

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 15, No. 2, June, 1986

〈研究論文〉

熔融Al중에서 浸炭시킨 Fe-Cr合金의 溶解現象(II)

朴炳玉, 尹秉河

慶北大學校 金屬工學科

Dissolution of Carburized Fe-Cr Alloys in Molten Al(II)

B. O. Park, B. H. Yoon

Dept. of Metallurgical Engineering
Kyungpook National University

ABSTRACT

The effect of carbide on the corrosion rate of carburized Fe-Cr alloys in molten aluminum at 700-800°C was studied. The results obtained were as follows:

- 1) The corrosion rate (V , cm/sec) of carburized Fe-Cr alloys in molten aluminum was
Carburized Fe-1Cr ; $V = 0.135 \exp(-11976/T)$
Carburized Fe-3Cr ; $V = 0.091 \exp(-12195/T)$
Carburized Fe-5Cr ; $V = 0.223 \exp(-13322/T)$
Carburized Fe-7Cr ; $V = 0.074 \exp(-10297/T)$
Carburized Fe-9Cr ; $V = 0.091 \exp(-12304/T)$
- 2) Under the static condition, the corrosion resistance of carburized Fe-5Cr alloy against molten aluminum was the highest.
It was most appropriate to consider M_7C_3 as a dominant carbide phase in carburized Fe-5Cr alloy.

1. 序 論

鐵合金과 熔融알루미늄이 접촉하면 鐵合金 表面에 液体金屬腐蝕이 일어난다.

이와같은 液体金屬腐蝕을 방지하기 위한 方法으로서, 鐵合金의 表面에 Al_2O_3 , TiO_2 등의 酸化물을 溶射被覆하는 研究가 현재 進행중에 있다. 그러나

酸化物被覆法은 鐵合金과 酸化物과의 接着性이 나쁘며 또한 鐵合金과 酸化物の 熱膨脹係數가 다르기 때문에 酸化物에 균열이 발생하기 쉬운 단점이 있다.

따라서 熔融알루미늄에 대한 鐵合金의 耐蝕性 개선을 위한 方法으로서, 鐵合金을 浸炭處理하면 表面에 熱力學的으로 안정한 炭化物¹⁾이 形成되므로

熔融알루미늄에 의한 腐蝕을 현저하게 경감시킬 것으로 생각된다.

本研究는 試料로서 浸炭시 안정한 炭化物을 形成시킬 수 있는 鐵-크롬合金을 선택했다. 즉, 크롬은 炭化物 形成 元素이므로 鐵-크롬合金을 浸炭處理하면 合金의 表面에 크롬 및 炭素의 含量에 따라 M_3C , M_7C_3 및 $M_{23}C_6$ 등의 炭化物⁹⁾이 形成된다.

浸炭시킨 鐵-크롬合金을 熔融알루미늄에 浸漬했을 때 腐蝕거동에 대한 現象을 速度論적으로 규명했다.

2. 實驗方法

鐵-크롬合金은 前報⁹⁾에서와 같이 크롬含量을 1, 3, 5, 7 및 9 wt%의 組成으로 製造하고 試片의 크기와 形態는 直徑 10mm ϕ , 길이 15mm의 円柱型을 사용하였다.

浸炭處理는 活性炭에 促進劑인 Na_2CO_3 를 6wt% 배합하여 900°C에서 4時間 동안 固体浸炭을 하였다.

浸炭시킨 鐵-크롬合金을 超音波洗滌하여 試片 表面에 부착된 未反應 炭素를 제거하고 Aceton에 脫脂한 후 700, 750 및 800°C의 각각의 알루미늄浴에 浸漬하고, 浸漬時間은 0.5, 1, 2, 3 및 4時間이었다.

浸炭試片의 炭素分析은 試片의 表面에서 中心部로 0.1mm 간격씩 절삭하여 炭素硫黃分析器(Leco CS 044)로 測定하였다.

浸漬試片에 形成된 金屬間化合物層은 E.P.M.A. (Type: HSM-28, Model: HM-XAD)로 線分析하여 組成을 조사하였다.

浸漬後 試片의 重量變化는 NaOH, 40g과 $NaNO_3$, 20g을 溶解한 水溶液에 浸漬 試片을 넣고 가열하여 金屬間化合物層을 완전히 제거한 후 重量을 測定하였다.

3. 實驗結果

3. 1 浸炭處理

Photo. 1은 鐵-크롬合金을 900°C에서 4時間 浸

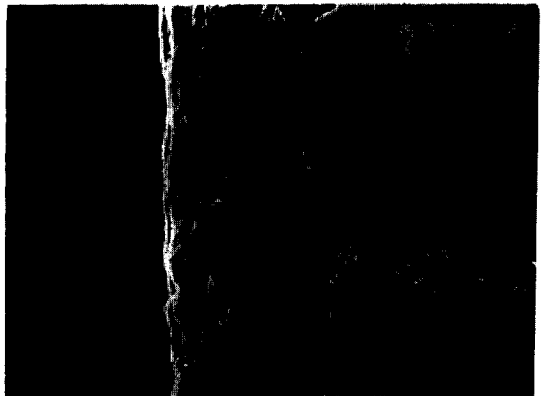
炭한 후, 浸炭層중의 크롬濃도를 E. P. M. A에 의해 分析한 것이다.



a) Fe-3%Cr



b) Fe-5%Cr



c) Fe-7%Cr

Photo. 1. Change in intensity of Cr-5K α from the cross section of the carburized Fe-Cr alloys by the electron probe microanalyser.

浸炭-3크롬 합금(이하 浸炭시킨 鉄-3%크롬 합금을 뜻함)과 浸炭-5크롬 합금의 경우는 炭化物이 균일하게 試片의 表面에 分散되어 있으며, 炭化物의 形態는 거의 球狀으로 되어있고 炭化物중의 크롬含量이 母材의 크롬含量보다 높아서 鉄과 크롬이 炭素와 結合하여 치밀한 複合炭化物로 形成되어 있다.

그러나 浸炭-7 크롬 합금에서는 炭化物의 形態가 板狀으로 되어있으며, 炭化物중에는 크롬이 약 15% 정도 含有된 複合炭化物이었다. 그리고 이 複合炭化物은 서로 연결되어 있지 않다.

이와같은 現象은 크롬이 炭素의 活動도를 저하시키므로 試片중에서 크롬 含量이 증가되면 複合炭化物의 生成 및 成長이 쉬워지기 때문이라 생각된다.

Fig. 1은 浸炭鉄-크롬 합금의 炭素分析 結果를 나타낸 것이다.

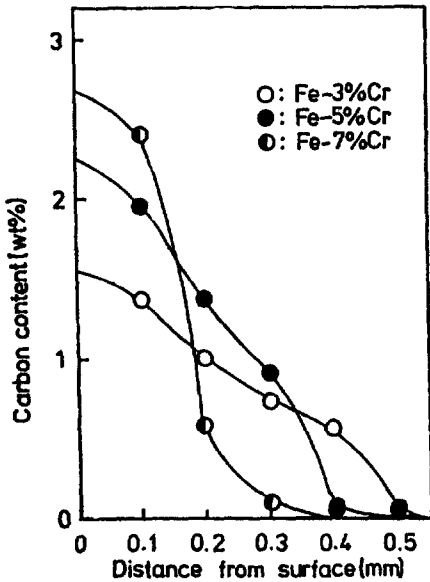


Fig. 1. Concentration profile of carbon in carbide layer produced by carburized Fe-Cr alloys at 900°C for 4hr.

試片중에서 크롬의 含量이 증가하면 크롬은 炭素의 活動도를 저하시키므로 炭素의 擴散이 저하되어 試片表面의 炭素濃도가 증가됨을 알 수 있다.

Fig. 2는 900°C에서 鉄-크롬-炭素系의 等温狀

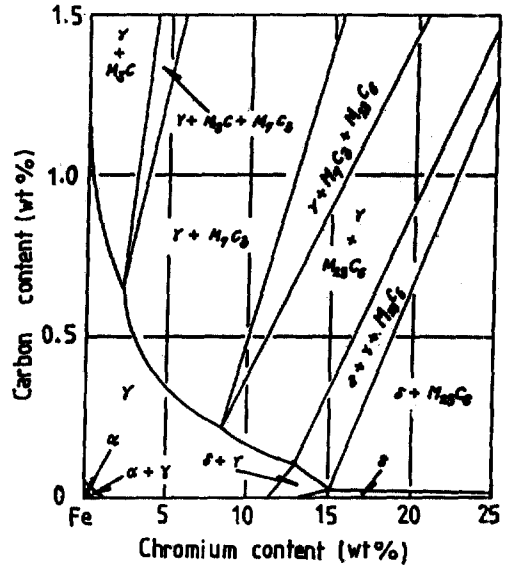


Fig. 2. Isothermal section diagram of the Fe-Cr-C system at 900°C. (5)

態圖⁵⁾를 나타낸 것이다.

Photo.1과 Fig. 1에서의 크롬 및 炭素含量을 Fig. 2와 비교해 보면 浸炭鉄-크롬 합금중에서 形成된 炭化物의 組成을 예측 할 수 있다.

즉, 浸炭-1크롬 합금은 M_3C (여기서 M은 鉄과 크롬이 共存), 浸炭-3크롬 및 浸炭-5크롬 합금은 M_7C_3 로 되어있고, 浸炭-7크롬과 浸炭-9크롬 합금은 크롬의 含量이 많기 때문에 炭素의 含量에 따라 M_7C_3 와 少量의 $M_{23}C_6$ 가 공존함을 알 수 있다.

이와같은 炭化物이 形成된 浸炭鉄-크롬 합금의 試片을 熔融알루미늄에 浸漬하였다.

3.2. 熔融알루미늄중에서 浸炭鉄-크롬 합금의 腐蝕거동

Fig. 3은 浸炭-3크롬과 浸炭-7크롬 합금을 750°C의 熔融알루미늄중에서 2시간 浸漬했을 때 形成된 金屬間化合物層중의 각 元素의 濃도를 E. P. M. A로 分析한 것이다.

浸炭-3 크롬 합금은 金屬間化合物層의 中心部에 알루미늄의 濃도가 약 46%, 鉄의 濃도는 약 52%이며 少量의 크롬이 固溶되어 있다.

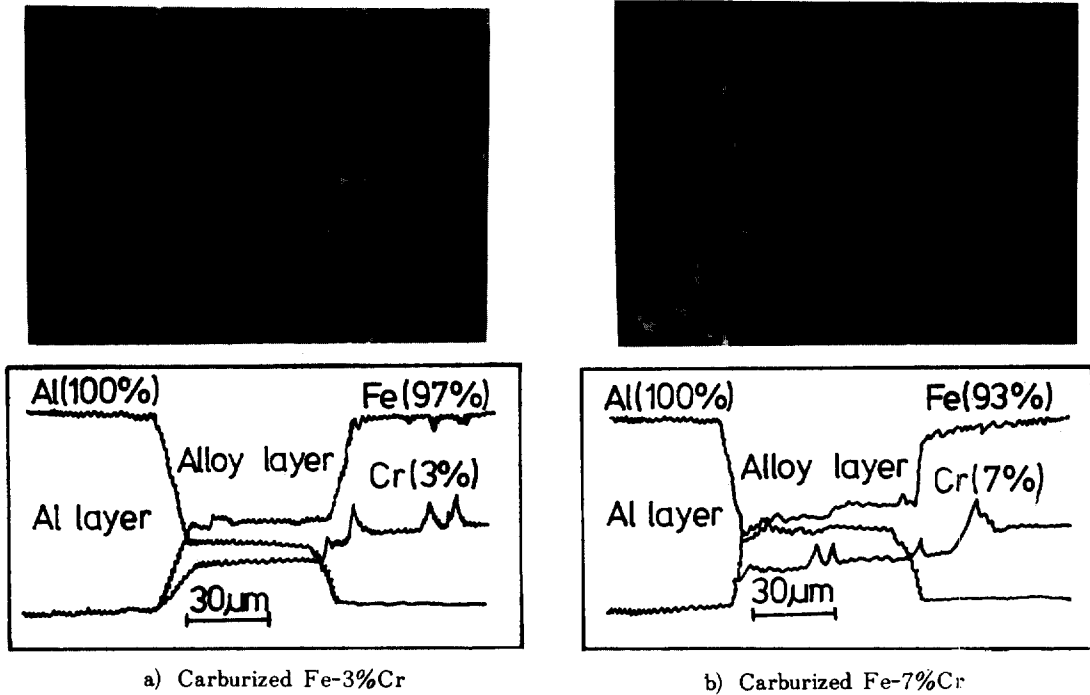


Fig. 3. Change in intensity of Fe-20, Al-10 and Cr-5Ka lines, from crossing Al layer to the base alloys of carburized Fe-Cr dipped molten Al for 2hr at 750°C,

따라서 金屬間化合物의 組成을 狀態圖⁹⁾와 비교하여 보면 Fe₃Al₄相으로 形成되어 있고, 또한 金屬間化合物層중에는 炭化物이 완전히 分解되어 있으나 母材측에는 分解되지 않은 炭化物이 남아있기 때문에 알루미늄의 확산을 억제하고 있다.

또한, 浸炭-7 크롬 合金의 경우도 浸炭-3 크롬 合金과 비슷한 경향을 나타내고 있다. 즉 金屬間化合物層의 中心部에 알루미늄과 鐵의 濃度は 각각 약 45%, 52% 이었고 少量의 크롬이 固溶되어 있다. 浸炭-7 크롬 合金의 金屬間化合物의 組成도 Fe₃Al₄ 相이 대부분이다.

그런데 浸炭-7 크롬 合金은 크롬의 含量이 많기 때문에 金屬間化合物層중에는 아직도 分解되지 않은 炭化物이 少量 존재하고 있으며 또한 母材측에도 炭化物이 남아 있으므로 알루미늄의 擴散을 저지하고 있다.

浸炭鐵-크롬 合金과 浸炭處理를 하지않은 鐵-크롬 合金을 熔融알루미늄중에 浸漬하였을 때 形成

되는 金屬間化合物의 組成⁹⁾을 비교해보면 浸漬時間이 長時間이기 때문에 어느 경우나 Fe₃Al₄ 相이 주체로 되어있고 여기에 少量의 크롬이 固溶되어 있음을 알 수 있다.

熔融알루미늄중에서 浸炭鐵-크롬 合金의 腐蝕速度를 구하기 위해서는 試片의 平均半徑을 계산해야 한다.

Fig. 4는 平均半徑을 구하기 위하여 浸漬 前, 後의 試片 形狀을 나타낸 것이다.

Fig. 4에서 다음의 관계식이 성립한다.

$$(\gamma/\gamma_0)^2 = (G_0 - \Delta G) / G_0 \dots\dots\dots (1)$$

여기서, γ : 試片의 平均半徑(cm)

γ_0 : 試片의 最初半徑(cm)

G_0 : 試片의 最初重量(g)

ΔG : t 時間後 腐蝕된 重量(g)

따라서 (1)식에 의해 浸漬試片의 重量을 平均半

徑으로 환산할 수 있다.

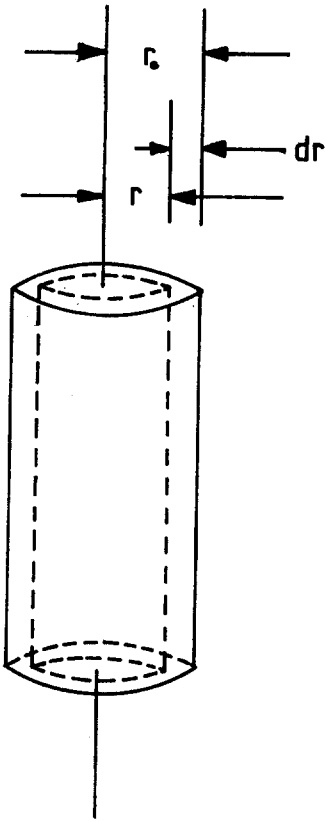


Fig. 4. Model of test bar with corrosion.

Fig. 5는 浸炭-3크롬合金의 平均半徑을 浸漬時間과 溫度에 대하여 나타낸 것이다.

浸漬初期에는 平均半徑의 減少가 빠르나 長時間浸漬時는 一定한 減少速度를 나타낸다. 이와같은 腐蝕速度의 變化는 試片의 表面溶解보다 金屬間化合物의 生成이 주된 反應임을 예측할 수 있다.

Fig. 6은 浸炭-3 크롬合金의 金屬間化合物層의 두께를 나타낸 것이다.

熔融알루미늄과 浸炭鐵-크롬合金과의 反應으로 인하여 鐵合金의 表面에 金屬間化合物이 形成되면 이 金屬間化合物層중의 鐵成分은 水溶液중에서 溶出되지 않기 때문에 金屬間化合物層중의 鐵量을 산출하여 測定한 試片重量에 加算시켜, (1)식에서 구

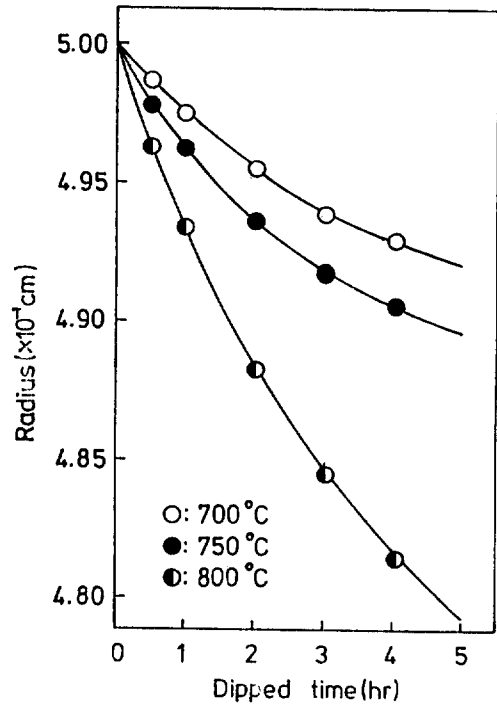


Fig. 5. Relation between radius and dipped time for carburized Fe-3Cr alloy.

한 平均半徑, γ (cm)을 補正하는 것이 타당하다고 생각된다.

補正半徑, γ_1 (cm)은 다음식과 같다.

$$\gamma_1 = [\gamma^2 + \{(\gamma + \delta)^2 - \gamma^2\} \cdot \rho_A \cdot \% \chi_A / 100 \cdot \rho_S]^{1/2} \quad (2)$$

여기서,

γ_1 : 補正半徑 (cm)

γ : 平均半徑 (cm)

δ : 金屬間化合物層의 두께 (cm)

ρ_A : 金屬間化合物層의 密度 (g/cm³)

$\% \chi_A$: 金屬間化合物層중의 鐵의 Wt%

ρ_S : 試片의 密度 (g/cm³)

Fig. 5, Fig. 6 및 (2)식을 이용하면 補正半徑을 구할 수 있다.

이때 金屬間化合物은 Fig. 3에서 보면 Fe₂Al₃상이 대부분이므로 鐵의 濃度는 平均 52Wt%이며 密度는 3.85(g/cm³)을 계산에 사용하였다.

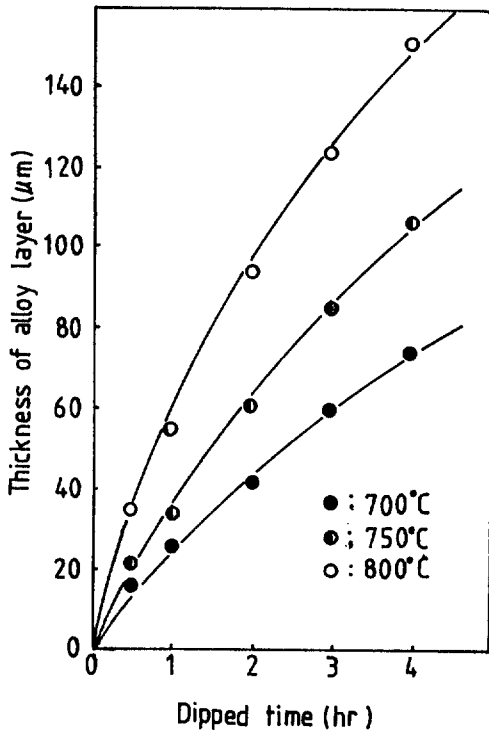


Fig. 6. Relation between thickness of alloy layer and dipped time for carburized Fe-3Cr alloy.

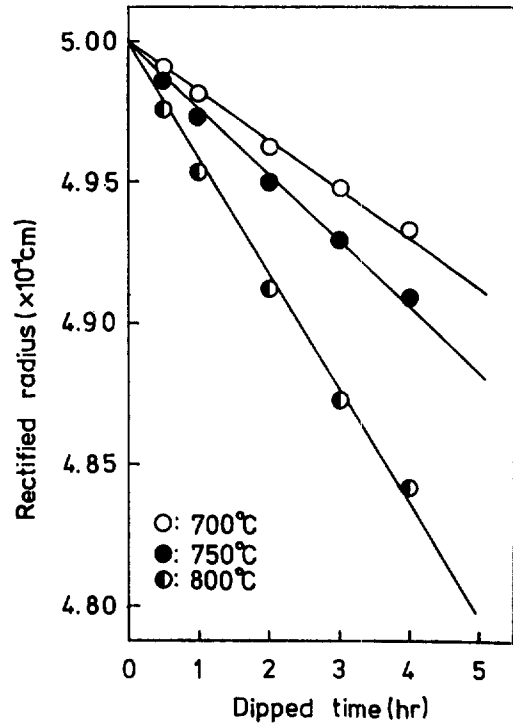


Fig. 7. Relation between rectified radius and dipped time for carburized Fe-3Cr alloy.

Fig. 7은 浸炭-3 크롬合金의 補正半徑을 浸漬時間과 溫度에 대하여 나타난 것이다.

각각의 溫度에서 이 直線의 기울기가 腐蝕速度, $V(-dr/dt)$ 이다.

Table 1은 浸炭鐵-크롬合金의 腐蝕速度 $V(\text{cm/sec})$ 를 나타낸 것이다.

熔融알루미늄중에서 浸炭하지않은 鐵-크롬合金

Table 1. The corrosion rate of carburized Fe-Cr alloys in molten Al.

Alloys	Temp.(°C)		
	700	750	800
Fe-1%Cr	5.61	12.39	17.58
Fe-3%Cr	3.25	6.10	10.46
Fe-5%Cr	2.50	4.94	9.01
Fe-7%Cr	2.95	5.46	9.43
Fe-9%Cr	2.97	5.24	9.12

의 腐蝕速度가 대개 10^{-6}cm/sec 인데 비하여, 浸炭鐵-크롬合金의 腐蝕速度가 10^{-7}cm/sec 정도이므로 鐵-크롬合金을 浸炭處理하면 熔融알루미늄에 대한 耐蝕性이 현저히 향상됨을 알 수 있다.

Fig. 8은 浸炭鐵-크롬合金의 腐蝕速度, $V(\text{cm/sec})$ 를 絕對溫度의 逆數와 plot한 것이다.

Fig. 8에서 구한 각각의 直線式은 다음과 같다.

浸炭-1크롬: $V=0.135\exp(-11976/T)$

浸炭-3크롬: $V=0.091\exp(-12195/T)$

浸炭-5크롬: $V=0.223\exp(-13322/T)$

浸炭-7크롬: $V=0.074\exp(-10297/T)$

浸炭-9크롬: $V=0.091\exp(-12304/T)$

浸炭鐵-크롬合金의 腐蝕에 관한 活性化 Energy는 약 23~27 Kcal/mole 정도이다. 이들合金중 浸炭-5크롬合金의 腐蝕에 관한 活性化 Energy가 27

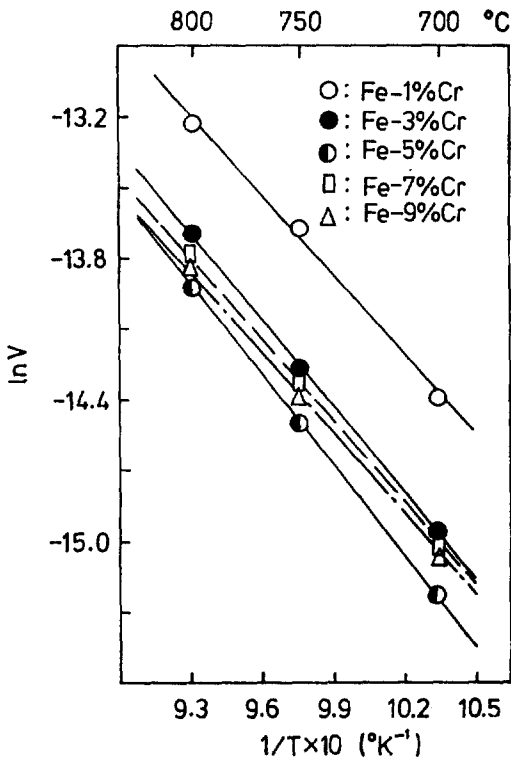


Fig. 8. Relation between $\ln V (= -dr/dt)$ and $1/T$.

Kcal/mole로서 가장 큰 값이고, 腐蝕速度가 가장 느리다. 이것은 浸炭-5크롬 合金의 炭化物이 치밀한 M_7C_3 의 形態로 존재하기 때문이다.

한편 浸炭-1크롬 合金의 경우는 크롬의 含量이 적기 때문에 複合炭化物의 生成量이 적어서 腐蝕에 관한 活性化 Energy가 낮다.

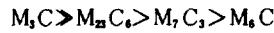
그리고 浸炭-7크롬 合金의 경우에도 腐蝕에 관한 活性化 Energy가 낮고, 腐蝕速度가 빠른 것은 複合炭化物이 球狀의 M_3C , 뿐만아니라 少量의 板狀 $M_{23}C_6$ 가 공존 하고 있기때문에 球狀과 板狀의 炭化物사이가 치밀한 組織으로 되지못하여 熔融알루미늄에 의한 腐蝕이 쉬워지기 때문이다.

高温에서 腐蝕速度가 증가하는 것은 複合炭化物 중의 炭素가 알루미늄중에 少量 溶解된 酸素에 의해 脫炭反應이 일어나고 熔融알루미늄에 耐蝕性이 우수한 M_7C_3 의 組成이 變化되기 때문이다. 즉 複合炭化物의 組成이 $M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ 로 變化되어 複合炭化物 중의 炭素含量이 저하되기 때문에 熔融

알루미늄에 대한 耐蝕性 저하의 원인이 되는 것으로 추측된다.

4. 考 察

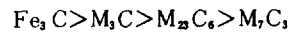
志田¹¹⁾ 등에 의하면 融体金屬중에서 脫炭反應이 일어나기 쉬운 炭化物의 組成은 다음과 같다고 報告하였다.



本 實驗의 경우는 炭化物의 組成이 浸炭-1크롬 合金은 M_3C , 浸炭-3과 5크롬 合金은 M_7C_3 , 浸炭-7과 9크롬 合金은 M_7C_3 에 少量의 $M_{23}C_6$ 가 공존하므로 浸炭-3과 5크롬 合金이 炭化物의 分解速度가 늦어서 熔融알루미늄의 침입이 어려워진다. 또한 浸炭-3크롬과 5크롬 合金은 炭化物이 M_7C_3 가 주체이나 浸炭-5크롬 合金이 크롬의 含量이 많기 때문에 熔融알루미늄에 대한 耐蝕性이 가장 우수하다는 本 實驗 結果와 잘 일치한다.

한편, Mukherjee¹²⁾ 등은 炭化物이 凝集되어 粗大化하는 過程을 報告하였다.

크롬鋼에서 炭化物의 粗大化速度는 다음의 順으로 빨라진다.



本 實驗의 경우 浸炭-7과 9크롬 合金은 炭化物의 粗大化速度가 浸炭-5크롬 合金보다 빨라서 $M_{23}C_6$ 가 쉽게 粗大化되기 때문에 炭化物간의 組織이 치밀하게 되지 않는다.

또한 저온에서 보다 고온에서의 腐蝕速度가 증가하는 것은 炭化物 중의 炭素의 活動度가 증가하여 炭化物의 粗大化가 쉬워지기 때문이라 추측된다.

5. 結 論

熔融알루미늄에 대한 鉄-크롬 合金의 耐蝕性을 개선하기 위하여 鉄-크롬 合金을 900°C에서 4時間 浸炭處理 하였다. 浸炭에 의해 形成되는 炭化物의 組成은 浸炭-1크롬 合金일 때 M_3C , 浸炭-3과 5크롬 合金은 M_7C_3 , 浸炭-7과 9크롬 合金은

M₇C₃와 少量의 M₂₃C₆가 주체로 形成되었다.

이들 浸炭시킨 鉄-크롬 合金을 熔融알루미늄에 浸漬했을 때 腐蝕으로 인하여 形成되는 金屬間化合物은 대부분 Fe₂Al₃相이었으며, 腐蝕速度, V(cm/sec)는 다음과 같았다.

浸炭-1크롬 合金 : $V=0.135\exp(-11976/T)$

浸炭-3크롬 合金 : $V=0.091\exp(-12195/T)$

浸炭-5크롬 合金 : $V=0.223\exp(-13322/T)$

浸炭-7크롬 合金 : $V=0.074\exp(-10297/T)$

浸炭-9크롬 合金 : $V=0.091\exp(-12304/T)$

이 結果 熔融알루미늄에 대한 耐蝕성은 浸炭-5 크롬 合金이 가장 우수하였다.

參考文獻

1. 上田, 新家, 遠山, 鑄物, 48, 435(1976)
2. T.Wade, H.Wade, J.F.Elliott and J.Chipman, Met.Trans, 3, 2865(1972)
3. 西澤, 日本金屬學會會報, 12, 401(1973)
4. 朴炳玉, 尹秉河, 韓國腐蝕學會誌, 14, 4, 3 (1985)
5. T.Sakuma, M.Hage and T.Nishizawa, Trans. JIM, 16, 225(1975)
6. Metal handbook, phase diagram of binary alloy system, 8, 260(1973)
7. 志田, 吉川, 諸石, 日本金屬學會誌, 41, 697 (1977)
8. 志田, 諸石, 日本金屬學會誌, 40, 1184(1976)
9. T.Mukherjee, W.E.Stumpf, C.M.Sellars and W.Tegart, J.Iron Steel Inst, 192, 621 (1969)