

## Zr기 필러메탈을 이용한 상용 순 티타늄(CP-Ti) 합금의 저온 브레이징 특성

선주현\*\* · 신승용\*\*\* · 홍주화\*<sup>†</sup>

\*충북대학교 공과대학 신소재공학과, \*\*동양피스톤(주) 연구소,  
\*\*\*한국생산기술연구원 열처리연구실용화그룹

### Low Temperature Diffusion Brazing of Commercial Pure(CP)-Ti alloy with Zr-based Filler Metal

J.H.Sun\*\*, S. Y. Shin\*\*\*, J.W.Hong\*<sup>†</sup>

\*Department of Advanced Materials Engineering, Chungbuk National University, Cheongju 28644, Korea  
\*\*R&D center, Dongyang piston Co., Ltd, 16, Haebong-ro 255 beon-gil, Ansan, Gyeonggi-do 425-839, Korea  
\*\*\*Department of Heat Treatment Technology R&BD group, Korea Institute of Industrial Technology, 7-47,  
Songdo-Dong, Yeonsu-Gu, Incheon 406-840, Korea

**Abstract** Titanium and its alloys can be usually joined with brazing method. And the alloys should be brazed at low temperature to keep their original microstructure. In this study, the mechanical strength and microstructure of the CP-Ti joint-brazed with  $Zr_{54}Ti_{22}Ni_{16}Cu_8$  filler metal having melting temperature of 774~783°C were investigated. The tensile strengths of the joint-brazed at 800°C with 100°C/min of cooling rate showed more than 400 MPa which was as high as base metal. The Widmanstätten structure consisting of Ti and  $Ti_2Ni$  phase was observed in the joint area. However, the tensile strengths of the joint-brazed at 800°C with 15°C/min of cooling rate were decreased and the Ti,  $(Ti,Zr)_2Ni$  and  $Ti_2Ni$  phases were observed at the joint area. It is believed that the  $(Ti,Zr)_2Ni$  laves phases could decrease the mechanical strength of the joint and the cooling rate should be controlled to get high strength of the titanium joint.

(Received December 3, 2015; Revised December 9, 2015; Accepted December 14, 2015)

**Key words** : Titanium, Brazing, Low temperature, Zr-based filler metal, Cooling rate

### 1. 서 론

타이타늄 및 타이타늄 합금은 우수한 부식특성, 비 중 대비 높은 강도특성, 높은 성형성, 피로저항성, 크립저항성 및 산화저항성이 있어 우주선 및 항공기 프레임, 제트엔진 부품 및 국방 분야에 주로 사용되어 왔으나 최근 민간산업 분야인 자동차산업, 해양 플랜트, 생체재료, 화학 플랜트 분야 및 공정산업 등으로 그 용도가 확대되고 있다[1]. 또한, 타이타늄 합금의 용도를 민간 산업분야로 확대하기 위해서는 산업계에서 주로 사용되고 있는 접합방법인 고진공로 및 연속식 분위기로 등의 사용을 통한 타이타늄 합금의 접합이 가능해야 한다. 또한 대량 생산 공정에

서는 접합부품 전체의 온도 균일도를 유지하기 위한 최소한의 접합유지시간이 필요하지만, 이는 타이타늄 모재합금의 결정립 성장에 따른 항복 및 인장강도의 저하를 유발할 수 있다. CP-Ti 합금의 경우 접합유지시간이 60분인 경우 850°C에서 결정립 조대화 및 강도저하가 발생함이 보고되었다[2].

타이타늄 합금 접합용 필러메탈 중, Ti(Zr)계 필러메탈의 경우 구성성분이 타이타늄 합금 모재와 유사하기 때문에 모재와의 상호확산 및 반응성이 좋아 주로 사용되고 있다. 그러나 Ti(Zr)계 필러메탈의 용점이 높기 때문에(850~950°C) 장시간의 접합유지시간이 필요한 공정 적용 시 모재합금의 결정립성장을 유발할 수 있다는 단점이 있다. 한편, 본 저지는

<sup>†</sup>Corresponding author. E-mail : jhhong@chungbuk.ac.kr  
Copyright © The Korean Society for Heat Treatment

타이타늄 합금의 저온 브레이징을 이용하여 Zr기 저용점 필러메탈을 개발하여 보고하였으며, 이 중 Zr-Ti-Ni-Cu기 4원 공정필러메탈의 경우 액상선 온도가 783°C로서 저온브레이징이 가능함을 확인하였다[3, 4].

본 연구에서는 보고된 Zr-Ti-Ni-Cu기 저용점 필러메탈을 이용하여 다양한 접합조건에서 공업용 순수 타이타늄 소재인 CP-Ti합금을 접합한 후 접합부 기계적강도 및 미세조직 변화거동을 조사함으로써 Zr기 필러메탈의 저온 브레이징 특성에 대해 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 타이타늄 합금 모재 및 필러메탈

접합조건에 따른 저용점 필러메탈의 접합특성을 관찰하기 위한 타이타늄 모재합금은 일본 Daido Steel사의 타이타늄 합금을 사용하였으며 Table 1과 같은 특성을 갖는 CP-Ti grade 2 합금을 사용하였다. 또한 보고된 필러메탈 중 최저용점을 갖는  $Zr_{54}Ti_{22}Ni_{16}Cu_8$  조성의 4원 공정합금을 아크용해 장치를 이용하여 제조한 후 멜트스피닝 장치를 이용하여 폭 3 mm, 두께 40-50  $\mu m$  인 박판의 비정질 포일을 제조하여 필러메탈로서 사용하였다(Table 2).

### 2.2 접합조건

Fig. 1과 같은 열사이클을 이용하여  $5 \times 10^{-5}$  torr 이상의 고진공 분위기에서 접합시험을 수행하였다. 접합온도는 800-950°C의 온도구간에서 실시하였고 승온 속도는 770°C까지 100°C/min으로 하였으며 이후 목표온도까지 3°C/min으로 서서히 가열 한 후 목표온도에서 유지시켰다. 또한 800°C의 접합온도에

서 10분, 30분, 45분, 60분, 90분, 120분의 유지시간에 따른 접합부 강도를 측정하였다. 접합강도 시험은 직경 15 mm, 길이 60 mmL 크기의 압출봉을 이용하였으며 #1000 크기의 사포를 이용하여 표면을 연마한 후 아세톤 및 알코올을 이용하여 세척한 후, 접합조건에 따라 접합한 후 강도측정을 실시하였다.

### 2.3 접합부 조직관찰

타이타늄 및 타이타늄 합금 접합부의 미세조직을 관찰하기 위해서 5% HF + 50%  $H_3PO_4$  + 20% butylcellosolve + 25%  $H_2O$  용액으로 약 5초간에 칭한 후 scanning electron microscope(SEM, JSM5002, JEOL)을 이용하여 관찰하였으며 미세조직 성분은 energy dispersive spectrometer(EDS)를 이용하여 관찰하였다. 또한 접합부 구성상을 분석하기 위해서 XRD와 transmission electron microscope(TEM, 2010F, JEOL)를 이용하여 분석하였다. TEM 분석을 위하여 접합부의 단면을 100  $\mu m$  두께

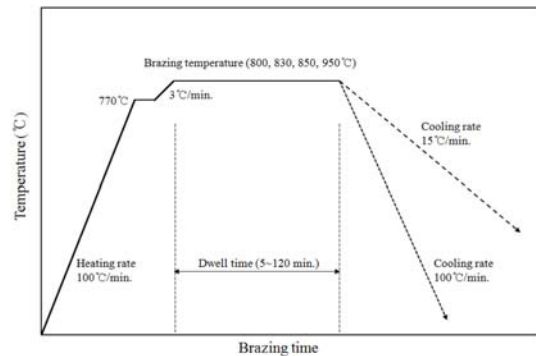


Fig. 1. Schematic diagram of thermal cycle for the diffusion brazing process.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of the base metal

(Nihon Daido Steel)

Base metal	Chemical contents (wt%)					$\beta$ -transus Temperature (°C)	Yield strength (MPa)	UTS (MPa)
	Ti	Fe	C	O	Others			
CP-Ti (Grade 2)	bal.	0.3	0.04	0.2	-	900	367	438

Table 2. Chemical compositions and melting temperature of the filler metal

Filler metal	Chemical contents (at%)				Melting range (°C)	
	Zr	Ti	Ni	Cu	Solidus	Liquidus
$Zr_{54}Ti_{22}Ni_{16}Cu_8$	53.1	23.0	15.8	8.1	774	783

로 연마한 후 jet thinner(Struers, Tenupol-3)를 이용하여  $\text{HClO}_4(100 \text{ ml}) + \text{ethanol}(900 \text{ ml})$  용액에서 thinning 한 후 200 kV의 가속전압으로 측정하였다.

#### 2.4 기계적 강도측정

접합부 인장강도는 KS B 0802 “금속재료의 인장시험방법”에 의하여 측정하였으며 총 5개의 시험편을 측정 후 평균값 및 오차범위를 구하였다. 접합된 압출봉은 직경 13 mm, 길이 120 mm, 측정부 직경 8 mm, 표점거리 60 mm 크기로 가공하였다. 인장시험은 다기능 인장시험기(Unitech-M, RB301 Unitech M, R&B)를 사용하였으며 상온조건에서  $5 \times 10^{-4}$ /s의 변형속도로 실시하였다.

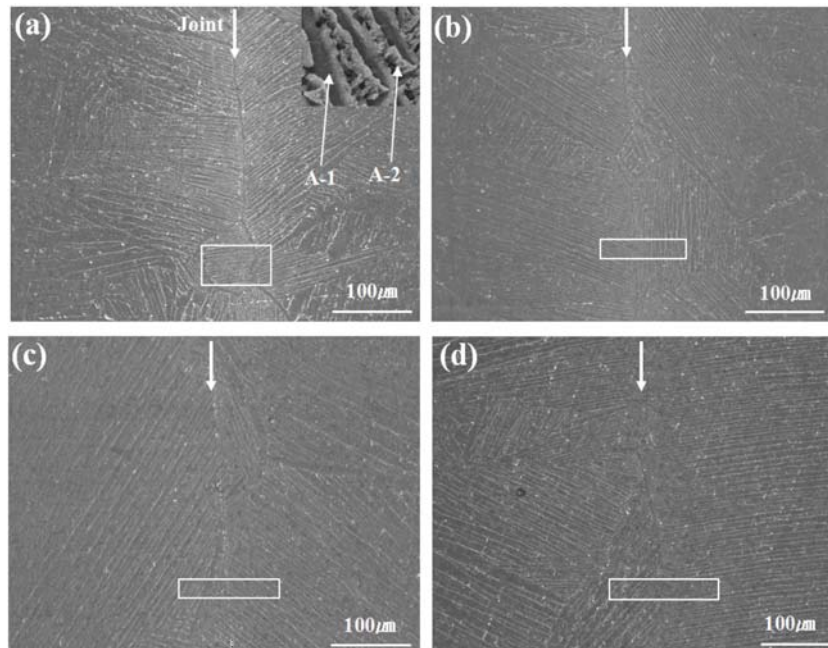
### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 접합온도에 따른 접합부 미세조직 변화

고상선 온도가  $774^\circ\text{C}$ 이고 액상선 온도가  $783^\circ\text{C}$ 인 Zr계 4원 공정 필러메탈을 이용하여 CP titanium을 접합한 후 접합부 미세조직 변화를 관찰하였다. Fig.

2에  $800\sim 950^\circ\text{C}$  범위의 접합온도에서 각각 60분간 유지 후 냉각한 접합샘플의 접합부 미세조직을 보였다. 접합부는 모든 조건에서 미세한 Widmanstätten 조직이 형성되어 있음을 확인하였으며 접합온도가 증가함에 따라 필러메탈 성분의 확산에 따른 접합부 간격의 증가가 관찰되었다. 또한  $800^\circ\text{C}$ , 60분 접합 조건의 접합부를 확대하여 관찰한 결과 접합부에 형성된 Widmanstätten 조직은  $\alpha\text{-Ti}$ (Fig. 2 A1영역)과  $\beta\text{-Ti}$ 이  $\alpha\text{-Ti}$ 과  $\text{Ti}_2\text{Ni}$ 상(Fig. 2 A2영역)으로 분리된 공석 변태조직으로 판단된다[5].

또한 접합온도에 따른 접합부 중심부의 필러메탈 성분농도를 EDS를 이용하여 분석한 결과  $800^\circ\text{C}$ , 60분 접합조건에서는 접합부 중심에 많은 양의 필러메탈 성분이 잔류하는 것으로 관찰되었다(Fig. 3). 그러나 접합온도가 증가함에 따라 필러메탈 성분인 Zr, Ni, Cu 등은 모재 속으로 확산하는 것으로 확인되었다. 한편 흥미로운 점은 초기 필러메탈 성분에서는 Ni의 함량이 Cu의 2배 이었으나, 접합 후 접합부 중심의 Ni 및 Cu의 농도를 확인한 결과 Cu의 농도가 Ni에 비해 많은 것으로 확인되었다. Lee에 의하면 Ti 합금 내에서 Ni의 확산속도는 Cu에 비



**Fig. 2.** Microstructure of the diffusion brazed CP-Titanium joint with various brazing temperatures. (a)  $800^\circ\text{C}$ , 60 min, (b)  $830^\circ\text{C}$ , 60 min, (c)  $850^\circ\text{C}$ , 60 min, (d)  $950^\circ\text{C}$ , 60 min (Chemical composition of area A-1 is  $\text{Ti}_{76.03}\text{Zr}_{18.64}\text{Ni}_{1.13}\text{Cu}_{4.20}$  and A-2 is  $\text{Ti}_{69.36}\text{Zr}_{19.94}\text{Ni}_{3.90}\text{Cu}_{6.80}$ ).

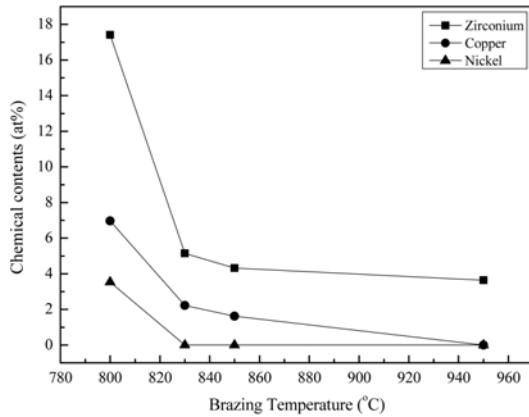


Fig. 3. Chemical compositions of the diffusion brazed joint with various brazing temperatures (Chemical compositions were measured at boxed area in Fig. 2).

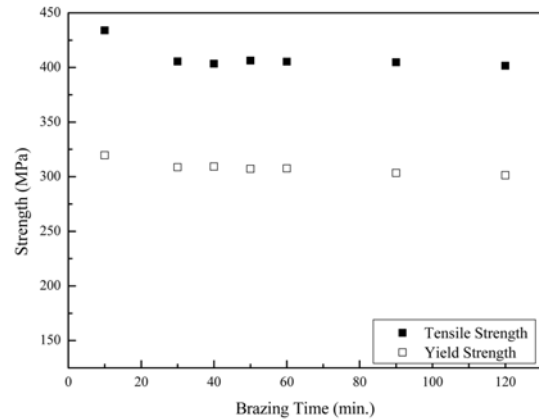


Fig. 4. Mechanical strengths of the brazed CP-Ti joint with various dwell times joined at 800°C with cooling rate of 100°C/min.

해 2배 이상 빠르다고 보고하였으며[5], Ni, 및 Cu가 함유된 필러메탈을 이용하여 타이타늄 합금 접합시, 등온응고 후 Ni은 빠른 속도로 모재속으로 확산하게 되며, 상대적으로 Cu의 확산속도가 느려, 접합부에 Cu가 잔류하게 되고, Cu계 금속간 화합물이 형성될 가능성이 높은 것으로 보고하였다.

### 3.2 타이타늄 합금의 저온 브레이징 특성

타이타늄 합금의 경우 낮은 재결정 온도 및 접합 온도에서의 결정립성장의 문제점 때문에 800°C 이하 온도에서의 접합기술 개발 필요성이 지속적으로 요구되었다[1]. 본 연구에서는 783°C의 용점을 갖는 저용점 필러메탈을 이용하여 CP-Ti 소재의 저온 접합 특성을 확인하기 위하여  $Zr_{54}Ti_{22}Ni_{16}Cu_8$  필러메탈을 이용하여 접합온도 800°C, 냉각속도 100°C/min 조건에서 접합 유지시간을 10분에서 120분으로 증가시킴에 따른 접합강도 변화를 관찰하였다. Fig. 4는 CP titanium 접합부의 접합시간에 따른 접합부 강도를 측정된 결과이다. 접합유지시간이 10분인 경우 접합강도는 모재강도 수준인 434 MPa로 고강도 접합부를 얻을 수 있음을 확인하였으며, CP titanium 모재의 특성저하가 발생하지 않은 것으로 확인되었다. 이후 접합시간이 30분으로 증가함에 따라 인장 및 항복강도가 다소 감소한 후 유지함을 확인하였다. 따라서 800°C의 접합온도에서는 120분의 접합유지시간에서도 강도 저하없이 모재강도를 유지하는 것으로

확인되었다. 또한 모든 조건에서 접합부는 미세한 Widmanstätten 조직을 형성함을 확인하였다.

또한 접합부 구성상을 명확하게 확인하기 위하여 800°C, 60분 접합조건에서 접합한 시편의 접합부를 TEM을 이용하여 EDS 및 제한시아 회절패턴을 분석한 결과 접합부는 hcp 구조를 갖는  $\alpha$ -Ti상 ( $a=2.9505 \text{ \AA}$ ,  $c=4.6826 \text{ \AA}$ )의 [101] 정대축의 회절패턴과 fcc 구조를 갖는  $Ti_2Ni$ 상 ( $a=11.3193 \text{ \AA}$ )의 [110] 정대축의 회절패턴이 관찰되어 Ti+ $Ti_2Ni$ 로 구성된 공석변태 조직임을 확인하였다.

본 연구에서는 타이타늄 합금 접합부의 냉각속도에 따른 미세조직 변화거동을 관찰하기 위하여 15°C/min의 냉각속도 조건 하에서 800°C의 접합온도에서 접합시간을 10분에서 120분으로 증가시킴에 따른 접합강도 및 미세조직 변화를 관찰하였다. Fig. 5에 접합유지시간에 따른 접합강도 측정결과를 보였다. 접합온도가 5분, 10분인 경우 모재 항복강도 이하 하중에서 접합부 파단이 발생하였으며, 이후 접합유지시간이 60분까지는 유지시간이 증가함에 따라 접합강도가 증가하는 경향을 보였지만, 시간이 더욱 길어짐에 따라 감소하는 경향을 보였다. 또한 냉각속도 조건이 100°C/min인 시편의 접합강도 측정결과와는 상이하게 모든 조건에서 모재강도 이하의 접합강도가 측정되었으며 파단위치는 접합부에서 관찰되었다.  $\beta$  안정화 원소가 첨가된 타이타늄 합금의 경우 냉각속도가 빠른 경우 공석변태조직을 형성하며, 형성된 조

직이 미세할수록 접합강도가 높다고 알려져 있다[1]. Fig. 2의 접합부 미세조직 관찰결과를 확인하면 냉각속도가 빠른 경우 모든 접합온도에서 미세한 크기의 공석변태조직이 형성됨을 알 수 있다. 따라서 냉각속도가 15°C/min으로 느린 경우는 접합부에 생성된 미세조직이 냉각속도가 100°C/min으로 접합된 샘플과 다르게 형성된 것으로 판단된다.

냉각속도가 느려짐에 따라 접합강도가 저하되는 원

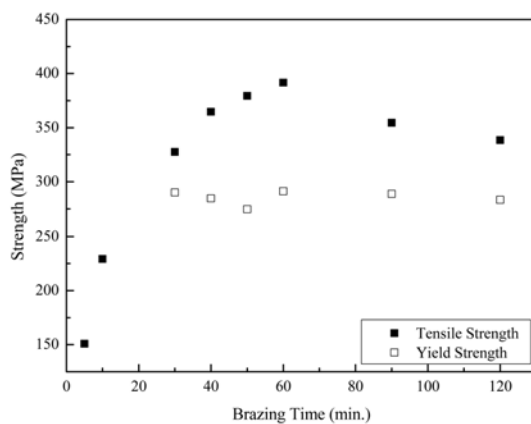


Fig. 5. Mechanical strengths of the brazed CP-Ti joint with various dwell times brazed at 800°C with cooling rate of 15°C/min.

인을 규명하기 위해 접합부 미세조직을 관찰하였으며 그 결과를 Fig. 6에 보였다. 냉각속도가 15°C/min 조건에서 접합된 시편의 접합부에서는 Widmannstätten 조직이 관찰되지 않았으며, 필러메탈이 접합부에 잔류하여 모재조직과 확연히 구분되는 접합부를 형성함을 확인하였다. Fig. 7은 접합온도에 따른 접합부 중심부의 필러메탈 성분농도를 EDS를 이용하여 분석한 결과이다. 접합시간이 5분에서 30분까지 증가함에 따라 접합부 중심부에 잔류하는 필러메탈 성분이 감소하였으나, 접합시간이 60분 이상으로 증가함에 따라 접합부 중심부에 잔류하는 필러메탈 성분이 다시 증가함을 확인하였다.

Fig. 8에 냉각속도 및 접합유지시간에 따른 접합부 XRD 분석결과를 보였다. 냉각속도가 느린 Fig. 8 (a) 및 (b) 조건의 경우 인장시험 후 파단면에 대해 XRD 분석을 실시하였으며, 냉각속도가 빠른 Fig. 8 (c) 및 (d) 조건의 경우 접합부가 나타날 때까지 접합시편을 연마한 후 XRD 분석을 실시하였다.

냉각속도 15°C/min, 유지시간 60 min. 조건에서는  $\alpha$ -Ti,  $Ti_2Ni$ 상이 관찰되었으며 접합유지시간이 120분으로 증가하면서  $\alpha$ -Ti,  $Ti_2N$ ,  $(Ti,Zr)_2Ni$ 상으로 변화됨을 확인하였다. 이에 반하여 냉각속도 100°C/min, 유지시간 60분 조건에서는  $\alpha$ -Ti,  $Ti_2Ni$ 상이 관찰되

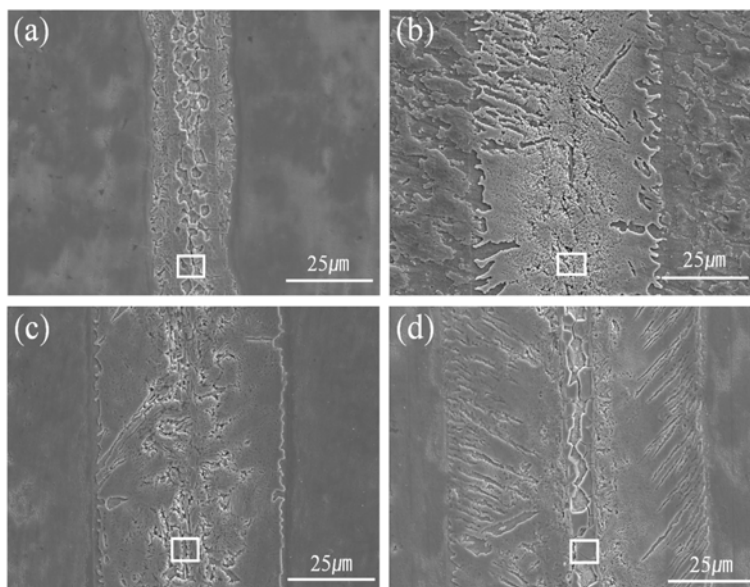
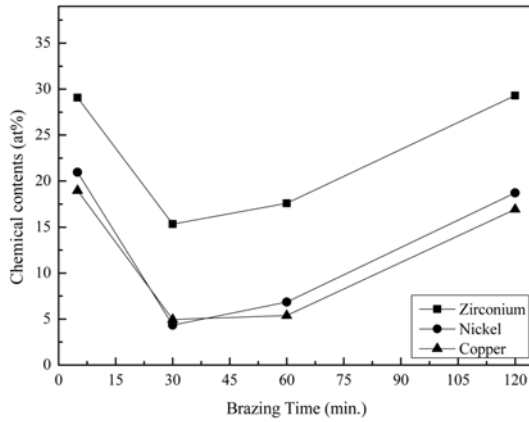
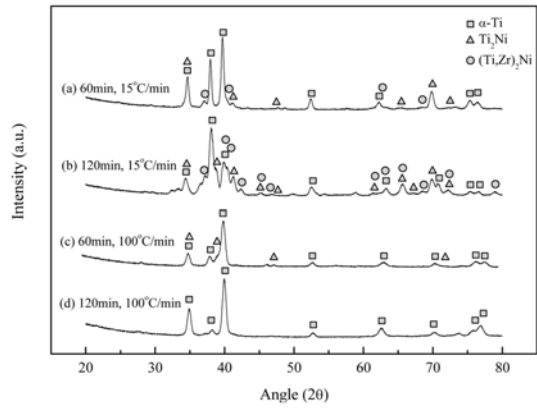


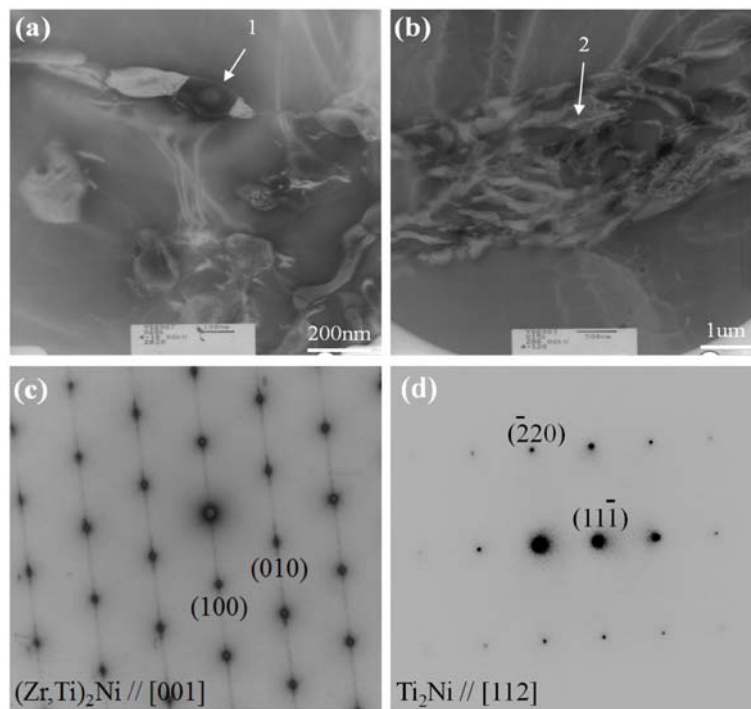
Fig. 6. Microstructure of the diffusion CP-Ti joint brazed at 800°C with cooling rate of 15°C/min for (a) 5 min, (b) 30 min, (c) 60 min and (d) 120 min.



**Fig. 7.** Chemical compositions of the CP-Ti joint brazed at 800°C with cooling rate of 15°C/min according to the various dwell times (Chemical compositions were measured at boxed area in Fig. 6).



**Fig. 8.** X-ray diffractograms (Cu K $\alpha$  radiation) obtained from diffusion-brazed joint at 800°C with various dwell times and cooling rates (Brazed specimen were cut through the joint area for XRD analysis).



**Fig. 9.** TEM micrographs and corresponding diffraction patterns of the CP-Ti brazed region in Fig. 6. (a) bright image of the precipitated  $(\text{Zr,Ti})_2\text{Ni}$  Laves phase in central region, (b)  $\alpha\text{-Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$  lamellar eutectoid in transition region, (c) corresponding SADP of area 1 showing the presence of  $(\text{Zr,Ti})_2\text{Ni}$  laves phase in (a), (d) corresponding SADP of area 2 showing the presence of  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  phase in (b).

었으며, 냉각속도 100°C/min, 유지시간 120분 조건에서는  $\alpha\text{-Ti}$ 만이 관찰되었다. 따라서 냉각속도가 15°C/min 인 조건에서는  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$  Laves상이 생성

될 가능성이 높고, 이에 따라 낮은 접합강도를 보이는 것으로 판단된다.

Fig. 6 (d) 및 Fig. 8 (b)의 냉각속도 15°C/min,

유지시간 120 min. 조건에서 접합된 시편의 접합부 구성상을 규명하기 위하여 TEM을 이용하여 EDS 및 제한시아 회절패턴을 분석한 결과 접합부는 hcp 구조를 갖는  $\alpha$ -Ti상 ( $a=2.9505 \text{ \AA}$ ,  $c=4.6826 \text{ \AA}$ )의 [101] 정대축의 회절패턴 과 hcp 구조를 갖는  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$ 상 ( $a=5.237 \text{ \AA}$ )의 [001] 정대축의 회절패턴이 관찰되어 Laves상이 생성됨을 확인하였다.

#### 4. 결 론

$\text{Zr}_{54}\text{Ti}_{22}\text{Ni}_{16}\text{Cu}_8$  조성의 Zr기 저융점 필러메탈을 이용하여 접합온도, 유지시간, 냉각속도에 따른 타이타늄 합금 접합부 특성을 평가하기 위해 각 공정조건에 따른 접합부 기계적강도 및 미세조직을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 냉각속도가  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  조건의 경우  $800^\circ\text{C}$ 의 접합온도에서 모재강도 수준의 접합부가 형성되고, 접합부는  $\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Ni}$  공석조직으로 구성된 Widmantsätten 조직을 형성함을 확인하였다. 또한 유지시간이 120분까지 증가함에 따른 접합부 및 모재강도의 변화는 관찰되지 않아 접합시간에 따른 모재강도 저하는 발생하지 않음을 확인하였다.

2. 접합온도  $800^\circ\text{C}$ , 냉각속도가  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  조건의 경우 유지시간이 5분에서 60분으로 길어짐에 따라 접합강도가 상승하였으며 이 후 접합강도가 다시 감소함을 확인하였다. 또한 항복강도의 경우 유지시간이 30분 이상부터 300 MPa 수준을 유지함을 확인하였다.

3. 느린 냉각속도 조건에서 접합강도 저하원인을 파악하기 위해 접합부 미세조직을 관찰한 결과 냉각속도가 빠른  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  조건과는 달리 Widmantsätten 조직이 관찰되지 않았으며, 모재조직과는 구분

되는 접합부 조직이 관찰되었다.

4. 냉각속도 차이에 의한 접합부 미세조직 차이를 관찰하기 위해 XRD를 이용한 접합부 상분석 결과 냉각속도가 빠른  $100^\circ\text{C}/\text{min}$  조건에서는  $\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Ni}$  공석조직이 관찰되었으며, 냉각속도가 느린  $15^\circ\text{C}/\text{min}$  조건에서는  $\text{Ti}+(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$ ,  $\text{Ti}_2\text{Ni}$  조직이 관찰되었다.

Zr기지의 저융점 필러메탈을 이용하여 CP-Ti 접합 특성을 평가한 결과  $800^\circ\text{C}$ 의 저온에서도 모재강도 수준의 접합부가 형성됨을 확인하였으며, 냉각속도가 느린 경우 접합부 중심부에  $(\text{Ti,Zr})_2\text{Ni}$  Laves상이 생성되어 접합강도가 저하됨을 확인하였다. 따라서 타이타늄 합금의 저온브레이징 시 냉각속도 제어가 필요함을 확인하였다.

#### 후 기

본 논문은 충북대학교 2013년도 학술연구지원사업에 의하여 이루어졌습니다.

#### References

1. A. Shapiro and A. Rabinkin : Welding Journal, **82** (10) (2003) 36-43.
2. J. H. Sun, S. Y. Shin, and J. W. Hong : J. of the Korean Society for Heat Treatment, **23**(1), (2010) 1-7.
3. D. M. Lee, J. H. Sun, D. H. Kang, S. Y. Shin, and C. H. Lee : J. Mater. Res., **24**(7) (2009) 2338-2345.
4. J. H. Sun, D. M. Lee, C. H. Lee, J. W. Hong, and S. Y. Shin : J. Mater. Res., **25**(2) (2010) 296-302.
5. D. M. Lee, J. H. Sun, D. H. Kang, S. Y. Shin, and J. Hong : Metallurgical and Materials Transactions A, **45A** (2014) 5914-5922.