

분말 혼합 공정으로 만들어진 은계 삽입금속의 특성

김광수^{1*}, 김상덕¹

Characteristics of the Ag System Insert Metal Produced by Powder Mixing Process

Gwangsoo Kim^{1*} and Sangduck Kim¹

요약 Ag계 분말 삽입금속을 볼 밀링법으로 제조하였다. 밀링공정의 변수들은 밀링시간을 제외하고는 일정하게 하였고 밀링 시간은 24, 48, 72시간들로 정하였다. 밀링에 의해 제조된 삽입금속들은 SEM관찰, DSC분석, 퍼짐성, 젖음성 시험을 통해 평가하였다. 삽입금속들의 브레이징부 특성은 상용금속에 비하여 우수하였다. 48시간 동안 밀링한 삽입금속이 퍼짐성과 젖음 특성이 가장 우수한 조건임을 나타냈다. 또한 브레이징부는 작은 양의 기공을 포함하고 있지만 안정적인 미세조직을 보였고 미세경도는 138VHN으로 나타났다.

Abstract Powder type Ag system insert metals were manufactured by ball milling process. The variables of milling process were constant except the milling time. The milling times were selected for 24, 48 and 72 hours. The insert metals made by milling process were evaluated by performing scanning electron microscope, DSC(differential scanning calorimetry) analyses, spreading test and further in terms of wettability test. The selected insert metals that have the good characteristics compared to commercial insert metals were applied to make the brazed joints. The characterizations of those brazed joints were also conducted by microstructural observations. The results indicated that milling time of 48 hours for making powder type insert metals was the best condition showing the good spreadability, low wetting angle. The brazed joints that applied the 48 hours milled insert metal were very sound condition indicating the stable microstructure in spite of containing small amount of porosity and the microhardness value of the joint was about 138VHN.

Key words : Brazing, Powder type insert metal, Milling process, Wettability, Spreadability

1. 서론

브레이징 접합은 모재, 삽입금속, 플럭스 등 크게 3가지로 구성된다. 이중 삽입금속의 역할은 접합현상에 있어서 가장 중요하다. 삽입금속은 젖음성이 우수하고, 유동성이 양호해야하며, 접합 온도에서의 증발현상이 적고 또한 기계적 특성이 우수해야하는 등의 조건이 요구된다. 이러한 요구조건을 만족시키면서 접합모재를 손쉽게 접합시키기 위해 삽입금속은 Rod, 박판, 분말, 페이스트, 테이프 등의 다양한 형태로 생산되어지고 있다. 그러나 이렇게 다양한 삽입금속의 종류에도 불구하고 모재 및 접합매체의 형상, 열원전달 방법 등에 따라 선택되는 삽입금속의 형태는 많은 제한을 받게 된다. 1-3) 예를 들어 접

합부를 구성하는 모재나 피접합물의 형상이 불규칙하고, 동시에 다수의 피접합물을 모재에 접합해야 하는 경우에는 우선적으로 페이스트형태나 분말형태의 삽입금속을 사용하는 것이 효과적이라 할 수 있다. 현재 페이스트형의 삽입재는 국내에서 만들어지는 것은 없으며 모두 수입에 의존하고 있는 실정이다. 한편 분말형의 삽입재는 국내에서 일부 제조하지만 비교적 고가이고, 만들어지는 종류도 극히 제한적인 실정이다. 본 연구는 다수의 작고 불규칙한 입자를 대형 면적에 동시에 접합시키기 위한 분말형의 삽입금속을 제조하고자 하였다. 이러한 분말 형태의 삽입금속을 제조하기 위한 방법으로는 원료분말을 혼합한 상태에서 밀링에 의한 합금화 방법을 채택하게 되었다. 일반적으로 분말형의 삽입금속은 합금성분을 혼합용해한 후 합금을 급속냉각방법에 의해 제조하기 때문에 초기 설치 투자비가 많이 소요되고 분말입자의 크기를 조절하기 어려운 점이 있다. 반면에 밀링에 의한 분말

¹순천향대학교 신소재공학과

*교신저자 : 김광수(kgwangs@sch.ac.kr)

합금화 방법은 용융과정 없이 혼합분말이 파괴와 압접과정을 경험하면서 강제응용으로 인한 비평형상의 합금화가 이루어지기 때문에 합금계 선택 및 조성의 제한을 극복할 수 있는 것으로 알려져 있다. 4-6) 본 연구에서 사용한 삽입금속은 은(BAg)계를 선택하였다. 그리고 제조된 분말형 삽입금속은 현재 상업적으로 사용되어지고 있는 동일 성분의 삽입금속 분말과 특성을 비교 평가하였다. 평가 방법으로는 삽입금속의 혼합상태, 퍼짐성, 젖음성 및 용융점 측정과 미세조직 등을 비교 관찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서의 삽입금속은 30Ag-38Cu-32Zn의 화학성분을 갖는 은(BAg)계 삽입금속을 대상으로 하였다. 이 삽입금속의 제조는, 원료로 99.9% 이상의 순도를 갖는 분말을 사용하였으며, 그 입자의 크기는 대략 300~340 mesh(37~44 μ m) 범위였다. 브레이징 시 삽입금속과 함께 사용되는 플럭스도 은납계용 플럭스 성분을 바탕으로 크립타입으로 자체 제조하여 사용하였다. 표 1은 볼 밀링법으로 이루어진 합금화 공정 조건을 나타냈다. 밀링 합금화 조건은 다른 조건이 모두 동일한 상태에서 단지 밀링 시간만을 24, 48, 72 시간으로 변화하였다. 삽입금속의 적절한 합금화 조건을 선정하기 위한 방법으로 혼합 후 삽입금속의 분말 형상, 산화물 형성유무, 용융점측정, 퍼짐성, 젖음성 및 용융 응고후의 미세조직 등을 조사하였다.

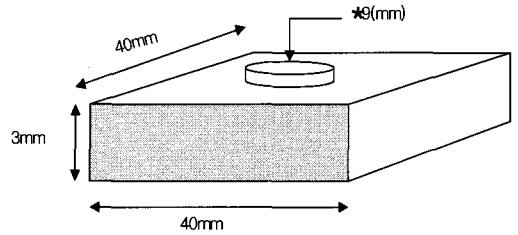
[표 1] 밀링 합금화 조건

Milling receptacle	glass bottle (\varnothing 60mm)
Milling media	zirconia ball (\varnothing 7mm)
Revolution speed	100rpm
Milling time	24, 48, 72h
Powder/ball weight	1 : 2

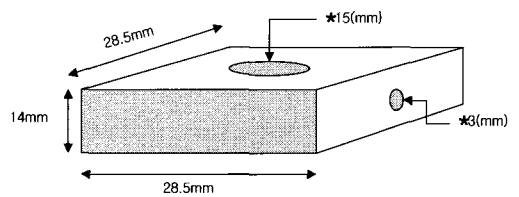
합금된 상태의 분말형상은 SEM에 의하여 실시하였다. 삽입금속의 용융점 측정은 DSC를 이용하여 Ar 분위기 하에서 20 $^{\circ}$ C/min의 상승속도로 1000 $^{\circ}$ C까지의 범위에서 실시하여 고상선과 액상선의 범위를 측정하였다.

그림 1. (A)와 (B)는 퍼짐성과 젖음성 측정을 위하여 준비한 시험편의 모식도를 나타냈다. 퍼짐성실험은 90 $^{\circ}$ C에서 실시하였고, 그림 1. (A)에 나타난 바와 같이 직경 9mm 두께로 1.5g의 삽입금속을 측량하고 10000 lb의 하중을 부과하여 몰드를 이용하여 펠렛형(pellet)으로 삽입금속을 만들고 이를 탄소강 정사각형(40x 40x 3t mm)

모재위에서 용융 후 그 면적 변화로부터 측정하도록 하였다. 해당온도에서의 유지시간은 300sec 하였다.



(A) Specimen for spreadability



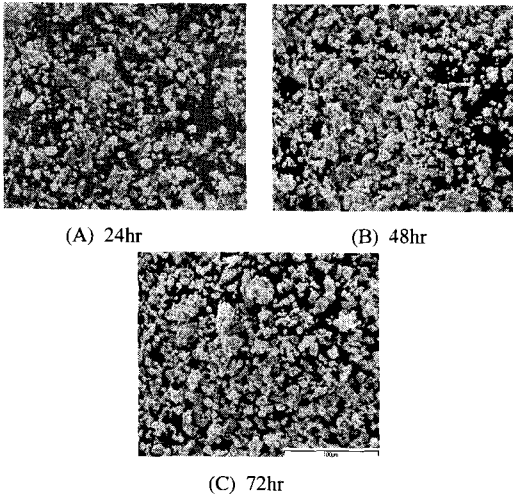
(B) Specimen for wettability

[그림 1] 젖음성과 퍼짐성을 측정하기 위한 시험편의 모식도

한편 젖음성시험 역시 그림 1.(B)에서 나타난 바와 같이 정사각형(28.5x 28.5x 14t mm) 탄소강 모재에 지름 15mm, 깊이 8mm인 홈을 가공하여 준비하였다. 준비된 젖음성 시험편의 홈과 표면은 샌딩처리를 한 후 에탄올과 초음파 세척기를 이용하여 전처리를 하였고, 중심부의 홈에 1g의 삽입금속과 0.5g의 플럭스를 서로 혼합하여 페이스트(paste) 형태로 가공된 홈에 장입하였다. 이렇게 삽입금속이 적용된 시험편을 900 $^{\circ}$ C에 유지되어 있는 전기로에 투입하고 240sec 동안 유지한 후 전기로에서 꺼내는 방법으로 하였다. 전기로에서 꺼낸 시험편은 자연 서냉하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 30Ag-38Cu-32Zn 조성으로 혼합된 분말을 24, 48, 72시간 동안 볼 밀링하여 얻어진 삽입금속 분말의 형상을 주사전자현미경으로 관찰한 결과를 보여준다. 24시간동안 합금화한 분말의 경우 48, 72시간에 비하여 원료 분말 혼합 이전의 형상인 구형의 분말이 다수 잔류하고 있음을 보여준다.



【그림 2】 밀링 후 삽입금속분말의 형태

24시간의 경우 밀링 효율이 떨어져 원료분말의 합금화가 잘 되지 않았기 때문으로 판단된다. 48, 72시간 경우에는 점차 분말들이 본래 구형에서 편상으로 변화되었음을 보여주는데 이는 점차 합금화에 의한 응집 현상이 발생한 것으로 생각된다. 그러나 48, 72시간의 경우에도 기계적 합금화에서 발견되는 압접현상은 특별히 관찰되지 않았다. 분말을 고배율에서도 관찰하였지만 분말간의 응집현상과 일부의 압접현상은 확인할 수 있었지만 광범위한 압접현상과 뒤이은 파괴 현상은 찾아보기 힘들었다. 고에너지 밀링에 의해 이루어지는 기계적 합금화 공정은 볼 사이에서 가해지는 높은 압축응력에 의해 일어나는 분말입자들의 압접단계와 압접된 분말들의 과도한 가공으로 인한 파괴단계로 크게 구분되며, 두 단계의 연속적인 반복과정을 거치게 됨으로서 최종적으로 균일한 구조를 이루게 된다.7~9)고 알려져 있다. 일반적으로 압접현상을 유도하는 높은 밀링 효율은 볼의 큰 충돌에너지와 충돌 빈도수에 의해 기대할 수 있는데, 본 실험에 있어서 사용된 지르코니아 볼의 지름이 7mm인 것을 고려할 때 충돌 빈도수는 적절하다고 판단되나, 충돌에너지가 작기 때문에 분말의 압접 효과는 크지 이루어지지 않았던 것으로 판단된다. 본 연구에서 합금화시 비교적 큰 충돌에너지를 얻을 수 있는 강구(steel ball) 대신에 지르코니아 볼을 사용한 것은 강구를 사용하는 경우 분말의 밀링과정에서 분말과 강구간의 과도한 반응성이 예비 실험에서 발견되었기 때문이다. 한편 본고에서는 나타낼 수 없었지만 밀링 시간이 증가되면서 분말 색깔이 퇴색되는 것을 확인 할 수 있었는데, 특히 48시간보다 72시간의 경우에는 검붉게 변화되는 것을 확인하였다. 이것은 밀링 시간 증가로 인하여 분말이 점차 미세화 되고, 그 분말의 비표

면적이 증가함으로써 분말의 산화가 과도하게 발생된 것으로 생각되어진다. 분말의 산화는 브레이징 접합 시에 브레이징 온도의 상승을 초래하고 또한 잔류물로서 존재하게 되어 접합특성에 좋지 않은 영향을 미친다고 알려져 있다.10) 이와 같이 합금화된 분말의 형상과 색의 변화를 토대로 할 때 원소 분말간의 응집현상이 양호하고 동시에 산화물 발생이 적은 조건인, 48시간 합금화한 삽입금속의 특성이 가장 양호할 것으로 판단되었다. 표 2.는 제조된 삽입금속과 상용 삽입금속에 대하여 DSC를 이용하여 측정된 용융점 범위와 해당 삽입금속 성분에 대하여 문헌상에서 조사된 용융점 범위를 함께 나타내었다. 표 2.에서 보는 바와 같이 제조 및 구입된 삽입금속 모두 AWS규격에 의하여 만들어진 상태임에도 고상선과 액상선이 높은 것으로 측정되었다. 상용 삽입금속의 고상선과 액상선의 상승은 합금시의 불순물 유입이나 용융점 측정 시 발생할 수 있는 오차 범위 내 인 것으로 판단되나 제조된 삽입금속의 경우에는 오차 범위라고 하기에는 비교적 고상선과 액상선 모두 큰 차이를 나타냈다. 참고로 제조된 삽입금속의 측정 시에는 DSC의 결과가 매우 불규칙한 형태를 보였으며 특히 24시간 밀링된 삽입금속의 경우에는 고상선과 액상선 측정이 불가능하였다. 아마도 이러한 결과는 불완전한 합금 상태에서 기인된 것으로 사료된다. 그러나 고상선과 액상선의 큰 차이에도 브레이징 시 주요 고려대상이 되는 제조된 삽입금속의 고상/액상선과의 범위는 규격이나 상용 삽입금속에서도 큰 차이를 나타내지는 않았다.

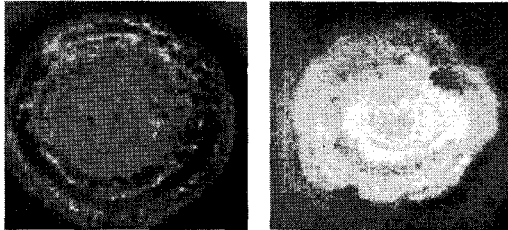
【표 2】 DSC를 이용한 삽입금속의 고상과 액상의 온도 범위

Types of insert metals	Milling Time (hr)	Solidus temperature	Liquidus temperature	S/L range	Remark
Alloyed insert metal (AIM)	24				
	48	726	819	93	
	72	738	841	103	
Commercial insert metal(CIM)		702	789	87	
AWS specification BA _g 20		677	766	89	

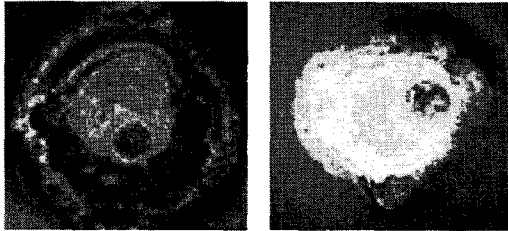
AIM*: Alloyed insert metal,
CIM*: Commercial insert metal

고상/액상간의 범위가 넓을수록 삽입금속의 유동성이 저하되고 상분리가 심화되는 것을 고려할 때 제조된 삽입금속의 경우 브레이징 온도범위는 높아지겠지만 상용

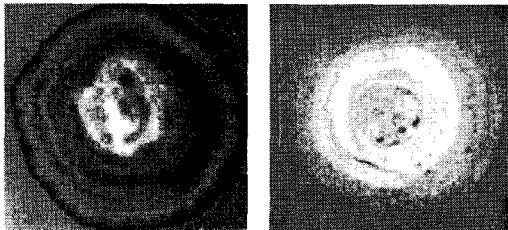
의 규격에 대비하여 현저한 상분리나 유동성에는 차이가 없을 것으로 판단된다. 이러한 추론은 퍼짐성 및 젖음성 시험 결과로부터 확인 할 수 있었다.



(A) 48hr AIM



(B) 72hr AIM



(C) CIM

[그림 3] 삽입금속의 퍼짐성 시험 결과 사진

그림 3.은 분위기 없이 브레이징 열 사이클을 이용하여 48, 72시간 합금화된 삽입금속(AIM)과 상용(CIM) 삽입금속에 대하여 퍼짐성시험을 한 결과를 보여준다. 준비된 사진들은 퍼짐성시험 후 시험편을 150 μ m의 모래로 표면을 샌딩처리하기 전과 후의 시험편 형상을 보여준다. 상단은 샌딩처리 전의 결과를 그리고 하단은 샌딩처리 후의 결과이다. 상단부에는 사용된 플렉스가 유리질로 삽입금속 표면위에 광범위하게 응고되어 있는 형상과 일부의 삽입금속이 반응하여 생긴 산화물 층을 확인할 수 있었다. 반면에 하단의 사진은 잔류 플렉스와 일부 산화물이 제거된 상태를 보여주는데 48시간 합금된 AIM48의 경우 삽입금속이 표면에 균일하게 용융 응고되어 퍼져있는 것이 관찰되지만 72시간 합금화된 분말은 부분적으로 완전 용융이 이루어지지 않은 삽입금속이 시편 중앙과

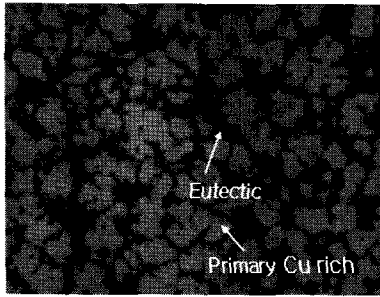
주변에 잔류되어 있음을 보여준다. 이러한 산화물이나 불완전하게 합금된 삽입금속은 브레이징 시 용융온도를 상승시켜 동일한 브레이징 조건에서 일부 삽입금속이 완전 용해되지 않은 결과에 기인한다고 할 수 있다. 24시간 합금된 삽입금속에 대한 결과는 여기에 나타내지 않았으나 48, 72시간의 결과에 비하여 표면 잔류물이 너무 과도하게 많이 나타났다. 한편 동일조성의 상용 삽입금속도 같이 나타냈는데 퍼짐성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 실제 면적대비 퍼짐률을 측정한 결과 48시간의 경우 24%, 72시간의 18% 그리고 상용 삽입금속의 경우 약 28% 정도로 측정되었다. 퍼짐성 시험 후 젖음성을 평가하기위한 젖음각 측정도 실시하였다. 젖음각 측정은 시험 방법에서 설명된 방법으로 각 조건에 대하여 3개의 시험편을 반복 실험한 결과로부터 얻어졌는데, 각각의 시험편을 반으로 절단하고 그 절단된 단면을 사진으로 촬영한 후 사진으로부터 각 젖음각을 측정하였다. 표 3.는 모든 조건의 삽입금속에서 측정된 젖음각의 평균값을 나타내었다. 측정된 결과에 의하면 두 성분의 삽입금속에 대하여 24시간 밀링된 것보다는 48, 72시간의 경우가 젖음각이 작아지는 것으로 나타났으나 48시간과 72시간을 비교할 때는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 전반적으로 제조된 삽입금속(AIM)이 상용삽입금속(CIM)보다 큰 것으로 나타났는데 이는 합금화 과정 중에 발생한 산화물에 의한 것으로 추정된다. 일반적으로 브레이징 접합 시 젖음각이 25°이하인 경우 젖음성이 양호하다는 것으로 판단할 때(10) 밀링에 의하여 합금화된 삽입금속의 젖음 특성은 양호한 것으로 나타났다.

[표 3] 삽입금속의 젖음각

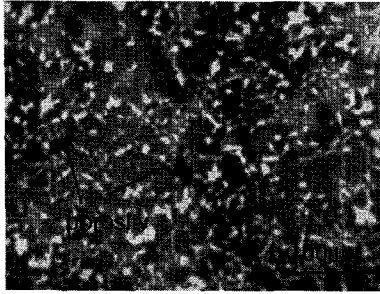
Types of insert metals	Milling conditions(hr)	Wetting Angle
AIM	24	32
	48	24
	72	24
CIM		19

이상과 같이 삽입금속의 합금화 형상, 용융점 측정, 퍼짐성 그리고 젖음성 시험 결과로 볼 때 48시간 동안 밀링된 삽입금속이 가장 우수한 브레이징 특성을 나타낼 것으로 생각되어 48시간 합금화한 삽입금속을 이용하여 브레이징부의 미세조직과 미세조직에서의 미세경도를 측정하였다.

그림 4는 각 삽입금속에서 젖음성 시험을 수행한 후 삽입금속층 내부를 관찰한 미세조직을 나타내고 있다.



(A) AIM48hr



(B) SEM micrograph

【그림 4】 삽입금속의 미세조직

(A)와 (B)는 각각 광학현미경과 주사전자 현미경에서 관찰된 미세조직을 나타냈다. 미세조직에서 EDS를 이용하여 화학분석한 결과 밝은 부분은 Cu가 많이 함유되어 있는 Cu-rich 초정영역 그리고 어두운 부분은 Ag-rich인 공정조직을 나타냈다. 제조된 삽입금속과 상용 삽입금속 모두에서 비교적 조대하고 다량인 초정상을 기지로 포함하고 있는 것으로 나타났는데 밀링시간이나 상용 삽입금속과의 비교에서 큰 차이를 나타내지는 않는 것으로 확인되었다. 한편 (B)는 기공을 포함한 대표적인 삽입금속의 미세조직을 보여준다. 제조된 경우와 상용 삽입금속 모두에서 기공이 관찰되었는데, 관찰된 기공은 대부분 Ag-rich인 공정영역의 내부나 초정과 공정 역의 경계부에서 주로 발견되었다. 기공의 형성은 크게 전처리부족, 삽입금속 가열시의 산화물 발생, 브레이징 온도의 부적절성 및 플럭스의 영향 등으로 나눌 수 있는데,^{11,12)} 본 연구에서 기공형성은 비교적 브레이징 온도를 추천 온도보다 고온인 900℃로 하여 과도한 가열과 함께 발생된 산화물에 의하여 순간적으로 삽입금속의 유동성이 부족하고 응고 시에 먼저 형성된 초정상이 아직 액상으로 존재하는 공정상의 흐름을 방해하므로써 나타난 현상으로 생각된다. 이러한 기공 발생은 접합부의 강도를 약화시키는 원인이 되므로 브레이징 접합 시에는 가급적 제거하는 것이 바람직하다.

한편 미세경도 값은 상용과 제조된 것과의 사이에 큰

차이가 없는 것으로 나타났으며 그 값은 각각 48시간인 경우 138VHN, 72시간인 130VHN 그리고 상용금속의 경우 136VHN 으로 측정되었다.

4. 결론

분말 혼합법에 의하여 분말형의 브레이징 삽입금속을 제조하여 그 특성을 조사하여 본 결과 분말 혼합법에 의한 삽입금속 제조시 모든 조건에서 합금화에 기여하는 분말간의 압접현상과 파괴현상은 발견되지 않았으나, 48시간 밀링한 삽입금속의 경우 상용 삽입금속에 근접하는 퍼짐성, 젖음성, 브레이징 온도 범위 및 미세조직의 안정성을 나타냈다. 한편 48시간 혼합한 삽입금속에 비하여 72시간 혼합된 삽입금속은 산화물 발생에 의하여 브레이징시 유동성이 떨어지고 잔류물이 다량 발생하였다. 그러나 브레이징 후의 미세조직과 미세경도에는 큰 변화를 보여주지 않았으며, 제조된 삽입금속과 상용삽입금속 모두의 미세조직에서 일부 기공이 관찰되었다.

참고문헌

- [1] J. Y Kang et. al. : J. of KWE, vol.10, No.2, (1992)
- [2] K. Roya : Processes and Materials of Manufacture, 3rd edition, Lindberg. pp496-503
- [3] G.M Slaughter : Welding J. vol 58, No.10, (1979), pp17-28
- [4] C.C. Koch, o.B. Cavin, C.G. Mckamey and J.D. Scabrough : Journal of Apply physics, Letter, vol.43, (1983)
- [5] H. Fleiter : Proceedings of the 2nd Riso Symposium, Denmark, (1981)
- [6] R. b. Schwartz, R. R. perrich and C. K. Saw: J. Non-Crst. Solids, vol. 76, (1985), pp281
- [7] J. S. Benjamin and J. E. Volin : Metall. Trans., vol. 5, (1974), pp1929
- [8] J. S. Benjamin : Metal Powder Report, vol. 45, 122 (1990)
- [9] H. Okumura, K. N. Ishihara, P.h. Shingu and S. Nasu: J. Mat. Sci., vol.27, 153(1992)
- [10] AWS : Welding Handbook, 8th Ed.
- [11] ASM : Welding, Brazing and Soldering. vol.6
- [12] M. Schwartz: Brazing, CHAPMAN&HALL, pp87-93

김 광 수(Gwangsoo Kim)

[정회원]



- 1987년 2월 : 일리노이주립대학교(시카고) 재료공학과(공학석사)
- 1990년 2월 : 일리노이주립대학교(시카고) 재료공학과(공학박사)
- 1990년 ~ 1991년: 삼성기술원내 중공업분소 선임연구원

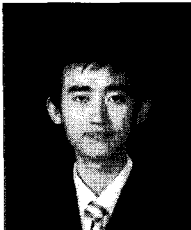
- 2002년 ~ 2003년 : 미국일리노이주립대 연구교수
- 1991년 ~ 현재 : 순천향대학교 신소재공학과 교수

<관심분야>

재료분야, 용접, 마이크로 접합

김 상 덕(Ducksang Kim)

[준회원]



- 2007년 2월 : 순천향대학교 신소재공학과(공학사)
- 2007년 2월 ~ 현재 : 순천향대학교 신소재공학과 석사과정

<관심분야>

재료분야, 용접, 마이크로 접합