

# 브레이징한 Ti/Cu 접합계면부의 미세조직 특성

## A Characteristics of Microstructures in Bonding Interlayer of Brazed Ti to Cu

김 우열, 강 남이\*, 정 병호, 이 성열\*\*

부산공업대학교

\*부산공업대학교 산업대학원

\*\*한국해양대학교

### 1. 서론

Ti 합금의 접합기술은 항공, 전자 화학산업 등에 광범위하게 적용되므로 이에 대한 연구가 활발하다. 그러나 경량 및 고강도 등의 우수한 물성을 가지는 Ti 합금은 산소, 질소 등과 반응성이 강한 팔성금속이므로 주로 불활성분위기 및 진공중에서 접합을 한다. 더구나 Ti 합금과 다른 이종재료간의 접합재의 경우 접합계면부근에 취약한 상인 금속간화합물층을 형성하여 접합부의 기계적성질을 저하시키므로 이러한 중간상의 제어가 바로 Ti합금과 이종재료와의 접합부 품질을 좌우하게 된다.

따라서 본 연구에서는 해수용 열교환기 등에 사용되는(Ti합금-Cu합금) 접합재의 접합현상을 규명하기 위해서 순 Ti과 순 Cu 를 모재로 하고 공정제 2원 합금인 Ag-Cu 합금을 삼입재로 사용해서 진공분위기중에서 브레이징하였다. 그리고 광학현미경, SEM, EPMA, 미소경도계 등을 이용하여 접합조건 변화에 따른 접합계면부에 생성되는 미세조직의 변화, 생성되는 금속간화합물 상의 종류 및 경도를 측정하고 그리고 본 연구의 액상삼입재를 이용한 Ti/Cu 접합재의 중간상 성장기구의 특징도 조사하여 Ti/Cu 접합기술을 확립하고자 하였다.

### 2. 실험방법

순 티탄(99.9wt%) 과 무산소동(99.99wt%)의 재료를 사용하여 티탄은 직경 10mm, 구리는 직경 12mm 로 기계 가공한 후 각각 길이 10mm로 절단한 원반형 시험편을 사포로 1500번 까지 연마한 후 아세톤하에서 초음파 세척하고 건조하였다. 시험 조립은 티탄을 상부, 구리를 하부에 두고 100 $\mu$ m의 텅스텐 spacer를 티탄과 구리사이에 위치하게 하여 브레이징 접합부의 폭을 일정하게 유지하였다. 또한 삼입재는 직경 1mm의 Ag-28 wt%Cu 합금을 링상으로 하여 구리위에 놓고  $3 \times 10^{-1}$  Pa 의 진공분위기하에서 1088, 1113, 1133K 의 온도에서 각각 0.6, 1.8, 3.6 ks 동안 유지한 후 진공분위기에서 냉각하였다. 브레이징된 시험편을 접합면에 직각 방향으로 절단한 후 연마하여 광학현미경, SEM, EPMA, 미소경도계 등을 이용하여 관찰하였다. 또한 화합물의 상을 동정하기 위해서 XRD를 이용하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 접합부의 조직변화

사진 1 a, b, c는 1088K에서 각각 0.6, 1.8, 3.6 ks 동안 접합한 접합계면 부근의 광학현미경 조직변화이다. 티탄측에서는 화합물층이 시간경과에 따라서 증가하고 화합물층위에 Cu-rich 상이 피상으로 성장하여 3.6ks에서는 거의 화합물층을 덮고 있다. 구리측에서는 시간이 경과함에 따라서 공정상에 의한 Cu모재의 침식정도가 심해지고 Cu입계에 따라 (사진 2)로 공정상

이 깊게 침투하고 있음을 알 수 있다.접합부의 용융폭은 시간경과에 따라서 넓어지지만,공정 조직은 그 형상이 그대로 유지되고 있다.사진3은 1123K x 3.6ks 에서 접합한 SEM조직과 EDX에 의한 면분석 결과를 나타낸다.여기서 티탄 농도는 순 Ti로 에서 액상쪽으로 갈수록 감소하며 상대적으로 Cu농도는 증가하고 있음을 알 수 있다.이와 같은 현상은 Cu모상으로 부터 공급된 Cu에 의해서 액상이 Cu 로 부화되고,액상중의 Cu공급에 따라 티탄쪽의 화합물 층을 형성하고 또한 액상의 냉각에 따른 초정 Cu상도 점점 증가한다고 생각된다.

### 3.2 금속간화합물의 동정

사진4는 1133K x 3.6ks 에서 접합한 경우 티탄계면부의 SEM 조직을 나타내며 이들 각 영역에 대한 농도분석을 행한 결과를 나타내면 표1과 같다.여기서 영역1은 순 티탄,영역 2는  $\alpha + Ti_2Cu$ ,영역3은 TiCu,영역4는  $Ti_3Cu_4$ ,영역5는  $TiCu_4$ 를 나타내고 있다.여기서 영역2는  $\beta-Ti$  영역에서 접합되어 냉각과정중에 공석분해 즉, $\beta-Ti \rightarrow \alpha + Ti_2Cu$  에 의해서 생성된 상이다.Murray의 평형상태도에서는 이 이외에도 2개의 상이 더 존재하지만 상태도상에도 보면  $TiCu_2$ 상은 1143k 이상의 고온에서 생성되고,또  $Ti_2Cu_3$ 상은 田口 등에 의하면 1133k x 86.4 ks 에서 약 2.5 $\mu m$ 정도 나타나므로 이 상이 존재하기 위해서는 상당한 잠복기간이 필요함을 알 수 있다.따라서 본 연구에서의 유지시간으로는 나타나기 어렵다는 것을 알 수 있다.또 표1에서 영역3,5에서는 Ag가 존재한다.이는 상태도 상으로서도 3.5의 영역은 고용한도가 있기 때문에 Ag의 고용을 예상할 수 있다.또한 이들 각 상에 대한 동정을 XRD 로 행한 결과 이들 상의 존재와 잘 일치함을 확인할 수 있었다.또한 경도값으로 부터 연결의 금속간화합물이 생성되고 Carmargo 등의 결과와는 잘 일치하지만 ,田口 등의 결과는 본 연구보다는 약간 높게 나타났다.

### 3.3 금속간화합물의 층성장

금속간화합물중 영역 2의 공석조직 층성장 폭 변화를 그림1에 정리하여 나타내었다.이 그림에서 알 수 있는바와 같이 시간이 경과함에 따라 직선적으로 증가하는 경향은 Ti/304 Stainless Steel의 모체를 동일한 삼입제,온도,유지시간에 접합한 Carmargo 등에 의한 결과와 유사한 경향을 보이고 있다.그 외의 금속간화합물인 TiCu, $Ti_3Cu_4$ , $TiCu_4$  등도 이와 비슷한 경향을 보여주었다.그러나  $\beta-Ti$ 에서 분해한 공석상은 1088K x 3.6ks 에서 약0.5 $\mu m$ ,1113K x 1.8 ks 에서 1 $\mu m$  정도 생성된다.그리고 이 상은 온도가 낮고 유지시간이 짧을 경우는 거의 나타나지 않았다.이것은 접합온도가 낮을 경우에는  $\beta-Ti$ 의 조성폭이 좁기 때문에 그 생성이 어렵다고 보여지고,또 냉각과정중에 분해가 되지 않고 준안정  $\beta-Ti$ 로 존재하기 때문으로 생각된다.

### 3.4 금속간화합물의 층성장 기구

각각의 접합온도에서 모든 중간상의 전체 층성장의 시간의존성을 그림2에 나타내었다.모든 중간상의 층성장은 접합시간 증가에 따라 직선적으로 증가함을 보여주고 있다.한편 Ti/Cu의 고상접합에 의한 田口 등에 의한 연구결과에 의하면 Ti-Cu계의 중간상의 층성장은 대부분 중간상의 경우 시간의 제곱근에 비례하는 확산율속임을 표시하고 있다.그러나 본 연구결과는 Ti-Cu고상접합의 경우와는 달리 시간에 직선적으로 증가함을 보여주고 있어 이 차이점을 규명할 필요가 있다.이를 위하여 접합시간 증가에 따른 액상폭 변화를 조사한 결과 접합시간 증가에 따라 직선적으로 증가함을 알았다.이로 부터 액상폭 증가는 모상Cu와 액상의 계면에서 계면반응에 의해 모상Cu로 부터 Cu가 공급되어 액상폭이 시간에 직선적으로 증가하기 때문이다.더우기 모상으로 유출된 Cu로 인해 액상중의 평균 Cu 농도 증가도 시간에 직선적으로 관계하므로 액상중 flux는 접합시간에 관계없이 일정하다.

일반적으로 확산율속에 의한 계면이동의 Kidson 방정식에 사용된 flux는 시간의 제곱근에 반비례하여 변화하고 있으나, 본 연구의 경우는 액상중의 flux가 시간에 관계없이 항상 일정하다. 따라서 액상으로 부터 공급된 Cu에 의한 Ti중의 중간상은 이의 영향으로 인해 층성장 이 접합시간에 직선적으로 변화한다.

#### 4.결론

Ag-Cu 삼입재를 사용하여 Ti/Cu 접합에서 얻은 결론은 다음과 같다.

- 1) 생성된 중간상은 Ti-Cu 평형상태도에 표시된 6종 중  $TiCu_2, Ti_2Cu_3$  를 제외한 4종이 나타났다.
- 2) 중간상 및 액상폭 증가는 접합시간에 따라 직선적으로 증가하며 이의 원인은 액상중의 flux가 시간에 관계없이 일정하기 때문이다.
- 3) 접합조건에 따른 중간상성장 억제에는 접합온도가 삼입재의 용융점 부근의 저온이 유리함을 알 수 있다.

표 1. Ti/Cu 접합시에 생성된 금속간화합물의 상의 종류와 강도값

III	TiCu	TiCu	TiCu <sub>2</sub>	TiCu <sub>3</sub>	TiCu <sub>2</sub>	TiCu <sub>3</sub>	비고(참고문헌)
HV	360	400	507	540	420	450	III 散 等
	260	320	350			310	본 연구 결과
Ti(at.%)	91.81	48.88	41.32			20.05	
Cu(at.%)	7.94	47.60	57.46			78.37	
Ag(at.%)	0.25	3.52	1.22			1.58	

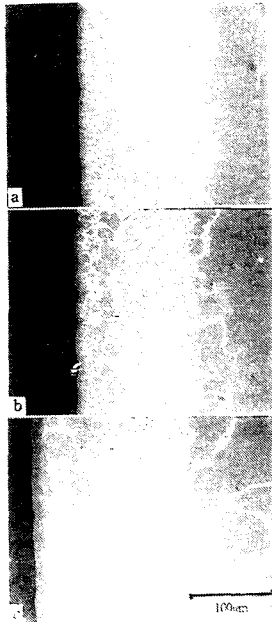


Photo. 1. Optical microstructure brazed at 1088K temperature.  
Brazing time: a) 0.6ks b) 1.8ks c) 3.6ks

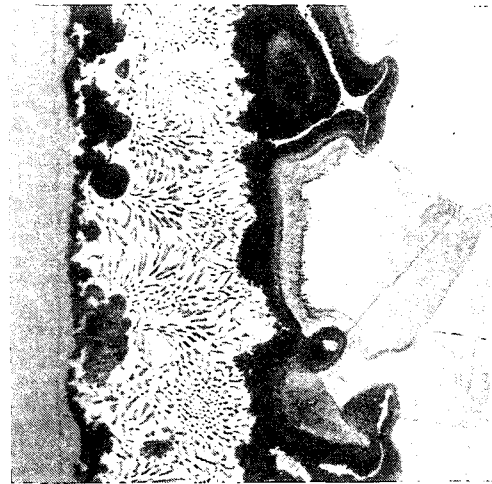


Photo. 2. Typical microstructure eroded with grain boundary and interfaces by eutectic phase.  
Brazing condition: 1113K x 1.8ks

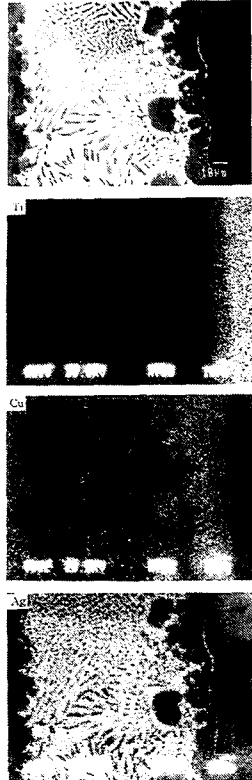


Photo.3. Typical micrographs of brazed joints  
 Brazing condition: 1123K x 3.6ks

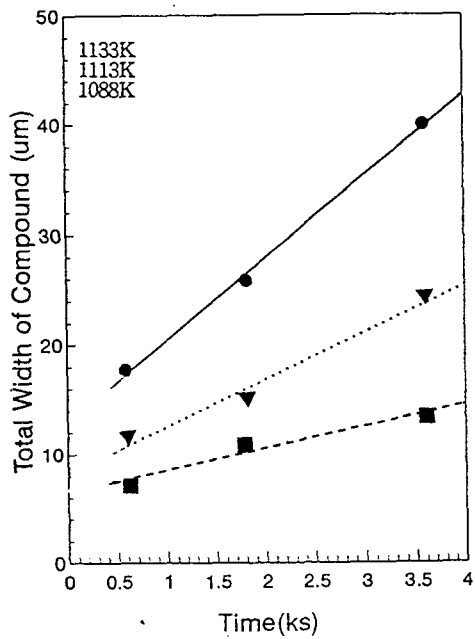


Fig. 2. Change of layer growth of total intermetallic compound time(ks)  
 Brazing temp.: 1133K

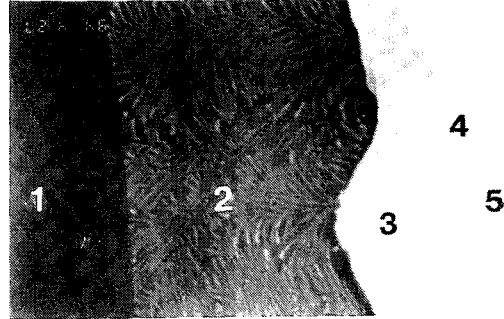


Photo.4. SEM structure of intermetalli compound  
 Brazing condition: 1133K x 3.6 ks

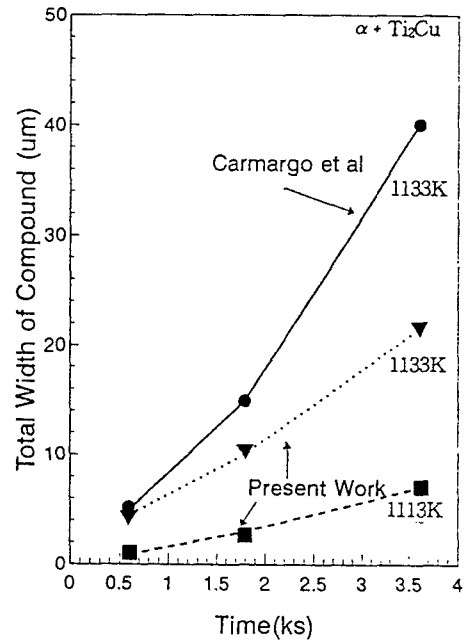


Fig. 1. Change of layer growth of  $\alpha + Ti_2Cu$  with time(ks). Brazing temp.: 1133K