

〈研究論文〉

固體鐵—熔融亞鉛의 溶解反應

The Dissolving Reaction of Solid Iron with Molten Zinc

尹秉河* 鄭漢相** 朴景采**
Byung-Ha Yoon In-Sang Chung Kyung-Chae Park

Abstract

The dissolving and growth kinetics of intermetallic compounds for the reaction between solid iron and molten zinc were studied under nitrogen atmosphere over the temperature range between 470°C and 680°C. The rates of dissolution of solid iron into molten zinc were obtained under a static condition. The amount of dissolution of solid iron and the growth of intermetallic compounds could be determined by means of microscopy.

The thickness of intermetallic compound at a given temperature increases with increasing time, whereas for a given time decreases with increasing temperature. The rate of dissolution is controlled by the diffusion process of iron in the effective boundary layer of molten zinc over the temperature range 470°~530°C, 570°~620°C, and 650°~665°C, while by the surface reaction over the range 530°~570°C and 620°~650°C.

초 록

固體鐵과 熔融亞鉛의 反應을 電氣爐中에서 10~120분동안 질소가스 분위기로 하여 金屬間化合物의 成長과 溶解反應速度를 검토하였다. 固體鐵의 직접감소량과 金屬間化合物의 成長을 金屬顯微鏡을 使用하여 관찰하였고 溶解速度는 靜의 條件下에서 測定하였다. 固體鐵 주위의 金屬間化合物層은 一定한 溫度에서 는 時間의 增加에 따라 成長하였으며 一定한 時間에서는 溫度가 높아짐에 따라 감소하였다. 溶解의 速度는 470°~530°C, 570°~620°C 및 650°~665°C 區間에서 熔融亞鉛中의 有效境界層內에서 鐵原子의 擴散에 의해 支配되었고 530°~570°C, 620°~650°C 區間에서는 熔融亞鉛中으로 鐵의 表面反應에 의해 支配되었다.

I 緒 論

固體金屬과 液體金屬의 反應은 表面被覆 Brazing 및 Soldering 등에 대단히 重要하다. 現在까지 研究報告된 것을 보면 金屬間化合物의 生成 및 成長에 對한 報告는 Siverman⁽¹⁾(Cb-Sn), 大日⁽²⁾(Ti-Al, Ti-Zn), 및 Grad⁽³⁾(Al-Sb) 등이 있고 金屬間化合物의 成長을 速度論의으로 研究報告한 것은 川勝⁽⁶⁾(Fe-Cu, Fe-Sn),

Ogurtati⁽⁵⁾(Ni-Al) 등이 있으며 이 反應을 溶解速度論의으로 報告된 것은 石田⁽⁶⁾(Fe-Cu, Fe-Sn), 川勝⁽⁶⁾(Cu-Sn), Forgerg⁽⁹⁾(Cu-Pb), Srikrishna⁽¹⁰⁾(Al-Bi), Jackson⁽¹¹⁾(Bi-Zn), Stevenson⁽¹²⁾(Zn-Pb), Kassner⁽¹³⁾(Ni-Pi) 등이 있다. 그러나 鐵 및 鐵合金과 熔融金屬과의 反應은 복잡하게 일어나므로^{(14), (15)} 定量的인 研究報告가 거의 없어서 이 反應의 解析은 되고 있지 않다. 이리하여 本研究은 鐵의 Soldering에 對한 一部로서 固體鐵과 熔融亞鉛과의 反應에서 生成되는 金屬間化合物

*慶北大學校 工科學 副教授 **同 大學 專講

의 生成 및 成長에 對하여 溶解反應論의 觀點에서 速度論의 研究하였다.

II 理 論

固體金屬과 融體金屬間의 溶解速度에 關한 理論은 別다른 것이 없고 水溶液이나 非水溶媒에서의 無機物質 或은 有機物質의 溶解研究에서 誘導된 一次反應速度式⁽¹⁶⁾이 金屬系에서도 適用이 된다.

$$n = n_s \left[1 - \exp\left(-K \frac{A}{V} t\right) \right] \dots\dots\dots (1)$$

$$\frac{dn}{dt} = K \frac{A}{V} (n_s - n) \dots\dots\dots (2)$$

여기서 n : 溶解時間 t 秒 後에 液體中의 溶質濃度
 n_s : 液體中에 溶質의 飽和濃度
 K : 溶解速度定數 A : 反應界面積
 V : 溶解의 體積

(1)과 (2)式에서는 溶解反應界面積 A가 變하지 않은 경우이나 本實驗에서는 A가 變하는 경우가 된다. 卽 A=2πrh가 되고 試料半徑 r가 變數이며 r=f(t)가 된다. 試料溶解量을 Wa라 하면 다음 式으로 나타나게 된다.

$$Wa = \rho_s \pi h (r_0^2 - r^2) \dots\dots\dots (3)$$

여기서 ρ_s : 固體試料의 密度, h : 固體試料의 높이,
 r₀ : 固體試料의 原半徑.

試料의 溶解量은 溶質의 增加量과 같으므로 液體의 密度를 ρ_l라 하고 液體의 體積을 V라 할 때 溶液中에 增加된 溶質濃度(Wa)은 ρ_lV에 비해 아주 적으므로 溶解時間 t 秒 後에 液體中의 溶質濃度 n은 近似的으로 다음과 같이 表示할 수 있다.

$$n = \frac{\rho_s \pi h (r_0^2 - r^2)}{\rho_l V} \times 100 \dots\dots\dots (4)$$

固體圓柱形의 半徑減少速度式을 求하기 위하여 (4)式으로 부터 $\frac{dn}{dr}$ 을 求해서 (2)式과 함께 $\frac{dn}{dt} = \left(\frac{dn}{dr}\right) \left(\frac{dr}{dt}\right)$ 의 關係式에 代入하면 다음과 같다.

$$-\frac{dr}{dt} = K \frac{\rho_l}{100\rho_s} (n_s - n) \dots\dots\dots (5)$$

$$-\frac{dr}{dt} = k \left\{ \frac{\rho_l V n_s - 100\rho_s \pi h r_0^2}{100\rho_s V} + \frac{\pi h}{V} r^2 \right\} \dots\dots (6)$$

$$-\frac{dr}{dt} = k(a + br^2) \dots\dots\dots (7)$$

여기서 $a = \frac{\rho_l n_s V - 100\rho_s \pi h r_0^2}{100\rho_s V} \dots\dots\dots (8)$

$$b = \frac{\pi h}{V} \dots\dots\dots (9)$$

固體가 溶解할 때 飽和가 되게끔 充分한 量이 溶解하면 a는 負의 값이 되고 不足한 量이 되면 正의 값이 된

다. 위의 (7)式을 積分하면

$$Kt = \frac{1}{2\sqrt{ab}} \ln \frac{r_0 - \sqrt{\frac{b}{a}} \cdot r + \sqrt{-\frac{b}{a}}}{r_0 + \sqrt{-\frac{a}{b}} \cdot r - \sqrt{-\frac{a}{b}}} \quad (a < 0) \dots\dots\dots (10)$$

$$Kt = \frac{1}{\sqrt{ab}} \frac{\tan \sqrt{ab}(r_0 - r)}{a \times br_0 r} \quad (a > 0) \dots\dots\dots (11)$$

되고 (10), (11)式의 右邊項을 P로 表示하여 이것을 溶解速度 parameter로 하면 다음과 같이 간단하게 表示된다.

$$K = \frac{P}{t} \dots\dots\dots (12)$$

이 (12)式이 溶解反應速度式이 되고 이 式은 固體圓柱의 界面積變化를 고려한 式이 된다. 本實驗에서는 ρ_l, ρ_s는 순수한 融體亞鉛의 密度와 固體鐵의 密度⁽¹⁷⁾를 그대로 使用하여 求한다.

III 實驗方法

固體鐵試料은 市販(東國製鋼製品)되는 直徑 1cm의 鋼線을 直徑 2mm로 再引拔하여 平均結晶粒의 크기가 70μ인 길이 30mm의 圓柱形을 使用하고 亞鉛은 日本 wako 製 1級品 shot을 使用했다. 이 試料들의 化學組成은 Table. 1 및 Table. 2와 같다.

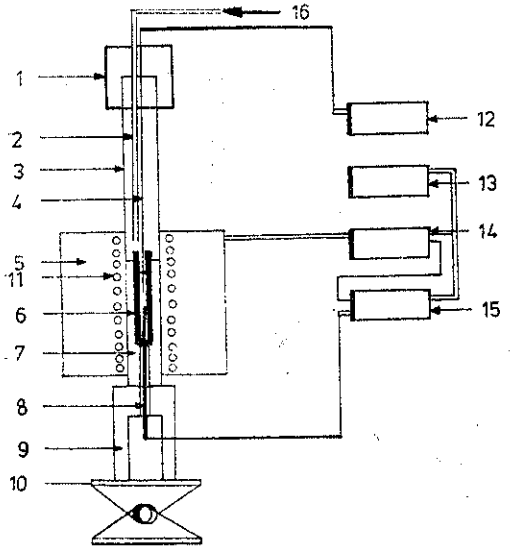
Table. 1 Chemical Composition of iron wire

C	Ni	Si	Mn	P	S	Cr	Fe
0.10	0.023	0.228	0.45	0.024	0.035	0.06	bal

Table. 2 Chemical Composition of zinc shot

Fe	Pb	Cd	Zn
0.03	0.02	0.005	bal

亞鉛 40g을 黑鉛뜨가니 (20×12×85mm ED×ID×H)에 넣고 수직型 니크롬線電氣爐에서 加熱하여 溶解한다. 이 때 亞鉛의 酸化 및 蒸氣를 防止하기 위해 亞鉛 위에 Soldering에 使用되는 flux(25ZnCl₂, 10Nu₄Cl 64 H₂O)를 澆었다. 溫度測定에는 Alumel-Chromel 熱電對를 融體亞鉛에 담구어서 測定하였고 固體鐵試料은 一級 Benzene으로 表面을 脫脂하여 約 40°C로 豫熱한 flux에 澆었다가 融體亞鉛이 所定의 溫度에 到達하면 flux中에 있는 鐵試料을 꺼내어 바로 融體亞鉛中에 澆었다. 이 때 反應溫度區間은 470°~680°C(±3°C)로 하고 處理時間은 10~120分 동안으로 했으며, N₂分圍氣中에서 處理했다. 各各의 反應溫度에서 一定時間 동안



- | | |
|--------------------------|--------------------------------|
| 1. Refractory Brick Cap | 9. Pedestal |
| 2. Stainless Steel Pipe | 10. Support Jack |
| 3. Stainless Steel Pipe | 11. Heating Element |
| 4. A-C Thermocouple | 12. Potentiometer |
| 5. Vertical Type Furnace | 13. Power Source |
| 6. Carbon Crucible | 14. Transformer |
| 7. Metal Block | 15. Automatic Temp. Controller |
| 8. A-C Thermocouple | 16. N ₂ Gas Inlet |

Fig. 1 Experimental apparatus.

유지한 後 黑鉛도가나를 爐로부터 꺼내어 水冷銅容器中에서 急冷했다. 冷却된 試料는 固體鐵의 中心部分을 切斷하여 그 斷面을 研磨한 後 5% 硝酸 Alcohol 溶液으로 부식시켜 金屬顯微鏡을 使用하여 圓柱形 鐵試料의 直徑減少量과 金屬間化合物의 生成 및 成長을 觀察했다.

IV 實驗結果 및 考察

Fig. 2는 鐵-亞鉛二元系狀態圖이고 各 溫度에 따라 生成되는 金屬間化合物의 數을 알아보기 위해 나타내었다. 固體鐵과 融體亞鉛間의 反應이 條件을 달리했을 때 兩 界面에서 일어나는 現象을 170倍로 관찰한 顯微鏡組織 사진을 Photo. 1에 나타내었다. 사진에 나타낸 A는 鐵, B(Γ 相), C(δ_1 相), D(ζ 相), E(δ 相), F는 亞鉛合金이다. 이 組織사진에서 金屬間化合物層의 두께는 溫度가 같고 反應時間이 길때와 反應時間을 같게 하고 反應溫度가 낮은 경우에 두께가 크다는 것을 알 수 있다. 溫度가 높아지면 金屬間化合物의 成長速度增加率보다 金屬間化合物의 溶解度增加率이 크기 때문이라 생각된다. Photo. 2는 溫度가 높아감에 따라 金屬

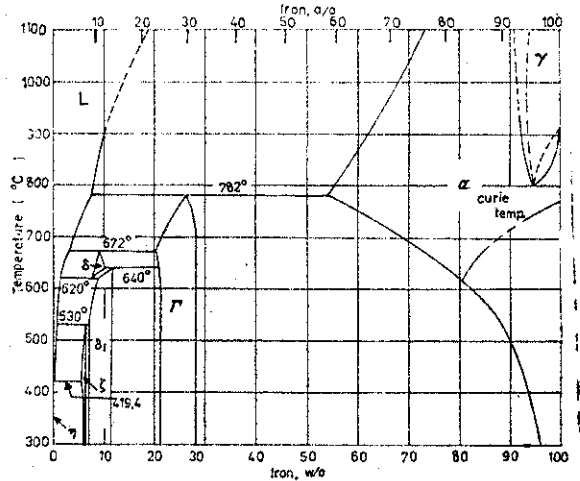


Fig. 2 Equilibrium phase diagram of Fe-Zn system.

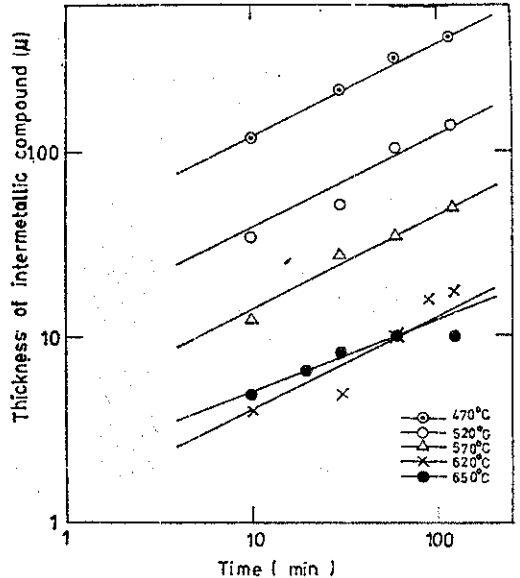


Fig. 3 Relation between width of intermetallic compound and reaction time.

間化合物層과 融體亞鉛의 界面에서 溶解反應이 일어나는 것을 알아 보기 위하여 2100倍로 찍은 조직사진이다. 이 사진에는 같은 反應時間에서 溫度가 높아 감에 따라 溶解反應이 격렬히 일어남을 보여주고 있다. 反應時間이 ,金屬間化合物層의 두께에 미치는 영향을 Fig. 3에 表示했다. 470°C, 520°C, 570°C, 620°C, 溫度에서는 金屬間化合物層의 두께는 反應時間의 平均根에 比例함을 알 수 있고 650°C경우에서는 적어진다. 이것은 溫度가 높아감에 따라 融體亞鉛과 接하고 있는 金屬間化合物層이 달라져서 金屬間化合物層의 鐵固溶

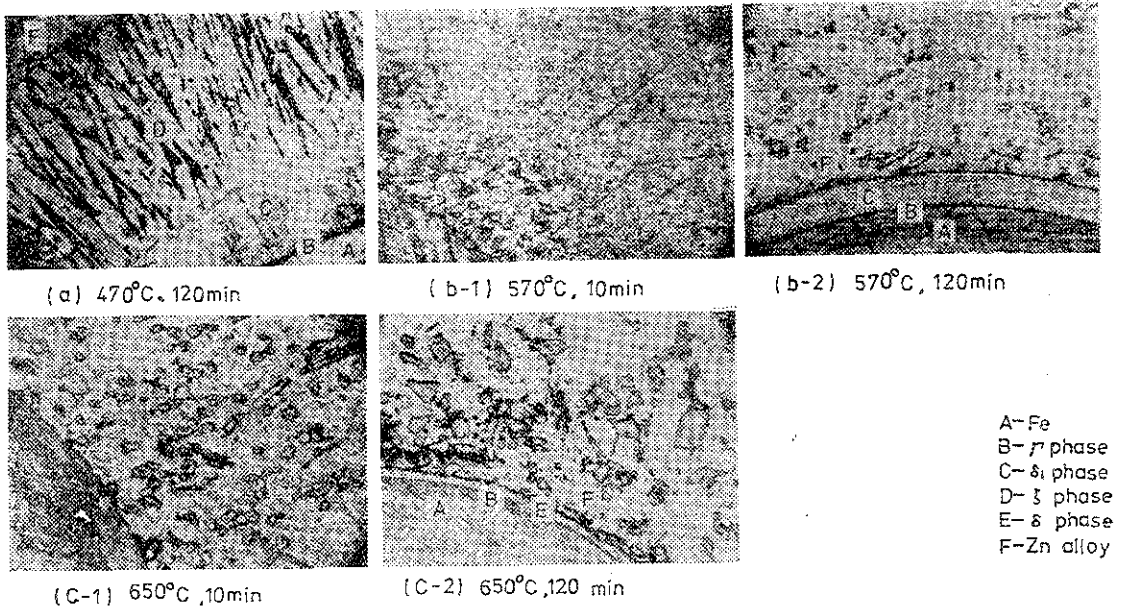


Photo. 1 Microstructure of intermetallic compound formed in solid Fe-liquid Zn interface. (×170, Etchant: 5% Nital)

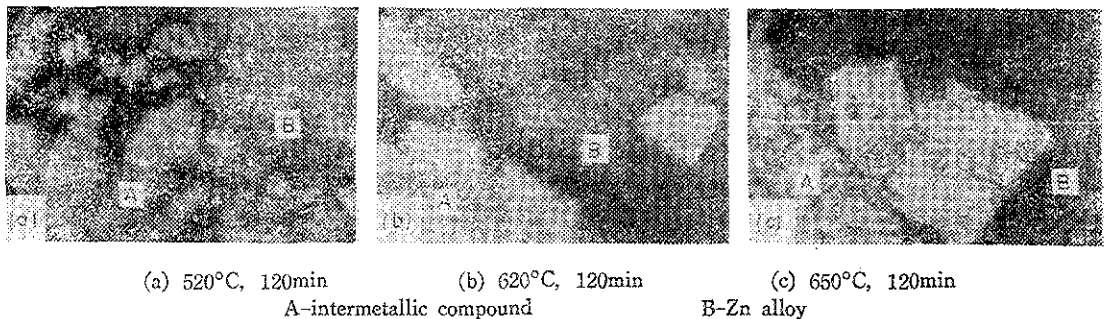


Photo. 2 Microstructure of intermetallic compound-liquid Zn interface. (×2100)

도가 적어지기 때문이라 생각된다. 결국全體의金屬間化合物層의生成速度는金屬間化合物이融體亞鉛쪽으로溶解하는速度보다 크다는 것을 알 수 있다.反應時에 다른固體鐵試料의減少량을 살펴보면 Fig. 4와 같다. 이結果는 595°C를 기준으로하여 낮은溫度區間쪽이 높은溫度區間에 비해 均配가 상당히 크거나 나타나고 있다. 速度定數 parameter를 얻기 위해各實驗條件에서 (9)式的定數 (a) (b)를求하고 Fig. 4의結果를利用해서 470°~595°C區間은 (10)式을 620°~680°C區間에서는 (11)式을使用하여溶解速度 parameter (P)를 얻고 P와反應時間 t와의關係를 조사한 것이 Fig. 5이다. 이結果를 보면溶解량이 매우 적어져反應面積의變化가 거의 없는 470°~520°C區間에서는時間에 따라 오히려 커지고 550°~680°C區間에

서 작아져 있다. 이것 때문에溶解初期의速度定數 (Ko)를求하여各實驗溫度와의關係를 나타낸 것이 Fig. 6이다. Fig. 6은溫度上昇과 함께 Ko의 값이增加하는溫度區間(470°~520°C, 570°~620°C, 650°~665°C)과 Ko의 값이減少하는區間(520°~570°C, 620°~650°C, 665°~680°C)으로表示된다. 이것은 Fig. 2의二元系狀態圖에依하면融體亞鉛과接하고 있는金屬間化合物이 470°~570°C, 530°~620°C, 620°~672°C, 674°~682°C의溫度區間에서各各 다른金屬間化合物이生成되어鐵이融體亞鉛쪽으로溶解하는溶解舉動이 다르기 때문이라 생각된다. 鐵의初期溶解速度數 Ko와 $\frac{1}{t}$ 과의關係에서溶解活性化 에너지를求한結果를 Fig. 7에 나타내었다.

470°~520°C(7.7kcal/mole), 520°~570°C(10.6kcal/

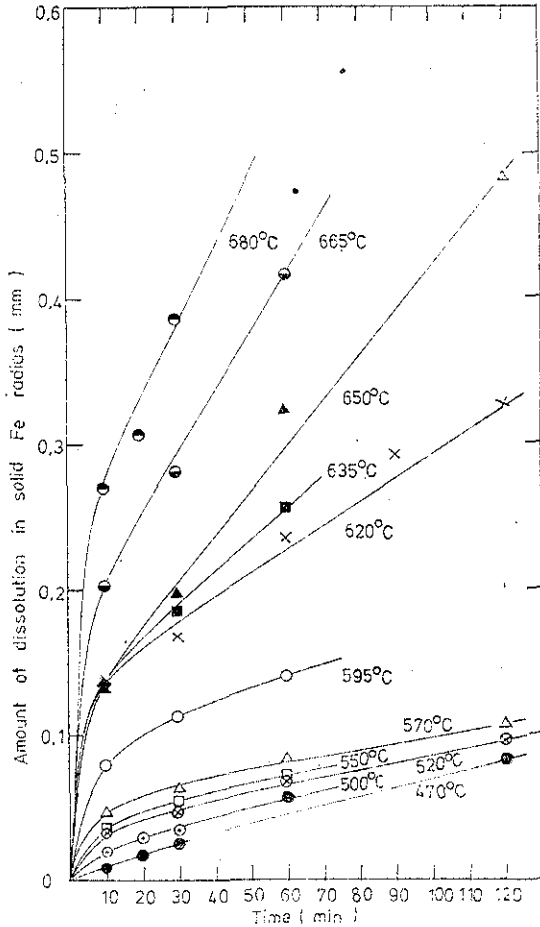


Fig. 4 Dissolution curves of solid Fe into molten Zn under a static condition.

mole), 570°~620°C(10.6 kcal/mole), 650°~665°C (10.8kcal/mole), 520°~570°C(-16.4kcal/mole), 620°~650°C(-28.7kcal/mole)

이 활성화에너지는 K_0 의 값이 증가하는 온도區間과 減少하는 온도區間에서는 서로 비슷함을 알수 있다. 이들 反應速度를 支配하는 段階를 알아보기 위하여 固體金屬이 融體金屬에 溶解할 경우를 說明하고 있는 Brunner의 式을 利用하여 검토하면

$K = k \cdot n_s / n_a$, 여기에 k : 固體金屬原子가 融體金屬에 溶解하는 振動因子, n_s : 融體金屬에 對한 固體金屬의 飽和濃度(溶解度), n_a : 固體金屬表面에 溶質金屬의 單位 面積當原子數

이 式에서 固體原子相互間의 結合에너지에 關係되는 k 가 온도變化에는 거의 變化가 없고 n_a 는 같은 種類의 金屬間化合物과 融體亞鉛이 같은 온도범위에서 接하고 있을때는 거의 一定하다. 그러면 溶解速度는 n_s

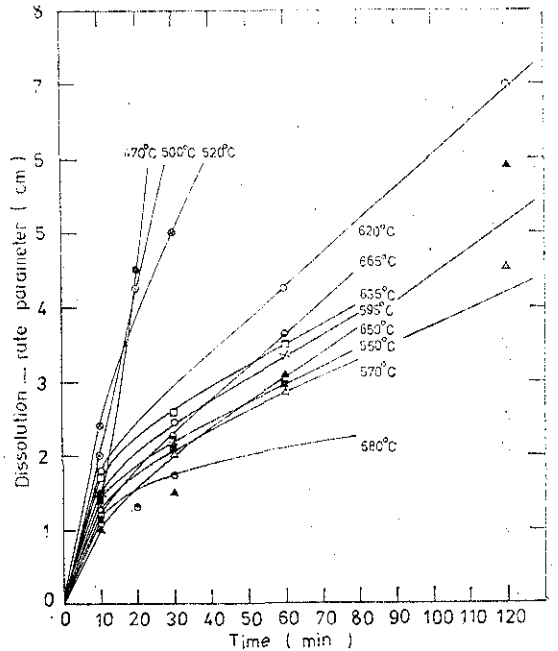


Fig. 5 Variation in dissolution-rate parameter with time for solid Fe into molten Zn under a static condition.

에 逆比例한다. n_s 는 狀態圖에서 알 수 있는 바와 같이 온도가 높아지면 增加하므로 K 값은 減少하게 된다 本實驗溫度區間中에서 530°~570°C, 620°~650°C에서는 Fig. 6에서와 같이 온도增加와 함께 減少하므로 Brunner說과 一致한다. 또 狀態圖를 利用하여 이 온도區間에서의 溶解度活性化 에너지를 求한 結果 21.4kcal/mole(530°~570°C), 27.1 kcal/mole(620°~650°C)을 얻었다. 本實驗에서 얻은 溶解活性化 에너지와는 符號가 反對이고 그 絕對값은 거의 一致하고 있으므로 이 두 온도區間에서는 固體金屬中에서 溶出하는 表面反應이 支配段階라 생각된다. 그리고 470°~520°C, 570°~620°C, 650°~665°C 셋 區間에 對한것은 Nernst의 溶解速度定數

即 $K = \frac{D}{\delta}$ D: 固體金屬原子의 融體金屬쪽으로의 擴散係數,

δ : 擴散層의 두께

式과 비교 검토하면, 만일 擴散層의 두께 δ 가 온도에 따라 變하지 않으면 溶解活性化 에너지는 擴散活性化 에너지와 一致한다. 鐵이 溶體亞鉛쪽으로 擴散하는 擴散活性化 에너지는 加藤⁽¹⁸⁾ 등에 依하여 求해진 8.7 kcal/mole 값과 거의 一致하므로 이 區間에서는 固體金屬의 擴散이 溶解의 支配段階라 생각된다.

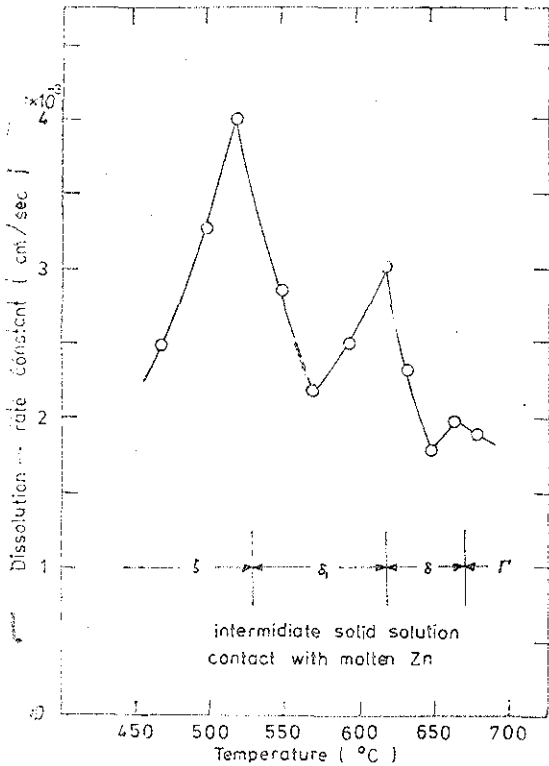


Fig. 6 Relation between initial dissolution-rate constant and temperature for solid Fe into molten Zn under a static condition.

V 結 論

(1) 固體鐵과 融體亞鉛과의 反應界面에서 金屬間化合物層의 生成速度는 金屬間化合物層이 溶融亞鉛쪽으로 溶解하는 速度보다 크고 反應溫度가 높아감에 따라 金屬間化合物層과 溶融亞鉛과의 反應은 격렬히 일어난다.

(2) 固體와 溶體間的 溶解에 對한 一次反應速度式에서 固體圓柱形의 反應界面積變化를 고려하여 얻은 溶解初期의 速度定數는 $1.8 \times 10^{-3} \sim 4.0 \times 10^{-3} \text{cm/sec}$ 였고 $470^\circ \sim 520^\circ\text{C}$, $570^\circ \sim 620^\circ\text{C}$, $650^\circ \sim 665^\circ\text{C}$ 區間에서는 이 값이 增加하고 $520^\circ \sim 570^\circ\text{C}$, $620^\circ \sim 650^\circ\text{C}$, $665^\circ \sim 680^\circ\text{C}$ 區間에서는 減했다.

(3) 溶融金屬中에서의 擴散過程이 溶解를 支配하는 溫度區間은 $470^\circ \sim 520^\circ\text{C}$, $570^\circ \sim 620^\circ\text{C}$, $650^\circ \sim 665^\circ\text{C}$ 이고 金屬間化合物層에서 溶融金屬에 溶出하는 界面反應過程이 溶解를 支配하는 溫度區間은 $530^\circ \sim 570^\circ\text{C}$, $620^\circ \sim 650^\circ\text{C}$ 이었다.

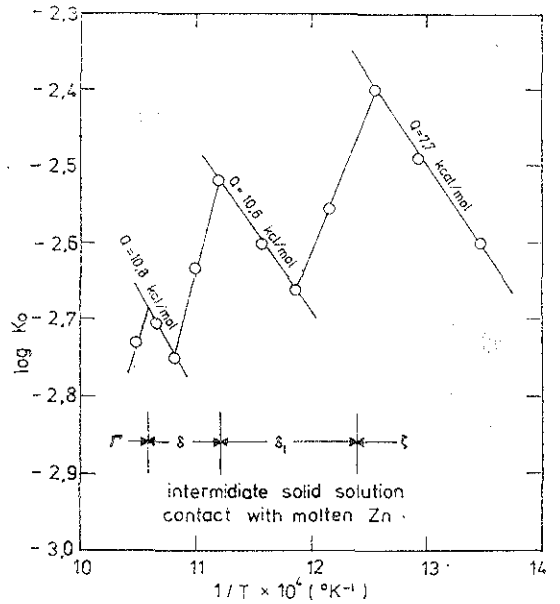


Fig. 7 Temperature dependence of initial dissolution-rate constant for solid Fe into molten Zn under a static condition.

參 考 文 獻

1. R. Silverman and C.F. Tufts: Trans. ASM, 59, 185(1966).
2. 大日, 竹内, 川西, 青木: 日本金屬學會誌, 27, 406 (1963).
3. N. Grade and L.S. Castman: Met. Trans, 2, 3277(1971).
4. 川勝, 大澤, 山口: 日本金屬學會誌, 34, 539 (1970).
5. T. Ogurtani: Met. Trans, 3, 421(1972).
6. 石田: 溶接學會誌, 38, 259(1970).
7. 石田: 日本金屬學會誌, 35, 958(1971).
8. 川勝, 山口: 日本金屬學會誌, 31, 1387(1967).
9. W.D. Forgeng Jr and R.E. Grace: Trans. Met. Soc. AIME, 242, 1249(1968).
10. T.L. Srikrishna, M.A. Daynanda and R.E. Grace: Met. Trans., 2, 3355(1971).
11. J.K. Jackson and R.E. Grace: Physical chemistry of Process Metallurgy, Interscience publisher, New York, 633(1961).
12. D.A. Stevenson and J. Wulff: Trans. TMS-AI-ME, 221, 279(1961).

13. T. F. Kassner: *J. Electrochem. Soc.*, **114**, 689 (1967).
14. 田中, 福水: *材料*, **18**, 714(1969).
15. 上田, 關, 細川: *日本金屬學會誌*, **34**, 128(1970).
16. E. A. Moelwyn-Huges: "The Kinetics of Reaction in Solution", clarendon Press, Oxford, 2nd Edition, 374(1947).
17. A. E. C. ed: "Liquid Metals Hand Book" Wash. D. C. 40(1952).
18. 加藤, 袞輪: *鐵と鋼*, **52**, 32(1966).