

천이액상접합시 액상기지내의 고상입자의 거동*

문진수 · 김환태 · 권영순
재료 · 금속공학부

<요 약>

본 연구에서는 Mo와 Fe 모재에 대해 액상소결한 삽입금속을 사용한 천이액상접합에서의 등온응고과정과 등온응고시에 일어나는 액상기지내의 고상입자의 거동에 대해 조사하였다. Mo/Mo-Ni/Mo계의 접합에서 삽입금속층의 Ni의 확산에 의해 모재에서는 재결정이 일어남과 함께 zigzag 형태의 복잡한 입계를 형성하였다. Fe/Fe-B/Fe계의 접합에서 등온응고과정은 액상기지내의 고상입자의 성장과 함께 모재와 삽입금속 계면에서의 계면의 성장에 의해 지배되었으나, Fe/Fe-P/Fe계의 접합에서는 모재와 삽입금속 계면에서 계면의 우선적인 성장에 의해 지배되었다.

Behavior of Solid Particles in Liquid Phase Matrix during Transient Liquid Phase Bonding

Jin-Su Moon · Hwan-Tae Kim · Young-Soon Kwon
School of Materials and Metallurgical Engineering

<Abstract>

This study evaluated behavior of solid particles at the bonded interlayer of joints and homogenization process during TLP bonding of Mo and pure Fe with a liquid phase sintered insert metal. From the experimental results, isothermal solidification process was different from that of traditional TLP bonding. Recrystallization in the Mo base metal due to diffusion of Ni and zigzag migration of solid particle's grain

* 이 논문은 1997학년도 울산대학교 학술연구조성비에 의하여 연구되었음.

boundary according to strain energy were observed at the Mo/Mo-Ni/Mo joint. In TLP bonding of Fe/Fe-B/Fe system, isothermal solidification process was controlled by growth of solid particles and migration of solid-liquid interface at the bonded interlayer of joint. But in TLP bonding of Fe/Fe-P/Fe system, isothermal solidification process was controlled only by migration of solid-liquid interface at the bonded interlayer of joint.

1. 서 론

천이액상접합은 용점저하 원소인 B, P, Si 등을 첨가한 삽입금속을 두 모재 사이에 삽입하여 접합하는 방법으로서, 접합시 삽입금속의 용융으로 접합계면에는 일시적으로 액상이 형성된 후, 접합온도에서 유지하는 동안 액상이 등온응고되어 접합이 이루어지게 된다 [1-2]. 따라서 천이액상접합법은 접합계면에 형성되는 액상의 존재로 인해 고상확산접합법에 비해 쉽게 두 모재 사이의 결합을 이룰 뿐만 아니라, 피접합면의 표면을 정밀하게 가공하지 않아도 되며 접합압력 또한 거의 필요없다. 또한 용융부가 등온응고되어 접합이 이루어지므로 접합계면에는 취약한 금속간화합물이 생성되지 않아, 접합부는 이론적으로는 모재와 거의 같은 정도의 기계적성질을 가지게 될 것으로 생각된다.

한편, 천이액상접합의 주된 접합과정은 (1)삽입금속의 용융과정, (2)삽입금속에 의한 모재의 용융과정, (3)액상의 소멸과정(등온응고과정), (4)성분원소의 균일화과정으로 구분할 수 있으며[3], 이중에서도 등온응고과정은 가장 기본적인 과정이라고 할 수 있다. 그러므로 천이액상접합에서 접합계면에서의 고상-액상간 계면거동에 대한 규명은 매우 중요하다고 할 수 있다. 일반적으로 천이액상접합에 사용되는 삽입금속으로는 모재조성에 가까운 비정질 상태의 박막이 많이 사용되고 있으나[4], 본 실험에서는 기존의 삽입금속을 대신한 새로운 삽입금속으로 액상과 고상이 공존하는 삽입금속을 액상소결법으로 제조하여 접합에 사용하였다. 그리하여 접합시 고상과 액상이 공존하는 삽입금속의 조직제어에 따른 접합부에서의 계면거동에 대한 이해와 이를 응용한 접합기구에 대한 새로운 해석을 시도하고자 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 이용된 접합계는 Molybdenum계와 순철계의 2종류로서, Mo계의 접합에는 Mo-6wt%Ni 조성의 액상소결체를 삽입금속으로 사용하였고, 순철계의 접합에는 Fe-4.5wt%P 및 Fe-1.16wt%B 조성의 액상소결체를 삽입금속으로 사용하였다. 각 실험계에서 Mo계는 고순도(99.9wt% 이상) Mo봉을, 순철계는 고순도(99.98wt% 이상)의 전해철을 아르코에서 용해하여 ingot를 제조한 후 열간가공한 판재 상태의 순철을 모재로 사용하였다. 접합용 모재는 디스크와 각형(각각 $10\phi \times 5\text{mm}$ 와 $10 \times 10 \times 5\text{mm}$)의 형태였으며, 피접합면은 사포로써 1200번까지 연마한 후 최종적으로 $0.05\mu\text{m}$ 의 알루미나 용액을 사용하여 경면연마를 하였다. 삽입금속은 통상의 분말야금 제조공정(그림 1)에 따라 액상소결법으로

제조하였으며, 액상소결 조건으로 Fe-P계는 1150°C, Fe-B계는 1200°C, Mo-Ni계는 1400°C에서 각각 1시간 동안 소결하였다. 액상소결된 삽입금속은 얇게 절단하여 두께가 500 μ m가 되게 양면을 연마한 후, 모재와 함께 아세톤 용액으로 초음파 세척을 하여 접합에 사용하였다.

접합실험은 삽입금속을 삽입한 시험편을 접합장치내의 가압봉 사이에 장착을 한 후, 3.5 $\times 10^{-5}$ torr 이하의 진공분위기가 유지되면 고주파유도 가열로 승온하였다. 이때 접합은 1MPa의 일정한 접합압력하에서 삽입금속의 소결온도와 동일한 온도에서 주로 시행되었으며, 삽입금속의 소결온도와 다른 온도에서 접합을 한 후 접합부의 미세조직에 미치는 접합온도의 영향 또한 조사하였다.

접합계면부의 미세조직은 부식액을 이용하여 미세조직을 나타낸 후 광학현미경과 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 관찰하였으며, 에너지분산형분광기(EDS)와 전자탐침미소분석기(EPMA)를 이용하여 반응층에 대한 상분석을 하였다.

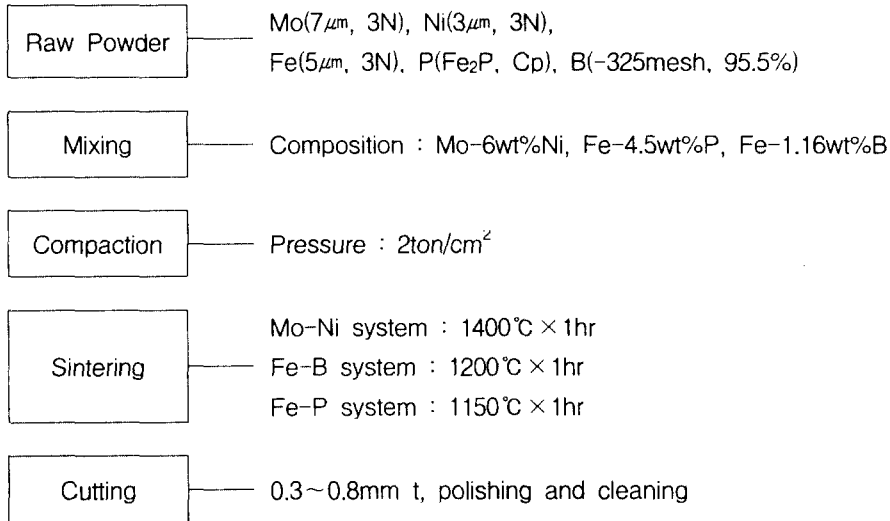


Fig. 1 Procedure for preperation of liquid phase sintered insert metals

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 액상소결된 삽입금속의 미세조직

액상소결법에서는 소결시 성형체내에 액상이 존재하는 상태에서 성형체의 치밀화와 함께 입자의 성장이 이루어지기 때문에, 액상량은 소결체의 미세조직 형성에 큰 영향을 미친다. 그림 2는 액상소결된 삽입금속의 미세조직으로 액상량이 다른 두 소결체가 가지는 전형적인 미세조직의 양상을 보여주고 있다. 즉 액상량이 많은 경우에는 그림 2(a)와 같이 고상입자가 액상기지내에서 구상에 가까운 형상으로 존재하고 있으나, 액상량이 적어지면 모서리가 둥글게 된 다면체 형태로 된다(그림 2(b)). 각각의 조건에서 액상소결된 삽입금속

에서 액상량은 Fe-P계는 45%, Fe-B계는 30%, Mo-Ni계는 약 6% 정도였다.

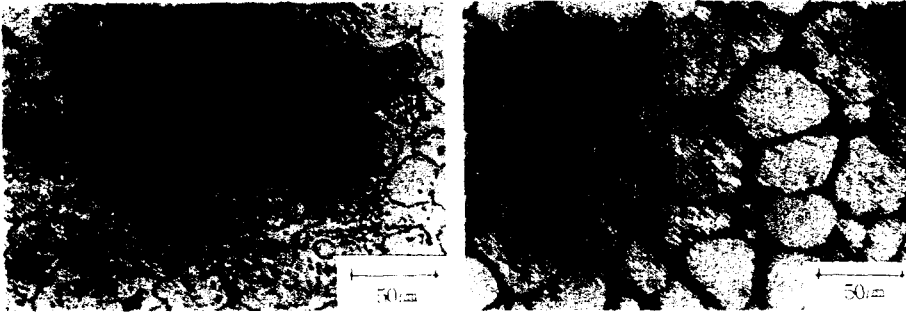


Fig. 2 Microstructures of liquid phase sintered insert metals

(a) Fe-4.5wt%P(sintering at 1150°C for 1h)

(b) Mo-6wt%Ni(sintering at 1400°C for 1h)

3.2 Mo의 집합

두께 500 μ m의 Mo-6wt%Ni 삽입금속을 사용하여 1400°C에서 1시간 동안 집합한 Mo 집합체의 미세조직을 그림 3에 나타내었다. 집합부에서 삽입금속 부위의 미세조직은 그림 2(b)의 액상소결체와 비슷하며 액상량의 변화 역시 거의 보이지 않고 있다. 그러나 삽입금속에 인접한 모재부에서는 삽입금속중의 Ni이 모재쪽으로 확산됨에 따라 재결정되어 형성된 작은 크기의 결정립들이 관찰되고 있다.

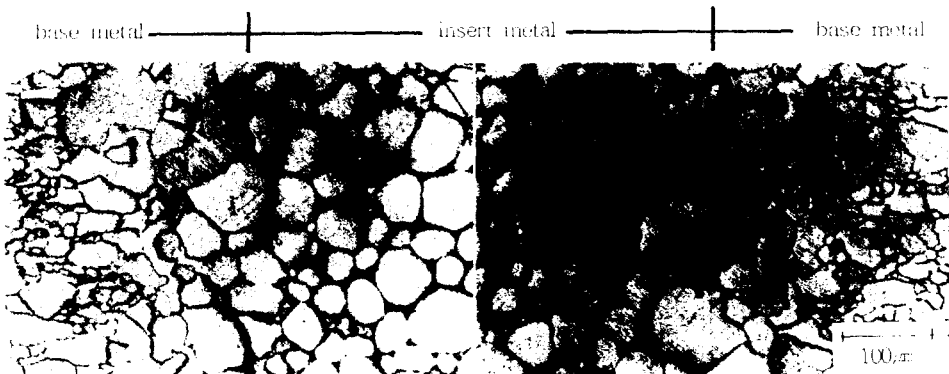


Fig. 3 Microstructure of Mo joint bonded with a Mo-6wt%Ni insert metal (bonding at 1400°C for 1h)

Ni의 확산에 기인한 Mo 결정립의 변화 및 접합조건의 변화에 따른 접합부에서의 고상입자의 변화를 관찰하기 위해 Mo-Ni/Mo/Mo-Ni계에 대해 접합조건(접합 후 냉각속도의 변화)을 변화시켜 접합을 한 후, 접합부의 미세조직을 관찰한 것을 그림 4와 그림 5에 나타내었다. 그림 4는 Mo-Ni/Mo/Mo-Ni계에 대해 1400°C에서 1시간 동안 접합한 시편의 미세조직으로, Mo-Ni 모재로부터 Ni이 확산된 Mo 부위에서는 zigzag로 굴곡진 입계의 모양을 쉽게 확인할 수 있고, 이런 양상은 그림 5(b)에서와 같이 뚜렷한 입계의 이동현상으로 관찰된다.

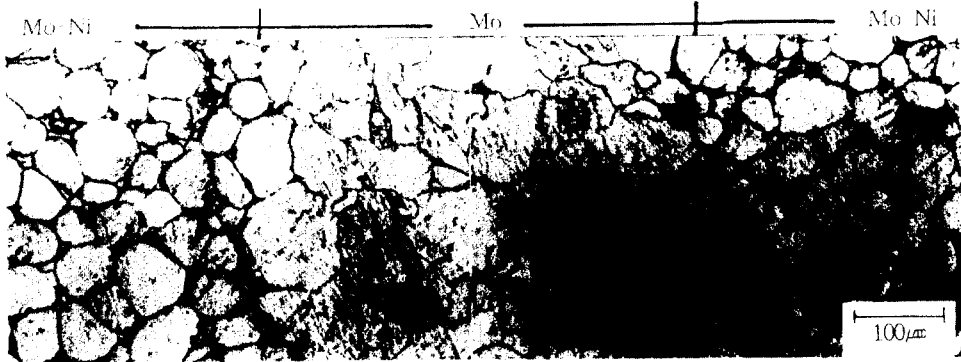


Fig. 4 Microstructure of Mo-3%Ni joint bonded with a Mo-foil insert metal (bonding at 1400°C for 1h)

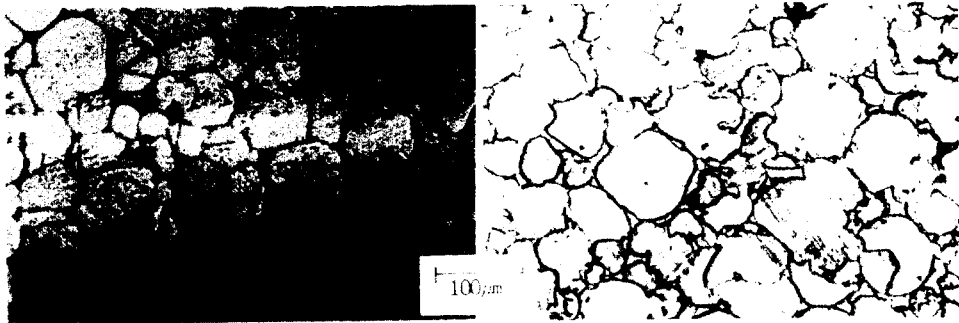


Fig. 5 Effect of cooling rate on microstructure of insert metal (bonding at 1400°C for 1h, and then cooled 1200°C)
 (a) cooling rate : 100K/min, (b) cooling rate : 1K/min

이와 같은 현상은 Yoon[5] 등이 설명한 화학적 구동력에 의한 입계이동현상에서 잘 알려진 바와 같이 정합변형(coherency strain) 에너지에 의한 입계이동으로 설명될 수 있다. 즉 접합 후 급냉된 액상소결체의 미세조직은 그림 5(a)와 같이 구형의 입자가 접촉되어 완

만한 곡선의 입계를 형성한다. 그러나 냉각속도가 아주 느릴 때는 냉각온도에 따라 평형조성이 달라질 것이므로 그림 5(b)에서 볼 수 있듯이 입계에서는 새로운 평형조성의 상이 생성되면서 입자성장이 일어나게 되고, 이로인하여 이동된 입계가 접촉되어 있는 이웃입자내로 이동되며, 또한 반대편 입자내로의 strain을 받기 때문에 zigzag 입계가 형성되어진다.

Ni의 확산에 의한 모재인 Mo입자의 변화에서는 입계가 Ni확산 통로가 되며 Mo입계 중의 Y-junction 부위에 새로운 Mo(Ni) 합금상이 형성되어 평형상(또는 재결정)이 된다. 따라서 이러한 입자의 생성에 의해서 Mo 모재내에서는 작은 입자들을 관찰할 수 있으며, 등방향 입자를 가진 Mo-foil을 삽입재로 사용한 Mo-Ni/Mo/Mo-Ni 접합체의 미세조직인 그림 4에서 이와 같은 현상을 역시 관찰할 수가 있다.

3.3 순철의 접합

순철에 대해 Fe-1.16wt%B 조성의 삽입금속을 사용하여 접합한 후 미세조직을 관찰하였다. 삽입금속은 1200°C에서 60분 동안 액상소결시킨 것으로서, 소결온도와 동일한 온도에서 접합한 결과 그림 6에서와 같이 접합시간의 증가와 함께 등온응고 과정의 진행을 알 수 있다. 삽입금속이 500 μ m 정도의 두께임에도 불구하고 30분 정도의 접합에서 상당부분 등온응고가 일어나 있어, 액상소결한 삽입금속을 사용하였을 때의 촉진된 등온응고과정을 잘 보여주고 있다. 특히 0분 접합한 시편(접합온도까지 승온시켰다가 즉시 냉각한 경우)의 조직에서는 액상기지내의 고상입자의 성장과 모재와 삽입금속의 계면에서 고상의 성장을 뚜렷하게 확인할 수 있다.

액상소결체에서 소결시 나타나는 고상입자의 전형적인 거동은 Ostwald ripening에 의한 입자의 성장이다. 즉 입자의 곡률반경의 차이에 따라 용해도가 달라지게 되어 작은 입자의 원자들은 액상에 용해후 큰 입자 주위로 이동되어 재석출됨으로써 큰 입자는 커지고 작은 입자는 수축되는 현상이 나타난다. 그러나 액상소결체를 사용한 접합에서 액상기지내 고상입자의 거동은 액상소결의 진행에 따른 고상입자의 거동과는 전혀 다른 거동을 보여 주었다. 즉 접합시 삽입금속내의 용질 원자는 확산에 의해 모재 부위로 이동하게 되며, 이에 따라 액상기지의 조성이 달라지게 되어 전형적인 천이액상접합시 공정조성의 소멸현상(액상-고상 계면에서)이 일어나고, 동시에 액상기지내의 고상입자의 성장이 함께 일어나 비록 작은 입자라 할지라도 수축이 일어나지 않고 성장이 일어난다. 이와 같은 현상은 0분 접합한 접합부의 확대사진인 그림 7에 잘 나타나 있다.

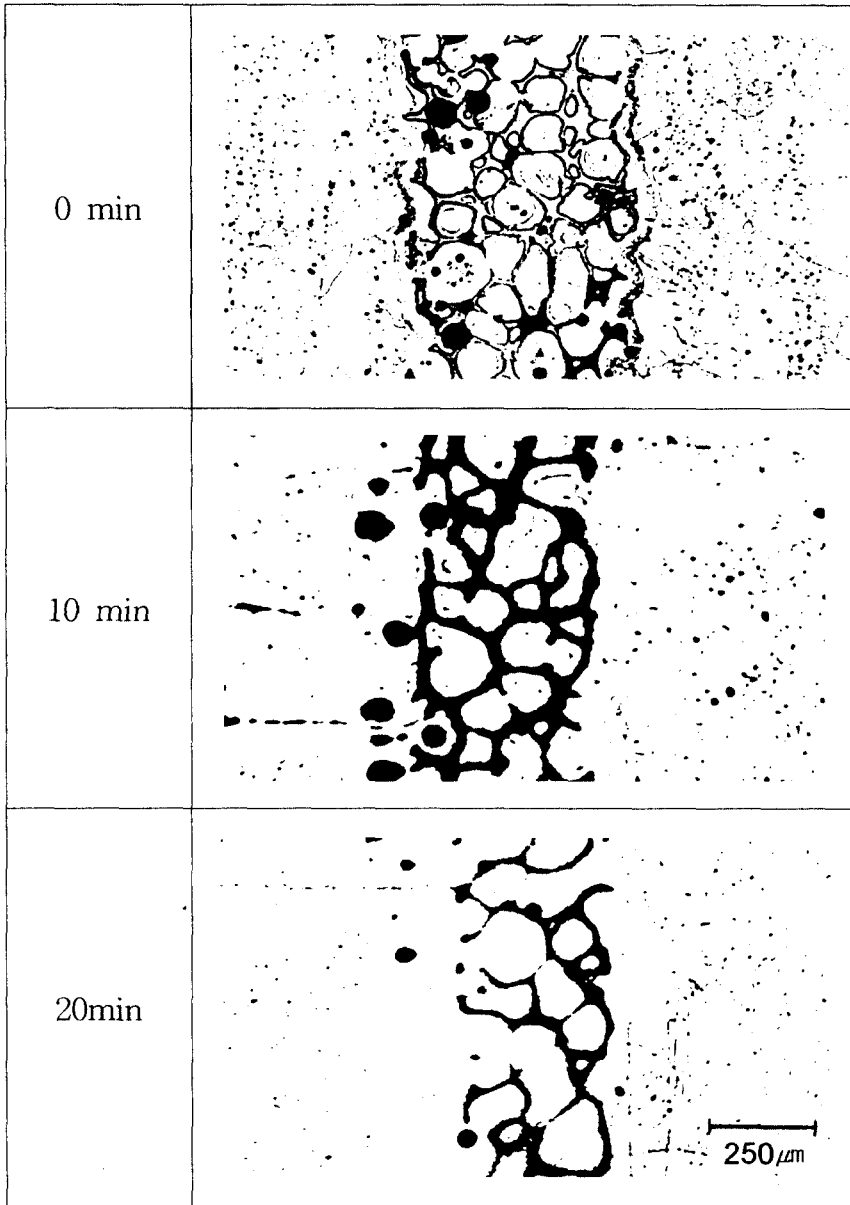


Fig. 6 Development of microstructure during isothermal solidification
 (Fe/Fe-1.6wt%B/Fe joint, bonding at 1200°C for 0-30min)
 (Fe-1.6wt%B insert metal : sintering at 1200°C for 1h)

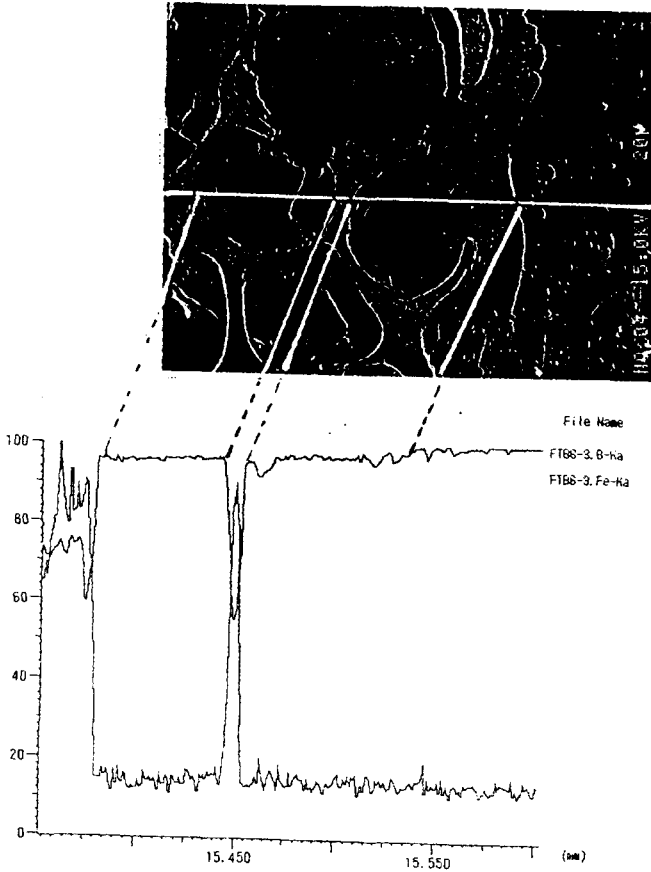


Fig. 7 SE image and line profiles of Fe and B by EPMA
(Fe/Fe-1.6wt%B/Fe joint, bonding at 1200°C for 0min)

Fe-B계에서 B는 침입형 원자로서 Fe내에 빠르게 확산되며 따라서 액상소멸 역시 대단히 빠르게 일어난다. 또한 Fe에 대한 B의 용해도가 거의 없기 때문에 그림 7에 나타난 EPMA를 이용한 선분석 결과와 같이, 액상기지내 고상입자 부위와 주위의 성장된 부위에서 B의 농도 차이는 없다. 그럼에도 불구하고 원래의 입자가 성장된 부위나 모재에서 삽입금속쪽으로 성장된 부위가 조직상으로 구별이 되는 이유는 액상기지내의 불순물의 입계 편석에 기인하는 현상으로 보여진다.

한편, 순철에 대해 Fe-4.5wt%P 조성의 삽입금속을 사용하여 접합한 결과를 그림 8에 나타내었다. 삽입금속은 1150°C에서 60분 동안 액상소결하였으며, 소결온도와 동일한 온도에서 접합한 결과는 그림 8(a)와 같았으며, 그림 8(b)는 소결온도보다 높은 온도에서 접합한 경우의 미세조직을 관찰한 것이다. 두 경우 모두 모재와 삽입금속의 계면에서 고상의

성장을 관찰할 수 있지만, 그림 7에서와 같은 액상기지 내에서 고상입자의 성장은 보이지 않는다. 그리고 그림 8(b)에서는 온도구배에 의한 고상-액상의 불안정한 계면을 관찰할 수 있다.

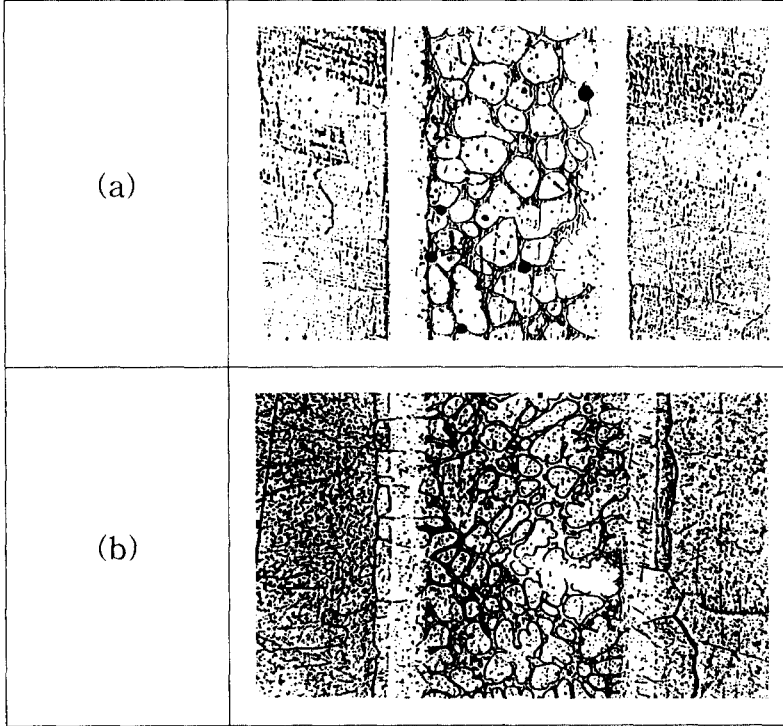


Fig. 8 Effect of bonding temperatures on isothermal solidification of Fe/Fe-4.5wt%P/Fe joint (Fe-4.5wt%P : sintering at 1150°C for 1h)
 (a) bonding at 1150°C for 0min (b) bonding at 1200°C for 0min

이와 같은 고-액 계면의 불안정성은 온도구배에 의한 수지상의 형성과, 삼입금속의 소결 온도와 접합온도의 차이에 기인한 용해-재석출이 주 원인이 되기도 한다. 즉 구형의 고상입자가 온도에 따라 액상/고상비가 달라지면 고상입자의 어떤 부위가 액상기지에 용해하게 되고, 용해되는 부위의 용질원자는 바로 이웃한 고-액 계면에서 재석출이 일어나게 되고 따라서 용해되는 부위는 계속 용해가 일어나고 재석출 또한 계속해서 일어나게 된다. 따라서 액상 기지내의 고상입자는 계면 불안정에 의해 수지상 형태의 성장(변형)이 일어나게 된다.

3.4 등온응고시 고상입자의 거동에 미치는 용해도의 영향

그림 6에 나타낸 바와 같이 Fe/Fe-1.16wt%B/Fe계에 대해서 접합한 경우에는 삽입금속 부위의 액상기지내에서 고상입자의 성장을 관찰할 수 있었으나, Fe/Fe-4.5wt%P/Fe 접합체의 경우에는 등온응고 과정이 거의 일어났음에도 불구하고 고상입자의 성장을 볼 수 없었다. 따라서 Fe-4.5wt%P 조성의 삽입금속을 사용한 접합체에서 삽입금속 부위의 액상기지 속의 고상입자의 분포거동에 대해 조사한 것을 그림 9에 나타내었다. 그 결과 접합조건에 따른 고상 입자의 분포거동은 액상소결된 삽입금속에서의 분포거동과 거의 비슷한 양상을 보여주고 있다.

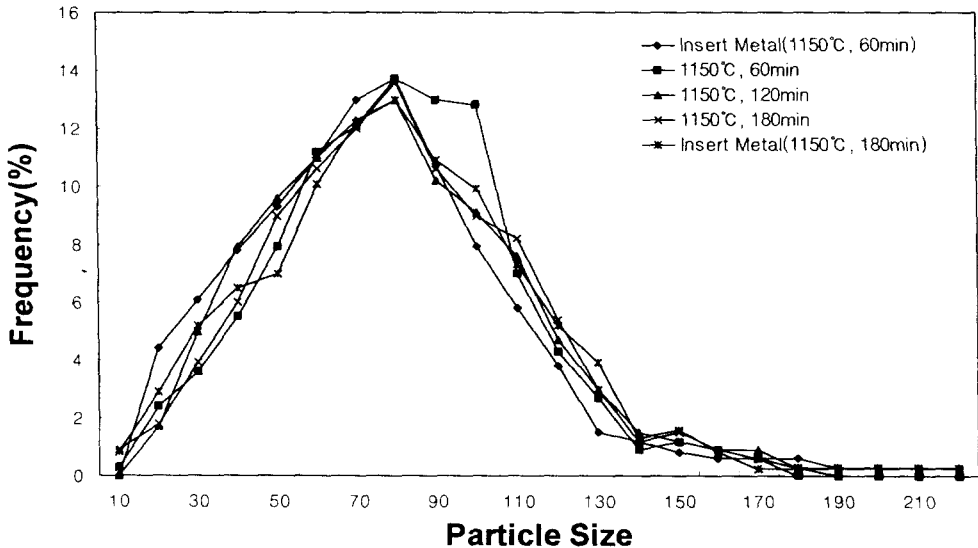


Fig. 9 Particle size distributions of solid particles in liquid phase matrix

이와 같은 현상은 액상기지내 고상입자의 성장이 모재와 삽입금속 사이의 고-액 계면의 성장에 비해 대단히 느리기 때문에 등온응고가 거의 완료되는 시점에서조차 고상입자의 성장이 거의 일어나지 않는 경우와, 액상 기지내 고상입자의 성장이 일어날 수 있는 구동력이 없는 경우가 될 수 있다. 또한 삽입금속 부위에서는 모재의 용해로 액상기지량이 증가하여 변형되어진 고상입자가 복원되어지는 현상이 관찰되고 있으며, 복원된 입자는 평형 입자와 가까운 모양이 되면서 성장의 구동력이 없어진다. 즉 변형에너지가 소멸되어지고 또한 조성면에서 볼 때 용해도가 있는 고상입자의 경우에 고상입자는 이미 고용체상을 이루고 있으므로 액상기지내에서 용질원자의 확산 구동력이 모재에 비해 거의 없기 때문에 성장의 구동력이 없어진다.

이처럼 액상소결된 삽입금속을 사용한 천이액상접합에서 등온응고기구는 Fe-B계에서와 같이 용질 원자의 용해도가 거의 없어 액상기지 속의 고상 입자의 성장이 모재와 삽입금속 사이의 계면(고-액)의 성장에 비해 대단히 빠른 경우와, Fe-P계에서와 같이 용질 원자의 용해도가 존재하여 액상기지내 고상입자의 성장보다는 모재와 삽입금속 사이 계면의 성장이 액상의 소멸현상을 지배하는 경우의 실험에서와 같이 용질 원자의 용해도에 크게 관계됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

액상소결한 삽입금속을 사용한 천이액상접합에서 각 실험계에 대해 얻어진 결과는 다음과 같았다.

1) 등온응고과정과 모재의 용해단계가 중첩되어 일어났으며, 등온응고가 삽입금속과 모재의 고-액계면에서 뿐만아니라 액상기지내의 고상입자에서도 일어남으로써 등온응고시간은 전통적인 천이액상접합에 비해 대단히 단축되었다.

2) Mo/Mo-Ni/Mo계의 접합시 Mo 모재부에서는 Ni의 확산으로 재결정이 일어남과 함께 액상기지내의 고상입자는 shape accommodation, 즉 변형에너지에 의한 입계의 zigzag 이동이 관찰되었다. 그리고 접합온도가 공정온도 직상인 관계로 모재쪽에서의 액상침투 현상과 액상의 소멸거동이 매우 느리게 일어남을 알 수 있었다.

3) Fe에 대해서 Fe-B 삽입금속을 사용하여 접합한 경우, 액상기지내에서 고상입자의 성장과 모재와 삽입금속 사이의 고-액계면의 이동에 의해 액상소멸이 가속되었으며, 이는 Fe내에서 B의 낮은 고용도에 기인하였다. Fe-P 삽입금속을 사용한 경우에는 액상기지내에서 고상입자의 거동은 거의 변화가 없었으며, 모재와 삽입금속 사이의 고-액계면의 이동에 의해 등온응고과정이 가속되었다. 소결온도와 접합온도의 상이 및 온도구배는 액상기지내의 고-액 계면의 불안정성에 크게 영향을 끼쳤으며, 액상기지내에서 수지상 형상의 입자 성장(응고)거동을 보여주었다.

5. 참 고 문 헌

- 1) 강정윤, 천이액상확산접합에 대하여, 대한용접학회지, 제7권 제2호 (1989) p.12.
- 2) 井川, 中尾, 以西, Ni基耐熱超合金の液相インサート金屬擴散接合法の機構に關する研究, 日本溶接學會誌, 第47卷 第7号 (1978) p.440
- 3) D. S. Duvall, W. A. Owczarski and D. A. Paulonis, TLP Bonding; a New Method for Joining Heat Resistant Alloys, Weld. J., Vol. 53, No 4 (1974) p.203.
- 4) 中尾嘉邦, 西本和俊, 篠崎賢二, 姜晶允, 液相インサート金屬擴散接合における等溫凝固過程の解析, 日本溶接學會論文集, 第7卷 第2号 (1989) p.213.
- 5) Y-J. Baik, D.N.Yoon, Acta Metall, Vol.34, No.10 (1986) p.2039.