

고온 및 Zn Fume에 의한 소재들의 부식성 분석

백민숙
순천대학교 희유자원실용화센터

Corrosion Analysis of Materials by High Temperature and Zn Fume

Baek Min Sook

Center for practical use of Rare Materials, Sunchon University

요약 대부분의 용융 아연 도금 설비에 사용되고 있는 소재는 SM45C(기계구조용 탄소강, KS규격)으로, 주로 저렴한 가격적인 측면에 의해 사용되고 있다. 용융 아연 도금의 특성상 해당 용탕에서 발생되어 올라오는 Zn Fume과 고온의 열에 의한 도금 설비의 산화가 발생되고 있으며 현재 용융 아연 도금 설비의 교체 주기의 시기는 6개월으로 많은 시간과 설비 비용이 낭비 되어오고 있다. 이에 본 연구에서는 다양한 소재들(Inconel625, STS304, SM45C)을 이용하여 고온과 Zn Fume 환경에서 강제로 산화 시켜 각각의 부식성을 확인하고 비교 분석하였으며, 각 소재들의 용융 아연 도금 현장 설비에 적용 가능성을 파악하고자 진행하였다. 강제 산화 실험은 650도의 대기로 내에 Zn 용탕을 두고, Ar 가스를 용탕 내에서 직접 버블링하여 Zn fume를 발생시켜 고온, Zn fume에 의한 부식을 행하는 실험을 하였다. 30일 후 Sample들을 꺼내어 표면의 산화층을 EDS, SEM으로 확인하고, 동전위분극 시험을 이용하여 부식성을 비교 분석하였다.

Abstract The material normally used in hot dip galvanizing facilities is SM45C (carbon steel for mechanical structure, KS standard), mainly because of its price. During this process, the oxidation of the plating facility occurs due to the heat of the Zn fumes coming from the molten zinc. Since the cycle time of the current facilities is 6 months, much time and money are wasted.

In this study, the corrosive properties of various materials (Inconel625, STS304, SM45C) were investigated by oxidation in a high temperature and Zn fumes environment. The possibility of applying the hot-dip galvanizing equipment was investigated for each material. The Zn fumes were generated by directly bubbling Ar gas into Zn molten metal in a 650 degree furnace. High-temperature, Zn fumes corrosion was conducted for 30 days. The sample was removed after 30 days and the oxidation of the surface was confirmed with EDS and SEM, and the corrosion properties were examined using potentiodynamic polarization tests.

Keywords : Corrosion, Potentiodynamic polarization test, Zn fume, Inconel625, STS304, SM45C

1. 서론

용융 아연 도금법은 안정성과 경제적 측면으로 이점을 가지고 있지만 오픈된 공간에서 용융된 아연을 사용하기 때문에 Zn Fume에 의한 고온 산화로 인해 설비의 보수보강 및 유지관리의 번거로움이 있다[1]. 실제로 용융 아연 도금장판을 제조하는 환경에서 고온과 Zn fume

에 의한 설비들의 고온 부식의 발생으로 설비의 교체를 위해 많은 시간과 노동, 비용 등을 투자하고 있다. 이러한 문제점을 보완하기 위하여 설비들을 고온과 Zn fume에 의한 내식성이 좋은 소재로 변경함으로써 수명을 향상시켜 설비 교체 주기를 늘려 장기적으로 산업 경제에 큰 도움이 될 것이라고 판단하였다[2].

본 연구 전 단계에서는 용탕의 종류에 따라 고온 내열

본 논문은 순천대학교 연구과제(RIC, ATC)로 수행되었음.

*Corresponding Author : Min-Sook Baek(Sunchon National Univ.)

Tel: +82-61-727-8075 email: bms45@snu.ac.kr

Received March 2, 2018

Accepted March 28, 2018

Accepted May 4, 2018

Published May 31, 2018

설비에 우수하다[3-5]는 니켈 합금의 산화 특성을 파악하여 설비에 부분적으로 교체를 한다면 설비의 교체 주기를 늘릴 수 있다는 결론을 내렸었는데[2], 니켈 합금은 고온 내열에 강하지만, 가격이 높은데다가 높은 용점, 그리고 난 가공성을 가지고 있어[6,7] 산업 설비를 갖추어 사용 하는데에는 무리가 있다고 판단하였다. 따라서 내식성이 강한 대체 소재로 가장 많이 사용되고 있는 STS 계열을 염두 해 두었으며 그 중에서도 가격 및 가공도 등을 고려하여 STS304(KS 규격)를 선택하였다. STS310과 STS316 또한 내식성 및 내열성이 좋다고 알려져 있지만 STS304에 비하여 가격이 고가인 것을 고려하여 배제 하였다.

실제로 용융 아연 도금 강판을 제조하는 환경에서 고온과 Zn fume에 의한 설비들의 고온 부식의 발생의 개략도를 Fig.1에 나타내었다[2]. Zn 용탕에서 나오는 Zn fume은 설비들에 부착되어 설비의 변형, 부식 등을 초래한다. 본 연구에서는 실제 설비들의 환경(주변 온도 : 100-200℃, 용탕에서 설비 까지 거리 : 1m)보다 극한 환경을 제작, 설치하여 고온(650℃, 용탕의 용점 차이로 인해 다른 온도에서 실시함)의 furnace 내에서 용융아연에 아르곤 가스를 주입하여 Zn fume을 발생시켜 각 시험편의 부식 정도를 비교 분석해 보았다.

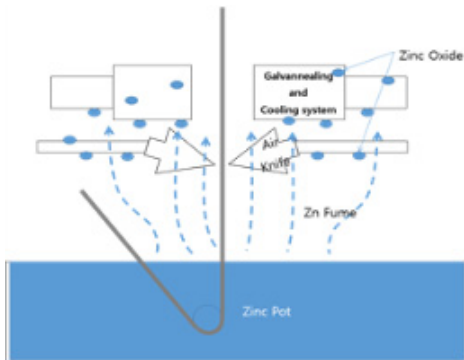


Fig. 1. Schematic diagram for hot dip galvanizing equipment[2]

2. 본론

2.1 실험방법

2.1.1 Zn Fume에 의한 고온 산화 실험 및 평가

furnace내 온도 650℃를 유지, 알루미늄나 도가니에 Zn

를 20kg 녹여서 해당 용탕에 Ar gas 를 주입하여 Zn fume을 계속해서 발생 시켰다. Zn 용탕과 Sample 홀더의 간격은 약 50cm 이며, Sample(Ni Alloy(이후 Inconel625), STS 304, SM45C)들을 모두 홀더 위에 올려 놓고 30day 후 꺼내어 분석을 실시 하였다. Fig. 2에 실시한 실험 개략도를 간단히 나타내었다.

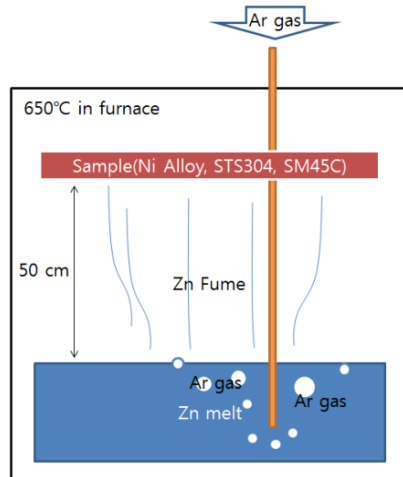


Fig. 2. Zn fume corrosion test device

Zn fume 부식 테스트에 이용할 각 Sample들은, Inconel625, STS304, SM45C는 판재를 구입하여 20×20mm 사이즈로 절단하여 sand paper 300, 600, 1200, 2000의 연마지를 이용하여 연마하여 사용하였으며, 알콜 세척 후 실험을 실시하였다.

각 소재별로 고온, Zn fume환경에서 부식시간 및 소재에 따른 표면 특성 분석(SEM, EDS)과 내식성 특성 분석(동전위분극)을 실시하였다. 동전위분극 시험은 각 소재들의 부식 전과 후를 비교 분석하기 위하여 원소재들도 함께 진행하였다.

2.1.2 결과 및 고찰

Fig.3에 각각 Zn fume 실험 전(a) 과 Zn fume 실험 후(b) Sample의 모습을 나타내었다. 실험 직후의 모습은 Fig.3(b)에 보이는 Sample위에 Zn Fume의 하얀 가루가 수북이 쌓여 있는데, 가루는 가볍게 날린 후 모든 분석 실험을 실시하였다.

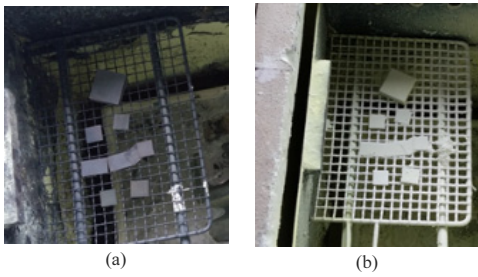


Fig. 3. Samples Zn fume corrosion experiment (a)before (b)after

우선 강제산화 후 육안으로 Sample을 확인해 보면, Sample들 표면에 산화물로 추측되는 물질들이 확인이 되었으며 조금씩 다른 형상을 보였다. Inconel625의 경우 표면이 전체적으로 매끈해 보였으며, 작은 알갱이 같은 산화물이 형성되어 있음을 확인 했고, STS304의 경우 표면에 Inconel625의 산화물로 보이는 것보다 조금 더 큰 크기의 산화물이 형성되어 있음을 확인 할 수 있었다. 마지막으로 SM45C의 경우는 표면에 산화물 덩어리는 형성되어 있지 않았지만 전체적으로 산화가 심하게 일어나 표면 전체가 일어나는 것을 확인 할 수 있었다. Inconel625와 STS304는 산화물로 추정되는 물질의 크기 정도 차이만 있었으며, SM45C는 전체적인 산화가 있었던 것 이라고 판단된다.

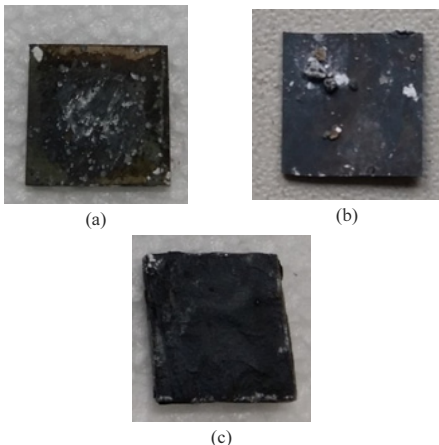


Fig. 4. Samples after corrosion experiment (a)Inconel625 (b)STS304 (c)SM45C in 650°C Zn fume

좀 더 자세한 표면의 산화 생성을 알아보기 위하여 Fig. 5에 EDS를 이용하여 맵핑한 그림을 나타내었다. Inconel625의 경우 표면에 ZnO 산화물이 균데균데 형성

되어 있음을 확인 하였다. 이때 생성된 표면의 산화물은 ZnO로 확인 되었다. Fig.5에는 각각 베이스인 금속인 Ni 과 Fe로써, 산화 생성 방향이 다름을 확인하기 위해 Inconel 625와 SM45C만을 나타내었다. 맵핑의 결과로 알 수 있듯이 Inconel 625는 산화물이 균데균데 생성되는 국부적인 산화가 확인 되었으며 SM45C는 예상대로 표면에 FeO 산화물이 전체적으로 퍼져 있으며, ZnO이 FeO산화물 위쪽에 생성되어 있음을 확인 할 수 있었다.

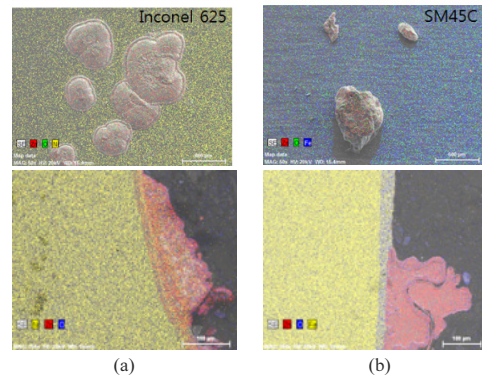


Fig. 5. Samples after corrosion experiment EDS Mapping(x50,x200) (a)Inconel625 (b)SM45C

산업 설비에서 일어나는 국부적인 부식은 전체적으로 일어나는 부식보다 더 치명적이어서 Inconel 625를 사용하게 된다면 국부 부식에 대비하며 사용을 해야 할 것으로 판단된다. Fe베이스인 SM45C 또한 표면의 산화가 너무 많이 일어나 고온 산화 환경에서의 사용은 무리 일 것으로 판단되며, 나머지 STS304의 표면 산화를 정확히 확인하기 위하여 Fig. 6에 산화된 시험편 단면을 SEM 이미지로 나타내었다.

표면에 생성된 산화물의 두께 및 형상의 차이로 인해 SEM 이미지의 배율이 제각각으로 이루어져 있다. 우선 세 가지 Inconel625와 STS304, SM45C는 모두 산화층을 보였다. 하지만, 산화층의 두께는 각각 Inconel625는 약 3~4 μ m, STS304는 약 2~3 μ m이하, SM45C의 경우 가장 두꺼운 약 10 μ m이상의 두께를 확인 하였다.

Inconel625와 SM45C의 경우 미리 예상은 한 결과 이었지만 STS304의 경우 예상한 것 보다 더 얇은 층의 산화물 두께를 형성하였는데 고온, 내열성이 좋다고 알려져 있는 Ni 합금 Inconel625보다 더 좋은 결과라고 볼 수 있었다.

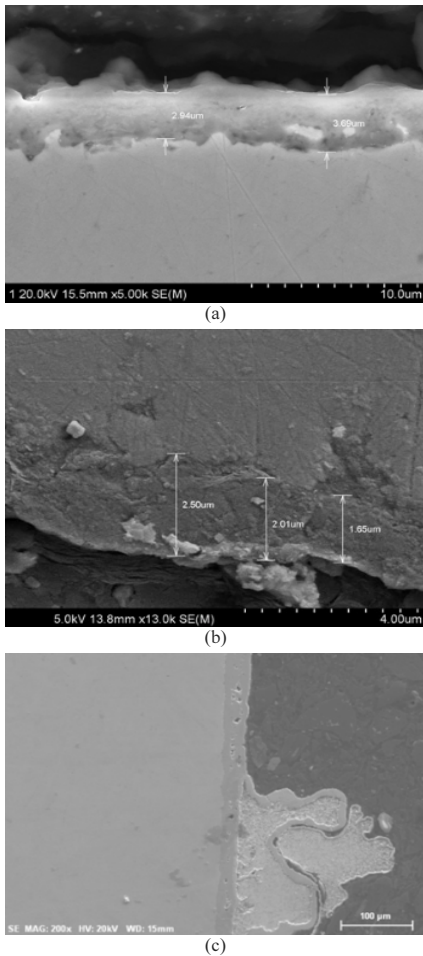


Fig. 6. Samples of SEM images (a)Inconel625(x5000) (b)STS304(x13000) (c)SM45C(x200)

마지막으로 정확한 내식성 특성을 알아보기 위해 동전위 분극 시험을 실시하였으며 분석 조건으로 전해질 용액은 식염수 (0.9% NaCl), Scan Rate (mV/s) 는 10으로 하였다.

부식률의 정확한 파악과 비교분석을 위해 강제부식을 하지 않은 원소재(bare)를 측정한 후에 고온, Zn fume의 분위기에서 30일간 강제 부식한 소재들도 같은 조건으로 동전위 분극실험을 실시하였다. 다음 Fig.7과 Table1에 결과를 자세히 나타내었다.

Potential(E_{corr} ,V)은 open circuit 조건에서 표준전극에 대하여 부식되는 시편의 표면에서 발생하는 전위를 말하며 전체의 전위영역에서 전류밀도 (I_{corr} ,A)가 낮을수록 내식성이 우수함을 나타낸다[8-10].

Fig. 7과 Table1에 bare 값을 먼저 보면 알 수 있듯이 bare 상태에서는 전체적으로 비슷한 형상의 그래프를 그리고 있었고, E_{corr} 값이 가장 낮아, 표면에서 발생하는 전위가 가장 낮게 나타나는 것을 확인 할 수 있었지만, I_{corr} 의 값은 SM45C가 3.78×10^{-8} A의 값으로 가장 낮은 전류밀도를 가지면서 결과 적으로 상온에서 부식을 진행하지 않은 상태에서는 SM45C가 가장 좋은 결과를 보였다.

하지만, 650℃에서 Zn Fume을 발생시키며 30일간 노출을 한 후에는 다른 변화를 확인 하였다.

Fig. 7에 강제산화를 실시한 동전위 그래프의 결과 (Zn fume 30day)를 인해 보면 한 눈에 보아도 STS304의 그래프가 눈에 띄는 것을 확인 할 수 있었으며 나머지 Inconel625와 SM45C 두 가지의 그래프와는 달리 끝부분에서 약간의 부동태영역이 한번 보이는 것을 확인할 수 있었다. 이는 표면에 넓게 형성된 FeZnO 형태의 산화물이 산화피막의 형태로 적용되어 잠깐 동안 부식을 억제 하는 형상을 보여 약간의 부동태영역을 보인 것으로 판단된다.

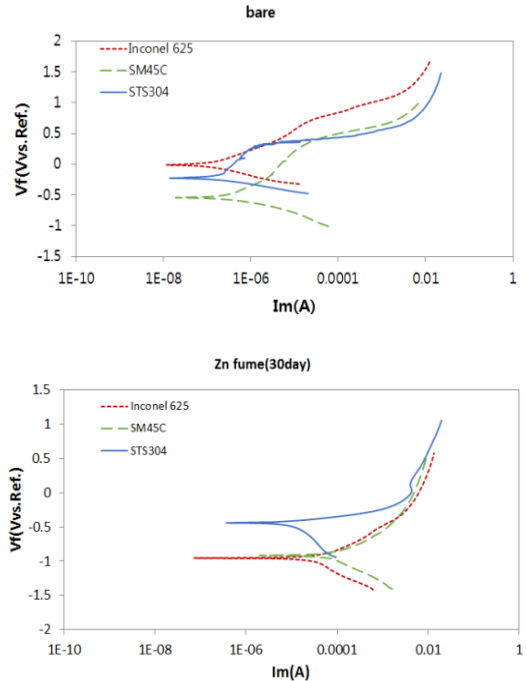


Fig. 7. Potentiodynamic polarization graph

Table 1. Ecorr(V) and Icorr(A) of alloys

Spec.		Ecorr(V)	Icorr(A)
bare	Inconel 625	-0.014	1.36×10^{-7}
	STS304	-0.224	2.06×10^{-7}
	SM45C	-0.899	3.78×10^{-8}
Zn fume (30day)	Inconel 625	-0.959	1.54×10^{-4}
	STS304	-0.441	2.79×10^{-5}
	SM45C	-0.962	6.44×10^{-4}

마지막으로 각 Sample의 부식률을 표2에 나타내었다. 부식률은 앞서 나타내었던 Ecorr(V) 과 Icorr(A)값에 의한 것으로 mpy(mils per year, 1mil=0.001in)라는 단위를 이용하여 수치적으로 나타내었다.

우선 bare 상태에서의 결과는 Ecorr(V) 과 Icorr(A)값과 마찬가지로, 거의 근사치 이긴 하지만 SM45C가 0.017의 값으로 가장 좋은 값을 보였으며, 30일 동안 강제 산화 실험 후의 값은 bare 일 때와는 반대로 SM45C가 293.0으로 가장 나쁜 결과를 보였고, 그 다음으로 Inconel625가 40.558, 마지막으로 STS304가 가장 좋은 값인 9.001mpy를 확인 하였다. 이로써 본 연구에서는 약 650℃에서 Zn fume을 발생시킨 환경에서의 부식성은 약 20% Cr의 첨가로 내식성을 향상시킨 STS304가 Ni Alloy인 Inconel625 보다 더 낮은 부식률을 확인 할 수 있었다.

Table 2. Corrosion Rate(mpy) of alloys

Spec.		Corrosion Rate(mpy)
bare	Inconel 625	0.0359
	STS304	0.066
	SM45C	0.017
Zn fume (30day)	Inconel 625	40.558
	STS304	9.001
	SM45C	293.0

비록 용융아연도금 설비의 교체 주기인 6개월 이상 강제부식 실험을 진행 해 보진 못 했지만 현재 설비의 환경보다 더 높은 온도와 많은 Zn fume의 발생으로 열악한 환경을 조성하여 얻은 결과 값으로서 충분하다고 판단된다. 앞서 언급 하였지만 본 학술지에 앞서 게재 된 논문[2] 내용 중에 하나인 Ni 합금도 좋지만 Ni합금은 설비에 도입하기엔 아직 가격도 높고 가공도 쉽지 않기에[3-7] 때문에 가격면이나 가공면, 내식적 측면으로 보았을 때 결론적으로 STS304가 더 적합할 것으로 판단된다.

3. 결론

본 연구는 용융아연도금 설비의 수명과 성능향상을 위해, 다양한 소재들을 이용하여 고온, Zn fume 환경에서 산화 시켜 각각의 부식성에 대해 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 소재의 종류에 따라 생성되는 산화물의 형태와 성분이 달라 산화물의 생성거동이 다름을 확인 하였다.
2. 강제 산화 전인 bare 상태에서는 Inconel625, STS304 보다 SM45C가 가장 안정하여, 더욱 낮은 부식률을 가지는 것을 확인 하였다.
3. 장기간 고온, Zn Fume의 분위기에서 사용될 때의 소재는 Ni base 소재인 Inconel625보다 STS304가 더 우수함을 확인 하였다.

따라서 용융아연도금 설비의 소재를 STS304으로 바꾸게 된다면 가장 효과가 높은 설비의 수명과 성능 향상에 도움이 될 것으로 판단된다.

References

- [1] T.S.Shin, "Cost Comparisons between the Hot-dip Galvanizing and the Paintion for Structural Steel" *Journal of the Architectural and urban Institute*, vol. 1, pp. 93-100, 2002.
- [2] M.S.Baek, "Corrosion Analysis of Ni alloy according to the type of molten metal" *Journal of the Korea Academia-Industrial cooperation Society*, vol. 18, no. 6, pp. 459-463, 2017.
DOI: <http://doi.org/10.5762/KAIS.2017.18.6.459>
- [3] M. Donachie and S. Donachie, *Superalloys A Technical Guide*, Second Edition, p. 11-39, ASM International, U.S.A. 2001.
- [4] Kenneth A.Green, *Superalloys 2004*, p. 15-115, TMS, U.S.A. 2004.
- [5] J.R.Davis, *Nickel Cobalt and Their Alloys*, p. 3-6, 30, 127-137, ASM International, U.S.A. 2000.
- [6] H.B.Chae, S.h.Seo, Y.C.Jung, S. Y. Lee, "Evaluation of Corrosion Resistance of Materials for Supercritical Carbon Dioxide Power Plant" *KEPCO J. on Electric Power and Energy*, vol. 1, no. 1, September 2015.
- [7] Y.H. Kang, S.B.Lee, K.M.Kim, K.N.Kim, "Influence of addition of Ta, Nb and Fe on mechanical properties of N-Cr alloy", *Korean Federation of Science and Technology Societies*, vol. 40, no. 2, pp. 111-120, 2013.

- [8] K.T.Oh, H.M.Sim, C.J.Hwang, K.N.Kim, "Propertise of TiAg alloy for dental application," *J. Korean Soc. Dent. Mater.*, vol. 29, no. 3, pp. 221, 2002.
- [9] J.H.Han, K.H.Lee, M.C.Shin, "Corrosio Characteristics of Titanium Alloys for Medical Implant," *Analytical sci. Technol.*, vol. 9, no. 2, pp. 192, 1996.
- [10] H.J.Lee, "Effects of Boron Addition of the Corrosion Resistance in Iron-Aluminum Alloys," *J. of Industrial Technology Institute*, vol. 6, pp. 81-86, 1992.

백 민 숙(Min-Sook Baek)

[정회원]



- 2008년 2월 : 국립순천대학교 대학원 재료금속공학과 (공학석사)
- 2013년 2월 : 국립순천대학교 대학원 재료금속공학과 (공학박사)
- 2013년 3월 ~ 현재 : 순천대학교 산학협력단 희유자원실용화센터 선임연구원

<관심분야>

합금설계, 금속재료