

Zr계 비정질 삽입재를 이용한 Ti-Cu Brazing

Brazing of Ti and Cu using the Zr-base amorphous filler metal

이정구, 이종극, 이민구, 이창규
한국원자력연구소 원자력나노소재응용Lab.

1. 서 론

Ti 합금이 항공우주산업, 원자력산업, 자동차산업, 파워플랜트산업 등의 첨단 분야에서 기본적인 구조재료로 사용됨에 따라 Ti 합금의 접합에 대한 관심이 증가되고 있으며 특히, Ti 합금의 여러가지 접합 방법 중에 접합 모재 사이에 삽입재를 위치시키고 열을 가하여 접합을 이루는 브레이징(brazing) 접합 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다¹⁾.

이러한 Ti 합금의 브레이징 접합에서는 접합 온도를 Ti 합금의 α - β 변태온도 이하로 낮추어 모재의 본래 미세조직 및 특성을 유지하는 것이 중요하다²⁾. 물론 접합 온도가 낮은 삽입재를 사용함에 따라 접합부의 특성 저하가 발생해서는 안 된다는 점도 동시에 고려되어야 한다. 최근에는 이러한 점을 고려하여 접합부의 특성을 유지하면서도 브레이징 접합 온도를 낮출 수 있는 비정질 삽입재를 이용한 Ti 합금 브레이징 접합에 대한 연구가 활발히 진행되고 있으며 이에 대한 여러가지 비정질 삽입재가 개발되고 있다³⁾. 그러나 현재까지의 비정질 삽입재를 이용한 Ti 합금 브레이징 접합 연구는 Ti 합금 사이의 동종 접합에 대한 연구만이 진행되어 왔으며 Ti 합금과 다른 합금간의 이종 브레이징 접합에 대한 연구는 진행되고 있지 않다. 대부분의 구조물에 이종 합금 사이의 연결부위가 필수적인 점을 고려하면 Ti 합금과 다른 합금간의 이종 브레이징 접합에 대한 연구는 Ti 합금의 사용이 증가함에 따라 그 필요성이 절실하다 할 수 있다.

본 연구에서는 위와 같은 점을 고려하여 Ti와 그 용융온도 등이 현저히 다른 Cu를 모델 금속으로 하여 Ti-Cu 사이의 이종 금속 브레이징 접합에 대한 연구를 진행하였으며 접합 온도에 따른 모재의 용해 및 접합부의 응고거동을 살펴보았다. 삽입재로는 Ti 및 Cu 원소를 함유한 비정질 합금 중 가장 낮은 용해온도를 보이는 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ (at.%) 조성(Vit-1)의 합금(용해온도 : 665~725 °C)을 사용하였다⁴⁾.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 모재는 상용 고순도 Ti(순도 : 99.5 %)와 Cu(순도 : 99.8 %)로 15 mm × 15 mm × 25 mm 크기의 사각봉 형태로 가공하여 접합실험에 사용하였다. 접합 전 시편은 접합 표면을 SiC 연마지를 사용하여 #2000번까지 연마한 후 아세톤으로 초음파 세척하여 사용하였다. Vit-1 합금 삽입재는 melt spinning법으로 약 60 μ m 두께의 리본으로 제조하여 사용하였다.

준비된 모재의 15 mm × 15 mm 면을 접합면으로 하여 Cu가 위에 위치하도록 하고 그 사이에 Vit-1 리본을 삽입하였으며 반사로에 장착한 후 접합 실험을 실시하였다. 접합은 접합시에 산화를 방지하기 위하여 5.0×10^{-5} torr의 고진공을 만든 후 초고순도 Ar을 분당 4리터의 양으로 주입하면서 실시하였으며 약 1.3 kg의 하중을 가해 주었다. 접합을 위하여 약 100 °C/min으로 승온한 후 각각 825 °C 및 790 °C에서 10분간 유지하였으며 유지 후 반사로의 전원을 차단하여 평균 50 °C/min의 속도로 냉각하였다.

접합된 시편은 접합 계면과 접합부 내의 미세조직을 관찰하기 위하여 접합면에 수직하게 절단하고 연마한 후, 중류수와 질산을 2:1로 혼합한 용액으로 화학에칭을 실시하여 주사전자현미경(SEM)으로 접합부 미세조직을 관찰하였다. 접합부 내의 성분 원소의 분석을 위하여 EDS 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 825 °C에서 10분 유지한 시편의 접합부 미세조직을 보여주는 SEM 사진이다. Fig. 1(a)에서 보는 것과 같이 접합부의 폭은 시편 전체에 걸쳐 대략 150~200 μ m로 접합시에 모재와 삽입재와의 확산반응을 통하여 모재의 용해(dissolution)가 일어나 접합부의 폭이 삽입재의 두께(약 60 μ m)에 비해 크게 증가한 것을 알 수 있다. Fig. 1(b)는 접합부 중심부의 미세조직을 보여주고 있으며 전형적인 응고조직을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. Table 1은 접합부 중심부의 EDS 성분 분석 결과를 보여주는 것으로 Cu 및 Ti 모재가 용해되어 원래의 삽입재 조성과는 크게 달라진 것을 알 수 있다. 전체적인 조성을 보면 Cu의 함량이 Ti의 함량보다 많은 것을 알 수 있으며

이를 통해 825 °C의 접합 온도에서는 Ti 모재 보다는 Cu 모재의 용해가 더욱 많이 일어나는 것을 알 수 있다. 또한 삽입재에 포함되어 있던 Zr 및 Ni가 거의 검출되지 않는 것을 알 수 있는데 이는 많은 양의 Cu 및 Ti 모재가 용해되어 접합부로 확산되었기 때문에 상대적으로 Zr 및 Ni의 함량 비율이 줄어들었기 때문이다. 또한 EDS 결과를 통하여 접합부 중심부는 Cu_2Ti 상과 Cu-rich 상으로 이루어진 것을 알 수 있으며 냉각시 액상으로부터 Cu_2Ti 상이 일차상으로 생성되고 남은 Cu-rich 액상이 응고되어 Fig. 1(b)와 같은 미세조직을 형성한 것을 예상할 수 있다. Fig. 1(c)와 (d)는 각각 Ti 모재와 접합부, Cu 모재와 접합부의 계면 부분의 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 1(c)에서 보는 것과 같이 Ti 모재와 접합부의 계면에는 여러층의 계면 반응물이 생성되어 있는 것을 알 수 있으며 그에 대한 EDS 결과를 보면 Ti 모재의 확산에 따라 접합부에서 Ti 모재로 감에 따라 Ti의 함량이 많은 상들이 생성되어 있는 것을 알 수 있다(Table 2). 즉, Ti 모재 방향으로 $\text{Cu}_3\text{Ti}_2(\text{Cu}_4\text{Ti}_3) \rightarrow \text{CuTi} \rightarrow \text{CuTi}_2$ 상들이 생성되어 있는 것을 알 수 있다. 이에 반해 Cu 모재와 접합부의 계면에는 Ti 모재와 접합부의 계면과는 달리 상대적으로 많은 양의 Cu 모재가 접합부로 용해 및 확산되어 Cu-rich 상만이 생성되어 있는 것을 알 수 있다(Fig. 1(d)와 Table 2).

Fig. 2는 790 °C에서 10분 유지한 시편의 접합부 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 2(a)에서 보듯이 접합부의 폭은 대략 60~80 μm 로 825 °C에서 10분 유지한 시편에 비하여 Cu 및 Ti 모재의 용해가 적게 일어난 것을 알 수 있다. 따라서 Table 3과 4의 EDS 성분 분석 결과에서 보는 것과 같이 삽입재에 포함되어 있던 Zr 및 Ni의 함량 비율이 825 °C에서 10분 유지한 시편에 비해 훨씬 높은 것을 알 수 있다. Fig. 2(b)와 Table 3은 각각 Ti 모재와 접합부의 계면 및 접합부 중심부의 미세조직과 그에 대한 EDS 성분 분석 결과를 보여주고 있다. 전체적인 조성을 살펴보면 790 °C의 접합 온도에서는 825 °C의 접합 온도에서와는 달리 Cu 모재보다는 Ti 모재의 용해 및 확산이 더 많이 일어난 것을 알 수 있다. Ti 모재와 접합부의 계면 부분에는 Zr을 함유한 Ti-rich 상(Fig. 2(b)의 B)과 CuTi_2 상(Fig. 2(b)의 C)이 생성된 것을 알 수 있으며 중심부에는 Ti, Zr, Cu 및 Ni를 모두 포함하는 공정조직(Fig. 2(b)의 D와 E)을 보여주고 있다. Fig. 2(c)와 Table 4는 각각 Cu 모재와 접합부의 계면에 대한 미세조직과 그에 대한 EDS 성분 분석 결과를 보여주고 있다. Fig. 2(c)에서 보는 것과

같이 계면에는 825 °C에서 10분 유지한 시편의 Ti 모재와 접합부의 계면과 비슷하게 여러층의 계면반응물이 생성된 것을 알 수 있다. 예상할 수 있듯이 Cu 모재로 감에 따라 Cu의 함량이 많은 상들이 생성되어 있는 것을 알 수 있다($\text{CuTi}_2 \rightarrow \text{CuTi} \rightarrow \text{Cu}_4\text{Ti}$). 특이할 점은 Fig. 2(c)의 c 부분과 같이 계면 부분에 Zr이 편석된 부분이 존재한다는 것이다. 이는 Cu에 대한 Zr의 용해도(solubility)가 거의 없기 때문에 Zr이 Cu 모재로 확산되지 못하고 계면에 편석되었다 판단되며, 이에 반해 Cu에 대한 Ti의 용해도는 비교적 크기 때문에 Ti의 경우는 Fig. 2(c)의 a 부분과 같이 Cu 모재까지 확산된 것을 알 수 있다⁵⁾.

이와 같이 두 시편의 미세조직 관찰 결과, 790 °C에서 10분 유지한 경우에는 Ti 모재가 Cu 모재보다 더 많이 용해되어 접합부로 확산되어 들어오는 반면, 825 °C에서 10분 유지한 경우에는 반대로 Cu 모재가 더 많이 용해 및 확산되는 것을 알 수 있다. 이러한 현상이 관찰되는 이유는 사용한 삽입재의 조성에 기인한다 할 수 있다. 본 연구에서 사용한 삽입재의 주요 구성 성분인 Zr은 Ti와는 완전 고용체를 형성하지만 위에서 설명한 것과 같이 Cu에 대한 Zr의 용해도는 거의 없다. 따라서 접합 초기에 삽입재가 용융되어 Zr-rich 액상을 형성하게 되면 Zr-rich 액상의 Zr과 Ti 모재간의 반응(확산)이 Zr과 Cu 모재간의 반응보다 활발히 진행되게 된다. 이와 같은 이유로 접합 초기에는 Ti 모재의 용해가 더 많이 일어나 접합부는 Ti-rich 액상을 형성하게 된다. 이렇게 접합부의 액상에 Ti의 양이 많아지게 되면 Cu에 대한 비교적 큰 용해도를 가지는 Ti가 Cu 모재와 반응하게 되어 Cu 모재의 용해가 촉진되게 된다. 이 때 접합부 액상의 Ti가 Cu 모재와 반응하여 Cu 모재에 고용되기 시작하면 Cu-Ti 상태도⁵⁾에서 보는 것과 같이 Cu의 용융 온도가 현저히 낮아지게 되며 이로 인해 Cu 모재의 용해는 급격히 촉진되게 된다. 따라서 접합이 진행될수록 접합부로 용해되어 들어오는 Cu 모재의 양이 급격히 증가하게 되어 접합부는 최종적으로 Cu-rich 액상을 형성하게 된다. 이러한 접합 진행에 따른 계면 반응의 변화는 일정한 접합 유지 시간(본 연구에서는 10분)에서의 접합 온도의 차이에 따라서도 나타나게 된다. 본 연구의 790 °C에서 10분 유지한 경우에는 반응 속도가 825 °C에서보다 느릴 것이며 따라서 접합부의 Zr-rich 액상과 Ti 모재와의 반응이 더 주도적으로 일어나 Fig. 2에서 보는 것과 같은 Ti-rich 미세조직을 형성하게 되었으며 이에 비해 반응속도가 빠른 825 °C에서 10분

유지한 경우에는 접합부의 Ti-rich 액상이 Cu 모재와도 반응하게 되어 Fig 1과 같은 Cu-rich 미세조직을 형성한 것을 예상할 수 있다.

4. 결 론

본 연구에서는 Zr계 비정질 삽입재를 이용하여 Ti-Cu 간의 이종 합금 브레이징 접합을 실행하였다. 790 °C에서 10분 유지한 시편의 경우에는 접합부가 Ti-rich 미세조직을 형성하였으며 825 °C에서 10분 유지한 시편의 경우에는 Cu-rich 미세조직을 형성하였다. 접합 초기(또는 낮은 접합 온도(790 °C))에는 삽입재가 녹은 Zr-rich 액상과 Ti 모재간의 반응이 주도적으로 일어나 접합부는 Ti-rich 액상을 형성하며 접합이 진행될수록(또는 높은 접합 온도(825 °C)) 접합부의 Ti-rich 액상과 Cu 모재와의 반응이 촉진되어 최종적으로 접합부는 Cu-rich 액상을 형성하는 것을 예상할 수 있었다. 이러한 계면 반응의 변화는 삽입재의 주요 성분인 Zr과 Ti 및 Cu 모재와의 반응성(또는 용해도)의 차이에서 기인한다 할 수 있다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 원자력중장기계획사업(원전기술혁신분야)의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다. 또한 Vit-1 리본을 제조하는데 도움을 준 포항공과대학교 신소재공학과 오윤석 군에게 감사의 마음을 전합니다.

참 고 문 헌

1. A. Shapiro and A. Rabinkin : *Welding J.* (2003), 36-43
2. T. Onzawa, A. Suzumura and M.W. Ko : *Welding J.* (1990), 462s-467s
3. A. Rabinkin, *et. al.* : *Scripta Metall. Mater.* 25 (1991), 399-404
4. A. Pecker and W.L. Johnson : *Appl. Phys. Lett.* 63 (1993), 2342-2344
5. T.B. Massalski : *Binary Alloy Phase Diagrams*(2nd Edition), ASM International

Table 1 EDS results of the mid-thickness region in the specimen brazed at 825 °C (Fig. 1(b))

at.%	Ti	Zr	Cu	Ni	Phase
A	32.2	0.6	66.1	1.1	Cu ₂ Ti
B	1.4		98.6		Cu-rich

Table 2 EDS results of the Ti/braze/Cu interfaces in the specimen brazed at 825 °C (Fig. 1(c) and (d))

at.%	Ti	Zr	Cu	Ni	Phase
A	39.4		60.0	0.6	Cu ₃ Ti ₂
B	43.6		56.4		Cu ₄ Ti ₃
C	49.4	0.9	49.3	0.4	CuTi

D	64.0	1.1	33.1	1.8	CuTi ₂
E	99.2	0.3	0.5		Ti
a	0.2		99.8		Cu
b	2.4		97.6		Cu-rich
c	3.2		96.8		Cu-rich
d	32.6		66.5	0.9	Cu ₂ Ti

Table 3 EDS results of the mid-thickness region and the Ti/braze interface in the specimen brazed at 790 °C (Fig. 2(b))

at.%	Ti	Zr	Cu	Ni	Phase
A	99.0	0.7	0.4		Ti
B	92.6	3.9	2.7	0.8	Ti-rich
C	61.9	5.8	30.3	2.0	CuTi ₂
D	41.4	27.7	24.2	6.7	
E	61.6	16.3	15.9	6.2	

Table 4 EDS results of the Cu/braze interface in the specimen brazed at 790 °C (Fig. 2(c))

at.%	Ti	Zr	Cu	Ni	Phase
a	0.9		99.1		Cu
b	19.5	0.9	79.6		Cu ₄ Ti
c	11.1	11.3	77.6		Cu ₄ (Ti,Zr)
d	48.4	2.1	48.7	0.8	CuTi
e	61.9	6.0	30.1	2.0	CuTi ₂

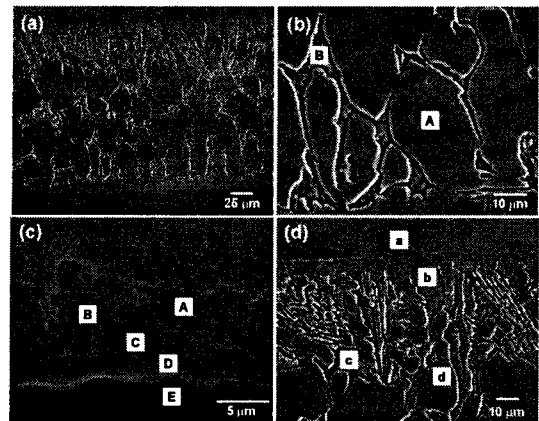


Fig. 1 SEM micrographs of the specimen brazed at 825 °C: (a) joint, (b) mid-thickness, (c) Ti/braze interface and (d) Cu/braze interface

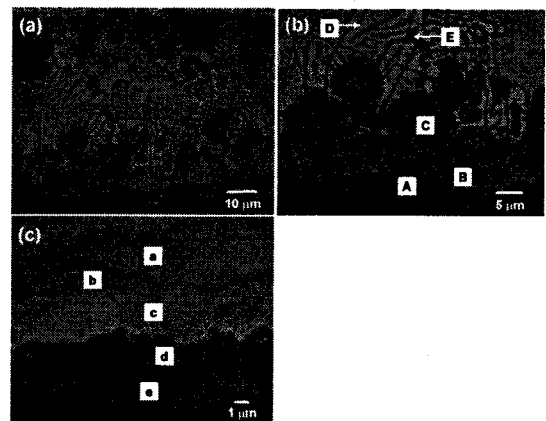


Fig. 2 SEM micrographs of the specimen brazed at 790 °C: (a) joint, (b) mid-thickness and Ti/braze interface and (c) Cu/braze interface