



저작자표시 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#) 

공학석사학위논문

인코넬600 합금의 천이액상확산접합에서
삽입합금 조성에 따른
접합부 미세조직과 부식특성의 변화

Microstructure and corrosion property change
of Inconel 600 joints
by filler metal composition in TLP bonding

울산대학교 대학원

첨단소재공학과

백종희

인코넬600 합금의 천이액상화산점합에서

삼입합금 조성에 따른

점합부 미세조직과 부식특성의 변화

지도교수 이정구

이 논문을 공학석사학위 논문으로 제출함


2021년 02월


울산대학교 대학원


첨단소재공학과

백종희

백종희의 공학석사학위 논문을 인준함

심사위원 신 상 용 (인) 

심사위원 권 용 재 (인) 

심사위원 이 정 구 (인) 

울산대학교 대학원

2021년 02 월

국문 요약

열교환기와 같은 얇은 부품을 접합하기 위해 고상 접합에 대한 연구가 활발히 진행 중이며, 그 중 TLP 접합은 낮은 온도에서 모재와 같은 접합부 조직을 얻기 쉽기 때문에 많은 연구가 진행 중이다. 니켈기 합금의 TLP접합에서 빠른 확산 속도를 보이는 보론을 이용한 Ni-Si-B 삽입 합금에 대한 연구가 주로 진행 중이다. 하지만 보론은 니켈 고용체의 결정립계 주변에 크롬결합층을 형성하여 부식 특성에 악영향을 미치는 것으로 알려져 있고, 열처리 조건을 통해 입계에 형성되는 붕화물을 제어하는 방법으로 부식 특성을 높이기 위한 연구가 진행 중이다.

본 연구에서는 보론을 첨가하지 않기 위해 다양한 삽입 합금을 설계하여 인코넬600 합금 접합을 진행하였고, 삽입 합금 조성에 따른 접합부 미세 조직의 변화와 부식 특성 변화를 관찰하여 이에 대한 상관관계를 규명하고자 하였다.

연구에서 사용한 원소 중 Zr은 접합부 중심에 편석되어 Zr-rich 상을, Ti은 접합부와의 경계에 Ti-rich 상을 형성하여 접합부 형성에 좋지 못한 영향을 주었다. 반면에 Sn은 고용도가 낮음에도 고용된 형태로 모재로 확산하였으며, Cr, Cu는 모두 모재에 고용되는 형태로 모재와 같은 고용체 접합부를 형성하는데 유리한 원소로 판단하였다.

접합부 부식 특성은 접합부에 형성된 상의 종류가 적을수록, 접합부의 모재 고용체 분율이 높을수록 우수한 경향성을 보였다. 접합부가 Ni_3Ti 상으로 형성된 Base-2, 3-1 삽입 합금의 접합부는 좋지 못한 부식 특성을 나타냈으며, 접합부 내부에서 동시다발적으로 갈바닉 부식이 일어나는 부식 거동을 보였다. 반면 모재 고용체 상분율이 높은 접합부일수록 부식 특성은 우수해지는 모습을 보였다.

목차

1. 서론.....	1
1.1. 연구배경.....	1
1.2. 연구목적.....	4
2. 이론적 배경.....	5
2.1. 인코넬 합금.....	5
2.1.1. 고온 구조용 재료.....	5
2.1.2. 인코넬 600 합금의 특징.....	5
2.2. 천이액상확산접합(Transient liquid phase bonding).....	9
2.2.1. 접합 원리.....	9
2.2.2. 접합 변수.....	13
3. 실험방법.....	16
3.1. 모재(Base metal).....	16
3.2. 삽입 합금(Filler metal).....	17
3.2.1. 합금 설계.....	17
3.2.2. 용점 분석.....	18
3.3. TLP bonding.....	18

3.4. 미세조직 분석.....	20
3.5. 부식 분극 실험.....	20
4. 실험 결과	21
4.1. 삽입 합금 설계.....	21
4.1.1. Ni-Zr-Ti 계, Ni-Ti-Cu 계.....	21
4.1.2. Ni-Zr-Sn 계.....	30
4.2. 접합부 미세조직	32
4.2.1. Ni-Zr-Ti 계 삽입 합금	32
4.2.2. Ni-Ti-Cu 삽입 합금	37
4.2.3. Ni-Zr-Sn 계 삽입 합금.....	40
4.3. 부식 분극 실험.....	47
5. 고찰.....	50
5.1. 접합부 미세 조직.....	50
5.1.1. Ni-Zr-Ti 계 삽입 합금	52
5.1.2. Ni-Ti-Cu 계 삽입 합금	55
5.1.3. Ni-Zr-Sn 계 삽입 합금.....	57
5.2. 합금 원소의 영향	62
5.2.1. Zr.....	62
5.2.2. Ti.....	63

5.2.3. Sn.....	64
5.2.4. Cu, Cr.....	65
5.3. 부식 거동.....	66
6. 결론.....	72

List of figures

Figure 2-1. Microstructure of Inconel 600 (a) As-received, (b) solution annealed, (c) sensitized[9]	7
Figure 2-2. Stress-strain curves for Inconel 600 at various temperatures[10].....	8
Figure 2-3. Schematic picture of TLP bonding process; (a) melting of filler metal, (b) dissolution of filler metal, (c) isothermal solidification, (d) homogenisation[13]	12
Figure 2-4. Ni-B binary phase diagram	15
Figure 3-1. Inconel 600 specimen	16
Figure 3-2. Ni-based filler metal	17
Figure 3-3. Mold picture and schematic diagram of infrared brazing system	19
Figure 4-1. Binary phase diagram.....	23
Figure 4-2. Binary phase diagram (a) : Ni-Zr, (b) : Ni-Ti, (c) : Ni-Cr, (d) : Ni-Sn, (e) : Ni-Cu[16-20].....	24
Figure 4-3. Liquidus projection (a) : Ni-Zr-Ti, (b) : Ni-Ti-Cu, (c) : Ni-Zr-Sn[21, 22].....	26
Figure 4-4. DSC curves of Ni-Zr-Ti filler metals.....	28
Figure 4-5. DSC curves of Ni-Ti-Cu filler metals.....	29
Figure 4-6 DSC curves of Ni-Zr-Sn filler metals.....	31
Figure 4-7. OM, SEM-BSE images for the Inconel600 joints brazed with Base-2 filler metal at (a) 1050 °C (b) 1090 °C for 30 min.....	34
Figure 4-8. Results of EDS point analysis for each point brazed with Base-2 filler metal	35
Figure 4-9. Results of EDS mapping analysis for the joint brazed with Base-2 filler	

metal.....	36
Figure 4-10. OM, SEM-BSE images for the Inconel600 joints brazed with 3-1 filler metal at 1090 °C for 30 min	38
Figure 4-11. Results of EDS point analysis for each point brazed with 3-1 filler metal	38
Figure 4-12. Results of EDS mapping analysis for the joint brazed with 3-1 filler metal	39
Figure 4-13. OM, SEM-BSE images for the Inconel600 joints brazed with 5-3 filler metal at 1150 °C for 60 min	41
Figure 4-14. Results of EDS point analysis for each point brazed with 5-3 filler metal	41
Figure 4-15. Results of EDS mapping analysis for the joint brazed with 5-3 filler metal	42
Figure 4-16. Formation of Ni ₃ Sn at Inconel600 joints brazed with 5-3 filler metal at 1150 °C for 60 min.....	43
Figure 4-17 OM, SEM-BSE images for the Inconel600 joints brazed with 5-4 filler metal at 1150 °C for 60 min	45
Figure 4-18 Results of EDS point analysis for each point brazed with 5-4 filler metal.	45
Figure 4-19 EDS line-scanning profiles for Inconel600 joint brazed with 5-4 filler metal	46
Figure 4-20 Polarization curves for the samples brazed with each filler metals and base metal.....	48
Figure 4-21 OM images of corroded joint brazed with each filler metals	49
Figure 5-1 Schematic diagram showing solidification of Inconel600 joint brazed with Base-2 filler metal	54
Figure 5-2 Schematic diagram showing solidification of Inconel600 joint brazed with 3-	

1 filler metal.....	56
Figure 5-3 Schematic diagram showing solidification of Inconel600 joint brazed with 5-	
3 filler metal.....	59
Figure 5-4 Schematic diagram showing solidification of Inconel600 joint brazed with 5-	
4 filler metal.....	61
Figure 5-5 Current density change according to potential difference	69
Figure 5-6 Results of EDS mapping analysis for corroded the joint brazed with 5-3	
filler metal	70
Figure 5-7 AFM topographic analysis of Cu patterned Zn sample after galvanic	
corrosion	70
Figure 5-8 Schematic diagram of galvanic attack on the cathode/anode interfacial	
region (a) : Anode phase surrounded by cathode phase, (b) : Cathode phase surrounded	
by anode phase	71

List of Tables

Table 4-1. Melting point decrease of each element per at.%.....	23
Table 4-2. Atomic composition and liquidus temperature of Ni-Zr-Ti filler metals	28
Table 4-3. Atomic composition and liquidus temperature of Ni-Ti-Cu filler metals	29
Table 4-4 Atomic composition and liquidus temperature of Ni-Zr-Sn filler metals	31
Table 4-5 Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current (I_{corr}) and pitting potential (E_{pit}) determined by the polarization curves in Figure 4-20.....	48
Table 5-1. Solute diffusion coefficient each element in Ni calculated by C.Z. Hargather et al.[27].....	51
Table 5-2 Electrode potential of each phases.....	69

1. 서론

1.1. 연구배경

전 세계적으로 전기에너지 생산에 있어서 석탄, 석유, LNG와 같은 화석연료 의존도가 2018년 기준 80% 이상 높은 비율을 차지하고 있다. 일반적으로 화석연료는 온실 가스 배출로 인한 환경 문제 때문에 환경을 보호하기 위해서 화석연료를 대체하고자 노력하고 있다. 하지만 대부분의 대체 에너지원은 생산 효율이 떨어져 즉각적이고 근본적인 해결책으로 제시하기엔 부족한 상황이다. 따라서 이를 대체하기까지 각국에서는 발전소의 발전 효율을 높여 환경 오염을 줄이기 위해 노력하고 있다.

화력발전소의 발전 효율은 터빈을 회전시키는 증기의 온도와 압력이 증가함에 따라 높아지는 것으로 알려져 있다.[1] 이에 따라 일본과 유럽은 2000년 초기 600 °C급 화력발전소 가동을 상용화하였고, 우리나라도 2017년 당진 9호기를 시작으로 동일급 화력발전소 13기를 가동 중에 있다. 뿐만 아니라, 미국의 UltraGen 프로그램에서 760 °C급 화력발전 기술 개발을 목표로 연구가 진행 중이다.[2] 즉, 화력발전 시스템에서 증기의 온도와 압력은 지속적으로 증가할 것임을 예측할 수 있다.

이러한 고온 환경에서 사용되는 부품들은 고온 내식성, 내열성, 고온 강도와 같은 고온 물성이 우수하여야 한다. 그리고 이러한 조건을 충족시키기 위한 부품 재료로 인코넬 초합금을 사용하고 있다. 하지만 인코넬 초합금을 이와 같은 제품에 적용시키기 위해선 각 제품 특성에 맞는 다양한 접합법에 대한 연구가 진행되어야 한다. 이 중 열교환기와 같은 얇은 부품을 접합하기 위해 다양한 고상 접합에 대한 관심이 높아지고 있으며, 접합 온도를 낮추기 위해 다양한 삽입 합금에 대한 연구가 진행 중이다. 하지만 삽입

합금에 포함된 원소의 석출과 편석은 복잡한 접합부 조직을 생성하는 원인이 되며, 전극 전위 차로 인해 발생하는 갈바닉 부식은 응력이 존재하는 증기압의 환경에서 응력 부식 균열(stress corrosion cracking, SCC)과 같은 다양한 부식 문제를 발생시킬 가능성을 높이게 된다.[3]

즉, 인코넬 합금의 접합 시 발생하는 문제점은 삽입 합금의 편석으로 인해 형성된 복잡한 조직에서 발생한 전극 전위 차로부터 야기되는 것이라 할 수 있다. 따라서 이를 해결하기 위한 방법으로 삽입 합금의 모든 원소를 모재로 확산시키며 접합하는 천이액상확산접합(transient liquid phase bonding, TLP bonding)이 우수한 접합부를 얻을 수 있는 접합 공정으로 잘 알려져 있다.[4]

인코넬 합금의 천이액상확산접합에서는 붕소(boron) 조성이 높은 Ni-Si-B계 삽입 합금을 주로 사용한다. 니켈(nickel)에 붕소가 첨가되면 용점이 크게 낮아지는 장점이 있으며, 니켈 고용체 내에서 빠른 확산 속도를 보이기 때문에 다른 삽입 합금에 비해 더 낮은 온도와 짧은 시간으로 접합이 가능하다. 하지만, 니켈 고용체로의 고용도가 매우 낮아 접합 후 DAZ(diffusion affected zone)에 붕화물(boride)을 형성한다는 단점이 있다. 이 때 형성되는 붕화물은 확산이 충분하지 않을 때 형성되는 ASZ(athermally solidificated zone)의 붕화물과 같은 Ni-rich, Cr-rich 붕화물이다. 그리고 ASZ에 형성된 붕화물은 접합부 기계적 물성과 부식 특성에 악영향을 미친다고 알려져 있다.[5-7]

현재까지 천이액상확산접합에서 삽입 합금의 용질 원소를 모재로 모두 확산시켜 ISZ(isothermally solidificated zone) 접합부를 형성하는 적절한 열처리 변수에 대한 연구는 자세히 보고되어 있으며, ASZ가 없어짐에 따라 접합부 물성이 우수해졌다고 알려져 있다. 하지만 DAZ에 형성되는 붕화물은 ASZ와 동일한 상이기 때문에 부식 특성에 영향을 미칠 것이고 이러한 영향은 사용 환경이 가혹해질수록 더 심화될 것이다.

따라서 기계적 물성과 함께 부식적으로도 우수한 접합부를 형성시키기 위해서는 붕소가 첨가되지 않은 다양한 조성의 삽입 합금에 대해 연구가 필요하다.

1.2. 연구목적

본 연구에서는 Zr, Ti, Cu, Cr, Sn의 원소가 포함된 삽입 합금으로 인코넬600합금을 접합하였다. 원소별, 삽입 합금 조성에 따라 형성되는 접합부의 미세조직을 분석하고, 이를 접합부 부식 특성과의 상관관계에 대해 분석하는 것을 목표로 하였다.

2. 이론적 배경

2.1. 인코넬 합금

2.1.1. 고온 구조용 재료

인코넬 합금은 고온에서 우수한 기계적 물성을 보이고 있기 때문에 열 교환기, 고온 압력용기나 가스 터빈과 같이 고온에서 사용되는 제품을 만드는데 사용하고 있다. 대표적으로 Cr, Fe 등의 원소로 고용 강화가 주로 적용된 600계열 합금과 Ti, Al 등의 원소로 석출 강화가 적용된 700계열 합금이 있다. 이 중 터빈 블레이드와 같이 높은 고온 강도를 요구하는 부품에는 석출 강화가 적용된 700계열 합금이 사용된다. 하지만 장기간 동안의 고온 환경에서는 석출상의 상변태가 일어나기 때문에 고용강화가 적용된 600계열 합금이 사용되고 있다.

2.1.2. 인코넬600 합금의 특징

인코넬600 합금은 14.0-17.0 wt.% Cr과 6.0-10.0 wt.% Fe가 포함된 합금으로 그림 2-1과 같은 미세조직을 보이는 대표적인 고용체 단상 합금이다.

다량의 니켈 함유량은 환원 분위기에서 부식저항성을 높여주며 염화 이온 분위기에서 SCC에 대한 내성을 부여하고, 첨가된 다량의 크롬(Cr)은 산화 분위기와 고온수 분위기에서 내식성을 높여준다. 철(Fe)은 일부 미세한 γ' 상을 형성시켜 결정립 성장을 방해하고, 고온 환경에서 산화피막을 형성하여 그림2-2와 같이 우수한 고온 강도와 내산화성을 가질 수 있게 된다.

인코넬600 합금내에 존재하는 탄소는 니켈 고용체에 고용되어 있는 크롬과 결합하여 크롬 탄화물을 형성하고, 그 결과 입계에 크롬 결함층을 만들어 고온 SCC 저항성이 매우 낮게 나타나는 특징이 있다. 이 경우 700°C에서 인코넬600 합금을 항온 유지하여 입계로 크롬을 확산시키는 특수 열처리(TT처리)를 통해 크롬 결함층을 회복시켜 저항성을 높이는 방법이 있다.[8]

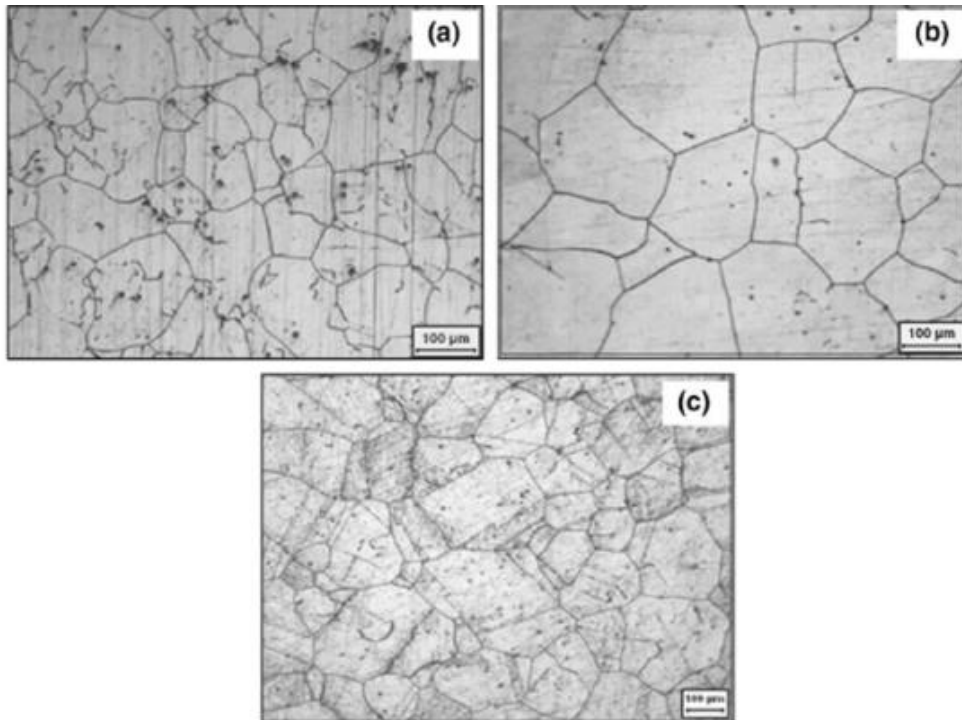


Figure 2-1. Microstructure of Inconel 600 (a) As-received, (b) solution annealed,
(c) sensitized[9]

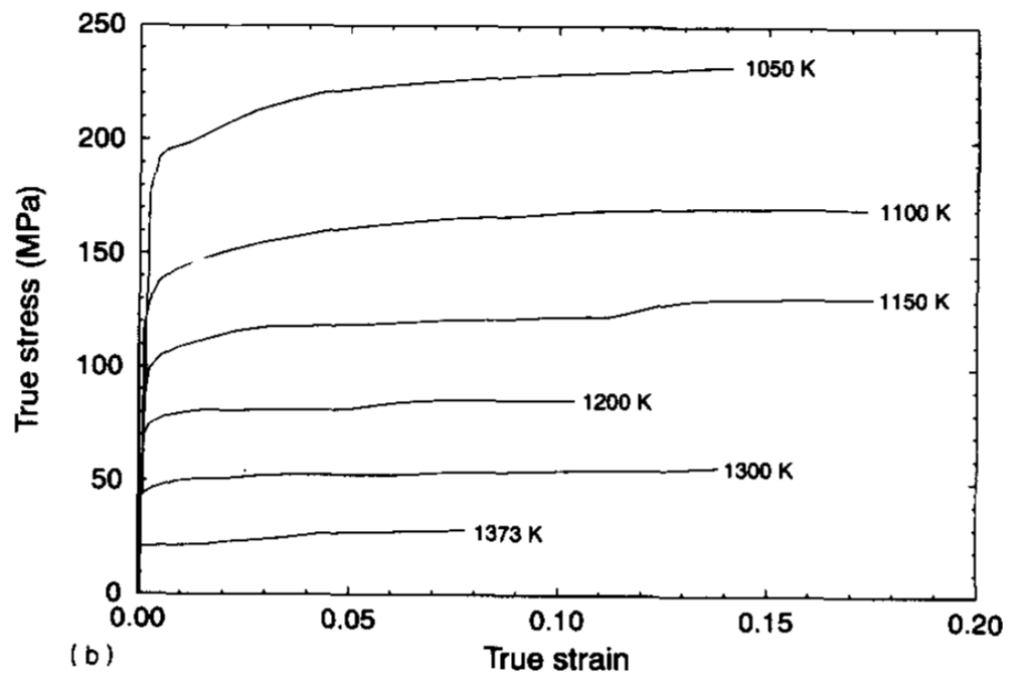
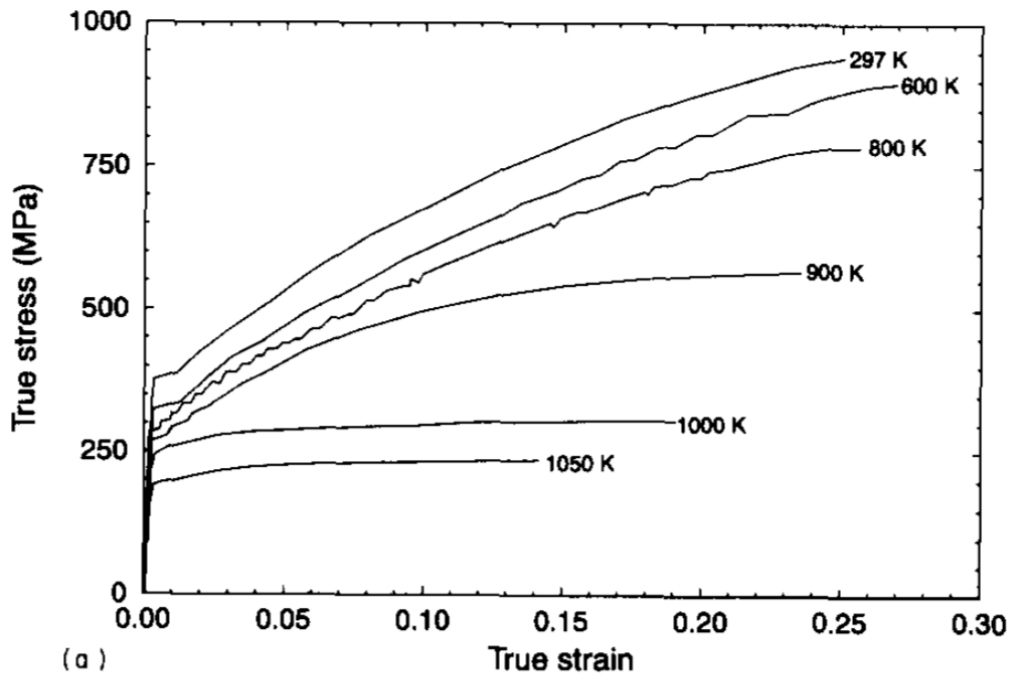


Figure 2-2. Stress-strain curves for Inconel 600 at various temperatures[10]

2.2. 천이액상확산접합(Transient liquid phase bonding)

TLP bonding은 저융점의 삽입 합금을 용융 시킨 후 모재와의 상호 확산을 통해 등온 응고시켜 두 금속을 접합하는 방법이다.

합금 조성이 달라 용융점이 다른 두 금속을 접촉시킨 상태로 하나의 금속만 용융될 수 있도록 가열하면 고상/액상 계면을 경계로 상호 확산이 일어나게 된다. 이 때 계면을 중심으로 합금의 조성은 계속해서 변하게 되고 이로 인해 해당 영역의 융점도 변하게 된다. (이 접합법에서는 융점이 올라가도록 설계한다.) 이를 이용하면 같은 온도에서 열처리가 진행되더라도 액상은 계속해서 응고되며, 두 고상의 금속 사이에서 액상이 응고된다면 접합이 이루어지게 된다.

접합부의 액상을 통해 접합이 이루어지기 때문에 삽입 합금의 융점보다 높은 온도에서 열처리가 진행되어야 한다. 하지만 온도가 높을 경우 모재의 결정립 성장이나 가공 경화가 적용된 금속의 경우 전위의 풀림 현상, 석출상의 재용해 등이 일어날 수 있다. 따라서 삽입 합금을 설계할 때 이러한 현상을 최소화하기 위해 융점을 낮추는 조성으로 이루어지고, 주로 공정점 조성에 일부 원소를 치환하여 제작이 진행된다.

2.2.1. 접합 원리

TLP bonding에서는 접합하고자 하는 두 금속 사이에 융점이 낮은 삽입 합금을 위치시키고 불활성 분위기에서 일정 시간의 항온 열처리를 통해 진행된다. 열처리를 진행하는 동안, 그림 2-3의 다음 메커니즘을 통해 접합이 이루어진다.

(a) 삽입 합금 용융

C_A 조성의 모재와 C_E 조성의 삽입 합금을 접촉한 상태로 삽입 합금의 융점보다 높은

T_B 의 온도에서 열처리를 진행한다. 이 때 공정 조성의 삽입 합금은 낮은 용점을 보이기 때문에 용융되고, 모재와의 접촉 면적이 넓어지게 된다.

(b) 모재의 용해

고상에 비해 액상 속에서 확산 속도가 빠르기 때문에 접합 초기에는 모재가 삽입 합금으로 용해가 빠르게 진행된다. 그 결과 삽입 합금과의 경계부에 있는 모재 일부가 액상으로 변해 접합부의 액상 영역이 넓어지게 된다. 이 과정에서 상호확산에 의해 접합부의 경계부에 인접한 액상 조성은 액상선(liquidus line)에 도달하는 방향으로 변하게 되며, 모재의 조성은 고상선(solidus line) 방향으로 변하게 된다.

(c) 등온 응고(isothermal solidification)

모재와의 경계부에 위치한 액상의 조성이 액상선 조성에 도달한 후 용점 저하(melting point depressant, MPD) 원소가 모재로 확산하며 등온 응고가 진행된다. 등온 응고가 진행됨에 따라 액상의 두께는 점점 얇아지고 충분한 유지시간을 거치게 되면 등온 응고가 완료되며 접합이 이루어진다.

등온 응고는 모재 금속 내에서 MPD 원소의 확산 계수와 확산량에 따라 다른 완료시간을 요구한다. 즉 모재와 MPD 원소의 종류에 따라 수 분~수 시간을 요구할 수도 있다.

(d) 균질화(homogenisation)

등온 응고가 완료된 후 접합부에 남아 있는 용질 원소를 확산시키기 위해 균질화 처리가 진행된다. 이는 냉각 시 낮아지는 최대 고용도로 인해 원하지 않는 석출상이 형성되는 것을 방지하기 위해 진행되며, 접합부의 물성이 모재와 비슷해지는 결과를 보여준다.

TLP bonding은 이와 같이 삽입 합금이 확산을 통해 응고되며 이루어지기 때문에 확산이

이루어질 수 있는 충분한 온도와 시간을 요구한다. 반면 그렇지 못한 경우에는 모든 액상이 등은 응고되지 못하고, 냉각으로 인해 열적 응고(athermal solidification)가 진행된다. 이 때 조직은 모재에서부터 일부 등은 응고 영역(isothermal solidification zone, ISZ)이 존재하고 접합부 중심에 열적 응고 영역(athermal solidification zone, ASZ)이 존재하게 된다.

ASZ는 대부분 고용체 상과 화합물 상이 층상 조직(lamellar structure)을 보이고 있으며, 삽입 합금에 포함된 원소의 종류와 조성에 따라 다르게 나타나고 있다. 인코넬600 합금을 BNi-3 삽입 합금으로 접합한 연구에서 ASZ는 대부분 크롬 붕화물, 니켈 붕화물과 같은 화합물로 구성되어 있는 것으로 알려져 있다. 그리고 이러한 영역이 존재할 경우 기계적 물성과 내식성은 모재 대비 좋지 못한 모습을 보였다. 따라서 우수한 물성의 접합부를 형성하기 위해서는 등은 응고를 완료시켜야 하며, 이에 따라 삽입 합금 별 등은 응고를 완료하기 위한 적절한 열처리 온도, 유지 시간에 대한 연구가 진행되어 있다.[11, 12]

MPD 원소의 확산으로 인해 조성 또는 조직이 변화한 모재 영역을 확산 영향 영역(diffusion affected zone, DAZ)라 한다. 등은 응고는 고용체가 안정해지는 방향으로 확산이 진행되기 때문에 근본적으로 모든 원소는 고용체에 고용된 상태로 모재 방향으로 확산될 것이다. 이에 따라 DAZ는 모재에 MPD 원소가 고용된 상태를 보이게 된다. 하지만 인코넬계 합금 접합 시 붕소와 같은 원소는 확산 속도는 빠르지만 매우 낮은 최대 고용도를 보인다. 이러한 원소는 고확산능 경로인 결정립계를 따라 확산되며, 모재의 크롬 또는 니켈과 반응하여 ASZ에서와 같은 붕화물을 만드는 것으로 알려져 있다.

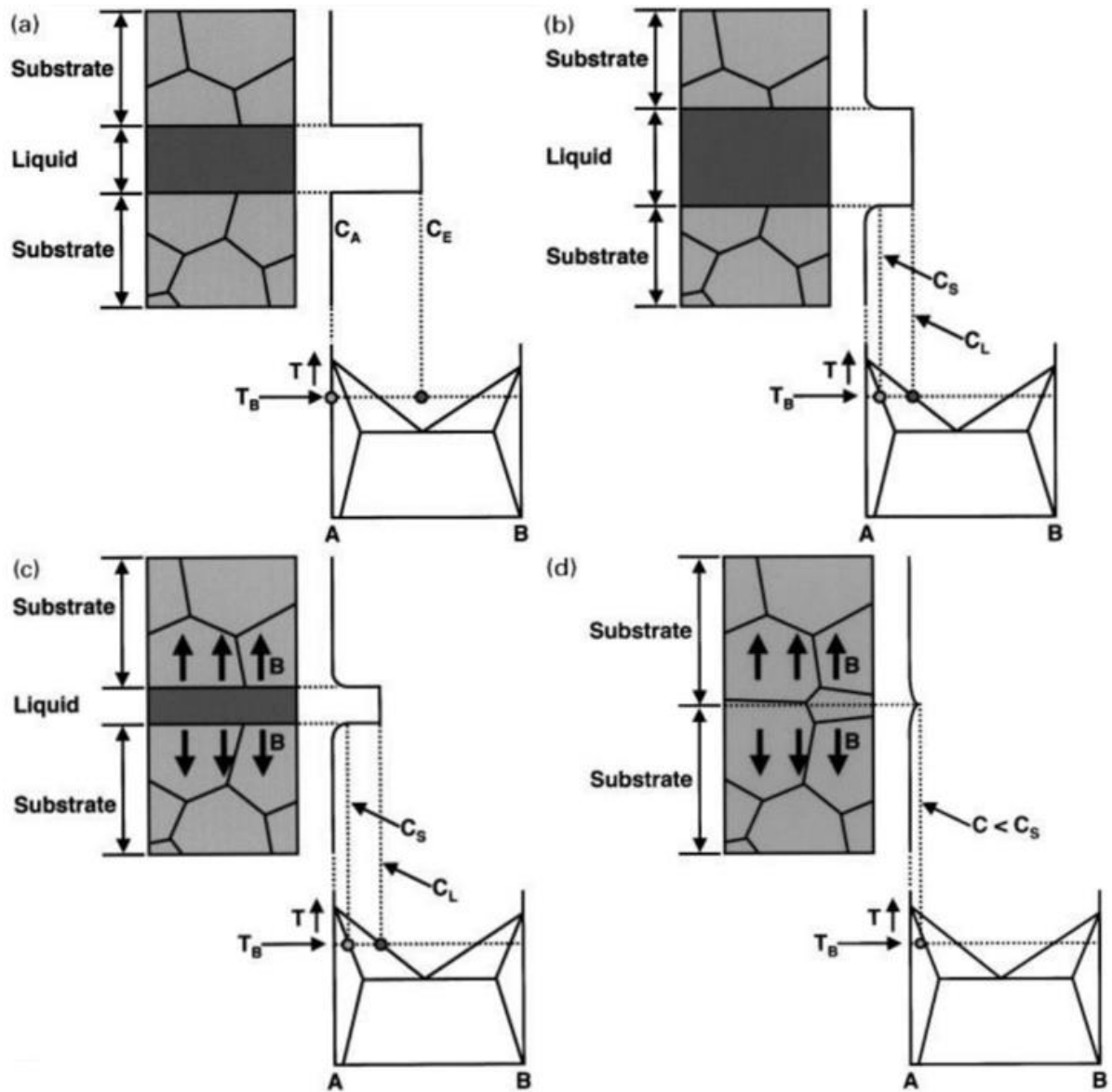


Figure 2-3. Schematic picture of TLP bonding process; (a) melting of filler metal, (b) dissolution of filler metal, (c) isothermal solidification, (d) homogenisation[13]

2.2.2. 접합 변수

- 열처리 조건

열처리 온도와 시간에 따라 모재와 삽입 합금 간의 확산량이 달라지기 때문에 원하는 미세 조직을 형성하기 위해 가장 많이 다루는 변수이다. 삽입 합금에 포함된 원소 종류에 따라 다른 확산 계수를 보이고 있지만, 모든 원소는 아레니우스 식에 따라 확산량은 온도와 시간에 따라 증가하는 모습을 보인다.

하지만 온도와 시간을 높이면 접합부뿐만 아니라 모재에도 영향을 미치게 된다. 일반적으로 열처리 온도와 시간이 증가함에 따라 모재 결정립은 계속해서 성장하게 될 것이고, 석출상은 재용해 되거나 성장하게 될 것이다. 또한 냉간 가공된 합금의 경우 전위 풀림 현상으로 열처리하기 전 합금에 비해 더 낮은 기계적 물성을 보이게 된다. 따라서 모재의 열화를 최소화하고, 건전한 접합부를 형성하기 위한 적절한 열처리 온도와 시간을 설정하는 것이 중요하다.

또한 접합하기 위한 적절한 확산량은 삽입 합금의 두께에 따라 달라지게 된다. 접합하는데 사용되는 삽입 합금의 두께가 두꺼워질수록 gap size가 커지고 등은 응고와 균질화에 걸리는 접합 시간이 길어지기 때문에 모재로의 열영향이 커지게 된다.[14] 따라서 50 um 이하 두께로 gap size를 설정하여 접합이 이루어지고 있으며, 더 큰 gap size로 접합하기 위해 모재와 같은 합금을 삽입 합금과 함께 사용하기도 한다.

- 삽입 합금

TLP bonding은 확산을 통한 조성 변화에 의해 접합이 이루어지기 때문에 접합부의 위치별 조성 차이에 따라 다양한 상(phase)이 형성될 수 있다. 이러한 상은 삽입 합금을 구성하는 원소의 종류와 조성에 따라 크게 달라지게 된다.

이 연구에서는 MPD 원소와 고용 원소로 분류하여 합금을 설계하였다. MPD 원소는 적은양의 첨가로 삽입 합금의 용점을 크게 낮출 수 있는 원소이다. 니켈기 합금에서 가장 많이 사용되고 있는 MPD 원소는 붕소로 그림 2-4와 같이 3.6 wt.%의 첨가로 합금의 용점을 1100 °C 이하로 낮출 수 있으며, 10.7 wt.% 첨가 시 1000 °C 밑으로 크게 낮출 수 있다.[15] 하지만 붕소는 니켈 고용체에 대한 최대 고용도가 매우 낮음을 확인할 수 있고, 거의 모든 연구에서 인코넬 합금의 TLP bonding에서 DAZ에 붕화물을 형성시킨다고 보고하고 있다. 이러한 붕화물의 형성은 전극 전위차로 인해 갈바닉 부식을 일으킬 뿐 아니라 입계의 크롬 결함층을 만들어 SCC 취약점으로 작용하는 문제를 일으킬 것이다.

따라서 화합물의 분율을 최소화하기 위해 Cr, Cu, Zn, Si와 같이 상온에서 니켈 고용체에 5 at.% 이상 고용될 수 있는 원소(이하 고용 원소)를 미량 첨가하여 설계하였다. 이를 삽입 합금의 용점을 크게 변화시키지 않는 한도 내에서 첨가한다면 다른 원소에 비해 니켈 고용체에 고용되려는 경향을 보일 것이다. 이는 접합부에 형성되는 화합물 분율을 줄일 수 있을 것이며 이를 통해 접합부와 모재 간의 물성 변화를 최소화하고자 하였다.

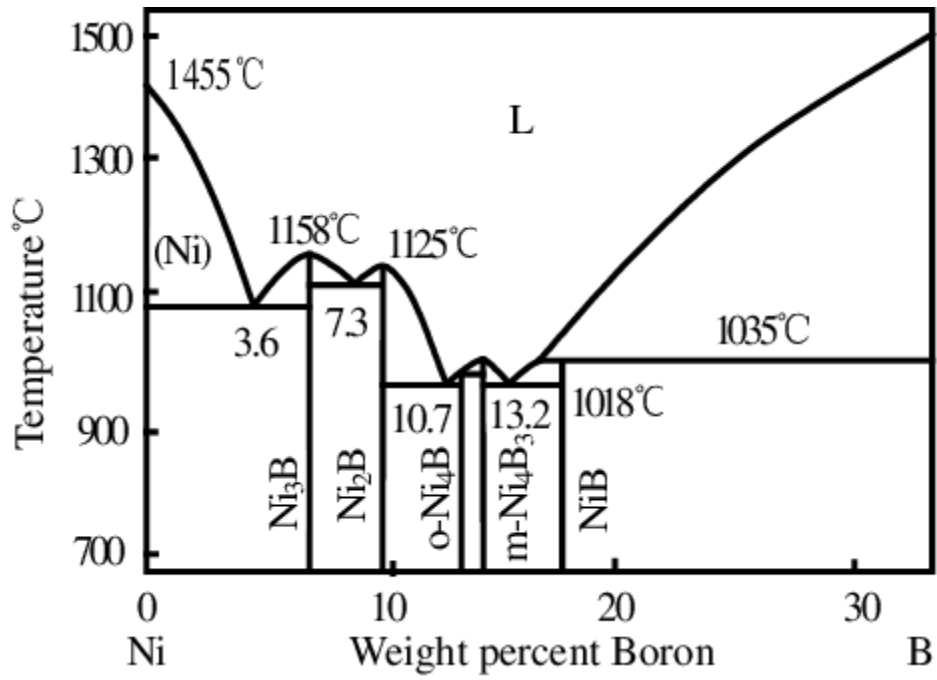


Figure 2-4. Ni-B binary phase diagram

3. 실험방법

3.1. 모재(Base metal)

본 연구에서는 인코넬600 합금을 모재로 사용하였다. 시편은 아래 그림 3-1과 같이 10 mm X 13 mm X 26 mm 크기로 절단해 사용하였고, 접합면은 2000 grit 연마지로 연마한 후 에탄올로 세척하여 사용하였다.

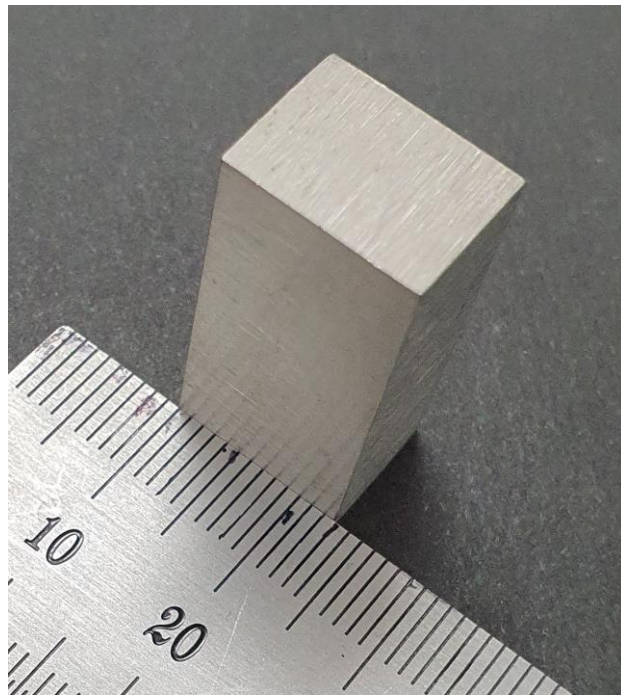


Figure 3-1. Inconel 600 specimen

3.2. 삽입 합금(Filler metal)

3.2.1. 합금 설계

삽입 합금은 니켈과 다른 두 원소를 조합하여 Ni-base의 공정 조성을 기준 조성으로 정한 후, 일정 비율을 고용 원소로 치환하여 설계하였다. 기준 합금을 설계하기 위한 3원 상태도는 선행 논문을 참조하거나 Factsage 7.1 프로그램을 운용하여 계산하였다. 각각 조성의 합금은 UNIST(울산과학기술원 : Ulsan National Institute of Science and Technology)에서 Arc melting 공정을 통해 모합금으로 제작 후, Melt spinning 장비를 이용해 아래 그림 3-2와 같이 비정질 합금 리본으로 제작하였다.

제작 된 삽입 합금은 접합면을 충분히 덮을 수 있도록 절단하였고 실험 전 에탄올 초음파 세척을 진행하였다.

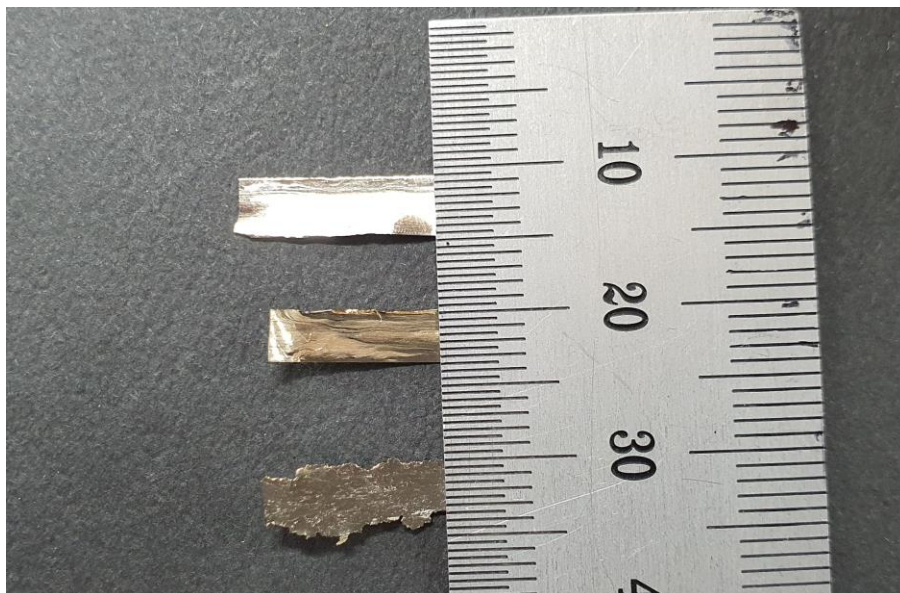


Figure 3-2. Ni-based filler metal

3.2.2. 용점 분석

제작된 리본 합금의 용점에 따라 적절한 열처리 온도가 달라지기 때문에 DSC-TGA 장비를 이용하여 용점 분석을 실시하였다. 분석 시 승온 속도는 10 °C/min으로 설정하였으며, 대기와의 반응을 방지하기 위해 Ar 분위기에서 실험을 진행하였다. 이 후, 고용될 수 있는 원소의 조성과 합금의 용점을 참조하여 합금을 선별한 후 접합을 진행하였다.

3.3. TLP bonding

접합 열처리는 Infrared brazing 시스템과 Vacuum brazing 시스템을 이용하여 접합을 진행하였다. Infrared brazing은 Ar flow 환경에서 열처리를 진행하기 때문에 접합 온도, 접합 시간, 승온 속도 등 접합 조건을 최적화하기에 유리하다는 장점이 있다. 하지만, Quartz tube를 사용하기 때문에 1100 °C이상의 열처리를 진행하기엔 무리가 있었으며, 이 이상의 온도에서 열처리하기 위해서 Vacuum brazing 시스템을 이용하였다.

아래 그림 3-3에 Infrared brazing 시스템의 모식도를 아래에 나타내었다. Infrared brazing에서의 승온 속도는 100 °C/min로 설정하였고, Ar 분위기에서 시편에 2 kgf의 하중을 가한 상태로 열처리를 진행하였다. Vacuum brazing 시스템에서의 승온 속도는 10 °C/min, 10^{-3} Torr의 진공 분위기에서 열처리를 진행하였다.

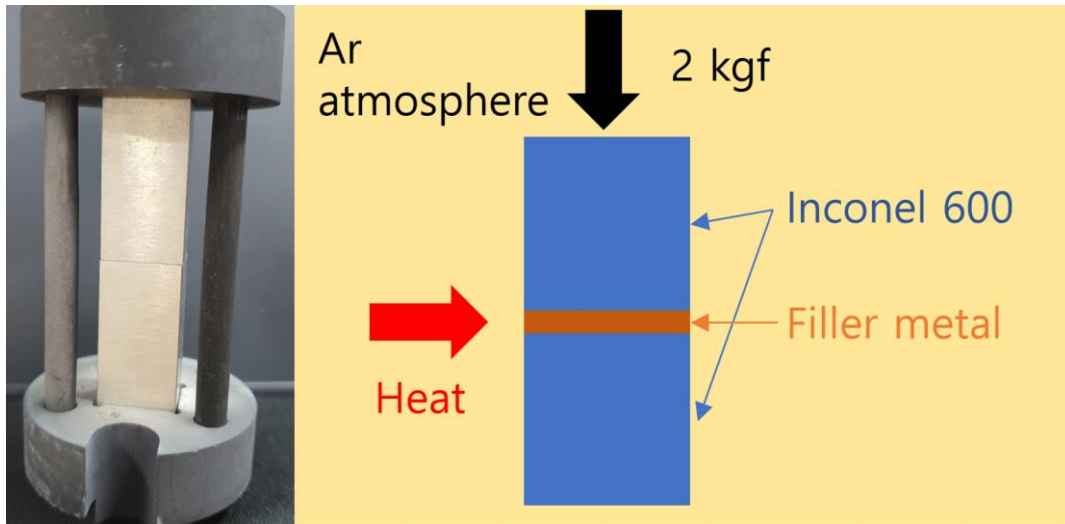


Figure 3-3. Mold picture and schematic diagram of infrared brazing system

3.4. 미세조직 분석

본 연구에서 접합한 접합부의 미세조직 분석을 위하여 접합부를 관통하도록 절단한 후, 시편을 연마하여 광학현미경(Optical microscopy, OM)과 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy, SEM)을 통해 미세조직을 분석하였다. 삽입 합금 원소의 확산 유무를 관찰하기 위해 SEM-EDS의 mapping 분석과 point 분석을 이용해 접합부의 위치별 조성을 분석하였다.

3.5. 부식 분극 실험

삽입 합금 별 접합부의 부식 특성을 분석하기 위해 부식 분극 실험을 진행하였다. 절단된 시편의 접합면을 연마한 후, 접합부를 중심으로 한 2 mm 직경의 면적을 노출시켜 3.5% NaCl 용액에서 1 mV/s의 scanning speed로 실험을 진행하였다. 실험에 사용한 전극은 Ag/AgCl 전극을 reference electrode, plate형 Pt 전극을 counter electrode로 사용하였다. 실험을 통해 전극 전위, 전류 밀도, 부동태 변화를 모재와 비교하여 접합부의 부식 특성 변화를 분석하였다. 추가로 접합부의 부식 거동을 확인하기 위해 측정 전류 10 μ A까지 실험을 진행하였고, 부식된 접합부를 OM을 통해 관찰하였다.

4. 실험 결과

4.1. 삽입 합금 설계

4.1.1. Ni-Zr-Ti계, Ni-Ti-Cu계

그림4-1과 같이 공정점이 존재하는 이원계에서 합금 원소가 첨가되면 공정점 조성까지 용점이 낮아지는 것을 확인할 수 있다. Ni 합금에서도 이러한 용점 저하 효과가 나타나고 있으며, 그림 4-2에서와 같이 원소 별 용점 저하 효과는 다르게 나타난다. 이를 Pure Ni에서 처음 공정점까지의 용점 저하 효과를 표 4-1에 나타내었다.

용점 저하 효과가 가장 뛰어난 Zr과 고용 원소 중에서 가장 우수한 용점 저하 효과를 보이는 Ti을 이용해 Ni-Zr-Ti계 삽입 합금을 설계하였다. 그림 4-3, Ni-Zr-Ti 3원 합금계에서의 Liquidus projection을 참조하면 Pure Ni과 가까운 공정점은 A원 안에 존재한다. 하지만 A원 안 공정점의 용점은 약 1300 °C 로 확인되며, 이에 따라 용점이 더 낮은 B 공정점의 조성을 기준 합금 조성으로 설정하였다. B 공정점은 900 °C 보다 낮은 용점을 보이고 있지만, 그림 4-2의 Ni-Zr 상태도에서 Zr은 낮은 최대 고용도를 보이기 때문에 접합부에 많은 금속간화합물을 형성할 것이라 생각하였다. 따라서 용점이 약 1000 °C로 높아지더라도, C점의 조성을 Ni-Zr-Ti계 삽입 합금의 기준 조성으로 설정하였다.

기준 합금 조성에 추가로 용점을 낮추기 위해 Cr, Al, Sn, Cu와 같은 다양한 합금을 첨가하여 Factsage 7.1 프로그램을 이용해 시뮬레이션을 진행하였다. 그 결과 Zr 조성을 Sn으로 치환하였을 때 용점이 추가로 낮아지는 것을 확인할 수 있었다.

시뮬레이션을 진행한 조성의 정확한 용점을 확인하기 위해 해당 조성으로 제작한 금속 리본으로 DSC-TGA 분석을 진행하였고, 그 결과는 아래의 그림4-4, 표4-2와 같다. 해당 삽입 합금 중 Base-1과 1-1이 상대적으로 낮은 용점을 보였지만, Zr조성이 높아 접합부에 많은 화합물이 형성될 것이라 예상하였다. Base-2의 조성에서는 Zr을 Sn으로 치환하였을 때 용점이 상승하는 결과를 보였으며, 이에 따라 Base-2 삽입 합금을 이용해 접합을 진행하였다.

Ni-Ti-Cu계 삽입 합금은 Ni 고용체로의 고용도가 높은 원소들을 사용하여 제작한 삽입 합금이다. 그림 4-2의 (b)와 (e)에서 Ti는 상온에서 약 7 at.%의 최대고용도를 보이고 있으며, Cu는 Ni과 전율 고용체를 형성하는 것을 확인할 수 있다. 그림 4-3의 Ni-Ti-Cu 3원 합금계의 Liquidus projection에서 순Ni과 가장 가까운 공정점은 E_1 점이다. 해당 조성의 용점은 약 1251 °C로 앞서 설계한 Ni-Zr-Ti계 삽입 합금 조성보다 높은 용점을 보인다. 또한 Ti의 조성이 높아졌을 때 용점이 낮아졌으며, 이에 따라 E_1 , E_8 의 조성을 기준 합금 조성으로 설정하였다.

해당 조성의 합금은 높은 용점을 보이고 있었기 때문에 용점을 낮추고자 용점 저하 원소를 첨가하고자 하였다. 이에 Zr 원소를 첨가하였으며, 이에 따른 용점 변화는 그림4-5, 표4-3과 같이 낮아지는 것을 확인할 수 있었다. 이 중 가장 낮은 용점을 보이는 3-1 삽입 합금을 통해 접합을 진행하였다.

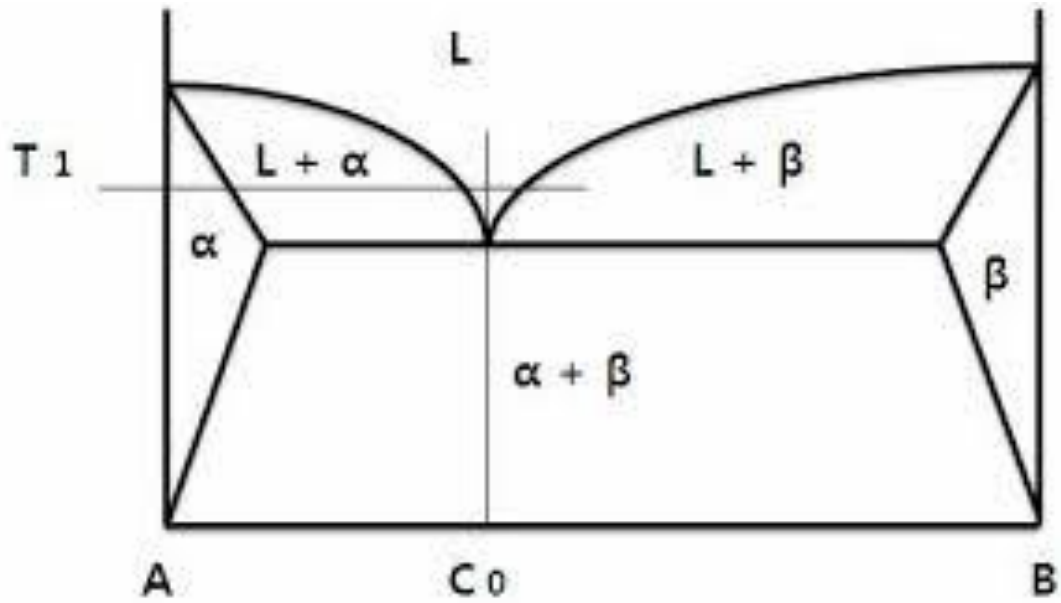
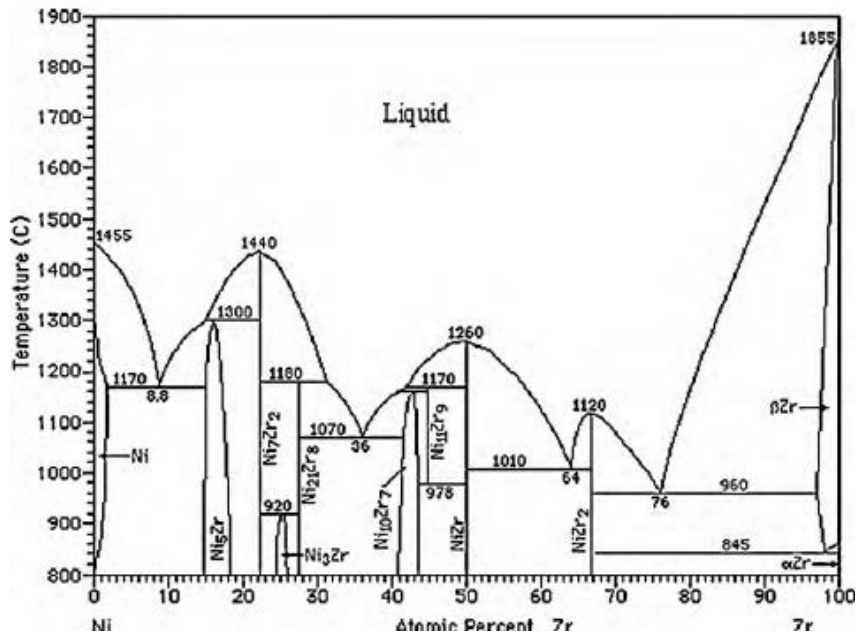


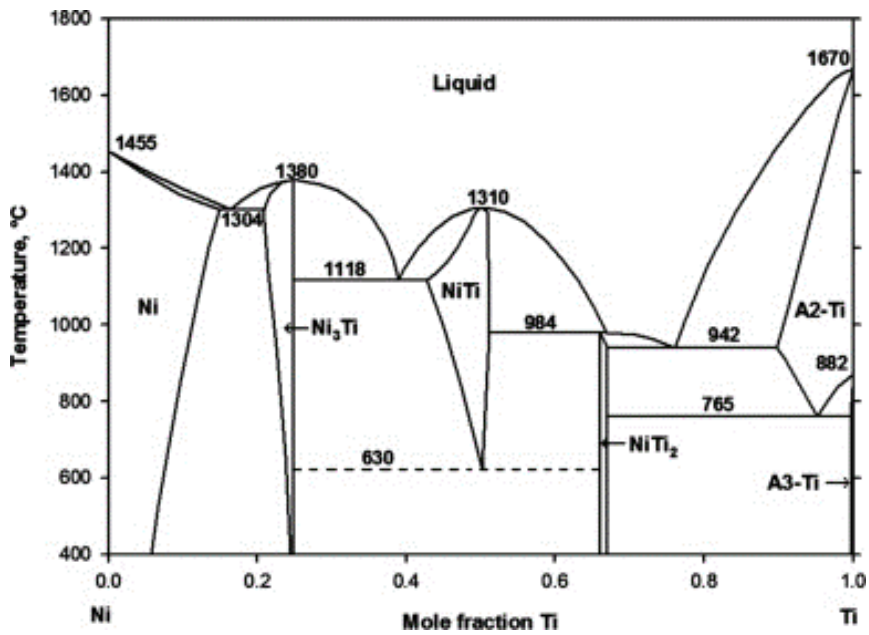
Figure 4-1. Binary phase diagram

Table 4-1. Melting point decrease of each element per at.%

합금 원소	at.% 당 평균 감소 융점 (°C)
Zr	32.39
Ti	8.78
Cr	2.16
Sn	16.81
Cu	3.7



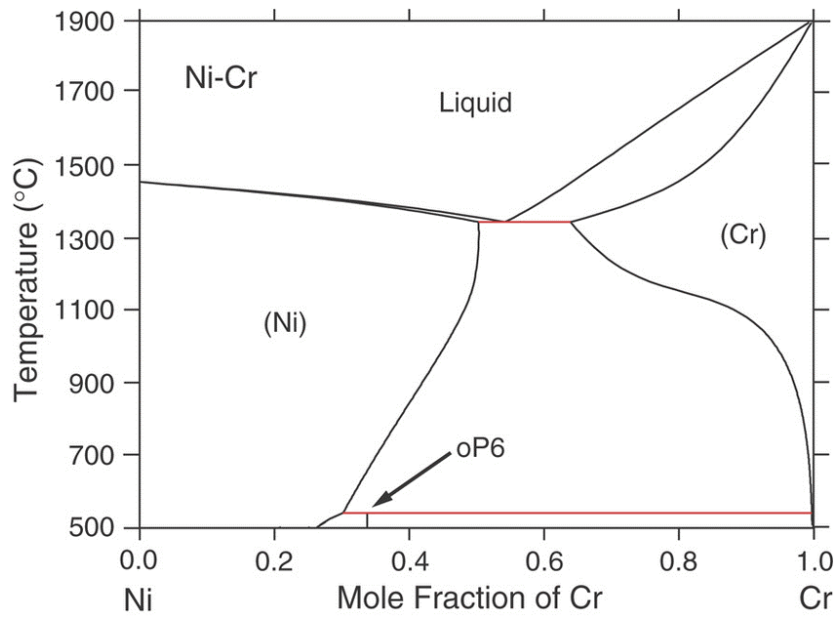
(a)



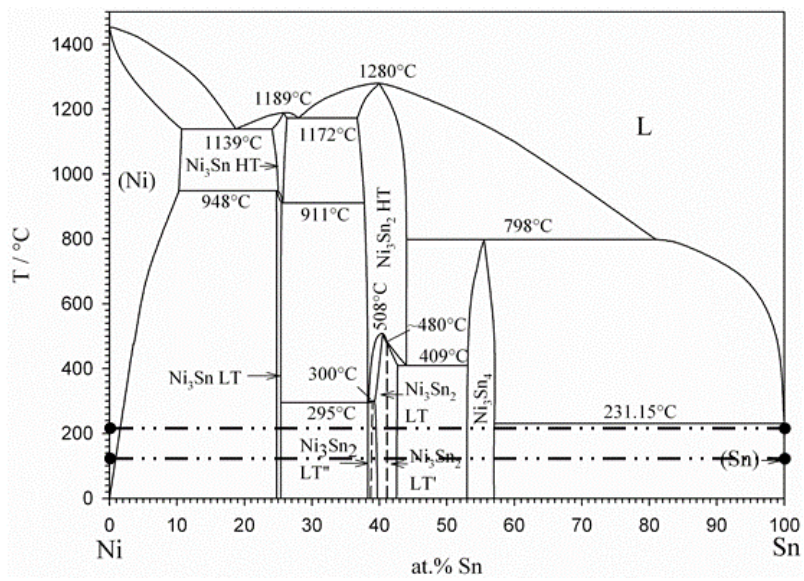
(b)

Figure 4-2. Binary phase diagram

(a) : Ni-Zr, (b) : Ni-Ti, (c) : Ni-Cr, (d) : Ni-Sn, (e) : Ni-Cu[16-20]

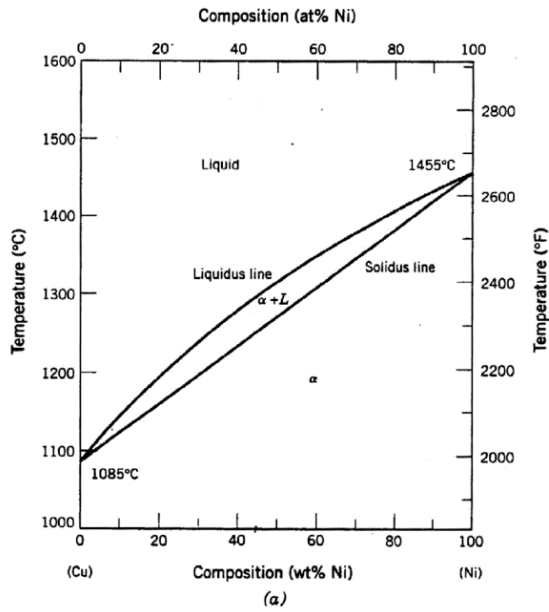


(c)



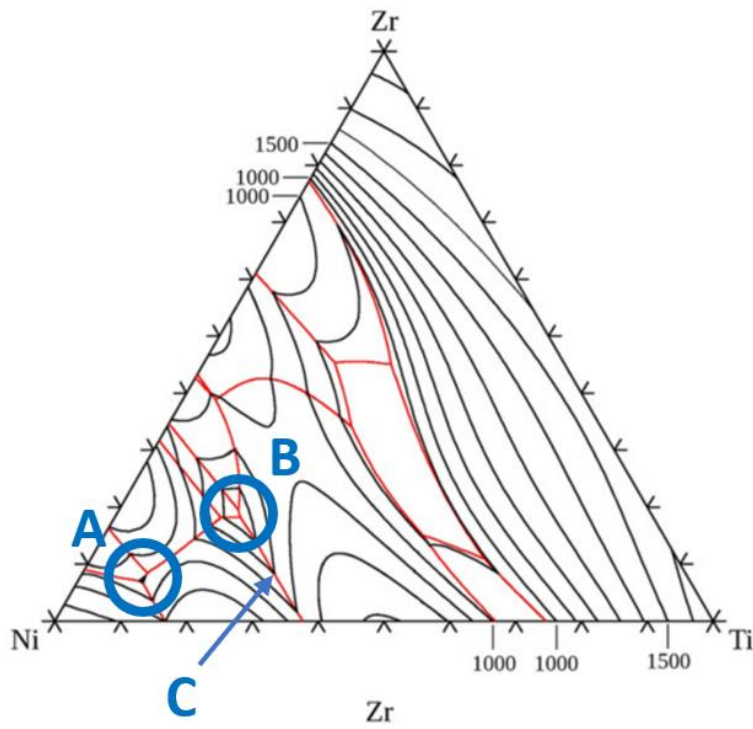
(d)

Figure 4-2. (continued)



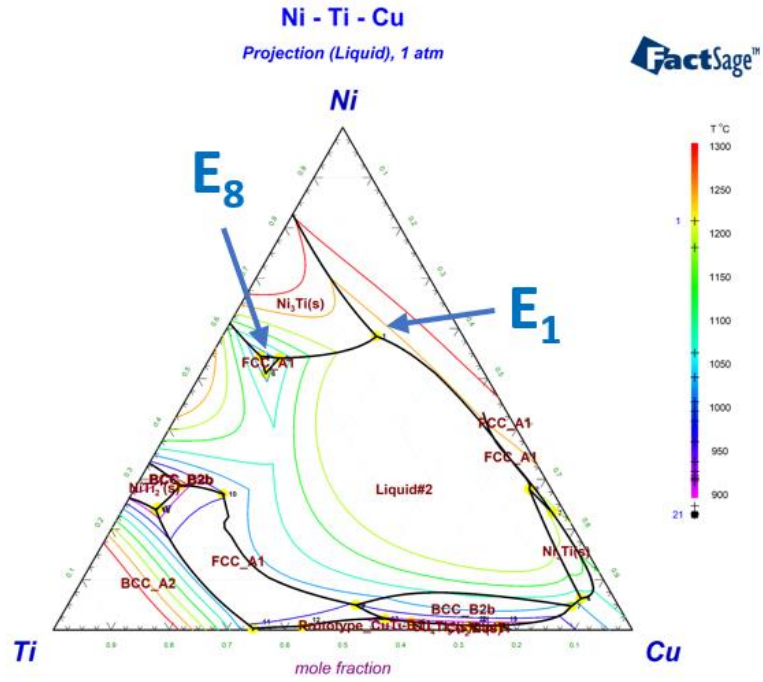
(e)

Figure 4-2. (continued)

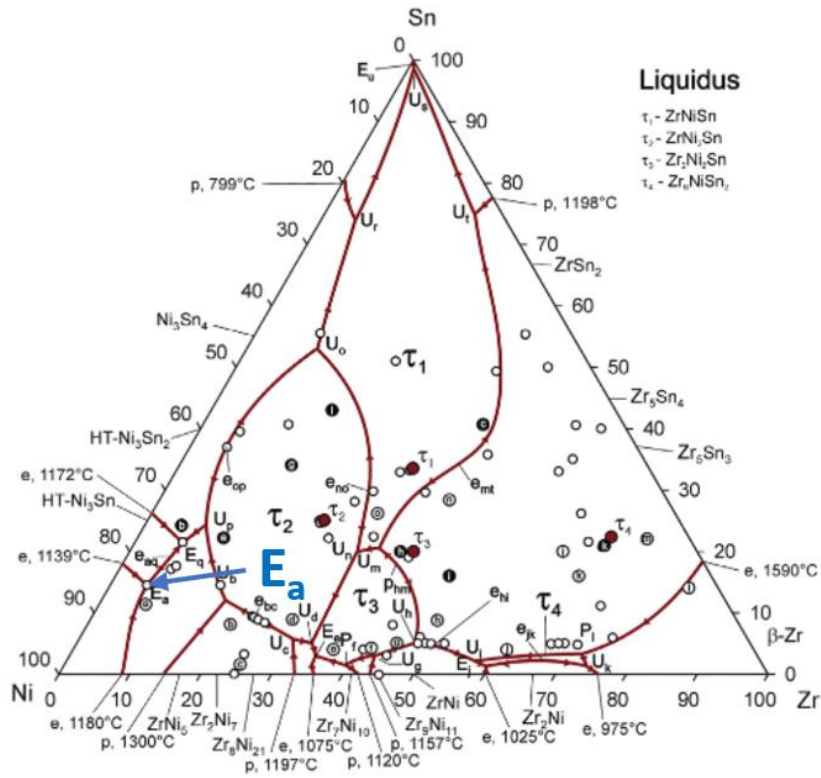


(a)

Figure 4-3. Liquidus projection (a) : Ni-Zr-Ti, (b) : Ni-Ti-Cu, (c) : Ni-Zr-Sn[21, 22]



(b)



(c)

Figure 4-3. (continued)

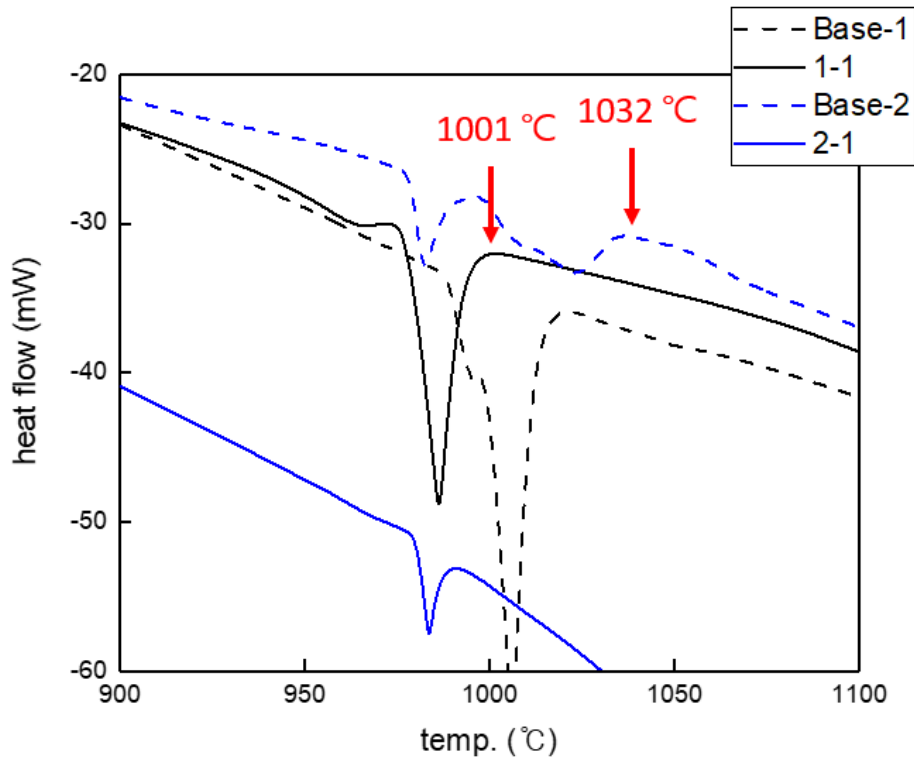


Figure 4-4. DSC curves of Ni-Zr-Ti filler metals

Table 4-2. Atomic composition and liquidus temperature of Ni-Zr-Ti filler metals

번호	합금	조성(at.%)				Liquidus (°C)	비고
		Ni	Ti	Zr	Sn		
Base-1	Ni ₆₃ Ti ₁₉ Zr ₁₈	63	19	18	-	1021	B조성
1-1	Ni ₆₃ Ti ₁₉ (Zr _{66.7} Sn _{33.3}) ₁₈	63	19	12	6	1001	
Base-2	Ni ₆₃ Ti ₂₈ Zr ₉	63	28	9	-	1032	C조성
2-1	Ni ₆₃ Ti ₂₈ (Zr _{66.7} Sn _{33.3}) ₉	63	28	6	3	1054	

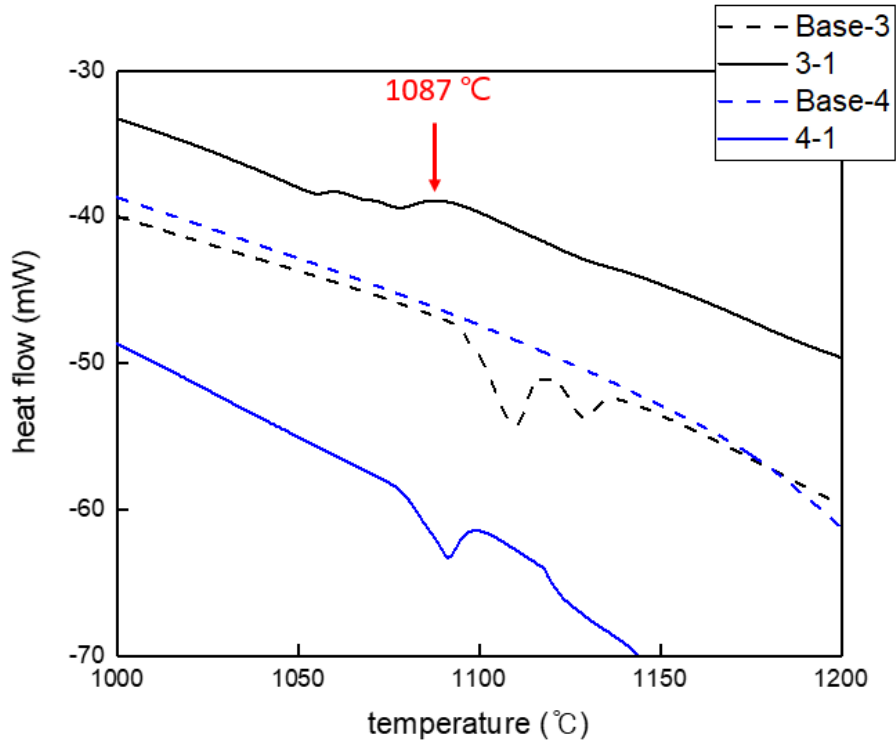


Figure 4-5. DSC curves of Ni-Ti-Cu filler metals

Table 4-3. Atomic composition and liquidus temperature of Ni-Ti-Cu filler metals

번호	합금	조성(at.%)				Liquidus (°C)	비고
		Ni	Ti	Cu	Zr		
Base-3	Ni ₅₅ Ti ₃₇ Cu ₈	55	37	8	-	1136	E ₈
3-1	Ni ₅₅ Ti ₃₂ Cu ₈ Zr ₅	55	32	8	5	1087	
Base-4	Ni ₅₈ Ti ₁₅ Cu ₂₇	58	15	27	-	1251	E ₁
4-1	Ni ₅₈ Ti ₁₅ Cu ₂₂ Zr ₅	58	15	22	5	1169	

4.1.2. Ni-Zr-Sn계

앞서 제작한 Ni-Zr-Ti계, Ni-Ti-Cu계 삽입 합금으로 접합했을 때 접합부에 Ni-Zr, Ni-Ti 화합물이 과하게 생성되는 것을 확인하였다. 이에 따라 Zr, Ti 조성을 감소시키고자 하였으며, Ni-Zr-Sn 합금계에서 Zr의 조성이 약 5 at.%인 공정점(E_a)이 존재함을 그림 4-3을 통해 확인할 수 있다. 해당 공정점을 기준 조성으로 고용 원소를 첨가하였고, 이에 따른 용점 변화는 아래의 그림4-6, 표4-4와 같이 변화하는 것을 확인하였다.

해당 조성의 합금 중 5-3 합금의 용점이 1120 °C로 가장 낮았고, 고용 원소의 조성이 높아 접합 후 접합부의 화합물 분율이 가장 적게 나타날 것이라 예상하여 접합을 진행하였다.

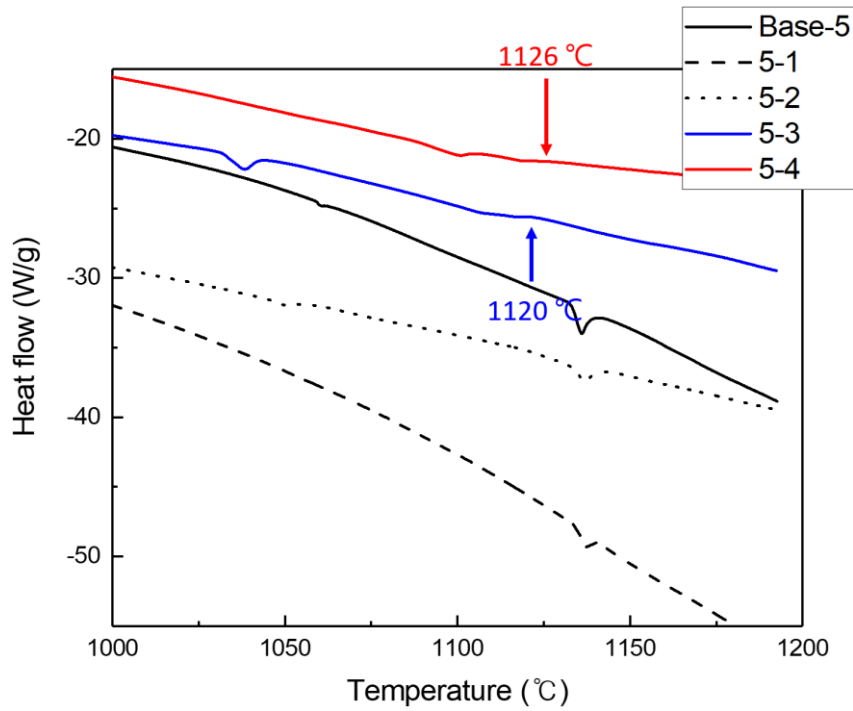


Figure 4-6 DSC curves of Ni-Zr-Sn filler metals

Table 4-4 Atomic composition and liquidus temperature of Ni-Zr-Sn filler metals

번호	합금	조성 (at.%)						Liquidus temperature (°C)
		Ni	Zr	Sn	Ti	Cr	Cu	
Base-5	Ni _{80.5} Zr _{5.1} Sn _{14.4}	80.5	5.1	14.4				1141
5-1	(Ni _{80.5} Zr _{5.1} Sn _{14.4}) ₉₅ Ti _{5.0}	76.5	4.8	13.7	5.0			1141
5-2	(Ni _{80.5} Zr _{5.1} Sn _{14.4}) ₉₀ Ti _{5.0} Cr _{5.0}	72.4	4.6	13.0	5.0	5.0		1143
5-3	(Ni _{80.5} Zr _{5.1} Sn _{14.4}) ₈₅ Ti _{5.0} Cr _{10.0}	68.5	4.3	12.2	5.0	10.0		1120
5-4	(Ni _{80.5} Zr _{5.1} Sn _{14.4}) ₉₀ Cu _{10.0}	72.4	4.6	13.0			10.0	1126

4.2. 접합부 미세조직

4.2.1. Ni-Zr-Ti계 삽입 합금

4.2.1.1. Base-2 삽입 합금

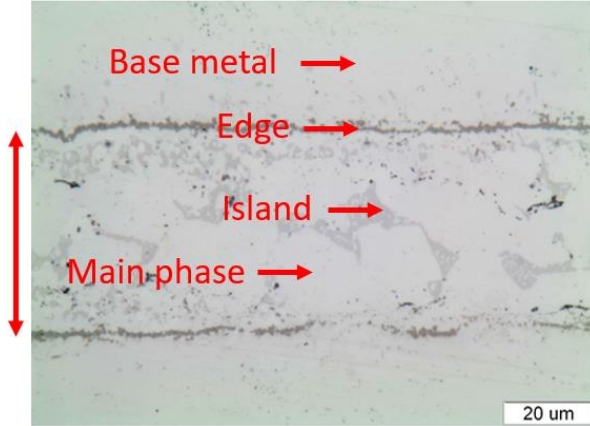
접합을 진행한 후, 접합면을 수직으로 절단하여 연마한 후 OM과 SEM으로 관찰한 미세조직을 그림 4-7에 나타내었다. 1050 °C에서 30분간 접합한 시편의 접합부를 OM으로 관찰한 결과 접합부와 모재 경계를 따라 연속성을 보이는 edge 영역이 존재했다. 그리고 접합부 내부에는 모재와 같은 상으로 보이는 접합부의 main phase와 섬 형태의 island상을 관찰할 수 있었다. 확산량을 높여 조직 변화를 관찰하기 위해 온도를 1090 °C로 높였고, 그 미세조직을 (b)에 나타내었다. 온도 상승에 따른 변화는 접합부 내부의 island 상의 분율과 크기가 감소했으며 접합부 내부에도 edge 영역으로 보이는 상이 관찰되었다.

해당 상의 조성을 알아보기 위해 SEM-BSE 이미지를 촬영하였고, OM사진 우측에 SEM-BSE 사진을 나타내었다. SEM-BSE사진을 통해서 base metal (BM)과 접합부의 main phase (MP)가 서로 다른 조성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 그리고 각 상별 표시한 위치의 EDS 점분석 결과와 mapping 사진을 그림 4-8, 4-9에 나타내었다. 접합부 main phase의 조성을 분석했을 때 Ni과 Ti이 약 7:2 비율로 Ti가 높게 검출되었으며, 그림 4-2의 Ni-Ti 평형 상태도와 선행 논문의 분석 결과를 통해 해당 상은 Ni₃Ti상임을 알 수 있었다.[23] 또한 island 상의 조성은 Ni-Zr 평형 상태도에서 Ni₅Zr 상이 안정하다는 것을 확인할 수 있으며 Zr 조성이 공정점 조성에 가까울 때 Ni₅Zr 상이 주로 형성된다는 선행 논문을 참조하여, 해당 상은 Ni₅Zr 상임을 알 수 있다.[24] Edge 상에서는 높은 Ti 조성을

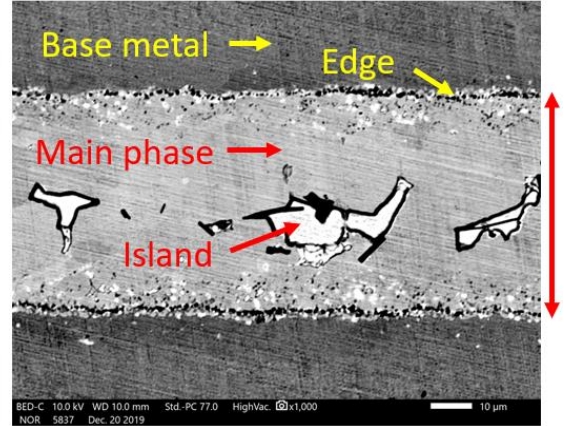
보이는 Ti-rich 상이 형성되었고, Ti가 일부 검출되었다. Zr과 Ti는 전율 고용체를 형성하기 때문에 Edge 영역은 α 상으로 이루어져 있음을 알 수 있으며, 주변에 Ni₅Zr 상이 형성되어 있었다. 접합부 근처의 base metal에서는 Ti가 일부 고용되어 Ti가 일부 모재로 확산되었음을 알 수 있었지만, 대부분 접합부에 화합물을 형성하는 결과를 보였다.

EDS mapping 분석 결과에서도 Zr과 Ti가 대부분 접합부 영역에 분포해 있는 것을 확인할 수 있다. Zr은 Edge 영역과 island 상에 주로 분포하고 있으며, Ti는 main phase에 주로 분포해 있는 것을 확인할 수 있었다.

(a) Base-2 삽입 합금, 1050 °C, 30 min 접합



↔ : 접합부



(b) Base-2 삽입 합금, 1090 °C, 30 min 접합

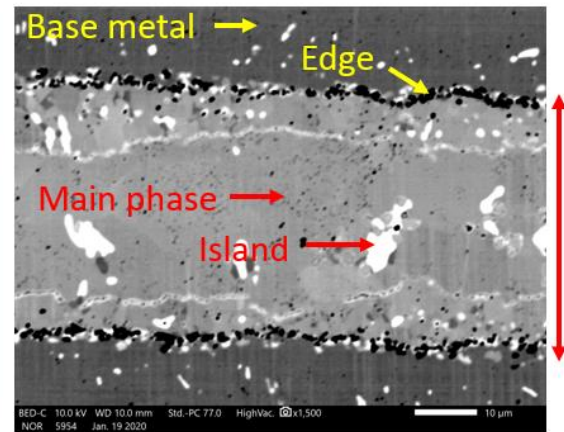
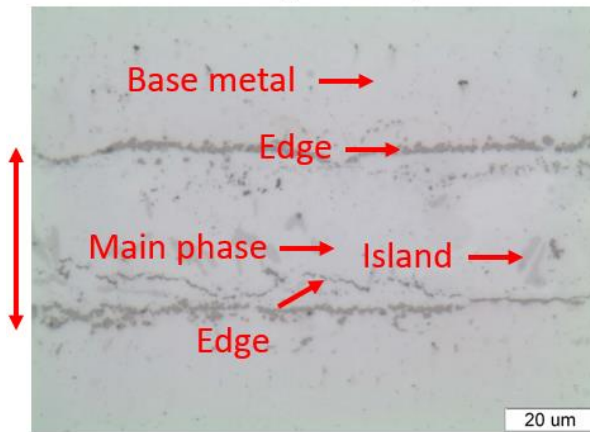
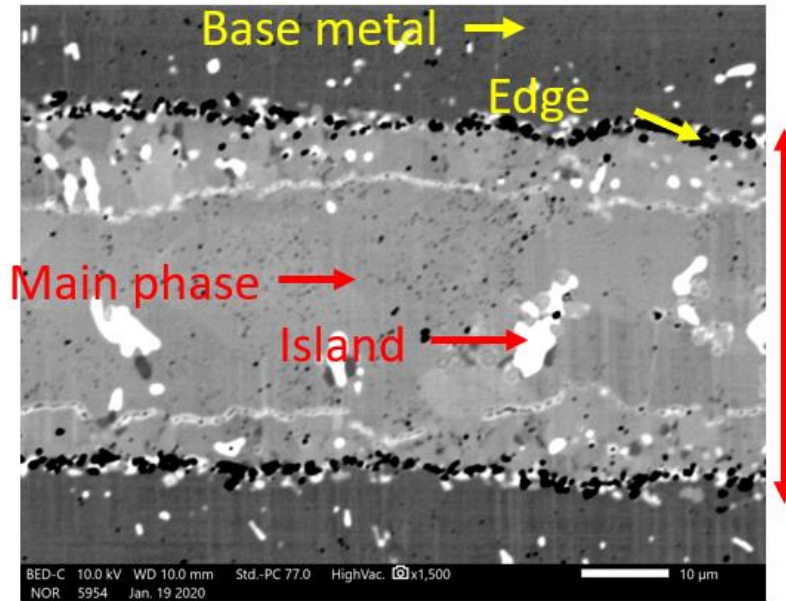


Figure 4-7. OM, SEM-BSE images for the Inconel600 joints brazed with Base-2 filler metal at (a) 1050 °C (b) 1090 °C for 30 min



	Atom%				
	Ni	Cr	Fe	Zr	Ti
BM (γ)	70.00	18.95	9.41	-	1.64
Edge (α)	8.54	3.77	-	25.76	61.93
MP (Ni_3Ti)	75.64	0.89	-	2.19	21.28
Island (Ni_5Zr)	79.43	-	-	16.77	3.80

Figure 4-8. Results of EDS point analysis for each point brazed with Base-2 filler metal

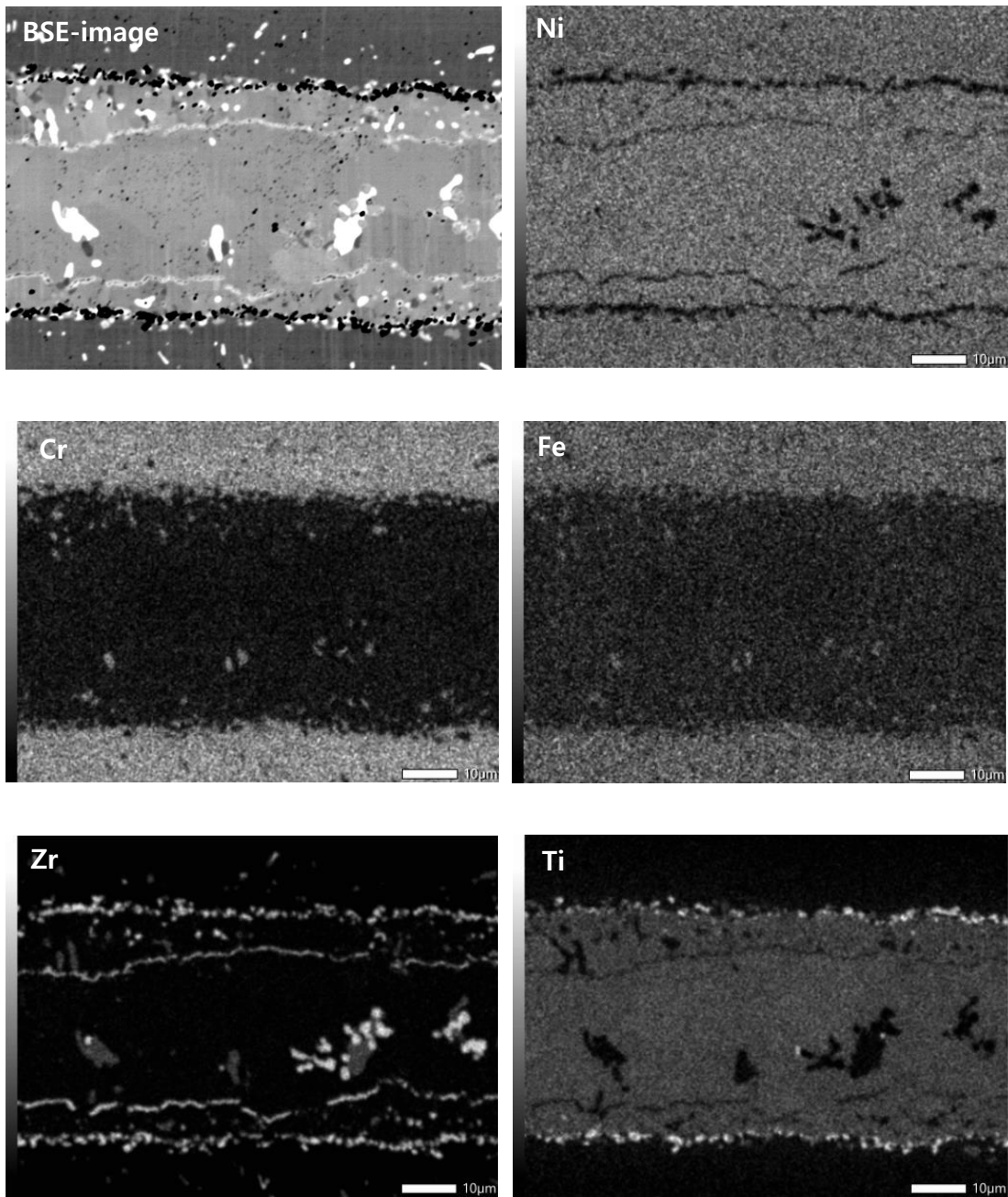


Figure 4-9. Results of EDS mapping analysis for the joint brazed with Base-2 filler metal

4.2.2. Ni-Ti-Cu 삽입 합금

4.2.2.1. 3-1 삽입 합금

3-1 삽입 합금으로 1090 °C에서 30분간 접합한 시편의 OM, SEM 사진을 그림 4-10에 나타내었다. 해당 미세조직은 Base-2 삽입 합금으로 접합하였을 때와 비슷한 미세 조직 구조를 보이고 있었다. OM 관찰 결과에서 모재와 접합부 사이의 edge 영역이 존재했지만 연속성은 더 없어진 모습을 보였다. 그리고 접합부에는 main phase와 island 상이 분포하고 있음을 확인할 수 있었다.

삽입 합금의 더 높아진 Ti 조성으로 인해 접합부의 MP는 Ni-Ti 금속간화합물이 더 두껍게 형성됨을 확인할 수 있었다. SEM-EDS 데이터로부터 접합부 내부의 main phase는 Ni₃Ti 상임을 확인할 수 있었다. Island 상은 Ni₅Zr 상이었으며, edge 영역의 검은 상은 Ti이 약 90 at.% 이상으로 매우 높은 조성을 보이고 있었다. BSE 이미지에서 접합부 내부에 모재와 비슷한 조성을 보이는 영역이 관찰되었으며, 해당 부분의 EDS 분석 결과 인코넬600 합금 조성에 Ti와 Cu가 고용된 고용체 상임을 알 수 있었다.

EDS mapping 분석 결과, 접합부 내부에 Ti이 모재로 확산되지 못하고 남아있는 것으로 확인되었다. Zr은 모재 방향으로 일부 확산이 일어난 것으로 관찰되었지만, 대부분 접합부 내부에서 화합물 반응을 하여 편석된 것을 확인하였다.

3-1 삽입 합금, 1090 °C, 30 min 접합

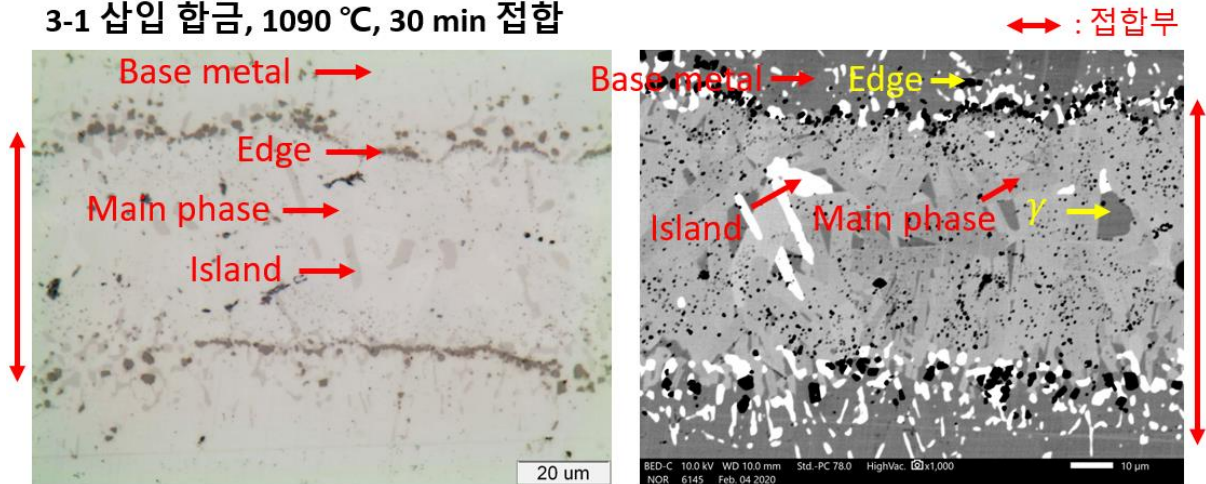
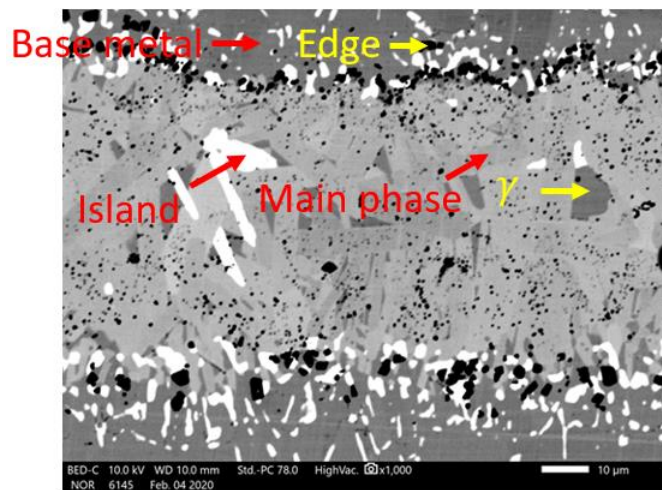


Figure 4-10. OM, SEM-BSE images for the Inconel600 joints brazed with 3-1 filler metal at 1090 °C for 30 min



	Atom%					
	Ni	Cr	Fe	Zr	Ti	Cu
BM (γ)	64.62	21.11	9.82	-	4.45	-
Edge (α)	3.51	2.48	-	2.76	91.25	-
MP (Ni_3Ti)	74.12	2.38	-	1.63	21.87	-
Island (Ni_5Zr)	70.78	1.66	-	14.95	4.90	7.71
γ -phase	59.14	17.14	8.95	-	7.02	7.75

Figure 4-11. Results of EDS point analysis for each point brazed with 3-1 filler metal

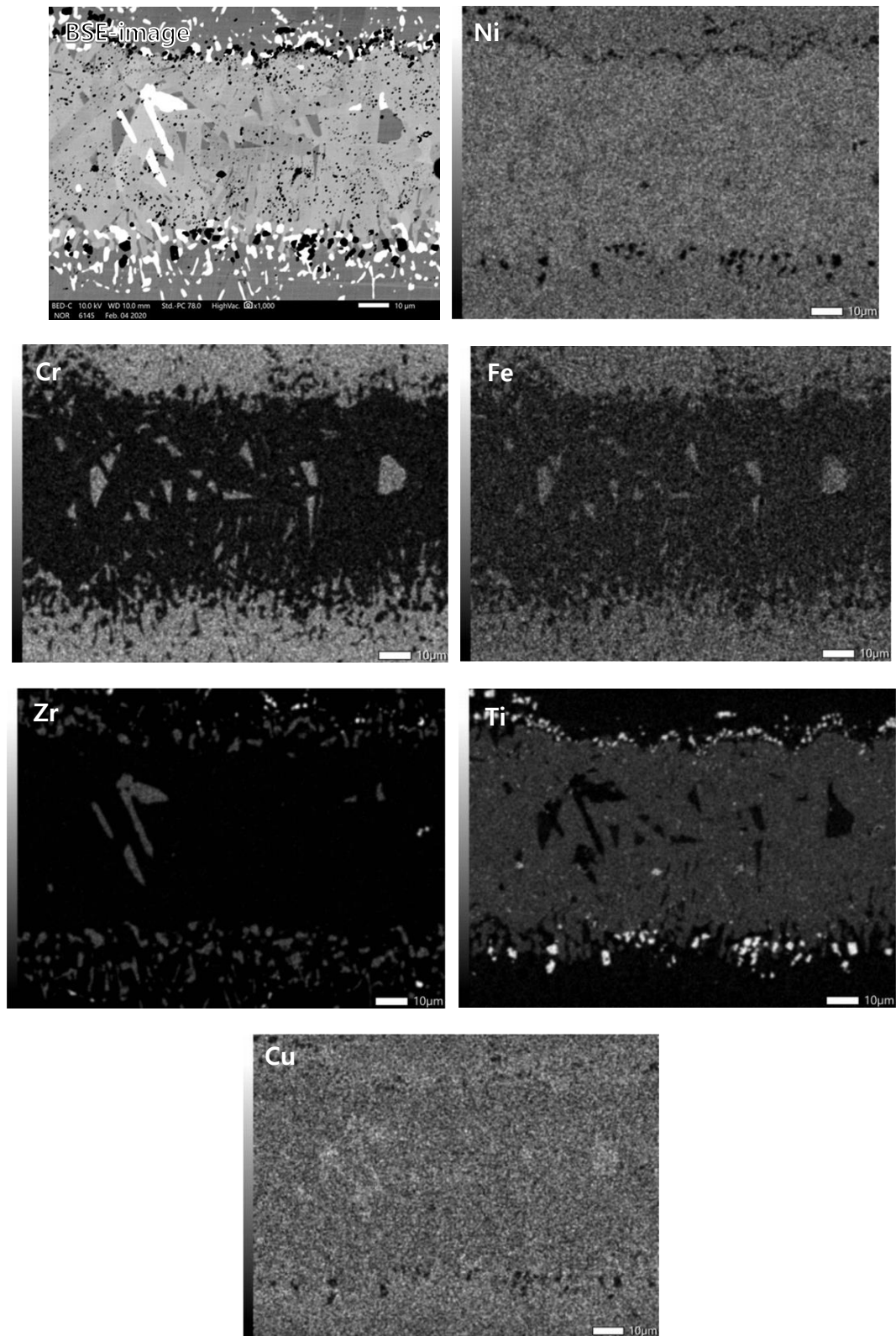


Figure 4-12. Results of EDS mapping analysis for the joint brazed with 3-1 filler metal

4.2.3. Ni-Zr-Sn계 삽입 합금

4.2.3.1. 5-3 삽입 합금

5-3 삽입 합금의 용점은 표 4-4에서와 같이 1120 °C로 높게 관찰되었다. 이에 따라 1150 °C에서 60분간 접합을 진행하였고, 이에 따른 접합부의 미세조직 사진을 그림 4-13에 나타내었다. Zr과 Ti의 조성이 5 at.%로 낮아짐에 따라 island 상이 관찰되지 않았다. 반면에 edge 영역의 화합물 상은 사라지지 않고 남아있는 것을 확인할 수 있었다.

SEM-BSE 이미지로 관찰한 결과, 접합부의 main phase가 모재와 거의 비슷한 조성을 나타내고 있음을 확인할 수 있었다. 그림 4-14의 SEM-EDS 결과에서도 main phase와 모재의 조성이 1 at.% 내외로 거의 일치하다는 것을 확인하였다. 즉, Ti와 Zr의 조성이 5 at.%로 낮아졌을 때, 접합부 내부는 모두 고용체 상으로 형성되었다. Edge 영역은 Edge 2로 표기한 검은 상과 Edge 1로 표기한 회색상이 두 개의 층을 이루는 모습을 보이고 있었다. EDS 분석 결과, 모재 쪽에 위치한 Edge 2 상은 상대적으로 Ti가 높게 검출되었고, 접합부 쪽에 위치한 Edge 1 상은 Zr이 상대적으로 높게 검출되었다. 이는 그림 4-15의 EDS mapping에서도 확인할 수 있다.

5-3 삽입 합금의 MPD 원소로 첨가된 Sn은 MP에서 Ti보다 더 높은 고용도를 보이는 것을 그림 4-18의 EDS point 분석을 통해 확인할 수 있었다. 또한 모재 내에서도 일부 고용된 결과를 보였으며, 이를 통해 Ti, Zr보다 모재로 더 많은 확산이 이루어졌음을 알 수 있다. 하지만 삽입 합금의 모든 Sn이 모재와 main phase에 고용되지는 못하였고, 그림 4-16과 같이 일부 접합부 영역에 화합물을 형성한 것을 관찰할 수 있었다. 해당 화합물의 조성을 그림 4-2의 Ni-Sn 평형상태도와 비교하면 Ni₃Sn 화합물이었으며, 이 화합물이 main phase로 형성된 접합부의 길이는 전체 접합부 길이의 약 17%였다.

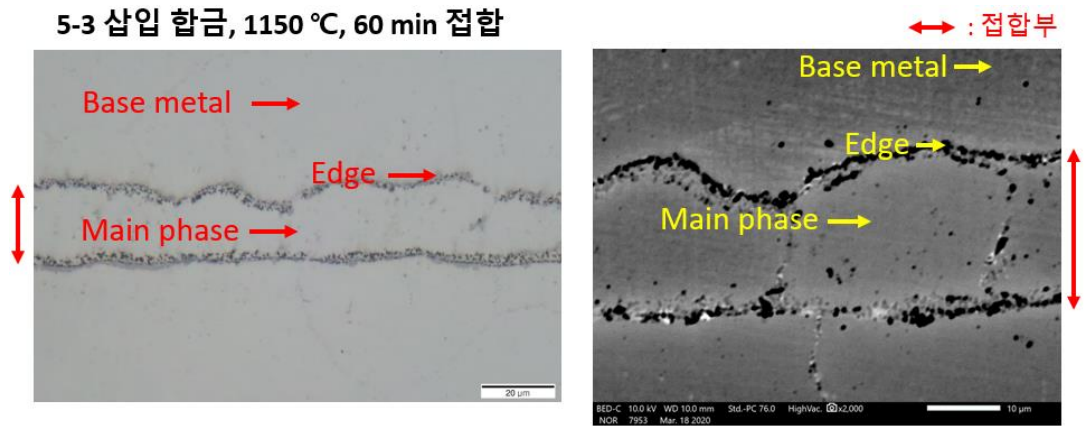
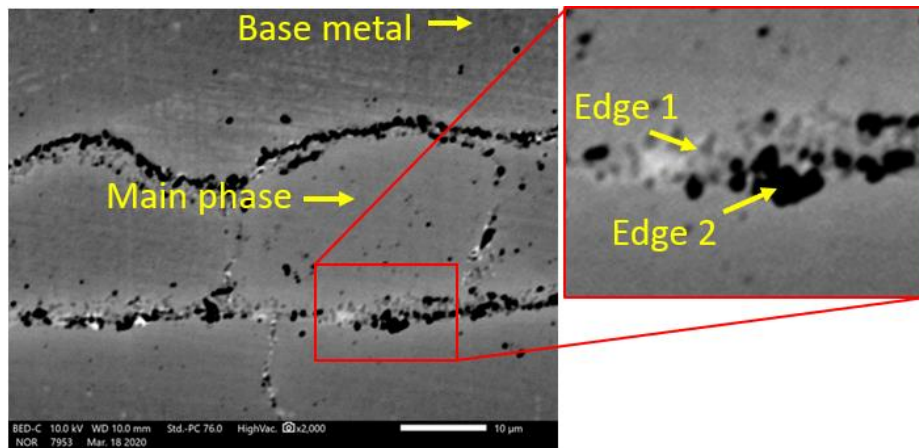


Figure 4-13. OM, SEM-BSE images for the Inconel600 joints brazed with 5-3 filler metal at 1150 °C for 60 min



	Atom%					
	Ni	Cr	Fe	Zr	Sn	Ti
BM (γ)	72.72	17.69	6.15	-	1.82	1.62
Edge 1	38.57	8.03	-	43.48	2.32	7.59
Edge 2	35.57	10.06	-	2.86	2.20	49.30
MP (γ)	73.32	16.76	4.58	-	3.11	2.23

Figure 4-14. Results of EDS point analysis for each point brazed with 5-3 filler metal

metal

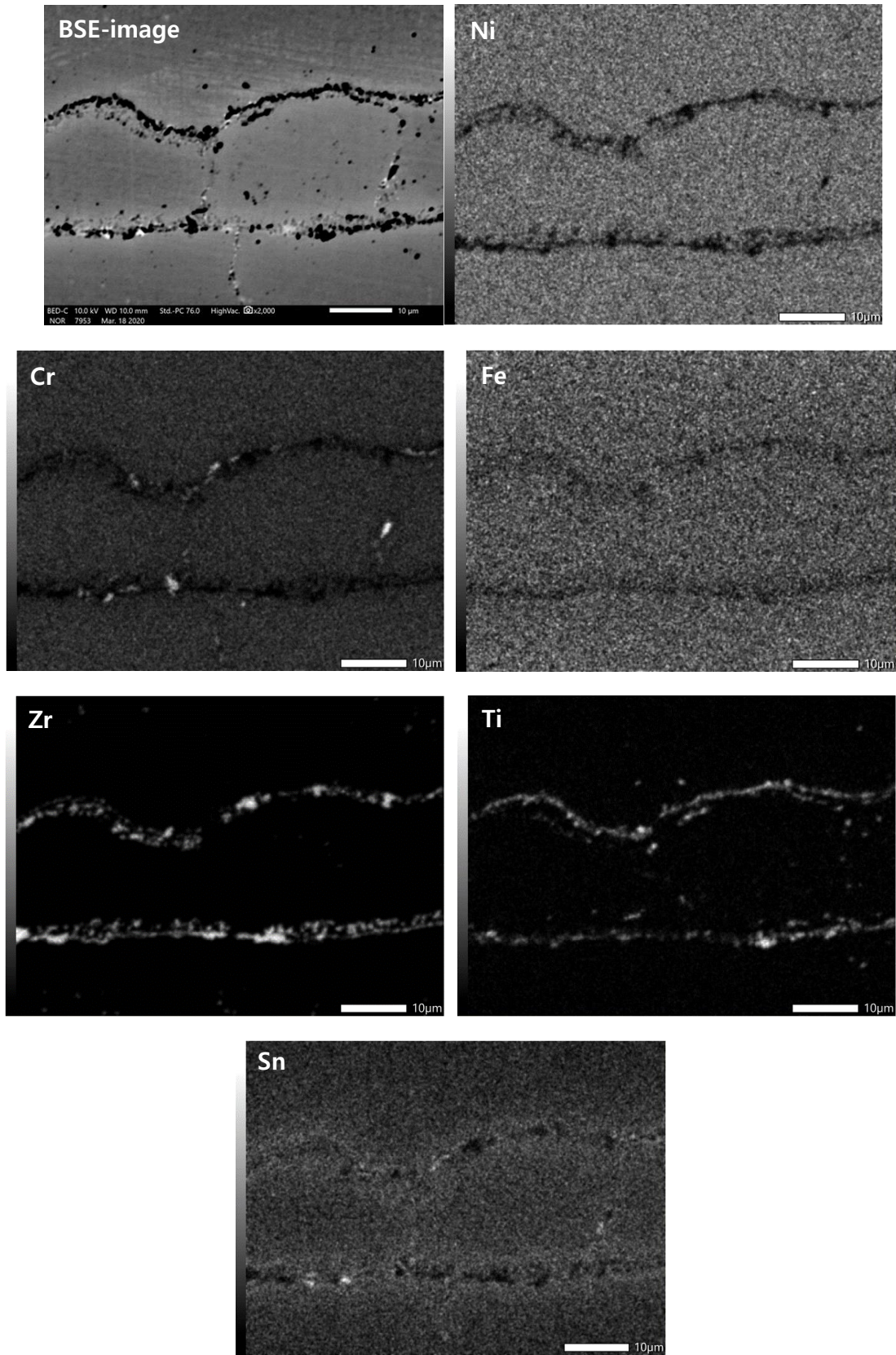
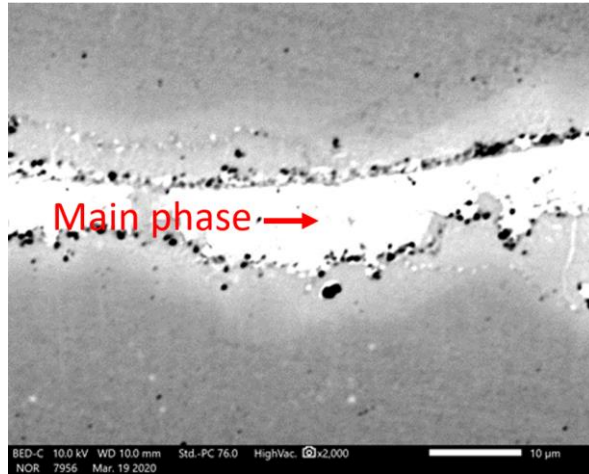


Figure 4-15. Results of EDS mapping analysis for the joint brazed with 5-3 filler metal



	Atom%					
	Ni	Cr	Fe	Zr	Sn	Ti
MP (Ni ₃ Sn)	73.70	2.46	-	-	23.84	-

Figure 4-16. Formation of Ni₃Sn at Inconel600 joints brazed with 5-3 filler metal at 1150 °C for 60 min

4.2.3.2. 5-4 삽입 합금

5-3 삽입 합금의 결과에서 Ti과 Zr이 Edge 조직을 형성하였으며, Ti이 모재와 더 가까운 곳에서 검출되었기 때문에 Ti가 Edge 조직을 형성하는 주된 원자임을 알 수 있었다. 이에 따라 Ti가 첨가되지 않은 5-4 삽입 합금으로 접합을 진행하였고, 그 결과를 그림 4-17에 나타내었다.

5-4 삽입 합금으로 접합했을 때 Edge 조직은 더 이상 형성되지 않았고, TLP 접합에서 잘 알려진 바와 같이 삽입 합금 원소들이 접합부 중심에 편석 된 형태의 접합부 조직을 형성하였다. 그림 4-18의 EDS 점분석을 통해 편석된 상은 높은 Zr 조성을 보이는 α -Zr 상임을 확인할 수 있으며, Sn과 Cu는 모재로 대부분 확산하였음을 그림 4-19의 EDS 선분석을 통해 알 수 있다.

5-4 삽입 합금, 1150 °C, 60 min 접합

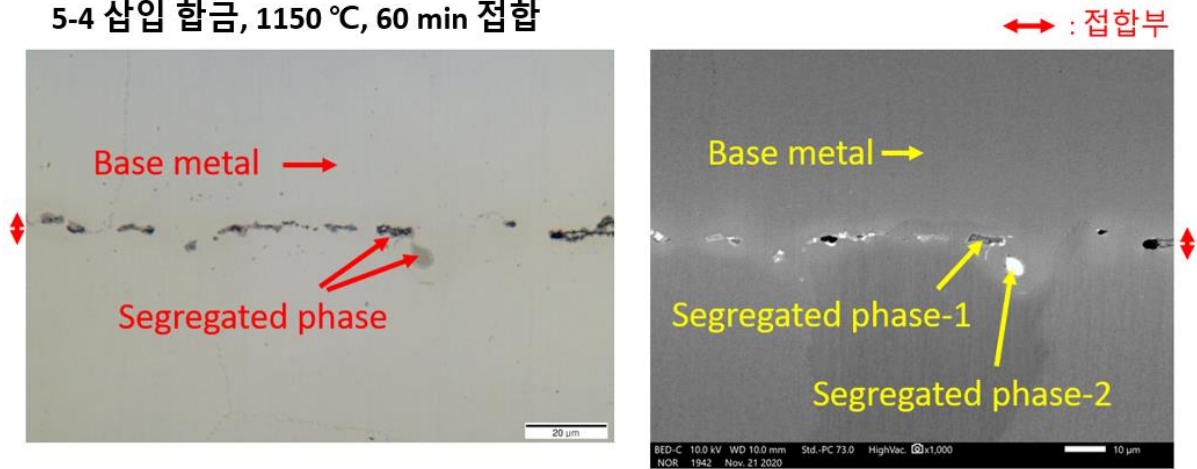
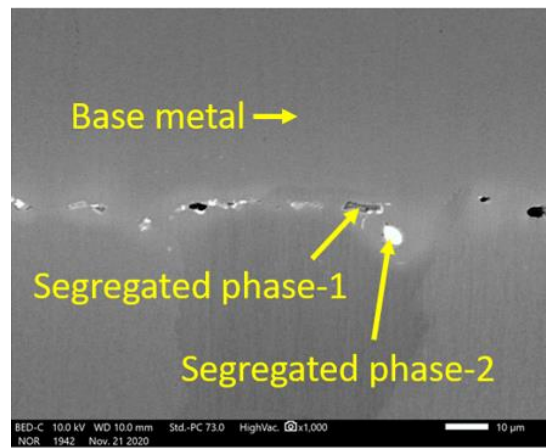


Figure 4-17 OM, SEM-BSE images for the Inconel600 joints brazed with 5-4 filler metal at 1150 °C for 60 min



	Atom%				
	Ni	Cr	Fe	Zr	Sn
BM (γ)	76.10	14.42	7.92	-	1.55
SP-1	6.60	-	-	93.40	-
SP-2	74.15	0.99	-	-	24.85

Figure 4-18 Results of EDS point analysis for each point brazed with 5-4 filler metal

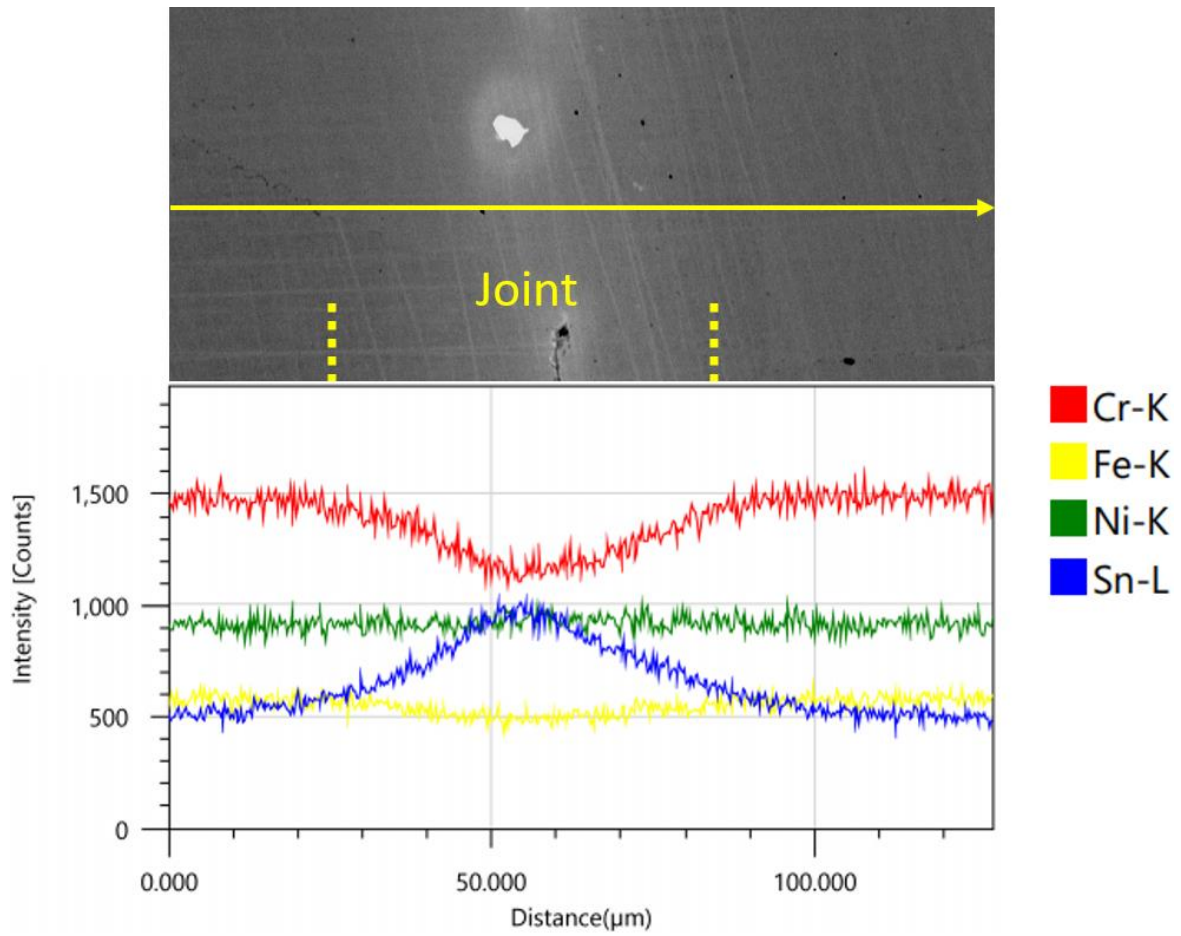


Figure 4-19 EDS line-scanning profiles for Inconel600 joint brazed with 5-4 filler metal

4.3. 부식 분극 실험

접합부 미세조직과 부식 특성의 상관관계에 대해 알아보기 위해 각 접합부의 부식 분극 실험을 진행하였고, 그 결과 그래프를 아래의 그림 4-20과 표 4-5에 나타내었다. 전체적으로 접합부가 형성됨으로써 부식 전위(E_{corr})와 부식 전류(I_{corr})은 소폭 감소하는 현상을 보였다. 하지만 부동태 영역에서 더 안정한 부동태가 형성되면서 전류 밀도가 크게 감소하였다. 접합부의 γ -고용체 분율이 높을수록 접합부 형성으로 인한 부식 전위의 영향은 적게 나타났다. 또한 더 안정한 부동태가 형성되었으며, 접합부의 고용체 분율이 가장 높은 5-4 접합부에서 가장 안정한 부동태 막이 형성되었다.

그림 4-21에 부식된 접합부의 OM 사진을 나타내었다. 접합부가 Ni_3Ti 상으로 이루어진 Base-2와 3-1 접합부에서는 접합부 내부에 작은 피팅 형태의 부식이 동시에 진행된 것을 확인할 수 있었다. 이에 반해 고용체 접합부로 이루어진 5-3, 5-4 접합부는 삽입 합금 원소의 편석으로 형성된 상에서 부식이 진행되었다.

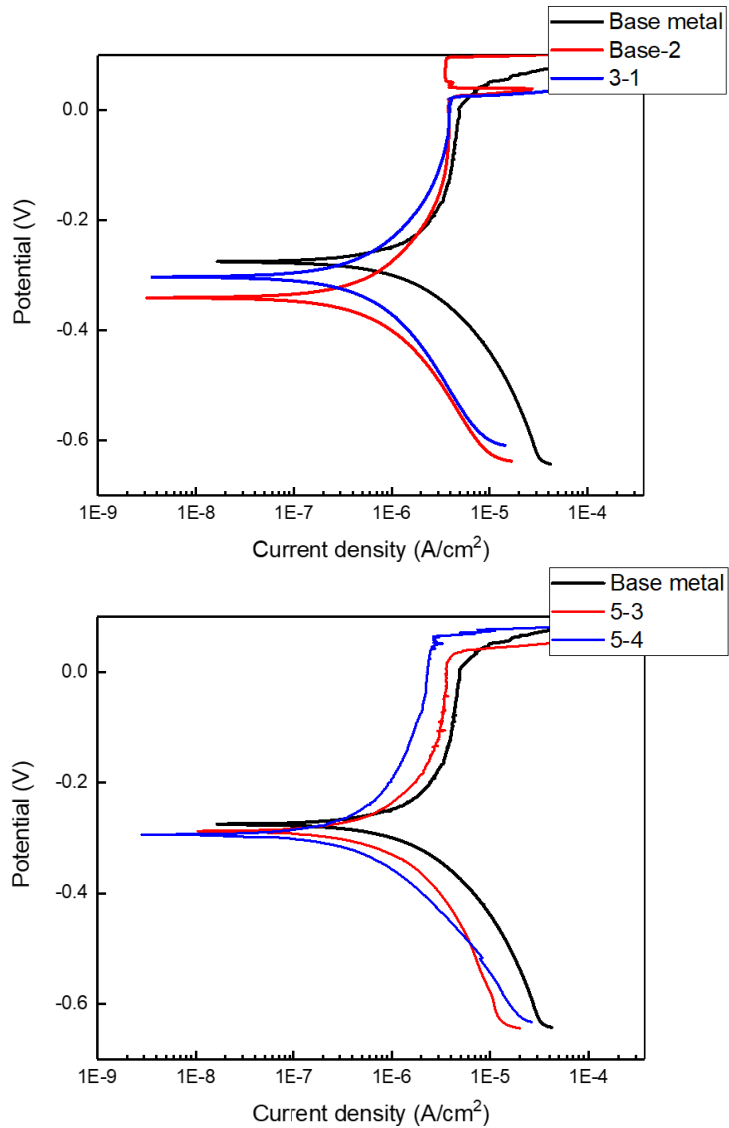


Figure 4-20 Polarization curves for the samples brazed with each filler metals and base metal

Table 4-5 Corrosion potential (E_{corr}), corrosion current (I_{corr}) and pitting potential

(E_{pit}) determined by the polarization curves in Figure 4-20

	E_{corr} (mV)	I_{corr} (nA)	E_{pit} (mV)
Base metal	-275.0	16.5	51.7
Base-2	-374.3	1.3	25.8
3-1	-303.1	3.6	25.6
5-3	-287.6	10.6	36.2
5-4	-294.2	2.8	63.6

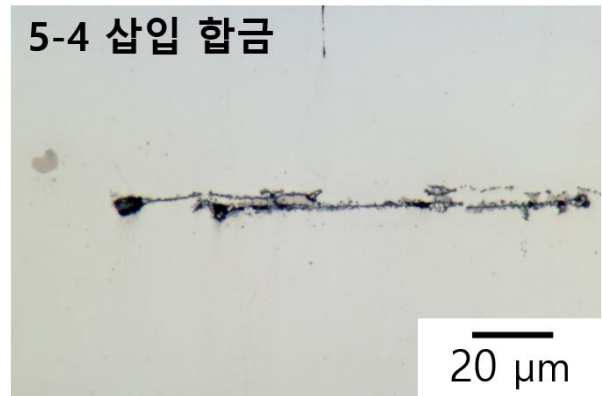
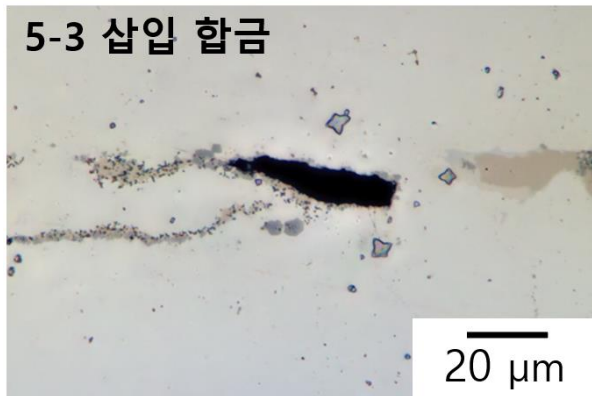
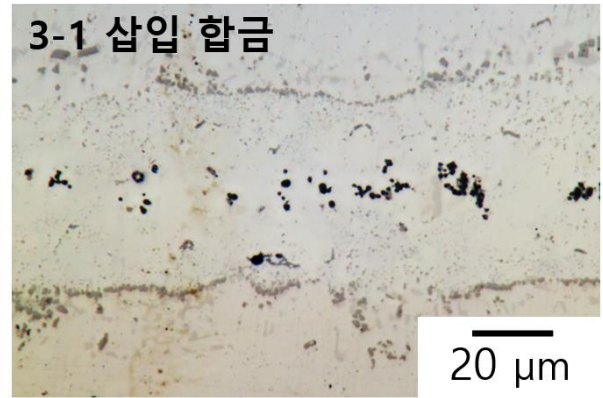
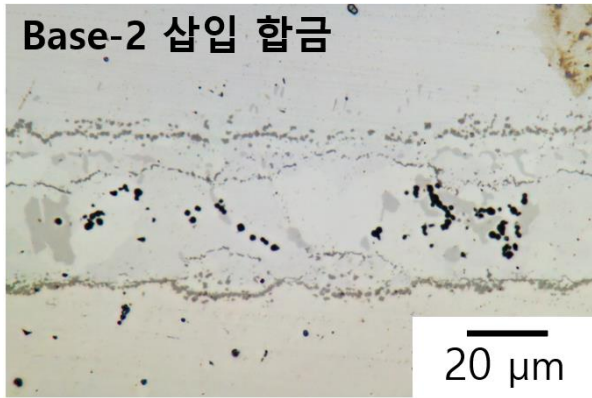


Figure 4-21 OM images of corroded joint brazed with each filler metals

5. 고찰

5.1. 접합부 미세 조직

TLP bonding에서 접합부가 응고되는 순서는 크게 두 가지로 나뉜다. 첫번째로 삽입 합금에 첨가된 원소들이 모재로 확산하고 용점이 상승하며 발생하는 등온 응고가 첫번째 메커니즘이고, 이렇게 응고된 부분을 ISZ라 한다. 이렇게 응고될 경우 최대 고용도가 높은 대부분의 원소들은 모재에 고용된 상태로 응고되지만, 최대 고용도가 낮거나 시편이 냉각되면서 최대 고용도가 감소하는 원소는 ISZ 내에서 금속간화합물을 형성하거나 이차상으로 석출된다. 두번째는 냉각에 의한 응고 메커니즘이다. 열처리 후에 모든 원소들이 모재로 확산하지 못할 경우 열처리 종료 직전 접합부에는 용융된 액상이 잔류하게 된다. 이 잔류한 액상은 냉각되면서 응고되고, 이 부분은 ASZ라 한다. 이렇게 응고된 부분에서는 합금 원소 조성이 매우 높기 때문에 대부분 응고되면서 공정 반응을 일으키고, 화합물을 형성할 가능성이 높음을 그림 4-2의 상태도에서 확인할 수 있었다.

니켈 고용체 내에서 몇몇 원소들의 확산계수를 표 5-1에 나타내었다. 표에 나타나 있지 않은 Sn과 기존 삽입 합금에 사용되고 있는 B의 확산 속도는 다른 선행 논문을 참조해 봤을 때 1373 K에서 $2.5 \times 10^{-14} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$, 1223 K에서 $9.5 \times 10^{-8} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ 으로 같은 온도에서 Sn은 Zr보다 10^2 배 느린 확산속도를 보이며, B는 Zr보다 10^4 배 빠른 확산속도를 보였다.[25, 26] MPD 원소로 B를 첨가한 삽입 합금에서 접합부 미세조직 성장은 B의 확산에 의해 발생했다는 것을 선행 논문 결과를 통해 확인할 수 있다. 이 연구에서 주로 사용된 MPD 원소는 Zr이므로 Zr의 확산 거동에 따라 접합부 미세조직이 성장할 것임을 예측하였다.

Table 5-1. Solute diffusion coefficient each element in Ni calculated by C.Z.

Hargather et al.[27]

Temp, (K)	Solute	$D, \text{m}^2/\text{sec}$
1200 K	Al	4.01E-17
	Co	2.05E-18
	Cr	5.03E-18
	Cu	5.27E-17
	Fe	7.06E-18
	Hf	9.46E-17
	Ir	1.10E-19
	Mn	7.72E-17
	Mo	4.93E-18
	Nb	8.84E-17
	Ni	4.34E-17
	Os	1.26E-20
	Pd	6.43E-17
	Pt	8.07E-18
	Re	7.78E-21
	Rh	3.33E-18
	Ru	8.41E-19
	Sc	1.36E-12
	Si	9.78E-17
	Ta	5.90E-17
	Tc	2.99E-19
	Ti	4.45E-17
	V	1.56E-17
	W	4.69E-19
Y	3.88E-09	
Zn	4.66E-17	
Zr	5.46E-12	

5.1.1. Ni-Zr-Ti계 삽입 합금

5.1.1.1. Base-2 삽입 합금

그림 4-7의 1090 °C 온도로 접합한 시편에서 ISZ와 ASZ가 모두 관찰되고 있다. TLP 접합에서 미세조직 성장은 모재와 삽입 합금의 상호 확산에 따라 성장하므로 모재에서 접합부 중심 방향으로 응고 조직이 성장할 것이며, Base-2 삽입 합금에는 MPD 원소로 Zr이 첨가되었으므로 Zr의 확산에 따라 미세조직이 성장함을 알 수 있었다. 이 과정은 아래와 같이 진행되며, 이를 그림 5-1에 모식도로 나타내었다.

가장 먼저 용해 단계에서 삽입 합금이 용융되고 모재가 용융된 삽입 합금에 용해되어 상호 확산이 시작된다. 이에 모재의 합금 원소인 Cr, Fe는 삽입 합금으로, 삽입 합금에 첨가된 Ti, Zr은 모재 방향으로 확산하게 된다. 하지만 Ti는 모재로 확산되지 못하고 경계부분에 편석되어 검은색의 Ti-rich 상을 형성하게 되었다. 이에 따라 Ti 조성이 높은 Edge 조직이 형성되었고, 경계부분을 따라 연속적인 응고상을 형성하였다. Ti과 Zr은 전율 고용체를 형성하므로 모재로 확산되어야 할 Zr, Ti가 Ti-rich 상에 고용되면서 Edge을 성장시켰다.

이후 Edge 조직이 삽입 합금 원소가 모재로 확산하는 것을 방해하였으며, 용융된 삽입 합금 내에서 확산에 의한 응고가 진행되었다. 이에 따라 반응성이 가장 높은 Ni과 Ti가 Edge 조직에서부터 Ni₃Ti 화합물로 응고되었으며 ISZ가 형성되었다. 남은 액상에서 Ti가 응고상을 형성하며 소모되었기 때문에 Zr 조성이 높아지는 결과를 보였다.

확산되어야 할 삽입 합금 원소들이 모두 모재로 확산되지 못했기 때문에 남아 있는 액상은 열처리가 끝나고 냉각되며 응고되었다. 이에 따라 Ti가 모두 소모될 때까지 전 단계에서 형성된 Ni₃Ti 상이 성장하게 되었다. Ti가 모두 소모된 후에 Zr은 접합부 중심에

편석되어 Ni_5Zr 상을 형성하였다.

접합부의 응고가 진행되면서 일부 Ti가 과하게 편석된 부분의 조직에서 형성된 것과 같은 Ti-rich 상으로 응고되었음을 확인할 수 있었다. 또한 ISZ 영역에서 Ni_3Ti 응고상에 둘러싸인 액상은 냉각 응고가 진행되며 ASZ가 형성되는 과정과 같이 작은 Ni_5Zr 상을 형성한 것으로 판단하였다.

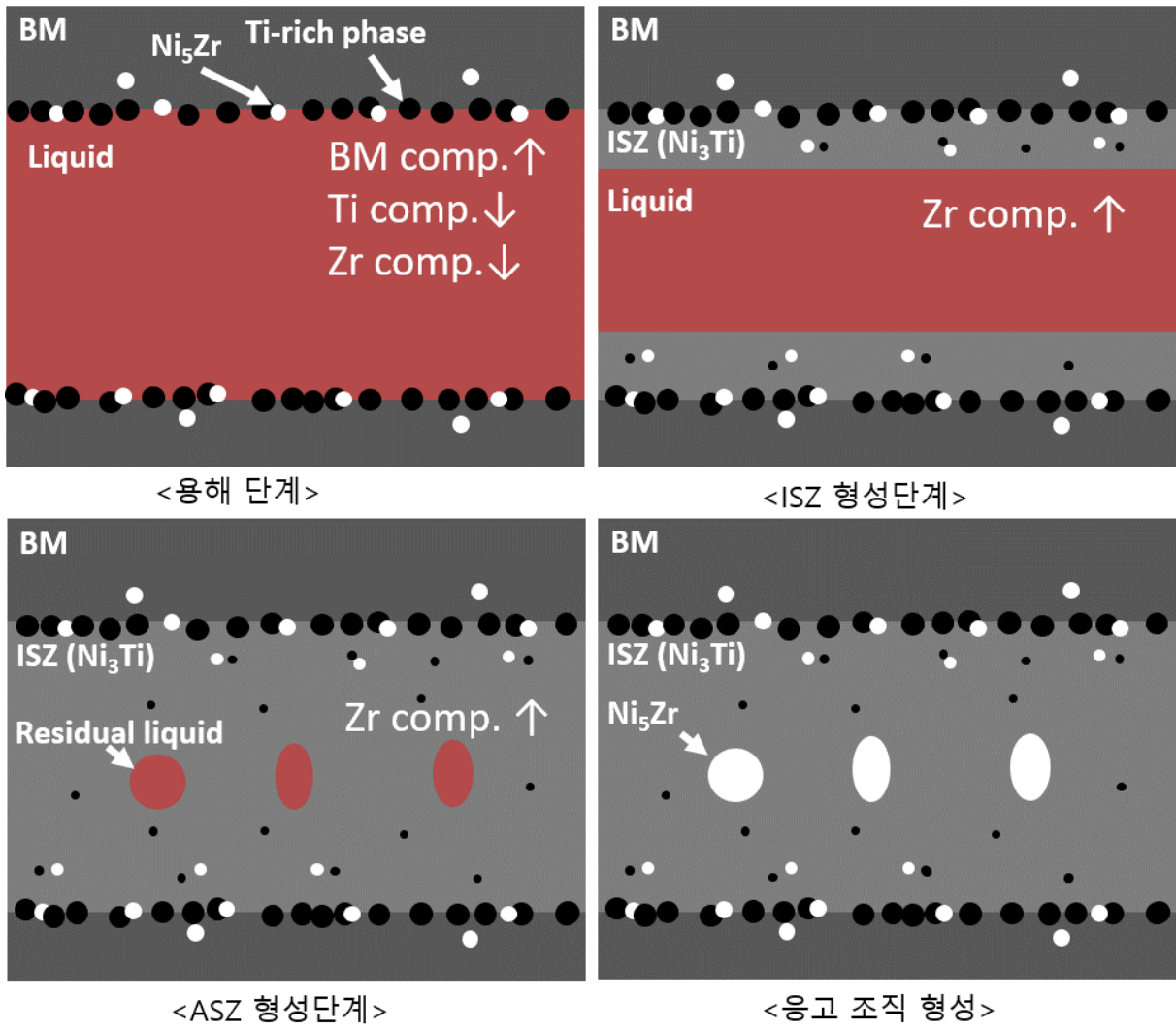


Figure 5-1 Schematic diagram showing solidification of Inconel600 joint brazed with Base-2 filler metal

5.1.2. Ni-Ti-Cu계 삽입 합금

5.1.2.1. 3-1 삽입 합금

3-1 삽입 합금은 Base-2 삽입 합금에 비해 Ti 조성이 높고, Zr 조성은 낮은 삽입 합금이다. Zr의 조성이 낮기 때문에 적은 확산으로도 접합부의 등은 응고가 완료되었을 것이며, 보다 많은 ISZ가 형성될 것임을 예측할 수 있었다. 이에 따른 접합부 미세조직의 형성 과정을 그림 5-2에 모식도로 나타내었다.

마찬가지로 삽입 합금이 용융되고 모재가 용융된 삽입 합금에 용해되면서 상호 확산이 시작되었다. Zr은 모재로 일부 확산하면서 하얀색의 Ni_5Zr 으로 응고되었으며, Ti은 모재와의 경계부분에 Ti-rich 상을 형성하였다. 3-1 삽입 합금의 MPD 원소인 Zr의 조성이 매우 낮았기 때문에 적은 양의 확산으로도 삽입 합금의 용점은 빠르게 상승하였을 것이며, 이에 따라 Ni_3Ti 으로의 등은 응고 속도도 Base-2 삽입 합금에 비해 빠른 결과를 보였다.

ISZ 형성 단계에서 Ni_3Ti 상으로의 응고에 소모되는 Ti 양에 비해 3-1 삽입 합금의 높은 Ti 조성으로 인해 ISZ에서도 Ti-rich 상이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

남은 액상에서는 용해 단계에서 모재로 확산되지 못한 Zr과 용해된 모재의 Cr, Fe의 조성이 계속해서 높아졌다. 이에 따라 접합부의 중심에서 액상이 γ -고용체와 Ni_5Zr 상으로 응고되면서 접합부가 형성되었다.

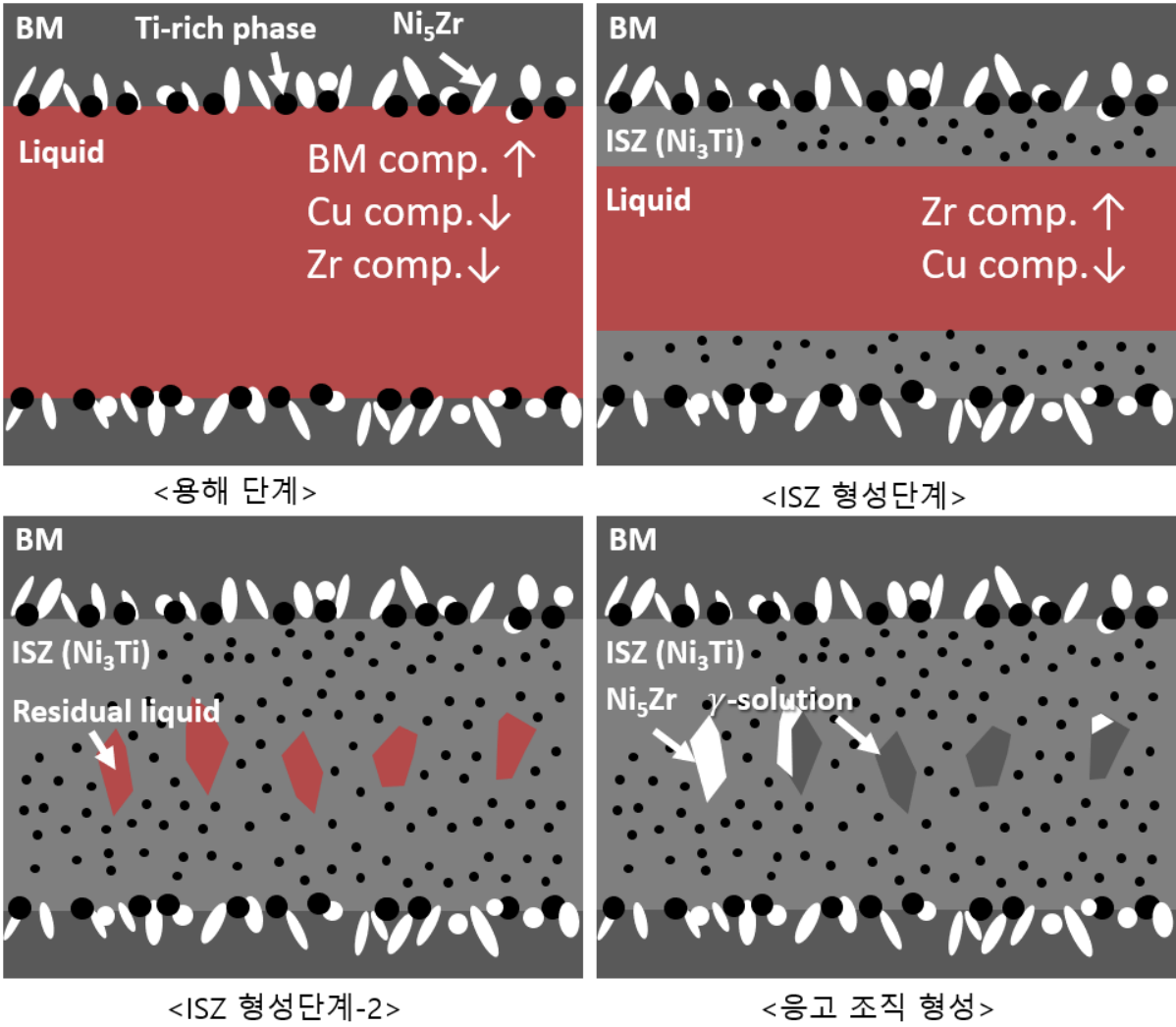


Figure 5-2 Schematic diagram showing solidification of Inconel600 joint brazed with 3-1 filler metal

5.1.3. Ni-Zr-Sn계 삽입 합금

5.1.3.1. 5-3 삽입 합금

앞서 사용한 Ni-Zr-Ti계, Ni-Ti-Cu계 삽입 합금은 접합부의 Main phase가 Ni_3Ti 상으로 형성되었으며 Edge 영역에 Ti-rich 상이 다량 형성되었기 때문에 Ti의 조성을 줄이기 위한 목적으로 설계한 삽입 합금이다. 설계 목적과 일치하게 접합부의 Main phase는 모재 조직에 합금 원소가 고용된 γ -고용체로 형성되었고, EDS 결과 조성도 모재와 비슷한 분석 결과를 보였다. 하지만 Edge 영역에는 Ti-rich 상이 여전히 형성되었음을 그림 4-14를 통해 확인할 수 있었다.

5-3 삽입 합금의 Ti 조성은 5 at.%로 설계되었다. 그림 4-2의 상태도를 통해 400 °C Ti의 최대 고용도가 약 7 at.%로 γ -고용체 내에 모두 고용시키기 위해 설계한 것이며, 그림 4-11의 접합부 내부 γ -고용체 상에서의 Ti 조성은 약 7 at.%로 상태도와의 오차가 적은 것을 확인하였다. 하지만 그림 4-14에서 5-3 삽입 합금으로 접합하였을 때 접합부 내부 γ -고용체 상의 Ti 조성은 약 2.23 at.%로 최대 고용도의 1/3정도에 불과하였다. 이를 통해 Ti는 삽입 합금 조성이 최대 고용도보다 낮더라도 γ -고용체에 고용되기 보단 Ti-rich 상을 형성하는 원소라 판단하였다.

이는 Ti-rich 상의 형성 위치로도 알 수 있다. TLP bonding에서의 응고는 모재에서 삽입 합금으로 등온 응고가 진행된다. 5-3 삽입 합금으로 접합했을 때, 그림 4-14의 BSE 이미지의 Edge영역에 Ti-rich 상이 Zr 화합물 보다 모재 쪽에 더 가깝게 형성된 것을 확인할 수 있었다. 이는 접합 시 Ti-rich 상이 Zr 화합물보다 먼저 형성되었다는 것을 의미하며 삽입 합금이 용융된 접합 초기 단계에서 Ti의 확산 속도가 더 빨랐다는 것을 유추할 수 있다.

5-3 삽입 합금으로 접합했을 때 응고가 발생하는 과정을 그림 5-3에 모식도로 나타내었다. 액상이 모두 용융된 용해 단계에서 모재와 삽입 합금 간의 상호 확산이 시작되었으며, 이 중 Ti은 Edge 영역에 Ti-rich 상을 형성하였다. 이 후 Zr이 확산하면서 Ti-rich 상에 고용되거나 주변에 Ni_5Zr 화합물 상을 형성하게 되었다. 접합부 내부가 모두 γ -고용체로 형성된 결과를 통해 용해 단계에서 대부분의 Ti은 Ti-rich 상을 형성하는데 소모되었다고 판단하였다.

그 다음으로 Sn이 모재로 확산되며 삽입 합금의 용점을 상승시키고, 삽입 합금 중심 방향으로 등온 응고가 진행된다. 응고가 진행되면서

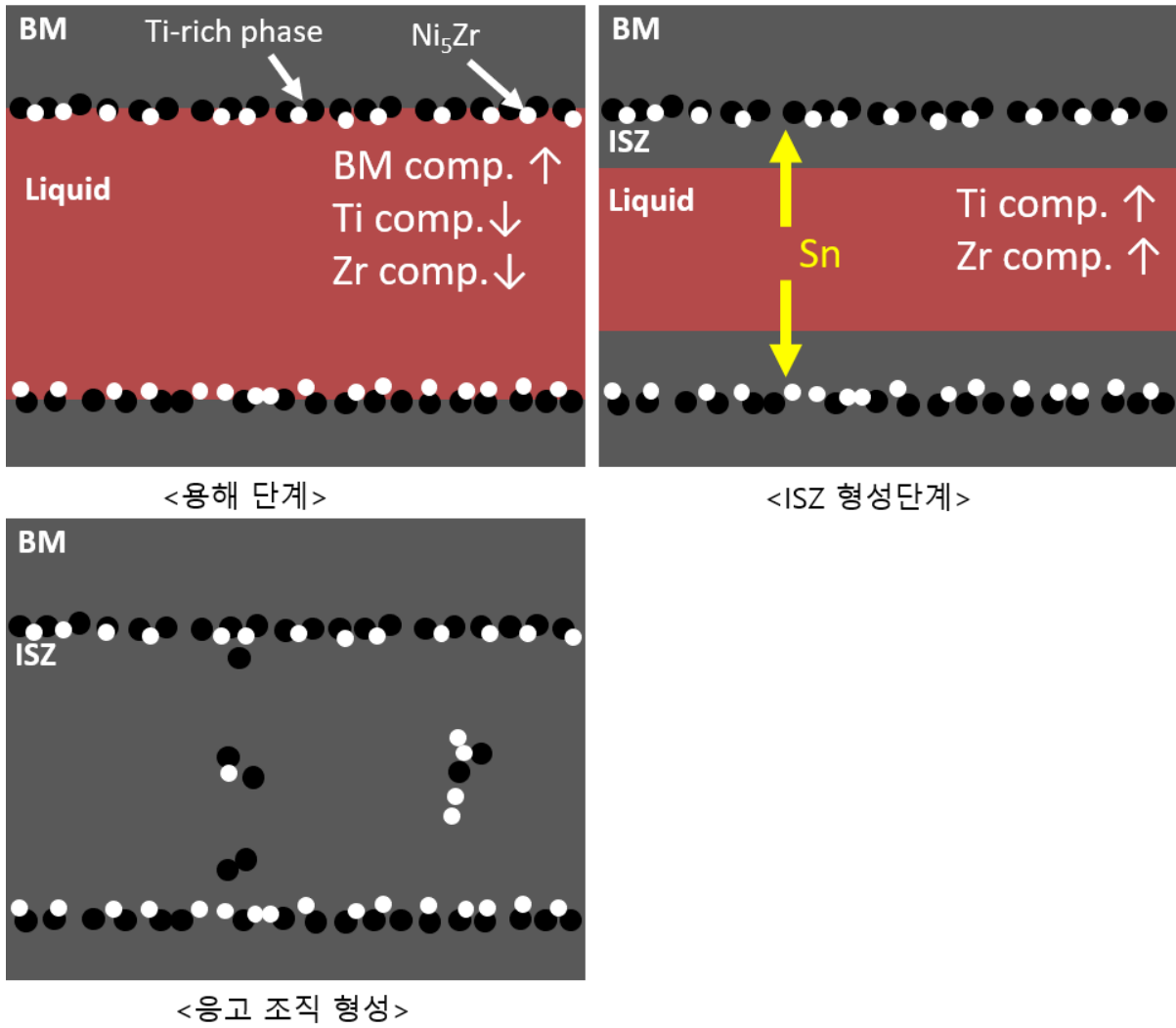


Figure 5-3 Schematic diagram showing solidification of Inconel600 joint brazed with 5-3 filler metal

5.1.3.2. 5-4 삽입 합금

5-4 삽입 합금의 접합부는 이론과 일치하는 형태의 접합부가 형성되었다. Ti이 모두 제거됨으로써 더 이상 Ti-rich 상은 형성되지 않았고, 이에 따라 용융된 삽입 합금과 모재와의 상호 확산이 활발히 일어나며 등온 응고가 일어났음을 확인할 수 있었다. MPD 원소로 첨가된 Sn이 모재로 확산하면서 모재 인근의 액상부터 등온 응고가 진행되었고, 이에 따라 액상은 줄어들게 된다. 등온 응고가 완료되었을 때, 일부 확산되지 못한 Sn이 접합부 중심에 남아 Ni_3Sn 상을 형성하였음을 확인하였다.

하지만, Zr은 모재 중심에 편석되어 Zr-rich 상을 형성하였다. 이를 통해 Ti이 모두 제거되더라도 Zr은 모재로 확산되지 않고 접합부 중심으로 편석되는 경향을 확인할 수 있었다.

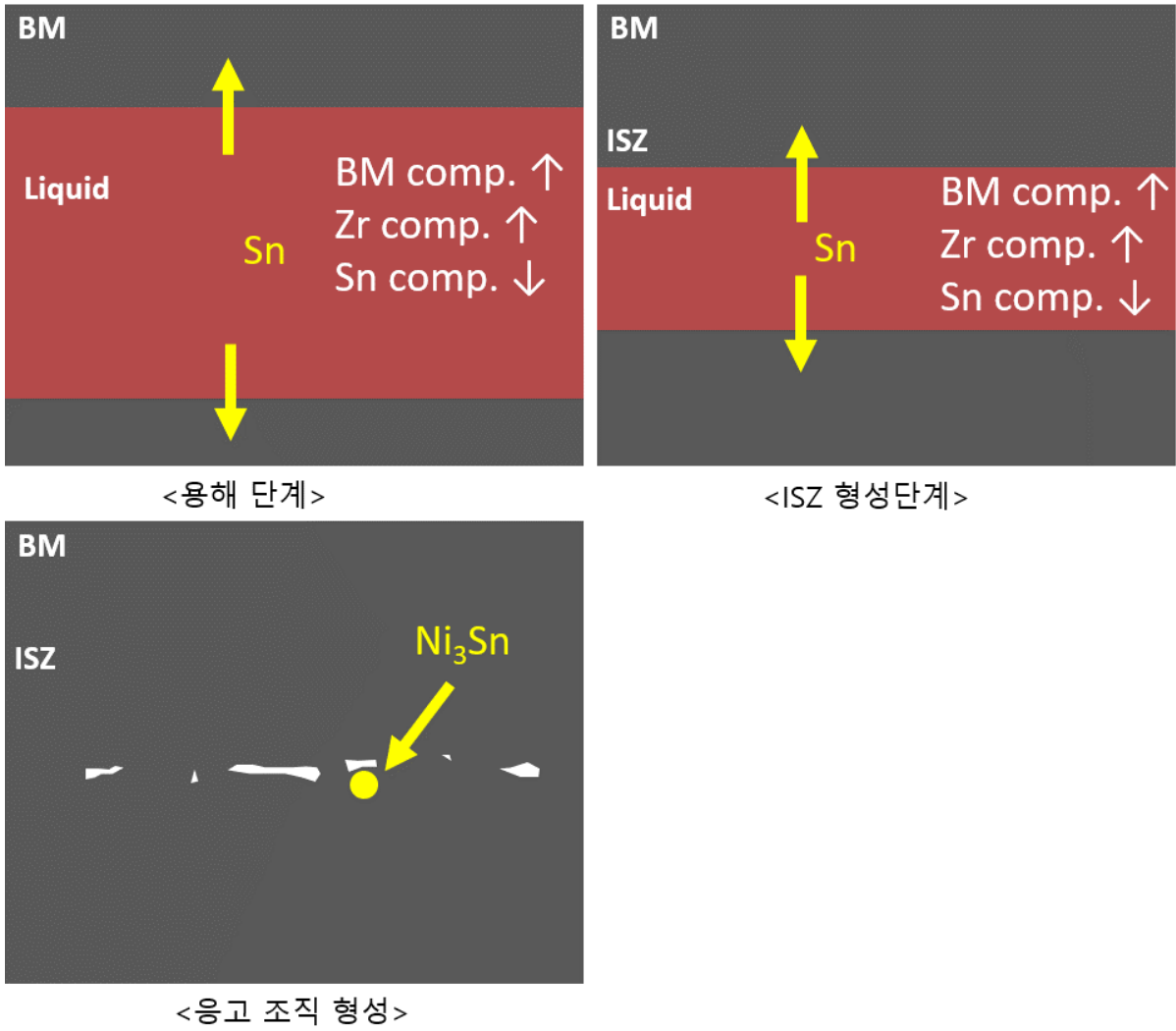


Figure 5-4 Schematic diagram showing solidification of Inconel600 joint brazed with 5-4 filler metal

5.2. 합금 원소의 영향

5.2.1. Zr

Zr은 이 연구에서 MPD 원소로 사용한 원소로 기존 Ni-Si-B계 삽입 합금에서 B와 같이 용점을 낮추는 원소로 설계에 사용되었다. Zr의 조성이 10 at.% 내외로 첨가되었을 때, 용점은 약 1000 °C에 가까워졌고, 조성이 낮아질수록 삽입 합금의 용점도 상승하였음을 DSC 분석을 통해 확인할 수 있었다.

접합을 진행할 때 Zr은 빠른 확산속도로 인해 가장 먼저 모재로 확산하였지만, 니켈 고용체에 대한 최대 고용도는 매우 낮기 때문에 대부분 화합물과 같은 이차상으로 형성되었음을 모든 미세조직 사진을 통해 확인할 수 있었다. Zr의 확산으로 인해 잔류한 액상의 용점도 같이 상승하였으며, 이 연구에서는 첨가된 Ti로 인해 Edge 영역에 Ti 화합물을 형성하는 결과를 보였다. Base-2와 같은 높은 조성의 삽입 합금에서는 Edge 영역 주변의 Zr이 모재로 빠르게 확산됨에 따라 용점을 크게 상승시켰으며, 그 결과 Edge 영역의 잔류 액상에서 많은 NiTi 화합물이 형성되는 모습을 보였다. 이는 3-1 삽입 합금에서 Zr 조성이 낮아짐에 따라 용점 상승 속도를 늦췄으며, 그 결과 모재와 삽입 합금 간의 상호 확산량을 크게 늘리는 결과를 보였다. 이로 인해 3-1 삽입 합금으로 접합한 접합부 중심에는 삽입 합금 원소가 고용된 γ -고용체 상이 형성되었으며, 모재에서도 많은 Zr 이차상이 형성되었음을 확인할 수 있었다.

5.2.2. Ti

Ti는 Ni고용체에 대해 높은 고용도를 가지고 있으며, 이를 통해 접합부의 고용체 분율을 높이기 위한 목적으로 설계가 진행되었다. 하지만 Base-2와 3-1 삽입 합금으로 접합하였을 때 접합부 내부 주 조직을 화합물로 형성시킨 원소였으며, Edge 영역에 화합물을 형성하여 접합 시 모재와 액상의 상호 확산을 방해하는 것을 확인하였다.

접합부 주 조직에 형성되는 Ti 화합물 상은 Ti의 확산 속도가 느려 잔류 액상에 남아있게 되었고, 그 결과 더 높아진 Ti 조성으로 인해 모든 Ti가 고용되지 못하면서 화합물이 형성된 것임을 알 수 있었다. 그 결과 확산속도는 접합이 진행될수록 느려졌고, 등온응고를 통해 모든 접합부가 응고되는 것은 상당히 어려운 것으로 관찰되었다.

반면에 Ti 조성이 낮은 5-3 삽입 합금으로 접합하였을 때에는 접합부의 Main phase는 γ -고용체로 형성되었음을 확인할 수 있었고, 고용체 내에 2~3 at.%의 Ti가 고용되어 있음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 접합부의 Main phase로 형성되는 화합물은 초기 삽입 합금에 첨가된 Ti의 조성에 따라 억제될 수 있음을 확인하였다.

Edge 영역에 형성된 화합물 상은 MPD 원소의 빠른 확산으로 용점이 빠르게 상승하였을 때 형성되는 것으로 관찰되었다. 이는 MPD 원소의 조성이 높은 Base-2 삽입 합금으로 접합하였을 때 더 많은 NiTi상이 형성됨을 통해 확인할 수 있다. 하지만 Ti의 최대 고용도가 상온에서 약 7 at.%인 것을 통해 조성을 5 at.%까지 감소시켰을 때에도 이 화합물이 형성되는 것을 효과적으로 억제할 수는 없었다.

이를 통해 Ti는 Ni 고용체에 고용되기 보다는 Edge 영역에 화합물을 형성하기 쉬운 원소임을 확인할 수 있었다.

5.2.3. Sn

Sn은 Zr만큼 빠른 확산 속도를 보이진 않지만 모재 방향으로 확산하는 모습을 그림 4-19에서 확인할 수 있었다. 또한 5-3 삽입 합금으로 접합했을 때 Main phase에 약 3 at.% 내외로 고용됨을 그림 4-15의 point 분석으로 확인할 수 있었으며, 이는 고용 원소로 설계한 Ti보다 더 높은 고용도를 보였다. 하지만 확산되지 못하고 접합부에 편석된 Sn은 남은 액상으로 계속 확산하여 Sn 화합물을 형성하는 것으로 관찰되었다.

즉 Zr보단 낮지만 MPD효과를 볼 수 있으며 충분한 확산이 진행된다면 γ -고용체에 고용되어 등은 응고를 진행시키고 접합부의 고용체 분율을 높이는 효과를 볼 수 있다. 하지만 확산 계수가 낮아 충분한 확산을 일으키기에 긴 접합 시간을 요구하고, 확산되지 못한 Sn은 접합부에 남아 화합물을 만드는 결과를 보인다.

5.2.4. Cu, Cr

Cu, Cr원소는 접합부의 고용체 분율을 높이고, 이 중 Cr은 모재에 고용되어 있는 원소로 모재에서 삼입 합금으로의 필요 확산량을 줄여 접합 시간을 줄이기 위해 첨가되었다.

Cu는 그림 4-12에서 화합물이 형성되었음에도 Cr에 비해 상대적으로 균질하게 확산되었다는 것을 확인할 수 있었다. 하지만 point 분석 결과 화합물에서는 Cu가 검출되지 않았으며, 이를 통해 모재 또는 접합부 내부에 형성된 γ -고용체 상에 고용된 형태로 분포하고 있음을 확인할 수 있다.

이에 반해 Cr은 γ -고용체 상 위주로 확산이 진행되었음을 확인할 수 있었다. EDS-mapping에서 인코넬600의 합금 원소인 Fe와 같이 γ -고용체 상이 형성된 부분에서 높게 검출된 것을 확인할 수 있었으며, 이를 통해 화합물이 형성됨으로 인해 고용체 입계의 크롬 결함층이 형성되지 않을 것이라는 것을 예측해 볼 수 있었다.

5.3. 부식 거동

각 삽입 합금에 따라 다양한 종류의 상이 형성되었으며, 이에 따라 다른 부식 특성과 부식 거동을 보였다. 모든 접합부의 부식 특성은 모재 대비 전극 전위가 낮아졌지만 부동태막이 형성되었을 때의 전류 밀도가 낮았다. 하지만 Base-2, 3-1, 5-3 삽입 합금으로 형성된 접합부에서는 부동태 막이 안정하지 못해 피팅 형태의 갈바닉 부식이 발생하였으며, 피팅 전위(E_{pit})에 도달했을 때 전류 밀도가 빠르게 상승하는 모습을 보였다. 접합부 부식 특성에 대해 더 자세히 알아보기 위해 분극 실험 후의 표면을 OM을 통해 관찰하였고, 그 결과를 그림 4-21에 나타내었다.

여러 종류의 갈바닉 셀(galvanic cell)이 형성되었을 때 부식 거동은 가장 높은 전류 밀도를 보이는 갈바닉 셀에서 우선적으로 부식이 발생한다. 각 삽입 합금으로 형성된 접합부의 부식 거동 중 Base-2, 3-1 삽입 합금에서의 부식 거동은 접합부 내부에서 작은 크기의 부식이 동시에 발생한 것을 확인할 수 있었으며, 5-3, 5-4 삽입 합금의 부식 거동은 편석으로 형성된 상에서 부식이 발생한 것을 확인할 수 있었다. 이에 따르면 부식이 일어난 곳에서 가장 높은 전류 밀도를 보이는 갈바닉 셀이 형성된 것을 예측할 수 있다. 또한 갈바닉 셀에서의 전위 차이는 갈바닉 부식의 원동력(driving force)가 되기 때문에 전위 차이가 커질수록 전류 밀도가 상승한다는 것을 그림 5-5에서 확인할 수 있다. 이에 따라 갈바닉 부식의 원동력 차이를 알아보기 위해 접합부에 형성된 각 상의 전극 전위를 표 5-2에 나타내었다. 이에 따르면 형성된 접합부에서의 Ti-rich 상과 Zr-rich 상이 가장 낮은 전극 전위를 보여 갈바닉 셀의 Anode로 작용할 가능성을 보인다.

Base-2, 3-1 삽입 합금으로 형성된 접합부에서는 Ni_3Ti 상이 접합부의 주조직을 이루면서 Cathode로 작용하였다. Base-2 삽입 합금의 접합부에서는 ISZ로 응고되며 Ni_3Ti 상

사이에 작은 Ti-rich 상이 particle 형태로 분포해 있으며, ASZ로 응고되며 중심에 Ti-rich 상과 Ni₅Zr 상이 공정 조직을 형성하였다. 이에 따라 전극 전위가 가장 높은 Ni₃Ti 상과 Ti-rich 상이 갈바닉 셀을 형성하였고, Ti-rich 상의 분포에 따라 해당 위치에서 우선적으로 부식이 발생하였다. 이러한 부식 거동은 Ti 조성이 높은 3-1 삽입 합금 접합부에서 더 무작위 형태로 발생하였다. Ti 조성이 높아짐에 따라 형성된 Ti-rich 상의 분율은 더 높아졌으며, ISZ로 응고가 진행됨에 따라 고르게 분포되어 있는 형태를 보였다. 5-3 삽입 합금으로 형성된 접합부에서의 부식 거동은 부식이 일어난 부분을 편석으로 형성된 상들이 둘러싸고 있는 형태의 모습을 보이고 있었다. 그림 5-6의 EDS 분석 결과 해당 상은 Zr-rich 상임을 확인할 수 있었다. 따라서 Zr-rich 상에 둘러싸인 모재가 Cathode로 작용하여 인접한 Zr-rich 상이 부식되었음을 알 수 있었다.

5-4 삽입 합금으로 형성된 접합부에서는 Zr-rich 상과 Ni₃Sn 상이 형성되었다. 이에 따라 부식 전위 차이가 가장 큰 모재와 Zr-rich 상으로 연결된 갈바닉 셀에서 부식이 발생하는 것을 확인하였다.

이러한 부식 거동은 그림 5-7의 Cu-Zn 마이크로 갈바닉 셀과 같은 거동을 보였다. 이에 따라 전체 접합부에서 부식 거동은 큰 부식 전위 차이를 보이는 두 상에서 갈바닉 셀을 형성하였고, anode로 작용한 상이 부식되었다. 부식이 cathode와의 경계를 따라 연속적으로 일어나면서 cathode로 작용한 상을 접합부에서 분리시켰고, 해당 부분이 공극으로 관찰된 것이라 할 수 있다.

이 연구에서의 접합부 부식 거동은 그림 5-8에서와 같이 둘러싸인 상이 각각 cathode, anode로 작용함에 따라 나뉘었다. 둘러싸인 상이 anode 상인 경우(Base-2, 3-1, 5-4 삽입 합금 접합부), anode 상이 cathode 상과의 경계를 따라 표면부터 부식이 진행된다. 그 후 부식된 빈 공간으로 전해질이 침투하면서 anode 상을 접합부 조직으로부터 분리시키고,

해당 부분이 빈공간으로 남게 되면서 그림 4-21과 같은 빈공간을 형성한다.

둘러싸인 상이 cathode일 경우(5-3 삽입 합금 접합부), 동일하게 진행되지만 분리되는 상이 cathode 상이 된다. 이 때 매우 얇은 상경계만 부식이 진행되기 때문에 빈공간 주변에는 anode 상이 남아있게 된다. 5-3 삽입 합금의 부식된 부분 주변엔 부식 전위가 낮아 anode 상으로 적용될 수 있는 Zr-rich 상이 존재했으며, 이를 통해 빈공간 내부에는 γ -고용체가 존재했음을 유추할 수 있다.

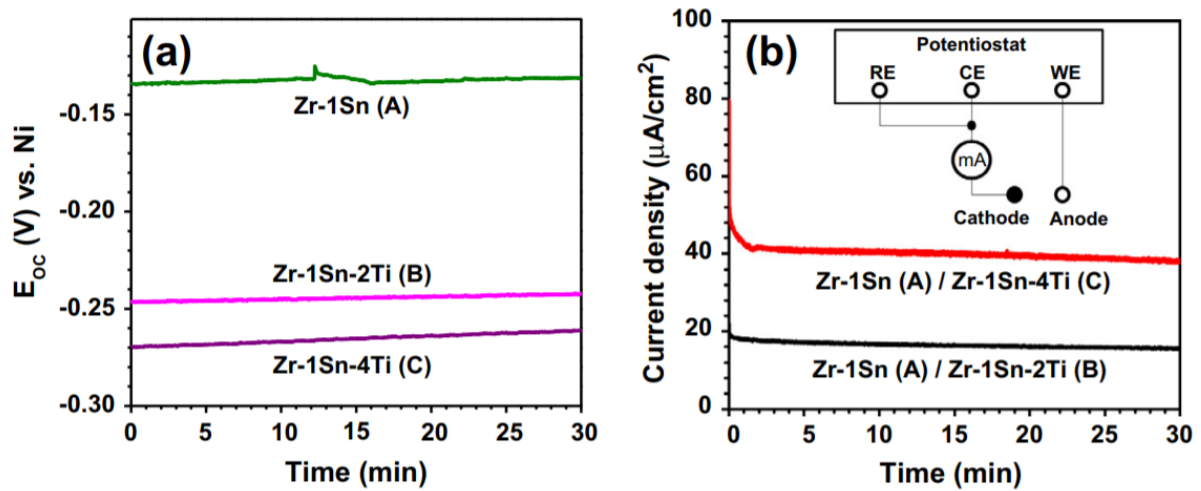


Figure 5-5 Current density change according to potential difference [28]

Table 5-2 Electrode potential of each phases [29-31]

Phase	Potential (V vs SCE)
γ -solid solution(BM)	-0.26
Ni_3Ti	+0.29
Ni_5Zr	-0.50 ~ -0.40
Ni_3Sn	-1.10
Pure-Ti	-1.63
Pure-Zr	-1.53

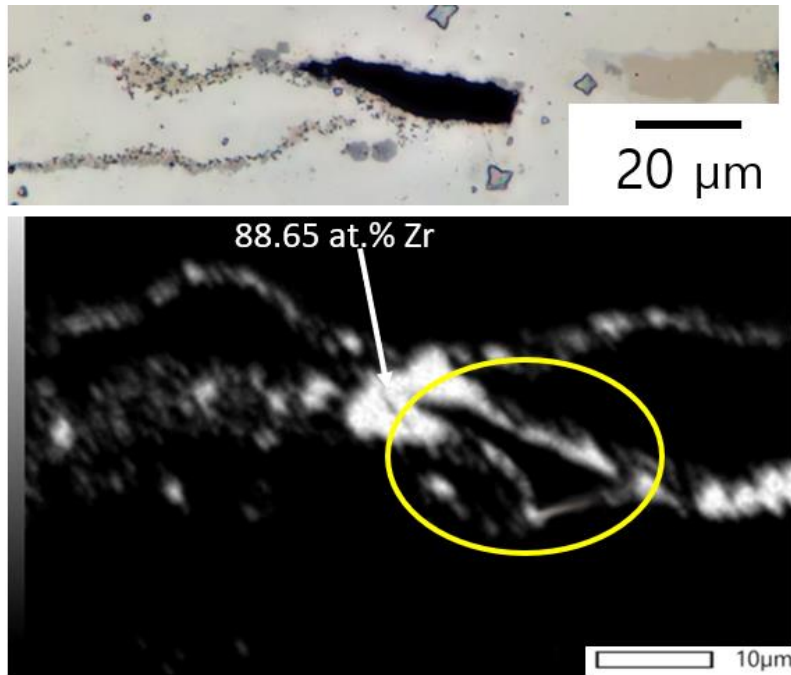


Figure 5-6 Results of EDS mapping analysis for corroded the joint brazed with 5-3 filler metal

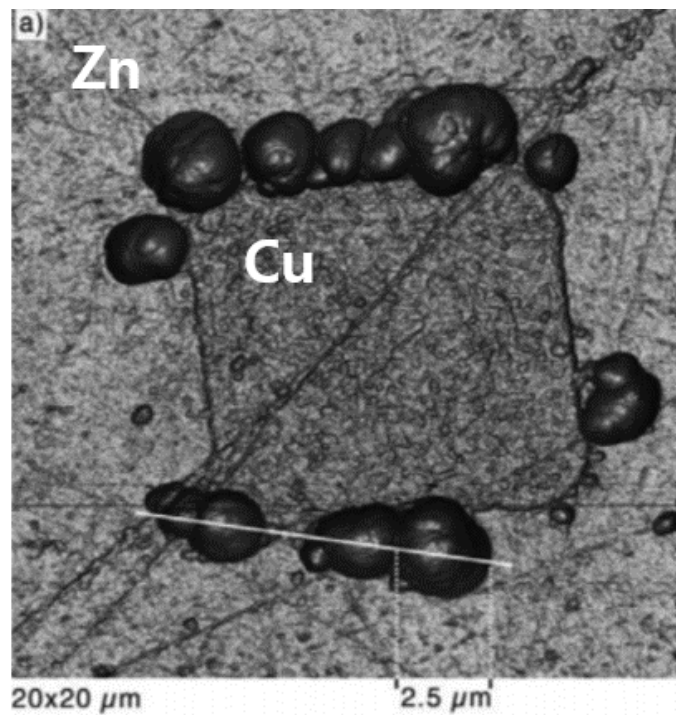


Figure 5-7 AFM topographic analysis of Cu patterned Zn sample after galvanic corrosion [32]

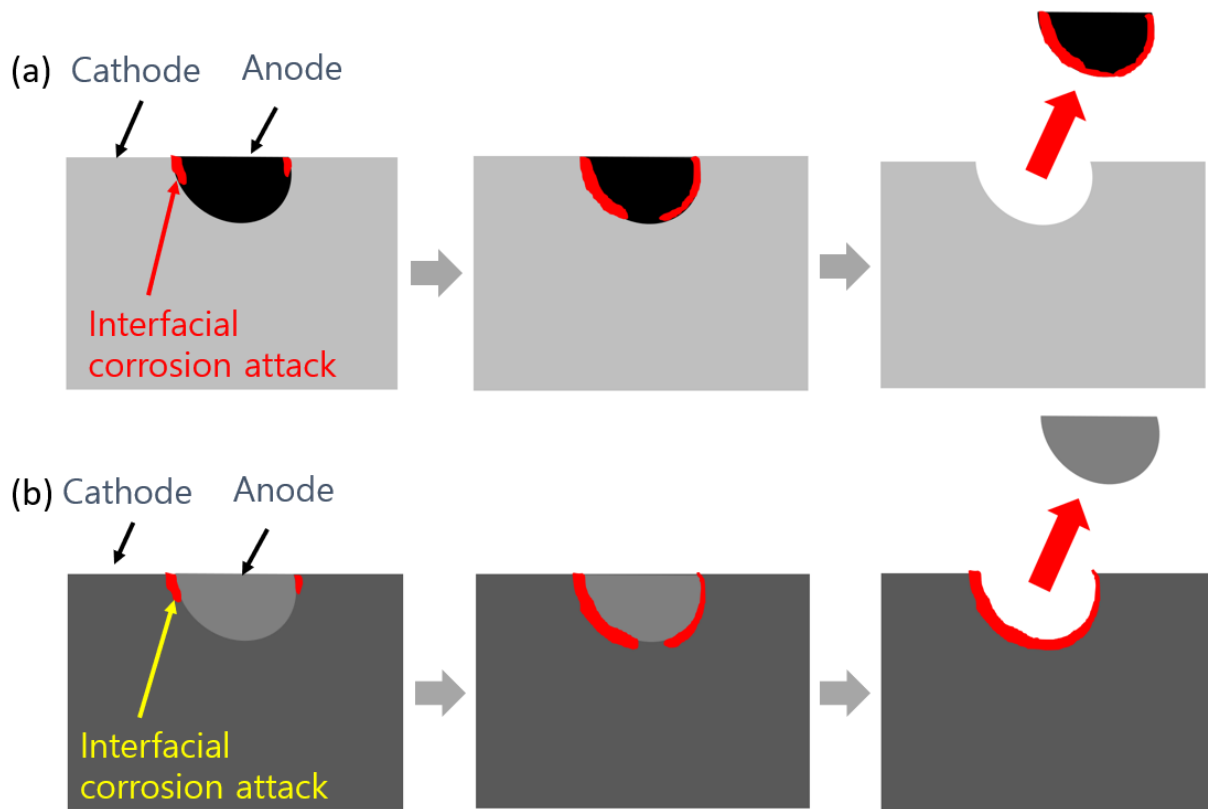


Figure 5-8 Schematic diagram of galvanic attack on the cathode/anode interfacial region (a) : Anode phase surrounded by cathode phase, (b) : Cathode phase surrounded by anode phase

6. 결론

인코넬600 합금의 TLP bonding에서 삽입 합금 조성에 따른 접합부 미세조직의 변화와이에 따른 부식 특성의 변화에 대해 조사하였다. Zr, Sn을 MPD 원소로 설정, Ti, Cu, Cr을 고용 원소로 설정하여 접합을 진행하였고, 각 원소의 확산 거동에 대해 분석을 진행하였다. MPD 원소의 확산을 통해 접합부가 크게 달라질 것이라 예측하였지만 Ti의 확산 거동에 따라 접합부가 크게 달라지는 현상을 관찰할 수 있었다. 그리고 각 원소의 영향은 다음과 같았다.

- Zr은 모재로 확산하기 보단 접합부 중심에 편석되는 형태로 확산이 진행되었다. Ti-rich 상이 형성되었을 때엔 Ti-rich 상에 고용되었으며, 그렇지 않을 경우 접합부 중심에서 Ni_5Zr 상 또는 Zr-rich 상을 형성하였다.
- Ti은 모재와 삽입 합금 경계에 Ti-rich 상을 형성하여 심한 편석을 일으켰다. 이는 Ti 조성이 5 at.%로 낮아졌음에도 효과적으로 억제하지 못하였으며, 높은 Ti 조성의 삽입 합금에서는 등은 응고 결과 Ni_3Ti 상을 형성하는 결과를 보였다.
- Sn은 고용되는 형태로 모재로 확산하는 MPD 원소임을 확인하였다. 하지만 MPD효과가 낮아 삽입 합금의 용점이 높아졌으며 확산량이 부족해 접합부에 잔류할 경우 Ni_3Sn 상을 형성하였다.
- Cu와 Cr은 γ -고용체를 통해서 확산되는 모습을 보였다. 5-3 삽입 합금에 첨가된 Cr의 경우 용점을 추가로 낮추는 효과를 보였으며, 화합물을 형성하는 원소의 조성을 낮추는 모습을 보여주었다.

접합부의 부식 특성은 접합부의 γ -고용체 분율이 높아질수록 우수한 모습을 보였다.

이 외의 다른 상이 형성될 경우 전극 전위 차로 인해 갈바닉 부식이 발생하기 쉬운 환경을 조성하기 때문이었다. 따라서 가장 높은 전극 전위차를 보이는 Ni₃Ti 상과 Ti-rich 상이 동시에 형성된 Base-2, 3-1 삽입 합금의 접합부에서 가장 좋지 못한 부식 특성을 보였으며, 가장 많은 갈바닉 부식을 관찰할 수 있었다. 이에 반해 γ -고용체 분율이 높은 5-4 삽입 합금의 접합부에서 가장 우수한 부식 특성을 보였다. 하지만, 높은 전위를 인가했을 때 Zr-rich 상에서 갈바닉 부식이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. 따라서 형성된 접합부의 상의 종류가 적을수록, 모재 고용체의 분율이 높아질수록 국부적인 갈바닉 부식 현상을 억제하여 우수한 부식 특성을 보일 수 있다.

참고 문헌

- [1] P. Regulagadda, I. Dincer, and G. Naterer, "Exergy analysis of a thermal power plant with measured boiler and turbine losses," *Applied Thermal Engineering*, vol. 30, no. 8-9, pp. 970-976, 2010.
- [2] 장성호, 김범수, and 민택기, "초초임계압 (USC) 화력발전기술 개발," *대한기계학회논문집 B 권*, vol. 36, no. 2, pp. 205-210, 2012.
- [3] 남상우, 김철희, and 김영민, "Ni-Cr-Fe 계 합금의 고온균열: 시험법 및 야금학적 영향," *대한용접·접합학회지*, vol. 35, no. 5, pp. 7-15, 2017.
- [4] G. O. Cook and C. D. Sorensen, "Overview of transient liquid phase and partial transient liquid phase bonding," *Journal of materials science*, vol. 46, no. 16, pp. 5305-5323, 2011.
- [5] F. Jalilian, M. Jahazi, and R. Drew, "Microstructural evolution during transient liquid phase bonding of Inconel 617 using Ni-Si-B filler metal," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 423, no. 1-2, pp. 269-281, 2006.
- [6] M. Pouranvari, A. Ekrami, and A. Kokabi, "Solidification and solid state phenomena during TLP bonding of IN718 superalloy using Ni-Si-B ternary filler alloy," *Journal of alloys and compounds*, vol. 563, pp. 143-149, 2013.
- [7] M. Pouranvari, A. Ekrami, and A. Kokabi, "Microstructure-properties relationship of TLP-bonded GTD-111 nickel-base superalloy," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 490, no. 1-2, pp. 229-234, 2008.
- [8] 홍준화, "원자력재료," 2012. 한스하우스.
- [9] P. K. Samantaroy, G. Suresh, N. G. Krishna, and U. K. Mudali, "Corrosion behavior of alloy 600 in simulated nuclear high level waste medium," *Journal of materials engineering and performance*, vol. 22, no. 4, pp. 1041-1053, 2013.
- [10] S. Chavez, G. Korth, D. Harper, and T. Walker, "High-temperature tensile and creep data for Inconel 600, 304 stainless steel and SA106B carbon steel," *Nuclear engineering and design*, vol. 148, no. 2-3, pp. 351-363, 1994.
- [11] J. G. Lee, C. Lim, K. Kim, S. S. Park, M. Lee, and C. Rhee, "Brazing characteristics of a Zr-Ti-Cu-Fe eutectic alloy filler metal for Zircaloy-4," *Journal of nuclear materials*, vol. 441, no. 1-3, pp. 431-438, 2013.
- [12] M. Lee and J. Lee, "Mechanical and corrosion properties of Ti-6Al-4V alloy joints brazed with a low-melting-point 62.7 Zr-11.0 Ti-13.2 Cu-9.8 Ni-3.3 Be amorphous filler metal," *Materials characterization*, vol. 81, pp. 19-27, 2013.
- [13] W. Gale and D. Butts, "Transient liquid phase bonding," *Science and technology of welding and joining*, vol. 9, no. 4, pp. 283-300, 2004.

- [14] O. Ojo, N. Richards, and M. Charturvedi, "Effect of gap size and process parameters on diffusion brazing of Inconel 738," *Science and technology of welding and joining*, vol. 9, no. 3, pp. 209-220, 2004.
- [15] Q. Zhai, J. Xu, T. Lu, and Y. Xu, "Research on Interlayer Alloys for Transient Liquid Phase Diffusion Bonding of Single Crystal Nickel Base Superalloy DD6," *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, vol. 2, no. 09, p. 12, 2014.
- [16] K. Manukyan *et al.*, "Novel NiZr-based porous biomaterials: Synthesis and in vitro testing," *Chemical Engineering Journal*, vol. 162, no. 1, pp. 406-414, 2010.
- [17] P. Riani, K. Sufryd, and G. Cacciamani, "Critical assessment and experimental investigation of Co–Ni–Ti phase equilibria," *Calphad*, vol. 44, pp. 26-38, 2014.
- [18] P. E. Turchi, L. Kaufman, and Z.-K. Liu, "Modeling of Ni–Cr–Mo based alloys: Part I—phase stability," *Calphad*, vol. 30, no. 1, pp. 70-87, 2006.
- [19] C. Schmetterer, H. Flandorfer, K. W. Richter, and H. Ipser, "Phase equilibria in the Ag-Ni-Sn system: Isothermal sections," *Journal of electronic materials*, vol. 36, no. 11, pp. 1415-1428, 2007.
- [20] Y. Zhang *et al.*, "Microstructures and properties of high-entropy alloys," *Progress in Materials Science*, vol. 61, pp. 1-93, 2014.
- [21] G. Cacciamani, P. Riani, and F. Valenza, "Equilibrium between MB₂ (M= Ti, Zr, Hf) UHTC and Ni: a thermodynamic database for the B–Hf–Ni–Ti–Zr system," *Calphad*, vol. 35, no. 4, pp. 601-619, 2011.
- [22] P. Sauerschnig *et al.*, "On the constitution and thermodynamic modelling of the system Zr-Ni-Sn," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 742, pp. 1058-1082, 2018.
- [23] C. Martins, B. B. Fernandes, E. C. T. Ramos, G. Silva, and A. S. Ramos, "Syntheses of the Ni₃Ti, NiTi, and NiTi₂ compounds by mechanical alloying," in *Materials science forum*, 2006, vol. 530: Trans Tech Publ, pp. 217-222.
- [24] H. Wang, P. Lü, X. Cai, B. Zhai, J. Zhao, and B. Wei, "Rapid solidification kinetics and mechanical property characteristics of Ni–Zr eutectic alloys processed under electromagnetic levitation state," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 772, p. 138660, 2020.
- [25] W. Wang, S. Zhang, and X. He, "Diffusion of boron in alloys," *Acta metallurgica et materialia*, vol. 43, no. 4, pp. 1693-1699, 1995.
- [26] Y. Iijima, K. Hoshino, M. Kikuchi, and K.-i. Hirano, "Interdiffusion and self-diffusion in nickel-rich nickel-tin alloys," *Transactions of the Japan institute of metals*, vol. 25, no. 4, pp. 234-243, 1984.
- [27] C. Z. Hargather, S.-L. Shang, and Z.-K. Liu, "Data set for diffusion coefficients and relative creep rate ratios of 26 dilute Ni-X alloy systems from first-principles calculations," *Data in brief*, vol. 20, pp. 1537-1551, 2018.
- [28] K. Kim, J. Lee, G. Lee, J. Park, and M. Lee, "Compositional effects of Zr-rich multi-

component brazing alloys on the corrosion of Zr alloy joints," *Corrosion science*, vol. 88, pp. 328-336, 2014.

[29] G. Kaptay, "List of publications and independent citations (February, 2011)."

[30] L. Roßner and M. Armbrüster, "Electrochemical energy conversion on intermetallic compounds: a review," *ACS Catalysis*, vol. 9, no. 3, pp. 2018-2062, 2019.

[31] Z. Ahmad, *Principles of corrosion engineering and corrosion control*. Elsevier, 2006.

[32] M. Forslund, C. Leygraf, P. M. Claesson, C. Lin, and J. Pan, "Micro-galvanic corrosion effects on patterned copper-zinc samples during exposure in humidified air containing formic acid," *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 160, no. 9, p. C423, 2013.

영문 요약

In order to bond thin parts such as heat exchangers, studies on solid-state bonding are being actively conducted. Among them, TLP bonding is a lot of research being conducted because it is easy to obtain the structure of the base material joint at low temperatures. Research on Ni-Si-B based filler metals using boron showing a fast diffusion rate in the TLP bonding of nickel-based alloys is ongoing. However, boron is known to adversely affect the corrosion properties by forming a chromium defected zone around the grain boundaries of a nickel solid solution, and studies are underway to increase the corrosion characteristics by controlling boride formed at the grain boundaries through heat treatment conditions.

In this study, in order to not add boron, various filler metals were designed to perform Inconel600 alloy bonding, and the change of the microstructure and corrosion characteristics of the joint according to the composition of the filler metal was observed, and the correlation between them was investigated.

Among the elements used in this study, Zr segregated at the center of the joint to form a Zr-rich phase, and Ti formed a Ti-rich phase at the boundary between filler metal and base metal. On the other hand, Sn diffused into the base metal in a solid solution even though the solubility was low, and both Cr and Cu were determined to be an advantageous element in forming a solid solution joint like the base metal in a solid solution form.

Corrosion characteristics of the joint showed a good tendency as the number of phases formed in the joint was smaller and the volume fraction of the base material solid solution in the joint was high. The joint used Base-2 and 3-1 filler metals in which the joints were formed of Ni₃Ti showed poor corrosion characteristics, and the corrosion behavior of galvanic corrosion occurred simultaneously within the joints. On the other hand, the higher the base solid solution volume fraction, the better the corrosion characteristics.