

<技術講座>

防蝕과 鉛, 亞鉛

水室貢二\*

·金鍾建譯

3-5 金屬被覆

3-5-1) 金屬被覆研究法

鐵鋼의 構造材로서의 適性만 살리고 外見 및 耐環境性에 對해서는 다른 金屬을 사용하려는 研究法이다. 따라서 이런 경우 대개는 鐵表面에서의 녹(銹)의 問題에서와 같은 생각을 그 對外關係를 받고 있는 被覆金屬의 消耗에 置換해서 연구하는 것이 必要하다. 置換하여야 할 表面이 하는 役割, 주어진 環境에 따라 그 表面材를 選擇하지 않으면 안된다. 實用的인 作業服이나 “감바”로부터 “모닝코트”에 이르기 까지 나뉠대로 알아 입는게 可能하다. 塗裝인 境遇에도 마찬가지로 그 目的에 알맞는 被覆으로서 擇할 餘地가 있는것이 絶對히 아니며, 이것을 英語로는 coating 이라고 한다. 鐵代身으로 여러가지 金屬이 表面을 附與하기 爲해서 쓰이며 金屬과 金屬이 接觸할때는 個個의 고유한 “에네르기 레벨”의 差에서 電解質과 물이라는 環境에 있어서는 電位差가 생겨서 어느 한쪽이 다른쪽으로 向해서 “에네르기” 流動이 일어나서 자기 스스로 變化하게 된다. 이 에네르기 流動이 생기기 쉬운가 아닌가는 一般的으로 電位序列이라 부르는 것이 있다.

표 12에서 아래(下方)에 있는 것일수록 陰極의이며 그 順序에 따라 위(上方)에 있는 金屬과 組合해주면 上方의 金屬은 보다 더 陽極的이기 때문에 消耗되어서 이온(ion)이 되어서 녹으려고 한다. 이것은 어디까지나 2種의 金屬이 素材 그대로 電解液중에 投入된 境遇이며 全面이 完全히 被覆되어 물이나 電解質, 酸素와 같은 것의 侵入를 遮斷해서 1種만이 表面에 있을 때에는 成立이 되지 못한다. 被覆이 切斷, 摩耗切斷, 摩耗되어 兩金屬이 同時에 表面을 가질 때에는 明確히 問題가 된다. 各種環境에 各種의 金屬을 擇할 수 있다고 했으나 經濟性으로 보아 거의 모든 要因에 先行하는 制約을 받고 있는 실정이다.

1969年의 金屬의 London 時勢로서의 換算値는 表13

표 12. 海水中에서의 金屬의 電位序列 (Davis & Hanford 1970)

腐蝕端(陽極的)

- 마그네슘
- 마그네슘 合金
- 亞鉛
- 카드뮴
- 鐵鋼
- 錳鐵
- 鐵-크롬 合金(活性面)
- 18/8 니크롬 鋼(活性面)
- 18/8/3 크롬-니켈-몰리브덴 鋼(活性面)
- 납(鉛과 주석의 合金)
- 鉛
- 錫
- 니켈(活性面)
- Inconel(活性面) — 니켈-크롬-철 合金

————— (水素) —————

- 眞鍮
- 銅
- 青銅
- 銅-니켈 合金
- Monel 合金(Ni-Cu 合金)
- 銀鍍
- 니켈(保護膜面)
- Inconel(保護膜面)
- 18/8 니크롬 鋼(保護膜面)
- 18/8/3 크롬-니켈-몰리브덴 鋼(保護膜面)
- 銀
- 黑鉛
- 金
- 白金

保護端(陰極的, 또는 貴—貴金屬)

과 같다. 外觀이나 強度에 對한 不測의 事故를 생각지 않는다면 腐蝕에 對해서는 鐵의 크로미움-마-징을 取하는 것도 經濟的인 一方案 일런지도 모른다는 것을 말해준다. 電氣防蝕의 電極으로서의 電氣化學的 에네르지의 根源으로서 金屬被覆을 한다는 從來의 생각으

\* 三金特殊塗料株式會社

로는 電氣化學的 에네르기當 價格으로는 鐵을 代置할 만한 것은 없다. 被覆인 경우는 上述한 바와같이 連續皮膜으로서의 外界의 遮斷, 切損 또는 摩損時의 保護의 問題 및 表面의 耐性を 생각할 必要가 있다. 遮斷에 對해서 厚膜이라는 條件下에서는 容積當 cost가 問題가 된다. 亞鉛鍍金等の 경우에는 重量表示의 附着量을 使用하는 것이 一般的인 方法이나 汎金屬의 으로 생각할 경우에는 容積當의 單價를 볼 必要가 있다(표 13)

표 13. 各種金屬의 價格(Davis & Hanford 1970. )

金 屬	單 價		容積換算	潛在에너지화산
	單位	價 格 (1969) 실 링	실링/cm <sup>3</sup>	실링/g분자
金	g	1.5	29.98	295.50
銀	"	0.54	5.68	58.27
카드뮴	kg	48.5	0.42	5.45
錫	"	27.8	0.18	3.30
니켈	"	19.4	0.172	1.14
크롬	"	15	0.106	0.78
銅	"	11.94	0.106	0.76
마그네슘	"	5.39	0.009	0.130
알루미늄	"	4.72	0.013	0.127
亞鉛	"	2.28	0.016	0.149
鉛	"	2.24	0.019	0.464
鐵	"	2.02	0.016	0.112

여기서 鐵과 同等或은 그이하의 것은 極히 少數로 限定된다. 그러나 實用上 被覆으로서는 使用하기 어려운 것과 또 表面耐性이 鐵보다도 不適當한 것은 이점으로 보아 實用되기 어렵다.

더욱이 電位序列에 있어서 鐵보다도 卑金屬인 것은 대개가 鐵보다도 活性이 크며 素材材質로서는 鐵보다도 變化하기 쉬우므로서 防蝕의 効果를 보게되며 여기에서 條件을 求하는 것은 若干苛酷한 편이다. 그런데 亞鉛이나 알루미늄은 이러한 條件을 滿足시킬 수가 있다.

鐵의 녹(鏽)은 蔓延하나 알루미늄이나 亞鉛의 腐蝕二次生成物은 自身の 腐蝕을 遮斷하는 수가 條件環境 如何에 따라 可能하기 때문이다. 알루미늄은 生成하는 酸化물이 緻密하여지나 亞鉛은 그렇지 못하나. 炭酸가스의 供給이 適當하면 安定緻密한 二次生成物을 만들 수가 있다.

3-5-(2) 亞鉛被覆의 意義

前項에서 檢討한 바와같이 一般的으로 쓰이는 亞鉛被覆에 對해서는

(1) 被覆의 正常部에 對해서는 電氣化學的 防蝕보다

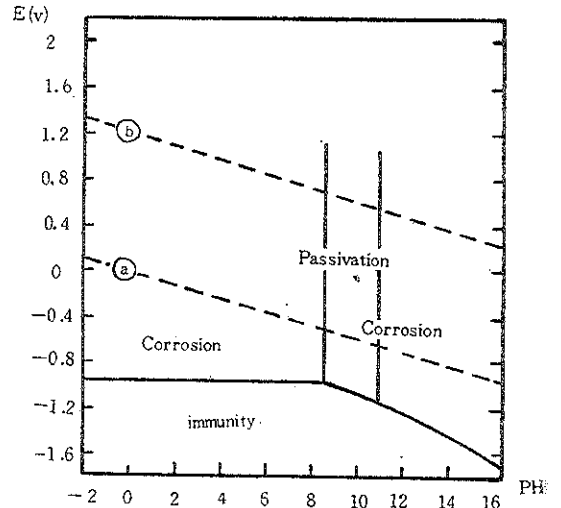
도 遮斷防蝕이다.

(2) 缺陷部 端面에서는 明白히 電氣化學的 防蝕이다.

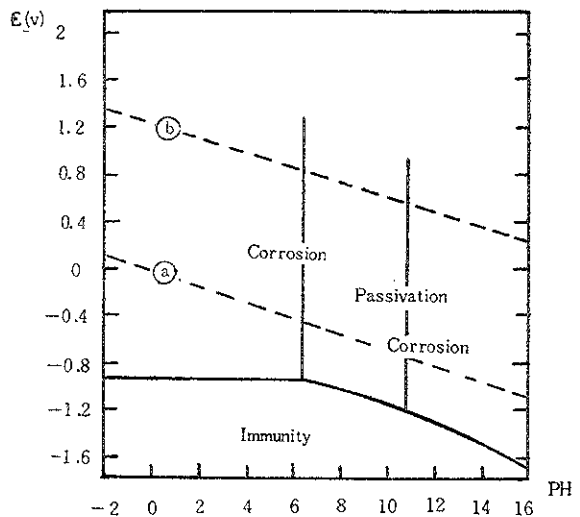
(3) 遮斷防蝕은 二次生成物에 依한 被覆形成이 없으면 化學的으로도 經濟的으로도 成立되지 않는다.

等을 充分히 理解해둘 必要가 있다. 처음의 鐵의 性質을 살펴본바와 같이 亞鉛의 性質을 살펴 보기로 하자.

鐵의 그림 1 (금속표면처리 제5권 제2호 참조)에 該當하는 Dr. Pourbaix의 亞鉛의 電位 pH平衡圖를 그림 6 (a) (b)에 表示함. 炭酸가스의 存在가 여기서는 重要한 要素가 된다. 더욱이 炭酸가스가 물에 녹은 形態로서의 遊離 炭酸에서 도 解離로 因한에서의 第一段

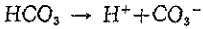
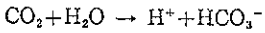


(a) 炭酸가스 溶存이 없는 溶液



(b) 1g-mal/l의 CO<sub>2</sub>를 溶存한 溶液

그림 6. 亞鉛의 電位 pH平衡圖(Pourbaix에 의함)



階의  $\text{HCO}_3^-$ 가 각기 複雜한 役割을 한다.  $\text{Ca}^{++}$ 에 對한 이 遊離炭酸은 鐘乳洞의 成因이 되는 것으로서도 잘 알려져 있다. 亞鉛은 칼슘과 同族의 2價金屬이며 이 遊離炭酸中의  $\text{HCO}_3^-$ 으로서 作用하는 部分을 더 自細히 區分해서 侵蝕性遊離炭酸이라 부르며 이것은 金屬亞鉛 및 二次生成物의 攻擊成分으로서 다른 酸根과 같이 取扱할 必要가 있다. 또 二次生成物로서 가장 바람직한 形態는 一般의 白錆(백녹)의 成分을 생각할 수 있다. 鹽基性炭酸亞鉛인데 이것은 複雜한 모양의 複鹽이며 이 結晶을 構成하는 雜陰이온(ion)의 이온種類와 其量에 따라 大端히 不定한 性質을 나타낼 境遇가 많다.

$\text{Cl}^-$ (鹽素이온)의 含有量이 固定炭酸鹽의 炭酸의 mol比로서 1/5에 到達하면 複鹽은 水溶化한다고 한다. 또 硫酸이온 보다도 亞硫酸鹽이 大端히 얇은 mol數로 水溶化를 할 수 있다는 것이 알려져 있다.

陽이온側에서는 암모니아 및 아민(amin)類가 亞鉛과 錯이온을 만들며 潮解性을 나타낼만한 큰 溶解度를 나타내는 것이 알려져 있어 亞鉛被覆은 前記한 바와같이 炭酸가스가 適當한 量이 包含된 물 以外에서는 確實히 鐵代신으로 될 수 있으나 그의 消耗速度는 大端히 크다. 이런 것은 자주하는 일인데 實驗室의 亞鉛被覆의 물에 對한 溶出量 또는 溶失速度를 測定해서 防蝕이 몇年이라 하는 數의 “메이타”의 提供을 求할 수 있으나 亞鉛의 防蝕機構는 그와 같이 單純한 計算으로서 測定되는 性格이 아닌것을 알게될 것이다.

電位序列에서 水素보다도 卑한 금속과 貴한 금속에 따라서, 被覆의 缺陷部分에서 생기는 問題가 다른 것은 當然하다. 그림 7은 이와 같은 本질적인 차이를 나타내는 그림이다. 現實의 問題로서 “아연피복질”板에서는 상처(傷)가 생겨도 쉬우게 붉은 녹(錆)은 나오지 않으나 주석피복질(錫鍍金)板에서는 大概가 녹(錆)이 잘 나오는 것을 볼 수가 있다.

이런 境遇에 亞鉛은 鐵이 붉은녹으로되는 代身에 當然히 積極의 作用을 이온(ion)이 되어 溶出量, 形狀 상처(傷)의 깊이(深)에 따라 상처(傷)를 二次生成物로서 充憤해 간다. 이 充憤이 잘되면 다른 部分의 亞鉛의 二次生成物과 다름이 없는 狀態로 된다. 이것을 自己修復作用이라 稱한다. 亞鉛被覆의 有效한 한 保護作用이다.

이 充憤作用에 關係된 水溶時의 亞鉛의 量을 測定해서 亞鉛被覆의 壽命 推定을 해도 無意味한 것은 아님을 알게 된다.

亞鉛鍍金上의 純 녹(自錆)은 零溼氣, 環境으로도 大幅組成이 틀리며 其一例을 표. 14에 表示하며 이것과는 따로 “안다손”의 觀察에 依하면 大概의 自然發生 白녹은  $2 \text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 乃至  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2$ 의 鹽基性炭酸亞鉛組成이 中心이 되었으며 X線的으로 確認할 수 있는 組成으로는  $4\text{ZnO} \cdot \text{CO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 와  $\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  따위라고 한다.

또 Feitknecht는 腐蝕保護의 必要한 것으로서 많은 組成比中에서 특히  $\text{Zn}(\text{OH})_{1.6-1.4} \cdot (\text{CO}_3)_{0.2-0.3} \cdot n\text{H}_2\text{O}$  範圍인 것이 結晶이 緻密하며 有効的이라고 한다. 鹽의 水噴霧 테스트나 鹽水浸漬 등의 促進테스트로는 自然放置를 할 수 있는 것과 大幅틀리는 여러가지의 結晶을 볼 수 있는 것도 D. S. 뉴튼 등에 의해 指摘되어 있다.

### 3-5-(3) 카드뮴鍍金과의 相違

亞鉛과 같은 目的으로 카드뮴(Cd)鍍金이 쓰이게 된다. 光澤保持性, 表面酸化速度가 느려지는 것 납(鉛)땀이 하기 쉬운 點에서 電氣部品 計器類에도 쓰이게되며 其의 最大必要性은 亞鉛鍍金의 境遇 各기 말하는 바와 같이 鐵素材에 水素量透擴散에 依한 脆化現象을 避할 수 있는 特徵이 있다. 이 때문에 航空機用의 “리켓트”와 取付材 등에 防蝕被覆으로서 막을 수 없는 것이다. 近來鍍金廢液의 規制強化로서 操業 困難이 되기 때문에 航空機工業과 精密工業에서는 其供給面에서 窮地에 몰린 듯하다.

카드뮴(Cd)鍍金은 電氣鍍金으로서 其以外에는 별로 實用되고 있지 못하다.

카드뮴鍍金에서는 所謂 二次生成物은 그리 顯著하게 볼 수 없다.

이것은 카드뮴(Cd)의 電位는 鐵과 同位하고 亞鉛

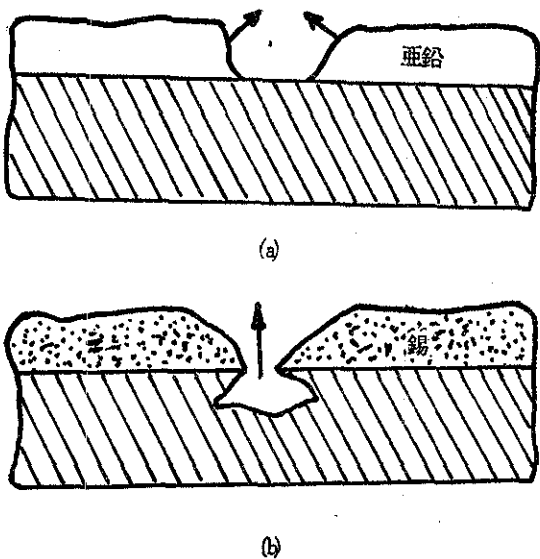


그림 7. 防蝕과 侵蝕

표 14. 오래된 亞鉛板에 形成되어 있는 腐蝕生成物의 105°C 에서의 乾燥試料의 組成 (Deiss 에 의함)

	Ohlau (도시의 大氣) (%)	Berlin (田間地帶의 大氣) (%)	Berlin-Dahlem (도시의 大氣) (%)	Hamborn (공업지대의 大氣) (%)	海洋의 大氣 Dornum Kreis Norden	
					(1) (%)	(2) (%)
ZnO	65.6	58.6	51.0	41.8	63.9	68.6
PbO	0.6	tr	6.6	nd	0.3	nd
CuO	3.4	0.1	nd	nd	nd	nd
SiO <sub>2</sub>	2.0	nd	4.5	4.0	2.4	nd
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.8	2.1	2.5	16.3	4.0	nd
CaO	2.1	nd	0.6	1.0	0.6	nd
MgO	tr	nd	0.2	0.2	0.6	nd
Na <sub>2</sub> O	0.7	nd	0.8	nd	3.1	nd
CO <sub>2</sub>	2.3	0	6.0	nd	11.1	6.6
SO <sub>2</sub>	10.3	11.7	6.0	14.4	1.9	5.8
S (硫化物)	tr	0.3	nd	tr	nd	nd
Cl	2.8	0.3	0.2	nd	1.8	0.3
Sn	0.6	0.5	nd	9.6	nd	nd

注) nd=nothing doing

(1) 腐蝕生成物(軒樋家에 面한 部分)

(2) " (軒樋家에 對해 바깥쪽에 面한 部分)

보다도 反應性이 적은것에 起因한다. (표 12)

카드뮴(Cd)獨得한 “뎀”물성, “뎀”붙이논성은 다른 防蝕을 兼한 電氣鍍金被覆, 例를 들자면 亞鉛, 주석, 니켈 등에 미치지 못한다.

카드뮴이 計裝, 電裝, 精密計器部分品類에서 撤退를 餘地없이 한다면 이러한 工業은 이것에 充分히 代替될 “뎀”물성과 “뎀”附着性을 가진 新規防蝕材의 開發을 急하게 必要로 할 것이다. 그것을 위한 開發期間 및 코스트와 카드뮴鍍金 廢液의 完全回收코스트와의 어느 쪽을 選擇할 것인가가 防蝕과 公害의 關連된 것을 分別하는 한 모델케이스가 되는 것으로 생각된다. 新規材料가 從來의 카드뮴鍍金費用보다도 低價格으로 出現하면 別것이지만 全然 새로운 高價格으로써 쓰던 카드뮴鍍金費用+廢液回收코스트와의 카드뮴鍍金の 効用을 再考할 餘地가 없다. 防蝕의 다른 分野에서도 防蝕의 認識向上的의 必要성과 같이 類似한 問題가 山積되어 있는듯 하다.

3-5-(4) 亞鉛被覆

亞鉛은 融點도 낮으며 (420°C 前後) 比較的取扱하기가 容易함으로 여러가지 被覆法이 施行되고 있다.

(1) 溶融亞鉛鍍金

亞鉛보다도 比重이 높으며 熱容量이 크며 低融點인 납(Pb)을 밑바닥에 넣은 鍍金浴의 金屬亞鉛을 主體로 한 鍍金組成의 亞鉛을 加熱溶融시켜 두고 充分히 前處理와 乾燥한 鐵鋼을 여기에 浸漬시켜 鍍金하는 方法이다.

표 15. 溶融亞鉛鍍金 合金層의 組成

相	該化學式	組成限界 (鐵量 W%)	比重(常溫) (g/cm <sup>3</sup> )	結晶格子
η	Zn	max 0.003	7.14	稠密六方
ζ	FeZn <sub>13</sub>	5.75~6.25	7.18	單斜
δ <sub>1</sub>	FeZn	7.4~11.0	7.25	六方
Γ	Fe <sub>2</sub> Zn <sub>21</sub>	21.0~28.0	7.36	體心立方



그림 8. 溶融亞鉛鍍金層의 組織

鐵素地와에 浸漬時間, 溫度等으로서 層厚는 多少變化가 되며, 밑가지의 合金層이 생기는 것이 알려져 있다. 普通 顯微鏡의으로는 鐵素地에 가까운層으로 부터 Γ層 δ<sub>1</sub>層, ζ層으로 되어있다. 그 위에 ζ層과 金屬亞鉛의 混入層(ζ+η)이 있으며 表面의 金屬亞鉛層에 이르는 것이 觀察된다.

표 15 그림 8.

一般의으로 鐵-亞鉛 및 亞鉛-鐵合金層은 단단 하면서 脆化한 層이 되나 耐蝕性, 耐摩耗性으로는 寄與되는 일이 많다.

또 加工性이 重要視되는 것에서는 合金層을 抑制되

표 16. 亞鉛鐵板의 耐用年數

付 着 量 耐用年數 試驗地	381 g/m <sup>2</sup> (片面)			191 /gm <sup>2</sup> (片面)			
	第1次腐蝕까지	完全腐蝕까지	試料中에 어느 하나에 최초의 구멍이 생길때까지	第1次腐蝕까지	完全腐蝕까지	試料中에 어느 하나에 최초의 구멍이 생길때까지	
A 重工業地帶	5.9 (平均)	14.4 (平均)	19.5	3.2 (平均)	6.1 (平均)	15.5	2.0
B 重工業地帶	4.6 (平均)	11.2 (平均)	17.5	2.4 (平均)	4.3 (平均)	13.5	4.3
一般市街地帶	20.5 (最低의 것)	32年後 良	同左	14.6 (平均)	29.0 (最低의 것)	32年後 良	2.4
大西洋 海岸	13.1 (平均)	23.0 (最低의 것)	25年後 良	6.8 (平均)	15.2 (平均)	25年後 良	4.9
海岸市街地帶	19.8 (最低의 것)		21.3 (最低의 것)	10.6 (一部試料만)		14.8	3.6

표 17. 世界各地의 鐵 및 亞鉛의 腐蝕量(5年間 露出)

場 所	雰 圍 氣	腐蝕速度 (1/1,000인치/年)		鑄鐵亞鉛	610g/m <sup>2</sup> 의 皮膜의 見込耐久年數
		鑄 鐵	亞 鉛		
Llanwrtyd Wells	田 園	2.2	0.09	24	34
Calshot, Hants	海 洋	4.5	0.13	34	23
Mother well, Scotland	工 業	2.4	0.18	13	17
Woolwich, Kent	工 業	2.7	0.16	17	19
Sheffield (University)	工 業	3.4	0.20	17	15
Sheffield (Attercliffe)	工 業	4.7	0.60	8	5
Dove Holes Tunnel	鐵道연변 (蒸氣)	2.5	2.9	0.8	1
Khartoum, Sudan	乾燥期熱帶	0.0	0.01	—	300
Abisko N. Sweden	亞北極圈	0.1	0.01	10	300
Aro, Nigeria	內陸熱帶	0.3	0.02	15	160
Basrah, Iraq	乾燥亞熱帶	0.3	0.01	30	300
Singapore	海洋·熱熱	0.4	0.03	13	100
Apapa, Nigeria	海洋·熱帶	0.8	0.03	27	100
Congella, Durban	海洋·工業	3.0	0.18	17	17

게 되어 있다.

이 목적과 “스판글”(結晶 塊 模樣)을 지워지게하나 작게 하는 意味에서 Al를 添加할때도 있다.

또 담금질(quenching)에 依해서 鐵을 全體로 擴散시켜서 合金層으로 하면 耐蝕性, 耐摩耗性 塗裝性 등을 改善시킨다.

大氣中에서 溶融亞鉛鍍金鋼板의 耐蝕性에 對해서는 표 16 표17 등이 基準이 된다.

이러한 表로서 아는 바와 같이 大氣汚染에 따라 크게 影響이 되며 같은 雰圍氣에서는 壽命이 大略亞鉛의 附着量에 比例되고 있다.

重工業地帶에서의 第一次腐蝕까지의 年數는 日本에

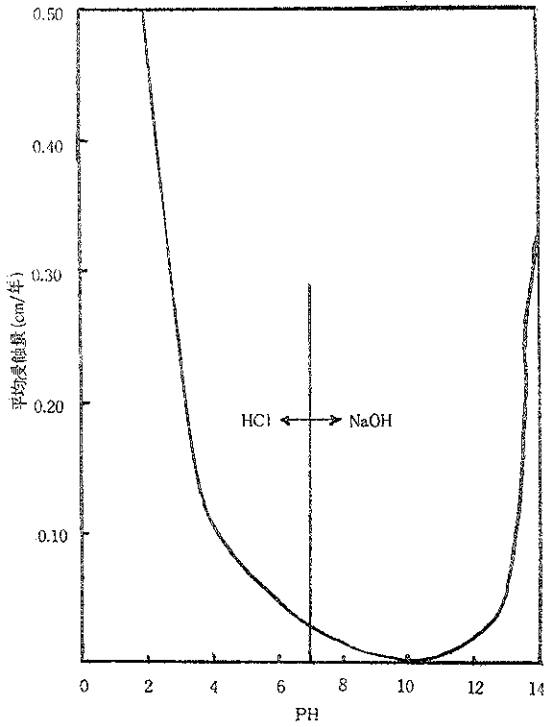


그림 9. 亞鉛의 腐蝕에 미치는 pH의 영향

서도 大體 같으며 京濱 尼崎 泉北(地名) 근처에서는 더 이 數字의 1/2~1/3의 수명밖에 表示하지 못하는 境遇도 있다.

水中에서의 耐蝕性에 對해서는 有名한 Rotheli 實驗이 있다. (그림 9)

이것은 그림 6에 表示한 熱力學的平衡에서 본 例에

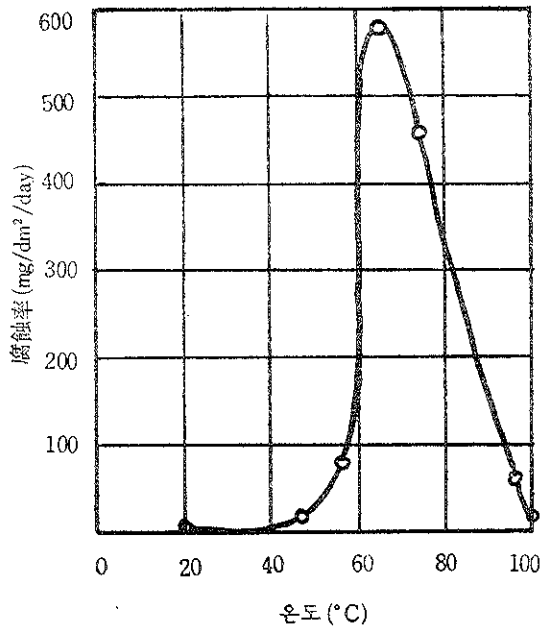


그림 10. 空氣로 포화된 證류수中의 亞鉛의 腐蝕에 미치는 溫度의 영향

一氏의 表와 比較해서 본 것이다.

어떠한 表에서도 亞鉛의 保護皮膜에 形成에는 PH 9~11附近이 좋은 條件이라는 것을 알 수 있다. 但, 이것은 常溫下에서이며 水溫이 亞鉛의 消耗量에 影響이 크다. (그림 10)

實用的인 實驗結果로서 自動車業界에서의 데이터에서 實例를 引用하면 自動車의 “마후라”用鋼板으로서의 各種鋼板을 比較해서 興味있는 結果가 나타났다.