CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.20, No.6(2021), pp.384~390 [Research Paper]

용융 알루미늄 도금된 절탄기 강재 튜브의 고상입자 침식 특성

박일초¹· 한민수^{2,†}

¹목포해양대학교 승선실습과정부, 전남 목포시 해양대학로 91 ²목포해양대학교 기관시스템공학부, 전남 목포시 해양대학로 91 (2021년 11월 19일 접수, 2021년 11월 23일 수정, 2021년 11월 24일 채택)

Solid Particle Erosion Properties of Hot-Dip Aluminized Economizer Steel Tube

Il-Cho Park¹ and Min-Su Han^{2,†}

¹Division of Cadet Training, Mokpo Maritime University, Mokpo, 58628, Republic of Korea ²Division of Marine Engineering, Mokpo Maritime University, Mokpo, 58628, Republic of Korea (Received November 19, 2021; Revised November 23, 2021; Accepted November 24, 2021)

In this paper, durability evaluation and surface damage mechanism were investigated through solid particle erosion (SPE) test after applying hot-dip aluminizing (HDA) technology for the purpose of maintenance of marine economizer tube. Damaged surface shape was analyzed using SEM and 3D microscope. Compositional changes and microstructure of the HDA layer were analyzed through EDS and XRD. Durability was evaluated by analyzing weight loss and surface damage depth after SPE. HDA was confirmed to have a two-layer structure of Al and Al_sFe_2 . HDA+HT was made into a single alloy layer of Al_sFe_2 by diffusion treatment. In the microstructure of HDA+HT, void and crack defect were induced during the crystal phase transformation process. The SPE damage mechanism depends on material properties. Plastic deformation occurred in the substrate and HDA due to ductility, whereas weight loss due to brittleness occurred significantly in HDA+HT. As a result, the substrate and HDA showed better SPE resistance than HDA+HT.

Keywords: Solid particle erosion, Hot-dip aluminizing, Durability, Damage mechanism

1. 서론

절탄기는 선박에서 배출되는 배기가스의 폐열을 재 활용하는 설비로써 연료유 절감에 따른 에너지 절약으 로 환경오염을 경감시키는 역할을 한다. 해당 설비는 열효율을 증가시키기 위해 튜브(tube) 외면에 여러 개 의 핀(fin)을 부착하여 전열 면적을 넓게 한다. 그에 따 라 배기가스의 유동저항은 증가하나 가스에 접하는 면 적이 증가하여 중량당 설치 면적이 평활관의 경우에 비해 약 1/3~1/2 정도 줄어드는 이점이 있다. 그러나 장기간 선박 운용에 따라 절탄기 튜브는 점진적으로 열화되어 열효율이 저감되고 결국 튜브의 파괴 손상까 지 이르게 되면 선박과 인명의 안전을 위협하는 위험 요소로 전환될 수 있다. 절탄기 튜브의 주요 열화 원 인은 회분, 응축수 및 증기 등에 의한 침식손상이 주

*Corresponding author: mp949@mmu.ac.kr 박일초: 조교수, 한민수: 교수 도적이다. 회분은 연소 생성물에 포함된 비산화 입자 가, 응축수와 증기는 절탄기 튜브 표면에 퇴적된 연소 생성물(soot) 제거를 위한 수트 블로워(soot blower) 작 업 시 분사된 증기와 일부 증기의 응축에 의한 것으로 절탄기 튜브에 직접 충돌하여 침식손상을 유발한다. 이 때 절탄기 튜브에 대하여 회분, 응축수 및 증기가 주 로 튜브보다는 핀에 충돌하기 때문에 핀의 침식손상이 상대적으로 크게 발생한다.

선행 연구에서는 침식 손상된 절탄기 배관을 유지보 수하기 위한 대책 방안으로 열용사 코팅기술을 활용하 여 내구성이 우수한 Inconel 625 재료로 표면처리 후 SPE 실험을 실시하였다 [1]. 그러나 열용사 코팅 작업 시 절탄기 튜브의 복잡한 형상에 기인하여 Inconel 625 코팅 층 내부에 다수의 기공(pore) 결함이 생성되었고 그에 따라 고상입자 침식 저항성은 기대 이하 수준으 로 평가되었다.

HDA 기술은 재료의 외관을 아름답게 할 뿐만 아니 라 우수한 내식성, 고온 산화 저항성 및 내마모성 등

을 부여하는 다양한 보호 기능을 지니고 있다 [2]. 또한 , HDA 기술은 간단한 장비, 낮은 생산 비용 그리고 손 쉬운 코팅 방법으로 복잡한 형상의 제품에도 적용 가 능한 이점을 지니고 있기 때문에 산업 전반에 걸쳐 광 범위하게 활용되고 있다. HDA 처리된 강재는 대부분 2층의 미세구조를 가지며, 외부 층 상(phase)과 표면 아 래 상은 각각 순수한 Al 및 Fe-Al 합금 층으로 구성된 다. 이와 관련하여 최근까지도 많은 연구자들이 배기 가스 시스템의 내식성 및 고온 산화 저항성을 향상시 키는 HDA 기술에 대한 연구를 수행하고 있다 [3-5]. 그러나 침식 저항성을 향상시키기 위한 HDA 기술에 대한 연구는 거의 보고되지 않고 있는 실정이다.

본 논문은 선박 절탄기 튜브의 침식손상을 방지하기 위해 HDA 기술을 적용하였으며, SPE 실험을 통해 내 구성 평가 및 HDA 층의 침식손상 메카니즘을 분석하 는 데 목적이 있다.

2.실험방법

2.1 시편 제작

시편 재료는 신품 절탄기 배관인 핀튜브(fin tube)를 사용했으며, 성분분석 결과를 Table 1에 제시하였다. 시 편은 핀튜브에 대하여 HDA 표면처리 후 금속간 화합 물 층의 확산을 위해 열처리(Heat Treatment: HT)를 실 시하여 제작하였다. HDA 표면처리 작업은 전문업체 덕산산업(주)에서 수행하였다. 도금 공정은 신품 핀튜 브에 대하여 응력제거 열처리(600 ℃, 2 h 30 min) - 산 세 – 수세 – 플럭스 – 도금 – 화학세정 – 수세 순으 로 진행하였다. 열처리 시편(HDA+HT)은 가열로에서 800 ℃로 6시간 동안 열처리를 실시하여 제작하였다. 모재(Substrate)는 표면 손상 관찰을 용이하게 하기 위해 샌드페이퍼 #600번까지 연마하여 준비하였다. 3종(모재, HDA 및 HDA+HT)의 시편은 SPE 실험을 위해 절탄기 튜브의 핀 부분을 가공절단하고 증류수에서 초음파 세 척 후 열풍 건조하였다.

2.2 SPE 실험

SPE 실험은 ASTM G76-05 (Standard Test Method for Conducting Erosion Tests by Solid Particle Impingement Using Gas Jets) 규정에 따라 실시하였다. SPE 실험 개 략도는 Fig. 1에 제시하였으며, 상세 실험조건은 Table 2에 나타내었다. 실험에 사용된 침식용 고상입자는 모 서리를 가진(angular) Al₂O₃ 분말 입자를 사용하였으며, 해당 주사전자현미경(SEM) 촬영 이미지를 Fig. 2에 제 시하였다. SPE 실험시간은 최대 3분까지 실시하였으며, 실험시간 경과에 따른 무게 감소량 및 표면 거칠기의

CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY Vol.20 No.6, 2021

변화를 분석하였다.

Fe	Cr	Mn	Cu	Si	Ni
97.78	1.188	0.409	0.284	0.19	0.149

Table 2. Detailed condition for SPE test

Factor	Unit	Value	
Erodent size	μm	50-70	
Erodent feed rate	g/min	2	
Air pressure	kg/cm ²	2	
Nozzle diameter	mm	3.4	
Working distance	mm	10	
Temperature	°C	Room temperature	
Test time	min	0.5, 1, 2, 3	



Fig. 1. Schematic diagram of the SPE test instrument



Fig. 2. SEM micrograph showing the morphology of solid particle

2.3 분석방법

마이크로 비커스 경도 측정은 3종의 시편에 대하여 인가하중 500 g으로 10초 동안 유지하였으며, 5회 이 상 계측하여 그 평균값을 구하였다. 무게 감소량은 SPE 실험 전후 시편에 대하여 전자저울(ME204T, Mettler Toledo)를 사용하여 10⁴g 단위로 계측하여 산출하였다. 표면 거칠기는 3D 레이저 현미경(OLS5000, Olympus) 을 활용하여 실험 전후 표면을 분석하였다. 또한 SEM (SNE-4500M, SEC)을 활용하여 시편의 횡단면 및 손 상 표면을 관찰하였다. 도금 층의 성분 분석은 전계방 출주사현미경(JEOL, JSM-7100F)에 장착된 에너지 분 산형 X-선 분광계(energy dispersive X-ray spectrometer system, EDS)를 활용했다. 그리고 도금 층의 구조는 Cu Kα X-ray source (λ=1.54056 Å)를 이용한 X-ray diffraction (XRD)를 통해 분석하였다(Rigaku Coperation, Smartlab).

3. 실험결과 및 고찰

3.1 미세조직

Fig. 3, 4 및 5는 HDA와 HDA+HT 시편의 횡단면을 각각 SEM, XRD 및 EDS 분석 자료를 나타낸 것이다. HDA 시편의 도금 층은 Fig. 3a와 Fig. 4a의 SEM과 XRD 분석 결과를 통해 Al 층(두께 약 370 μm)과 Al₅Fe₂ 합금 층(두께 약 10 μm)으로 구분되었으며, Fig. 3a와 Fig. 5a-b의 SEM과 EDS 분석 결과를 통해 Al 층과 Al₅Fe₂ 합금 층의 경계를 명확하게 구분할 수 있었다. 반면 Fig. 3b와 Fig. 4b의 분석자료를 통해 HDA+HT 시편은 열처리에 의한 확산작용으로 Al₅Fe₂ 합금의 단 일 층만 관찰되었으며, 그 두께는 약 290 μm로 계측되 었다. Al₅Fe₂ 합금 층은 Fig. 5c-d EDS 분석자료를 통 해 확인 가능하다.

Fig. 3과 5에서 모재와 Al₅Fe₂ 합금 층 사이의 계면 이 기둥 모양의 결정상(columnar grain)으로 인해 불규 칙하게 나타났다. 이는 Al이 용융 Al에서 모재로 불균 일하게 확산되었음을 의미하며, 기둥 모양의 결정상은 다음과 같은 이유로 형성된다. 먼저, Al₅Fe₂는 결정 구 조의 c축을 따라 30%의 공극(void)을 갖는 사방정계 구조를 가지므로 모재에 대한 법선 방향(즉, 확산 방향) 으로 빠르게 성장한다 [6,7]. 또한, Al(반경 0.143 nm) 과 Fe(반경 0.126 nm) 사이의 원자 크기 불일치로 인 한 불안정성이 Al₅Fe₂ 상의 불균일한 성장을 유도하기 때문이다 [7,8]. 일반적으로 기둥 모양 결정상의 성장



Fig. 3. SEM cross-sectional image; (a) HDA and (b) HDA+HT



Fig. 4. XRD pattern; (a) HDA and (b) HDA+HT

은 Al₃Fe와 Al₅Fe₂ 층이 동시에 진행되지만 본 연구에 서는 Al₅Fe₂ 층이 우선적으로 성장하여 단일 합금 층 을 생성하였으며, 이는 Kobayashi와 Yakou의 연구 결 과와 유사하게 확인되었다 [9]. 기공(void) 결함의 경우 HDA는 Al 층에서 국부적으로 미세 기공이 일부 관찰 되었으나(Fig. 3a), HDA+HT는 다수의 기공 결함과 상 하 수직 방향의 크랙(crack) 결함이 함께 확인되었다



Fig. 5. EDS cross-sectional image; (a)-(b) HDA and (c)-(d) HDA+HT

(Fig. 3b). 이는 열처리 과정에서 도금 층의 결정상 변 환으로 인한 부피 변화가 기공(void)과 크랙(crack) 형 성에 기여하기 때문이며, 이를 Kirkendall 결함이라고 한다 [10,11].

Fig. 3a에서 HDA의 마이크로 비커스 경도 측정 결 과, Al₅Fe₂ 층(647±15.1 HV_{0.5}), 모재(131±1.5 HV_{0.5}) 그 리고 Al 층(32±0.7 HV_{0.5}) 순으로 계측값이 크게 확인 되었다. 문헌에 따르면 HDA에서 생성된 Al₅Fe₂이 AlFe 와 AlFe₃ 등의 다른 합금 층에 비해 경도값이 크게 확 인되었으며, 본 연구에서도 동일하게 Al₅Fe₂ 층의 경도 값이 상대적으로 높게 나타났다 [9,12]. Fig. 3b에서 HDA+HT는 동일한 Al₅Fe₂ 미세조직임에도 불구하고 경도값이 603±5.2 HV_{0.5}로 상대적으로 작게 계측되었 는데 이는 기공과 크랙 결함이 경도값에 부정적인 영 향을 미쳤기 때문으로 판단된다.

3.2 SPE 손상

Fig. 6은 SPE 실험 후 손상된 표면을 스캔과 SEM 이미지로 나타낸 것이다. 스캔 이미지의 경우 SPE 실 험으로 인해 시편 표면에 원형 모양의 손상 흔적이 확 인되었으며, 표시한 바와 같이 손상 중앙 부분(center area)과 손상 테두리 부분(side area)은 SEM을 활용하 여 상세 관찰하였다. 모재와 HDA는 연성 재료로써 모 서리를 가진 Al,O, 입자 충돌로 표면 전반에서 소성변



Fig. 6. Surface observation after SPE test



Fig. 7. Roughness curves before and after the SPE test; (a) roughness curves, (b)-(d) 3D images for surface roughness analysis

형과 flake가 관찰되었으며, 분사 입자가 집중되는 시 편 중앙 부분의 표면 손상이 상대적으로 크게 나타났 다. 반면, HDA+HT는 분사 입자 충돌이 상대적으로 적 은 손상 테두리 부분에서 다수의 크랙 손상이 관찰되 었으며, 시편 중앙 부분에서는 flake가 동반된 소성변 형의 연성재료와 달리 상대적으로 매끈하고 평탄한 표 면 형상이 확인되었다. 이는 HDA+HT가 취성의 Al,Fe₂ 미세조직으로 구성되어 입자 충돌 시 발생한 다수의 크랙의 영향으로 덩어리 형태로 탈리되는 표면 손상이 진행된 것으로 판단된다.

Fig. 7은 SPE 실험시간 경과에 따른 표면 손상을 3D 현미경으로 분석하여 표면 거칠기와 표면 형상 이미지 를 나타낸 것이다. Fig. 7a에서 표면 거칠기는 모재의 경우 실험 전 표면 연마와 연성재료 특성상 실험 종료 시 표면 거칠기가 약간 증가하는 경미한 손상 경향을 보였다. HDA는 도금공정에서 형성된 거친 표면에 의 해 실험 초기에는 40 μm 이상의 표면 거칠기가 계측 되었다. 그러나 SPE 실험시간 경과에 따라 연성재료 특성에 의해 거친 표면이 소성변형으로 평탄화되어 표 면 거칠기가 모재 수준의 약 10 μm 정도로 크게 감소 하였다(Fig. 7b-c). 반면 HDA+HT는 표면 거칠기가 실 험 초기부터 실험시간 120 sec까지 증가하다가 실험 종 료 시점에 감소하는 경향을 보였다. 이는 실험시간 초 기부터 취성의 Al₅Fe₂ 미세조직이 크랙 손상으로 덩어



Fig. 8. Weight loss curves after the SPE test

리 형태의 큰 표면 손상이 진행되어 표면 거칠기가 급 격하게 증가는 경향을 보이다가 결국 손상이 모재까지 도달하여 표면 거칠기가 다소 감소하는 경향을 나타냈 으나 모재와 HDA에 비해 상대적으로 크게 나타났다 (Fig. 7d).

Fig. 8은 SPE 실험시간 경과에 따른 실험 전후 무게 감소량 나타낸 그래프이다. 모재와 HDA는 거의 유사 한 무게 감소량 변화를 나타냈으며, 무게 감소량 변화 가 적어 SPE에 대한 침식 저항성이 우수한 것으로 확



Fig. 9. Schematic diagram of SPE damage mechanism

인되었다. 반면 HDA+HT는 실험시간 경과에 따라 지 속적으로 무게 감소량이 증가하여 침식 저항성이 상대 적으로 열악하게 나타났다. 특히, 실험시간 60 sec 이후 로 무게 감소량 변화가 크게 나타났는데, 이는 표면 손 상 경향이 실험 초기의 크랙 손상에서 진전되어 덩어 리 형태의 탈리 손상으로 전환되었기 때문이다.

3.3 SPE 손상 메카니즘

Fig. 9는 SPE 손상 메카니즘을 도식화한 것이다. 모 재와 HDA는 연성 재료 특성에 의해 소성변형과 flake 발생(Step 1) 이후 Al₂O₃ 입자의 연속적인 충돌에 의해 flake의 대부분은 다져져 평탄화되고 일부는 탈리되어 작은 무게 손실을 유발된다(Step 2). 단지 HDA의 연성 특성이 모재보다 상대적으로 우수하여 모재에 비해 큰 면적의 소성변형이 나타난 것으로 판단된다.

HDA+HT는 열처리 과정에서 발생된 기공(void)과 크 랙(crack) 결함이 내재되어 있고, 연성의 Al 조직이 취 성의 Al₅Fe₂ 조직으로 변환되어 분사된 Al₂O₃ 입자의 충돌 공격에 대하여 열악한 특성을 가진다(As-received). 실험 초기 분사된 입자 충돌에 의해 빠른 속도로 크랙 이 발생 및 성장하여 이웃한 크랙 또는 기공 결함과 연결된다(Step 1). 그 결과 이후 지속되는 입자 충돌 공 격으로 도금 층은 손쉽게 덩어리 형태의 큰 표면 손상 이 유발됨에 따라 무게 손실이 크게 발생한다(Step 2). 결과적으로 SPE 손상 메카니즘은 모재와 HDA의 경 우 연성 재료 특성에 따라 소성변형이 주로 발생하고, HDA+HT의 경우에는 기공, 크랙 및 취성 재료 특성의 복합 작용으로 덩어리 형태의 표면 손상을 크게 유발한다.

4. 결론

본 연구는 선박 절탄기 튜브에 대하여 유지보수 목 적으로 HDA 기술을 적용한 후 침식 저항성 평가를 위 한 SPE 실험을 진행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) HDA의 미세조직은 Al과 Al₅Fe₂의 2층 구조로 생 성되었으며, HDA+HT는 확산작용으로 인해 Al₅Fe₂의 단일 합금 층으로 변환되었다.

2) HDA + HT는 결정상 변환과정에서 Kirkendall 기 공과 크랙 결함을 발생하여 도금 층의 침식 저항성을 저하시키는 요인으로 작용하였다.

3) 표면 경도는 HDA (32±07 HV_{0.5})에 비해 HDA + HT (603±5.2 HV_{0.5})가 크게 계측되었으나 SPE 저항성은 재료 특성에 기인하여 연성의 HDA에 비해 취성의 HDA + HT가 열악하게 평가되었다.

감사의 글

본 과제(결과물)는 교육부와 한국연구재단의 재원으 로 지원을 받아 수행된 사회맞춤형 산학협력 선도대학 (LINC+) 육성사업의 연구결과입니다.

References

- I. C. PARK and M. S. HAN, Solid Particle Erosion Behavior of Inconel 625 Thermal Spray Coating Layers, *Journal of the Korean Society of Marine Environment and Safety*, 27, 521 (2021). Doi: https://doi.org/10.7837/ kosomes.2021.27.4.521
- Z. G. Zhao, X. L. Ji, H. S. Wang, and S. Q. Wang Microstructure and Erosion Resistance of Hot-Dip-Aluminized 3Cr13 Steel, *Advanced Materials Research*, **750**, 2008 (2013). Doi: https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ AMR.750-752.2008
- M. J. Kim, S. I. Jang, S. H. Woo, J. G. Kim, and Y. H. Kim, Corrosion Resistance of Ferritic Stainless Steel in Exhaust Condensed Water Containing Aluminum Cations, *Corrosion*, **71**, 285 (2015). Doi: https://doi.org/ 10.5006/1408
- M. S. Cho, C. N. Park, and C. J. Park, Micro-scale Observation of Corrosion of Hot-Dip Aluminized 11% Cr Stainless Steel, *Corrosion Science and Technology*, 18, 73 (2019). Doi: https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.3.73
- T. V. Trung, M. J. Kim, S. Y. Park, P. Yadav, M. A. Abro, and D. B. Lee, Effect of Cr, Mo and W on the Microstructure of Al Hot Dipped Carbon Steels, *Corrosion Science and Technology*, **13**, 1 (2014). Doi: https://doi.org/ 10.14773/cst.2014.13.1.1
- 6. W. J. Cheng and C. J. Wang, Study of Microstructure and Phase Evolution of Hot-Dipped Aluminide Mild Steel

during High-Temperature Diffusion using Electron Backscatter Diffraction, *Applied Surface Science*, **257**, 4663 (2011). Doi: https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.12.118

- W. J. Cheng and C. J. Wang, Growth of Intermetallic Layer in the Aluminide Mild Steel during Hot-Dipping, *Surface and Coatings Technology*, **204**, 824 (2009). Doi: https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.061
- K. Bouche, F. Barbier, and A. Coulet, Intermetallic Compound Layer Growth between Solid Iron and Molten Aluminium, *Materials Science and Engineering: A*, 249, 167 (1998). Doi: https://doi.org/10.1016/S0921-5093(98)00573-5
- S. Kobayashiand T. Yakou, Control of Intermetallic Compound Layers at Interface between Steel and Aluminum by Diffusion-Treatment, *Materials Science and Engineering: A*, 338, 44 (2002). Doi: https://doi.org/ 10.1016/S0921-5093(02)00053-9
- M. Badaruddin, , R. T. Riza, and Zulhanif. , July). Proc. of the AIP Conference, Vol. 1983, No. 1, p. 050004, AIP Publishing LLC (2018). Doi: https://doi.org/10.1063/ 1.5046277
- M. A. Abro and D. B. Lee, High Temperature Corrosion of Hot-Dip Aluminized Steel in Ar/1% SO₂ Gas, *Metals and Materials International*, 23, 92 (2017). Doi: https:// doi.org/10.1007/s12540-017-6366-9
- J. R. Knibloe, R. N. Wright, C. L. Trybus, and V. K. Sikka, Microstructure and Mechanical Properties of Fe₃Al Alloys with Chromium, *Journal of Materials Science*, **28**, 2040 (1993). Doi: https://doi.org/10.1007/BF00367560