

## Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면의 젖음특성 및 계면반응

권순용 · 정대영 · 최시경 · 구형희\* · 이종수\*

한국과학기술원 무기재료공학과

\*국방과학연구소 기술연구본부

(1994년 3월 28일 접수)

### Wetting Characteristics and Interfacial Reaction at Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Interface

Soon-Yong Kweon, Dae-Yung Jung, Si-Kyung Choi,  
Hyung-Hoi Koo\* and Jong-Soo Lee\*

Department of Ceramic Science and Engineering, KAIST

\*Agency for Defense Development

(Received March 28, 1994)

#### 요 약

Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면에서의 Al의 젖음특성 및 계면반응을 이해하고자 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정에 대한 용융 Al 액적 실험을 하였다. 젖음기구(wetting mechanism)를 규명하고자 접촉각의 시간에 따른 변화를 관찰하였다. 본 실험결과에 의하면, 접촉각은 시간에 따라 지수함수적으로 감소하였는데, 이는 접촉면에서 계면반응이 일어나 Al이 비평형 상태에 있음을 말해준다. 이 계면을 관찰한 결과, 계면반응은 용융 Al에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정의 용해과정임을 알 수 있었다. Ti는 종종 세라믹의 젖음특성을 향상시키기 위해 사용된다. 따라서, Ti가 Al의 젖음특성에 어떤 영향을 미치는가를 조사하기 위해서 Al-0.3 wt%Ti, Al-1.0 wt%Ti, 각각의 시편에 대해서 젖음실험을 하였다. 순수한 Al과 Al-0.3 wt%Ti, Al-1.0 wt%Ti, 각각에 대한 1000°C에서의 평형 접촉각은 63°, 59°, 54°로 차이를 보였다. 이러한 차이는 Ti가 첨가된 시편의 경우 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정과 반응에 의해 계면에너지가 감소했기 때문이라고 해석된다. 그리고 이러한 계면에서는 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 산화물들이 동시에 존재하고 있었다.

#### ABSTRACT

Sessile drop studies of molten Al on single crystal sapphire substrate were conducted to understand the wetting behavior and interfacial reaction at Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface. To investigate the wetting mechanism, the variation in contact angle was determined with time. The contact angle obtained in this study decreased exponentially with time. This result means that the driving force for wetting is the reduction in interfacial energy between liquid Al and sapphire caused by the interfacial reaction. The closer examination revealed that the reaction was the dissolution of sapphire by molten Al. Ti has been frequently used to improve wetting on ceramic materials. Therefore, the influence of Ti content on the wetting behaviour was investigated in this work. The equilibrium wetting angles of pure Al, Al-0.3 wt%Ti, and Al-1.0 wt%Ti at 1000°C were 63°, 59°, and 54° respectively. The difference is considered as the result of the change in interfacial energy caused by the reaction between Ti and sapphire and the interfacial reaction formed the reaction products of varying stoichiometry (TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> etc.).

#### 1. 서 론

세라믹의 응용에 있어서 가장 큰 문제점은 낮은 파괴인성과 가공 및 성형상의 어려움에 있다. 이러한 단

점들을 극복하기 위해서, 내열성, 내마모성, 고온 강도 등이 요구되는 부분에는 세라믹스를 사용하고, 그 외의 부분에는 금속을 사용하는 방안이 제시되었으며, 이를 위한 금속과 세라믹스의 접합기술이 연구 개발되어 왔

다<sup>1-3)</sup>. 현재까지 개발된 방법중 비교적 고온에서 높은 강도를 얻을 수 있는 것들은 브레이징(brazing)법<sup>2)</sup>과 고상확산접합(solid state diffusion bonding)법<sup>4)</sup>이다. 이 중에서 브레이징법은 접합강도가 고상확산 접합법보다 떨어지지만 공정시간과 비용이 적게 드는 장점이 있어 많은 연구가 진행되고 있다.

세라믹과 금속의 접합에서 현재 당면하고 있는 공통적인 문제점은 첫째, 접합성에 중요한 인자인 젖음성(wettability)을 지배하는 인자에 대한 해석이 명확하지 않고, 둘째, 높은 접합강도를 얻기 위한 최적반응 생성물의 제어가 부정확하고, 셋째, 접합계면의 미세구조 및 반응층의 형성기구의 해석이 불충분하고, 넷째, 세라믹스와 금속간의 열팽창계수의 차이에 의한 세라믹스의 큰 인장응력의 완화책이 미비하다는 것이다. 이 중에서 세라믹스와 금속의 접합에서 첫번째 선결문제는 세라믹스에 대한 금속의 젖음성이다. 대부분의 금속들은 물리화학적으로 성질이 상이한 세라믹스에 대해 젖음성이 좋지 않다. 이 때문에 많은 연구자들에 의해 세라믹스에 대한 금속의 젖음 특성에 관한 연구가 진행되어 왔다<sup>5-7)</sup>. 이전 연구자들의 연구결과를 종합해 보면, Al, Ti, Zr, Cr, Ni, Cu 등의 일부 금속은 세라믹스에 대해 양호한 젖음특성을 보인다.

용융 Al을 이용한 접합방법은 브레이징법의 일종으로 최근에 다시 관심이 모아지고 있는 접합방법이다. Al은 내산화성이 좋으므로 고온구조용 세라믹스와의 접합에 이용을 목적으로 젖음성 및 계면반응에 관한 연구가 진행되었다. Carnahan<sup>8)</sup> 등은 단결정  $Al_2O_3$  위에서 Al은 수축과 퍼짐을 반복한다고 보고하였다. 그리고 그들은 원형의 반응흔적(reaction ring)을 관찰했는데, 이 원형의 반응 흔적은 정확하게 수축한 횟수와 일치한다고 하였다. Brennan과 Pask<sup>9)</sup>도 이러한 반응 흔적을 보고하였는데, 반응흔적은 시간과 온도에 따라 증가한다고 하였다. Ownby와 Li<sup>10)</sup>의 최근의 연구에 의하면, 이러한 계면반응은 용융 Al에 의한  $Al_2O_3$ 의 용해현상이고, 접촉각은 급격한 변화없이 연속적으로 감소한다고 보고했다. 그러나 이러한 용해 현상 등의 계면반응이 접촉각의 변화와 어떤 관련이 있는지는 아직 많은 논란의 여지가 있다.

젖음성이 나쁜 금속에 활성원소인 Ti를 첨가하면 계면반응에 의해서 젖음성이 향상된다는 실험결과는 여러 연구자들에 의해 보고되어 왔다<sup>6,11)</sup>. 그러나 Al의 연구는 주로 표면 산화의 영향에 치중되어 있어서<sup>8-10)</sup>, 계면반응의 제어에는 많은 연구가 이루어지지 않았다. 특히 용융 Al의 젖음성에 미치는 Ti의 효과는 거의 보고가 되지 않았다.

본 연구에서는 1000°C에서 Al과  $Al_2O_3$  단결정 계면에서의 젖음특성을 조사하였다. 또한 Al에 활성금속인 Ti를 미량 첨가하여 제 2의 원소가 젖음성에 미치는 영향을 고찰하였다. 이때, 시간에 따른 접촉각의 변화요인과 제 2 원소 첨가에 따른 젖음성의 변화요인을 규명하기 위하여 Al/ $Al_2O_3$  단결정, Al-Ti/ $Al_2O_3$  단결정의 계면구조를 표면 분석장비를 이용하여 관찰하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편준비

본 연구에서는 Al과  $Al_2O_3$  단결정(sapphire)을 이용하여 젖음특성 실험을 하였다. Al은 99.99%의 고순도 제품을 사용하였으며,  $Al_2O_3$  단결정은 직경이 20 mm이고 두께가 1 mm인 원판모양의 시편을 사용하였다. Ti가 용융 Al/ $Al_2O_3$  단결정의 젖음특성에 어떤 영향을 미칠 것 인지를 알아보기 위해, 진공 아크 용해법에 의해 Al-0.3 wt%Ti와 Al-1.0 wt%Ti(nominal concentration) 합금을 만들었다. 진공 아크 용해는 용해실을  $1.0 \times 10^{-5}$  torr의 진공으로 만든 후, 아르곤 분위기에서 행하였다. 만들어진 세 종류의 시편, 순수한 Al(99.99%), Al-0.3 wt%Ti, Al-1.0 wt%Ti를 3 mm 두께로 압연한 후, 0.35 g으로 절단하였다. 절단된 세 종류의 시편은 10 wt% NaOH 수용액으로 표면의 산화피막을 제거한 후, 젖음특성 실험을 수행하였다.

### 2.2. 접합실험

$Al_2O_3$  단결정에 대한 Al의 접촉각을 측정하기 위해, 액적실험(sessile drop method)을 하였다. 액체/고체 계면을 형성시키는 방법에는 크게 표준 실험법과 용융금속 투입법(molten-metal dosing method)이 이용되고 있다<sup>12)</sup>. 본 실험에서는 Fig. 1에 모식적으로 나타낸 바와 같이 표준실험법을 사용하였다. 가열장치는 칸탈선(kanthal wire)을 열원으로 하는 관통로(tube furnace)를 사용하였으며, 확산펌프(diffusion pump)와 회전펌프(rotary pump)를 이용하여  $3 \times 10^{-6}$  torr의 진공하에서 액적실험을 하였다. 실험은 15°C/min의 가열속도로 1000°C까지 가열한 후, 이 온도에서 1시간 간격으로 6시간동안 접촉각을 측정하였다. 접촉각의 측정을 위해서 관통로의 한쪽 창에  $\times 4$ 망원 렌즈가 부착된 35 mm 카메라를 설치하였다.

### 2.3. 계면분석

접촉각의 변화요인이 주로 계면의 생성상이나 미세구

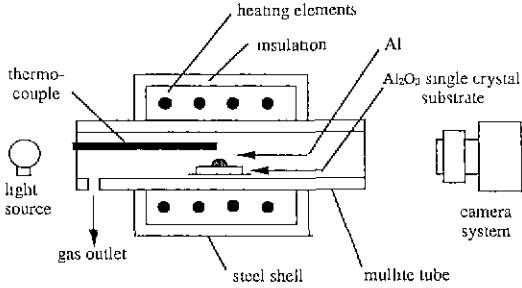


Fig. 1. Cross-sectional view of the sessile drop furnace.

조와 관련된다고 예측됨에 따라, X-선 에너지 분산 분광기(energy dispersive spectroscopy(EDS) : EDAX PV 9900)가 부착된 주사 전자현미경(scanning electron microscopy(SEM) : Philips Co. 535M)과 X-선 광전자 분광기(X-ray photoelectron spectroscopy(XPS) : KRATOS Co. XSAM 800I) 등을 이용하여 Al과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정의 계면을 분석하였다. 접촉각의 측정실험이 끝난시편을 상온으로 냉각한 후, 시편의 Al의 대부분을 기계연마로 제거하였다. 계면부분의 나머지 Al은 -70°C의 20 wt% NaOH 수용액으로 부식시켜 제거하였다. 이와 같이 처리하면, Al은 모두 제거되고 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 표면에 반응물만 남게 된다. 이러한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 표면의 미세구조를 SEM을 이용하여 관찰하였으며, 생성상의 종류를 고찰하기 위해 EDS, XPS를 사용하였다. XPS 실험결과는 10<sup>-9</sup>~10<sup>-8</sup> torr에서 얻었으며, 개관조사(survey scan)를 한 후에 Ti분광선(spectrum)에 대해서 자세히 분석하였다. 이때 통과에너지(pass energy)는 20 eV로 하였다. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정이 부도체이므로 표면에 약간의 전하축적(charging)이 있을 것으로 예측되었으나, 이의 보정을 시도하지는 않았다. 단지 시편에 흑연을 첨가시켜서 이를 이용하여 전체적으로 분광선을 보정하였다. 표면의 오염물질을 제거하기 위하여 실제 실험전에 Ar<sup>+</sup> 이온총으로 1시간 동안 스퍼터 세척(sputter cleaning)을 하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1. 반응시간에 따른 접촉각의 변화

Fig. 2는 Al, Al-0.3 wt%Ti, 그리고 Al-1.0 wt%Ti를 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 위에 놓고 1000°C로 가열한 후, 1000°C에서 액적의 시간에 따른 접촉각의 변화를 나타내고 있다. 접촉각은 처음에는 급격히 감소하다가 시간이 지남에 따라 감소속도가 작아져서 평형접촉각을 나타내고 있다(이하 이러한 접촉각의 변화 경향을 '지수함수적인 감소'라

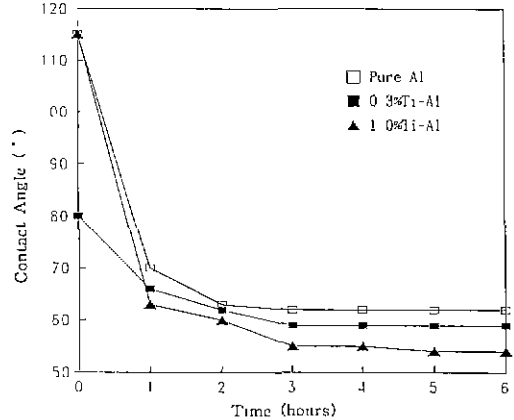


Fig. 2. Variations of contact angle with time at 1000°C for pure Al, Al-0.3 wt%Ti, and Al-1.0 wt%Ti.

함). Al, Al-0.3 wt%Ti, 그리고 Al-1.0 wt%Ti 각각에 대해서 평형 접촉각은 63°, 59°, 54°를 나타내고 있다. 전체적으로 Ti의 농도가 높으면 처음을 제외한 모든 구간에서 접촉각이 작게 나타났다.

실험초기에 Ti농도에 관계없이 접촉각이 임의의 특성을 보이는 것은 Al표면에 존재하는 산화층의 영향으로 해석되고 있다<sup>9,10</sup>. 즉 Al이 공기 중에 노출되면 Al의 산화친화력에 의해 Al표면은 산화되는데, 이 산화층은 열역학적으로 매우 안정한 상태에 있기 때문에 진공 중에서 가열해도 Al의 용점(660°C) 이상에서도 제거되지 않는다. Brennan과 Pask<sup>9</sup>의 실험결과에 의하면 약 870°C에서 불안정해지기 시작한다 이상과 같이, Al표면에 존재하는 산화층은 Al과 세라믹스간의 젖음특성에 영향을 주는데, 이러한 산화층의 효과를 줄이는 방법으로는 고진공에서 실험하는 방법과 Mg, Si 등의 제 2의 원소를 첨가하는 방법 등이 제안되었다<sup>10</sup>.

접촉각의 시간에 따른 감소현상에 대해서는 여러 연구자들이 서로 다른 설명을 하고 있다. Pask<sup>7,11</sup> 등은 계면에서 일어나는 화학반응의 자유에너지 변화( $\Delta G$ )가 접촉의 구동력으로 작용하여 접촉특성이 향상된다고 주장하였다. 그는 계면반응이 일어나는 경우의 접촉의 구동력(F)은 다음과 같이 주어진다고 하였다.

$$F = [\gamma_{sv} - \{\gamma_{sl} + (-dG/dA \cdot dt)\}] \quad (1)$$

Yost와 Roming<sup>15</sup>은 Pask<sup>11</sup>의 이론을 바탕으로 계면에서 다음과 같은 화학반응이 일어날 때의 접촉의 구동력을 구하려는 시도를 하였다.

$$xA + yB = A_xB_y = C \quad (2)$$

그의 연구에 의하면, 반경 r인 액적이 두께 l인 반응물을 생성하며 dr만큼 퍼져 나갈 때의 에너지 변화 dE는 다음과 같다.

$$\frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{dE}{dr} = \sigma + \Gamma(\theta) \quad (3)$$

그리고,  $\sigma$ 와  $\Gamma(0)$ 는 다음과 같이 표현된다.

$$\sigma = \frac{\rho_A \cdot l_A}{x \cdot M_A} \cdot \Delta G \quad (4)$$

$$\Gamma(\theta) = \gamma_B(\cos\theta - \cos\theta_{eq}) \quad (5)$$

$$\cos\theta_{eq} = \frac{\gamma_A - \gamma_{AC} - \gamma_{BC}}{\gamma_B} \quad (6)$$

여기에서  $\Delta G$ 는 식 (2) 반응의 자유에너지 변화이고,  $\rho_A$ 는 A의 밀도이며,  $M_A$ 는 A의 분자량이다.  $\gamma_B$ 는 금속 액상의 표면에너지이고,  $\theta_{eq}$ 는 최종 평형상태에 도달했을 때의 평형 접촉각이며,  $\theta$ 는 평형에 이르기 전의 임의의 접촉각이다. 위 식 (3)에서 dE/dr이 접촉의 구동력으로 작용한다고 Yost<sup>15)</sup>는 주장하였다. 식 (3)의 의미는 반응의 구동력은 크게 반응시의 자유에너지 변화로 인한 접촉의 구동력( $\sigma$ )과 표면에너지 변화에 의한 구동력( $\Gamma(\theta)$ )으로 구성된다는 것이다. Kang<sup>11)</sup> 등은 이러한 Yost의 주장에 근거를 두고, Au-Ni 브레이징 합금의 Ti가 코팅된 Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> 기판에 대한 접촉실험에서  $\sigma$ 와  $\Gamma(\theta)$ 를 직접 구해본 결과 계면반응에 의한 구동력( $\sigma = -90 \text{ J/m}^2$ )이 표면에너지 변화에 의한 항( $\Gamma(\theta) = -0.66 \text{ J/m}^2$ )보다 단연 우세함을 보고했다. Yost<sup>15)</sup>의 식에 의하면 반응이 계속 진행되면 반응층의 두께가 계속 두꺼워지고, 이에 따라서 구동력이 증가하므로 접촉각은 계속 작아져야 한다. 즉 계면에서 반응이 일어나면 항상 접촉각은 0이 되어야 한다. 그러나 실제 보고되는 실험결과들은 계면반응이 일어난다고 해도 완전한 젖음현상을 보이는 것이 아니라 시간이 지남에 따라 접촉각의 감소 속도가 줄어들어 평형 상태를 유지하게 된다. 따라서 Yost<sup>15)</sup>의 이론은 평형 접촉각을 설명하는데는 실패했다.

Naidich<sup>6)</sup>는 화학반응이 일어나는 경우 접촉의 구동력(F)은 다음과 같이 주어진다고 제안하였다.

$$F = \gamma_{lv}(\cos\theta_{eq} - \cos\theta) \quad (7)$$

여기에서  $\gamma_{lv}$ 는 금속 액상의 표면에너지이고,  $\theta_{eq}$ 는 최종 평형상태에 도달했을 때의 평형접촉각이며,  $\theta$ 는 평형에 이르기 전의 임의의 접촉각이다.  $\cos\theta_{eq}$ ,  $\cos\theta$ 는 각각 다음과 같이 표현된다.

$$\cos\theta_{eq} = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}(eq)}{\gamma_{lv}} \quad (8)$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{sv} - \gamma_{sl}}{\gamma_{lv}} \quad (9)$$

위 식이 의미하는 것은, 계면반응이 일어나는 경우 젖음성이 향상되는 이유는 반응상의 생성으로 인해 더 낮은 에너지를 갖는 계면이 형성되고 이로 인해 Young의 식을 만족시켰던 평형이 깨어지고 새로운 평형상태를 향해서 계가 이동하기 때문이라는 것이다. 계면반응이 일어나는 동안의 고상과 액상의 표면에너지 변화를 무시한다면, Naidich의 이론에 의하면, 반응에 의한 고상과 액상의 계면에너지( $\gamma_{sl}$ ) 변화가 접촉의 구동력으로 작용하게 된다. 그러나 이러한 주장은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면에서와 같이 계면에서 새로운 상이 생성되지 않는 경우의 접촉각 감소를 설명하지 못한다.

Ownby와 Li<sup>10)</sup>는 최근의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 계면연구에서 접촉각은, 반복적인 퍼짐(spreading)과 수축(contraction) 현상이 없이, 시간이 지남에 따라서 연속적으로 감소한다고 했다. 그들은 이러한 현상은 다음과 같은 여러 가지 가능성에 의해서 설명될 수 있다고 설명하고 있다; (1) 기판과의 반응이나 증발에 의한 Al량의 감소, (2) 산소의 계속적인 흡수 등에 의한  $\gamma_{lv}$ 의 감소, (3) Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면의 고온구조로의 변화<sup>16)</sup>, (4) 화학적 비평형에 의한 계면반응에 의한  $\gamma_{sl}$ 의 변화, (5)  $\gamma_{sl}$  효과를 최소화 하기 위한 액적의 모양 변화, 이중에서  $\gamma_{sl}$ 의 변화가 접촉각 감소의 중요한 요인임을 지적하고 있다. 그러나 Ownby와 Li<sup>10)</sup>는 계면반응에 의한 구동력의 증가를  $\gamma_{sl}$ 의 변화로 이해하고 있는 것이 Pask의 이론(식 (1))과의 차이점이다.

이상과 같이 여러 연구자들의 연구결과를 종합검토해 보면, 계면에서 화학적 비평형 상태에 의한 계면반응이 일어날 경우 접촉의 구동력은 식 (1)과 같이 표현될 수 있고, 여기에서의 계면반응은 단순히 새로운 상을 형성시키는 화학반응만 의미하는 것이 아니라, 용해 반응 등을 비롯한 모든 비형평상태에서 일어나는 화학반응을 의미한다. 이 이론을 근거로 구체적으로 구동력을 계산하려고 시도했던 Yost<sup>15)</sup>의 식은 액적 실험의 평형접촉각을 설명하기 위해서는 다음과 같이 변형되어야 할 것이다.

$$\frac{1}{2\pi r} \cdot \frac{dE}{dr} = \frac{d\sigma}{dt} + \Gamma(\theta) \quad (10)$$

계면반응에 의한 구동력 변화항( $d\sigma/dt$ )는 초기에는 계면에너지 변화항( $\Gamma(\theta)$ )보다 크다가 시간이 지남에 따라

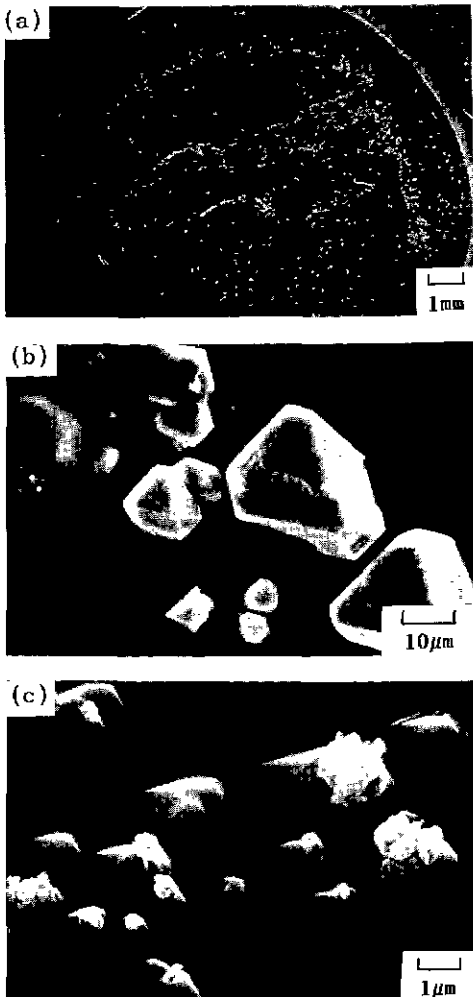


Fig. 3. Crystals grown on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal surface beneath pure Al drop.

줄어들어 0에 가까운 값을 가질 것이다. 따라서 Kang<sup>1)</sup> 등의 구동력 계산도 실제 현상과 차이를 보일 것으로 예측된다. Ownby와 Li<sup>10)</sup>의 연구결과도 이러한 이론과 일맥상통한다.

### 3.2. Al(Ti)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 계면에서의 반응이 접촉각에 미치는 영향

Fig. 3은 전절에서 기술한 방법에 의해 준비한 시편중 순수한 Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 계면의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. 시편 전체를 거시적으로 보면(Fig. 3(a)), 계면 전체적으로 작은 반점형태의 반응물들을 관찰할 수 있다. 이것을 좀 더 확대해 보면, Fig. 3(b) 및 (c) 형태의 미

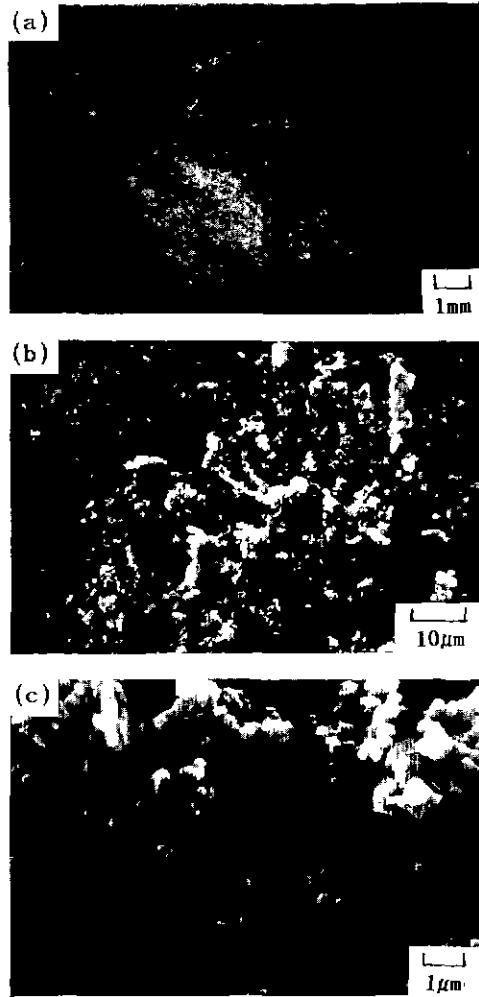


Fig. 4. Al-1.0 wt%Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal interface showing the effect of Ti on interfacial configuration.

세조직을 관찰할 수 있다. Fig. 3(b)에서 볼 수 있듯이, 입자들은 조밀면들(facets)이 관찰되며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정면과 일정한 방향성을 나타낸다. 따라서, 계면에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 기판과 일정한 방향성을 갖고 성장했다고 예측할 수 있다. 이와 같은 계면의 결정성장은 Ownby와 Li<sup>10)</sup>가 보고한 실험결과와 일치한다. 그들은 이러한 결정들이 고온에서 Al에 용융된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 냉각과정에서 다시 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 표면에 석출된 것이라고 결론지었다. 그들의 실험결과와 비교해 보면, Fig. 3(c)는 용융 Al에 의해 에칭된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 표면의 형상을 보여 주고 있으며, Fig. 3(b)는 Al 용융액 중에 용해되었던 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정이 냉각 과정에서 용해도 차이(Al)내의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 용해도:  $2 \times 10^{-8}$

wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 660°C, ~0.1 wt% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at 2046°C)<sup>17)</sup>에 의해 기관과 방향성을 갖고 석출된 형태를 보여 주고 있다. 그러므로, Fig 2의 순수한 Al에 대한 접촉각의 감소는 용융 Al에 의한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정의 용해반응에 의한 것이라고 할 수가 있다. 이러한 석출물들은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정과 접착력이 좋고, Al과 서로 연결(inter-link) 있기 때문에 양호한 계면접합 강도를 나타내는 주 요인으로 예측된다.

Al에 Ti를 첨가한 경우, Ti의 계면반응 활성효과에 의해서 접촉특성이 향상될 것으로 예측된다. 그러나 Ti의 계면반응에 의해서 생성되는 반응물의 종류 및 미세구조에 대해서는 많은 논란이 있다. 따라서 본 연구에서는 이러한 반응생성물과 미세구조를 표면분석장비를 이용하여 고찰하였다.

Fig. 4는 1.0 wt%의 Ti가 첨가된 시편에 대한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 표면의 주사전자현미경(SEM) 사진이다. Ti를 0.3 wt% 첨가한 시편에 대해서 비슷한 미세구조를 나타냈다. Ti의 첨가량에 따라 계면에서의 반응물의 양에는 차이가 있지만, 그 미세구조는 비슷한 양상을 보였다. 계면에 생성된 반응물의 종류를 알아보기 위해서 EDS와 XPS를 이용하여 계면분석을 하였다(Fig. 4(b)의 'A'). EDS 측정범위내(≥1.0 wt%)에서 Al과 Ti만이 관찰되었다. 이 반응물의 상 동정을 위해서 XRD와 XPS분석을 하였다. XRD 분석에서는 측정한계(detection limit)를 벗어나서 결과를 얻을 수 없었으며, Fig. 5는 XPS 분석 결과이다. Fig. 5는 Ti 2p 분광선을 분석한 것인데, 서로 겹치는 피크(peak)들을 분리하기 위해서 가우스 분리법(Gaussian decomposition method)을 적용하였다. Table 1은 Fig. 5의 분광선을 분리한 결과를 정리한 것이다. Fig. 5와 Table 1의 결과는 Ti가 서로 다른 세 가지 상태로 존재함을 보여준다. 피이크 I과 I'는 6.2 eV의 차이를 보이고 있다. 이전의 연구결과에 의하면<sup>19)</sup>, 순수한 Ti에

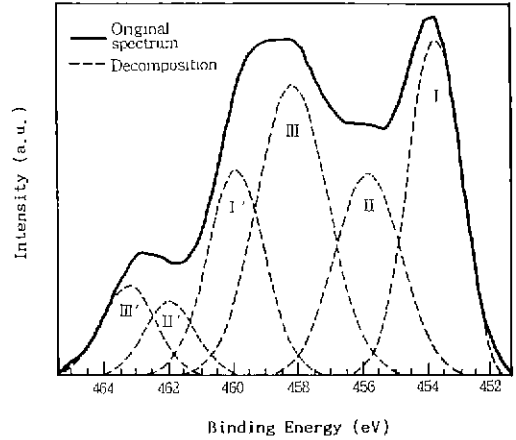


Fig. 5. XPS Ti 2p spectrum of products obtained from Al-1.0 wt%Ti/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystal interface.

서는 Ti 2p 분광선의 2p<sub>3/2</sub>와 2p<sub>1/2</sub>의 결합에너지(binding energy) 차이는 6.15 eV이다. 또한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 내의 O 1s 분광선과 I번 피이크와의 차이가 76.9 eV인 것도 이전의 연구결과와 잘 일치한다<sup>20)</sup>. 위 분석결과로부터 I번과 I'번은 각각 순수한 Ti내의 2p<sub>3/2</sub>와 2p<sub>1/2</sub> 분광선임을 알 수 있다. 나머지 피이크들은 Ti 산화물의 분광선인데, 이 산화물들이 정확히 무엇인지 알아보기 위해서, 순수한 Ti에서의 Ti 2p<sub>3/2</sub>와 산화물들의 2p<sub>3/2</sub>의 차이를 계산하였다. 피이크 I과 II, I과 III의 에너지 차이는 각각 2.1 eV와 4.4 eV이다. 또, 피이크 II와 II', III과 III'은 각각 6.1 eV와 5.1 eV 차이를 보인다. Sayers와 Armstrong<sup>20)</sup>의 연구결과에 의하면 Ti 2p<sub>3/2</sub> 분광선은 순수한 Ti일 때를 기준으로 할 때, TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>에서는 각각 2.0 eV, 3.6 eV, 5.5 eV만큼 높은 결합에너지쪽으로 이동하였다. 또 다른 연구자<sup>19)</sup>에 의하면 TiO<sub>2</sub>에서의 2p<sub>3/2</sub>와 2p<sub>1/2</sub>의 에너지 차이는 5.7 eV이고, 순수한 Ti에서 보다 2p<sub>1/2</sub> 분광

Table 1. Peak Position, Relative Intensity, Width(FWHM), and Energy State Obtained by Peak Decomposition for Ti 2p Spectrum in Fig. 5

Peak No.	Position (binding energy, eV)	Relative intensity	Width (FWHM, eV)	Energy state
I	453.8	100	2.0	Ti 2p <sub>3/2</sub> in Ti
II	455.9	59.8	2.4	Ti 2p <sub>1/2</sub> in TiO
III	458.2	86.5	2.6	Ti 2p <sub>3/2</sub> in TiO <sub>2</sub>
I'	460.0	61.1	2.1	Ti 2p <sub>1/2</sub> in Ti
II'	462.0	22.0	1.8	Ti 2p <sub>1/2</sub> in TiO
III'	463.3	26.6	1.9	Ti 2p <sub>1/2</sub> in TiO <sub>2</sub>

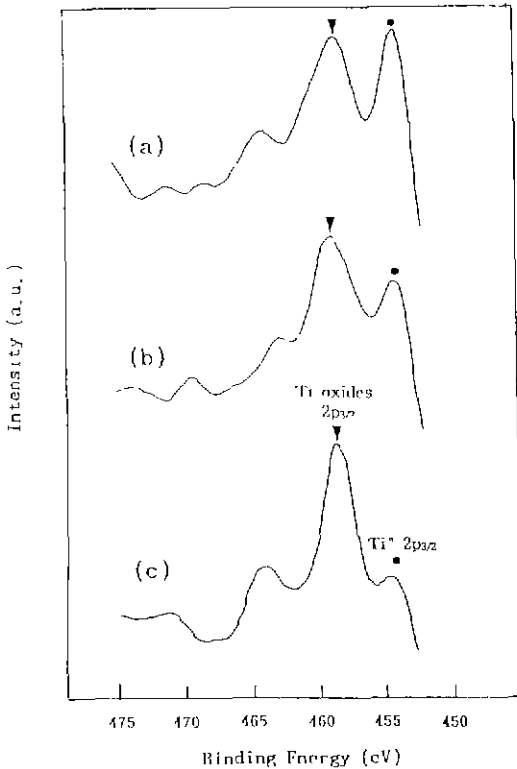


Fig. 6. XPS spectra of Ti-based products after sputter etching for (a) 170 min, (b) 270 min, (c) 580 min.

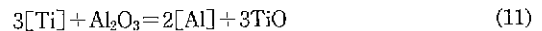
선은 4.7 eV 이동했다. 그리고 모든 경우에 Ti 2p<sub>3/2</sub>의 반가폭은 약 2.0 eV라고 보고하고 있다. 이상의 고찰로부터 피이크 II와 II'는 각각 TiO<sub>2</sub>내의 Ti 2p<sub>3/2</sub>와 Ti 2p<sub>1/2</sub>의 분광선이고, III과 III'은 TiO<sub>2</sub>에서 나오는 Ti 2p<sub>3/2</sub>와 Ti 2p<sub>1/2</sub>의 분광선임을 알 수 있다. 그런데, 피이크 III과 III'에 대해서는 다른 연구자들<sup>19,20</sup>과 약간의 차이를 보이는 것으로 부터 제 3의 산화물의 존재를 유추할 수 있다. 피이크 II와 III의 반가폭이 다른 연구자들의 결과보다 상당히 크다는 사실도 제 3의 산화물의 존재를 암시한다. 이러한 제 3의 산화물의 2p<sub>3/2</sub> 분광선은 피이크 II와 III 사이에 존재할 것이므로 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>임을 예측할 수 있다. 따라서, 계면에서의 Ti는 순수한 Ti와 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 형태로 존재함을 알 수 있다.

이러한 Ti 산화물은 외부 산소에 의한 표면산화물일 수도 있고, 계면반응에 의해서 형성된 반응물일 수도 있다. 본 실험에서는 이를 알아보기 위해서 Ar<sup>+</sup>이온으로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 위의 Ti주층(Ti-rich layer)을 에칭시키면서 깊이에 따른 Ti 분광선의 변화(depth-profile)를 관찰하였다(Fig. 6). 그림에서 알 수 있듯이 Ti주층에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

단결정에 가까워질수록 순수한 Ti피이크는 감소하고 Ti 산화물 피이크는 증가한다. 따라서, XPS 분석에 의해서 관찰한 Ti 산화물들은 Ti와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정의 반응에 의해 형성된 Ti 산화물임을 알 수 있다.

Nicholas와 Mortimer<sup>18</sup>는 이러한 복잡한 형태의 계면 반응물의 생성 이유를 계면에서의 Ti의 활동도 변화로 설명했다. 그들은 활성브레이징 합금(active brazing alloy)으로 금속과 세라믹을 접합시킬 때(이러한 경우 대부분 활성금속으로 Ti를 첨가한다.), 활성원소가 계면에 편석하게 되고 계면반응이 일어나게 되면 계면 근처에서 복잡한 활동도 구배가 생겨서 다양한 화학식을 만족시키는 반응물이 생성된다고 주장하였다. Ti의 경우 Ti의 활동도에 따라서 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, Ti<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, TiO<sub>2</sub> 등이 형성된다고 보고하고 있다.

Nicholas<sup>21</sup>는 이러한 계면반응을 다음과 같이 설명하고 있다. 반응초기에 계면에 편석된 Ti가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분해하여 TiO를 형성한다.



여기에서 [Ti]과 [Al]은 액상금속에 녹아 있는 상태를 표시한다. 위 반응이 계속 진행되면 Ti의 활동도가 감소하게 되어 다음 반응들에 의해서 Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 형성된다.



계속해서 반응이 진행되면 Ti<sub>3</sub>O<sub>5</sub>, TiO<sub>2</sub> 등이 형성되게 된다.

이상에서 살펴본 바에 의하면 Al에 Ti를 소량 첨가하면, 첨가된 Ti는 대부분 계면에 편석되고, 이 Ti가 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 분해시키면서 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등을 형성시킨다. XPS 분석결과에 의하면 Al-0.3 wt%Ti와 Al-1.0 wt%Ti의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 계면에서의 생성물은 동일하였다. 그러나 첨가된 Ti의 양은 반응생성물의 양을 결정하므로 Ti가 많이 첨가될수록 접촉각이 감소하는 현상을 쉽게 예측할 수 있다. Leohman<sup>22</sup> 등은 이러한 계면반응에 의한 것임의 구동력의 증가를 다음과 같이 표현하였다.

$$\gamma_{sv} - \gamma_{sl} - (\gamma_{ss} - C \cdot \Delta G) = \gamma_{lv} \cos \theta \quad (13)$$

여기에서  $\gamma_{sl}$ 은 반응물과 액상의 계면에너지이고,  $\gamma_{ss}$ 는 고상기판과 반응물의 계면에너지이다.  $\Delta G$ 는 반응자유 에너지(Gibbs free energy)이고, C는 반응생성물의 화학식(stoichiometry)과 양(mole)에 관계되는 상수이다. 즉, 본 연구에서 순수한 Al보다 Al-0.3 wt%Ti가 더 작은 접촉각을 나타낸 이유는 식 (13)에서  $\gamma_{ss}$ 와  $\Delta G$ 의 변화 때문이고, Al-0.3 wt%Ti보다 Al-1.0 wt%Ti에서 더 작은 접촉각을 나타낸 이유는 식 (13)에서 C의 변화 때문이다.

이러한 주장은 Pask<sup>13)</sup>의 이론(식 (1))과도 유사함을 쉽게 알 수 있다.

#### 4. 결 론

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정에 대한 Al 및 Al-Ti합금의 젖음실험을 행한 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 순수한 Al은 고온에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 상당히 용해시킨다. 이 용해된 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 고온에서 Al 용융액 속에 녹아 있다가, 냉각과정에서 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 단결정 표면상에 일정한 방향성을 가지고 석출되었다.

2. 순수한 Al, Al-0.3 wt%Ti, Al-1.0 wt%Ti 각각에 대한 평형 접촉각은 63°, 59°, 54°이었다. 이러한 평형 접촉각의 변화는 계면에 편석된 Ti와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 반응에 의한 계면에너지 감소효과로 해석된다.

3. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al(Ti) 계면에서는 Ti의 활동도 구배에 의해서 TiO, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub> 등의 산화물들이 동시에 존재하고 있었다.

#### 감사의 글

본 연구는 1993년도 국방과학연구소 기초연구 사업에 의해 수행된 것으로 이에 감사드립니다. 또, XPS 장비 사용에 많은 도움을 주신 한국전력공사 기술연구원의 한신원, 이승준 연구원께도 감사드립니다.

#### REFERENCES

1. S.H. Kang, E.M. Dunn, J.H. Selverian, and H.J. Kim, "Issues in Ceramic-to-Metal Joining: An Investigation of Brazing a Silicon Nitride-Based Ceramic to a Low-Expansion Superalloy," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **68**(9), 1608-1617 (1989).
2. H. Mizuhara, E. Huebel, and T. Oyama, "High-Reliability Joining of Ceramic to Metal," *Am Ceram Soc Bull.*, **68**(9), 1591-1606 (1989).
3. J.H. Selverian, D. O'Neil, and S.H. Kang, "Ceramic-to-Metal Joints: Part I-Joint Design," *Am Ceram. Soc. Bull.*, **71**(9), 1403-1520 (1992).
4. M.G. Nicholas and R.M. Crispin, "Diffusion Bonding Stainless Steel to Alumina Using Aluminium Interlayers," *J. Mat. Sci.*, **17**, 3347-3360 (1982).
5. F. Delannay, L. Froyen, and A. Deruyttere, "Review: the Wetting of Solids by molten Metals and its Relation to the Preparation of Metal-Matrix Composites," *J Mater Sci.*, **22**, 1-16 (1987).
6. Ju V. Naidich, "The Wettability of Solids by Liquid Metals," pp. 353-484 in *Progress in Surface and Me-*

- brane Science, Vol. 14, edited by D.A. Cadenhead and J.F. Danielli, Academic Press, New York, 1981.
7. I.A. Aksay, C.E. Hoge, and J.A. Pask, "Wetting under Chemical Equilibrium and Nonequilibrium Conditions," *J Phys. Chem.*, **78**(12), 1178-1183 (1974).
8. R.D. Carnahan, T.L. Johnston, and C.H. Li, "Some Observation on the Wetting of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> by Aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **41**(9), 343-347 (1958).
9. J.J. Brennan and J.A. Pask, "Effect of Nature of Surfaces on Wetting of Sapphire by Liquid Aluminum," *J Am. Ceram. Soc.*, **51**(10), 569-573 (1968).
10. P.D. Ownby, and Ke Wen K. Li, "High-Temperature Wetting of Sapphire by Aluminum," *J. Am. Ceram. Soc.*, **74**(6), 1275-1281 (1991).
11. J.A. Pask, "From Technology to the Science of Glass/Metal and Ceramic/Metal Sealing", *Am. Ceram. Soc. Bull.*, **66**(11), 1587-1592 (1987).
12. D.A. Weirauch, "A Reappraisal of Wetting in the System Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from 750~1000°C," pp 329-339 in *Ceramic Microstructures '86: Role of Interfaces*, Vol. 21, *Mater. Sci. Res.*, edited by J.A Pask and A.G. Evans, Plenum Press, New York & London, 1987.
13. H. John and H. Hausner, "Influence of Oxygen Partial Pressure on the Wetting Behaviour in the System Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>," *J. Mater. Sci. Lett.*, **5**, 549-551 (1986).
14. S.T. Kim, "Reaction and Kinetics of Reaction Induced Wetting in Metal Melt and Ceramics System," Ph. D. Thesis, Dept. Mat. Sci. and Eng., KAIST, 1991.
15. F.G. Yost and A.D. Roming, Jr., "Thermodynamics of Wetting by Liquid Metals," *MRS Pro.*, **108**, 385-390 (1988).
16. Leo Brewer and A.W. Scarcy, "Gaseous Species of the Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> System," *J Am. Chem. Soc.*, **73**(11), 5308-5314 (1951).
17. E.M. Levin, C.R. Robbins, and H.F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists*, Vol. 2, 4150, edited by the Am. Ceram. Soc., Ohio, 1964.
18. M.G. Nicholas and D.A. Mortimer, "Ceramic/Metal Joining," *Mater. Sci. & Tech.*, **1**, 657-665 (1985).
19. C.D. Wagner, W.M. Riggs, L.E. Davis, and J.F. Moulder, "Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy," 1st. edited by G.E. Muilenberg, Perkin-Elmer, 1979.
20. C.N. Sayers and N.R. Armstrong, "X-ray Photoelectron Spectroscopy of TiO<sub>2</sub>, Other Titanate Electrodes and Various Standard Titanium Oxide Materials: Surface Compositional Changes of the TiO<sub>2</sub> Electrode during Photoelectrolysis," *Surf Sci.*, **77**, 301-320 (1978).
21. M.G. Nicholas, "Interactions at Oxides-Metal Interfaces," *Materials Science Forum*, **29**, 127-150 (1988).
22. R.E. Leohman, A.P. Tomsia, J.A. Pask, and S.M. Johnson, "Bonding Mechanism in Silicon Nitride Brazing," *J. Am Ceram. Soc.*, **73**(3), 552-558 (1990).