

용융아연도금욕에 적용되는 용탕에 따른 Ni합금의 부식성 분석

백민숙
순천대학교 RIC센터

Corrosion Analysis of Ni alloy according to the type of molten metal

Min-Sook Baek

Center for practical Use of Rare Materials, Sunchon National University

요 약 대부분의 용융용아연도금 설비는 오픈된 공간에서 용융된 아연을 사용하고 있기 때문에 용융된 아연의 용탕에서 발생하는 고온, Zn Fume 등에 의한 산화가 발생되고 있다. 현재 설비에 사용되고 있는 소재는 SM45C(기계구조용 탄소강, KS규격)으로 사용되고 있다. Zn Fume이 집중적으로 발생되고 있는 부분의 설비를 부분적으로 고온, Zn Fume에 강한 재료를 사용하면 설비의 수명과 성능향상에 도움이 될 것으로 예상된다. 따라서 본 연구에서는 직접 설계한 Ni 합금과 Inconel 합금을 직접 고온, Zn Fume 환경에서 산화시켜 각각의 부식성을 확인하여 비교 분석하였으며, 용융아연도금에 사용되는 용탕의 종류를 나누어 용탕에 따른 각 합금의 부식성 등을 확인하여 보았다.

500~700도 로 내에 Zn, Al-Zn 용탕을 두고 Ar 가스를 이용하여 용탕에서 직접 버블링하여 Zn fume를 발생시켜 고온, Zn fume에 의해 강제 부식을 행하는 실험을 하였다. 30일 후의 sample들을 꺼내어 표면의 산화층을 광학현미경, SEM으로 확인하고, 동전위분극 시험을 이용하여 부식성을 분석하였으며, 부식성은 용탕의 종류에 따라 달라지는 모습을 보였다.

Abstract Hot dip galvanizing in the steel plant is one of the most widely used methods for preventing the corrosion of steel materials including structures, steel sheets, and materials for industrial facilities. While hot dip galvanizing has the advantage of stability and economic feasibility, it has difficulty in repairing equipment and maintaining the facilities due to high-temperature oxidation caused by Zn Fume where molten zinc used in the open spaces. Currently, SM45C (carbon steel plate for mechanical structure, KS standard) is used for the equipment. If a part of the equipment is resistant to high temperature and Zn fume, it is expected to improve equipment life and performance. In this study, the manufactured Ni alloy was tested for its corrosion resistance against Zn fume when it was used in the hot dip galvanizing equipment in the steel plant. Two kinds of materials currently used in the equipment, new Ni alloy and Inconel (typical corrosion-resistant Ni alloy), were selected as the reference groups. Two kinds of molten metal were used to confirm the corrosion of each alloy according to the molten metal. Zn fume was generated by bubbling Ar gas from molten Zn in a furnace (500~700°C) and the samples were analyzed after 30 days. After 30 days, the specimens were taken out, the oxide layer on the surface was confirmed with an optical microscope and SEM, and the corrosion was confirmed using a potentiodynamic polarization test. Corrosion depends on the type of molten metal.

Keywords : Corrosion, Hot-dip galvanizing equipment, Ni alloy, Potentiodynamic polarization test, Zn fume

1. 서론

구조물, 강판, 산업시설재 등 철강재료는 다양한 산업에 사용되어 오고 있는 가운데 이러한 철강재료의 부식을

방지 하기 위해 가장 많이 사용되고 있는 방법중에 하나가 용융아연도금법이다. 이 용융아연도금법은 안정성과 경제적 측면으로 이점을 가지고 있지만 오픈된 공간에서 용융된 아연을 사용하기 때문에 Zn Fume에 의한 고온

본 논문은 순천대학교 연구과제로 수행되었음.

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

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

Received March 21, 2017

Revised (1st April 14, 2017, 2nd April 20, 2017)

Accepted June 9, 2017

Published June 30, 2017

산화로 인해 설비의 보수보강 및 유지관리의 번거로움이 있다.[1] 실제로 용융아연도금강관을 제조하는 환경에서 고온과 Zn fume에 의한 설비들의 고온 부식의 발생으로 설비의 교체를 위해 많은 시간과 노동, 비용 등을 투자하고 있다. 이러한 문제점을 보완 하기 위하여 설비들을 고온과 Zn fume에 의한 내식성이 좋은 소재로 변경함으로써 수명을 향상시켜 설비 교체 주기를 늘려 장기적으로 산업 경제에 큰 도움이 될 것이라고 판단하였다.

니켈합금의 용융점은 1500℃이하이며, 그 이상 온도의 사용은 냉각기술을 이용하여 일부에서 사용하지만 근본적인 초고온 내산, 내부식에 장기간 사용할 수 있고 경제성있는 대체합금 개발에 전세계적으로 연구되어 오고 있다. 내열 Ni 합금은 Ni을 주 성분으로 Cr, Fe, W 등의 합금원소를 함유하고 있으며 특히 Inconel 종은 고온 내열 설비에 우수한 특성을 지니고 있으며 열처리로, 초고온전기로, 세라믹소성로, 보일러 등 내열을 요구하는 설비에 우수한 재료로 알려져있다. 이 내열 Ni합금에 Mo, W를 첨가하여 내열온도는 다소 떨어지지만 내부식 쪽을 향상시켜 열교환기, 해양설비, 고온노즐 등에 사용하고 있다.[2-4]

다양한 분야에서 사용되어오고 있는 Ni 합금(super alloy)은 Ta, Nb, Re 등 고가의 금속을 함유하고 있어 현재까지는 가격 경쟁에 밀려 산업분야 이용이 한정되어 있다. 이러한 가격 부담을 줄이기 위하여 본 연구에서는 비교적 저가의 금속재료를 이용하여 새로운 내식성 Ni 합금을 설계 하였다.[5,6]

실제로 용융아연도금강관을 제조하는 환경에서 고온과 Zn fume에 의한 설비들의 고온 부식의 발생의 개략도를 그림1에 나타내었다. Zn 용탕에서 나오는 Zn fume

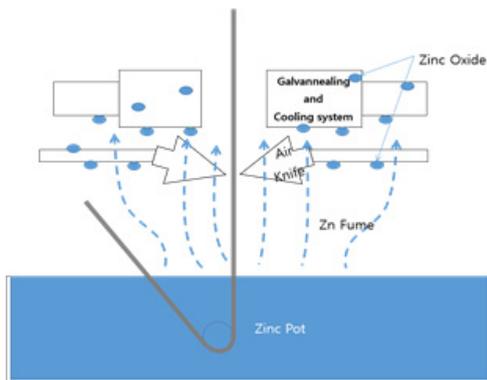


Fig 1. Schematic diagram for hot dip galvanizing equipment

은 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(500℃, 700℃, 용탕의 용점 차이로 인해 다른 온도에서 실시함)의 furnace 내에서 용융아연에 아르곤 가스를 주입하여 Zn fume를 발생시켜 각 시험편의 부식 정도를 비교 분석해 보았다.

2. 본론

2.1 실험방법

2.1.1 Ni 합금 설계 및 제조

설계된 합금 Ni-28Cr-4Mo-2Ti(이후 Alloy1)은 아르곤 분위기의 고 진공에서 아크용해(제조사: 삼한진공개발, 비소모성 전극: 최대 $\phi 30\text{mm}$ 전극, 진공도: $5 \times 10^{-5}\text{Torr}$, Argas이용)를 이용해 합금내의 편석을 줄이기 위해 5회씩 재용해를 실시하였다.

각 합금은 200g 기준으로 3개씩 제조하였으며, 그중 하나를 택하였다. 길이 약 200mm, 폭 약 16.5mm, 두께 약 9.2mm 정도의 타원봉상으로 제조하였다.

압연은 열간압연으로 실시하였으며, 600℃, 10분 간격으로 총 7회 압연하였고, 압연 후 sample은 길이 약 300mm, 폭 약 18mm, 두께 약 4.7mm 정도의 긴 판상으로 제조되었다.

각 합금의 열처리 기준은 합금설계 할 때의 기준이었던 구매한 Inconel 625의 열처리법을 따라했으며, 열처리는 우선 1040℃에서 1시간 동안 유지 후 air cooling하는 Solution anneal을 하였으며, 그 후 730℃에서 8시간 노냉하는 aging treatment를 실시하였다.

2.1.2 Zn Fume에 의한 고온 산화 실험 및 평가

furnace내 각각의 온도 500℃(Zn 용탕일경우), 700℃(Al-Zn용탕일경우)를 유지, 알루미늄이나 도가니에 Zn, Al-Zn를 각각 30kg 녹여서 해당 용탕에 Ar gas 를 주입하여 Zn fume을 계속해서 발생 시켰다. Zn 용탕과 Sample 홀더의 간격은 약 40cm 이며, Sample(Alloy1, Inconel 625)들을 모두 홀더 위에 올려 놓고 30day 후 꺼내어 분석을 실시 하였다. 그림 2에 실시한 실험 개략도를 간단히 나타내었다.

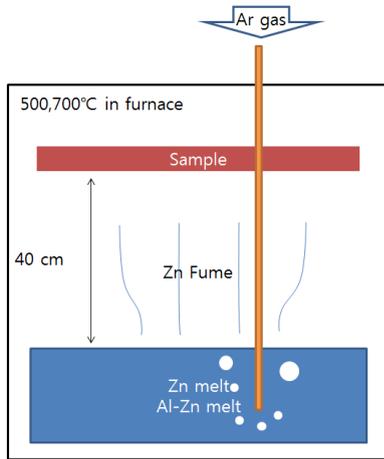


Fig. 2. Zn fume corrosion test device

Zn fume 부식 테스트에 이용할 각 Sample들은, Inconel 625, SM45C는 판재를 구입하여 20×20mm 사이즈로 절단하여 sand paper 300, 600, 1200, 2000의 연마지를 이용하여 연마하여 사용하였으며, Alloy1는 압연 후 열처리한 것을 약 20mm로 절단하여 마찬가지로 sand paper 2000 까지 연마하여 알콜 세척 후 실험을 실시하였다.

고온, Zn fume환경에서 부식시간 및 소재에 따른 표면 특성 분석(SEM, EDS)과 내식성 특성 분석(동전위분극)을 실시하였다.

2.2 결과 및 고찰

그림3에 각각 Zn 용탕과 Al-Zn 용탕으로 실시한 후 sample의 모습을 나타내었다. 실험 직후의 모습은 그림3에 보이는 sample위에 Zn Fume의 하얀가루가 수북히 쌓여 있는데, 가루는 가볍게 날린 후 모든 실험을 실시하였다.

우선 강제산화 후 육안으로 sample을 확인해 보면, Zn 용탕에서 실험한 합금들에서는 sample들 표면에 산화물로 추측되는 물질들이 확인이 되었지만, Al-Zn용탕에서 산화 시킨 합금들은 표면의 색깔만 변했음을 확인할 수 있었다. 이 차이는 두가지 용탕중 Al-Zn용탕의 경우 Al이 50%정도 차지하기 때문에 표면에 Zn산화물 뿐만아니라 Al산화물에 의한 것일 수 있다고 추측된다. 물론 실험의 온도 차이가 있지만, 온도의 차이라면 생성되는 산화물의 크기 정도 차이만 있었을 것 이라고 판단된다.

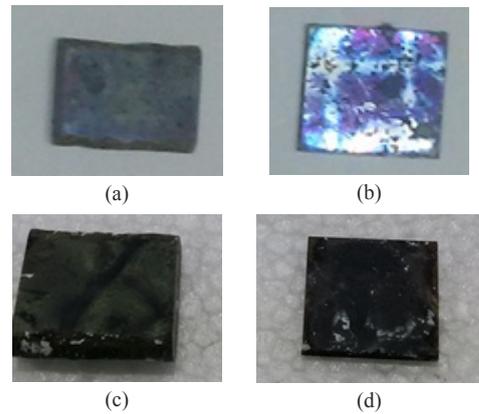


Fig. 3. Samples after corrosion experiment (a) Alloy1, (b) Inconel 625 in 500°C, Zn melt, (c) Alloy1, (d) Inconel 625 in 700°C Al-Zn melt

조금 더 자세한 산화 표면의 형상을 관찰하기 위해 SEM, EDS를 이용하여 그림 4에 나타내었다. 표면의 산화물 생성 구조가 완전히 달라 각각 다른 배율, 다른 방법으로 결과를 나타내었다.

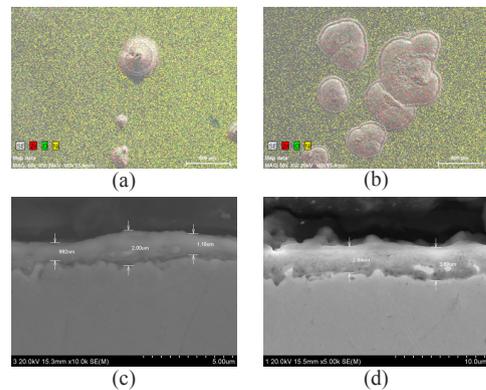


Fig. 4. Samples of SEM and EDS images (a) Alloy1, (b) Inconel 625 in 500°C, Zn melt, X50 (c) Alloy1, (d) Inconel 625 in 700°C Al-Zn melt, X5000

우선 Zn 용탕에서 진행된 sample들을 관찰해 보면 표면에 ZnO 산화물이 군데군데 형성되어 있음을 확인 하였다. 이때 생성된 ZnO는 Alloy1보다 Inconel 625가 더 넓은 면적으로 크게 생성됨을 확인할 수 있었다.

Al-Zn 용탕에서 산화가 진행된 sample들은 AlZnO로 추측되는 산화물이 전체적으로 얇게 피막(Alloy1 : 약 1-2 μ m, Inconel 625 : 약 3 μ m)으로 형성하고 있음을 확인 하였다. 이는 용탕에 따라 산화물 생성거동이 완전히 다른 것을 알려준다.

산업 설비에서 일어나는 국부적인 부식은 전체적으로 일어나는 부식보다 더 치명적이어서 용탕을 사용 할 때에는 순수한 Zn만을 사용하는 것 보다는 Al을 이용하여 용탕을 사용하는 것이 더 바람직 하다고 판단된다.

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 측정 한 후에 각각 용탕에 따라 강제 부식한 소재들도 30일 후에 동전위 분극실험을 실시하였다. 용탕 및 소재에 따라 500℃, 700℃ 대기중의 환경에서 30일 동안 노출 되었을 때 가지는 부식률(mils per year, 1mil=0.001in)이 각각 다르게 나타났으며, 노출되는 시간이 길어질수록 이론범으로 계산하여 설계한 Ni Alloy1 가 Inconel 625 보다 좋은 내식성을 가진 것으로 관찰 된다. 다음 그림5와 표1에 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 낮을 수록 내식성이 우수함을 나타낸다.[7],[8]

그림 5와 표1에 bare sample을 먼저 보면 알 수 있듯이 bare 상태에서는 전체적으로 비슷한 형상의 그래프를 그리고 있었고, I_{corr} 값과 E_{corr} 값 거의 비슷하게 나타났지만 두 개의 값 모두 Inconel 625에서 더 낮은 값을 나타내어, 상온에서 강제산화를 하지 않은 bare 상태에서는 Inconel 625가 조금 더 나은 내식성을 확인 하였다.

하지만, 두 가지 용탕에서 실시한 강제 산화 실험 이후에는 다른 변화를 확인 하였다.

Zn용탕(500℃)에서 강제산화를 실시한 후 동전위 결과의 그래프 그림5에 Zn(30day)를 확인해 보면 두 가지 sample 모두 빠르게 산화 되어 중간의 부동태영역은 전혀 보이지 않음을 확인할 수 있었으며, I_{corr} 값과 E_{corr} 값은 bare와 크게 차이나는 값을 보이고, Alloy1이 Inconel 625에 비해 큰 차이로 적은 값을 보여, Zn 용탕에서의 내식성은 오히려 Alloy1이 더 좋은 값을 보였다. 또한 Al-Zn 용탕의 경우에서도 I_{corr} 값과 E_{corr} 값은 거의 근사치에 나왔지만 Alloy1의 내식성이 더 좋게 나타났는데, 그래프의 형상으로 보았을 때 Alloy1의 경우 약간의 부동태 영역을 보였으며, 이는 표면에 넓게 형성된 AlZnO 형태의 산화물이 작용되어 산화피막의 형태로 적용되어 약간의 부동태영역을 보인 것으로 확인된다.

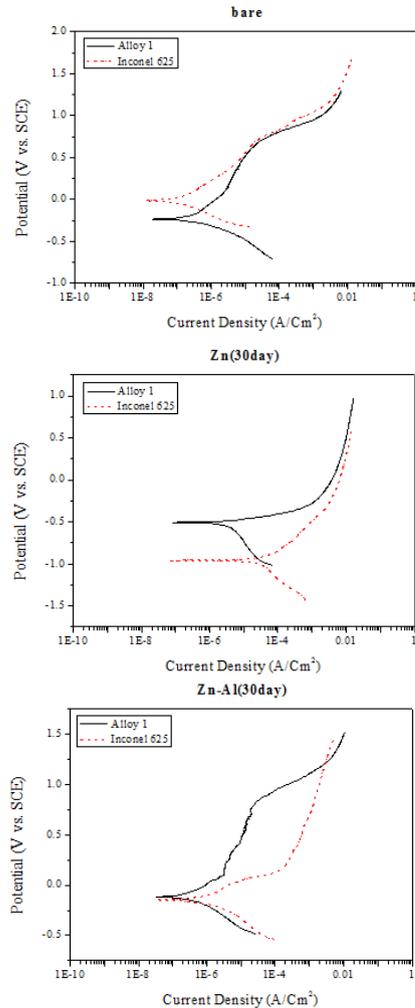


Fig. 5. Potentiodynamic polarization graph

Table 1. E_{corr} (V) and I_{corr} (A) of alloys

Spec.	E_{corr} (V)	I_{corr} (A)
bare	Alloy1	-0.234
	Inconel 625	-0.014
Zn(30day)	Alloy1	-0.506
	Inconel 625	-0.959
Al-Zn(30day)	Alloy1	-0.14
	Inconel 625	-0.145

마지막으로 각 샘플의 부식률을 표2에 나타내었다. 부식률은 앞서 나타내었던 E_{corr} (V) 과 I_{corr} (A)값에 의한 것으로 같은 추이를 보이고 있으며 mpy(mils per year, 1mil=0.001in)라는 단위를 이용하여 수치적으로 나타내었다.

우선 bare 상태의 sample Alloy1과 Inconel625은 각각 0.0673, 0.0359로 Inconel625가 더 좋은 값을 보였고,

30일 강제 산화 실험 후의 각 용탕의 sample들은 역시 bare일 때와는 반대의 결과가 나왔다. 특히 Zn 용탕(500°C)에서 강제산화한 후의 결과는 매우 흥미로운 값을 나타내었는데, Al-Zn의 용탕(700°C)에서 진행된 결과보다 나쁜 부식률을 보였다. 실험의 온도가 더 낮은 Zn 용탕의 경우가 더 좋지 않은 부식률을 보인 이유는 역시 생성된 산화물의 형태와 성분의 차이라고 볼 수 있는데, 결국 Zn산화물과는 달리 Al이 용탕에 들어가면서, AlZn산화물이 sample들의 표면에 전체적으로 피막처럼 형성되어 sample들의 부식에 직접적으로 영향을 준다고 판단된다.

그리고 상온에서 bare상태일때는 Alloy1의 부식률이 약간 더 높지만 고온, Zn Fume의 분위기에서 산화 시켰을 경우 훨씬 더 낮은 부식률을 가져, 고온, 산화 분위기에서 사용될 때의 소재는 직접 설계한 Alloy1이 더 적절한 소재라고 확인된다.

Table 2. Corrosion Rate(mpy) of alloys

Spec.		Corrosion Rate(mpy)
bare	Alloy1	0.0673
	Inconel 625	0.0359
Zn(30day)	Alloy1	0.93
	Inconel 625	40.558
Al-Zn(30day)	Alloy1	0.0344
	Inconel 625	0.1447

3. 결론

본 연구는 용융아연도금 설비에서 설비의 부분적 소재 교체로 설비의 수명과 성능향상을 위해, 용융아연도금욕에 적용되는 용탕에 따른 Ni 합금의 부식성에 대해 연구하였으며, 다음과 같은 결론을 얻게 되었다.

1. 용탕의 종류에 따라 Ni 합금의 표면에 생성되는 산화물의 형태와 성분이 완전히 달라 산화물의 생성 거동이 다름을 확인 하였다.
2. 순수한 Zn용탕 만을 사용하는 것 보다 Al-Zn 용탕을 사용하는 경우가 용탕의 온도가 더 높지만 Ni 소재에 더 안전하다는 것을 확인 하였다.
3. 고온, Zn Fume의 분위기에서 사용될 때의 소재는 직접 설계한 Alloy1이 더 우수함을 확인 하였다.

따라서 부분적으로 설비의 소재를 Ni 합금(Alloy1)으

로 바꾸게 된다면 Al-Zn 용탕을 사용할 시에 가장 효과가 높은 설비의 수명과 성능 향상에 도움이 될 것으로 판단된다.

Acknowledgements

This study was supported by Korea Evaluation Institute of Industrial Technology(KEIT) through the project of Advanced Technology Center(ATC). In addition, a special thanks is given to the researchers in Regional Innovation Center(RIC)

References

- [1] T. S. Shin, Journal of the Architectural and urban Institute, 1, pp. 93-100, 2002.
- [2] M. Donachie, S. Donachie, Superalloys A Technical Guide, Second Edition, ASM International, U.S.A. pp. 11-39, 2001.
- [3] Kenneth A.Green, Superalloys 2004, TMS, U.S.A. p. 15-115, 2004.
- [4] J. R. Davis, Nickel Cobalt and Their Alloys, ASM International, U.S.A., p. 3-6, 30, 127-137, 2000.
- [5] M. Morinaga and S. Kamado, Modelling Simul, Mater.Sci Eng, 1, p. 151, 1993.
DOI: <https://doi.org/10.1088/0965-0393/1/2/004>
- [6] N. Morinaga, N. Yukawa, Computer aided innovation of new materials, 803, 1991.
- [7] K. T. Oh, H. M. Sim, C. J. Hwang, K. N. Kim, J. Korean Soc. Dent. Mater 29, 3, p. 221, 2002.
- [8] J. H. Han, K. H. Lee, M. C. Shin, analytical sci. Technol. 9, 2, p. 192, 1996.

백민숙(Min-Sook Baek)

[정회원]



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

<관심분야>
합금설계, 금속재료