

# 용사코팅층의 분극특성

## Polarization Characteristics of Thermal Sprayed Coating Layer

안석환 · 김영식 · 김선진

S. H. Ahn, Y. S. Kim and S. J. Kim

Key Words : Polarization Curve(분극곡선), Sprayed Coating Layer(용사코팅층), Corrosion(부식), Protection(방식), Corrosion Potential(부식전위), Corrosion Current Density(부식전류밀도)

**Abstract** : Thermal spraying onto the metal substrate has been widely used as a technique of the surface treatment in the various industrial field. A wide range of thermal spray technologies exist and all rely on the fundamental process of fusing a metal feedstock, atomizing it and transporting it to the surface of a substrate. Specially, these methods have been taken into account as the protection method against the corrosion. In this study, the polarization characteristics were carried out on the thermal sprayed coating layer immersed in various pH of diluted aqueous solutions at 25°C. Aluminum, Zinc, Ni-base alloy, alumina and polyethylene powder were used with sprayed coating materials. From the polarization curves, the electrochemical corrosion potential( $E_{corr}$ ) and the corrosion current density( $I_{corr}$ ) were investigated.

### 1. 서론

최근 산업의 발달과 함께 각종 기계장치와 설비가 고속화, 경량화, 고출력화되고, 이에 따른 재료의 사용환경이 가혹해짐에 따라 부식이 심각한 문제로 대두되고 있다. 부식으로 인한 수명단축, 보수, 효율저하, 환경오염, 제품의 오염 및 과도한 설계 등의 직간접적인 손실을 예방하고, 안전성을 확보하기 위한 노력의 일환으로서 국내외적으로 기계구조물이나 그 부재의 부식 및 방식문제에 대한 많은 연구가 활발히 행해지고 있다<sup>1-3)</sup>. 부식에 의한 손실을 줄이기 위한 방법으로서 도장, 도금, 용사 등의 여러 가지 방식법이 이용되고 있는데, 이중에서도 최근 용사기술을 이용한 방식법<sup>4-10)</sup>이 크게 대두되고 있다.

용사기술이란, 금속, 세라믹, 플라스틱 등의 용사재료를 열원에 의해 용융시켜 액체미립자로 하여, 고체표면에 대해 고속으로 충돌시킴으로써 피막을 형성시키는 표면개질기술의 하나이다. 용사기술은 대상물의 형상에 대한 제한을 받지 않고, 피막의 형성속도가 대단히 빠르며, 기지재의 열변형을 초래하지 않는

특징을 가지고 있다. 이와 같은 특징을 살려 미국, 일본을 비롯한 구미선진국에서는 여러 공업분야에 용사기술을 적극적으로 응용하고 있다. 국내에서도 부식을 방지하기 위한 방법의 하나로서 용사기술의 적용을 시도하고 있으나 아직은 초기적인 단계에 머물러 있는 실정이다.

본 연구에서는 용사기술을 기계구조물이나 그 부재의 방식에 적용하기 위한 노력의 일환으로서, 프레임 용사법을 이용하여 금속재료의 표면에 코팅층을 형성하고, 이들 코팅층의 전기화학적 부식시험으로부터 그 부식거동을 조사하였다. 다양한 환경조건하에서 실시된 전기화학적 부식시험으로부터 코팅층의 분극특성, 부식속도, 부식전위 등이 조사되었고, 본 논문에서는 분극특성에 대한 결과를 우선 보고한다.

### 2. 재료 및 실험방법

#### 2.1 재료

기지재로서는 일반구조용 강판인 SS400 평판(50×50×5mm)을 사용하였다. 코팅 재료로서는 Al, Zn, Alumina, Ni-base 합금 및 Polyethylene의 5가지 재료를 사용하였다. 이와 같은 5가지 재료의 코팅에 의해 만들어진 방식코팅 시험편으로부터 유효면적 10x10mm의 분극용 시험편을 절취하였다.

접수일: 2004년 월 일

김영식(책임저자), 김선진: 부경대학교 기계공학부

E-mail: yeongsik@pknu.ac.kr, Tel: 051-620-1613

안석환: 부경대학교 재료공학부

### 3. 결과 및 고찰

#### 2.2 실험방법

방식코팅 시험편을 제작하기 위하여 프레임 용사 장치(Metco 6P-II Thermospray System)를 사용하였다. 용사전의 전처리로서 #24 Alumina grit에 의한 blasting을 실시하여 기지재의 표면을 조면화시킨 후, 아세톤으로 초음파 세척을 행하여 탈지 및 청정화하였다. 용사작업시 용사건(Spray gun)의 이송거리 및 속도는 1축 로봇제어 시스템에 의해 제어하였다. Carrier flow gas로서는 질소를 사용하였다.

본 연구에 이용된 방식코팅 시험편은 충분한 예비 실험을 실시하여 각각의 코팅재료에 대한 최적의 용사조건을 도출하여 제작하였다. 그 최적용사조건을 Table 1에 나타낸다. 또한 코팅을 실시하지 않은 기지재를 #2000까지 경면 연마한 후, 방식코팅 시험편과 동일한 조건하에서 전기화학적 부식시험을 실시하여 그 결과를 비교, 검토하였다.

이상과 같은 방법으로 제작된 방식코팅 시험편과 기지재에 대한 분극특성을 조사하였다. 분극시험에 있어서는 유효면적 10x10mm의 시험편을 마운팅처리에 의해 코팅층의 표면부가 나오도록하여 제작하였다. Potentiostat/Galvanostat와 PC를 연결하여 corrosion software를 사용해 분극실험을 실시하였다.

기준전극은 포화칼로멜(saturated calomel electrode: SCE)전극이며, 보조전극을 고밀도 탄소봉으로 하여 scan rate 0.5mV/sec 아래서 분극곡선을 측정하였다. 시험용액으로는 pH8의 3.5% NaCl용액을 사용하였다. pH의 변화는 1, 4, 8, 12의 4종류로 하고, pH8의 3.5% NaCl용액을 기준으로 하여 HCl과 NaOH에 의해 조정하였다.

#### 3.1 방식코팅 시험편의 분극특성

Fig. 1~6은 기지재 및 방식코팅 시험편의 pH에 따른 분극곡선을 나타낸다. 분극곡선에 의한 부식전류의 평가는 cathode 분극곡선을 부식전위까지 외삽시켜 그때의 전류를 부식전류로 하였다<sup>11-13</sup>.

Fig. 1은 기지재의 경우인데, 조사구간내에서 부동태는 관찰되지 않고 전류가 계속 증가되어지고 있음을 알 수 있다. 다만, pH12의 경우에 있어서는 약 -80mV/SCE 부근에서 다소 전류가 감소되어지는 구간이 보이고 있으나 부동태는 거의 나타나지 않고, 전위가 증가한 60mV/SCE에서 급격한 전류의 증가를 수반하면서 과부동태화 되어지고 있다. 부식전위(E<sub>corr</sub>)와 부식전류밀도(I<sub>corr</sub>)의 변화를 살펴보면, pH1의 조건에서는 -505mV/SCE 및 125 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, pH4의 조건에서는 -325mV/SCE 및 8.5 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, pH8의 조건에서는 -260mV/SCE 및 0.8 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, pH12의 조건에서는 -190mV/SCE 및 0.4 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>로서 pH가 낮은 산성용액일수록 부식전위가 (-)쪽으로 이동하고 있고, 부식전류의 양도 더 크게 나타나고 있음을 알 수 있다. 단, pH12에서도 나타났듯이 임계전류밀도가 약 3 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>를 나타나고 있으므로 pH가 더 커진다면 부동태가 형성되어질 수 있을 것으로 생각된다. 기지재로 이용된 SS400강의 특성은 산성용액에서 더 부식에 민감할 것으로 여겨진다.

Fig. 2는 Al 방식코팅 시험편의 경우이다. 부식전위와 부식전류밀도의 변화를 살펴보면 pH1에서는 -645mV/SCE 및 5 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, pH4에서는 -570mV/SCE 및 0.06 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, pH8에서는 -560mV/SCE 및 0.0145 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>, pH12에서는 -1235mV/SCE 및 7 $\mu$ A/cm<sup>2</sup>를 각각 나타내었다. pH12의 조건에서는 약 -880mV/SCE부근에서

Table 1 Spray conditions of coated materials

| Coating material<br>Paramater | Al   | Zn   | Alumina | Ni-base alloy | Polyethylene |
|-------------------------------|------|------|---------|---------------|--------------|
| Oxygen gas pressure, MPa      | 0.22 | 0.22 | 0.17    | 0.22          | 0.22         |
| Acetylene gas pressure, MPa   | 0.1  | 0.1  | 0.1     | 0.1           | 0.1          |
| Carrier gas flow, g/min       | 303  | 378  | 454     | 454           | 303          |
| Step interval, mm             | 42   | 16   | 16      | 21            | 42           |
| Gun traverse speed, cm/s      | 10   | 5    | 5       | 10            | 10           |
| Spray distance, mm            | 80   | 100  | 80      | 200           | 300          |

전류의 변화가 거의 없는 구간이 나타나 부동태화되는 양상을 보이고 있다. pH4와 pH8의 영역에서는 부식전류가 상당히 미미하게 나타나고 있는 것으로 보아 pH의 영향은 거의 없는 것으로 생각되며, 이에 반해 부식분위기가 산성화 및 알칼리화 되어질수록 분극곡선에 나타난 부식전위 및 부식전류밀도가 pH4 및 8에 비해 부식전위는 더욱 (-)쪽으로, 부식전류는 더 많이 흐름으로서 부식에 민감한 것으로 생각된다. Fig. 1에 보인 결과와 비교하여 볼 때, Al 방식코팅 시험편의 값이 기지재에 비해 부식전위에 있어서 더욱 비(-)한 값을, 그리고 부식전류도 더 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있는데, 이로부터 Al 방식코팅층이 부식에 더 민감함으로서 기지재를 방식시키는 것으로 생각된다.

Fig. 3은 Zn 방식코팅 시험편의 경우이다. 부식전위는 pH에 따라 큰 차이를 보이지 않았다. pH1은  $-1025\text{mV/SCE}$  및  $900\mu\text{A/cm}^2$ , pH4에서는  $-905\text{mV/SCE}$  및  $470\mu\text{A/cm}^2$ , pH8에서는  $-975\text{mV/SCE}$  및  $0.25\mu\text{A/cm}^2$ , pH12에서는  $-905\text{mV/SCE}$  및  $0.1\mu\text{A/cm}^2$ 를 각각 나타내었다. pH8과 pH12에서 부식전위가 다소 낮게 나타나고 있고, 산성용액인 pH1과 4에서 부식전류가 더 많이 발생하고 있음을 알 수 있다. 이에 반해, pH8 및 12에서는 부식전류가 아주 적게 나타나고, 기지재에 비해 부식전위가 전반적으로 (-)로 이동되어져 있다. Zn 방식코팅 시험편의 경우에도 부동태는 나타나지 않고 있는데, 이는 Zn 코팅층이 계속적으로 부식됨으로서 기지재를 방식시키고 있는 것으로 생각된다. 그 정도는 산성용액에서 더욱 Zn의 소모가 빠른 것으로 나타나고 있고 알칼리성으로 변화할수록 전류의 양이 적게 나타나는 것으로 보아 pH가 커질수록 Zn의 소모성은 둔화되어지는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 Ni-base 합금 방식코팅 시험편의 경우이다. pH1에서는  $-340\text{mV/SCE}$  및  $20\mu\text{A/cm}^2$ , pH4에서는  $-150\text{mV/SCE}$  및  $0.088\mu\text{A/cm}^2$ , pH8에서는  $-290\text{mV/SCE}$  및  $0.23\mu\text{A/cm}^2$ , pH12에서는  $-175\text{mV/SCE}$  및  $0.058\mu\text{A/cm}^2$ 를 각각 나타내었다. Ni-base 합금 방식코팅 시험편의 경우에는 기지재에 비해 오히려 약간씩 부식전위가 (+)방향으로 높게 나타나고 있다. 이것은 Ni-base 합금 방식코팅층보다 기지재가 더 활성적임을 나타내는 것으로서, Ni-base 합금의 코팅에 의한 내식성의 향상을 기대할 수 있을 것으로 생각된다. 한편 Ni-base 합금 방식코팅층은 앞의 다른 방식코팅층에 비해 전반적으로 부동태화하는 양상이 보이고 있다.

Fig. 5 및 6은 각각 Alumina 방식코팅 시험편과 Polyethylene 방식코팅 시험편의 경우이다. 모든 pH의 조건에서 전위를 증가시킴에 따라 부식전류가 상당히 불안정한 양상을 보이는데, 이것은 부식전류가 거의 흐르지 않을 경우에 보여지는 양상이다. 이러한 결과로부터 Alumina 및 Polyethylene은 부식에 대한 저항성 측면에 있어서 강한 내식재료라는 것을 알 수 있다.

### 3.2 동일 pH 속에서 방식코팅 시험편의 분극특성

Fig. 7~10은 동일한 pH하에서 기지재 및 방식코팅 시험편의 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다.

먼저, Fig. 7은 pH1의 환경하에서의 분극곡선을 나타낸 것인데, pH1과 같은 강산성 분위기에서는 기지재에 대해 Al 코팅층 및 Zn 코팅층은 더욱 (-)측 방향에서 부식전위가 나타나고 있다. 이것은 Al 및 Zn 코팅층이 기지재에 비해 활성인 상태를 나타내고 있는 것이다. 따라서, Al 및 Zn 코팅층의 양극작용에 의한 부식이 더 빨리 진행됨으로서 기지재를 방식하는 효과를 보이는 것으로 생각된다. Al 코팅층보다도 Zn 코팅층에서 더 비(-)한 전위를 나타내고 있는 것으로 보아, 강산성 분위기에서는 Zn에 의한 방식 효과가 더욱 클 것으로 추측할 수 있다. 이에 반해, Ni-base 합금 코팅층은 기지재보다도 더 귀(+)-측 방향에서 부식전위가 나타나고 있다. Ni의 경우 Fe 등의 금속에 비해 귀한 성질을 가지고 있고, 또한 강산성하에서는 부동태화해서 내식성이 있는 것으로 알려져 있다<sup>11)</sup>. 따라서, Ni-base 합금 코팅층의 경우 기지재인 SS400보다도 더 귀한 성질을 가짐으로서 방식효과가 있는 것으로 생각된다.

Fig. 8은 pH4의 환경하에서의 분극곡선을 나타낸 것이다. pH1보다도 다소 약산성 분위기인 pH4의 경우에 있어서도 각 코팅층의 분극특성은 전술한 pH1에서의 경우와 거의 유사한 경향을 나타내고 있다. pH1에 비해 전반적으로 부식전위는 (+)측 방향으로의 상승이 나타나고 있고, 부식전류밀도는 더 적은 값을 나타내고 있는 양상이다. 특히, Al 및 Ni-base 합금 코팅층의 경우에는 pH1에서보다 pH4의 경우에 있어서 기지재에 대한 부식전위의 차가 약간 더 나타나고 있는 것으로 보아 기지재에 대한 방식효과가 조금 더 클 것으로 추측된다.

Fig. 9는 pH8의 환경하에서의 분극곡선을 나타낸 것이다. pH8의 중성용액 속에서의 분극 경향은 이전의 pH1이나 pH4의 경우와는 달리 기지재에 비해

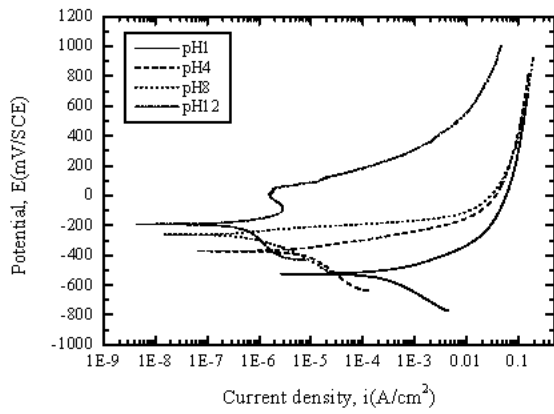


Fig. 1 Polarization curves of base metal SS400

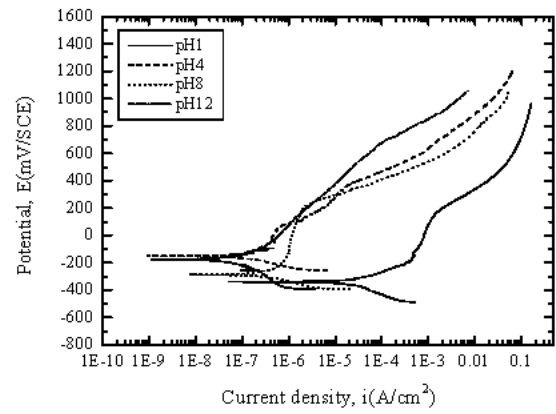


Fig. 4 Polarization curves of Ni-base alloy-coated specimens

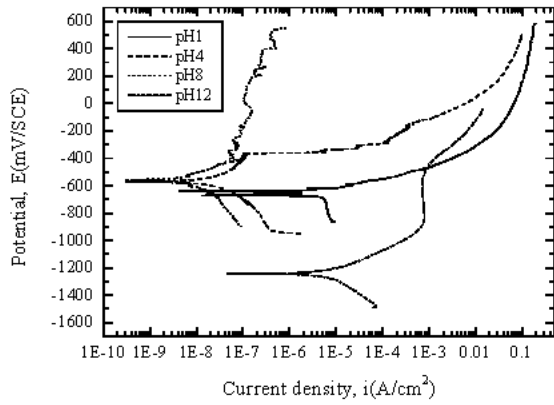


Fig. 2 Polarization curves of Al-coated specimens

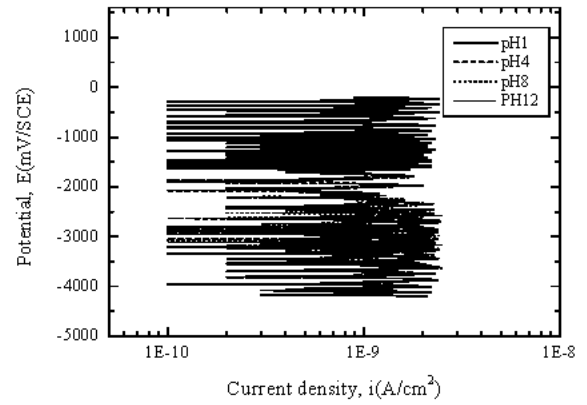


Fig. 5 Polarization curves of alumina-coated specimens

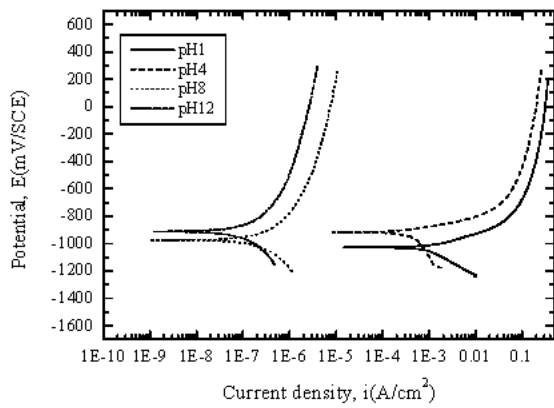


Fig. 3 Polarization curves of Zn-coated specimens

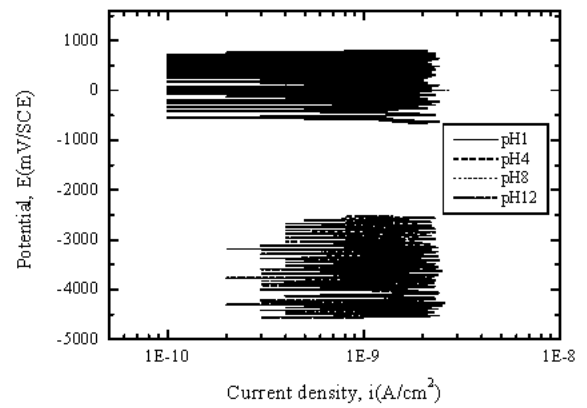


Fig. 6 Polarization curves of polyethylene-coated specimens

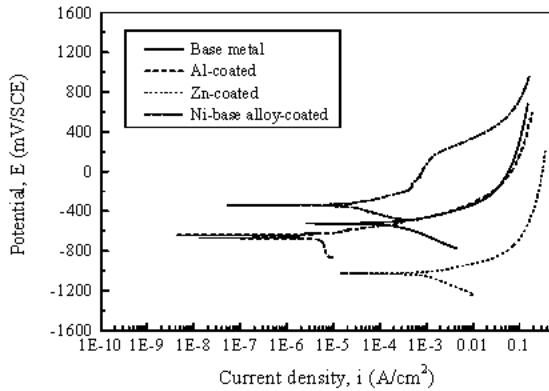


Fig. 7 Polarization curves of sprayed coating specimens at pH 1

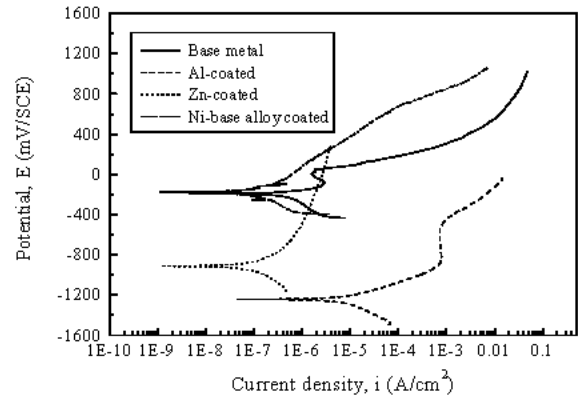


Fig. 10 Polarization curves of sprayed coating specimens at pH 12

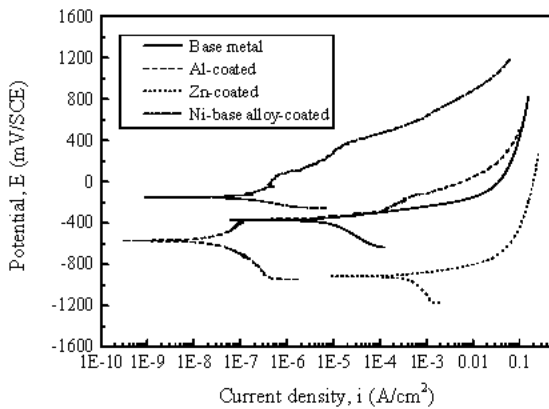


Fig. 8 Polarization curves of sprayed coating specimens at pH 4

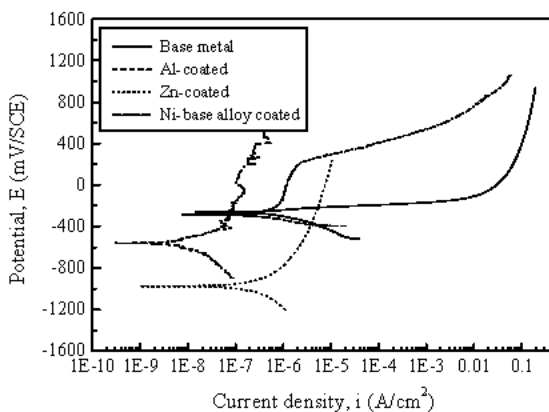


Fig. 9 Polarization curves of sprayed coating specimens at pH 8

모든 코팅층의 부식전위가 (-)측 방향에 위치하고 있다. Al 및 Zn 코팅층에서는 pH4에서 나타난 부식전위( $E_{corr}$ )와 거의 유사한 값을 나타내고 있으나, Ni-base 합금의 경우는 약간 비(-)한 값을, 그리고 기지재에 있어서는 오히려 약간 귀(+)한 값을 보이고 있다. 그러나, 그 차는 상당히 적다. 특히, Al 및 Ni-base 합금 코팅층의 경우에 있어서는 부동태화가 뚜렷이 나타나고 있는데, 이것은 Al 및 Ni의 경우 중성에 가까울수록 내식성을 나타낸다는 문헌의 내용<sup>11)</sup>과 잘 일치하고 있다. 또한, 부식전류밀도에 있어서도 pH1 및 pH4에 비해 더욱 적은 값을 나타내는 것도 역시 내식화되는 증거라고 생각된다. 그러나, Ni-base 합금 코팅층의 경우는 다소 역전되는 현상을 나타내고 있는데, 그 이유는 Ni-base 합금 코팅층이 다공질성이기 때문에 오히려 기준용액으로 적용된 NaCl용액 속의 Cl 이온의 침투가 용이해졌고, pH1이나 pH4에 비해 기지재와의 평형전위에 있어서 거의 차이가 없어진 결과 때문으로 판단된다. 그러나, 부식전위의 형성 이후에 나타난 양상은 Ni-base 합금 코팅층이 부동태화를 나타냄으로서 기지재를 방식시킬 것으로 추측된다.

Fig. 10은 pH12의 환경하에서의 분극곡선을 나타낸 것이다. 강알칼리성 분위기하에서는 Zn 코팅층을 제외한 모든 코팅층이 모두 부동태화하는 양상을 보이고 있다. 특히, Al 코팅층의 경우에는 이전의 pH1, 4 및 8에 비해 가장 낮은 부식전위를 나타내었고, 부동태도 뚜렷한 양상을 보이고 있다. 이것은 pH12로 pH를 조정하기 위해 NaOH를 사용한 것에 원인이 있으며, pH4~8의 영역을 벗어나면 표면피막이 불안

정확되어 수소 발생형 부식을 일으킨다는 문헌의 내용<sup>10)</sup>과 잘 일치하고 있다. 기지재에 비해 상당히 낮은 부식전위를 나타내고 있는 것으로 보아 강알칼리성 분위기에서는 Al 코팅층에 의한 기지재의 방식효과가 뚜렷할 것으로 기대된다. 이에 반해, Zn 코팅층은 기지재보다는 낮은 부식전위를 나타내지만 다른 pH의 분위기에 비해 다소 부식전위가 상승하고 있고, 부식전류밀도에 있어서도 상당히 적은 값을 나타내는 것으로 보아 강알칼리성 분위기 속에서는 Al 코팅층보다도 다소 방식효과가 떨어지는 것으로 생각된다. Ni-base 합금 코팅층의 경우에는 부식전위에 있어서 기지재와 별 차이는 없지만 내식적인 양상을 나타내고 있다.

이상의 결과들을 종합하면, 강산성 분위기에서는 Al, Zn 및 Ni-base 합금 코팅층이, 강알칼리성 분위기에서는 Al 및 Zn 코팅층이 기지재에 대한 방식효과가 있는 것을 알 수 있다. 다양한 pH환경하에서 침지시험을 실시한 결과, 용사법에 의해 형성된 Al, Zn, Ni-base 합금, Alumina 및 Polyethylene 코팅층의 방식효과가 잘 나타나고 있다<sup>14)</sup>. 그러나, 이러한 결과들은 코팅층이 다공질성이라는 점을 고려하지 않은 결과이기 때문에, 금후 각 코팅층의 기공에 대한 검토가 있어야 할 것으로 생각된다. 또한 비전도성인 Alumina 및 Polyethylene 코팅층의 분극특성에 있어서도 봉공의 유무에 따른 기공(porosity)의 차이에 의해 그 결과는 다소 달라질 수 있을 것이며<sup>15)</sup>, 봉공처리가 된다면 피복절연효과가 나타날 것으로 사료된다. 봉공처리 전후의 변화에 관해서는 차후의 연구보고를 통해 구명할 것이다.

#### 4. 결 론

본 연구에서는 프레임 용사법을 이용하여 금속재료의 표면에 5가지 재료에 의한 방식코팅층을 형성하고, 이들 코팅층의 전기화학적 부식시험으로부터 그 부식거동을 조사하였다.

pH의 변화에 따라 코팅층의 분극특성은 상이한 차이를 나타내었다. 강산성 분위기에서는 Al, Zn 및 Ni-base 합금 코팅층의 방식효과가 기대되며, 강알칼리성 분위기에서는 Al 및 Zn 코팅층의 방식효과가 기대된다. 또한 Alumina 및 Polyethylene 코팅층은 매우 양호한 부식저항성을 나타내었다.

한편, 본 연구의 결과들은 용사법에 의해 형성된 코팅층들이 다공질성이라는 점을 고려하지 않은 결

과로서 금후 코팅층의 기공에 대한 검토 및 비전도성 코팅층의 분극특성에 대한 추가적인 검토가 이루어져야 할 것이다.

#### 후 기

이 논문은 2004년도 두뇌한국21사업에 의하여 일부 지원되었음.

#### 참 고 문 헌

1. H. H. Uhlig and R. Winston Revie, 1985, "Corrosion and corrosion control", 3rd Edition, John Wiley & Sons, New York.
2. 植野軍二, 1999, "防銹防蝕溶射における材料の選び方. 使い方", 溶射技術, 第19卷, 第2號, pp. 29~38.
3. 日本塗裝技術協會編, 1987, "塗裝技術", 日刊工業新聞社, 東京.
4. 服部正司, 安井敏之, 稲田昭二, 1991, "海洋取水管防蝕のためのプラスチック溶射", NKK技報, No. 135, pp. 122~128.
5. S. Tamulevicius and R. Dargis, 1997, "Application of plasma spray deposited coatings for seawater activated batteries", Jour. of Power Sources 72.
6. 김귀식, 박경석, 홍용의, 2001, "플라즈마용사 세라믹코팅 피막부식재의 음향방출특성", 한국해양공학회지, 제15권, 제3호, pp. 69~74.
7. 임우조, 이상열, 윤병두, 2001, "산성용액중에서 Cu-Ni합금 용사피복재의 부식과 침식 특성에 관한 연구", 한국부식학회지, 제30권, 제1호, pp.12~18.
8. I. Dehri and M. Erbil, 2000, "The effect of relative humidity on the atmospheric corrosion of defective organic coating materials: an EIS study with a new approach", Corrosion Science, Vol. 42, Issue 6, pp. 969~978.
9. S. D. Barson et al, 2000, "Corrosion protection of titanium by pulsed plasma deposition of spalladium", Corrosion Science, Vol. 42, Issue 7, pp. 1213~1234.
10. G. A. El-Mahdy, A. Nishikata and T. Tsuru, 2000, "AC impedance study on corrosion of

55%Al-Zn alloy-coated steel under thin electrolyte layers", Corrosion Science, Vol. 42, Issue 9, pp. 1509~1521.

11. 伊藤伍郎, 1982, "機械工學全書 6: 腐蝕と防蝕", コロナ社.
12. 김숙환, 박재현, 권영각, 장래웅, 1994, "희생양극용사 Coating에 대한 용사재료 및 조건의 영향", RIST 연구논문, 제8권, 제2호, pp. 232~242.
13. 이의호 외, 2002, "부식과 방식의 원리", 도서출판 동화기술.
14. 성진경, 이상하, 1996, "방식용 열용사코팅의 해수 부식특성 평가", RIST 연구논문, 제10권, 제4호, pp. 447~464.
15. 김형준, 에릭마크, 권영각, 2000, "산화물 세라믹 용사코팅층의 부식 및 마모 거동", RIST 연구논문, 제14권, 제2호, pp. 182~188.