

# 용사 도막의 내식성에 관한 전기화학적 평가

신 중 하<sup>1</sup>·문 경 만<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>한국화학시험연구원, <sup>2</sup>한국해양대학교 조선기자재공학부  
(2010년 11월 2일 접수, 2010년 12월 29일 수정, 2010년 12월 29일 채택)

## An Electrochemical Evaluation on the Corrosion Property of Metallizing Film

Joong-Ha Shin<sup>1</sup> and Kyung-Man Moon<sup>2,\*</sup>

<sup>1</sup>Korea Testing & Research Institute, Yeongdeungpo-gu, Seoul, 150-038, Korea

<sup>2</sup>Dept. of Marine Equipment Engineering, Korea Maritime Univ. Dong Sam-2Dong Young Do-Gu, Pusan, 606-791, Korea

(Received November 2, 2010; Revised December 29, 2010; Accepted December 29, 2010)

Many surface protection methods have been developed to apply for constructional steels used under severe corrosive environment. Thermal spray coating has been known to be an attractive technique due to its relatively high coating speed. Furthermore high corrosion resistance of coated film with thermal spray is required to expand its application. Four types of coated films(DFT:300  $\mu\text{m}$ ) such as pure zinc, pure aluminum and two Al-Zn alloy (Al:Zn=85:15 and Al:Zn=95:5) onto the carbon steel (SS401) were prepared with arc spray, and the corrosion behavior of their samples were evaluated by electrochemical method in this study. Pure aluminum sample showed high corrosion resistance behavior exposed to sea water solution and pure zinc and alloy (Al:Zn=95:5) samples followed pure aluminum sample. The other alloy(Al:Zn=85:15) so called galvalume coated onto the carbon steel ranks the 4th corrosion resistance in this study. The results of porosity ratio of those samples by observation are well matched with the electrochemical data.

**Keywords** : thermal spray, corrosion resistance, electrochemical methods, galvarium, pitting , porosity ratio

### 1. 서 론

최근 산업 사회의 급격한 발전에 따라 환경오염의 중대는 가속화되고 있다. 따라서 각종 육해상의 강구조물 들은 점차 가혹한 부식 환경하에 노출되어 있다고 해도 과언이 아니다. 이처럼 가혹한 부식 환경하에 있는 강구조물을 보호하기 위한 여러 가지의 방식법이 채택되고 있으며 이들 방법을 크게 분류하면 재료자체의 표면개질과 표면피복에 의한 표면제어법으로 대별할 수 있다.<sup>1)~6)</sup> 재료의 조직변화에 의한 표면개질법으로는 침탄, 질화, 이온주입 및 금속확산 등이 있으며, 표면피복에 의한 개질법으로는 도장, 도금, 크래딩용접, 물리증착(PVD), 화학증착(CVD) 및 용사법 등이 있다.<sup>7)</sup> 이들 표면 피복에 의한 개질법 중에서 용사 기술은 비교적 최근에 발달된 표면 피복기술로서 열원의 종류에 따라 플라즈마, 가스 화염 및 아크 열원으로 나누어 진다. 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 연구

결과도 보고되고 있다.<sup>8)~13)</sup>

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 있으며 특히 육상의 환경변화에 따른 도막의 내식성평가는 있으나 해수용액에서의 내식성 평가는 거의 없는 실정이다.

지난 연구<sup>14)</sup>에서는 아연, 알루미늄 및 이들 두 금속을 일정 비율로 혼합하여 만든 합금피막(200  $\mu\text{m}$ )을 만든 후 이들 금속피막의 상대적인 내식성 평가를 해수용액에서 전기화학적 관점에서 비교 고찰하였다. 본 연구에서는 도막두께를 300  $\mu\text{m}$ 로 하였을 경우 도막의 내식성평가와 또한 200  $\mu\text{m}$ 와 어떤 차이점이 있는지에 대해서 비교고찰 하였다. 따라서 아연과 알루미늄의 합금피막과 순수아연과 순수 알루미늄 피막 등의 두께변수가 해수에서 가지는 상대적 내식성의 비교고찰의 결과는 장수명의 고내식성 합금 피막을 생성하

\* Corresponding author: lab@hhu.ac.kr

기 위한 용사 기술개발에 좋은 참고 자료가 되리라 기대된다.

## 2. 사용재료 및 실험방법

### 2.1 용사조건 및 용사재료

실험에 사용한 모재 시험편은 일반 강구조용강으로 널리 사용되고 있는 SS401 강이며 표면처리는 직경 2 mm의 와이어 볼트 브라스트를 압력 약 7 kg/cm<sup>2</sup>로 실시하였으며 앵커의 정도는 50 ~ 70 μm이다. 그리고 본 실험에서 사용한 용사법은 아크 용사법이며, 용사시의 공기압력은 6~7 kg/cm<sup>2</sup>, 아크시의 화염온도는 약 4100 °C, 그리고 용사거리는 150~200 mm, 입자의 스피드는 약 400 m/s이다. 용사의 상세조건은 Table 1과 같다. Table 2는 용사피막의 종류와 도막의 두께를 나타내고 있다. Table 2에서 알 수 있듯이 도막 두께(DFT; Dry Film Thickness)는 300 μm로 하였으며 도막의 종류는 순 알루미늄과 아연 및 알루미늄과 아연의 혼합비를 각각 85:15, 95:5의 비율로 하였다. 그리고 이들 용사된 피막의 약호를 순서대로 각각 A 300, Z 300, A15Z 300 및 A5Z 300으로 하였다.

### 2.2 용사피막의 물성치 및 전기화학적측정법

용사된 피막의 단면층을 촬영하고 피막표면의 SEM 사진을 측정하였다. 그리고 용사된 피막의 기공율을 비교 관찰하였다. 본 실험에 사용된 관찰 측정장치(image analyzer)는 독일의 Leica사 제품이며 SEM 측정장치는 일본의 JEOL사(모델명:JSM\_6701F)의 제품이다.

Table 1. Surface pre-treatment and spray condition

Surface Pre-treatment							
Metal	Blasting(Φ)		Pres.	Anchor			
SS401	Cut wire steel ball 2mm		7 kg/cm <sup>2</sup>	50 ~70μm			
Wire Arc Spray Condition							
Air press. (kg/cm <sup>2</sup> )	V	A	Spray distance(mm)	Flame Temp. (°C)	Part. speed (m/s)	Adh. ratio (psi)	
6~7	32	300	150~200	4,100	400	8,000	

Table 2. Coating films with the variation of Al and Zn content

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

그리고 전기화학적 측정을 위해 용사된 피막의 시험편을 샌드페이퍼 100번에서 2000번까지 연마한 후 노출면적 1 cm<sup>2</sup>만을 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. 측정방법은 부식전위 변화와 부식전위 변화에 따른 양극 및 음극분극곡선의 측정과 타펠외삽법에 의한 부식전류밀도를 측정하였다. 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, 그리고 delay time은 1800초로 하였다. 단 사이클릭 선도변화 측정은 +1.5 V ~ -0.2 V 영역에서 30 mV/s의 주사속도로 하였으며 부식된 표면사진은 멀티미디어 영상현미경(Sometech 사, Model: SV35)으로 200배 배율로 관찰하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1은 침지시간의 변화에 따른 각 용사피막의 부식전위 변화를 나타내고 있다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 A 300(Al:100%)의 피막이 부식전위가 가장 귀한 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 귀한 값을 나타내고 있으나 실제의 해수용액에서의 부식전위는 아연이 약 -0.80 V(NHE)로 알루미늄의 -0.53 V(NHE)에 비해서

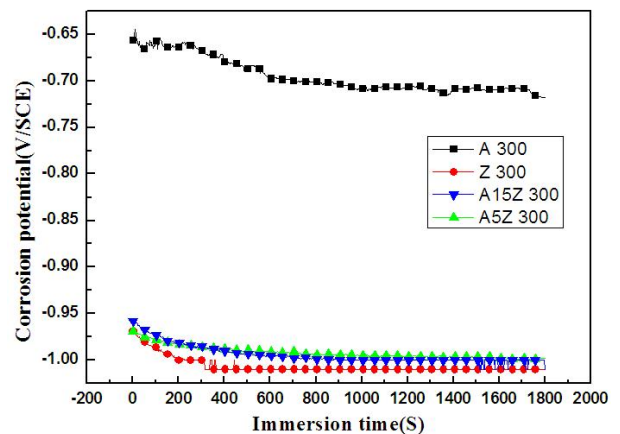


Fig. 1. Time dependence of corrosion potential of samples exposed to seawater solution.

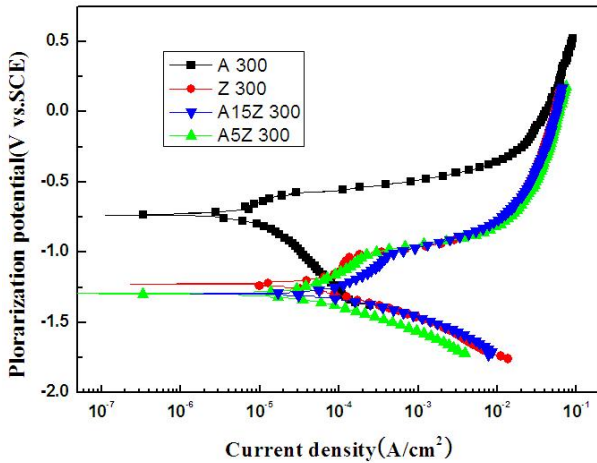


Fig. 2. Polarization curves of samples in seawater solution.

오히려 낮은 값을 나타내는 것으로 알려져 있다. 따라서 해수용액에서 A 300이 Z 300에 비해서 현저하게 높은 부식 전위를 나타내는 본 실험의 결과와도 잘 일치 하는 것으로 판단된다. 전위-pH도<sup>15)</sup>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 사료된다. 이 경우 알루미늄은 치밀한 산화막을 형성하나 아연의 산화막은 염소이온에 의해서 파괴되어 알루미늄에 비해서 치밀한 산화막을 형성하지 못하여 Fig. 1의 부식전위상태에서 알루미늄은 아연에 비해서 귀한 부식전위를 형성하는 것으로 생각된다.

Fig. 2는 해수용액에서 측정한 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. 3은 Fig. 2의 분극곡선에서 타펠외삽법에 의해서 구한 각 도막의 부식전류밀도를 나타내고 있다. A 300의 순 알루미늄도막이 부식전류밀도가 가장 적은 내식성이 우수한 경향을 알 수 있다. 그리고 Z 300, A5Z 300, A15Z 300의 순으로 부식전류밀도가 증가하는 즉 내식성이 좋지 않은 실험결과를 얻을 수 있었다.

Fig. 4는 각 시험편의 용사된 피막의 표면 임피던스 값을 나타내고 있다. A 300의 임피던스가 가장 높은 값(0.1 Hz)을 나타내고 있으며 A5Z 300, Z300 및 A15Z300의 순으로 낮은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 A5Z 300이 A15Z 300에 비해서 다소 높은 값을 나타내며 이들 임피던스값의 경향은 Fig. 1의 부식전위의 경향과 Fig. 3의 부식전류밀도의 변화와 비교적 일치하고 있음을 알 수 있는데 즉 부식전위가 귀한 값을 유지할수록 내식성이 좋을수록

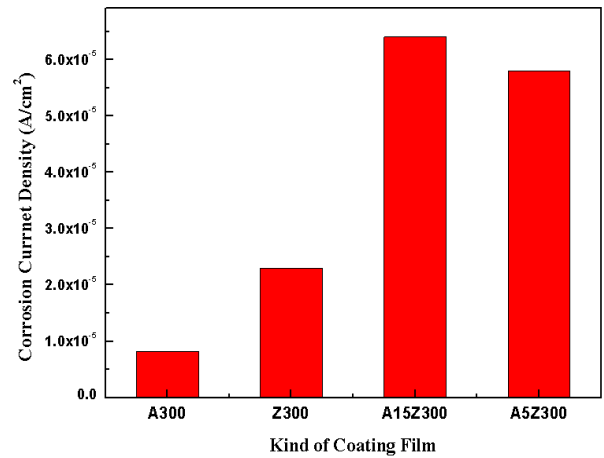


Fig. 3. Comparison of corrosion current densities obtained by Tafel fitting method from polarization curves.

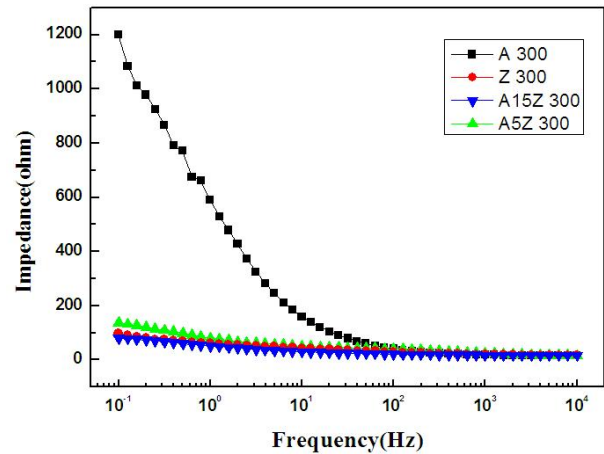


Fig. 4. Bode plot of samples exposed to seawater solution.

임피던스 값도 높은 값을 보여주고 있는 경향을 알 수 있다.

Fig. 5는 각 용사피막의 첫 번째 사이클의 변화를 나타내고 있다. Fig. 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. 6의 15번째 사이클과 Fig. 7의 30번째 사이클에서도 거의 같은 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다. 도막두께가 200  $\mu$ m인 경우의 실험결과에서는 15번째 사이클까지는 A5Z 300, Z 300 및 A15Z 300이 겹쳐 있었으나 30번째 사이클에서는 A15Z 200과 A5Z 200은 겹쳐져 있으나 Z 200의 선도는 다소 오른쪽으로 기울고 있음을 알 수 있었다. 이것은 선도의 변화가 계속 될수록 즉 피막의 양극 반응이 계속 될 경우 표면의 산화막이 용해 박리되어 Z 200이 다른 도막에 비해서 분극저항이

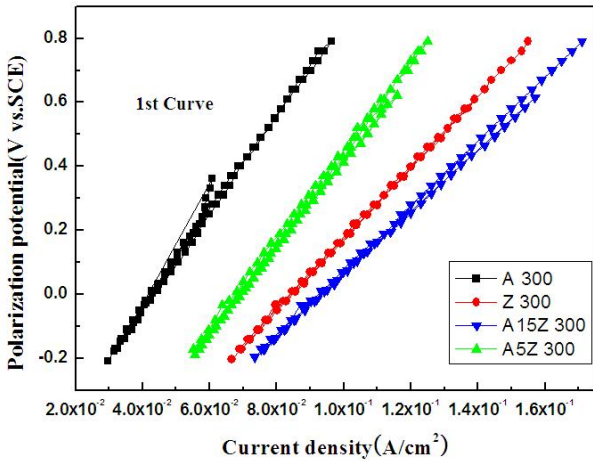


Fig. 5. Cyclic voltammogram of samples after first sweeping in seawater solution.

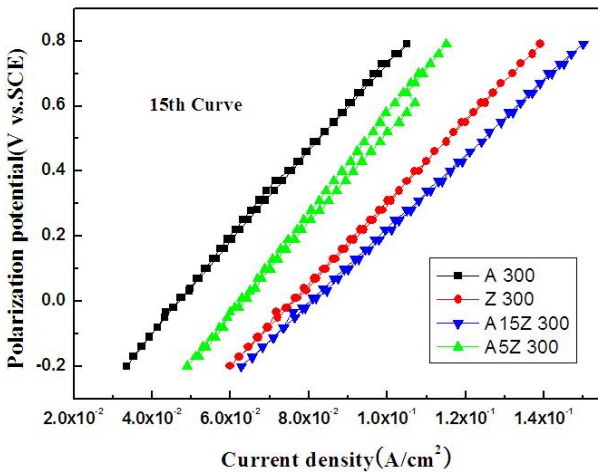


Fig. 6. Cyclic voltammogram of samples after 15<sup>th</sup> sweeping in seawater solution.

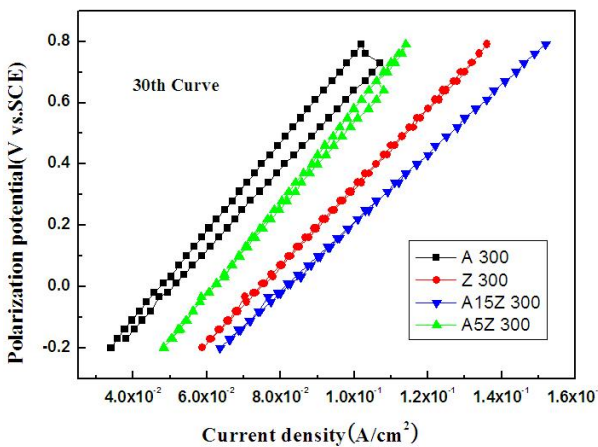


Fig. 7. Cyclic voltammogram of samples after 30<sup>th</sup> sweeping in seawater solution.

떨어지고 있음을 유추할 수 있으나 본 실험의 결과 300  $\mu\text{m}$  도막의 두께 즉 도막이 두꺼우면 초기에 형성된 산화막의 내식성이 그대로 유지하는 경향이 있는 것으로 사료된다. 그러나 용융아연도금의 경우에는 도막이 두꺼우면 부착력이 저하한다는 연구결과도 있다.<sup>16)</sup>

Fig. 8은 분극 곡선 측정 후의 각 도막의 부식된 표면의 모습을 보여주고 있다. 부식현상의 구체적인 비교고찰은 부식생성물의 정량적인 분석이 함께 진행되어야 가능한 것으로 생각된다. 다만 A15Z 300의 경우에는 다른 시험편에 비하여 표면전체가 비교적 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 균일부식 형태를 나타내는 것으로 생각된다. 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 300이 A 300에 비해서 오히려 내식성이 떨어지는 실험결과를 얻었다. 그러나 부식표면의 형태는 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. 9는 각 용사 된 도막의 단면을 이미지 분석법을 이용하여 각 시편에 대하여 5회에 걸쳐 촬영한 모습이며 각 촬영시에 구한 기공률 값의 평균치를 함께 나타내고 있다. Fig. 9에서 알 수 있듯이 A 300의 경우 가장 낮은 1.7%의 기공률을 보였으며 A15Z 300이 가장 높은 17.5%의 높은 기공률을 보여주고 있음을 알 수 있다. 알루미늄은 밀도가 20

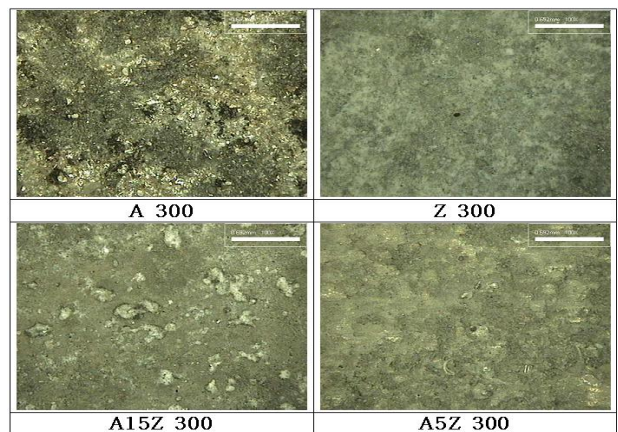


Fig. 8. Corroded surfaces of various coating films after drawing of polarization curves(x200).



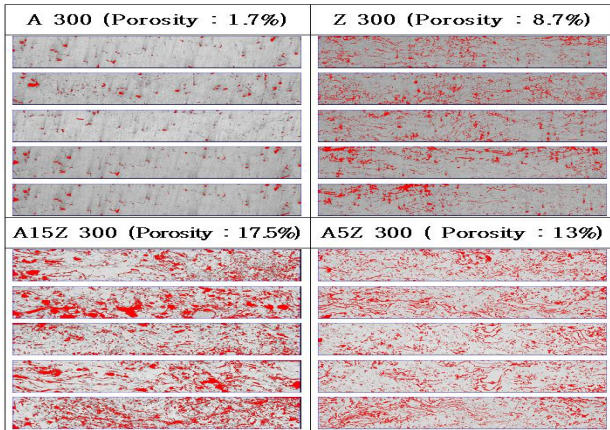


Fig. 9. Macro photographs of porosity ratio of various coating films.

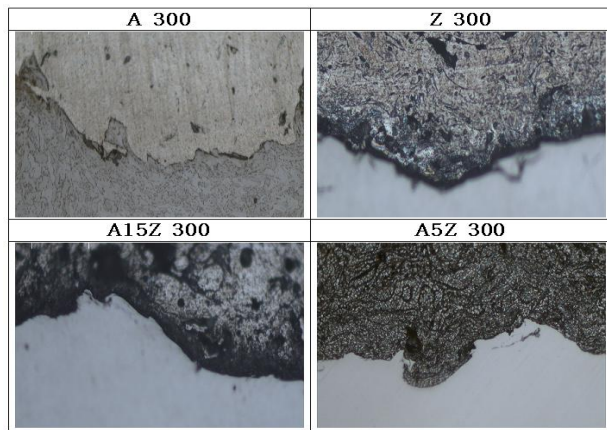


Fig. 10. Cross sectional view of various coating films.

℃에서 2.71(g/cm<sup>3</sup>)로 아연의 7.13(g/cm<sup>3</sup>)에 비해서 비교적 낮은 경금속이다. 따라서 도막두께가 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 도막이 두꺼울수록 상부의 용융금속이 하부의 기공을 메우는 특성이 알루미늄이 양호한 것에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 10은 각 용사된 도막의 단면 사진을 보여주고 있다. A 300의 단면이 다른 시험편 도막에 비해서 비교적 평활한 형태의 단면을 나타내고 있으며 다른 도막의 단면은 표면에 기공흔적과 거친 표면을 보여주고 있으며 Fig. 9의 기공율과 상관관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 11은 각 용사된 도막의 표면을 전자현미경으로 500 배의 확대된 모습을 보여주고 있다. A15Z 300의 경우에는 표면이 비교적 평탄한 양상을 나타내고 있으며 A 300, Z

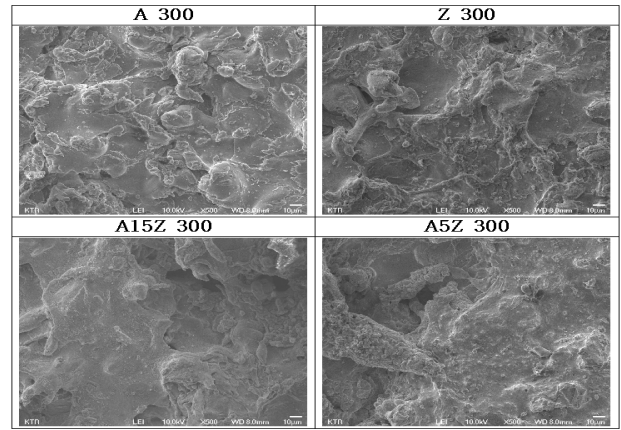


Fig. 11. SEM morphology of surface coating films(x500).

300 및 A5Z 300은 표면의 오목볼록이 다소 심한 느낌을 나타내고 있다. 따라서 표면이 평탄하면 균일 부식이 일어나며 표면이 오목볼록한 경우 국부부식의 발생가능성이 높은 것으로 설명한 Fig. 8의 부식된 표면의 형태를 재확인하는 계기가 될 수 있을 것으로 사료된다.

#### 4. 결 론

지금까지 아크용사법으로 용사된 도막의 금속성분에 따라 이들 도막의 물성치와 내식성에 대해서 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 해수용액에서 내식성이 가장 우수한 용사도막은 순 알루미늄 A 300이며 가장 내식성이 떨어지는 도막은 A15Z 300이었다.
- 2) 알루미늄에 아연을 합금화한 도막은 순수 아연 도막의 내식성보다 양호한 것으로 평가되고 있으나 본 실험의 결과 오히려 Z 300보다 내식성이 좋지 않았다. 즉 육상의 대기중에서 내식성이 우수한 것으로 알려진 갈바륨용사에 의한 도막(A15Z 300)이 본 연구의 실험 결과에 의하면 해수용액 중에서는 Z 300보다 내식성이 오히려 좋지 않았다.
- 3) 해수용액에서 분극곡선측정 후의 A15Z 300의 표면은 다른 도막에 비해서 비교적 균일부식의 형태를 나타 내었다.
- 4) 기공율은 A 300이 가장 적었으며 A15Z 300의 기공율이 가장 높은 결과를 얻을 수 있었다. 그리고 200 μm의 도막에 비해서 전체적으로 높은 기공율을 나타내었다.

#### 참 고 문 헌

1. J. P. hirvonen, P. Kauppinen and P. Andersson, *Proceeding of the 1993 National Thermal Spray Conference*, 475 (1993).
2. D. A. Jones, *PRINCIPLES AND PREVENTION OF*

- CORROSION*, p. 398 Maxwell Macmillian International Publishing Group, New York, USA (1991).
3. *The Technology Center of the Coastal Development, Corrosion Control Manual of Harbor Steel Structure*, Tokyo, Japan, 21 (1987).
  4. W. Von Baeckmann, *Handbook of CATHODIC CORROSION PROTECTION*, p. 180, Guef publishing Company, Houston Texas, USA (1997).
  5. M. G. Fontana, *Corrosion Engineering*, p. 39 McGraw-Hill, Inc, New Jersey, USA (1978).
  6. R. F. Bunshah, *Deposition technologies for films and coatings*, Noyes Pub., Ch., 234 (1982).
  7. K. M. Moon, H. R. Cho, T. Y. Kang, M. H. Lee, and Y. U. Kim, *J. Korean Soc. of Mar. Eng.*, **31**, 173 (2007).
  8. H. S. Ingham and A. P. Shepart, *Flame Spray Handbook*, Metco Inc., vol. III, (1985).
  9. M. H. Regina, P. Rodriguez, S. C. Roman, and U. Schereiner, *Surf. Coat. Technol.*, **202**, 172 (2007).
  10. J. Wilden, H. Frank, and J. P. Bergman, *Surface and Coating Tec.*, **201**, 1962 (2006).
  11. B. Gerard, *Surf. Coat. Technol.*, **201**, 2028 (2006).
  12. W. B. Choi, L. L. Yluzin, and H. J. Park, *Acta Mater.*, **55**, 857 (2007).
  13. R. S. C. Pendes, S. C. Amico, and C. M. D'oliveira, *Surf. Coat. Technol.*, **200**, 3049 (2006).
  14. K. M. Moon, J. H. Shin, and Y. H. Kim, *J. Mar. Eng. Soc.*, **34**, 670 (2010).
  15. J. V. Muylder and M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solution*, Ed. by M. Pourbaix, Rergomon press and cebelcor, **168**, 406 (1966).
  16. G. Taixiong, Y. Ping, J. Yongqing, L. Chunfu, and L. Wei, *Corros. Sci. Tec.*, **9**, 143 (2010).