

해수용 강관의 용융 합금도금기술 개발

한 종 만·권 택 규·이 상 혁
대우조선공업주식회사 시험평가연구팀

Development of Alloy Coating Process of Steel Pipe for Seawater service

Jong Man Han, Taeg Kyu Kwon, Sang Hyeog Lee

Daewoo Shipbuilding & Marine Engineering Co., Ltd.

The new alloy coating process was developed to apply steel pipe for seawater service. This process consists of Zn-Al hot-dip coating treatment immediately following after normal galvanizing treatment. The alloy coating process formed double layer after surface treatment, and the surface layer was similar to that of Galvan steel and the intermetallic layer was also similar to that of aluminized steel. The alloy coating layers protect steel pipe galvanically and provide steel pipe with high resistance to general corrosion of seawater. This new alloy coated steel pipe had also good weldability and adhesion strength of paints compared to galvanized steel.

Keywords : Galvanizing, Aluminizing, Zn-Al hot-dip, Alloy coating, Seawater service, Intermetallic layer, Corrosion product, Weldability.

1. 서 론

조선해양 분야의 해수용 강관은 용융아연도금 (Galvanizing), 용융 알루미늄도금 (Aluminizing), PE (Polyethylene) 코팅 등을 사용하여 해수 중에서 내식성을 높이고 있다.¹⁾ 이 중에서 용융 아연도금은 가격이 저렴하여 조선분야에서 가장 널리 사용되고 있고, 용융 알루미늄도금 및 PE 코팅의 경우, 내식성은 우수하나 상대적으로 가격이 고가이므로 제한적으로 사용되고 있다. 용융 알루미늄도금의 경우는 물량이 불규칙하고 생산성이 낮아서 공기준수에 어려움이 많으며, PE의 경우 코팅층의 손상이 발생하지 않도록 별도로 관리해야 하므로 시공이 까다롭

다. 해수배관에 있어 용융 알루미늄도금의 경우 약 10년, PE의 경우 20년(선박수명), 아연도금의 경우 5년(Redocking 시점) 정도로 설계수명을 예상하지만, 실제 아연도금 배관 수명이 2-3년 정도인 경우가 많다.

알루미늄도금이 아연도금보다 우수한 내식성을 나타내는 주요 원인은 알루미늄도금강의 전면 부식 속도가 아연도금강보다 늦기 때문이다.²⁾ 따라서 Zn에 Al을 함유시켜 내식성을 높이고자 하는 시도가 있어 왔다. Al-Zn 2원계 합금은 5% Al 부근에서 공정점을 나타내는 특성을 이용하여 저용점에서 작업이 가능하며 우수한 내식성을 가지는 합금도금이 시도되어 상용화 된 것도 있다.³⁾ 이 것은 통상

Galfan으로 부르고 있으며, 5%정도의 Al과 미량의 희토류 금속(La, Ce)을 함유한 Zn-5%Al 도금욕에서 도금을 실시한다. 이외에도 55%정도의 Al과 소량의 Si를 함유한 Galvalume도 상용화되어 있으나 작업온도가 비교적 높다.

Galfan의 용융 특성이 Zn과 유사하여 적용가능성이 높으나, 전처리 단계에서 플럭스 고온 건조설비가 추가 되어야하며, 미도금이 자주 발생하는 외에도 해수중의 내식성 또한 검증되지 않았다. 따라서 본 연구에서는 아연도금 직후에 Zn-10%Al 합금도금을 실시하여 상기 문제점들을 해결하고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 도금 공정

용융 아연도금 공정은 탈지를 목적으로 한 소각, 스케일제거를 위한 산세, 잔류 염산 제거를 위한 수세, 아연과 철 소지와 의 계면 반응성을 높이기 위한 플럭스 침적, 460°C에서 아연도금, 냉각 및 세척을 위한 온세의 과정으로 이루어진다. 이러한 아연 도금공정을 실험실에서 그대로 재현하기 위해 열처리로에서 소각한 후, 비이커를 이용하여 산세, 수세, 플럭스를 실시하고 용융로에서 아연도금 후, 수냉하였다. 합금도금은 아연도금 직후 460°C의 Zn-Al 합금 도금조에서 2차 도금을 실시한 후 수냉하였다.

아연도금은 아연 도금조에서 4분간 침적 후에 수냉하였으며, 합금도금은 아연 도금조에서 각각 1분, 3분, 5분 침적시킨 시험편을 다시 합금 도금조에서 각각 1분, 3분 침적시켰다. 아연도금과 합금도금 시험편의 크기는 5×8mm, 두께 6t를 사용하였으며 도금조에서의 인양은 수직방향으로 하였다.

2.2 모합금 조성 결정

합금욕은 상태를 근거로 하여, 용점이 아연과 근사한 범위로 유지되는 조성을 선택하였다. 이에 첨가되는 미량원소로는 Si, Mg, Cr, Cu, Mn 등을 선정하였다. 그러나 Cr의 경우, Fe와 dross를 쉽게 생성하는 경향이 있고 용점을 급격히 상승시키므로 배제되었다. Cu의 경우, 국부적인 cathode를 형성시켜 내식성에 악영향을 주므로 제외시켰다. 또한,

Mn의 경우 철 소지를 침식시키는 경향이 있어 제외하였다.

최종적으로 Al 7.5-10%, Si 0.01-1%, Mg 0.01-1%, 나머지는 Zn의 조성범위를 가지는 합금 조성을 선정하였다. Si 1-5%, Mg 1-5%를 함유하는 Al모합금을 각각 제조하여, 용탕의 미량원소 첨가량을 조절하였다. 상기 조성의 모합금은 460°C의 욕온에서 확산법으로 첨가할 수 있었으며, 직경 7.5cm정도의 빌렛으로 도금조에 수직으로 침적시키면 합금원소의 보충이 가능한 것으로 판단되었다.

2.3 부식특성 시험

제작된 시험편 각각에 대한 부식특성을 관찰하기 위하여 다양한 부식시험을 실시하였다.

먼저 표면처리에 따른 층간구조의 규명 및 중간층 노출 시험편을 제작하기 위하여 정전류시험(galvanostatic test)을 실시하였고, 온도변화 및 유속유무에 따른 해수중 분극거동을 고찰하기 위하여 동전위분극시험(potentiodynamic test)을 실시하였다. 그리고 해수 중 침적에 따른 부식전류의 변화, 합금층의 특성 규명 및 회생 방식능 그리고 부식감량의 측정을 위하여 각각의 시험편들을 4주간 해수 중에 침적하여 주기적으로 시험을 실시하였다. 이때 중간층 노출 시험편은 정전류시험을 실시하여 제작한 후, 해수 중 침적시험 및 동분극시험을 실시하였고, 회생 방식능의 평가는 시험편 중앙부를 노치 가공하여 인위적으로 철 소지를 노출시켜 철 소지의 발청 유무를 관찰하였다. 그리고 부식감량시험은 침적된 시험편을 주기적으로 꺼내어 brushing으로 표면의 부식생성물을 제거한 후 중량을 측정하였다. 또한, Tafel 시험을 실시하여 각각의 시험편의 전기화학적 부식속도를 측정하였으며, 합금조성에 따른 부식특성을 평가하기 위해 염수분무시험을 행하였다.

또한 아연도금 배관은 연결 시에 sleeve를 이용한 용접을 많이 사용하고 있으나, 이러한 fillet 용접부에 아연이 잔존할 경우 용접 홈이 다량 발생하고, 용접 비드의 생성이 불가능하며, 열영향부의 아연도금층은 소실되어 원래의 방청 목적을 달성할 수 없다. 따라서 합금도금 배관의 용접성을 아연도금 배관과 비교하여, 그 우열을 평가하였다.

3. 조직학적 특성

3.1 기존 상용 도금층의 구조 및 특징

기존에 상용화되어 있는 도금은 용융 아연도금, 용융 알루미늄도금, Zn-Al 합금도금 등이다. 용융 아연 도금층의 구조는 표면에서부터 아연 표면층, Zn-Fe 중간층, 철 소지의 순서로 되어 있으며, 아연 표면층과 중간층 모두 해수 중에서 내식성이 좋지 않다.⁴⁾ 반면에 용융 알루미늄도금층의 구조는 알루미늄 표면층, Al-Fe 중간층, 철 소지의 순서로 되어 있으며 표면층 및 중간층 모두 내식성이 우수하다. Zn-5%Al합금인 Galfan 도금층의 경우 특이하게 표면층과 철 소지로만 구성되어 있고, 중간층은 거의 존재하지 않는다. 이는 Al이 중간층의 성장을 방해하기 때문이라고 알려져 있다. Galfan 표면층은 공정조직으로만 이루어져 있으며, 도금후의 변형이나 가공이 가능하고 대기중 내식성이 아연도금보다 우수하다고 알려져 있다.⁵⁾ 그러나 해수 중에서의 내식성에 대해서는 거의 조사된 바가 없고, 단지 아연보다 조금은 우수할 것이라는 정도로만 알려져 있으며, 실제 해수 중에서 적용된 실적도 없다.

3.2 합금 도금층의 특성

Fig. 1은 전형적인 이중 합금 도금층의 구조를 보여주고 있다. 3분간 아연도금 직후에 1분간 Zn-8%Al 합금도금을 실시한 조직으로서 표면에서부터 표면층(surface layer), 중간층(intermetallic layer), 철 소지(steel)로 구성되어 있다. 상부의 표면층은

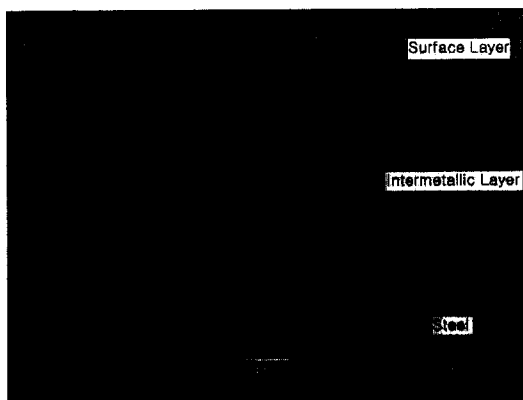


Fig. 1. Microstructure of alloy coating.

응고시에 발달한 수지상정(dendrite)이 관찰되고 있다. 또한 아연도금만 실시한 조직에 비해 중간층은 상당히 변화되어 있음을 알 수 있으며 표면층과 중간층의 명확한 경계는 보이지 않는다. 표면층은 Zn-8%Al의 아공정 조성을 갖고 있으며, 검고 등글게 보이는 것은 초정 Al rich 상의 수지상 가지이고, 회색 보이는 것은 전형적인 공정조직으로서 Galfan의 조직과 유사하다. 중간층은 아연도금 후 Zn-Fe 금속간 화합물이 형성되나 합금도금에 의해 Al-Fe 금속간 화합물로 변화한다. 검게 보이는 부분이 Al-Fe 금속간 화합물로 추정되는 조직이며, 흰 부분은 Zn rich 영역으로서 표면층과 연결되어 있다. 아연도금 시에 형성된 Zn-Fe 금속간 화합물은 도금욕보다 용점이 높지만, 합금도금에 의해 Zn-Fe 금속간 화합물은 Al-Fe 금속간 화합물로 변화하고, 여분의 아연은 재용용되어 표면층과 연결되어 표면층과 유사한 조성과 응고거동을 보이는 것으로 생각된다.

알루미늄도금강에서 알 수 있듯이 Al-Fe는 우수한 내식성을 갖고 있으므로 중간층의 내식성 또한 향상되리라 추정되나, 표면층은 공정조직을 형성하고 있어 국부적인 전위차 부식이 발생되므로 내식성은 감소될 것으로 추정된다. 그러나 Al성분에 의해 Zn 부식생성물 보다 더 치밀한 부식생성물이 형성되어 부식억제 효과를 가질 것으로 추측된다.

3.3 도금층의 구조

합금도금시 피막의 층간구조 및 전기화학적 특성을 조사하기 위해 정전류시험(Galvanostatic test)을 실시했다. 50mA/cm²의 일정한 전류를 시험편에 흘리면서 그에 따른 전위의 변화와 시험편 표면의 변화 상태를 관찰하였다. Fig. 2는 시간에 따른 전위의 변화 및 성분의 변화를 나타낸 것으로서 전반적인 전위의 변화는 알루미늄도금강과 유사하다. 중간층의 노출에 따라 전위의 급상승이 일어나 철 소지 전위와 거의 같아진다. EDS 분석에 의해 중간층의 상을 추정하면 대략 FeAl₃로 추정된다.

표면의 변화상태를 관찰해 보면, 도금된 상태에서는 표면에 결정립 및 입내 공정조직이 관찰되고 있으며, 성분은 합금 도금욕의 성분과 같다. 800초 후에는 표면층 중의 공정조직이 먼저 빠져나오고 초

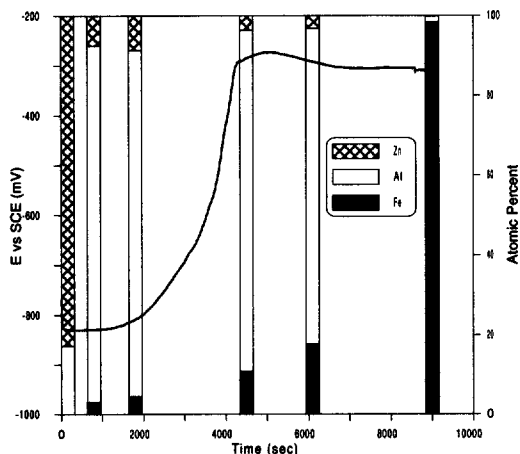


Fig. 2. Galvanostatic test Result.

정 Al rich 영역은 잔존하여 Al 성분이 급격히 상승함과 더불어 Zn 성분은 감소한다. 1,800초 후의 상태에서는 같은 상황이 계속 진행되어 입계가 뚜렷이 드러난다. 4,500초 후에는 이와 같은 상황이 더욱 심화되어 벌어진 입계 사이로 중간층이 일부 드러난다. 6,100초 후에는 중간층이 완전히 노출되며 중간층 중의 아연층이 빠져나감으로 해서 생긴 응력 불균형으로 인해 중간층의 균열도 보인다. 균열이 발생한 것으로 미루어 중간층은 취성이 강한 금속간 화합물을 알 수 있다. 이때 중간층은 조대한 결정립이 성장해 있음을 알 수 있었으며, 이것은 아연도금 시에 생성된 Zn-Fe중간층이 합금도금 시에 고온에서 Al-Fe로 변화한 흔적이다. 이러한 결정입계는 입계부식을 일으킬 수 있으며, 결국 secular peeling을 초래한다. 9,000초 후에서 철 소지가 완전히 노출된다. 따라서 표면층은 Zn-8%Al 아공정 응고조직으로 구성되어 있고, 중간층은 금속간 화합물과 Zn rich 조직으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

3.4 합금도금조건에 따른 도금층의 변화

실험방법에서 전술한 바와 같이 1, 3, 5분 아연도금 후 각각을 1분, 3분씩 합금도금 처리하여 조직변화를 관찰하였다. Fig. 3은 이렇게 제조한 시험편의 도금 두께 변화이다. 1, 3, 5분 아연도금 후 1분간 합금도금 처리한 시험편은 아연도금 시간의 증가에

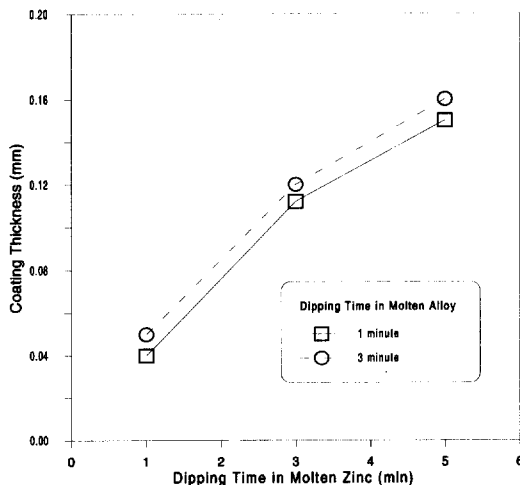


Fig. 3. Coating thickness according to alloy coating condition.

따라 도금층의 두께가 두꺼워 짐을 알 수 있다. 이때 단면조직을 EDS 분석하면, Al은 합금도금에 의해 중간층 속으로 확산해 왔음을 알 수 있으며, 중간층의 두께와 거의 무관하게 빠르게 확산해 왔음을 알 수 있었다. 3분간 합금도금을 실시한 것은 1분간 합금도금을 실시한 것과 유사하였다. 따라서 중간층의 두께는 아연도금시간에 의해서만 결정되고, 합금도금에 의해서는 중간층의 성장이 발생하지 않는다. 또한 Al은 빠른 확산속도를 가지고 있으므로 Al-Fe 중간층을 생성시키기 위해서 지나치게 합금도금을 오래 실시할 필요는 없을 것으로 생각된다.

동일한 시편을 나이탈 용액에 부식시킨 후 EDS 면분석하면, 나이탈 용액에 의해서 Zn rich 상은 부식되어 사라지므로 Al과 Fe의 분포를 알 수 있다. 그 결과 표면층에는 Al rich 상이 생성되었음을 확인할 수 있으며, 중간층에는 Al-Fe 중간상이 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 층별 구조는 알루미늄도금강의 구조와 거의 유사하다.

4. 부식특성시험 결과 및 고찰

4.1 해수중 분극거동

각 시편의 해수 중에서의 분극거동을 조사하기 위해 동분극(potentiodynamic) 시험을 실시하였다.

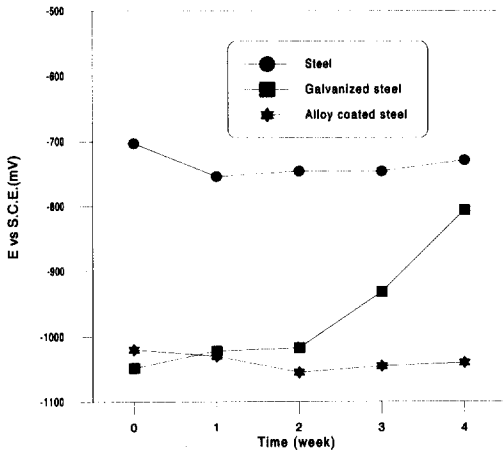


Fig. 4. Variation of potential in quiet condition at room temperature.

시험은 무처리강, 아연도금강, 합금도금강을 각각 상온, 50°C, 80°C에서 정지 및 교반 상태에서 각각 실시하였다. 세 경우 모두 해수 중에서는 anode측에서의 부동태 형성은 관찰되지 않았으며, 음극반응에 의해 부식속도가 좌우되는 cathode 지배형 분극 거동을 나타내었다. 또한 온도와 유속이 증가함에 따라 cathode 전류밀도가 높아지는 경향을 보이므로 온도 및 유속 증가에 의해 부식속도도 증가할 것임을 예상할 수 있다.

아연도금강의 경우 온도 및 유속 변화에 따라 부식 전류가 크게 증가하였으나, 합금도금강의 경우 온도증가 및 유속증가에 따른 부식 전류의 변화는 적었다. 따라서, 합금도금강은 기존 아연도금강보다 고온 및 유속에서의 부식특성이 개선된 것으로 판단된다. 이는 알루미늄도금강과 유사한 경향으로서 특히 알루미늄도금강의 경우 고온 내식성이 뛰어나다. 또한 합금도금강 역시 철 소지에 비해 비한 전위를 보이므로, 희생 방식능을 갖고 있다.

4.2 해수 중 침적에 따른 부식전위 변화

아연도금강은 희생방식을 주목적으로 제조되므로 철 소지보다 낮은 전위를 유지하여야 희생 방식능을 가진다고 간주할 수 있다. 해수 침적 초기에는 철 소지보다 낮은 전위를 보이지만 시간이 경과함에 따라 이러한 양상이 달라지는 경우도 있다.

Fig. 4는 상온, 정지 상태의 해수 중에서 4주간

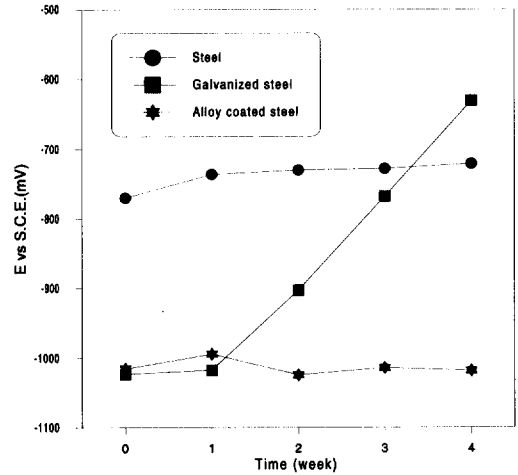


Fig. 5. Potential variation in quiet condition at 50°C.

부식전위의 변화를 관찰한 결과로서, 침적 전의 부식전위는 철 소지, 합금도금강, 아연도금강 순이었다. 아연도금강의 경우 침적 후 2주후 부터 전위가 합금도금강보다 높아지게 되었고 3주 후부터 급격한 전위의 상승을 보였으나, 합금도금강은 비교적 안정한 전위를 지속적으로 유지하였다.

부식속도가 좀 더 빠를 것으로 예상되는 50°C, 정지상태에서의 전위변화를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 철 소지 및 합금도금강은 여전히 안정한 전위를 유지하는 반면 아연도금강은 2주 후부터 급격하게 전위가 상승하여 4주 후에는 철 소지에 대하여 전위의 역전현상까지 나타내었다. 이와 같은 원인을 살펴보면 아연도금강의 경우, 아연층 및 Zn-Fe중간층이 빠른 전면부식속도에 의해 소모되어 철 소지가 노출됨에 따라 희생 방식능을 상실한 것으로 판단된다. 그러나 합금도금강의 경우 알루미늄의 첨가로 미세한 아연-알루미늄 공정조직이 형성되어 Zn-rich 부위에서의 선택적인 아연의 부식을 유발하고, 이 부위에 부식생성물(아연, 알루미늄염)이 치밀하게 고착되어 안정한 전위를 지속적으로 유지한 것으로 판단된다. 그러므로 알루미늄의 첨가에 의한 공정조직의 형성과 공정조직 사이에 생성된 부식생성물이 추가적인 부식을 억제하여 희생 방식능을 향상시킨 것으로 판단된다.

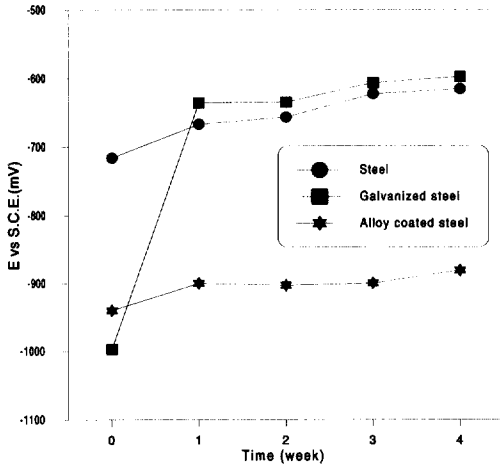


Fig. 6. Potential variation of intermetallic layer in flow condition at 80°C.

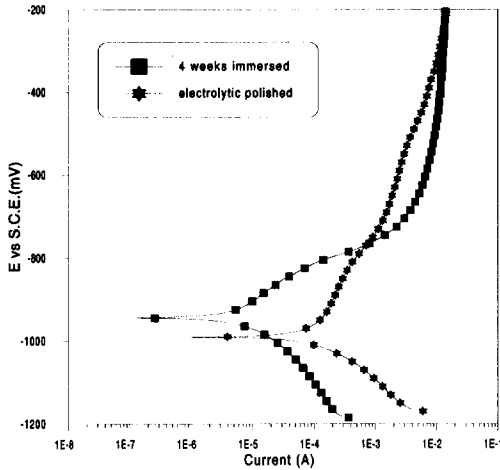


Fig. 7. Polarization curves of intermetallic layer.

4.3 중간층의 특성

아연도금강은 아연 표면층과 철 소지 사이에 Zn-Fe 금속간화합물 중간층이 존재하게 된다. 따라서 표면층의 손상, 희생방식 작용에 의한 소실 등에 의해 해수에 노출되는 중간층의 철 소지에 대한 희생방식능 유무와 중간층의 해수 중 수명을 파악하는 것도 중요하다. 합금도금강 또한 Al에 의해 Al-Fe 금속간 화합물과 Zn rich 상으로 구성된 중간층이 형성되므로 이 중간층의 부식특성을 파악하는 것이 매우 중요하다. 시험에 사용한 중간층 시험

편은 앞서 표면처리에 따른 층간구조 확인을 위해 실시한 정전류 시험 결과를 기준으로 제작, 사용하였으며, 이러한 중간층 노출 시편을 4주간 해수 중에 침적시켜서 연속적으로 전위의 변화를 관찰하였다. 대표적으로 Fig. 6과 같이 80°C, 교반상태에서의 경향을 보면, 아연도금강의 중간층은 1주 후에 이미 희생 방식능을 상실하였으나, 합금도금강의 중간층은 비교적 안정한 전위를 유지하였다. 이와 같은 원인은 아연도금강의 중간층의 경우 전면부식에 의한 중간층의 소실 속도가 큰 반면, 합금도금강의 경우는 중간층 중에 존재하는 Zn rich 상의 우선 부식에 의해 Al을 포함하는 부식생성물이 형성되고, 이러한 치밀한 부식생성물이 보호작용을 일으켰기 때문으로 판단된다.

이러한 부식생성물의 영향을 확인하기 위하여, 대표적으로 80°C 해수 중에 4주간 침적시켜 중간층이 노출되었다고 인정되는 시험편에 대하여 동분극 시험을 실시하였으며, Fig. 7에 그 결과를 보였다. 직접적인 비교는 될 수 없지만, 해수 중에서 4주 침적시켜 중간층을 만든 시험편이 정전류시험으로 제작된 중간층 보다 부식전류가 훨씬 낮음을 알 수 있어, 부식생성물이 부식을 지연시킨다는 사실을 간접적으로 확인할 수 있었다.

4.4 희생방식 시험

실제 해수 중에서의 희생 방식능을 시험하기 위하여 시편 표면에 폭 1.8mm, 깊이 2mm 정도의 인공적인 notch를 가공한 뒤, 해수 중에 4주동안 침적하여 각 시편 표면에서의 변화를 관찰하였다.

아연도금강의 경우, 정지 해수 중에서는 notch 표면에 발청 현상은 일어나지 않았고 아연의 부식염이 notch 표면을 덮고 있음을 알 수 있었다. 2주 후에는 중간층이 어느 정도 드러나기 시작했으며 4주 후에는 아연층이 거의 대부분 소실되고 중간층에 의해서만 희생방식이 진행되었다. 교반상태에서도 정지 상태와 같은 희생 방식능을 확인할 수 있었으며 notch 표면의 부식염은 교반에 의해 제거되어 매끈한 표면을 가진다. 그러나 교반 상태에서는 아연 표면층의 부식속도가 현저하게 증가하여 2주 후에 중간층이 완전히 노출되었으며, Fig. 8과 같이 4주 후에는 철 소지마저 노출되어 아연 도금층의 희



(a) Galvanized steel



(b) Alloy coated steel

Fig. 8. Corroded surface in flow condition at room temperature after 4 weeks

생 방식능은 소실되었다. 즉, 4주후 교반 상태에서는 notch에서의 발청 및 철 소지에서의 pitting을 관찰할 수 있다.

합금도금강의 경우는 아연도금강의 경우와 마찬가지로

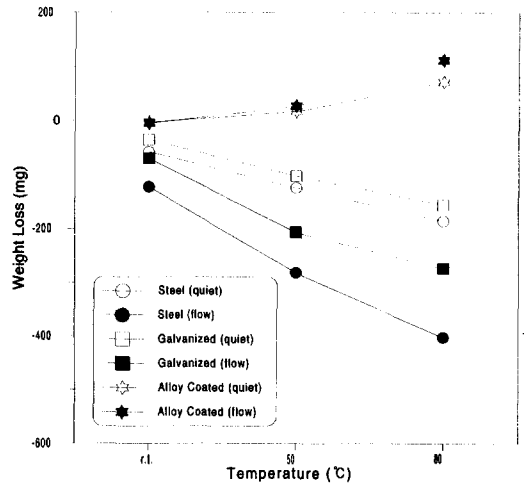


Fig. 9. Comparison of corrosion weight loss.

가지로 정지상태에서는 notch 표면에 발청현상은 일어나지 않았고, 부식생성물이 notch 표면을 덮고 있다. 침적시간이 증가함에 따라 시편 전체에 걸쳐 부식생성물이 증가하고 있음을 관찰할 수 있어 철 소지보다는 합금도금부에서 부식이 서서히 진행되고 있음을 알 수 있었다. 한편 교반상태에서는 정지상태와 반대로 유속에 의해 notch부의 부식생성물은 깨끗이 제거되었고, 합금도금부는 부식이 촉진되어 침적 초반에는 부식생성물이 증가하였으나, 침적 시간이 증가함에 따라 점점 탈락되어 간다. 그러나 Fig. 8에서 보듯이 notch부에서의 발청은 전혀 일어나지 않았다. 따라서, 합금도금강은 우수한 희생 방식능을 가진 것으로 판단된다.

4.5 부식중량 시험

아연도금강 및 합금도금강이 희생양극에 의한 방식을 목적으로 제작된 것이기는 하나, 전면부식 (general corrosion) 속도가 높다면 희생방식 수명은 짧아지게 된다. 따라서 전면 부식율을 구해서 각각의 수명을 알아보기 위해 각 시편을 4주 동안 해수에 침적시켜 부식감량을 측정하였다.

Fig. 9는 그 결과로서 아연도금강의 부식감량은 온도증가에 따라서 현저하게 증가하였고, 무처리강 (bare steel)의 경우도 같은 경향을 보였다. 그러나 합금도금강의 경우는 온도증가에 따라 오히려 시험편의 중량이 약간 증가하였다. 이는 부식생성물이

그 원인으로서, 합금도금강의 경우 표면에 생성된 부식생성물은 가벼운 brushing에 의해서도 완전제거가 곤란할 정도로 매우 치밀하게 형성되어 있었다. 그리고 온도증가에 따라 부식이 촉진되고 부식생성물이 증가함에 따라 중량이 증가된 것으로 나타났다. 따라서, 합금도금강의 경우 부식감량 시험에 의한 부식속도의 정량적인 측정은 곤란할 것으로 사료되나 보호성 부식염으로 인해 전면 부식물 자체는 적은 것으로 평가된다.

4주간 해수 침지 시험후 각 시편의 표면 상태를 관찰해 보면, 무처리강의 경우 정지 상태에서는 모서리 부분에서 하나의 pit가 개별적으로 발생해서 성장하고 부식생성 물질들은 교반에 의해 어느 정도 제거된 상태가 된다. 아연도금강의 경우, 정지 상태에서는 중간층의 노출이 일어나고 발청 현상은 보이지 않으나, 부식속도가 빠른 교반 상태에서는 중간층이 제거되고, 철 소지가 노출됨과 동시에 발청 현상을 보이게 된다. 합금도금강의 경우는 정지 상태에서는 상대적으로 느린 부식속도에 의해 부식생성물이 적었으나, 교반상태에서는 상대적으로 빠른 부식속도에 의해 부식생성물이 증가된 것을 관찰할 수 있었다. 그러나 부식생성물의 보호작용으로 발청은 전혀 발생하지 않았다.

4.6 도금 표면층 및 중간층의 전기 화학적 부식거동

Tafel 시험에 의해 전기 화학적인 방법으로 각 시편 표면의 초기 전면부식속도를 측정된 결과, 무처리강과 아연도금강의 경우는 온도증가 및 교반에 의해 부식속도가 증가하였으며, 합금도금강 역시 정지상태 및 교반상태 모두 유사하게 온도증가에 따라 부식속도가 증가하는 경향을 보였다. 따라서 전체적으로 합금도금 표면층이 기존 아연도금강에 비해 초기 부식속도가 크며, 이러한 경향은 합금도금의 표면층이 공정조적으로 구성되어 있어 초기 부식속도 및 보호성 부식염의 생성속도가 빠르기 때문으로 생각된다.

한편 중간층의 부식속도를 전기 화학적으로 측정해 보면 Fig. 10과 같다. Fig. 10은 아연도금강, 합금도금강, 알루미늄도금강을 전해 연마하여 중간층을 인위적으로 노출시킨 후 부식전류를 측정된 것

이다. 그림에서 알 수 있듯이 합금도금강의 중간층은 아연도금강보다는 느린 부식속도를 보이고 있으며, 아연도금강과 알루미늄도금강의 중간정도 부식속도를 보이고 있다. 따라서 아연도금강보다는 중간층의 내식성이 향상되었음을 알 수 있다.

4.7 부식염의 생성 및 보호성 부식염

금속이 부식되면 염화물, 수산화물 등의 부식염을 생성한다. 이 때 생성된 부식염들은 어느 정도 부식

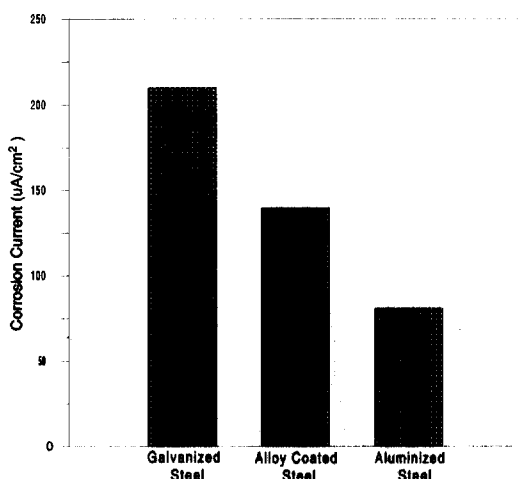


Fig. 10. Corrosion current of intermetallic layer in flow condition at 80°C.

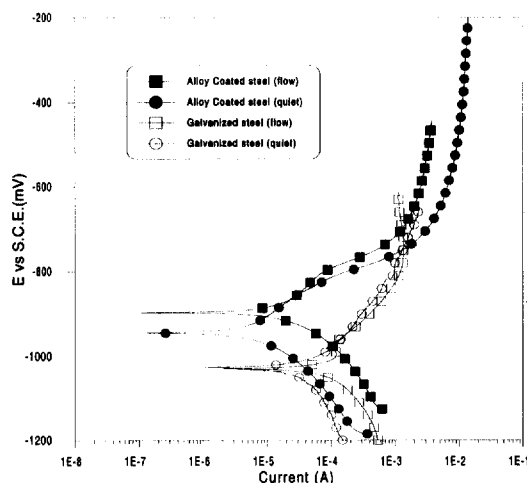


Fig. 11. Polarization curves of intermetallic layer covered with corrosion product at 80°C.

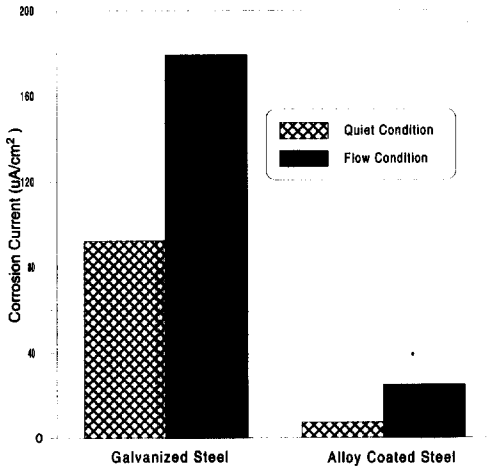


Fig. 12. Corrosion current of intermetallic layer.

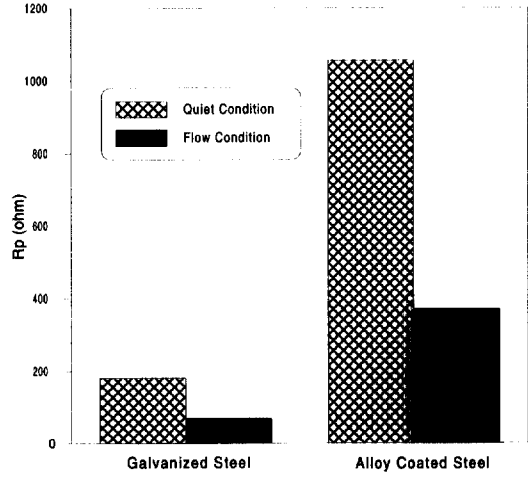
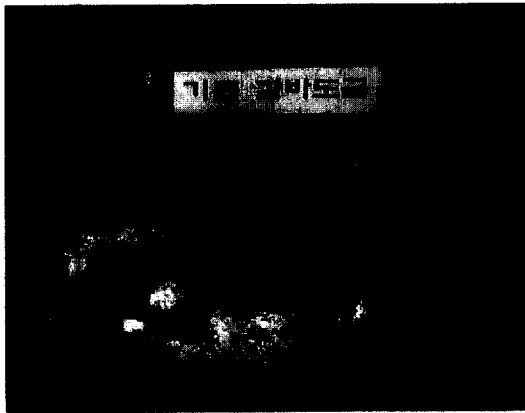
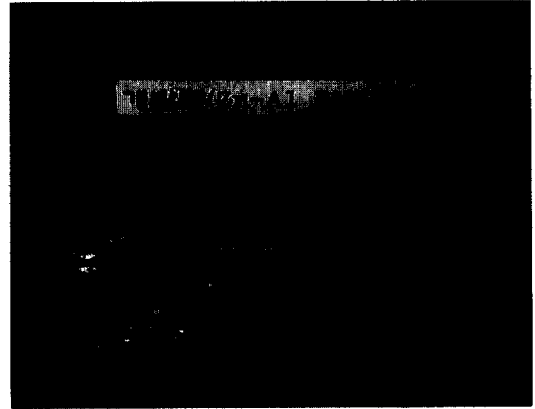


Fig. 13. Polarization resistance of intermetallic layer.



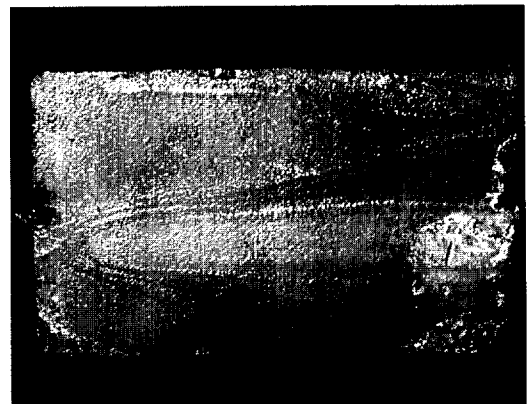
(a) Galvanized, Fillet weld.



(b) Alloy coated, Fillet weld.



(c) Galvanized, Back surface.



(d) Alloy coated, Back surface.

Fig. 14. Comparison of weldability.

을 지연시키는 효과를 가지고 있다. 80°C 해수 중에서 부식염이 생성되고 난 후, 분극곡선을 그려보면 Fig. 11과 같다. 아연도금의 부식염은 분극곡선을 별로 변화시키지 못했으나, 합금도금의 부식염은 분극곡선을 상당히 변화 시켰다. 특히 주목할 만한 것은 저항분극이 증가하였다는 점이다. 분극저항의 기울기가 급해진 것 이외에도 anode가 약간의 반응지체현상을 일으키고 있다. 부동태 피막의 경우가 산화물에 의한 저항분극의 특징적인 경우이지만 Fig. 11에서도 약간의 anode 반응지체를 확인할 수 있어, 저항분극이 합금도금에서 발생하였음을 간접적으로 알 수 있다.

이러한 분극곡선으로부터 부식전류를 추정해보면 Fig. 12와 같다. 아연도금의 부식전류는 합금도금에 비해 거의 10배 정도 빠름을 알 수 있어 합금도금의 내식성이 월등히 향상된 것을 알 수 있다. 이때 각 시험편의 분극저항을 측정해보면 Fig. 13과 같으며, 분극저항은 부식속도와 거의 반비례하고 있어, 합금도금의 내식성이 향상된 주된 요인이 부식염의 분극저항 때문임을 알 수 있다. 또한 부식염의 생성이 부식속도를 감소시키기는 하지만 부식염의 종류에 따라서 큰 차이를 보임을 알 수 있다. 결론적으로 모든 부식염이 내식성에 긍정적인 영향을 미치는 것이 아니라, 보호성 부식염이 생성되었을 경우에만 내식성의 현격한 향상에 도움을 준다. 합금도금의 경우에는 Al이 상당량 함유되어 있으므로 이러한 Al 성분이 보호성 부식염을 생성한 것으로 판단된다.

4.8 합금도금의 용접성

아연도금 강관의 경우 현재 대부분 슬리브를 이용하여 시공되고 있다. 슬리브 이음의 경우 플랜지 이음에 비해 가격이 싸고 공정이 간단한 장점이 있지만, 이면부의 도금층이 용접열에 의해 소실됨으로 인해서 내식성이 불량해진다. 또한 도금층이 잔존할 경우 용접시에 다량의 흠이 발생함과 동시에 용접 자체가 불가능하게 된다.

아연의 경우 증기압이 상당히 높고, 끓는점이 906°C에 불과하기 때문에 용접열에 의해 쉽게 소실된다. Fig. 14는 아연도금과 합금도금의 용접부 형상을 보이고 있다. 아연도금의 경우 용접 비드를 형성

시킬 수 없었으며, 표면 열영향부 뿐만 아니라 이면부도 소실되었다. 따라서 내식성에 치명적인 약점을 가지고 있다. 합금도금의 경우 용접성이 우수하여 비드의 형태가 양호하고, 용접 열영향부의 도금층이 그대로 잔존하고 있으며, 이면부도 재용융된 흔적은 보이나 도금층이 양호하게 남아있다. 이것은 첨가된 Al성분이 산화피막을 형성하여, 합금의 휘발을 방지하며, Al 자체로도 끓는점이 높고 증기압이 낮기 때문이다. 결과적으로 아연도금에 비해서 합금도금은 용접성이 우수하고, 도금부의 소실이 없으므로 내식성 또한 우수하다.

4.9 미량원소 첨가에 따른 합금도금의 내식성

합금도금은 기존 조성으로도 내식성이 아연도금에 비해서 우수하나, 내식성을 향상시키기 위해 Si와 Mg 등의 미량원소를 첨가하였다. Si의 경우 과량이 첨가될 경우 용탕의 액상선을 급격히 상승시키므로 1%이하로 제한하였다. Mg의 경우 용탕 내에서 산화물을 형성하여 용탕의 유동성을 저해하므로 역시 1%이하로 제한하였다. 이러한 미량원소의 첨가는 입계부식에 대한 저항성을 높이고 내식성을 향상시키는 것이 주목적이다. 미량원소의 첨가에 따른 조직학적 분석과 성분분석을 SEM을 사용하여 조사하였으나, 조직학적으로는 다른 점을 발견할 수 없었으며, 성분원소가 워낙 미량이어서 EDS를 사용한 성분 검출도 불가능하였다.

미량원소 함량에 따른 open circuit potential 시험에서는, 전체적으로 아연도금보다는 높은 전위를 보여주었으나, 개별 미량원소의 효과는 잘 나타나지 않았다. 동분극 시험에서는 미량원소 함량에 따른 전위의 상승효과를 나타내었으나 부식전류의 차이는 거의 없었다. 따라서 조직분석과 분극시험으로는 미량원소첨가의 효과를 정확히 알 수 없었다. 따라서 염수 분무시험을 행하여 미량원소 첨가에 따른 내식성을 살펴보았으며, 약 1000시간 후의 아연도금 층은 백청(white rust) 단계를 지나 전면적으로 적청(red rust)이 발생하였으며, 약 3000시간 이후에도 합금도금은 백청은 발생된 상태이나 적청은 전혀 발생하지 않고 있다. 이는 합금도금 피막의 보호성 부식염 생성이 더 이상의 부식생성을 억제하고 있기 때문으로 판단된다. Galfan의 경우, Mg등의

첨가에 의해 secular peeling이 방지된다고 하는 보고가 있지만 본 합금도금에서는 그러한 상황을 관찰할 수 없었으며, Mg와 Si가 동시에 첨가될 때만 secular peeling이 방지되는 것으로 나타났다.

방식능이 양호하고 전면부식율이 낮으며, 그 원인은 보호성 부식염과 부식저항이 강한 중간층 때문이다. 또한 합금도금피막은 낮은 증기압으로 인해 용융 아연도금피막에 비해 우수한 용접성을 나타내었다.

5. 결 론

References

해수용 강관의 용융 합금도금 개발 연구 결과, 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 합금도금 피막은 용융 아연도금 직후 Zn-Al (-Mg-Si) 합금도금을 실시함으로써 제조 가능하며, 동일 생산 라인에서 용융 아연도금과 합금도금 제품의 병행생산이 가능하고, 별도의 플렉스나 건조설비가 불필요하다.

2. 합금도금 피막은 Galfan과 유사한 표면층과 알루미늄도금과 유사한 중간층으로 구성되어 희생

1. J. R. Davis, "Carbon and alloy steels", ASM International, p. 525 (1996).
2. J. M. Han, T. K. Kwon, and S. H. Lee, *this Journal*, **26**, 41 (1997).
3. Schrade F. Radtke et al., *Journal of Less Common Metals*, **93**, 253 (1983).
4. A. R. P. Ghuman and J. I. Goldstein, *Metallurgical Transactions*, **2**, 2903 (1971).
5. L. A. Rocha et al., *Corrosion*, **47**, 536 (1991).