

Furnace Copper Brazing에 미치는 분위기의 영향

Effect of Atmosphere on Furnace Copper Brazing

권 증 원

한국열처리

1. 서 론

Furnace brazing은 다른 brazing process에 비해 대량 생산이 가능하며, 로내 온도 조절이 비교적 정확하고 사용할 수 있는 분위기가 다양한 장점을 갖고 있다. 이 경우 조립품의 부품들을 접합시키는 데 사용되는 filler metal로는 여러가지 brazing alloy가 쓰이고 있다. 그 중에서 순동이나 동계 합금이 강재를 brazing하는데 가장 많이 쓰인다. 그 이유로는 다른 filler metal에 비해 값이 저렴하고 접합부의 전단 강도가 높기 때문이다. 그리고 Furnace copper brazing은 환원성 분위기에서 작업이 이루어지는데 이 때에는 flux를 같이 사용할 필요가 없다.

현재 현장에서 brazing 작업을 하는데 있어서 접합부의 성질에 영향을 미치는 요인이 많아서 접합이 양호하지 않을 때 그 중 어떤 요인들이 복합적으로 또는 단독으로 작용하였는지 판단하기 어려울 때가 많다. 우선 가장 큰 요인들을 꼽으면 틈새의 크기, 접합부의 표면 상태, 그리고 로내 분위기를 들 수 있다. 이 요인들을 잘 관리한다면 그 외에 발생하는 문제점들은 각 작업장 상태와 사전 준비 작업등 각 brazing로의 특성에 따라 개별적으로 분석 해결해야 한다. 본고에서는 brazing process에 큰 영향을 미치는 로내 분위기의 환원성에 대해 고찰해 보고자 한다.

2. Wettability

우선 Filler metal의 중요한 물리적 성질인 wettability에 대해 알아보자. Filler metal에는 여러가지 종류가 있는데 반드시 구비해야 할 성질로는 다음 두가지가 있다.

- 1) 조립품(basic material)보다 용점이 낮은 것.
- 2) 조립품(basic material)을 wet할 것.

따라서 basic material보다 용점이 낮다고 filler metal로 다 쓰일 수 있는 것이 아니고 두번째 조건인 wetting이 잘 일어날 수 있어야 한다. wetting은 brazing작업 온도에서 filler metal의 원소가 basic material과 자발적으로 합금을 형성하면서 일어난다. 여기서 접착제를 사용한 일반적인 '접착'과는 중요한 차이점을 발견할 수 있다. 접착제는 접착후에 표면으로부터 100% 분리 회수가 가능하지만, filler metal은 wetting할 때 basic material과 합금을 형성하기 때문에 다시 완전히 회수하는 것이 불가능하다. 이것은 soldering을 할 때도 마찬가지이다. 이와같이 brazing이나 soldering 작업을 할 때 생기는 wetting 현상은 비가역적(irreversible)이라고 부를 수 있다.

그러면 wetting procedure를 표면장력의 개념을 이용해서 살펴보자. 그림 1에는 고체의 표면에 떨어뜨린 한 방울의 액체가 있다. 이때 고체, 액체, 기체가 공존하

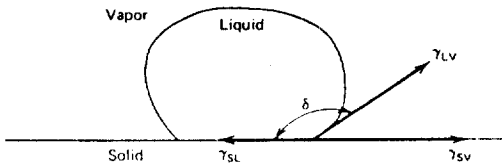


그림 1. 고체 표면위에 있는 액체 방울의 형상을 결정하는 표면장력 force balance.

는 삼중점(triple point)에는 force balance가 생기는데 이 force balance에 의해 액체방울의 모양이 정해지고, 또 이에 의해 액체 방울의 wettability를 알 수 있다. 이 표면장력의 balance는 다음 식으로 표시된다.

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_{lv} \cos \delta \dots \dots \dots (1)$$

여기서, γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 는 각각 고체-기체, 고체-액체, 액체-기체 계면의 표면장력이다. 이 식에서 명백히 알 수 있듯이 액체 방울이 고체 표면에 얼마나 멀리 퍼질 수 있는냐는 이 세 가지 표면장력의 상대적 크기에 따라 결정된다. γ_{sl} 과 γ_{lv} 가 작을수록 액체 방울이 크게 퍼진다는 것은 그림 1에서 쉽게 알 수 있다.

Copper brazing시 분위기가 용융된 동의 철강 표면에 대한 wettability에 큰 영향을 미치는 것은 잘 알려져 왔다. 그러면 분위기의 환원성의 정도가 어떻게 용융동의 wettability에 영향을 미치는 가를 알아보자.

3. 환원성 분위기의 종류와 특성

Furnace copper brazing의 또 하나의 특징은 일반적으로 flux를 사용하지 않는다는 것이다. 이것은 로내 보호성 분위기가 flux의 역할을 대신하는 효과를 갖고 있기 때문이다. 따라서 고온에서 Flux로부터 발생하는 가스로 인해 로내의 heating element와 기타 부품이 침식되는 것을 피할 수 있다.

일반적으로 brazing에 사용되는 flux의 역할은 제품의 표면상태를 깨끗하게 하여 filler metal이 잘 wetting되도록 하는데 있다. 로내의 보호성 분위기도 이와 비슷한 fluxing effect를 갖고 있는데 다음 두 가지를 들 수 있다.

- 1) 표면 산화물의 형성을 막는다.
- 2) 표면에 이미 존재하는 산화물을 환원시킨다.

그러므로, 이와같은 효과때문에 잘 선택된 분위기를 사

용하면 flux를 사용할 필요가 없다. 일반적으로 furnace copper brazing에 많이 쓰이는 보호성 분위기의 종류로는 다음과 같은 것들이 있다.

- 1) 발열형 가스
- 2) 흡열형 가스
- 3) 질소-base
- 4) Vacuum(진공)
- 5) 강환원성 가스
 - 정화, 건조된 수소
 - 분해된 암모니아

이들 여러가지 분위기는 침탄, 진공, 무산화 열처리등 여러가지 열처리에서 쓰이고 있으므로 보고에서는 개개의 분위기에 대한 설명은 생략하고 대신에 brazing에 있어서 이들 분위기의 차이를 하나의 변수, 즉 환원성의 강약을 가지고만 설명하도록 하겠다.

이들 다양한 분위기의 환원성의 강약이 어떻게 furnace copper brazing을 할 때 영향을 미치는지 살펴보기로 하자. 앞에서 언급한 표면장력 γ_{sl} 은 분위기의 환원성에 직접적으로 영향을 받는데 이것을 이론적으로 살펴보기로 한다.

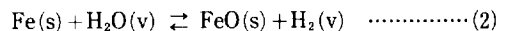
4. Filler metal의 wettability에 미치는 분위기의 영향

앞에서 나온 그림 1을 다시 살펴보자. 그림 1에서 세 가지 표면장력 γ_{sv} , γ_{sl} , γ_{lv} 에 대해 살펴보았다. 분위기의 환원성에 크게 영향을 받는 것은 γ_{sl} 이다. 표면장력 γ_{sl} 은 다음 두 가지 효과에 의하여 영향을 받는다.

- 1) 표면에 철이나 합금 원소의 산화물이 생성되면 γ_{sl} 은 증가한다.
- 2) 비록 산화물이 생성되지 않을 정도로 강한 환원성 분위기하에서도 미량의 탄소가 고체 표면에 흡착(adsorb)된다. 이 흡착된 표면의 탄소농도가 높아지면 γ_{sl} 도 따라서 증가한다.

그러면 이 두 가지 효과에 대해서 열역학적으로 고찰해 보자.

저합금강의 열처리시 철의 산화반응은 다음과 같이 표시된다.



$$\Delta G^\circ = -RT \ln K \dots \dots \dots (3)$$

$$K = \exp \left(-\frac{\Delta G^\circ}{RT} \right) = \frac{\rho_{\text{H}_2}}{\rho_{\text{H}_2\text{O}}} \dots \dots \dots (4)$$

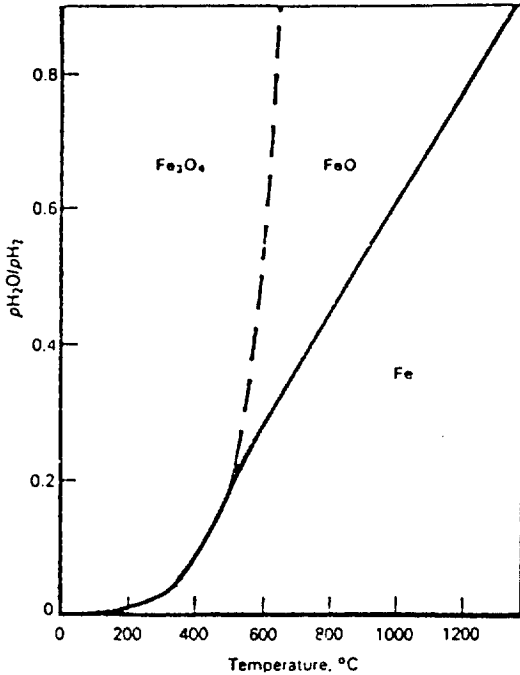


그림 2. 수증기와 수소를 함유하고 있는 분위기 중에서 Fe의 산화/환원에 필요한 임계 ρ_{H_2O}/ρ_{H_2} 값과 온도사이의 관계 (T.S.Bannos).

그러므로,

$$\rho_{H_2O}/\rho_{H_2} = f(T) \dots\dots\dots (5)$$

식 (5)는 Fe와 FeO가 평형상태로 공존하는 임계 ρ_{H_2O}/ρ_{H_2} 값이 온도의 함수임을 나타낸다. 그림 2는 이 관계를 보여준다. 이 그림에서 볼 수 있듯이 copper brazing의 통상 작업온도인 약 1100°C 부근에서는 ρ_{H_2O}/ρ_{H_2} 가 약 0.7이상일 때 FeO가 Fe보다 열역학적으로 안정하여 산화반응이 일어난다. 따라서 강재를 brazing하려면 이보다 훨씬 낮은 ρ_{H_2O}/ρ_{H_2} 값을 갖는 분위기 중에서 작업을 해야 한다.

지금까지는 분위기의 환원성을 나타내는 변수로 ρ_{H_2O}/ρ_{H_2} 값을 사용했는데 분위기가 피처리물과 평형상태에 있다고 가정한다면 이외에도 ρ_{O_2} , ρ_{CO_2}/ρ_{CO} , 노점 (dew point) 등의 변수를 대신 사용할 수 있다. 왜냐하면 평형상태에서 이 변수들은 독립변수가 아니고 여러 개의 연립방정식으로 서로에게 의존하는 변수들이기 때문이다. 그러므로 각 로와 사용하는 분위기에 따라 조절하기 편한 변수를 택해서 환원성을 조절하는데 사용

하는 것이 보통이다. 예를 들자면, 노점을 제어할 경우 노점계등을 사용하여 분위기의 노점을 측정해서 환원성을 제어한다. ρ_{CO_2}/ρ_{CO} 를 제어하고자 할 때에는 CO_2 적외선 분석기를 사용하여 CO_2 값을 측정하여 ρ_{CO_2}/ρ_{CO} 값을 제어하여 환원성을 조절한다. 최근에 널리 보급되어 있는 O_2 Sensor의 경우에는 로내의 평형산소 분압을 직접 측정하여 분위기의 환원성을 제어한다.

앞에서 언급했듯이 filler metal의 wetting이 잘 일어나려면 환원성이 충분히 강해서 Fe가 FeO보다 열역학적으로 안정한 분위기하에서 brazing작업이 이루어져야 한다. 저합금탄소강의 경우 흡열형 가스는 wetting이 잘 일어나게 하며 강재의 표면을 깨끗하게 유지한다. 그러나, 발열형 가스는 노점을 조절하여 사용하는 것이 안전하다. 이 경우 보통냉동기나 건조탑을 이용하여 노점을 떨어뜨린다.

흡열형이나 발열형 변성가스를 쓰는 경우 강재 표면의 침탄이나 탈탄현상을 막기 위해 분위기의 탄소 포텐셜을 조절해야 한다. 그러나 질소-base 분위기를 사용하면 이러한 염려가 없고 더 다양한 강종의 조립품을 brazing하는데 쓸 수 있다. 이 경우 탄소강뿐만 아니라 저합금강의 brazing도 할 수 있다.

산화되기 쉬운 합금 원소를 함유하고 있는 고합금강의 경우에는 앞에서 언급한 분위기들보다 환원성이 강한 분위기나 진공하에서 작업을 하는 것이 바람직하다. Cr, Mn, Ti, V, Al, Si 등의 합금원소는 철에 비해 산화성이 강하여 환원성이 아주 강하지 않으면 열역학적으로 안정한 표면산화물을 석출한다. 이 산화물들은 앞에서 얘기했듯이 표면장력 γ_{SL} 을 증가시켜 wettability

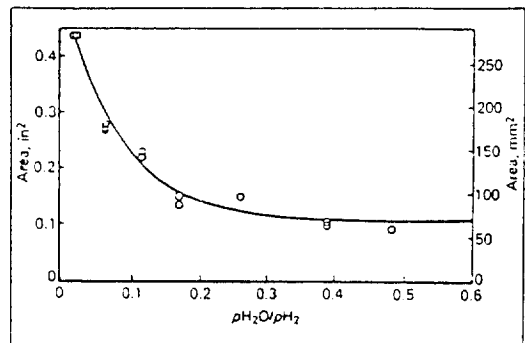


그림 3. 용융동이 퍼진 면적과 ρ_{H_2O}/ρ_{H_2} 사이의 관계. ($N_2-1.7\%H_2$ 분위기, T.S. Bannos).

를 떨어뜨린다. 이것을 방지하기 위한 해결책으로는 첫째로 진공이나, 분해 암모니아와 건조, 정화된 수소분위기와 같은 환원성이 강한 분위기들을 사용하여야 한다. 두번째 해결책으로는 flux를 사용하여 표면의 산화물을 환원시키는 것이다. 세번째 방법은 Ni이나 Cu등을 도금하여 산화를 막고 wetting을 향상시키는 것이다.

그러면 이제까지 이론적으로 살펴본 wettability에 미치는 분위기의 환원성의 영향에 대해 기존의 한 연구 결과를 가지고 살펴보자.

Bannos는 여러가지 H₂/N₂ 분위기들을 사용하여 저탄소강의 plate위에서 용융된 동이 얼마나 넓게 퍼지는가를 측정한 spreading test를 실시하였다. 로내 hot zone의 온도는 1120°C였고 실험에 쓰인 동의 양은 0.134~0.141g이었다. 그림 3은 동이 녹아서 퍼진 면적과 ρ_{H_2O}/ρ_{H_2} 사이의 관계를 보여준다. 이 실험결과에서 알 수 있듯이 동의 평균 면적은 H₂O의 양이 증가함에 따라 감소한다. 이것은 그림 3의 곡선을 나타내는 다음 실험식으로 표시된다.

$$A = 0.1036 + 0.4039e^{-12.07(\rho_{H_2O}/\rho_{H_2})} \dots \dots \dots (6)$$

이 실험식은 분위기의 환원성이 직접적으로 filler metal의 wetting에 영향을 주는 것을 입증한다. 앞서 언급했듯이 환원성이 약하면 표면에 산화물이 생기거나 흡착된(adsorbed) 산소의 양이 증가하여 표면장력, γ_{SL} 을 증가시켜 용융동이 잘 흐르지 못하게 한다. 따라서 실험결과는 이론적인 예측에 잘 부합됨을 알 수 있다.

그러면 분위기의 환원성의 정도에 따른 표면장력의 크기가 실제 brazing 작업에 있어서 접합부에 미치는 영향에 대해서 살펴보자. 표면장력이 약해지면 접합부의 모세관현상이 잘 일어나서 Cu filler metal이 접합부

로 쉽게 빨려들어가서 양호한 결과를 얻을 수 있다. 그러나, 환원성이 약해져서 표면장력이 증가하는 경우 모세관 장력이 약해서 접합부에 동공(void)이 생기고 상당량의 Cu가 접합부 밖에 잔류하게 된다. 따라서 환원성이 약하면 양호한 접합부를 얻을 수 없고 Cu filler metal의 소모량이 많아지게 된다.

5. 결 론

분위기의 환원성이 어떻게 furnace copper brazing에 영향을 미치는지 이론적으로 그리고 기존의 실험결과를 토대로 고찰해 보았다. 액체 filler metal과 basic material 사이의 표면장력 γ_{SL} 은 표면 산화물의 유무와 흡착된(adsorbed) 산소농도의 크기에 따라 결정되며, γ_{SL} 이 작을수록 wetting이 잘 일어나서 양호한 brazing 접합부를 얻을 수 있다. 결론적으로 말하자면, 분위기의 환원성을 되도록 강하게 한다면 표면 산화물을 제거하고 흡착산소농도를 떨어뜨려 γ_{SL} 을 낮춤으로써 만족스러운 brazing 작업을 할 수 있다.

6. 참고문헌

1. T.S. Bannos : Heat Treatment of Metals, 1984, vol. 2, pp.35~40.
2. Metals Handbook, "Welding and Brazing" vol. 6 pp.593~618.
3. Josef Kinzel : "Lecture of Brazing and Soldering Process", Degussa, Federal Republic of Germany.