

# 브레이징 技術 (I)

黃 昌 奎

<韓國에너지研究所 工作室長>

## 1. 머리 말

브레이징 (brazing)이란 접합하고자 하는 母材間的 좁은 간격사이에 모재와는 재질이 다르고 용융점이 낮은 금속 또는 그들의 합금을 용융시켜서 複合材料를 만들어내는 일종의 수단이라고 볼 수 있다. 요즘은 전자분야 등의 여러 곳에서 구조용 재료로 쓰여지고 있는 특수재료나 이종재료의 접합의 필요성이 증가하고 거기에 접합 수단으로 브레이징법이 응용되고 있다.

브레이징은 모재, 뿔납, 용제 (flux)등의 3者로 구성이 되는데 브레이징에서 나타나는 현상은 매우 복잡하다. 특히 브레이징 접합부의 작업환경은 접합결합과 직결되어 부식이라는 문제를 일으키게 된다. 다시 말해서 브레이징에 사용되는 용제는 부식성을 가지고 있기 때문에 그 성질을 유효하게 이용하는 데 따라서 브레이징의 내용이 달리 이루어진다.

그런데 브레이징부의 부식을 한번 생각해 보면, 브레이징 작업시에 발생하는 고온에서의 뿔납, 모재의 용제에 의한 부식작업 후에 발생하는 잔류용제에 의한 부식 그리고 작업환경에 의해서 발생되는 부식을 따로따로 생각할 필요가 있다. 따라서 이러한 부식현상은 상호 밀접한 관계를 가지고 있기 때문에 브레이징 이음부의 부식문제를 생각하는 데 도움이 된다고 본다.

그래서 本稿에서는 브레이징 방법, 브레이징용 용제의 종류와 성분, 용제의 작용, 브레이징용 뿔납의 현상 그리고 작업환경에 의한 브레이징부의 부식 등을 알아보기로 한다.

## 2. 브레이징 방법

브레이징 방법은 뿔납을 용융시키기 위한 加熱源과 가열장치로 나누어 지는데 이 방법은 적격한 모재의 사용과 작업능율을 향상시키는 과제를 동반하고 있기 때문에 어떻게 그 작업에 선정을 하고 활용을 하는가가 문제가 되겠다. 다시 말해서 가열속도의 조절, 도달온도의 고저, 가열면적의 대소, 작업에 대한 적부, 육내외 작업의 가부, 주위의 영향에 대한 유무 등 여러가지 문제가 있기 때문에 접합한 목적에 합당한 조건이 필요하게 된다.

그런데 브레이징 방법은 다음과 같이 나누어서 생각할 수가 있다.

### 2.1 火炎 브레이징

加熱源으로는 가스류(산소-수소, 산소-아세틸렌, 공기-아세틸렌 등)를 사용한 토오치 브레이징 (torch brazing)이라고도 하는데 브레이징부를 토오치로 가열을 하고 뿔납을 첨가해서 브레이징하는 방법을 말한다.

이 방법에는 手作業에 의한 것과 자동브레이징기에 의한 것이 있는데 토오치에는 단일식, 쌍두식, 다두식, 다공식 등이 있고 가열면적과 집중정도에 따라 나누어진다.

### 2.2 爐內 브레이징

加熱源은 전기爐(가열재, 고주파, 적외선가열 등)와 가스爐(도시가스, 프로판가스, 증유 등)

를 사용한 것인데 가공물을 爐內에 넣고 브레이징하는 방법으로 작업의 량이 많거나 복잡한 경우에 적합하다.

爐內 브레이징은 대기중에서 용제를 사용하는 경우와 환원가스 또는 진공중에서 행하는 경우가 있는데 자동 기계에 의한 연속 브레이징이 현재 많이 사용되고 있다.

### 2.3 진공 브레이징

가열원으로는 電熱材에 의한 열이나 고주파열을 사용하고  $10^{-2} \sim 10^{-5}$  Torr 정도의 진공용기 속에서 브레이징을 하는 방법으로 산화가 쉬운 모재나 브레이징에 환원가스를 사용하기 싫은 경우 또는 브레이징부의 淸淨性이 요구될 때 사용한다.

진공이라 할지라도 진공도에 따라서 산소의 分壓이 틀리기 때문에 가공물의 크기, 배기능력 등에 주의해야 하지만 저진공의 경우, 용제를 併用할 때도 있다. 또한 땀납 또는 모재의 합금 성분의 증발에 주의해야 함은 물론 땀납에는 低蒸氣壓性의 진공용 땀납을 사용하고 있다.

### 2.4 고주파 브레이징

가열원으로는 고주파 유도전류에 의한 表皮効果에 의해서 브레이징을 하는 방법으로 가공물을 고주파 가열코일(heating coil)의 내부 또는 가까운 위치에 놓고 가열을 하는 것인데 급속한 가열과 국부적인 가열이 가능한 특징을 가지고 있다.

고주파 유도전류의 브레이징부 내부의 침투깊이는 가공물의 저항율과 透磁率, 주파수와 形狀寸法에 따라 다르다.

### 2.5 저항 브레이징

가열원으로는 접합부에서 일어나는 주울열(Joule heat)에 의해서 진행되는 브레이징법으로 브레이징부에 땀납을 넣고 전극을 통해서 전류를 흐르게 하여 이때 일어나는 주울열을 이용, 땀납을 용융시켜서 브레이징을 하는 방법인데

스포츠(spot) 용접법의 원리도 이에 속한다.

전자기기 관계의 납땀(soldering)에서는 특수한 전극을 사용해서 마이크로 납땀(micro-soldering)이라 불리는 작업에 채용을 하고 있다.

### 2.6 光비임(beam) 브레이징

가열원으로는 광선을 오목面境에 의해 集束시켜 초점상에서 높은 에너지의 빛을 발생케 하여 무접촉으로 브레이징을 하는 방법으로 브레이징 조건의 제어가 아주 간단하고 연속가공이 가능할 뿐 아니라 짧은 시간에 국부가열이 되기 때문에 브레이징부에 대해서 열의 영향이 작은 특징을 가지고 있다.

현재 전자부품의 납땀에는 1kW 형이, 小物部品の 브레이징에는 2kW 형이, 박판 등의 브레이징에는 5kW 형 등이 응용되고 있다.

### 2.7 浸漬 브레이징

녹아 있는 땀납 속에 용제를 塗布한 모재를 浸漬시켜 브레이징 하는 방법과 녹아있는 용제 속에 땀납을 바른 모재를 浸漬시켜 브레이징 하는 방법 등이 있는데 플랜트(plant) 배선에 많이 사용이 되고, 알루미늄의 브레이징에도 응용이 되고 있으며 많은 개소의 브레이징이 되기 때문에 양산품의 작업에 효과적이다.

그런데 이 방법에는 온도관리, 시간제어, 땀납재의 組成管理가 중요하다.

## 3. 브레이징용 용제

### 3.1 용제의 종류와 성분

브레이징용 용제의 일반적인 움직임은 브레이징작업 중에 모재, 땀납 표면에 대한 산화물의 제거, 용해가 일어나는 형태 등 브레이징 조건(모재, 땀납, 브레이징 방법 등)에 따라서 다르기 때문에 브레이징 작업에 대해서 어떤 하나의 조건이 적용할 수 있는 절대적인 것은 없다. 즉 여러가지 組成이 다른 용제가 필요하게 된다.

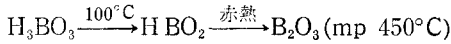
용제에 사용되는 화합물은 붕산염, 용융붕사,

硼化合物, 弗化合物, 염화물, 붕산, 水酸化物 등이 있는데 실제의 용제는 이들 화합물을 혼합하고 다른 접착제를 첨가해서 물, 알코올 등의 용매에 녹여서 사용하고 있다.

다음은 이들 화합물에 대한 성질과 용제에 대한 역할을 알아보자.

(1) 붕산(H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>)

용제로는 붕산 등을 혼합해서 사용하는 데 가열하면 탈수 현상이 일어나 B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>는 다음과 같은 식으로 생성된다.



이때 370°C에서 軟化되고 700°C에서 완전히 용융이 된다. 이것은 브레이징후 그라스狀의 잔류용제를 제거하기 위해서 첨가하고 있다.

(2) 붕사

Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> · 10H<sub>2</sub>O 를 400°C에서 탈수하고 약 760°C에서 용융시켜서 금속 산화물을 용해시킨다.

(3) 硼化合物

硼化合物카리움(KBF<sub>4</sub>, mp 530°C)은 용제로 많이 사용이 되고 비교적 저온에서 용융이 되며 유동성과 산화물 용해력이 우수하다.

(4) 弗化合物

KF(mp 860°C), NaF(mp 939°C)도 용제로 사용이 되고 있는데 금속 산화물과 반응하기 때문에 淸淨작용이 강한 특징을 가지고 있으며 Cr과 Al 등과 같은 산화물에 대해서 특히 효력이 좋다. 또 弗化合物은 붕산의 유동성을 증가시키기 위해서 첨가물로 사용하고 있다.

(5) 鹽化물

불화물과 비교해서 유효온도 범위가 좁고 금속 산화물 제거능력이 낮지만 저온으로 용융이 되기 때문에 용제의 응집을 나추기 위해서 사용한다.

(6) 접착제

접착제는 液狀용제 속에 첨가된 것으로 이것은 시편에 용제를 塗布할 경우 용제의 흐름을 넓게 도와주는 역할을 하고 있으나 브레이징 작업 중에 역으로 용제의 작용을 나쁘게 하는 경우도 있다.

3.2 용제의 작용

브레이징에서 용제의 작용은 모재와 뱀납의 산화물을 제거해서 화학적으로 깨끗이 함은 물론 미려하게 된 모재 표면을 보호하고 경우에 따라선 용제에서의 금속석출에 의한 효과 등을 얻어 모재와 뱀납과의 접착을 촉진시키기 위해서 사용하는 것이다.

이것에 대해서 爐中 브레이징인 경우, 모재 또는 뱀납이 가열중에 산화하는 것을 방지하고 많은 경우에 브레이징 온도에 도달하기 전에 모재 또는 뱀납의 산화물을 환원시키는 분위기를 만들고 있다.

이렇게하면 용제와 비슷한 목적을 가지고 있는 것이 있지만 그의 사용 방법이나 적용범위, 효과 및 주의해야 할 점은 다르다고 생각이 된다.

표 1은 여러가지 모재에서 생성되고 있는 산화물의 종류와 그의 구조를 표시한 것인데 용제의 효과는 생성되는 산화물의 종류에 따라 다르며 또 용제의 反應濕度에도 관계가 있다.

표 1 생성되는 산화물의 구조

금속, 유관	생성되는 산화물
동	Cu, CuO
철	Fe, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , FeO
니켈	NiO
아연	ZnO
알루미늄	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
니켈동합금	NiO, Cu <sub>2</sub> O
황동	ZnO, Cu <sub>2</sub> O
스테인리스	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
크롬	NiO, Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
베리륨	BeO

예를들면 납뱀에 사용되는 로진(rosin)용제에 대해서 보면 동의 산화물에 대해서는 쉽게 제거되기 때문에 비부식성 용제로 실용되고 있지만 니켈이나 베리륨 등에 대해서는 효과가 작아서 활성 용제로 볼 수 있는 곳에만 이들 재료를 사용하는 정도다.

그림 1은 용제에 관한 상태를 표시한 것으로 반응온도를 나타낸 것인데 반응은 용제에 의한 모재표면의 산화물을 제거하는 구조를 표시하고 있다.

이러한 반응중에는 아래와 같이 용제성분과 모재 또는 뱀납과의 반응에 의해서 금속석출과

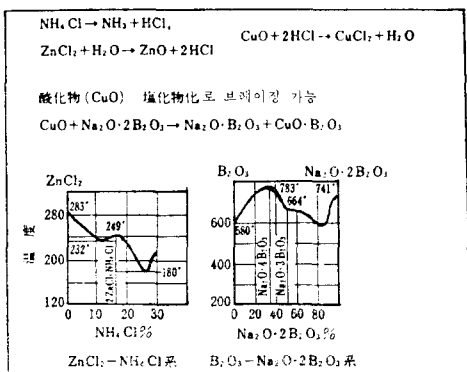
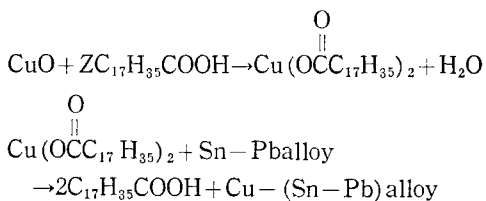
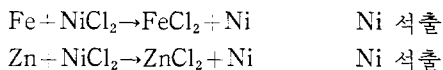


그림 1 용제에 관한 상태도와 그의 반응예

화합물의 생성이 접착성의 향상에 기여하는 경우도 있고 용제의 作用機構에는 복잡한 면이 많이 있다.



(1) 납땜용 용제작용

브레이징(납땜포함)용 용제의 작용에 대해서는 상세하게 설명한 바 있어 여기서는 간단하게 설명을 첨가하기로 한다. 납땜 용제(有機酸, Halogen化 Amine 鹽, 금속염화물 등)의 작용은 용제와 산화동(母材銅)과의 반응에 의해서 생성한 동화합물과 용융납과의 반응 즉

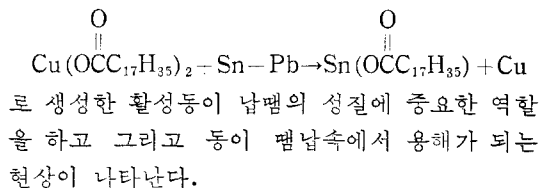


그림 2는 염산아니린(Aniline · C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> · HCl)을 용제에 사용해서 동판 위의 석(錫)이 퍼진 시편의 단면에 대한 線分析결과를 표시하고 있다. 그림의 좌측은 Sn의 표면층이고 우측부는 동판과의 경계면의 확산층이다. 그림에서 보는 바와 같이 Sn중에 표면에서 경계면에 걸쳐

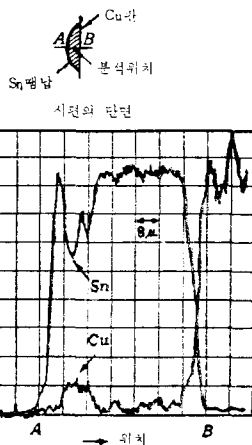


그림 2 C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub> · HCl 용제를 사용해서 Sn이 동판 위에서 퍼진 시편 단면에 대한 선분포 불연속적으로 동이 녹아 있는 것을 알 수가 있다. 이 동은 염산아니린과 모재동(산화동도 포함)이 반응해서 생긴 동화물(CuCl<sub>2</sub>)과 용융 Sn이 반응해서 생긴 동이 용해되었다고 생각된다.

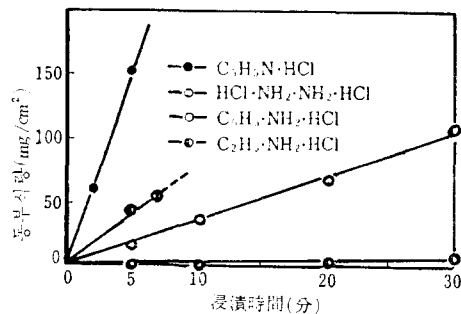


그림 3 각종 아민염산염에 의한 동판의 부식

그림 3은 각종 아민염산염에 의한 동판과의 관계를 250°C에서 반응(부식)을 나타내고 그림 4는 염산아니린에 의한 철, 동, 니켈판 등의 250°C에서의 반응을 나타내고 있다.

이상에서 보는 바와 같이 납땜에 대해서도 땜납 중의 모재성분원소의 용해와 모재의 용제에 의한 부식을 생각할 필요가 있기 때문에 경납땜(hard soldering 銀 brazing)에 있어서는 보다 고온으로 작용이 진행되어야 하므로 이러한 경향은 증가하리라 예상이 된다.

(2) 銀브레이징용 용제작용

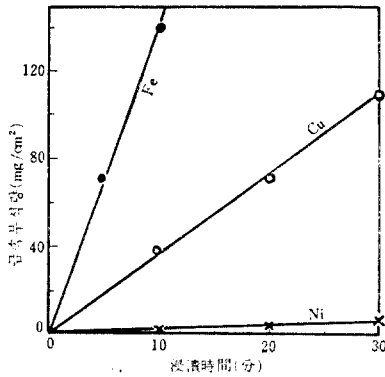


그림 4 염산아니린에 의한 동, 철, 니켈의 부식

납땜용 용제의 작용으로는 납땜 중에 생성되는 동화합물과 용융납과의 반응에 의해서 동이 납땜 과정에서 용해됨을 알게되고 이 현상은 다른 중금속염(NiCl<sub>2</sub> 등)에도 같은 모양으로 적용이 되어 Ni이 납땜 중에 용해됨을 알 수 있다.

경납땜의 대표적인 銀브레이징에도 위의 현상이 그대로 적용이 되어 KCl-LiCl 共晶鹽에 중금속염화물(NiCl<sub>2</sub> 등)을 첨가한 용제를 사용하면은 납(BAg-1)의 동판, 철판 위에서의 퍼짐은 그림 5와 그림 6에서 보는 바와 같이 현저하게 개선이 된다.

NiCl<sub>2</sub>의 경우, 그림 7에서 보는 바와 같이 銀납속에서 Ni이 용해되어 있음을 알 수가 있다.

이 용해는 다음과 같은 식의 반응으로 생각할 수 있다.

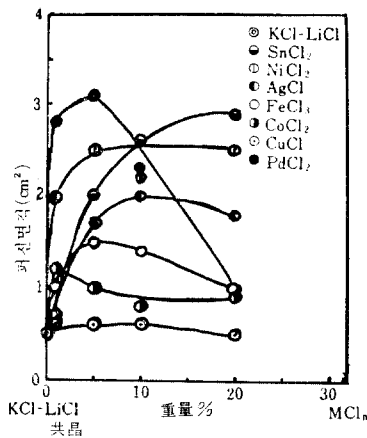


그림 5 BAg-1이 동판 위에 퍼진 각종 금속 염화물의 효과

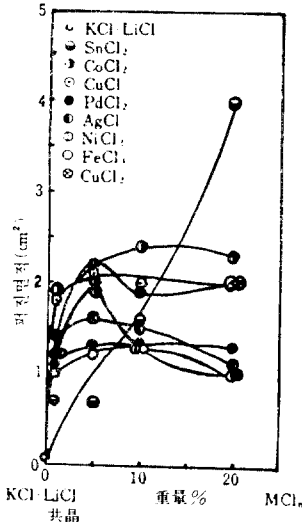


그림 6 BAg-1이 철판 위에 퍼진 각종 금속 염화물의 효과

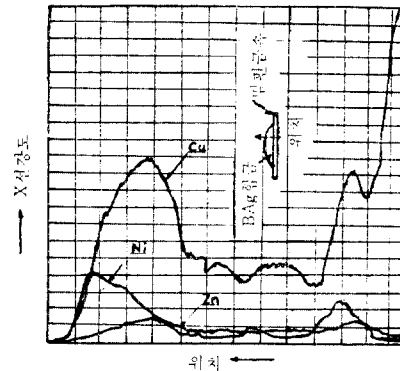


그림 7 NiCl<sub>2</sub>의 경우 동판 위에서의 BAg-1이 퍼진 시편 단면분석

즉  $NiCl_2 - Zn(BAg-1) \rightarrow ZnCl_2 + Ni(BAg-1)$   
 $Zn^{++}$ 의 용제중에서의 용해는 현광 X선 분석에 의해서 확인되고 있다. 또 다른  $CoCl_2$ ,  $FeCl_3$ ,  $PdCl_2$ ,  $AgCl$ 에 대해서도 같은 모양으로 나타나 銀납땜 중에는 Co, Pd 등이 용해되어 있음을 알 수가 있다. 그림 8은  $CoCl_2$ 의 경우를 나타내고 있는데 중금속염이 포함되지 않은 鹽化物系와 弗化物系 용제에 의한 銀납땜의 부식 반응은 염화물에서는  $Zn^{++}$ 의 용해, 불화물에서도  $Zn^{++}$  등의 용해가 이루어지고 있다.

한편 700°C에서 불화물중에서의 전기화학계열은 Na, Zn, Al, Cd, Fe, Co, Ni, Cr의 순으

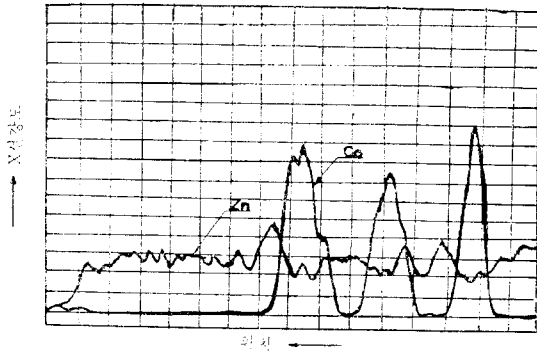


그림 8  $\text{CoCl}_2$ 와 BAg-1의 반응에 의한 금속 뱀납 중의 Co의 용해 상태

로,  $\text{NaCl}-\text{KCl}-\text{SrCl}_2$  중에서의 계열은 Zn, Cd, Pb, Sn, Cu, Co, Ni, Ag의 순으로 되어 있다.

(3) 스테인레스강에 대한 용액작용

스테인레스강판에 대해서는 등판과 철판에서 본 것처럼  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  공정염이나 붕사-붕산염 용제는 銀뱀납에 퍼지지를 않으나 불화물이나 중금속염의 첨가에 의해서 처음으로 용액작용을 일으켜서 銀뱀납에 퍼지게 된다.

스테인레스강의 표면은 불화물에 의해서 부식을 받고 있는 것을 알 수가 있다.  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  공정염과 붕사-붕산염에서는 結晶粒界가 적게 부식 되어 표면은 큰 변화를 일으키지 않고 있다.

그림 9, 10, 11은 중금속염( $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$  등)이 첨가된 용제에 의한 표면상태변화(부식)에 대해서 나타난 사진이다.

그림 9, 10, 11은  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  공정염에다 10wt%  $\text{NiCl}_2$  첨가 혼합용제를 사용했을 경우의 SEM 관찰 결과로, 이때 처리온도는 500, 800

및 900°C이다. 이들에 대한 X線回折 결과는 500°C의 경우  $\text{FeNi}_3$ 과 SUS 304면, 800°C와 900°C의 경우, Ni과  $\text{FeNi}_3$ 이 검출되었다.

또 100wt%  $\text{FeCl}_3$  첨가 혼합용제를 사용해서 800°C에서 스테인레스강의 표면을 피복처리한 SEM 관찰결과를 보면  $\text{FeNi}_3$ 의 성분이 표면에 나타나 표면에서의 Cr이 소실되어 있음을 확인할 수가 있다. 그리고 10wt%  $\text{CoCl}_2$  첨가 혼합용제로 800°C에서 1분간 처리한 스테인레스강판 시편의 단면 관찰결과를 보면 상층은 Co 입자층이고, 중층은 모판의 부식층으로 Co-Fe組成이며 하층은 스테인레스강이 되겠다.

스테인레스강판( $10 \times 10 \times 0.5$  mm)을 10wt%  $\text{CoCl}_2$  첨가 혼합용제(5g) 중에 800°C로 浸漬를 해서 1분, 2분, 3분, 5분 후의 각각의 부식량을 보면  $7 \text{ mg/mm}^2$ ,  $15 \text{ mg/mm}^2$ ,  $22 \text{ mg/mm}^2$ 으로 되어 있는 통계수치를 볼 수가 있다. 여기에서 우리는 강판중의 Cr, Ni 및 Fe는 용융염 중에 용해를 하고 鹽化의 Co이온이 Co입자와 같이 강면에析出한다고 생각이 된다.

이상의 설명에서  $\text{NiCl}_2$ ,  $\text{CoCl}_2$ ,  $\text{FeCl}_3$ 을 용제에 첨가해서 사용했을 경우, 스테인레스강판 표면에 있어서는 Cr은 소실이 되고 Ni, Co 또는  $\text{FeNi}_3$  면으로 되어 있음을 알 수가 있다. 불화물 첨가용제에서는 粒界가 크게 부식이 되며 銀뱀납부의 용제에 의한 변화는 등판과 철판에서 생기는 것과 같은현상이 일어나고 있다.

4. 브레이징용 뱀납(熔加材)

(다음호에 계속)

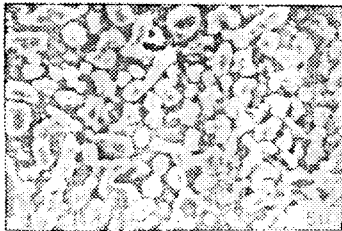


그림 9  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  공정염 -10wt%  $\text{NiCl}_2$  혼합용제에 의해서 500°C로 처리한 SUS 304 강의 표면

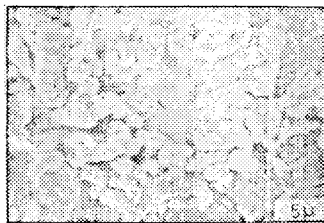


그림 10  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  공정염 -10wt%  $\text{NiCl}_2$  혼합용제에 의해서 800°C로 처리한 SUS 304 강의 표면



그림 11  $\text{KCl}-\text{LiCl}$  공정염 -10wt%  $\text{NiCl}_2$  혼합용제에 의해서 900°C로 처리한 SUS 304 강의 표면