



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

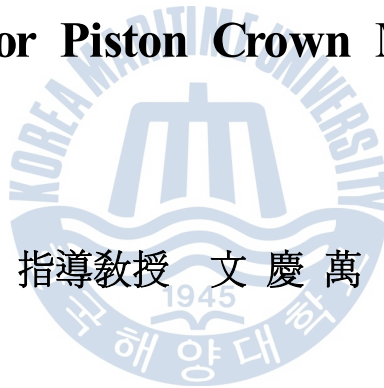
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

피스톤 크라운 용 단강의 용접부 특성에
미치는 인코넬 625 용접봉의 평가

**Evaluation of Inconel 625 Filler Metal to
Welding Zone Characteristics of Forged
Steel for Piston Crown Material**



指導教授 文慶萬

2015年 2月

韓國海洋大學校 大學院

海洋軍事學科 姜聲宰

本 論文을 姜聲宰의 工學碩士 學位論文으로 認准함.

委員長 李 成 烈 (印)

委 員 李 柄 雨 (印)

委 員 文 慶 萬 (印)



2 0 1 5 年 2 月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院

海 洋 軍 事 學 科

姜 聲 宰

목 차

List of Tables	iv
List of Figures	v
Abstract	viii
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 부식의 이론	3
2.1.1 부식의 전기화학적 원리	6
2.1.2 양극과 음극의 정의	8
2.1.3 부식의 발생	9
2.1.4 기전력 계열과 갈바니 계열	11
2.1.5 부식전지의 종류	13
2.1.6 부식의 종류	17
2.1.7 전위(Potential)	22
2.1.8 전위-pH도	25
2.1.9 분극(Polarization)	27
2.1.10 임피던스(Impedance)	31
2.2 용접의 개요	38
2.2.1 용접의 의미	38

2.2.2 용접의 원리	38
2.2.3 용접의 역사	39
2.2.4 용접법의 분류	40
2.2.5 용접의 특징	41
2.2.6 용접의 응용	42
2.2.7 용접부의 성질	43
2.3 피스톤 크라운의 용접 개요	43
2.3.1 피스톤 크라운의 재질	43
2.3.2 피스톤 크라운의 손상	44
2.3.3 피스톤 크라운의 보수 용접	45
3. 연구결과 및 고찰	48
3.1 재료 및 실험방법	48
3.2 실험 결과 및 고찰	50
3.3 Inconel 625 용접봉과 연강용접봉의 부식특성 비교 고찰	65
4. 결 론	72
참고문헌	73

List of Tables

Table 2.1	The series of electro motive force for various metals.	12
Table 2.2	The galvanic series of various metals in sea water.	13
Table 2.3	Corrosion potentials of metals in seawater.	19
Table 2.4	Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs. SHE at 25°C.	24
Table 2.5	Main welding process and developer.	40
Table 3.1	Chemical composition of forged steel for piston crown material	49
Table 3.2	Chemical composition of Inconel 625 filler metal	49
Table 3.3	Comparison of chemical compositions between forged and SS400 steels as base metals.	65
Table 3.4	Chemical compositions of various filler metals.	65
Table 3.5	Comparison of Vickers hardness for each welding zone between Inconel 625 and E4301, E4313 and E4316 filler metals	66
Table 3.6	Comparison of corrosion current densities of welding metal zones welded by various filler metals in different test solutions.	69

List of Figures

Fig. 2.1 Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte.	4
Fig. 2.2 Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater.	5
Fig. 2.3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution).	7
Fig. 2.4 Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.	10
Fig. 2.5 Schematic diagram of salt concentration cell.	14
Fig. 2.6 Schematic diagram of oxygen concentration cell.	15
Fig. 2.7 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.	15
Fig. 2.8 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.	16
Fig. 2.9 Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust.	20
Fig. 2.10 Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.	21
Fig. 2.11 Schematic diagram of crevice corrosion.	21
Fig. 2.12 E-pH diagram of Fe-H ₂ O (298° K, ion activity: 10 ⁻⁶ (mol/ l)).	25
Fig. 2.13 Polarization curve for Stern Geary's equation	30
Fig. 2.14 Polarization curve for Tafel' s extrapolation method.	31
Fig. 2.15 Vector sum of resistance and capacitor	34

Fig. 2.16	Representation of the impedance, Z , of a cell on a vector. Z' and Z'' are respectively the real and imaginary components of the complex impedance.	36
Fig. 2.17	Representation of the sinusoidal voltage and current at a given frequency associated with a cell.	37
Fig. 3.1	Photographs of the test specimen sample with base metal(BM), heat affected zone(HAZ) and weld metal(WM).	48
Fig. 3.2	Schematic diagram for experimental apparatus	50
Fig. 3.3	Variation of vickers hardness of welding zones welded with Inconel 625 electrode.	51
Fig. 3.4	Comparison of microstructures of weld metal zones welded with Inconel 625 electrode (x100).	52
Fig. 3.5	Comparison of microstructures of weld metal zones welded with Inconel 625 electrode (x200).	53
Fig. 3.6	Comparison of microstructures of weld metal zones welded with Inconel 625 electrode (x500).	54
Fig. 3.7	Variation of the corrosion potentials for various welding zones in 35% H_2SO_4 solution.	55
Fig. 3.8	Variation of anodic polarization curves for each welding zone in 35% H_2SO_4 solution.	57
Fig. 3.9	Comparison of corrosion current densities obtained from anodic polarization curves for each welding zone in 35% H_2SO_4 solution.	58
Fig. 3.10	Morphologies of corroded surfaces for each welding zone after measuring of anodic polarization curves in 35% H_2SO_4 solution(x60).	59

Fig 3.11 Morphologies of corroded surfaces for each welding zone after measuring of anodic polarization curves in 35% H ₂ SO ₄ solution(x160).	60
Fig 3.12 Morphologies of corroded surfaces for each welding zone after measuring of anodic polarization curves in 35% H ₂ SO ₄ solution(x300).	61
Fig 3.13 Comparison of impedances for each welding zone measured in 35% H ₂ SO ₄ solution.	62
Fig 3.14 Variation of 1st cyclic voltammogram of various welding zones in 35% H ₂ SO ₄ solution.	63
Fig 3.15 Variation of 15th cyclic voltammogram of various welding zones in 35% H ₂ SO ₄ solution.	64
Fig 3.16 Comparison of Vickers hardness of base metal zones in the case welded with various filler metals	66
Fig 3.17 Comparison of Vickers hardness of heat affected zones in the case welded with various filler metals.	67
Fig 3.18 Comparison of Vickers hardness of weld metal zones in the case welded with various filler metals.	68
Fig 3.19 Comparison of corrosion current densities of weld metal zones in the case welded with various filler metals(No heat treatment)	70
Fig 3.20 Comparison of corrosion current densities of weld metal zones in the case welded with various filler metals(Heat treatment)	71

Evaluation of Inconel 625 Filler Metal to Welding Zone Characteristics of Forged Steel for Piston Crown Material

Sung-Jae Kang

Department of Material Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

Recently a fuel oil of the diesel engine of the marine ship is being changed with heavy oil of low quality as the oil price is higher more and more. Therefore the wear and corrosion in all parts of the engine such as cylinder liner, piston crown, spindle and seat ring of exhaust valves are predominantly increased with using of heavy oil of low quality. In particular the degree of wear and corrosion of piston crown is more seriously compared to the other parts of the engine due to operating in severe environment such as the high temperature of exhaust gas and repeating impact. Thus the repair weldment of the piston crown is a unique method to prolong the its life in a economical point of view.

By the way, their parts on the ships job site is often being actually welded with electrodes of mild steel. However, in the case welded with

the electrode of mild steel, the mechanical property and corrosion resistance of welding zone would be worse than other electrode.

In this study, the forged steel material for piston crown as a base metal was welded with Inconel 625 electrode. And each welding zone, that is, the mechanical and corrosion characteristics of base metal(BM), heat affected zone(HAZ) and weld metal(WM) zones were investigated using electrochemical methods such as measuring of Vickers hardness, corrosion potential, polarization curve, cyclic voltammogram and impedance in 35% H_2SO_4 solution. And the morphology of corroded surface was also observed by micro photograph. The weld metal and heat affected zones exhibited comparatively higher values of hardness compared to the base metal zone. The corrosion potential of the weld metal zone indicated a higher value than those of heat affected and base metal zones. As a result, the corrosion resistance of the weld metal zone was also better compared to heat affected and base metal zones. Consequently, it is considered that the weld metal zone exhibited the best corrosion resistance, indicating higher corrosion potential, higher hardness. Furthermore, in the case welded by Inconel 625 electrode to the forged steel material for piston crown, we can see that their mechanical properties and corrosion resistance in the welding zones were significantly superior to the case welded by the mild steel electrode.

1. 서 론

세계적인 유가의 상승으로 연료비가 앙등함에 따라 C 중유를 사용하는 대형 선박 디젤기관 연료는 더욱 저질화 되어 연료자체의 비중은 물론 불순물의 함량 또한 증가 되었다. 그리고 이러한 조건에서 운전하는 디젤기관의 경우 저질 중유의 사용으로 인한 실린더라이너와 피스톤 크라운의 링홈의 마멸 증대 및 중유 중에 함유되어 있는 바나듐(V)과 유황(S)에 의한 고온부식과 저온부식 등[1]으로 인해 실린더헤드의 소손과 균열 발생 등이 야기되고 있다. 더욱이 연소실을 구성하는 주요한 요소인 피스톤 상부는 표면온도가 제일 높은 분위기속에서 작동되며 또한 연소폭발에 의한 강한 반복충격을 받고 있는 동시에 연소 가스를 끊임없이 배출한다. 뿐만 아니라 피스톤 크라운 역시 피스톤의 끊임없는 반복운동으로 피스톤 크라운의 부식으로 인한 마멸은 피할 수 없는 상황이다. 피스톤 크라운은 고온 하에서의 반복 충격과 압력으로 인한 물리적인 마멸과 전기화학적 부식으로 인한 부식생성물의 연소에 의한 마멸량이 증대 되고 있다. 따라서 전술한 실린더헤드, 피스톤 크라운 및 배기 밸브의 손상부분은 보수용접을 통하여 재사용함으로써 수명연장에 따른 경제적인 효과를 얻고 있다.

이처럼 손상된 피스톤 크라운의 보수용접 뿐만 아니라 일반적으로 강구조물의 제작에는 여러 가지 용접법이 사용되고 있다. 따라서 지금까지 선박과 관련된 강구조물의 제작을 용접으로 할 경우, 이런 구조물의 용접부에 대한 기계적 특성[2]-[9]과 부식 등[10]-[15]에 관한 연구도 많이 발표되고 있다. 그리고 상기한 부품들의 수명연장을 위한 보수용접에 대해서도 다양한 용접방법이 사용되어지고 있다.

그러나 이들 용접방법에 따라 보수 용접을 하였을 경우 모재부와 용접금속부의 기계적 성질과 내식성 비교 평가 등에 대한 연구결과는 거의 없는 실정이다.

본 연구에서는 피스톤 크라운을 단강으로 제작한 경우, 실제 단강의 한 부분을 모재로 하고 여기에 Inconel 625의 용접봉으로 불활성아크용접(GTAW: Gas Tungsten Arc Welding)을 하였을 경우 모재와 열영향부 및 용접금속의 내식성 비교 평가를 전기화학적인 측면에서 비교 고찰하였다. 따라서 본 연구의 결과는 피스톤 단강제품을 Inconel 625의 용접봉으로 불활성아크용접(GTAW: Gas Tungsten Arc Welding)을 하였을 경우 각 용접부위에 대한 기계적 및 내식성의 차이와 특성을 비교 고찰함으로써 최적의 용접재료의 사용 가능성에 대한 참고자료를 제공하는데 그 의미가 클 것으로 사료된다. 뿐만 아니라 항해 중인 선박에서 불가피하게 보수용접을 할 경우 연강용접봉을 사용하는 경우가 있는데 본 연구에서는 Inconel 625 용접봉과 몇 종류의 연강용접봉에 대한 기계적 및 내식 특성의 결과[16]와 비교 고찰하여 보았다. 따라서 Inconel 625의 용접봉과 연강용접봉의 기계적 및 내식 특성의 비교는 향후 보수용접에 대한 유의한 참고자료를 제공해 줄 것으로 기대된다.

2. 이론적 배경

2.1 부식의 이론

금속재료는 인위적으로 가공 에너지를 공급하여 만든 재료이기 때문에 금속구조물의 형태를 유지하고 있으나 열역학적으로 에너지가 원래의 안정한 상태 즉, 금속산화물로 되돌아가려는 성질을 가지고 있다.

그러나 금속이 주위 환경과 반응하여 원래의 안정한 산화물 상태로 회귀하기 위해서는 외부 환경과 반응하여야만 하는데 이때 환경과 금속 간에 다음과 같은 조건이 충족될 때 산화물 즉 부식이 발생한다.

첫째, 양극과 음극이 존재하여 전지(corrosion cell)를 형성해야 한다.

둘째, 양극과 음극이 전기적으로 접촉하여 전자의 이동이 있어야 한다.

셋째, 전해질이 존재하여 양극과 음극 사이에서 이온의 이동에 의한 전하의 운송이 있어야 한다.

위 조건들을 그림으로 나타내면 Fig. 2.1과 같다. Fig. 2.1에서 알 수 있듯이 부식이 일어나기 위해서는 상기의 모든 조건이 모두 충족되어야만 한다.

여기서 양극(anode)은 이온화 경향이 커서 전류를 금속에서 용액으로 유출하는 전극을 말하고, 음극(cathode)은 상대적으로 이온화 경향이 작고 안정하여 용액으로부터 금속 표면으로 전류가 유입되는 전극을 말한다.

즉, 양극은 식(2.1)과 같이 어떤 금속(M)이 용해되는 반응에 의해 그 금속(M)이 이온화되는 전극(산화하는 전극)을 말하며, 음극은 식(2.2)와 같이 양극으로부터 용해된 이온이나 전해질 내에 있던 양이온이 전자와 반응하여 환원 석출하는 전극을 말한다.

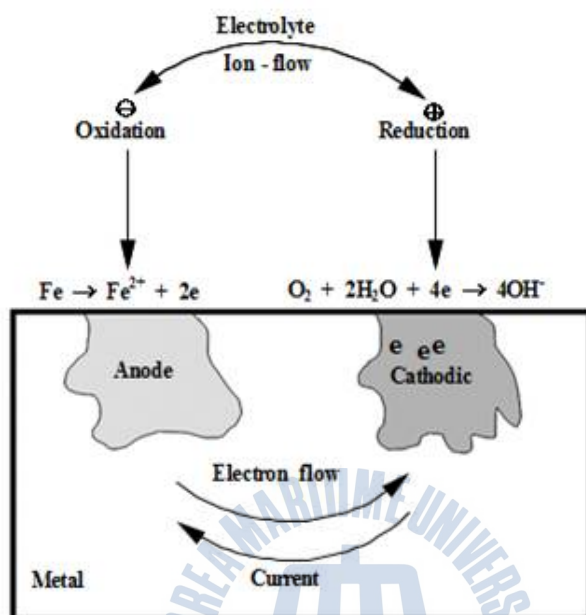


Fig. 2.1 Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte

일례로 해수 중에 침지된 철강의 표면에서 일어나는 부식 현상을 살펴보면 해수 중에는 다량의 이온과 약 8ppm의 산소를 함유하고 있으므로 전해질로서 작용한다. 이때 철강 구조물의 표면에서는 금속 재료의 불균일(동일상이 아닌 2상이 존재)이나 표면 거칠기의 차이, 금속 응력의 불균일, 표면의 오염도 등과 같은 금속화학적 원인으로 전위차가 생기게 되며, 양극(낮은 이온화 에너지 상태, 이온화 경향이 큼)과 음극(상대적으로 이온화 에너지가 높은 곳)으로 나누어지게 된다.

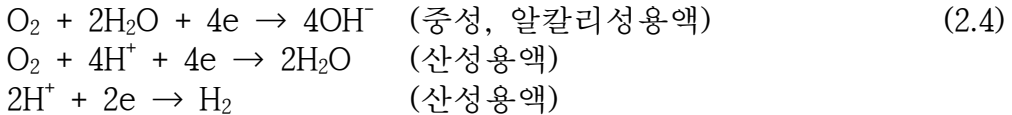
양극에서는 식(2.3)과 같은 산화반응이 일어난다.



음극에서는 식(2.4)에서와 같이 중성 및 알칼리성 용액에서는 용존 산소의 환원반응이 발생하며 산성 용액의 경우에는 수소가 발생되면서 양극

부위에서는 계속적으로 부식이 진행되어진다.

음극에서는 식(2.4)에서와 같이 중성 및 알칼리성 용액에서는 용존 산소의 환원반응이 발생하며 산성 용액의 경우에는 수소가 발생되면서 양극 부위에서는 계속적으로 부식이 진행되어진다.



이와 같이 해수에 침지된 철강이 부식되는 현상은 양극과 음극의 에너지 차(전위차)가 그 원인이 되며 에너지 차가 줄어드는 안정한 상태로 회귀하기 위하여 위의 두 반응이 계속하여 진행됨으로써 부식이 연속적으로 일어나게 된다. 여기에서 중요한 사실은 산화와 환원반응이 두 극에서 안정한 상태로 진행해 갈 동안 양극반응과 음극반응이 평형에 도달하면 부식이 발생되지 않을 듯이 보이나 양극과 음극의 전위차는 항상 존재하게 되므로 부식은 끊임없이 일어나게 된다.

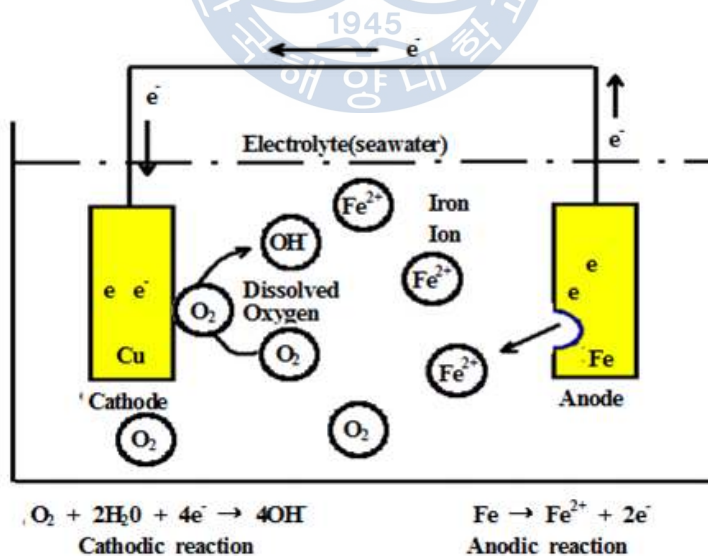


Fig. 2.2 Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater

또한, 종류가 서로 다른 두 종류의 금속, 즉 이종 금속 간의 접촉이 있을 때는 전위의 차이가 발생하게 되는데 Fig. 2.2와 같이 높은 이온화 에너지 상태(이온화 경향이 작음)의 금속인 구리(Cu)가 음극이 되고, 상대적으로 낮은 에너지 상태(이온화 경향이 큼)의 금속인 철(Fe)이 양극이 되며 전위차로 부식전지가 형성되어 양극에서 부식이 발생하게 된다.

2.1.1 부식의 전기화학적 원리

부식을 환경과의 상호작용에 의한 금속의 “열화현상” 이라고 정의할 수 있으며, 이러한 상호작용은 전기적 전하(charge)의 이동이 수반되는 전기화학적(electrochemical) 관점에서 이해할 수 있다. 부식을 이와 같이 전기화학적 과정으로 이해하기 시작한 것은 1815년 Wollaston이 제안한 이후부터인데, 부식의 발생 원인뿐만 아니라 부식 방지방법들을 이해하는데 필수적인 것이다.

부식의 전기화학적 과정을 이해하기 위해 염산 용액에서 아연이 부식되는 과정을 예로써 설명하면, 염산 용액 속에서 아연은 기포를 발생하면서 녹는 것을 볼 수 있는데, 이 때 아연(Zn)은 가용성인 염화아연(ZnCl_2)으로 되고 표면에서는 수소 거품이 발생하는 현상이 일어난다.

이것을 화학식으로 표기하면 식(2.5)와 같다.



그런데 이 반응에서 전하의 전달이 수반되는 전기화학적 과정으로 설명하기 위해서는 두 개의 반응으로 나누어진다. 다시 말해서 식(2.5)와 같이 전체적인 화학반응은 식(2.6), (2.7)과 같이 양극부위에서 발생하는 양극반응(anodic reaction)과 음극부위에서 발생하는 음극반응(cathodic reaction)으로 나누어 생각해 볼 수 있다.



Fig.2.3에서 보는 바와 같이 양극반응은 금속이 산화(oxidation)되는 반응으로서 전자를 생성시키는 반응이고, 음극반응은 환원(reduction)반응으로써 양극반응에서 생성된 전자를 소모하는 반응이다. 이 두 개의 반응은 아연 금속 표면에서 동시에 그리고 반드시 같은 속도로 발생하게 된다.

그리고 금속 표면에서 이처럼 양극과 음극이 존재하는 이유는

- ①조직의 불균일
- ②성분의 불균일
- ③응력의 불균일
- ④표면 상태의 불균일
- ⑤환경의 불균일

등의 원인에 의해서 양극과 음극이 존재하게 된다

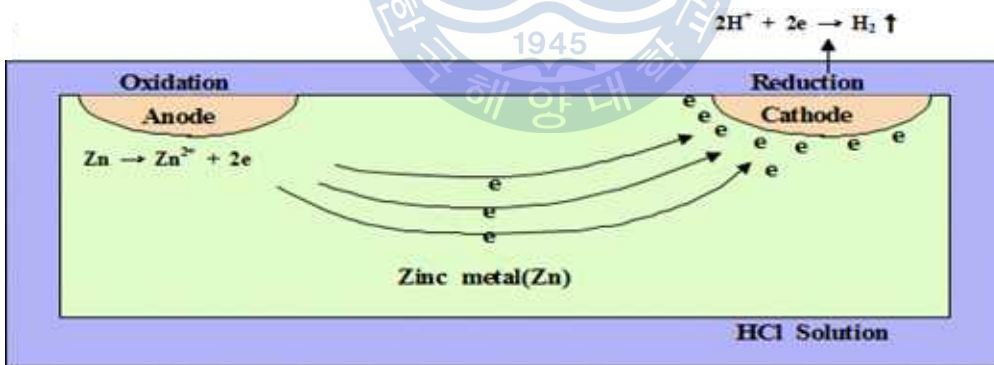
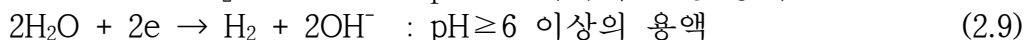
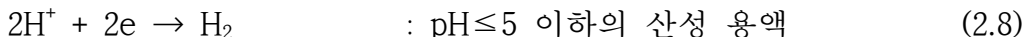


Fig. 2.3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution)

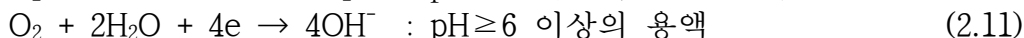
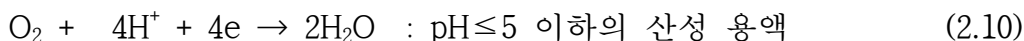
부식이란 위에서 말한 양극반응의 결과라고 할 수 있다. 부식이 진행되기 위해서는 양극반응에서 생성된 전자가 소모될 수 있는 음극반응이 있어야 한다. 양극반응이 모두 금속의 산화반응인 것과는 달리, 음극반응은 부식 환경에 따라 다양한 반응이 가능하다.

대표적인 음극반응에는 수소 발생 및 산소 환원 반응이 있으며, 이외에도 금속이온의 환원반응도 가능하다. 이러한 반응들을 식으로 표현해 보면 식(2.8), (2.9), (2.10), (2.11) 및 (2.12)와 같다.

수소 발생 반응



산소 환원 반응



금속이온의 환원 반응



실제의 부식 환경에서는 한 가지 이상의 음극반응이 발생할 수도 있는데, 이때는 부식 속도도 증가하게 된다.

2.1.2 양극과 음극의 정의

전해액 속에 담겨져 있는 두 전기전도체(전극)의 화합을 갈바니전지(galvanic cell)라하는데 이는 1791년 전기화학적 작용에 관한 연구를 발표한 이탈리아의 Luigi Galvani의 이름을 딴 것이다. 갈바니전지는 화학적 에너지를 전기적 에너지로 바꾸는 것이다. 이와 같은 전지를 단락시키면, 즉 두 전극을 저항이 적은 금속으로 연결하면 (+)전극에서 (-)전극으로 정전류(正電流)가 흐른다. 전해액 내에서 전류는 이온이라고 하는 (+) 운반체, 또는 (-)운반체에 의해서 운반된다. 각 이온에 의해서 운반된 전류는 그 이온의 기동성과 전기적 전하에 따라 변화된다. 전해액에서의 (+)전류와 (-)전류의 합은 금속을 통해 전자에 의해서 운반된 전류의 합과 같다. (+)전류가 전해액으로부터 전극으로 들어가는, 즉 화학적 환원이 발생하는 전극을 음극(cathode)이라 한다. 즉 전자의 소비 반응이다. 이러한 음극반응의 예는 앞의 식 (2.7), (2.8), (2.9) 및 (2.10), (2.11), (2.12) 등이다. 반면 (+) 전류가 전극을 떠나 전해액 속으로 들어가는, 즉 화학적 산화가 발생하는 전

극을 양극(anode)이라 한다. 그 보기로는 앞의 식 (2.6)이 있다. 이처럼 금속의 산화는 항상 양극에서 발생한다. 양극과 음극의 정의에 의하면, 전해 전지(electrolytic cell)나 충전중의 축전지 등에서는 (+)전극이 양극(anode)이 되고 (-)전극이 음극(cathode)이 된다. 그러나 갈바니전지 및 방전중의 축전지 등에서는 (+)전극이 음극이 되고 (-)전극이 양극이 된다.

일반적으로 다음의 법칙이 성립한다.

법칙1 : 양극에서의 반응은 산화반응이고 음극에서의 반응은 환원반응이다.

법칙2 : 음이온(anion)은 양극으로, 양이온(cation)은 음극으로 향해 이동한다.

2.1.3 부식의 발생

부식이 발생되기 위해서는 앞에서 설명한 두 가지 반응 이외에도 몇 가지의 조건이 만족하여야만 된다. 즉 양극반응과 음극반응이 일어나기 위해서는 다음과 같은 조건들이 필요하다.

첫째로, 금속이라는 전자전도체(electronic conductor)가 존재하여야 한다. 이것은 전자가 생성되고 소모되는 반응 부위들 사이에 전자의 흐름이 가능한 전도체가 있어야 한다는 것이다.

둘째로, 금속주변에 이온 전도체(ionic conductor)가 존재하여야 한다. 앞에서 살펴 본 바와 같이 두 가지 반응에는 모두 이온들이 참여하고 있는데, 이러한 이온의 전달이 가능한 매체가 있어야 한다는 것이다.

마지막으로, 전류의 흐름이 가능한 폐쇄 회로(closed circuit)가 구성되어야 한다는 것이다. 이것은 전자 전도체와 이온 전도체 사이에서 전류 흐름 양상의 변환이 있어야 함을 의미하는 것으로서, 계면 반응에 의한 전하 전달 과정을 의미한다.

이상에서 열거한 요소들로 부식과정을 설명하면 다음과 같다.

부식 환경에 놓인 금속은 특정한 부위에서 양극반응에 의해 금속이 용출된다. 금속의 용출은 금속의 이온화($M \rightarrow M^{n+} + ne^-$)를 의미하며 이때 발생한 전자는 전자 전도체인 금속을 통하여 음극 부위로 이동한다. 한편 용출된 금속 이온은 이온 전도체인 용액을 통하여 확산된다. 음극 부위로 이동한 전자는 용액 내에 존재하는 수소이온 또는 산소 등과 결합하는 음극반응을 일으킨다. 음극반응의 반응 생성물에는 반드시 이온이 포함되어 있으며, 이러한 이온은 이온전도체를 통하여 공급(또는 제거)되어야 한다.

한편 금속과 용액의 계면에서는 전자가 이온으로 전환되는 전하 전달 작용에 의하여 전기적인 폐쇄 회로의 형성이 가능하게 된다.

이상에서 설명한 다섯 가지 요소들을 종합해 보면 Fig. 2.4에서 보는 바와 같이 1)양극, 2)음극, 3)전자 전도체(금속), 4)이온 전도체(부식매체), 5) 폐쇄 회로로 이러한 다섯 가지 요소들은 부식의 필요 충분한 인자들로서 이 요소들이 갖추어지면 반드시 부식이 진행되며, 반대로 다섯 가지 요소 중 어느 하나만 결핍되어도 부식은 진행되지 않는다. 부식을 방지하기 위한 방식 방법을 생각할 때 부식 반응인 양극반응을 억제할 수 있는 방안에만 집착하는 경향이 있으나, 이상에서 언급한 다섯 가지의 요소 중에서 어느 하나를 억제함으로써 충분한 방식 효과를 얻을 수 있다.

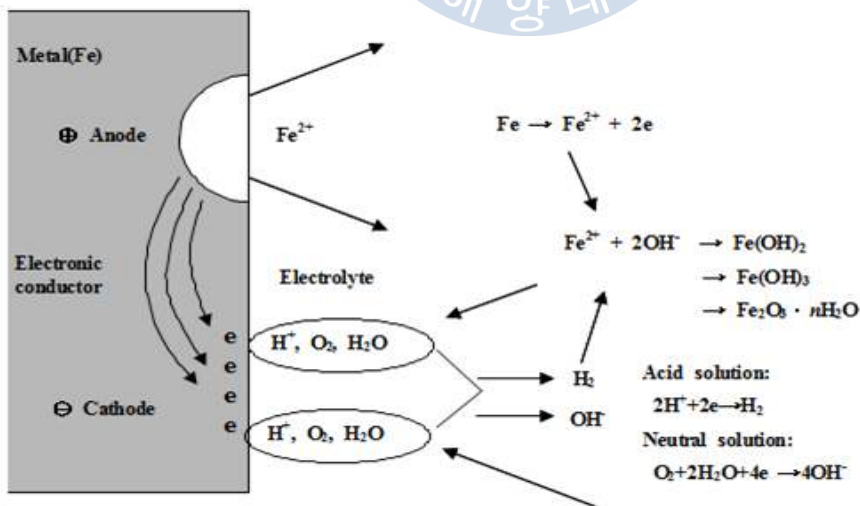


Fig. 2.4 Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence

2.1.4 기전력 계열과 갈바니 계열

전해질 용액 속에 침지된 금속은 그 이온과 평형상태를 이루게 되고 그 금속 특유의 전위 값을 갖게 된다. 이 전위를 기전력(EMF:electro motive force)이라고 한다. 기전력은 반전지 전위(half cell potential) 혹은 산화/환원 전위(redox potential)라고도 하는데 부식은 물론 전지(battery) 작용을 이해하는데 매우 중요한 것이다.

이상에서 설명한 기전력을 표준상태에서 그 크기 순서로 나열한 것을 기전력 계열(EMF series)이라고 한다. 이 계열에서 하단에 위치하는 것은 상단에 위치하는 금속보다 이온화 경향 즉 부식 경향이 크다는 것을 의미한다.

Table 2.1에 중요한 금속들의 기전력을 예시하였다. 그리고 기전력 계열보다 부식 관련 문헌에서 자주 사용되는 것으로써 갈바니 계열(galvanic series)이 있다. 기전력 계열은 순수한 금속의 경우에만 적용 가능한 반면에 실용 재료는 여러 가지의 금속이 적절하게 섞인 합금 형태로 사용되는 것이 보통이므로 이러한 합금까지도 포함된 갈바니 계열이 자주 이용된다. 이 갈바니 계열은 주어진 환경에서 실제 측정된 전위에 따라 금속과 합금을 차례대로 배열한 것이다.

Table 2.1 The series of electro motive force for various metals

metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode	metal/metal ion librium	electrode potential (V) vs normal hydrogen electrode
Pd/Pd ²⁺	+0.987	Fe/Fe ²⁺	-0.440
Ag/Ag ⁺	+0.799	Fe/Fe ³⁺	-0.036
Hg/Hg ²⁺	+0.788	Cr/Cr ³⁺	-0.744
Cu/Cu ²⁺	+0.337	Zn/Zn ²⁺	-0.763
Cu/Cu ⁺	+0.522	Mn/Mn ²⁺	-1.029
H ₂ /H ²⁺	0.000	Ti/Ti ²⁺	-1.630
Pb/Pb ²⁺	-0.126	Al/Al ³⁺	-1.662
Sn/Sn ²⁺	-0.136	Mg/Mg ²⁺	-2.363
Ni/Ni ²⁺	-0.250	Na/Na ⁺	-2.714
Co/Co ²⁺	-0.277	K/K ⁺	-2.925
Cd/Cd ²⁺	-0.403	Li/Li ⁺	-3.045

갈바니 계열에는 부동태 상태의 전위도 포함하고 있으므로 사용이 편리하다. 그리고 Table 2.2에 해수에서의 갈바니 계열을 나타내었다.

Table 2.2에서 상단에 위치한 금속은 아래쪽의 금속에 비해 귀(貴)한 전위를 가지며 두 종류의 금속이 접촉하게 되면 하단의 금속은 부식이 촉진되는 반면, 상단의 금속은 보호된다. 이 갈바니 계열이 널리 이용되고 있으나 사용에 주의하여야 할 점은 주어진 환경에서의 전위 계열이므로 부식 환경이 달라지면 전위 계열도 크게 달라질 수 있다는 점이다. 다시 말해서 Table 2.2와 같은 내용은 해수에서의 갈바니 계열로써 담수나 토양 등 다른 분위기에서는 사용할 수 없다.

Table 2.2 The galvanic series of various metals in sea water

Noble or cathodic	Platinum Gold Graphite Titanium Silver Hastelloy(62Ni,18Cr,18Mo) 18-8 stainless steel (passive) Inconel (passive) (80Ni,13Cr,7Fe) Nickel (passive) Monel (70Ni, 30Cu) Cupronickels (60-90Cu, 40-10Ni) Bronze (Cu-Zn) Copper Brass (Cu-Zn) Hastelloy b(62Ni, 18Cr, 18Mo) Inconel (passive) (80Ni, 13Cr, 7Fe) Nickel (passive) Tin Lead 18-8 stainless steel (active) Cast iron
Active or anodic	Steel or iron 2024 aluminum (4.5Cu,1.5Mg, 0.6Mn) Cadmium Zinc Magnesium and Magnesium alloy

2.1.5 부식전지의 종류

1) 이종 금속 전극 전지(異種金屬電極電池; dissimilar metal electrode cell)

이종의 2가지 금속 즉 기전력 계열이 서로 다른 금속이 접촉하였을 때

전위가 낮은 금속이 양극이 되고 전위가 높은 금속은 음극이 되어 전위가 낮은 금속은 산화하여 부식하게 된다. 예를 들면 철관(iron pipe)에 연결된 동관(copper pipe), 강(鋼) 선체에 접촉하고 있는 청동(靑銅) 프로펠러 등은 Fig. 2.2 와 같은 전지 형성이 그 좋은 예이다.

또한 같은 금속이라 하더라도 냉간 가공한 금속과 어닐링(annealing)한 금속의 접촉이나, 결정립(結晶立)과 결정입계(結晶粒界), 방위(方位;orientation)가 서로 다른 결정면(結晶面) 사이의 접촉 등에서도 이 전지는 형성된다.

2) 농담 전지(濃淡電池; concentration cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑 같은 두 전극이 서로 다른 조성을 가진 용액 속에 있으면서 전기적 접촉을 가지는 경우 농담 전지가 형성되며 두 가지 종류가 있다.

첫 번째는 Fig. 2.5에서처럼 염 농담 전지(鹽濃淡電池; salt concentration cell)로써 묽은 용액(D:dilution) 속의 구리 전극에서 구리가 분해되면서 양극이 되고 진한 용액(C:concentration) 속의 구리 전극은 음극이 된다.

그러므로 두 용액의 농도는 평형 상태로 도달한다. 농담전지의 두 번째 경우는 산소 농담 전지(酸素濃淡電池; oxygen concentration cell or differential aeration cell)로써 실제의 부식 환경에서는 이 전지가 많이 형성된다.

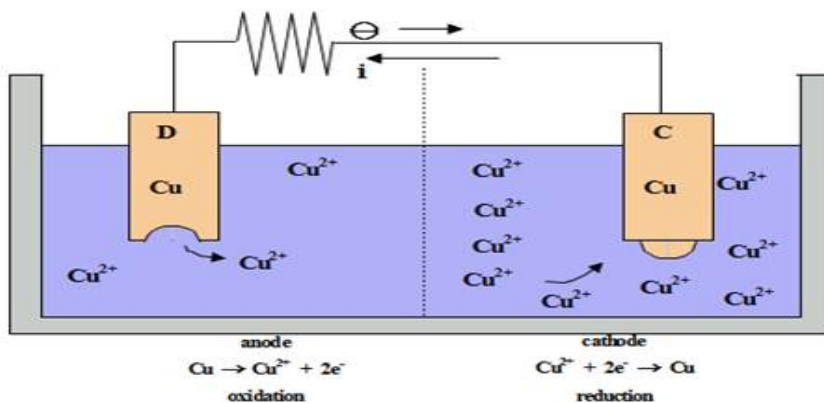


Fig. 2.5 Schematic diagram of salt concentration cell

예를 들어, Fig. 2.6에서 나타내는 바와 같이 철이 묶은 염화나트륨 용액 속에 노출되어 있다고 하면 다음과 같다.

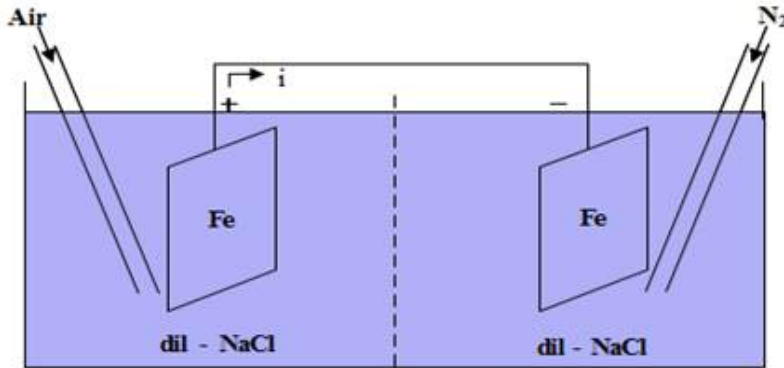


Fig. 2.6 Schematic diagram of oxygen concentration cell

즉, 한쪽 용액에는 산소를 계속 공급하고 다른 쪽 용액에는 질소를 공급함으로써 산소의 농도 차이가 생길 경우 산소 농도가 높은 쪽의 철 전극은 음극이 되어 부식 속도가 느리고, 산소 농도가 낮은 쪽의 철 전극은 양극이 되어 부식 속도가 훨씬 빠르다. 이러한 형태의 전지는 두 개의 관(pipe)의 사이에서 생기는 틈새 부식(crevice corrosion)을 설명하여 준다. 즉 틈새에서는 다른 부분에 비해서 산소 농도가 낮기 때문에 양극이 되어 부식이 촉진된다. 또 다른 예로서 Fig. 2.7 및 Fig. 2.8에서 보이는 바와 같이 녹(rust) 및 수면 부근에서의 부식을 생각할 수 있다.

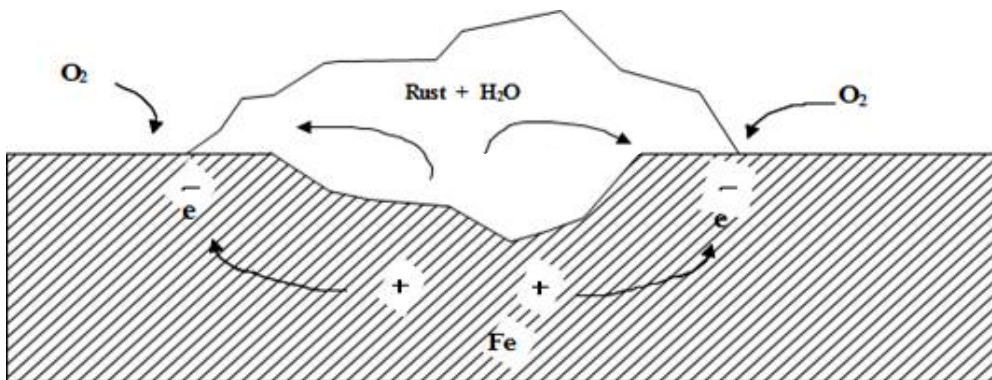


Fig. 2.7 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust

Fig. 2.7 및 2.8에서와 같이 녹이나 기타 다른 부식 생성물으로써 덮인 부분은 다른 부분에 비해 산소 농도가 적어서 양극이 되어 부식이 촉진된다.

수면에 가까운 부분은 수면에서 먼 부분보다 산소 농도가 많아서 음극이 되며 따라서 수면에서 먼 부분의 부식이 촉진되는 것을 알 수 있다.

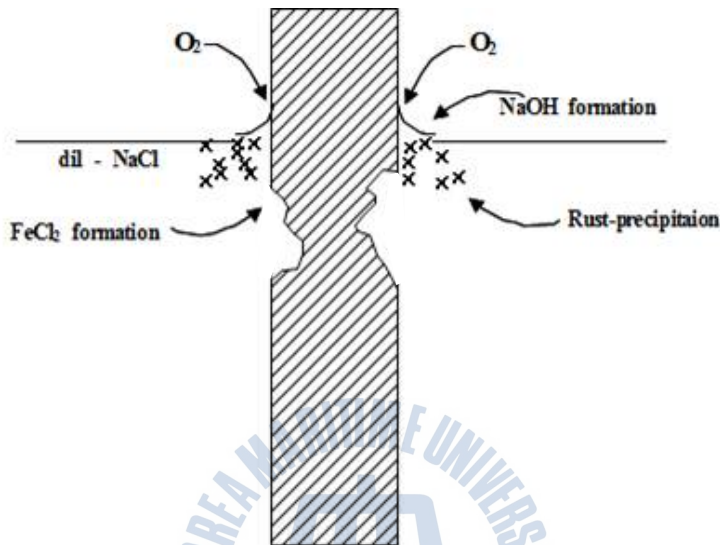


Fig. 2.8 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface

3) 온도차 전지(溫度差電池; differential temperature cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑 같은 두 전극이 같은 조성의 전해액 중에 있을 때 온도 차이에 의해서 생성되는 전지이며, 열교환기, 보일러 등의 부식 원인이 된다. 이 전지의 기본 원리 및 그 실제 중요성에 대해서는 다른 전지만큼 잘 알려져 있지 못하다.

예로서, 구리 전극이 황산구리 용액에 담겨져 있을 경우 고온 측의 구리 전극은 음극이 되고 저온 측의 구리 전극은 양극이 된다. 따라서 전지를 단락시키면(short circuit) 고온 측의 구리 전극에서는 환원반응이 발생하고 저온 측의 구리 전극에서는 산화반응이 일어난다.

또 다른 예로서, 공기로 포화된 묽은 염화나트륨 용액 속에 있는 철을 생각해 보면 고온 측 전극이 음극이 된다. 그러나 통기(通氣; aeration),

교반(攪拌; stirring) 등의 조건에 따라 극성이 바뀌는 경우도 있다.

2.1.6 부식의 종류

1) 균일 부식

금속표면이 균일하게 부식하여 감소되는 것을 균일 부식이라 하며 탄소강을 대기, 담수, 해수 등의 자연 환경에서 사용할 때에 볼 수 있으며 속도는 대부분 1년에 0.1mm 정도이나 실제로는 녹이 불균일하게 부착하거나 부착물이 축적하는 것 등으로 부식 환경이 불균일하므로 부식 속도가 커지게 되어 국부 부식이 발생되므로 실용상 국부 부식이 더 중요하다.

2) 국부 부식

금속면이 불균일한 것의 대표적인 예는 용접 부위이며 용접한 강이 부식 환경에 있을 때 집중적으로 부식이 발생하는데 이것은 모재와 용접부위가 화학적 성분 및 금속적 조직이 다르게 되어 일종의 이종 금속 접합의 부식 형태로서, 환경의 불균일로 생기는 대표적인 부식이다.

예를 들면 조개껍질 등의 부착에 의해 금속 표면에 산소 공급량이 서로 다른 경우에 발생하는 것을 통기차 부식이라 하는데 발전소의 급수기 냉각관이나 해수 펌프 등에 패류들이 부착하여 부착물 밑면의 냉각관 표면에는 산소가 공급되기 어려운 경우도 있다. 이 경우에 부착물의 밑면에 산소가 들어가기 어려운 부분에 국부 부식이 생기게 된다. 국부 부식에는 개구가 열려진 형태의 것이 많다. 이때 발생하는 전형적인 공식은 스테인리스강 등과 같이 내식성이 있고 부동태화 하고 있는 금속에 생긴다.

부동태화 하고 있는 금속은 표면에 부동태 피막이라고 말하는 수십 Å의 얇은 피막이 생성되고 이 피막의 방식 능력이 크므로 물과 대기 중에 부식하지 않는 것이 보통이다. 그러나 염소 이온이 환경 중에 존재한다면

일부 부동태 피막이 파괴되어 이 부분에서 급속히 부식이 진행하여 공식이 된다.

3) 이종 금속의 접촉 부식

금속은 부여된 환경에 따라 어떤 값의 전위를 갖는다. 이 전위는 같은 환경 중에서도 금속의 성분에 따라 다르고, 동일한 성분의 금속도 환경에 따라 다르다. 따라서 같은 환경 중에서도 이종 금속을 연결 조합시킨 구조물에서는 이종 금속간의 전지작용 때문에 접촉 부식이 일어난다.

예로, 해수용 스테인리스강 펌프류 등에 아연이나 주석 등을 희생양극으로 부착시키는데, Table 2.3에서 알 수 있듯이 희생 양극인 아연의 경우 전위가 낮아 양극으로 작용하고 스테인리스는 전위가 높아 음극으로 작용하여 아연은 자기를 희생하면서 부식하게 된다. 해수 계통 설비는 아연이나 알루미늄을 희생 양극으로 이용하고 배관, 펌프, 급수기 냉각관을 부식으로부터 보호하고 있다. 이종 금속부식은 용액을 전해질로 하여 전자를 구성하기 때문에 전류가 흐르기 쉬운 정도, 즉 용액 전기전도도의 영향을 강하게 받는다.

따라서 전기전도도가 아주 낮은 화력·원자력 발전소의 급수, 증기 환경에서는 이종 금속 간의 접촉 부식 문제는 거의 발생하지 않으나, 해수 사용 설비에서는 해수의 전기전도도가 높아 이종 금속 문제가 발생하므로 절연, 라이닝 등의 대책이 불가피하다.

Table 2.3 Corrosion potentials of metals in seawater

Metal		Potential (mV/SCE)	Metal		Potential (mVSCE)
Active	Mg	-1600	Active	Ni	-80
	Zn	-1070		Bronze(70-30)	-350
	Al(99.95%)	-780		Stainless	-50
	Cd	-450~-650		steel	-50
	Steel	-500		Monel(70-30)	-120
	Pb	-460		Ag	+90
	Sn	-270		Au	+160
Noble	Bronze(60-70)	-240	Noble	Pt	

4) 통기차 부식

수용액 중에서 산소 농도차에 의해 통기차 전지(산소 농담 전지)를 형성하여 발생하는 부식을 통기차 부식이라고 한다. 산소 농도가 적은 곳과 큰 곳을 연결 시에 적은 곳이 양극, 큰 곳이 음극이 되어 양극 쪽이 부식되며 해수 설비에서 침식이 불균일화 하게 되는 많은 원인은 통기차 부식 때문이다.

예를 들면, Fig. 2.9에서 보는 바와 같이 녹 비듬 주변에는 산소의 공급이 많이 되고 녹 비듬 밑은 산소 공급이 적게 됨으로써 양극이 되며, 산소 공급이 잘되는 주변에서는 음극이 형성되므로 녹 비듬 밑에서 국부 부식이 진행되어지기 때문에 녹이 녹을 만든다고 한다. 이외에도 외부로부터 국부적인 스케일 부착이나 패류 껍질 등이 물질의 부착도 통기차 부식을 일으키는 원인이 되므로 점검 보수 시 완전히 제거해야 한다.

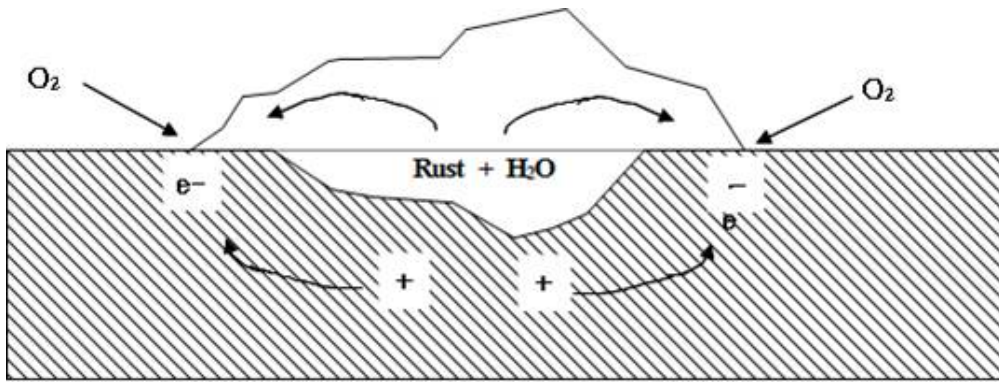


Fig. 2.9 Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust

5) 공식

깊은 구멍이 있는 국부 부식을 공식이라 말하며 탄소강에서는 부식성이 비교적 약한 환경, 그 예로는 미량의 염소 이온을 함유한 급수와 증기환경 중에서 공식이 발생하나 전형적인 것은 스테인리스와 같이 부동태로 되어 있는 금속에서 발생한다.

내식성을 부여하는 부동태 피막은 해수 등의 염소 이온이 있으면 구멍이 생겨 보호성을 상실한다.

이러한 공식도 전지 작용으로 진행된다. 스테인리스강은 많은 금속에 비해 귀(貴)한 전위를 가지며 그 이유는 부동태 피막이 있기 때문이다. 그러나 일부분에 부동태 피막이 파괴되면 그 부분은 비(卑)한 전위를 가지게 되므로 부동태 피막이 존재하는 부분이 음극, 파괴된 부분은 양극이 되는 전지를 형성한다. 이때 양극의 면적은 음극보다 훨씬 작으므로 양극 부위의 부식 전류밀도가 높아져 부식 속도가 빠르게 된다. 또 공식이 진행되는 과정에서 공식 내부에 염소 이온의 축적과 pH의 저하도 일어나 부식 반응이 지속된다.

공식은 Fig. 2.10과 같은 모양을 나타내며 공식된 내부에 금속 이온(양이온 Fe^{2+})이 용출하면 전기적 중성을 가지기 위해 염소 이온(음이온 Cl^-)이 공식 내부에 모여 농축한다. 부식 생성물인 FeCl_2 는 물과의 가수분해로

수소이온(H^+)을 만들어 pH를 저하시킨다.

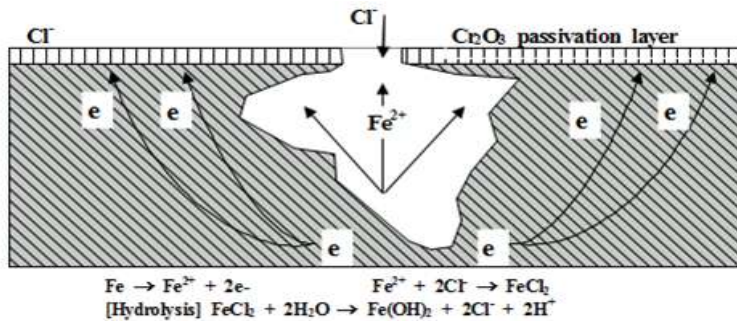


Fig. 2.10 Schematic diagram of pitting corrosion occurrence

6) 틈새 부식

틈새 부식은 개스킷, 볼트(bolt), 너트(nut) 취부면, 금속들을 조합한 면 및 스케일(scale)과 패류껍질 등의 각종 부착물의 하부 등의 틈새에 일어나는 부식을 말한다. 외부 용액과 비교하면 틈새에는 산소가 공급되기 어렵기 때문에 통기차 전지가 형성되어 통기차 부식이 발생하며 보일러의 내부 스케일(scale) 및 해수 사용 복수기, 해수 사용 펌프, 배관 등에 패류나 이물질 부착으로 부착물 직하부에서 통기차 부식이 발생한다. 특히 해수 사용 펌프나 배관 등 스테인리스강을 사용하는 재료에서는 Fig. 2.11에서와 같이 부동태 피막이 해수 중의 염소 이온으로 인해 부식이 급속하게 진행된다.

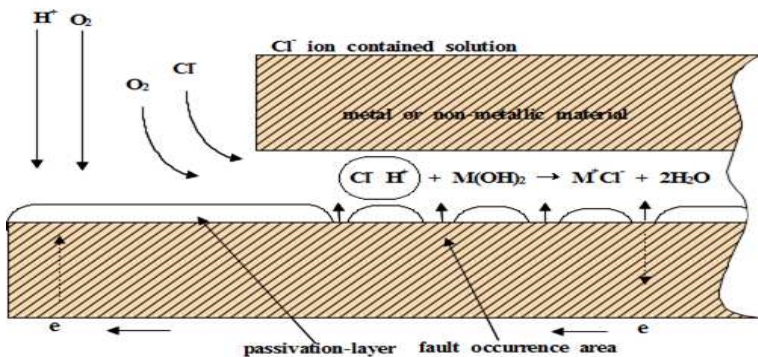


Fig. 2.11 Schematic diagram of crevice corrosion

2.1.7 전위(Potential)

물질을 이루는 원자들이 고유한 에너지를 갖고 서로 결합하고 있다. 금속이 물질로 존재하는 이유나 산화 또는 환원반응이 일어나는 이유도 이 에너지가 다른 형태로 변하는 에너지의 변동에 기인한다고 사료된다.[17]

금속이 주위 환경과 반응하여 부식되는 현상은 이러한 에너지 개념을 전극 전위로 나타냄으로써 이해되고 있다.



$$\Delta G = -nF\Delta E \quad (2.14)$$

즉, 금속(M)이 식(2.13)에서 금속이온(M^{n+})의 상태로 변할 때의 에너지 변화 ΔG 와 에너지 상태의 변화를 유발하는 구동력 ΔE (이 경우 통상 E 로 표기한다.)와는 식(2.14)와 같은 상관관계로 나타낸다. 식(2.13)과 같이 금속이 수용액에서 반응하고 있을 때 전극 반응의 전위를 Nernst식으로 표시하면 식(2.18)과 같다. 금속이온이 포함된 수용액에서 금속이온의 농도가 변하면 농도가 변화된 만큼 그 금속의 전위 또한 달라지는데, 이온의 경우 화학 포텐셜은

$$\mu = \mu^0 + RT \ln a \quad (2.15)$$

이다. 수용액계 면에서의 금속과 금속이온의 전체 에너지 변환을 고려해야하기 때문에 위의 식(2.13) 반응의 경우는

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{[M^{n+}][e]^n}{[M]} \quad (2.16)$$

으로 나타낼 수 있으며, $[e]$ 와 $[M]$ 은 규약에 의해 통일로 간주하게 된다.

그러므로 상기 식(2.16)은

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln[M^{n+}] \quad (2.17)$$

이 된다. 여기에 대입하면

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \left\{ \frac{\text{산화형의 활동도}}{\text{환원형의 활동도}} \right\}$$

위의 식에서 자연계수를 상용계수로 고치면

$$\begin{aligned} &= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \left\{ \frac{\text{반응물의 활동도}}{\text{생성물의 활동도}} \right\} \\ &= E^0 + \frac{0.0591}{n} \log \frac{[M^{n+}]}{[M]} \end{aligned} \quad (2.18)$$

n : 반응에 참여한 전자의 수

F : 패러데이 상수(96,487 C/mol)

R : 기체상수(8.314 J/mol ° K)

T : 절대온도(° K)

식(2.18)과 같은 에너지 차를 전위값으로 나타내는 Nernst 식을 얻을 수 있다. Nernst 식에서 구한 금속의 반응 구동력인 전위(E)를 평형전위라고 하는데 식(2.18)에서 1 atm, 25°C, 금속이온 1 mol 상태에서 구한 전위를 표준전극 전위(E^0)로 나타내고 있다. 일례로 Fe의 표준전극 전위를 구해보면 다음과 같다.

$$\mu_{Fe^{++}}^{\circ} (\text{Standard chemical potential}) = -20,300 \text{ cal} \quad (2.19)$$

$$E = -20,300 \text{ cal} / nF \quad (2.20)$$

$$E = \frac{-20300 \times 4.2 \text{ J}}{2 \times 96500 \text{ C}} = -0.44$$

이와 같이 구한 각종 전극의 표준전위를 Table 2.4에 나타내었다.[18]

Table 2.4 Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs. SHE at 25°C.

Electrodes	Electrode reaction	E°/V
Au ³⁺ /Au	$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Au}$	+1.50
Cl ⁻ /Cl ₂	$\text{Cl}_2 + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Cl}^-$	+1.3595
O ₂ /H ₂ O	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
O ₂ /OH ⁻	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e} \rightleftharpoons 4\text{OH}^-$	+0.401
Pt ²⁺ /Pt	$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pt}$	+1.20
Pd ²⁺ /Pd	$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pd}$	+0.987
Ag ⁺ /Ag	$\text{Ag}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Ag}$	+0.799
PbO ₂ /PbSO ₄	$\text{PbO}_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{PbSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	+1.685
Hg ₂ ²⁺ /Hg	$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons 2\text{Hg}$	+0.789
Fe ³⁺ /Fe ²⁺	$\text{Fe}^{3+} + \text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}$	+0.77
Cu ⁺ /Cu	$\text{Cu}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.521
Cu ²⁺ /Cu	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.337
Sn ⁴⁺ /Sn ²⁺	$\text{Sn}^{4+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+}$	+0.15
Pt/H ₂ /H ⁺	$2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{H}_2$	0.0
Pb ²⁺ /Pb	$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Pb}$	-0.126
Sn ²⁺ /Sn	$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Sn}$	-0.136
Ni ²⁺ /Ni	$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ni}$	-0.250
Co ²⁺ /Co	$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Co}$	-0.277
Cd ²⁺ /Cd	$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Cd}$	-0.403
Fe ²⁺ /Fe	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.44
Cr ³⁺ /Cr	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Cr}$	-0.74
Zn ²⁺ /Zn	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Zn}$	-0.76
Nb ³⁺ /Nb	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Nb}$	-1.10
Ti ²⁺ /Ti	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ti}$	-1.63
Al ³⁺ /Al	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} \rightleftharpoons \text{Al}$	-1.662
Mg ²⁺ /Mg	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Mg}$	-2.363
Na ⁺ /Na	$\text{Na}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Na}$	-2.714
Ca ²⁺ /Ca	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} \rightleftharpoons \text{Ca}$	-2.870
K ⁺ /K	$\text{K}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{K}$	-2.925
Li ⁺ /Li	$\text{Li}^+ + \text{e} \rightleftharpoons \text{Li}$	-3.045

2.1.8 전위-pH도

어떤 일정한 온도에서 금속, 금속 이온 및 금속화합물이 안정하게 존재하는 전위와 pH영역을 나타낸 상태도를 전위-pH도라고 한다.[19]

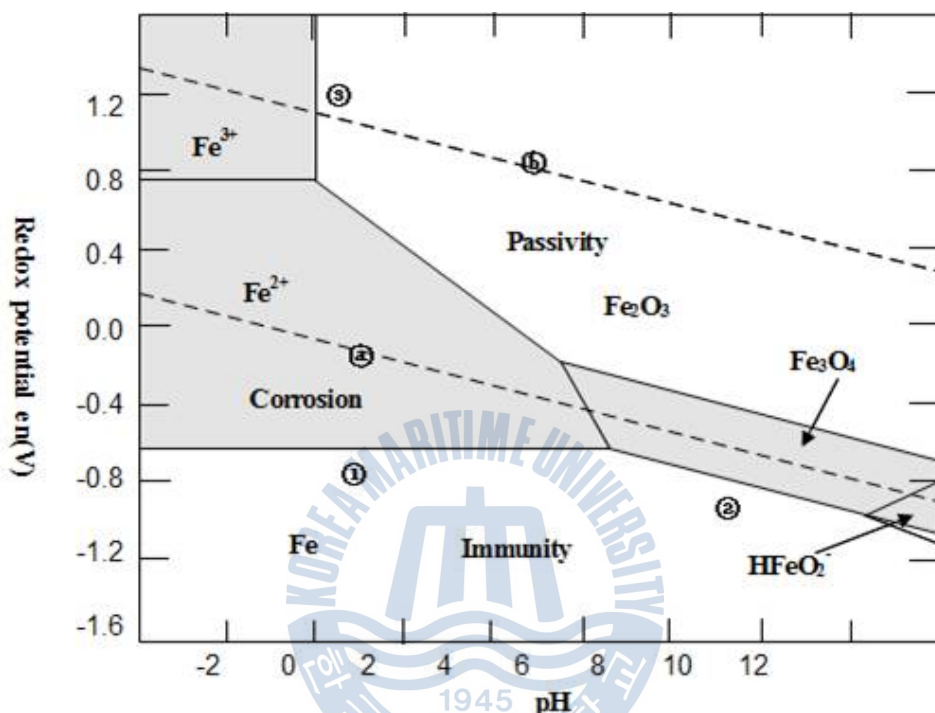
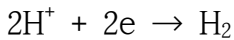


Fig. 2.12 E-pH diagram of Fe-H₂O(298° K, ion activity: 10⁻⁶(mol/L))

일반적인 철의 전위-pH도를 나타내면 Fig. 2.12과 같다.

실선(이하 경계선)은 상하, 좌우로 표시되어 있는 화학 종간의 평형전위와 pH를 나타낸 선이다. 경계선으로 구별되는 각 영역은 대응하는 화학의 존재 상태에 따라 불활성역(immunity), 부식역(corrosion), 부동태역(passivity)으로 분류된다. Fig. 2.12의 Fe로 표시된 영역은 철이 금속 상태에서 안정하다는 뜻으로 부식이 일어나지 않는 불활성역이며, Fe^{2+} , Fe^{3+} , HFeO_2^- 로 표시된 영역은 철이 가용성 이온 상태로 불안정한 영역, 즉 부식이 일어나는 부식역을 뜻한다. 반면에 산화물이나 수산화물 등 난용성(難溶性) 금속화합물이 되는 안정한 영역을 부동태역이라고 하는데 그림의 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 로 표시한 부분에 해당된다.

점선㉓와 ㉔는 각각 수소 발생 반응의 평형전위와 산소 발생 반응의 평형 전위를 뜻한다.

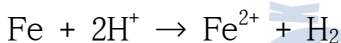


Line ㉓



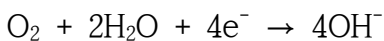
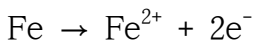
Line ㉔

임의의 pH에서 침지된 철의 전위가 점선㉓보다 낮으면 수소 가스가 발생하고, 점선㉔보다 높으면 산소가스가 발생한다. 임계선①은 pH와는 관계없이 점선㉓보다 비(卑)한 전위값을 나타낸다. 그것은 수소 발생 반응과 철의 용해 반응이 동일한 전위(half cell에서)에서 일어나는 것을 의미하며 용존 산소 등의 산화제나 불안정한 착이온이 없는 경우 식(2.21)과 같이 수소가스가 발생되면서 용해하는 것을 의미하게 된다.



(2.21)

그러나 산성수 용액 중에 어떤 일정한 농도 이상의 용존 산소가 있다면 철의 전위는 점선㉓보다도 높게 되어 식(2.21)과는 달리 식(2.22)와 같은 철의 산화반응과 용존 산소의 환원반응으로 일어나게 된다.



(2.22)



이와는 비교되어 구리와 같이 어떤 pH에서의 부식전위가 수소 발생 반응의 평형전위 보다 높은 금속은 용액 중에 산화제나 착이온이 존재하지 않는 한 수소 발생형 부식은 일어나지 않는다. 그러나 금속의 전기화학 반응은 임계선(Fig. 2.12의line ①과 같은)을 중심으로 어떤 영역에서 일어나는 반응으로서 그 순간에 측정되는 전위는 전기화학

반응의 상태인, 즉 부동태 영역 반응, 활성태 영역 반응, 그리고 불활성 영역의 반응 인지를 확인할 수 있는 데이터가 된다.

그러므로 Fig. 2.12에서 철의 용해 반응과 수소의 발생 반응이 동일 전극에서 진행된다면 반쪽 전극 반응(half cell reaction)들의 복합 전극 반응인 혼성 전위(mixed potential)로써 나타나게 된다. 분극 곡선도 상에서 말하는 분극 전위도 동일한 개념의 전위이다.

2.1.9 분극(polarization)

평형 상태에 있는 전극의 전위(가역전위)에서나 혹은 비평형 상태에 있는 전극의 전위인 부식전위(비가역 전위)에서 외부로부터 인위적으로 전류를 공급받게 되면 전위는 귀(noble) 방향(전극이 양극으로 작용할 때) 혹은 비(ignoble)방향(전극이 음극으로 작용할 때)으로 변하게 된다. 이렇게 인위적으로 전극의 에너지 상태를 변화시킬 때 전위가 변하는 현상을 분극(polarization) 이라고 하고 변한 전위를 분극전위(polarization potential), 변한 전위량($E-E_0$)을 과전압(over potential, over voltage, η)이라고 한다.

분극전위와 부식전위가 다른점은 분극전위에서는 외부에서 인위적으로 전류를 공급 받았기 때문에 공급된 양 만큼의 양극전류(i_a)와 음극전류(i_c)의 크기에서 차이가 발생하는데 비해, 부식 전위에서는 양극전류와 음극전류의 크기가 서로 같은 값을 나타낸다.

즉 분극전위는 외부에서 전류를 공급하여 인위적으로 금속의 에너지를 변화시킨 상태이며 부식 전류는 수용액 상태에서 자연적으로 일어나는 전기화학 반응에 의해 양극과 음극의 에너지 상태가 같은 것으로서 다시 말해서 반응 속도가 동일한 상태이다.

따라서 인위적으로 부식계에 에너지를 공급하여 일어나는 분극(polarization) 현상은 부식계에서 장시간에 걸쳐 발생할 수 있는 반응들에 대한 정보를 단시간에 얻게 하여주는 일련의 과정으로서 현재로서는 대단히 유용한 분석 방법이 되고 있다. 즉, 부식 반응이 진행되고 있는 활성화 단계에서는

활성화 분극(activation polarization)을 측정하여 부식 진행 속도를 알아낼 수 있고, 금속/전해질 계면에서의 농도 차이로 인하여 발생하는 농도 분극(concentration polarization)을 고찰함으로써 물질의 이동과 저항성을 알 수가 있다. 또한 인위적으로 에너지를 가하여 금속표면을 산화시킬 경우(양극분극 시킬 경우)에는 산화피막이 부식에 대한 저항성을 어느 정도 가지게 되는지를 저항분극(resistance polarization)으로 추정할 수가 있다.

분극 현상을 통해 부식계의 정보를 얻는 방법은 1905년에 들어 Tafel에 의해서 금속의 용해 반응과 수소 발생반응이 활성화 분극에 의해 지배된다는 것이 확인되면서 부터였다. 비록 당시에는 실험에 의해 고찰된 실험식이었을 뿐이었으나, 그 후 Butler와 Volmer에 의해 이론적으로 정립되어 현재에 이르고 있다. 위의 분극 거동에 대한 대표적인 이론식을 아래에 나타내면 다음과 같다.[20]

1) Butler Volmer 식

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha)n F \eta_c}{RT} \right) \quad (2.23)$$

$(\eta_c = E - E_{cor})$

만약 과전압이 10mV 이하 일 경우에는

$$\begin{aligned} i &= i_{cor} \left(\left(1 - \frac{\alpha n F \eta_c}{RT} \right) - \left(1 + \frac{(1-\alpha)n F \eta_c}{RT} \right) \right) \\ &= i_{cor} \frac{-n F \eta_c}{RT} \\ \therefore i_{cor} &= \frac{RT i}{n F \eta_c}, \left(R_p = \frac{\eta_c}{i} = \frac{RT}{n F i_{cor}} \right) \end{aligned} \quad (2.24)$$

2) Stern Geary 식

①과전압이 20mV ~50mV 일 경우

$$\begin{aligned}
 i &= i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right) \\
 &= i_{cor} \left(10^{\frac{-\alpha n F \eta_c}{2.3 RT}} - 10^{\frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{2.3 RT}} \right) \\
 &= i_{cor} \left(10^{\frac{-\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{\eta_c}{\beta_a}} \right) \\
 \left(\beta_c &= \frac{2.3 RT}{\alpha n F}, \beta_a = \frac{2.3 RT}{(1-\alpha) n F}, 10^x = 1 + 2.3x \right) \\
 &= i_{cor} \left(\left(1 - \frac{2.3 \eta_c}{\beta_c} \right) - \left(1 + \frac{2.3 \eta_c}{\beta_a} \right) \right) \\
 &= 2.3 \eta_c \cdot i_{cor} \cdot \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c \cdot \beta_a} \right) \\
 \therefore i_{cor} &= \frac{1}{2.3} \cdot \frac{i}{n_c \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_a \cdot \beta_c} \right)} \quad (2.25)
 \end{aligned}$$

②음분극에 농도 분극이 일어날 경우가 대단히 크므로

$$i_{cor} = \frac{\beta_a}{2.3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \quad (2.26)$$

Stern Geary 식의 개략도를 Fig. 2.13 나타내었다.

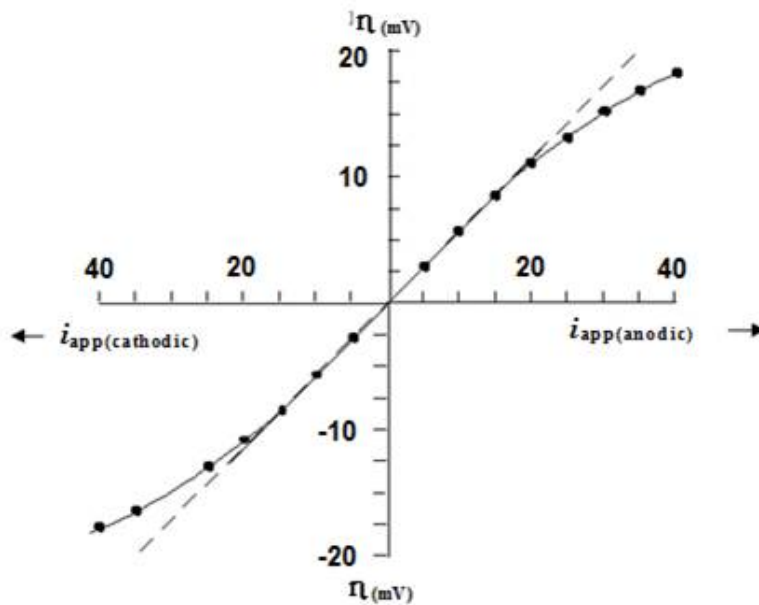


Fig. 2.13 Polarization curve for Stern Geary's equation

3) Tafel 식

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right)$$

에서 과전압이 50mV 이상의 경우는 2차 항을 무시할 수 있기 때문에 아래와 같다.

$$i = i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} \right)$$

여기서 양변을 log로 취하면

$$\log i = \log i_{cor} - \frac{2.3 RT}{\alpha n F} \log i$$

$$\begin{aligned}
 \eta_c &= \frac{2.3RT}{anF} \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{anF} \log i \\
 &= a + b \log i \\
 a &= \frac{2.3RT}{anF} \log i_{cor} \quad b = \frac{-2.3RT}{anF} \\
 \therefore i_{cor} &= i
 \end{aligned} \tag{2.27}$$

상기한 Tafel 외삽법을 Fig. 2.14에 나타내었다.

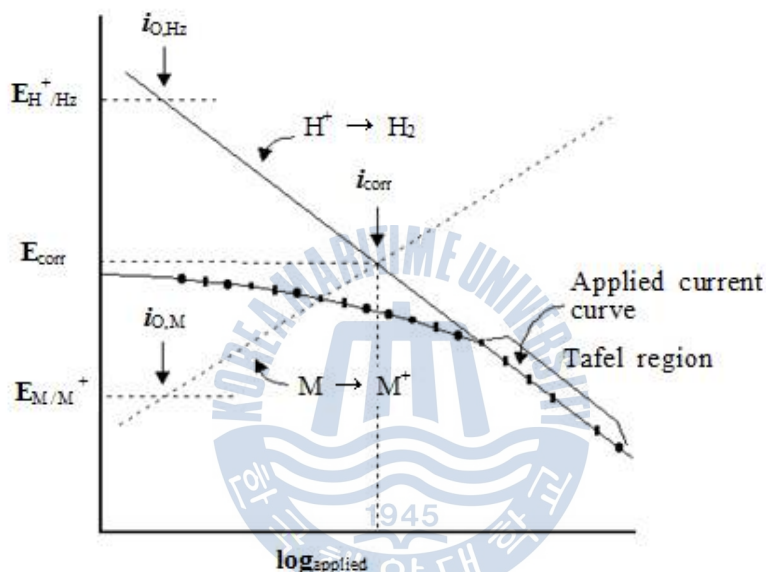


Fig. 2.14 Polarization curve for Tafel's extrapolation method

2.1.10 임피던스(Impedance)

임피던스는 간단히 말해서 전기회로에서 전류의 통로에 방해가 되는 저항(resistance), 축전기(capacitor)등으로부터 생기는 복합저항으로 봄이 제일 적합하다 하겠다. 축전기는 직류냐 혹은 교류냐에 따라 그 대응신호가 다르므로 전기회로 안에서의 역할을 직류 및 교류회로 속에서 각각 따로 생각해야 한다.

먼저, 저항인 경우 직류와 교류에 상관없이 저항 R(단위, Ohm(Ω))은 전기의 양에 연결 짓는 가장 기본적인 방정식인 옴의 법칙(식(2.28))으로 나

타내어진다.

$$V = i \cdot R \quad (2.28)$$

여기서, V 는 전압으로 그 단위는 volt이고, I 는 전류로 단위가 ampere 이다. 그리고 저항은 교류회로건 직류회로건 간에 회로 안에서의 이들의 역할이 정확히 같다. 그러나 축전기의 역할은 그들이 직류 또는 교류회로에 있느냐에 따라서 다르다. 따라서 임피던스 측정법은 교류전원을 걸어 줌으로서 생기는 전류를 측정하므로 축전기가 회로에 존재하는 경우 축전기의 역할에 대한 이해가 요구된다.

교류는 어떤 일정한 시간간격에 따라 그 크기가 주기적으로 변하며, 식 (2.29)으로 나타내어진다.

$$V(t) = V_{\max} \sin(\omega t) \quad (2.29)$$

여기서 $V_{\max}$ 는 주기적으로 변화하는 전위 중 ωt 의 값이 $\pi/2$ 또는 $3\pi/2$ 일 때에 가지는 최고값이며, ω 는 각속도(angular velocity)로서 그 값은 $2\pi f$ 이다. 여기서 f 는 단위 sec^{-1} 를 가지는 주파수를 나타낸다. 교류회로에 저항만 끼어 있을 때는 이미 지적인 바와 같이 옴의 법칙을 그대로 사용할 수 있으므로, 이때 얻는 전류는 식(2.30)과 같다.

$$(2.30)$$

여기서, $i_{\max}$ 는 최고 전류값이다. 식(2.30)을 식(2.29)와 비교해 보면, 전류의 값은 저항 R 의 값에 따라 달라진다고 하지만 전위가 올라갈 때엔 전류도 올라가는 등 두 양들이 함께 sine함수에 따라 다닌다. 즉, 이들 두 양들은 위상이 같다.(inphase)

그러면 이번에는 축전기가 전기 회로 중에 연결되었을 경우를 생각해

보자. 실질적으로 대부분의 축전기는 두 개의 전도체 판 사이에 유전성 물질(dielectric material)을 채워 넣어 만들기 때문에 직류회로에 연결하면 회로는 열리고 유전성 물질이 충전(charge)이 된다. 충전된 양 Q 는 식 (2.31)으로 나타내어진다.

(2.31)

여기서 C 는 축전기의 크기이며, 그 단위는 faraday(=F)이다. 교류의 경우에는 V 의 값이 식(2)으로 표현되므로 축전기에 충전되는 전기의 양은 식(2.32)와같이 된다.

(2.32)

그리고 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

(2.33)

(2.34)

이 식으로부터 i_{max} 는 C 및 ω 에 달렸다는 점과 아울러 전류의 값은 cosine함수를 따르므로 전위보다 $\pi/2$ 라디안만큼 먼저 상승 하강함을 알 수 있다. 다시 말하자면 전류는 전위와 $\pi/2$ 라디안만큼의 위상차를 가지고 있다.(out of phase)

식(2.33)과(2.34)로부터

(2.35)

임을 알 수 있고, 옴의 법칙으로부터 $i=v/R$ 이므로 식(2.33)에 의하면 충전

기를 가진 회로의 경우 저항 R에 해당하는 양은 식(2.36)으로 나타내어진다.

$$Z_c = V_{\max} / i_{\max} = 1/(\omega \cdot C) = 1/(2\pi f C) \quad (2.36)$$

이때 교류회로 안에서의 축전기는 직류회로 속에서 저항이 행동하듯 하는데 이에 해당하는 양을 reactance라고 하고, 그 단위는 저항과 마찬가지로 Ω 이다. 식(2.36)으로부터 알 수 있는 사실은 직류회로 안에서의 축전기는 저항의 역할을 하는데 그의 크기는 주파수 f와 축전기의 크기에 반비례하다는 사실이다. 다시 말하면 주파수가 아주 적은 경우 즉, 직류의 경우에는 저항이 무한대로 크지만, 주파수가 높을 경우에는 축전기가 거의 저항의 역할을 하지 않는다는 사실이다.

즉 저항에 연결된 교류 원으로 인한 전류는 전위의 변화와 일치하는 위상으로 진행하지만, 축전기에 연결된 전원 때문에 흐르는 전류는 전압보다 90° 앞서 진행하며 이들의 크기와 서로간의 위상관계를 Fig. 2.15에 보인 바와 같이 벡터(vector)의 합으로 나타난다.

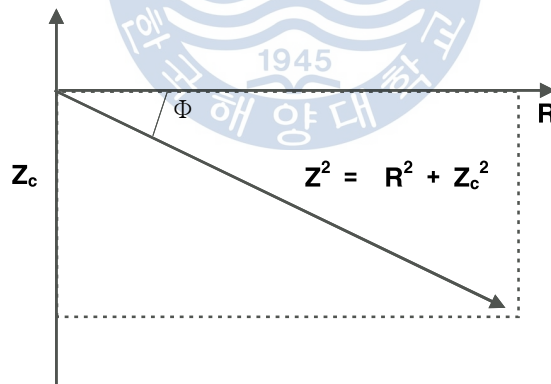


Fig. 2.15 Vector sum of resistance and capacitor.

저항까지 합친 임피던스는 이들 전체에 대한 벡터의 합이 되는데, 위상이 서로 다른 경우에는 대수합을 직접 표시할 수 없으므로, 축전기는 허수라는 것을 나타내기 위하여 허수 상수 $j(=\sqrt{-1})$ 를 덧붙여서 식(2.37)과 같이 표기한다.

$$Z = R - jZ_C \quad (2.37)$$

이는 저항을 축전기로부터 얻는 값과 직접 더하거나 뺄 수 없음을 시사한다. 이때의 위상각 ϕ (phase angle)은 식(2.38)이 된다.

$$\phi = \tan^{-1}[(R^2 + Z_C^2)/R] \quad (2.38)$$

이들 중 식(2.37)에 나타난 내용을 좀 더 새겨보면, 실수항 R 과 허수항 Z_C 가 함께 섞여 있다. 임피던스를 측정할 결과를 도시 하는 데에는 Cartesian 방식을 많이 사용하므로, 식(2.37)을 먼저 Cartesian 방식으로 표현하면 식(2.39)과 같다.

$$Z(\omega) = Z' - jZ'' \quad (2.39)$$

여기서 실수항인 Z' 은 x좌표로 나타내고 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y좌표 값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다(Fig 2.16). 또한 이렇게 정해진 값을 $Z(\omega)$ 라고 표시함으로써 이 임피던스의 값은 주파수의 함수임을 알 수 있다. Z'' 의 값이 축전기에서 나오는 경우 y축의 값은 (-)의 값을 취한다. 이 결과를 극좌표로 표시하면 식(2.40)과 같다.

$$Z(\omega) = |Z| e^{j\phi} \quad (2.40)$$

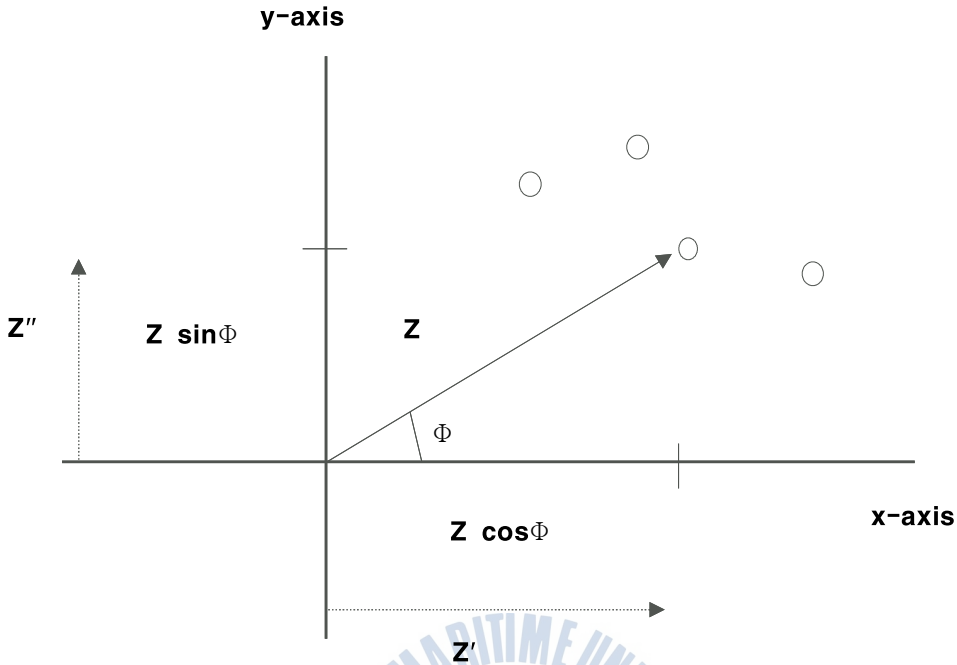


Fig. 2.16 Representation of the impedance, Z , of a cell on a vector. Z' and Z'' are respectively the real and imaginary components of the complex impedance.

측정 시에 시료 cell에 주기적인 교류 전압 V^* 를 인가시킨 경우, cell을 흐르는 전류 I 는 Fig 2.17과 같이 주기적으로 변화한다. 일반적으로 V^* 와 I^* 의 위상은 일치하지 않고, 위상차(ϕ)를 만든다. 즉 일정 주파수의 교류에 대한 응답은 전류를 저지하는 파라미터로서 임피던스의 절대치 $|Z| = V_{\max}/i_{\max}$ 만으로 나타내는 것이 불가능하고, 전류와 전압의 위상차(식 (2.40))를 고려할 필요가 있다. 이 같은 교류 응답은 복소평면에서의 벡터 양을 고려하면 다음 식(2.41)와 같이 간단하게 기술하는 것이 가능하다.

$$V^* = V_{\max} \exp(j \omega t) = V_{\max}(\cos \omega t + j \sin \omega t) \quad (2.41)$$

여기서 $j = \sqrt{-1}$, ω 및 t 는 각속도 및 시간이다. 이때의 전류 응답은 일반적으로 V^* 와는 다른 위상을 갖고 식(2.42)로 나타내어진다.

$$I^* = i_{\max} \exp(j \omega t + j \phi) \quad (2.42)$$

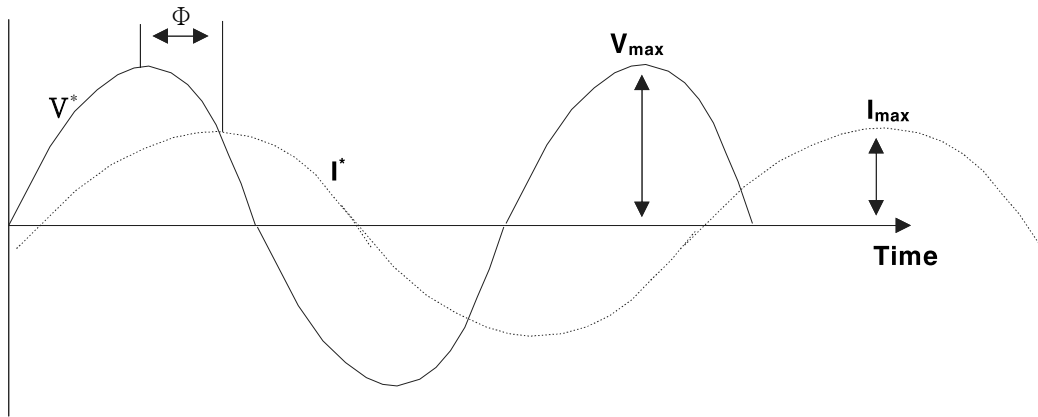


Fig. 2.17 Representation of the sinusoidal voltage and current at a given frequency associated with a cell.

V^* =voltage, I^* =current, Φ = phase difference between the voltage and current.



2.2 용접의 개요

2.2.1 용접의 의의

용접은 고체 상태에 있는 두 개의 금속 재료를 열이나 압력 또는 열과 압력을 동시에 가해서 서로 접합을 시키는 기술이고, 여러 기기 및 구조물의 제작현장에서는 조립 공정에 속하는 가공분야이다. 용접 가공은 일반적으로 단조, 프레스, 주조, 절단, 분말 야금 등으로서 소정의 모양과 치수로 제작된 부재를 조립하여 이것을 제품화 하는 경우에 많이 적용된다.

이들의 가공에서 취급되는 재료의 종류는 많으며, 또 여러 종류의 용접 재료에 대한 용접법도 다양하다. 따라서 용접 기술의 적용에 있어서는 용접 부재의 접합성과 용접 이음의 기계적, 물리적, 화학적 성질 및 생산성 등을 충분히 고려하여 적절한 용접 방법이나 용접 재료를 선정하는 것이 제품의 신뢰성이나 안전성의 확보에 중요한 조건이 된다.

한편, 용접 기술의 진보는 공업의 전 분야에 걸쳐 그 중요성이 매우 높게 인정되어 왔으며, 또 계속 개발되고 있는 새로운 용접 기술의 실용화도 기대되고 있다.

2.2.2 용접의 원리

금속과 금속을 서로 충분히 접근시키면, 이들 사이에는 뉴턴(Newton)의 만유인력의 법칙에 따라 금속 원자 간의 인력이 작용하여 서로 결합하게 된다. 이 결합을 이루기 위해서는, 원자들을 보통 1cm의 1억분의 1정도 ($A^0 = 10^{-8} \text{cm}$) 접근 시켰을 때 원자가 결합한다. 이와 같은 결합을 넓은 의미에서의 용접(welding)이라 한다.

실제에 있어서는 두 금속을 충분히 밀착시켜도 금속의 표면은 항상 얇은 산화막으로 덮여 있어서 금속 원자의 인력에 의하여 결합할 수 있을 정도로 접근시킬 수가 없다.

또한, 금속 표면은 평활하게 보여도 크게 확대시켜 보면 오목 볼록을 이루고 있기 때문에 그대로는 넓은 면적에서 원자 간의 인력이 작용할 정도가 되지 못하므로 강력한 결합을 할 수 없다.

따라서 용접의 실용적 목적을 달성하기 위해서는 먼저 산화막을 제거하고, 산화물의 발생을 방지하며, 그 다음에는 표면의 원자들이 서로 접근할 수 있도록 하여야 한다.

2.2.3 용접의 역사

용접의 역사는 대단히 오래 전부터 금속의 이용과 함께 내려온 것으로서, 초기의 단계에서는 열간 또는 냉간에서 금속을 해머등으로 두들겨 접합하는 단접이나 또는 납땜 등을 사용하여 주로 장식품이나 무기 등을 만들어 냈었다. 그러나 근대의 용접 기술이 적용되기 시작한 것은 1800년대 아크(arc)의 발견과 이 아크의 열을 이용한 용접 방법이 개발된 이후이다.

다음 Table 2.5는 주요 용접법의 개발자와 그 시대를 나타내고 있다. 1885년에서 1902년 사이에 현재 실용화되어 있는 대부분의 용접법이 발명되었으며, 그 후 1926년에서 1936년 사이에도 여러 종류의 용접법이 개발되었다. 그 중에서도 불활성 가스 아크 용접법(inert gas arc welding)과 서브머지드 아크 용접법(submerged arc welding)은 현재에도 중요하게 쓰이고 있다.

제2차 세계 대전 이후 용접 기술은 과학의 급속한 진보에 의하여 매우 발전하였으며, 1948년에서 1958년 사이에는 일렉트로 슬래그 용접법(electro slag welding)과 이산화탄소 아크 용접법(CO_2 gas arc welding) 등 새로운 용접법이 다수 개발되었다.

Table 2.5 Main Weld Process and Developer

구 분	용 접 방 법	개 발 자	
1885-1902년	탄소 아크 용접법	베르나도스와 울제프스키	(소련)
	전기 저항 용접법	툼슨	(미국)
	금속 아크 용접법	슬라비아노프	(소련)
	테르빗 용접법	골드 슈미트	(독일)
	가스 용접법	프세피카르	(프랑스)
1926-1936년	원자 수소 용접법	랑그뮤어	(미국)
	불활성 가스 아크 용접법	허버트	(미국)
	서브머이지드 아크 용접법	케네디	(미국)
	강력 납땜법	와사만	(미국)
1948-1958년	냉간 압접법	소더	(영국)
	고주파 용접법	구로허드 라트	(미국)
	일렉트로 슬랙 용접법	과돈	(소련)
	이산화탄소 아크 용접법	소와	(미국)
	마찰 용접법	아니니 초지코프	(소련)
	초음파 용접법	브른 파워스	(미국)
	전자 빔 용접법	스틀	(프랑스)

2.2.4 용접법의 분류

금속재료의 접합에는 여러 가지 방법이 있다. 주로 접합력을 발생시키는 방법으로, 여기에는 기계적 접합법과 야금적 접합법(즉, 용접법)으로 분류한다. 그리고 용접법은 접합시키는 방법에 의하여 용접, 압접, 납땜 등으로 분류한다.

용접(fusion welding)은 접합하려는 두 금속 부재, 즉 모재(base metal)의 접합부를 가열하여 모재만으로, 또는 모재와 용가재(filler metal)를 융합하여 금속을 만들어 접합하는 방법이며, 압접(pressure welding)은 이음부를 가열하여 큰 소성 변형을 주어 접합하는 방법이다. 납땜(brazing)은 모재를

용융하지 않고 모재보다도 낮은 용점을 가지는 금속의 첨가재를 용융시켜 접합하는 방법으로서, 일반적으로 땀납에는 연납(soft solder)과 경납(hard solder)의 두 종류가 있다.

2.2.5 용접의 특징

용접기술의 진보에 따라 종래의 리벳 이음이 용접 이음으로 바뀌어 가고 있으며, 또 구조품이나 단조품의 용접화도 활발히 이루어지고 있다. 이것은 용접이 리벳 이음이나 주·단조에 비해서 많은 이점을 가지고 있기 때문이다. 그러나 그 반면에 결점도 많이 있으므로, 용접을 할 때에는 그 특성을 잘 알아서 이점을 늘리고 결점은 줄이도록 노력하여야 한다.

1) 용접의 장점

용접을 리벳 이음과 비교해 보면 다음과 같은 이점이 있다.

- (가) 이음 구조가 간단하고, 이음 작업의 소음이 적다.
- (나) 모양을 자유롭고 합리적인 구조로 할 수 있으며, 소량 생산에도 적합하다.
- (다) 재료의 절감과 중량의 경감, 그리고 작업 공정의 단축이 가능하며 경제적이다.
- (라) 이음 효율이 높고 완전한 기밀과 수밀성을 얻을 수 있다.
- (마) 두께에 관하여 거의 무제한으로 접합할 수 있다.

2) 용접의 단점

용접은 단시간에 고열을 수반하는 야금적 접합이기 때문에 다음과 같은 결점이 있다.

- (가) 용접할 때의 급열, 급랭에 의한 수축, 변형 및 잔류 응력이 발생한다.
- (나) 모재가 용접열의 영향을 받아 변형된다.
- (다) 응력이 집중되기 쉽고 노치(notch)부 등에서 균열이 발생하기 쉬우며,

이 균열이 구조물 전체에 파급하는 수가 있다.

(라) 용접부의 내부 결합에 대한 품질검사가 곤란하다.

(마) 용접사의 기술과 성의에 따라 용접부의 성질이 좌우된다.

최근에는 특수한 용접법과 용접 재료의 개발, 용접 정밀도의 향상뿐만이 아니고, 서로 다른 금속의 이음, 플라스틱이나 세라믹 등의 용접도 가능하며, 용접 기술은 모든 산업 분야에 적용되고 있다.

2.2.6 용접의 응용

요즈음에는 각종 금속 및 합금의 개발과 함께 그 용도가 다양해졌으며, 따라서 금속 접합도 날로 향상, 발전되어 가고 있다.

특히, 용접 접합은 공업의 발전에 대단히 중요한 역할을 하고 있는 효율적이고 신뢰성이 있는 경제적인 기계 가공법이다. 용접 기술은 기계제품의 생산과 수리의 주된 수단 중의 하나로서 크고 작은 공사에서 널리 사용되고 있고, 그 적용 범위도 매우 넓어 선박, 항공기, 차량, 공작 기계, 산업 기계, 압력 용기, 탱크, 교량, 건축물, 해양 구조물 등의 전 공업 분야의 중요한 가공법이며, 현대 과학의 첨단을 걷고 있는 원자로, 급속도로 발전하는 우주 개발 공업도 새로운 용접 기술 개발에 의하여 가능하게 된 바와 같이 현재의 산업계 각 분야에서의 기술 혁신과 제품 개발의 진행과 더불어 용접 기술도 각 방면에 많은 진보가 이루어지고 있다.

전자 산업의 눈부신 발전에 따라 최근에는 용접을 로봇(robot)이 대신하는 산업체가 상당히 늘고 있으며, 따라서 용접 공정의 무인화가 이루어지며, 용접부의 품질향상에도 현저한 효과를 나타내고 있다. 또 레이저 등의 새로운 열원을 용접이나 절단을 이용하고 있으며, 전자 빔, 플라스마 등도 용접 공정에 깊이 쓰이고 있다. 우수한 용접을 하기 위해서는 금속의 성질, 도면의 해독, 각종 용접 방법, 용접 기능, 용접 재료, 용접 설계와 시공 및 새로운 용접 기술 분야에의 응용에 대한 충분한 지식을 가지도록 노력하여야 한다.

2.2.7 용접부의 성질

용접이란 금속의 일부를 극히 짧은 시간안에 가열하여 용융시키거나 이에 가까운 상태로 만들어 접합하는 과정이다. 그러므로 접합금속은 단시간 안에 고상에서 액상이나 또는 그에 가까운 상태의 온도까지 가열되었다가 또다시 단시간 안에 상온까지 냉각되는 심한 열충격을 받게 된다.

이들의 조직은 용접금속(weld metal), 열영향부(heat affected zone) 및 열영향을 받지 않는 모재(unaffected base metal)부분으로 되어있다. 용접금속은 한번 용융되었던 금속이 다시 응고한 부분으로 주조조직(cast structure) 또는 수지상조직(dendrite structure)을 나타내며 모재와는 명료하게 구별된다. 이 용접금속에서 일어나는 변화는 일종의 제련과정으로 볼 수 있으며, 용접 특유의 극히 짧은 시간에 극히 고온으로 또한 대기 등의 유해가스가 들어가기 쉬운 환경에서 이루어지는 것이므로, 그 현상은 대단히 복잡하다. 따라서 결함이 없는 양질의 용접금속을 얻기 위해서는 여러 가지 연구가 필요해진다. 여기서 용접에서는 용접금속의 대부분은 용가재가 용착된 것이므로 이것을 용착금속(deposited metal)이라고 부르는 수도 있다.

2.3 피스톤 크라운의 용접 개요

2.3.1 피스톤 크라운의 재질[21]

1970년대 2차레 유류 파동 이전에 생산한 기관의 대형 디젤 기관에서 사용한 피스톤 크라운(헤드)은 저합금강 주강으로 만들어서 사용 하였으나, 유류 파동 이후는 연료소비율이 낮고 열효율이 더 좋은 기관을 설계 해야 하게 되었다. 따라서 동일 용량 연소실에서 많은 연료를 연소시켜야 하므로 연료 분사량도 많아지고 배기가스 온도도 더욱 높아졌을 뿐만 아니라 작동 과정에서 더 큰 힘을 발생하게 되고, 압축비도 더욱 높게 되다보니 더 강한 디젤 기관 재료가 필요하게 되었다. 주강으로 피스톤 크라운이나 실린

더 커버를 만들게 되면 사용 기간이 짧아지게 되므로 단강으로 제작하게 되었다.

과거 피스톤 크라운을 만드는 저합금강 주강은 일반적으로 1.25% Cr, 0.5% Mo의 저합금강 주강을 사용하여 왔다. 1970년대 이후 MAN회사에서 B&W를 흡수하여 주종으로 생산한 대형 디젤 기관은 배기 밸브가 달린 MC형 기관이며 이후 캠축이 없는 ME형 기관을 생산해 오고 있다. 바르질라가 Sulzer 회사를 흡수하여 실린더 커버에 배기 밸브가 설치되는 RTA형 기관과 캠축이 없는 RT-flex형 기관을 생산하고 있다. 이들의 피스톤 크라운과 실린더 재료들은 1.25% Cr, 0.5% Mo의 저합금강 단강 제품이다.

그런데 2010년도 경부터 단강을 만들려면 단조비 (단조 전 단면적 / 단조 후 단면적의 비)가 최소한 1.5 이상이 되어야 하며 재료비가 상승하였으므로, 신조 생산 때부터 선급 규정에 있는 저합금강 주강을 사용하여 생산 원가를 낮추고 있는 실정이다.

2.3.2 피스톤 크라운의 손상

1) 폭발면 손상

피스톤 크라운은 디젤 기관의 제조 회사의 기관 형별로 다양한 형태의 손상이 발생될 수 있지만, 유류 파동 이후 1980년부터 생산하기 시작한 디젤 기관은 실린더의 중앙에 배기밸브가 있는 유니플로 방식이다. 피스톤 크라운 냉각은 기름을 사용하므로 손상이 거의 발생하지 않고 있으며, 크게 폭발면 손상과 링 홈이 있는 측면의 손상으로 나눌 수 있다.

연료 분사 밸브로부터 분무한 연료는 경사지게 피스톤 크라운으로 향하기 때문에 분무가 적당하지 않으면 직접 피스톤에 닿아서 그 표면을 긁거나 소모하는 형태로 발생된다. 또한 바나듐 성분으로 인해 고온 부식이 가속화될 수 있으며 연소실 내 공기 선회 운동에 의해 소용돌이치는 모양으로 손상이 발생된다. 연료의 분사 상태가 불량한 경우, 연료 입자가 크라운 표면에 부착하거나 아니면 표면을 화염에 굽거나 열을 축적시켜서 700℃ 이상

이 되면 오스테나이트 조직이 타며 균열이 발생한다.

2) 피스톤 링 랜드(piston ring land)의 측면 손상

중유를 전적으로 사용하는 디젤 기관에서 실린더와 피스톤 링의 마멸에 영향을 주는 인자는, 연료 중 유황에 의한 산성 부식, 실린더 표면 유막의 강도, 라이너와 링의 재질 등 3가지이다. 여기에 추가로 문제가 될 수 있는 것은 중질유로부터 다량의 휘발유를 얻기 위한 Cracking법으로 FCC (Fluidized-bed Catalytic Cracking) 법이 있는데, 여기서 촉매로 사용되는 10~40 μm 입자의 알루미늄과 연료 중에 포함된 바나듐, 나트륨 등의 불순물이다. 유황이 연소되어 발생하는 황산은 실린더 밖으로 배출되지만, 라이너 벽면의 유막을 얇게 만들어서 부분적으로 금속과 접촉하게 되어 마멸을 촉진시킨다.

피스톤 링 홈 안에 있는 피스톤 링은 장력이 있고 라이너와 접촉하며 상하로 움직이므로 링의 외면이 심하게 마멸되며, 상하면이 접촉하고 있는 부분은 상대적으로 마멸이 적다고 할 수 있다. 연소 생성물이 고착하여 라이너 면으로부터 접촉하지 못하는 현상이 나타나 연소 가스의 기밀성이 상실됨에 따라 블로바이 가스가 생성되며, 결과적으로 링 홈 및 링의 마멸이 나타난다. 이는 소기실 화재나 크랭크실 폭발과 같은 극히 위험한 사고로 이어질 수 있다.

피스톤 링 랜드 소손은 고착한 피스톤 링에 장기간 고온 가스가 접촉하고 있다면 열전달 부족 현상으로 열 균열 현상이 발생할 수 있다. 과거 배기가 라이너의 배기구통을 통해 배출되는 경우 종종 이런 사고가 발생한 적이 있으나, 단류식인 유니플로 방식에서는 훨씬 적게 나타난다.

2.3.3 피스톤 크라운의 보수 용접

1) 보수 용접 전 작업

점검을 하기 위해 모든 부분을 소제한 피스톤 크라운을 상부의 전체 원주

에 대한 소손 정도를 측정한다. 링 홈을 청소하고 소손 정도나 변형 상태의 점검과 링 홈 간격을 측정하는데, 링 홈의 Cr도금 층 (chromium layer)이 마멸되어 없어지면 링 홈이 급속히 마멸된다. 이러한 점검 결과를 취급 설명서에 제시한 사용 허용 한도와 비교하여 기준치를 벗어난 것은 교환 및 보수 용접을 실시하도록 한다.

추진용 디젤기관 피스톤 크라운의 폭발면에 대한 사용 허용 소손량은 기관의 제조 회사와 형식마다 다를 수 있지만 일반적으로 소손된 부분의 크기가 손바닥 정도 이하이면서 깊이가 5mm 이하로 알다면, 그라인더로 갈아내고 마무리를 하도록 한다. 만약 이보다도 더 큰 소손이나 손상이 존재한다면 보수 용접을 실시하는데, 일반적으로 15~20% 정도이면 시행한다. 용접 전에 기름이나 균열, 소손 및 손상 부위를 산소-아세틸렌 불꽃 및 공구로 완전히 제거하고 액체 침수 탐상 시험 (dye check)를 하여 결함이 완전히 제거되었는지 여부를 확인한다.

2) 피스톤 크라운의 보수 용접 방법

피복 아크 용접의 경우, 용접봉은 AWS E8016-B2, KS DT2316을 사용하며 용접봉은 사용하기 전에 $350 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 로 1시간 이상 건조한다. 용접하고자 하는 부위는 250°C 전후로 예열하여 용접하는 동안 동일한 온도를 유지해야 하며, 용접봉은 저수소계이므로 아크 길이를 짧게 유지하여 용접 시작점이나 끝나는 지점에 기공이 생기지 않도록 유의한다. 지름 4.0mm 용접봉이라면 용접 전류는 150~190A 정도가 적합하다. 용접할 경우 가공 여유를 감안하여 기준 치수보다 약간 높게 용접 하도록 한다. 용접 잔류 응력 제거를 위해서는 풀림처리 $675 \pm 25^{\circ}\text{C}$ 로 두께 25mm당 1시간 노 내에서 유지한 후 노랭을 해야 한다. 만약 용접 후열처리가 없다면 산소-아세틸렌 토치로 용접 부위를 $600 \sim 700^{\circ}\text{C}$ 로 국부 가열한 다음, 피스톤 크라운 전체를 $200 \sim 250^{\circ}\text{C}$ 가 되도록 한 다음 단열재 등을 사용하여 서랭하도록 한다. 국부 보수용접한 부위만은 그라인더로 마무리 한다.

불활성 가스 텅스텐 아크 용접과 서브머지드 아크 용접의 경우 용접 전

예열, 유지온도, 재료 건조, 후열처리 등의 과정은 피복 아크 용접과 유사하나 용접 재료와 장소에 차이가 있다. 불활성 가스 텅스텐 아크 용접, 일명 TIG 용접을 적용하는 경우는 폭발면 부분에 깊이가 얇고 넓게 발생하거나 링 랜드에 미세한 균열 등이다. 용접재는 AWS ER80S-B2, KS YGT1CM으로 Ar 가스로 용접한다.

서버머지드 아크 용접은 주로 링 랜드의 손상이나 균열이 발생한 경우 전체 크라운을 포지셔너에 물려 돌려가면서 원둘레를 용접한다. 용접재는 AWS F8P0-EB2-B2나 KS S572-1CM을 사용한다.

3) 피스톤 크라운 폭발면의 덧살 용접 방법

잔사유 성분이 FCC법에 의한 잔사유일 경우 혼합의 순서가 잘못된 경우 충분히 콜로이드 상태로 분산하지 못하고 일부 응집하여 슬러지를 형성할 수 있으며, 이와 같은 조건의 C중유를 사용한다면 피스톤 크라운 표면에 탄소가 눌러 붙어 연소열이 축적됨으로 인해 표면을 소손 시킨다. 따라서 신조과정에서부터 피스톤 크라운 표면을 인코넬 627이나 718등으로 서버머지드 아크 용접기로 용착하여 사용하는 경우가 종종 있다.

3. 연구 결과 및 고찰

3.1 재료 및 실험 방법

본 실험에서 모재로 사용된 단강용 피스톤 재료는 크롬-몰리브덴 저합금 내열강이며 합금성분의 분석을 Table 3.1에서 보여주고 있다. 그리고 본 실험에 사용된 용접재료의 종류는 W1(Inconel 625)이며, 초기의 시험편 모재는 두께 50mm, 폭 260mm, 길이 410mm로 제작하였으며 이들 시험편의 중심부에 직경 20mm와 깊이 3.5mm의 홈을 파고 Inconel 625의 용접재료로 GTAW로 직류 정극성 용접을 수행하였다. 그리고 이들 시험편을 가로 70mm, 세로 20mm, 두께 10mm의 크기로 기계 가공한 후 돌출된 용접금속을 모재와 평활하게 선반 가공하였다. 그리고 가공된 시험편을 예칭한 모습을 Fig. 3.1에 나타내고 있으며 그리고 Inconel 625 용접재료의 성분분석을 Table 3.2에 나타내고 있다.

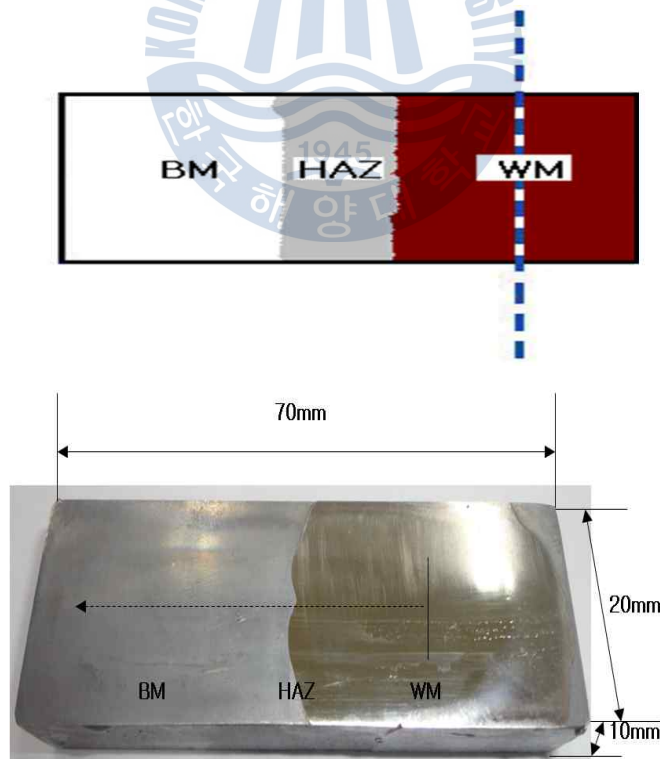


Fig. 3.1 Photographs of the test specimen sample with base metal(BM), heat affected zone(HAZ) and weld metal(WM).

Table 3.1 Chemical composition of forged steel for piston crown material

C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	Y.S (Mpa)	T.S (Mpa)	E.L (%)
0.13	0.25	0.64	0.007	0.002	0.95	0.40	0.06	525	662	22.8

Table 3.2 Chemical composition of Inconel 625 filler metal

C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni	Nb+Ta	Fe	Y.S (Mpa)	T.S (Mpa)	E.L (%)
0.012	0.04	0.04	0.003	0.001	22.22	8.73	64.40	3.62	0.42	326	829	55

그리고 기계 가공된 시험편을 에칭(etching)하여 용접금속(WM: Weld Metal)과 열영향부(HAZ: Heat Affected Zone) 및 모재(BM: Base Metal)로 구분하고, 사포 100번에서 2000번까지 연마한 후 각 부위의 노출면적 1cm^2 (열영향부는 0.25cm^2)만을 남기고 나머지는 실리콘 수지로 절연 시켰으며, 가장자리에 구멍을 뚫고 동선을 연결하여 시험편을 제작하였다. 시험용액은 35% 황산용액을 사용하였으며 측정 방법은 부식전위 변화와 양극 분극 곡선의 측정과 부식전류밀도를 측정하였다. 그리고 사이클릭 선도변화와 임피던스를 측정하고 표면의 경도와 사이클릭 볼타모그램으로 15사이클 후의 부식된 표면을 관찰하였다. 실험에 사용된 측정 장치는 Won. A. Tech사가 수입 판매하는 CMS-100 프로그램이며, 기준전극은 SCE전극, 대극은 백금을 사용하였고 주사속도는 1mV/s , 그리고 delay time은 1800초로 하였다. 단, 사이클릭 선도변화 측정은 $+1.5\text{V} \sim -0.5\text{V}$ 영역에서 30mV/s 의 주사속도로 하였으며, 부식된 표면사진은 멀티미디어 영상현미경(Sometech사, Model: SV35)으로 60, 160 및 300배 배율로 관찰하였다. 에칭(etching)한 시험편의 표면을 용접금속의 중심부에서 모재부의 방향으로 2mm 간격으로 경도를 각각 3회 측정하여 평균값을 구하였다.

그리고 각 용접부위의 조직사진을 관찰하기 위한 에칭액은 3% 나이탈용액을 사용하였으며 100, 200 및 500배의 배율로 관찰하였다.

Fig. 3.2은 본 실험에 사용된 실험 장치의 개요도를 나타내고 있다.

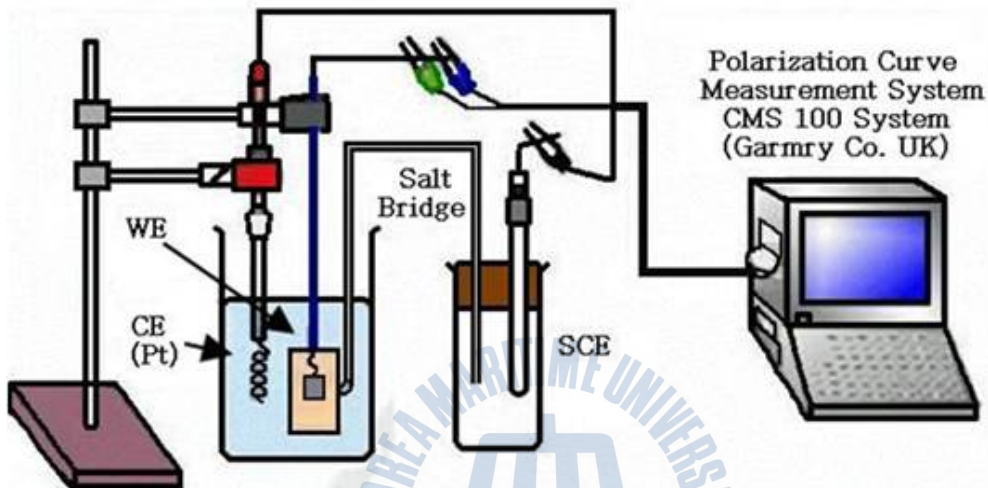


Fig. 3.2 Schematic diagram for experimental apparatus

3.2 실험 결과 및 고찰

Fig. 3.3은 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 각 용접부의 경도 변화 즉 용접금속부(WM), 열영향부(HAZ) 및 모재부(BM)의 경도변화를 나타내고 있다. 용접금속부의 경도가 가장 높고 열영향부의 경도가 용접금속부보다 약간 낮은 값으로 두 번째로 높았으며 모재부의 경도는 용접금속부와 열영향부에 비해서 현저하게 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 용접열영향부가 급냉에 의한 담금질효과로 경도가 상승하고 용접금속부의 경도가 낮아지는 경우가 있으나, 경우에 따라서는 용접봉의 성분이 모재로 혹은 모재의 성분이 용접금속으로 확산 이동하여 용접금속의 경도가 높고 열영향부의 경도가 오히려 낮아지는 경우도 있다는 연구 결과도 있다[22]-[23]. 그런데 Table 3.1 피스톤 크라운용 단강 즉 모재부의 크롬, 몰리브덴 및 니켈함량이 Table 3.2의 용접봉에 비해서 현저하게

적으며 또한 노블 및 탄타륨의 성분이 모재부에는 없으나 용접봉에는 상당량이 함유되어 있다. 그리고 금속합금의 5대성분인 탄소, 규소, 망간, 인 및 황의 경우 모재부에 비해서 용접봉에 현저하게 적게 함유되어 있다는 사실을 알 수 있다. 따라서 경도에 영향을 미치는 크롬과 몰리브덴 및 니켈의 함유량이 모재부에 비해서 용접재료에서 현저하게 많이 함유되어 있어 용접재료의 주성분으로 되어 있는 용접금속부가 모재부에 비해서 경도가 훨씬 높게 나타난 것으로 생각되며 열영향부가 모재부에 비해서 경도가 높은 것은 용접금속부의 성분이 열영향부로 확산이동 및 열영향부의 급냉의 효과에 기인하는 것으로 생각된다.

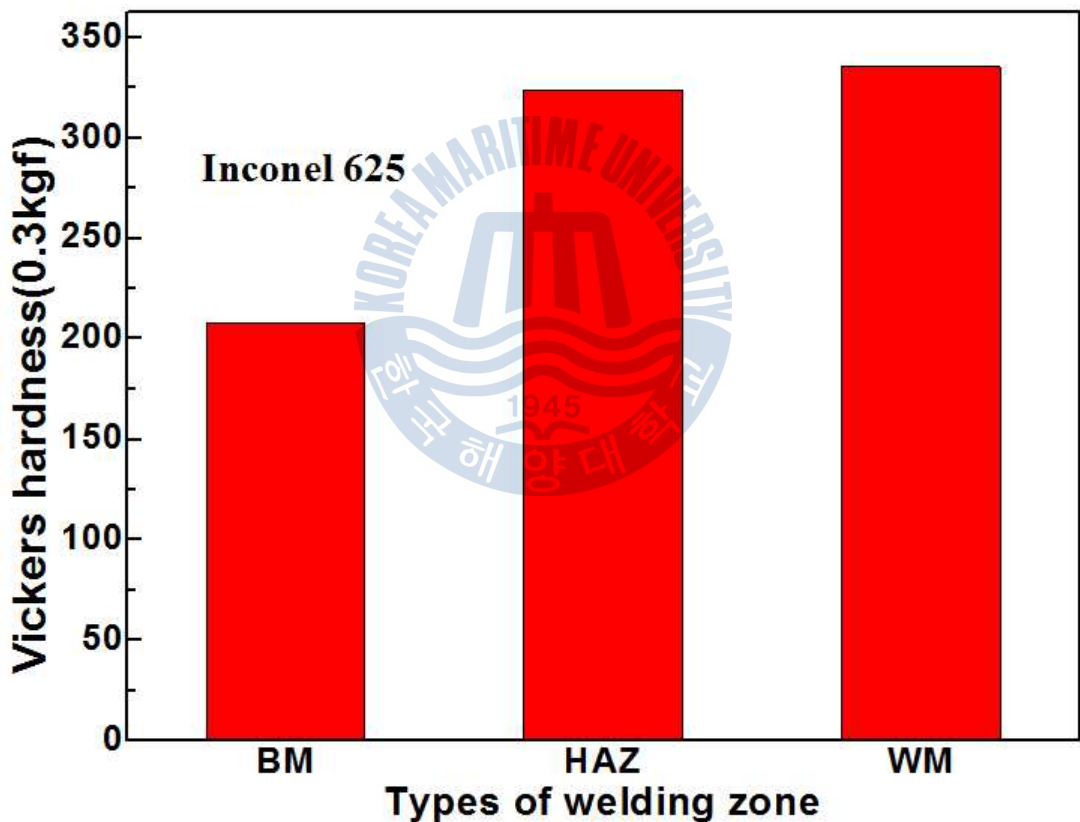


Fig. 3.3 Variation of vickers hardness of welding zones welded with Inconel 625 electrode

Fig. 3.4, 3.5 및 3.6은 각 용접부의 조직사진을 100배, 200 및 500배로 관찰한 결과를 나타내고 있다. 사진에서 알 수 있듯이 모재부에는 흑색바탕의 퍼얼라이트(페라이트+세멘타이트)가 흰색바탕의 페라이트보다 많이 나타나고 있음을 알 수 있다. 그리고 열영향부와 용접금속부로 갈수록 퍼얼라이트의 함량이 감소하고 흰색의 페라이트의 함량이 증가하는 경향을 알 수 있다. 그리고 Fig. 3.6에서 알 수 있듯이 용접금속부에서는 퍼얼라이트는 미세하게 나타나고 있음을 알 수 있다. 이러한 조직의 변화 역시 전술한 각 용접부위의 경도변화와 관련성이 있는 것으로 생각된다.

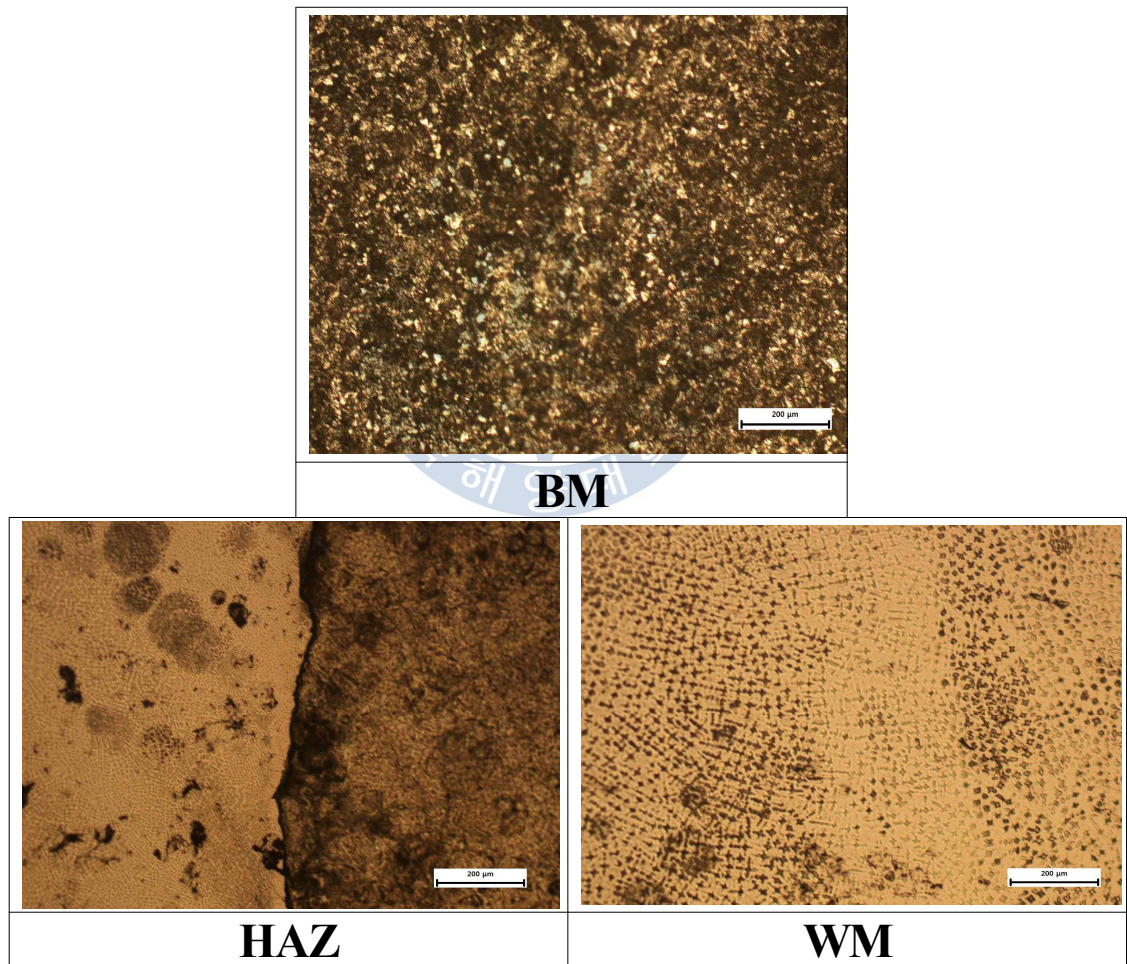


Fig. 3.4 Comparison of microstructures of weld metal zones welded with Inconel 625 electrode (x100)

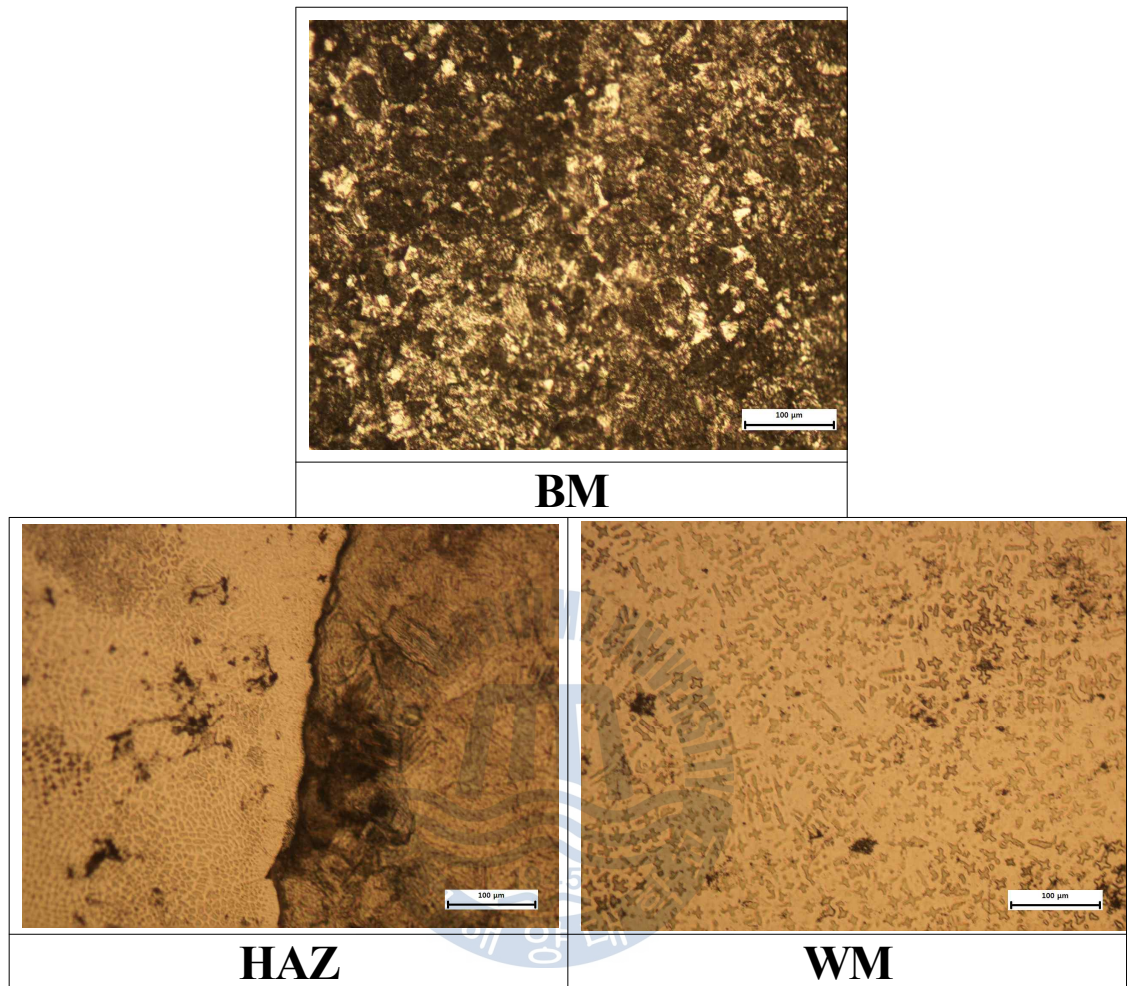


Fig. 3.5 Comparison of microstructures of weld metal zones welded with Inconel 625 electrode (x200)

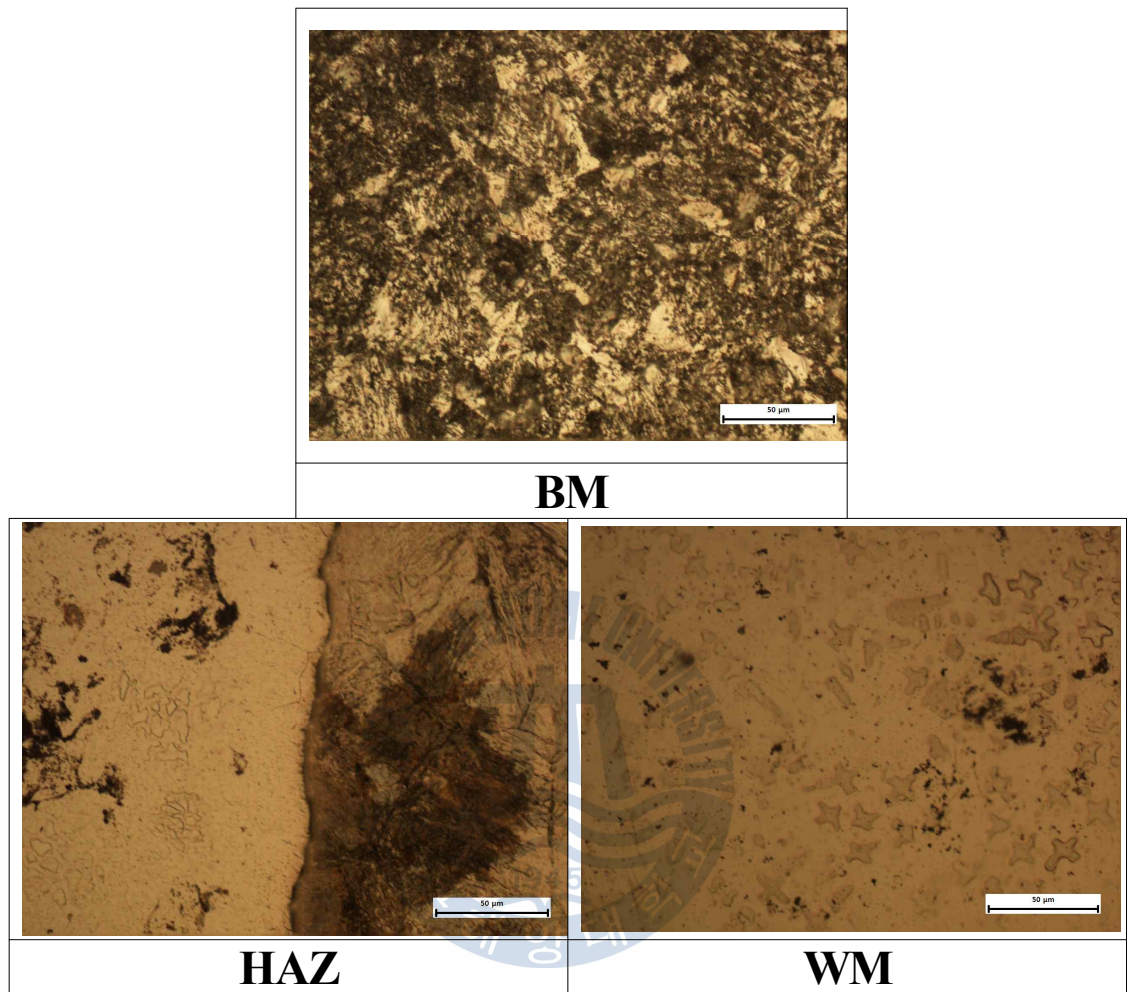


Fig. 3.6 Comparison of microstructures of weld metal zones welded with Inconel 625 electrode (x500)

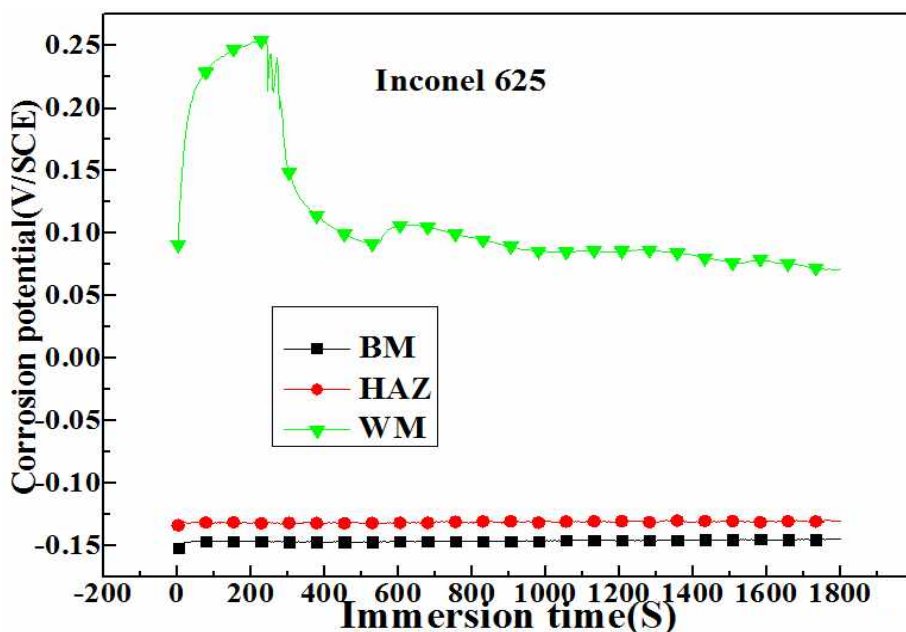


Fig. 3.7 Variation of the corrosion potentials for various welding zones in 35% H_2SO_4 solution

Fig. 3.7은 35% 황산용액에서 침지 시간 변화에 따른 각 용접부의 부식 전위 변화를 나타내고 있다. 침지초기에서 침지시간의 변화에 관계없이 용접금속부의 부식전위가 현저하게 높고 열영향부와 모재부의 부식전위가 상대적으로 현저하게 낮으며 열영향부가 두 번째로 그리고 모재부의 부식전위가 가장 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.7의 부식전위변화가 해수용액에 침지한 경우라고 가정한다면 용접금속부의 전위가 가장 높고 모재부의 부식전위가 가장 낮기 때문에 용접금속부가 정성적으로 내식성이 가장 좋으며 모재부가 내식성이 가장 좋지 않은 경향을 나타내는 것으로 간주할 수 있을 것이다. 그러나 본 실험의 경우 시험편을 침지시킨 용액이 해수용액이 아닌 35% 황산용액임을 생각 할 때 부식전위의 높고 낮음만으로 내식성의 정성적인 평가는 다소 문제가 있다고 생각된다. 왜냐하면 해수용액의 경우는 음극반응은 용존산소의 환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)이며 양극은 염소이온에 의한 피막의 파괴에 따라 양극반응($Fe \rightarrow Fe^{+2} + 2e^-$)의 활성화에 따라 양극분극이 감소하고 양극분극 감소의 대소에 따라 부식전위는 높고 낮아지며 그리고 낮은 값을 나타낼수록 내식성이 좋지 않은

것으로 추측할 수 있으나 황산용액의 경우는 음극반응이 용존산소와 수소이온에 의한 환원반응($O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$)과 수소이온의 환원반응($2H^+ + 2e \rightarrow H_2$)이므로 이들 반응에 따른 음극분극의 대소가 내식성에 영향을 미치게 된다. 따라서 이들 반응의 음극분극이 적을수록 이들 반응은 활성화되어 전자 소비 반응이 증가하고 동시에 양극의 산화반응도 활성화되어 부식속도는 증가 즉 내식성은 감소하게 된다. 결국 음극분극의 감소에 부식속도가 클 경우 부식전위는 오히려 높은 값을 나타낼 수도 있다. 결과적으로 내식성에 미치는 부식전위의 높고 낮음은 해수용액과 황산용액에서 서로 반대의 경향을 나타낼 수 있다고 생각된다. 따라서 Fig. 3.7에서 부식전위가 가장 높은 용접금속부의 경우가 내식성이 가장 좋으며 부식전위가 가장 낮은 모재부의 경우 가장 내식성이 좋지 않다고 단언할 수는 없으며 다른 분극특성의 실험결과와 함께 토론하는 것이 바람직하다고 생각된다.

Fig. 3.8은 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 각 용접부위에 대한 양극분극곡선을 나타내고 있다. Fig. 3.8에서 가로방향의 화살표는 부동태 전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있으며 모재부의 부동태 전류밀도가 가장 큰 값을 나타내고 있으며 용접금속부의 부동태 전류밀도가 가장 적은 값을 보여 주고 있음을 알 수 있다. 그리고 수직의 화살표는 양극분극곡선을 측정하기 시작점의 전류밀도 즉 부식전위 상태에서의 전류밀도이므로 부식전류밀도의 근사값으로 간주할 수 있다고 생각된다. 일반적으로 양극 및 음극 분극곡선에 의해 부식전류밀도를 구하는 경우에는 다음의 (1)식과 같이 Stern-Geary 식을 이용하여 컴퓨터 시뮬레이션에 의해서 부식전류밀도를 구하는 경우가 일반적이다.

$$i_{cor} = \frac{i}{2.3|\eta|} \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c + \beta_a} \right) \quad (1)$$

i_{cor} : 부식전류밀도, i : 공급전류밀도, η : 과전압

β_a, β_c : 양극 및 음극 타펠 기울기

상기의 (1)식에 의해 부식전류밀도를 구하는 경우 양극과 음극의 기울기

가 분극곡선의 형태에 따라 변하게 되어 있다. 그리고 시험편의 재료의 특성과 주사속도 및 용액의 유동유무 등에 따라서 컴퓨터 시뮬레이션에 의해 서 구한 부식전류밀도의 값이 경우에 따라서는 다른 분극의 내식특성 예를 들면 임피던스, 혹은 사이클릭선도 등과 일치하지 않는 경우가 종종 있음을 알 수 있었다. 따라서 본 연구에서는 전술한 바와 같이 수직의 화살표에 대응하는 전류밀도를 부식전류밀도의 근사값으로 간주하고 다른 분극특성과 비교 고찰하기로 하였다. 그리고 이들 값을 정리하여 Fig. 3.9에 나타 내고 있다.

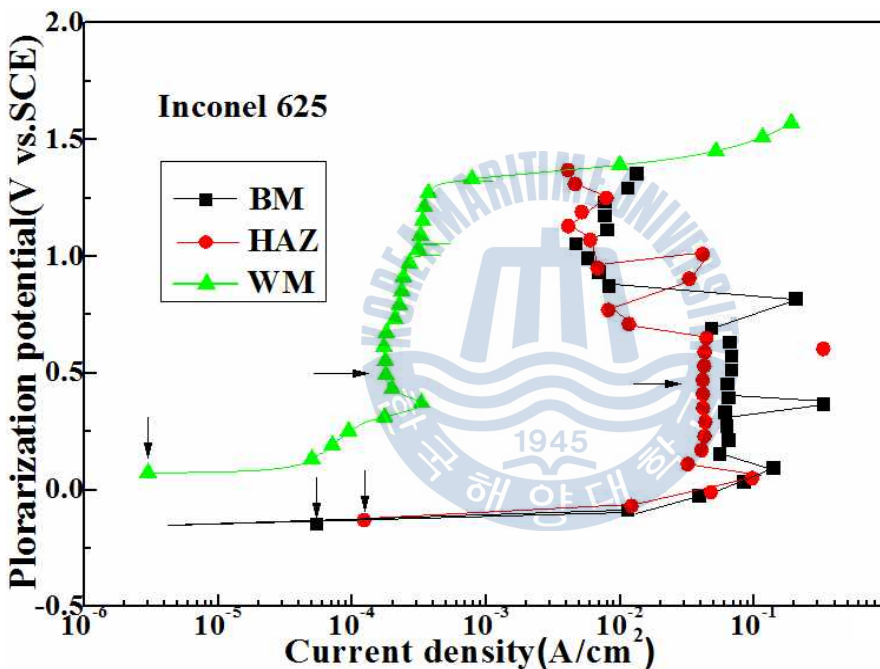


Fig. 3.8 Variation of anodic polarization curves for each welding zone in 35% H_2SO_4 solution

Fig. 3.9는 각 용접부위에 대한 부식전류밀도의 값을 비교하여 나타내고 있다. Fig. 3.9에서 알 수 있듯이 용접금속부의 부식전류밀도가 가장 적고 열 영향부와 모재부의 부식전류밀도가 용접금속부에 비해서 상대적으로 크며 그리고 열 영향부의 부식전류밀도가 가장 큰 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

따라서 지금까지의 실험결과에서 경도가 높을수록 그리고 페라이트 조직 일수록 또한 부식전위가 높을수록, 부동태 전류밀도가 적을수록 내식성은 증가하는 것으로 생각된다. 그리고 역으로 경도가 낮을수록 부식전위가 낮을수록 그리고 퍼얼라이트 조직이 많을수록 내식성은 감소하는 실험 결과를 얻을 수 있었다.

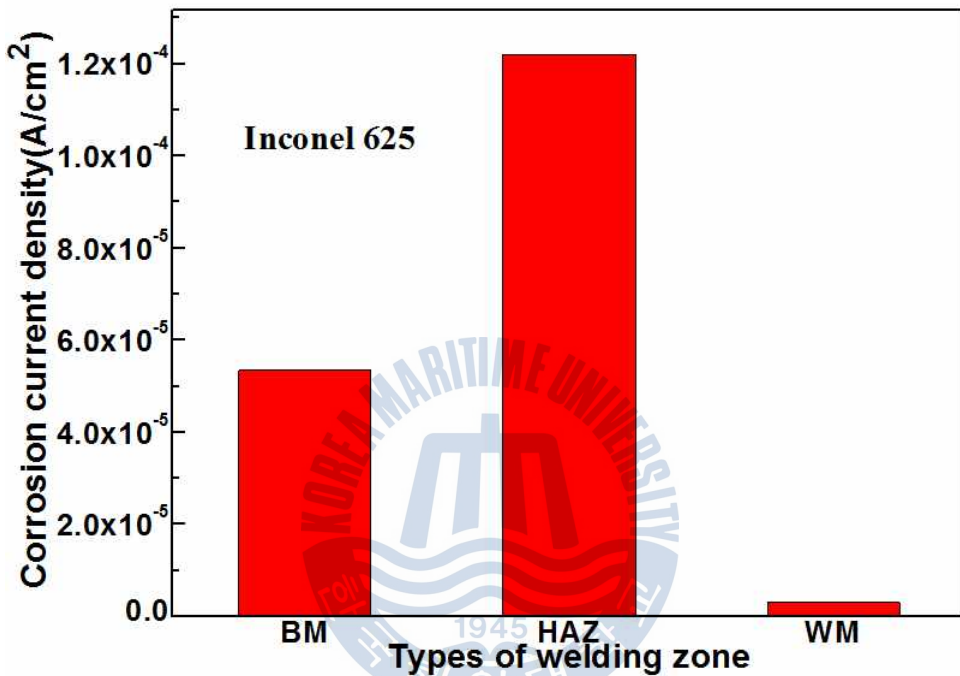


Fig. 3.9 Comparison of corrosion current densities obtained from anodic polarization curves for each welding zone in 35% H₂SO₄ solution

Fig. 3.10, 3.11 및 3.12는 양극분극곡선 측정 후의 각 용접부위에 대한 부식된 표면사진을 60, 160 및 300배의 배율로 비교하여 나타내고 있다. Fig. 3.10의 60배율에서는 모재부에서는 붉은 형태의 산화된 부식의 흔적을 발견할 수 있으며 열 영향부에서는 입계부식의 형태를 그리고 용접금속부에서는 표면이 평활한 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 배율이 160 및 300배로 커질수록 모재부와 열 영향부의 표면에서는 공식의 흔적이 발견되고 있으며 Fig. 3.12의 300배 배율에서는 공식의 흔적은 발견되지 않았다. 따라서 내식성이 좋지 않을수록 전면부식보다는 국부부식이 발생한다는 사실을 알 수 있었다.

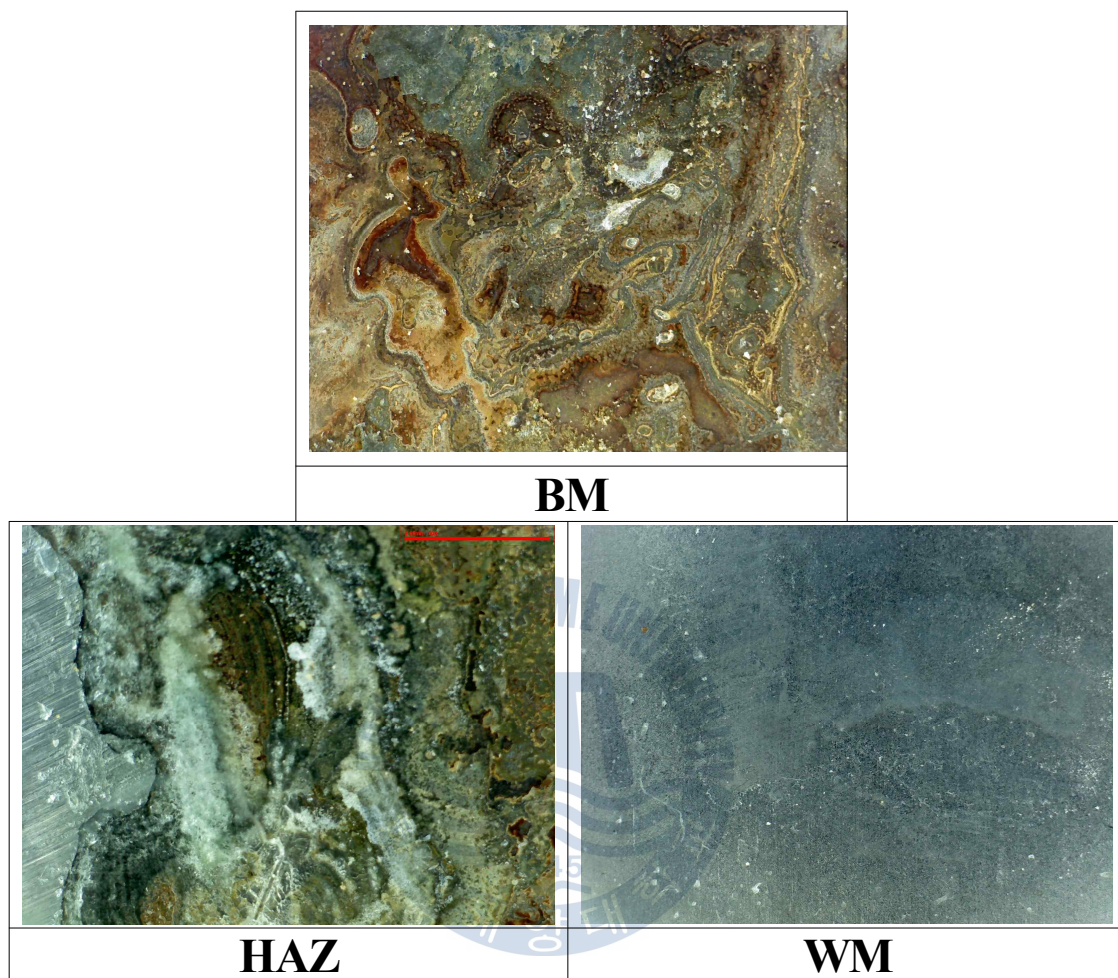


Fig. 3.10 Morphologies of corroded surfaces for each welding zone after measuring of anodic polarization curves in 35% H_2SO_4 solution(x60)

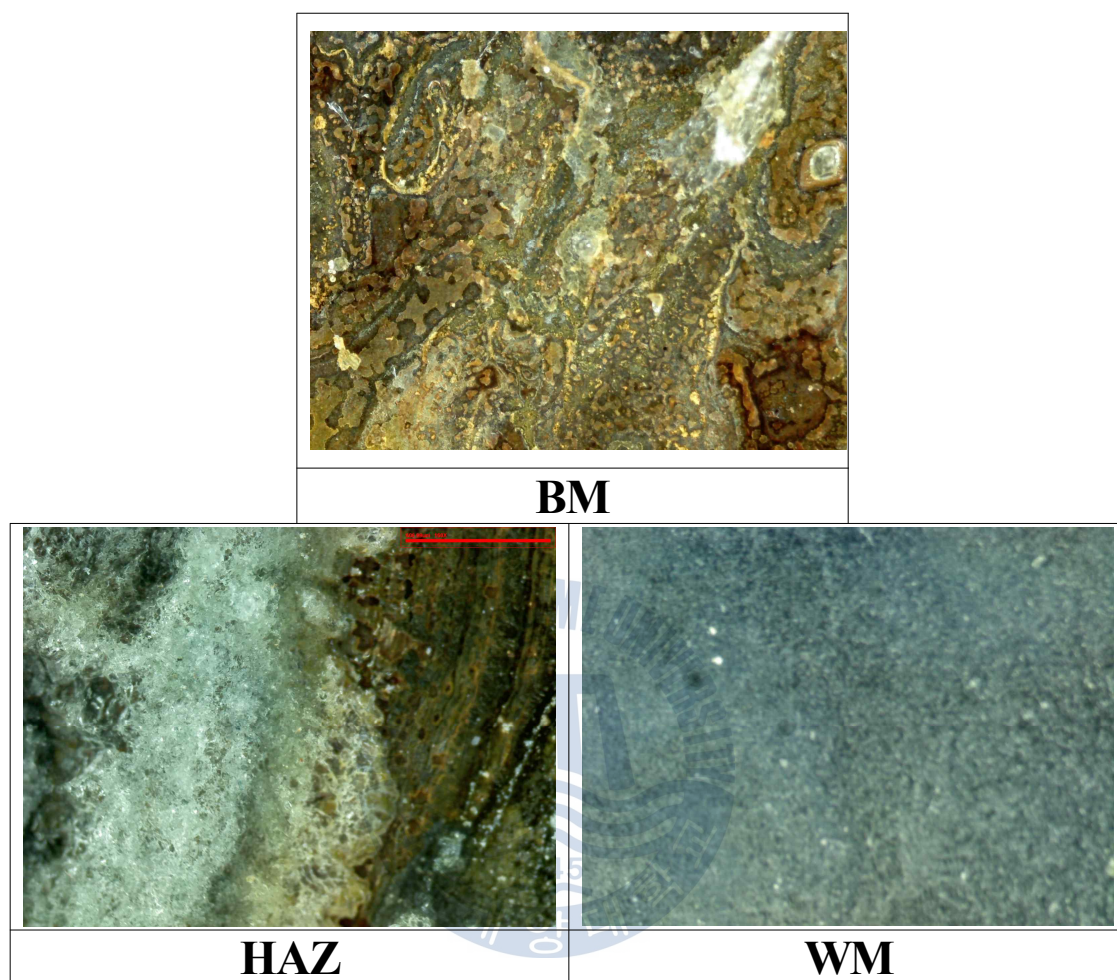


Fig. 3.11 Morphologies of corroded surfaces for each welding zone after measuring of anodic polarization curves in 35% H_2SO_4 solution(x160)

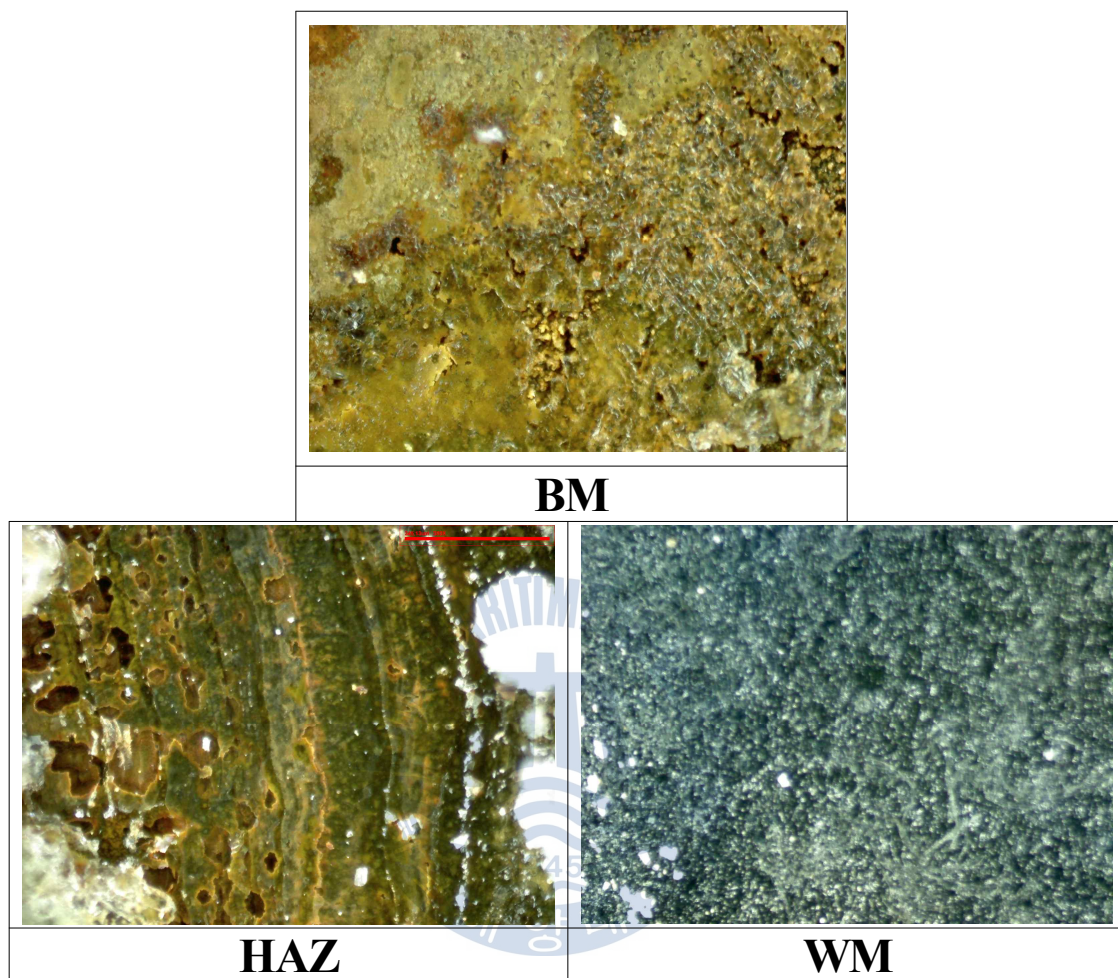


Fig. 3.12 Morphologies of corroded surfaces for each welding zone after measuring of anodic polarization curves in 35% H_2SO_4 solution(x300)

Fig. 3.13은 35% 황산용액에서 각 용접부위에 대해서 측정한 임피던스 값의 변화를 보여 주고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 0.01 Hz에서 용접금속부의 임피던스가 가장 높고 열 영향부와 모재부의 임피던스가 용접금속부에 비해서 현저하게 낮은 값을 보여 주고 있음을 알 수 있다. 또한 모재부가 근소하게 열 영향부에 비해서 낮은 값을 나타내었다. 따라서 이들 임피던스 값과 Fig. 3.9의 부식전류밀도는 서로 상관관계가 있음을 알 수 있다. 다시 말해서 임피던스가 높을수록 부식전류밀도는 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

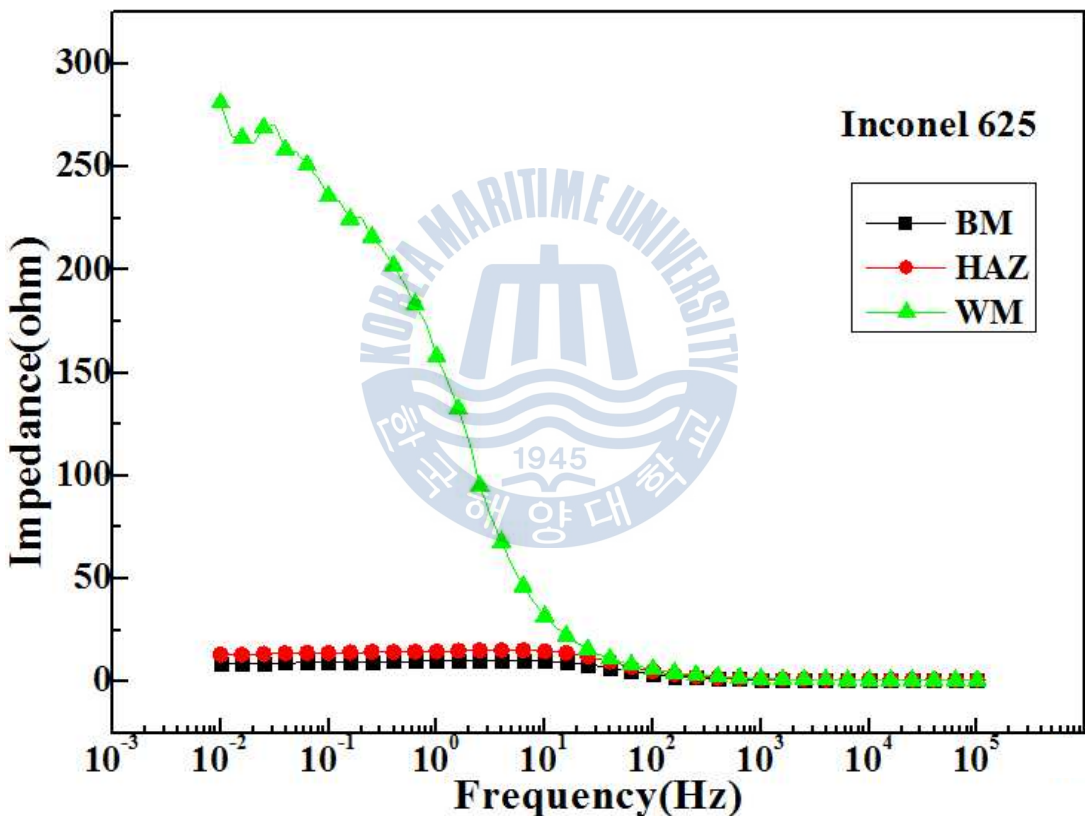


Fig. 3.13 Comparison of impedances for each welding zone measured in 35% H_2SO_4 solution

Fig. 3.14는 각 용접부위에 대한 첫 번째 사이클릭 볼타모그램을 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 모재부의 경우 현저하게 오른쪽으로 기울고 있는 양상을 나타 내었으며 열 영향부의 경우에는 모재부에 비해서 왼쪽으로 기우는 형태를 보여 주고 있으며 용접금속부는 거의 수직으로 나타내고 있음을 알 수 있다. 일반적으로 사이클릭 선도의 양상이 수직으로 나타나면 분극저항이 크므로 내식성이 좋은 것으로 평가 할 수 있다. 따라서 Fig. 3.14에서 모재부에 비해서 열 영향부와 용접금속부의 내식성이 좋은 것으로 평가된다. 결과적으로 이들의 결과는 Fig. 3.9와 Fig. 3.13의 실험결과와는 일치 하고 있음을 알 수 있다. 예를 들면 사이클릭 측정에서 열영향부와 용접금속부의 내식성이 우수하였고 임피던스와 분극곡선 측정에서도 용접금속부의 내식성이 우수한 것으로 나타났다.

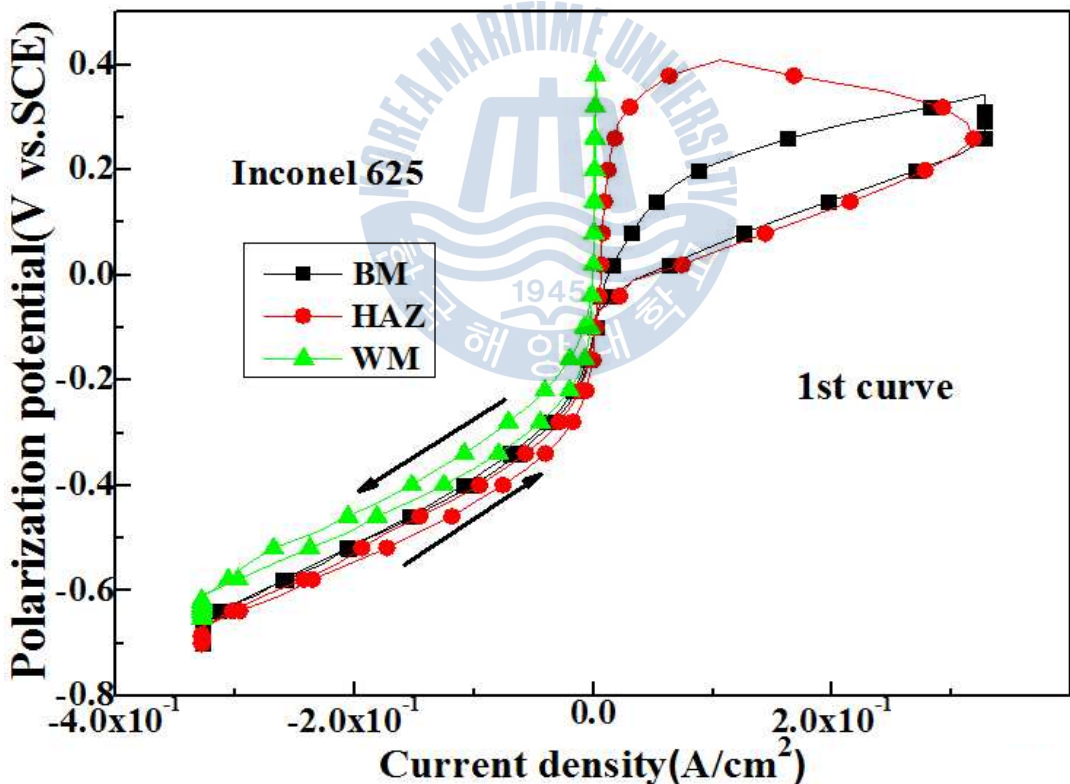


Fig. 3.14 Variation of 1st cyclic voltammogram of various welding zones in 35% H_2SO_4 solution

Fig. 3.15는 15번째 사이클릭 선도 변화를 보여주고 있다. 15번째의 경우에도 모재부, 열영향부 및 용접금속부의 선도변화가 Fig. 3.14의 첫 번째의 선도변화와 거의 비슷한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 결국 15번째 사이클에서도 용접금속부의 분극저항이 모재부와 열영향부에 비해서 분극저항 값이 큰 것으로 생각된다.

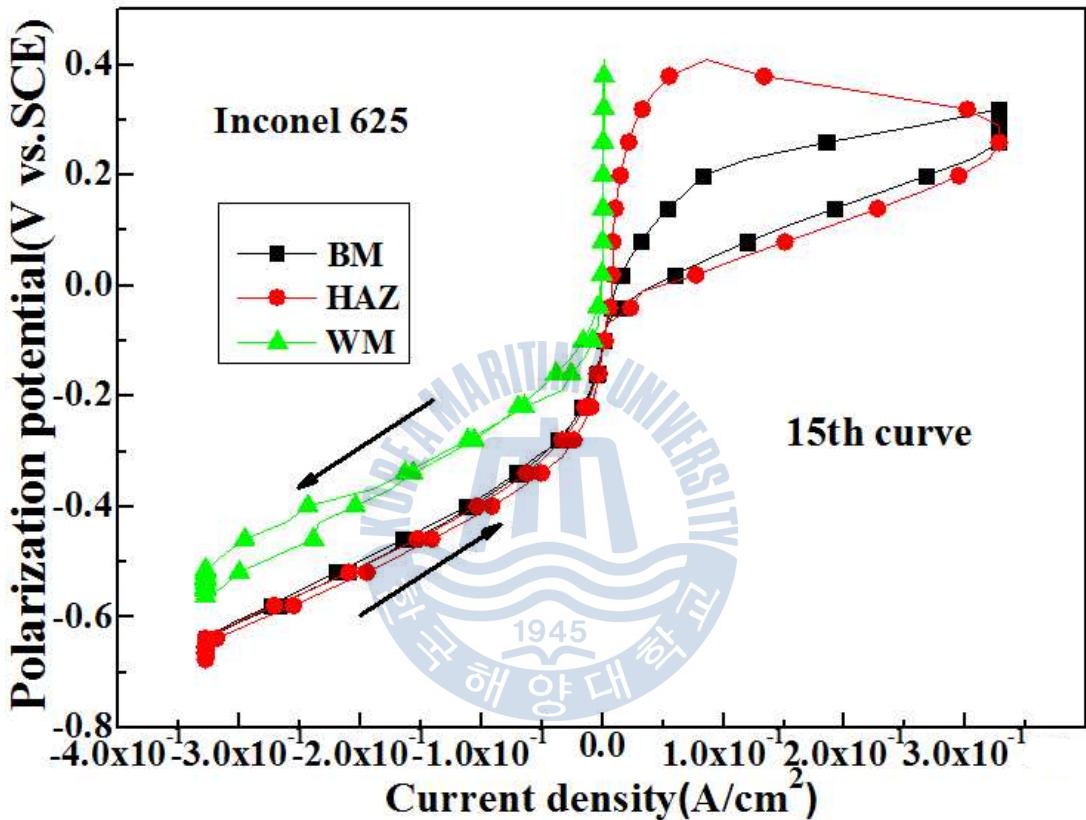


Fig. 3.15 Variation of 15th cyclic voltammogram of various welding zones in 35% H₂SO₄ solution

3.3 Inconel 625 용접봉과 연강용접봉의 부식특성 비교 고찰

지금까지 Inconel 625 용접봉으로 피스톤 크라운 용 단강에 용접한 경우 각 용접부위의 특성을 비교 하였다. 그런데 실제의 항해중인 선박에서는 연강의 용접봉으로 용접하는 경우가 자주 있다. 따라서 연강과 단강에 각각 연강용접봉과 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 각 용접부위에 대한 특성을 비교 고찰 하고자 한다.

Table 3.3은 모재부로 사용된 단강과 SS400강의 화학조성을 나타내고 있다. 단강의 경우 연강인 SS400강에 비해서 크롬과 몰리브덴 함량이 현저하게 많이 함유되어 있는 것을 알 수 있다. 그리고 Table 3.4에서는 각각의 용접재료에 대한 화학조성을 나타내고 있다. 연강 용접봉의 경우 5대 원소가 주로 함유되어 있으나 Inconel 625 용접봉의 경우에는 크롬과 몰리브덴 및 니켈이 현저하게 많이 함유되어 있음을 알 수 있다.

Table 3.3 Comparison of chemical compositions between forged and SS400 steels as base metals

Base metal	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni
Forged steel	0.13	0.25	0.64	0.007	0.002	0.95	0.40	0.06
SS400	0.071	0.21	0.73	0.006	0.004	0.04	0.01	0.03

Table 3.4 Chemical compositions of various filler metals

Types of filler metals	C	Mn	Si	P	S	Cr	Mo	Ni
Inconel 625	0.012	0.04	0.04	0.003	0.001	22.22	8.73	64.40
E4301	0.08	0.42	0.10	0.016	0.010	.	.	
E4313	0.08	0.58	0.27	0.014	0.011	.	.	
E4316	0.08	0.96	0.45	0.012	0.009	.	.	

Table 3.5는 각각의 용접봉으로 용접한 경우 각 용접부위에 대한 경도변화를 보여 주고 있다. 그리고 이들의 값을 각 용접부위별로 정리하여 Fig. 3.16, 3.17 및 3.18에 나타 내었다.

Table 3.5 Comparison of Vickers hardness for each welding zone between Inconel 625 and E4301, E4313 and E4316 filler metals

Types of filler metals	Inconel 625	E4301	E4313	E4316
BM	207.4	181.2	173.6	181.4
HAZ	323.5	193.4	170.6	194.5
WM	335.3	195.8	181.8	196.1

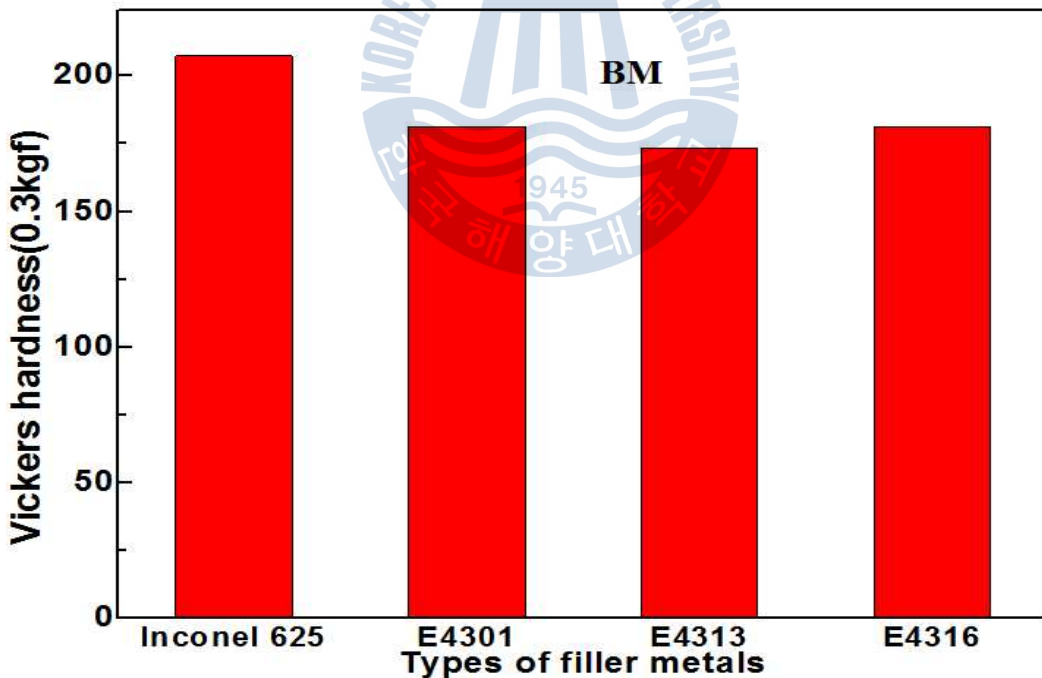


Fig. 3.16 Comparison of Vickers hardness of base metal zones in the case welded with various filler metals

Fig. 3.16은 각각의 용접봉으로 용접한 경우 모재부의 경도 특성 즉 단강과 연강의 경도를 비교하여 나타내고 있다. 연강에 비해서 단강의 경우 경도가 상대적으로 높은 경향을 나타 내었다. Table 3.3에서 알 수 있듯이 단강의 경우 크롬과 몰리브덴 함량이 연강에 비해서 많으므로 이들의 합금성분이 경도에 영향을 미친 것으로 생각된다.

Fig. 3.17은 열 영향부에 대한 경도의 변화를 나타내고 있다. 열 영향부에서도 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 상대적으로 연강 용접봉으로 용접한 경우에 비해서 높은 경도를 나타내고 있음을 알 수 있다.

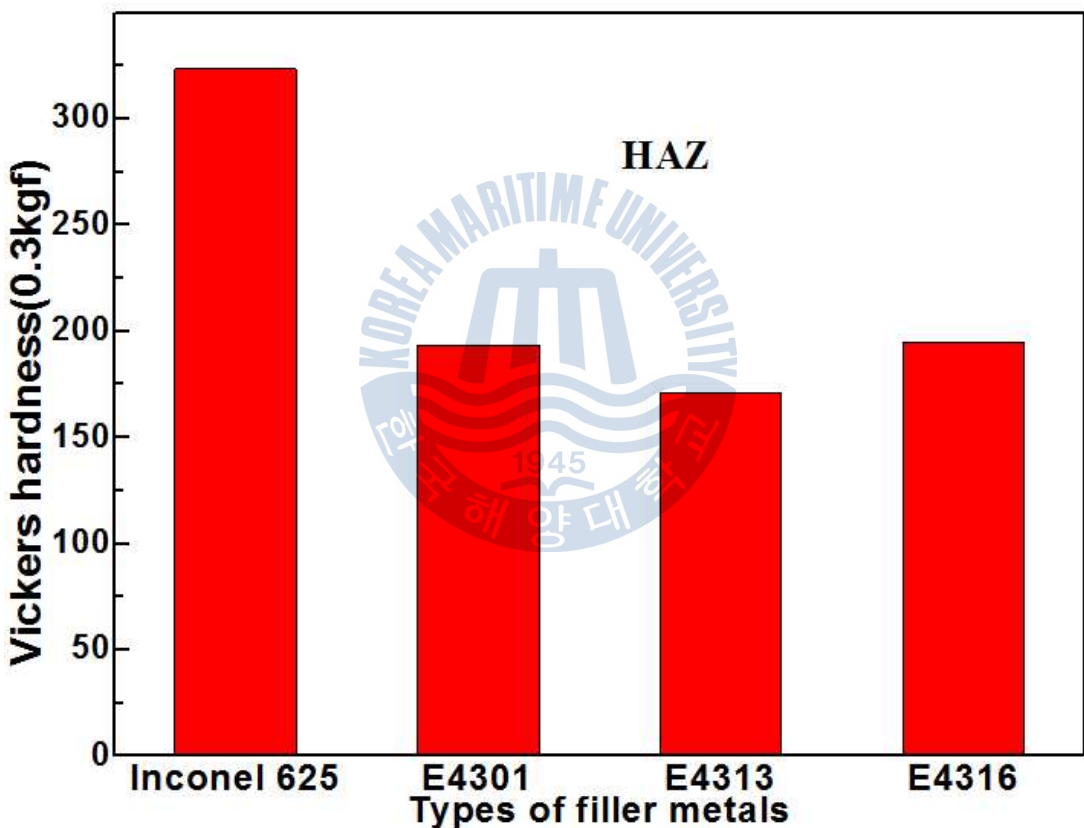


Fig. 3.17 Comparison of Vickers hardness of heat affected zones in the case welded with various filler metals

Fig. 3.18은 용접금속부에 대한 경도의 변화를 나타내고 있다. 용접금속부에서도 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 상대적으로 연강 용접봉으로 용접한 경우에 비해서 현저하게 높은 경도를 나타내고 있음을 알 수 있다. Table 3.4에서 알 수 있듯이 Inconel 625용접봉의 화학성분에는 연강의 용접봉에 함유되어 있지 않은 크롬과 몰리브덴 및 니켈이 다량 함유되어 있어 이들의 성분이 경도변화에 크게 영향을 미친 것으로 생각된다.

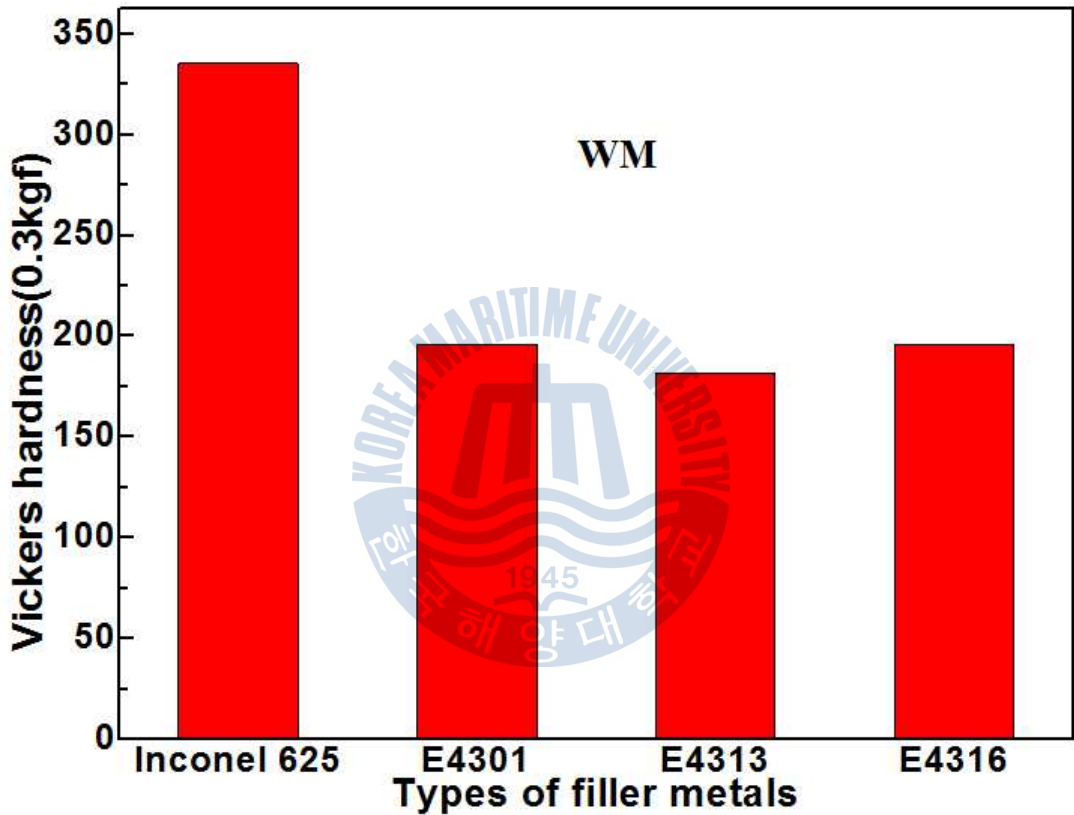


Fig. 3.18 Comparison of Vickers hardness of weld metal zones in the case welded with various filler metals

Table 3.6은 각각의 용접봉으로 용접한 경우 각 용접부위에 대한 부식전류밀도를 비교하여 정리하였다. 연강의 용접봉으로 용접한 경우에는 천연 해수용액에서 분극측정을 통하여 부식전류밀도를 구하였으며 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우에는 35% 황산용액에서 분극곡선을 측정하여 부식전류밀도를 구하였다. 여기에서 주목할 점은 단강에 Inconel 625용접봉으로 용접한 경우 천연해수용액에서는 부식전류밀도가 nA/cm^2 로 나타날 정도로 극히 적은 부식전류밀도가 관찰되었으며 내식성이 우수하였다. 그리고 피스톤 크라운의 경우 저질 중유의 연소에 의한 연소실에서의 부식 환경은 황산에 의한 저온부식의 영향을 받는 경우가 많다. 따라서 이들의 조건을 감안하여 단강에 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 가혹한 부식환경인 35% 황산 용액에서 전기화학적 실험을 수행하였다.

Table 3.6 Comparison of corrosion current densities of welding metal zones welded by various filler metals in different test solutions

Types of filler metals	Heat treat.	Corrosion current density(A/cm^2)	Test solution
Inconel 625	BM	5.34×10^{-5}	35% H_2SO_4
	HAZ	1.22×10^{-4}	35% H_2SO_4
	WM	2.99×10^{-6}	35% H_2SO_4
E4301	WM(No heat)	9.1×10^{-6}	Seawater
	WM(Heat)	3.9×10^{-5}	Seawater
E4313	WM(No heat)	2.8×10^{-5}	Seawater
	WM(Heat)	9.6×10^{-6}	Seawater
E4316	WM(No heat)	1.8×10^{-5}	Seawater
	WM(Heat)	6.2×10^{-6}	Seawater

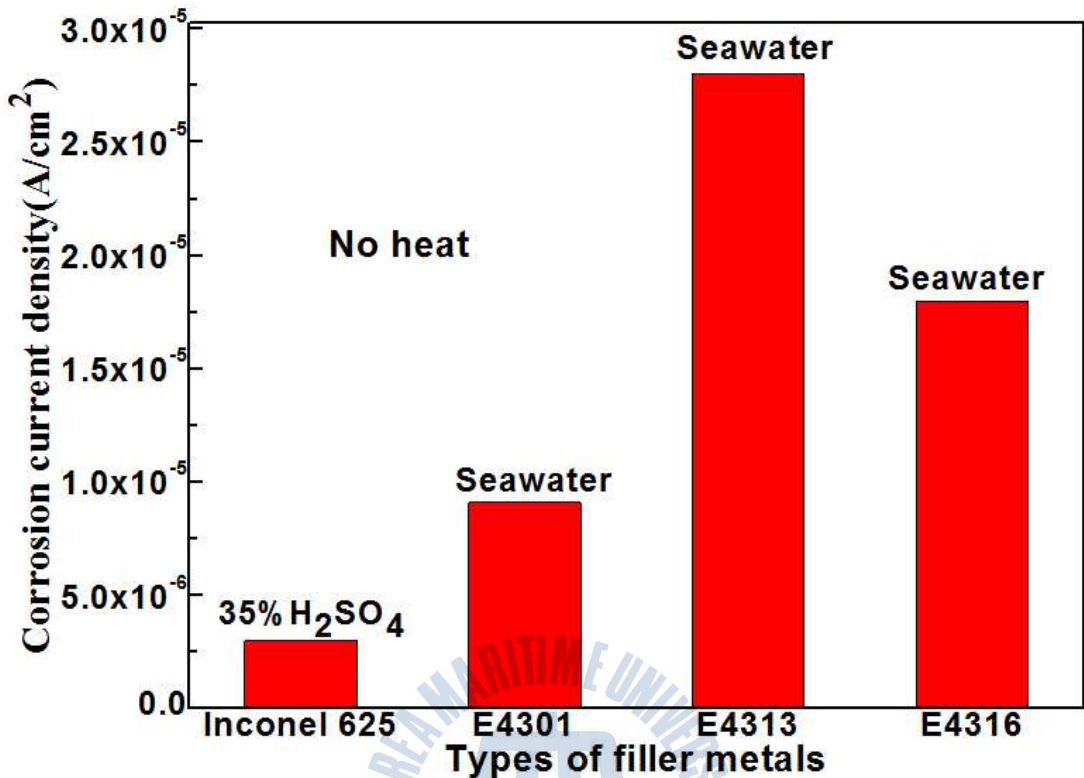


Fig. 3.19 Comparison of corrosion current densities of weld metal zones in the case welded with various filler metals(No heat treatment)

Fig. 3.19는 연강의 용접봉으로 용접하였을 때 열처리하지 않은 경우와 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우의 용접금속부에 대한 부식전류밀도를 비교하여 나타내고 있다. Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우에는 가혹한 부식환경인 35%황산용액에서 부식실험을 하였으며 연강의 용접봉으로 용접한 경우에는 천연해수용액에서 부식실험을 하였다. 그럼에도 불구하고 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우가 연강의 용접봉으로 용접한 경우에 비해서 상대적으로 낮은 부식전류밀도를 나타내고 있다. 이것은 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우의 용접금속부가 연강의 용접봉으로 용접한 경우의 용접금속부에 비해서 내식성이 현저하게 우수한 특성을 보여주는 것으로 생각된다. Inconel 625 용접봉은 전술한 바와 같이 연강의 용접봉에 비해서 우수한 내식성을 나타내는 것은 용접금속부에 크롬,

몰리브덴 및 니켈의 함량이 연강의 용접봉에 비해서 훨씬 많은 것에 기인하는 것으로 생각된다.

Fig. 3.20은 연강의 용접봉으로 용접한 경우 열처리(용접금속부의 열처리는 625°C에서 2시간 어닐링 실시)한 경우와 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 용접금속부에 대한 부식전류밀도의 비교를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 Inconel 625 용접봉으로 용접하고 35% 황산용액에서 측정한 부식전류밀도 값이 연강으로 용접한 경우 열처리를 한 경우에도 천연해수에서 실험한 부식전류밀도 값에 비해서 상대적으로 적은 부식전류밀도를 보이고 있다는 사실을 알 수 있다. 이와 같이 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 용접금속부의 내식성이 연강 용접봉으로 용접한 용접금속부에 비해서 내식성이 월등히 우수한 큰 차이를 보이는 것은 화학조성의 차이 즉 내식성이 좋은 크롬과 몰리브덴 및 니켈이 용접봉에 많이 함유되어 있는 것에 기인하는 것으로 판단된다.

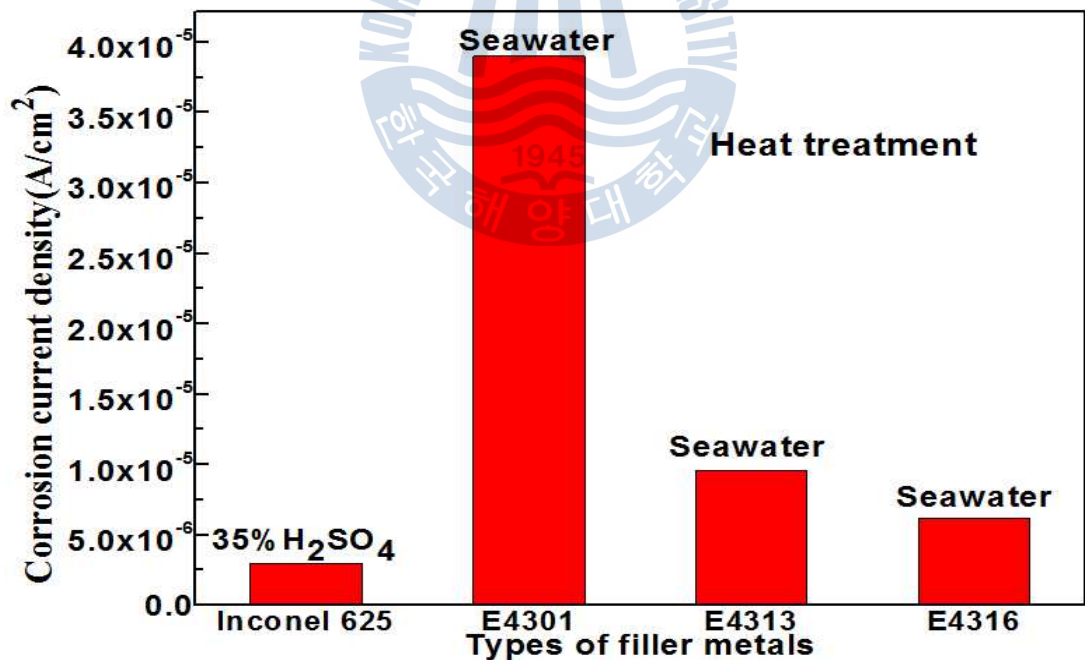


Fig. 3.20 Comparison of corrosion current densities of weld metal zones in the case welded with various filler metals(Heat treatment)

4. 결 론

지금까지 피스톤 크라운 재질용으로 주로 사용되는 단강에 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 각 용접부위에 대한 기계적 및 내식 특성을 35% 황산용액에서 전기화학적인 방법으로 비교 고찰 하였다. 그리고 연강의 용접봉으로 용접한 경우의 부식특성과도 함께 비교 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 모재부의 경도가 낮고 열영향부와 용접금속부의 경도가 상대적으로 높은 경향을 나타 내었으며 열영향부와 용접금속부의 경도는 거의 같은 값을 나타내었다.
2. 용접금속부의 부식전위가 열 영향부 및 모재부에 비해서 현저하게 높은 값을 나타 내었으며 내식성 또한 용접금속부가 상대적으로 열영향부와 모재부에 비해서 우수하였다.
3. 용접금속부의 경우에는 전면 부식이 그리고 내식성이 상대적으로 좋지 않은 열 영향부와 모재부의 경우에는 공식이 발견되었다.
4. 결과적으로 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우, 용접금속부의 경도와 내식성이 모재부에 비해서 우수한 경향을 나타내고 있는 것은 용접봉의 성분의 영향에 기인하는 것으로 생각된다.
5. 단강에 Inconel 625 용접봉으로 용접한 경우 용접금속부의 경도 및 내식성은 연강의 용접봉으로 용접한 경우에 비해서 현저하게 우수 하였다.

참 고 문 헌

- [1] 전대회, 부식과 방식의 관리, 일중사, pp. 426-428, 1985.
- [2] 김민남, 김복인, 한정동, “습식수중 용접봉의 기계적 성질에 관한연구”, 한국해양공학회지, 제 14권, 제 4호, pp. 56-61, 2000.
- [3] 김복인, 노창석, 정교현, 김민남, “피복성분에 의한 수중용접봉의 아크 안정성 개선에 관한 연구”, 한국해양공학회지, 제 15권, 제 4호, pp. 75-79, 2001.
- [4] 김진경, 강명신, 김영식, “선박용 디젤기관의 주철 부품 보수 용접 특성에 관한 연구”, 한국해양공학회지, 제 20권, 제 2호, pp. 41-45, 2006.
- [5] 안석환, 정정환, 남기우, “용접 열사이클 재현에 의한 SS400강 및 STS304강의 특성평가”, 한국해양공학회지, 제 19권, 제 4호, pp. 64-71, 2005.
- [6] 오종인, 김영표, 박호경, 방한서, “선체구조용 A급 강재의 하이브리드 용접에 대한 열 및 역학적 특성에 관한 연구”, 한국해양공학회지, 제 21권, 제 1호, pp. 64-68, 2007.
- [7] S. K. Jang and J. I. Jeon, “Wedability of Al 7075 Alloy According to Different Tools and Welding Conditions by F.S.W.”, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol 30, No 1, pp. 30-41, 2006.
- [8] J. D. Kim, B. L. Kil and C. J. Lee, “The Weldability of haminated Stator Core for Motor by Pulsed Nd:YAG Laser[I]”, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol 30, No 5, pp. 629-635, 2006.
- [9] J. D. Kim, S. J. Yoo and J. S. Kim, “Optimization of Pulsed Nd:YAG Laser Welding Conditions for Sealing of Lithium-ion Battery”, Journal of the Korean Society of Marine Engineering, Vol 30, No 5, pp. 623-628, 2006.
- [10] P. D. Bilmes, C. L. Liorente, Saire Huaman, L. M. Gassa and C. A. Gervasi, “Microstructure and Pitting Corrosion of 13CrNiMo Weld Metal”, Corrosion Science, Vol 48, pp. 3261-3270, 2006.

- [11] Y. H. Lee, Y. H. Kim and H. Kim, “Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steel in Natural Sea Water with Different Post Welding Treatment” , CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol 2, No 5, pp. 219-224, 2003.
- [12] I. H. Lo, M. C. Lee, K. Y. Lim, W. Ho, G. C. Y. Yang and W. T. Tsai, “Effect of Heat Treatment on the Pitting Corrosion Behavior of 347SS Weld Overlay” , CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol 31, No 5, pp. 361-367, 2002.
- [13] K. M. Moon, M. H. Lee, K. J. Kim, J. G. Kim and S. J. Kim, “A Study on the Post-Weld Heat Treatment Effect to Mechanical Properties and Hydrogen Embrittlement for Heating Affected Zone of a RE36 Steel” , CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol 2, No 6, pp. 283-288, 2003.
- [14] V. S. Raja, S. K. Vershney, R. Raman and S. D. Kulkarni, “Influence of Nitrogen on the Pitting Corrosion Behavior of 904L Weld Clad” , Corrosion Science, Vol 40, No 10, pp. 1609-1625, 1998.
- [15] L. W. Tsay, W. L. Lin, S. W. Chenct and G. S. Leu, “Hydrogen Sulphide Stress Corrosion Cracking of 2.25 Cr-Mo Steel Weldments” , Corrosion Science, Vol 39, No 7, pp. 1165-1176, 1997.
- [16] 신재현, 석사학위논문, 보수용접봉의 종류와 용접후 열처리가 용접금속 부의 내식성에 미치는 영향에 관한 전기화학적 평가, pp. 46-61, 2011.
- [17] D. A. Jones, “Principles and Prevention of Corrosion” , Original American Edition Published by Prentice-Hall, Inc., pp. 314, 1998.
- [18] K. M. Moon, Practical Electrochemistry, Hyosung Publishing Co., pp. 74, 1999(in Korean).
- [19] J. V. Muylder and M. Pourbaix, “Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution” , Ed. by M. Pourbaix, Rergomon press and cebelcor, pp. 260-509, 1966.

- [20] K. M. Moon, Practical Electrochemistry, Hyosung Publishing Co., pp. 177, 1999(in Korean), pp. 177, 1999.
- [21] 김진경, 이명훈, 선박의 금속재료와 운용관리, pp 438-446, 2013.
- [22] 전대희, 부식과 방식의 관리, 일중사, pp. 294-298, 1985.
- [23] 신민교, 기계공작법, 아성출판사, pp. 242-245, 1987.

