

이종재의 브레이징 계면에서 주상 조직의 성장 기구

김정석 · 배종수* · 윤덕용**

호서대학교 재료화학공학부, *한국기계연구소 재료공정연구부

**한국과학기술원 재료공학과

Columnar Structural Growth in Molten Filler Metal during Brazing of Dissimilar Materials

Jeong Seog Kim, Jong-Soo Bae* and Duk-Yong Yoon**

Dept. of Materials and Chemical Engineering, Hoseo University, Asan, Chungnam 336-795,

*Dept. of Materials Processing, Korea Institute of Machinery and

Metals, ChangWon, Kyungnam 641-010, **Dept. of Materials Science and Engineering,

Korea Advanced Institute of Science and Technology, Taejeon 305-701

(Received October 31, 1997)

ABSTRACT Cu-brazed layer between the sintered-cam(Fe-5Cr-1Mo-0.5P-2.5C, wt%) and seamless steel-pipe(0.25-0.35C, 0.3-1.0 Mn, bal Fe, wt%) in the camshaft shows a columnar structure of γ -phase growing from the steel pipe. Liquid phase sintered 60Fe-40Cu alloys are carburized to simulate the brazing process giving rise to the columnar growth. Liquid film migrations and columnar growth of γ -grains are observed in the carburized regions. The γ -grains grow in the same direction as the C-diffusion. Fe-solubility in the liquid of carburized region is higher than in the uncarburized by about 0.3 at%. The columnar growth is driven by the gradient of the supersaturated Fe-solute in the liquid between two adjacent γ -grains.

1. 서 론

브레이징 접합층(filler metal) 내의 미세조직은 상대 접합재료의 종류와 조성에 따라 다양한 형태로 나타난다. 이같은 브레이징 현상에 대해서는 吉田 亨 등¹⁻⁴⁾이 체계적으로 수행한 바 있다. 이들의 연구에 의하면 브레이징 접합계면에서의 고상 정출(deposition)은 크게 판상(epitaxial plate)성장과 주상(columnar) 성장으로 분류된다. 판상(epitaxial plate) 성장은 Fe-Mo, Fe-W, Fe-Ni, Fe-Cr 등과 같은 이종재 접합에서 나타나고, Fe모재로부터 시작된다. 반면, 주상(columnar) 성장은 브레이징되는 두 상대 모재의 탄소(C) 성분이 다를 때 나타나는 것으로, 고탄소 모재로부터 주상정(columnar)이 성장하고, 저탄소 모재에서는 용해반응이 일어난다. 두 상대 모재의 탄소량이 동일할 때는 주상정(columnar) 성장이 발생하지 않는다. 브레이징 층 내에서 고상이 판상(epitaxial plate)

으로 정출하는 현상은 기존에 보고된 여러 연구를 통해 밝혀진 바 있다. 그러나 주상정(columnar)의 형성에 대해서는 명확한 원인이 밝혀져 있지 않다. 吉田 亨 등¹⁾은 주상정(columnar)형성의 원인이 용융 동합금(Cu-Fe)의 액상선(liquidus) 온도가 탄소량에 따라 증가하기 때문인 것으로 설명하였다. 본 연구에서는 먼저 소결 캠샤프트의 접합계면을 분석하여, 이 경우에도 브레이징 계면에서 주상정(columnar)이 형성되는지를 확인하였다. 액상소결된 Fe-Cu계합금에 대한 침탄실험을 통해 기존에 보고된 주상(columnar) 성장 기구에 대한 문제점을 고찰하였다.

본 연구에서 분석한 소결 캠샤프트는 1970년대 Toyota 자동차(주)⁵⁾에서 개발하기 시작한 것으로, 근래 국내 자동차 업계에서도 소결 캠샤프트의 개발에 성공하여 양산 체계를 갖추어 있다. 소결 캠샤프트는 중공(hollow)압출 강관에 소결캠, 저널 및 기어 등을 접합시켜 제조하는 것으로, 접합공정으로는 브레이

징(brazing), 마찰압접, 확산접합(diffusion bonding) 등이 사용된다.

2. 실험방법

Toyota Motor Co.의 1SU엔진에 적용된 바 있는 소결 캠샤프트를 절단하여 브레이징 계면에서 주상정 성장이 발생하는지를 확인하였다. 캠샤프트의 브레이징계면에서 관찰되는 주상정(columnar) 형성기구를 규명하기 위해 브레이징 과정을 모델화하여 실험하였다. 철과 동분말을 사용하여 (60~65)Fe-(35~40)Cu 조성(wt%)이 되게 혼합한 후 1130°C와 1230°C에서 4~40시간 동안 액상 소결한 후, 동일 온도에서 침탄하였다. 침탄은 2가지 방법을 사용하였다. 첫째는 액상소결 후 바로 로내 분위기를 CO+CO₂혼합가스로 바꾸어 침탄시켰다. 이때 유량은 CO가 100 cc/min, CO₂가 0.574 cc/min되게 공급하여, 탄소의 활동도(activity)가 0.3되게 하였다. 둘째는 BaCO₃와 흑연분말을 1:1로 혼합한 후 알루미늄 도가니 내에 액상 소결체와 함께 충전시켜 공기중에서 반응시켰다. 시료는 SiC 연마지, 1 μm Al₂O₃, 0.05 μm Al₂O₃의 순으로 연마한 후 5% nital용액으로 부식하였다. 광학현미경과 주사전자현미경으로 미세조직을 관찰하였고, WDS(wavelength dispersive spectroscopy)로 성분 분석을 하였다.

3. 결과 및 고찰

탄소함량이 서로 다른 소결캠(Fe-5Cr-1Mo-1.5Cu-0.5P-2.5C, wt%)과 압출강관 샤프트(JIS STKM 15C, 0.25~0.35C, 0.3~1.0 Mn, bal Fe)의 접합계면을 분석한 결과 단순한 확산접합과 브레이징 접합이 모두 관찰되었다. 그림 1은 브레이징 접합계면으로, 소결캠으로부터 주상(columnar) 성장이 관찰된다. 그림 1(b)에서 두 모재 간의 간격이 클수록 주상정의 성장이 억제됨을 알 수 있다.

주상정이 고탄소 재료인 소결캠(~2.5%C)으로부터 저탄소 재료인 압출강관(~0.3%C)쪽으로 성장해가는 것은 吉田 亨 등^{1,2)}의 실험결과와 일치한다. 이들은 주상정 성장원인으로 그림 2에 나타낸 바와 같이 액상동 합금(Cu-Fe)의 액상선(liquidus line)이 탄소성분 첨가에 따라 높아지기 때문으로 설명하였다. 즉, 탄

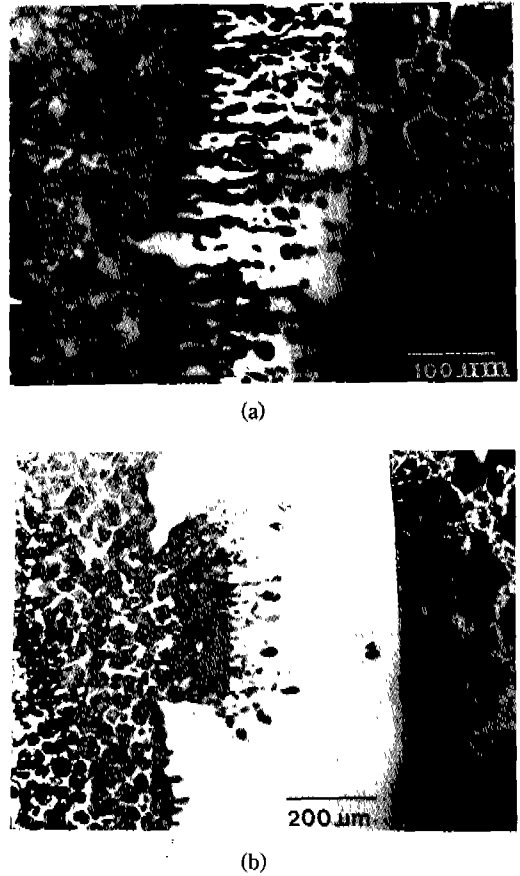


Fig. 1. Optical microstructure of a brazed joint in the sintered camshaft.

소 함량이 서로 상이한 두 모재가 액상동과 접하고 있을 때, 액상 내 Fe 평형용해도가 고탄소 계면에서

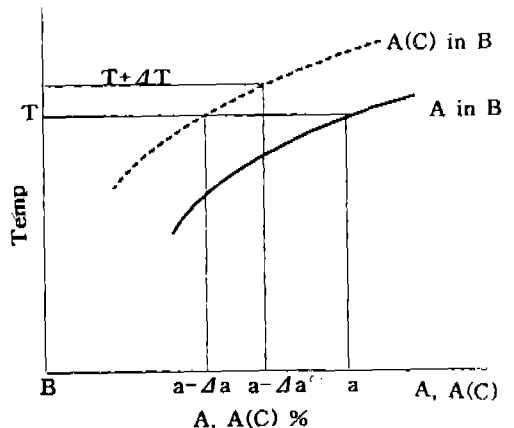


Fig. 2. The rise of liquidus line by carbon presence in the base metal (A(C)-B) from a binary system (A-B).

보다 저탄소 계면에서 더 크다고 가정하였다. 따라서 저탄소 계면에서는 용해반응이 일어나고, Fe원자가 고탄소 계면쪽으로 이동하여 조성적 과냉(constitutional supercooling)이 발생한다. 이 때 액상 동합금 (Cu-Fe)내에서의 탄소원자의 확산은 고려하지 않았다. 그러나 Fe-Cu-C상태도 연구에 관련된 문헌⁶⁻¹⁰⁾에 의하면 액상 내에도 탄소의 용해도가 있으며, 吉田 亨 등이 가정한 것과는 달리 Fe용해도는 탄소 함량에 따라 오히려 증가하는 것으로 보고되었다. Parameswaran등⁶⁾과 Maddocks 등⁷⁾에 의하면 Fe-Cu-C계에서 고상 γ 내에서 Cu와 C는 상호 활동도(activity)를 높여주기 때문에, 각 성분은 상대원소의 고용도를 감소시킨다. Fe가 주성분인 액상 L_1 에서도 Cu와 C는 각각의 상호 용해도를 감소시키는 것이 여러 실험결과로부터 확인된다. 그러나 Cu가 주성분인 L_2 액상에 대해서는 L_1 보다 실험적 자료가 적다. Maddocks 등이 50Fe-50Cu합금에서 탄소첨가에 따른 액상분리반응($L \rightarrow L_1+L_2$)을 연구한 결과에 의하면, 1172°C에서 L_2 내에는 95~98%의 Cu와 0.1 wt% 미만인 소량의 탄소 및 나머지 Fe로 구성되어 있고, C의 농도증가에 따라 Cu의 평형농도가 감소한다. 또한 Parameswaran등도 90Cu-10Fe에서 탄소의 활동도에 따라 용점(L_2) 형성온도를 측정한 결과 90Cu-10Fe 이원계 경우 용점이 1095°C이었으나, 탄소 활동도를 증가시킴에 따라 용점(solidus temperature)이 1088°C로 감소하였다.

이같은 연구보고들은 吉田 亨이 가정하였던 액상 동합금 내의 Fe-Cu-C간의 상호 용해도 관계와는 반대되는 것이다. 따라서, 본 연구에서는 브레이징 과정

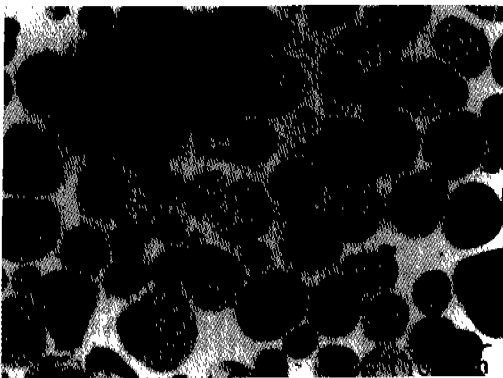


Fig. 3. Optical microstructure of liquid phase sintered 60Fe-40Cu alloy at 1130 °C for 40 hrs.

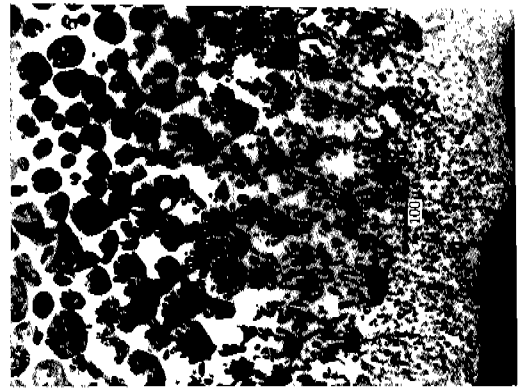
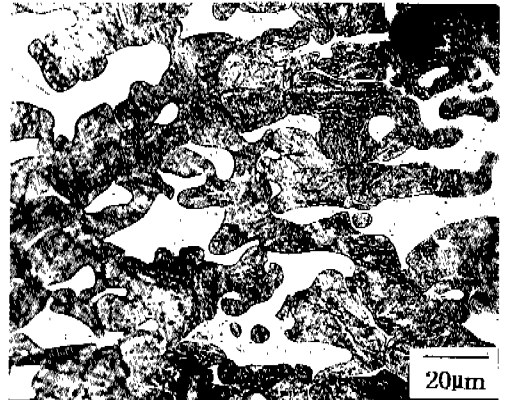
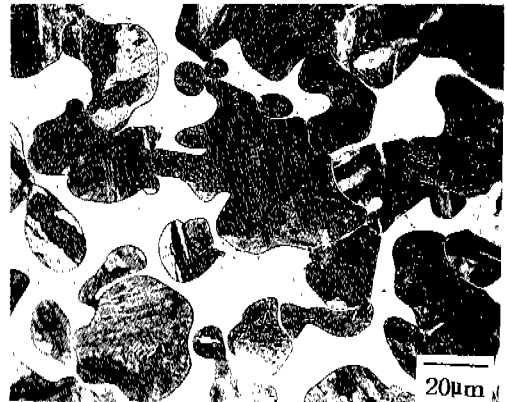


Fig. 4. Optical microstructure of the liquid phase sintered 60Fe-40Cu alloy carburized at 1130 °C for 30 min.



(a)



(b)

Fig. 5. Optical microstructure of 60Fe-40Cu alloy liquid phase sintered at 1230 °C for 4 hrs and carburized at the same temperature for 1 hr showing (a) interface instability and (b) liquid film migration.

을 모델화하여 주상정 성장의 원인을 고찰하였다. 그림 3은 60Fe-40Cu합금을 1130°C에서 40시간 동안 소결한 후 수냉한 조직이다. 그림 4는 소결시료를 BaCO₃와 흑연 혼합분말을 사용하여 동일온도에서 30분 동안 공기중에서 침탄시킨 조직이다. 시료 중앙에는 원래 액상소결 조직이 유지되고 있고, 침탄표층에 가까워질수록 고상 γ 입자의 계면이 불안정화되고 또한 표면근처에서는 고상입자가 매우 미세화된다. 그림 5는 1,230°C에서 4시간 소결한 60Fe-40Cu시료를 동일온도에서 1시간 동안 침탄한 조직이다. (a)는 침탄층 표면에 가까워 침탄이 비교적 심하게 진행된 부분으로 고상 γ 가 계면 불안정(interface instability)에 의해 심하게 주름진(corrugated) 형상을 보이고 있고, 주상정의 성장방향은 탄소의 확산방향과 일치한다. 그림 (b)는 침탄표면으로부터 좀 더 떨어진 곳으로서 고상입자의 모양이 불규칙하며, 두 고상입자가 접하고 있는 부분에서는 액상막 이동현상(liquid film migration)이 관찰된다. 이때 탄소의 농도가 낮은 중앙 쪽의 γ 입자가 용해(dissolution)하고 탄소농도가 높은 표면쪽의 γ 입자에 정출한다. 동일한 한 γ 상 입자 내에서는 표면 쪽 부분이 용해하고, 중앙쪽 부분이 성장한다. 그림 6은 그림 4 시료의 침탄층 표면에서 중앙까지 고상 γ 입자에 대한 Cu조성을 분석한 것이다. 침탄이 심하게 진행된 γ 입자일수록 Cu성분이 감소함을 알 수 있다.

그림 7은 그림 5(b)에서 액상막(liquid film) 전후의 고상에 대한 Cu성분을 분석한 것으로, 액상막 이동이나 주상 성장에 의해 새로 형성된 고상에는 Cu성분이 약 0.3 at% 낮게 나타난다. 탄소증가에 따른 Cu 고용도 감소는 Parameswaran 등이 Fe-Cu-C계 상평형에 관련된

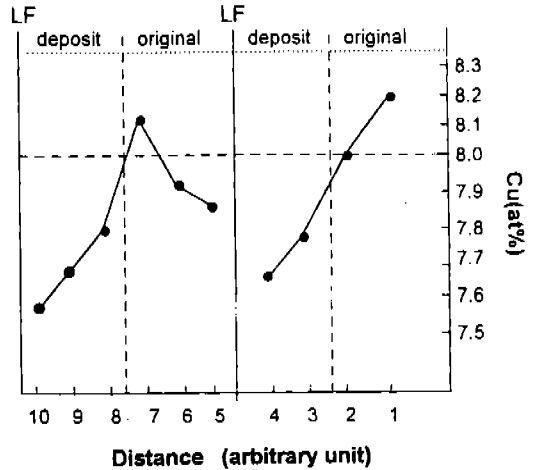


Fig. 7. WDS analysis of the solid grains in Fig. 5(b). (LF: migrating liquid film, deposited: deposited solid, original: original solid)

어 보고한 결과와 일치한다. 새로 형성된 고상 γ -Fe(C₂) 내의 Cu농도가 위치에 따라 변화하는 것은 시간에 따라 시료내 탄소농도가 증가하기 때문인 것으로 판단된다. 그림 8은 60Fe-40Cu시료를 1230°C에서 침탄한 경우 침탄층 표면(1번)에서부터 시료중앙(9번)까지 액상의 Fe성분을 분석한 결과이다. 침탄이 되지 않는 것으로 판단되는 중앙부의 액상에는 3.0 at% Fe가 고용되어 있고, 침탄이 발생함에 따라(3~6번) Fe성분이 3.2~4.0 at%로 증가함을 보여준다. 탄소성분의 증가에 따라 액상(3~6번) 내에 Fe용해도가 증가하는 것은 Maddocks 등과 Parameswaran 등의 결과와 일치한다.

그림 8에서 3~6번으로 표시된 영역은 액상막 이동

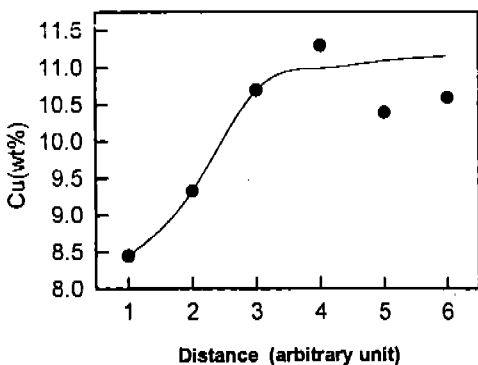


Fig. 6. WDS analysis of the solid grains in Fig. 4. (1: near surface, 4-6: central region)

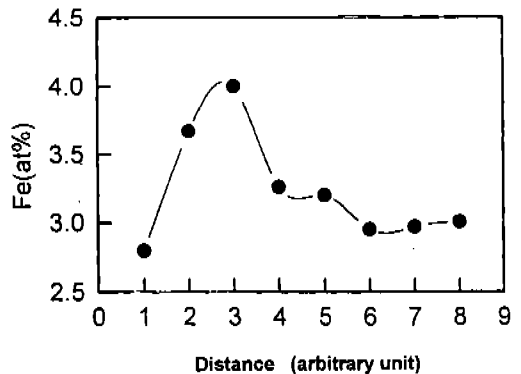


Fig. 8. Composition change of the liquid from a near surface (1) to central region (6-8).

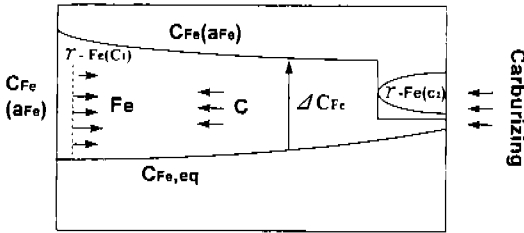


Fig. 9. Fe-solute content variation in the liquid between two adjacent solid grains. (γ -Fe(C₁): uncarburized, γ -Fe(C₂): carburized, γ -Fe(C₂): deposited solid)

과 계면불안정에 의해 고상 γ 의 용해-정출현상이 가장 활발하게 이뤄지는 곳으로서, 이 부분에서 액상내 Fe용해도는 침탄이 일어나지 않은 시료 중앙보다 높은 것을 확인할 수 있다. 그러나, 침탄에 의해 액상내 Fe평형농도가 높아지는 것만으로는 그림 4와 그림 5에서 관찰되는 바와같은 주상정 성장을 설명할 수 없다. 주상정 성장을 위해서는 그림 9에 나타낸 바와 같이 성장하는 고상 입자 γ -Fe(C₂) 선단에 조성적 과냉이 발생하여야 한다. 이 조성적 과냉은 용해하는 고상입자 γ -Fe(C₁)가 화학적으로 불안정해지는 경우에만 가능하다. 그림 10은 용해-정출 과정에서 각 상의 자유 에너지와 용해도의 관계를 나타낸 것이다. 그림에서 점선으로 표시된 γ -Fe(Co)는 탄소가 없는 Fe-Cu 2원계를, γ -Fe(C₂)는 용해-정출반응에 의해 새로 형성되는 고상이다. γ -Fe(C₁)는 γ -Fe(Co)가 화학적으로 불안정해진 상태를 뜻한다.

γ -Fe(C₁)이 γ -Fe(Co)보다 불안정해지는(G 증가) 원인은 두 가지 측면으로 고려할 수 있다. 첫째, γ -Fe 내에서의 탄소의 확산이 Cu보다 빠르기 때문에 γ -Fe

(Co)는 Cu농도의 변화가 없이 탄소성분만 증가하여 화학적으로 불안정해진다. 만약 吉田 亨 등이 제시한 바와 같이 액상 내 Fe 평형농도가 모재의 탄소농도에 의해 결정되는 것이라면 액상 내 Fe 용해도가 Fe-Cu 2원계보다 높아질 수 없다. 따라서 γ -Fe(C₁)의 불안정으로 액상내 Fe농도가 L-Cu(C₀)에서 L-Cu(C₁)으로 증가한다. 둘째, 브레이징 과정에서 저탄소 모재가 용해하고 고탄소계면이 성장하는 것은 그림 5에서 관찰되는 액상막이동과 원리적으로 동일한 현상으로 판단된다. 액상막이동의 구동력은 이동계면 선단의 고상에서 용질원소의 확산에 의해 발생한 정합변형에너지(coherency strain energy)¹¹⁾이다. 정합변형에너지 G_c는 다음식으로 나타내진다.

$$G_c = V_m Y \delta$$

여기서 V_m은 몰체적, Y는 탄성계수, δ 는 용해하는 고상에서 용질원소의 확산에 의한 정합변형률 [$\delta = \eta(C_s - C_o)$], η 는 조성변화에 따른 격자상수의 변화분을 $\frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial c} \right)$ 이다. 그림 9에서 γ -Fe(C₁)내 Cu는 평형값보다 높기 때문에 Cu의 확산(dealloying)의해 평형값으로 변화한다. 이때 액상층과 고상계면에서 확산층이 형성되어 정합변형에너지가 발생하고 이것이 γ -Fe(C₁)의 에너지 증가 원인이 될 수 있다. 그림 7에서 새로 형성된 γ -Fe(C₂)와 원래 고상 γ -Fe(Co)와의 Cu고용도 차이는 약 0.3 at%로, 확산층 내의 조성변화도 이 정도값을 갖는 것으로 추정된다. 이때 정합변형률 δ 는 1.5×10^{-4} 으로서 액상막이동이 관찰되는 합금계에서의 δ 값과 유사하다.

주상정 형성원인을 도식적으로 나타낸 그림 9는 주상정(columnar) 성장 및 액상막 이동이 발생하는 영역에서 인접한 두 고상 입자를 고려하였다. C_{Fe,eq}는 Maddocks 등과 Parameswaran 등의 연구 보고를 바탕으로 탄소농도 증가에 따라 증가하게 표시하였다. 시료 중앙쪽의 γ -Fe(C₁)은 그림 10에서 나타낸 바와 같이 화학적으로 불안정한 상태이어서 γ -Fe(C₁)과 접하는 액상 내의 Fe용해도가 높다. 또한 액상내 Fe평형농도는 탄소농도에 따라 증가하기 때문에 액상 내 Fe의 활동도는 표면쪽으로 감소하는 경향을 갖게 된다. 표면 쪽의 γ -Fe(C₂)는 새로 형성된 고상으로서 γ -Fe(C₂) 계면에서 Fe농도가 감소한다. 따라서, 탄소의 확산 방향을 따라 Fe의 과도화가 증가하여 정출고상

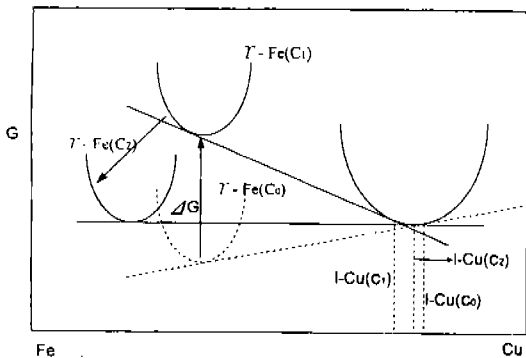


Fig. 10. Free energy and liquid composition change by carburization. (γ -Fe(Co): uncarburized, γ -Fe(C₁): carburized, γ -Fe(C₂): deposited solid)

은 C의 확산방향과 동일하게 성장하게 된다.

인 분석이 필요하다.

4. 결 론

소결캠 샤프트의 브레이징 계면에서 고탄소 성분
의 캠으로부터 γ 상이 주상(columnar) 형태로 성장하
는 원인을 조사하였다. 액상소결된 60Fe-40Cu합금을
침탄함으로써 브레이징 과정을 모델화 실험하였다.

1. 표면으로부터의 탄소 확산에 따라 γ 입자는 용
해-정출반응을 나타낸다. 계면 불안정에 의한 주상
(columnar) 성장과 액상막 이동(liquid film migration)
에 의해 새로운 고상이 형성되었고, 새로 형성된 고
상에는 Cu농도가 약 0.3at% 감소하였다.

2. 침탄되지 않은 액상보다 침탄이 일어난 액상 내
의 Fe 용해도가 0.2~0.7 a% 높았다. 침탄에 따른 액
상 내의 Fe 용해도 증가는 침탄에 의한 Fe-평형 농도
의 증가와 γ -Fe상의 불안정화 및 정합변형률($\delta=1.5 \times 10^{-4}$)발생에 기인하는 것으로 판단된다.

3. γ 상의 용해정출과정에서 γ 상은 탄소의 확산과
동일한 방향으로 성장한다. 이것은 인접한 두 γ 입자
사이의 액상 내에서 Fe (평형)용해도 구배에 의해 형
성된 조성적 과냉도가 탄소이동 방향을 따라 증가하
기 때문으로 판단된다.

4. 액상 내의 Fe-용해도 증가에 미치는 탄소 농도
와 정합변형률의 상대적 기여도에 대해서는 추가적

감사의 글

본 연구는 대우중공업(주)의 연구비 지원에 의해
수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 吉田 亨, 大村 博彦, 上 紀吉: 溶接學會誌, **46** (1977) 25.
2. 吉田 亨, 大村 博彦: 溶接學會誌, **49** (1980) 117.
3. 大村 博彦, 吉田 亨: 溶接學會誌, **51** (1982) 411.
4. 大村 博彦, 吉田 亨: 溶接學會誌, **53** (1982) 606.
5. T. Suganuma, H. Nakamura, and T. Hikosaka: Toyota Technol., **33** (1983) 151.
6. K. Parameswaran, K. Metz, and A. Morris: Metall. Trans., **10A** (1979) 1929.
7. W. R. Maddocks and G. R. Claussen: *First Report of the Alloy Steel Research Committee: Special Report No. 14*, The Iron and steel Institute, London (1936) 107.
8. R. Rivlin: Intern. Met. Rev., **29** (1984) 111.
9. G. Perbix: Dissertation, Aachen (1959).
10. H. Schenck and G. Perbix: Arch. Eisenhüttenwes., **32** (1961) 123.
11. D. Y. Yoon: Intern. Mat. Rev., **40** (1995) 149.
12. W. B. Pearson: *A Handbook of Lattice Spacings and Structures of Metals and Alloys*, 1, Pergamon Press, Oxford (1958).