

## 용융 아연에 의한 철의 침식 현상에 관하여

김 영 홍  
금속공학과

### 〈요 약〉

극연강재(極軟鋼材)를 440~570°C 범위의 여러가지 온도에서 용융아연 중에 침적(浸漬)하여 그 침식량과 반응시간 및 온도와의 관계를 실험 조사 하였다. 495°C에서 침식량은 이상적(異常的)으로 증가하고 그 반응시간에 직선적인 비례 관계를 갖는다는 점을 확인 하였다. 또한 440~475°C 온도 범위에서는 거의 변화가 없고 520°C 이상에서는 침식된 철분이 이보다는 많으나 급격한 증가는 없었으며 이러한 침식량들은 반응시간의 제곱근에 비례하였다.  $\delta_1$ 와  $\zeta$ 상(相) 간의 peritectic reaction은 Schramm의 상태도에서는 530°C에서 일어남에 비하여 495°C에서 일어 났었다.

이러한 결과로 부터 얻을수 있는 결론은 도금가마(Galvanizing Kettle)의 수명을 연장하기 위해서는 Kettle Wall 외측온도가 530°C가 되지 않도록 Local over-heating을 피하여야 하며 488°C를 표준으로 도금로(鍍金爐)를 설계 하지 않으면 안된다는 점이다.

## Experimental Study on the Attacking Phenomena of Iron by Molten Zinc

Kim, Young Hong  
Dept. of Metallurgical Engineering

### 〈Abstract〉

The relation between the reaction time, temperature and the dissolved amount was experimentally investigated by dipping the extra mild steel in the molten zinc at different temperature within the range of 440—570°C

It was found that the abnormal increase of dissolved amount took place at 495°C, and the relation of dissolved amount with respect to reaction time was lineary propotional. In the temperature region between 440—475°C, there were only the slight changes and above 520°C, even though the amount of dissolved iron was larger, great increase could not be found and the dissolved amounts increased in proportion to the square root of the time. The peritectic reaction between  $\delta_1$  and  $\zeta$  phase took place at 495°C in comparison to 530°C in the Schramm's phase diagram. From these results, it was concluded that in order to lengthen the life of galvanizing kettle, it must be avoided for the outside temperature of kettle wall to reach 503°C by local over-heating and the furnace for a kettle should be designed according to the standard temperature, 488°C.

## I. 서 론

용융아연도금(溶融亞鉛鍍金)의 가장 기본적인 반응은 철(鐵)과 용융아연(molton zinc) 간의 합금반응(合金反應)인 것이다. 철과 아연의 합금반응은 아연이 철 중으로 확산되어 들어가면서 이뤄지는데 형성된 도금층은 일반적으로 그 철량에 따라  $\eta$ ,  $\zeta$ ,  $\delta_1$ ,  $\Gamma$ 의 네가지 합금층으로 구성되어 있다. (1) 이 합금반응은 실제적인 면에서 도금층 자체를 대상으로 다루기 보다 오히려 아연에 의한 철의 침식 현상으로 검토하는 것이 훨씬 유익하다고 생각한다. 실제 도금작업에서는 도금피막의 합금층 종류나 형상에 따라 그 도금층의 물리적 성질이 달라져 도금의 양부(良否)와 직접적인 관련성을 가지는데 이러한 합금층이 일단 아연에 확산(擴散) 또는 분리되어 들어가면 Molten Zinc Bath 중에 Alloy Particle 이 분산하여 아연을 더럽히거나 침강(沈降)하여 Hard Zinc (Dross) Layer가 생긴다. 이것이 많아지면 조잡한 도금이 되기 쉬우므로 제거해 내지 않으면 안되며 이로 인한 아연의 손실은 피도금물(被鍍金物)에 따라 다르나 전체 아연 소비량의 7~38%로서 상당히 크다. (2)

더구나 흔히 연강(軟鋼)으로 제작하여 사용하고 있는 도금가마(Zinc Kettle) 자체의 침식을 수반하게 되기 때문이다. 이러한 합금반응 즉 철의 용융아연에 의한 침식현상은 그 작업온도나 시간에 밀접한 관계가 있다. 일반적으로 아연에 의한 철의 침식은 온도와 시간에 정비례하여 증가한다. 그러나 특정한 온도 범위에서는 이상적(異常的)으로 그 침식현상이 급격히 증가한다. 이에 대한 많은 연구결과 (3), (4), (5)가 보고 되고 있으나 아직도 이 온도 범위나 이 온도에서의 시간과의 상관(相關)관계에 대한 전해가 완전히 일치되지 않고 있으며 지금까지 일반적으로 사용되어온 Schramm의 Fe-Zn Phase diagram까지도 일부 수정되어야 할 것으로 생각되고 있다. (6)

본 실험에서는 이에 대한 명확한 결론을 얻고자 C: 0.04%의 극연강(極軟鋼)을 시료로 사용하여 철의 침식량을 450~570°C 온도 범위에서 여러가지 온도와 반응시간에 대한 관계를 조사하였으며 실제로 많은 도금공장에서 흔히 일어나고 있는 도금가마의 초기이상침식(早期異常侵蝕) 또는 파손을 막아 Kettle의 수명을 연장하는 데에 관건이 되는 도금도

(鍍金爐) 설계의 기초 자료를 일부나마 얻고자 하였다.

## II. 실험방법

실험은 두가지 방향으로 진행 시켰다. 하나는 일정시간(1시간) 동안 여러가지 온도에서 시편은 용융아연 중에 담근후 그 침식량을 조사 하였으며 다른 하나는 일정온도에서 시간을 달리 한후 시간에 따른 침식량의 일반적인 변화와 각 온도에서의 시간과의 상관성을 함께 조사했으며 그 침식과정을 명백히 하기 위하여 현미경 조적시편을 병행해 보았다.

### 1. 시편제작

실험에 사용된 시료는 그 화학성분이 C: 0.04%, Si: trace, Mn:0.31%, P: 0.007%, S:0.024% 인 극연강이며 아연은 99.995% 이상의 것을 사용했다. 시편은 두께 1mm의 철판을 가로 세로 각각 약 25.4mm로 정방형으로 절단한 다음 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 70°C로 가열하면서 15분간 Acid Pickling한 후 물로 깨끗이 씻어서 5% HCl 용액에 5분간 담궈 Pickling중에 발생한 철염(鐵鹽) 등의 불순물을 완전히 제거하고 30% NH<sub>4</sub>Cl 용액으로 Flux Coating하여 건조 시켰다. 그런 다음 Fig. 1과 같이 평

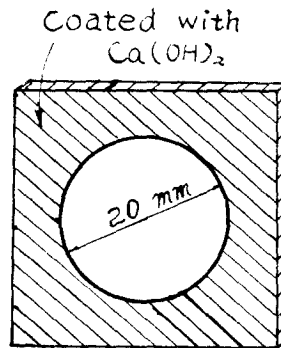


Fig. 1. Test Piece

면(片面)에 직경 20 mm의 원형 구멍만 남기고 그 이외 부분은 Ca(OH)<sub>2</sub>를 전하여 120°C Oven에서 충분히 건조시켜 용융아연 중에 적셔둬 넣어 놓았다. 이렇게 평면의 원형 부분만 아연과 반응하게 한 것은 철이 아연에 의하여 침식될 때 각(角)이나 모서리에서의 반응이 이상적(異常的)으로 커지게 됨으로 이점을 고려하지 않으면 다른 결과를 얻게 되기 때문이다. (7)

### 2. 시험장치 및 방법

아연은 약 25g을 위하여 국내에서 제작 구입한 Graphite Crucible에 담아 녹였으며 가열로는 전기로를 사용했다. 온도 측정에는 시파즈 제품인 Pyr-

ometer를 사용했고 온도는 Transformer를 써서 Hand Operate로 조절했다. 시편을 아연에서 끄집어 낸 후 아연 중의 철분을 분석하여 아연에 용출된 철량으로 잡았으며 도금층 중의 철분을 분석 측정하여 이 두가지를 더한 양을 아연에 의한 철의 총침식량(總侵食量)으로 계산하였다.

도금된 시편의 합금층 중의 철분 분석은 다음과 같이 행하였다.  $SbCl_3$  32g을 비중 1.18 이상의 HCl 1l의 비율로 용해한 것을 원액(原液)으로 하여 시험직전에 이 원액 5cc를 HCl 100cc에 가한것을 시험액으로 사용 하였다. (8) 시편을 이 시험액에 담겨서 완전히  $H_2$  gas 기포 발생이 끝날때 까지 뒤 합금층만을 전부 녹여낸 다음 이 용액중의 철분을 분석하여 합금층 중의 철분량으로 측정 비교 하였다.

### III. 시험결과 및 검토

(1) 일정시간에 온도변화에 따른 철의 침식량

450°C~570°C 온도 구간을 대략 5°C 내지 15°C 간격으로 나눠서 일정하게 1시간 동안 용융아연에 침적후 그 침식량을 합금층 중의 철량과 아연 중에 녹아 들어간 철량으로 구분하여 측정한 결과 Fig 2 와 같은 결과를 얻었다. Fig 2에서 A Curve가 합금층 중의 철량을 나타내고 있다. 450°C에서 465°C 구간은 거의 변화가 없으나 465°C 이상에서는 서서히 증가해 나가다가 490°C에서 정점(頂點)을 보여 주고 495°C에 이르면 급격히 감소한다. 495°C를 지나 515°C까지 서서히 증가하나 그 이상의 온도구간에서는 약간 줄어드는 경향이 있으나 거의 변화는 없다. 그 반면에 아연중에 용입된 철량의 변화를 보여주는 B Curve에서는 475°C까지 별로 변화가 없다가 495°C에서 급격한 침식량을 나타내고있다.

TABLE 1.

Amount of dissolved iron by molten zinc at various temp. during a time. in mg.

TIME MIN	20	40	60	90	120	180
465	13.5	18.8	22.9	28.3	32.7	39.9
480	22	30.8	37.4	46.2	53.1	65.3
495	34.5	69.1	103	156	208	311
520	23	57	54.6	69.7	91	121.5
540	30	51.8	73.5	80.4	94.2	104.6

465°C와 480°C에서는 철의 침식량이 포물선적인 변화를 보여주고 있으나 Fig 2에서 극대점을 보였

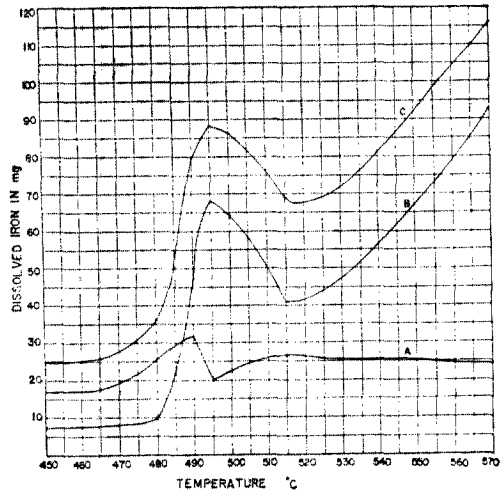


Fig.2. Amount of iron dissolved by the molten zinc in one hour.

A. Amount of iron in the layers formed on the steel sheet.

B. Amount of iron diffused in the molten zinc.

C. Total amount of iron dissolved by 25 grams of zinc, (A+B).

이 두가지 Curve에서 명백한 사실은 495°C에서는 합금층이 더 성장하지 못하고 즉시 아연 중으로 합금층의 일부가 용입되어 들어간다는 사실이다. A, B 두가지를 합친 철의 침식량 전체를 보여주는 C Curve에서도 분명히 495°C에서는 철의 침식량이 급상승의 정점을 이루고 있는 것이다. 이 결과로 Scheil U. Wurst의 2시간 반응시에 나타난 결과 (9)와 거의 일치함을 확인 할수가 있다.

(2) 일정온도에서 반응시간에 따른 침식량 변화 15°C~20°C 간격으로 구분한 온도에서 시간의 변화에 따라 침식량의 증가현상을 측정된 결과는 Table 1, Fig.3과 같다.

다. 495°C에서는 직선적으로 증가하고 있다. 500°C 이상의 온도범위에서는 490°C 이하의 경우 보다는 침식량이 크지만 역시 포물선적인 경향을 보여주고 있다. 이는 Fig. 2와 연관성을 가지고 생각해 보면

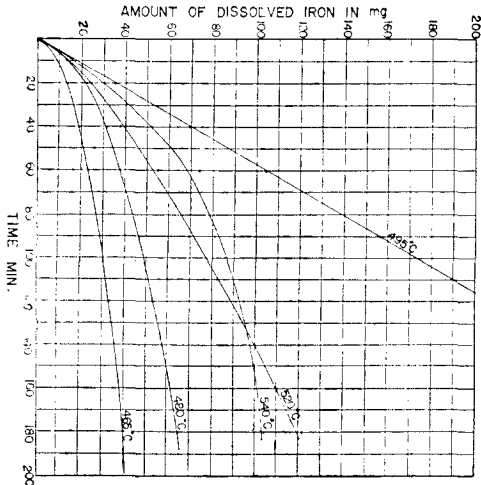


Fig. 3. Amount of iron dissolved by the molten zinc of various temperature depending on the reaction time.

합금층이 얇은 495°C의 침식속도는 아연의 확산이 합금층을 통하여 일어남으로써 합금층이 두꺼운 경우 보다는 얇은 쪽이 그 확산속도가 크게 된다는 점을 시사리 남들 할수 있게 된다. 500°C 이상에서는 새로운 합금층의 발달로 말미암아 그 속도가 점점 적어지는 것으로 생각 될수 있겠다. 이에 관한 Daniel(10)의 시험 결과가 있는데 495°C 이하의 온도범위에서는 본 실험결과가 일치하고 있으나 500°C 이상에서는 전혀 틀린 결과를 얻었다. Daniel의 경우 520°C에서도 직선적인 관계를 보여주며 그 속도는 495°C 보다 크다고 하였다. 만일 그러하다면 Fig. 2에서의 B Curve는 이에 상반되는 반응이 될수 있을 것으로 생각된다. 분명히 495°C때 보다 520°C에서의 합금층은 두꺼우며 철의 확산은 이 합금층을 통하여 진행되고 있음을 생각할 때 그의 결과는 수긍이 가지 않는다. 이에 대해서는 久松敬弘의 Schramm의 Fe-Zn 상태도의 수정론과도 일치한다는 점을 간과할수 없다고 생각한다.

이와 같은 현상을 좀더 명확히 하기 위하여 현미경 조직 시험을 해 보았다. Fig 4.는 450°C에서 3분간 아연에 담겼던 것이다. 여기서는 Fe Matrix로부터  $\delta_1$  (FeZn<sub>7</sub>),  $\zeta$  (FeZn<sub>13</sub>),  $\eta$  (Zn)의 순서대로 Phase diagram에 표시된 3개의 Intermetallic



Fig. 4 Zinc coating on steel sheet by hot dipping at 450°C in 3 min. ( $\times 300$ ).

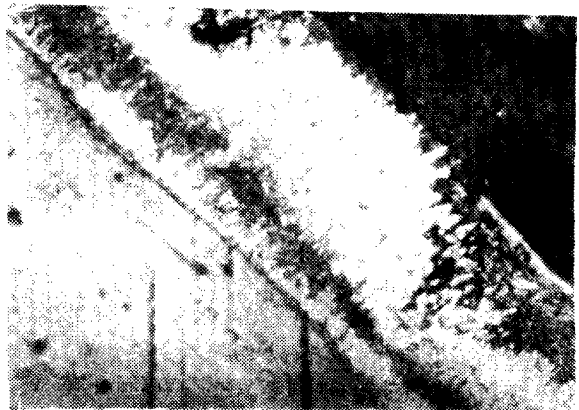


Fig. 5. Fe-Zn alloy layer on steel sheet by hot dipping at 495°C in 3 min. ( $\times 300$ ).

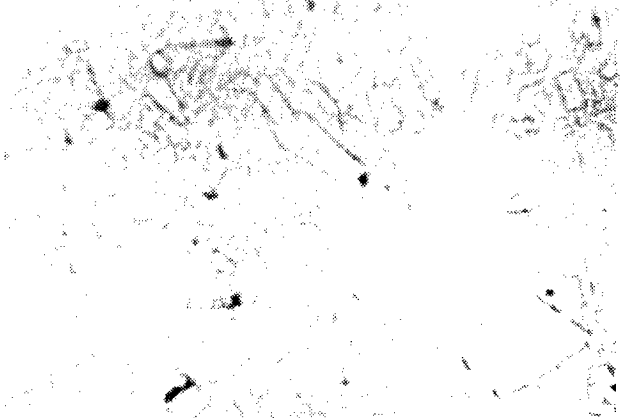


Fig. 6 Fe-Zn crystals in the hard zinc (Dross). ( $\times 200$ ).

compound 층이 존재하고 있음을 알수 있다. 그런데

495°C에서 3분간 아연에 담겼던 Fig. 5에서는  $\delta_1$ 상을 matrix로 하여  $\zeta$ 의 커다란 결정이 발달하여 아연 증으로 녹아 들어감을 분명히 볼 수 있다. 이것은 495°C에서의 침식량 급증 현상의 충분한 설명이 될수 있는 것으로 생각된다.

즉  $\delta_1$  matrix로 부터의  $\zeta$ 상의 정출(晶出)은 molten zinc +  $\delta_1 \rightleftharpoons \zeta$  라는 Peritectic reaction을 말하는 것으로 molten zinc로의 확산 속도는 다른 합금층을 통하여 일어나는 확산 속도에 비하여 훨씬 큰 것으로 생각할 수 있는 것이다. 다시 말하자면 490°C까지의 온도에 있어서 침식량의 시간에 대한 관계가 포물선적으로 나타나는 것은 그 침식이 합금층을 통한 확산에 의하여 일어나는 까닭에 반응 초기보다는 시간이 경과함에 따라 형성되는 두꺼운 합금층을 통하는 거리 만큼 확산이 느려져 결과적으로 포물선적인 형태를 보여주나 495°C에서의 Peritectic reaction은 그 확산이란 것이 Liquid state인 molten zinc로 진행되는 것임을 생각하면 이 온도에서의 급격한 이상침식(異常侵蝕)이 시간에는 직선적으로 증가한다는 것은 자명(自明)한 현상이다. 또한 500°C 이상의 온도에서는 다시금  $\zeta$  phase가 전혀없는  $\delta_1, \Gamma$  phase들의 합금층이 서서히 성장 함으로 그 확산 속도는 초기에 비하여 시간의 경과와 더불어 점차로 줄어드는 것이다.

여기서 간과할 수 없는 사실은 Schramm의 phase diagram중 530°C에서 일어난다고 알려져 온 peritectic reaction은 495°C에서 일어난다는 것으로 수정되어야 한다는 주장을 본 실험에서 확인할 수 있는 점이다.

### (3) Hard Zinc(Dross)의 생성에 관하여

Fig 6은 molten zinc 속으로 혼입 되어 들어간  $\zeta$ 상 즉 Fe-Zn Alloy particle을 보여 주는 것으로 상기 실험 결과 남은 아연중에 모여진 hard zinc(dross)의 현미경 사진이다. 실제 galvanizing process에서 작업온도가 높은 경우 이 hard zinc의 양은 많아 지며 특히 495°C에서는 그 양이 급격히 증가 함을 쉽사리 인식할 수 있다. 이 hard zinc중의 철분은 불과 3% 정도 밖에 되지 않으며 아연이 대부분인 판재로 조잡한 도금을 피하고 정상 작업을 위해서는 이를 제거 해내야 하는데 제거할 때에 생기는 아연의 손실량은 엄청나게 커서 아연도금을 위하여 소비한 총 아연량 중 Dross에 의한 손실이 무려 7~38.2%에 달하고 있는 것이다.

따라서 아연도금 작업은 이러한 온도구간을 피하

여 470°C이하에서 진행하는 것이 좋다고 생각 된다.

### (4) galvanizing kettle에 미치는 영향

이러한 침식 현상은 연장으로 만들어 쓰고 있는 도금가마(Galvanizing kettle)의 수명과 필연적인 인과(因果)관계를 갖는다. 본인의 경험으로도 30mm 두께의 극연강판으로 제작된 용량 40톤의 도금 kettle이 불과 작업 28일 만에 침식공(attacked hole)이 생겨 전반적인 수리를 하지 않으면 안되었던 일이 있는데 사고 후 원인을 조사 검토해 본 결과 Galvanizing furnace의 설계가 잘못되어 Local over heating 현상이 일어나기 쉬운 상태로 되었던 것을 확인한 적이 있다. 이와 유사한 로설계(爐設計) 실패의 예가 여러가지로 보고 되고 있는데 (11) 대부분이 Local over heating이 수반되며 온도 구배(區配)를 잘못 정한데 그 원인이 있다고 지적되고 있다. Kurt Lewus(12)에 의하면 kettle wall의 안밖 온도 차이는 8°C가 정상이라고 하는데 상기 실험결과를 기준으로 생각하면 kettle을 가열하기 위한 Furnace의 구조는 kettle wall 외측이 503°C가 되는 일이 없도록 하고 488°C정도를 표준으로 설계되고 가열에서도 주의하지 않으면 안될 것으로 생각한다.

## IV. 결 론

1. 용융아연에 의한 철의 침식현상은 495°C 부근에서 급격히 일어나며 440~475°C의 온도구간에서는 온도에 따라 거의 차이가 없고 520°C 이상에서는 이 보다는 침식량이 많으나 급격한 변화는 없다.

2. 일정온도에서 반응시간에 따른 철의 침식현상은 495°C에서 시간에 따라 직선적으로 증가하나 490°C 이하와 500°C 이상에서는 포물선적인 관계를 가진다.

3.  $\delta_1, \zeta$  phase의 peritectic reaction은 495°C에서 일어나며 Schramm의 Fe-Zn phase diagram 상의 530°C에서의 peritectic point는 495°C로 수정되어야 할 것으로 생각된다.

4. galvanizing의 작업온도는 480°C를 초과하지 않는 것이 좋다.

5. zinc kettle의 수명 연장을 위해서는 Local over heating을 피하고 kettle wall 외측온도가 503°C가 되지 않도록 하여 488°C를 표준으로 Furnace를 설계하는 것이 좋을 것이며 가열 작업도 이런 점에 주의 해야 할 것으로 생각된다.

## 참 고 문 헌

1. 勝山降善：溶融亞鉛メツキ, pp.2~4, 理工圖書. 東京. (1967)
2. DAESSEN, J.R., *Galvanizing Handbook*, pp. 250~255, *Reinhold Publishing Corp. New-york*(1946)
3. HORSTMANN, D., *Stahl U. Eisen*, 73, 10 (1953)
4. GRUBITSCH, H.U. Brückner. F., *Korr. U. Metallsch*, 13, 254(1937)
5. BABLIK, H., *Galvanizing*, pp.97~123, *Spon, London*, (1936)
6. 小川芳樹, 金屬表面處理, pp.166~173, 日刊工新, 東京 (1958)
7. 久松敬弘, 金屬表面技術便覽, p.200, 日刊工新, 東京 (1959)
8. JIS. H. 0401 (1968)
9. SCHRAMM, J., *Z. Metallkde*, 30, 131, (1938)
10. DANIEL, E. J., *J. Inst. Metals*. p.81 (1931)
11. 勝山降善, 溶融亞鉛メツキ .pp.110~114.
12. LEWUS, K., *Stahl U. Eisen*, 74, 14 (1954)