

AE에 의한 용사코팅 부식재의 박리해석

김 귀 식* · 손 창 환** · 홍 용 의*** · 현 창 해****

Exfoliation Analysis on Corroded Thermal Spray Coating Materials by Acoustic Emission

Gui-Shik Kim* · Chang-Hwan Shon** · Yong-Ui Hong*** · Chang-Hae Hyun****

ABSTRACT

This paper is to investigate the adhesiveness between substrate and coating layer and the effect of corrosion by acoustic emission method in tensile loading. The used powders are Zn and Al. There are coated on brass alloy substrate, respectively. AE signals of Zn and Al coating layer increase drastically in strain 2%. but that of Zn specimen have more than that of Al specimen. When the specimens executed under 3.5% NaCl solution for 500 hours, the salt solution penetrated into the surface of the substrate through pore of the coating layer. Corrosion production formed on the surface of substrate. The adhesiveness between coating layers is weakened by the polarization and corrosion itself. The AE events, count and energy of corroded coating specimens decreased in comparison with specimens without corrosion. Especially Zn specimen decreased more than Al specimen in strain 2%.

Key Words : Salt Water, Coating layer, Acoustic emission, Tensile testing, Corrosion

1. 서 론

최근 산업 발전으로 인하여 해양에서의 각종 플랜트 사업 및 철구조물 설치가 증가하고 있다. 그러나

해양 지역에는 염소 이온, 용존산소, 파도 운동 및 해류로 인한 높은 질량 이동 속도뿐만 아니라 각종 해양 오염 등으로 인해 금속의 부식 문제는 더욱 심각한 상황이 되고 있다.

이런 부식들을 방지하기 위하여 금속의 표면에 내식성이 큰 재료를 피복하여 저항성을 증가시키는 방법 중 세라믹 코팅법은 유리나 도기 등을 금속 표면에 피복하여 세라믹의 우수한 내마모성과 내열성을 이용하고 있다.

그러나 용사 코팅 후 생기는 용사층 내의 기공 때문에 기재는 부식환경에 노출되었을 때 부식으로 인한 코팅층의 밀착성에 문제가 발생되고 있다[1].

또한 이러한 결함의 측정은 재료 내부의 미소한 변

* 제주대학교 기계에너지생산공학부
Faculty of Mechanical Energy & Production Eng
** 제주대학교 산업대학원
Graduate School of Industry, Cheju Nat'l Univ
*** 제주소방서
Jeju Fire Station
**** 제주관광대학 메카트로닉스계열
Cheju Tourism Collage, Mechatronics Majors

형이나 손상을 연속적으로 검출할 수 있는 음향방출법(AE)에 의한 평가기술이 주목받고 있다[2].

본 연구에서는 어선용 스크류의 재료인 황동합금과 Al, Zn을 황동합금에 용사 코팅하여 시험편을 제작하고 3.5% 염수에서 500시간 침수부식을 시켰으며 각각의 시험편을 AE 인장시험을 통해 기재와 코팅재료 사이의 밀착상태와 균열 및 부식 상태를 관찰하였다.

II. 재료 및 실험 방법

2.1. 시험편

실험에 사용된 시험편의 기재(Substrate)로는 Cu-Zn 황동 합금을 사용하였으며 기재의 화학 성분은 Table 1 에, 시험편 형상 및 치수는 Fig. 1에 나타냈다. 코팅에 앞서 전 처리로서 기재의 표면을 Table 2 의 조건으로 블라스팅(blasting)을 실시한 후, 초음파 세척기에서 초음파 세척을 약 15분 동안 실시하였다. 코팅은 플라즈마 용사장치를 이용하였으며 Table 3 의 조건으로 실시하였다.

Table 1. Chemical composition of substrate (wt%)

Cu	Zn	Sn	Ni	Fe	Mn	Al
55.3	42.3	0.4	0.1	0.7	0.5	0.5

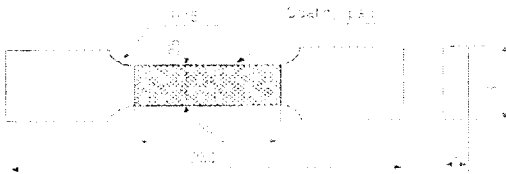


Fig. 1. The shape and dimension of test specimen (unit:mm)

Table 2. Blasting condition

Blasting type	Air pressure	Grit mesh	Nozzle type	Surface roughness
Direct pressure	6.8 - 7.0 Kg	-14+30 (#24)	Boron 7φ	Ra7.82 - 7.99

Table 3. Plasma spraying conditions

(a) Zn

Coating method	Coating system	Wire	Wire size	Volts	Amps	Output (Lbs/hr)	Spray dist(m/m)
Arc spray	Praxair bp400	Zn	1.6φ	26	240	50	250

(b) Al

Coating method	Coating system	Wire	Air cap	Wire size	Landing press.(psi)			Flow meter reading			Output (Lbs/hr)	Spray dist (m/m)
					Oxy	Acey	Air	Oxy	Acey	Air		
Plasma spray	Meca 15	Al	5r	3φ	30	15	70	5	5	70	5	200

코팅재료는 Al, Zn 분말을 사용하였다. 코팅층의 두께는 약 200μm로 하여 아래에 나타낸 3종류의 시험편을 제작하여 염수침수 전의 시험편과 염수침수를 500시간 실시하였다.

Sub : Cu를 기재로 하여 용사하지 않은 시험편

Zn : 기재에 Zn을 코팅한 시험편

Al : 기재에 Al을 코팅한 시험편

2.2. 실험장치 및 방법

2.2.1. 염수부식실험

부식환경 하에서 코팅재의 음향방출 특성 및 부식 특성을 조사하기 위하여 염수부식시험기를 사용하였다. 염수부식시험기는 폴리에틸렌 수지로 제작된 10ℓ 용기를 이용했으며 해수와 유사한 조건을 만족시키기 위해서 염화나트륨수용액의 농도를 3.5%로 배합해서 상온에서 실험을 했고, 72시간마다 염화나트륨수용액을 교체했다. 실험의 진행은 수용액에 500시간 침전시킨 후 초음파세척기에서 세척 건조 후 인장시험을 했다.

2.2.2. 인장시험 및 음향방출 측정

플라즈마 용사장치에 의해 제작된 용사 코팅 시험편의 부식시간에 따른 음향방출특성을 조사하기 위하여 Fig. 2에 나타낸 바와 같이 인장시험과 음향방출 신호 측정은 동시에 실시하였다. 인장시험은 만능재료시험기(Zwick Co.)를 사용하여 표절거리 50mm, 크

로스헤드 이송속도 1mm/min로 시험을 실시하였다. 또한, 음향방출 측정장치는 MITRAS 2001(Physical acoustics Co.)을 사용하였으며, 측정시 검출된 음향방출신호는 10kHz~2MHz의 Band pass filter를 사용하여 40dB로 증폭하였다. 음향방출 파라메타는 문턱값(Threshold), 개수(Count), 진폭(Peak amplitude), 사상수(Event) 및 에너지(Energy)등을 이용하여 정리하였다. 또한, 음향방출센서와 시험편과의 접촉은 고진공 Silicon을 발라 밀착성을 증가 시켰다.

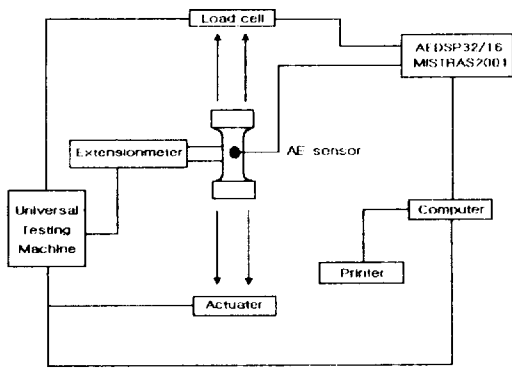


Fig. 2. Installation of AE system

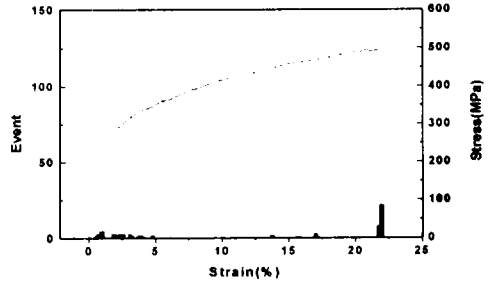
III. 실험결과 및 고찰

3.1. 용사 코팅재의 인장에 따른 음향방출 특성

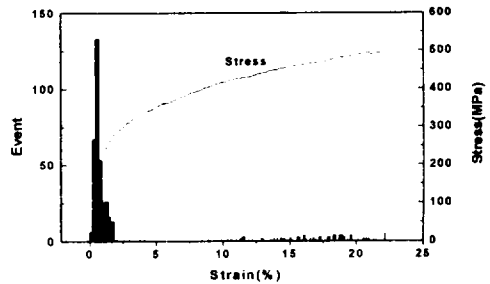
Sub 시험편, Zn 시험편, Al 시험편을 각각 Sub, Zn, Al로 표시하고 각 시험편에 대한 AE 사상수와 응력-변형을 곡선과의 관계를 Fig. 3에, 누적 AE 개수, 누적 AE 에너지와 응력-변형을 곡선과의 관계를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 3에 나타난 바와 같이 모든 시험편의 응력-변형을 곡선은 거의 동일하게 나타나고 있어 용사열에 의한 기재의 변형이 없음을 나타낸다. 또한 음향방출은 Zn, Al, Sub의 순으로 활발하게 일어나고 있음을 보이고 있다. 이와 같이 용사피막을 가진 코팅재가 Sub 시험편에 비해 활발한 음향방출이 일어나는 것은 Sub에는 없는 음향방출원 즉, 용사피막 내에서 박리의 생성, 성장 및 탈락이나 균열이 발생 성장 등

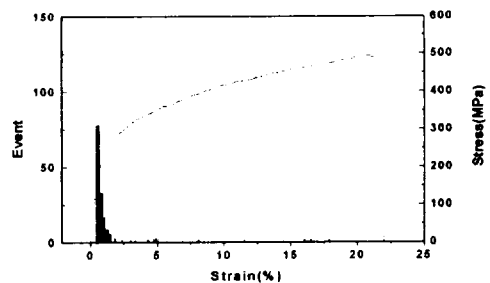
소성변형에 의해 Sub 시험편과는 다른 양상의 음향방출이 일어난다는 것을 알 수 있다.



(a) Sub



(b) Zn

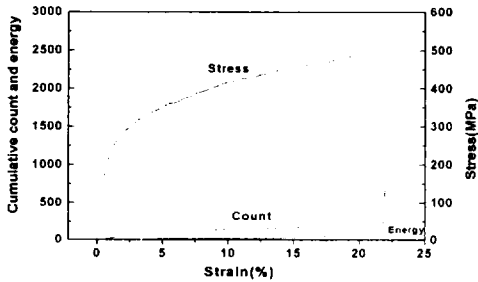


(c) Al

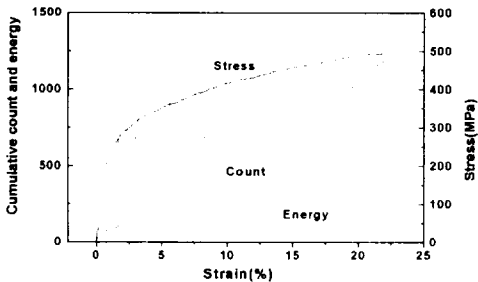
Fig. 3. Stress and event vs. strain

Fig. 3에서 AE 사상수 특성을 살펴보면 Sub의 경우 응력-변형률의 증가에도 불구하고 용사 코팅재에 비해 적게 나타나고 있으나, Zn과 Al의 경우 응력이 증가함에 따라 변형을 2%이내에서 AE 사상수가 급

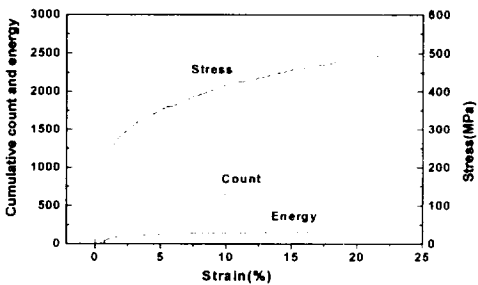
격히 증가하고 있고, Zn시험편의 AE 사상수가 Al 시험편 보다 약 2배정도 크게 나타나고 있다. 이는 Zn 용사코팅재가 Al 용사코팅재에 비해 연신율이 작기 때문에 변형률에 따른 코팅재 용사피막 내부의 소성 변형과 균열이 생성, 성장이 크게 나타나는 것으로 사료된다.



(a) sub



(b) Zn



(c) Al

Fig. 4. Cumulative count and energy vs. strain

Fig. 4에 나타난 바와 같이 누적 AE 계수와 누적 AE 에너지 특성은 전술한 AE 사상수 특성과 마찬가지로 용사피막의 균열이 생성하거나 성장하는 구간에서 급격히 증가하고 있음을 보이고 있다.

Sub 시험편은 변형률 초기부터 파단시까지 누적 AE 계수와 누적 AE 에너지가 서서히 증가한 반면, 금속 코팅재인 Zn 시험편과 Al 시험편은 변형률 2% 이내에서 누적 AE 계수와 누적 AE 에너지는 급격히 증가하고 있음을 나타내고 있다. Zn 시험편의 누적 AE 계수와 누적 AE 에너지는 Al 시험편에 비해 변형률 2% 이내에서 급격히 증가하여 변형률 10% 이후에 다시 증가하고 있다. Al 시험편인 경우 변형률 2% 이후의 구간에서도 누적 AE 계수와 누적 AE 에너지는 Zn 시험편에 비해 지속적으로 증가하고 있음을 보이고 있다.

이는 코팅재에 인장력이 작용시 그 에너지는 AE 사상수가 Sub 시험편에 비해 급격히 증가하는 구간에서 기재와 용사피막에 축적되고, 축적된 에너지가 기재와 용사피막의 축적한계를 넘어서면 에너지가 방출한다. 결과적으로 기재와 용사피막 혹은 용사피막 내에서 소성변형과 균열이 발생, 성장하고 있음을 알 수 있다[3].

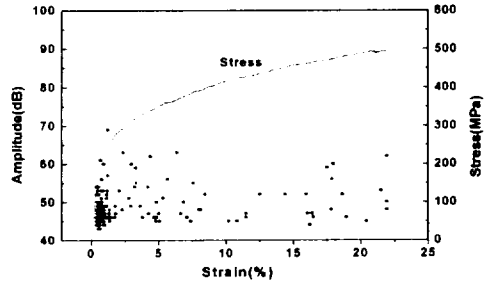
3.2. 용사 코팅층의 표면 관찰 및 파괴과정

음향방출 진폭과 응력-변형률과의 관계를 Fig. 5에, 인장시험 전 사진과 시험 후 파단부의 사진을 Fig. 6에 각각 나타내었다. Fig. 5에서 진폭 값은 Threshold 값을 45dB로 설정하였으므로 Threshold 값 이상의 신호만이 나타나 있다.

Fig. 5에서 AE 진폭 특성은 전술한 AE 사상수, 누적 AE 계수와 누적 AE 에너지 특성과 비슷하게 균열이나 박리가 발생하는 구간에서 증가하고 있음을 알 수 있다. 한편, Sub 시험편의 경우 대부분 약 60dB 이하의 AE 진폭이 변형률 전구간에서 발생하고 있으며, 특히 5%이내에 집중되고 있음을 보이고 있다. Zn 시험편과 Al 시험편의 AE 진폭은 AE 사상수가 증가하는 구간 특히 2%이내에서 Sub 시험편보다 많은 AE 진폭이 분포하고 있으며 Zn 시험편인 경우 변형률 10% 이후에서는 Al 시험편 보다 많은 AE 진폭이 나타나고

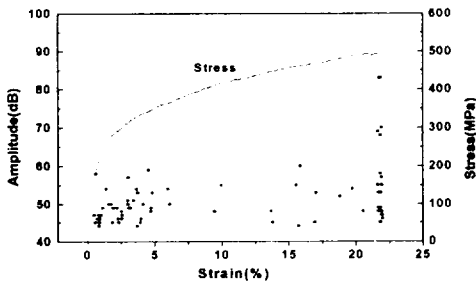
있다. 또한 Al 시험편은 변형을 2%이 후에도 지속적으로 AE 진폭이 발생되고 있음을 보이고 있다.

이는 금속 코팅재의 시험편은 변형을 2%이내의 구간에서는 용사층 내부나 용사층과 기재사이에 소성변형이 발생하여 점차 성장하다가 특히 Zn 시험편인 경우 변형을 10%이후에서는 기재와의 밀착성과 코팅층의 연신율로 인한 미세한 균열이 발생된 부분에서 Al 시험편에 비해 균열이 크게 성장하고 있는 것으로 사료된다. 이러한 결과는 Fig. 6의 과단 된 Zn 시험편, Al 시험편 사진에서 잘 나타나고 있다. 용사피막의 파괴는 응력-변형률의 증가함에 따라 하중과 수직 방향으로 발생하며, 큰 길이의 균열은 대부분 변형율이 급격히 증가하는 넥킹(necking)부에 집중되고, 과단부주의를 벗어나면 다수의 피막 균열이 나타나고 있다. 금속 코팅층은 파괴시 충격에도 불구하고 기재와 밀착되어 있으며, Zn 시험편은 Al 시험편에 비해 기재와 본드 코팅층 사이의 균열의 분포가 많을 뿐만 아니라 균열의 길이도 크게 나타나고 있음을 보이고 있다.

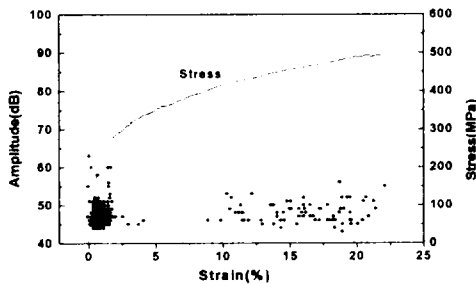


(c) Al

Fig. 5. Stress and amplitude vs. strain



(a)sub



(b) Zn

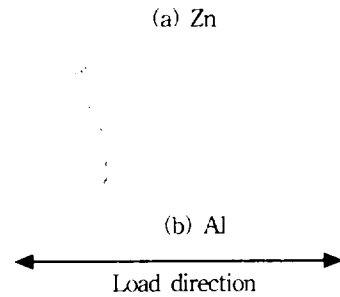


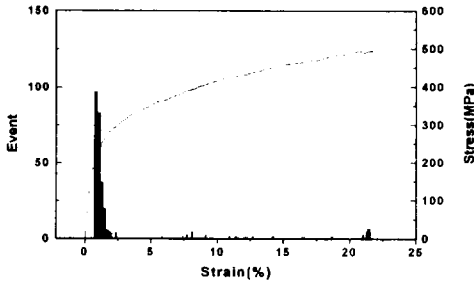
Fig. 6. Surface crack layer after tensile testing

3.3. 500시간 침수 부식 용사 코팅재의 인장에 따른 음향방출 특성

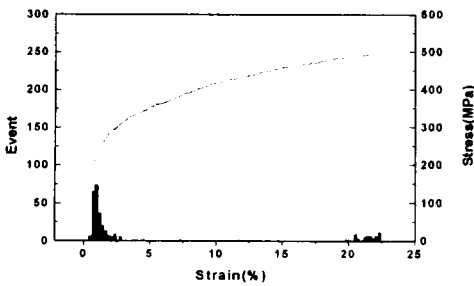
용사 후 500시간 침수 부식시험을 실시한 500-Zn 시험편, 500-Al 시험편에 대해 AE 사상수와 응력-변형률곡선을 Fig. 7에 나타내었으며 부식시간에 누적 AE 계수와 누적 AE 에너지의 곡선을 응력-변형률 곡선과 함께 Fig. 8에 나타내었다.

Fig. 7에서 500-Zn 시험편과 500-Al 시험편의 AE 사상수는 변형을 2%이내에서 급격히 증가하고 이후의 구간에서는 활발히 발생하지 않음을 나타내고 있다. 500시간의 침수 부식의 영향으로 AE 사상수는 Fig 3에 나타난바와 같이 부식을 실시하지 않은 시험편과 비교하면 감소하는 경향을 보이고 있다. 500-

Zn 시험편은 Zn 시험편에 비해 변형을 약 1%에서의 최대 사상수 크기가 약 40정도 감소하였고, 전체 사상수도 100정도 감소하는 경향을 보이고 있다.



(a) 500-Zn

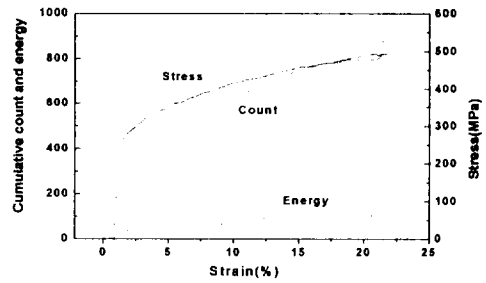


(b) 500-Al

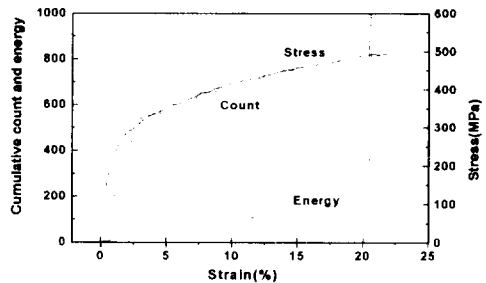
Fig. 7. Stress and event vs. strain

Fig 8에서 500-Zn 시험편과 500-Al 시험편의 누적 AE 계수와 누적 AE 에너지는 변형을 2%이내에서 급격히 증가한 후 시험편의 파단까지 지속적으로 증가하고 있고 있음을 보이고 있다. 그러나 500-Zn 시험편은 Zn 시험편에 비해 변형을 2%이내에서 급격한 감소를 보이고 있고 변형을 2~10%에서는 지속적인 증가가 나타나고 있다. 500-Al 시험편은 Al 시험편과는 비슷한 경향을 보이고 있으며 변형을 2~5% 구간에서는 Zn 시험편에 비해 크게 증가하고 있음을 보이고 있다. 이는 용사코팅재가 부식환경에 노출될 경우 용사코팅 후에 코팅표면에 잔존하는 기공 등의 결함으로 염수가 기재에 침투되고, 기재로 침투한 염수는 시간이 경과함에 따라 용사코팅층과 기재 사이로 확

산된다[4]. 이러한 과정에서 Zn과 Al 코팅층의 회색 양극으로 인해 코팅층이 부식 되어 기재를 보호하는 한편 코팅층에서의 결함력은 저하된다. 특히 Zn 코팅층이 Al 코팅층 보다 이온화 경향이 크고 자체 부식으로 인해 용사 피막층의 입계에서 많은 결함이 발생된다고 사료된다. 또한 인장시험에 의해 균열 발생은 침투된 기공에서 생성, 성장이 되어 코팅층에서의 결함력을 더욱 감소시켜 음향방출이 감소한 것으로 사료된다.



(a) 500-Zn



(b) 500-Al

Fig. 8. Cumulative count and energy vs. strain

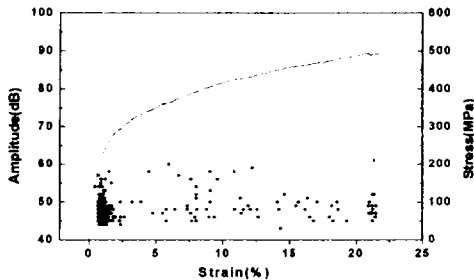
3.4. 500시간 침수 부식 용사 코팅층의 표면 관찰 및 파괴과정

Fig 9에서 500-Zn 시험편과 500-Al 시험편의 AE 진폭은 변형을 2%이내 집중되어 있음을 보이고 있다. 그러나 500-Zn 시험편은 Zn 시험편에 비해 AE 진폭이 변형을 2~10%에서도 많이 나타나고 있다.

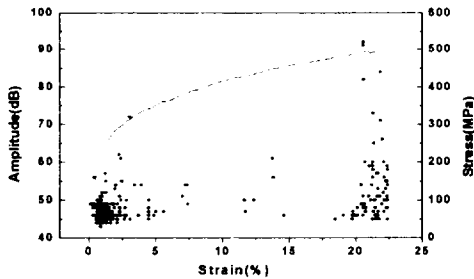
500-Al 시험편은 Al 시험편과는 비슷한 경향을 보이고 있으나 변형을 2~5% 구간에 걸쳐 AE 진폭이 넓게 분포하고 있음을 보이고 있다.

이는 용사 코팅 후에 존재하는 기공 등에 의해 기체가 염수에 의해 노출이 되어진다. 이로 인해 기체와 코팅층 사이에서 시간이 경과함에 따라 부식이 진행되고 부식으로 인한 결함의 발생이 발생된다.

특히 결함의 발생은 금속 코팅 용사재인 Zn과 Al의 희생양극에 의하여 염수가 침투된 기공층 중심으로 코팅층간에 밀착성이 감소되는 것으로 판단된다. 특히 이온화 경향이 큰 Zn 코팅층이 Al 코팅층 보다 더 부식이 빨리 진행된 것으로 사료된다.



(a) 500-Zn



(b) 500-Al

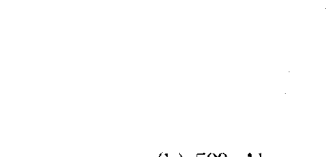
Fig. 9. Stress and amplitude vs. strain

Fig. 10에 나타난 사진은 시험편의 파단 후 코팅층 표면 사진으로 Fig 6의 표면 사진과 비교시 인장시험에 따라 많은 균열이 발생, 성장하였음을 보이고 있다. 침수 부식으로 인하여 코팅층은 염수에 의해

자체 부식으로 표면이 연화되고 있음을 보이고 있다. 이로 인하여 시험편 코팅층 표면은 Zn과 Al 성분이 탈락하여 요철 현상을 보이고 있고 특히 Zn 코팅층이 Al 코팅층 자체적인 부식과 희생양극에 의한 부식으로 보다 많은 요철 현상을 보이고 있다. 이로 인해 인장시험에 의해 500-Zn 시험편의 코팅층에서 결합력이 약화되어 비교적 적은 에너지로도 쉽게 균열이 발생 성장되고, 균열의 길이와 수가 증가하고 있음을 보이고 있다.



(a) 500-Zn



(b) 500-Al

Fig. 10. Surface crack of layer after tensile testing according to corrosion time

IV. 결론

희생양극 재료인 Zn과 Al을 용사한 시험편에 대한 기체와 코팅재료 사이의 밀착상태와 침수 부식 상태를 AE법에 의해 검토한 결과는 다음과 같다.

1. 인장시험시 Zn 코팅과 Al 코팅재의 AE 신호는 변형을 2%이내에서 급격히 증가하며 AE 신호의 발생은 Al 코팅재가 적게 나타나고 있다. 기체와 코팅층의 밀착강도는 Al 코팅재가 양호하게 나타나고 있다.
2. 부식에 실시한 결과 두 코팅재료의 물성차로 인하여 변형을 2%이내에서 Zn 코팅재의 AE 신호가 Al 코팅재 보다 많이 감소하고 있어 부식으로 인한 영향을 Zn 코팅층이 많이 받고 있다.
3. 용사코팅 후에 용사코팅 표면에 잔존하는 기공 등

의 결합으로 염수가 기재에 침투되지만 Zn과 Al 코팅층의 희생양극으로 인해 코팅층의 부식으로 기재를 보호한다. Zn 코팅층이 Al 코팅층 보다 많은 부식으로 코팅층에서의 결합력이 약화되고 균열이 발생되고 있다.

참고문헌

- [1] 민경오, 이창희, 1998, “안수분위기에서의 내부식성 용사코팅 기초”, 제8회 한국용사기술 Workshop, 한국용사기술협회, pp1-17.
- [2] 窪堀後文, 生田稔郎, 尹藤征郎, 1996, AE(Acoustic Emission)法及び超音波検査法 による溶材皮膜の密着性の評價, 溶材, Vol33, N04, 32-39.
- [3] 홍용의, 1999, 플라즈마 용사 세라믹 코팅 피막 부식재의 음향방출 특성, 제주대학교 석사학위 논문.
- [4] 김귀식, 박경석, 홍용의, 현창해, 2001, “음향방출 신호처리에 의한 플라즈마용사코팅 피막부식재의 파손해석”, 제주대학교 산업기술연구소 논문집 제12권 1호, pp8-14.