한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 14, No. 4., Dec., 1985.

〈研究論文〉

熔融Al중에서 Fe-Cr合金의 溶解現象(Ⅰ)

朴炳玉* · 尹秉河**

*慶北大學校 金屬工學科 大學院
**：慶北大學校 工科大學 金屬工學科 教授

Dissolution of Fe-Cr Alloys in Molten Al(Ⅰ)

B. O. Park*, B. H. Yoon**

*Dept. of Metallergical Engineering, Kyungpook National Univ. Graduate Student.
**Dept. of Metallergical Engineering, Kyungpook National Univ. Professor.

ABSTRACT

The corrosion rate of Fe-Cr alloys in molten Aluminum was measured at 680–800°C. The results obtained were as follows:

1) The corrosion rate (V, cm/sec) of Fe-Cr alloy in molten Aluminum was
   Fe–1Cr; $LnV = -2.9 - 9545/T$
   Fe–3Cr; $LnV = -2.4 - 10229/T$
   Fe–5Cr; $LnV = -2.1 - 10702/T$
   Fe–7Cr; $LnV = -1.6 - 11230/T$
   Fe–9Cr; $LnV = -1.2 - 11731/T$
2) Values of activation energy for corrosion are equal 20–24 Kcal/mol, respectively. The controlling step of Fe-Cr alloys at corrosion in molten Aluminum is the diffusion of Fe atom in the diffusion layer.

1. 序 論

최근 軽量材料의 수요증대로 인하여 Al合金의 溶解 및 鋳造, 低圧鋳造 및 金型鋳造, 熔融Al鍍金 등의 生産 工程에서 Fe合金의 機資材가 대부분 사용되고 있다.

이 때, 熔融Al과 Fe合金의 機資材가 접촉되는 부분에서는 Al에 의한 機資材의 液体金屬腐蝕(Liquid Metal Corrosion)[1] 이 일어나서 機資材의 수명이 단축되며, 또한, 熔融Al중에는 Fe成分의 증가로 製品의 質이 저하된다.

따라서, 熔融Al에 대한 Fe合金 材料의 耐蝕性 개선이 절실히 요망되고 있으며, 熔融Al중에서 Fe

合金의 腐蝕에 관한 反応機構를 규명할 필요성이 있다.

현재까지 熔融Al중에서 Fe合金의 腐蝕에 관한 基礎研究는 新家[2], Darby[3] 및 蓑輪[4] 등의 보고가 있으나 주로 流動浴에 관한 것이 대부분이고, 특히, 靜止浴에서 固体Fe 중의 添加元素의 영향에 관한 研究는 아직 보고되지 않고 있다.

한편, 熔融Al중에서 Fe의 溶解 및 拡散速度는 Cr의 경우보다 빠르기 때문에[3),5] 母材Fe에 Cr을 添加하므로서, 熔融Al중에서 Fe合金의 腐蝕을 경감시킬 수 있으리라 생각된다.

本実験은 組成이 각각 다른 Fe-Cr合金을 製造하여 熔融Al의 靜止浴에 浸漬한 후 Fe-Cr 合金의 腐蝕 現象을 速度論的으로 규명한다.

2. 實驗方法

本 実験에 사용한 Fe-Cr合金은 99.99%의 電解Fe와 99.99%의 電解Cr을 사용하여 Cr含量 1, 3, 5, 7 및 9 Wt%의 組成으로 각각 배합하여 高周波誘導炉(35KvA, 3600Hz)에서 眞空溶解한 후 直径 50mmϕ, 길이 150mm의 黒鉛鋳型에 鋳入해서 Ingot로 만들었다.

이 Ingot를 機械加工하여 直径 10mmϕ, 길이 15mm의 円柱型 試片으로 만든후, 応力제거 및 組織의 均質化를 위해 1000℃에서 3時間 眞空熱処理 하였다.

이들 試片의 化学組成을 原子吸光分析器 (Perkin Elmer 5000)를 사용하여 分析한 結果는 Table 1과 같으며, 또한 밀도는 Table 2와 같다.

Table 1. Chemical Composition of Fe-Cr Alloys (wt %)

comp. / alloy	C	Si	Mn	P	S	Cr
Fe-1%Cr	0.0051	0.019	0.0003	0.002	0.0021	0.89
Fe-3%Cr	0.0086	0.042	0.0090	0.001	0.0020	3.05
Fe-5%Cr	0.0072	0.037	0.0240	0.001	0.0021	5.34
Fe-7%Cr	0.0093	0.084	0.0360	0.001	0.0025	7.40
Fe-9%Cr	0.0117	0.112	0.0460	0.005	0.0023	9.18

Table 2. Density of Fe-Cr Alloys.

specimens	Fe-1Cr	Fe-3Cr	Fe-5Cr	Fe-7Cr	Fe-9Cr
ρ_s (g/cm^3)	7.79	7.77	7.75	7.73	7.71

Al은 99.9%의 工業用 純Al을 사용하였으며, 1回 浸漬시 Al의 溶解量은 300g이었다.

Al의 溶解用 도가니는 外径 85mmϕ, 内径 68mmϕ, 높이 150mm의 高純度 Magnesia도가니를 사용하였다.

浸漬實驗은 Fe-Cr合金의 試片을 Aceton에 脱脂한 후 680, 700, 750 및 800℃의 熔融Al에 浸漬하여, 0.5, 1, 2, 3 및 4時間 각각 유지한 후 試片을 꺼내어 空冷하였다.

浸漬試片의 組織観察은 試片의 단면을 연마하여 3% Nital 및 3% HF 水溶液으로 2重 腐蝕하여 走査電子顕微鏡으로 하였으며, 金属間化合物層의 두께는 金属顕微鏡을 사용하여 同一試片에 대해 20個所를 測定하여 平均値를 구하였다.

또한, 金属間化合物은 Electron Probe Micro Analysis (Type : HSM-28, Model : HM-XAD)로 線分析하여 組成을 조사하였다.

한편, 浸漬후 試片의 重量変化 測定은 浸漬試片의 양쪽 단면을 800번 연마지로 연마한 후, 물 100 cc중에 NaOH 40g 및 $NaNO_3$ 20g을 溶解하여 加熱한 水溶液에 약 2時間 浸漬하여 부착Al 및 金属間化合物層을 완전히 제거하였다.

이 試片의 重量을 測定하여 平均半径을 구하였다.

3. 結果 및 考察

3・1 組織観察 및 金属間 化合物層의 成長

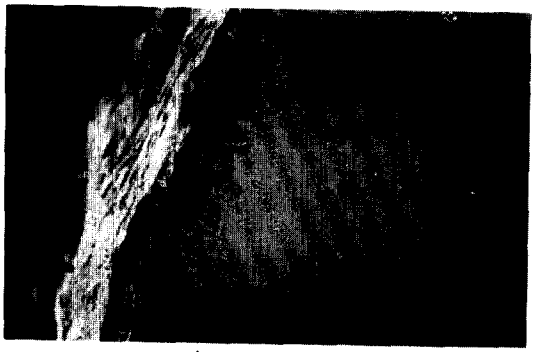
Photo. 1은 750℃에서 2時間 동안 熔融Al浴에 浸漬한 Fe-Cr合金의 顕微鏡組織을 나타내었다.

Fe-Cr合金을 熔融Al浴에 浸漬하였을때 形成되는 金属間化合物의 形状은 舌状이며, Cr含量이 증가되면 金属間化合物層의 두께도 얇아진다.

이와같은 現象은 Fe가 熔融Al중으로 拡散됨에 의해 母材 Fe에 空孔이 생겨서 이 空孔중으로 Al이 拡散되어 Fe와 Al간에 舌状의 金属間化合物이 形成된다.

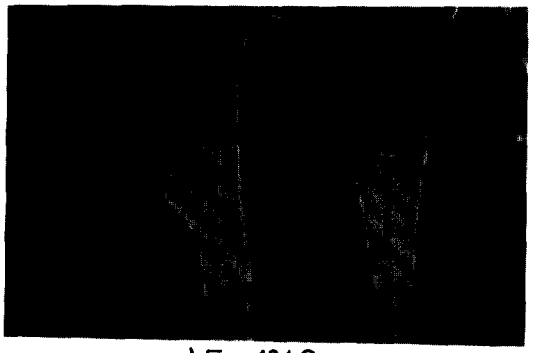
이때 母材중에 Cr含量이 많으면, Cr이 Fe보다 熔融Al중으로 溶解 및 拡散速度가 늦기 때문에 母材중에는 空孔의 形成数가 적어서 空孔내로 Al의 拡散量이 적어지므로 金属間化合物의 成長이 억제

a) Fe-1%Cr

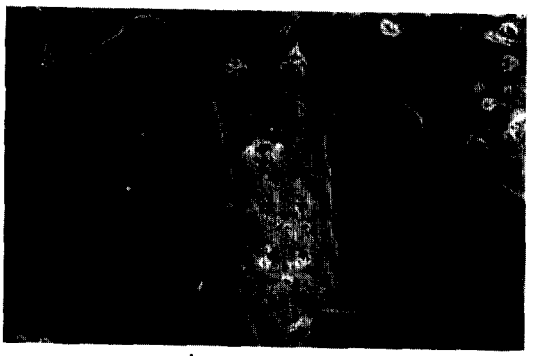


b) Fe-7%Cr

Photo 1. Microstructure of the intermetallic compound of Fe-Cr alloys dipped in molten Al for 2hr at 750°C. (x50).



a) Fe-1%Cr



b) Fe-7%Cr

Photo 2. Scanning electron micrographs of the intermetallic compound of Fe-Cr alloys dipped in molten Al for 2hr at 750°C. (x750).

된다.

그리고 Al측에서는 Cr의 量이 증가하면, Cr은 Al의 活動度를 저하시키기 때문에 Al이 母材 Fe중으로 拡散시 物質移動에 대한 저항이 생겨서 金属間化合物層의 두께가 얇아진다.

Photo. 2는 金属間化合物과 母材 Fe와의 경계부를 나타낸 것이다.

舌狀組織인 Fe-Al金属間化合物과 母材 Fe 와의 사이에는 매우 폭이 좁은 α固溶体가 존재하고 있음을 알 수 있다

Fig. 1은 成長한 金属間化合物의 組成을 조사하기 위하여 Fe-3Cr合金을 熔融Al浴중에 750℃, 2時間 浸漬時 金属間化合物層중의 Fe, Al 및 Cr의 濃度変化를 E.P.M.A.로 分析한 結果이다.

여기에 의하면 金属間化合物 中心部의 Fe의 濃

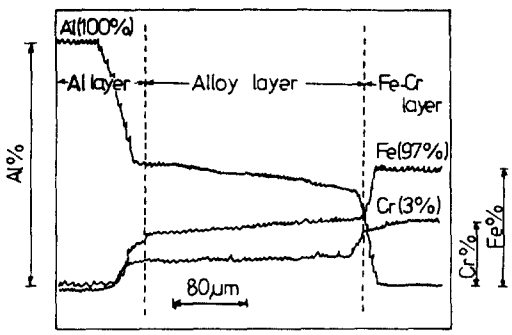


Fig. 1. Change in intensity of Fe-20, Al-20 and Cr-5Ka lines, crossing from the Al layer to the base alloy of Fe-3% Cr dipped in molten Al for 2hr at 750°C.

度는 약 52%, Al은 약 47%이고 少量의 Cr이 固溶되어 있으며, 또한 金属間化合物層의 두께는 약 240㎛정도이다.

따라서 金属間化合物의 組成을 Fe-Al系 狀態図[6]와 비교하여 보면 Fe_2Al_5 (η) 相으로 존재함을 알 수 있다.

다음으로 金属間化合物의 成長에 대하여 조사해 보기로 한다.

Fig. 2는 Fe-3Cr合金을 熔融Al에 浸漬했을때, 浸漬時間과 温度에 따른 金属間化合物層의 두께 変化를 나타낸 것이다.

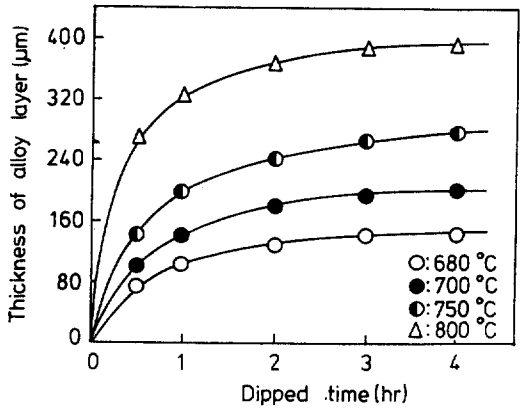


Fig. 2. Relation between thickness of alloy layer and dipped time. (Fe-3% Cr).

浸漬初期에는 金属間化合物의 成長이 매우 빠르나 浸漬時間이 3時間 이상으로 길어지면 더이상의 成長은 일어나지 않고 거의 일정한 두께를 유지한다.

浸漬初期에는 Fe-Cr合金과 熔融Al과의 界面에서 Fe와 Al間의 相互拡散이 일어나므로 Al측은Fe의 濃度가 높게 되어 $FeAl_3$ (θ) 相이 生成된다.

$$3\,Al\,(\ell) + Fe\,(s) = FeAl_3\,(s) \cdots\cdots\cdots\cdots (1)$$

浸漬時間이 길어지면 $FeAl_3$相은 母材와의 界面에서 Fe와 反応하여 Fe_2Al_5 (η) 相이 生成된다.

$$5\,FeAl_3\,(s) + Fe\,(s) = 3\,Fe_2Al_5\,(s) \cdots\cdots\cdots\cdots (2)$$

이때 Cr은 金属間化合物에 固溶된다. 生成된 Fe_2Al_5相의 結晶組織은 母材의 組織과는 전혀 다르므로, Fe_2Al_5의 拡散異方性[7] 때문에 매우 빠른 速度로 C軸方向으로 成長하며, 成長方向은 表面에서 直角인 方位로 우선 成長이 일어나서 Fe_2Al_5의 舌状組織이 발달하게 된다.

그런데 Fe_2Al_5의 成長速度가 熔融Al중으로 Fe의 拡散速度와 거의 같아지면 金属間化合物層의 두께는 일정하게 유지된다.

3 · 2 腐蝕速度

Fe-Cr合金의 試片을 熔融Al중에 浸漬한후 인출하여 空冷시킨 다음, 試片의 表面에 付着된 Al과 金属間化合物層을 완전히 除去시켰다.

이들 試片의 重量을 測定한 후, 다음식에 의해서 平均半径을 구하였다.

$$r = (G/\pi h \rho_s)^{1/2} \cdots\cdots\cdots\cdots (3)$$

여기서,

r : 試片의 平均半径 (cm)
G : 試片의 重量 (g)
h : 浸漬길이 (cm)
ρ_s : 試片의 密度 (g/㎤)

Fig. 3은 Fe-3Cr合金의 平均半径을 浸漬温度와 時間에 따라 나타낸 것이다.

浸漬初期에는 平均半径의 감소速度가 매우 빠르나, 浸漬時間이 1時間 이후의 長時間에서는 平均半径의 감소速度가 일정한 直線의 경향을 나타내고 있다. 이와같은 現象은, 反応初期에는 金属間化合物의 成長이 빠르나 反応이 長時間 계속되면 金属間化合物層의 두께가 일정하게 되기 때문이다.

즉, (3)식은 金属間化合物을 완전히 제거한 平均半径이 구해지므로 反応初期에는 Fe-Cr合金의 半径감소가 金属間化合物의 두께에 좌우되기 때문이며, 反応이 長時間 계속되면 金属間化合物의 두께는 거의 일정하게 되므로 Fe-Cr合金의 腐蝕現象은 金属間化合物의 成長보다는 Fe-Cr合金의 溶解反応이 지배적이기 때문이다.

그런데 Fe-Cr合金에 付着된 Al을 제거할때金属間化合物中의 Fe도 완전히 제거되므로, 溶解Al중에서 Fe-Cr合金의 腐蝕速度를 구하기 위해서는

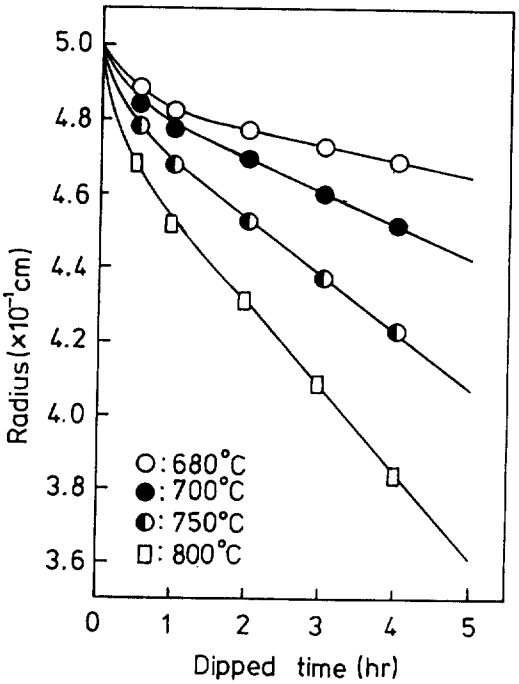


Fig. 3. Relation between radius and dipped time. (Fe-3% Cr).

金属間化合物層의 Fe量을 補正해야 한다.

$$r_1 = [r^2 + \{(r+\delta)^2 - r^2\} \cdot \rho_A \cdot \%x_A / 100 \cdot \rho_S]^{1/2} \cdots (4)$$

여기서,

r_1 : 補正半径 (cm)

r : 平均半径 (cm)

δ : 金属間化合物層의 두께 (cm)

ρ_A : 金属間化合物層의 密度 (g/cm³)

$\%x_A$: 金属間化合物層중의 Fe의 Wt%

補正半径을 구하기 위해서는 먼저 金属間化合物중의 Fe量과 密度를 알아야 한다.

이것은 앞에서 확인된 바와 같이 Fe-Cr合金에 形成되는 金属間化合物은 Fe_2Al_5相이기 때문에 Fe의 濃度는 平均 46Wt%이며, Fe_2Al_5相의 密度는 3.85 (g/cm³) 이다.

따라서 Fe-Cr合金의 補正半径은 金属間化合物의 두께와 平均半径을 이용하여 (4)식에 의해 구할 수 있다.

Fig. 4는 Fe-3Cr合金의 補正半径을 浸漬温度와 時間에 대해 나타낸 것이다.

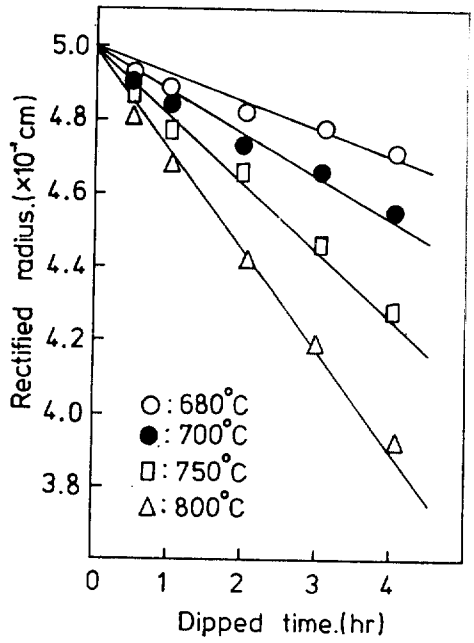


Fig. 4. Relation between rectified radius and dipped time. (Fe-3% Cr).

補正半径은 時間에 따라 直線的으로 감소하므로, 각각의 温度에서 補正半径의 감소速度, 즉, 腐蝕速度, $V(=-dr_1/dt)$를 구할 수 있다.

Table 3은 Fe-Cr合金의 腐蝕速度를 나타내었다.

Table 3. The rate of corrosion of Fe-Cr alloys in molten Al.

$-(dr_1/dt)\times10^4$ (cm/sec)

Temp.(°C) / Alloys	680	700	750	800
Fe-1%Cr	2.48	3.24	4.95	7.82
Fe-3%Cr	2.04	2.53	4.27	6.77
Fe-5%Cr	1.54	2.41	3.79	5.73
Fe-7%Cr	1.54	1.96	3.47	5.75
Fe-9%Cr	1.42	1.81	3.30	5.60

한편, 固体金属의 腐蝕이 融体金属중에서의 物質移動이 律速인 경우는 근사적으로 다음식과 같이 된다[8]

$$V \fallingdotseq J/\rho_s = K\cdot(C_{is}-C_b)/\rho_s = D(C_{is}-C_b)/\delta\cdot\rho_s \cdots (5)$$

여기서,

J : 融体金属중에서 溶質의 flux

ρ_s : 固体의 密度(g/㎤)

K : 物質移動 係数(㎝/sec)

C_{is} : 固体溶質의 飽和濃度

C_b : 融体중 固体溶質의 濃度

D : 拡散係数(㎠/sec)

δ : 拡散層의 두께(㎝)

그런데 拡散層의 두께는 熔融Al과 固体 Fe의 反応時 5×10^{-2}㎝이고, 800℃에서 熔融Al중 Fe의 拡散係数는 2.2×10^{-5}㎠/sec[9] 이다.

따라서 800℃에서 Fe가 熔融Al중으로 腐蝕되는 速度를 (5)식에 의해 계산하면 약 8.6×10^{-6}㎝/sec 이다.

이 理論的인 腐蝕速度를 Table 3의 800℃에서의 腐蝕速度와 비교해 보면 試片중의 Cr含量이 증가함에 따라 약간씩 腐蝕速度가 저하되지만, Cr이 Fe보다 熔融Al중으로 溶解 및 拡散速度가 늦음을 고려하면, 本実験에서 구한 腐蝕速度와 理論的인 腐蝕速度는 비교적 잘 일치하고 있다.

이와같은 사실은 熔融Al중으로 Fe-Cr合金의 腐蝕은 融体중 Fe의 拡散이 律速단계임을 시사해 준다.

다음으로 熔融Al중에서 Fe-Cr合金의 腐蝕에 관한 温度의 영향을 조사함으로서 腐蝕에 관한 活性化 Energy를 구할 수 있다.

一般的으로, 液体金属腐蝕시 腐蝕速度와 温度와의 관계는 Arrhenius식이 성립한다.

$$\mathrm{Ln}V = \mathrm{Ln}A - E_v/RT \cdots\cdots (6)$$

여기서,

A : 빈도인자

E_v : 腐蝕에 관한 活性化 Energy

Fig. 5는 Table 3에서 나타낸 腐蝕速度를 대수로 취한 LnV와 絶対温度의 逆数 1/T와의 관계를 나타낸 것이다.

각각의 Fe-Cr合金은 腐蝕速度와 絶対温度의 逆数 사이에는 直線의 관계가 이루어진다.

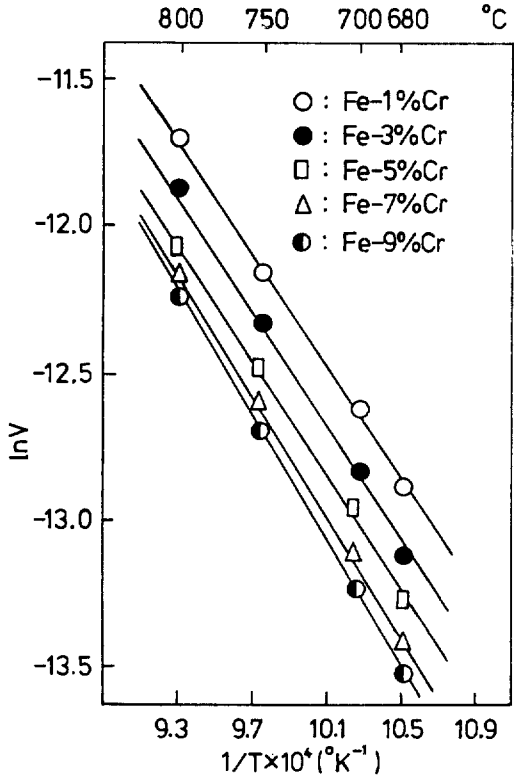


Fig. 5. Relation between LnV (= $-dr_1/dt$) and 1/T.

다음은 Fig. 5에서 구한 直線의 식을 나타내었다.

Fe－1Cr : $\mathrm{Ln}V = -2.9-9545/T$

Fe－3Cr : $\mathrm{Ln}V = -2.4-10229/T$

Fe－5Cr : $\mathrm{Ln}V = -2.1-10702/T$

Fe－7Cr : $\mathrm{Ln}V = -1.6-11230/T$

Fe－9Cr : $\mathrm{Ln}V = -1.2-11731/T$

이 直線의 기울기와 (6)식을 비교하면 腐蝕에 관한 活性化 Energy는 대략 20～24Kcal/mole 정도이고, 또한 試片중 Cr含量이 2% 정도 증가함에 따라 活性化 Energy는 약 1Kcal/mole정도 증가한다.

3・3 律速단계의 검토

一般的으로 固体 Fe가 熔液Al중에서 腐蝕되는 단계적인 素過程을 간단히 열거하면 다음과 같다.

1) 固体Fe와 溶融Al의 界面에서 金属間化合物의 生成
2) 金属間化合物層중을 Fe가 拡散
3) 金属間化合物과 溶融Al과의 界面反応
4) Fe가 溶融Al중의 拡散層을 통과하여 Bulk 중으로 拡散

本 実験에서는 金属間化合物層중의 拡散元素로써 Fe와 Al을 생각할 수 있으나 金属間 化合物層중에서 D_{Fe}와 D_{Al}은 규명되지 않고 있으므로 어느 쪽이 拡散元素인지 결정될 수 없다.

拡散元素가 Fe 또는 Al이거나 간에 熔融Al중에서 Fe의 物質移動에 관한 해석에는 영향을 미치지 않으므로 拡散元素를 Fe라 가정한다.

固体중에서 대부분의 溶質의 拡散係数는 10^{-10}㎠/sec정도[10),11)]이며, 이 값은 融体중에서 溶質의 拡散係数인 10^{-5}㎠/sec보다 현저히 적은 값이다.

따라서 金属間化合物중에서 溶質의 拡散係数는 그 固体金属중에서의 拡散係数와는 크게 변화가 없으므로 당연히 金属間化合物層중을 Fe가 拡散하는 것이 律速단계라 생각할 수 있다.

그러나, Heumann[7] 등의 보고에 의하면 Fe_2Al_5는 사방정계이므로 C軸과 成長方向이 일치하고, 또한 C軸方向에서는 약 30%정도의 空孔이 존재하기 때문에 Fe가 쉽게 拡散되며, 固体Fe중에서 Al의 拡散係数는 4.17×10^{-5}㎠/sec정도의 매우 큰 값을 가진다고 하였다.

또한 小坂[8] 등은 Fe-Al系 金属間化合物層중에서 Fe의 拡散速度는 溶融Al중에서 Fe의 拡散速度와 거의 비슷하다고 보고하였으므로 金属間化合物層중에서 Fe의 拡散이 律速단계로 되지 않는다.

한편, (1)의 단계는 Fe를 熔融Al중에 浸漬時 매우 빠른 時間에 $FeAl_3$相이 形成되기 때문에 (1)의 단계도 律速으로 되지 않는다.

(3)과 (4)의 단계를 考察하기 위해서 앞에서 구한 腐蝕의 活性化 Energy를 검토해보면, 腐蝕의 活性化 Energy는 다음의 식과 같이 표기된다.[9]

$$E_V \fallingdotseq E_D + E_S + \frac{1}{2}E_\eta \quad \cdots\cdots(7)$$

여기서,

E_D : 拡散의 活性化 Energy
E_S : 溶解熱
E_η : 粘性의 活性化 Energy

기존의 문헌에 의하면[9] 固体Fe와 溶融Al과의 反応시 700~800℃에서 粘性의 活性化 Energy는 3~5 Kcal/mole정도이고, 拡散의 活性化 Energy는 5~7 Kcal/mole 정도로 보고되어 있다.

한편 溶解熱은 다음식으로 구할 수 있다.[12]

$$X_{Fe}Fe_{(S)} + X_{Al(l)}Al = Liquid(X_{Fe}\cdot X_{Al})$$

$$\mathrm{Ln}\,X_{Fe}^{(l)} = \mathrm{Ln}(1-X_{Al}^{(l)}) = \frac{E_S}{R}\left(\frac{1}{T_{mp.\,Fe}}-\frac{1}{T}\right)\cdots(8)$$

여기서,

$X_{Fe}^{(l)}$: Al에 溶解된 Fe의 mole分率
R : 気体定数
E_S : 溶解熱
$T_{mp.\,Fe}$: 純 Fe의 溶融温度
T : 実験温度

本 実験의 温度에서 계산하여 얻어낸 溶解熱은 15~17Kcal/mole 정도이다.

따라서 理論的인 腐蝕에 관한 活性化 Energy를 (7)식에서 계산하면 약 21~25Kcal/mole이다. 이 理論的인 腐蝕에 관한 活性化 Energy는 融体에서 Fe의 拡散이 律速인 경우의 값이며, 固一融体 界面反応이 律速일 경우의 活性化 Energy는 2~4 Kcal/mole정도[8]라고 보고되어 있다.

그런데 本 実験에서 구한 腐蝕의 活性化 Energy는 20~24 Kcal/mole이었으므로 비교적 理論値와 잘 일치한다.

그러므로 本 実験의 温度 범위에서는 熔融Al중에서 Fe의 拡散이 律速단계임을 알 수 있다.

4. 結 論

熔融Al중에서 Fe-Cr合金의 腐蝕速度를 680~800℃ 温度구간에서 浸漬法으로 조사한 結果는 다음과 같다.

$Fe-1\,Cr$: $\mathrm{LnV} = -2.9-9545/T$
$Fe-3\,Cr$: $\mathrm{LnV} = -2.4-10229/T$
$Fe-5\,Cr$: $\mathrm{LnV} = -2.1-10702/T$
$Fe-7\,Cr$: $\mathrm{LnV} = -1.6-11230/T$
$Fe-9\,Cr$: $\mathrm{LnV} = -1.2-11731/T$

또한 腐蝕에 관한 活性化 Energy는 20～24Kcal/mole이었으며, 이들 값들을 考察한 結果 Fe-Cr合金의 腐蝕에 관한 律速단계는 熔融Al 중에서 Fe와 Cr의 拡散이 律速이었다.

參 考 文 献

1. M. G. Fontana and N. D. Greene, "Corrosion Engineering" 289, Mcgraw-Hill Book Company, (1967).
2. 新家, 鈴木, 上田, 日本金属学会誌, 45, 416 (1981).
3. J. B. Darby, D. B. Jugel and O. J. Kleppa, Trans. AIME 227, 179(1963).
4. 葭輪, 小坂, 鉄と鋼, 50, 56(1964).
5. Ershov. G. S. Russ Met. (UDC 669, 715, 782:539, 219, 3), 62(1977).
6. J. N. Partt and G. V. Raynor, J. Inst Met. 80, 449(1951～52).
7. T. Heumann und S. Dittrich, Z. Metallik, 50, 617(1959).
8. 小坂, 葭輪, 鉄と鋼, 52, 1748(1966).
9. 小坂, 葭輪, 鉄と鋼, 50, 1424(1964).
10. W. B. Alexander and L. M. Slifkin, Physical Review, 1, 3274(1970).
11. K. Tanaka and K. Sahashi; Trans. JIM, 12, 130(1971).
12. R. A. Swalin, "Thermodynamic of Solid" 205, Wiley Inter-Science Publication, (1972)