다이아몬드 grit(흑연) / Cu-13Sn-12Ti 삽입금속 진공 브레이징 접합체의 젖음성 및 계면반응

함 종 오^{*,†} · 이 지 환^{**}

^{*}한국화학시험연구원 금속재료팀

^{**}인하대학교 신소재공학부

The Wetting and Interfacial Reaction of Vacuum Brazed Joint between Diamond Grit(graphite) and Cu-13Sn-12Ti Filler Alloy

Jong-Oh Ham^{*,†} and Chi-Hwan Lee^{**}

^{*}Metallic Materials Team, Korea Testing and Research Institute, Ulsan 681-340, Korea

^{**}School of Materials Science & Engineering, Inha University, Incheon 402-020, Korea

[†]Corresponding author : hamjo@ktr.or.kr

(Received November 11, 2009 ; Revised December 30, 2009; Accepted April 19, 2010)

Abstract

Various alloy system, such as Cu-Sn-Ti, Cu-Ag-Ti, and Ni-B-Cr-based alloy are used for the brazing of diamond grits. However, the problem of the adhesion strength between the diamond grits and the brazed alloy is presented. The adhesion strength between the diamond grits and the melting filler alloy is predicted by the contact angle, thereby, instead of diamond grit, the study on the wettability between the graphite and the brazing alloy has been indirectly executed. In this study, Cu-13Sn-12Ti filler alloy was manufactured, and the contact angles, the shear strengths and the interfacial area between the graphites (diamond grits) and braze matrix were investigated. The contact angle was decreased on increasing holding time and temperature. The results of shear strength of the graphite joints brazed filler alloys were observed that the joints applied Cu-13Sn-12Ti alloy at brazing temperature 940 °C was very sound condition indicating the shear tensile value of 23.8 MPa because of existing the widest carbide(TiC) reaction layers. The micrograph of wettability of the diamond grit brazed filler alloys were observed that the brazement applied Cu-13Sn-12Ti alloy at brazing temperature 990 °C was very sound condition because of existing a few TiC grains in the vicinity of the TiC layers.

Key Words : Wettability, Contact angle, Diamond grit, Brazing, graphite

1. 서 론

다이아몬드는 커팅, 그라인딩, 연마(polishing) 공구로 널리 사용되고 있으며¹⁻⁵⁾, 다이아몬드 그릿(grit)의 Single layer를 브레이징에 의해 제조하는 방식은 다이아몬드 공구 제조방법 중의 하나로²⁻⁴⁾ 다이아몬드 공구의 개발 및 응용을 위한 연구가 꾸준히 진행되어 왔다⁶⁻⁹⁾. 다이아몬드의 브레이징 합금으로 Cu-Sn-Ti

계, Cu-Ag-Ti계, Ni-B-Cr계 합금이 주로 사용되고 있는데^{4,10-11)}, 이런 합금은 다이아몬드의 열화(흑연화)를 막기 위해 보통 1200 °C 이하의 온도에서 브레이징을 행하여 왔다. 또한 브레이징 합금에 활성금속(Ti, Cr, V, Zr)을 소량 첨가 함으로써 다이아몬드와 접합 모재 사이의 계면층을 형성하여 계면접합강도를 향상시켜왔다^{4,5,10-12)}.

그러나 임계값 이상의 활성금속을 첨가할 경우 계면층에 다이아몬드와 접합모재 사이의 열팽창계수 및 결

정격자의 차이에 의해 계면응력이 작용하여 오히려 접합강도를 저하시켜 다이아몬드와 브레이징 합금간의 접착성에 중요한 문제로 제기되어 왔다. 접착성 혹은 접합강도는 액상 금속과 다이아몬드 간의 젖음성(wettability), 즉 접촉각(contact angle) 측정에 의해 예측되며, 흑연과 브레이징 합금간의 젖음성 연구에 의한 간접적인 방법에 의해서 연구가 시도되어 왔다¹³⁾. 특히 Cu-Sn-Ti계 삽입금속(filler metal)에 대한 접합부 계면층의 연구는 있었지만^{14,15)}, 많지 않은 상황이다.

따라서 본 연구에서는 모재와 다이아몬드와의 접합 메커니즘을 규명하기 위해 활성금속(Ti)을 첨가한 Cu-13Sn-12Ti합금과 흑연(graphite) 및 다이아몬드 그릿(grit) 브레이징 특성을 조사하였다. 이를 위하여 온도 및 시간에 따른 접촉각을 조사하였고, 접합부 미세조직 분석을 통하여 계면층 반응을 분석하였으며 또한 접합부의 전단접합강도를 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 삽입금속의 접촉각 측정방법

Fig. 1은 젖음성 측정을 위하여 준비한 시험편의 모식도를 나타낸 것이다. 젖음성 측정은 그림에서 나타낸 바와 같이 정사각형(20×20×12t mm) 초순도 흑연(EX-70, IBIDEN Co.) 모재를 가공하여 사용하였으며, 젖음성과 브레이징 접합 실험 시 적정온도와 시간의 관찰을 위하여 측면에 열전대를 삽입할 수 있는 Φ 1 mm 구멍을 뚫어 열전대를 고정시켰다. 그 후 고주파 가열로에 모재를 투입하고 그 위에 삽입금속(봉상: Φ 3 mm)을 50 mg 올려 놓았다. 고주파 가열로의 승온 속도는 10 °C/min 로 하였으며 승온 시키는 동안 육안 관찰에 의하여 삽입금속의 용해와 젖음 현상이 발견되는 시점에서 유지시간을 1 분에서 10분 사이로 하였으며, 통전 종료 후 노냉 하였다. 삽입금속의 drop 형상을 실측 현미경을 이용하여 촬영하였으며, 형상측정기(CV-2000)를 이용하여 접촉각을 측정하였다. 접촉각 측정 시험편은 3개씩 제조하여 왼쪽 및 오른쪽 각을 측정하여 총 6번의 접촉각 측정을 하였다.

Fig. 1 Schematic of wettability test specimen

2.2 접합방법

삽입금속은 고순도 아르곤 가스 분위기 하에서 Spark plasma melting법으로 제조하였으며 균일한 조성의 합금을 얻기 위하여 시료를 뒤집어 가면서 3회 이상 용해를 반복하였으며 용해된 삽입금속을 suction casting법으로 봉상형태로 제조하였다.

제조한 삽입금속은 200 μ m 두께로 방전 가공 하였으며, 삽입금속의 표면은 산화물을 최소화하기 위하여 사포(sand paper)로 #1800까지 연마 후 아세톤으로 초음파 세척하고 수세하였다. 삽입금속의 최종 두께는 평균 100 μ m로 제작하여 사용하였다.

흑연 접합의 경우 순도 99.99% 이상의 초고순도 흑연(EX-70, IBIDEN Co.)을 10×10×15 mm 크기로 절단하여 접합용 시험편으로 사용하여요며, 접합 시 가압하중(1 MPa)을 일정하게 유지하였다. 다이아몬드 그릿 접합의 경우 100 μ m의 고순도 공업용 다이아몬드(MBS960H)와 기지금속으로 STS 304 (Φ 14 × 50 mm)를 사용하였으며, 다이아몬드 그릿 형태상 접합 시 하중을 부여하지 않았다.

Fig. 2는 본 접합에 사용된 장치의 계략도를 나타낸 것이다. 가열방식은 고주파 가열방식으로 가압하중은 1 MPa 을 일정하게 유지할 수 있도록 제작하였다. 온도

Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup for vacuum brazing

측정은 흑연에 드릴로 Φ 1 mm 구멍을 뚫어 이곳에 직경 0.3mm의 R 타입 열전대를 삽입하여 고정시켰으며, 온도 제어는 프로그램에 의한 PID 제어방식으로 실시하였다.

2.3 접합강도 및 계면특성 평가방법

흑연과 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과의 최적의 접합조건을 알아보기 위해 접합부의 전단강도를 측정하였다. Fig. 3에 나타낸 것과 같이 전단시험용 시편(접합면적: 100×100mm)을 제작하였으며, 지그는 본 시편에 적합하도록 제작하였다. 전단강도는 만능재료시험기 (Instron 5582)를 이용해서 최대하중 1 ton, 시험속도 0.2 mm/min의 조건으로 접합부 전단강도를 측정하였으며, 전단강도 측정용 접합시편은 총 3개 제작하여 평균값을 측정하였다.

접합부의 조직관찰을 위해 접합체 시편을 경면 연마 후 삽입금속을 중크롬산칼륨($K_2Cr_2O_7$)용액으로 부식시킨 후 EDX가 장착되어 있는 주사 전자현미경 (JEOL JSM-6490 LV)을 이용하여 분석하였으며 광학현미경 및 EPMA 분석을 병행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 흑연과 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과의 Wetting 거동

Fig. 4는 유지시간 10 min, 5×10^{-5} torr의 진공 분위기에서 온도에 따른 Cu-13Sn-12Ti 합금과 흑연 사이의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. 940 °C에서 2.44°, 1040 °C에서는 2.23° 로 온도가 증가 함에 따라 접촉각이 감소하는 경향을 보이고 있다.

이는 Naidich⁽²¹⁾의 흑연과 Cu-Sn-Ti 합금의 접촉각 연구결과와 일치한다. 즉 고상 표면에서 합금의 부착일 (work of adhesion)은 다음 식에 의해 구할 수 있다.

$$W_a = \sigma_i (1 + \cos \theta)$$

Fig. 3 Schematics of jig used for fracture shear strength test

여기서 σ_i 는 액상계면에서의 합금의 표면장력이고, θ 는 접촉각이다. σ_i 에 표준상태에서의 표면장력 값과 접촉각 값을 각각 대입하면 부착일은 940 °C와 1040 °C에서 큰 차이가 없다. 따라서 흑연/Cu-13Sn-12Ti 합금 접합 시 경제성을 고려하면 940 °C에서 가장 효율적임을 알 수 있다.

Fig. 5는 940 °C, 5×10^{-5} torr의 진공 분위기에서

Fig. 4 Effect of temperature on wettability of graphite by Cu-13Sn-12Ti alloy. Holding time 10 min at each temperature : (a) 930°C (b) 940°C (c) 990°C (d) 1040°C (e) Plot of Contact angle versus temperature

Fig. 5 Effect of holding time on wettability of graphite by Cu-13Sn-12Ti alloy. Test temperature 940°C at each holding time : (a) 5 min (b) 10 min (c) 15 min (d) 20 min (e) Plot of Contact angle versus holding time

시간에 따른 Cu-13Sn-12Ti 합금과 흑연 사이의 접촉각 변화를 나타낸 것이다. 대체적으로 시간이 증가함에 따라 접촉각은 감소하는 경향이 나타났다. 특히 5 min

유지 시에는 접촉각이 23.13°로 나타났으나 10 min 유지 시에는 2.44°로 급격히 감소하는 경향을 나타내고 있다. 이는 지속시간이 길어짐에 따라 흑연과 삽입금속간의 탄화물 생성반응 더욱 잘 일어나기 때문인 것으로 생각된다. 따라서 940 °C에서 흑연/Cu-13Sn-12Ti 합금 접합 시 가장 알맞은 유지시간은 10 min 임을 예측할 수 있다.

3.2 흑연/ Cu-13Sn-12Ti 접합부의 접합 특성

3.2.1 접합부 미세조직 분석

Fig. 6은 각각의 온도에서 10분 동안 브레이징 하였을 때 흑연/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면에 대한 광학현미경 사진을 나타낸 것이다. 사진에서 흑연과 접하고 있는 회색으로 나타나는 층이 반응층으로 다른 온도에 비해 940 °C에서 가장 넓게 형성되어 있다. 접합층(노란색 부위)의 경우 (a), (b)는 일정한 두께를 유지하고 있으나 (c), (d)는 불규칙하게 형성되어 있다. 이는 흑연과 Cu-Sn-Ti의 wetting 거동에서 반응온도가 증가함에 따라 TiC 생성반응 더 잘 일어난다²¹⁾는 연구결과를 고려할 때 TiC 반응의 활성화에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 7은 Fig. 6의 흑연/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면에 대한 SEM image 및 EDX를 이용한 계면층의 line scanning을 나타낸 것이다. 모든 접합온도에서 삽입금속과 흑연이 접하는 접합층 양쪽에 Ti 성분이 높게 나타났다으며, 이는 활성금속인 Ti가 C와 결합함으로써 TiC 반응층을 형성하기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 8은 Fig. 6의 흑연/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면에 대한 XRD 분석을 나타낸 것이다. X-선 회절 분석

Fig. 6 Optical Microstructure for the graphite joint brazed with Cu-13Sn-12Ti filler alloy at (a) 890°C, (b) 940°C, (c) 990°C and (d) 1040°C

Fig. 7 SEM image and line scanning with EDX of brazement for the graphite joint brazed with Cu-13Sn-12Ti filler alloys at (a) 890°C, (b) 940°C, (c) 990°C and (d) 1040°C

Fig. 8 XRD pattern from the reaction product formed at graphite / Cu-13Sn-12Ti filler alloy

결과, graphite, TiC, Cu_6Sn_5 , $\alpha\text{-CuSn}$, Sn_3Ti_5 , SnTi_2 , Sn_5Ti_6 , $\gamma\text{-CuTi}$, CuTi_2 , CuSn_3Ti_5 등이 관찰되었다. 브레이징 온도가 증가함에 따라 TiC 회절 피크가 상대적으로 강하게 나타났으며, 1040 °C 브레이징 온도에서는 $\gamma\text{-CuTi}$ 회절 피크가 나타나지 않았다. 이는 Fig. 9의 사진에서 알 수 있듯이 (a), (b), (c)에서는 TiC 반응층 및 Ti 탄화물 domain의 경우, 형성 빈도에는 차이가 있으나 주로 접합 계면 주위에 생성되어 있어 X-선 회절 피크 상이 유사하게 나타난 것으로 생각된다. (d)에서는 Ti 탄화물 domain이 접합층 중앙부위까지 추가로 형성되어 matrix내에 Ti 조성이 감소하게 되어, 1040 °C 온도에서는 $\gamma\text{-CuTi}$ 회절 피크가 검출되지 않은 것으로 판단된다.

3.2.2 계면층 형성 메커니즘

Fig. 9는 온도에 따른 흑연/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면의 조직적 변화를 보다 세밀하게 조사하기 위해 반응층 및 브레이징 영역의 각 지역을 EDX spot 분석한 결과이다. (a)는 890°C에서 브레이징한 계면조직을 분석한 결과이다. 여기서 C부위는 Ti 탄화물층으로써 접합계면 주위에 1 ~ 3 μm 두께로 반응층이 형성되어 있음을 보여주고 있으며, B부위는 또 다른 Ti 탄화물 도메인(domain)을 나타내고 있다. D부위는 Cu 모재 기지를 나타내고 있으며 Sn의 농도가 모재의 농도와 거의 비슷하게 존재하고 있다. (b)는 940°C에서 브레이징한 계면조직을 분석한 결과이다. B부위와 C부위는 Ti의 농도의 차이는 약간 있지만 Ti 탄화물층으로써 접합계면 주위에 2 ~ 4 μm 두께로 반응층이 형성되어 있다. D부위와 E부위는 또 다른 Ti 탄화물 도메인(domain)을 나타내고 있으며, F부위는 Cu 모재 기지를 나타내고 있다. (c)는 990°C에서 브레이징한 계면조직을 분석한 결과이다. B부위와 C부위는 Ti의 농도의 차이는 약간 있지만 Ti 탄화물층으로써 접합계면 주위에 2 ~ 4 μm 두께로 반응층이 형성되어 있음을 나타내고 있다. D부위는 다른 Ti 탄화물 도메인(domain)을 나타낸 것으로 위치가 (b)의 사진에 비해 접합부(bonding matrix) 중간 부위에 까지 형성되어 있다. (d)는 1040°C에서 브레이징한 계면조직을 분석한 결과이다. B부위와 C부위는 Ti의 농도의 차이는 약간 있지만 Ti 탄화물층으로써 접합계면 주위에 2 ~ 4 μm 두께로 반응층이 형성되어 있음을 나타내고 있다. D부위와 E부위는 또 다른 Ti 탄화물 도메인(domain)을 나타낸 것으로 도메인(domain)의 형성 빈도가 (c)의 사진에 비해 상당히 증가됨을 알 수 있다. 위의 결과로 브레이징의 온도가 증가함에 따라 흑연과 접합부(bonding matrix) 사이의 계면주위에 형성되는 Ti 탄화물층의 두께는 크게 차이가 없으나 또 다른 Ti 탄화물 도메인(domain)의 형성이 증가하는 것을 확인할 수 있었다.

이상의 결과로 TiC층의 형성에 대한 열역학적 고찰을 해보면 다음과 같다 900 °C ~ 1040 °C 온도범위에서 TiC 격자 내의 Ti 확산계수는 $6.3 \times 10^{-27} \sim 9.9 \times 10^{-24} \text{ m}^2/\text{s}$ 이고, 900 °C ~ 1040 °C 온도범위에서 TiC_x ($x=0.47 \sim 0.97$) 격자 내의 C 확산계수는 $2.6 \times 10^{-18} \sim 9.9 \times 10^{-5} \text{ m}^2/\text{s}$ 이다¹⁶⁾. 따라서 C이 Ti 보다 확산 속도가 크기 때문에 TiC 층은 브레이징 합금 쪽으로 성장하고, Ti 탄화물 도메인(domain)도 브레이징 합금 쪽으로 성장한다.

본 연구에서는 Ti 및 Sn의 편석 경향¹⁶⁻¹⁸⁾은 나타나지 않았지만 TiC 층 성장에서 Ti 및 Sn의 편석에 대한 열학적 분석은 다음과 같다. 서로 다른 2상의 계면

Fig. 9 SEM image and EDX spectra for the intermetallic in the graphite joint brazed with Cu-13Sn-12Ti filler alloys at (a) 890°C, (b) 940°C, (c) 990°C and (d) 1040°C

에서 용질의 편석은 아래 Lagmuir-McLean 식¹⁶⁾으로 설명할 수 있다.

$$C_s / C_b = \exp(-\Delta G^s / RT)$$

여기서 C_s = 계면 근처의 용질농도(Ti 또는 Sn)

C_b = bulk의 용질농도

G^s = 용질 1mol당 편석 자유에너지

C_s 가 C_b 보다 항상 크기 때문에 ΔG^s 는 항상 음의 값을 갖는다. 따라서 온도가 증가함에 따라 계면에서의 용질의 편석은 감소하여 일정하게 분포하게 된다.

Fig. 10은 흑연/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면에서의 반응층 형성 메커니즘을 도식적으로 나타낸 것으로 TiC 층이 반응층을 형성한 후 온도가 증가함에 따라 또 다른Ti 탄화물 도메인(domain)이 접합부(bonding matrix)쪽으로 성장하는 것을 보여주고 있다.

Fig. 10 Schematic diagram of the interfacial reaction for graphite / Cu-13Sn-12Ti brazing alloy interface

3.3 접합강도 평가

3.3.1 접합부 접합강도 평가

Fig. 11는 각각의 온도에서 10분 동안 브레이징 하였을 때 흑연/Cu-13Sn-12Ti 접합체에 대한 전단강도 결과를 나타낸 것이다. 940℃ 브레이징 온도에서 23.8 MPa(최대치:25.1, 최소치:23.0)의 최고 강도가 나타나고 있는데, 이는 TiC 반응층이 2 ~ 4 μm 두께로 가장 넓게 형성됨과 동시에 또 다른 TiC 도메인(domain)이 접합부(bonding matrix) 중간부위 까지 성장하지 않았기 때문이다. 890℃ 브레이징 온도에서 7.7 MPa(최대치:9.9, 최소치:6.2)로 가장 낮은 전단강도 값을 나타내는 이유는 TiC 반응층 두께가 다른 온도 구역에서 보다 얇기 때문으로 생각된다. 990℃ 및 1040℃의 브레이징 온도에서 전단강도 값이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 이는 브레이징 온도가 증가함에 따라 TiC 도메인(domain)이 접합부(bonding

Fig. 11 Plot of the brazing temperature versus the fracture shear strength of the graphite joints brazed with Cu-13Sn-12Ti filler alloys

matrix) 중간부위 까지 성장하는 현상과 관련이 있는 것으로 사료된다.

3.4 다이아몬드 그릿(grit)과 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속의 브레이징 특성

3.4.1 다이아몬드 그릿의 열적 안정성 평가

공업용 다이아몬드의 열화(흑연화)는 보통 1200℃ 이상의 온도에서 나타난다고 보고된다. 흑연화가 시작되는 온도는 다이아몬드의 품종 및 순도, 분위기, 고온에서 노출되는 시간에 따라서 다르다¹⁹⁾.

Fig. 12은 1200℃, 5×10^{-5} torr 고주파 진공로에서 다이아몬드 그릿의 유지시간(5분, 10분, 20분, 30분, 60분)에 따른 흑연화 평가를 위해 XRD 분석을 나타낸 것이다. X-선 회절 분석 결과 30분까지는 다이아몬드 회절피크만 검출되며 60분 유지시간 후 흑연의 피크가 관찰되었다.

Fig. 13는 고주파 진공로를 이용하여 각각의 온도(1000℃, 1100℃, 1200℃, 1300℃)에서 15분간 유지했을 때 나타나는 다이아몬드 그릿의 흑연화 변화를 XRD 분석을 통해 확인한 것이다. X-선 회절 분석 결과 1200℃까지는 다이아몬드 회절피크만 검출되었으며, 1300℃ 온도에서 흑연의 피크가 관찰된다. 이상의 결과로 본 연구에서 다이아몬드 그릿 브레이징 시 사용한 유지시간 10분 및 최대온도 1090℃는 다이아몬드의 열화(흑연화)에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

Fig. 12 XRD pattern of diamond grit with various holding time at temperature 1200℃ of vacuum furnace

Fig. 13 XRD pattern of diamond grit with various temperature at holding time 15 min of vacuum furnace

3.4.2 다이아몬드 그릿과 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속의 브레이징 특성

Fig. 14는 온도에 따른 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과 다이아몬드 그릿의 젖음성을 나타낸 것이다. (a)는 940°C에서 10분 동안 진공 브레이징한 것으로 계면 근처에 공동이 관찰되고 있다. 이는 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속이 충분히 용융되지 않는 것에서 기인한 것으로 J. O. Ham의 연구결과¹⁵⁾와 일치되는 경향을 나타내고 있다. 940°C에서 흑연 접합의 경우 최고의 접합강도 값 및 가장 이상적인 접합조건을 나타냈으나, 다이

Fig. 14 Appearance of diamond grit joint brazed with Cu-13Sn-12Ti filler alloys according to brazing temperature at (a) 940°C, (b) 990°C, (c) 1040°C and (d) 1090°C

아몬드 그릿의 경우 위와 같이 충분한 용융이 되지 않는 것은 접합 시 하중을 부여하지 못하여 흑연과 다이아몬드 그릿 사이에 브레이징 온도 조건의 차이가 나타난 것으로 사료된다.

(b)는 990°C에서 10분 동안 진공 브레이징한 것으로 cubo-octahedral 모양의 다이아몬드 그릿 면이 잘 나타나고 있으며, 다이아몬드 그릿과 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과의 젖음성이 가장 이상적이다. (c)와 (d)는 각각 1040°C 및 1090°C에서 진공 브레이징한 것으로 다이아몬드 그릿과 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과 과반응이 일어나 다이아몬드 그릿이 보이지 않을 정도로 잠입(immerge)되어 있다.

Fig. 15는 브레이징 온도에 따른 다이아몬드 그릿과 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과의 젖음성 경향을 도식적으로 나타낸 것으로 990°C에서 가장 이상적인 젖음성을 나타내고 있다. 이의 결과는 Hintermann²⁰⁾의 연구결과 즉 2/3정도 젖음성을 갖는 다이아몬드 그릿이 그라인딩 테스트(grinding test) 결과 내구성이 가장 우수하다는 결과와 일치하는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 16은 각각의 온도에서 10분 동안 진공 브레이징한 다이아몬드 그릿/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면에 대한 EDX 원소 mapping결과를 나타낸 것이다. 다이아몬드 그릿과 접합 계면 주위에 형성되는 반응층은 Ti 조성이 높음을 알 수 있으며 990°C 브레이징 온도에서 TiC층이 가장 넓게 존재하는 것을 확인할 수 있다. 온도가 높아짐에 따라 낮은 농도의 Ti 탄화물 도메인(domain) 형성 증가로 인해 Ti 원소 mapping에서

Fig. 15 Schematic representation of variations in the wetting pattern of diamond grits/Cu-13Sn-12Ti filler alloys according to brazing temperature

Fig. 16 Dot mapping near the interface for the diamond grit joint brazed with Cu-13Sn-12Ti filler alloys according to brazing temperature at (a) 940°C, (b) 990°C, (c) 1040°C and (d) 1090°C

Ti 탄화물 도메인(domain) 형태로 Ti 농도 감소가 뚜렷하게 나타나고 있다.

Fig. 17은 각각의 온도에서 10분 동안 진공 브레이징한 다이아몬드 그릿/Cu-13Sn-12Ti 접합계면에 대한 XRD 분석을 나타낸 것이다. X-선 회절 분석 결과

Fig. 17 XRD pattern interface for the diamond grit joint brazed with Cu-13Sn-12Ti filler alloys according to brazing temperature at (a) 940°C, (b) 990°C, (c) 1040°C and (d) 1090°C

graphite, TiC, Cu_6Sn_5 , $\alpha\text{-CuSn}$, Sn_3Ti_5 , SnTi_2 , Sn_5Ti_6 , $\gamma\text{-CuTi}$, CuTi_2 , CuSn_3Ti_5 등이 관찰되었으며, 브레이징 온도가 증가함에 따라 TiC 회절 피크가 상대적으로 많이 검출되었다. 1090 °C 브레이징 온도에서는 $\gamma\text{-CuTi}$ 회절 피크가 검출되지 않았다. 이는 온도가 증가 함에 따라 TiC 반응층의 활성화로 인해 기지(matrix)내에 Ti 조성이 감소하기 때문으로 판단된다.

Fig. 18는 위의 결과를 고려하여 다이아몬드 그릿/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면에서 반응층 형성 메커니즘을 도식적으로 나타낸 것이다. 온도가 증가함에 따라 먼저 TiC층이 다이아몬드 그릿/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면에 형성하면서 Ti와 Sn의 편석층이 TiC층을 감싸는 형태로 반응이 이루어진다. 점차 온도가 증가함에 따라 용질이 일정한 분포를 하게 되면 이런 편석층은

Fig. 18 Schematic diagram of the interfacial reaction for diamond grit/Cu-13Sn-12Ti brazing alloy interface

사라지게 되며 다이아몬드의 탄소와 기지(matrix)내에 존재하는 Ti의 지속적인 확산이 이루어지면서 TiC층 주위에 또 다른 TiC 도메인(domain)이 형성하게 된다. 또 다른 TiC 도메인(domain)은 온도가 증가함에 따라 TiC lattice내에서 계속 성장하게 되는데, C의 확산계수가 Ti의 확산계수 보다 크기 때문에 기지(matrix) 쪽으로 성장하게 된다.

4. 결 론

본 연구에서는 다이아몬드와의 접합 메카니즘 유추를 위해 활성금속(Ti)을 첨가한 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과 흑연의 접합 및 다이아몬드 그릿과의 브레이징 특성을 조사하였다. 이에 대한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과 흑연의 온도 따른 접촉각 변화는 온도가 증가 함에 따라 감소하는 경향이 나타났으며, 시간에 따른 변화 역시 시간이 증가함에 따라 접촉각은 감소하는 경향이였다.

2) 흑연/Cu-13Sn-12Ti 접합 계면 분석 결과 활성 금속인 Ti가 C와 결합함으로써 TiC 반응층을 형성하였으며, 온도가 증가함에 따라 TiC 반응층은 두께의 차이는 크게 없으나 또 다른 TiC 도메인(domain)이 접합 부(bonding matrix) 쪽으로 성장하였다

3) 흑연/Cu-13Sn-12Ti 접합체에 대한 전단강도 결과 940℃ 브레이징 온도에서 전단강도가 23.8 MPa의 최고 강도를 나타냈으며 브레이징 온도가 증가함에 따라 TiC domain이 bonding matrix 중간부위 까지 성장하여 전단강도가 감소했다.

4) 온도별, 유지시간별 다이아몬드 그릿의 열적안정성 조사 결과, 1300℃, 유지시간60분에서 흑연의 X선 회절 피크가 관찰되었다. 이로 인해 본 연구에서 다이아몬드 그릿 브레이징 시 사용한 유지시간 10분 및 최대온도 1090 ℃는 다이아몬드의 열화(흑연화)에 영향을 주지 않음을 알 수 있었다.

5) 온도에 따른 Cu-13Sn-12Ti 삽입금속과 다이아몬드 그릿의 젖음성을 미시적으로 분석한 결과, 990℃에서 가장 젖음성이 좋았으며, 접합 계면 분석 결과도

990℃의 브레이징 온도에서 TiC층이 가장 넓게 존재하였으며 온도가 높아짐에 따라 낮은 농도의 Ti 탄화물 도메인(domain) 형성이 TiC층 주위에 증가하게 된다.

참 고 문 헌

1. E.D. Kizikov : Ind. Diamond Rev. **51** (1991) 20
2. J. Konstanty : Ind. Diamond Rev. **51** (1991) 271
3. C.-M. Sung : Diamond and Related Materials **8** (1999) 1540
4. T. YAMAZAKI, A. Suzumuza : J. Mater. Sci. **3** (1998), 1379
5. S.M Chen, S.T. Lin : J. Mater. Eng. Per. **5** (1996), 761
6. Field JE. The properties of natural and synthetic diamond. London, Academic Press, 1992
7. Wang CY, Clausen R. : INT. J Mach Tools Manuf. **42** (2002), 1045
8. Herbert S. IDR **47** (1987), 100
9. Tomlinson PN, Pipkin NJ, Lammer A : Bunand RP. IDR **45** (1985), 299
10. A.K. Chattopadhyay, L. Chollet, H.E. Hintermann : CIRP Annals **40** (1991), 347
11. P.M. Scott and M.N Nicholas, B. Dewar : J. Mater. Sci. **10** (1975), 1833
12. A. Suzumura, T. Yamazaki, K. Takahashi, T. Onzawa : Q.J. Jpn. Weld. Soc. **12** (1994), 509.
13. C. P. Bushmer, E. A. Heintz : J. Mat., Sci., **4** (1969), 592
14. Harris J. W., Vance E. R : Induced graphitization around crystalline inclusions in diamond, Conr. Miner. and Perol. 1972, 227~234
15. J. O. Ham, C. H. Lee : Materials Transactions, **48-4** (2007)
16. W. C. Li, and S. T. Lin : Metallurgical and Materials Trans. A, **33A** (2002), 2163-2172
17. C. Tsai, J.C. Nelson, W.W. Gerveich, D.Z. Liu and E. Pfender : Thin Solid Films, **237** (1994), 181-86
18. P.F. Gummeson and D.A. Gutafson : Metal Powder Industries Federation, Princeton, NJ, **20** (1988), 443-449
19. P. George, m. William, J. Edward, D. Gerald, E. Charles, and Aharon : Diamond Coated Tools and Wear Parts, US Patent 5585176, 1996
20. A.K. Chattopadhyay, L. Chollet, H.E. Hintermann : J. Mater. Sci. **26** (1991), 5094
21. Yu. V. Naidich and G. A. Kolesnichenko : translated from Poroshcovaya Metallurgiya, **1-13** (1963), 49-53