

研究論文

大韓熔接學會誌
 第7卷第3號 1989年9月
 Journal of the Korean
 Welding Society
 Vol. 7, No. 3, Sep., 1989

銅과 스테인레스鋼 brazing 부의 전단 강도에 미치는 Sn, P의 영향 연구

정재필* · 이보영* · 이우천** · 강춘식**

Effect of Sn and P on the Shear Strength of Copper to Stainless Steel Brazed Joint

J.P. Jung*, B.Y. Lee*, W.C. Lee**, C.S.Kang**

Key Words : Brazing(경납땜), Copper(구리), Stainless Steel(스테인레스강), Cu-P-Sn Powder(Cu-P-Sn 분말), Wettability(적습성), Iron Phosphide(인화철), Defect Ratio(결함율), Shear Strength(전단강도)

Abstract

The furnace brazing in a Ar of copper to martensitic stainless steel(13.5Cr) using Cu-(5~8%)P-(0~8%)Sn powders was investigated. Shear strength, wettability, reacted layer, defect ratio at the stainless steel interface was evaluated. As Sn was added to the Cu-P powders, defect ratio and P content at the stainless steel interface decreased. And also as Sn was added, defect form at the stainless steel interface changed from the continuous layer to the discrete type, and shear strength of the brazed joint increased.

I. 서 론

스테인레스강과 동 및 동합금의 brazing에는 일반적으로 BAg계와 BAu계 filler metal의 사용이 추천되어 왔다¹⁾. 그러나, BAg계와 BAu계 filler metal은 가격이 비싸거나 일부는 Cd를 함유하여 독성이 있다는 단점을 가지고 있기 때문에, 이를

대체할 수 있는 재료 개발에 관한 연구가 행해져 왔다. 그중 BCuP계 filler metal을 개선한 것은 값이 싸고 독성이 없다는 장점으로 인해 연구되고 있으나^{2,3)}, 이에 관한 연구보고는 발표된 것이 거의 없었는데, 최근 Mottram 등²⁾이 Cu-P-Sn paste를 사용하여 스테인레스강과 동의 brazing에 관한 연구를 보고한 바 있다. 그러나 진공중 냉각 체, 2중 식기등 점증하는 수요에 비하여 연구보고

* 정희원, 한국기계연구소

** 정희원, 서울대학교

가 매우 적은 편이며, 특히 Cu-P-Sn계 분말에 관해서는 아직 연구보고가 없는 상태이다.

본 연구에서는 Cu-P-Sn계 brazing 분말을 사용하여, 동과 스테인레스강의 brazing에 관한 연구를 시도하였으며, 특히 brazing부의 전단강도에 미치는 Sn과 P의 영향을 연구하는데 목적을 두었다.

2. 실험방법

실험에 사용된 filler metal은 Table 1에 나타낸 바와 같이 Sn을 0~8%, P를 5~8% 범위에서 변화시킨 Cu-P-Sn계 분말로써, 입도는 -60/+200 mesh이고, flux는 스테인레스강과 동 brazing용의 분말상(상표명 CBF 2S-2)을 사용하였다.

스테인레스강 모재는 Ni이 함유되지 않은 Cr계로써 화학조성은 Table 2와 같으며, 동은 상업용 순동을 사용하였다.

Table 1 Chemical composition of filler metals(wt.%)

	P	Sn	Cu
A	7	0	Bal.
B	8	5	Bal.
C	7	6	Bal.
D	6	7	Bal.
E	5	8	Bal.

Table 2 Chemical composition of stainless steel

C	Mn	Ni	Cr	Mo
0.0062	0.32	0.37	13.5	0.031

Filler metal의 wettability 측정시험판은 $50 \times 50 \times 3\text{mm}$ 크기이며, 표면은 사포 #220을 사용하여 한쪽 방향으로 연마한 후, 아세톤으로 깨끗이 세척하고 건조기로 건조시켰다. 건조된 시험판에 Fig. 1과 같이 0.4g의 filler metal을 반구형으로 깔고, 그 위에 0.5g의 flux를 덮었다.

전단시험판은 Fig. 2와 같이 $24 \times 100 \times 3\text{mm}$ 의 크기이며, 접합 예정부는 wettability 시험판과 동일한 방법으로 연마, 세척, 건조시켰다. 건조된 접합 예정부에 filler metal과 flux가 1:1로 premixing된 분말을 깨끗한 물로 쟀어서 고르게 도포하였다. 접합부의 overlap부분은 $15 \times 24\text{mm}$ 이며, 간격은 0.4mm였다.

Wettability 시험과 전단시험판 접합을 위한 가열은 Ar분위기하의 전기로를 사용하였으며, 접합

온도와 시간은 770°C 에서 5분간으로 하였다(Fig. 3 참조). Wettability는 filler metal이 용융되기 전에 모재와 접한 부분의 면적을 S_0 , 용융 응고 후 모재와 접한 부분의 면적을 S 라고 할 때, S/S_0 로 하였다.

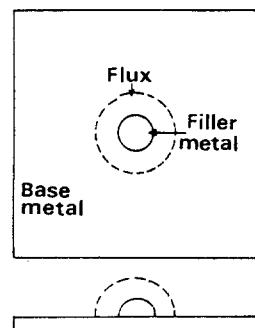


Fig.1 Wettability test specimen

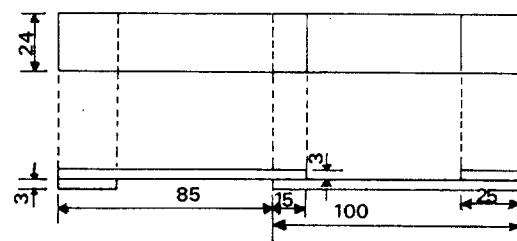


Fig.2 Dimension of shearing test specimen

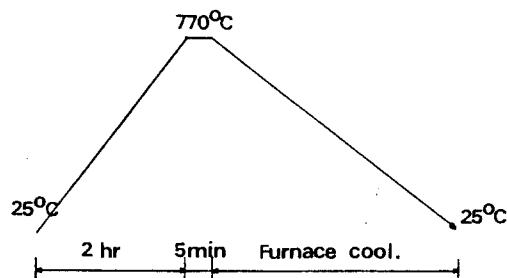


Fig.3 Heating cycle for the brazing and wettability test

3. 실험결과 및 검토

3. 1. 접합부의 전단강도

Filler metal중의 Sn, P함량 변화에 따른 '스테인레스강-동' brazing부의 전단강도 변화를 Fig. 4에 나타내었다. Sn함량을 0%에서 8%까지 증가(P함량은 8%에서 5%까지 감소) 시킴에 따라 전

단강도는 0N/mm^2 에서 42N/mm^2 까지 증가되었다.

Photo. 1은 filler metal 조성 변화에 따른 스테인레스강 접합부의 계면사진을 나타낸 것이다. 0Sn-7P를 사용하여 brazing한 경우, filler metal과 스테인레스강의 접합계면에서 연속적인 검은선 (Photo. 1, a)이 나타났으나, 6Sn-7P의 경우 (Photo. 1, b), 검은선이 불연속적인 형태로 변화하였으며, 8Sn-5P의 경우 (Photo. 1, c), 검은선이

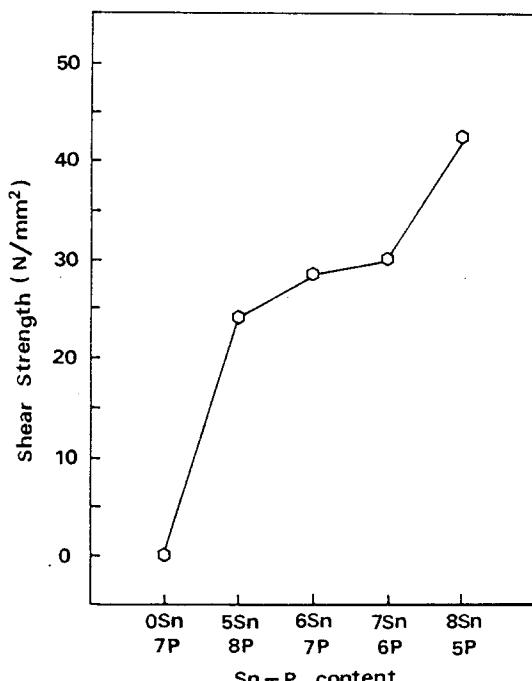


Fig.4 Shear strength of the brazed joint as Sn, P content varied

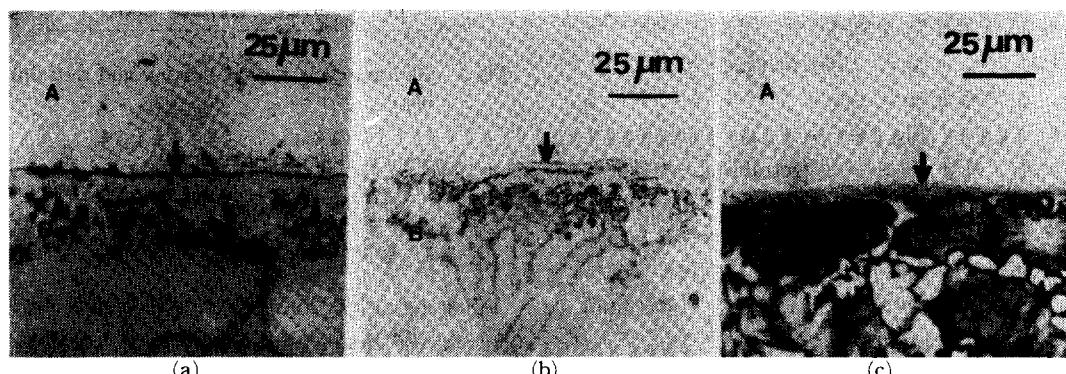


Photo.1 Microsections of the 'Cu-stainless steel' brazed joint as Sn, P content varied
(A : stainless steel, B : filler metal)

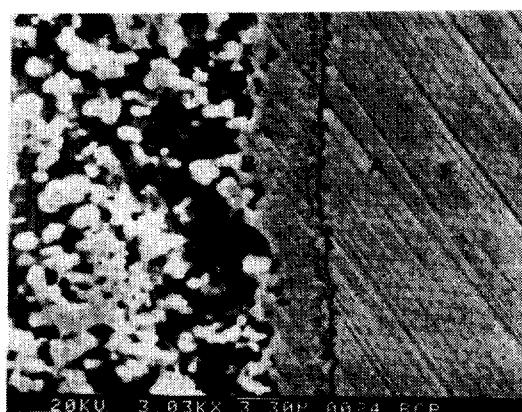


Photo.2 Microsection of the 'Cu-stainless steel' brazed joint when 0Sn-7P filler metal was used
(A : stainless steel, B : reacted layer)

거의 없어졌다. 검은선을 약 3000배로 확대해 보면 Photo. 2와 같이 미세한 균열(폭, 약 $0.5\mu\text{m}$)로 나타난다. 0Sn-7P를 사용한 경우, 계면을 따라 연속적으로 발생한 이러한 미세균열 때문에, 접합부가 불량해서 전단강도가 얻어지지 않은 것으로 판단된다.

계면의 균열결함에 관해서는 3.2.3. 절에 상술하였다.

3.2. 전단강도에 영향을 미치는 인자

Brazing시 접합강도를 결정하는 주된 인자로는 filler metal의 조성, 접합조건 등이 있으며, 부차적 인자로 접합부의 결합과 조직, 접합부 반응층의 화합물, wettability 등이 있다^{5,6)}.

본 연구에서는 일정한 접합조건 하에, filler

metal의 조성에 따른 wettability와, 접합부 반응 층, 접합부 결함과 전단강도와의 관계를 고찰하고자 한다.

3.2.1. Wettability와 전단강도

Fig. 5는 실험에 사용된 filler metal들의 스테인레스강판 상에서의 wettability변화를 나타낸 것이다. Sn함량이 0%~8%로 증가(P함량이 8%에서 5%로 감소)됨에 따라 wettability는 약 2.2에서 1.5까지 감소되었다가 다시 약 2.2까지 증가하였으며, 6Sn-7P에서 약 1.5로 가장 작은 값을 나타내었다.

Fig. 5의 wettability실험 결과는, wettability가 증가하면 접합강도가 증가한다는 연구결과⁶⁾와는 일치하지 않는다. 특히 0Sn-7P의 경우는 전술한 바와 같이, 계면에 존재하는 연속적인 결함 때문에 큰 wettability에도 불구하고 접합이 불량해서 전단강도 값을 구할 수 없었다. 5Sn8P도 6Sn7P에 비해 wettability가 큰데도 불구하고 전단강도 값이 오히려 낮은 것은, 계면의 결함발생이 상대적으로 많았기 때문인 것으로 판단된다(Fig. 9 참조).

이상의 결과들에서, wettability가 filler metal

선택의 조건은 되지만, 반드시 접합강도를 보장하지는 않는 것으로 생각된다.

3.2.2. 반응층과 전단강도

본 실험에서 filler metal과 접합부, 농과 스테인레스강 모재의 양측 계면에서 모두 반응층(reacted layer)이 형성되었다. 그러나 銅측 계면에서는 결함이 발견되지 않았고, 스테인레스강측 계면에서는 결함이 발견되었으므로, 본 절에서는 스테인레스강 모재측 계면에 형성된 반응층에 관해서만 고찰한다.

Fig. 6은 filler metal의 Sn, P함량에 따른 스테인레스강 계면의 반응층 두께 변화를 나타낸 것이고, Fig. 7은 반응층 두께 변화와 접합부 전단강도와의 관계를 나타낸 것이다.

Sn함량이 0%에서 8%까지 증가(P함량은 8%에서 5%까지 감소)됨에 따라 반응층의 두께가 80μm에서 10μm까지 감소하며(Fig. 6), 반응층의 두께가 80μm에서 10μm까지 감소됨에 따라, 전단강도는 0N/mm²서 42N/mm²지 증가되었음을 알 수 있다(Fig. 7). 그러나 일반적으로 반응층의 두께가 전단강도에 미치는 영향은 접합조건과 반응

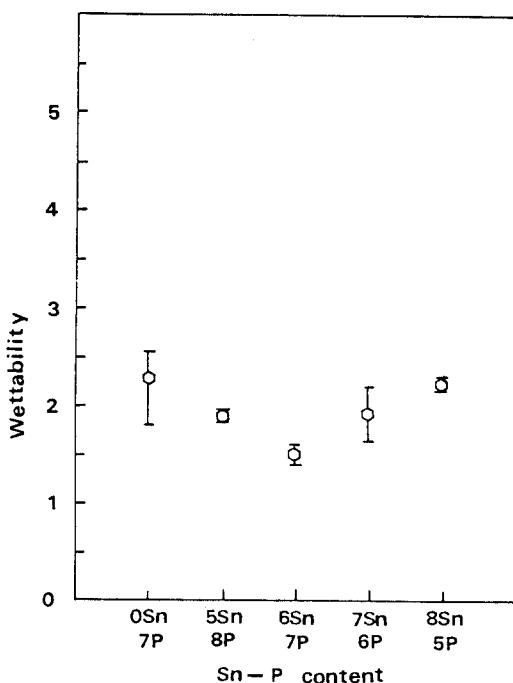


Fig.5 Wettability of filler metals on the stainless steel as Sn, P content varied

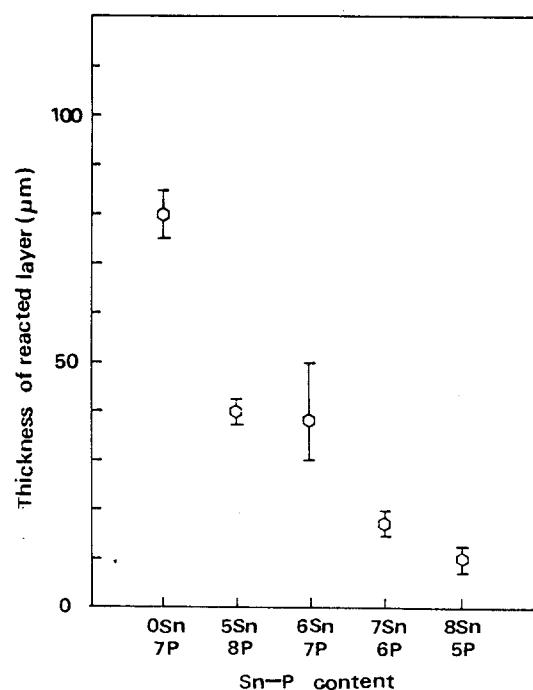


Fig.6 Thickness of reacted layer between filler metal and stainless steel as Sn, P content varied

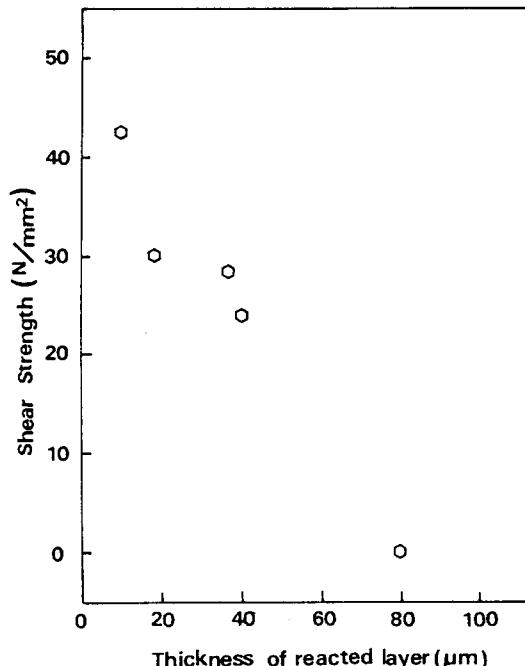


Fig. 7 Relations between thickness of reacted layer and shear strength of brazed joint

층의 화학성분 및 종류에 따라 달라지는 것으로 알려져 있다^{7,8)}.

Fig. 8은 반응층과 스테인레스강 모재 사이의 접합 계면중 결함이 없는 부분(0Sn-7P는 결함이 존재하는 부분)에서의 Fe, P, Cu, Sn함량 변화를 나타낸 것이다. Filler metal에 Sn함량을 0%에서 8%까지 증가시킴에 따라 계면에서의 Fe함량은 60%에서 약 20%까지, P함량은 20%에서 약 10%까지 감소하였으며, Cu함량은 약 2%에서 55%까지, Sn함량은 0%에서 약 6%까지 증가하였다. Fig. 4와 Fig. 8을 비교해 보면, 계면의 Fe, P함량 감소와 Cu, Sn함량 증가에 따라 전단강도가 증가하였음을 알 수 있다.

계면에 함유된 Fe와 P는 Fe-P화합물을 생성시키며^{2,4)} Fe-P화합물은 brazing접합부의 강도를 저하시키는 것으로 알려져 있다^{2,4)}. Fig. 8에서 Sn 함량이 증가된 경우, 계면에서의 Fe와 P함량이 감소되었는데, 이것은 계면에서의 Fe-P화합물의 생성량 감소와 접합부 전단강도 증대에 영향을 미친 것으로 판단된다.

계면에서의 Cu함량 증가에 의한 전단강도 증가는 3.2.3. 절에서 상술하였다.

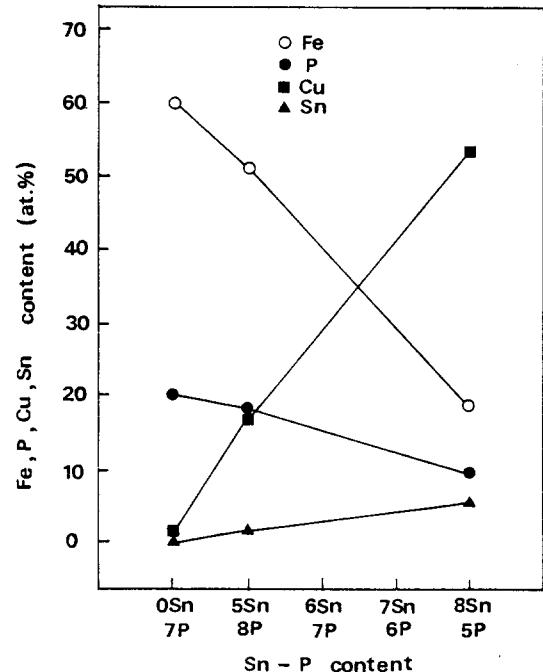


Fig. 8 Fe, P, Cu, and Sn content change at the interface of stainless steel as Sn, P content varied

3.2.3. 계면의 결합과 전단강도

계면에서 관찰된 결합은 Photo. 2에서 보듯이 미세한 균열로 나타났다. 계면결합 부위의 화학성분을 EPMA로 점 분석한 결과, 0Sn-7P filler metal을 사용한 경우 58.8%Fe, 20%P, 20.2%Cr, 1%Cu로 나타났는데, Fe와 P함량이 각각 58.8%, 20%로 전 조성의 약 80%를 차지하고 있다. 이와 같이 다량 함유된 Fe와 P가 접합 계면의 결함생성에 큰 영향을 미친 것으로 보인다. Fe-P화합물에 의한 계면결합에 관해서는 Boughton 등⁴⁾이 보고한 바 있는데, 그에 의하면, Cu-P계 filler metal로 금속을 brazing하면, 계면에 Fe_2P 화합물이 생성되며, 이 화합물은 금속과의 비부피(specific volume)차이로 내부응력을 유발하여, brazing접합부는 강의 표면으로부터 분리된다고 하였다. 접합계면에서의 균열발생에 의해 접합부가 강의 표면으로부터 분리된 것이 본 실험에서도 0Sn-7P를 사용한 경우에 명확히 관찰되었다(Photo. 2참조).

Fig. 9는 filler metal의 Sn, P함량 변화시 스테인레스강과 반응층 사이의 계면에 나타나는 결합

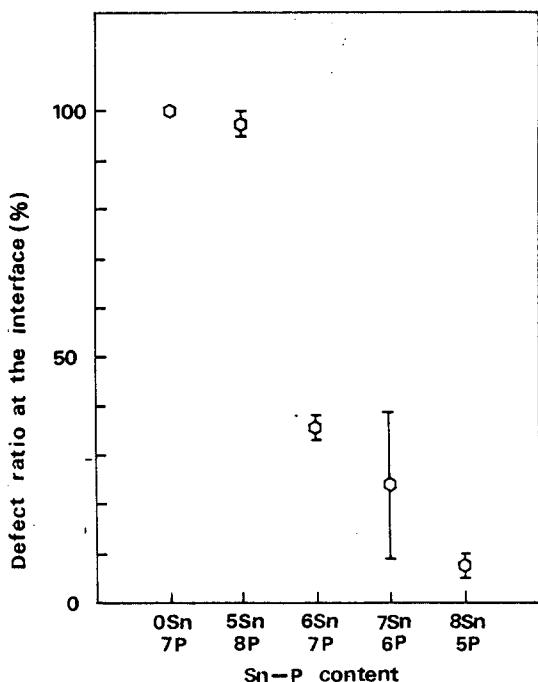


Fig.9 Defect ratio at the stainless steel interface as Sn, P content varied

생성비율(결합생성길이/총계면길이)을 나타낸것인데, Sn함량을 0%에서 8%까지 증가(P함량은 8%에서 5%까지 감소)시킴에 따라 결합의 생성비율이 100%에서 10% 이하까지 감소되었다. Photo. 1은 계면의 결합 생성도를 보인 것인데, 0Sn-7P의 경우 계면을 따라 결합이 연속적으로 발생하였으나, 6Sn-7P의 경우 결합이 불연속적으로 변화하며, 8Sn-5P의 경우 계면의 결함이 거의 없어졌다.

Fig. 10은 계면의 결합율과 전단강도와의 관계를 나타낸 것인데, 결합율이 약 10%에서 100%까지 증가됨에 따라 전단강도는 42N/mm^2 에서 0N/mm^2 까지 감소되었다. 결합율을 증가에 따른 전단강도 감소는 Photo. 3에서 보듯이, 접합시편의 파단이 거의 계면 결합부를 따라 일어나기 때문인 것으로 판단된다.

Photo. 4는 0Sn-7P를 filler metal로 사용한 경우, 스테인레스강 계면부의 결합 주위를 EPMA를 사용하여 선분석한 결과이다. Fe와 P함량, Cr과 C함량이 결합주위에서 높고, Cu함량은 결합주위에서 낮게 나타났다.

결합주위에서 Fe와 P함량이 높은 것으로부터,

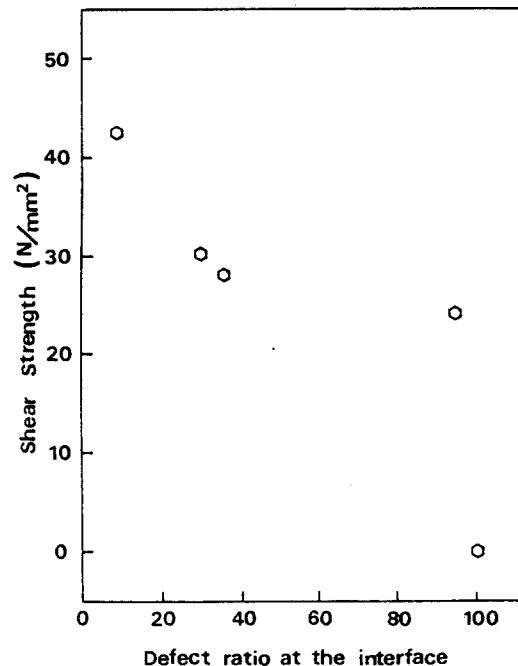


Fig.10 Relations bewteen shear strength and defect ratio of the stainless steel interface



Photo.3 Fracture occurred along to the defected line
(A : stainless steel, B : reacted layer)

결합주위에서 Fe-P화합물의 생성이 타부위보다 많을 것으로 예측되며, 이것이 결합 생성에 영향을 준 것으로 보인다.

Fig. 11은 0Sn-7P와 7Sn-6P filler metal을 사용한 경우, 계면 부근에서, 거리에 따라 Fe, P함량 분포를 EPMA를 사용하여 점 분석한 결과이다. 분석결과 0Sn-7P, 7Sn-6P의 경우 모두 Fe함량은 스테인레스강 모재내 $5\mu\text{m}$ 이내의 거리에서 약 80% 정도였다. 접합계면에서의 Fe함량은 0Sn-7

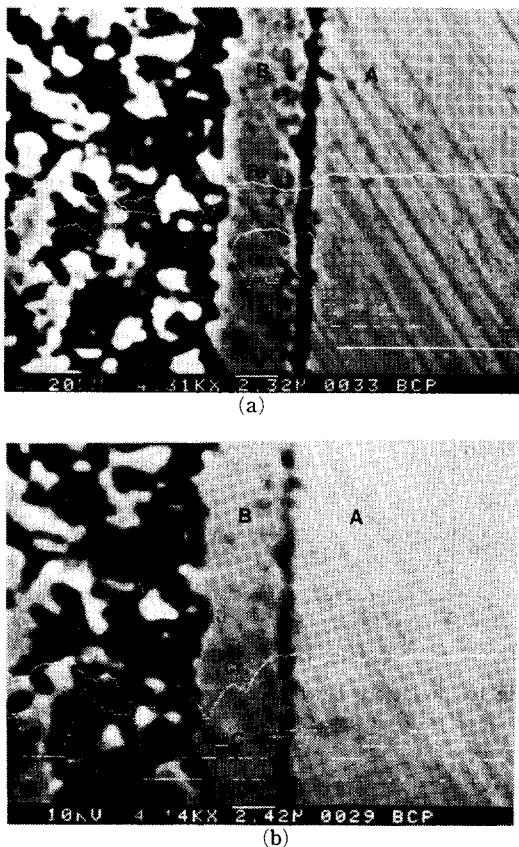


Photo.4 EPMA analysis around the defected line(black line) when 0Sn-7P filler metal was used(A : stainless steel, B:reacted layer)

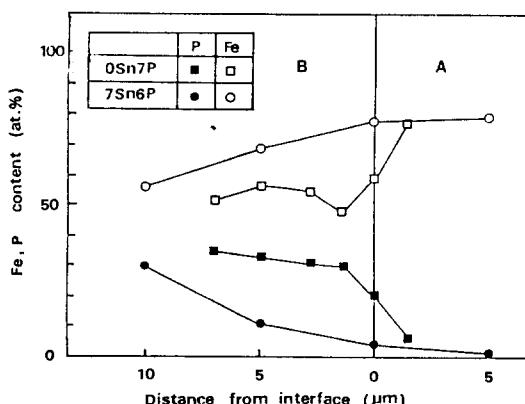


Fig.11 Distribution of Fe and P content near the stainless steel interface
(A : stainless steel, B : reacted layer)

P, 7Sn-6P의 경우 각각 약 77%, 60%이며, 반응층 쪽으로 갈수록 점차 Fe함량은 감소되어, 계면에서 $5\mu\text{m}$ 거리에서 Fe함량은 0Sn-7P, 7Sn-6P의 경우, 각각 68%와 55%로 감소하였다. 또 P 함량은, 0Sn-7P의 경우, 계면으로부터 반응층 쪽으로 약 $7\mu\text{m}$ 거리에서 32%, 7Sn-6P의 경우, 약 $10\mu\text{m}$ 거리에서 30%로 거의 비슷하였다. 그러나 반응층에서 계면쪽으로 접근할수록 P함량은 점차 감소되었는데, 7Sn-6P인 경우의 P함량 감소 정도가 더욱 큰 것으로 나타났다. 계면에서의 P함량은 0Sn-7P의 경우가 약 20%, 7Sn-6P의 경우가 약 5%로 나타났으며, 스테인레스강 모재 내에서는 $5\mu\text{m}$ 거리 이내에서, 두 filler metal의 경우 모두 약 5% 이하로 감소되었다.

이상에서 brazing시에 Fe는 스테인레스강으로부터 액상의 filler metal쪽으로, P는 액상의 filler metal로부터 스테인레스강 쪽으로 확산해간 것을 알 수 있다. 또 Fig.11의 P함량 분포로부터 7Sn-6P의 경우가 0Sn-7P의 경우에 비해, P가 계면으로 이동하는 것이 억제되는 것으로 보이며, 그 원인은 두 filler metal로 조성차에서 볼때, Sn의 영향에 의한 것으로 판단된다.

0Sn-7P와 7Sn-6P의 경우에 대해 계면에서의 P 함량을 조사해 보면, 7Sn-6P의 경우가 약 5%로, 0Sn-7P의 약 20%에 비해 1/4정도인 것을 알 수 있는데, 이 결과로부터 7Sn-6P의 경우가 0Sn-7P에 비해 Fe-P화합물과 결합의 생성이 감소될 것으로 예전된다. 이에 대해서는 Fig.9를 참고하면 결합의 생성비율이 7Sn-6P의 경우가 약 25%로, 0Sn-7P인 경우의 100%에 비해 1/4로 감소된 것으로 부터 확인될 수 있었다.

Photo.4의 결과로부터, 계면결합 주위에서의 Cr과 C함량 증가에 의해, 취성을 가진 크롬탄화물이 생성될 수 있을 것으로 예견되나, 스테인레스강 모재중의 C함량이 0.006%로 극히 적기 때문에, 크롬탄화물이 생성되어도 그 영향은 Fe-P화합물에 비해 상대적으로 적을 것으로 사료된다.

계면의 결합과 관련하여 고려해야 할 또 다른 사항은 계면 주위에서의 Cu함량이다. 계면에서의 Cu함량은 Fig.8에서도 나타낸 바와 같이, filler metal 중의 Sn함량증가(P함량감소)에 따라 증가하였으며, 이에 따라 계면의 결합생성을은 감소하였다(Fig.9참조).

Photo. 5는 8Sn-5P를 사용한 경우의 스테인레스강 계면주위 사진으로, 검게 보이는 1, 3, 4 부분은 주로 Fe-P화합물(평균화학조성: 50%Fe 33.7%P 14.7%Cr 1.5%Cu 0.1%Sn)이며, 회색 보이는 2, 5 부분은 주로 Cu합금(평균화학조성: 54%Cu 18.1%Fe 12.4%P 9.8%Cr 5.8%Sn)인데, island狀의 Fe-P화합물들 사이에 Cu합금이 생성되었음을 알 수 있다. Photo. 4와 5를 비교해 보면, Photo. 4에서는 연속적인 계면 결합이 발생하였으나, Photo. 5에서는 Cu함량 증가와 더불어 계면결합이 거의 나타나지 않은 것을 알 수 있다. 따라서 계면부의 Cu함량 증가도 계면결합 감소에 큰 영향을 미치는 것으로 판단된다.

이상의 결과들에서, Sn을 Cu-P계 filler metal에 첨가하면, 스테인레스강 계면에서 P함량이 감소되어 Fe-P화합물의 생성이 억제되고, Cu함량은 증가되어 계면결합이 감소되며, 이에 따라 전단강도는 증가되는 것으로 판단된다.

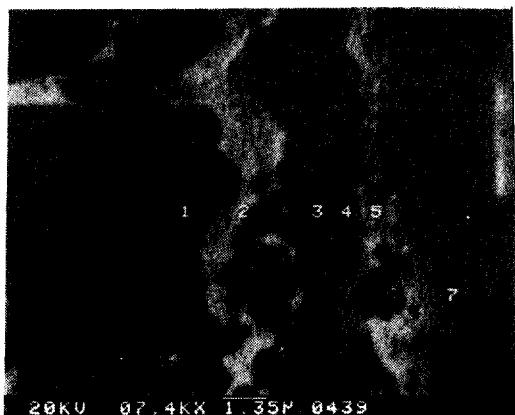


Photo.5 Microsection of the stainless steel interface when 8Sn-5P filler metal was used
(A : stainless steel, B : reacted layer)

4. 결 론

1. Cu-P계 filler metal에 Sn을 첨가함으로써, 계면의 결합 생성이 감소되었다.

2. 5~8%P, 0~8%Sn함량 범위에서, Cu-P-Sn 분말중의 Sn함량증가와 P함량 감소에 따라 'Cu-스텐레스강'접합부의 전단강도가 증가하였다.

3. Cu-P-Sn계 분말을 사용하여 Cu와 Cr계 스테인레스강을 brazing할 수 있었다.

후 기

본 연구는 과학기술처와 아주화금공업사의 지원에 의해 한국기계연구소에서 수행한 연구결과 중의 일부입니다.

참고문헌

- 1) AWS: Brazing Manual, 1976, p.24.
- 2) R.D. Mottram et al.: Brazing copper to mild and stainless steels using Cu-P-Sn pastes, Weld. Journal, Vol. 65, No. 4, (1986), pp. 43~46.
- 3) 柏木：最近の銀ろう，田中貴金属技術資料，(1983).
- 4) J.D. Boughton et al.: Embrittling effects of trace quantities of aluminum and phosphorous on joints brazed in steel, Weld. and Metal, Fab., Vol.38, No.8, (1970), pp. 335~339.
- 5) G.M.A. Blanc et al.: Brazing filler metals and alloys, Source book on brazing and brazing technology, ASM, (1980), pp. 138~150.
- 6) 石井義：ろう付，日本溶接學會誌，第37卷，第7號，(1968)，pp. 4~13.
- 7) 河野義：超硬合金と工具鋼の擴散接合，日本溶接學論文集，第3卷，第1號，(1985)，pp. 104~109.
- 8) 河野義：Al インサトによる Ti-6Al-4V合金の擴散接合，日本溶接學論文集，第3卷，第1號，(1985)，pp. 145~151.