

## Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl 혼합용융욕에서 TiAl계 금속간 화합물의 전해붕화처리

李斗煥, 金翼範, 李周浩, 金壽植

인하대학교

### Electrolytic Boronizing on TiAl-based Intermetallic Compounds in Fused Salt of Borax, Potassium Chloride and Lithium Chloride Mixture

D. H. Lee, I. B. Kim, J. H. Lee and S. S. Kim

Department of Metallurgical Engineering, Inha University, Incheon 402-751

#### Abstract

TiAl-based intermetallic compounds were electro-boronized in the mixture of Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, KCl and LiCl in the temperature range between 850 and 1000°C for various times (1-6 hours) under the fixed current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>. The optimized composition of electrolyte in this work was decided to be 76.9 wt.% Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, 19.2 wt.% (0.7KCl-0.3LiCl) -3.9 wt.% Al. The samples with boronized layer were investigated by SEM, XRD and EDS. The surface micro-hardness of boronized TiAl was also evaluated using Micro Vickers Hardness Tester.

The sample, boronized at 900°C for 4 hours in the above composition of electrolyte under the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>, has about 36μm thick layer on the surface, and its surface micro-hardness was measured to be 1263 Hv. From the results of SEM, XRD and EDS, the layer consisted of TiB<sub>2</sub> sublayer and Al-oxide sublayer. Al-depleted layer below the Al-oxide sublayer was also detected.

The activation energy for the formation of boronized layer in this study was calculated as 178 kcal/moleK.

#### 1. 서 론

TiAl계 금속간화합물은 우수한 고온강도, 저밀도 등의 장점을 갖고 있어 고온 구조용 재료로서의 실용화가 기대되고 있다<sup>1)</sup>. 그러나, TiAl계 금속간화합물은 상온연성과 인성이 낮아 가공이 어

렵고, 고온에서 상대적으로 낮은 강도를 가질 뿐만 아니라, 내산화성이 떨어지는 등의 단점을 갖고 있어 많은 연구자들이 이를 보완하기 위해 노력하고 있다<sup>2)</sup>. 그런데, 이러한 연구들은 주로 합금원소의 첨가 및 미세조직 제어에 초점을 맞추고 있어<sup>3)</sup> TiAl계 금속간화합물의 낮은 비중<sup>4)</sup>에서 오

는 이점을 오히려 저해할 수 있는 소지가 있으며 내연기관용 배기 밸브 등의 부위에 적용하는 경우 높은 표면경도와 내마모성이 요구되지만 이와 관련된 연구 논문은 거의 찾아볼 수 없는 실정이다. 따라서 이러한 요구에 부응하여 TiAl계 금속간화합물에 표면처리를 실시하는 방안을 고려할 수 있다.

여러 가지 표면처리법 중 봉화처리법은 절강재료, 티타늄, 탄탈륨, 니켈기 합금 등과 같이 광범위한 재료에 적용할 수 있고, 칩탄이나 질화화 마찰가제로 B의 원자반경이 비교적 작아 모재 내로의 확산침투가 용이하며, 보론 화합물 층이 생성되었을 때 표면경도가 800~3300Hv 정도로 높아져 이로 인해 피로강도, 내마모성 등이 개선될 수 있는 등의 이점을 갖고 있다<sup>4,5)</sup>.

이러한 봉화처리 방법으로는 액체법, 고체법(분말법), 기체법, 용융욕 봉화법<sup>6,7)</sup> 등이 있는데, 비교적 실사가 용이한 액체법의 경우 B<sub>2</sub>C와 같은 고가의 봉화제를 사용하여야 하며, 봉화처리시간이 긴 단점이 있고, 분말봉화법은 장시간을 요하고 봉화층이 다공질이 되기 쉬우며, 기체봉화법은 원료로 사용하는 BCl<sub>3</sub>, B<sub>2</sub>H<sub>6</sub> 등이 고가이고 특히 B<sub>2</sub>H<sub>6</sub>은 불안정하고 폭발성이 있는 단점이 있으며, 용융욕 봉화법은 장시간을 요하고 염욕의 점성이 크다는 단점을 가지고 있다. 이에 비해 전해봉화법은 용융점이 비교적 낮고 값이 싼 붕사(borax, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)를 주성분으로 하고 상대적으로 낮은 온도에서 짧은 시간동안의 처리를 통해 필요한 두께의 봉화층을 기대할 수 있으며 봉화층의 밀착성이 좋고 제품의 변형도 거의 없으며 제품이 대형이거나 대량생산의 경우에 있어서 가장 실용적인 방법으로 알려져 있다. 다만 붕사를 단독으로 사용하면 점성이 커지므로 전해액의 저항이 커져 전해봉화처리가 거의 불가능하므로 여러 가지 염을 혼합해서 처리하는 것이 보통이다.

본 실험에서는 TiAl계 금속간화합물을 모재로 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>에 KCl과 LiCl를 혼합한 전해욕에 반응할 성제로서 Al을 첨가할 때, 최적 전해욕의 조성은

결정하고 각 온도범위와 시간에서 전해봉화처리를 실시한 후, 이로부터 전해봉화처리의 최적조건을 규명하고 아울러 XRD분석, 미세경도의 측정, 미세조직의 관찰 및 EDS 분석을 통해 생성된 봉화층의 조직 및 그 기계적 특성을 규명하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1 시편

본 실험에서 사용한 시편은 먼저 Mn-Al의 합금 분말과 Ti분말을 혼합하여 탈가스 처리하여 압출한 후에 HIP (Hot Isostatic Pressing) 처리하여 얻은 분말합성재를 Ar 가스분위기하 plasma arc 용해로 (PAR) 로 재 용해한 주조재를 사용하였다. 재 용해시 조직의 전체적인 균질화를 위해 용해를 5회 반복하였고, 그 후 1380°C 진공 ( $5 \times 10^{-3}$  Torr 이하) 중에서 12시간동안 균질화 열처리를 실시한 다음 노냉하여 모재로 사용하였다. 모재의 조직을 Table. 1에 나타내었다. 모재의 미세조직은 층상조직 (lamella structure) 이었으며 입도는 대략 300 $\mu$ m 정도였다.

시편은 반응표면적 크기의 차이에서 오는 오차를 최소화하기 위해 모두 일정하게 10 $\times$ 10 $\times$ 2mm의 육면체로 가공하여 실험에 사용하였다. 또한 봉화처리전 시편의 예비처리는 생성층의 성장 및 그 생성속도에 현저한 영향을 미치게 되므로 시편의 표면을 SiC 연마포로 #220부터 #1000까지 연마한 다음 다시 diamond paste로 1 $\mu$ m까지 정밀 연마한 후 아세톤용액에 담아 약 10분간 초음파 세척하여 완전히 탈지한 후 건조시켜 실험에 사용하였다.

Table 1 Chemical compositions of the specimen used in this study.

Elements (atomic percent)			Impurities (weight percent)			
Ti	Al	Mn	Mg	Cl	C	O
balance	44.7	1.59	<0.001	<0.001	0.005	0.07

2. 2 실험장치

실험장치는 Fig. 1과 같이 로내의 발열체를 보호하기 위하여 스테인레스강 용기 (stainless steel pot)를 넣고 그 속에 흑연도가니를 넣었고 열전대도 부식을 방지하기 위하여 스테인레스강 보호관을 씌웠으며 시편은 SUS304선으로 묶어 음극에 연결하였고 전해액이 들어있는 흑연도가니를 양극으로 해서 정류기를 조절함으로써 전류밀도를 일정하게 유지하였다. 그리고 온도는 자동온도조절기로 소정의 온도에서 일정하게 유지하였다.

2. 3 전해봉화처리

전해봉화처리에 사용한 봉사 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>·10H<sub>2</sub>O)와 KCl, LiCl 등은 모두 화학용 1급 시약을 사용하였다.

봉사를 전해봉화처리에 사용함에 있어 봉화 효과를 저해하는 결정수는 600℃에서 1시간동안 유지시켜 제거한 후 사용하였으며, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>을 기본

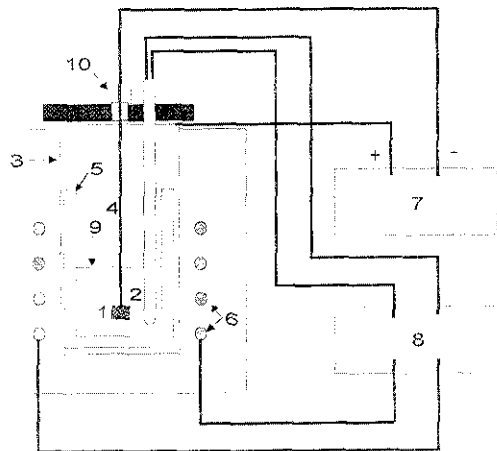


Fig. 1 Schematic diagram of experimental apparatus.

- 1. specimen 2. thermocouple 3. SUS pot
- 4. SUS wire 5. graphite pot 6. kanthal wire
- 7. DC power supply 8. thermo-controller
- 9. electrolyte 10. insulator

전해욕으로 하여 기타 염의 첨가 시 전해욕의 유동성 및 생성 봉화층의 변화를 규명하고자 100g의 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>에 KCl, xKCl-(1-x)LiCl 등 각종 염을 혼합하여 각 전해욕조건에서 TiAl에 900℃에서 4시간동안 전해봉화처리를 실시하고 생성된 봉화층의 성장과 특성을 비교함으로써 최적의 전해욕 조성을 결정하였다. 또한, 이렇게 결정된 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl 삼원계 전해욕에 반응활성제로서 Al을 1~8g 첨가하여 역시 900℃에서 4시간 전해봉화처리를 실시한 후 생성된 봉화층의 두께를 비교함으로써 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl에 반응활성제로 첨가되는 Al의 최적 조성을 선정하였다. 이와 같이 선정된 소정의 전해욕에서 처리온도는 850~1000℃로 50℃를 기본으로 변화시키고 각각의 온도에서 1~6 시간 동안 소정의 전류밀도 하에서 TiAl에 전해봉화처리를 실시하였다.

봉화처리 후에 시편을 상온까지 냉각시키면 염을 제거하기가 곤란해지고 염을 제거할 때 봉화층이 충격으로 박리될 수 있으므로 급냉을 통하여 염을 제거하는 방법을 채택하였으나 고온에서 급냉 하면 모재와 봉화층간의 열팽창계수 차이 (TiAl :  $11 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{\text{°}}$  ; TiB<sub>2</sub> :  $8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}^{\text{°}}$ )로 인하여 박리현상이 나타날 수 있으므로 200℃~300℃까지 냉각시킨 후 시편을 꺼내 수냉한 후 초음파세척을 통해 염을 제거하였다.

2. 4 미세조직 관찰 및 기계적 특성 평가

전해봉화처리된 시편은 생성된 봉화층에 대해 수직으로 절단하고, SiC 연마포 (#100~#2000) 및 다이아몬드 페이스트 (1-3 m) 를 이용해 차례로 연마하여 아세톤으로 초음파 세척한 후 Kroll 부식액 (100 ml 증류수+3 ml 40%불산+5 ml 1.40질산) 으로 에칭하여 광학현미경 및 주사전자현미경 (SEM)을 사용하여 단면의 미세조직을 관찰하였다. 또한 생성된 봉화층의 조성을 조사하기 위해 박막 XRD (X-Ray Diffractometry) 분석

및 EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) 분석을 실시하였다.

봉화층의 X-선 회절분석에는 Phillips사의 X-선 회절분석기를 사용하였으며, 이때 분석조건은 CuK (Ni filter) source, 가속전압 40kV, 가속전류 25mA, 주사속도 0.04°/sec,  $2\theta=20^\circ \sim 80^\circ$  이었다. 그리고 AKASHI사의 MVK-EIII 마이크로 비커스 경도시험기를 사용하여 표면의 미소경도를 측정하였다. 이때 측정조건은 하중 200g, 매울  $\times 400$ , 하중시간 15 초였다.

### 3. 실험결과

#### 3.1 염욕 조성 및 전류밀도의 결정

붕사( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )를 단독으로 전해욕으로 사용할 경우 900°C 정도의 온도에서도 상대적으로 접성이 높아 전해붕화처리시 일정한 전류밀도하에서 직류 전원공급장치의 측정 전위차가 급격히 증가하는 것을 확인하였는데 이는 전기저항이 증가하는 것을 나타내며 ( $V=IR$ ) 이에 따라 붕화처리를 실시하기가 매우 어려워진다. 그러므로 붕사의 용점을 낮추어 동일한 온도에서 욕의 전기저항을 낮추고 자 KCl이나 LiCl과 같은 염을 그 조성을 변화시키면서 붕사에 혼합하여 전해붕화처리를 실시하였다. 이 때, 붕사와  $x\text{KCl}-(1-x)\text{LiCl}$ 의 혼합비를 무게비 4:1로 고정하고 KCl과 LiCl의 조성을 Table 2와 같이 변화시키면서 900°C에서 4시간동안 붕화처리를 실시하여 각각의 붕화처리 조건에 있어서의 특성을 비교·평가하고, 침봉처리된 시료의 단면을 관찰함으로써 침봉층의 성장과 두께를 비교·검토하였다.

Table 2에 나타난 바와 같이 0.7KCl-0.3LiCl의 경우를 제외하고 모든 경우에 있어서 음극으로 연결된 SUS선이 붕화처리 도중 대략 2~3시간 정도 지난 후에 절단되었으며, 붕화처리 후 시편의 단면을 광학현미경을 이용하여 관찰한 결과 4시간

Table 2 Characteristics of boronized layer and boronizing conditions with the various x in 80 wt.%  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -20 wt.% ( $x\text{KCl}-(1-x)\text{LiCl}$ ) system. The electrolytic boronizing was conducted at 900°C for 4 hours under the current density of 0.5A/cm<sup>2</sup>.

Chemical composition of electrolyte	Cutting occurrence	Boride formation	Layer Condition
80wt% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +20wt% KCl	Y	N	×
80wt% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +20wt% (0.9KCl-0.1LiCl)	Y	Y	×
80wt% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +20wt% (0.8KCl-0.2LiCl)	Y	Y	△
80wt% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +20wt% (0.7KCl-0.3LiCl)	N	Y	○
80wt% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +20wt% (0.6KCl-0.4LiCl)	Y	Y	△
80wt% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +20wt% (0.42KCl-0.58LiCl)	Y	Y	△
80wt% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +20wt% (0.2KCl-0.8LiCl)	Y	Y	×
80wt% $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ +20wt% LiCl	Y	N	×

Y : Yes, N : No, ○ : relatively good, △ : not bad, × : bad

까지 시편에 연결된 SUS선이 절단되지 않았던 0.7KCl-0.3LiCl의 경우가 가장 양호한 상태의 붕화층을 형성하였음을 알 수 있었다.

Fig. 1에 나타난 직류 전원 공급장치에서 일정한 전류를 흘려주어 전해붕화처리 할 때, 처리시간이 경과함에 따라 측정 전위차 값이 증가하는 경향을 나타내었는데 이러한 전위차의 증가는 열분해, 전기분해 및 전기화학적 분해에 의해 붕사( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )가  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ 등과 활성 붕소로 분해되는데 이들 중 음극인 시편주위에 활성 붕소 뿐만 아니라  $\text{Na}^+$ 이온과  $\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ 등이 존재함에 따라 전기저항이 증가하게 되어 나타나는 현상으로 해석할 수 있으며 실제로 처리시간이 대략 3시간정도에 이르면 대부분의 경우 시편에

연결된 SUS선의 하부 즉 시편 바로 위쪽의 SUS 선에서 전기저항으로 인해 국부적으로 오렌지색을 띄면서 발열되는 것을 관찰할 수 있었다. 이렇게 발열되면 시편 주위에 전기적으로 흡착된 Na<sup>+</sup>이온과 활성붕소를 유리하면서 발생하는 Na<sub>2</sub>O 및 열분해된 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 등이 석출되어 시편의 무게가 증가하므로 발열된 부위에서 소성변형이 발생하게 되는데 이러한 소성변형은 본질적으로 전기화학적 분해로 인해 생성된 용융염 내의 활성 붕소의 양이 모재 내부로 확산하는 붕소의 양보다 많기 때문인 것으로 사려되며, 이에 따라 SUS선이 절단되는 것으로 사려된다 (식 (1) ~ (8) 참고).

Fig. 2에는 침붕처리시 붕사 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)와 0.7KCl-0.3LiCl의 최적 무게비를 결정하기 위해 붕사와 0.7KCl-0.3LiCl의 무게비를 변화시키면서 900°C에서 4시간동안 전해붕화처리한 결과를 나타내었다.

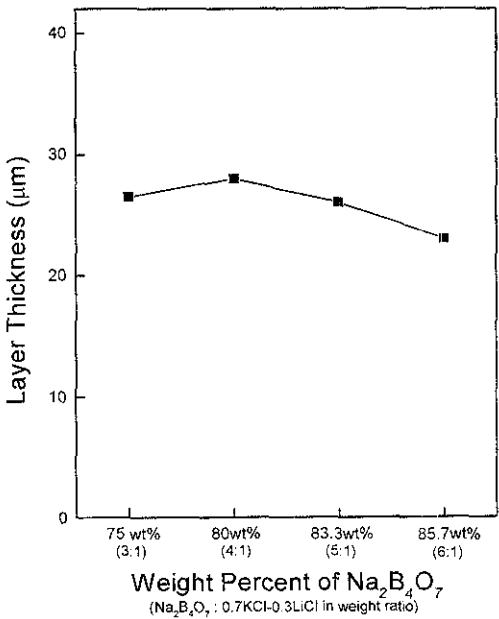


Fig. 2 Changes in boronized layer thickness for the samples boronized at 900°C for 4 hours with the various Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> compositions in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-(0.7KCl-0.3LiCl) system under the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>.

염속내 붕사 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)와 0.7KCl-0.3LiCl의 무게비가 6:1이상의 조성에서 침붕처리를 실시한 경우에는 염속의 점성이 높아 침붕처리가 거의 불가능하였으며 3:1이하의 조성에서 침붕처리한 경우는 염속의 점성은 개선되지만 생성붕화층의 성상이 매우 불균질하고 국부적으로 시료의 표면에서 부식의 발생빈도가 높았으며 공업적으로 염속의 재사용이 불가능하다는 등의 문제가 있었다. Fig. 2에 나타난 바와 같이 TiAl계 금속간화합물에 전해붕화처리시 붕사 (Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>)와 0.7KCl-0.3LiCl의 무게비는 3 : 1 ~ 5 : 1에서 생성된 침붕층의 두께가 대략 26µm 이상인 것을 알 수 있다. 다만 4 : 1의 조성을 본 실험에서 택한 이유는 침붕층에 대한 미세조직관찰 결과 4 : 1의 경우가 가장 균질한 침붕층이 형성되었기 때문이었다.

Fig. 3에는 TiAl계 금속간화합물의 표면에 붕사

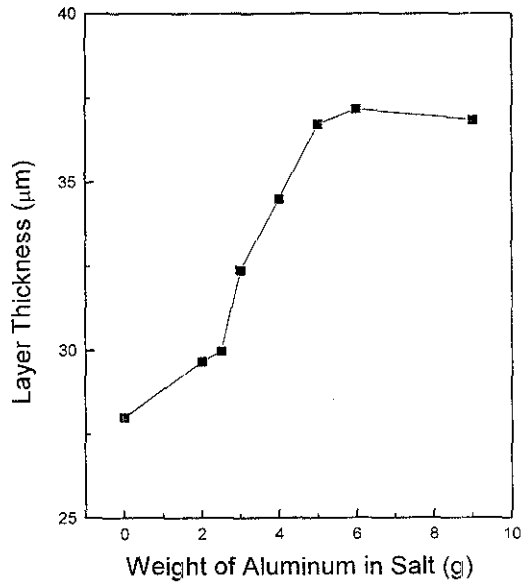
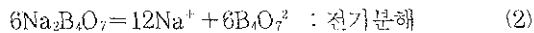
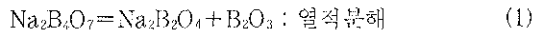


Fig. 3 Boronized layer thickness of TiAl, boronized at 900°C for 4 hours under the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup> in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl having various Al contents, is plotted as a function of Al weight in the fused salt mixture.

( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ )와 0.7KCl-0.3LiCl의 무게비를 4 : 1로 고정하고 900°C에서 4시간동안 전해봉화처리시 반응활성제로 첨가하는 Al량이 생성 봉화층의 두께에 미치는 영향을 조사한 결과를 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 Al량이 5g 첨가될 때까지 침봉층의 두께가 점차로 증가하는 경향을 보이고 있으며 5g 이상 첨가되면 더 이상 침봉층의 두께가 증가하지 않는 것을 알 수 있다. 이는 침봉처리 중 다음과 같은 반응활성제로서의 Al의 역할에 기인하는 것으로 사려된다.

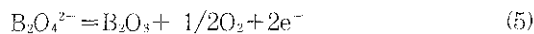
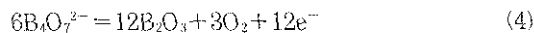
일반적으로  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ 은 전해욕에서 다음과 같이 열적 분해와 전기화학적 분해를 통해  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ 로 분해되면서 활성 붕소를 생성하게 된다<sup>10-12</sup>.



$\text{Na}_2\text{B}_2\text{O}_4$ 는 다음과 같이 전기분해한다.



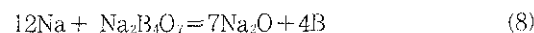
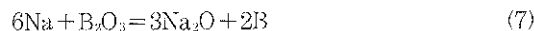
양극에서



음극시편에서

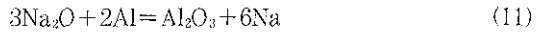
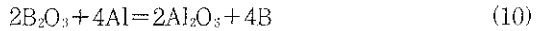
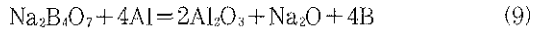


음극시편에서 식출한 Na는  $\text{B}_2\text{O}_3$ 를 환원한다.



이상의 반응으로 시편이 부착되어있는 음극에서는 B와 Na이, 양극에서는  $\text{O}_2$ 가 생성되며 이와 같은 반응으로 강재에 B가 침투하여 봉화층을 형성

하게 된다. 그런데, Al이 첨가되면



또한,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 전기분해하여



즉, Al은 (9), (10)의 반응으로 활성붕소의 양을 증가시키고 (11)식에 의해 생성된 Na는 시편과 반응하지 않고 (7), (8)식과 같은 환원제로 다시 사용되어 더욱 활성붕소의 양을 증가시키므로 침봉층의 두께는 Al양이 증가함에 따라 증가하는 경향을 나타내는 것<sup>13</sup>이라 사려된다. 다만, 본 실험에서 5g 이상의 Al량이 첨가되었을 때 침봉층의 깊이가 더 이상 증가하지 않는 이유는 과도한 양의 Al이 오히려 욕의 유동성을 다소 저해하여 활성붕소의 확산을 저해하기 때문이라고 사려된다<sup>13</sup>. 따라서, 본 실험에서는 100g의 봉사에 대하여 반응활성제로서 첨가되는 Al량을 5g으로 결정하였다.

이와 같이 결정된  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ -0.7KCl-0.3LiCl-Al 4원계 혼합 용융욕에서 전해봉화처리시 전류밀도를 변화시키면서 900°C에서 4시간동안 침봉처리를 실시한 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 전류밀도가 0.2~0.5 A/cm<sup>2</sup>의 범위에서는 전류밀도가 증가할수록 침봉층의 두께가 급격히 증가하는 경향을 나타내었으며 0.5 A/cm<sup>2</sup> 이상의 전류밀도에서는 더 이상 침봉층의 두께가 증가하지 않는 것을 알 수 있는데, 이는 화학반응에 의한 효과보다 전기화학적 potential에 의한 영향이 지배적이기 때문인<sup>13</sup> 것으로 사려된다. 따라서, TiAl계 금속간화합물에  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ - (0.7KCl-0.3LiCl)-Al 4원계 혼합 용융욕에서 전해봉화처리시 전류밀도는 0.5 A/cm<sup>2</sup>으로 조절하여 실험하였다.

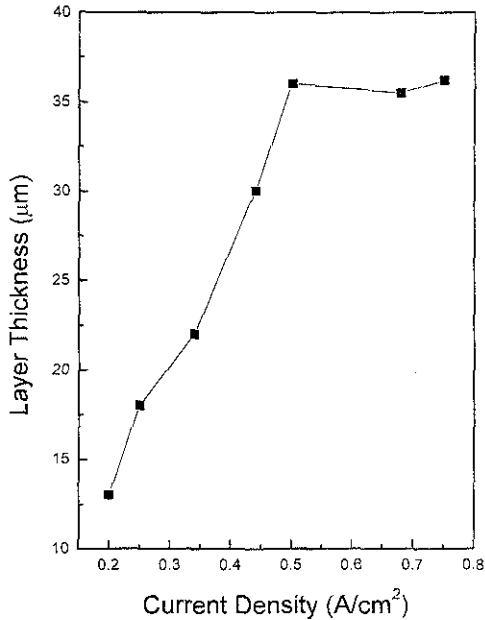


Fig. 4 Effect of current density on the formation of boronized layer of TiAl during the electro-boronizing. The electrolytic boronizing of samples was conducted at 900°C for 4 hours in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl with Al under the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>.

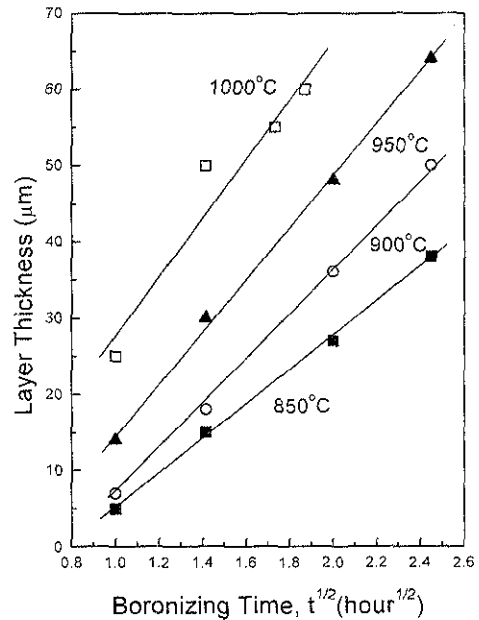


Fig. 5 Boronized layer thickness of TiAl, boronized with various temperatures and times in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl with Al under the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>, is plotted as a function of boronizing time.

3. 2 온도 및 시간에 따른 전해붕화처리 결과

Fig. 5는 TiAl계 금속간화합물에 100g Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-25g (0.7KCl-0.3LiCl)-5g Al 4원계 혼합 용융염에서 전류밀도를 0.5 A/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 하여 850~1000°C에서 각각 1, 2, 4, 6시간동안 전해붕화처리한 후 침봉층의 평균두께를 조사한 결과이다. 그림에서 1000°C 침봉처리의 경우 4시간 이상의 처리결과를 나타내지 않은 것은 대략 3시간 정도의 전해붕화처리 시간이 경과한 후 거의 모든 경우 음극 시편에 연결된 SUS선이 절단되었기 때문이었다. 그 이유는 전해염의 점성이 1000°C에서 크게 개선되어 용내의 환성붕소 및 전류의 이동도가 향상될 것으로 기대되지만 모재 내부로 확산하는 붕소의 양이 작아 시편 주위에 앞서 언급한 붕소

및 Na<sub>2</sub>O 등이 다른 처리온도의 경우보다 더 많이 흡착되어 결과적으로 시편의 무게가 더욱 증가하는 결과가 되며 시료를 지탱하는 SUS선의 소성변형이 더 쉬워지는 것에 기인하는 것이라 사려된다. 이에 따라 1000°C 전해붕화처리의 경우 3시간 30분 침봉처리한 결과를 최대치로 하여 Fig. 5에 나타내었다.

Fig. 5에 나타난 바와 같이 붕화층의 두께 d와 붕화처리시간 t가 d=kt<sup>1/2</sup>의 관계에 대체로 잘 일치하고 있음을 나타내고 있다. 여기서 k는 붕화층 성장 속도상수로서, k=k<sub>0</sub> exp(-Q/RT)로 나타낼 수 있다. 이 때, k<sub>0</sub>는 성장속도상수의 상수항이고 Q는 환성화 에너지, R은 기체상수, 그리고 T는 절대온도를 나타낸다<sup>14)</sup>. 이러한 관계로부터 ln K와 1/T의 그래프를 이용하여 환성화에너지를 계산할 수 있으며 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에

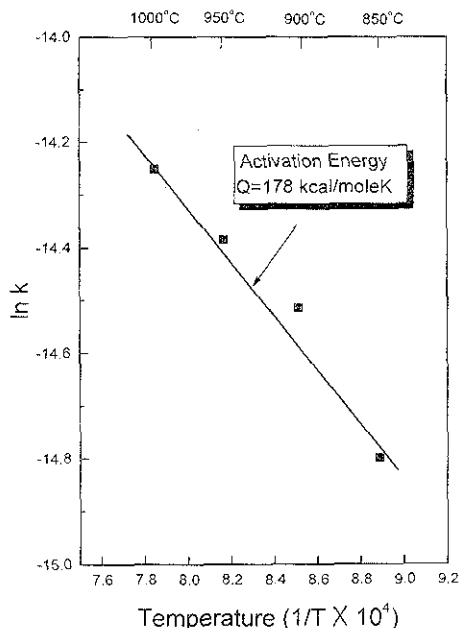


Fig. 6 The relationship between the layer growth constant, (k) and temperature.

나타난 바와 같이 활성화에너지는 178 kcal/moleK로 계산되었다. 이 값은 일반적으로 철강이나 SUS를 모재로 한 전해부화처리에서 활성화에너지 값이 대략 10~30 kcal/moleK 정도<sup>14-15)</sup> 인 것을 감안하면 상당히 높은 값임을 알 수 있다.

### 3.3 미세조직 관찰, EDS 분석 및 XRD 분석

Fig. 7에는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KCl-LiCl}$  및 Al의 혼합 용융욕에서 전류밀도를  $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ 으로 일정하게 하여  $900^\circ\text{C}$ 에서 4시간동안 전해부화처리한 TiAl계 금속간화합물의 표면에 생성된 침봉층의 상을 조사하고자 시료의 표면으로부터 모재 방향으로 대략 2~3 $\mu\text{m}$ 씩 잘라내면서 각각의 깊이에 대해 박막 XRD 분석 실시결과를 나타내었다. 그림에 나타난 바와 같이 시료의 표면에서는  $\text{TiB}_2$ 의 회절선이 주로 나타나고 있으며 모재의 회절선이 미약하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 또한, 모재에 가까워질

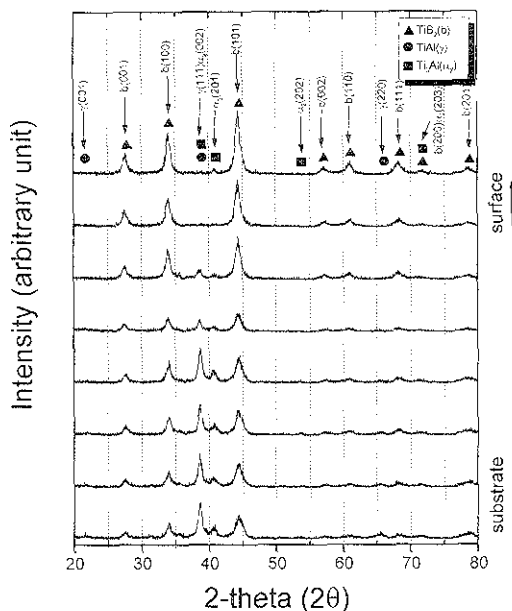


Fig. 7 Thin film XRD patterns for the sample boronized at  $900^\circ\text{C}$  for 4 hours in  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KCl-LiCl}$  with Al under the current density of  $0.5\text{A}/\text{cm}^2$ . The sample was mechanically polished by sand paper until the major peak of substrate is appeared.

수록  $\text{TiB}_2$  회절선의 강도가 약해지면서 동시에 모재 회절선의 강도가 증가하는 것을 확인할 수 있다. 그 이외의 산화물이나 붕화물의 회절선은 관찰할 수 없었다. 따라서, 표면에 생성된 상은  $\text{TiB}_2$  단상임을 알 수 있다.

Fig. 8에는  $900^\circ\text{C}$ 에서 각각 2시간, 4시간동안 전해부화처리한 시편의 침봉층에 대해 수직으로 절단한 단면의 미세조직을 주사전자현미경 (SEM) 을 이용하여 관찰한 사진을 나타내었다. 그림에서 알 수 있듯이 두 시료 모두 표면에 치밀한 붕화층이 균질하게 형성되어 있지만  $900^\circ\text{C}$ 에서 2시간동안 침봉처리된 시편의 경우 (Fig. 8-a) 침봉층의 두께는 대략 18  $\mu\text{m}$ 정도이고  $900^\circ\text{C}$ 에서 4시간동안 처리된 시편의 경우 (Fig. 8-b)



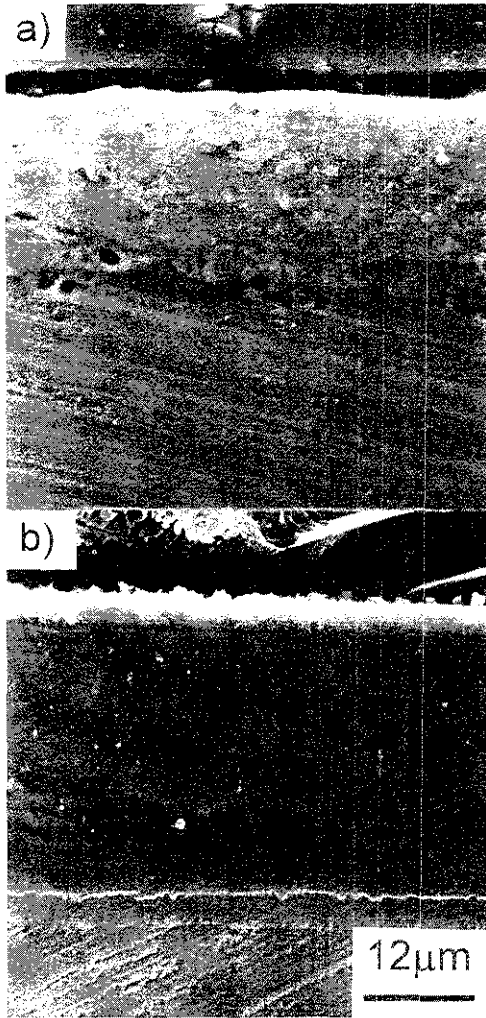


Fig. 8 SEM micrographs of TiAl boronized at 900 °C for a) 2 hours and b) 4 hours in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl with Al under the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>.

에 비해 붕화층의 성상이 약간 불균질한 것을 확인할 수 있다. 또한, Fig. 8-b에 나타난 900°C 4시간 전해붕화처리된 시편의 경우 표면에 매우 균질하고 치Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> 대략 36µm 정도의 두께로 생성되어 있음을 알 수 있다. 다만 두 경우 모두 붕화층과 모재의 계면에 얇게 산화물로 보이는 층이 형성되

어 있으며 약간의 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있는데, 여기서 기공은 붕화층 생성시 Al과 Ti의 확산속도가 차이 나는 데에 기인하는 Kirkendall 기공인 것으로 사려되며 산화물층과 생성된 붕화층에 대해 정확한 성분분석과 그 조성을 평가하고자 Fig. 10, Fig. 11과 같이 EDS 분석을 실시하였다.

Fig. 9와 Fig. 10에는 Fig. 8에 나타난 900°C에서 각각 2시간, 4시간동안 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl 및 Al의 혼합 용융욕에서 전류밀도를 0.5A/cm<sup>2</sup>으로 일정하게 하여 전해붕화처리한 TiAl계 표면에 생성된 붕화층과 모재에 대한 EDS분석결과를 나타내었다. Fig. 9와 Fig. 10으로부터 전해붕화처리후 TiAl의 표면에는 대략 3개의 층이 존재하며 이들은 표면으로부터 각각 TiB<sub>2</sub>층, Al 산화물층 및 Al 확산층임을 확인할 수 있다. 여기서 Al 확산층은 Al 산화물층이 형성되면서 그 하부에 Al이 계면쪽으로 확산함에 따라 존재하는 것이라 사려되며 그림에서 산화물 하부에 존재하는 것을 알 수 있다. Fig. 9와 Fig. 10을 비교할 때, Ti과 Al 및 B의 존재양상은 서로 비슷하지만 산소의 존재형태는 Fig. 9의 경우 표면으로부터 모재방향으로 확산하

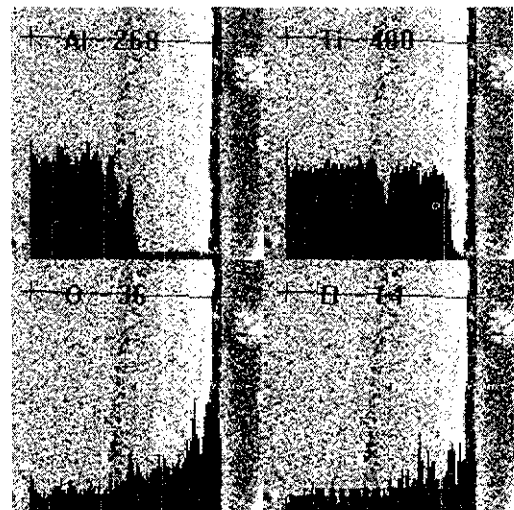


Fig. 9 EDS analysis of the sample boronized at 900°C for 2 hours in Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl with Al under the current density of 0.5 A/cm<sup>2</sup>.

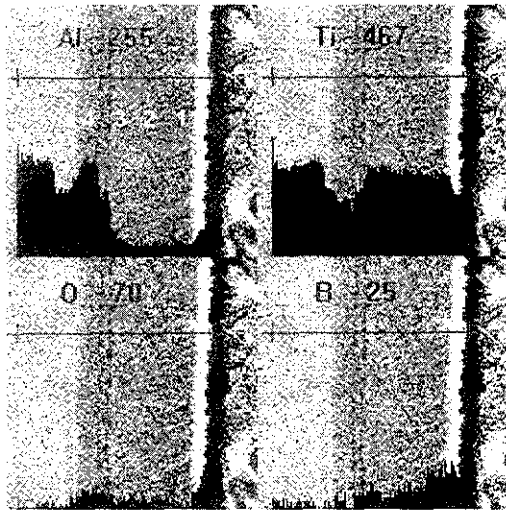


Fig. 10 EDS analysis of the sample boronized at 900°C for 4 hours in  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KCl-LiCl}$  with Al, under the current density of  $0.5 \text{ A/cm}^2$ .

고 있는 형태를 취하고 있는 반면 Fig. 10의 경우 거의 변동없이 극히 소량만이 붕화층내에 존재하는 것을 알 수 있다. 이는 최외각의  $\text{TiB}_2$  층의 치밀성의 차이에서 기인하는 것이라고 사려된다. 또한, Fig. 9와 Fig. 10에서 모두 층의 최외각에 급격히 Ti의 양이 줄어들고 O의 양이 증가하는 것은 최외각에 미량의 붕사가 잔류하고 있는 것을 나타내고 있다고 사려된다.

앞서 Fig. 7의 XRD 분석을 통해 확인되지 않았던 모재와 표면 붕화층의 계면 부근에 존재하는 Al 산화물층은 전해붕화처리 도중 활성붕소와 함께 시편주위에 고체상태로 석출된 것으로 기대되는  $\text{Na}_2\text{O}$ (식 7, 8)가 붕화층의 결합부위 등을 통해 층 내부로 확산하여 계면부근의 Al과 반응함으로써 생성되는 것으로 사려되며, 이를 확인하기 위해 Fig. 10에 1, 2, 3부위에서의 Na의 분포를 EDS 분석을 통해 조사한 결과 영역 1에서의 Na의 함량은 1.76at.%였고 영역 2에서는 2.92at.%, 영역 3에서는 1.24at.%였으며 영역 4에서는 0.3 at.%이하로 검출되었다. 따라서, 산화물은 전해붕

화처리 도중 붕화층 내부를 통한  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 확산에 의해 형성된 것이라고 판단할 수 있다. 또한, Fig. 9와 Fig. 10의 산소에 대한 EDS 분석 결과를 비교할 때 표면에 생성된 붕화층 ( $\text{TiB}_2$ 층)이 치밀해지면 이러한  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 확산이 효과적으로 저지됨을 유추할 수 있다. 앞서 Fig. 7의 XRD분석에서  $\text{Na}_2\text{O}$ 나 Al 산화물에 대한 회절선이 관찰되지 않은 것은 앞서 Na에 대한 EDS 점분석 결과에서 알 수 있듯이  $\text{TiB}_2$  내부에서  $\text{Na}_2\text{O}$ 의 확산이 매우 어려우므로 극히 소량만이  $\text{TiB}_2$ 층 내부에 존재하게 되고 이에 따라 산화물층도 Fig. 10에서처럼 산소를 매우 적게 함유하기 때문에 Al 산화물의 형성이 매우 국소적인 영역에 한정됨에 기인한 것이라 사려된다.

3. 4 표면의 미소경도

Fig. 11에는  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KCl-LiCl}$  및 Al의 혼합 용융욕에서 전류밀도를  $0.5\text{A/cm}^2$ 으로 일정하게 하

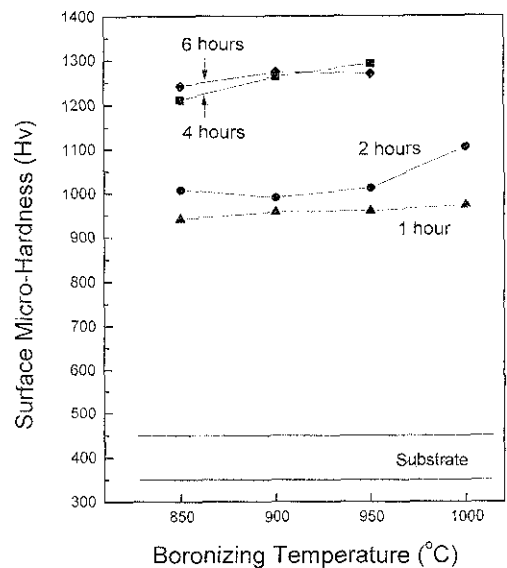


Fig. 11: Surface micro-hardness of TiAl, boronized with various temperatures and times in  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7\text{-KCl-LiCl}$  with Al under the current density of  $0.5 \text{ A/cm}^2$ , is plotted as a function of boronizing temperature.

여 850, 900, 950, 1000°C에서 각각 1, 2, 4, 6시간 동안 전해붕화처리한 TiAl계 금속간화합물의 표면미소경도를 측정된 결과를 나타내었다. 표면의 미소경도는 전해붕화처리를 실시한 후 표면의 잔류 염을 연마포를 이용하여 제거한 후 각각의 시편에 대해 20회씩 압입자 크기의 5배 이상되는 거리에서 측정하여 이의 평균치를 산정하였다. Fig. 11에 나타난 바와 같이 TiAl계 금속간화합물에 전해붕화처리시 처리시간이 4시간 이상일 때 표면의 경도치가 대략 1200~1300Hv 정도 되는 것을 확인할 수 있다. 이에 대해 1~2시간 침봉처리된 시료의 경우 대략 800~1000Hv 정도의 값을 나타내고 있다. 이는 Fig. 11에 빗금으로 나타낸 모재의 경도치보다 대략 2배 이상의 경도치임을 알 수 있다. 다만 이렇게 경도치가 차이가 나는 이유는 Fig. 8의 조직사진과 Fig. 9, Fig. 10의 EDS 분석 결과에서 살펴본 바와 같이 4시간 전해붕화처리된 시편의 경우가 붕화층의 성장에 있어서 2시간 처리된 시편의 경우보다 더 치밀하여 붕화층 내부에 산소 등의 불순물이 적기 때문이라 사려된다. 또한, 900°C에서 4시간 전해붕화처리된 시편의 표면 경도치가 대략 1263 Hv 정도로서 6시간 침봉처리된 시편과 거의 비슷한 값을 나타내고 있으며 다른 실험온도에서도 이와 비슷한 경향을 나타내고 있는 것으로부터 4시간이상의 전해붕화처리를 통해 붕화층이 치밀하게 표면에 형성된다고 사려된다.

#### 4. 결 론

붕사와 KCl, LiCl 및 Al의 혼합 용융욕에서 TiAl계 금속간화합물을 모재로 하여 전해붕화처리를 실시한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) TiAl계 금속간화합물에 붕사와 KCl, LiCl 및 Al의 혼합 용융욕에서 전해붕화처리할 때 가장 적합한 조성은 76.9wt.%Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub> -19.2wt.%(0.7KCl -0.3LiCl) -3.9wt.%Al 이었다. 또한 이러한 전해욕

에서 전류밀도는 0.5A/cm<sup>2</sup>가 가장 적당하였다.

2) TiAl계 금속간화합물을 Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>-KCl-LiCl 및 Al의 혼합 용융욕에서 900°C에서 4시간 전해붕화처리를 통해 붕화층의 표면미소경도가 1263 Hv인 36 $\mu$ m 두께의 붕화층을 얻었다. 또한, 각 온도에 대한 전해붕화처리 결과로부터 붕화층 형성에 대한 활성화에너지를 계산한 결과 그 값은 178 kcal/moleK 로 계산되었다.

3) 전해붕화처리를 실시하여 형성된 붕화층에 대한 XRD 분석 결과 표면의 붕화층은 TiB<sub>2</sub> 단상으로 나타났고, EDS 분석 결과 표면의 생성층은 TiB<sub>2</sub>층, Al 산화물층, Al 확산층의 3개의 하부층으로 구성되는 것으로 나타났다. 붕화층 내에 존재하는 산화물층은 전해욕 내에서 고상으로 존재하는 Na<sub>2</sub>O가 TiB<sub>2</sub>내의 결함을 통해 내부로 확산하여 붕화층과 모재의 계면에서 Al과 반응하는 데에 따른 것으로 사려된다.

#### 후 기

본 연구는 1997년도 인하대학교 교내연구비의 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. H. A. Lipsitt, D. Shechtman and R. E. Schafrik : Met. Trans., 6A (1975) 1991.
2. Y. W. Kim : J. Metals, 41 (1989) 24.
3. S. C. Huang and J. Chesnutt : Intermetallic Compound ; Principle and Practice, ed. J. H. Westbrook and R. L. Fleischer, John Wiley and Sons, vol. 2 (1994) 74.
4. 新井 透 : 金屬材料, 12 (1972) 33.
5. 河上 護 : 熱處理, 11 (1971) 32.
6. Kunst H. and Schaaber O. : HTM, 22 (1967) 275.
7. Matuschka A. Gf. V. : Kunststofftechnik, 11

- (1972) 304.
8. A. K. Vasudevan and J. J. Petrovic, Mater. Sci. Eng., A155 (1995) 1.
9. マテリアル・データベース 編輯委員會編 : Material Database, 新素材, (1988) 336.
10. G.I.Yukin : Metal Science and Heat Treatment, 19 (1971) 662.
11. 清岡 鐘一 : 金屬, 45 (1972) 125.
12. 鳥井 強三 : 鐵と鋼, 59 (1973) 2871.
13. 최진일 : 한국표면공학회지, 28 (1995) 110.
14. 新井, 藤田, 水谷, 小松 : 日本金屬學會誌, 40 (1976) 925.
15. 이두환, 김익범, 김한삼, 김수식 : 한국표면공학회지, 30 (1997) 23.