

용융 아연에 의한 합금강의 침식 현상에 관하여 (I)

김명호·김홍식·김영홍
새료공학과

〈요약〉

본 실험은 용융 아연 도금용 도금조의 세료로서 강세적이면서도 가장 내식성이 우수한 재료를 개발하기 위하여, 우선 stainless steel(AISI 304)를 이용하여 용융아연파의 반응성 정도를 $450^{\circ}\text{C} \sim 600^{\circ}\text{C}$ 의 온도 범위내에서 성량적으로 측정하였으나, 아울러 반응 mechanism도 규명하여 보았다. 그 결론은 다음과 같다.

1. 용융아연에 의한 stainless steel의 단위면적당 침식량(w)은 시간(t)의 세곱근에 비례 한다.
2. 용융 아연에 의한 stainless steel의 단위면적당 침식 양은 mild steel에 비하여 $\frac{1}{3} \sim \frac{1}{2}$ 이상 적음은 알 수 있었다.
3. 용융 아연에 의한 stainless steel(AISI 304)의 침식반응은 530°C 를 경계로 하여 그 이하의 온도에서는 diffusion controlled process이며, 그 이상의 온도에서는 surface controlled process로서 이때 각각의 반응에 요구하는 activation energy는 각각 4 Kcal/mole 및 10 Kcal/mole이다.
4. Galvanizing tank 용 재료로서 stainless steel(AISI 304)이 mild steel 보다 훨씬 우수하다.

A study on the attacking phenomena of alloy steels by molten Zinc (I)

Kim Myung Ho · Kim Heung Sik · Kim Young Hong
Dept. of Metallurgy and Material Science

〈Abstract〉

To devlop a materials for galvanizing tank which is not only economical but corrosion-resistant, this study first adopted stainless steel (AISI 304) as its material and measured quantitatively the degree which stainless steel reacts with molten zinc under the temperature between 450°C and 600°C . This study also tried to explain its reaction mechanism.

The followings are the conclusions we obtained.

1. The dissolved amount of stainless steel by molten zinc for a unit area was in proportional to the square root of the reaction time.
2. The dissolved amount of stainless steel was found to be a half or one-third of that of mild steel.
3. The mechanisms of the corrosion reactions of stainless steel by molten zinc were diffusion controlled process below 530°C and surface controlled process between 530°C to 600°C ; the activation energies required to activate both reactions were 4 Kcal/mole and 10 Kcal/mole respectively.
4. As a material for a galvanizing tank, stainless steel was found to be much superior to mild steel.

I. 서 론

온데, 도금작업 중 도금조 자체가 용융 아연과 반응하여 합금층을 형성하는 침식을 수반하게 된다.

용융 아연 도금용 도금조(galvanizing tank)는 보통 열강(mild steel)으로 제작되어 사용하고 있

어이한 합금반응 즉 철의 용융아연에 의한 침식 현상은 그 작업온도나 시간에 밀접한 관계가 있으니, 이에 귀하여는 이미 전보에 발표한바 있다.⁽¹⁾

그러나 도금조의 침식 현상은 도금조 자체의 성분에 의하여도 많은 영향을 받는다. 즉 강의 성분 중 C 및 Si의 함량이 크면, 용융아연에 의한 강의 침식 양은 현저히 증가하며, 또한 순수한 Mo, W, Cr은 용융아연과 거의 반응하지 않음이 알려져 있다.⁽²⁾

따라서 본 실험에서는 용융 아연 도금조(galvanizing tank)의 수명이 용융 아연 도금의 원가에 큰 영향을 미치므로, 용융아연 도금작업에 사용할 도금조의 재료로서, 성세적이면서도 가장 내식성이 우수한 재료를 개발하기 위한 계획의 일부로서 우선 현재 시판중인 stainless steel AISI 304를 이용하여 용융아연과의 반응성 정도를 정량적으로 측정하였으며, 아울러 반응 mechanism도 규명하여 보았다.

II. 실험 방법

1. 시료 및 시편제작

본 실험에 사용한 아연은 순도 99.98% 이상의 것을 사용하였으며, 시편은 AISI 304 stainless steel로서 그 화학적 조성은 대략 Table. 1과 같다.

시편은 길이 6cm×폭 2cm의 판상으로서 두께는 각각 1~3mm 이었으며, 시편을 구불하기 위한 번호표 부착 및 아연욕 중에 고정시키기 위하여 Fig. 1과 같이 시편 상부에 직경 3mm φ의 구멍을 뚫어

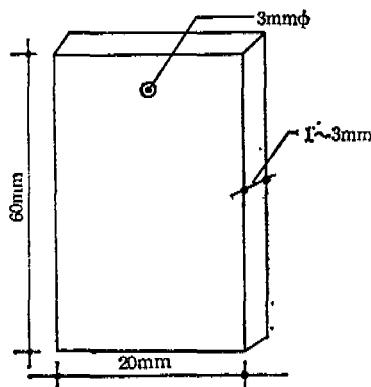


Fig. 1. Test Piece

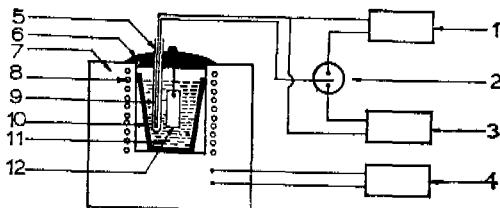
Table. 1.

성분	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Fe
조성	0.08	1.00	2.00	0.045	0.030	18.00~20.00	8.00~10.00	balance

사용하였다(Fig. 1). 시편은 70°C로 향은 유지된 10% H₂SO₄ 용액에 15분간 acid pickling 한후 흐르는 물에 세끗이 씻어서 5% HCl 용액에 5분간 남겨 pickling 중에 린팅한 칠암동의 불순물을 완전히 세겨 한후 30% NH₄Cl 용액으로 flux coating 하여 건조시켰다.

2. 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 실험장치는 Fig. 2와 같다.



- | | |
|-------------------------------------|-------------------------|
| 1. Potentiometer | 2. Selector |
| 3. Automatic temperature controller | 5. Alumina shilder |
| 4. Transformer | 6. Refractory brick cap |
| 7. Vertical type furnace | 8. Ni-Cr wire |
| 9. Al-Cr thermocouple | 10. Graphite crucible |
| 11. Molten zinc | 12. Test piece |

Fig. 2. Experimental Apparatus

이때 가열로는 Ni-Cr wire를 사용하여 직접 제작하였으며, 아연은 시중에서 구입한 흑연 노가니(No. 4)를 이용하여 용해하였다. 아연 욕의 온도는 직경 1cm φ의 alumina shilder로 보호된 alumel-chromel thermocouple(0.65 mm φ)을 아연욕 중에 담근후 potentiometer로 측정하였다. 아연 욕의 한온유지는 West Gardian 세 automatic temperature controller를 이용하였으며, 이에 가열로의 입력을 transformer를 이용하여 조절함으로 ±5°C 정도로 유지되도록 노력하였다.

시편의 침식량측정은 아연의 부착량 시험법인 열화 인터페리법을 이용하여 다음과 같이 행하였다. SbCl₃ 32g을 비중 1.18 이상의 HCl 1000cc의 비율로 용해한 것을 원액으로하여 시험직전에 이원액 5cc를 HCl 100 cc에 가한액을 시험액으로 사용하였다. 시편을 이 시험액에 남겨서 완전히 H₂ gas 기포

발생이 끝날때까지 뒤 합금층민을 완전히 녹여 버 다음 이때의 무게감량을 시편의 침식량으로 계산하였다.

III. 시험결과 및 고찰

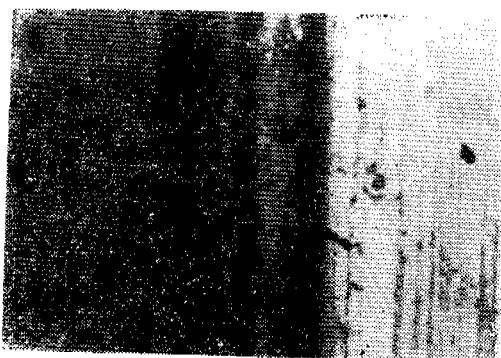
각 시편의 반응온도 및 반응시간의 변화에 따른 침식량의 측정값을 Table 1에 표시하였다. 이때 얻은 침식량은 각각 3개의 시편에 대한 평균값을 표시한 것이다.

1. 일정온도에서 반응시간에 따른 침식량의 변화

일정온도에서 반응시간(t)에 따른 침식량(w)의 변화관계를 도시하면 Fig. 3과 같았으며 이때 합금층형성에 의한 침식현상의 사진사진은 photo. 1과 같다.



(a) 2 hours



(b) 4 hours

Photo. 1. Photomicrographs of Specimens at 500°C ($\times 200$)

이 결과를 Tamman equation (4)인 $w^2 = kt$ 에 따라 도시하면 Fig. 4와 같이 직선을 나타낼을 알수 있었다. 즉 침식량의 증가는 반응시간의 제곱근에 비례함을 알수 있었다.

(Table 1.)

반응온도 (°C)	반응시간 (hour)	침식량 (mg/cm²)
450°C	1/2	11.84
	1	13.36
	2	21.52
	3	26.26
	4	30.53
	5	34.92
	6	36.53
480°C	1/2	12.40
	1	16.68
	2	21.56
	3	27.09
	4	31.45
	5	36.40
	6	39.48
500°C	1/2	14.43
	2	20.59
	2	25.75
	3	34.47
	4	39.77
	5	45.97
	6	48.66
560°C	1	27.01
	2	35.82
	3	44.74
	4	51.78
	5	53.88
	6	60.27
600°C	1	40.89
	2	56.84
	3	69.08
	4	78.88
	5	89.84
	6	98.97

이러한 반응시간의 증가에 따라 침식량의 증가 속도가 저하하는 사실로부터 다음과 같은 반응 mechanism을 생각할 수 있었다.

본 실험에 사용한 Stainless Steel 시편은 450°C ~ 600°C의 범위내에서 그 조직이 γ -Fe를 형성하며, 이때 용융아연과의 반응은 다음과 같이 3단계로 일어난다고 생각할 수 있다.

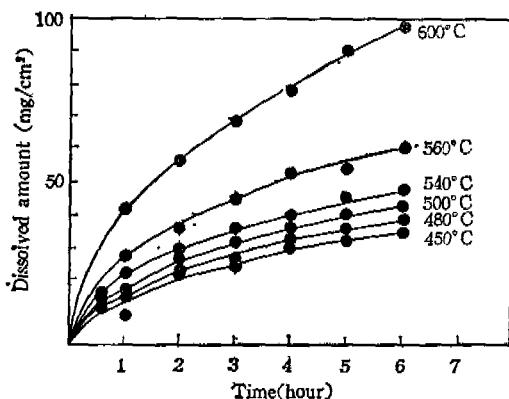


Fig. 3. The effect of reaction time on the dissolved amount

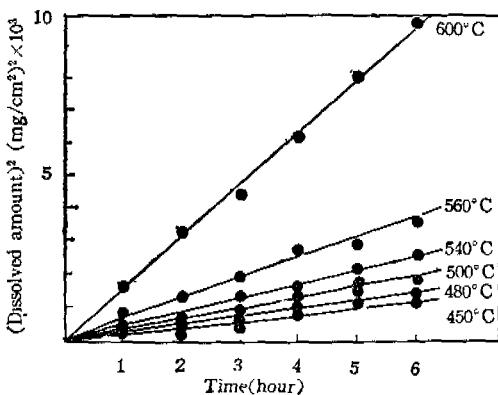
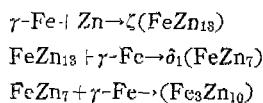


Fig. 4. The effect of reaction time on the dissolved amount plotted according to the Tamman equation



이들 반응중 γ -Fe의 침식은 주로 δ_1 phase의 형성에 의하여 일어난다고 가설하면, 즉 $\zeta + \gamma\text{-Fe} \rightarrow \delta_1$ 의 반응과정을 rate determining step으로 보면 이 반응은 ζ 층을 통한 Zn의 확산에 의하여 진행되므로 반응시간이 길어지면 ζ 층이 두꺼워지므로 반응 속도는 저하된다고 해석할 수 있다. 이에 관하여 좀더 명확히 규명하기 위하여 500°C에서의 반응시간에 따른 ζ 층의 성장-두께변화에 관하여 천미경 조작 실험을 행한후 그 결과를 도시하여 보면 Fig. 5와 같았다.

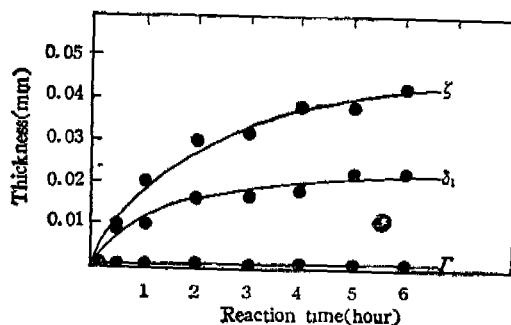


Fig. 5. The effect of reaction time on the growth thickness

즉 반응시간이 길어짐에 따라 ζ 층의 두께가 증가함을 알수 있었다. 따라서 반응 mechanism에 대한 위와 같은 생각은 매우 타당할을 알 수 있었다.

그러나 용융아연에 의한 stainless steel의 침식 반응에 요하는 activation energy를 구하기 위하여, 다음의 Arrhenius type equation에 따라 도시 하여 보면 Fig. 6에서와 같이 530°C 부근에서 기선의 기울기가 변화함을 알 수 있었다. 이에 따라 위

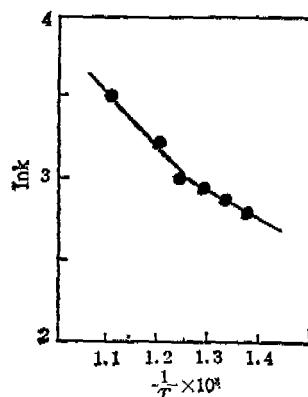


Fig. 6. Arrhenius type plot

에서 생각한 반응 mechanism은 한계성을 가짐을 알 수 있었다. (Fig. 6)

$$k = A \exp(-Ea/RT) \quad \text{에서} \\ \text{양변에 } \ln \text{ 을 취 하면}$$

$$\ln k = -Ea/R \cdot \frac{1}{T} + \ln A$$

Fig. 5에서의 기울기 $m = -Ea/R$ 로부터 각각의 activation energy를 구하여 보면 600°C~530°C의 경우 $Ea = 10 \text{ Kcal/mole}$ 이며 530°C~450°C의 경우

에는 $Ea=4 \text{ Kcal/mole}$ 이 있다.

이와 같이 530°C 부근을 경계로 하여 activation energy의 변화가 생기는 이유는 Fig. 7의 J. Schramm의 Fe-Zn Phase diagram⁽³⁾으로 부터 다음과 같이 생각하여 보았다. (Fig. 7)

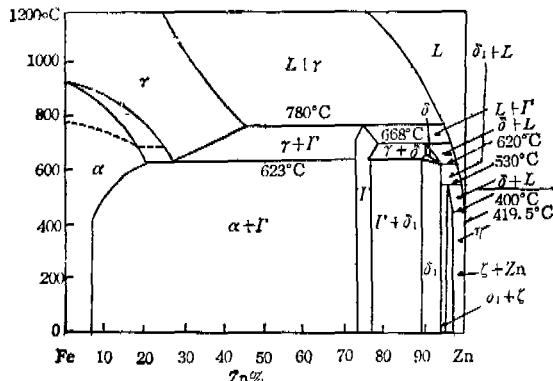


Fig. 7. Fe-Zn equilibrium phase diagram by J. Schramm

즉 530°C 는 경계로 하여 그 이하의 온도에서는 ζ 종이 형성되지만 그 이상의 온도에서는 ζ 종이 $\delta_1 + L$ 로 변화하기 때문에 생가된다. 따라서 위에 시 반한 반응 mechanism은 530°C 이하에서의 반응에는 타당하지만, 530°C 이상의 temperature에서는 ζ phase의 형성이 없어 직설 intermetallic compound δ_1 를 형성하는 반응 즉 $r\text{-Fe} + \text{Zn} \rightarrow \delta_1$ 의 반응이 일어나니 이때의 반응은 이를 두 phase 즉 $r\text{-Fe}$ 와 molten zinc가 서로接触하는 반응하는 surface controlled process라고 생각된다.

이는 heterogeneous reaction의 경우 rate determining step에 따라 diffusion controlled reaction의 경우 activation energy는 $1\text{--}3 \text{ Kcal/mole}$ 이며, surface controlled process의 경우 10 Kcal/mole 이성이라는 사실⁽⁴⁾에 살펴볼 때 비교적 실부합됨을 알 수 있다.

2. 일정시간에 온도의 변화에 따른 침식량의 변화 관계

6시간 동안의 반응에 의한 침식량을 각 반응온도에 대하여 도지하여 보면 Fig. 8과 같았다. (Fig. 8)

이 곡선은 위에서 설명한 바와 530°C 가기는 diffusion controlled process 이므로 침식량의 증가속도는 매우 느리나, 530°C 이상의 온도에서는 sur-

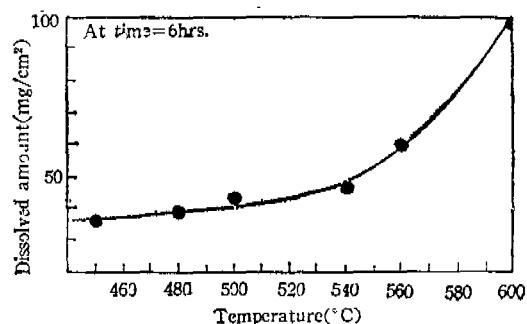


Fig. 8. The effect of reaction temperature on the dissolved amount (at $t = 6 \text{ hour}$).

face controlled process 이므로 침식량은 매우 급격히 증가함을 알 수 있었다.

본 실험결과 galvanizing tank 재료로서 stainless steel (AISI 304)를 사용한 경우 450°C - 500°C 의 일반적 galvanizing 작업 온도내에기는 연강에 서와 같은 온도내에 의한 침식량의 증가한 변화가 없으므로 국부적인 overheating에 대하여 연강 (mild steel) 보다는 훨씬 안전하다. 또한 단위 면적당의 침식량도 연강(mild steel)에 비하여 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ 이상 적을 수 있었다. 따라서 이러한 점을 고려할 때 galvanizing tank용 재료로서 mild steel 보다는 본 stainless steel AISI 304가 친선 우수함을 알 수 있었다.

IV. 결 론

1. 용융이연에 의한 stainless steel의 단위면적당 침식량(w)은 시간(t)의 제곱근에 비례함을 알 수 있었다.

$$w = kt^{\frac{1}{2}}$$

이때 k 는 온도에 따라 변화한다.

2. 용융이연에 의한 stainless steel의 단위면적당 침식량은 mild steel에 비하여 $\frac{1}{3}$ ~ $\frac{1}{2}$ 이상 적을 수 있었다.

3. 용융이연에 의한 stainless steel(AISI 304)의 침식현상은 530°C 이하에서는 diffusion controlled process이며, 530°C 이상에서는 surface controlled process로서 이때 각각의 반응에 의하는 activation energy는 각각 4 Kcal/mole 와 10 Kcal/mole 이다.

4. 본 실험결과 galvanizing tank용 재료로서
stainless steel(AISI 304)이 mild steel 보다 훨씬
우수성을 알수 있었다.

참 고 문 헌

1. KimY.H., *U.I.T. Report* Vol. 1(1970), 47

- 52
- 2. 勝山隆善：“溶融亜鉛メゾキ” 理工圖書 (1967)
- 3. HANSEN M. and ANDERKO K., “Constitution of binary alloys”. McGraw-Hill, N. Y. (1958)
- 4. FATHI HABASHI, “Principle of extractive met.” Vol. 1. Gordon and Rieach, Science Pub, Inc. N. Y. (1969).