

알루미나 세라믹과 금속과의 접합거동

김 종 희, 김 정 태
한국과학원, 재료공학과
(1979년 8월 3일 접수)

Bonding Behavior of Alumina Ceramic to Metals

Chong-Hee Kim, Chung-Tae Kim
Dept. of Materials Science, KAIS
(Received August 3, 1979)

ABSTRACT

The effect of apparent porosity of the fired ceramics, metallizing temperature, and metallizing mixtures on the bond strength in metal-to-ceramic seals was investigated.

Three different metallizing compounds were metallized on dense alumina bodies at 1300~1500°C in dry hydrogen atmosphere. Bond strength between metal and alumina body was measured by means of Instron test machine.

The greater bond strength was observed as the apparent porosity and metallizing temperature was increased. This work indicated that the glassy phase in metallizing mixture, having had sufficient fluidity to migrate into the alumina body, reacted with alumina and thereby forming strong metal-ceramic interface bond. It also showed that the glassy phase having higher thermal expansion coefficient than molybdenum might contribute to the strong bond formation by providing compressive stress around the molybdenum particle.

1. 서 론

무기 내열재는 고온 강도, 경도, 길인성, 유전특성 및 화학적인 안정성등 우수한 점이 많기 때문에 과학 기술의 발전과 더불어 그 필요성이 크게 증가하고 있다. 금속과 무기 내열재의 접합은 진공관의 개발과 함께 크게 발전되어 왔으며, 오늘날에는 무기 내열재의 구조 재료로서의 이용과 더불어 금속과의 접합은 중요한 문제로 대두되고 있으며 또한 핵에너지를 전기 에너지로 바꾸는 기구나 전자 회로의 접합에 중요한 역할을 하고 있다.^{1,2)}

무기 내열재와 금속과의 접합이 공업적으로 사용하게 될 시초는 독일에서 진공관의 성능을 개량하기 위하

여 진공관의 유리를 내열재로 대체하게 됨으로써 시작되었다. 현재에도 유리질 접합재는 여러 방면에 이용되고 있으나 유리 진공관이 고온에서 사용되거나 극초단파 전자관과 같은 고주파에서 사용될 때는 유리질 재료는 누전, 균열 및 열충격에 약한 점들이 있기 때문에 주로 사용되고 있는 재료로는 forsterite, steatite, beryllia 및 alumina질의 무기 내열재가 사용되고 있다.^{3,4)}

지금까지 일반적으로 알려진 여러가지 접합 방법은 Moly-manganese process, Moly-metal oxide process, Active metal process, Ceramic frit process 및 Solid state process 등의 다섯 가지가 있다. 이 방법들 중에서 metallizing을 필요로 하는 과정은 앞의 3가지 과정으로 이

는 무기 내열제 표면에 있는 산소 원자가 큰음전하를 가지므로 금속을 직접 무기 내열제 위에 접합시킬 수 없고 metallizing 과정을 통하여 금속을 접합하게 된다.^{5,6)}

무기 내열제와 접합시키는 금속은 두 재료의 열팽창 계수 차이에 의해서 접합 재료에 생기는 응력을 극소화하기 위하여 열팽창 계수가 무기 내열제와 비슷한 금속을 선택해야 한다. 이와 같은 금속으로는 Kovar, Monel, Nickel, Iron, Titanium 등이 있다.

본 연구에서는 Al₂O₃-MnO-SiO₂ 계의 ceramic frit를 만들어 moly-metal oxide process로써 밀도 및 기공률이 다른 alumina 소결체에 metallizing하는 방법을 사용하였으며 alumina 소결체의 기공도와 metallizing 온도 등과 접합강도와와의 관계를 조사연구 하였다.

2. 재료 및 실험 방법

1. 재 료

1.1 Alumina 소지 및 접합금속 시편

본 실험에서 사용한 alumina 분말은 미국 Reynold Metal Co. 제인 RC-172 DBM 등급의 99.7%의 순도를 가진 alumina 분말로 평균 입자가 0.65 μ m인 것을 사용하였다. Alumina 소결체를 얻는 상세한 절차리 방법은 이더 여러곳에 소개되어 있다.⁷⁾

Alumina 소지로 사용할 소결체는 분말을 가압성형한 후 상자형 전기로에서 1400°C, 1450°C, 1500°C, 1510°C 그리고 1550°C에서 각각 2시간 동안 소결시킨 다음 노냉시켰다. 이때 승온 속도는 200°C/hr로 하였다.

이렇게 얻은 소결체는 밀도와 절기공율을 측정하기 위하여 KS L3114에서 정한방법에 준해서 밀도와 절기공율은 계산하였다.

Alumina 소지에 metallizing 혼합물을 입히기 전에 15 μ m의 diamond disc 위에서 alumina 소지 표면을 잘

연마한 후 물로 씻고, 시약용의 끓는 농질산속에 담긴 다음 증류수로 세척하고 증류수 속에서 1시간 동안 끓임으로써 산을 완전히 제거시켰다. 시편을 비이커에서 꺼내 물기를 씻은 후 건조기에 넣어서 말린 다음 다시 900°C로 유지된 전기로에서 10분간 유지하여 기포 등에 있는 수분이 완전히 제거되도록 하였다.

접합시키는 금속은 고순도의 구리를 사용하였다. 지름이 7mm인 봉상형 구리를 길이가 20mm 되도록 절단하여 한쪽에 나사니를 만들어 강도 실험장치에 맞도록 하였다. 구리 시편 표면의 산화피막 및 유기물을 제거하기 위해 접합될 부분을 연마한 다음 초음파 세척기에서 세척한 다음 증류수와 알콜로 씻은 후 비스케이터 속에 넣어 보관했다.

1.2 Ceramic frit의 제조

Al₂O₃-MnO-SiO₂ 계의 manganese glass를 제조하기 위하여 먼저 사닥급의 Al₂O₃, MnO₂, SiO₂ 분말을 조성⁸⁾에 맞추어 정량한 다음 알콜 용제와 같이 alumina ball mill에 넣고 1시간 동안 습식 ball milling 한 다음 얻어진 난죽을 비이커에 옮긴 후 알콜을 제거하여 혼합 분말을 얻고 이 혼합분말을 백금 도가니에 넣고 1450°C에서 충분히 용융시킨 다음 수냉하여 frit를 만들었다.

이렇게 만든 frit를 막자사발에 담아 분쇄하고 -80 mesh의 분말을 다시 증류수를 사용하여 72시간동안 습식 ball milling한 다음 400 mesh 체로 친다음 수분을 제거시켰다. 이와같이 하여 만든 meanganese glass를 편이상 P-frit라 부르고 같은 조성의 manganese glass를 유리 용융용 도가니에서 녹인 결과 silica분이 도가니에서 녹아들어 조성비가 달라진 frit를 S-frit라 하였고 같은 방법으로 Al₂O₃-CaO-MgO의 혼합물을 습식 ball milling한 다음 400 mesh체로 쳐서 만든 분말을 C-frit라 칭하였다. 이들의 조성 및 열팽창 계수는 Table 1에 수록하였다. S-frit의 열팽창계수는 조성내의 산화

Table 1. 유리질의 조성과 물리적 성질

성 질	MnO	SiO ₂	Al ₂ O ₃	CaO	NiO	열팽창계수 (20~600°C)/°C	용점 (°C)
중 류							
P-frit	50	30	20	—	—	7.0×10 ⁻⁶⁽⁹⁾	1200 ⁽⁹⁾
S-frit*	28.2	45.1	23.2	—	—	3.8×10 ⁻⁶	1200 ⁽⁹⁾
C-frit	—	—	48	46	6	7.0×10 ⁻⁶⁽⁸⁾	1345 ⁽¹⁰⁾
	molybdenum					5.9×10 ⁻⁶⁽⁹⁾	2610
	99% Alumina ceramic					7.2×10 ⁻⁶⁽⁹⁾	2050

* 한국과학기술 연구소 분석실

물에 대한 열팽창계수 값을 얻은 다음 열팽창계수가 용적비에 비례한다고 보고 계산하여 인었다.

1.3 Metallizing 혼합물

Metallizing을 위한 혼합물은 325 mesh 이하의 molybdenum 분말 80%와 앞에서 기술한 방법에 의해서 만든 frit 분말 20%를 잘 섞은 다음 이 혼합물에 8%의 nitrocellulose lacquer와 amyacetate를 잘 섞어서 alumina ball mill에서 72시간 ball milling하여 만들었다.

또한 nickel 피막용으로는 입자 크기가 1~5 μ m인 분말을 사용 하였다.

2. 실험방법

2.1 Metallizing

저름이 16mm이고 두께가 3 mm 정도의 alumina 소결체 표면에 준비된 metallizing 혼합물을 50 μ m의 두께로 칠한 후 이들 시편을 alumina 접시위에 얹어서 광상 전기로 안에 장입한 다음 연소관에 질소 가스를 흘려 보내 연소관속의 공기를 제거한 다음 수소가스를 연소관 속으로 흘려 보냈다. 수소가스는 수분을 제거하기 위해 농황산과 전조제 (CaSO₄)를 거친 수소를 사용하였다. 소결로의 온도는 200°C/hr의 가열속도로 승온하였고 소결로의 온도가 metallizing 온도에 도달한 후 45분간 유지시킨 후 노병시켰다. 냉각되는 도중에 산화가 되는 것을 방지하기 위하여 수소분위기를 계속 유지 시켰으며 소결로의 온도가 200°C 이하로 냉각된 후에 질소 가스를 흘려 보내 수소가스를 제거시키고 상온에서 시편을 꺼낸 다음 레시케이터 안에 넣어서 보관하였다.

2.2 Nickel 피복과 은납용접

Nitrocellulose lacquer에 분산시킨 nickel 분말을 metallizing시킨 시편위에 50 μ m의 두께로 칠한 후 metallizing에 마친가지로 1000°C로 유지된 전기로에서 30분간 소결하였다. 이 경우에도 건조한 수소 분위기를 소결하는 동안 유지시켰다.

은납용접은 직경 7 mm 정도의 은납용접재 박판을 nickel 피복이 임혀진 alumina 시편 위에 얹고 다시 그 위에 가공한 구리 시편을 얹은 후 구리시편이 nickel 피복된 alumina 소결체의 중앙에 위치하도록, 구멍이 나있는 철판을 올려 놓고 건조한 수소 분위기하에서 10분간 780°C에서 가열한 후 노병하였다. 이상과 같은 접합공정에 대한 공정도를 Fig. 1에 도시하였다.

2.3 미세조직 검사

소결해서 얻은 alumina의 여러 시편의 입자 크기를 알기 위하여 이 시편들의 파단면을 replica로 만든 후 투과 전자 현미경으로 조직 사진을 찍었다.

Alumina 소결체와 metallizing된 금속층 사이의 결합

상태를 조사하기 위하여 metallizing한 alumina 소결체 시편을 diamond 톱으로 절단한 다음 이 시편을 homica로 포장하고 15 μ m, 6 μ m 입자 크기의 diamond disc에서 연마한 다음 연마포 위에서 1 μ m의 diamond paste를 사용하여 연마하였다. 또 etching이 필요한 시편은 homica 포장을 하지 않고 연마한 다음 1350°C에서 30분간 thermal etching하여 미세조직을 관찰한 다음 광학 현미경으로 미세조직 사진을 찍었다.

2.4 접합강도 측정

Alumina 소결체와 metallizing된 금속층 사이에 이루어진 접합강도를 Instron에서 측정하였다. 먼저 시편을 장치할 수 있는 부속품을 만들어 시편을 장치한 후 인장시험에 의해서 접합강도를 측정하였다. Load cell은 10 ton cell을 사용하였고 전하중 200kg에 2 mm/min의 cross head 속도로 시험하였다.

2.5 X-ray 회절 분석

Metallizing하는 동안에 metallizing 금속층과 alumina 소결체 사이에서 반응물의 생성여부를 조사하기 위하여 10gm의 alumina 분말에 4gm의 molybdenum 분말과 0.5gm의 glass 분말을 혼합하여 24시간 동안 건조한 상태로 혼합한 후 metallizing할 때와 같은 조건으로 가열하여 얻은 분말을 X-ray 회절 분석하였다.

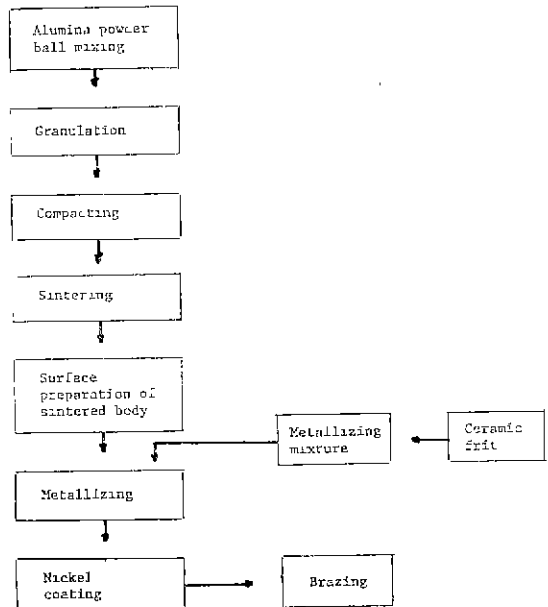


Fig. 1 Flow chart of experimental procedure

3. 결과

각 시편을 구별하기 위하여 metallizing 혼합물 내의

유리질의 종류를 영문 대문자로 나타내고 alumina 소지의 소결온도를 아라비아수자로 metallizing 온도를 영문 소문자로 표시하여 기호를 사용하였다. 각 시편의 소결온도와 metallizing 온도 및 유리 종류에 대한 자료를 Table 2에 수록하였다.

Table 2. 소결온도, metallizing 온도 및 유리의 종류에 따른 시편 분류

시편기호	성질 소결온도 : °C 소결시간 : 2 시간	metallizing 온도 : °C	유리의 종류
P-1-b	1550	1400	P
P-2-b	1510	1400	P
P-3-b	1500	1400	P
P-4-b	1450	1400	P
P-5-b	1400	1400	P
P-2-a	1510	1300	P
P-2-b	1510	1400	P
P-2-c	1510	1500	P
S-2-a	1510	1300	S
S-2-b	1510	1400	S
S-2-c	1510	1500	S
C-2-a	1510	1300	C
C-2-b	1510	1400	C
C-2-c	1510	1500	C

1. 소결온도와 밀도와의 관계

각 소결온도에서 2 시간 동안 소결한 alumina 소결체에 대한 밀도 및 기공율을 Table 3에 수록하고 Fig. 2에 도시하였다.

Table 3. Alumina 소결체들의 밀도 및 기공율

소결온도(°C)	성질 겉보기밀도 (g/cm ³)	겉기공율 (%)
1550	3.888 (97.5)	0.7
1510	3.807 (95.5)	2.2
1500	3.728 (93.5)	5.4
1450	3.572 (89.6)	9.5
1400	3.296 (82.0)	17.0

: ()안에 이론밀도 3.986g/cm³에 대한 백분율임.

Fig. 2를 보면 소결온도가 증가함에 따라서 겉기공율은 감소하고 bulk density는 증가하나 1500°C에서 부터는 bulk density의 증가율이 감소하고 있는 것을 볼 수 있다.

2. 접합강도와 소지기공율 및 metallizing 온도

기공율이 다른 alumina 소지에 metallizing 한 시편의

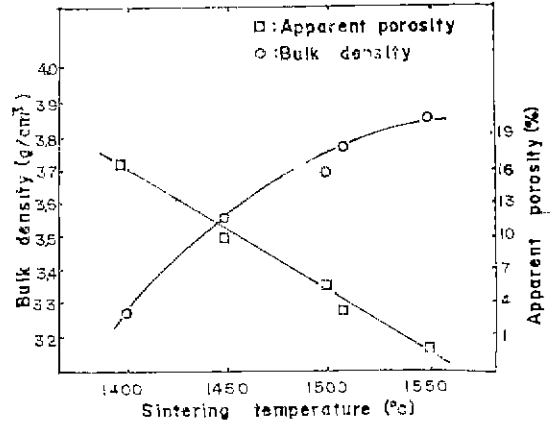


Fig. 2 Bulk density and apparent porosity vs. sintering temperature

접합강도를 측정하여 소지내의 기공율과 접합강도와의 관계를 Table 4에 수록하고 이를 다시 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보편은 겉기공율이 0.7%일 경우에는 접합강도가 12kg/cm²인 것이 기공율이 2.2%로 증가하였을 경우 27kg/cm²로 접합강도가 거의 두배로 증가한 것을 보여주고 있으며 그 이상의 기공율 증가에서는 접합강도는 큰 증가를 보이지 않고 있는 것을 알 수 있다.

또한 여러가지 metallizing 혼합물을 alumina 소지 표면에 바른 다음 각각 1300°C, 1400°C 그리고 1500°C에서 metallizing 처리를 한 시편들의 접합강도를 Table 5에 수록하고 Fig. 4에 도시하였다. 그림에서 보면 대체로 metallizing 온도가 증가함에 따라서 접합강도가 증가하는 것을 볼 수 있고 1500°C에서 metallizing 할 시편의 접합강도는 1300°C에서 metallizing 한 시편의 두 배 이상의 접합강도의 값을 나타내고 있다. 또 Fig. 4에서 보면 metallizing 혼합물에 따라서 접합강도가 다르게 나타나고 있는 것을 볼 수 있다. 즉 P-frit 혼합한 metallizing 혼합물의 경우가 가장 접합강도의 값이

Table 4. 접합강도와 겉기공율

시편기호	성질 겉기공율(%)	접합강도 (kg/cm ²)
P-1-b	0.7	12±1.5
P-2-b	2.2	27±1
P-3-b	5.4	28±1
P-4-b	9.5	29±2
P-5-b	17.0	33±2

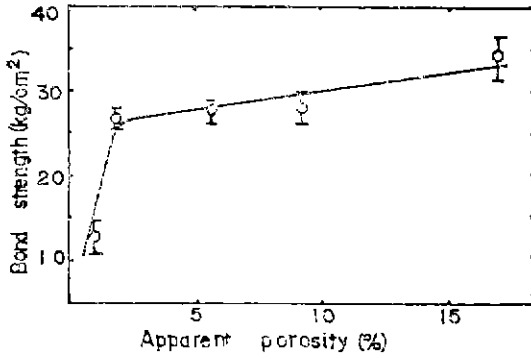


Fig. 3 Bond strength vs. apparent porosity

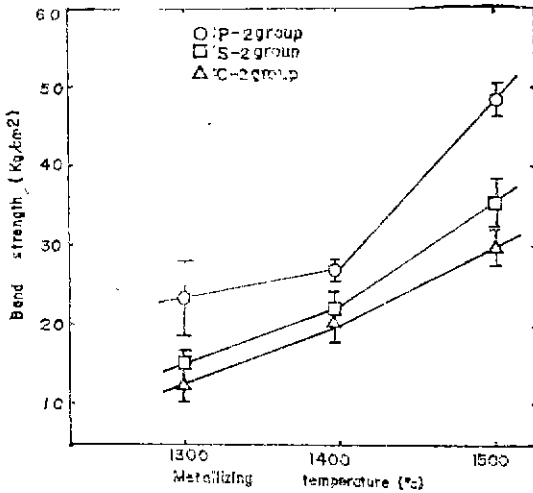


Fig. 4 Bond strength vs. metallizing temperature

Table 5. 접합강도와 metallizing 온도

시편기호	성질	metallizing 온도 (°C)	유리의종류	접합강도 (kg/cm ²)
P-2-a		1300	P	23 ±5
P-2-b		1400	P	27 ±1
P-2-c		1500	P	48 ±2
S-2-a		1300	S	15 ±1
S-2-b		1400	S	23 ±2
S-2-c		1500	S	35 ±2.5
C-2-a		1300	C	13.3 ±2
C-2-b		1400	C	22 ±2
C-2-c		1500	C	30 ±2

크고 C-frit를 혼합한 경우가 가장 낮은 접합강도를 보여주고 있다.

여러가지 alumina 소지에 대한 입자 크기를 알기 위하여 투과 전자 현미경으로 조직 사진을 찍었으며 AS, TM (Designation No, E112-74)에서 정한 lineal inter-

cept method를 이용하여 결정입자 크기를 측정하였다. 평균 입자 크기는 각 소결온도 1450°C, 1500°C, 1510°C, 1550°C에서 2 시간 동안 소결한 것에 대하여 각각 0.71μm, 2.0μm, 2.5μm 그리고 3.7μm이었다.

Fig. 5는 P-frit로 된 metallizing 혼합물을 사용하여 1400°C에서 metallizing 한 시편 (P-2-b)의 metallizing 층과 alumina 소지의 경계면을 나타낸 미세조직 사진이다. 이 사진에서 보편은 metallizing 혼합물과 반응층 그리고 반응되지 않은 세부분을 관찰할 수 있다. 같은

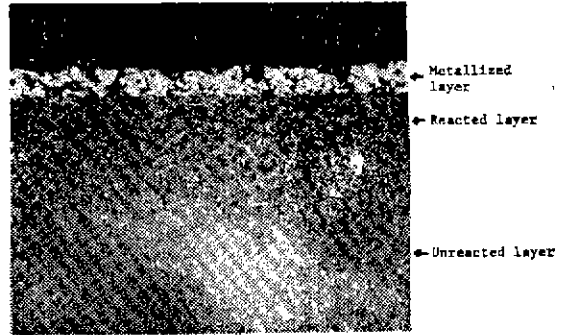


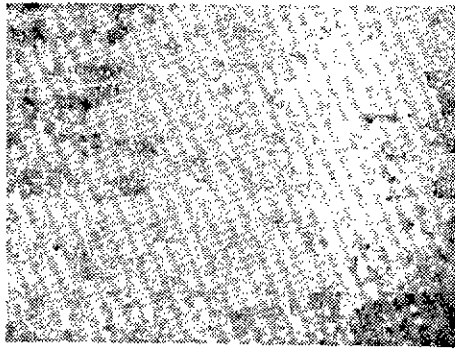
Fig. 5 Microstructure of metallized alumina interface, P-2-b (x200)

시편을 파괴하여 metallizing 혼합물과 소지 사이의 경계를 주사 전자 현미경으로 관찰한 결과를 Fig. 6에 수록하였다. Fig. 6-a는 경계면의 조직이고 Fig. 6-b는 좀더 소지 안쪽으로 들어간 부분의 미세조직인 동시에 Fig. 6-c는 경계면에서 0.5mm 안쪽이 소지의 조직이다.

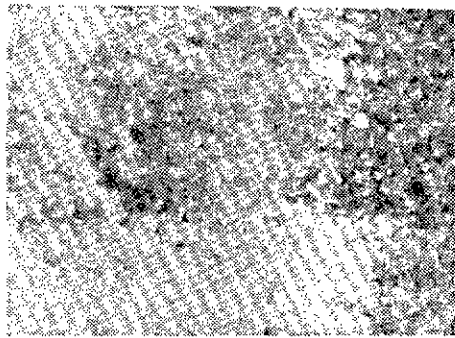
Fig. 7은 소지와 metallizing 혼합물과의 반응층을 1350°C에서 30분간 thermal etching 한 시편과 (a) alumina 소지를 위와 같은 방법으로 etching 한 시편 (b) 들의 광학 현미경 조직 사진들이다.

Fig. 8은 각 온도에서 metallizing 한 alumina 스결체 (P-2 group)의 접합된 면의 미세조직으로 metallizing 온도가 증가함에 따라서 metallizing층의 두께가 얇아진 것을 관찰할 수 있으며 이들 두께는 1300°C, 1400°C 그리고 1500°C의 metallizing 온도에 대하여 각각 42μm, 과 25μm 그리고 22μm이다.

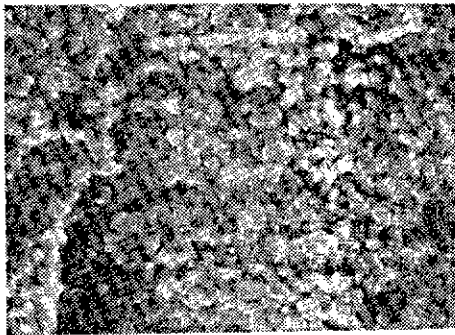
Fig. 9는 각기 다른 metallizing 혼합물을 사용한 시편의 metallizing 층과 alumina 스결체의 경계면 미세조직으로서 반응층의 깊이는 P-2-b와 S-2-b의 경우는 150μm, C-2-b의 경우는 30μm 정도로 metallizing 혼합물에 따라서 alumina 소지와 반응하는 정도가 다른 것을 알 수 있다.



(a)



(b)



(c)

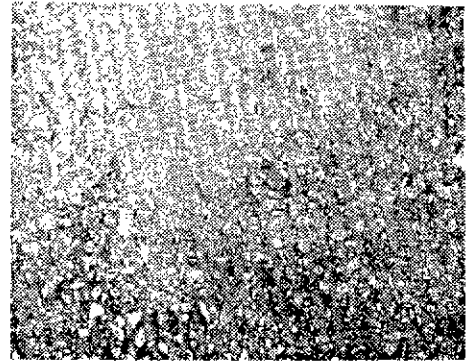
Fig. 6 Scanning electron micrographs of metallized alumina interface, P-2-b ($\times 1000$)

(a) interface : (b) reacted layer : (c) unreacted layer

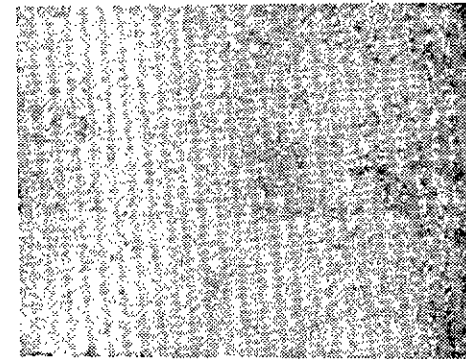
4. 고찰

1. Alumina 소지와 metallizing 혼합물과의 반응

'Moly-metal oxide process'에서 만들어지는 접합은 주로 alumina 소지와 metallizing 혼합물이 서로 반응하여 galaxite와 같은 중간 산화물이 형성됨으로써 화학적인 접합을 이룬다고 Fulrath와 Hollar⁶⁾는 말하고 있



(a)



(b)

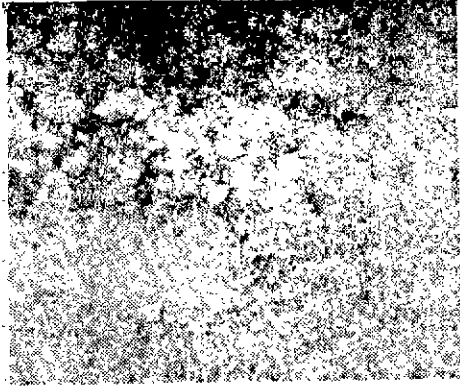
Fig. 7 As in Fig. 6 but thermally etched alumina body ($\times 400$)

(a) reacted layer : (b) unreacted layer

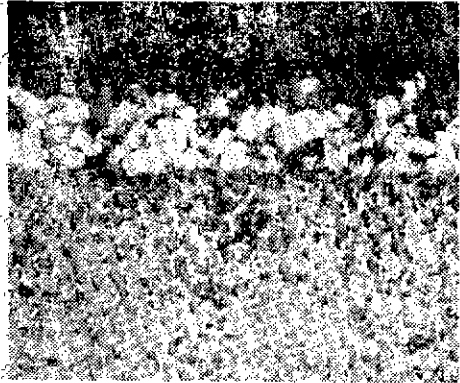
으며 Klomp¹¹⁾는 metallizing 혼합물에 첨가된 금속 산화물들이 metallizing 온도에서 유리상으로 변하고 이 유리상에 소결체를 이루고 있는 alumina 가용해 되어 접합이 이루어진다고 말하고 있다.

본 연구에서 사용한 metallizing 혼합물과 alumina 소지가 서로 반응하여 galaxite가 형성되었는지를 알기 위하여 본 실험에서 사용한 것과 같은 조성의 metallizing 혼합물과 alumina 소지를 만드는데 사용한 alumina 분말을 섞어서 metallizing 온도에서 소결한 것을 X-ray 회절 분석에 의하여 분석한 결과에서 보면 galaxite와 같은 결정물은 검출되지 않았다.

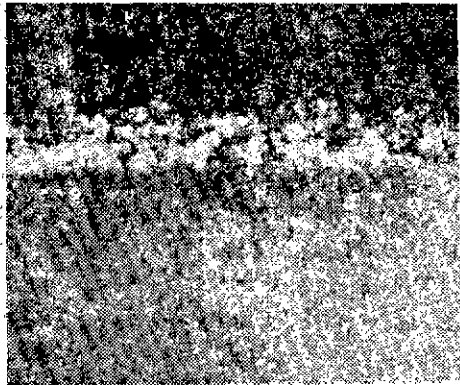
Alumina 소지와 metallizing 혼합물간의 경계면을 나타낸 주사 전자현미경 사진 Fig. 6를 보면 metallizing 층과 경계면을 이루고 있는 alumina 소지의 미세 조직은 내부의 조직과 현저한 차를 보여주고 있으며 alumina 입자가 metallizing층의 유리상과 반응하여 연결된 양상을 보여주고 있다. 또한 반응층을 thermal etching 시킨 시편의 미세조직을 나타낸 사진 Fig. 7에서 보면



(a)



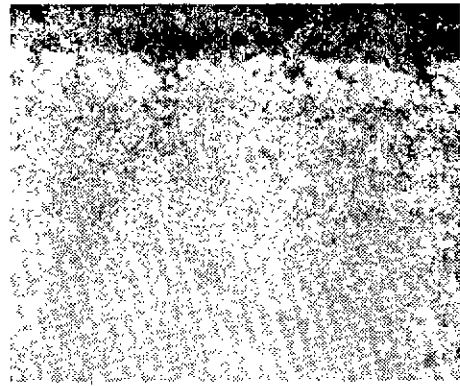
(b)



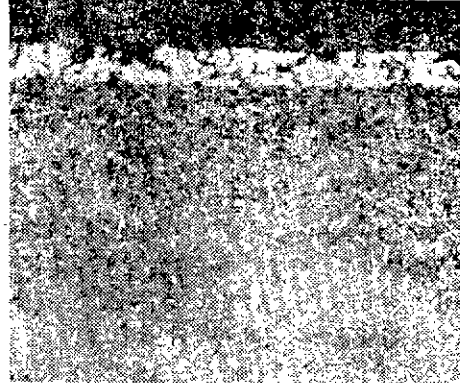
(c)

Fig 8 Microstructures of metallized layers fired at various temperatures ($\times 400$)

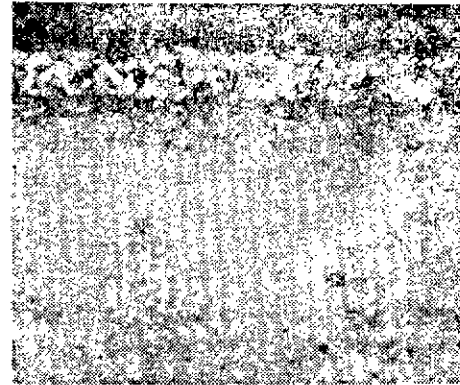
(a) 1300°C : (b) 1400°C : (c) 1500°C



(a)



(b)



(c)

Fig 9 Microstructures of metallized alumina ceramics with different metallizing paints ($\times 200$)

(a) P-2-b : (b) S-2-b : (c) C-2-b

은 alumina 소결체의 alumina 결정 입자 주위를 둘러싸고 있던 유리질상이 etching 되어 없어진 흔적을 볼 수 있다. 또한 alumina 소결체의 alumina 입자들은 서로 떨어져 유리된 상태이며 입자 크기도 유리질상과

만응하지 않은 부분의 alumina 입자크기 보다 (Fig. 7-b) 작은 것을 볼 수 있으며 입자의 모양도 대개가 모나지 않은 것을 관찰할 수 있다.

이와 같은 관찰을 토대로 하여 생각해 보면 alumina

소결체와 metallizing 혼합물과의 접합은 단순히 metallizing 혼합물 속에 유리질상이 metallizing 과정에서 용융되어 alumina 소결체의 입자 사이로 이동하여 이루어진 mechanical gripping에 의한 접합이 아니고, metallizing 혼합물 속의 유리질상이 metallizing 과정에서 alumina 소결체 내부로 스며들어 가면서 alumina를 용해하고 다시 냉각과정에서 용해된 alumina가 석출되므로 견고한 접합을 이룬다고 믿어진다.

이와 같은 추리는 Al_2O_3 - MnO - SiO_2 계의 3상 평형상태도에 비추어 보면 잘 알 수 있다. Fig. 10은 Al_2O_3 - MnO - SiO_2 계의 3상 상태도로서 이 상태도에서 P점은 P-frit의 조성을 나타낸 것이다. 즉 P점의 조성을 가진 유리상이 metallizing 과정에서 소지 alumina와 반응하므로 유리상의 조성은 Al_2O_3 정점과 연결한 직선을 따라 변한다고 생각할 수 있다. 따라서 metallizing 온도가 높을수록 또는 metallizing하는 시간이 길수록 유리상은 alumina량이 많은 유리질의 조성으로 변화됨을 알 수 있다.

2. 접합강도에 미치는 기공율의 영향

접합강도와 기공율과의 관계를 나타낸 Fig. 3을 보면 절기공율이 0.7% 이상일 경우에는 접합강도가 12 kg/cm²인 것이 기공율이 2.2%로 증가하였을 경우는 27kg/cm²로 접합강도가 거의 두배의 값을 보여주고 있으며 그 이상의 기공율 증가에서는 접합강도는 큰 증가를 보이지 않고 있다.

이와 같은 현상은 기공율이 증가함에 따라 유리상이 alumina와 반응할 수 있는 면적이 증가하므로 접합이 잘 이루어진다고 생각할 수 있고 기공율이 어느 정도 이상에서는 metallizing층에서 이동되는 유리질상이 모든 alumina 입자를 wetting시켜 줄수 없을 뿐더러 반응을 이룰수 없으므로 급격한 강도의 증가가 나타나지 않는다고 생각된다.

3. Metallizing 온도와 metallizing 혼합물이 접합강도에 미치는 영향

Metallizing 온도, metallizing 혼합물과 접합강도와의 관계를 나타낸 Fig. 4에서 보려는 대체로 metallizing 온도가 증가함에 따라 접합강도가 증가하는 것을 볼 수 있고 1500°C에서 metallizing 한 시편의 접합강도는 1300°C에서 metallizing 한 시편의 두배 이상의 접합강도의 값을 갖는다. 이와 같은 결과는 metallizing 온도가 증가함에 따라 metallizing 혼합물 내에 있는 금속 산화물로서 만들어지는 유리질상의 점도를 떨어뜨려 유리질의 유동도를 좋게하여 유리질상이 기공을 통하여 alumina 소결체 내부로 잘 이동될 수 있도록 만들어주는 동시에 이동된 유리질 상과 alumina 입자간의 화학

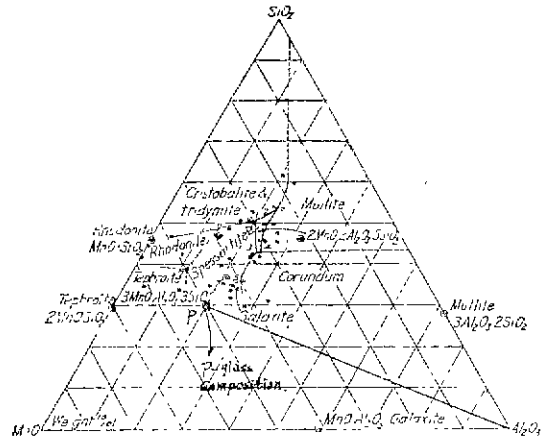


Fig. 10 Equilibrium diagram of part of system Al_2O_3 - MnO - SiO_2

반응을 촉진시켜 주는 결과를 가져왔기 때문이라고 볼 수 있다.

Fig. 8에서 보려는 metallizing 온도가 증가함에 따라 metallizing 혼합물에 있는 유리질상이 용융되어 alumina 소결체 속으로 들어가는 동시에 molybdenum 입자들의 소결정도가 증가하여 결과적으로 소결후 metallizing층의 두께는 상당히 줄어들고 있다. 즉 1300°C 소결 온도에서는 그 두께가 45μm이었으나 1400°C에서는 25μm으로 거의 50%의 수축이 일어나고 있다. 반면에 1500°C에서는 22μm 정도로 두께의 변화는 그리 많지 않은 것으로 보아 1400°C에서 소결이 거의 완성됐다고 볼 수 있다. 이러한 사실은 Fig. 4에서도 보는 바와 같이 접합강도에 영향을 주어 1500°C에서 metallizing 한 시편의 접합강도는 1300°C에서 metallizing 한 시편의 강도보다 거의 두배의 값을 나타내고 있다. 또한 metallizing 혼합물에 첨가한 P-frit나 S-frit는 용점이 1200°C (Table 1)로 같으며 또 반응층의 깊이가 비슷한대로 Fig. 4에서 보면 P-frit를 사용한 시편은 S-frit를 사용한 것보다 높은 접합강도를 나타내고 있다.

이와 같은 결과는 P-frit와 S-frit의 molybdenum에 대한 열팽창계수의 차로 인한 내부응력 관계로 설명할 수 있다. 즉 P. L. Stuart와 R. M. Fulcrath¹²⁾가 mullite와 mullite 보다 열팽창계수가 큰 유리질과 작은 유리질을 각각 혼합하여 만든 복합체로서 내부응력을 측정할 결과에서 보는 바와 같이 P-frit는 molybdenum 보다 열팽창계수가 크므로 metallizing층에 압축응력을 유발시키고 S-frit는 molybdenum 보다 열팽창계수가 작으므로 인장응력을 생기게 할 것이라는 사실로 인한

여 metallizing 혼합물에 P-frit를 첨가하여 metallizing 한 시편이 높은 접합강도를 나타낸다고 볼 수 있다.

5. 결 론

1. 초고순도 alumina 소결체 (>99.7%)를 metallizing 하였을 때 기공율이 2.2%까지는 접합강도의 증가율이 크나 그 이상의 기공율에서는 접합강도는 큰 증가를 보이지 않는다.
2. Metallizing 온도가 증가함에 따라 접합강도의 증가를 보여주고 있으며, molybdenum 보다 열팽창계수가 큰 유리질을 함유하고 있는 metallizing 혼합물이 접합강도에 있어 열팽창계수가 molybdenum 보다 작은 유리상을 함유한 metallizing 혼합물 보다 높은 강도를 나타내고 있다.
3. Alumina 소결체와 metallizing 혼합물에 대한 접합 기구는 metallizing 혼합물속에 첨가된 금속산화물들이 metallizing 온도에서 유리상이 만들어짐과 동시에 alumina가 용해되고 다시 냉각 과정에서 석출됨으로 견고한 접합이 이루어진다고 믿어진다. (후기)

본 연구는 재단법인 아산사회복지 사업재단의 1978년도 학술연구비에 의해서 수행된 것으로 아산재단에 대하여 심심한 사의를 포함합니다.

참고문헌

- 1) H. E. Patte, R. M. Evans, R. E. Monroe, "Joining ceramics and graphite to other materials," NASA Report, Sp-5052(1968)
- 2) A. G. Pincus, Shung-Huci Chang, "Reminiscences about metallized ceramics and their use in seals," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 56(4) 433-436(1977)
- 3) L. J. Cronin, "Trends in design of ceramic to metals for magnetrons," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 35(3) 113-116 (1955)
- 4) L. H. La forge, JR, "Application of ceramic sections in high-power pulsed klystrons," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 35(3) 117-121 (1956)
- 5) J. T. Klomp, "Recent developments for bonding ceramics to metal," *Powder Metallurgy International*, 3(3) 142-146, 193-194 (1971)
- 6) H. Palmour III, "Review of high temperature metal-ceramic seals," *J. Electrochemical Soc.*, 102(7) 160-164 (1955)
- 7) H. J. Kim, C. H. Kim, "The study of alumina ceramic to metal bonding" *J. Korean Ceram. Soc.* 15. (2) 89-97 (1978)
- 8) J. T. Klomp, Th. P. J. Botden, "Sealing pure alumina ceramics to metals," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 49(2) 204-211 (1970)
- 9) R. M. Fulrath, E. L. Hollar, "Manganese glass-molybdenum metallizing ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 47(5) 493-497 (1968)
- 10) G. H. Jonker, J. T. Klomp, and Th. P. J. Botden; pp. 295-302 in *Science of Ceramics*, Vol. 2. Edited by G. H. Stewart. Academic press, London and New York, 1935
- 11) C. I. Helgesson, "Ceramic to metal bonding," Boston Technical publishers. Inc., Cambridge. Massachusetts (1968)
- 12) P. L. Studt, R. M. Fulrath, "Mechanical properties and chemical reactivity in Mullite-Glass systems," *J. Am. Cer. Soc.*, 45(4) 182-188 (1962)