



파인 세라믹 기술 개발

Development of Fine Ceramic Materials

연구기관
한국과학기술원

寄贈	
과 기 처	一九九〇年 五月九日
寄贈本	

과 학 기 술 처

제 출 문

과학기술처장관 귀하

본 보고서를 "파인 세라믹 기술 개발" 사업의 최종보고서로 제출합니다.

1988. 5. 22.

주관연구기관명 : 한국과학기술원

연구기관명 : 한국과학기술원

총괄연구책임자 : 김종희 (한국과학기술원 교수)

연구책임자 : 김종희 (")

주용길 (")

유진 (")

여 백

총 목 차

고강도 지르코니아 자기 개발에 관한 연구 5

적외선 감지소자용 SBN계 세라믹 재료개발 별책

파괴 역학을 이용한 초강도 Engine 용 세라믹의 특성연구 ... 별책

여 백

고강도 지르코니아 자기 개발에 관한 연구
The Development of Toughened
Zirconia Ceramics

연구책임자 : 김종희 (한국과학기술원 교수)

연구원 : 강을손 (한국과학기술원 박사 과정)

김재룡 (")

김성태 (")

김도경 (")

박지연 (한국과학기술원 연수연구원)

성건용 (")

여 백

요 약 문

I. 제 목

고강도 지르코니아 자기 개발

II. 연구 개발의 목적 및 필요성

파인 세라믹스(fine ceramics)는 그 기계적, 전기적, 열적 특성들이 금속재료나 고분자 재료에 비하여 뛰어나기 때문에 미래 지향적 소재로서 최근 많은 연구가 진행되고 있다.

그러나 요업재료 고유의 특성인 취성 파괴 현상은 위와 같은 우수한 물성을 가졌음에도 불구하고 동적구조재료로서의 응용을 제한하여 왔다. 이러한 취성 파괴 현상은 요업재료를 동적구조재료로 응용하기 위해서는 시급히 해결되어야 할 문제이다.

부분 안정화 지르코니아와 같은 지르코니아계 요업체는 열팽창 계수나 탄성 modulus가 iron이나 steel과 비슷하며, 특히 응력유기 상변태 등에 의하여 인성이 강화된 재료이다. 이러한 성질은 부분 안정화 지르코니아를 diesel engine 등의 부품으로써의 사용을 가능하게 하며, 특히 그 경량성 및 고온 사용 가능성은 열효율을 증진시켜 에너지 절약에 크게 기여하게 된다.

한편 위와 같이 지르코니아가 엔진부품 등으로 사용될 수 있기 위해서는 금속과의 접합에 관한 연구가 선행되어야 한다. 지금까지 알려진 금속과 세라믹스간의 접합방법으로는 'moly-manganese process', 'moly-metal oxide process', 'ceramic

frit process', 'solid-state process' 및 'active metal process' 등이 있다. 이들 방법중 앞의 세가지는 금속과 세라믹 소결체 사이에 유리질이 중간층으로 존재하기 때문에 열충격에 약한 것으로 알려져 있으며, 열과 압력을 동시에 가해 접합시키는 solid state process는 복잡한 형태의 접합에는 이용이 제한되는 단점이 있다. 한편 active metal process는 active brazing filler metal을 중간층으로 사용하는 접합기술로써 filler metal의 가격이 비싸고 진공중에서 접합시켜야 하므로 세라믹스의 약화를 초래하며, 접합 특성이 균일하지 못한 점 등이 단점으로 지적되고 있다.

최근에 gas-metal 간의 공융 액상(eutectic melt)을 이용한 금속과 세라믹스간의 새로운 접합기술인 '직접접합법'(direct bonding method)이 개발되었다. 이 접합기술은 금속과 세라믹스 사이에 filler metal을 넣지 않고, 압력도 가하지 않은 상태에서 금속쪽에 금속과 기체의 공융 액상을 형성시켜 주고 이 액상을 통해 접합을 시키는 방법으로서 'gas-metal eutectic melt method'라고도 부른다. 직접 접합기술은 압력을 가하지 않아도 되므로 복잡한 형태의 접합에 큰 장점을 가지며, 접합이 중성 분위기에서 이루어지므로 소결체가 약화되지 않는 등의 장점을 지닌다. 그러나 직접 접합법은 지르코니아와 전해동의 접합시 그 가능성만이 보고되었을 뿐 그에 대한 자세한 연구 보고는 아직 나오고 있지 않은 실정이다. 따라서 본 연구에서는 지르코니아 소결체와 전해동간의 직접 접합시 접합의 기초연구로써 접합이 가능한 조건에 대해 중점적으로 연구하고자 한다. 이때 전해

동과의 접합에 사용될 지르코니아는 Y-TZP(Yttria-tetragonal zirconia polycrystal)를 택하여, 전해동과의 접합 계면 관찰 및 분석을 하고 접합 기구를 규명하고자 한다. 또한 지르코니아의 응용연구로서 지르코니아를 이용한 알루미나의 인성 증진을 위한 연구를 병행한다. 지르코니아를 이용한 알루미나의 인성증진 효과는 이미 1차년도 연구에서 확인된 바, 이를 토대로 졸-겔법을 이용하여 지르코니아-알루미나의 혼합분말을 제조하고, 이러한 분말을 하소하여, 하소 조건등과 같은 분말합성 조건에 따른 성형 거동 및 소결 거동을 고찰하고자 한다.

Ⅲ. 연구 개발의 내용 및 범위

본 연구에서는 지르코니아의 실제 응용을 위한 연구로써 지르코니아와 전해동의 접합 및 지르코니아를 이용한 알루미나의 파괴인성 증진에 관한 연구를 수행하였다.

지르코니아 분산을 통한 알루미나의 인성증진 효과는 이미 1차년도 연구에서 확인하였기 때문에, 본 3차년도의 연구에서는 습식방법을 이용하여 알루미나-지르코니아 혼합분말을 제조하여 이들의 성형 및 소결 특성을 중점적으로 고찰하였다.

분말준비에는 Zirconium propoxide와 Aluminum isopropoxide를 사용하여 가수분해를 거친 후 겔화 반응을 진행시키는 졸-겔법을 사용하였다. 가수분해 반응시 물의 양을 mol H₂O/mol Alkoxide비가 1~20이 되도록 변화시켰으며, 또한 첨가된 ZrO₂의 양이 Al₂O₃ 가지내에 10, 13, 17 vol%가 되도록 변화시켰다. 각 조건에서 준비된 겔을 100℃로 유지된 oven속에서 건

조한후 800 ℃~1,200 ℃ 구간에서 하소하였다.

이러한 분말을 성형하고, 수은 porosimeter를 사용하여 분말제조 조건에 따른 성형 거동들을 규명하였으며, 또한 1,600 ℃에서 2시간동안 소결하여 소결 거동을 조사하였다.

금속과 지르코니아의 직접 접합법을 연구하기 위하여 금속으로써 순도 99.99%의 전해동을 사용하였다. 전해동을 한변이 7 mm인 정육면체로 절단하여 접합될 표면을 1,200번 SiC연마지를 사용, 연마한후 아세톤으로 표면을 세척하여 접합에 사용하였다. 지르코니아 소결체는 Yttria가 3mol% 첨가된 상업용 지르코니아 분말을 1,400 ℃의 공기분위기에서 2시간 소결하여 제조한 후, 역시 표면을 1,200번 SiC 연마지로 연마하고 세척한 후 접합에 사용하였다. 접합 온도, 시간, 및 분위기 등을 변화시키며 실험하여 접합이 가능한 조건을 규명하고, 그때 접합 계면의 미세 구조를 관찰하였다. 또 접합 온도에서 장시간 aging시 접합 계면의 변화를 조사하기 위해 1,075 ℃와 1,150 ℃에서 12시간 접합 반응 실험을 하였다. 접합 계면에서 화학반응으로 인해 새로운 화합물이 형성되는가를 규명하기 위해 X-선 회절 분석법을 사용하였다. 아울러 접합 계면에서 WDS를 이용해 원소 분석을 함으로써 확산 등의 과정이 접합에 기여하는가를 조사하였으며, 접합 시편의 인장 강도를 측정하였다.

IV. 연구 개발의 결과 및 활용 방안

졸-겔법에 의하여 알루미나-지르코니아 혼합분말을 만들 수 있었으며 800-1,200 ℃에서 하소하여 0.01 ~ 0.03 μm 정도의 기공

을 갖는 미세한 응집체를 얻을 수 있었으며 소결후에도 $2 \sim 3 \mu\text{m}$ 정도의 크기를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다. 분말제조시 첨가된 물의 양 및 하소온도에 따른 소결 거동을 조사한 결과 mol H_2O / mol Alkoxide의 비가 10 이고 하소온도가 $1,100 \text{ }^\circ\text{C}$ 일때 가장 좋은 성형 및 소결 특성을 나타내었다.

또한 지르코니아의 함량이 17 vol %인 경우에도 69%의 정방정상이 상온에서 존재하였으며 ZrO_2 의 부피비가 소결밀도에 미치는 영향은 없었다. 이러한 분말을 소결한 결과 상압소결에 의해서도 $0.5 \mu\text{m}$ 이하의 미세한 지르코니아 입자를 알루미나의 입계 및 입내에 균일하게 분산시킬 수 있었다.

전해동과 지르코니아 소결체간의 직접 접합을 시도하여 중간층이 존재하지 않는 치밀한 계면을 갖는 접합을 얻을 수 있었다. 접합 온도에 따른 접합 거동 변화를 조사한 결과 질소분위기 하에서 $1,050 \text{ }^\circ\text{C}$ 의 접합온도에서는 접합이 이루어지지 않았으며, $1,075 \text{ }^\circ\text{C}$, $1,100 \text{ }^\circ\text{C}$ 및 $1,150 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서는 접합이 가능하였다. 이중 $1,075 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 접합시에는 전해동의 표면에만 얇은 층의 공융 액상이 형성되고 전체 전해동은 접합전과 같은 형태를 유지하며 접합이 이루어졌다. 이때 접합은 전해동 표면에 공융 액상이 형성된 후 1~2분 이내의 짧은 시간에 완료되었다. 공기 중에서 접합시에는 전해동 표면에 다공성의 CuO 층이 형성되므로 접합이 어려웠다.

$1,075 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $1,150 \text{ }^\circ\text{C}$, 질소분위기에서 12시간 aging 한 결과 접합계면에 Cu_2O 의 양이 증가하였다. 이는 ZrO_2 와 Cu_2O 간의 친화력을 의미하는 것이라 생각된다.

X - 선 회절분석과 WDS 분석시 계면에서는 새로운 화합물이나
확산층을 확인할 수 없었다. 한편 1,075 ℃에서 접합시킨 시편의 접
합인장 강도를 측정하여 130 kg/cm^2 의 강도를 얻을 수 있었다.

SUMMARY

I. Subtitle of Study

The Development of Toughened Zirconia Ceramics

II. Purpose and Significance of Study

Fine Ceramics has become increasingly important in modern industrial and consumer technology, because of its outstanding feature in thermal, mechanical and electrical properties.

In spite of these advantage to metal or polymer, the inherent brittle behavior has limited its applications to dynamic structural materials. The improvement of the brittle characteristics has been considered to be a main key to apply the ceramics to dynamic component.

Zirconia ceramics, such as partially stabilized zirconia (PSZ), has similar thermal expansion coefficient and elastic modulus to those of iron or steel. Especially PSZ are strengthened and toughened by stress induced phase transformation. These properties make it possible to apply PSZ to the component of adiabatic diesel engine. The lightness and high operation temperature can increase the heat capacity, and contribute to energy saving.

In order to use the ZrO_2 as components of ceramic engine, the study on the metal and ceramic bonding techniques must be preceded. By now "moly-manganese process", "moly-metal oxide process", "ceramic frit process", "solid-state process", and "active metal process" were developed and under study. Among these techniques, "moly-manganese process", "moly-metal oxide process", and "ceramic frit process" are considered to have low thermal shock resistance caused by glassy intermediate layer. Solid state process which applies heat and pressure simultaneously to achieve the bonding is limited in complex shape bonding. And active metal process uses active brazing filler metal as intermediate layer, and the high price of the filler metal make it non-economical.

Recently, a new bonding technique, direct bonding technique which makes use of gas-metal eutectic melt, was developed. This technique, mentioned as "gas-metal eutectic melt method", does neither adopt filler metal as intermediate layer, nor apply pressure, so it has a great merit in complex shape bonding. The bonding is achieved through the eutectic melt formed on the metal surface. Yet, the full scale results of the study on the Cu- ZrO_2 direct bonding was not reported. So in this research, the condition for Cu- ZrO_2 direct bonding was confirmed and the bonding mechanism was suggested from the analysis of bonding interfaces.

And as a research for application of ZrO_2 , a study on the enhancement of fracture toughness of Al_2O_3 with ZrO_2 was paralleled. As the fracture toughness enhancing effect of ZrO_2 in Al_2O_3 had been confirmed in the 1st year research, the forming and sintering behaviors of ZrO_2 - Al_2O_3 powder prepared by sol-gel method and followed by calcination was studied on the ground of the 1st year results.

III. Research Content

In this research, as an application research for ZrO_2 , the bonding of ZrO_2 to copper and the enhancing of fracture toughness in Al_2O_3 ceramics with ZrO_2 were studied.

As the toughening effect of Al_2O_3 ceramics through the ZrO_2 dispersion had been studied in the 1st year of this project, in this 3rd year study, the forming and sintering behaviors of Al_2O_3 - ZrO_2 powders obtained by sol-gel method have been studied mainly. In powder preparation, sol-gel method was adopted; using aluminum iso-propoxide and zirconium propoxide, hydrolysis was followed by gelation. In the hydrolysis, the amounts of water were 1-20 as mol H_2O /mol Alkoxide ratio, and the amounts of added ZrO_2 in the Al_2O_3 matrix were 10, 13, 17 vol.% respectively. In each conditions, prepared gel was dried in oven at 100 °C , then calcined in 500°C-1200°C range. After

forming these calcined powders, the forming behavior according to powder preparation condition was studied.

For the direct bonding of ZrO_2 and Cu, electrolytic copper with 99.99% purity was used as metal part. Copper was prepared in cubic form with 7 mm lengths, polished with # 1200 SiC paper, and washed in acetone. ZrO_2 ceramics was obtained by sintering commercial ZrO_2 powder containing 3 mol % Y_2O_3 at 1400 °C for 2h under air atmosphere. The sintered body was used for bonding after the same surface treatment as copper. Bonding condition for Cu- ZrO_2 direct bonding was confirmed by varying bonding temperature, time, atmosphere, and the microstructure of bonding interface was scrutinized. The aging effects at 1075 °C and 1150 °C in microstructure were examined. X-ray diffraction method and WDS were used to determine whether new compound was formed by bonding reaction and whether diffusion process contributed to the bonding. The bonding strength was determined by tensile test.

IV. Results and Applications

Homogeneous $ZrO_2-Al_2O_3$ powder mixture was prepared by sol-gel method. Fine agglomerates with pore size range of 0.01-0.03 μm could be obtained by calcining at 800 °C -1200 °C. After sintering, the sintered body was consisted of grains of 2-3 μm size. Investigating the sintering behavior with calcination

temperature and amount of added H₂O during powder preparation, it was shown that the best conditions of the ratio of mol H₂O/mol Alkoxide and calcination temperature was 10 and 1100°C, respectively. The 69% of added ZrO₂ can be sustained as tetragonal phase at room temperature with up to 17 vol% ZrO₂ addition, and there was no effect with the ZrO₂ content on the sintered density. This powder mixture could be sintered to have the microstructure in which fine ZrO₂ particles smaller than 0.5 μm pore dispersed homogeneously in grains and grain-boundaries of Al₂O₃.

Electrolytic copper and ZrO₂ ceramics were bonded to have intimate interface without intermediate layer. Bonding was achieved at 1075°C, 1100°C and 1150°C under N₂ atmosphere, but failed at 1050°C. At 1075°C, bonding was achieved with thin eutectic melt at surface of copper, and the bulk shape of copper was remained unchanged. Then bonding reaction was completed in a few minute after the formation of eutectic melt. In air atmosphere, bonding was not achieved because of the porous CuO layer formed on bulk copper. When aged at 1075°C and 1150°C, N₂ atmosphere respectively for 12h, the Cu₂O content at interface was increased, which indicates the affinity of ZrO₂ with Cu₂O. A new chemical compound or diffusion layer were not found at interface by X-ray diffraction method and WDS analysis. The bonded specimen showed tensile bonding strength of 130kg/cm².

여 백

CONTENTS

Chapter 1. Introduction	27
Chapter 2. Literature Review	30
Section 1. Characteristics of Phase Transformation of Zirconia	30
Section 2. Partially Stabilized Zirconia	32
Section 3. Toughening Mechanism of Zirconia Containing Ceramics	33
1. Formation and Extension of Microcracks	34
2. Stress Induced Phase Transformation	36
Section 4. Zirconia Toughened Alumina	39
Section 5. Sol-Gel Method for Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ Ceramics	40
1. Sol-Gel Method	40
2. Sol-Gel Method for Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ Ceramics	42
Section 6. Copper to Zirconia Joining by Direct Bonding Method	43
1. Significance of Development and Several Methods of Metal to Ceramic Bonding	43
2. Basic Idea and Mechanism of Bonding.....	45
3. Induced Stresses Near Bonding Layer	49
4. Joining Methods for Ceramic to Metal Bonding.....	51

4-1.	Mo-Mn Process	51
4-2.	Solid State Process	53
4-3.	Active Metal Process	54
4-4.	Direct Bonding Method	55
Chapter 3.	Experimental Process	61
Section 1.	Powder Characteristics and Sintering	
	Behavior of Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ Ceramics Made by	
	Sol-Gel Method	61
1.	Powder Preparation	61
1-1.	Reaction Equipment	61
1-2.	Fabrication Process	61
2.	Forming and Sintering	63
3.	Characterization	63
3-1.	DTA and TGA	63
3-2.	X-ray Diffraction	64
3-3.	Pore Size Distribution and Green	
	Density	64
3-4.	IR-Spectroscopy	65
3-5.	Sintered Density	65
3-6.	Microstructure	67
Section 2.	Direct Bonding of Zirconia to Copper.....	67
1.	Specimen Preparation	67
2.	Bonding	68

3.	Bonding Strength Evaluation	71
4.	Microstructure	71
5.	X-ray Diffraction	73
Chapter 4.	Result and Discussion	75
Section 1.	Powder Characteristics and Sintering Behavior of Al ₂ O ₃ -ZrO ₂ Ceramics Made by Sol-Gel Method	75
1.	Powder Characteristics and Sintering Behavior Changes as Calcining Temperature	75
1-1.	Powder Characteristics	75
1-1-1.	DTA and TGA	75
1-1-2.	X-ray Diffraction.....	77
1-1-3.	Pore Size Distribution and Green Density	79
1-2.	Properties of Sintered Body	82
1-2-1.	Sintered Density	82
1-2-2.	Firing Shrinkage and Weight Loss ..	85
2.	Powder Characteristics and Sintering Behavior as Water Contents	88
2-1.	Powder Characteristics	88
2-1-1.	X-ray Diffraction	88
2-1-2.	Pore Size Distribution and Green Density	88

2-2.	Properties of Sintered Body	94
2-2-1.	Sintered Density	94
2-2-2.	Firing Shrinkage and Weight Loss...	96
3.	Properties Change as ZrO ₂ Content	96
3-1.	Sintered Density Change as Calcining Temperature	96
3-2.	Sintered Density Change as Water Content	99
3-3.	X-ray Diffraction	99
4.	Microstructure of Sintered Body	103
5.	Conclusions	106
Section 2. Copper to Zirconia Joining by Direct		
Bonding Method		107
1.	Properties of Sintered Zirconia	107
2.	Bonding Characteristics	107
2-1.	Bonding Temperature	107
2-2.	Reaction Time of Bonding	112
2-2.	Atmosphere for Bonding	114
2-4.	Aging Effects	116
3.	Bonding Strength and Bonding Mechanism	118
4.	X-ray Diffraction and WDS near the Bonding Layer	121
5.	Conclusions	127
References	129

목 차

제 1 장 서 론	27
제 2 장 문헌조사	30
제 1 절 지르코니아의 상전이 특성	30
제 2 절 부분 안정화 지르코니아	32
제 3 절 지르코니아를 함유한 요업체의 파괴 인성 증진기구 ...	33
1. 미세 균열의 생성 및 확장	34
2. 응력 유기 상전이	36
제 4 절 Zirconia Toughened Alumina.....	39
제 5 절 졸 - 겔법에 의한 Al_2O_3 - ZrO_2 요업체 제조	40
1. 졸 - 겔법	40
2. 졸 - 겔법에 의한 Al_2O_3 - ZrO_2 요업체 제조	42
제 6 절 전해동과 지르코니아의 직접 접합.....	43
1. 접합기술 개발의 필요성 및 접합기술의 분류	43
2. 접합의 기본개념 및 접합기구	45
3. 접합시의 응력발생	49
4. 여러가지 금속 - 세라믹 접합 방법.....	51
4-1. Mo-Mn Process	51
4-2. Solid State Process	53
4-3. Active Metal Process	54
4-4. 직접 접합 방법.....	55

제 3 장 실험방법	61
제 1 절 졸 - 겔법을 이용하여 제조한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 요업체의 분말특성 및 소결거동	61
1. 분말제조	61
1-1. 합성장치	61
1-2. 제조공정.....	61
2. 성형 및 소결	63
3. 특성 조사	63
3-1. 열시차 분석 (DTA) 및 열중량 분석 (TGA)	63
3-2. X - 선 회절분석.....	64
3-3. 기공분포 및 성형밀도 측정	64
3-4. IR- 분광분석.....	65
3-5. 소결 밀도 측정	65
3-6. 미세 구조 관찰.....	67
제 2 절 전해동과 지르코니아의 직접 접합.....	67
1. 시편준비	67
2. 접 합	68
3. 접합 강도의 측정.....	71
4. 미세 구조 관찰.....	71
5. X - 선 회절 분석	73
제 4 장 결과 및 고찰.....	75
제 1 절 졸 - 겔법을 이용하여 제조한 $Al_2O_3-ZrO_2$ 요업체의 분말특성 및 소결거동	75

1. 하소온도에 따른 분말 및 소결체의 특성변화	75
1-1. 분말특성	75
1-1-1. 열시차 분석 및 열중량 분석	75
1-1-2. X - 선 회절분석	77
1-1-3. 기공분포 및 성형밀도 변화	79
1-2. 소결체 특성	82
1-2-1. 소결밀도 변화	82
1-2-2. 소결체의 수축률 및 무게감소 변화	85
2. 물의 양에 따른 분말 및 소결체 특성.....	88
2-1. 분말특성	88
2-1.1. X - 선 회절분석	88
2-1-2. 기공분포 및 성형밀도 변화	88
2-2. 소결체 특성	94
2-2-1. 소결밀도 변화	94
2-2-2. 소결체의 수축률 및 무게감소 변화	96
3. ZrO_2 분율에 따른 특성	96
3-1. 하소온도에 따른 소결밀도 변화	96
3-2. 물의 양에 따른 소결밀도 변화.....	99
3-3. X - 선 회절분석.....	99
4. 소결체의 미세구조	103
5. 결 론	106
제 2 절 직접 접합법을 이용한 전해동과 지르코니아	
소결체의 접합특성	107
1. 지르코니아 소결체 특성	107

2. 접합특성	107
2-1. 접합온도	107
2-2. 접합 반응 시간	112
2-3. 접합 반응 분위기	114
2-4. Aging 효과	116
3. 접합 인장 강도와 파괴거동	118
4. X - 선 회절 분석 및 접합 계면의 WDS 분석	121
5. 결 론	127
참고문헌	129

제 1 장 서 론

파인 세라믹스 (fine ceramics) 는 금속이나 고분자 재료에 비해 열적, 전기적, 기계적 특성이 우수하기 때문에 자동차 엔진, 버너 노즐, 고온 열교환기, 압전체 및 바리스터 등 새로운 기능소재로의 응용이 기대되고 있다. 압전체나 바리스터와 같은 전자요업재료는 현재 상품화되어 있으며, 높은 경도 (high hardness) 및 내마모성을 이용한 절삭 공구로도 이용되고 있다. 그러나 요업재료 고유의 특성인 낮은 파괴 인성에 의하여 취성 파괴가 발생하므로 동적 구조재료 (dynamic structural materials) 로의 응용은 매우 제한되어 있다.

순수한 지르코니아는 단사정, 정방정 및 입방정의 세가지 동질 이상 (polymorphism) 을 가지고 있다.¹⁾ 정방정에서 단사정으로의 변태는 martensite 변태로 알려져 있으며 변태시 큰 부피 변화를 나타내어 지르코니아의 사용을 크게 제한하여 왔다. 이와같은 해로운 상변태를 방지하기 위하여 안정화제 (stabilizer) 로서 Y_2O_3 , CaO , 혹은 MgO 등을 첨가하여 소결하면 고온 안정형인 입방정을 상온까지 유지시킬 수 있다.²⁾ 안정화된 입방정 지르코니아를 시효 처리 (aging) 하여, 입방정 기지내에 미세한 정방정상을 석출시킬 수 있으며, 이를 부분 안정화 지르코니아 (PSZ: partially stabilized zirconia) 라고 한다.^{3,4)} 이와 같은 부분 안정화 지르코니아는 세라믹스로서는 가장 높은 파괴 인성을 나타내게 되며, 이에 따라 단열 디젤 엔진 (adiabatic diesel engine) 과 같은 동적 구조 재료로의 이용이 가능하게 되었다. 특히 엔진 부품으로

사용될 경우 사용 온도의 상승, 경량성과 냉각수의 사용이 배제되므로 높은 열효율을 얻을 수 있게 된다.

또한 이와 같이 지르코니아를 엔진 부품 등으로 사용하기 위해서는 금속과의 접합에 관한 연구가 선행되어야 한다.

진공관의 유리를 세라믹소결체로 대체하기 위해 시작된 금속과 세라믹스간의 접합은 최근에 이르러서는 전자공학분야 뿐만 아니라 복합재료, 고온 재료 분야에서 까지도 중요한 역할을 하게 되었다.^{40,41)}

지금까지 알려진 금속과 세라믹스간의 접합 방법은 'moly-manganese process'⁴⁶⁾, 'moly-metal oxide process'⁴⁷⁾, 'ceramic frit process'⁴⁸⁾, 'solid-state process'⁴⁹⁾ 및 'active metal process'⁵⁰⁾ 등이 있다.

이들 방법중 앞의 세가지는 금속과 세라믹 소결체 사이에 유리질이 중간층으로 존재하기 때문에 열충격에 약한 것으로 알려져 있다. solid-state process는 열과 압력을 동시에 가하여 접합을 시키는 방법으로, 복잡한 형태의 접합에는 이용이 제한되는 단점이 있다. 한편 active metal process는 active brazing filler metal을 중간층으로 사용하는 접합기술로써, filler metal의 가격이 비싸고, 진공중에서 접합시켜야 하며 접합 특성이 균일하지 못한 점 등이 단점으로 지적되고 있다.

최근에 gas-metal 간의 공용액상 (eutectic melt)을 이용한 금속과 세라믹스간의 새로운 접합기술인 '직접 접합법' (direct bonding method)이 개발되었다.⁵¹⁾ 이 방법은 금속과 세라믹 사이에 filler metal을 첨가하지 않고 압력도 가하지 않은 상태에서

금속과 세라믹스를 접합시키는 방법으로써, 압력을 가하지 않아도 되기 때문에 복잡한 형태의 접합에 적용이 가능한 장점을 지닌다.⁵⁹⁻⁶¹⁾

따라서 본 연구에서는 지르코니아의 응용을 위한 기초연구로써 전해동과 지르코니아의 접합에 관하여 연구하고자 한다. 접합방법으로는 앞서 언급한 바와 같이 중간층이나 압력 등이 배제된 직접접합법을 이용하기로 한다. 지르코니아는 Y-TZP (Yttria-Tetragonal Zirconia Polycrystal)를 택하여 접합이 가능한 조건을 밝혀내고 이때 접합기구 등을 규명하고자 한다. 또한 지르코니아의 응용연구로써 알루미나의 인성증진을 위한 연구를 병행한다. 지르코니아를 이용한 알루미나의 인성증진효과는 이미 1차년도 연구에서 확인된 바, 이를 토대로 졸-겔법을 이용하여 지르코니아-알루미나의 혼합분말을 제조하고, 이때 하소조건 등과 같은 분말 합성 조건이 성형거동 및 소결거동에 미치는 영향에 대하여 고찰하고자 한다.

제 2 장 문 헌 조 사

제 1 절 지르코니아의 상전이 특성

순수한 지르코니아는 단사정 (monoclinic), 정방정 (tetragonal) 및 입방정 (cubic) 의 세가지 동질 이상 (polymorphism) 을 가진다. 고온 안정형인 입방정은 CaF_2 구조로, Zr^{4+} 이온이 fcc 격자를 이루고 있으며, 8 개의 tetrahedral site 에 산소가 침입 (interstitial) 해 들어가 있는 형태의 단위격자 (unit cell) 를 형성한다. 즉 Zr^{4+} 이온은 8 개의 산소와 결합하고 있으며, 산소는 4 개의 Zr^{4+} 이온과 결합하여 정사면체를 형성하고 있다. 정방정은 산소와 Zr^{4+} 이온의 결합관계는 입방정과 같지만 c 축 (5.25 \AA) 이 a 축 (5.12 \AA) 보다 약간 긴 일그러진 CaF_2 구조를 이루고 있다. 이에 비하여 단사정은 Zr^{4+} 이온이 7 개의 산소와 결합하고 있으며 이중 3 개와는 삼면체를 나머지 4 개와는 사면체를 이루고 있다. 이들의 단위격자를 Fig.2.1 에 나타내었다.

이들은 온도변화에 따라 상전이를 일으키는 데, 이중 입방정과 정방정 간의 상전이는 $2,370 \text{ }^\circ\text{C}$ 에서 일어나며 확산에 의하여 지배를 받는다. 그러나 단사정과 정방정 사이의 상전이는 $900 \text{ }^\circ\text{C}$ 와 $1,170 \text{ }^\circ\text{C}$ 사이에서 큰 열적 이력 (thermal hysteresis) 을 보이며, 이를 토대로 단사정과 정방정 사이의 상전이는 특정온도가 아니라 일정 온도 범위에서 일어나며, 또한 비확산 (diffusionless), 무열적 (athermal) 인 마르텐사이트 전이가 일어난다고 보고되어 있

다.¹⁾ 이러한 열적 이력에 대하여 Garvie²⁾는 냉각시 정방정 기지에서 단사정의 생성시와, 가열시 단사정 기지내에서 정방정 생성시의 탄성에너지 차로 설명하였다. 또한 급격한 상전이 속도에도

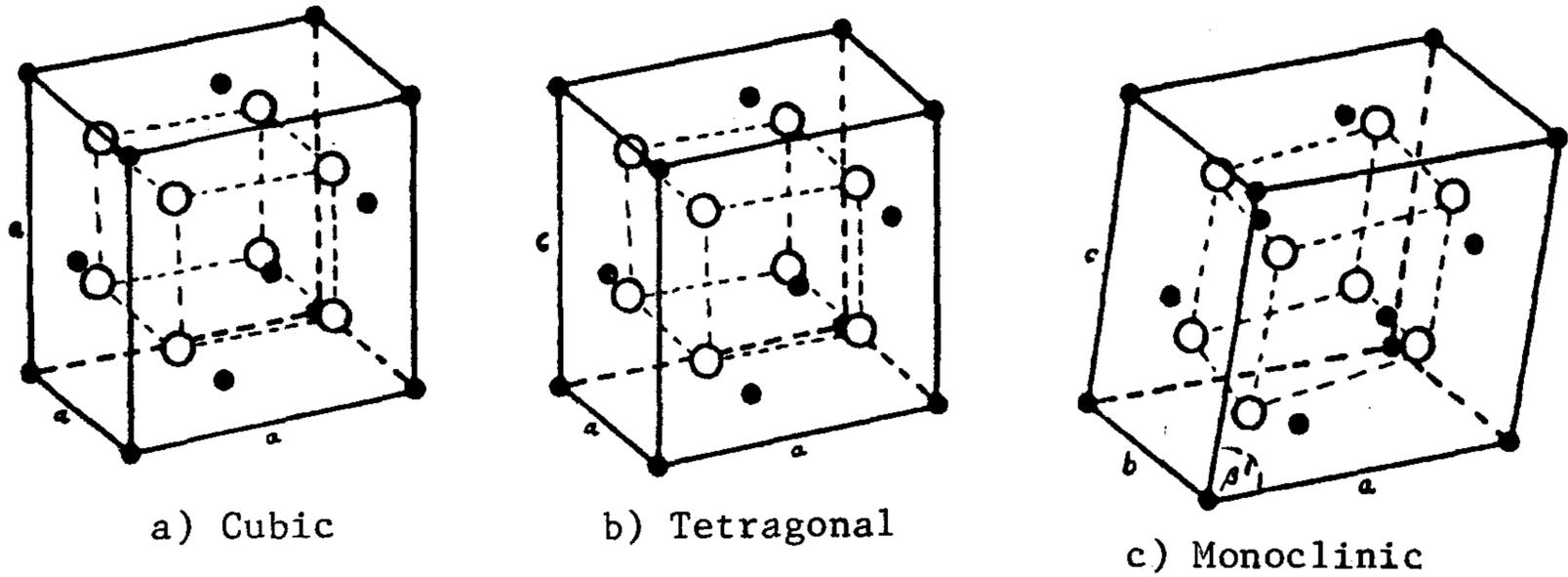


Fig.2.1 Crystal structures of zirconia

불구하고 상온에서의 준안정 정방정상 (metastable tetragonal phase)의 존재가 가능함에 대하여 Garvie는³⁾ 결정립크기 효과로 설명하였다. Bansal과 Heuer^{4,5)}는 용제법으로 제조한 단결정 지르코니아와 고온 가압한 다결정 지르코니아에서 마르텐사이트전이의 증거인 surface upheaval 현상을 관찰하였으며, 단사정-정방정상 간의 상전이시의 orientation relation을 밝혔다. Bailey와 Lewis⁶⁾는 지르코니아분말의 분쇄를 통하여 마르텐사이트전이의 특징중의 하나인 응력유기상전이 (stress-induced phase transformation)를 X-선 회절 분석법으로 확인하였다.

제 2 절 부분 안정화 지르코니아

지르코니아에 MgO , CaO , Y_2O_3 혹은 희토류 금속의 산화물을 첨가하여 상온까지 입방정을 유지시켜서, 큰 부피팽창을 수반하는 정방정에서 단사정으로의 상변태를 억제할 수 있다는 사실이 알려져 왔다.⁷⁾ 이 입방정을 안정화 지르코니아 (SZ:stabilized zirconia) 라고 하는데, 이 SZ는 단사정이나 정방정에 비하여 열팽창계수가 크므로 열충격 저항이 감소하게 된다.

Garvie 등은^{8,9)} 안정화제 (stabilizer)의 첨가량을 줄이고 소결후 적절한 온도에서 시효처리 (aging)를 함으로써, 입방정입자 내부에 정방정 석출물이 형성된 부분안정화 지르코니아 (PSZ:Partially Stabilized Zirconia)를 만들 수 있다고 보고하였다.

이때 입방정 내부에 석출된 정방정은 마르텐사이트 전이의 특징으로 인하여 급냉에 의해서는 단사정으로의 전이를 억제할 수 없으나, 크기를 매우 작게 하면 상온에서도 정방정으로 유지시킬 수 있는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 상온에서 유지될 수 있는 정방정 석출물의 임계 크기는 실험적으로 Mg-PSZ의 경우 $0.2\mu m$ ¹¹⁾, Ca-PSZ의 경우 $0.1\mu m$ ¹²⁾ 정도인 것으로 알려져 있다. 또한 Gupta 등은¹³⁾ Y_2O_3 가 첨가된 경우 100% 정방정으로의 소결도 가능함을 보고하였는데, 이 경우 정방정 입자의 임계크기는 $0.3\mu m$ 정도인 것으로 알려져 있다.

부분 안정화 지르코니아의 제조공정은 그 열처리 공정에 따라 크게 세가지로 분류할 수 있다. 첫째는 정방정과 입방정 공존 영역에서 소결하는 방법이다.⁸⁾ 이때 형성된 정방정은 냉각시

단사정으로 변태하여 입방정과 단사정이 공존하는 PSZ가 되며, 이미 단사정으로 변태가 일어났기 때문에 상변태에 의한 기계적물성의 증진효과는 나타나지 않는다. 또한 지르코니아에 안정화제만 첨가하는 경우에는 고상반응에 의하여 소결이 진행되기 때문에 소결성이 낮게 된다.

두번째는 정방정의 단일 영역에서 소결하여 냉각후 정방정 소결체를 얻는 방법으로, 상태도에서 정방정 영역이 충분히 넓고 소결후 결정립 크기가 작은 Y-TZP (Yttria-Tetragonal Zirconia Polycrystal)의 경우에 많이 쓰이는 방법이다. 앞서 말한 바와 같이 Gupta는¹³⁾ 이 방법으로 100% 정방정의 소결체 제조가 가능하다고 보고하였는데, 이 경우에는 초기 분말의 입경이 임계크기를 넘지 않는 것이 중요하다.¹⁴⁾

세번째는 상태도상의 입방정 단일 영역에서 소결한 후 정방정이 존재하는 영역에서 등온 시효처리 (isothermal aging)하여 입방정 결정립 내부에 정방정을 석출시키는 방법이다. 주로 Ca-PSZ^{8,9)}와 Mg-PSZ^{15,16)}에 많이 쓰이며, 공석온도 (eutectoid temperature) 이상 혹은 그 이하에서 시효처리를 하게 된다. Porter 등은¹⁵⁾ 시효 온도와 파괴 인성사이의 관계를 조사한 바, 입방정 입내에 정방정이 석출된 경우 즉 입방정과 정방정이 공존하는 영역에서 시효처리를 하는 것이 가장 좋은 파괴 인성을 나타낸다고 하였다.

제 3절 지르코니아를 함유한 요업체의 파괴 인성 증진기구

부분안정화 지르코니아 혹은 지르코니아를 알루미나나 몰라이트

(mullite) 기지에 제 2 상으로 첨가하였을 때 파괴 인성이 증진된다.¹⁷⁾ 이러한 파괴 인성 증진에 기여하는 인자는 단지 제 2 상의 분산효과 외에도, 지르코니아의 상변태에 기인되는 영향이 크다고 알려져 있다. 이러한 지르코니아를 함유한 요업체에서 파괴 인성 증진 기구로는 크게 두가지 측면에서 고찰되고 있다.

1. 미세 균열의 생성 및 확장

Lange 등은¹⁸⁾ 복합체에서 일어나는 균열 현상을 다음과 같이 설명하였다.

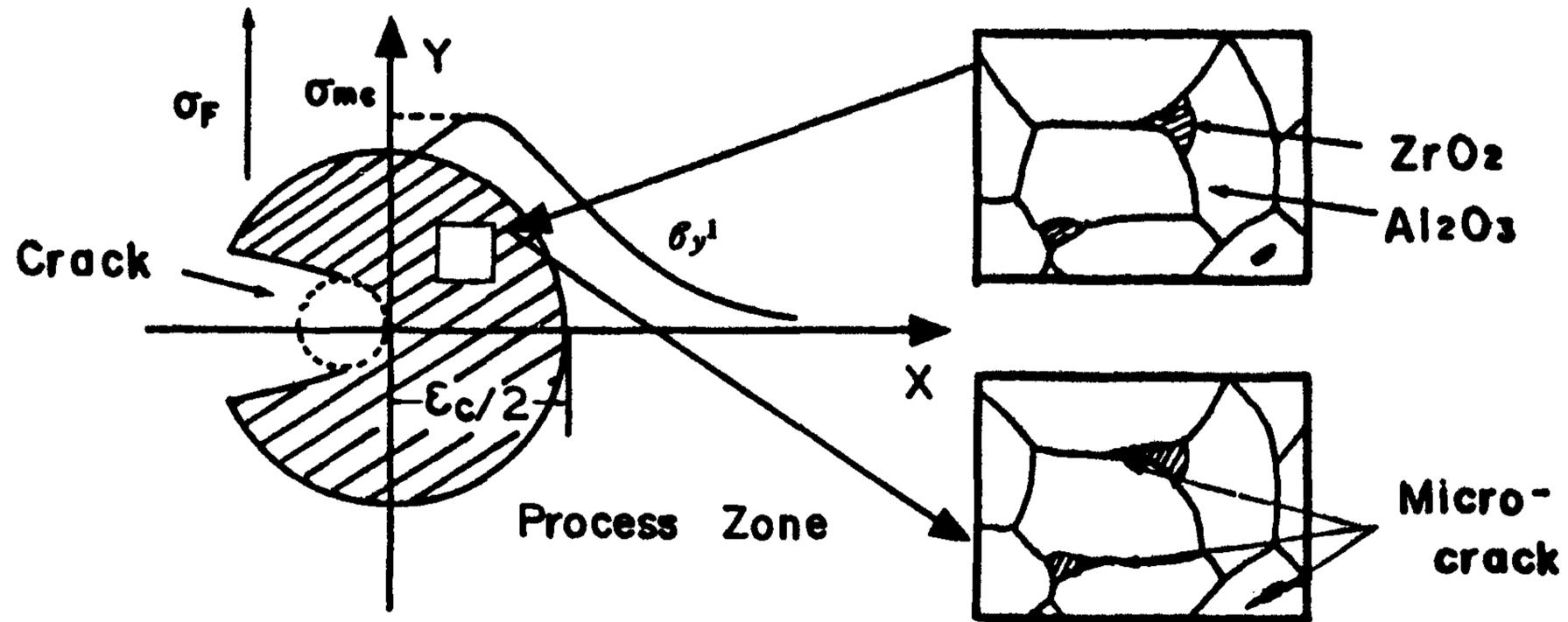
$$D_c > C/\sigma_t^2 \dots\dots\dots (2-1)$$

D_c : 균열을 생성하는 임계입자 크기

σ_t : 인장 기지 응력 (tensile matrix stress)

즉 인장 기지 응력이 증가하면 균열을 생성하는 임계 입자크기가 감소하여 결국 작은 입자에 의하여 미세균열 (microcrack) 의 생성이 가능하다고 하였다.

또한 Claussen 등은¹⁹⁾ Fig.2.2 와 같이 기지의 입계에 위치하는 임계 크기 이상의 정방정 지르코니아 입자가 냉각시에 단사정 지르코니아로 상전이를 일으켜 미세균열을 형성하고 이러한 미세균열이 외부응력에 의하여 생성된 균열선단의 인장응력이 영향을 미치는 영역인 process zone 내에 있다면, 인장응력이 미세균열을 안정된 크기로 성장시키는 에너지로 전이되어 인장응력이 흡수되므로 재료의 파괴 인성이 증진된다고 설명하였다. 이때 미세균열의 확



Particle size \geq Cri. size
 Toughening Agent = Microcrack (mono ZrO_2)

Fig.2.2 Simplified stress distribution in process zone at tip of primary crack; σ_{y^1} elastic-quasiplastic solution. Intergranular and granular microcracks formed at inclusion within process zone. (Nils Claussen)

장으로 흡수되는 에너지의 양은 단사정 지르코니아의 입경이 작고
부피 분율이 증가할수록 커지며 동시에 파괴표면에너지가 클수록 증
가한다고 보고하였다.

2. 응력유기 상전이

PSZ 및 지르코니아를 함유한 복합체에서 파괴가 진행되는 균열
선단의 응력장 내에 임계크기 이하의 준안정 정방정상이 존재할
경우 단사정으로의 상전이가 일어난다.(Fig.2.3) 이러한 상전이는
균열선단의 에너지를 흡수하여 재료의 파괴 강도 및 파괴 인성을
증진시킬 수 있다. 이때의 구체적인 에너지 흡수 기구로는 la-
ttice invariant shear 에 의한 변형에너지의 소성분산 (plastic
dissipation of strain energy) 과 부피 팽창에 의한 균열 선단
의 탄성 변형에너지 (elastic strain energy) 감소의 두가지로 설
명된다. 11)

특히 이러한 강화기구 PSZ 계에 잘 적용이 되고 있으며, Evans
는 20) 이와 관련하여 파괴 인성의 증진 정도를 다음과 같이 수
식화 하였다.

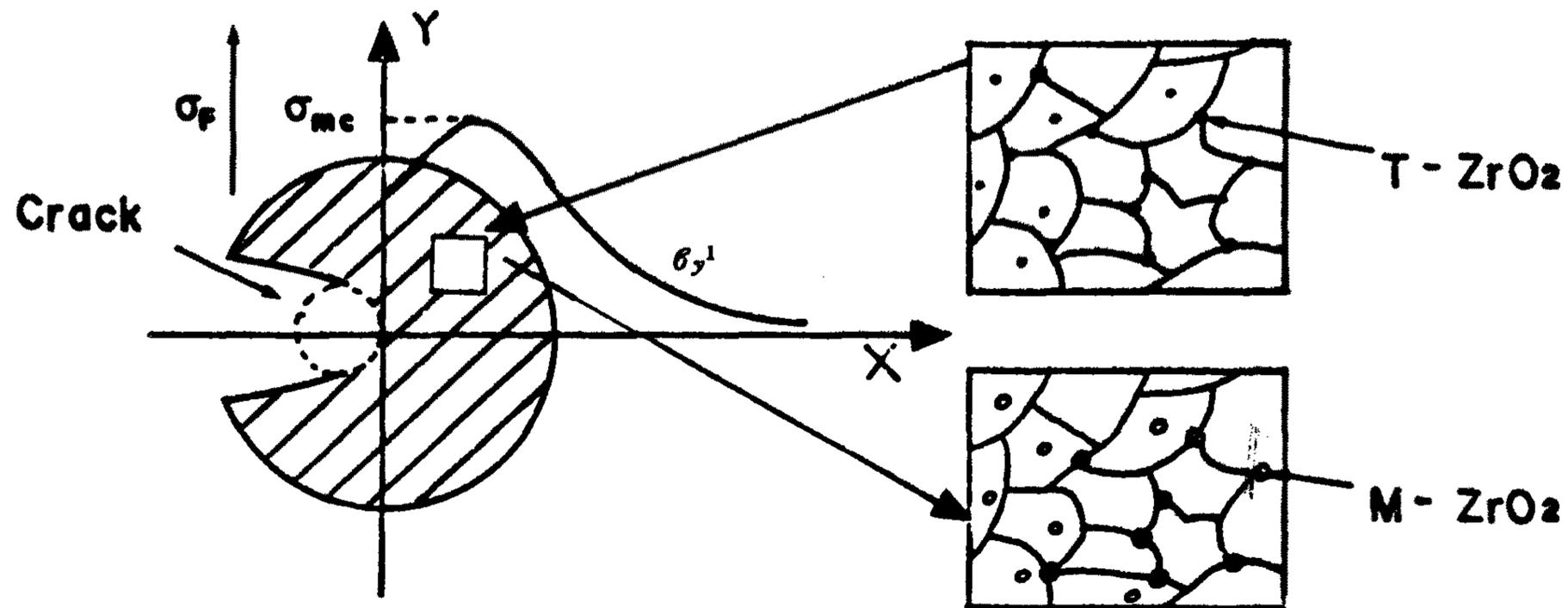
$$\Delta K_c = 0.21 E e^T V_f \sqrt{h} / (1 - \nu) \dots\dots\dots (2-2)$$

ΔK_c : 파괴 인성 증진치

E : Young's modulus

e^T : transformation strain

V_f : 응력유기 상전이에 유용한 상의 부피분율



Particle size < Cri. size
Toughening Agent = Tetragonal ZrO₂

Stress - Induced Phase Transformation

Fig.2.3 Simplified stress distribution in process zone at tip of primary crack; σ_y^1 elastic-quasiplastic solution. Compressive stress occurs around ZrO₂(m) crystallite due to transformational volume expansion within process zone (Nils Claussen)

ν : Poisson's ratio

0.21 : dilatation 에 관련된 상수

h : 상전이 영역의 크기

이에 의하면 파괴 인성의 증진정도는 전이가 가능한 정방정상의 양, 이들의 전이에 관련된 자유에너지, strain 등에 의하여 결정된다는 사실을 알 수 있다.

위와 같이 크게 두가지 측면에서 분류되고 있는 파괴 인성 증진 기구는 현재 어느 한 기구가 한 계에 전부 적용되는 것이 아니라 두가지 기구가 복합적으로 발생한다는 견해가 지배적이다.

즉 알루미늄-지르코니아 복합체에서는 주로 미세균열 효과가, 그리고 PSZ 계에선 응력유기 상전이가 타당성 있게 적용될 뿐 대부분의 계에선 이 두 기구가 혼재되어 나타나는 것이 지배적이다.

제 4 절 Zirconia Toughened Alumina

지금까지 알려진 zirconia toughened ceramics의 미세구조는 크게 세가지로 분류된다.¹⁷⁾ 첫째는 PSZ 제조공정과 관련된 미세구조이고, 나머지 둘은 다른 요업체에 지르코니아를 분산시켜 인성 강화시켰을 때의 미세구조이다. 즉 Al_2O_3 , spinel, mullite, SiC 혹은 Si_3N_4 등의 기지에 지르코니아를 2차상으로 분산시킨 복합체이다. 이들 복합체의 파괴인성증진기구로는 응력유기상전이,^{11,12)} 미세 균열 효과,^{22, 23)} 및 2차상과 균열의 상호작용등¹⁷⁾ 각기 다른 기구로 설명되어 왔으나, 현재는 앞절에서 언급한 바와 같이 여러 가지 기구가 동시에 작용하여 인성이 증진된다고 알려져 있다.

지르코니아를 이용하여 인성을 강화시킨 대표적인 재료가 알루미나이다. 탄성계수가 큰 알루미나에 정방정 지르코니아를 분산시킬 경우 다음의 두가지 이유에 의하여 단사정으로의 전이가 억제된다. 첫째는 탄성계수가 크며 조성이 다른 기지에 의하여 형태변화가 억제되기 때문이며, 둘째는 단일상 다결정체 내에서 서로 다른 결정학적 방위를 지니는 결정립들끼리 비등방적으로 형태변화를 억제시키기 때문이다. 이러한 이유로 인하여 분산된 ZrO_2 내부에 내압이 발생하여 억제되지 않는 상태보다 훨씬 낮은 온도에서 단사정으로의 전이가 일어나게 된다. 이와 같이 ZrO_2 가 분산된 Al_2O_3 는 앞에 서술한 바와 같이 여러가지 기구에 의하여 인성 및 강도가 증진되게 된다.

제 5 절 졸-겔법에 의한 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 요업체 제조

1. 졸-겔법

요업체의 제조공정은 분말제조, 성형 및 소결의 세가지 공정으로 크게 구분된다. 그 중에서도 출발원료인 분말의 특성은 성형은 물론 최종적인 소결체의 미세구조에도 영향을 미치게 되어 소결체가 지니는 특성을 좌우하게 된다.

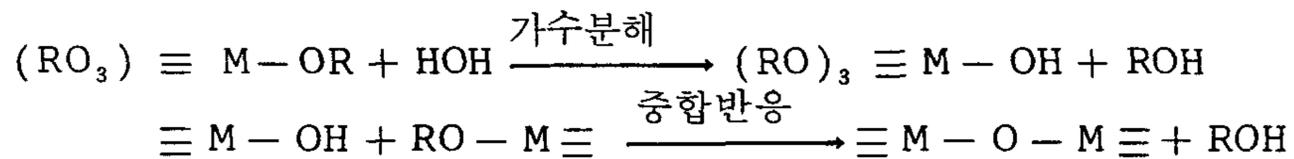
보통 다성분계 요업체 분말은 기계적인 방법으로 분쇄 및 혼합하여 조립화 (granulation) 함으로써 제조된다. 이 방법에 의하여 분말을 제조하게 되면 균일한 크기의 미세한 분말을 얻기가 어려우며, 첨가물의 혼합이 불균일해질 우려가 있을 뿐만 아니라, 불순물의 혼입을 방지하기가 극히 어렵게 된다. 이러한 단점을 해결하기 위하여 가용성 액체 수용액으로부터 분말을 제조하는 습식화학방법 (wet chemical method) 이 이용되고 있다. 졸-겔법, 공침법, 분무건조법 및 동결건조법 등이 그중에서도 많이 사용되는 방법들이다.²⁵⁾

최근에는 졸-겔법을 이용하여 요업체 분말을 제조하거나 유리등을 제조하고자 하는 연구가 폭넓게 진행되고 있다.^{26,27)} 건조겔 (dried gel) 은 비표면적이 매우 크기 때문에 반응성 (reactivity) 이 향상된다. 따라서 소결을 매우 낮은 온도에서 진행시킬 수 있을 뿐만 아니라, 비평형상 (non-equilibrium phase) 이나 유리등을 아주 낮은 온도에서도 제조할 수 있게 된다 (cold glass). 이러한 이유로 졸-겔법은 요업체 분말 제조뿐만 아니라, 핵연료제조, 방사능 폐기물질처리 등을 비롯하여 glass

coating, 유리 및 glass ceramics의 제조 등에 이용되기도 한다.

졸-겔법은 크게 금속 알콕사이드 (metal alkoxide)의 가수분해를 이용하는 방법과 이미 생성된 미세한 입자의 분산을 이용하는 colloidal sol 방법 두가지로 구분된다.²⁷⁾ 가수분해법은 모든 금속 원소를 알콕사이드 형태로 제공하기도 하며,^{28,29)} 혹은 일부를 금속염으로 치환하여 사용하기도 한다.³⁰⁾ Colloidal sol 방법은 precipitation-peptization 방법과³¹⁾ 이미 형성된 미세한 입자를 이용하는 dispersed colloidal 방법³²⁾이 있다.

금속 알콕사이드의 가수분해를 이용할 경우 용액내에서는 아래와 같은 가수분해 및 중합반응 (polymerization)이 일어나게 된다.³³⁾



여기에서 R은 알킬기, M은 4개의 금속을 나타낸다. 이때 이 두가지 반응은 순차적으로 일어나는 것이 아니라 동시에 진행된다고 알려져 있으며 최종적으로 $\equiv \text{M}-\text{O}-\text{M} \equiv$ 으로 구성된 polymer 형태의 겔을 형성하게 된다.

이때 겔화반응이나 최종적인 분말의 특성을 지배하는 인자들로써 물의 양, 졸의 농도, 반응온도, 알콕사이드의 형태, 용매 및 숙성시간등 여러가지가 있다. 이러한 여러 인자들에 관하여 종합적이고 체계적인 연구는 진행된 바가 없었으며, Al_2O_3 의 단일 성분계에 대하여는 Yoldas³⁴⁾ 등에 의하여 부분적인 연구가 진행되기도 하였다.

2. 졸 - 겔법에 의한 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 요업체 제조

졸 - 겔법을 이용하여 미세한 입자를 균일하게 혼합하는 방법이 여러 화합물에 응용되고 있으며, 그중 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 요업체에 대한 연구는 Becher에 의하여 시작되었다.

Becher²⁴⁾는 Claussen 등의 연구에 있어서 강도와 파괴인성이 다른 경향을 나타내고 있는 것을 분말의 크기가 크고 불균일하게 분포되었기 때문이라고 지적하였으며, 이의 해결을 위하여 졸 - 겔법을 이용하였다. Al_2O_3, ZrO_2 졸을 이용하여 미세하고 균일한 혼합분말을 제조하였고, 이렇게 제조된 분말을 가압소결함으로써 ZrO_2 입자가 Al_2O_3 입내에 존재하는 소결체를 얻을 수 있었다. 즉 Becher는 분말을 입계크기 이하로 조정하면 응력유기상전이에 의하여 파괴인성이 증진된다고 보고하였다.

Heuer 등은³⁵⁾ 졸 - 겔법으로 제조된 시편과 기계적인 혼합방법을 통하여 제조된 시편을 이용하여 입계입자크기와 온도와의 관계를 설명하였다. 이에 의하면 졸 - 겔법에 의하여 제조된 시편에서는 95% 이상의 ZrO_2 가 Al_2O_3 입내에서 안정된 정방정 ZrO_2 로 존재하기 때문에, 1 μm 이상의 크기를 가져도 상온에서 정방정으로 존재할 수 있었다. 반면에 기계적인 혼합으로 준비된 시편에서는 약 40%의 ZrO_2 가 Al_2O_3 입계에 정방정으로 존재하기 때문에 단지 0.6 μm 이상의 크기만 갖게 되어도 상온에서 모두 단사정 ZrO_2 로 전이하여 상전이에 따른 인성증진 효과가 감소한다고 보고하였다.

이 외에도 Murase³⁶⁾, Pugar³⁷⁾ 등은 졸 - 겔법을 이용하여

제조한 $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 요업체의 결정성장 및 상전이에 대하여 보고하였다. Murase 등은 ³⁶⁾ 고온에서 ZrO_2 의 입성장이 소량의 Al_2O_3 만 존재하여도 효과적으로 억제될 수 있으며, ZrO_2 의 상전이는 비가역적으로, Garvie의 표면자유에너지 이론에 따른다고 설명하였다. 또한 Pugar 등은 ³⁷⁾ $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{ZrO}_2$ 계의 온도에 따른 상전이 과정을 XRD결과로 분석하였으며 이때 Al_2O_3 와 ZrO_2 의 결정 성장이 서로의 상전이에 영향을 미친다고 주장하였다.

제 6 절 전해동과 지르코니아의 직접 접합

1. 금속-세라믹스 접합기술 개발의 필요성 및 접합 기술의 분류

진공관의 유리를 세라믹스로 대체하기 위해 금속과 세라믹스간의 접합이 시도된 이래 지금까지 여러 가지 방법의 금속과 세라믹스 혹은 세라믹스와 세라믹스간의 접합 기술이 개발되었으며, 특히 세라믹스가 전자재료 분야 뿐만 아니라 동적 구조재료로 그 사용범위가 넓어짐에 따라 세라믹스의 접합은 중요한 문제로 부각되고 있다. ^{40,41)}

세라믹스의 접합이 이와 같이 중요한 의미를 지니는 이유는

첫째, 제품의 각 부분에 서로 다른 특성이 요구되는 경우

둘째, 경제적인 이유로 특정 부위만을 제외하고 값싼 재료로 대체하고자 하는 경우

셋째, 기하학적으로 제조하기 어렵거나 단일체로 제조시 비경제적인 경우

때문인데, 예를 들어 가스터빈의 로터제작에 있어서 로터 디스크가 지녀야 하는 고강도와 형태의 복잡성 및 blade ring이 지녀야 하는 특성인 치수의 정확도 (dimensional accuracy) 등의 조건을 동시에 만족시키면서 전체를 단일체로 만들기 어려우므로 접합을 통해 이 문제를 해결하려는 연구가 진행중이다.⁴¹⁾

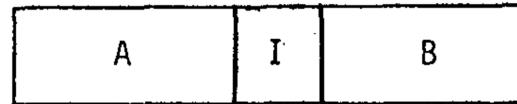
지금까지 개발된 접합 기술은 Fig.2.4 와 같이 접합되는 물질에 따라 분류되는데⁴²⁾, 중간층 I가 금속일 경우, 금속과 세라믹스의 접합에 해당된다.

2. 접합의 기본 개념 및 접합 기구

접합이란 두가지 이상의 부분을 하나로 만들어서, 두 부분사이에 힘이 전달될 수 있도록 하는 것이다. 특히 세라믹 접합이란 열적, 화학적으로 유도된 반응에 의해 세라믹을 접합시키는 것을 말한다.⁴³⁾ 접합이 이루어지기 위해서는 여러가지 조건이 충족되어야 하며 결합력이 작용해야 하는데 먼저 접합이 이루어지기 위한 조건에 대해서 알아보자.

두 물체가 접합이 이루어지기 위해서는 기본적으로 두 물체간에 intimate contact가 이루어져야 하며, 이와 같은 intimate contact를 얻기 위해서는 ductile한 금속의 경우에는 열과 압력을 가해 주거나, ductility가 없는 세라믹스와 같은 경우에는 중간에 액상을 형성시켜 주어야 한다.⁴¹⁾

한편, 두 물질이 접합되었을 때 계면에는 물성의 불연속성이 생기게 되는데, R.E. Loehman 등은⁴²⁾ 접합 계면에서 결정학적, 전기



END MEMBERS (A,B)	ALIKE (A = B)			UNLIKE (A ≠ B)		
BONDING LAYER (I)	NONE	METAL	GLASS OR CERAMIC	NONE	METAL	GLASS OR CERAMIC
EXAMPLES	MECHANICAL (screws, rivets)	Mo-Mn BRAZING OF Al_2O_3 TO ITSELF	OXYNITRIDE GLASS BONDED Si_3N_4	MECHANICAL	Mo-Mn BRAZING OF CERAMICS TO METALS	GLASS BONDED Al_2O_3/Nb
	CERAMIC WELD- ING BY LASER OR e-BEAM	ACTIVE METAL BRAZING	GLASS BONDED Al_2O_3	GLASS-METAL SEALS	ACTIVE METAL BRAZING OF CERAMICS TO METALS	
	DIFFUSION BONDING OF Si_3N_4			GLASS-CERAMIC TO METAL SEALS		
				ENAMELLED STEEL		

Fig.2.4 Several types of glass and ceramic joining. (ref.42)

적, 기계적, 열역학적 (thermodynamical) 및 열기계적 (thermo - mechanical) 특성의 불연속성이 발생하며, 좋은 접합 특성을 얻기 위해서는 이와 같은 불연속성을 잘 조화시켜야 한다고 지적하였다. (Table 2.1) 그 예로서, 좋은 hermetic 특성을 위해서 비슷한 열팽창 계수와 두 물질간에 화학 결합 (chemical bond)이 필요하다. 또, cyclic mechanical stress 에 잘 견디는 접합특성을 위해서는 탄성계수 (elastic modulus)가 비슷한 재료를 사용해야 한다.

물질 사이에 접합을 일으키는 기구로는 ⁴³⁾

- 1) 접착에 의한 물리적인 인력 (physical interaction)

Table 2.1 The Material Property Discontinuity and Its Cause Across an Metal-Ceramic Interface. (Ref. 42)

PROPERTY DISCONTINUITY	CAUSE
Crystallographic	lattice mismatch between metal and ceramics
Electronic	electronic structure change and bonding from predominantly ionic or mixed ionic-covalent in glass or ceramic to metallic in a metal
Mechanical thermodynamic	variation in elastic modulus across an interface in general two materials at interface will not be thermodynamic equilibrium
thermomechanical	difference in the coefficient of thermal expansion across an interface

- 2) 새로운 상의 생성을 수반하는 화학적 고상반응
- 3) 표면확산, 부피확산, 입자성장 등의 여러가지 물질 전달에 의한 소결현상
- 4) 액상으로부터의 결정화 및 액상에 의한 용해
- 5) 접합계면에서의 상호확산 (interdiffusion)

등이 작용한다.

물리적인 인력이란 음의 값의 work of adhesion 을 의미한다.⁴²⁾ 즉 모든 물질은 표면 자유에너지 γ [J/m²] 를 갖는데, γ 는 항상 양의 값이며, 그 물질이 새로운 단위 표면적을 형성하는데 필요한 에너지에 해당한다. 두 물체 A, B 간의 adhesion energy 즉 work of adhesion 은 다음과 같이 주어진다.

$$W_{AB} = \gamma_A + \gamma_B - \gamma_{AB} \quad \dots\dots\dots (2-3)$$

γ_A, γ_B : A, B의 표면자유에너지

γ_{AB} : AB접합면의 표면자유에너지

이때

$$W_{AB} < 0 \quad \dots\dots\dots (2-4)$$

이면 두 물체는 안정한 접합을 형성하게 된다. 만약 액상이 존재하면, 고체 위에서 이 액상은 Young의 식

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos \theta \quad \dots\dots\dots (2-5)$$

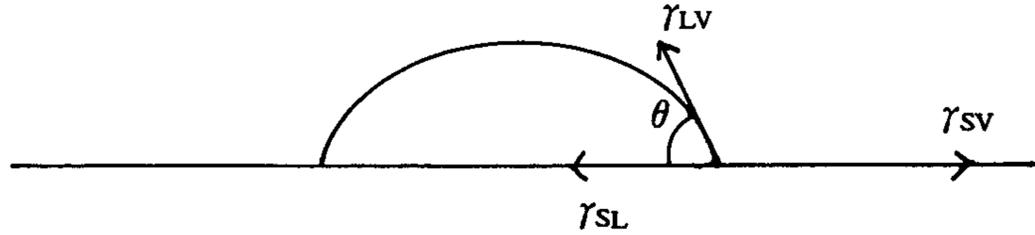


Fig.2.5 Wetting of a substrate by a liquid.

을 만족하게 되고, 이 식을 (2-3)식에 대입하면

$$W_{AB} = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) < 0 \quad \dots\dots\dots (2-6)$$

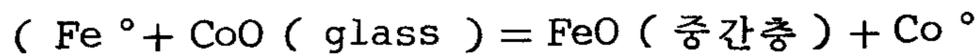
이 된다.

따라서 액상이 존재하는 경우에는 액상이 세라믹스와 금속을 wetting시키면 $\theta < 90^\circ$ 가 되고 (2-6)식에서 W_{AB} 는 음의 값을 갖게 되어 접합이 이루어진다.⁴¹⁾ 한편 Sessile drop 실험을 통해 액상의 접촉각 (contact angle) θ 를 구하여 식 (2-6)으로부터 접합계면을 분리시키는데 필요한 일 (Work of adhesion)을 이론적으로 구하여 실험치와 비교하는 연구가 시도되었으나, 몇 경우를 제외하고는 잘 일치하지 않는 것으로 밝혀졌다.⁴⁴⁾ 즉 분위기, 온도, 표면 거칠기 및 화학반응등에 의해 접촉각이 변하는 것으로 보고되었다.⁴³⁾

접합 계면에서 화학반응에 의해 새로운 화합물이 형성되는 경우에는 접합계면의 자유에너지가 낮아져서 안정한 접합을 얻을 수 있다.⁴²⁾ Pask⁴⁵⁾ 등은 이와같이 화합물이 형성되는 경우 금속과 세라믹스간에 안정한 결합이 형성되기 위해서는 금속과 세라믹스 사이에 중간층이 형성되고 그 중간층내에 존재하는 양이온이 금속과 세라믹스의 중간에 해당하는 전자가를 갖는 경우라고 하였으며, 그

와같은 중간층은 금속의 산화와 세라믹스 내의 양이온의 환원으로 형성된다고 주장하였다. 그에 의하면 CoO첨가 실리케이트 유리 와 Fe의 접합계면에서 일어나는 반응은 다음과 같이 설명할 수 있다.⁴⁵⁾

Co²⁺는 Co⁰로 환원되고 Fe⁰는 Fe²⁺로 환원되어 FeO가 포화되는 중간층이 형성되고 그때의 자유에너지 차에 의해 접합이 이루어진다.



$$: \Delta G_R^{\circ} (927^{\circ}C) = - 44.21 KJ)$$

한편 열과 압력을 가해 intimate contact를 만드는 경우에는 물질이동이 발생함에 따라 접촉면적이 넓어지고 접촉면 사이에 기공들이 형성된다. 그리고 이러한 기공들이 확산 및 증발 응축등의 여러가지 소결기구에 의해 제거되어 최종적으로 접합이 일어나게 된다.⁴¹⁾

3. 접합시의 응력 발생

안정한 접합이 이루어지기 위해서는, 화학적 안정성 (chemical compatibility), wetting, 열역학적 평형 (thermodynamic equilibrium)뿐만 아니라 열팽창계수, 탄성계수등의 mechanical, thermomechanical 요인들이 중요한 변수로 작용한다.⁴¹⁾

Table.2.2에 나타낸 것처럼 일반적으로 금속과 세라믹스는 매우 다른 열팽창계수를 가지므로 접합온도에서 냉각 중에 계면에

는 매우 큰 응력이 걸릴 수 있다. 특히 세라믹스쪽에 걸리는 인장응력은 세라믹스를 약하게 하여 작은 응력이나 충격하에서도 파괴가 일어나게 하므로 세라믹스쪽에 인장 응력이 걸리지 않도록 주의하여야 한다.

Table 2.2 Thermal Expansion Coefficients of Various Materials.
(Ref. 41)

METALS			CERAMICS	
	m.p.($^{\circ}\text{C}$)	$10^{-6} \text{ } ^{-1}$		$10^{-6} \text{ } ^{-1}$
W	3380	4.5	Fused SiO_2	0.5
Mo	2600	5.1	Si_3N_4	2.5
Pt	1769	9.0	Cordierite	2.5
Kovar	1450	11.8	SiC	4.5
Fe	1537	12.1	Zircon	5.0
Ni	1453	13.3	Porcelain	6.0
Au	1063	14.1	Alumina	8.0
Ag	961	19.1	Steatite	9.0
Al	660	23.5	Forsterite	11.0

4. 여러가지 금속-세라믹 접합방법

금속과 세라믹스의 접합 방법은 크게 metallizing 과정을 필요로 하는 것과 metallizing 과정을 필요로 하지 않는 것으로 나눌 수 있다. 세라믹 소결체는 표면에 존재하는 산소원자가 큰 음전하를 갖기 때문에 금속의 전자운과 반발하게 되어 일반적으로 직접접합이 어려우므로 metallizing 과정을 필요로 하며, 'moly-manganese process'⁴⁶⁾와 'moly-metal oxide process'⁴⁷⁾ 등이 여기에 속한다. 한편 metallizing 단계를 필요로 하지 않는 접합 방법으로는 'ceramic frit process'⁴⁸⁾ 'solid state process'⁴⁹⁾ 및 'active metal process'⁵⁰⁾ 등이 있으며 최근 개발된 'gas-metal eutectic melt method'⁵¹⁾ 즉 direct bonding method도 여기에 속한다.

4.1 Mo-Mn Process

금속과 세라믹스의 접합은 초기에 진공관의 유리를 세라믹 소결체로 바꾸기 위한 노력으로 시작되었다. 1936년 Schirmer⁵²⁾는 금속산화물층을 세라믹 소결체 표면에 입힌 후 공기중에서 1차 소결하고, 다시 수소 분위기 중에서 2차 소결하여 금속 산화물을 환원시켜서 세라믹 표면에 접착된 금속 coating을 얻었다. Pulfrich⁵³⁾는 Mo와 Fe 분말을 혼합하여 steatite 소결체 위에 입힌후 환원성 분위기에서 소결하여 금속과 세라믹을 접착시킬 수 있었으며, 첨가된 Fe가 Mo의 접착성을 증가시킨다고 보고하였다. 1950년대에 Nottle과 Spurck⁵⁴⁾는 Fe를 Mn으로 바꿔줌으로써 접합의 재현성(reproducibility)을 증진시켰다. 일반적으로 'Mo-Mn process'는

여러가지 형태의 변형이 존재하지만 가장 널리 알려진 방법은 다음과 같다.⁴⁶⁾

80 Mo-20 Mn의 혼합물을 paste 상으로 만들어 세라믹 소결체 표면에 brushing이나 silk-screening 등의 방법을 통해 칠한 후, 수분을 포함한 수소분위기 (이슬점 25 ℃) 에서 1300 ℃~1500 ℃의 온도에서 소결하여 metallizing 층을 만든다. 이 metallizing 층 위에 Ni를 plating하고 이 Ni 층에 접합시키려는 금속을 copper 등의 hard solder를 사용 접합시킨다. 이때의 접합 기구는 'Glass-Penetration Theory' 와 'Metal-Alumina Reaction Theory' 로 설명된다.

Pulfrich⁵³⁾가 주장한 'Glass-Penetration Theory' 는 metallizing 온도보다 낮은 온도에서 세라믹스 내에 알루미나의 소결조제로 첨가된 flux들이 공용액상을 형성하게 되고, metallizing 온도에서 이 유리상이 소결된 Mo 금속층 사이로 침투하여 냉각시 기계적인 결합 (mechanical bonding) 을 이루게 된다는 내용으로서 Cole과 Sommer⁴⁶⁾ 등의 실험에 의해 뒷받침 되었다.

한편 Nottle와 Spurck⁵⁴⁾ 등에 의해 제안된 'Metal-Alumina Reaction Theory' 는 금속과 세라믹스가 공용액상이나 고용체 (Solid Solution) 를 형성함으로써 화학적으로 접합이 일어난다는 이론으로, metallizing 혼합물내의 Mn이 수분을 포함한 수소 분위기 중에서 MnO로 되고, 이것이 Mo에 포함된 불순물과 반응 용해된 후 다시 알루미나와 반응하여 manganese aluminate spinel ($MnAl_2O_4$)을 형성하기 때문에 접합이 형성된다는 이론이다.⁵⁵⁾

'Mo-Mn process' 의 접합기구에 대해서는 많은 논란이 있었

으나, J.R. Floyd⁵⁶⁾가 실험을 통해 두가지 접합기구가 동시에 작용함을 증명하였는데, 그는 금속과 세라믹 계면에 $MnAl_2O_4$ 가 형성된 경우 가장 약한 접합을 나타내었으며, glass migration에 의해 $MnAl_2O_4$ 가 Mo 층으로 이동할 경우 가장 강한 접합을 나타내었다고 보고하였다.

한편 세라믹스 내에 접합에 충분한 유리질이 존재하지 않는 경우에는 metallizing mixture에 유리질 분말을 미리 첨가함으로써 metallizing시킬 수 있으며 이러한 방법을 'moly-metal oxide process'⁴⁷⁾라 부른다.

4.2 Solid State Process

Solid State Process는 metalizing을 필요로 하지 않는 대표적인 접합 방법의 하나로, 세라믹 소결체를 금속과 밀착시킨 다음 열과 압력을 가해, 계면에 액상을 형성시키지 않고, 고상반응(solid state reaction)에 의해 접합을 얻는 방법이다. 일반적으로 Pt, Au, Fe, Ni, Al 등의 금속을 세라믹 소결체에 밀착시킨 다음 환원성 분위기 내지 진공에서 각 금속의 용융온도의 90%까지 온도를 올린 상태에서 $1.5MN/m^2 \sim 10MN/m^2$ 의 압력을 가해 접합시킨다.⁴¹⁾ 이때 접합은 계면에서의 확산과정을 통해 일어난다. A. Wicker⁴⁹⁾ 등은 ZrO_2 , SiC, Si_3N_4 등의 세라믹스와 Nimonic 80이란 합금을 aluminum foil을 중간에 삽입하고, 610°C에서 12.5MPa의 압력으로 30분간 유지하여 강한 접합을 얻을 수 있다고 보고하였다.(Table 3)

Solid state process는 일반적으로 접합에 장시간이 소

요된다는 점과 복잡한 형태의 대형 부품접합에는 부적합하다는 단점을 지니고 있다.⁴³⁾

4.3 Active Metal Process

Active metal process는 세라믹과 금속사이에 Cu, Au, Ag 및 Ti 등이 포함된 active brazing filler metal을 넣어 진공 중에서 가열하여 접합이 이루어지도록 하는 접합 기술⁵⁰⁾로서 brazing metal이 금속과 세라믹스를 동시에 wetting시키며 아울러 금속과 세라믹스 모두와 화학적으로 평형상태에 있는 중간층을 형성함으로써 접합이 이루어진다.⁴²⁾ Cu, Au 및 Ag 등은 γ_{LV} 값이 커서 일반적으로 세라믹스를 wetting시키지 않으나, Zr이나 Ti와 같은 active metal이 소량 첨가될 경우 반응성과 wetting성질이 크게 좋아지고 강한 접합을 이루게 된다.⁴²⁾

Fig.2.6은 65wt%Ag - 33.5wt%Cu - 1.5wt% Ti alloy*과 알루미나 소결체를 900°C에서 30분간 반응시킨 접합계면으로서 Al₂O₃ 부근에 1~2 μ m 두께의 titanium oxide 층이 존재하는 것을 알 수 있다.⁴²⁾ 이와 같은 접합의 구동력은 Ti의 산화포텐셜(oxidation potential)이 매우 높아서 계면에서 Al₂O₃와 산화-환원반응을 일으키기 때문이라고 보고되었다.⁵⁰⁾

한편 alloy 내에서 Ti의 함유량을 과다하게 증가시킬 경우 액상형성온도(liquidus temperature)가 증가하고 Ti가 분위

* Cusil ABA, GTE Products Corp., Wesgo Div., Belmont, CA.

기중의 산소와 반응하여 합금을 brittle 하게 만들므로 접합에 좋지 않은 영향을 미친다. 50)

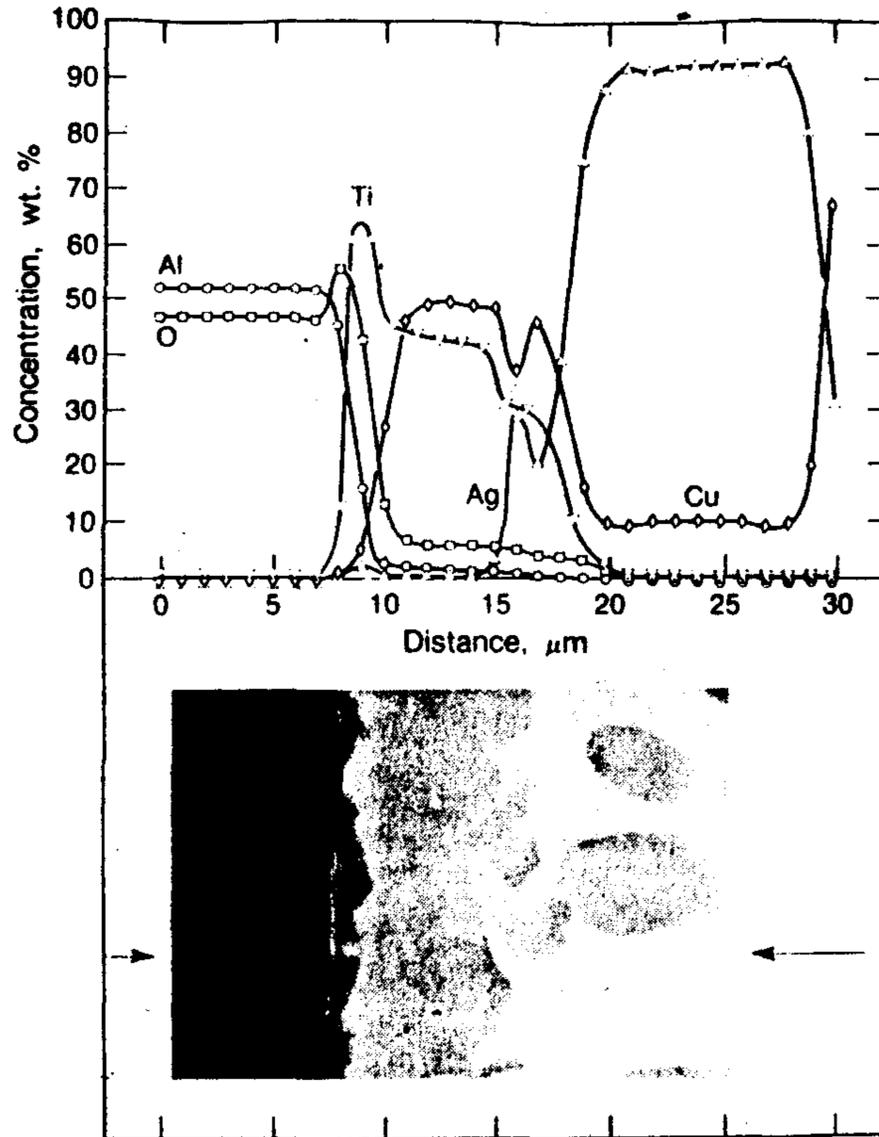


Fig. 2.6 Al_2O_3 -Cusil ABA interface with microprobe line scans of composite(ref.41)

4.4 직접 접합방법

직접 접합방법이란 금속 표면에 금속-기체간의 공융액상으로 이루어진 액상 피막 (liquid skin) 을 형성시켜, 세라믹 소결체와 금속을 유리질의 중간층이나 압력을 가함없이 직접 접합시키는 방법을 말하는 것으로, 'gas-metal eutectic melt method' 라고도 부른다. 51) 직접 접합법에 의해 금속과 접합시킬 수 있는 세라믹스

는 일반적으로 산화물계 세라믹스라고 알려져 있으며, Si_3N_4 나 AlN 같은 질화물의 경우에는 세라믹스 표면에 산화층을 형성시켜 줌으로써 직접접합법에 의해 금속과 접합이 가능하다.^{57,58)} 한편 접합에 응용될 수 있는 금속은 특정 기체와 공융액상 (eutectic melt) 을 형성하는 것으로서 Table 2.3 에 공융액상을 형성하는 금속-기체들과 그때의 공융온도를 나타내었다.⁵¹⁾

직접접합법은 접합공정이 single firing process 이고 반응중 수소 분위기를 쓰지 않기 때문에 세라믹 소결체를 약화시키지 않으며, 압력을 가하지 않고 접합을 이루기 때문에 특히 복잡한 형태의 접합에 큰 장점을 지니는 접합 방법이다.⁵⁹⁾

직접접합법에 의한 금속과 세라믹스의 접합 중 가장 널리 알려진 것은 Cu 와 알루미나 소결체간의 접합으로 여러 사람들에 의해 접합 공정 및 접합 기구에 대한 연구가 보고 되었다.^{59)~63)}

순수한 Cu 는 용융온도가 $1,083^\circ\text{C}$ 이나 소량의 산소가 존재하는 중성 분위기에서 가열할 경우 200°C 이상의 온도에서 표면에 $\text{Cu}_2\text{O}(S)$ 피막이 형성된다. 접합 온도인 $1,065^\circ\text{C}$ 와 $1,083^\circ\text{C}$ 에서 Fig.2.7 에서 볼 수 있듯이 표면의 Cu_2O 와 내부의 Cu 사이의 계면에서 Cu-Cu₂O 공융액상이 형성되기 시작하여 충분한 시간이 지나면 금속 표면에 공융 액상으로 이루어진 액상 피막이 형성된다. 표면에 형성된 공융액상 피막은 Al_2O_3 를 wetting 시켜서 금속과 세라믹의 표면간에 intimate contact 를 이루게 하며, 상온으로 냉각시켜 Cu 와 Cu_2O 로 상분리한다. 이와 같은 접합 중의 반응을 Fig.2.8 과 같이 도식적으로 표시할 수 있다.⁵⁹⁾ 보고된 바에 의하면 Cu- Al_2O_3 의 직접 접합시 약 $5 \times 10^7 \text{ N/m}^2$ 의 이론

Table 2.3 List of Metal-Nonmetal Eutectic Temperature. (Ref.51)

eutectic	eutectic temp., °C	wt % of nonmetal	melting point of metal, °C
Copper-Oxygen	1065	0.39	1083
Iron - Oxygen	1523	0.16	1535
Nickel - Oxygen	1438	0.24	1452
Cobalt - Oxygen	1451	0.23	1480
Copper - Sulfur	1067	0.77	1083
Silver - Sulfur	906	1.8	960
Chromium - Sulfur	1550	2.2	1615
Silver - Phosphorous	873	1.0	960
Nickel - Phosphorous	880	11.0	1452
Copper - Phosphorous	714	8.4	1083
Molybdenum - Silicon	2070	5.5	2625
Aluminum - Silicon	557	11.7	660

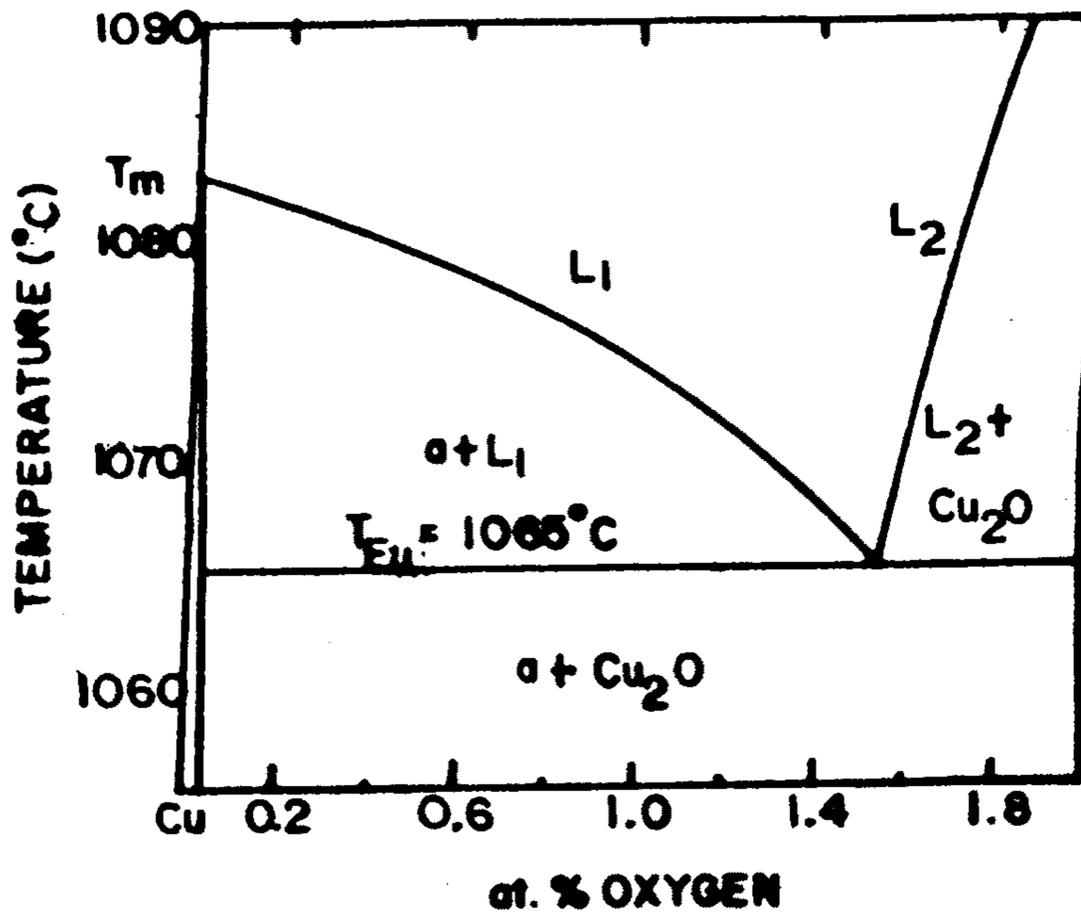


Fig.2.7 Part of the copper-oxygen phase diagram for low oxygen concentration. (ref. 57)

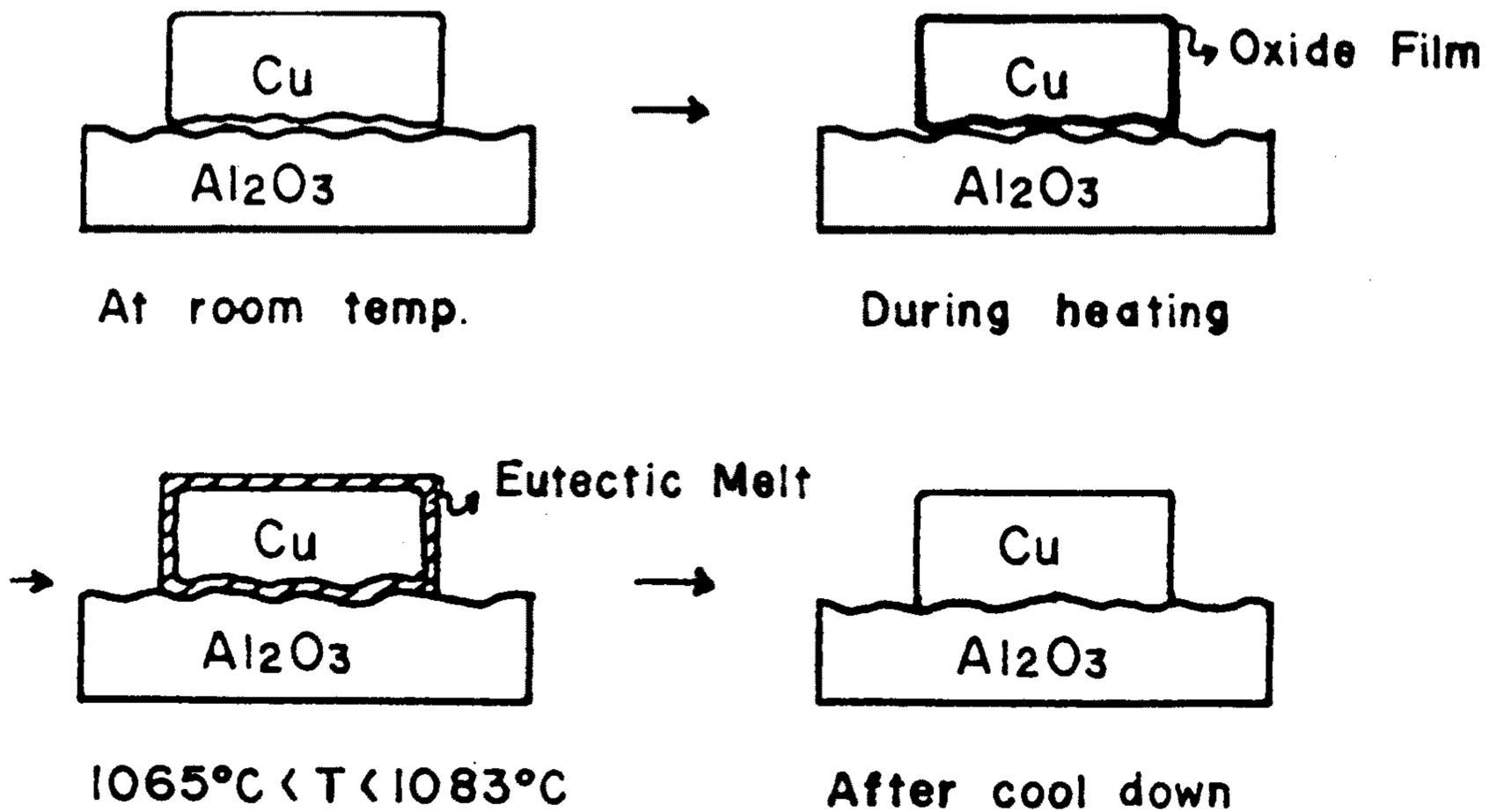
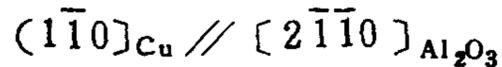
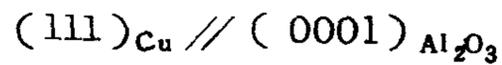


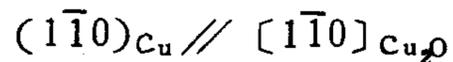
Fig.2.8 Schematic diagram of bonding process. (ref.59)

강도를 갖는 강한 접합이 이루어지며 ⁶⁰⁾, 접합계면에는 CuAl_2O_4 혹은 CuAlO_2 가 형성된다. ^{62,63)}

W. Lishi 등은 ⁶³⁾ high voltage electron microscope를 사용하여 전해동과 알루미나 단결정간의 접합계면을 관찰하였는데, 접합계면의 SAD pattern으로부터 계면에 CuAl_2O_4 간에는



의 방향성이 존재하며, Cu와 Cu_2O 사이에는



의 방향성이 존재한다고 보고하였다.

D.K. Kim⁵⁹⁾은 인장시험에 의해 측정된 접합강도는 사용한 알루미나 소결체의 밀도가 높을수록, 표면이 smooth할수록 높은 값을 나타낸다고 보고하였다. 또한 그는 접합계면에는 유리질이나 중간층이 존재하지 않으며 접합은 공융액상으로부터 알루미나와의 계면에 석출된 Cu_2O 입자가 알루미나와 반응하여 CuAlO_3 를 형성함으로써 이루어진다고 추측하였다.

한편, Y.S. Sun과 J.C. Driscoll⁶¹⁾은 BeO와 Cu를 직접 접합시켜서 계면을 조사한 결과 공융액상영역에서 생긴 Cu_2O 가 BeO와 화학반응을 일으켜 접합이 이루어진다고 보고하였다. 그러나 Cu_2O 와 BeO간의 중간화합물은 발견하지 못했으며 그 두께는 SEM의 분해능 이하인 100\AA 이하일 것이라고 추측하였다.

Cu 와 Al_2O_3 의 직접접합시 열팽창계수차로 인해 Cu 부분에는 인장응력이, Al_2O_3 부분에는 압축응력이 걸리게 되는데 M. Wittmer 등은⁶⁴⁾ Cu 와 Al_2O_3 내의 응력과 변형을 이론적 계산과 실험치로 얻은 결과, Cu 와 Al_2O_3 간의 열팽창계수차로 인한 응력은 금속의 소성 변형에 의해 감소함을 확인하였다.

제 3 장 실험 방법

제 1 절 졸 - 겔법을 이용하여 제조한 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 요업체의 분말특성 및 소결거동

1. 분말 제조

1.1. 합성장치

본 실험에 사용된 $Al_2O_3-ZrO_2$ 겔의 합성장치를 Fig.3.1에 나타내었다. 합성장치는 항온용 수조에서 온도를 일정하게 유지하도록 하였으며, 온도계, pH meter, 교반기 등을 이용하여 합성조건을 조절하였다. 또한 휘발물질의 일실을 방지하기 위하여 반응용기에 condenser 를 부착하였다.

1.2. 제조 공정

본 연구에서 사용한 제조공정은 Fig.3.2 와 같다.

$Al(OC_3H_7)_3$ * 를 isopropyl alcohol** 을 용매로 하여 반응조에서 용해시킨 뒤, 이 용액에 $Zr(OC_3H_7)_4$ 를 각각 10, 13, 17 vol % 이 되도록 첨가하고 반응용기내에서 60 분간 혼합하여 준비하였다. 이때 반응용기 내부의 온도는 $80^\circ C$ 로 유지하였다. 이렇게 혼합된 졸은 알코옥사이드와 mole 비가 1, 3, 10, 20 배로 되도록 물을 첨가하여 가수분해하였고 20 시간 동안 겔화하였다. 여기서 1

* Fluka.,Ltd.,Swiss

** Shinyo,Ltd.,Japan

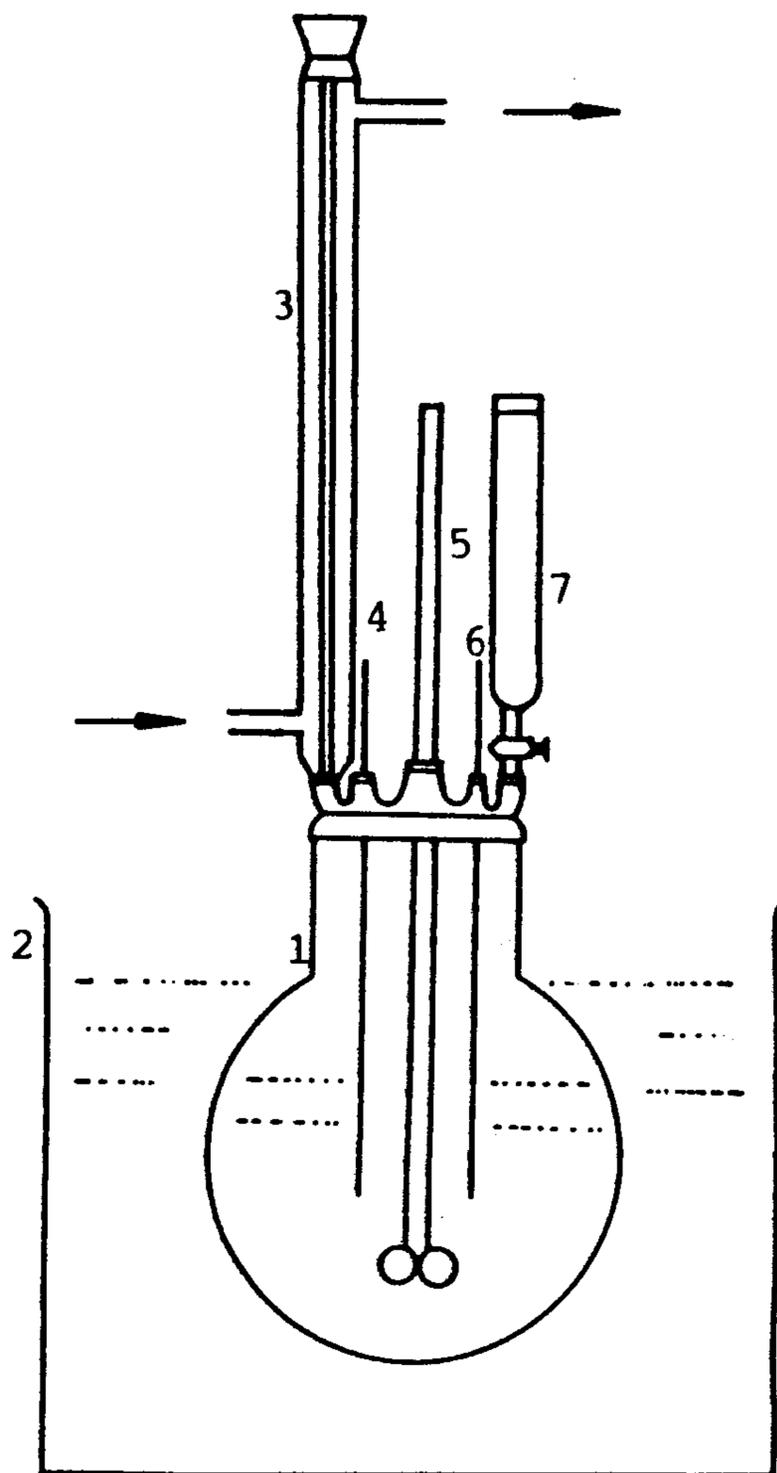


Fig.3.1 Schematic diagram of reaction equipment.

- | | |
|--------------------|-----------------------|
| 1. Reaction vessel | 5. Stirrer |
| 2. Waterbath | 6. pH-meter electrode |
| 3. Condenser | 7. Dropping funnel |
| 4. Thermometer | |

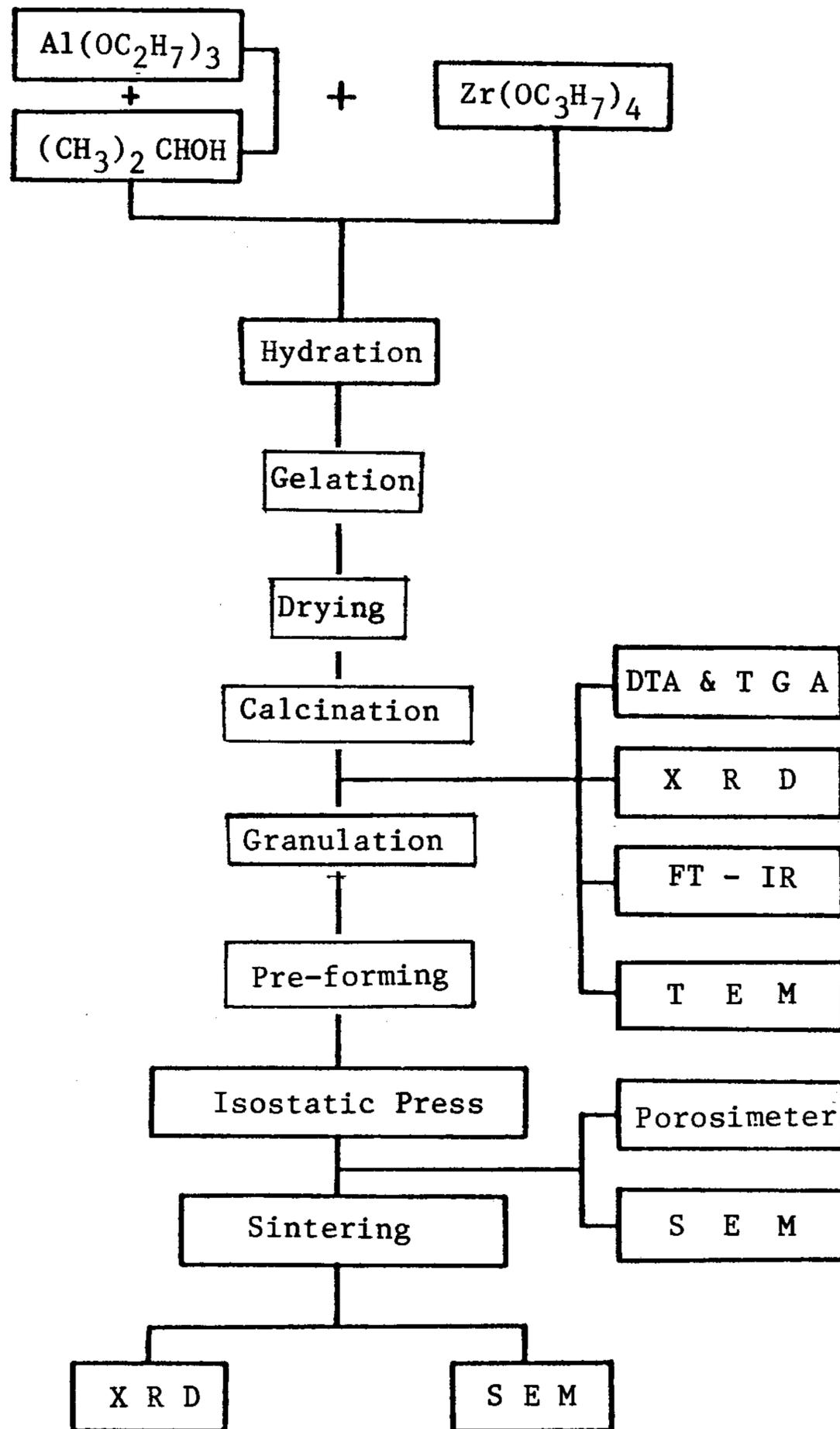


Fig.3.2 Experimental procedure.

mole 의 알코옥사이드가 가수분해되는데 필요한 물의 이론 mole 수는 약 3 mole 이 된다. 이와 같이 얻어진 wet-gel 을 건조 경화시키기 위하여 100 ℃의 oven 속에서 건조하였다.

겔은 건조하는 동안 agglomerate 되었으며, agglomeration 된 조각들은 막자사발을 이용하여 - 60mesh 가 되도록 분쇄하였다. 건조된 분말들은 하소를 하여 산화물 상태로 만들었으며, 이때 최적 조건의 하소온도를 얻기 위하여 800 ℃, 900 ℃, 1000 ℃, 1100 ℃, 1200 ℃에서 각각 2 시간씩 하소하였다. 하소는 siliconit 를 열원 하는 box 형 로에서 행하였으며 10 ℃ / min 의 속도로 승온하였다.

2. 성형 및 소결

산화물 상태로 하소된 분말을 -60mesh 로 조립화하고 내경 17 mm 인 원형금형을 이용하여 520 kg/cm²의 압력으로 cylindrical 하게, 1 차성형한 다음 1400 kg/cm²의 압력으로 isostatic pressing 하였다.

소결에 사용된 전기로는 Kanthal Super 를 열원으로 하고 zirconia fiber 로 만들어진 단열재가 내장된 box 형 전기로를 사용하였으며 1600 ℃ 공기중에서 2 시간 소결시킨 후 로냉하였다.

3. 특성 조사

3.1 열시차분석 (DTA) 및 열중량분석 (TGA) *

제조된 분말의 열분해특성 및 상변화 과정을 관찰하기 위하여 열시차 및 열중량 분석을 하였다. 이때 승온속도는 5 ℃ / min

* Gravatronic, Tokyo, Japan

로 1200 °C 까지 관찰하였으며, chart speed 는 5°/min 이었다.

3.2 X - 선 회절 분석

졸 - 겔법에 의해 얻어진 분말과 소결된 소결체의 상을 분석하기 위하여 Cu target 과 Ni filter 를 이용하여 X - 선 회절 분석을 하였다. X-선 회절분석은 4°/min 의 scan speed 로 1000CPS 의 full scale count 로 하여 2θ 가 20° - 70° 범위에서 행하였다.

또한 소결된 시편의 정방정상을 관찰하기 위하여 정방정상이 나타나는 72-76°(2θ)의 범위를 1°/min 의 속도를 주사하였으며, full scale count 는 400CPS 로 하였다. 이때 얻어진 peak 중 정방정의 정량분석을 위하여 Garvie²⁸⁾ 등이 제안한 식 (3-1)을 사용하였다.

$$X_m = \frac{I(111)_m + I(111)_m}{I(111)_m + I(111)_{c,t} + I(111)_m} \dots\dots\dots (3-1)$$

X_m : ZrO₂ (m)의 분율

$I(111)_m$: ZrO₂ (m) (111)면의 적분강도

$I(111)_m$: ZrO₂ (m) (111)면의 적분강도

$I(111)_{c,t}$: ZrO₂ (c or t)(111)면의 적분강도

3.3 기공분포 및 성형밀도 측정

응집된 입자의 크기를 관찰하기 위하여 Hg Porosimeter * 를 사용하여 mole H₂O/mole Alkoxide 비 (1,3,10,20) 와 하소온도 900 °C

* Autopore 9200 micromeritics co.,U.S.A.

1100 ℃, 1200 ℃)에 따른 성형체의 기공분포를 관찰하였다.

기공분포는 4200 kg/cm² 압력까지 가압하여 침투된 수은의 양과 압력으로부터 계산하였으며 이때 기공크기와 수은압력간에는 다음과 같은 관계가 있다.

$$r = -2\gamma \cos \theta / P$$

r : pore radius

γ : surface tension (Hg/specimen) : 484 dynes/cm

θ : contact angle (142°)

3.4 IR - 분광분석 *

고온에서의 무게감소 원인을 조사하기 위하여 800 ℃, 1000 ℃, 1200 ℃로 하소된 분말을 KBr 과 섞어서 펠렛을 만들어 측정하였다.

이때 IR 스펙트럼 상에 나타나는 흡수대의 peak 들 중 3460 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 O-H결합에 의한 것이고 2970 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 C-H결합, 1640 cm⁻¹ 부근의 흡수대는 H-O-H결합에 의해 나타났다.

3.5 소결밀도 측정

소결된 시편의 밀도는 ASTM Cro-74 방법에 의해 부피비중을 측정하였다. 소결된 시편을 120 ℃에서 건조하여 항량에 이르렀을때 건조무게 (dry weight)를 측정하였다. 이 시편을 증류수에 넣어 3 시간 동안 끓인 후 상온으로 유지시킨 다음 현수무게 (suspended weight)를 얻었다. 또한 이 시편을 물에서 빼낸 다음 젖은 수

* Analect instrument fx-6160, U.S.A.

건으로 시편 표면의 물을 제거하여 포수무게 (saturated weight) 를 측정하였다. 측정시에 미치는 외적요인을 보정하기 위하여 동일조성의 시편 3개를 취하여 측정한 후 평균값을 택하였으며 이러한 작업을 5회 반복하여 평균값의 상한치와 하한치로 오차바를 표시하였다.

3.6 미세구조 관찰

물의 양 및 하소온도의 변화에 의한 분말의 형태를 관찰하기 위하여 주사전자현미경 * 및 투과전자현미경 ** 을 사용하였다.

또한 소결체의 미세조직을 관찰하기 위하여 시편을 diamond paste 로 $1\mu\text{m}$ 까지 미세 연마한 후 $1400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 에서 2시간동안 thermal etching 을 하였고 주사전자 현미경을 사용하여 미세구조를 관찰하였다.

제 2 절 전해동과 지르코니아의 직접 접합

1. 시편준비

1.1 준 비

접합을 위한 지르코니아 소결체는 인성 및 강도가 우수하며 제조가 비교적 용이한 Y-TZP 를 택하였다. 분말은 Y_2O_3 가 3 mol % 첨가된 Toyo Soda 제품을 사용하였다. 이 분말을 직경이 17 mm 인

* ASI DS 130, Japan

** JEOL, 2000, Japan

금형에서 10,000 psi 의 압력으로 일축성형한 후 20,000 psi 의 압력으로 정수압 성형하였다. 지르코니아의 소결은 Super kantal 을 발열체로 하는 상자형 전기로를 이용하여 1400 °C에서 1시간 하였다.

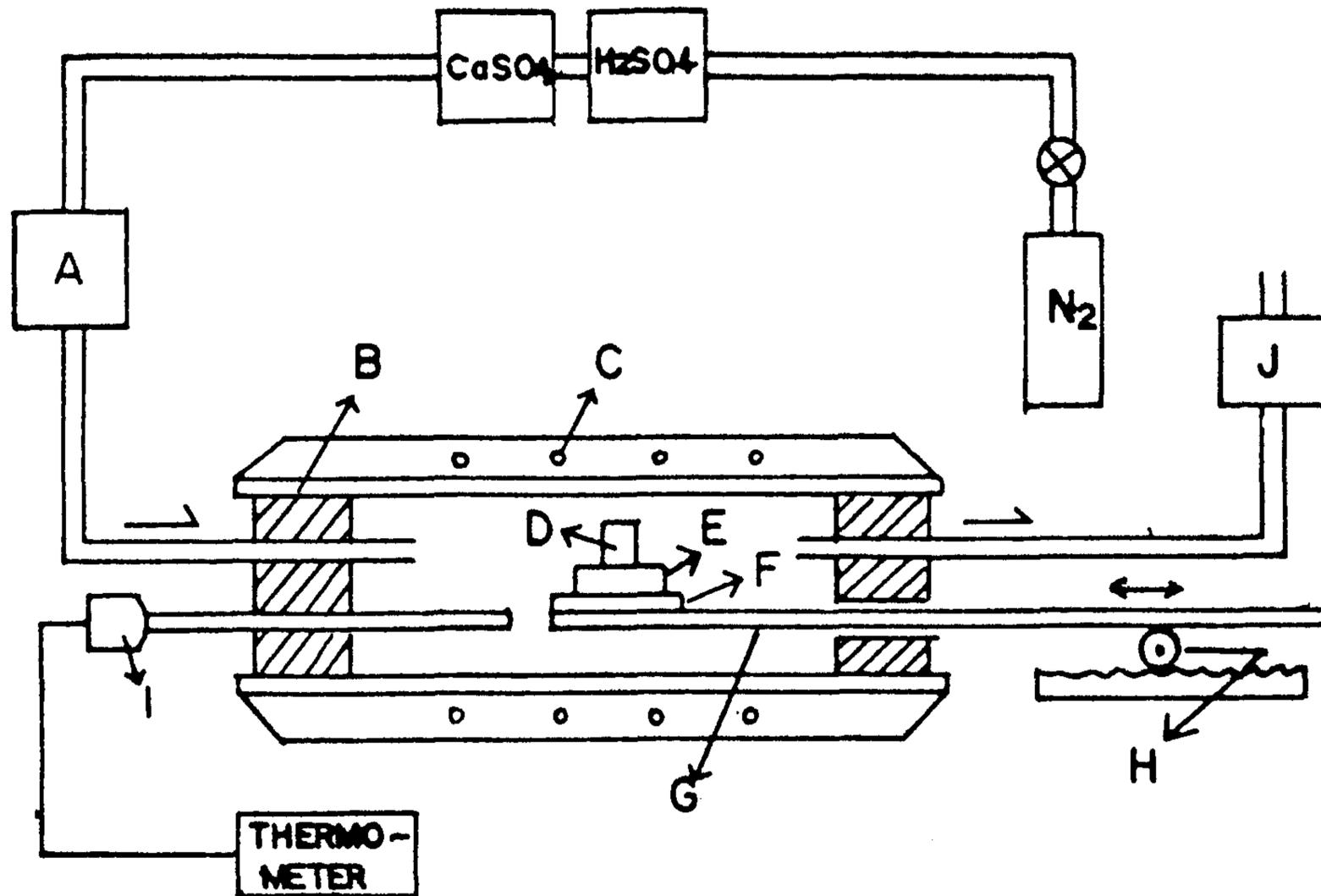
금속으로는 순도가 99.99 %인 전해동을 택하였다. 전해동과 지르코니아는 표면을 1200번 SiC 연마지로 연마한 후 아세톤으로 표면을 깨끗이 처리한 후 접합에 사용하였다.

2. 접 합

본 실험에서 접합에 사용한 반응로는 SiC를 발열체로 하는 수평관상전기로 *이며 반응관은 alumina 관을 사용하였다. 아울러 반응관 내의 시편이 위치할 부분에서 약 2 cm 정도 떨어진 곳에 열전대를 설치하였다.

접합관내의 분위기에 따른 접합 거동을 조사하기 위해 공기와 질소 분위기하에서 접합을 시도하였으며, 질소분위기를 유지할 경우에는 고압 고순도 질소를 사용하여, 반응관에 질소기체를 유입하기 전에 질소에 포함된 수분을 제거하기 위해 황산과 drierite (CaSO_4)를 통과시켰다. 본 실험에 사용한 접합장치를 Fig.3.3에 나타내었다. 한편 접합될 시편의 가열과 냉각에는 pusher를 이용하였다. 반응관을 접합온도까지 가열, 충분히 유지하여 평형온도에 도달하게 한 후 Fig.3.3에 나타낸 것과 같이 지르코니아 소결체 위

* Konetsu Kogyo Co.Ltd., Japan



- A : flowmeter
- B : alumina tube
- C : heating element
- D : copper specimen
- E : ZrO_2 specimen
- F : alumina boat
- G : alumina push rod
- H : pusher
- I : thermocouple
- J : bubble test

Fig.3.3 Experimental apparatus for bonding.

에 전해동을 올려 놓고, 다시 이것을 alumina boat 에 올려 놓은 후 hot zone 까지 3 분에 도달하도록 pusher'를 조작하여 시편을 진입시켰다. 질소 분위기를 사용한 경우에는 반응관의 입구를 rubber stopper 와 silicon rubber 로 밀봉하고 질소가스를 200 cc / min 의 유속으로 15 분간 흘려 주어 반응관 내부가 질소 분위기가 형성되도록 한 후 pusher 를 진입시켰다.

접합 반응이 끝나면 pusher 를 후퇴시켜 냉각시켰다. 이와같은 접합 실험중의 열이력을 Fig.3.4 에 나타내었다.

3 . 접합 강도의 측정

접합된 시편은 인장 실험에 의해 접합 강도를 측정하였다. 이를 위해 접합이 이루어진 전해동 위에 직경이 8 mm 이고 한쪽 끝에 나사를 낸 금속봉을 에폭시 (Epoxy) 로 접착시켰다. 이렇게 준비된 인장 시편을 Fig.3.5 와 같은 grip 을 사용하여 Instron 에서 cross head speed 0.5 mm / sec 로 debonding 에 필요한 하중을 구하였으며, 이때 측정된 하중을 접합 면적으로 나누어 접합 강도를 계산하였다.

4 . 미세구조 관찰

접합 계면의 미세 구조를 관찰하기 위해 광학현미경 * 과 주사전자현미경 ** 을 사용하였다.

접합된 시편을 diamond cutter 로 접합면에 수직하게 절단한

* Zeiss 사

** ETEC, Co

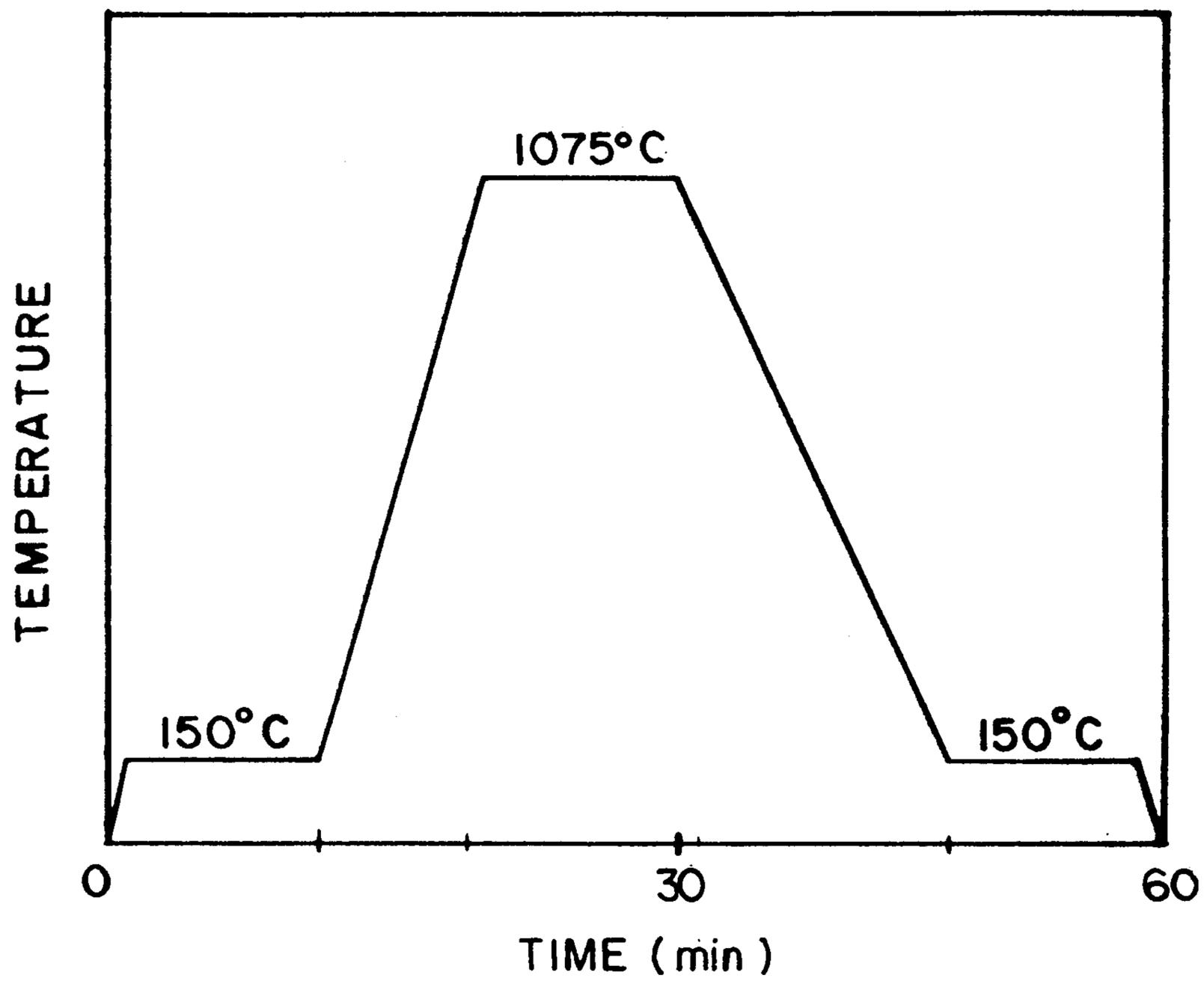


Fig.3.4 Thermal cycle during reaction.

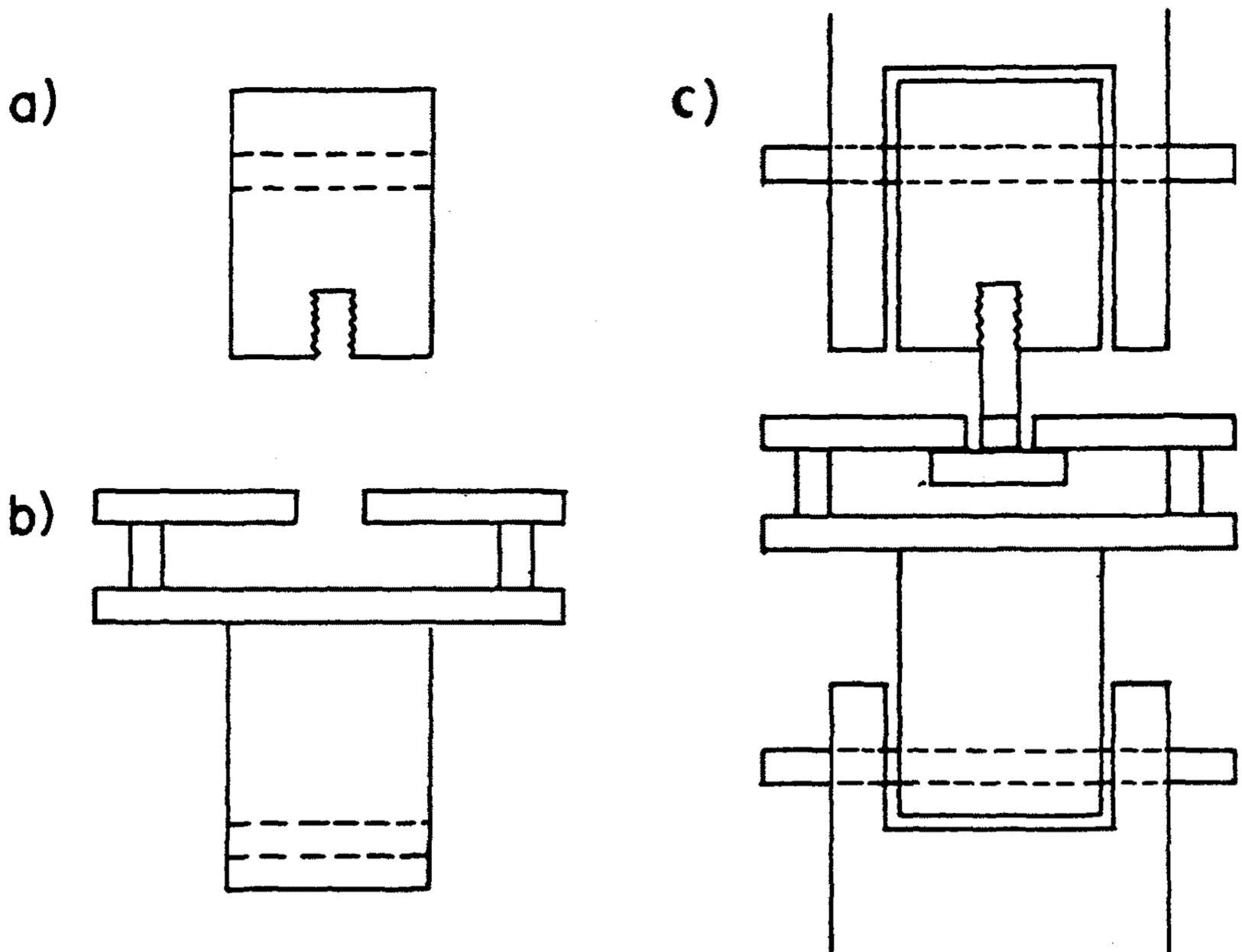


Fig.3.5 Tension grips for bond strength measurement.

a) upper grip, (b) lower grip, and c) cross sectional view of assembly for tension test.

후 호마이카로 포장하여 SiC 연마지로 220,400,800,1200 번의 순서로 연마한 후 다시 $1\ \mu\text{m}$, $0.3\ \mu\text{m}$, $0.05\ \mu\text{m}$ 의 alumina 분말로 미세 연마하였다. 미세 연마가 끝난 시편은 광학현미경으로 세라믹과 전해동간의 접합계면을 관찰하였으며, 접합계면을 WDS로 분석하여 중간층과의 상분석과 확산층의 유무를 확인하였다. 또한 인장 실험 후의 파면을 주사전자현미경으로 관찰하여 파괴거동을 조사하였다.

5. X - 선 회절 분석

접합 계면에서 새로운 화합물이 형성되는지 확인하기 위하여 X - 선 회절분석을 이용하였다. 접합층에서 새로운 반응생성물을 확인하기 위해서는 간접적으로 지르코니아 분말을 1:1로 혼합하여 동일한 접합 공정을 거치게 함으로써 반응 면적을 넓혀 준것과 같은 효과를 내게 한 후 X - 선 회절 분석을 통해 분석하였다.

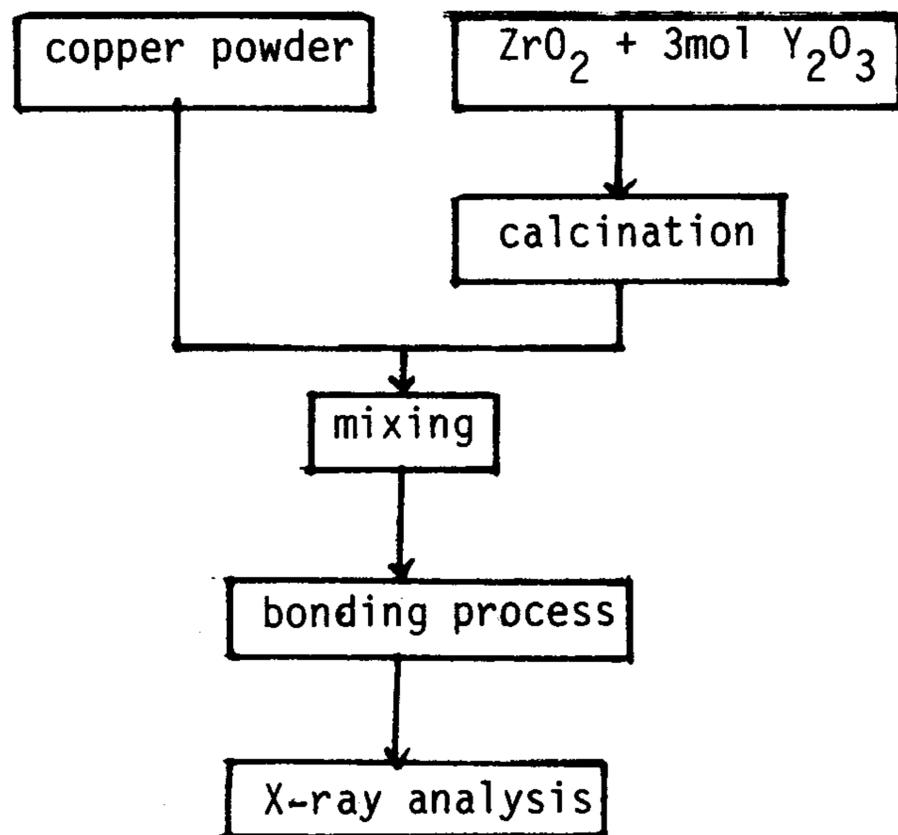
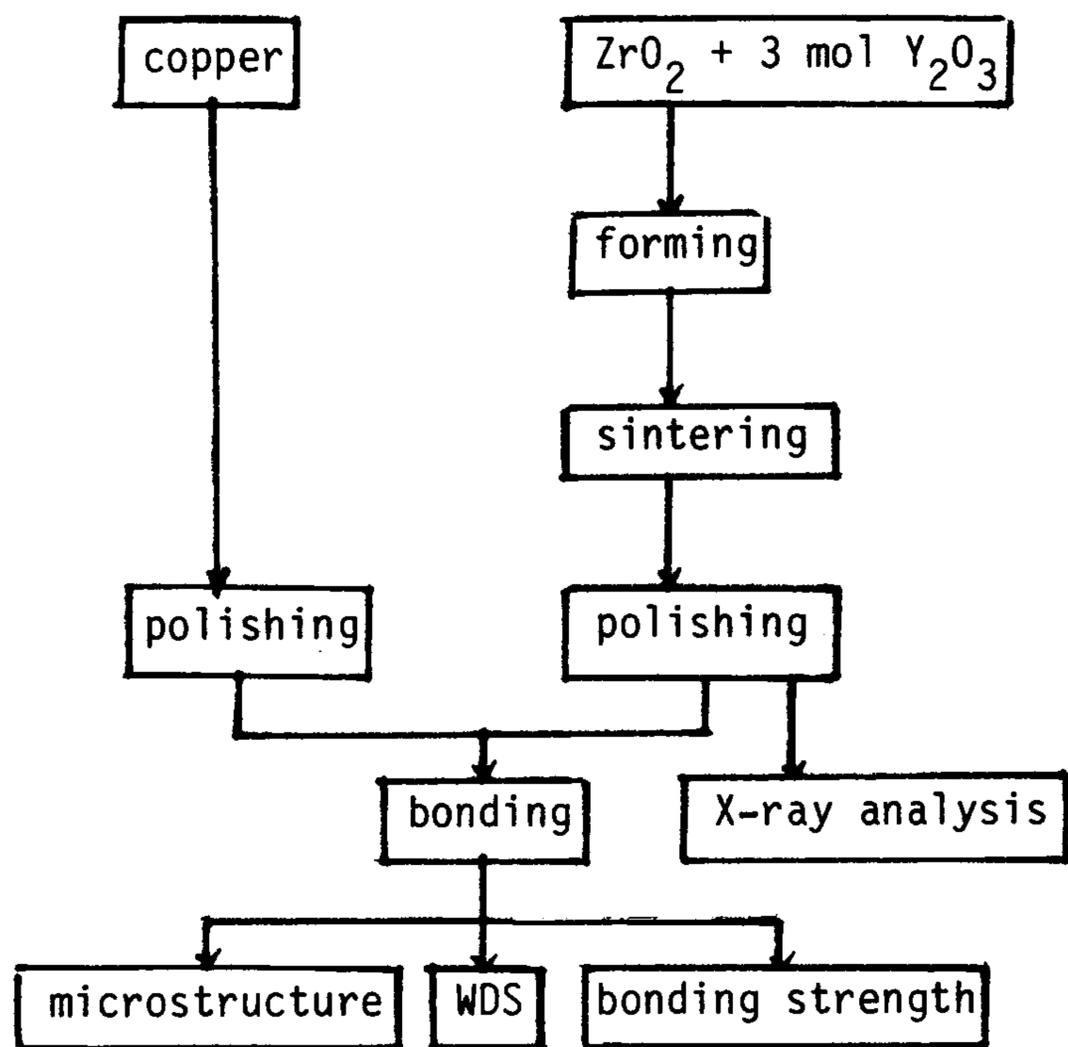


Fig.3.6 Experimental procedures.

제 4 장 결과 및 고찰

제 1 절 졸 - 겔법을 이용하여 제조한 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 용액체의 분말특성 및 소결거동

1. 하소온도에 따른 분말 및 소결체의 특성변화

1.1 분말특성

1.1.1 열시차 분석 및 열중량 분석

졸 - 겔법으로 제조한 $Al_2O_3 - ZrO_2$ 분말의 열시차분석 및 열중량 분석 결과를 Fig.4.1에 도시하였다.

열중량분석 결과 $600^\circ C$ 까지 계속 감량이 발생하였고 이때 감량변화율도 변하였다.

Clark³⁸⁾ 등은 Al_2O_3 건조겔이 수화물 상태의 알루미나 (boehmite)와 흡착수분 및 작은 양의 유기물질로 구성되어 있으며, $90 - 300^\circ C$ 사이의 무게 감소는 흡착수분의 증발로 기인되고 $300 - 450^\circ C$ 사이의 무게 감소는 aluminum monohydrate의 분해에 의한 것이라고 보고하였다. 그러므로 본 실험의 무게감량 변화도 Clack 등이 보고한 바와 같이 건조겔 속에 잔존하고 있는 흡착수분과 유기물질의 증발 및 산화 그리고 다축합반응의 결과라고 생각된다.

건조겔의 열시차 분석 결과에서 $100^\circ C$ 전후의 흡열 peak는 건조겔의 내부에 남아 있던 흡착수분 및 일부 유기물의 증발에 기인하며, $200^\circ C$ 이상에서의 계속적인 발열 peak는 잔존 유기물의 산

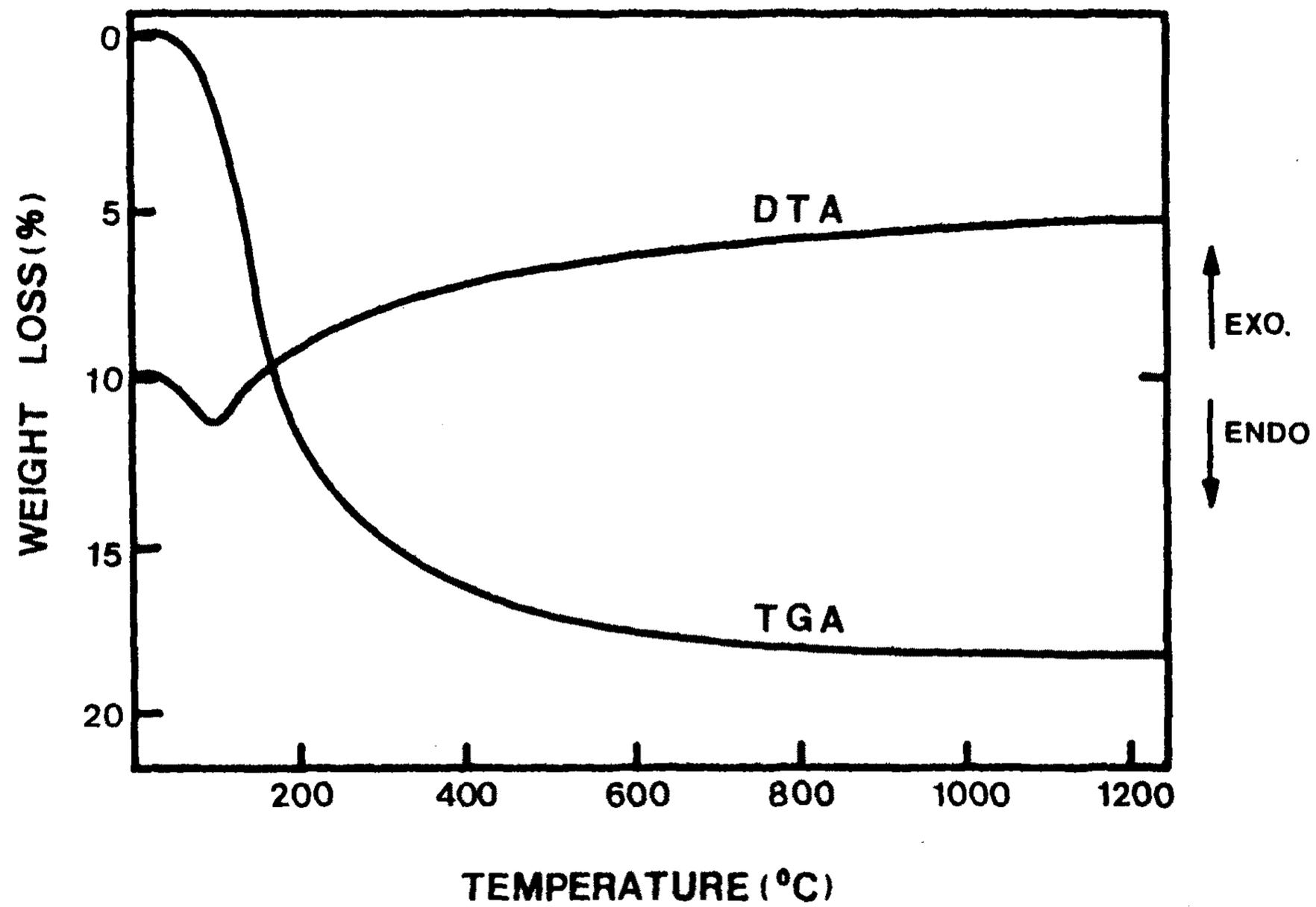


Fig.4.1 DTA and TG curve of dried gel.

화 및 겔의 결정화에 기인된다.

1.1.2 X - 선 회절 분석

$\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol } \% \text{ ZrO}_2$ 의 하소온도에 따른 X - 선 분석결과는 Fig. 4.2 와 같다. 800°C 에서 $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 존재하고 있으며 900°C 부터 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 생기기 시작하여 온도가 올라갈수록 θ 상의 peak intensity 가 커짐을 알 수 있다. 또한 정방정 ZrO_2 가 800°C 에서부터 생기기 시작하여 온도가 증가할수록 intensity 가 커지는 양상을 보이고 있다. 따라서 온도가 증가할수록 Al_2O_3 는 θ 상으로, ZrO_2 는 정방정상으로 결정화됨을 알 수 있다.

순수한 ZrO_2 의 결정화 온도는 400°C , Al_2O_3 의 결정화 온도는 475°C 로 보고되고 있으나³⁸⁾ 본 실험 결과 $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ 계의 결정화 온도는 800°C 정도로 나타났다. 이는 Pugar 등의³⁷⁾ 보고를 토대로 볼때 Al_2O_3 와 ZrO_2 두 성분이 서로의 결정성장을 억제한 결과로 생각된다.

단사정과 정방정 ZrO_2 의 존재를 구별하기 위하여 $28^\circ\sim 32^\circ$ 구간의 회절 peak 를 비교한 결과 정방정 ZrO_2 만이 존재하였다. 이것은 단사정 ZrO_2 의 표면에너지 증가가 정방정 ZrO_2 의 표면에너지 증가보다 크므로, 임계 입자크기보다 ZrO_2 입자가 작을 경우 다음 식에서와 같은 이유로

$$G_m + V_m A_m \geq G_t + V_t A_t$$

G ; Molar Free Energy of ZrO_2

V ; Surface Energy

A ; The Molar Surface

Subscript m, t represent $\text{ZrO}_2(m)$ and $\text{ZrO}_2(t)$ respectively

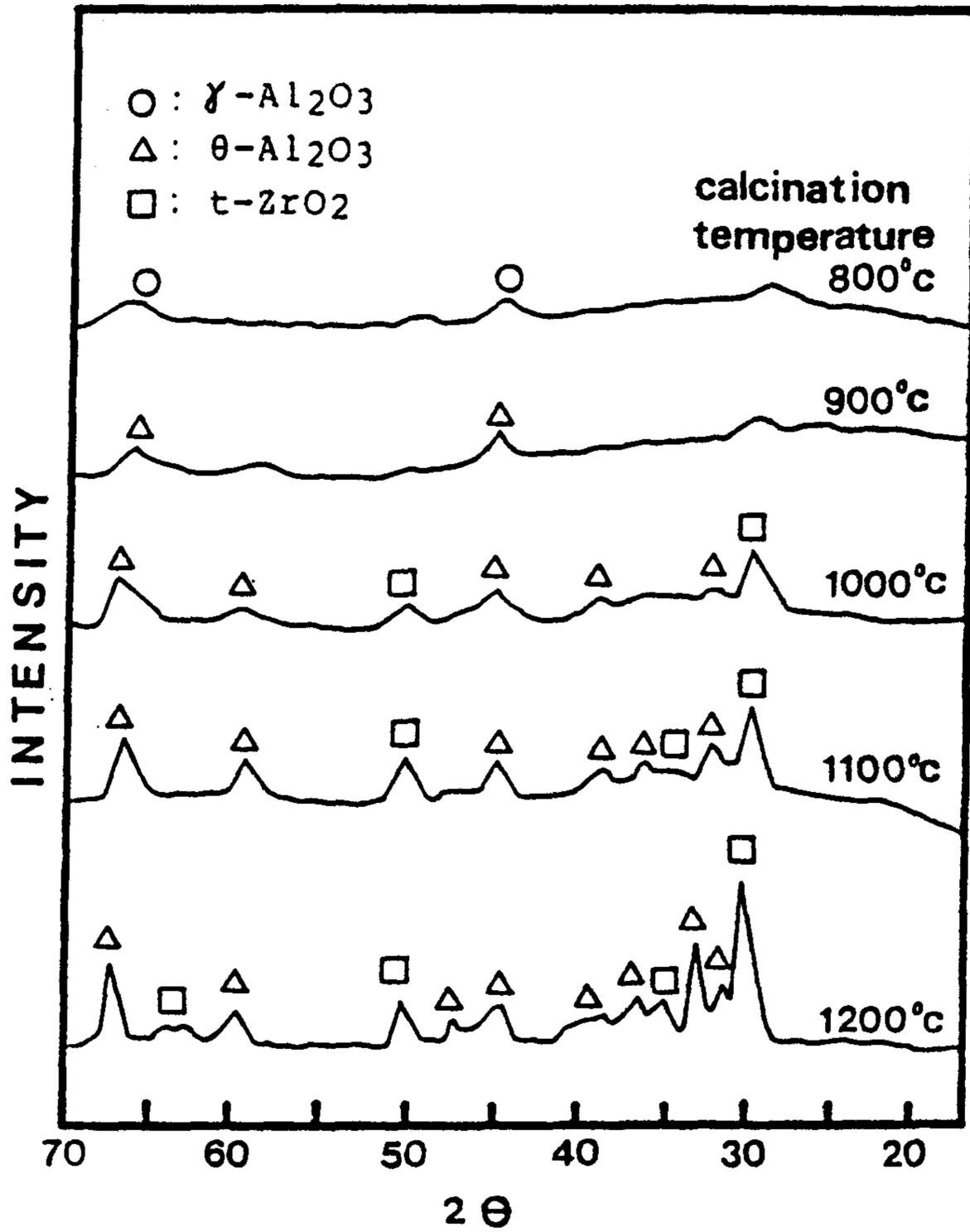


Fig.4.2 XRD patterns of the Al₂O₃/10 vol% ZrO₂ powder calcined at various temperatures for 2hrs.

상온에서도 정방정상이 안정하게 존재할 수 있다는 Garvie¹²⁾의 보고를 토대로 볼때 본 실험에서도 하소한 분말들의 입도가 임계 크기 이하의 미세한 분말로 존재하고 있기 때문이라 생각된다.

1.1.3 기공분포 및 성형밀도 변화

10 vol % ZrO₂ 가 첨가된 분말을 900°C, 1100°C, 1200°C에서 하소하고 1400Kg/cm²로 정수압 성형을 한 후 각각의 기공분포 및 밀도 등을 조사하였다. 이때 mole H₂O/mole Alkoxide 비는 10으로 모두 일정하게 하였다.

각 하소온도에 따른 기공분포는 Fig. 4.3 과 같다. 하소온도가 증가함에 따라 그림의 곡선의 기울기로부터 기공분포의 범위가 넓어지고 있음을 알 수 있다. 900°C의 경우 기공분포가 좁게 나타나는 것은 비교적 입자들의 응집이 적어서 주로 1차 입자들 사이에서만 수은의 침투가 일어나지만 1200°C로 하소온도가 증가함에 따라 입자들의 응집이 일어나게 되어서 1차입자와 2차입자 사이의 수은의 침투가 일어나게 된다. 따라서 이 경우는 기공분포가 넓은 영역에 걸쳐 되고 1차입자들이 성장함에 따라서 기공의 크기도 증가하게 된다.

이와 같은 data로부터 각 하소온도에 따른 평균 기공 크기와 성형체 밀도를 Fig. 4.4에 도시하였다. 평균 기공 크기는 하소온도가 증가함에 따라 0.007μm에서 0.026μm로 증가하고 있으며, 이는 입자들이 하소온도가 증가함에 따라 점점 심하게 응집되기 때문이라고 생각된다. 성형 밀도의 경우 1100°C까지는 증가하다가 그 이상의 온도에서는 다시 감소하는 경향을 보이고 있다. 900°C의 경우를 보면 Fig. 4.2의 X-선 회절분석 결과를 토대로

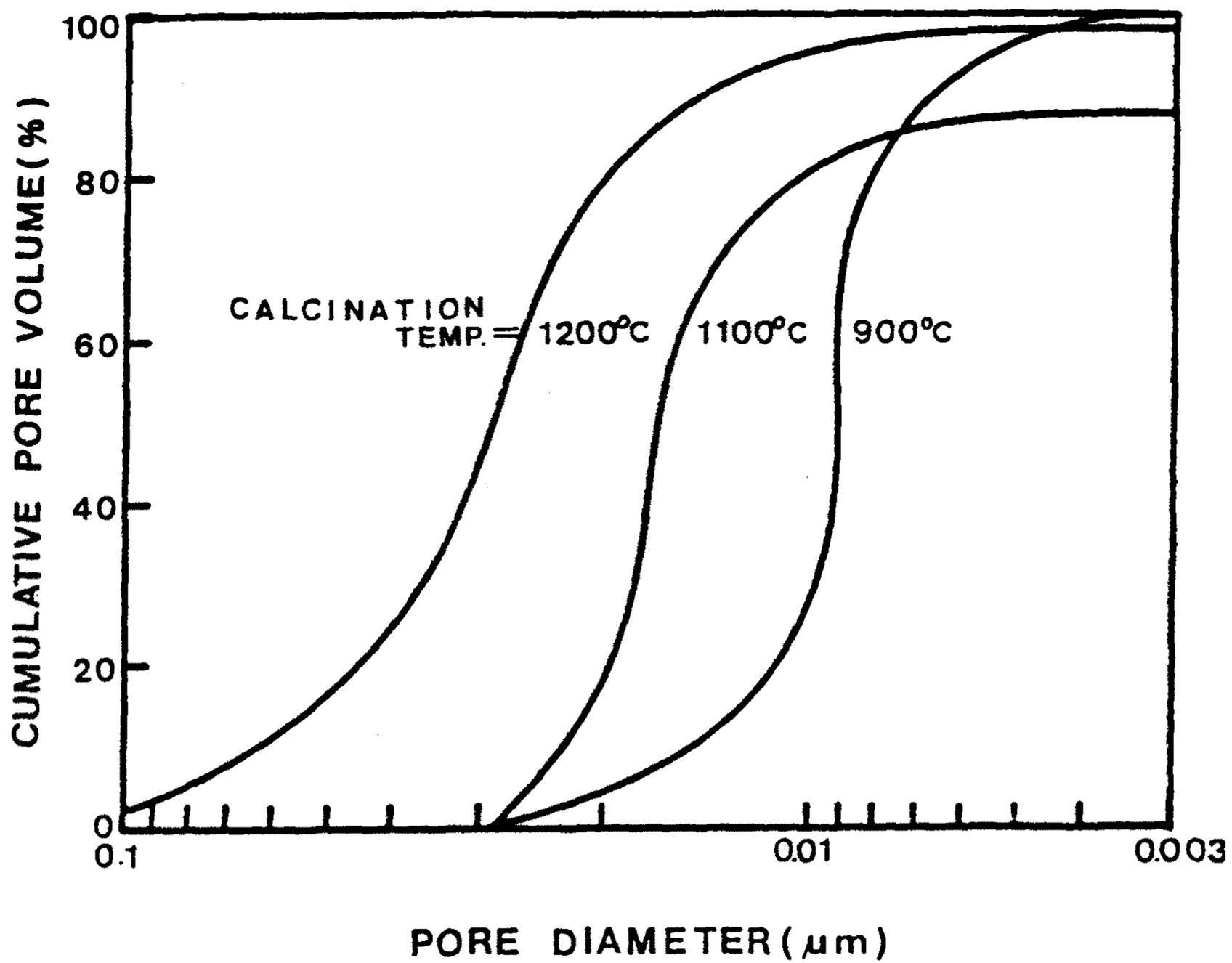


Fig.4.3 Pore size distributions of green compacts of $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\% \text{ ZrO}_2$ powder calcined at 900 °C, 1100 °C, and 1200 °C, for 2hrs.

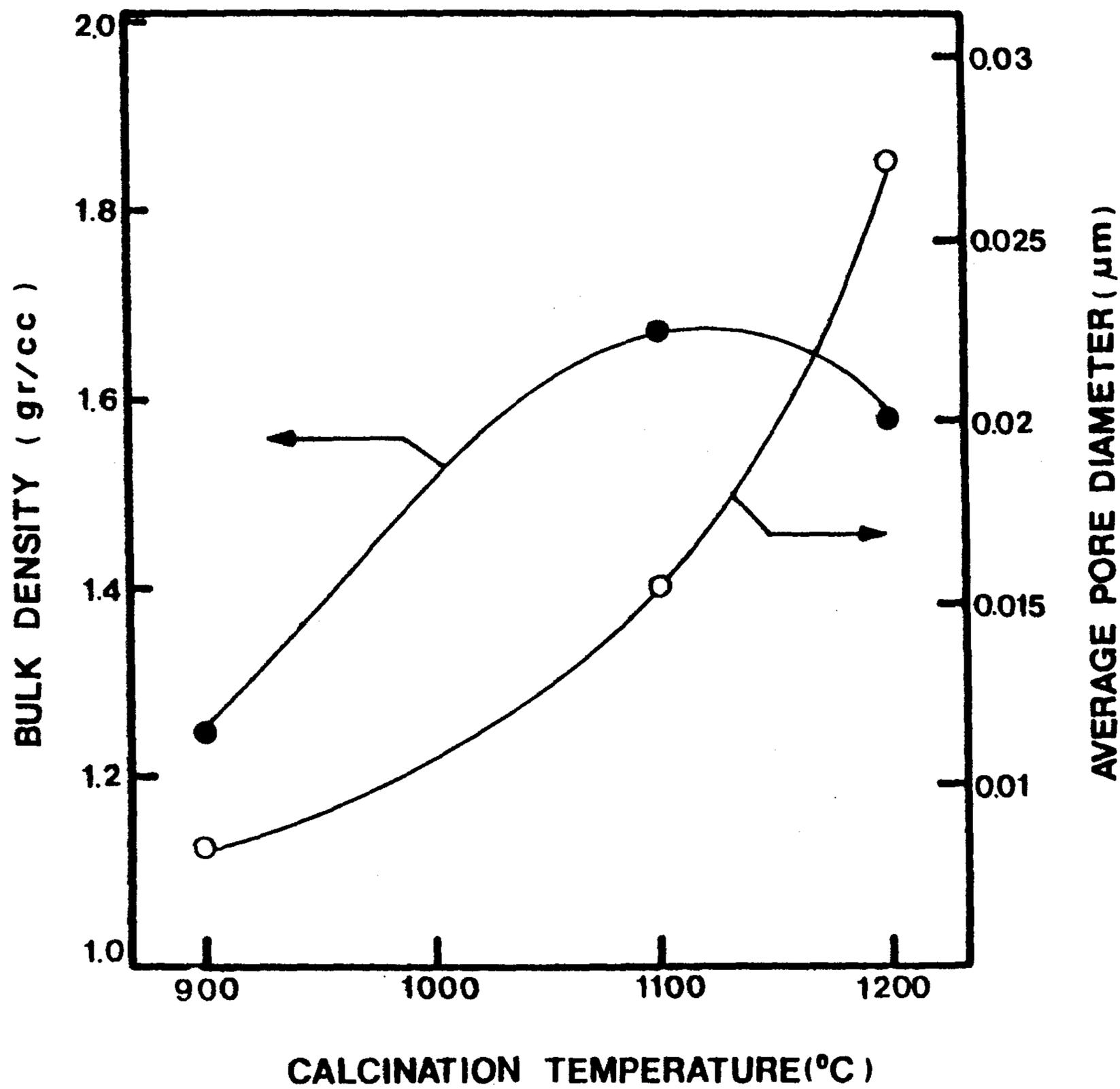


Fig.4.4 Bulk density and average pore diameter of green compacts of $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\% \text{ ZrO}_2$ powder vs. calcined temperature.

볼 때 겔의 결정화가 완전히 일어나지 못하여 open structure를 갖고 있는 비정질 상의 분말이 성형체내에 존재하게 된다. 따라서 이 경우 성형체를 구성하는 분말의 이론밀도가 결정상 분말에 비해 상대적으로 떨어지게 되므로 성형체의 밀도 역시 낮은 값을 나타내게 된다. 그러나 하소온도가 1200°C로 증가하게 되면 응집체의 응집강도가 증가하게 되어 성형시 형상보정(shape accommodation)이 힘들어지게 되므로 이 경우 역시 성형체의 밀도는 감소하게 된다. 따라서 1100°C는 이런 두가지 성형밀도를 감소시키는 요인이 최소화되어 최대 성형 밀도를 나타내는 하소온도로 생각된다.

이러한 현상을 뒷받침하기 위하여 하소온도에 따른 성형체의 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰하였다.(Fig.4.5) 하소온도가 증가함에 따라 입경의 크기는 전자현미경의 배율로는 정량적으로 측정할 수 없었으나 정성적으로 증가하고 있음을 알 수 있다. 특히 1200°C에서 하소한 (C)사진을 보면 900°C, 1100°C에서 하소한 입자들 보다 상당히 응집되어 있는 것을 알 수 있으며 커다란 기공들을 관찰할 수 있다.

아울러 투과 전자현미경으로 1100°C에서 하소한 분말을 관찰한 결과(Fig.4.6), 0.02-0.05 μ m 입경을 갖는 구형의 입자들과 aspect ratio가 5-10인 침상형의 입자들로 분말이 구성되어 있음을 알 수 있었다.

1.2 소결체 특성

1.2.1 소결 밀도 변화

각 하소온도에서 하소된 분말을 성형하여 1600°C, 2시간의

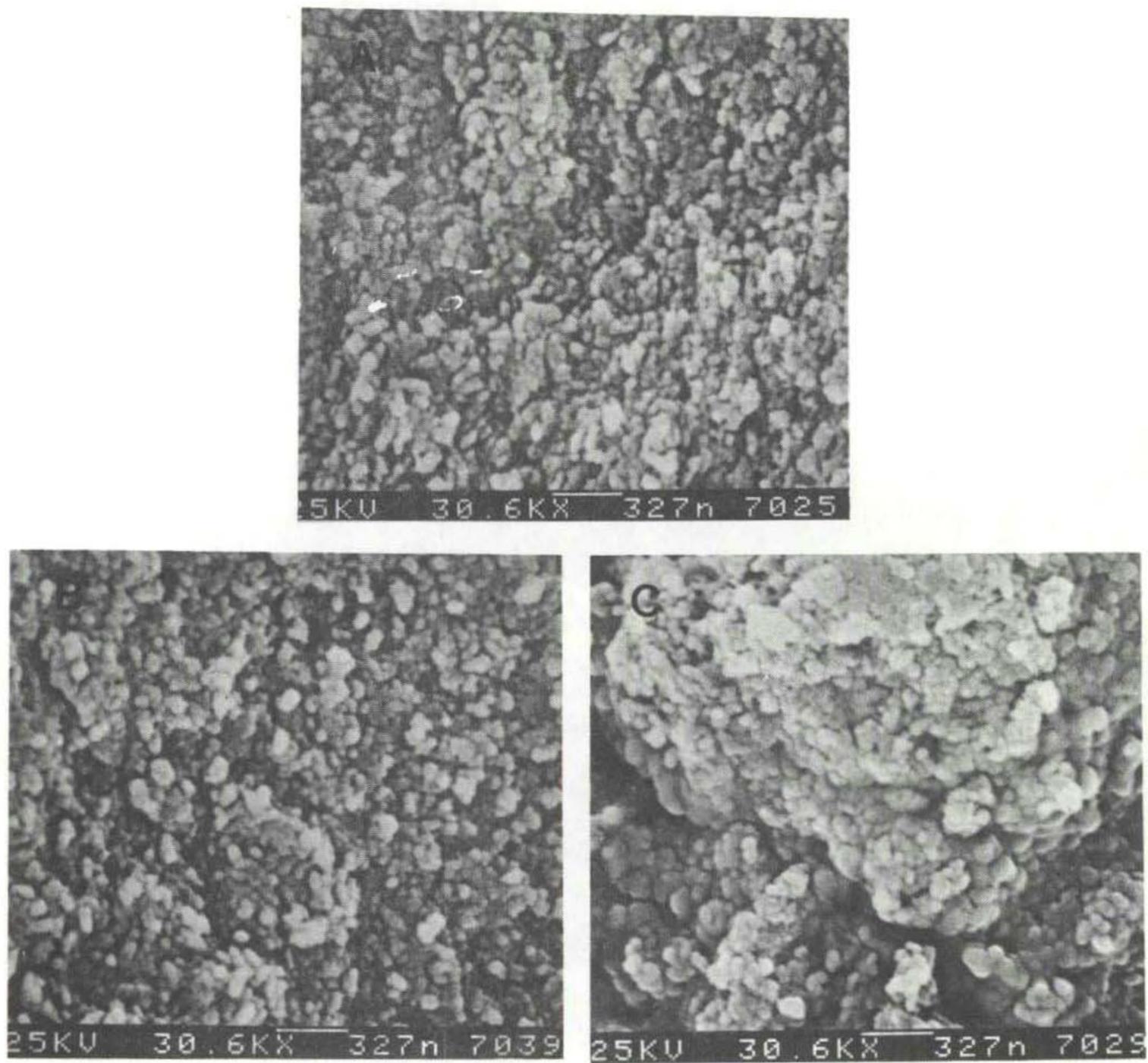


Fig.4.5 Scanning electron micrographs of fracture surface of the green compacts of $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\%$ ZrO_2 powder calcined for 2hrs at (a) 900°C , (b) 1100°C and (c) 1200°C .

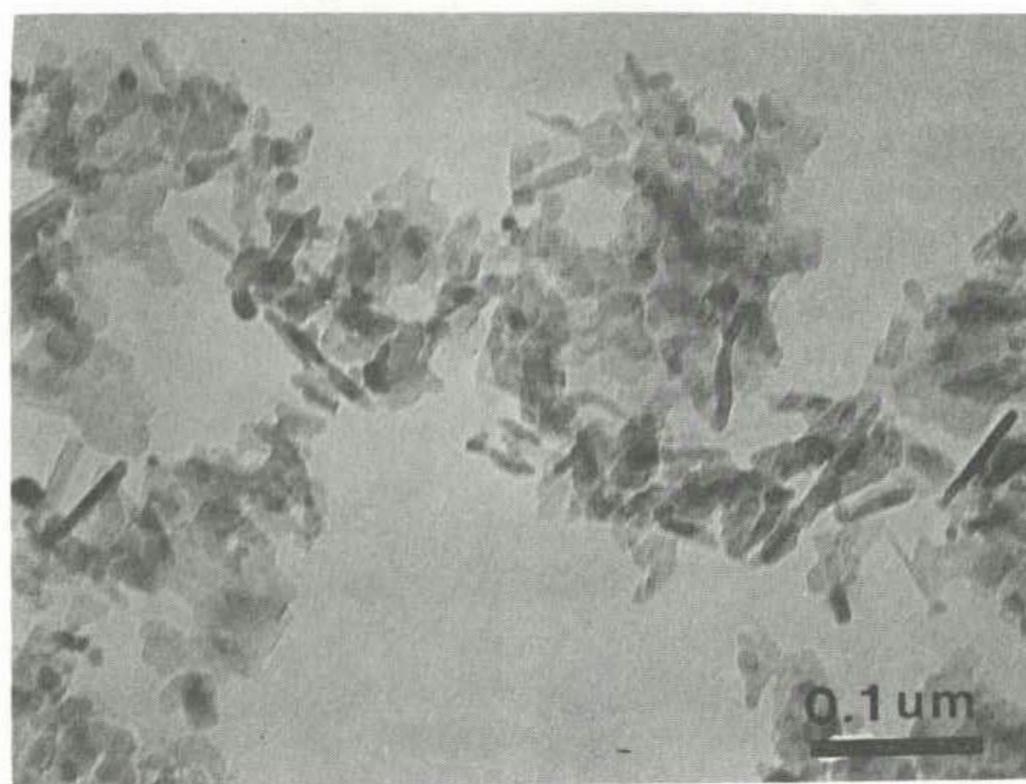
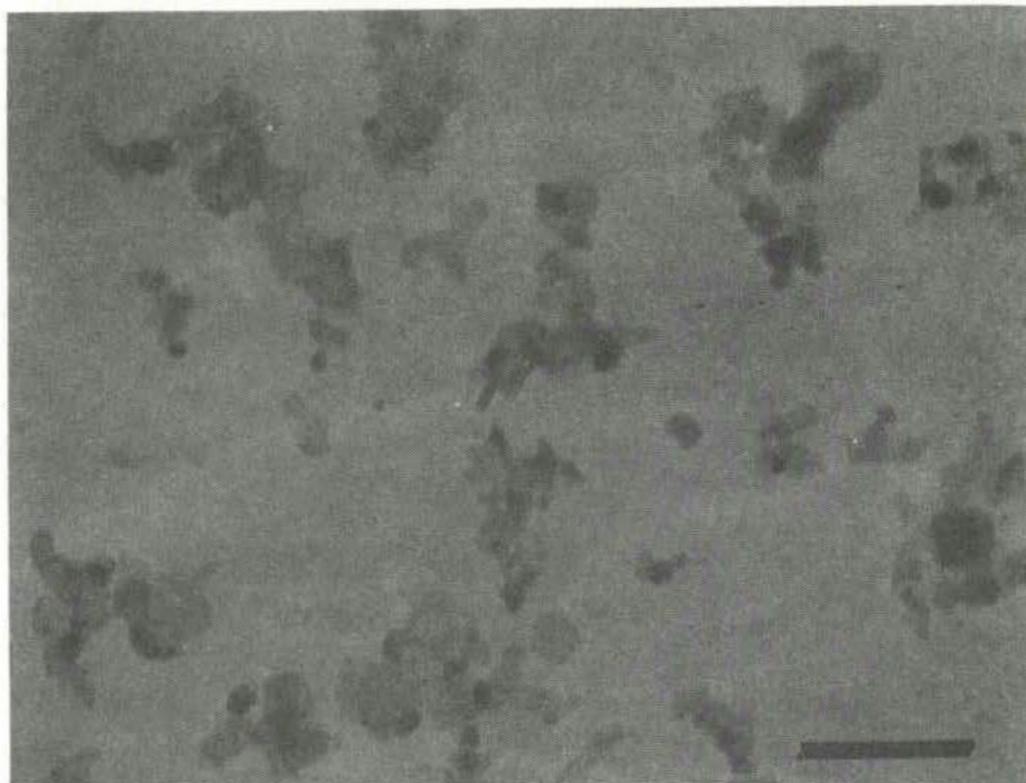


Fig.4.6 Transmission electron micrographs of powder calcined at 1100 °C and 10 H₂O/Alkoxide molar ratio.

조건으로 소결한 후 하소온도에 따른 소결 밀도의 변화를 Fig.4.7에 나타내었다. 첨가된 물과 알콕사이드의 양은 몰비로 각각 1, 3, 10 및 20 이었다. 첨가된 물의 양에 관계없이 1100°C에서 하소된 분말의 경우에 가장 높은 소결 밀도를 나타내었다. 이러한 소결 밀도의 변화 양상은 앞절에서 고찰한 상대밀도의 변화 경향과 매우 비슷하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 성형체의 밀도가 높으면 소결시 접촉면적이 증가되어 소결체의 밀도 역시 높아지게 된다. 즉 분말제조방법에 따라 결정된 분말의 특성이 성형성에 영향을 주어, 최종적인 소결체의 특성에 직접적으로 영향을 미친 것으로 생각된다.

한편 소결밀도는 이러한 성형밀도의 영향외에도 수축을 및 무게 감소등의 영향을 받게 되는데, 이에 대하여는 다음절에 설명하기로 한다.

1.2.2 소결체의 수축을 및 무게감소 변화

하소온도에 따른 소결체의 수축을 및 무게감소는 Fig.4.8에 나타내었다. 900°C까지의 수축은 앞의 Fig.4.7을 참조할때 치밀화에 따른 수축보다는 무게감소에 의한 수축이 주로 발생되었다. 그러나 하소온도가 어느 이상 증가함에 따라 무게감소는 줄어들고 있지만 입자들의 평균입경이 커지게 된다.(Fig.4.4) 그러므로 입자가 커짐에 따라 소결구동력이 감소하게 되어 수축율은 감소하게 된다 따라서 이러한 원인들 즉 성형체의 밀도, 무게감소, 입경 등이 복합적으로 작용하여 최종 소결체의 밀도에 연관되어 영향을 끼쳤으리라 생각된다.

다음은 이러한 소결시의 무게감소 원인을 규명하고자 800°C,

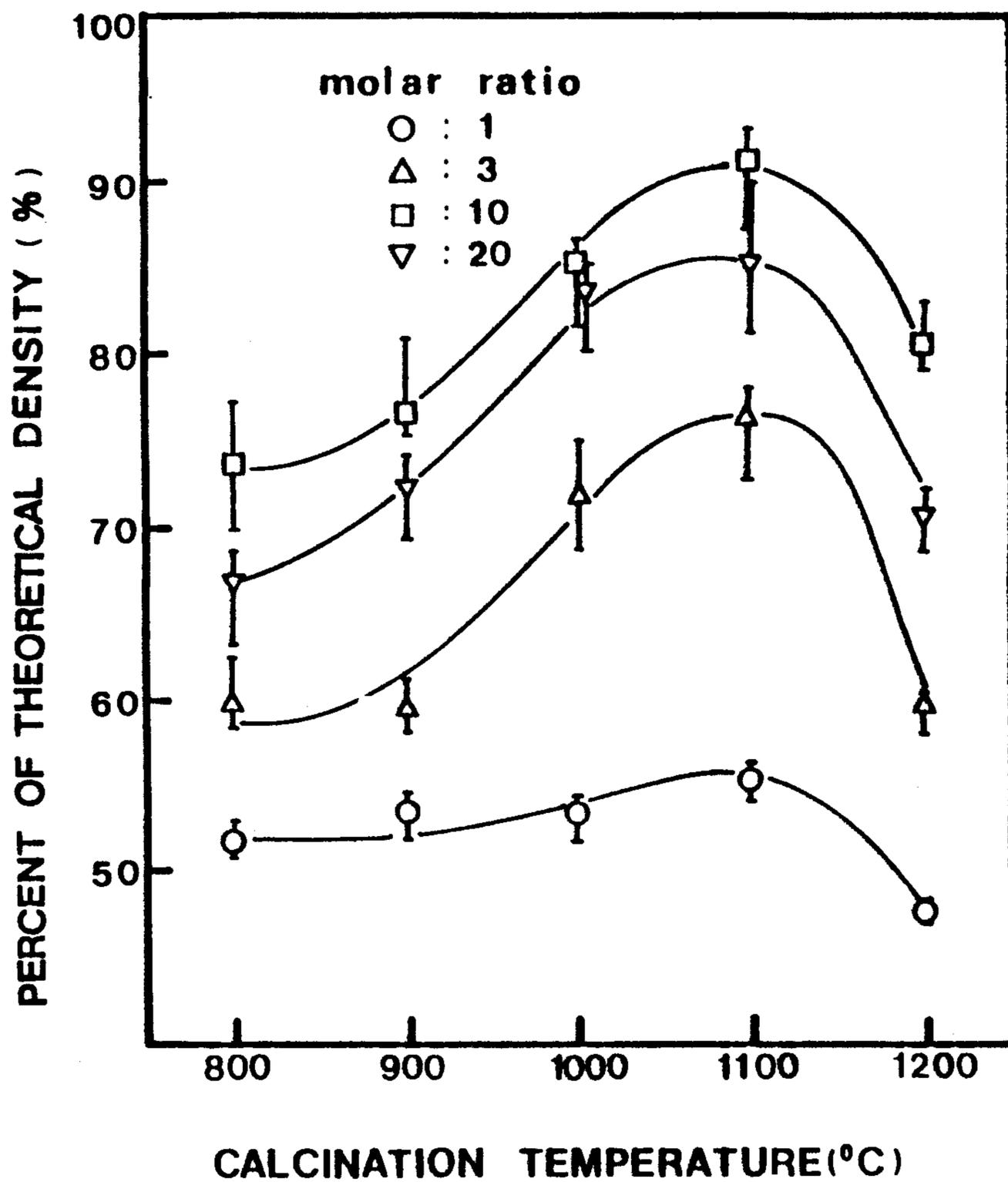


Fig.4.7 Percent of theoretical density after sintering at 1600 °C, 2hrs, vs. calcination temperature at various H₂O/Alkoxide molar ratios.

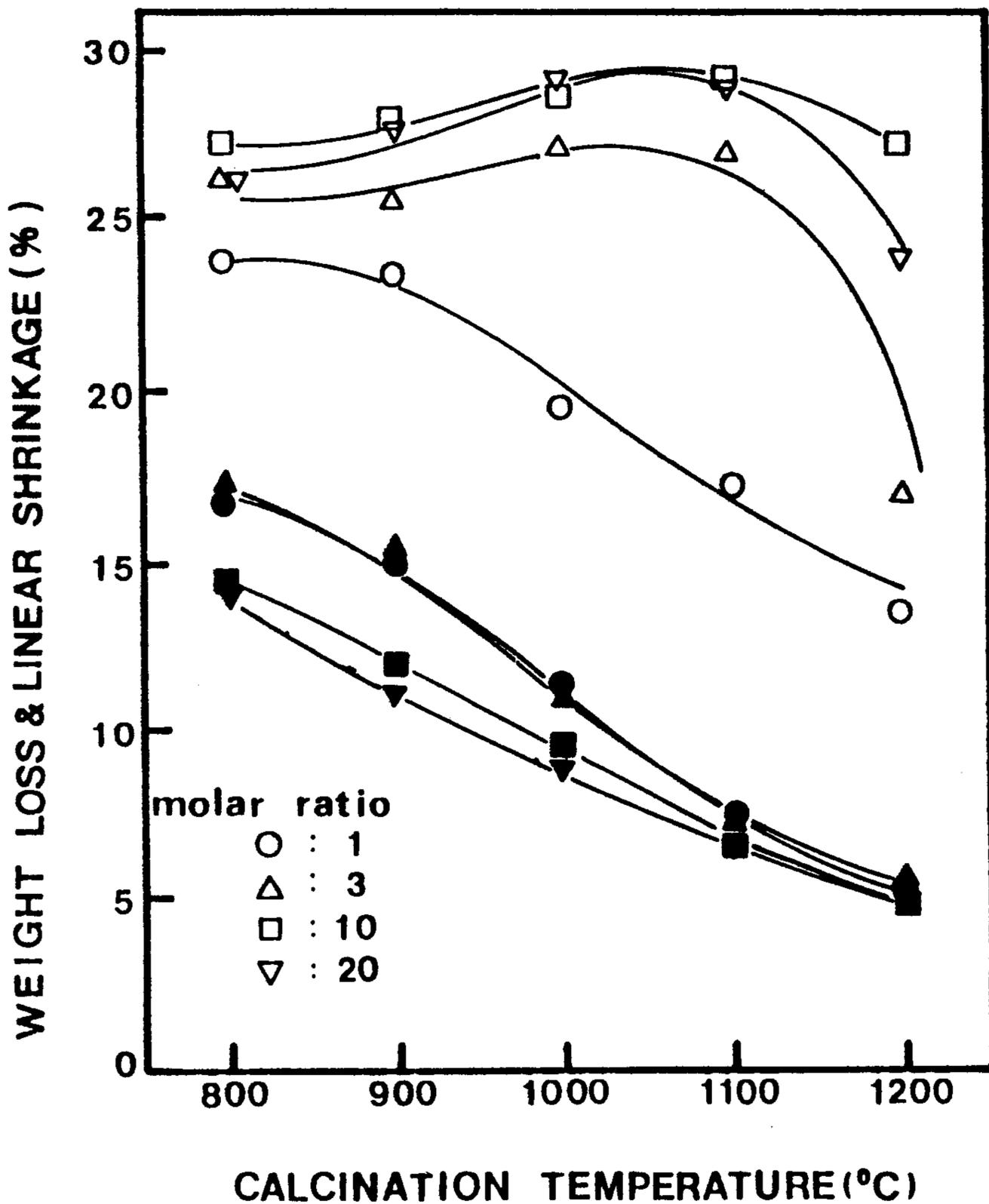


Fig.4.8 Weight loss and linear shrinkage after sintering at 1600°C for 2hrs. vs. calcination temperature at various H₂O/Alkoxide molar ratios. (Open Marks : Linear Shrinkage, Closed Marks : Weight Loss)

1000°C, 1200°C의 온도로 하소된 분말을 IR 분광분석법을 이용하여 관찰하였다.(Fig.4.9). 그 결과 O-H, C-H, H-O-H 결합 peak 들이 발견되었으며, 온도가 증가함에 따라 이들 peak 는 감소하는 경향을 나타내고 있다. 또한 1200°C에서 하소된 경우에도 약한 O-H 결합이 존재하고 있음을 알 수 있다.

이런 결과들은 Clark 등이³⁸⁾ aluminum alkoxide로부터 제조한 분말을 고온까지 가열하면서 무게감소를 측정한 결과, 1100°C의 고온에서도 중합체 내부에 갇혀 있는 수분의 증발로 인하여 무게감소가 일어난다고 주장한 보고와 일치하고 있다.

2. 물의 양에 따른 분말 및 소결체 특성

2.1 분말특성

2.1.1 X-선 회절분석

Al_2O_3 -10vol % ZrO_2 의 물의 양에 따른 X-선 회절분석 결과는 Fig.4.10 과 같다. 이론적인 물의 양이 첨가되지 않은 mole H_2O /mole Alkoxide 비가 1 일때의 X-선 회절 peak 는 비정질과 같이 완만하게 나타났다. 이는 물의 양이 적은 경우 가수분해를 하지 못한 부분이 하소 후에도 비정질 상태로 남아있는 영향이라 판단되며 물의 양에 관계없이 모든 분말에서 정방정 ZrO_2 만이 존재하는 것으로 나타났다. 이것은 앞서 언급한 바와 같이 임계크기 이하로 미세한 ZrO_2 입자가 존재하기 때문이라 생각된다.

2.1.2 기공분포 및 성형밀도변화

물의 양에 따른 성형체의 기공분포를 Fig.4.11 에 도시하였다. 이때 하소온도는 1100°C 로 고정하였다. 물의 양이 증가함에 따

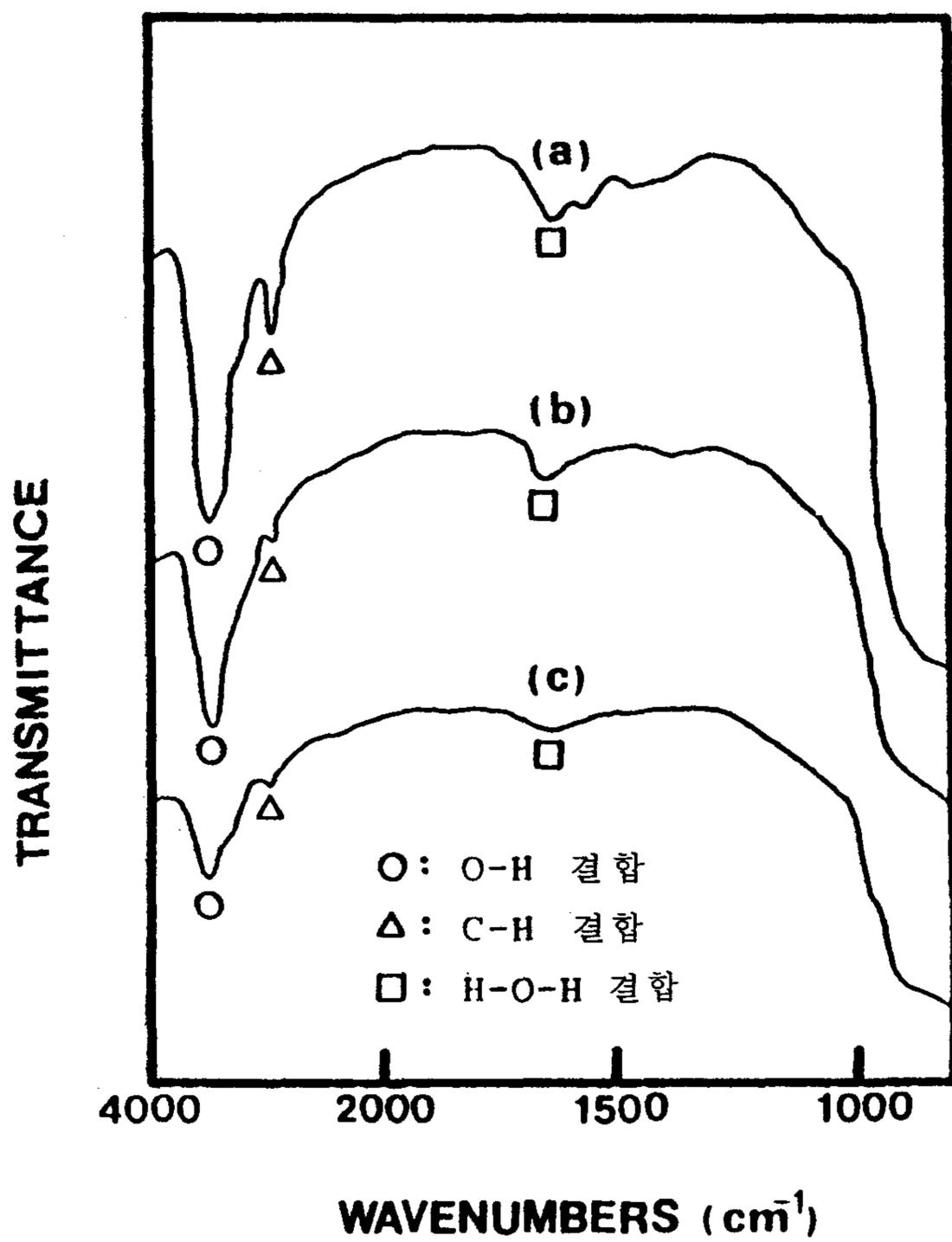


Fig.4.9 IR spectra of the $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\%$ ZrO_2 powder calcined at a) 800°C , b) 1000°C , and c) 1200°C for 2hrs.

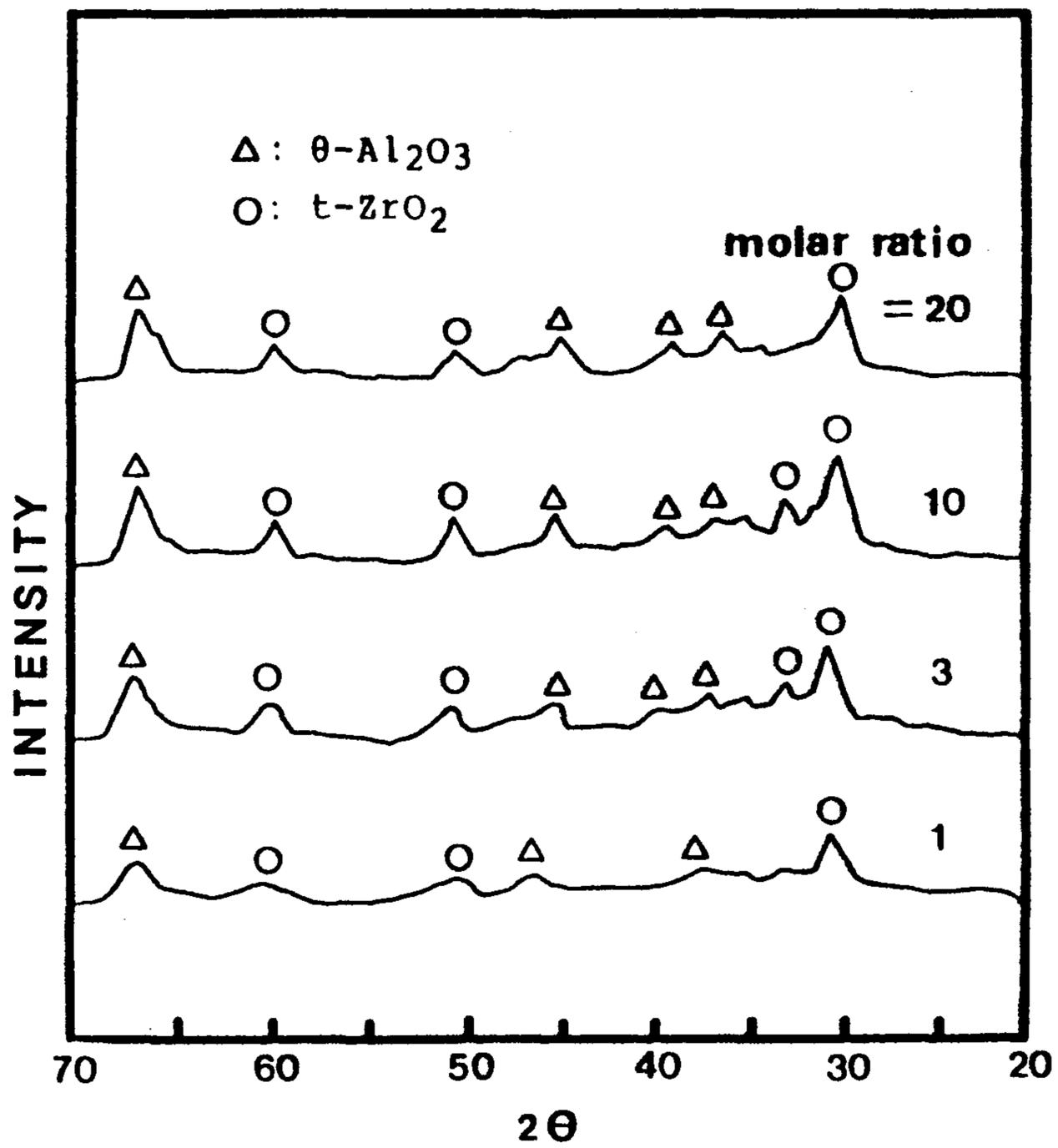


Fig.4.10 XRD patterns of $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\%$
 ZrO_2 powders calcined at 1100°C 2hrs
 with various $\text{H}_2\text{O}/\text{Alkoxide}$ molar ratio.

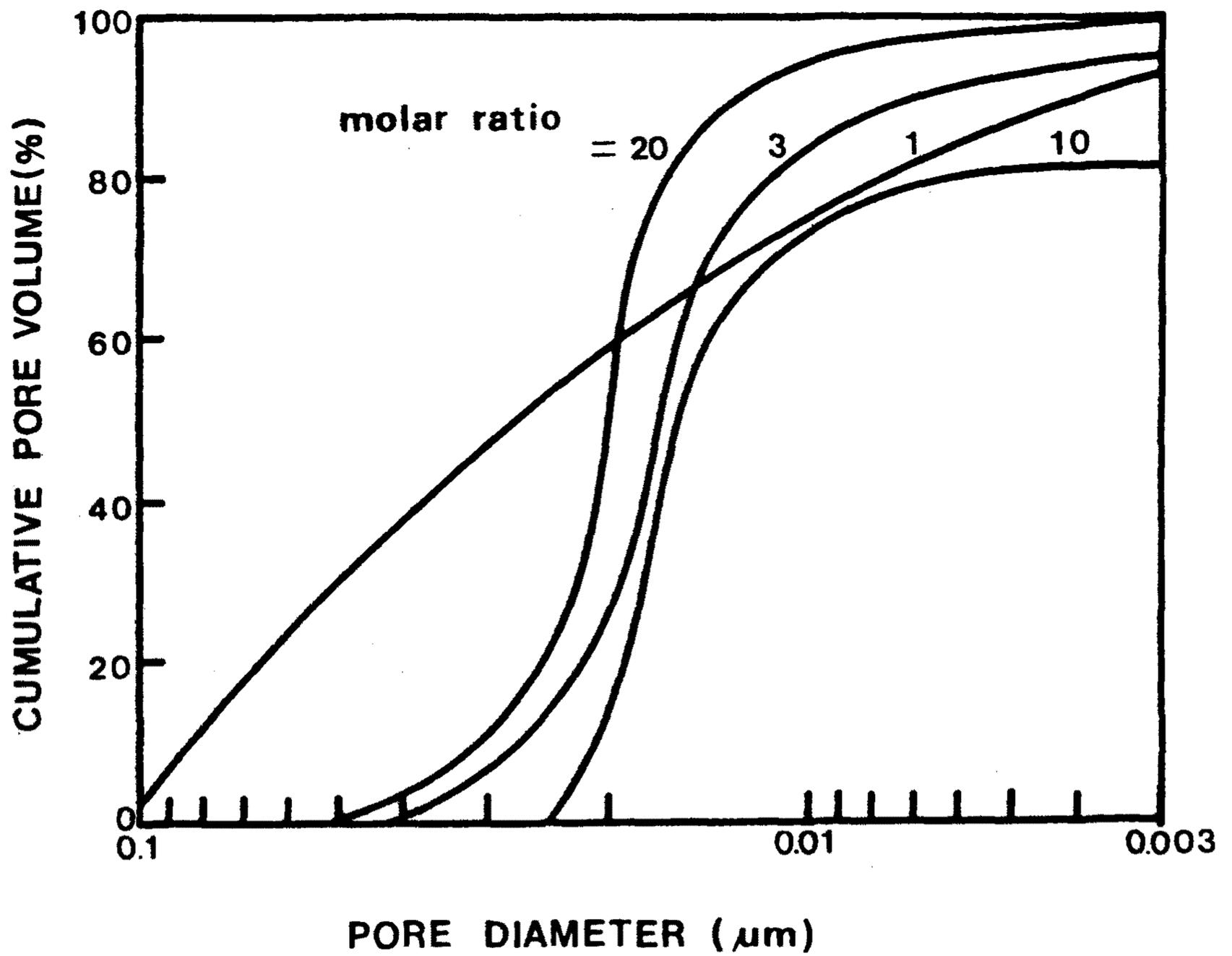


Fig.4.11 Pore size distributions of green compacts of $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\% \text{ ZrO}_2$ powder calcined at 1100°C for 2hrs with various $\text{H}_2\text{O}/\text{Alkoxide}$ molar ratios.

라 침투한 수은의 부피는 경향성을 나타내고 있지 않으며, mole H_2O /mole Alkoxide비가 1인 경우 가장 넓은 기공분포를 나타내고 있다.

이 data로부터 물의 양에 따른 평균 기공 크기와 성형체의 밀도를 Fig.4.12에 도시하였다. 평균 기공 크기는 물의 양이 증가할수록 감소하다가 mole H_2O /mole Alkoxide의 비가 10 이상일 때부터 다시 감소하고 있다. 1,3molar ratio인 경우는 가수분해 반응에 필요한 물의 양이 미달되거나 충분치 못하여 비정질 상태가 존재하고 있으리라 예상되며 그 결과 성형밀도의 저하를 가져온 것으로 추측되나, 정확한 원인 규명을 위해서는 앞으로 체계적인 연구가 필요하다고 생각된다. 그러나 어느 이상 물의 양이 증가하면 wet gel의 건조시 많은 양의 물이 증발하게 되므로 입자들 사이의 결합력이 커지게 되어 강한 응집체가 형성되어 그 결과 성형시 형상보정이 힘들어지게 되므로 성형체의 평균 기공은 커지게 되고 성형밀도는 감소하게 된다.

이러한 현상을 porosimeter data와 관련하여 하소온도에 따른 성형체의 파단면을 주사전자 현미경으로 관찰한(Fig.4.13) 결과 mole H_2O /mole Alkoxide비가 1,20인 경우 많은 응집체들을 볼 수 있었다. molar ratio가 10인 경우에는 이들중 가장 균일하게 응집체들이 분포되어 있는 것으로 관찰되었다.

2.2 소결체 특성

2.2.1 소결밀도 변화

물의 양에 따른 소결밀도의 변화를 Fig.4.14에 도시하였다

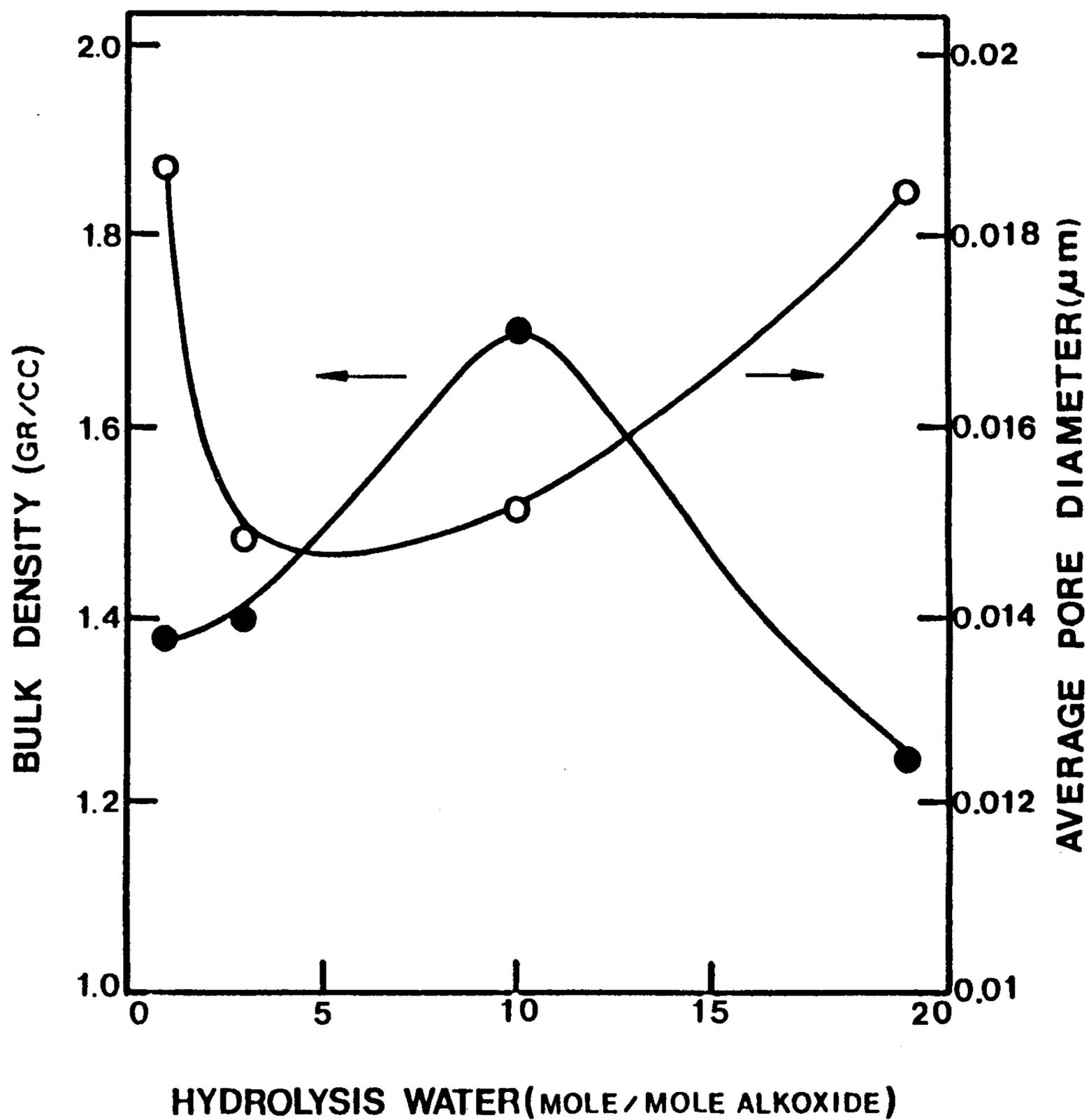


Fig.4.12 Bulk density and average pore diameter of green compact of $\text{Al}_2\text{O}_3/10 \text{ vol}\% \text{ ZrO}_2$ powder calcined at 1100°C for 2hrs. vs. $\text{H}_2\text{O}/\text{Alkoxide}$ molar ratio.

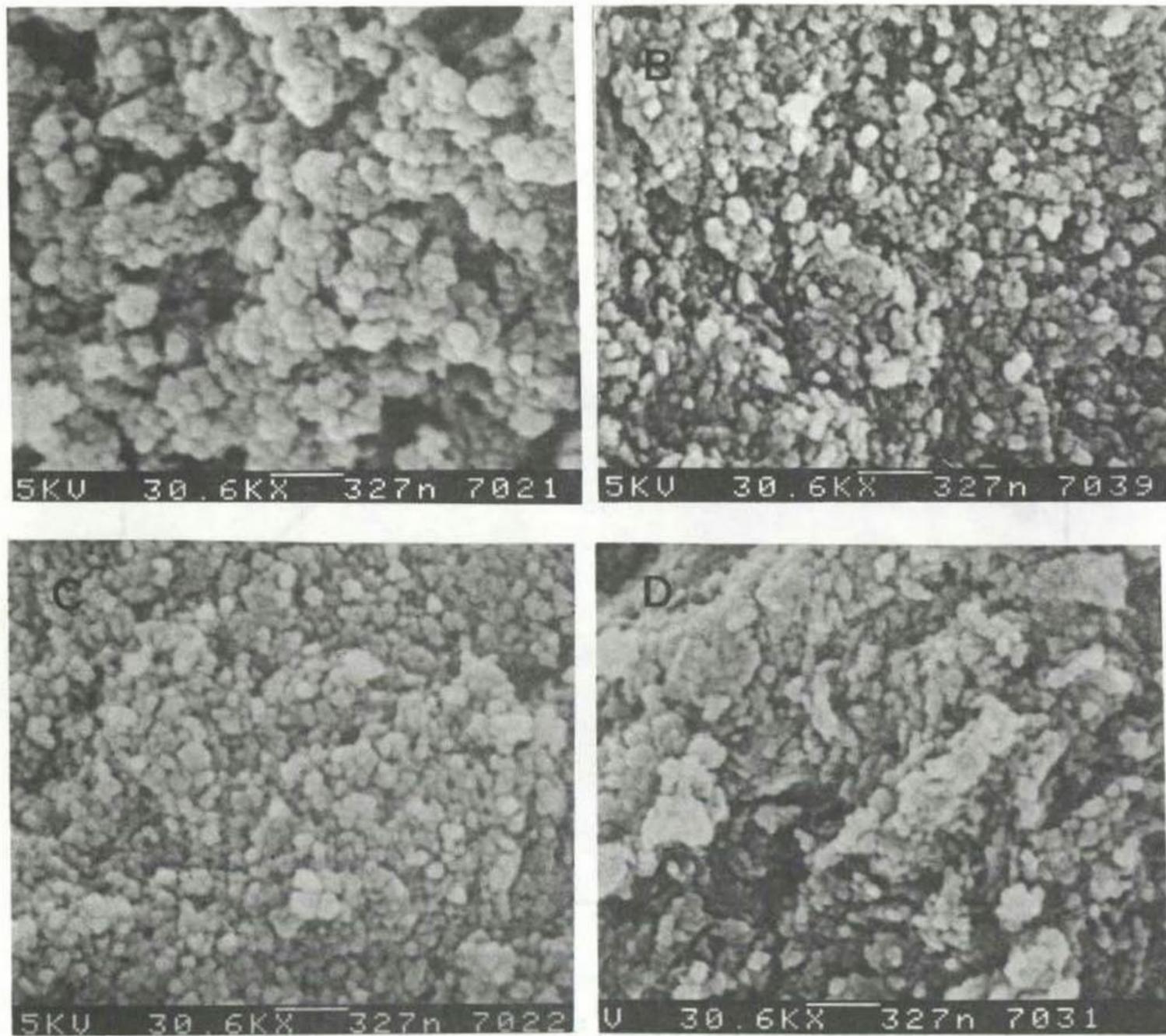


Fig.4.13 Scanning electron micrographs of fracture surface of the green compacts of Al₂O₃/10 vol% ZrO₂ powder calcined at 1100°C for 2hrs. (a)1, (b)3, (c)10, and (d)20 H₂O/Alkoxide molar ratio.

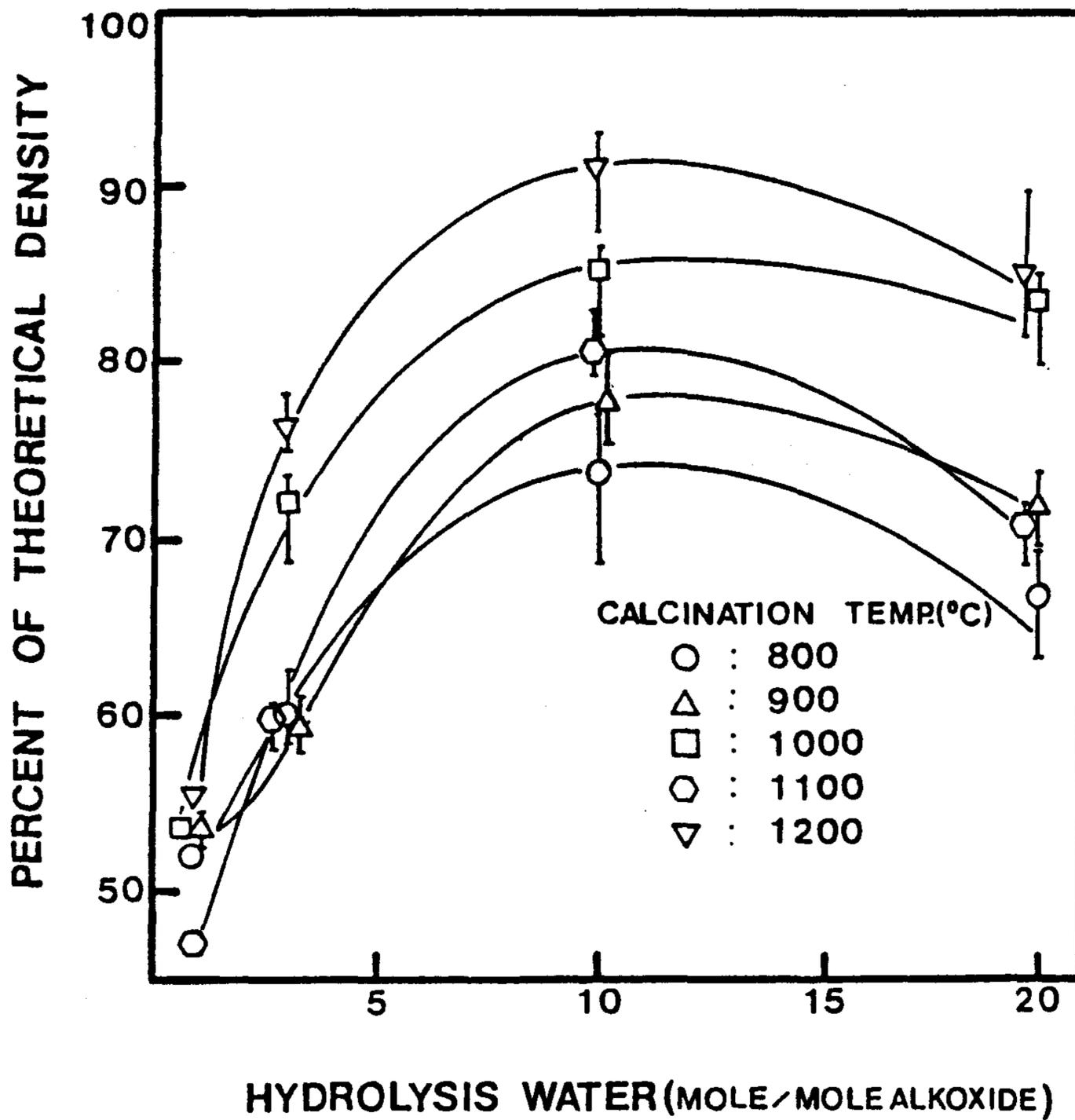


Fig.4.14 Percent of theoretical density after sintering at 1600°C for 2hrs. vs. H₂O/Alkoxide molar ratios at various calcination temperatures.

물의 양이 증가할수록 소결밀도가 증가하다가 mole H₂O/mole Alkoxide의 비가 10 이상일 때 다시 감소하는 것으로 나타났다. 이러한 경향 역시 하소온도에 의한 소결밀도 측정시와 마찬가지로 성형밀도와 관계된 경향을 보이고 있다.(Fig.4.12) 이에 대한 결과 분석은 다음 절에서 논의하기로 한다.

2.2.2 소결체의 수축율 및 무게감소 변화

물의 양에 따른 수축율 및 무게감소의 변화를 Fig.4.15에 도시하였다. 물의 양이 증가할수록 같은 하소온도에 대해 수축율은 mole H₂O/mole Alkoxide 비가 10일 때까지는 증가하나 그 이후로는 감소하거나 비슷한 값을 보이고 있다. 또 무게감소는 물의 함량에 따라 큰 차를 보이지 않고 있다. 따라서 물의 함량에 따른 소결체의 밀도는 성형체의 밀도에 크게 관련되어 있으며, 앞의 Fig.4.12와 연관지어 볼 때 입경의 증가에도 영향을 받고 있으리라 생각된다.

3. ZrO₂ 분율에 따른 특성

3.1 하소온도에 따른 소결밀도 변화

ZrO₂의 부피에 따른 영향을 알아보기 위하여 ZrO₂의 부피를 10,13,17 vol %로 변화시키고 하소온도에 따른 소결밀도를 조사하였다.(Fig.4.16) 이때 mole H₂O/mole Alkoxide의 비는 10으로 일정하게 유지하였다. ZrO₂의 부피비를 변화시킨 결과, ZrO₂의 부피분율에 관계없이 하소온도에 비슷한 경향을 보이고 있으며, 1100°C로 하소하였을 때 가장 높은 소결밀도를 나타내고 있다. 즉

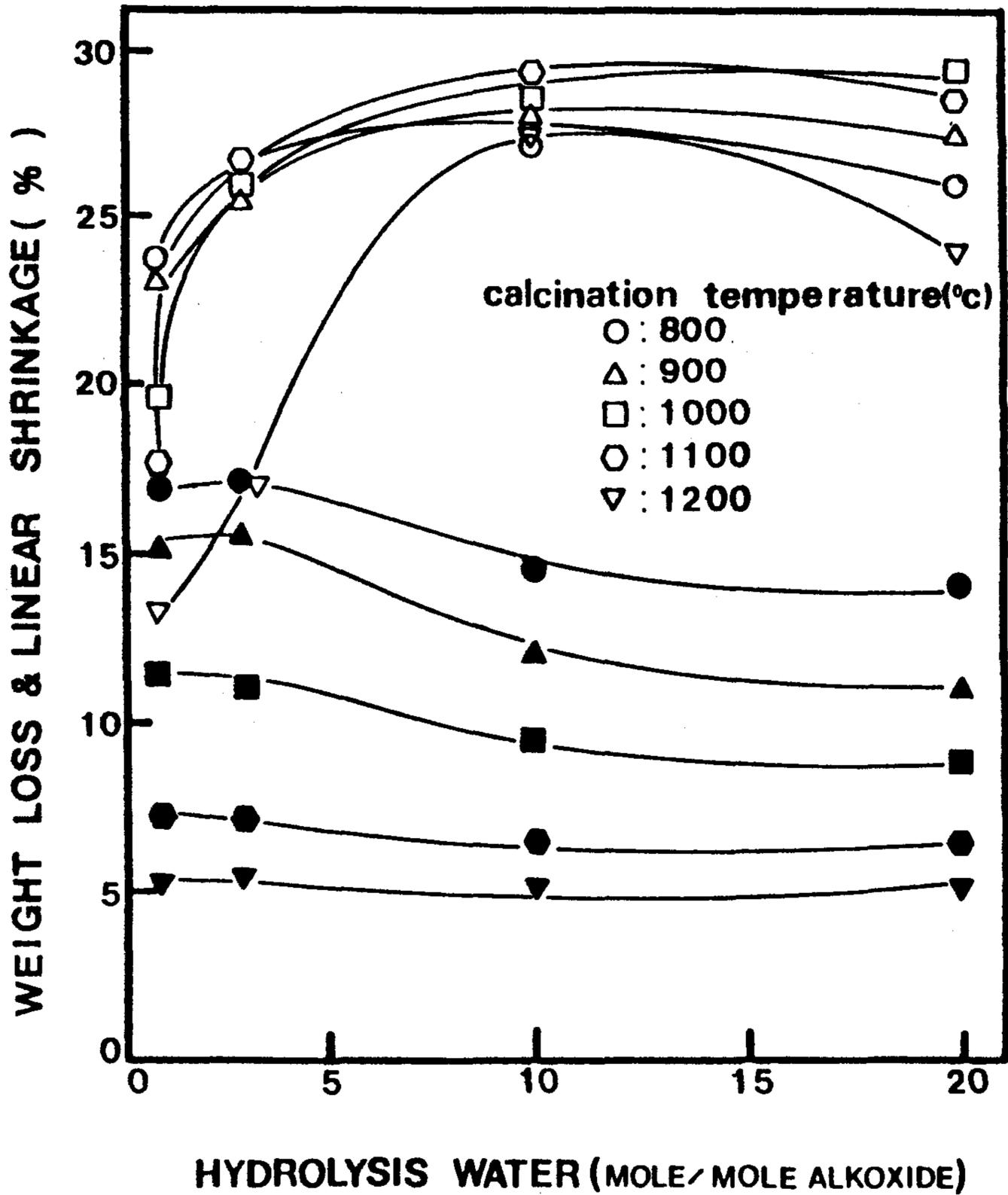


Fig.4.15 Weight loss and linear shrinkage after sintering at 1600°C for 2hrs. vs. H₂O/Alkoxide molar ratios at various calcination temperatures (Open Marks : Linear Shrinkage, Closed Marks: Weight Loss)

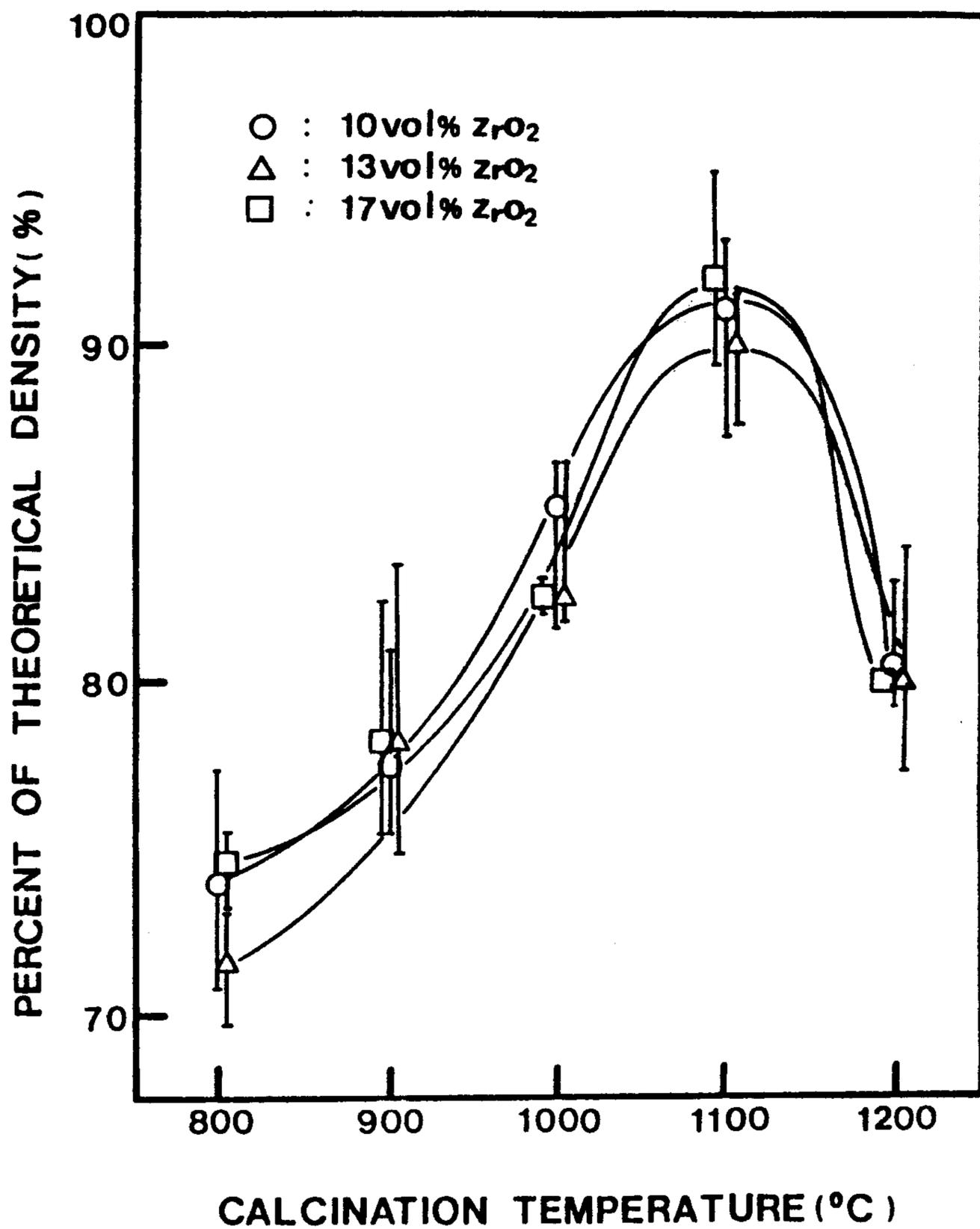


Fig.4.16 Percent of theoretical density after sintering at 1600 °C for 2hrs. vs. calcination temperature at various vol% of ZrO₂.

ZrO₂ 부피비를 변화시켰을 때, 하소온도에 따른 소결 특성의 변화는 거의 없는 것으로 생각된다.

3.2 물의 양에 따른 소결밀도 변화

ZrO₂의 부피비를 10, 13, 17 vol %로 변화시키고 물의 양에 따른 소결 특성을 조사하였다.(Fig.4.17) 이때 하소온도는 1100°C로 일정하였다. ZrO₂ 부피비에 따른 소결밀도의 변화는 하소온도의 변화와 마찬가지로 거의 없는 것을 알 수 있었다. 즉 mole H₂O/mole Alkoxide의 비가 10일 때 가장 높은 수축율과 가장 낮은 무게감소를 나타내었으며 아울러 소결밀도가 가장 높았다.

3.3 X-선 회절분석

10 vol % ZrO₂, 17 vol % ZrO₂의 상변태를 조사하기 위하여 mole H₂O/mole Alkoxide 비가 10이고, 1100°C로 하소된 시편을 1600°C 2시간동안 소결한 후 X-선 회절분석을 하였다.(Fig.4.18 (a), (b)) 1200°C로 하소하였을 때 보이던 θ -Al₂O₃ (Fig.4.4 참조)가 소결 후에는 전부 α -Al₂O₃로 상변태를 일으켰으며, ZrO₂의 정방정 ZrO₂ 회절강도가 줄어들면서 단사정 ZrO₂가 나타났다.

일반적으로 기계적 혼합방법으로 제조된 분말에서는 정방정 ZrO₂가 존재할 수 있는 분율이 ZrO₂의 부피비가 증가할수록 감소하여 17 vol % ZrO₂일 때는 10%내외만이 존재하게 된다고 보고

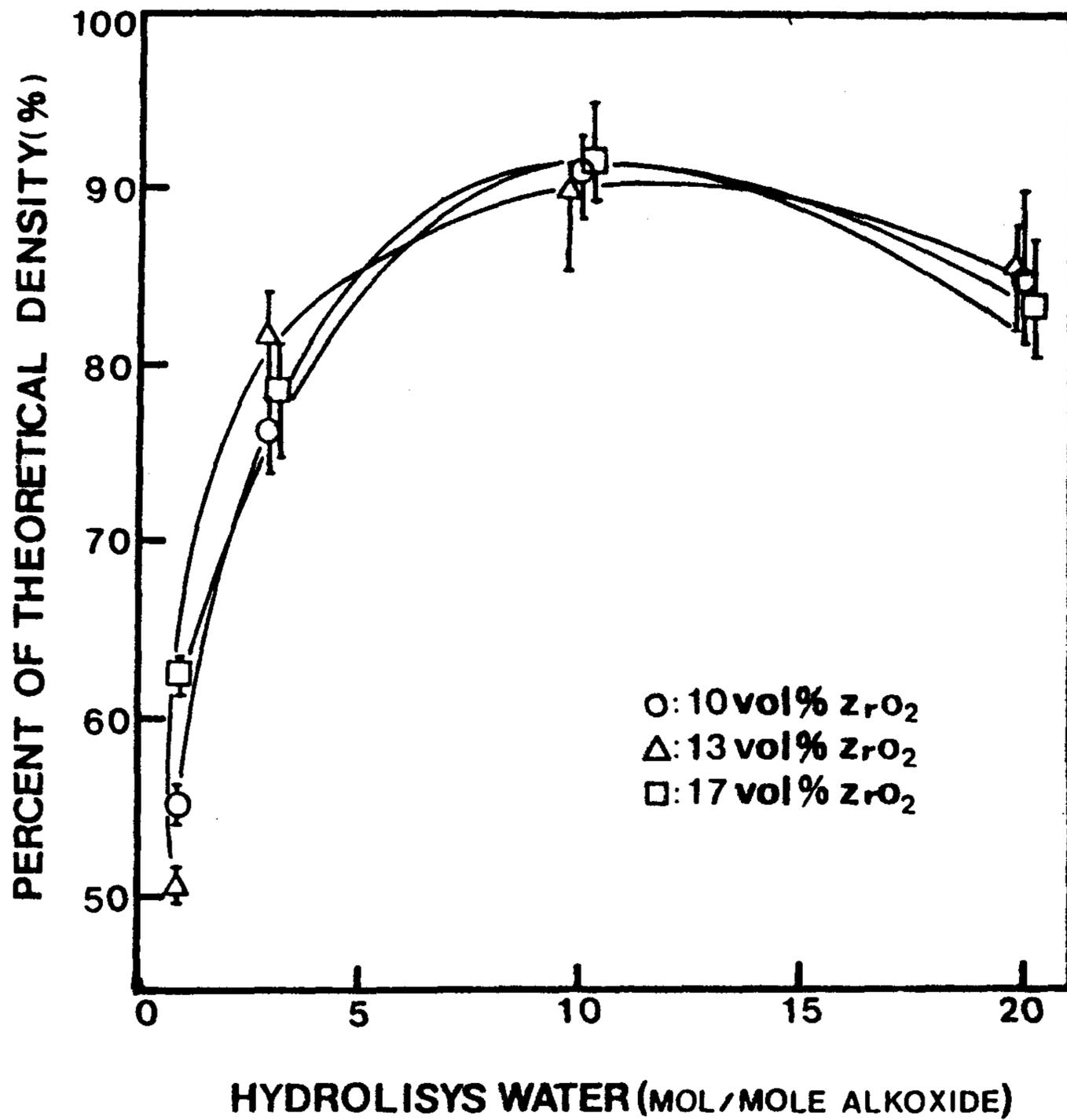
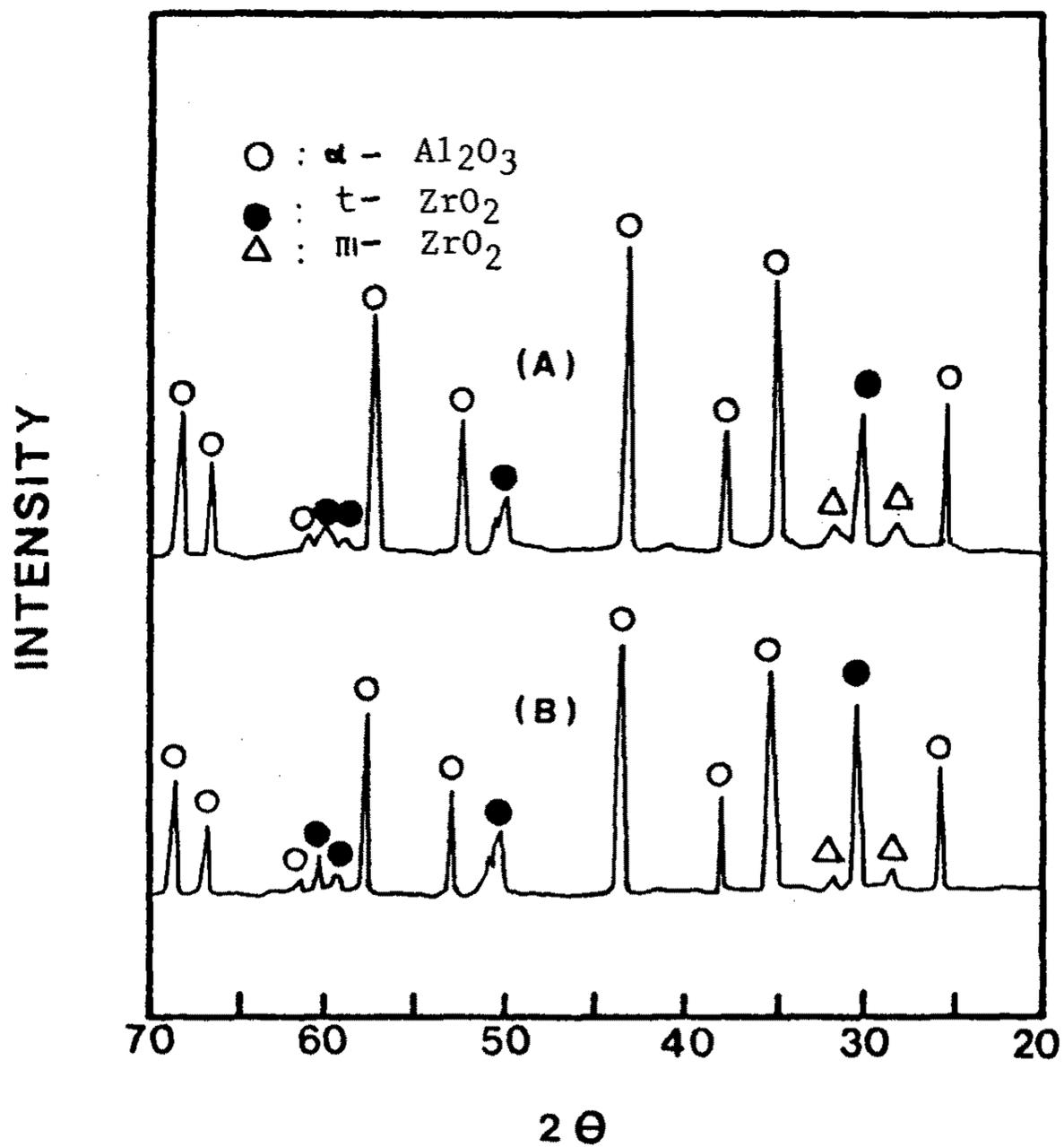


Fig.4.17 Percent of theoretical density after sintering at 1600°C for 2hrs. vs. H₂O/Alkoxide molar ratios at various vol% of ZrO₂.



Continued

fig.4.18 XRD patterns of as-sintered specimen
 1600°C, 2hr (a),(c) Al₂O₃/10 vol% ZrO₂
 and (b),(d) Al₂O₃/17vol% ZrO₂.

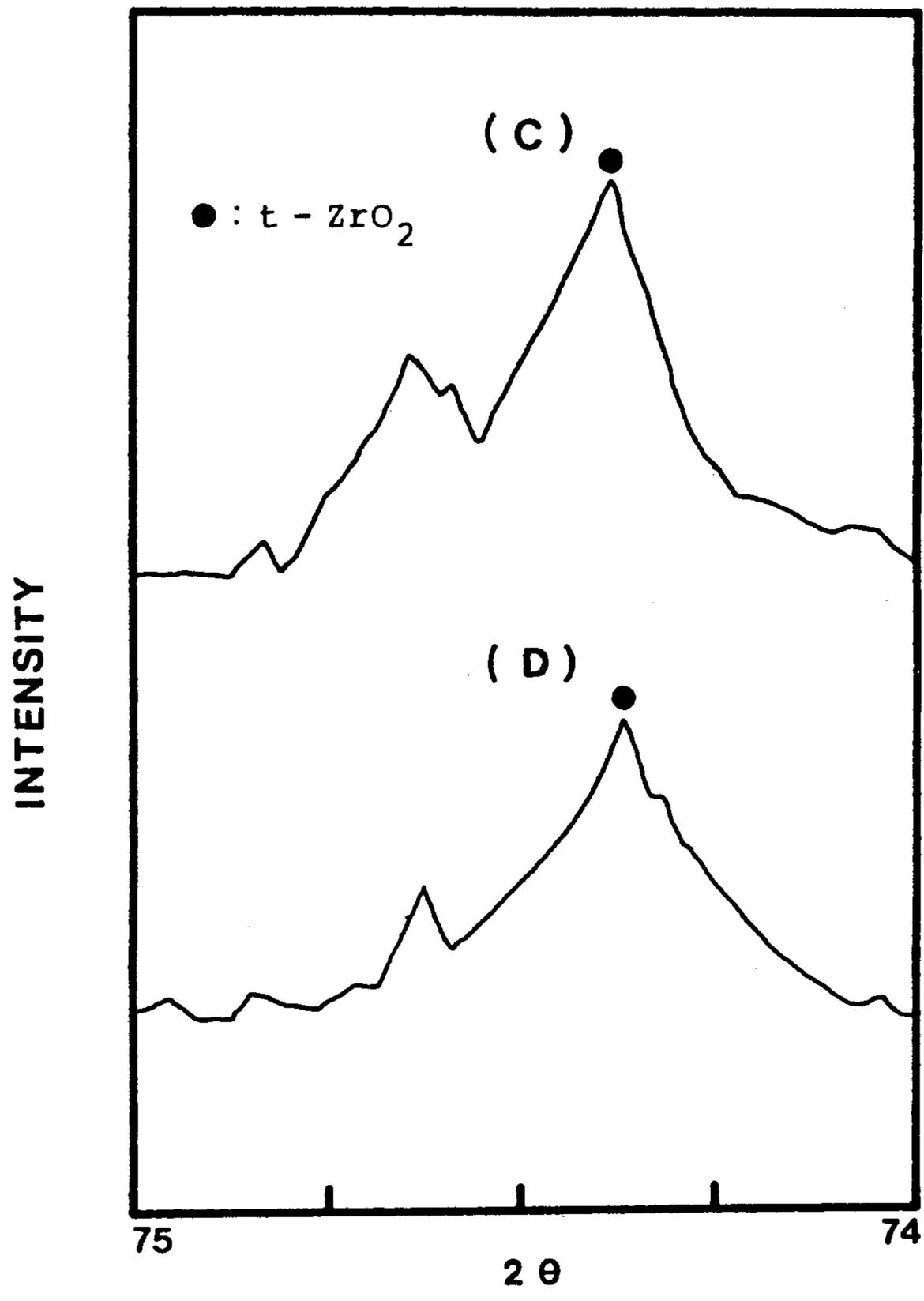


Fig.4.18, Continued.

되었다.³⁹⁾ 그러나 졸겔법을 이용하여 제조된 이들 시편들을 X-선 회절분석을 이용하여 정방정의 양을 계산한 결과 기계적 혼합방법과는 달리 10 vol % ZrO₂의 경우는 53%, 17 vol % ZrO₂의 경우는 69%의 정방정 ZrO₂가 존재하였다. 이에 대하여는 뒤에 소결체의 미세구조와 연결하여 설명하기로 한다. 또한 정방정 ZrO₂를 확인하기 위하여 74.5° 부근을 scan speed를 분당 1°로 하여 조사하였다. 그 결과, Fig.4.18의 (c)와 (d)에서와 같이 정방정상을 확인할 수 있었다.

4. 소결체의 미세구조

Al₂O₃/17 vol % ZrO₂를 mole H₂O/mole Alkoxide비가 10, 1100°C로 하소한후 1600°C, 2시간 공기중에서 소결하였다. 미세구조를 살피기 위하여 시편을 연마하고 1400°C, 2시간동안 thermal etching을 한뒤 주사전자 현미경으로 관찰하였다.(Fig.4.19)

Al₂O₃의 입자크기는 linear intercept 방법에 의해 계산한 결과 2-3 μm 정도로 미세한 입도를 나타내었다. 또 소결체내에 존재하는 ZrO₂의 크기가 임계크기 이하로 존재하고 (<0.5 μm), Al₂O₃ 입내에도 존재함으로써 (Fig.4.19 (d), P부분) 10 vol % 이상의 ZrO₂가 첨가된 경우에도 앞서 X-선 회절분석 결과에서 확인된 바와 같이 정방정 ZrO₂가 그대로 유지될 수 있으리라 생각된다. 아울러

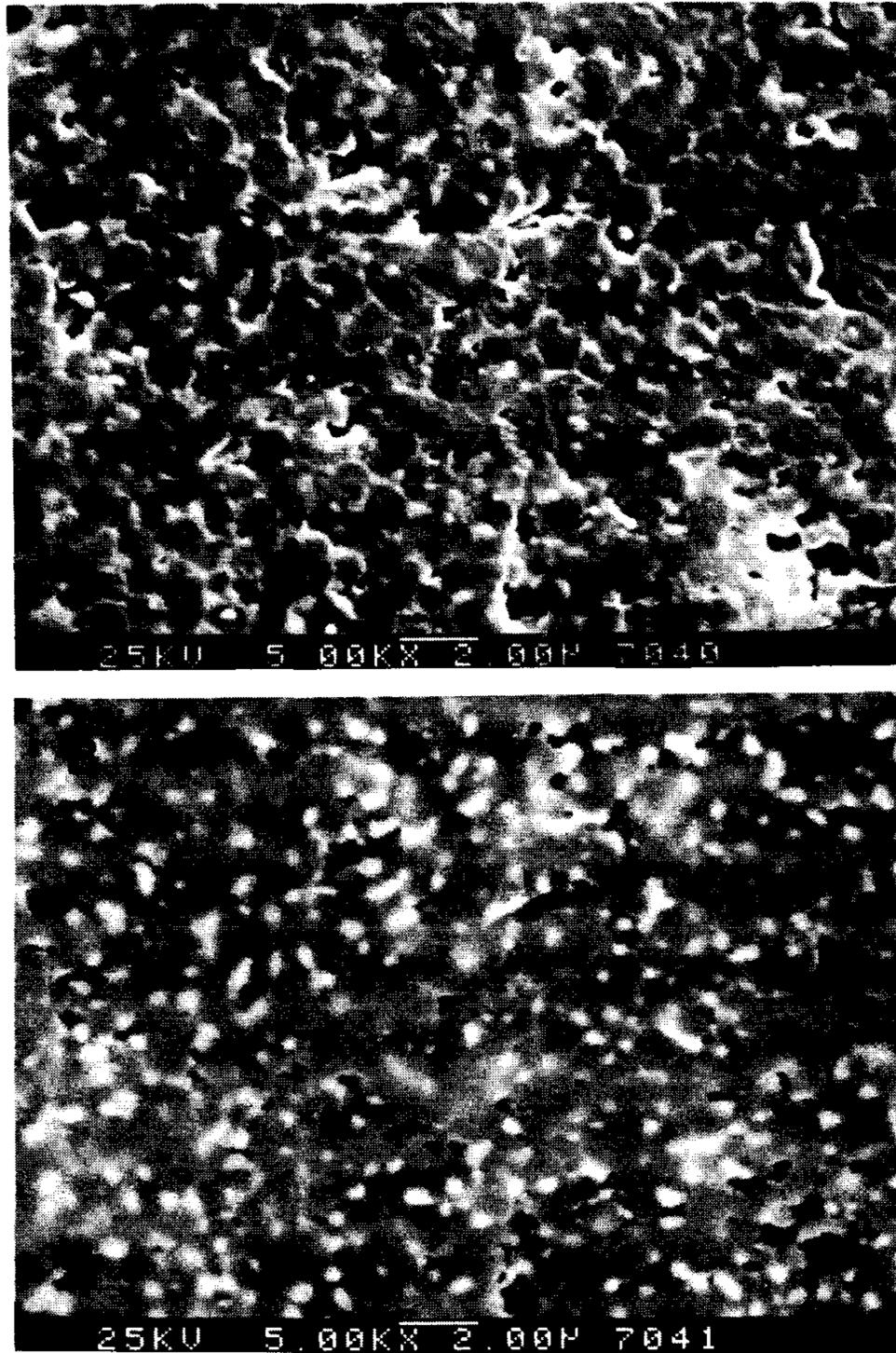


Fig.4.19 Scanning electron micrographs of polished surface of Al₂O₃/17 vol% ZrO₂ ceramics sintered at 1600°C for 2hrs after calcining at 1100°C for 2hrs, a) secondary electron image, b) back scattered image of a) (light phase is ZrO₂), c) and d) magnified image of a).

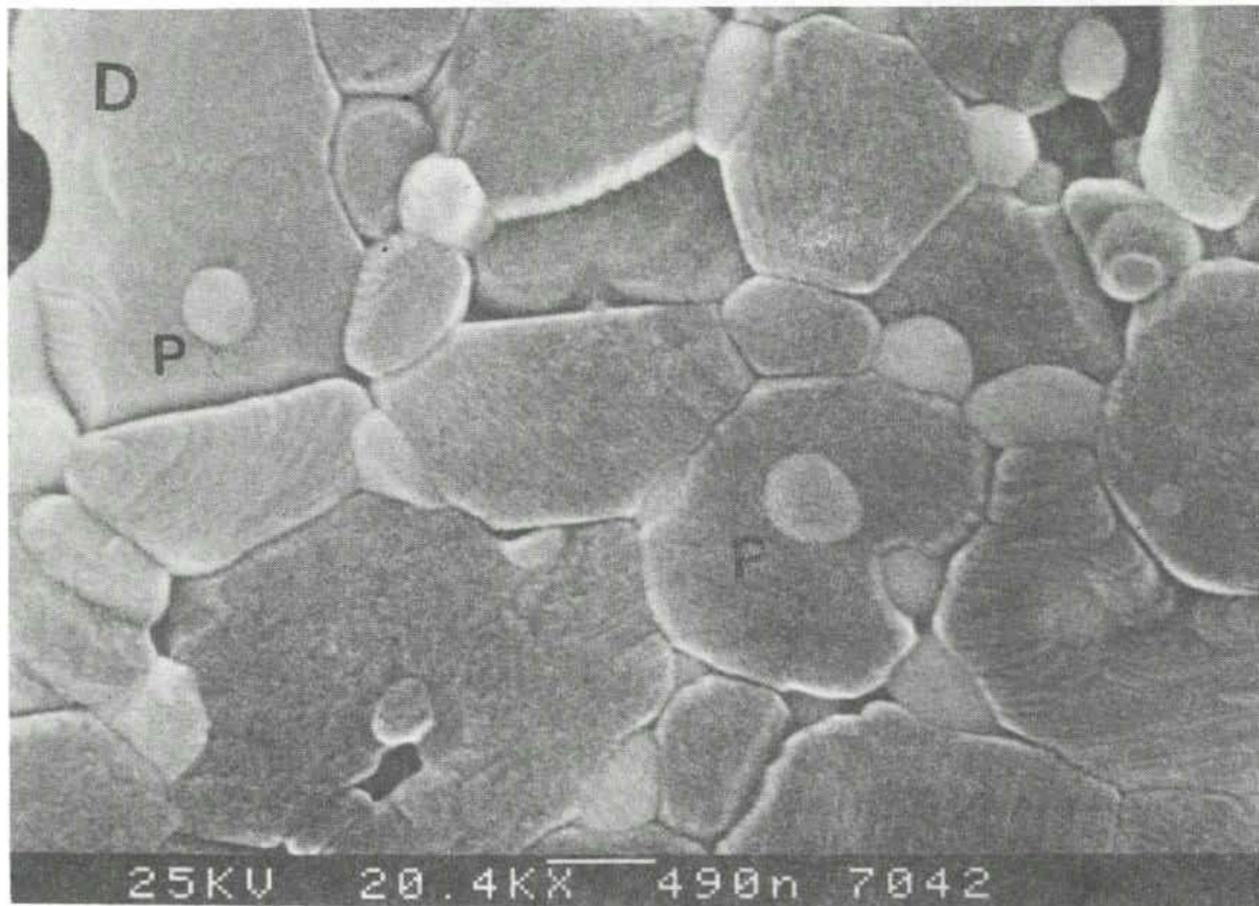
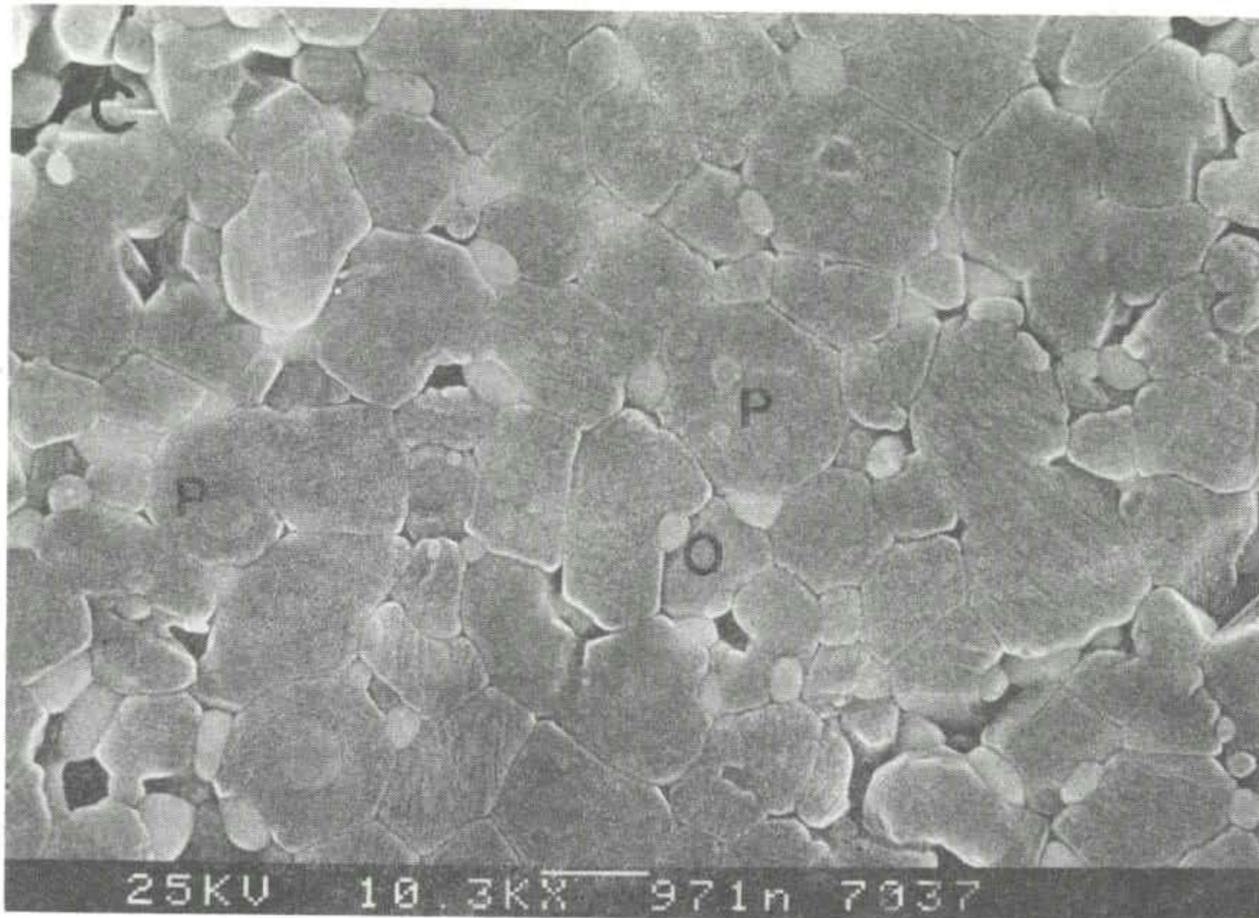


Fig. 4.19, Continued.

러 Heuer³⁵⁾가 보고한 ZrO_2 의 drag effect도 관찰되고 있다.

(Fig.4.19 (c), O부분)

본 실험에서도 졸-겔법을 이용하여 미세한 ZrO_2 를 균일하게 Al_2O_3 에 분산시킴으로써 소결후에도 효과적으로 정방성 ZrO_2 상을 유지시킬 수 있었다.

5. 결 론

1. 800-1200 °C에서 하소후에도 $0.01\mu m - 0.03\mu m$ 정도의 기공을 갖는 미세한 응집체를 얻을 수 있었으며, 소결후에도 2-3 μm 정도의 크기를 갖는 소결체를 얻을 수 있었다.
2. 물의 양과 하소온도에 따른 소결특성을 조사한 결과 mole H_2O /mole Alkoxide비가 10이고 하소온도가 1100°C일때 가장 좋은 분말 및 소결특성을 나타내었다.
3. 17 vol % ZrO_2 가 첨가된 경우에도 69%의 정방정상이 상온에서 존재하였으며, ZrO_2 의 부피비 변화가 소결밀도에 미치는 영향은 없었다.
4. 졸-겔법을 이용하여 분말을 얻은 결과, 상압소결로도 0.5 μm 이하의 미세한 ZrO_2 입자를 입계와 입내에 균일하게 분산시킬 수 있었다.

제 2 절 직접 접합법을 이용한 전해동과 지르코니아 소결체의 접합특성

1. 지르코니아 소결체의 상대밀도 및 미세구조

본 연구에서 전해동과의 접합을 위해 제조한 지르코니아 소결체는 이론밀도의 98%를 갖는 것이었으며 Fig.4.20 (a)에서 보는 바와 같이 sub-micron 크기의 입자들로 이루어져 있다. 한편 이와 같은 소결체의 표면을 X-선 회절 분석한 결과 주로 정방정상으로 이루어졌음을 알 수 있었다. (Fig.4.20 (b)) 이렇게 제조된 지르코니아 소결체를 전해동과의 직접 접합에 사용하였다.

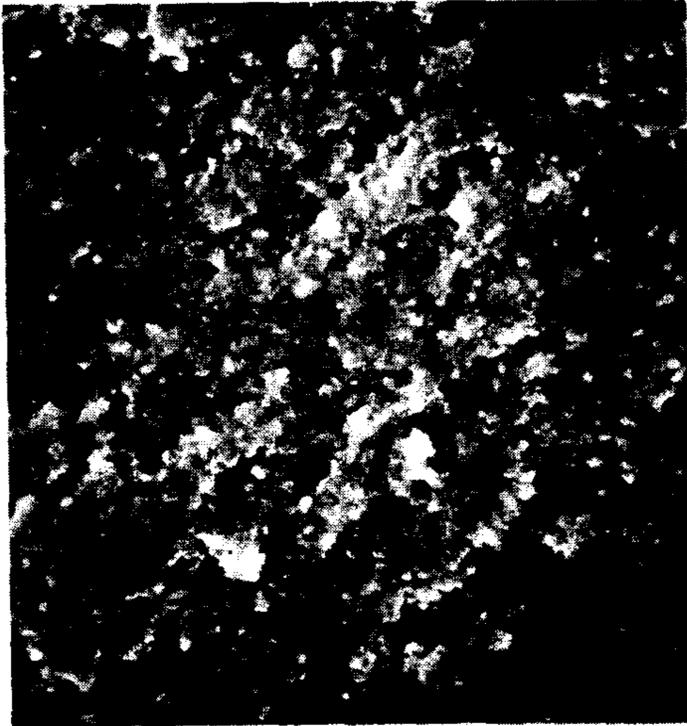
2. 접합 특성

2.1 접합 온도

본 연구에서는 직접 접합법을 이용한 전해동과 지르코니아 소결체간의 접합공정 확립과 접합의 변수에 따른 접합거동의 변화를 중점으로 연구하였다. 직접 접합법을 이용한 전해동과 알루미나 세라믹스 간의 접합은 많은 연구가 진행되어 왔지만, 지르코니아와의 접합은 그 가능성만이 예측되었을 뿐 그에 대한 자세한 연구가 보고 되고 있지 않다.

먼저 접합이 가능한 온도를 조사하기 위하여 반응관 내부를 질소분위기로 유지시켜 준 후 pusher 를 사용하여, 각각 1050 ℃, 1075 ℃, 1100 ℃, 1150 ℃로 유지된 반응관 내로 시편을 진입시켜 10 분간 접합반응을 시키고, 다시 pusher 를 사용하여 시편을 로입구의 저온부로 이동시켜 냉각시킨 후 접합 거동을 조사하였다. 그 결

a)



b)

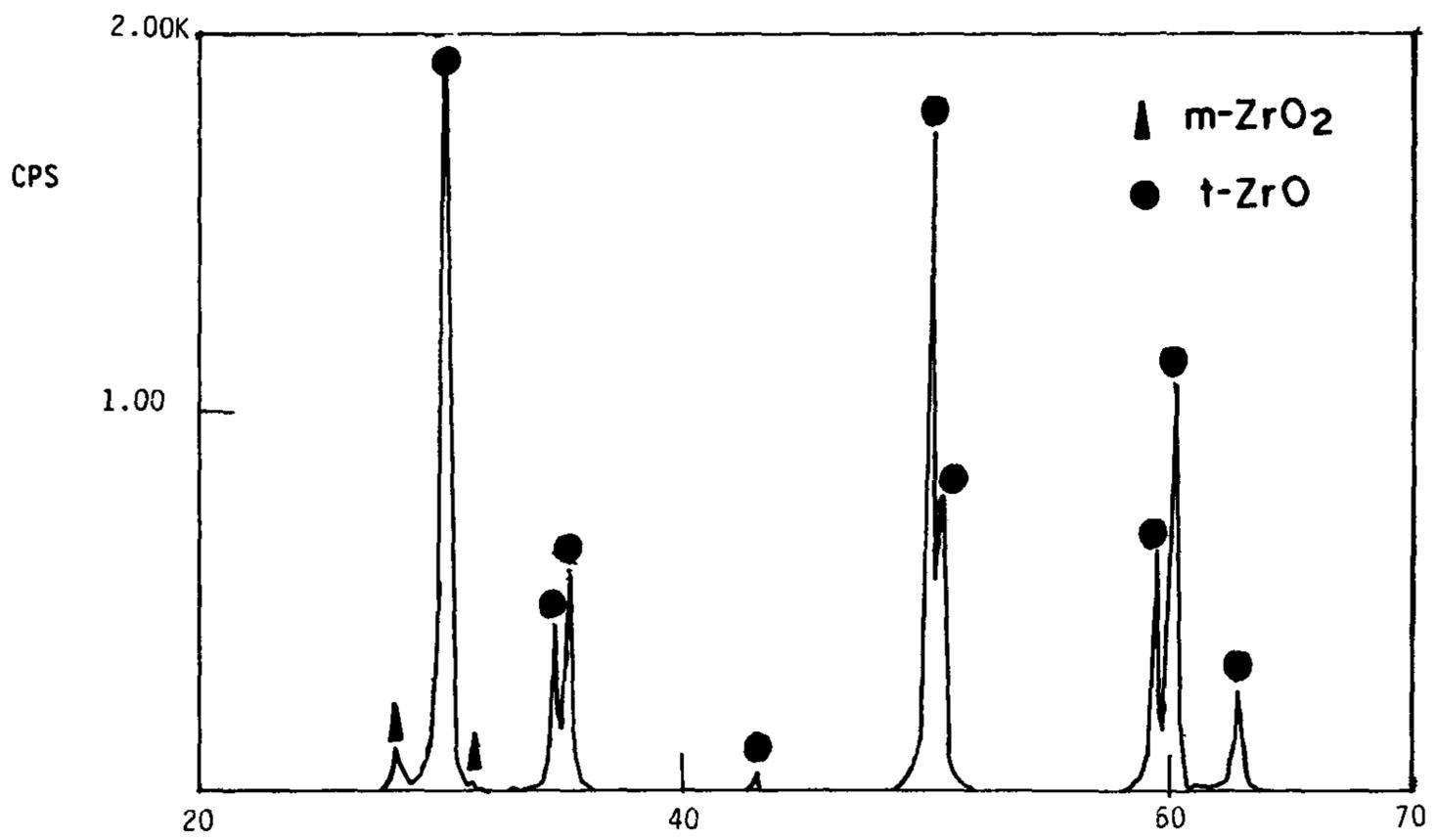


Fig.4.20 Scanning electron micrograph of fractured ZrO_2 surface (a) and X-ray diffraction pattern (b).

과 1050 °C에서는 접합이 이루어지지 않았으며, 1075 °C, 1100 °C, 및 1150 °C에서는 전해동과 지르코니아의 접합이 이루어졌다. 한편 접합 실험 후의 전해동의 변화를 육안으로 관찰한 결과, 모두 접합 전에는 밝고 노란색을 띠던 전해동이 접합실험 후 붉은 색으로 변했으며, 1050 °C와 1075 °C에서 접합 반응시킨 전해동은 반응전과 유사한, 정육면체의 모서리가 뚜렷한 형태를 유지하고 있었으나, 1100 °C와 1150 °C에서 접합반응 시킨것은 모양이 변하여 sessile drop 과 같은 형태가 되었다. 이때 접합이 일어나지 않은 1050 °C의 전해동과 1075 °C, 1100 °C, 1150 °C의 접합시편을 접합면에 수직하게 절단하여, 연마한 후 광학 현미경으로 접합면의 미세구조를 관찰하였다. Fig.4.21에서 보면 접합이 이루어진 1075 °C (b), 1100 °C (c), 1150 °C (d)의 경우에는 전해동과 지르코니아 소결체의 접합계면에, 전해동쪽으로 새로운 층이 형성되었음을 알 수 있으며, 접합이 이루어지지 않은 1050 °C (a)의 경우에는 전해동의 표면에 그와 같은 층이 형성되지 않았음을 알 수 있다. 이때 이 새로운 층의 미세구조를 고배율로 관찰해 본 결과 Fig.4.22와 같이 기지내에 1 μ m 크기의 작고 타원형인 입자(p)가 분산되어 있음을 알 수 있었다.

D.K.Kim⁵⁹⁾의 보고에 의하면, 직접 접합시 전해동의 표면 쪽에는 Cu-Cu₂O의 공용액상이 형성되며, 그 공용액상은 접합이 끝난 후 Cu 기지와 Cu₂O 석출물로 존재하게 되는데, 그 미세 구조는 Fig.4.21와 일치하였다. 따라서 본 연구에서 1075 °C, 1100 °C, 1150 °C에서 전해동과 지르코니아 소결체를 직접 접합시 전해동 표면에 공용액상이 형성되어 접합이 가능하였으며, 공용액상이 형성되지 않는 1050 °C에서 접합시에는 접합이 이루어지지 않았다.

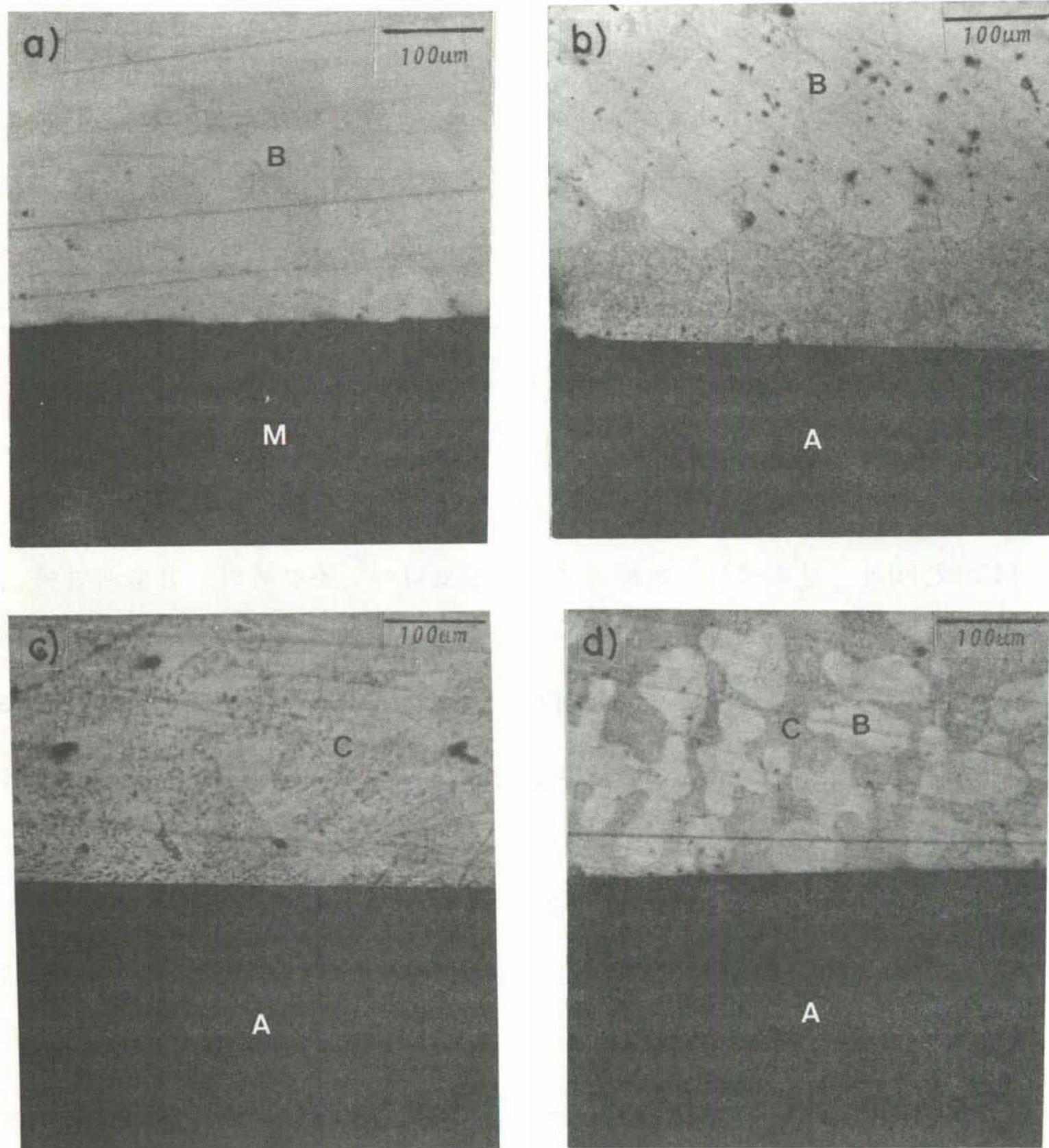


Fig.4.21 Optical micrographs showing the Cu-ZrO₂ interface formed at (a) 1050°C, (b) 1075°C, (c) 1100°C, and (d) 1150°C (A: ZrO₂, B: Cu, C: eutectic melt, M: mount).

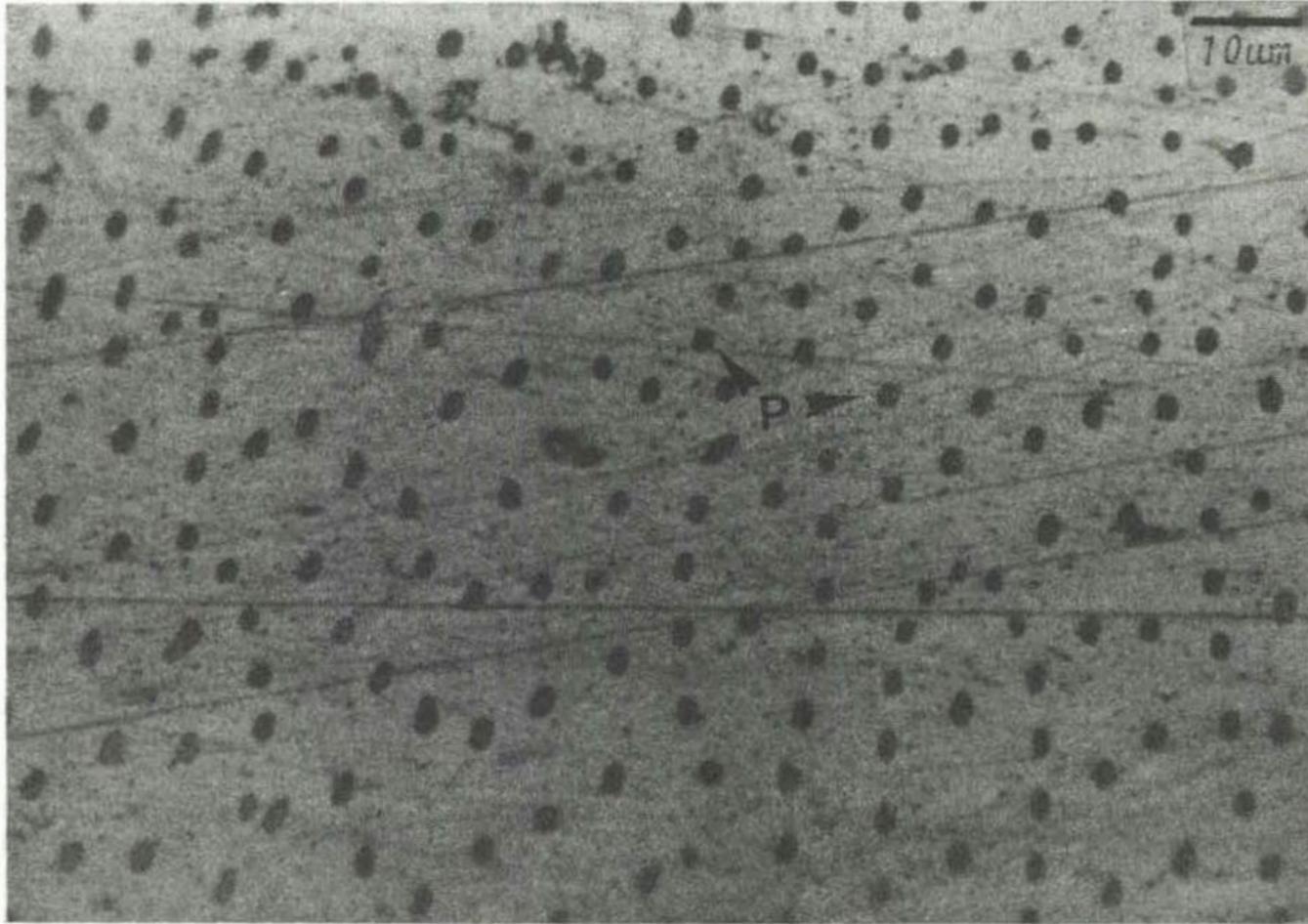


Fig.4.22 Optical micrograph showing the Cu_2O particles (p) precipitated from Cu-O eutectic melt.

한편 1075 °C에서 접합시에는 Fig.4.21의 (b)에서와 전해동의 표면에만 약 100 μ m 두께의 얇고 균일한 공용액상 영역이 형성되었으나, 1100 °C와 1150 °C에서 접합시에는 전체 전해동에 걸쳐 공용액상 영역이 형성되었으며, (Fig.4.21 c),d), Cu₂O 석출물이 존재하지 않는 부분(D)이 존재하였는데, 그와같은 곳은 Cu의 melting이 일어난 부분이라 생각된다.

2.2 접합반응 시간

접합이 이루어지는데 필요한 접합 반응시간을 알아보았다. 먼저 질소분위기인 접합반응관내의 hot zone의 온도를 1075 °C로 유지시킨 후, pusher를 사용하여, 전해동과 지르코니아 소결체의 접합시편을 hot zone까지 약 3분만에 도달되도록 하여, 그때를 기준으로 1분간격으로, 시편의 접합 상태를 관찰하였다. 그 결과 hot zone에서 6분 유지한 시편은 접합이 이루어지지 않았으나 7분간 유지한 시편은 접합이 이루어졌다. 따라서 hot zone에서 유지시간이 6분과 7분 사이인 경우에 접합을 결정하는 반응이 일어남을 알 수 있었고, 이를 규명하기 위하여, 6분간 유지한 전해동과 7분간 유지한 접합시편을 접합면에 수직하게 절단한 후 그 미세구조를 관찰하였다. Fig.4.23 (a)에서 보듯이 6분간 유지한 전해동의 표면은 앞절에서 1050 °C에서 유지한 전해동처럼, 표면에 공용액상이 형성되지 않았으며, 7분간 유지한 시편에서는 전해동 쪽에 두께 25 μ m 정도의 얇은 공용액상영역이 존재함을 알 수 있다. (Fig.4.23 (b)의 c) 이와 같은 결과들은 다음과 같이 해석될 수 있다.

접합 시편을 반응관의 저온부 (\approx 200 °C)에서 hot zone 으로

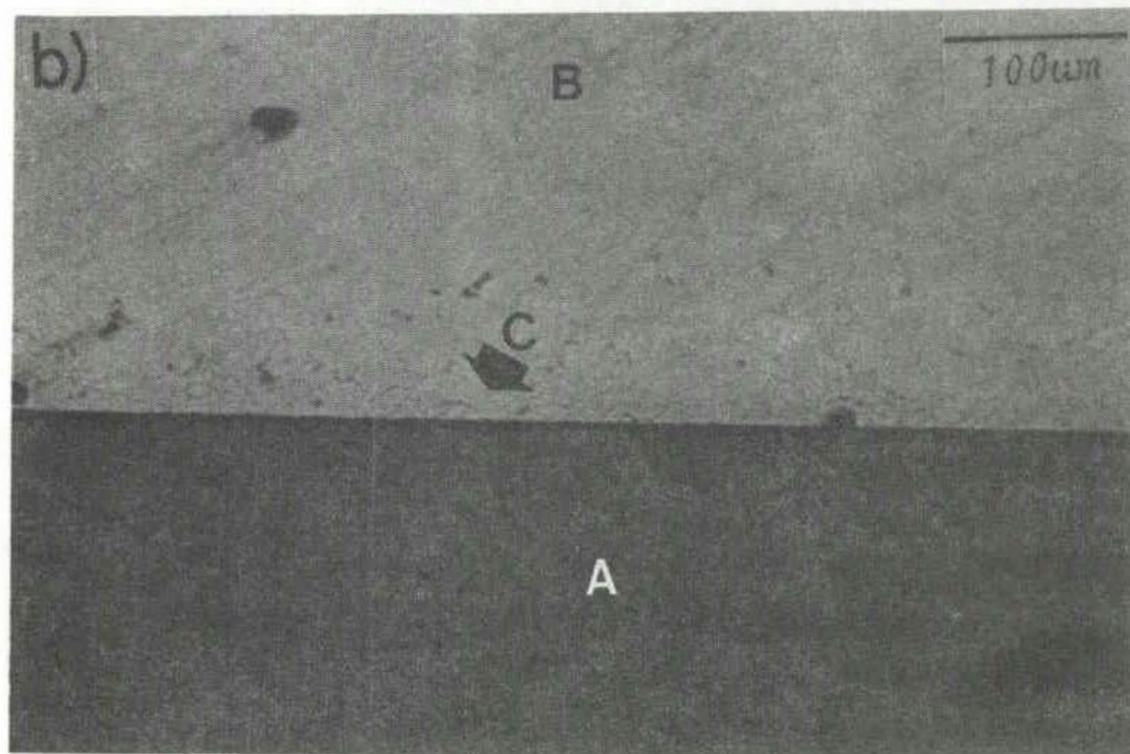
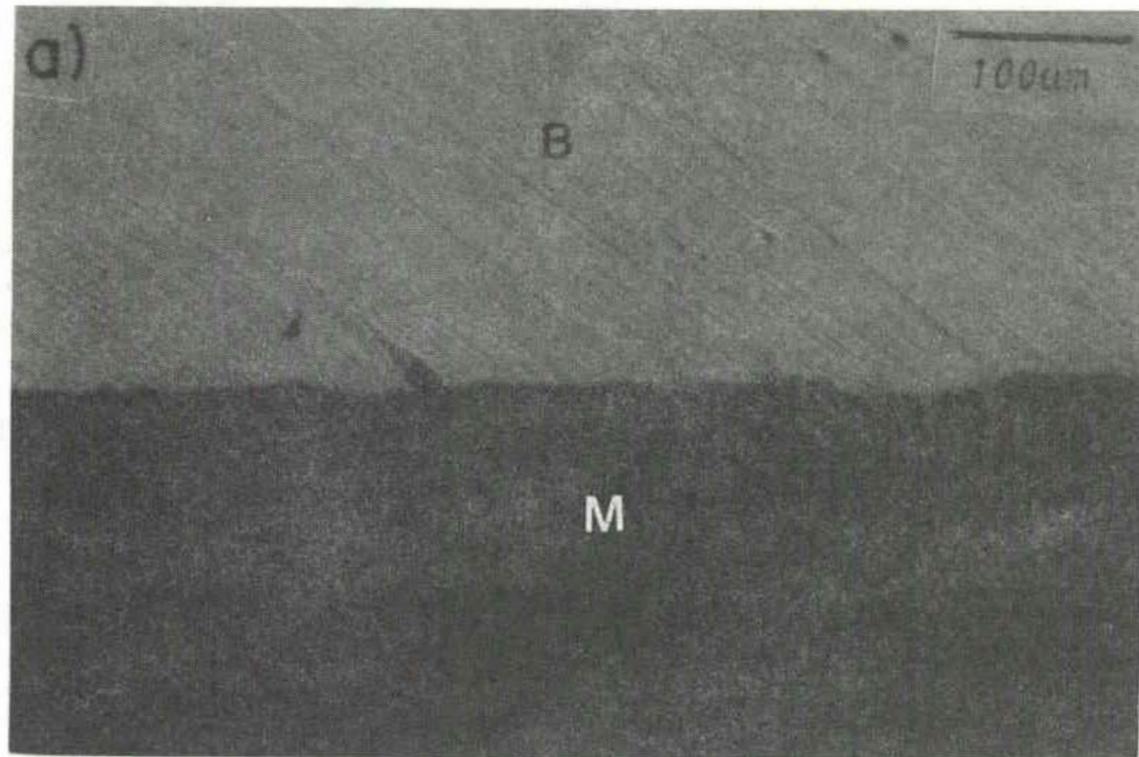


Fig.4.23 Optical micrographs showing the effects of the bonding time at 1075 °C, N₂ atmosphere; a) for 6min, and b) for 7 min holding. (A:ZrO₂, B: Cu, C: eutectic melt zone, M: mount)

이동시 약 3 분이 걸리도록 pusher 를 조절하였는데 이때 시편의 실제 승온속도가 pusher 의 이동으로 인한 온도변화 속도보다 느려서, hot zone 에 도달후 5 분이 경과한 후에도 시편의 실제 온도는 1075 ℃ 에 도달하지 못하므로 공융액상이 형성되지 않아 접합이 이루어지지 않으며, 5 분내지 7 분사이에 시편은 1075 ℃ 에 도달하게 되며, 이때 1 ~ 2 분내에 공융액상이 생기게 되고 접합이 완료된다. 한편 접합시간을 30 분까지 증가시켜도 접합에는 영향을 주지 않으며 Fig.4.21 (b)와 Fig.4.23 (b)를 비교하면 알 수 있듯이 단지 공융액상량만 증가하는 것을 확인할 수 있다.

이상의 결과로부터 전해동과 지르코니아 소결체의 직접 접합은 접합온도인 1075 ℃ 에서 1 ~ 2 분내의 매우 짧은시간에 이루어짐을 알 수 있었다.

2.3 접합반응 분위기

이번에는 공기중에서의 전해동과 지르코니아의 접합거동을 조사하였다. 전해동과 지르코니아 소결체를 공기중에서, 앞 절에서 행한 방법과 같이 1050 ℃, 1070 ℃, 1100 ℃, 1150 ℃에서 접합을 시도하였다. 그 결과 공기 중에서는 접합이 이루어지지 않았는데, 접합반응후 냉각이 끝났을때 처음에는 접합이 이루어진 상태이나, 약간의 충격으로 곧 금속부분과 세라믹 부분이 분리되었다. 한편, 공기중에서 접합시에는 질소분위기하의 접합시와는 달리 전해동표면에 검은색을 띠는 산화물이 형성되며, X-선회절분석결과 CuO 임이 확인되었다.

Fig.4.24 는 공기 중에서 접합을 시도한 전해동으로, 표면

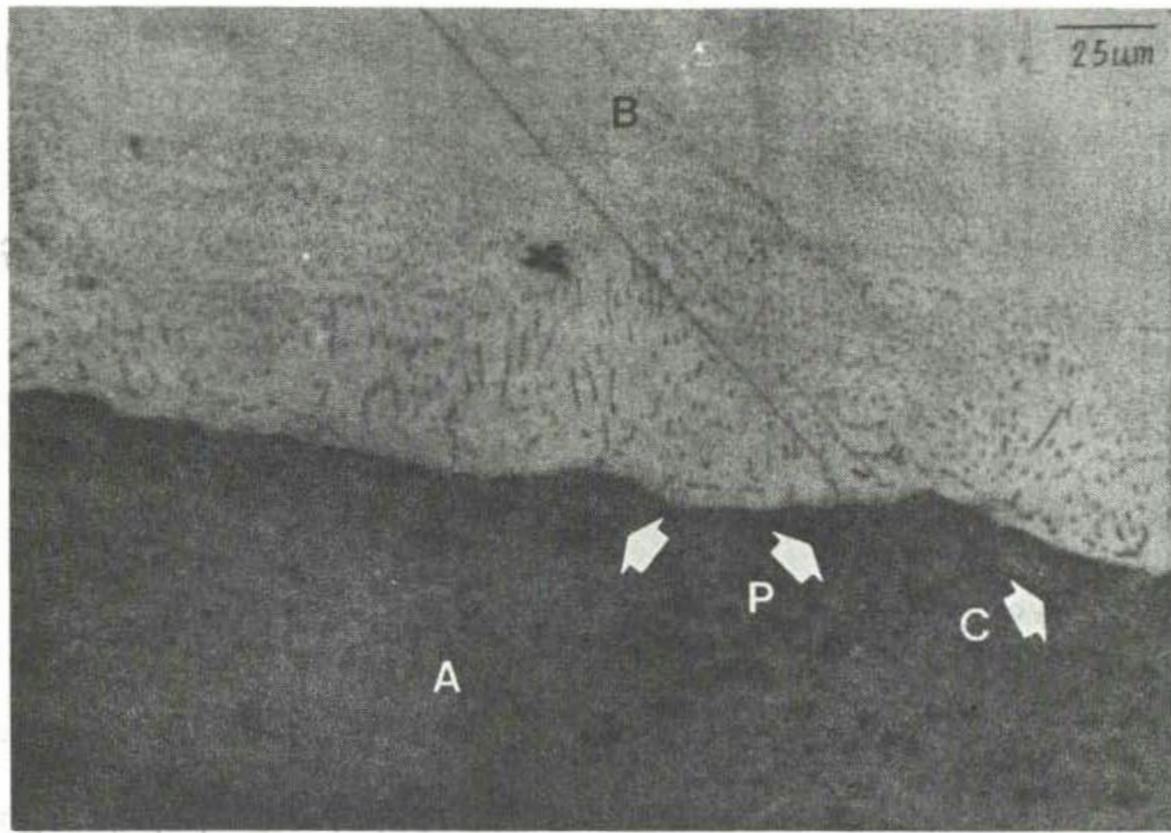


Fig.4.24 Optical micrograph of copper surface showing the CuO oxide layer formed at 1075°C air atmosphere. (A: CuO, B: eutectic melt zone, C: crack, P: pores)

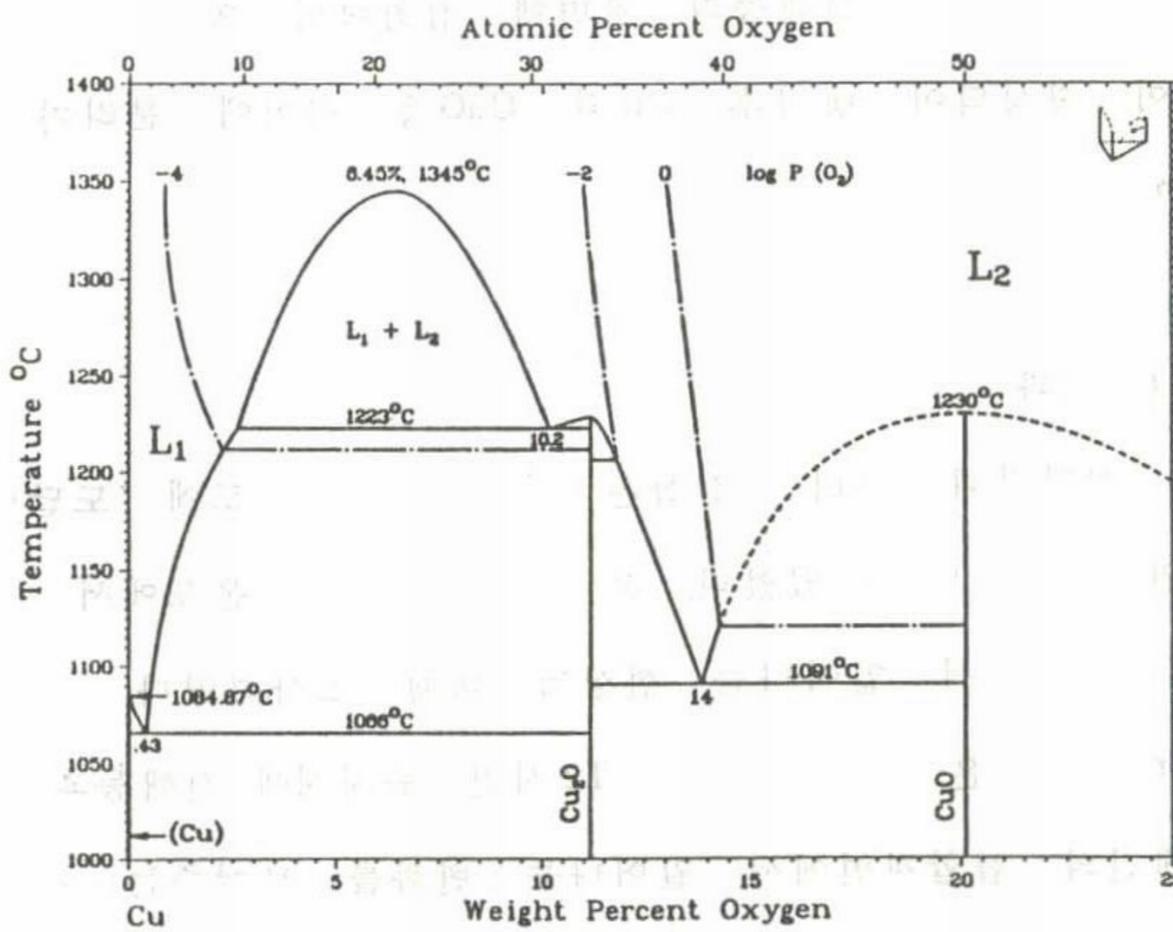


Fig.4.25 Copper-oxygen phase diagram in full scale. (ref. 65)

에 CuO에 해당하는 두꺼운 산화층이 형성되었으며, 전해동의 내부에는 질소 분위기에서 접합시 형성된 것과 같은 공융액상이 형성되었음을 알 수 있다. 이것은 상평형도(Fig.4.25)에서 알 수 있듯이⁶⁵⁾, 산소분압이 높은 전해동의 표면 부분에서는 CuO가 형성되고, 산소분압이 낮은 내부에서는 공융액상이 형성되기 때문이라 생각된다.

한편 공융액상과 CuO층의 계면에는 많은 기공들(p)과 균열(c)이 존재함도 동시에 관찰되는데, 전해동과 지르코니아 세라믹스의 분리양상을 살펴보면, 이 균열과 기공에서 파괴가 일어나서 접합시편이 분리됨을 알 수 있었다. 즉 질소 분위기에서 접합시에는 전해동 표면에 치밀한 Cu-Cu₂O 공융액상 영역이 형성되는데 반하여, 공기중에서 접합시에는 전해동의 표면에 접착력이 약하고 다공성인 CuO 산화층이 형성되어 냉각후 Cu와 CuO층 사이에 분리가 일어나므로 접합이 어렵다.

2.4 Aging 효과

앞절의 실험결과로부터 접합은 시편이 접합온도에 도달한 후 수분내에 완료됨을 알 수 있었다. 본 절에서는 접합온도에서 장시간 유지시에 접합계면에서 일어나는 현상에 대해 조사하였다.

Figure 4.26은 1075℃에서 12시간 유지시에 전해동과 지르코니아 소결체간의 접합계면에서 일어나는 변화를 보여주는 것이다.

1075℃에서 10분간 유지한 경우(Fig.4.26. (a))와 비교하여, 12시간 유지한 Fig.4.26 (b)의 경우, 공융액상에서 석출된 Cu₂O 입자가 약 10 μ m로 크기가 커졌음을 확인할 수 있다.

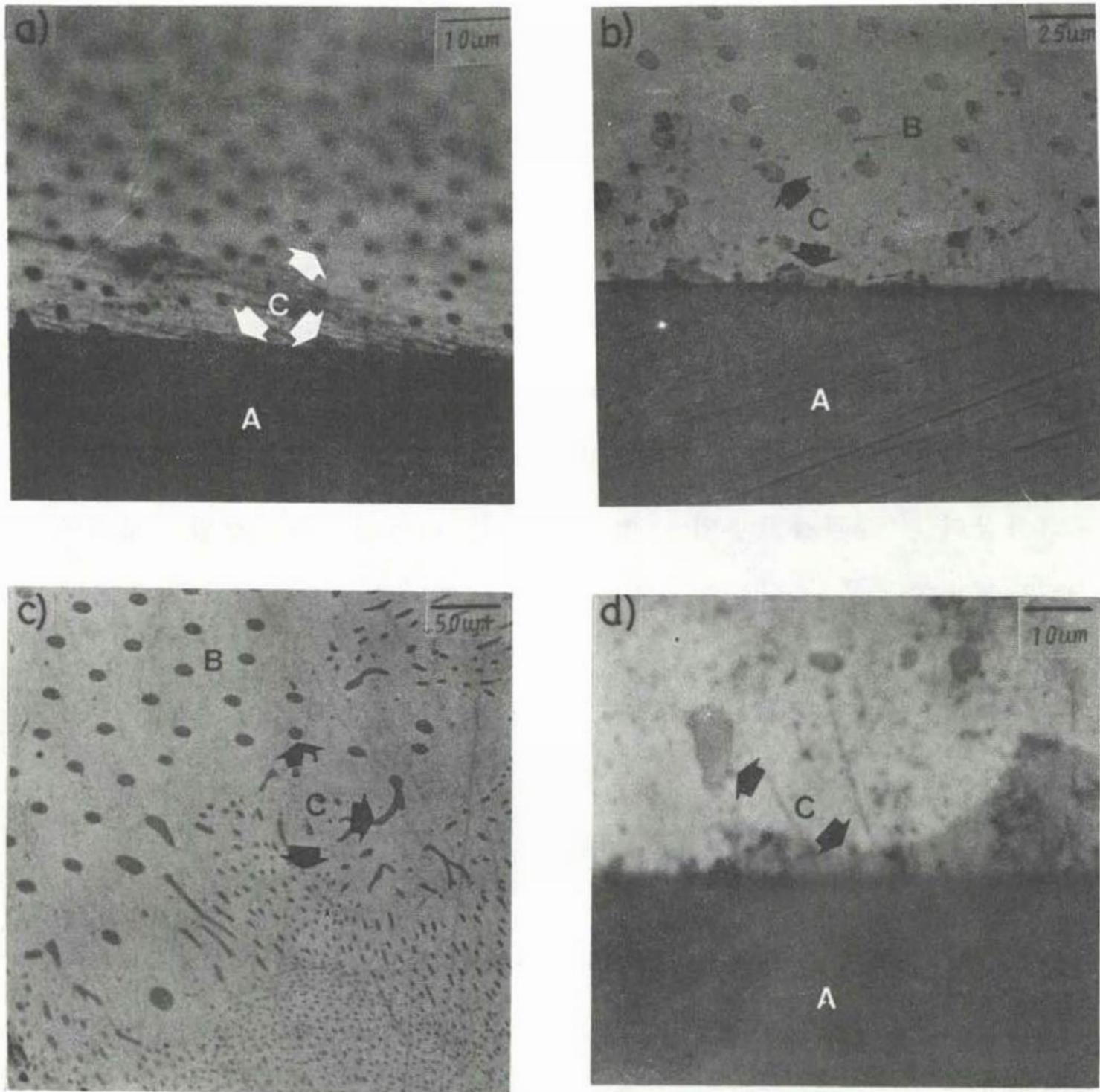


Fig.4.26 a) Optical micrograph showing the Cu-ZrO₂ interface formed at 1075°C, under N₂ atm. with 10min bonding time, and b) with 12h bonding time. c) particular structure of Cu-0 eutectic melt showing the growth of Cu₂O precipitate, d) magnified structure of b). (A;ZrO₂, B;Cu, C:Cu₂O)

이와같이 접합온도에서 장시간 유지시 전해동의 미세구조 변화는 Ostwald Ripening 등의 기구를 통해 Cu_2O 석출물의 입자성장이 일어났기 때문이라 생각되며, 같은 시편내의 다른 부분인 (c)는 그와같은 석출물이 입자성장 과정을 보여주는 것이라 추측된다. 또한 접합 계면의 확대사진(d)를 보면 Cu_2O (c)와 지르코니아간에 치밀한 계면이 형성되었음을 알 수 있으며 10분간 유지한 (a)와 비교하여 $\text{Cu}_2\text{O-ZrO}_2$ 간의 접합계면이 넓어졌음을 알 수 있다.

한편 1150 ℃에서도, 10분간 유지한 경우 (a)에 비해 12시간 유지시에는 Cu_2O 입자(c)의 크기도 커지고, 계면에서 $\text{Cu}_2\text{O-ZrO}_2$ 의 계면도 넓어졌음을 확인할 수 있다.(Fig.4.27)

이상의 결과들로부터 접합시간이 길어질수록 접합 계면에서 $\text{Cu}_2\text{O-ZrO}_2$ 면적이 넓어짐을 알 수 있는데, 이것은 Cu_2O 와 ZrO_2 간에 compatibility가 존재함을 간접적으로 증명하는 것이라 추측된다.

3. 접합인장강도와 파괴거동

전해동과 지르코니아 소결체간의 접합 강도는 만능강도시험기를 사용하여 금속과 세라믹을 분리시키는데 필요한 하중을 구한후 접합면적으로 나누어 얻었다. 그 결과 1075 ℃에서 10분간 접합시킨 시편의 경우 약 130 kg / cm^2 의 접합강도를 나타냄을 알 수 있었다

한편 인장실험을 거친 시편에서 파괴거동을 조사하기 위해 주사전자현미경으로 파면을 관찰하였다. Fig.4.28 (a)는 지르코니아 소결체 쪽의 파면으로, 표면에 약 $1\sim 2 \mu\text{m}$ 크기의 입자들(p)이 관찰되는데, WDS 분석결과 Cu 만이 검출되었다. 따라서 이것은 Fig.4.

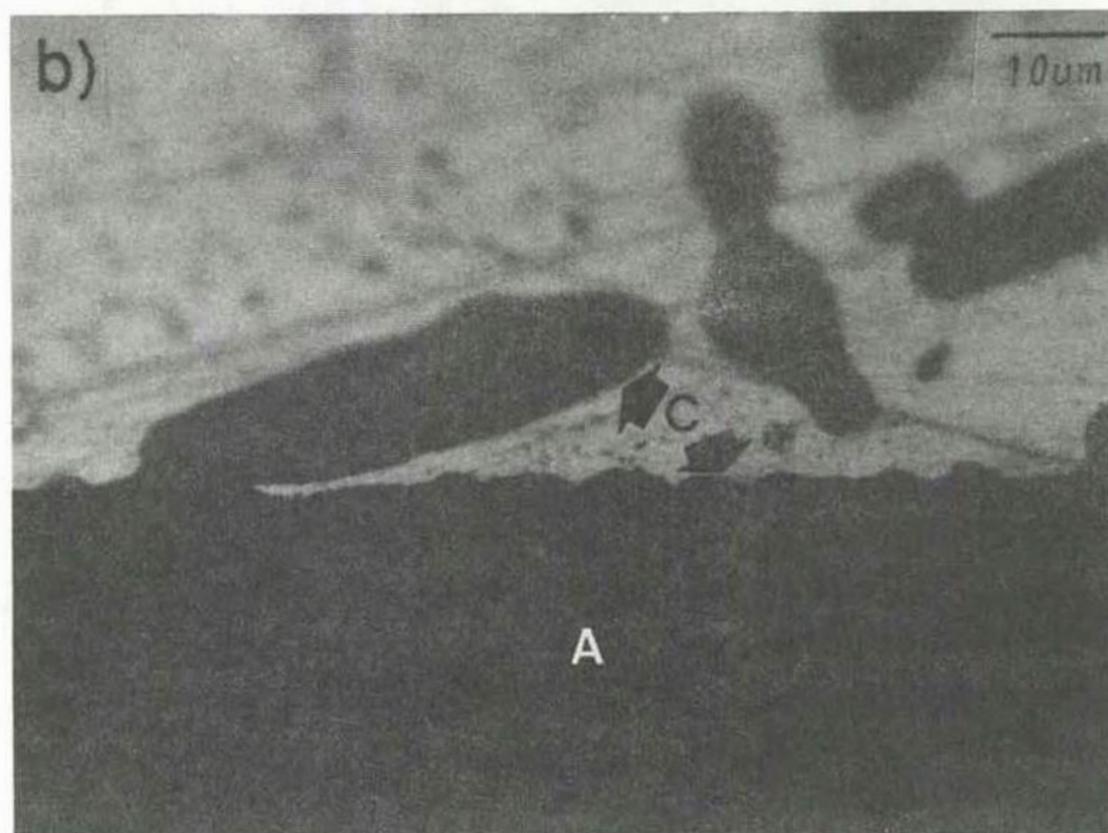
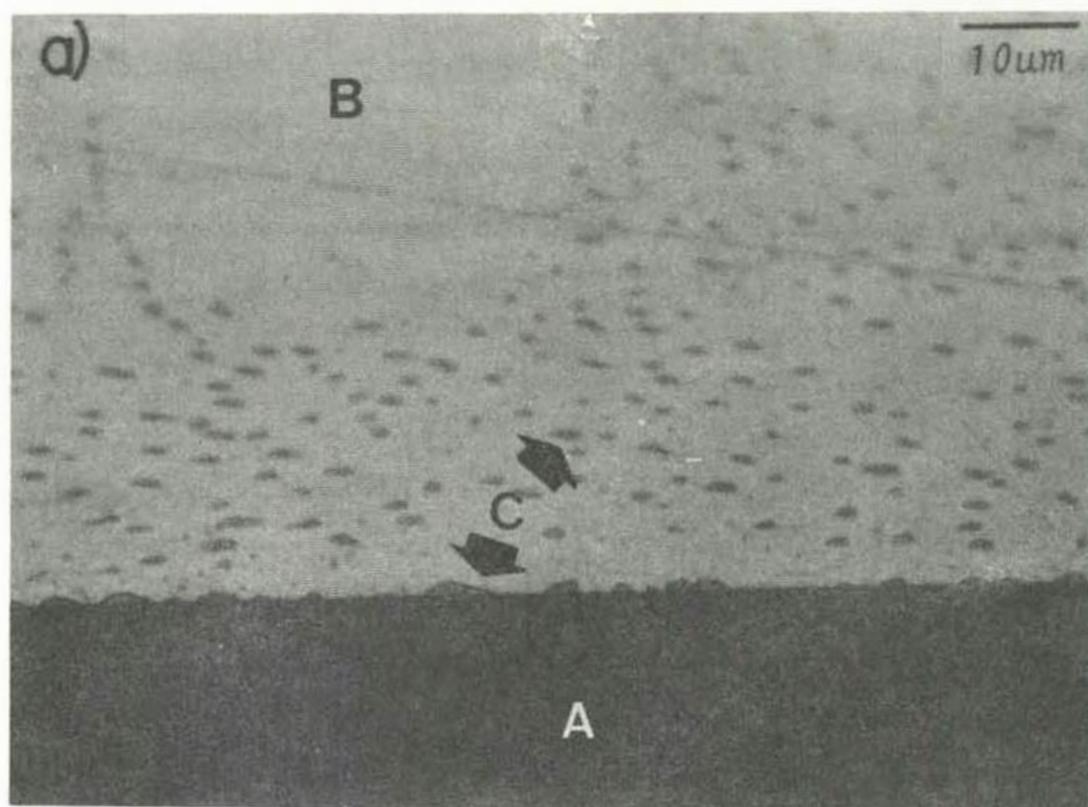


Fig.4.27 Optical micrographs of Cu-ZrO₂ interfaces formed at 1150°C, N₂ atm. with the bonding time of a) 10min and b) 12h. (A:ZrO₂, B:Cu, C:Cu₂O)

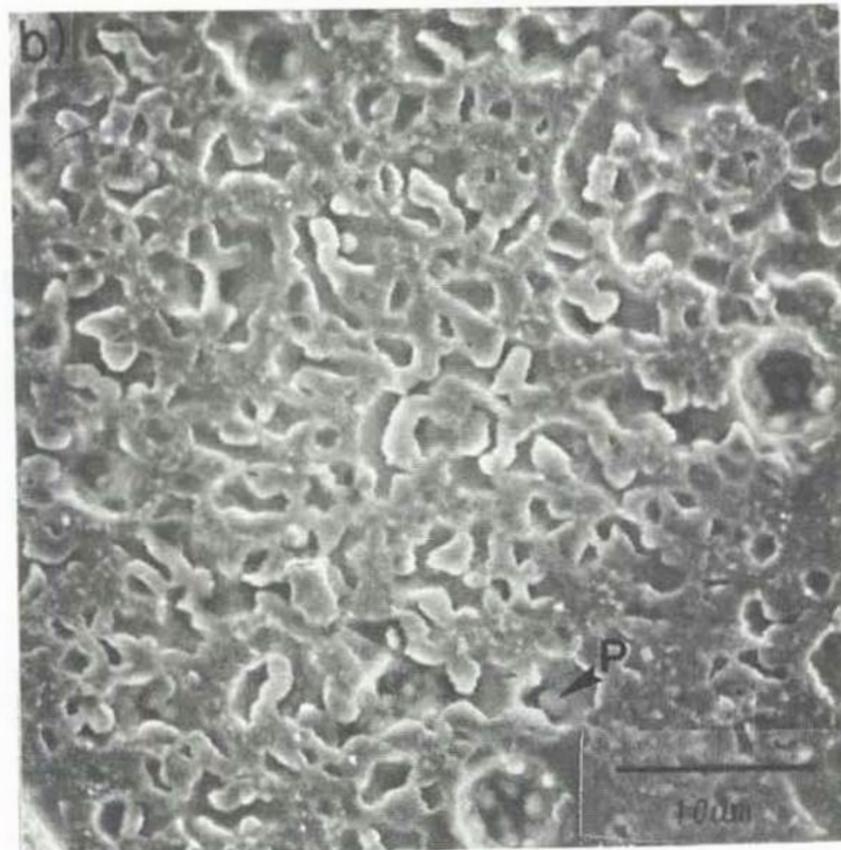


Fig.4.28 Scanning electron micrographs of a) debonded ZrO_2 surface, and b) debonded Cu surface.
(P: Cu_2O precipitates)

22에서 전해동과 지르코니아의 접합 계면에서 관찰된 Cu_2O 임을 알 수 있다. 이러한 사실은 Fig.4.28에서 인장 실험후의 전해동쪽의 접합면을 관찰해 보면 기지내의 Cu_2O (a)와 Cu_2O 가 빠져나간 자리(b)가 관찰되는 것에서 뒷받침 된다.

위의 실험으로부터 접합시편의 인장 시험시 $\text{Cu-Cu}_2\text{O}$ 계면에서 파괴가 일어났음을 알 수 있다. 이와같은 사실은 Cu_2O 와 ZrO_2 간에 결합이 존재함을 의미하는 것이라 추측된다.

4. X - 선 회절분석 및 접합계면의 WDS 분석

본절에서는 X - 선회절과 WDS 분석을 통하여 계면에서 Cu_2O 와 지르코니아 새로운 화합물이 형성되는가를 조사하였으며 이로부터 접합기구를 고찰하였다.

먼저 접합반응 전 (Fig.4.29 (a))과 후(b)의 전해동을 X-선회절 분석함으로써 표면에 Cu_2O 와 Cu 로 된 공용액상 영역이 존재함을 확인할 수 있었다.

지르코니아와 전해동간의 접합층을 분석하기 위하여 지르코니아와 Cu 의 혼합분말을 접합실험시와 동일한 공정을 거치게 한후, 이들 혼합분말의 X - 선회절분석을 행하였다.

먼저 출발원료인 지르코니아 분말을 $600\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 2시간 하소하여 유기물을 제거한 뒤 X-선 회절 분석한 결과, 소결체에서와 같이 (Fig.4.20 (b)) 주로 정방정상의 지르코니아로 구성되어 있음을 확인하였으며 다시 이 분말을 $1075\text{ }^\circ\text{C}$ 접합조건에서 충분한 시간 동안 유지시킨 후에 X - 선 회절분석을 행한 결과 역시 생성물은 관찰되지 않았다.(Fig.4.29 (c))

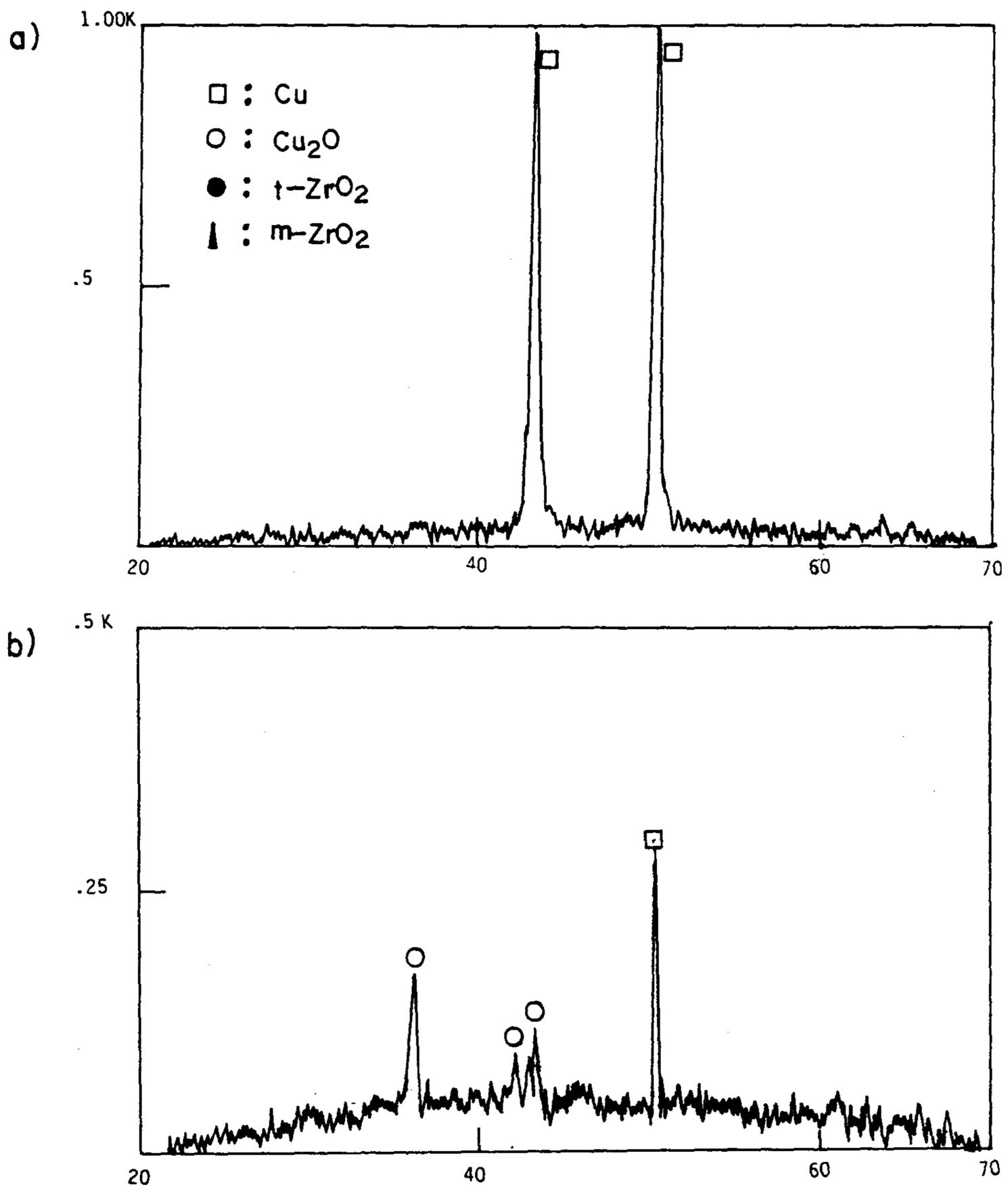


Fig.4.29 X-ray diffraction patterns of a) pure Cu, b) Cu-O eutectic melt, c) ZrO_2 powder, and $ZrO_2 + Cu$ powder after d) $1075^\circ C$, (e) $1100^\circ C$, and f) $1150^\circ C$ heat treatment at N_2 atmosphere.

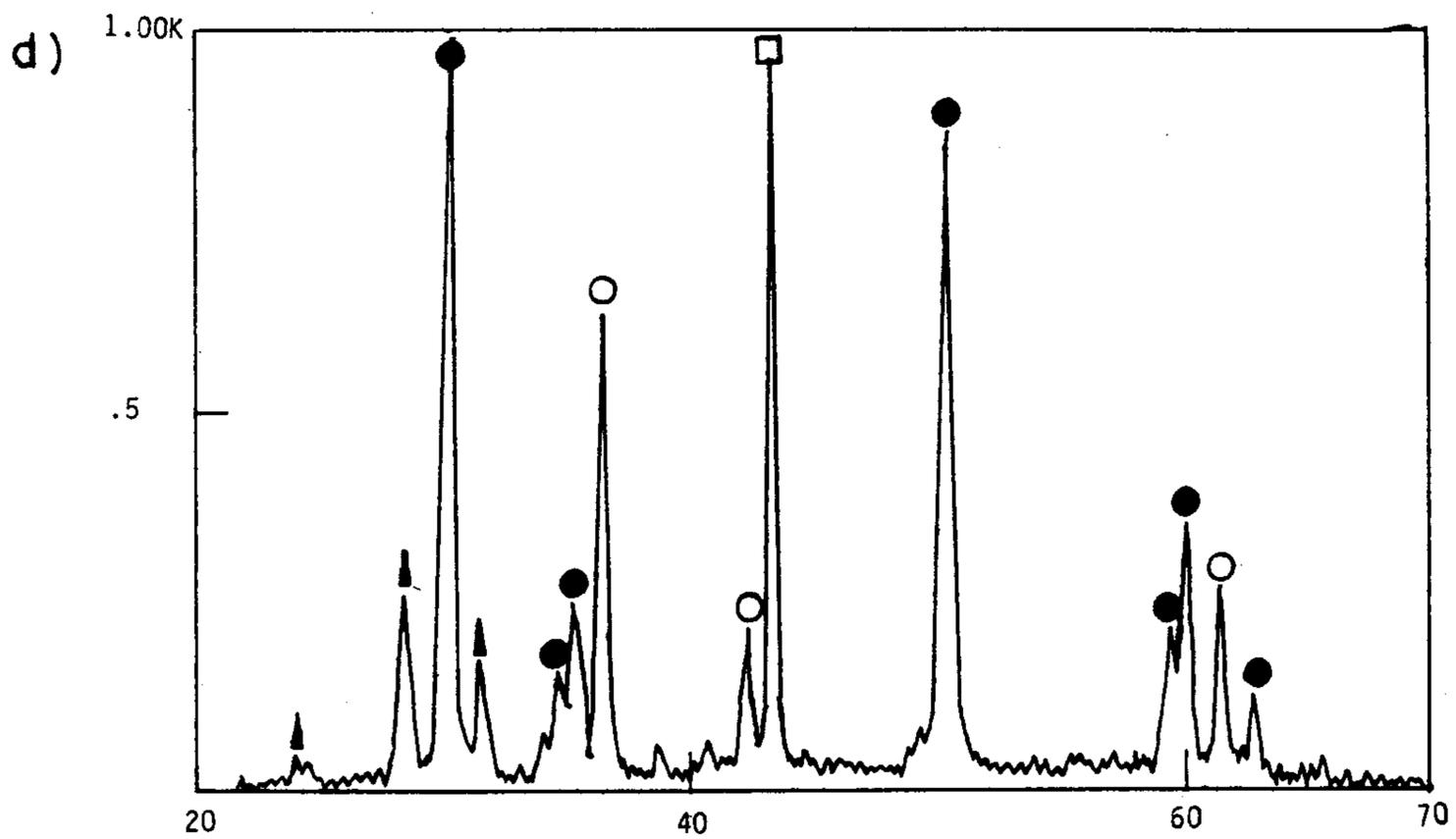
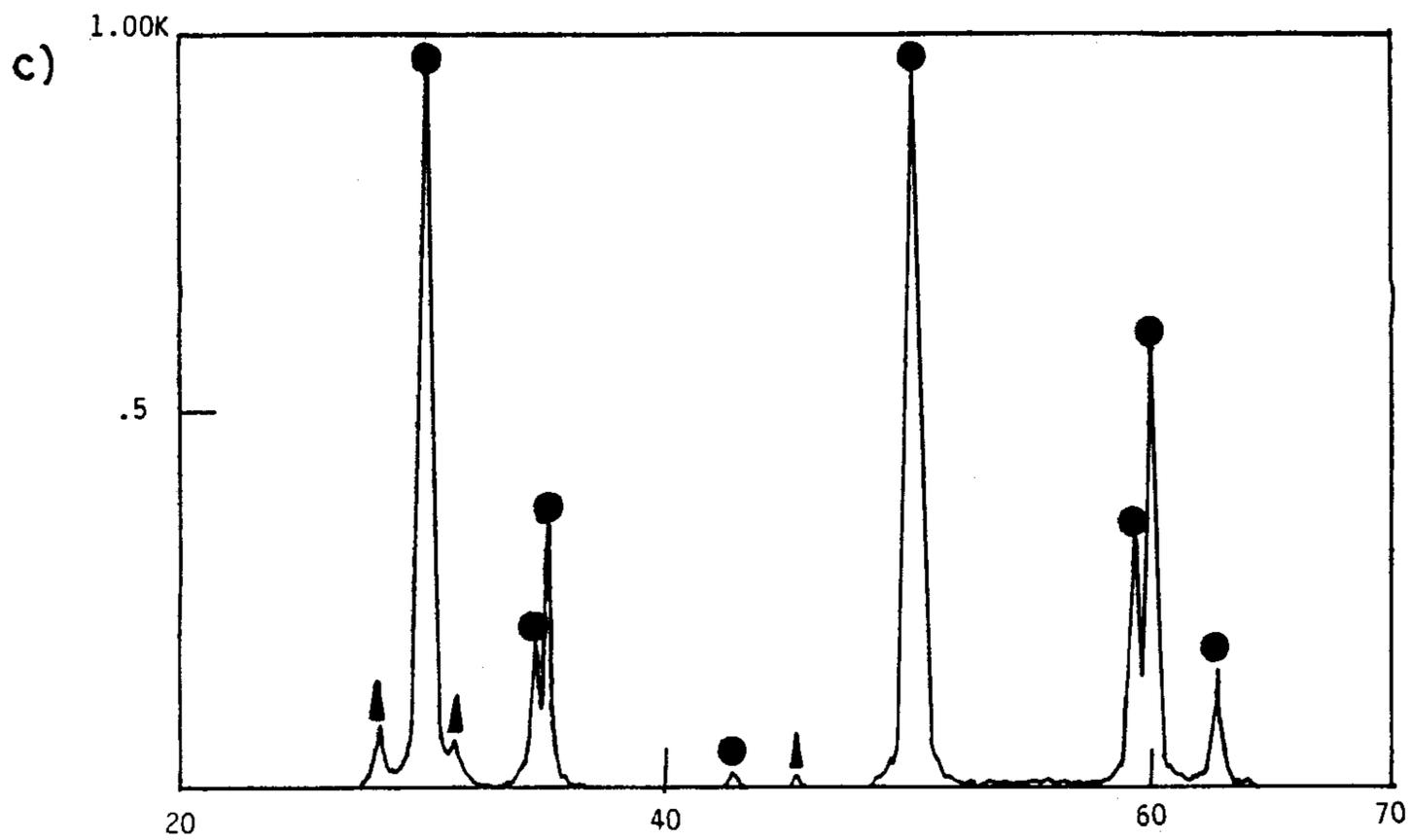


Fig.4.29, Continued .

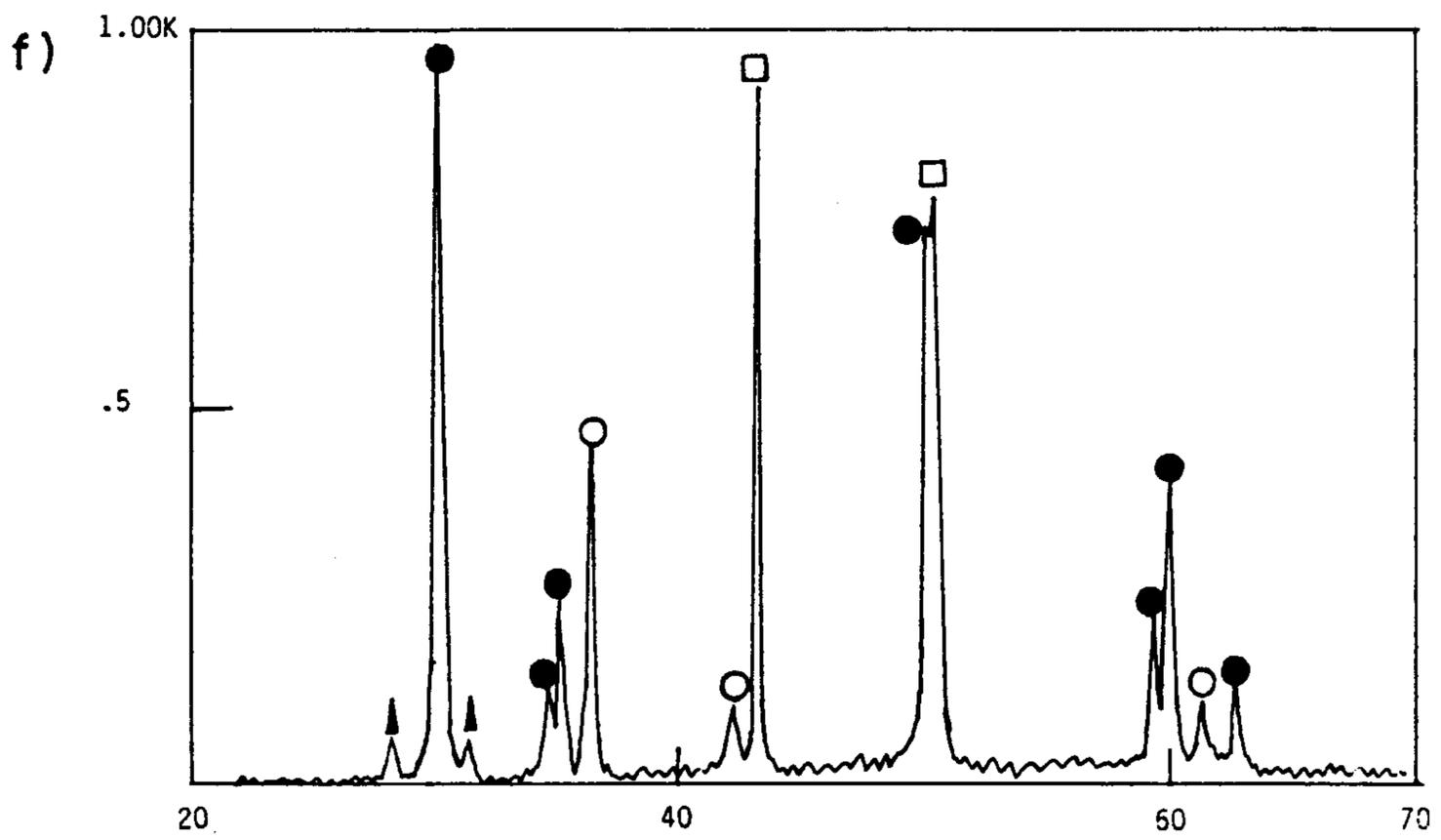
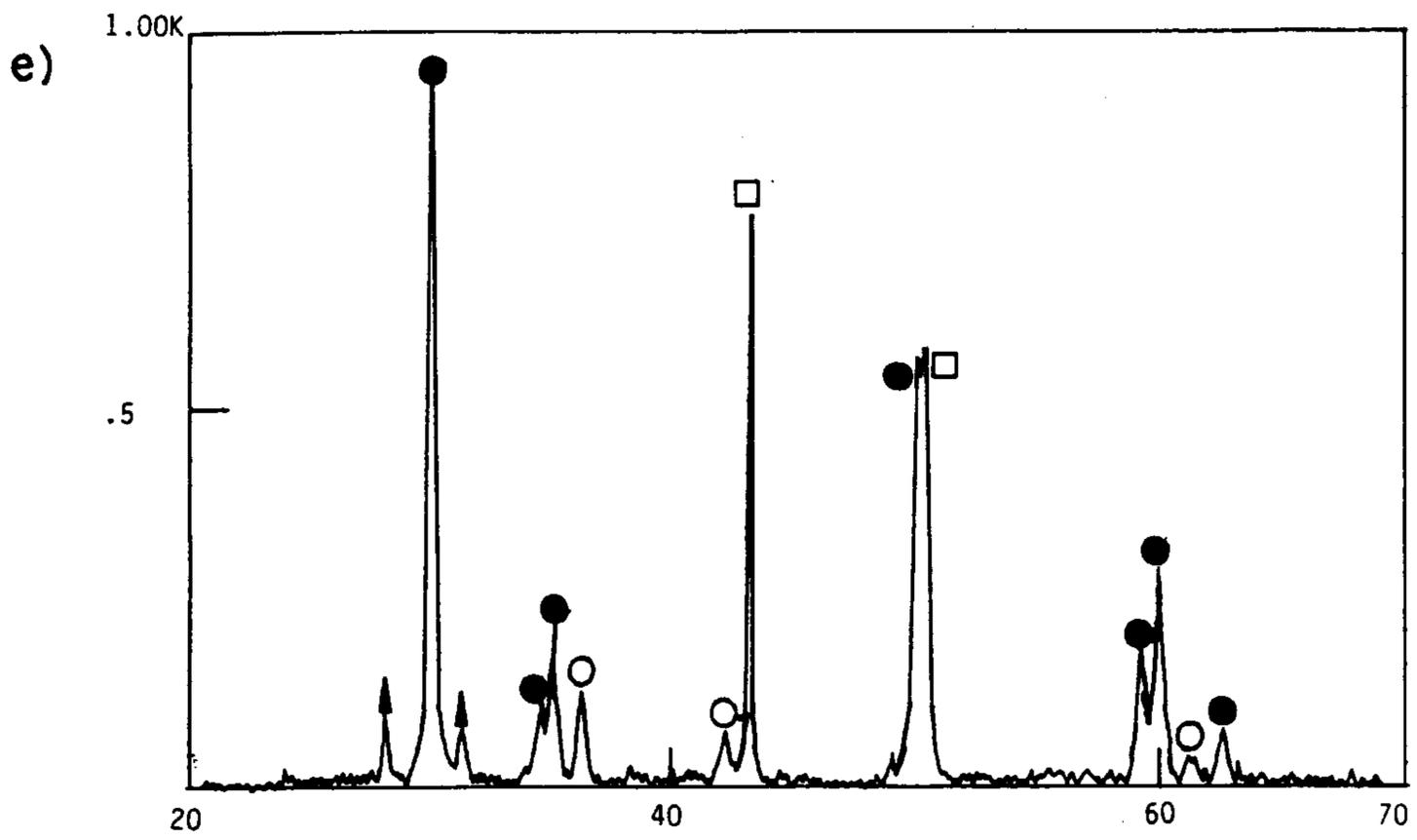


Fig.4.29, Continued.

한편 하소후의 지르코니아 분말을 평균 입경 약 $30 \mu m$ 의 Cu 분말과 1 : 1로 섞어 알루미나 ball 을 사용하여 polyethylene 병에서 30 분간 dry milling 한 후, 각각 $1075 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (d), $1100 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (e), 및 $1150 \text{ }^{\circ}\text{C}$ (f)에서 충분한 시간동안 접합반응을 시켰다. 이러한 공정을 거친 분말을 유발에서 분쇄하여 X - 선 회절분석한 결과 정방정 ZrO_2 , Cu 및 Cu_2O 상이 존재함을 확인하였으며, 이들외에 새로운 화합물은 발견할 수 없었다.

다음으로 접합 계면을 WDS 분석하여 Zr 이나 Cu 의 확산층 (Diffusion Layer)이 존재하는지 여부를 조사하였다. Fig.4.30 의 (a)는 전해동과 지르코니아의 접합계면을 미세연마한 후 주사전 자현미경을 사용하여 20,000 배의 고배율로 관찰한 것인데 사진에서 C 부분은 Cu_2O 라 생각된다. (a)의 화살표 부분을 Zr 과 Cu 에 대해 선주사 (Line Scanning)한 결과 (b)에서 보여 주듯이 접합 계면에는 Cu 나 Zr 의 확산층이 존재하지 않음을 알 수 있다.

이상의 결과들로부터 전해동과 지르코니아의 접합시 접합계면에는 새로운 화합물이나 확산층이 생성됨 없이 접합온도에서 형성된 공융액상이 지르코니아 소결체 표면을 wetting시킴으로써 발생하는 physical interaction 에 의하여 접합이 일어난다고 생각할 수 있다.

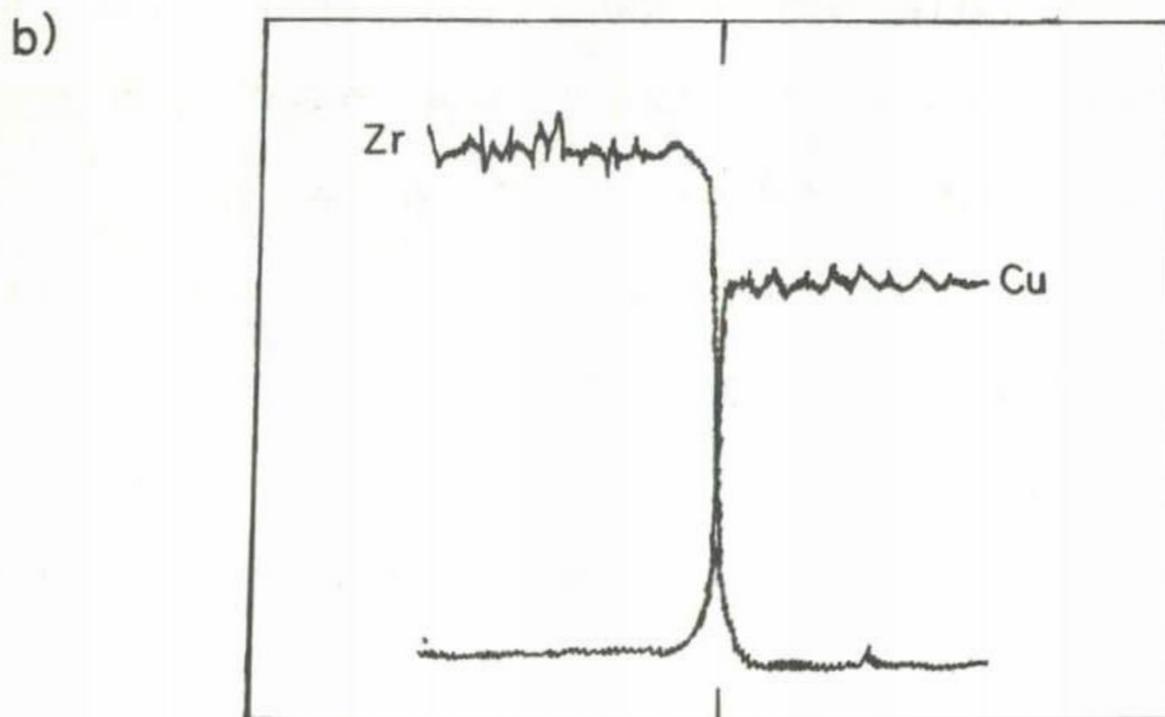
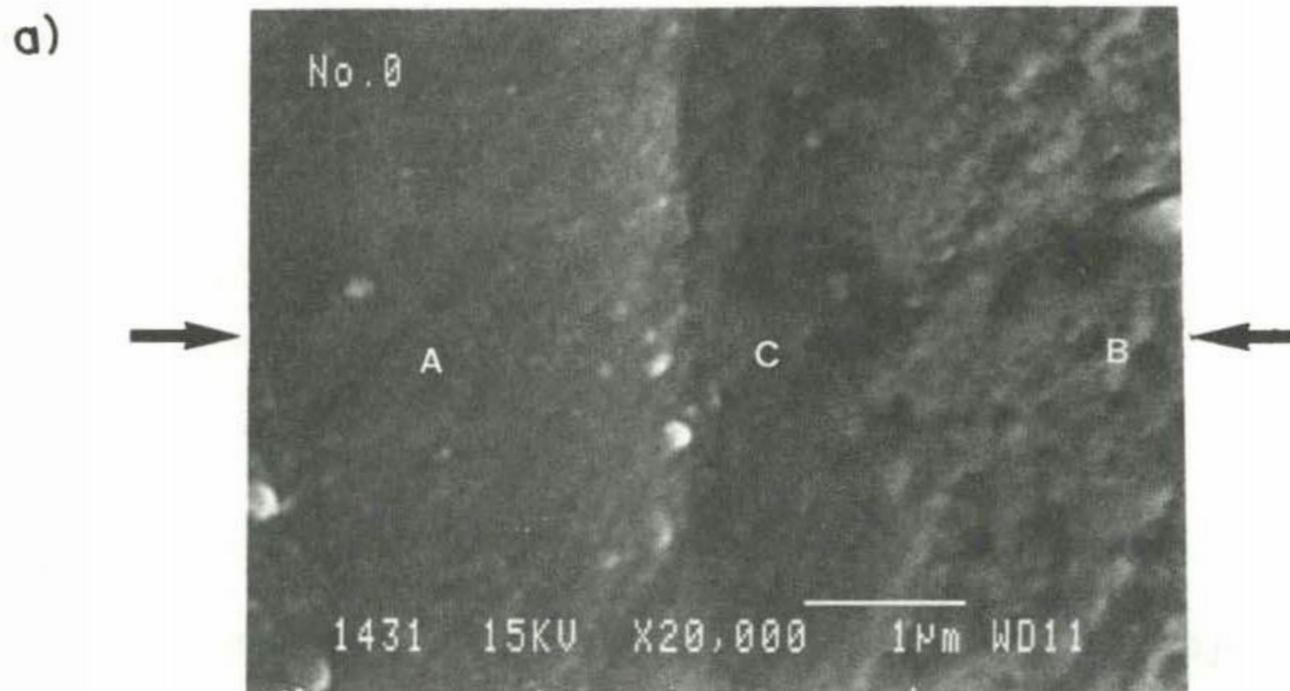


Fig.4.30 Microstructure and concentration profile of the Cu-ZrO₂ interface showing the absence of the interdiffusion layer.

- a) scanning electron micrograph of the bonding interface; A:ZrO₂, B:Cu, C:Cu₂O
 b) element distribution across the bonding interface (arrow).

5. 결 론

3mol %의 Y_2O_3 가 첨가된 분말을 소결하여 얻은 98 %의 이론밀도를 갖는 지르코니아 소결체를 전해동과 직접 접합에 사용하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 질소 분위기에서 접합시 1,050 ℃에서는 전해동 표면에 공융 액상이 형성되지 않았으며, 1,075 ℃, 1,100 ℃ 및 1,150 ℃에서는 공융 액상이 형성되어 지르코니아 소결체와 전해동간의 접합이 이루어졌다. 또 1,075 ℃에서 접합시에는 전해동 표면에만 50 μm 두께의 얇고 균일한 공융 액상이 형성되었으나, 1,100 ℃와 1,150 ℃에서는 copper 내부에까지도 전체에 공융 액상이 형성되었으며, Cu의 melting도 수반되었다.
2. 전해동과 지르코니아 소결체간의 접합은 1,075 ℃의 질소 분위기에서, 시편이 평형온도에 도달한지 1~2분 내의 짧은 시간에 완료된다.
3. 공기중에서 접합시에는, 반응관 내의 산소 분압이 질소 분위기를 사용한 경우보다 커지므로 전해동 표면에 다공성의, 치밀하지 못한 CuO 층이 형성되고, 이것이 냉각 후 CuO 층과 bulk copper 사이에 분리를 일으키므로, 접합에는 산소 분위기가 적합하지 않음을 확인하였다.
4. 접합 시편을 1,075 ℃와 1,150 ℃의 질소 분위기에서 12 시간

동안 aging 한 결과, 전해동 부분에서는 Cu_2O 석출물의 크기가 커졌으며, 접합 계면에서는 Cu_2O 의 양이 증가하였는데, 이것은 직접 접합시 Cu_2O 가 ZrO_2 와 친화력을 가짐을 의미하는 것이라 생각된다.

5. 접합 시편의 인장 강도 측정시, $1,075\text{ }^\circ\text{C}$ 에서 10분간 유지한 접합 시편의 경우 약 130 kg/cm^2 의 접합 인장 강도를 얻을 수 있었으며, 이때 파괴는 Cu쪽의 Cu- Cu_2O 계면에서 일어났다.

6. WDS 분석으로부터 접합 계면에는 Cu와 Zr의 확산층이 존재하지 않음을 알 수 있으며, 이들 계면의 반응층을 조사하기 위하여 지르코니아 분말과 Cu 분말을 섞어 접합 실험을 한후 이것을 유발에서 분쇄하여 X-선 회절분석한 결과 정방정 ZrO_2 , Cu, Cu_2O 만이 존재함을 확인하였다. 따라서 접합은 새로운 화합물의 생성없이 단지 공용 액상의 wetting에 의한 physical interaction에 의해 이루어진다고 추측되며, 이에 대해서는 앞으로 많은 연구가 진행되어야 할 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

- (1) G.M. Wolten, "Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia," J. Am. Ceram. Soc., 46(9) 418-422 (1963).
- (2) R.C. Garvie, "Zirconium Dioxide and Some of its Binary System in Refractory Materials," Allen, Ed., Academic Press, 117, New York (1970).
- (3) R.C. Garvie, "The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect," J. Phy. Chem., 69(4) 1238-1243 (1965).
- (4) G.K. Bansal and A.H. Heuer, "On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia (ZrO_2)-I. Metallographic Evidence," Acta Metall., 20(11) 1281-1289 (1972).
- (5) G.K. Bansal and A.H. Heuer, "On a Martensitic Phase Transformation in Zirconia (ZrO_2)-II. Crystallographic Aspects," Acta Metall., 22 (4) 409-417 (1974).
- (6) J.E. Bailey, D. Lewis, Z.M. Librant, and L.J. Porter, "Phase Transformation in Milled Zirconia," Trans. Br. Ceram. Soc., 25-30 (1972).
- (7) C.E. Curtis, "Development of Zirconia Resistant to Thermal Shock," J. Am. Ceram. Soc., 30(6) 180-196 (1947).
- (8) R.C. Garvie and P.S. Nicholson, "Structure and Thermome-

- chanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ System," J. Am. Ceram. Soc., 55(3) 152-157 (1972).
- (9) R.H.J. Hannink, K.A. Johnston, R.T. Pascoe, and R.C. Garvie, "Microstructural Changes During Isothermal Aging of a Calcia Partially Stabilized Zirconia Alloy," ; pp 116-136 in Advances in Ceramics, Vol.3, Science and Technology of Zirconia, Edited by A.H. Heuer and L.W. Hobbs, American Ceramic Society, Columbus, OH (1981).
- (10) F.F. Lange, "Phase Retention and Fracture Toughness of Materials Containing Tetragonal ZrO₂," ICM3 Vol.3, 45-56 (1979).
- (11) D.L. Porter and A.H. Heuer, "Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ)," J. Am. Ceram. Soc., 60(3-4) 183-184 (1977).
- (12) R.C. Garvie, R.H. Hannink, and R.T. Pascoe, "Ceramic Steel?," Nature, Vol.258, Dec.25, 703-704 (1975).
- (13) T.K. Gupta, J.H. Bechtold, R.C. Kuznicki, L.H. Cadoff, and B.R. Rossing, "Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia," J. Mater. Sci., 12, 2421-2426 (1977).
- (14) M. Rühle, N. Claussen, and A.H. Heuer, "Microstructural Studies of Y₂O₃-Containing Tetragonal ZrO₂ Polycrystals (Y-TZP)," ; pp.352-370 in Advances in Ceramics, Vol.12,

Science and Technology of Zirconia II, Edited by
N.Claussen, M. Ruhle, and A.H. Heuer, American
Ceramic Society, Columbus, OH (1984).

- (15) D.L. Porter and A.H. Heuer, "Microstructural Development in MgO-Partially Stabilized Zirconia (Mg-PSZ)," J. Am. Ceram. Soc., 62(5-6) 298-305 (1979).
- (16) R.H. Hannink, "Microstructural Development of Sub-Eutectoid Aged MgO-ZrO₂ Alloys," J. Mater. Sci., 18, 457-470 (1983).
- (17) N. Claussen, "Microstructural Design of Zirconia-Toughened Ceramics," pp.325-351 in ref.(14).
- (18) F.F. Lange, et al., "Hinderance of Grain Growth in Al₂O₃ by ZrO₂ Inclusion," J. Am. Ceram. Soc., 67(3) 164-168 (1984).
- (19) N. Claussen, "Design of Transformation-Toughened Ceramics," pp.137-163 in Ref.(9).
- (20) A.G. Evans, "Toughening Mechanism in Zirconia Alloys," pp.193-212 in Ref. (14).
- (21) F.F. Lange, "Transformation Toughening Part II," J. Mater. Sci., 17, 235-239 (1982).
- (22) N. Claussen, "Fracture Toughness of Alumina with an Unstabilized Zirconia Dispersed Phase," J. Am. Ceram. Soc., 59(1-2) 49-51 (1976).

- (23) D.J. Green, "Critical Microstructure for Microcracking in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composites," J. Am. Ceram. Soc., 65(12) 610-614 (1982).
- (24) P.F. Becher, "Transient Thermal Stress Behavior in ZrO_2 -Toughened Al_2O_3 ," J. Am. Ceram. Soc., 64(1) 37-39 (1981).
- (25) J.L. Pentecost, "Powder Preparation Process," ; pp.1-14 in Treatise on Materials Science and Technology, Vol.9, Ceramic Fabrication Process, Edited by F.F.Y. Wang, Academic Press, New York, NY (1976).
- (26) B.A. Bender, R.P. Ingel, W.J. McDonough, and J.R. Spann, "Novel Ceramic Microstructures and Nanostructures from Advanced Processing," Adv. Ceram. Mater., 1(2) 137-144 (1986).
- (27) D.W. Johnson, Jr., "Sol-Gel Processing of Ceramics and Glass," Am. Ceram. Soc. Bull., 64(2) 1597-1602 (1985).
- (28) B.E. Yoldas, "Alumina Sol Preparation from Alkoxides," Am. Ceram. Soc. Bull., 54(3) 289-290 (1975).
- (29) B.E. Yoldas, "A Transparent Porous Alumina," *ibid.*, 54(3) 286-288 (1975).
- (30) D. Hoffman, R. Roy, and S. Komarneni, "Diphasic Ceramic Compositions via a Sol-Gel Method," Mater. Lett., 2(3) 245-247 (1984).
- (31) R.J. Lauf and W.D. Bond, "Fabrication of High Field Zinc Oxide Varistor by Sol-Gel Processing," Am. Ceram. Soc.

- Bull., 63(2) 278-281 (1984).
- (32) P.F. Becher, et al., "Ceramics Sintered Directly from Sol-Gels," *Mat. Sci. Res.*, 11, 79-86 (1978).
- (33) B.E. Yoldas, "Modification of Oxides by Polymerization Process," ; pp.60-69 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses and Composites*, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons, New York, NY (1984).
- (34) B.E. Yoldas, "Effect of Variations in Polymerized Oxides on Sintering and Crystalline Transformation," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(8) 387-93 (1982).
- (35) A.H. Heuer, "Stability of Tetragonal ZrO₂ Particles in Ceramic Matrices," *J. Am. Ceram. Soc.*, 65(12) 642-650 (1982).
- (36) Y. Murase, E.Kato, K. Daimon, "Stability of ZrO₂ Phase in Ultrafine ZrO₂-Al₂O₃ Mixtures," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(2) 83-87 (1986).
- (37) E.A. Pugar, P.E.D. Morgan, "Coupled Grain Growth Effects in Al₂O₃/10 vol% ZrO₂," *J. Am. Ceram. Soc.*, 69(6) C-120-C-123 (1986).
- (38) D.E. Clark and J.J. Lannutti, "Phase Transformations in Sol-Gel Derived Aluminas,";pp.126-141 in *Ultrastructure Processing of Ceramics, Glasses, and Composites*, Edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich, John Wiley & Sons (1984).

- (39) D.W. Shin, "Effect of the Microstructures on the Mechanical Properties of Al_2O_3 with ZrO_2 Dispersed Phase," M.S. Thesis, KAIST (1985).
- (40) J.T.Klomp and Th.P.J.Botden, "Sealing Pure Alumina Ceramics to Metals," *Am.Ceram.Soc.Bull.*, 49(2) 204-211 (1970).
- (41) P.Popper, "The Joining of Industrial Ceramics to Metals"; pp569-581 in *Energy and Ceramics*, ed. by P.Vincenzini, Elsevier Sci. Pub. Co. (1980) 569-581.
- (42) R.E. Loehman and A.P. Tomisa, "Joining of Ceramics," *Am. Ceram. Soc. Bull.*, 67(2) 375-380 (1988).
- (43) H.W. Hennicke, "Joining of Ceramics with Reference to High Temperature Application,"; pp.805-814 in *High Tech Ceramics*, ed, by P. Vincenzini, Elsevier Science Pub. Co. Inc.(1987).
- (44) J.E. McDonald and J.G. Eberhart, "Adhesion in Aluminum Oxide-Matal Systems," *Trans. Met. Soc. AIME*, 512(233) 512-517 (1965).
- (45) J.A. Pask and A.P. Tomsia, "Wetting, Spreading and Reactions at Liquid/Solid Interfaces," pp 411-419 in *Surfaces and Interfaces in Ceramics and Ceramic-Metal Systems*, ed. by J.A. Pask and A.G. Evans, Plenum Press, New York (1981).
- (46) S.S. Cole and G. Sommer, "Glass Migration Mechanism of Ceramic to Metal Seal Adherence," *J.Am. Ceram. Soc.*, 44(6) 265-271(1961).

- (47) R.M. Fulrath and E.L. Holler, "Manganese Glass-Molybdenum Metallizing Ceramics," Am.Ceram.Soc. Bull., 47(5) 493-497 (1968).
- (48) J.T.Klomp, "Bonding of Metals to Ceramics and Glasses," Am.Ceram.Soc.Bull., 51(9) 683-688 (1972).
- (49) A.Wicker, Ph.Darbon, and F.Grivon, "Solid State Bonding of Metal to Ceramic"; pp 716-720 in Proc. Int. Sym. on Ceramic Components for Engine, ed. by S.Somiya, E.Kanai, and K.Ando, D.Reidel Pub. Co. (1984).
- (50) H.Mizuhara and K.Mally, "Ceramic to Metal Joining with Active Brazing Filler Metal," Welding J., 27-32 (1985).
- (51) F.Burgess, "Methods of Direct Bonding Metals to Non-Metallic Substrate," U.S.Patent, 3,766,634 (1973).
- (52) R.E. Schirmer, "Coating Vitreous Bodies with Metal," U.S. Patent, 2,035,015 (1936).
- (53) H. Pulfrich, "Ceramic-to Metal Seal," U.S. Patent 2,163,407 (1939).
- (54) H.J. Nolte and R.F. Spurch, "Metal-Ceramic Sealing with Manganese," Television Eng., 1(11) 14-18 (1950).
- (55) A.G. Pincus, "Metallographic Examination of Ceramic-to-Metal Seals," J.Am. Ceram. Soc., 36(5) 152-158 (1953).
- (56) J.R. Floyd, "Effects of Composition and Crystal Size of Alumina Ceramics on Metal-to-Ceramic Bonding Strength," Am. Ceram. Soc. Bull., 42(2) 65-70 (1963).

- (57) P.K.Weiss and J.Gobrecht, "Directly Bonded Copper Metallization of AlN Substrates for Power Hybrids," pp 399-404 Electron Packing Materials Science, ed. by E.A.Giess, K.N.Tu, and D.R.Uhlmann, Material Research Society (1985).
- (58) S.I.Tanaka, K.Nishida, and T.Ochiai, "Surface Characteristics of Metal Bondable Silicon Nitride Ceramics," pp 249-256 in Proc. of Int. Sym. on Ceramic Components for Engine, ed. by S.Somiya, E.Kanai, and K.Ando, D.Reidel Pub. Co (1984).
- (59) D.K.Kim, "Alumina Ceramic to Copper Bonding by Cu-O Eutectic Melt," M.S. Thesis, KAIST (1984).
- (60) M.Wittmer, "Eutectic Bonding of Copper to Ceramics," pp 393-398 in Electron Packing Materials Science, ed. by E.A.Giess, K.N.Tu, and D.R.Uhlmann, Material Research Society (1985).
- (61) Y.S.Sun and J.C.Driscoll, "A New Hybrid Power Techique Utilizing a Direct Copper to Ceramic Bond," IEEE Trans. on Electron Devices, ED-23(8) 961-967 (1976).
- (62) A.C.D.Chaklader, A.M.Amstrong, and S.K.Misra, "Interface Reaction Between Metals and Ceramics : IV, Wetting of Sapphire by Liquid Copper-Oxygen Alloys," J.Am.Ceram. Soc., 51(11) 630-633 (1968).
- (63) W. Lishi, J. Haag, and G. Petzow, "An Electron Microscopy

Research on Cu-Al₂O₃ Interface,"; pp 125-133 in Microstructure and Properties of Ceramic Materials, ed. by T.S.Yen and J.A. Pask, Science Press, Beijing, China (1984).

(64) M. Wittmer, "Mechanical Properties of Liquid-Phase-Bonded-Copper-Ceramic Substrates," J.Am. Ceram. Soc., 65(3) 149-153 (1982).

(65) Binary Alloy Phase Diagrams, ed. by T.B. Massalski, American Society for Metals, Metals Park, Ohio, 943 (1986).