다하더라도 계면을 분리시키지 못하고 계면인접지역을 통해 파괴가 일어난다는 것이고 둘째는 상대적으 세라믹중 낮은 값을 갖는 알루미나의 파괴인성이 접합체의 강도에도 영향을 줄 수 있다는 것이다.

31.4 MPa의 낮은 강도를 보인 접합체 역시 계면파괴를 보였으나(그림 6) 고강도 시편과는 달리 알루미나

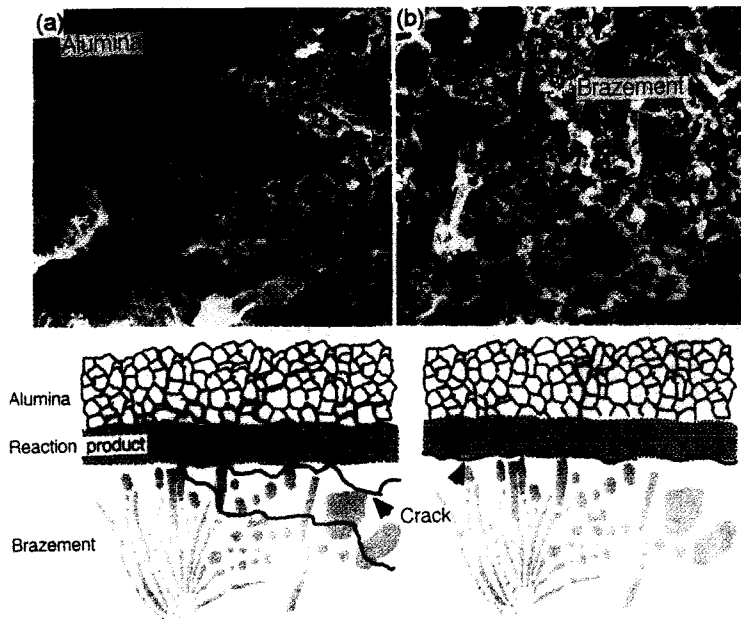


Fig. 7 The schematic diagrams of fracture path of the joints showing the strengths of (a) 168.5 MPa and (b) 31.4 MPa

/ZrO₂ 계면이 아닌 ZrO₂/브레이징 합금계면에서 실질적인 파괴가 일어났다. 이는 접합초기에는 세라믹과 브레이징 합금간의 젖음성이 접합강도 및 특성에 큰 영향을 주지만 일단 계면에 반응생성물이 형성되면 이 반응생성물은 세라믹상(相)이기 때문에 이 반응생성물과 브레이징 합금간의 젖음성이 접합특성에 새로운 영향을 주게 될 것이다. 따라서 반응생성물이 과도하게 성장하는 경우 비부피 차이에 의한 열응력이 발생하고 이것이 반응층과 브레이징 합금의 계면을 취약하게 하는 것으로 판단된다. 결국 제 2의 계면이라고 할 수 있는 ZrO₂/브레이징 합금계면에서 조직 및 구조적인 연속성을 어떻게 부여해 줄 수 있는가도 매우 중요하며 열응력이 이 계면에 크게 생성되지 않을 수 있도록 미세조직을 제어하는 것이 필요함을 알 수 있다.

계면반응과 브레이징 합금성분에 대한 고찰

본 연구에 사용된 활성원소인 Zr이 질화물 또는 산화물 형성자유에너지 측면에서 유리함에도 불구하고⁽⁶⁾ Ti에 비해 활성금속원소로서 갖고 있는 단점은 브레이징 합금 기지(Cu, Ag)와의 높은 화학적 친화력이다. 왜냐하면 Zr-X (X=Cu or Ag)의 용융 또는 혼합엔탈피가 X-Ti 보다 음의 값(발열반응)으로 크며⁽⁹⁾ 이는 합금내에서 활동도의 감소를 초래하기 때문이다. 이러한 측면에서 브레이징 합금에 Sn 또는 Al을 첨가하여 반응층 두께 및 형상 그리고 미세조직관찰을 통해 브레이징 합금의 용점을 상승시키지 않으면서 접합강도의 향상을 가져올 수 있는지 조사한 결과 앞의 결과에서 Sn과 Al은 반응층 두께에 대한 상반되는 효과가 있음을 알 수 있었다. 반응층의 두께는 반응의 정도를 나타내는 것이므로 Sn의 첨가는 계면반응을 촉진시키는 효과가 있다는 것을 의미한다. 브레이징 영역내 Cu 상 영역에 대한 EDS 분석에서 BZR 5 합금으로 브레이징한 경우에 비해 Cu 상(相)내에서 Al 이 훨씬 더 많이 검출되었는데 이는 알루미늄의 환원반응이 Sn에 의해 촉진되었음을 보여주는 것이다. 결국 제 3 원소의 첨가는 브레이징 합금내에서 Zr의 활동도를 변화시키고 브레이징 합금 기지원소와 Zr의 혼합엔탈피(ΔH_m)를 변화시켜서 반응층 두께 및 브레이징내 화합물 분포에 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 8은 BZR 5, BZS 55, BZA 55 세 브레이징 합금의 시차열분석(DTA) 결과로서 Al 이 첨가된 BZA 55의 용점은 786°C 로서 BZR 5 합금과 거의 유사한 반면 Sn 이 첨가된 BZS 55는 775°C로서 약 11°C 정도 낮게 나타났다. 각 합금의 용점차이는 브레이징의 조직변화를 유발

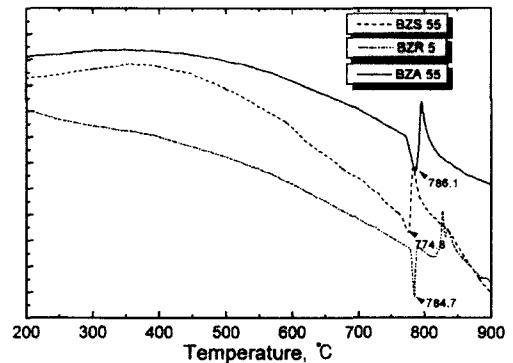
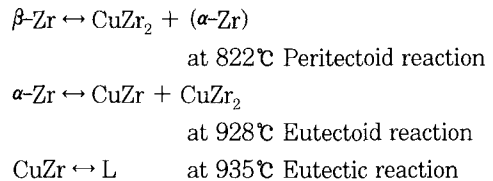


Fig. 8 DTA result showing the melting points change by the chemical composition of the brazing alloys

한다. BZR 5 합금계에서 관찰된 브레이징 영역내 CuZr₂ 화합물은 브레이징과정에서 용융된 합금내의 Cu 와 Zr 사이의 반응에 의해 형성될 것이다. 현재의 실험온도구간에서 Cu 와 Zr 사이에 일어날 수 있는 반응은 평형상태도를 고려할 때 다음과 같은 세 종류이다.⁽¹⁰⁾



브레이징 합금의 용점이 780°C 부근으로써 알루미늄과의 반응이 우선적으로 일어난다고 해도 브레이징 합금중의 미반응 Zr이 있을 경우 위의 첫 번째 반응에 의해 화합물이 형성될 것이다. 따라서 화합물 형성을 억제하기 위해서는 Zr의 활동도를 높혀 Zr이 우선적으로 알루미늄과 산화환원반응을 일으키게 하는 것이 필요하다. 또는 합금의 용점을 낮추면 알루미늄과 반응할 시간을 늘리는 효과가 발생하여 화합물 형성에 관여하는 Zr의 양이 감소될 것이다. Sn의 첨가는 위의 두 효과를 동시에 만족시키는 결과를 낳은 것임을 알 수 있고 이것이 BZS 합금으로 브레이징한 경우 화합물의 형성을 억제시킨 근본적인 원인이 분명하다. 결국 Sn의 첨가로 인한 브레이징 합금의 용점저하는 반응생성물의 형성 및 성장에 대한 활성화 에너지를 감소시키기 때문에 다른 합금으로 브레이징한 경우에 비해 반응층 역시 두껍게 형성되었음을 알 수 있다. 한편 합금종류에 상관없이 동일한 반응생성물 ZrO₂가 계면 전면

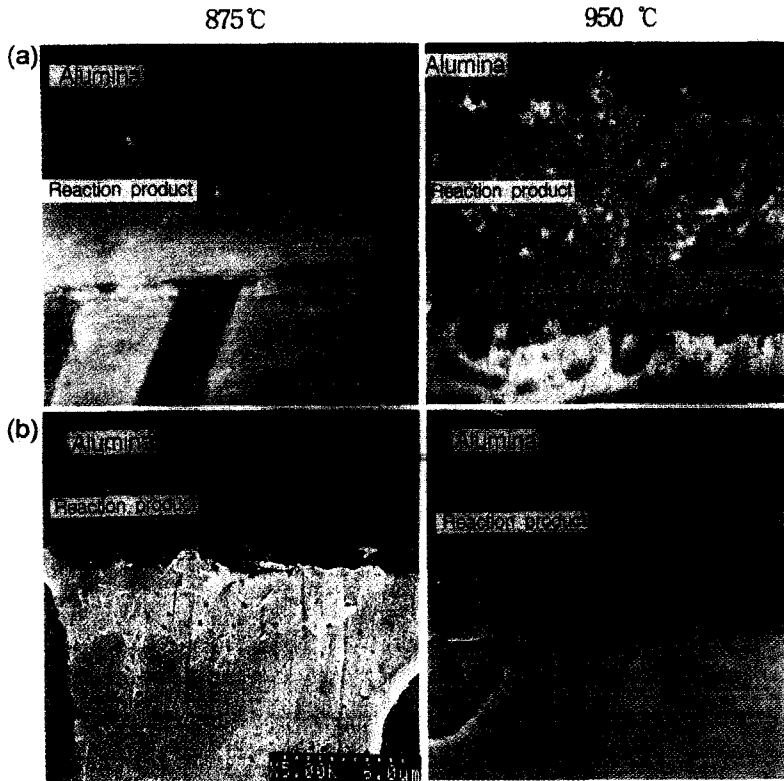


Fig. 9 SEM micrographs showing the microstructural evolution of the reaction layer with the brazing temperature in $Al_2O_3/Ni-Cr$ steel joint brazed with (a) BZR 25, (b) BZR 5

에 걸쳐 형성된 후 성장하기 위해서는 브레이징 합금층의 Zr이 반응층을 확산해 나아가 알루미나 표면과 접해야만 한다. 왜냐하면 비록 브레이징 온도가 900°C의 고온이라고 하더라도 알루미나가 자발적으로 분해되지는 않으며 이런 경우 Zr과 반응할 산소가 없기 때문에 결국 반응이 계속적으로 일어나기 위해서는 Zr이 반응층을 확산해 나아가서 새로운 알루미나 표면을 환원시켜야만 할 것이다. 이러한 사실은 매우 평면적인 반응층의 우측면에 비해 불규칙한 면을 나타내는 알루미나쪽의 계면사진으로부터 반응층의 성장이 알루미나 내부로 진행하고 있는 것을 고려할 때 분명하다.

한편 BZR 25 브레이징 합금계에서는 단일반응층이 형성된 반면 BZR 5 브레이징 합금계에서는 브레이징 온도가 증가함에 따라 일부지역이기는 하지만 초기 반응층에 부과하여 두 층(double layer)으로 성장했고 특히 두 번째 반응층의 성장 방향은 브레이징 합금쪽임을 관찰할 수 있었다.(Fig. 9) 그러나 반응생성물 구명시 ZrO_2 이외의

다른 상은 계면에서 관찰되지 않았기 때문에 두 번째층 역시 동일한 ZrO_2 임을 알 수 있었다. 반응층의 성장방향이 일정 두께 생성후에 처음과는 반대가 되는 것은 반응층의 성장을 위해 알루미나의 분해가 선행되어야 한다는 것과 일부 모순되는 것으로써 성장기구와 변화했음을 나타내는 것이다. 반응생성물이 원래의 알루미나 표면을 기준으로 양쪽으로 성장할 수 있는 가능성은 다음과 같이 설명할 수 있다. Zr이 알루미나/브레이징 계면에 편석하여 반응생성물을 형성해서 이층이 일정 두께 이상으로 성장하면 Zr의 반응층을 통한 알루미나로의 확산속도 저하로 지속적인 성장이 어렵게 될 것이다. 성장이 일어난다고 해도 그 속도는 초기에 비해 매우 느려질 것이다. 그러나 Zr의 편석은 계속 일어나기 때문에 브레이징 합금층의 산소나 알루미나에서 분해된 산소가 반응층 후방에 편석되어 있는 Zr과 반응하여 새로운 ZrO_2 층이 브레이징 합금방향으로 성장할 것이다. 반면에 BZR 25 합금의 경우는 상대적으로 Zr의 함량이 적어서(2 at. % 이하) 1 차적인 반응층

형성과정에 Zr이 대부분 소비될 것이기 때문에 BZR 5 경우와는 달리 2 차적인 반응층의 성장이 나타나지 않은 것으로 추측된다.

5. 결 론

알루미늄/니켈크롬강 접합체의 미세조직 및 접합강도에 미치는 Ag-Cu-Zr-X 브레이징 합금성분의 영향을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 브레이징 합금에 Sn 및 Al 의 첨가는 브레이즈의 조직변화를 유발하였는데, 특히 Sn의 첨가는 브레이징 합금내 Zr의 활동도를 증가시켜서 브레이즈내 $CuZr_2$ 화합물의 발생을 억제해서 브레이즈의 연성이 향상되었으며 이로인해 다른 합금으로 브레이징한 접합체보다 강도가 상승하였다.

(2) Ag-Cu-Zr 합금에 Sn을 첨가한 경우 반응층의 두께는 증가하였으며 Al을 첨가한 경우에는 감소하였는데 이는 브레이징 합금내 Zr 의 활동도와 합금의 용점이 합금원소 첨가에 의해 변하기 때문이었다.

(3) BZR 5 합금으로 브레이징시 온도가 증가함에 따라 동일한 ZrO_2 가 두층으로 형성되었는데 이는 일정 두께의 반응층이 성장한 후에 반응층을 통한 Zr의 확산은 어려워지는 반면 확산이 보다 용이한 분해된 산소나 브레이징 합금내 잔류산소가 계면에 편석된 Zr과 반응하여 나타나는 현상이었다.

(4) 최고강도는 $[(Ag_{72}Cu_{28})_{98}Zr_2]Sn_5$ 합금으로 925℃에서 30분 동안 브레이징한 접합체에 대해 178.6 MPa가 얻어졌으며 이때 파괴는 일부 계면과 계면근방의 알루미늄 결정립계를 따라 일어나서 높은 접합계면강도가 얻어졌음을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1996년도 인하대학교 연구비지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

- (1) A.H. Carim and R.E. Loehman, 1990, "Microstructure at the interface between AlN and a Ag-Cu-Ti braze alloy", J. of Mater. Res., 5(7), 1520~1529.
- (2) R.E. Loehman and A.P. Tomsia, 1992, "Reactions of Ti and Zr with AlN and Al_2O_3 ", Acta Metall. 40 suppl., s75~s83.
- (3) Jong-Heon Kim, Yeon-Chul Yoo, 1997, "Bonding of Alumina to Metals with Ag-Cu-Zr Brazing Alloy, J. of Mater. Sci. & Lett., 16, 1212~1215.
- (4) P. Kritsalis, L. Coudurier, N. Eustathopoulos, 1991, "Contribution to the study of reactive wetting in the CuTi/ Al_2O_3 system", J. Mater. Sci., 26, 3400~3408.
- (5) Rakesh R. Kapoor and Thomas W. Eagar, 1985, "Oxidation Behavior of Silver- and Copper-based Brazing Filler metals for Silicon Nitride/Metal Joint", J. Am. Ceram. Soc., 72(3), 484~454.
- (6) A. J. Moorhead, P.F Becher, 1984, "Development of a Test for Determining Fracture Toughness of Brazed Joints in Ceramic Joints in Ceramic Materials", Welding Research Supplement, 26s~32s.
- (7) Ronald E. Loehman, 1989, "Interfacial Reaction in Ceramic-Metal Systems", Ceramic Bulletin 68(4) 891~896.
- (8) O. Kubaschewski and C. B. Alcock, "Metallurgical Thermochemistry" 5th ed. (1983) Pergamon press.
- (9) R. R. Kapoor and T. W. Eagar, 1989, "Tin-Based reactive Solders for Ceramic/Metal Joints", Metall. Trans., 20B Dec., 919~924.
- (10) Thaddeus B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagram" 2nd ed. Vol. 3, p. 2940 ASM International.