

공학석사 학위논문

티타늄의 액상확산접합에
관한 연구

이 논문을



제출함

2004년 2월

부경대학교 대학원

소재프로세스공학과

김 현 준

김현준의 공학석사 학위논문을 인준함

2003년 12월 23일

주	심	공학박사	박 홍 일
위	원	공학박사	이 병 우
위	원	공학박사	김 우 열



목 차

Abstract

1. 서론	1
2. 실험방법	4
2.1 사용재료 및 전처리	4
2.2 접합방법 및 조건	4
3. 실험결과 및 고찰	8
3.1 Fe 중간재에 의한 접합	8
3.2 Cu 중간재에 의한 접합	17
3.3 Ni 중간재에 의한 접합	23
4. 결론	30
참고문헌	31

A Study on Liquid Diffusion Bonding of Titanium

Hyun-Joon Kim

*Department of materials processing engineering, Graduate school,
Pukyong national university*

Abstract

This study was done in order to research the bonding phenomena of the interlayer at time of the liquid diffusion brazing of pure titanium. Ni, Fe and Cu metals having an eutectic or peritectic reaction with pure titanium were used as intermediates.

Diffusion brazing of pure titanium was also carried out at such bonding temperature as 1000°C, 1100°C and 1010°C respectively, under vacuum chamber(7.3×10^{-3} Pa) with the intermediates such as 50 μ m-thick Ni, Fe, and Cu. The microstructures of bonded interlayer was analysed by optical microscopy and SEM. The concentration distribution of atoms by interdiffusion across bonded joint was evaluated by EPMA.

Using pure Fe, Ni and Cu metals as intermediates, liquid diffusion brazing of pure Ti base metal was taken by interdiffusion of atoms during heating up to bonding temperature without intermetallic compounds formed in solid diffusion bonding.

The liquid within the brazed joint was transformed into β Ti grown by diffusion controlled from titanium base metal joining solid-liquid interface to the liquid. During cooling, β Ti was transformed into pearlite structure, such as eutectoid decomposition.

After the completion of isothermal solidification, in the case of the 100% eutectoid decomposition of β Ti, the cooling rate of Ni and Cu intermediates was two times faster than that of Fe intermediate.

1. 서론

티타늄 및 티타늄합금은 내열성, 내식성이 우수하고 비강도가 높아서 항공우주산업이나 해양 관계 또는 화학공업 등에 많이 사용되고 있기 때문에 그접합 방법의 적용은 아주 중요하다. 예를 들면 티타늄 및 티타늄합금의 접합에는 아크용접이나, 전자빔용접 등과 같은 용융접합, 압접, 브레이징, 액상확산접합, 고상확산접합법 등이 실시되고 있고 용접성도 양호한 편이다.

대부분의 용융용접법의 경우는 모재의 조직 변화나 기공 발생 등의 문제가 생기기 때문에 이러한 불량을 방지하기 위한 방법으로 브레이징법이 이용되고 있다. 그러나 티타늄 및 티타늄 합금의 접합은 산소, 질소, 수소, 탄소와 반응하기 쉽고, 이들 원소와 반응하면 경화되어 인성이 저하되기 때문에 티타늄 및 티타늄 합금의 브레이징은 대부분 450℃ 이상의 용점을 갖는 삽입재를 이용한 브레이징법으로 접합하게 된다. 그러나 브레이징 중 플럭스를 이용하면 신뢰성이 있는 접합부를 얻기가 어렵다. 따라서 티타늄 및 티타늄 합금의 브레이징방법으로는 분위기가스 및 진공중에서 브레이징 할 수 있는 고주파 브레이징이나 로(爐)브레이징이 주로 이용되고 있다. 브레이징법은 모재의 용점보다 낮은 온도에서 용융되는 삽입재(filler metal)를 접합부에 삽입하고 모세관 현상에 의해 모재 사이에 침투시켜 모재와의 젖음성을 이용하여 접합하는 방법이기 때문에 비교적 저온에서 접합할 수 있고, 형상의 제약이 적으며, 모재가 녹지 않고 큰 변형없이 넓은 면적의 접합이 가능하다. 또 이종재료의 접합이 가능하므로 복잡하고 정밀한 구조, 경량화를 위한 접합에도 적합할 뿐 아니라 경제적인 면에 있어서도 티타늄의 접합방법으로 높은 관심을 끌고 있다. 그러나 티타늄은 활성금속이라 거의 모든 금속과 고용체나 금속간화합물을 형성하므로, 브레이징에 의한

접합은 젖음성(wettability)이 좋다고 할 수 있다. 그러나 건전한 이음부가 반드시 얻어지는 것이라고는 볼 수 없다. 이것은 접합시 계면에 반응상으로써 단단하고 취약한 금속간화합물이 형성되어 충분한 강도가 얻어지지 않는 경우가 많기 때문이다. 따라서 티타늄 브레이징시 계면에 형성된 화합물의 제어가 중요하다. 이를 위해 접합성이 우수한 고상 확산접합이 많이 이용되고 있지만 접합 표면의 처리 및 접합에 장시간이 소요되는 등 경제성이 낮으므로 낮은 온도에서 접합이 가능한 액상 확산접합기술이 더 관심을 끌고 있다. 특히 진공을 이용한 진공브레이징(Vacuum brazing)법은 활성금속인 티타늄의 접합에 대해 많은 장점을 가지며 우수한 접합을 이루게 한다.¹⁾

이와같은 티타늄 및 티타늄합금의 액상확산접합은 박막의 구리(허니컴구조물의 경우 1.25~5 μ m의 두께)를 중간재로 한 확산브레이징(Diffusion brazing)이라는 방법을 Wells등²⁾이 처음으로 개발하였다. 중간재로 사용되는 재료는 티타늄과 포정(Eutectoid) 또는 공정(Eutectic)을 만들어 모재와 중간재보다 용점이 낮은 저융점을 만들어 접합을 이루게 하는 것으로써 중간재는 주로 박막으로써 그 공급방법은 진공증착, 도금, 분말 등과 같은 법이 사용된다. 그러므로 Ti과 포정 또는 공정을 만드는 중간재를 선정하는 것이 무엇보다 중요하다. 일반적으로 Ti-X 2원계 상태도상에서 나타나는 원소를 살펴보면 B(융점:1540℃, 이하 괄호안은 전부 융점을 나타낸다.), Be(980℃), Co(1020℃), Cu(960℃, 885℃, 875℃), Ni(942℃, 1118℃, 1304℃), Fe(1085℃, 1289℃), Gd(1275℃), Ge(1360℃), Mn(1180℃, 1204℃), Pt(1310℃, 1320℃) 등³⁾과 같이 많이 존재한다. 그런데 이들 재료는 Cu보다 대체적으로 공정온도가 높다는 것을 알 수 있다. 따라서 Cu의 경우보다 액상접합온도가 너무 높아지기 때문에 공정온도를 이용하기 보다는 이 온도보다 낮은 온

도에서 고상접합을 이용하여 접합을 행하고 있다. 그러나 고상접합을 행하면 모재의 변형을 고려한 적절한 가압과 온도 그리고 장시간의 접합유지시간이 필요로 하기 때문에 효과적인 방법이라고 보기 어렵고, 또한 고상접합에 의해서 얻어지는 접합계면부에서의 생성상은 대부분 금속간화합물이기 때문에 기계적 성질에 직접적인 영향을 미치므로 이의 충두계의 제어가 무엇보다 문제가 된다. 그러나 Wells등이 개발한 방법은 포정온도보다 조금 높은 온도로 가열하여 접합을 행하여 일정 시간 접합온도에서 유지하여 전부 βTi 로 한 다음 이후 적절한 냉각 조건을 이용하여 공석변태를 일으켜 $\alpha\text{Ti}+\text{Ti}_2\text{Cu}$ 와 같은 총상의 공석조직을 얻어 기계적 성질을 향상시킴으로써 접합계면에 생성되는 취약한 금속간화합물의 문제를 해결하였다.²⁾

이와 같이 액상확산접합에 의해서 얻어지는 접합계면부의 기계적 성질은 모재에 가깝기 때문에 Ti-8Al-1Mo-1V, Ti-6Al-4V, Ti-75A 등과 같은 고강도합금에 적용하는 수가 많다.^{4,5)} 그렇지만 티타늄 및 티타늄합금 모재와 중간재와의 반응에 의해서 일어나는 용융, 응고, 냉각, 변태 등과 같은 여러 인자에 의해서 접합부 계면부에서의 현상이 달라지게 되고 그 결과 기계적 성질이 상당히 변화하게 되므로 각 재료에 대한 접합부의 현상을 정확히 해석하는 것이 중요하다.

따라서 본 연구에서는 티타늄의 액상확산접합시 접합부 현상에 대한 해석을 단순화하기 위해서 모재는 순 티타늄을 사용하고 중간재는 티타늄과 공정점이나 포정점을 가지는 금속으로써 공정온도 이상의 접합온도에서 접합이 완료된 후, 냉각시 공석변태를 일으키는 Ni, Fe, Cu를 선택하여, 티타늄과 중간재가 공정온도 이상의 접합온도에서 접합유지시간에 따른 접합계면부의 용융·응고현상을 관찰하고 접합 완료후, 냉각시 냉각속도에 따른 상변태와 성질 변화를 연구·검토하였다

2. 실험방법

2.1 사용재료 및 전처리

실험에 사용된 모재는 순도가 99.9wt.%인 Ti를 함유하는 순티탄을 사용하였고 중간재는 순도가 99.9wt.%이고 두께가 50 μ m인 Ni, Fe, Cu 박판을 사용하였다. 접합용 시편으로써 모재 Ti는 직경 12mm의 봉재를 길이 20mm로 절단하여 사포로 2000번까지 연마후 입자크기 0.05 μ m인 알루미나로 경연마하였다. 시험에 사용된 재료는 접합면의 오염 및 산화피막의 최소화를 위해 접합하기 직전에 초음파 세척하여 사용하였다. 중간재는 Ni, Fe, Cu 모두 지름 10mm로 절단하여 모재와 마찬가지로 접합하기 직전에 초음파 세척한 후 접합에 사용하였다.

온도의 제어는 유도가열장치의 온도 컨트롤러를 이용하였다.

2.2 접합방법 및 조건

전처리가 완전히 끝난 모재 및 삽입재를 두 개의 시험편의 이음면의 중간에 중간재를 위치시키고 Fig.1, Fig.2와 같이 진공챔버내의 유도코일 안쪽에 설치한 후 움직이지 않도록 위, 아래에서 고정시킨 후 열전대를 연결하였고 그 방법은 경연마가 끝난 Ti모재에 PR type열전대를 마이크로스폿 용접기를 이용하여 접합면에서 10mm 떨어진 위치에 용접하였다.

접합중 챔버내의 진공도는 약 7.3×10^{-3} Pa (5.5×10^{-5} torr)의 진공으로 하였다.

본 연구는 Fig.3과 같은 진공챔버 및 유도가열로를 사용하였고, 접합온도까지의 승온시간은 60s로 하였다. 접합온도는 중간재로 Fe를 사용할 경우는 Ti-Fe 2원계상태도³⁾에서 나타나 있는 공정조성

(Ti-32.8wt.%Fe)의 용융온도인 1085℃를 기준으로 하여 15℃높은 1100℃로 하였고, Cu의 경우는 포정반응온도인 1005℃보다 5℃높은 1010℃에서 행하였다. 또한 Ni의 경우는 Ti-Ni 상태도³⁾상에서 가장 낮은 공정온도인 942℃보다 58℃높은 1000℃를 접합온도로 택하였다.

실험에 사용된 모재와 삽입재의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 그리고 모든 기본 실험은 접합유지시간이 끝난 후 진공 분위기에서 노냉하였다. (Fig.4 가열싸이클 참조)

접합 완료 후 접합된 시편은 접합부를 절단하여 연마 부식한 후 광학현미경에 의한 조직관찰, 접합부의 원소의 농도 분포는 EPMA, EDX를 이용하여 중간재와 모재 원소의 확산에 의한 분포를 조사하였다. 또한 접합부의 경도 변화는 300g 하중하에서 미소경도계를 이용하여 측정하였다.

Table 1 Chemical composition (wt.%)

Elements Materials	Ti	Fe	Cu	H	O	N	Ni	S	P	Co	Mo	C	Si	Mn
Base metal (Ti)	Bal.	0.06	-	<0.001	0.11	0.01	-	-	-	-	-	-	-	-
Intermediate (Fe)	-	Min. 99.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Intermediate (Cu)	-	-	Min. 99.9	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Intermediate (Ni)	-	-	-	-	-	-	Min. 99.9	-	-	-	-	-	-	-

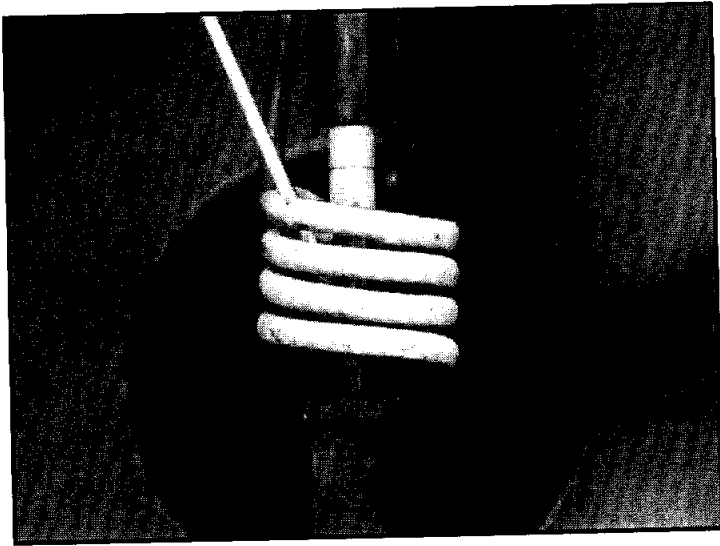


Fig.1 Configuration of work piece in vacuum chamber

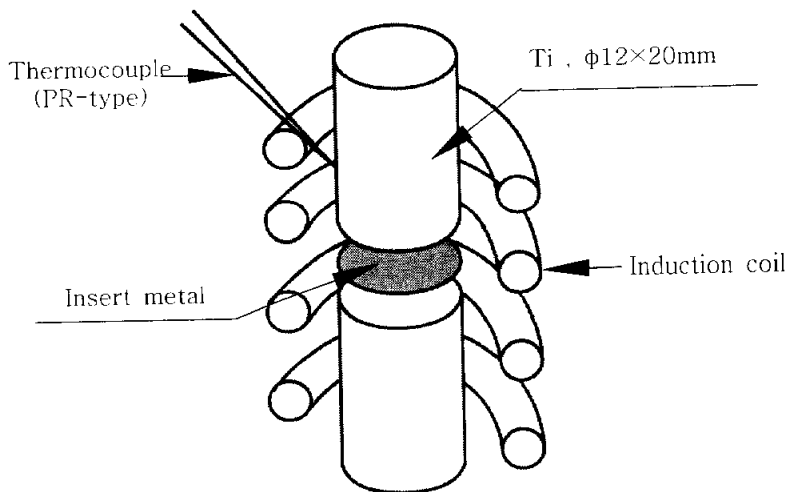


Fig.2 Assembly diagram of work piece

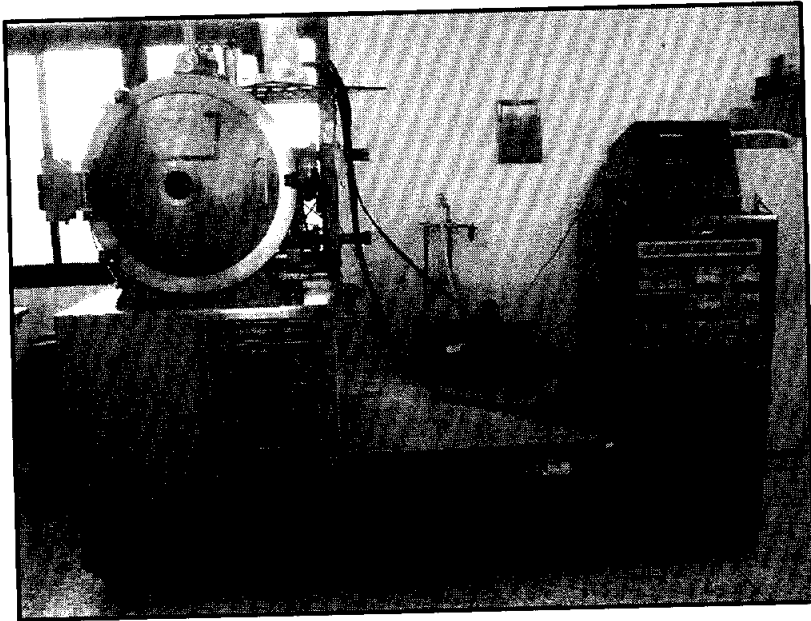


Fig.3 Apparatus of diffusion brazing included induction power and vacuum chamber

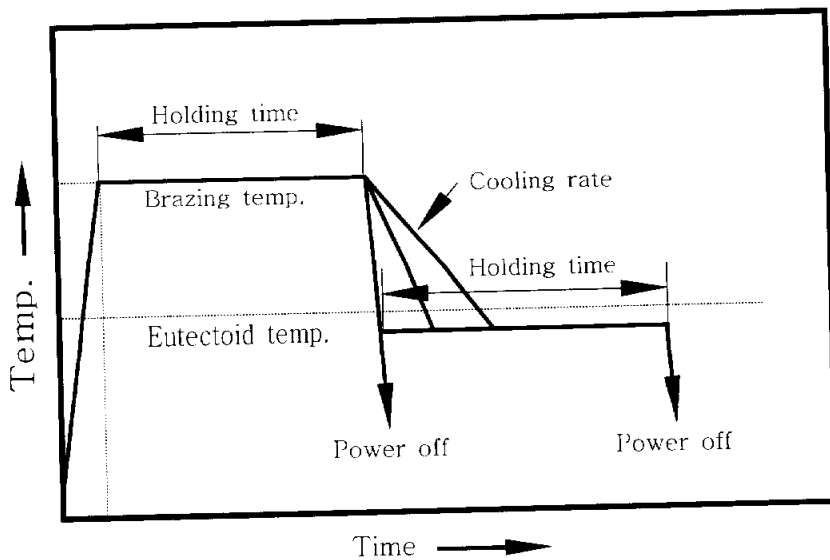


Fig.4 Heating and cooling pattern

3. 실험결과 및 고찰

3.1 Fe 중간재에 의한 접합

Fe중간재에 의한 용융·응고현상을 관찰하기 위해서 Ti-Fe 2원계 상태도³⁾에서 Ti측 공정온도인 1085℃보다 15℃높은 1100℃를 접합온도로 하여 50 μ m두께인 Fe중간재를 이용하여 접합한 다음 접합유지시간을 각각 0s, 20s, 50s, 100s, 600s, 1.2ks로 한 후 진공로내에서 바로 냉각한 경우의 광학조직사진을 Fig.5에 나타낸다. 이 조직에서 알 수 있다시피 접합온도에 이르는 순간 바로 냉각시킬 경우[Fig.5(a)], 접합계면부의 중간재는 Fe띠(band) 이외에는 층상조직인 공정을 형성하고 있는 것을 알 수 있다. 이는 상태도를 통해서 접합온도에서 액상이던 것이 냉각시 공정 온도인 1085℃에서 공정변태 즉, $L \rightarrow Ti + TiFe$ 와 같은 반응을 하여 생성된 것임을 알 수 있다. 이것은 접합하기 위해서 조립한 후 진공 중에서 접합온도로 가열할 경우 중간재인 Fe와 모재인 Ti 계면에서 원자의 상호 확산이 일어나서 공정온도에 이르면 액화가 일어나고 공정 온도 이상의 접합온도에서는 완전히 용융하게 된다는 것을 보여주고 있다. 또한 Fig.5(a)에서 보는 것과 같이 접합온도에 이르는 순간 이미 티타늄쪽 모재계면에서 고상(흰영역·화살표①)이 성장하고 있고 또 액상쪽으로 주상정이 발달하고 있음을 알 수 있다. 일부 남아 있는 액상 내의 Fe띠는 약 10s가 지나면 완전 소멸된다. 이를 통해서 중간재인 Fe와 모재인 Ti는 접합계면부에서 동시에 용해되어 공정조성을 유지하고 공정조성중의 Fe가 모재인 Ti로 확산하여 응고온도가 높아지면 고상층이 모재계면부에서 액상쪽으로 성장해 오고, 액상부인 공정상은 공정조성을 유지하기 위해서 남아있는 Fe띠를 소비함으로써 소멸되게 된다고 판단된다. 접합온도에서 Fig.5(b), Fig.5(c)처럼 접합유지시간이 길

어지면 용융된 액상은 모재인 티타늄계면의 고상층과 고-액 접촉상태에 있기 때문에 Fe는 모재인 Ti 쪽으로 계속 확산하고, 등온응고가 일어나 주상정이 발달하게 되어 반대쪽에서 성장한 주상정과 만나게 되고 액상은 그사이로 밀려나게 된다. 계속 접합온도에서 접합유지시간을 증가시키면 Fig.5(d), Fig.5(e)처럼 고상층 사이로 액상이 모이고 나중에 등온응고완료되어 없어지게 된다. 접합유지시간을 1.2ks로 하면 접합부내의 액상은 전부 응고완료되어 Fig.5(f) 처럼 균일한 고상층만이 존재하게 되는 것을 알 수 있다.

접합계면부내에서 모재측, 고상층, 주상정 부분의 농도를 조사하기 위해서 뚜렷한 조직변화를 나타내는 Fig.5(c)의 시편을 택하였다. 접합계면부에서 확산에 의한 원소분포를 EDX에 의한 결과로 나타내면 Fig.6과 같다. Fig.6의 결과에서 알 수 있듯이 접합 계면부에서 모재측 ①은 α Ti상으로써 침상조직을 띠고 있다. 한편 모재에서 층성장하는 고상층 ②은 Ti-15.1wt.%Fe이므로 β Ti상임을 상태도³⁾로부터 알 수 있다. 그러나 고상층에서 성장하고 있는 주상정 ③은 응고완료될 때까지 항상 액상과 접해있기 때문에 상태도³⁾상에서 보면 접합온도와 만나는 액상점의 농도와 비슷하게 나타나므로 Fe농도는 항상 고상층보다 상당히 높게 나타난다고 생각된다. 그러나 접합유지시간을 증가시키고 서냉시키면 확산에 의해서 고상층은 전부 β Ti로 된다.

상술한 용해·응고 과정을 Ti-Fe 2원계 상태도와 관련시켜 모식도를 나타내면 Fig.7과 같다. 모식도에서 나타낸 바와 같이 공정온도인 1085℃ 이상에서는 하나의 균일한 액상만이 존재하게 되므로 중간재인 Fe를 50 μ m로 할 경우 모재인 Ti는 179 μ m가 용해되어 이것이 삽입재 역할을 하게 된다는 것을 보여주고 있다. 실제로 Fig.5(a)에서의 초기용융폭을 측정한 결과 용융폭이 약 200 μ m로 Fe띠를 고려하면 거의 일치한

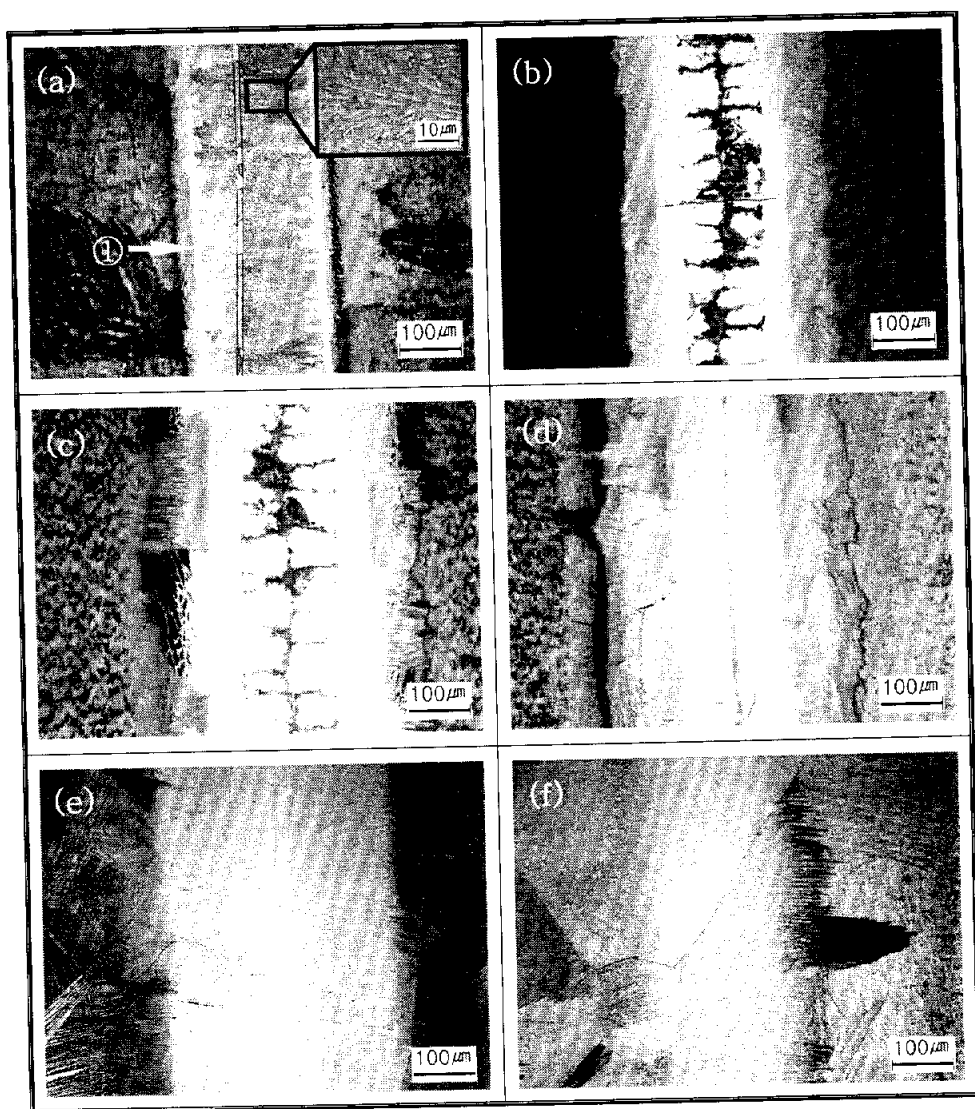


Fig.5 Optical microstructures of Ti diffusion brazed with 50 μ m thick Fe intermediate at 1100°C. Holding times are shown in (a)0s (b)20s (c)50s (d)100s (e)600s (f)1.2ks.

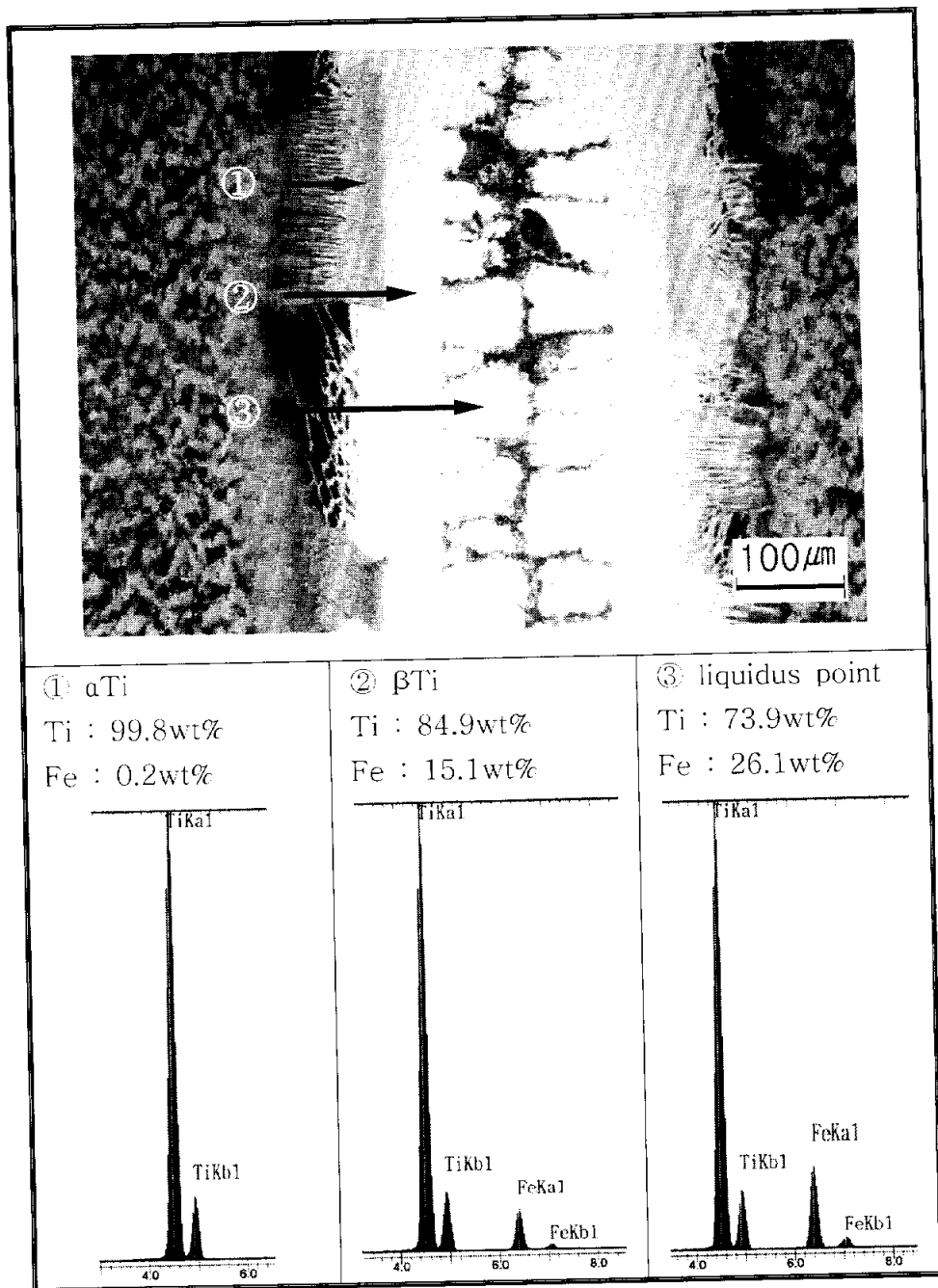
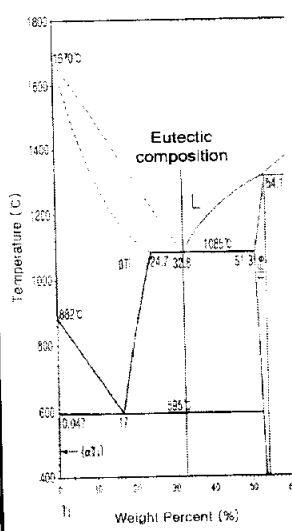
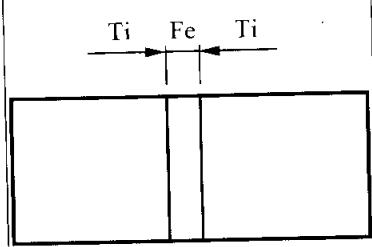
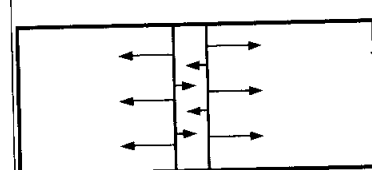
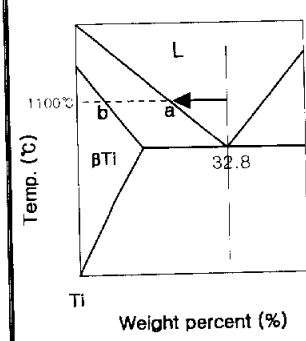
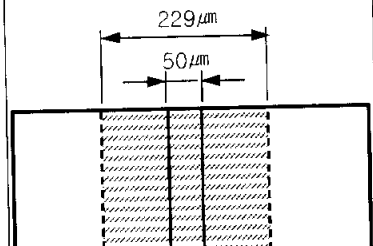
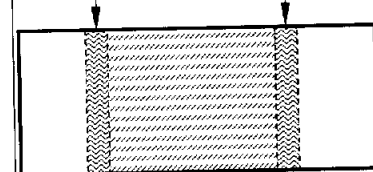


Fig.6 Results of EDX point analysis in the interface diffusion brazed at 1100°C for 50s

Phase diagram	Step	Microstructures	Remark
	1		Assembly
	2		Reciprocal diffusion of Ti and Fe, During heating
	3		Above eutectic temperature Eutectic forming $Fe:Ti = 50\mu m:179\mu m$
	4		Bonding temperature Dissolution of Ti

to be continue

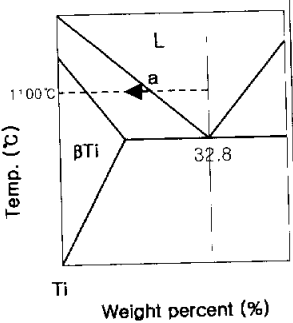
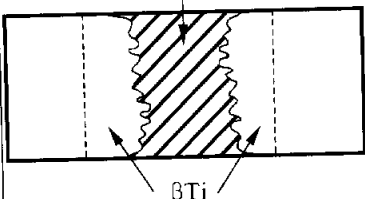
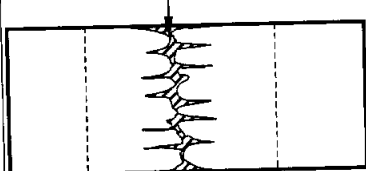
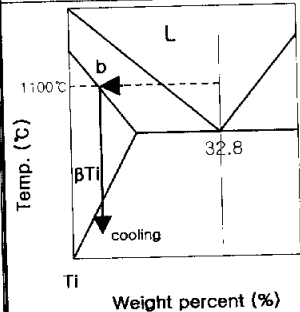
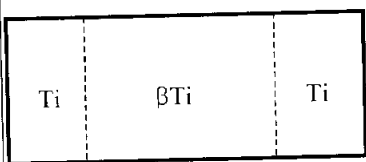
Phase Diagram	Step	Microstructures	Remark
 Temp. (°C) 1100°C βTi 32.8 Ti Weight percent (%)	5		Solidification start
	6		Layer growth
 Temp. (°C) 1100°C βTi 32.8 Ti Weight percent (%) cooling	7		Solidification complete

Fig.7 Model diagram on dissolution and solidification when diffusion brazed at 1100°C for various seconds with Ti-Fe binary phase diagram

다는 것을 알 수 있다. 삽입제는 공정조성으로써 집합온도인 1100℃에 이르면 평형 농도인 22.5wt.%Fe[그림중(a)] 까지 Ti 모재가 용해되며 이 때의 용해량은 집합온도가 높을수록 증가하는 것을 알 수 있다. 이와 같이 Ti 모재가 용해되면 공정조성은 그림에서 나타낸 a조성까지 변화되므로 더 이상 공정이 되지 않고 β Ti 고상을 고액계면에서 정출하면서 성장해 오는 등온응고과정이 이루어진다. 등온응고완료 후 집합부의 농도는 그림 중의 b에 이르러 액상이 소멸되게 된다.

Fe중간재를 이용하여 1100℃에서의 집합온도에서 일정시간 유지한 후 냉각하여 얻은 조직에서 집합층내의 고상층과 액상층의 면적비를 구하여(Image analyze를 이용) 고상층 β Ti층의 비율을 집합유지시간과의 관계로 나타낸 것이 Fig.8이다. 이 그림을 통해서 액상 비율은 집합유지시간의 제곱근에 비례하여 감소하고 있는 것을 보여주고 있다. 즉, 이는 정출한 고상이 확산율속에 의해서 성장하고 있음을 알 수 있다.

집합부내에서 등온응고완료 후 생성된 β Ti는 냉각시 일어나는 공석변태로의 분해는 상당히 늦은 것으로 알려져 있기 때문에 냉각속도의 조절이 상당히 중요하다. Wells 등은 중간재로 Cu를 이용하여 확산브레이징한 후 완전한 β Ti에서 공석온도 이하로 냉각할 경우 그 냉각속도를 4.3℃/s로 한 다음 공석온도 이하의 온도에서 중간재가 박막인 경우도 1~3.6ks 동안 유지한 후 냉각을 하여 β Ti $\rightarrow\alpha$ Ti+Ti₂Cu 반응을 일으키게하여 강도와 연성을 확보하였다. 만일 냉각속도가 빠르게 되면 β Ti가 상온에 이르러 과포화상태가 되어 시간 경과에 따라 상변태가 일어나 변형, 균열 등의 원인이 될 수 있다.

Ti 및 Ti합금의 경우 상세한 CCT 선도가 없기 때문에 본 연구에서는 등온응고완료된 β Ti를 냉각속도를 달리하여 공석반응을 일으킨 후의 조직변화와 경도변화를 조사하였다. Fig.9는 중간재를 Fe로 한 경우,

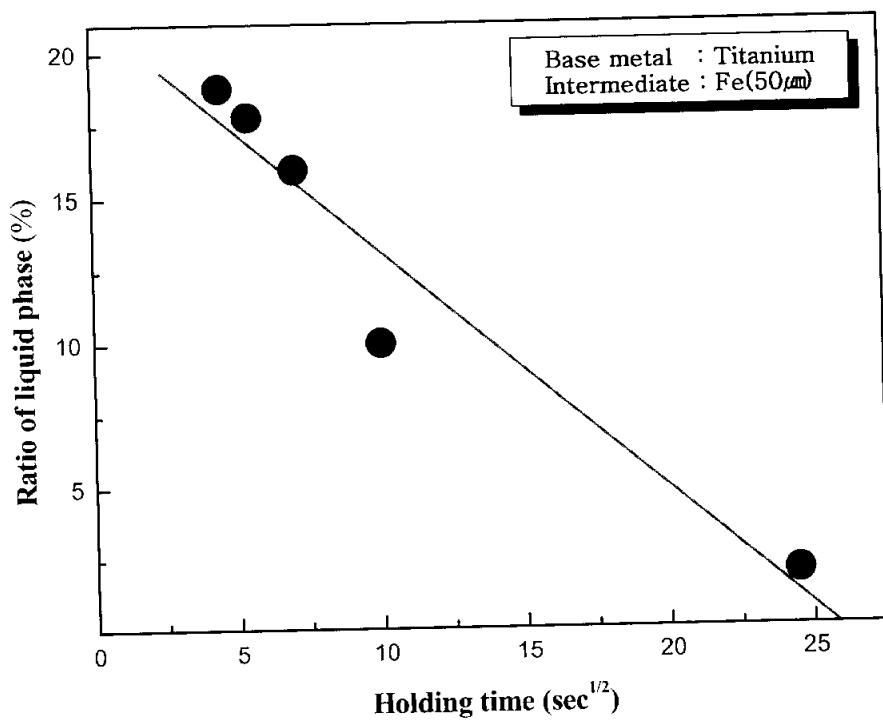


Fig.8 Change of ratio of liquid phase with holding time at 1100°C

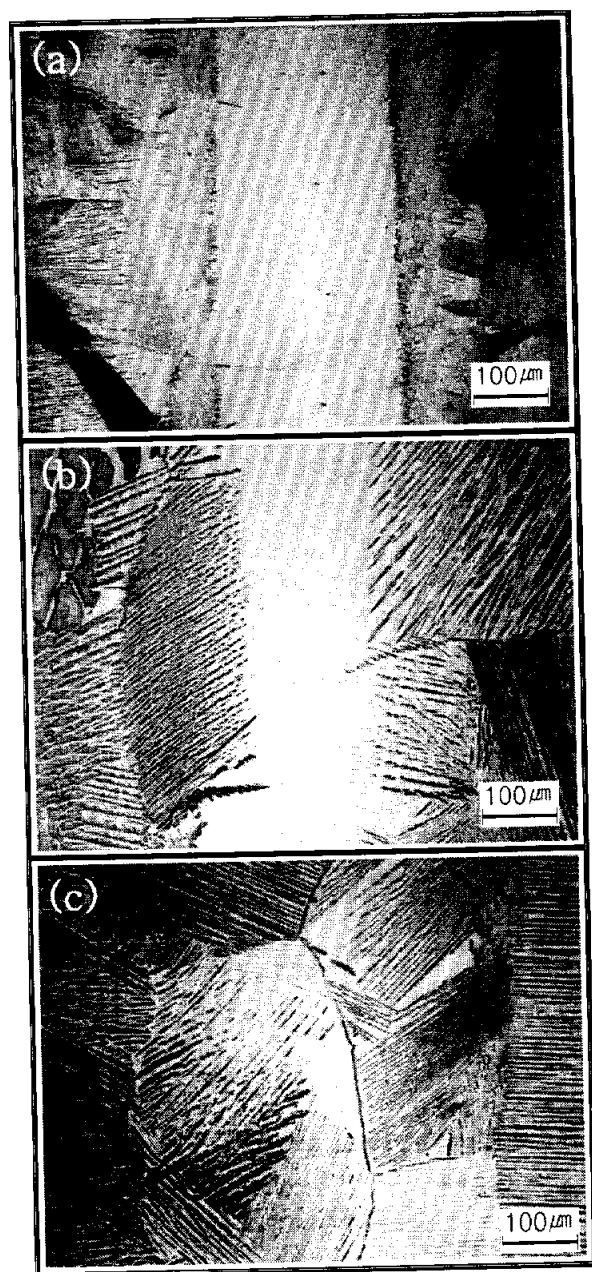


Fig.9 Change of optical microstructures in interface diffusion brazed with cooling rate for cooling 1100°C to 570°C

1100℃에서 20분동안 유지하여 등온응고완료 후 공석변태온도보다 20℃ 낮은 570℃까지 각각 1℃/s (노냉각) , 0.24℃/s , 0.12℃/s의 속도로 냉각시킨후 570℃에서 3.6ks동안 유지한 후 노냉시킨 경우의 현미경 조직사진이다. 이 조직사진으로부터 냉각속도가 빠른 경우는 βTi 의 분해는 거의 일어나지 않고 냉각속도가 늦어짐에 따라 변태조직이 증대하고 있음을 보여주고 있다. 변태완료 후인 Fig.9(c)의 접합부는 베이나이트조직을 형성하고 있다. 따라서 $\beta\text{Ti} \rightarrow \alpha\text{Ti} + \text{TiFe}$ 의 반응을 일으키기 위해서는 공석온도까지의 냉각속도는 적어도 0.24℃/s 이하로 제어하는것이 바람직하다고 판단된다.

Fig.10은 Ti을 Fe 중간재를 이용하여 1100℃에서 접합한 후 일정 시간 유지한 다음 등온응고완료 후 진공로내에서의 냉각속도를 1℃/s로 한 경우와 등온응고완료 후 1.8ks 동안 공석변태온도보다 낮은 570℃까지 서냉한 후(0.24℃/s의 냉각속도) 이 온도에서 3.6ks동안 유지하여 변태를 시킨 경우의 경도 변화를 나타낸 것이다. 이 그림으로부터 냉각속도를 저하시키면 얻어지는 경도는 상대적으로 상당히 낮출 수 있다는 것을 알수 있다.

3.2 Cu 중간재에 의한 접합

Ti-Cu 2원계 상태도³⁾에서 살펴 보면 Ti-Cu합금의 경우, Ti와 Cu보다 용점이 낮은 경우는 875℃에서 $L \rightarrow \text{TiCu}_4 + \text{Ti}_3\text{Cu}_{11}$, 960℃에서 $L \rightarrow \text{TiCu} + \text{Ti}_2\text{Cu}$ 와 같은 2개의 공정반응과 1005℃에서 $L + \beta\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}_2\text{Cu}$ 와 같은 포정반응을 하는 경우가 존재하므로 어떠한 접합온도를 택하느냐에 따라서 접합에 관여하는 상이 달라지며 또 그 상은 주로 금속간화합물과 관계 된다는 것을 알 수 있다. 그러나 이러한 상들 중에서 접합시 접합계면부에 층상의 금속간화합물이 존재하면 기계적 성질을 저하시

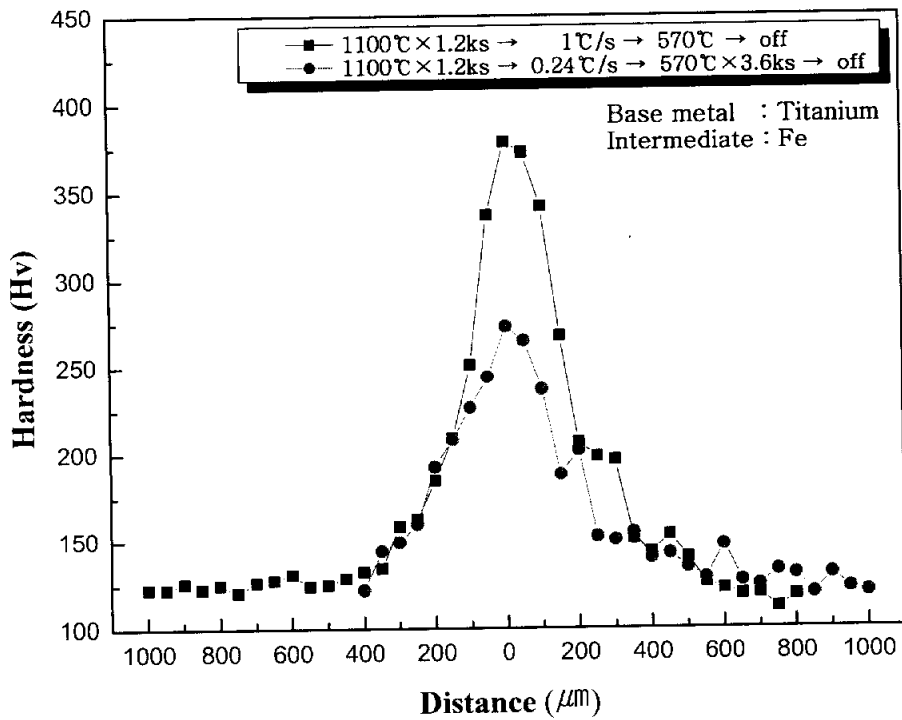


Fig.10 Hardness change on 1°C/s, 0.24°C/s cooling rate after diffusion brazing with Fe intermediate at 1100°C for 1.2ks

키므로 이를 생성하지 않는 접합온도를 택할 필요가 있다. 그러므로 중간재로 Cu를 이용할 경우, βTi 고용체와 관계되는 것은 포정온도이므로 포정온도인 1005°C 보다 5°C 높은 1010°C 를 접합온도로 선택하여 용융·응고에 의한 Ti 모재의 접합 현상을 관찰하였다. Fig.11은 Ti모재 접합시 중간재로 $50\mu\text{m}$ 두께의 Cu를 이용하여 진공로에서 1010°C 의 접합온도에서 0s, 10s, 100s, 900s 동안 유지한 후 전원을 끊은 후 냉각한 경우의 현미경 조직사진을 나타낸다. 이 조직을 통해서 알 수 있듯이 Fig.11(a) 중의 접합부는 미세영역 ①, ②, ③으로 나눌 수 있다. 각각의 영역을 EDX로 점분석한 Fig.12의 결과를 통해 ①의 영역은 액상이 냉각중에 응고한 것을 나타내며 ②의 영역은 등온응고시의 고상 βTi 를 나타내고 ③의 영역은 미량의 Cu가 고용된 αTi 라고 여겨진다. 따라서 1010°C 에서 등온유지시간이 10s일 경우 티탄계면부에서 βTi 가 상당히 성장하고 있는 것을 알 수 있고[Fig.11(b)의 화살표①] 접합유지시간이 길어지면 액상(접합부 중간)이 점진적으로 줄어들어 약 900s에 이르면 응고완료되어 전부 βTi [Fig.11(d)]로 되고, 공석온도 이하로 냉각하면 βTi 가 분해되어 접합계면부는 $\beta\text{Ti} \rightarrow \alpha\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Cu}$ 와 같은 공석변태를 하여 총상의 퍼얼라이트조직을 나타내게 된다[Fig.11(d)]. 이는 Fe중간재와 비교해 볼 때 액상의 등온응고완료 시간이 보다 더 짧아진다는 것을 알 수 있다. 즉, 중간재인 Cu가 Fe보다 Ti 중으로의 확산이 빨리 일어난다는 것을 알 수 있다. Fig.13은 접합유지시간의 변화에 따른 Ti와 Cu의 농도변화곡선을 나타낸다. 1010°C 에서 0s, 9s인 경우는 접합계면부 중앙에 Cu피크가 있는 것을 통해 냉각전에 액상[Fig.11(a)중의①]으로 존재하고 있었음을 알 수 있고, 접합유지시간이 증가함에 따라 농도분포가 완만해지고 있어서 Ti중으로의 Cu확산은 상당히 빨리 진행되고 있음을 알 수 있다.

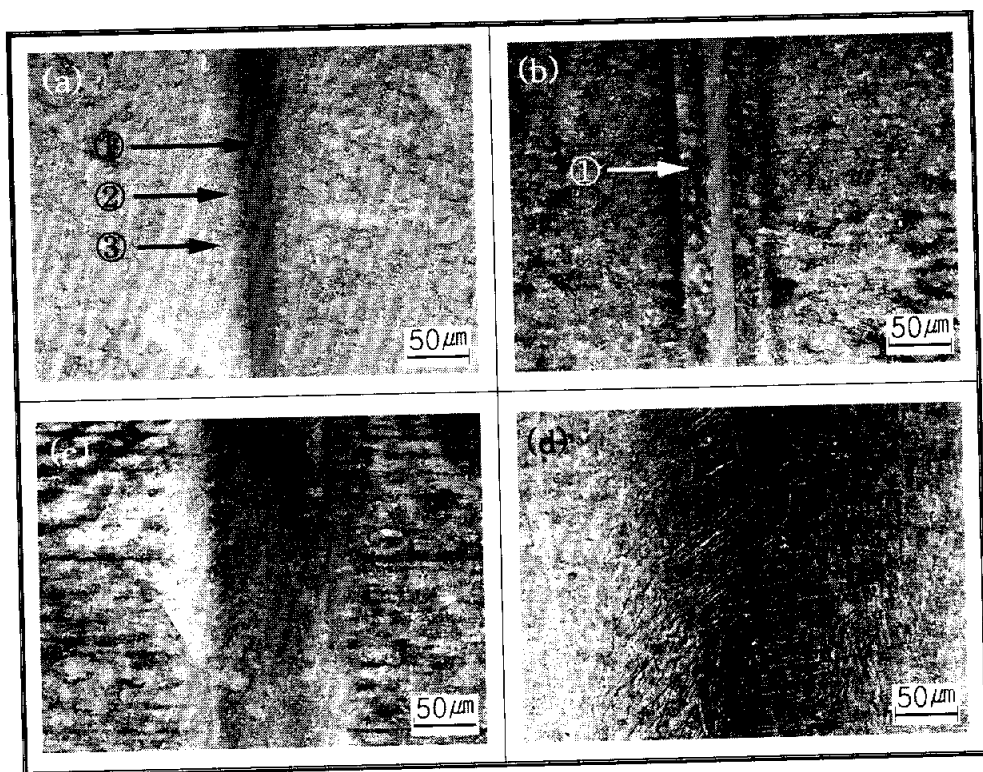


Fig.11 Optical microstructures of Ti brazed diffusion with $50\mu\text{m}$ thick Cu intermediate at 1010°C . Holding times are shown in (a)0s (b)10s (c)100s (d)900s.

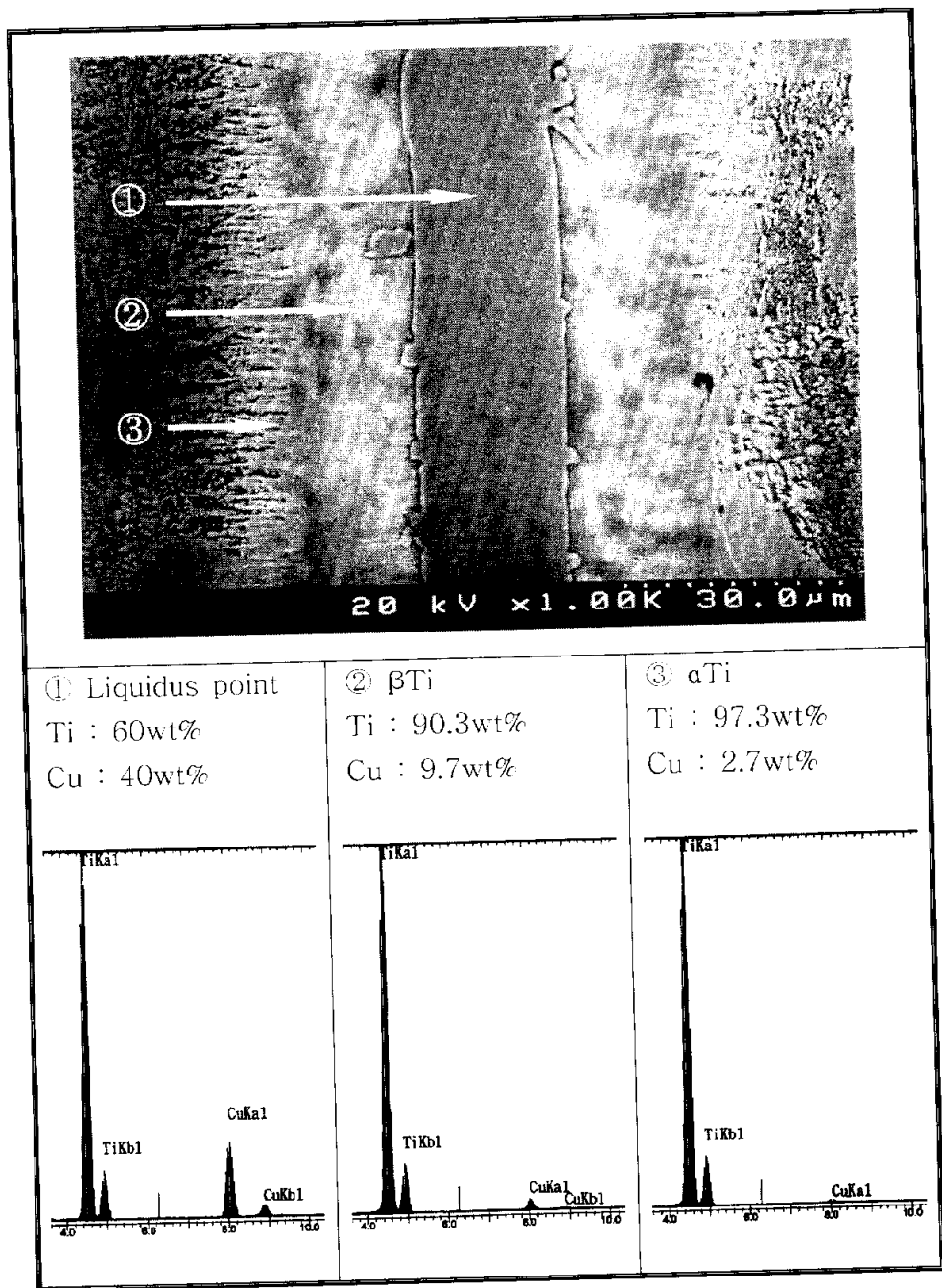


Fig.12 Results of EDX point analysis in the interface diffusion brazed at 1100°C for 50 seconds

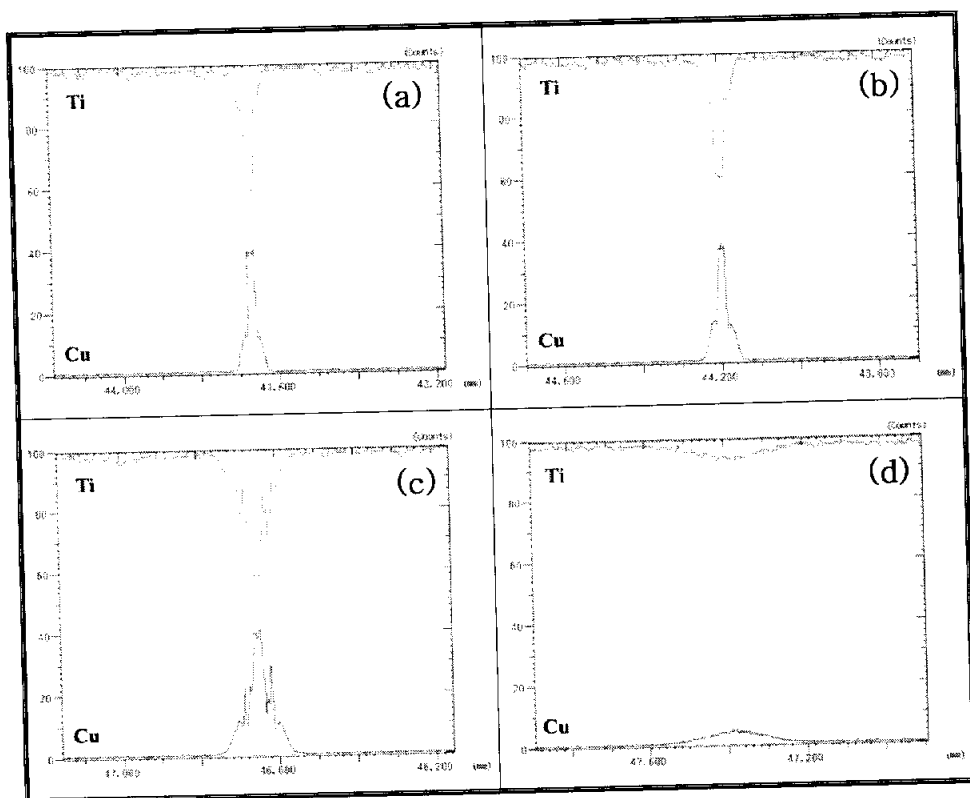


Fig.13 Concentration profiles of Ti diffusion brazed with $50\mu\text{m}$ thick Cu intermediate at 1010°C by EPMA. Holding times are shown in (a)0s (b)10s (c)100s (d)900s.

Fig.14는 Cu중간재를 이용하여 모재인 Ti을 1010℃에서 900s 유지하여 등온응고완료한 후 진공로내에서 4.3℃/s의 속도로 냉각한 경우와 등온응고완료 후 750℃까지 0.43℃/s의 속도로 냉각한 후 이 온도에서 1.8ks동안 유지하여 공석변태를 시킨 후의 경도 변화를 나타낸 것이다.

두 경우 모두 접합부의 조직은 퍼얼라이트를 나타내지만 냉각속도가 느릴 경우, 접합중앙부에서 고농도의 Cu가 모재쪽으로 더 깊게 확산하고 있기 때문에 경도는 상당히 완화되고 있다는 것을 보여준다. 이를 통해서 알 수 있듯이 Fe중간재 보다 Cu중간재를 이용하는 편이 접합온도나 유지시간, 접합조직 등의 면에서 훨씬 유리하다고 판단된다.

3.3 Ni 중간재에 의한 접합

Ni중간재에 의한 용융·응고현상을 관찰하기 위해서 Ni-Ti 2원계 상태도³⁾에서 Ti측 공정온도인 942℃보다 58℃높은 1000℃를 접합온도로 하여 50 μ m두께인 Ni중간재를 이용하여 접합한 다음 접합유지시간을 각각 0s, 10s, 100s, 225s, 900s, 1.2ks로 한 후 진공로내에서 바로 냉각한 경우의 광학조직사진을 Fig.15에 나타낸다. 이 조직에서 알 수 있듯이 접합온도에 이르는 순간 바로 냉각시킬 경우[Fig.15(a)], 앞서의 Fe중간재의 경우처럼 Ti 모재쪽에서 주상정이 발달해오며 접합유지시간이 길어질 경우 주상정의 발달이 증가되다가 서로 합체되어 Ti 모재측에서 총성장하고 있으며 이와 더불어 괴상의 것이 접합계면부내에 불규칙하게 분포되어 있다[Fig.15(c)]. 이 괴상을 상태도³⁾와 연관지어 살펴보면 접합온도 1000℃에서 응고시에 생성된 초정 β Ti라고 판단된다. 한편 모재쪽에서는 액상중의 Ni이 확산되어 β Ti층이 성장하여 Fig.15(d), Fig.(e)와 같이 점진적으로 액상이 소멸되어 나중에는 전부 Fig.15(f)와 같이 응고완료된다. 조직으로부터 응고완료된 접합계면부는

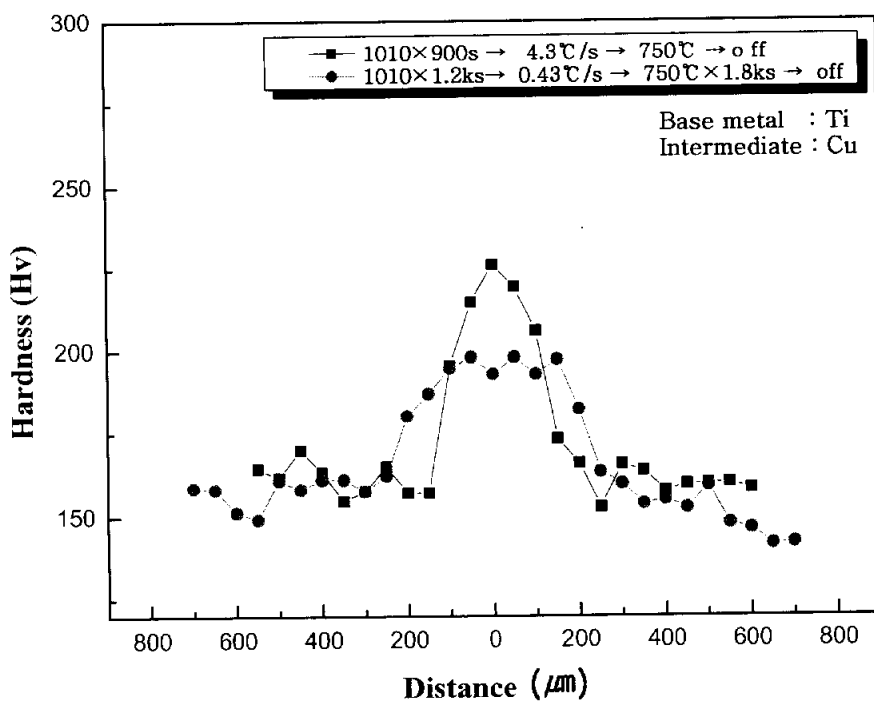


Fig.14 Hardness change on 4.3°C/s, 0.43°C/s cooling rate after diffusion brazing at 1010°C for 900s and 1.2ks

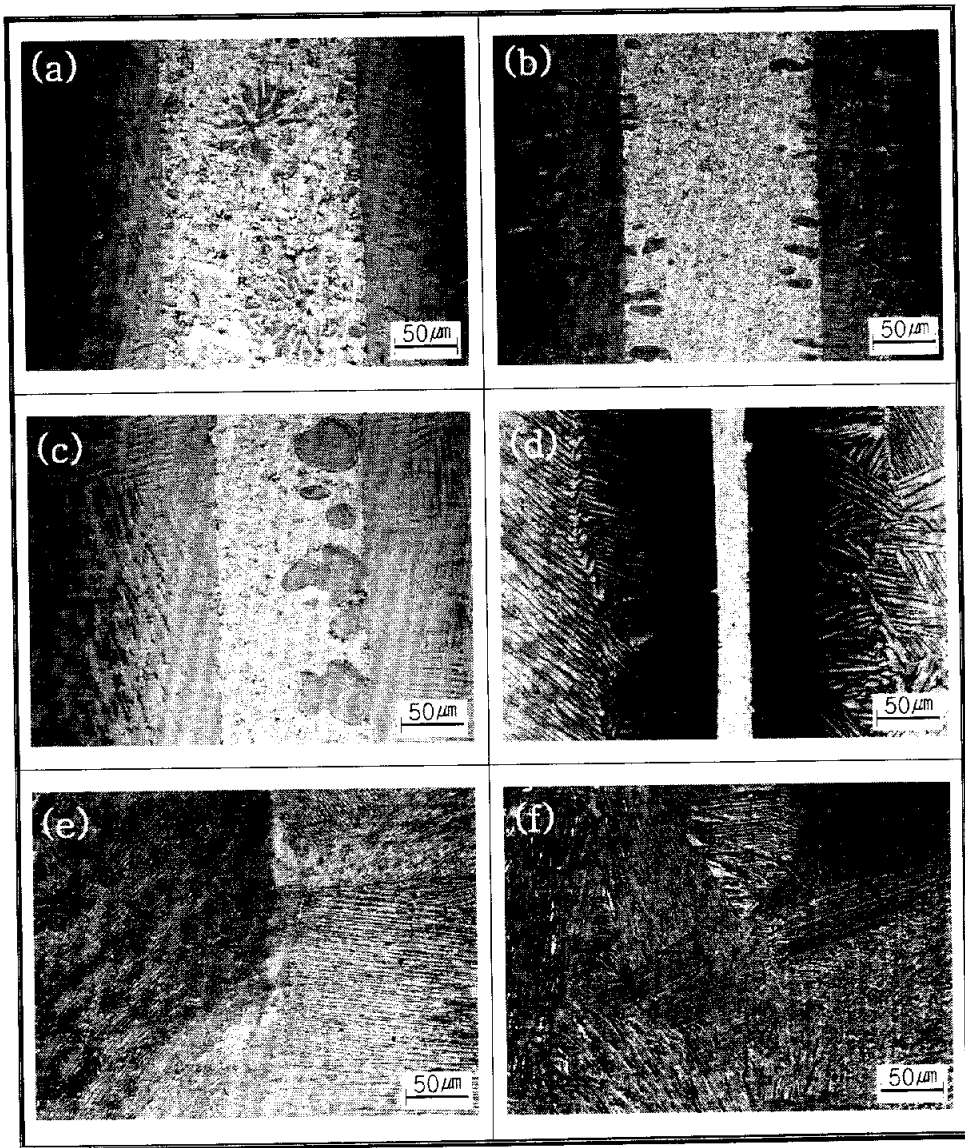


Fig.15 Optical microstructures of Ti diffusion brazed with $50\mu\text{m}$ thick Ni intermediate at 1000°C . Holding times are shown in (a)0s (b)10s (c)100s (d)225s (e)900s (f)1.2ks.

냉각시에 전부 미세 퍼얼라이트조직으로 변태되고 있는 것을 보여주고 있다. 이는 중간삽입재로 사용된 Fe, Cu와 달리 노냉하는 것만으로도 완전히 변태되고 있음을 알 수 있다. 따라서 응고완료되는 시간이 Fe 중간재의 경우보다 훨씬 짧기 때문에 Ni 중간재의 경우가 Ti 모재쪽으로의 확산이 빠르고 또한 $\beta\text{Ti} \rightarrow \alpha\text{Ti} + \text{Ti}_2\text{Ni}$ 의 공석분해속도도 빠르다는 것을 의미한다.

Fig.16은 Fig.15(c)중의 각 상을 해석하기 위해서 점분석한 결과를 나타낸 것이다. Fig.15(c)중의 ①은 Ni의 농도가 약 27%이므로 상태도³⁾ 상에서 거의 공정의 농도를 나타내고 있다. ②와 ③은 거의 10%Ni이므로 1000℃에서 등온응고완료시, 고상인 βTi 의 농도와 거의 일치하고 있음을 알수있다. 이를 통해 액상접합기구는 Fe 중간재와 동일하며 Fig.7과 같은 모델에 따른다고 생각된다.

Fig.17은 1000℃ 접합온도에서 등온응고시 접합유지시간에 따른 Ti와 Ni의 접합계면부의 EPMA에 의한 농도분포곡선을 나타낸 것이다. 225s 까지는 Ni피크가 존재하지만 900s가 되면 Ni피크가 없어지는 것으로 보아 적어도 액상은 900s가 되면 소멸되는 것으로 보인다. Fig.17(c), Fig.17(d)처럼 900s이상이 되면 Ni 농도분포가 평탄해지고 있다.

Fig.18은 Ni중간재를 이용하여 모재인 Ti을 1000℃에서 일정시간 유지하여 등온에서 부분적 또는 완전 응고완료시킨 후 진공로 내에서 노냉한 경우와 전부 등온응고완료 후 730℃까지 0.43℃/s의 속도로 냉각한 후 이 온도에서 1.8ks동안 유지하여 공석변태를 시킨 후의 경도 변화를 나타낸 것이다. 응고된 접합계면부의 조직은 냉각시 퍼얼라이트변태를 하기 때문에 경도값은 거의 비슷하지만 접합계면부의 중앙부는 미확산된 Ni 때문에 경도가 상대적으로 높게 나타나고 있다. 경도분포

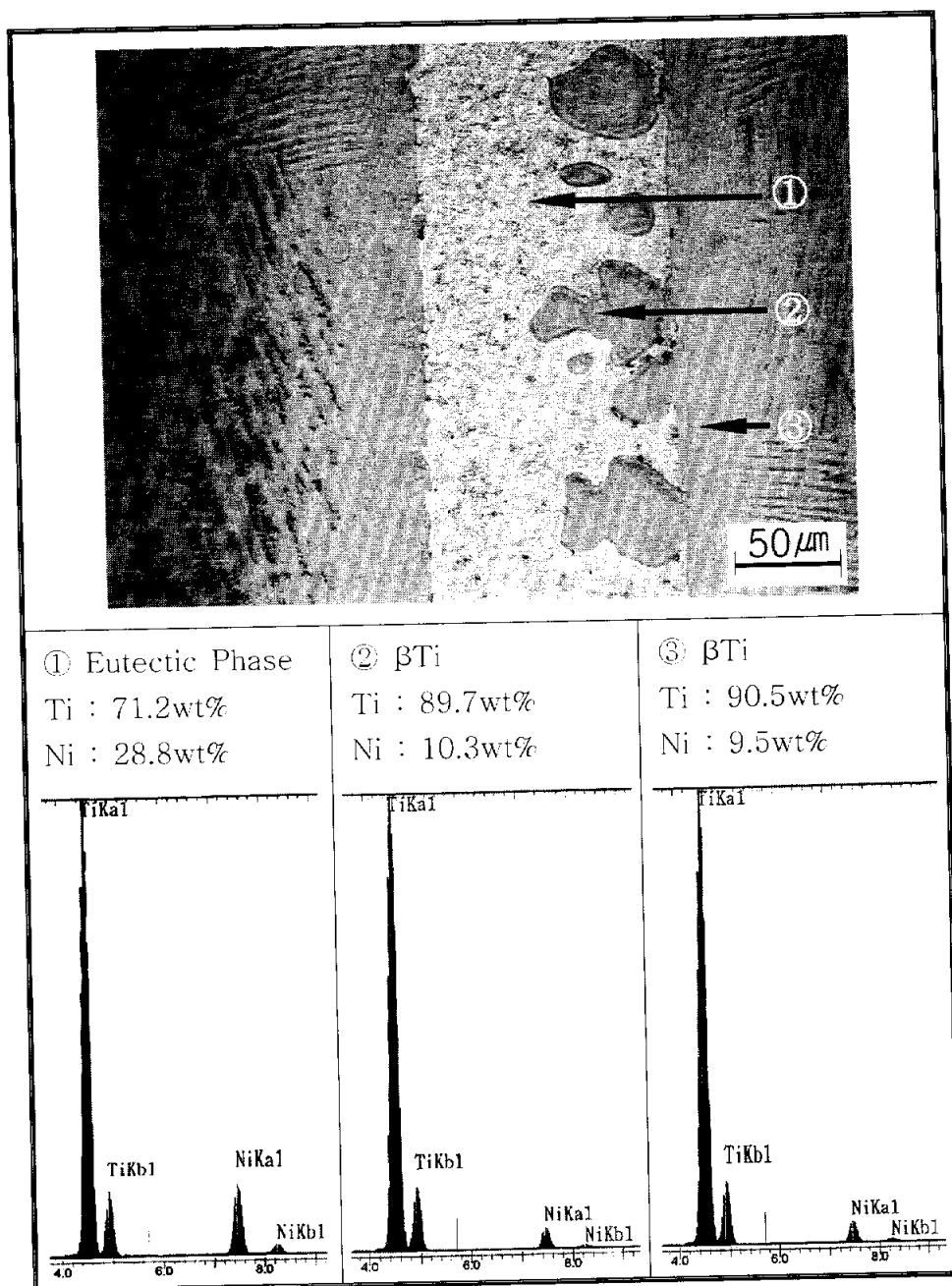


Fig.16 Results of EDX point analysis in the interface diffusion brazed with 50 μm thick Ni intermediate at 1000°C for 100s

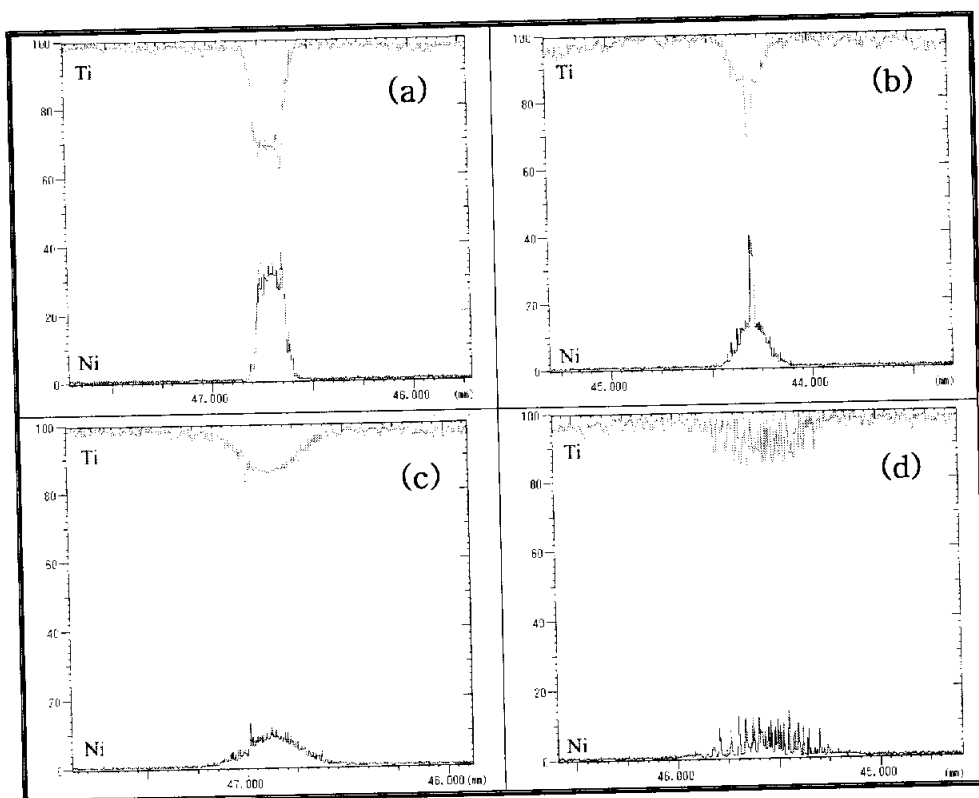


Fig.17 Concentration profiles of Ti brazed diffusion with 50 μm thick Ni intermediate at 1000°C by EPMA. Holding times are shown in (a)0s (b)225s (c)900s (d)1000°C $\times$ 1.2ks-600s-730°C $\times$ 1.8ks

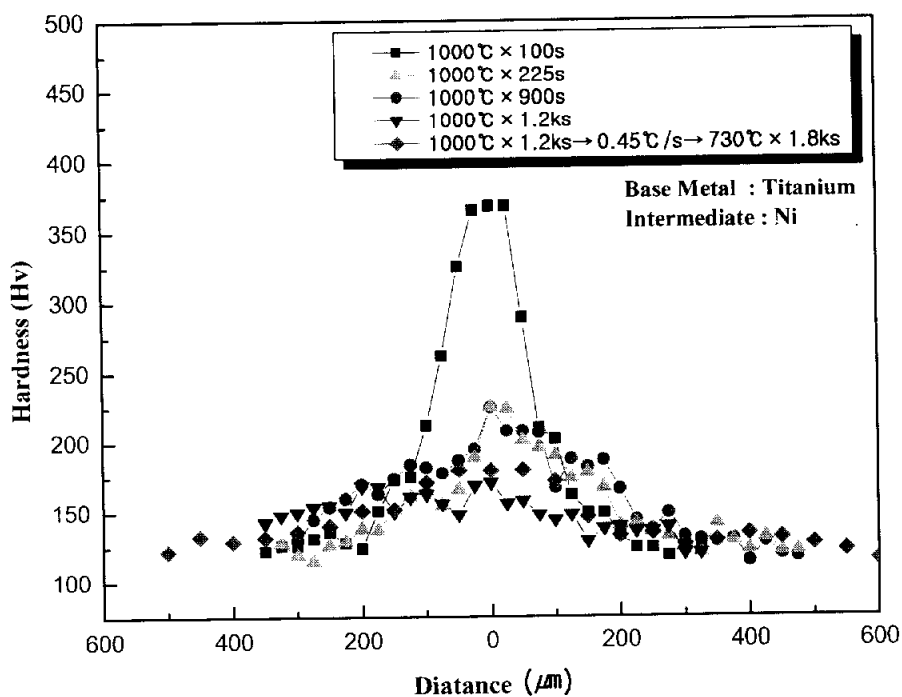


Fig.18 Hardness change on different cooling rate after diffusion brazing with Ni intermediate at 1000°C for 100s, 225s, 900s and 1.2ks

는 Cu 중간재의 경우와 비슷한 경향을 나타낸다. 이를 통해서 Cu, Ni 중간재는 응고, 공석변태, 경도변화 등은 비슷한 경향을 나타내는 것을 알 수 있다.

4.결론

티타늄 모재를 50 μ m 두께의 Ni, Fe, Cu 중간재를 이용하여 진공로내에서 각각 1000 $^{\circ}$ C, 1100 $^{\circ}$ C, 1010 $^{\circ}$ C의 접합온도에서 액상확산접합한 결과를 정리하면 다음과 같다.

1) 중간재로 고용점의 순Fe를 사용할 경우, 가열시 상호 확산에 의해 순Fe, 순Ti의 용점보다 훨씬 낮은 온도에서 용해되어 액상확산접합이 이루어지고 냉각시 공정변태를 하는 것을 확인할 수 있었다.

2) 중간재가 Fe인 경우, 접합부 내의 액상은 고-액계면이 접하고 있는 티탄 모재쪽에서 액상쪽으로 응고하여 총성장하였으며 이 층은 β Ti였다.

3) 중간재를 Fe로 한 경우 1100 $^{\circ}$ C에서 등온응고시 β Ti의 총성장은 확산율속이었으며, 등온응고완료하여 β Ti로 되는데 걸리는 시간은 Ni과 Fe중간재인 경우는 1.2ks, Cu를 중간재로 한 경우는 0.9ks였다.

4) 등온응고완료 후 β Ti를 완전히 분해하여 공석변태시킬 경우의 냉각속도는 Ni와 Cu중간재인 경우가 Fe중간재인 경우보다 2배 이상 빨랐다.

5) 접합부의 경도는 Ni와 Cu 중간재인 경우가 Fe 중간재의 경우보다 훨씬 낮게 나왔다.

References

- 1) 이용태, 꿈의 신소재 티타늄, 한국철강신문 (2001),
- 2) R.R.Wells et al, U.S Patent, No.3417461, (1968)
- 3) Thaddeus B.Massalski, Binary Alloy Phase Diagrams, ASM, Vol.2 (1968)
- 4) A.H.Freedman, Welding Journal, 50-8, 343s (1971)
- 5) R.R.Wells, Welding Journal, 55-1, 20s, (1976)
- 6) Yu-ichi Komizo et al, Bonding Characteristics and Interface Reactions in Cladding of Titanium to Carbon Steel, 鐵と鋼, 第9号 (1988)