

< 研究論文 >

冷間壓延鋼板의 Aluminizing에 對한 速度論的인 研究*

尹秉河** 金永基***

A Study on the kinetics of Aluminizing of Cold rolled Steel Sheets
Byung-Ha Yoon, and Young-Ki Kim

Department of Metallurgical Engineering Kyung Poog National University, Taegu, Korea

Abstract

The Rates of formation and heats of activation for the intermetallic Compound Layers between Cold rolled sheet and molten aluminium bath (adding small amounts of silicon) has been determined by Continuous aluminizing method in the temperature range of 680° to 760°C and with immersion time.

The structure of the intermetallic Compound Layers was the shape of "Tongues," in pure Al-Bath and Al-Bath Containing 1% Si, But in Al-5% Si Bath was "Band," the Composition of the intermetallic Compound Layers were checked by microhardness measurements and X-Ray probe micro analyzer.

FeAl intermetallic Compound layer was found to be uniform in pure Al-Bath and Al-5% Si Bath, But Fe Al intermetallic Compound Layer was shown in Al-1% Si Bath.

The growth Rates of the intermetallic Compound Layers was most rapidly increased at Temperatures from 720° to 760°C at the immersion time above 60 Second in pure Al-Bath, But in Al-1% Si Bath was slowly increased for the same conditions, and then in Al-5% Si Bath was hardly effected by these experimental condition.

Heats of activation of 29, 46 Kcal per mole which calculated from Layer growth experiments were found in pure Al-Bath, Al-1% Si Bath respectively.

緒 論

最近 金屬表面의 性質을 改善하기 위하여, 各種 金屬被覆方法이 많이 開發되어 應用되고 있다. 이 中에서도 熔融金屬을 利用한 金屬被覆法은 現在 工業的으로 많이 利用되고 있는 方法中의 하나이다. 鐵網材料에서도 耐蝕性의 向上을 위하여 Zn 熔融被覆을 많이 行하고 있지만, 특히 Al 熔融被覆은 耐熱性, 耐蝕性, 耐摩耗性 그리고 機械的 強度等이 優秀하여, 1960年서부터 實用化되어 製鋼用 酸素吹込管, ジェット엔진 部分品, 自動車엔진 部分品, 建築材料 等に 많이 利用되고 있다.

우리 나라에서도 最近에 와서 商品化를 試圖하여 生産하고 있다. 그리고, 이에 대한 研究된 報告는 柴田²⁾, 嵯峨³⁾, 古賀⁴⁾, 山口⁵⁾, 戶部⁶⁾ 等에 의해 薄鋼板의 高溫酸化와 成形性 및 合金層의 形成과 浴組成에 따른 合金層의 變化等에 관한 報告가 있고, 또 Ryabova⁷⁾, 多賀谷⁸⁾ 은 合金層의 相組成과 構造 그리고 Stroup⁹⁾, 辛田¹⁰⁾, 山口¹¹⁾, Janssen¹²⁾, Steiner¹³⁾, Ruth¹⁴⁾, Ishida¹⁵⁾, 白岩¹⁶⁾ 等은 合金層의 性質에 미치는 鋼의 合金元素의 影響에 대하여 報告한 바 있다. 그러나, Fe-Al間의 反應에서 合金層의 構造와 組成, 成長機構 및 諸性質이 어느 정도 밝혀지는 했지만, 지금까지 發表된 여러 研究者들의 結果가 서로 相異한 點이 많아서 理論의 定立이 되어 있지 않다. 따라서 本 研究는 Fe의 Al 浴 融被覆 工程에서 反應溫度와 1% Si 및 5% Si

* 本論文은 1979年 4月 28日 春季學術發表會(慶北大學校)에서 發表한 것임.

** 慶北大學校 工科大学 金屬工學科 副教授

*** 慶北大學校 工科大学 金屬工學科 大学院生

용융 Al浴의 紙成에 따른 合金層의 成長速度와 組織을 調査하고 그 結果를 速度論的으로 檢討하였다.

실험 방법

1. 試料

실험에 使用한 試料는 浦項綜合製鐵에서 生産되는 두께 2mm의 冷間圧延鋼板(SPC 1)을 扞하여, 이를 30×20×2mm로 切斷하고 연마하여 使用하였다. 그 化学組成은 Table 1과 같다. 被覆劑인 Al과 添加元素인 Si는 各各 99.98%와 99.8%인 것을 使用하였다.

Table.1. Chemical Composition of Steel Specimens

Chemical Composition (%)				
C	Si	Mn	P	S
0.06	0.01	0.33	0.02	0.02

2. 前處理

試片은 脱脂液(NaOH 120g/l)을 使用하여 80°C에서 10分間 脱脂를 行하고 化学研磨液(H₂C₂O₄·2H₂O 100g + 30% H₂O₂ 4cc/l)을 使用하여 35°C에서 15分間 化学研磨를 行한 後, 酸洗液(CHCl 100g + CS(NH₂)₂ 5g/l)으로, 室温에서 20分間 酸洗한 다음, 水洗하고, Alcohol과 Acetone으로 처리한 後 使用하였다.

3. 實驗過程

本 實驗에 使用한 實驗裝置는 Fig.1과 같으며, 被覆工程過程은 Table 2와 같다.

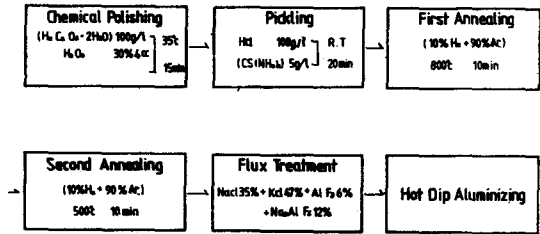


Table.2. Experimental Procedure

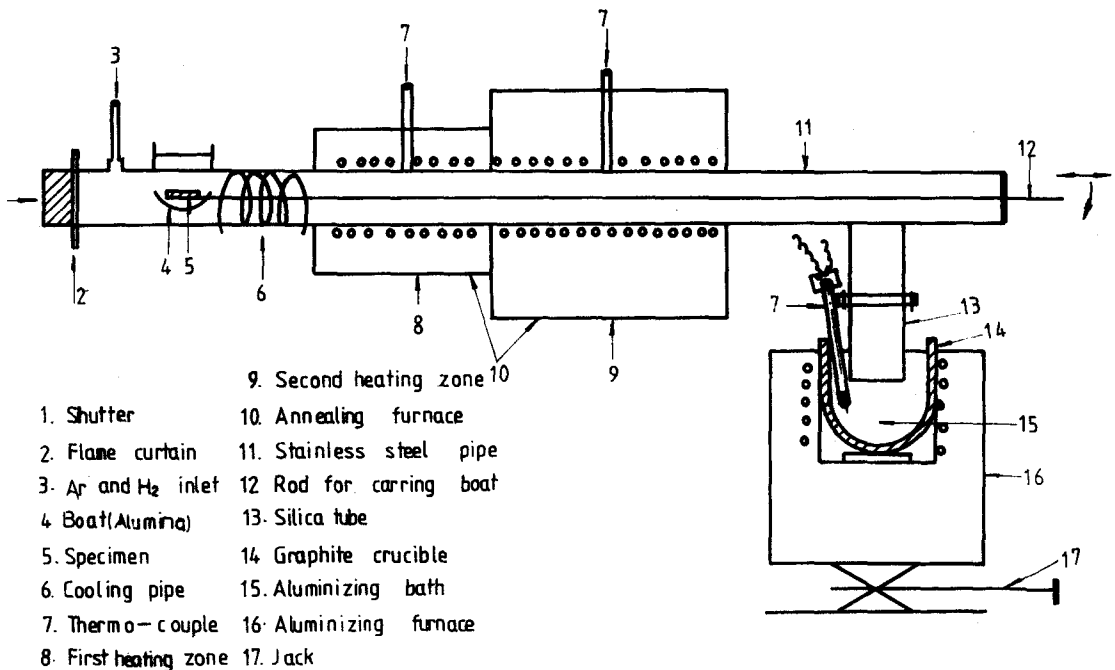


Fig.1. Schematic diagram of experimental apparatus

실험장치를 크게 나누면, 氣體供給裝置, 冷却裝置, 熱處理裝置, 熔融Al被覆裝置 등으로 分類할 수 있다. 被覆劑인 Al 과 添加元素인 Si 는 12 번 흑연도가니를 使用하여, 電氣抵抗 爐에서 溶解한 다음, flux 處理(一浴法)을 行한 후, 熱處理過程에서 산화방지를 위해 Gas 주입구로부터 먼저 Ar gas 의 流量을 100 cc/min 으로 불어 넣어 爐內 雰圍氣를 置換한 후, 다시 Argas H₂ gas 의 混合比를 10 : 1로 한 gas 로써 爐內 雰圍氣를 調節하였다. 試片은 Alumina boat 위에 얹어 Flame curtain 을 통하여, 第一均熱部가 지 移動하여 10 分間 維持시킨 후, 200 °C 附近에서 爐冷시켜, 被覆浴部直上으로 옮긴 후, Rod 를 回轉시켜 被覆浴위에 落下시킨다. 被覆浴에 浸漬된 試片은, 一定한 浸漬時間을 거친 후 꺼집어 내어 水冷시켜 被覆板을 切断하고, mouting 하여 断面을 Emery paper, Buff 로 研磨한 後, 5% Nital 浴液에서 3~8 秒 동안 腐蝕시켜, 金屬顯微鏡을 使用하여, 反應溫度 및 時間에 따른 合金層의 두께, 組織을 觀察하였고, 合金層의 化學組成 및 相의 種類를 究明하기 위하여 Electron probe Micro Analyser (Type: HSH-2 B, Model: HM-XAD) 를 使用하였으며, 硬度測定은 Micro Hardness Tester 를 使用하였다.

실험 결과 및 考察

1. 生成된 合金層의 組織

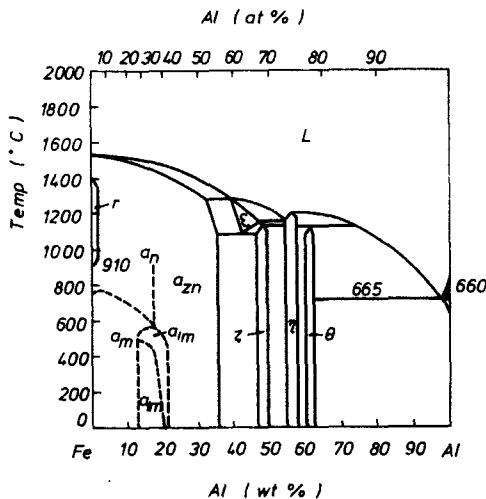


Fig.2. Equilibrium phase diagram of Fe - Al system.

Fig. 2 는 Fe-Al 系의 平衡狀態圖이고, 實驗溫度區間의 合金層은 주로 FeAl₃, Fe₂Al₅, FeAl₂, FeAl, Fe₃Al 을 나타내고 있다. Photo. 1~5 는 試片을 純Al 浴에서 浸漬溫度를 680~760 °C 으로 하고, 浸漬時間을 30~300 秒區間으로 하여 處理한 組織이다.

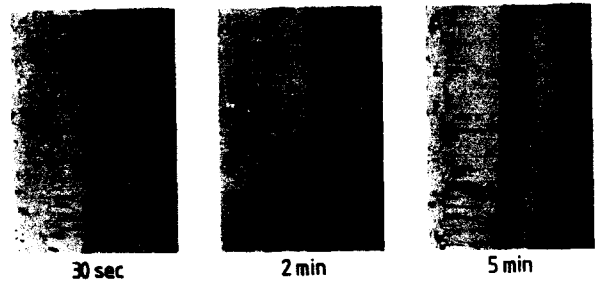


Photo.1. Microstructures of alloy layer produced by aluminizing at 680 °C in pure Al (x100; Etchant: 5% Nital)

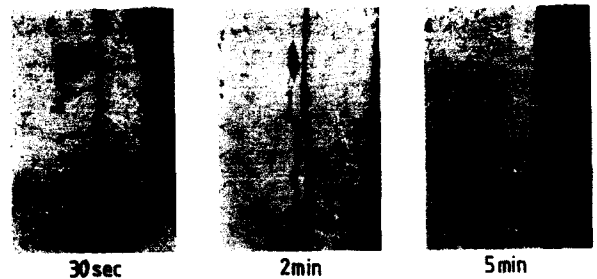


Photo.2. Microstructures of alloy layer produced by aluminizing at 700 °C in pure Al (x100; Etchant: 5% Nital)

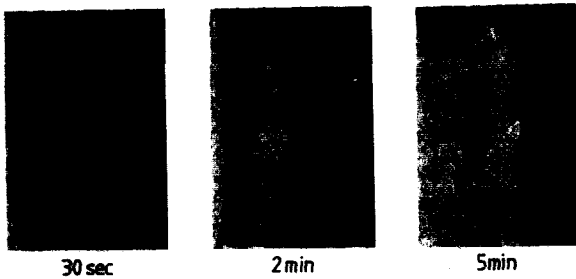


Photo.3. Microstructures of alloy layer produced by aluminizing at 720°C in pure Al($\times 100$; Etchant: 5% Nital)

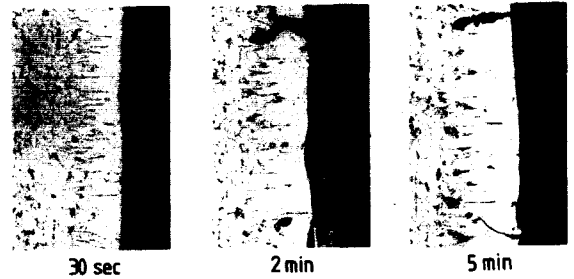


Photo.5. Microstructures of alloy layer produced by aluminizing at 760°C in pure Al($\times 100$; Etchant: 5% Nital)

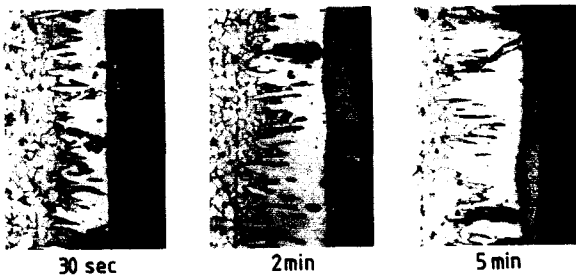


Photo.4. Microstructures of alloy layer produced by aluminizing at 740°C in pure Al($\times 100$; Etchant: 5% Nital)

合金層은 舌狀組織으로 나타나고, 成長은 浸積溫度와 浸積時間에 따라 증가함을 나타내고 있다. Photo. 6~7은 Si의 作用을 보기 위하여 浴의 組成만을 달리하여 處理한 組織이다. 이 結果에서도 合金層의 組織狀態는 역시 舌狀組織을 나타내고 있고 成長은 純Al 浴 處理에 比較하여 현

저하게 減少함을 볼 수 있다. 合金層의 여러 部分에 검은 점이 보이는 것은, 研磨過程에서 바리된 部分이 酸化된 것으로 생각된다. Photo. 8은 試片을 Al-5% 浴에, 浸積溫度 720°C, 浸積時間 30-300 秒 區間에서 處理한 組織이다. 여기서 나타난 組織은 舌狀組織과는 다른 帶狀으로 形成함을 볼 수 있고 成長은 浸積溫度와 浸積時間에 큰 影響을 받지 않음을 알 수 있다. Fig. 3.4.5는 成長한 合金層의 組成을 調査하기 위하여 浸積溫度 720°C, 浸積時間 5分으로 一定하게 하고, 純Al 浴, Al-1% Si 浴, Al-5% Si 浴에서 處理했을 때 Fe와 Al, Si의 濃度變化를 E.P.M.A로 分析한 結果이다.

純Al 浴에서 生成된 合金層의 Fe 濃度は 約 40.8%로 거의 一定하며, 合金層의 두께는 約 150~130 μ 이고, 合金層의 組成은 Fe-Al 平衡狀態圖와 比較하여 θ 相인 $FeAl_3$ 를 推定할 수 있다. Al-1% Si 浴에서 生成된 合金層의 Fe 濃度は 64~67%로 一定하지 않으며, 合金層의 두께는 約 60~80 μ 이고, 合金層의 組成은 Fe-Al 平衡狀態圖와 比較하여, Al 側은 η 相인 Fe_2Al_6 , Fe 側은 ζ 相인 $FeAl_2$ 를 推定할 수 있다. Al-5% Si 浴에서 生成된 合金層의 Fe 濃

도는 27.6%이며, 합금층의 두께는 20 μ 정도이고, 합금층의 組成은 θ 相인 FeAl₃ 임을 推定할 수 있다. 이때, 나타난 θ 相은 Si를 固溶하고있음을 확인할 수 있다. 그리고, 山 口 洋, 久松敬弘⁵⁾ 등은 만들어진 η 相과

α -Fe 사이에 固相反應을 일으켜, ζ 相, α 相을 만들며, θ 相과 α -Fe相사이에서 η 相을 만드는 것이라 報告하고 있다. 이 理論은 本 实驗에서는 Al-1% Si浴의 경우에만 妥當함을 알수 있었다.

A: Fe line
B: Intermetallic compound layer
C: Al layer

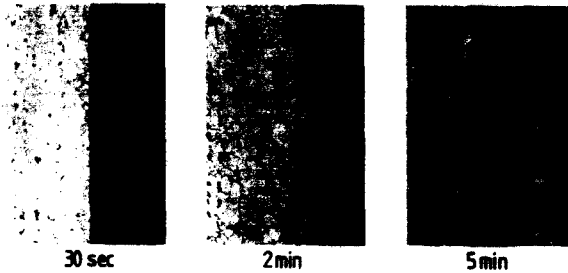


Photo.6. Microstructures of alloy layer produced by aluminising at 700°C in Al-1% Si bath($\times 100$; Etchant: 5% Nital)

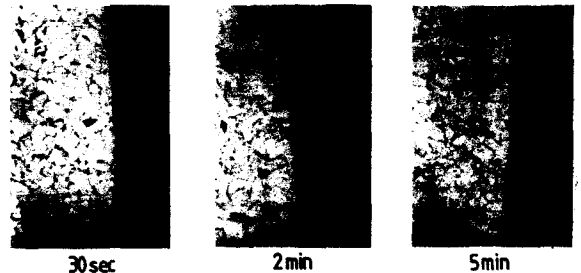


Photo.8. Microstructures of alloy layer produced by aluminising at 720°C in Al-5% Si bath($\times 100$; Etchant: 5% Nital)

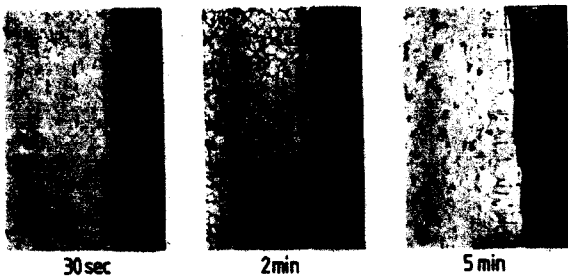


Photo.7. Microstructures of alloy layer produced by aluminising at 720°C in Al-1% Si bath($\times 100$; Etchant: 5% Nital)

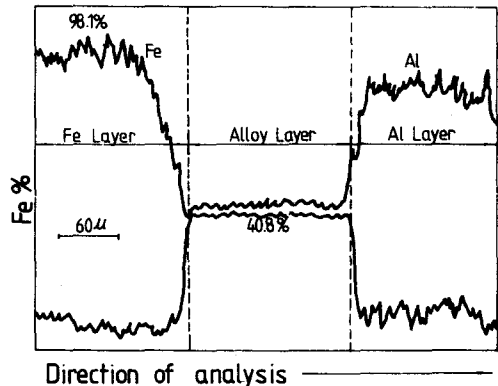
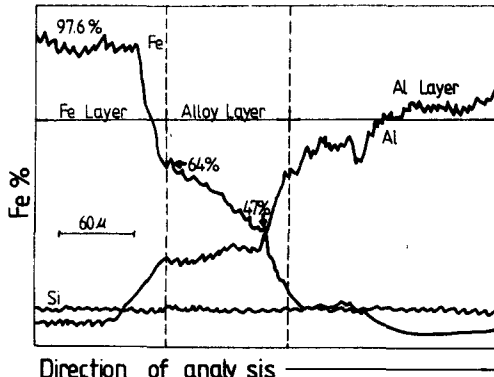
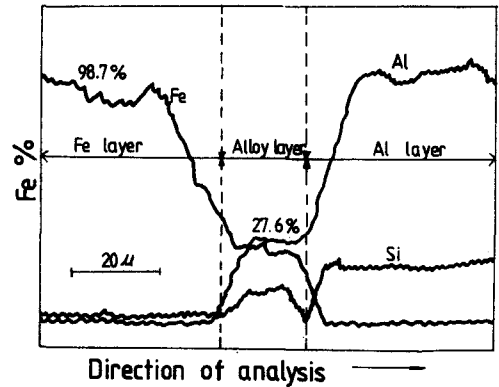


Fig.3. Variation of Fe and Al Concentration in transition zone for specimen dipped in pure Al for 5min at 720°C



Direction of analysis
 Fig. 4. Variation of Fe, Al, Si Concentration in transition zone for specimen dipped in Al-1% Si for 5min at 720°C



Direction of analysis
 Fig. 5. Variation of Fe, Al, Si concentration in transition zone for specimen dipped in Al-5% Si for 5min at 720°C

2. 合金層의 成長速度

合金層의 두께는 金屬顯微鏡에 附着된 Fil-lar-eye-Piece를 使用해서 同一試片에 대하여 20 個所를 測定하여 平均値를 求하였다. Fig. 6 과 7 은 合金層의 成長에 미치는 浸漬溫度, 浸漬時間의 影響을 나타냈다.

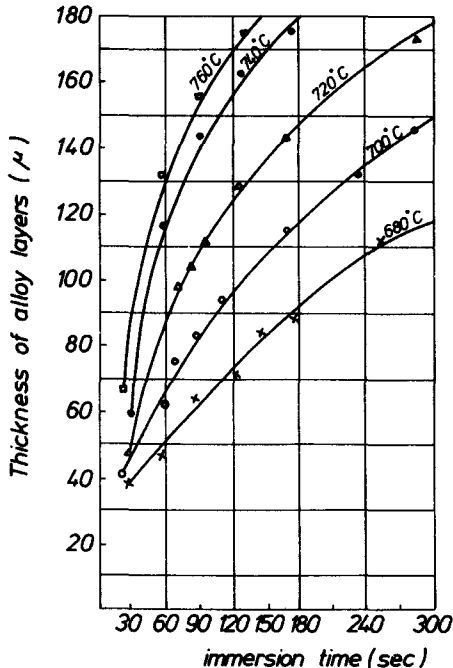


Fig. 6. Relation between the thickness of the alloy layers and immersion time (for various immersion temp), pure Al Bath.

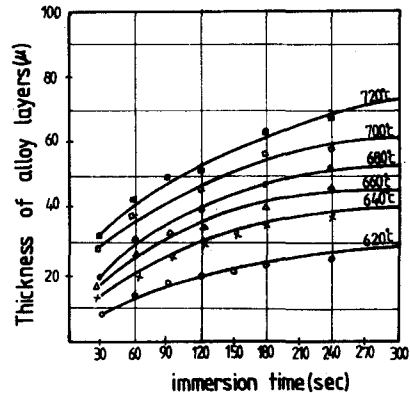


Fig. 7. Relation between the thickness of the alloy layers and immersion time (for various immersion temp.) Al-1% Si Bath.

純Al浴에 浸漬된 合金層의 두께는 同一浸漬時間에 대해서, 浸漬溫度가 높아짐에 따라 증가하며, 특히 720°C以上の 高温에서는 매우 급격하게 증가함을 알수 있다. 또, 浸漬溫度 680 ~ 760°C에서 浸漬初期에는 固体鉄과 熔融Al間的 界面化學反應에 의해 合金層의 成長速度가 급격히 크지만, 浸漬時間이 길어짐에 따라 成長速度는 대개 一定하게 증가함을 알수 있다. Fig. 8은 浸漬溫度를 720°C로 一定하게 하였을때,浴組成에 따른 合金層의 두께를 比較한 것이다.

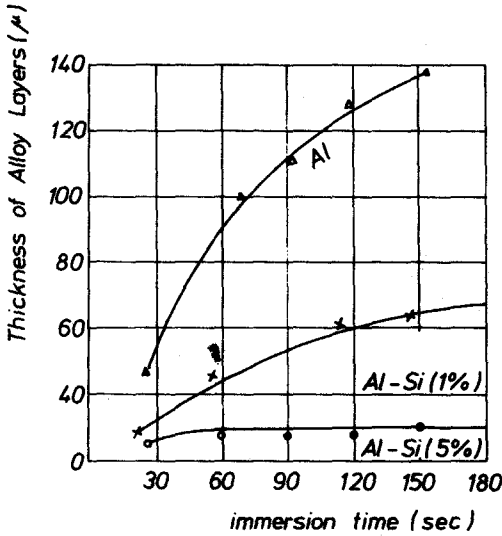


Fig.8. Relation between thickness of the alloy layers and immersion times for the various bath composition at 720°C

純Al浴의 合金層 두께는 浸漬時間의 증가와 함께, 급격한 증가현상을 보이지만 Al-1% Si浴의 合金層 두께는 완만한 증가현상을 나타내며, Al-5% Si浴의 合金層 두께는 60秒 以上에서는 거의 차이를 나타내지 않는다. 그러므로,浴에 Si의 첨가는, 合金層形成을 抑制함을 알수 있다.

Fig.9,10은 Fig.6,7의 浸漬時間에 따른 合金層두께의 變化를 Parabolic rate law에 의해 나타낸 結果이다.

Parabolic rate law가 적용되는 범위는 浸漬時間 240秒以下이다. Fig.11는 Fig.9,10에서 Parabolic rate law가 적용되는 범위에서, 純Al浴과 Al-1% Si浴에 대한 速度定數K

를 求하여 $\log K$ 과 $1/T$ 의 關係를 Plot 한 것이다.

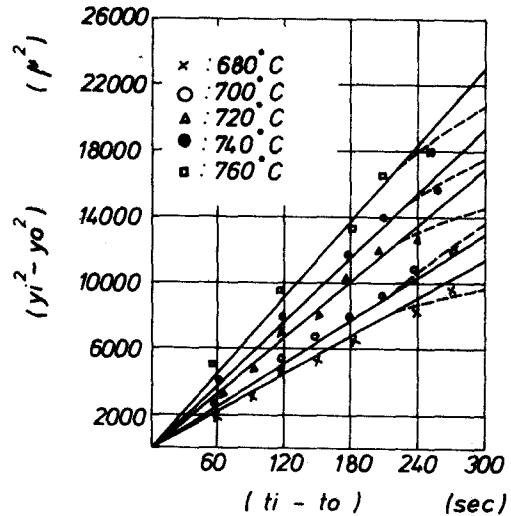


Fig.9. Relation between $(t_i - t_o)$ and $(y_i^2 - y_o^2)$ with temperature in pure Al bath. (by parabolic rate law from Fig.6)

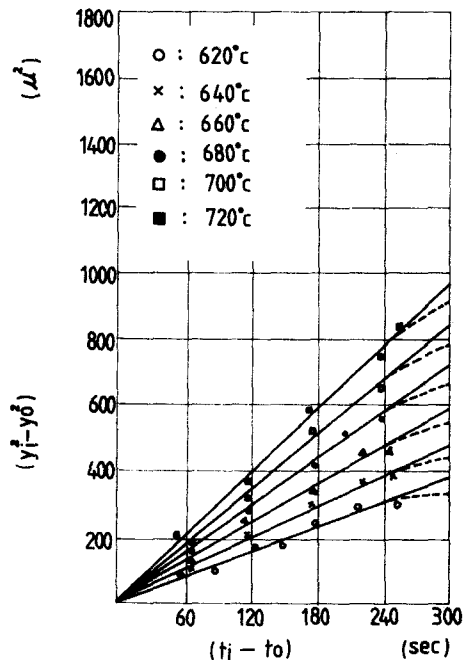


Fig.10. Relation between $(t_i - t_o)$ and $(y_i^2 - y_o^2)$ with temperature in Al-1% Si bath. (by parabolic rate law from Fig.7.)

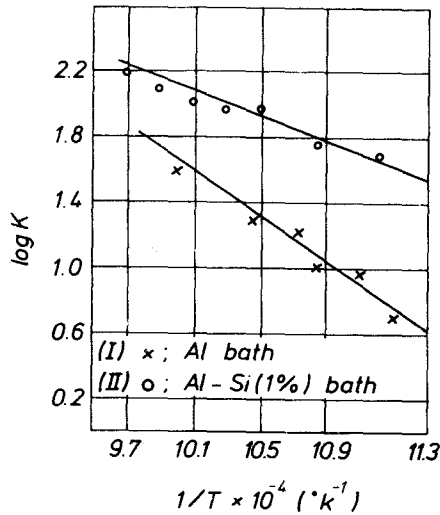


Fig.11. Temperature dependence of log K.

여기서, Arrhenius equation에 의해 求한 Activation energy는 純Al浴은 約 29 Kcal/mol이고, Al-1% Si浴에서는 Al自体가 갖는 Activation energy는 約 17 Kcal/mol로 작아졌다. 즉, Al-1% Si浴의 Activation energy는 約 46 Kcal/mol이라는 말과도 같다. 이 結果로 보면, Si가 添加되면 相의 成長이 抑制한다는 事實을 알수 있다.

3. 合金層의 硬度

純Al浴에서 浸積하여 生成된 合金層의 硬度는 Hv 620 이상을 나타내고 Al-1% Si浴에서 浸積하여 生成된 合金층의 硬度는 Hv 340을 나타낸다. 合金層의 硬度는 純Al浴 組成일때, 素地 金屬의 約 5倍 증가하였으며, Al-1% Si浴 組成 일때는 約 4倍, Al-5% Si浴일때는 約 2倍 정도 증가하였다. 따라서, 浴의 Si含有量 증가와 함께, 合金層의 硬度가 減少한다는 事實을 알수 있다. 그리고 合金層과 Fe層과의 境界面에서 급격한 硬度減少를 보이며, 同一合金層에 있어도 Al層으로부터 먼쪽部分이 더 硬度가 크게 나타났다. 柴田, 諸佳, 幸田²⁾ 등에 의하면 加工性이 양호한 合金層의 두께는 純Al浴의 경우는 約 50 μ 정도이며 Al-1% Si浴의 경우는 約 15 μ이라고 報告된 바 있다. 따라서, 本 實驗으로부터 純Al

浴의 合金層두께 約 50 μ를 얻기 위해서는 浸積 時間 30秒, 浸積溫度 680~720°C, Al-1% Si浴의 合金層두께 15 μ를 얻기 위해서는 浸積 時間 30秒, 浸積溫度 620~670°C의 條件에서 얻어졌다.

結 論

以上の 實驗에서 얻은 結果를 綜合하면 다음과 같다. 合金層의 組織은 純Al浴, Al-1% Si浴의 경우에는 浸積溫度, 浸積時間에 따라 舌狀組織의 增加함을 보이지만, Al-5% Si浴에서는 浸積溫度, 浸積時間에 큰 關係없이 帶狀組織을 가진다.

合金層의 組成은 純Al浴의 경우에는 Al側은 Fe₂Al₅, Fe側은 FeAl₂, Al-5% Si浴의 경우에는 FeAl₃가 됨을 알수 있다.

合金層의 成長速度는 純Al浴인 경우, 浸積溫度 720~760°C, 浸積時間 60秒 以上에서 급격한 成長을 보이는 반면, Al-1% Si浴의 경우에는 浸積溫度, 浸積時間에 따라 完만한 成長을 하며, Al-5% Si浴의 경우는 浸積溫度, 浸積時間에 큰 影響없이 成長을 하지 않는다. 各 溫度區間에서 求한 Activation energy는 純Al浴인 경우 約 29 Kcal/mol, Al-1% Si浴의 경우는 約 46 Kcal/mol이었다. 合金層의 硬度는 純Al浴에 浸積된 試料가, Al-1% Si浴에 浸積된 試料보다 더 크며, Si가 증가할수록 硬度는 낮아진다. 加工性이 양호한 合金層의 두께는 純Al浴의 경우, 浸積溫度 680~720°C, 浸積時間 30秒에서 50 μ정도가 얻어졌으며, Al-1% Si浴의 경우, 浸積溫度 620~670°C, 浸積時間 30秒에서 15 μ정도가 얻어졌다.

文 獻

1. 廉熙澤, 呂運寬: 最新金屬表面處理, 15: 278(1977)
2. 柴田, 諸佳, 幸田: 日本金屬學會誌, 30: 382(1966)
3. 嵯峨卓郎, 官川大海: 日本金屬學會誌, 3: 120(1956)
4. 古賀秀人, 內山休男, 安藝陸房: 日本金屬學會誌, 42: 136(1978)
5. 山口洋: 久松敬弘: 鐵과 鋼, 14(1973)
6. 戶部省吾, 嵯峨卓郎, 官川大海: 36: 566 (1972)

7. V. R. Ryabo, V. V. I. Yumatova, V. F. Grabin, and A. P. Butnik: *Protective Coatings on metals*, 3.4 (1967)
8. 多賀谷, 伊佐: *金屬表面技術* 9, 41 (1958)
9. 辛田, 諸佳, 金井: *日本金屬學會誌*, 26:764 (1961)
10. 山口, 久松: *鐵斗鋼*, 6 (1974)
11. M.M.P. Janssen and G.D. Rieck: *Trans. TMS-AIME*, 1372 - Vol. 239, 9 (1967)
12. A. Steiner and K.L. Komarek: *Trans. TMS-AIME*, 1964, Vol. 230 PP 786 - 900
13. V. Ruth and G.W. Powell: *Acta, Met.*, PP. 264 - 67, Vol 12 (1964)
14. T. Ishida: *Sci. Rep. of Research Inst. Tohoku Univ.* 22 (1970), 18.
15. 自岩後男: *日本金屬學會誌*, 11:806 (1972)

(87 페이지에서 계속)

参 考 文 献

1. J. A. Tallmadge, et al, *J. WPCE*, 1961, vol.33, 8; 1962, vol.34, 7; 1966, vol.38, 9.
2. M. Clarke, *Trans IMF*, 1968, vol.46, 207; 1969, vol.47, 19; 1972, vol.50, 54; 1974, vol 52, 29.
3. W. Nohse, *Galvanotechnik*, 1974, vol.65, 7, 556.
4. F.A. Steward & L.E. Lancy, *Trans. IMF*, 1978, vol. 56, 113.
5. John. L. Eisenmann, *Plating & Surface Fin.*, 1977, vol.64 (11), 34
6. C. Brown, *Plant Management and Eng*, Aug. 1975.
7. T. Nishiwaki, *Industrial Processing with Membranes*, New York, Wiley Interscience, 1972. R.E. Lacy & S. Loeb, Eds.: P.83.
8. D.S. Trivedi & R. Prober, *Ion Exch. Membranes*, 1972, vol, 1, 37.
9. S.B. Tuwiner, U.S. EPA Report R2-73-287, 1973, December.
10. EPA. AES Project 37, *Plating & Sur. Fin.* 1976 Vol. 63, 44.
11. Herbert. S. Skovronek & Mary K. Stinson. *Plating & Sur. Fin.* 1977, Vol. 64, 24.
12. A.A. Cochran & L.C. George, *Plating & Sur. Fin.* 1976, Vol. 63, 38.
- 20) M.P. Strier, *Can.* 1,027, 514 (1978)
- 21) E. Bishop, *US* 4,024037 (1977)
- 22) M. Saito, *Japan* 10,666 (1977)
- 23) H. Tanji, et al *Japan Kokai* 75, 117, 253 (1975)
- 24) Dart Industriës, Inc. *Brit.* 1,409,419 (1975)
- 25) J.E. Entwistle, *Brit.* 1,405, 809 (1975)

(95 페이지에서 계속)