creative commons
COMMONS DEED

저작자표시-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.
- 이차적 저작물을 작성할 수 있습니다.
- 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:

저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.

동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 이용허락규약(Legal Code)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

Disclaimer

dCollection

工學碩士 學位論文

열처리에 의해 용융 알루미늄 도금 강재 상에 제작한 확산 피막의 평가 특성

Evaluation properties of diffusion layers prepared on hot dip aluminizing steel plates by heat treatment

指導敎授 李 明 勳

2012年 2月

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

崔 義 奉

本 論文을 崔義奉의 工學碩士 學位 論文으로 認准함

主審 工學博士 金 基 俊 印

副審 工學博士 金 鍾 道 印

副審 工學博士 李 明 勳 印

2011年 12月 23日

韓國海洋大學校 大學院

機關시스템工學科

崔 義 奉

dCollection

목 차

Abstract

1. 서론 ····· 1

1.1 연구 배경 및 목적 ····· 1

1.2 연구 내용 ····· 2

2. 기본 이론 ····· 3

2.1 알루미늄의 성질 ····· 3

2.1.1 알루미늄 금속의 일반적 성질 ····· 3

2.1.2 알루미늄 금속의 부식 특성 ····· 4

2.2 용융 알루미늄 도금 강재의 특성 ····· 4

2.2.1 용융 알루미늄 도금 강재의 내열성 ····· 5

2.2.2 용융 알루미늄 도금 강재의 내식성 ····· 6

2.3 용융 알루미늄 도금 강재의 확산처리 ····· 7

2.3.1 확산 기구 및 이론 ····· 7

2.3.2 용융 알루미늄 도금 강재의 확산처리 ····· 8

2.4 금속의 부식 및 방식 원리 ····· 11

2.4.1 금속의 부식 원리 ····· 11

2.4.2 방식법의 원리 ····· 19

3. 실험 방법 ····· 21

3.1 시험편의 준비 ····· 21

3.2 시험편의 분석 및 평가 ····· 22

3.2.1 몰포로지 분석 ····· 22

Collection

3.2.2 결정 구조 분석 ····· 22
3.2.3 단면의 미세구조 분석 ····· 23
3.2.4 조성원소 분석 ····· 24
3.2.5 합금층의 기계적 성질 평가 ····· 25
3.2.6 전기화학적 내식 특성 평가 ····· 25

4. 실험 결과 및 고찰 ····· 27
4.1 확산 처리한 용융알루미늄 도금 강재의 표면 및 단면 분석 ····· 27
4.1.1 표면에서의 구조 변화 분석 결과 ····· 27
4.1.2 단면에서의 구조 변화 분석 결과 ····· 34
4.2 확산 처리한 용융 알루미늄 도금의 기계적 성질 및 내식성 평가 ··· 46
4.2.1 기계적 성질 평가 결과 ····· 46
4.2.2 내식특성 평가 결과 ····· 56
4.3 종합 고찰 ····· 63

5. 결론 ····· 66

참고 문헌 ····· 67

dCollection

Evaluation properties of diffusion layers prepared on hot dip aluminizing steel plates prepared by heat treatment

Ue-Bong, Choi

Department of Marine System Engineering

Graduate School of Korea Maritime University

Abstract

Recently the demand for reliable materials which have wear and oxidation resistance as well as corrosion resistance is increasing in industries. Thus, effective methods such as nitriding, chromizing and boronizing are already developed and widely applied to automotive and shipbuilding industries.

Hot dip aluminizing with hot dip galvanizing is broadly utilized to improve corrosion resistance of various steel materials. In case of hot dip aluminizing steel, Fe-Al intermetallic compound layer on the boundary between aluminum and steel exists and it has relatively high hardness and oxidation resistance. The Fe-Al intermetallic compound layer can be grown by diffusion treatment. Therefore, wear and oxidation resistance obtained by diffusion treatment is expecting and studying recently.

On the other hand, degree of growth of the Fe-Al intermetallic compound layer may decrease fracture and corrosion resistance. Thus, it is necessary to develop optimized design for diffusion.

Collection

In this study, type 1-hot dip aluminizing(Al + 5% Si) and type 2-hot dip aluminizing(pure Al) were chosen to diffusion treatment. The two kinds of hot dip aluminizing steel were immersed in flux(KCl, NaCl, F) at temperature range 700℃ and 720℃ for 10, 20 and 40 minutes. After that their morphology, intermetallic compound and depth composition of compound layers were investigated by scanning electron microscope(SEM), X-ray diffraction(XRD) and energy dispersive X-ray spectroscopy(EDX) respectively. In addition, the influence of diffusion treatment of hot dip aluminizing on mechanical property and corrosion resistance was evaluated by micro-vickers hardness test, immersion test in 3% NaCl solution and salt spray test.

From the result, Fe_2Al_5 was mainly formed on the surface of diffusion-treated specimens and grown according to increasing temperature and time of diffusion treatment. Hardness of surface layer was increased to maximum 1000 HV after diffusion treatment. This may be thought Fe_2Al_5 which has high hardness(1000 HV) affects the hardness of surface layer.

In evaluation by corrosion resistance test, type 1 hot dip aluminizing(Al + 5% Si) diffusion-treated at 700℃ for 10 minutes showed good corrosion resistance due to residual aluminum on the surface.

Consequently, diffusion-treated hot dip aluminizing is effective method to improve wear, oxidation and corrosion resistance. Due to limited test condition, optimized design was not suggested in this study. For that reason, it is considered that further study is necessary with various process condition such as metal element additive and diffusion treatment condition.

Collection

제 1 장 서론

1.1 연구 배경 및 목적

용융 알루미늄과 용융 아연 도금은 강재의 내식성을 증진 시키는 목적으로 각종 파이프, 건축자재, 전기기기, 선박의 부품, 주방기기, 자동차 등 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이러한 용융 도금 강재는 표면층에서의 치밀한 산화피막에 의한 차폐(barrier) 효과와 희생 양극(sacrificial anode) 방식 효과에 의해 강재기재를 보호하는 특성이 있기 때문에 우수한 내식성을 인정받고 있다.

한편, 최근에는 강재 제품들이 사용되는 환경이 점점 더 가혹해짐에 따라 내식성뿐만 아니라 내마모성 및 내열성을 요구하는 산업 분야가 점차 증대하고 있어서 질화(nitriding), 크로마이징(chromizing), 침붕(boronizing) 등과 같은 표면처리 방법들은 이미 조선 및 자동차 제조 산업에서 다양하게 적용되고 있다.

일반적으로 용융 알루미늄 도금 강재는 용융 아연 도금 강재와 달리 알루미늄과 강재 사이의 계면층에서 매우 높은 경도의 Fe-Al 합금층(Fe_2Al_5=1000 HV, FeAl=660 HV, $FeAl_3$=320 HV)이 존재하며, 이러한 합금층은 뛰어난 내열성도 지니고 있다. 따라서 이것을 확산처리에 의해 표면까지 성장시킨다면 강재의 내마모성 및 내열성이 향상될 것으로 기대되어 활발한 연구가 진행 중에 있다[1]~[2].

한편, 용융 알루미늄 도금 강재의 확산처리는 높은 경도를 가진 Fe-Al 합금층 성장에 의해 표면 경도는 증가시킬 수 있으나 취성이 높은 Fe-Al 합금층의 특성으로 인하여 확산 피막의 균열 발생 및 내식성이 감소될 수 있다고 추정되고 있다. 최근에 보고된 이와 관련된 내용을 살펴보면, 주로 여러 가지 조건에서 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재의 기계적 성질이나 내열성에 대한 분석과 평가 연구만을 다루고 있어서 Fe-Al 합금층 성장에 따른 내식성의 비교 평가를 포함하여 종합적으로 연구하는 것이 필요한 과제라고 사료된다[3].

따라서 열처리 온도 및 시간의 변화에 따라 제작한 확산 피막에 대한 표면과 단면의 조직, 성분, 기계적 성질 및 내식성을 종합적으로 분석 평가하는 것은

Collection

용융 알루미늄 도금 강재의 기계적 성질은 물론 내열성 및 내식성 향상설계를 도모하는데 매우 중요하다고 사료된다.

이에 본 연구에서는 플럭스(Flux; KCl, NaCl, F 등)열처리 방식에 의해 내열성 및 내식성 목적의 알루미늄 도금 강재를 온도와 시간의 변수에 따라 확산 처리하였다. 그 후 이에 대한 확산피막의 미세구조 및 성분을 분석하고 기계적 성질과 내식성 평가를 통하여 용융 알루미늄 도금 확산 피막의 최적 응용 제작설계에 대한 기초적인 지침을 제시하고자 하였다.

1.2 연구 내용

본 논문의 구성 및 주된 내용은 다음과 같다.

1 장에서는 본 연구의 배경 및 목적 그리고 연구 내용 개요에 대한 서론을 서술하였다.

2 장에서는 본 연구와 관련된 알루미늄과 용융 알루미늄 도금 강재의 특성, 금속의 확산 및 금속 부식에 관한 이론적 배경을 기술하였다.

3 장에서는 다양한 조건에서 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재 시험편의 제작 조건을 기술하고 그에 따른 분석 및 평가 방법을 기술하였다.

4 장에서는 다양한 조건에서 확산 열처리한 용융 알루미늄 도금 강재 시험편들의 분석, 기계적 성질 및 내식성 실험 결과를 기술하였다.

5 장에서는 본 연구에서 얻어진 주요 결과들을 총괄 정리하였다.

Collection

제 2 장 기본 이론

2.1 알루미늄의 성질

2.1.1 알루미늄 금속의 일반적 성질

지각 중에 규소(Si) 다음으로 많이 존재하는 알루미늄(aluminum, Al)은 대부분은 보오크사이트(bauxite)라고 하는 원료에서 만들어진다. 또한, 이것은 그 비중이 2.7로써 공업용 금속 중 마그네슘 다음으로 가벼운 금속으로 다양한 분야에서 사용되고 있다. 이러한 알루미늄이 갖는 우수한 성질을 나타내면 다음과 같다.

- 주조가 용이하여 다른 금속과의 합금이 잘된다.
- 상온 및 고온에서 가공이 용이하다.
- 대기 중에서 그리고 중성 및 대부분의 산성용액에서 내식성이 좋다.
- 전기 및 열의 전도도가 좋다.
- 색깔이 아름답다.

또한, 알루미늄에 대한 물리적, 기계적 성질을 **Table 2.1**과 **2.2**에 나타냈다.

Table 2.1 Physical properties of Al

Properties	Degree of purity of Al (%)	
	99.9960	> 99.0000
Specific gravity	2.6989	2.7100
Melting point (℃)	660.2000	653~657.0000
Specific heat (cal/g℃)	0.2226	0.2297
Latent heat (cal/g℃)	96.4000	93.0000
Electrical conductivity (% for Cu)	69.9400	59.0000
Crystal structure	FCC	

Collection

Table 2.2 Mechanical properties of processed materials for Al

Processed Materials	Tensile strength (kg/mm^2)	Yield strength (kg/mm^2)	Elongation(%)		Brinell hardness (HB)
			Pipe	Tube	
0	9.2	3.5	35	45	23
H12	11.0	9.2	12	25	28
H14	12.0	9.8	9	20	32
H16	14.0	12.0	6	17	38
H18	17.0	14.8	5	15	44

2.1.2 알루미늄 금속의 부식 특성

알루미늄은 이온화 경향이 큰 활성인 금속이나 일반적인 중성 환경에서는 알루미늄 표면에 Al_2O_3라고 하는 자연산화 부동태피막으로 인해 안정적으로 사용된다. 만약에 중성 대기 중에 수분이 존재하게 되면 알루미늄 하지표면에 형성된 산화피막이 수화(hydration)되어서 이중구조의 산화피막을 형성하게 된다. 여기서 알루미늄의 내식성을 기여하게 되는 층은 알루미늄 표면에 약 10Å정도의 얇은 두께로써 치밀하게 형성되어있는 Al_2O_3층이다. 이 차폐(barrier)층상에 형성되어 있는 $Al_2O_3 \cdot nH_2O$의 수화 산화물 층은 비교적 두꺼움에도 불구하고 많은 기공의 결함이 존재하므로 인해 Al_2O_3층에 비해서 보호성이 떨어진다.

2.2 용융 알루미늄 도금 강재의 특성

용융 알루미늄 도금은 용융한 알루미늄욕에 피도금물을 적정 시간동안 침적 시켜 도금하는 방법으로 주로 강재에 시행하고 있다. 도금층의 조직은 **Fig. 2.1** 과 같이 최 상부 층으로 부터 산화피막층(Al_2O_3), 알루미늄층(Al), Fe-Al합금층(FeAl, Fe_2Al_5, $FeAl_3$)의 순으로 형성되어 있으며, 계면의 Fe-Al 합금층은 혀모양의 설상조직으로 나타난다.

일반적으로 용융 알루미늄 도금 강재는 순 알루미늄욕에 Si 5~10% 첨가시켜 도금하는 내열성 목적의 Type 1과 내식성만을 고려하여 순 알루미늄욕에서 도금하는 Type 2로 구분되어 사용된다.

Collection

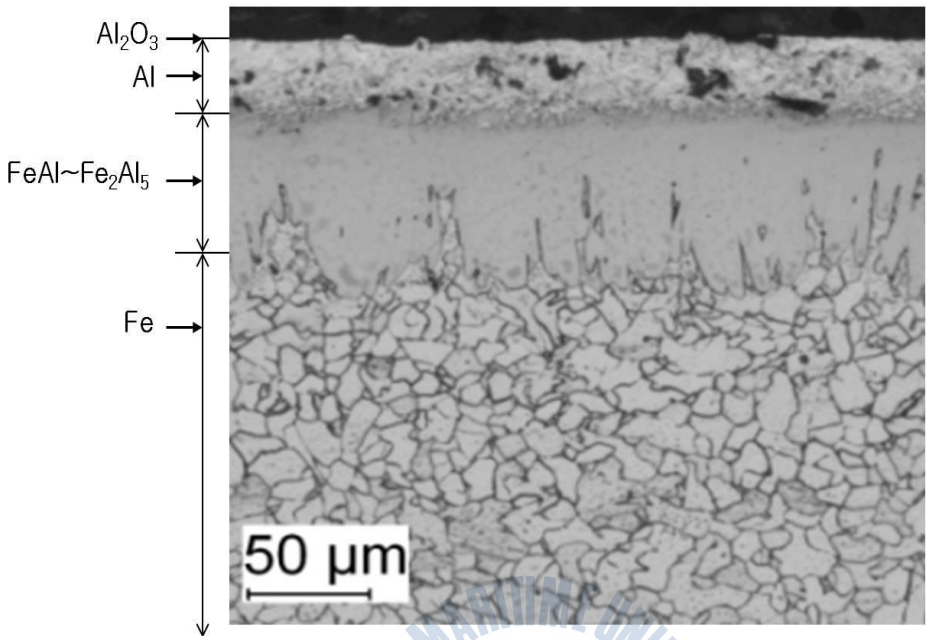


Fig. 2.1 Microstructure of cross-sectioned hot dip aluminizing steel

2.2.1 용융 알루미늄 도금 강재의 내열성

용융 알루미늄 도금 강재는 아연 도금 강재나 일반 강재보다 내열성이 우수한 것은 표면에 치밀하고 안정된 산화피막(Al_2O_3)이 생성됨과 동시에, 가열시 열확산에 의하여 도금층 내에 우수한 내열성을 겸비한 Fe-Al 합금이 형성되기 때문이다.

실험에 의하면, 3.2mm 보통철판은 1000℃로 가열하면 32시간 만에 산화되어 소실되지만 용융 알루미늄 도금 처리한 것은 같은 온도인 1000℃로 가열한 결과 364시간을 유지할 수 있으며 약 10배 이상의 내열성을 가진 것이 확인되었다. 그러나 실제 산업에 적용할시 급냉, 급열 및 구조적 문제 등 사용조건에서의 변수로 인하여 실험 결과와는 차이가 있지만 5년간의 외국 통계에 의하면 약 3~7 배의 내수명을 갖고 있는 것으로 보고 되었다.

Collection

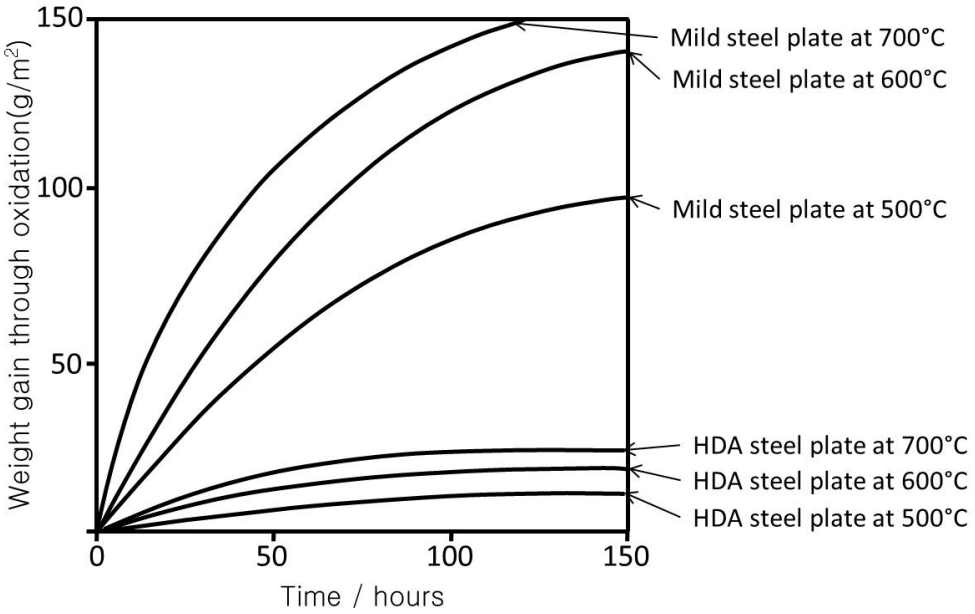


Fig. 2.2 Weight gain through oxidation of hot dip aluminizing steel plate compared with mild steel at elevated temperatures

2.2.2 용융 알루미늄 도금 강재의 내식성

용융 알루미늄 도금강재의 표면은 알루미늄으로 완전히 피복되어 있으므로 부식성의 용액에 대하여 매우 뛰어난 내식성을 갖게 된다.

Table 2.3과 **Table 2.4**는 용융 알루미늄 도금 강재와 용융 아연 도금 강재의 내식성 시험 결과를 나타낸다. 즉, 용융 알루미늄 도금 강재는 용융 아연 도금 강재보다 부식량이 현저히 작게 나타난다. 이것은 용융 알루미늄 도금 강재의 표면에서 부동태 피막이 형성이 되어 이 피막이 부식된 후에도 다시 불활성 부식 생성물이 형성되기 때문이다.

Collection

Table 2.3 Salt spray(5% NaCl) test of hot dip aluminizing and hot dip galvanizing

Materials	Hours of gathering rust(H_R)
Hot dip aluminizing(Al)	630
Hot dip galvanizing(Zn)	105

Table 2.4 Corrosion comparison test of sea water and spring water

Materials	Spring water	Sea water
Hot dip aluminizing(Al)	0.16	0.08
Hot dip galvanizing(Zn)	1.16	1.29
Carbon steel	6.60	8.50

※ Period of test : 1 month (mg/cm^2)

2.3 용융 알루미늄 도금강재의 확산처리

2.3.1 확산 기구 및 이론

농도가 진한 곳에서 옅은 곳으로 원자가 이동하여 퍼지는 현상을 확산(diffusion)이라고 하며, 기체나 액체 속에서 자주 볼 수 있는 현상이지만 고체에도 일어난다. 기본적인 확산의 메커니즘은 공공형 확산(vacancy diffusion)과 격자간 확산(interstitial diffusion)이 있다. 즉, 크기가 비슷한 원자가 공공(vacancy)을 이용하여 이동하는 것을 공공형 확산(vacancy diffusion)이라고 한다. 이것은 확산 원자와 원자 빈자리가 서로 위치를 교환하므로 한쪽 방향으로 원자 확산이 일어나면 그 반대 방향으로 원자 빈자리가 이동된다. 한편, 매우 작은 원자들이 큰 원자 사이를 이동하여 확산하는 방법을 격자간 확산(interstitial diffusion)이라고 하며, 이것은 주로 수소, 탄소, 질소와 같이 금속의 격자 간 위치에 들어갈 정도로 충분히 작은 원자의 상호 확산에서 발견된다. 대부분의 금속 합금에서, 격자 간 원자가 더욱 작고 움직이기 쉽기 때문에 격자 간 원자 확산이 공공형 확산보다 더욱 빨리 일어난다. 더욱이 원자 간 빈자리 보다

Collection

비어 있는 격자 간 원자가 더욱 많다. 따라서 격자 간 원자가 이동할 확률은 공공형 확산의 경우보다 크다.

확산에 영향을 미치는 인자들은 온도, 활성화 에너지(activation energy) 및 확산계수 등이 있으며, 이것은 다음의 (2.1)과 같은 관계식으로 나타낼 수 있다.

$$D = Do\exp\left[-\frac{Qd}{RT}\right] \text{----------(2.1)}$$

D = 확산계수

D_0=온도에 무관한 선지수(m^2/s)

Q_d=확산의 활성화 에너지(activation energy, J/mol)

R =기체상수(8.31 J/mol-K)

T =절대온도

2.3.2 용융 알루미늄 도금 강재의 확산처리

용융 알루미늄 도금 강재를 고온에 노출시키면 열확산에 의하여 Fe-Al 합금층이 표면층까지 성장 되어 표면은 암회색으로 변색된다. 이렇게 표면층까지 성장된 Fe-Al 합금층은 높은 경도의 내마모성 및 내열성을 지니게 되므로 인해 최근 이에 대한 응용과 적용이 진행 중에 있다.

Fig. 2.3는 Fe-Al 상태도를 나타낸 것이다. 이 상태도에서는 일반적으로 Fe_2Al_5, FeAl, $FeAl_3$, Fe_3Al 및 $FeAl_2$의 다섯 가지 종류의 금속간 화합물들이 확인되며 **Table 2.5**와 **2.6**에는 이러한 화합물들의 특성 및 상 반응을 나타내고 있다.

최근의 연구에 의하면, 확산처리 온도 1000℃이하에서는 높은 경도 와 취성이 강한 금속간 화합물 Fe_2Al_5의 성장이 관찰되었으며, 1000℃이상에서는 Fe_2Al_5에 비교하여 경도가 낮으며 인성이 큰 금속간 화합물 Fe_3Al과 FeAl의 성장이 관찰되는 것으로 보고되고 있다[2]. 이것은 금속간 화합물 Fe_2Al_5의 활성화 에너지($Q_{Fe_2Al_5}$= 141 kJ mol^{-1})가 Fe_3Al과 FeAl의 활성화 에너지(Q_{Fe_3Al} = 260 kJ

Collection

mol^{-1}, Q_{FeAl}= 180 kJ mol^{-1}) 보다 낮기 때문에 확산에 필요한 온도는 비교적 낮은 것에 기인한 것으로 사료된다. 따라서 확산처리의 온도 및 시간은 적용하고자 하는 산업분야의 특성에 따라 적절하게 제어하는 것이 중요하다고 사료된다.

Table 2.5 Crystal structures and stablilty range of the phases formed in Fe-Al binary system at room temperature

Phases	Crystal structure	Stability range(at. %)	Density ($Mg\ mm^{-3}$)
Fe solid solution	BCC	0-45	7.80
γ-Fe	FCC	0-1.3	7.80
FeAl(β2)	BCC (order)	23-55	5.58
Fe_3Al(β1)	Do3	23-34	6.72
Fe_2Al_3(ε)	Cubic (complex)	58-65	-
$FeAl_2$(ζ)	Triclinic	66-66.9	-
Fe_2Al_5(η)	Orthorhombic	70-73	4.11
$FeAl_3$(θ)	Monoclinic	74.5-76.5	3.90
Al soild solution	FCC	99.98-100	2.69

Table 2.6 Phase reactions in Fe-Al phase diagram

Reaction	Reaction composition (at. % Al)	Reaction Temperature (℃)	Reaction type
αFe ↔ FeAl	45.0	1310	Critical
L + FeAl ↔ Fe_2Al_3	52.0	1232	Peritectic
L ↔ Fe_2Al_3 + Fe_2Al_5	70.5	1165	Eutectic
L ↔ Fe_2Al_5 + $FeAl_3$	72.0	1160	Unknown
L ↔ $FeAl_3$ + Al	76.6	655	Eutectic
Fe_2Al_3 + Fe_2Al_5 ↔ $FeAl_2$	70.0	1156	Peritectoid
Fe_2Al_3 ↔ FeAl + $FeAl_2$	55.0	1102	Eutectoid
L ↔ Fe_2Al_5	71.0	1169	Congruent
αFe ↔ FeAl	23.9	662	Tricritical
FeAl ↔ Fe_3Al	26.5	552	Critical
L ↔ δFe	0.0	1538	Melting
L ↔ Al	100.0	660	Melting
δFe ↔ γFe	0.0	1394	Allotropic
γFe ↔ αFe	0.0	912	Allotropic
Metastable phase	85.7	653	Eutectic

Collection

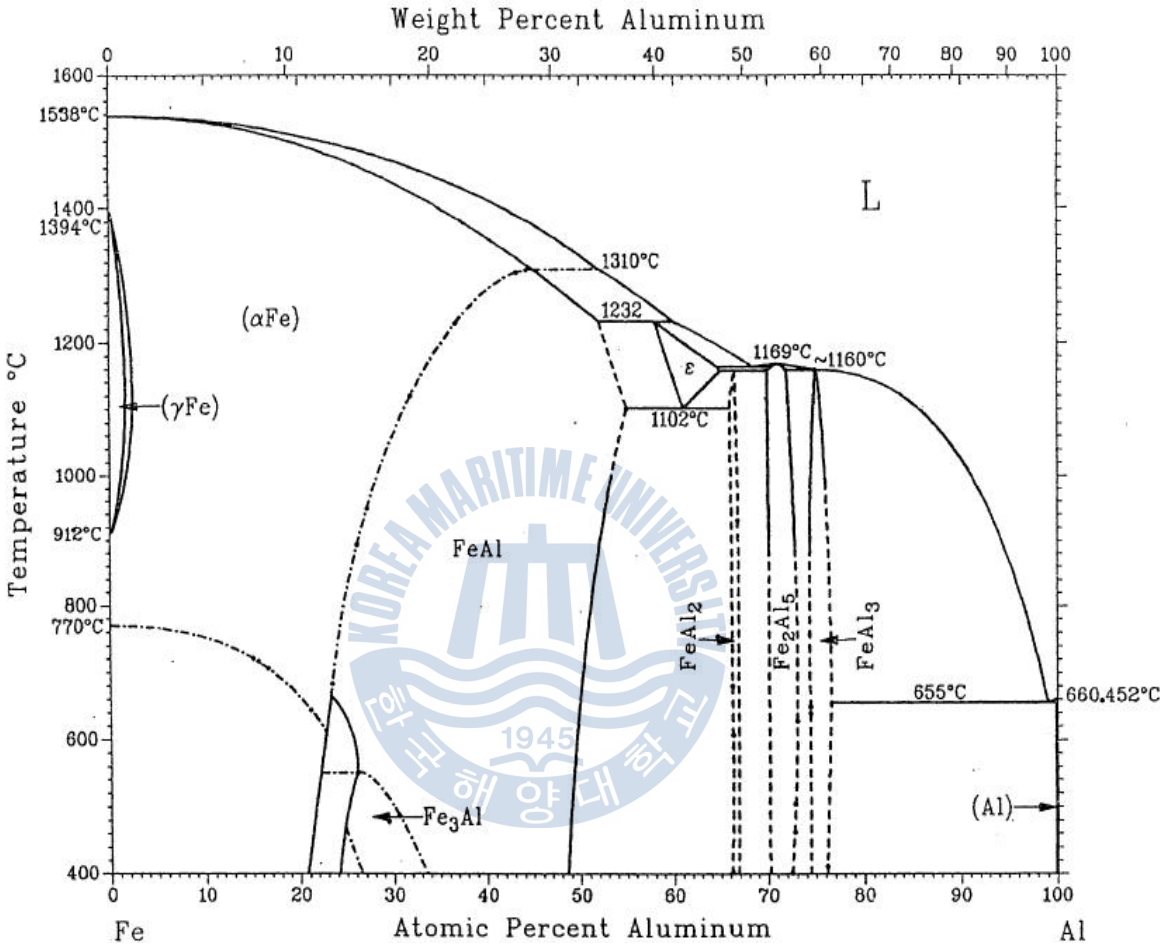


Fig. 2.3 Fe-Al equilibrium phase diagram.

dCollection

2.4 금속의 부식 및 방식 원리

2.4.1 금속의 부식 원리

(1) 부식의 정의 및 부식전지(corrosion cell)

부식이란 금속표면의 원자가 그 결정격자에서 이탈하여 환경성분과 화학적 또는 전기화학적으로 반응하는 것이다. 그러므로 금속이 부식되기 위해서는 금속의 결합력을 형성하고 있으면서 원자의 주위를 돌고 있는 전자가 먼저 분리되어야 하는데, 전자의 분리를 위해 필요한 것이 전장이며 이 전장을 형성시키는 것을 전위차(potential difference)라고 하고 이는 외적 혹은 내적 환경적인 불균일에 의해서 생긴다.

따라서 금속이 어떤 환경적 불균일에 의해서 전위차가 생기면 전자가 움직이게 되고 전지가 형성되어 전류가 흐른다. 이 전류를 부식전류(corrosion current)라 하며 이 전류의 근원이 되는 전지를 부식전지(corrosion cell)라 한다. 이와 같은 일련의 과정을 부식이라고 정의할 수 있으며, **Fig. 2.4**은 일반적인 부식의 과정을 정리하여 나타낸 것이다.

(2) 부식의 원인 및 형성과정

가. 금속자체의 원인

금속성분, 조직, 응력의 불균일 및 금속 표면의 거칠기, 오염정도 등

나. 환경 측의 원인

① 농담전지 : 용액 중에서 이온의 농도가 다른 경우 형성되는 것으로 고농도측이 음극이 되고 저농도측이 양극이 된다.

② 통기차 전지 : 산소의 확산차에 의한 경우로 산소가 많은 쪽이 음극이 되고 적은 쪽이 양극이 된다.

④ 갈바닉 전지 : 이온화 경향차가 있을 경우 형성되는 전지로 이온화가 큰 금속은 양극이 되고 적은 금속은 음극이 된다.

다. 부식의 형성과정

Collection

① 금속자체의 원인과 환경 측의 원인으로 양극과 음극의 형성

② 전위차 발생

③ 양극의 산화반응 : 전자의 배출

④ 전자전도체(내부금속)를 통해서 전자는 음극으로 이동

⑤ 전해질 용액을 통하여 음이온은 양극부, 양이온은 음극부로 이동

⑥ 음극의 환원반응 : 전자소비

⑦ 양극의 산화반응에 의해서 녹 생성 (Fe_2O_3, Fe_3O_4, FeO) 및 장치의 파손

(3) 양극과 음극(anode and cathode)

이 세상에 존재하는 모든 물질은 자기 고유의 에너지 상태 곧 전위를 가지고 있다. 금속들에 대하여 이것을 상대적으로 비교해 보면 어떤 금속은 쉽게 전해질 내에서 이온이 되려는 성향(이온화 경향)을 가지고 있는 반면에 어떤 금속은 상대적으로 그렇지 않다. 이와 같이 금속의 이온화 경향 차는 전위차로 나타나며 상대적 비교를 통해 이온화 경향이 높은 금속, 즉 쉽게 이온이 되어 부식되려는 성질을 가진 금속을 양극이라 정의하고, 그 반대 경향의 금속을 음극이라 한다. 양극과 음극을 다른 말로 표현해 보면, 양극(anode)은 정 전류를 금속에서 용액 쪽으로 유출하는 전극이고, 음극(cathode)을 정 전류가 용액에서 금속 쪽으로 유입되는 전극이라 할 수 있다.

즉, 양극반응은 (2.2)식에서 나타낸바와 같이 어떤 금속(M)이 용해(산화)되는 반응 즉, 전자가 발생하는 반응이다.

Collection

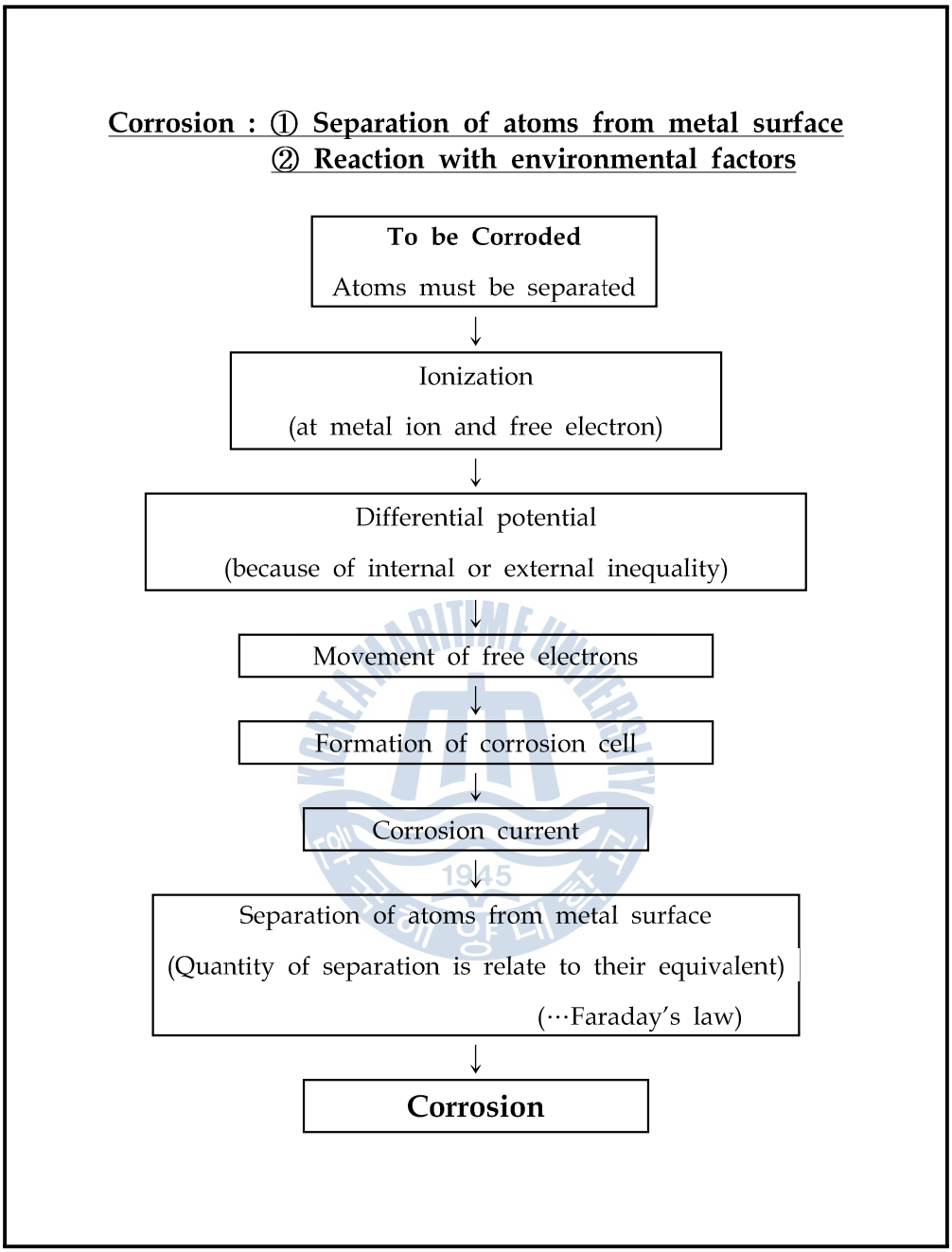


Fig. 2.4 Processes of corrosion

Collection

$M \rightarrow M^{n+} + ne^-$ ····· (2-2)

또한, 음극 반응은 환원반응 즉, 다음과 같은 전자의 소모 반응을 말한다.

$M^{n+} + ne^- \rightarrow M$ ····· (2-3)

그러나 음극은 이러한 금속의 석출반응 이외에도 용액내 자체 반응에 의하여 전자 소모 반응이 일어나기도 하는 데 일반적인 수용액 중에서 일어나는 대표적 음극반응은 다음과 같다.

(순수 산용액) :

$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ (수소 가스 발생) ····· (2-4)

(용존산소 용해 산용액) :

$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$ (물 생성) ····· (2-5)

(용존산소 용해 중성용액) :

$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$ (수산기 생성) ····· (2-6)

이 반응경향을 강재에 적용하면 다음 두 식으로 구체화된다.

양극반응(산화반응) : $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ····· (2-7)

음극반응(환원반응) : $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH)^-$ ····· (2-8)

상기 식을 양극과 음극으로 나누어 도식적으로 표시하면 **Fig. 2.5**와 **Fig. 2.6**과 같다. 이때 부식되기 위해서는 음극과 양극이 전해질 내에서 전기 전도체에 의해 폐회로를 구성해야 한다.

Collection

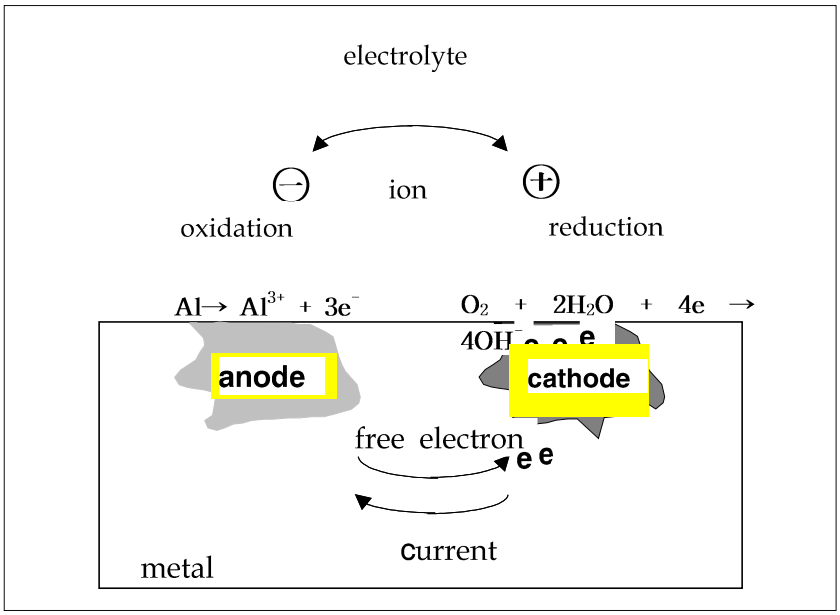


Fig. 2.5 Schematic diagram of corrosion reaction

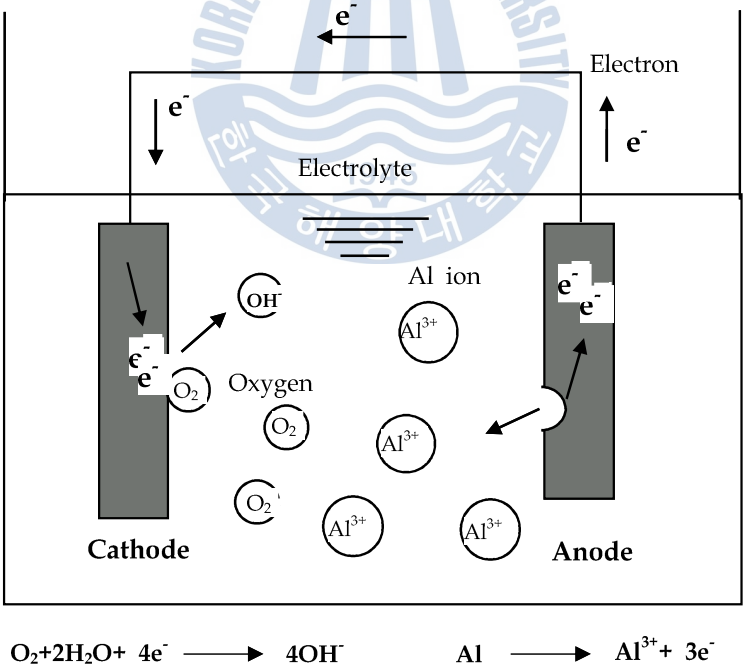


Fig. 2.6 Anodic and cathodic reactions of steel in electrolyte

Collection

(4) 분극과 분극도

부식 반응 중 양극에서 발생한 전자는 도선을 따라 음극으로 이동하게 되며 이 전자는 용존산소의 환원 반응에 의해 소모된다. 양극과 음극에서의 전위변화를 분극(polarization)이라 하는데 **Fig. 2.7**와 같은 전위 (E)와 전류 밀도 (i)의 관계인 소위, 분극도 (polarization diagram)로 표시된다. 여기에서 고전위의 음극은 산소의 환원(소모)반응인 음극 분극에 의해 전위가 감소하고 저전위의 양극은 철의 산화반응인 양극 분극에 의해 전위가 상승하게 되며 두 전위가 같아지는 부식 전위 (E_{corr})에서 해당 부식전류밀도 (i_{corr})를 유지하면서 부식은 계속된다. 이와 같은 양극과 음극 반응은 같은 금속에서도 전기적으로 연결된 상태라면 표면의 미시적인 재질차나 온도차에 의해 미시적인 양극과 음극이 발생하여 부식이 시작된다.

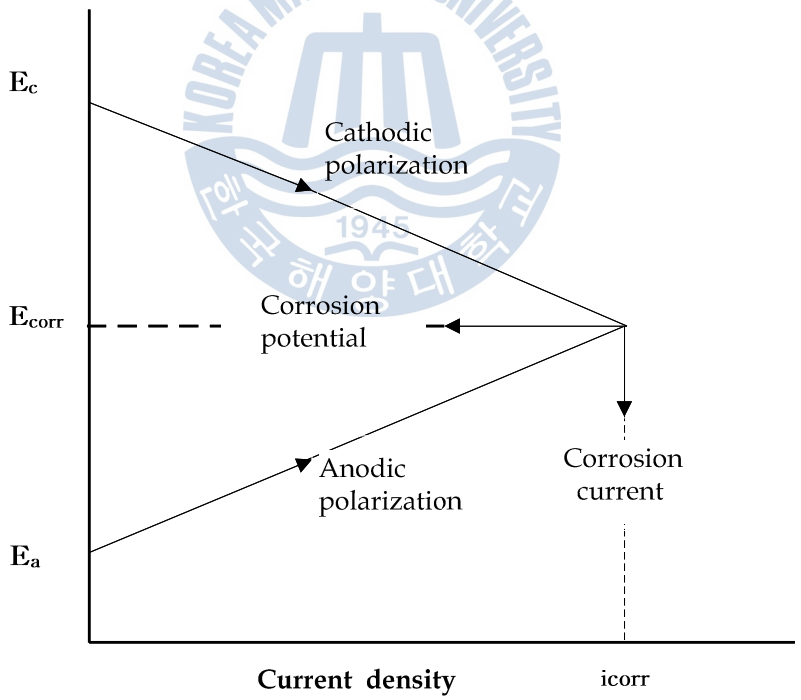


Fig. 2.7 Anodic and cathodic polarization curves

Collection

(5) 철의 전위-pH도

부식현상을 생각할 경우, 우선 어떠한 부식반응이 어떠한 조건에서 일어나는가를 명확히 하는 것이 중요하다. 금속의 전위만으로는 부식경향은 알 수 있으나 금속표면특성, 환경조건에 따라 부식반응이 달라지므로 부식여부 판단에 한계가 있다.

환경조건으로서 pH를 고려하여 전위와 pH에 의존하는 전위-pH도가 Pourbaix에 의해 제안되었다. 열역학적 데이터에 근거한 전위-pH도는 각종 조건에 있어서 부식반응이 일어날 가능성을 예측할 수 있다는 잇점이 있다. Fig. 2.7에서 산화물 안정역은 산화물, 수산화물 혹은 난용성 물질이 존재하는 범위를 나타낸 것이다. 그러나 이것이 치밀한 보호성 피막인지 아닌지를 나타내지는 않는다.

음극방식은 **Fig. 2.8**의 철의 E-pH 도표로 설명이 가능하며 이 도표로 전기방식을 하면 두 가지가 가능하다. 하나는 강의 전위를 높여서 금속표면을 부동태 피막화하는 방법으로 양극방식이라고 부른다. 또 한 가지는 직류전류에 의해서 금속표면의 국부전지의 음극과 양극의 전위차를 상쇄하여 강의 전위를 금속의 안정영역으로 낮추는 방법으로 음극방식이라고 부른다. 그러나 양극방식은 특수한 용도로만 사용되기 때문에 일반적으로 음극방식을 전기방식이라고 칭한다.

Collection

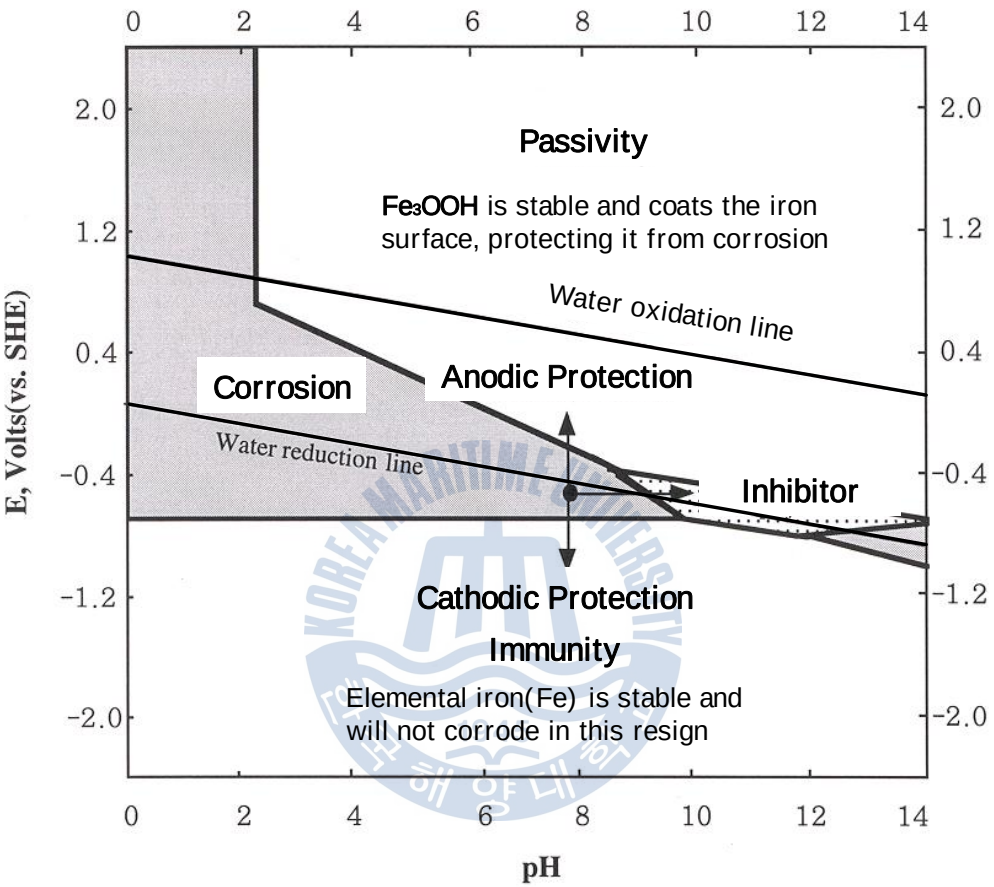


Fig. 2.8 E-pH diagram of Fe (steel)

dCollection

2.4.2 방식법의 원리

금속의 일반적인 방식방법은 크게 나누어 보면 금속재질의 변화, 부식 환경의 변화, 전위의 변화, 설계의 변화 및 금속표면을 피복하는 방법들이 있다. 이들 방법을 세분하고 간략히 설명하면 다음과 같다.

(1) 금속의 재질 변화

가. 금속 조성변화 : 합금원소를 첨가하여 부동태화하거나 정련 또는 표면 산화물을 형성하는 방법이다.

나. 금속 조직의 변화 : 열처리에 의해서 이루어지며 어닐링(annealing) 또는 용체화 처리(solution heat treatment)가 여기에 해당된다.

다. 응력의 변화 : 열처리 또는 냉간 가공에 의해서 이루어지며 응력 부식균열 및 수소균열을 방지하는 방법 등이 해당된다.

라. 합금의 선택 : 스테인리스강 등 내식성 강을 선택한다.

(2) 부식 환경의 변화

가. 부식 성분의 제거 : 산소, 염(salt) 혹은 수분을 제거하는 방법이다.

나. 부식 억제제의 사용

① 양극억제제 : 양극표면으로 이동해 가서 양극반응을 억제 또는 부동태화 시키는 음이온으로서 정인산염, 규산염 및 아질산염 등이 있다.

② 음극억제제 : 음극표면으로 이동해 가서 그 곳에 화학적 혹은 전기화학적으로 침전하여 음극표면을 전해액과 차단시키는 양이온으로서 석회, 아인산염 등이 있다.

③ 혼합억제제 : 양극억제제와 음극억제제를 동시에 첨가하는 방법이다.

(3) 전위의 변화

가. 음극 방식법

금속의 전위를 낮추어 불활성영역(immunity)으로 옮김으로써 방식하는 방법으로 다음의 두 가지 방법이 있다.

① 희생 양극법 : 전위가 피방식 금속보다 상대적으로 낮은 아연(Zn), 알루미늄(Al) 및 이들의 합금을 희생시키면서 방식하는 방법이다.

Collection

② 외부 전원법 : 외부로부터 인위적으로 방식전류를 공급하여 피방식 금속이 음극이 되도록 하는 방법으로 전원은 보통 교류를 정류한 직류를 사용한다.

나. 양극 방식법

금속의 전위를 높여 부동태 영역으로 옮김으로써 금속표면을 강제로 부동태화시켜 방식하는 방법으로 산 용액의 저장탱크 등에 사용된다.

(4) 설계상의 변화

구조물의 형상을 단순하게 하거나 혹은 구조물이 가능한 한 부식성 물질에 노출되지 않도록 하거나, 배수가 원활하게 하여 수용액이 장시간 정체되지 않도록 하는 등 부식문제를 고려하여 설계한다. 또한 부득이 부식분위기에 노출되는 경우에는 보수가 편리하도록 설계하는 등의 기술적인 면을 고려하여 효과적이고도 경제적인 방식이 이루어지도록 한다.

(5) 금속 표면 피복법

피복이란 금속표면을 대기와 분리시켜 부식 환경 성분과의 직접적인 접촉을 차단하여 금속을 보호하는 것이다. 이러한 피복방법에는 금속피복, 비금속피복, 유기피복 등이 있다.

Collection

제 3 장 실험 방법

3.1 시험편의 준비

Fig. 3.1과 **Table 3.1**에 나타낸 바와 같이, 본 실험에서 사용된 시험편은 냉간 압연강판(SPCC : JIS G3141)을 순 알루미늄(Al - 99.99%) 및 Si 5%첨가된 용융 알루미늄욕에 각각 침적 시켜 도금한 후에 플럭스(KCl, NaCl)를 이용하여 온도 와 시간의 변수 따라 확산 처리하여 제작되었다.

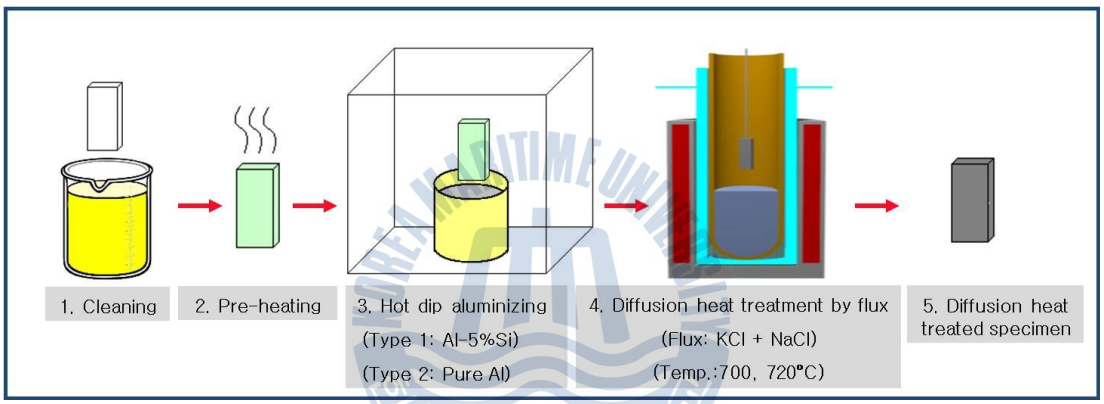


Fig. 3.1 Schematic diagram of diffusion-treatment for hot dip aluminizing

Table 3.1 Preparation condition of specimens

Substrate metal	H.D.A type	Diffusion heat treatment condition			
		Temp.	Time	Temp.	Time
SPCC (Spec. : JIS G3141)	Type 1 (Al-5%Si)	700℃	10 minutes	720℃	10 minutes
			20 minutes		20 minutes
	Type 2 (Pure Al)		40 minutes		40 minutes

Collection

3.2 시험편의 분석 및 평가

3.2.1 몰포로지 분석

확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재 표면의 몰포로지(morphology)관찰은 **Fig. 3.3**에 나타낸 바와 같이 주사형 전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)을 사용하였다.

Fig. 3.3 Photograph of scanning electron microscope apparatus

3.2.2 결정 구조 분석

확산 처리한 용융 알루미늄 표면의 합금 성분에 대한 분석은 **Fig. 3.4**에 나타낸 바와 같이 X선 회절장치(X-Ray Diffraction)를 이용하였다. 회절에 사용된X선은 Cu Kα로 측정하였으며, X-ray 관의 전압과 전류는 각각 40kV와 30mA로 설정하였다. 또한 2Θ값의 범위는 20° 에서 80° 로 측정하였다.

Collection

Fig. 3.4 Photograph of X-ray diffraction apparatus

KOREA MARITIME UNIVERSITY
1945
한국해양대학교

3.2.3 단면의 미세구조 분석

본 실험에서 제작된 시험편 단면의 미세구조(microstructure) 분석은 **Fig. 3.5**에 나타나는 바와 같이 금속 현미경(metallurgical microscope)을 이용 하였다. 단면 시험편들은 연마지 #200, #400, #800, #1200을 이용하여 순차적으로 연마 후에 최종적으로 0.1μm 및 0.05μm 크기의 다이아몬드 연마재를 이용하여 연마 하였고, 미세구조의 관찰을 위해 3% 나이탈 용액(질산 3% + 에틸알콜 97%)에 에칭(etching)하여 여러 가지 배율로 확대하며 관찰 하였다.

Collection

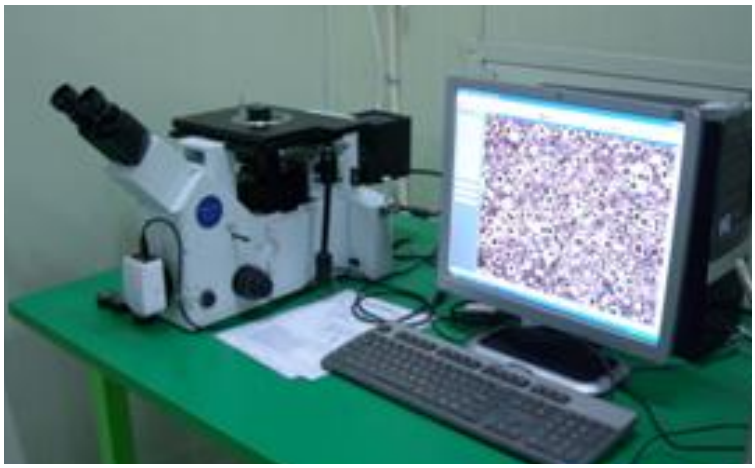


Fig. 3.5 Photograph of metallurgical microscope

3.2.4 조성원소 분석

확산 열처리한 용융 알루미늄 도금 시험편의 조성 원소를 주사형 전자현미경(SEM, Scanning Electron Microscope)에 부착된 EDX(Energy Dispersive X-ray spectroscopy)에 의해 실시하였다. 그 분석은 **Fig. 3.6**에서 나타낸 바와 같이 시험편의 표면에서 부터 심부(Core)층까지 10 μm 스케일로 분석하였으며 깊이별 조성원소를 나타내었다.

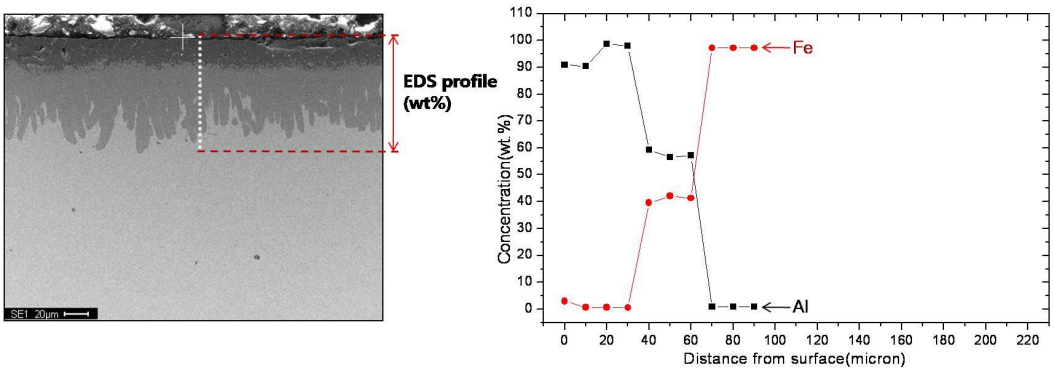


Fig. 3.6 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in hot dip aluminizing

Collection

3.2.5 기계적 성질 평가

Fig. 3.7에 나타낸 바와 같이 제작된 시험편들의 경도를 마이크로 비이커스 경도계(micro-vickers hardness tester)를 이용하여 측정 하였다. 이때, 시험 하중은 20 g으로 하였으며 표면층에서부터 심부(Core)층까지 20 μm 스케일로 측정하였다.

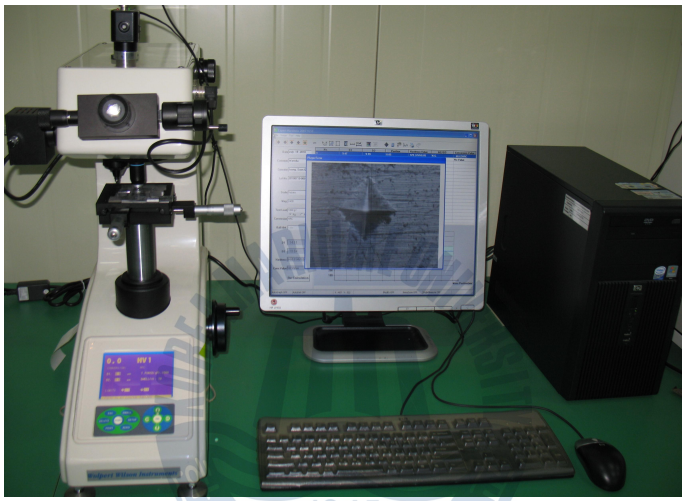


Fig. 3.7 Photograph of Micro-vickers hardness tester

3.2.6 전기화학적 내식 특성 평가

1) 침지 자연 전위 시험

여기서 내식 특성 평가방법 중의 하나인 침지 자연전위 시험은 위해 2 cm X 4 cm 면적을 노출시켜 제작한 시험편(3.1절에서 언급한 모든 종류와 비교 시험편)을 3% NaCl 용액에 침지하여 침지 시간에 따른 부식전위(E_{corr})의 변화 거동을 측정하였다. 이때, 자연전의 측정을 위한 기준 전극(Reference electrode)은 은-염화은 전극(Silver-silver chloride electrode : Ag/AgCl, SSCE)이 사용되었다.

Collection

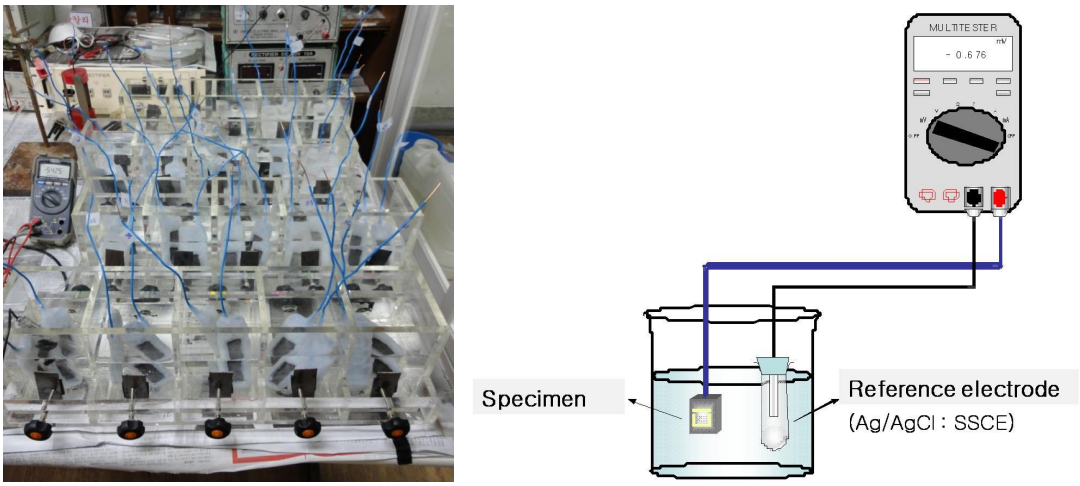


Fig. 3.8 Photograph and Schematic of natural potential measurement

2) 염수 분무 시험

여기서는 부식 가속 시험인 KS D9502 기준에 의거하여 5% NaCl 및 35℃ 조건에서 염수분무 시험을 진행하였다. 즉, 염수분무 시험은 4 cm X 8 cm 면적을 노출시켜 제작한 시험편으로 시행하였으며 매일 주기적으로 적녹 발생 시기 및 표면 상태를 관찰-분석하였다.

Fig. 3.9 Photographs of SST(salt spray test) apparatus

Collection

제 4 장 실험 결과 및 고찰

4.1 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재의 표면 및 단면 분석

확산처리 온도 및 시간이 표면 몰포로지(morophology)에 미치는 영향을 관찰하기 위해 주사형 전자 현미경(SEM, scanning electron micro-scope)장비를 사용해 관찰하였으며 표면의 합금 성분을 분석하기 위해 X선 회절장치(XRD, X-Ray Diffraction)를 사용 하였다. 또한 단면에서의 미세구조 및 Al, Fe, Si의 성분 분포 변화를 알기 위해 각각 금속현미경 및 EDX 분석 장비를 통하여 관찰 하였다. 그 결과는 다음과 같다.

4.1.1 표면에서의 구조 변화 분석 결과

1) 육안관찰 결과

Fig 4.1은 확산 처리하지 않은 용융 알루미늄 도금 강재와 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재들을 비교한 사진이다. 확산 처리한 시험편들의 표면은 Fe-Al 합금층에서 나타나는 색과 동일한 암회색을 띄었으며, 이것으로 미루어 보아 표면층의 알루미늄이 합금화 되었다고 사료된다.

Si 5% 첨가된 용융 알루미늄 도금 강재의 경우는 확산처리 후의 표면이 비교적 밝은 색을 나타내고 있으며, Si 첨가로 인하여 합금화 속도가 저감되어 표면층까지 완전히 합금화가 되지 않았다고 생각된다.

Collection

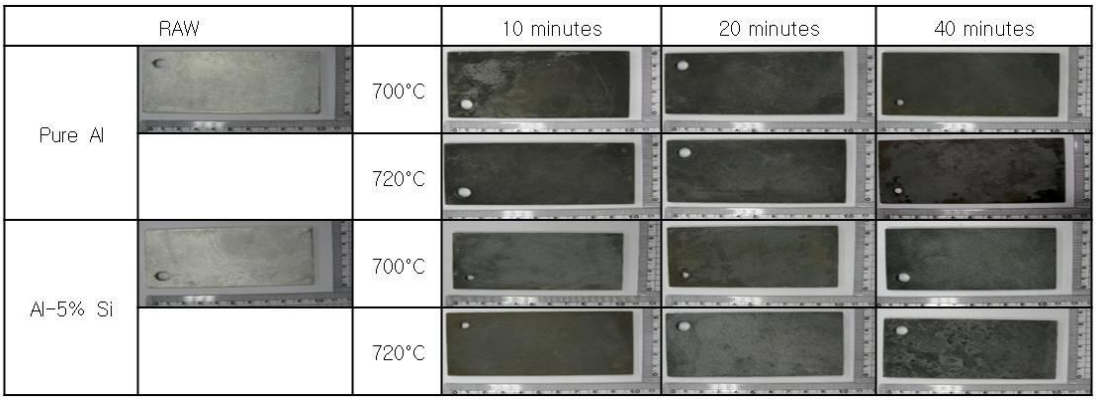


Fig. 4.1 Photographs of diffusion-treated hot dip aluminizing specimens

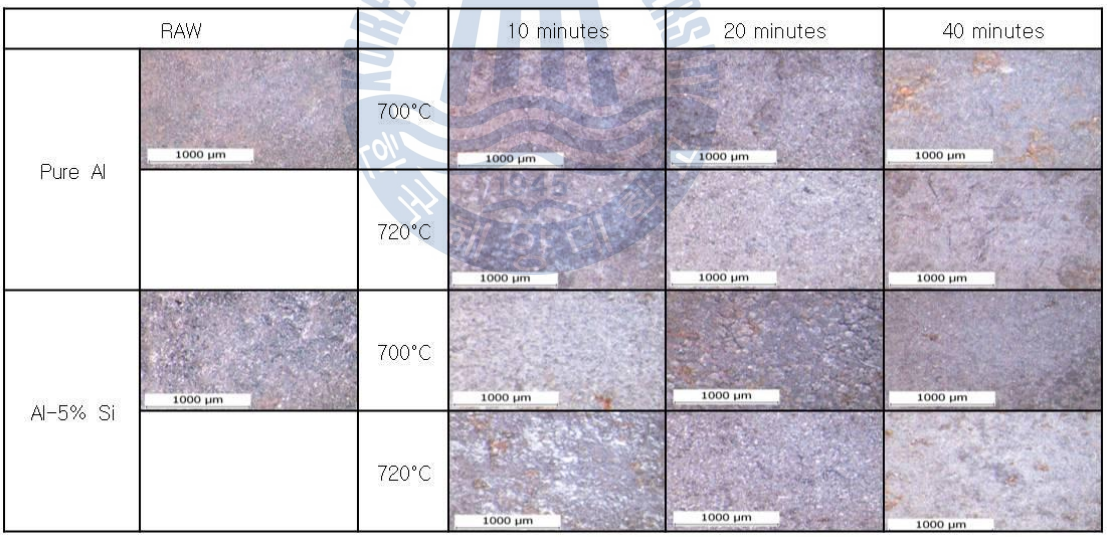


Fig. 4.2 Macro-photographs of diffusion-treated hot dip aluminizing specimens

dCollection

2) 몰포로지(Morphology) 분석 결과

Fig 4.3은 전술한 바와 같이 여러 가지 확산처리 조건에 따라 제작한 용융 알루미늄 도금 강재 표면의 몰포로지를 주사형 전자현미경으로 관찰한 사진을 나타낸다.

확산 처리하지 않은 용융 알루미늄 도금 강재들에서는 확산 처리한 것들과 비교하여 표면의 결정립이 미세하게 관찰되며, 확산처리 시간의 증가에 따라 표면의 결정립의 크기가 증가하는 경향을 보였다.

한편, Si 5% 첨가된 용융 알루미늄 도금 강재를 700℃에서 10분 동안 확산처리한 막은 그 표면의 결정립이 미세하게 나타났다. 이것은 Si 첨가로 인해 합금층의 성장 속도가 저감되어 표면에 Al이 남아 있기 때문이라고 사료된다. 또한 확산처리 시간을 20분 및 40분으로 증가함에 따라 표면의 변화는 Si 첨가하지 않은 용융 알루미늄 도금 강재와 유사하게 결정립 크기가 증가하는 경향을 나타냈다. 따라서 Si 첨가에 의한 합금화의 억제는 확산처리 시간 10분에서 가장 많은 영향을 미치는 것으로 추정할 수 있었다.

Collection

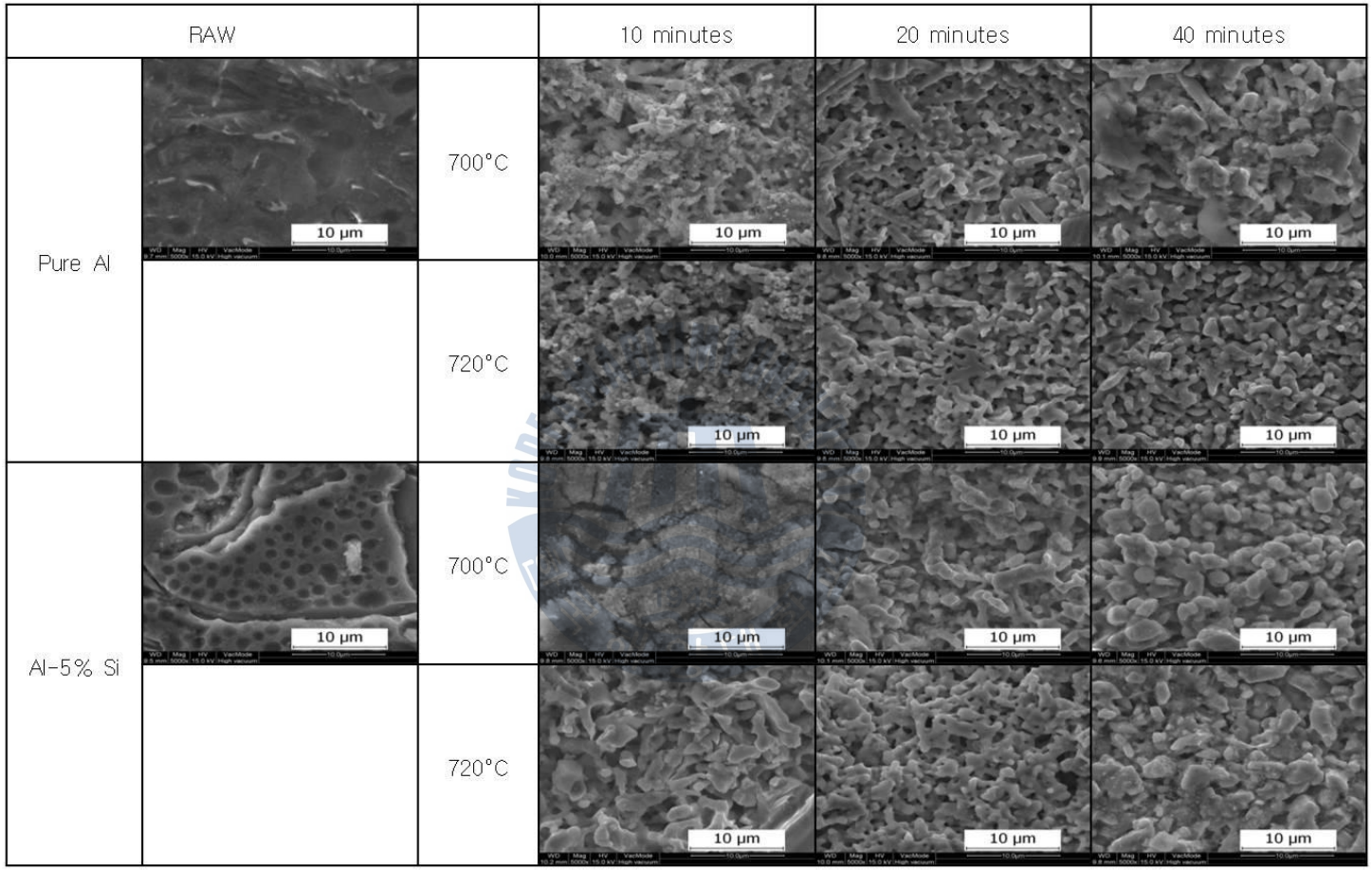


Fig. 4.3 SEM photographs for top surface of diffusion-treated hot dip aluminizing specimens

dCollection

3) 결정 구조(XRD) 분석 결과

여기서는 확산처리 조건에 따라서 표면에 생성되는 합금 성분을 분석하기 위하여 X선 회절 장치를 사용하였다.

Fig. 4.4는 700℃에서 10분, 20분 및 40분의 조건으로 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재들에 대한 X선 회절 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. 즉, 확산처리 시간 10분의 조건에서는 금속간 화합물 Fe_2Al_5에 해당되는 피크가 검출되었으며 확산처리 시간이 증가함에 따라 피크의 강도가 증가하는 경향이 나타났다. 따라서 이 결과를 통해서 확산처리 시간 10분의 조건에서는 표면층의 알루미늄이 합금화 되며, 확산처리 시간 증가에 따라 표면층의 합금성분 또한 증가되는 것으로 분석할 수 있었다.

Fig. 4.5는 720℃에서 10분, 20분 및 40분의 조건으로 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재들에 대한 X선 회절 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. 이 XRD 분석 결과는 **Fig. 4.4**와 유사한 경향을 나타냈다.

Fig. 4.6은 700℃에서 10분, 20분 및 40분의 조건으로 확산 처리한 Si 5%첨가 용융 알루미늄 도금 강재들에 대한 X선 회절 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. 즉, 여기서는 확산처리 시간 10분의 조건에서 Al에 해당하는 피크가 검출되었다. 또한 확산처리 시간 20분 및 40분의 조건에서는 금속간 화합물 Fe_2Al_5에 해당되는 피크가 검출되었고, 확산 처리 시간이 증가함에 따라 그 피크의 강도가 증가하는 경향을 나타냈다. 따라서 Si 5%첨가 용융 알루미늄 도금 강재의 경우는 확산처리 10분의 조건에서 표면층까지 합금화 되지 않아 Al이 남아 있는 것으로 사료된다. 또한 이 경우에 20분 및 40분의 조건에서는 확산처리 시간의 증가에 따라 합금 성분이 증가되는 것으로 사료된다.

Fig. 4.7은 720℃에서 10분, 20분 및 40분의 조건으로 확산 처리한 Si 5%첨가 용융 알루미늄 도금 강들의 X선 회절 패턴을 비교하여 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면, 확산처리 시간 10분에서는 표면에서 Al과 Fe_2Al_5에 해당하는 피크들이 관찰되었다. 또한, 20분 확산 처리한 조건에서는 Al에 해당하는 피크가 사라지고 Fe_2Al_5에 해당하는 피크만이 확인되며, 확산처리 시간의 증가에 따라 피크강도 또한 증가하는 경향이 나타난다는 것을 알 수 있었다.

Collection

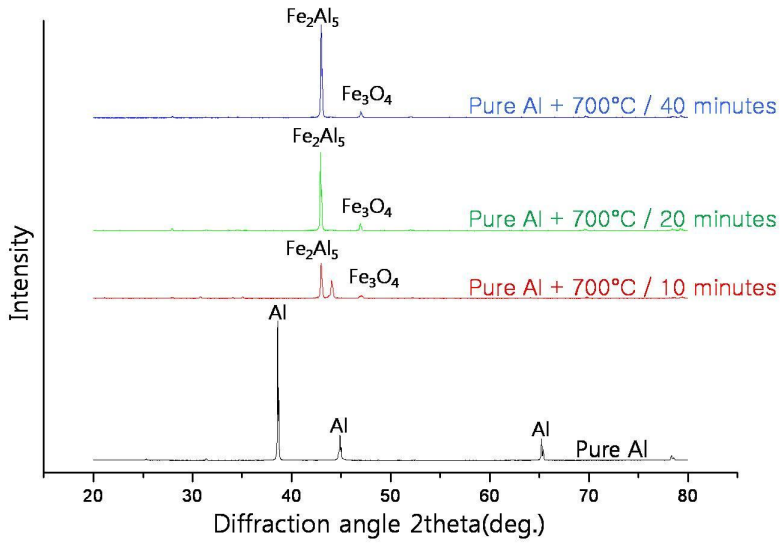


Fig. 4.4 X-ray diffraction patterns for top surface of hot dip aluminizing by diffusion-treated at 700℃ for 10, 20 and 40 minutes

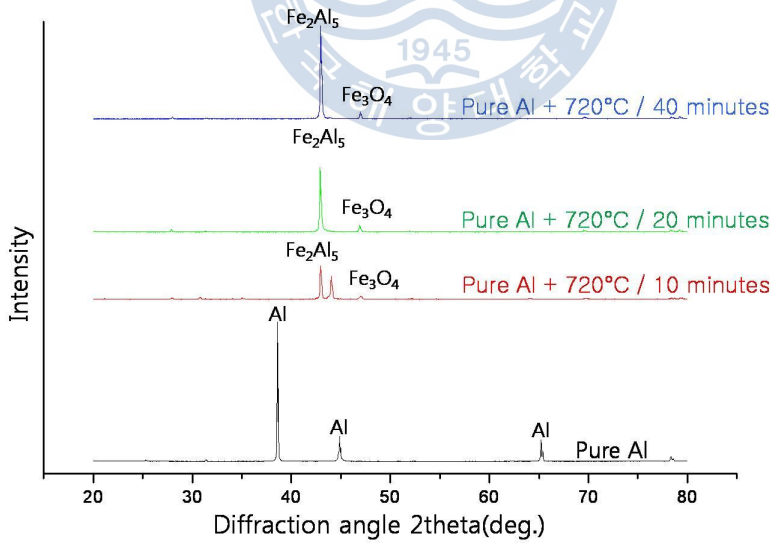


Fig. 4.5 X-ray diffraction patterns for top surface of hot dip aluminizing by diffusion-treated at 720℃ for 10, 20 and 40 minutes

Collection

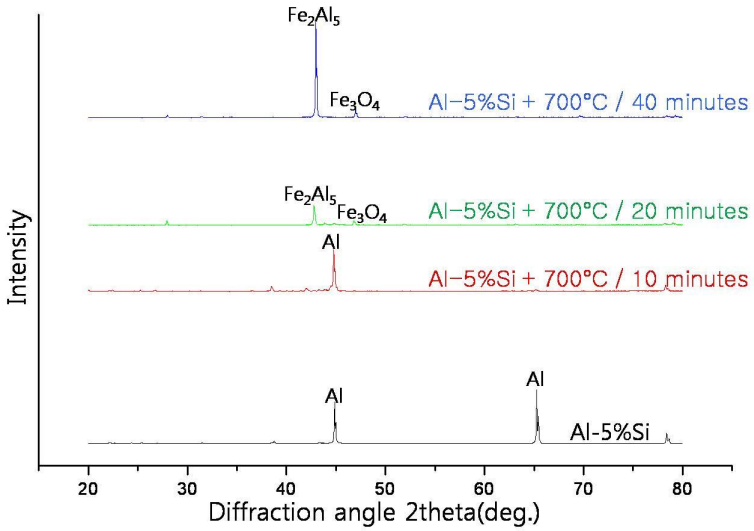


Fig. 4.6 X-ray diffraction patterns for top surface of hot dip aluminizing(+5% Si) by diffusion-treated at 700℃ for 10, 20 and 40 minutes

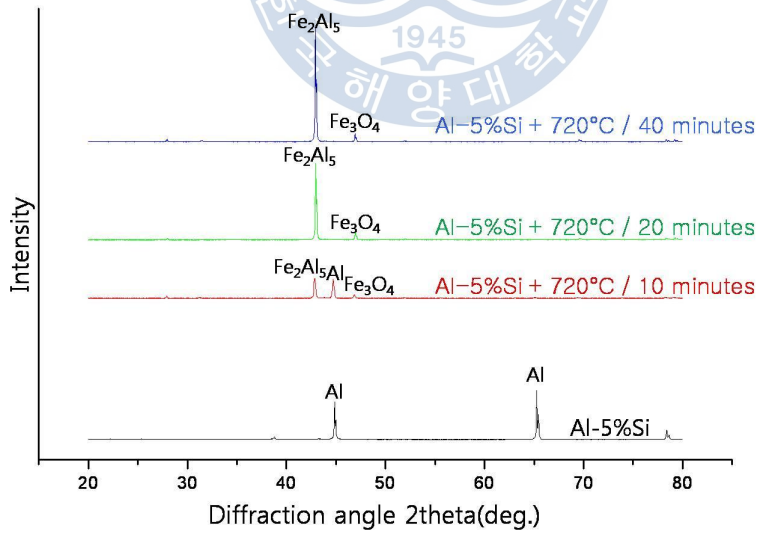


Fig. 4.7 X-ray diffraction patterns for top surface of hot dip aluminizing(+5% Si) by diffusion-treated at 720℃ for 10, 20 and 40 minutes

Collection

4.1.2 단면에서의 구조 변화 분석 결과

1) 단면 미세구조 분석 결과

여기서는 용융 알루미늄 도금 강재의 확산처리 조건에 따른 단면 합금층의 미세구조 변화를 관찰하기 위하여 금속현미경을 사용하였다.

Fig. 4.8은 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재들의 단면 현미경 조직 사진을 나타낸다. 확산처리 하지 않은 용융 알루미늄 도금 강재의 단면은 최 상부층으로 부터 비교적 밝은 색을 띄고 있는 Al 층, 혀 모양의 설상 조직으로 나타나는 Fe-Al 합금층 및 페라이트 조직으로 나타나는 소지철로 이루어져 있음을 알 수 있었다. 그러나 확산 처리 후에는 Al 층은 사라지고 Fe-Al 합금층만이 관찰되었다. 또한, 확산처리 40분의 조건에서는 Fe-Al 합금층의 두께가 가장 두껍게 나타나며, 합금층에서의 미세균열 및 부분적인 탈락이 관찰되었다.

한편, 700℃에서 10분의 조건으로 확산 처리한 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금 강재에서는 표면에 Al으로 보이는 조직이 얇게 남아있는 것이 관찰 되었다. 이것은 표면의 X선 회절 분석 결과에서도 Al에 해당하는 피크의 검출이 확인 되었다.

용융 알루미늄의 합금층은 혀 모양의 불균일한 설상 조직으로 나타나기 때문에 **Fig. 4.9**에서 나타낸 바와 같이 임의의 구간 안에서 10 포인트(Points)를 측정하여 평균값을 산출하는 방식으로 합금층의 두께를 측정하였다. **Fig. 4.10**은 이들 용융 알루미늄 도금 강재에 대한 확산처리 온도 및 시간의 조건에 따른 합금층의 두께변화를 도식화 한 것이다. 여기서 나타낸 바와 같이 확산처리 온도 및 시간이 증가함에 따라서 Fe-Al 합금층의 두께도 증가하는 것을 확인 할 수 있다. 여기서 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금강재의 경우는 확산처리 시간 10분에서 합금층의 두께 변화가 없었으나 20분 이후부터는 급격히 증가하는 경향을 나타냈다.

Collection

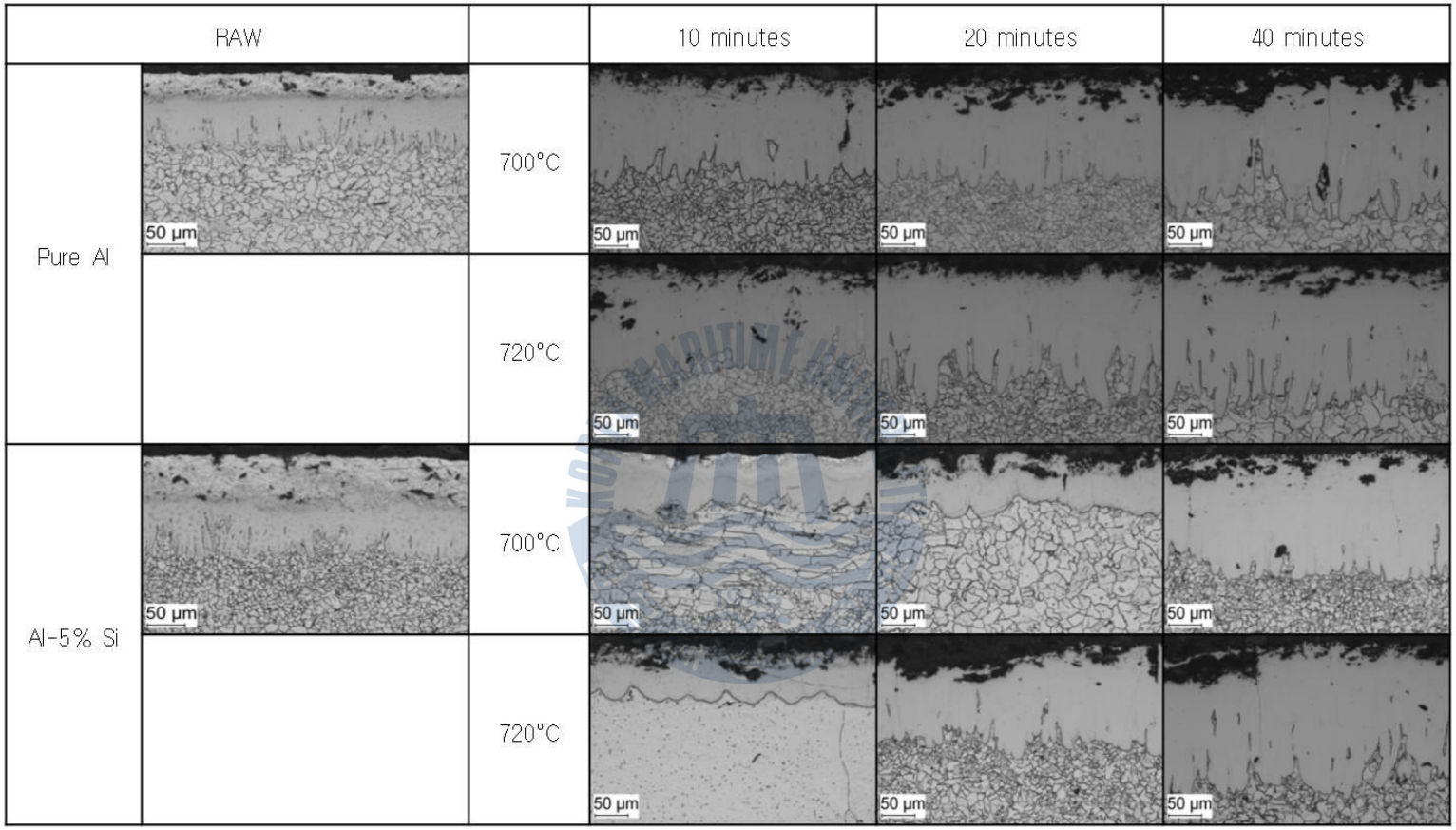


Fig. 4.8 Cross section micrographs of diffusion-treated hot dip aluminizing specimens

dCollection

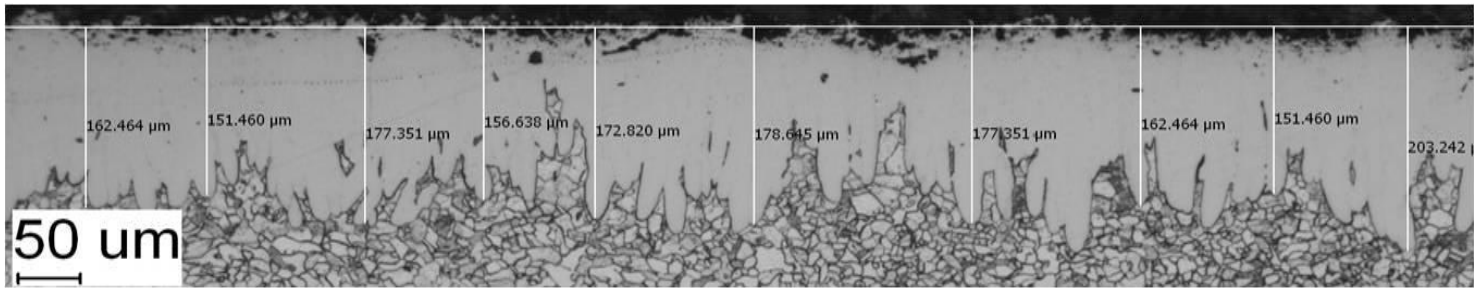


Fig. 4.9 Micrograph of measuring image for intermetallic compound layer thickness.

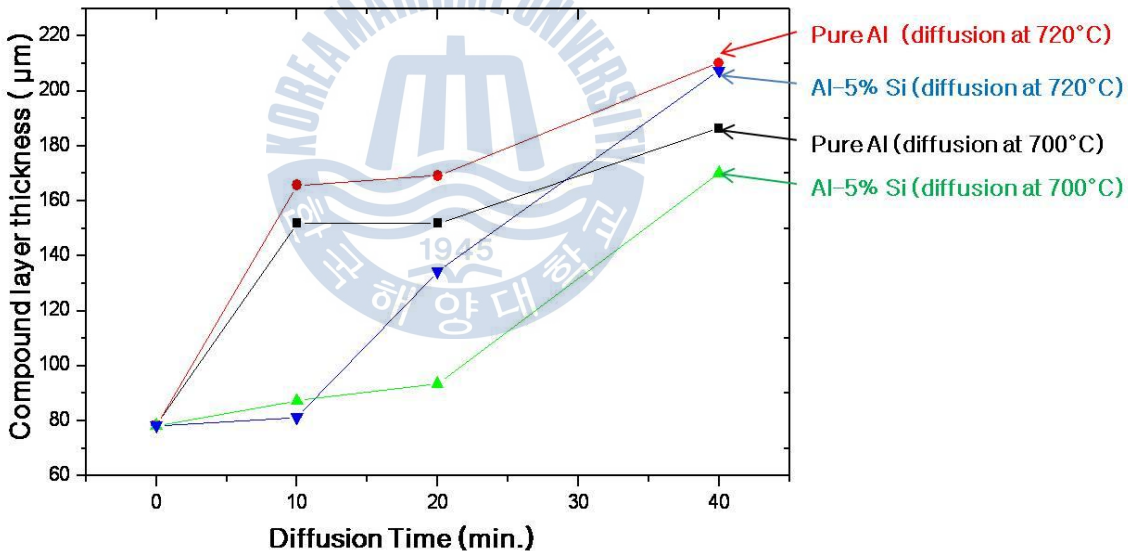


Fig. 4.10 Relationship between thickness of intermetallic compound layers and diffusion treatment time

dCollection

2) 조성원소 분석 결과

여기서는 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재의 깊이에 따른 성분 분포 및 합금화 정도를 파악하기 위해 EDX 분석을 실시하였으며, 이들에 대한 단면 깊이별 조성원소를 도식화 하였다.

Fig. 4.11은 용융 알루미늄 도금 강재의 깊이별 조성원소 분석 결과를 나타낸 것이다. 이것은 표면층으로 부터 약 20 μm에서 80 μm의 구간이 Al의 함량 60%와 Fe의 함량 40%로 조성된 Fe-Al 합금층으로 추정된다.

Fig. 4.12, 4.13 및 **4.14**는 700℃에서 10분, 20분 및 40분의 조건으로 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재의 깊이별 조성원소 분석 결과를 나타낸다. 이들 결과에 의하면 확산처리 시간 10분의 조건에서는 표면에서 Fe가 증가되어 나타나지만 20분 및 40분의 조건에서는 Al이 깊이 방향으로 약 150 μm 까지 확산된 것이 관찰되었다. 이것은 Fe가 Al로 확산할 때의 확산계수(53 X 10^{-4} m^2s^{-1}, 520-660℃)가 Al이 Fe로 확산할 때의 확산계수(1.8 X 10^{-4} m^2s^{-1}, 730-1390℃)보다 크므로 Fe가 먼저 표면까지 확산된 후에 Al이 깊이 방향으로 확산되었기 때문이라고 추정된다. 또한 확산처리 40분 조건에서는 약 80 μm에서 140 μm의 구간에서 부분적으로 Fe와 Al의 함유량 변동이 크게 나타나며, 이것은 합금층이 설상조직으로 성장하기 때문이라고 사료된다.

Fig. 4.15, 4.16 및 **4.17**은 720℃에서 10분, 20분 및 40분의 조건으로 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재의 깊이별 조성원소 분석 결과를 나타낸다. 이들은 확산처리 온도 700℃의 조건들과 비교하여 보았을 때 Al이 소지철로 더 많이 확산됨에 따라 합금층의 두께가 증가하여 나타난 것으로 판단되었다.

Fig. 4.19, 4.20 및 **4.21**은 온도 700℃에서 10분, 20분 및 40분의 조건으로 확산 처리한 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금 강재의 깊이별 조성원소 분석 결과를 나타낸다. 여기서 확산처리 시간 10분 및 20분의 조건에서는 표면 방향으로 Fe의 확산은 다소 저감되어 나타났으며, 깊이 방향으로 Al의 확산은 관찰되지 않았다. 반면에 40분의 조건에서는 Al이 깊이 방향으로 약 160 μm까지 확산되는 것이 확인되었다. 또한, 이것은 Si 첨가하지 않은 동일한 확산조건과 유사한 경향을

Collection

나타내고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 4.22, 4.23 및 **4.24**는 온도 720℃에서 10분, 20분 및 40분의 조건으로 확산 처리한 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금 강재의 깊이별 조성원소 분석 결과를 나타낸다. 이들은 온도 700℃에서 확산 처리한 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금강재와 유사한 경향을 나타내고 있지만, 확산처리 시간 20분 조건에서부터 깊이 방향으로 Al이 확산되는 것이 관찰 되었다. 따라서 Si 5%의 첨가는 확산 처리 20분 및 40분의 조건에서 합금층의 성장을 억제 시키지 못하는 것으로 생각된다.

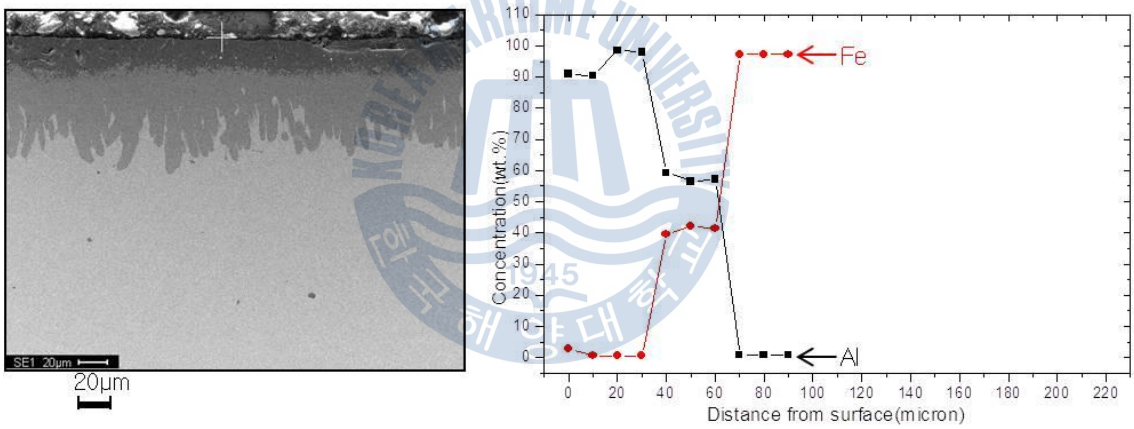


Fig. 4.11 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in hot dip aluminizing(Pure Al)

Collection

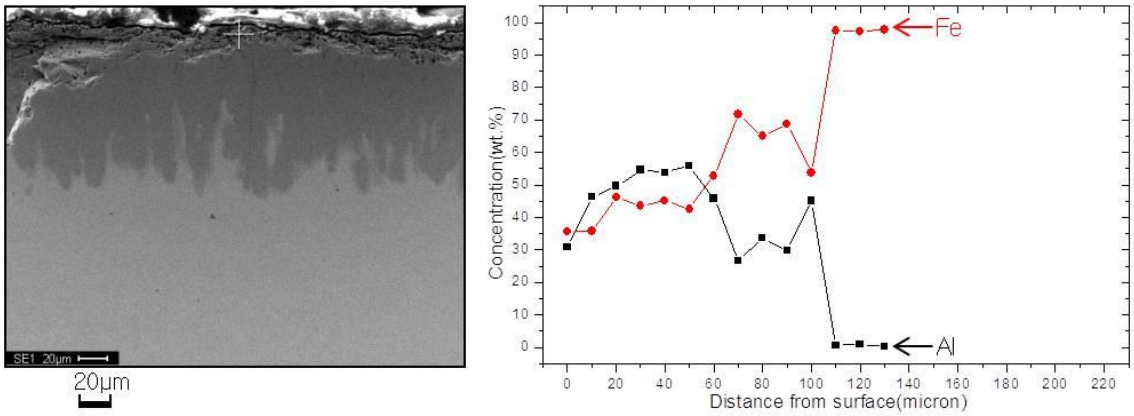


Fig. 4.12 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Pure Al + 700℃/10 minutes)

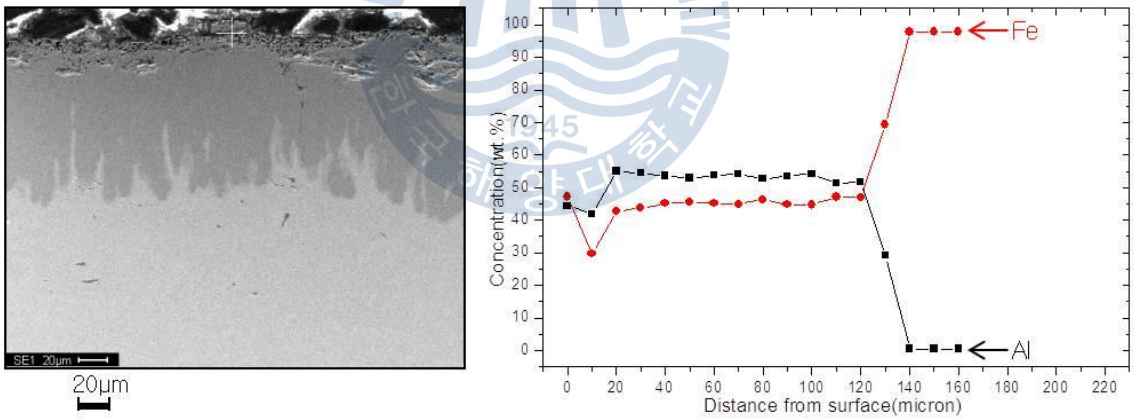


Fig. 4.13 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Pure Al + 700℃/20 minutes)

Collection

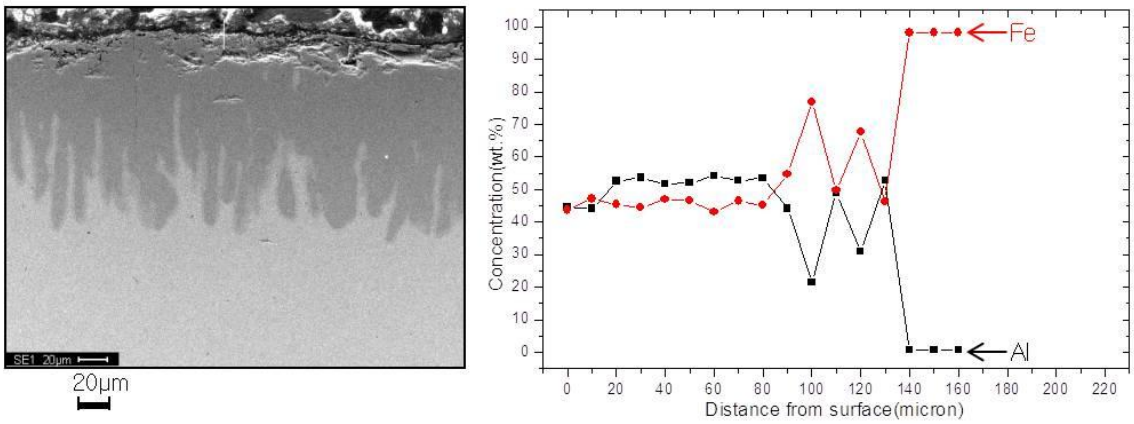


Fig. 4.14 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Pure Al + 700℃/40 minutes)

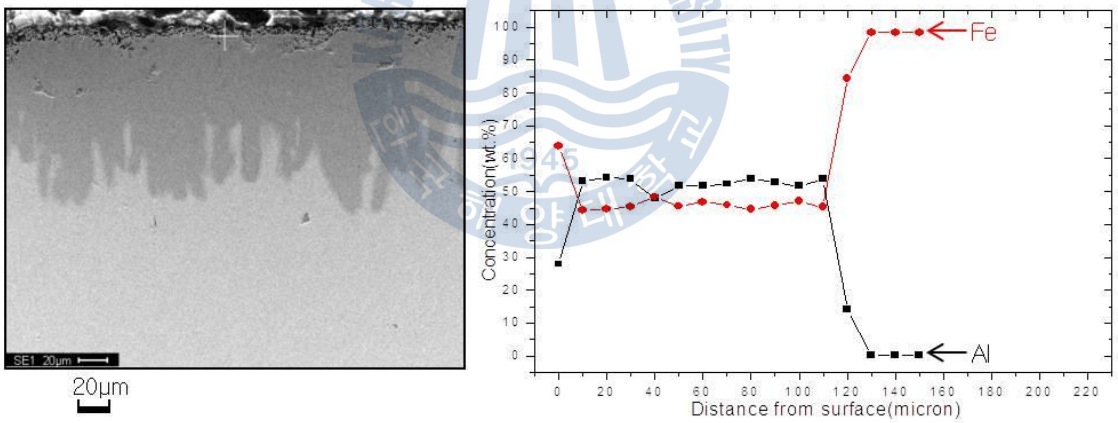


Fig. 4.15 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Pure Al + 720℃/10 minutes)

Collection

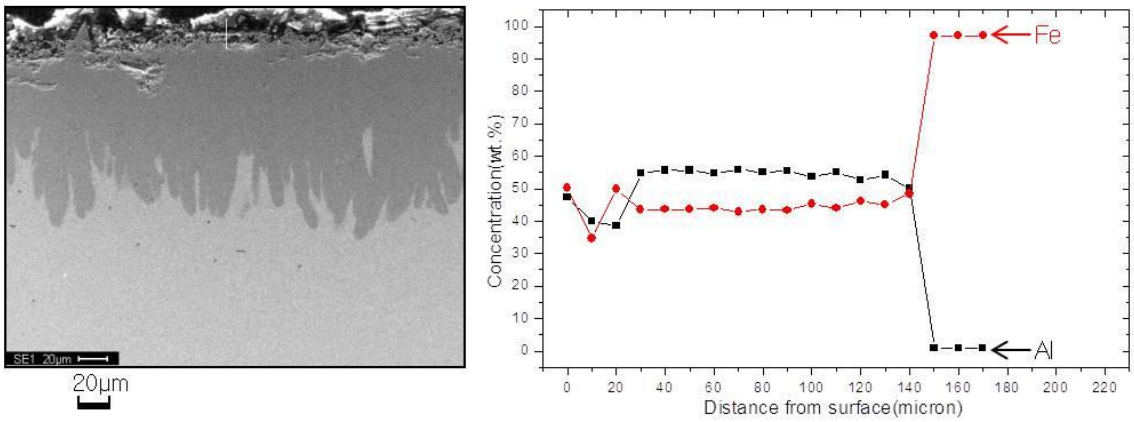


Fig. 4.16 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Pure Al + 720℃/20 minutes)

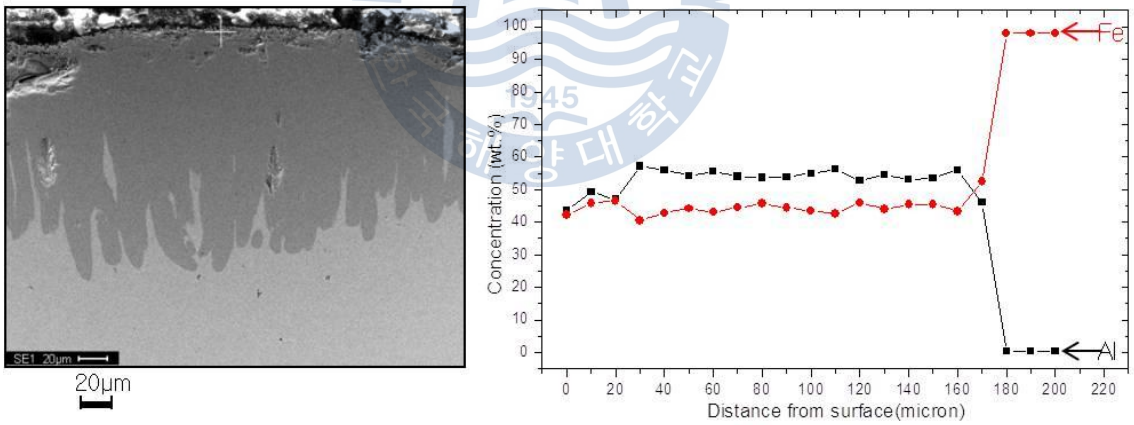


Fig. 4.17 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Pure Al + 720℃/40 minutes)

Collection

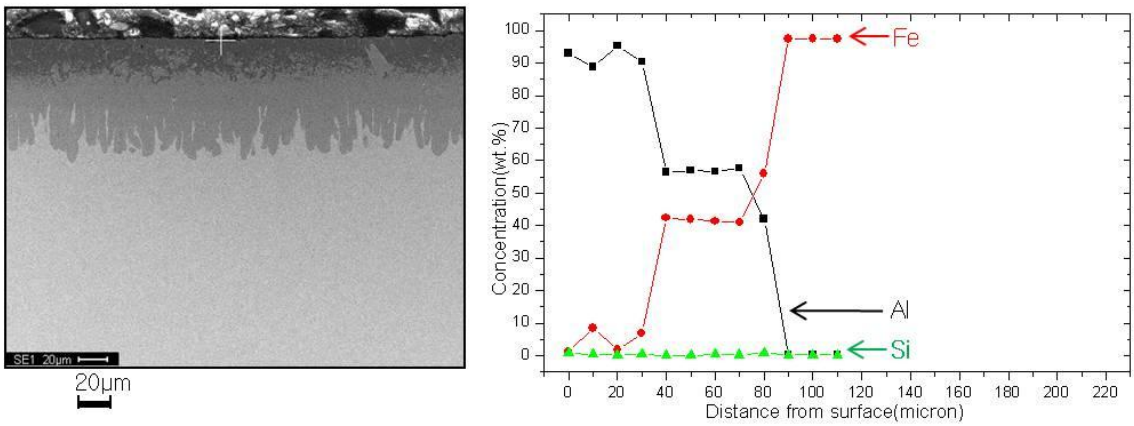


Fig. 4.18 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Al-5%Si)

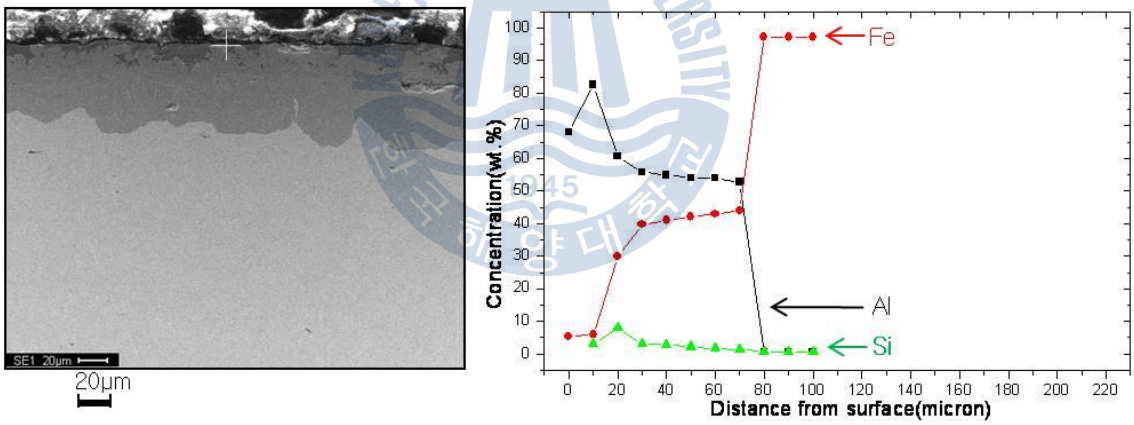


Fig. 4.19 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Al-5%Si + 700℃/10 minutes)

Collection

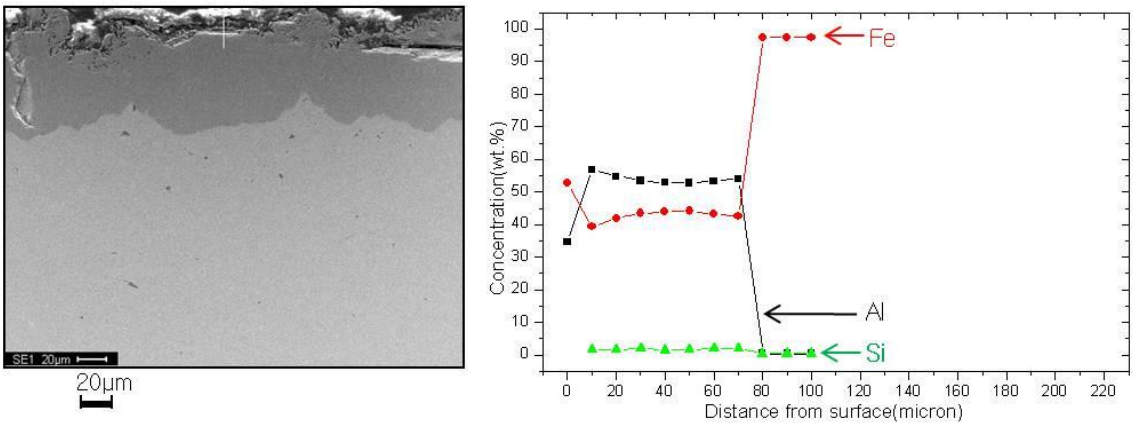


Fig. 4.20 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Al-5%Si + 700℃/20 minutes)

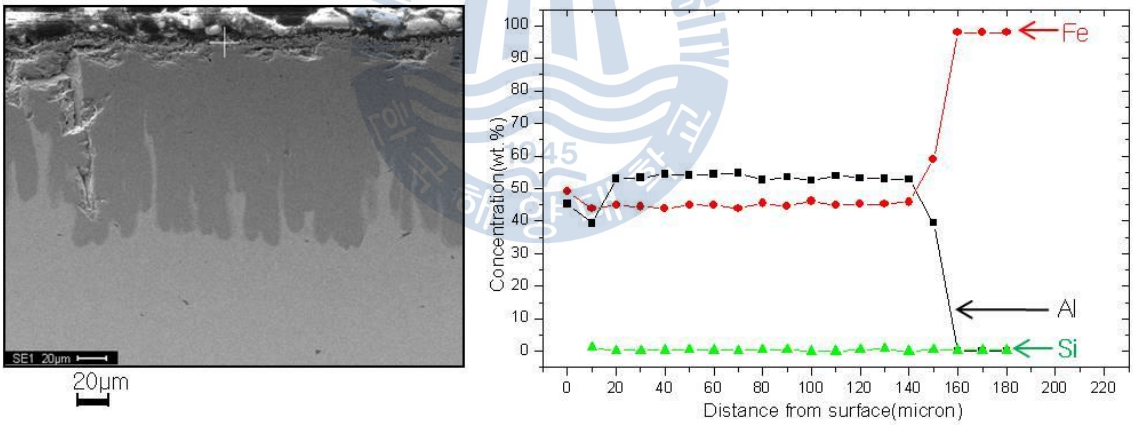


Fig. 4.21 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Al-5%Si + 700℃/40 minutes)

Collection

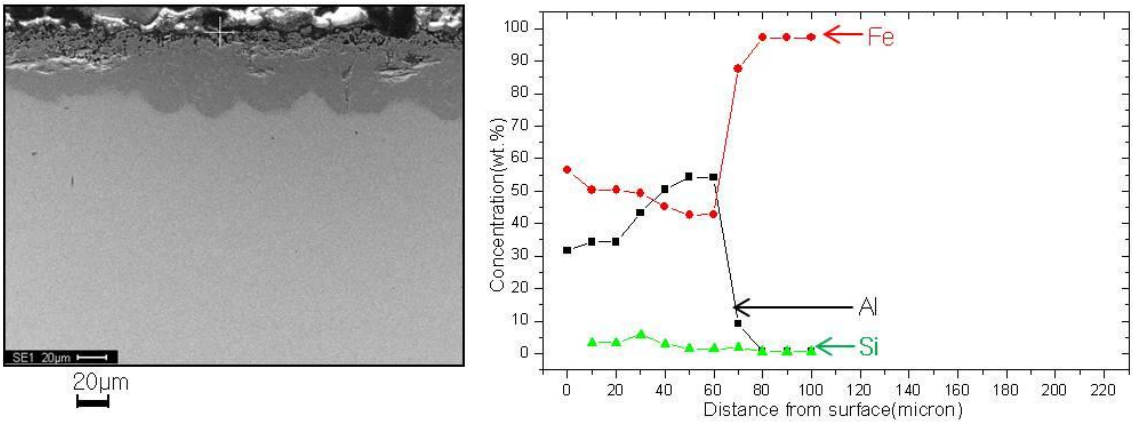


Fig. 4.22 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Al-5%Si + 720℃/10 minutes)

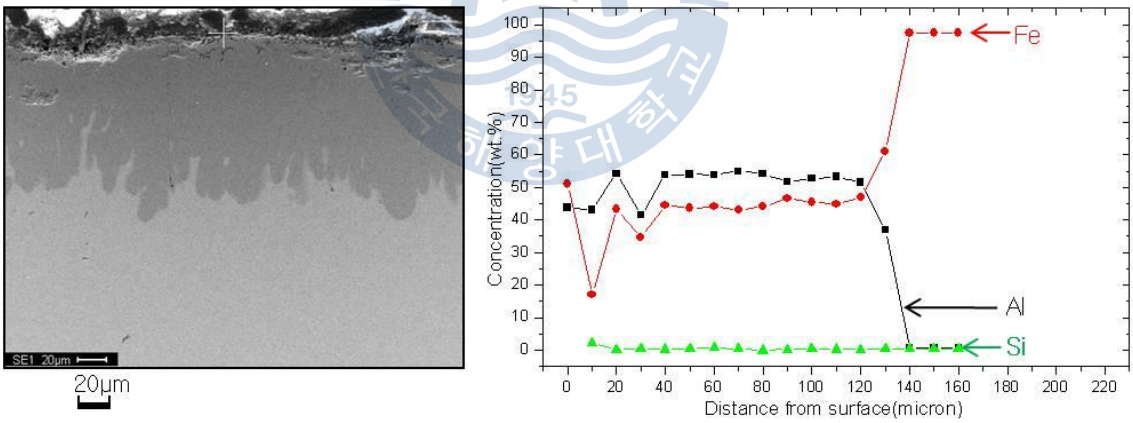


Fig. 4.23 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Al-5%Si + 720℃/20 minutes)

Collection

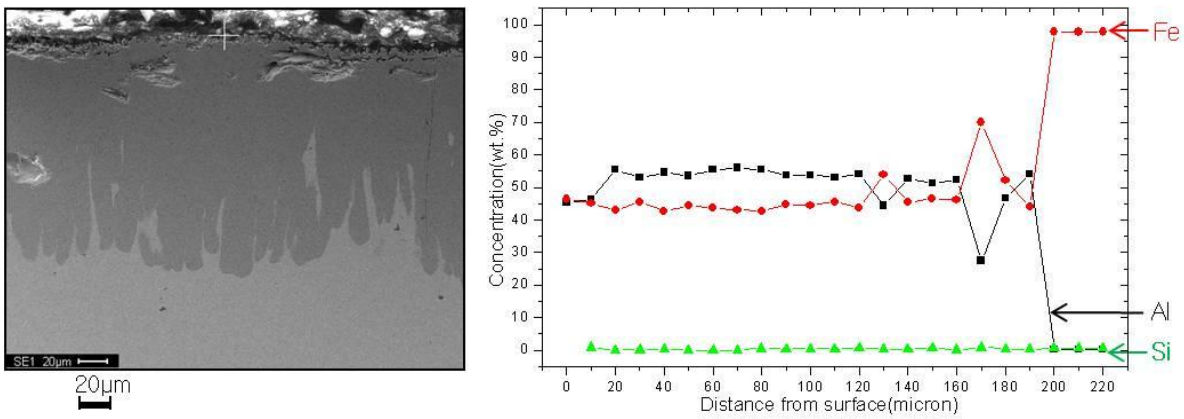


Fig. 4.24 Cross-sectional SEM image and depth profiles of major elements in diffusion-treated hot dip aluminizing(Al-5%Si + 720℃/40 minutes)

Collection

4.2 확산 처리한 용융 알루미늄 도금강재의 기계적 성질 및 내식성 평가

4.2.1 기계적 성질 평가 결과

여기서는 확산 열처리에 의해 제작된 시험편들의 기계적 성질을 평가하기 위해 단면 층의 깊이별 경도를 마이크로 비이커스 경도계(micro-vickers hardness tester)로 측정 하였다.

Fig. 4.25는 제작된 시험편의 단면에 대해 경도 시험한 후 그 표면에 생기는 압흔 자국들을 비교한 사진을 나타냈다. 여기서 경도 시험은 20 g의 동일한 시험하중으로 실시하였으며, 압흔의 크기가 작을수록 경도는 높다는 것을 추정 할 수 있다. Fe-Al 합금층은 Al층과 비교하여 압흔의 크기가 매우 작으며 균일하게 관찰되었다. 그 결과에 의하면 확산처리 온도 및 시간의 증가에 따라 합금층의 두께가 증가하는 경향을 나타냈다. 따라서 확산처리에 의해 성장한 합금층은 강재 표면의 경도 및 경화 깊이를 증가 시키는 것으로 사료된다.

Fig. 4.26은 용융 알루미늄 도금 강재의 깊이별 경도시험 결과를 나타낸 것이다. 표면에서의 Al층 경도는 40 HV이며, Fe-Al 합금층의 경도는 950 HV로 금속간 화합물 Fe_2Al_5와 유사한 경도 값을 가지고 있었다. 최상부 층에 형성되어 있는 Al_2O_3 산화층의 경도는 매우 높지만 약 10Å정도의 얇은 두께로 존재하기 때문에 Al층의 경도 값에는 지배적인 영향을 못 미치는 것으로 사료된다.

Fig. 4.27, 4.28 및 **4.29**는 700℃에서 10분, 20분 및 40분 동안 확산 처리한 용융 알루미늄 도금강재들의 깊이별 경도시험 결과를 나타낸 것이다. 확산처리 시간 10분의 조건에서 표면층의 경도는 400 HV였으며 이후의 확산처리 시간 20분 및 40분의 조건에서는 표면층의 경도가 1000 HV로 증가 되었다. 이러한 경도의 증가는 확산처리 시간의 증가에 따라 경도가 약 1000 HV로 높은 금속간 화합물 Fe_2Al_5이 표면층에서 증가하였기 때문인 것으로 사료된다. 또한, 확산처리 시간의 증가에 따라서도 높은 경도의 합금층이 깊이 방향으로 증가하는 경향을 나타내었다.

Fig. 4.30, 4.31 및 **4.32**는 720℃에서 10분, 20분 및 40분 동안 확산 처리한 용융

Collection

알루미늄 도금강재들의 깊이별 경도시험 결과를 나타낸 것이다. 확산처리 온도 700℃의 조건과 비교하여 합금층의 두께는 증가 하였으나 합금층 내에서의 빈 공간(void)들이 관찰되었다. 이것이 경도 값을 부분적으로 감소시키는 경향을 갖게 한 것으로 사료된다.

Fig. 4.33은 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금 강재의 깊이별 경도시험 결과를 나타낸 것이다. 여기서 표면에서의 Al층 경도는 45 HV로써 비교적 두껍게 형성 되어있으며, Fe-Al 합금층의 경도는 950 HV로 Si 5% 첨가하지 않은 용융 알루미늄 도금강재와 유사한 경도 값을 가지는 것을 확인할 수 있었다.

Fig. 4.34, 4.35 및 **4.36**은 700℃에서 10분, 20분 및 40분 동안 확산 처리한 Si 5% 첨가 용융알루미늄 도금 강재들의 깊이별 경도시험 결과를 나타낸 것이다. 이들 결과에 의하면 확산처리시간 10분의 조건에서는 표면층의 경도는 500 HV 이었으며 20분의 조건에서는 표면층의 경도가 1000 HV로 증가되었다. 또한, 40분의 조건에서는 합층이 불균일하게 성장하여 경도 값이 부분적으로 감소되는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Fig. 4.37, 4.38 및 **4.39**는 720℃에서 10분, 20분 및 40분 동안 확산 처리한 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금강재들의 깊이별 경도시험 결과를 나타낸 것이다. 즉 확산처리시간 10분의 조건에서는 Si 첨가로 인하여 합금층의 성장은 저감되어 나타내었다. 또한, 확산처리시간 20분 및 40분의 조건에서는 표면층의 경도 증가 및 깊이 방향으로의 합금층이 증가되는 경향을 나타내는 것을 알 수 있었다.

Collection

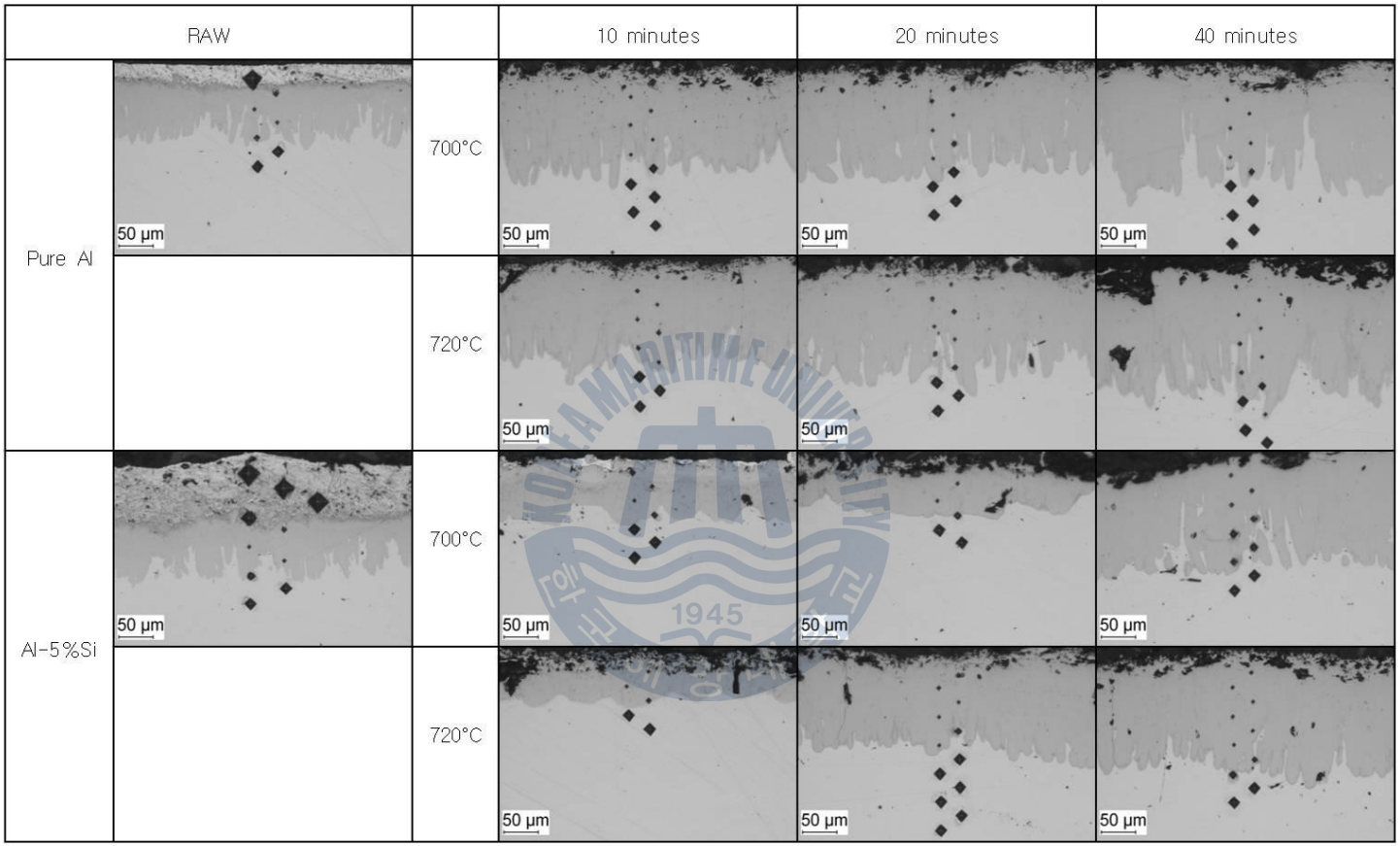


Fig. 4.25 Cross-sectional micrographs for hardness testing of diffusion-treated hot dip aluminizing specimens

dCollection

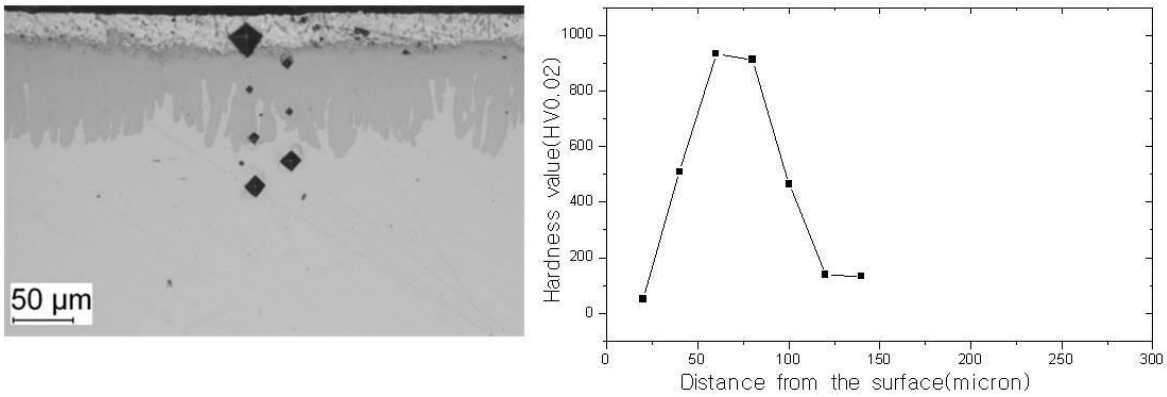


Fig. 4.26 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Pure Al)

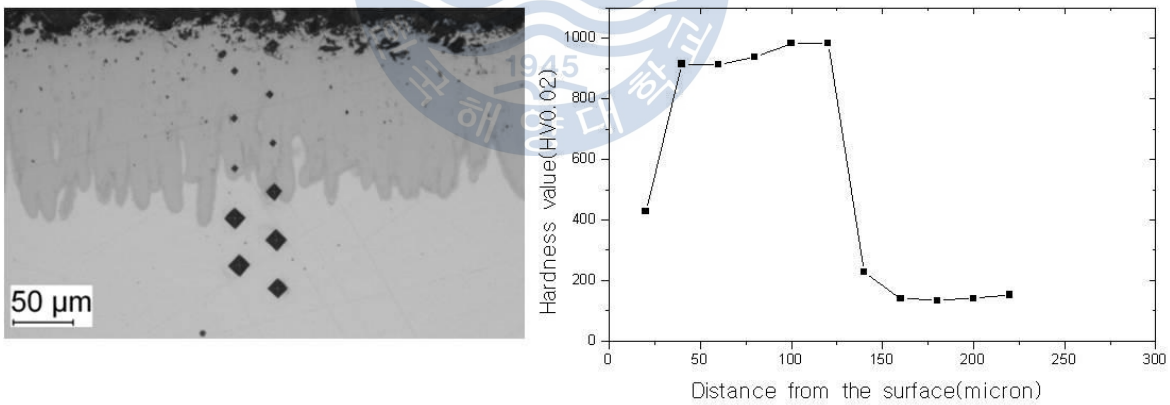


Fig. 4.27 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Pure Al + 700℃/10 minutes)

Collection

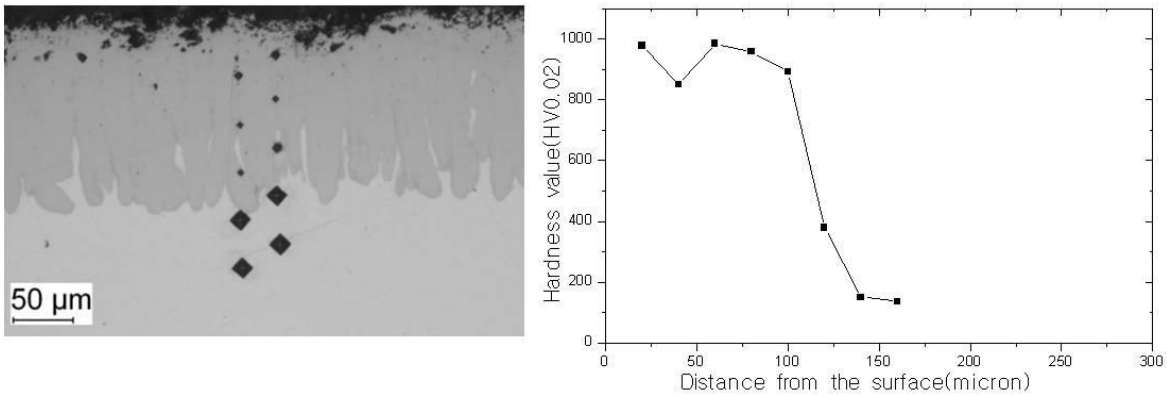


Fig. 4.28 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Pure Al + 700℃/20 minutes)

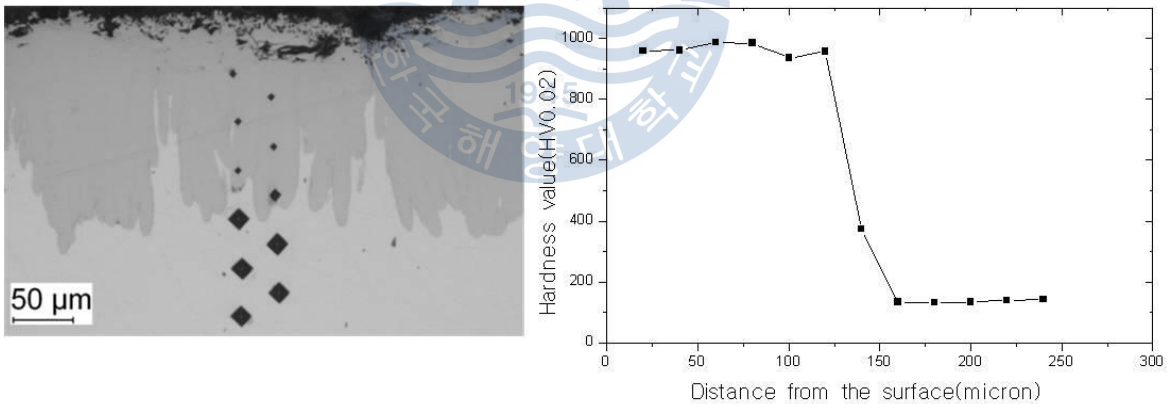


Fig. 4.29 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Pure Al + 700℃/40 minutes)

Collection

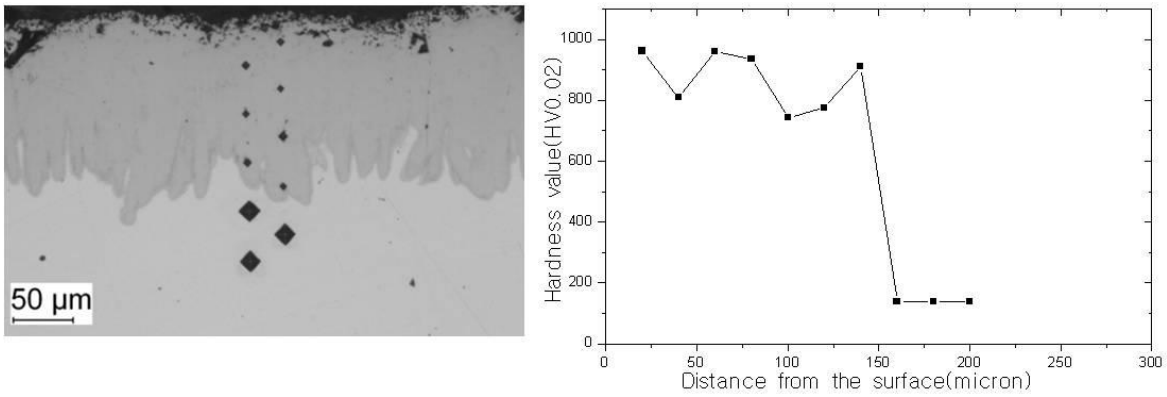


Fig. 4.30 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Pure Al + 720℃/10 minutes)

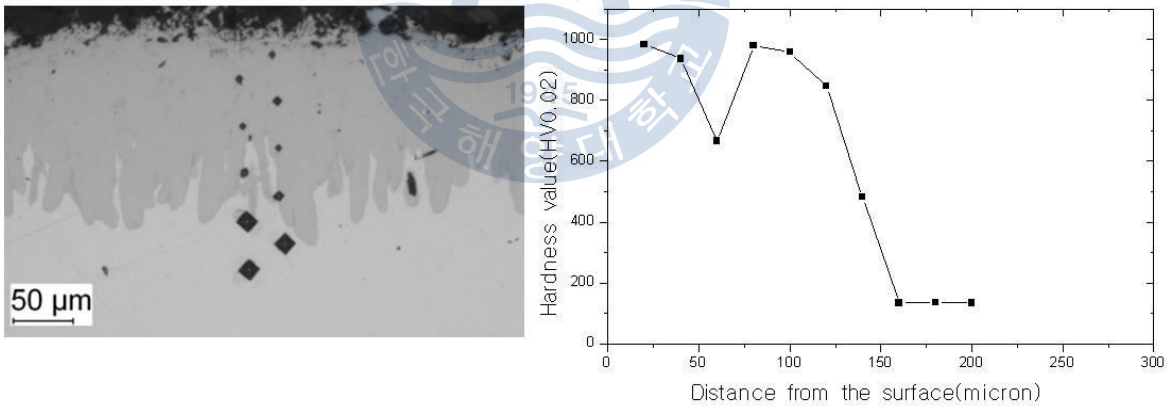


Fig. 4.31 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Pure Al + 720℃/20 minutes)

Collection

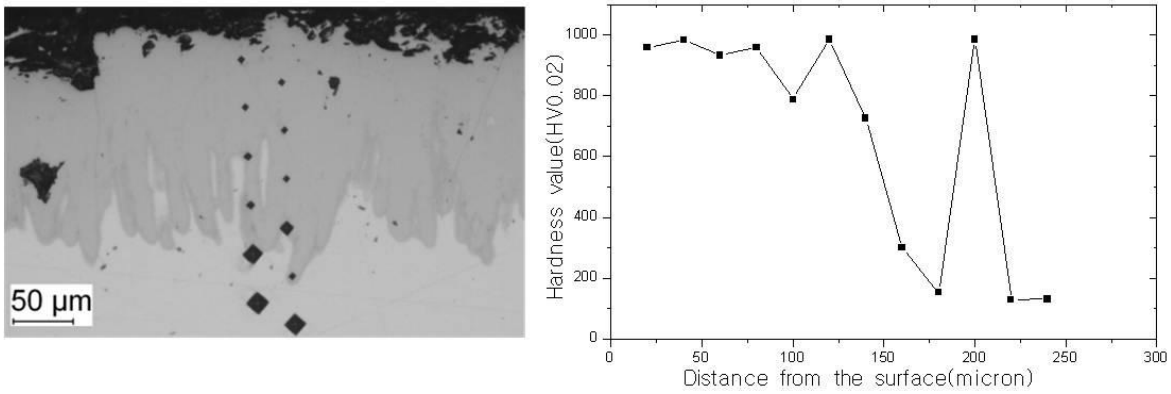


Fig. 4.32 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Pure Al + 720℃/40 minutes)

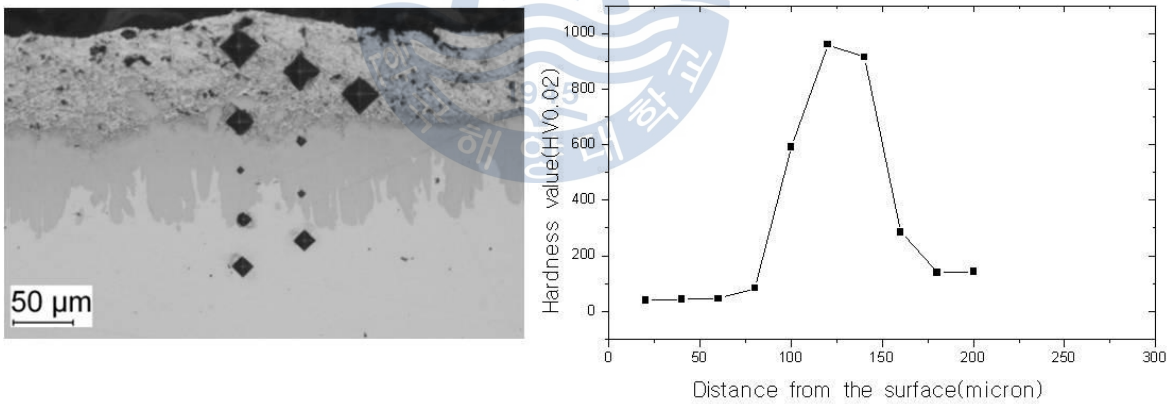


Fig. 4.33 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Al-5%Si)

Collection

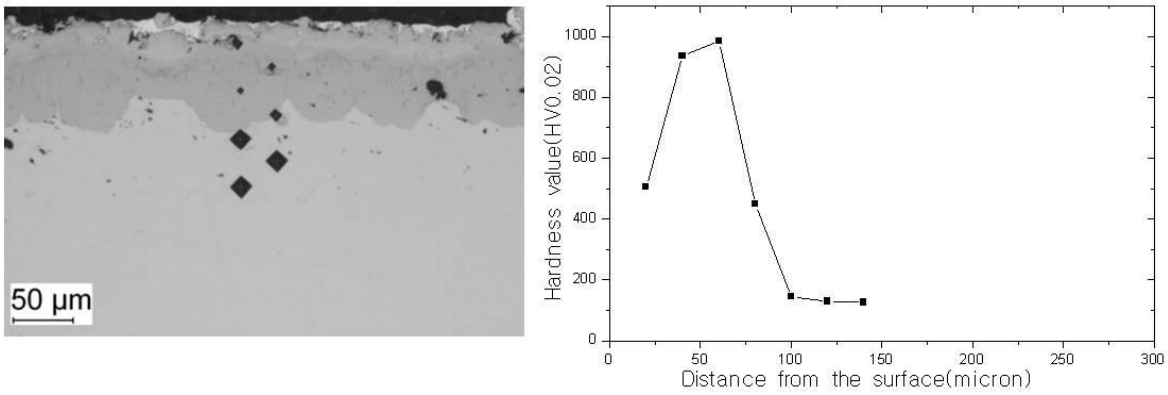


Fig. 4.34 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Al-5%Si + 700℃/10 minutes)

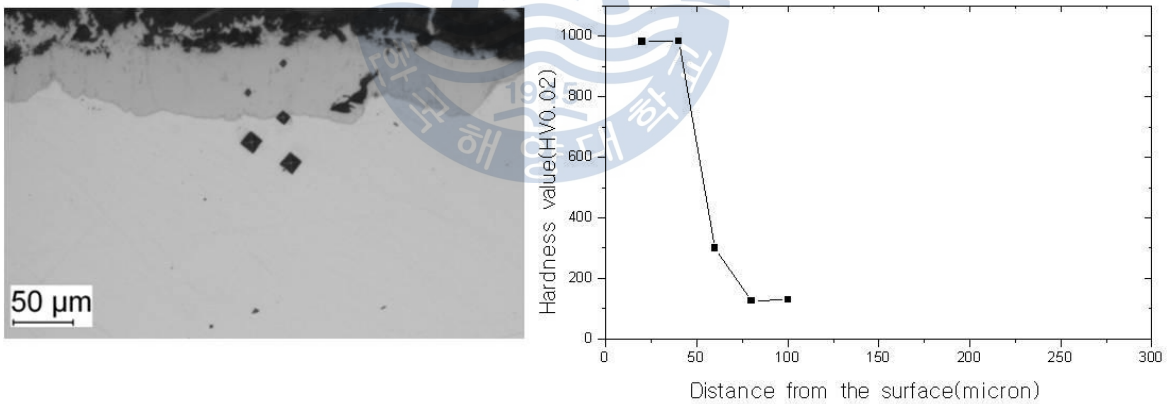


Fig. 4.35 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Al-5%Si + 700℃/20 minutes)

Collection

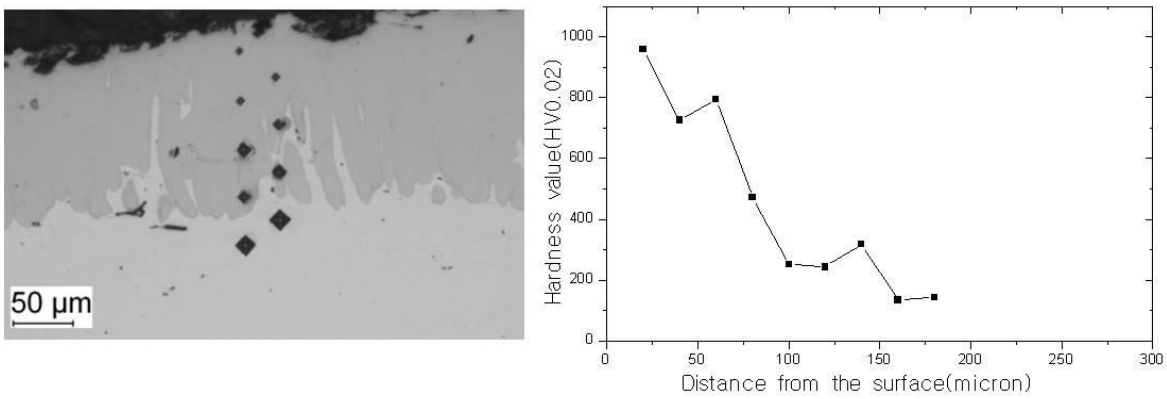


Fig. 4.36 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Al-5%Si + 700℃/40 minutes)

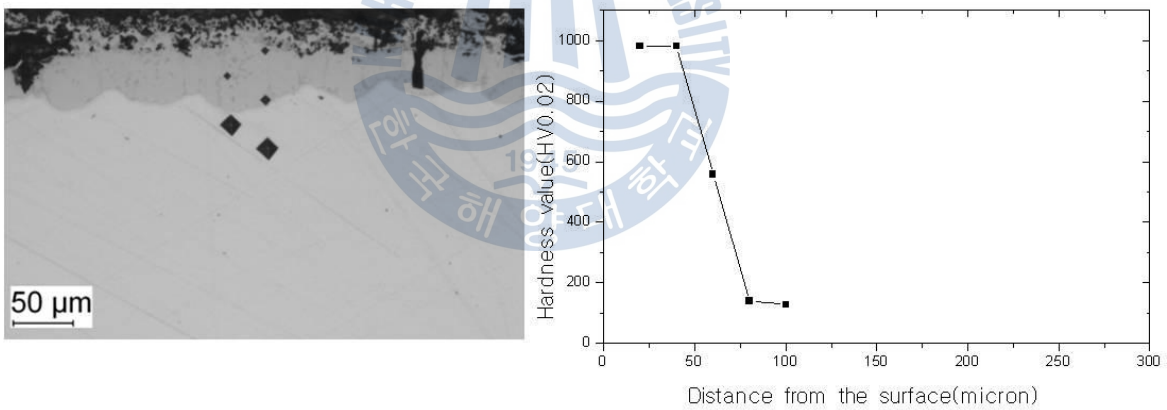


Fig. 4.37 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Al-5%Si + 720℃/10 minutes)

Collection

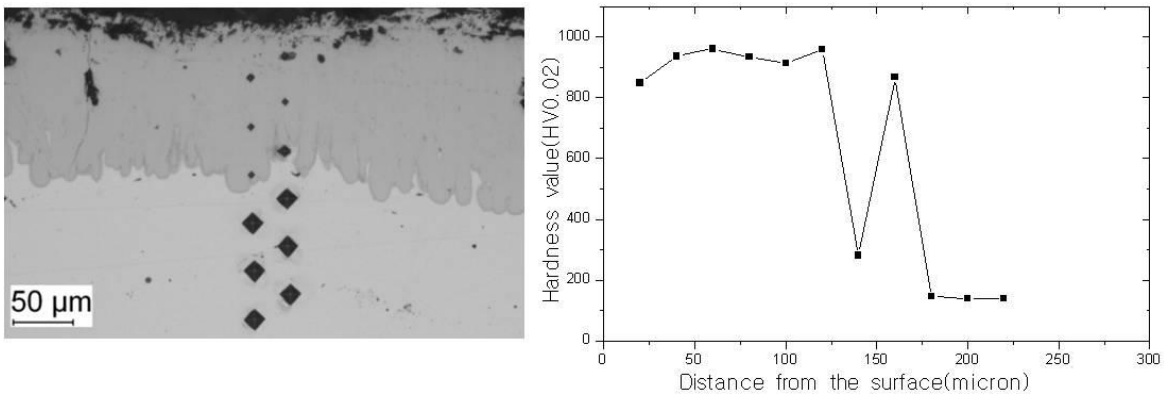


Fig. 4.38 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Al-5%Si + 720℃/20 minutes)

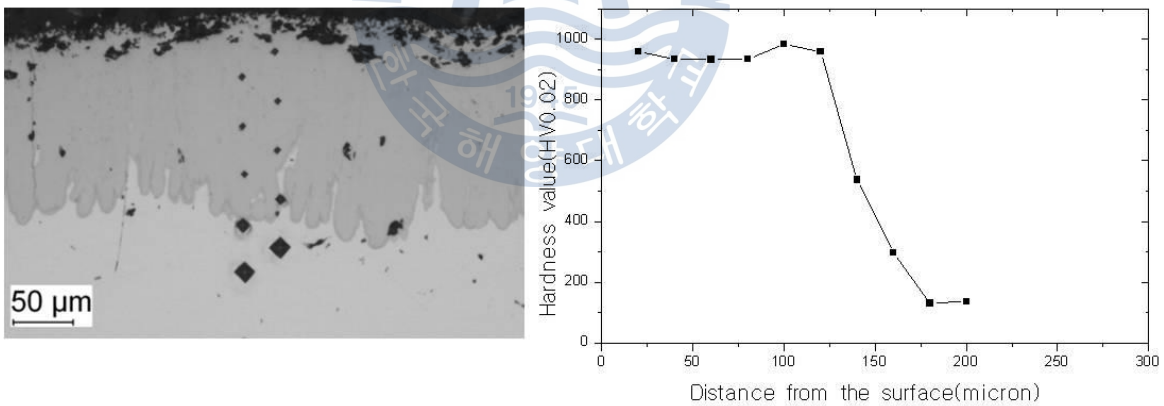


Fig. 4.39 Cross-sectional micrograph and hardness profile of hot dip aluminizing(Al-5%Si + 720℃/40 minutes)

Collection

4.2.2 내식특성 평가

다양한 확산처리조건에 의해 제작된 시험편의 내식성을 평가하기 위해 침지 자연전위 실험 및 염수 분무 시험을 실시하였다. 그 결과는 다음과 같다.

1) 침지 자연전위 실험 결과 분석

Fig. 4.40 및 **4.41**에서는 700℃ 및 720℃에서 10분, 20분 및 40분 동안 확산처리한 용융 알루미늄 도금 강재들의 침지 시간 경과에 따른 전위 변화 거동을 나타낸 그래프이다. 즉 침지 초기에는 확산처리 10분 조건의 시험편이 자연전위 값이 기판으로 사용된 냉간압연강판보다 낮은 비(active)한 전위값을 나타내었다. 그러나 일정 침지 시간이 경과됨에 따라 귀전위로의 상승 거동을 보이며 50시간 경과 후에는 기판의 철(Fe)전위를 나타내었다.

Fig. 4.42 및 **4.43**에서는 700℃ 및 720℃에서 10분, 20분 및 40분 동안 확산처리한 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금강재들의 침지 시간 경과에 따른 자연전위의 거동을 나타낸 그래프이다. 여기서 나타낸 바와 같이 온도 700℃에서 10분의 조건은 침지 초기부터 용융 알루미늄 도금과 동일한 전위로 침지 500시간 이상 유지하였다. 이것은 X선 회절 및 EDX 분석에서 확인된 바와 같이 표면층에 남아 있는 Al 성분으로 인해 그 고유전위를 장시간 유지한 것으로 사료된다.

Fig. 4.44에서는 자연 침지 중에서 일정 시간별 측정한 외관 관찰 사진을 나타낸 것이다. 보이는 바와 같이, 700℃에서 10분 동안 확산 처리된 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금 강재에서는 침지 504시간까지 적녹이 발생되지 않았고, 나머지 확산 처리된 시험편들에서는 침지 100시간부터 표면에서의 적녹이 발생되었다.

Collection

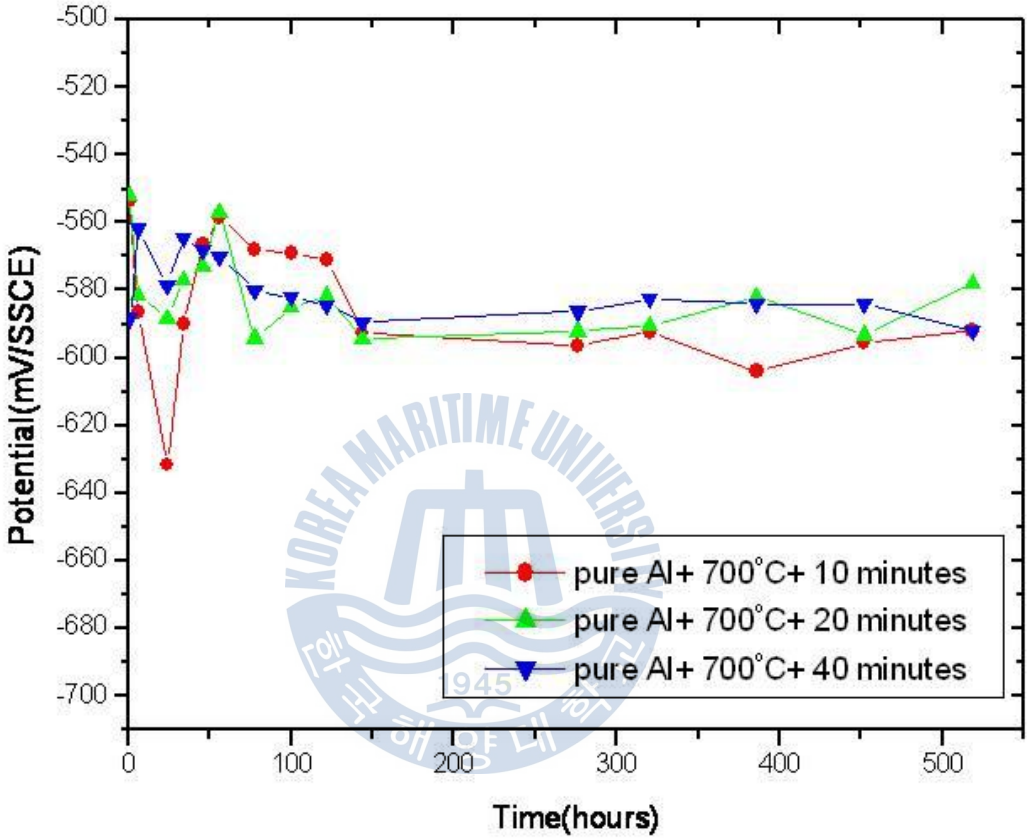


Fig. 4.40 Natural potential of specimens(pure Al + 700℃) measured in 3%NaCl solution

Collection

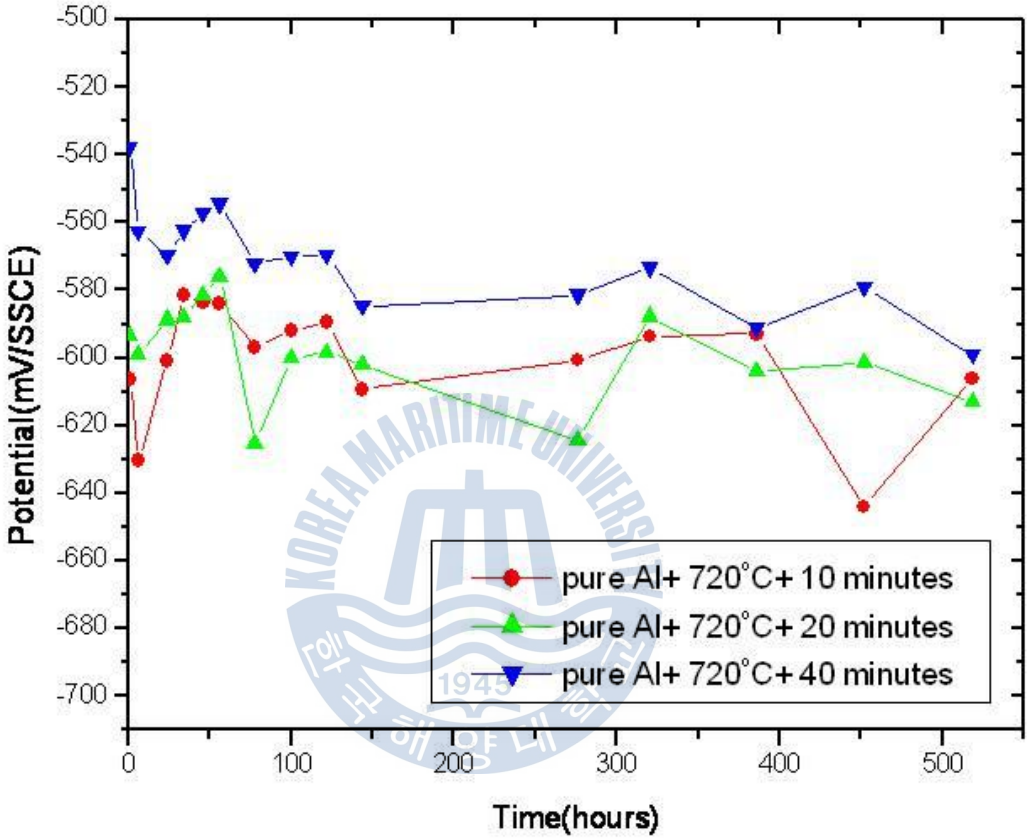


Fig. 4.41 Natural potential of specimens(pure Al + 720℃) measured in 3%NaCl solution

Collection

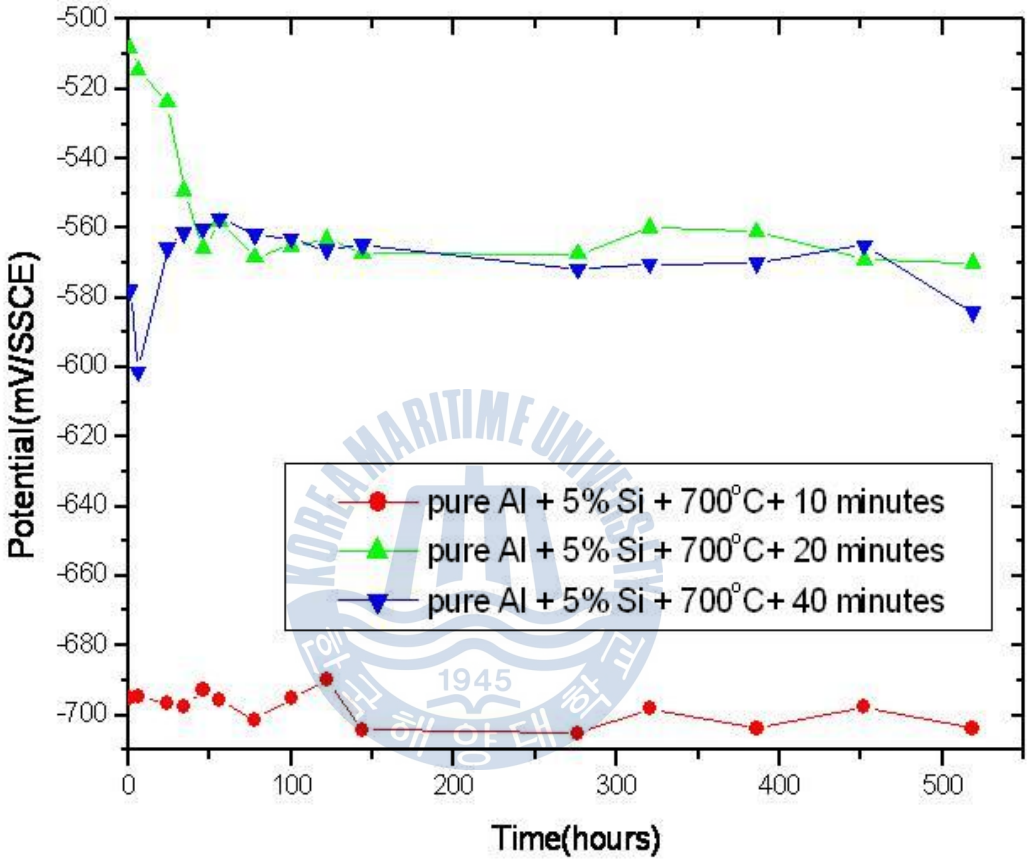


Fig. 4.42 Natural potential of specimens(Al-5%Si + 700℃) measured in 3%NaCl solution

Collection

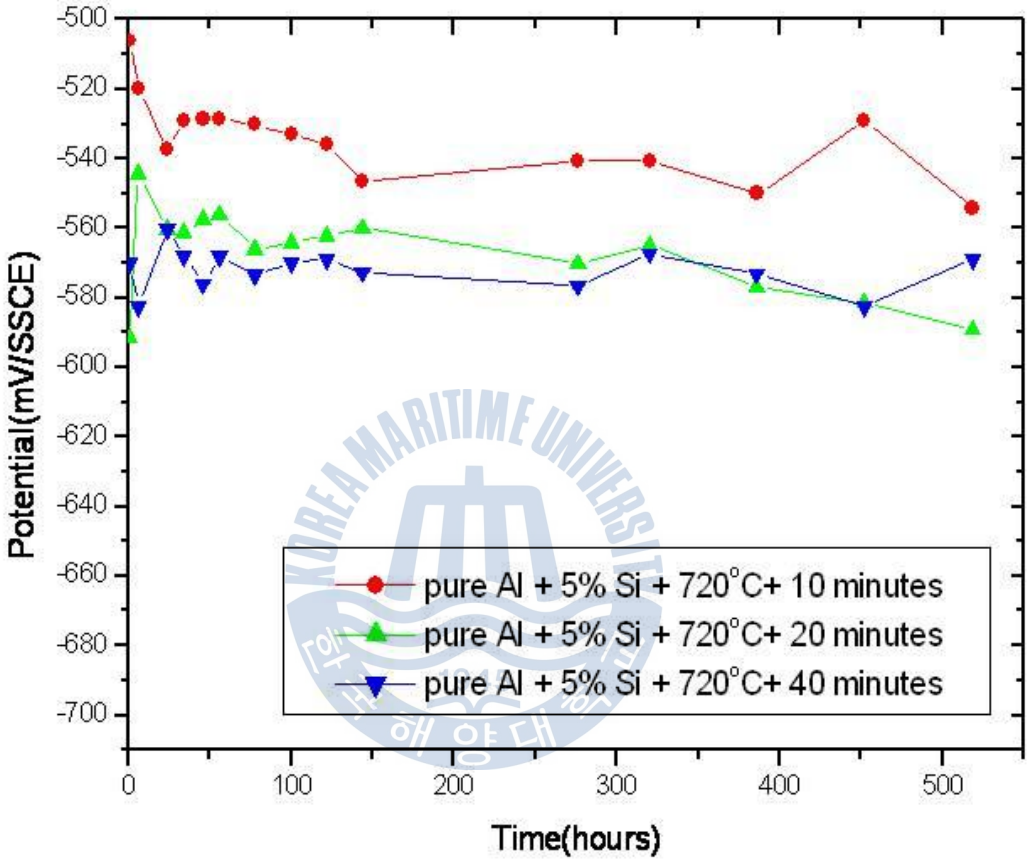


Fig. 4.43 Natural potential of specimens(Al-5%Si + 720℃) measured in 3%NaCl solution

Collection

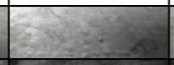
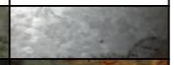
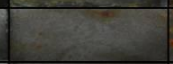
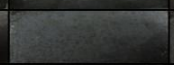
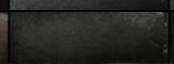
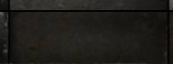
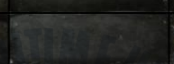
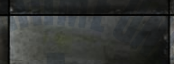
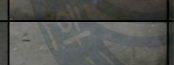
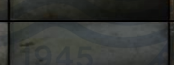
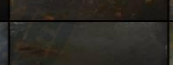
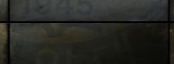
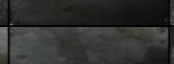
No.	Specimen type	0h	24h	48h	96h	168h	504h
1	Pure Al						
2	Pure Al +700°C/10minutes						
3	Pure Al +700°C/20minutes						
4	Pure Al +700°C/40minutes						
5	Pure Al +720°C/10minutes						
6	Pure Al +720°C/20minutes						
7	Pure Al +720°C/40minutes						
8	Al-5%Si						
9	Al-5%Si +700°C/10minutes						
10	Al-5%Si +700°C/20minutes						
11	Al-5%Si +700°C/40minutes						
12	Al-5%Si +720°C/10minutes						
13	Al-5%Si +720°C/20minutes						
14	Al-5%Si +720°C/40minutes						
15	Zn						

Fig. 4.44 Surface observation of diffusion-treated hot dip aluminizing specimens according to immersed in 3%NaCl solution

Collection

2) 염수 분무 시험 결과 분석

Fig. 4.45는 확산 열처리한 용융 알루미늄 도금 시험편의 염수 분무 시험 결과를 나타낸다. 그 결과에 의하면 700℃에서 10분 동안 확산 처리된 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금 강재는 96시간부터 적녹이 발생되었으며, 나머지 확산 처리된 시험편들에서는 침지 24시간부터 표면에서의 적녹이 발생되는 것을 알 수 있었다.

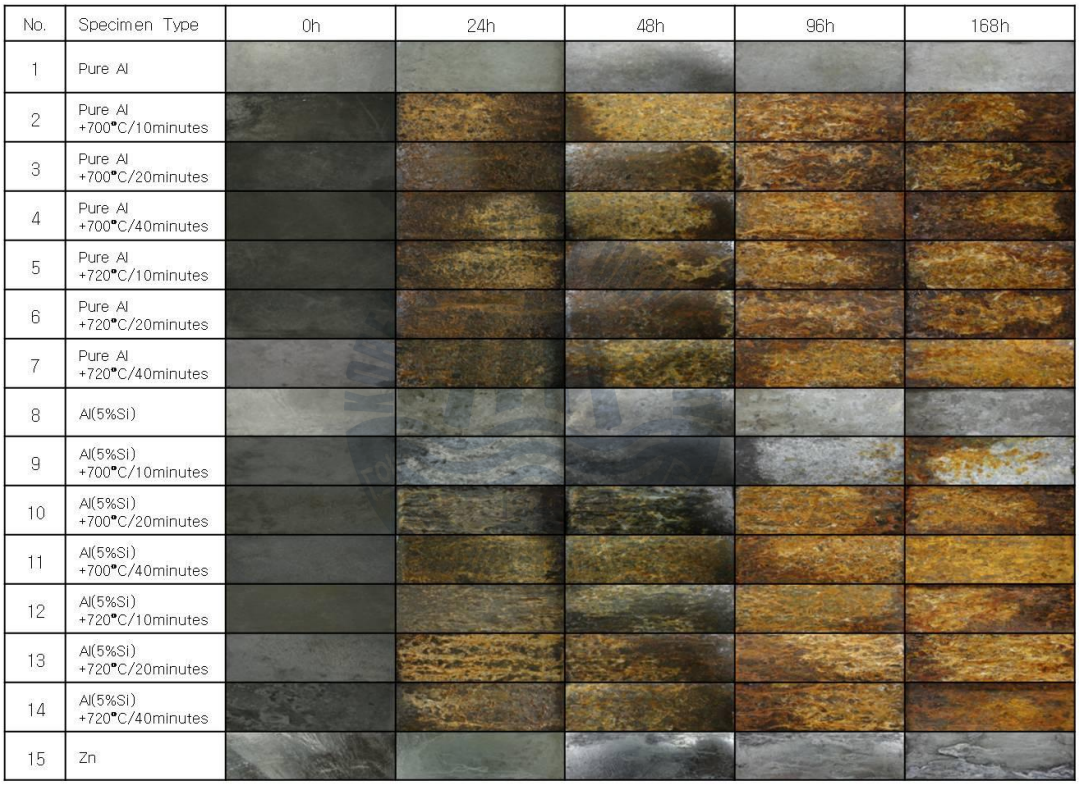


Fig. 4.45 Salt spray test of diffusion-treated hot dip aluminizing specimens

dCollection

4.3 종합 고찰

Fig. 4.46은 본 실험 조건에서 확산 처리한 용융 알루미늄 도금 강재의 Fe-Al 합금층에 대한 특성 관계를 종합적으로 정리하여 모식도로 나타낸 것이다. 전술한바와 같이, 표면 몰포로지 및 X선 회절 분석 결과에 의하면 확산처리 온도 및 시간의 증가에 따라 표면의 결정립의 조대해 지며, Fe_2Al_5 금속간 화합물은 증가하는 경향을 나타내었다. 또한, 여기서 단면 미세구조 및 조성원소 분석 결과에 의하면, 확산처리 온도 및 시간이 증가하게 되면 표면층에서부터 합금화가 시작되며, 시간의 증가에 따라 깊이 방향으로 합금층이 성장한다는 것을 알 수 있었다. 이것은 Fe가 Al로 확산할 때의 확산계수(53 X 10^{-4} m^2s^{-1}, 520-660℃)가 Al이 Fe로 확산할 때의 확산계수(1.8 X 10^{-4} m^2s^{-1}, 730-1390℃)보다 크므로 Fe가 먼저 표면까지 확산된 후에 Al이 깊이 방향으로 확산되기 때문이라고 생각된다. 한편, 확산처리에 의해 증가된 Fe_2Al_5는 경도가 높고 취성이 강하기 때문에 표면층의 경도는 향상 시켰으나 두께가 증가한 합금층에서는 미세 균열 및 부분적인 탈락에 관찰되었으며, 내식성이 저하 되는 경향을 나타냈다.

Fig. 4.47은 확산 처리한 5% Si 첨가 용융 알루미늄 도금 강재에서의 Fe-Al 합금층 특성 관계를 모식도로 나타낸 것이다. **Fig. 4.46**의 모식도와 동일하게 확산처리 온도 및 시간의 증가에 따라 표면의 결정립은 조대해지며, Fe_2Al_5금속간 화합물은 증가하여 나타나지만 합금화 속도가 저감되는 경향을 확인할 수 있었다. 합금층 성장을 억제하는 원소인 Si는 확산처리 10분의 조건에서 영향을 미치는 것으로 확인되었으며 확산처리 시간이 증가함에 따라 Al이 소지철로 확산되면서 합금층의 두께는 점점 증가하는 경향을 보였다. 또한 여기서 700℃에서 10분의 확산처리 조건에서는 표면에서 합금화 되지 못한 Al이 검출되었다. 이 경우에는 Al의 분포로 인하여 경도 값이 비교적 낮게 나타났지만 내식성이 우수한 경향을 나타냈다.

Collection

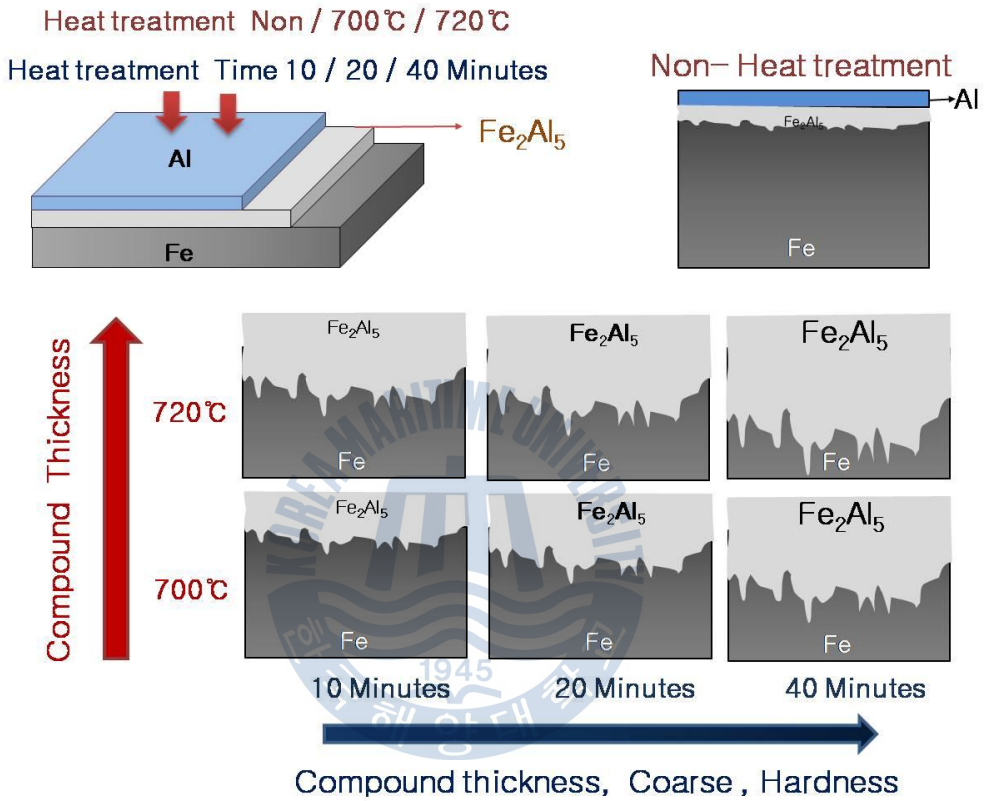


Fig. 4.46 Schematic diagram of compound layer properties of diffusion-treated hot dip aluminizing(pure Al)

Collection

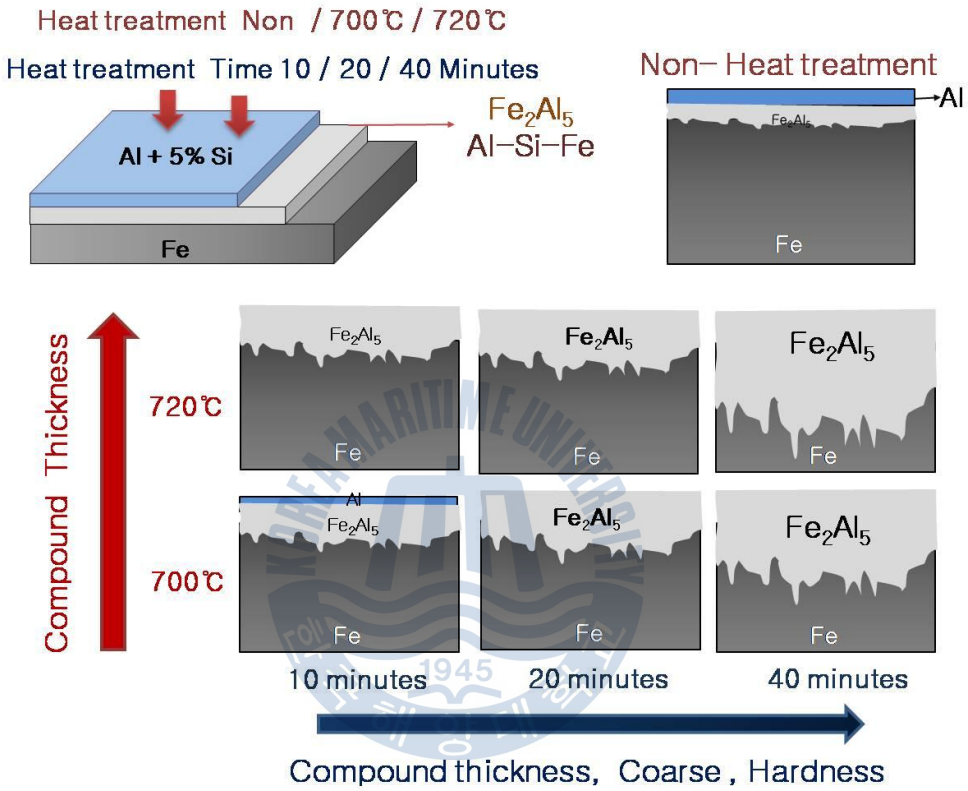


Fig. 4.47 Schematic diagram of compound layer properties of diffusion-treated hot dip aluminizing(Al-5%Si)

Collection

제 5 장 결론

열처리에 의해 용융 알루미늄 도금 강재상에 제작한 확산 피막의 평가 특성에 대한 연구를 통하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 용융 알루미늄 도금 강재에서는 Si 5% 첨가유무와 관계없이 확산처리 시간 및 온도 증가에 따라 확산층의 두께가 증가하면서 Fe_2Al_5 금속간 화합물이 표면에도 증가하여 나타났고, 그 경도 값이 1000 HV까지 증가하는 경향을 보였다. 한편, 내식성의 경우에 있어서는 확산 열처리의 증가에 의해 나타난 합금층의 영향으로 저하되는 경향을 나타냈다.

- 확산 열처리한 Si 5% 첨가 용융 알루미늄 도금강재에서는 Si 첨가로 인하여 합금화 속도가 저감되어 표면에서 Fe_2Al_5 금속간 화합물이 적게 나타내는 경향을 보였다. 특히, 온도 700℃에서 10분간 확산 처리한 경우는 그 표면층까지 확산되지 않으므로 Al이 표면층 일부에 잔존하고 있었다. 이것으로 인해 표면층의 경도는 다른 열처리 조건의 용융 알루미늄 도금강재와 비교하여 낮게 나타났으나 내식성은 상대적으로 우수한 경향을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

- 이상의 실험을 통해서 용융 알루미늄 강재의 확산 열처리가 경도, 내열성 및 내식성 등에 유효할 수 있는 프로세스임을 검토 할 수 있었다. 이 연구 결과는 관련 분야의 응용에 있어서 유효한 막 제작의 기초적인 설계 지침을 제시하였다고 사료된다.

한편, 본 실험의 제한된 조건으로 인해 더욱 우수한 막의 제작 가능성을 확인할 수 없었기 때문에 향후 다양한 열처리 조건 및 합금원소 첨가 등에 의한 추가적인 실험 연구가 필요한 과제라고 사료된다.

Collection

참고 문헌

[1] R, Rajendran, “Effect of process parameters in hot dip aluminizing of medium carbon steel”

[2] Shigeaki Kobayashi, “Control of intermetallic compound layers at interface between steel and aluminum by diffusion-treatment”(2001)

[3] XIA Yuan, “Effect of diffusion on coating microstructure and oxidation resistance of aluminizing steel”(2001)

[4] Se Ky Chang, “Effect of Coating Structure on Hot Dip Aluminized Steel Sheet”(1995)

[5] J. K. Sung, “Blackening behavior of hot dip aluminized steel strip”

[6] H. Glasbrenner, “Comparison of hot dip aluminised F28H-mod, steel after different subsequent heat treatments”(1998)

[7] 이인호, “용융아연 도금한 알루미늄의 부식 특성” 한국해양대학교 대학원 기관 시스템 공학과, pp.15~20(2004)

[8] 백석봉, “용융알루미늄 및 아연도금 강재의 부식 특성에 대한 연구”

[9] 김순창, “크롬이 첨가된 용융알루미늄 도금강관의 미세조직 및 내식성에 관한 연구"(2010)

[10] Aruna Bahadur, “Structural studies of Hop Dip Aluminized Coatings on Mild Steel”(1991)

[11] Z.D. Xiang, “Long term oxidation resistance and thermal stability of Ni-aluminide/Fe-aluminide duplex diffusion coatings formed on ferritic steel at low temperatures”(2008)

[12] Sung-Ha Hwang, “Effects of carbon content of carbon steel on its dissolution into a molten aluminum ally”(2004)

[13] H.R. Shahverdi, “Microstructural analysis of interfacial reaction between molten aluminium and solid iron”*

Collection

[14] William D. Callister, “Principles of material science and engineering”

[15] 李明勳, “부식 및 방식의 개요”, 대우종합기계 전문기술교육, 2000

[16] R.W Richards, R.D. Jones, P.D. Clements, and H Clarke,“International materials review“, 1994, Vol 49

[17] A. Bahadur, “Aluminum coating for steel, Mater. Maunf. Process. 1” (2) (1996)

[18] M.R. Ghomashchi, “Intermetallic Compounds in an Al-Si Alloy Used in High pressure die casting“ Z. Metallkd., Band 78, Heft 11, 1986, p. 784.

[19] Metals Handbook, Vol. 63, 10th Edition, ASM International, 1992.

[20] R.W. Richard, R.D. Jones,. P.D. Clements, H. Clarke, “Metallurgy of continous hot dip aluminizing“, Int. Mat. Rev. 39 (5) (1994) 191

[21] CHEN Jun. “Research on high temperature oxidation resistance of hot dip aluminizing coating[J] Metal Hot Treatment”, 1999.

[22] ZHENG Yrran, GAO Wen-lu. “Application an development of hot-dip aluminized steel”

[23] A. Bahadur, O.N. Mohanty, "Aluminum diffusion coation on medium carbon steel", Master. Trans. , JIM 32(11)(1991)

Collection

감사의 글

직장에서 재료와 관련된 업무를 맡게 되면서 여러 가지 기술적인 문제에 직면할 때 마다 혼자서 이리 저리 관련 서적을 찾으며 답답할 때가 많아 막연히 공부하고 싶다는 생각만으로 대학원을 진학한 것이 엊그제 같습니다. 이제 졸업을 앞두고 지난 대학원 생활동안 저에게 많은 도움을 주신 분들께 감사의 말씀을 드리고 싶습니다.

먼저, 많이 부족한 저를 흔쾌히 제자로 받아주시고 항상 진심어린 지도와 충고를 해주신 이명훈 지도 교수님께 진심으로 감사드립니다. 또한 부족한 논문을 검토해주시고 수업시간에 많은 것을 가르쳐 주신 김기준, 김종도 교수님께도 감사의 말씀을 전합니다.

바쁘신 와중에도 프로세스 장치를 제작하고 시험편제작에 도움을 주신 덕산 산업 주식회사의 김창민 전무님, 박문오 차장님 이하 직원분들께 감사의 말씀을 전합니다.

지난 대학원 생활동안 많은 도움을 주신 배일용 박사님, 이훈성님, 강준, 김연원 후배님께 감사하다는 말씀을 전하고 싶습니다. 그리고 한마음회 이영호, 이찬식 박사님, 김경태 사장님, 김여중 박사님, 이경황 박사님, 이인호, 박인형 선배님, 허성현 후배님께 감사의 말씀을 전합니다.

바쁜 와중에 이번 논문이 나오기 까지 많은 도움을 준 이승효, 임경민 후배님께 감사드립니다. 회사생활과 대학원생활을 동고동락하며 서로를 격려했던 김병구 동기님께 감사드립니다.

직장 생활을 하면서 대학원 생활을 할 수 있도록 지원과 배려를 해준 예수해 상무님, Pirounakis Alexandros 팀장님 그리고 곁에서 격려 해주신 이문식 차장님께 감사드립니다.

마지막으로 지치고 힘들 때마다 옆에서 격려해주고 위해주었던 아내에게 진심으로 감사드립니다.

Collection