

研究論文

브레이징한 Ti/Cu 접합계면부의 미세조직 특성

김우열* · 정병호** · 이성렬***

A Characteristic of Microstructures in Bonding Interlayer of Brazed Titanium to Copper

W. Y. Kim*, B. H. Jung** and S. Y. Lee***

Key words : Vacuum Brazing(진공브레이징), Bonding Interlayer(접합계면층), Intermediate Phase(중간상), Layer Growth(층성장), Liquid Insert Metal Width(액상삽입금속폭), Eutectoid Decomposition Reaction(공석분해반응)

Abstract

To know the bonding phenomena of Ti/Cu brazed joint, a characteristic of microstructures in bonding interlayer of vacuum brazed pure Ti to Cu has been studied in the temperature range from 1088 to 1133K for various bonding times using Ag-28wt%Cu filler metal. Also intermediate phases formed in bonded interlayer and behavior of layer growth have been investigated. The obtained results in this study are as follows :

- 1) Liquid insert metal width at the each brazing temperature was proportional to the square root of brazing time, and it was considered that the liquid insert metal width was controlled by the diffusion rate process of primary α -Cu formed at the Ti side.
- 2) Intermediate phases formed near the Ti interface were β -Ti and intermetallic compounds TiCu, Ti_2Cu , Ti_3Cu , and TiCu.
- 3) β -Ti formed in Ti base metal during brazing transformed to lamellar structure, α -Ti + Ti_2Cu . The structure came from the eutectoid decomposition reaction in cooling. And the width of β -Ti layer was proportional to the square root of brazing time, and it was considered that the growth of β -Ti layer was controlled by interdiffusion rate process in β -Ti.
- 4) The layer growth of TiCu, Ti_2Cu , and Ti_3Cu , phases formed near the Ti interface was linearly proportional to the brazing time, and it was considered that the layer growth of these phases was controlled by the chemical reaction rate at the interface.

* 정회원, 부산공업대학교 생산가공공학과

** 정회원, 부산공업대학교 금속공학과

*** 비회원, 한국해양대학교 재료공학과

1. 서 론

Ti 및 Ti합금은 내열성, 내식성이 우수하고 비강도가 높아 항공, 우주나 해양관계 또는 화학공업 등에 많이 사용하고 있으며, 이들의 접합에도 아아크 용접이나, 전자비임 용접등의 용융접합, 압접, 확산접합, 브레이징(brazing)등이 실시되고 있고 용접성도 양호한 편이다¹⁾. 접합방법중 브레이징법은 모재가 녹지않고 큰 변형없이 넓은 면적의 접합이 가능하고, 또 이종재료의 접합이 가능하므로 복잡하고 정밀한 구조, 경량화를 위한 중공구조의 접합에도 적합할 뿐 아니라 경제성에 있어서도 Ti의 접합방법으로 높은 관심을 끌고 있다²⁾. 그런데 Ti는 활성금속이라 거의 모든 금속과 고용체나 금속간화합물을 형성하므로, 브레이징에 의한 접합은 젖음성(wettability)이 좋다고 건전한 이음이 얻어지는 것은 아니다. 이것은 접합시 계면에 반응상으로써 단단하고 취약한 금속간화합물이 형성되어 충분한 강도가 얻어지지 않는 경우가 많기 때문이다³⁾. 따라서 Ti 브레이징시는 계면에 형성된 화합물의 제거가 중요하다. 이를 위해 접합성이 우수한 확산접합이 많이 이용되고 있지만 접합표면의 처리 및 접합에 장시간이 소요되는 등 경제성이 결핍되어 낮은 온도에서 접합이 가능한 브레이징 기술이 더 관심을 끌고 있는데, 특히 진공 브레이징(vacuum brazing)법⁴⁻⁵⁾은 활성금속인 Ti의 접합에 대해 많은 장점을 가지므로 우수한 접합이 이루어 진다고 볼 수 있다. 한편 Ti 및 Ti합금은 사용 형태로 보면 단일재로 사용되는 경우도 있지만 다른 재료와 복합시켜 사용하는 경우도 많은데, 특히 용융용접이 곤란한 구조용 재료로 사용될 경우에는 이종재료와의 접합기술이 매우 중요하다. 최근까지 브레이징을 이용한 Ti와 이종재의 접합은 주로 Ti/Al,⁷⁾ Ti/Stainless steel,⁸⁾ Ti/Carbon steel⁹⁾ 등에 관한 것으로 철계가 많고 비철계는 많지 않다. 따라서 내식성이 우수한 Ti합금과 열전도성이 양호한 Cu합금의 접합기술이 적용되는 해수용 열교환기등의 제작에 있어서 브레이징에 의한 접합현상을 파악하는 것이 중요하므로 본 연구에서는 이에 대한 기초적 연구로써 순Ti와 순Cu를 모재로 하고 접합성이 우수한 Ag-Cu 공정합금을 삽입금속(insert metal)으로 사용하여 진공 분위기에서 브레이징을 실시, 접합조건에 따른 접합층의 미세

조직 변화와 생성되는 중간상의 종류를 조사하였고, 또 생성상의 층 성장에 미치는 브레이징 시간 및 온도의 영향을 조사하여 각 중간상들의 층 성장 특징도 규명하였다. 더구나 삽입금속과 모재와의 계면에서는 물질이동과 화학적 변화에 의하여 액상의 삽입금속층도 브레이징 온도 및 시간에 따라 변화하므로 이의 영향도 아울러 조사하여, 그 특징들을 Ti/Cu 고상확산접합¹⁰⁾의 경우와 비교하였다.

2. 실험방법

2.1 사용재료

실험에 사용된 모재는 순도 99.5wt% 이상의 공업용 순Ti 봉재와 순도 99.9wt% 이상의 전기동봉을 사용하였다. Ti는 직경 10 mm, Cu는 직경 12 mm로 기계 가공후 각각 길이 10 mm로 절단한 원반형 시험편을 사포로 1500번까지 연마 후 초음파 세척하여 접합실험에 사용하였다. 사용된 삽입금속은 직경 1 mm의 Ag-28wt%Cu(Ag-39.8at%Cu)의 공정형합금(BAg-8종)을 사용하였다. 또 접합시 초기 액상폭을 일정하게 유지하기 위해 직경 100 μ m의 텅스텐 spacer를 주로 사용하였다.

2.2 접합방법 및 접합조건

접합시편의 조립은 Ti를 상부, Cu를 하부에 두고 텅스텐 spacer를 시편위에 120°의 각도로 3군데 위치시켰으며, 삽입금속은 링(ring)형태로 Ti와 Cu를 맞댄 경계부분에 걸쳐 놓았다. 조립된 시편은 지그(jig)를 제작, 고정시킨 후 고온관상로에 설치하고 약 3×10^{-2} Pa의 진공도를 유지시켰다. 접합온도는 삽입금속의 액상선보다 약 35K 높은 1088 K를 기준으로 하여 이보다 약간 높은 1113K 및 1133K의 3가지 온도로 하였고, 접합 유지시간은 각각의 접합온도에서 0.6ks, 1.8ks, 3.6ks동안 유지하는 조건으로 하였으며, 진공 분위기에서 로딩시켰다. 또 접합부에 생성되는 중간상의 층 성장 영향을 명확하게 하기 위해 각 접합온도에서 5.4ks까지도 유지시켰다.

2.3 접합부의 조직분석 및 경도시험

접합된 시편은 접합면에 직각 방향으로 정밀 절

단하였다. 절단면은 $0.05\ \mu\text{m}$ 의 알루미나를 사용, 연마 후 초음파 세척하고 무부식 상태에서 광학현미경과 SEM을 사용하여 접합조건에 따른 접합부의 미세조직과 액상폭을 조사하였으며, 면분석도 실시하였다. 한편 접합계면에 생성된 중간상의 분석은 EPMA를 이용, Ti, Cu, Ag 성분의 농도를 측정하였고 보다 확실한 상의 해석을 위해 CuK α 를 이용한 XRD 분석도 실시하였다. 이때 접합면의 평행방향으로 미세연삭 시키면서 노출된 면을 XRD로 상 분석후 다시 미세연삭 및 XRD 분석을 반복, Ti와 삽입금속 계면부근에 형성된 중간상들의 종류를 조사하였다. 경도시험은 미소경도기를 이용, 하중 50g, 시간 15sec의 조건에서 접합부에 생성된 반응상 및 중간상들의 경도를 측정하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 접합부의 미세조직 변화

Photo.1은 본 연구의 접합온도중 가장 낮은 1088K에서 각각 0.6ks, 1.8ks, 3.6ks동안 접합한 접합부의 조직이며, Photo.2는 1113K에서 1.8ks동안 접합한 경우의 SEM 조직과 면분석 결과를 대표적으로 나타내었다.

Photo.1에서와 같이 Ti측은 중간상들이 생성되어 있으며, 시간 경과에 따라 그 폭이 증가되는 경향을 보이고 있다. 또 이러한 중간상들을 덮고 있는 피상의 상은 접합시 형성된 초정 α -Cu(Cu-rich)상이며, 시간 경과에 따라 많이 생성되어 커진 것을 알 수 있으며, 이에 따라 액상 삽입금속층의 폭(액상폭)도 증가되어 있다. 액상 삽입금속층의 Ag-Cu공정상들은 접합시간에 관계없이 미세한 형태로 나타나 있는데, 면분석 결과에서 알 수 있듯이 회계 보이는 것은 Ag 고용체상이고, 검게 보이는 반점상은 Cu 고용체상이다. 이러한 공정상들은 접합시 모세관 현상에 의해 Cu모제의 임계 및 이의 부근에 침투되어 에로전(erosion)현상을 나타내고 있고, 접합 시간 증가시 국부적으로 심화된 모양을 보이고 있다. 이러한 현상들은 접합온도가 더 높은 1113K 및 1133K 또는 $50\ \mu\text{m}$ 의 spacer를 사용한 경우도 동일한 경향으로 나타남이 확인되었다.

한편 Photo.2의 면분석 결과에서와 같이 Ti농도는 순Ti측에서 액상측으로 갈수록 감소하고 상대

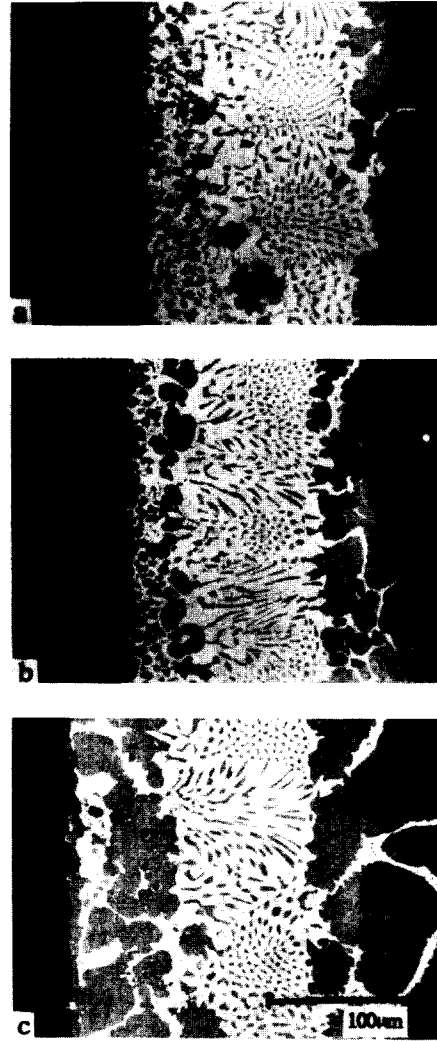


Photo. 1 Optical microstructure of Ti/Cu joint brazed at 1088K
[brazing time : a) 0.6ks b) 1.8ks c) 3.6ks]

적으로 Cu농도는 증가되어 있어 Ti측에는 주로 Ti-Cu계의 중간상들이 생성된 것을 알 수 있다. 이러한 중간상들을 Ti-Cu계로 볼 수 있는 것은 Ag-Cu-Ti 3원계 상태도¹³⁾상에서 알 수 있듯이 β -Ti 고용체를 제외한 Ti-Cu계 화합물들은 Ag의 고용도가 매우 적은 것으로 나타나 있고, 동일온도에서 액상중의 확산은 고상중의 확산보다 고속확산이어서 Ti모재측 부근의 화학적 평형을 유지하기 위해 액상중의 여분의 Ag 원자들도 면분석에서와 같이 Ti

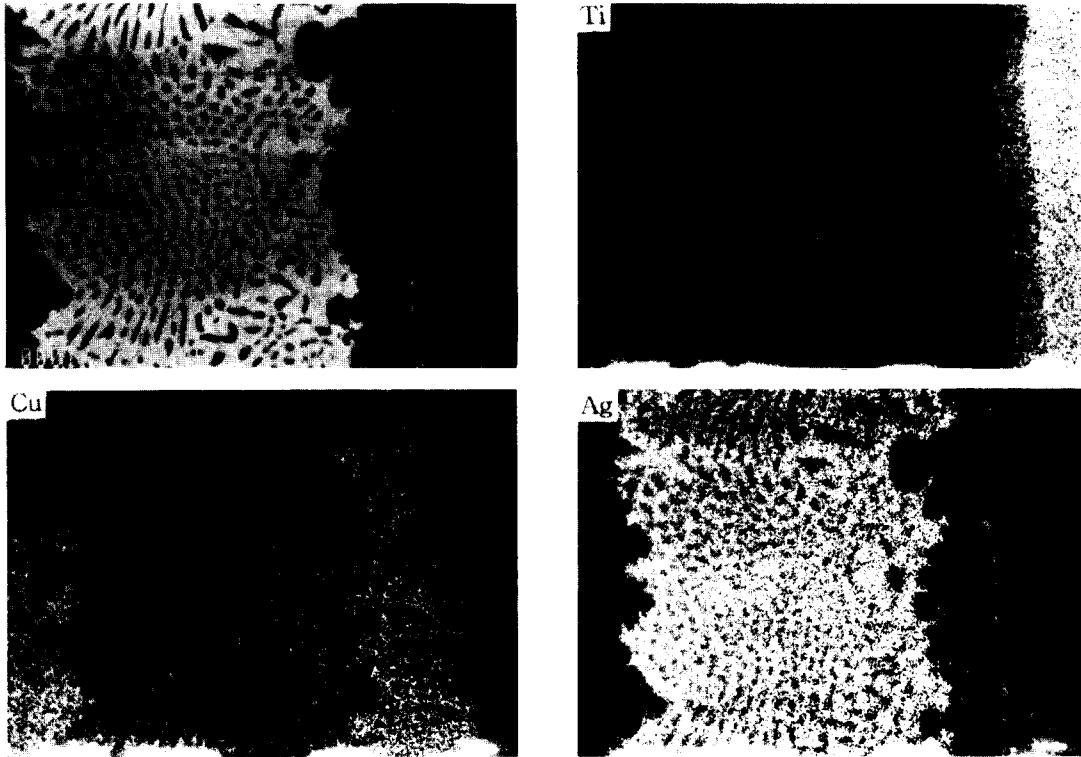


Photo. 2 SEM microstructure and X-ray image pattern for Ti, Cu, Ag in Ti/Cu joint brazed at 1113K for 1.8ks

측으로 이동하지만 대부분의 Ag 원자는 주로 Cu 측과 인접하는 액상중에 이동한 것으로 보아지고, 또 α-Ti중의 Cu원자 확산계수가 Ag 원자의 확산계수보다 훨씬 더 크기 때문¹³⁾으로 생각된다.

또한 면분석에서도 같이 Cu농도 분포가 Cu모재 측 보다 Ti측과 인접하는 영역에서 액상중의 Cu 농도가 높은 것은 접합시 액상의 농도가 Ti측과 평형을 이루면서 존재하는 경향이 있기 때문이다.

즉 Ag-Cu-Ti 3원계 상태도¹⁴⁾와 Ti-Cu계 및 Ag-Cu계의 2원계 상태도¹⁵⁾를 참고로 하여 액상과 가장 인접한 TiCu₂ 화합물(3.2.1절 참조)과 평형을 이루는 액상의 농도를 추정해보면 면분석에서도 Ti 농도가 매우 적게 나타나고 있어 접합시 액상의 농도는 Ag-Cu 2원계로 취급해도 무방하며 이에 따라 본래의 삼입금속중의 Cu농도인 39.8at%보다 Cu가 부화되어야 하기 때문으로 생각된다. 물론 Cu측의 α-Cu와 인접하는 Ag-39.8at%Cu 삼입금속의 액상농도도 α-Cu와 평형농도를 유지하려 할 것이므로 Ag-Cu상태도상의 Cu측 액상선에서 나타내는 포화 Cu 농도가 되기 위해 Cu모재측으

로 부터 Cu가 공급되어야 한다. 따라서 Cu모재에서 Cu원자가 Ag-Cu 액상중으로 용출하게 됨에 따라 Ag-Cu 액상 금속중의 Cu농도는 증가하며, 액상 삼입금속중의 폭도 Cu모재의 용융에 따라 Photo.1에서와 같이 시간 경과에 따라 증가된다고 생각된다.

이상과 같은 액상금속중의 조직변화에 따른 특성을 기초로 하여, 접합조건에 따른 액상 삼입금속중의 두께(액상폭) 변화를 알아보는 것은 본 연구에서 중요하므로 Fig.1에 각 접합온도에서 시간 변화에 따른 액상폭의 변화를 나타내었다.

Fig.1에서와 같이 액상폭은 접합시간의 제곱근에 비례하여 증가하고 있으므로 Fick의 법칙을 이용, 확산유입에 의해 상이 증가할 경우 상 길이 증가 속도식으로 표시해 보면 식(1)과 같다.

$$(X^* - X_0)^2 = K' \cdot t \dots\dots\dots (1)$$

여기서 X*은 시간 t에서의 액상 금속중의 두께, X₀'은 초기 상태의 액상 금속중의 두께, K'은 액상

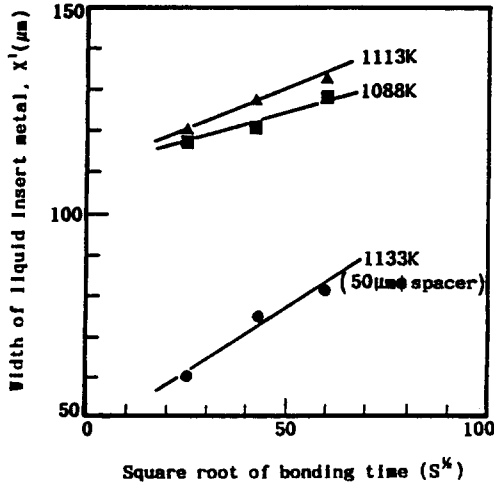


Fig. 1 Relation between width of liquid insert metal and bonding time

폭의 시간 변화를 나타내는 속도상수이다. 따라서 본 연구의 액상폭 변화는 일반적으로 액상/고상 계면에서 액상금속에 의한 고체금속의 용융현상을 설명하는 Nernst-Brunner¹⁰⁾ 식에서 알 수 있듯이 모재의 용융이 시간에 따라 지수적으로 증가되는 것과는 차이가 있다. 즉 접합 초기단계에서만 용융반응이 일어나서 Ag-Cu 상태도상의 Cu측 액상선의 포화농도에 도달하는 것으로 판단될 수 있을 뿐 실제 실험 결과에서는 0.6ks 이상의 접합 과정에서 식(1)과 같이 표시되므로 본 연구의 액상폭 변화는 확산율속에 의한 것으로 볼 수 있다.

Fig.2는 각 접합온도에서 액상삽입금속층의 두께 변화에 대한 시간 의존성을 나타내는 속도상수 K'을 구해 Arrhenius plot한 것이다. Fig.2의 직선성으로부터 액상 금속층의 성장을 위한 활성화에너지를 구해보면 약 353kJ·mol⁻¹이 된다. 따라서 접합시간 변화에 따른 액상 금속층의 성장을 위한 활성화에너지 값으로부터 액상 삽입금속층의 두께 변화에 대한 확산율속을 좀 더 설명할 필요가 있다. 먼저 접합의 초기 단계에서 모재의 용융에 의해 액상이 포화 농도에 도달했다고 가정하면 Photo.3에 나타난 바와 같이 TiCu₄층에 접하는 액상삽입금속의 영역에는 α-Cu가 주로 정출되고 있어 α-Cu를 포함한 액상삽입금속층의 두께(액상폭)는 Photo.1에서와 같이 α-Cu의 정출량에 따라 변화됨을 알 수 있는데 Ag-Cu-Ti 3원계 상태도에¹¹⁾

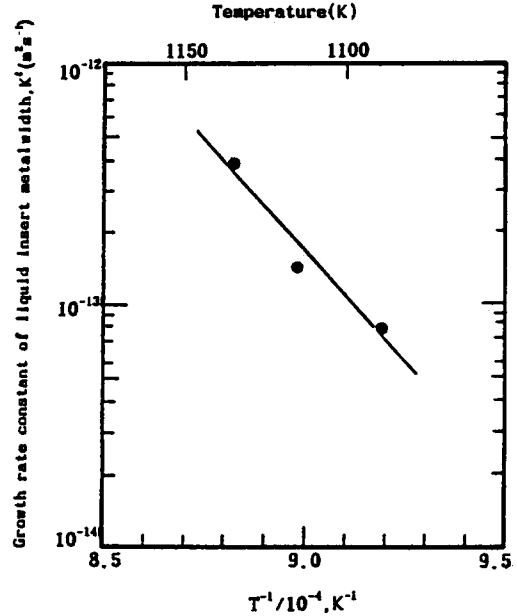


Fig. 2 Arrhenius plot for the growth rate constant of liquid insert metal width, K', against 1/T

의해 인접상 사이의 평형관계를 검토해 보면 정출되는 α-Cu의 농도분포는 다음과 같다. 즉 TiCu₄상으로부터 멀어질수록 α-Cu중의 Ti농도는 감소하고 Ag 농도가 증가하는 α-Cu로 구성되는데 이러한 경향은 Photo.2의 각 성분에 대한 면분석 결과에서도 알 수 있다. 더우기 TiCu₄측에 정출된 α-Cu를 포함한 액상삽입금속층의 성장에 미치는 접합온도의 영향은 α-Cu의 정출에 관계되므로 α-Cu의 상호확산계수 및 고용도에도 의존한다. 따라서 좁은 농도범위를 갖는 α-Cu중의 확산계수는 순Cu중의 Ag 또는 Ti의 불순물 확산계수로 대체하여 취급하여도 무방하다고 할 수 있는데 순 Cu중의 Ti확산계수는¹⁵⁾ 순Cu중의 Ag 확산계수¹⁶⁾보다 작으므로 α-Cu의 성장은 Cu-Ti 2원계 α-Cu의 확산율속 과정으로 가정할 수 있다. 한편 순Cu중의 Ti 확산을 위한 활성화에너지는 197kJ·mol⁻¹¹⁵⁾이고 또 Cu-Ti 2원계 상태도를 이용, α-Cu의 고용한 증가를 위한 활성화에너지를 구해보면 약 68kJ·mol⁻¹이므로 이들 값을 확산율속에 의한 중간상 성장에 있어서 중간상의 조성범위를 고려한 Funamizu와 Watanabe¹⁹⁾식에 적용해 보면 α-Cu의 층성장을 위한 활성화에너지가 약 265kJ·mol⁻¹이 되므로, 본 연구

에서 나타난 액상금속층의 성장을 위한 활성화에
 에너지값 약 $353\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 과 비교해볼때 약 75%정도
 일치하고 있다. 따라서 α -Cu층을 포함한 액상쪽의
 변화는 α -Cu층의 상호확산에 의한 율속과정이라
 고 볼 수 있다.

3.2 중간상 형성

3.2.1 중간상의 해석

Photo.3은 Ti측 계면에 생성된 중간상들을 조사
 하기 위해 대표적으로 1113K에서 3.6ks동안 접합
 시킨 경우의 Ti측 계면조직을 SEM으로 나타낸 것
 이며, Photo.내의 번호는 각 중간상들의 영역을 표
 시한 것이다.

이들 영역들은 EPMA로 성분의 농도를 분석, 그
 조성비로부터 중간상들을 해석하였는데, Photo.내
 의 영역 2는 α -Ti + Ti_2Cu 의 공석조직상, 영역 3은
 Ti_2Cu 상, 영역 4는 TiCu 상, 영역 5는 Ti_3Cu_4 상, 영
 역 6은 TiCu_4 상, 영역 7은 Cu-rich상으로 접합시 형
 성된 α -Cu 고용체상으로 확인 되었다. 이러한 중
 간상들은 XRD 분석에서도 잘 나타났는데, Fig.3은
 이의 결과로써 1133K에서 3.6ks동안 접합시킨 경
 우를 대표적으로 나타내었다.

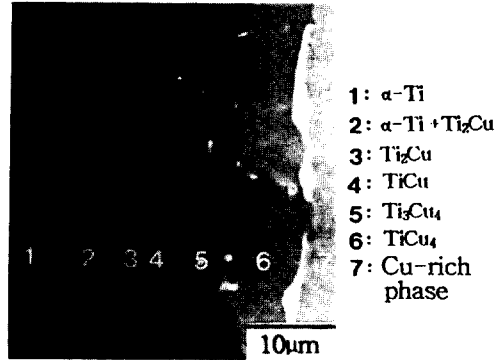


Photo. 3 SEM microstructure and the region of intermediate phases at the titanium side(brazing condition : 1113K×3.6ks)

또 이러한 영역 3, 4, 5, 6의 중간상들은 Ti/Cu
 고상반응확산계를 조사한 Taguchi¹⁰⁾등의 연구에서
 도 알 수 있듯이 조성폭의 편차가 약간 나타나는
 금속간화합물들이다. 한편 영역 2의 Cu농도는 접
 합온도에 따라 조성폭의 편차가 다소 인정되었는
 데, 이것은 Ti-Cu 상태도상에서 쉽게 알 수 있듯이
 접합온도 차이에 의한 Cu 포화농도의 차이로 설
 명될 수 있다.⁸⁾ 특히 영역 2는 Ti모재내에 형성되
 어 있고 Ti-Cu 상태도에서 알 수 있듯이 β -Ti의

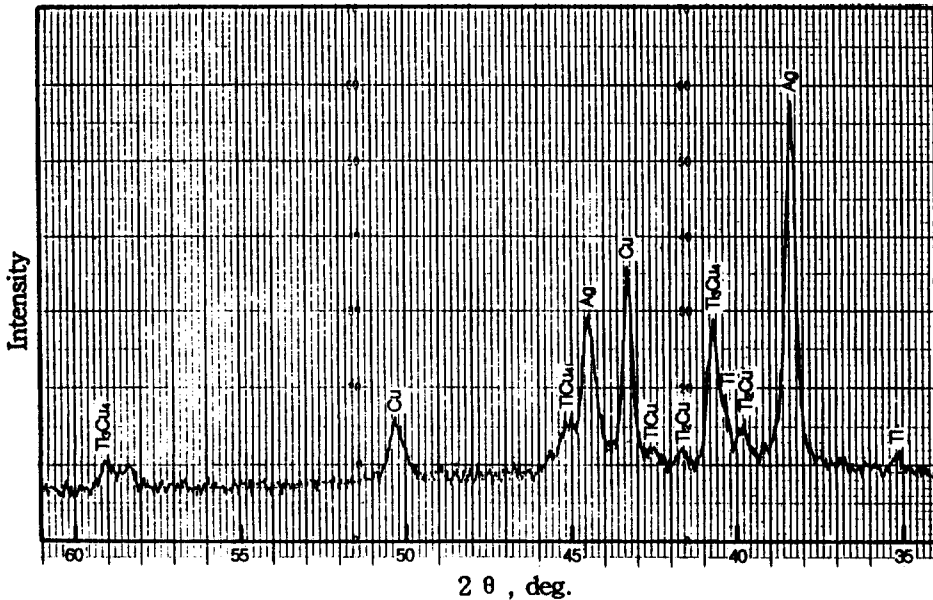


Fig. 3 X-ray diffraction lines from brazed interface of the Ti side (brazing condition : 1133K×3.6ks)

영역에서 접합되어 냉각 과정에서 $\beta\text{-Ti} \rightarrow \alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$ 의 공석분해 반응에 의해 생성된 상이다. 이 상은 접합온도가 낮은 1088K에서는 3.6ks의 시간에서도 생성되지 않았는데, 이것은 접합온도가 낮으면 $\beta\text{-Ti}$ 의 조성폭이 좁아 그 생성이 어렵다고 보아지며, 또 냉각 과정에서 분해되지 않고 실온에서는 준안정 $\beta\text{-Ti}$ 로 존재하기 때문으로 생각된다. 또한 이 상은 영역 2에서와 같이 층상을 이루는 전형적인 공석분해물^{8, 10)}로 나타나고 있으며, Cu가 Ti 모재내에도 확산 유입된다는 것을 시사하고 있다. 즉 실온에서는 $\alpha\text{-Ti}$ 내의 Cu 용해도가 무시가능하므로 공석분해 반응은 접합 후 냉각시 발생하게 되며, 이 상의 형성은 삽입금속 뿐만 아니라 모재금속에도 관계된다는 것을 알 수 있다. 한편 Ti-Cu 상태도상에는 본 연구에서 나타난 중간상 이외에도 2개의 상이 더 존재하는데, 이중 TiCu_2 상은 1143K 이상의 고온에서 나타나는 상이고, 또 Ti_2Cu_3 은 Taguchi¹⁰⁾에 의하면 1133K×86.4ks의 조건에서도 약 2.5 μm 정도 나타나고 있어 이 상이 존재하기 위해서는 상당한 잠복기간이 필요함을 알 수 있다. 따라서 이러한 상들은 본 연구의 접합조건에서는 나타나기 어려운 상이라고 판단된다.

그외 예상되는 중간상으로 TiAg계 금속간화합물¹⁰⁾이 있는데, 본 연구에서는 나타나지 않았다. 이것은 전술한 면분석 결과나 상호확산계수¹⁰⁻¹²⁾에서 알 수 있듯이 Ti중의 Ag 확산보다 Cu 원자의 확산이 훨씬 더 빠르고 또 Ti층에 Ag가 첨가되면 Ti의 활동도계수가 증가¹⁰⁾되어 Ti의 등 Activity 경로를 Ti-Cu측으로 이동시켜 Ti-Ag계 화합물 보다 Ti-Cu계 화합물이 보다 용이하게 형성되기 때문으로 생각된다. 한편 본 연구에서 나타난 공석상의 평균 경도는 빅커스 경도값(Hv)으로 약 220~240이었고 중간상 Ti_2Cu 는 약 280~290, 그외 중간상들은 약 320~330정도의 값을 나타내었는데 이들 값들은 Ti/Cu 고상확산접합에서 보여준 동일 금속간화합물들의 경도값¹⁰⁾과 비교해 볼때 더 낮은 값을 나타내고 있어 본 연구에서 나타난 중간상들이 더 연질임을 알 수 있다. 이것은 장시간의 Ti/Cu 고상확산접합에 비해 본 연구의 접합이 단시간이어서 Ti층으로의 산소 유입효과가 적었기 때문으로 생각된다.

3.2.2 Ti 모재측 중간상의 층성장

일정한 온도의 반응확산에 의하여 형성되는 중간상의 층길이에 미치는 시간 의존성은 일반적으로 다음 식(2)와 같다.¹⁰⁾

$$X^n = K \cdot t \dots\dots\dots (2)$$

여기서 X는 시간 t에 있어서 중간상의 층길이이며, K는 반응속도 상수이고, 지수 n은 성장기구의 종류에 의해 결정된다. 즉 n=2인 경우, 중간상은 확산율속에 의해 성장 되지만 n≠2인 경우도 가끔 나타난다. 특히 n=1인 경우는 일반적으로 계면반응에 의해 중간상이 형성되는 것으로 알려져 있다.¹⁰⁾ 먼저 $\beta\text{-Ti}$ 의 층성장은 $\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$ 의 공석상에 대한 것으로 1113K×1.8ks의 접합조건에서 약 2 μm 에 불과하고 1.8ks 이하의 접합 시간에서는 측정이 불가능할 정도였다. 따라서 접합온도 1113K, 1133K에 있어서 $\beta\text{-Ti}$ 의 층성장에 대한 시간 의존성을 조사해 보면 Fig.4에 나타내는 바와같이 접합시간의 제곱근에 비례하고 있다. 즉 $\beta\text{-Ti}$ 의 층성장은 확산율속기구임을 의미한다.

Fig.4에서 기울기의 제곱이 각 접합온도에 있어서 $\beta\text{-Ti}$ 층성장에 대한 속도상수 K_p 이고 이 K_p 를 Arrhenius plot하면 Fig.5로 나타나는데 직선성을 보이고 있다. 따라서 Fig.5의 기울기로 부터 $\beta\text{-Ti}$ 의 층성장을 위한 활성화에너지 Q_p 값을 구해보면 약 848kJ·mol⁻¹이 된다. 이 Q_p 값은 이론적으로 확

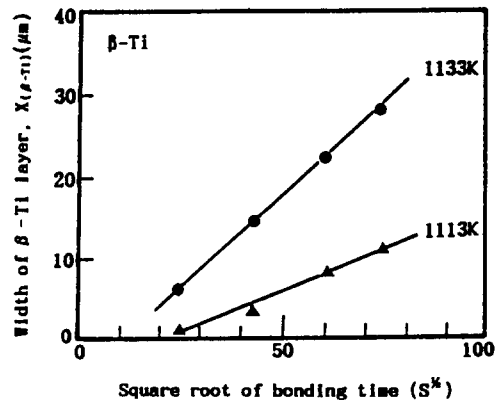


Fig. 4 Relation between width of $\beta\text{-Ti}$ layer and bonding time

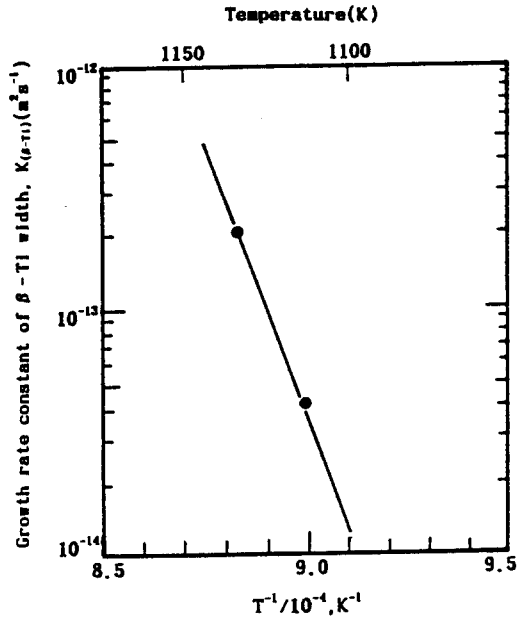
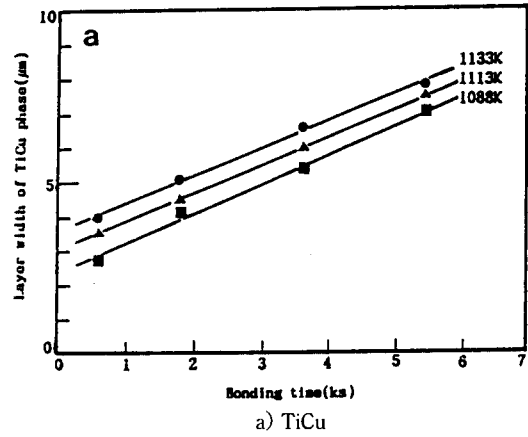


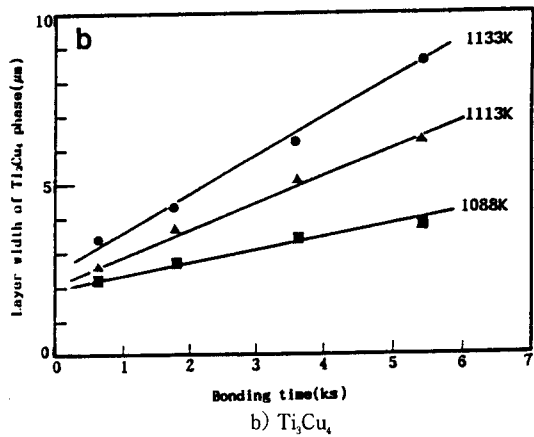
Fig. 5 Arrhenius plot for the growth rate constant of β -Ti width, $K_{(\beta-Ti)}$, against $1/T$

산율속에 의한 중간상의 층성장에 대한 시간 의존성을 나타낸 Funamizu²⁹⁾ 등의 식을 이용하면 실험치보다 작은 값이 예상되는데 이것은 본 실험의 β -Ti층이 Ag가 소량 함유될 수 있는 Ti-Cu의 β 상이기 때문으로 생각된다. 그러나 실험결과에서와 같이 Ti 모재내에 생성된 중간상 β -Ti층은 시간의 제곱근에 비례하고 있으므로 Ti/Cu 고상 확산접합의 경우와 같이 확산율속에 의한 성장기구임을 알 수 있다. Ti_2Cu 층은 Photo.3에서 알 수 있듯이 β -Ti와 $TiCu$ 층 사이에 존재하고 있으며, 정확한 측정이 어려울 정도의 미세폭을 가진 층으로 되어 있어 Ti_2Cu 층에 관한 층성장속도관계의 조사는 생략하였다. Fig.6의 (a), (b), (c)는 각 접합온도에 있어서 $TiCu$ 층, Ti_2Cu 층, $TiCu_2$ 층의 층 성장에 대한 접합시간 의존성을 각각 나타낸다. 여기서 알 수 있듯이 이들 상들의 층길이는 모두 접합시간에 직선적으로 비례하여 증가함을 나타내므로 층 성장은 계면반응에 의해 유효됨을 알 수 있다. 즉 어떤 상으로부터 원자가 상의 계면을 통하여 열적 활성화에 의해 단거리 이동하고 화학반응이 일어나서 인접한 다른 상으로 형성됨을 의미한다.

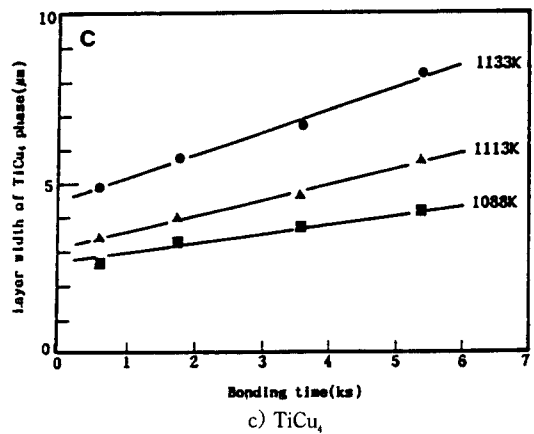
이 경우 상의 성장속도상수, 즉 반응속도상수 $K^{20)}$ 는 다음 식(3)과 같이 표시된다.



a) TiCu



b) Ti_2Cu



c) $TiCu_2$

Fig. 6 Relation between layer width of each phases and bonding time

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) [1 - \exp(-\Delta G/RT)] \dots\dots (3)$$

여기서 K_0 는 상수, Q 는 상 형성을 위한 활성화 에너지, ΔG 는 이동 원자의 mol당 자유에너지 변화이다. 일반적으로 용점 이하의 낮은 온도에서는 $\Delta G \ll RT$ 이므로 식(3)은 다음과 같이 표시될 수 있다. 즉

$$K = K_0 \exp(-Q/RT) \dots\dots\dots (4)$$

따라서 Fig.6의 (a), (b), (C)에서 기울기로 부터 결정된 계면반응율속의 각 상에 대한 총성장 속도 상수를 Arrhenius plot하면 Fig.7로 나타낼 수 있다. 이에 따라 각 상에 대한 기울기로 부터 각각의 활성화에너지를 구하면 TiCu상의 총성장을 위한 활성화에너지 $Q_{k(TiCu)}$ 는 약 $-15\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이고, $Q_{k(Ti_2Cu)}$ 는 약 $266\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $Q_{k(TiCu_2)}$ 는 약 $105\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이 된다. 즉 활성화에너지 값의 비교로 부터 TiCu상의 총 성장에 미치는 온도 의존성은 거의 없음을 알 수 있고, 또 이러한 상들은 Ti-Cu 상태도¹³⁾에 의하면 중간상의 농도범위가 거의 없으므로 총성장을 위한 활성화에너지 값들은 순수한 계면반응속도의 온도 의존성을 나타내는 값이라고 볼 수 있다.

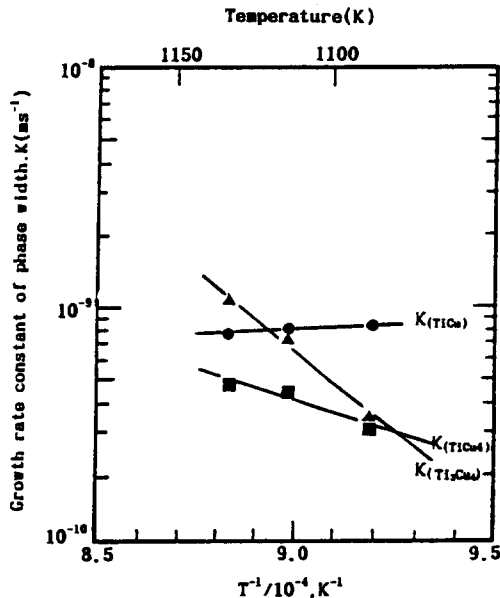


Fig. 7 Arrhenius plot for the growth rate constant of intermediate phase width, K, against 1/T

한편 Ti/Cu 고상반응확산계를 연구한 Taguchi²⁰⁾ 등의 결과에 의하면 장시간 반응확산에 의해 형성된 TiCu상, Ti_2Cu 상 및 $TiCu_2$ 상의 총길이가 확산 시간의 제곱근에 비례하는 확산율속에 의한 성장 기구임을 보고하고 있어 본 연구의 총성장 기구와는 다르게 나타나고 있다. 이것은 접합시 빠른 시간 내에 삼입금속이 액상박막으로 되는 브레이징 과정의 특성 때문으로 생각되며, 본 연구의 결과와 유사하게 접합시 형성되는 중간상들의 시간의존성이 직선성을 나타내는 경우도 있다. 예를 들면, Ti clad 강판의 접합시 나타나는 Fe_2Ti 상, $FeTi_3$ ²¹⁾, Al 액상박막을 이용한 Ti의 접합²²⁾ 및 Ti의 용융 Al도금시 나타나는 $TiAl_3$ 상의 총성장²³⁾은 본 연구와 같이 시간에 직선적으로 의존됨을 잘 나타내 주고 있다.

4. 결 론

Ag-28wt%Cu의 공정형 삼입금속을 사용한 순 Ti와 순 Cu의 진공 브레이징에 있어서 접합온도(1088K, 1113K, 1133K) 및 접합시간 변화에 따른 접합 계면부의 미세조직 변화와 형성된 중간상들을 조사, 접합현상을 규명하였으며, 또 중간상 층의 변화도 조사하여 이의 율속기구도 검토하였다. 본 연구에서 얻어진 결과를 요약하면 다음과 같다.

- 1) 각 접합온도에서 액상삼입금속층의 두께(액상폭)은 접합시간의 제곱근에 비례하였으며, 액상폭에 미치는 접합시간 및 온도의 영향에 대한 평가에서 Ti측에 형성된 초정 α -Cu의 확산율속이 액상폭의 변화를 지배하는 것으로 판단되었다.
- 2) Ti측 계면에 형성된 중간상은 β -Ti 및 Ti-Cu계 금속간화합물인 Ti_2Cu , TiCu, Ti_3Cu , $TiCu_2$ 상이었으며, 평형 상태도상의 Cu_2Ti , Cu_3Ti_2 상은 나타나지 않았다.
- 3) Ti 모재내에 형성된 β -Ti상의 총두께 변화는 접합시간의 제곱근에 비례하였으며, 그 성장기구는 β -Ti층의 상호확산에 의한 율속기구로 볼 수 있다. 또 접합 과정에서 형성된 β -Ti층은 냉각시 공석분해 되어 α -Ti + Ti_2Cu 의 총상조직으로 존재하였다.
- 4) Ti측 계면에 형성된 TiCu, Ti_2Cu 상 및 TiCu₂상의 총성장은 접합시간에 비례하는 직선성을 나타내었으며, 이들 상들의 총성장 기구는 계면반응에 의한 율속기구로 볼 수 있다.

참고 문헌

1. 渡邊健彦：チタン・チタン合金のろう付, 溶接技術, 7月號, (1992), P.78~86
2. 정재필, 강춘식의 2人：일본의 브레이징기술과 동향, 대한용접학회지, Vol.12, No.4, (1995), P. 50
3. 日本機械學會編：最新接合加工技術と その應用, 日刊工業, (1993), P.36~42
4. 沖田耕三, 中山英明：新材料のための接合技術, 續書店(1990), P.136~164
5. 加藤丈夫：眞空ろう付, 日本輕金屬鎔接構造協會(1991), P.112~119
6. 恩澤忠男：チタンのろう付, 溶接技術, 9月號(1986), P.24~32
7. 竹本正, 中村秀幸, 岡本郁男：アルミニウム ろうによる アルミニウム/チタン 継手の眞空ろう付, 輕金屬, Vol.36, No.9(1986), P.548~554
8. P.R.C. Camargo, R.E.Trevisan et al：Microstructural Characterization of Titanium to 304 Stainless Steel Brazed Joints, Welding Research Supplement, December(1993), P.537s~544s
9. 小溝裕一, 村山順一郎, 大谷泰夫：Tiと炭素鋼の接合性と界面反應, 鐵と鋼, Vol.74, No.9, (1988), P.1832~1838
10. Osamu Taguchi, Yoshiaki Iijima and Ken-ichi Hirano：Reaction Diffusion in the Cu-Ti system, J.Japan Inst. Metals, Vol.54, No.6, (1990), P.619~627
11. M.Paulasto and J.Kivilahti：Microstructural Study of Al_2O_3/Ti Joint Brazed with Different Ag-Cu Filler Metals, Ceramic Transaction, Vol.35, (1992), P.165~174
12. 田口收：I₃族金屬(Cu, Ag)と IV₃族金屬(Ti, Zr, Hf)との 反應擴散の 研究, 日本 東北大學博士學位論文, (1991), P.195
13. Thaddeus B. Massalski：Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, (1986), P.79, P.19
14. E.A.Moelwyn-Hughes：The Kinetics of Reaction in Solution, Clarren Press oxford, (1974), P.374
15. Y.Iijima, K.Hoshino and k.Hirano：Metall. Trans. A, 8(1977), p.997
16. S.j.Rothman and N.L.Peterson：Phys. Status Solidi, 35(1969), p.305
17. R.R.Wells：Microstructural Control of Thin-Film Diffusion-Brazed Titanium, Welding Research Supplement, January, (1976), P.20s~27s
18. S.W.Lan：Laminated Brazing Filler Metals for Titanium Assemblies, welding Journal, October, (1982), P.23~28
19. Y.Funamizu and K.Watanabe：TransJIM., Vol.13, (1972), P.278
20. M.E.Fine：Introduction to Phase Transformation in Condensed systems, Macmillan, New York (1964)
21. 黒澤文夫：壓延法で“製造した チタン クラット”鋼板の接合界面の析出相について, 日本金屬學會會報, Vol.29, No.7, (1990), P.519~526
22. Tadashi Takemoto, Ikuo Okamoto：Intermetallic Compound formed during Brazing of Titanium with Aluminium Filler Metals, Journal of Materials Science, Vol.23, (1988), P.1301~1308
23. J.Mackowiak and L.L.Shreir：Kinetics of the Interaction of Ti(s) with Al(l), Journal of the Less-Common Metals, Vol.15, (1968), P.341~346