

## Al-2%Zn 용사코팅층의 박리에 따른 모재의 방식성능 평가

김 용 철 · 고 영 태  
한국가스공사 연구개발원

### Protectiveness Evaluation of Al-2%Zn Sprayed Coating According To Disbond

Yong-Cheol Kim and Young-Tai Kho  
R&D Center, Korea Gas Corporation

Electrochemical properties of metal(Al-2%Zn) coating, flame sprayed on aluminum substrate followed by epoxy sealing, were investigated in order to evaluate the protectiveness of this coating. Emphasis was put on the effect of disbonding which appears after a considerable time where a part of coating is removed. Practically, the protectiveness of disbonded coating is an issue of great interest in that, by knowing this, one can determine the repair timing and predict the remaining service life of impaired coating. In this study, the distributions of the corrosion potential and the current density according to various disbonded area of the coating, qualitative estimations of protective efficiency and service life of remaining coating were assessed. As a result of the experimental value, assuming that the residual coating thickness is 100  $\mu$ m and the coating is disbonded about 50 %, the remaining coating can provide protection for more than 2 years.

**Keywords :** aluminum, thermal spray coating, coating disbond, protective performance, service life assessment

### 1. 서 론

금속재료의 표면 특성을 높이기 위해 여러 표면 처리 방법들이 사용되어 오고 있는데, 그 중에서 특히 용사법에 의한 코팅방법이 최근의 현저한 기술적인 진보와 새로운 용사재료의 개발 등에 의해 여러 분야에 널리 응용되고 있다.

용사법은 거의 용융 상태로 가열된 용사재료의 입자를 가속하여 목적하는 모재의 표면에 충돌시켜 피막을 형성하는 기술로써, 그 기본공정은 모재의 전처리, 용사가공 및 후처리 공정 등으로 구성된다.

후처리로는 용사피막의 봉공처리(sealing), 각종 열처리, 절삭가공 혹은 특수가공 등의 표면처리를 행한다. 일반적으로 이 용사법에 의한 코팅층은 교량,<sup>1-2)</sup> 선박<sup>3-4)</sup> 등의 대형 구조물에 대한 내식성 향상뿐만 아니라 자동차 및 항공기 부품, 핵 반응기 등의 코팅부에 널리 이용되고 있다. 용사 가공법을 용도별로 구분하면, 방청·방식 용사, 고온 내산화·내식성 용사, 단열·내열 용사, 내마모 용사(내침식(erosion)), 육성 용사, 내마찰 용사, 조형·금형 용사 등으로 활용된다.<sup>5-6)</sup> 특히, 방청·방식용으로 활용되는 용사코팅층은 모재와 비교하여 비한

(negative) 전위 값을 나타내므로, 희생양극의 원리에 의해 모재를 보호하게 되는 방식특성을 이용한 경우이다. 용사코팅층은 희생양극적 특성으로 우선 부식되어 설비의 모재를 보호하는 역할을 하게 된다. 사용 시간이 경과함에 따라 용사코팅층은 점차 소모되어 방식 능력이 저하되고, 어느 시점에서는 설비를 더 이상 방식하지 못하게 되어 모재가 부식되기에 이른다. 이러한 문제점에도 불구하고, 비교적 우수한 희생양극식 방식 개념 때문에 용사코팅 처리방법은 설비에 적용되어 오고 있다.

이러한 현실에 반하여, 용사코팅층의 방식능에 대한 기술적 평가가 미흡한 실정이다. 즉, 코팅층의 박리 발생 시 방식허용 한계 및 박리 밀도에 따른 방식능 평가방법 등의 정량화가 확립되어 있지 않다.

해수 분위기에서 주로 사용되는 설비의 내식성을 향상시킬 목적으로 사용되는 알루미늄 및 아연 합금의 용사코팅층은 대부분의 경우 건조한 분위기보다는 수분이 많은 수용액 환경 하에서 사용되므로, 사용 환경 중에서 용사피막의 내식성을 조사하는 연구가 요구되고 있다. 사용되는 환경 하에서의 현장 침지시험에 의한 방법도 중요하지만, 가속화된 전기화학적 측정에 의한 방법을 이용하여 본 연구가 수행되었다.

노출된 모재가 방식이 되는지 여부를 판단해 보기 위하여, 그 상태에 대한 전류밀도의 개념을 도입한다면, 부식의 정도, 즉 희생양극으로 작용하는 용사층의 잔류수명을 판단할 수 있을 것이다. 이 연구에서는 설비의 수명연장 및 안전성 확보를 위한 보다 계량적인 방식상태 진단을 그 목적으로 한다.

## 2. 실험방법

### 2.1 용사코팅 시험편 제작

해수 분위기에 노출된 알루미늄 모재에 적용된 알루미늄-아연 합금 용사코팅층 방식시스템의 현장 분위기에 가까운 데이터를 얻기 위하여, 본 연구에서는 현장에 적용된 방식시스템과 동일하게 시험편을 제작하여 모사실험을 실시하였다. Al-Mg 합금계 AA 5083의 판상(100×200×5 mm)의 표면을 청정하게 하고, 모재와 용사피막의 표면 밀착성을 높이기 위하여 전처리 공정인 블라스팅(blasting)을

실시하였다. 이어서 전처리된 모재 위에 Al-2%Zn 용사재를 아세틸렌, 프로판 등의 가연성 가스와 산소의 혼합가스 프레임을 이용하는 방법(flame spraying)에 의해 약 200  $\mu\text{m}$  정도의 용사코팅층을 형성하였다. 그리고 후처리 공정으로 에폭시 계열의 레진으로 봉공처리를 실시하였는데, 이것은 용사피막의 다공성을 개선하여 부식환경을 차단함으로써, 피막의 소모속도를 지연시켜 피막의 수명을 연장하기 위해서 실시되고 있다.<sup>7-8)</sup>

### 2.2 분극거동 측정

위의 조건으로 제작된 모재와 용사층 판상으로부터 적당한 크기(20×20 mm)를 잘라내어 점점을 연결하고, 1  $\text{cm}^2$ 의 측정면적을 제외하고 모두 락커로 마스킹하여 특성파악 실험을 위한 시험편으로 사용하였다.

본 실험에서는 인공해수(3.5 wt%의 NaCl 용액)를 사용하였으며, 실험하는 동안 에어 블로어(air blower)를 이용하여 지속적으로 공기를 용액 내로 공급해 주었다. 25  $^{\circ}\text{C}$ 로 유지된 실험용액 내에 시험편을 침지한 후, 상온에서 570 시간 동안 매 25 분 간격으로 부식전위의 경향성을 측정하였다. 일정한 부식전위의 거동을 나타내는 것을 확인하고, 모재와 용사코팅층 시험편의 부식특성(부식전위 및 부식전류밀도 등)을 알아보기 위해 분극거동을 살펴보았다. 모재에 대해서는 음극 및 양극반응곡선을, 용사코팅에 있어서는 양극반응거동을 측정하였다. 각 분극거동은 부식전위를 기준으로  $\pm 400$  mV 까지 0.5 mV/s 주사속도의 동전위 방법(potentiodynamic)에 의해 측정하였다. 이 측정값들은 포화감홍전극(SCE)을 기준으로 기록되었다.

### 2.3 박리에 따른 전위변화 측정

용사코팅층은 운전시간이 경과함에 따라 코팅층의 열화와 함께 박리되기도 하는데, 이러한 코팅층의 박리 현상에 의해 코팅시스템의 전기화학적 특성 역시 달라질 것이므로, 이를 모사하여 모재 노출면적에 따른 부식전위의 거동을 살펴보았다.

이 실험을 위해서는 판상의 절반 부분만 용사코팅을 실시하고, 나머지 반은 모재가 그대로 드러난 상태의 시험편을 제작하였다. 측정면적이 6  $\text{cm}^2$ 가

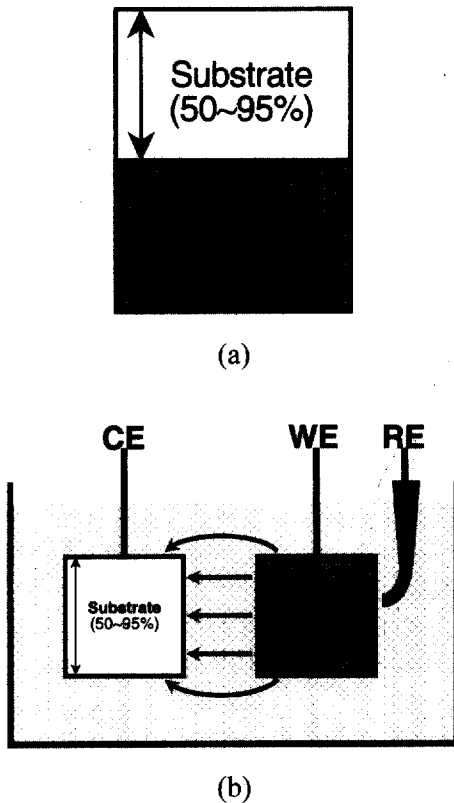


Fig. 1. Measurement of protective properties due to coating disbond, (a) the relative percentage of disbonded coating area (50~95 %), (b) measurement of the protective current flow from remaining coating to exposed substrate.

되도록 경계부분을 기준으로 모재와 코팅층의 면적비율을 조절하여 절단하고, 나머지 부분은 마스킹처리 하였다. 용액에 노출되는 측정면적에 대한 모재의 면적비율을 0, 60, 70, 80 %로 각각 달리한 시험편(Fig. 1 (a))을 인공해수에 충분한 시간 동안 침지한 후, 각각의 박리 상태에 따른 부식전위의 변화 거동을 살펴보기 위하여 분극특성을 측정하였다.

#### 2.4 방식전류밀도 측정

용사코팅층의 해수 중에서의 부식전위는 피방식체인 알루미늄 합금에 비하여 수백 mV 낮아, 모재에 대하여 희생양극의 역할을 하게 된다. 그러나, 사용 중인 용사코팅층에서 일부 박리가 발생되었을 때, 어느 정도의 모재 노출에 대해서도 코팅층이 충분한 방식효과를 나타낼 지에 대해서는 의문이 제

기된다. 용사코팅시스템의 제작사는 박리 부위가 80 % 이내일 때에는 모재 손상의 우려가 없다고 주장하고 있으나, 이에 대한 체계적인 자료의 제출은 없는 상황이다. 그래서 본 연구에서는 실제 설비 운영자의 입장에서 가장 관심이 있는 보수시기의 결정에 있어 중요한 용사코팅층의 방식특성을 알아보았다.

용사코팅층의 열화에 의해 코팅층이 박리되면, 노출된 모재를 방지하기 위하여 용사코팅층으로부터 방식전류의 흐름이 발생하게 되므로, 코팅층의 박리 상태에 따른 이 방식용 전류 흐름의 변화를 측정하였다. Fig. 1 (a)에서의 모재와 코팅층 부분을 분리한 형태로, 용사코팅층을 작업전극(WE)으로, 알루미늄을 대조전극(CE)에 연결하여 전기적 회로를 구성하였다(Fig. 1 (b)). 이 실험에서 모재(알루미늄)는 50~95 %, 용사코팅층은 50~5 %의 상대면적비를 범위에서 변화시켰다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 코팅시스템의 분극 특성

인공해수 내에서 측정된 모재와 예폭시 봉공처리된 용사코팅층 시험편에 대한 부식전위의 경향성을 보면, 초기에는 감소와 증가의 반복 변화를 나타내다가, 약 70 시간 경과 이후부터는 일정한 값을 유지하는 거동을 보여주고 있다. 이것은 알루미늄의 표면상태 변화과정과 다공성(porous)의 용사코팅층 구조의 영향으로 여겨진다. 시험편 고유의 분극거동을 구하기 위해서는 위의 결과를 이용하여, 시험편을 측정용액 내에 충분한 시간동안 침지 후에 일정한 부식전위의 거동을 나타내는 시점에서 분극특성을 측정하는 것이 바람직한 것으로 생각된다. 모재인 알루미늄의 경우 약 -870 ~ -890 mV, 용사코팅층에서는 대략 -1,100 mV 전후의 부식전위 거동을 나타내었다.

안정화된 부식전위를 나타내는 시점에서 측정된 모재와 용사코팅층 시험편의 분극거동을 Fig. 2에서 볼 수 있다. 각각의 부식전위는 모재 -880 mV 및 용사코팅층 -1,110 mV로써, 약 230 mV의 부식전위 차이를 나타내고 있다. 만일 용사코팅층이 박리되어 모재가 노출되는 상황이 발생하게 되면, 두 재

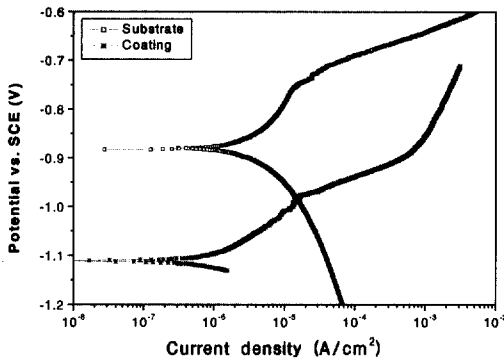


Fig. 2. Polarization behaviors of thermal sprayed coating system in synthetic seawater(3.5 wt% NaCl) at 25 °C.

료 사이의 전위서열에 의해 갈바닉 쌍이 형성되어, 코팅층이 모재에 대해 충분한 희생양극성을 나타낼 것으로 판단된다.

### 3.2 용사코팅의 박리에 따른 전기화학적 특성 변화

용사코팅층이 (인공)해수에 장시간 침지되면, 수용액과 접한 코팅층 표면에서뿐만 아니라 수용액이 기공 내로 침투하여 용사입자 및 적층된 용사층 사이에서 코팅층의 부식반응이 진행된다. 초기에 모재가 용사코팅층으로 완전히 도포된 경우, 적용 시스템에서의 부식전위는 코팅층 고유의 특성이 지배적으로 작용한다.

그러나 부식반응이 진행됨으로써 코팅층이 박리되어 모재가 노출되면, 모재와 용사코팅층의 고유 부식전위의 차이에 의해, 상대적으로 귀한 전위를 띠는 알루미늄 모재는 캐소드(cathode)로, 용사피막은 애노드(anode)로서의 거동을 나타내게 된다. 따라서 이 시스템의 부식반응은 일종의 이중금속 갈바닉 쌍에 의한 부식거동을 나타내게 됨으로써, 코팅시스템의 상태에 따라 전기화학적 특성이 변화될 것이다. 이 경우에는 알루미늄의 캐소드 분극곡선(산소환원반응)과 용사코팅층의 애노드 분극곡선(금속용출반응)의 혼성에 의해, 갈바닉 쌍을 이룬 두 재료로 구성된 코팅시스템의 새로운 분극거동이 결정된다.

지속적인 용사코팅층의 열화에 의한 전체 코팅시스템의 전기화학적 특성 변화의 하나로써, 모재 특성의 기여로 인해 부식전위가 초기 값에서 양(positive) 방향으로 이동되어 갈 것이며, 이 결과는

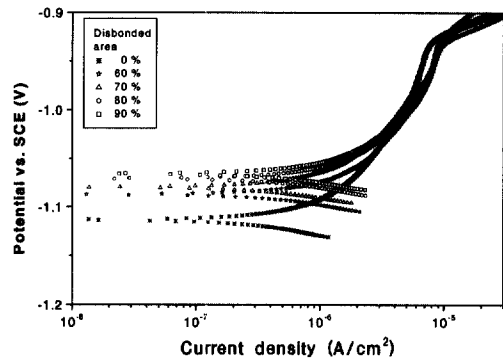


Fig. 3. Polarization behaviors showing the effect of disbonded area; synthetic seawater(3.5 wt% NaCl) at 25°C.

Fig. 3에 나타난 박리 면적을 변화시킨 각 시험편의 분극거동에서 확인할 수 있었다. 이와 같이 부식전위의 이동 현상은 애노드와 캐소드의 면적비율에 따른 혼성전위이론으로 설명이 가능하다. 최종적으로 용사코팅층이 고갈되는 시점에서 분극거동의 변화에 의해 노출된 모재에서 부식이 발생할 수도 있다.

용사코팅층의 소모 또는 박리에 의해서 모재와 용사층의 면적비율이 변화될 것이고, 이로 인해 부식전위 뿐만 아니라 용사층의 희생양극특성, 즉, 모재를 방식하기 위한 용사층으로부터의 부식전류밀도 흐름이 달라지게 된다.

용사층의 박리 상태를 모사한 모재/용사층의 갈바닉 쌍 시험편(Fig. 1 (b))으로부터 측정된 모재 방식을 위한 용사코팅층의 부식전류밀도 거동을 Fig. 4에 나타내었다. 실험 환경에서의 용사층 자체의 부식전류밀도(Fig. 2 참조)는 모재(cathode)/용사코팅층(anode)의 갈바닉 쌍 형성에 의해서 발생하는 용사코팅층의 부식전류밀도에 비교하면 무시해도 될 정도로 작은 값이므로, 그림에 나타난 전류밀도의 값들은 두 전극의 갈바닉 쌍 형성에 의해 발생하는 용사코팅층의 부식전류밀도를 나타낸다고 보아도 무난할 것으로 판단된다. 그림에서 용사층의 박리 면적이 80 % 까지 증가됨에 따라 용사층을 통해 흐르는 부식전류밀도가 서서히 증가하는 경향을 나타내다가, 그 이상의 용사층 박리에 의해서는 전류밀도가 큰 폭으로 증가되는 것이 관찰되었다. Table 1에 나타난 부식전류밀도 측정 결과에 따르면, 코팅층이 박리되어 모재가 80 % 이상 노출되면, 코팅층의 소모는 급격히 증가되어 잔류 용사층

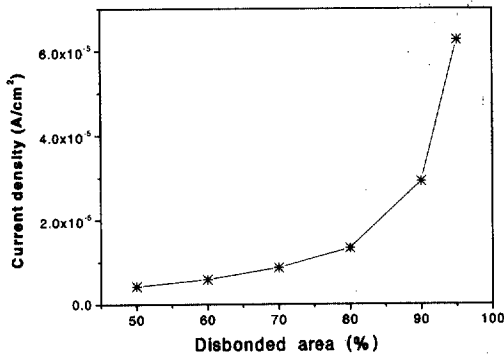


Fig. 4. Changes of current density of residual coating(200  $\mu\text{m}$  thickness) due to coating disbond.

Table 1. Current density of residual coating due to coating disbond.

Disbonded area of coating (%)	Current density of coating (A/cm <sup>2</sup> )
50	4.2554E-06
60	5.8521E-06
70	8.6450E-06
80	1.3289E-05
90	2.9168E-05
95	6.2611E-05

(회생양극)의 수명은 빠른 속도로 감소될 것이다.

이상의 결과에 따르면, 용사코팅층의 부식전류밀도가 큰 폭으로 증가하는 박리 면적 80 %를 이 용사코팅시스템에서의 박리 면적 허용 기준으로 설정하면 무난할 것으로 판단된다. 즉, 80 % 정도의 박리 면적이 관찰되는 시점에서는 박리 상태에 따른 용사코팅층의 잔류 수명을 검토하는 등의 후속조치가 강구되어야 할 것이다.

### 3.3 박리 면적에 따른 용사층의 잔류수명 평가

용사코팅층이 박리됨에 따라 전체적인 전위 상승과 함께 고려되어야 할 사항이 용사코팅층의 소모 특성이다. 용사코팅층이 박리된 상황에서 모재와 코팅층의 전기적인 갈바닉 쌍 형성에 의해서 코팅층의 소모 정도는 가속화되는 경향을 살펴보았다.

일반적으로 갈바닉 쌍이 형성되었을 때, 두 전극 사이의 거리 효과가 작용하여 애노드에서 발생하는

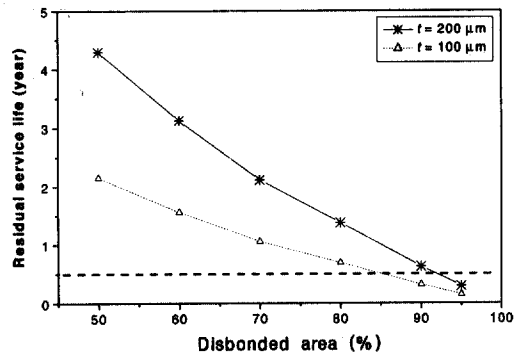


Fig. 5. Estimation of residual service life of the coating with 200 and 100  $\mu\text{m}$  thickness; The dashed line means preparation time(0.5 year) for remetallizing of the coating system.

전류가 최인접 캐소드에 집중될 수 있다. 이러한 경향은 수용액의 전기전도도가 주요한 역할을 하게 된다. 본 실험에 이용된 인공해수에서는 아주 양호한 전도도(23,600  $\mu\text{S}/\text{cm}$ )가 측정되어, 전류가 넓은 범위까지 균일하게 분포될 것으로 예상되므로, 용사코팅층(애노드)에서 발생한 전류가 노출된 모재(캐소드) 표면에 대해 충분한 방식효과를 나타낼 것으로 보인다.

파라데이 법칙에 의하면, 모재와 코팅층의 갈바닉 형성 시 코팅층 표면에서 전기화학적으로 측정되는 전류 값은 코팅재가 놓여진 환경에서 해리되는 정도를 의미한다. 따라서, 용사코팅층의 부식전류밀도 측정값으로부터 코팅층의 부식(소모)속도(단위:  $\mu\text{m}/\text{year}$ )를 정량적으로 계산하는 것이 가능하다.

이상과 같이 용사코팅층의 박리 양상에 따라 모재 방식을 위한 잔류 용사층의 소모속도를 구하고, 용사층 두께 200  $\mu\text{m}$ 에 대해 운전 가능한 수명으로 계산하여 Fig. 5에 나타내었다. 50 %의 용사층 박리에 의해 향후 약 4 년 정도의 수명이 예측되었고, 박리 면적이 증가함에 따라 급격히 잔류 수명이 감소하는 경향을 보여주고 있다. 그림에서 점선으로 표시된 기간(0.5년)은 보수용사를 위해 예상되는 준비 기간을 나타내는데, 관리자의 입장에서 이 수준은 적절히 조절 가능하다. 이 용사코팅시스템이 적용되어 곧바로 용사층의 박리가 약 90 % 관찰되면, 바로 보수작업을 진행하여야 한다는 결과이다.

본 용사코팅시스템이 현장에 적용되어 운전 중, 현장조사 시점에서 잔존해 있는 용사코팅층에 대한

향후 수명을 예상하기 위해서는 몇 가지의 가정을 전제로 한다. 첫째, 조사 시 잔존 용사코팅층의 두께를 100  $\mu\text{m}$ 으로 가정한다. 이것은 주기적인 조사에 의해 100  $\mu\text{m}$  이하로 측정되는 시점에서 보수 용사를 위한 작업이 준비되어야 할 것으로 판단되기 때문이다. 둘째, 잔존 코팅층이 거의 일정한 속도로 균일하게 소모된다고 가정한다. 용사코팅층의 극심한 박리 현상은 운전 초기에 흔히 나타나는 현상으로, 잔존 코팅층 100  $\mu\text{m}$  두께의 수준에서는 거의 균일하게 소모되는 것으로 현장 관찰되고 있다.

이상의 가정 하(잔존 100  $\mu\text{m}$  두께)에 용사코팅층의 박리 면적에 따라 계산된 소모 속도로부터 향후 사용 가능한 수명을 평가하여 Fig. 5에 동시에 나타내었다. 그림에서 보수작업 준비를 나타내는 점선을 기준으로 실험에 의해 구해진 예상 수명 결과를 보면, 약 80 %의 용사코팅층의 박리 발생 시점까지는 보수용사 작업을 위한 시간적 여유가 충분한 것으로 판단할 수 있다.

#### 4. 결 론

알루미늄 모재 위에 Al-2%Zn 합금으로 용사된 코팅시스템에 대한 전기화학적 실험을 통해 용사코팅층 박리에 따른 방식 성능을 평가한 결과, 아래와 같은 결과를 얻었다.

1) 모재에 비해 용사코팅층은 약 230 mV 음의 부식전위를 나타내었다. 코팅층이 박리되어 노출될 경우, 모재와 용사코팅층의 전위 차에 의해 모재는 캐소드로 코팅층은 애노드로 구분이 되는 갈바닉 쌍을 형성하게 된다.

2) 모재와 용사코팅층이 조합을 이룬 시험편 표면에서 모재 면적비가 증가함에 따라, 측정 표면상태의 분극특성곡선으로부터 부식전위가 양방향으로 증가되는 경향을 관찰할 수 있었다.

3) 모재와 용사코팅층의 갈바닉 쌍 형성에 의해서, 모재를 방식하기 위한 코팅층의 부식전류밀도를 측정할 수 있었다. 모재의 면적비율이 80 %까지는 부식전류밀도가 수  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  정도로 서서히 증가하다가, 그 이상으로 모재 면적이 확대될 경우

수십  $\mu\text{A}/\text{cm}^2$  범위로 증가되는 경향을 보였다.

4) 용사코팅층의 잔존 두께가 100  $\mu\text{m}$ 로 측정되는 상황에서 용사코팅층의 잔류 수명을 계산해 본 결과, 약 50 %의 박리 상태가 관찰되더라도 향후 약 2 년 이상 사용 가능한 것으로 평가되었다. 그러나 약 80 %의 용사코팅층 면적이 박리된 상황이라면, 약 0.7 년의 잔류수명이 계산되므로 보수작업을 준비해야 할 시점으로 판단되었다.

#### References

1. R. H. Unger, *Thermal Spray: Advances in Coatings Technology*, Orlando, Florida, USA, 14-17 Sept. (1987), Pub: ASM International Materials Park, Ohio 44073, USA, p. 399-406 (1988).
2. K. J. Altorfer, *Atmospheric Corrosion*, Hollywood, Fla. 5-10 Oct. (1980), Pub: John Wiley and Sons, Inc. One Wiley, Dr. N. J. Somerset, p. 645-650 (1982).
3. D. Grasmе, *Thermal Spraying Conference (Thermische Spritzkonferenz)*, Aachen, Germany 3-5 Mar. (1993), Pub: Deutscher Verlag fuer Schweisstechnik DVS-Verlag GmbH, Aachener Str. 172, Postfach 10 19 65, Dusseldorf 1, Germany, p. 188-191 (1993).
4. S. Kawahara and R. Sumida, *R. Nippon Yosha Kyokai Shi (Journal of Japan Thermal Spraying Society)* 31, (1) p. 37-42, 31 Mar. (1994).
5. J. O. Dukovic and C. W. Tobias, *J. Electrochem. Soc.*, 134, p. 331 (1987).
6. N. G. Zamani, J. M. Chuang and C. C. Hsiung: *Int. J. Numer. Methods Eng.*, 24, p. 1479 (1987).
7. D. J. Danson and M. A. Warne: *Current density/ Voltage Calculations using Boundary Element Techniques*, NACE Conference, Los Angeles, USA (1983).
8. K. Smolka, *Welding and Cutting (Schweissen Schneiden)*, 8, p. E118-120 (1988).