

研究論文

大韓熔接學會誌
第9卷第3號 1991年 9月
Journal of the Korean
Welding Society
Vol.9, No.3, Sep., 1991

*Dedicated to Prof. em. Dr.-Ing. J. Ruge
on the occasion of his 70th birthday*

René80 超合金의 보론 塗布法을 이용한 液化誘導擴散接合法의 研究

鄭在弼* · 姜春植** · 李普榮*

Melting Induced Diffusion Bonding of René 80 Superalloys Using Boron Doping Method

J. P. Jung*, C. S. Kang**, B.Y. Lee*

Key Words : René 80(Ni기 내열초합금), Transient Liquid Phase Bonding(천이액상확산 접합), Boron(붕소), Melting Induced Diffusion Diffusion Bonding(액화유도 확산접합), Bonding Mechanism(접합기구), Bonding Time(접합시간)

Abstract

As it takes very long time for the Transient Liquid Phase(TLP) bonding, we tried to reduce the bonding time by changing insert material for the high diffusivity element. On this study boron powder was doped as a insert material on the bonding surface of Rene 80 superalloy, and diffusion treated at 1150°C under vacuum. On this method differently from the TLP bonding the insert material was not melted during bonding but only the base metal reacted with the boron was inducedly melted. Therefore, as this bonding mechanism is different from the existing ones, it is suggested as a Melting Induced Diffusion Bonding. When this process was used for the diffusion bonding, the bonding time including homogenization decreased greatly compared to the conventional TLP bonding.

I. 서 론

용융용접성이 나쁜 Ni기 내열 초합금의 접합을 위해 개발된 천이액상확산접합법 혹은 액상확산접합법

(이하 TLP법)¹⁾은 접합시 하중이 거의 필요하지 않으며 고온 접합강도가 우수하다는 것등의 장점을 지니고 있다. 반면, 접합시간(성분균일화시간 포함)이 때로는 약 90시간 이상²⁾으로 지나치게 길어서 모재가 劣化되

* 정회원, 한국기계연구소부설 해사기술연구소 용접야금실

** 정회원, 서울대학교 공과대학 금속공학과

기 쉽고 생산성이 낮다는 큰 단점도 가지고 있다.

최근, 접합시간의 단축을 위해 모재 표면에 보론을 함침화하는 방법^{3,4)}이나, 모재성분의 분말을 사용하는 방법²⁾ 등이 행해지고 있으나, 아직까지 접합에 약 25시간 이상이 소요되고 있는 실정이다. TLP접합시 이렇게 장시간이 소요되는 이유는, 삽입재와 모재의 성분이 동일하지 아니하여 접합후 성분균일화 과정에서 모재 및 삽입재에 존재하는 확산 속도가 낮은 원소(예, Ni, Ti, Al, Mo, Cr 등)들의 확산에 지나치게 장시간이 소요되기 때문이다. 따라서 접합시간을 보다 단축시키기 위한 한 방법으로서, 성분균일화에 소요되는 시간을 감소시킬 필요가 있으며, 이를 위해서는 삽입재와 모재 사이에 함량의 차이가 존재하는 원소의 확산속도가 매우 클 필요가 있다.

보론을 삽입재로 선정할 경우, 보론의 용점(2092°C)이 높아 접합온도에서 보론 자신은 용융되지 않지만 모재와 반응하여 모재의 용점을 저하시켜서, 모재의 일부를 액화시킬 수 있을 것으로 이론적으로 판단되었다. 이러한 판단은 실험적으로 타당한 것으로 확인되어⁶⁾ 보론은 접합을 위한 삽입재로써 선정될 수 있었다. 또, 보론은 Ni 중에서 다른 원소에 비해 확산속도가 매우 큰 편이고^{2,5)}, 보론성분의 균일화에 소요되는 시간도 보론이 3% 함유된 두께 250 μ m의 삽입재를 사용한 경우 1200°C에서 약 1시간으로 보고³⁾ 되기도 하였으므로, 본 접합법의 성분균일화에 소요되는 시간을 크게 단축시킬 수 있을 것으로 기대되었다. 접합시 보론의 역할에 관한 이러한 기초지식들을 근거로 하여, 본 접합법을 제안하게 되었다.

제안된 본 접합법은, 일반적으로 접합온도에서 접합 초기에 삽입재가 완전히 용융되어 접합이 일어나는 brazing이나 TLP법과는 달리, 접합초기에 삽입재인 순수 보론은 용융되지 않고, 삽입재와의 반응에 의해 모재의 液化가 誘導되어 접합이 이루어지므로, 본 연구에서는 이 접합법을 液化誘導擴散 接合法으로 가칭하였다.

본 논문에서는 본 접합법의 접합이론과, René 80 초합금을 모재로 사용하여 접합을 행한 경우, 접합과정 및 접합율에 대하여 기술하였다.

2. 접합이론

TLP법의 접합이론이 삽입재의 관점에서 설명된바 있듯이¹⁾, 본 접합법에 관해서도 삽입재의 관점에서는

필자들이 이미 설명한바 있다⁷⁾. 그러나 접합과정을 보다 정확히 파악하기 위해서는 삽입재의 관점에서 뿐 아니라 모재의 관점에서도 설명되어야 할 것이므로, 본 논문에서는 삽입재 및 모재의 관점을 모두 고려하여 접합이론에 대해 서술하고자 한다. Ni을 모재로, 보론(B)을 삽입재로 사용한 경우, 본 접합법의 접합이론은 Fig. 1 및 Fig. 2를 사용하여 다음과 같이 설명될 수 있다.

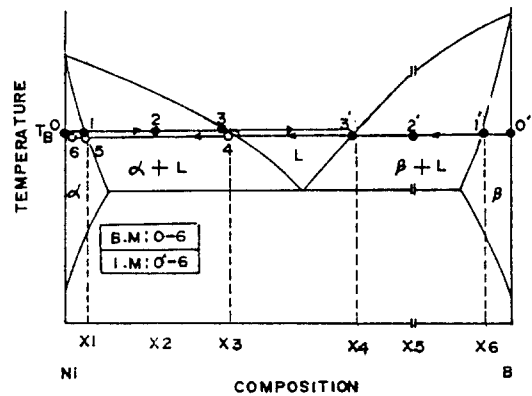


Fig. 1 Schematic diagrams to illustrate presented MID bonding procedure (B.M.: Base Metal, I.M.: Insert Material)

우선 모재의 액화과정을 살펴보면 다음과 같다.

접합전 모재의 보론 함량을 0이라고 하면, 접합온도 T_B 에서 등온 유지함에 따라 삽입 재인 보론이 모재중으로 확산해가서 모재중의 보론농도는 0에서 X_1 조성까지 증가되며, 이 조성에서 모재는 액화하기 시작한다(Fig. 1 참조, $T_B=1200^\circ\text{C}$ 일때 $X_1 \sim 0.037\text{B wt. \%}$)⁸⁾.

T_B 에서 유지시간이 증가됨에 따라 모재의 보론 농도는 X_1 에서 X_3 까지 증가되고($T_B=1200^\circ\text{C}$ 일때 $X_3 \sim 2.9\text{B wt. \%}$), X_3 조성을 갖는 모재는 완전히 액화되어 삽입재와 모재 사이에 액상층이 형성되기 시작하며, 시간이 경과함에 따라 액상층의 두께가 증가한다(Fig. 1, Fig. 2. b 참조). 한편, 액상이 생성되기 전의 접합초기에 보론보다 확산속도가 훨씬 낮은 고상의 Ni이 삽입재 쪽으로 확산되어 삽입재가 액화될 가능성은 거의 없을 것으로 사료된다. 그대신, 모재의 액화에 의한 X_3 조성의 액상금속이 삽입재와 접하게 되고, 삽입재는 액상금속중으로 용해되어 들어갈 것이다. 이에 따라, 삽입재와 접한 액상금속중의 보론함량은 증

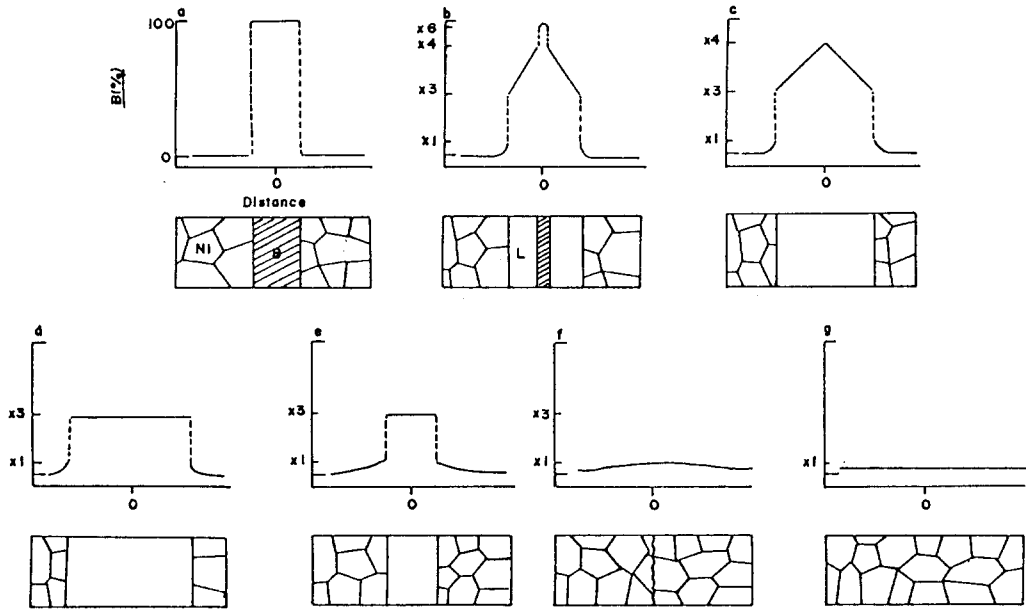


Fig. 2 Profiles of B concentration and bonding joint with time and distance

대되고, 액상금속의 농도는 X_4 ($T_B=1200^\circ\text{C}$ 일때 $X_4 \sim 16.4\text{B wt.}\%$)까지 도달될 것이다.

T_B 온도에서 어느시간 이상 유지하면(본 실험에 의하면 약 5분 유지함. 단, 모재 : René80, B두께 : $30\mu\text{m}$, 유지온도 : 1150°C , 가열·냉각속도 : $40^\circ\text{C}/\text{min}$) 삼입재인 보론은 액상중으로 모두 용해 확산되어 소멸되고 순간적으로 삼입재와 접한 X_4 조성의 액상과, 모재와 접한 X_3 조성의 액상이 공존하겠지만(Fig. 2. c), 곧 이들의 조성은 균일화될 것이다.

균일화된 액상중의 보론 농도는 점차 감소되어, 마침내 X_3 까지 도달되며, 이 조성에서 액상의 폭이 최대가 되고(Fig. 2. d), 이때부터 등온응고가 시작된다. 모재내로 보론이 더욱 확산해감에 따라 등온응고가 진행되어 액상의 폭이 감소되며(Fig. 2. e), X_4 조성에서 액상은 완전히 사라지고 등온응고가 완료된다(Fig. 2. f). 접합 시작부터 등온응고 완료시까지 소요되는 시간은 약 1시간 정도이다(단, 모재 : René80, B두께 : $30\mu\text{m}$, 유지온도 : 1150°C , 가열·냉각속도 : $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

등온응고된 접합부를 T_B 온도에서 더욱 유지시키면, 접합부의 보론은 모재쪽으로 확산하여 모재와 접합부의 조성이 균일하게 된다(Fig. 2.g). 접합 시작부터 성분균일화까지 소요되는 시간은 현재까지 수행된

실험 범위에서는 약 2시간 정도이다(단, 모재 : René80, B두께 : $30\mu\text{m}$, 유지온도 : 1200°C , 가열·냉각속도 : $5^\circ\text{C}/\text{min}$).

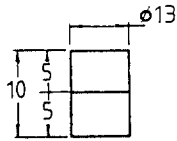
3. 실험방법

실험에 사용된 모재는 Ni기 내열초합금인 René80으로, 화학조성은 Table 1과 같다.

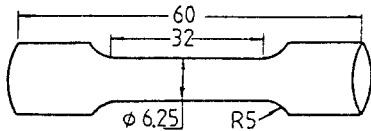
Table 1 Chemical composition of René 80 (wt. %)

Ni	C	Al	Co	Cr	Mo	Ti	W	B	others
60	0.17	3	9.5	14	4	5	4	0.015	0.315

실험을 위하여 접합시험편 및 인장강도시험편을 제작하였는데, 시험편의 형상은 Fig. 3과 같으며, 접합될 표면은 사포 #1200 혹은 $0.3\mu\text{m}$ Al_2O_3 현탁액을 사용하여 연마하고, 아세톤으로 세척한 후 건조시켰다. 건조된 시험편의 접합예정부에 보론분말과 알코올이 혼합된 액을 고르게 도포하고, 알코올이 기화된 뒤 시험편을 맞붙이고 접합로에 장입하였다. 접합예정부에 도포된 보론분말의 두께는 알코올이 기화된 뒤 마이크로미터를 이용하여 측정하였으며, 도포된 보론분말 두께의 오차는 $\pm 5\mu\text{m}$ 이다.



(a) for the bonding test



(b) for the tensile test (unit : mm).

Fig. 3 Dimensions of the specimen

접합시험편과 인장시험편의 접합을 위하여 10^{-5} torr 진공 분위기하의 저항로를 사용하였으며, 접합온도는 $1150^{\circ}\text{C} \sim 1200^{\circ}\text{C}$ 로 하였다.

접합된 시험편의 접합된 정도를 알아보기 위하여 접합율을 측정하였다. 접합율은 시험편의 접합된 계면길이/접합하고자 하는 계면길이로 정의하였으며, 접합된 시험편 횡단면의 접합선을 광학현미경으로 촬영하여 측정하였다.

접합된 시험편의 etching액으로는 칼링용액(50ml HCl, 50ml CH_3OH , 2.5g CuCl_2)과 마블용액(50ml HCl, 50ml H_2O , 10g CuSO_4)이 사용되었다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1. 접합과정

Photo. 1은 접합의 초기단계(대략 Fig. 2의 a~c 단계)로써, 1150°C 의 접합온도에서 접합시험편을 1~5분간 유지한 경우, 접합부 횡단면의 광학사진을 나타낸 것이다.

접합온도에서 1분간 유지한 경우(Photo. 1.a 참조)에는 접합이 이루어지지 않고 접합계면에 보론분말이 잔류하고 있는 것이 육안으로 관찰되었다. 접합온도에서 3분간 유지한 경우에도, 고상의 보론이 계면에 잔류하여 접합은 이루어지지 않았으나, 보론 함금층이 접합계면에 약 $50 \sim 60 \mu\text{m}$ 형성된 것을 볼수 있다

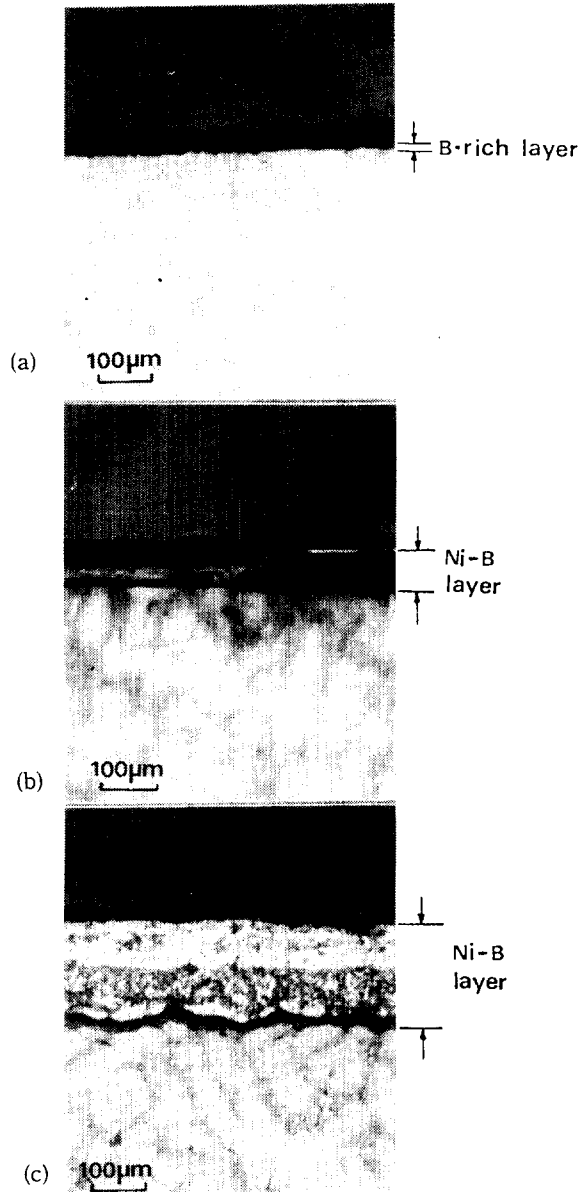


Photo. 1 Photograph of René80(lower part)/B interface when holding time at 1150°C was (a) 1 min (b) 3min (c) 5min (in this case the upper half of specimen was removed by hammering to guess bond strength) (heating rate : $40^{\circ}\text{C}/\text{min}$)

(Photo. 1.b). 접합온도에서 5분간 유지한 경우에는 접합층 중앙부에 고상의 보론이 더이상 잔류되지 않고 양호한 접합(접합율 95%)을 보였다(Photo. 1.c), 이

경우, 접합계면에는 보론 함유층이 형성되고, 보론이 모재의 입계에 좀더 우선적으로 확산되고 있음을 볼수 있다.

Photo. 2는 등온응고가 완료된 접합부를 나타낸 것으로, Fig. 2의 f 단계에 해당되며, 1150°C의 접합온도에서 1시간 유지한 실험결과이다.

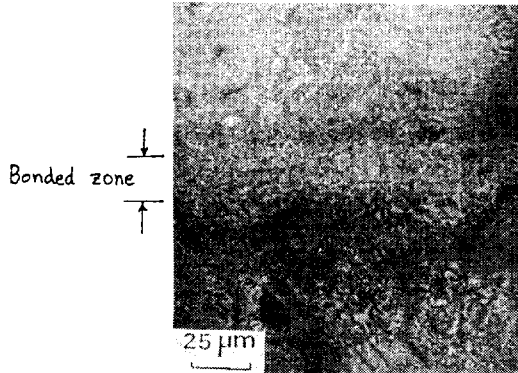


Photo. 2 Isothermally solidified microstructure of the bonded joint which was holded for 1 hr at 1150°C (heating rate : 5°C/min)

등온응고에 소요되는 시간은 접합조건에 따라 때로 수시간이 소요되기도 하지만²⁾, 최근의 TLP접합법들^{2,3)}은 등온응고에 1시간 내외가 소요되기도 하므로, 등온응고 측면에서는 본 접합법이 다른 방법에 비해 접합시간이 별로 단축되지 않았다. 본 접합법에서 접합시간을 단축시킬수 있을 것으로 판단된 것은 앞서 서론에서 밝힌 바와 같이 성분균일화 시간의 단축에 의한 것이며, 이에 관해서는 다음에 상술되었다.

Photo. 3는 1200°C에서 2시간 유지하여 접합한 경우에, 접합부와 모재부를 EPMA를 사용하여 선분석한 결과로써, 모재에 함유된 원소인 Ni, Cr, Co, Ti, Al, Mo, W등은 접합부와 모재부에서 균일화가 얻어진 것을 알 수 있었다. 다만, Mo, W의 경우는 접합부와 모재부에 피크들이 나타나고 있는데, 이것은 석출물의 생성을 의미할 수 있으며, 이 석출물이 Mo-, W-탄화물과 같은 모재 고유의 석출물³⁾인지, 삽입재인 보론에 의해 생성된 붕화물⁴⁾인지는 불분명하며, 이에 대해서는 추후 연구를 통해 밝히고자 한다.

본 접합법은 기존의 TLP법에서 접합시간 단축을 위해 삽입재를 모재표면에 합금화할때 사용되는 laser 표면합금화법³⁾이나 보론패킹법⁴⁾과는 달리, 삽입재가 상온의 대기중에서 도포되었으므로 모재성분의 氣化 소실이 전혀 없다. 따라서 모재성분의 균일화는 처음

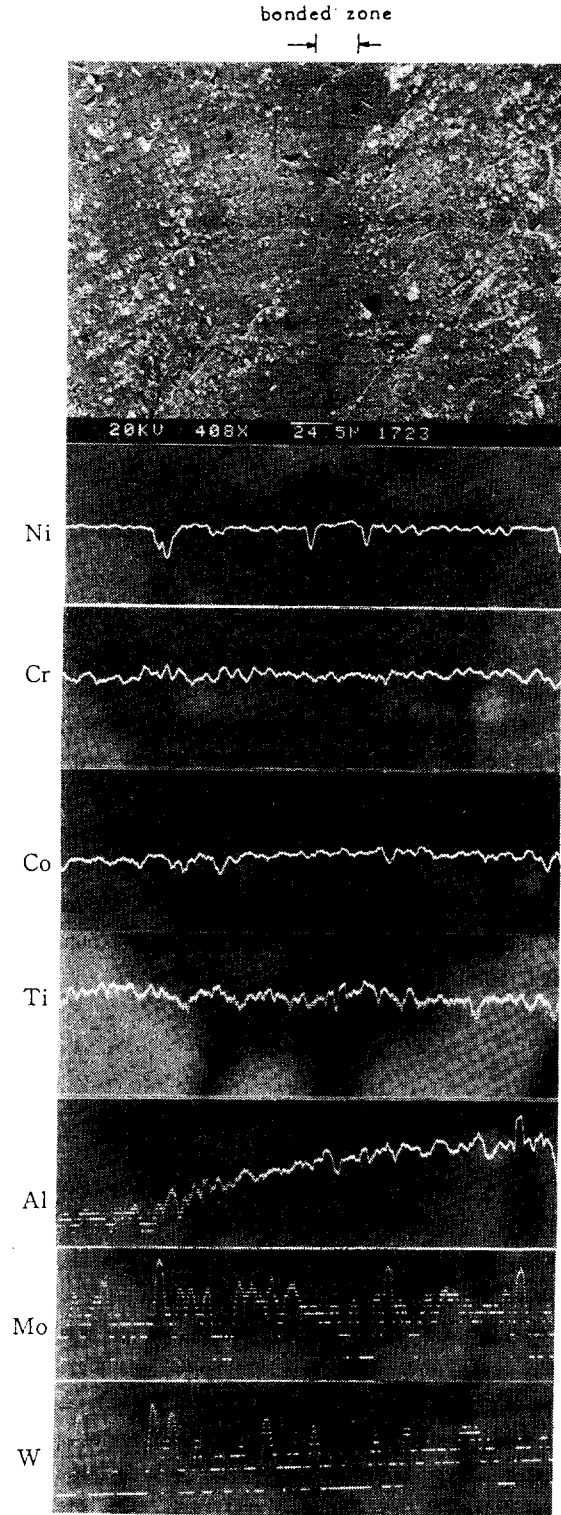


Photo. 3 Results of the line analysis by EPMA around the bonded joint which was holded for 2hr at 1200°C (heating rate : 5°C/min)

부터 이루어져 있었을 것이므로, 성분균일화 소요시간에는 아무런 영향을 미치지 못할 것이다.

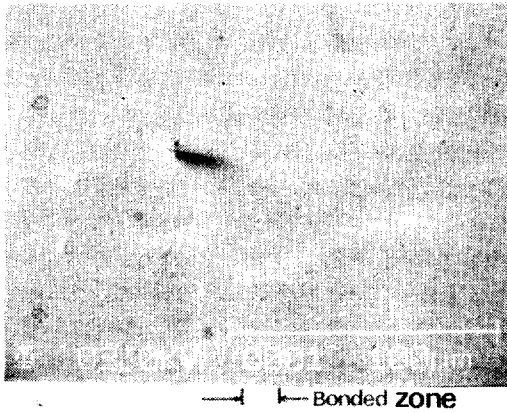
본 접합법의 성분균일화는 결국 삼입재인 보론의 성분균일화에 의해 결정되는데, 보론성분의 균일화는, 국내에서 보론분석에 적용하기 어려운 EPMA대신, AES(Auger Electron Spectroscopy)를 사용하여 분석하였다(Photo. 4 참조). AES는 보론과 같은 경량원소와 S등의 정성 혹은 정량분석에도 사용된다¹⁰⁾.

보론의 분석위치는 Photo. 4.a에 표시된 바와 같이 모재부 2곳(점 1, 3)과 접합부 1곳(점2)이다. Photo. 4.b~d의 분석 결과에서 보듯이, 보론의 함유정도(보론 peak의 높낮이 차이)는 접합부와 모재부가 비슷하다는 것을 알 수 있으며, 이 결과로부터 보론의 성분균일화가 일어났다는 것을 확인할 수 있었다.

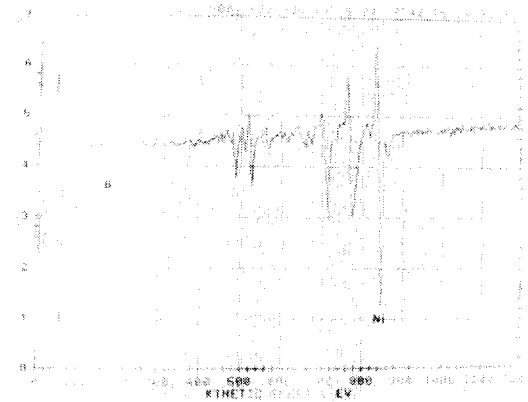
이상의 실험결과에서 본 접합법의 성분균일화를 포함한 총 접합시간은 2시간으로, 기존의 액상화산 접합시간(약 25~100시간)에 비해 크게 단축된 것으로 확인되었다.

다만, 본 접합법에서, 보론이 과다하게 첨가되어 접합부에 붕화물이 형성된다면 이를 분해시키기 위해 열처리 시간이 추가로 필요할 수 있으나, 이러한 문제점은 보론의 두께를 수 μm 정도로 얇게 해줌으로써 해결될 수 있을 것으로 기대된다.

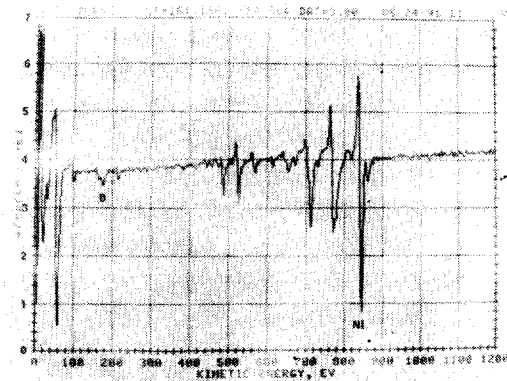
Ni-B합금 상태도와 실험을 통해 확인된 본 접합법의 접합과정은 '보론의 성분균일화 개시→모재의 용융→등온응고→보론의 성분균일화 완료'의 과정으로 요약될 수 있으며, 접합의 全過程은 거시적으로 볼 때 바로 보론의 성분균일화 과정이 된다.



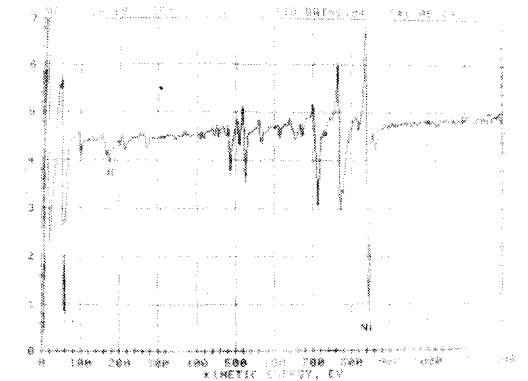
(a) analyzed points



(b) result of point 1



(c) result of point 2



(d) result of point 3

Photo. 4 Results of B analysis by AES

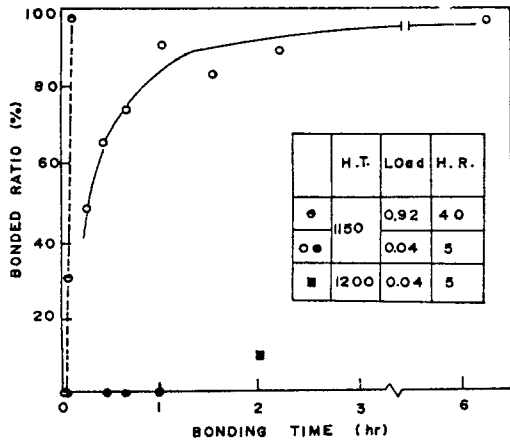


Fig. 4 Bonded ratio (○△ : surface polished by 0.3μm Al₂O₃ solution, ●■ : by #1200 emery paper, unit : H.T.(Holding Temperature)-°C, Load -g/mm², H.R.(Heating Rate)-°C/min)

4.2. 접합율

Fig. 4는 접합온도에서 유지시간에 따른 접합시편의 접합율을 나타낸 것이다.

시편의 표면을 0.3μm Al₂O₃ 현탁액으로 연마하고 접합부에 0.04g/mm²의 시편 자중이 가해지는 경우, 접합온도에서의 유지시간이 15분에서 60분까지 증가함에 따라, 접합율은 약 45%에서 약 90%까지 급격히 증가하였으며, 유지시간을 60분 이상으로 증가시켰을 때, 접합율은 완만히 증가되었다. 시편의 표면을 #1200의 사포로 연마하여 표면을 보다 거칠게 한 접합부에 0.04g/mm²의 시편자중이 가해지는 경우에는 1150°C에서 60분간 유지하여도 모재가 약간 용융된 흔적만 남았을뿐 접합이 이루어지지 않았으며, 1200°C에서 2시간 유지한 경우에도 접합율은 10% 정도를 나타내었다. 이와같이 시편표면의 거칠기가 작은 경우 접합율이 높게 나타나는 것은 다음과 같이 설명될 수 있을 것이다. 즉, 본 접합법은 brazing법이나 기존의 TLP법과는 달리 접합온도에서 삼입재가 접합초기에 모두 액화되지 않고, 삼입재가 모재와 반응하여 모재를 조금씩 액화시켜 나가며, 액화된 용융금속 속에는 고상원소(보론)가 함유되어 있어 삼입재의 유동성이 brazing법이나 기존의 TLP법보다도 나쁠 것으로 사료된다, 따라서 삼입재의 유동성이 나쁠 경우에는 모재표면의 거칠기가 작은 쪽이 보다 높은 접합율을 얻을 수 있을 것으로 판단된다. 또 시편의 거칠기가 작아

지면 동일량의 보론이 도포되었을때 시편의 표면과 보론과의 접촉위치가 많아질 것으로 사료되며 (Fig. 5 참조), 이에 따라 시편과 보론과의 반응면적이 증가하여 액상금속의 생성이 보다 용이할 것이므로 접합율이 증가된 것으로 추측된다.

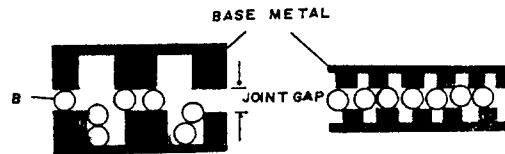


Fig. 5 Schematic diagrams to show number of contact points of base metal and B (a) in case of rough surface (b) in case of smooth surface

한편, 모재표면을 0.3μm Al₂O₃ 현탁액으로 연마하고 접합시편에 0.92g/mm²의 하중을 가한 경우, 1150°C에서 3분 30초 이하로 유지했을 때는 접합이 이루어지지 않았으나, 4분 유지한 경우에는 약 30%의 접합율을 나타내었으며, 5분 유지한 경우에는 접합율이 95%로 급격히 증가되었다. 이 결과는 접합부에 0.04g/mm²의 자중이 가해졌을때 얻어지는 접합율보다 동일한 온도 및 시간에서 크게 증가된 것으로써, 접합초기에 가해지는 하중이 고상의 보론과 고상의 모재간의 반응을 촉진시켜 접합율이 증가된 것으로 판단된다, 따라서 본 접합법의 경우 접합율을 높이기 위해서는 모재의 표면거칠기를 줄이던가, 필요할 경우 접합부에 하중을 약간 더 가할 필요가 있을 것으로 사료된다.

본 접합법을 사용하여 Ren680을 1150°C에서 2시간 접합한 경우 상온 인장 접합강도는 147kg/mm²이 얻어졌는데, 접합강도에 관해서는 추후 보고될 예정이다. 본 접합법은 Ni기 내열초합금 외에도 스테인레스강이나 Ti계 합금, Cu계 합금, Ni기 내열초합금/스테인레스강의 이중합금등 보론첨가에 의해 용점이 저하되는 금속에 적용 가능하며, 삼입재로써는 보론 외에도 Si, Hf, C 등이 사용될 수 있을 것으로 사료되며, 일부 실험적으로 확인되었다.

4. 결 론

보론 분말을 삼입재로 사용하여 Ni기 내열초합금인

René80을 확산접합한 결과, 아래와 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 고용점 고확산성의 순수 보론 분말을 접합부에 삽입재로써 도포하여 내열초합금을 등온응고시켜 확산 접합할 수 있었다. 본 접합법은 접합온도에서 고상의 삽입재와 고상의 모재가 반응하여 모재의 용융을 유도함으로써 접합이 이루어지는 것이 특징이다.

2) 본 접합법은 접합부와 모재의 성분균일화가 보론의 확산에 의존되며, AES를 사용하여 성분의 균일화를 확인한 결과, 접합부를 1200°C에서 2시간 유지하였을 때(접합부의 가열·냉각속도: 5°C/min) 균일화가 이루어졌다. 따라서, 기존의 TLP법의 접합시간에 비해 접합시간이 크게 단축되었다.

3) 0.3 μ m Al₂O₃ 현탁액으로 표면이 연마된 접합부에 0.92g/mm²의 하중을 가한 경우, 1150°C에서 5분간 유지하였을 때 95%의 접합율이 얻어졌다.

후 기

본 연구는 과학기술처의 지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사를 드린다. 아울러 René80의 정밀구조에 도움을 주신 한국기계연구소 김학민 부장님과 조창용 선임연구원께도 감사드린다.

참고문헌

- 1) D.S. Duvall et. al.: TLP bonding, a new method for joining heat resistant alloys, Weld. J., Vol. 53, No. 4, (1974), p. 203
- 2) 姜晶允: Ni基 超耐熱合金의 液相인서트 金屬 擴散接合의 關する 研究, 大阪大學博士學位論文, (1988)
- 3) 舟本の: CO₂ 레이저로 표면合金화された IN738LC의 擴散接合性, 溶接學會論文集, Vol.2, No. 4, (1984), p. 594,
- 4) 加藤의: IN738LC接合面へのボロンパージ法による低融點 合金層 形成法の檢討, 溶接學會論文集, Vol.5, No.3, (1987), p. 373
- 5) R.G. Faulkner: Impurity diffusion constant and vacancy-impurity binding energies in solids, Mat. Sci. and Tech., Vol. 1, No. 6, (1985), p. 442
- 6) 정재필 외: 붕소분말 도포법을 이용한 천이액상화 산접합법, 특허출원증, (1990년 제9669호)
- 7) 정재필 외: STS304鋼의 액화유도확산 접합법 연구, 대한금속학회지, Vol. 29, No. 5, (1991), p. 529
- 8) T.B. Massalski: Binary alloy phase diagram, ASM, (1986)
- 9) C.T. Sims et. al.: The Superalloys, John & Sons, (1972)
- 10) B. Landa et. al: Surface and grain boundary segregation of sulfur and boron in nickel, Acta metall., Vol. 36, No. 3, (1988), p. 745