

알루미나/Ag-Cu-Zr-Sn 브레이징 합금계면의 미세조직

김종현* · 유연철*

(1998년 6월 15일 접수)

Evolution of Interfacial Microstructure in Alumina and Ag-Cu-Zr-Sn Brazing Alloy

Jong-Heon Kim and Yeon-Chul Yoo

Abstract

The active metal brazing was applied to bond Alumina and Ni-Cr steel by Ag-Cu-Zr-Sn alloy and the interfacial microstructure and reaction mechanism were investigated. Polycrystalline monoclinic ZrO_2 with a very fine grain of 100-150 nm formed at the alumina grain boundary contacted with Zr segregation layer at the interface. The ZrO_2 layer containing the inclusions and cracks were developed at the boundary of inclusion/ ZrO_2 due to the difference in specific volume. The development of ZrO_2 at the interface was successfully explained by the preferential penetration of Zr atoms, a higher concentration of oxygen and a high diffusion rate of Al ions into molten brazing alloy.

Key Words : Brazing, Al_2O_3 , Ni-Cr Steel, Ag-Cu-Zr-Sn Brazing Alloy, Interfacial Microstructure, Reaction Layer, ZrO_2 Formation.

1. 서 론

금속과 세라믹을 활성 브레이징법으로 접합하는 경우 계면에 반드시 반응생성물이 형성되고 이것의 종류 및 형상 그리고 양 등에 따라서 접합체의 기계적 전기·전자적 물성이 좌우되기 때문에 계면미세조직을 관찰하고 반응생성물의 형성기구를 구명하는 것은 우수한 성능의 접합체 제조를 위해 필수적인 사항이다.

알루미나 접합체의 경우 계면화학반응과 계면 생성물의 종류 및 안정성에 대한 많은 보고⁽¹⁻³⁾가 있었으나 이는 주로 Ti계 합금으로 확산접합 또는 브레이징한 경우로서 Zr계 합금에 대한 연구로 극히 드문 실정이다. 본 연구에서

는 기존의 Ti계 합금과는 다르게 자체 설계 제조한 Ag-Cu-Zr 합금을 이용하여 알루미나와 금속을 진공 브레이징 하였다. 이 Zr은 Ti에 비해서 산화물 및 질화물 형성에 대한 Gibbs 자유에너지가 큰 음의 값을 갖고 있지만 브레이징 합금 기지 (Cu, Ag)와 화학적 친화력이 높아서 브레이징 합금으로서 활발한 연구가 이루어지지 않은 실정이다. 이는 X-Zr (X=Cu, Ag)의 용융 또는 혼합엔탈피가 X-Ti 보다 음의 값 (발열반응)으로 커서⁽⁴⁾ 기지합금 내에서 Zr의 활동도가 상대적으로 감소하기 때문에 계면 반응의 조절이 어렵고 높은 접합강도를 얻지 못했기 때문에 판단된다. Zr이 첨가된 활성브레이징 합금으로는 Zr-Cu, Zr-Ni^(5,6) 등으로 ZrO_2 및 Al_2O_3 에 대해서 계면반

* 인하대학교 금속공학과

응 및 컷음성등에 대해 연구하였으나 이들도 계면 반응생성물과 접합강도에 대한 연구는 미흡한 실정이다. 또한 Ag-Cu-Zr계 합금에 대한 연구로써 R.E. Loehman⁽³⁾ 등이 AlN 및 Al₂O₃에 대해서 브레이징을 시도하였으나 Al₂O₃에 대해서는 접합이 이루어지지 않았으며 계면생성물로서도 Zr-Ag-Cu-O의 복잡한 화합물이라고 보고하였을 뿐 뚜렷한 반응메카니즘 및 제반 계면현상을 구명하지 못하였다. 따라서 본 연구에서는 표면분석 장치 및 투과전자현미경을 이용하여 접합계면에서의 반응생성물의 미세조직, 형상 및 결합을 관찰하고 이를 바탕으로 계면화학반응의 시작 및 생성물의 우선적인 생성자리등의 계면반응기구를 고찰함으로써 계면반응제어를 위한 자료를 확립하고자 하였다.

2. 실험방법

알루미늄은 99.9 % Al₂O₃을 소결한 직경 14.5 mm, 두께 5 mm 크기의 상용제품 [(주) 쌍용]을 사용하였으며 접합 대상금속인 니켈크롬강(SNCM 21)은 봉재를 직경 12 mm, 두께 8 mm로 절삭가공하여 사용하였다. 브레이징 합금은 각 순금속을 [(Ag₇₂Cu₂₈)₉₈Zr₂]₉₅Sn₅의 조성으로 칭량한 후 석영판에서 고주파 용해하였다. 제작된 브레이징 합금은 저속 절단기를 이용하여 얇게 자른 후 150~200 μm로 연마하여 사용하였다. 접합에 사용된 모든 재료는 사포로 #1500까지 연마 후 아세톤에 침적시켜 세척하였으며 오염을 줄이기 위해 곧바로 실험하였다. 반응생성물의 구멍은 기계적 연마 및 화학적 에칭을 통해 반응층만이 드러나도록 시편을 준비하여 XRD 및 AEM으로 하였다. 투과전자현미경 관찰을 위해 저속 다이아몬드 절단기를 사용하여 접합체에서 5×10×10 mm³의 육면체를 채취하고 이를 다시 0.5 mm 두께로 절단하였다. 절단된 시편은 다시 100 μm 이하로 기계적 연마한 후 직경 3 mm의 원형 디스크로 슬러리 커팅하였다. 이 디스크는 덤플링을 통해 30~40 μm 두께로 연마한 후 최종적으로 5 kV 로 Ar⁺ 이온밀링을 통해 시편제작을 완료하였다. SEM 및 TEM(JEOL JEM 200 CX) 조직관찰용 시편은 위 조성의 합금을 사용하여 925℃에서 30분 동안 브레이징한 접합체에서 채취하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 계면미세조직 및 반응생성물 구명

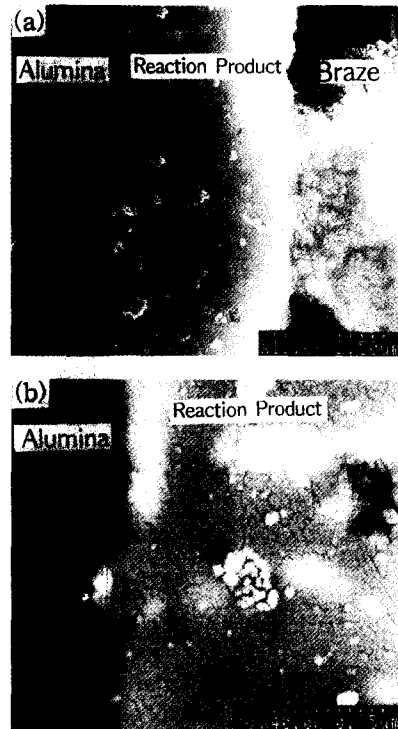


Fig. 1 (a) SEM micrograph of the reaction product formed at Al₂O₃/[(Ag₇₂Cu₂₈)₉₈Zr₂]₉₅Sn₅ brazing alloy interface and (b) the magnified of (a)

Fig. 1은 [(Ag₇₂Cu₂₈)₉₈Zr₂]₉₅Sn₅ 합금(BZS₂₅)을 사용하여 925℃ 30분 동안 진공브레이징한 Al₂O₃/Al₂O₃ 접합체의 계면을 세밀하게 관찰한 주사전자현미경 사진(a, b)이다. 알루미늄과 브레이징 합금계면에 약 3.7 μm 두께의 반응층이 관찰되고 반응층내에 흰 입자들이 존재함을 볼 수 있다. 이에 대한 40,000 배의 고배율 사진이 (b)로써 반응생성물은 결정립으로 판단되는 약 0.1 μm 크기의 입자상 조직으로 되어 있음을 알 수 있었다. 이 입자상은 알루미늄 계면 근방에서 보다 작은 크기로 관찰되어서 계면화학반응이 알루미늄 내부로 일어나고 있음을 추측케 한다. 또한 반응층은 그 어떠한 층도 관찰되지 않는 것으로 보아 단일물질로 구성되어 있음을 알 수 있다.

계면에서의 원소분포는 Fig. 2에 나타난 브레이징 전체 영역에 대한 X-ray 원소 분포에서 잘 나타나 있다. 반응생성물은 Zr 과 O만으로 구성되어 있음을 분명하게 확인할 수 있으며 기존 논문에 발표된 결과^(7,8)와는 달리 브레이징 영역에 Cu-Zr계 화합물이 형성되어 있지 않음을 볼 수 있다. 이는 Ag-Cu-Zr 합금에 Sn이 첨가됨으로써 Zr

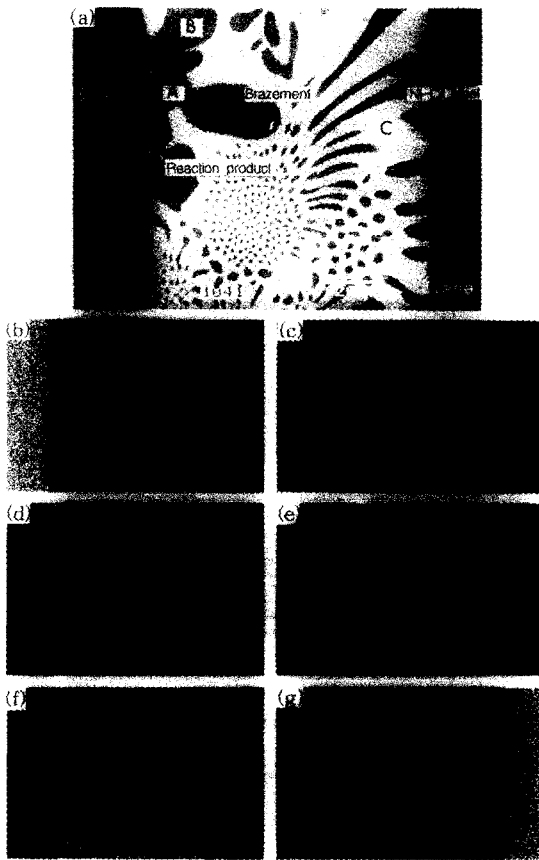


Fig. 2 (a) SEM micrograph and the concentrational maps of (b) O, (c) Al, (d) Zr, (e) Cu, (f) Ag and (g) Fe the Al₂O₃/Ni-Cr steel joint brazed with [(Ag₇₂Cu₂₈)₉₈Zr₂]₉₅Sn₅ alloy at 925°C for 30min

의 활동도, 즉 계면 편석정도가 증가해서 브레이징 합금중의 Cu와의 반응이 거의 없이 계면화학반응에 모두 참여했기 때문이다. 또한 접합대상금속 성분인 Fe의 용출 및 화학물형성도 관찰되지 않았으며 이는 Ag 상분을 증가에 의한 브레이징 영역의 화학적 안정성 및 Ag 에 대한 Fe의 매우 고용도(< 0.042 wt.)에 기인하는 것으로 판단된다. 한편 브레이징 영역의 조직을 보다 세밀하게 조사하기 위해 브레이징 영역의 각 지역(A, B, C)에 대해 EDS 정량분석한 결과를 표 1에 나타내었다. 정량분석의 신뢰성을 높이기 위해 오차범위가 큰 산소는 분석에서 제외하였는데 분석에 나타난 Si는 브레이징 합금 제조시 사용된 석영관에서 용출된 원소이다. 반응층(A)의 주 구성원소는 Zr이지만 Cu 및 Ag 도 각각 4.3, 8.0 at. % 로 무시할 수 없는 양이 함유되어 있다. 이때 반응층에서 검출되지

Table 1 EDS analysis result for the region marked by A, B, C in the brazement of the Al₂O₃/Ni-Cr steel joint shown in Fig. 2(a)

지역	성분(at. %)	Cu	Ag	Zr	Al	Sn	Si
A		4.307	8.027	87.343	0.307	-	0.103
B		94.169	2.773	-	2.924	-	0.134
C		9.263	86.535	0.121	0.128	2.889	1.064

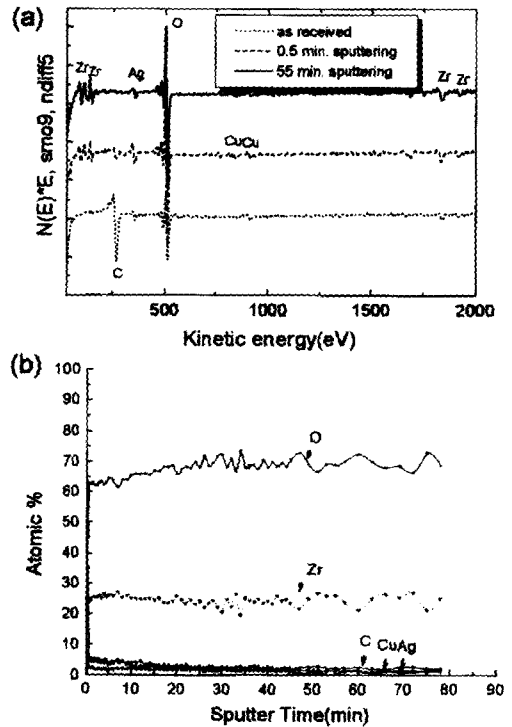


Fig. 3 (a) AES spectra and (b) depth profile of the reaction product surface in Al₂O₃/Ni-Cr steel joint brazed with [(Ag₇₂Cu₂₈)₉₈Zr₂]₉₅Sn₅ brazing alloy

않은 Al 이 오히려 Cu 상(相) 영역(B) 에서 2.92 at. % 가 검출되었는데 Ag-Cu-Zr-Sn 합금에는 Al이 첨가되지 않았기 때문에 이는 계면에서 알루미늄과 Zr 사이에 산화환원 반응이 일어나서 알루미늄이 분해되었음을 의미하는 것이다. 또한 Al 이 Cu 영역에서 검출된 것은 알루미늄에서 분해된 Al 이 계면반응에 참여하지 않고 브레이징 합금대로 확산하여 Cu-Al 상(相)으로 존재한다는 것을 나타내는 것이다.

반응생성물은 기존에 monoclinic-ZrO₂로 보고⁽⁷⁾하였으

나 위에 얻어진 EDS 결과를 검증하기 위해 계면에 평행하게 반응생성물이 노출되도록 시편을 준비하여 넓은 면적에 대해 AES 분석을 행하였다.(Fig. 3) 약 55 분 동안 계속 스퍼터링하면서 반응층 표면을 분석한 결과 Cu 와 Ag 가 반응층의 일부지역에서 불규칙한 주기를 가지며 검출되었으나 반응생성물의 주 구성원소는 Zr과 O이었다. 또한 반응층 깊이 방향으로 원소의 depth profile[Fig. 3(b)] 에서도 스퍼터링에 의해 반응생성물의 약 2 μm 정도를 각아내면서 분석하였지만 Zr, O 외에는 소량의 Ag(4.07 at. %) 만이 일부지역에서 검출되었다. 그러나 브레이징 합금을 남긴 상태에서 계속적인 연마를 통해 XRD 분석을 행한 결과 Ag와 관련된 화합물 피크는 관찰되지 않았다. 따라서 반응층은 ZrO₂ 단일물질로 이루어진 것이 분명하며 반응층내 흰 입자는 계면화학반응에 의해 형성된 것이 아니라 반응생성물의 핵생성 및 성장과정에서 브레이징 합금의 Ag 가 순수한 상태로 반응층내에 고립되면서 생긴 것임을 알 수 있었다.

3.2 반응생성물의 투과전자현미경 관찰

Fig. 4는 [(Ag₇₂Cu₂₈)₉₈Zr₂]₉₅Sn₅ 합금으로 925 °C에서 30분 동안 진공브레이징한 Al₂O₃/Al₂O₃ 동종 접합체의 계면을 투과전자현미경으로 관찰한 것으로서 약 2~3 μm

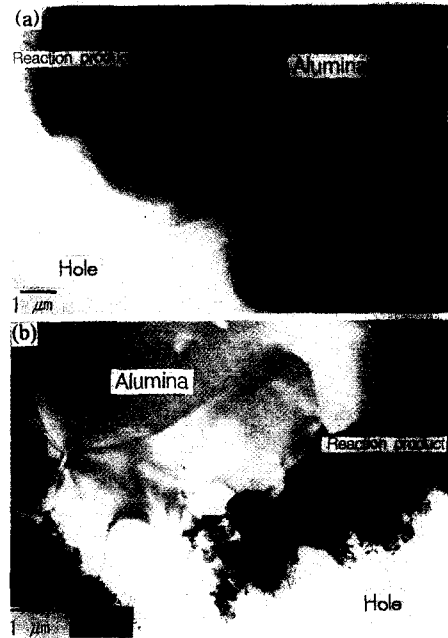


Fig. 4 TEM micrographs showing the interfacial microstructure of the Al₂O₃/Al₂O₃ joint brazed with [(Ag₇₂Cu₂₈)₉₈Zr₂]₉₅Sn₅ brazing alloy at 925 °C for 30 min

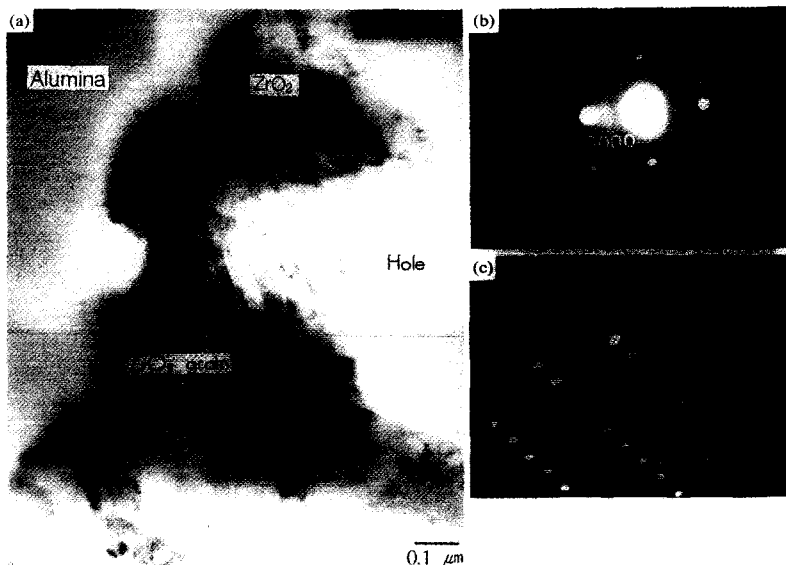


Fig. 5 (a) TEM micrograph and SAD patterns of (b) the Al₂O₃ and (c) the reaction product(ZrO₂) at Al₂O₃/[(Ag₇₂Cu₂₈)₉₈Zr₂]₉₅Sn₅ brazing alloy interface

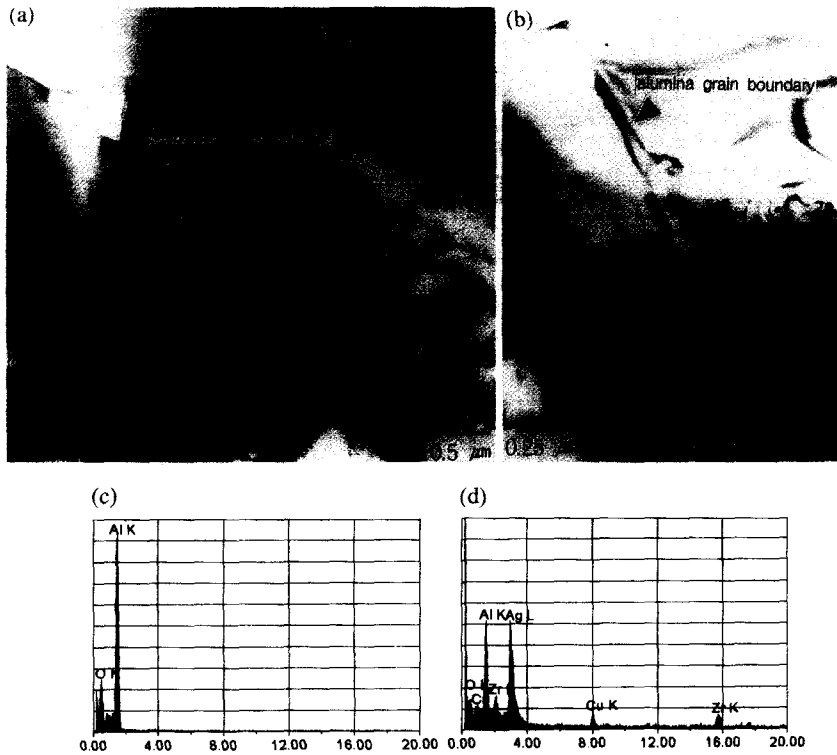


Fig. 6 (a) and (b) TEM micrographs of the reaction product between Al_2O_3 and $[(Ag_{72}Cu_{28})_{98}Zr_2]_{95}Sn_5$ brazing alloy. (b) and (c) EDS spectra from of the points marked by A and B in (a)

의 결정립을 가진 알루미나에 연속적으로 반응생성물이 형성되어 있음을 볼 수 있다. 비록 이온밀링 속도차이에 의해 브레이징 합금영역이 제거되어 브레이징 합금/반응층계면을 관찰할 수는 없었으나 반응생성물은 알루미나 표면에 상당히 견고하게 형성되어 있었다. 조직사진에서 알 수 있듯이 선명한 반응생성물의 결정립이외에 화살표로 나타낸 어떤 입자들을 함유한 불균질한 조직도 존재하였다. Fig. 5는 반응생성물의 투과전자현미경사진과 알루미나 및 계면생성물인 ZrO_2 의 회절도형을 나타낸 것이다. 얻어진 회절도형을 분석한 결과 반응생성물은 $\alpha=77^\circ$, $\beta=103^\circ$ 이며 zone axis가 [041]인 단사정계($a=5.146 \text{ \AA}$, $b=5.213 \text{ \AA}$, $c=5.311 \text{ \AA}$)의 ZrO_2 이었다.

Fig. 6의 투과전자현미경 사진에 나타난 것처럼 반응생성물의 형성이 표면에 있는 알루미나의 결정립계를 침투하면서 일어나고 있음을 볼 수 있다. 이는 계면반응이 알루미나의 결정립계에서 우선적으로 일어남을 보여주는 것으로서, 상대적으로 확산이 용이한 알루미나의 결정립계를 따라서 Zr 이 확산하여 산화환원반응을 통해 계면생

성물을 형성하는 것으로 사료된다. Fig. 6(c), (d)는 각각 알루미나 입계에 형성된 반응생성물로부터 약 0.5 μm 떨어진 알루미나의 입계(A)와 입계근처의 반응생성물(B)에 대한 성분분석결과이다. A에서는 Al과 O만이 검출되어서 Zr의 확산이 어느 정도까지 입계를 따라 확산하였는지는 확인되지 않았으나 지역 B에서 산소를 계산하지 않은 상태에서 45 at.% Al, 45.8 at.% Ag, 3.2 at.% Cu, 5.9 at.% Zr로 분석되었다. 여기서 검출된 다량의 Al은 알루미나에 의한 오차는 아닌데 왜냐하면 45.8 at.%로 다량 검출되는 Ag는 반응생성물에서 검출되는 것으로 분석이 반응층에 대해 이루어 졌기 때문이다. 알루미나 입계근방에 형성된 반응생성물에서 Al이 많이 검출되었다는 것은 이 부근에서 계면반응이 훨씬 더 많이 일어났음을 보여주는 증거이다. 따라서 알루미나 입계를 따라 다른 원소가 확산했는지에 대한 증거는 없었으나 반응생성물의 형성이 입계를 따라 우선적으로 시작됨을 추측할 수 있다. 이 과정에서 브레이징 합금의 낮은 유동성때문에 Ag가 고립되어 많은 양이 이 지역에서 검출된 것으로 생각되며

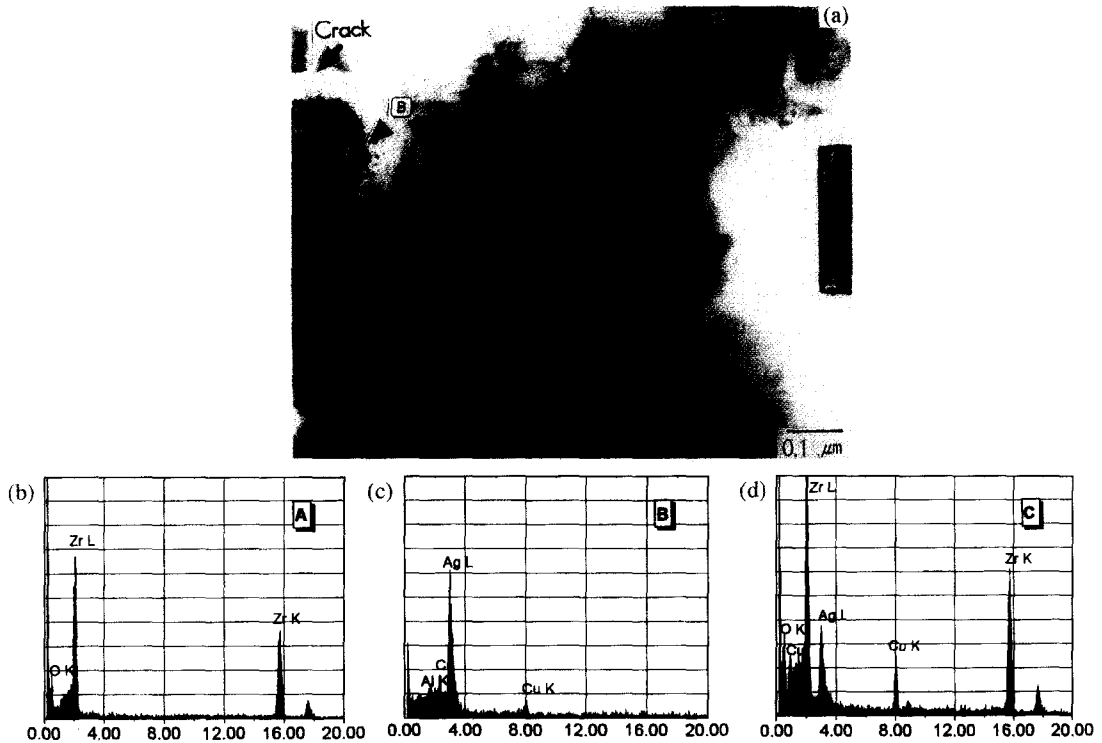


Fig. 7 (a) TEM micrograph of the reaction product between Al_2O_3 and $[(Ag_{72}Cu_{28})_{98}Zr_2]_{95}Sn_5$ brazing alloy. EDS spectra from the regions marked by (b) A, (c) B and (d) C in (a)

알루미나에 대한 Ag의 계면 에너지⁽⁹⁾가 Cu에 비해 낮은 것도 그 원인중의 하나인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 반응 생성물 내부의 조직중에서 여러 상이 혼재되어 있는 영역을 보다 세밀하게 관찰한 투과전자현미경 사진과 각 지역에 대한 EDX 분석 결과이다. 맑고 선명한 조직인 A에서는 Zr과 O만이 검출되어서 ZrO_2 상(相)임을 알 수 있었다. 그러나 B로 표기된 지역은 작은 입자상을 포함한 불균질한 조직으로 관찰되는데 EDX 분석에서 거의 Ag만이 검출되어서 단순 편석 또는 고립된 순수 Ag임을 알 수 있었으며 이는 SEM 조직에서 관찰된 반응층내 흰색 영역에 해당되는 것임을 알 수 있었다. 이때 B 지역(Ag 상) 상단에 균열이 관찰되는데 이것이 시편준비과정중에 발생된 것으로 생각되나 반응층내 Ag 상의 존재가 반응생성물층의 견고성을 저하시킴을 보여주는 것이라 하겠다.

3.3 계면반응모델

투과전자현미경에 의한 계면미세조직 관찰결과 반응생

성물 ZrO_2 는 약 100~150 mm 크기의 결정립을 가진 다결정상으로 형성되어 있었다. 또한 SEM 분석에서 검출된 반응층내 Ag는 입자상으로 존재하는 Ag 편석영역에 기인하는 것으로써 화합물을 이루고 있지는 않았지만 불균질한 조직을 형성하여서 계면생성물의 강도를 떨어뜨리는 것으로 나타났다. 이는 성분 및 구조가 전혀 다른 두상이 공존함으로써 비(比)부피 차이에 의한 결합도입 및 불연속적인 상경계가 반응층내 결합으로 작용하는 것으로 생각된다.

한편 반응생성물의 형성은 알루미나 입계를 따라 우선적으로 일어나고 있음이 관찰되었는데 다음과 같은 확산 거동과 연관시킬 수 있다. 세라믹은 그 종류에 따라서 이온 반경과 무관하게 우선적인 결정립계 확산을 보이는 원소들이 존재하는데 UO_2 의 경우 U, Al_2O_3 의 경우 O가 그것들이다.⁽¹⁰⁾ 이로 인해 Al_2O_3 의 경우 알루미나 결정립계를 따른 우선적인 확산경향을 나타내는 산소이온이 알루미나 결정립계 중심에서 잉여상태로 존재하고 이들이 입계로 확산된 Zr과 반응하여 입계에서 반응생성물이 우선

적으로 형성될 것이다. 결국 알루미나 격자내 확산계수는 Al^{3+} 이온이 크지만 입계에 과잉으로 존재하는 O^{2-} 가 Zr과의 반응을 촉진시킬 것이기 때문에 ZrO_2 의 형성이 Zr-Al 계 화합물에 비해 우선한다면 이러한 가정은 충분히 타당하다. 또한 계면에서 반응이 진행됨에 따라 Al^{3+} 이온은 점점 잉여상태가 될 것이고 격자내에서의 큰 확산계수 ($D_{Al} \approx 4 \times 10^{-12} \text{ cm}^2/\text{sec}$, $D_O \approx 6 \times 10^{-13} \text{ cm}^2/\text{sec}$)와 상대적으로 작은 이온반경에 의해 브레이즈내로 확산해 나갈 것이다. 이로 인해 결정립계 부근의 반응생성물내 (Fig. 6(b))에서 Al이 검출은 되지만 화합물 형태로는 존재하지 않는 것으로 사료된다.

위와 같은 계면반응기구에 부가해서 다음과 같은 초기 계면반응과정을 생각할 수 있다. 계면에 편석된 Zr을 고체상태로 고려하면 앞에서 언급한 것처럼 산소가 알루미나의 결정립계를 따라 확산이 용이하며 산소는 970°C 에서 $\alpha\text{-Zr}$ 에 침입형으로서 29.1 at. % 까지 고용⁽¹¹⁾될 수

있기 때문에 알루미나와 Zr 간의 높은 산소 농도구배로 인해 알루미나로부터 Zr로의 산소의 이동이 매우 쉽게 일어날 수 있을 것이다. 계속적인 산소의 고용이 일어남에 따라 Zr-O 고용체내 산소의 몰당 Gibb's 자유에너지가 변화하게 되고 이값이 ZrO_2 형성에너지에 이르면 ZrO_2 가 형성될 것이다. 따라서 알루미나의 환원반응에 앞서 Zr의 알루미나 입계확산 및 편석된 Zr층 내로의 산소고용에 의한 상변화 과정으로 ZrO_2 의 초기생성과정을 설명하는 것이 타당한 것으로 생각된다. 이러한 계면반응의 모식도가 Fig. 8(a)에 나타나 있으며 여기에 금속의 산화과정(b)을 고찰하면 반응층의 성장은 보다 용이하게 설명될 수 있다. 금속이 산소와 접한 상태에서 금속의 산화작용을 고려할 때 산화층의 형성된 상태에서 이 산화층의 성장이 산소쪽 즉 금속의 반대방향으로 성장하기 위해서는 양이온(cation mobile)의 이동이 지배적이어야 한다. 계면에서의 반응이 계속 진행하기 위해서는 중성상태의 원자(neutral atom)이나 이온(ion)과 전자(electron)가 산화층을 가로질러 이동해야 한다. 본 시스템에서 반응층의 성장은 알루미나 내부로 일어나는 것으로 관찰되었기 때문에 이 모델을 적용할 수 있다. 즉 O_2 분위기를 알루미나, 금속 M을 Zr의 편석층, 그리고 MO를 ZrO_2 층으로 생각하면 M(Zr)에서 떨어진 전자($2e^-$)는 분해된 세라믹의 양이온(Al^{3+})과 결합하며 M^{2+} 이온은 O^{2-} 와 결합하여 oxide를 형성할 것이다. 이는 M(Zr)의 확산이 계속적으로 일어나면서 전자를 얻은 Al이 반응층내를 확산해 나아갈 수 있어야 한다는 가정이 필요하다. 그러나 본 실험결과 반응생성물 내부의 일부 지역에 편석된 Ag나 Cu를 제외하고는 Al이 화합물을 이룬 증거는 없었기 때문에 Al 반응층을 지나서 확산한다는 사실이 간접적으로 입증되며 따라서 위의 반응모델은 타당한 것으로 생각된다.

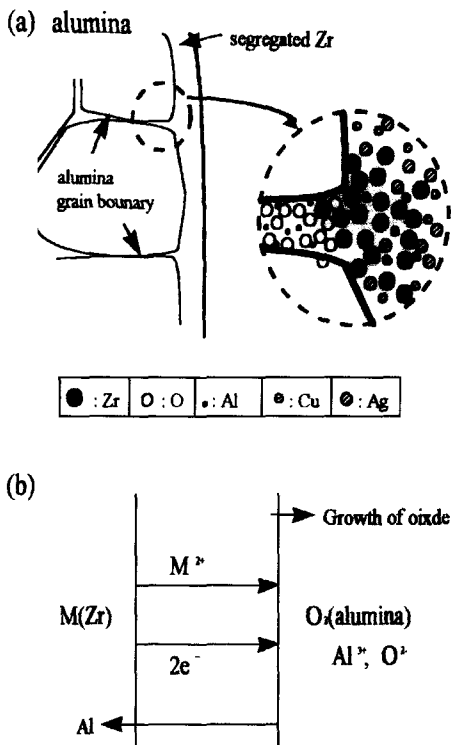


Fig. 8 (a) Schematic diagram of the interfacial reaction between Zr and oxygen ions at the alumina grain boundary. (b) Modified oxidation model for the bonding mechanism in $Al_2O_3/Ag-Cu-Zr-Sn/Ni-Cr$ steel brazing system

4. 결론

알루미나와 Ag-Cu-Zr 합금 브레이징 계면의 미세조직을 연구하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) Al_2O_3 /브레이징 합금계면에 알루미나와 Zr간의 산화환원반응에 의한 ZrO_2 반응생성물층이 형성되었으며 이층은 다른 화합물이 존재하지 않는 단일층이었다.

(2) 반응생성물의 형성은 편석된 Zr과 맞닿은 알루미나 입계에서 우선적으로 시작되는 것으로 관찰되었으며 이로부터 반응생성물 ZrO_2 의 형성과정은 알루미나 입계

의 잉여 산소와 Zr과의 반응 및 계면에서의 높은 산소농도구배에 의한 알루미늄으로부터 Zr로의 산소이동에 의한 연속적인 과정으로 설명될 수 있었으며 이때 알루미늄에 분해된 Al 이 Zr 로부터 전자를 얻어 브레이징 합금 영역으로 확산하는 과정으로써 단일 반응층의 형성을 추론할 수 있었다.

(3) ZrO_2 반응층내에서 검출되는 Ag 는 계면반응과정에서 발생한 편석에 기인하는 것으로써 화합물을 이루고 있지는 않았지만 조직의 불균질성 및 이상(異相)간의 비(比)부피차이에 의해 계면생성물의 강도에 나쁜 영향을 주는 것으로 나타났다. 따라서 고강도 금속/세라믹 접합체를 얻기 위해서는 높은 계면강도와 함께 반응층의 조직을 균일하게 제어하는 것도 매우 중요함을 알 수 있었다.

후 기

본 연구는 1995년도 인하대학교 연구비지원에 의해 수행되었기에 이에 감사드립니다.

참고문헌

(1) 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.
 (2) Changmo Sung, 1992, "AEM characterization of interfacial reactions between Ti-coating and 95 % Al_2O_3 -5 % silicide ceramics", J. of Mater. Sci., 27, 3807.

(3) 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.
 (4) R. R. Kapoor and T. W. Eagar, 1989, "Tin-Based reactive Solders for Ceramic/Metal Joints", Metall. Trans., 20B Dec., 919~924.
 (5) K.S. Bang and S. Liu, D. L. Olson, 1992, "Modeling of reaction Layers Growth in Reactive Metal Brazing", Proc. the 3rd Int. Conf. on Trends in Welding Research, Gatlinburg, Tennessee USA, 1129~1134.
 (6) Nobuya Iwamoto, Hajime Yokoo, 1992, "Joining of Zirconia using zirconium-based alloys", J. Mater. Sci., 27, 441~447.
 (7) 김종현, 유연철, 1996, " Al_2O_3 와 Ag-Cu-Zr 브레이징 합금간 계면반응", 대한금속학회지, 34(6), 518~527.
 (8) 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.
 (9) M. G. Nicholas, 1989, "Surface and interfaces of the ceramic materials", pp. 383, Kluwer Academic, Norwell MA.
 (10) Y. Oishi and W. D. Kingery, J. Chem. Phys., 33, 905 (1960).
 (11) Thaddeus B. Massalski, "Binary Alloy Phase Diagram" 2nd ed. Vol. 3, pp. 2940 ASM International.