

용융아연 (熔融亞鉛) 도금공정 (鍍金工程) 에서 아연부착량 (亞鉛附着量) 에 관한 연구

* 金完哲 ** 姜聖君 *** 南勝義

A Study of Zn-coating Weight in Hotdip
Galvanizing Process.

Wan Chul, Kim
Sung Kun, Kang
Seung Eui, Nam

Abstract

This experiment intends to study Zn-coating weight through galvanizing process. A thorough examination has been carried out on the change of steel-composition, galvanizing-temperature, dipping-time, Fe-loss when other factors were regular. Activation energy needed for Fe-loss was obtained and within this sample, the best condition which has influence on coating weight was found so as to reduce Fe-loss.

As Fe-loss was diminished, the amount of product of Dross and Zn-using amount per total products could be reduced.

The results of experiments are as follows.

1. Zn-coating thickness was increased by the rising Zn-bathtemperature and was the maximum at 8-minutes dipping time.
2. The coating weight was greatly influenced by Si. As in other samples, the proportion of increasing was very rare after 20minutes. If the dipping time prolonged, the increasing amounts of Fe-loss are more greatly.
3. Activation Energy needed for Fe-loss was as follows

Such numerical values were most equal to those of the activation energy which had influences on the growth of γ -Phase.

Sample - I = 18,500 Cal/mole

Sample - III = 22,000 Cal/mole

Sample - V = 42,300 Cal/mole

* 홍익공업전문학교 금속과 조교수
 ** " " "
 *** " " "

步 錄

本 實驗에서는 熔融亜鉛鍍金工程에서 다른 諸要因을 一定하게 하고 鋼材成分 및 鍍金溫度와 浸漬時間에 따른 亜鉛附着量과 鐵損失을 組織學的인 면에서 考察하였다. 鐵損失에 要하는 活性化에너지를 구하였으며 試料範圍內에서 附着量에 미치는 최적조건을 找하므로써 不當한 鐵損失을 막고 亜鉛原單位를 줄이는데 目的이 있다.

鐵損失量과 드로스(Dross)발생량이 상호 密接한 關係에 있으며 드로스 발생량이 감소되면 亜鉛原單位가 감소되었다.

實驗結論은 다음과 같다.

1. 同一時間內에서 試片 - I 은 470 °C까지 도금층 두께 형성이 온도에 비례하며 浸漬時間 8分 정도에서 最大값을 나타낸다.
2. 試片 - 5는 浸漬時間에 比例해서 附着量이 급증함을 나타내었는데 이는 Si의 영향이 지배적이며 그 이외의 試料에서는 20分 이후 附着量增加率이 극히 적었다. 浸漬時間은 20分이 가장 적당하며 더 이상 오래 浸漬시키면, 鐵損失量만 증가할 것이다.
3. 鐵損失에 要하는 活性化에너지는 다음과 같으며 이와같은 값은 γ 相의 成長에 미치는 活性化에너지 값과 거의 비슷하리라 생각됨.

試片 - I : 18,500 Cal/mole

試片 - III : 22,000 Cal/mole

試片 - V : 42,300 Cal/mole

1. 緒 言

熔融鍍金은 熔融金屬중에 被處理物을 침지하여 適當시간 保持後 꺼내어 附着된 熔融金屬을 응고시켜서 金屬被服을 실시하는 方法이다.

溶金中에서는 固體피처리물과 溶金이 固相-液相反應을 일으켜 界面에 合金層을 形成한다. 被處理物을 꺼낼 때 粘性에 의해서 合金層과 함께 熔融金屬이 被處理物表面에 附着되어 冷却時에 이것들이 응고되어 鍍金層이 形成된다.

鐵鋼을 大氣中에서 長時間 腐蝕으로부터

보호하려면 現在로는 亜鉛을 熔融鍍金하는 것이 가장 經濟的이고 有効한 方法으로 제시되고 있다.

鐵鋼素材에 용융아연도금을 하면 아연자신의 耐蝕성과 局部的으로 素材가 노출됐을 때 아연자신이 부식하면서 鐵鋼素地의 부식을 防止해 주는 역할을 하기 때문이다.

따라서 熔融亜鉛鍍金은 冷間圧延강철박판, 鋼線, 鋼管, 管子음쇄, 기타 送電線塔 등의 大形構造物, 可鍛鑄鐵에 이르기 까지 各種 製品에 도금을 행하고 있다.

本稿는 용융아연도금공정에서 原單位에 가장 큰 占有度를 차지하는 項目인 亜鉛附着量에 關하여 研究檢討하였다.

亜鉛附着量에 영향을 주는 要因을 大別하면 피처리鋼材의 化學 조성, 前處理條件, Flux 處理, 鍍金槽의 溫度, 浸漬時間, Dross 發生量등을 들 수 있다.

鋼材의 化學成分이 鍍金波模두께에 미치는 영향은 鋼材中の C, Si, Mn, P, S, 어느 것이나 그 함유량이 많아짐에 따라서 Fe-Zn 合金層形成이 促進되며, 특히 鋼材中の Si 함유량이 Fe-Zn 상호반응속도에 큰 영향을 준다고 알려져 있다.¹⁾

前處理과정에서는 酸洗工程이 重要하며 酸洗處理는 황산용액을 가열하여 使用하는 경우와 염산용액을 사용하는 경우 두가지 방법이 있다.

염산은 常溫에서 작업할 수 있고 水素吸收이 적으며, 酸洗後 表面에 남은 鉄염이 염화물이기 때문에 용해도가 커서 제거하기 쉬운 장점이 있는 반면 황산은 값이 싸고 完全히 遊離酸을 利用할 수 있는 利點이 있다.

또한 황산을 利用할 경우 加熱을 하여야 하고 素地의 浸蝕이 크며 스파트 생성이 많다는 不利한 점도 있다.

그러나 生産工場에서는 經濟的인 측면에서 황산을 使用하는 경우가 많으므로 실제 作業에 참고가 될 수 있도록 본실험에서는

황산용액을 用하였다.

鍍金槽의 온도는 용융아연의 유동성 및 浴表面에 酸化피막형성 등에 영향을 미치므로 亜鉛附着量과 密接한 關係가 있다.

또한 浴中の 浸漬이 길어짐에 따라서 도금附着量이 증가할 것이며, 그 증가상태는 鋼種에 따라 심한 차이가 있을 것이다.

鉄損失面에서도 상대적인 關係를 나타낼 것으로 예상되므로 本實驗에서는 鋼種, 도금조온도, 침적시간에 따른 亜鉛附着量을 측정하고 鍍金에 요하는 活性化 에너지를 求하였다.

2. 實驗方法

實驗에 使用한 試片은 化學成分은 表-1과 같다.

試片의 크기는 세로 300 mm X 가로 100 mm X 두께 10 mm이고 中央상단에 鍍金을 원활히 하기 위하여 直徑 2 mm의 작은 구멍을 뚫고 철사로 손잡이를 만들었다.

아연용해에는 獨연도가니를 使用하였고 가열은 전기저항로에서 실시하였다.

本實驗에서 실시한 熔融鍍金工程은 다음과 같다.

脫脂→水洗→酸洗→水洗→乾燥→鍍金前試片重量測定→Flux 처리→乾燥→용융아연도금→乾燥→附着量試驗

<表 1> 試片의 化學成分 및 크기

시험 표시기호	化 学 成 分					시험 크기(mm) 두께(%)	
	C	Si	Mn	P	S		
S - I	0.11	tr	0.40	0.01	0.01	300 × 200	10
S - II	0.12	0.02	0.05	0.05	0.018	"	"
S - III	0.11	0.10	0.40	0.005	0.01	"	"
S - IV	0.11	0.02	0.05	0.005	0.015	"	"
S - V	0.11	0.20	0.42	0.005	0.01	"	"

2.1 前处理方法

脫脂는 규산소다 4% + 수산화나트륨 17% 혼합용액을 가열하여 5분간 浸漬하였다.

酸洗는 10%의 황산용액을 50℃로 가열하여 5분간 浸漬하였다.

이때 산세효과를 높이기 위하여 試片을 흔들여 주었다.

후력스(Flux)용액은 表2에 나타낸 바와 같이 1:1 염화아연-염화암모늄 수용액이며 浸漬時間은 1분간이었다.

2.2 熔融鍍金 실험

용융도금 실험은 試片을 表1에 表示한

化學成分에 따라 5種으로 区分하여 亜鉛욕의 온도를 變更시키면서, 온도와 附着量의 관계를 檢討하고(침적시간은 일정하게 유지함) 다음에는 아연욕의 온도를 일정하게 유지하고 침적시간의 영향을 考察하였다.

附着量試驗은 KSD0201 重量差에 의한 박판류 시험방법을 採하였고 附着量單位는 g/mm²로 표시하였다.

表2는 실험내용을 요약한 것이다.

<表 2> 溶 融 亜 鉛 鍍 金 工 程

処 理 工 程	사 용 시 약	濃 度	溫 度	浸 漬 時 間	備 考
1. 脫 脂	오르토규산소다 수산화나트륨	4 % 17 %	비 등 수 "	5 min "	混 合 液
2. 酸 洗	황 산	10 %	50 ℃	5 min	
3. Flux 處 理	염 화 아 연 염 화 암 모 늄	45 %	50 ℃	1 min	염화아연:염화암모늄 = 1 : 1
4. 용 융 아 연 도 금	아 연	99.1 %	425℃ 부터 變更	變 更	0.9%는 Pb, Fe Cd 등임

3. 實驗結果 및 考察

3-1 침적시간에 따른 附着量 變化

Fig.1은 鍍金槽의 온도를 440 °C로 유지시키고 얻은 附着量과 침적시간과의 關係를 圖示한 것이다.

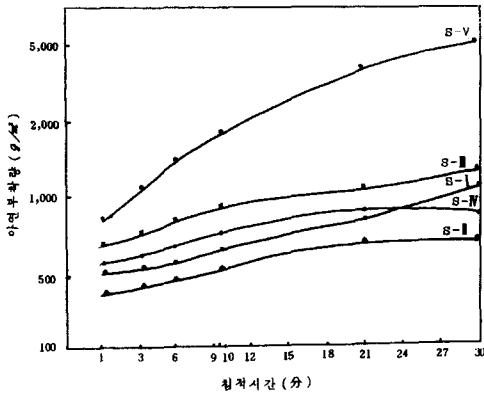


Fig-1 용융 아연도금 부착량과 침적시간과의 관계

同一鋼種에 있어서 용융아연도금욕중에 침적시간에 따라 附着量이 增加한다는 사실은 잘 알려져 있으며^{2~10)} 本 實驗結果에서도 이러한 경향을 나타내고 있다.

附着量的 增加狀態는 Fig.1에 나타난 바와 같이 곡선 S-I, S-III는 浸漬時間에 거의 比例하며 또한 곡선 S-II, S-IV는 도금시간이 20分이상 경과하면 附着量增加에 현저한 變化없이 일정량을 유지함을 보여 주고 있다.

따라서 鍍金槽에서 長時間 鍍金製品를 정제시키는 것은 鐵損失量만 증가하며 드로스 발생량만 증가시키는 結果를 초래할 것으로 생각된다.

곡선 S-V는 鋼材의 成分中 Si가 附着量을 증가시킨다는 것을 나타내고 있다.

Si 함유량이 많은 試片에서 나타나는 附

着量的 현격한 증가현상은 Fe-Zn 合金 形成 反應이 他원소의 영향을 받아 促進됨을 알려 주고 있다.^{7~8)}

Fig.1에서 나타난 바와 같이 침적시간이 길어지면 아연附着量이 증가하며 특히 試片 S-V는 Si량이 많으므로 해서 附着量이 급격히 증가함을 나타내고 있다.

鍍金屬두께는 一定溫度에서 침적시간에 따라 鐵과 아연이 反應해서 생긴 合金層과 그 위에 亜鉛이 附着한 亜鉛層으로 구성되어 있으므로 α층이 나타나는 깊이까지를 도금층 두께로 생각할 수 있다.

그러므로 조직검사 및 경도측정방법등에 의해서도 도금층을 구별할 수 있을 것이다.

本 實驗에서 도금층두께는 조직검사에 의해서 측정하였다.

또한 亜鉛附着量과 도금층두께는 比例하므로 Fig.2에서 보는 바와 같이 鍍金槽의 온도가 높아짐에 따라 도금층두께가 增加함을 알 수가 있다.

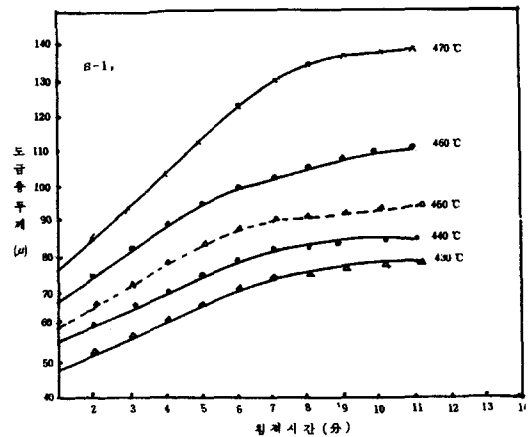


Fig-2 용융도금 부착량의 침적시간 및 도금조 온도의 영향

浸漬時間이 10分이상 경과하면 附着量增加는 현저한 變化가 없었다.

따라서 長時間 浸漬하는 것은 鐵損失量만 증가하여 드로스 발생의 原因이 되므로 실제 生産工場에서 操業할 때 長時間 침적시키는 것은 忌양되어야 할 것이다.

또한 短時間 동안에 微小附着量이 되는 原因은 Fig.3 에서 보는 바와 같이 鐵과 亜鉛과는 各各 다른 고용域을 가진 4개의 金屬間化合物을 만든다.

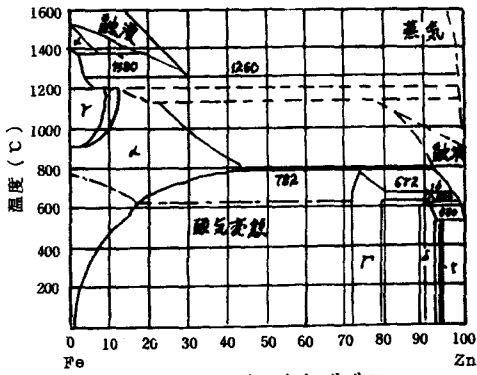
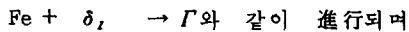
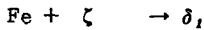
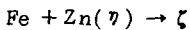


Fig-3 철-아연 상해도

보통 鍍金屬은 α相에 接한 곳에 鐵과 同一한 体心立方格子 (bcc)의 Γ (Fe₃Zn₁₀)가 있고 그 위에 六方晶의 δ₁ (FeZn₇), 또한 그 上層에 單斜晶의 ζ (제타)와 六方晶의 η (이타)가 중첩되어 있다.

亜鉛鍍金の 合金層形成反應은



Γ가 α로 되는 것은 鐵중에 亜鉛이 拡散하기 때문이다.

그러므로 鍍金屬 두께는 δ₁層의 成長과 η層의 附着程度에 따라 영향을 받을 것이므로 짧은 시간동안 微小附着量은 η層의 附着量이 적기 때문일 것이다.

合金層인 Γ, δ₁層과 純亜鉛層인 η層의 附着狀態는 各 溫度마다 짧은 침적시간의 경우에 合金層의 発達이 적고 도금층 전체에 미치는 영향이 비교적 커진다.

浸漬時間이 길어지면 合金層 発達이 현저하게 된다.

η층이 도금층 全體의 두께에 미치는 영향력이 적어지는 것은 時間에 따라 各相의 組織檢査를 시행하므로써 알 수가 있다.

이러한 合金層과 η층의 相關關係로 10분까지는 계속 도금층 증가율이 컸으나 그 이상의 시간에서는 증가율이 현저하게 커지지 않는 것으로 思料된다.

용융아연도금에서 鍍金皮模의 組織과 鍍金速度 或은 浸漬速度를 決定하는 要因으로 浴의 온도는 대단히 重要的 것이다.

Fig.2 에서 알 수 있는 바와 같이

430°C ~ 460°C까지의 온도에서 附着量 增加速度가 거의 비슷한 것은 上記 온도에서 變態反應이 없는 Γ와 δ₁相이 아연規定度 (N_{Zn})에 의한 活量에 따라 形成될 것이다 ζ + η相은 冷却時 419.5°C에서 包晶反應에 의하여 形成되고 거의 같은 活量을 가지고 있으므로 6) 附着量에 현저한 차이가 없는 것으로 고려된다.

亜鉛에 의한 鐵의 침식 및 鐵과 亜鉛間의 反應進行度는 두가지 方法⁵⁾에 의해서 測定할 수 있는데 本 實驗에서는 鐵이 亜鉛과 金屬間化合物을 만들기 때문에 反應한 鐵의 量은 實驗前 試片과 鍍金피막을 제거한 試片間의 重量差에 의하여 測定하였다.

$$\text{이와같은 實驗結果는 } W = \frac{d \cdot \zeta \cdot \text{Fe 重量\%}}{100}$$

(d = 도금층두께, ζ = 密度, W = 鉄損失量) 式⁶⁾과 잘 부합됨을 알 수가 있다.

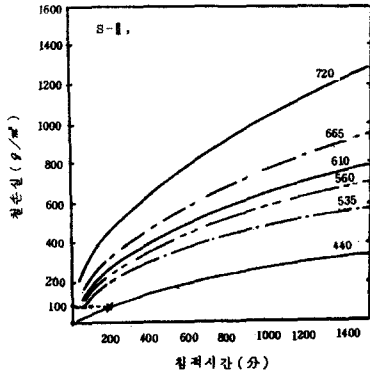


Fig-4 온도변화에 따른 침적시간과 철손실과의 관계

Fig.4는 온도변화에 따른 浸漬時間과 鉄損失과의 關係를 나타낸 것으로, Burke의 式¹¹⁾ $R = a \cdot t^b$ 와 잘 일치되며 이 式에서의 R 은 鉄損失量, t = 浸漬時間, a 와 b 는 定數로 表示되고 있다.

이 두 常數는 純鐵과 純亞鉛 사이에서 일어날 경우에는 溫度에만 依存하는 定數이다. 現在까지 實驗結果에서 鈍이현상이 서서히 일어나는가 或은 급히 일어나는가에 대해서는 確실히 않다. 2~6)

그러나 이러한 현상이 서서히 일어난다면 그것은 극히 좁은 범위내에서 일어나지 않으면 안되므로, 급격히 일어나는 것으로 생각된다.

480 ~ 490 °C 및 520 ~ 530 °C의 두 鈍이 영역에서는 속도정수가 직선으로 나타난다고 한다. 2~6)

고로 實驗에서 이와같은 鈍이온도外 범위에서 觀察하였다.

鍍金中 鉄의 용해량은 도금피막두께와 密接한 關係가 있음은 잘 알려진 사실이

고, 도금피막두께가 침적시간에 比例하여 증가하는 것은 亞鉛中에 拡散된 鉄이 鍍金피막중의 鉄-亞鉛 合金層으로 되어 大部分이 存在하고 一部는 용융아연욕 속으로 들어감을 알 수가 있다.

그러므로 Fig.1과 Fig.4의 S-II 試片에서 20분 이후의 附着量의 增加率은 극히 미소하므로 長時間 침적시켜도 附着量은 變化가 없을 것이다.

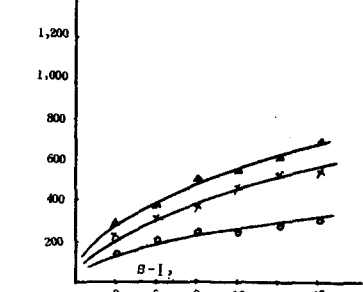
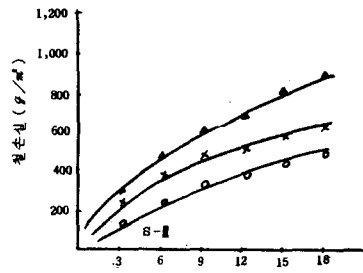
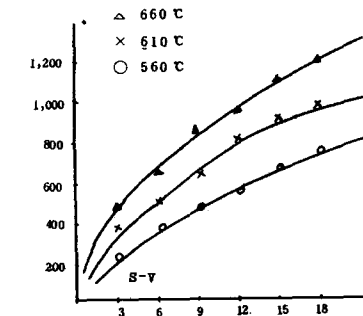


Fig-5 각온도에서 시간에 따른 철손실량

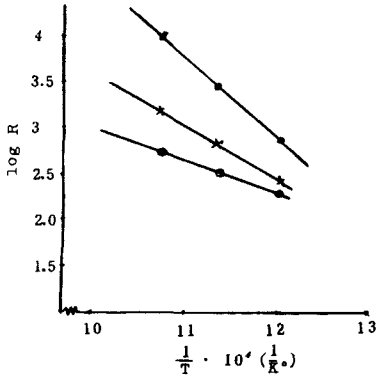


Fig-6 Dependence for log R on 1/T

鉄浸蝕速度에 要하는 活性化에너지를 求하기 위하여 Fig.5의 결과를 Burke式¹¹⁾에 代入하고 浸蝕速度를 $R = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$ 또는 $\log R = \log A - \frac{Q}{2.303R} \cdot \frac{1}{T}$ 에 代入하여 $\log R$ 와 $\frac{1}{T}$ 의 關係를 圖示하면 Fig.6와 같다.

여기에서 求한 活性化에너지 값은 다음과 같다.

- S - I = 18,500 Cal/mole
- S - II = 22,000 Cal/mole
- S - III = 42,300 Cal/mole

이 값들은 化學反應 및 擴散過程에 있어서 同상 얻어지는 범위내에 있다.

Zn의 자기확산(self-diffusion)에 要하는 활성화에너지값⁷⁾을 고려해 보면 γ 相의 成長에 미치는 活性化에너지 값을 구할 경우에도 鉄損失에서 계산한 값과 별 차이가 없으리라고 思料된다.

4. 結 論

本 試片 범위내에서 鍍金溫도와 浸積時間에 따른 附着量과 鉄損失에 要하는 活性化에너지는 다음과 같다.

1. 同一時間에서 試片 - I 은 浴溫 470℃까지의 鍍金屬두께는 溫度에 比例하며 浸積時間 8分 정도에서 最大를 나타낸다.

2. 試片 - V가 浸積時間에 比例해서 附着量이 急増함은 Si 영향이 지배적이며 그 이외의 試料에서는 20分 이후의 附着量 增加率이 극히 적으므로 浸積時間은 20分 정도가 적당하다.

長時間 浸積하면 鉄損失量만 増大할 것이다.

3. 鉄損失에 要하는 活性化에너지는 다음과 같으며 이와같은 값은 γ -相의 成長에 미치는 活性化에너지 값과 거의 비슷하리라 생각됨.

- S - I : 18,500 Cal/mole
- S - III : 22,000 Cal/mole
- S - V : 42,300 Cal/mole

後 記

本 研究는 1977年度 文敎部 學術研究 조성비에 의해 이루어졌으며 本 實驗에 協助하여 주신 여러분들에게 감사할 드립니다.

參 考 文 獻

1. 杉浦文雄 : 金屬表面技術 7 (1967) 222~224
2. VICKERS,R : Materials protect 1 (1962) 30~39.
3. VICKERS,R : Metal Finishing 7 (1961) 455~461.
4. 杉浦文雄, 黒川正彦 : 金屬長面技術 6 (1967) 221.
5. HORSTMANN,D : Stahl u Eisen 81 (1961) 1689~1691

-
6. HORSTMANN, D, & F.K.peters : 鉛과 亜鉛 38(1970) 44 ~ 71.
 7. P.D.Adams, H.A. Pavies : The Properties of Liquid Metals, Naht-rieb (1967) 309.
 8. 伊佐重輝 : 金屬表面技術 182(1969) 2~6.
 9. 德永淳 : 鉛과 亜鉛 4(1967) 14 ~ 19.
 10. 杉浦文雄, 黒川正彦, 岡忠昭, 三木佐一 : 金屬表面技術 18(1967) 221 ~ 225.
 11. J.Burke & W.S.Owen : JISI 176 : 12(1954) 147