

소결 알루미나의 금속접합 및 접합강도에 관한 연구

이 준·김영태·장성도*·손용배*

전국대학교 공업화학과

*한국과학기술원 정밀요업재료실

(1985년 8월 13일 접수)

Mo-Mn Metallizing on Sintered Alumina and Its Bond Strength

Joon Lee, Young-Tai Kim, Sung-Do Jang* and Yong-Bae Sen*

Dept. of Industrial Chemistry, Kon-Kuk Univ.

*Fine Ceramic Materials Lab., KAIST

(Received 16 Aug., 1985)

ABSTRACT

The bond strength of metal to ceramic sealing in Mo-Mn metallizing was investigated by examining the effects of flux composition in alumina ceramics, particle size of molybdenum metal powder, wet hydrogen atmosphere and temperature in metallizing. The maximum bond strength was obtained when the glass phase filled almost all the microstructural cavities around the interfacial area with few micropores. Such a favorable microstructure was formed and maximum bond strength was observed between 1300°C. and 1330°C. Also the metal to ceramic bond strength was increased using finer molybdenum metal powder than coarse powder. When content of SiO₂ in the flux of alumina ceramics was constant, metal to ceramic bond strength was improved with increasing the ratio of CaO to MgO in the flux.

I. 서 론

전자산업의 발달과 더불어 기계적강도, 전기결연성, 내열성, 유전특성 및 화학적 안정성이 우수한 세라믹스들이 전자부품으로 많이 이용되고 있다. 이에 따라 금속과 세라믹스의 결합기술도 또한 중요한 연구의 대상이 되어왔다.^{1,2)}

유리와 금속의 접합기술은 오랫동안 주로 진공관의 제조에 이용되어 왔다. 최근에는 높은 온도나 극초단파와 같이 전자부품의 사용조건이 극심하게 되어 새로운 재료들이 사용되게 되었다. 즉 고주파특성 및 열적특성이 유리보다 우수한 forsterite(2MgO · SiO₂), steatite(MgO · SiO₂), beryllia(BeO) 및 alumina(Al₂O₃) 세라믹스들로 대체되기에 이르렀다^{3,4)}. 이러한 세라믹스는 주로 산화물로 이루어져 있으며, 또던에 음극하를

뒀 큰 산소원자가 존재하여 금속의 전자운(electron cloud)과 서로 만말하기 때문에 특수한 금속접합(metallizing) 공정을 거쳐야만 금속과 결합이 가능하였다.

1939년 Pulfrich⁵⁾는 steatite 세라믹스에 Mo와 Fe 분말을 사용하여 metallizing을 최초로 시도하였다. 그러나 노점(dew point)에 매우 민감하여 재현성이 없다는 결론을 얻었다. 1950년 Nolte와 Spurck⁶⁾는 Fe 대신 Mn을 사용하여 소위 "Mo-Mn process"를 개발하였는데 이 방법이 오늘날 대부분의 metallizing에 가장 널리 사용되고 있는 방법이다.

Metallizing 방법은 이 외에도 active-metal process, metal-hydride process, solid state reaction 등 여러 방법이 있으나 분위기 조절 및 solder의 유동성 조절이 어렵기 때문에 산업적인 이용이 잘 안되고 있다⁸⁾.

Metallizing 과정은 반응기구에 따라 Alumina reaction

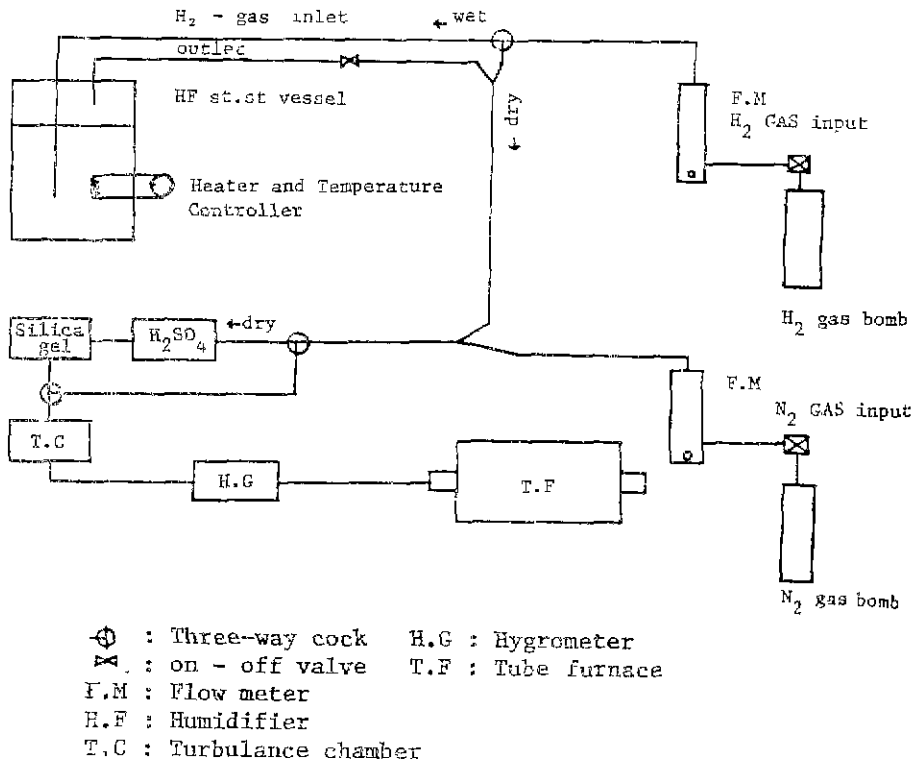


Fig. 1. Schematic diagram of experimental process for metallizing on sintered alumina

theory, Molybdenum oxide theory, Glass migration theory, Molybdenum sintering mechanism, Glass additive mechanism 과 같은 여러가지 이론들이 있다⁹⁾. 이와 같은 metallizing 의 기구는 가열시에 이루어지는 반응들의 기본적 이해보다는 주로 실험과 경험적 관찰에 의하여 발전되어 왔다. 특히 Cole¹⁰⁾ 이 주장한 Glass migration 이론과 Pincus¹¹⁾가 주장한 Alumina reaction theory 가 가장 널리 받아들여지고 있다.

Metallizing 의 접합강도를 높이기 위해서는 세라믹스와 금속이 연속적인 접합이 이루어져야 한다. 주로 영향을 주는 인자들은 세라믹스와 금속간의 화학적 상호작용, 금속-세라믹스 계면에서의 확산, 금속층의 기공으로 유리상(glass phase)의 침투 등을 들 수 있다. 또한 세라믹스의 조성과 flux 의 량, 세라믹스의 소결 온도, paste 조성 및 입도, metallizing 온도, 분위기, 노점 등과 같은 변수에도 민감하기 때문에 공정의 정밀한 조절이 필요하다.

알루미늄 세라믹스에 Mo-Mn paste 를 사용하여 금

속접합을 시킬 경우 매우 높은 온도가 요구되고 이 온도에서 반응가스중의 H₂O 증기량이 미치는 영향이 크다. 이에 metallizing 온도를 낮게 해주어 반응가스의 노점조절을 용이하게 하고자 본 연구에서는 glass network former 인 SiO₂ 를 첨가하여 코알루미나 세라믹스에 낮은 온도에서 안정된 metallizing 을 하였다. 또한 알루미늄의 조성과 flux 로서 SiO₂, CaO, MgO 의 첨가비를 변화 및 알루미늄 소결온도, paste 조성, Mo 분말의 입도 등이 접합강도에 미치는 영향에 대해서 고찰하였다.

II. 실험

1. 실험장치

Metallizing 공정에 사용한 실험장치를 Fig. 1 에 나타내었다. 관내에 일정한 노점의 수소분위기를 유지하기 위하여 solenoid valve 와 가열기가 부착된 humidifier 를 사용하였다. 질소와 수소의 충류를 방지하기 위하여 유리섬유가 채워진 부피 1L 정도의 타원형 유리실을

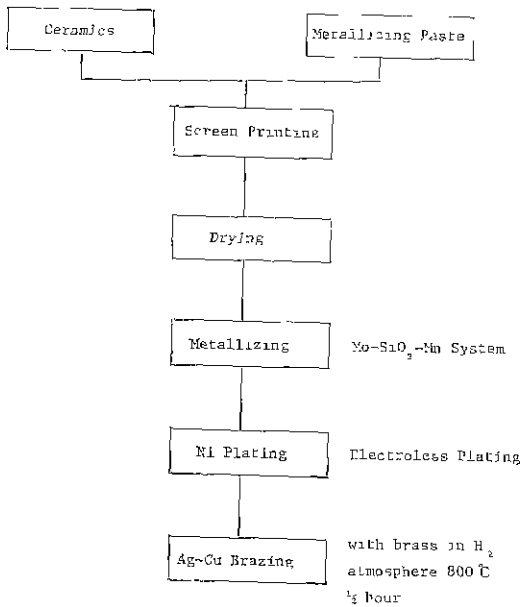


Fig. 2. Flow sheet of experimental procedure

통과시켜 난류가 일어나게 하여 가스가 균일하게 혼합 되도록 하였다. 또한 관속으로 들어가기 전에 밀폐된 용기속에 습도계를 설치하여 혼합가스의 노점을 측정하였다. 질소와 수소가스의 량은 유량계를 사용하여 질소와 수소를 9:1의 비율로 조절하였다. 관내의 온도는 열전대(Pt-13Rh)를 사용하여 측정하고 시간에 따른 온도변화는 기록계에서 기록하였다.

2. 실험방법

재료가 16mm 이고 두께가 2.7mm 인 알루미늄아 소결체 표면에 paste를 건조두께가 20 μ m 전후가 되도록 인쇄한 후 이들 시편을 알루미늄아 기판위에 놓고 판상 전기로 안에서 환원분위기로 metallizing 하였다.

Metallizing 된 시편은 무전해도금으로 Ni 피복을 입혔으며, 지름 6mm의 은납 용접제박관을 Ni 피막위에 얹었다. 다시 그 위에 가공한 황동을 얹은 후 jig로 고정시키고 건조한 수소분위기에서 30분간 800°C로 가열한 다음 로냉하였다. 이상과 같은 접합공정에 대한 공정도를 Fig. 2에 나타내었으며 각 공정에 대한 세부적 사항은 다음과 같다.

2-1. 알루미늄아 소결체의 제조

본 실험에서 사용한 알루미늄아 분말은 Reynolds Metal Co.의 RC-122BM 으로서 순도는 99.7% 이며 평균입도는 2.8 μ m 이다. Junsei 사의 SiO₂와 Kanto Chemical

Table 1. Flux Variation of Alumina Ceramics (wt%)

Sample	Composition			
	Al ₂ O ₃	SiO ₂	CaO	MgO
A	94	4	1.5	0.5
B	94	3	2.5	0.5
C	94	2	3	1
D	94	4	2	0
E	94	4	0	2
F	94	4	1	1

Co의 CaCO₃, Shinyo Pure Chemicals Co.의 MgO 시약들을 flux로 첨가하여 94% 알루미늄아 소결체를 제조하였으며, flux의 첨가비율 및 조성은 Table 1에 나타내었다.

알루미늄아 소결체를 제조하기 위해서 먼저 Table 1의 소지조합을 알루미늄아 ball mill에 넣고 유기결합제로서 용액상태의 poly vinyl alcohol을 1wt% 첨가한 후 증유수를 넣어 24시간 동안 혼합한 다음 잘 저으면서 건조시켰다. 건조된 덩어리는 다시 분쇄하고 60mesh sieve를 통과시켜 조립화(granulation) 하였다.

조립분말을 2g씩 취하여 내경 2cm인 원통형 가압금형에서 1ton/cm² 압력으로 가압성형 하였다. 가압 성형된 성형체는 삼자형 전기로에서 250°C/hr의 가열속도로 가열하여 1550°C, 1600°C 및 1650°C에서 각각 2시간씩 유지시켜 소결시편을 제조하였다.

이렇게 하여 얻은 소결체의 직경을 측정하여 소결후의 수축률을 결정하였고, 밀도와 기공률은 ASTM(Disignation: C20-74)¹²⁾에서 정한 방법으로 측정하였다.

2-2. Paste 제조 및 인쇄

Metallizing paste의 주성분인 Mo 분말은 Mitsuwa 사의 입경 3.25 μ m와 Nishimura 사의 0.65 μ m를 사용하였으며, Mn 분말은 Junsei 사 제품으로서 사용전에 attrition mill에서 분쇄하여 평균입경을 5 μ m로 만든 후 사용하였고, SiO₂ 분말은 Junsei 사 1급시약으로 입경 2.5 μ m이었다. 80% Mo와 10% Mn 및 10% SiO₂로 조합된 혼합물을 내용적 100cc인 tungsten carbide제 ball mill에 50g씩 넣고, 용매로서 amyl acetate, 결합제로서 ethyl cellulose를 첨가하여 48시간동안 혼합한 후 인쇄하였다.

인쇄는 150mesh stainless steel screen 위에 paste를 넓게 마르고 neoprene rubber squeeze를 사용하여 상하 좌우로 여러번 긁어서 균일하고 얇은 paste 막을 screen에 입혔다. 이어 알루미늄아 소결체위에 금속으로 접합시킬 황동(brass)봉의 단면적과 일치하도록 masking 한

후 인쇄하였다. 인쇄된 시편은 상온에서 30분 정도 방치하여 paste 막의 표면이 평활하게 된 다음 120°C로 유지된 정온건조기에 넣어 1시간 동안 건조시켰다.

2-3. Metallizing

한쪽끝이 막힌 mullite tube 속에 metallizing paste를 인쇄한 시편을 넣고 질소로 충분히 purging 한 다음 H₂: N₂=1:9의 혼합가스 분위기와 일정한 노점을 유지하면서 1시간 동안 purging 한 후 온도를 상승시켰다.

이때 가스의 투입량은 500cc/min로 하였고 metallizing은 환원분위기 내에서 이루어 지므로 결합체를 충분히 증발시키기 위해 200~600°C 사이에서는 온도를 서서히 상승시켰다. 승온속도는 200°C/hr 이었으며 최고 온도에서 1시간 유지시킨 후에 환원분위기로 로빙시켰다. 상온에서 시편을 꺼낸다음 베시케이터에 넣어 보관하였다.

2-4. Ni 도금

Ni 도금은 brazing 합금이 metallizing 층으로 침투되는 것을 막아줄 뿐만 아니라 wetting 성질을 향상시키는데 그 목적이 있다¹⁸⁾. 본 연구에서는 두께가 균일하고 공정이 간편한 무전해 Ni 도금법을 사용하였다. Ni 도금액은 Kanigen 사의 Blue Sumer를 사용하였으며 도금액의 성분은 Ni 90~92%, P 8~10%로서 결국 Ni-P 합금이 도금된다.

2-5. Brazing

용접재로는 회성금속용인(주) 제품인 72Ag-28Cu 은

달을 사용하였다. 용접재 박편을 metallizing 부분의 넓이와 동일하게 6mm 지름의 원형으로 절단하여 황동봉과 metallizing 된 알루미늄 사이 에 넣고 jig로 고정시킨 다음, 건조한 수소분위기에서 800°C로 30분간 가열 접합시켰다.

3. 물성측정

3-1. 미세구조

Metallizing paste와 세라믹스와의 반응과 생성된 유리상의 wetting 정도 등을 조사하기 위하여 시편의 파면과 표면을 백금으로 진공증착한 후 주사전자현미경(SEM AUTOSCAN, ETEC Co.)으로 관찰하였다.

3-2. 접합강도

Instron(Model: 1127)을 사용하여 metallizing의 접합강도를 한 시편당 3개씩 측정하고 그 평균치를 측정치로 하였다. 접합시킬 원형 황동봉을 Fig. 3(a)와 같이 가공하였으며, 황동과 은납용접제는 trichloroethylene 용액속에서 초음파 세척기르 세척한 다음 사용하였다.

Fig. 3.의 (b), (c)와 같은 holder를 사용하여 (d)와 같이 setting 하고 인장시험을 행하였다. Instron의 load cell은 500kg cell을 사용했으며, 0.5mm/min의 cross head 속도로 측정하였다.

3-3. 입도분석

본 실험에 사용된 분말들의 입자크기는 Shimadzu사의 SA-CP2 Centrifugal Particle Size Analyzer와 Micromeritics사의 Sedigraph 500ET로 측정하였다.

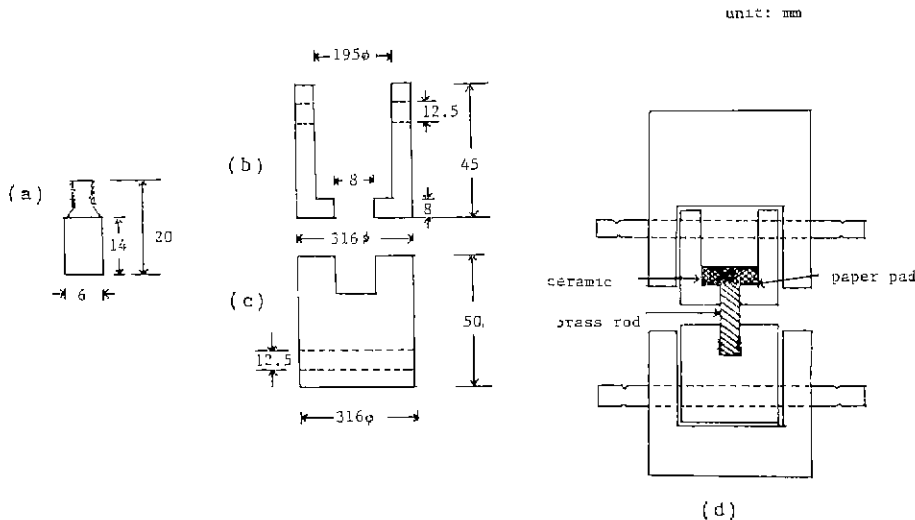


Fig. 3. Sectional view of specimen holder for bond strength test
 (a) Sectional view of brass specimen
 (b) Upper attachment (c) Lower attachment
 (d) Assembled view of attachments

Table 2. Density, Porosity, Water Absorption & Shrinkage of Sintered Alumina (composition A) Soaked for 2 hrs at Each Peak Temperature

Property Sintering temp	Apparent density g/cm ³	Apparent porosity %	Water absorption %	Shrinkage %
1550°C	3.82	0.23	0.06	20.7
1600°C	3.88	0.21	0.06	20.8
1650°C	3.87	0.22	0.06	20.8

Table 3. Properties of Sintered Alumina with the Change of Flux Content

Property Sample	Apparent density g/cm ³	Apparent porosity %	Water absorption %	Shrinkage %
A	3.88	0.31	0.08	20.8
B	3.58	0.18	0.05	16.0
C	3.37	0.45	0.13	14.0
D	3.56	0.28	0.08	14.5
E	3.63	0.22	0.06	16.0
F	3.74	0.31	0.08	16.5

III. 결과 및 고찰

1. 알루미늄 산화물의 밀도, 기공율, 흡수율 및 수축율

내경이 20mm, 두께가 3mm인 원판형으로 Table 1. 의 A번 소지조합을 가압성형한 후 1550°C, 1600°C, 1650°C에서 2시간 동안 소결하여 얻은 시편의 밀도,

기공율, 흡수율 및 수축율을 Table 2. 에 나타내었다.

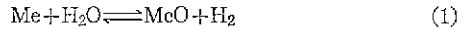
Table 2.를 보면 소결온도가 증가함에 따라서 겔보기 기공율은 감소하고, 겔보기밀도는 증가하나 1650°C에서 소결한 시편은 밀도가 약간 감소되었음을 나타내고 있다. 이는 overfiring에 의한 것으로 생각되며 본 실험에서는 최대밀도를 나타내는 1600°C를 소결온도로 정하여 Table 1.의 시편들을 소결시켰다. Table 3은 1600°C에서 소결된 시편들의 제반 물리적 특성을 보여준다.

2. Mo-Mn metallizing 공정의 가스분위기

Metallizing 공정에 있어서 가스분위는 금속층을 형성하는 Mo의 산화를 막으며, Mn 탄이 산화되어 세라믹스의 표면에 유리상으로 확산될 수 있는 열역학적인 분위기가 유지되어야 한다. 이를 위하여 가습된 수소를 사용한다.

수소분위기중의 노점과 P_{H₂O}/P_{H₂}비의 관계를 Table 4에 나타내었다.¹⁸⁾ 또한 수소분위기중에서 노점과 Mo 및 Mn 금속과 이들의 산화물과의 평형관계를 Fig. 4에 나타내었다.¹⁹⁾

습한 수소분위기에서 금속의 산화반응과 그에 따른 Gibbs energy의 변화는 아래와 같다.



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_p = -RT \ln \frac{P_{H_2} \cdot a_{MeO}}{P_{H_2O} \cdot a_{Me}} \quad (2)$$

표준상태에서 금속과 금속산화물의 활동도 즉 a_{Me} 및 a_{MeO}는 모두 1이므로 아래와 같은 관계가 성립한다.

$$\ln \frac{P_{H_2}}{P_{H_2O}} = - \frac{\Delta G^\circ}{RT} \quad (3)$$

이에 따라 격변항이 우변항보다 적을 때는 금속이 산화되며 그와 반대일때 환원된다. 노점이 20°C일때 ln (P_{H₂}/P_{H₂O})=1.63이므로 1300°C(1573K)에서 ΔG°는 아래와 같다.

Table 4. Humidity(dew point) for Different Mixtures of Dry Hydrogen and Water. Vapour Saturated(+20°C) Nitrogen.

Dew point	Vapour pressure of saturated water vapour, P _{H₂O} (torr)	Volume ratio wet nitrogen(dew point+20°C. P _{H₂O} =17.5 torr) and dry hydrogen	Resulting P _{H₂} (1 atm=760 torr)	$\frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$	$\ln \frac{P_{H_2O}}{P_{H_2}}$
-10	2.1	1 : 7.5	670.6	3.11 · 10 ⁻³	-2.508
- 5	3.2	1 : 4.5	621.0	5.12 · 10 ⁻³	-2.288
± 0	4.6	1 : 2.8	560.0	8.21 · 10 ⁻³	-2.086
+ 5	6.5	1 : 1.7	478.6	1.36 · 10 ⁻²	-1.807
+10	9.21	1 : 0.9	360.0	2.56 · 10 ⁻²	-1.502
+20	17.5	water vapour saturated hydrogen at +20°C	742.5	0.0236	-1.63

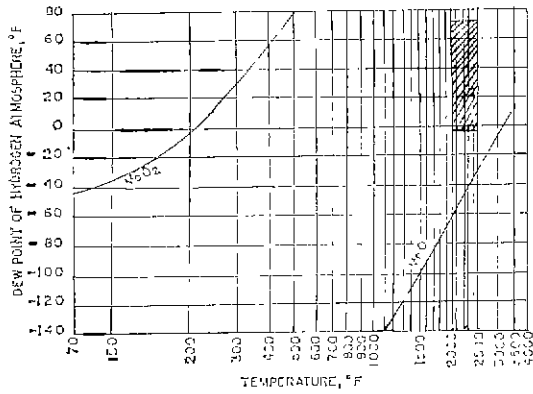
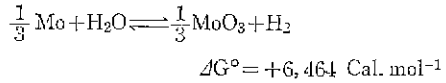
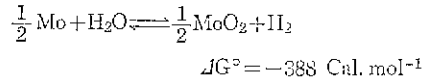
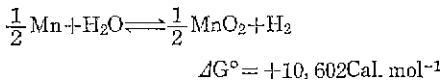
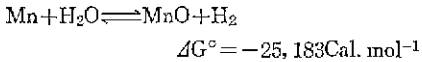


Fig. 4. Metal-metal oxide equilibria in hydrogen atmospheres (ref 19)
 shaded favorable dew point range obtained experimentally

$$\Delta G^{\circ}_{1573K} = -(1.63)(1.987\text{Cal} \cdot \text{K}^{-1}\text{mol}^{-1})(1573\text{K}) = -5094.648\text{Cal. mol}^{-1} \quad (3)$$

ΔG° 가 $-5094.6\text{Cal. mol}^{-1}$ 보다 낮은 값이면 금속이 산화되고 높으면 환원된다. 이 결과와 Mo-Mn 금속접합 공정의 Mo와 Mn 두 금속의 산화물간 평형과 관계되는 열역학적 자료는 아래와 같다.



(참고자료 : Bulletin 542; U. S. Bureau Mines: 1954)

이 자료로부터 관찰하러 볼때 Mn을 MnO로 산화시키고 Mo는 금속상태로 남도록 하기 위하여는 ΔG° 가 $-25,138\text{Cal. mol}^{-1}$ 에서 -388Cal. mol^{-1} 의 범위에 들어야 함을 알 수 있다. 이 두 값의 범위에 해당하던 $\ln \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2}}$ 의 범위는 -8.058 에서 -0.1240 이고 이 값을 Table 4와 비교하여 보면 수소분위기의 노점이 20°C인 가스를 사용하여 1300°C에서 metallizing 할때 요구되는 노점의 범위는 20°C에서 -10°C 보다 훨씬 낮은 온도까지임을 추정할 수 있다.

위와 같은 고찰을 기반으로 하여 본 연구에서는 metallizing 온도 범위에서 수소분위기의 노점을 다양하게 실험하였던바 Fig. 4.의 사선부분으로 나타낸 마와 같이 대체로 수증기노점 -5°C 에서 20°C 범위에서는 양호한 결과를 얻었다. 이는 Pulfrich⁹⁾의 제안이나 위의 열역학적 고찰과 대체로 잘 일치하는 견파라고 사르된다.

3. Metallizing 온도에 따른 미세구조 변화

환원분위기 속에서 노점 20°C로 Table 1.의 A 시편을 1270°C, 1300°C, 1330°C, 1360°C에서 각각 metallizing 하였을때, 이에 따른 미세구조의 변화를 Fig. 5.

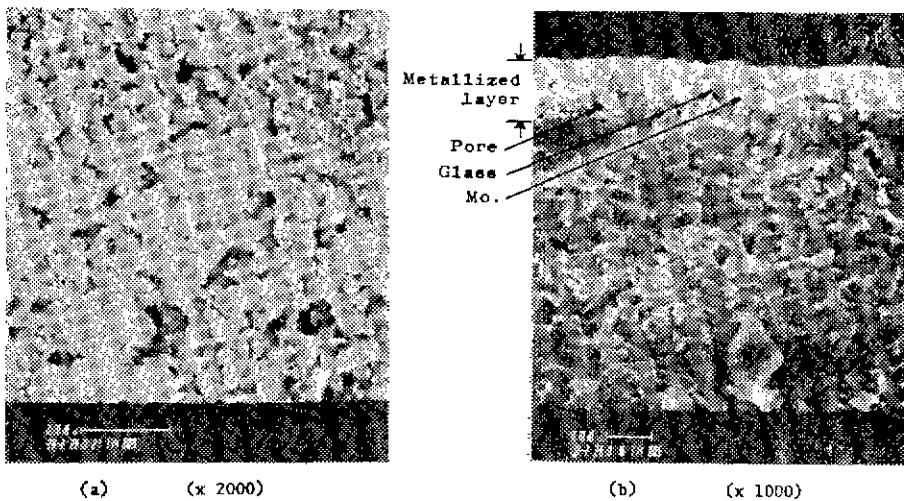


Fig. 5. Microstructure of metallized surface (a) and fracture surface of metallized alumina (b) fired at 1270°C. (94% Al₂O₃, N₂:H₂ 90:10, Dew point 20°C., Holding time 1hr)

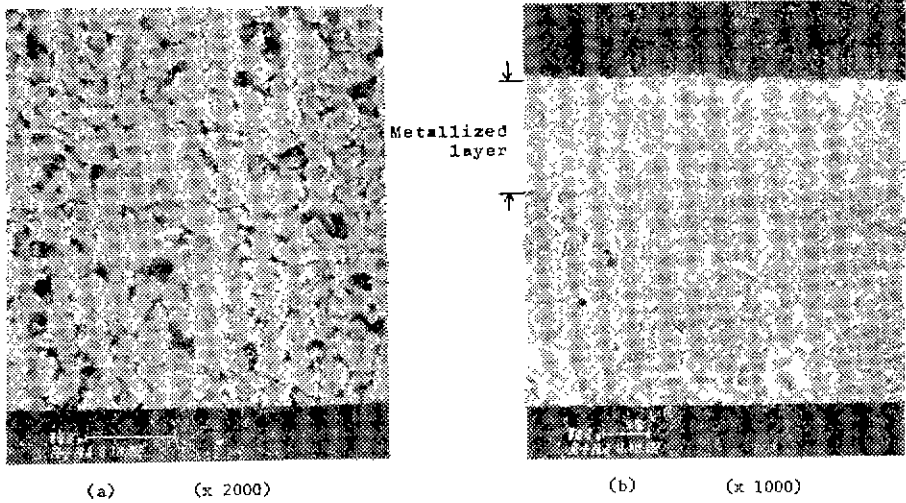


Fig. 6. Microstructure of metallized surface (a) and fracture surface of metallized alumina (b) fired at 1300°C. (94% Al₂O₃, N₂ : H₂=90 : 10, Dew point 20°C., Holding time 1hr)

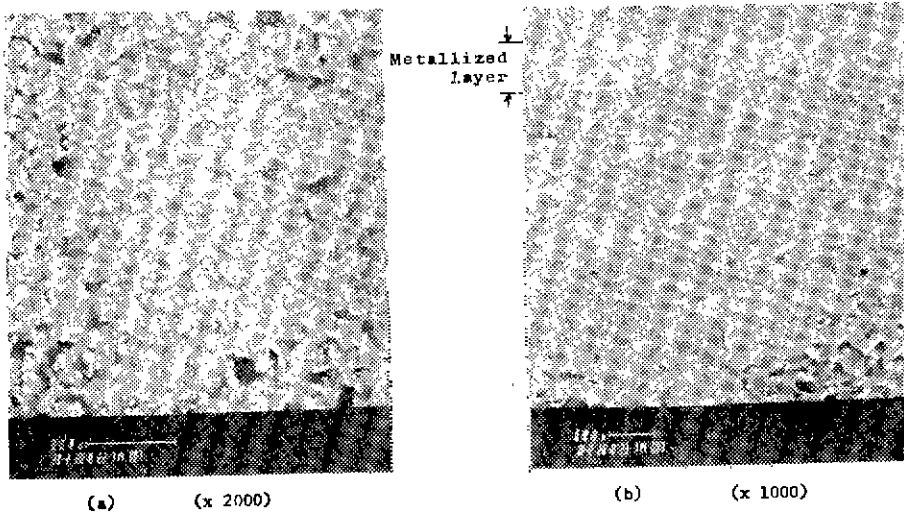


Fig. 7. Microstructure of metallized surface (a) and fracture surface of metallized alumina (b) fired at 1330°C. (94% Al₂O₃, N₂ : H₂=90 : 10, Dew point 20°C., Holding time 1hr)

6, 7, 8에 나타내었다. Fig. 5를 보면 1270°C에서 metallizing 한 것은 어느 정도의 유리상이 형성되었으나 표면에 유리상이 채워지지 않은 기공을 볼 수가 있다. 이런 현상은 생성된 유리상이 충분치 못하거나 혹은 그 온도에서 유리상의 점도가 비교적 높을때 일어나기 때문에 metallizing 온도를 높여야 할 필요가 있는 경우이다.

Metallizing 온도가 1300°C인 Fig. 6을 보면 meta-

llizing 층 표면까지 유리상이 올라와서 기공은 거의 보이지 않으며, Mo에 wetting이 잘 된것을 볼 수 있다.

1330°C에서 metallizing 한 Fig. 7을 보면 유리상이 충분히 생성되고 점도가 낮아져서 유리상의 leveling이 일어난 것을 볼 수 있다.

Metallizing 온도가 1360°C인 Fig. 8을 보면 1360°C에서는 1330°C에 비해서 유리상이 더 이상 올라오지 않았고 기공도 보이고 있다. 이것은 Twentyman^{14,15,16)}

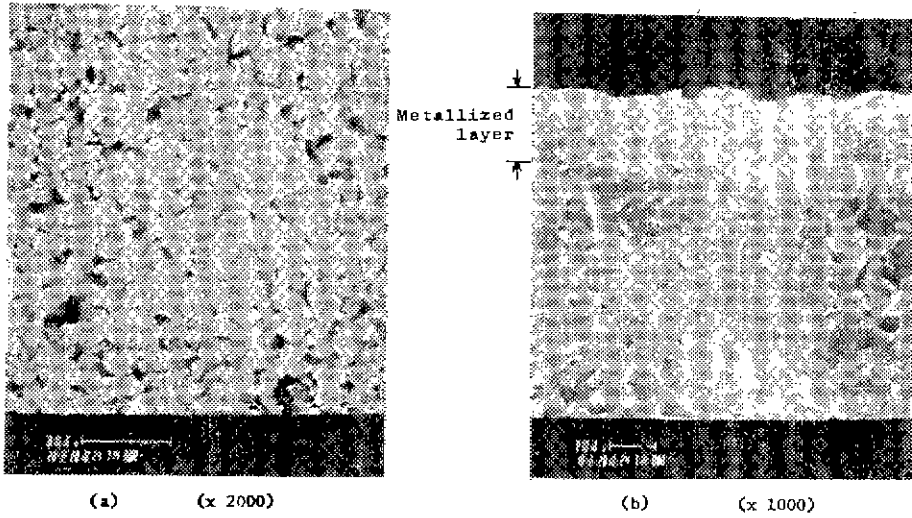


Fig. 8. Microstructure of metallized surface (a) and fracture surface of metallized alumina (b) fired at 1360°C. (94% Al₂O₃, N₂ : H₂=90 : 10, Dew point 20°C., Holding time 1hr)

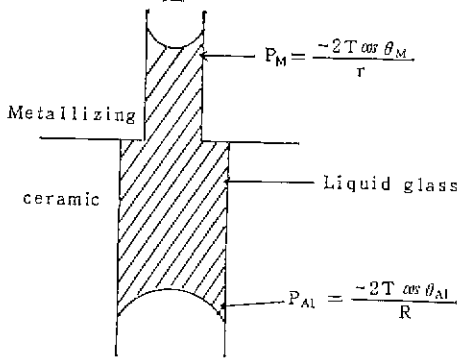


Fig. 9. Twin capillary model showing the pressure of the glass in the metallizing and in alumina. (ref. 14) (T: surface tension; θ_M, θ_{Al} : contact angles to metal and to alumina; r, R: radius of the capillaries in the metallizing and in the alumina ceramics)

이 주장한 바와 같이 metallizing이 적정온도 이상으로 올라가게 되면 알루미늄 쪽의 흡인력이 커지므로 오히려 metallizing 층에 있던 유리질이 알루미늄 쪽으로 쫓겨한다는 이론과 관계 있는 것으로 생각된다.

Twentyman은 이런 현상을 Fig. 9와 같은 twin capillary model로 설명하여 Cole¹⁰⁾이 주장한 유리질이동논을 개선하였다. metallizing 과정에서 Mo 입자의 입도에 관계되거나 대체로 금속층내의 모세관 반지름(r)이 알루미늄질의 입계에서 형성되는 반지름(R)보다 작고 유리질과 Mo 표면이 형성하는 접촉각(θ_M)이 일정

온도까지는 온도 상승에 따라 감소하기 때문에 $\frac{\cos \theta_M}{r} > \frac{\cos \theta_{Al}}{R}$ 이 되어 유리질이 금속층으로 이동하게 된다. 그런데 적정온도 이상에서 유리질이 metallizing 층으로부터 알루미늄 쪽으로 이동하는 것은 일정온도 이상의 고온에서는 온도상승에도 불구하고 θ_M 이 감소하지 않고 일정한 값을 갖게 되며 고온에서 금속층내의 모세관의 반지름이 커질때 $\frac{\cos \theta_M}{r} > \frac{\cos \theta_{Al}}{R}$ 이 되어 알루미늄 쪽에 흡인력이 작용한다는 것이다. 특히 냉각과정의 초기에 액상의 유리는 알루미늄에 비하여 수축율이 크기 때문에 금속층의 유리질이 알루미늄의 입계쪽으로 흡인 된다는 것이다. 이와 같은 복합적인 요인이 작용하고 또한 Fig. 6, Fig. 7 및 Fig. 8을 면밀히 관찰하여 볼 때 1360°C에 이르러 알루미늄의 입계가 더 치밀해진 점을 확인할 수 있는 바 유리질과 알루미늄 입자와의 만남 또한 유리질의 흡인에 작용한 것으로 추정된다.

1270°C (Fig. 5)와 1360°C (Fig. 8) 온도에서 metallizing 한 표면을 비교해 보았을때 차이가 나는 길은 1360°C인 경우 Mo 입자들의 소결이 많이 일어나 Mo 입자의 coarsening이 일어났으며, 1270°C인 경우는 Mo 입자의 coarsening이 별로 일어나지 않았다.

1270°C 온도에서 metallizing 하였을때 표면의 미세구조를 보면 Mo 입자가 glass matrix 속에 소결되지 않은 상태로 분산되어 있는 형태인 반면, 1360°C에서는 Mo 입자의 소결이 일어나서 Mo skeleton이 형성되어 연결

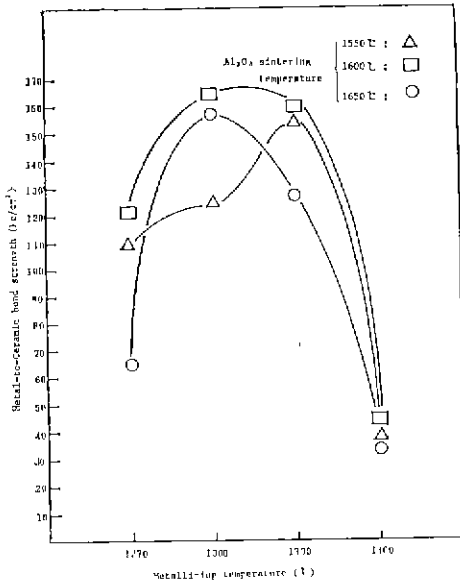


Fig. 10. Effect of metallizing temperature on metal-to-ceramic bond strength

된 기공을 통해서 유리상이 침투해 올라온 것을 관찰할 수 있었다.

Metallizing 층이 glass-Mo composite 라고 가정했을 때 metallizing 층의 강도가 높아지려면 열팽창계수가 Mo 보다 glass 가 커야하는데¹⁷⁾ Fig. 5, 6, 7, 8에서 모든 경우에 Mo 와 유리상의 계면에서 microcrack 이 발견되지 않은 것으로 보아 Mo 와 유리상간의 열팽창계수의 matching 은 무리가 없는 것으로 생각된다.

1270°C 에서 metallizing 한 경우 표면은 유리상이 어느정도 올라와 있으나 알루미늄과 Mo 층 계면에서는 기공이 남아있는 것을 볼 수 있는데 (Fig. 5 (b)), 이것은 계면에 존재하던 Mn 이 MnO 로 산화된 다음 알루미늄과 반응하여 침투해 들어갔기 때문에 기공이 존재한 것으로 생각된다¹⁸⁾.

Fig. 5, 6, 7, 8 의 계면을 관찰하면 metallizing 두께가 약 10~15 μ m 정도이고 metallizing paste 와 알루미늄이 연속적인 구조로 연결되어 있음을 볼 수 있고, 반응층 (reaction layer) 은 형성되지 않았음을 알 수 있다.

4. 접합강도

4-1. Metallizing 온도에 따른 접합강도의 영향

1550°C, 1600°C 및 1650°C 로 각각 소결한 알루미늄 시편 A (Table 1 참조) 를 1270°C, 1300°C, 1330°C 및 1360°C 에서 metallizing 하였을 때 metallizing 온도에 따른 접합강도의 변화를 Fig. 10 에 나타내었다.

Fig. 10 에서 metallizing 온도가 올라감에 따라 접합강도가 서서히 증가하다가 알루미늄의 소결온도가 1550°C 인 경우에는 metallizing 온도가 1330°C 일때 접합강도가 가장 큰 수치를 나타내다 감소하는 경향을 보이는데 반해, 알루미늄 소결온도가 1600°C, 1650°C 인 경우에는 metallizing 온도가 1300°C 일때 접합강도가 가장 큰 수치를 나타내고 있는 것을 알 수 있다.

이는 알루미늄 소결온도에 따라 알루미늄내의 유리상 형성에 차이가 생겨 소결온도가 1600°C, 1650°C 일 때는 유리상이 많이 형성되어 있어 metallizing 온도가 1300°C 일때 유리상의 꺾도가 떨어지면서 미세한 Mo 입자들 사이의 기공과 좁은 알루미늄 기공의 차이에서 비롯되는 capillary force 에 의해 Mo 입자들 사이로 유리상의 이동이 일어나 Mo 입자들을 적절히 wetting 시켜주어 Mo 층의 기공들을 유리상으로 채워 주었기 때문에 접합강도가 큰 것으로 생각된다.

알루미늄 소결온도가 1550°C 인 경우는 알루미늄내 유리상이 적게 형성되어 있어 metallizing 온도가 1300°C 보다 높은 1330°C 에서 적절한 유리상 이동이 일어나 접합강도가 큰 것으로 생각된다.

Metallizing 온도가 더 높아지면 앞에서 고찰한 바와 같이 알루미늄의 입체쪽으로 유리상의 흡인이 일어나 metallizing 층에 기공을 생성케 하여 접합강도를 약화시킨 것이라 생각된다.

Metallizing 온도가 1360°C 인 시편은 접합강도 측정시 Mo 와 알루미늄 계면에서 파괴가 일어났는데, 이것은 유리상의 흡인시 발생된 Mo 층의 기공 생성 때문이라 볼 수 있다. metallizing 온도가 1300°C 인 경우는 파괴가 알루미늄에서 일어났기 때문에 순수한 접합강도는 그 이상이라 생각되며, 알루미늄 소결체의 강도가 약하면 접합강도값도 낮게 나올수가 있다.

4-2. 알루미늄 소결온도와 접합강도와의 관계

Fig. 11 은 알루미늄의 소결온도에 대한 metallizing 접합강도 값을 나타낸 것이다. 소결온도가 1600°C 인 시편을 metallizing 하였을 때 접합강도가 대체로 큰 값을 나타내고 있다. 이것은 1600°C 에서 알루미늄내 유리상이 적절하게 형성되고 Mo 의 미세기공을 따라 이동하면서 Mo 층에 균일하게 유리상이 분산되어 있어 Mo 와 알루미늄을 연속적으로 서로 interlocking 시켜주는 것으로 생각된다.

1550°C 의 소결온도에서는 알루미늄내에 유리상이 덜 형성되어 유리질 이동이 제대로 일어나지 못할것 같고 소결온도가 1650°C 인 경우는 overfiring 에 의하여 소결체의 밀도가 감소되면서 기공율이 증가하여 접합강

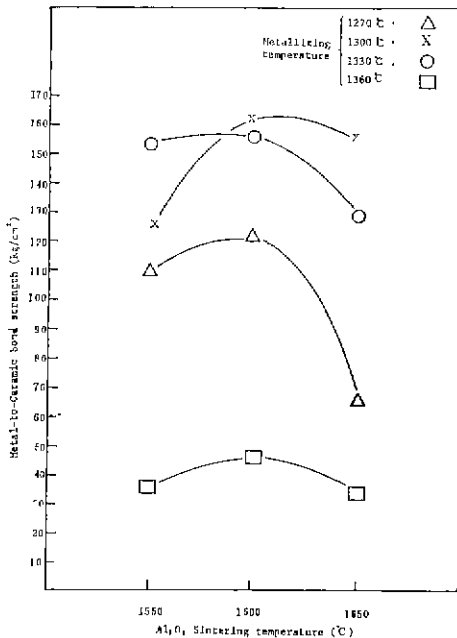


Fig. 11. Metal to ceramic bond strength VS. sintering temperature of alumina ceramics

도가 감소된 것으로 볼 수 있다.

소결온도에 관계없이 1360°C에서 metallizing 한 시편들은 강도측정시 Mo와 알루미늄이 계면에서 파괴가 일어나고 접합강도가 낮은 값을 나타낸다. 이것은 metallizing 온도가 적정수준 이상으로 되어 알루미늄이 입계쪽으로 유리상이 흡인 될때 발생되어진 기공들이 접합강도 측정시 crack initiation 을 일으켰기 때문이라 사료된다.

4-3. 알루미늄 flux 조성과 Mo 입도변화에 따른 접합강도의 영향

알루미늄 조성중 flux의 총량은 일정하나 flux의 조성은 각각 다르기 때문에 알루미늄 입계에 존재하는 유리상의 조성과 유리질 양이 달라지고 metallizing 만으로도 영향을 미칠 것이다.

알루미늄 세라믹스의 유리상 조성과 Mo의 입도변화가 접합강도에 미치는 영향을 조사하기 위하여 Table 1.의 시편들을 1600°C에서 소결한 다음 미세한 Mo(0.65μm, Nishimura 사) 분말과 굵은 Mo(3.25μm, Mitsuwa 사) 분말로 제조한 paste를 printing 한 후 1300°C에서 metallizing 하였을때 접합강도의 값을 Table 5에 수록하였다.

Table 5에서 SiO₂ 양이 4wt%로 일정할때 CaO 양이 증가하고 MgO 양이 감소함에 따라 접합강도 값이 차

Table 5. Influence of Both Flux Content in Alumina Ceramics and Particle Size of Molybdenum on Metal to Ceramic Bond Strength

Sample	Bond Strength(Kg/cm ²)	
	Fine Molybdenum	Coarse Molybdenum
A	136	127
B	205	188
C	262	195
D	237	198
E	52.3	39
F	131	41

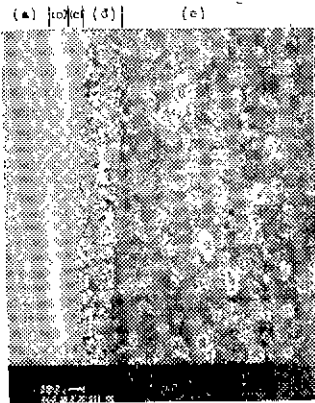
차 증가함을 알 수 있다. 이것은 유리상의 구조로 설명할 수 있다. 즉 flux로 첨가한 SiO₂-CaO-MgO가 유리상을 이루어 Mo 층으로 이동하는 것으로 볼 수 있다. 본 실험에서 알루미늄 입계에 나타난 상은 SiO₂-CaO-MgO계의 유리상으로 SiO₂는 망목형성 산화물로서, CaO와 MgO는 망목수식산화물의 역할을 하고 있다고 볼 수 있다.

본 실험에 사용한 SiO₂-CaO-MgO제에서 CaO와 MgO는 둘 다 망목수식제 역할을 하고 있다. Table 5를 보면 접합강도가 D, A, F, E,의 순서로 즉 Al₂O₃ 및 SiO₂의 양은 고정량에 대한 CaO의 첨가량이 증가함에 따라 증가함을 알 수 있다.

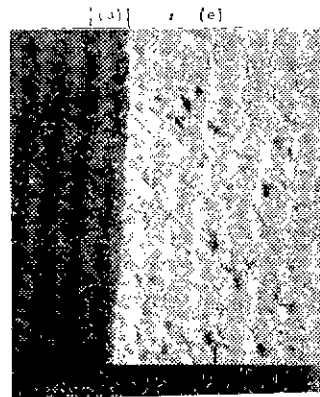
이는 이온반경으로 설명할 수 있는데, Ca²⁺와 Mg²⁺의 이온반경은 각각 1.06Å, 0.78Å으로 Ca²⁺가 Mg²⁺보다 큼을 알 수 있다. 따라서, CaO가 많이 첨가될수록 유리상의 망목구조는 보다 느슨하게 되고 접도가 떨어지게 된다. 그리하여 접도가 떨어진 유리상이 알루미늄의 입계를 따라 Mo 층으로 보다 많이 이동하여 Mo 층을 적절히 wetting 시키면서 Mo와 알루미늄을 연속적으로 연결시키기 때문에 접합강도가 상대적으로 커진 것으로 생각된다.

Table 5를 보면 SiO₂ : CaO : MgO = 2 : 3 : 1인 sample C가 가장 큰 접합강도를 나타내고 있다. 이것은 망목형성을 이루는 SiO₂에 비해 망목수식제 역할을 하는 CaO와 MgO의 첨가량이 많아 유리상의 접도를 떨어뜨려 유리상 이동을 촉진시켰기 때문이라 생각된다.

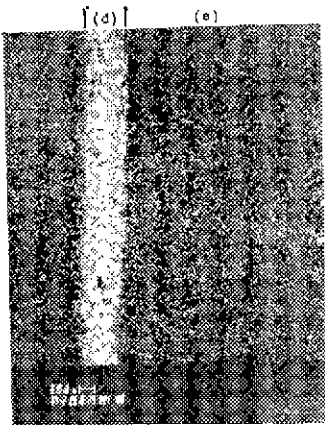
Mo 입도 변화에 따라 접합강도값이 달라짐을 Table 5에서 알 수 있다. 이러한 차이는 유리질 이동이 알루미늄 쪽으로 끌여당기는 흡인력과 metallizing 층으로



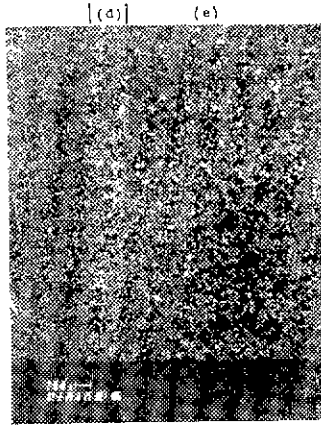
(1) SEM micrograph of polished cross section for EDAX



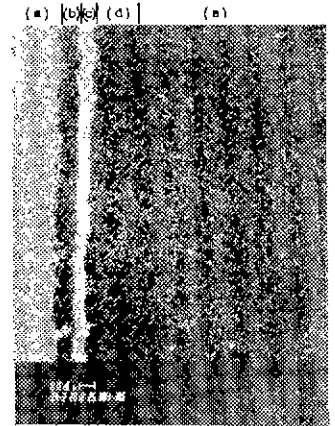
(2) EDAX for aluminum



(3) EDAX for molybdenum



(4) EDAX for manganese



(5) EDAX for nickel

Fig. 12. EDAX point mapping analysis

(a): Brass, (b): Brazed layer, (c): Plated nickel, (d): Metallized layer, (e): Alumina ceramics

팔아들이는 모세관힘과의 상호관계에서 이루어진다고 볼 때 작은 Mo 보다는 미세한 Mo를 사용했을때 모세관힘이 커지므로 Mo의 미세기공을 따라 유리상이 Mo층으로 이동하여 metallizing 층의 기공을 거의 채워주면서 Mo와 알루미늄과 서로 interlocking 시켜 주어 접합강도를 증가시킨 것으로 사료된다.

5. 미세구조 관찰에 의한 metallizing 반응 조사

강도가 가장 높았던 시편의 미세구조와 알루미늄과 metallizing paste 간의 반응양상을 조사하기 위하여 주사전차현미경과 EDAX(Energy Dispersive Analysis of X-ray) point mapping 분석을 하였다(Fig.12).

(1)의 미세구조 사진은 5개의 상이한 층으로 구분할 수 있다. 오른쪽부터 알루미늄 소결체, Mo metallizing

층, Ni 도금층, Ag-Cu brazing 합금층, brass를 나타내고 있으며 metallizing 층에 유리상이 잘 채워져 있으며, 거의 완전한 metallizing 반응이 일어난 것을 알수 있다.

(2)는 Al 원소의 EDAX 분석으로서 point 밀도가 높을수록 Al 즉 Al_2O_3 가 많이 존재한다고 할수 있는데 (1)사진과 비교해 보면 Mo metallizing 층으로 알루미늄이 확산되어 균일하게 분포되어 있는 것을 알수 있다. 알루미늄과 Mo metallizing 층과의 반응이 잘 일어난 것을 확인할 수 있다.

(3)은 Mo 원소의 EDAX 분석으로서 Mo는 metallizing 반응시에 거의 반응에 참여하지 않으며 filler로서 기공이 많은 소결체층으로서 존재하여 생성된 유리가

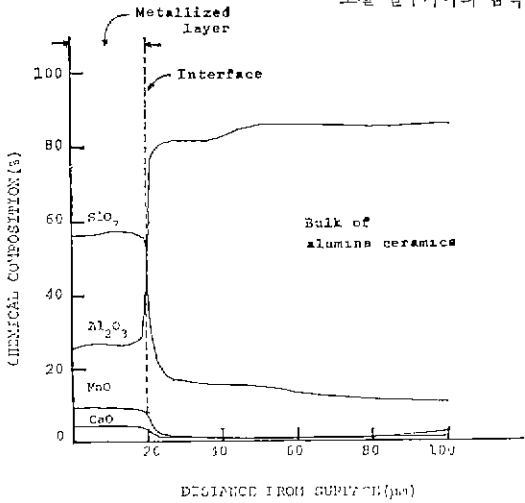


Fig. 13. Composition change in glass phase vs. distance from surface.

Table 6. Glass Phase Composition of Metallized Layer

Composition	Weight ratio(w/o)
Al ₂ O ₃	27.6
SiO ₂	57.0
CaO	6.0
MnO	9.4

모세관 현상에 의해서 기공사이로 확산되어 채워지게끔 도와주는 역할을 하고 있다고 생각된다.

(4)는 Mn 원소의 분석으로서 미량이 첨가되었기 때문에 전체적으로 흐리게 나타났으나 metallizing 층에만 있었던 Mn 원소가 알루미늄 속으로 50~100 μ m 깊이 까지 확산되어 있는 것을 알 수 있다.

이로써 metallizing paste 속에 있던 Mn 과 알루미늄 소결체에 존재하는 Al₂O₃가 metallizing 시에 유리질을 형성하고 상호 확산되어 Mo metallizing 층과 알루미늄을 연속적이고 강하게 접합시켜 준다는 것을 알 수 있다.

(5)는 Ni 원소의 분석으로서 왼쪽의 흰 부분은 brass 중에 포함되어 있는 Ni 이며 오른쪽의 흰선은 Ni 도금 부위를 나타내고 있다. Ag-Cu brazing 공정에서 brazing 합금과 Ni 은 서로 확산되지 않는 것을 알 수 있다.

Metallizing 반응을 더욱 정확히 조사하기 위하여 ED AX point 분석을 하였다. 표면으로부터 매 10 μ m 거리 간격으로 유리질 조성분석을 하여 Fig. 13. 에 나타내었다.

Metallizing 층내에 확산되어 올라온 유리질의 조성은

제면과의 거리에 따라 변하지 않았으며 그 조성은 Table 6 과 같았다.

Fig. 13에서 보던 metallizing 층에 있는 유리질과 알루미늄속에 있는 유리질의 조성은 경계면을 좌우로 해서 급격하게 달라졌으며 특히 Al₂O₃와 CaO는 60 μ m 깊이까지의 부족층이 나타난 것을 알 수 있다. 이는 metallizing 층으로 성분이 확산되어 나간 결과로써 생각되며 MnO의 경우 100 μ m 이상까지 확산이 되어 들어가서 상당히 깊은 반응층이 형성된 것을 알 수 있다.

IV. 결 론

본 연구에서는 금속과 세라믹스의 접합강도에 미치는 metallizing 분위기와 온도 그리고 소결 알루미늄 중의 용해성분, Mo 금속분말의 입도등의 영향에 대해 고찰하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Mo-SiO₂-Mn 계 paste 로 1270°C에서 1360°C 사이에서 metallizing 할때 습한 수소분위기의 노점은 -5°C에서 20°C 범위에서 양호한 결과를 얻었다.
2. 대체로 1300°C와 1330°C 사이에서 금속-세라믹 계면부위의 유리상이 기공없이 연결되어 올라와 치밀한 디게구조를 보였고 이때 접합강도가 가장 높았으며 강도시험시 주로 알루미늄에서 파괴가 일어났다.
3. 굵은 Mo 금속 분말에 비하여 미세한 Mo 금속 분말을 사용하였을때 낮은 온도에서도 입자간의 nocking을 신속하게 시켜주었고 미세한 기공을 형성하므로써 유리상의 이동을 촉진시켜 metallizing에 양호한 디게구조를 형성하여 접합강도가 증가되었다.
4. 94% 알루미늄에 SiO₂ 첨가량이 일정한 경우에는 CaO/MgO의 첨가비율이 클수록 접합강도가 증가하였다.
5. 금속과 세라믹스 접합부위를 EDAX 로 관찰하여 본래 metallizing 층 안의 유리질과 알루미늄 속의 유리질의 조성이 경계면을 좌우로 하여 상호확산 되어서 유리질을 통한 반응을 확인할 수 있었으며 특히 Mo-Mn 층에서의 성분은 세라믹스의 유리상을 따라 100 μ m 깊이까지 확산되어 반응된 것을 알 수 있었다.

REFERENCE

1. Anon, "The Specialization in Ceramic-to-Metal Bonding to Create High Vacuum Seals" *Welding J.*, 43(6) 517~518(1964)
2. Leo J. Cronin, "Trends in Design of Ceramic-to-Metal Seals for Magnetrons" *Ceram. Bull.*, 35(3) 113~115(1956)

3. Harry Bender., "New Development in Metal-Ceramic Seals" *The Sylvania Technologist.*, **7**(1) 22~25(1955)
4. Kutzer, L.G., "Joining Ceramics and Glass to Metals" *Materials in Design Eng.*, **61**(1) 106~110(1965)
5. Hayne Palmour, "Review of High Temperature Metal-Ceramic Seals" *J. of the Electrochemicals Soc.*, **102**(7) 160~164(1955)
6. Hans Pulfrich, "Ceramic-to-Metal Seals" U.S. Pat. 2, 163, 407, June(1939)
7. H. J. Nolte and R. F. Spurck "Metal-Ceramic Sealing with Manganese" *Television Eng.*, **11** 14~17(1950)
8. Van Houten. G.R. "A Survey of Ceramic-to-Metal Bonding" *Ceram. Bull.*, **38**(6) 301~307(1959)
9. H. E. Patte, R. M. Evans, R. E. Monroe, "Joining Ceramics and Graphite to Other Materials" NASA Report, SP-5052(1968)
10. Cole, S. S. and Sommer, G., "Glass Migration Mechanism of Ceramic-to-Metal Adherence" *J. Am. Ceram. Soc.*, **44**(6) (1961)
11. A. G. Pincus. "Mechanism of Ceramic-to-Metal Adherence" *Ceram. Age.* March 16~32(1954)
12. ASTM C20-74. "Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity and Bulk Density of Burned Refractory Brick"
13. ASTM F19-64, "Tension and Vacuum Testing Metallized Ceramic Seals"
14. Twentyman, M.E. and Popper, P., "High Temperature Metallizing Part 1: The Mechanism of Glass Migration in the Production of Metal-Ceramic Seals" *J. of. Mat. Sci.*, **10** 765~776(1975)
15. Twentyman, M.E. and Popper. P., "High Temperature Metallizing Part 2: The Effect of Experimental Variables on the Structure of Seals to Debased Aluminas" *J. of. Mat. Sci.*, **10** 777~790(1975)
16. Twentyman, M.E. and Popper, P., "High Temperature Metallizing Part 3: The Use of Metallizing Paints Containing Glass or Other Inorganic Bonding Agents" *J. of. Mat. Sci.*, **10** 791~798(1975)
17. R. M. Fulrath and E. L. Hollar., "Manganese Glass-Molybdenum Metallizing Ceramics" *Ceram. Bull.*, **47**(5) 493~497(1968)
18. Claes I. Helgessen, "Ceramic to Metal Bonding" Boston. Tech. Publishers Ins., 7~73(1968)
19. Chang, W. H., "A dew Point-Temperature Diagram for Metal-Metal Oxide Equilibria in Hydrogen Atmosphere" *Welding J. (N. Y.)* **35**(12) p. 622~624 S. (1956).