

CVD법에 의한 Ti계 합금의 내산화성 개선에 관한 연구

김 종 성 · 채 경 수 · 윤 정 모
전북대학교 금속공학과

A Study on Improvement of Oxidation Resistance of Ti alloys by a CVD Method

J. S. Kim, K. S. Chae, J. M. Yoon

Department of Metallurgical Engineering, Chonbuk National University, 560-756, Chonju

The purpose of this study is the improvement of high temperature(above 973K) oxidation resistance in Ti alloys and establishment of Al-pack cementation by a CVD method.

The results of low pack cementation under the condition of 1323K, Ar 1 l / min., are as follows:

- 1) The weight and thickness of Al-diffusion coating layers increased as the concentration of activators increased.
- 2) In case of the same amount of activators, the weight and thickness of Al-diffusion coating increased as Al content increased.
- 3) The best coating layers on Ti and Ti alloys were obtained under the condition of 1323K, activator 1wt.% and 5wt.%.
- 4) The effect of NH_4Cl on the coating thickness was greater than that of NaCl.
- 5) For the substrates of Ti and Ti-6Al-4V, the coating thickness to time depended upon Fick's law($X^2 \propto Dt$).

1. 서 론

순금속 Ti는 비강도가 높고, 파괴 인성, 내식성이 우수하기 때문에 원자력 발전소, 해수 담수화 장치등 내식성이 요구되는 분야에 널리 이용되고 있다.¹⁾ 또한 Ti합금도 최근 제조기술의 발전으로 의료용 및 보철재료를 비롯하여 항공기 재료(air frame, jet engine)로서 그 재료와 생산기술의 대폭적인 개량 및 대체를 요구하고 있는 실정이다. 이와 관련하여 특히 Ti을 기본으로 하는 재료들이 고온재료로서도 크게 각광

받고 있다. Ti계 합금중에서도 대표적인 금속이 Ti, Ti-6Al-4V, Ti-38Al(TiAl)이다.

순 Ti는 수백도 이상의 고온에서 활성화로 되어 산화가 일어난다. 이때 형성된 산화피막은 비보호성이어서 더욱 고온에서 장시간 유지하면 산화는 내부까지 진행되어 재료가 열화될 우려가 있다. 따라서 대기중에서 Ti의 고온산화현상은 Ti재료의 중요한 결점의 하나이므로 이것을 제어하는 첨가원소 또는 개량된 합금의 조성에 거는 기대는 매우 크다. Ti합금의 산화피막 구조를 치밀하게 하여 더 이상 산소가 내부까지

확산 침입하는 것을 방지하거나 산화피막 내에서 산소의 확산을 지연시키는 효과를 가진 첨가 원소로서 Al등이 거론되고 있다. Ti나 Al은 대단히 산화되기 쉬운 금속이지만 고온에서의 산화특성은 매우 다르다. Al은 산화하면 치밀한 Al_2O_3 를 만들어 내산화성이 우수하고 안정한 보호적인 피막이 되므로 Al을 합금원소로써 첨가하면 일반적으로 금속재료의 내산화성을 현저하게 개선할수 있다.²⁾

특히 이원계 금속간화합물인 Ti-38Al은 구조용 내열 재료로서 최근에 주목을 받고 있다. 그러나 Ti-38Al은 상온연성의 부족과 고온(700°C 이상) 내산화성이 떨어지는 결점이 있다. 금속간화합물 TiAl의 용도는 자동차용 Turbo Charge Rotor도 계획되고 있지만 장래에는 우주 왕복선의 구조부품재료등과 같이 현재 사용되고 있는 Ni기 초합금 보다 활성화되리라 예상되고 있다.²⁾

Ti-Al계 상태도는 이미 확정되었다고는 말하기 어렵지만 금속간 화합물로서 $TiAl_3$, $TiAl(\gamma)$ 및 $Ti_3Al(\alpha_2)$ 의 3종류가 인지되고 있으며, $TiAl_2$ 도 보고되고 있다. 이들은 모두 경량 내열재료로서 그 내산화성은 Al의 농도가 높을수록 양호하다. 이들의 금속간 화합물 중에서 실용화를 위한 가장 주목을 모으고 있는 것은 TiAl이다. 순Ti나 실용Ti합금(Ti-6Al-4V등)이 500°C 이상의 대기중에서의 내산화성은 상당히 양호하다. 이것은 성분원소로서 다량의 Al을 포함하기 때문에 산화시 TiO_2 와 함께 보호적인 산화물인 Al_2O_3 를 형성하게 된다. 그러나 800°C 이상의 고온에서는 대표적인 Ni기의 초합금 Inconel 713C 등에 비하면 그 내산화성은 다소 떨어진다.²⁾ TiAl의 고온산화에서 문제로 되는 것은, Al_2O_3 를 산화물층에 포함함에도 불구하고 산소의 내부확산으로 발기하기 쉬운 산화피막이 성장한다고 하는 점에 있어, 산소의 고용으로 표면층이 취화하는 것도 지적되고 있다.

즉, TiAl의 산화속도는 순산소중에 950°C까지

는 Al_2O_3 와 비슷하며 내산화성은 양호하지만 대기중에서는 TiO_2 형성의 산화속도와 비슷하고 순산소중의 경우보다 커진다.²⁾ TiAl은 비화학양론적 화합물이고 그 조성폭이 크며, TiAl(γ 상)의 범위에서는 Al의 농도가 높을수록 산화중량이나 산화피막의 두께는 감소하고, 산화피막의 박리량은 Al의 농도가 높을수록 감소한다²⁾는 보고가 있다. 따라서, 본 연구에서는 Ti 계 합금의 표면 Al농도를 높여, 고온 내산화성을 증가시키기 위한 한 방법으로서 CVD법에 의한 Al을 이용한 Pack Cementation법을 사용하여 Ti 계 합금표면에 건전한 Al화합물 코팅층을 얻는 코팅 최적조건, 계면결정상 및 내부구조를 밝히는데 목적이 있다.

2. 실험

2.1 시편제작

2.1.1 순 Ti

Ti시편은 폭 10mm 두께 0.75mm로 압연한 리본상의 순 Ti(99.6% 이상)를 크기 $10 \times 10 \times 0.75$ mm로 가공한 다음 연마지 #2000까지 연마 후, 아세톤으로 탈지하였다. 순Ti의 조성은 Table 1과 같다.

2.1.2 Ti-6Al-4V

Ti-6Al-4V 합금은 Fig. 1의 β transus(995°C) 조금 위의 영역에서 단조하였고 조직을 일정한 상태로 하기 위하여 β transus이하의 온도에서 $\alpha + \beta$ 용체화 처리를 2시간 동안 하였다. 그 후 500°C에서 6시간 동안 시효처리하여 α 상으로 부터 β 상을 석출시켜 만든 재료를 압연하여 두

Table 1. Chemical composition of Ti alloys.(wt.%)

| Element | Ti | Al | V | Fe | O | N | H | Si |
|-----------|-------|-------|------|------|------|------|--------|-------|
| Ti | 99.6 | - | - | - | - | - | - | - |
| Ti-6Al-4V | 89.57 | 6.01 | 4.01 | 0.14 | 0.20 | 0.07 | 0.0010 | 0.004 |
| Ti-38Al | 61.69 | 38.31 | - | - | - | - | - | - |

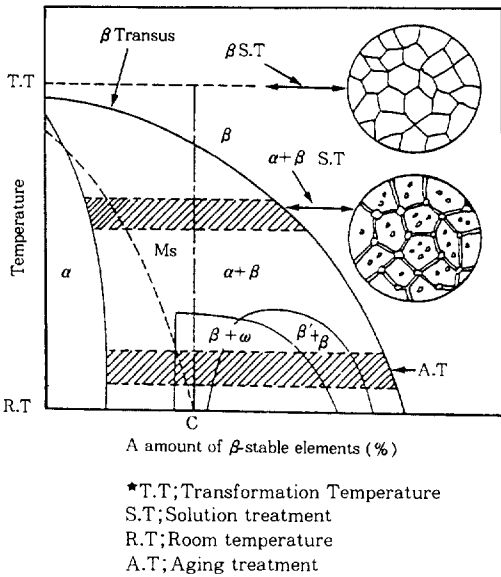


Fig. 1. Schematic phase diagram of $\alpha + \beta$ titanium alloys.³⁾

께 1.5mm인 판상으로 성형한 후 절단하여 10×10×1.5mm로 가공하고 연마지 #2000까지 연마한 후, 아세톤으로 탈지하였다.

2.1.3 Ti-38Al

Ti-38Al은 스폰지 Ti을 이용하여 진공 arc로에서 용융시킨 다음 1000℃에서 48 hr 동안 균질화처리한 후 diamond cutter로 절단한 후 석영관에서 진공상태로 밀봉시켜 box로에 넣어 950℃~1000℃로 30분간 열처리 하였다.

2.2 실험순서

Fig. 2 참조.

2.3 Al pack cementation 장치

Fig. 3 참조.

2.4 Al-pack cementation condition

Table 2는 Al-pack cementation의 조건을 나타내었다. Al분말 1~10wt.%, 활성제로 NH₄Cl을 0.5~5wt.%, 소결방지제인 Al₂O₃를 혼합 중

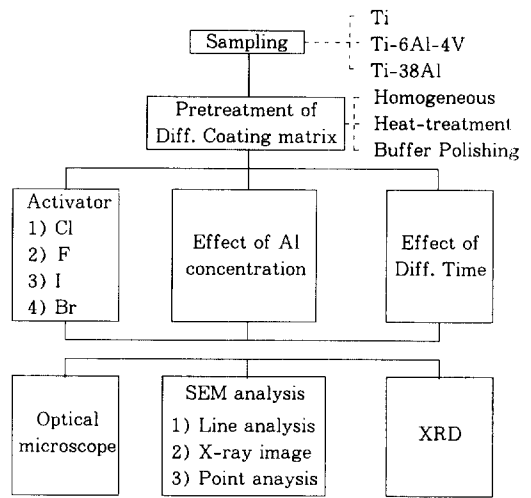


Fig. 2. Schematic diagram of experimental procedure.

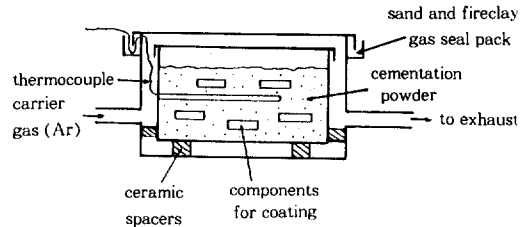


Fig. 3. Schematic diagram of apparatus on the pack cementation retort.

진하여, 1323K 온도에서 Ar분위기하에서 실험하였다. 시간에 따른 코팅변화량을 조사하기 위하여 0~5 hr동안 유지하였고, 각 활성제에 따른 코팅변화량도 조사하기 위하여 NH₄Cl을 포함한 4종의 활성제를 이용하였다.

2.5 Al-pack cementation mechanism

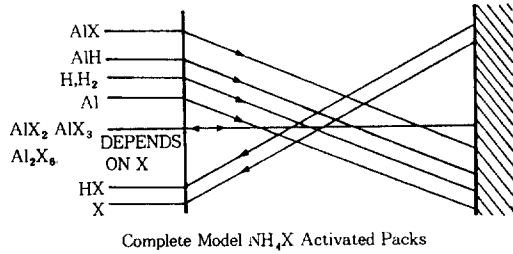
Al이 모재에 붙는 코팅기구로서는 다음과 같은 반응식이 예상될 수 있다. 식 ①②③은 기상에서 무재와 반응전 단계로서 활성제의 농도가 중요한 인자로 작용되고, 식 ④⑤는 고상에서 고상으로의 증착 및 확산 반응식으로 vapor의 양과 속도가 중요한 인자로서 작용한다.

Table 2. Al-pack cementation condition

| Coating Temp. (Coating atmosphere) | Pack cementation composition (wt. %) | | |
|---------------------------------------|---|--------------------|--------------------------------|
| 1323K (Ar 1 ℓ/min) | Al powder | NH ₄ Cl | Al ₂ O ₃ |
| | 1~10 | 0.5~5 | bal. |

*Holding Time: 0~5 hr.

*Activator: NH₄Cl, NaCl, NaBr, NaI.



- ① NH₄Cl → NH₃ + HCl
- ② 6HCl (vapor) + 2Al → 2AlCl₃ + 3H₂
- ③ AlCl₃ + 2Al → 3AlCl
- ④ 4AlCl (vapor) + 5Ti (substrate) → 4TiAl (alloy) + TiCl₄ (vapor)
- ⑤ 3TiCl₄ (vapor) + 7Al (pack) → 3TiAl (alloy) + 4AlCl₃ (vapor)

Fig. 4. Schematic diagram of Al pack cementation mechanism.

3. 실험결과 및 고찰

Ti계 합금에 Al확산 침투처리를 하면, 표면에는 확산층으로서 TiAl₃층이 형성된다.⁴⁻⁶⁾ 순Ti에서는 외측에 TiAl₃, 모재측에도 중간층의 TiAl⁴⁻⁸⁾도 인정되지만 Ti-Al, TiAl-Al의 확산층에 대한 실험에서는 모두 TiAl₃층만이 생성한다고 보고되어 있다.⁹⁾ 이와같은 생성물의 상이함은 실험 온도등이 다르기 때문이라고 생각된다.²⁾ 확산 침투처리로 TiAl 등의 내산화성이 개선되는 것은 이 처리로 시료표면에 형성되는 TiAl₃의 내산화성이 TiAl보다도 우수하기 때문이며, 900℃에서는 약 15배, 1000℃에서는 약 30배의 내산화성을 나타낸다고 한다.¹⁰⁾ 이것은 TiAl₃의 Al 농도가 높고 산화에 대해서 표면에 Al이 공급되어 균일한 Al₂O₃가 생성하기 쉽게 되기 때문일 것이다. 확산침투를 한 TiAl이나 Ti합금에서는, 산화로 Al이 모재중에 확산되어 가는 것에 의해서 TiAl₂의 조성을 가진 중간층도 형성된다.

TiAl-TiAl₃확산층의 실험에서도 TiAl₂의 조성을 가진 중간층도 형성된다. TiAl-TiAl₃확산층의 실험에서도 TiAl₂의 생성이 인정되며 dⁿ∝t(d: TiAl의 두께, n: 2.3⁵⁾~2.4¹¹⁾의 정수, t: 시간)의 관계가 얻어지고 있다. 또한 이 TiAl₂층이 표면에 까지 이르면 급속히 산화가 진행된다.⁴⁾ TiAl₃라면 내산화성은 상당히 양호하지만 TiAl₂에서는 산화의 진행을 억제하는 효과가 약하다.

표면층의 Al이 합금중에 확산되어 가는 것을 억제하기 위해, 순Ti에서는 모재와 표면층 사이에 질화물층을 형성시키는 시험도 하고 있지만,¹²⁾ TiAl에 대한 효과는 명확하지는 않다. TiAl₂는 TiAl과의 밀착성이 좋기 때문에, 확산침투와 열처리를 하여, 이 TiAl₂층을 형성시킨 것이 Al확산 침투처리만의 경우보다도 내산화성은 좋지만 전술한 바와 같이 TiAl₂중간층이 표면에까지 이르면 산화가 급속히 진행하면 장시간산화로 확산침투후에 다시 열처리를 하는 어려움이 있다. 또한 TiAl에 확산 침투처리를 하면 확산층에 균열이 생기기 쉽고, 특히 시료의 모서리 부분에는 큰 균열을 발생시키는 일이 있다.¹³⁾

순 Ti나 Ti합금에서 볼 수 있는 균열의 경우에는 표면에 형성되는 TiAl₃와 모재와의 열팽창 계수의 차로 확산침투후 냉각중에 결정립계에 따라서 균열이 진행된다는 보고도 있다.¹⁴⁾ Al확산층의 성장기구는 아직 명확하지 않지만 TiAl과 TiAl₃는 결정 기구가 모두 정방정을 기본으로 한 것이므로 서로 유사하며 확산층이 모상에 대하여 등축적으로 성장하는 가능성도 고려된다. 이때 격자상수의 차이로부터 확산층에 인장응력이 작용하여 균열이 발생하는 형태관찰을 할 수 있다고 한다.²⁾ 어느쪽이든지 확산층에 균열이 생성하여 있으면 여기로부터 산화가 진행할 가능성이 크고, 확산 침투처리시에 이 균열의 생성을 억제할 방법의 개발이 필요하다. 또한 순Ti 또는 Ti합금에서는 Al단독의 확산침투보다도 Al-Cr복합 확산층이 효과적이라고^{14,15)} 하지만 TiAl에 적용한 예는 많지 않아 이 점에서

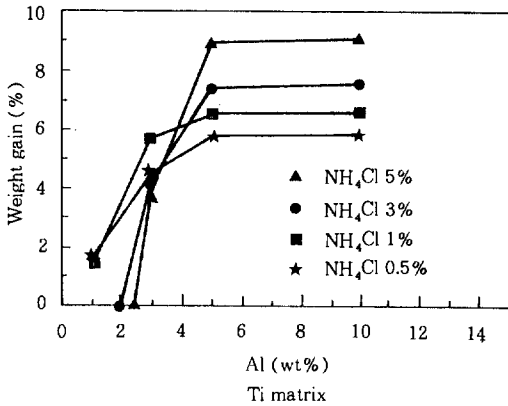


Fig. 5. Relation of weight gain and Al-packed according to the activator(NH₄Cl) after 1 hr holding (1323K).

도 더욱 연구의 여지가 있다.

3.1 활성제의 영향

3.1.1 활성제 농도의 영향

Fig. 5는 모재에서 NH₄Cl활성제를 사용하였을 때 무게 증가량과 Al농도 증가량을 비교한 그림으로서 Al의농도가 3wt.%까지는 Al의 농도가 증가할수록 무게증가량이 급격하게 증가하였으나 5wt.%에서 10wt.%까지는 무게증가량이 일정하였고 활성제의 양이 증가할수록 무게증가량은 증가하였다.

Fig. 6은 Ti와 Ti-6Al-4V 모재에서 NH₄Cl활성제를 사용하였을 때 코팅두께와 Al농도 증가량을 비교한 그림으로서 Al의 농도가 3wt.%까지는 Al의 농도가 증가할수록 코팅두께가 급격하게 증가하였으나 5wt.%에서 10wt.%까지는 코팅두께가 일정하였고 활성제(NH₄Cl)의 양이 증가할수록 무게증가량은 증가하였다. Fig. 5와 Fig. 6에서 무게증가량과 코팅두께가 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

3.1.2 활성제 종류에 따른 코팅 변화량

Fig. 7은 Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-38Al 합금을

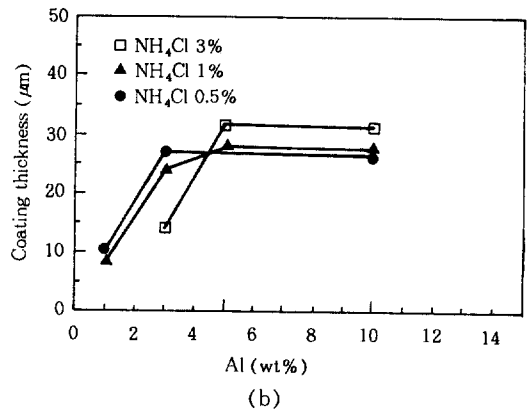
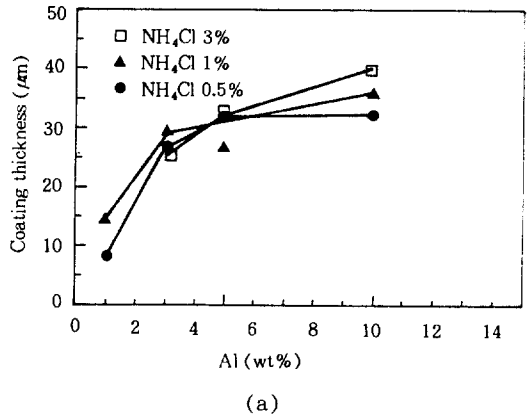


Fig. 6. Relation of thickness and Al-packed according to the activator(NH₄Cl) after 1 hr holding (1323K). a) Ti matrix b) Ti-6Al-4V matrix.

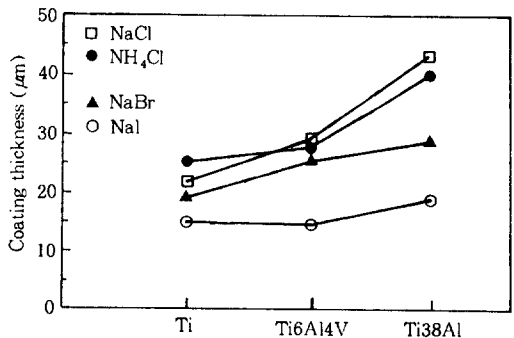


Fig. 7. Relation of thickness and Ti alloys according to the activator species(1wt.%) in 5wt.% Al For 1hr holding(1323K).

NH₄Cl을 포함한 4종의 활성제(1wt.%)를 이용하여 Al의 농도 5wt.%를 충전하여 1323K에서 1시간 동안 처리한 후의 표면코팅을 조사 비교한 그림이다.

본 실험에서는 코팅처리 속도론 측면에서 코팅처리 속도는 다음과 같다.

Ti에서는 NH₄Cl>NaCl, Ti-6Al-4V에서는 NaCl>NH₄Cl, Ti-38Al에서는 NaCl>NH₄Cl

3.2 Al첨가량의 영향

Al이 모재에 붙는 코팅기구로써는 기상에서 모재와 반응전 단계로서, Al powder의 양 및 vapor활동도에 영향을 주는 활성제의 농도가 중요인자로 작용되어진다.

따라서, 본 연구에서는 Al을 1, 3, 5, 10, 30, 50wt.%일 경우는 활성제(NH₄Cl)가 1wt.%까지는 Ti-6Al-4V의 무게 증가량이 약간 증가했으나 활성제가 3~5st.%로 증가할 시는 무게의 감량이 현저하게 떨어졌다. 이는 NH₄Cl의 적정량보다 Al이 적으면, NH₄Cl가 열분해되어 AlCl, AlCl₃로 증발하여 모재에 증착될 때, 이때 여분의 HCl gas가 증발하여 모재를 부식(TiCl₄↑)해서 무게가 감소한다고 사료된다. Al의 양이 10wt.%를 초과하여 30, 50 wt.%로 증가시에는 활성제를 5wt.%까지 증가시켜도 AlCl, AlCl₃의 형태로 증착(즉, vapor의 증기압)되기 보다는 주위의 용융 Al이 응집되어 코팅효과가 감소하는 것을 알 수 있다.

3.3 코팅처리시간의 영향

Fig. 8과 Fig. 9는 Ti, Ti-6Al-4V 모재에서 1323K에서 확산코팅한 후의 코팅깊이 관계를 나타낸 그림이다.

Pack cementation법에 의한 Ti계 합금에서 활성제 NH₄Cl(1wt.%) Al powder(5wt.%)일 때 시간에 따른 코팅두께는 Ti, Ti-6Al-4V 모두 일직선상으로 증가하여 X²∝Dt(X:코팅두께, D:확산계수, t:시간)에 비례 하였다. 즉, pack ce-

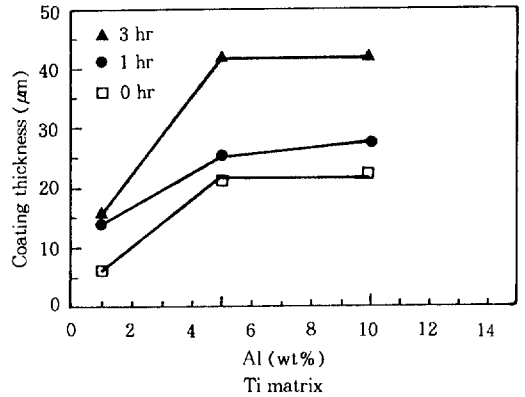


Fig. 8. Relation of thickness and Al-packed according to the holding time in NH₄Cl 1wt.% (1323K).

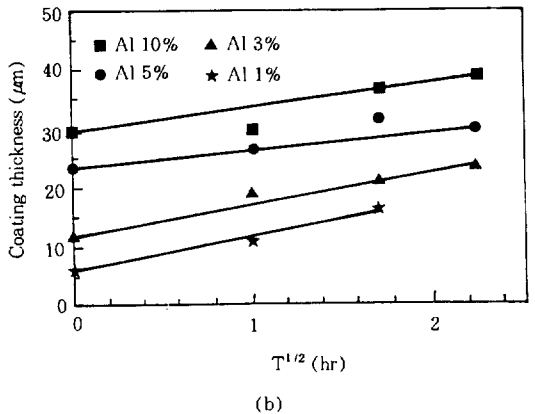
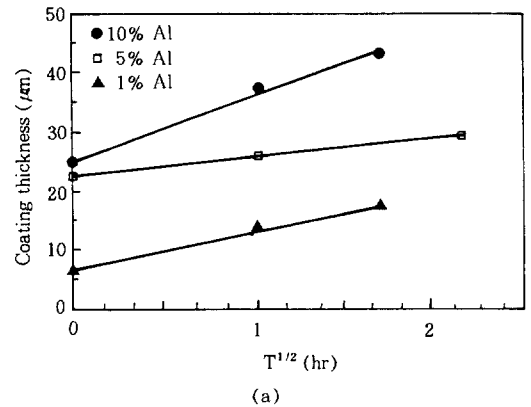


Fig. 9. Relation of thickness and t^{1/2}(hr) according to the Al-packed density after 1 hr holding (1323K). a) Ti matrix b) Ti-6Al-4V matrix.

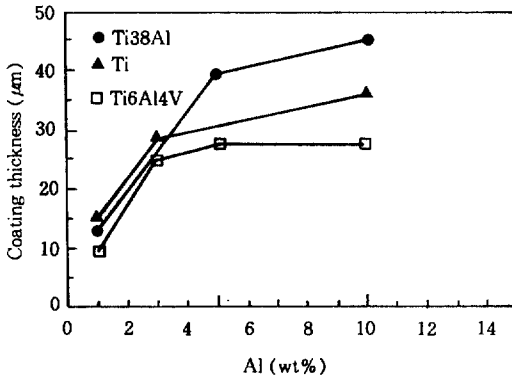


Fig. 10. Relation of thickness and Al-packed according to the Ti specimens after 1 hr holding (1323K).

mentation법에 의한 Al코팅층의 성장속도는 $time^{1/2}$ 에 비례하므로 코팅층의 두께는 포물선적으로 증가함을 알 수 있다.

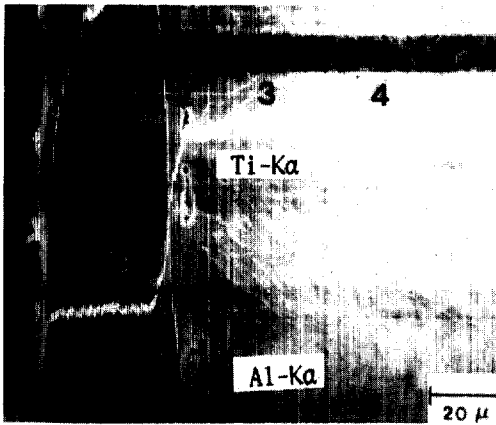
3.4 시편 종류에 따른 코팅 두께

Fig. 10은 1323K 하에서 Ti, Ti-6Al-4V 및 Ti-38Al 모재에 활성제(NH₄Cl) 1wt.%와 1시간 동안 유지 시킨 후의 코팅두께를 나타낸 그림이다.

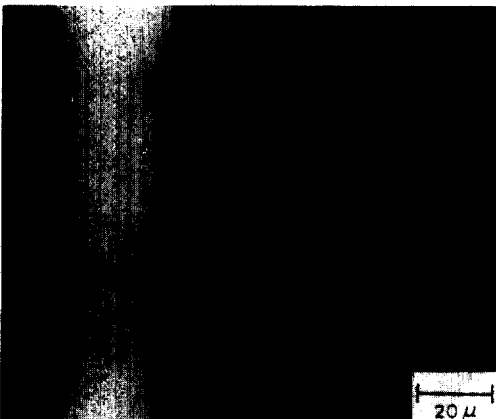
Al의 농도가 3wt.%까지는 코팅두께가 급격하게 증가하였으나 5wt.%를 지나면서 10wt.%까지는 코팅두께가 거의 일정하였다.

3.5 무게 증가량과 coating두께의 비교

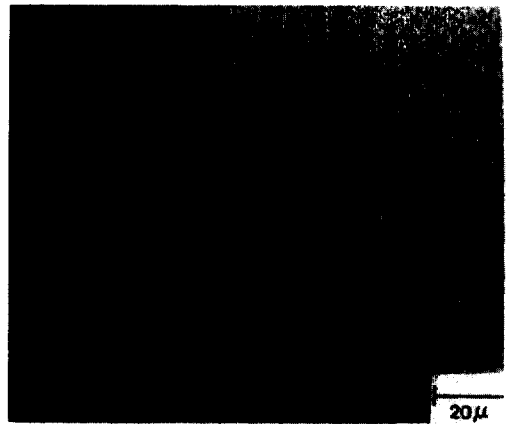
모재내에 Al의 함량이 적은 경우는 Al함량이 많은 경우보다 증가하였다. 이는 Ti의 경우 모재표면에서 Al활동도가 낮은 내부로 Al이 $t^{1/2}$ 에



(a)



(b)



(c)

| Point | Composition (at%) | |
|-------|-------------------|-------|
| | Ti | Al |
| ① | 25.96 | 74.04 |
| ② | 77.48 | 22.52 |
| ③ | 92.39 | 7.61 |
| ④ | 99.42 | 0.58 |

(d)

Photo. 1. Ti matrix NH₄Cl 1wt.%, Al 5wt.%, 1 hr holding. a) Line analysis b) Al X-ray image c) Ti X-ray image d) Point analysis.

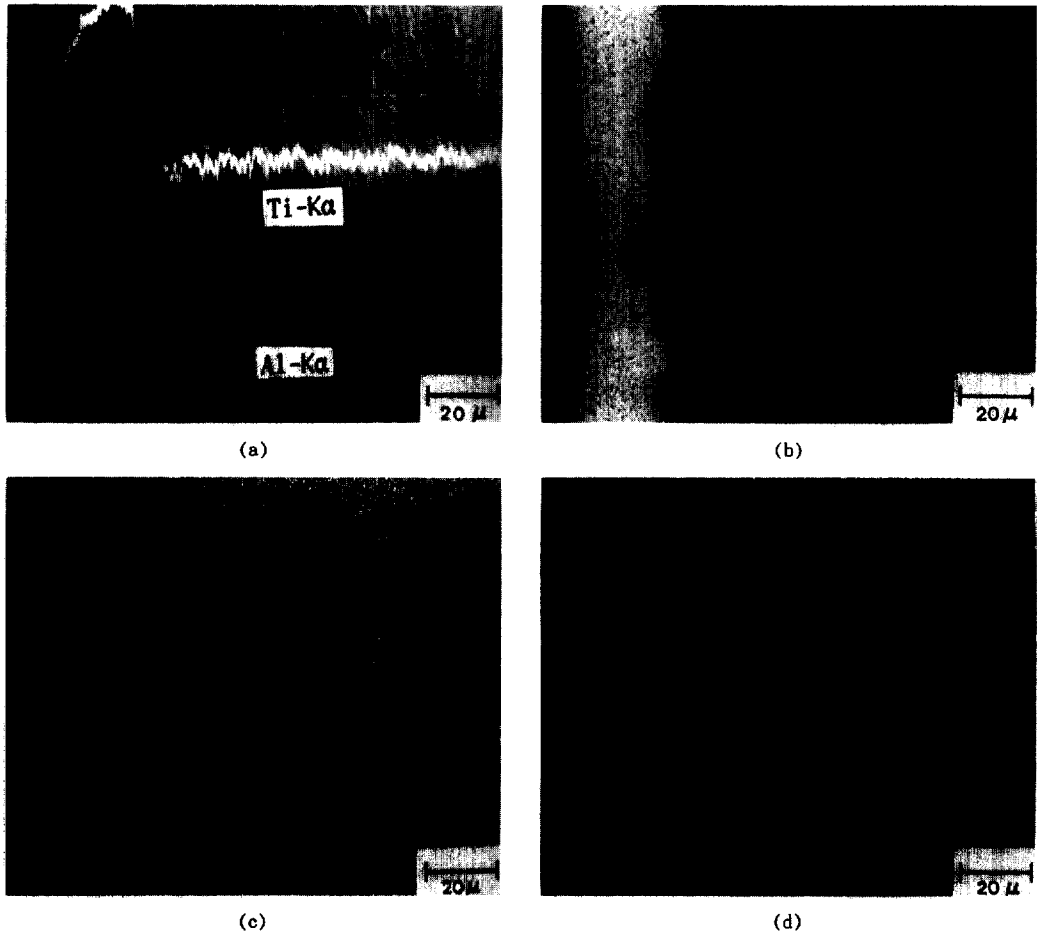


Photo. 2. Ti-6Al-4V matrix NH_4Cl 1wt.%, Al 5wt.%, 1 hr holding. a) Line analysis b) Al X-ray image c) Ti X-ray image d) V X-ray image.

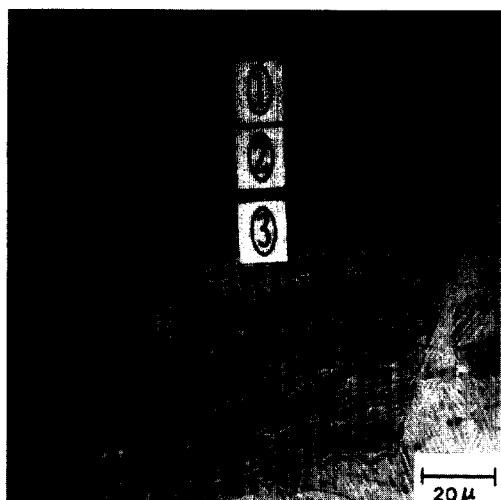
비례하여 계속적으로 확산되지만, Ti-6Al-4V 경우에는 모재표면에서 내부로 Al이 확산이 되고 모재내부에서 표면쪽으로 Al이 상호확산이 되어 활동도가 순Ti보다 낮기 때문이라 사료된다. 따라서, 무게증가량도 Ti-6Al-4V보다는 Ti가 훨씬 증가하리라고 사료된다.

3.6 코팅층의 Point analysis

3.6.1 순 Ti

Photo 1은 1323K 하에서 NH_4Cl (1wt.%), Al (5wt.%) 및 1 hr 유지 시킨후, Ti 모재에 대한

line analysis, X-ray image 및 point analysis에 관한 사진이다. Photo a)는 모재표면에서는 Al의 농도가 급격히 증가하였다가 경계층을 지나면서 급격히 감소하였고, 모재내부로 갈수록 Al의 농도는 점차 감소하였다. Ti의 농도는 모재내부에서는 일정하였으나 경계층을 지나면서 급격한 감소를 하였으며 경계층을 지나 표면까지는 감소현상이 일정하게 유지되었다. 모재표면에서는 CVD법의 단점인 상호확산에 의한 공공(void)이 형성된 것을 알 수 있었다. Photo b)는 Al의 X-ray image 사진이므로 모재표면에 알루미늄의 코팅층이 형성되는 것을 알 수 있었고



| Point | Composition (at%) | | |
|-------|-------------------|-------|------|
| | Ti | Al | V |
| ① | 33.37 | 66.63 | — |
| ② | 71.83 | 25.89 | 2.28 |
| ③ | 84.85 | 10.69 | 4.46 |

Photo. 3. Ti-6Al-4V matrix NH_4Cl 1 wt.%, Al 5 wt.%, 1 hr holding(1323K). a) Cross sectional micrograph b) Point analysis.

Photo c)는 Ti의 X-ray image사진으로서 모재 내부보다 모재표면에 Ti층이 적은 것을 알 수 있었다. Fig. d)는 Photo a)의 analysis한 결과로서 모재표면에는 Ti와 Al이 1:3의 비율로서 TiAl_3 층이라 예상되어지는 코팅층이 형성되었고, 모재내부로 들어갈수록 Al의 농도는 점차 감소하였다.

3.6.2 Ti-6Al-4V

Photo 2는 1323K 하에서 NH_4Cl (1wt.%), Al (5wt.%) 및 1시간동안 유지 시킨후, Ti-6Al-4V 모재에 대한 line analysis와 X-ray image사진이다. Photo a)는 모재표면에서는 Al의 농도가 급격히 증가하였다가 경계층을 지나면서 급격히 감소하였고 모재내부로 갈수록 Al의 농도는 점차 감소하였다. Ti의 농도는 모재내부에서는 일정하였으나 경계층을 지나면서 급격히 감소하였

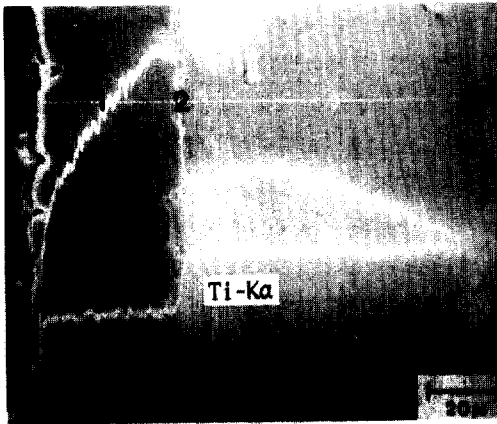
으며 경계층을 지나면서 표면까지는 감소현상이 일정하게 유지되었다. 모재표면에서는 CVD법의 단점인 공공(void)의 형성이 적어 Ti matrix보다는 건전한 코팅층이 형성되었다. 이는 Ti-6Al-4V matrix가 Ti matrix보다 확산속도가 늦기 때문이라 사료된다. 모재표면에서는 Ti와 V의 농도는 감소한 것을 알 수 있었다.

Photo b)는 Al의 X-ray image사진으로써 모재표면에 알루미늄의 코팅층이 형성되는 것을 알 수 있었고 Photo c)는 Ti의 X-ray image사진으로서 모재 내부보다 모재표면에 Ti층이 적은 것을 알 수 있었다. Photo d)는 V의 X-ray image사진으로서 모재표면에 V은 거의 존재하지 않았다.

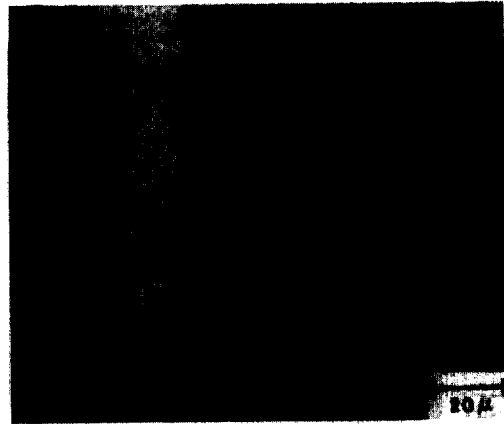
Photo 3은 Ti-6Al-4V matrix의 point analysis한 결과로서, 모재표면에는 Ti와 Al이 1:2의 비율로서 TiAl_2 층이라 예상되어지는 코팅층이 형성되었고, V은 거의 존재하지 않았다. 모재내부로 들어갈수록 Al의 농도는 점차 감소하였다.

3.6.3 Ti-38Al

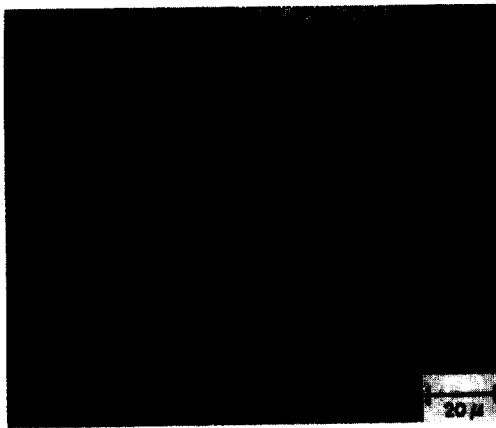
Photo 4는 1323K 하에서 NH_4Cl (1wt.%), Al (5wt.%) 및 1hr 유지 시킨후, Ti-38Al 모재에 대한 line analysis, X-ray image 및 point analysis에 관한 사진이다. Photo a)는 모재표면에서는 Al의 농도가 급격히 증가하였다가 경계층을 지나면서 급격히 감소하였다. 모재내부로 갈수록 Al의 농도는 Ti, Ti-6Al-4V-matrix와는 조금 다른 양상으로 감소하였다. Ti의 농도는 모재 내부에서는 일정하였으나 경계층을 지나면서 급격히 감소를 보였으며 경계층을 지나면서 표면까지는 감소현상이 일정하게 유지되었다. 모재표면에서는 CVD 법의 단점인 상호확산에 의한 공공(void)이 형성이 적은 것을 알 수 있었다. Photo b)는 Al의 X-ray image사진으로서 모재표면에 알루미늄의 코팅층이 형성되는 것을 알 수 있었고 Photo c)는 Ti의 X-ray image사진으로서 모재 내부보다 모재표면에 Ti층이 적



(a)



(b)



(c)

| Point | Composition (at%) | |
|-------|-------------------|-------|
| | Ti | Al |
| ① | 26.80 | 73.20 |
| ② | 39.38 | 60.62 |
| ③ | 47.57 | 52.43 |

(d)

Photo. 4. Ti-38Al matrix NH_4Cl 1wt%, Al 5wt%, 1 hr holding. a) Line analysis b) Al X-ray image c) Ti X-ray image d) Point analysis.

은 것을 알 수 있었다. Fig. d)는 Photo a)의 Point analysis한 결과로서 모재표면에는 Ti와 Al이 1:3의 비율로서 $TiAl_3$ 층이라 예상되어지는 코팅층이 형성되었고, 모재내부로 들어갈수록 Al의 농도는 점차 감소하였다.

4. 결 론

1323K, Ar 1ℓ/min 조건하에서 Al의 양을 1~10wt.%, 활성제의 양을 0.5~5wt.%를 사용하여 Al pack cementation 한 결과를 정리해 보면,

1) Al확산코팅은 시편의 종류에 따라 Al 1wt.%~3wt.%에서는 활성제의 농도가 증가할수록 무게와 코팅두께가 감소하나, Al 5wt.%~10wt.%

에서는 활성제의 농도가 증가할수록 무게와 코팅두께가 증가하였다.

2) 같은 양의 NH_4Cl 에서 Al농도가 증가함에 따라 무게와 코팅 두께가 증가하였다.

3) Ti와 Ti alloy에서 Al pack cementation 조건은 1323K에서 NH_4Cl 양 1wt.%와 Al 5wt.%에서 가장 건전한 코팅층이 형성되었다.

4) 활성제의 종류에 따라 코팅두께는 Ti에서는 $NH_4Cl > NaCl$, Ti-6Al-4V에서는 $NaCl > NH_4Cl$, Ti-38Al에서는 $NaCl > NH_4Cl$

5) Ti, Ti-6Al-4V는 시간에 따라 코팅 두께는 확산속도법칙 $X^2 \propto Dt$ 에 준한다.

5. 참 고 문 헌

1. 草道英武, 村上陽太郎, 大村啓造, 和泉 修: 金屬 チタンとその應用, 日刊工業新聞社, 76 (1987).
2. 吉原美知子, 田中良平: 日本金屬學會會報 第30卷 第1號 61 (1991).
3. 草道英武, 村上陽太郎, 大村啓造, 和泉 修: 金屬 チタンとその應用, 日刊工業新聞社, 54 (1987).
4. 武井 厚, 石田 章: 學振耐熱金屬材料 第123委研究報告, 31, 327 (1990).
5. 淺井達也, 新谷智彦, 間淵 博, 中山 豊: 日本金屬學會秋期講演概要, 502 (1988).
6. H. Mabuchi, T. Asai' and Y. Nakayama: Scr. Metall., 23, 685 (1989).
7. 武井 厚, 石田 章, 小野寺秀博, 山崎道夫: 日本金屬學會秋期講演概要, 518 (1987).
8. 武井 厚, 石田 章, 小野寺秀博: 日本金屬學會春期講演概要, 137 (1989).
9. F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Acta Metall., 61, 21 (1973).
10. 馬越佑吉: 日本金屬學會 Symposium 『金屬間化合物의 強度と 變形』豫稿, 5, (1988年 9月).
11. F. J. J. van Loo and G. D. Rieck: Acta Metall., 73, 21 (1973).
12. 板本和志, 橋高敏春, 林 常昭: 日本金屬學會秋期講演概要, 569 (1989).
13. 吉原美知子, 鈴木微也, 田中良平: 學振耐熱金屬材料 第123委研究報告, 31, 327 (1990).
14. 島田勝弘, 上田重朋: 熱處理, 201, 28 (1988).
15. 苦林純也, 平井伸治, 上田重朋: 日本金屬學會春期講演概要, 372 (1988).