

확산 접합에 의해 제조된 텅스텐-레늄 합금/티타늄/그래파이트 접합체의 미세구조 및 고온 안정성

김주형¹ · 백창연¹ · 김동석² · 임성택³ · 김도경^{1†}

¹한국과학기술원, ²한국원자력연구원, ³국방과학연구소

Interfacial Microstructure of Diffusion-Bonded W-25Re/Ti/Graphite Joint and Its High-Temperature Stability

Joo-Hyung Kim¹, Chang Yeon Baek¹, Dong Seok Kim², Seong Taek Lim³ and Do Kyung Kim^{1†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology,
291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Republic of Korea

²Korea Atomic Energy Research Institute, Yuseong-gu, Daejeon 34129, Republic of Korea

³Agency for Defense Development, Daejeon 34186, Republic of Korea

(Received November 10, 2016 : Revised November 14, 2016 : Accepted November 16, 2016)

Abstract Graphite was diffusion-bonded by hot-pressing to W-25Re alloy using a Ti interlayer. For the joining, a uniaxial pressure of 25 MPa was applied at 1600 °C for 2 hrs in an argon atmosphere with a heating rate of 10 °C min⁻¹. The interfacial microstructure and elemental distribution of the W-25Re/Ti/Graphite joints were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Hot-pressed joints appeared to form a stable interlayer without any micro-cracking, pores, or defects. To investigate the high-temperature stability of the W-25Re/Ti/Graphite joint, an oxy-acetylene torch test was conducted for 30 seconds with oxygen and acetylene at a 1.3:1 ratio. Cross-sectional analysis of the joint was performed to compare the thickness of the oxide layer and its chemical composition. The thickness of W-25Re changed from 250 to 20 μm. In the elemental analysis, a high fraction of rhenium was detected at the surface oxidation layer of W-25Re, while the W-25Re matrix was found to maintain the initial weight ratio. Tungsten was first reacted with oxygen at a torch temperature over 2500 °C to form a tungsten oxide layer on the surface of W-25Re. Then, the remaining rhenium was subsequently reacted with oxygen to form rhenium oxide. The interfacial microstructure of the Ti-containing interlayer was stable after the torch test at a temperature over 2500 °C.

Key words W-25Re, diffusion-bonding, microstructure, oxy-acetylene torch test, oxidation.

1. 서 론

21세기 들어 고에너지 관련 산업의 급속한 증가로 인하여 초고온의 환경에서 좋은 강도를 가지는 재료에 대한 수요가 날로 커지고 있다. 레늄은 유망한 내열 금속 중 하나로써 높은 용점(3180 °C), 높은 열충격 저항, 높은 탄성계수(461~471 GPa), 진단 탄성률(155 GPa), 우수한 인장강도(1000~2500 MPa) 및 내마모성을 가지고 있는 물질이다. 이러한 우수한 특성을 기반으로 레늄 및 이에

기반한 합금 등이 삭마와 부식으로부터 내열 부품 등을 보호하기 위한 코팅 물질로써 내열 구조체, 연소기, 추진체 노즐 등에 적용되고 있다.¹⁾ 그러나 레늄 등의 소재는 과학/기술, 산업적으로 중요하지만 세계적으로 자원 보존량이 적을 뿐 아니라 고용점으로 인해 제련, 가공 및 제조가 매우 어렵다고 알려져 있다. 이러한 내열 금속을 적용하기 위한 방법으로는 일반적으로 화학 기상 증착법(CVD)이 일반적으로 많이 이용되고 있다.²⁻⁴⁾ 그러나 화학 기상 증착법으로 증착된 레늄은 내부 기공에 불

[†]Corresponding author

E-Mail : dkkim@kaist.ac.kr (D. K. Kim, KAIST)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

순물 가스를 포함하고 있어서 레늄 자체의 기계적, 물리적 물성 저하를 야기하는 것으로 알려져 있다. 뿐만 아니라 증착된 레늄은 기동형 구조 등의 특정한 미세구조를 가지고 있어 세라믹 모재와의 접착력이 떨어진다. 이외에도 여전히 화학 기상 증착법을 통한 내열 금속 코팅은 높은 공정 가격, 낮은 생산성, 공정의 복잡성 등이 해결해야 될 주된 과제로 남아 있다. 이와 같은 약점을 보완하는 방법으로 확산 접합을 통한 이종 물질 간의 웰딩 기술이 있다.⁵⁻⁸⁾ 확산 접합의 장점은 접합 강도가 모재와 같거나 비슷해서 재료 강도의 예측을 쉽게 할 수 있을 뿐 아니라 치수 변화가 거의 없어 기계 가공비가 절감되고 내식성, 내마모성, 전기적 특성의 개선도 가능하다는 것이다. 확산 접합은 일반적으로 고온·고압 조건에서 금속과 세라믹 접합계면에서 화학적인 반응에 의해서 접합이 이루어지는 것으로서 모재에 따라서 다른 중간층을 도입하여 고온에서 열팽창계수 차이가 작은 중간 물질 생성을 유도한다. 본 연구에서는 레늄 합금으로써 텅스텐-레늄 합금(W-25 wt% Re)⁹⁻¹⁰⁾와 그래파이트 간의 티타늄을 중간층¹¹⁻¹⁴⁾으로 하여 확산 접합을 진행하고 산소-아세틸렌 토치 테스트를 통하여 계면의 상변화 및 안정성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 재료는 텅스텐-레늄 합금(75 wt% W-25 wt% Re)과 시판용 티타늄(Ti) (순도 99.99%, 알파 에이사), 그래파이트이다. 고온 압축 성형을 위해 텅스텐-레늄 합금, 티타늄, 그래파이트의 지름과 두께는 각각 15 mm/250 μ m, 15 mm/25 μ m, 18 mm/1 cm로 준비하였다. 고온 프레스를 통하여 제조되는 텅스텐-레늄 합금, 티타늄, 그래파이트로 이루어진 접합체의 실험 과정을 나타내는 모식도는 Fig. 1(a)에 나타내었다. 고온 프레스를 진행하기 전 레늄 표면의 얇은 산화층과 불순물을 제거하기 위하여 30 wt% 염산 용액에 약 5분간 에칭시키고 아세톤으로 세척하였다. 고온에서 텅스텐-레늄 합금과 성형 몰드와의 반응을 막기 위해 몰드 표면에 질화붕소를 코팅하였다. 고온 프레스는 1600 °C에서 25 MPa, 2시간, 아르곤 분위기 하에서 10 °C/min의 승온 및 냉각 속도를 가지며 그래파이트 성형로(ASTRO, Thermal Technology, Santa Barbara, CA)에서 진행하였다. 제조된 접합체는 산소-아세틸렌 토치를 통하여 내산화 및 내삭마 테스트를 진행하였으며 1.3:1의 산소-아세틸렌의 비율을 가지며 30 초간 시편의 텅스텐-레늄 표면에 불꽃을 4 cm의 거리를 두고 조사하였다. 접합 계면의 상변화 및 원소 분포는 SEM(XL30, Philips, Netherlands), XRD(D/MAX-RB 12 KW, RIGAKU, TOKYO, JAPAN) 등을 통하여 분석하

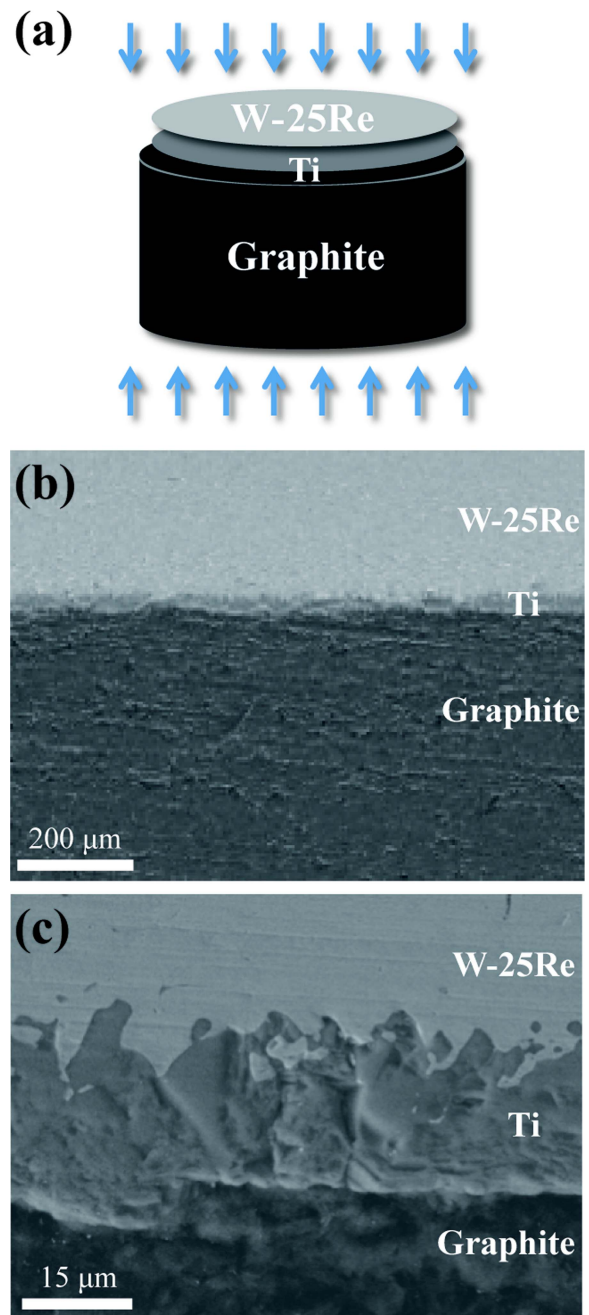


Fig. 1. (a) Schematic illustration of the W-25Re/Ti/Graphite joint, SEM images of interface of the hot-pressed joined sample; (b) the low magnification, (c) the high magnification.

였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1(b)는 제조된 접합체를 두께방향으로 잘라 접합면을 주사 전자현미경을 통하여 관찰한 것이다. 전면적에 걸쳐 큰 기공, 균열 없이 안정적인 미세조직을 보이며 접합이 성공적으로 이루어진 것을 확인할 수 있다. Fig. 1(c)

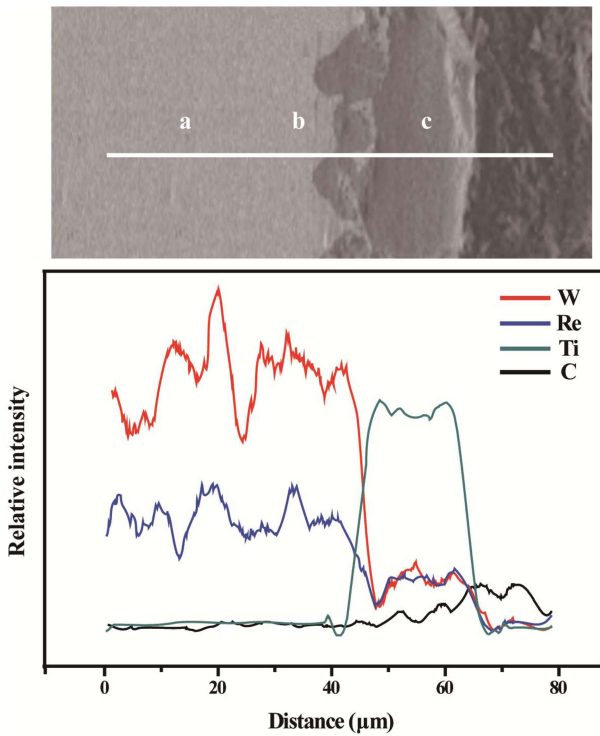


Fig. 2. Elemental distribution of interface of the hot-pressed W-25Re/Ti/Graphite joint.

Table 1. Quantitative elemental compositions of the W-25Re/Ti/Graphite interfaces for the indicated positions(a-f) in Fig. 2 and Fig. 4(b).

Point	W(at.%)	Re(at.%)	Ti(at.%)	O(at.%)
a	75.43	24.57	-	-
b	71.77	21.01	07.22	-
c	01.11	0.35	98.54	-
d	28.76	41.25	-	29.99
e	69.46	21.28	-	09.26
f	01.59	0.99	97.42	-

는 형성된 접합체의 계면을 고배율로 나타낸 것으로 티타늄의 두께는 초기 25 μm 에서 접합 후 약 20 μm 로 약 20% 줄어든 것을 확인할 수 있다. 텅스텐-레늄 합금과 티타늄 간의 불규칙한 계면 역시 고온 열처리 중에 생성되는 텅스텐-레늄-티타늄 액상에서의 확산 반응에서 기인하였을 것이라 판단할 수 있다.

Fig. 2에 고온 프레스를 통하여 제조한 접합체의 계면에 대하여 두께방향으로의 텅스텐, 레늄, 티타늄, 탄소의 각각의 원소의 상대적 분포를 나타내었다. 텅스텐-레늄 합금에서 텅스텐과 레늄이 각각의 분율인 75 wt%, 25 wt%에 해당함을 알 수 있으며 이외의 원소에 대해서는 나타나지 않았다. 접합 후 각 계면에 대한 원소 분율은 산소-아세틸렌 토치 테스트 이후의 계면과 함께 비교 분

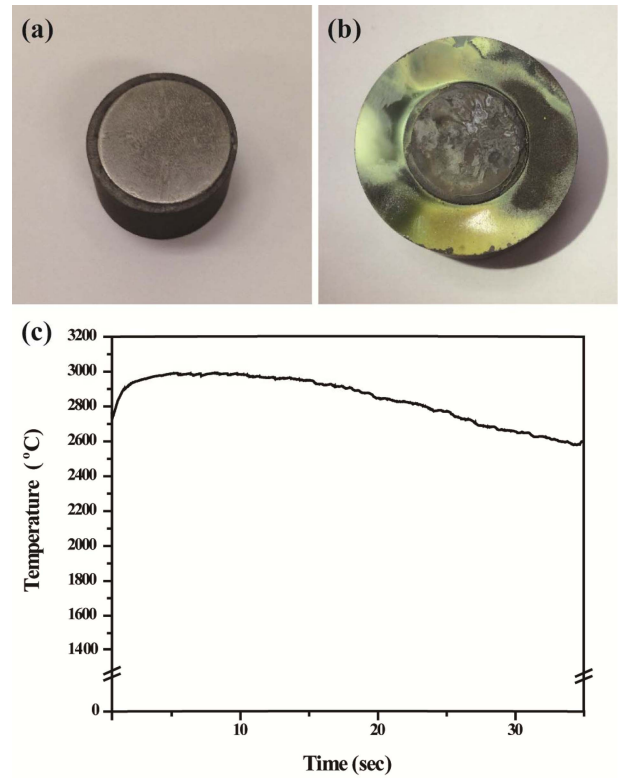


Fig. 3. The photo images of (a) the hot-pressed W-25Re/Ti/Graphite joint, (b) after oxy-acetylene torch test, and (c) temperature profile of torch test.

석할 것이며 이를 Table 1에 나타내었다. 텅스텐-레늄 합금과 티타늄 간의 계면에서 상대 분율이 교차하는 것을 통하여 점진적인 원소 분포가 이루어져 있음을 확인할 수 있다. 또한 티타늄 층에서는 텅스텐, 레늄 뿐만 아니라 탄소 역시 그래파이트 층으로부터 확산되어 접합을 이루고 있다는 것을 확인할 수 있다. 그래파이트로부터 확산된 탄소가 텅스텐-레늄 합금/티타늄 계면으로 갈수록 그 분율이 점점 줄어들고 있음을 확인할 수 있으며 이는 티타늄/탄소 간 확산 접합이 활발히 이루어졌음을 알 수 있다. 이러한 결과를 종합해 볼 때 고온에서의 열처리 동안 각각의 계면을 통해 텅스텐, 레늄, 티타늄, 탄소 등이 확산하였고 이를 통해 전체적으로 균일한 접합이 이루어졌음을 알 수 있다.

확산 접합을 통해 제조된 텅스텐-레늄/티타늄/그래파이트 접합체의 고온에서의 내열성 및 계면 안정성 등을 평가하기 위하여 산소-아세틸렌 토치를 이용하여 약 30초간 실험을 진행하였고 이에 대한 전후 사진과 온도-시간 그래프를 Fig. 3에 각각 나타내었다. 토치 테스트 진행 후 바깥쪽 접합체 홀더 부분에 밝은 노란색의 물질이 생성되었음을 확인하였고 이는 산소와 고온에서 반응 후 생성되는 텅스텐 산화물 등으로 판단된다. 산소-아세틸렌 토치는 초기 약 3000 $^{\circ}\text{C}$ 의 고온의 불꽃이 생성됨을 Fig.

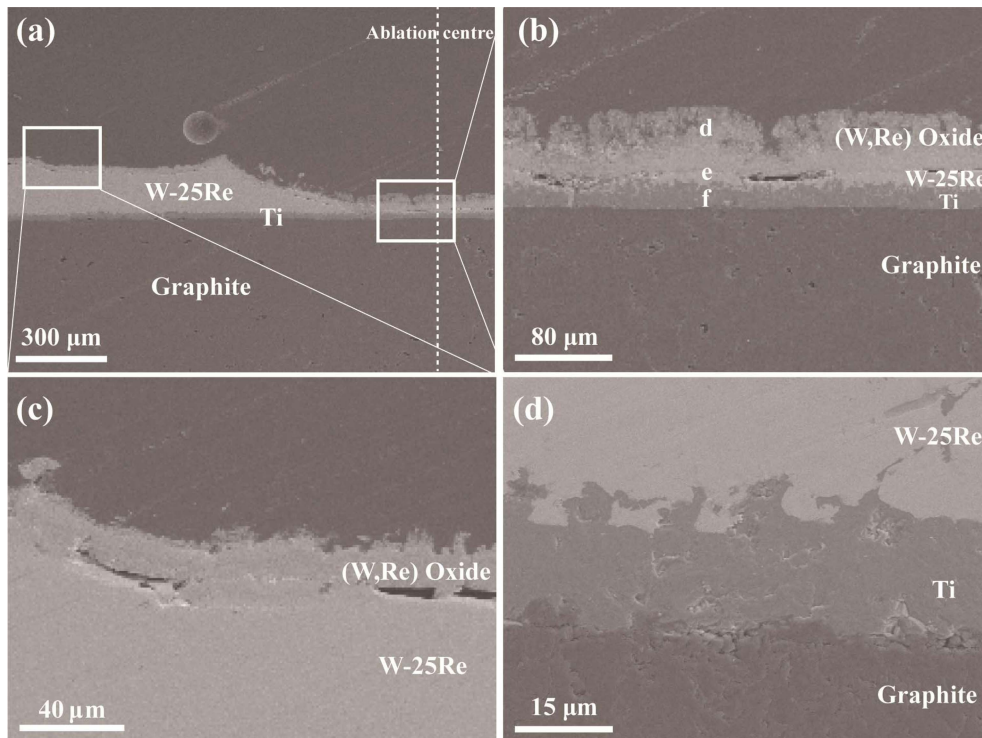


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of the W-25Re/Ti/Graphite joint after oxy-acetylene torch test; (a) the low magnification, (b) the ablation centre, (c) around the ablation centre of the W-25Re, and (d) the Ti/Graphite interface.

3(c)를 통하여 확인할 수 있다. 산화물 생성 및 삭마가 진행됨에 따라 접합체의 표면을 구성하는 물질의 방사율이 달라져 측정되는 표면의 온도가 점차 감소하여 30초가 지난 후 약 2600 °C에 도달하였다. Fig. 4는 토치 테스트 진행 후 각각의 계면에 대한 SEM 이미지를 나타낸다. 토치의 불꽃이 직접적으로 조사한 중심부와 상대적으로 낮은 온도에 노출된 주변부에 따라서 큰 차이를 보이고 있음을 Fig. 4(a)를 통해 알 수 있다. 직접적인 삭마가 이루어진 부분(Fig. 4(b))에 대해서는 표면에 텅스텐-레늄 산화물이 약 40 μm 두께로 형성되어 있으며 이는 산화물 혹은 산화 후 녹은 산화물($T_m \cdot \text{WO}_3$: 1473 °C, $T_m \cdot \text{ReO}_2$: 1000 °C, $T_m \cdot \text{ReO}_3$: 400 °C, $T_m \cdot \text{Re}_2\text{O}_7$: 360 °C)의 지속적인 삭마가 일어나 생긴 결과로 판단된다. 텅스텐-레늄 합금은 30초 테스트 후 250 μm에서 약 20 μm의 두께로 감소하였으며 약 $7.66 \mu\text{m sec}^{-1}$ 의 삭마 속도를 나타냈다. 직접적으로 삭마가 이루어지지 않은 부분의 경우(Fig. 4(c)), 표면의 텅스텐-레늄 산화물이 훨씬 고르게 형성되어 있음을 확인할 수 있으며 남아있는 텅스텐-레늄 합금 역시 150 μm 이상 남아 있어 $3.33 \mu\text{m sec}^{-1}$ 이하의 삭마 속도를 나타냈다. Ti-C 간의 계면은 큰 변화 없이 접합이 유지되고 있었다. 각각의 계면에 대한 상 변화 및 안정성을 평가하기 위하여 고온 삭마 테스트 전(Fig. 2(a))과 후(Fig. 4(b))의 각각의 계면에 대

한 EDS 분석을 진행하였고 원소 분율을 Table 1에 정리하였다. 고온 삭마 실험을 수행하기 전 포인트 a의 경우 텅스텐-레늄 합금의 기존 분율과 일치하였으며 삭마 후 산화물이 생성되어 포인트 d 및 e에서 볼 수 있듯이 산소의 분율이 증가하였다. 직접적으로 삭마가 진행된 부분인 포인트 d가 산화가 시작되는 부분인 포인트 e에 비해 산소의 분율이 약 3배 정도 높은 것을 확인할 수 있었으며 이는 직접적으로 산소와 반응하여 완전 연소하여 텅스텐-레늄 산화물을 만들었을 것이라 생각된다. 또한 포인트 d에서 텅스텐의 분율이 포인트 e에 비해 급격하게 떨어져 있는 것을 관찰할 수 있다. 텅스텐 산화물의 녹는점이 레늄 산화물의 녹는점에 비해 높음에도 불구하고 이러한 결과가 나타난 것은 산화 반응속도의 차이가 그 원인이라고 생각된다. 산화물 생성 후 액상의 삭마 혹은 산화물의 고상 입자가 떨어져 나가는 삭마 등을 고려해볼 수 있는데 텅스텐이 레늄에 비해 현저히 감소하는 양상으로 미루어 볼 때, 텅스텐의 산화 속도가 레늄의 그것에 비해 현저히 높으며 주로 고상 입자의 꺾임에 의해 일어난 결과라고 사료된다. 텅스텐-레늄 합금 표면에 대한 XRD 측정 결과를 Fig. 5에 나타냈다. 표면에는 삭마되지 않은 텅스텐 및 레늄과 산소와 고온에서 반응으로 생성된 텅스텐 산화물, 레늄 산화물 등이 관찰되었다. 삭마가 직접적으로 일어나 텅스

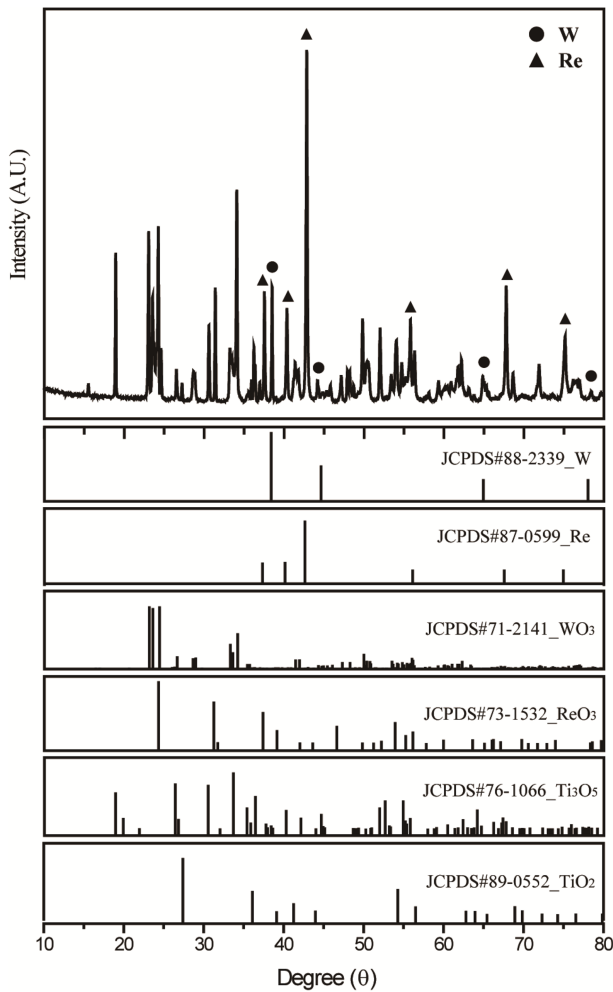


Fig. 5. X-ray diffraction pattern of the surface of W-25Re after oxy-acetylene torch test.

텐-레늄 합금이 산화된 후 삭마가 일어나 완전히 소비된 부분에 대해서는 티타늄 층까지 불완전한 산화가 진행되어 Ti_3O_5 및 TiO_2 등의 다양한 티타늄 산화물 역시 측정되었지만 티타늄/그래파이트 계면에 큰 영향을 미치지 않았다. 티타늄 계면에서의 텅스텐-레늄 분율이 삭마 후 늘어나 있는 것을 확인할 수 있지만 이는 고온에서 일어나는 활발한 확산에 의한 것이며 티타늄 중간층이 산화로 인한 기공, 열충격으로 인한 크랙 등이 없이 안정적으로 접합면을 이루고 있음을 알 수 있다. 이를 통해 산소 분위기 2500 °C 이상의 극한 환경에서 텅스텐-레늄 합금의 표면부의 산화가 이루어지지만 성공적으로 티타늄 계면 및 그래파이트를 토치 불꽃으로부터 보호하는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

고온 프레스 공정을 통해 텅스텐-레늄 합금/티타늄/그

래파이트 접합체를 제조하였으며, 접합 계면의 미세 구조 및 원소 분포 등을 체계적으로 조사하였다. 계면 EDS를 통하여 텅스텐, 레늄, 티타늄, 탄소가 각각의 계면을 통하여 균일하게 확산 접합이 이루어져 있음을 확인하였다. 확산 접합을 통해 제조된 텅스텐-레늄/티타늄/그래파이트 접합체의 고온에서의 내열성 및 계면 안정성 등을 평가하기 위하여 산소-아세틸렌 토치 테스트를 진행하였다. 2500 °C 이상의 토치 불꽃을 직접적으로 접합체 텅스텐-레늄 합금부에 조사한 중심부에서 텅스텐 산화물이 일차적으로 생성된 후 레늄 산화물의 생성 및 삭마가 이루어지는 것을 확인하였다. 텅스텐-레늄 산화물이 삭마되며 소비된 후 표면에서 일부 티타늄 산화물 등이 관찰되었으나 티타늄/그래파이트 계면은 안정적으로 접합 계면을 유지하고 있었다. 결과적으로 산소 분위기 2500 °C 이상의 극한의 환경에서 텅스텐-레늄 합금이 그래파이트를 30초간 성공적으로 보호함으로써 본 연구 결과는 산화하기 쉬운 세라믹 모재를 보호하는 내열 금속 코팅 기술을 고온 프레스 공정을 통하여 확보할 수 있음을 의미한다.

Acknowledgement

We would like to acknowledge the financial support from the Defense Acquisition Program Administration and Agency for Defense Development under the contract UD140023GD. This work was also supported by the R&D Convergence Program of MSIP(Ministry of Science, ICT and Future Planning) and NST(National Research Council of Science & Technology) of Republic of Korea(Grant: CMIP-13-4-KIMS).

References

1. K. Upadhyya, J. Yang and W. Hoffman, DTIC Document, (1997).
2. F. J. Huegel and W. R. Holman, J. Electrochem. Soc., **C103**, 117 (1970).
3. N. V. Gelfond, N. B. Morozova, E. S. Filatov, S. A. Gromilov and I. K. Igumenov, J. Struct. Chem., **1126**, 50 (2009).
4. S. R. Yang, C. W. Tan, X. D. Yu, K. X. Liu, Z. K. Wang, Y. D. Wang, H. L. Ma, F. C. Wang and H. N. Cai, Surf. Coat. Technol., **38**, 265 (2015).
5. T. G. Nieh, J. Mater. Sci., **2327**, 21 (1986).
6. A. K. Jadoon, B. Ralph and P. R. Hornsby, J. Mater. Process. Tech., **257**, 152 (2004).
7. R. Pan, Q. Wang, D. L. Sun and P. He, J. Eur. Ceram. Soc., **219**, 35 (2015).

8. Y. I. Jung, J. Y. Park, B. K. Choi, J. S. Lee, H. G. Kim, D. J. Park, J. H. Park, S. K. Kim, D. W. Lee and S. Cho, *Fusion Eng. Des.*, **109**, 448 (2016).
9. T. Hayashi, S. Takaoka, A. Ichida, H. Ohara and T. Yoshioka, *Mater. Manuf. Process.*, **1047**, 9 (1994).
10. R. L. Mannheim and J. L. Garin, *Key Eng. Mater.*, **302**, 189 (2001).
11. M. Naka, J. C. Feng and J. C. Schuster, *Metall. Mater. Trans. A*, **1385**, 28 (1997).
12. S. B. Li, L. T. Zhang and L. F. Cheng, *Mater. Sci. Technol.*, **1494**, 18 (2002).
13. L. T. Zhang and J. S. Wu, *Scr. Mater.*, **307**, 38 (1997).
14. J. H. Schneibel and C. J. Rawn, *Acta Mater.*, **3843**, 52 (2004).