

AA 4047 액상삼입금속층을 이용한 AA 1100 모재의 브레이징 과정에 관한 연구

양준호¹⁾, 이성열²⁾

A Study on the Brazing process of AA 1100 plates inserted with AA 4047 liquid metal

Jun-Ho Yang , Sung-Yul Lee

Abstract

This paper was studied that the effect of brazing time, temperature and the width of liquid insert metal on the microstructure for the brazing of AA 1100 plates using AA-4047 liquid insert metal.

The results are summarized as follow:

(1) In case that the initial width of liquid insert metal was 200 μ m, The width of liquid insert metal was increased by matrix melting reaction with increasing brazing time in the range of 883K~903K.

$$\ln d_L = 3.13 \cdot 10^{-18} \exp \left\{ - \frac{(-307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{RT} \right\} \cdot t + \ln x_0 \quad [\ln(\mu\text{m})]$$

(2) The melting process of Al matrix in liquid insert metal was related to be destroyed crystallographic structure face centered cubic atoms of Al. Theoretical energy to destroy face centered cubic structure of Al atoms was 347 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$.

1) 한국해양대학교 재료공학과 석사과정 재료공학전공

2) 한국해양대학교 재료공학과 교수

(3) In case that the initial width of liquid insert metal was $100\mu\text{m}$, The width of liquid insert metal was decreased by Si diffusion into matrix after matrix melting with increasing brazing time in the range of brazing temp of $863\text{K}\sim 883\text{K}$

The experimental equation for decreased width of liquid insert may be as follow

$$(h - X_0)^2 = 6.25 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{180.7 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) \cdot (t - t_0) \text{ (m}^2\text{)}$$

(4) After the melting reaction of matrix, The width decrease of liquid insert metal is caused that solute atom diffusion in matrix is depended on brazing time and temperature.

$$(h - X_L)^2 \doteq \left(\frac{C_S}{C_L - C_S}\right)^2 \cdot D_{\text{Si} \rightarrow \text{Al}} \cdot (t - t_0) = k_0^2 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot (t - t_0)$$

The theoretical activation energy, Q for decreasing liquid insert metal layer is $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(5) It is considered that the difference of activation energy between experimental value and theoretical calculation comes from the disregard of the effect of dislocation and grain boundary in matrix

(6) In case of that the initial width of liquid insert metal was $100\mu\text{m}$,

The damaged width of matrix during brazing may be expressed as follow.

$$x_{\text{dam}}^2 \doteq 2.18 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{545 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) \cdot t \text{ (m}^2\text{)}$$

1. 서 론

브레이징은 450°C 이상의 온도에서 용융된 삽입금속이 모세관현상에 의하여 모재의 접합부 부근에 모여서, 모재와 액상의 삽입금속간에 금속학적결합이 형성되는 접합방법이다. 알미늄합금의 브레이징에 사용되는 삽입금속은 용점, 접합부의 내식성, 기계적인 강도 및 작업성의 면에서 $[\text{Al}-(7\sim 13)\%\text{Si}]$ 계 합금이 주로 사용된다. 알미늄합금의 브레이징온도 및 시간은 일반적인 삽입금속인 (Al-Si)합금의 화학적조성에 따라 약간 달라지지만 대체로 삽입금속의 용점보다 약 10°C 정도 높

은 600℃ 부근에서 약 3분간 유지시켜 접합한다. 모재의 용점보다 약 45℃ 정도 낮은 온도에서 액상의 삽입금속에 의한 모재의 손상을 최소화하며, 전체적으로 균일한 접합상태를 얻어야 하는 정밀한 접합공정이다. 일반적으로, 알미늄 브레이징에 사용하는 삽입금속재료의 공급형태는 모재 즉, 심재(core)의 한쪽면 또는 양쪽면에 (Al-Si)계의 합금이 일정한 두께 비율로 기계적으로 적층되어 있는 알미늄합금 브레이징 판재로 제공된다.

알미늄은 산소와의 친화력이 매우크므로 실온에서도 산화알미늄층이 형성되며, 마지막 압연 후의 알미늄 판재상에 존재하는 산화알미늄(Al_2O_3)층의 두께는 약 50 Å인 것으로 알려져 있다¹⁾. 알미늄의 브레이징시에 접합부의 개면에 산화알미늄층이 존재하면, 용융 삽입금속과 모재알미늄과의 금속학적 결합에 대한 장애물 역할을 하기 때문에 부재간의 접합이 불가능하게 된다. 따라서, 알미늄의 브레이징에 있어서 가장 중요한 관건은 모재 및 적층 표면층에 존재하는 산화알미늄의 제거이며, 제거방법에 따라서 사용재료 및 브레이징공정이 달라진다.

알미늄 브레이징 공정은 알미늄소재 표면의 산화알미늄층의 제거방법과 관련하여 flux를 사용하지 않는 브레이징법과 flux를 사용하는 브레이징법으로 대별된다.

flux를 사용하지 않는 브레이징법의 대표적인 것은 1975년 General Electric사가 개발한 진공브레이징법(Vacuum Brazing : VB법)이며, 고진공의 노내분위기중에서 Mg가 함유된 (Al-Si)계 삽입금속을 사용한다²⁾. 진공 브레이징(VB)법의 브레이징 기구³⁾는 Mg의 높은 증기압과 산소와의 친화력이 알미늄보다 강한 환원제 역할을 이용하여 산화알미늄층의 파괴 및 제거를 기본으로 하는 브레이징법이다. 그러나, 진공브레이징법은 실버투자비가 높고, 유지 및 관리상의 문제, 노내벽상에 퇴적한 증발Mg 및 Mg산화물의 제거를 위한 장소, 가열시간이 길며 노내온도 분포가 불균일한 단점이 있으며, 재료의 사용도 한정되어 있다.

진공브레이징법의 Mg에 의한 악영향을 제거하기 위한 방법으로써 미량의 Bi를 첨가한 (Al-Si)계 삽입금속이 독일의 VAW사(Vereinigte Aluminum Werke AG)에서 1970년에 개발되어, 불활성가스인 질소가스 분위기중에서 브레이징하는 VAW법이 있다⁴⁾. (Al-Si)합금의 삽입금속에 미량의 Bi를 첨가하면, 액상 삽입금속의 표면장력이 감소되어 젖음성이 향상되는 효과가 있으며, 적진공($2\sim 5 \times 10^{-3}$ torr) 분위기에서도 브레이징성이 양호한 것으로 알려져 있다. 한편, flux를 사용하는 브레이징법에서 염화물계 flux를 사용하는 경우에는 대기중에서 토치에 의한 가열 또는 대기분위기의 노중에서 브레이징을 한 후, flux 잔사에 의한 부식문제 때문

에 세정을 반드시 필요로 하는 단점이 있다. 그러나, 1978년에 Alcan사에 의하여 비부식성의 Nocolok flux를 사용한 브레이징법(NB법)이 공표되었다⁵⁾. Nocolok flux를 사용한 브레이징법은 알미늄에 대하여 비부식성인 불화물계 flux를 사용하여 불활성 질소가스 분위기중에서 브레이징하는 공정으로써, 브레이징후의 flux 잔사제거를 위한 세정과정이 필요없는 장점이 있다. 또한, flux에 의한 설비의 손상도 적으며, 노내분위기 유지도 까다롭지 않기 때문에 설비 투자비가 적은 장점이 있다. 따라서, Nocolok flux를 사용한 브레이징법은 자동차용 공조기기제작을 비롯한 알미늄 브레이징법의 주류가 되고 있으므로 본 연구에서도 Nocolok flux를 사용한 브레이징법을 적용하였다. 그러나, 알미늄을 브레이징영역 부근에서는 브레이징에 의한 모재의 화학적 조성 변화에 의해 모재의 내식성과 강도를 저하시키는 결과를 초래하게 되고 특히, 자동차용 알미늄 열교환기에서의 중요한 역할인 열전도도를 감소시킨다. 또한, 브레이징 시간과 온도가 증가하면 브레이징 영역부근에서 균일한 미세조직이 얻어지지만 모재의 화학적 조성 변화 영역이 증가하고 모재의 침식현상도 발생한다. 따라서, 본연구에서는 액상 삽입금속의 양, 브레이징 시간 및 온도, 소재의 결정립 크기가 알미늄 브레이징에 미치는 영향을 조사하여 알미늄 브레이징에 관계되는 브레이징 기구를 규명함으로써 알미늄 브레이징에 대한 최적조건을 설정하는데 활용하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서의 시편은 25×25×4mm(AA1100)로 절단한 시편을 하부에 설치하고, 25×10×4mm(AA1100)로 절단한 시편을 상부에 위치시켰다. 또한, 브레이징시 초기 액상폭을 일정하게 유지시키고 초기 액상폭의 두께가 브레이징시의 접합부부근의 미세조직변화에 미치는 영향도 조사하기 위하여 연마된 두장의 AA1100 압연판재 사이에 텅스텐와이어를 삽입하였다. 사용한 텅스텐와이어는 직경이 각각 100 μ m, 200 μ m이다.

직경 2mm인 AA4047(12.1at.%)용가제는 길이 15mm로 절단한후 두장의 시편이 이루는 모서리부에 금속선의 길이방향성이 삽입된 텅스텐와이어의 길이방향과 수직방향이 되도록 위치시켰다. 브레이징시 모재인 알미늄의 산화 피막을 제거 목적으로 한 (20mol% K_3AlF_6 + 80mol% $KAlF_4$) 공정조성부근의 화학적조성을 가지는 불화물계 화합물인 Nocolok flux를 두 장의 AA1100 시편의 브레이징될 표면에 도

포하였으며, 용가제 금속선의 주위에도 도포하였다. 고체상태의 용가제금속은 브레이징의 초기단계에서 용해하여 액상이 되며, 모세관현상에 의하여 시험편의 빈 공간에 액상의 용가제금속이 충전되는 방법으로 브레이징 초기단계에서 액상삽입금속의 두께를 일정하게 하였다.

브레이징온도는 863K로부터 903K까지이며, 10K의 온도간격으로 설정하였다. 브레이징시간은 각각의 브레이징온도에서 60s, 180s, 300s, 420s, 600s, 900s, 1200s 동안 브레이징하였다. 브레이징시 다음과 같은 순서로 가열하였다. 실온으로부터 10K/min의 승온속도로 가열하여, 883K에서 300s동안 등온유지하였다. 이것은 액상의 Nocolok flux에 의하여 시험 및 용가제금속의 표면층에 형성되어 있는 산화알루미늄 피막이 충분히 제거될 수 있도록 하기 위한 과정이다. 이후부터는 10K/min의 승온속도로 가열하여 목표로 하는 브레이징온도에 도달하도록 하였다. 브레이징시간은 브레이징온도에 도달한 이후부터의 유지시간을 취하였다. 주어진 브레이징시간동안 브레이징한 후에는 가열대의 전원을 off하고, 이 상태에서 시험편을 473K까지 노냉하였으며, 이후부터는 실온까지 공냉하였다.

브레이징이 완료된 시험편은 삽입된 텅스텐와이어의 길이방향에 대하여 직각방향으로 시험편의 중앙부를 정밀 절단한 후 시험편의 연마면을 양극으로 하고 백금환을 음극하여 0.02%HBF₃ 용액을 사용하여 전해부식하였다. 브레이징부 부근의 미세조직은 광학현미경 및 SEM으로 관찰하였다. 미세조직사진에서 접합계면부의 공정층과 α 층을 절단한 후 각각 층의 무게를 0.1mg 단위까지 측정하여, 각각의 층이 차지하는 중량을 사진의 단위면적이 차지하는 중량으로 나눈 값으로부터 각 층의 폭두께를 측정하였다.

이와 같은 방법으로 측정된 각각의 상에 대한 폭두께로부터, 브레이징 과정에서 발생하는 액상삽입금속의 폭두께 변화 및 브레이징 집합부 부근의 미세조직변화에 미치는 브레이징온도, 시간 및 초기 액상삽입금속의 폭두께의 영향을 조사하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1 실험결과

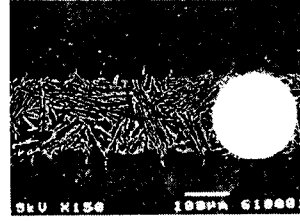
Photo 1은 직경 100 μ m의 텅스텐와이어를 spacer로 사용하여 브레이징온도 883K에서 60sec, 600sec, 1200sec동안 각각 브레이징한 시험편을 브레이징시간 변화에 따

큰 브레이징 접합부 부근의 미세조직을 표시하고 있다. 브레이징시간이 증가함에 따라 공정폭은 점차 감소하지만, α 상의 층은 증가됨을 알 수 있다.

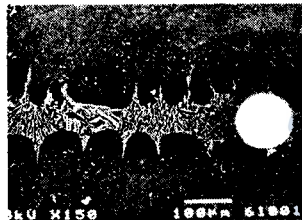
Photo. 2은 직경 $200\mu\text{m}$ 의 텅스텐와이어를 spacer로 사용하여 브레이징온도 883K 에서 60sec, 600sec, 1200sec동안 각각 브레이징한 시편의 브레이징시간 변화에 따른 브레이징 접합부 부근의 미세조직을 표시하고 있다.



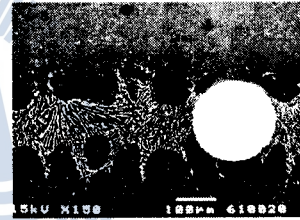
(a)



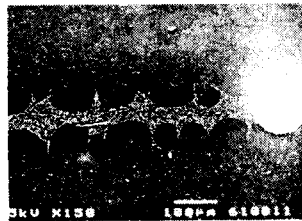
(a)



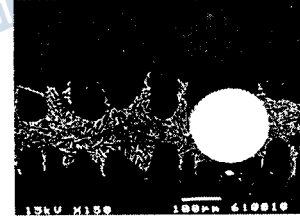
(b)



(b)



(c)



(c)

Photo 1 SEM of cross section brazed at 883K under the various bonding time where, (a) 60sec, (b) 600sec, (c)1200sec. spacer diameter: $100\mu\text{m}$

Photo 2 SEM of cross section brazed at 883K under the various bonding time where, (a) 60sec, (b) 600sec, (c)1200sec. spacer diameter: $200\mu\text{m}$

3.2 모재의 용융과정

직경 200(μm)인 텅스텐와이어를 spacer로 사용한 경우에 873~903(K)의 브레이징 온도범위에서 모재의 용융과정이 작용하는 브레이징 시간범위내에서 측정된 액상삽입금속의 폭 d_L 을 브레이징시간 t (s)에 대하여 $\ln d_L$ 를 plot하면 Fig. 1과 같이 나타내어 진다. Fig. 1에 의하면, $\ln d_L$ 과 브레이징시간 t 사이에는 직선적인 비례관계가 성립됨을 알 수 있다. 각각의 브레이징온도에 대하여 최소좌승법으로 구한 직선의 비례상수는 모재의 용융과정에 대한 식 (4.1)은 다음과 같다.

$$\ln d_L = K \cdot t + \ln(2x_0) \cdot \dots \dots \dots (4.1)$$

식(4.1)은 반응속도상수 K [$\ln(\mu\text{m}) \cdot \text{s}^{-1}$]에 해당하므로 각각의 브레이징온도에 관한 비례상수를 Arrhenius plot하면 Fig. 2과 같다. Fig. 2의 Arrhenius plot은 직선성을 나타내므로 K 의 온도의존성은 식 (4.2)과 같이 계산되었다.

$$K = 3.12 \times 10^{-18} \exp \left\{ -\frac{(-307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{RT} \right\} [\ln(\mu\text{m}) \cdot \text{s}^{-1}] \cdot \dots \dots (4.2)$$

따라서, 본 실험으로부터 모재의 용융과정에서 (Al-Si)액상삽입금속층에 모재용융을 위한 활성화에너지는 -307 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)로 구해진다.

더욱이, 직경 100(μm)인 텅스텐와이어를 spacer로 사용한 경우에는 브레이징온도 903(K)에서 브레이징시간 1200s 동안에 모재의 용융과정만이 작용함을 알 수 있으며, 이 경우에 대한 모재의 용융반응의 반응속도상수도 Fig. 2에 함께 표시하였으며, 직경 200(μm)인 텅스텐와이어를 spacer로 사용한 브레이징온도 903(K)에서의 모재의 용융과정에 관한 반응속도상수와 거의 일치하고 있으므로, 반응속도상수는 브레이징초기상태에서의 액상삽입금속의 양에 거의 관계없음을 알 수 있다.

액상삽입금속층에 모재 용융을 위한 활성화에너지 $-307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 에 대한 의미를 다음과 같이 평가할 수 있다. 금속의 자유원자가 고유의 결정구조를 갖기위해 필요한 흡수에너지에 관한 Engel-Brewer의 이론에 의하면, 알루미늄의 자유원자로부터 면심입방격자를 구성하는데 필요한 에너지가 $+347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 로 주어지고 있다⁶⁾.

그런데, (Al-Si)의 액상삽입금속층중으로 알루미늄 모재가 용융되는 과정은 모재의 면심입방격자가 완전히 붕괴되는 것이므로, 알루미늄 모재의 용융을 위한 활성화에너지 $-307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 은 면심입방격자의 결합상태인 알루미늄원자가 자유원자로 붕괴되는데 방출되는 에너지 값인 $-347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 과 거의 일치하고 있다.

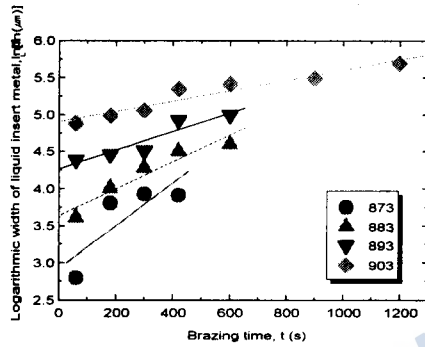


Fig. 1 The effect of brazing time on logarithmic width of liquid insert metal at various brazing temperature (spacer diameter: $200 \mu\text{m}$)

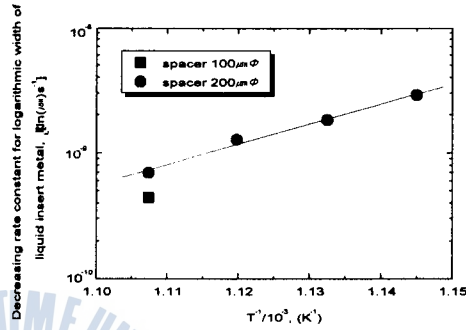


Fig. 2 Arrhenius plot of decreasing rate constant for logarithmic width of liquid insert metal

3.3 액상삽입금속층의 소멸과정

Fig. 3의 액상소멸과정에 대한 모식도의 특징은 다음과 같다.

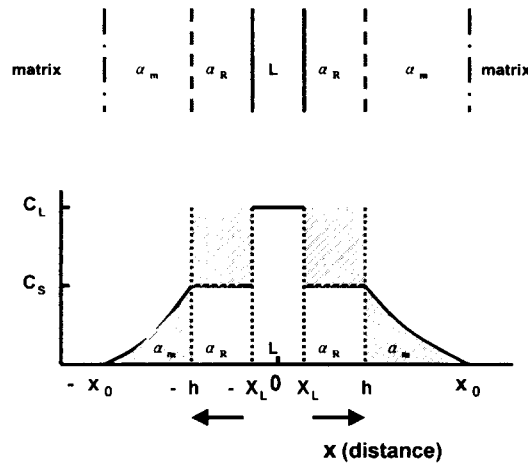


Fig. 3 Schematic illustration of concentration-distance during decreasing step of liquid phase width

모재의 용융반응완료에 의해 액상선의 용질농도 C_L 로 희석되고, 부피가 증가된 삽입액상금속층중의 용질원자가 고·액계면을 통하여 모재중으로 확산유출하거나, 또는 고·액계면을 통하여 모재중의 용매원자가 액상삽입금속층중으로 확산유출되는 원자의 상호확산이 발생된다. 이에 따라 고·액계면의 부근에 위치하였던 일부의 액상은 농도가 C_L 로부터 C_S 로 감소되며, 농도 C_S 인 고용체층이 등온응고로 형성되며, 농도 C_S 인 고용체층(이하 α_R 이라고 통칭함)의 길이에 해당하는 만큼의 액상폭이 소멸된다.

한편, 용질 및 용매원자의 상호확산에 의해 확산거리에 따라 용질농도가 C_S 로부터 0으로 변화되고 있는 모재중에 형성된 고용체층(이하 이 α_m 라고 통칭함)을 생성시킨다.

모재의 용융과정이 완료된 후 시간 $(t-t_0)$ 동안 항온유지하였을 때 액상삽입금속층의 소멸에 미치는 시간의존성이 식 (4.3)로 나타내어진다.

$$(h - X_L)^2 = \left(\frac{C_S}{C_L - C_S} \right)^2 \cdot \bar{D}_a(C_S) \cdot (t - t_0) \cdots \cdots (4.3)$$

식 (4.3)에 의하면, 액상의 소멸단계에서 소멸되는 액상삽입금속의 폭은 브레이징온도에서의 액상선의 농도 C_L , 고상선의 농도 C_S 및 농도 C_S 의 α 고용체층의 상호확산계수에 영향을 받으며, 브레이징온도에서 모재의 용융과정이 완료된 후 경과시간 $(t-t_0)$ 의 제곱근에 의존함을 표시하고 있다.

Fig. 4는 직경 100 μ m의 텅스텐와이어를 spacer로 사용한 경우의 액상소멸단계에서 소멸된 액상폭 $(2h - 2X_0)$ 를 브레이징시간의 제곱근에 대하여 plot하였으며, 직선성의 비례관계가 성립됨을 알 수 있다. Fig. 4에서 브레이징온도 903K의 경우는 모재의 용융과정이 진행되고 있으므로 제외하여 표시하였다. Fig. 4로부터 각각의 브레이징온도에 대하여 최소와승법으로 구하여진 비례상수를 제곱한 값은 액상삽입금속층 소멸의 반응속도상수 k^2 이 된다. 이 반응속도상수의 온도의존성을 표시하기 위하여 Fig. 5에 Arrhenius plot하였다. Fig. 5의 Arrhenius plot은 직선성을 나타내므로 Fig. 5로부터 소멸된 액상삽입금속층의 두께의 절반인 $(h - X_0)$ 에 대한 브레이징온도 및 액상소멸단계후 경과시간의 의존성은 실험적으

로 식 (4.4)와 같이 표시되어 진다.

$$(h - X_0)^2 = 6.25 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{180.7 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) \cdot (t - t_0) (m^2) \cdot \dots (4.4)$$

여기서, $(t - t_0)$ 는 모재의 용융과정완료후 액상소멸과정에 소요된 시간(sec)이다.

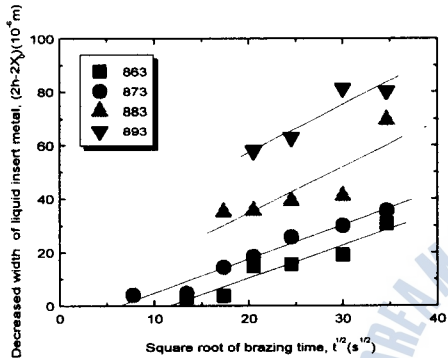


Fig. 4 Relation between decreased width of liquid insert metal and square root of brazing time under various temperature in step of decreasing liquid insert metal (spacer diameter: 100 μ m)

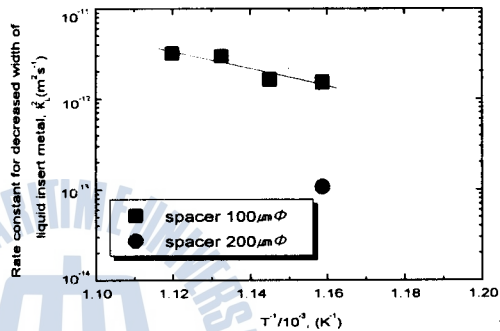


Fig. 5 Arrhenius plot for decreasing rate constant of liquid insert metal width

한편, 식 (4.4)로 표시된 액상의 소멸단계에서 소멸되는 액상삽입금속의 폭에 대한 이론적인 온도의존성은 다음과 같이 계산된다.

식 (4.4)에서 Si의 농도가 C_S 인 α 고용체중의 상호확산계수 $\tilde{D}_a(C_S)$ 가 아직 제시되어 있지 않으므로 식 (4.5)의 Darken의 관계식을 이용하여, $\tilde{D}_a(C_S)$ 을 순 Al 중 Si원자의 불순물 확산계수로 근사할 수 있다.

$$\tilde{D}_a(C_S) = \frac{C_S}{100} \cdot D_{Al}(C_S) + \frac{100 - C_S}{100} \cdot D_{Si}(C_S) \cdot \dots (4.5)$$

여기서, $D_{Al}(C_S)$ 및 $D_{Si}(C_S)$ 는 Si의 농도가 C_S 인 α 고용체중의 Al 및 Si원

$$(C_L - C_S)^2 = 2.36 \times 10^{-3} \exp\left\{-\frac{(-230 \text{ kJmol}^{-1})}{RT}\right\} (\text{at. \% Si})^2 \cdot (4.10)$$

식 (4.8)에서부터 식 (4.10)으로 표시된 각각의 계수에 대한 온도의존성을 식 (4.7)에 대입하면, 모재중의 원자확산에 의하여 소멸된 액상삼입금속층의 브레이징 온도 및 시간의존성에 관한 이론식은 식 (4.11)와 같이 표시된다.

$$(h - X_0)^2 = 6.25 \times 10^{10} \exp\left(-\frac{96 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) \cdot (t - t_0) (m^2) \cdot \cdot (4.11)$$

직경 $100\mu\text{m}$ 의 텅스텐와이어를 spacer로 사용한 경우에 있어서, 모재의 용융과정완료후 액상소멸과정동안 소멸된 반가폭의 액상삼입금속층의 두께의 제곱 $(h - X_0)^2$ 에 대한 브레이징온도 및 액상소멸단계후 경과시간의 의존성은 실험적으로는 식 (4.4)과 같이 표시되어지며, 이론적으로는 식 (4.11)과 같이 각각 표시된다. 액상소멸과정동안 소멸된 반가폭의 액상삼입금속층의 두께의 제곱 $(h - X_0)^2$ 에 대한 반응속도상수의 활성화에너지는 실험적으로는 식 (4.4)에 의하여 180 kJmol^{-1} 인데 비하여, 식 (4.11)에서 구하여진 그 활성화에너지의 이론적인 값은 96 kJmol^{-1} 로써 약 배정도의 차이가 발생되고 있다.

이에 대한 원인은 다음과 같이 생각되어 진다.

식 (4.11)의 이론적으로 구하여진 값은 모재중 원자의 체확산에 의하여 액상소멸이 진행된다고 가정하였지만, 본 연구에서 사용한 AA1100 판재는 냉간압연된 상태이므로 액상소멸과정에서 미세조직중에 존재하는 전위 및 입계를 통한 추가적인 원자 확산이 발생하기 때문인 것으로 사료된다.

3.4 브레이징과정의 모재손상깊이

직경 $100\mu\text{m}$ 의 텅스텐와이어를 spacer로 사용한 경우에는 $863\sim 893\text{K}$ 의 브레이징 온도범위에서 모재의 용융단계가 완료후 액상소멸 단계에서는 모재중으로의 용질 원자 확산에 의해 α 고용체층이 형성되며, 이에 따른 모상의 조성변화가 발생하게

된다. 그런데, 모재의 용융단계에서 발생하는 모재의 손상깊이의 반응식을 무시하고, 브레이징의 전체과정에서 모재중 원자확산에 의한 화학적 조성변화로 모재가 손상되는 것으로 근사하여, 공정조직층의 폭과 주상징 α 상의 길이와의 합으로부터 초기상태의 액상삼입금속의 폭 $100\mu\text{m}$ 를 뺀 값의 절반에 해당하는 길이가 한쪽 모재에 대한 전체 손상깊이가 될 것이다. 이 값을 브레이징시간의 제곱근에 대하여 plot하면 직선적인 비례관계가 성립하므로 Arrhenius의 식에 의하여 그 온도의존성을 구한 후, 브레이징과정중 한쪽 모재에 대한 전체 손상깊이 x_{dam} 에 대한 브레이징온도 및 시간의 영향은 식 (4.12)와 같이 근사적으로 표시된다.

$$x_{dam}^2 \cong 2.18 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{545 \text{ kJmol}^{-1}}{RT}\right) \cdot t \quad (m^2) \quad \dots \dots (4.12)$$

여기서, t 는 주어진 브레이징온도에서의 브레이징시간(sec)이다.

식 (4.12)로 구하여진 브레이징과정중 한쪽 모재에 대한 전체 손상깊이변화의 속도상수 k^2_{dam} 의 활성화에너지 545kJmol^{-1} 는 이론적으로 명확하게 평가할 수 없는 값이다. 왜냐하면, 모재의 용융단계에서 발생하는 모재의 손상깊이의 반응식을 무시하였으며, 모재중에 포함된 선위 및 입계의 영향을 정확하게 평가할 수 없기 때문이다.

4. 결 론

화학적조성이 (Al-12.1 at.%Si)인 AA4047의 액상삼입금속층을 이용한 AA1100 압연판재를 브레이징한 본 연구로부터, 브레이징과정중 미세조직변화에 미치는 브레이징온도 및 시간, 액상삼입금속층의 두께에 미치는 영향을 조사하였다. 또한 본 연구에서 얻어진 실험결과의 고찰에 있어서는 전이액상접합의 경우에 기여하는 반응기구를 적용함으로써 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 액상삼입금속층의 초기 두께가 $200\mu\text{m}$ 인 경우는 883K-903K의 브레이징온도 범위에서 액상삼입금속층의 두께는 모재의 용융반응에 의해 브레이징시간 증가에

따라 증가하는 것으로 나타났으며, 브레이징온도 및 시간변화에 따른 액상삼입금속층의 두께변화에 대한 실험식이 다음과 같이 표시된다.

$$\ln d_L = 3.13 \times 10^{-18} \exp \left\{ - \frac{(-307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1})}{RT} \right\} \cdot t + \ln x_0 \quad [\ln(\mu\text{m})]$$

여기서, d_L 은 액상삼입금속층의 두께(μm)이고, t 는 브레이징시간(sec)이며, x_0 는 액상삼입금속층의 초기 두께(μm)이다.

(2) 모재의 용융반응을 위한 활성화에너지의 실험값은 $-307 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이다. 한편, Engel-Brewer의 이론에 의하면, Al원자가 면심입방격자로부터 자유원자로 붕괴되는데 방출되는 에너지 값은 $-347 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이다. 이들 에너지값의 비교로부터, (Al-Si)의 액상삼입금속층중으로 Al 모재가 용융되는 과정은 모재의 면심입방격자가 붕괴되는 것과 관련되어 진다.

(3) 액상삼입금속층의 초기 두께가 $100 \mu\text{m}$ 인 경우는 863K-883K의 브레이징온도 범위에서 모재의 용융반응 후에는 액상삼입소멸단계가 형성되어 액상삼입금속층의 두께는 브레이징시간증가에 따라 다음의 실험식과 같이 감소하는 것으로 표시된다.

$$(h - X_0)^2 = 6.25 \times 10^{10} \exp \left(- \frac{180.7 \text{ kJ/mol}^{-1}}{RT} \right) \cdot (t - t_0) \quad (m^2)$$

여기서, h 는 모재의 용융반응이 완료하였을 때의 액상삼입금속층 두께의 절반(m), X_0 는 브레이징시간 t 일때의 액상삼입금속층 두께의 절반(m), $(t - t_0)$ 는 모재의 용융과정완료후 액상소멸과정에 소요된 시간(sec)이다.

(4) 모재의 용융반응 후, 액상삼입금속층으로부터 모재중으로 용질원자가 확산 유출함에 따라 액상소멸반응이 진행되는 액상삼입금속층의 두께변화는 브레이징온도 및 시간에 의해 다음과 같은 근사적인 이론식으로 표시된다.

$$(h - X_L)^2 \cong \left(\frac{C_S}{C_L - C_S} \right)^2 \cdot D_{Si \rightarrow Al} \cdot (t - t_0) = k_0^2 \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \cdot (t - t_0)$$

여기서, h , X_0 및 $(t - t_0)$ 는 위의 (3)항에 표시된 것과 같으며, C_S 및 C_L 은 브레이징 온도 T 에서 Al층의 각각 고상선 농도 및 액상선 농도이고, $D_{Si \rightarrow Al}$ 는 브레이징 온도 T 에서 Al중 Si원자의 확산계수이다. 한편, C_S , C_L 및 $D_{Si \rightarrow Al}$ 의 온도변화가 Arrhenius의 식으로 표시되므로 액상삼입금속층의 소멸을 위한 활성화에너지 Q 의 계산값은 $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이다.

(5) 액상삼입금속층의 소멸을 위한 활성화에너지에 있어서, 실험에 의하여 구하여진 값은 $180.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이지만, 이론적인 계산에 의하여 값은 $96 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 이다. 이들 값의 차이는 이론적인 계산에 있어서 모재중의 전위 및 입계의 영향을 무시하였기 때문에 발생하는 것으로 추정된다.

(6) 액상삼입금속층의 초기 두께가 $100 \mu\text{m}$ 인 경우의 브레이징과정중에 화학적 조성 변화에 의해 손상되는 깊이는 근사적으로 다음과 같이 표시된다.

$$x_{dam}^2 \cong 2.18 \times 10^{-11} \exp\left(-\frac{545 \text{ kJ/mol}^{-1}}{RT}\right) \cdot t \quad (\text{m}^2)$$

여기서, t 는 주어진 브레이징 온도에서의 브레이징 시간(sec)이다.

참고문헌

- (1) 天野 孝一: 眞空アルミニウムろう付の現状と課題, Ch. 17, “アルミニウムの各種接合法と最近の進歩”, 輕金屬溶接構造協會 發刊 (1991), p.120
- (2) M.M. Schwartz, F.B. Gurtner and P.K. Shutt: Welding J., 46(1967), 424s,
- (3) J.R. Terrill, C.N. Cochran, J.J. Stokes and W.E. Haupin: Welding J., 50(1971), 833s
- (4) H. Schoer and W. Schultz: Z. Metallkunde, 64(1972), 775

- (5) W.E. Cooke, T.E. Wright and J.A. Hirschfield: SAE Technical Paper, 780300(1978), 1357
- (6) N.A. Gokcen : Statistical Thermodynamics of alloys, pub. by Plenum Press, (1986), p.237~254
- (7) 藤川 辰一郎: 輕金屬 46(1996), 202~215

