研究論文

René80/B/René80계의 액상확산 접합과정
-B분말 도포법을 이용한 액상확산접합

정 재 필* · 강 춘 식**

Liquid Phase Diffusion Bonding Procedure of Rene80/B/Rene80 System
-Liquid Phase Diffusion Bonding Using B Powder Coating Method

J. P. Jung* and C. S. Kang**

Key Words : Liquid Phase Diffusion Bonding, Boron, Rene80 Superalloy, Bonding Procedure, Bonding Time

Abstract

Rene80 superalloy was liquid phase diffusion bonded by using boron(B) as an insert material, where B has high diffusivity and higher melting point as an insert material. Bonding procedure and bonding mechanism of Rene80/B/Rene80 joint were investigated. As results, liquid metal was produced by solid state reaction between base metal and insert material on bonding zone. The liquid metal was produced preferentially at the grain boundary. Except for production of liquid metal, other bonding procedure was nearly same as TLP(Transient Liquid Phase) bonding. Bonding time, however, was reduced compared to prior result of TLP bonding. By bonding 5.4ks at 1453K, Rene 80/B/Rene80 joint was isothermally solidified and homogenized where thickness of insert material was 7.5μm.

1. 서 론

액상확산접합법(Transient Liquid Phase Bonding, TLP법)은 보통 삽입금속의 용융점 이상, 모재의 용융점 이하의 온도에서 접합 예정부를 가열하여 용융된 삽입재를 등온응고시켜 접합하는 방법이다[1,2]. TLP법은 접합방법이 고상 확산접합법에 비해 용이하고, 접합후 접합부의 기계적 성질과 화학조성이 모재부와 거의 동일해진다는 장점을 갖고 있다.

이 접합법의 단점은 접합시간이 길다는 것으로, 1273K 이상의 온도에서 약 20여 시간 정도가 소요된다[1]. 이 접합법의 접합시간을 단축시키기 위해

*정회원, 한국기계연구원 용접연구부
**정회원, 서울대학교 금속공학과

laser법[3,4], boron packing법[4,6], sputtering법[7~10]등을 이용하여 모재 표면에 붕소(boron, B)를 합금화하거나, 모재 분말을 사용하는 방법[11]이 제안되어 있다. 이러한 방법을 이용하면, 접합시간이 약 15시간 정도로 단축되나 여타의 금속 접합법에 비해서는 아직도 접합시간이 긴 편이다.

TLP법의 접합시간을 단축시키기 위한 방안으로 필자등은 확산속도가 큰 고융점 원소 B, C 나 Si 등을 삽입재로 사용하는 액상확산접합법(액화유도확산접합법)[12,13]에 대해 보고한 바 있다. 최근, 필자등이 보고한 접합법과 유사한 접합개념을 갖는 접합법으로 고융점 원소 Si를 삽입재로 사용하여 알루미늄을 브레이징하는 방법에 대해 관심이 증대되고 있다[14] 그러나, 이러한 접합법의 접합과정이나 접합기구에 대해서는 거의 보고되어 있지 않은 상태로 이에 대한 연구의 필요성을 느끼고 있다. 이러한 배경으로, 본고에서는 Ni기 실용합금 Rene80을 모재로 사용하고, 고융점 고확산성 원소중 Ni과 비교적 낮은 온도에서 공정온도를 갖는 B를 삽입재로 사용한 액상 확산접합 과정에 대해 보고하고자 한다.

2. 실험 방법

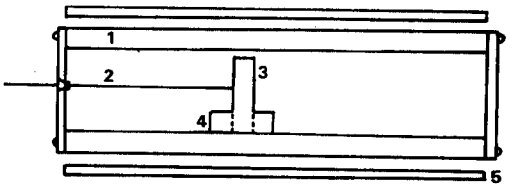
2.1 접합 재료 및 시편

실험에 사용된 모재는 Rene80 모합금을 진공 정밀주조하여 사용하였다. 진공 정밀주조된 후의 Rene80의 화학 성분은 Table 1과 같다.

삽입재는 순도 99.6%, −300 mesh 크기의 B 분말을 사용하였다. 접합시편은 직경 12.5 mm, 두께 5 mm의 원통형을 맞붙인 형상이다. 접합할 표면은 0.05μm Al_2O_3 현탁액으로 연마한 후 아세톤으로 세척하였다. 아세톤으로 세척된 시편의 표면에 메칠 알콜과 혼합한 B 분말을 상온의 대기중에서 도포하였으며, 알콜이 기화된뒤 접합 예정부 표면에 잔류된 B 분말을 삽입재로 사용하였다.

2.2 접합 조건

접합을 위한 가열로는 1.33×10^{-3}Pa 진공 분위기의 저항로를 사용하였다. 접합시편의 가열 및 냉각속도는 0.1 K/sec이고, 접합온도는 1453K로 하였다. 접합온도의 결정은 삽입재의 용융점(2365K) 및 모재의 용융점(1546−1596K) 이하이면서, Ni-B 금속간 화합물의 존재온도 이상(1429K)으로 하였다. 즉, Ni-B 상태도[15]에 따르면 Ni_3B의 융점이 1429K로 이 온도 이하에서는 금속간 화합물이 존재한다. 따라서 이 온도 이하에서 등온응고 접합시키면 접합부에 금속간 화합물이 생성되어 액상확산접합법의 이점이 소실되므로 1429K 이상의 온도를 접합온도로 선택하였다. 시편의 접합장치는 Fig.1과 같다.



① Alumina tube ② Thermocouple
③ Specimen ④ Steel boat
⑤ Heationg element

Fig. 1 Electric furnace used for bonding

2.3 접합부의 분석방법

접합후의 시편은 단면으로 절단하여 연마한뒤, 광학 현미경, EPMA, AES(Auger Electron Spectroscopy), SIMS(Secondary Ion Mass Spectrometry) 등을 사용하여 분석하였다.

시편을 에칭할 경우에는 50ml HCl−50ml H_2O −10g $CuSO_4$ 용액을 에칭액으로 사용하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 접합과정

접합과정 및 기구의 상술에 앞서 Rene80/B/Rene 80 접합계의 전체적인 접합과정을 보이면 Photo.1과 같다. 이때 삽입재 B의 두께는 25μm이고 접합온도는 1453K이다. Rene80 접합시편을 접합온도

Table 1. Chemical composition of Reno 80(wt%)

Ni	C	Al	Co	Cr	Mo	Ti	W	B	other
58.5	0.15	3.23	9.01	13.6	3.90	4.91	4.96	〈 0.005	〈 1.74

에서 6s간 유지한 경우, 약 70−80μm의 공정폭(액상폭)이 생성되었으며(Photo.1.a), 유지시간이 증가됨에 따라 접합부의 공정폭도 점차 증가되었다. 접합시편을 1.8ks간 유지한 경우에는 공정폭이 약 260mm로 되었다. 이후에는 유지시간 증가에 따라 공정폭이 점차 감소되어, 유지시간 21.6ks일 때, 접합부의 공정폭은 거의 소멸되고, 등온응고된 부분이 관찰되기 시작하였다. 삽입재의 두께가 5μm 정도로 더 얇아지면, 1453K에서 21.6ks 유지할때 Photo.1.b와 같이 액상폭은 소멸되어 등온응고가 완료되었다. 등온응고 완료부에서는 양쪽 모재의 결정립들끼리 합쳐져서 접합부와 모재부의 구별이 거의 없어졌으며, 붕화물과 같은 생성상도 관찰되지 않았다.

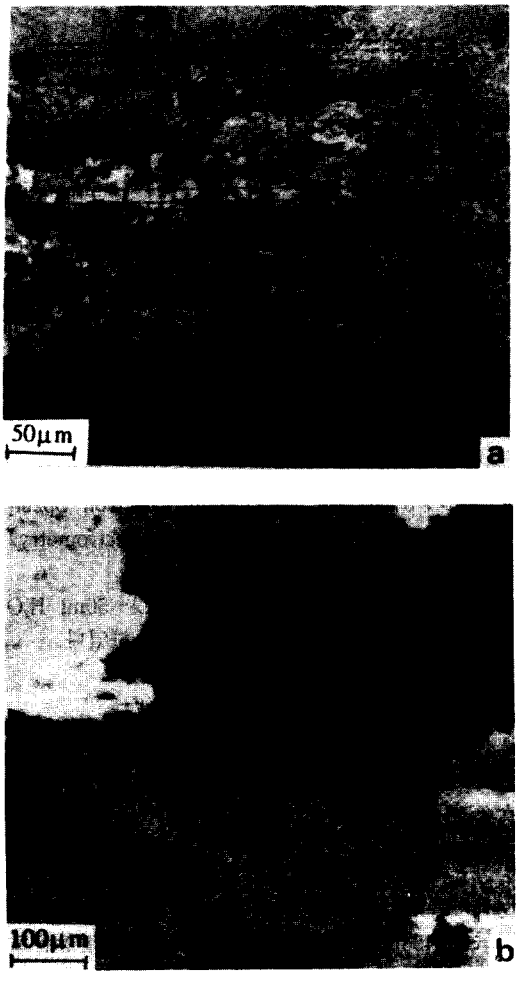


Photo. 1 Bonding procedure of Rene80/B/Rene80 joint at 1453K(a : bonded for 6s, B was 25μm, b : bonded for 21.6ks, B was 5μm)

이와같이 Rene80/B/Rene80 접합계에서는 접합온도에서 최초에는 삽입재와 모재가 고상으로 존재하지만, 그후 반응에 의해 액상이 생성되고 등온 응고되는 거시적인 접합과정은 기존의 TLP법과 거의 동일하였다.

3.2 액상의 생성

기존의 TLP법에서는 보통 접합온도에서 삽입재가 용융되어 접합부에 액상이 생성된다[1, 16]. 그러나, Rene80/B/Rene80 접합계에서는 접합온도보다 삽입재의 융점이 높기 때문에 삽입재의 용융에 의한 액상의 생성은 일어날 수 없게 된다.

Rene80/B/Rene80 접합계에서 액상이 생성되는 원인을 조사하기 위해, 접합시편을 유도 가열로를 사용하여 1453K로 가열하였다. 1453K에서 접합시편을 180s간 유지한 후 Ar 가스로 급냉하였다. Photo.2는 이 시편의 접합계면에서의 B농도를 SIMS를 사용하여 분석한 결과이다. 이 결과에서 접합부의 공정조직(접합온도에서의 액상부)에서는 B의 농도가 높고 고상의 모재부에서는 상대적으로 B의 농도가 낮은 것을 알 수 있다. 즉, 액상부와 모재부의 B 농도차로 부터, Rene80/B/Rene80

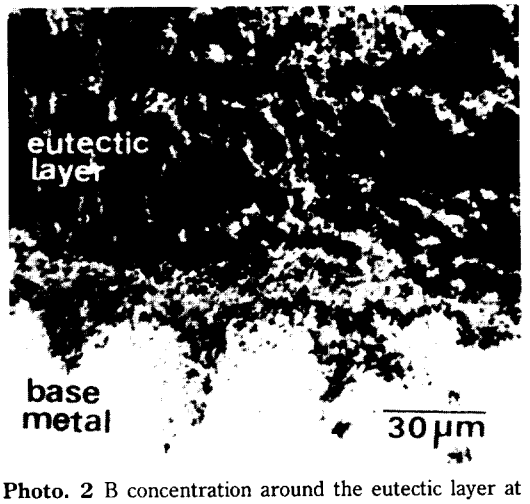


Photo. 2 B concentration around the eutectic layer at early stage of bonding. Bonded for 180s at 1453K and Ar gas quenched.(Original photo. is coloured. Dark part and grey part in the eutectic layer is higher B content than base metal.)

접합계에서 액상의 생성은 B농도에 의해 큰 영향을 받는 것을 알 수 있다. Ni/B/Ni 접합계의 경우[17]에도 액상부와 모재부에서 B의 농도차가 관찰되었는데, 이 결과와 B가 융점저하원소로써 TLP접합시 B에 의해 모재의 일부가 용융됨[1, 18]을 고려하면 접합부의 액상은 결국 B에 의해 생성되는 것임을 판단할 수 있다. 따라서, Rene80/B/Rene80 접합계의 경우, 접합부에서 액상의 생성은 TLP법에서 보고된 바 있는, 삽입재 중에 함유된 B에 의해 B와 반응한 모재의 일부가 융점이 저하되므로서 용융되는 현상[1, 18]이 원인이 되는 것으로 판단된다.

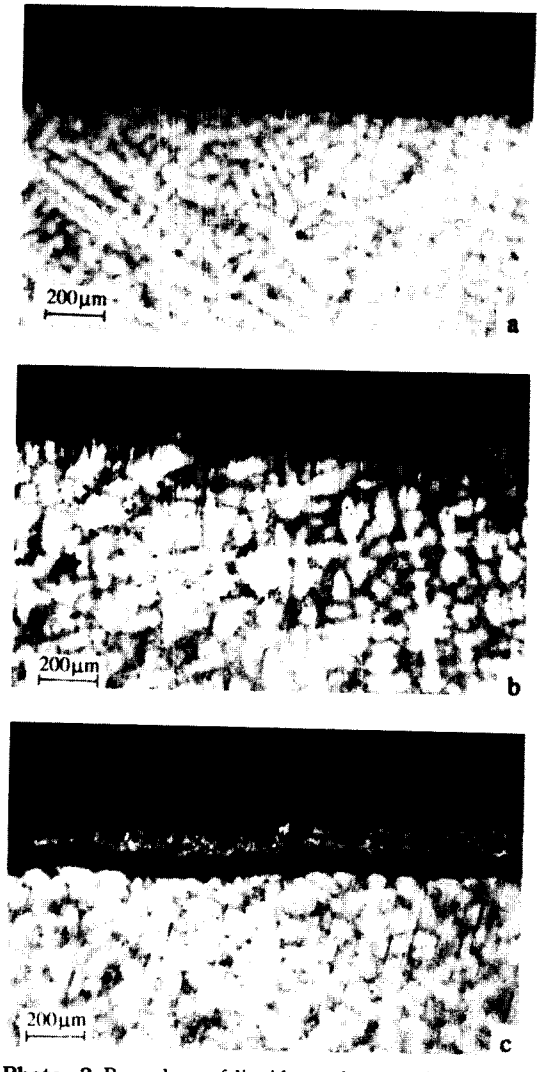


Photo. 3 Procedure of liquid metal generation on the Rene80/B/Rene80 joint at 1453K(a : 0s, b : 60s, c : 180s)

Photo.3은 접합온도 1453K에서 접합계면에서의 액상 생성과정을 조사한 것이다. Photo.3.a는 접합온도에 도달하자마자 바로 가스 냉각(즉, 유지시간 0초) 시킨 경우로, 접합계면에서 모재의 용융흔적, 즉 액상의 생성흔적은 관찰되지 않았다. 그러나, 접합온도에서 60s 유지한 경우(Photo.3.b)에는 모재쪽 접합계면의 일부가 삽입재 B와 반응한 흔적이 나타났다. 또, Photo.3. c는 180s 유지한 경우로, 모재 계면의 약 100μm가 공정조직으로 나타났는데, 이 결과로 부터 액상이 생성되었음을 알 수 있다.

Photo.3. c를 보면, 모재의 dendrite core부 보다는 dendrite 경계부에서, 액상이 우선적으로 생성된 흔적을 볼 수 있다. Dendrite 경계부에서 액상이 우선적으로 생성되는 것은 다음과 같은 원인 때문인 것으로 판단된다. 즉, Photo.2에서 보듯이, dendrite 경계부의 B농도가 core부 보다 높다. 따라서, B가 확산되기 시작하여 액상이 생성되는 초기에는 Ni-B 상태도[15]나, B가 융점 저하원소라는 점을 감안하면 B 농도가 높아지는 dendrite 경계부의 융점이 상대적으로 B 농도가 낮은 dendrite core부보다는 낮을 것이다. 또, 금속의 응고특성상 dendrite 경계부는 core부보다 나중에 응고되기 때문에 dendrite 경계부의 융점이 core부보다는 낮다. 이러한 이유들로 인해, dendrite 경계부가 core부에 비해 융점이 낮아질 것이며, 따라서 접합온도에서 액상은 dendrite경계부에서 우선적으로 생성

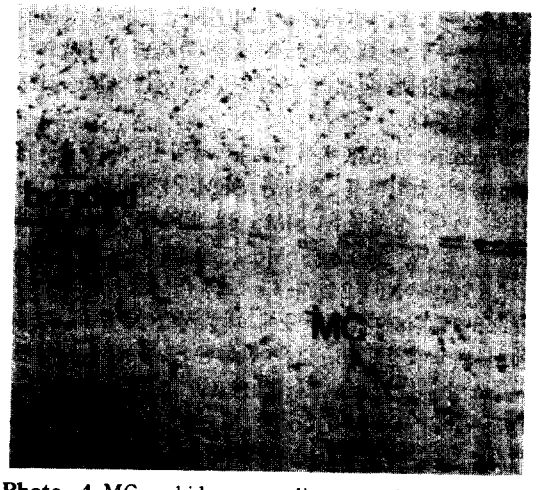


Photo. 4 MC carbides were disappeared on the bonded joint(bonded for 7.2ks at 1453K).

되는 것으로 판단된다.

Photo.4는 1453K에서 7.2ks간 유지한 시편의 접합부를 보인 것이다. 모재부의 검은 점들은 AES 분석 결과(Fig.2 참조) MC 탄화물[19]인 것으로 밝혀졌으며, C를 제외한 화학성분은 EPMA 분석결과 12.99at%W, 12.0at% Mo, 69.94at% Ti, 1.23at% Cr, 3.85at% Ni인 것으로 밝혀졌다.

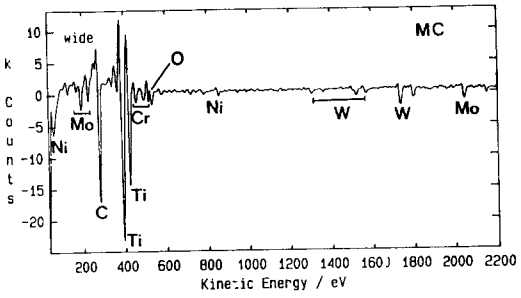


Fig. 2 AES analyzed result for MC carbide on Rene 80

Photo.4에서 보듯이 모재에는 MC 탄화물이 존재하나 접합부에서는 거의 존재하지 않음을 알 수 있다. MC 탄화물의 생성온도는 1570−1574K로 접합온도 1453K에서는 안정된 상태로 접합부내에서도 존재할 수 있을 것으로 사료되었다. 그러나, 이처럼 접합온도에서 고상이었던 모재내에서는 MC 탄화물이 잔류되어 있고, 접합온도에서 액상이었던 접합부에서는 소멸된 원인은 아직 명확히 해명하지 못하였다. 다만, MC 탄화물이 액상의 금속중에 입자형태로 떠다니다가 MC를 구성하는 성분원소들이 주위의 액상중으로 점차 확산되어나감으로써 MC 탄화물이 소멸되었을 가능성이 있는 것으로 추측된다.

Photo.5는 1453K에서 21.6ks 접합한 시편(B두께 15μm)의 접합부를 확대한 SEM 사진이다. 이 사진의 백색 생성물은 SIMS 및 EPMA 분석 결과 13.02at% W, 36.05at% Mo, 7.20at% Ti, 34.45at% Cr, 6.54at% Ni 2.24at% Co 조성을 갖는 붕화물인 것으로 밝혀졌다(붕화물에 대해서는 추후의 속보에서 보고예정). 또, 검은 점들은 모재에서 관찰된 γ′ (조성 : 63.12at% Ni, 12.12at% Al, 13.94at% Ti, 4.45at% Cr, 6.36at% Co)인 것으로 밝혀졌다. 따라서, 모재가 용융되었던 접합부에서는 MC 탄화물은 존재하지 않지만, (Cr,Mo,W)붕화물과 γ′은 존재하였다.

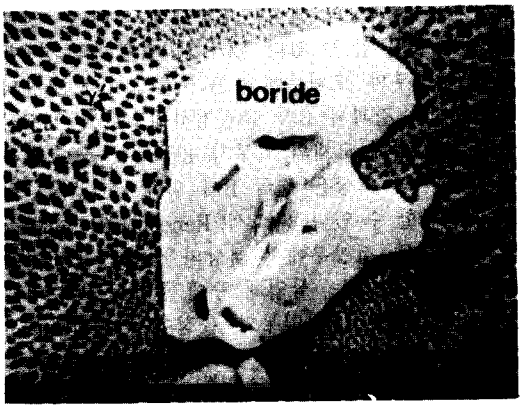


Photo. 5 Boride and γ′ observed on Rene80/B/Rene80 bonded zone(bonded for 21.6ks at 1453K. B was 15μm).

3.3 액상의 증가및 등온응고

Rene80/B/Rene80 접합계에서, 접합시간을 변화시켰을 때 접합부 공정폭의 변화 경향을 정량적으로 나타낸 것이 Fig.3이다. 단, 접합조건은 삽입재 B의 두께가 25μm, 접합온도는 1453K이다.

Fig.3에서 유지시간 6s일 때, 공정폭은 120μm였으며, 이후 유지시간 증가에 따라 공정폭이 급격히 증가되어, 유지시간 1.8ks일때 최대값 260μm이었다. 최대값까지 도달된 이후에는 유지시간 증가에 따라 공정폭이 완만히 감소되었으며, 유지시간 21.6ks일 때 거의 등온응고가 완료되었다. Fig.3에서 액상이 생성되어 최대값에 도달하기 이전까지는 B와 반응한 모재의 용융기간으로 볼 수 있고, 최대 공정폭 이후는 등온응고 기간이 된다. 이러한 공정폭의 변화에 의한 등온접합과정은 기존에 보고된 TLP법[1]과 유사하나, 고상의 삽입재와 모재가 반응하여 액상이 생성되거나, 생성된 액상의 폭이 삽입재의 두께에 비해 훨씬 크다는 것은 TLP법과 다른점으로 볼 수 있을 것이다.

Fig.3에서 액상생성 이후부터 최대 액상폭 도달 이전까지 유지시간의 제곱근이 증가됨에 따라 공정폭이 직선에 가깝게 증가되고 있다. 그러나, 모재의 용융은 융점저하원소에 의한 것 외에도, 액상금속에 의해 고상의 모재가 용해되기도 하므로[20~24], 모재의 용융과정이 B의 확산에 의해서만 지배된다고 단정하기는 어려울 것으로 사료된다. 최대액상폭 도달이후의 등온응고과정에서는 유지시

간의 제곱근이 증가됨에 따라 공정폭은 거의 직선적으로 감소되었으며, 이것은 기 보고된 TLP접합법에서의 등온응고 실험결과[25]와 유사하다. 이러한 등온응고 과정은 융점 저하원소의 확산에 의해 제어된다고 보고되어 있고[25~28], 또 Fig.3의 등온응고 실험결과로 볼때 Rene80/B/Rene80의 등온응고 과정도 B의 확산에 의해 제어되는 것으로 판단된다.

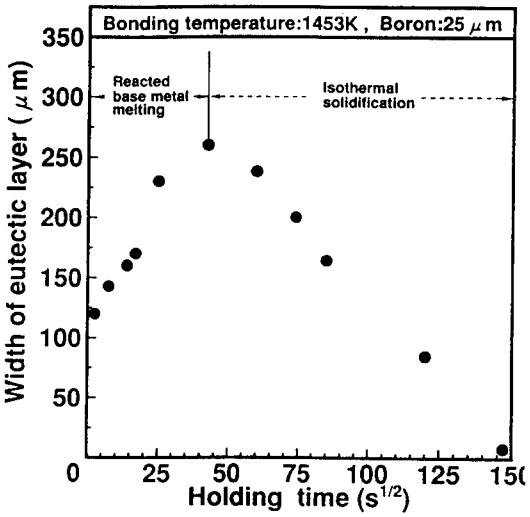


Fig. 3 Relation between width of eutectic layer and holding time at the Rene80/B/Rene80 joints

3.4 성분의 균일화

1453K에서 60s간 유지한 시편(B두께 : 25μm)의 접합부와 모재에 대해, EPMA를 사용하여 합금원소의 균일화를 분석하였는데, Photo.6은 이중 Ni, W, Al의 분석결과를 보인 것이다. 분석결과, 유지시간이 60s의 짧은 시간임에도 불구하고, 접합부내의 국부적인 peak를 제외하고는 합금원소들이 대체적으로 균일화된 것을 알 수 있다. 그러나, Photo.2에 보인 바와 같이, 삽입재인 B은 유지시간 180s일 때에도 아직 접합부내에 대부분 집중되어 있다.

접합온도 1453K, 삽입재 B 두께 7.5μm, 유지시간 5.4ks일 때에 모재는 등온응고되었으며, 모재 및 접합부에서 Ni, Cr, Ti, Co, Mo, W, Al 및 B 등 성분원소들이 모두 균일화 되었다. Photo.7은 이들 원소중 Ni, Cr, Ti, B의 균일화 결과를 보인 것이

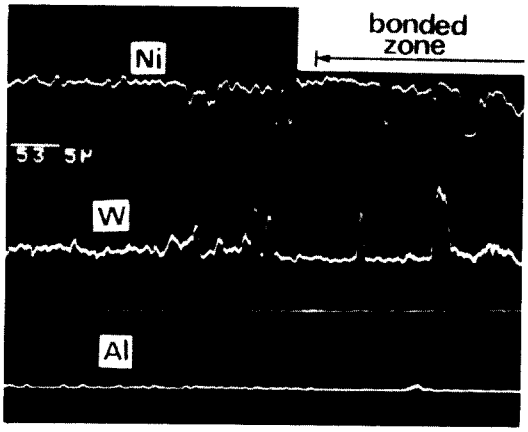


Photo. 6 Analyzed result of Ni, W and Al concentration around bonded joint (bonded for 60s at 1453K. B was 25μm).

다. 삽입재 B의 균일화는 SIMS 분석 결과를 통하여 확인할 수 있었다. 균일화를 포함한 5.4ks의 접합시간은 기존의 연구결과들[1~11]에 비해서는 많이 단축된 것이다.

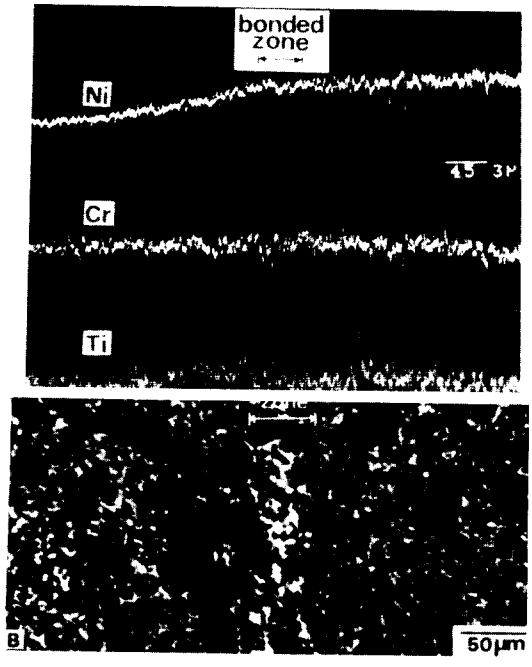


Photo. 7 Homogenization of Ni, Cr, Ti and B on bonded zone and base metal (bonded for 5.4ks at 1453K. B was 7.5μm).

Rene80/B/Rene80 접합계에서 균일화를 포함한 접합시간이 단축된 원인은 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. 즉, 균일화시간에 절대적인 영향을 미치는 것으로 보고된 확산속도가 늦은 치환형 원소들[4,29], 예를들어 Ni, Cr, Ti, Co, Mo, W, Al들이 본 접합법의 경우 모두 용융된 모재로부터 나온 것이기 때문에 B를 제외하면 접합부의 치환형 원소 농도가 모재부와 동일하다. 따라서 B의 확산 후에는 치환형원소의 확산이 불필요하기 때문에 균일화에 소요되는 시간이 단축될 수 있다. 또, 확산이 필요한 삽입재 B는 1473K에서 Ni중에서의 확산계수가 $1.3\times10^{-9}m^2/s$로 보고되어 있다[25]. 이것은 치환형 원소의 확산계수 $10^{-13}-10^{-16}m^2/s$[30]에 비해 매우 큰 것으로, 기보고된 연구결과[4]처럼 B의 균일화 속도가 치환형 원소의 균일화 속도에 비해 매우 빠르다. 이러한 이유들로 인해 균일화 시간이 단축될 수 있었던 것으로 사료된다.

B를 삽입재로 사용한 경우, Rene80의 기저금속인 Ni 중의 B 고용도(고상선 농도)가 아주 적기 때문에(순수Ni의 경우 1453K에서 0.031 wt%) 등온응고가 이루어지는 순간, 접합부와 접합부가 아닌 모재부와의 B농도 차이가 매우 적어진다. 따라서, 등온응고가 완료되면 B의 성분 균일화도 거의 완료될 것으로 사료된다.

4. 결 론

Rene80을 모재로, 고융점 고확산성 원소인 B를 삽입재로 사용하여 액상확산접합한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 접합과정은 '액상의 생성→액상의 증가→등온응고→성분 균일화'로 이루어져 있다.

2. Rene80의 접합시 액상은 dendrite 경계부에서 우선 생성되는 것으로 나타났으며, 액상의 생성원인은 B가 모재중으로 확산될 때 모재와 반응하여 모재의 융점을 저하시키기 때문인 것으로 판단된다.

3. B두께 25μm인 경우, 1453K에서 1.8ks 유지하였을 때 공정폭(액상폭)은 260μm였으며, 21.6ks 유지하였을 때 등온응고가 거의 완료되었다.

4. B의 두께가 7.5μm인 경우, 1453K에서 5.4ks 유지하였을 때 등온응고 및 균일화가 완료되었다.

참 고 문 헌

1. D. S. Duvall et al. : Weld. J., No.4, 53(1974), p. 203
2. G. S. Hoppin and T. F. Berry : Weld. J., No.11, 49(1970), p.505s
3. 舟本 외 : 溶接學會論文集, 4號, 2(1984), p.590
4. ibid, p. 594
5. 加藤 외 : 溶接學會論文集, 3號, 5(1987), p.370
6. ibid, p.373
7. 舟本 외 : 溶接學會論文集, 4號, 3(1985), p.881
8. 舟本 외 : 溶接學會論文集, 3號, 9(1991), p.365
9. 舟本 외 : 溶接學會論文集, 4號, 5(1987), p.197
10. ibid, p.434
11. 中尾 외 : 溶接學會論文集, 4號, 9(1991), p.550
12. 정재필 외 : 대한용접학회지, 3호, 9(1991), p.26
13. J. P. Jung et al. : U. S. Patent 5221039
14. 輕金屬 溶接, 10號, 32(1994), p.108
15. ASM : Binary Alloy Phase Diagram, ed. by T. B. Massalski,(1986)
16. 강정윤 : 대한용접학회지, No.2, 7(1989), p.12
17. 정재필 외 : 대한금속학회지(투고중)
18. 中尾 외 : 溶接學會論文集, 4號, 6(1988), p.519
19. ASM : Metal Handbook, 9ed., Vol.9, (1985), p. 309
20. 有賀 외 : 溶接學會誌, 9號, 47(1978), p.657
21. T. Yoshida et al : Weld. J.,No.10, 59(1980), p. 278s
22. ibid, No. 11, 61(1982), p.363s
23. T. H. Shida : J. of Mat. Sci., 21(1986), p. 1171
24. W. G. Bader : Weld. J., No.12, 48(1969), p. 551s
25. 中尾 외 : 溶接學會論文集, 2號, 7(1989), p. 213
26. G. Lessoult : Modeling of Transient Liquid Phase Bonding Process 1, CJM Report, Carnegie-Mellon Univ.,(1976)
27. I. Tuah-poku et al. : Met. Trans. A. No. 3, 19 A(1988), p.675
28. S. Liu et al. : Weld. J., No. 8, 70(1991), p.207s
29. 中尾 외 : 溶接學會論文集, 1號, 9(1991), p.55
30. 日本金屬學會編 : 金屬データブク, 2版, 丸善, (1983), p.24