연구논문

액상확산접합한 Ni기 초내열합금의 등온응고거동에 미치는 모재결정입계의 영향

김 대 업*

* 현대모비스(주) 기술연구소

The Effect of Base Metal Grain Boundary on Isothermal Solidification Phenomena during TLP Bonding of Ni Base Superalloys

Dae-Up Kim

* Research Institute, Hyundai MOBIS Co., Yongin 449-910, Korea

Abstract

The effect of base metal grain size on isothermal solidification behavior of Ni-base superalloy, CMSX-2 during transient liquid phase (TLP) bonding was investigated employing MBF-80 insert metal. TLP-bonding of single crystal, coarse-grained and fine-grained CMSX-2 was carried out at 1373~1548K for various holding time in vacuum. The eutectic width diminished linearly with the square root of holding time during isothermal solidification process for single crystal, coarse-grained and fine-grained base metals. The completion time for isothermal solidification decreased in the order : single crystal, coarse-grained and fine-grained base metals. The difference of isothermal solidification rates produced when bonding the different base metals could be explained quantitatively by the effect of base metal grain boundaries on the apparent average diffusion coefficient of boron in CMSX-2.

(Received February 19, 2001)

Key Words : Transient liquid phase bonding, Grain boundary, Single crystal, CMSX-2, Isothermal solidification, Diffusion coefficient

1. 서 론

단결정 초내열합금을 접합할 경우, 재료 본래의 특성을 유지하기 위해서는 접합부는 조직 및 조성 모두 모재와 동등한 성질이 요구된다. 즉, 접합부의 단결정화는 대단히 중요한 과제이다. 액상확산접합은 인서트금속중의 융점저하원소가 모재로 확산하여 등온응고하는 등온응고현상에 의해 모재와 동일결정방위의 고상이 정출하는 에피탁샬 성장이 기대되기 때문에, 단결정재의 접합시에 가장 중요한 접합부의 단결정화를 달성시킬 수 있는 가능성이 높다.

액상확산접합의 각 과정중 등온응고과정은 가장 특징적인 과정이고, 접합부의 단결정화를 달성시키기 위해서도 대단히 중요한 영향을 미친다. 등온응고과정에서는 프로세스 파라메터를 결정하기 위한 정보를 얻을 수 있을 뿐만 아니라, 그 기구의 해명은 액상확산접합의 본질을 파악할 수 있는 중요한 과정이다.

지금까지의 연구에 의하면, Ni기 단결정 초내열합금의 액상확산접합에서 등온응고현상에 대해서 조사한 결과[1], 다른 Ni기 다결정 초내열합금과 기본적으로는 동일한 현상이 생기나, 모재결정입계의 영향이 있는 것이 시사되었다. 또한, 모재결정입계가 고액계면의 형상이나 등온응고속도등의 접합현상에 영향을 미치고 있다는 것이 보고되고 있으나[2~4], 상세한 현상 및 기구에 관해서는 거의 해명되어 있지 않다.

본 연구에서는 Ni기 초내열합금인 CMSX-2 단결정재 및 결정입경이 다른 동성분의 다결정재를 사용하여 액상확산접합을 행하여, 접합과정에서 결정립의 성장거동에 검토함과 동시에 모재결정입경을 변화시켰을

때 등온응고거동의 차이를 조사하였다. 또한, 이들 결과에 기초하여 등온응고기구에 미치는 모재결정입계의 효과에 대해서 고찰하였다.

2. 사용재료 및 실험방법

2.1 사용재료

본 실험에 사용한 모재는 Ni기 단결정 초내열합금인 CMSX-2 및 결정입경이 다른 2종류의 CMSX-2 다결정재를 사용했다. 단결정재는 결정성장방향이〈001〉방향이고, 접합면을 (100)면으로 하였다. 다결정재는 CMSX-2 단결정재를 재용해 · 주조하여 제작하고, 주조조건을 변화시켜 평균결정입경이 1.9mm(이하, 조립재라 칭함) 및 0.23mm(이하, 세립재라 칭함)의 2종류의 다결정재를 얻었다. 또, 인서트금속은 시판되고 있는 Ni기합금 비정질막인 MBF-80(두께:40μm)을 사용하였다. 이들의 조성 및 모재의 평균결정입경을 각각 Table 1 및 Table 2에 나타내었다.

Table 1 Chemical composition of materials used (mass%)

Materials		Cr	Co	Mo	W	Ti	Al	Ta	B	Ni
Base metal	CMSX-2	8.0	4.6	0.6	8.0	1.0	5.6	6.0	-	Bal.
Insert metal	MBF-80	15.5	-	-	-	-	-	-	3.7	Bal.

Table 2 Grain size of CMSX-2 base metals

Materials	Average grain size (mm)
Single crystal	-
Coarse grain	1.9
Fine grain	0.23

2.2 접합방법

접합시료는 13.3mPa의 진공중에서 고주파 유도가열에 의해 10K/s의 가열속도로 가열하여 접합온도에서 소정의 시간 유지후 실온까지 노냉하였다. 단결정재의 접합은 접합시료의 사이에 인서트금속을 삽입하고 양 접합재의 결정방위가 동일하게 되도록 배치해서 진공접합장치[1]를 사용하여 접합하였다. 접합온도는 1,373K, 1,453K 및 1,523K로 하였으며, 유지시간은 0~19.6ks로 변화시키고, 가압력은 2.3MPa의 조건에서 접합을 행하였다. 또, 접합부의 액상폭을 일정하게 하기 위해 직경 50μm의 W spacer를 사용하였다.

2.3 접합부의 조직 및 공정폭의 측정방법

접합부의 미세조직은 10%염산알코올(염산:에틸알코올=1:9)에서 전압3V, 시간10초의 조건으로 전해부식을 행해 SEM(Scanning Electron Microscope)으로 조직을 관찰하였으며, 원소분석에는 EDX(Energy Dispersive X-ray) 및 EPMA(Energy Probe Microanalysis)를 사용하였다. 또, 공정폭의 측정은 접안렌즈가 부착된 광학현미경 및 마이크로메터를 사용하여 spacer사이의 접합층 중앙부의 약 8mm 영역에서 실시하였다. 또, 다결정재의 모재결정입경은 접합계면 전체에서 측정하여 접합층에 접하는 모재결정립의 평균입경으로 하였다.

3. 등온응고의 속도식

순Ni 모재를 Ni-X 이원공정계의 인서트 금속을 사용해서 접합한다고 가정했을 때, 등온응고가 Fig. 1에 모식적으로 나타낸 바와 같이 액상에서 모재로 X의 확산유출에 의해 진행된다고 하면, 등온응고 속도식은 확산방정식을 푸는 것에 의해 다음식으로 나타낼수 있다[5].

$$W_l=(W_l)_{max}-\frac{4C_s\sqrt{Dt}}{(V_s\sqrt{\pi})(C_l/V_l-C_s/V_s)} \quad (1)$$

여기서, W_l :접합온도에서 시간 t때의 액상폭,
$(W_l)_{max}$:액상의 초기폭,
V_s :접합온도에서 고상(Ni일차고용체)의 몰체적,
V_l :접합온도에서 액상의 몰체적,
D :고상 Ni중의 X의 확산정수,
C_s :접합온도에서 고액계면에서의 고상중의 X의 몰분율(고상선 농도),
C_l :접합온도에서의 고액계면에서의 액상중의 X의 몰분율(액상선 농도)

또, 등온응고과정에서 공정폭W_e와 액상폭W_l의 관계는 접합온도로 부터 냉각과정에서 평형응고가 생긴다고 가정하면, Fig. 1로부터 식(2)가 얻어진다.

$$W_e=W_l\{1+(AE/OA)(\rho_e/\rho_s)\}^{-1} \quad (2)$$

ρ_e:공정의 밀도, ρ_s:Ni 일차고용체의 밀도이다.

따라서, 이들 식으로 부터 등온응고과정의 실온조직에서 공정폭은 유지시간의 1/2승에 비례해서 감소하는 것으로 된다.

한편, 다원계 합금의 액상확산접합에서는 정확하게 등온응고 속도식을 도출하는 것은 곤란하나, 등온응고

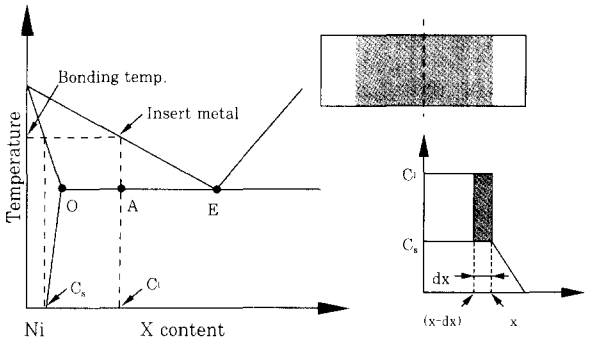

Fig. 1 Schematic illustration of Ni-X binary alloy and concentration profiles of X in the bonded interlayer

가 인서트금속중의 융점저하원소의 확산유출에 의해 율속된다[5]고 하면, 근사적으로는 식(1) 또는 식(2)와 동일한 등온응고 속도식이 성립한다고 생각된다. 따라서, 식(2)를 식(1)에 대입해서 정리하면, 다음식과 같이 나타낼 수 있다.

$$W_e=(W_e)_{max}-k\sqrt{t} \quad (3)$$

여기서, W_e:접합온도에서 시간t일때의 공정폭, $(W_e)_{max}$:모재용융과정 완료시의 공정폭(초기공정폭), k:비례정수

4. 실험결과

4.1 등온응고과정에서 접합부 조직

결정입경이 다른 모재를 사용하여 각 접합온도에서 등온응고과정의 유지시간을 변화시킨 때의 접합부의 조직관찰을 행하였다. Fig. 2 및 Fig. 3은 각각 CMSX-2 단결정재 및 세립재에 대해서 MBF-80 인서트금속을 사용하여 액상확산접합하였을 때, 접합온도 1453K에서 유지시간에 따른 접합부의 조직변화를 나타낸 것이다. 각 조직의 중앙부에는 모재와는 다른 평탄한 접합층(검은 부분)이 보이고, 접합층내에는 액상이 접합온도로부터 냉각시에 응고한 공정층이 보인다. 단결정재 및 세립재 모두 유지시간의 증가에 따라 공정이 점차로 감소하고, 유지시간이 장시간측에서는 공정층의 차가 현저한 것을 알 수 있다. 세립재에서는 유지시간 4.9ks에서 등온응고가 완료하나, 단결정재에서는 동일 유지시간에서는 액상이 잔존하고 있으며 유지시간 9.6ks에서 등온응고가 완료한 것을 알 수 있다.

4.2 접합과정에서 결정립의 성장거동

접합과정중에서 모재의 결정립 성장현상에 대해 검토하기 위하여 다결정재인 조립재 및 세립재를 대상으로 액상확산접합하여 접합층에 접하고 있는 결정입경에 미치는 유지시간의 영향을 Fig. 4에 나타내었다. 조립재에서는 모든 접합온도에서 결정립의 성장은 거의 관찰되지 않고, 접합과정을 통해서 측정한 평균결정입경은 1.9mm이다. 한편, 세립재에서는 모든 접합온도에서 유지시간의 증가에 따라 결정립의 성장이 뚜렷하고,

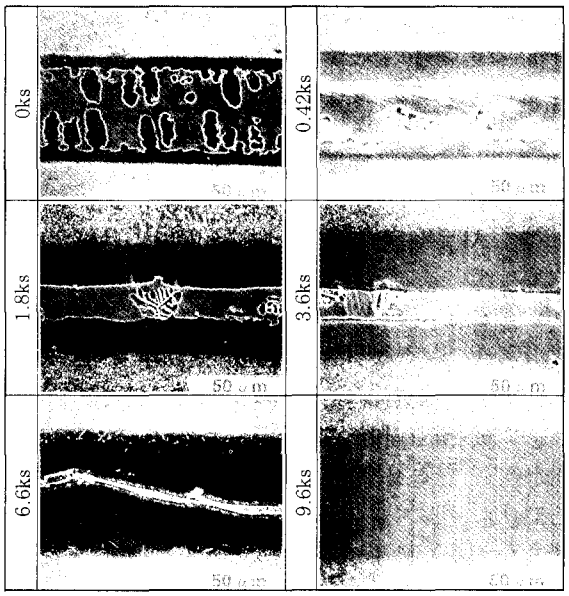

Fig. 2 Change in microstructures of bonded interlayer with holding time for CMSX-2 single crystal joints bonded at 1,453K

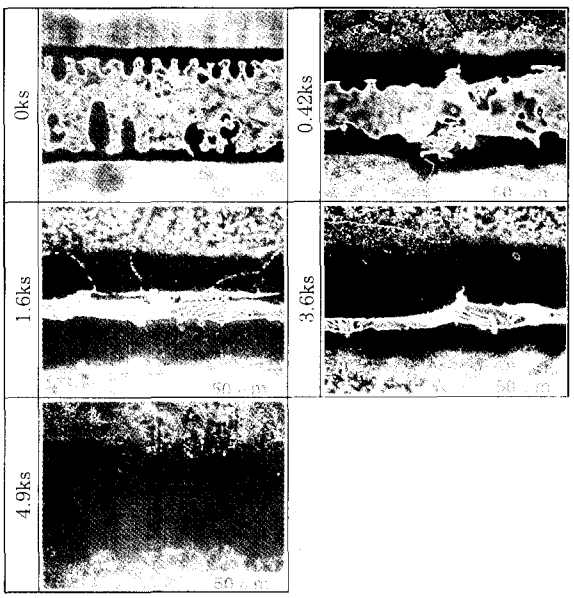

Fig. 3 Change in microstructures of bonded interlayer with holding time for fine grained CMSX-2 joints bonded at 1,453K

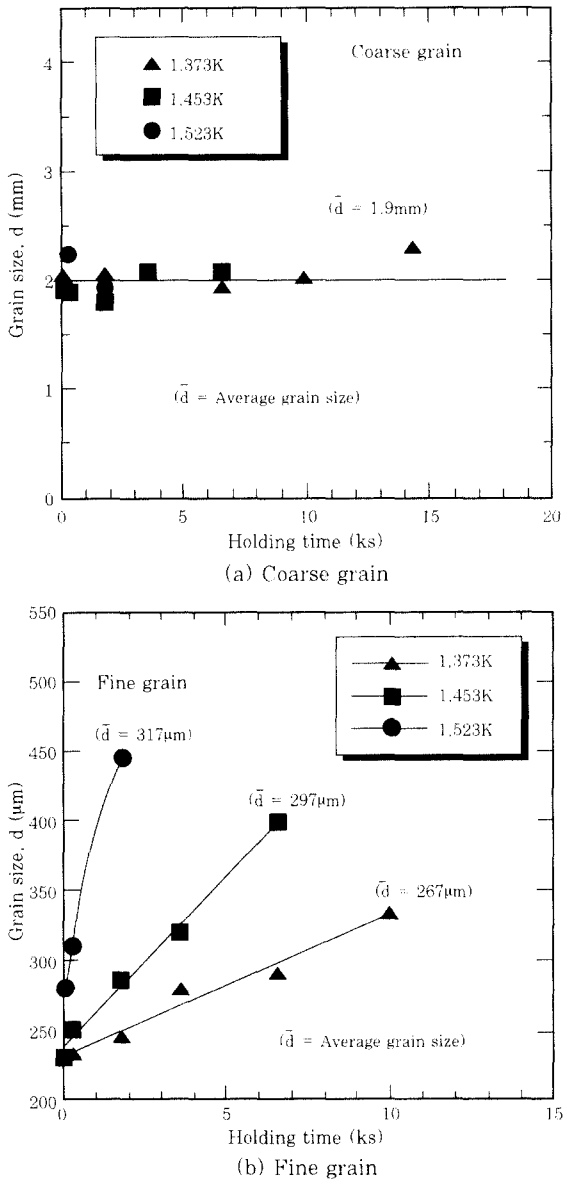

Fig. 4 Relation between grain size and holding time

접합온도가 높을수록 결정립 성장정도가 크다. 또한, 접합초기단계인 모재용융과정에서의 결정립 성장은 미세하고, 대부분의 결정립 성장은 등온응고과정에서 생기는 것을 알 수 있다. 세립재의 접합과정을 통한 평균결정입경은 1,373K에서 276μm, 1,453K에서 297μm, 1,523K에서는 317μm이었다.

다결정재의 등온응고과정에서 결정립의 성장식은 다음과 같이 나타낼 수 있다[6].

$$D^a - D^a_0 = kt \quad (4)$$

$$k = k_0 \cdot exp(-Q/RT) \quad (5)$$

여기서, D:시간 t후의 결정입경, D_0:초기 결정입경, t:유지시간, a, k:재료와 온도에 의존하는 정수

식(5)를 식(4)에 대입해서 변형하면 다음식이 얻어진다.

$$ln(D^a - D^a_0) = lnk_0 + lnt - Q/RT \quad (6)$$

따라서, $(D^a-D^a_0)$와 lnt의 사이에는 직선관계가 얻어지게 된다. 일반적으로, Ni에서는 a=4[7]이기 때문에 CMSX-2 세립재에 대해서도 a=4로 가정했다. 결정립 성장현상을 식(6)으로 정리한 결과 Fig. 5에 나타낸 바와 같이 모든 접합온도에서 $(D^a-D^a_0)$와 시간t와의 사이에는 직선관계로 나타낼 수 있고, CMSX-2 세립재의 액상확산접합과정중의 결정립 성장현상은 실험적으로 식(4)의 결정립 성장식으로 나타낼 수 있었다.

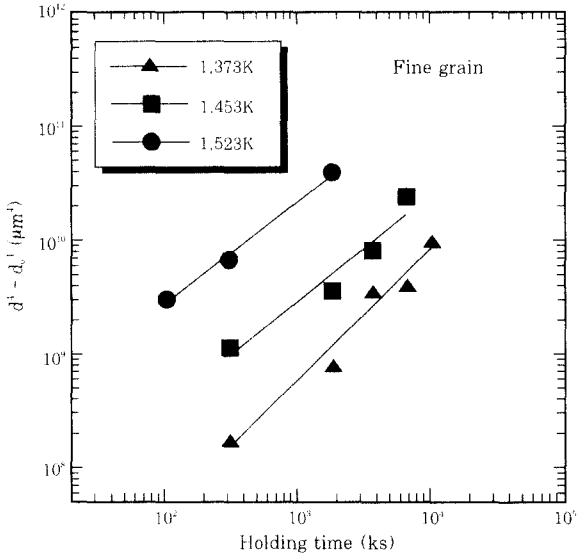

Fig. 5 Relation between $d^4-d_0^4$ and holding time

4.3 등온응고거동에 미치는 결정입계의 영향

Fig. 6~Fig. 8은 각각 CMSX-2 단결정재, 조립재 및 세립재에 대해, 접합온도 1,373K, 1,453K 및 1,523K에서 유지시간에 따른 공정폭의 변화를 나타낸다. 여기서, 유지시간 0s는 각 접합온도에서의 모재의 용융완료시간 즉, 액상의 소멸과정의 개시시간을 나타내나, 그 시간은 단결정재→조립재→세립재의 순으로 약간 감소한다. 각 모재는 모든 접합온도에서, 공정폭은 유지시간의 평방근에 거의 비례해서 직선적으로 감소한다. 또, 접합온도가 증가함에 따라 각 직선의 기울기로 나타내어지는 등온응고속도는 크게 된다. 단결정재와 조립재의 등온응고속도는 그다지 차가 없으나, 세립재의 등온응고속도는 양자에 비해 꽤 빠르다. 각 접합온도에서의 등온응고 완료시간을 정리하여 Table 3에 나타내었다. 접합온도 1,373K에서 등온응고 완료시간은 단결정재에서는 약 16.1ks로 꽤 장시간을 요하나, 세립재에서는 약 10.4ks에서 등온응고가 완료

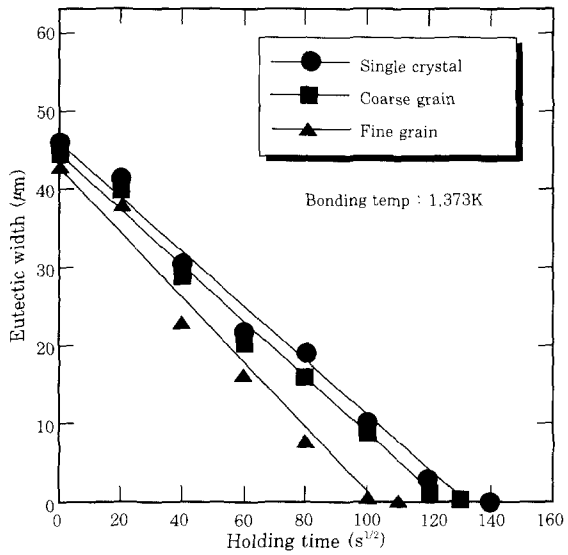

Fig. 6 Relation between square of the holding time and eutectic width for CMSX-2 joints bonded at 1,373K

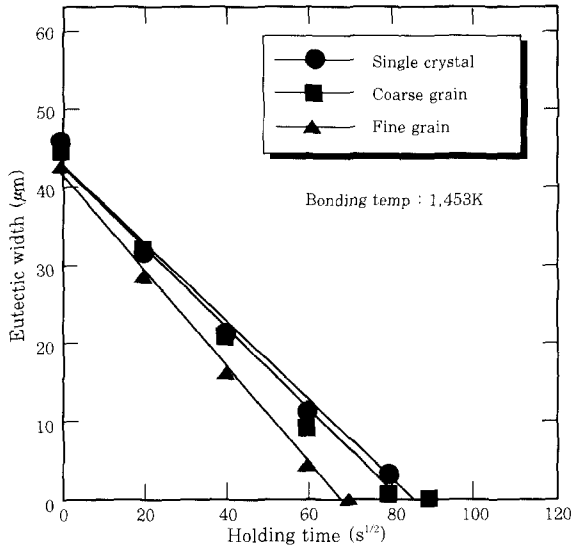

Fig. 7 Relation between square of the holding time and eutectic width for CMSX-2 joints bonded at 1,453K

Table 3 Relation between the completion time for isothermal solidification and bonding temperature

Base metal	Bonding temp. (K)	Completion time (ks)
Single crystal	1,373	16.1
	1,453	6.8
	1,523	1.6
Coarse grain	1,373	14.4
	1,453	6.2
	1,523	1.5
Fine grain	1,373	10.4
	1,453	4.5
	1,523	1.1

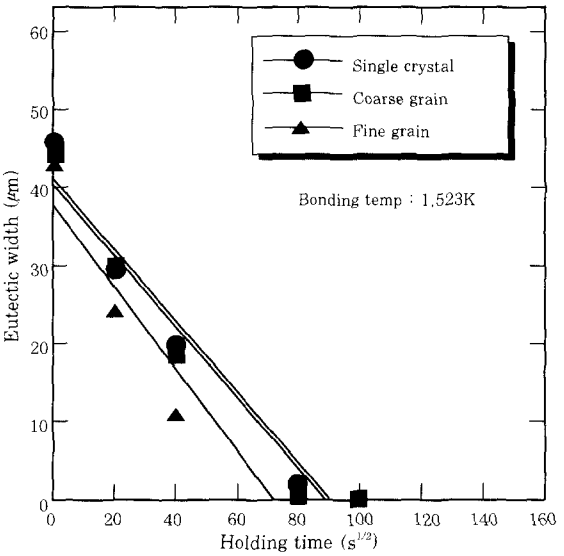

Fig. 8 Relation between square of the holding time and eutectic width for CMSX-2 joints bonded at 1,523K

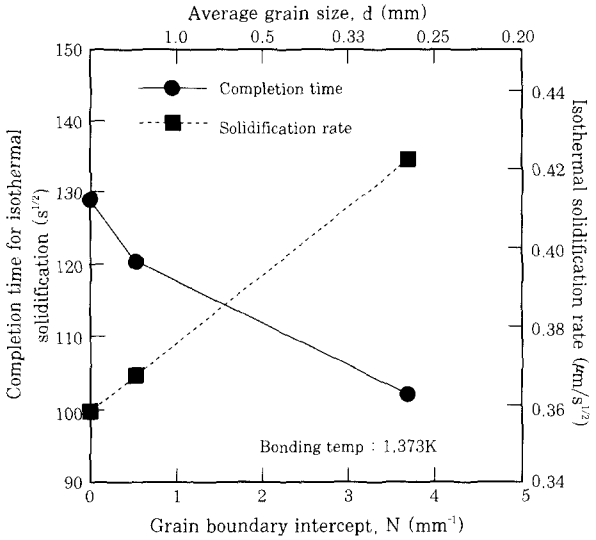

Fig. 9 Relation among completion time for isothermal solidification, rate of isothermal solidification and base metal grain sizes for joints bonded at 1,373K

한다. 이들 결과를 정리하면, CMSX-2 단결정재, 조립재 및 세립재에서, 접합부의 등온응고과정에서의 액상의 소멸현상은 식(3)에 나타낸 등온응고 속도식을 따르고, 액상폭은 유지시간의 평방근에 비례해서 감소한다는 것을 알 수 있다.

모재결정입계의 갯수와 등온응고 완료시간 및 등온응고속도의 관계를 Fig. 9~Fig. 11에 나타내었다. 전술한 바와 같이, 등온응고과정에서 세립재의 결정립이 성장하기 때문에 모재결정입계의 갯수는 각 접합온도에서 접합층에 접하는 결정립의 평균결정입경의 역

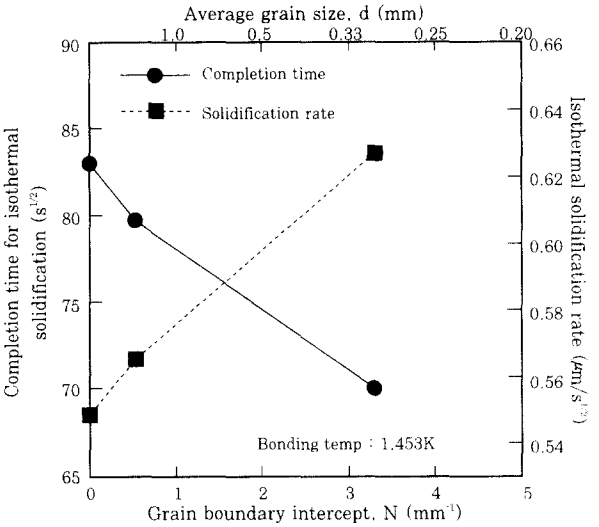

Fig. 10 Relation among completion time for isothermal solidification, rate of isothermal solidification and base metal grain sizes for joints bonded at 1,453K

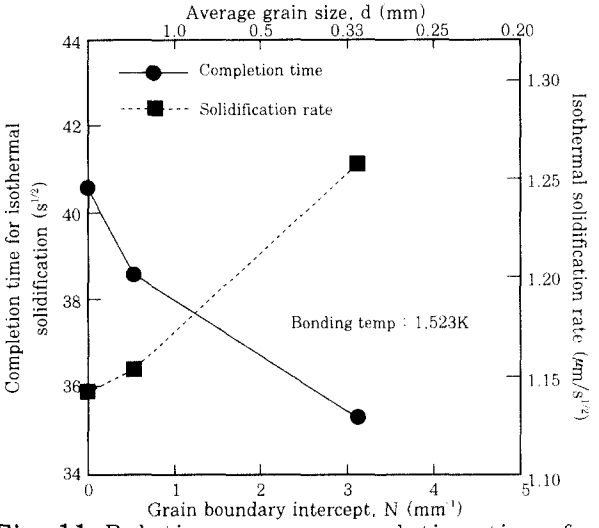

Fig. 11 Relation among completion time for isothermal solidification, rate of isothermal solidification and base metal grain sizes for joints bonded at 1,523K

수로 정의했다. 등온응고속도는 Fig. 6~Fig. 8중의 직선의 기울기를 나타내고 있다. 또, 그림중의 실선은 등온응고 완료시간, 점선은 등온응고속도를 나타낸다. 모든 접합온도에서 모재결정입계의 갯수의 증가에 따라 등온응고 완료시간은 감소하고, 역으로 등온응고속도는 거의 직선적으로 증가하는 것을 알 수 있다.

5. 고 찰

5.1 등온응고기구에 관한 고찰

등온응고과정에서 CMSX-2 단결정재 및 다결정재 모두 공정폭은 유지시간의 평방근에 거의 비례해서 감소하고, 모재결정입계의 갯수의 증가에 따라 등온응고속도가 증가하는 것을 알았다. 여기서, Fig. 6~Fig. 8에 나타낸 공정폭과 유지시간의 평방근과의 관계를 나타낸 그래프의 기울기를 m이라 하면, 접합온도에서 등온응고속도 m은 다음 식으로 나타낼 수 있다고 보고되고 있다[2].

$$m = -\{1 + (AE/OA)(\rho_l/\rho_s)\}\{4C_s/(V_s\sqrt{\pi})\} \times (C_l/V_l - C_s/V_s)^{-1}\sqrt{D_{app}} \quad (7)$$

D_{app} : 고상중의 X의 확산정수

여기서, C_s 및 C_l은 이원계 상태도에서는 구할 수 있으나, 다원계합금에서는 이들의 값을 구하는 것은 대단히 곤란하다. 따라서, 식(7)의 우변의 재료정수에 관한 항을 A로 두면, 등온응고속도는 다음 식으로 나타낼 수 있다.

$$m = A\sqrt{D_{app}} \quad (8)$$

또한, D_{app}가 아레니우스의 식으로 나타낼 수 있다고 가정하면, 식(9)가 얻어진다.

$$\ln m = A' - Q/2RT \quad (9)$$

Q : 활성화에너지, A', R : 정수

단순한 이원계에서는 액상폭은 식(2)에서의 공정폭으로 부터 환산할 수 있으나, 다원계 합금의 경우는 상태도에 의한 환산은 곤란하기 때문에 식(2)우변의 { }의 값을 실험적으로 결정하였다. 즉, 등온응고과정에서는 액상의 농도가 거의 일정하기 때문에 액상으로 부터 정출하는 공정의 비율도 일정하다고 생각되기 때문에 등온응고과정에 있는 접합시료의 모재용융 경계선을 명확히 현출시킨 단면조직으로 부터 접합온도에서의 액상폭과 공정폭의 비율을 측정했다. 이 값을 가지고 등온응고과정에서의 공정량을 액상량으로 환산하였다.

Fig. 12는 결정입경이 다른 각 모재에 대해, Fig. 6~Fig. 8로부터 구한 ln m과 접합온도의 역수 1/T의 관계를 나타낸 것이다. 모든 모재에서 ln m과 1/T의 사이에는 거의 직선관계가 성립한다. 얻어진 직선의 기울기로 부터 등온응고과정에서 확산의 활성화에너지(Q)를 구한 결과를 Ni기 초내열합금 MM007, Mar-M247, Inconel600 및 Inconel713C에 대한 결과[8]와 비교해서 Table 4에 나타낸다. CMSX-2 단결정재, 조립재 및 세립재의 활성화 에너지는 각각 266kJ/mol, 251kJ/mol, 232kJ/mol이 얻어졌다. 즉, 모재결정입계의 갯수의 증가에 따라 등온응고과정에서 확산의 활성화 에너지는 약간 저하하나, 그 변화

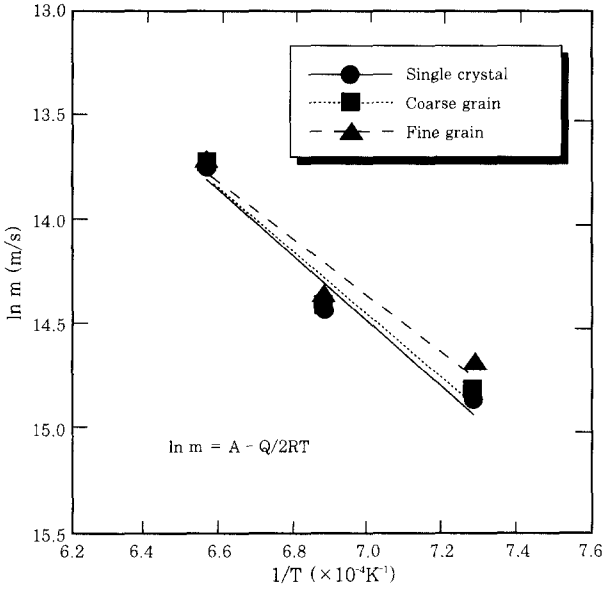

Fig. 12 Arrhenius plots of isothermal solidification rate for CMSX-2 having different grain sizes

Table 4 Activation energies for the isothermal solidification process during TLP-bonding of various Ni-base superalloys

Base metal		Bonding temp.	Activation energy (kJ/mol)
CMSX-2	Single crystal	1,373~1,523	266
	Coarse grain	1,373~1,523	251
	Fine grain	1,373~1,523	232
MM007		1,373~1,453	219
Mar-M247		1,373~1,453	199
Inconel600		1,373~1,473	209
Inconel713C		1,373~1,453	211

는 그다지 크지 않다. 또한, 문헌상의 Ni기 다결정 초내열합금의 경우에는 등온응고과정에서의 활성화 에너지가 199~219kJ/mol이며, CMSX-2 단결정재 및 다결정재의 값들과 비교하면 약간 낮은 값이었다.

한편, 등온응고는 인서트금속중의 융점저하원소의 확산유출에 의해 율속되는 것이 보고되고 있다[5]. CMSX-2 단결정재 및 다결정재의 경우에도 등온응고과정에서의 공정폭이 유지시간의 평방근에 거의 비례해서 직선적으로 감소하는 것으로 부터 등온응고가 인서트금속중의 어떤 원소의 확산유출에 의해 진행한다고 생각된다. 또, CMSX-2에서의 확산의 활성화 에너지가 문헌상의 다결정 초내열합금[8]과 그다지 큰 차이가 없기 때문에, 본 연구에 있어서도 인서트금속중의 융점저하원소인 B의 확산유출에 의해 등온응고가 율속된다고 사료된다.

5.2 모재결정입계의 영향에 관한 고찰

CMSX-2의 등온응고과정이 고상중의 융점저하원소인 B의 확산율속에 따른다고 가정하면, CMSX-2중의 B의 확산정수를 식(7)에 의해 역산할 수 있다. 식(7)에서 $\{1+(AE/OA)(\rho_e/\rho_s)\}$의 값은 식(2)로 부터 공정폭과 액상폭의 비율이기 때문에 각 접합온도에서 공정폭과 액상폭의 비율을 측정하여 결정했다. 또, C_s 및 C_l과 온도와의 관계는 CMSX-2중의 B의 용해도가 Ni-B 이원계와 동일하다고 가정하고, Ni-B 이원계 상태도로 부터 식(10) 및 식(11)을 이용해서 구하였다.

$$C_s = -4.02\times10^{-4}T + 0.694 \quad (10)$$

$$C_l = -4.93\times10^{-2}T + 85.1 \quad (11)$$

또, V_s 및 V_l은 각각 CMSX-2의 몰체적(8.56cm^3/mol) 및 MBF-80 인서트금속의 몰체적(8.16cm^3/mol)을 채용하였다. 이로 부터, CMSX-2중의 B의 확산정수 D_{app}를 식(7)에서 역산하여 구할 수 있다.

한편, North등은 확산에 미치는 결정입계의 영향에 대해서 검토를 행하여, 확산정수는 식(12)로 나타낼 수 있다고 보고하고 있다[9].

$$D_{app}=D_b\{1+(\delta/d)(D_{gb}/D_b)\} \quad (12)$$

D_b: 체확산정수, D_{gb}: 입계확산정수,
δ: 입계의 평균폭, d: 모재의 평균입경

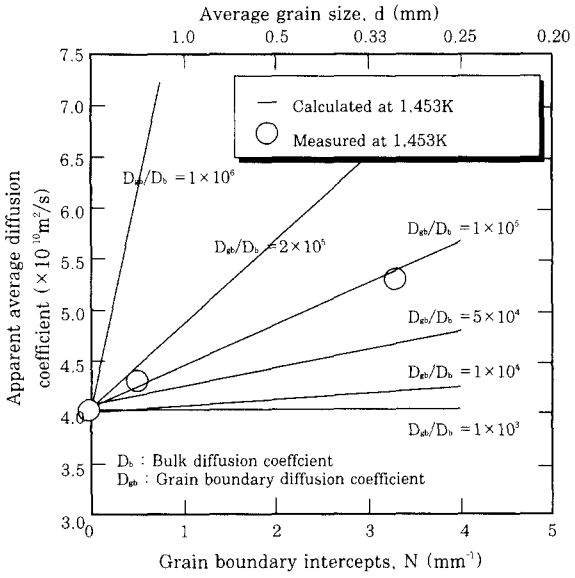

Fig. 13 Comparison of calculated and measured apparent average diffusion coefficient of boron in joints bonded at 1,453K as a function of base metal grain sizes

본 실험결과로 부터 얻어진 측정치와 식(12)에 의한 계산치를 비교하였다. Fig. 13은 접합온도 1,453K에서 모재결정입계의 갯수와 CMSX-2중의 B의 평균확산정수와의 관계를 식(12)에 의한 계산치와 실험결과로 부터 역산한 값을 대비해서 나타낸 것이다. 계산에 있어서, 입계의 평균폭은 1nm[10]로 하고, D_{gb}/D_b를 $1\times10^3\sim1\times10^6$으로 변화시켜 B의 확산정수를 계산하였다. 그 결과, 모재결정입계의 갯수가 증가함에 따라 B의 평균확산정수가 단결정재→조립재→세립재의 순으로 커지는 것을 알 수 있다. 또, 계산치에 대해 보면, D_{gb}/D_b가 크게 되면 모재결정입계의 갯수에 대한 확산정수의 증가의 비율이 커진다. 본 실험에서 얻어진 평균확산정수와 비교하면, $D_{gb}/D_b=1\times10^5$일 때 확산정수의 계산치와 실측치가 가장 잘 대응하고 있는 것을 알 수 있다. North등[9]은 접합온도가 모재 융점의 50~75%에서는 D_{gb}/D_b의 비가 1×10^5이상으로 되고, 융점의 75%이상에서는 D_{gb}/D_b의 비가 1×10^3 정도로 된다고 보고했다. 또, Saida등[2]에 의하면 액상확산접합한 순Ni중의 P의 평균확산정수를 실험적으로 조사한 결과, 접합온도 1423K에서 D_{gb}/D_b의 비는 $4.8\times10^4\sim2.5\times10^5$이었다. 한편, Ag의 자기확산이나 Cu중의 Zn의 확산, W중의 Th의 확산등에 대한 입내와 입계확산의 속도차에 대해서 보면, $1\times10^3\sim1\times10^6$으로 변화하고 있다[11]. 이들 사실만으로 판단하기는 어려우나, 본 실험에서 얻어진 D_{gb}/D_b의 비는 이들 결과와 비교적 잘 일치하고 있다고 판단된다.

D_{gb}/D_b의 비가 1×10^5의 일정치일 때, 각 접합온도에서 CMSX-2중의 B의 평균확산정수의 계산치를 본 실험에서 얻어진 역산치와 함께 Fig. 14에 나타낸다. 모든 접합온도에서 계산치는 실험치와 잘 대응하고 있다. 모재결정입계의 갯수가 증가함에 따라 B의 평균확산정수가 증가하고, 그 경향은 접합온도가 높을수록 커진다. 또, 접합온도 1,523K의 세립재에서 측정치가 계산치에 비해 약간 작게 되는 것은, 온도가 높을수록 입계확산과 체확산의 차가 작아지는 사실을 반영한 것이라고 생각된다. 이상의 사실로 부터, CMSX-2중의 B의 평균확산정수에 대한 모재결정입계의 영향은 식(12)를 따르고 있다고 말할 수 있다. 일반적으로 입계확산은 체확산보다 대단히 빠르기 때문에 고속확산통로인 결정입계의 존재에 따라 단결정재→조립재→세립재의 순으로 B의 평균확산정수가 커지게 되는 것으로 부터 등온응고속도가 증가한 것이라고 추측된다.

한편, 전술한 바와 같이, 단결정재→조립재→세립재의 순으로 모재결정입계의 증가에 따라 등온응고에서 확산의 활성화 에너지가 약간 저하하는 경향이 있는

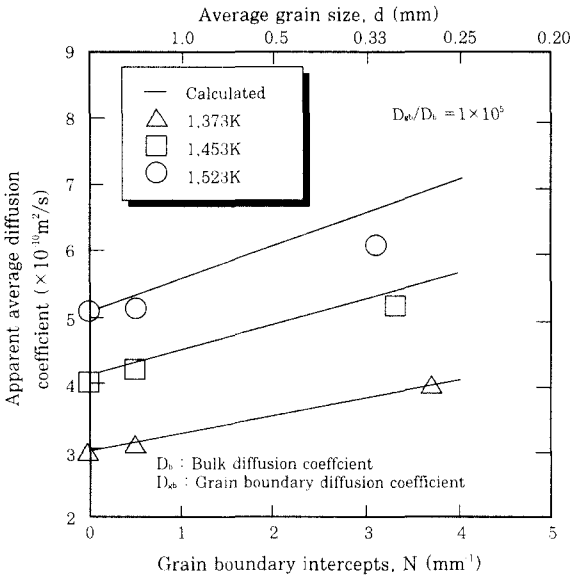

Fig. 14 Comparison of calculated and measured apparent average diffusion coefficient of boron in joints bonded at various temperatures as a function of base metal grain sizes

것에 대해서는, 다음과 같이 생각할 수 있다. 일반적으로 격자내의 체확산의 활성화 에너지는 입계확산의 활성화 에너지보다 약 1.5~2.5배 크다고 알려져 있다[12~13]. 즉, 다결정재중의 확산의 평균 활성화에너지는 식(12)에 나타내는 경향과 유사한 관수로 나타낼 수 있다고 할 수 있다. 따라서, 모재결정입계의 갯수의 증가에 따라 활성화 에너지가 낮은 입계확산의 기여가 크게 되고, 등온응고과정에서 CMSX-2 다결정재중의 B의 확산의 활성화 에너지도 작아진다고 생각된다.

6. 결 론

Ni기 단결정 초내열합금 CMSX-2 및 결정입경이 다른 동성분의 다결정을 액상확산접합하여 모재결정입경 변화에 따른 등온응고거동의 차이를 조사함과 동시에 등온응고기구에 미치는 모재결정입계의 영향에 대해서 검토한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

(1) 공정폭은 결정입경에 상관없이 유지시간의 평방근에 거의 비례해서 감소하였다. 또한, 접합온도가 높고 모재결정입경이 작을수록 등온응고 완료시간은 단축되고 등온응고속도는 역으로 증가하였다.

(2) 등온응고과정에서의 활성화 에너지는 단결정재→조립재→세립재의 순으로 약간 감소하였고, 각각 266kJ/mol, 251kJ/mol, 232kJ/mol이었다.

(3) CMSX-2 고상중의 B의 평균확산정수에 미치는 모재결정입계의 영향에 대해서 실험결과로 부터 얻은 역산치와 계산치를 비교한 결과, 모든 접합온도에

서 D_{gb}/D_b의 비가 1×10^5일 때 실험치는 계산치와 잘 대응하고 있었다.

(4) 모재결정입경에 의한 등온응고속도의 차는 단결정재→조립재→세립재의 순으로 고속확산경로인 결정입계의 갯수가 증가하여 융점저하원소인 B의 평균 확산정수가 크게 되는 것에 기인해서 등온응고속도가 빨라진 것으로 사료된다.

참 고 문 헌

1. K.Nishimoto, K.Kazuyoshi, D. Kim and Y.Nakao : Transient Liquid Phase Bonding of Ni-Base Single Crystal Superalloy, CMSX-2, ISIJ International, 35-10(1995), 1298
2. 才田, 周, T.H.North : Niの液相擴散接合における等溫凝固擧動, 日本金屬學會誌, 58-7(1994), 304
3. W.F.Gale and E.R.Wallach : Microstructural Development in Transient Liquid Phase Bonding, Metall, Trans., 22A(1991), 2451
4. J.E.Ramirez and S.Liu : Diffusion Brazing in the Nickel-Boron System, Welding Research Supplement, Vol.10(1992), 365s
5. 中尾, 西本, 篠崎, 姜 : 液相インサート金屬擴散接合における等溫凝固過程の解析, 日本溶接學會論文集, 7-2(1989), 213
6. H.Arai : Role of Induced Stress in Ostward Ripening in Solid Matrices, Trans. JIM, Vol.27(1986), 151
7. 大重 : 溶接熱影響部の結晶粒粗大化に關する基礎的研究, 大阪大學學位論文(1976)
8. 西田 : 鐵-銅のろう付現象(第1報), 日本溶接學會誌, 39-4 (1970), 259
9. Y.Zhou and T.H.North : Numerical Model for the Effect of Grain Boundaries on the Total Amount Diffused, Acta Metall. Mater., 42-3(1994), 1025
10. K.Ikeuchi, Y.Zhou, H.Kokawa and T.H.North : Liquid-Solid Interface Migration at Grain Boundary Regions during Transient Liquid Phase Brazing, Metall. Trans., 23A(1992), 2905
11. 幸田成康 : 金屬物理學序說, コロナ社, (1979)
12. E.S.Wajda : Grain Boundary Self-Diffusion in Zinc, Acta Metall., Vol.2, (1954), p184
13. Y.M.Mishin and I.M.Razumovskii : Analysis of an Asymmetrical Model for Boundary Diffusion, Acta Metall. Mater., 40-3(1992), 597