

## Ti합금과 스텐레스강 이종금속 브레이징에서 Ni도금 효과

### The Effect of Ni plating on the Brazing of Ti Alloy and Stainless Steel Dissimilar Metal Joints

권상철, 김경환, 김성호, 김용완, 김종인

한국원자력연구소  
대전광역시 유성구 덕진동 150

#### 요 약

일체형원자로의 증기발생기에는 Ti합금을 전열관으로 사용함으로 인하여 Ti합금과 스텐레스강간의 브레이징 접합을 필요로 하고 있다. Ti합금과 스텐레스강의 브레이징은 접합계면에서 Ti과 Fe의 금속간화합물을 생성시켜 접합강도를 저하시킨다. 이러한 취성의 금속간화합물의 생성을 방지하기 위하여 스텐레스강의 접합표면에 Ni을 도금처리를 하였다. 도금처리한 시료와 도금처리하지 않은 시료의 접합강도와 접합계면에서의 생성층을 비교하여 보았다. 그 결과 도금하지 않은 시료의 최고접합강도는 311 MPa인 반면에 도금한 시료의 최고강도는 337 MPa이었다. Ni도금을 하지 않은 시료에서는 스텐레스강의 표면에 Ti-Fe의 금속간화합물층이 생성되었으나 도금한 시료에서는 생성되지 않았다.

#### Abstract

The use of Ti alloy as the heat transfer tubes results in brazing of Ti alloy/stainless steel dissimilar joint for the steam generator of System Integrated Modular Advanced Reactor(SMART). Ti-Fe intermetallic compound is formed at the interface of the brazing joint between Ti alloy and stainless steel and it decreases the joint strength. To protect from forming brittle intermetallics, Ni plating was tried on the joint surface of stainless steel. In this study, the joint strength and the interface layers of the brazed joints were compared between Ni-plated sample and not-plated one. While the maximum joint strength was 311 MPa at the not-plated sample, Ni plated sample showed 337 MPa and the increase of the strength. The Ti-Fe intermetallic phases were observed at the not-plated samples, but they were not observed at the plated ones.

## 1. 서론

일체형원자로의 증기발생기 전열관으로 Ti합금을 사용하게됨으로써 일, 이차측 배관과의 연결부위에서 Ti합금과 스텐레스강의 접합이 필요하다. 일반 용접 방법으로는 용접계면에서 취성의 금속간화합물의 생성으로 접합이 불가능하다[1]. 따라서 Ti합금과 스텐레스강의 적합한 이중금속 접합방법을 모색한 결과 브레이징을 선택하였다.

일체형원자로 증기발생기의 브레이징 접합부는 Ti 합금 Gr. 9과 스텐레스강 321로 되어 있으며, 브레이징 접합을 하더라도 접합계면에서 Ti-Fe의 금속간화합물이 생성되어 접합강도는 모재의 강도에 도달하지 못한다. 따라서 Ti합금 튜브의 접합부는 슛나사, 스텐레스강 튜브의 접합부는 암나사로 하여 소켓이음을 하고 나사사이의 공극에는 용가재로 채워서 누설을 방지하도록 설계되었다. Ti합금 튜브를 슛나사로 스텐레스강 튜브를 암나사로 한 이유는 스텐레스강이 열팽창계수가 크기 때문에, 반대로 할 경우 브레이징 접합온도에서는 접합부의 간격이 좁게 되고 냉각중에 간격이 크게되어 접합부에 결함이 발생되기 때문이다.

Ti합금과 스텐레스강의 브레이징에 대한 최적조건을 구한 결과[2], 용가재로는 일단 BAg-19를 사용하기로 하였다. 진공전기저항로를 사용하여 940℃까지 가능한 금속가열을 하고, 도달 즉시 냉각한 결과 최고접합강도를 311 MPa까지 얻을 수 있었다. Ti합금과 스텐레스강의 브레이징에 관하여는 상당히 오래 전부터 시도되었으나[3-5], 아직 접합강도가 300 MPa이상 된 것은 보고되어 있지 않은 상태이다. 본연구결과의 접합강도로부터 판단할 때 브레이징의 조건이 적합한 것으로 보인다.

그러나 접합강도가 아직 모재강도에는 미치지 못하기 때문에, 브레이징 방법을 개선할 필요가 있다. 접합강도가 작은 것은 위에서 설명한 바와 같이 취약한 금속간화합물이 접합계면에서 스텐레스강의 표면에 생성되는 것 이외에도 스텐레스강의 젖음성이 나쁜 것이 원인이다. 스텐레스강의 젖음성을 향상시키고 Ti성분이 스텐레스강의 표면에서 금속간화합물의 생성을 방지하기 위하여, 스텐레스강의 표면에 Ni을 도금하여 브레이징을 시도하였다. 스텐레스강간 브레이징과 Ti합금간의 브레이징에서 Ni도금을 적용하여 접합강도를 향상시키고 있으므로[6] 이 방법을 적용하여 보았다.

## 2. 실험방법

### 2.1 재료

접합강도 측정용 시편은 Ti합금 Gr. 2와 스텐레스강 321을 사용하여 봉상형 시편을 그림 1과 같이 제작하였다. 실제 증기발생기에서는 Ti합금 Gr. 9과 스텐레스강 321을 사용하지만 직경 10 mm의 Ti합금 Gr. 9 환봉을 구하기 어려워서 Gr. 2 환봉으로 대신하였다. Ti합금 Gr. 9은  $\alpha + \beta$  합금으로  $\alpha$  합금인 Gr. 2에 비하여 Al과 V을 포함하고 있다. 본 연구에서는 접합계면에서 Ti의 이동과 Ti과 Fe간의 반응을 검토하는 것으로 Gr. 2합금으로 대체하여도 결과에는 영향을 주지 않는 것으로 사료된다. 재료의 화학조성은 표 1과 같다.

용가재는 Ag계 BAg-19으로 두께 50 $\mu$ m의 박판을 사용하였다. 용가재의 화학조성과 용융점 및 응고점은 표 2와 같다.

스텐레스강에의 Ni 도금은 Watts형 도금액을 사용하여 전류밀도를 10 A/dm<sup>2</sup>로 도금층의 두께가 약 30 $\mu$ m되게 하였다.

## 2.2 전처리

시편의 접합면은 사포지 #1200까지 연마하여 표면의 거칠기를 일정하게 하였다.

스텐레스강과 용가재는 물과 아세톤으로 세척하고, Ti합금은 물, 아세톤으로 세척하고 표면의 산화층을 제거하기 위하여 40% HNO<sub>3</sub> + 2% HF + 58% H<sub>2</sub>O 용액에 2분 정도 담근 후, 다시 물과 아세톤으로 각각 2분 정도 세척하여 잔류 용액을 제거 시켰다.

## 2.3 브레이징

인장시편은 시편사이에 용가재를 끼운 후, 그림 2와 같은 고정구를 사용하여 Ti봉이 위에, 스텐레스봉이 아래에 놓이도록 하였다.

가열은 프랑스 Vide Appareilles Scientifiques에서 제작한 진공전기가열로를 사용하였다. 진공확산 펌프가 부착되어 있고, 진공은 8 x 10<sup>-6</sup> torr로 유지하였다. 단, 용가재의 용융온도에서는 1 x 10<sup>-5</sup> torr까지 유지할 수 있었다. 가열속도를 10 $^{\circ}$ C/분으로 하고, 브레이징온도에서는 Ar 가스를 사용하여 400 $^{\circ}$ C까지는 18 $^{\circ}$ C/분으로 이후 실온까지는 7 $^{\circ}$ C/분으로 냉각시켰다. 브레이징 온도를 도금하지 않은 시료에서는 880 $^{\circ}$ C에서 20 $^{\circ}$ C간격으로 960 $^{\circ}$ C까지 하여 각각의 유지시간에 따른 접합강도를 비교하였다. 도금하지 않은 시료에서 940 $^{\circ}$ C로 브레이징 한 시료가 최고의 접합강도를 보임에 따라, Ni도금을 한 시료는 940 $^{\circ}$ C에서 접합시켰다.

## 2.3 측정 및 분석

접합강도 측정은 Instron 8561 인장시험기에서 cross-head speed를 0.5 mm/분으로, full load scale을 2 ton으로 하여 파괴시의 강도를 구하였다. 파단면과 접합면의 단면을 EDS 분석기가 장착된 JEOL JSM-6500 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 분석하였다.

접합계면에 대한 분석은 접합면에 수직단면을 연마한 후, 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 계면에서의 미세조직관찰과 함께 반응층별로 성분분석을 하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 접합강도

브레이징온도에서 4분간 가열 하였을 때, 도금하지 않은 시료의 온도별 접합강도 측정 결과는 그림 3(a)와 같다. 880 $^{\circ}$ C에서 900 $^{\circ}$ C까지 서서히 증가하고 900 $^{\circ}$ C에서 920 $^{\circ}$ C까지는 급하게 증가하며 이후 급격히 감소한다. 액상선 온도에서 약 60 $^{\circ}$ C 높은 온도인 940 $^{\circ}$ C에서 접합강도가 최고임을 알 수 있다. 880 $^{\circ}$ C이하에서는 접합이 이루어지지 않아 강도를 측정할 수 없었다. 이것은 Ag-Cu의 이원계 합금에서 공정점이 880 $^{\circ}$ C이므로 젖음성을 보이지 않다가, 그 이상의 온도에서 먼저 공정상이 용융하여 접합이 이루어지지만 아직 용가재가 충분히 용융되지 않은 상태이기 때문에 접합강도가 작았다. 용가재의 용융이 진행됨에 따라 모재에의 젖음성과 퍼짐성이 증가하게 되어 강도가 증가하다가 940 $^{\circ}$ C이상에서는

스텐레스강과 용가재의 계면에서 취성의 Ti-Fe 금속간화합물이 생성이 증가함으로써 급격히 강도가 감소하는 것으로 판단된다.

940°C에서 유지시간에 따른 접합 강도는 그림 3(b)와 같다. 유지시간이 짧을수록 접합강도가 크며 4분 정도까지는 큰 차가 없고 그 이후 급히 감소한다. 940°C에 도달 후 즉시 냉각시켰을 때 접합강도는 311 MPa이다. 브레이징 온도에서 유지시간이 길면 그만큼 금속간화합물이 많이 생성되므로 브레이징 시간이 짧을수록 좋음을 알 수 있다. 그러나 시편의 표면과 중심사이에 온도차이가 있기 때문에 940°C에 도달하더라도 시편의 온도가 균일하게 될려면 시간이 필요하므로 4분 정도 유지하더라도 접합강도는 크게 감소하지 않는다. Ni도금을 한 시료는 940°C에 도달 후 즉시 냉각시킨 경우 접합강도는 337 MPa로서 약 10% 강도의 증가함을 보였다. 역시 브레이징 시간이 경과함에 따라 접합강도가 작아지는 경향이 있다.

### 3.2 파단면 분석

브레이징 온도를 940°C 및 960°C에서 4분간 유지 후, 접합강도를 측정된 시료의 스텐레스강 접합면의 파단면을 주사전자현미경으로 관찰한 결과가 그림 4와 같다. 940°C에서 브레이징한 시료의 경우에 취성의 금속간화합물과 같은 결정을 관찰 할 수 없으나, 성분 분석 결과에 의하면 상당한 양의 Ti이 검출되는 것으로 보아 Ti-Fe의 금속간화합물이 생성은 되었으나 결정이 아직 성장하지 않은 것으로 판단된다. 반면에 960°C에서 브레이징한 시료에서는 파면 전반에 걸쳐 금속간화합물의 결정이 성장하였고 완전한 취성파단이 발생하였음을 알 수 있다.

각 파면을 EDS로 성분분석한 결과는 표 3과 같다. 960°C 시료에서 940°C 시료보다 Ti 성분이 많이 검출되며, 940°C의 경우 파면에서 각 성분의 분포가 고르게 나타나지만, 960°C 시료에서는 3종류의 상이 생성되었다. 그림 4(b)에서의 I상은 Ti(Cu, Fe, Ni), II상은 Ag, III상은  $\alpha$ +Ti<sub>2</sub>(Ag, Cu)으로 추정된다. III상의 주위에는 Ag가 둘러싸고 있는 형상을 보여준다. III상은 내부에 작은 침상이 석출한 모양을 갖고 있다. Ti-Ag 이원계 상태도를 보면 Ti가 많을 경우  $\beta$ -Ti상이 석출할 가능성이 있고, 이  $\beta$ -Ti상은 855°C 이하에서 다음과 같은 공정반응을 한다.



$\alpha$ +Ti<sub>2</sub>Ag상의 공정조직을 갖게 된다.  $\beta$ -Ti상이 석출하고 남은 액상에서 Ti은 스텐레스강의 계면에서 TiFe의 금속간화합물을 생성하고, 남아있는 Ag가 응고한 것으로 보인다. 파면을 보면 모든 상들이 전혀 연성 파단을 보이지 않고 있다. 즉 용가재에 의한 접합이 전혀 이루어지지 않았음을 알 수 있다. 이로부터 Ti-Fe 금속간화합물의 생성을 방지하기 위하여 Ni도금을 하여도 브레이징 온도에서 유지시간이 길어지면 Ti이 용가재의 액상으로 용출하여 Ti이 많이 포함된  $\beta$ -Ti상을 석출시킬 수 있으며, 이로 인하여 접합강도가 낮아질 가능성이 있음을 알 수 있다. 즉 Ti이 Ni 도금층으로 인하여 스텐레스강의 계면에서 반응하지 않은 양 만큼 용가재의 액상에 남게됨으로써  $\beta$ -Ti상의 생성은 증가할 것이기 때문이다.

### 3.3 접합계면 분석

일체형원자로 증기발생기 이중금속 브레이징 접합부의 단면에 대한 성분분석 결과 및

미세조직은 그림 5와 같다. 이것은 도금을 하지 않은 상태이고 940°C에 도달한 후 즉시 냉각시킨 것이다. 접합부에는 총 6개의 층으로 구분되며 Camargo등[5]이 Ag-28Cu 용가재를 사용하여 분석한 결과와 일치한다. Ti합금 계면에서부터 생성층을 검토하면 I 영역에는  $\alpha$ -Ti과  $Ti_2Cu$ 가 lamellar구조를 보이고 있다. 그 두께는 약 15  $\mu m$ 이다. 용가재로부터 Cu가 Ti합금과 반응하여 브레이징 온도에서  $\beta$ -Ti상을 형성하고 이것이 냉각중에  $\alpha$ -Ti과  $Ti_2Cu$ 로 분해하여 석출한 공정조직을 보인다. 용가재에서 Ti합금방향으로 금속간화합물  $Ti_2Cu$ 가 성장함을 보여준다. Ti합금의 결정계면을 따라 성장함을 알 수 있다. 이것으로 결정계면에서 Cu의 확산이 입내확산보다 빠름을 알 수 있다.

영역 II는 영역 I보다 Ag와 Cu가 많이 포함되어 있다. 이것은  $\beta$ -Ti로서 I영역에서와 같이 공정상으로 분해되지 않고, 상온까지 준안정상으로 남아 있다. 두께는 1.5 $\mu m$  정도이다.

영역 III은 Ti, Cu 및 Ag로 구성되어 있으며 두께는 약 5 $\mu m$ 이다.  $Ti_2(Cu, Ag)$ 상으로 구성된 것으로 보인다. Camargo등은  $Ti_2Cu$ 상이 생성된 것으로 설명하고 있으나, 비교적 많은 Ag를 포함하고 있다.

영역 IV는 주로 Ag만으로 구성되어 있다. Ti와 Cu는 거의 관찰되지 않는다. 이것은 Ti와 Cu의 반응확산(reactive diffusion) 때문이다. 이들은 냉각중에 접합부의 양 계면에 편석되어 석출한다. 브레이징 온도에서 용가재의 액상으로부터  $\beta$ -Ag상이 석출하고 이것이 분해하지 않은 상태로 석출한 것으로 보인다. 그 두께는 원래 접합부 공극의 거의 전부를 차지하고 있다.

영역 V는 편석되어 있는 Ti과 Cu가 반응하여 생성된 것으로 보인다. 두께는 약 2.5  $\mu m$ 이며  $TiCu$  금속간화합물이 생성된 것으로 보인다.

영역 VI는 두께가 1  $\mu m$  정도로 Ti과 (Fe, Ni, Cr)이 반응하여 금속간화합물을 형성하고 있는 것으로 보인다.

파단은 주로 영역 V와 VI에서 취성의 금속간화합물을 따라 발생하는 것으로 보인다.

한편, Ni도금한 시료의 접합계면의 단면을 분석한 결과는 그림 6과 같다. 각 층의 성분 분석 결과는 표 4와 같다.

Ni도금층을 포함하여 생성층이 7개이다. 영역 I, II, III 및 IV는 도금하지 않은 시료와 상이 일치한다. 각 상의 두께는 도금하지 않은 시료와 차이가 있다. II 영역이 상대적으로 크고 IV 영역이 작다.

영역 V는 실험결과가 많지 않아 그 생성 원인을 설명하기 어려우나 Ti-Ni계 이원계 상태도에 의하면 942°C에서 공정점을 갖는 것으로 보아 Ni 도금층과 용가재의 액상에 포함된 Ti과의 반응으로 Ni이 용출된 것으로 보인다. Ni은 Ag를 거의 고용하지 않으므로 응고과정에서 Ni을 함유한 액상이 분리되어 (Ti, Cu)Ni 또는 (Ti, Cu)Ni<sub>3</sub>의 금속간화합물로 석출한 것으로 사료된다.

영역 VI은 다시  $\beta$ -Ag상이 Ni을 함유한 액상과 분리된 상태로 석출한 것이다.

영역 VII은 Ni 도금층으로서 원래 30 $\mu m$  정도의 두께였으나 용출된 결과 약 25 $\mu m$ 이다.

Ni도금 처리한 시료는 당초 의도대로 Ti이 스텐레스강과의 계면에서 반응을 하지 않았다. Ni 도금층에 대한 용가재의 젖음성은 Ni 도금층의 용출현상으로 판단할 때 향상된 것으로 판단된다. 하지만, 액상분리 현상이 접합강도에 미치는 영향과 도금층과  $\beta$ -Ag상에서 Ag와 Ni이 상호 고용이 되지 않으므로 이 또한 접합강도에 미치는 영향을 검토할

필요가 있다. 도금층의 두께 역시 보통 15 $\mu$ m 정도 하는 것으로 보고되어 있으므로[3] 이에 대한 검토도 역시 필요하다.

일체형원자로 증기발생기용으로 브레이징 접합의 최적 조건을 구하기 위하여서는 접합강도 뿐만 아니라 내부식성에 대한 검토 및 열응력에 대한 검토 등, 건전성을 입증하여야 하므로 향후 충분한 연구가 요망된다.

#### 4. 결론

Ti합금 Gr. 2와 스텐레스강 321을 Ag계의 BAg-19를 용가재로 사용하였을 때, 스텐레스강에 Ni 도금을 한 시료와 하지 않은 시료의 접합강도, 파단면 분석 및 접합계면의 생성층에 대한 성분분석을 하여 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

(1) Ni도금을 한 시료가 처리하지 않은 시료 보다 940 $^{\circ}$ C에서 동일 조건으로 브레이징 하였을 때 접합강도가 우수하다.

(2) Ni도금을 한 시료에서는 Ti-Fe의 금속간화합물이 생성되지 않았다..

(3) 접합강도를 향상시키기 위하여서는 Ti-Fe 금속간화합물의 생성뿐만 아니라 조대한 Ti-Cu 금속간화합물이 생성되는 것을 방지하기 위하여 940 $^{\circ}$ C이하에서 브레이징하고, 브레이징온도에서 유지시간도 최소로 하여야 한다.

#### 후 기

본 연구는 과학기술부 후원으로 수행되는 원자력중장기 연구개발사업의 일부로 수행되었음.

#### 참고문헌

1. M. Futamata and A. Fuji, Q. J. Jpn. Weld. Soc., Vol. 7, No. 4, 1989, p. 432.
2. 권상철, 임혁준, 김성호, 김용완, 김종인, 2001 춘계학술발표회논문집, 한국원자력학회, 2001.
3. J. F. Rudy, R. M. Necheles and H. Schwarzbart, Weld. J., Vol. 38, 1959, p. 202-s.
4. M. M. Schwarz, Welding Research Council Bulletin No. 244, 1978.
5. P. R. C. Camargo, R. E. Trevisan and S. Liu, Weld. J., Vol. 72, No. 12, 1993, p. 533-s.
6. J. W. Dini, Weld. J., Vol. 75, 1996, p. 47.

표 1. Ti합금 Gr. 2, Gr. 9 및 스텐레스강 321의 화학조성

1) Ti합금

단위 : wt. %

합금	화 학 조 성								
	Al	V	Fe	O	H	N	C	가타	Ti
Gr. 2	-	-	0.059	0.117	0.0004	0.03	0.005	-	Bal.
Gr. 9	3.5	2.5	0.25	0.15	0.008	0.03	0.08	0.3	Bal.

2) 스텐레스강 321

단위 : wt. %

화 학 조 성									
C	Mn	P	S	Si	Cu	Ni	Cr	Mo	Al
0.046	1.57	0.026	0.024	0.56	0.33	9.28	17.19	0.37	0.057

화 학 조 성			
V	Ti	Sn	Fe
0.104	0.450	0.010	Bal.

표 2 용가재의 화학조성, 응고점 및 용융점

단위 : wt. %

용가재	화 학 조 성				응고점	용융점
	Ag	Cu	Li	Other	℃	℃
BAG-19	92.69	7.06	0.24	0.01	760	891

표 3. 브레이징온도에서 4분간 유지후 스텐레스강의 접합계면에서 EDS 점분석에 의한 성분분석 결과

Unit : at. %

	상	Fe	Ni	Cr	Ti	Cu	Ag
944℃	-	23.5	5.1	2.5	49.9	17.1	1.9
960℃	I	16.7	4.6	1.3	49.1	25.6	2.7
	II	-	-	-	3.1	1.3	95.6
	III	2.8	1.0	0.8	68.4	13.3	13.7

표 4. Ni 도금한 시료에서 접합부 생성층의 EDS 점분석 결과  
Unit : at. %

영역	Fe	Ni	Ti	Cu	Ag
I	-	-	94.1	2.2	3.7
II	-	-	91.4	6.4	2.2
III	-	-	67.2	19.6	13.2
IV	-	-	-	5.5	94.5
V	-	73.4	24.5	2.1	-
VI	-	-	-	6.13	93.9
VII	1.0	99.0	-	-	-

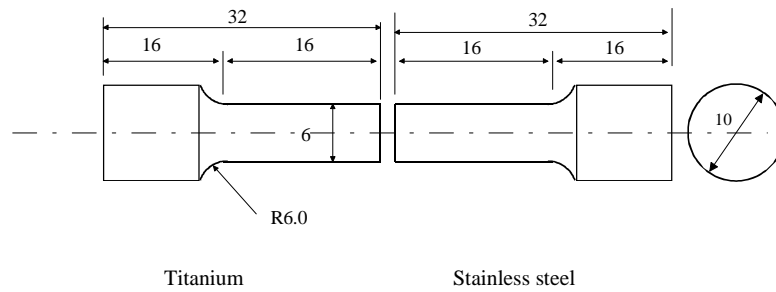


그림 1 브레이징용 인장시편

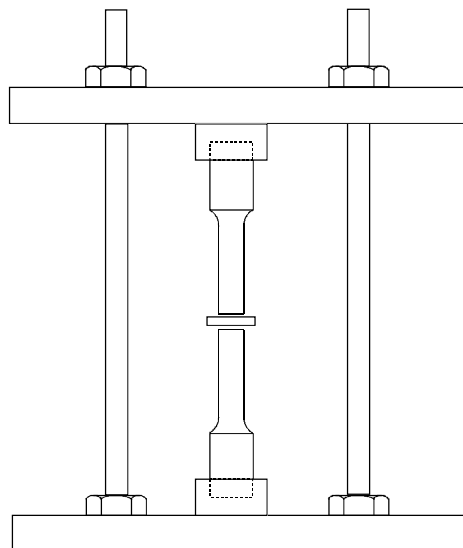


그림 2 인장시편 고정구



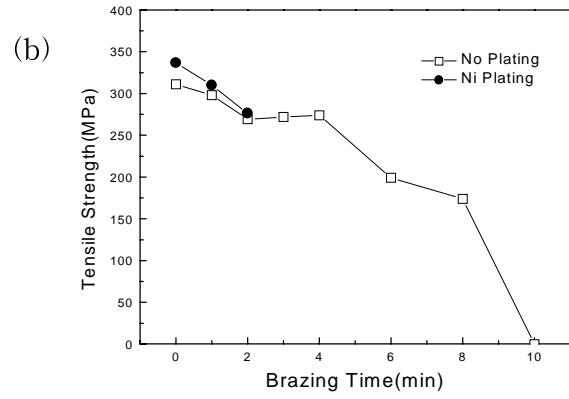
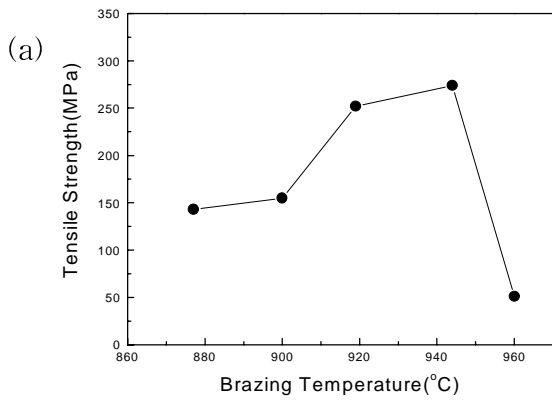
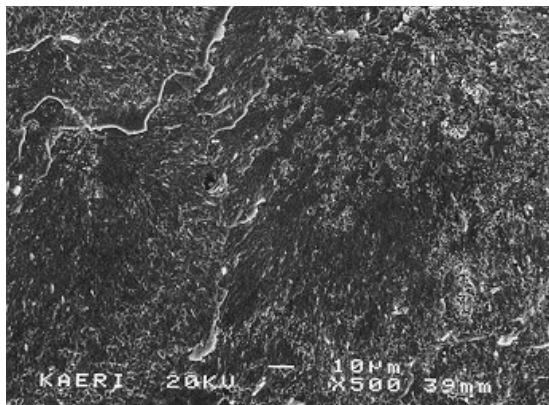


그림 3. (a) 브레이징 온도별 접합강도(도금하지 않은 시료),  
(b) 940°C에서 유지시간에 따른 접합강도

(a)



(b)

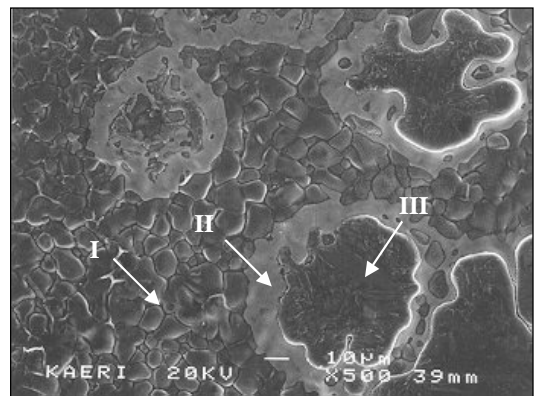


그림 5. 각 브레이징 온도에서 4분간 유지한 시편의 스텐레스강  
접합면의 파단면 (a) 944°C, (b) 960°C

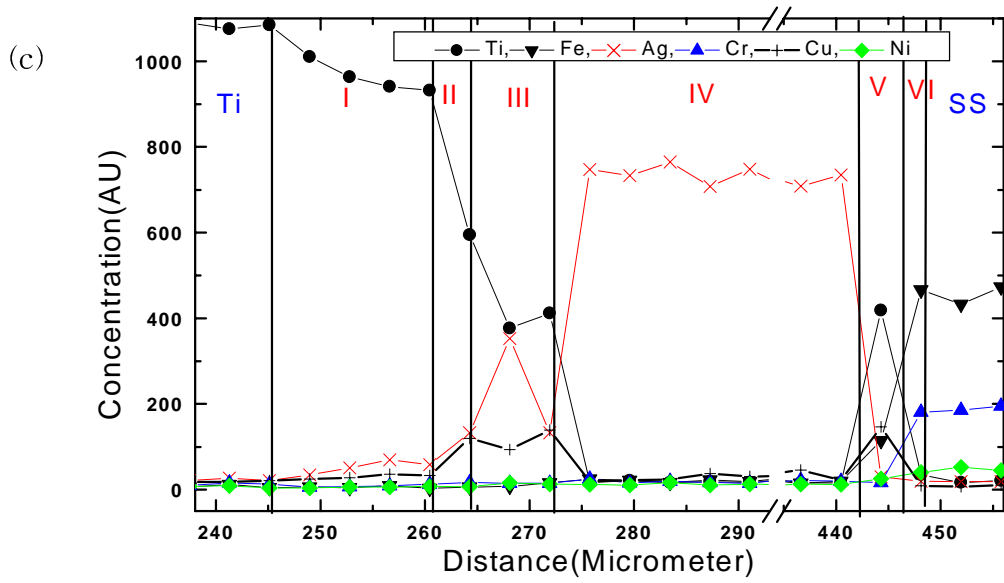
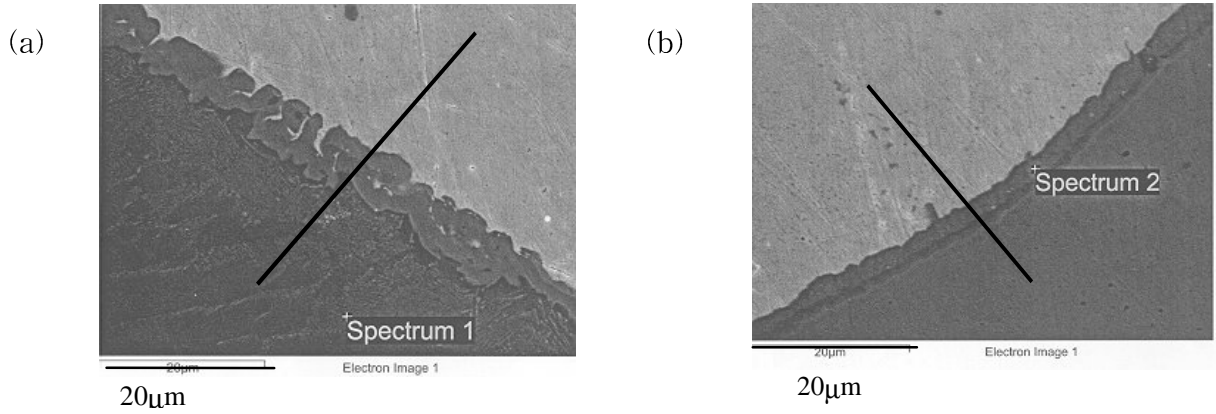


그림 6. 도금하지 않은 시료의 접합계면 미세조직과 화학적 조성 (a) Ti합금 측, (b) 스테인레스강 측, (c) EDX 분석결과

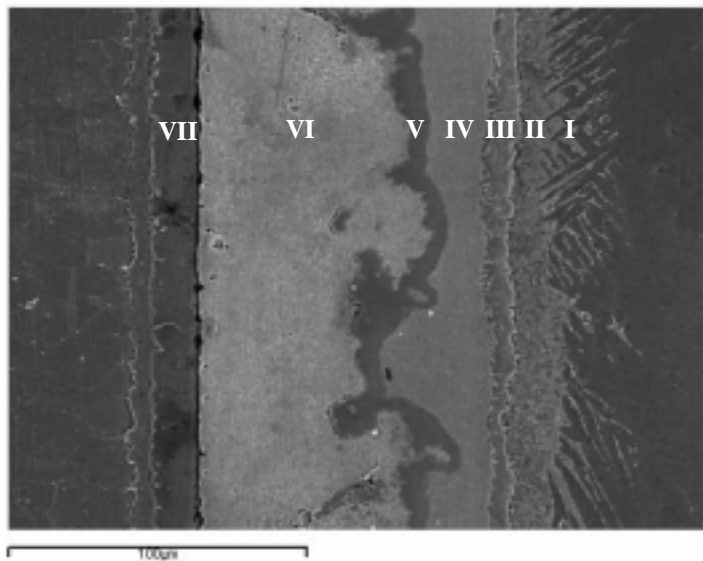


그림 7 Ni 도금한 시료의 접합계면