

Ni기 삽입금속에 의해 진공 브레이징된 STS303-Cu의 특성평가

장세훈 · 홍지민 · 최세원 · 강창석 · 김호성 · 오익현[†]

한국생산기술연구원 광주연구센터

Evaluation of the STS303-Cu vacuum-brazed by Ni-based alloy

Se-Hun Chang, Ji-Min Hong, Se-Weon Choi, Chang-Seog Kang, Ho-Sung Kim and Ik-Hyun Oh[†]

Korea Institute of Industrial Technology(KITECH), Gwangju Research Center, Gwangju 500-480, Korea

(2007년 5월 3일 받음, 2007년 5월 28일 최종수정본 받음)

Abstract Microstructure and tensile strength of the vacuum brazed stainless steel(STS303) and Cu were investigated. For brazing, the BNi-2, 3, 4, 6 and 7 (A.W.S standard) were used as filler metals. The Oxides such as Cr_2O_3 and SiO_2 were observed at brazed layers between STS303 and Cu matrix. Also, the intermetallic compounds of Cr-B and Ni-P were observed at brazed layers. Brazed STS303-Cu specimens with BNi-2, 3, 4 filler metals showed almost elastic deformation followed by plastic yielding and strain hardening up to a peak stress. On the other hand, it is likely that the fracture of the brazed specimens with BNi-6 and 7 was occurred in elastic range without plastic yielding up to a peak stress. Among these filler metals, the BNi-2 brazed at 1050°C showed excellent wettability and the highest tensile strength (101.6MPa).

Key words BNi filler metal, intermetallic compound, oxides, tensile strength, fracture surface.

1. 서 론

니켈 삽입금속은 고온강도, 내산화성, 내식성이 우수하며, 색상이 스테인레스강과 흡사하여 스테인레스강의 브레이징에는 최적의 삽입금속이라 할 수 있다.¹⁻³⁾ 그러나 니켈 삽입금속은 용점이 1453°C로서, 브레이징에는 고온이므로 Si, B, P 등의 원소를 첨가하여 그 용점을 대거 낮춘 BNi계가 사용되고 있다.^{4,5)} 동과 동합금의 브레이징용 용가재로는 일반적으로 BCuP계열을 상용되고 있으나, 동 및 동합금에 철계 금속의 브레이징 접합에는 접합부 계면에 취약한 인화철(Fe_3P , Fe_2P)이 형성 되므로 BCuP계를 사용하지 않고 BAg, BAu, BNi 및 BCu계의 용가재가 추천되어 오고 있다.⁶⁾

본 연구에서는 백색가전 등에 널리 사용되며, 전자식 밸브 계폐장치등에 사용되는 스테인레스/동(STS303과 Cu)의 접합을 위해 미국 용접학회(A.W.S)⁷⁾에서 규정하고 있는 BNi계를 용가재로 사용하여 최적의 용가재와 브레이징 조건을 찾고자 하였다. 브레이징된 접합체의 성능평가는 용가재의 조성변화에 따른 미세조직 및 생성상의 변화를 조사하고, 이에 따른 접합강도와의 관계를 조사하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서 사용한 모재는 실용재료로서 널리 사용되는 STS303과 Cu(KS : C1220)를 사용하였다. 삽입 용가재는 미국 용접학회(A.W.S)에서 규정하고 있는 BNi계를 사용하였으며, BNi-2, 3, 4, 6, 7 이외의 조성은 접합온도가 Cu의 용점(1084°C)보다 높기 때문에 배제하였다. Table 1은 본 연구에서 사용한 BNi용가재의 종류를 나타내고 있다. 용가재의 형태는 분말을 사용하였고, 분말을 루카스사의 paste (Handy flo 420)에 혼합하여 슬러리 형태로 사용하였다. 브레이징 시험편은 20(l) × 6(w) × 20(h)mm의 판재를 사용하였다. 본 연구에서는 상기된 시험편의 브레이징을 위해 진공로를 사용하였고, Fig. 1은 브레이징 시간과 온도를 나타낸다. 1×10^{-4} Torr의 진공하에서 접합온도는 미국 용접학회의 규격에 의해 BNi-2, 3, 4는 1050°C에서, BNi-6, 7은 1000°C에서 수행하였으며, 냉각시 800°C이하에서는 Ar가스로 급랭을 하였다. 브레이징 후 각 시험편을 절단하여 경면 연마 후 주사전자현미경(SEM)과 에너지 분산형 X선 분광기(EDS)를 이용하여 단면 조직을 관찰하였다. 접합강도시험을 위한 인장 시험편의 형상과 치수는 Fig. 2에 나타낸 바와 같다. 만능시험기를(Universal testing m/c) 사용하여 분당 0.78 mm의 속도로 인장시험을 수행하였으며, 파단면을 SEM과 EDS를 이용하여 관찰하였다.

[†]Corresponding author

E-Mail : ihoh@kitech.re.kr (I. - H. Oh)

Table 1. Characterization of BNi filler metal used in this study.

AWS classification	Chemical composition (wt%)									Melting temperature range (°C)	Brazing temperature range (°C)
	Ni	Cr	B	Si	Fe	C	P	Mn	Cu		
BNi-2	Bal.	7	3.5	4.5	3	0.06	0.02	-	-	971-999	1010-1177
BNi-3	Bal.	-	3	4.5	-	0.06	0.02	-	-	982-1038	1010-1177
BNi-4	Bal.	-	2	3.5	-	0.06	0.02	-	-	982-1066	1010-1177
BNi-6	Bal.	-	-	-	-	0.1	11	-	-	877	927-1093
BNi-7	Bal.	14	-	-	-	0.08	10	0.04	-	888	927-1093

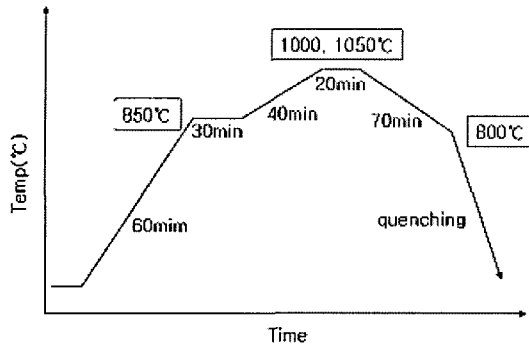


Fig. 1. Vacuum heat treatment cycle for brazing.

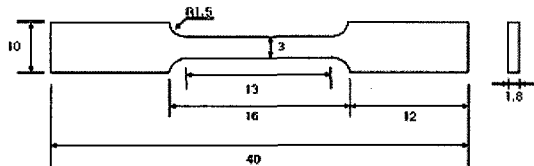


Fig. 2. Schematic of brazed specimen for tensile test.

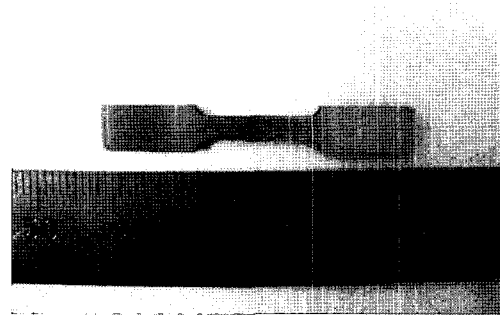


Fig. 3. Apparent shape of brazed specimen for tensile test.

Table 2. Chemical composition of paste.

Composition	wt%
Si	63.143%
S	21.321%
Ca	10.745%
K	3.976%

3. 결과 및 고찰

Fig. 3은 브레이징 후 인장시편으로 가공한 시편의 사진을 나타낸다. 1050°C의 브레이징의 경우 Cu모재에 크랙이 발생한 것을 관찰할 수 있었으나, 1000°C 브레이징에서는 균열 등의 이상 현상을 발견할 수 없었다. 1050°C브레이징의 경우 Cu의 용점(1084°C)과 가까운 가열로 인해 발생한 열응력(thermal stress)에 의한 것으로 사료된다. Table 2는 paste를 건조시킨 후 EDX로 성분을 분석한 결과이다. Si과 S를 주성분으로 하고 있는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4는 STS303과 Cu를 BNi-2, 3, 4, 6, 7 용가재를 사용하여 1000, 1050°C의 온도에서 접합한 단면조직 사진을 나타내었다. 모재와 접합부 사이에서 균열은 발견할 수 없었으나, 접합부 내부에 균대균대 contrast가 검은색의 생성물과 void가 발견되었으며 Cu모재와 접합부 사이에서는 많은 수의 contrast가 검은색의 생성물과 void가 관찰되었다. BNi-2, 3, 4의 STS303모재와 접합부의 계면에서는 contrast가 짙은 회색의 생성물이 관찰되었으나, BNi-6의 STS303모재와 접합부의 계면에서는 짙은 회

색의 생성물을 발견 할 수 없었고, 접합부에서 각 모재의 계면과 가까운 쪽과 가운데 부분에서도 contrast가 하얀 부분을 관찰 할 수 있었다. BNi-7에서는 STS303모재와 접합부의 계면에서는 소량의 짙은 회색의 생성물을 발견 할 수 있었고, 접합부의 중간부위에서 contrast가 다른 부분을 관찰 할 수 있었다. 접합부의 두께는 BNi-2가 51~55 μm, BNi-3이 69~76 μm, BNi-4가 110~145 μm, BNi-6이 110~125 μm, BNi-7이 68~76 μm로 BNi-2의 젖음성(wettability)이 가장 좋은 것으로 나타났다.

Fig. 5는 1000, 1050°C의 온도에서 접합된 접합부를 EDAX line profile을 행한 결과를 나타내었다. BNi-2, 3, 4, 7의 STS303모재와 접합부의 계면에서의 생성물은 Cr의 line이 증가하고 Fe가 감소하는 것으로 보아 Cr rich이며 산소도 증가하는 것으로 보아 Cr₂O₃인 것을 알 수 있다. BNi-2, 3, 4의 경우는 Cr rich 부분에서 B도 증가하는 것으로 보아 용가재에 존재하고 있던 B이 스테인레스강 모재에 확산하여, Cr-B의 화합물을 형성하는 것으로 사료된다. 이와 같은 생성물은 경도가 높아 접합부의 기계적 성질을 떨어뜨리고 파괴의 근원이 되는 것으

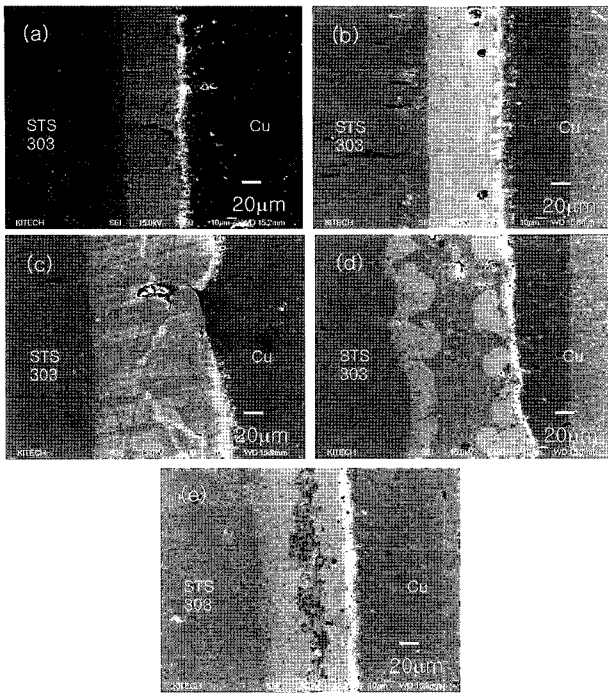


Fig. 4. Cross-sectional SEM photograph of brazed specimen at 1050°C; (a) BNI-2, (b) BNI-3, (c) BNI-4 and 1000°C; (d) BNI-6, (e) BNI-7.

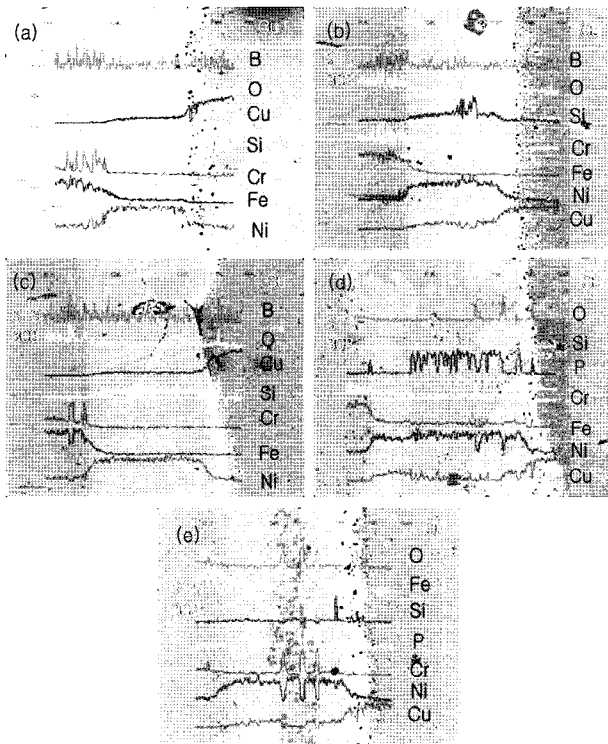


Fig. 5. EDS line profile of brazed specimen at 1050°C; (a) BNI-2, (b) BNI-3, (c) BNI-4 and 1000°C; (d) BNI-6, (e) BNI-7.

로 알려져 있다.⁸⁾ Cu모재와 접합부의 계면에서의 생성물은 Si와 O의 line이 증가 하는 것으로 보아 SiO₂인 것

으로 사료된다. Fig. 6과 같이 EDS spectra분석결과 용가제와 paste가 함유하고 있던 Si이 Cu모재에 확산하여 Cu-Si화합물을 형성하였고, Cu-Si 화합물중 Si이 산소와 반응하여 SiO₂를 형성한 것으로 사료된다. 접합부내에서 군데군데 발견한 검은 생성물도 SiO₂인 것을 EDS spectra를 통해 알 수 있었다. 이 SiO₂역시 용가제와 paste가 함유하고 있던 Si의 산화물을 생성한것으로 사료된다. Cr₂O₃, SiO₂와 같은 산화물의 형성은 용가제의 젖음성을 방해하는 것으로 보고되어 있다.⁹⁾ Fig. 5-(d), (e)에서 접합부 가운데 부분에서 Ni과 P의 line 함께 증가하는 것으로 보아 회색의 생성물은 Ni-P의 화합물이 존재하는 것을 알 수 있었으며, BNI-7의 경우 그림 19과 같이 Ni-P의 화합물의 사이에서 짙은 회색의 생성물은 Cr의 산화물임을 확인할 수 있었다.

Fig. 7은 BNI-6으로 1000°C에서 브레이징 접합한 시편의 EDS spectra분석결과를 나타내었다. Fig. 7-(a)와 같은 접합부의 하얀색 생성물은 Cu-Ni의 고용체로 Cu모재에서 멀어질수록 Cu의 농도가 낮아지는 것으로 보아 Cu가 접합부로 확산하여 형성된 것으로 사료되며, 가장 안정한 접합형태를 이루는 것으로 알려져 있다.⁹⁾ 스테인레스강 내부에서 관찰된 검은 생성물은 Mn-S의 화합물임을 알 수 있었으며, 스테인레스강의 Mn성분과 paste의 S가 반응한 것으로 사료된다. 스테인레스강의 모재 뿐 아

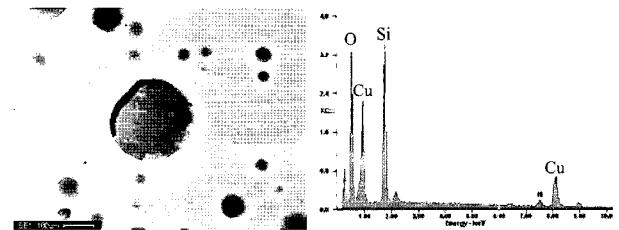


Fig. 6. SEM photograph and EDS spectra of brazed specimen with BNI-7 filler metal at 1000°C.

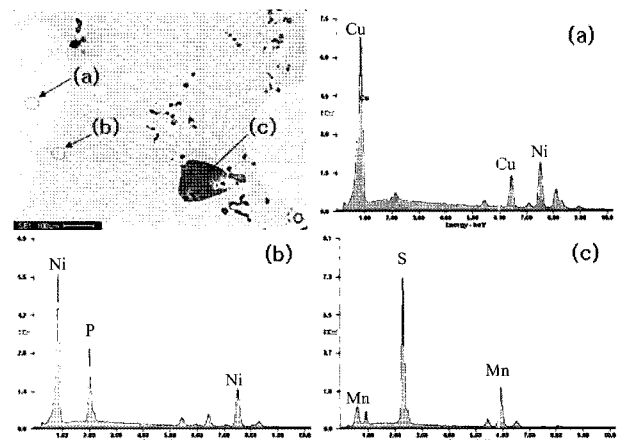


Fig. 7. SEM photograph and EDS spectra of brazed specimen with BNI-6 filler metal at 1000°C.

나라 접합부에서도 Fig. 7-(c)와 같이 적은수의 Mn-S가 발견되었다. 이것은 Mn이 접합부로 확산하여 S와 반응한 것으로 그 수가 적은 것은 Mn이 접합부로의 확산도중에 S와 반응하였기 때문으로 사료된다.

Fig. 8은 1000, 1050°C에서 브레이징 접합한 시편의 인장 시험후의 사진이다. 파단은 대부분 브레이징 지역에서 발생하였지만, 1050°C에서 접합한 시편 중 일부는 접합 후 발생해 있던 Cu모재의 균열부분에서 파단이 발생하였다.

Fig. 9에 브레이징 접합시편의 인장시험후의 S-S곡선을 나타내었다. BNi-2, 3, 4는 탄성변형과 소성변형을 동반한 파괴거동을 나타내었으나, BNi-6, 7은 탄성변형 후 소성변형 없이 파괴되어 취성파괴 거동을 나타내었다. 인장강도는 용가재별로 3번씩 측정하여 평균값을 계산하였으며, BNi-2가 101.6MPa, BNi-3이 64MPa, BNi-4가 80.1MPa, BNi-6이 54.5MPa, BNi-7이 40.9MPa를 나타내어 젖음성이 좋은 BNi-2의 접합강도가 가장 우수한 것을 알 수 있었다.

Fig. 10은 1050°C에서 BNi-2에 의해 브레이징된 접합시편의 인장시험후의 파단면의 SEM 사진과 EDS spectra

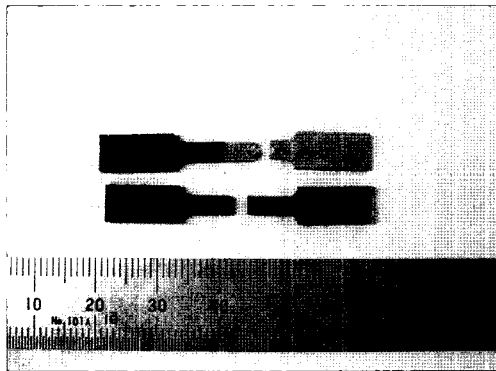


Fig. 8. Photograph of specimens after tensile test.

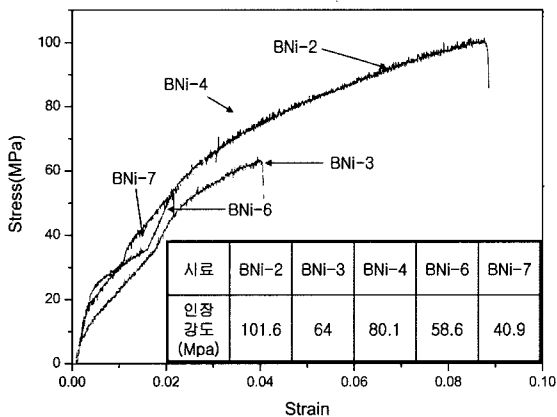


Fig. 9. Strain-stress curves and tensile strength of brazed specimens obtained by tensile test.

분석 결과를 나타낸다. BNi-2, 3, 4는 Fig. 10과 같이 딴플현상(dimple)을 확인 할 수 있었고, 등축딴플을 보이는 것으로 보아 인장응력이 수직방향으로 균일하게 작용한 것을 알 수 있었다. 파단면의 주성분이 Cu이며 딴플 안에 많은 수의 SiO₂가 존재하고 있는 것으로 보아 Cu모재와 접합부 사이의 계면에서 파단된 것으로 보여진다. 용가재가 함유하고 있던 Si이 Cu모재로 확산하여 Cu-Si를 형성하고 산화되어 SiO₂가 생성되었으며, 이와 같은 산화물은 용가재의 젖음성을 방해할뿐 아니라 접합부와 모재간의 접합면 축소로 인해 Cu모재와 접합부간의 접합강도가 약화되어 계면파단을 가져온 것으로 사료된다. 기계적 강도를 떨어뜨리는 것으로 알려져 있는 Cr-B의 금속간 화합물에서 파괴가 일어나지 않은 것으로 보아 인장 강도에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다. 일반적인 금속간 화합물은 경하고 취약하여 충격강도가 낮지만, 정적 인장강도는 높은 값을 나타내는 경우가 많다.⁹⁾

Fig. 11은 1000°C에서 BNi-6에 의해 브레이징된 접합시편의 인장시험후의 파단면의 SEM 사진과 EDS spectra 분석 결과를 나타낸다. BNi-2, 3, 4에 비해 낮은 강도를 갖은 BNi-6, 7은 Fig. 11과 같이 취성적인 파단 형태를

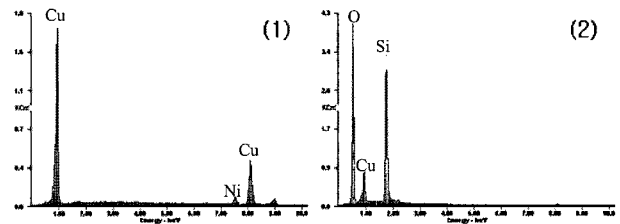
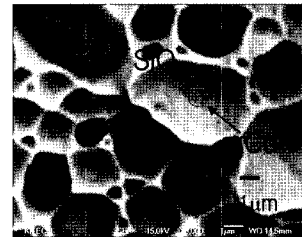


Fig. 10. SEM photograph and EDS spectra for fracture surface of brazed specimens with BNi-4 filler metal at 1050°C.

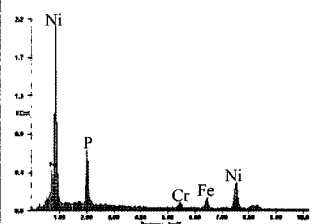
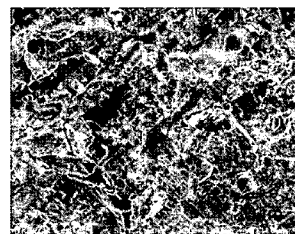


Fig. 11. SEM photograph and EDS spectra for fracture surface of brazed specimens with BNi-6 filler metal at 1000°C.

보이고 있으며, 파단면의 주성분이 Ni과 P가 검출된 것으로 보아 접합부 가운데에 형성된 Ni-P의 화합물에서 균열이 진행된 것으로 보여진다. 이 결과로부터 Ni-P의 금속간 화합물 역시 기계적으로 매우 취약한 것을 알 수 있다. 같은 파괴거동 및 파괴형태를 보인 BNi-6, 7중 BNi-6가 BNi-7보다 약25% 높은 접합강도를 나타내었다. 그 원인으로는 BNi-6의 접합부에 가장안정적인 접합형태로 알려진 Cu-Ni과 같은 고용체의 형성에 기인하는 것으로 사료된다.

4. 결 론

BNi계 용가재를 사용하여 진공분위기 하에서 1000, 1050°C의 온도에서 브레이징 접합한 STS303-Cu 접합체의 미세구조의 관찰 및 인장시험 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) BNi-2, 3, 4용가재를 사용한 스테인레스강과 접합부의 계면에서 용가재가 함유하고 있는 B의 확산에 의해 Cr-B의 화합물을 생성하는 것을 확인할 수 있었으나 정적 인장강도에는 큰 영향을 미치지 않는 것을 알 수 있었다.

2) 접합부내에서 Cr-O와 SiO₂ 같은 산화물이 발견되었으며, 산화물의 형성은 용가재의 젖음성(wettability)의 방해와 함께 낮은 접합강도를 나타내었다.

3) 젖음성이 좋은 BNi-2가 가장 높은 접합강도를 나타냄으로써 브레이징시 계면 젖음성이 접합강도에 큰 영향을 미침을 알 수 있었다.

4) BNi-2, 3, 4용가재를 사용한 시료는 딥플현상(dimple)과 함께 Cu모재와 접합부사이의 계면에서 파단 되었으나, BNi-6, 7용가재를 사용한 시료의 경우 접합부의 중간부위에서 Ni-P의 금속간화합물이 생성되었고, 취성적인 파단 형태를 보이며 비교적 낮은 접합강도를 나타내었다.

5) 1000°C의 열처리에서는 균열 등의 이상 현상을 발견 할 수 없었으나, 1050°C의 열처리에서 Cu모재에 균열이 발생하였다. STS03-Cu의 접합을 만족할 수 있는 열처리 온도는 1000°C이며 이 온도에서 접합이 가능한 BNi-6, 7중 BNi-6가 25% 높은 접합강도를 나타내었다.

참 고 문 헌

1. M. D. Bellware, Welding J, July, 683~671 (1958).
2. I. Kawakatsu, T. Osawa and H. Saito, J. Inst. Of Metals, 43(11), 1001 (1979).
3. X. W. Wu, R. S. Chandel and H. P. Seow, H. Li, J. Mater. Proc. Tech, 113, 215~221 (2001).
4. J. Y. Kang, U. Y. Kim, J. KWS, 10(3), 13~25(1992).
5. X. Wu, R. S. Chandel and H. Li, H. P. Seow, S. Wu, J. Mater. Proc. Tech, 104, 34~43 (2000).
6. W. C. Lee, C. S. Kang, J. P. Jung and B. Y. Lee, Kor. J. Mater. Res., 3(6), 668~677 (1993).
7. Brazing Manual, A. W. S, Inc., (1976).
8. Y. W. Lee and J. H. Kim, Kor. J. Mater. Res., 17(3), 179~183 (2007).
9. J. Y. Kang, U. Y. Kim, J. KWS, 10(2), 11~18 (1992).