



저작자표시-비영리-동일조건변경허락 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

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

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



동일조건변경허락. 귀하가 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공했을 경우에는, 이 저작물과 동일한 이용허락조건하에서만 배포할 수 있습니다.

- 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](#)

工學博士 學位論文

純 알루미늄, 아연 및 이들 합금 溶射
皮膜의 特性에 관한 評價

Evaluation on the Property of Pure Aluminum, Zinc and Their
Alloy Metallizing Films



指導教授：文慶萬

2012년 8월

韓國海洋大學校 大學院

材料工學科

辛中夏

本 論 文 을 辛 中 夏 의 工 學 博 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함 .

委員長 工學博士
委 員 工學博士
委 員 工學博士
委 員 工學博士
委 員 工學博士

金 允 海
李 成 烈
李 炳 雨
金 鎮 京
文 慶 萬



2012年 7月

韓 國 海 洋 大 學 校 大 學 院
材 料 工 學 科

辛 中 夏

< 목 차 >

목 차	ii
List of Figures	iv
List of Table	xii
Abstract	xiii
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	9
2.1.3 부식의 발생	10
2.1.4 기전력 계열과 갈바닉 계열	11
2.1.5 부식 전지의 종류	14
2.1.6 부식의 종류	19
2.1.7 전위(Potential)	24
2.1.8 전위-pH도	28
2.1.9 분극(Polarization)	30
2.1.10 임피던스(Impedance)	35
2.2 용사의 개요	40
2.2.1 용사의 의미	40
2.2.2 용사법의 장단점	41
2.2.3 아크 용사법	42
2.2.4 용융입자 - 모재 사이의 상호 반응(응고현상)	44

3. 연구 결과 및 고찰	46
3.1 용사 피막(200 μm)의 내식성에 관한 고찰	46
3.1.1 서 론	46
3.1.2 사용재료 및 실험방법	47
3.1.3 실험결과 및 고찰	51
3.1.4 결 론	67
3.2 용사 피막(300 μm)의 내식성에 관한 고찰	68
3.2.1 서 론	68
3.2.2 사용재료 및 실험방법	69
3.2.3 실험결과 및 고찰	72
3.2.4 결 론	88
3.3 용사 피막(400 μm)의 내식성에 관한 고찰	89
3.3.1 서 론	89
3.3.2 사용재료 및 실험방법	90
3.3.3 실험결과 및 고찰	94
3.3.4 결 론	110
3.4 용사 피막의 두께(200 μm , 300 μm , 400 μm)의 변화에 따른 각 피막의 특성 비교 고찰	111
3.4.1 각 피막의 두께 변화에 따른 특성 비교 고찰	111
3.4.2 결 론	162
4. 종합 결론	163
참고문헌	164

< List of Figures >

Fig. 2.1.1	Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte.	4
Fig. 2.1.2	Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater.	6
Fig. 2.1.3	Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution).	8
Fig. 2.1.4	Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.	11
Fig. 2.1.5	Schematic diagram of salt concentration cell.	16
Fig. 2.1.6	Schematic diagram of oxygen concentration cell.	16
Fig. 2.1.7	Schematic diagram of oxygen concentration cell. performed by rust.	17
Fig. 2.1.8	Schematic diagram of oxygen concentration cell. performed by water surface.	18
Fig. 2.1.9	Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust.	21
Fig. 2.1.10	Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.	22
Fig. 2.1.11	Schematic diagram of crevice corrosion electrodes vs. SHE at 25 °C.	24
Fig. 2.1.12	E-pH diagram of Fe-H ₂ O (298 °K, ion activity: 10 ⁻⁶ (mol/ ℓ)).	28
Fig. 2.1.13	Polarization curve for Stern Geary's equation.	33
Fig. 2.1.14	Polarization curve for Tafel's extrapolation method.	34
Fig. 2.1.15	Vector sum of resistance and capacitor.	37

Fig. 2.1.16	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.	38
Fig. 2.1.17	Representation of the sinusoidal voltage and current at a given frequency associated with a cell.	39
Fig. 2.2.1	Types of spraying with thermal source.	40
Fig. 2.2.2	Schematic diagram of arc spray process.	43
Fig. 3.1.1	Variation of corrosion potential with immersion time in seawater solution.	52
Fig. 3.1.2	Variation of cathodic and anodic polarization curves in seawater solution.	53
Fig. 3.1.3	Variation of corrosion current density of obtained by Tafel fit method from polarization curves.	54
Fig. 3.1.4	Variation of AC impedance of various coating films in seawater solution.	56
Fig. 3.1.5	Variation of cyclic voltammogram of 1st curves in seawater solution.	57
Fig. 3.1.6	Variation of cyclic voltammogram of 15th curves in seawater solution.	58
Fig. 3.1.7	Variation of cyclic voltammogram of 30th curves in seawater solution.	59
Fig. 3.1.8	Corroded surfaces of various coating films after drawing of polarization curves.	62
Fig. 3.1.9	Variation of porosity ratio of various coating films	63
Fig. 3.1.10	Cross section view of various coating films.	64
Fig. 3.1.11	Morphology of SEM of surface of various coating films(x500).	65

Fig. 3.1.12	Morphology of SEM of surface of various coating films(x1000).	66
Fig. 3.2.1	Variation of corrosion potential with immersion time in seawater solution.	73
Fig. 3.2.2	Variation of cathodic and anodic polarization curves in seawater solution.	74
Fig. 3.2.3	Comparison of corrosion current densities of various coating films in seawater solution.	75
Fig. 3.2.4	Variation of AC impedance of various coating films in seawater solution.	77
Fig. 3.2.5	Variation of cyclic voltammogram of 1st curves in seawater solution.	78
Fig. 3.2.6	variation of cyclic voltammogram of 15th curves in seawater solution.	79
Fig. 3.2.7	Variation of cyclic voltammogram of 30th curves in seawater solution.	80
Fig. 3.2.8	Corroded surfaces of various coating films after drawing of polarization curves.	82
Fig. 3.2.9	Variation of porosity ratio of various coating films.	83
Fig. 3.2.10	Cross section view of various coating films.	85
Fig. 3.2.11	Morphology of SEM of surface for various coating films(x500).	86
Fig. 3.2.12	Morphology of SEM of surface for various coating films(x1000).	87
Fig. 3.3.1	Variation of corrosion potential with immersion time in seawater solution.	95

Fig. 3.3.2	Variation of cathodic and anodic polarization curves in seawater solution.	96
Fig. 3.3.3	Variation of corrosion current density of obtained by Tafel fit method from polarization curves.	97
Fig. 3.3.4	Variation of AC impedance of various coating films in seawater solution.	99
Fig. 3.3.5	Variation of cyclic voltammogram of 1st curves in seawater solution.	100
Fig. 3.3.6	variation of cyclic voltammogram of 15th curves in seawater solution.	101
Fig. 3.3.7	Variation of cyclic voltammogram of 30th curves in seawater solution.	102
Fig. 3.3.8	Corroded surfaces of various coating films after drawing of polarization curves.	104
Fig. 3.3.9	Variation of porosity ratio of various coating films.	106
Fig. 3.3.10	Cross section view of various coating films	107
Fig. 3.3.11	Morphology of SEM of surface for various coating films(x500).	108
Fig. 3.3.12	Morphology of SEM of surface for various coating films(x1000).	109
Fig. 3.4.1	Variation of corrosion potentials of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.	112
Fig. 3.4.2	Variation of corrosion potentials of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.	113
Fig. 3.4.3	Variation of corrosion potentials of A15Z films with various coating thickness.	114

Fig. 3.4.4	Variation of corrosion potentials A5Z films with various coating thickness.	115
Fig. 3.4.5	Variation of polarization curves of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.	117
Fig. 3.4.6	Variation of polarization curves of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.	118
Fig. 3.4.7	Variation of polarization curves of A15Z films with various coating thickness.	119
Fig. 3.4.8	Variation of polarization curves of A5Z films with various coating thickness.	120
Fig. 3.4.9	Variation of cyclic voltammogram curves(1st) of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.	122
Fig. 3.4.10	Variation of cyclic voltammogram curves(15th) of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.	123
Fig. 3.4.11	Variation of cyclic voltammogram curves(30th) of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.	124
Fig. 3.4.12	Variation of cyclic voltammogram curves(1st) of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.	125
Fig. 3.4.13	Variation of cyclic voltammogram curves(15th) of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.	126
Fig. 3.4.14	Variation of cyclic voltammogram curves(30th) of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.	127
Fig. 3.4.15	Variation of cyclic voltammogram curves(1st) of A15Z films with various coating thickness.	128
Fig. 3.4.16	Variation of cyclic voltammogram curves(15th) of A15Z films with various coating thickness.	129

Fig. 3.4.17	Variation of cyclic voltammogram curves(30th) of A15Z films with various coating thickness.	130
Fig. 3.4.18	Variation of cyclic voltammogram curves(1st) of A5Z films with various coating thickness.	131
Fig. 3.4.19	Variation of cyclic voltammogram curves(15th) of A5Z films with various coating thickness.	132
Fig. 3.4.20	Variation of cyclic voltammogram curves(30th) of A5Z films with various coating thickness.	133
Fig. 3.4.21	Variation of AC impedance of pure aluminum(Al) films with various coating thickness in seawater solution.	135
Fig. 3.4.22	Variation of AC impedance of pure zinc(Zn) films with various coating thickness in seawater solution.	136
Fig. 3.4.23	Variation of AC impedance of A15Z films with various coating thickness in seawater solution.	137
Fig. 3.4.24	Variation of AC impedance of A5Z films with various coating thickness in seawater solution.	138
Fig. 3.4.25	Morphologies of corroded surface of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.	140
Fig. 3.4.26	Morphologies of corroded surface of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.	141
Fig. 3.4.27	Morphologies of corroded surface of A15Z films with various coating thickness.	142
Fig. 3.4.28	Morphologies of corroded surface of A5Z films with various coating thickness.	143
Fig. 3.4.29	Comparison of porosity ratio of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.	145

Fig. 3.4.30	Comparison of porosity ratio of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.	146
Fig. 3.4.31	Comparison of porosity ratio of A15Z films with various coating thickness.	147
Fig. 3.4.32	Comparison of porosity ratio of A5Z films with various coating thickness.	148
Fig. 3.4.33	Cross section view of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.	149
Fig. 3.4.34	Cross section view of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.	150
Fig. 3.4.35	Cross section view of A15Z films with various coating thickness.	151
Fig. 3.4.36	Cross section view of A5Z films with various coating thickness.	152
Fig. 3.4.37	SEM morphologies of pure aluminum(Al) films with various coating thickness(x500).	154
Fig. 3.4.38	SEM morphologies of pure zinc(Zn) films with various coating thickness(x500).	155
Fig. 3.4.39	SEM morphologies of A15Z films with various coating thickness(x500).	156
Fig. 3.4.40	SEM morphologies of A5Z films with various coating thickness(x500).	157
Fig. 3.4.41	SEM morphologies of pure aluminum(Al) films with various coating thickness(x1000).	158
Fig. 3.4.42	SEM morphologies of pure zinc(Zn) films with various coating thickness(x1000).	159

Fig. 3.4.43 SEM morphologies of A15Z films with various coating thickness(x1000). 160

Fig. 3.4.44 SEM morphologies of A5Z films with various coating thickness(x1000). 161



< List of Table >

Table 2.1.1	The series of electro motive force for various metals.	12
Table 2.1.2	The galvanic series of various metals in sea water.	14
Table 2.1.3	Corrosion potentials of metals in seawater.	20
Table 2.1.4	Standard potentials for various metal-ion, gas or redox.	27
Table 2.2.1	The characteristics of various thermal spraying methods.	41
Table 2.2.2	Types of thermal spraying Processes.	43
Table 3.1.1	Surface pre-treatment and spray condition.	49
Table 3.1.2	Various types of coating films with Al and Zn ratio.	50
Table 3.2.1	Surface pre-treatment and spray condition.	70
Table 3.2.2	Various types of coating films with Al and Zn ratio.	71
Table 3.3.1	Surface pre-treatment and spray condition.	92
Table 3.3.2	Various types of coating films with Al and Zn ratio.	93

Evaluation on the Property of Pure Aluminum, Zinc and Their Alloy Metallizing Films

Shin Joong Ha

**Dept. of Material Engineering Graduate School,
Korea Maritime University**

In recent years, the rate of environmental contamination is being accelerated due to the rapid development of industrial society. Thus, many types of structural steels, which are being widely used in various areas, such as land, sea, etc. are often exposed to severely corrosive environments. In order to protect these structural steels, many protection methods have been developed. These methods can be largely divided with two groups : surface improvement technology, such as nitriding, carbonizing, ionic injection, metallic diffusion, etc. and surface coating technology such as painting, plating, clad welding, PVD(physical vapor deposition, CVD(chemical vapor deposition), metalizing, etc. Among the metallizing methods, thermal spray is generally explained as follows: metal or nonmetal is changed with fusion or semi fusion conditions by heat sources and then these melted materials are sprayed and striked to the substrate at a high speed, after then it is deposited on the substrate. Metallizing technology is a surface coating method which has been comparatively recently developed compared to the other methods, and its technology has many advantages compared to other surface coating technology.

In recent years, zinc and aluminum are often used with metallizing

materials to control the corrosion on structural steel, however, it is generally accepted that these coating films are easy to deteriorate in severely corrosive environments. Furthermore, there was a little experimental result related to the evaluation of corrosion resistance in an atmospheric environment, also there have been barely any examination results associated with corrosion resistance of these coating films in seawater solution.

Therefore, in this study, four types of coating films (pure zinc, pure aluminum, and two types of alloyed films such as Al:Zn=85:15, Al:Zn=95:5) were deposited on the substrate with three types of film thickness such as 200 μm , 300 μm and 400 μm by using the thermal spray method, and the corrosion resistance of their coating films was investigated with an electrochemical method in seawater solution.

The pure aluminum sample had the high corrosion resistance with regardless of film thickness when it was exposed to seawater solution and alloy (Al:Zn=95:5, Al:Zn=85:15) samples were followed by the pure aluminum sample. In particular, the alloy film (Al:Zn=85:15), the galvalume which has a higher corrosion resistance in atmospheric environment was exhibited a lower corrosion resistance than that of pure aluminum film in seawater solution. The pattern of general corrosion was observed at the surface of pure zinc film, while, the pure aluminum and alloyed films were exhibited the pattern of localized corrosion. The pure aluminum and zinc films were exhibited more or less a lower porosity ratio compared to alloyed films, and the porosity ratio of pure aluminum and of the other films tended to change with increasing of film thickness. Furthermore, we can see that the characteristics of corrosion resistance is varied with types of film and its thickness.

Consequently, it is suggested that the results of this study may be used as good reference data to develop metallizing technology as well as to apply the metallizing method for corrosion control of structural steel in seawater solution.

1. 서론

최근 산업 사회의 급격한 발전에 따라 환경오염의 증대는 가속화되고 있다. 따라서 각종 육해상의 강구조물 들은 점차 가혹한 부식 환경 하에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 특히, 환경조건이 열악한 지역에 위치한 강구조물들에 사용되어지는 철은 유한 지구자원이며, 부식이라는 숙명적인 결함을 가지고 있어 철의 부식방지를 위한 기술개발은 매우 중요한 과제이다. 이처럼 가혹한 부식 환경 하에 있는 강구조물을 보호하기 위한 여러 가지의 방식법이 채택되고 있다. 예를 들면, 재료의 표면특성의 향상을 위해 표면개질과 표면피복에 의한 표면제어법으로 대별할 수 있다[1]~[5]. 표면개질법으로는 침탄, 질화, 이온주입 및 금속 확산 등이 있으며, 표면피복에 의한 개질법으로는 도장, 도금, 클래딩(cladding), 물리증착(PVD), 화학증착(CVD) 및 용사법 등이 있다[6]. 표면피복법으로는 용융아연도금(zinc galvanizing)이나 징크릿치(zinc-Rich)도료를 프라이머(primer)로 하고 에폭시수지 도료+불소수지 도료 등을 조합한 중방식도장(heavy duty coating)이 적용되고 있다. 그러나 용융아연 도금은 구조부재의 크기 제한, 열 변형, 용접부 및 현장시공의 어려움 등의 문제점을 가지고 있다. 또한 중방식도장은 피막의 부착력 확보문제, 피막 손상에 의한 강재 부식발생, 재 도장 주기가 10년~15년으로서 매우 짧고 유지비용도 상당히 많이 소요되는 문제점을 가지고 있다. 이들 표면 피복에 의한 개질법 중에서 용사 기술은 비교적 최근에 발달된 표면 피복기술로서 열원 즉 연소 및 이온화된 가스, 폭발가스, 전기에너지를 열원으로 하는 용사장치에 의해서 용사재료(선재 및 분말재)를 가열하여 용융 또는 반 용융 입자 상태된 입자를 소재표면에 고속분사, 충돌시켜 피막 층을 형성하는 기술로서 모재의 종류, 형상 및 크기에 제한이 없으며, 용융이 가능한 모든 물질에 대해 모재를 가열시키지 않고 단시간에 두꺼운 피복을 행할 수 있다는 장점으로 인해 많은 산업분야에서 응용되고 있다.

용사는 열원의 종류에 따라 플라즈마, 가스 화염 및 아크 열원으로 나누어지

며 이러한 열원을 이용하여 금속 또는 비금속재료를 용융 혹은 반 용융 상태로 모재에 고속으로 분사하여 충돌, 적층시켜 피복하는 공정으로 다른 표면기술에 비해서 여러 가지 이점을 가지고 있다[7]. 또한 이들 용사에 대한 다수의 연구결과도 보고되고 있다[8]~[12]

예를 들면 모든 재질의 모재(금속, 세라믹, 유기 재료 등)에 대해 피막의 형성이 가능하고 용사재료의 종류도 금속, 각종 세라믹, 플라스틱, 복합재료 등으로 매우 다양하다. 또한 모재 크기에 제한이 없고 대형의 피도금체의 한정된 부위의 피복이 가능하며 모재의 열 영향이 적고 피막의 형성 속도가 다른 피막법에 비해서 빠른 장점을 가지고 있다[10]~[12]. 최근에 용사재료로 아연 혹은 알루미늄을 사용하여 피막을 형성시키는 경우가 있으나 가혹한 부식 환경의 경우에는 이들 피막의 장기 내식성이 문제가 되고 있다.

본 연구에서는 아연, 알루미늄 및 이들 두 금속을 일정 비율로 혼합하여 만든 합금피막을 만든 후 이들 금속피막의 상대적인 내식성 평가를 전기화학적인 관점에서 비교 고찰하였다. 따라서 아연과 알루미늄의 합금피막과 순 아연 그리고 순 알루미늄의 피막이 해수용액에서 가지는 내식성의 상대적 비교고찰의 결과는 장수명의 고내식성 합금 피막을 생성하기 위한 용사 기술개발에 좋은 참고 자료가 되리라 기대된다.

2. 이론적 배경

2.1 부식의 이론

금속재료는 인위적으로 가공 에너지를 공급하여 만든 재료이기 때문에 금속 구조물의 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.[13]~[14]

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

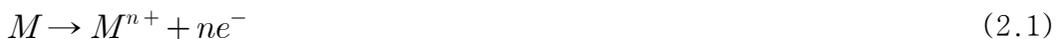
둘째, 양극과 음극이 전기적으로 접촉하여 전자의 이동이 있어야 한다.

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

위 조건들을 그림으로 나타내면 Fig. 2.1.1과 같다. Fig. 2.1.1에서 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.



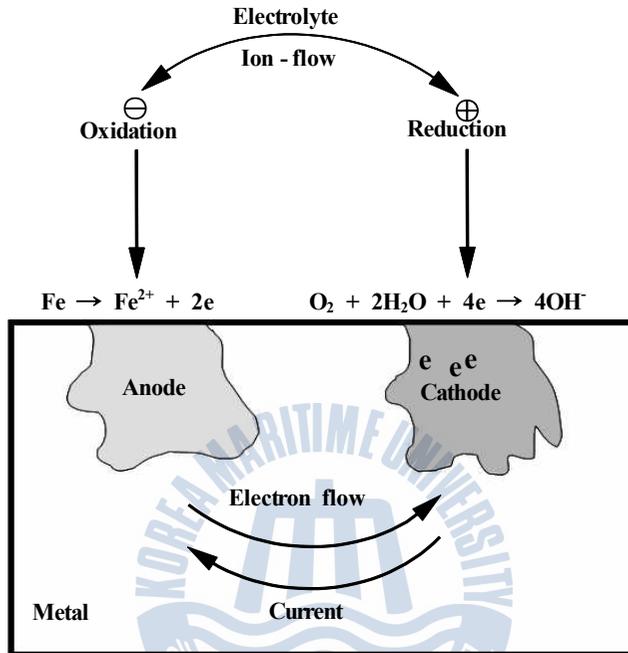


Fig. 2.1.1 Schematic diagram for corrosion reactions of metal in electrolyte.

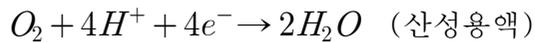
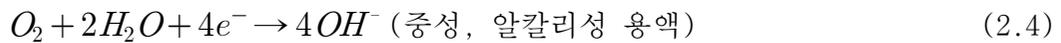
일례로 해수 중에 침지된 철강의 표면에서 일어나는 부식 현상을 살펴보면 해수 중에는 다량의 이온과 약 8ppm의 산소를 함유하고 있으므로 전해질로서 작용한다. 이때 철강 구조물의 표면에서는 금속 재질의 불균일(동일 상이 아닌 2상이 존재)이나 표면 거칠기의 차이, 금속 응력의 불균일, 표면의 오염도 등과 같은 금속학적인 원인으로 전위차가 생기게 되며, 양극(낮은 이온화 에너지 상태, 이온화 경향이 큼)과 음극(상대적으로 이온화 에너지가 높은 곳)으로 나누어지게 된다.

양극에서는 식 (2.3)과 같은 산화반응이 일어난다.



음극에서는 식 (2.4)에서와 같이 중성 및 알칼리성 용액에서는 용존산소의 환원 반응이 발생하며 산성 용액의 경우에는 수소가 발생되면서 양극부위에서는 계속적으로 부식이 진행되어 진다.

음극에서는 식 (2.4)에서와 같이 중성 및 알칼리성 용액에서는 용존산소의 환원반응이 발생하며 산성용액의 경우에는 수소가 발생되면서 양극부위에서는 계속적으로 부식이 진행되어 진다.



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.

또한, 종류가 서로 다른 두 종류의 금속, 즉 이종 금속간의 접촉이 있을 때는 전위의 차이가 발생하게 되는데 Fig. 2.1.2와 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 형성 되어 양극에서 부식이 발생하게 된다.

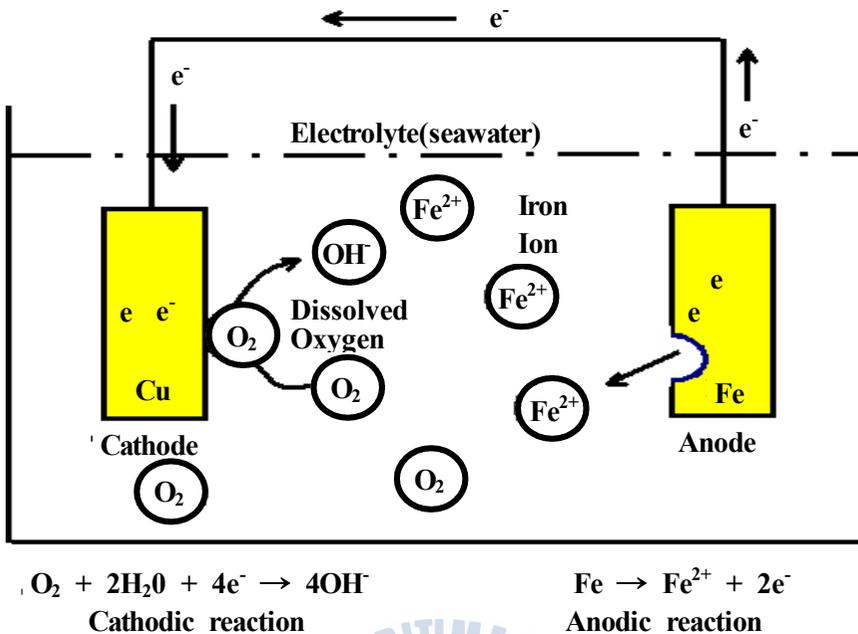


Fig. 2.1.2 Anodic and cathodic reactions by potential difference of two metals in seawater.

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 부식방지 방법들을 이해하는데 필수적인 것이다.

부식의 전기화학적 과정을 이해하기 위해 염산용액에서 아연이 부식되는 과정을 예로써 설명하면, 염산용액 속에서 아연은 기포를 발생하면서 녹는 것을 볼 수 있는데, 이때 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.

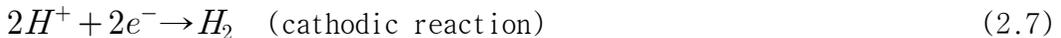


Fig. 2.1.3에서 보는 바와 같이 양극반응은 금속이 산화(oxidation)되는 반응으로서 전자를 생성시키는 반응이고, 음극반응은 환원(reduction)반응으로써 양극 반응에서 생성된 전자를 소모하는 반응이다. 이 두 개의 반응은 아연금속 표면에서 동시에 그리고 반드시 같은 속도로 발생하게 된다.

그리고 금속 표면에서 이처럼 양극과 음극이 존재하는 이유는

- ① 조직의 불균일
- ② 성분의 불균일
- ③ 응력의 불균일
- ④ 표면상태의 불균일
- ⑤ 환경의 불균일

등의 원인에 의해서 양극과 음극이 존재하게 된다.

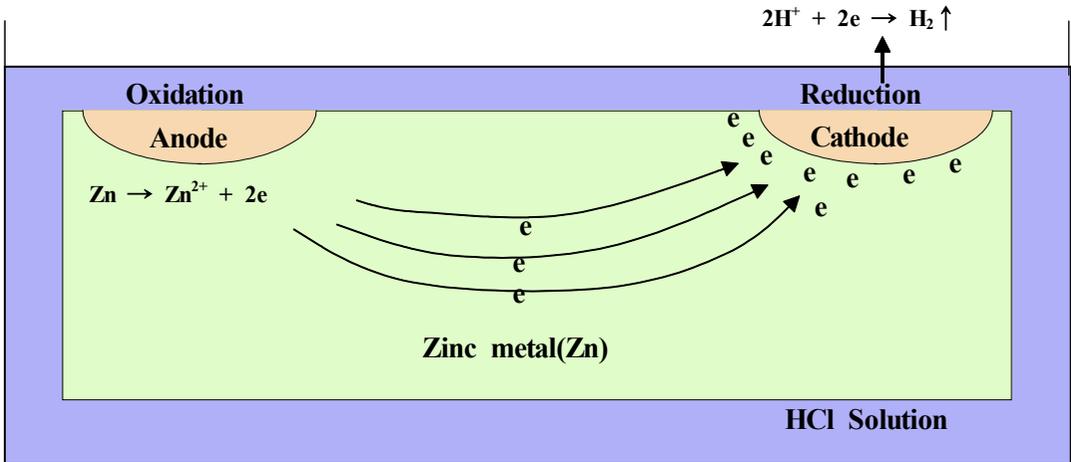
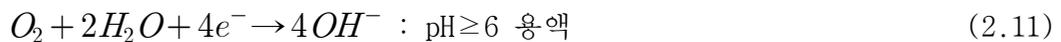
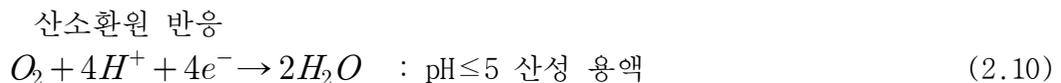
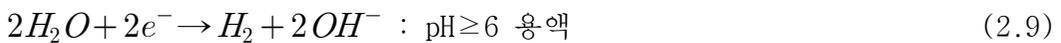
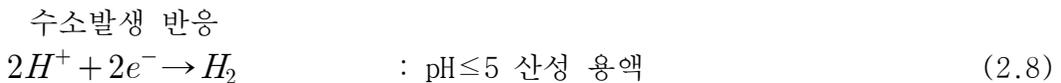


Fig. 2.1.3 Schematic diagram of electrochemical corrosion on metal in electrolyte (HCl solution).

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 수소발생 및 산소 환원반응이 있으며, 이 외에도 금속 이온의 환원반응도 가능하다. 이러한 반응들을 식으로 표현해 보면 식 (2.8), (2.9), (2.10), (2.11) 및 (2.12)와 같다.





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

2.1.2 양극과 음극의 정의

전해액 속에 담겨져 있는 두 전기 전도체(전극)의 화합을 갈바닉 전지(galvanic cell)라 하는데, 이는 1791년 전기화학적 작용에 관한 연구를 발표한 이탈리아의 Luigi Galvani의 이름을 딴 것이다. 갈바닉 전지는 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 음극 반응의 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 전극을 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 충전 중의 축전지 등에서는 (+)전극이 양극(anode)이 되고 (-)전극이 음극(cathode)이 된다. 그러나 갈바닉 전지 및 방전 중의 축전지 등에서는 (+)전극이 음극이 되고 (-)전극이 양극이 된다.

일반적으로 다음의 법칙이 성립한다.

법칙 1 : 양극에서의 반응은 산화반응이고 음극에서의 반응은 환원 반응이다.

법칙 2 : 음이온(anion)은 양극으로 이동하고, 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 반응부위들 사이에 전자의 흐름이 가능한 전도체가 있어야 한다는 것이다.

둘째로, 금속 주변에 이온전도체(ionic conductor)가 존재하여야 한다. 앞에서 살펴본 바와 같이 두 가지 반응에는 모두 이온들이 참여하고 있는데, 이러한 이온의 전달이 가능한 매체가 있어야 한다는 것이다.

마지막으로, 전류의 흐름이 가능한 폐쇄회로(closed circuit)가 구성되어야 한다는 것이다. 이것은 전자전도체와 이온전도체 사이에서 전류 흐름의 양상의 변화가 있어야 함을 의미하는 것으로서, 계면반응에 의한 전하 전달 과정을 의미한다.

이상에서 열거한 요소들로 부식과정을 설명하면 다음과 같다.

부식 환경에 놓인 금속은 특정한 부위에서 양극반응에 의해 금속이 용출 된다. 금속의 용출은 금속의 이온화($M \rightarrow M^n + ne^-$)를 의미하며 이때 발생한 전자는 전자전도체인 금속을 통하여 음극부위로 이동한다. 한편 용출된 금속이온은 이온전도체인 용액을 통하여 확산된다. 음극부위로 이동한 전자는 용액 내에 존재하는 수소이온 또는 산소 등과 결합하는 음극반응을 일으킨다. 음극반응의 반응생성물에는 반드시 이온이 포함되어 있으며, 이러한 이온들은 이온전도체를 통하여 공급(또는 제거)되어야 한다.

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

이상에서 설명한 다섯 가지 요소들을 종합해 보면 Fig. 2.1.4에서 보는 바와 같

이 1) 양극, 2) 음극, 3) 전자전도체(금속), 4) 이온전도체(부식 매체), 5) 폐쇄회로로 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 부식반응인 양극반응을 억제할 수 있는 방안에만 집착하는 경향이 있으나, 이상에서 언급한 다섯 가지의 요소 중에서 어느 하나를 억제함으로써도 충분한 방식효과를 얻을 수 있다.

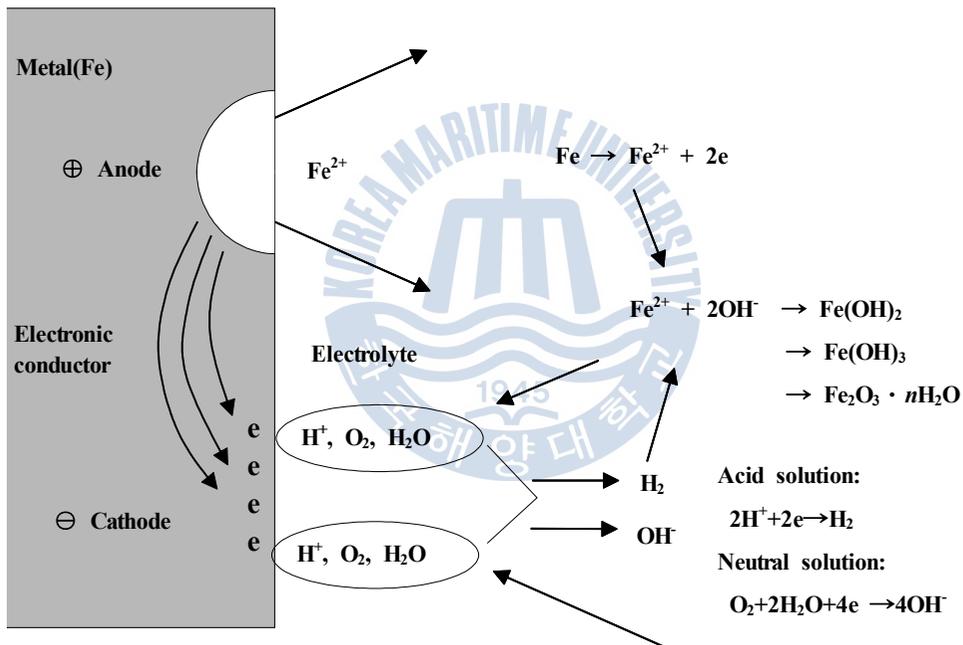


Fig. 2.1.4 Schematic diagram of five elements for corrosion occurrence.

2.1.4 기전력 계열과 갈바닉 계열

전해질 용액 속에 침지된 금속은 그 이온과 평형 상태를 이루게 되고 그 금속 특유의 전위 값을 갖게 된다. 이 전위를 기전력(EMF:electro motive force) 이라

고 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 표준 상태에서 그 크기 순서로 나열한 것을 기전력 계열(EMF series)이라고 한다. 이 계열에서 하단에 위치하는 것은 상단에 위치하는 금속 보다 이온화 경향 즉 부식 경향이 크다는 것을 의미한다.

Table 2.1.1에 중요한 금속들의 기전력을 예시하였다. 그리고 기전력 계열보다 부식 관련 문헌에서 자주 사용되는 것으로써 갈바닉 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 갈바닉 계열이 자주 이용된다. 이 갈바닉 계열은 주어진 환경에서 실제 측정된 전위에 따라 금속과 합금을 차례대로 배열한 것이다.

Table 2.1.1 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

갈바닉 계열에는 부동태 상태의 전위도 포함하고 있으므로 사용이 편리하다.

그리고 Table 2.1.2에 해수에서의 갈바닉 계열을 나타내었다.

Table 2.1.2에서 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 갈바닉 계열이 널리 이용되고 있으나 사용상에 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 갈바닉 계열로써 담수나 토양 등 다른 분위기에서는 사용할 수 없다.



Table 2.1.2 The galvanic series of various metals in seawater.

<p>Noble or cathodic</p>	<p>Platinum Gold Graphite Titanium Silver Hastelloy(62Ni, 18Cr, 18No) 18-8 stainless steel (passive) Inconel (passive) (80Ni, 13Cr, 7Fe) Nickel (passive) Monel (70Ni, 30Cu) Cupronickels (60-90Cu, 40-10Ni) Bronze (Cu-Sn) Copper Brass (Cu-Zn) Hastelloy b(62Ni, 18Cr, 18No) Inconel (passive) (80Ni, 13Cr, 7Fe) Nickel (passive) Tin Lead 18-8 stainless steel (active) Cast iron</p>
<p>Active or anodic</p>	<p>Steel or iron 2024 aluminum (4.5Cu, 1.5Mg, 0.6Mn) Cadmium Zinc Magnesium and Magnesium alloy</p>

2.1.5 부식 전지의 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 강관(steel pipe)에 연결된 동관 (copper pipe), 강(鋼) 선체에 접촉하고 있는 청동(靑銅) 프로펠러 등은 Fig. 2.1.2와 같은

전지형성이 그 좋은 예이다.

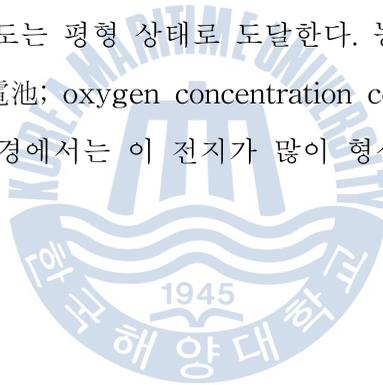
또한 같은 금속이라 하더라도 냉간 가공한 금속과 어닐링(annealing)한 금속의 접촉이나, 결정립(結晶立)과 결정 입계(結晶粒界), 방위(方位;orientation)가 서로 다른 결정면(結晶面) 사이의 접촉 등에서도 이 전지는 형성된다.

2) 농담전지(濃淡電池; concentration cell)

동일한 금속으로 만들어진 똑같은 두 전극이 서로 다른 조성을 가진 용액 속에 있으면서 전기적 접촉을 가지는 경우 농담전지가 형성되며 두 가지 종류가 있다.

첫 번째는 Fig. 2.1.5에서처럼 염 농담전지(鹽濃淡電池; salt concentration cell)로서 묽은 용액(D:dilution) 속의 구리전극에서 구리가 분해되면서 양극이 되고 진한 용액(C:concentration) 속의 구리전극은 음극이 된다.

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



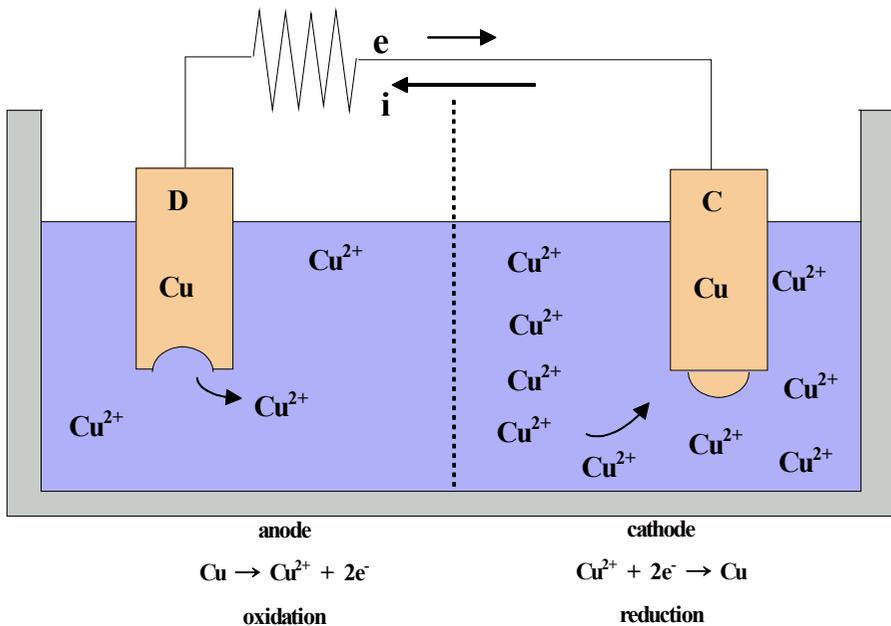


Fig. 2.1.5 Schematic diagram of salt concentration cell.

예를 들어, Fig. 2.1.6에서 나타내는 바와 같이 철이 묽은 염화나트륨 용액 속에 노출되어 있다고 하면 다음과 같다.

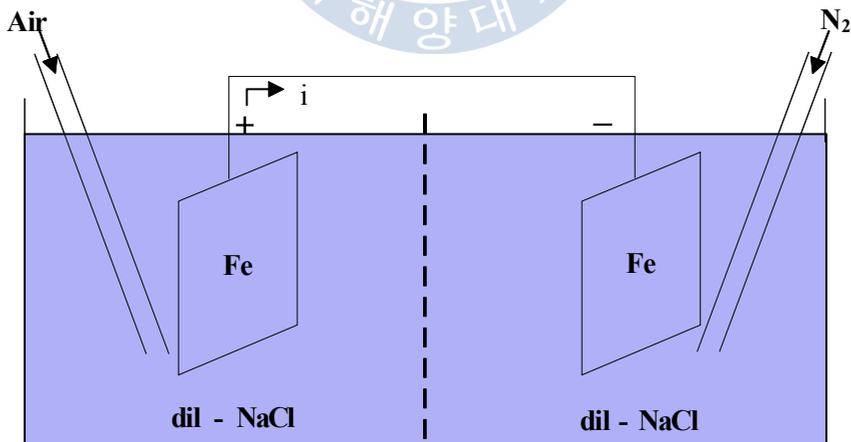


Fig. 2.1.6 Schematic diagram of oxygen concentration cell.

즉, 한쪽 용액에는 산소를 계속 공급하고 다른 쪽 용액에는 질소를 공급함으로써 산소의 농도 차이가 생길 경우 산소농도가 높은 쪽의 철 전극은 음극이 되어 부식속도가 느리고, 산소농도가 낮은 쪽의 철 전극은 양극이 되어 부식속도가 훨씬 빠르다. 이러한 형태의 전지는 두개의 관(pipe)의 사이에서 생기는 틈새부식 (crevice corrosion)을 설명하여 준다. 즉 틈새에서는 다른 부분에 비해서 산소 농도가 낮기 때문에 양극이 되어 부식이 촉진된다.

또 다른 예로서 Fig. 2.1.7 및 Fig. 2.1.8에서 보이는 바와 같이 녹(rust) 및 수면 부근에서의 부식을 생각할 수 있다.

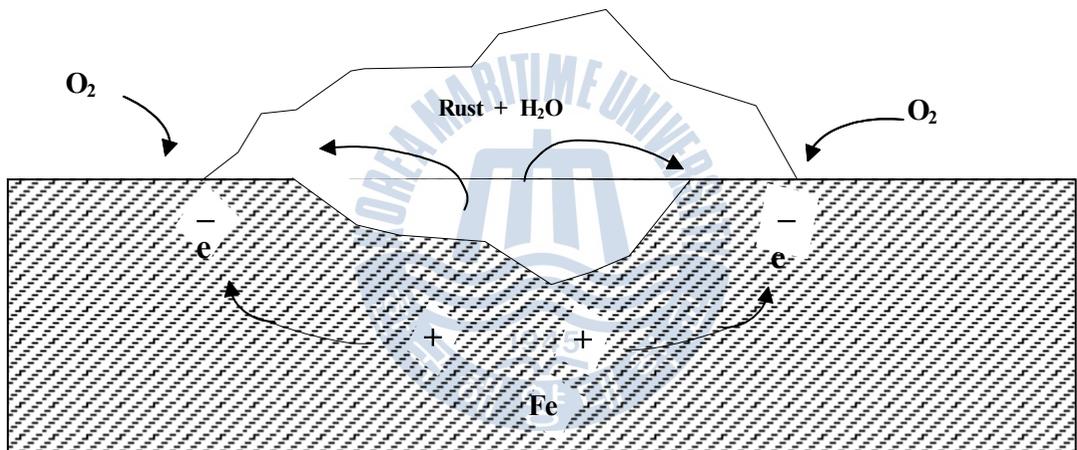


Fig. 2.1.7 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by rust.

Fig. 2.1.7 및 2.1.8에서와 같이 녹이나 기타 다른 부식 생성물로서 덮인 부분은 다른 부분에 비해 산소농도가 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.

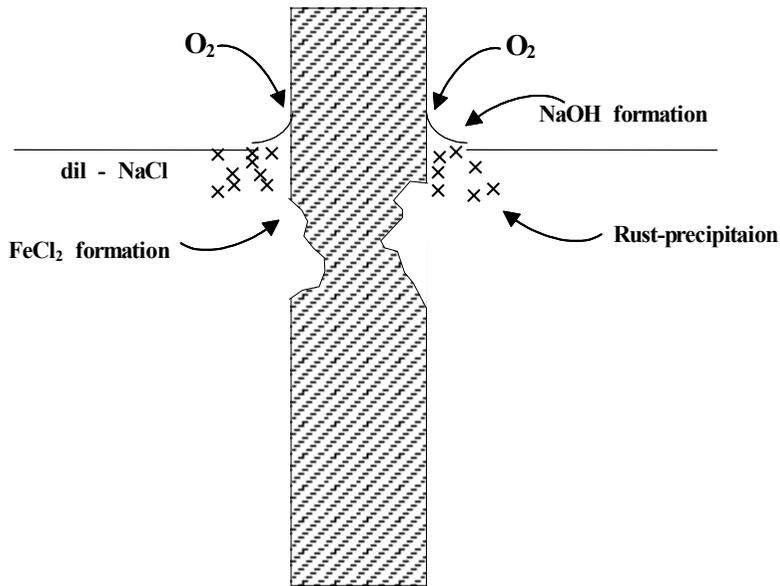


Fig. 2.1.8 Schematic diagram of oxygen concentration cell performed by water surface.

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

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

예로서, 구리전극이 황산구리 용액에 담겨져 있을 경우 고온 측의 구리 전극은 음극이 되고 저온 측의 구리전극은 양극이 된다. 따라서 전지를 단락 시키면 (short circuit) 고온 측의 구리전극에서는 환원반응이 발생하고 저온 측의 구리전극에서는 산화반응이 일어난다.

또 다른 예로서, 공기 포화된 물은 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

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

2) 국부 부식

금속면이 불균일한 것의 대표적인 예는 용접부위이며 용접한 강이 부식 환경에 있을 때 집중적으로 부식이 발생하는데 이것은 모재와 용접부위가 화학적 성분 및 금속적 조직이 다르게 되어 일종의 이종금속 접합시의 부식형태로서, 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 부동태화하고 있는 금속에 생긴다.

부동태화하고 있는 금속은 표면에 부동태 피막이라고 말하는 수십 Å의 얇은 피막이 생성되고 이 피막의 방식 능력이 크므로 물과 대기 중에 부식 하지 않는 것이 보통이다. 그러나 염소 이온이 환경 중에 존재한다면 일부 부동태 피막이 파괴되어 이 부분에서 급속히 부식이 진행하여 공식이 된다.

3) 이종 금속 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 이종금속을 연결 조합시킨 구조물에서는 이종 금속간

의 전지작용 때문에 접촉부식이 일어난다.

예로, 해수용 스테인리스강 펌프류 등에 아연이나 주석 등을 희생양극으로 부착 시키는데, Table 2.1.3에서 알 수 있듯이 희생양극인 아연의 경우 전위가 낮아 양극으로 작용하고 스테인리스는 전위가 높아 음극으로 작용하여 아연은 자기를 희생하면서 부식하게 된다. 해수 계통 설비는 아연이나 알루미늄을 희생양극으로 이용하고 배관, 펌프, 급수기 냉각관을 부식으로부터 보호하고 있다. 이종금속 부식은 용액을 전해질로 하여 전자를 구성하기 때문에 전류가 흐르기 쉬운 정도, 즉 용액의 전기전도도의 영향을 강하게 받는다.

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

Table 2.1.3 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 steel	- 50
	Cd	-450~-650		Monel(70-30)	- 50
	Steel	-500		Ag	-120
	Pb	-460		Au	+90
	Sn	-270		Pt	+160
Noble	Bronze(60-70)	-240	Noble		

4) 통기차 부식

수용액 중에서 산소농도 차이에 의해 통기차 전지 (산소농담 전지)를 형성 하여 발생하는 부식을 통기차 부식이라고 한다. 산소농도가 낮은 곳과 높은 곳을

연결 시에 낮은 곳이 양극, 높은 곳이 음극이 되어 양극 쪽이 부식되며 해수 설비에서 침식이 불균일화하게 되는 많은 원인은 통기차 부식 때문이다.

예를 들면, Fig. 2.1.9에서 보는 바와 같이 녹비듬 주변에는 산소의 공급이 많이 되고 녹비듬 밑은 산소공급이 적게 됨으로써 양극이 되며, 산소공급이 잘 되는 주변에서는 음극이 형성되므로 녹비듬 밑에서 국부 부식이 진행되어지기 때문에 녹이 녹을 만든다고 한다. 이 외에도 외부로부터 국부적인 스케일 부착이나 패류 껍질 등 이물질의 부착도 통기차 부식을 일으키는 원인이 되므로 점점 보수 시 완전히 제거해야 한다.

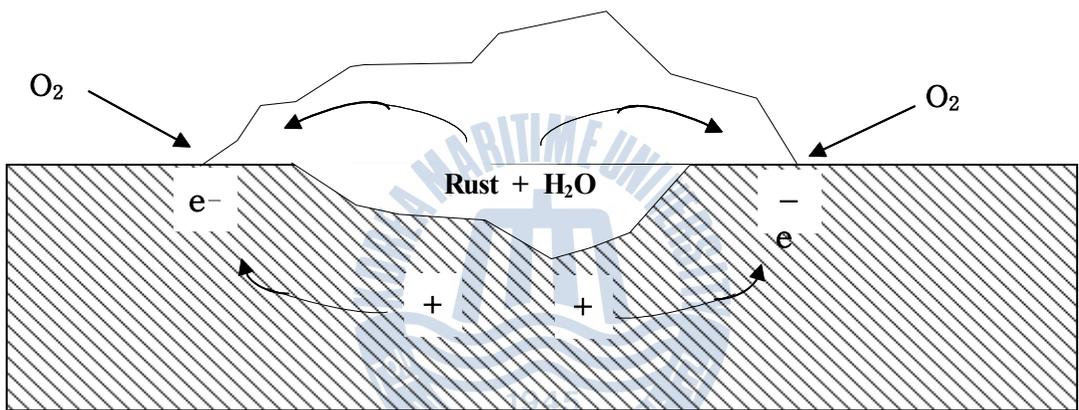


Fig. 2.1.9 Schematic diagram for corrosion occurrence in bottom place of rust.

5) 공식

깊은 구멍이 있는 국부 부식을 공식(pitting)이라 말하며 탄소강에서는 부식성이 비교적 약한 환경, 그 예로는 미량의 염소 이온을 함유한 급수와 증기 환경 중에서 공식이 발생하나 전형적인 것은 스테인리스와 같이 부동태로 되어 있는 금속속에서 발생한다.

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

이러한 공식도 전지 작용으로 진행된다. 스테인리스강은 많은 금속에 비해 높은 전위를 가지며 그 이유는 부동태 피막이 있기 때문이다. 그러나 일부분에 부동태 피막이 파괴되면 그 부분은 낮은 전위를 가지게 되므로 부동태 피막이 존재하는 부분이 음극, 파괴된 부분은 양극이 되는 전지를 형성한다. 이때 양극의 면적은 음극보다 훨씬 작으므로 양극부위의 부식전류밀도가 높아져 부식속도가 빠르게 된다. 또 공식이 진행되는 과정에서 공식 내부에 염소 이온의 축적과 pH의 저하도 일어나 부식반응이 지속된다.

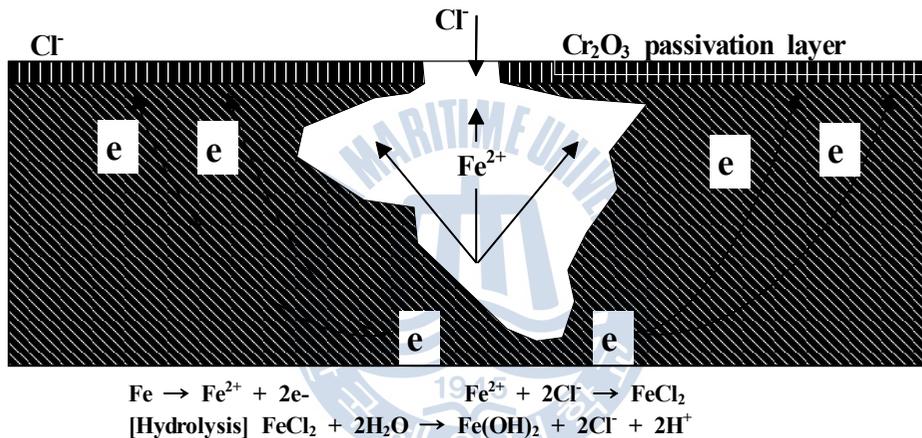


Fig. 2.1.10 Schematic diagram of pitting corrosion occurrence.

공식은 Fig. 2.1.10과 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 수소 이온(H^+)을 만들어 pH를 저하시킨다.

6) 틈새 부식

금속 또는 합금이 다른 물질과 접촉되어 생긴 작은 틈 영역에 부식이 심하게 발생하는 경우로, 틈새 부식은 가스켓, 볼트(bolt), 너트(nut) 취부면, 금속들을 조합한 면 및 스케일(scale)과 패류 껍질 등의 각종 부착물의 하부 등의 틈새에 일

어나는 부식을 말한다. 금속과 비금속 사이의 틈에서 금속 표면에 발생하는 부식은 침전부식(沈澱腐蝕:deposit corrosion) 또는 개스킷부식(gasket corrosion)이라 일컬어지기도 한다. 틈이 두 개의 서로 다른 금속 또는 합금 사이에서 존재하는 경우 또는 금속 표면상의 침전물이 전도성을 가지고 있는 경우에는(예:자철광, 흑연) 틈새부식과 갈비늪부식이 함께 결합해서 발생할 것이다.

대기중에서도 금속 표면의 틈이 물을 흡수한 경우에는 비록 외부 표면은 건조하더라도 틈부식을 일으킬 수 있다. 해수 분위기에서 발생하는 스테인레스강의 틈새부식은 널리 알려져 있다. 스테인레스강의 주성분인 Fe, Cr, Ni 등의 부식생성물이 틈 내부에 축적되어 강한 산성의 염화물 용액을 형성하게 되며 따라서, 부식속도가 증가하게 된다. 틈 내부는 양극이 되고 나머지 부분은 부동태 상태로 서 음극이 된다.

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. 2.1.11에서와 같이 부동태 피막이 해수 중의 염소이온으로 인해 부식이 급속하게 진행된다.

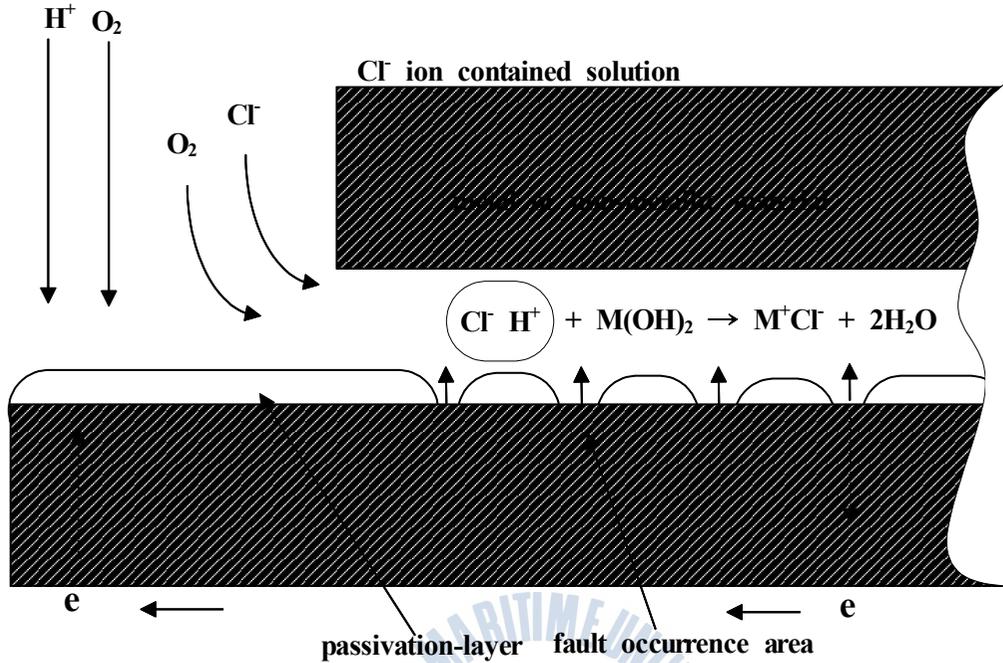


Fig. 2.1.11 Schematic diagram of crevice corrosion.

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.[15]

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 E로 표기 한다.)와는 식 (2.14)와 같은 상관관계로 나타낸다. 식(2.13)과 같이 금속이 수용액에서 반응하고 있을 때 전극반응의 전위를 Nernst식으로 표시하면 식 (2.18)과 같다.

금속이온이 포함된 수용액에서 금속이온의 농도가 변하면 농도가 변화된 만큼 그 금속의 전위 또한 달라지게 되는데, 이온의 경우 화학 포텐셜은

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

이다. 수용액 계면에서의 금속과 금속이온의 전체 에너지 변환을 고려해야 하기 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 unity로 간주하게 된다.

그러므로 상기 식 (2.16)은

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

이 된다. 여기에 $E = -\frac{\Delta G}{nF}$ 를 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 관여한 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 전위 값으로 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 표준전극전위를 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 2.1.4에 나타내었다.[15]



Table 2.1.4 Standard potentials for various metal-ion, gas or redox electrodes vs. SHE at 25°C.

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

2.1.8 전위-pH도

어떤 일정한 온도에서 금속, 금속이온 및 금속화합물이 안정하게 존재하는 전위와 pH영역을 나타낸 상태를 전위-pH도라고 한다[16]. 일반적인 철의 전위-pH도를 나타내면 Fig. 2.1.12과 같다.

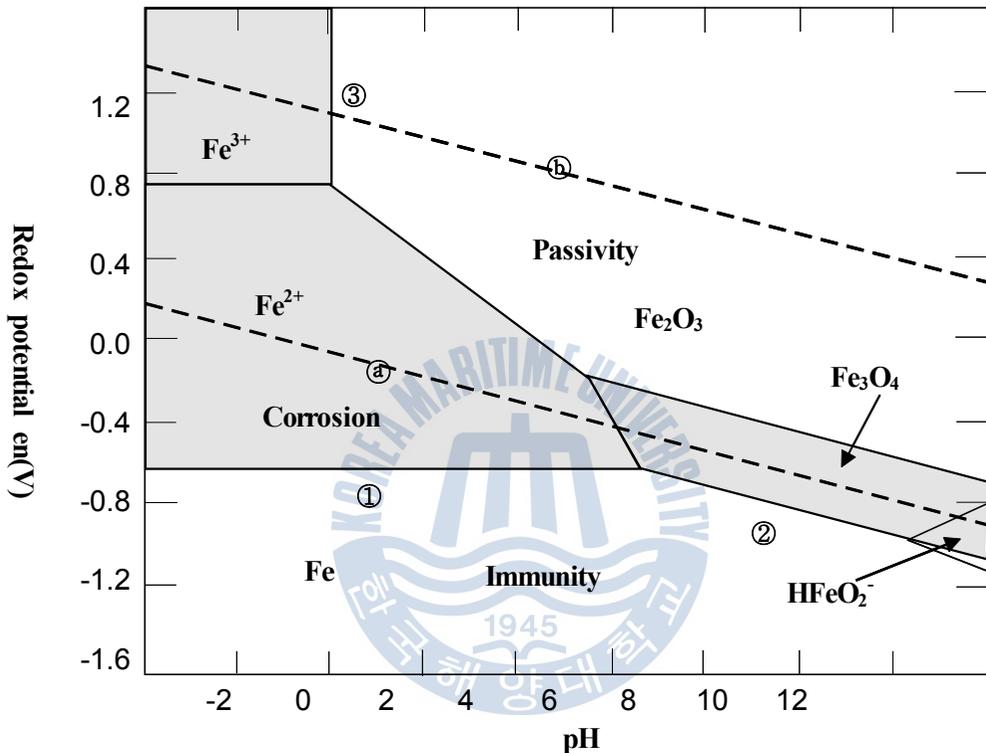


Fig. 2.1.12 E-pH diagram of Fe-H₂O (298 °K, ion activity: 10⁻⁶ (mol/ l)).

실선(이하 경계선)은 상하, 좌우로 표시되어 있는 화학층간의 평형전위와 pH를 나타낸 선이다. 경계선으로 구별되는 각 영역은 대응하는 화학의 존재 상태에 따라 불활성역(immunity), 부식역(corrosion), 부동태역(passivity)으로 분류 된다. Fig. 2.1.12의 Fe로 표시된 영역은 철이 금속 상태에서 안정하다는 뜻으로 부식이 일어나지 않는 불활성역이며, Fe²⁺, Fe³⁺, HFeO₂⁻ 로 표시된 영역은 철이 가용

성 이온상태로 불안정한 영역, 즉 부식이 일어나는 부식역을 뜻한다. 반면에 산화물이나 수산화물 등 난용성(難溶性) 금속 화합물이 되는 안정한 영역을 부동태역이라고 하는데 그림의 Fe_2O_3 , Fe_3O_4 로 표시한 부분에 해당된다. 점선 ㉑와 ㉒는 각각 수소 발생 반응의 평형전위와 산소 발생 반응의 평형 전위를 뜻한다.



임의의 pH에서 침지된 철의 전위가 점선 ㉑보다 낮으면 수소 가스가 발생하고, 점선 ㉒보다 높으면 산소 가스가 발생한다. 임계선 ①은 pH와는 관계없이 점선 ㉑보다 낮은 전위 값을 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 수소 가스가 발생되면서 용해하는 것을 의미하게 된다.



그러나 산성 수용액 중에 어떤 일정한 농도 이상의 용존산소가 있다면 철의 전위는 점선 ㉑보다도 높게 되어 식 (2.21)과는 달리 식(2.22)와 같은 철의 산화 반응과 용존산소의 환원반응으로 일어나게 된다.



이와는 비교되어 구리와 같이 어떤 pH에서의 부식전위가 수소발생 반응의 평형전위보다 높은 금속은 용액 중에 산화제나 착이온이 존재하지 않는 한 수소 발생형 부식은 일어나지 않는다. 그러나 금속의 전기화학반응은 임계선 (Fig. 2.1.12의 line ①과 같은)을 중심으로 어떤 영역에서 일어나는 반응으로서 그 순간에 측정되는 전위는 전기화학반응의 상태인, 즉 부동태 영역반응, 활성태 영역반응, 그리고 불활성 영역의 반응인지를 확인할 수 있는 데이터가 된다.

그러므로 Fig. 2.1.12에서 철의 용해반응과 수소의 발생반응이 동일 전극에서 진행된다면 반쪽 전극반응(half cell reaction)들의 복합 전극반응인 혼성전위(mixed potential)로서 나타나게 된다. 분극곡선도상에서 말하는 분극전위도 동일한 개념의 전위이다.

2.1.9 분극(Polarization)

평형상태에 있는 전극의 전위(가역전위)에서나 혹은 비평형상태에 있는 전극의 전위인 부식전위(비가역전위)에서 외부로부터 인위적으로 전류를 공급 받게 되면 전위는 높은 방향(전극이 양극으로 작용할 때) 혹은 낮은 방향(전극이 음극으로 작용할 때)으로 변하게 된다. 이렇게 인위적으로 전극의 에너지상태를 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 다른 점은 분극전위에서는 외부에서 인위적으로 전류를 공급 받았기 때문에 공급된 양만큼의 양극전류(i_a)와 음극전류(i_c)의 크기에서 차이가 발생하는데 비해, 부식전위에서는 양극전류와 음극전류의 크기가 서로 같은 값을 나타낸다.

즉, 분극전위는 외부에서 전류를 공급하여 인위적으로 금속의 에너지를 변화시킨 상태이며 부식전류는 수용액 상태에서 자연적으로 일어나는 전기화학반응에 의해 양극과 음극의 에너지 상태가 같은 것으로서 다시 말해서 반응속도가 동일한 상태이다.

따라서, 인위적으로 부식 계에 에너지를 공급하여 일어나는 분극(polarization) 현상은 부식 계에서 장시간에 걸쳐 발생할 수 있는 반응들에 대한 정보를 단시간에 얻게 하여 주는 일련의 과정으로서 현재로서는 대단히 유용한 분석방법이 되고 있다. 즉, 부식반응이 진행되고 있는 활성화 단계에서는 활성화분극(activation polarization)을 측정하여 부식진행 속도를 알아낼 수 있고, 금속/전해질 계면에서의 농도차이로 인하여 발생하는 농도분극(concentration polarization)을 고찰함으

로써 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.

분극현상을 통해 부식 계의 정보를 얻는 방법은 1905년에 들어 Tafel에 의해서 금속의 용해반응과 수소발생반응이 활성화분극에 의해 지배된다는 것이 확인되면서부터였다. 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.

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 10 mV 이하일 경우에는 $(e^x = 1 + x)$ 이므로

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

$$= i_{cor} \frac{-n F \eta_c}{RT}$$

$$\therefore i_{cor} = \frac{RTi}{nF\eta_c}, \left(R_p = \frac{\eta_c}{i} = \frac{RT}{nFi_{cor}} \right) \quad (2.24)$$

2) Stern Geary 식

① 과전압이 20 mV ~ 50 mV 일 경우

$$\begin{aligned}
i &= i_{cor} \left(\exp \frac{-\alpha n F \eta_c}{RT} - \exp \frac{-(1-\alpha) n F \eta_c}{RT} \right) \\
&= i_{cor} \left(10^{\frac{-\alpha n F \eta_c}{2.3 RT}} - 10^{\frac{(1-\alpha) n F \eta_c}{2.3 RT}} \right) \\
&= i_{cor} \left(10^{\frac{-\eta_c}{\beta_c}} - 10^{\frac{-\eta_c}{\beta_a}} \right) \\
(\beta_c &= \frac{2.3 RT}{\alpha n F}, \beta_a = \frac{2.3 RT}{(1-\alpha) n F}, 10^x = 1 + 2.3x) \\
&= i_{cor} \left(\left(1 - \frac{2.3 \eta_c}{\beta_c} \right) - \left(1 + \frac{2.3 \eta_c}{\beta_a} \right) \right) \\
&= 2.3 \eta_c \cdot i_{cor} \cdot \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_c \cdot \beta_a} \right) \\
\therefore i_{cor} &= \frac{1}{2 \cdot 3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \left(\frac{\beta_c \cdot \beta_a}{\beta_a \cdot \beta_c} \right) \tag{2.25}
\end{aligned}$$

② 음분극에 농도분극이 일어날 경우가 대단히 많으므로

$$i_{cor} = \frac{\beta_a}{2.3} \cdot \frac{i}{\eta_c} \tag{2.26}$$

Stern Geary 식의 개략도를 Fig. 2.1.13에 나타내었다.

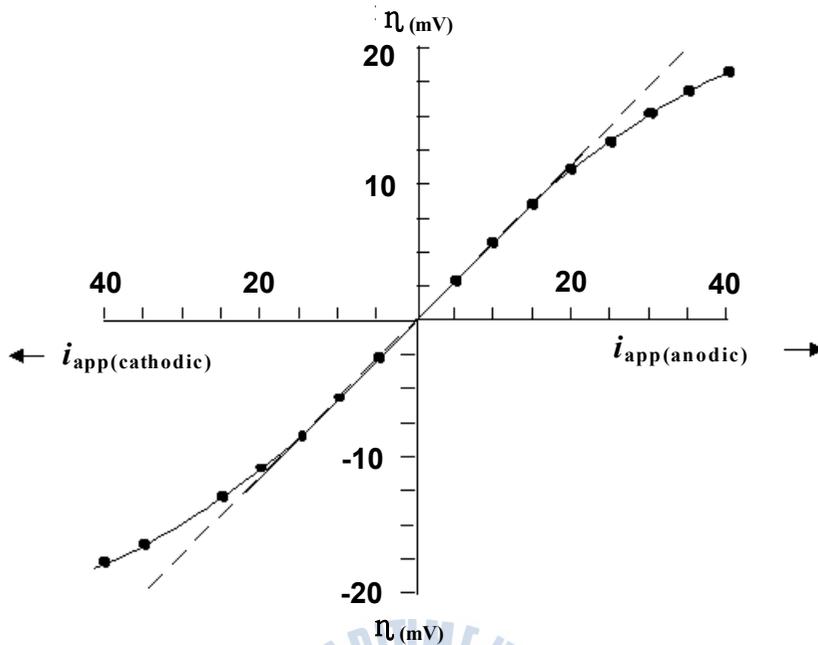


Fig. 2.1.13 Polarization curve for Stern Geary's equation.

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 50 mV 이상의 경우는 2차항을 무시할 수 있기 때문에

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

이 된다.

여기서 양변을 log로 취하면

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

$$\eta_c = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_{cor} - \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i$$

$$= a + b \log i$$

$$a = \frac{2.3RT}{\alpha nF} \log i_{cor}, \quad b = -\frac{2.3RT}{\alpha nF} \quad (2.27)$$

$$\therefore i_{cor} = i$$

상기한 Tafel 외삽법을 Fig. 2.1.14에 나타내었다.

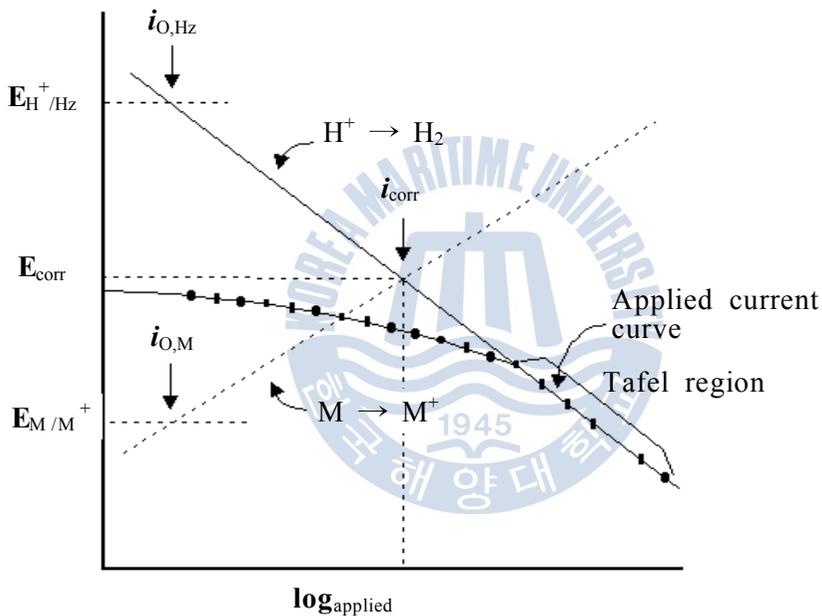


Fig. 2.1.14 Polarization curve for Tafel's extrapolation method.

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 직류나 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, Ω (Ohm))은 전기의 양에 연결 짓는 가장 기본적인 방정식인 옴의 법칙(식(2.28))으로 나타내어진다.

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

여기서, V 는 전압으로 단위는 V(volt)이고, I 는 전류로 단위가 A(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 교류 전원을 걸어줌으로서 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.

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

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

$$i(t) = \frac{v(t)}{R} = \frac{v_{max} \cdot \sin(\omega t)}{R} = i_{max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.30)$$

여기서, i_{max} 는 최고 전류값이다. 식(2.30)을 식(2.29)와 비교해 보면, 전류의 값은 저항 R의 값에 따라 달라진다고 하지만, 전위가 올라갈 때엔 전류도 올라가는

등 두 양들이 함께 sine 함수에 따라다닌다. 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)된다. 충전된 전하량 Q 는 식(2.31)으로 나타내어진다.

$$Q = C \cdot V \quad (2.31)$$

여기서 C 는 축전기의 크기이며, 그 단위는 F(faraday)이다. 교류의 경우에는 V 의 값이 식(2.29)으로 표현되므로 축전기에 충전되는 전기의 양은 식(2.32)와같이 된다.

$$Q = C \cdot v_{\max} \cdot \sin(\omega t) \quad (2.32)$$

그리고 흐르는 전류는 시간에 따른 전기량의 변화이므로

$$i(t) = dQ/dt = C \cdot v_{\max} \cdot \omega \cdot \cos(\omega t) \quad (2.33)$$

$$= i_{\max} \cdot \cos(\omega t) \quad (2.34)$$

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

식(2.33)과 (2.34)로부터

$$i_{\max} = C \cdot V_{\max} \cdot \omega \quad (2.35)$$

임을 알 수 있고, 옴의 법칙으로부터 $i=v/R$ 이므로 식 (2.33)에 의하면 축전기를 가진 회로의 경우 저항 R 에 해당하는 양은 식 (2.36)으로 나타내어진다.

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

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 하

는데 그 크기는 주파수 f 와 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 전원으로 인한 전류는 전위의 변화와 일치하는 위상으로 진행하지만, 축전기에 연결된 전원 때문에 흐르는 전류는 전압보다 90° 앞서 진행하며 이들의 크기와 서로간의 위상관계를 Fig. 2.1.15에 보인 바와 같이 벡터(vector)의 합으로 나타낸다.

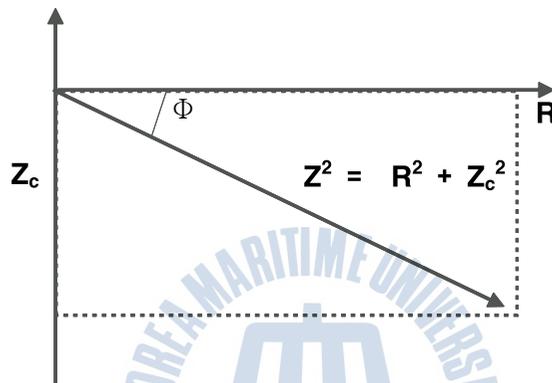


Fig. 2.1.15 Vector sum of resistance and capacitor.

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, 실수 항 R 과 허수 항 Z_C 가 함께 섞여 있다. 임피던스를 측정할 결과를 도시하는 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 실수 항인 Z' 은 x좌표로 나타내고 사용하고 허수인 Z'' 의 값을 y좌표 값으로 사용하여 정해지는 값에 한 점을 찍는다(Fig 2.1.16). 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.

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

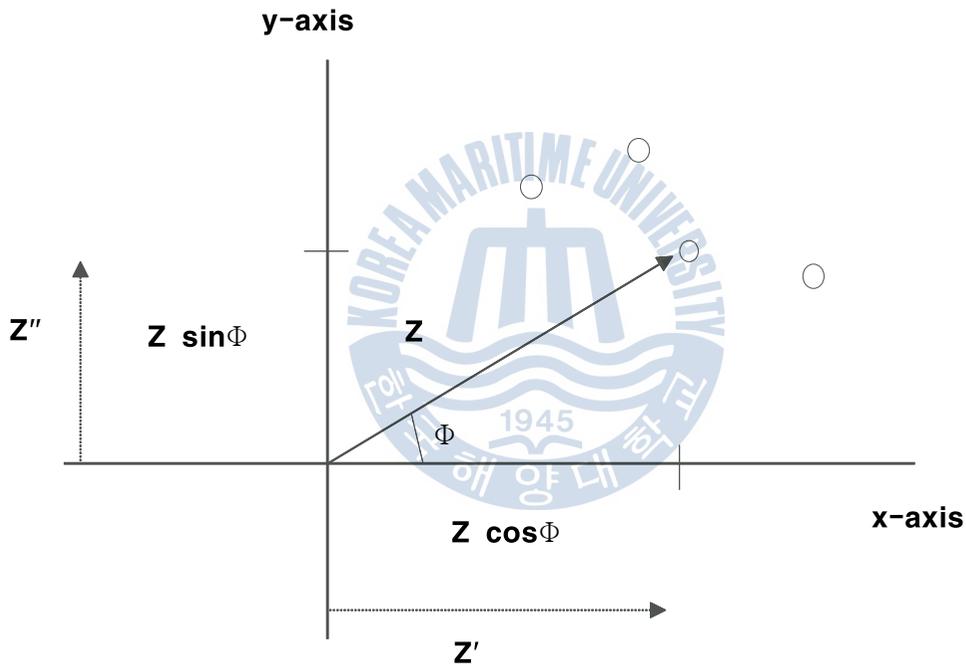


Fig. 2.1.16 Representation of the impedance Z of a cell on a vector. Z' and Z'' are respectively the real and imaginary components of the complex impedance.

측정 시에 시료 cell에 주기적인 교류 전압 V^* 를 인가시킨 경우, cell을 흐르는 전류 I 는 Fig 2.1.17과 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 벡터양을 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. 이 때의 전류 응답은 일반적으로 V^* 와는 다른 위상을 갖고 식(2.42)로 나타내어진다.

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

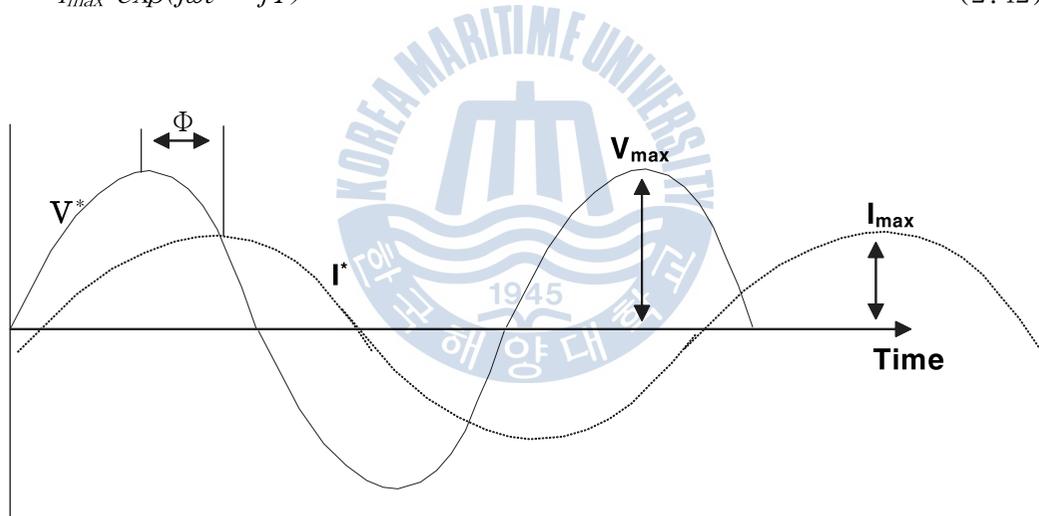


Fig. 2.1.17 Representation of the sinusoidal voltage and current at a given frequency associated with a cell.

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

2.2 용사의 개요

2.2.1 용사의 의의

고속으로 흐르고 있는 기체 중에 용융시킨 금속을 적하(滴下)시키면 적하된 금속의 미립자가 생성되는 현상을 이용해서 스위스의 Dr. M.U.Schoop가 현재의 금속용사기술의 기초를 생각해낸 것은 1920년의 일이다. 현재, 공업화된 용사기술이란 용사재료(금속, 세라믹, 플라스틱 등)를 용융해서 이 용융물질을 피복하고자 하는 재료 표면에 고속 분사하여 적층 피막을 형성시키는 것(연소 또는 전기에너지를 사용해서 용사재료를 가열하여 용융 또는 반응용 상태로 된 입자를 모재에 분사시켜 피막을 형성하는 것)이라고 정의되어 있다.

용사기술의 분류는 ①용사에 사용되는 재료에 의한 경우 ②가열의 열원에 의한 경우의 두 가지가 있다. 전자에는 아연, 알루미늄, 세라믹, 플라스틱 등으로 분류되고, 후자는 그림 2.2.1에 표시한 것과 같은 가열용 열원으로 분류 된다.



Fig. 2.2.1 Types of spraying with thermal source.

그림 2.2.1에 표시된 용사방법 중에 현재 실용화 되어 있는 것은 프레임 용사, 아크용사, 플라즈마 용사의 3종류로 이들 특징을 정리하면 표 2.2.1과 같다.

Table 2.2.1 The characteristics of various thermal spraying methods.

용사방법	용사 재료		열원	용융온도 (℃)	용융입자의 가속방법
	형상	종류			
프레임용사	분말 선상 (線狀)	금속, 세라믹, 플라스틱	아세틸렌 프로판 산소	8000(불변)	연소염(분말) 압착공기(용선)
아크용사	선상 (線狀)	금속	직류전원	4200(가변)	압착공기
플라즈마용사	분말	금속, 고융점 세라믹	전력(플라 즈마가스)	10000 ~20000	제트기류
Zn-Al 금속용사공법	선상 (線狀)	금속	교류전원	1200~ 4000(가변)	압착공기

또한, 금속용사는 용사된 피막을 환경 중에 그대로 노출시켜 사용하는 경우와 내식성을 보충하는 목적으로 다공질인 금속 용사 피막의 표면에 유기재료를 도포하여 봉공처리를 실시하는 경우가 있다. 종래 부터 일반적으로 후자의 봉공처리를 실시하는 경우가 많고 더욱이 의장적인 요구에 대하여 용사 피막을 바탕재로 적용하는 경우도 있다.

2.2.2 용사법의 장단점

다른 표면처리법에 비해 용사법이 가지는 이점은 첫째, 용사를 적용할 수 있는 재료가 다양하다. 즉, 금속, 합금, 탄화물, 산화물, 비산화물계 세라믹, 내열금속, 고분자, 서멧(cermet) 및 복합재료 등의 다양한 재료를 용사할 수 있다는 것이다. 둘째, 용사 속도가 매우 빠른 고속 용사라는 것이다. 일반적으로 용사법의 용사 속도는 (1 ~ 45) kg/h 정도로 매우 빠르므로 운영 비용이 저렴하다. 셋째,

기상 증착법이나 전기 도금법으로 제조된 코팅층의 두께가 수십 μm 를 넘지 못하는데 비해 50 μm 에서 65 mm에 이르는 두꺼운 코팅층을 얻을 수 있다. 넷째로, 용사에 필요한 장치의 비용이 저렴하다. 다섯째, 용사는 기본적으로 모재의 온도가 150 $^{\circ}\text{C}$ 이하로 유지되는 Cold process이다. 따라서, 모재가 비교적 얇지 않다면, 고열로 가열될 경우 발생하는 열화(산화, 변형 등)를 막을 수 있다.

다른 표면처리법에 비해 용사법의 단점은 첫째, 다른 표면처리법에 비해 모재와 코팅층의 부착강도가 낮다. 도금이나 용접, 증착법 등으로 제조된 코팅층은 최고 2.2 Pa 이상의 부착강도 값을 가진다. 이에 비해 용사 코팅층은 (0.87 ~ 1.74) Pa 정도이다. 둘째, 코팅층의 기공도가 비교적 높다. 셋째, 용사 코팅층은 이방성을 가진다. 즉, 코팅층 두께 방향의 인장강도와 폭방향의 인장강도가 10 배 정도 차이가 난다. 또한, 용사 코팅은 대개 취성을 가지며, 충격에 약하다. 넷째, 선접촉이나 점접촉 하중을 받는 경우에는 적용하기 곤란하다. 이것은 하중이 집중되는 지점 부근에 있는 기공이 쉽게 파괴되고 영구적인 표면 변형이 일어나기 때문이다. 다섯째, 복잡한 표면 형상을 가지는 부품에는 적용하기 곤란하다. CVD 등이 모든 방향에서 코팅이 진행되는데 비해, 용사는 한 방향에서만 코팅이 진행되기 때문이다. 용사시 통상적인 용사 각도(90 ± 20) $^{\circ}$ 에서 벗어나는 경우, 기공도가 높아지는 등 코팅층의 특성이 나빠진다.

2.2.3 아크 용사법

산업이 계속적으로 발전함으로 인해 공학분야에서 더욱더 많은 환경이 요구되고 있다. 용사 기술은 간단한 표면처리를 통하여 다른 재료의 성능을 얻을 수 있는 방법으로 다양한 공업 분야에 매우 매력적이며, 생활 디자인과 공학분야에서의 성능은 이 공정의 이용에 의해 증가될 수 있다.

용사는 고온의 열원을 이용하여 피복재를 용융 또는 반응용 시키고, 이것을 고속 방사시켜 금속 모재에 새로운 피막을 형성하는 공정이다. 금속 모재로는 금속, 세라믹, 유리, 플라스틱, 그리고 심지어 나무까지 사용되고 있다. 용사재로는 금속(산화물, 탄화물, 질화물 등), 세라믹, 서멧(Cermet), 중간 화합물, 플라스틱 그리고 유리 등이 사용되고 있다.

용사 공정은 열을 발생시키는 방법에 따라 Table 2.2.2와 같이 두 그룹으로 크

게 나눌 수 있다. [17]

Table 2.2.2 Types of thermal spraying Processes.

COMBUSTION OF OXYGEN AND FUELS	ELECTRIC SOURCE
Flame spray process	Plasma spray
Detonation gun spray process	Arc spray process
Hyper-velocity oxy-fuel(HVOF)spray process	Laser spray process

Fig. 2.2.2처럼 아크 용사 건(gun)은 건 부분에서 전기적으로 대전되는 두 와이어를 공급하는 전기 모터로 조합되어 있다. 두 와이어 사이에서 발생된 아크는 약 4000 °C 정도로 와이어를 용융시키고 압축 공기는 용융 금속을 모재에 분사시킨다.

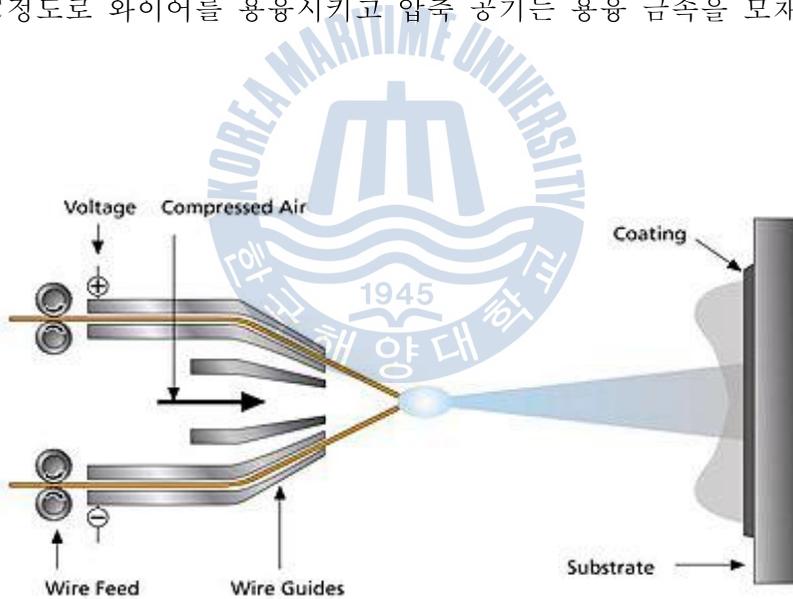


Fig. 2.2.2 Schematic diagram of arc spray process.

아크 용사는 (30~50) kg/h 정도로 매우 높은 증착 효율을 갖기 때문에 넓은 표면의 두꺼운 코팅층의 제조 및 보수 용접 등에 응용되고 있다. 아크 용사법이 가스 용사법과 비교하여 갖는 특징은 다음과 같이 요약할 수 있다[18].

- 1) 아크 건이 비교적 적은 에너지를 소비하기 때문에 매우 경제적이다.
- 2) 간단한 원리 때문에 장비의 유지 및 보수코팅이 더욱 쉽다.
- 3) 더욱 높은 입자 온도를 얻을 수 있고 모재에 피복재를 충돌시키기 위해 와이어를 먼저 용융 시켜야 하기 때문에 재료는 완전히 용융되어야 한다.

그러나 모든 재료를 와이어 또는 봉 형태로 제조 할 수 없다는 단점과 와이어 팁(tip)이 용융되는 동안 동시에 크고 작은 입자들이 생성되고 방사되어 코팅층에 나쁜 영향을 준다는 단점이 있다. 더욱이, 용융 입자의 산화 또는 질화는 분사 가스로 사용되는 산소나 질소 때문에 공정중에서 피할 수 없을 것이다.

이러한 단점을 개선하기 위해 펄스(pulses) 기술이 응용되고 있다. 펄스(pulse) 기술은, 아크 용사에서 용융 입자의 크기 분포를 개선하기 위해 개발되었다. Low pressure arc spraying(LPAS)는 진공중에서 입자의 적절한 용융을 강화시키는 한편 비행 동안의 반응 가능성을 줄이고, 노즐 팁에서 가스를 제거할 수 있다[19].

2.2.4 용융입자 - 모재 사이의 상호 반응(응고현상)

아크열에 의해 용융된 액상 입자는 하나의 액적(droplet)이 충분히 응고되기 전에 다른 액상 입자가 충돌하고 여기에 다른 액상 입자가 충돌하면서 이미 충돌된 액상 입자의 응고는 계속된다. 금속 모재에 충돌하는 용융 입자의 상태는 완전히 용융상태, 부분 용융상태, 용융이 전혀 안된 상태로 구분되며, 부분적으로 용융된 입자나 전혀 용융이 안 된 입자가 충돌될 경우에는 심한 변형이 일어나면서 급속히 냉각되어 치밀한 조직의 피복을 얻을 수 있다. 완전 용융된 상태의 입자가 모재에 충돌 부착될 때, 입자의 퍼짐(spreading), 형상의 변화, 열전달모드, 입자와 모재 간의 상호 접촉 현상 등 많은 인자에 의해 피복층의 특성이 달라지며, Apelian[20] 등의 연구에 의하면, 일반적으로 충돌하는 용융 입자(droplet)는 용융 정도에 따라 각기 다른 형태의 변화를 수반하며 다음과 같은 몇 가지 유형의 거동을 나타낸다.

첫째, 용사된 입자가 완전하게 용융되지 않았을 경우에는 용융된 외각층만이 퍼지게 되며 용융되지 않은 입자의 중심부는 의반구(pseudo-hemispherical)형태

로 변형하거나 입자의 중심부가 충돌 반동에 의해 튀어 올라 기공(hollow center)을 생기게 하는 경우가 있다.

둘째, 완전히 용융된 입자는 충돌 시에 반경 방향으로 퍼져 얇은 원판(disc) 형태로 되어야 하나 실제의 피복층은 두께가 균일하지 못하므로 원판형의 주변이 원형이 아닌 형태로 되기도 한다.

셋째, 충돌되는 순간에 얇은 원판이 접촉 표면에 강력하게 부착하지 못할 경우에는 원판의 외각이 찢어지거나 위로 밀려 올라가 가운데 쪽으로 접히는 형상이 생기게 된다. 납작해진 원판의 끝부분이 초기에 말려 올라가는 것은 응고 중에 발생한 내부 압축 응력과 중심부와 비교해서 원판 외각 부분이 보다 약하게 모재에 접촉되어 있기 때문이다.

이상의 3가지 모드로부터 충돌하는 용융입자는 응고 반응과 반경 방향의 액상 흐름이 동시에 일어나며 원판의 최종 두께는 응고 속도와 용융 입자의 운동에너지가 표면에너지 및 점성으로 변화에 의해 결정된다. Tohes [21] 등에 의하면 모재에 고속으로 충돌하는 용융 입자의 퍼짐응고(spreading solidification)현상인 spat cooling 의 간단한 분석을 통하여 용융 입자가 퍼져 납작해지는 속도가 응고 속도보다 크다는 것을 증명한 바 있다. 용융 입자의 응고는 모재와 접촉하는 순간부터 시작되어 모재에 수직인 방향으로 진행된다. 이때 잔류 액상은 이미 응고된 반구 주위로 넓게 퍼지면서 응고가 진행되어 주변이 빠르게 응고된다고 주장하였다[21].

3. 연구결과 및 고찰

3.1 용사 피막(200 μm)의 내식성에 관한 고찰

3.1.1 서론

최근 산업 사회의 급격한 발전에 따라 환경오염의 증대는 가속화되고 있다. 따라서 각종 육해상의 강구조물 들은 점차 가혹한 부식 환경 하에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 이처럼 가혹한 부식 환경 하에 있는 강구조물을 보호하기 위한 여러 가지의 방식법이 채택되고 있으며 이들 방법을 크게 분류하면 재료 자체의 표면개질과 표면피복에 의한 표면제어법으로 대별할 수 있다. 재료의 조직 변화에 의한 표면개질법으로는 침탄, 질화, 이온주입 및 금속확산 등이 있으며, 표면피복에 의한 개질법으로는 도장, 도금, 클래딩(cladding), 물리증착(PVD), 화학증착(CVD) 및 용사법 등이 있다. 이들 표면 피복에 의한 개질법 중에서 용사 기술은 비교적 최근에 발달된 표면 피복기술로서 열원의 종류에 따라 플라즈마, 가스 화염 및 아크 열원으로 나누어진다. 그리고 용사법은 이러한 열원을 이용하여 금속 또는 비금속 재료를 용융 혹은 반응용 상태로 모재에 고속으로 분사하여 충돌 적층시켜 피복하는 공정으로 다른 표면기술에 비해서 여러 가지 이점을 가지고 있으며, 또한 이들 용사에 대한 다수의 연구결과도 보고되고 있다.

이와 같이 용사법은 모든 재료의 모재(금속, 세라믹, 유기 재료 등)에 대해 피막의 형성이 가능하고 용사재료의 종류도 금속, 각종 세라믹, 플라스틱, 복합재료 등으로 매우 다양하다. 또한 모재 크기에 제한이 없고 대형의 피도금체의 한정된 부위의 피복이 가능하며 모재의 열영향이 적고 피막의 형성 속도가 다른 피막법에 비해서 빠른 장점을 가지고 있다. 최근에 용사재료로 아연 혹은 알루미늄을 사용하여 피막을 형성시키는 경우가 있으나 가혹한 부식 환경의 경우에는 이들 피막의 장기 내식성이 문제가 되고 있다.

본 연구에서는 제 1차적으로 아연, 알루미늄 및 이들 두 금속을 일정 비율로 혼합하여 만든 합금을 용사하여 피막의 두께를 200 μm 로 만든 후 이들 금속피막의 상대적인 내식성 평가를 전기화학적인 관점에서 비교 고찰하였다. 따라서 아연과

알루미늄의 합금 피막과 순 아연과 순 알루미늄 피막 등이 해수에서 가지는 상대적 내식성의 비교 고찰의 결과는 수명이 긴 고내식성 합금 피막을 생성하기 위한 용사 기술개발에 좋은 참고 자료가 되리라 기대된다.

3.1.2 사용재료 및 실험방법

실험에 사용한 모재 시험편은 일반 강구조용강으로 널리 사용되고 있는 SS400 강이며 표면처리는 직경 2 mm의 와이어 볼트 블라스트를 압력 약 7 kgf/cm²로 실시하였으며 앵커의 정도는 (50 ~ 70) μm이다. 그리고 본 실험에서 사용한 용사법은 아크 용사법이며, 용사 시의 공기압력은 (6~7) kgf/cm², 아크시의 화염온도는 약 4100 °C 그리고 용사거리는 (150~200) mm 입자의 스피드는 약 400 m/s이다. 용사의 상세조건은 Table 3.1.1과 같다. Table 3.1.2는 용사 피막의 종류와 피막의 두께를 나타내고 있다. Table 3.1.2에서 알 수 있듯이 피막 두께는 200 μm로 하였으며 피막의 종류는 순 아연과 순 알루미늄 그리고 알루미늄과 아연의 혼합은 각각 85:15, 95:5의 비율로 하였다. 그리고 이들 용사된 피막의 약호를 각각 A 200, Z 200, A15Z 200 및 A5Z 200으로 하였다.

용사된 피막의 단면층을 촬영하고 피막표면의 SEM 사진을 측정하였고, 용사된 피막의 기공율을 관찰 비교하였다. 본 실험에 사용된 기공율 관찰 측정장치(image analyzer)는 독일의 Leica사 제품이며 SEM 측정장치는 일본의 JEOL사(모델명:JSM_6701F)의 제품이다.

전기화학적 측정을 위해 용사된 피막의 시험편을 샌드페이퍼 100번에서 2000번까지 연마한 후 노출면적 1cm²만을 남기고 나머지는 실리콘 수지로 절연 시켰으며 가장자리에 구멍을 뚫고 동선을 연결하여 시험편을 제작하였다. 시험용액은 천연해수용액을 사용하였으며 3 cm/s (PIV: Particle Image Velocimetry 로 측정)의 속도로 용액을 유동시키면서 측정하였다. 각 시험편에 대해 부식전위 변화와 부식전위 변화에 따른 양극 및 음극분극곡선의 측정과 타펠외삽법에 의한 부식전류밀도를 측정하였다. 그리고 사이클릭 전도변화와 임피던스를 측정하고 분극곡선 측정 후의 부식된 표면을 관찰하였다.

실험에 사용된 측정장치는 Won. A. Tech사가 수입 판매하는 CMS-100 프로그램이며 기준전극은 SCE전극, 대극은 백금을 사용하였고 주사속도는 1 mV/s, 그리

고 delay time은 1800초로 하였다. 단 사이클릭 선도변화 측정은 $-0.2\text{ V} \sim +1.5\text{ V}$ 영역에서 30 mV/s 의 주사속도로 하였으며 부식된 표면사진은 멀티미디어 영상 현미경(Sometech사, Model: SV35)으로 100 배 배율로 관찰하였다.



Table 3.1.1 Surface pre-treatment and spray condition.

Surface Pre-treatment						
Metal	Blasting(ϕ)		Press.	Anchor		
SS400	Cut wire steel ball 2 mm		7 kgf/cm ²	(50~70) μ m		
Wire Arc Spray Condition						
Air press. (kgf/cm ²)	V	A	Spray distance(mm)	Flame Temp. ($^{\circ}$ C)	Part. speed (m/s)	Adh. ratio (psi)
6~7	32	300	150~200	4 100	400	8 000

Table 3.1.2 Various types of coating films with Al and Zn ratio.

Kinds of spray coating	Remark
A 200	Al : 100 %, DFT : 200 μm
Z 200	Zn : 100 %, DFT : 200 μm
A15Z 200	Al : Zn = 85 : 15, DFT : 200 μm
A5Z 200	Al : Zn = 95 : 5, DFT : 200 μm

3.1.3 실험결과 및 고찰

Fig. 3.1.1은 침지시간의 변화에 따른 각 용사 피막의 부식전위 변화를 나타내고 있다. Fig.3.1.1에서 알 수 있듯이 A 200(Al:100%)의 피막이 부식전위가 가장 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 Z 200(Zn:100%)의 피막이 가장 낮은 부식전위를 보여주고 있다. A15Z 200과 A5Z 200의 경우 Z 200에 비해서 다소 높은 전위 값을 나타내고 있다. 아연의 표준전극전위(평형전위)는 -0.76 V(NHE) 로 알루미늄의 -1.662 V(NHE) 에 비해서 높은 값을 나타내고 있으나 해수용액에서의 부식전위는 아연이 -0.8 V(NHE) 로 알루미늄의 -0.53 V(NHE) 에 비해서 오히려 낮은 값을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 해수용액에서 A 200이 Z 200에 비해서 현저하게 높은 부식전위를 나타내는 본 실험의 결과와도 잘 일치 하는 것으로 사료된다. 전위-pH도[14]에 의하면 알루미늄은 $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$ ($E = -1.559 - 0.0591\text{ pH}$)의 반응에 의해서 산화 피막을 형성하며 아연의 경우에는 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ ($E = -0.439 - 0.0591\text{ pH}$)에 의해서 산화피막을 형성하는 것으로 사료된다. 따라서 Fig. 3.1.1의 부식전위상태에서 알루미늄은 산화막을 형성하고 있으나 아연의 경우에는 산화 피막 형성이 어렵다는 사실을 알 수 있다.

Fig.3.1.2는 해수용액에서 측정된 양극 및 음극 분극 곡선이다. 분극 곡선의 형태는 피막의 종류에 관계없이 비슷한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 A 200의 분극곡선이 내식성이 상대적으로 가장 양호한 경향을 나타내고 있으며 Z 200의 경우 비교적 내식성이 정성적으로 좋지 않은 느낌을 알 수 있다.

Fig. 3.1.3은 Fig. 3.1.2의 분극곡선에서 타펠외삼법에 의해서 구한 각 피막의 부식전류밀도를 나타내고 있다. A 200의 순 알루미늄 피막이 부식전류밀도가 가장 낮은 값으로 내식성이 우수한 경향을 알 수 있다. 그리고 A15Z 200, A5Z 200, Z 200순으로 부식전류밀도가 증가하는 즉 내식성이 좋지 않은 실험결과를 얻을 수 있었다.

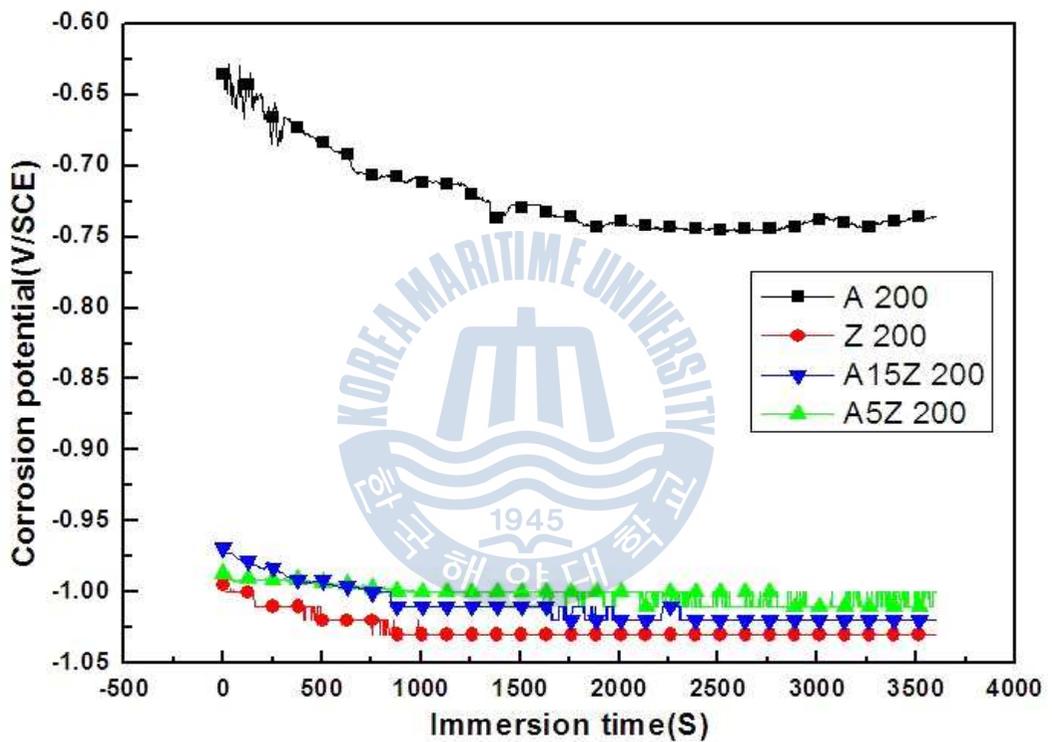


Fig. 3.1.1 Variation of corrosion potential with immersion time in seawater solution.

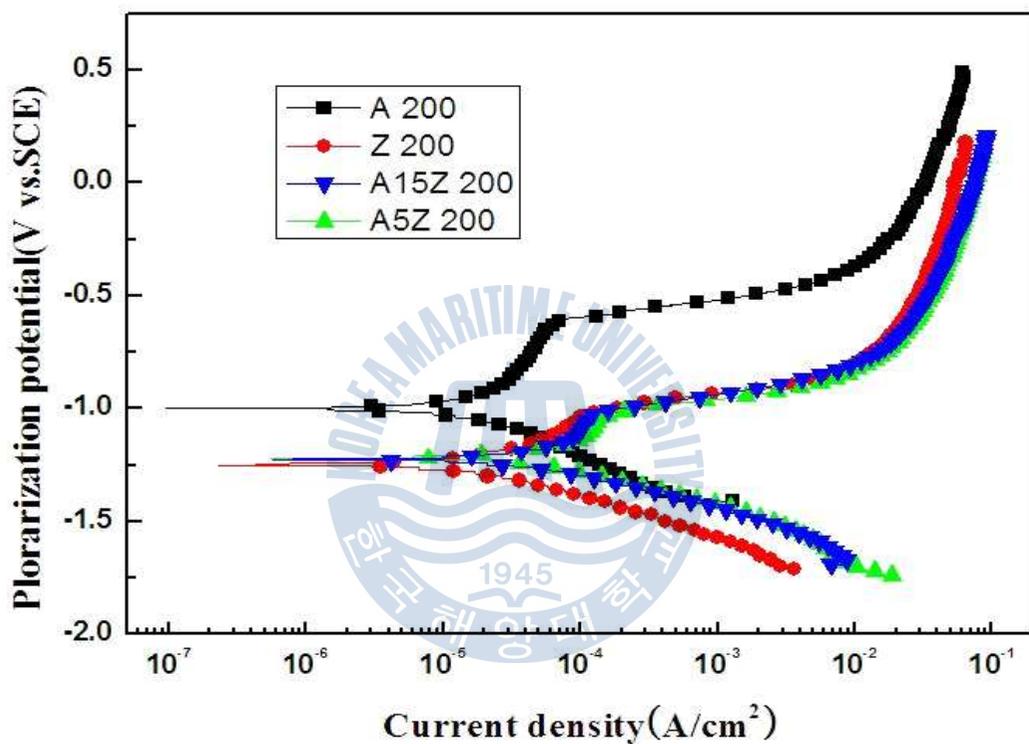


Fig. 3.1.2 Variation of cathodic and anodic polarization curves in seawater solution.

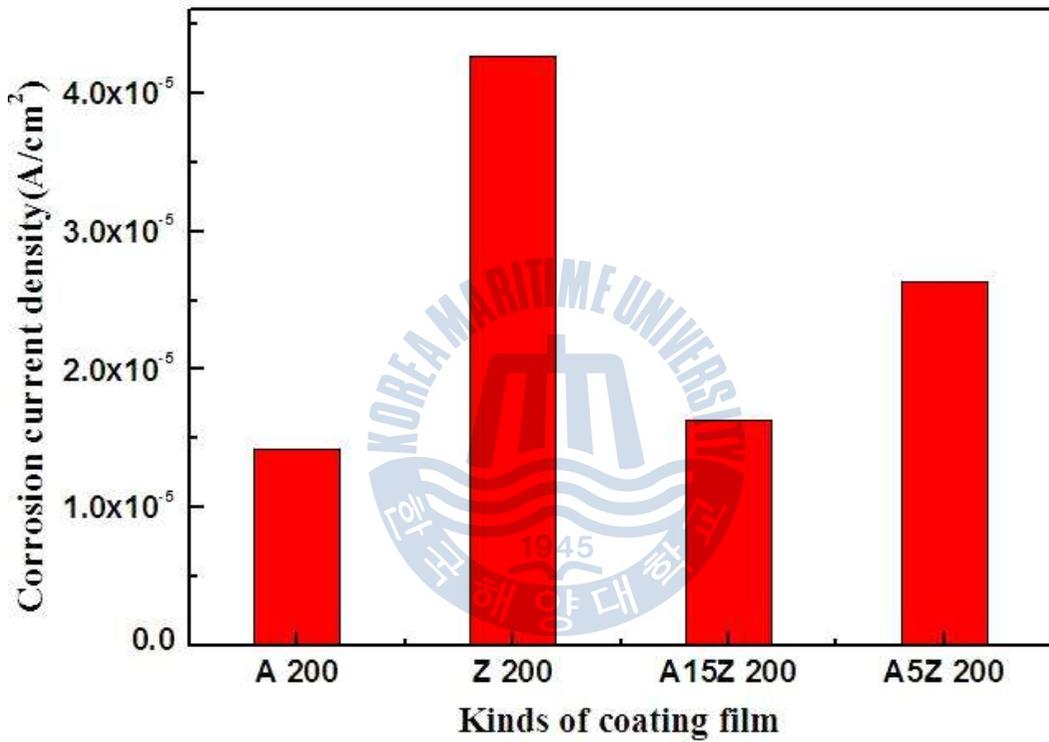


Fig. 3.1.3 Variation of corrosion current density of obtained by Tafel's fit method from polarization curves.

Fig.3.1.4는 각 시험편의 용사된 피막의 표면 임피던스 값을 나타내고 있다. A 200의 임피던스가 가장 높은 값(0.1 Hz)을 나타내고 있으며 Z 200의 경우가 가장 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 A15Z 200이 A5Z 200에 비해서 다소 높은 값을 나타내며 이들 임피던스값의 경향은 Fig. 3.1.1의 부식전위의 경향과 Fig. 3.1.3의 부식전류밀도의 변화와 비교적 일치하고 있음을 알 수 있는데 즉 부식전위가 높은 값을 유지할수록 내식성이 좋을수록 임피던스 값도 높은 값을 보여주고 있는 경향을 알 수 있다.

Fig. 3.1.5는 각 용사 피막의 첫 번째 사이클의 변화를 나타내고 있다. Fig. 3.1.5에서 알 수 있듯이 A 200의 경우 선도가 가장 왼쪽에 위치하고 있으며 다른 피막의 경우에는 A 200에 비해서 현저하게 오른쪽에 위치하고 거의 겹쳐져 있음을 알 수 있다.

그리고 Fig. 3.1.6의 15번째 사이클과 Fig. 3.1.7의 30번째 사이클에서도 거의 같은 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그런데 30번째 사이클에서는 AZ15 200과 AZ5 200은 겹쳐져 있으나 Z 200의 선도는 다소 오른쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다. 이것은 선도의 변화가 계속 될수록 즉 피막의 양극 반응이 계속 될 경우 표면의 산화막 형성 능력이 Z 200이 다른 피막에 비해서 떨어지고 있음을 유추할 수 있다고 사료된다.

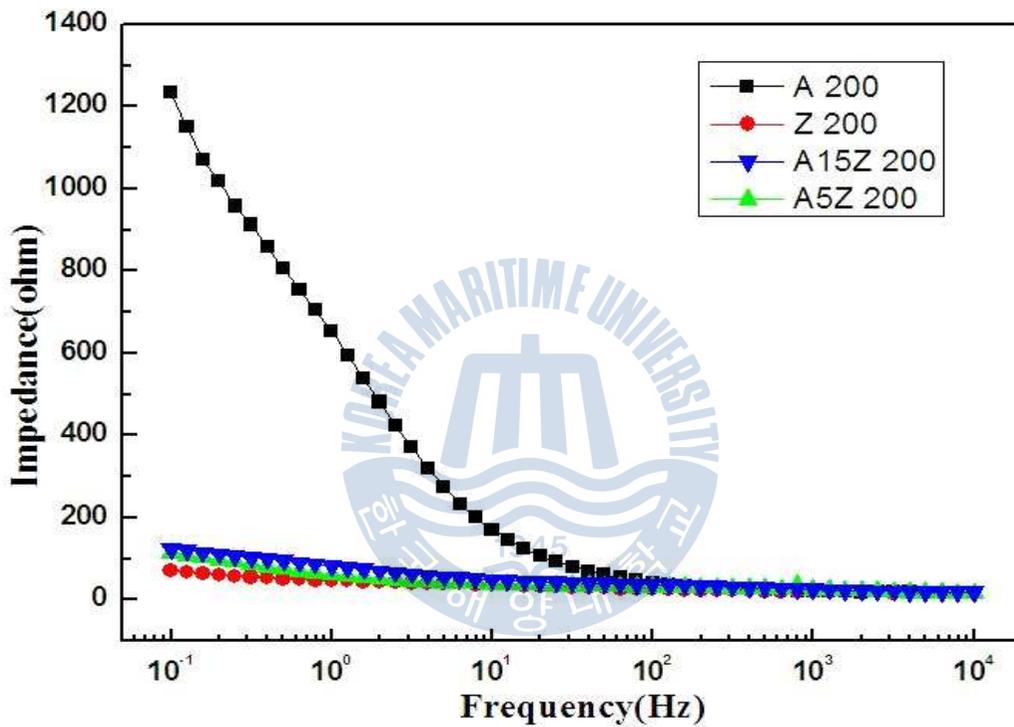


Fig. 3.1.4 Variation of AC impedance of various coating films in seawater solution.

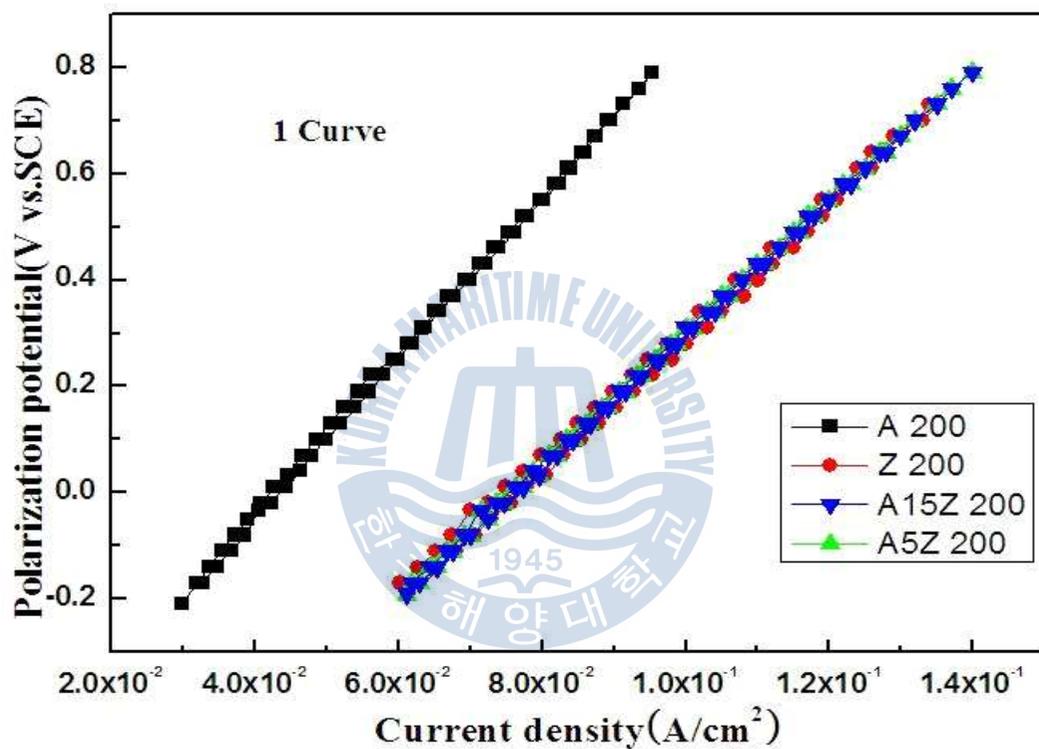


Fig. 3.1.5 Variation of cyclic voltammogram of 1st curves in seawater solution.

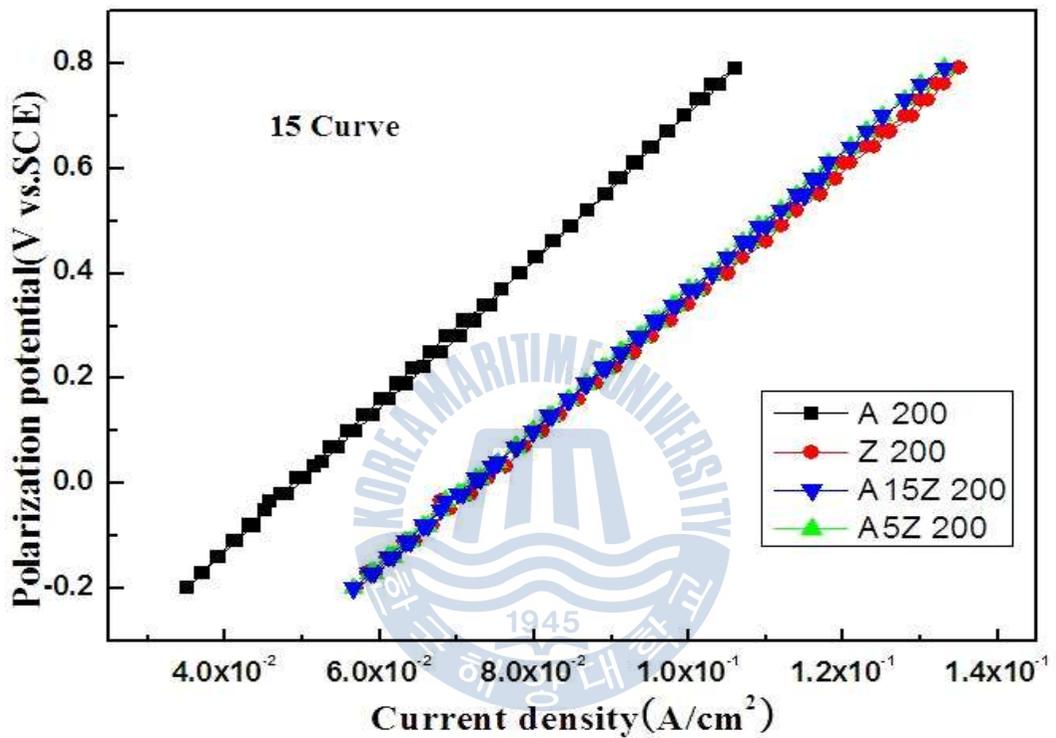


Fig. 3.1.6 Variation of cyclic voltammogram of 15th curves in seawater solution.

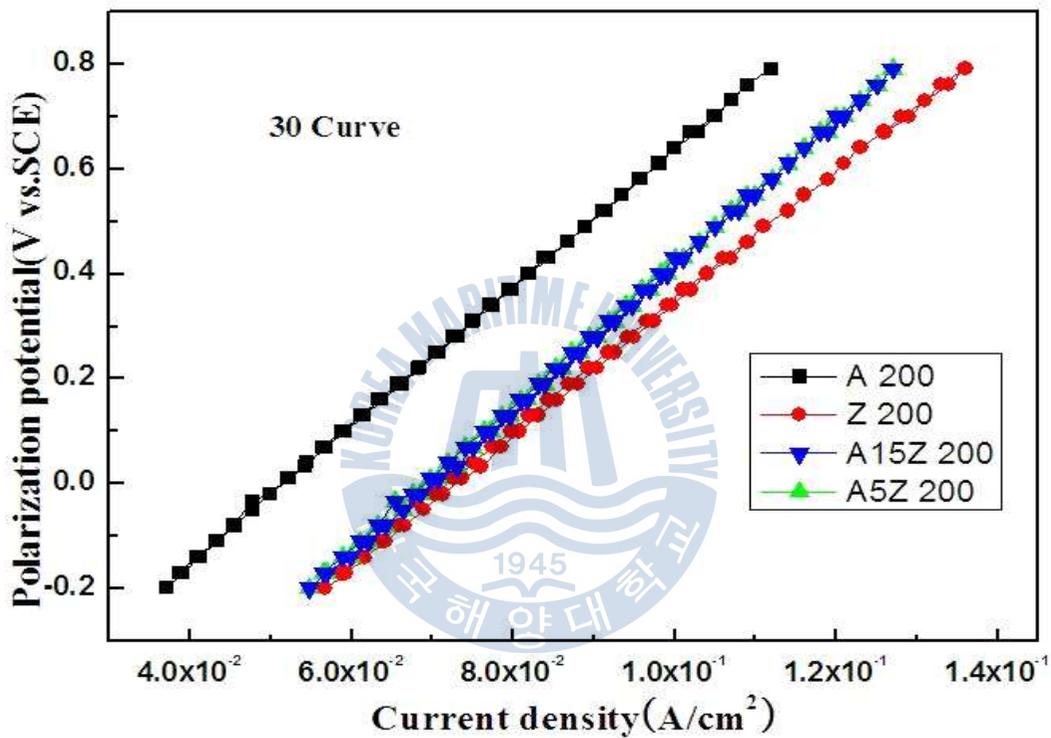


Fig. 3.1.7 Variation of cyclic voltammogram of 30th curves in seawater solution.

Fig. 3.1.8은 분극 곡선 측정 후의 각 피막의 부식된 표면의 모습을 보여주고 있다. Z 200의 경우에는 표면이 마치 입계 부식이 발생한 것처럼 미세한 크랙이 나타나고 있음을 알 수 있으며 이것은 양극 분극을 할 때에 다른 피막에 비해서 표면에 치밀한 산화막의 형성이 충분하지 못하였기 때문으로 사료된다. 그리고 A 200과 A15Z 200의 경우에는 표면이 비교적 평탄한 균일부식 양상을 나타내고 있으며 A5Z 200의 경우에는 표면의 오목 볼록이 마치 피팅이 발생한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 알루미늄과 아연이 적정 비율로 혼합되면 아연과 알루미늄의 합금층이 형성되어 부식에 대한 저항성이 커지며 또한 아연이 산화할 때 그 공백을 알루미늄의 산화막으로 채워져 외관상 표면은 평활한 양상을 띠는 균일부식형태를 나타내는 것으로 사료된다. 따라서 육상 구조물의 내식성 향상을 위해서 용사시에 Al과 Zn의 비율을 85:15 즉 본 실험에서 사용한 A15Z 200으로 용사하는 이른바 갈바륨 용사를 미국에서 이미 오래전부터 시행하고 있는 것으로 알고 있다. 그러나 본 실험의 해수용액에서 구한 실험결과에서는 A15Z 200이 A 200에 비해서 오히려 내식성이 떨어지는 실험결과를 얻었다. 그러나 부식표면의 형태는 치밀하고 평활한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 A5Z 200의 경우에는 아연과 알루미늄이 완전히 합금화 되지 못하고 아연이 선택적으로 부식되어 마치 피팅 현상이 발생한 것처럼 나타나는 것으로 사료된다.

Fig. 3.1.9는 각 용사 된 피막의 단면을 이미지 분석법을 이용하여 각 시편에 대하여 5회에 걸쳐 촬영한 모습이며 각 촬영 시에 구한 기공율 값의 평균치를 함께 나타내고 있다. Fig. 3.1.9에서 알 수 있듯이 Z 200의 경우 가장 낮은 0.8%의 기공율을 보였으며 A15Z 200이 가장 높은 10.2%의 높은 기공율을 보여주고 있음을 알 수 있다. 특이한 점은 A15Z 200과 A5Z 200의 경우 비교적 기공율은 높은 경향을 나타내고 있으나 기공율이 균일하게 분포되어 있으며 A 200의 경우에는 기공율은 A15Z 200에 비해서 낮으나 기공율이 어느 한 곳에 집중되는 경향을 알 수 있다. 알루미늄은 밀도가 20 °C에서 2.71 g/cm³로 아연의 7.13 g/cm³에 비해서 비교적 낮은 경금속이다. 따라서 용사중의 비산 입자가 모재에 적층될 때 아연보다 치밀하게 적층되지 못하는 것으로 사료된다.

Fig. 3.1.10은 각 용사 된 피막의 단면 사진을 보여주고 있다. A15Z 200의 단면이 다른 시험편 피막에 비해서 비교적 평활한 형태를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.1.11과 Fig. 3.1.12는 각 용사된 피막의 표면을 전자현미경으로 500 배와 1000 배의 확대된 모습을 보여주고 있다. A 200과 A15Z 200의 경우에는 표면이 비교적 평탄한 양상을 나타내고 있으며 Z 200과 A5Z 200은 표면의 오목 볼록이 다소 심한 느낌을 나타내고 있다. 따라서 표면이 평탄하면 균일 부식이 일어나며 내식성이 좋으나 표면이 오목 볼록한 경우 국부부식의 발생가능성이 높으며 Fig. 3.1.8의 부식된 표면의 형태와 관련이 있는 것으로 사료된다.



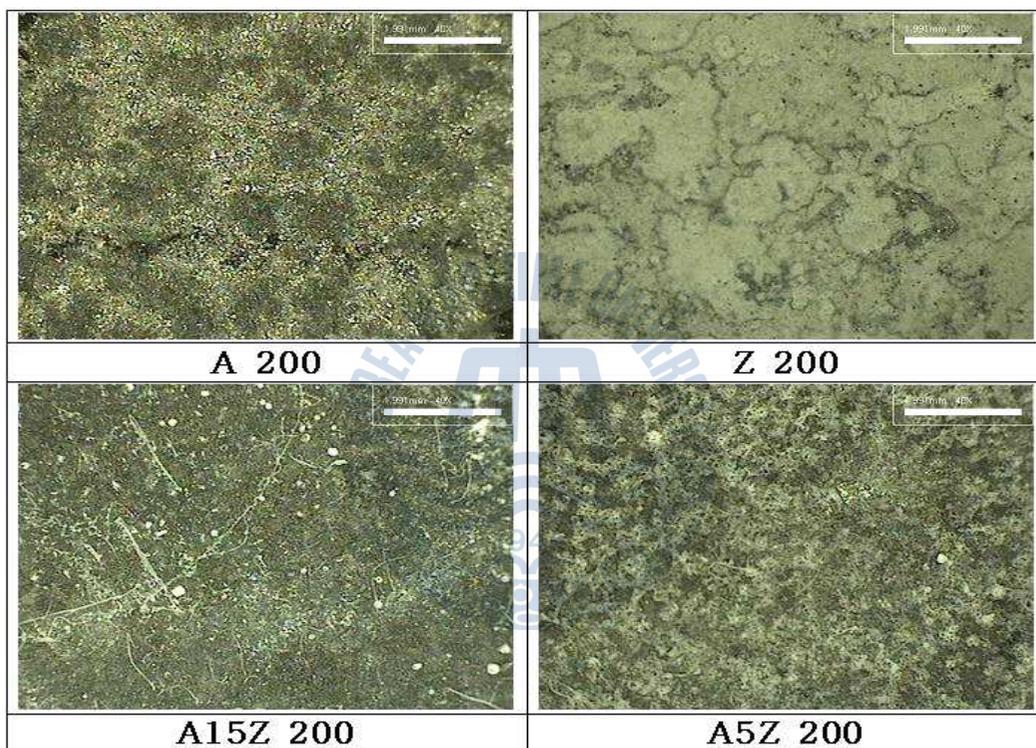


Fig. 3.1.8 Corroded surfaces of various coating films after drawing of polarization curves.

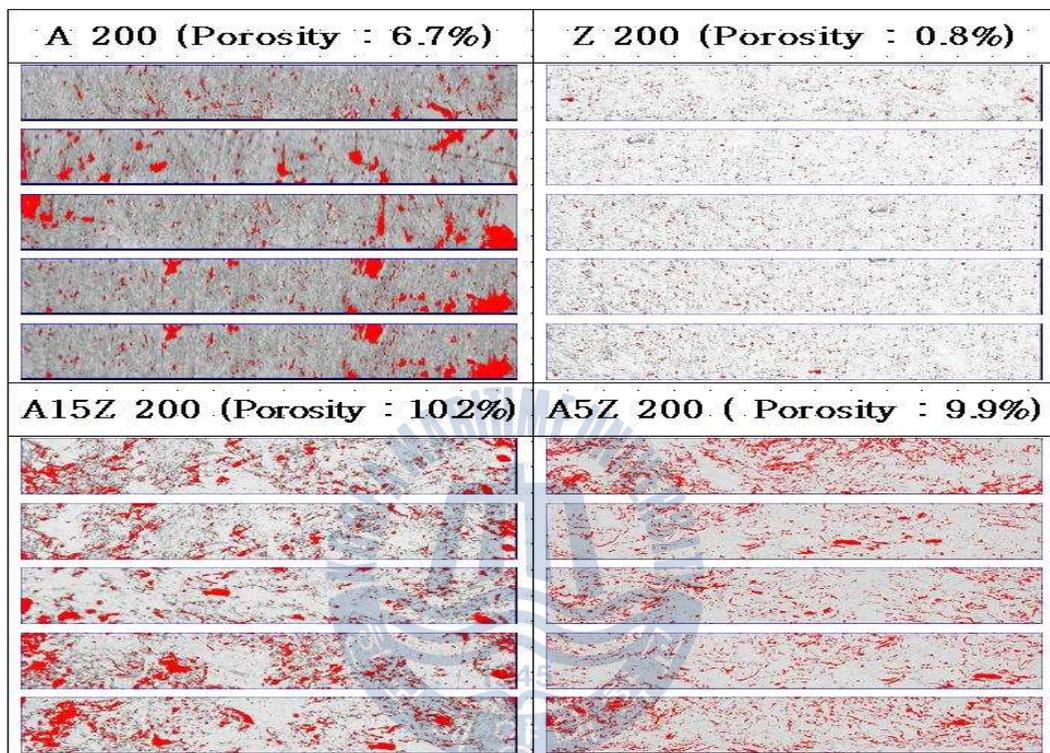


Fig. 3.1.9 Variation of porosity ratio of various coating films.

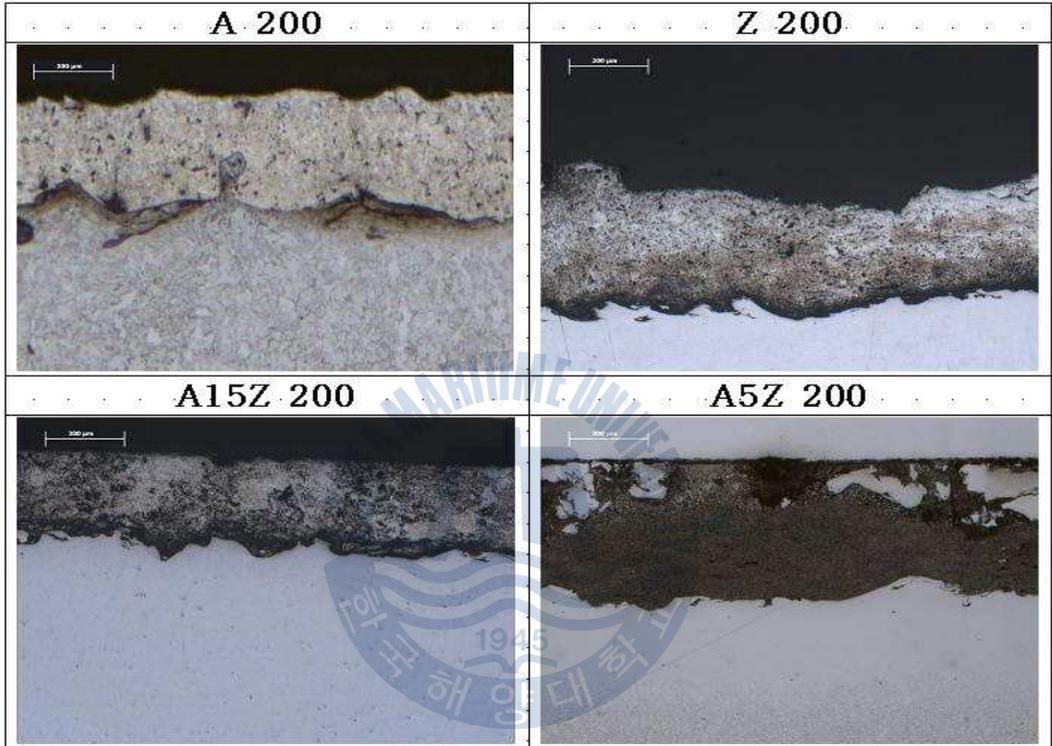


Fig. 3.1.10 Cross section view of various coating films.

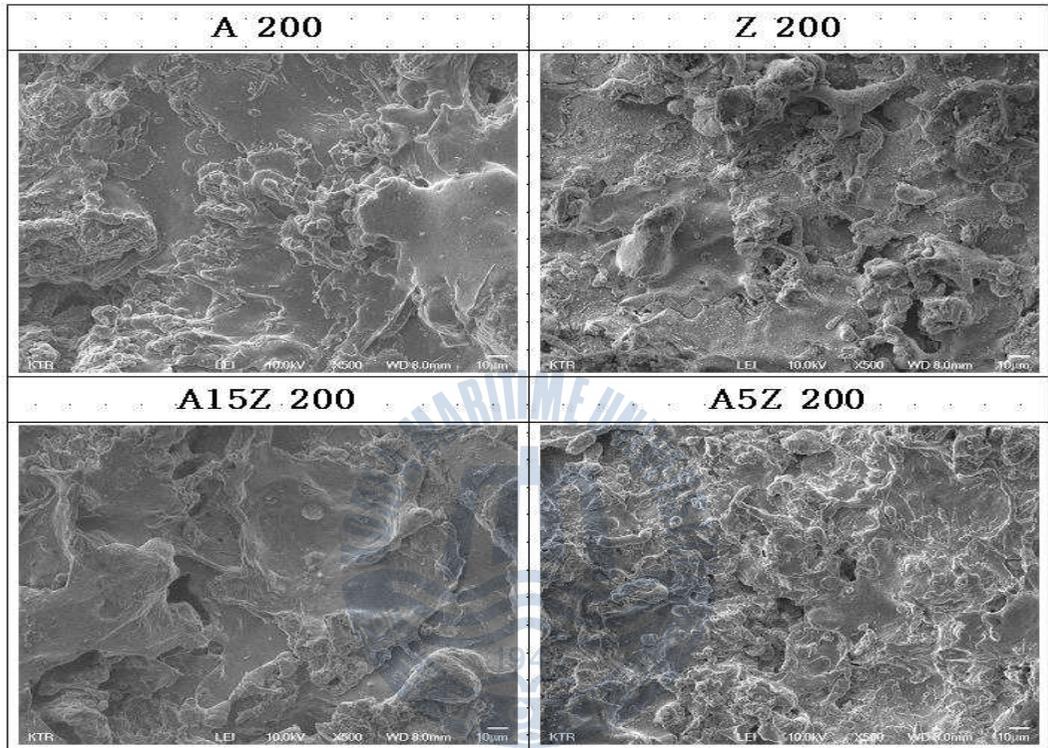


Fig 3.1.11 Morphology of SEM of surface of various coating films(x500).

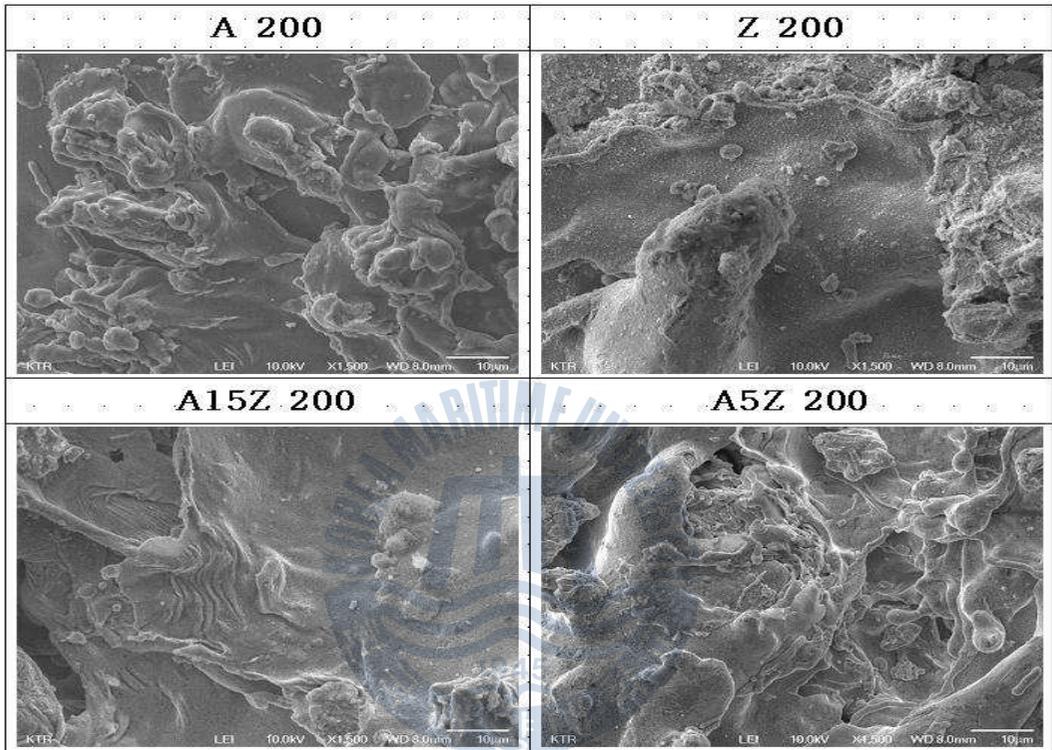


Fig 3.1.12 Morphology of SEM of surface of various coating films(x1000).

3.1.4. 결 론

지금까지 아크용사법으로 용사하여 피막의 두께를 200 μm 으로 제작하였을 경우 금속성분에 따라 이들 피막의 물성치와 내식성에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 해수용액에서 내식성이 가장 우수한 용사 피막은 순 알루미늄 A 200이며 가장 내식성이 떨어지는 피막은 순 아연 Z 200이었다.

2. 알루미늄에 아연을 합금화한 피막은 순 아연 피막의 내식성보다 다소 양호하지만 순 알루미늄 피막보다 내식성은 좋지 않았다. 즉, 육상의 대기중에서 내식성이 우수한 것으로 알려진 갈바륨용사에 의한 피막(A15Z 200)도 해수 중에서는 순 알루미늄 A 200보다 내식성이 좋지 않았다.

3. 해수용액에서 아연피막의 부식은 미세한 크랙이 발생하는 형상의 입계부식의 형태를 나타내었으며 알루미늄 피막의 부식은 균일부식 형태를 나타내었다.

4. 기공율은 밀도가 높은 아연 피막이 알루미늄 피막에 비해서 그 값이 현저하게 낮음을 알 수 있었다.



3.2 용사 피막($300\ \mu\text{m}$)의 내식성에 관한 고찰

3.2.1 서론

최근 산업 사회의 급격한 발전에 따라 환경오염의 증대는 가속화되고 있다. 따라서 각종 육해상의 강구조물 들은 점차 가혹한 부식 환경 하에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 이처럼 가혹한 부식 환경에 있는 강구조물을 보호하기 위한 여러 가지의 방식법이 채택되고 있으며 이들 방법을 크게 분류하면 재료 자체의 표면개질과 표면피복에 의한 표면제어법으로 대별할 수 있다. 재료의 조직변화에 의한 표면개질법으로는 침탄, 질화, 이온주입 및 금속확산 등이 있으며, 표면피복에 의한 개질법으로는 도장, 도금, 클래딩(cladding), 물리증착(PVD), 화학증착(CVD) 및 용사법 등이 있다. 이들 표면 피복에 의한 개질법 중에서 용사 기술은 비교적 최근에 발달된 표면 피복기술로서 열원의 종류에 따라 플라즈마, 가스 화염 및 아크 열원으로 나누어진다. 그리고 용사법은 이러한 열원을 이용하여 금속 또는 비금속재료를 용융 혹은 반응용 상태로 모재에 고속으로 분사하여 충돌 적층시켜 피복하는 공정으로 다른 표면기술에 비해서 여러 가지 이점을 가지고 있으며, 또한 이들 용사에 대한 다수의 연구결과도 보고되고 있다.

이와 같이 용사법은 모든 재료의 모재(금속, 세라믹, 유기 재료 등)에 대해 피막의 형성이 가능하고 용사재료의 종류도 금속, 각종 세라믹, 플라스틱, 복합재료 등으로 매우 다양하다. 또한 모재 크기에 제한이 없고 대형의 피도금체의 한정된 부위의 피복이 가능하며 모재의 열영향이 적고 피막의 형성 속도가 다른 피막법에 비해서 빠른 장점을 가지고 있다. 최근에 용사재료로 아연 혹은 알루미늄을 사용하여 피막을 형성시키는 경우가 있으나 가혹한 부식 환경의 경우에는 이들 피막의 장기 내식성이 문제가 되고 있다.

제 1차 연구에서는 아연, 알루미늄 및 이들 두 금속을 일정 비율로 혼합하여 만든 합금피막($200\ \mu\text{m}$)을 만든 후 이들 금속피막의 상대적인 내식성 평가를 전기화학적인 관점에서 비교 고찰하였다. 본 연구에서는 피막두께를 $300\ \mu\text{m}$ 로 하였을 경우 $200\ \mu\text{m}$ 와 어떤 차이점이 있는지에 대해서 비교 고찰 하였다. 따라서 아연과 알루미늄의 합금피막과 순 아연과 순 알루미늄 피막 등의 두께변수가 해수에서 가지는 상대적 내식성의 비교고찰의 결과는 장수명의 고내식성 합금 피막을 생성하기 위한 용사 기술개발에 좋은 참고 자료가 되리라 기대된다.

3.2.2 사용재료 및 실험방법

실험에 사용한 모재 시험편은 일반 강구조용강으로 널리 사용되고 있는 SS400 강이며 표면처리는 직경 2 mm의 와이어 볼트 블라스트를 압력 약 7 kgf/cm²로 실시하였으며 앵커의 정도는 (50~70) μm이다. 그리고 본 실험에서 사용한 용사법은 아크 용사법이며, 용사시의 공기압력은 (6~7) kgf/cm², 아크시의 화염온도는 약 4100 °C, 그리고 용사거리는 (150~200) mm, 입자의 스피드는 약 400 m/s이다. 용사의 상세조건은 Table 3.2.1과 같다. Table 3.2.2는 용사 피막의 종류와 피막의 두께를 나타내고 있다. Table 3.2.2에서 알 수 있듯이 피막 두께는 300 μm로 하였으며 피막의 종류는 순 아연과 순 알루미늄 그리고 알루미늄과 아연의 혼합은 각각 85:15, 95:5의 비율로 하였다. 그리고 이들 용사된 피막의 약호를 각각 A 300, Z 300, A15Z 300 및 A5Z 300으로 정하였다.

용사된 피막의 단면층을 촬영하고 피막표면의 SEM 사진을 측정하였고, 용사된 피막의 기공율을 관찰, 비교하였다. 본 실험에 사용된 기공율 관찰 측정장치(image analyzer)는 독일의 Leica사 제품이며 SEM 측정장치는 일본의 JEOL사(모델명:JSM_6701F)의 제품이다.

전기화학적 측정을 위해 용사된 피막의 시험편을 샌드페이퍼 100번에서 2000번까지 연마한 후 노출면적 1 cm²만을 남기고 나머지는 실리콘 수지로 절연시켰으며, 가장자리에 구멍을 뚫고 동선을 연결하여 시험편을 제작하였다. 시험용액은 천연해수용액을 사용하였으며 3 cm/s(PIV: Particle Image Velocimetry로 측정)의 속도로 용액을 유동시키면서 측정하였다. 각 시험편에 대해 부식전위 변화와 부식전류 변화에 따른 양극 및 음극분극곡선을 측정하였으며, 타펠의삼법에 의한 부식전류밀도를 측정하였다. 그리고 사이클릭 전도변화와 임피던스를 측정하고 분극곡선 측정 후의 부식된 표면을 관찰하였다.

실험에 사용된 측정장치는 Won. A. Tech사가 수입 판매하는 CMS-100 프로그램이며 기준전극은 SCE전극, 대극은 백금을 사용하였고 주사속도는 1 mV/s, 그리고 delay time은 1800초로 하였다. 단 사이클릭 전도 변화 측정은 -0.2 V ~ +1.5 V 영역에서 30 mV/s의 주사속도로 하였으며 부식된 표면사진은 멀티미디어 영상현미경(Sometech사, Model: SV35)으로 100 배 배율로 관찰하였다.

Table 3.2.1 Surface pre-treatment and spray condition.

Surface Pre-treatment						
Metal	Blasting(ϕ)			Press.	Anchor	
SS400	Cut wire steel ball 2 mm			7 kgf/cm ²	(50~70) μ m	
Wire Arc Spray Condition						
Air press. (kgf/cm ²)	V	A	Spray distance(mm)	Flame Temp. ($^{\circ}$ C)	Part. speed (m/s)	Adh. ratio (psi)
6~7	32	300	150~200	4 100	400	8 000

Table 3.2.2 Various types of coating films with Al and Zn ratio.

Kinds of spray coating	Remark
A 300	Al : 100 %, DFT : 300 μm
Z 300	Zn : 100 %, DFT : 300 μm
A15Z 300	Al : Zn = 85 : 15, DFT : 300 μm
A5Z 300	Al : Zn = 95 : 5, DFT : 300 μm

3.2.3 실험결과 및 고찰

Fig.3.2.1은 침지시간의 변화에 따른 각 용사 피막의 부식전위 변화를 나타내고 있다. Fig.3.2.2에서 알 수 있듯이 A 300(Al:100%)의 피막이 부식전위가 가장 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 Z 300(Zn:100%)의 피막이 가장 낮은 부식전위를 보여주고 있다. A15Z 300과 A5Z 300의 경우 Z 300에 비해서 다소 높은 전위 값을 나타내고 있다. 아연의 표준전극전위(평형전위)는 -0.76 V(NHE) 로 알루미늄의 -1.662 V(NHE) 에 비해서 높은 값을 나타내고 있으나 실제의 해수용액에서의 부식전위는 아연이 약 -0.80 V(NHE) 로 알루미늄의 -0.53 V(NHE) 에 비해서 오히려 낮은 값을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 해수용액에서 A 300이 Z 300에 비해서 현저하게 높은 부식전위를 나타내는 본 실험의 결과와도 잘 일치 하는 것으로 사료된다. 전위-pH도[14]에 의하면 알루미늄은 $2\text{Al} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Al}_2\text{O}_3 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}$ ($E = -1.559 - 0.0591\text{pH}$)의 반응에 의해서 산화피막을 형성하며 아연의 경우에는 $\text{Zn} + \text{H}_2\text{O} = \text{ZnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}$ ($E = -0.439 - 0.0591\text{pH}$)에 의해서 산화피막을 형성하는 것으로 사료된다. 이 경우 알루미늄은 치밀한 산화막을 형성하나 아연의 산화막은 염소이온에 의해서 파괴되어 알루미늄에 비해서 치밀한 산화막을 형성하지 못하게 되어 Fig.3.2.1의 부식전위상태에서 알루미늄은 아연에 비해서 높은 부식전위를 형성하는 것으로 사료된다.

Fig.3.2.2는 해수용액에서 측정된 양극 및 음극 분극 곡선이다. 분극 곡선의 형태는 피막의 종류에 관계없이 비슷한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 A 300의 분극곡선이 내식성이 상대적으로 가장 양호한 경향을 나타내고 있으며 Z 300의 경우 비교적 내식성이 정성적으로 좋지 않은 경향을 알 수 있다. Fig.3.2.3은 Fig.3.2.2의 분극곡선에서 타펠외삽법에 의해서 구한 각 피막의 부식전류밀도를 나타내고 있다. A 300의 순 알루미늄피막이 부식전류밀도가 가장 적은 내식성이 우수한 경향을 알 수 있다. 그리고 A15Z 300, A5Z 300의 경우 오히려 Z 300에 비하여 부식전류밀도가 증가하는 즉 내식성이 좋지 않은 실험결과를 얻을 수 있었다.

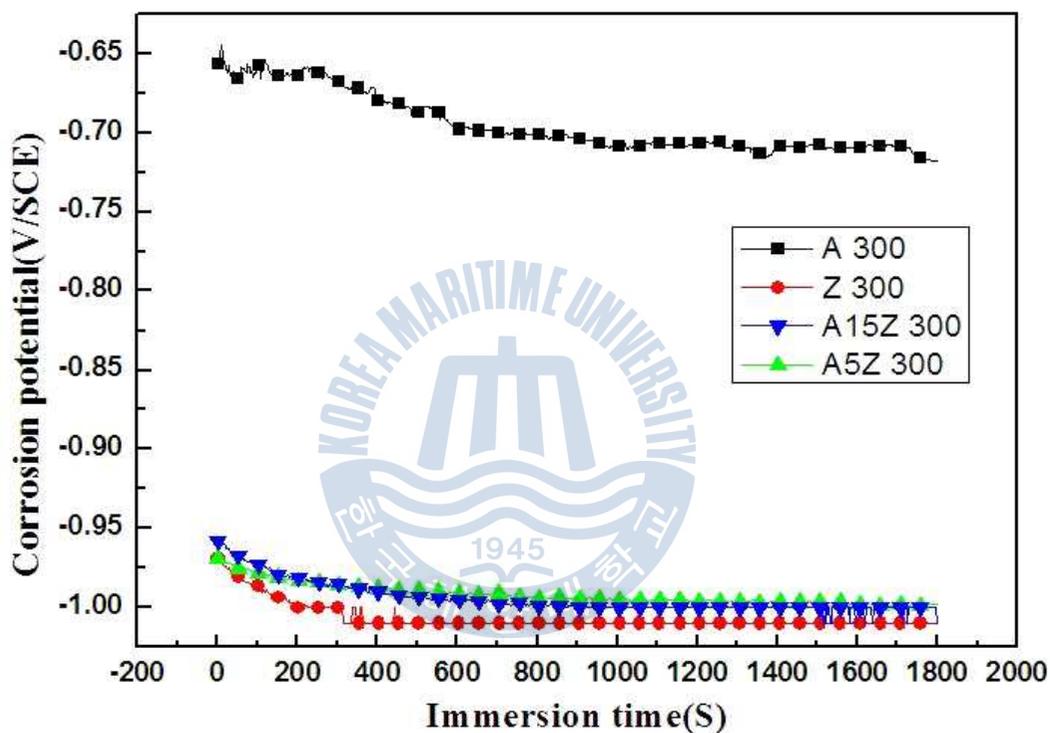


Fig. 3.2.1 Variation of corrosion potential with immersion time in seawater solution.

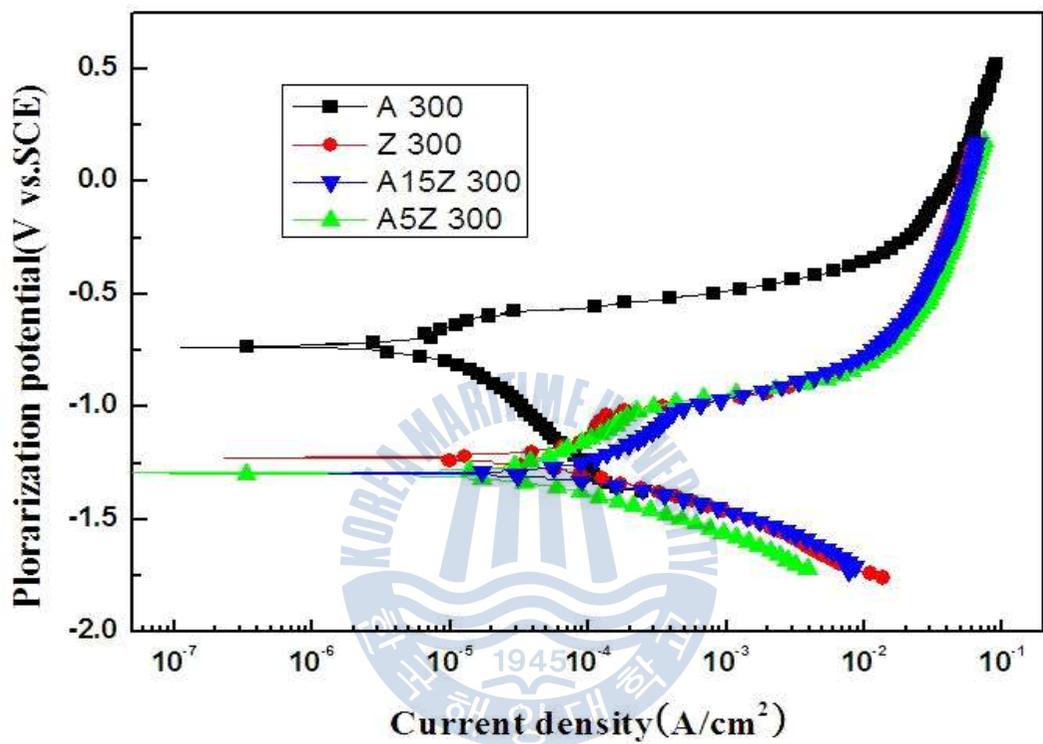


Fig. 3.2.2 Variation of cathodic and anodic polarization curves in seawater solution.

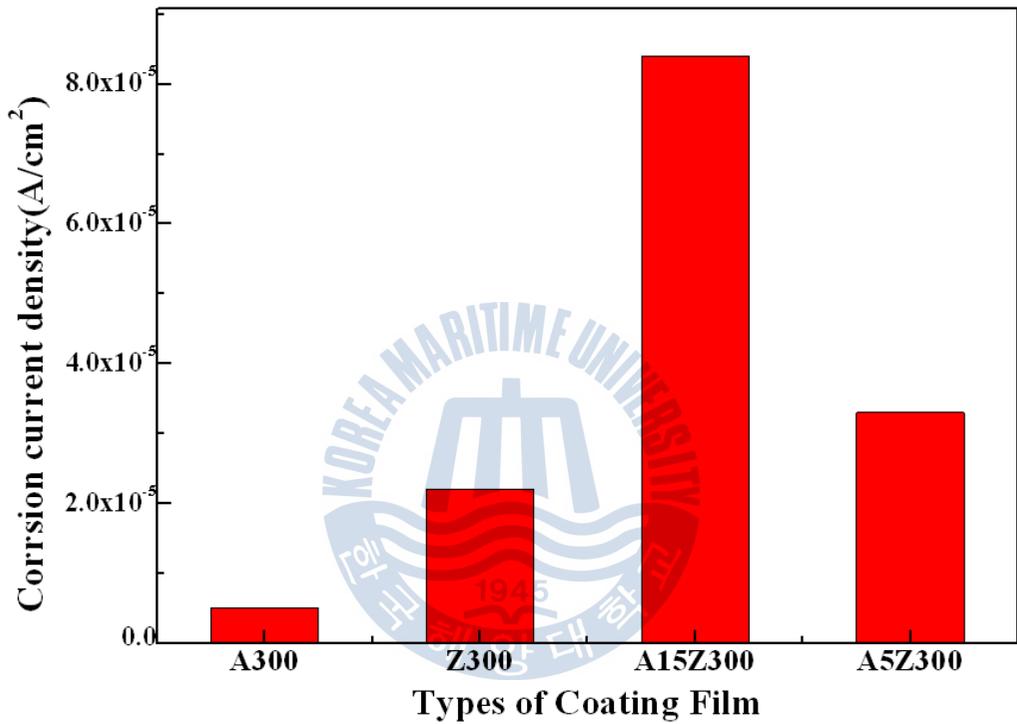


Fig. 3.2.3 Comparison of corrosion current densities of various coating films in seawater solution.

Fig.3.2.4는 각 시험편의 용사된 피막의 표면 임피던스 값을 나타내고 있다. A 300의 임피던스가 가장 높은 값(0.1 Hz)을 나타내고 있으며 A5Z 300, Z 300 및 A15Z 300의 순으로 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 A5Z 300이 A15Z 300에 비해서 다소 높은 값을 나타내며 이들 임피던스값의 경향은 Fig.3.2.1의 부식전위의 경향과 Fig.3.2.3의 부식전류밀도의 변화와 비교적 일치하고 있음을 알 수 있는데 즉 부식전위가 높은 값을 유지할수록 내식성이 좋을수록 임피던스 값도 높은 값을 보여주고 있는 경향을 알 수 있다.

Fig.3.2.5는 각 용사 피막의 첫 번째 사이클의 변화를 나타내고 있다. Fig.3.2.5에서 알 수 있듯이 A 300의 경우 선도가 가장 왼쪽에 위치하고 있으며 다른 피막의 경우에는 A 300에 비해서 점차 오른쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 즉 A5Z 300, Z 300 및 A15Z 300의 순으로 오른쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig.3.2.6의 15번째 사이클과 Fig.3.2.7의 30번째 사이클에서도 거의 같은 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 피막두께가 200 μm 인 경우의 실험 결과(Fig.3.1.7)인 30번째 사이클에서는 AZ15 200과 AZ5 200은 겹쳐져 있으나 Z 200의 선도는 다소 오른쪽으로 기울고 있음을 알 수 있었다. 이것은 선도의 변화가 계속 될수록 즉 피막의 양극 반응이 계속될 경우 표면의 산화막이 용해 박리되어 Z 200이 다른 피막에 비해서 분극저항이 떨어지고 있음을 유추할 수 있으나 피막의 두께가 두꺼우면 초기에 형성된 산화막의 내식성이 그대로 유지하는 경향이 있는 것으로 사료된다.



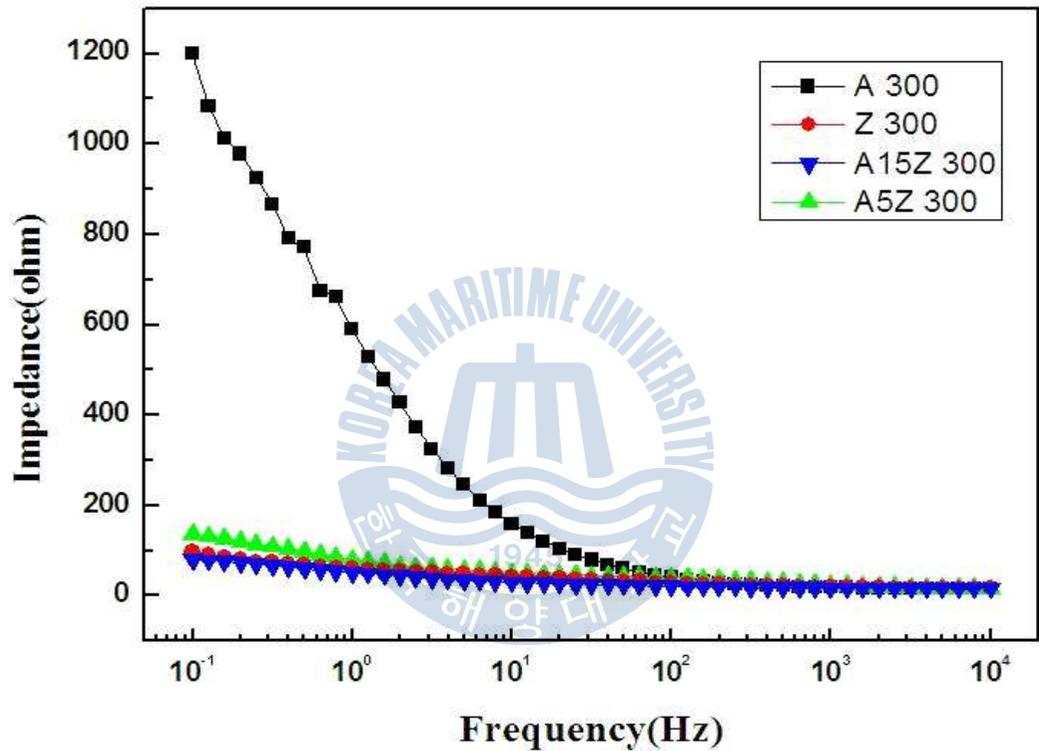


Fig 3.2.4 Variation of AC impedance of various coating films in seawater solution.

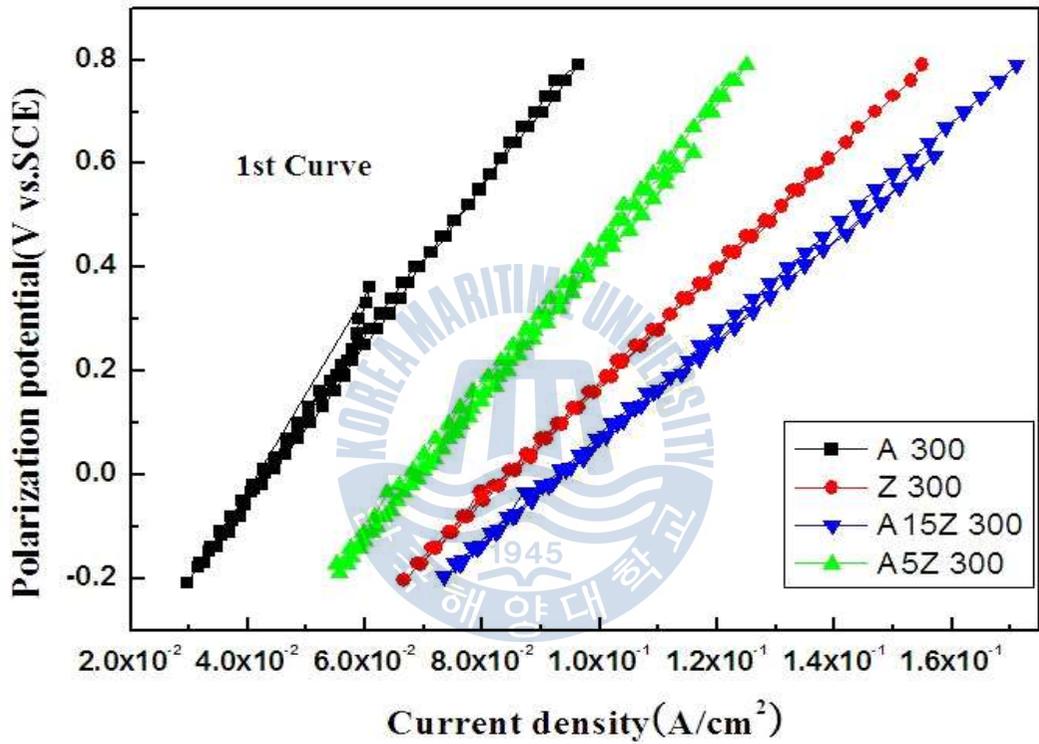


Fig. 3.2.5 Variation of cyclic voltammogram of 1st curves in seawater solution.

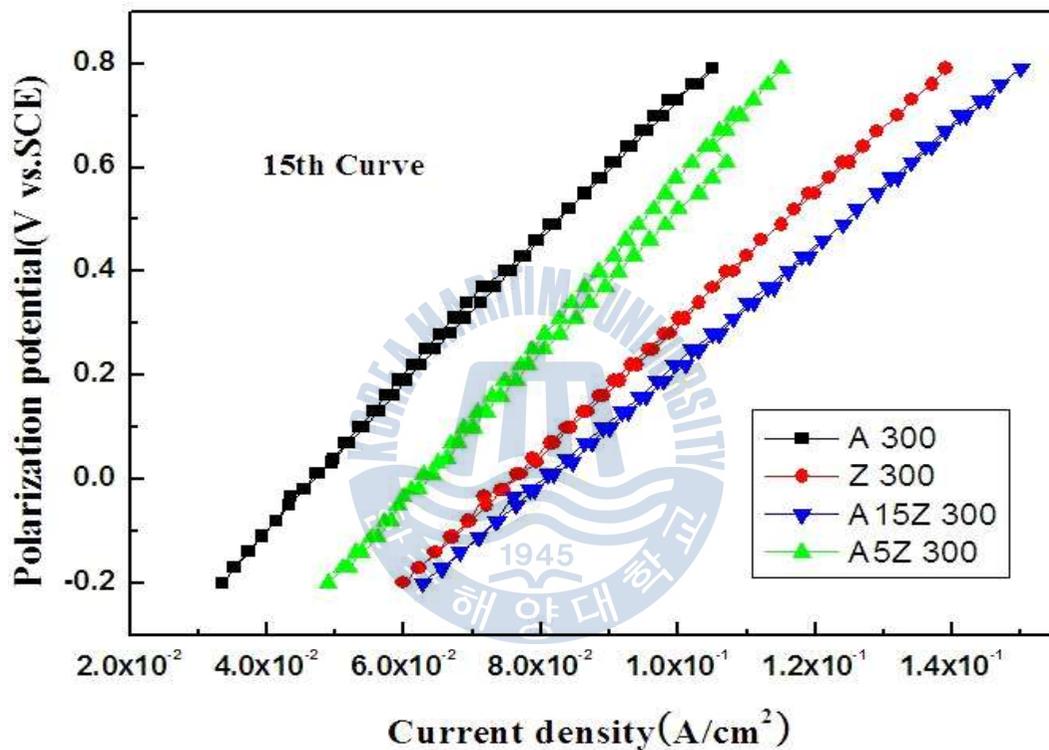


Fig. 3.2.6 Variation of cyclic voltammogram of 15th curves in seawater solution.

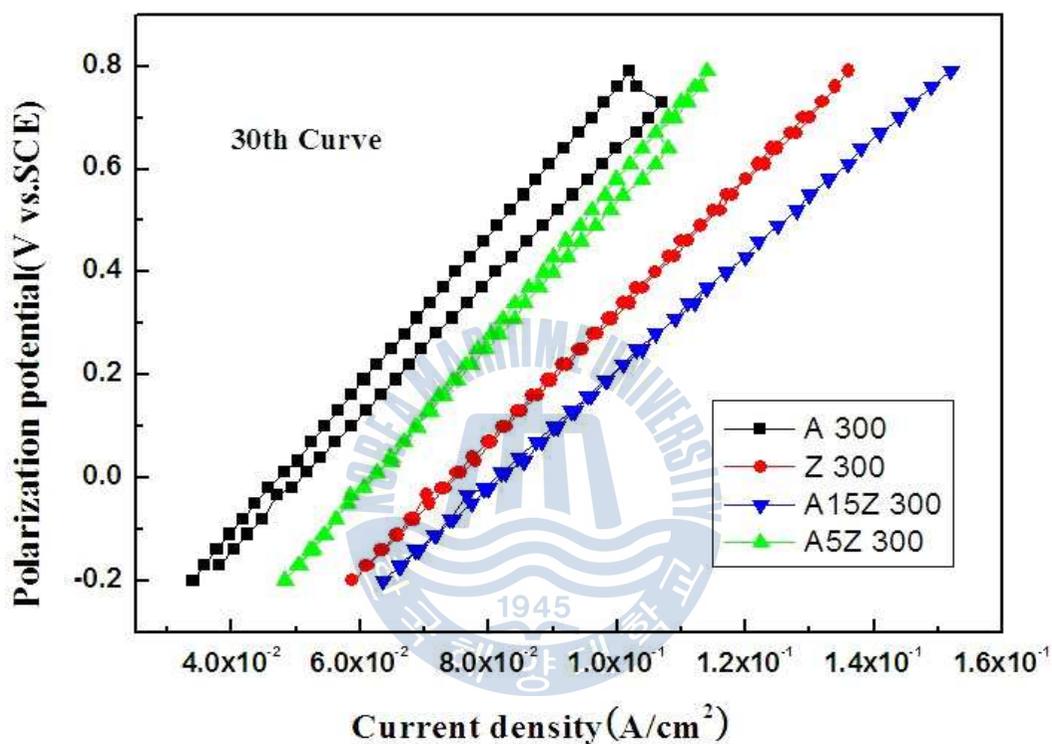


Fig. 3.2.7 Variation of cyclic voltammogram of 30th curves in seawater solution.

Fig.3.2.8은 분극 곡선 측정 후의 각 피막의 부식된 표면의 모습을 보여주고 있다. 피막두께가 200 μm 의 실험결과에서는 Z 200의 경우에 표면이 마치 입계 부식이 발생한 것처럼 미세한 크랙이 나타났으나 피막두께가 300 μm 인 Z 300의 표면에서는 입계부식의 형상이 발견되지 않았으나 미세한 오목 볼록의 형상을 나타내고 있다. 이것은 양극 분극시에 피막이 두껍기 때문에 치밀한 산화막의 형성이 존재하고 있기 때문으로 사료된다. 그리고 A 300은 다소 흰 바탕의 산화막의 형성과 부분적으로 피막이 용해된 형상을 보여주고 있으며 A5Z 300의 경우에는 표면이 다소 거친 오목 볼록의 양상을 나타내고 있다. 그러나 A15Z 300의 경우에는 표면 전체가 균일부식의 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다.

알루미늄과 아연이 적정 비율로 혼합되면 아연과 알루미늄의 합금층이 형성되어 부식에 대한 저항성이 커지며 또한 아연이 산화시에 그 공백을 알루미늄의 산화막으로 채워져 외관상 표면은 평활한 양상을 띠는 균일부식형태를 나타내는 것으로 사료된다. 따라서 육상 구조물의 내식성 향상을 위해서 용사시에 Al 과 Zn의 비율을 85:15 즉 본 실험에서 사용한 A15Z 200으로 용사하는 이른바 갈바륨 용사를 미국에서 이미 오래 전부터 시행하고 있는 것으로 알고 있다. 그러나 본 실험의 해수용액에서 구한 실험결과에서는 A15Z 300이 A 300에 비해서 오히려 내식성이 떨어지는 실험결과를 얻었다. 그러나 부식 표면의 형태는 치밀하고 평활한 균일부식의 양상을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 그리고 A5Z 300의 경우에는 아연과 알루미늄이 완전히 합금화 되지 못하고 아연이 선택적으로 부식되어 표면이 거친 마치 피팅 현상이 발생된 것처럼 나타나는 것으로 사료된다.



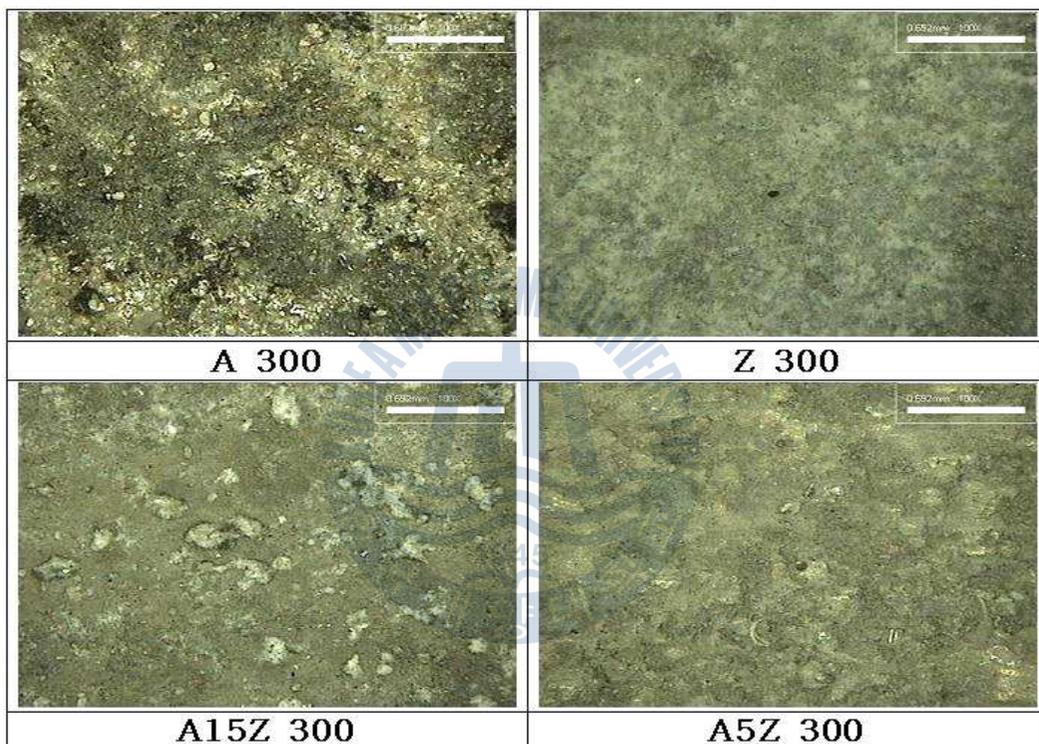


Fig. 3.2.8 Corroded surfaces of various coating films after drawing of polarization curves.

A 300 (Porosity : 1.7%)	Z 300 (Porosity : 8.7%)
A15Z 300 (Porosity : 17.5%)	A5Z 300 (Porosity : 13%)

Fig. 3.2.9 Variation of porosity ratio of various coating films.

Fig.3.2.9는 각 용사 된 피막의 단면을 이미지 분석법을 이용하여 각 시편에 대하여 5회에 걸쳐 촬영한 모습이며 각 촬영 시에 구한 기공율 값의 평균치를 함께 나타내고 있다. Fig.3.2.9에서 알 수 있듯이 A 300의 경우 가장 낮은 1.7%의 기공율을 보였으며 A15Z 300이 가장 높은 17.5%의 높은 기공율을 보여주고 있음을 알 수 있다. 특이한 점은 A15Z 300과 A5Z 300의 경우 비교적 기공율은 높은 경향을 나타내고 있으나 기공율이 균일하게 분포되어 있으며 A 300의 경우에는 기공율은 A15Z 300에 비해서 낮으나 기공율이 어느 한 곳에 집중되는 경향을 알 수 있다. 알루미늄은 밀도가 20℃에서 2.71 g/cm³로 아연의 7.13 g/cm³에 비해서 비교적 낮은 경금속이다. 따라서 피막두께가 200 μm의 경우에는 용사중의 비산 입자가 모재에 적층 될 때 아연보다 치밀하게 적층되지 못하여 알루미늄의 기공율이 아연에 비해서 높은 실험결과를 얻었다 그러나 본 실험의 결과에서는 A 300이 Z 300보다 오히려 기공율이 적은 결과를 나타내었다. 이것은 피막이 두꺼울수록 상부의 용융금속이 하부의 기공을 메우는 특성이 알루미늄이 양호한 것에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig.3.2.10은 각 용사된 피막의 단면 사진을 보여주고 있다. A 300의 단면이 다른 시험편 피막에 비해서 비교적 평활한 형태의 단면을 나타내고 있으며 다른 피막의 단면은 표면에 기공 흔적과 거친 표면을 보여주고 있으며 Fig. 3.2.9의 기공율과 상관 관계가 있음을 알 수 있다.

Fig.3.2.11과 Fig.3.2.12는 각 용사된 피막의 표면을 전자현미경으로 500 배와 1000 배의 확대된 모습을 보여주고 있다. A15Z 300의 경우에는 표면이 비교적 평탄한 양상을 나타내고 있으며 A 300, Z 300 및 A5Z 300은 표면의 오목 볼록이 다소 심한 느낌을 나타내고 있다. 따라서 표면이 평탄하면 균일 부식이 일어나며 표면이 오목 볼록한 경우 국부부식의 발생 가능성이 높으며 Fig.3.2.8의 부식된 표면의 형태와 관련이 있는 것으로 사료된다.

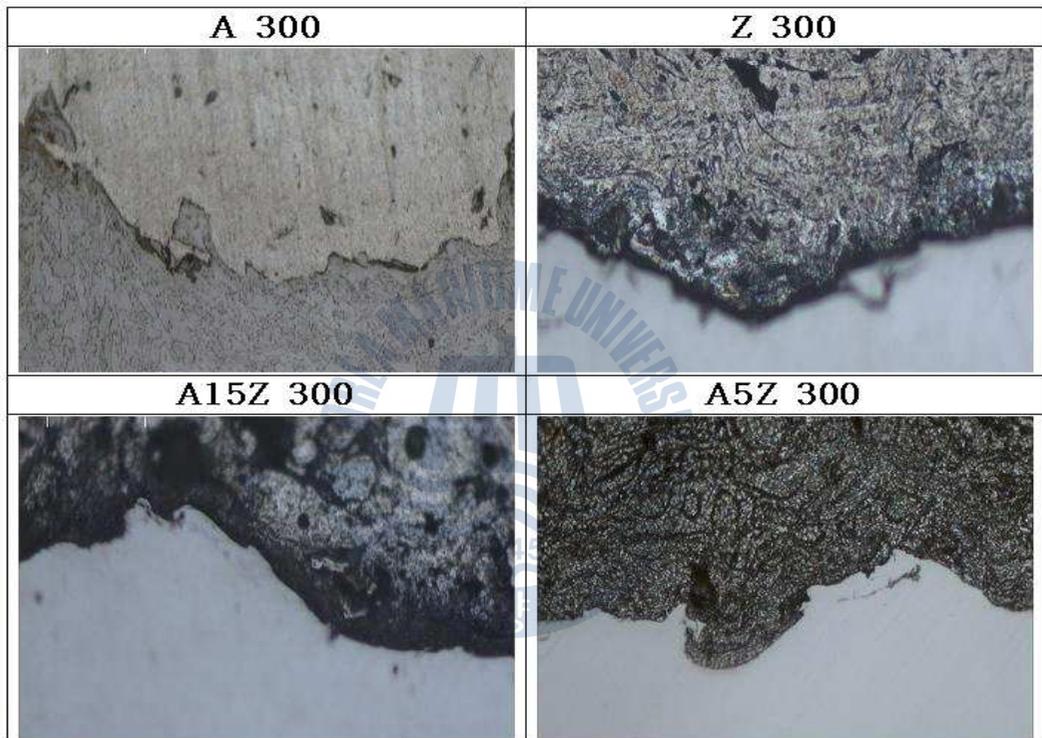


Fig. 3.2.10 Cross section view of various coating films.

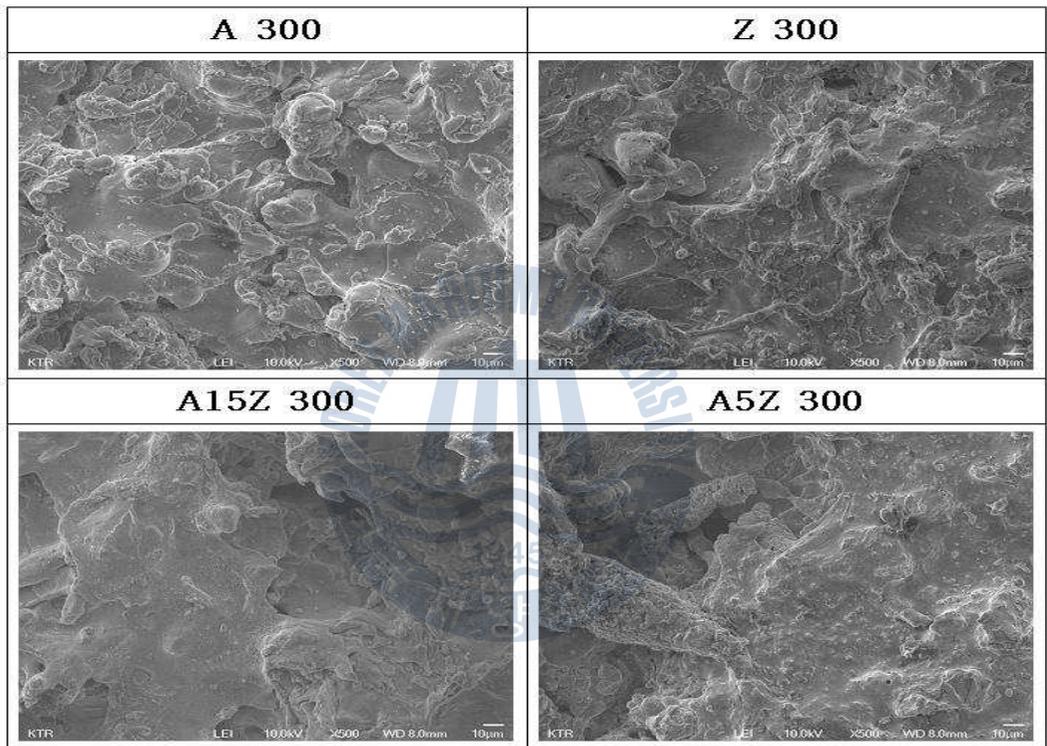


Fig. 3.2.11 Morphology of SEM of surface for various coating films(x500).

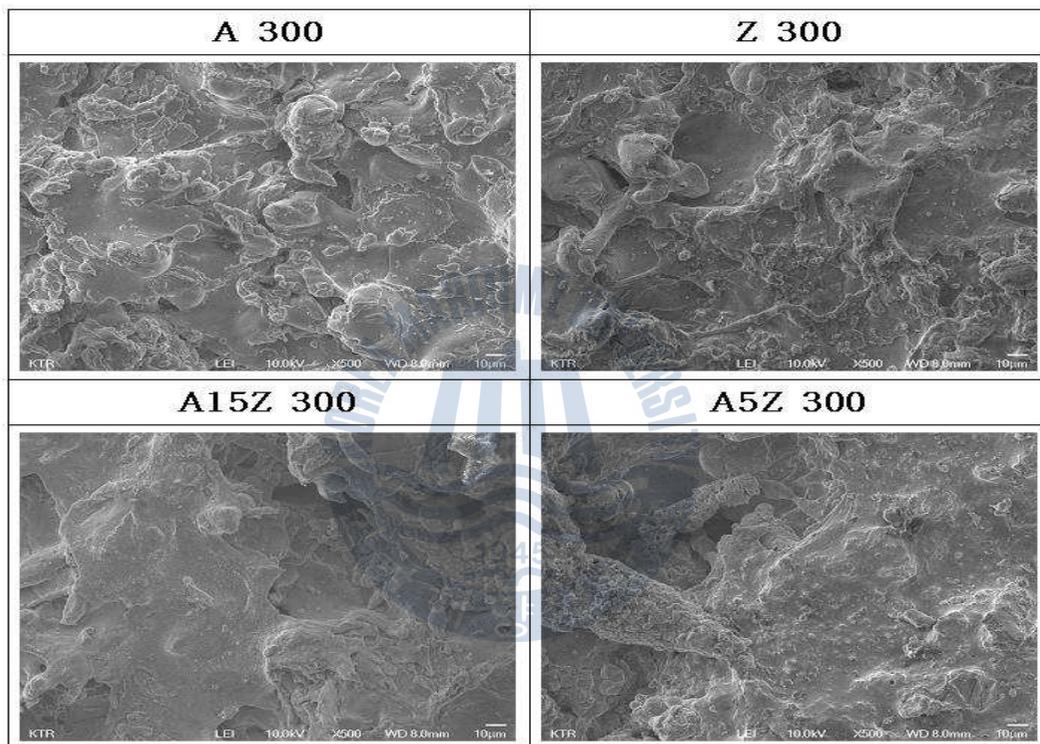


Fig. 3.2.12 Morphology of SEM of surface for various coating films(x1000).

3.2.4 결 론

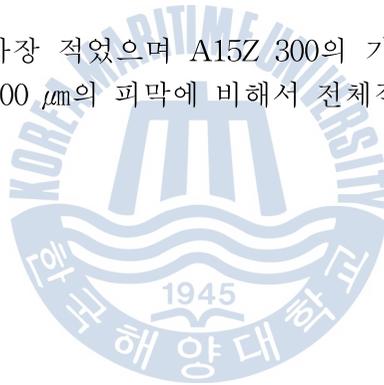
지금까지 아크용사법으로 300 μm 의 두께로 용사된 피막의 금속 성분에 따라 이들 피막의 물성치와 내식성에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 해수용액에서 내식성이 가장 우수한 용사 피막은 순 알루미늄 A 300이며 가장 내식성이 떨어지는 피막은 A15Z 300이었다.

2. 알루미늄에 아연을 합금화한 피막은 순수 아연 피막의 내식성보다 양호한 것으로 평가되고 있으나 본 실험의 결과 오히려 Z 300보다 내식성이 좋지 않았다. 즉 육상의 대기중에서 내식성이 우수한 것으로 알려진 갈바륨 용사에 의한 피막(A15Z 300)이 해수용액 중에서는 Z 300보다 내식성이 오히려 좋지 않았다.

3. 해수용액에서 A 300, Z 300 및 A5Z 300의 부식은 표면에 오목 볼록이 존재하는 불균일부식의 형태를 나타내었으며 A15Z 300의 표면은 균일 부식의 형태를 나타 내었다.

4. 기공율은 A 300이 가장 적었으며 A15Z 300의 기공율이 가장 높은 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 200 μm 의 피막에 비해서 전체적으로 높은 기공율을 나타 내었다.



3.3 용사 피막(400 μm)의 내식성에 관한 고찰

3.3.1 서론

최근 산업 사회의 급격한 발전에 따라 환경오염의 증대는 가속화되고 있다. 따라서 각종 육해상의 강구조물 들은 점차 가혹한 부식 환경 하에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 이처럼 가혹한 부식 환경에 있는 강구조물을 보호하기 위한 여러 가지의 방식법이 채택되고 있으며 이들 방법을 크게 분류하면 재료자체의 표면개질과 표면피복에 의한 표면제어법으로 대별할 수 있다. 재료의 조직변화에 의한 표면개질법으로는 침탄, 질화, 이온주입 및 금속확산 등이 있으며, 표면피복에 의한 개질법으로는 도장, 도금, 클래딩(cladding), 물리증착(PVD), 화학증착(CVD) 및 용사법 등이 있다. 이들 표면 피복에 의한 개질법 중에서 용사 기술은 비교적 최근에 발달된 표면 피복기술로서 열원의 종류에 따라 플라즈마, 가스 화염 및 아크 열원으로 나누어진다. 그리고 용사법은 이러한 열원을 이용하여 금속 또는 비금속재료를 용융 혹은 반용융 상태로 모재에 고속으로 분사하여 충돌 적층시켜 피복하는 공정으로 다른 표면기술에 비해서 여러 가지 이점을 가지고 있으며, 또한 이들 용사에 대한 다수의 연구결과도 보고되고 있다

이와 같이 용사법은 모든 재질의 모재(금속, 세라믹, 유기 재료 등)에 대해 피막의 형성이 가능하고 용사재료의 종류도 금속, 각종 세라믹, 플라스틱, 복합재료 등으로 매우 다양하다. 또한 모재 크기에 제한이 없고 대형의 피도금체의 한정된 부위의 피복이 가능하며 모재의 열영향이 적고 피막의 형성 속도가 다른 피막법에 비해서 빠른 장점을 가지고 있다. 최근에 용사재료로 아연 혹은 알루미늄을 사용하여 피막을 형성시키는 경우가 있으나 가혹한 부식 환경의 경우에는 이들 피막의 장기 내식성이 문제가 되고 있다. 특히 육상의 환경변화에 따른 피막의 내식성평가는 있으나 해수용액에서의 내식성 평가는 거의 없는 실정이다.

지난 연구에서는 아연, 알루미늄 및 이들 두 금속을 일정 비율로 혼합하여 제 1차 실험에서 200 μm 그리고 제 2차 실험에서 300 μm 의 두께로 만든 합금을 용사하여 피막을 만든 후 이들 금속피막의 상대적인 내식성 평가를 해수용액에서 전기화학적인 관점에서 비교 고찰하였다. 마지막으로 3차 연구에서는 아연과 알루미늄의 합금 피막과 순 아연과 순 알루미늄 피막을 400 μm 으로 하여 이들 피막이 해수에서 가지는 상대적 내식성의 비교고찰을 전기화학적인 관점에서 고찰하였

다.

따라서 본 실험의 결과는 피막 두께의 변수가 장수명의 고내식성에 미치는 영향과 이들의 합금 피막을 생성하기 위한 용사 기술개발과 현장적용에 좋은 참고 자료가 되리라 기대된다.

3.3.2 사용재료 및 실험방법

실험에 사용한 모재 시험편은 일반 강구조용강으로 널리 사용되고 있는 SS400 강이며 표면처리는 직경 2mm의 와이어 볼트 블라스트를 압력 약 7 kgf/cm²로 실시하였으며 앵커의 정도는 (50~70) μm이다. 그리고 본 실험에서 사용한 용사법은 아크 용사법이며, 용사시의 공기압력은 (6~7) kgf/cm², 아크시의 화염온도는 약 4100 °C, 그리고 용사거리는 (150~200) mm, 입자의 스피드는 약 400 m/s이다. 용사의 상세조건은 Table 3.3.1과 같다. Table 3.3.2는 용사 피막의 종류와 피막의 두께를 나타내고 있다. Table 3.3.2에서 알 수 있듯이 피막 두께는 400 μm로 하였으며 피막은 순 아연과 순 알루미늄 그리고 알루미늄과 아연의 혼합을 각각 85:15, 95:5의 비율로 제작한 4종류로 하였다. 그리고 이들 용사된 피막의 약호를 각각 A 400, Z 400, A15Z 400 및 A5Z 400으로 하였다.

용사된 피막의 단면층을 촬영하고 피막표면의 SEM 사진을 측정하였다. 그리고 용사된 피막의 기공율을 관찰, 비교하였다. 본 실험에 사용된 기공율 관찰 측정장치(image analyzer)는 독일의 Leica사 제품이며 SEM 측정장치는 일본의 JEOL사(모델명:JSM_6701F)의 제품이다.

그리고 전기화학적 측정을 위해 용사된 피막의 시험편은 샌드페이퍼 100번에서 2000번까지 연마한 후 노출면적 1 cm²만을 남기고 나머지는 실리콘 수지로 절연 시켰으며 가장자리에 구멍을 뚫고 동선을 연결하여 시험편을 제작하였다. 시험용액은 천연해수용액을 사용하였으며 3 cm/s (PIV: Particle Image Velocimetry 로 측정)의 속도로 용액을 유동시키면서 측정하였다. 각 시험편에 대해 부식전위 변화와 부식전류 변화에 따른 양극 및 음극분극곡선을 측정하였으며, 타펠외삽법에 의한 부식전류밀도를 구하였다. 그리고 사이클릭 선도변화와 임피던스를 측정하고 분극곡선 측정 후의 부식된 표면을 관찰하였다.

실험에 사용된 측정장치는 Won. A. Tech사가 수입 판매하는 CMS-100 프로그램이며 기준전극은 SCE전극, 대극은 백금을 사용하였고 주사속도는 1 mV/s, 그리

고 delay time은 1800초로 하였다. 단 사이클릭 전도변화 측정은 $-0.2\text{ V} \sim +1.5\text{ V}$ 영역에서 30 mV/s 의 주사속도로 하였으며 부식된 표면사진은 멀티미디어 영상 현미경(Sometech사, Model: SV35)으로 100 배 배율로 관찰하였다.



Table 3.3.1 Surface pre-treatment and spray condition.

Surface Pre-treatment						
Metal	Blasting(ϕ)		Press.	Anchor		
SS400	Cut wire steel ball 2 mm		7 kgf/cm ²	(50~70) μ m		
Wire Arc Spray Condition						
Air press. (kgf/cm ²)	V	A	Spray distance (mm)	Flame Temp. ($^{\circ}$ C)	Part. speed (m/s)	Adh. ratio (psi)
6~7	32	300	150~200	4 100	400	8 000

Table 3.3.2 Various types of coating films with Al and Zn ratio.

Kinds of spray coating	Remark
A 400	Al : 100 %, DFT : 400 μm
Z 400	Zn : 100 %, DFT : 400 μm
A15Z 400	Al : Zn = 85 : 15, DFT : 400 μm
A5Z 400	Al : Zn = 95 : 5, DFT : 400 μm

3.3.3 실험결과 및 고찰

Fig. 3.3.1은 침지시간의 변화에 따른 각 용사 피막의 부식전위 변화를 나타내고 있다. Fig. 3.3.1에서 알 수 있듯이 A 400(Al:100%)의 피막이 가장 높은 부식전위를 그리고 A5Z 400(Al;Zn=95:5)의 피막이 가장 낮은 부식전위를 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 A15Z 400과 Z 400의 경우 A5Z 400에 비해서 다소 높은 전위 값을 나타내고 있다. 아연의 표준전극전위(평균전위)는 -0.76 V(NHE)로 알루미늄의 -1.662 V(NHE)에 비해서 높은 값을 나타내고 있으나 해수용액에서의 부식전위는 아연이 -0.8 V(NHE)로 알루미늄의 -0.53 V(NHE)에 비해서 오히려 낮은 값을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 해수용액에서 A 400이 Z 400에 비해서 현저하게 높은 부식전위를 나타내는 본 실험의 결과는 전술한 내용과 잘 일치 하는 것으로 생각된다. 전위-pH도[14]에 의하면 알루미늄은 $2Al + 3H_2O = Al_2O_3 + 6H^+ + 6e$ ($E = -1.559 - 0.0591pH$)의 반응에 의해서 산화피막을 형성하며 아연의 경우에는 $Zn + H_2O = ZnO + 2H^+ + 2e$ ($E = -0.439 - 0.0591pH$)에 의해서 산화피막을 형성하는 것으로 생각된다. 그러나 Fig. 3.3.1에서 알루미늄은 해수용액에서 치밀한 산화막을 형성하고 있어 염소이온에 의한 피막의 파괴에 대한 저항성이 크므로 부식전위는 높은 값을 나타내며 아연의 경우에는 산화피막을 형성하지만 염소이온에 의한 피막의 파괴가 알루미늄의 산화막보다 용이하여 부식전위는 낮은 상태를 나타내는 것으로 생각된다.

Fig. 3.3.2는 해수용액에서 측정한 양극 및 음극 분극곡선이다. 분극 곡선의 형태는 피막의 종류에 관계없이 비슷한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 A 400의 분극곡선이 내식성이 상대적으로 가장 양호한 경향을 나타내고 있으며 A15Z 400과 A5Z 400의 경우 비교적 내식성이 좋지 않은 느낌을 정성적으로 알 수 있다. Fig. 3.3.3은 Fig. 3.3.2의 분극곡선에서 타펠외삽법에 의해서 구한 각 피막의 부식전류밀도를 나타내고 있다. A400의 순 알루미늄 피막이 부식전류밀도가 가장 적은 내식성이 우수한 경향을 알 수 있다. 그리고 A15Z 400, Z 400, A5Z 400 순으로 부식전류밀도가 증가하는 즉 내식성이 좋지 않은 실험결과를 얻을 수 있었다.

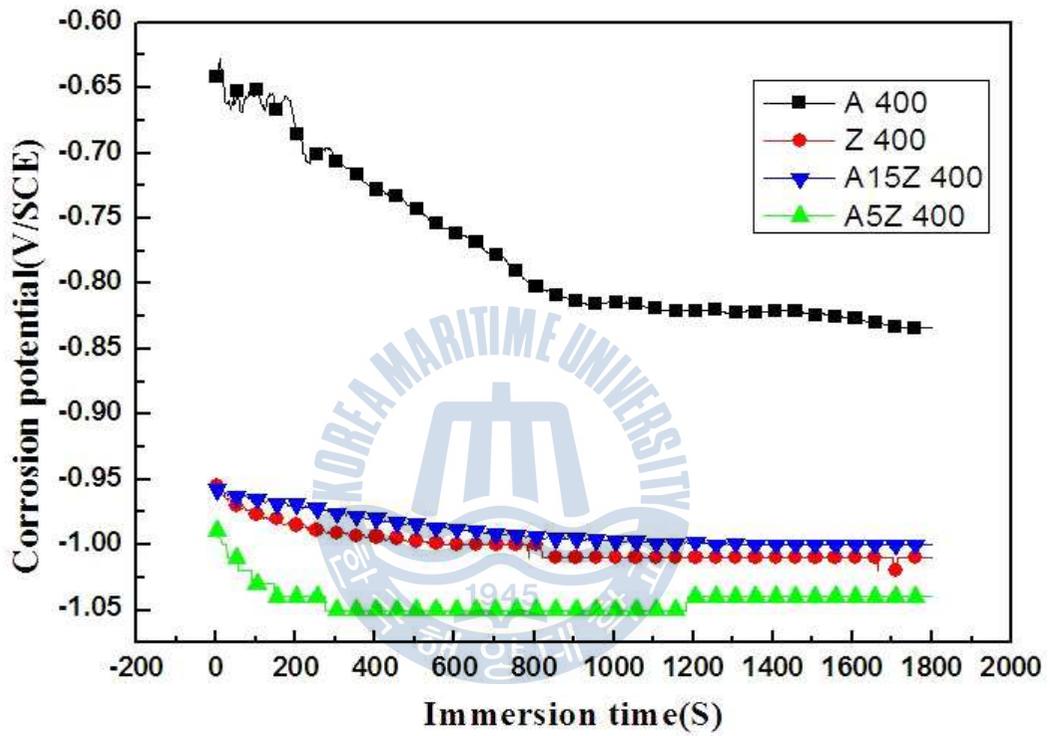


Fig. 3.3.1 Variation of corrosion potential with immersion time in seawater solution.

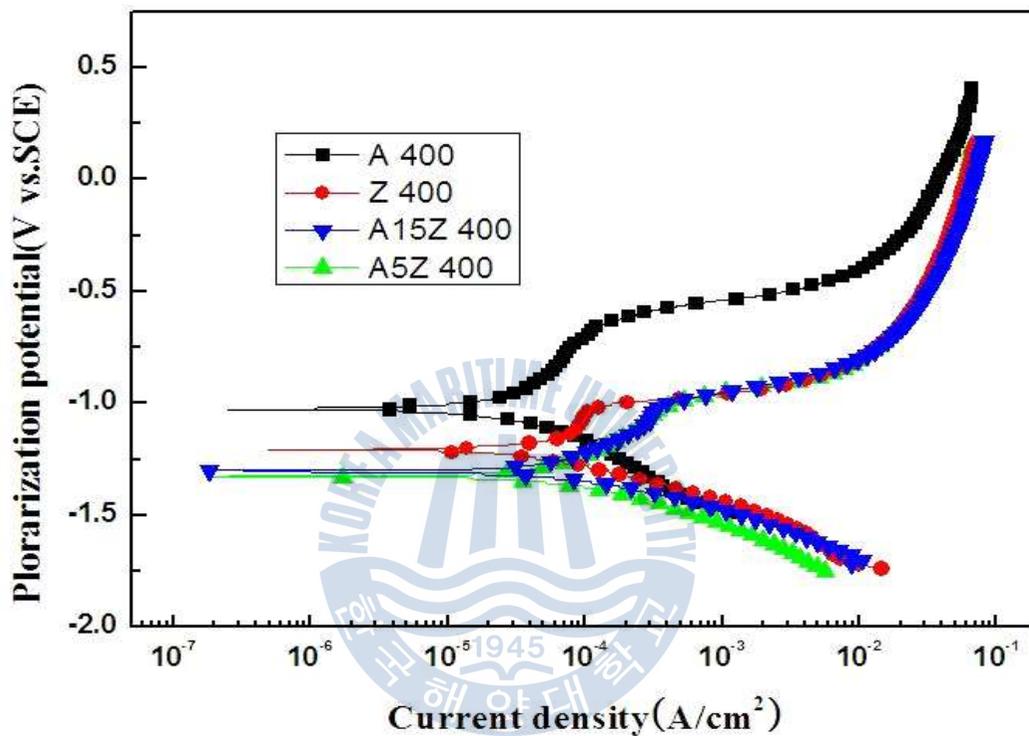


Fig. 3.3.2 Variation of cathodic and anodic polarization curves in seawater solution.

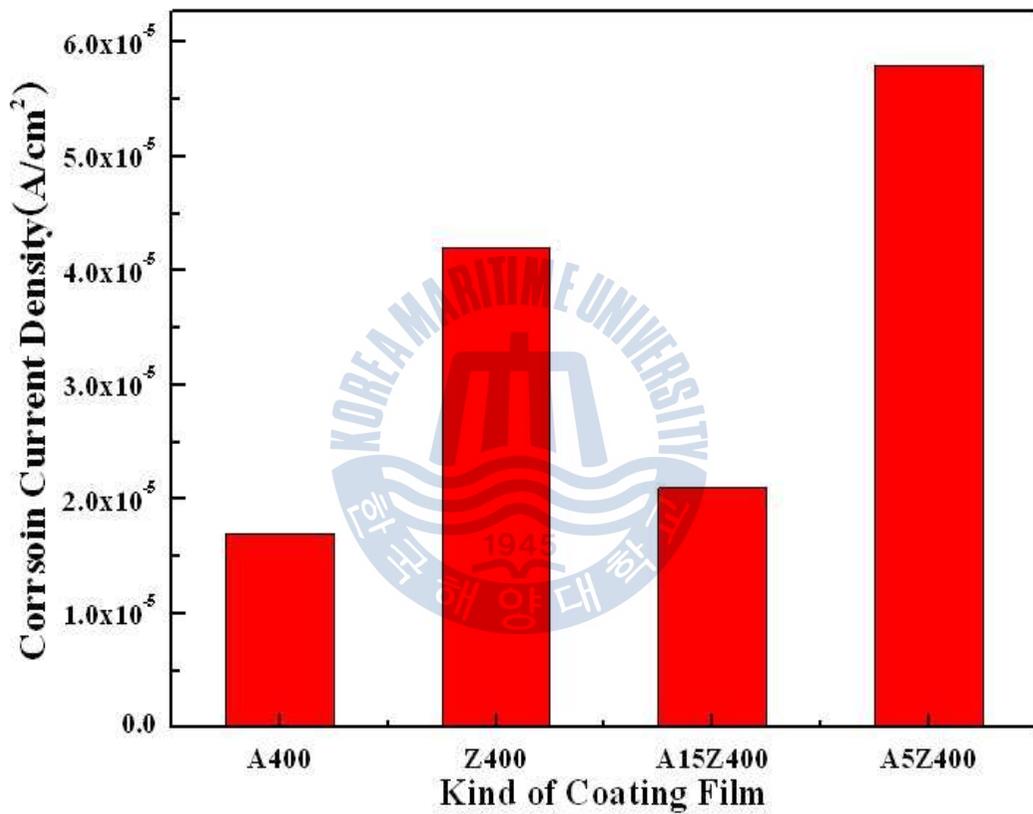


Fig. 3.3.3 Variation of corrosion current density of obtained by Tafel's fit method from polarization curves.

Fig. 3.3.4는 각 시험편의 용사된 피막의 표면 임피던스 값을 나타내고 있다. A 400의 임피던스가 가장 높은 값(0.1 Hz)을 나타내고 있으며 Z 400의 경우가 가장 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 A15Z 400과 A5Z 400은 Z 400에 비해서 다소 높은 값을 나타내며 특히 A 400의 경우 가장 높은 임피던스값을 나타내는 경향은 Fig. 3.3.1의 부식전위 및 Fig. 3.3.3의 부식전류밀도의 결과와 비교적 잘 일치하고 있음을 알 수 있으며 즉 부식전위가 높은 값을 유지할수록 내식성이 좋을수록 임피던스 값도 높은 값을 보여주고 있는 경향을 알 수 있었다.

Fig. 3.3.5는 각 용사 피막의 첫 번째 사이클의 변화를 나타내고 있다. Fig. 3.3.5에서 알 수 있듯이 A 400의 경우 선도가 가장 왼쪽에 위치하고 있으며 A15Z 400, Z 400, A5Z 400순으로 오른쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 그리고 Fig. 3.3.6의 15번째 사이클과 Fig. 3.3.7의 30번째 사이클에서도 거의 같은 양상을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 사이클릭선도가 왼쪽에 위치할수록 공급전류밀도에 대한 분극전위가 높고 분극저항 역시 커지게 되므로 결과적으로 내식성이 좋은 경향을 유추할 수 있다. 따라서 A 400의 용사 피막의 내식성이 가장 좋으며 A5Z 400의 내식성이 가장 좋지 않은 경향을 알 수 있다. 이와 같은 실험결과는 Fig. 3.3.3과 Fig. 3.3.4의 실험결과와도 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다. 그런데 사이클 횟수가 증가할수록 즉 15번째와 30번째 사이클에서는 A15Z 400의 선도가 왼쪽으로 이동하여 A 400의 선도에 근접하고 있음을 알 수 있다. 이것은 선도의 변화가 계속 될수록 즉 피막의 산화반응이 계속 될 경우 A15Z 400의 표면에 점차 산화막이 형성되어 공급전류밀도에 대한 분극전위가 높게 나타는 즉 분극저항이 증대하여 내식성이 개선되고 있기 때문으로 생각된다.

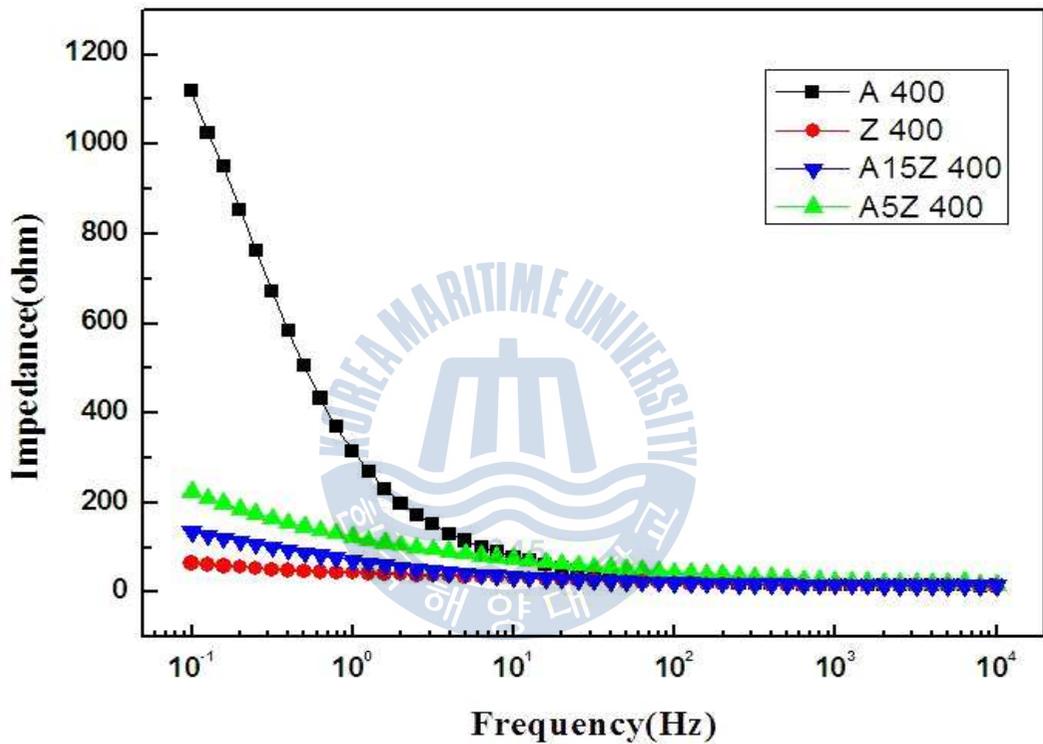


Fig. 3.3.4 Variation of AC impedance of various coating films in seawater solution.

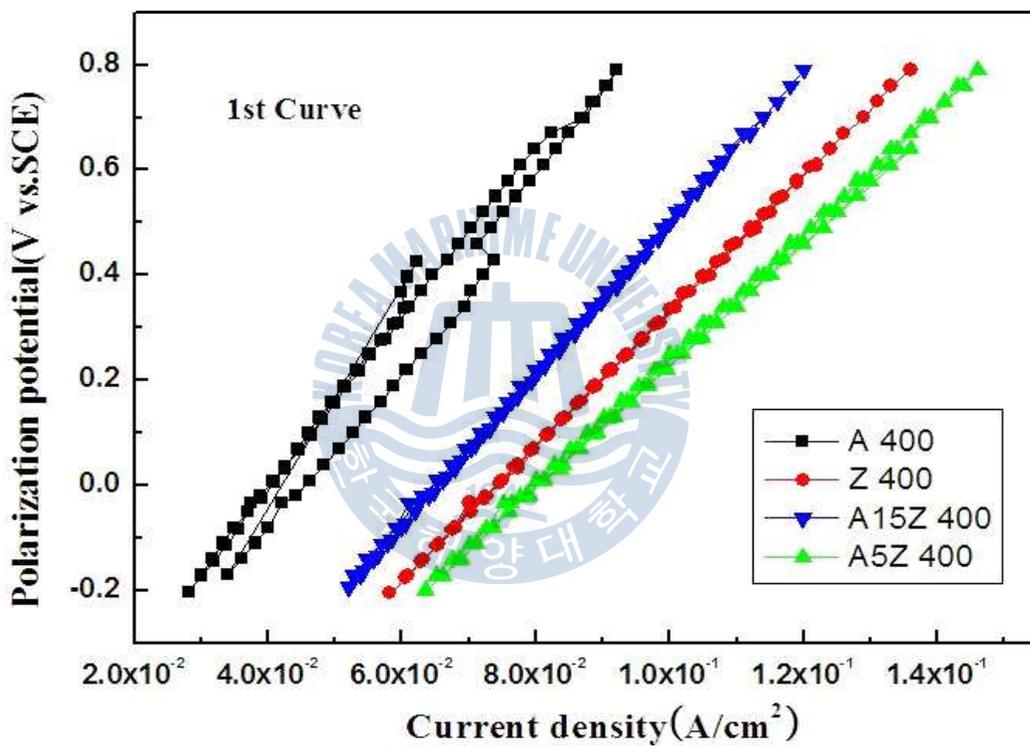


Fig. 3.3.5 Variation of cyclic voltammogram of 1st curves in seawater solution.

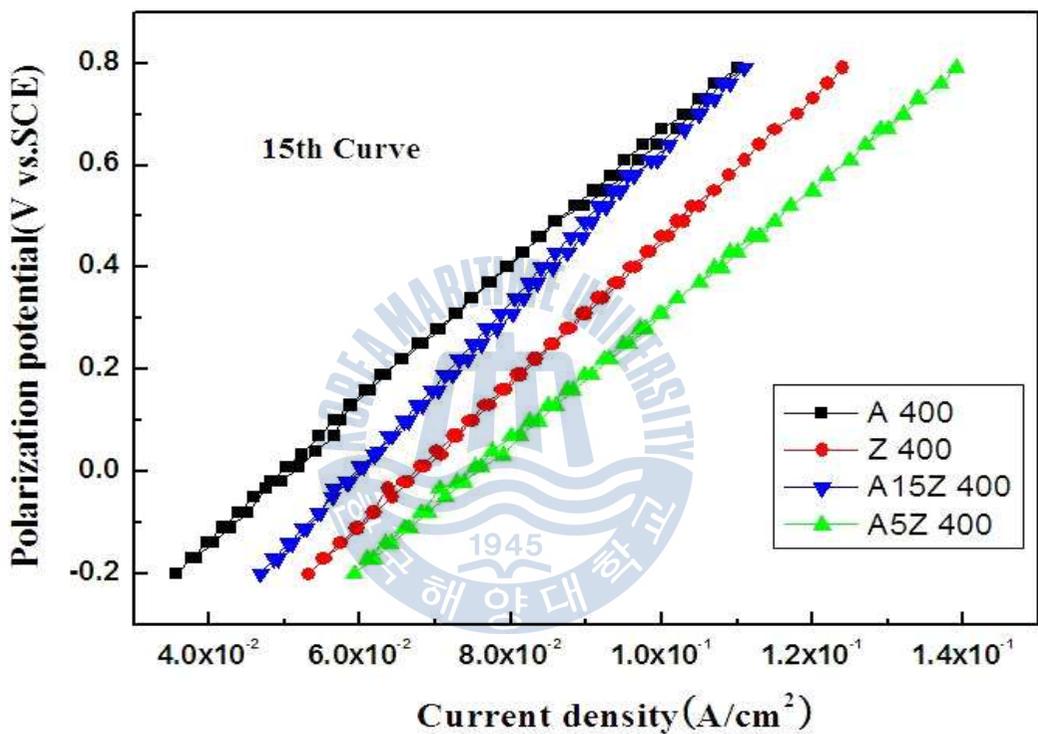


Fig. 3.3.6 Variation of cyclic voltammogram of 15th curves in seawater solution.

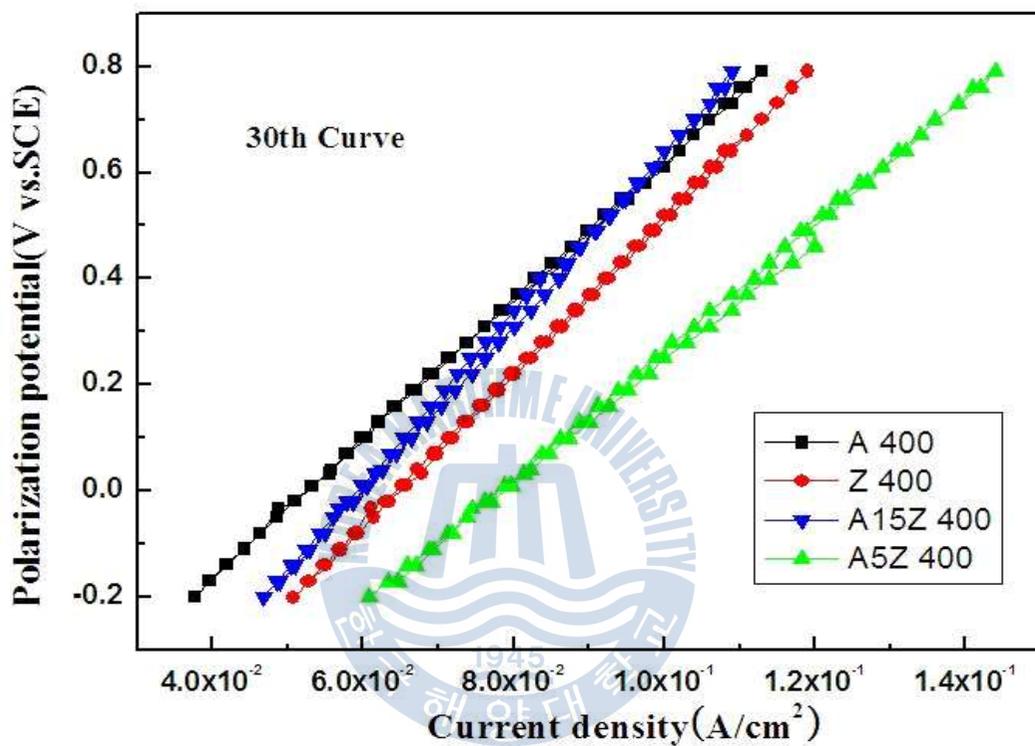


Fig. 3.3.7 Variation of cyclic voltammogram of 30th curves in seawater solution.

Fig. 3.3.8은 분극 곡선 측정 후의 각 피막의 부식된 표면의 모습을 보여주고 있다. A5Z 400의 경우에는 표면이 마치 공식이 발생한 것처럼 미세한 오목 볼록이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이것은 양극 분극시에 다른 피막에 비해서 표면의 아연이 선택적으로 부식되어 치밀한 산화막의 형성이 충분하지 못하였기 때문으로 사료된다. 그리고 Z 400의 경우에는 표면이 비교적 평탄한 균일부식 양상을 나타내고 있는데 이것은 아연이 부식되어 표면에 아연의 부식생성물이 덮여 있기 때문으로 생각된다. A15Z 400의 경우에는 표면이 비교적 균일한 양상을 보여주고 있으며 부분적으로 흰 바탕의 볼록한 부분은 먼저 부식된 아연의 흔적에 알루미늄의 산화막이 덮여 있기 때문으로 생각된다. 즉 알루미늄과 아연이 적정 비율로 혼합되면 아연과 알루미늄의 합금층이 형성되어 부식에 대한 저항성이 커지며 또한 아연이 산화시에 그 공백을 알루미늄의 산화막으로 채워져 외관상 표면은 평활한 양상을 띠는 균일부식형태를 나타내는 것으로 생각된다. 그리고 A 400의 경우에는 치밀한 알루미늄의 산화막이 미세하게 부식된 모습을 보여주고 있다. 따라서 육상 구조물의 내식성 향상을 위해서 용사시에 Al과 Zn의 비율을 85:15 즉 본 실험에서 사용한 A15Z 400으로 용사하는 이른바 갈바륨 용사를 미국에서 이미 오래전부터 시행하고 있는 것으로 알고 있다. 해수용액에서 구한 본 실험의 결과에서는 Fig. 3.3.3의 부식전류밀도와 Fig. 3.3.4의 임피던스값은 A15Z 400이 A 400에 비해서 다소 떨어지는 실험결과를 얻었으나, Fig. 3.3.5, Fig. 3.3.6 및 Fig. 3.3.7의 사이클릭선도에서는 사이클 횟수가 증가할수록 A 400에 근접하는 선도변화를 보여주고 있음을 알 수 있다. 따라서 A15Z 400의 경우 해수용액과 같은 가혹한 부식 환경에서의 장기 내식성은 A 400과 거의 같은 좋은 내식성을 가지는 실험결과를 얻을 수 있었다.

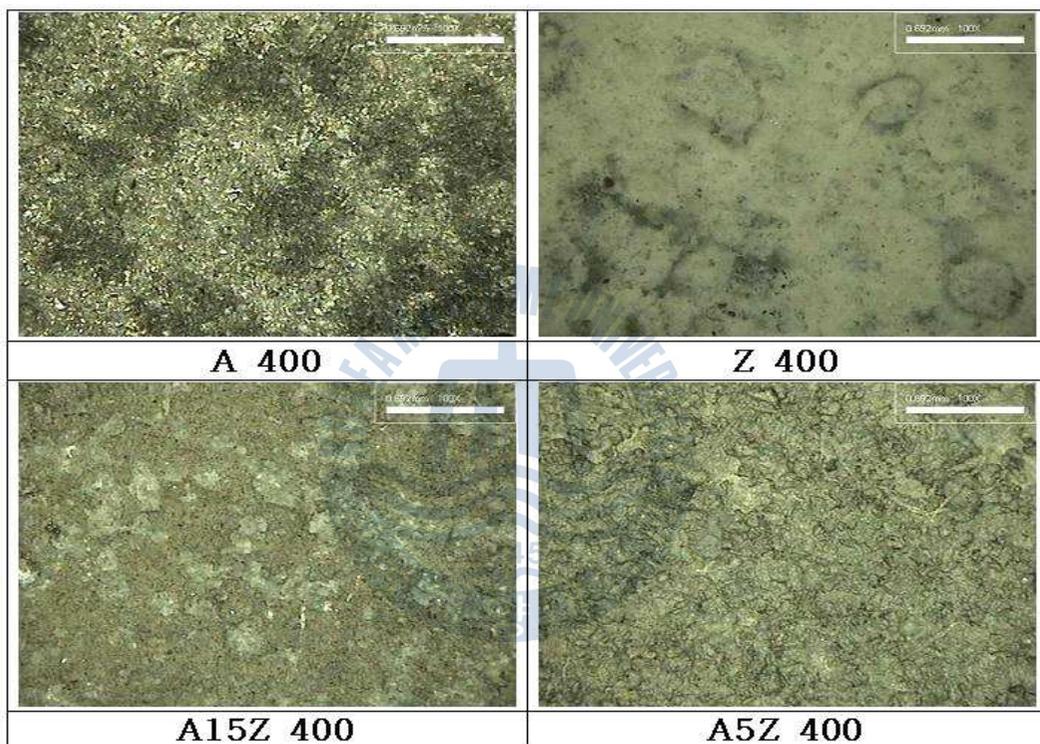


Fig. 3.3.8 Corroded surfaces of various coating films after drawing of polarization curves.

Fig. 3.3.9는 각 용사 된 피막의 단면을 이미지 분석법을 이용하여 각 시편에 대하여 5회에 걸쳐 촬영한 모습이며 각 촬영 시에 구한 기공율 값의 평균치를 함께 나타내고 있다. Fig. 3.3.9에서 알 수 있듯이 A 400의 경우 가장 낮은 2.5%의 기공율을 보였으며 A5Z 400이 가장 높은 20.5%의 높은 기공율을 보여주고 있음을 알 수 있다. 특이한 점은 A15Z 400과 A5Z 400의 경우 비교적 기공율은 높은 경향을 나타내고 있으나 기공율이 균일하게 분포되어 있으며 A 200의 경우에는 기공율은 A15Z 400에 비해서 낮으나 기공율이 어느 한 곳에 집중되는 경향을 알 수 있다. 알루미늄은 밀도가 20°C에서 2.71 g/cm³로 아연의 7.13 g/cm³에 비해서 비교적 낮은 경금속이다. 따라서 용사중의 비산 입자가 모재에 적층 될 때 아연보다 치밀하게 적층되지 못하는 것으로 사료된다. 그리고 기공율이 클수록 내식성 또한 떨어지는 경향이 있음을 알 수 있었다.

Fig. 3.3.10은 각 용사된 피막의 단면 사진을 보여주고 있다. A 400의 단면이 다른 시험편 피막에 비해서 비교적 평활한 형태의 단면을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 다른 단면에서는 기공의 흔적이 나타나고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.3.11은 각 용사된 피막의 표면을 전자현미경으로 관찰한 모습을 보여주고 있다. A 400과 A15Z 400의 경우에는 표면이 비교적 평탄한 양상을 나타내고 있으며 Z 400과 A5Z 400은 표면의 오목 볼록이 다소 심한 느낌을 나타내고 있다.

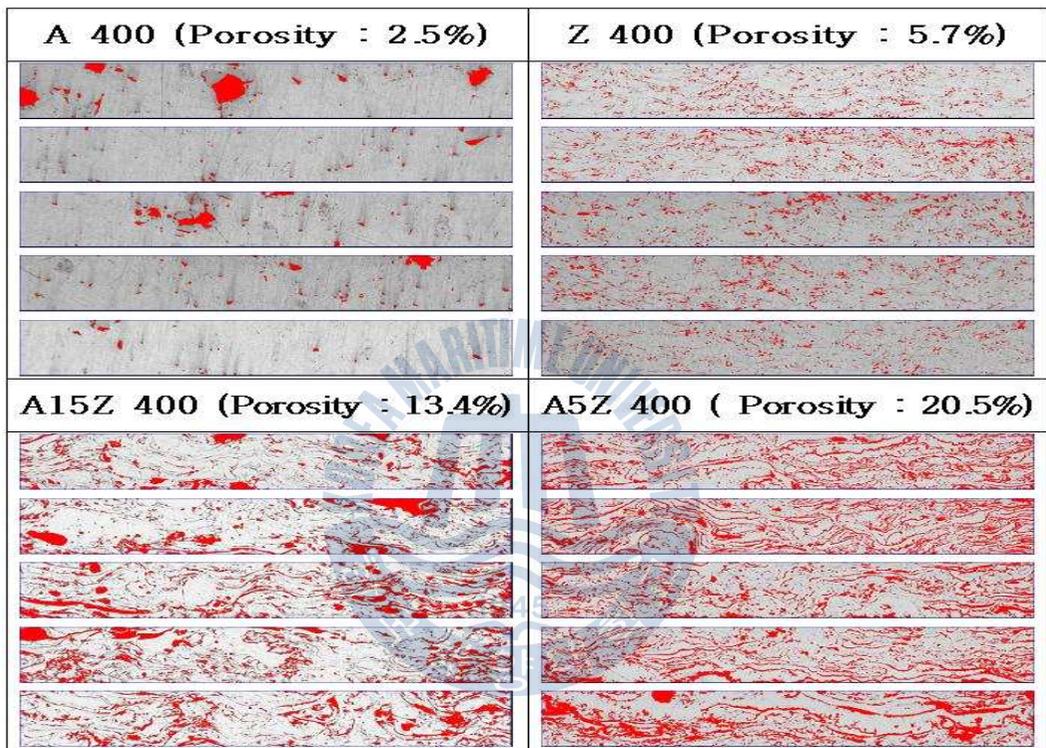


Fig. 3.3.9 Variation of porosity ratio of various coating films.

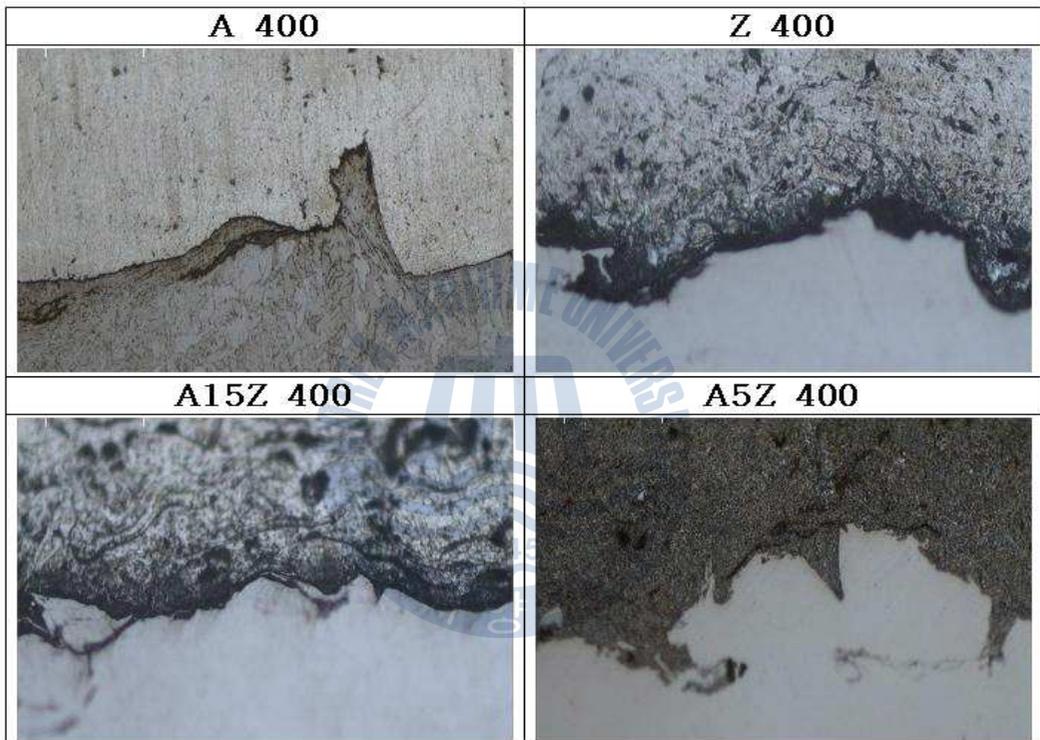


Fig. 3.3.10 Cross section view of various coating films.

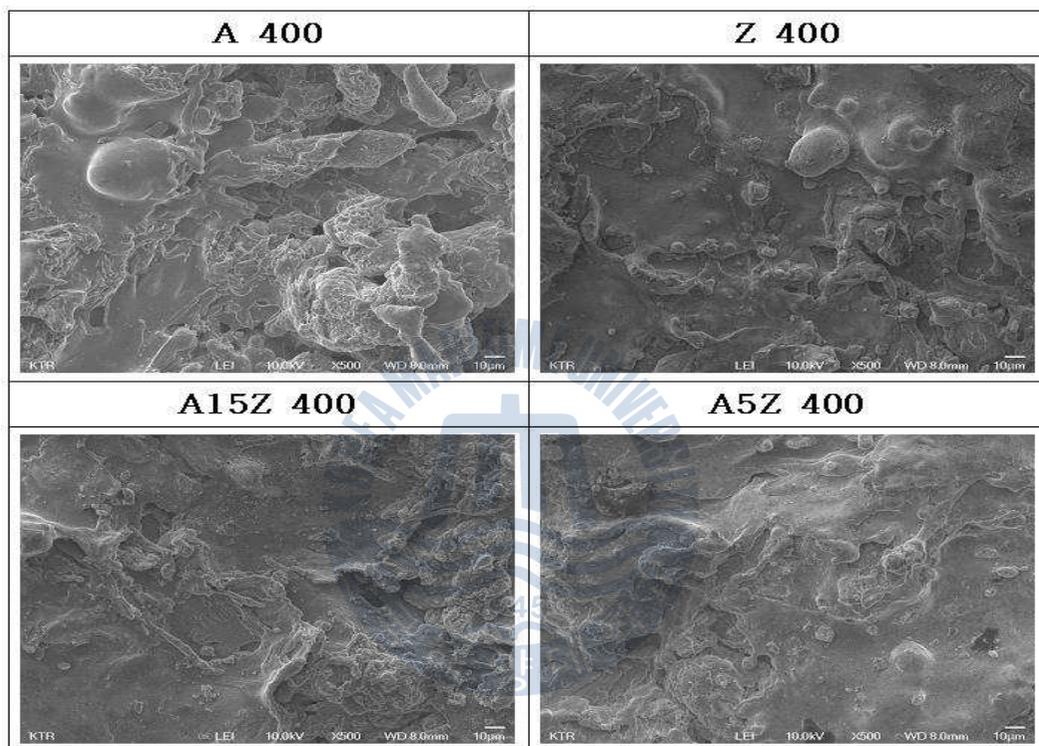


Fig. 3.3.11 Morphology of SEM of surface for various coating films(x500).

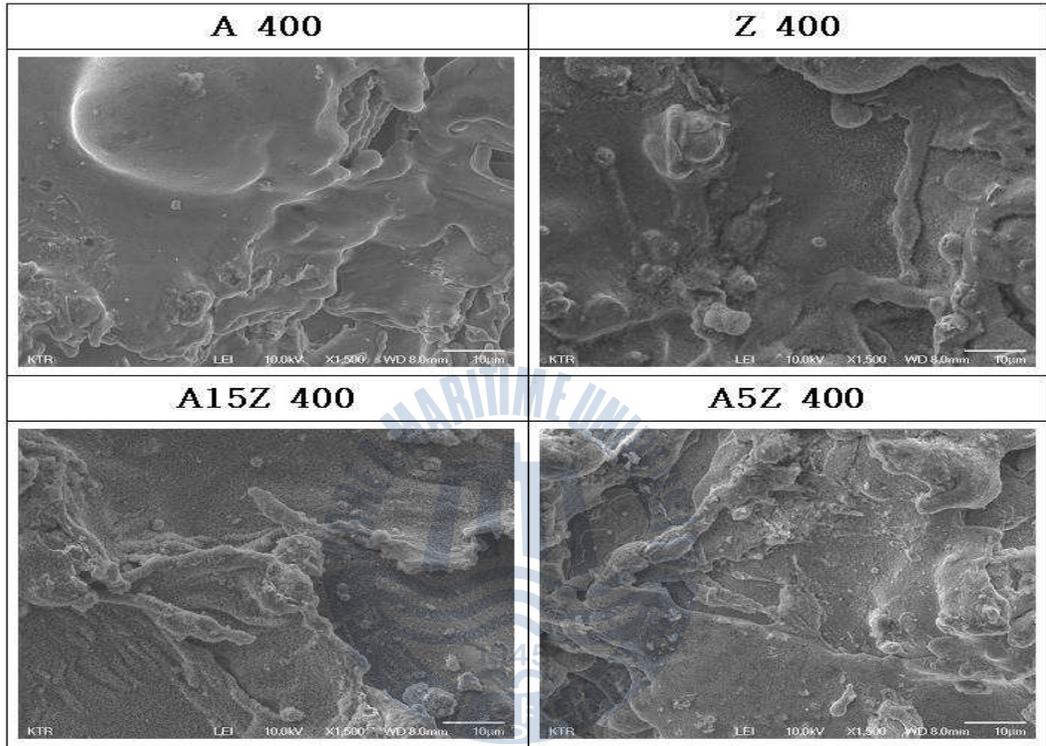


Fig. 3.3.12 Morphology of SEM of surface for various coating films(x1000).

3.3.4 결 론

지금까지 아크용사법으로 용사된 4종류의 피막(400 μm)의 물성치와 내식성에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 해수용액에서 내식성이 가장 우수한 용사 피막은 순 알루미늄 A 400이며 가장 내식성이 떨어지는 피막은 A5Z 400이었다.
2. 육상의 대기중에서 내식성이 우수한 것으로 알려진 갈바륨용사에 의한 피막 즉, A15Z 400은 해수 중에서 초기에는 순 알루미늄의 A 400보다 내식성이 좋지 않았으나 장기간의 부식 환경에 노출되어 있을 경우 A 400과 거의 같은 좋은 내식성을 가지는 것으로 판단되었다.
3. 기공율과 내식성의 상관관계는 반드시 일치하지 않았으나 기공율이 가장 적은 A 400의 내식성이 가장 우수하였고 기공율이 가장 큰 A5Z 400의 내식성이 가장 좋지 않은 실험결과를 얻을 수 있었다.



3.4 용사 피막의 두께(200 μm , 300 μm , 400 μm)의 변화에 따른 각 피막의 특성 비교 고찰

3.4.1 각 피막의 두께 변화에 따른 특성 비교 고찰

Fig. 3.4.1은 순 알루미늄 피막의 두께 별 부식전위의 변화를 보여주고 있다. 피막두께가 300 μm 인 A 300의 용사 피막이 부식전위가 가장 높은 값을 나타내고 있으며, A 400의 피막이 가장 낮은 전위를 보여주고 있다. Fig3.4.2는 순 아연의 피막 두께 별 부식전위를 비교하여 보여주고 있다. Z 400의 경우가 가장 높은 부식전위 값을 나타내고 있으며, Z 200과 Z 300의 부식전위는 거의 같은 값을 나타내고 있다. Fig. 3.4.3의 A15Z 피막의 경우 부식전위가 상당히 진동하는 양상을 보이고 있으며 두께별 피막상호 간의 큰 차이는 없다. Fig. 3.4.4의 A5Z 피막의 경우 A5Z 400의 피막이 가장 높은 부식전위 값을 나타내고 있으며 A5Z 300의 경우가 가장 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다.



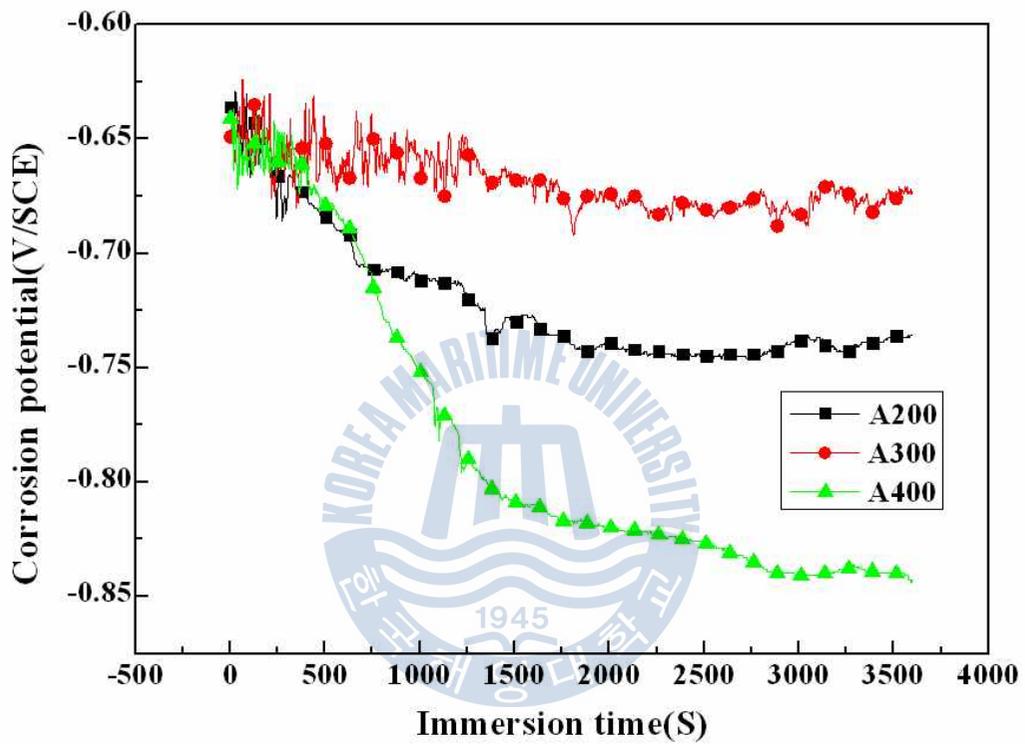


Fig.3.4.1 Variation of corrosion potentials of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.

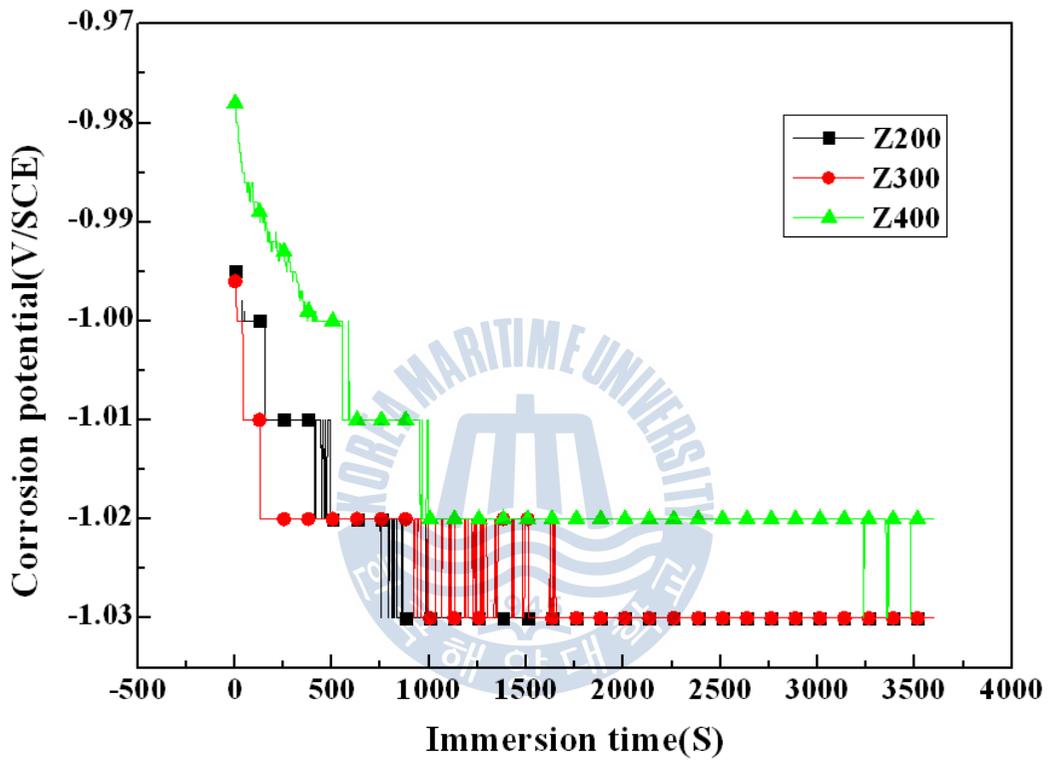


Fig.3.4.2 Variation of corrosion potentials of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.

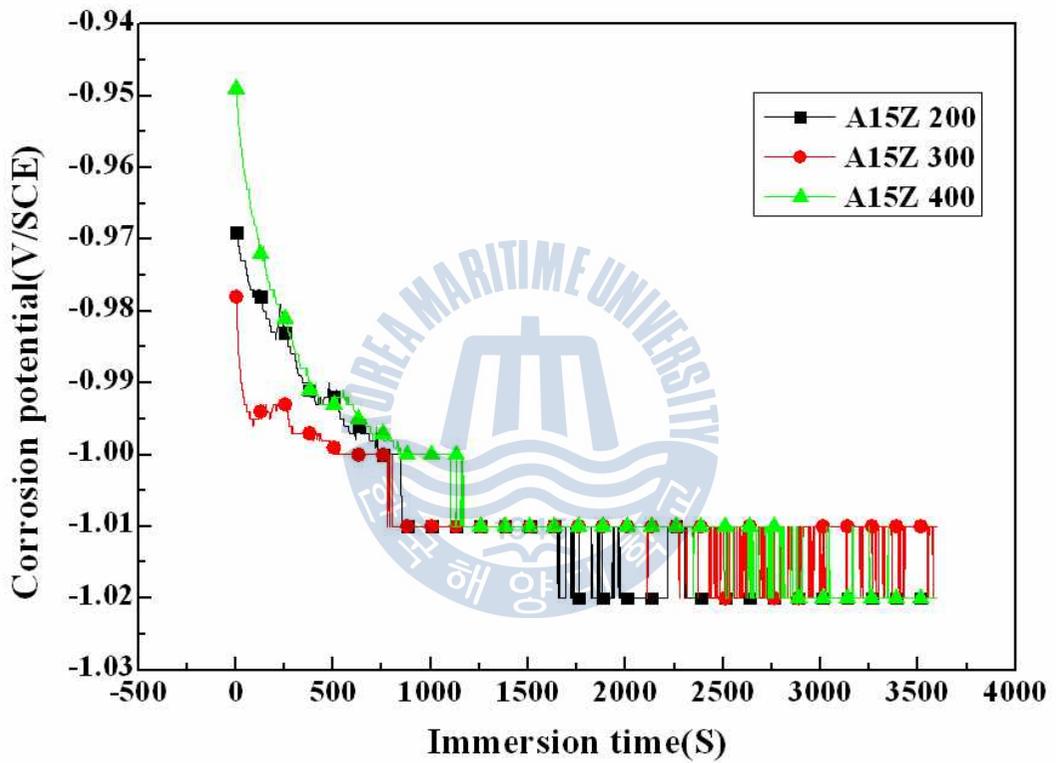


Fig.3.4.3 Variation of corrosion potentials of A15Z films with various coating thickness.

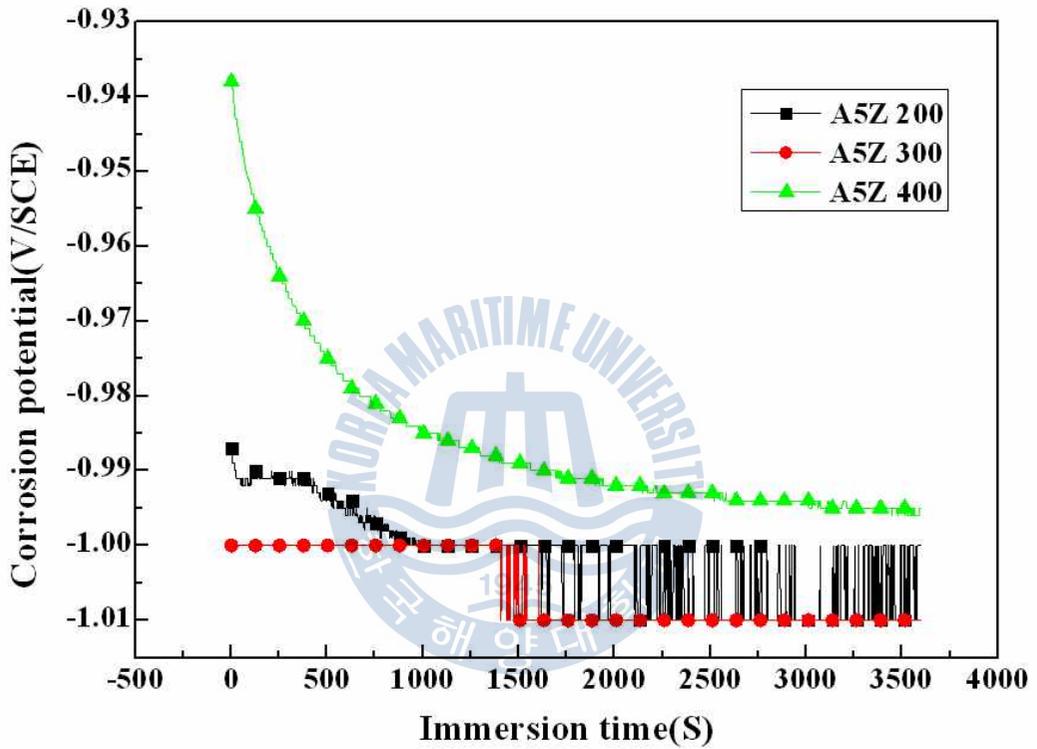


Fig.3.4.4 Variation of corrosion potentials A5Z films with various coating thickness.

Fig. 3.4.5는 순 알루미늄의 피막두께 별 분극곡선을 나타내고 있다. A 300의 피막이 내식성이 가장 우수한 경향을 나타내고 있음을 정성적으로 알 수 있다.

Fig. 3.4.6은 순 아연의 피막 두께별 분극곡선의 변화를 나타내고 있으며, 분극곡선 상으로 내식성의 상대적 평가를 거의 할 수 없을 정도로 큰 차이를 보이지 않고 있다. 그러나 근소한 차이로 Z 300의 피막이 내식성이 다소 양호한 경향을 나타내고 있다. Fig. 3.4.7은 A15Z 피막의 분극곡선변화를 나타내고 있다. A15Z 200의 피막이 내식성이 좋은 경향을 보여주고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.4.8은 A5Z피막의 분극곡선 변화를 나타내고 있다. A5Z 200의 피막이 내식성이 양호한 경향을 나타내고 있다.



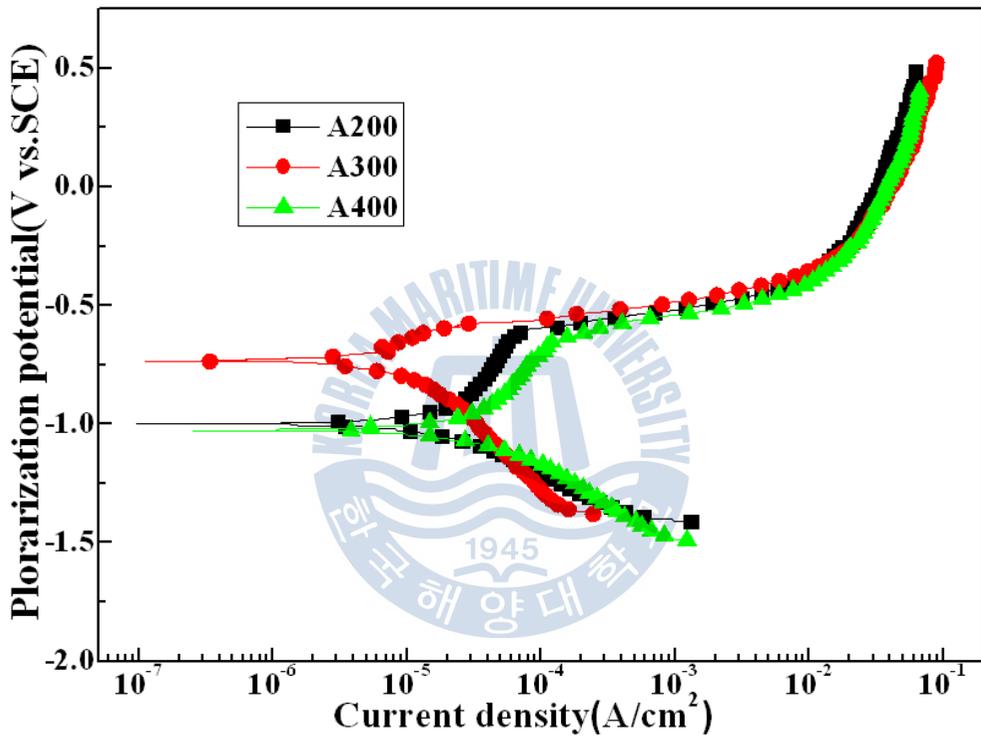


Fig.3.4.5 Variation of polarization curves of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.

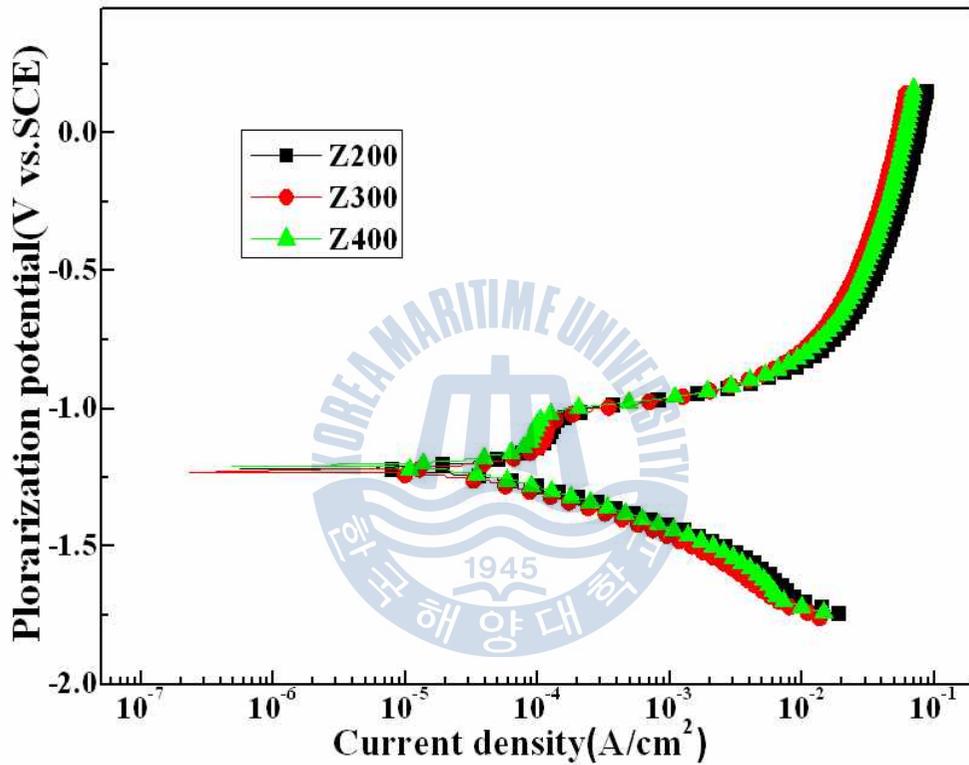


Fig.3.4.6 Variation of polarization curves of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.

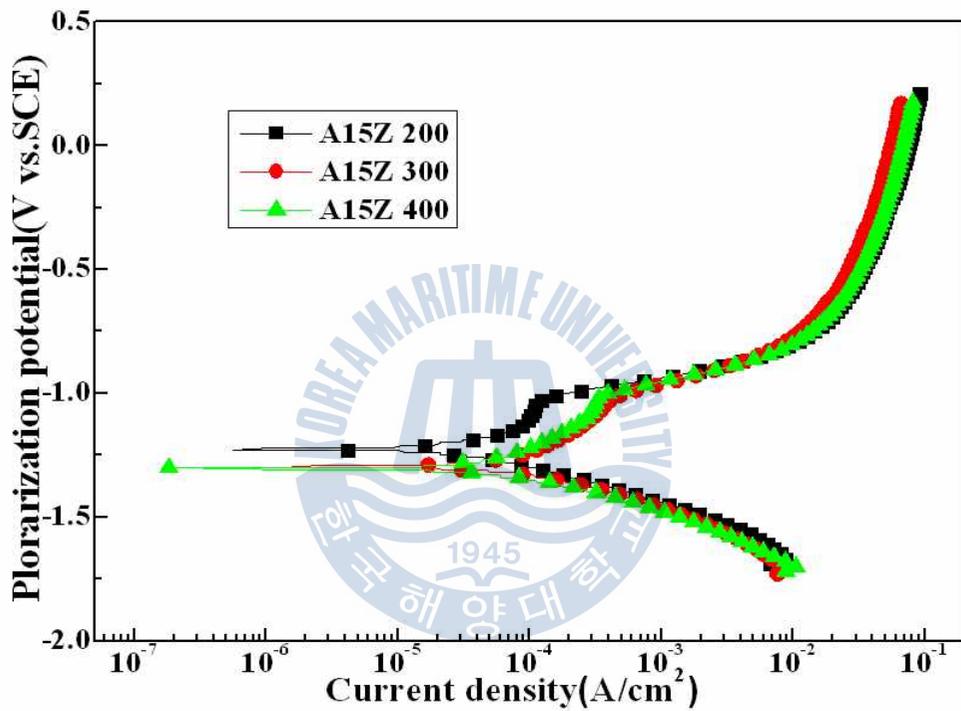


Fig.3.4.7 Variation of polarization curves of A15Z films with various coating thickness.

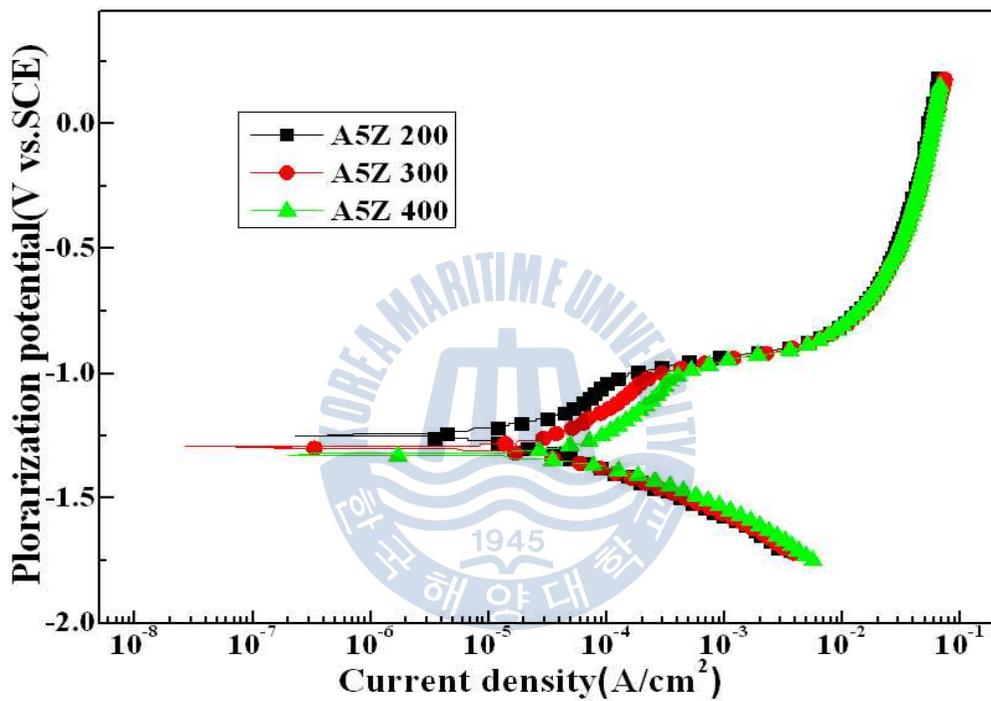


Fig.3.4.8 Variation of polarization curves of A5Z films with various coating thickness.

Fig. 3.4.9는 순 알루미늄의 사이클릭 선도 변화를 나타내고 있으며, A 400의 피막이 왼쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다. 그러나 선도의 상승과 하향곡선의 폭이 A 300에 비하여 큼을 알 수 있다. 15사이클의 Fig. 3.4.10에서는 A 300의 선도가 가장 왼쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.4.11의 30사이클에서도 A 300의 피막이 가장 왼쪽으로 기울고 있음을 알 수 있다. 순 아연의 두께별 피막사이클릭 선도의 첫 번째 사이클 변화를 Fig. 3.4.12에 보여주고 있다. Z 300이 가장 오른쪽에 위치하고 있으며 Z 400이 가장 왼쪽에 위치하여 내식성이 좋은 경향을 나타내고 있다. Fig. 3.4.13의 15번째 사이클에서는 Z 200의 피막이 가장 왼쪽에 위치하나 Fig. 3.4.14의 30번째 사이클에서는 Z 400의 선도가 가장 왼쪽에 위치하여 내식성이 좋은 경향을 나타내고 있다. 즉 피막의 두께가 두꺼울수록 내식성이 좋은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.4.15는 A15Z피막의 첫 번째 사이클 선도 변화이다 400 μm 의 A15Z 400의 경우가 가장 왼쪽에 위치하고 있으며 A15Z 300이 가장 오른쪽에 위치하고 있다. 따라서 A15Z 400의 내식성이 우수한 경향을 보이고 있음을 알 수 있다.

Fig. 3.4.16은 15번째의 사이클 선도 변화이다. 역시 A15Z 400의 선도가 오른쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.4.17의 30번째 사이클에서도 A15Z의 피막의 경우 피막의 두께가 두꺼울수록 표면의 내식성이 좋아지는 경향을 알 수 있다. Fig. 3.4.18은 A5Z 피막의 사이클릭 선도변화를 나타내고 있다. A15Z 300의 피막이 가장오른쪽에 위치하고 있다. Fig. 3.4.19의 15번째 사이클에서도 A5Z 300의 선도가 가장 오른쪽에 위치하고 있다.

또한 Fig. 3.4.20에서도 즉 30번째 사이클 선도 변화에서도 역시 A5Z 300의 선도가 가장 오른쪽에 위치하고 있음을 알 수 있다. 따라서 A5Z피막의 경우 피막의 두께가 300 μm 의 경우가 가장 내식성이 좋은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

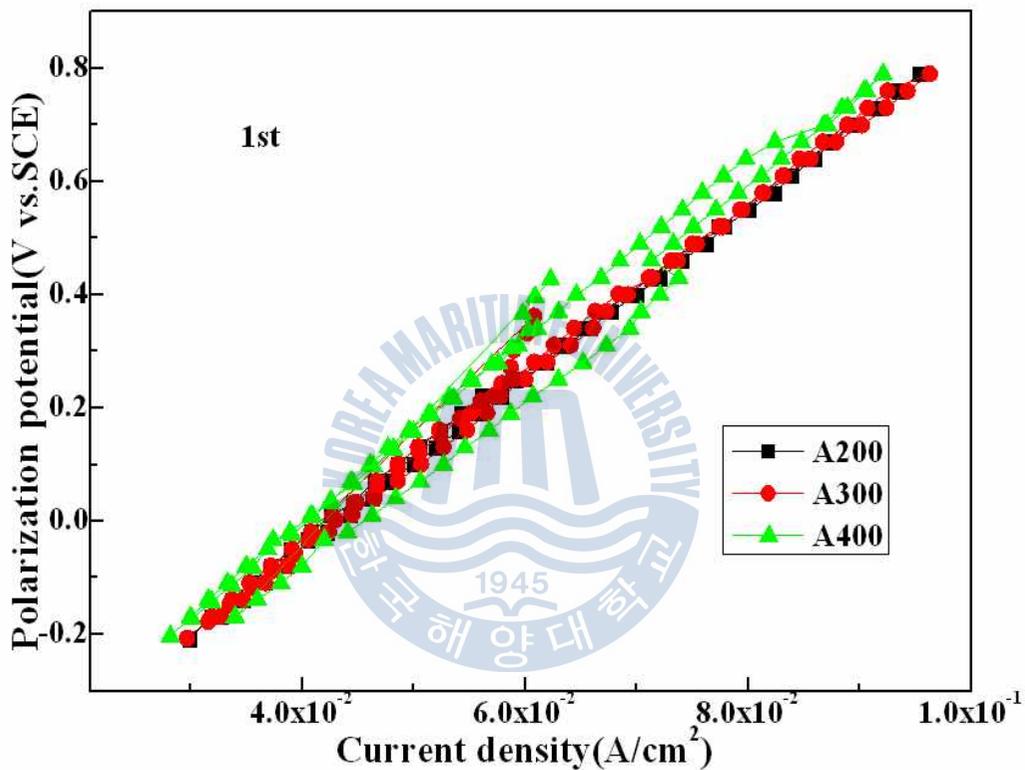


Fig.3.4.9 Variation of cyclic voltammogram curves(1st) of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.

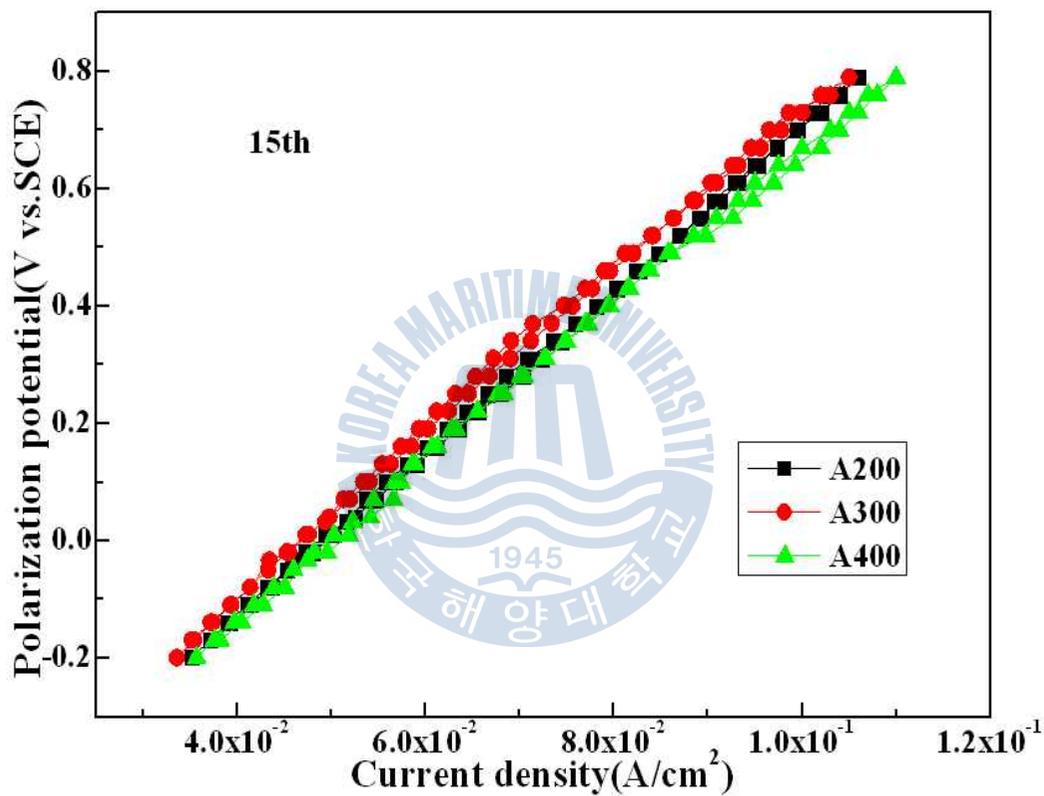


Fig.3.4.10 Variation of cyclic voltammogram curves(15th) of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.

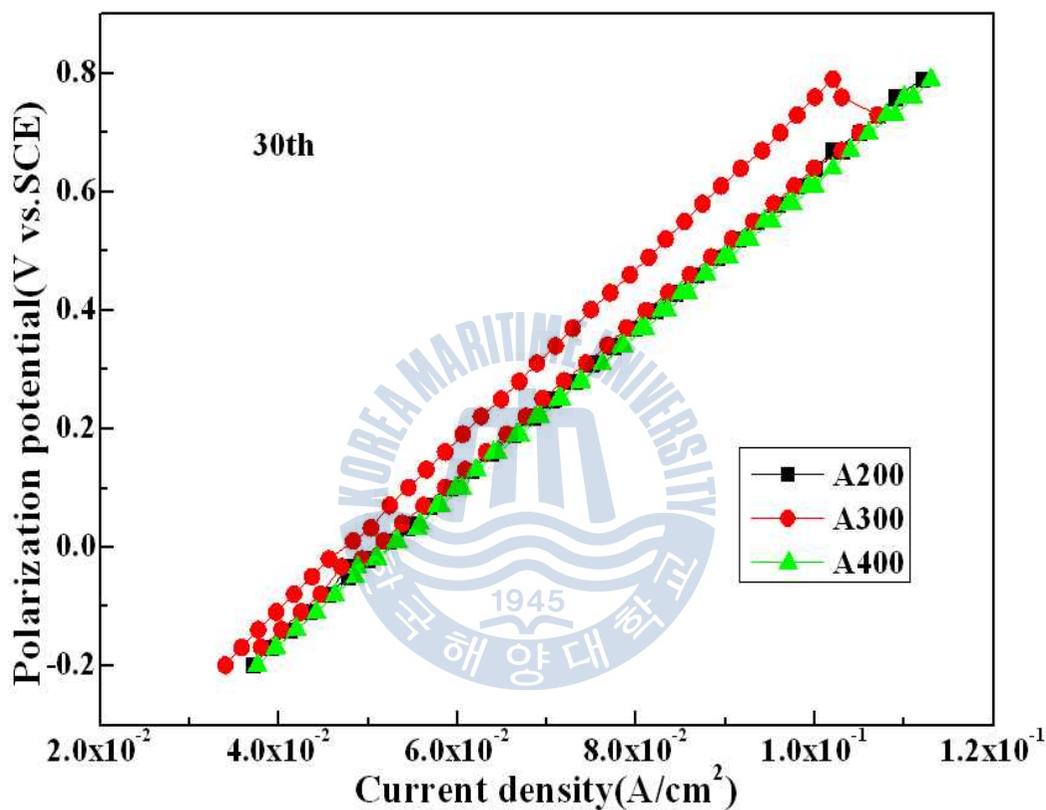


Fig.3.4.11 Variation of cyclic voltammogram curves(30th) of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.

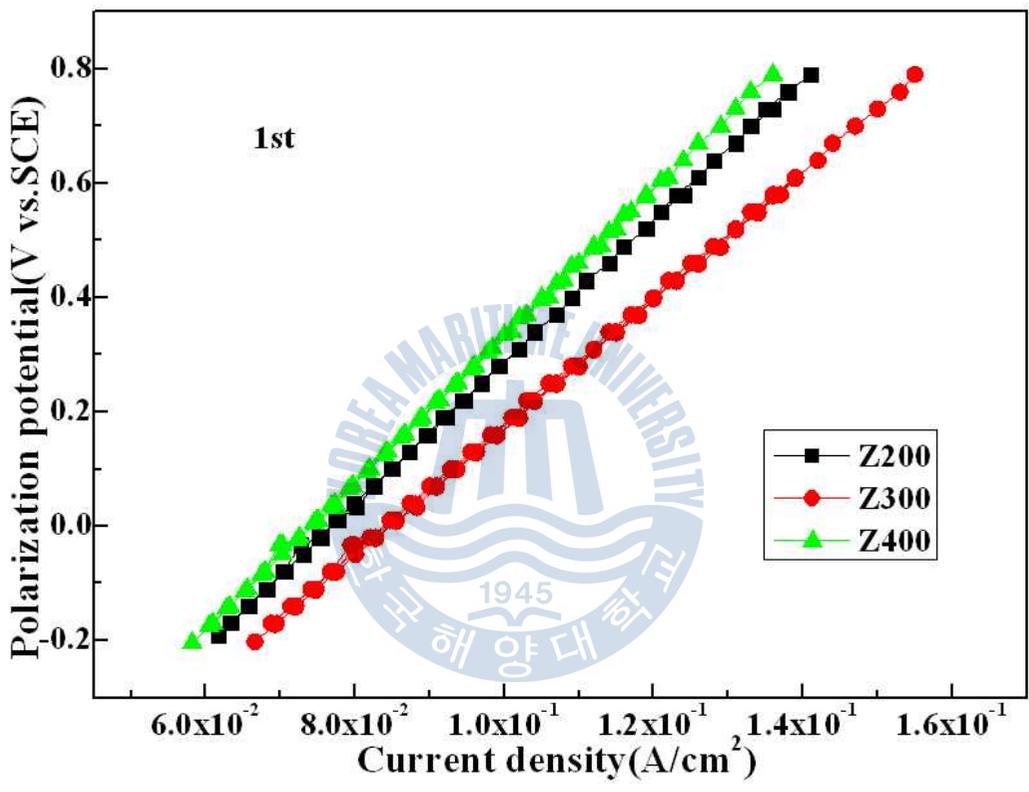


Fig.3.4.12 Variation of cyclic voltammogram curves(1st) of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.

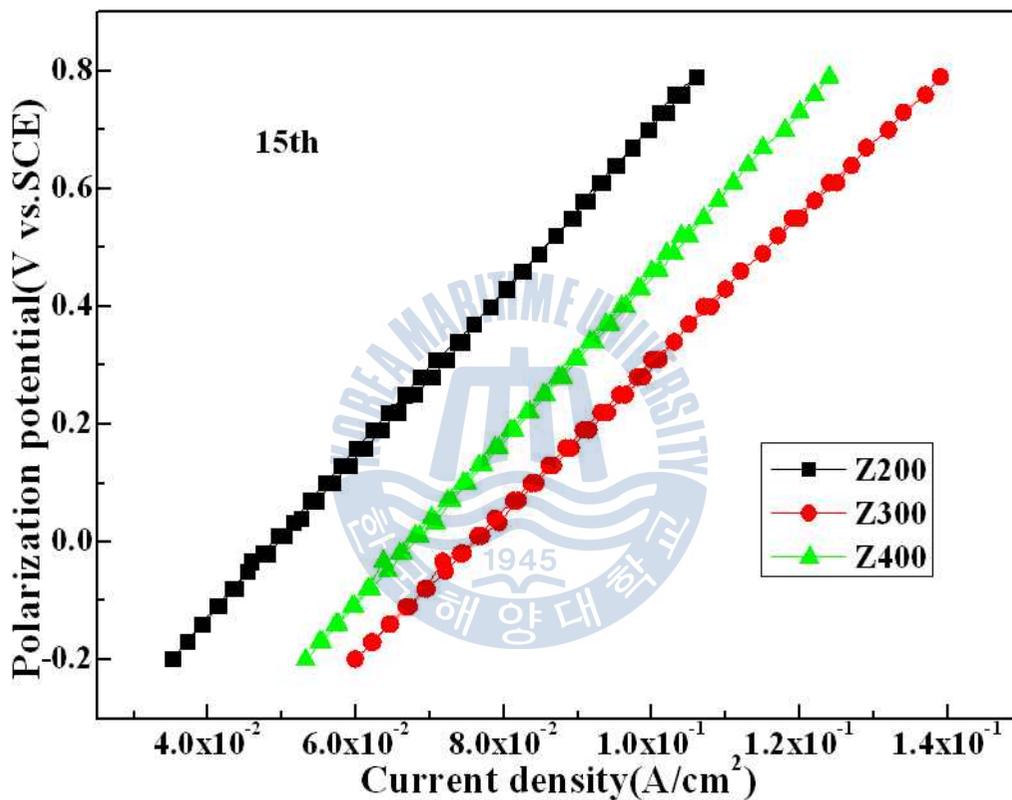


Fig.3.4.13 Variation of cyclic voltammogram curves(15th) of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.

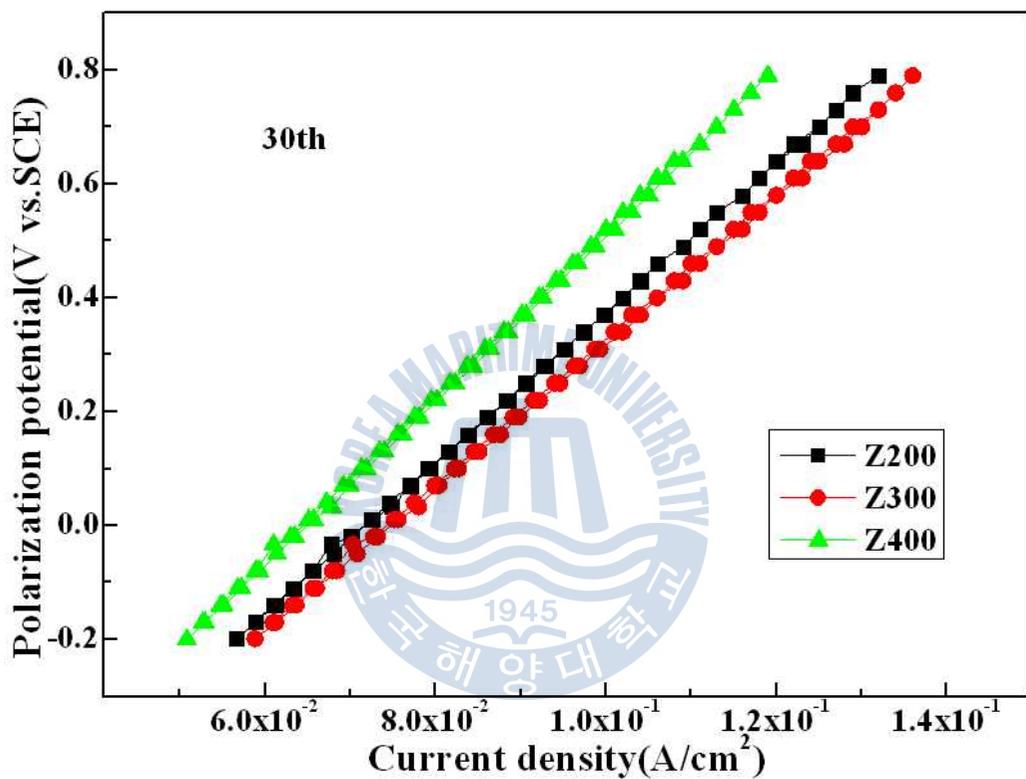


Fig.3.4.14 Variation of cyclic voltammogram curves(30th) of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.

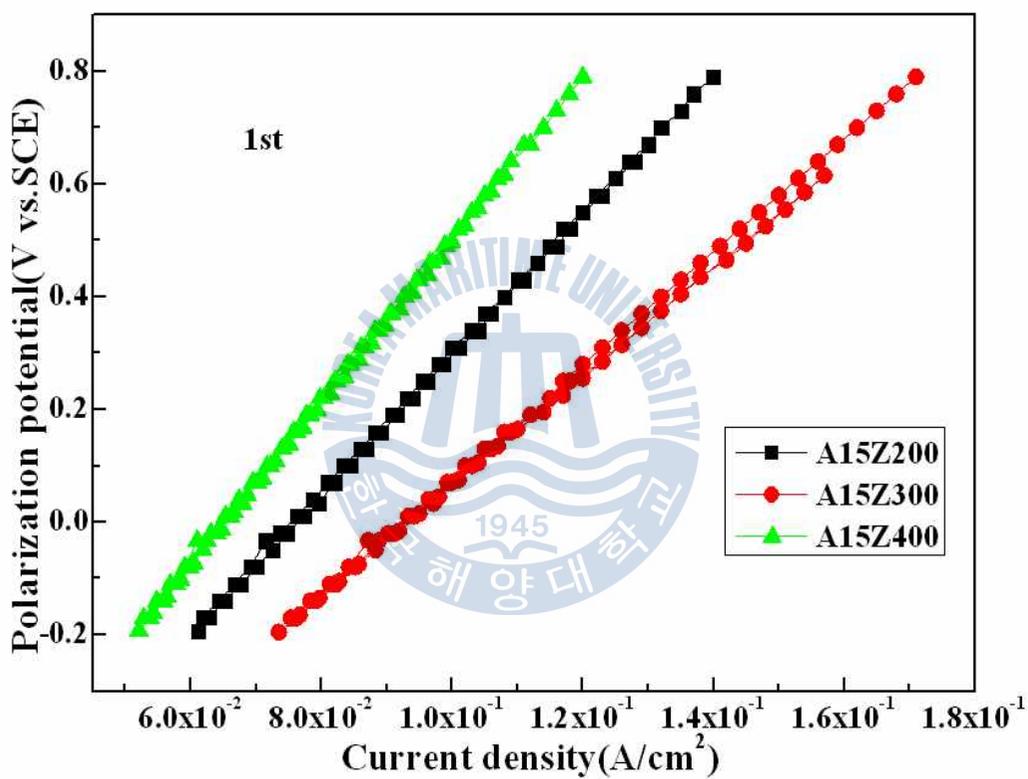


Fig.3.4.15 Variation of cyclic voltammogram curves(1st) of A15Z films with various coating thickness.

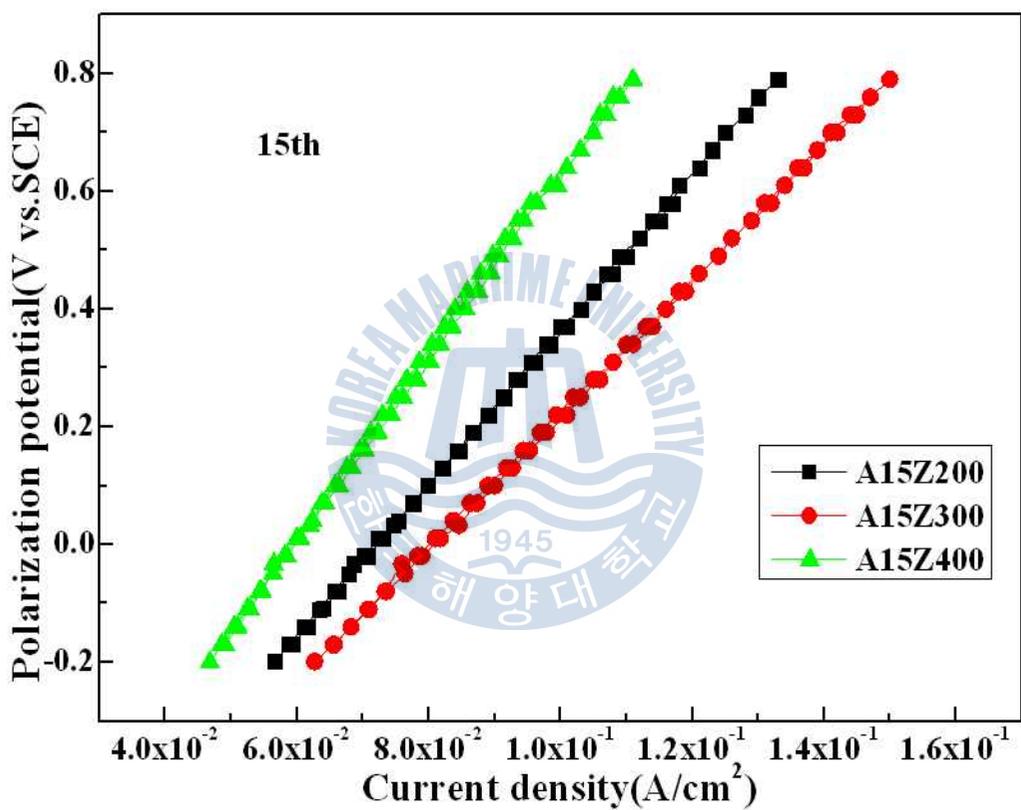


Fig.3.4.16 Variation of cyclic voltammogram curves(15th) of A15Z films with various coating thickness.

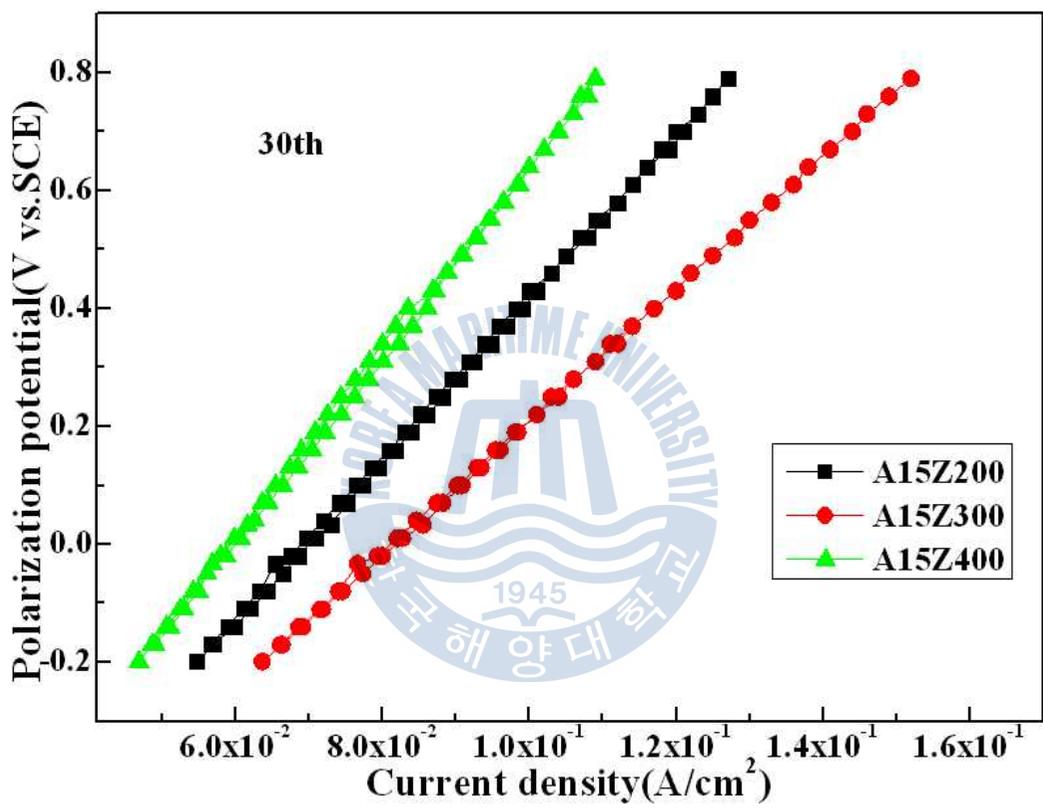


Fig.3.4.17 Variation of cyclic voltammogram curves(30th) of A15Z films with various coating thickness.

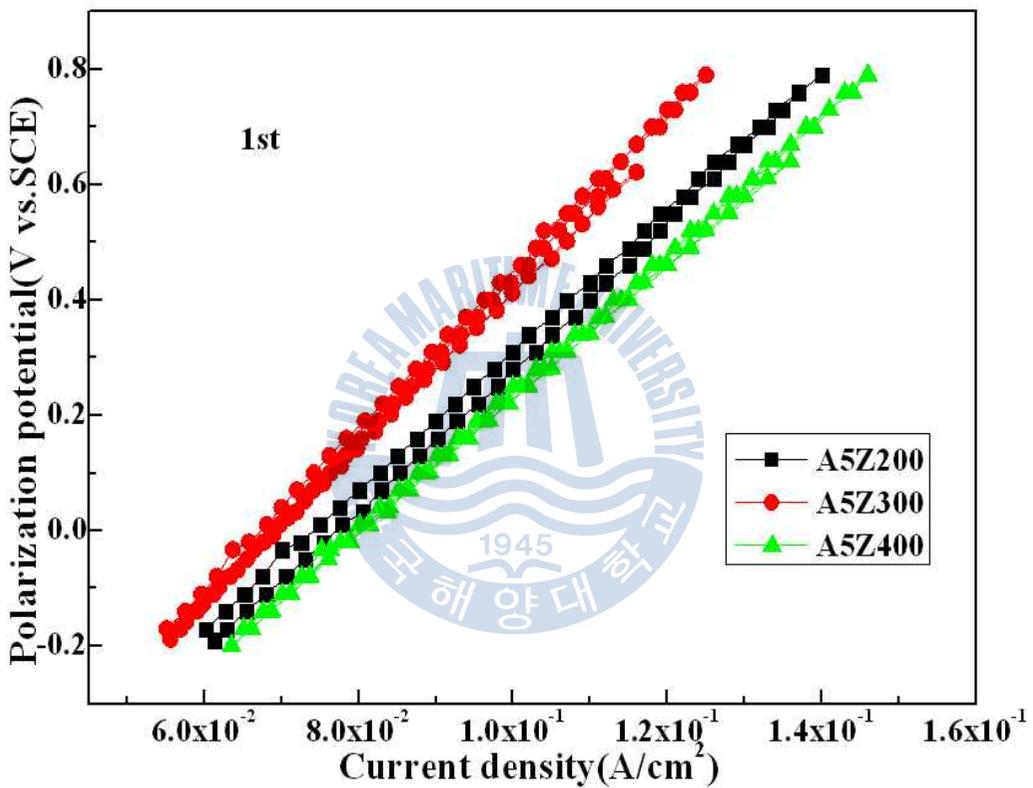


Fig.3.4.18 Variation of cyclic voltammogram curves(1st) of A5Z films with various coating thickness.

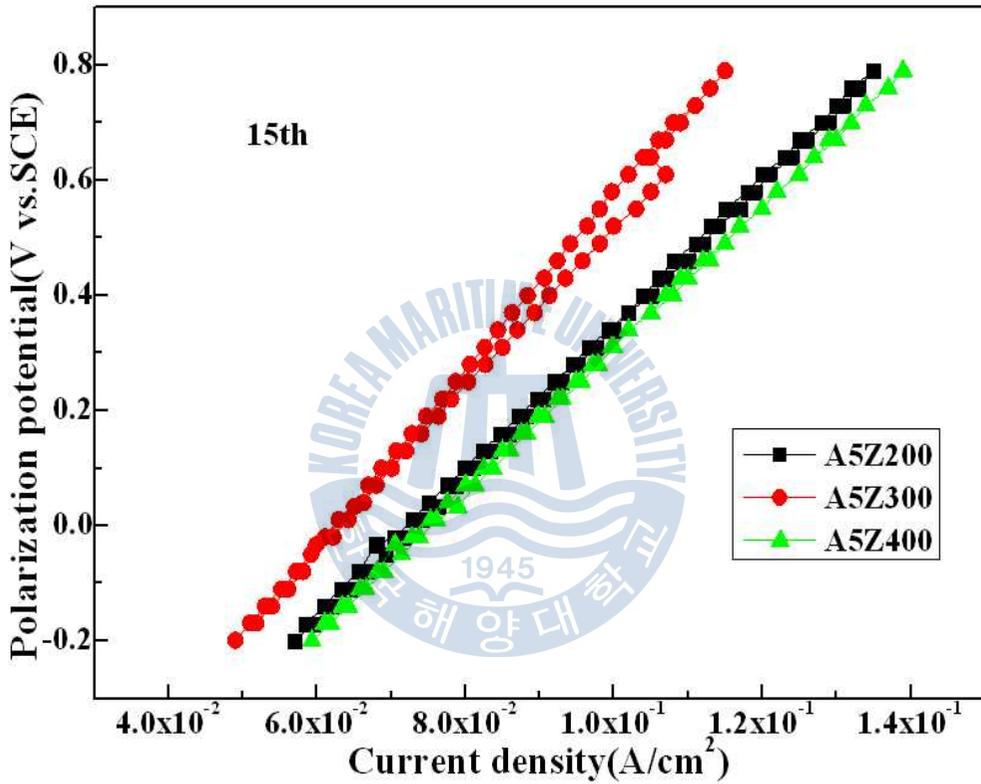


Fig.3.4.19 Variation of cyclic voltammogram curves(15th) of A5Z films with various coating thickness.

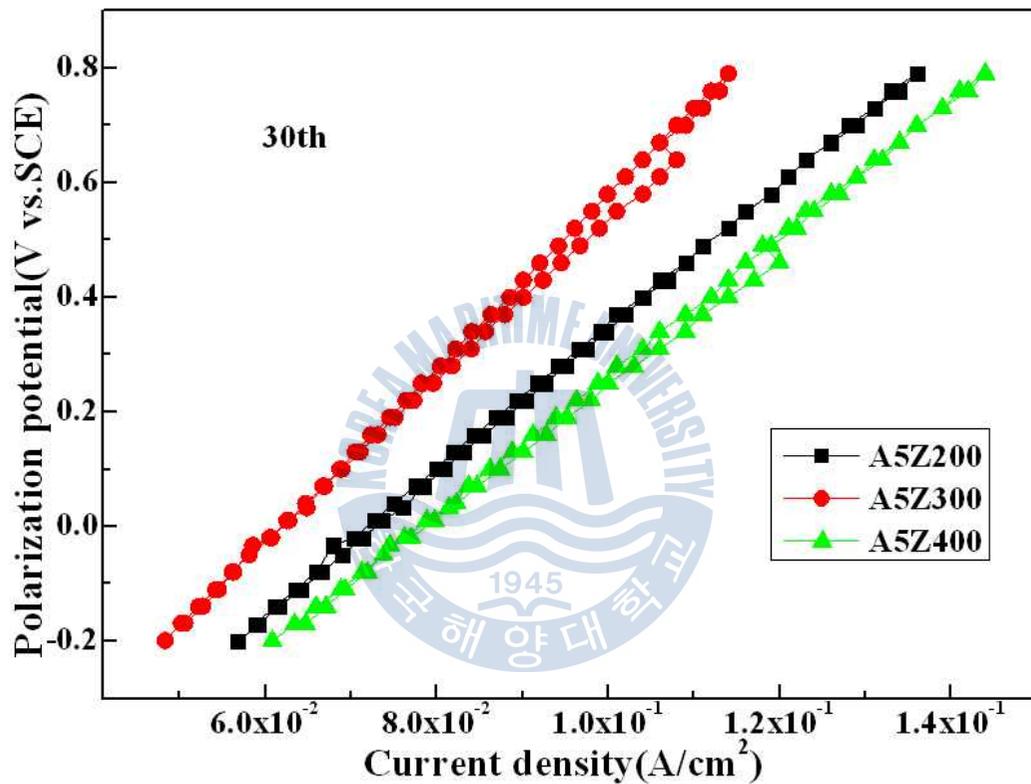
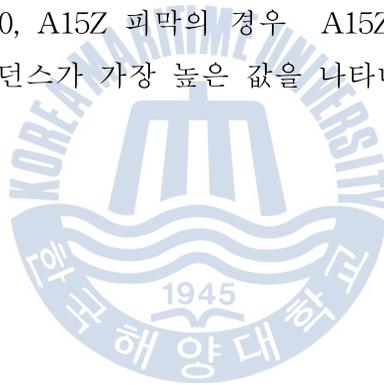


Fig.3.4.20 Variation of cyclic voltammogram curves(30th) of A5Z films with various coating thickness.

Fig. 3.4.21은 순 알루미늄의 피막 두께 변화에 따른 임피던스 값을 나타내고 있다. 피막의 두께와 관계없이 0.1 Hz에서 거의 같은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 3.4.22는 순 아연의 피막 두께 변화에 따른 임피던스 값을 나타내고 있다. Z 300의 경우 0.1 Hz에서 가장 높은 값을 나타내고 있다.

Fig. 3.4.23은 A15Z의 피막에 대한 임피던스 값을 나타내고 있다. A15Z 300의 경우 0.1 Hz에서 가장 적은 임피던스 값을 나타내고 있다.

Fig. 3.4.24는 A5Z피막의 두께별 임피던스 변화를 비교하여 나타내고 있다. A5Z 400의 임피던스가 0.1 Hz에서 가장 높은 값을 나타내고 있으며, A5Z 200의 임피던스가 가장 낮은 값을 나타내고 있다. 결과적으로 피막의 종류에 따른 각 피막의 두께에 따른 임피던스 값은 확실히 같은 경향을 보여 주지는 않았다. 예를 들면 순 알루미늄의 경우 임피던스 값은 거의 같은 값을 나타내었고 순 아연의 경우 Z 300, A15Z 피막의 경우 A15Z 300 그리고 A5Z피막의 경우 A5Z 400의 임피던스가 가장 높은 값을 나타내었다.



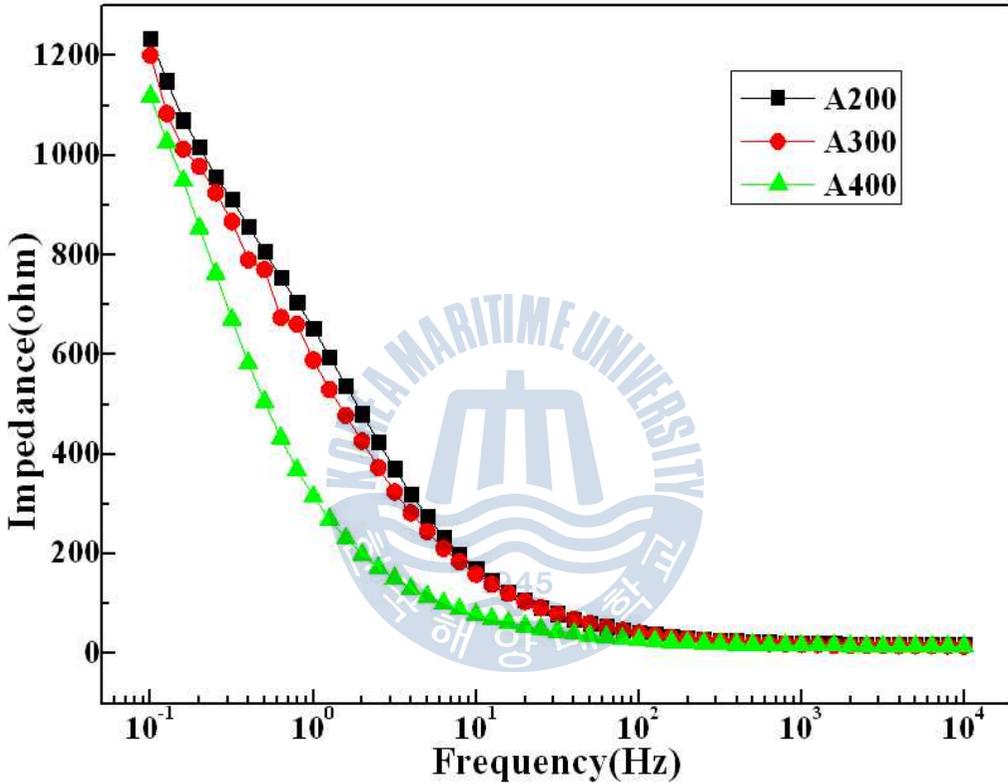


Fig. 3.4.21 Variation of AC impedance of pure aluminum(Al) films with various coating thickness in seawater solution.

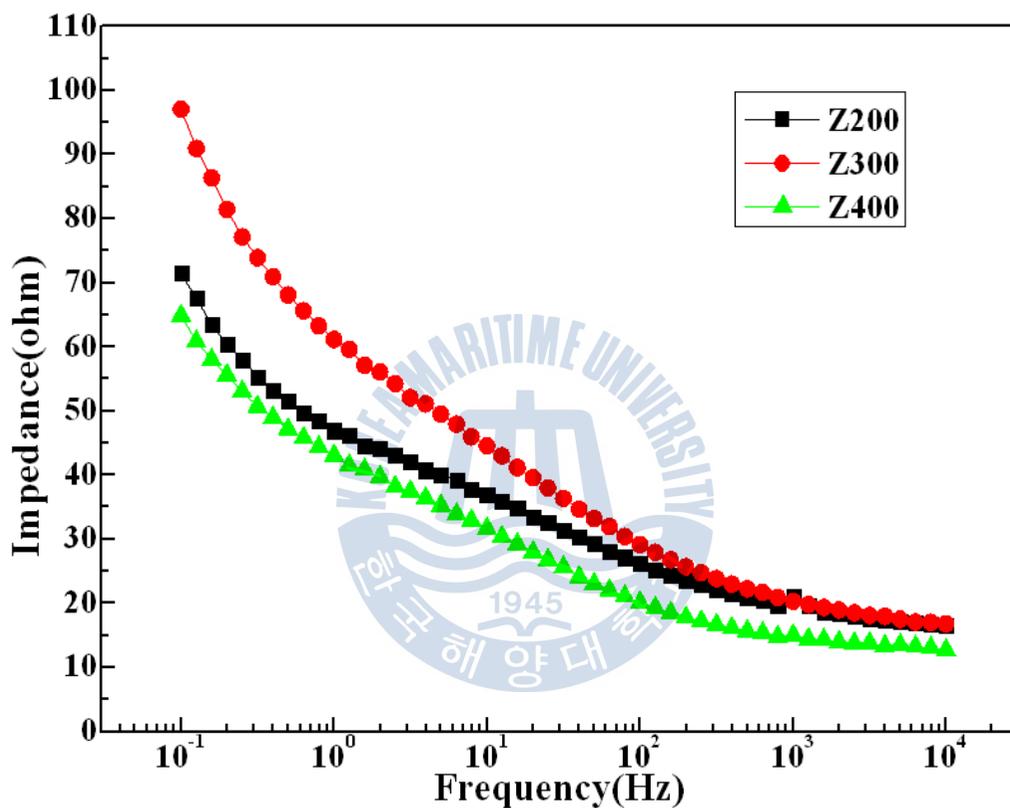


Fig. 3.4.22 Variation of AC impedance of pure zinc(Zn) films with various coating thickness in seawater solution.

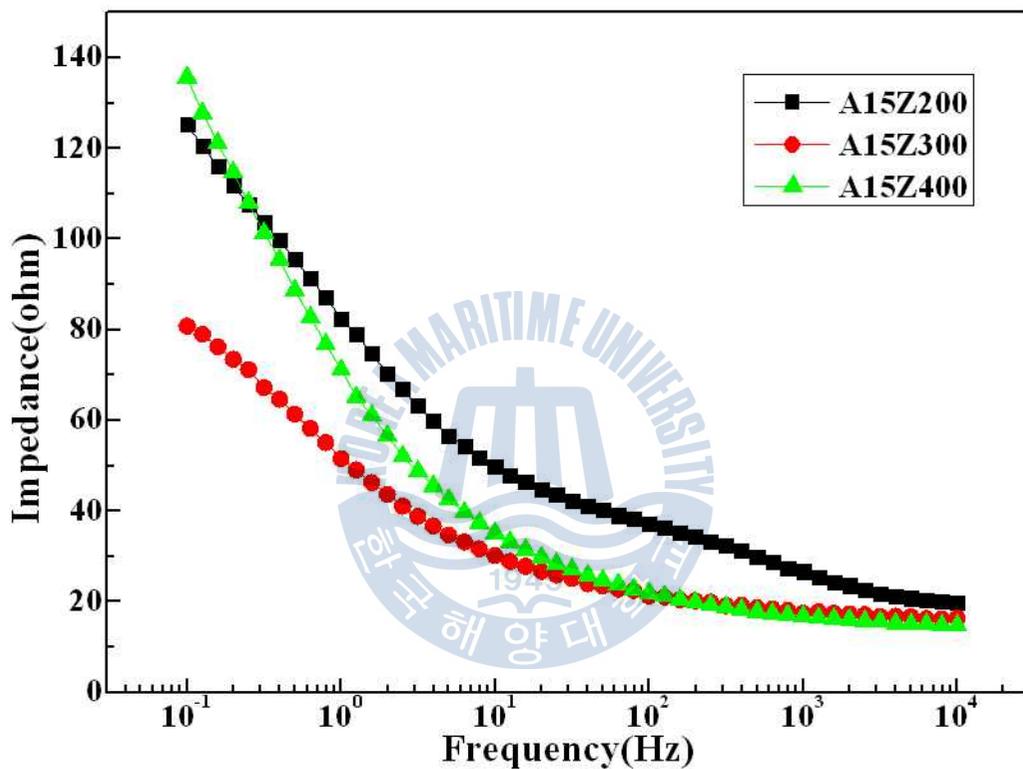


Fig. 3.4.23 Variation of AC impedance of A15Z films with various coating thickness in seawater solution.

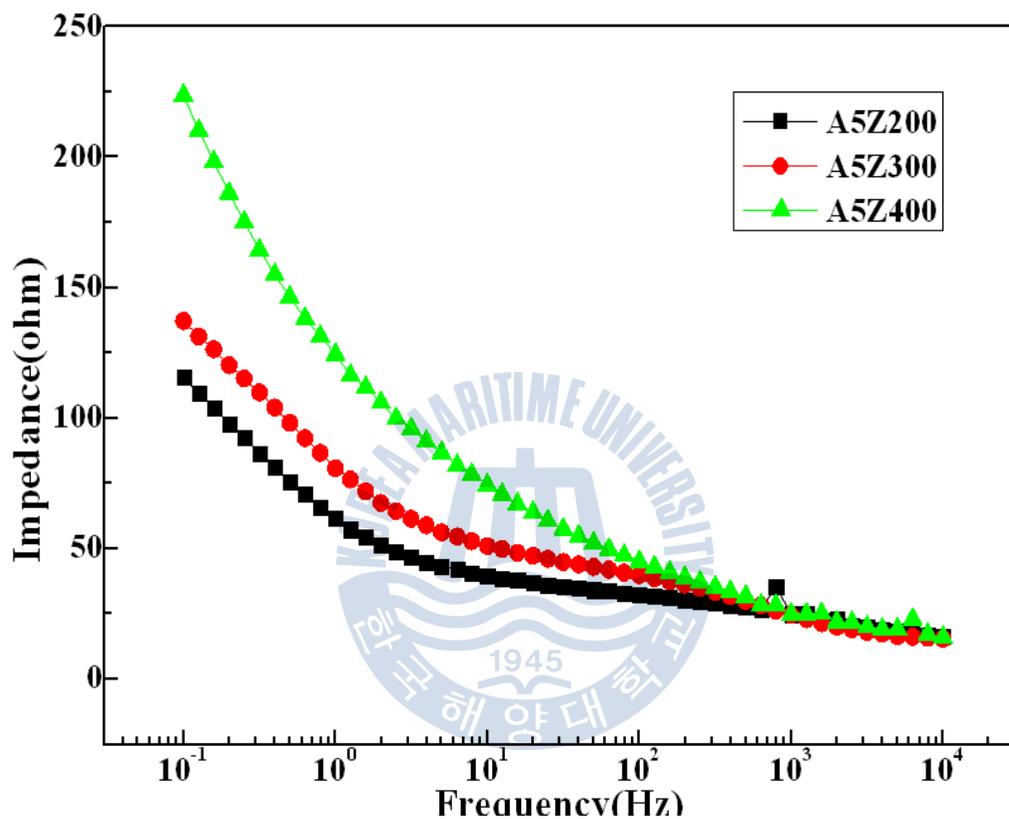


Fig. 3.4.24 Variation of AC impedance of A5Z films with various coating thickness in seawater solution.

Fig. 3.4.25는 순 알루미늄 피막의 두께 별 부식된 표면의 양상을 비교하여 보여주고 있다. A 200과 A 300의 표면에는 부분적으로 검은 부분이 국부적으로 부식된 양상이 나타나고 있으나 A 400피막의 표면에는 검은 부분의 국부적인 부식된 형상은 보이지 않는다.

Fig. 3.4.26은 순 아연의 피막 두께 별 부식된 양상을 보여주고 있다. Z 200과 Z 400피막의 표면이 유사한 양상을 보여주고 있다. 즉 표면에 입계의 형상이 나타나는 경향을 보이고 있으나 Z 300의 표면에는 입계의 형상이 전혀 보이지 않고 전체적으로 균일 부식 양상을 나타내고 있다. Fig. 3.4.27은 A15Z의 피막의 부식된 양상을 나타내고 있다. A15Z 300 과 A15Z 400의 표면에는 부분적으로 흰 모양의 불순물이 존재하고 있으나 A15Z 200의 표면에는 전체적으로 그러한 현상이 관찰되지 않고 있다.

Fig. 3.4.28은 A5Z피막이 부식된 표면 양상을 보여주고 있다. A5Z 300의 표면이 전체적으로 균일부식의 모습을 보여주고 있으며, A5Z 200과 A5Z 400의 표면에는 피팅 현상의 국부부식이 관찰되고 있음을 알 수 있다.



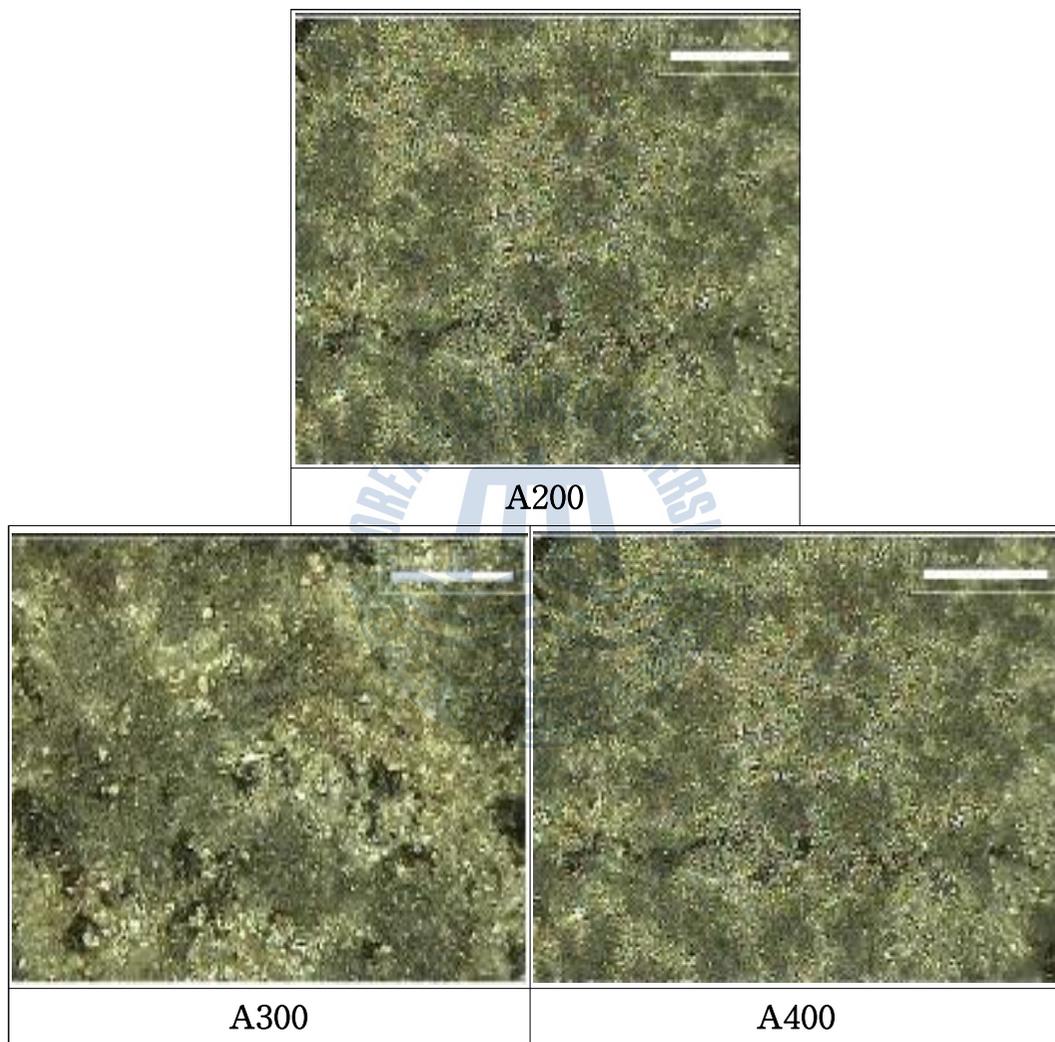


Fig.3.4.25 Morphologies of corroded surface of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.

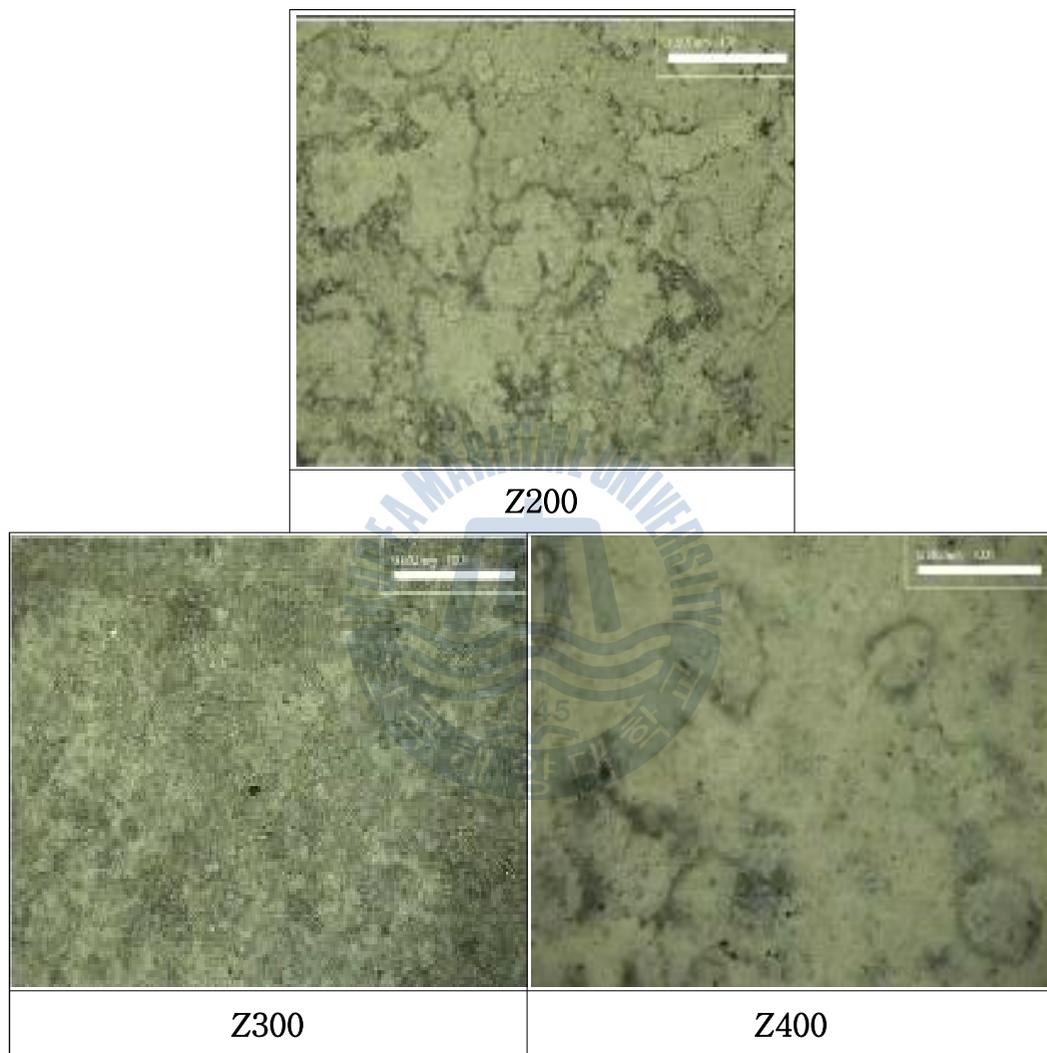


Fig.3.4.26 Morphologies of corroded surface of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.

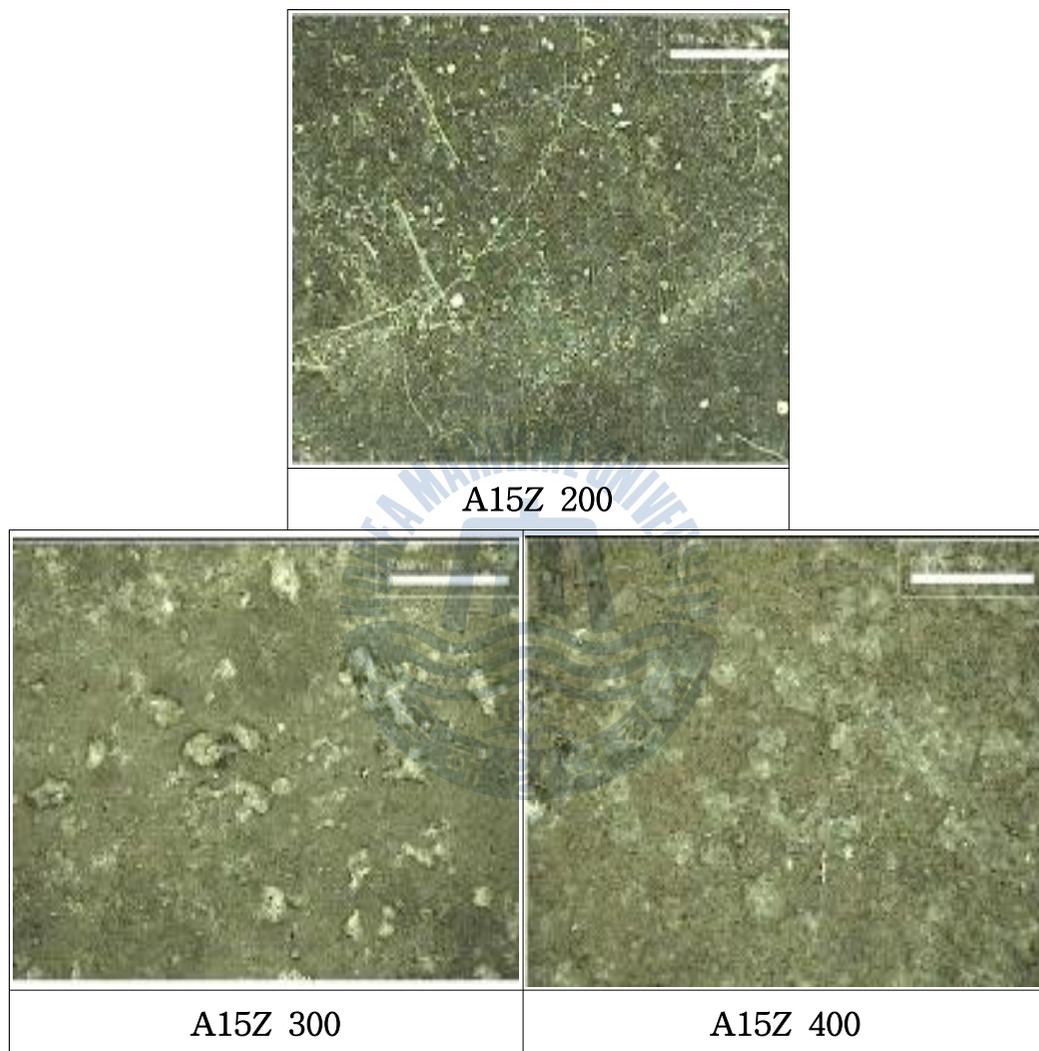


Fig.3.4.27 Morphologies of corroded surface of A15Z films with various coating thickness.

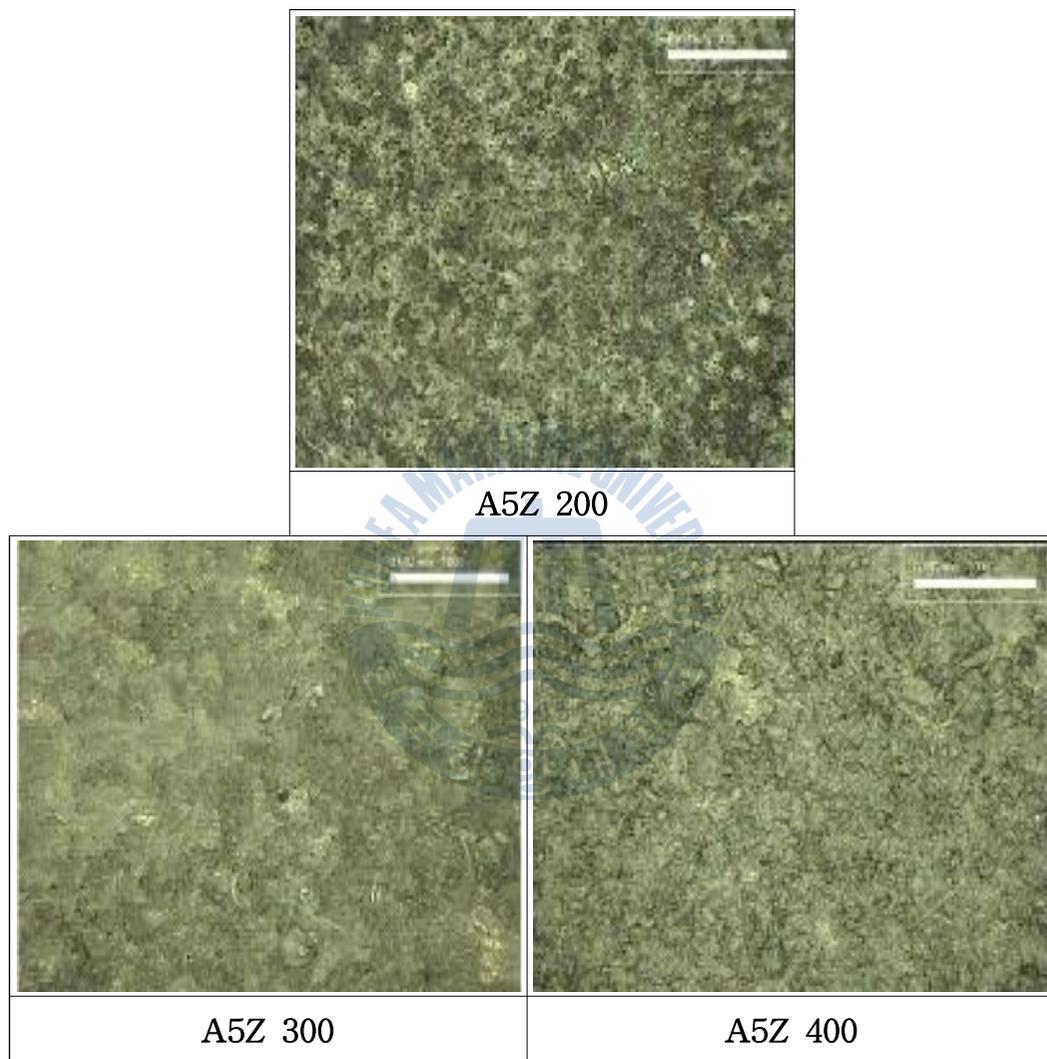


Fig.3.4.28 Morphologies of corroded surface of A5Z films with various coating thickness.

Fig. 3.4.29는 순 알루미늄 피막의 두께별 기공률 값의 비교를 보여주고 있다. A 200피막의 경우가 가장 기공률 값이 크며 피막의 두께가 두꺼울수록 기공률 값이 적어지는 경향을 알 수 있다. 특히 A 300의 기공률이 가장 작은 값을 보여주고 있다. Fig. 3.4.30은 순 아연피막의 기공률 값을 비교하고 있다. 순 아연의 Z 200 피막의 경우가 오히려 가장 적은 기공률 값을 나타내고 있으며 피막의 두께가 두꺼운 Z 300과 Z 400의 경우 기공률 값이 커지는 경향을 알 수 있다. Fig. 3.4.32는 A5Z 피막의 기공률 값을 나타내고 있다. 피막의 두께가 두꺼울수록 기공률 값이 커지고 있음을 알 수 있으며, A5Z 400의 기공률 값이 가장 큰 값을 나타내고 있다.

Fig. 3.4.33은 순 알루미늄 피막의 단면을 보여주고 있다. 피막의 단면에는 부분적으로 검은 핀홀이 관찰되고 있으며 피막의 두꺼울수록 그 경향이 적은 것을 알 수 있다. Fig. 3.4.34는 순 아연의 피막의 단면을 보여주고 있다. 피막의 두께가 두꺼울수록 피막의 표면에는 핀홀의 형상이 많이 발견되고 있음을 알 수 있다. 즉 피막이 두꺼울수록 기공률이 증가하고 있음을 재확인 할 수 있었다.

이와 같은 경향은 Fig. 3.4.35, Fig. 3.4.36의 A15Z 과 A5Z 피막에서도 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

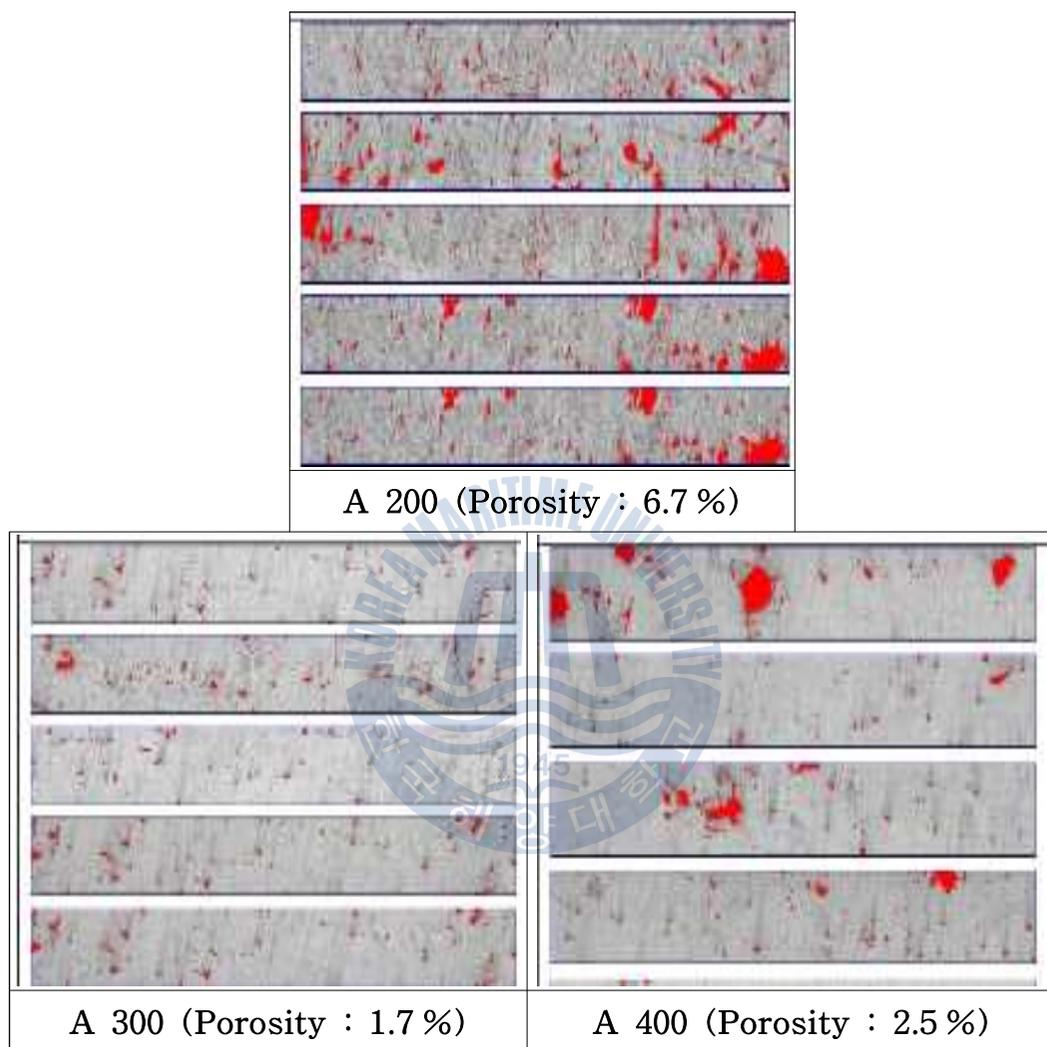


Fig.3.4.29 Comparison of porosity ratio of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.

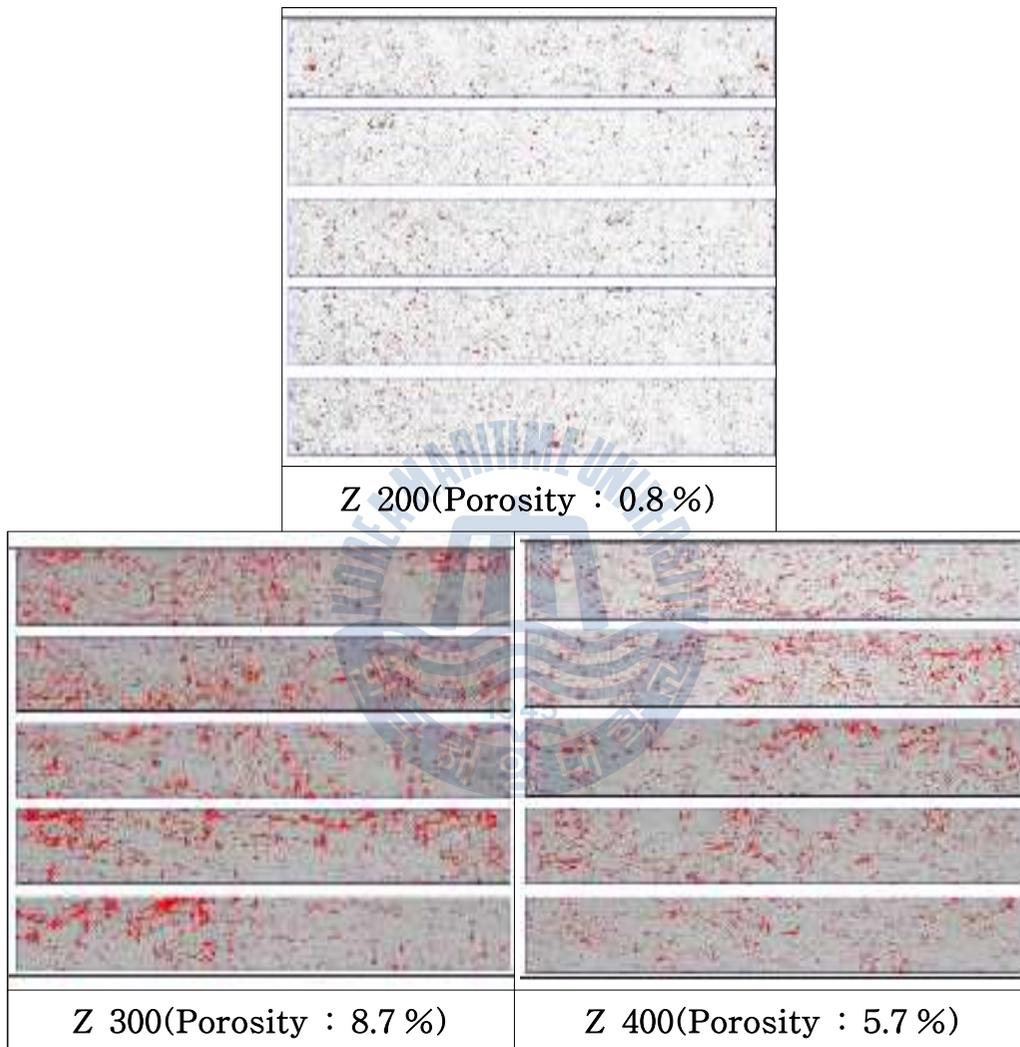


Fig.3.4.30 Comparison of porosity ratio of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.

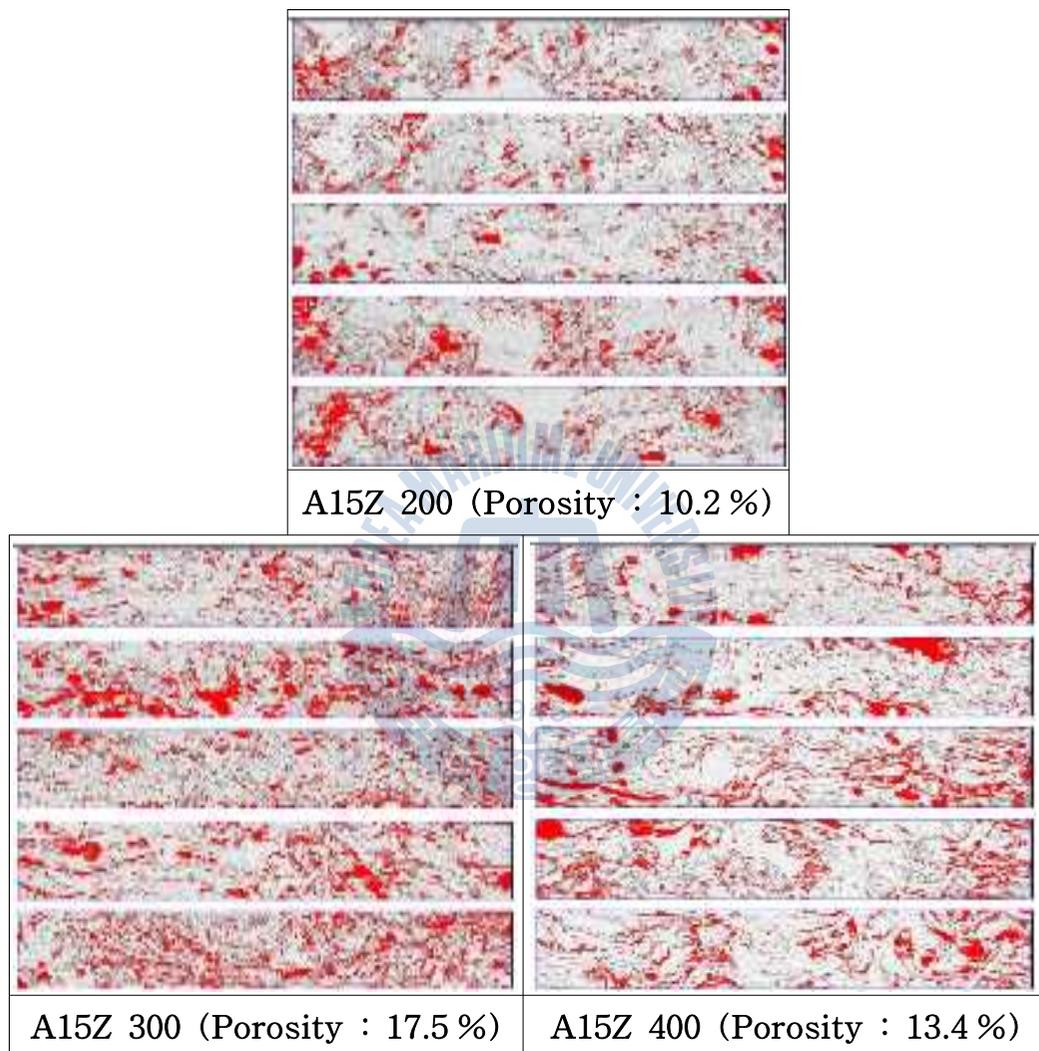


Fig.3.4.31 Comparison of porosity ratio of A15Z films with various coating thickness.

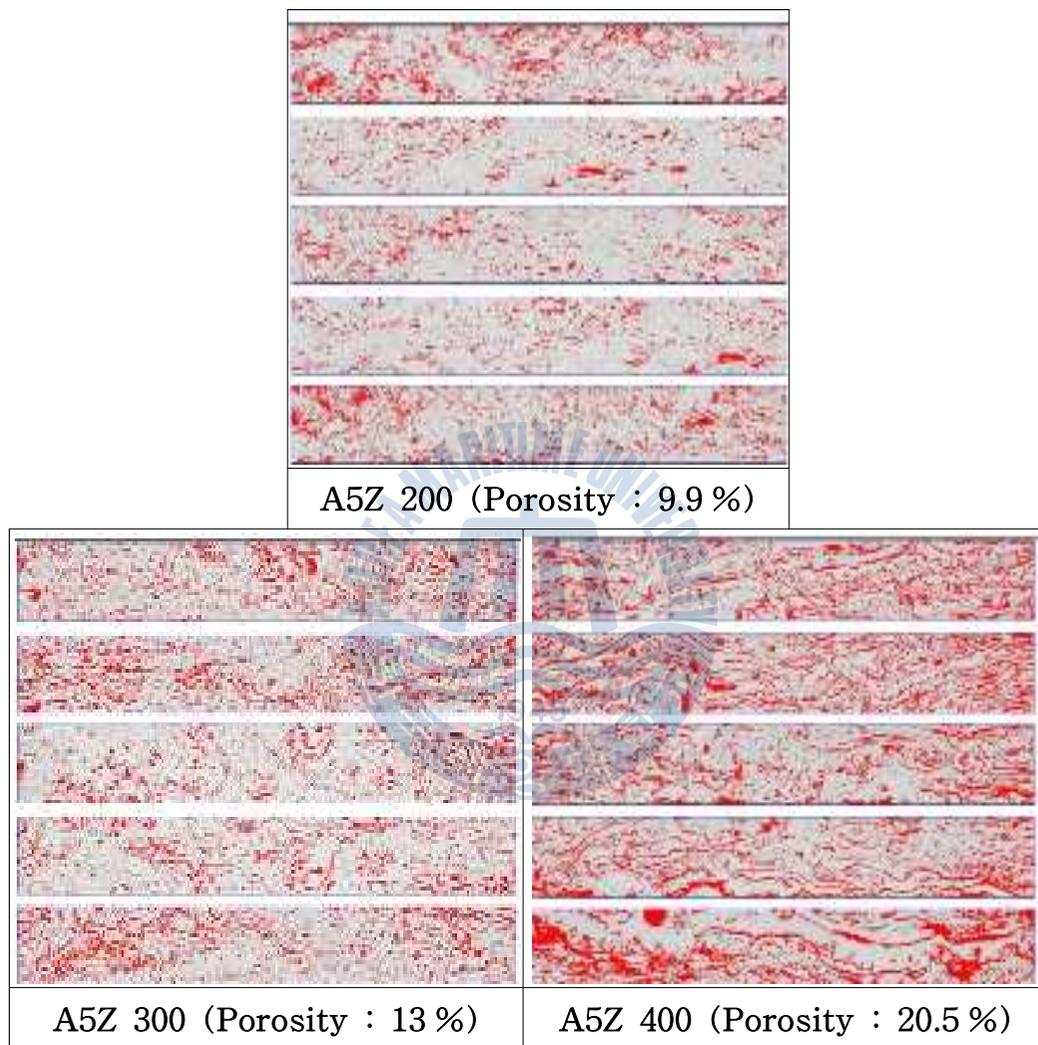


Fig.3.4.32 Comparison of porosity ratio of A5Z films with various coating thickness.

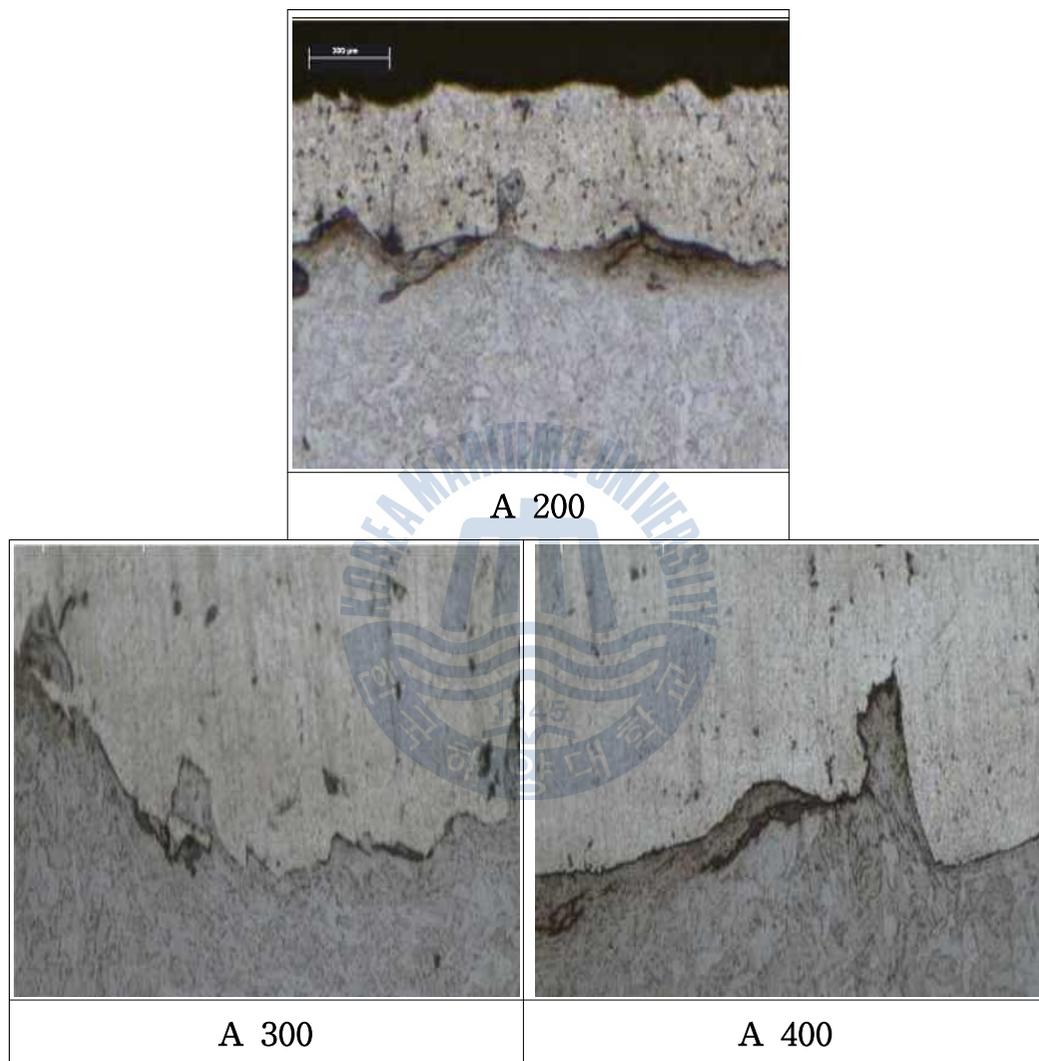


Fig.3.4.33 Cross section view of pure aluminum(Al) films with various coating thickness.

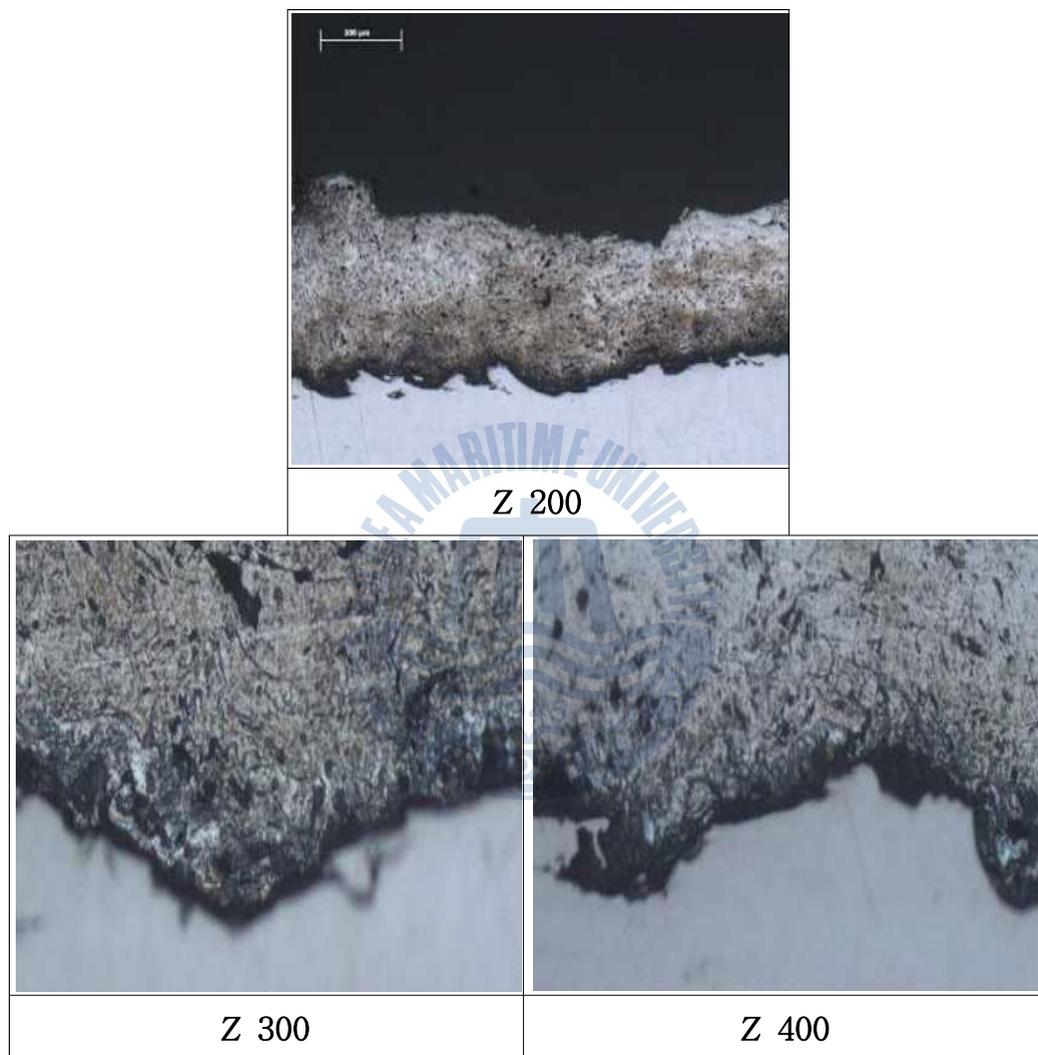


Fig.3.4.34 Cross section view of pure zinc(Zn) films with various coating thickness.

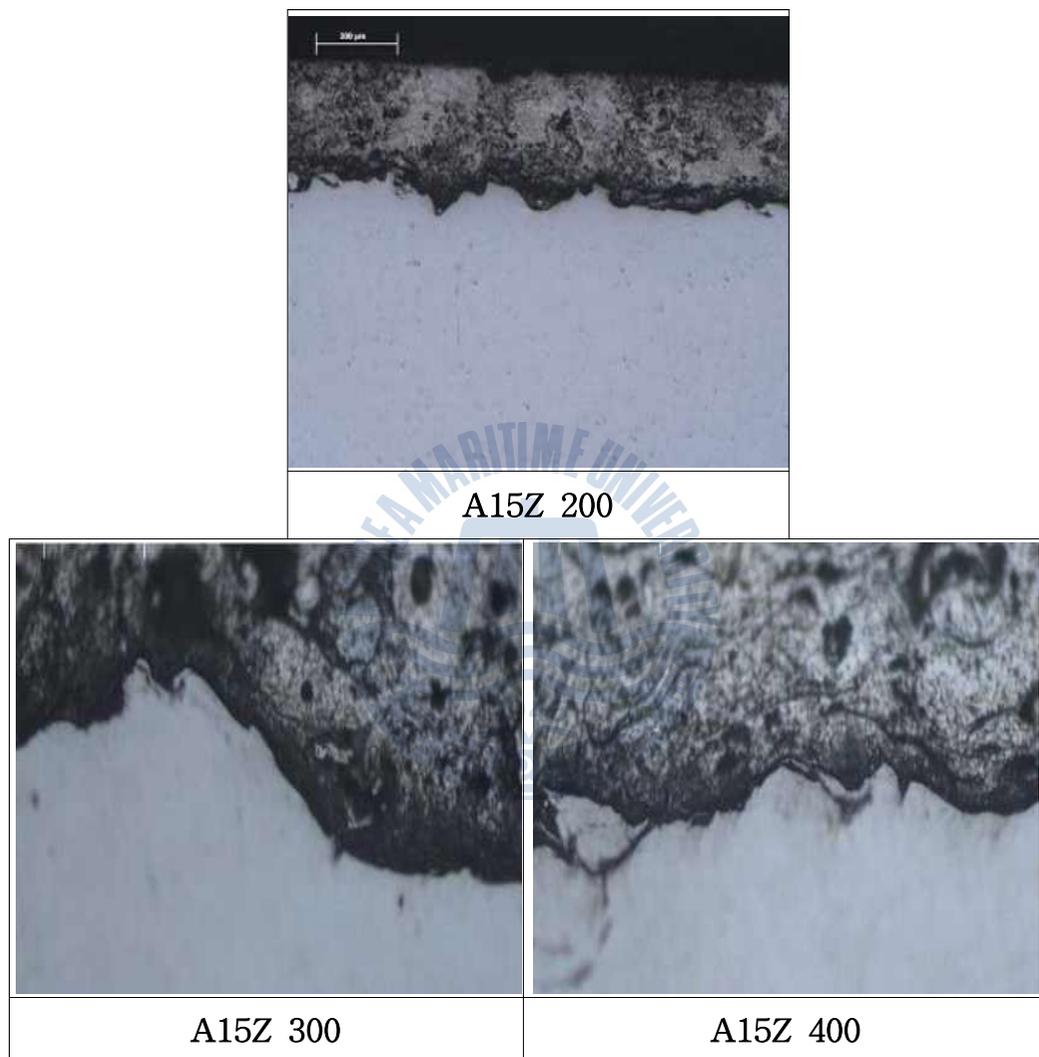


Fig.3.4.35 Cross section view of A15Z films with various coating thickness.

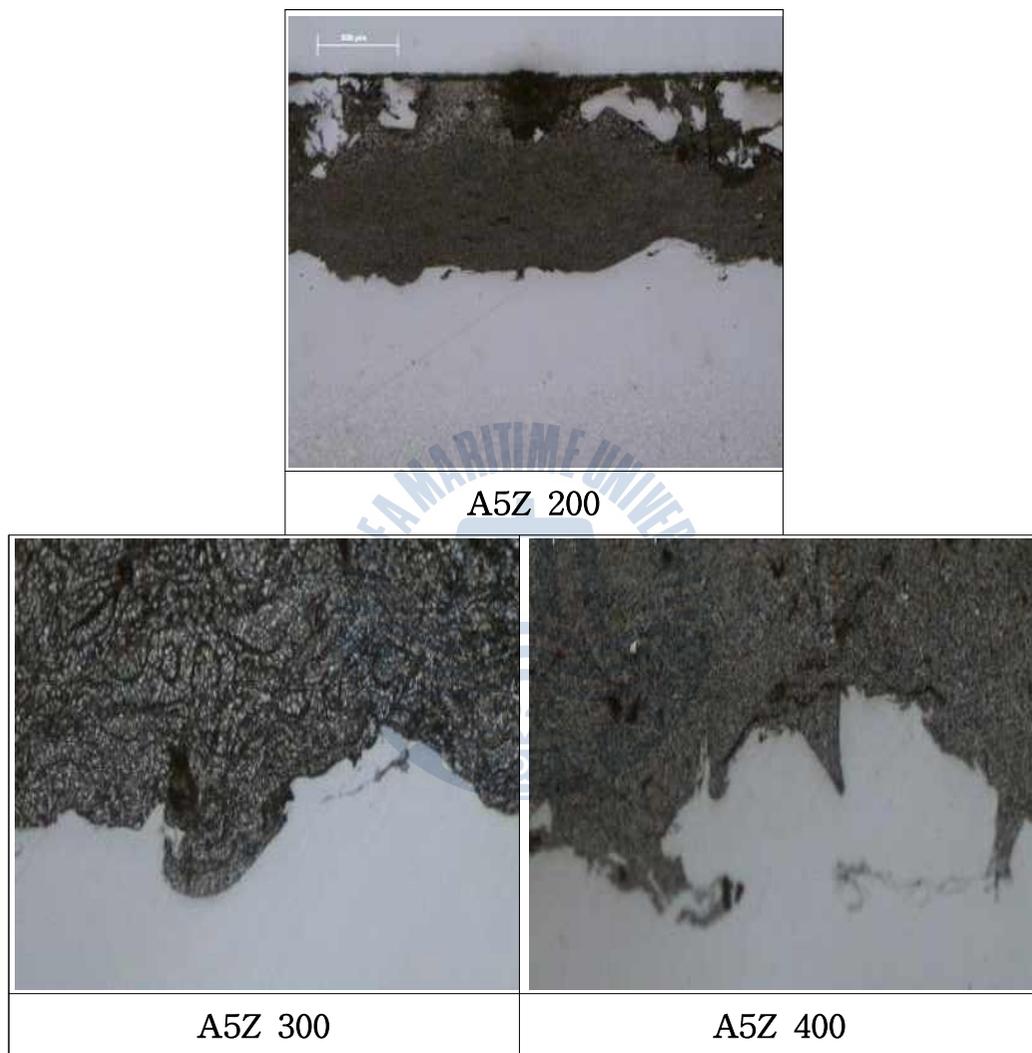


Fig.3.4.36 Cross section view of A5Z films with various coating thickness.

Fig. 3.4.37은 순 알루미늄의 피막의 표면의 SEM사진에 의한 표면모습을 보여주고 있다. 사진에서 알 수 있듯이 표면의 양상에는 큰 차이점을 발견 할 수 없었다. Fig. 3.4.38은 순 아연의 표면에 대한 SEM사진을 보여주고 있다. Z 200에 비해서 Z 300과 Z 400의 표면이 오목 볼록의 현상이 적은 경향을 보이고 있다.

Fig. 3.4.39는 A15Z 피막의 표면모습을 나타내고 있다. A15Z 300의 표면이 가장 평활한 양상을 나타내고 있다.

Fig. 3.4.40은 A5Z 피막의 표면의 SEM사진모습을 보여주고 있다. A5Z 200의 표면이 오목 볼록의 현상이 현저하며 피막이 두꺼울수록 평활한 양상을 나타내고 있다. 그리고 Fig. 3.4.41, Fig. 3.4.42, Fig. 3.4.43 및 Fig. 3.4.44는 순 알루미늄, 순 아연, A15Z 및 A5Z 피막에 대한 1000 배 배율의 SEM사진을 각각 보여주고 있으며, 이들 현상의 비교는 전술한 500 배 배율의 양상과 거의 같은 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다.



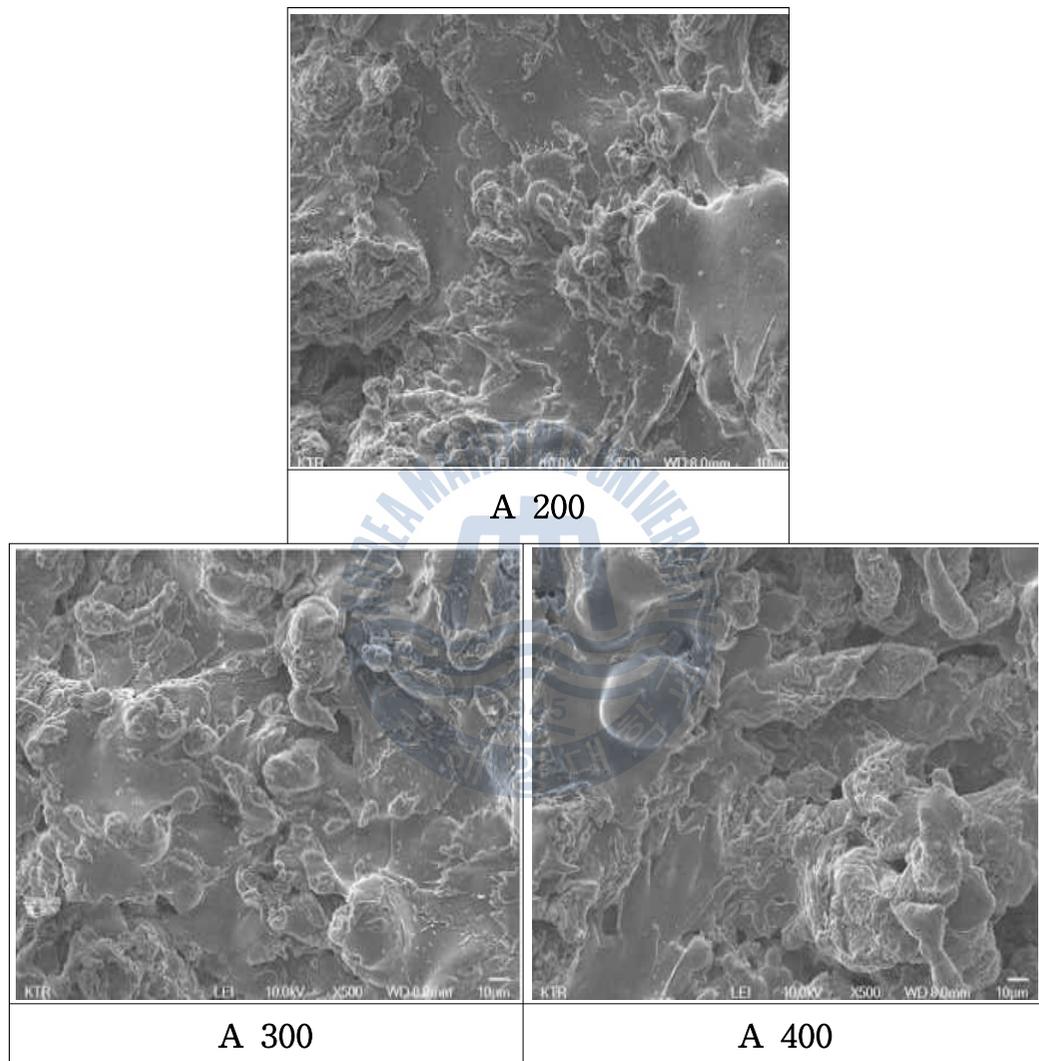


Fig.3.4.37 SEM morphologies of pure aluminum(Al) films with various coating thickness(x500).

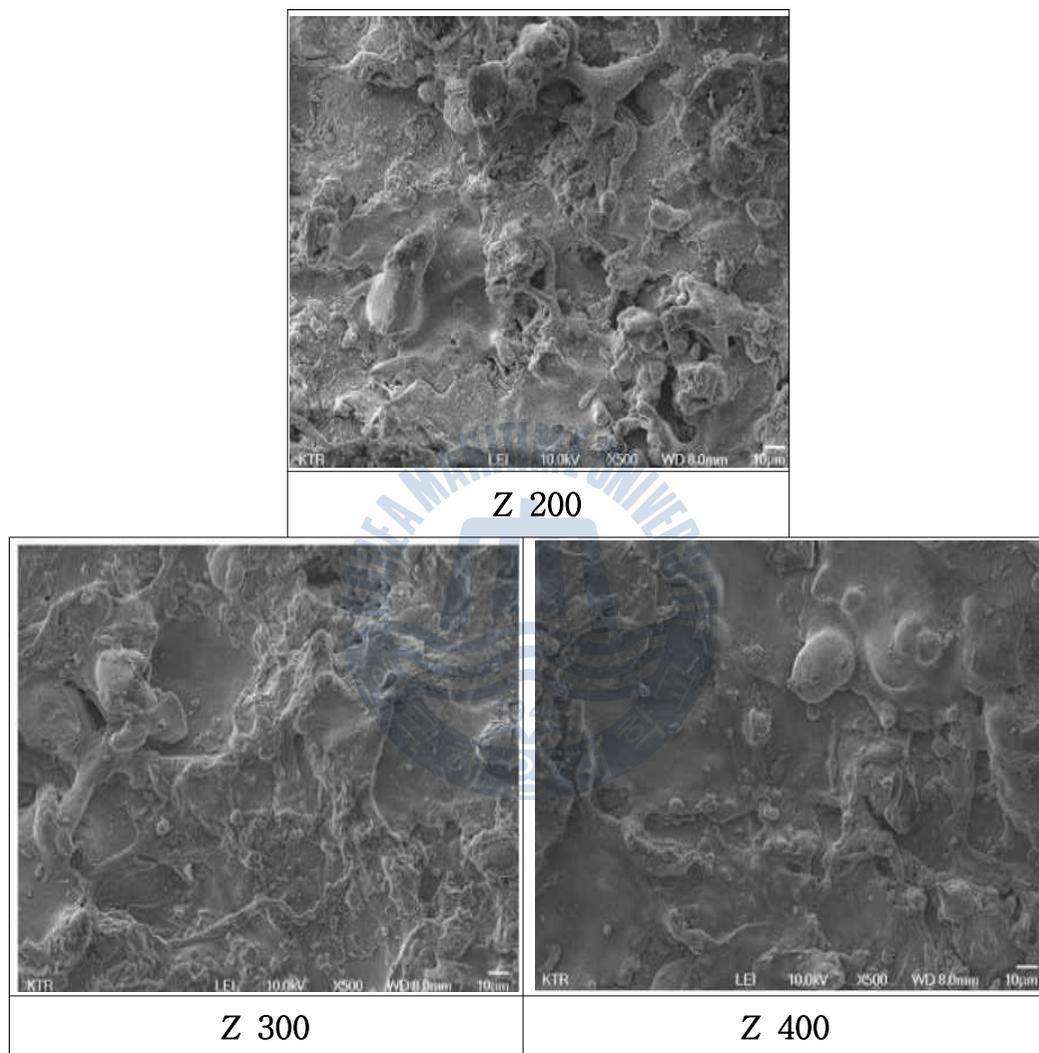


Fig.3.4.38 SEM morphologies of pure zinc(Zn) films with various coating thickness(x500).

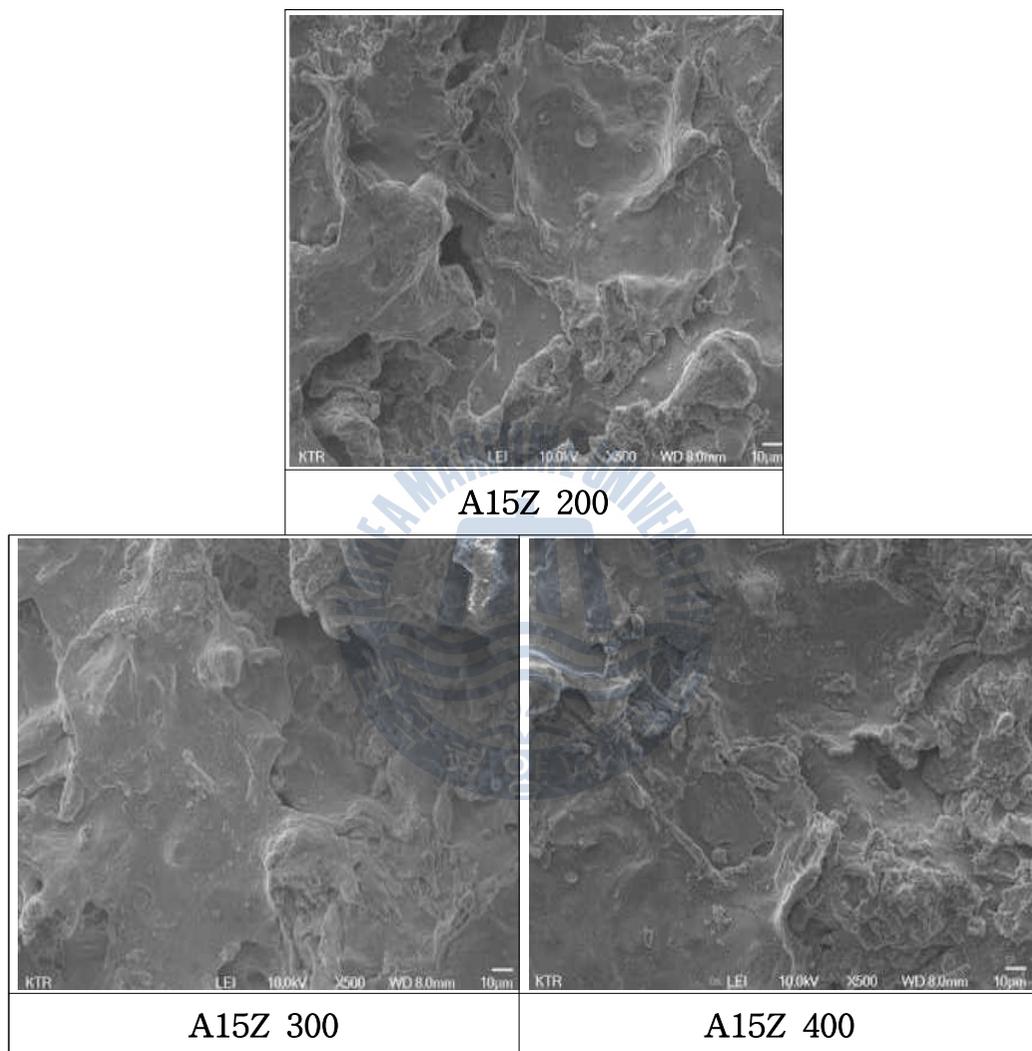


Fig.3.4.39 SEM morphologies of A15Z films with various coating thickness(x500).

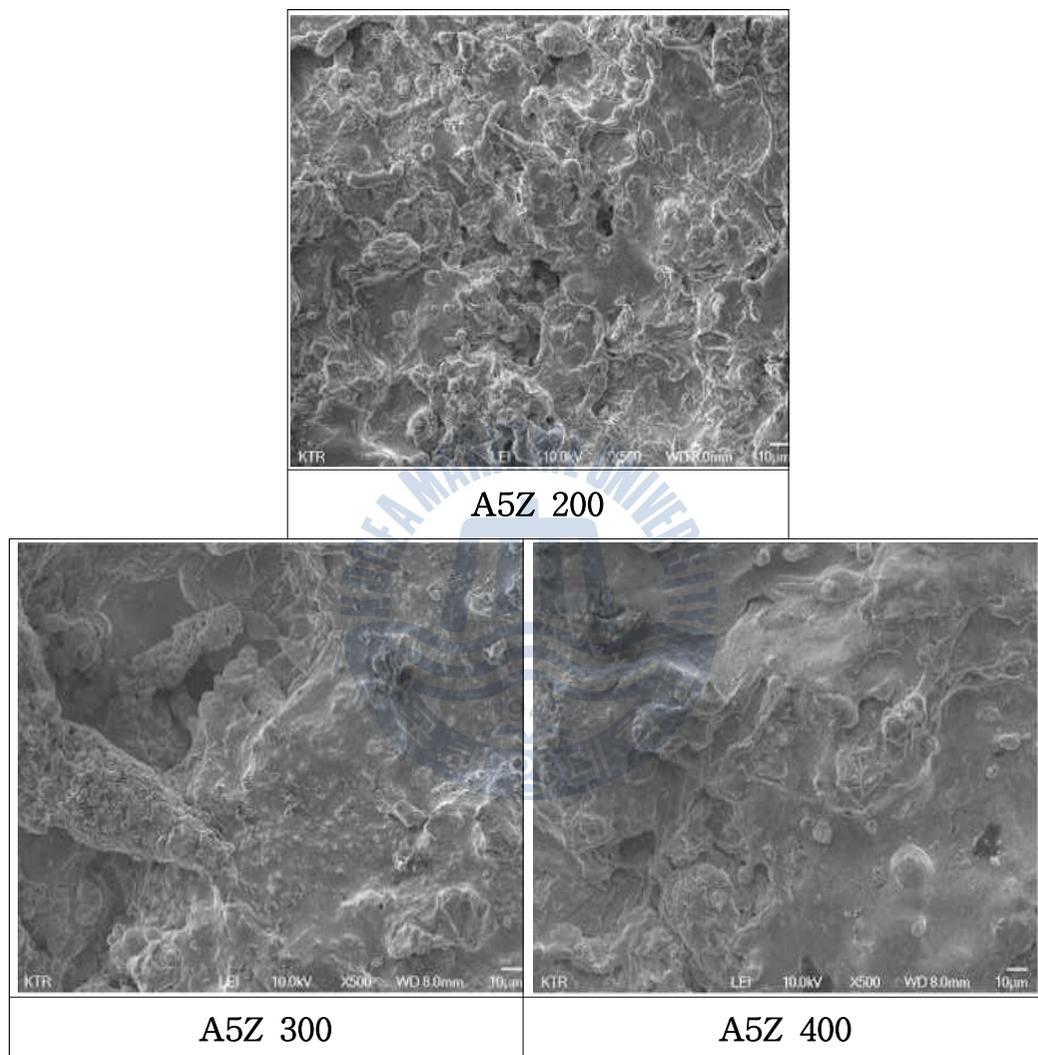
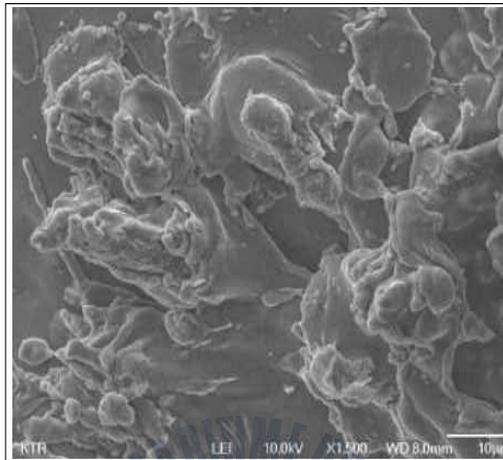
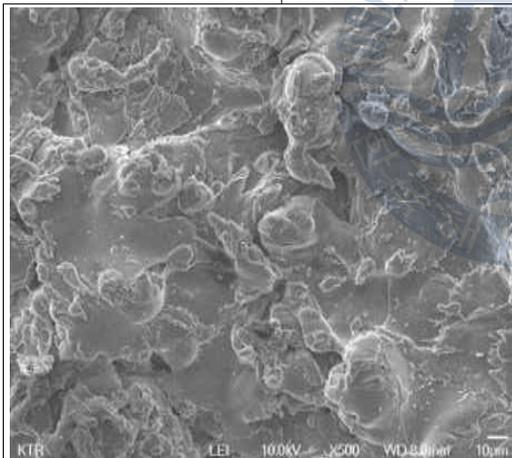


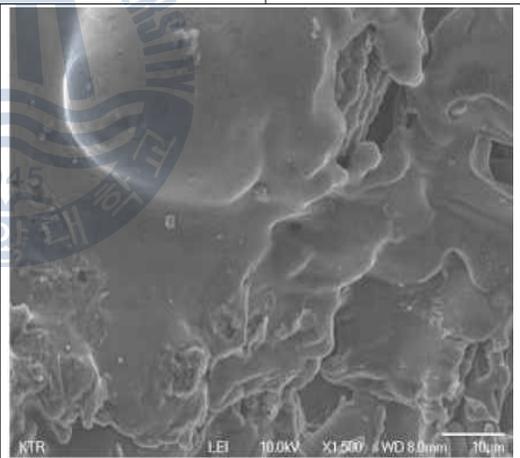
Fig.3.4.40 SEM morphologies of A5Z films with various coating thickness(x500).



A 200



A 300



A 400

Fig.3.4.41 SEM morphologies of pure aluminum(Al) films with various coating thickness(x1000).

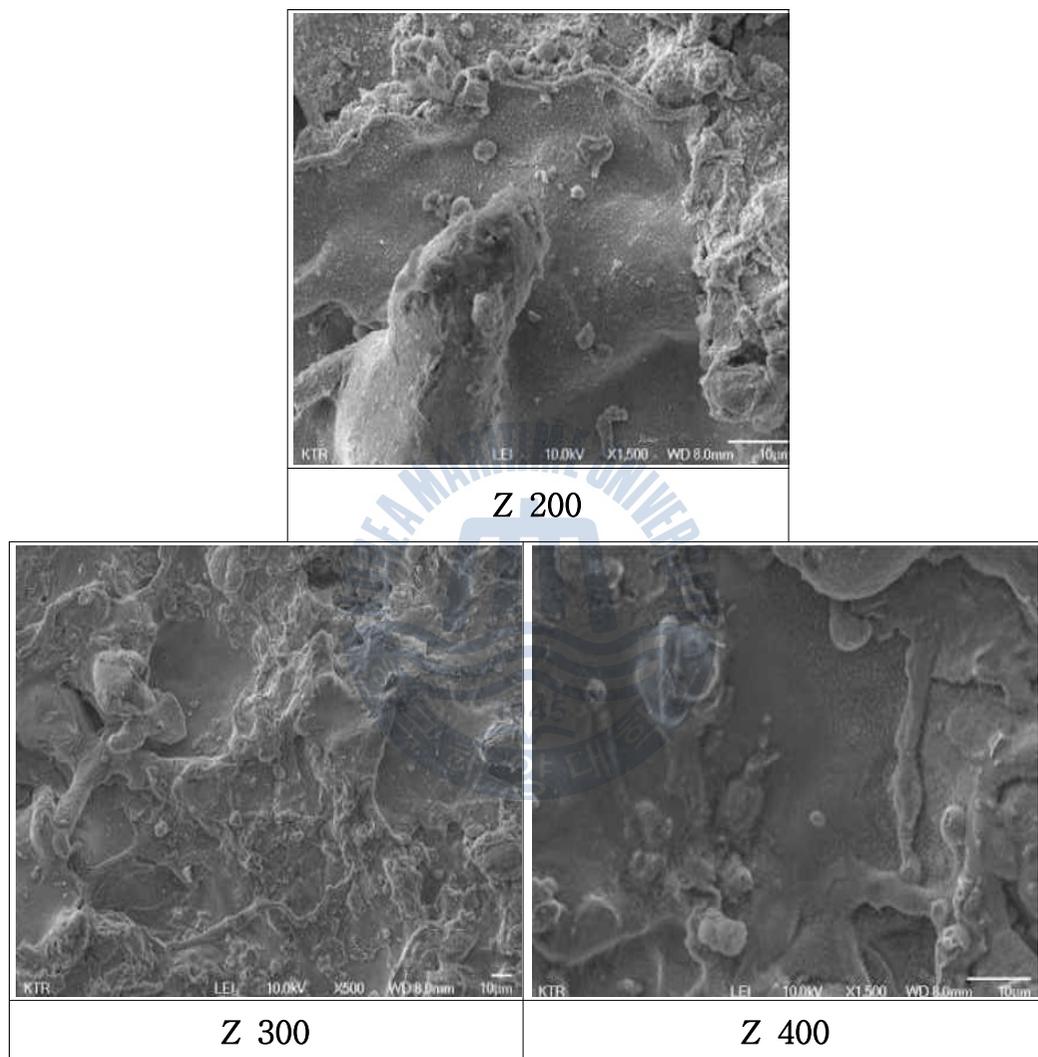
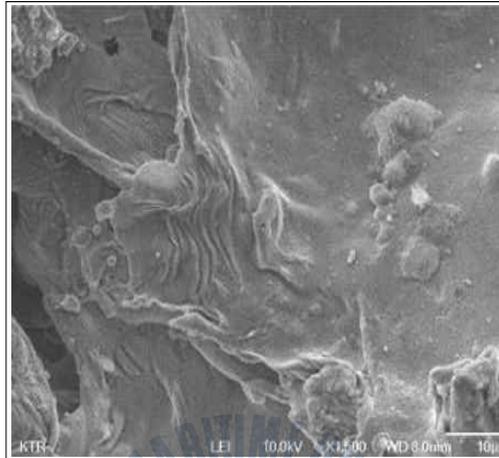
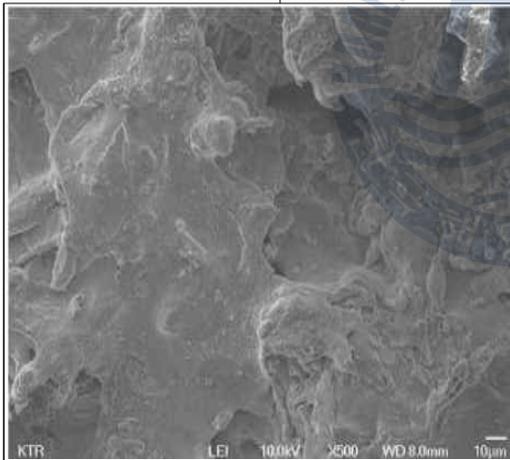


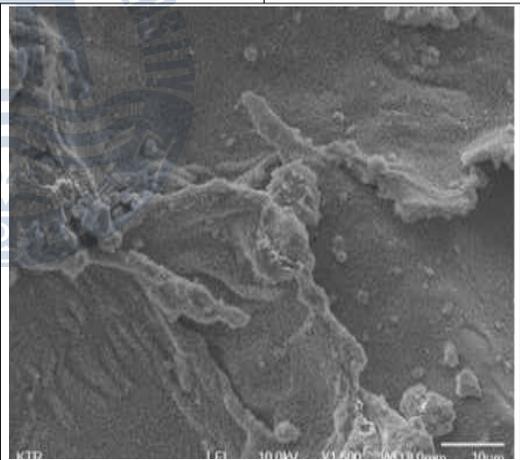
Fig.3.4.42 SEM morphologies of pure zinc(Zn) films with various coating thickness(x1000).



A15Z 200

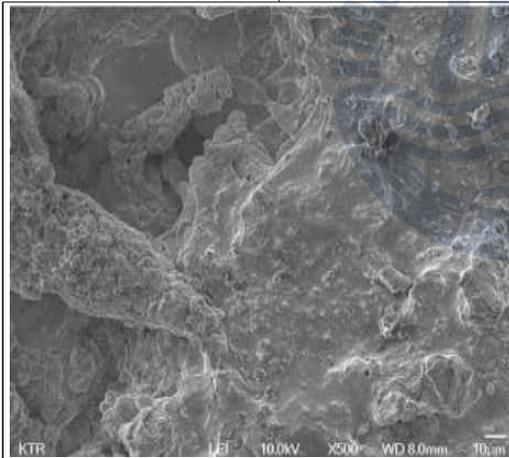
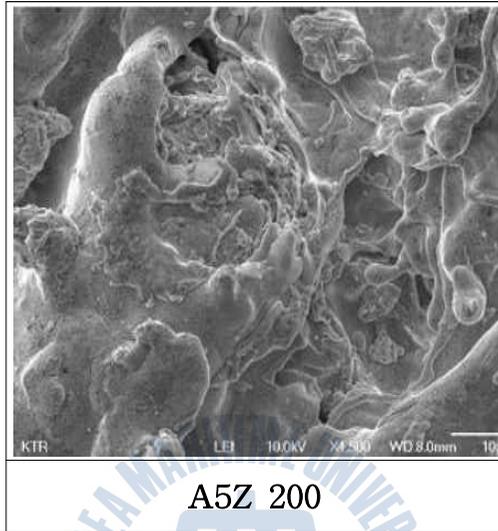


A15Z 300

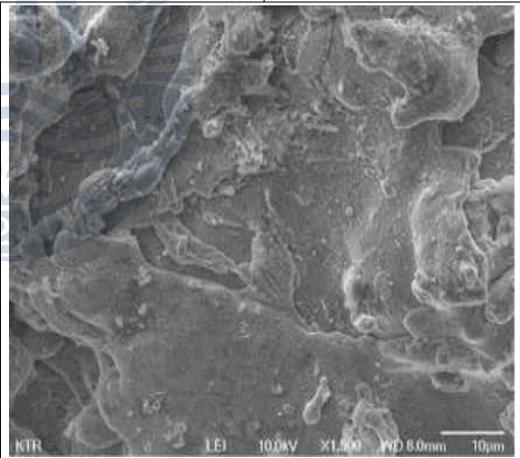


A15Z 400

Fig.3.4.43 SEM morphologies of A15Z films with various coating thickness(x1000).



A5Z 300



A5Z 400

Fig.3.4.44 SEM morphologies of A5Z films with various coating thickness(x1000).

3.4.2 결 론

각 종류의 피막 두께에 따른 특성을 비교 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 부식전위의 변화는 두께 별로 확실적인 경향을 나타내고 있지 않으나 대체적으로 피막의 종류에 관계없이 피막이 두꺼울수록 부식전위는 높은 경향을 나타내었다.
2. 분극곡선에서의 각 종류별 피막의 두께에 따른 분극특성 역시 확실적인 경향은 발견할 수 없었다.
3. 사이클릭 전도의 변화는 분극곡선의 특성과 일치하는 경향이 있음을 알 수 있었다. 그리고 사이클 횟수가 증가 할수록 순 알루미늄과 순 아연의 경우 사이클릭 곡선의 형태가 변화하고 A15Z와 A5Z의 경우 변화하지 않는 경향을 알 수 있었다.
4. 순 알루미늄의 경우 피막의 두께가 두꺼울수록 기공율 값이 적으며 순 아연, A15Z 및 A5Z의 경우 기공율 값이 크지는 경향을 알 수 있었다.
5. 부식된 표면과 SEM에 의한 표면의 형태는 확실적인 경향은 발견할 수 없었다.
6. 결과적으로 각 종류의 피막은 두께에 따라 그 특성이 달라지는 경향을 알 수 있었다.

4. 종합 결론

지금까지 아크용사법으로 순 아연(Z)과 순 알루미늄(A) 그리고 알루미늄과 아연의 혼합을 각각 85:15(A15Z), 95:5(A5Z)의 비율로 하여 이들 4 종류에 대한 피막의 두께를 200 μm , 300 μm 및 400 μm 의 용사된 피막을 제작하였다. 그리고 이들 피막의 종류와 두께에 따른 물성치와 내식 특성에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 해수용액에서 내식성이 가장 우수한 용사 피막은 피막의 두께에 관계없이 순 알루미늄(A)이었으며 가장 내식성이 떨어지는 피막은 피막의 두께가 200 μm 의 경우 순 아연(Z), 피막의 두께가 300 μm 인 경우 A15Z 그리고 피막의 두께가 400 μm 에서는 A5Z이었다.
2. 알루미늄에 아연을 합금화한 피막은 순 아연 피막의 내식성보다 다소 양호하지만 순 알루미늄 피막보다 내식성은 좋지 않았다. 즉, 육상의 대기 중에서 내식성이 우수한 것으로 알려진 갈바륨용사에 의한 피막(A15Z 200)도 해수 중에서는 순 알루미늄 A 200보다 내식성이 좋지 않았다.
3. 피막의 두께가 400 μm 의 경우 육상의 대기중에서 내식성이 우수한 것으로 알려진 갈바륨용사에 의한 피막 즉 A15Z 400은 해수 중에서 초기에는 순 알루미늄의 A 400보다 내식성이 좋지 않았으나 장기간의 부식 환경에 노출되어 있을 경우 A 400과 거의 같은 좋은 내식성을 가지는 것으로 판단되었다.
4. 전체적으로 부식의 양상은 해수용액에서 아연피막의 부식은 균일부식 형태를 나타 내었으며 순 알루미늄, A15Z 및 A5Z피막의 형상은 표면의 오목 볼록이 관찰되는 불균일부식의 형태를 나타내었다.
5. 순 알루미늄과 순 아연의 기공율 값은 A15Z 및 A5Z의 기공율에 비해서 적은 값을 나타 내었으며, 또한 순 알루미늄의 경우 피막의 두께가 두꺼울수록 기공율이 적어지고 반대로 순 아연, A15Z 및 A5Z의 경우 피막의 두께가 두꺼울수록 기공율이 커지는 경향을 알 수 있었다.
6. 결과적으로 피막의 종류와 두께가 변화함에 따라 내식특성과 물성치가 달라지는 실험결과를 얻을 수 있었다.

참고문헌

- [1] J-p. hirvonen, P. Kauppinen and P. Andersson : Elastic dry sliding characteristics of HVOF-sprayed Al₂O₃ and Al₂O₃-TiO₂ coating, Preceeding of the 1993 National Thermal Spray Conference, pp475 ~ 480
- [2] Denny A. Jones, "PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION", Maxwell Macmillian International Publishing Group, New York, USA, pp.398, 1991.
- [3] The Techonlogy Center of the Coastal Development, Corrosion Control Manual of Harbor Steel Structure, Tokyo, Jappen, pp. 21, 1987.
- [4] W. Von Baeckmann, "Handbook of CATHODIC CORROSION PROTECTION", Guef publishing Company, Houston Texas, USA pp.180, 1997.
- [5] Mars G. Fontana etc., "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, Inc, New Jersey, USA pp.39, 1978.
- [6] R.F. Bunshah, "Deposition technologies for films and coatings", Noyes Pub., Ch. 1. pp. 234-239, 1982.
- [7] H.S, Ingham and A.P Shepart, "Flame Spray Handbook, Metco Inc., vol. III, 1985.
- [8] M.H Regina, Pombo Rodriguez, S.C.Roman, U.Schereiner, " Comparision of Aluminum coatings deposited by flame spray and electric arc spray", Surface and Coating Technology. Vol. 202, pp. 172-179, 2007.
- [9] J.Wilden, H.Frank, J.P.Bergman, " Process and microstructure simulation in thermal spraying", Surface and Coating Technology, Vol. 201, pp. 1962-1968, 2006.
- [10] B.Gerard, "Application of thermal spraying in the automobile industry", Surface and Coating Technology, Vol. 201, pp. 2028-2031,

2006.

[11] W.B. Choi, L. Li, Y. Luzin, H.J. Park, "Integrated characterization of cold sprayed aluminum coatings", *Acta Materialia*, Vol. 55, pp. 857-866, 2007.

[12] R.S.C. Pendes, S.C. Amico, A.S.C.M. D'oliveira, "The effect of roughness and pre-heating of the substrate on the morphology of aluminum coatings deposited by thermal spraying", *Surface and Coating Technology*, Vol. 200, pp. 3049-3055, 2006.

[13] J. Newman & J. E. Soc, *Corrosion and Prevention*, pp. 138 (1991)

[14] D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Co. pp. 39~166 (1992)

[15] 문경만, 알기 쉬운 문답식 실용전기화학, 효성출판사, pp. 63~184 (1999)

[16] 米山 宏, "電氣化學", 大日本國書, p.86~121 (1985)

[17] A. Kay : "Successful Hypersonic Spray Application in steel Industry", *Thermal Spray Technology-New Ideas and Processes*, (1989)443~448

[18] M. Thorpe : "Recent Advances in Arc Coating Technology and Equipment". *Thermal Spray Coating*, ASM International

[19] H. D. Steffens : "Metallurgical Changes in the Arc Spraying of Steel", *British Journal*, 10 597~605

[20] D. Apelian, B.H. Kear and H. W. Schadler : "Spray Deposition Process", *Rapidly Solidified Crystalline Alloys*(ed. S. K. Das, B. H. Kear and C. M. Adam), The Metallurgical Society, Inc. Pennsylvania, (1985) 93~109

[21] R. McPherson : "A review of Microstructure and Properties of Plasma Sprayed Ceramic Coatings", *Surf. Coat. Tech.* 39/40, (1989) 173~181