工學碩士 學位論文

厚板 切斷用 플라즈마 電極의 브레이징 接合 特性에 관한 研究

指導教授 金 吕 圭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함



金屬工學科

朴峰訓

朴峰訓의 工學碩士 學位論文을 認准함

2001年 12月

主 審 工學博士 吳伊植

委 員 工學博士 金武吉

委 員 工學博士 金昌圭

차 례

······ 1
3
6
6
6
6
8
10
12
15
18
18
18
21
23
25
25
25
28
30
30
32
38
42
43

A study on brazing - joint properties of Plasma electrode for thick plate cutting

Bong-Hoon Park

Department of Metallurgical Engineering, Graduate School

Pukyong National University

Abstract

We got brazing-joint to the Hf and Cu that used to the electrode for thick plate cutting. Difference of the coefficient of thermal expansion between Hf and Cu make the brazing-joint unactable in order to improve the defect, we deposited activity metal Ti on the Hf and that we compared analyzed the properties of whether Ti is deposited or not Hafnium, Ti coated by RF magnetron was brazed to Copper in a high vacuum using 72Ag-28Cu wt% filler metal. The bonding was performed in a vacuum heating furnace under pressure of 10 ftorr with varying the conditions such as temperatures(820°C ~ 860°C), coating thickness of Ti 3μ m. With use of EPMA observation of microstructure for a bonded interface and analyses for existing element and phases were carried out to investigate influence of interface products on the bonding strength.

As a results, When substrate was coated with Ti, cracks were decreased which occurring at brazing connection by means of the hardness and when hardness interface was measured, hardness of alloy layer which created on interface was high. With temperature was going up, thickness of interface

layer and diffusion layer of interface increased at the same time

1. 서 론

조선소나 철강재료에 널리 사용되고 있는 플라즈마 절단기는 다른 절단 방법에 비하여 아주 큰 두께의 철강 재료까지도 간단한 장비로서 단시간에 절단할 수 있는 이점에 있어 그 용도가 점차 확대되고 있으며 특히 조선업계에 있어서는 없어서는 안될 대단히 중요한 생산 도구이다.

원래 철강 절단용 플라즈마 토치는 산화성 가스를 이용하여 플라즈마 토치의 전극부에서 발생시킨 초고온의 플라즈마를 가스와 함께 노즐을 통하여 초고속으로 피가공재인 철강 재료에 직접 분사시킴으로서 피가공재를 용융, 산화시키고이때 발생한 산화물 또는 산화 생성물을 분사 가스로서 제거하여 피가공재를 절단하는 장치로서 전극, 노즐, 캡으로 구성되어 있다. 따라서 플라즈마 아크 발생시 전극에서 유발된 열전자는 방출에 의하여 전극의 온도는 급격히 상승하게 되며 용융 증발하여 단시간에 전극이 소모되는 문제가 발생하게 된다. 그러므로 연구자들은 고온에서도 증발하지 않고 장시간 성능을 유지할 수 있는 전극 제조 기술을 개발하기 위하여 많은 노력을 하고 있으며, 이를 위한 해결책으로 플라즈마가 집중적으로 발생하는 전극의 한 부위에 고융점의 물질을 삽입하는 방법을 도입하고 있다. 그리고 이런 연구를 통하여 고융점의 물질과 전극의 결함이 없는 접합 기술이 플라즈마 전극 제조의 핵심 기술로 부각 되었다.

그러나 이 두 금속은 접합시 열팽창계수의 차이에 의하여 접합이 되지 않고 접합부의 균열발생, 모재 변성 등의 결함이 발생하였다. 이와 같은 이종금속의 접합을 위하여 고기능 고정밀을 요구하는 산업분야에서는 확산접합¹⁾, 천이액상접합²⁾, 브레이징³⁾과 같은 접합기술이 개발 응용되고 있다. 이 중 브레이징법은 접합시간이 빠르고 접합 후 접합 계면층과 모재가 비슷한 성질을 가지며, 강도도 비슷한수준을 유지하는 장점을 가지고 있다. 그리고 비용이 저렴하여 그 사용범위가 확대되고 있다.

본 연구에서는 이러한 여러 가지 문제점을 해결하고자 고융점의 귀금속을 합금한 삽입금속과 활성금속의 확산 방법을 응용하여 고융점의 Hf(하프늄)과 Cu(구리)의 진공 브레이징 접합 기술에 관하여 조사 연구하였다.

Hamond와 David⁴⁾ 등은 세라믹과 금속의 브레이징 접합시 접합온도를 낮추고 잔류응력을 줄이기위해 세라믹 표면에 박막기술을 이용하였다. 그 결과 낮은 온도에서도 접합이 가능함을 보고하였으며, 그리고 세라믹의 브레징징 접합에서 세라믹에 대한 Ti 증착에 의하여 계면에서의 반응속도를 높여 접합 온도를 감소 시켰다고 한다^{5~7)}. 본 연구에서도 활성금속의 증착을 응용하여 Hf과 Cu의 접합시열팽창계수의 차이에 의해 발생되는 크랙과 젖음성 불량으로 인하여 접합불량이발생되는 문제를 해결 하고자 접합 모재인 Hf에 Ti을 증착하였다. 그리고 활성금속을 증착하기 위한 방법으로 이온 플레이팅(ion plating), 마그네트론 스퍼트링 (magnetron sputtering), 및 이온빔 보조 증착법(ion beam assisted deposition) 등이 이용되고 있다.

후판 절단용 플라즈마 전극의 핵심 기술은 아크 발생 소재로 사용되는 고융점 물질 Hf과 전극 소재인 무산소 동의 완벽한 접합을 이루어 이들 두 물질 사이의 계면에서 전기적 저항이 매우 낮고 또한 고열을 빨리 냉각시킬 수 있도록 열전달 의 효율을 향상시킴으로서 플라즈마 전극의 수명을 연장시킬 수 있는 이들 두 물 질의 접합 방법을 개발하는 것이다. 따라서 이러한 조건을 만족시키기 위해서는 본 연구에서 개발될 Cu-Hf 접합 방법을 사용하여 전극을 제조하였을 때 두 물질 의 접합 계면에서는 다음과 같은 조건이 얻어져야 한다.

- ① Hf와 Cu의 두 물질의 접합 계면 강도는 브레이징 접합시에 사용한 삽입금속 (filler metal)의 강도와 같거나 높아야 한다.
- ② Hf와 Cu의 접합 계면에는 금속현미경에 의한 미세 조직 관찰에서 접합 불량으로 인한 기공이나 균열이 나타나지 않아야 한다.
- ③ Hf-Cu의 접합 계면에서 고융점 물질 Hf와 고 전도성 물질 Cu의 물리적 특성

인 열팽창 계수의 차이에 의한 접합 계면에서의 균열발생으로 인한 전기저항의 중대가 일어나서는 안 된다.

그리고 본 연구에서는 젖음성의 향상과 열팽창 계수에 따른 잔류응력의 영향을 완화시키기 위해 Hf에 활성금속인 Ti를 중착하여 Cu와 브레이징 접합하였을 때 그 접합계면에 영향을 미치는 특성을 함께 연구하였다.

2. 이론적 배경

2-1. Cu와 Hf의 특성

실험에서 사용하고자하는 플라즈마 전극의 재료로 무산소 동을 사용하였다. 동은 다른 금속을 함유한 합금상태로서만 아니라 합금되지 않은 상태로도 광범위하게 사용되고 있으므로 공업적으로 중요한 금속이다. 합금되지 않은 형태로 전기공업의 기본재료로 사용됨에 있어서 특별한 여러 가지 성질을 가지고 있다. 그중 몇 가지 성질을 보면 전기 전도도와 내식성이 우수하며, 가공성이 좋고, 인장강도도 적당히 높고, 어닐링 성질을 조절할 수 있으며, 땜질 및 접합성이 좋다. 그리고 무산소동에는 Cu2O가 존재하지 않으므로 고온에서 수소취성으로 인한 결함이 발생되지 않는다.

전국 소재인 무산소동과의 접합체로서 Hf을 사용하였으며, Hf은 단단하고 열중 성자를 잘 통과시키지 않고 내식성이 뛰어나기 때문에 주로 원자로 제어봉을 만 드는데 사용된다. Hf은 공기와 반응하지 않고 철, 티탄, 니오브, 탄탈 같은 전이금 속과 반응하여 합금을 만든다. 그리고 내화성이 뛰어나 녹는점이 2,150℃에 달한 다. 이런 Hf의 이점으로 높은 온도에서도 산화되지 않고 열전자 방출을 계속 유 지할 수 있기 때문에 플라즈마 발생장치의 전극재료로 사용되어진다.

2-2. 브레이징 접합과 접합기구

2-2-1. 브레이징의 정의

브레이징은 두 모재사이에 삽입금속을 넣고 삽입금속을 용융시켜 접합하는 방법으로 일반적인 경우의 접합과정은 삽입금속이 모재표면에 젖은 후, 이음부의

틈 사이로 모세관 현상에 의해서 유입되어 이루어진다. 브레이징에서는 거시적으로는 모재를 용융시키지 않지만, 미시적으로는 모재와 용용 삽입금속과의 반응에 의해서 접합부 계면에서 합금층의 생성 혹은 모재의 용해현상 등과 같은 복잡한 반응이 일어난다⁸.)

삽입금속은 모재보다 저융점을 가져야 하며 삽입금속의 융점에 따라 미국에서는 융점이 427℃이상, JIS 및 국제표준화기구(ISO)에서는 450℃이상인 삽입금속을 사용할 경우를 브레이징이라 하고, 융점이 이 이하인 온도를 사용할 때는 납때이라고 한다. 그러나 450℃라는 온도는 편의적으로 결정한 것이고, 특별한 물리적 의미는 없다.

브레이징 기술은 과학 및 공업기술의 발달과 더불어 현재 첨단 기술을 구사하고 있는 항공 우주산업기기, 원자력기기를 필두로 하여, 가공기기, 가전기기, 가정용 잡화류에 이르기까지 여러 산업분야나 의료분야에서 활용되어 제품의 제조과정에 필요불가결한 기술로 되어있다.

예를들면 가전제품에서 냉각기나 펌프 등의 Ag 브레이징 및 Cu 브레이징, 자동차공업에서 열교환기나 배관의 Al 브레이징 항공기 산업에서 엔진 및 배관의 Ni등과 같은 특수 삽입금속이 사용되고 있다.

이와 같이 브레이징에 의한 접합 기술이 급속히 각 산업분야에서 활용되고 있는 장점은 다음과 같다. 모재를 거의 용융시키지 않고 저온에서 접합이 이루어지므로 모재의 열영향부가 미소하여 모재의 특성 변화를 최소화할 수 있고, 이종금속 및 이종재료 간의 접합이 쉬우며, 아주 작은 부품이나 복잡한 부품을 정밀하게 접합할 수 있다. 그리고 접합부는 도전성이 있고, 기밀한 상태로 밀봉이 가능하고 여러 개소에 대하여 동시에 접합이 가능하다. 그리고 자동화가 용이하므로 접합 조립기술로서의 생산기술에 응용할 수 있다. 이상 이와 같은 것들을 브레이징의 장점으로 들 수 있다.

2-2-2. 접합과정과 원리

브레이징의 가장 기본적인 과정은 용융한 삽입금속이 모재표면에 젖는(wetting) 과정이다⁹⁾. 젖음에 의해서 접촉된 고상의 모재와 용융 삽입금속의 계면에서는 모재의 성분원소가 삽입금속 쪽으로 용출하거나, 삽입금속의 원소가 모재 안으로 확산할 것이다. 이 결과에 의해서 계면에서 모재 표면이 일부 용융하거나, 합금층을 형성하는 등의 과정을 거쳐서 접합이 이루어진다.

Fig. 1은 일반적인 브레이징의 접합과정을 모식적으로 나타낸 것이다⁹⁾. 고체가 진공 중에서 그 표면이 청정한 경우에, 고체표면에 존재하는 원자는 내부의 원자와 같이 주위를 타 원자로 둘러 쌓여 있지 않으므로, 불완전한 결합손을 가진 활성 상태로 된다. 이것이 표면에너지로서 작용하고, 타의 원자를 끌어들일 수 있는 구동력(Driving Force)인 동시에 액체 금속이 젖게되는 근본적인 원인이다.

그러나, 공업재료의 표면에는 일반적으로 복잡한 흡착층 및 산화물층 등이 존재한다. 또한 청정한 표면을 대기 중에 방치하거나, 가열하면 표면에너지에 의해서 공기중의 산소 등과 같은 가스들이 흡착하여 흡착층 및 산화물층을 형성한다. 따라서 금속표면은 결합에너지가 포화하게 되어 그 표면은 불활성 상태가 되어액상금속이 젖기가 힘들게 된다. 이 때문에 금속을 브레이징할 때는 우선 플럭스나 환원성 분위기를 이용하거나 진공 분위기 중에서 가열 등으로 산화물층을 제거하여 활성인 표면을 만들 필요가 있다. 표면이 활성화가 되면, 모세관 현상에의해서 공급된 용융 삽입금속은 모재의 표면에 젖게 된다. 모재가 용용 삽입금속에 의해 젖으면 시간의 경과와 더불어 모재 원자가 용융 삽입금속 내로 용출 하든가 삽입금속의 성분이 모재 중으로 확산하는 것에 의해 접합부 계면에 새로운합금층 혹은 모재의 용융 현상이 생긴다. 그 후 냉각함에 따라 삽입금속이 응고하여 접합이 완료된다. 이 과정은 모재 및 삽입금속의 종류, 가열 및 냉각조건 등의 조건에 따라 특성이 달라진다.

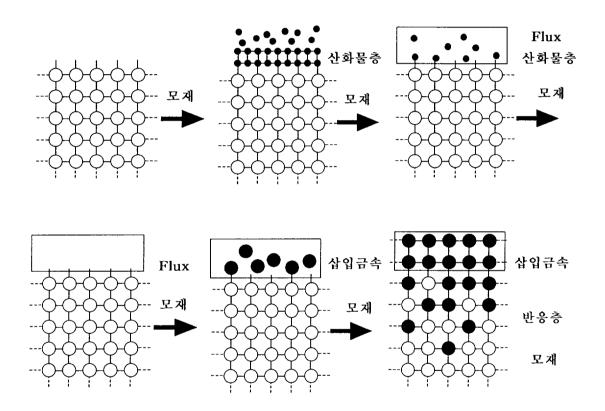


Fig. 1. Schematic diagrams of brazing process

2-2-3. 삽입금속의 특성

삽입 금속을 선택하거나, 합금 설계를 하고자 할 때에는 삽입 금속이 갖추어야할 기본적인 성질을 파악하는 것이 유효하다. 그 성질로서는 젖음성, 융점이 가장 중요하지만, 그 외에도 용도에 따라서 필요한 성질이 있다. 기본적인 성질을 열거하면 다음과 같다^{10, 11)}.

- (1) 젖음성이 좋고, 적당한 유동성을 가질 것
- (2) 융점이 낮고, 적당한 용융 온도 범위 즉 응고 온도 구간을 가질 것
- (3) 접합 온도에서 증발하기 쉬운 성분의 함유량이 적을 것
- (4) 접합 시에 액상으로부터 구성 성분 원자가 이탈되지 않을 것
- (5) 접합부의 기계적 성질 및 내식성이 사용 목적에 적당할 것
- (6) 판이나 선재로 가공하기 쉬울 것

본 실험에서 사용된 Ag 삽입금속은 귀금속 삽입금속 중에서도 가장 대표적인 것으로, 접합온도가 타의 삽입금속에 비교하여 낮고, 모재의 열영향부가 적고, 접합작업이 쉽고, 각종 재료에 대한 접합성이 우수하기 때문에 IC와 같은 전자제품의 접합, 공업기기, 설비 등의 대형부재의 접합을 비롯하여, 세라믹스나 Ti합금과 같은 신소재의 접합에도 널리 사용되고 있다¹¹⁾.

Table. 1은 JIS규격에 규정된 브레이징용으로 사용되고 있는 Ag삽입 금속의 화학적 조성을 표시하고 있다.

Table 1 Chemical composition of Ag filler metal for brazing (JIS Z 3261)

종류	화 학 성 분 (wt%)				참 고 치		
	Ag	Cu	Zn	Cd	고상선 온도(℃)	액상선 온도(℃)	브레이징 온도(℃)
BAg-1	44.0-46.0	14.0-16.0	14.0-18.0	23.0-25.0	605	620	620-760
BAg-1A	49.0-51.0	14.5-16.5	14.5-18.5	17.0-19.0	625	635	635-760
BAg-2	34.0-36.0	25.0-27.0	19.0-23.0	17.0-19.0	605	700	700-845
BAg-3	49.0-51.0	14.5-16.5	13.5-17.5	15.0-17.0	630	690	690-815
BAg-4	39.0-41.0	29.0-31.0	26.0-30.0	-	670	780	780-900
BAg-5	44.0-46.0	29.0-31.0	23.0-27.0	-	665	745	745-845
BAg-6	49.0-51.0	33.0-35.0	14.0-18.0	-	690	775	775-870
BAg-7	55.0-57.0	21.0-23.0	15.0-19.0	-	620	650	650-760
BAg-7A	44.0-46.0	26.0-28.0	23.0-27.0	-	640	680	680-770
BAg-7B	33.0-35.0	35.0-37.0	25.0-29.0	_	630	730	730-820
BAg-8	71.0-73.0	Bal	_	-	780	780	780-900
BAg-8A	71.0-73.0	Bal	_	-	770	770	770-870
BAg-18	59.0-61.0	Bal	_	_	600	720	720-840
BAg-20	29.0-31.0	37.0-39.0	30.0-34.0		675	7 65	765-870
BAg-20A	24.0-26.0	40.0-42.0	33.0-35.0	-	700	800	800-890
BAg-21	62.0-64.0	27.5-29.5	_	_	690	800	800-900
BAg-24	49.0-51.0	19.0-21.0	26.0-30.0	-	660	705	705-800

2-2-4. 젖음성

브레이징의 가장 기본적인 과정은 용용된 삽입 금속이 모재 표면에 젖는 과정이다. 젖음에 의해서 접합부 부근에 공급된 액상의 삽입 금속과 고상의 모재의계면에서는 모재의 성분 원소가 액상의 삽입금속쪽으로 용출하거나, 삽입 금속의합금 원소가 모재 중으로 유입하여 계면 부근에서 합금층을 형성하기도 하는 등의 과정을 거쳐서 금속 결합이 이루어진다.

Hf과 Cu의 브레이징 접합에 있어 삽입 금속의 Hf에 대한 젖음성은 표면 에너지, 화학 반응 및 결합력과 같은 화학적 적합성(chemical compatibility)과 반응 정도에 따라 결정된다. 젖음성은 Fig. 2와 같이 고상 표면에 대한 액상의 접촉각(θ)으로 표시될 수 있으며 젖음성이 양호한 경우는 90° > θ> 0° 이고 θ가 90°보다 증대되면 불량함을 뜻하며 이것은 모두 액상의 표면장력과 깊은 관계가 있다¹⁶.

브레이징을 위한 최적 액상 금속의 접촉각은 70° 정도인 것으로 알려져 있으며 접촉각(wetting angle)은 Young 식에 의해 다음과 같이 주어진다.

$$\cos\theta + (\gamma_{SL} - \gamma_{SV})/\gamma_{LV}$$

여기서

 θ : 접촉각

 γ_{SL} : 고상과 액상간의 계면 에너지(dynes/cm 1)

 $\gamma_{\rm sv}$: 고상과 기상간의 계면 에너지(고상의 표면 에너지) $({
m dynes/cm}^{\ 1})$

 γ_{LV} : 액상과 기상간의 계면 에너지(액상의 표면장력) $(dynes/cm^{-1})$ 이다.

화학반응에 의한 자유 에너지 변화는 일반적으로 젖음이 발생될 때의 계면 에너지 변화보다 훨씬 크기 때문에 반응성이 높은 경우 Hf과 Cu 사이에서의 삽입

금속의 젖음은 화학반응에 의한 자유 에너지 변화에 의해 영향을 받으며 계면 반응 생성물을 형성하는 화학반응의 정도에 의하여 젖음이 촉진된다. Hf과 Cu의 브레이징 접합에 있어 Hf과 삽입 금속의 분리에 필요한 표면력으로 정의되는 접착일(work of adhesion)은 액상의 표면장력으로부터 다음과 같이 주어진다.

 $W_{ad} = \gamma_{SV}(1+\cos\theta)$ 여기서, $W_{ad} = 접착일(\text{erg}\cdot\text{cm}^2)$ $\theta = 액상에서 측정한 접촉각이다.$

따라서 젖음성을 크게 하기 위하여는 액상의 표면장력을 크게 하고 접촉각을 작게 해야 할 필요가 있으며 이와 함께 삽입 금속의 Hf에 대한 화학적 반응이 쉽 게 일어나는 삽입 금속을 개발해야 함을 알 수 있다.

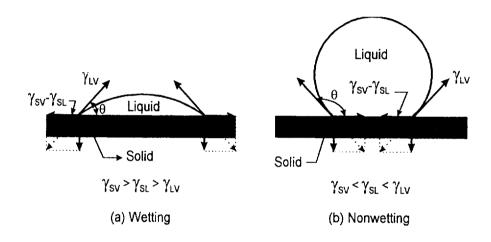


Fig. 2 Comparison of wettabiility of liquid phase on solid phase

2-2-5. 원자의 확산

온도가 상승하여 원자가 활발하게 진동하게 되면 원자의 일부분은 격자 내의 본래의 위치를 떠나 새 위치를 차지하게 된다. 원자의 이동 비율은 온도뿐만 아 니라 원자 상호간의 결합력에도 밀접한 관련이 있다. 이렇게 원자가 위치를 바꾸 는 데 필요로 하는 에너지를 활성화 에너지(activation)라 하고 cal/mole, Q 또는 J/atom, E 또는 eV/atom으로 표시된다.

예를 들어 철에 비하여 원자의 크기가 작은 탄소(격자상수 ≈ 0.007 nm)는 Fig. 3과 같이 fcc철의 공극에서 존재할 수 있고 만일 탄소가 충분한 에너지를 가지고 있다면 철의 격자를 비집고 옆의 공극으로 이동할 수 있게 된다. 상온에서는 이와 같은 에너지를 가질 확률은 거의 없으나 고온에서는 그 확률이 증대한다. 또한 fcc 철 내에서 탄소의 농도구배가 존재한다고 하면 농도가 높은 곳에서낮은 곳으로 탄소 원자의 흐름이 생기게 된다. 즉, 원자의 확산 흐름(flux) J(atoms/m²⋅sec)은 농도 구배(C₂ - C₁) / (x₂ - x₁)에 비례하게 된다. 이러한 현상을 수식적으로 표현한 것이 Fick's의 제 1 법칙이다.

$$J = -D \frac{dC}{dx}$$

Fick's의 제 1법칙을 도식적으로 나타낸 것이 아래의 Fig. 4이다. 이때 J는 농도구배(dC/dx)로 인한 X방향의 확산 물질의 유속이며 비례상수D를 확산도 (diffusivity) 또는 확산계수(diffusion coefficient)라 하고 -D의 기호는 농도가 높은 쪽에서 낮은 쪽으로 확산된다는 뜻이다. 단위는 다음과 같이 나타낼 수 있다.

$$\frac{atoms}{(m^2) \text{ (sec)}} = \left[\frac{m^2}{\text{sec}}\right] \left[\frac{atoms/m^3}{m}\right]$$

또한 농도 구배는 시간 t 에 따라 변할 수 있으므로 이러한 현상에 대한 조건을 Fick's의 제 2 법칙으로 알려진 2계 미분방정식으로 나타내면 다음과 같다.

$$\frac{\delta c_x}{\delta t} = \frac{\delta}{\delta x} \left(D \frac{\delta c_x}{\delta x} \right)$$

위에서는 단지 온도가 일정하다는 가정 하에서 행하여 졌지만 온도에 대한 확산계수의 의존성은 매우 크다. 따라서 확산계수의 데이터는 Arrhenius 방정식으로 구할 수 있으며 다음과 같다.

$$D = D_0 e^{-E/kT}$$

여기에서 D_0 는 온도와 관계없는 비례상수이고 E는 결함에 대한 활성화 에너지를 나타낸다. k는 Boltzmann의 상수로서 $13.8 \times 10^{-24} \mathrm{J/atoms} \cdot \mathrm{K}$ 이다.

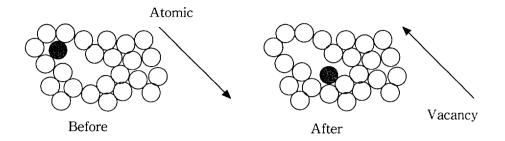


Fig. 3 Atomic migration occurs by a mechanism of vacancy migration.

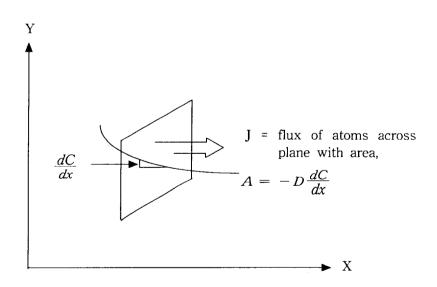


Fig. 4 Geometry of Fick's first law

3. 실험장치 및 실험방법

3-1. 실험 장치

본 연구에서 사용한 중요한 실험 장치로서는 Hf에 Ti을 중착하기 위하여 이용한 이온빔 보조 중착 장치와 Ti이 중착된 Hf과 Cu를 브레이징 접합하기 위한 진공로 및 접합한 접합체의 경도를 측정하기 위하여 비커즈 경도시험 장치를 들 수있으며, 이들은 각각 다음과 같다.

3-1-1. 이온빔 보조 증착장치

모재 위에 활성 금속인 Ti 및 Zr을 증착시키는 장치로서 Photo. 1과 같은 이온 빔 보조 증착 장치를 사용하였다.

본 실험 장치는 진공로 내부를 진공 시키기 위한 진공부와 인온빔을 발생시키는 이온원 및 이온원에 전원을 공급하는 전원공급부로 구성되어 있다.

이온빔 보조 증착장치에 사용된 진공 장치에는 600 ℓ/min 용량의 유회전식 진공 펌프와 확산 펌프를 치하여 진공로 내부를 진공도를 10 6 torr까지 유지시킬수 있도록 하였으며, 진공도는 이온 게이지 로 측정하여 실험 조건에 맞는 진공상태를 얻을 수 있게 하였다. 이온원의 보조 창치로는 Kauffmann type을 사용하였으며, 증착용으로는 Duo Pigatron type으로 3kV, 100mA의 대전류용 이온원으로서 텅스텐(W) 필라멘트를 열전자 방출원으로 사용하였다. 이온빔 생성을 위해 이온원에 공급되는 불활성 가스인 아르곤 가스의 양을 미세하게 조절하기 위하여 lsccm~100sccm까지 제어가 가능한 미세 유량조절기를 장치하였다. 타겟에서 스퍼트링된 Ti이온을 소지금속인 Hf에 안정적으로 증착시키기 위해 소지금속에 온도를 가할 수 있게 하고 진공용기 외부에 설치된 온도 제어기로 조절할

수 있게 장치하였다.

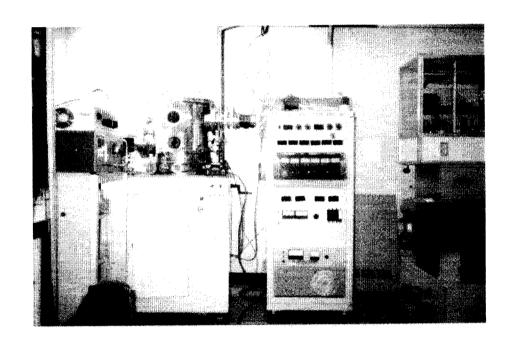


Photo. 1 Ion Beam Assisted Deposition System

3-1-2. 브레이징 진공로

Ti활성금속을 이온빔 보조 증착장치에 의해 증착한 Hf과 상용 제품인 무산소동의 브레이징 접합을 위하여 자체 제작한 Photo. 2와 같은 고진공용 진공로를 사용하였다. 본 진공로 장치는 $150 \, \ell$ /min 용량의 유회전식 진공 펌프와 4인치의확산 펌프를 사용하여 진공로 내부를 $10^{4} \sim 10^{6}$ torr까지 진공시키는 진공부와 시험편에 온도를 가하기 위한 텅스텐 가열장치에 최대 100 A까지 전원을 공급 할수 있는 전원 공급부 및 Cu와 Hf 시험편에 브레이징 온도를 가하는 가열장치부로 구성되어 있다.

진공도 측정은 가이슬러관으로 10^{3} torr까지 저진공을 측정하고 이온게이지를 사용하여 $10^{4} \sim 10^{6}$ torr까지 고진공을 측정하였다.

가열장치는 지름 1mm의 W(팅스텐) 와이어를 사용하여 50¢의 원통형 형상을 만들었으며 접합 공정 중에 가열장치에서 발생한 열을 측정하기 위하여 1200℃까지 온도 측정이 가능한 크로멜-알루멜 열전대를 설치하였고 이를 시간과 온도를 각각 입력할 수 있는 온도 제어기 (SHIMADEN, Model FP21)에 연결하여 단계적으로 브레이징 온도와 시간을 제어 할 수 있도록 하였다. 브레이징 접합 시 가열장치에서 발생하는 열손실을 억제하고 복사열로 인하여 진공로가 과열되지 않게 이중 벽을 만들어 냉각하였다.

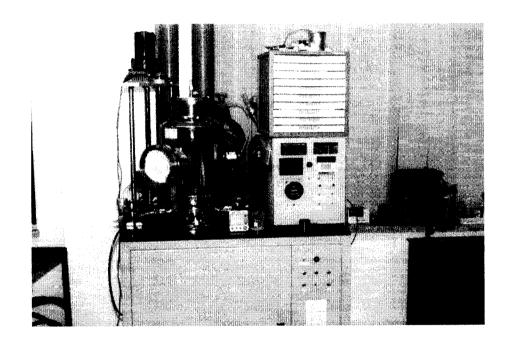


Photo. 2 High Vacuum Furnace

3-2. 브레이징 시험편

본 연구에서 사용한 동은 순도 99.9%의 무산소동으로서 Fig. 5과 같이 외경 13 ϕ 그리고 내경 10 ϕ 인 시료를 사용하였으며, Hf은 2 ϕ Hf 와이어를 5mm로 절단하여 사용하였다. 그리고 Hf은 전처리 과정을 마치고 나서 이온빔 보조 중착장치를 사용하여 Cu와 Hf의 원활한 접합을 이루기 위해 활성금속인 Ti을 중착하였다.

브레이징 공정에 사용한 삽입금속은 40의 BAg-8계 삽입금속과 BAg-8계 삽입금속에 고융점 귀금속을 첨가한 삽입금속으로 각각 실험하였다.

세정방법으로 무산소 동은 5%의 질산에서 5min동안 초음파로 산세하였으며, 아세톤으로 10min간 초음파 세척하여 건조하였다. Hf은 증류수에 플로르화수소산 을 혼합한 산에서 3~5min동안 산세 한 후, 아세톤으로 10min간 세척하여 건조 하였다.

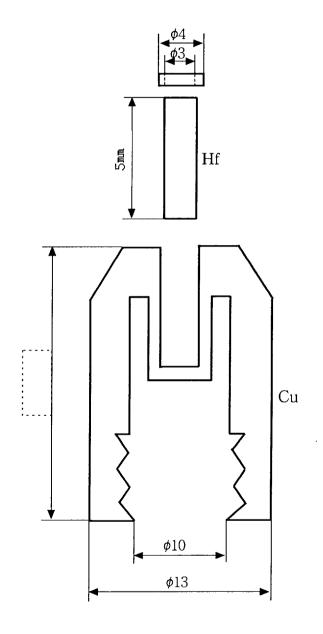


Fig. 5 Schematic of Specimen

3-3. 실험방법

3-3-1. 이온빔 보조 증착장치에 의한 Ti의 증착

Hf과 Cu의 브레이징 접합을 위하여 Hf 시험편의 표면을 이온빔 보조 중착장치의 증착에 의하여 활성금속을 증착 하였으며, 이때의 실험 조건들은 다음과 같다. Hf에 Ti의 증착을 실시하기 전에 표면의 산화물 및 불순물 제거를 위하여 전처리 하였으며, 전처리가 끝난 시험편을 진공용기 내부의 소지금속 고정장치에고정 시켰다. Ti을 증착 하기위하여 기본압력을 2.0×10^6 torr의 압력으로 조절하고 안정화시킨 후, 플라즈마 방전을 시키기 위하여 아르곤 가스를 1.2×10^4 torr가될 때까지 주입하였다. 그리고 진공용기 내부의 가스 분위기가 안정화 되었을 때가속전압을 2.0KeV, 방전전류 5A의 조건으로 Hf에 활성금속인 Ti를 증착 하였다.

3-3-2. 브레이징 접합 실험방법

연마가공된 시편을 산세 및 아세톤 세척을 하고, Ag-Cu 공정 조성의 삽입 금속을 삽입한 시편과 귀금속을 합금한 삽입금속을 삽입한 브레이징 시편을 진공로 중앙에 위치 시켜 각각 브레이징 접합실험을 하였다. 이때 가열장치로는 텅스텐 와이어를 사용하여 고진공 중에서 충분한 고온을 얻을 수 있도록 하였다.

브레이징 접합시 불순물로 인한 영향을 최대한 줄이기 위하여 2×10 ⁶torr 이하의 고진공으로 낮춘 후 30분간 유지시켜 진공이 안정화 된 후에 접합 변수에 따른 브레이징 접합체의 접합 강도를 조사하고자 브레이징 온도를 820℃, 840℃, 860℃로 각각의 온도에서 브레이징 시간을 20min으로 고정시켜 실험을 수행하였다.

브레이징 접합시 시편으로의 고른 열전달을 위하여 Fig. 6와 같이 T_2 까지는 15℃/min, T_1 까지는 10℃/min으로 승온 하였으며, 브레이징 온도에서는 20min동 안 유지 하였다. 이를 인위적으로 조정하기 위하여 시간과 온도를 입력할 수 있는 온도 조절장치를 사용하였다. 냉각 중 열팽창 계수 차이로 인한 잔류 응력 발생을 최소화하고자 T_3 구간을 두어 유지시킨 후 노냉 하였다.

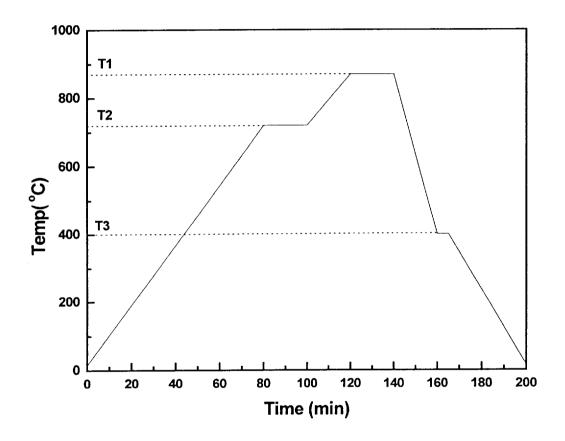


Fig. 6 Heating cycle program for brazing time

3-3-3. 브레이징 접합계면의 관찰

브레이징 접합부의 계면에 생성된 반응 생성물의 미시적 구조를 파악하기 위하여 접합 계면을 절단기로 접합면에 수직되게 절단하여 에폭시 수지로 마운팅 하여 다이아몬드 페이스트 및 알루미나로 폴리싱 한 후, 광학 현미경 관찰을 위하여 과산화 수소와 암모니아의 혼합용액으로 입계부식을 시켰다.

그리고, 광학현미경을 이용하여 온도에 따른 접합계면의 변화, 계면 부근의 균열의 발생유무와 Hf과 Cu, 삽입금속층의 삽입 금속에 의한 반응층이 생겼는지 등을 광학사진을 촬영하여 관찰하였으며, 접합부 계면의 강도와 균열발생의 관계를 알아보기 위하여 비커즈 경도 시험도 병행하여 실시하였다.

브레이징 접합시 브레이징 온도, 시간 그리고 삽입금속인 Ag-Cu와 Ag-Cu에 고용점 귀금속을 첨가한 시편의 삽입금속과 그 계면에서의 변화를 관찰하기 위하여 주사 전자 현미경을 사용하였으며, 또한 EPMA를 이용하여 Ag, Cu, Hf, 고용점 귀금속의 원소에 대한 선분석 및 면분석을 통하여 접합부 계면과 반응층의 원소의 분포, 반응층의 깊이 및 두께 등을 측정하여 이들 변수에 대한 접합 강도와 상관관계를 고찰하였다. 또한 비커즈 경도 시험기로 Cu, Hf, 그리고 접합부의 경도를 측정하였다.

시편의 미세조직 관찰에 따른 실험순서와 비커즈 경도 시험을 하기 위한 실험 순서를 Fig. 7에 나타내었다.

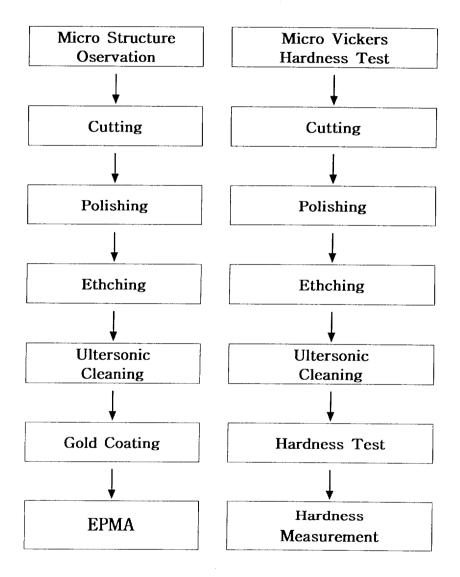


Fig. 7 Experimental Procedures for Microstructure and hardness of braze as the Hf-Cu

4. 실험결과 및 고찰

4-1. Ti 증착이 접합변수에 미치는 영향

Hf 표면에 활성금속인 Ti을 증착하기 위하여 이온선 보조 증착법을 이용하였다. 즉 두 개의 이온원을 장착하여 한 이온원은 스퍼트링을하고 다른 이온원은 증착을 보조하면 Hf 표면에 보다 더욱 강한 접착력을 갖는 Ti층을 증착 할 수있을 뿐만 아니라 이온범의 보조 증착에 의하여 표면 내부로 이동된 Ti에 의하여 Hf와 Ti 박막의 계면에는 물리적 반응 생성물이 생성되어 Hf과 Cu의 접합을 용이하게 하며, 브레이징 접합 시 접합 반응을 일으키기 위한 브레이징 온도를 낮출 수 있고 또한 성장된 박막인 Ti는 Hf에 대한 삽입 금속의 젖음성을 향상시킴과 동시에 냉각 중에 발생하는 열응력을 완화시키는 역할도 하게 되므로 Ti의 이온범 보조 증착법을 응용한 Hf과 Cu의 브레이징 접합법은 브레이징 경도, 기밀도등의 면에서 유리할 것으로 기대되어진다.

Hf 표면에 증착 된 Ti는 브레이징 공정 중에 용융되는 삽입 금속인 Ag-Cu와함께 Cu에 반응하여 접합 공정이 이루어지므로 이 과정에서 생성된 반응 생성물 층과 삽입 금속층은 접합된 시험편의 접합 강도에 큰 영향을 미친다. 따라서 Hf과 Cu시험편 사이의 접합 반응을 주도하는 Ti의 활성 금속의 양(Ti의 두께에 비례한다), 브레이징 온도, 브레이징 시간과 반응 생성물의 양이 접합 강도에 미치는 영향을 규명하는 것은 대단히 중요하다.

활성금속인 Ti증착충의 두께가 증가함에 따라 비커즈 경도값도 같이 증가하였다. 이는 접합체가 형성되기 위해서는 계면 접합 온도와 증착층 두께의 증가에 따른 계면 반응 생성물양의 증가와 그에 따른 계면 구조의 차이에 의해 어느 정도 이상의 접합 온도와 증착박막의 두께가 요함을 나타내고 있다. 이는 베릴리움 접합시 5µm이상의 티타늄 증착이 있어야 유동성과 젖음성이 우수하다^{9,12)} 는 것과

동일한 현상으로 생각되어진다.

4-2. 접합온도가 접합경도와 계면에 미치는 영향

Photo. 3은 3μm로 Ti를 증착한 시험편을 820℃에서 860℃로 브레이징 온도 변화함에 따라 나타낸 광학현미경 사진으로서 Hf과 Cu사이에 삽입 금속층과 계면 생성물층이 확인되고 있다.

Photo. 3의 시험편에서 Hf과 삽입 금속, 삽입 금속과 Cu사이에 계면층이 형성되었다는 것은 Hf과 삽입 금속, 삽입 금속과 Cu사이에 계면 화학 반응이 일어났음을 의미하며 이는 접합온도에 따른 반응층의 두께 변화가 접합경도와 밀접한 상관 관게가 있음을 알 수 있었으며, 삽입 금속층과 계면 생성물층은 브레이징온도가 증가함에 따라 증가함을 알 수 있었다.

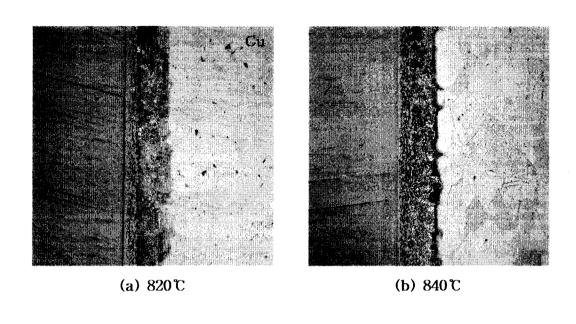
Photo. 3을 통해 브레이징 온도의 변화에 따른 접합경도에 미치는 전반적인 영향을 살펴보면 820℃에서는 브레이징 한 모든 시험편의 접합경도가 최저치를 나타내었으며, Photo. 3의 (a)에서와 같이 삽입 금속층이 폭넓게 나타났다. 이는 Hf과 삽입금속, Cu과 삽입 금속, 그리고 Ti활성 금속층이 삽입 금속과 충분히 반응할 수 있는 에너지가 낮아 계면 반응을 촉진시키지 못했기 때문인 것으로 이해된다.

그리고, Photo. 3을 보면 삽입금속의 확산층이 온도가 높을수록 넓어지고 있으며, 820℃에서는 확산층 경계면에 미소 균열이 발생하였다. 840℃, 860℃의 사진에서는 삽입금속과 Hf의 경계면에 확산으로 인하여 발생된 합금층이 얇게 생성되어 있음을 알수 있었으며, 860℃에서는 접합영역의 모든 구간에서 삽입금속과 Ti의 합금층이 발생하였다. 이는 삽입금속과 Hf, Cu의 계면반응이 형성되기 위해서는 어느 정도의 브레이징 온도를 필요로 하나, 브레이징 온도의 증가가 너무 높으면 과도한 계면반응 생성물이 형성되어 접합경도의 증가와 더불어 서로 다른 금속간의 열팽창계수 차이에 의해 취성을 일으키는 결과를 초래하고 있다.

Photo. 4에는 Ti이 코팅되지 않았을 때 접합계면의 상태변화를 보여주고 있다. 820℃에서는 Cu의 확산이 부분적으로 약간 일어났으며, 840℃, 860℃의 사진에서 는 삽입금속과 Cu, Hf 확산하여 접합 경계면에 계면생성물을 형성하고 있다. Hf 과 Cu, 그리고 삽입금속이 반응하여 합금층을 이루어 존재하고 있으며, 이 합금층으로 인해 접합경도가 상승하였으며, 균열발생과 젖음성이 좋지 않아 접합이 잘 되지 않는 결과를 보였다. 또한 온도가 높을수록 이 합금층 즉 계면생성물이 넓게 분포됨을 알 수 있었다.

비커즈 경도값은 Hf과 Cu의 접합계면에 생성된 합급층에서 가장 높은 경도값을 나타내었으며, Ti이 코팅된 경우에는 Hf에서 Cu쪽으로 갈수록 경도값이 순차적으로 감소하였지만, 그렇지 않은 경우에는 Hf에서 계면부의 합금층까지 높은 경도값을 나타 내다가 Cu쪽에서 경도값이 급격히 감소하였다. 접합계면의 Hf쪽과 Cu쪽이 경도차가 많이 발생할 경우 접합부위가 취약하게 되어 균열의 발생과 더불어 전극으로 사용시 전기저항이 발생하여 나쁜 영향을 미칠것이다.

고융점 금속을 합급한 Ag-Cu계 삽입금속과 Hf에 Ti코팅을 적용한 경우 계면의 경도를 낮춰 균열발생을 감소 시켰다.



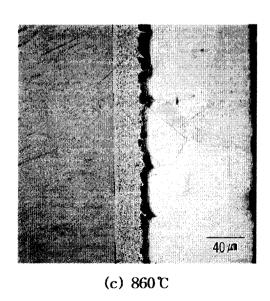
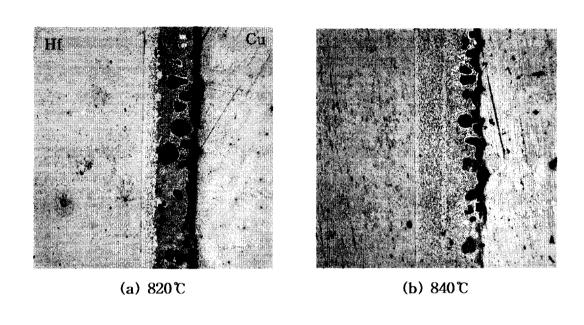


Photo. 3 Ti coated micro structure of joint - part interface



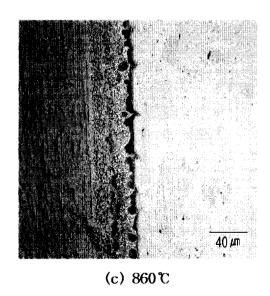


Photo. 4 Ti non coated microstructure of joint - part interface

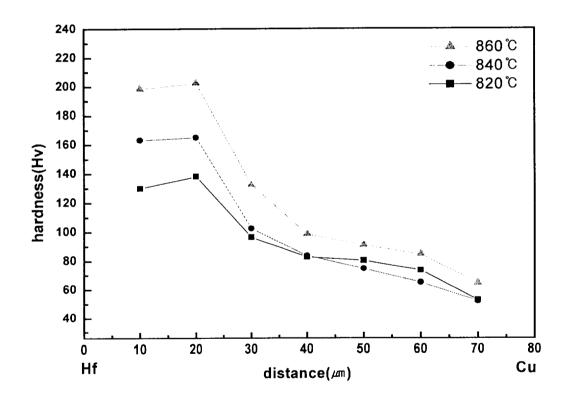


Fig. 8 The value of Ti coated micro vickers hardness

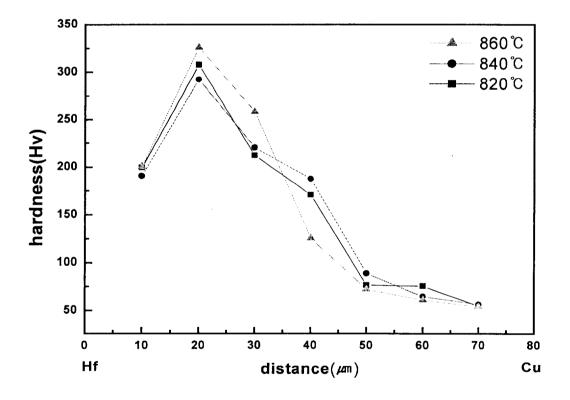


Fig. 9 The value of Ti non coated micro vickers hardness

4-3. 접합부 계면에서의 반응 생성물

Ti을 이온빔 보조 증착한 Hf에 Ag-Cu의 삽입 금속을 이용하여 Cu와 브레이 징 접합한 후 접합부의 계면에 형성된 반응 생성물을 EPMA로 선분석과 면분석을 하였다.

Photo. 3은 Hf의 표면을 활성 금속인 Ti로 증착한 후 840℃에서 에서 브레이징 시간을 20분간 유지 시켜 접합시킨 접합부의 계면 사진과 성분 분포 상태를 보여주고 있으며, Photo. 4는 Ti을 증착하지 않은 상태로 같은 조건에서 브레이징한 후의 상태를 보여주고 있다.

Photo. 3의 (d)는 Ti의 선분석 결과로서 삽입 금속의 양쪽 계면에는 소량의 Ti 성분이 계면에 나타나고 있으며, 주로 Hf 쪽에서 많이 나타나고 있다 Ag 성분은 주로 삽입 금속층에 나타나고 아주 미량의 Ag가 양쪽 계면에도 존재함을 보이고 있다.

Photo. 3의 (d)에서 Hf와 삽입 금속의 계면은 티타늄의 증착으로 인하여 Ti의양이 높게 검출되어 나타나고 있다. 세라믹과 금속의 브레이징 접합시에 삽입 금속과의 계면에서의 Ti 성분은 여러 연구가에 의해 보고되고 있는 Ag-Cu-Ti 브레이징 재에서의 접합시 발생하는 편석현상^{13,14)}과 같이 증착된 Ti이 접합 중 니켈과의 친화력으로 인하여 금속즉 스테인레스 쪽으로 확산되어 계면에서 편석¹⁵⁾되고 있음을 보여 준다고 하였지만 Hf과 Cu의 접합에서는 편석 현상이 발생되지않았다. 반대로 Hf쪽에 Ti이 편석된 듯 하다.

Photo. 3의 (b)와 (c)는 각각 Cu와 Ag 성분의 면분석이다. (c)의 조직에서 노란 색으로 나타나는 부분이 풍부한 Ag상이며, Hf의 계면 쪽보다 Cu쪽의 계면에 많이 존재하고 있다. Hf과 Cu에 확산되어지는 것은 극히 소량이거나 거의 없는 듯하다. (b)의 사진을 보면 삽입금속에 확산된 Cu보다 Hf쪽에 확산되어진 Cu의 양이 더 많은 것으로 보이며, 이러한 풍부한 Cu상은 (b)에서 보는 바와 같이 중착

과 확산·편석 현상으로 Ti성분이 많이 있는 Hf의 계면에서 조대한 Cu상으로 나타난다. 이는 계면에서의 Ti원소가 Ag-Cu브레이징재의 조직을 풍부한 Ag상과 풍부한 Cu상으로 액상 분리시키는 효과가 있다고 한 보고¹⁵⁾와 일치한다.

Photo. 3의 (a)와 (c)는 접합 부분에서의 Hf과 Ag의 선분석 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 Hf으로 부터 Hf의 확산은 거의 발생치 않으나 미량이 접합 계면에 존재하였고, Ti이 중착된 시료에서 Hf의 확산이 더 많이 일어났다. 그리고 삽입 금속의 주 구성 성분인 Ag와 Cu는 (b) 와 (c)에 나타나듯이 Hf쪽 확산되어 미량고용되고 있음도 알 수 있다.

Photo. 3에서 Ti를 증착한 경우에는 Hf과 삽입금속 계면의 반응층이 비교적 좁고, 삽입 금속과 Cu와의 반응층이 넓게 형성되어 있다.

EPMA결과를 보면 Ti이 증착되어 있을 때 Hf의 확산이 Ti가 증착되어져 있지 않을 때보다 미세하게 계면의 구간에 형성되어 있으며, Cu의 확산도 계면영역에서 일정하게 분포되고 Ag또한 Cu와 동일하게 분포하는 것을 알수가 있다. 그러나 Ti이 코팅되어 있지 않을 때는 Hf 계면의 영역에서 집중적으로 확산 하였고, Cu와 Ag도 Hf 영역으로 확산하여 계면에서 합금층을 넓게 형성 하였음을 알 수 있었다. 이것은 비커즈 경도를 측정했을 때 계면의 경도에서도 알 수가 있듯이 Ti이 코팅되어 있는 경우에는 계면층의 경도가 일정하였고 그렇지 않은 경우는 Hf쪽과 합금층 사이의 경도가 상당히 높았다. 이 사실은 EPMA에서 Hf의 확산유무에 따라 경도의 차이가 나는것과 동일하다. 따라서 Ti의 첨가로 계면의 경도가 낮아져 균열의 발생을 감소 시켰다.

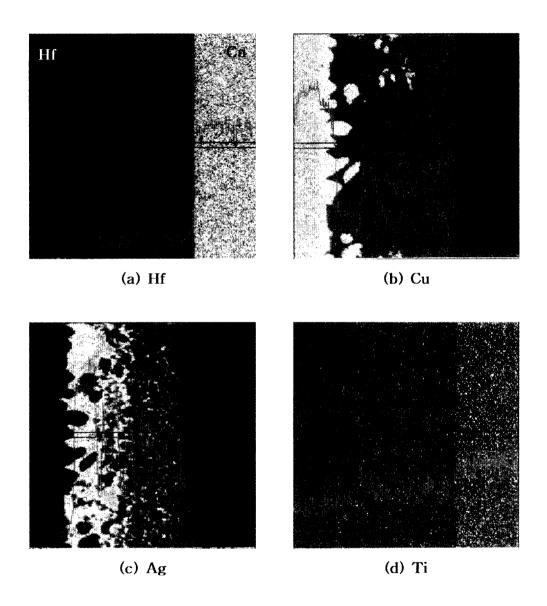


Photo. 3. EPMA images, line profile and element mapping in interface of Ti coated Hf and Cu, brazed with 72Ag-28Cu wt% filler metal at 840°C for 20min

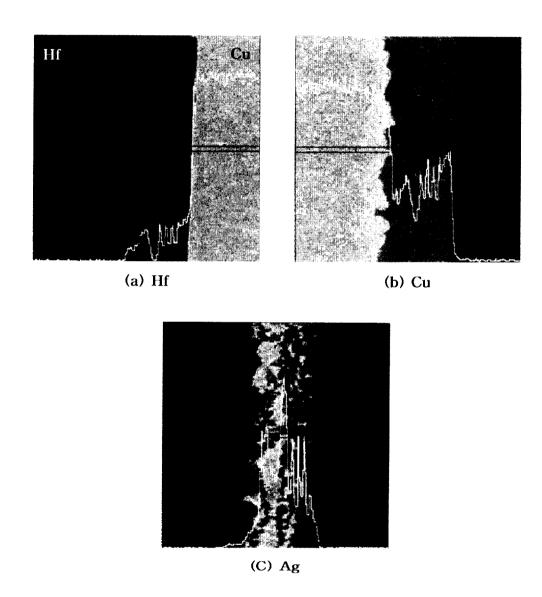


Photo. 4. EPMA images, line profile and element mapping in interface of Ti non coated Hf and Cu, brazed with 72Ag-28Cu wt% filler metal at 840℃ for 20min

5. 결 론

본 연구에서는 Hf 표면에 이온빔 보조 증착장치로 활성금속인 Ti을 증착 한후 BAg-8계 (72Ag-28Cu wt%)의 삽입 금속을 이용하여 820℃, 840℃, 860℃의 접합 온도에서 20분간 Cu와 브레이징 접합한 후 미소경도 시험기로 접합계면의 경도를 측정하였으며, 그 후 브레이징 접합의 특성에 관한 연구결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1. 고 융점 금속을 합금한 Ag-Cu계 삽입금속과 활성금속인 Ti를 코팅한 경우 브레이징 접합한 계면의 경도를 낮춰 균열 발생을 감소시켰다.
- 2. 경도값의 변화는 브레이징 시간과 브레이징 온도 그리고 증착된 Ti의 두께에 따라 변화 하였으며, 계면의 경도를 측정했을때 Hf과 Cu의 경계면에 발생한 한금층에서 경도가 가장 높았다.
- 3. Ti을 코팅하여 접합을 한 경우에는 Hf에서 Cu쪽으로 갈수로 경도값이 순차적으로 감소하였으나, 그렇지 않은 경우에는 Hf에서 계면까지 높은 경도값을 나타내다가 Cu쪽에서 경도값이 급격히 감소하였다.
- 4. 온도의 증가에 따라 삽입금속층이 감소하면서 합금층의 두께는 증가하였으며, 계면의 확산층도 증가하였다.

참고문헌

- 1. N.F. Kazakov, "Diffusion Bonding of Materials", Pergamon Press, 1985
- 2. W.D. Macdonald and T.W. Eagar, Matallurgical and Mat. Trans. A, Vol. 29A, Jan., pp. 315~325, 1988
- G. Humpston and D.M. Jacobson, "Principles of Soldering and Brazing",
 ASM International, 1993
- J. P. Hammo, S. A. David and M. L. Santella, "brazing Ceramic Oxides to Metals at Low Tamperatures", Welding Journal., Vol. 67(10), pp. 2275~2325, 1988
- 5. 안병건 : 고진공 Seal의 개발을 위한 Al₂O₃와 STS304의 브레이징 접합 부산수 산대학교 공학석사 논문, pp. 1~35, 1994
- 6. 황화영 ; Al₂O₃ 와 STS304의 브레이징 접합강도에 미치는 Ti의 영향에 관한 연구. 부산수산대학교 공학석사 학위논문. 1995
- 7. 백상엽 : 알루미나와 ST304의 브레이징 접합 부계면과 접합강도에 관한 연구. 부경대학교 공학석사 학위논문. pp. 1~39, 2000
- 8. C.Y. Kang, W.Y. Kim, J. of the Korean Welding Society, Vol. 10, No. 2, Jun, pp. 12~18, 1992
- 9. Skang and J. H. Selverian: "Interactions between Ti and Alumina based ceramics", Journal of Material science, Vol. 27, pp. 4536~9544, 1992
- 10. 정재필, 강춘식, 박영조, 황선효: "일본의 브레이징 기술과 Cu향(1)", 대한용접 학회지, Vol. 12, No. 4, pp. 50~62, 1994
- 11. 강정윤, 김우열 : "Brazing 기술의 기초와 실제(Ⅱ)", 대한 용접학회지, Vol. 10, No. 3, pp. 13~25, 1992

- 12. 조선옥, 이인열: "Ti 및 Zr증착에 따른 알루미나와 Inconel 600간의 Ag-Cu 합금을 사용한 활성브레이징 접합", 대한금속학회지, Vol. 33, No. 10, pp. 13 15~1322, 1995
- 13. J. H. Chen, G. Z. Wang; "An observation of the overflow of Ag-Cu-Ti filler metal on the surface of nikel-base alloy Inconel 600", Journal of Materials Science Letters, Vol. 1, pp. 1473~1475, 1992
- 14. Toru Kuzumaki, Tadashi ARIGA. Yasuo Miyamoto and Toshitaka Kobayashi : "Brazing of Alumina to Cu using Cu-Ti-Co", ISIJ International, Vol. 30, No. 5, pp. 403~408, 1990
- 15. J. H. Chen, G. Z. Wang: "The metallurgical behaviour during brazing of Ni-base ally Inconel 600 to Si₃N₄ with Ag₇₁Cu₂₇Ti₂ filler metal", Journal of Material Science, Vol. 28, pp. 2933~2942, 1993
- High Temperature Brazing in Controlled Atmospheres, G. Shward, Pergamon press, 1985

감사의 글

석사과정 동안 항상 배려와 관심을 보여주신 김창규 지도교수님에게 감사드리며 몇 차례에 걸쳐 논문을 수정해 주시며 수고하신 김무길 교수님과 오이식 교수님께도 감사 드립니다. 그리고 학부 4년동안 배움에 있어서 아낌없이 베풀어주신 금속공학과 김한군 교수님, 이종문 교수님, 정병호 교수님, 강창룡 교수님, 김헌주 교수님께도 진심으로 감사드립니다.

그리고 2년동안 동고동락한 동기, 선후배님과 조교에게도 감사하며, 석사과정을 마칠 때까지 고생하시며 지원해주신 부모님께 고개숙여 감사드립니다.

> 2002년 2월 박 봉 훈