<연구논문>

한국표면공학회지
J. Kor. Inst. Surf. Eng.
Vol. 46, No. 3, 2013.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2013.46.3.120>

해수 내 캐비테이션 환경에서 동합금의 정전위법에 의한 손상 방지 기술

김성종^{a*}, 박재철^b, 장석기^a

^a목포해양대학교 기관시스템공학부, ^b(사)한국선급 녹색산업기술원

Damage Protection Technology by Potentiostatic Method of Cu Alloy Under Cavitation Environment in Seawater

Seong-Jong Kim^{a*}, Jae-Cheul Park^b, Seok-ki Jang^a

^aDivision of Marine Engineering, Mokpo Maritime University, Mokpo 530-729, Korea

^bKorean Register of Shipping, 17, Gukhoe-daero 68-gil, Yeongdeungpo-gu, Seoul 150-871, Korea

(Received June 3, 2013 ; revised June 12, 2013 ; accepted June 20, 2013)

Abstract

This investigation was to identify the electrochemical corrosion protection conditions to minimize the cavitation damage by generating hydrogen gas with the means of hydrogen overvoltage before the impact pressure of the cavity is transferred to the surface. The hybrid potentiostatic test method is designed to evaluate a complexed cavitation and electrochemical characteristic for ALBC3 alloy that is diverse and its broad applications fields in marine industry. The surface observation showed that neither the cavitation damage nor the electrochemical damage by the hydrogen gas generation occurred in the potential of -2.6 V under the cavitation environment. In the potentiostatic experiments under the cavitation environment, the cavities were reflected or cancelled out by the collision of the cavities with the hydrogen gas generated by the hydrogen overvoltage.

Keywords: Hydrogen overvoltage, Complexed cavitation and electrochemical characteristic, Hybrid potentiostatic test method, ALBC3 alloy, Marine industry

1. 서 론

해수환경 하에서 발생하는 캐비테이션 손상은 캐비티의 붕괴에 따른 충격압 뿐만 아니라 해수에 포함된 염소이온에 기인한 부식이 복합적으로 영향을 미친다. 최근 국내외 연구자에 따르면, 수력기계 재료인 해수 펌프 임펠러 재료의 캐비테이션 피로 손상을 해석하였다¹⁾. 해양 환경 중에서 기계장치나 각종 해양설비의 캐비테이션 특성과 전기화학적 부식 특성에 관한 연구를 수행하였다²⁾. 또한, 레이저 표면처리한 프로펠러용 Mn-Ni-Al-Cu 합금에 대해서 해수 환경 하에서의 부식과 캐비테이션 침식부식

특성에 대해 연구하였다³⁾. Wood 등⁴⁾은 알루미늄 또는 내열성 서멧코팅된 Ni-Al-Cu 합금의 캐비테이션 침식부식 및 내식성을 평가하였다. 이와 같이 최근 캐비테이션 손상과 부식손상거동에 대한 평가는 복합적인 환경을 구축하지 않고 각 특성을 개별적으로 실시한 후 재료의 기계적 특성 및 전기화학적 특성을 분석하고 이를 종합적으로 평가함으로써 캐비테이션과 부식의 상관관계를 유추하고 저항성을 평가하는 방법을 사용하고 있다¹⁻⁴⁾. 그러나 부식 환경하에 노출된 재료의 캐비테이션-부식⁵⁻¹⁰⁾과 같은 복합적인 손상에 대한 명확한 이해와 손상거동을 평가하기 위해서는 캐비테이션 환경 하에서 전기화학적 부식거동을 동시에 평가하여야 한다. 즉, 가혹한 해양환경 하에서 내구성이 우수한 소재를 개발

*Corresponding author. E-mail : ksj@mmu.ac.kr

하기 위해서는 수중운동체가 회전 시 발생하는 캐비테이션, 에로전 그리고 전기화학적 부식손상이 복합적으로 발생하는 손상에 대한 연구가 필요하다. 본 연구에서는 해양산업분야에 사용되는 동합금(ALBC3 합금)에 대하여 해수환경 하에서 캐비테이션 및 전기화학적 부식특성을 각각 평가하였다. 또한 이에 대한 복합적인 환경을 실험적으로 구현한 전기화학적 방법을 이용한 방식기법을 제시하여 해양환경하에 적용 가능성을 평가하였다.

2. 실험 방법

본 연구에서는 전기화학적 실험과 캐비테이션 실험을 동시에 실시할 수 있는 캐비테이션-전기화학셀을 구성하였다. 캐비테이션 실험장치는 ASTM G-32에서 규정한 초음파 압전효과로 캐비티를 발생하는 대향형 진동법 장비로서 진동 정격 출력 20 KHz, 진폭 30 μm 를 일정하게 유지할 수 있다. 진동을 발생하는 혼(horn)과 시편과의 스탠드 오프 거리를 1 mm로 유지하여 실험하였다. 사용된 하이브리드 실험 셀은 그림 1에 나타냈다. 천연 해수 용액에서 대향형 진동법의 캐비테이션 셀 내에 작동전극은 동합금(ALBC3 alloy, Cu: 80~82 wt%, Al: 9~10 wt%, Fe: 3~4 wt%, Ni: 4~5 wt%)이며 기준전극은 은/염화은(Ag/AgCl)을 그리고 대극은 백금전극을 사용하여 2 mV/s의 주사속도로 해수환경 하에서 캐비테이션-부식 특성을 평가하였다. 이로써 캐비테이션 환경이 부여된 경우, ALBC3 합금의 전위 및 전류 밀도의 변화를 측정하여 전기화학적 분극 거동을 관찰하였다. 또한 캐비테이션 환경 하에서 전기화

학 실험은 자연전위 측정, 양분극 및 음분극 실험 그리고 정전위 실험 등을 실시하였다. 본 연구에 도입된 전기화학적 방식법은 일반적인 농도분극 구간을 이용하지 않고 활성화 분극에서의 수소과전압 현상을 유도함으로써 캐비티의 충격압을 상쇄 또는 반사시키는 원리를 이용한 것이다. 캐비테이션-부식 하이브리드 실험은 다양한 전위 조건하에서 초음파 진폭을 30 μm 로 유지한 상태에서 캐비테이션 실험을 실시하였다. 뿐만 아니라 전기화학적 실험만 실시한 정적인 상태와, 캐비테이션 환경을 부여한 동적 상태의 분극거동을 비교 평가하였다. 또한 실험 후 표면 관찰을 통해 전기화학적 및 캐비테이션 특성과 복합 손상거동을 분석하였다. 이에 대한 결과를 분석하여 캐비테이션-부식 방지를 위한 전기화학적 음극방식법을 도입하였으며 최적의 방식 조건을 규명하고자 한다.

3. 실험결과 및 고찰

그림 2는 캐비테이션 유무에 따른 자연전위 측정 결과를 나타낸 것이다. 해수환경 하에서 ALBC3 합금에 대한 자연전위 측정 결과, 정적상태에 비해 동적상태(캐비테이션 조건)의 경우가 상대적으로 높은 전위를 나타냈다. 일반적으로 장기간 캐비테이션에 따른 응력이 크게 작용하는 영역은 침식에 의한 손상이 발생한다. 그러나 캐비테이션 조건에서 높은 전위를 나타내는 이유는 발생된 캐비티에 의해 압축잔류응력이 형성되는 워터캐비테이션 피닝 효과가 조직을 변화시켜 그에 따른 미소 갈바닉 전지 형성을 방해하기 때문으로 사료된다. 또한 정적 조건에서 캐비테이션의 영향을 받은 부분과 영향을 받지 않은 부분에 대한 갈바닉 셀 형성 시 캐비테

Fig. 1. Schematic diagram of cavitation-electrochemical cell for hybrid experiment.

Fig. 2. Comparison of the natural potential measurement at static and kinetic state in sea water.

Fig. 3. Comparison of the anodic polarization curves at static and kinetic state in sea water.

이전 영향을 받은 부위는 음극으로 작용하여 손상된다. 이로 인해 해양환경 하에서 프로펠러와 같은 회전체에 사용되는 경우 캐비테이션 영향을 가장 크게 받는 날개 끝단 영역과 비교적 적게 영향을 받게 되는 중심부와의 전기화학적 거동은 차이를 나타낼 것으로 사료된다. 그러나 이는 캐비테이션 환경을 고려하지 않고 단순히 전기화학적 관점에서 기인한 것이므로 캐비테이션이 작용한 경우 표면의 손상정도를 비교할 필요가 있다.

그림 3은 캐비테이션 유무에 따른 양분극 거동을 상호 비교한 것이다. 동적상태의 캐비테이션 시험을 실시한 경우, 정적상태보다 매우 높은 전류밀도를 나타냈으며 부동태 경향은 관찰되지 않았다. 해수 내 ALBC3 합금의 부동태 특성은 표면에서 $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + e^-$ 반응과 $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl} + e^-$ 의 화학반응이 발생하고 $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2e^-$ 의 반응으로 인해 Cu_2O (cuprous oxide)가 전극 표면에 형성됨으로써 전하의 이동을 방해하는 산화성 피막역할을 나타낸 것으로 사료된다¹¹⁾. 이와 같이 양분극 거동에서 캐비테이션과 같은 물리적인 힘이 작용하는 경우에 높은 전류밀도를 나타내는 것은 활성용해반응과 모재에 대한 캐비테이션 충격압에 의한 물리적 손상이 함께 발생함으로써 표면에 형성되는 Cu_2O 의 산화물이 보다 쉽게 이탈하기 때문으로 사료된다.

그림 4는 캐비테이션 유무에 따른 음분극 거동을 상호 비교한 것이다. 캐비테이션 환경이 부여된 동적상태의 경우, 전위가 감소함에 따라 전류밀도는 급격하게 증가하고 있음을 알 수 있다. 반면, 캐비테이션 환경을 부여하지 않은 정적상태에서는 용존 산소 환원반응($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)에 의한 농도 분극 현상이 관찰되었다. 이후 활성화 분극현상으로 인한 수소가스의 발생($2\text{H}_2\text{O} + 2e^- \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$)에

Fig. 4. Comparison of the cathodic polarization curves at static and kinetic state in sea water.

기인하여 전류밀도가 급격히 증가하였다. 이러한 농도분극과 활성화 분극간의 변곡점은 -1.1 V 로 측정되었다. 반면, 캐비테이션 하이브리드 실험의 경우 상대적으로 높은 전류밀도를 나타내며 농도분극 현상은 발생되지 않았다. 이는 마이크로 버블 젯(micro bubble jet)이 저압에서 고압으로 이동하여 재료 표면에 충격압을 전달함으로써 산화보호 피막의 파괴 및 농도 구배로 인해 형성된 용존 산소 확산층 제거에 기인한 것으로 판단된다. 그러나 이러한 효과를 이용한 정전위 방식기법에서 주의해야 할 점은 음분극 시 캐비테이션 환경을 부여한 경우, 표면손상을 현저하게 감소시킬 수는 있지만 과도한 분극으로 인한 수소취화현상을 초래할 수도 있다. 즉, 과방식으로 인해 캐비티의 양에 비해 금속 표면에서의 환원된 수소기체가 상대적으로 과다할 경우에는 수소원자의 집적현상을 유도하여 금속 내부 결함조직으로 침투할 가능성이 있다. 이때 응력작용 시 재료의 수소취화를 발생시킬 우려가 있기 때문에 이에 대한 방식한계전위를 결정하여야 한다.

그림 5는 캐비테이션 유무에 따른 동전위 분극실험 후 3D 분석 현미경을 사용하여 표면을 관찰한 것이다. 양분극 실험 결과, 캐비테이션 환경이 부여되지 않은 정적상태에서 표면 손상깊이의 평균은 $7.48\text{ }\mu\text{m}$ 으로 나타났다. 이와 달리 캐비테이션 환경이 부여된 동적상태의 경우는 정적상태와 비교하여 대단히 심하게 손상된 표면을 나타냈으며 측정된 손상깊이의 평균은 $20.57\text{ }\mu\text{m}$ 으로 대략 3배 정도 손상되었다. 결과적으로 캐비테이션 유무에 따른 정적상태와 동적상태의 손상 정도는 매우 큰 차이를 보였으며 이는 활성용해반응과 캐비테이션 손상이 함께 작용했기 때문이다. 즉, 캐비티의 붕괴 시 물리적인 외력이 작용하는 동적상태의 경우, 금속표

Fig. 5. 3D analysis of the surface after potentiodynamic polarization experiment at static and kinetic state in sea water.

Fig. 6. Comparison of the time-current density after potentiostatic experiment at kinetic state in sea water.

면에 불규칙적으로 소성변형과 입계 탈리현상이 발생하여 크레이터 형태의 손상을 나타낸다. 음분극 실험 결과, 정적상태와 동적상태의 손상정도는 매우 유사하게 나타났으며, 캐비테이션에 의한 손상은 극히 적으며 오직 해수 환경하에서 전기화학적

부식손상만 발생하였다. 캐비테이션 유무에 따른 음분극 실험 후 평균손상깊이 측정 결과, 동적상태의 평균 손상깊이는 3.32 μm 로 정적상태보다 오히려 낮은 값을 나타냈는데 이는 형성된 수소가스가 캐비티와 충돌하여 반발 또는 상쇄되기 때문으로 사

료된다.

그림 6은 해수환경 하에서 43,200초(12시간) 동안 캐비테이션 환경의 동적상태에서 정전위 실험을 실시한 후 각 전위 조건별 시간-전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. 그림 6(a)에 나타난 바와 같이 -1.1 V, -1.8 V 그리고 -2.2 V의 전위 영역에서는 실험 초기부터 종료시까지 비교적 안정적인 전류밀도를 나타냈다. 동적상태에서 활성화 분극에 따른 수소기체의 발생을 유도하기 위해 전위를 크게 분극시켰다. 각 적용전위에서의 전류밀도는 -1.1 V의 경우, $1.936 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$, -1.8 V는 $6.531 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 그리고 -2.2 V의 경우는 $9.066 \times 10^{-2} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되었다. 그림 6(b)는 -2.6 V와 -2.8 V 그리고 -3.0 V의 적용전위에서 전류밀도의 변화를 나타낸 것이다. 각 적용 전위에서 실험 종료 시 측정된 전류밀도는 -2.6 V의 경우, $1.791 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, -2.8 V는 $1.387 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 그리고 -3.0 V의 경우는 $2.505 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되었다. 전위가 비방향으로 이행함에 따라 높은 전류밀도값을 나타냈다. 그림 6(c)는 -3.2 V, -3.6 V 그리고 -4.0 V의 전위에서 전류밀도의 변화이며, 각 적용전위에서의 전류밀도는 -3.2 V에서 $2.683 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$, -3.6 V는 $2.831 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 그리고 -4.0 V의 경우는 $3.902 \times 10^{-1} \text{ A/cm}^2$ 로 측정되어 점차 증가하였다. 결과적으로 전위가 비방향으로 이행할수록 전류밀도는 지속적으로 증가하는 경

향을 나타냈으며, 이는 캐비테이션 충격압이 표면에 전달되어 전해질 용액과 전극 계면에서의 전하 이동 및 수소이온의 환원반응 등과 같은 전기화학적 반응이 더욱 활성화 되었기 때문으로 판단된다.^{5,12,13)}

그림 7은 해수 환경하에서 43,200초 동안 캐비테이션 환경의 동적상태에서 정전위 실험 후 주사전자현미경으로 표면 관찰한 것이다. -1.1 V의 경우, 물리적인 캐비테이션 충격에 따른 손상이 현저하게 발생하였다. 적용전위 -1.8 V의 경우도 앞서 -1.1 V의 경우와 비교하여 유사한 손상정도를 나타냈으며 활성화 분극에 따른 내캐비테이션 특성은 향상되지 않은 것으로 보인다. 반면, 적용전위 -2.2 V에서는 깊이방향으로 캐비테이션-부식손상이 진행되었으며, -2.6 V에서는 국소부위에서 입체 또는 취약한 조직에서의 탈리 현상이 관찰되었으나 전체적으로 양호한 특성을 나타냈다. 또한 그 외 영역에서는 손상이 크지 않았으나, -3.0 V 이하의 전위에서는 급격하게 손상이 증대되는 경향을 나타냈다. -3.2 V, -3.6 V 그리고 -4.0 V의 전위에서는 -1.1 V의 활성화 분극 전위의 초기 단계에서 보다 심각한 캐비테이션-부식 손상을 나타냈다. 이와 같은 손상의 급격한 증대는 인위적인 과도한 활성화 분극에 의한 것이다. 활성화 분극 시 재료 내부로 수소 원자가 침입하여 금속의 균열 및 공공과 같은 취약부에서

Fig. 7. Surface morphologies of the ALBC3 alloy after potentiostatic experiment at kinetic state in sea water.

집적현상이 발생한 상태에서 응력 작용 시 수소취화 발생 우려가 있다. 또한 외부로부터 가해진 캐비테이션 충격압에 의한 급격한 캐비테이션과 부식 손상이 복합적으로 발생한 것으로 판단된다¹⁴⁻¹⁶⁾. 결과적으로 표면 손상은 -3.0 V 이하의 영역에서 급격하게 증대되는 결과를 나타내어 이를 수소가스에 의한 영향으로 판단할 수 있다. 이러한 전위조건은 모두 활성화 분극 영역에 해당되나 전위 변화에 따라 수소환원량에 의한 전류밀도의 크기는 분명한 차이를 나타낸다. 즉, 캐비테이션 환경이 부여된 경우에 활성화 분극을 이용한 방식법은 과전압이 작은 경우는 캐비테이션에 따른 손상, 과전압이 큰 경우는 전기화학적 반응에 따른 취화현상이 각각 주된 영향으로 판단된다. 이는 적용된 전위에서 최적의 방식전위가 존재함을 의미하며 수소유기균열에 대한 민감성이 적고 캐비테이션의 충격압을 완화시킬 수 있는 전위를 결정함이 매우 중요하다.

4. 결 론

1. 양분극 실험 결과, 캐비테이션과 같은 물리적인 힘이 작용하는 동적상태의 경우 활성용해반응과 물리적 손상이 함께 발생한다. 그 결과 표면에 형성되는 Cu_2O 의 산화물이 보다 쉽게 이탈하여 캐비테이션 충격압의 전달과 전하의 이동이 용이하기 때문에 정적상태와 비교하여 높은 전류밀도를 나타냈다.

2. 음분극 실험 결과, 활성화 분극이 진행될수록 정적상태와 비교하여 동적상태의 전류밀도가 현저하게 높게 측정되었다. 3D 분석결과, 과전압에 의해 발생된 수소기체가 캐비티의 충격압을 상쇄시킴으로써 캐비테이션에 의한 손상은 극히 적게 발생하였다.

3. 동적상태에서 수소과전압 현상을 이용한 정전위 실험 결과, -2.6 V 에서 국소부위에서만 손상되었다. 그러나 -3.0 V 이하의 전위에서는 급격하게 손상이 증대되어 심각한 캐비테이션-부식 손상을 나타냈다.

후 기

본 연구는 교육과학기술부와 한국산업기술재단의 지역혁신인력양성사업으로 수행된 연구 결과임.

References

1. S. M. Hong, M. K. Lee, G. H. Kim, C. K. Rhee, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 39 (2006) 35.
2. S. J. Kim, S. J. Lee, Corros. Sci. Tech., 10 (2011) 101.
3. C. H. Tang, F. T. Cheng, H. C. Man, Surf. Coat. Technol., 200 (2006) 2602.
4. S. S. Tan, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, Wear, 258 (2005) 629.
5. Y. Zheng, S. Luo, W. Ke, Wear, 262 (2007) 1308.
6. N. Latona, P. Fetherston, A. Chen, K. Sridharan, R. A. Dodd, Corrosion, 57 (2001) 884.
7. C. T. Kwok, F. T. Cheng, H. C. Man, Mater. Sci. Eng., A, 290 (2000) 55.
8. A. Neville, T. Hodgkiess, Br. Corros. J., 32 (1997) 197.
9. H. Y. Ha, C. J. Park, H. S. Kwon, Corros. Sci., 49 (2007) 1266.
10. H. I. Lee, M. S. Han, K. K. Baek, C. H. Lee, C. S. Shin, M. K. Chung, Corros. Sci. Tech., 7 (2008) 274.
11. Marcel Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria, NACE, (1974) 384.
12. G. Bregliozzia, A. D. Schinob, S. I. U. Ahmeda, J. M. Kennyb, H. Haefkea, Wear, 258 (2005) 503.
13. M. H. Im, Corros. Sci. Tech., 10 (2011) 218.
14. A. M. Elhoud, N. C. Renton, W. F. Deans, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 6455.
15. T. Michler, J. Naumann, Int. J. Hydrogen Energy, 35 (2010) 821.
16. T. Michler, Y. W. Lee, R. P. Gangloff, J. Naumann, Int. J. Hydrogen Energy, 34 (2009) 3201.