

알루미늄/브레이징합금 계면에 형성된 반응생성물의 미소조직과
접합대상금속의 역할

(Role of Adhered Metal and Microstructure of Reaction
Product formed at the Alumina/Brazing Alloy Interface)

한국표준과학연구원 소재특성평가센터 李 鳳 天, 權 五 陽
서울대학교 공과대학 姜 春 植

1. 서 론

Cu-Ag-Ti계 합금에 의한 알루미늄과 스테인리스강 접합의 경우, 1083 K 조건에서의 계면반응생성물은 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ (Cubic, $a_0=11.49\text{\AA}$)로서, 브레이징합금내 첨가원소에 무관하게 그 두께만 변화하면서 형성되는 것으로 확인하였다¹⁾. 그러나, 이 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 화합물의 형성과정이 아직 불명확하게 남아 있으며, 더욱이 브레이징온도가 1123 K 이상이 되면 접합합금 성분인 Fe의 용출 및 확산이 크게 증가하게 되는데, 이 Fe가 계면에서 어떠한 형태로 존재하고 알루미늄과의 계면화학반응과 관련이 있는가에 대해서도 명확히 확인되지 않고 있다. 따라서, 본 연구에서는 계면반응생성물의 미소조직과 Ti, Cu 및 Fe 등 각 관련원소의 분포(Microchemistry)를 브레이징합금 및 세 종류의 접합대상재료에 따라 비교분석하고, 관련 계면반응과 그 반응생성물을 세부적으로 규명하고자 하였다.

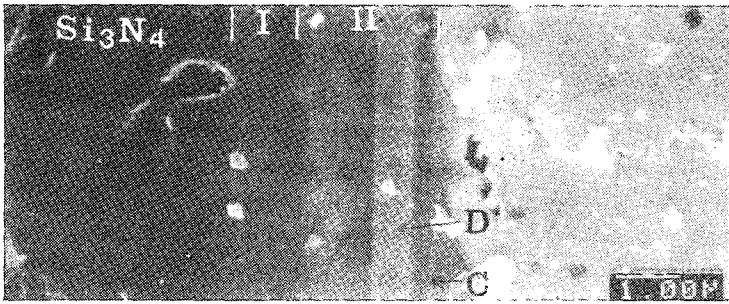
2. 실험 재료 및 방법

브레이징합금은 $11\Phi \times 0.15t$ 의 크기를 갖는 디스크 형상의 Cu-Ag-Ti(BT로 명명)과 Cu-Ag-Ti-Sn(BS로 명명), Cu-Ag-Ti-Al(BA로 명명)계이고, 알루미늄(Al_2O_3)은 MgO를 소결조제로 한 $12.7 \times 12.7 \times 4.8$ 의 정방형 시편을 사용하였고, 접합대상재료는 치수가 $10\Phi \times 5t$ 인 냉간가공된 304 스테인리스강 및 순동과 알루미늄 동종 세라믹을 사용하였다. 브레이징 조건은 1193 K, 1.2 ks, 4×10^{-5} Torr로 하였으며, 모든 전처리 및 실험방법은 참고문헌 (1)과 동일한 방법을 이용하였다. 미소조직관찰 및 화학분석은 EDS(Philips PV9900)가 장치되어 있는 주사전자현미경(AKASHI : ISI-DS130C)과 Glancing-XRD(Rigaku Rotaflex RTP300 RE, 45 kV, 150 mA)를 이용하였다.

3. 실험 결과

세 종류의 Cu-Ag-Ti계 합금을 사용해서 알루미늄과 세 종류의 접합대상재료를 브레이징 하였을 때 알루미늄 쪽 계면에 형성된 주된 반응생성물은 TiO , $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 및 $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 인 것으로 나타났다. β - CuAlO_2 는 633 K 이하의 온도에서만 화합물 형태로 존재하기²⁾ 때문에 브레이징온도 1193 K 에서 Cu와 알루미늄 사이의 반응으로 형성된 물질이라고 볼 수 없고, X-선 스펙트럼 상에서도 그 강도 값이 상대적으로 낮게 나오기 때문에 주 계면생성물이 아니다. 주 계면생성물 중 TiO 는 알루미늄 표면층과 활성금속 Ti과의 직접적인 화학(산화-환원)반응으로 형성된 물질^{1,3)}이고, $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 및 $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 는 브레이징합금 성분 및 접합대상금속 성분의 영향으로 형성된 알루미늄과의 직접적인 계면화학반응과 관련이 없는 물질이다. 그럼에도 불구하고 반응층내에서 TiO 보다 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ (또한 $\text{Fe}_2\text{Ti}_4\text{O}$)가 차지하는 비율이 더 크게 나타나거나 $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ 화합물 만이 형성되는 경우가 많이 나타나므로, 사진 1에 나타난 반응생성물의 형성과정은 매우 중요하다. 반응층은 최인접층(I)과 제 2의 층(II)으로 구분되며, 최인

접층은 주 구성원소가 Ti이며, 즉, 브레이징합금 내에 포함되어 있는 Ti의 상당량이 알루미늄 표면으



로 이동해 와서 우선적으로 편석현상을 일으킨 후, 이렇게 편석된 Ti이 이차적으로 알루미늄 표면층과 산화-환원반응 - $2/3 \langle Al_2O_3 \rangle + 2 \langle Ti \rangle = 4/3 [Al] + 2 \langle TiO \rangle$ - 을 통해 Al_2O_3 표면을 환원시켜서 [Al]과 [O]로 되고, Ti은 이 [O]와 결합해 TiO 로 계면에 형성된 결과¹⁾라고 할 수 있다. TiO 가 다량 형성된 후, 이 TiO 내부로 브레이징합금 또는 접합대상금속 성분인 Cu가 확산해 들어가 고상반응을 하므로서 Cu_2Ti_4O 화합물을 형성하게 되는데, 이 화합물이 거의 형성된 단계가 사진 4 a)의 C 상이고, TiO 와 Cu의 고상반응이 진행되고 있는 단계가 제 2 반응층(II) 내에 드문 드문 존재하는 검은 입자인 D로 표시한 상이다. 즉, TiO 는 화학양론조성($Ti_{1.0}O_{1.0}$)의 양쪽 경계 상에서 산소와 Ti 원자가 부족한 형태의 비화학양론적 화합물(TiO_{1-x} , $x=0.1$)이고, 구조상으로는 Ti과 O원자의 반이 세번째 (110) 격자면마다 비어있는 형태의 - 공공격자점들(Vacant lattice sites)이 규칙배열을 하는 - Monoclinic 또는 NaCl형 격자구조를 갖기⁴⁾ 때문에 공공의 규칙적인 이동에 의해 금속이온의 확산이 비교적 용이할 수 있다. 결국 Cu(및 Fe)가 Monoclinic 구조의 TiO 내로 확산해 들어가서 입방구조의 Cu_2Ti_4O (및 Fe_2Ti_4O)로 재배열됨을 의미하며, 반응층의 구조 및 두께는 이 TiO 내에서 금속이온의 확산속도에 의해 좌우될 것이다. 이러한 확산은 반응층 내에서의 이들 원소의 농도구배가 존재한다는 것을 통해 알 수 있고, 결국 Cu 및 Fe는 다른 금속원소(Ag, Ni, Cr 및 Al)에 비해 이 층 내에서의 확산이 비교적 용이한 금속원소라 할 수 있으며, 전술한 제 2 반응층은 이들 공공격자점들 내에 Cu 및 Fe 원자가 서로 적절한 범위의 비율로 점유하는 형태의 $(Cu,Fe)_2Ti_4O$ 화합물이라고 할 수 있다.

5. 결 론

1. Al_2O_3 /STS 304 접합체의 경우 주 계면반응생성물은 TiO (Monoclinic, $a_0=5.85\text{\AA}$, $b_0=9.34\text{\AA}$, $c_0=4.14\text{\AA}$), Cu_2Ti_4O (Cubic, $a_0=11.49\text{\AA}$), Fe_2Ti_4O (Cubic, $a_0=11.297\text{\AA}$)로서 층상구조로 형성되었으며, Al_2O_3 /Cu and Al_2O_3 / Al_2O_3 접합체의 경우의 주 계면반응생성물은 TiO , Cu_2Ti_4O 로서, 역시 층상구조로 형성되었으며 β - $CuAlO_2$ 도 확인되었다.
2. 주 계면생성물 중 TiO 는 알루미늄 표면층과 활성금속 Ti과의 직접적인 화학(산화-환원)반응으로 형성된 물질이나, Cu_2Ti_4O 및 Fe_2Ti_4O 는 브레이징합금 성분(Cu) 및 접합대상금속(Cu 및 Fe) 성분이 TiO 내로 확산해 들어간 후 Monoclinic에서 Cubic으로의 격자재배열을 통해 형성된 고상반응생성물층이라고 할 수 있다.

참 고 문 헌

1. 이우천, 강춘식 : 대한금속학회지, 제 29권, 4호 (1991) 313
2. Diffraction data file, JCPDS card No. 23-1078
3. R.E. Loehman : J. Am. Ceram. Soc., 73, [3], (1990) 552