

## Ni-Cr계 내열주강의 천이액상접합에 관한 연구\*

문진수 · 김환태 · 권영순  
재료 · 금속공학부

### <요 약>

본 연구에서는 MBF-50 삽입금속을 이용한 Ni-Cr주강(HP)의 천이액상접합시의 접합계면의 거동에 대해서 조사하였다. 접합은 진공분위기에서 1100℃~1200℃의 온도 범위로 0~60분 동안 행해졌으며 접합압력은 1MPa였다. 본 실험에서 얻어진 결과는 다음과 같다. 1) 1150℃에서 접합한 결과 반응층 내에는 Cr계 탄화물의 생성을 확인할 수 있었다. 2) 유지시간의 증가와 함께 등온응고는 매우 빠르게 일어나 20분 이내에 반응층이 거의 소멸되었으며 성분원소의 균일화도 거의 이루어진 상태였다. 3) 등온응고가 일어나기 이전의 접합부의 경도는 모재에 비해 높게 나타났으나, 유지시간이 증가하면서 균일화와 함께 반응층의 경도는 모재와 같게 나타났다. 4) 접합계면부의 각도를 달리하여 접합한 시편의 creep 특성을 조사한 결과 접합계면각도가 작을수록 creep 특성이 우수하게 나타났다.

## Transient Liquid Phase Diffusion Bonding of the Ni-Cr Heat Resisted Cast Steel

Jin Soo Moon · Hwan-Tae Kim · Young-Soon Kwon\*  
School of Materials & Metallurgical Engineering

### <Abstract>

Transient liquid phase(TLP) bonding of Ni-Cr heat resisted casting alloy(HP) was investigated using of the insert metal MBF-50. TLP-bonding was carried out at 1100℃~1200℃ for 0~60min in vacuum atmosphere and bonding pressure was 1MPa. The results of this study are, 1) Microconstituents such as Cr-carbide were formed in the

\* 본 논문은 1996년 교육부 신소재분야 학술연구조성비 지원에 의한 연구결과임.

bonded interlayer. 2) Isothermal solidification process was very fast at the bonding temperature of 1150°C with increasing bonding time, the reaction layer disappeared and homogenization was almost over at the bonding time of 20min. 3) The hardness of reaction layer was higher than that of base metal before isothermal solidification, as time increased the hardness was almost same as that of base metal with homogenization of chemical composition. 4) In case of sample with different bonding interface angle, the smaller bonding interface angle, the better creep property.

## 1. 서 론

국가 기간산업인 석유화학공업에서도 에틸렌, 벤젠, 톨루엔과 같은 기초원료를 생산하는 나프타 분해공정은 매우 중요한 공정으로서, 이 공정에서 이용되는 가열반응로에는 cracking tube라고 불리는 관(pipe)이 사용되고 있다. 이 관의 재료로는 원심주조법으로 제조된 HP로 총칭되는 35Ni-26Cr계의 내열주강이 많이 사용되고 있다[1]. cracking tube는 관의 외부 온도가 1000~1080°C, 관 내부의 온도가 800~850°C 정도가 될 정도로 매우 가혹한 환경에서 사용되기 때문에 산화나 침탄에 의한 취화 및 고온 Creep에 의한 변형과 파괴가 일어나는 등, 사용시에 소재의 열화가 매우 심하게 일어나기 때문에 정기적인 점검과 보수가 필요하여 실제 보수작업시에는 열화가 현저한 부분만을 교체하는 작업이 이루어지고 있는데 이때 용접균열의 발생이 문제시되고 있다[2].

보수작업시 용접과정에서 발생하는 결합인 용접균열은 용접 열영향부에서 발생하는 연성 저하에 따른 균열로서 용접 열cycle이 원인인 것으로 고려되고 있어 기존의 용접법을 대체할 접합방법을 고려할 필요가 있다[3].

기존의 용접법을 대체할 접합법으로서 천이액상접합법은 용점저하원소인 B, P, Si 등을 첨가한 삽입금속을 접합부에 끼워 넣고 접합하는 방법으로서[4], 접합온도에서 유지하고 있는 도중에 접합부에서는 액상이 형성되기 때문에, 피접합면에 대해서는 정밀도가 높은 기계가공과 높은 압력이 필요하지 않으므로 실제 현장에서의 적용에는 무리가 없을 것으로 생각된다. 그리고 천이액상접합법의 접합과정은 크게 보아 삽입금속의 용융과정, 접합계면에서의 모재의 용해과정, 액상소멸(등온응고)과정, 성분원소의 균일화과정의 4단계를 거치면서 접합이 완료되기 때문에, 접합부는 이론적으로는 모재와 같은 정도의 기계적 성질을 가지게 될 것으로 생각된다.

본 연구에서는 HP계 내열주강의 보수작업에 따른 용접을 대체할 접합기술의 실용화 가능성에 대해서 검토하기 위하여, 액상확산접합법을 실시한 후 접합부의 미세조직의 거동에 대해서 조사하였다.

## 2. 실험방법

### 2-1. 실험소재

본 연구에서 사용된 모재는 원심주조법으로 제조된 HP계 내열주강으로 고온강도와 고

온에서의 내산화성, 내침탄성 등의 향상을 위해 Mo, Nb, W 등이 소량 첨가되어 있으며, pipe 형태로 주조된 소재이다. 삽입금속으로는 비정질 foil 상태로 시판되고 있는 MBF-50 (두께 :  $40\mu\text{m}$ )과 미세한 Ni분말( $3\sim 5\mu\text{m}$ )을 사용하였다. 모재와 삽입금속의 정확한 조성은 표 1에 나타내었다. 접합에 사용한 시편의 형상은 pipe 형태의 원소재로부터  $10\text{mm}\times 10\text{mm}\times 5\text{mm}^3$  크기로 절취하여 사용하였다.

Table. 1. Chemical composition of base metal and insert metals used.(wt%)

Material	Fe	Ni	Cr	Si	C	Mn	Mo	Nb	B
Base Metal	Bal.	34.97	26.71	1.78	0.45	0.4	0.42	1.26	-
MBF-50	-	Bal.	19.0	7.5	-	-	-	-	1.5

## 2-2. 접합실험

접합용 시편은 모재의 양면이 수평상태를 유지하도록 연마한 후, 피접합면에 대해서는 320~1200번의 SiC연마지를 이용하여 단계적으로 연마하였으며, 삽입금속과 함께 아세톤 용액내에서 초음파 세척을 하였다.

접합시편의 장착은 모재 사이에 삽입금속인 MBF-50을 삽입한 후 진공접합장치내의 시편 가압봉 사이에 장착하였으며, Ni분말을 이용한 실험의 경우에는 분말을 알콜에 적서 MBF-50 삽입금속 사이에 고르게 도포한 후 알콜을 모두 휘발시키고 모재 사이에 끼운 후 접합장치내에 장착하였다. 이후 접합실험은 접합장치내의 진공도가  $3.5\times 10^{-5}\text{torr}$  이하가 된 다음에 10K/sec의 승온속도로 소정의 접합온도까지 고주파유도가열에 의해 가열·유지하였으며, 접합이 끝난 후에는 고주파출력을 차단하여 접합장치 내에서 자연냉각시켰다. 이때 온도측정은 접합계면 근처에 R-type 열전대를 점용접하여 측정하였으며, 접합온도는  $1100^{\circ}\text{C}\sim 1200^{\circ}\text{C}$ , 유지시간은 0~60분으로 변화시켰으며 접합압력은 1MPa로 일정하게 유지하였다.

## 2-3. 접합부의 미세조직 관찰과 상동정

접합부에 대한 미세조직의 관찰은 접합이 완료된 시편을 접합계면에 수직이 되게 절단한 다음, SiC 연마지와  $0.05\mu\text{m}$ 의  $\text{Al}_2\text{O}_3$  현탁액을 사용하여 단계적으로 연마한 후 30% 염산용액을 이용하여 미세조직을 나타내었다. 이들 미세조직의 관찰에는 SEM을 이용하였으며 접합부에 대한 원소분석과 생성상의 동정에는 EDS와 EPMA를 이용하였다. 아울러 미소경도계를 이용하여 접합계면을 중심으로 모재와 반응층에 대한 경도분포를 조사하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3-1. 등온응고현상의 관찰

등온응고과정의 검토에 있어서 먼저 적정 접합온도를 결정하기 위하여 1100°C, 1150°C, 1200°C에서 접합을 하였다. 이때 접합시간은 0분으로 접합온도에 도달하자마자 냉각시켰다.

그림 1은 각 접합온도에서 접합한 시편의 미세조직을 SEM으로 관찰한 것이다. 흰 입상의 미세한 생성상들이 형성되어 있지 않는 중앙부의 영역이 반응층이다. 1100°C에서 접합한 경우는 삽입금속이 아직 완전하게 용융되지 않은 상태이며, 1150°C와 1200°C에서는 0분의 접합시간에도 불구하고 삽입금속이 용융된 후 등온응고가 거의 완료되어 가고 있음을 알 수 있다. 그리고 1200°C에서 접합한 경우에는 국부적으로 모재부에서 용융된 곳이 관찰되고 있어 모재의 열화가 우려된다. 따라서 접합온도로는 1150°C가 적절한 온도로 생각되었으며, 1150°C에서 유지시간을 변화시켜 가면서 접합한 후 반응층의 거동을 조사하였다.

그림 2는 1150°C에서 각각 0분, 10분, 20분 동안 접합한 후 반응층의 변화를 관찰한 것으로 등온응고는 매우 빠르게 이루어졌으며, 20분 동안 접합한 경우에는 접합계면의 반응층이 사라지고 조직적으로도 모재와 구분할 수 없게 되었음을 알 수 있다.

그림 3은 접합시간에 따른 반응층의 폭의 변화를 정량적으로 나타낸 그림으로 반응층의 폭은 접합시간의 제곱근에 비례하여 감소되고 있음을 알 수 있다.

한편, 등온응고가 완료된 후의 접합계면에는 등온응고 후 냉각 도중에 액상으로부터 정출된 것으로 생각되는 film상의 생성상이 연속적으로 형성되어 있다.

#### 3-2 접합부에 대한 상분석

그림 4(a)는 1150°C에서 0분 동안 접합한 시편의 반응층을 관찰한 것으로서 삽입금속이 용융된 후 등온응고과정이 빠르게 진행되었음을 보여주고 있다. 반응층 중앙부의 검은 상은 냉각도중 잔류액상에서 정출되어 형성된 것으로 생각되며, EPMA를 이용하여 선분석한 결과를 보면 그림 4(b)에서 알 수 있듯이 Cr, C, B의 농도는 높고, Fe, Ni, Si의 농도는 상대적으로 낮게 나타나고 있다.

한편, 등온응고가 완료된 후 반응층이 소멸된 접합부에 대해서 선분석을 한 결과는 그림 5와 같았다. 이 결과로부터 접합계면부에서 Ni과 Si의 농도가 모재부에 비해 상대적으로 조금 높게 나타나 조성의 균일화는 아직 완전하게 이루어지지 않았음을 알 수 있으며, 접합계면에 연속적으로 존재하는 film상의 생성상은 Cr계 carbide인 것으로 추측된다.

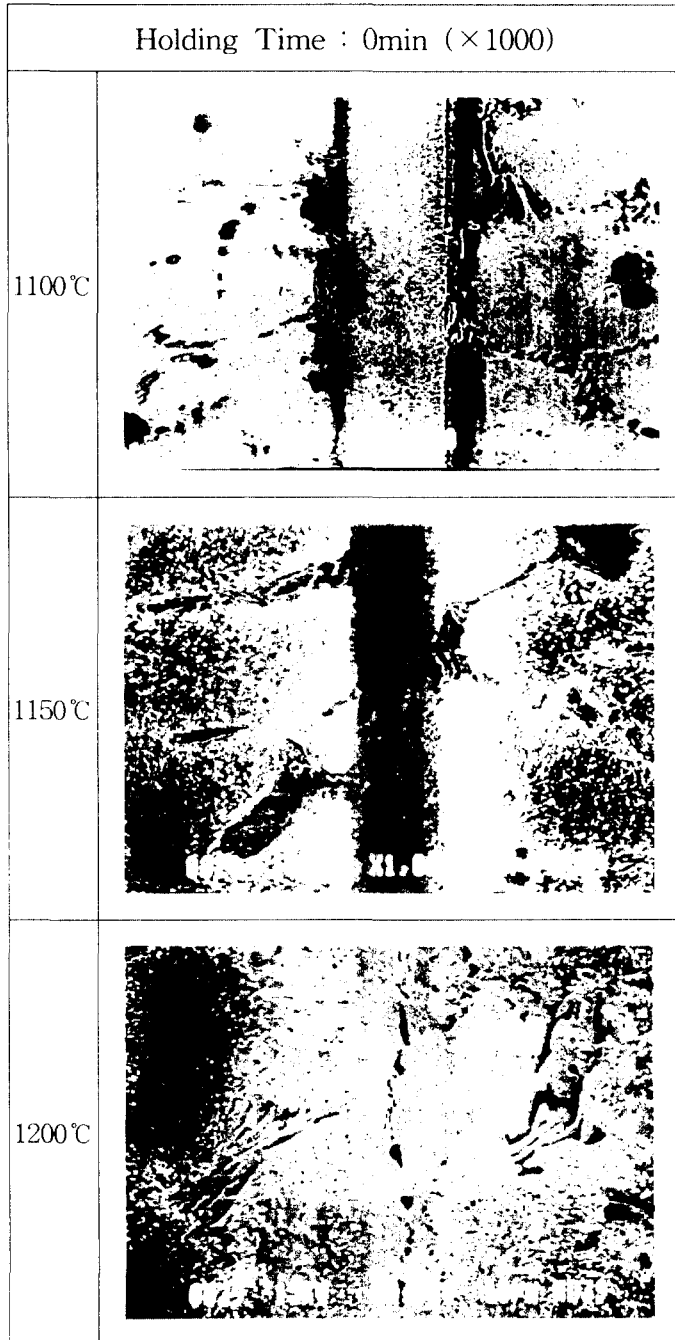


Fig. 1. Change in microstructures of the bonded interlayer with bonding temperature.

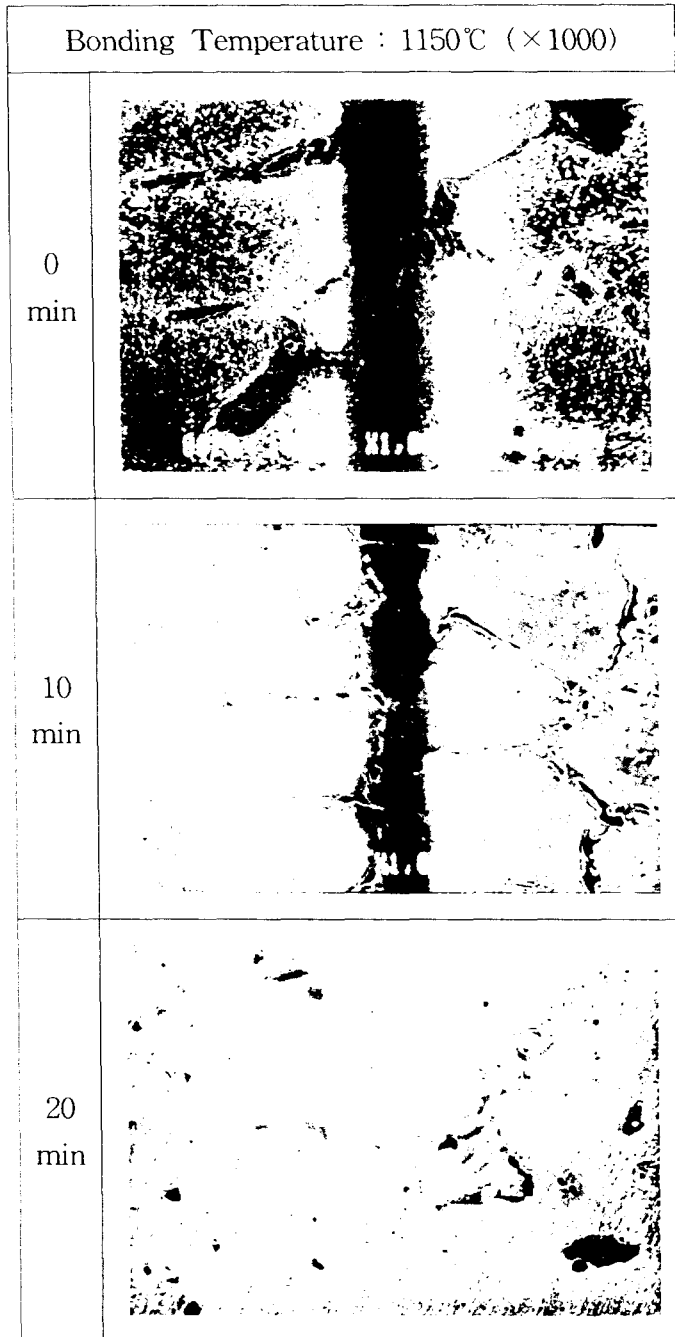


Fig. 2. Change in microstructures of the bonded interlayer with bonding time

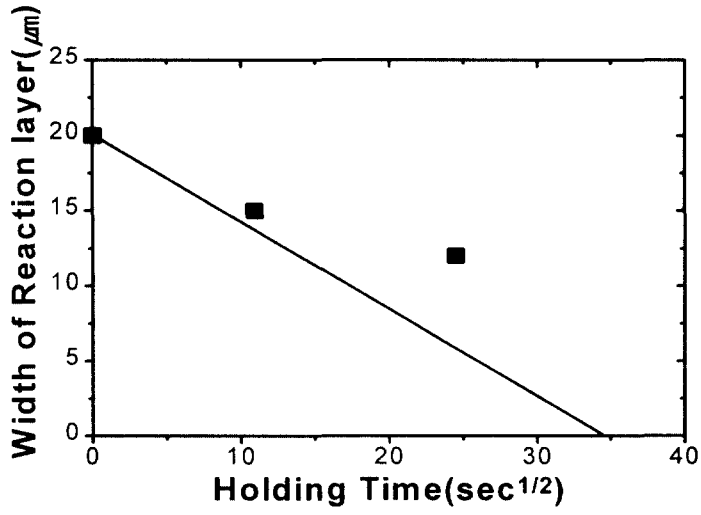


Fig. 3. Effect of holding time on width of reaction layer.  
(Bonding temperature : 1150°C)

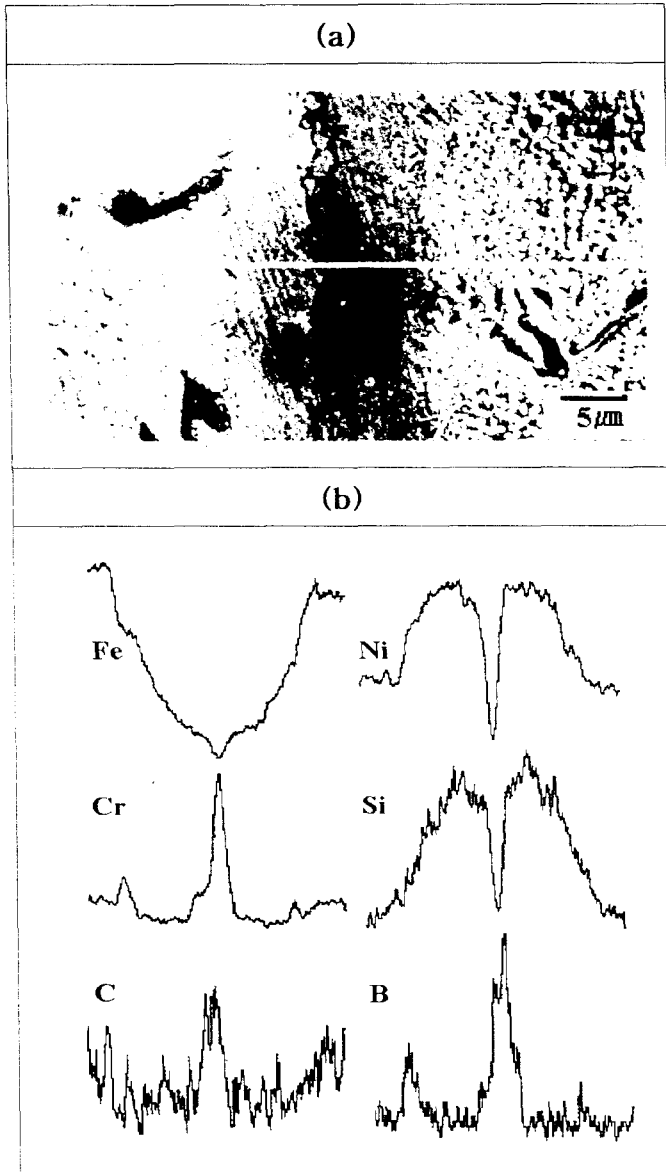


Fig. 4. Microstructure of reaction layer (a) and line profiles of elements for microconstituents in the bonded interlayer (b) (Bonding Condition : 1150°C, 0min)



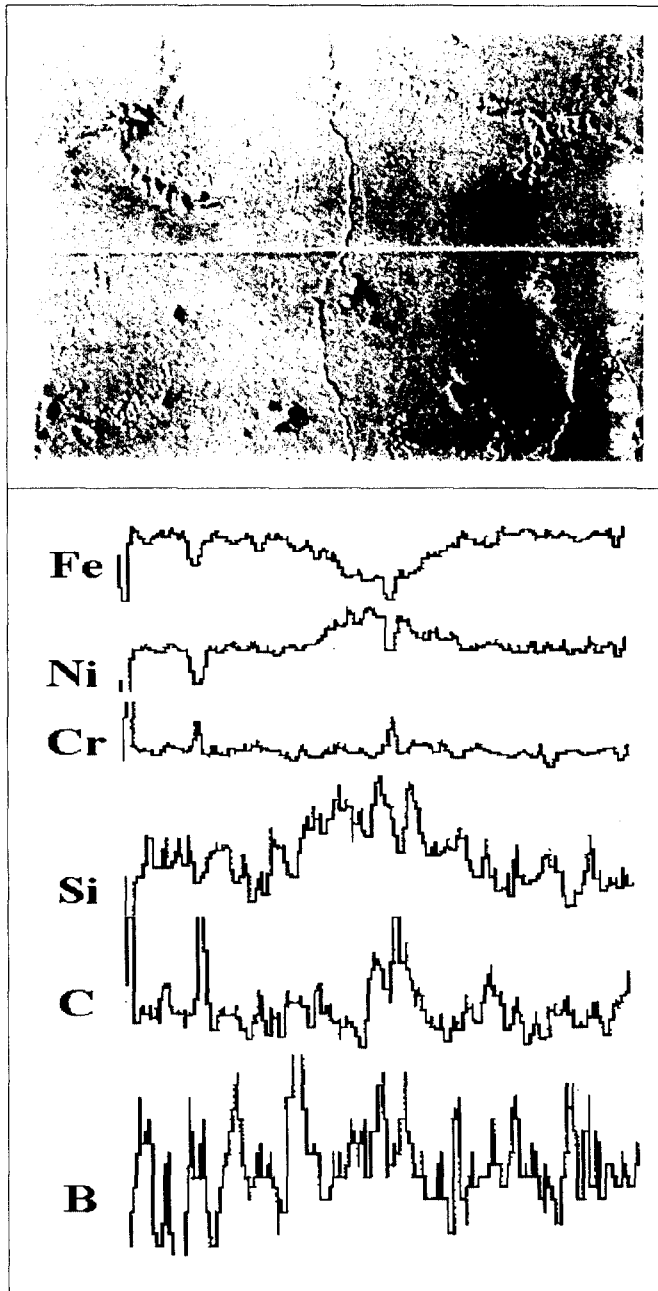


Fig. 5. Microstructure of reaction layer and line profiles of elements for micro constituents in the bonded interlayer. (Bonding Condition : 1150°C, 20min)

### 3-3. 기계적 특성 평가

등온응고과정의 진행에 따른 반응층의 미세조직의 변화와 함께 접합부의 경도변화를 조사하기 위하여 반응층과 반응층 부근의 모재에 대해 미소경도를 측정하였다. 반응층에 수직방향으로 측정한 경도분포를 그림 6에 나타내었다.

반응층내에 공정상이 존재하는 경우, 즉 접합시간이 0분인 경우에는 반응층의 경도가 모재에 비해 높게 나타났다. 그러나 접합시간의 증가와 함께 등온응고의 완료로 반응층이 소멸된 경우에는 모재와 거의 같은 경도분포를 나타내고 있다. 따라서 이와 같은 결과는 액상확산접합법의 특징인 등온응고 과정과 성분원소의 균일화 과정의 진행에 따른 조직적인 변화를 잘 나타내 주는 증거라고 할 수 있다.

한편, MBF-50을 삽입금속으로 사용하여 1150°C에서 1시간 동안 그림 7과 같이 접합계면 각도  $\theta$ 를 20° 30° 45°로 달리하여 접합을 행한 후, 1000°C에서 30MPa의 creep 응력으로 고온 creep 과단시험을 행하였다. 이때 접합계면각도가 30°와 45°인 경우는 접합부를 따라 과단이 일어났으며 접합계면각도가 20°인 경우는 접합이음부의 중앙에서 단면에 수직인 방향으로 과단이 일어났다. 접합계면각도와 과단시간의 관계를 그림 8에 나타내었다. 그림 8에서 알 수 있듯이 접합계면각도가 45°인 경우 creep 강도가 가장 낮게 나타났으며, 접합각도가 작을수록 상승하는 경향을 보이고 20°의 접합계면각도에서 creep 강도의 급격한 상승을 확인할 수 있었다. 이는 접합면, 즉 계면의 면적 증가와 creep 성질의 연계에 의한 결과로 여겨진다.

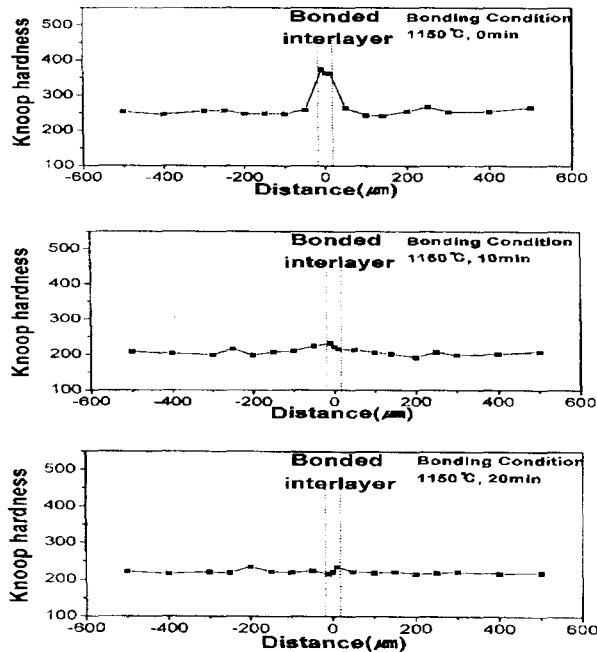


Fig. 6. Change of micro-hardness in bonded region during isothermal solidification process.

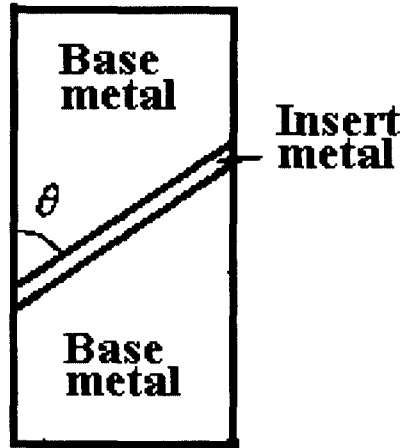


Fig. 7 Specimen array for the creep-rupture test. ( $\theta = 20^\circ 30^\circ 45^\circ 90^\circ$ )

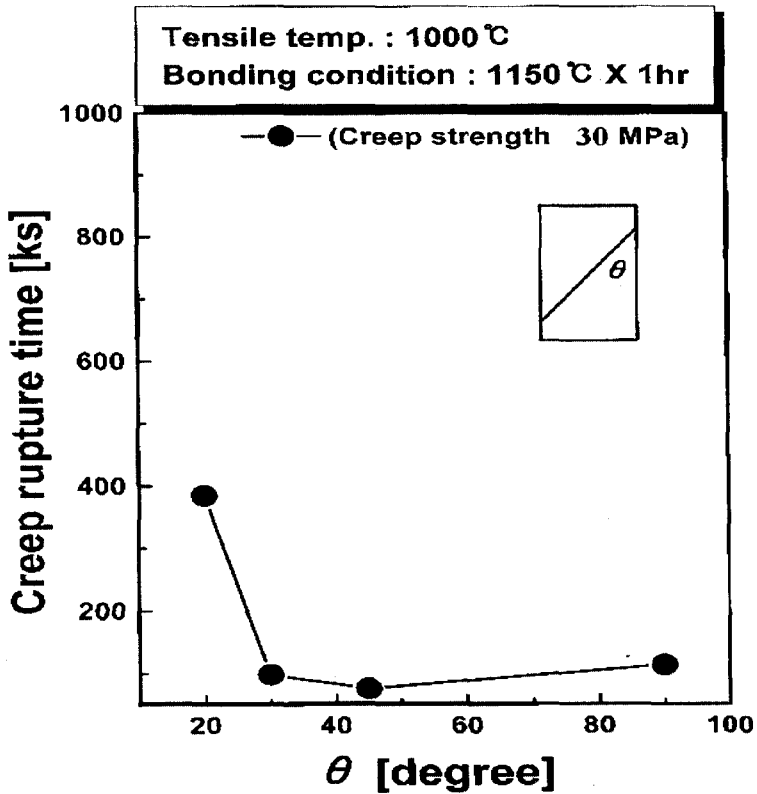


Fig. 8 Effect of bonding angle on the creep-rupture time at 1000°C of bonded joint.

### 3-4 Ni 분말을 사용한 접합

액상확산접합법을 용접을 대체한 실제 보수작업에 적용하기 위해서는 피접합면의 기계 가공에 따른 공차 등의 관점에서 볼 때 100 $\mu$ m 정도 이상의 접합이음부 간극에 대한 고려가 필요하다. 이 경우에는 접합이음부의 폭이 확대됨에 따라 접합시간 또한 장시간 소요될 것으로 예상되기 때문에, 넓은 폭의 반응층을 가진 접합부를 단시간에 접합 완료시킬 방법으로 분말을 이용한 접합에 대해 검토하여 보았다.

이 경우에는 분말의 조성을 임의로 선택함으로써 반응층내의 합금조성을 조절할 수 있게 되므로, 접합부에 형성되는 반응층의 제어에도 매우 유리할 것으로 생각되었다. 따라서 본 장에서는 MBF-50 foil 사이에 3~5 $\mu$ m 크기의 Ni 분말을 채운 MBF-50/Ni-분말/MBF-50 형태의 삽입금속을 만든 후, 이 삽입금속을 양 모재 사이에 끼워 접합을 한 후 접합부의 미세조직 변화를 관찰하였다. 그림 9(a)는 1150 $^{\circ}$ C에서 0분 유지한 접합부의 미세조직을 관찰한 것으로, 반응층의 중앙부는 액상소결을 한 것과 같은 결과를 보여주고 있다. 즉, 삽입금속 중에서 양 모재쪽의 접합면에 위치한 MBF-50 foil이 용융됨으로 인해 Ni 분말 입자들은 단시간에 조대화가 이루어졌으며, Ni 분말의 입계에 존재하는 액상은 냉각시 공정조직을 형성하였다. 조대한 Ni 분말에 대해 EDS로 정성분석한 결과는 그림 9(b)에서와 같이 용융된 MBF-50 foil로부터 Cr과 Si이 다량 확산되어 들어와 있으며, 이로 인해 Ni 분말 입계의 작은 액상 영역에서는 그림 9(c)에서와 같이 Cr과 Si의 농도가 상대적으로 적게 나타났다.

등온응고과정에 따른 반응층의 변화를 알아보기 위하여 1150 $^{\circ}$ C에서 10분 유지한 시편에 대해서 접합부의 조직을 관찰한 결과는 그림 10과 같았다. 접합부에서는 반응층의 폭이 감소하였으며, 반응층 안에서는 Ni 분말들의 입계가 사라지고 균일한 조직 상태를 이루고 있다. 그리고 반응층의 중앙부에는 접합면과 평행한 방향으로 공정조직이 형성되어 있다.

따라서 이와 같은 접합부 조직의 거동으로부터 분말을 삽입금속으로 사용한 접합의 경우에서도 충분히 단시간에 등온응고의 완료와 함께 건전한 접합부를 형성할 수 있을 것으로 사료되었다.

## 4. 결 론

HP계 내열주강에 대해 비정질 foil 상태의 MBF-50을 삽입금속으로 사용하여 액상확산 접합을 수행한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 시판중인 Ni기 삽입금속 MBF-50을 사용하여 1150 $^{\circ}$ C에서 접합한 결과, 반응층 내에는 냉각시 잔류액상으로부터 정출된 Cr계 탄화물이 형성되었다.
- 2) 1150 $^{\circ}$ C의 접합온도에서 유지시간의 증가와 함께 등온응고는 매우 빠르게 이루어졌으며, 반응층 두께(공정폭)는 시간에 따라 감소하여 20분의 유지시간에서는 등온응고가 완료되어 반응층은 완전히 소멸되었으며, 성분원소의 균일화도 거의 이루어진 상태였다.
- 3) 접합부에 대해서 경도분포를 조사한 결과, 등온응고가 이루어지기 전의 반응층의 경도는 모재에 비해 높게 나타났으나, 등온응고의 완료와 함께 성분원소의 균일화가 이루어짐에 따라 반응층 부분의 경도는 모재와 같게 나타났다.
- 4) 접합부의 형태를 달리한, 즉 시편의 단면과 접합면의 각을 달리한 접합에서 접합면적이 클 수록( $\theta$ 가 작을수록) creep성질이 우수하게 나타났으며, 이는 접합면, 즉 계면의 면적의 증가와 creep성질의 연계에 의한 결과로 여겨진다.

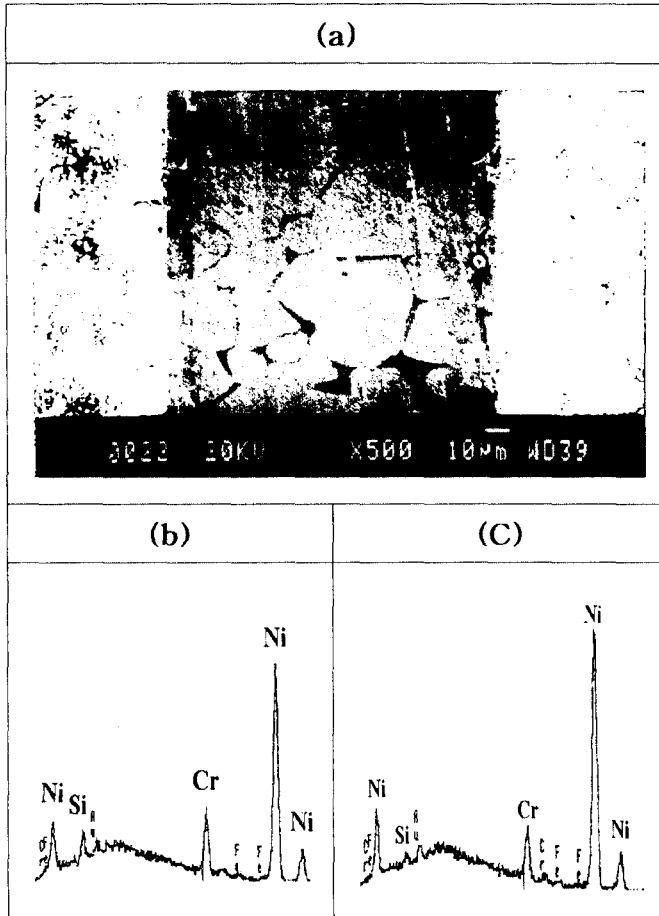


Fig. 9. Morphology of reaction layer at the bonded region and their EDS spectra.  
 (a) Microstructure (b)EDS spectrum at the particles of reaction layer  
 (c) EDS spectrum at the grain boundary of reaction layer. (Bonding condition  
 : 1150°C, 0min)

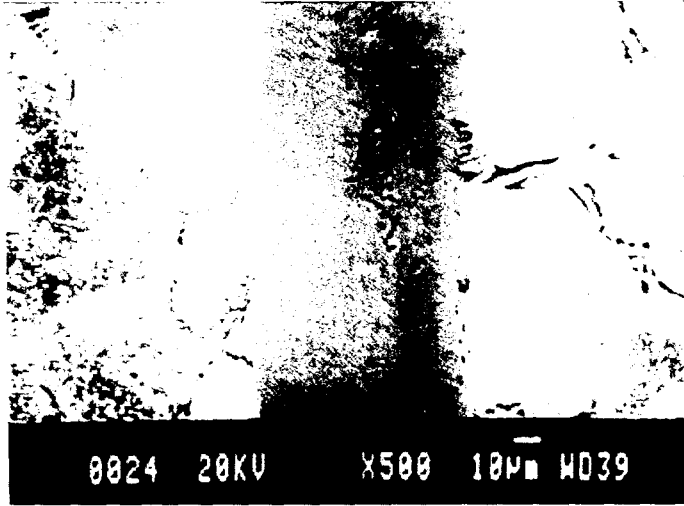


Fig. 10. Microstructure of bonded interlayer. (Bonding Condition : 1150°C, 10min)

### 참 고 문 헌

- [1]. M. F. Rothman ed., High Temperature Property Data: Ferrous Alloys, ASM, (1990), pp. 10.19~10.20.
- [2]. 高壓ガス保安協會, 水蒸氣改質爐及び分解爐の反應管壽命豫測, 日本高壓ガス保安協會 (1983), pp. 35~41.
- [3]. 耐熱材料溶接小委員會, 耐熱材料の溶接ガイドブック, 日本溶接協會耐熱材料溶接小委員會, (1985), pp. 41~61.
- [4]. 강정운, 대한용접학회지, 7(2), (1986), pp. 12~24.