

## 일상 생활용수 내 Zn-Al-Mg계 합금도금강재의 부식거동

이재원<sup>1</sup> · 김성진<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>포항금속소재산업진흥원, 경상북도 포항시 남구 지곡로 56

<sup>2</sup>순천대학교 신소재공학과, 전라남도 순천시 중앙로 255

(2023년 7월 18일 접수, 2023년 7월 27일 수정, 2023년 7월 29일 채택)

## Corrosion Behavior of Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel Exposed to Residential Water

Jae Won Lee<sup>1</sup> and Sung Jin Kim<sup>2,†</sup>

<sup>1</sup>Pohang Institute of Metal Industry Advancement (POMIA), Pohang 37666, Republic of Korea

<sup>2</sup>Department of Advanced Materials Science and Engineering, Suncheon National University, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea

(Received July 18, 2023; Revised July 27, 2023; Accepted July 29, 2023)

The objective of this study was to evaluate corrosion resistance of Zn-Al-Mg alloy coated steel in residential water with trace quantities of Cl<sup>-</sup>. Comparative evaluations were performed using two commercial coated steel products, GI and Galvalume, as reference samples. Examination of corrosion morphology and measurement of weight loss revealed that the Zn-Al-Mg alloy coated steel exhibited higher corrosion resistance than reference samples. This finding suggests that the alloy coated steel possesses long-term corrosion resistance not only in highly Cl<sup>-</sup> concentrated environments such as seawater, but also in environments with extremely low levels of Cl<sup>-</sup> found in residential water. The primary factor contributing to the superior corrosion resistance of the Zn-Al-Mg alloy coated steel in residential water is the formation of an inhibiting corrosion product composed primarily of two phases: Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O. The preferential dissolution of Mg from the corroded coating layer can increase alkalinity, which might enhance the thermodynamical stability of Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>.

**Keywords:** Zn-Al-Mg alloy coated steel, Corrosion, Tap water, Residential water, Corrosion product

### 1. 서론

아연도금강재는 철 대비 환원전위가 낮은 아연이 우선 부식되면서 소지철의 부식을 지연시키는 희생방식효과와 아연의 부식으로 표면에 형성된 부식생성물에 의한 장벽효과로 강재의 수명을 증가시키려는 목적으로 개발되었다. 아연은 용점이 낮아 용융아연도금욕 내 강재를 침지하여 아연을 부착시키는 용융아연도금강재는 1800년대 후반부터 지속적으로 사용되어 왔다 [1-4]. 우수한 방식 성능과 경제성을 바탕으로 다양한 강구조재에 널리 사용되고 있으며 특히 건축용 기자재로의 적용빈도가 높은 편이다. 아연도금 내 소량의 Al과 Mg를 첨가하여 내식성을 향상시킨 3원계 합금도금강재는 첨가된 Mg가 부식 초기에 우선 용출 및 수분과의 반응으로 Alkalinity를 감소시켜 ZnO 보다 치밀한 형태의 부식생

성물인 simonkollite (Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)와 hydrocalcite (ZnAl<sub>2</sub>(OH)<sub>6</sub>Cl<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O)의 형성에 기인하여 고내식 특성을 보증하는 것으로 알려져 있으며 [5], 특히 절단면 (Cut-edge)의 내식성을 크게 향상시키는 것으로 보고되고 있다 [6]. 대부분의 연구결과는 염수 환경에서 가속한 부식거동을 고찰한 것으로, 치밀한 부식생성물의 형성에는 염화이온의 존재가 필수적이다. 하지만 많은 건축물과 강구조물이 해안가에서 멀리 떨어진 내륙에 건설되어 있거나 담수인근 지역에 분포하고 있어, 실 사용환경에는 염화이온의 농도가 극히 낮은 조건으로 간주할 수 있다. 실 환경에서 옥외폭로 시험을 진행하고 있지만 부식거동을 고찰하는데 많이 시간이 소요되는 단점이 있고, 최근 그린에너지 생산을 위한 태양광 패널의 담수호 상부에 설치 사례가 증가하고 있지만 담수환경 내 합금도금강재의 부식거동에 대한 연구는 보고된 바 미미하다. 따라서, 본 연구에서는 일상생활에서 가장 많이 사용되는 생활용수에서의 합금도금강재의 내식성을 평

<sup>†</sup>Corresponding author: sjkim56@snu.ac.kr

이재원: 연구원, 김성진: 교수

가하고, 메커니즘적 부식거동에 대해 고찰하고자 하였다.

## 2. 실험방법

### 2.1. 시편 정보 및 도금층의 미세구조 분석

본 연구에서는 현재 시판되고 있는 세 가지 상용 도금강재(GI (Zn-0.03 wt%Al, (주)POSCO), PosMAC (Zn-3 wt%Mg-3 wt%Al, (주)POSCO), Galvalume (Zn-55% Al, (주) POSCOSTEELEON) 제품을 수급하여 대상시편으로 선정하였다. 강재의 두께, 도금량 및 후처리 종류가 각각 1.2 mm, 200 g/m<sup>2</sup>, 그리고 크로메이트 처리된 동일조건인 시편을 사용하였다.

도금층의 미세구조 분석을 위해 도금 강재를 15 mm × 10 mm 크기로 절단하여 고온 마운팅 후 샌드페이퍼 및 연마제를 이용하여 연마하였으며, 연마 시 도금층의 산화를 방지하기 위해 99.99% 에탄올을 사용하였다. 이후 도금층 미세구조 관찰/분석을 위해 전계방사형 주사전자현미경(Field emission-Scanning electron microscope, FE-SEM)의 후방산란전자(Back scattered electron, BSE) 모드를 활용하였다.

### 2.3. 내식성 평가 (침지 실험)

세 가지 상용 도금강재를 대상으로 150 mm × 70 mm 크기로 절단 후 2 L의 생활용수(Tap water, pH 7.7, Cl<sup>-</sup> 함량: 38 mg/L)에 침지하여 내식성을 평가하였다. 240 시간 간격으로 생활용수를 교체하며 침지실험을 수행하였다. 4000 시간의 침지종료 후 시편을 꺼내어 표면 형상을 관찰하고, 증류수 1 L에 NH<sub>4</sub>Cl 100 g 첨가한 용액 내에서 표면 생성물을 제거한 후 0.1 mg까지 측정할 수 있는 전자저울을 활용하여 침지 전후의 무게감량값을 도출하였다.

### 2.4. 부식생성물 분석

침지 2000 및 4000 시간 후 표면에 형성된 부식생성물의 형상을 전계방사형 주사전자현미경의 후방산란전자 모드로 관찰하였으며, X-Ray 회절분석기(X-Ray Diffractometer (XRD), Rigaku)를 활용하여 표면 생성물의 상 분석을 수행하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1 미세조직 관찰

Fig. 1은 세 상용 도금강재의 단면부 미세조직을 보여준다. Zn 단상을 형성하고 있는 GI와 달리, PosMAC 도금층은 구형의 Zn 초정, Zn-MgZn<sub>2</sub>의 2원공정상, Zn-MgZn<sub>2</sub>-Al의 3원공정상으로 다소 복잡한 구조를 형성하고 있다. 본 연구팀이 보고한 선행연구 [5-7]에 제시한 2원 및 3원공정상의 확대 형상 및 정확한 상 분석 결과(투과전자현미경의 회절패턴 및 XRD)에서 Zn, 금속간 화합물 MgZn<sub>2</sub>, 라멜라구조의 2원 공정상과 Zn-MgZn<sub>2</sub> 라멜라구조 내 미세한 Al 석출상으로 이루어진 3원 공정상으로 형성되어 있는 것이 확인되었다. 구조의 본 연구팀이 보고한 선행연구 [5-7]에 제시한 Zn-MgZn<sub>2</sub> 본 연구에서는 생략하기로 한다. 한편, Galvalume 도금층의 경우 Zn 농화상과 Al 농화상으로 구분되어 있으며 도금층/소지철 계면부에 형성되는 Inhibition 층(Fe<sub>2</sub>(Al, Si)<sub>3</sub> [7])이 대략 2~3 μm 두께로 형성되어 있었다.

### 3.2 부식거동

침지실험을 통한 단면부 내식성 평가 결과(Fig. 2), 4000 시간 후 Galvalume 도금층에 국한하여 적칭발생이 관찰되었다. Galvalume의 경우 높은 Al 함량에 기인하여 단면부 희생방식 성능이 상대적으로 열위한 데에

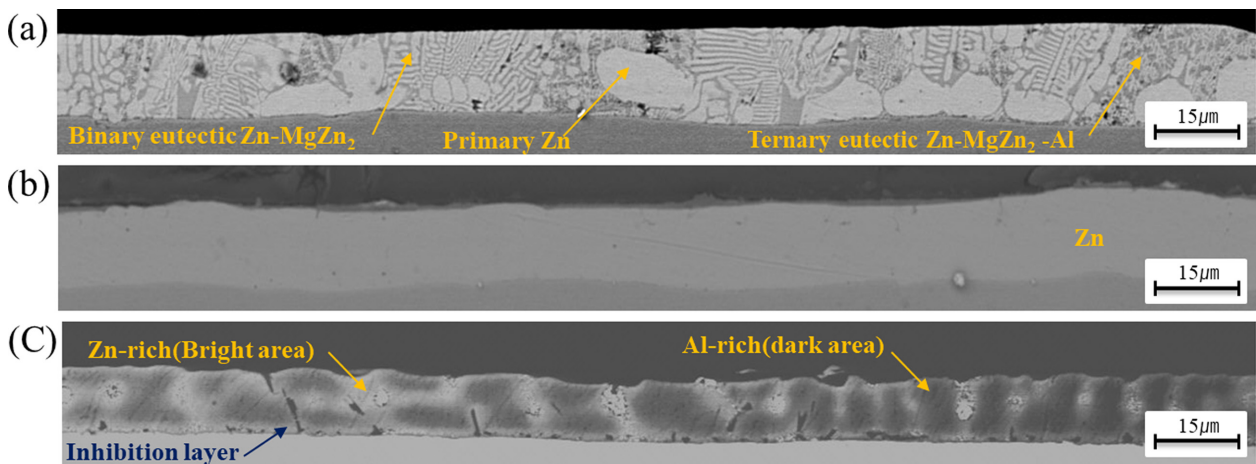


Fig. 1. Cross-section observation of three coated steels: (a) PosMAC, (b) GI, and (c) Galvalume

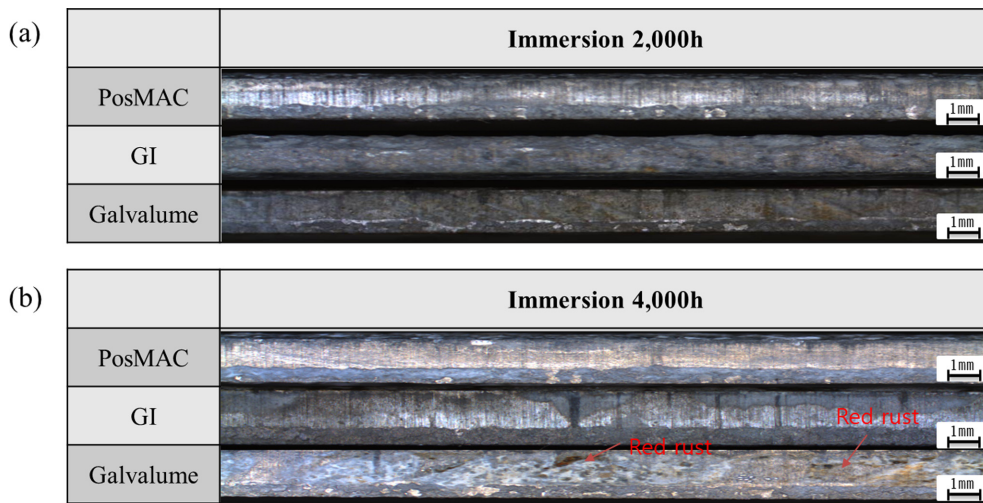


Fig. 2. Cross-sectional optical microscopic images of three coated steels after immersion tests in tap water for (a) 2,000 h and (b) 4,000 h

Immersion 1,000 h			Immersion 2,000 h			Immersion 4,000 h		
PosMac	GI	GL	PosMac	GI	GL	PosMac	GI	GL
10g/m <sup>2</sup>	25g/m <sup>2</sup>	21g/m <sup>2</sup>	17g/m <sup>2</sup>	40g/m <sup>2</sup>	38g/m <sup>2</sup>	24g/m <sup>2</sup>	68g/m <sup>2</sup>	59g/m <sup>2</sup>

Fig. 3 Surface view and weight loss of three coated steels after immersion test in tap water for 1000 h, 2000 h and 4000 h

따른 결과로 이해할 수 있다. 표면부 내식성 평가 결과 (Fig. 3)에서는 1000 시간 후부터 Galvalume 도금층의 Edge 부 위주로 도금층의 용해가 뚜렷하게 관찰되었고, GI와 PosMAC의 경우 또한 표면 용해에 기인한 흐름무늬가 나타났다. 이 경우, 비전도 테이프를 활용한 절단면(Edge) 실링(Sealing) 처리가 이루어지지 않아, 단면부 내식성 평가 결과와 유사하게 Galvalume의 표면을 기준으로 한 절단면은 희생방식 성능이 열위한 것으로 추측할 수 있다. 2000 시간에는 Galvalume 도금층으로부터 선택적 용해 흔적이 더욱 명확히 나타났으며 침지시간이 증가할수록 선택적 용해 흔적의 분율이 현저히 높아졌다. 이는 주로 Zn 농화상으로부터 Zn의 우선 용출에 따른 것으로 사료된다. 반면 PosMAC의 경우 4000 시간 후에는 표면 용해에 기인한 흐름무늬가 감소되며 표면생성물 형성의 흔적이 나타나기 시작했다. 이와 같은 표면 형상 변화와 함께 도출된 무게감량 값(Fig. 3,

GI 및 Galvalume 대비 PosMAC의 감량 값이 현저히 낮음)을 토대로 판단컨대, 극미량의 염화이온을 포함하는 생활용수 내에서도 침지시간이 장기화되면 PosMAC 표면에는 염수환경에서와 유사한 형태로 안정적 부식생성물이 형성될 수 있으며 이는 추가적인 도금층의 용해반응을 억제하는데에 기여할 수 있을 것이다.

이는 침지시간에 따른 각 시편 표면에 형성된 부식생성물의 형상 관찰(Fig. 4)에서도 짐작 가능하다. GI와 Galvalume 표면에 형성된 부식생성물은 다공성 구조로 부식성 인자들의 침투가 용이해 보이는 반면, PosMAC 표면은 상대적으로 편평하며 치밀한 구조의 생성물이 형성된 것으로 판단된다. 각 시편 표면에 형성된 부식생성물의 구성상 분석 결과(Fig. 5), GI의 표면 생성물은 주로 ZnO 및 일부 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 구성되며, Galvalume의 경우 대부분 Zn<sub>6</sub>Al<sub>2</sub>(OH)<sub>16</sub>CO<sub>3</sub>와 일부 Zn<sub>5</sub>(OH)<sub>6</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>로 이루어져 있는 반면, PosMAC의 경우

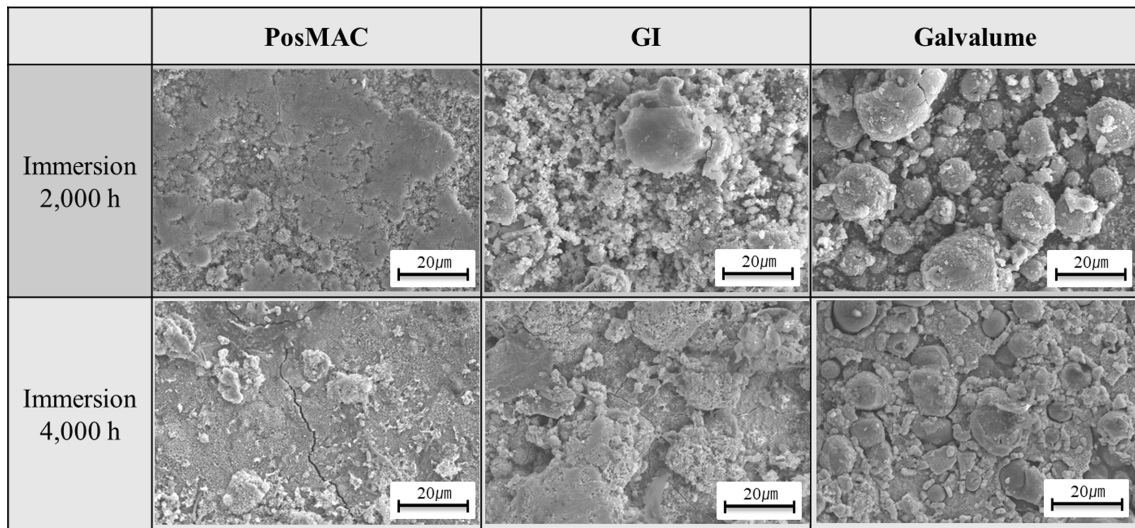


Fig. 4 Surface morphology of three coated steels after immersion test in tap water for 2000 h and 4000 h, showing the corrosion products observed by FE-SEM

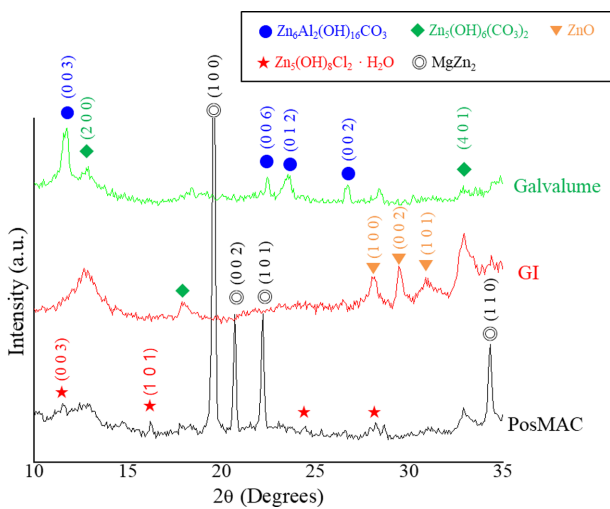


Fig. 5. XRD patterns of three coated steels after immersion test in tap water for 4000 h

$Zn_5(OH)_8(CO_3)_2$ 와  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 의 복합상으로 구성되었음을 알 수 있다.

다공성 구조와 높은 전기전도도의 특성으로 내식성 향상 효과가 미미한 것으로 알려진 ZnO [8]를 주 구성상으로 형성하는 GI의 경우 장기 내식성이 열위할 것으로 판단된다. 반면, Galvalume 생성물의 주 구성상인  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3$ 는  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 과 유사하게 치밀한 구조를 형성하며 내식성 향상에 유리한 것으로 보고되고 있다 [9-11]. 하지만, 앞서 제시된 내식성 평가 결과를 토대로 판단컨대, 절단면의 노출을 허용하는 조건 하에서 장기 내식성 보증을 위해서는 우수한 희생양극 방식 기능 또한 중요한 인자가 될 수 있으며, 본 연

구에서는  $Zn_6Al_2(OH)_{16}CO_3$  단독상 만으로는 장기 내식성 보증에 한계가 있음을 시사하고 있다. 반면, PosMAC의 경우 Mg의 우선 용출과 국부 pH 감소에 기인하여 치밀한 구조를 형성하는  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 의 열역학적 안정도가 높아짐 [12]을 이해할 수 있으나, 염수 내 부식실험이 수행된 타 연구결과 대비 그 분율이 상대적으로 낮은 것으로 판단된다. 하지만, 염화이온 농도가 낮은 조건에서는 오히려  $Zn_5(OH)_8(CO_3)_2$ 의 형성을 용이하게 할 수 있으며  $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ 와의 복합구성 하에서 생성물의 치밀도를 향상시키며 장기 내식성을 보증할 수 있을 것으로 사료된다. Hydrozincite로 불리는  $Zn_5(OH)_8(CO_3)_2$ 의 경우 Simonkolleite ( $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$ ) 대비 일상 생활용수 내 함유된  $CO_3^{2-}$  또는 대기 중  $CO_2$ 가 수분에 용해되어 생성된  $CO_3^{2-}$ 이 염화이온의 위치를 점유하여 생성되는 것으로 이해할 수 있다. 또한, Zn 기반 합금도금재를 대상으로 중성의  $CO_3^{2-}$  함유 생활용수 내 Hydrozincite 막을 인위적으로 형성하여 표면 변색을 비롯한 표면 열위현상을 억제하려는 선행연구 [11]를 토대로, 내식성 향상에 긍정적인 역할을 할 것으로 판단해 볼 수 있다.

요컨대, 본 연구에서는 높은 염화이온 농도의 가속 부식 조건 하에서 우수한 내식성 보증이 가능한 것으로 알려진 3원계 합금도금강재(Zn 기반 소량의 Al 및 Mg)의 경우 Cl<sup>-</sup>의 농도가 극히 낮은 일반 생활용수 조건 하에서도 장기 내식성 보증에 유리함을 시사하며 부식생성물의 상 분석 측면에서 그 메커니즘적 원인을 제시하였다는 점에서 학술적 의의를 가질 수 있다. 다만, 다양한 성분들이 용해되어 있는 실제 일반 생활용수 환경을 비롯하여, 노출환경 내 염화이온 농도 및 pH의 단계적

변화 조건 하에서 도금재 표면에 형성되는 부식생성물의 구성상 및 분율 변화, 그리고 내식성 간 상관성 규명에 대해서는 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

#### 4. 결론

본 연구에서는 Zn-Al-Mg 계 합금도금강재(PosMAC)를 대상으로 염화이온 농도가 극히 낮은 일반 생활용수 내 부식거동을 분석하고자 하였고, GI와 Galvalume을 비교재로 사용하여 미세조직 관찰, 표면·단면부 침지부식 평가, 부식생성물 관찰 및 상분석 등을 수행하였다.

표·단면부 침지부식 평가를 통한 적칭발생 시점과 무게감량 결과를 토대로, Galvalume 및 GI 대비 PosMAC의 내식성이 우수한 것으로 나타났다. 이는 선행연구 결과에서 보고된, 염화이온 농도가 높은 염수 및 해수모사 조건에서 뿐 아니라 염화이온의 농도가 극히 낮은 일반 생활용수 조건 하에서도 합금도금강재가 장기 내식성 보증에 유리함을 시사한다. 염화이온 농도가 낮은 조건에서 표면에 형성되는 부식생성물은 기존 연구에서 보고된  $Zn_3(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$  상과 함께  $Zn_5(OH)_6(CO_3)_2$  상의 복합구성 하에 치밀도가 향상되며 상대적 장기 내식성 보증이 가능한 것으로 PosMAC의 우수한 방식 성능에 대한 메커니즘적 원인이 제시되었다.

#### Acknowledgement

This work was supported by the Technology Innovation Program (20015158, Development of processing and fastening technology to minimize damage to the plating layer of highly corrosion-resistant, highly-formed plated steel materials for plant farms.) funded by the Ministry of Trade, Industry & Energy (MOTIE, Korea). In addition, this research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2022R1A2C4001255).

#### References

1. N. C. Hosking, M. A. Ström, P. H. Shipway, C. D. Rudd, Corrosion resistance of zinc-magnesium coated steel, *Corrosion Science*, **49**, 3669 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.032>
2. J. W. Lee and S. J. Kim, Effects of cooling rates of coating layer on microstructures and corrosion behaviors of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets, *Corrosion Science and Technology*, **21**, 221 (2022). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2022.21.3.221>
3. M. Uranaka, T. Shimizu, Corrosion resistance of hot-dip Zn-6%Al-3%Mg alloy coated steel sheet used in automotive parts, *Metallurgical Science and Technology*, **30**, 29 (2012). <https://www.fracturae.com/index.php/MST/article/view/1160>
4. J. S. Park, J. W. Lee, J. S. Kim, Corrosion mechanism according to localized damage of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet used in plant farm, *Corrosion Science and Technology*, **22**, 123 (2023). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2023.22.2.123>
5. J. W. Lee, I. J. Son, S. J. Kim, Newly designed surface control using Si addition in trace quantity for Zn-2Al-3Mg alloy coated steel sheet with improved corrosion resistance, *Applied Surface Science*, **598**, 153868 (2022). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2022.153868>
6. X. Znaang, C. Leygrf, I. O. Wallinder, Atmospheric corrosion of galvan coatings on steel in chloride-rich environment, *Corrosion Science*, **73**, 62 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.03.025>
7. H. Peng, X. Su, Z. Li, J. Wang, C. Wu, H. Tu, X. Lai, Synergistic effect of Cu and Si on hot-dipping galvalume, *Surface and Coating Technology*, **206**, 4329 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.01.048>
8. M. S. Azevedo, C. Allely, K. Ogle, P. Volovitch, Corrosion mechanisms of Zn (Mg, Al) coated steel: 2. The effect of Mg and Al alloying on the formation and properties of corrosion products in different electrolytes, *Corrosion Science*, **90**, 482 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.07.042>
9. M. Bright, S. Ellis, Minimizing zinc consumption in hot dip galvanizing lines, *Corrosion Science and Technology*, **10**, 43 (2011). [https://www.j-cst.org/opensource/pdfjs/web/pdf\\_viewer.htm?code=C00100200043](https://www.j-cst.org/opensource/pdfjs/web/pdf_viewer.htm?code=C00100200043)
10. P. Volovitch, T. N. Vu, C. Allély, A. A. Aal, K. Ogle, Understanding corrosion via corrosion product characterization: II. Role of alloying elements in improving the corrosion resistance of Zn-Al-Mg coatings on steel, *Corrosion Science*, **53**, 2437 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2011.03.016>
11. S. J. Kim, Y. J. Kwak, T. Y. Kim, W. S. Jung, K. Y. Kim, Surface darkening phenomenon of Zn-Mg alloy coated steel exposed to aqueous environment at high temperature, *Journal of Materials Research*, **30**, 3605 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1557/jmr.2015.356>
12. J. W. Lee, B. R. Park, S. Y. Oh, D. W. Yun, J. K. Hwang,

M. S. Oh, S. J. Kim, Mechanistic study on the cut-edge corrosion behaviors of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheets in chloride containing environments, *Corrosion*

*Science*, **160**, 108170 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.108170>