

Zr계 비정질 삽입재를 이용한 Ti-Cu 이종 접합부의 미세조직 형성에 미치는 확산 열처리 온도의 영향

이정구 · 이종극 · 이민구[†] · 이창규
한국원자력연구소 원자력나노소재응용Lab.

Effect of the Heat Treatment Temperature on the Brazed Microstructure of Dissimilar Ti and Cu Metals Using a Zr-Base Amorphous Filler

Jung Gu Lee, Jong Keuk Lee, Min Ku Lee[†] Chang Kyu Rhee
Nuclear Nanomaterials Development Lab.
Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI), Daejeon, 305-353, Korea

Abstract In this study, brazing characteristics of the dissimilar Ti and Cu metals using a Zr-base amorphous filler ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ in at.%) have been investigated for various bonding temperatures. In the sample brazed at 790°C for 10 min., the Ti-rich phases in the joint were observed, while the Cu-rich phases were obtained in the sample brazed at 825°C for 10 min.. Such a different microstructure and composition in the joints could be explained by the degree of the dissolution reaction. At 790°C, the reaction between the Zr-rich liquid phase and the Ti base metal was actively occurred to form Ti-rich liquid phase in the joint. As the temperature increased to 825°C, however, the reaction between the Ti-rich liquid phase and the Cu base metal was promoted to form the Cu-rich liquid phase in the joint finally. Such a different interface reaction is attributed to the reactivity or solubility between the Zr as a main element in the filler and the Ti and Cu as a base metal element.

(Received December 30, 2006; accepted January 14, 2007)

Key words: Brazing, Amorphous filler, Titanium, Copper, Dissimilar metal joining, Bonding temperature

1. 서 론

Ti 합금이 항공우주산업, 원자력산업, 자동차산업, 파워플랜트산업 등의 산업 전반에 걸쳐 다양한 첨단 분야에서 기본 구조재료로서 사용 수요가 증가함에 따라 구조물을 이루기 위한 Ti 합금의 접합에 대한 관심이 증가되고 있으며 특히, Ti 합금의 여러가지 접합 방법 중에 접합될 모재 금속 사이에 삽입재를 위치하고 열을 가하여 접합을 수행하는 브레이징(brazing) 기술에 대한 연구가 활발히 진행되고 있다[1].

이러한 Ti 합금의 브레이징 접합에서는 접합 온도를 Ti 합금의 α - β 변태온도인 약 880°C 이하로 낮추어 모재의 본래 미세조직 및 기계적 물성을 유지하는 것이 매우 중요하며[2], 아울러 접합 온도가 너무 낮은 삽입재를 사용함으로써 접합부의 고온 특성이 저하되는 안 된다는 점도 동시에 고려되어

야 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 있다[3]. 그러나 현재까지의 비정질 삽입재를 이용한 Ti 합금 브레이징 접합 연구는 Ti 합금 사이의 동종 접합에 대한 연구만이 진행되어 왔으며 Ti 합금과 물리적 성질이 전혀 다른 합금간의 이종 브레이징 접합에 대한 연구는 진행되고 있지 않다. 대부분의 구조물에 이종 합금 사이의 접합 및 연결부 형성이 필수적인 점을 고려하면 Ti 합금과 다른 합금 간의 이종 브레이징 접합에 대한 연구는 Ti 합금의 사용량이 증가함에 따라 그 필요성이 더욱 절실하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 Ti의 이종 브레이징 연구를 하기

[†]E-mail : leeminku@kaeri.re.kr

위해 Ti(용융온도 : 1670°C)와 용융온도 등 물리적 성질이 현저히 다른 Cu(용융온도 : 1084°C)를 모델 금속으로 선정하여 Ti와 Cu 사이의 이중 금속 브레이징 접합을 수행하였으며 접합 온도에 따른 모재의 용해 및 접합부의 응고거동을 살펴보았다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 모재는 99.5 wt.% 순도의 Ti와 99.8 wt.% 순도의 Cu였고, 15 mm × 15 mm × 25 mm 크기의 사각봉 형태로 가공하여 접합 실험에 사용하였다. 접합 전, 접합될 시편 표면을 SiC 연마지를 사용하여 #2000번까지 연마한 후 아세톤으로 초음파 세척하였다. 삽입재로는 Ti 및 Cu 등 주요 원소를 함유하고, 665~725°C의 비교적 낮은 용융온도를 갖는 $Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ (at.%) 조성의 비정질 합금(Vit-1)을 사용하였다[4]. 삽입재로서 이용될 Vit-1 비정질 합금은 melt spinning법을 이용하여 약 60 μm 두께의 리본으로 제조되었다. Vit-1 합금은 본래 벌크 비정질 합금으로 개발된 합금이지만 본 연구에서는 삽입재로서 용이하게 사용하기 위하여 리본으로 제조하여 사용하였으며, Fig. 1의 Vit-1 합금의 DTA 분석 결과에서 보이듯이 T_S (solidus)가 665°C이고 T_L (liquidus)이 약 725°C로서 Ti 합금의 α-β 변태온도(약 880°C)에 비해 훨씬 낮은 용융온도를 갖음을 확인할 수 있었다.

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 공정 중 산화 및 오염을 방지하기 위하여 5.0×10^{-5} torr의 고진공을 만든 후 초고순도 Ar을 분당 4리터의 양으로 주입하여 불활성 Ar 분위기에서 진행되었고, 시편에 약 1.3 kg의 하중을 가해 주면서 실시하였다. 접합을 위하여 약 100°C/min으로 승온한 후, 825°C 및 790°C에서 각각 10분간 유지하였으며, 반사로의 전원을 차단하여 평균 50°C/min의 비교적 높은 속도로 냉각하였다.

접합후, 접합부의 미세조직을 관찰하기 위하여 접합면에 수직하게 절단하고 연마한 후, 증류수와 질산을 2:1로 혼합한 용액으로 화학에칭을 실시하였고, 계면 및 접합부 내의 조직을 주사전자현미경

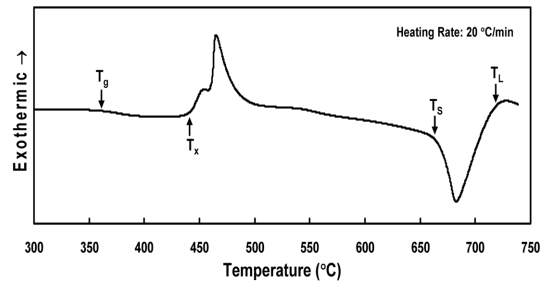


Fig. 1. DTA curve of the Vit-1 amorphous alloy filler ($Zr_{41.2}Ti_{13.8}Cu_{12.5}Ni_{10.0}Be_{22.5}$ (at.%)).

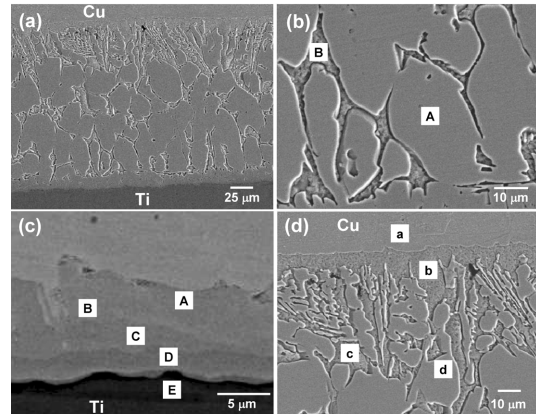


Fig. 2. SEM micrographs of the specimen brazed at 825°C; (a) joint, (b) center region, (c) Ti/braze interface and (d) Cu/braze interface.

(scanning electron microscope, SEM)으로 관찰하였다. 동시에 접합부의 성분 원소 분석을 위하여 EDS 분석을 실시하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 825°C에서 10분 유지한 시편의 접합부 미세조직을 보여주는 SEM 사진이다. Fig. 2(a)에서 보는 것과 같이 형성된 접합부의 폭은 시편 전체에 걸쳐 대략 150~200 μm였고, 접합시에 모재와 삽입재와의 확산반응을 통하여 모재의 용해(dissolution)가 일어나 접합부의 폭이 삽입재의 두께(약 60 μm)에 비해 크게 증가한 것을 확인할 수 있었다. Fig. 2(b)는 접합부 중심부의 미세조직을 보여주고 있으며 전형적인 등축 응고 조직이 형성된 것을 확인할 수 있다. Table 1에서 보이듯이 접합부

Table 1. EDS results of the A and B areas marked in Fig. 2(b) for the center region of the joint brazed at 825 °C.

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

중심부의 EDS 성분 분석 결과, Cu 및 Ti 모재가 용해되어 원래의 삽입재 조성과는 크게 달라진 것을 알 수 있었다. 전체적인 조성을 보면 Cu의 함량이 Ti의 함량보다 많은 것을 알 수 있으며 이는 825°C의 접합 온도에서는 Ti 모재 보다는 Cu 모재의 용해가 더욱 많이 일어났기 때문으로 판단된다. 또한 삽입재에 포함되어 있던 Zr, Ni가 거의 검출되지 않는 것을 알 수 있는데 이는 많은 양의 Cu 및 Ti 모재가 용해되어 접합부로 확산되었기 때문에 상대적으로 이들 원소의 함량 비율이 줄어들었기 때문으로 해석된다. 또한 EDS 분석 결과를 통하여 접합부 중심부는 Cu₂Ti 상과 Cu-rich 상으로 이루어진 것을 알 수 있으며 냉각시 액상으로부터 Cu₂Ti 상이 일차상으로 생성되고 남은 Cu-rich 액상이 응고되어 Fig. 2(b)와 같은 미세조직을 형성한 것을 예상할 수 있다. Fig. 2(c)와 2(d)는 각각 Ti 모재와 Cu 모재 접합부의 계면 부분의 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 2(c)에서 보는 것과 같이 Ti 모재와 접합부의 계면에는 여러층의 계면 반응물이 생성되어 있는 것을 알 수 있으며 Table 2의 EDS 결과에서 보듯이 Ti 모재의 확산에 따라 접합부에서 Ti 모재로 갈수록 Ti의 함량이 많은 상들이 생성되어 있는 것을 알 수 있다. 즉, Ti 모재 방향으로 Cu₃Ti₂ (Cu₄Ti₃) → CuTi → CuTi₂ 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. 2(d)와 Table 2). 이를 통해서도 825°C의 접합 온도에서는 Ti 모재보다는 Cu 모재의 용해가 더욱 활발히 일어났음을 확인할 수 있다.

Fig. 3은 790°C에서 10분 유지한 시편의 접합부 미세조직을 보여주고 있다. Fig. 3(a)에서 보듯이 접합부의 폭은 대략 60~80 μm로서 825°C에서 10분 유지한 시편에 비하여 Cu 및 Ti 모재의 용해가 현

Table 2. EDS results of the A, B, C, and D areas in Fig. 2(c) for the Ti/braze interface region and the a, b, c, and d areas in Fig. 2(d) for the Cu/braze interface region for the joint brazed at 825°C.

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

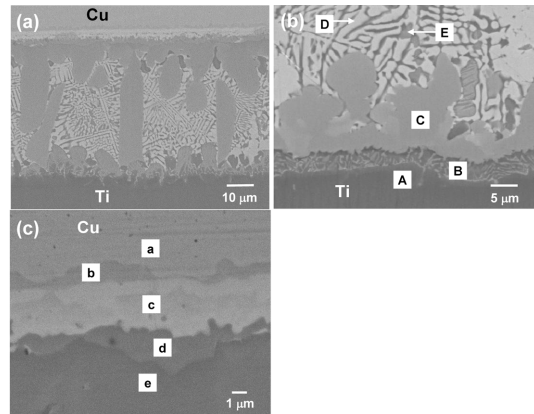


Fig. 3. SEM micrographs of the specimen brazed at 790 °C; (a) joint, (b) center region and Ti/braze interface and (c) Cu/braze interface.

저히 적게 일어난 것을 알 수 있다. 따라서 Table 3과 4의 EDS 성분 분석 결과에서 보는 것과 같이 삽입재에 포함되어 있던 Zr 및 Ni의 상대적 함량 비율이 825°C에서 10분 유지한 시편에 비해 훨씬 높은 것을 알 수 있다. Fig. 3(b)와 Table 3은 각각 Ti 모재와 접합부의 계면 및 접합부 중심부의 미세조직과 그에 대한 EDS 성분 분석 결과를 보여주고 있는데, 790°C의 접합 온도에서는 825°C의 접합 온도에서와는 달리 Cu에 비해 오히려 Ti 모재의 용해 및 확산이 더 많이 일어난 것을 주목할 수 있다. Ti 모재와 접합부의 계면 부분에는 Zr을 함유한 Ti-rich 상(Fig. 3(b)의 B)과 CuTi₂ 상(Fig. 3(b)의 C)이 생성된 것을 알 수 있으며 중심부에는 Ti, Zr,

Table 3. EDS results of the A, B, C, D, and E areas marked in Fig. 3(b) for the center region and the Ti/braze interface of the joint brazed at 790°C.

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 a, b, c, d, and e areas marked in Fig. 3(c) for the Cu/braze interface of the joint brazed at 790°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

Cu 및 Ni를 모두 포함하는 수지상 조직(Fig. 3(b)의 D와 E)을 보여주고 있다. 그러나 790°C에서 10분 유지한 시편의 경우, 모재의 용해 및 확산이 비교적 적게 일어났기 때문에 삽입재에 포함되어 있던 Be도 다량 포함되어 있을 것이나 EDS의 검출 한계로 분석되지 않았다. Fig. 3(c)와 Table 4는 각각 Cu 모재와 접합부의 계면에 대한 미세조직과 그에 대한 EDS 성분 분석 결과를 보여주고 있다. Fig. 3(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(CuTi₂ → CuTi → Cu₄Ti). 특이할 점은 Fig. 3(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 편석되었을 것으로 판단되며, 이에 반해 Cu에 대한 Ti의 용해도는 비교적 크기 때문에 Ti의 경우는 Fig. 3(c)의 a 부분과 같이 Cu 모재까지 확산된 것을 확인할 수 있다 [5].

이상의 미세조직 및 성분 분석 결과로부터, 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 확산반응이 Zr과 Cu 모재간의 반응보다 활발히 진행되게 된다. 이와 같은 이유로 접합 초기에는 Ti 모재의 용해가 더 많이 일어나 접합부는 Ti-rich 액상을 형성하게 되나, 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 상태도[5]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. 790°C에서 10분 유지한 경우에는 반응 속도가 825°C에서보다 느릴 것이며 따라서 접합부의 Zr-rich 액상과 Ti 모재와의 반응이 더 주도적으로 일어나 Fig. 3에서 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. 2와 같은 Cu-rich 미세조직을 형성한 것을 예상할 수 있다. 본 논문에서는 언급하지 않았지만 825°C에서 1분 유지한 경우에는 790°C에서 10분 유지한 경우와 유사한 미세조직을 형성하는 것을 확인할 수 있었다.

4. 결 론

본 연구에서는 Zr계 비정질 삽입재를 이용하여

Ti-Cu 간의 이종 합금 브레이징 접합을 실행하였으며 접합 온도에 따른 모재의 용해 및 응고거동을 살펴보았다. 그 결과 다음과 같은 결론을 도출할 수 있었다.

1) 790°C에서 10분 유지한 시편의 경우에는 접합부가 Ti-rich 미세조직을 형성하였으며 825°C에서 10분 유지한 시편의 경우에는 Cu-rich 미세조직을 형성하였다.

2) 접합 온도에 따른 미세조직 변화는 접합 진행에 따른 모재와 접합부 액상과의 반응의 차이에서 기인한다 설명할 수 있으며 낮은 접합 온도(790°C)에서는 삽입재가 녹은 Zr-rich 액상과 Ti 모재간의 반응이 주도적으로 일어나 접합부는 Ti-rich 액상을 형성하며 접합이 진행될수록 또는 높은 접합 온도(825°C)에서는 접합부의 Ti-rich 액상과 Cu 모재와의 반응이 촉진되어 최종적으로 접합부는 Cu-rich 액상을 형성하는 것을 예상할 수 있었다.

3) 이러한 계면 반응의 변화는 삽입재의 주요 성분인 Zr과 Ti 및 Cu 모재와의 반응성(또는 용해도)의 차이에서 기인한다 할 수 있다. Zr은 Ti와는 완전 고용체를 형성하지만 Cu에 대한 Zr의 용해도는 거의 없다. 따라서 접합 초기(혹은 낮은 접합 온도에 삽입재가 용융되어 Zr-rich 액상을 형성하게 되면 용해도의 차이로 인하여 Zr-rich 액상의 Zr과 Ti 모재간의 확산반응이 Zr과 Cu 모재간의 반응보다 활

발히 진행되게 된다. 이와 같은 이유로 접합 초기에는 Ti 모재의 용해가 더 많이 일어나 접합부는 Ti-rich 액상을 형성하게 되나, 접합부의 액상에 Ti의 양이 많아지게 되면 Cu에 대한 비교적 큰 용해도를 가지는 Ti가 Cu 모재와 반응하게 되어 Cu 모재의 용해가 촉진되게 된다.

후 기

본 연구는 산업자원부의 원자력중장기계획사업(원전기술혁신분야)의 지원으로 수행되었으며, Vit-1 비정질 합금 리본을 제조하는데 도움을 준 포항공과대학교 신소재공학과 오윤석군에게 감사의 마음을 전합니다.

참고문헌

1. A. Shapiro and A. Rabinkin, *Welding J.* **82** (2003) 36.
2. T. Onzawa, A. Suzumura and M. W. Ko, *Welding J.* **69** (1990) 462s.
3. A. Rabinkin, H. Liebermann, S. Pounds, T. Taylor, F. Reidinger and S-C. Lui, *Scripta Metall. Mater.* **25** (1991) 399.
4. A. Pecker and W. L. Johnson, *Appl. Phys. Lett.* **63** (1993) 2342.
5. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, Materials Park (1990).