한국부식학회지
J. Corros. Sci. Soc. of Korea
Vol. 30 No. 1. February, 2001
〈연구논문〉

산성용액 중에서 Cu-Ni합금용사피복재의 부식과 침식 특성에 관한 연구

임 우 조·이 상 열*·윤 병 두
부경대학교 기계공학부·*포항1대학 자동차과

Study on the Characteristics of Corrosion and Erosion for Thermal Sprayed Coating of Cu-Ni Alloy in Acid Solutions

Uh-Joh Lim, Sang-Yoel Lee* and Byoung-Du Yun
Department of mechanical Engineering, Pukyong National University
**Department of Automobiles, Pohang College*

This paper studied on the characteristics of corrosion and impingement erosion-corrosion for thermal sprayed Cu-Ni coating and substrate(SS400) in acid solutions. The erosion-corrosion behavior and electrochemical corrosion characteristics of substrate(SS 400) and thermal sprayed Cu-Ni coating in acid solutions was investigated. Main results obtained are as follows:

Open circuit potential(OCP) of Cu-Ni coating becomes more noble than that of substrate, current density of Cu-Ni coating at OCP is drained lowly than substrate.

In cyclic polarization curves, the repassivation potential of Cu-Ni coating is higher than OCP, but that of substrate appears lowly than OCP.

The corrosion reaction of substrate is cathodic control, Cu-Ni coating appears anodic control.

Keywords : Cu-Ni thermal spray coating, Erosion-corrosion, Weight loss rate, Repassivation potential, Anodic control

1. 서 론

최근, 산업발전 및 소득증가에 따라 발전설비, 선박, 항공기, 자동차, 기관차, 소각로, 보일러 및 냉동공조시스템 등의 각종 기계장치와 설비가 급격히 늘어나고 있으며, 이에 따라 석탄, 석유 및 가스 등의 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있다. 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 SO_2, SO_3, H_2S, CO, THC, HCl, Cl_2 등의 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 환경오염을 가속시키고 있다.

이상의 대기오염물질들은 각종 기계설비와 금속구조물의 대기부식 속도를 증가시키고, 이들 대기오염물질 중에서 SO_2, SO_3, CO 및 THC 가스 등은 대기 중의 수분이나 물에 혼입되거나 산성비에 의해 하천수나 강물 등의 담수가 산성화되며, HCl 및 Cl_2 등은 물에 혼입되면 일부는 가수분해에 의해 산성화됨으로써 부식을 가속시킨다.

또한 각종 기계장치와 설비는 고속화, 고출력화로 인하여 유속 및 회전속도 등이 빠르게 되면 유체에 의한 충격압으로 충격침식이 발생하고, 더욱이 위와

같은 산성화된 액체에 사용되는 기계장치나 설비에는 기계적인 충격침식과 동시에 전기화학적인 부식이 일어나게 된다. 이와 같이 각종 기계부재에 충격침식-부식이 중첩하여 발생하는 경우는 침식과 부식이 상호간에 가속하는 상승효과 때문에 기계효율 저하와 더불어 기계설비와 장치의 수명에 치명적인 영향을 미친다.[1-4]

이와 같은 부식성 액체 중에서 침식-부식 손상을 방지하기 위하여, 가공성이 우수하면서 가격이 저렴한 연강재에 내식 및 내마모성이 우수한 다른 금속이나 합금으로 피복하는 방법이 많이 이용되고 있다. 이러한 피복방식법 중에서 용사피복법은 가스 또는 전기에 의해 용융한 금속이나 합금을 목적물에 용사피복하는 방법으로 피복을 비교적 간단히 실시할 수 있는 특징이 있다.[5]

따라서 산성환경 중에서 Cu-Ni합금용사피복재의 침식-부식억제에 관한 연구를 하기 위하여, 본 연구에서는 Cu-Ni합금분말을 연강재에 용사피복한 후에 산성용액 중에서 부식과 침식실험을 실시하였다. 이러한 실험결과를 토대로 하여, 산성용액 중에서 모재인 연강재와 Cu-Ni합금용사피복재의 부식 및 침식 거동을 규명하였다.

2. 시험재료 및 실험방법

2.1 시험재료

본 실험에 사용한 분말용사를 하기 위한 모재는 서판의 일반구조용 탄소강재인 SS 400으로서 그 화학적 성분과 기계적 특성은 Table 1과 같다.

Table 2는 일반구조용 탄소강재인 SS 400에 용사하기 위한 Cu-Ni 합금분말재의 화학적 성분을나타내고 있다.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of SS 400 carbon steel

Chemical compositions (wt %)	C	Si	Mn	P	S
	0.11	0.29	0.59	0.01	0.01

Mechanical properties	Tensile strength (kgf/mm^2)	Yield strength (kgf/mm^2)	Elongation (%)
	42.4	25.8	32

Table 2. Chemical compositions of Cu-Ni powder

Chemical compositions (wt %)	Cu	Ni	Si	B	P	Fe	C	Cr
	Balance	22	1.5	1.0	1.1	0.85	0.03	0.04

2.2 분말용사피복장치

용사피복 시험편의 제작에 이용된 분말용사피복장치의 개략도는 Fig. 1과 같다. 이 분말용사피복장치는 분말식 플레임 용사기(Eutectic Co.) 등의 각 부재를 구입하여 본 연구실에서 설계·조립한 것이다. 여기서, 열원은 산소와 아세틸렌 가스를 사용하였고, 산소-아세틸렌 가스가 용사 건(spraying gun)의 내부에 혼입되면, 용사 건은 gas-powder jet injector 역할로 피복재의 분말을 혼합하여 모재에 분사되면서 화염을 형성한다.

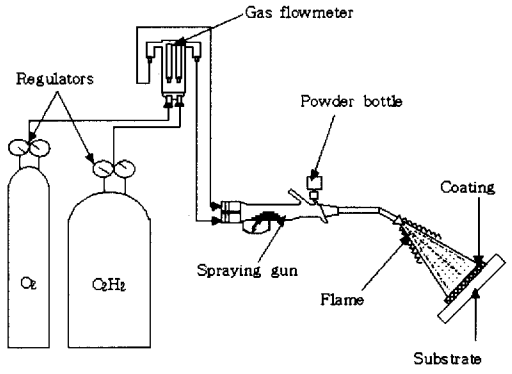

Fig. 1. Schematic diagram of thermal spraying equipments

Cu-Ni합금용사피복 시험편의 제작에 있어서 용사피복조건은 Table 3과 같고, 여기서 모재(SS 400)에 대한 용사전 전처리는 wire brush로 불순물을

Table 3. Thermal spray conditions of frame spraying

Parameters	Conditions
Oxygen gas pressure	1 kgf/cm^2
Acetylene gas pressure	0.8 kgf/cm^2
Spraying distance	50mm
Preheating temperature	400~500℃

제거 및 부착면적을 넓게 하였고, 모재의 열변형을 고려하여 1차로 표면을 예열하고 2차로 용융시키면서 용사분말을 분사하였다

2.3 부식 및 충격침식 시험

모재(SS 400) 및 Cu-Ni합금용사피복재의 부식시험은 개로전위(open circuit potential), 부식전류 등을 조사하고자 Tafel 분극시험을 실시하였으며, 공식특성을 평가하기 위하여 Cyclic 분극시험을 행하였다. 또한 모재(SS 400) 및 Cu-Ni 용사피복재의 침식-부식거동을 연구하고자, 충격침식-부식 시험을 실시하였다.

분극 시험이나 충격침식-부식 시험의 부식시험용액은 증류수에 황산(H_2SO_4)을 혼입하여 pH 1.5, pH 3, pH 4.5, pH 7로 각각 일정하게 하였다. 또한 시험편 표면을 #400~1200번까지의 에머리 페이퍼를 이용하여 단계적으로 연마한 후, 시험편 표면 거칠기의 영향을 최소화 및 동일화하기 위하여 연마기에서 알루미나(Al_2O_3)분말을 이용하여 시험편 표면을 마무리 연마하였다. 그리고 증류수 중에서 초음파세척기로 세척한 다음, 아세톤으로 탈지한 후 건조시켰다.

2.3.1 분극시험

분극 시험편의 제작은 가공경화 및 열응력을 배제하기 위해 시험재료를 다이아몬드 휠 커터로 저속 절단한 후 시험편에 전선을 연결시키고, 유효노출면적을 1 cm^2가 되도록 하여 호마이카로 마운팅하였다.

분극실험장치는 Potentiostat/Galvanostat와 PC를 이용하였으며, corrosion software를 사용하여 분극시험을 실시하였다. 기준전극으로는 포화카로멜전극(saturated calomel electrode, SCE)을, 상대전극(counter electrode)은 두 개의 고밀도 탄소봉을 사용하였다. Tafel 분극시험의 주사속도는 0.167 mV/sec, Cyclic 분극시험의 주사속도는 5 mV/sec로 분극시험을 실시하였다.

2.3.2 충격침식-부식시험

충격침식-부식 시험편은 유효노출면적 10 cm^2를 제외한 나머지 부분은 실리콘 수지 및 절연 테이프로 절연하였다. 충격침식실험장치는 ASTM G73-82 규정에 의한 "Liquid impingement erosion testing"을 참조하여 제작하였다.[6] 이 실험장치에서 노즐직경이 3 mm인 테프론재의 평행노즐(parallel nozzle)을 설치하고, 노즐선단으로부터 매분 10 l의 부식용액을 20 m/s의 유속으로 분사하고, 분사된 부식용액은 노즐선단으로부터 100 mm의 거리에 고정된 시험편에 충돌하도록 하여 용액의 충격에 의한 시험편 전면에 충격침식-부식현상이 일어나도록 하였다. 여기서 시험편과 시험장치의 각 부재들 사이에 이종금속 접촉에 의한 갈바닉 부식(galvanic corrosion)을 방지하기 위하여, 순환회로 배관을 비롯한 시험장치의 부재들을 플라스틱, 테프론 및 아크릴 등의 절연성 재료를 사용하였으며, 실험중 시험편에서 생성된 침식-부식 생성물에 의한 영향을 제거하기 위하여 순환회로 배관에 절연성 필터를 설치하였다.

충격침식-부식에 의한 무게감량은 증류수 중에서 초음파세척기로 세척한 다음, 아세톤으로 탈지한 후 건조하여 전자저울(1/10000g)로 중량감량을 측정하였다.

그리고 각 부식용액 중에서 모재에 대한 Cu-Ni 합금용사피복재의 침식-부식억제율[7]은 충격침식-부식시험 전후의 무게감량 변화비를 백분율로 식(1)과 같이 표시하였다.

$$\text{침식-부식억제율}(\%) = \left(1 - \frac{\textit{Cu-Ni 피복재의 무게감소량}}{\text{모재의 무게감소량}}\right) \times 100 \quad (1)$$

3. 결과 및 고찰

3.1 부식특성

3.1.1 분극거동

Fig. 2는 pH 1.5 및 pH 4.5의 수용액 중에서 모재인 연강재와 Cu-Ni합금용사피복재의 Tafel 분극곡선이다. Cu-Ni합금용사피복재의 개로전위는 모재(SS 400)의 개로전위보다 높게 나타난다. 또한 동일한 pH값인 경우, 개로전위하에서 Cu-Ni합금용사피복재의 부식전류밀도는 모재(SS 400)의 부식전류밀도보다 억제되는 경향을 나타내고 있다.

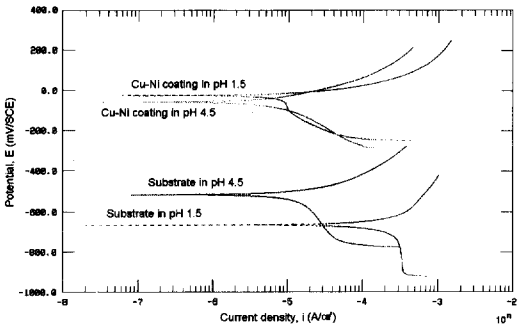

Fig. 2. Tafel polarization curves of substrate and Cu-Ni thermal spray coating in solution of pH 1.5 and pH 4.5

Fig. 3은 수용액의 pH 값에 대한 모재인 연강재 및 Cu-Ni합금용사피복재의 개로전위를 나타낸다. Cu-Ni합금용사피복재의 개로전위는 수용액의 pH값이 낮아지면서 높게 나타나고, 모재의 개로전위는 수용액의 pH값이 낮아지면서 낮게 나타나는 경향을 보인다.

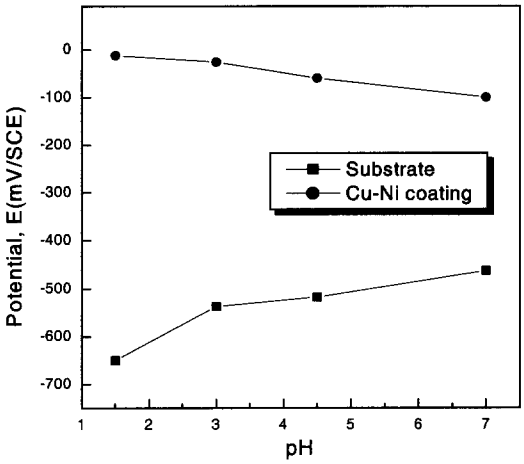

Fig. 3. Open circuit potential of substrate and Cu-Ni thermal spray coating vs. pH

Fig. 4는 수용액의 pH 값에 대한 개로전위하에서 모재 및 Cu-Ni합금용사피복재의 부식전류밀도를 보인다. Cu-Ni합금용사피복재의 부식전류밀도는 모재의 부식전류밀도보다 크게 억제되고 있다. 또한 수용액의 pH 값이 낮아지면서 부식전류밀도가 증가하지만, pH 3으로부터 pH 1.5로 낮아지면서 Cu-Ni합금용사피복재의 부식전류밀도는 완만하게 높아지고

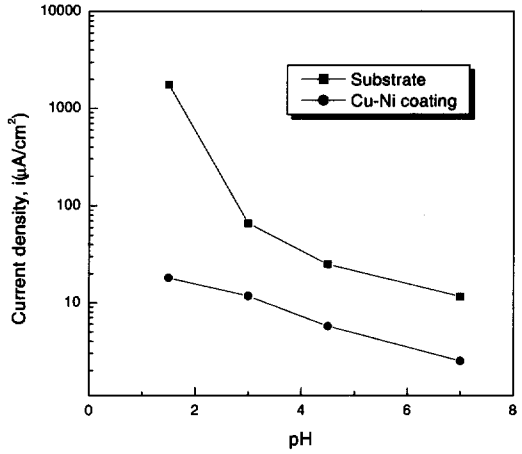

Fig. 4. Current density of substrate and Cu-Ni thermal spray coating under open circuit potential vs pH

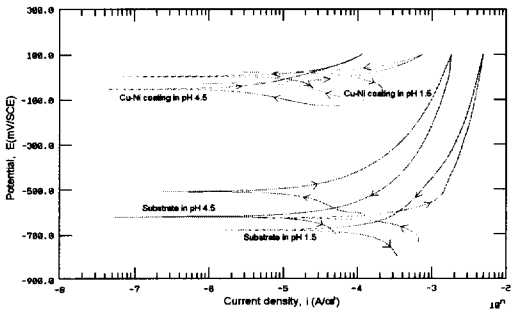

Fig. 5. Cyclic polarization curves of substrate and Cu-Ni thermal spray coating in solution of pH 1.5 and pH 4.5

있으나 모재의 부식전류밀도는 급격히 높아지는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 경향은 pH 1.5인 강산성용액 중에서 모재인 SS 400강재는 수소발생형부식에 민감하기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 5는 pH 1.5 및 pH 4.5의 수용액 중에서 모재인 연강재와 Cu-Ni합금용사피복재의 Cyclic 분극곡선이다. Cu-Ni합금용사피복재의 분극곡선은 reverse anodic scan은 강산성(pH 1.5)이나 약산성(pH 4.5)용액 중에서 negative hysteresis곡선으로 나타나고 재부동태전위(repassivation potential)는 개로전위보다 더 높게 나타나지만, 모재는 reverse anodic scan은 강산성용액 중에서 negative hysteresis곡선이고 약산성용액 중에서 positive hysteresis 곡선으로 나타나고 재부동태전위는 개로전위보다 더

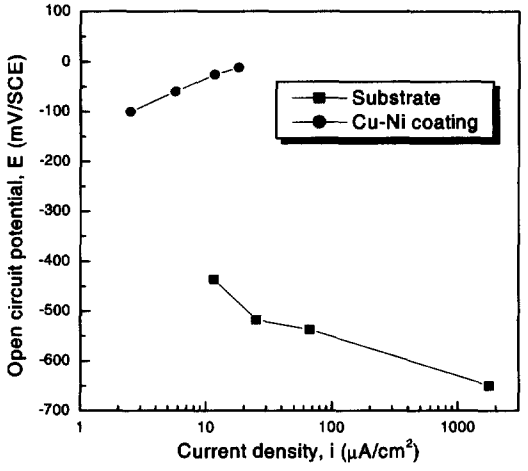

Fig. 6. Corrosion potential vs corrosion current density(E-i) of substrate and Cu-Ni thermal spray coating in solution of various pH

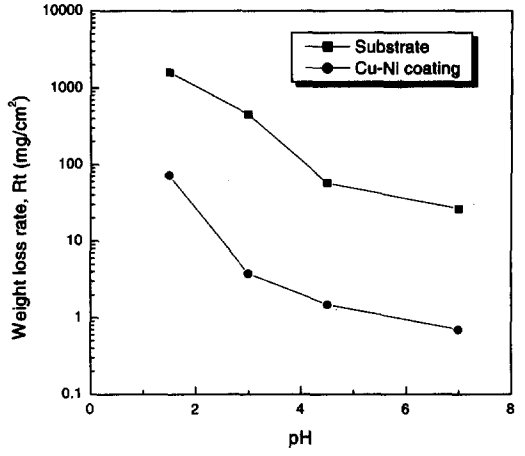

Fig. 7. Weight loss rate of substrate and Cu-Ni thermal spray coating by erosion-corrosion vs. pH

낮게 나타남으로써 Cu-Ni합금용사피복재가 모재보다 공식이나 간극부식과 같은 국부부식의 억제효과도 더 우수할 것으로 판단된다.

3.1.2 분극지배형식

Evans 분극도인 전위-부식전류밀도(E-i)에서 부식속도의 분극지배형식을 고찰하고자, Fig. 6에 pH 1.5로부터 pH 7범위의 수용액 중에서 모재 및 Cu-Ni합금용사피복재의 E-i분극선도를 나타내었다. 모재인 연강재의 개로전위가 낮아질수록 부식전류밀도는 증가하는 경향이다. 그러므로 모재의 개로전위는 Evans 분극도의 양극전위에 접근되며, 부식전류밀도(부식속도)는 분극이 큰 음극의 반응속도에 지배되므로 모재의 부식반응은 음극지배(cathodic control)로 판단된다. 그리고 Cu-Ni 합금용사피복재는 개로전위가 높아질수록 부식전류밀도는 증가하는 경향을 나타낸다. 따라서 Cu-Ni합금용사피복재의 개로전위는 음극전위에 접근되며, 부식전류밀도(부식속도)는 분극이 큰 양극의 반응속도에 지배되므로 Cu-Ni합금용사피복재의 부식반응은 양극지배(anodic control)로 판단된다.

3.2 침식-부식 특성

3.2.1 충격침식-부식 거동

Fig. 7은 충격침식-부식 손상에 의한 모재인 연강재 및 Cu-Ni합금용사피복재의 무게감소율을 수용액의 pH 값에 대해 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 무게감소량은 충격침식-부식실험을 96시간 실시하였다.

모재인 연강재 및 Cu-Ni합금용사피복재의 무게감소율은 pH값이 낮아질수록 증가하고 있다. 또한 Cu-Ni합금용사피복재의 충격침식-부식 손상은 모재의 충격침식-부식 손상보다 크게 억제되고 있다. 특히, Fig. 4에서 pH 3으로부터 pH 1.5로 낮아지면서 Cu-Ni합금용사피복재의 부식전류밀도(부식속도)는

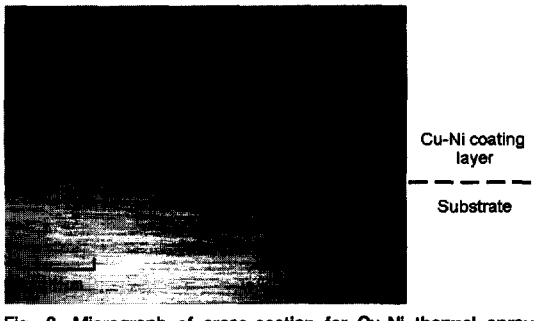

Fig. 8. Micrograph of cross-section for Cu-Ni thermal spray coating

완만하게 높아지고 있으나 Cu-Ni합금용사피복재의 충격침식-부식 손상량은 급격히 높아지는 경향을 나타내고 있다. pH 1.5인 강산성에서 이와 같은 경향이 나타나는 이유는 충격침식-부식 손상에 의해 Cu-Ni합금용사피복재의 일부 층이 제거됨으로써 용사피복층의 기공(pin hole)을 통해서 수소발생형 부식에 민감한 모재인 SS 400강재가 부식되기 때문인 것으로 추정되고, Cu-Ni합금용사피복층의 기공 양상을 Fig. 8에 실제로 나타내고, 모재와 가까운 용사피복층에 기공이 산재하여 있음을 알 수 있다.

3.2.2 침식-부식억제율

Fig. 9는 여러 가지 pH값의 수용액 중에서 모재에 대한 Cu-Ni합금용사피복재의 침식-부식억제율를 Fig. 7의 실험값을 식(1)에 의해 계산하여 나타낸 것이다.

침식-부식억제율은 수용액의 pH값이 낮아지면서 산성화될수록 약간 낮아지는 경향을 나타내고, 이와 같은 경향은 Fig. 7과 Fig. 8에서 고찰된 바와 같이 충격침식-부식 손상에 의해 Cu-Ni합금용사피복재의 일부 층이 제거됨으로써 용사피복층의 기공을 통해서 모재가 수소발생형 부식되기 때문인 것으로 사료된다. 모재에 대한 Cu-Ni합금용사피복재의 침식-부식억제율은 약 95 %이상으로 내침식-부식성이 우수함을 알 수 있고, 또 Table 2의 Cu-Ni powder의 화학적 성분은 내침식과 부식성이 우수한 cupronickel재료의 화학적 성분과 유사하다.

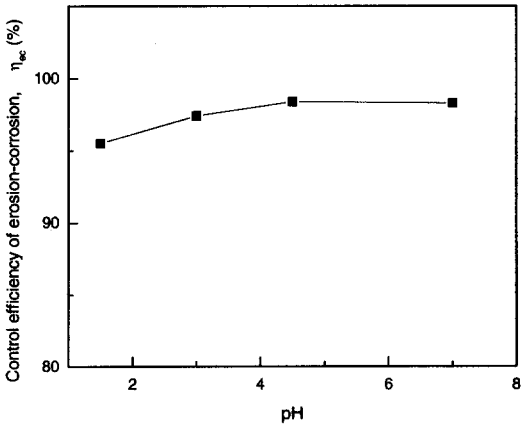

Fig. 9. Control efficiency of erosion-corrosion for Cu-Ni thermal spray coating

3.2.3 충격침식-부식 기구

Fig. 10은 수 충격침식-부식에 의한 시험편 표면의 거시적 손상 양상에 대해 모델링한 것이다.

노즐(nozzle)로부터 분출되는 액체는 중심부 C 및 a 부위에 충격이 직접 가해지고 그 주위 E 부분은 중심부에 수 충격이 일어나면서 기포가 생성되어 이 기포의 붕괴에 의해 E 부분에 침식-부식손상이 일어나는 것으로 추정된다. 특히, 수 충격을 직접 받는 중심부인 C 및 a 부위는 주위 E 부분보다 산소농도가 낮기 때문에 산소농담전지(oxygen concentration cell)의 형성으로 원주 내부 a 및 a′ 부위가 양극으로 되어 부식되고, 또 기포의 붕괴가 a 부위에서 가장 많이 일어나면서 기계적인 침식이 발생되는 것으로 사료된다. 즉, 수 충격부의 원주 내부인 a 부위는 전지작용인 부식과 기계적인 침식의 상승작용에 의해 시험편 표면의 a 부위가 가장 민감한 침식-부식손상이 일어나다가 점차 시간이 경과됨에 따라 원주 내부 a′ 부위로 침식-부식 손상이 진전되는 것으로 판단된다. 이러한 수 충격부의 원주 내부인 a 및 a′ 부위의 손상은 재료 및 부식환경에 따라 어느 정도 차이는 있지만 전지작용인 부식과 기계적인 침식의 상승작용에 의해 가장 민감하게 일어날 것으로 추정된다.

4. 결 론

산성용액 중에서 Cu-Ni합금용사피복재 및 모재(SS 400)의 부식 및 충격침식-부식 특성에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Cu-Ni합금용사피복재의 개로전위는 모재의 개로전위보다 높게 나타나고, 개로전위하에서 Cu-Ni합금용사피복재의 부식전류밀도는 모재의 부식전류밀도보다 적게 배류된다.

2) Cyclic 분극곡선에서 Cu-Ni합금용사피복재의 재부동태전위는 개로전위보다 높게 나타나지만, 모재의 재부동태전위는 개로전위보다 낮게 나타난다.

3) 모재(SS 400)의 부식반응은 음극지배, Cu-Ni합금용사피복재의 부식반응은 양극지배로 일어난다.

4) 수 충격부의 원주 내부가 전지작용인 부식과 기계적인 침식의 상승작용에 의해 가장 민감한 침식-부식손상이 일어난다.

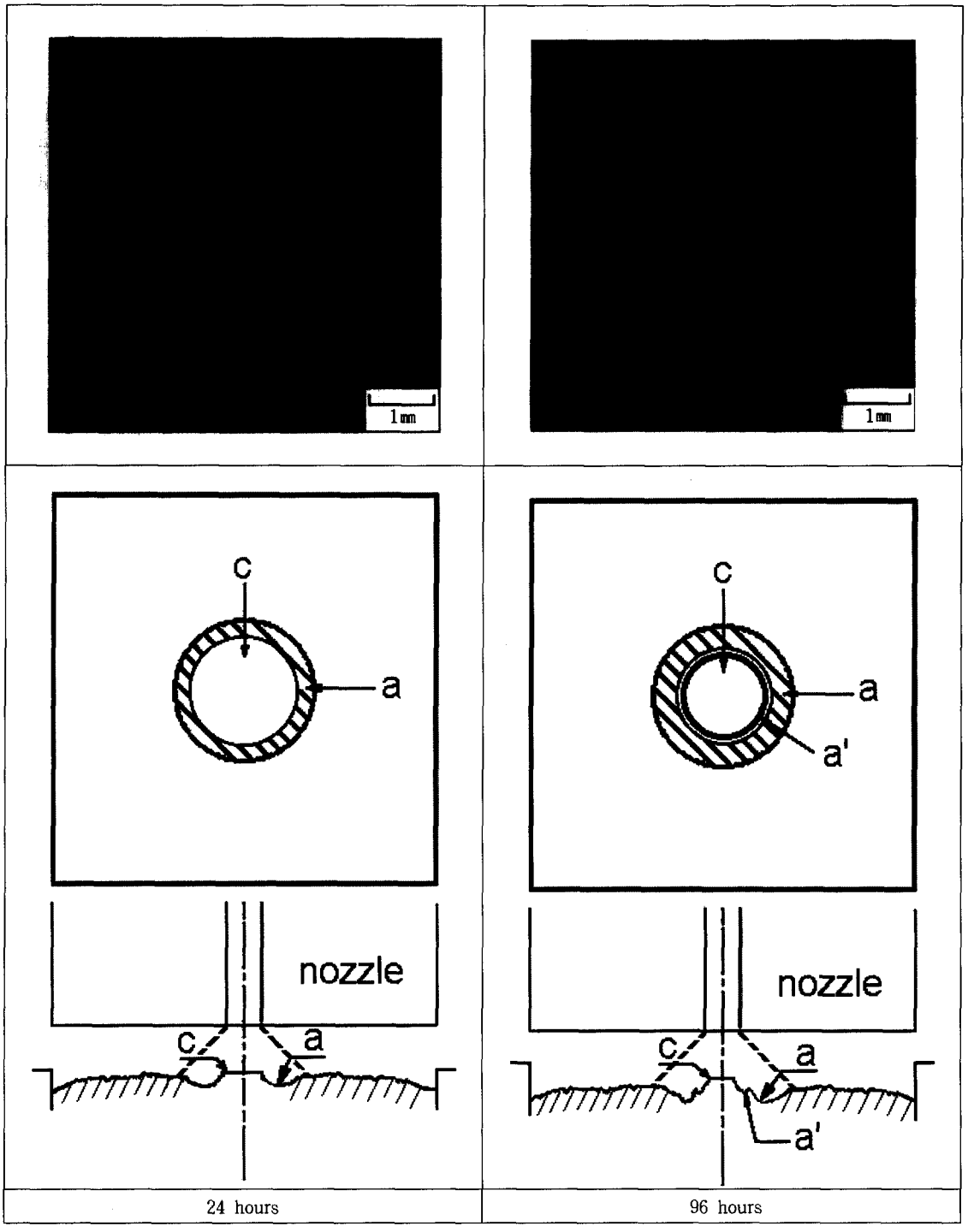

Fig. 10. Modeling of impingement erosion-corrosion

References

1. K. R. Tretheway and J. Chamberlain, "Corrosion for students of science and engineering", Longman Scientific & Technical, p. 153 (1988).
2. M. Matsumura and Y. Oka, *Japan Corros. Eng.*, **31**(67) (1982).
3. D. A. Jones, "Principles and prevention of corrosion", 2nd ed., p. 75-84, p. 342, Macmillan Publishing Co. (1991).
4. H. H. Uhlig and R. Winston Revie, "Corrosion and Corrosion Control", 3rd ed., p. 217, John Willey & Sons, New York (1985).
5. O. Ito, "Mechanical Engineering 6(Corrosion and Protection)", p. 393, Owna Co., Japan (1982).
6. ASTM G73-82, Standard Practice for Liquid Impingement Erosion Testing (1982).
7. M. Nakagawa, Facts of Electrochemical Protection, p. 24 (1977).