

KAERI/CM-1338/2009

타이타늄 이종접합용 저융점 다성분계 삽입재 제조기술 개발

Development of multi-component filler metal with low  
melting point for joining Ti-Super STS metals

*KAERI*

공주대학교

한국원자력연구원

# 제 출 문

한국원자력연구원장 귀하

본 보고서를 2010년도 “타이타늄 이중접합용 저융점 다성분계 삽입재 제조기술 개발” 과제의 최종보고서로 제출합니다.

2010. 9.

과 제 명 : 타이타늄 이중접합용 저융점  
다성분계 삽입재 제조기술 개발

과제책임자 : 이진규

참 여 자 : 이우람

박효영

# 요 약 문

## I. 제 목

- 타이타늄 이중접합용 저융점 다성분계 삽입재 제조기술 개발

## II. 연구개발의 목적

- 본 연구에서는 Ti-Super STS 이중접합용 저융점 다성분계 합금 설계 및 박판/분말 형태의 삽입재의 제조기술을 개발하고자 함

## III. 연구개발의 내용 및 범위

- Ti 이중 접합용 저융점 다성분계 합금 설계 및 제조
- Ti 이중 접합용 다성분계 합금 삽입재 제조 공정 최적화
- Ti 이중 접합 삽입재용 광폭 박판 제조 기술 확립

## IV. 연구개발결과

- 다원계 상태도 및 상평형 분석을 통한 최적 조성 설계
- 첨가원소가 용점에 미치는 영향 고찰
- Melt spinning을 이용한 박판 삽입재 제조
- 가스분무법을 이용한 분말 삽입재 제조
- 광폭 박판 삽입재 제조공정 최적화
- 제어인자 최적화를 통한 제조 공정기술 확립

## V. 연구개발결과의 활용계획

- 이중 금속 저온 고상 접합 공정시 저융점 다성분계 비정질 삽입재를 이용함으로써 원전 기기 부품의 안전성 및 수명 향상을 도모
- 화력발전 및 해수담수화 설비 부품, 그리고 항공, 군수, 해양 산업 등 산업 전반에 걸친 접합 공정에서 삽입재로의 활용

# SUMMARY

## I. Project Title

- Development of multi-component filler metal with low melting point for joining Ti-Super STS metals

## II. Objective of the Project

- Development of multi-component filler metal with low melting point for joining Ti-Super STS metals and process techniques

## III. Scope and Contents of Project

- Alloy design and fabrication of multi-component filler metal with low melting point for dissimilar joining Ti-Super STS metal
- Optimization of fabrication process in filler metals

## IV. Result of Project

- Design of filler metal alloys with low melting point
- Design of filler metal alloys based on understanding of dissimilar joining
- Effect of addition elements on the melting point of filler metals
- Optimization of process parameters for fabrication of powder/ribbon type filler metals

## V. Proposal for Applications

- Filler metals for dissimilar joining in nuclear industry
- Application of filler metals in extended engineering fields

# CONTENTS

1. Introduction
2. Research Background
3. Results of Research
4. Achievement of the Goals and Objectives
5. Application fields



KAERI

# 목 차

제 1 장 서론 .....	1
제 1절 연구개발의 필요성 .....	1
1. 연구개발의 개요 .....	1
2. 연구개발의 중요성 및 파급효과 .....	1
제 2 장 국내외 기술개발 현황 .....	3
제 1절 국내 기술동향 및 수준 .....	3
제 2절 국외 기술동향 및 수준 .....	3
제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과 .....	4
제 1절 합금설계 .....	4
1. Ti-Ni-Zr 합금계 .....	4
2. Ti-Zr-Co 합금계 .....	9
3. Ag-Cu-(Pd)-(X) 합금계 .....	14
제 2절 박판 및 분말삽입재의 제조 .....	18
1. Melt spinning 방법에 의한 박판 삽입재의 제조 .....	18
2. 진공 Roll casting 방법에 의한 광폭 박판 삽입재의 제조 ...	19
3. 반복 압연에 의한 박판 삽입재의 제조 .....	42
4. 가스분무법(gas atomization)에 의한 분말 삽입재의 제조 ..	44
제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도 .....	47
제 1절 목표 달성도 및 대외 기여도 .....	47
제 5 장 연구개발결과의 활용계획 .....	48

# 제 1 장 서론

## 제 1절 연구개발의 필요성

### 1. 연구개발의 개요

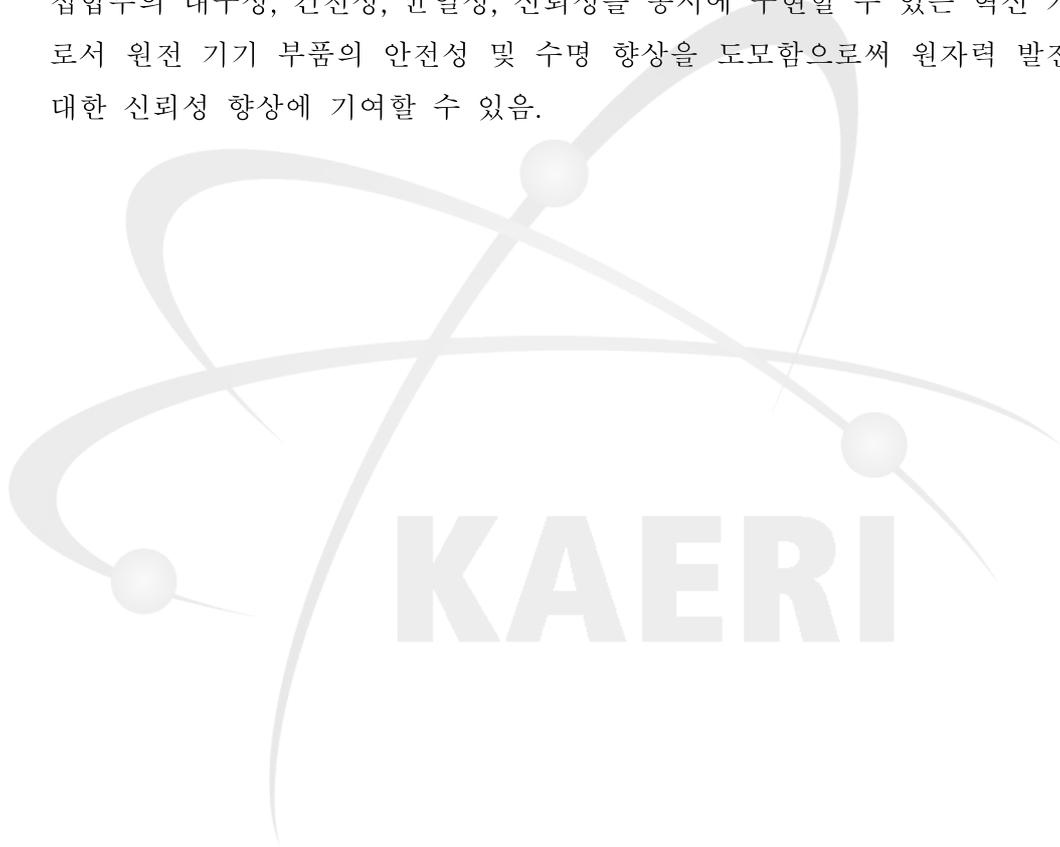
- 본 연구에서는 Ti-Super STS 이중접합용 저융점 다성분계 합금 설계 및 박판/분말 형태의 삽입재의 제조기술을 개발하고자 함
- 박판 형태의 비정질 합금 삽입재는 Melt Spinning에 의한 급랭을 통해 제조되며, 용점이 낮으며, 화학조성이 균일하고 용융에 의한 수축이 적으며 용제나 접합재에 따른 결함을 최소화하는 이점이 있음.
- 이러한 저융점 다성분계 비정질 삽입재를 이중 금속 간에 삽입한 후 적절한 저온 열처리를 하면, 비정질 상내에 과용되어 있는 합금화 원소들이 비정질 분말 결정화과정에서 용해도 감소에 따른 확산을 유도하여 이중 금속 간의 강한 화학적 결합 및 접합을 야기하게 됨.

### 2. 연구개발의 중요성 및 파급효과

- 현재 상용 원자로의 경우 주요 기기부품 중 서로 다른 금속 또는 다른 조성간의 접합 및 용접이 필요한 기기부품이 많이 있으나, 두 이중금속간의 용융점 및 열팽창계수의 차이, 고온 열처리에 의한 내부 잔류응력 형성으로 기존의 고온 액상 용융 용접 기술의 현장 적용에 많은 어려움이 있어 왔음. 따라서 다양한 원자력 구조 부품의 이중 금속 및 합금 간에 충분한 인장강도 및 접착강도, 그리고 우수한 누설 방지 (leak tight) 특성을 부여하고 현장 적용이 가능한 비용용 방식을 이용한 저온 고상 접합 기술의 개발과 더불어 최적의 저융점 삽입재의 개발이 요구됨.
- 이중 금속 저온 고상 접합 공정시 저융점 다성분계 비정질 삽입재를 이용하

게 되면 기존의 원전현장에서 이용하는 공정에 비해 공정온도를 현저히 낮출 수 있으며, 전, 후열처리 공정을 하지 않아도 되므로 용접 공정 단순화가 가능하므로 기존 아크용접 공정에 비해 매우 경제적이며, 이러한 저용점 다성분계 삽입재는 원자력 산업 뿐만 아니라, 화력발전 및 해수담수화 설비 부품, 그리고 항공, 군수, 해양 산업 등 산업 전반에 걸친 접합 공정에서 삽입재로 활용이 가능함.

- 이종 접합용 저용점 다성분계 삽입재를 이용한 금속 저온 고상 접합 기술은 접합부의 내구성, 건전성, 균일성, 신뢰성을 동시에 구현할 수 있는 혁신 기술로서 원전 기기 부품의 안전성 및 수명 향상을 도모함으로써 원자력 발전에 대한 신뢰성 향상에 기여할 수 있음.



## 제 2 장 국내외 기술개발 현황

### 제 1절 국내 기술 동향 및 수준

- 타이타늄 이중접합용 저융점 다성분계 삽입재 설계에 관한 연구는 국내에서 진행된 적이 없음.
- 저융점 비정질 다성분계 분말 삽입재는 주로 아토마이징 방법에 의해 제조되어지며, 국내에서는 학계와 연구소를 중심으로 기초적인 제조기술에 대한 연구가 진행되어 있음.
- 그러나 폭 10 mm 이상의 광폭을 가지는 비정질 다성분계 박판형 삽입재의 제조기술은 학계와 연구소를 중심으로 연구수준에 머물러 있으며, Ti, Zr계 등의 광폭 삽입재의 제조에 관한 연구는 극히 미미한 실정임.

### 제 2절 국외 기술 동향 및 수준

- 타이타늄 이중접합용 저융점 다성분계 삽입재 설계에 관한 연구는 극히 미미한 실정임.
- 미국의 Allied Signal사 및 일본의 Hitach Metal 등을 중심으로 Planar Flow Casting 방법에 의한 광폭 형태의 박판형 삽입재를 제조할 수 있는 기술을 보유하고 있음.

## 제 3 장 연구개발수행 내용 및 결과

### 제 1절 합금설계

#### 1. Ti-Zr-Ni 합금계

Ti-Super STS 이중 접합용 저용점 삽입재 제조를 위한 합금계로 아래의 인자들을 고려하여 Ti-Zr-Ni 3원계 조성을 선택하였다.

##### ○ Ti-Ni, Zr-Ni, Ti-Zr 상태도 분석

Ti-Ni, Zr-Ni 합금계는 각각 942°C와 1070°C에서 깊은 공정반응을 가지고 있고, Ti-Zr 합금계는 solid solution 반응을 가지고 있으면서 완전 고용체를 형성하므로 삼원계 공정조성을 형성할 확률이 높다.

##### ○ 원소간 혼합열 (Heat of mixing)

원소간 혼합열은 두 원소 사이의 엔탈피를 나타낸 것으로 음의 값을 가질수록 서로 혼합하는 경향을 나타내는 것으로 알려져 있다. Ti-Ni계와 Ni-Zr계는 각각 -35kJ/mol과 -49kJ/mol로 비교적 강한 음의 혼합열을 가지므로 비정질 합금을 형성할 가능성이 높은 것을 알 수 있다.

##### ○ 원자크기 (Atomic size)

구성원소간의 원자 크기의 비는 그 비가 클수록(12%이상) 비정질 합금을 형성할 가능성이 높은 것으로 알려져 있다. Ti-Zr-Ni 합금계에서 Ti, Zr, Ni 원소의 원자크기는 각각 1.45Å, 1.62Å, 1.24Å로 구성원소간의 원자 크기의 비가 12% 이상 되는 것을 알 수 있다.

##### ○ 모재성분 중 Fe 배제

상태도 및 원소간 혼합열을 고려하면 Fe 원소는 Ti와 반응하여  $TiFe_2$  금속간 화합물을 형성할 것으로 예상된다.  $TiFe_2$  금속간 화합물은  $MgZn_2$  type의 Laves phase로 취성이 강한 것으로 알려져 있으므로 접합특성 저하가 예상되는  $TiFe_2$  금속간 화합물을 억제하기 위해 Fe 원소는 삽입재 합금 원소에서 배제하였다.

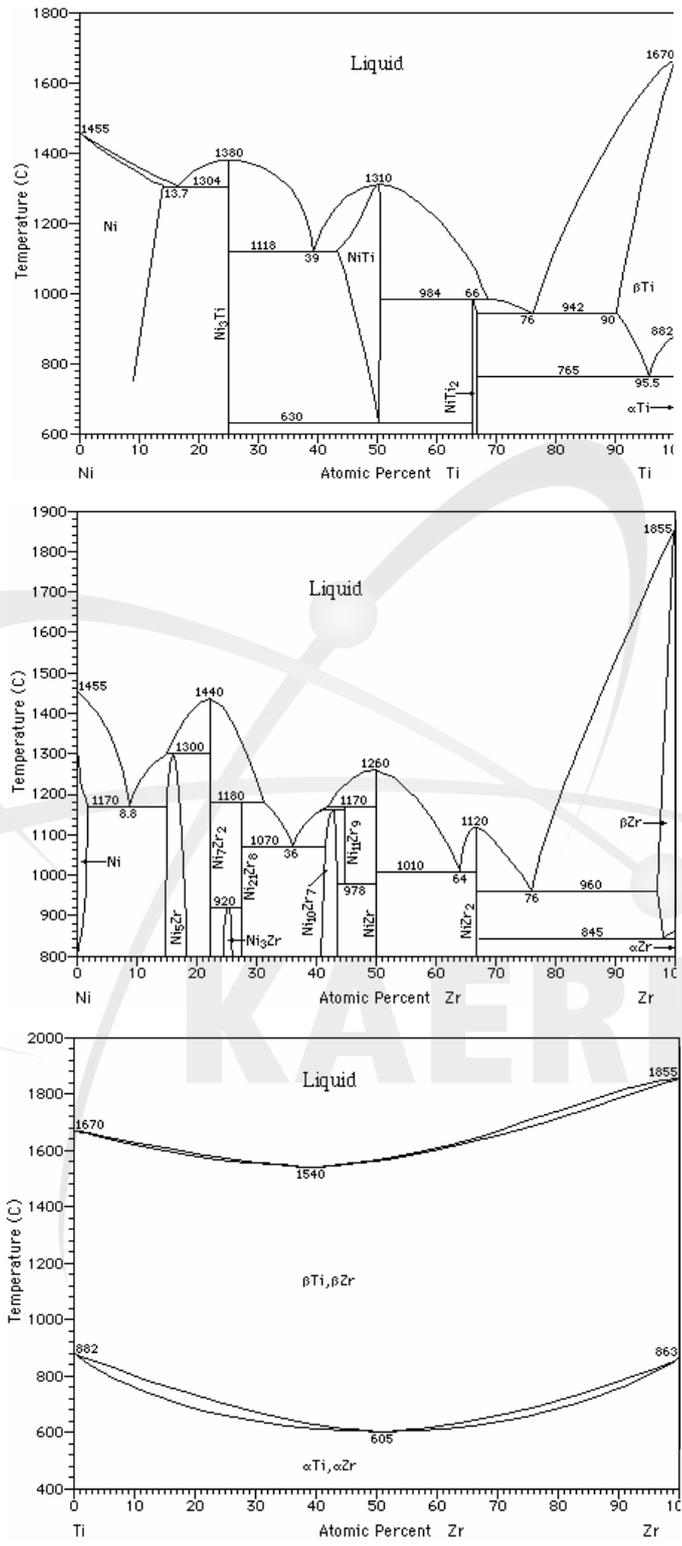


그림 1. Ni-Ti, Ni-Zr, Ti-Zr 상태도

일반적으로 커다란 비정질 형성능을 갖기 위해서는 (1) 3성분 이상의 원소를 포함하는 다성분계 시스템, (2) 주요 구성 원소들 사이에 약 12% 이상의 크게 다른 원자 크기의 비, (3) 구성 원자들 사이에 큰 음의 혼합열을 가져야 한다는 3가지 경험법칙이 알려져 있다. 위의 Ti-Zr-Ni 시스템은 이상의 세 가지 법칙을 만족하므로 3원계 비정질 합금을 형성할 가능성이 높으며, 일반적으로 다원계 비정질 합금은 주로 다원계 공정 조성 근처에서 형성된다. 공정조성 근처에서 보통 용융온도의 저하가 나타나므로 이러한 비정질 합금설계를 이용한 합금설계 방안을 저융점 다성분계 삼입재 제조에 활용할 수 있다.

Ti-Zr-Ni 삼원 합금계 중에서 Ti-rich와 Zr-rich의 삼원계 공정점은 V.V. Molokanov et al.의 보고에 의하면  $Ti_{58}Zr_{16}Ni_{26}(at\%)$ 과  $Zr_{55}Ni_{20}Ti_{25}(at\%)$ 이며 각각 조성의 용점은  $912^{\circ}C$ 와  $902^{\circ}C$ 로 알려져 있다. 그림 2는 실제로 Melt spinning에 의해 제조된  $Ti_{58}Zr_{16}Ni_{26}$ 과  $Zr_{55}Ni_{20}Ti_{25}$  조성의 박판 삼입재의 DTA 곡선을 보여주고 있다. DTA 곡선에서 측정된 고상온도( $T_S$ , solidus temperature)와 액상온도( $T_L$ , liquidus temperature)는  $Ti_{58}Zr_{16}Ni_{26}$  조성의 경우  $801^{\circ}C$ 와  $912^{\circ}C$ , 그리고  $Zr_{55}Ni_{20}Ti_{25}$ 의 경우는  $795^{\circ}C$ 와  $823^{\circ}C$ 로 나타났으며,  $Zr_{55}Ni_{20}Ti_{25}$ 의 경우는 기존의 보고된 온도에 비해서 상대적으로 낮은 온도를 나타내는 것을 알 수 있다.

Ni-rich Ti-Zr-Ni 삼원 합금계의 공정조성에 대해서는 기존에 알려진 바가 없으므로 각각의 이원 합금계의 상태도를 고려하여 3원계 공정조성을 찾고자 하였다. 그림 3은 Ni-rich Ni-Zr-Ti 삼원 합금계의 DTA 곡선을 보여주고 있다. 여러 합금계 중  $Ni_{60}Zr_{20}Ti_{20}$  합금의 경우  $T_S: 980^{\circ}C$ ,  $T_L: 1034^{\circ}C$ 로 가장 낮은 액상온도를 나타내고 있으며,  $Ni_{60}Zr_{30}Ti_{10}$  합금의 경우는  $T_S: 1008^{\circ}C$ ,  $T_L: 1045^{\circ}C$ 로  $Ni_{60}Zr_{20}Ti_{20}$  합금에 비해 조금 높은 액상온도를 나타내고 있지만,  $T_L-T_S$ 값이 조사된 Ni-Zr-Ti 합금계중 가장 작은 값인  $37^{\circ}C$ 를 가지면서 하나의 흡열곡선을 나타내므로 Ni-rich 3원계 공정조성에 가장 가까울 것으로 추정된다. 이상의 Ni-Ti-Zr 합금계의 DTA 결과를 표 1에 요약하였다. 그림 4는 Ti-Zr-Ni 삼원계에서 3원계 공정조성으로 추정되는 조성을 표시한 것이다.

그림 5는 제조된 Ti-Zr-Ni 박판재의 XRD 회절 분석결과를 보여주고 있다.  $Ti_{58}Zr_{16}Ni_{26}$  3원계의 경우는 뚜렷한 결정상의 회절 피크를 보여주고 있으며,  $Ni_{60}Zr_{30}Ti_{10}$  조성의 경우는  $35^{\circ}\sim 45^{\circ}$  영역에서 비정질상을 나타내는 브로드한 halo 피크에 결정상을 나타내는 한 개의 회절 피크가 겹쳐 있음을 보여주고 있다. 이로부터 비정질상과 일부 결정질상이 같이 존재하는 것을 알 수 있다.  $Zr_{55}Ni_{20}Ti_{25}$  3원계 합금의 경우는 비정질상의 브로드한 halo 피크만을 보여주고 있다.

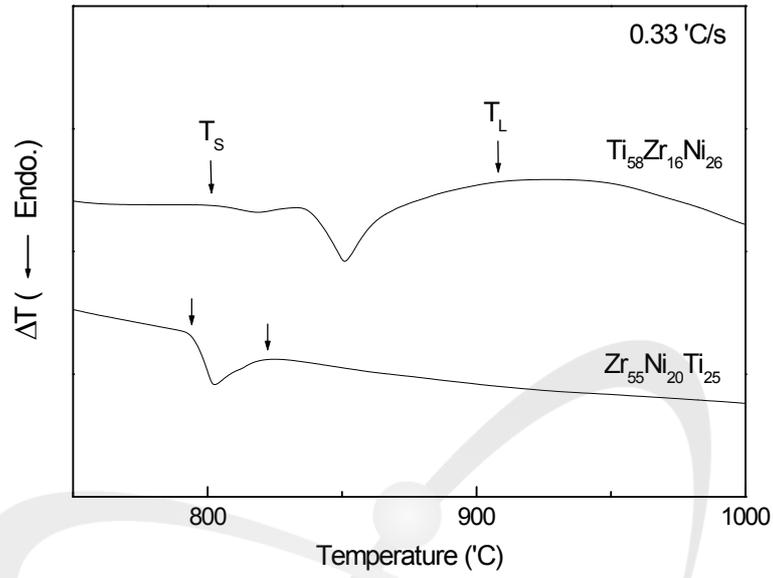


그림 2.  $Ti_{58}Zr_{16}Ni_{26}$ 과  $Zr_{55}Ni_{20}Ti_{25}$  조성의 DTA 열분석 결과

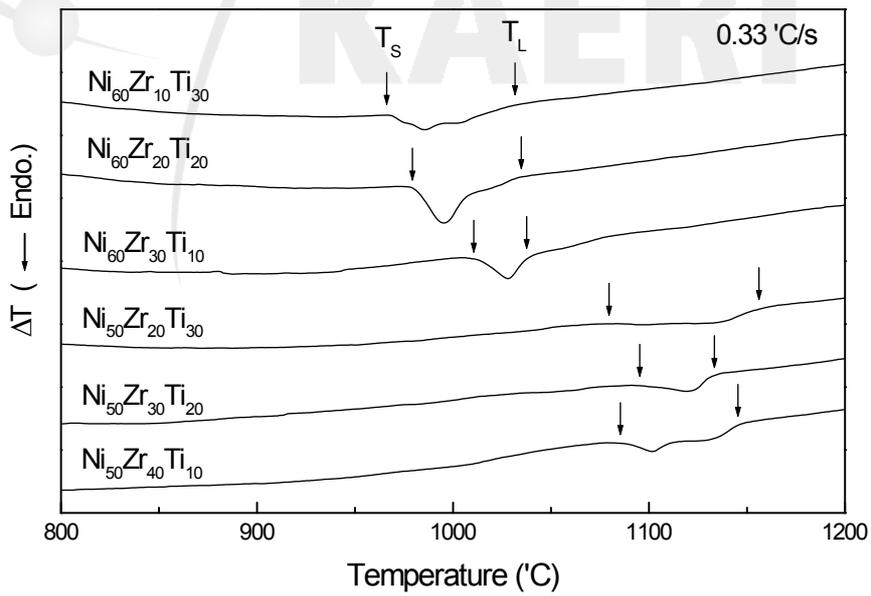


그림 3. Ni-Zr-Ti 리본의 DTA 열분석 결과

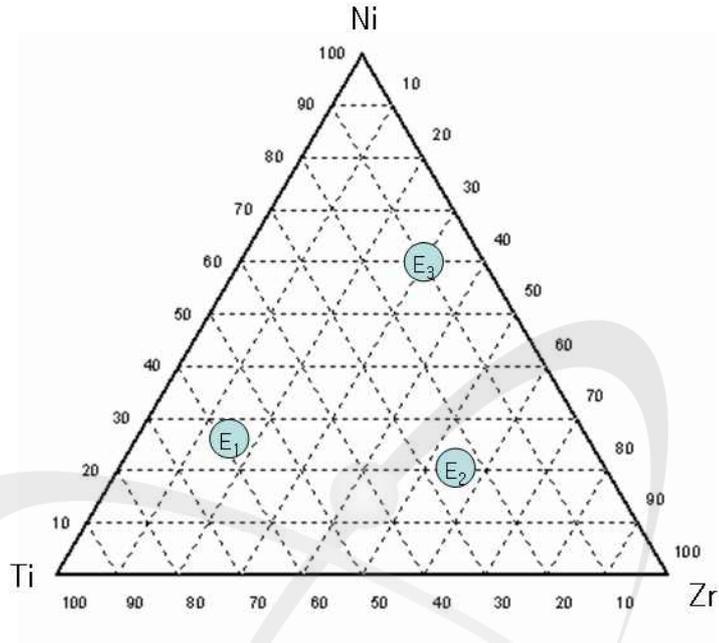


그림 4. Ni-Zr-Ti 삼원계의 공정 추정 조성

KAERI

표 1. Ni-Zr-Ti 합금계의 액상온도 및 고상온도

Alloys	Solidus temp, $T_s$	Liquidus temp., $T_L$
$Ni_{60}Zr_{10}Ti_{30}$	965°C	1031°C
$Ni_{60}Zr_{20}Ti_{20}$	979°C	1035°C
$Ni_{60}Zr_{30}Ti_{10}$	1011°C	1037°C
$Ni_{50}Zr_{20}Ti_{30}$	1080°C	1156°C
$Ni_{50}Zr_{30}Ti_{20}$	1095°C	1133°C
$Ni_{50}Zr_{40}Ti_{10}$	1085°C	1145°C

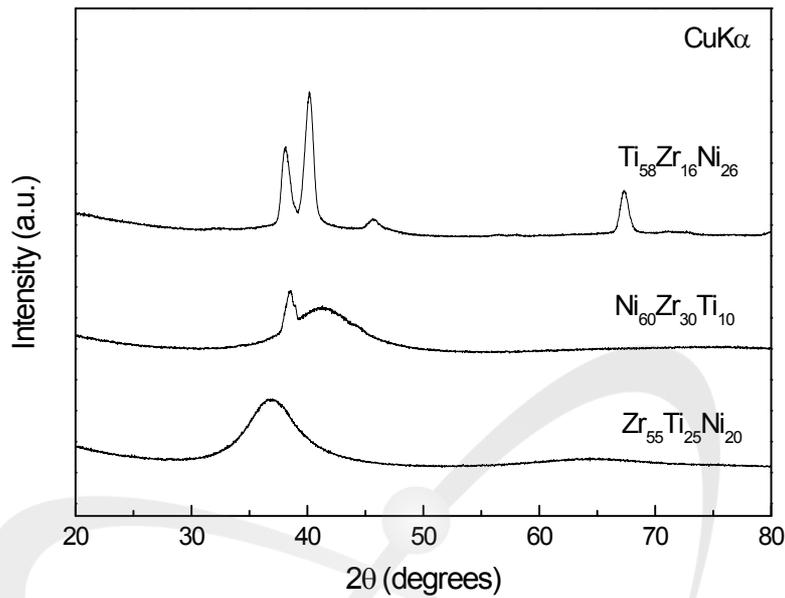


그림 5. Ni-Ti-Zr 조성의 XRD 분석결과

## 2. Ti-Zr-Co 합금계

Ti-Super STS 이중 접합용 저융점 삽입재 제조를 위한 합금계로 아래의 인자들을 고려하여 Ti-Zr-Co 3원계 조성을 선택하였다.

### ○ Ti-Co, Zr-Co, Ti-Zr 상태도 분석

Ti-Co, Zr-Co 합금계는 각각 1020°C와 961°C에서 공정반응을 가지고 있고, Ti-Zr 합금계는 solid solution 반응을 가지고 있으면서 완전 고용체를 형성하므로 삼원계 공정조성을 형성할 확률이 높다.

### ○ 원소간 혼합열 (Heat of mixing)

Co의 경우 3원계 시스템의 구성원소인 Ti과 Zr과는 각각 -28 kJ/mol과 -41 kJ/mol로 비교적 강한 음의 혼합열을 가지므로 3원계 비정질 합금을 형성할 가능성이 높은 것으로 사료되며, 또한 Super STS의 구성원소인 Fe, Ni, Cr, Mo 등과는 약한 음의 혼합열을 가지므로 접합시 확산층에서 접합특성을 저하

시킬 것으로 예상되는 금속간 화합물을 형성할 가능성은 상대적으로 낮을 것으로 사료된다.

○ 원자크기 (Atomic size)

Ti-Zr-Co 합금계에서 Ti, Zr, Ni 원소의 원자크기는 각각 1.45Å, 1.62Å, 1.25Å로 구성원소간의 원자 크기의 비가 12% 이상 되는 것을 알 수 있다.

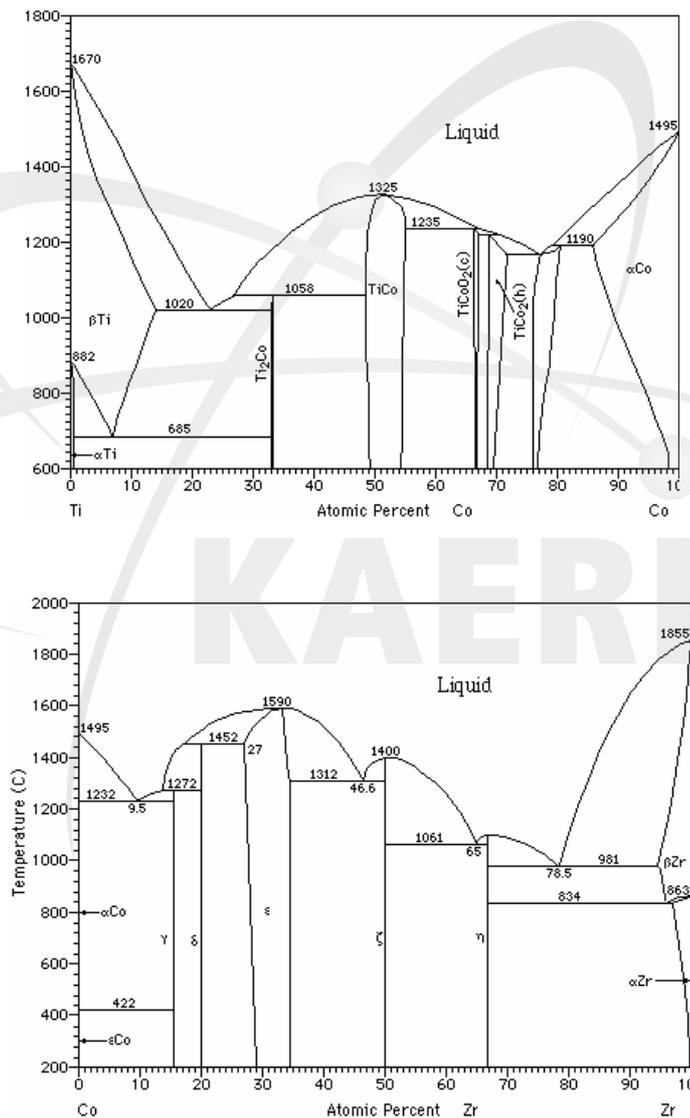


그림 6. Co-Ti과 Co-Zr 합금의 상태도

위의 Ti-Zr-Co 시스템은 3원계 비정질 합금을 형성할 가능성이 높으며, 따라서 저용점의 3원계 공정 조성을 가질 것으로 사료된다. Ti-Zr-Co 삼원계 합금의 공정조성은 기존에 보고된 바가 없으므로 Ti-Co 및 Zr-Co의 2원계 합금계의 상태에서부터 유추하였다. Ti-Co계 및 Zr-Co계의 공정조성은 그림 X의 상태도에서 알 수 있듯이  $Ti_{76.8}Co_{23.2}$ 과  $Zr_{78.5}Co_{21.5}$  조성이다. Ti-Zr 합금계는 완전 고용체를 형성하고, Ti-Co 및 Zr-Co 2원계 합금은 비슷한 조성에서 공정조성을 가지므로 아래와 같이 기본조성을 선택한 후 전체조성의 용점저하를 위해 Co 일부를 Cu로 치환하였다.

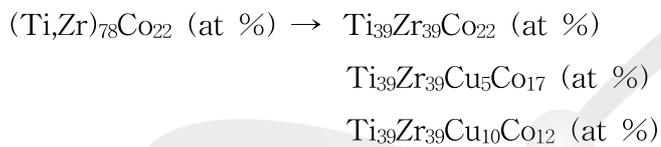


그림 7은 실제로 Melt spinning에 의해 제조된 Ti-Zr-Co계와 Ti-Zr-Cu-Co계 박판 삼입재의 DTA 곡선을 보여주고 있다. Ti-Zr-Co 3원계의 경우  $T_S$ : 844°C,  $T_L$ : 917°C의 값을 나타내고 있으며, 액상온도 부근에서 흡열곡선이 브로드한 모양을 나타내지만 하나의 흡열반응 곡선만을 나타내므로 3원계 공정 조성에 근접했음을 알 수 있다. Ti-Zr-Co계에 Cu가 첨가되는 경우 Cu이 양이 증가할수록 액상온도가 저하되는 경향을 보여주고 있으며 흡열곡선의 모양도 좀 더 뚜렷해지는 경향을 보여주고 있다.  $Ti_{39}Zr_{39}Cu_{10}Co_{12}$ 계의 경우 액상온도는 835°C, 고상온도는 819°C로 Cu가 첨가되지 않은 Ti-Zr-Co계에 비해 액상온도가 82°C 저하되었으며,  $T_L-T_S$  구간도 16°C로 감소되었음을 알 수 있다. 이로부터 Cu가 첨가됨에 따라 전체의 조성은 4원계 공정조성에 더 근접하면서 액상온도가 저하되는 것으로 사료된다. 이상의 Ti-Zr-(Cu)-Co 합금계의 DTA 결과를 표 2에 요약하였다.

그림 8은 제조된 Ti-Zr-(Cu)-Co 박판 삼입재의 DSC 곡선을 보여주고 있다. Ti-Zr-Co 3원계의 경우 두 개의 발열곡선을 보여주고 있으며, 첨가되는 Cu의 함량이 증가함에 따라 두 개의 발열곡선이 하나로 합쳐지는 경향을 보여주고 있다. Cu가 포함된 Ti-Zr-Cu-Co 4원계의 경우는 주 발열곡선 앞에 약 350-450°C에 걸쳐서 브로드한 발열곡선이 나타나는 것을 알 수 있다. DSC 열분석상의 이러한 발열반응은 일반적으로 비정질상이 결정화되면서 나타나는 반응이다. 그러므로 급냉응고법인 melt spinning 방법에 의해 제조된 Ti-Zr-(Cu)-Co 박판재는

비정질상을 포함하고 있음을 알 수 있다.

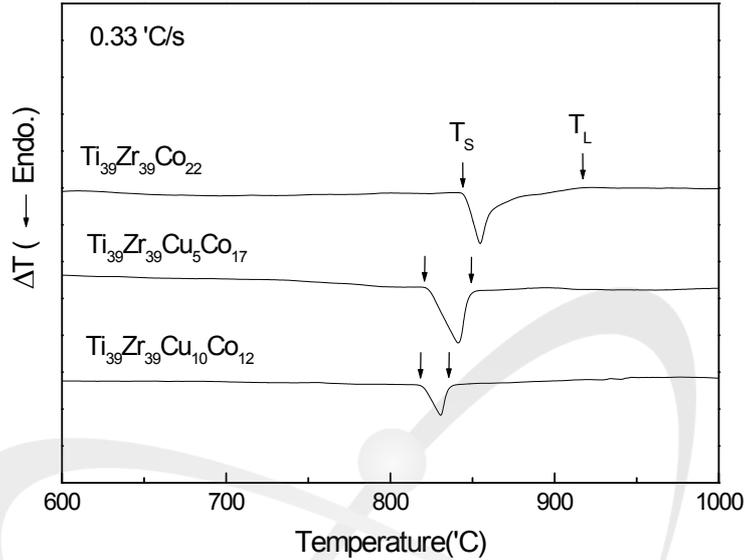


그림 7. Ti-Zr-(Cu)-Co 리본 합금의 DTA 열분석 결과

표 2. Ti-Zr-(Cu)-Co 합금계의 액상 및 고상온도

Alloys	Solidus temp, $T_s$	Liquidus temp., $T_L$
$Ti_{39}Zr_{39}Co_{22}$	844 °C	917 °C
$Ti_{39}Zr_{39}Cu_5Co_{17}$	821 °C	849 °C
$Ti_{39}Zr_{39}Cu_{10}Co_{12}$	819 °C	835 °C

그림 9는 제조된 Ti-Zr-(Cu)-Co 박판재의 XRD 회절 분석결과를 보여주고 있다. Ti-Zr-Co 3원계의 경우는  $35\sim 40^\circ$  영역에서 두 개의 결정상의 회절 피크에 일부 브로드한 halo 피크가 겹쳐있는 모양을 보여주고 있으며, 이로부터 결정질상과 일부 비정질상이 같이 존재하는 것을 알 수 있다. Cu가 첨가된 Ti-Zr-Cu-Co 4원계의 경우는 비정질상을 나타내는 브로드한 halo 피크가 더 뚜렷해지고 그 위에 결정질 상을 나타내는 회절 피크가 겹쳐 있음을 보여주고 있다. 이상의 XRD 및 DTA 결과로부터 Ti-Zr-Co계에 Cu가 일부 첨가됨에 따라 비정질 형성능이 증가하는 것을 알 수 있으며, 그에 따라서 다원계 공정조성에 근접하면서 용점 저하 효과가 있음을 알 수 있다.

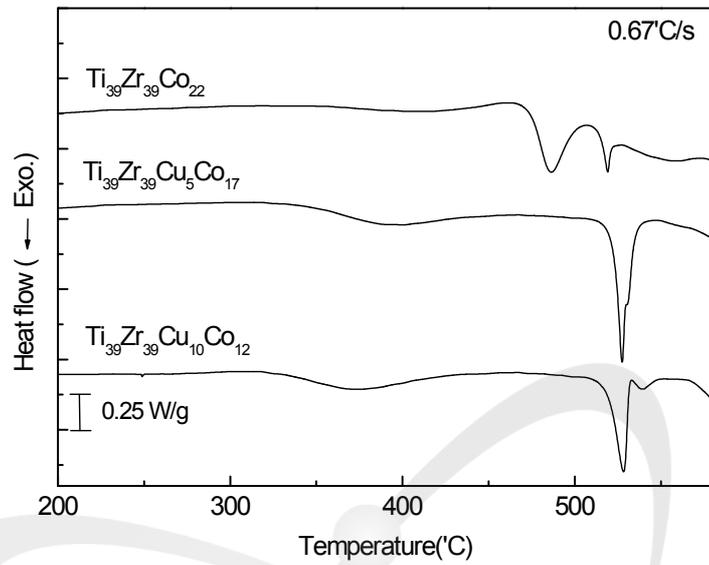


그림 8. Ti-Zr-(Cu)-Co 합금계의 DSC 열분석 결과

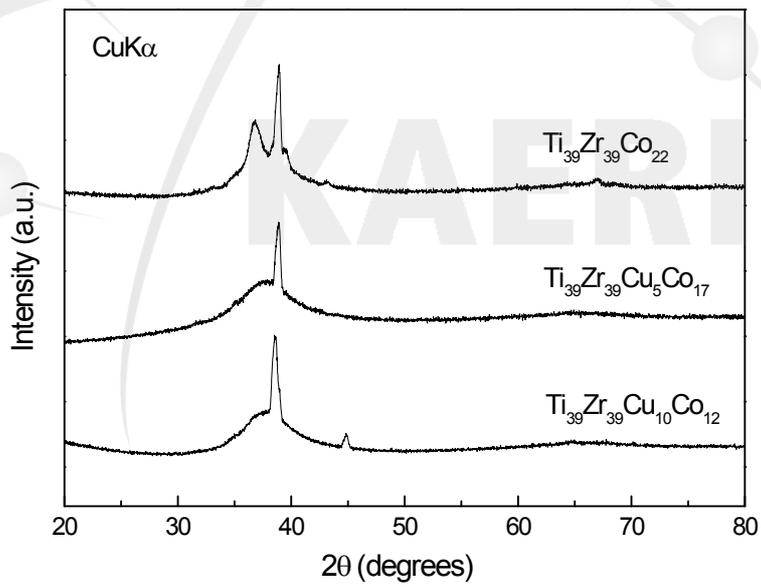


그림 9. Ti-Zr-(Cu)-Co 리본 합금의 XRD 분석결과

### 3. Ag-Cu-(Pd)-(X) 합금계

Ag-Cu 합금계는  $Ag_{72}Cu_{28}$  (wt %) 조성에서 공정반응을 가지면서  $779^{\circ}C$ 의 낮은 용점을 가지므로, 기존의 Ti계 합금의 접합용 삽입재로 많이 사용되어져 왔으며,  $Ag_{68}Cu_{27}Pd_5$  조성의 합금은 Ti와 Stainless steel 소재간의 이중접합용 삽입재로 사용되어져 왔다. 접합부의 내부식 특성 향상 및 기계적 특성 증가를 위해서 Pd의 함량 변화 및 다른 원소의 첨가를 고려하였다. 기본적으로  $Ag_{72}Cu_{28}$  2원계의 공정조성을 유지하면서 Pd의 함량을 증가시키고자 하였다.



그림 10은 실제로 주조 후 반복압연에 의해 제조된 Ag-Cu-Pd 박판 삽입재의 DTA 곡선을 보여주고 있다.  $Ag_{68.4}Cu_{26.6}Pd_5$  합금계의 경우  $T_S: 792^{\circ}C$ ,  $T_L: 829^{\circ}C$ 의 값을 나타내고 있으며, Pd의 함량이 증가함에 따라 고상온도와 액상온도는 증가하고,  $T_L-T_S$  구간도 증가하는 경향을 보여주고 있다.

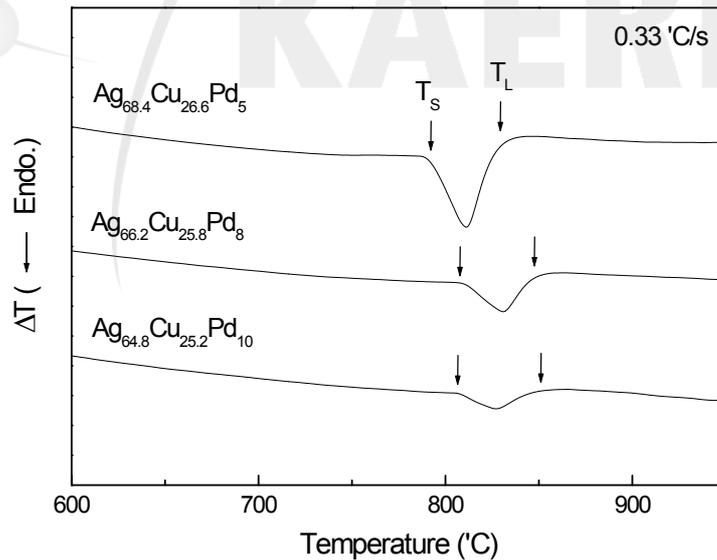


그림 10. Ag-Cu-Pd 합금계의 DTA 열분석 결과

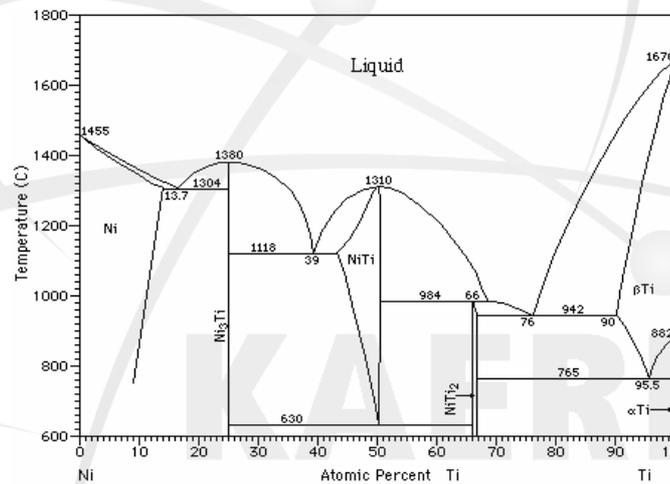
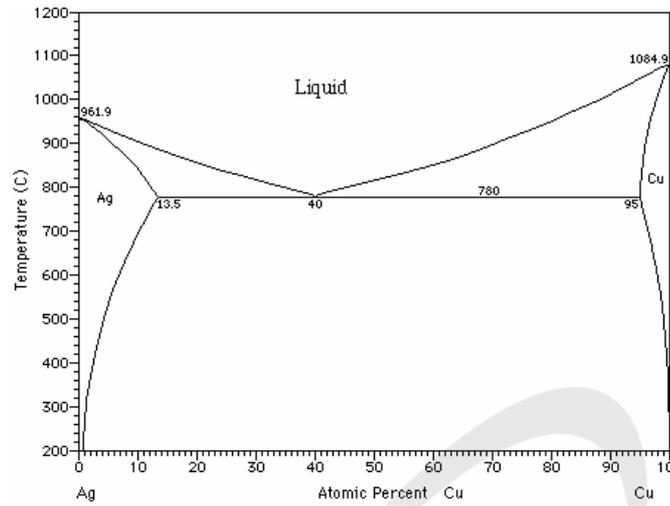


그림 11. Ag-Cu과 Ni-Ti 합금의 상태도

또한 Ag-Cu 합금계의 낮은 내부식 특성을 개선하고자 Ag-Cu-Ni 삼원계 합금을 고려하였다. Pd이나 Ni 등과 같이 Ti나 Fe에 대해 상대적으로 positive potential을 갖는 원소가 첨가되는 경우 내식성 측면에서 유리하다고 볼 수 있으며 그 정도는 potential차가 클수록 더 효과적이라고 판단된다. 그러나, Ag-Cu-Ni 삼원계 합금의 상태도를 고려하면 Ni이 아주 소량이 첨가되는 경우에도 용점이 급격히 상승할 것으로 예상되므로, Ni과 공정조성을 가지는 Ti 원소를 첨가하여 내부식 특성의 향상을 도모하면서 용점의 급격한 상승을 억제하고자 하였다.

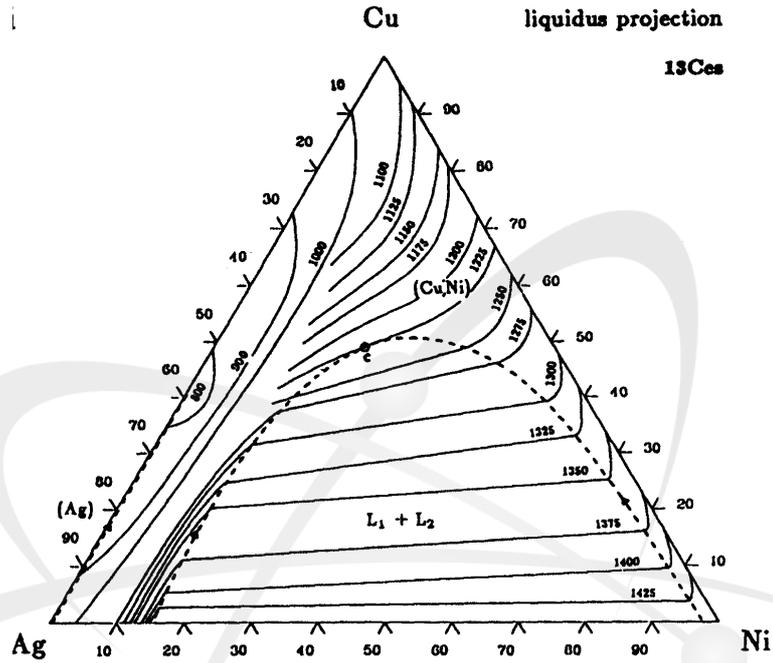
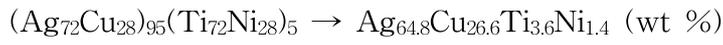


그림 12. Ag-Cu-Ni 합금계의 liquidus projection

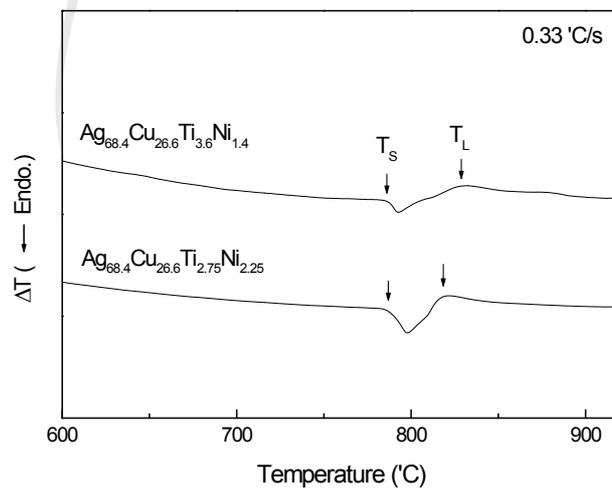


그림 13. Ag-Cu-Ti-Ni 합금계의 DTA 열분석 결과

그림 13은 주조 후 반복압연에 의해 제조된 박판 Ag-Cu-Ti-Ni 합금계의 DTA 곡선을 보여주고 있다.  $\text{Ag}_{64.8}\text{Cu}_{26.6}\text{Ti}_{3.6}\text{Ni}_{1.4}$  합금계는 785°C의 고상온도와 829°C의 액상온도를 보여주고 있으며, 액상온도는  $\text{Ag}_{68.4}\text{Cu}_{26.6}\text{Pd}_5$  합금계와 동일한 온도를 나타내었다.  $\text{Ag}_{64.8}\text{Cu}_{26.6}\text{Ti}_{2.75}\text{Ni}_{2.25}$  합금계의 경우  $T_S$ : 787°C,  $T_L$ : 818°C의 값을 나타내고 있으며, Ni이 첨가되었음에도 불구하고 Ag-Cu-Pd 합금계에 비해 용점이 저하된 것을 알 수 있다. 이상의 Ag-Cu-Pd 및 Ag-Cu-Ti-Ni 합금계의 DTA 결과를 표 3에 요약하였다.

표 3. Ag-Cu-Pd와 Ag-Cu-Ti-Ni 합금계의  $T_S$ 와  $T_L$

Alloys	Solidus temp., $T_S$	Liquidus temp., $T_L$
$\text{Ag}_{68.4}\text{Cu}_{26.6}\text{Pd}_5$	792°C	829°C
$\text{Ag}_{66.2}\text{Cu}_{25.8}\text{Pd}_8$	808°C	847°C
$\text{Ag}_{64.8}\text{Cu}_{25.2}\text{Pd}_{10}$	806°C	851°C
$\text{Ag}_{64.8}\text{Cu}_{26.6}\text{Ti}_{3.6}\text{Ni}_{1.4}$	785°C	829°C
$\text{Ag}_{64.8}\text{Cu}_{26.6}\text{Ti}_{2.75}\text{Ni}_{2.25}$	787°C	818°C

KAERI

## 제 2절 박판 및 분말 삽입재의 제조

### 1. Melt spinning 방법에 의한 박판 삽입재의 제조

본 연구에서 Ti-Zr-Ni계 및 Ti-Zr-Co계의 박판 삽입재는 melt spinning 방법에 의해 제조하였다. 먼저 원하는 합금 조성의 모합금을 아크용해에 의해 제조하였으며, 용해중에 합금 성분의 편석을 없애기 위하여 시료를 반전시키면서 3회 반복하여 용해하였다. 준비된 모합금을 적당한 크기로 분쇄한 후 급속응고법 중의 한가지 방법인 melt spinning 방법을 이용하여 리본 형태의 박판 삽입재를 제조하였다. 멜트 스피닝 장치의 개략도는 그림 14와 같다. 모합금을 석영관에 장입한 후 챔버 내의 진공을  $10^{-4}$  Torr 정도까지 유지한 후 다시 아르곤 가스를 장입하여 아르곤 분위기 중에서 고주파 유도가열에 의해 재용해 하였다. 모합금이 완전히 용해된 후에 석영관에 약 50 kPa의 아르곤 가스를 주입함으로써 용탕을 고속으로 회전하고 있는 Cu 롤 표면에 분사하여 두께가 약  $30\sim 60\mu\text{m}$ , 폭이 약  $3\sim 10$  mm 인 리본형태의 박판 삽입재를 제조하였다. 그림 15는 멜트 스피닝 방법에 의해 제조된  $\text{Ti}_{58}\text{Zr}_{16}\text{Ni}_{26}(\text{at}\%)$  박판을 보여주고 있다.

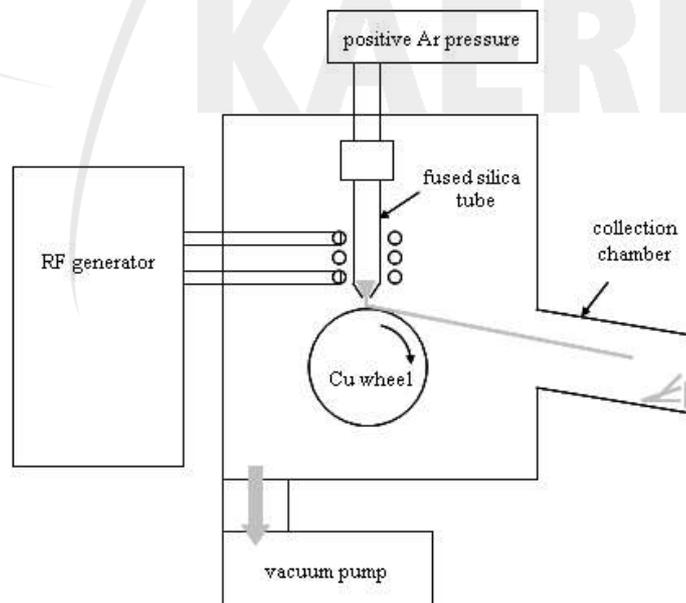


그림 14. Melt-spinning 장치의 개략도



그림 15. melt spinning에 의해 제조된  $Ti_{58}Zr_{16}Ni_{26}$  리본

## 2. 진공 Roll casting 방법에 의한 광폭 박판 삽입재의 제조

### 가. 진공 Roll casting 장비

본 연구에서는 진공 분위기의 roll casting system을 활용하여 광폭형 광폭 삽입재 제조에 활용하였다. Roll casting system은 공급되는 용탕을 노즐의 슬릿을 통하여 회전하는 냉각휠에 분사하여 급냉응고에 의하여 판재를 제조하는 장치이다. 이러한 장치의 핵심기술은 용탕온도 및 용탕압력 제어, 노즐과 휠 사이의 간격 제어, 노즐의 형상, 휠 회전속도 등이다. 본 연구에서는 유도용해가열방식을 선택하여 최대 1500℃까지 용해온도를 제어할 수 있도록 하였으며, 후연 및 세라믹 도가니를 사용할 수 있도록 하였다. 용탕의 온도는 열전대에 의한 침적식 온도계를 사용하여 측정하게 하였고, 노즐과 물의 간격 제어를 위해 노즐의 이동을 서브모터를 이용하여 정밀히 제어되도록 하였으며, 용탕온도 및 압력, 챔버압력, 노즐과 휠 사이의 간격, 휠 회전속도 등의 공정변수를 모니터링하여 제조공정 제어인자를 최적화하고자 하였다.



그림 17. 광폭 박판 삽입재 제조용 진공 roll casting 장비

나. 진공 Roll casting 방법에 의한 광폭 박판 삽입재의 제조 공정 최적화

#### (1) 제조공정 제어인자

본 연구를 수행하기 위해 지르코늄 모합금을 장입재로 사용하였고, 휠 중심축과 노즐사이의 거리 (이하 축간격), 휠속도, 용탕온도를 공정변수로, 가압력 ( $0.3\text{kgf/cm}^3$ )과 장입량( $1.45\text{kg}$ ), 휠과 노즐사이의 거리(이하 노즐 간격:  $500\mu\text{m}$ )는 고정변수로 하여 실험을 진행하였다. 이를 실험표로 나타내면 표 4와 같다. 모합금의 조성과 DTA분석 데이터를 그림 18에 나타내었고, 박판 삽입재 분사공정의 모식도를 그림 19에 나타내었다.

Mother alloy composition	Zr	Ti	Cu	Ni	Be
Atomic %	41.2	13.8	12.5	10.0	22.5

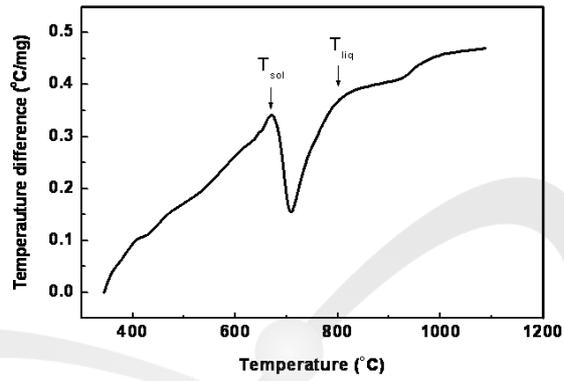


그림 18. Zr계 삽입재 조성과 DTA 열분석 결과

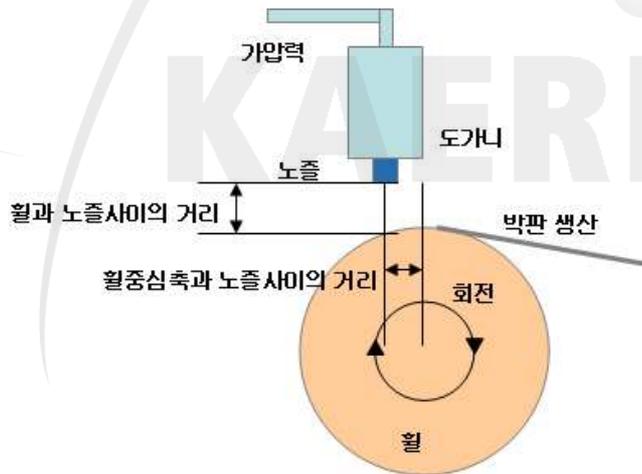


그림 19. 박판 삽입재 제조의 모식도

표 4. 박판 삼입재 제조의 공정변수별 조건

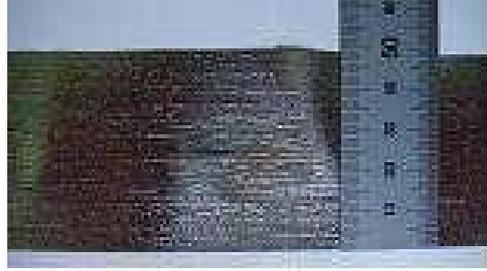
구분	축간격 (mm)	회속도 (m/s)	용탕온도 (°C)	가압력 (kgf/cm <sup>3</sup> )	장입량 (kg)	노즐간격 ( $\mu$ m)
No.1	0	19	1050	0.3	1.45	500
No.2	0	22				
No.3	0	25				
No.4	5	19				
No.5	5	22				
No.6	5	25				
No.7	10	19				
No.8	10	22				
No.9	10	25				
No.10	10	25	1000			
No.11	10	25	950			

(2) 제조공정 인자에 따른 박판 삼입재의 특성

(가) 축 간격과 회 속도에 따른 박판 삼입재의 특성

① 박판 삼입재의 형상 평가

그림 20은 축 간격이 10mm 일 때(No.7, No.8, No.9), 박판 삼입재의 형상을 보여주고 있다. 그림 20에서 알 수 있듯이 제조된 박판 삼입재중에서 가장 결함과 변형이 일어나지 않은 박판을 제조할 수 있었다. 이는 다른 공정에 비해 큰 축 간격을 가지고 있기 때문에 회에 닿는 면적이 넓게 되어 냉각이 이루어지는데 가장 유리한 조건이고, 또한 용탕의 분사각도가 작아지게 되어 관에 닿는 시간이 상대적으로 길어지게 되어 관벽에 부딪혀 변형이 일어나기 전에 충분한 냉각이 일어날 수 있게 된다. 따라서 박판의 변형된 정도나 결함이 상대적으로 가장 적게 나타나게 된다. 그림 21은 용탕 분사 당시의 분사각도와 모식도를 보여주고 있다.



(a) No.7

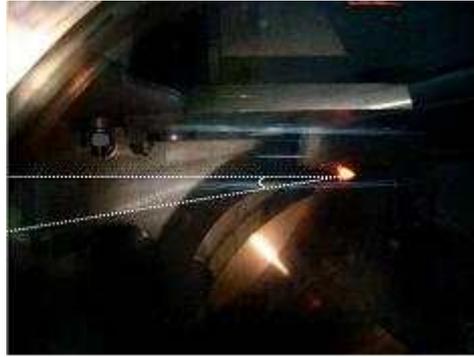


(b) No.8

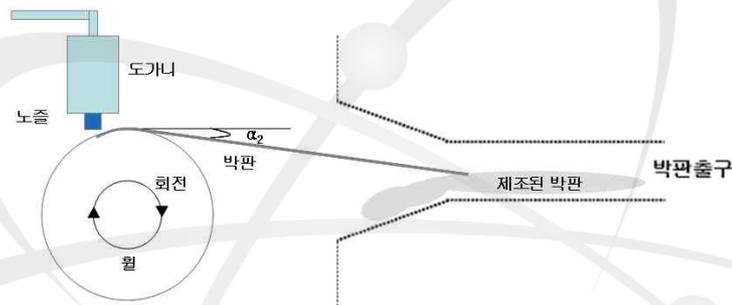


(c) No.9

그림 20. 축 간격이 10mm에서의 제조된 박판 삼입재의 형상



(a) 축 간격이 10mm일 때 박판 삽입재의 분사각도

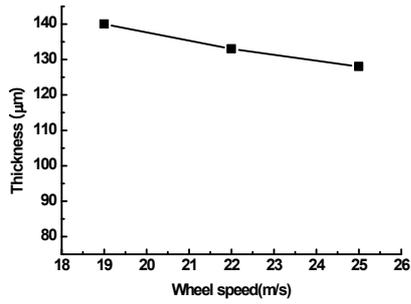


(b) 축 간격이 10mm일 때 박판 삽입재의 분사 모식도

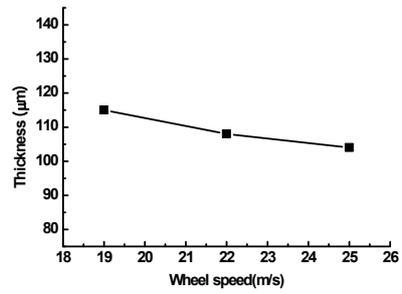
그림 21. 축 간격이 10mm일 때 박판 삽입재의 분사각도(a) 및 모식도(b)

## ② 박판 삽입재의 두께 측정

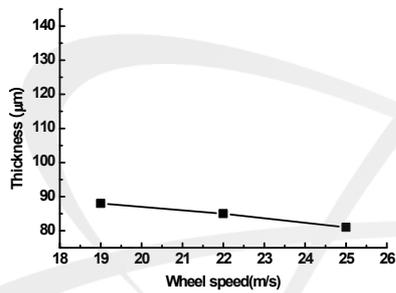
박판 삽입재의 두께는 그림 22에 보인 것과 같이 축 간격과 휠 속도에 따라 변화한다. 그림 22(a)~(c)을 보면 축 간격이 일정할 때 휠 속도가 증가할수록 박판의 두께는 감소하는 것을 알 수 있다. 이것은 *V.I. Tkatch et al.*의 논문과 비교해 본 결과 논문의 결과와 잘 부합됨을 알 수 있었다. 그리고, 그림 22(d)~(f)에서는 휠 속도가 일정할 때 축 간격이 증가함에 따라 박판의 두께는 감소하게 된다. 이는 축 간격이 증가함에 따라 휠에 접촉되는 면적이 넓어지면서 박판의 두께가 감소하는 것으로 추정된다.



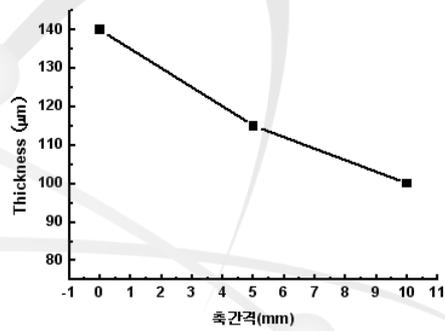
(a) 축 간격 (0mm일 때)



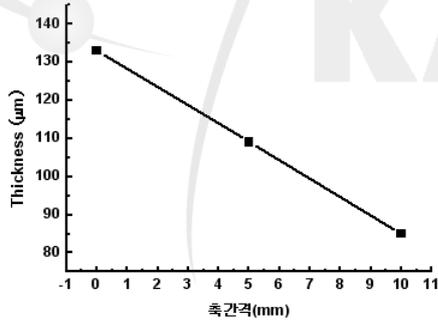
(b) 축 간격 (5mm일 때)



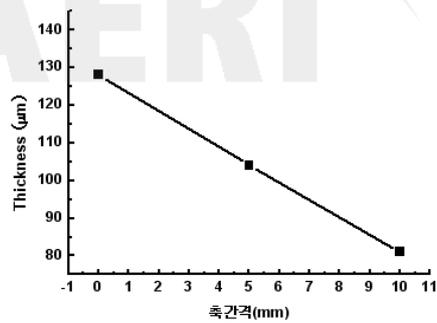
(c) 축 간격 (10mm일 때)



(d) 휠 속도 (19m/s일 때)



(e) 휠 속도 (22m/s일 때)

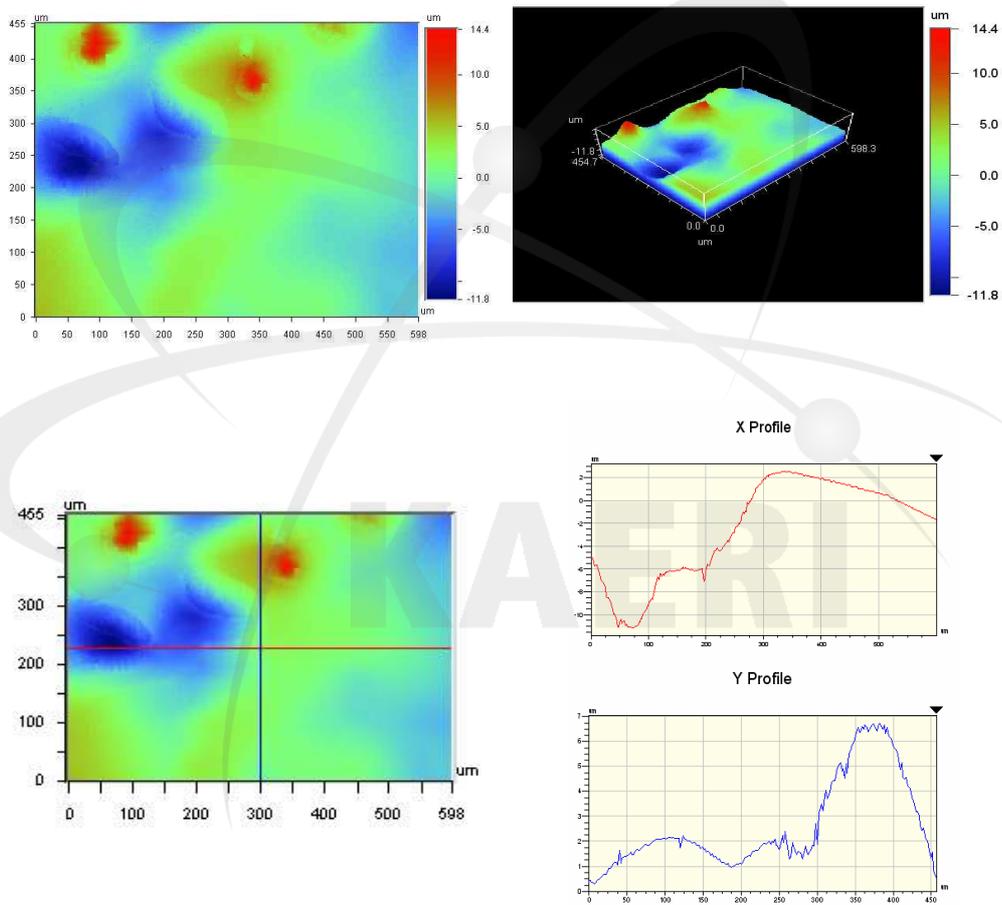


(f) 휠 속도 (25m/s일 때)

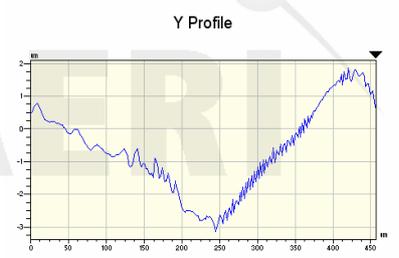
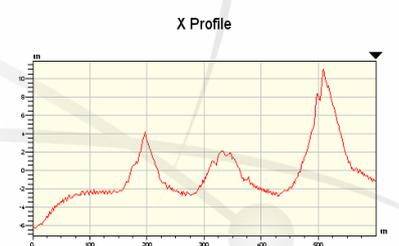
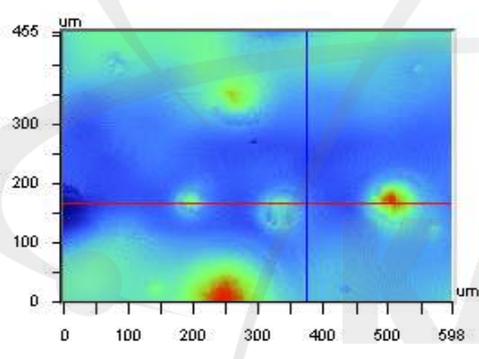
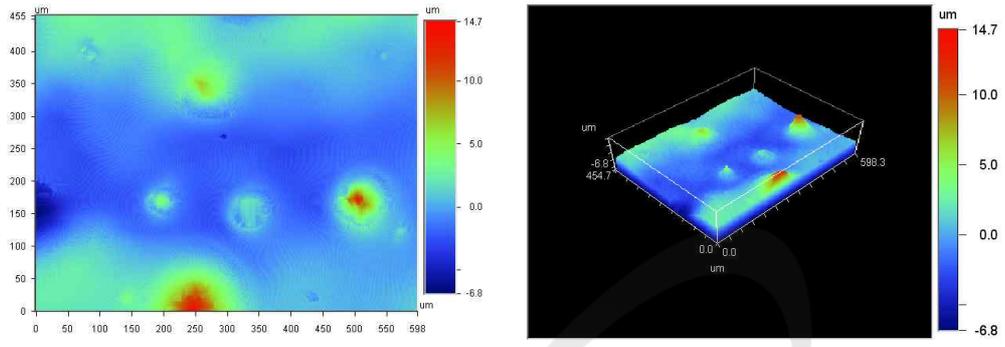
그림 22. 축 간격 및 휠 속도에 따른 박판의 두께 변화

### ③ 표면조도평가

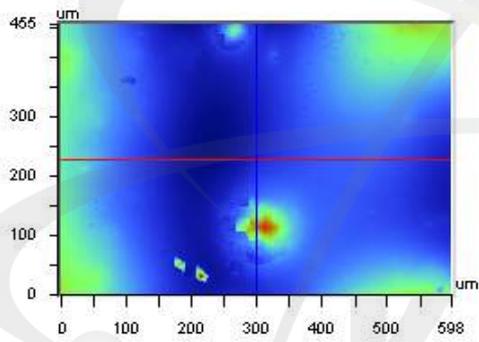
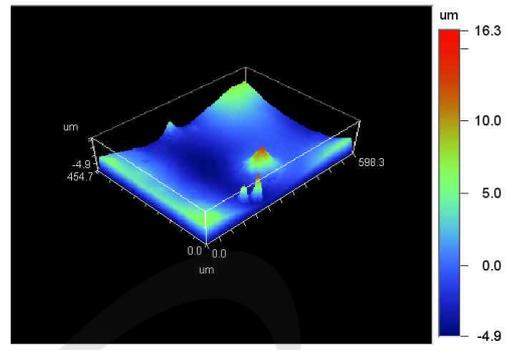
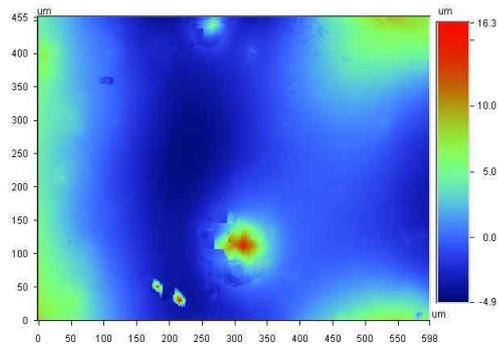
제조된 박판 삼입재의 표면조도를 Confocal Laser Scanning Microscope를 이용하여 측정하였다. 각 시편에 대한 표면조도 측정값[Ra: arithmetic roughness]과 이미지를 그림 23에 나타내었다.



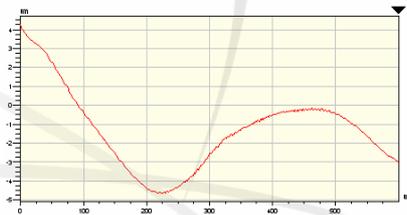
No.7 Air contact (Ra=2.43)



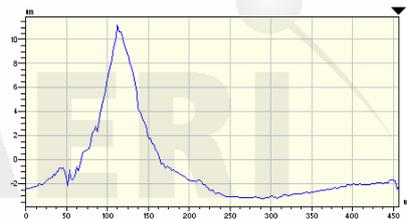
No.7 Wheel contact (Ra=1.59)



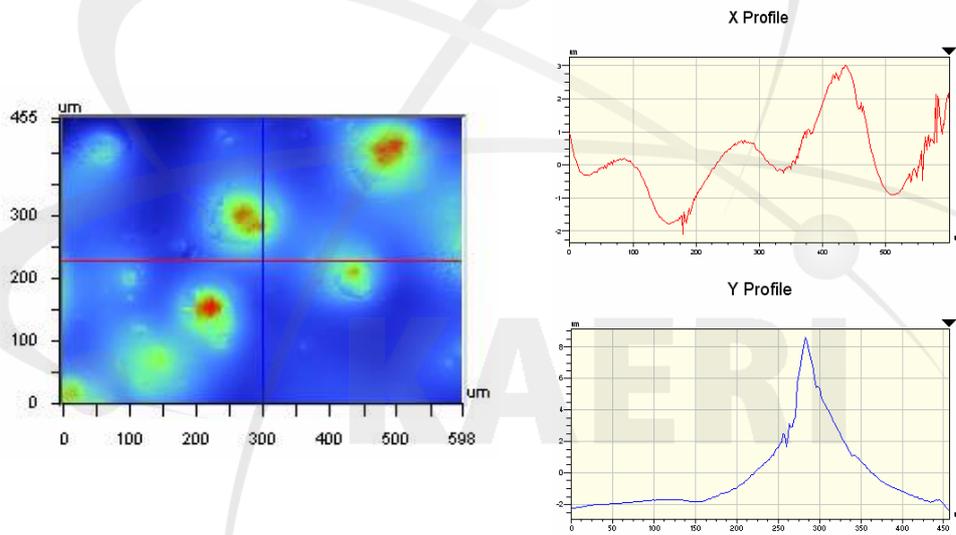
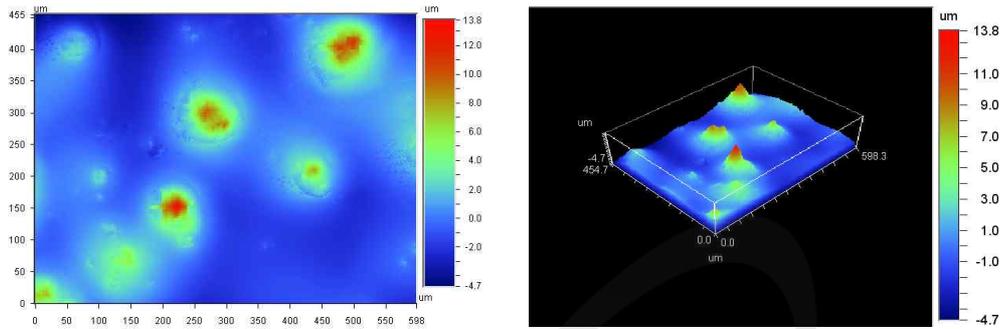
X Profile



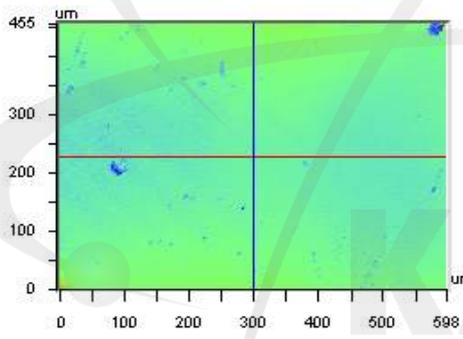
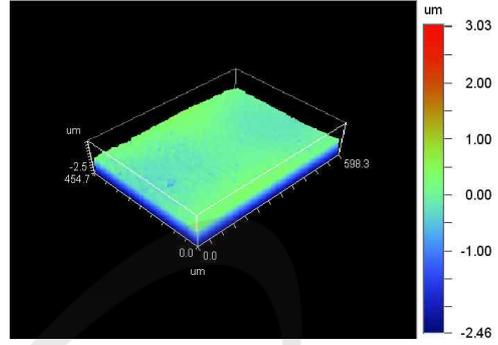
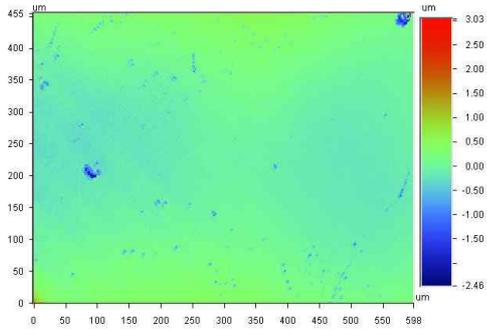
Y Profile



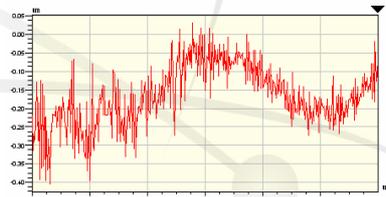
No.8 Air contact (Ra=2.2)



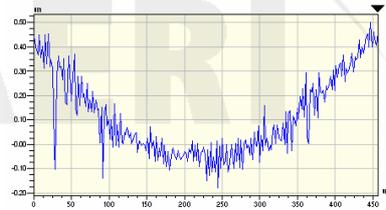
No.8 Wheel contact (Ra=1.54)



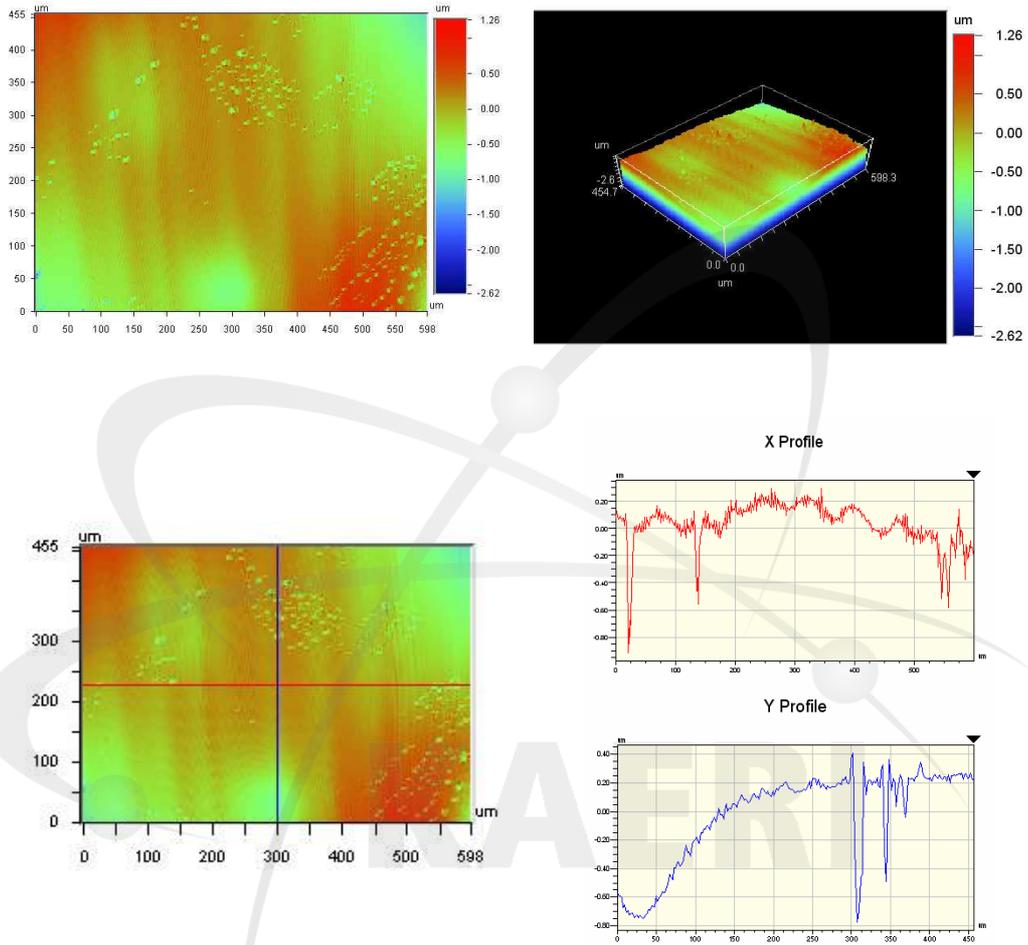
X Profile



Y Profile



No.9 Air contact ( $Ra=0.23$ )



No.9 Wheel contact ( $R_a=0.16$ )

그림 23. 각 공정에 대한 air contact면과 wheel contact면의 표면조도

#### ④ 상분석

제조된 Zr계 박판 삼입재의 상분석 결과를 그림 24에 나타내었다. 제조된 대부분의 박판에서 그림 24와 같이 결정상을 가지고 있지 않았으며 비정질상 특유의 브로드한 피크가 관찰되었다.

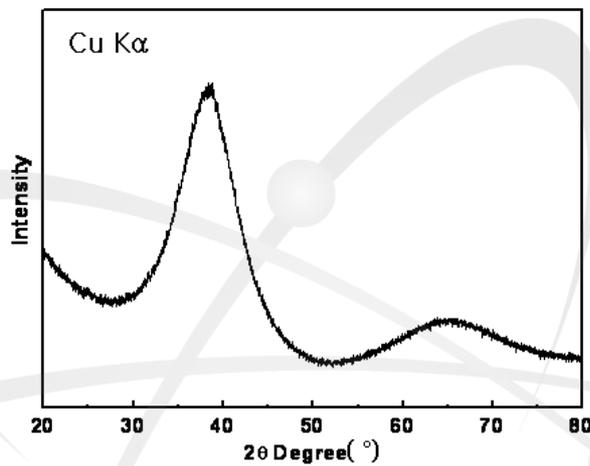


그림 24. Zr계 박판 삼입재의 XRD 분석

#### ⑤ 열분석

그림 25는 제조된 Zr계 박판 삼입재의 DSC 결과를 보여준다. 박판의 분석 결과, 유리전이온도( $T_g$ )는 643 K, 결정화온도( $T_x$ )는 723 K이었고, 발열량은 약 93.48 J/g이었다. 이러한 발열량은 동일조성의 비정질 분말에서 얻어지는 발열량과 같으며, 이러한 결과로부터 100% 비정질이 형성되었음을 알 수 있었다.

(나) 용탕온도에 따른 박판 삼입재의 특성

##### ① 박판의 형상 평가

축간격과 회전속도가 최적화 된 조건에서 용탕온도에 따른 박판의 특성에 대해 알아보기 위해 그림 26과 같은 조건으로 실험을 수행하였다. 그림 26을 보면 용탕온도가 750℃에서 melting이 시작되고 있다는 것을 알 수 있다. 용탕온도를 용융점에서부터 200, 250, 300℃ overheating (용탕온도: 950℃, 1000℃, 1050℃) 시킴에 따른 박판 삼입재의 특성을 살펴보았다. 그림 27은 제조된 박판의 형상을 보여주고 있다. 그림 37에 따르면 제조된 박판 삼입재의 air contact면이 다른 조건에 비해 1050℃의 조건이 가장 매끄러운 표면 형상으로 제조된 것을 볼 수 있다

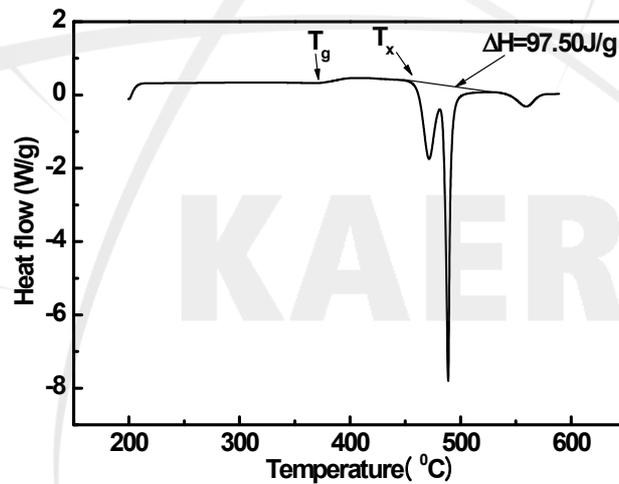
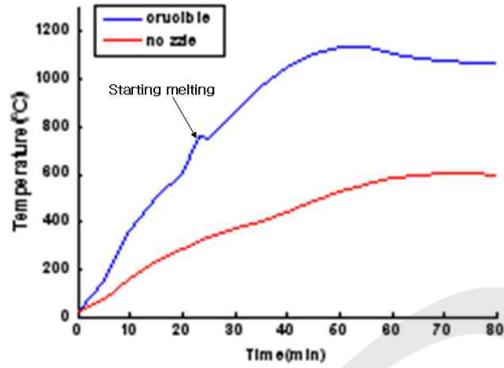
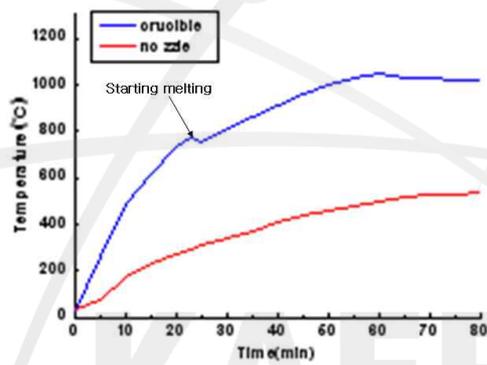


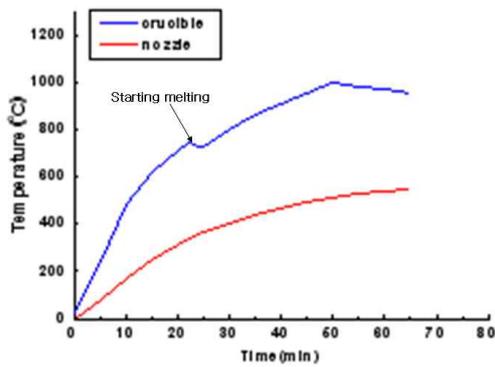
그림 25. Zr계 박판 삼입재의 열분석 결과



(a) No.9

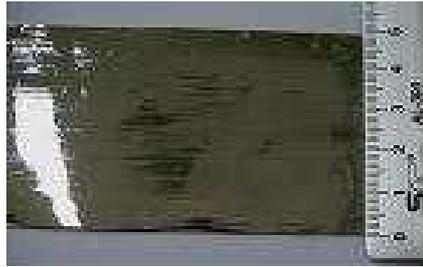


(b) No.10



(c) No.11

그림 26. 온도변수별 가열시간에 따른 용탕 및 노즐의 온도 변화



(a) No.9



(b) No.10



(c) No.11

그림 27. 용탕 온도변화에 따라 제조된 박판 삼입재의 형상

## ㉔ 박판의 두께 측정

박판의 두께는 그림 28에 보인 것과 같이 용탕온도 증가에 따라 박판의 두께가 감소하는 경향을 가진다. 이는 용탕의 온도가 증가함에 따라 점성이 감소하고 이로 인해 박판의 두께도 감소하게 된다.

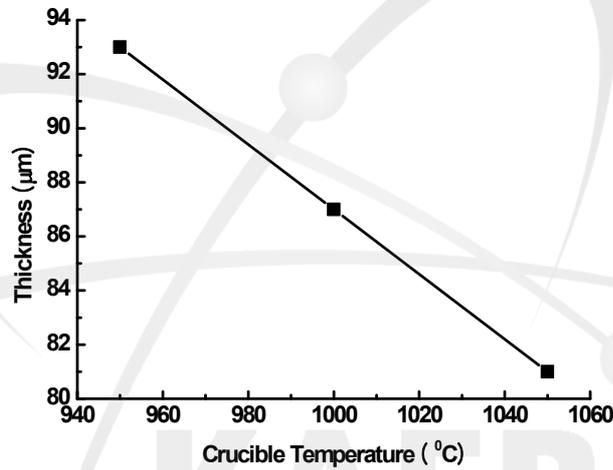
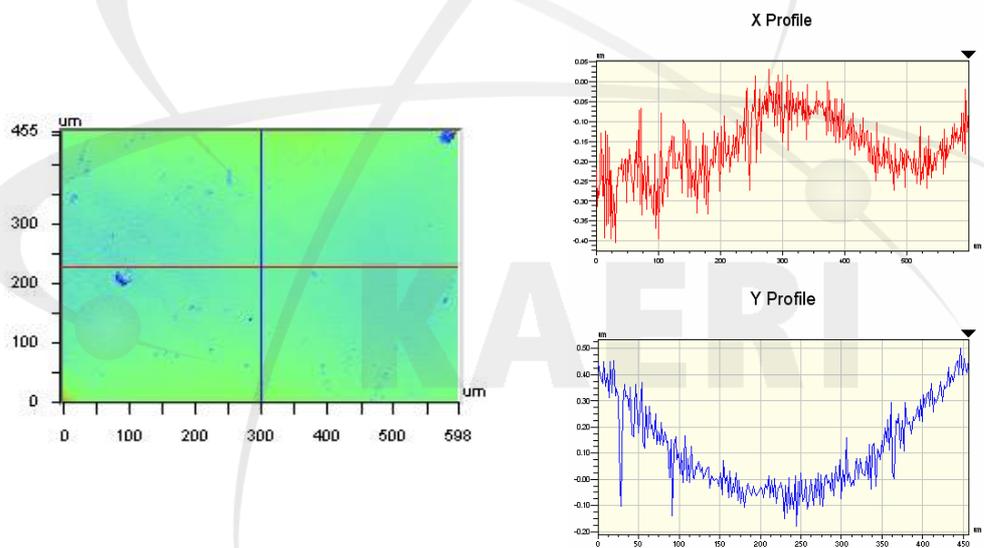
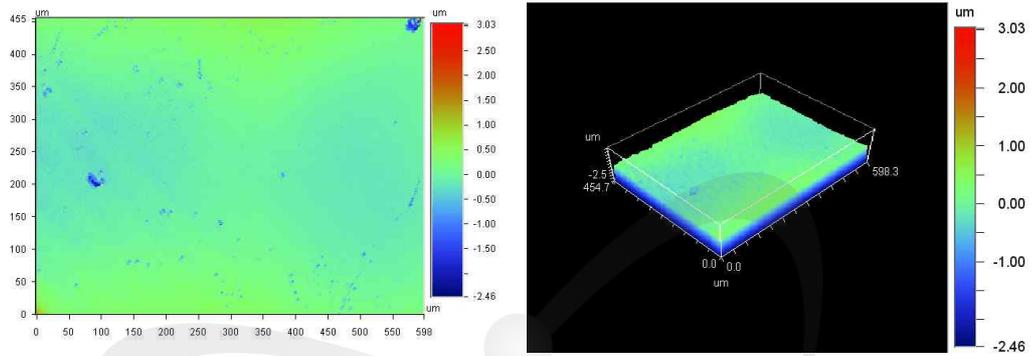


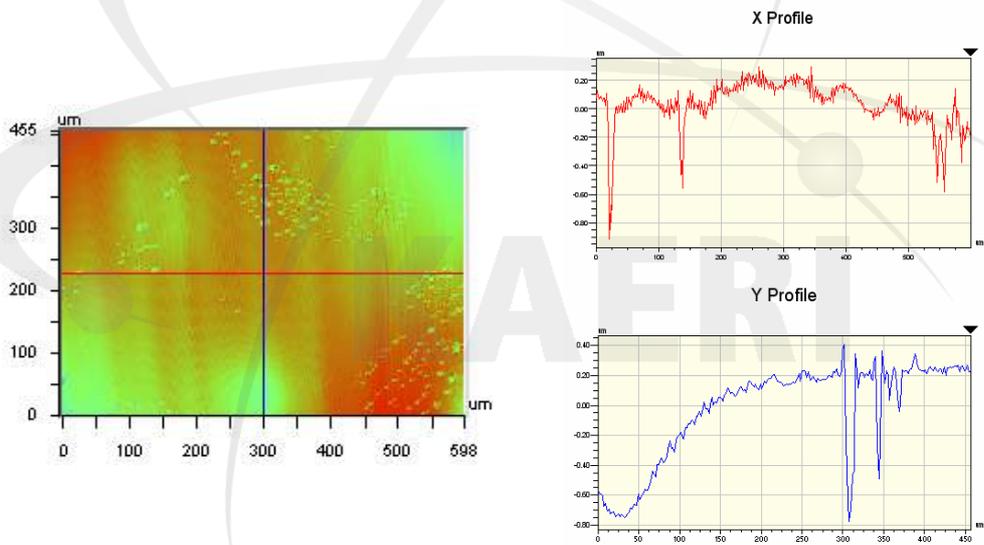
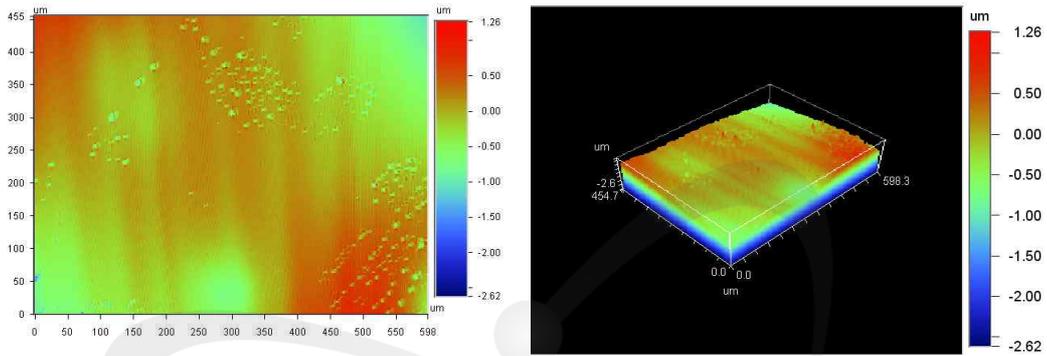
그림 28. 용탕온도에 따른 박판 두께의 변화

## ㉕ 표면조도평가

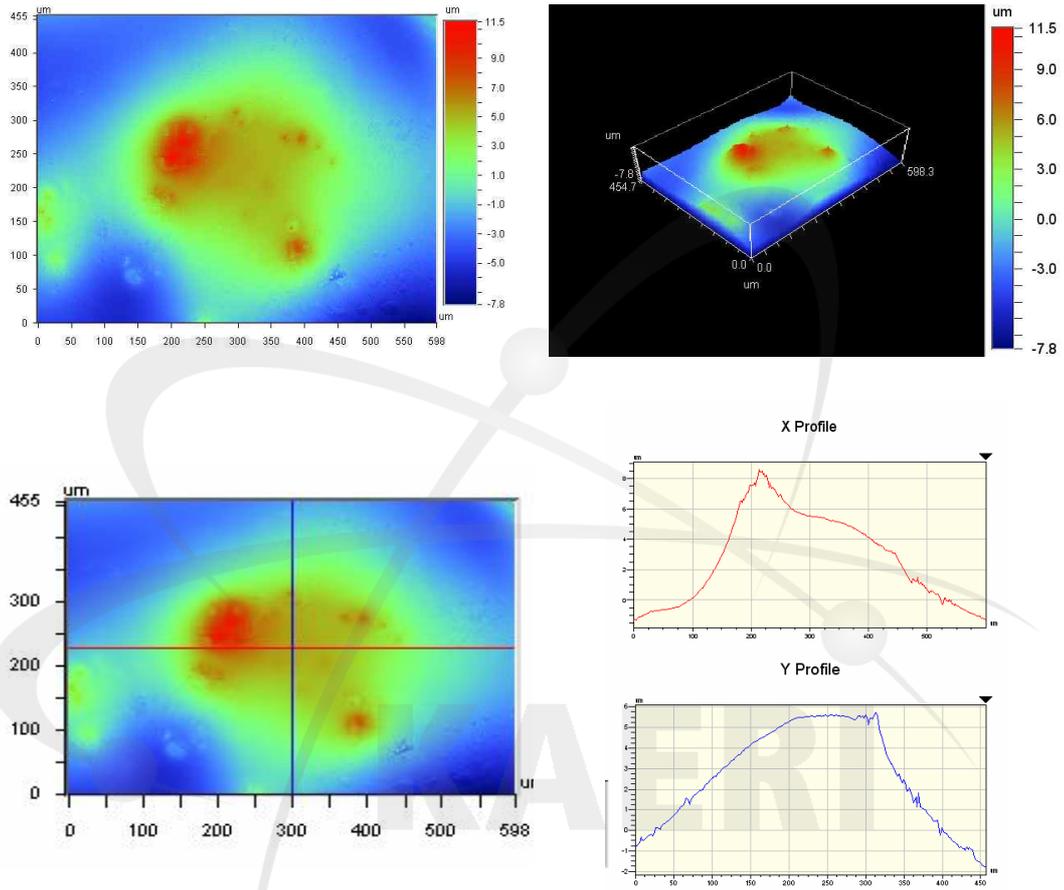
그림 29는 온도변수에 의한 박판의 표면조도를 보여주고 있다. 그림 29에서 알 수 있듯이 300°C overheating된 시편인 No.9의 경우가 가장 좋은 표면 조도를 가지고 있었다. No.11의 경우 표면조도는 더욱 커지는 경향을 보이고 있는데 이는 낮아진 용탕온도에 의해 노즐 내벽에 미세한 응고가 발생하여 표면의 거칠기를 심화시킨 것으로 보여진다.



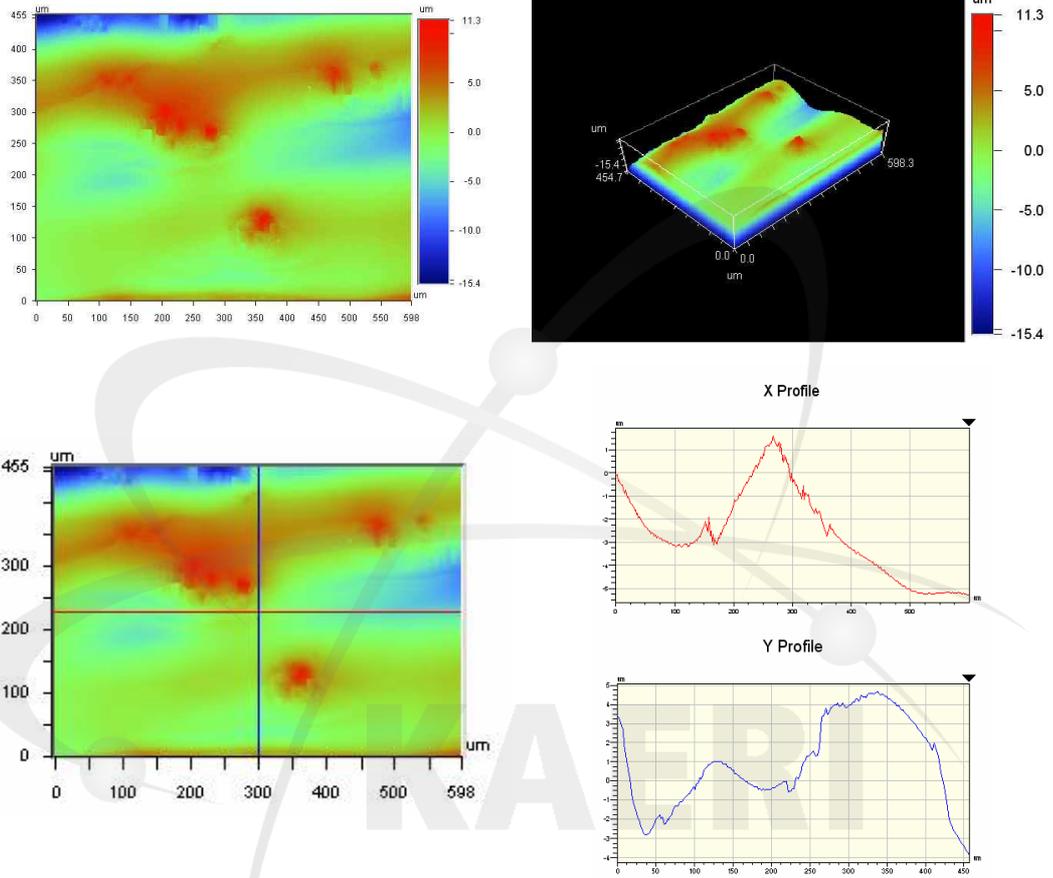
No.9 Air contact (Ra=0.23)



No.9 Wheel contact (Ra=0.16)



No.11 Air contact (Ra=2.59)



No.11 Wheel contact ( $R_a=2.38$ )

그림 29. 용탕 온도 변수에 따른 Air contact면과 wheel contact면의 표면조도

(다) 광폭 박판 삽입재의 형상

그림 30은 양호한 표면조도와 낮은 두께를 가지는 공정인 용탕온도 1050℃, 축간격 10mm, 휠 회전속도 25m/s에서 제조된 박판 삽입재 일부의 형상을 보여주고 있다.



그림 30. 박판 삽입재의 형상

### 3. 반복 압연에 의한 박판 삽입재의 제조

본 연구에서 Ag-Cu-(Pd)-X계의 박판 삽입재는 melt spinning 방법에 의해 제조하는 경우 시편의 취성에 의하여 건전한 형태의 박판을 제조하기가 어려우므로, 먼저 직경 3mm, 높이 50mm의 봉상 형태의 시편을 injection casting에 의해 제조한 후 반복 압연하여 두께 100  $\mu\text{m}$  이하의 박판 삽입재를 제조하였다. 그림 31은 injection casting의 개략도를 보여주고 있다. 아크 용해에 의해 제조된 모합금을 고순도의 아르곤 분위기 하에서 고주파 유도 가열에 의해 용해한 후 일정한 injection 압력에 의해서 구리금형에 충전 시켜서 봉상형태의 시편을 제조하였다. 그림 32는 이 봉상형태의 시편을 반복 압연하여 얻어진  $\text{Ag}_{68.4}\text{Cu}_{26.6}\text{Pd}_5$  박판을 보여주고 있다.

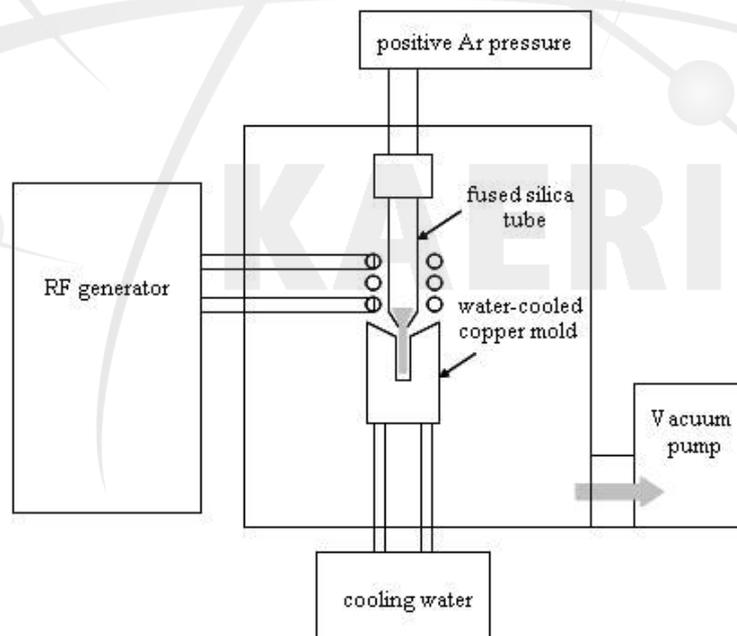


그림 31. Injection casting 장치의 개략도

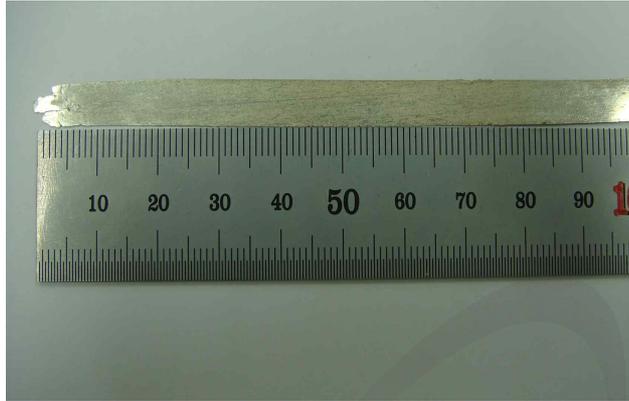


그림 32. 반복 압연에 의해 제조된  $Ag_{68.4}Cu_{26.6}Pd_5$  박판 삽입재

KAERI

#### 4. 가스분무법(gas atomization)에 의한 분말 삽입재의 제조

분말 형태의 삽입재를 제조하기 위하여 본 연구에서는 가스분무법을 이용하였다.  $Zr_{41.2}Ti_{13.75}Cu_{12}Ni_{10}Be_{22.5}$  (at %) 조성 및  $Ag_{72}Cu_{28}$  분말 삽입재를 제조하기 위하여 모합금을 가스 아토마이저의 챔버에 장입하여 용점보다 약  $200^{\circ}C$  높은 온도에서 용해한 후, 가스 분무하여 분말 형태의 삽입재를 제조하였다. 그림 33은 가스 아토마이저의 개략도를 보여주고 있으며, 그림 34는 가스분무에 의해 제조된  $Zr_{41.2}Ti_{13.75}Cu_{12}Ni_{10}Be_{22.5}$  비정질 분말과  $Ag_{72}Cu_{28}$  분말의 형상의 SEM 사진을 보여주고 있다. 두 종류의 분말은 모두 진구 형태의 깨끗한 표면을 보여주고 있으며, 일부 분말에서는 작은 위성 분말들을 관찰할 수 있었다. 그림 35는 제조된 Zr계 비정질 분말의 DSC 결과를 보여주고 있으며, 비정질 구조를 가지고 있음을 확인하였다.

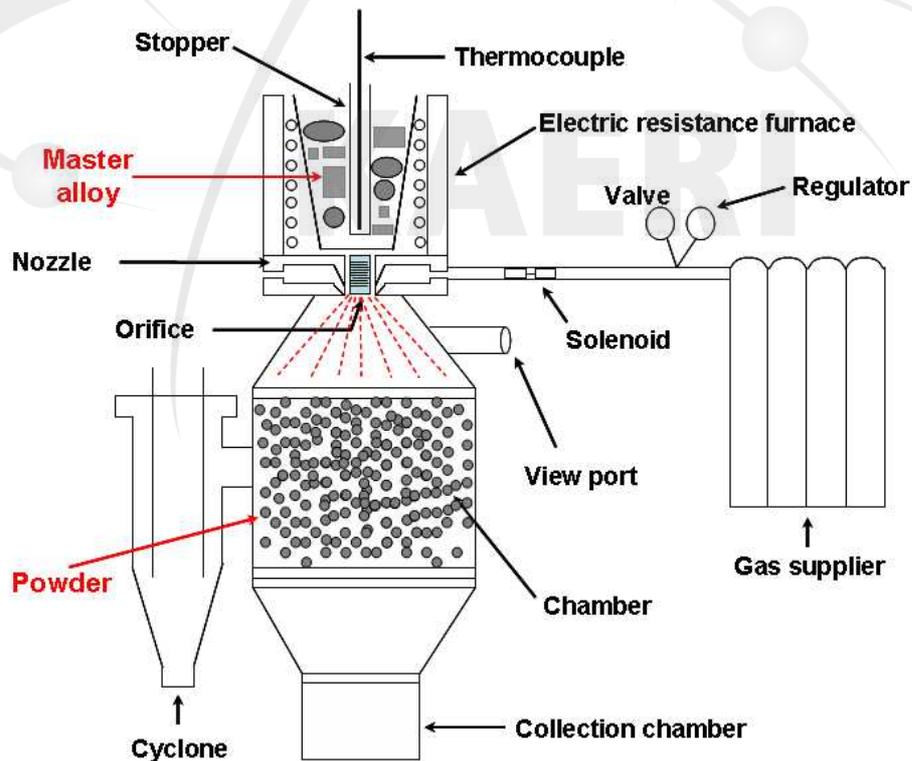


그림 33. 가스 아토마이저 장치의 개략도

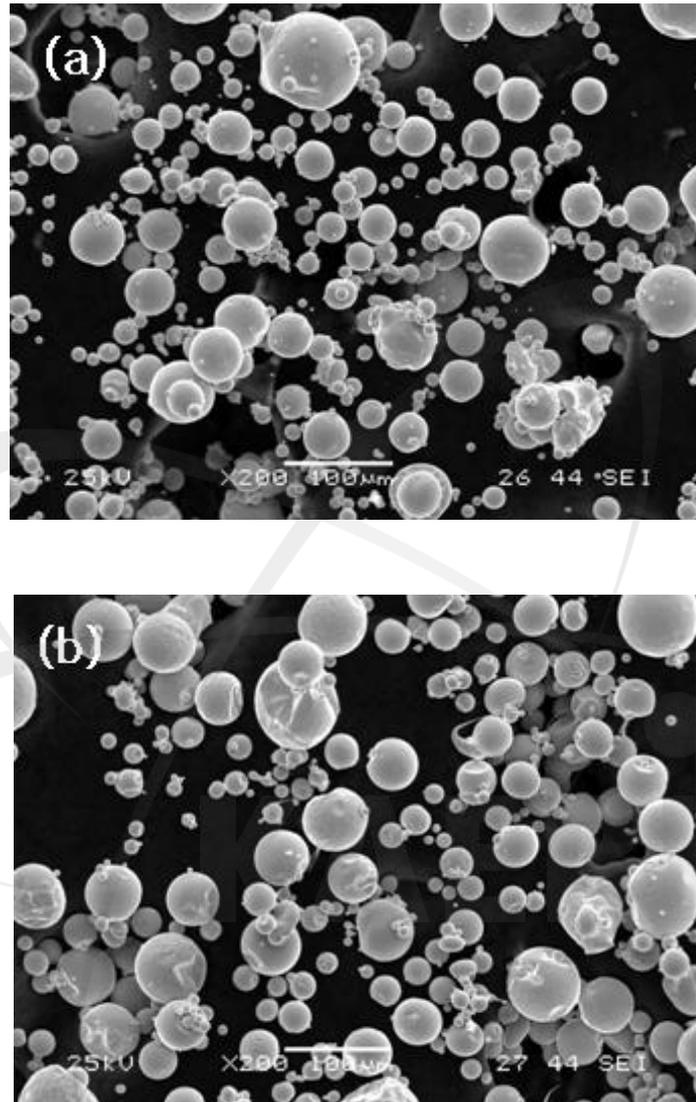


그림 34. 가스분무법에 의해 제조된 분말의 주사전자현미경 사진  
(a)  $Zr_{41.2}Ti_{13.75}Cu_{12}Ni_{10}Be_{22.5}$  (at%) (b)  $Ag_{72}Cu_{28}$  (wt%)

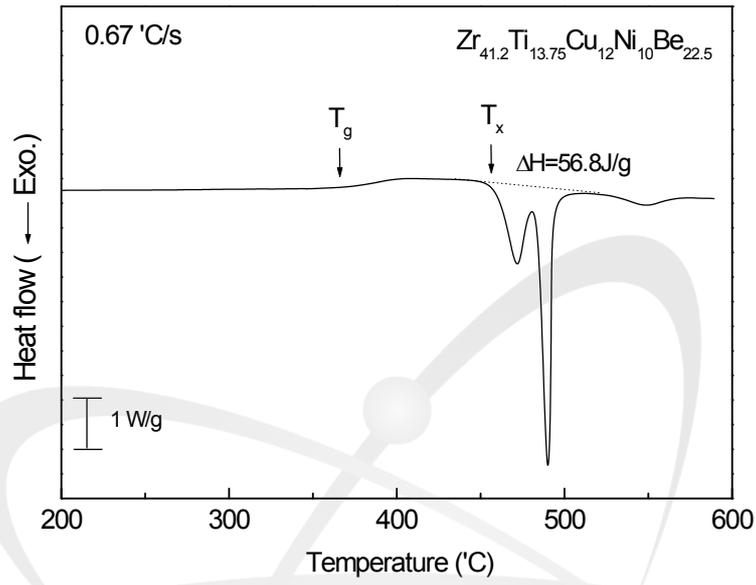


그림 35. 가스분무법에 의해 제조된  $Zr_{41.2}Ti_{13.75}Cu_{12}Ni_{10}Be_{22.5}$  분말의 DSC 열분석결과

KAERI

## 제 4 장 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도

### 제 1절 연구개발목표 달성도 및 대외 기여도

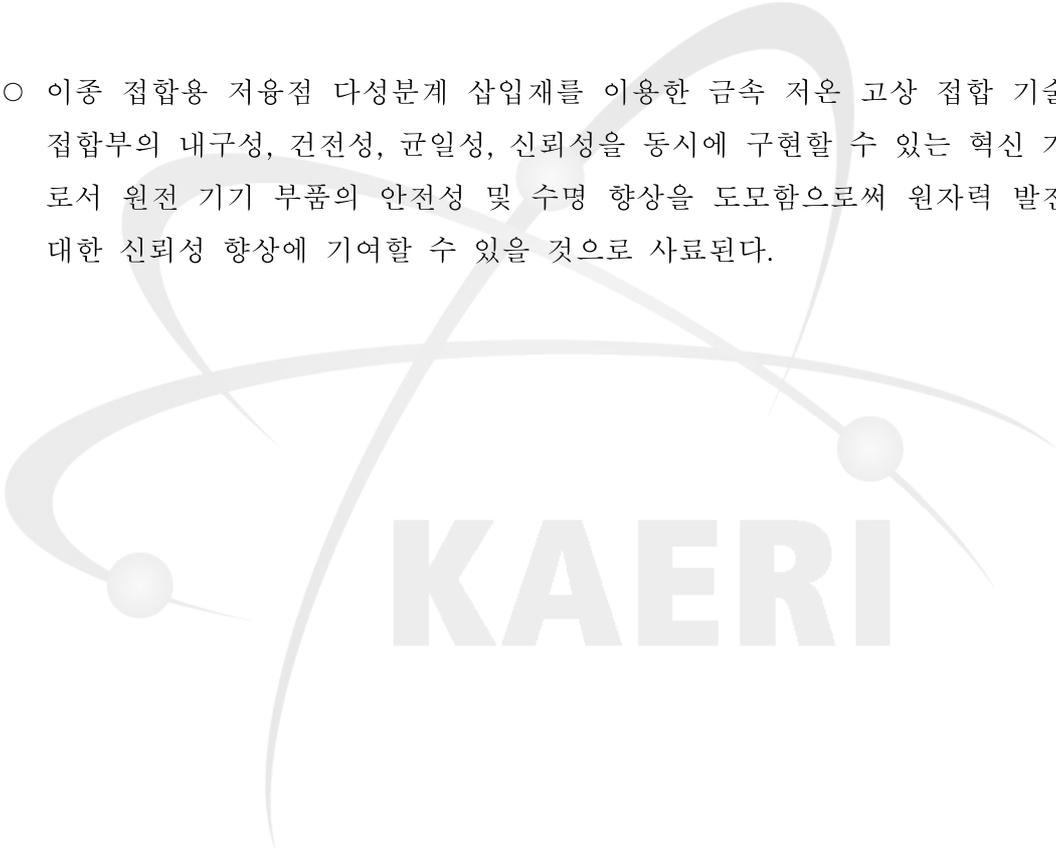
본 연구에서는 타이타늄 이중접합용 최적 다성분계 합금 삽입재 제조 기술을 개발하기 위하여 Ti-Zr-Ni 삼원계 상태도 및 상평형 분석을 통한 최적 조성 설계, 첨가원소(Cu, Si, Sn, Co, Fe 등)가 용점에 미치는 영향 고찰, 용점저하를 위한 다원계 공정반응 및 접합시 생성되는 화합물을 고려한 합금설계, 박관형/분말형 삽입재 제조공정 제어인자 최적화, Ti 이중 접합 삽입재용 광폭 제조공정 최적화 등의 연구를 수행하여 다음과 같은 성과를 얻었다.

항목	계획		실적	달성도(%)
개발목표	타이타늄 이중접합용 최적 다성분계 합금 삽입재 제조 기술 개발		800-900℃의 저용점을 가지는 타이타늄 이중접합용 박관형/분말형 삽입재 제조 기술 개발	100
세부개발 내용 및 목표치	1. 용점	950℃이하	800-900℃	100
	2. 폭	50 mm	50 mm	100
	3. 두께	30 μm	30 μm	100

이중 금속 저온 고상 접합 공정시 저용점 다성분계 비정질 삽입재를 이용하게 되면 기존의 원전현장에서 이용하는 공정에 비해 공정온도를 현저히 낮출 수 있으며, 전, 후열처리 공정을 하지 않아도 되므로 용접 공정 단순화가 가능하므로 기존 아크용접 공정에 비해 매우 경제적이고, 고온 열처리에 의한 내부 잔류 응력 형성을 방지할 수 있다.

## 제 5 장 연구개발결과의 활용계획

- 이중 금속 저온 고상 접합 공정시 저융점 다성분계 비정질 삽입재를 이용하게 되면 기존의 원전현장에서 이용하는 공정에 비해 공정온도를 현저히 낮출 수 있으며, 이러한 저융점 다성분계 삽입재는 원자력 산업 뿐만 아니라, 화력 발전 및 해수담수화 설비 부품, 그리고 항공, 군수, 해양 산업 등 산업 전반에 걸친 접합 공정에서 삽입재로 활용이 가능하다
- 이중 접합용 저융점 다성분계 삽입재를 이용한 금속 저온 고상 접합 기술은 접합부의 내구성, 건전성, 균일성, 신뢰성을 동시에 구현할 수 있는 혁신 기술로서 원전 기기 부품의 안전성 및 수명 향상을 도모함으로써 원자력 발전에 대한 신뢰성 향상에 기여할 수 있을 것으로 사료된다.



KAERI

서 지 정 보 양 식

수행기관보고서번호	<b>위탁기관보고서번호</b>	표준보고서번호	INIS 주제코드
	KAERI/CM-1338/2009		
제목 / 부제	타이타늄 이중접합용 저융점 다성분계 삽입재 제조기술 개발		
연구책임자 및 부서명	이진규 (공주대학교 신소재공학부)		
연구자 및 부서명	이우람, 박효영 (공주대학교 신소재공학부)		
출판지	발행기관	한국원자력연구소	발행년 2010년
페이지	53p.	도표	있음( 0 ), 없음( ) 크기 210x297cm
참고사항			
공개여부	공개( 0 ), 비공개( )	보고서종류	
비밀여부	대외비( ), — 급비밀		
연구수행기관	공주대학교	계약번호	
초록 (15-20줄내외)	<p>본 연구에서는 Ti-Zr-Ni 삼원계 상태도 및 상평형 분석을 통한 최적 조성 설계, 첨가 원소(Cu, Si, Sn, Co, Fe 등)가 용점에 미치는 영향 고찰, 용점저하를 위한 다원계 공정반응 및 접합시 생성되는 화합물을 고려한 합금설계, 박판형/분말형 삽입재 제조공정 제어인자 최적화, Ti 이중 접합 삽입재용 광폭 제조공정 최적화 등의 연구를 수행하여 타이타늄 이중접합용 최적 다성분계 합금 삽입재 제조 기술을 개발하였다</p>		
주제명키워드 (10단어내외)	타이타늄, 이중접합, 저융점, 삽입재, 비정질		

BIBLIOGRAPHIC INFORMATION SHEET					
Performing Org. Report No.	<b>Sponsoring Org. Report No.</b>		Standard Report No.	INIS Code	Subject
	KAERI/CM-1338/2009				
Title/Subtitle	Development of multi-component filler metal with low melting point for joining Ti-Super STS metals				
Project Manager and Department	Lee Jin Kyu (Kongju National University)				
Researcher and Department	Lee Woo Ram, Park Hyo Young (Kongju National University)				
Publication Place		Publisher	KAERI	Publication Date	2010. 9
Page	53p.	Ill. & Tab.	Yes( 0 ), No ( )	Size	210x297cm
Note					
Open	Open( 0 ), Closed ( )				
Classified	Restricted( ), ___Class Document		Report Type		
Performing Org.	Kongju National University		Contract No.		
Abstract (15-20 Lines)	<p>We report the development of multi-component filler metal with low melting point for joining Ti-Super STS metals based on the followings.</p> <ul style="list-style-type: none"> <li>- Design of filler metal alloys with low melting point</li> <li>- Design of filler metal alloys based on understanding of dissimilar joining</li> <li>- Effect of addition elements on the melting point of filler metals</li> <li>- Optimization of process parameters for fabrication of powder/ribbon type filler metals</li> </ul>				
Subject Keywords (About 10 words)	Ti, dissimilar joining, low melting point, filler metal, amorphous				