

## 유사 조성의 모재분말과 Ni기 삽입금속 혼합분말을 사용한 천이액상확산 접합 시 모재의 용해현상

송우영\* · 예창호\*\* · 강정윤\*

\*부산대학교 재료공학과

\*\* (주) 써머텍 코리아

### Dissolution Phenomenon of the Base Metal during TLP Bonding Using the Modified Base Metal Powder and Ni Base Filler Metal Powder

Woo-young Song\*, Chang-ho Ye\*\* and Chung-yun Kang\*

\*Dept. of Material Science and Engineering, Pusan University, Busan 609-735, Korea

\*\*Sermatech Korea, LTD. Changwon 641-717, Korea

#### Abstract

The dissolution phenomenon of the solid phase powder and base metal by liquid phase insert metal during Transient Liquid Phase bonding using the mixed powder composed of the modified GTD111(base metal) powder and the GNi3 (Ni-14Cr-9.5Co-3.5Al-2.5B) powder was investigated. In case of the mixed powder contains modified GTD111 powder 50wt%, all of the powder was melted by liquid phase at 1423K. At the temperature between solidus and liquidus of GNi3, liquid phase penetrated into the boundary of the modified GTD111 powder and solid particle separated from powder was melted easily because area of reaction was increased. With increasing mixing ratio of the modified GTD111, it needed the higher temperature to melt all of the modified GTD111 powder. During Transient Liquid Phase bonding using the mixed powder composed of the modified GTD111 50wt% and GNi3 50wt% as insert metal, width of the bonded interlayer was increased with increasing bonding temperature by reaction of the base metal and liquid phase in insert metal. Dissolution of the base metal and modified powder by liquid phase progressed all together and after all of the powder was melted nearly, the dissolution of the base metal occurred quickly.

\*Corresponding author : kangcy@pusan.ac.kr

(Received April 30, 2007)

Key Words : Transient liquid phase bonding, Directionally solidified Ni base superalloy, GTD111, Filler metal, Wide-Gap brazing, Powder, Microstructure, Dissolution, dendrite, boundary

#### 1. 서 론

G.E.에서 개발한 일방향응고합금인 GTD111 합금은 가스터빈 버켓(Bucket)의 재료로 많이 사용되고 있다<sup>1)</sup>. 이 재료는 열피로와 고온부식, 에로전 등에 의해 균열이 발생할 수 있는데<sup>2)</sup>, 파손 시 가격 측면과 환경 차원에서 교체보다는 수리하여 사용하려는 추세에 있다<sup>3)</sup>.

수리기술에는 아크 용접, 전자빔 용접, 브레이징, TLP 등이 있다<sup>4)</sup>. 그러나 일방향응고합금 GTD111의 경우 용접감수성이 매우 크므로 용접 시 용접균열을 야기할 수 있으며<sup>5)</sup>, 특히 용접부의 다결정화로 인해 모재 본질의 강화기구가 소실되므로<sup>6)</sup> 보수기술로서는 천이액상확산접합 (TLPB: Transient Liquid Phase Bonding)이 가장 적합한 접합법으로 생각되고 있다.

한편, 일방향응고 Ni기 초내열합금, GTD111의 와

이드갭(Wide gap) TLP접합에 대한 연구 결과는 일부 있지만<sup>7-9)</sup> 모재와 접합부의 성분을 균일하게 만드는 열처리가 너무 장시간 소요되어 경제성을 떨어뜨릴 수 있다. 이에 모재분말을 삽입금속 분말과 혼합하여 천이액상확산 접합에 사용할 경우, 접합부의 성분이 기본적으로 모재와 유사하므로 접합공정을 단축시킬 수 있을 것으로 사료되었다. 모재분말과 삽입금속 분말을 각각 50wt%씩 혼합하여 삽입금속으로 사용하여 1463K에서 72ks동안 접합을 실시할 경우 일방향응고로 접합이 완료됨과 동시에 모재부와 접합부의 성분이 매우 유사했다는 보고가 있다<sup>10)</sup>. 그러나, 접합부와 인접한 모재에서 생성되는 다량의 붕화물에 의해 기계적 성질이 악화될 것으로 사료되었다. 이에 삽입금속과 혼합하는 모재 분말의 성분에서 붕소(B)와 화합물을 형성하기 쉬운 고용점 원소를 제거함으로써 혼합분말의 용점을 떨어뜨림과 동시에 접합 후 붕화물 생성을 억제시킬 수 있을 것으로 예상되었다.

일반적으로 천이액상확산 접합 초기과정에서 액상 삽입금속과의 계면 반응 및 확산반응에 의해 모재의 용융이 발생하게 된다<sup>11)</sup>. 그러나, 혼합분말을 사용할 경우 액상 삽입금속은 모재와 반응함과 동시에 용점이 높은 모재성분의 분말과도 반응할 것으로 예상된다. 따라서 접합 시의 모재의 용해현상 및 혼합분말간의 용해 현상에 관한 각각의 연구가 필요하다고 할 수 있다.

본 연구에서는 모재인 GTD111합금에서 일부 성분을 수정한 분말과 Ni기 삽입금속 분말의 혼합분말을 삽입금속으로 사용한 천이액상확산접합에 대한 기초연구로서, 접합 초기과정에서의 액상삽입금속에 의한 모재성분의 분말과 모재의 용해거동을 파악하는 것을 목적으로 한 연구를 수행하고자 하였다.

## 2. 사용재료 및 실험방법

모재는 가스터빈 버킷으로 사용되고 있는 Ni기 초내열주조합금인 GTD111을 15Φ x 300mm로 일방향응고시킨 소재를 사용하였다. 삽입금속은 모재분말인 GTD111을 수정한 분말(modified GTD111, 이후부터 MGTD로 명명함)과 Ni기 브레이징 삽입금속인 GNi3 분말을 혼합하여 사용하였고, 혼합비에 따라 MGNXX로 명명하였다. XX는 MGTD 분말의 첨가량(%)을 나타낸다. 예를 들어 MGTD 분말 60wt%와 GNi3 분말 40wt%를 혼합한 삽입금속은 MGN60으로 표기한다. Table 1은 모재인 벌크 GTD111과 삽입금속 분말(GNi3)의 화학조성을 표시한 것이다.

분말의 가열 및 온도제어는 다음과 같이 행하였다.

**Table 1** Chemical composition of base metal and insert brazing powder

| alloy symbol | Element (wt%) |     |      |     |     |     |     |     |     |      |
|--------------|---------------|-----|------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
|              | Cr            | C   | B    | Co  | Al  | Ti  | Mo  | Ta  | W   | Ni   |
| GTD 111      | 14            | 0.1 | 0.01 | 9.5 | 3.2 | 4.9 | 1.5 | 2.8 | 3.8 | Bal. |
| GNI-3        | 14            | -   | 2.50 | 9.5 | 3.5 | -   | -   | -   | -   | Bal. |

혼합분말을 넣은 알루미늄 도가니를 흑연 도가니에 넣어 밀폐시킨 후 도가니 내부의 분위기의 온도를 CA열전대를 통해 측정하면서 고주파 유도로를 통해 13.3 mPa의 진공분위기 중에서 가열하였다. 가열은 분당 20K로 행하였으며 급랭 시 Ar 가스를 통해 급랭하였고 서냉 시 분당 10K로 냉각하였다.

접합용 시편은 GTD111 일방향응고합금을 300μm 커팅휠을 이용하여 결정방향에 수직인 방향으로 틸트(slit)를 내어 깊이를 2mm로 맞추고 3단계의 세척방법을 이용하여<sup>12)</sup> 세척하였다. 바인더와 혼합한 분말을 틸트 내부에 충전하여 분말 가열 시와 마찬가지로 가열하였다. 접합은 13.3mPa의 진공분위기 중에서 분당 20K의 속도로 가열한 후 분당 10K의 속도로 냉각하였다.

미세조직 관찰을 위한 부식은 마블(CuCl<sub>2</sub> 12g+HCl 10ml+alcohol 10ml)용액으로 부식 시켰으며, 미세조직 관찰 및 성분분석은 OM, SEM, EPMA로 행하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 액상삽입금속에 의한 MGTD 분말의 용해

Ni기 브레이징 삽입금속인 GNi3와 유사 모재분말(MGTD)의 혼합분말이 접합온도로 가열되는 과정에서 액상 삽입금속에 의한 MGTD 분말의 용해현상을 파악하기 위하여, 분말의 혼합비와 가열온도를 변화시켜 시편을 제조하고 단면조직으로부터 반응현상을 조사하여 보았다.

우선 브레이징 온도를 선정하기 위하여, GNi3 삽입금속 분말의 용점을 시차열량분석기(DSC)로 측정하여 보았다. Fig. 1은 GNi3 분말을 1673K로 가열하여 녹인 후, 10K/min로 냉각하여 얻은 냉각곡선을 나타낸 것이다. 이 결과로부터, GNi3의 용점은 1403K인 것을 알 수 있다.

열분석 결과를 근거로, MGTD 분말 50wt%와 GNi3 50wt%의 MGN50 혼합분말을 알루미늄 도가니에 넣어 20K/min의 승온속도로 삽입금속 용점인 1403K 이상 5K 간격의 최고온도로 가열한 후, 바로 10K/min

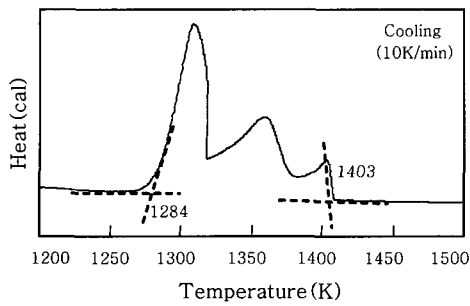


Fig. 1 DSC analysis cooling curve of GNI-3 bulk

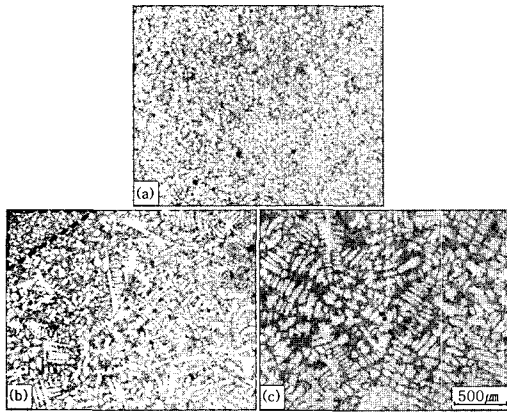


Fig. 2 Microstructures of MGN50 specimens solidified to cooling speed of 10K/min at 1413K(a), 1418K(b), and 1423K(c), respectively

의 속도로 냉각시켜 시편을 제조하고, 단면조직으로부터 반응현상을 조사하여 보았다. Fig. 2는 MGN50을 1413K, 1418K 및 1423K의 온도로 가열하여 만든 시편의 단면조직 사진이다. 단 1403K에서 제조한 것은 GNI3가 완전히 용융되지 않아 조직 관찰 시편으로 만들 수 없었다. 1413K의 것은 완전히 입상 조직으로 구성되어 있으나, 1418K의 것은 대부분 수지상정(dendrite) 조직이고, 좌측 상부에 표시한 A 영역에서만 입상으로 되어 있으며, 1423K에서는 전 영역이 수지상정 조직으로 구성되어 있다.

여기서 응고조직의 특징인 수지상정 조직 부분은 가열온도에서 액상이었음을 의미한다. 즉 1423K에서는 액상 삽입금속(GNi3)에 의해 고상의 모재분말 MGTD가 완전히 용해되었다는 것을 의미한다.

모재분말의 혼합비에 따른 용해현상을 알아보기 위하여, 모재분말 60wt%와 70wt%를 혼합한 MGN60과 MGN70에 대하여 최고가열 온도를 변화시켜 시편을 제조한 후 단면조직을 관찰한 결과를 각각 Fig. 3과 Fig. 4에 나타내었다. MGN60의 경우, 1423K에서는 대부분 입상의 조직으로 되어 있으나, 상부에 표시한 A 영역만이 수지상정 조직으로 되어 있고, 1428K의 것

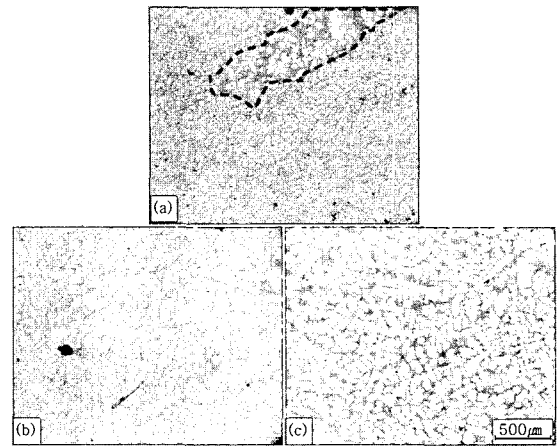


Fig. 3 Microstructures of MGN60 specimens solidified to cooling speed of 10K/min at 1423K(a), 1428K(b), and 1433K(c), respectively

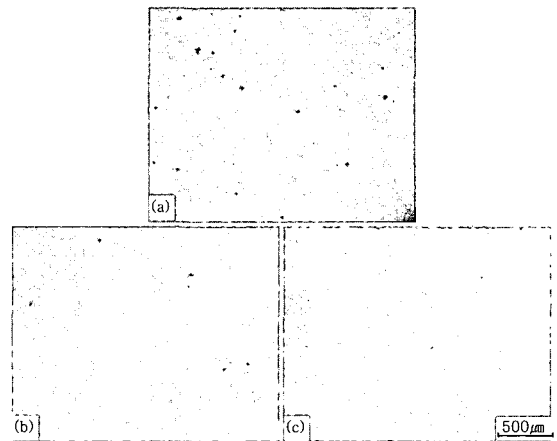


Fig. 4 Microstructures of MGN70 specimens solidified to cooling speed of 10K/min at 1433K(a), 1443K(b), and 1448K(c), respectively

은 혼합조직이며, 1433K의 것은 전 영역이 수지상정 조직으로 구성되어 있다. 한편 MGN70의 것은 전 영역이 수지상정 조직을 이루는 온도가 1448K임을 알 수 있다.

Fig. 5는 MGTD분말을 각각 50wt%, 60wt%와 70wt%로 하여 GNi3 분말과 혼합한 MGN50, MGN60 및 MGN70 혼합분말을 완전히 용융시킨 벌크 재료를 DSC로 분석한 냉각곡선을 나타낸 것이다. 이것으로부터, 삽입금속으로 사용할 MGN50, MGN60 및 MGN70 혼합분말의 용점은 각각 1417K, 1426K 및 1441K임을 알 수 있다. Fig. 6은 MGTD 분말 혼합비에 따른 완전히 수지상정 조직으로 되는 온도, 즉 MGTD 분말이 액상 삽입금속, GNi3와 반응하여 완전히 용해되는 온도와 벌크재의 용점을 비교한 것이다. 이것으로부터 액상 삽입금속, GNi3에 의해 모재분말이 완전히 용해되는 온도는 혼합비에 따라 각각 벌크재의

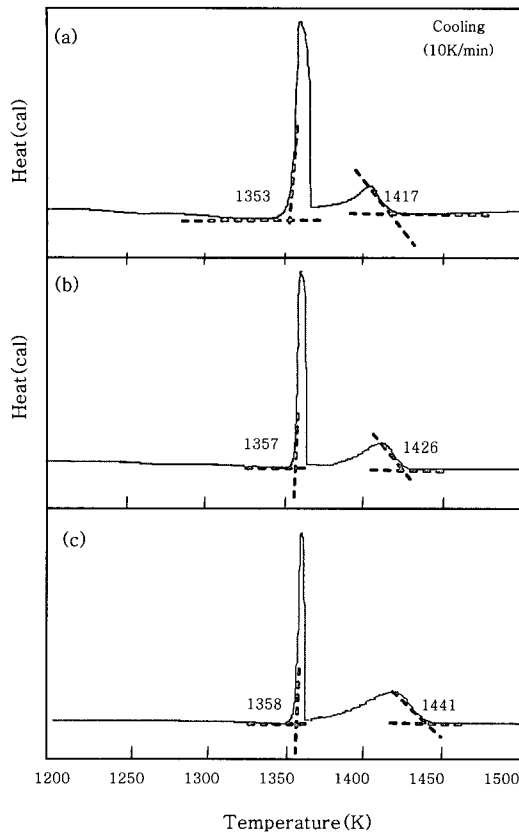


Fig. 5 DSC analysis cooling curve of MGN50(a), MGN60(b) and MGN70(c) bulk, respectively

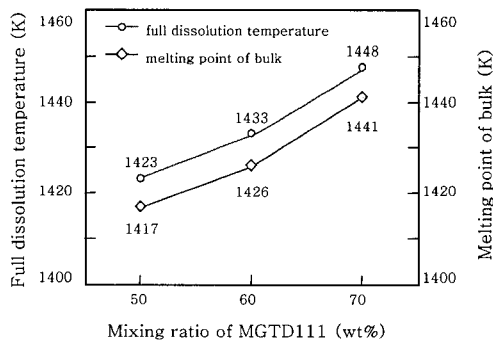


Fig. 6 Full dissolution temperature of MGTD powder and melting point of bulk with mixing ratio of MGTD powder

용점보다 약 7K 정도 높은 것을 알 수 있다. MGTD 분말 양이 증가할수록 용점저하원소인 B의 양이 적기 때문에 당연히 액상선 온도가 증가하는 것으로 생각된다.

액상 삽입금속, GNi3에 의해 모재 MGTD 분말의 용해되는 과정을 자세히 살펴보기 위해, MGN50 혼합분말을 압분체의 형태로 성형하고, 앞에서와 같은 승온 조건으로 GNi3의 고상선과 액상선 사이의 온도인 1333K부터 MGN50 혼합분말의 완전 용해가 일어난

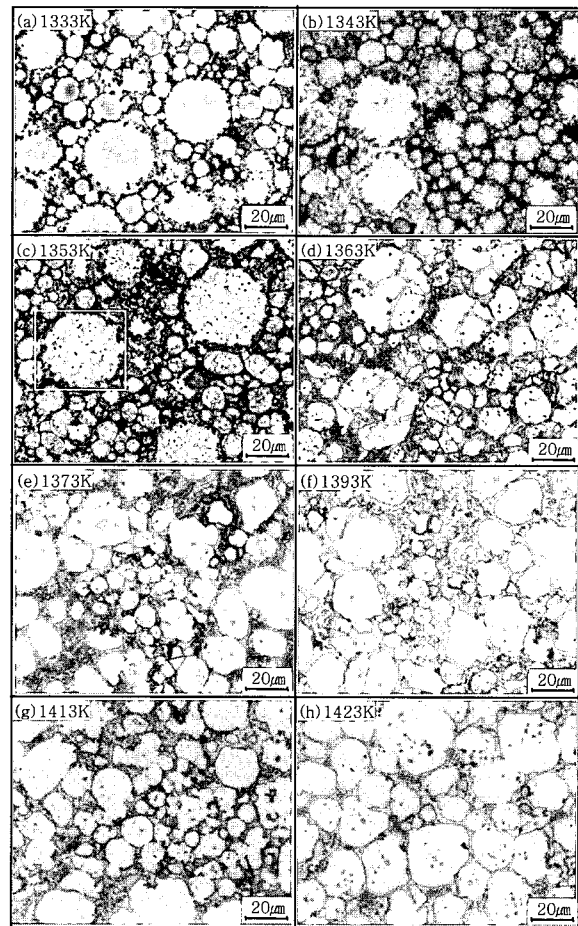


Fig. 7 Optical microstructures of specimen quenched by Ar gas with various heating temperatures

온도인 1423K까지 가열하고, 즉시 Ar 가스로 급랭시켜 각각 시편을 제조하여, 각 시편의 단면조직으로부터 반응현상을 조사하여 보았다. 그 결과를 Fig. 7에 나타낸다. 단 1323K 이하로 가열하여 제조한 시편은 GNi3가 거의 용융되지 않아 조직시편으로 만들 수가 없었다. 가열온도 1363K를 경계로 하여 이 이하의 온도에서는 MGTD 모재분말이 원래 형상인 구형을 유지한 채 분해되어, 이 이상의 온도에서는 더욱 잘게 분해된 것과 새로이 형성된 초정으로 여겨지는 상으로 구성되는 것으로 보인다.

Fig. 8은 1353K(Fig. 7 (c))에서 □로 표시된 영역의 분말 SEM 조직과 EPMA 분석결과를 나타낸다. 이것으로부터 분말 내에 연속적으로 연결된 상이 존재하며, 이 상은 B과 Ti의 농도가 높고 그 형상으로 보아, 1353K에서 액상이었던 것으로 생각된다. 이러한 양상으로부터 최고온도로 가열되는 동안 액상 삽입금속(GNi3)과 MGTD 모재분말이 반응하고, 특히 입계 혹은 수지상정 경계에 따라 액상이 침투하여 최후에는 서

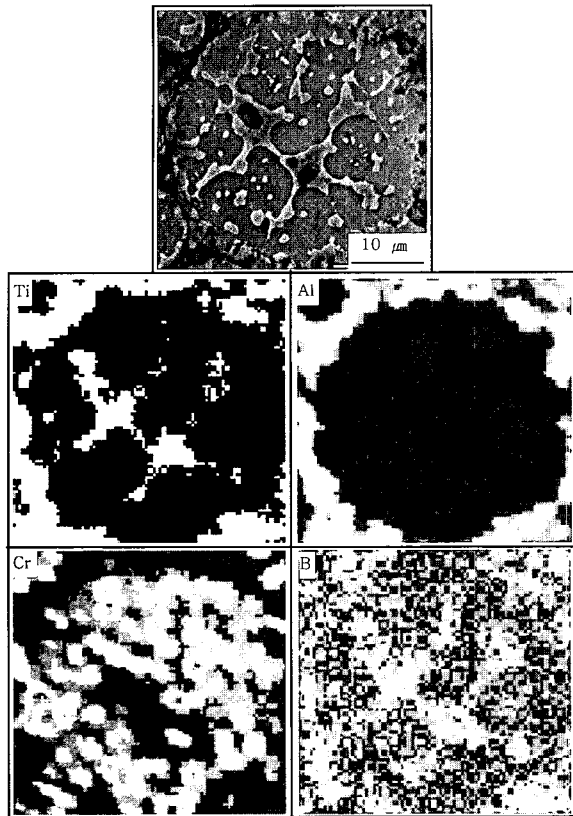


Fig. 8 SEM structures and EPMA element mapping in area denoted as □ in Fig. 7(c)

로 연결되어 1363K(Fig. 7 (d))에서 보는 바와 같이 분말이 완전히 분해되는 것으로 사료된다. 그 후 분해된 분말 조각들은 반응면적이 증가하고 액상 삼입금속에 의한 용해속도가 증가하여 빠르게 용해되는 것으로 사료된다.

### 3.2 접합 과정에서 모재의 용해현상

접합온도로 가열하는 과정 동안 액상 삼입금속에 의한 모재의 용해현상을 파악하기 위하여, 최고 가열온도를 변화시켜 접합하고 미세조직을 검토하였다. 가열은 20K/min의 속도로 하였으며 냉각은 10K/min의 속도로 하였다.

Fig. 9는 접합온도에 따른 접합부 근방의 단면 거시조직이다. (a)와 같이 접합부 폭을 350μm로 거의 일정하게 하였고, 여기에 GNi3 삼입금속 분말과 MGTD 분말을 각각 50wt%씩 혼합한 뒤 충전하여 접합하였다. 접합 온도가 증가할수록 액상삼입금속과 모재와의 반응으로 인해 접합부 폭이 증가하고 있으며, 1443K까지는 삼입금속의 원래 모양이 남아 있지만, 1463K에서는 모재가 용해한 영역과 접합부를 구별하기 어렵다.

우선 접합부 증양부의 모재분말인 MGTD의 용해현

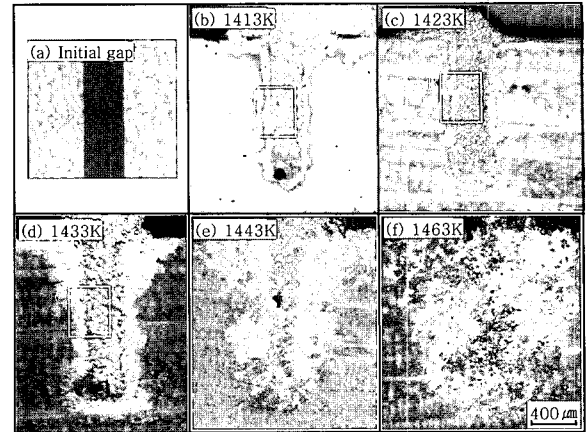


Fig. 9 Change of the joint width with bonding temperatures

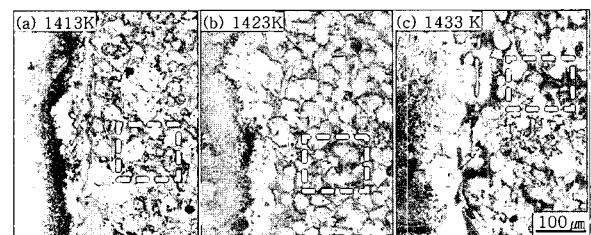


Fig. 10 Change of microstructures of bonded zone near bonded interface with bonding temperature

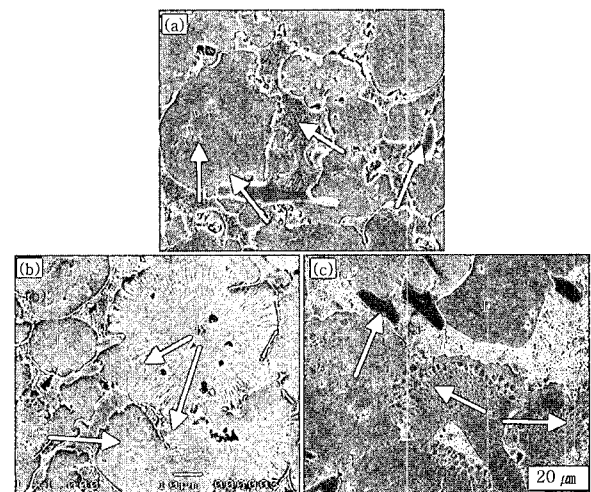


Fig. 11 SEM structures of area denoted as A(a), B(b) and C(c) in Fig. 10, respectively

상을 검토하여 관찰하여 보았다. Fig. 10은 Fig. 9에 □로 표시한 영역의 광학현미경 조직이고, Fig. 11은 Fig. 10의 □로 표시된 영역을 각각 확대한 SEM 사진이다. 접합온도에 따른 미세조직의 차이를 비교하여 보면, 모든 온도에서 초정상, 삼입금속의 공정상(IE), 조대한 분화물(B)로 구성되어 있지만, 각 온도에 따라서 초정상 내의 조직은 다른 것이 특징이다. 1413K에

서는 초정상 내에 (a)와 같이 막대상의 봉화물이 집단을 이루는 것(P)과 아무런 상이 없는 것(F)들로 구성되어 있다. 여기서 봉화물 집단은 미용용된 MGTD 분말로 추측되며, 이것을 핵생성 사이트로 하여 고상이 성장하여 초정상이 형성된 것으로 생각된다. 한편 1423K에서는 1413K에서 보이지 않았던  $\gamma-\gamma'$  공정상(E)이 형성되어 있다. 이러한 공정상은 액상에서 형성된 것이므로 많은 양의 MGTD분말이 용해된 것을 의미한다. 1433K에서는 아무런 상이 존재하지 않는 초정상과  $\gamma-\gamma'$  공정상으로 구성되고 공정상이 더욱 많이 관찰되었다. 따라서 접합온도로 가열 도중에 MGTD 분말의 용해가 진행됨과 동시에 벌크 모재의 용해도도 진행됨을 알 수 있으며, 1433K에서 모든 MGTD 분말이 용해된 것으로 사료된다.

Fig. 9에서 1443K 이상의 온도로 가열하여 접합한 것은 모재의 반응층이 급격히 증가하는 경향이 있고, 계면이 매우 복잡하여 어디까지가 용해된 영역인지 불분명하다. Fig. 12는 1443K 접합부 계면 부근의 광학 현미경 조직(a)과 SEM 조직을 나타낸 것이다. (b)와 (c)는 각각 밝게 관찰되는 영역 A와 어둡게 나타내는 B 영역의 SEM조직이고, (d), (e) 및 (f)는 각각 모재의 C영역과 (b)의 D영역 및 (c)의 E영역을 고배율로 확대한 조직이다. 또한 Fig. 13과 Fig. 14는 각각 Fig. 12의 (b)와 (c) 조직을 EPMA로 성분분석한 결과이다. 밝게 보이는 반응층 영역은 Al, Ti, Ni의 농도가 모재보다 높고, 반면에 Cr은 낮으며, 모재의  $\gamma'$ 상보다 아주 미세하고 체적율도 높은 것을 알 수 있다. 한편 어둡게 보이는 반응층 영역 역시 Al, Ti, Ni의 농도가 모재보다 높고, 반면에 Cr은 낮으며,  $\gamma-\gamma'$  공정상으로 구성되어 있다. 반응층 영역에서  $\gamma-\gamma'$  공정상이 존재한다는 것은 접합온도에서 이 부분이 액상이었음을 의미한다. 따라서 A와 B로 표시된 접합부의 조성이 유사하므로 모두 접합온도에서는 액상인 것으로 사료되며, 이것은 액상 삽입금속에 의해 모재가 용해되었기 때문인 것으로 생각된다.

이상의 결과로부터 접합 시 삽입금속에 의해 용해된 모재의 양을 이미지 분석 프로그램을 이용해서 구해 보았다. 전체 액상폭의 면적( $A_L$ )에서 초기 접합부 면적( $A_i$ )을 제한 뒤 측정범위(2L)를 나누어 평균용해폭( $W_{MD}$ )을 구하였다. Fig. 15는 접합온도에 따른 모재의 평균용해폭을 나타낸다. 1433K에서부터 모재가 용해되는 양이 급격하게 증가하는 것을 알 수 있는데 이 유를 고찰하면 다음과 같다. 1433K의 온도까지는 용해되지 않은 MGTD분말이 많이 존재하고, 따라서 액상 삽입금속에 의한 분말의 용해가 동시에 진행되어 모

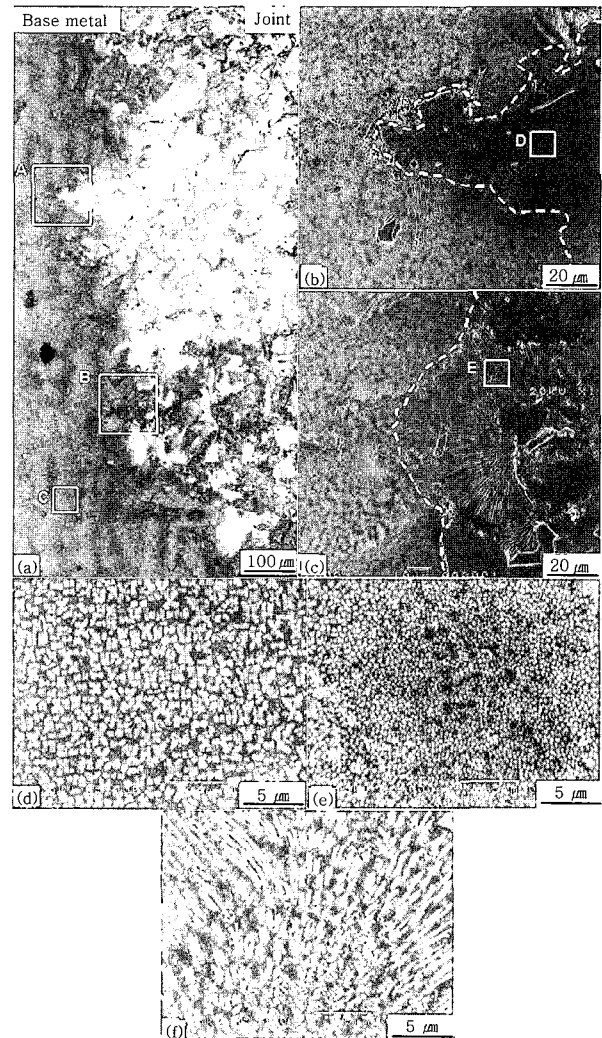


Fig. 12 Optical microstructure of bonded interface of joint made at 1443K(a), SEM structure of area denoted as A(b), B(c), C(d), D(e) and E(f) in (a), respectively

재의 용융속도가 느리지만 1433K 이상에서는 모든 MGTD분말이 액상이 되고 모든 액상금속이 모재를 용해시키는 것에 기여함으로써 인해 모재의 용해속도가 급격하게 증가한 것으로 생각된다.

#### 4. 결 론

삽입금속으로서 GNi3 (Ni-14Cr-9.5Co-3.5Al-2.0B) 분말과 모재와 유사한 성분의 분말인 MGTD (Ni-14Cr-9.5Co-4.9Ti-3.2Al) 분말의 혼합분말을 사용한 천이액상화산 접합 초기과정에서의 혼합분말 및 모재의 용해 현상을 검토한 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 가열온도에 따른 혼합분말의 용해현상을 검토한 결과, 삽입금속 GNi3의 고상선과 액상선 사이의 온도에서 고상인 MGTD 분말의 표면에서 용해반응이 일어

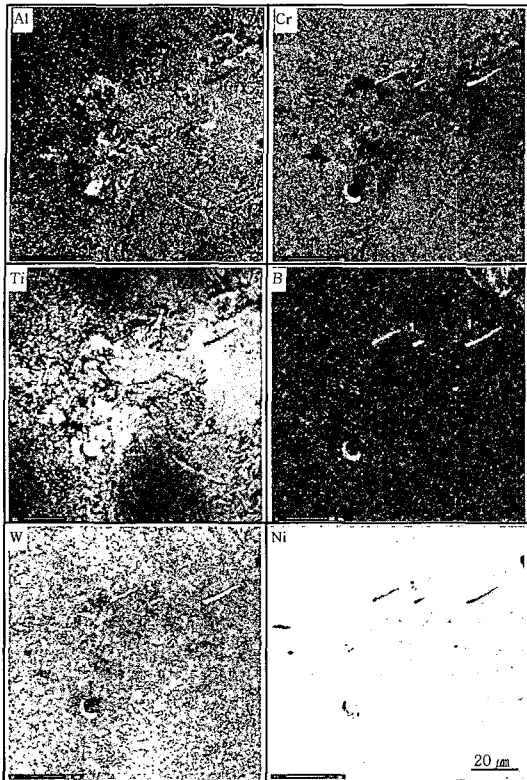


Fig. 13 EPMA element mapping in area denoted as A in Fig. 12(a)

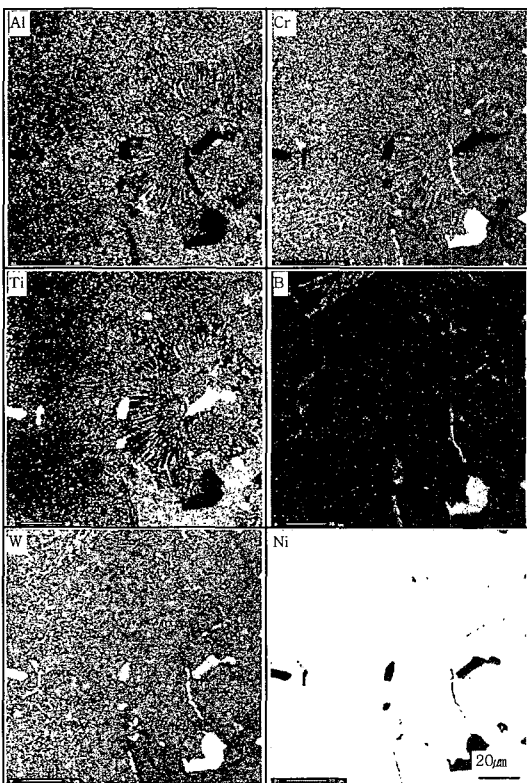


Fig. 14 EPMA element mapping in area denoted as B in Fig. 12(a)

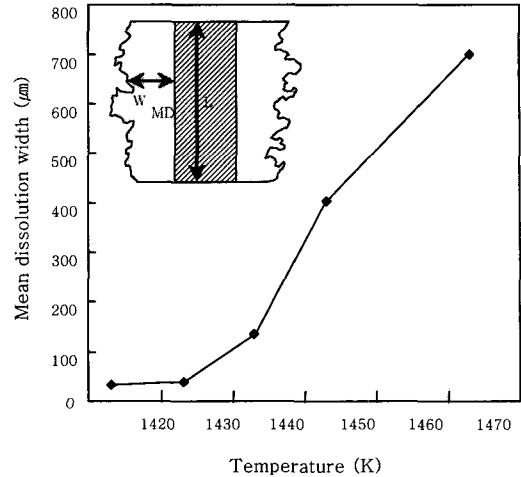


Fig. 15 Effect of the bonding temperature on mean dissolution width of the base metal

나고, 특히 입계 또는 수지상정 경계에 따라 용해반응이 진행되고 침투되어 MGTD 분말이 분해된다. 이러한 현상 때문에 용해 속도가 아주 빠르다. MGTD 분말이 50wt% 혼합된 분말의 경우 1423K 이상 가열되면 MGTD 분말이 완전히 용해된다. 용해속도가 아주 빠른 이유는 초기에 액상삽입금속이 용식되는 과정을 거치게 되면서 빠른 용해가 진행되었기 때문이다.

2) MGTD 분말을 50wt% 혼합한 혼합분말을 삽입금속을 사용하여 접합한 경우, 액상 삽입금속에 의해 MGTD 분말의 용해가 진행될 때 동시에 벌크 모재에서도 용해반응이 일어나고, 1443K에서 MGTD 분말이 완전히 용해되었으며, 혼합분말만을 용해시킬 경우보다 10K가 높았다.

3) 접합온도에 따른 모재의 용해되는 양을 정량한 결과, 1423K까지는 액상 삽입금속에 의해 벌크 모재의 용해양은 아주 미미하였으나, MGTD 분말이 모두 용해한 1443K에서 벌크모재의 용해가 급격하게 진행되었다.

후 기

본 연구는 과학기술부/한국과학재단 국가핵심연구센터사업(R15-2006-022-02004-0) 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J.A.Daleo and J.R.Wilson : Journal of Engineering for Gas Turbine and Power, 120(1998), April, 375
2. K.B.Gove : Joining Technology, (1989), June, 341
3. DVS : High Temperature Brazing and Diffusion Bonding, 5th International Conference (1988.6), Aachen, 192
4. K.H. Richter : High Temperature Brazing and Diffusion

- welding, dvs, 1998, 1
5. M.H. Haafkens : W.J., **61-11**(1982), 25
  6. Nakao : Welding Technique, **35-7**(1987), 64
  7. Chung-Yun Kang, In-Bae Kim, Dae-Up Kim, In-Su Woo, Min-Suk Kwon : Journal of KWS, **21-2**(2003), 211-218 (in Korea)
  8. Chung-Yun Kang, Hyong-Chol Whang, In-Bae Kim, Dae-Up Kim, In-Su Woo : Journal of KWS, **21-2**(2003), 219-226 (in Korea)
  9. Chung-Yun Kang, Hyong-Chol Whang, In-Bae Kim, Dae-Up Kim, In-Su Woo : Journal of KWS, **21-3**(2003), 334-340
  10. C.H. Ye, B.K. Lee, W.Y. Song, I.S. Oh, C.Y. Kang : Journal of KWS, **23-6**(2005), 99-105 (in korea)
  11. C.Y. Kang : Journal of KWS, **7-2**(1989), 12-24 (in korea)
  12. E.B.Fernsler : Heat treating, cleaning and finishing, Metals handbook, ASM, **vol. 2**, 661