

선박용 고강도 Al 합금(5456-H116)의 최적 방식 전위결정에 관한 연구

김성중† · 고재용*

(원고접수일 : 2005년 9월 20일, 심사완료일 : 2005년 11월 5일)

Investigation on optimum protection potential of high-strength Al alloy(5456-H116) for application in ships

Sung-Jong Kim† · Jae-Yong Ko*

Abstract : Recently, interest in using Al alloys in ship construction instead of fiber-reinforced plastic (FRP) has increased because of the advantages of Al alloy ships over FRP ships, including high speed, increased load capacity, and ease of recycling. This paper investigated the mechanical and electrochemical properties of Al alloys in a slow strain rate test under various potential conditions. These results will provide reference data for ship design by determining the optimum protection potential regarding hydrogen embrittlement and stress corrosion cracking. In general, Al and Al alloys do not corrode on formation of a film that has resistance to corrosion in neutral solutions. In seawater, however, Cl^- ions lead to the formation and destruction of a passive film. In a potentiostatic experiment, the current density after 1200 sec in the potential range of $-0.68 \sim -1.5$ V was low. This low current density indicates the protection potential range. Elongation at an applied potential of 0 V was high in this SSRT. However, corrosion protection under these conditions is impossible because the mechanical properties are worse owing to decreased strength resulting from the active dissolution reaction in parallel parts of the specimen. A film composed of $CaCO_3$ and $Mg(OH)_2$ confers corrosion resistance. However, at potentials below -1.6 V forms non-uniform electrodeposition coating, since there is too little time to form a coating. Therefore, we concluded that the mechanical properties are poor because the effect of hydrogen gas generation exceeds that of electrodeposition. Comparison of the maximum tensile strength, elongation, and time to fracture indicated that the optimum protection potential range was from -1.45 to -0.9 V (SSCE).

Key words : Al alloy(알루미늄 합금), Optimum protection potential(최적방식전위), Hydrogen embrittlement(수소취화), Stress corrosion cracking(응력부식균열), Potentiostatic experiment(정전위 실험), Slow strain rate test(저변형율인장시험).

† 책임저자(목포해양대학교 기관시스템공학부), E-mail : ksj@mmu.ac.kr, Tel : 061)240-7309

* 고재용(목포해양대학교 해양시스템공학부)

1. 서 론

최근 환경부하 경감을 위한 재료로서 알루미늄 합금이 여러 분야에서 재인식되고 있다. 그 이유는 경량화, 리사이클 성, 기기의 소형화 및 내환경성 등의 잇점을 갖고 있기 때문이다^[1]. 따라서 기존에 소형어선 등에 사용되어 왔던 FRP선의 경우 친환경적이지 못하며, 현재로서는 재활용이 불가능하고, 특히 폐선을 처리할 수 있는 적당한 방법이 없다. 또한 FRP선과 목선은 크기가 작고, 구성 물질이 레이더파를 반사시키는 강도가 약하므로 중, 대형 선박이 탐지하지 못하여 충돌에 의한 해난사고가 가장 큰 비율로 발생하였다. 2002년 해양수산 통계연보에 따르면 1998년-2002년 사이의 선박 사고 발생율을 보면 어선에 의한 해양사고가 전체 해양사고(4,311척)의 약 72.4%(3,113척)를 차지하고 있으며, 전체 사고 중 선박 충돌사고(775건)에만 한정하여도 어선에 의한 충돌건수가 약 58%(448건)를 차지하고 있다^[2]. 따라서 알루미늄 합금 선박으로 대처할 경우 내구성이 좋고, 선체가 경량화되기 때문에 선속 증가, 적재량의 증가, 생력화와 관련지을 수 있지만 무엇보다 중요한 것은 리사이클성이 가능하다는 점이다. 유럽, 호주, 일본 등의 선진국은 이미 수십년 전부터 자원의 재활용을 통한 환경문제에 적극적으로 대처하고자 관공선을 비롯한 어선에 이르기까지 소형선박을 알루미늄제로 건조할 것을 적극 권장하고 있으며, 일본의 경우 알루미늄의 선형, 건조공법, 용접시공법 개발 등의 관련 연구가 활발하게 진행 중에 있으며, 1977년도부터 알루미늄 선박을 건조한 이후 2001년 말 1670여척에 달하며, 또한 점차 증가 추세에 있다^[3]. 그러나 국내에서는 일부 조선소에서 경비정을 수 척 건조한 후 단절되었으며, 용접 기술자가 20여명에 불과하므로 체계적인 용접조건 등의 연구가 절실하다^[4]. 또한 해양강국건설을 위한 해양과학기술 개발 계획(2004. 7. 28)^[5]에 따르면, 해양과학기술(MT : Marine Technology) 개발 사업이 본격화하여 14개 중점 추진 분야에 10년간 총 3조 1천억원 투자 예정이며, 그 내용 중 환경친화적이고 자원 수급과 재활용이 용이한 연료절감형 고부가가치 알루미늄 합금 어선의 수급 일반화 및

어업지도선 확충, 노후어업지도선 대체(알루미늄 합금), 고속 단속정 구입 등이 포함되는 등 해양수산부에서 연구개발 분야 중 알루미늄 합금선 개발이 포함되어 있으나 우리나라의 경우 그와 관련된 기술력은 아주 미약한 수준이다.

따라서 본 연구에서는 국내 모회사의 알루미늄 선박 재료로 사용되는 알루미늄 합금(5456-H116)에 대하여 해수 분위기하에서 대한 전기화학적 실험을 실시하여 최적의 방식전위를 결정하고, 여러 인가전위에서 정전위 저변형을 인장실험을 실시하여 기계적 특성과 전기화학적 특성을 고찰하여 응력부식 균열과 수소취화를 고려한 최적의 방식전위를 결정하여 실제 알루미늄 선박 건조 시 지침이 될 것으로 기대된다. 또한, 국내 및 해외에서 중소형 조선소에서 건조될 알루미늄 선박 건조 관련 특허 취득에 따른 기술력 확보로 국가 경쟁력이 강화될 것으로 사료된다.

2. 시험편 및 실험 방법

본 실험에 사용된 Al-Mg 합금은 Mg을 주첨가 성분으로 한 강도가 높은 합금으로, 용접성이 양호하며, 해수분위기에서도 내식성이 좋으므로 선박 및 해양구조물 등에 많이 사용되는 재료이다. 본 연구에 사용된 알루미늄 합금 5456-H116(이하 5456 알루미늄 합금)의 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 1과 같다.

Table 1 Comparison of mechanical properties and chemical composition for Al 5456-H116.

Mechanical property	Tensile Strength (MPa)		Yield Strength (MPa)				Elongation (%)		
	534.1		397.9				14		
Chemical composition	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Ti	Al
	0.08	0.20	0.05	0.79	4.80	0.09	0.09	0.02	Balance

전기화학적 실험용 5456 시험편은 에머리 페이퍼 600번까지 연마한 후 아세톤과 증류수로 세척하여 드라이로 건조하여 사용하였다. 자연전위 측정은 상온의 해수 용액에서 24시간 동안 실시하였으며, 분극실험은 1 cm²만 노출시킨 시편을 사용

하였다. 분극 시험은 기준전극으로 은/염화은 전극(SSCE)을, 대극은 백금전극을 사용하여 2 mV/s의 주사속도로 상온의 천연해수 용액조건에서 실시하였다. 양분극 실험과 음분극 실험은 개로전위에서 각각 3.0 V와 -2.0 V까지 실시하였다. 또한 정전위 실험은 해수용액에서 양분극과 음분극 시킨 후 일정 전위에서 1200초 동안의 전류밀도 변화와 1200초 후의 전류밀도를 각 조건별로 비교하여 평가하였다. 저변형율 인장시험(Slow strain rate test, SSRT)은 인스트론 사의 모델 넘버 8516을 사용하였으며, 시편의 길이 235mm, 평행부의 지름은 4mm, 폭은 18mm, 두께 6t인 시편을 사용하였다. 게다가 평행부에서의 파단을 유도하기 위하여 길이와 폭이 1mm가 되는 노치를 평행부 중앙양단에서 가공하였다. 본 실험에 사용된 시편의 형상은 Fig. 1에 나타냈다.

저변형율 인장시험의 조건은 상온의 해수 용액에서 0.001mm/min의 인장속도로 여러 인가 전위에서 실시하여 기계적 특성, 응력부식균열 및 수소취화 특성을 상호 비교 평가하여 최적의 방식전위를 규명하였다.

3. 시험결과 및 고찰

3.1 전기화학적 실험 및 고찰

Fig. 2는 알루미늄 합금 5456을 천연해수 용액 내에서 86,400초(24시간) 동안 자연전위를 측정 한 그래프이다. 해수 분위기 하에서 침지 초기에는 알루미늄 합금이 염소이온에 의해 자연적으로 생성된 피막이 파괴되어 급격히 전위가 비방향으로 이행하여, 8,000초 전후에서 -0.88 V 정도의 전위를 나타냈다. 일반적으로 중성용액 내에서 알루미늄은 Al_2O_3 나 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 와 같은 피막 형성으로 인하여 내식성을 가지나, 해수 용액 내에서도 급격히 전위가 상승하여 -0.69 V의 전위를 나타냈다. 이후 형성된 피막으로 인하여 안정된 전위를 보이다 40,000초 전후에서 해수내에 포함된 염소이온의 영향으로 부분적으로 피막이 파괴되어 전위가 비방향으로 이행한 후 거의 안정된 전위값을 나타냈다.

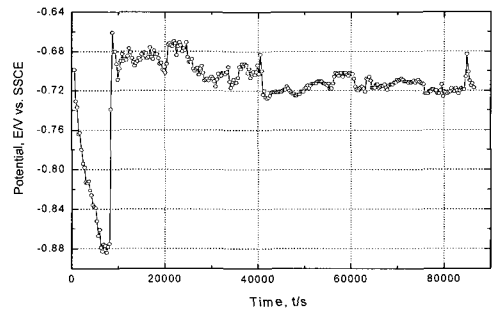


Fig. 2 Variation of potential during 86400 s in sea water solution

Fig. 3은 5456 알루미늄 합금의 해수 용액 내에서의 양분극 경향을 나타내고 있다. 개로전위(Open circuit potential)에서부터 전류밀도의 급격한 상승을 보인 후 -0.6 V 전후에서부터 완만한 전류밀도의 상승이 관찰되었다. 또한, 전위 상승에 따라 전류밀도가 급격히 저하하는 현상이 관찰되었는데 이는 해수 분위기 하에서 부동태 피막이 형성되었기 때문으로 사료된다. 일반적으로 중성용액 내의 알루미늄은 피막 형성으로 인하여 전류밀도가 감소되어 부식이 되지 않으나, 해수 분위기 하에서는 해수 속에 포함되어 있는 염소이온은 부동태 피막을 파괴시키거나 다시 재생성된 피막에 의해 재부동태화 현상이 관찰되는 것으로 사료된다. 그로 인하여 5456 알루미늄 합금 시편의 전위 -0.3 ~ 0.4 V의 범위와 1.0 V 이상에서 전류밀도의 급격한 저하가 관찰되었으며, 1.0 V 이상의 경우도 0.4 V ~ 1.0 V 사이의 전류밀도에 비해 낮은 값을 나타냈으며, 높은 전류밀도이기는 하나 재부동태 현상의 하나로 사료된다. 전 연구^[6]에 따르면 7075 알루미늄 합금은 전위 변화에 따라 전류밀도의 감소는 관찰되지 않았는데 이는 일단 파괴된 부동태 피막이 복구되는 즉 재부동태가 형성되지 않았다. 또한 전체적인 경향은 5456 알루미늄 합금의 경우가 1050에 비해 전류밀도가 적게 나타났으며, 7075의 경우는 꾸준한 전류밀도의 상승이 관찰되었으므로 응력부식균열에 취약할 것으로 사료되었다. 이에 반해 1050은 응력부식균열에 대해 7075 알루미늄 합금보다 양호할 것으로 판단되나 강도가 약하므로 실제적용 시 문제가 있을 것으로

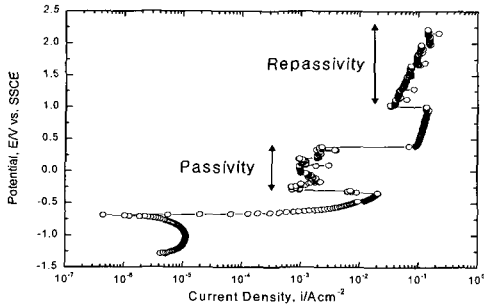


Fig. 3 Anodic polarization curve in sea water solution

판단되며, 5456 알루미늄 합금은 어느 정도의 강도를 유지하면서 응력부식균열에도 강하므로 해수 환경 하에서 많이 사용되는 것으로 판단된다. 지금까지는 양분극 거동을 관찰하였는데 지금부터는 다른 전기화학적 실험 방법인 여러 전위에서 양분극시켜 정전위 실험을 1200초 동안 실시하여 보다 미세한 경향을 파악하고자 한다.

Fig. 4는 5456 알루미늄 합금 시험편에 대하여 천연해수 용액 내 $-0.68 \sim -0.50$ V의 전위에서 정전위 실험을 한 경우 시간-전류밀도의 관계를 나타낸 것이다. -0.68 V의 전위에서 정전위 시험 시 초기부터 안정한 전위를 나타내기 시작하였으며, 1200초 경과 후의 전류밀도는 $3.49 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 정도의 전류밀도를 나타냈다. 이에 반해 -0.65 V인 경우는 50여초 정도까지 급격히 전류가 증가하였으며, 그 후 안정되기 시작하여 1200초 경과 후에는 $2.091 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$ 의 전류밀도를 나타냈다. 또한 -0.60 V와 -0.50 V의 전위는 양분극곡선에서 개로 전위에서부터 전위상승에 따라 전류밀도가 상승해 가는 도중의 전위로서 시간 경과에 따라서 초기에는 낮은 전류에서 서서히 증가하여 50초 전후에서 최대값을 나타냈다. 그 후 서서히 안정된 전류값을 나타내어 1200초 경과 후 전류밀도는 각각 $6.48 \times 10^{-3} \text{A/cm}^2$ 과 $1.47 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 를 나타냈다. $-0.68 \sim -0.50$ V의 전위영역에서 정전위 시험시 1200초 후의 전류밀도는 전위가 귀한 -0.50 V의 경우가 높은 값을 나타냈는데 이는 양분극 곡선에서도 다른 전위에 비하여 높은 전류밀도를 나타낸 전위이다.

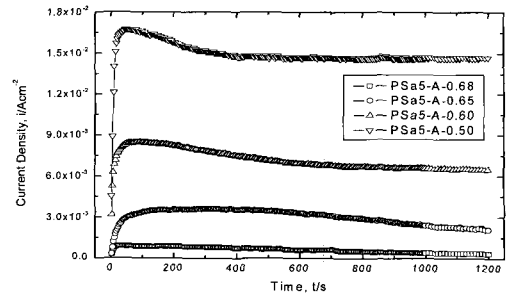


Fig. 4 Time-current density curves during potentiostatic experiment in sea water solution

Fig. 5는 5456 알루미늄 합금 시험편에 대하여 Fig. 4에서와 같이 여러 전위에서 정전위 실험을 실시하여 1200초인 경우 전류밀도 값을 상호 비교하였다. 정전위 실험은 여러 차례 시행하였으며, 그 중 검은 원은 동일조건에서의 평균값을 의미한다. $-0.8 \sim -0.68$ V 사이의 전위 영역에서는 수차례 실험을 실시한 결과 거의 유사한 전류밀도를 나타냈으며, 그 값은 대단히 낮게 나타났다. 이후 -0.65 V에서는 약간 높은 전류밀도의 상승을 확인할 수 있었으며, -0.5 V에서 그 경향이 보다 뚜렷하였다. 이후의 전위에서는 전위 상승에 따라 전류밀도가 큰 폭으로 상승하고 있음을 알 수 있었다. 또한 알루미늄의 E-pH 선도^[7]을 보면 부식전위가 산성이나 알칼리성 모두에서 수소발생영역에 있으므로 수소 발생형 부식이 일어난다. 즉, 강산성영역에서는 물을 분해하여 수소발생을 동반하는 Al^{3+} 로서 용해하고, 알칼리성 영역에서는 물을 분해하여 수소발생을 동반하는 AlO_2^- 로 용해한다. 어느

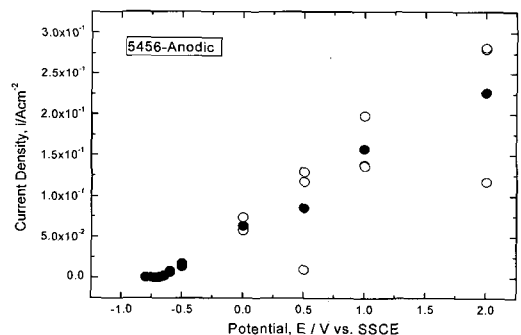


Fig. 5 Current densities after potentiostatic experiment of 1200 s in sea water solution

쪽이든 수소발생을 동반하기 때문에 이것이 공식이나 균열내의 좁은 영역에서 일어난다면 불충분한 확산이기 때문에 pH값의 변화가 일어난다. 또한 해수의 경우 pH는 8.0 전후이므로 알루미늄의 E-pH 선도에서는 방식 영역으로 판단되었으나 해수 속에 포함된 Cl⁻ 이온은 부동태 피막을 파괴하는 역할을 하기 때문에 타 중성용액과는 다른 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 다음은 음분극 곡선을 통해서 용존산소 환원반응에 의한 농도분극과 수소발생에 의한 활성화분극의 경향을 파악하여 최적의 방식전위 영역과 수소취화 발생 영역에 관해 고찰하고자 한다.

Fig. 6은 5456 합금에 대한 해수용액에서의 음분극곡선을 나타내고 있다. 그래프에서 보는 바와 같이 모든 시험편에 대한 전체적인 경향은 개로전위에서부터 용존산소환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)에 의한 농도분극과 $2H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$ 의 수소발생에 의한 활성화분극의 경향을 나타냈다. Fig. 3과 비교하면 양극방식에 비해 음극방식의 경우가 용존산소의 농도분극 영역에서 보다 낮은 전류밀도를 나타냈으며, 방식전위 영역도 넓기 때문에 양극 방식에 비해 음극방식의 경우가 효과적일 것으로 판단된다. 그러나 1050 시험편에 대하여 마찰교반 용접을 실시하였을 경우 양극방식 즉, 부동태 전위영역에서의 방식이 경제적이라 사실을 규명한 바 있다. 또한 알루미늄 내에 포함된 잔류응력이 마찰 교반 용접으로 인하여 발생한 열에 의해 잔류응력의 일부가 제거됨으로써 내식성이 개선되는 효과에 관해 연구한 바 있다^[8].

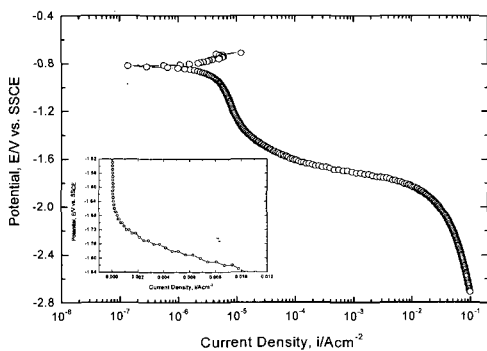


Fig. 6 Cathodic polarization curve for 5456 specimen in sea water solution

알루미늄의 음분극곡선에서 용존산소환원반응에 의한 농도분극과 수소가스 발생에 의한 활성화 분극의 변곡점은 명확하게 나타나지 않으므로 Fig. 6내의 작은 그래프와 같이 재구성하여 상호 비교하였다. 그 결과 5456 합금의 변곡점은 대략 -1.70 V로 나타났다. 전 연구결과^[9]에서도 1050, 5456 그리고 7075에 대한 변곡점 중 5456합금이 가장 낮은 전위를 나타냈으며, 7075의 경우가 가장 높은 전위를 나타냈다. 이는 5456이 가장 수소취화에 강하다는 것을 의미한다. 또한 경도측정 결과에서도 7075합금의 경우가 가장 높은 경도값을 나타낸 반면 전기화학적 측면에서는 열악함을 확인하였는데 이는 고강도일수록 급속내에 포함되어 있는 잔류응력이 많기 때문으로 사료되며, 따라서 경도가 낮은 5456 알루미늄 합금의 경우가 오히려 보다 우수한 특성을 보인 것으로 판단된다. 한편 고장력강의 수소취화에 관한 연구^[9-12]에서 개로전위에서 활성용해반응의 경향을 보인 후 용존산소환원반응에 의한 농도분극과 수소발생에 의한 활성화분극의 경향을 나타냈으며, 농도분극과 활성화분극의 변곡점은 대략 -1000mV (SCE)로 나타났다. 또한 양분극 곡선에서는 부동태 피막이 파괴된 이후에도 재부동태 형성과 피막 파괴가 반복되었으나, 음분극 곡선에서는 일단 수소가스가 발생되는 전위에서는 급격한 전류밀도의 상승이 관찰되었다. 따라서 이에 관해 보다 구체적으로 규명하기 위해 5456 알루미늄 합금 시편에 대한 여러 전위로 음분극시켜 정전위 실험을 실시하여 그 경향을 관찰하였다.

Fig. 7은 5456 알루미늄 합금 시편에 대하여 해수용액에서 음분극 정전위 시험 시 시간-전류밀도의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)는 용존산소 환원반응에 의한 농도분극에 속하는 즉, 방식전위 영역인 -1.5~-0.9 V로 음분극 시켜서 각 전위별 정전위 실험을 실시한 경우의 그래프이다. -1.3~-0.9 V에서 정전위 실험을 실시하였을 경우는 100초 전후에서 모두 안정된 전류밀도를 나타냈으며, 1200초 후의 -1.3, -1.1 그리고 -0.9 V인 경우의 전류밀도는 각각 $2.9 \times 10^{-5} A/cm^2$, $3.15 \times 10^{-5} A/cm^2$ 그리고 $1.18 \times 10^{-6} A/cm^2$ 로 대체로 낮은 전류밀도를 나타냈다. 그리고 -1.5 V인 경우는 양분극곡선에서 방식전위 영역인데도 불구하고

$1.66 \times 10^{-4} \text{A/cm}^2$ 정도의 다소 높은 값을 나타냈는데 이는 수소발생에 의한 활성화분극이 발생하기 전 수소이온의 원자화 반응($\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$)의 영향을 받은 듯 하나 그 영향은 아주 작은 것으로 사료된다. Fig. 7(b)는 음극방식영역인 농도분극과 활성화분극의 변곡점에 해당하는 $-1.75 \text{V} \sim -1.60 \text{V}$ 로 음분극 시켜서 각 전위별 정전위 실험을 한 경우의 그래프이다. 낮은 전위에서 정전위 실험을 실시할수록 전류밀도는 증가하였다. 이 전위 영역에서는 원자성수소($\text{H}^+ + \text{e} \rightarrow \text{H}$)가 생성되거나 생성된 원자성 수소가 분자성 수소($\text{H}^+ + \text{e} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$, $\text{H} + \text{H} \rightarrow \text{H}_2$)로 변화하면서 활성화 분극 반응이 촉진되기 시작하여 전류밀도가 증가한 것으로 판단되나 변곡점 주위의 전위에 해당되며, 또한 대체적으로 낮은 전류밀도를 나타냈기 때문에 원자성 수소의 영향이 지배적인 것으로 사료된다. Fig. 7(c)는 $-2.5 \text{V} \sim -1.9 \text{V}$ 로 음분극 시켜서 각 전위별 정전위 실험을 할 경우의 그래프이다. 전위가 비방향으로 이행할수록 뚜렷하게 전류밀도가 증가하였음을 확인할 수 있다. 이는 음분극 곡선을 통해서도 알 수 있듯이 수소가스 발생에 기인한 활성화 분극 반응에 의한 경향이 강하게 작용하여 직선적으로 전류밀도가 상승한 것을 확인할 수 있었다. 이때의 반응은 원자성 수소의 반응보다 분자성 수소에 의한 반응이 지배적으로 작용한 것으로 판단되며, 실험 시에도 다량의 수소가스를 육안으로도 관찰할 수 있었다.

Fig. 8은 5456 알루미늄 합금 시험편에 대하여 음분극 시킨 후 일정 전위에서 정전위 실험 시 1200초인 경우 전류밀도 값을 상호 비교하였다. $-0.9 \sim -1.3 \text{V}$ 사이의 전위 영역은 음분극 곡선에서 방식전위에 해당되며, 낮은 전류밀도를 나타냈으나, -1.5V 의 전위에서는 원자성 수소의 영향으로 약간 높은 전류밀도를 나타낸 것으로 사료된다. $-1.6 \sim -1.75 \text{V}$ 사이의 전위에서는 방식영역과 활성화반응의 변곡점에 해당되며, 원자성 수소와 분자성 수소가 복합적으로 영향을 미쳤으나 원자성 수소의 영향이 지배적이므로 전류밀도는 다소 낮게 나타난 것으로 판단된다. 한편 $-1.9 \sim -2.5 \text{V}$ 사이의 전위에서는 전위가 비방향으로 이행할수록 급격히 전류밀도가 증가하였는데 이는 분자성 수소의

영향이 지배적이며, 음분극곡선을 통해서도 그 경향을 파악할 수 있었다.

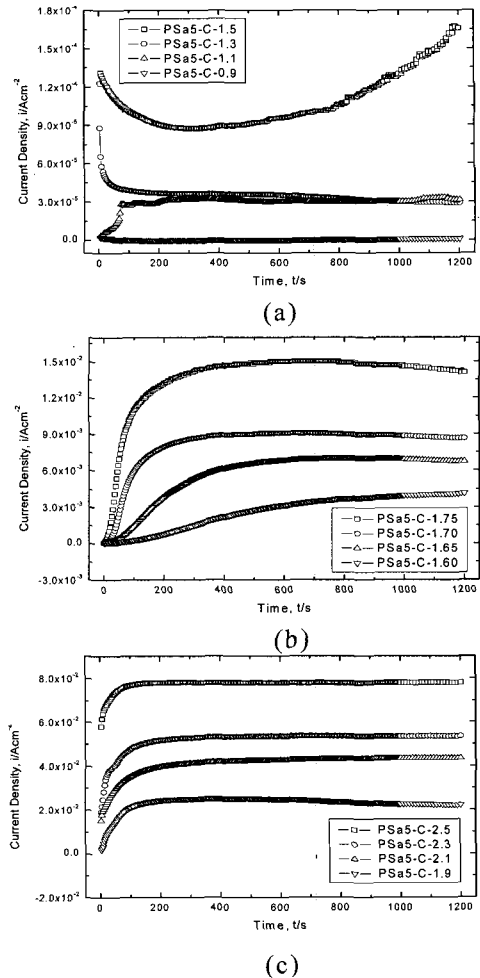


Fig. 7 Time-current density curves during potentiostatic experiment in sea water solution

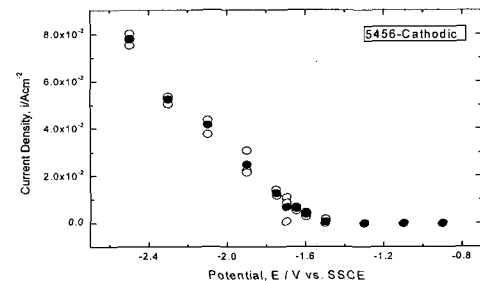


Fig. 8 Current densities after potentiostatic experiment of 1200 s in sea water solution

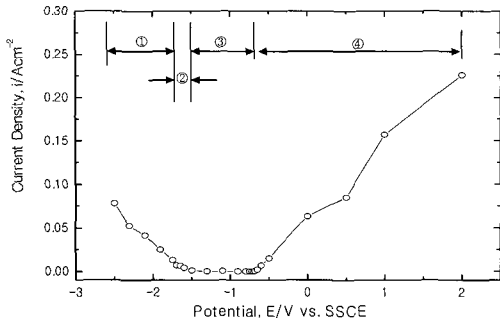


Fig. 9 Current densities after potentiostatic experiment during 1200 sec in sea water solution

Fig. 9는 5456 알루미늄 합금 시험편에 대하여 해수 용액내에서 양분극과 음분극 시킨 후 일정 전위에서 정전위 실험 시 1200초인 경우 전류밀도 값을 상호 비교한 그래프이다. 대체적으로 $-0.68 \sim -1.5$ V 사이의 전위 영역에서는 낮은 전류 밀도를 나타냈다. 일단 이 영역내에 포함된 전위가 방식전위라고 유추가 가능하다. 방식전위로 유추되는 전위 영역보다 비 방향으로 전위가 이행하면 수소취화 현상으로 인하여 전류밀도가 증가하고, 귀 방향으로 이행하면 활성용해반응에 의한 응력부식 균열에 의해 급격히 전류밀도가 증가한다는 사실을 알 수 있으며, 이는 분극곡선을 통해서도 그 경향을 파악할 수 있다.

전체적으로 ①과 ②는 수소취화의 영향을 나타낸 영역으로 ①은 분자성 수소의 영향을, ②는 원자성 수소와 분자성 수소의 영향을 받으나 주로 원자성 수소의 영향이 지배적인 영역이며, ③은 방식영역이며, 그리고 ④는 응력부식균열의 영향이 나타난 영역이라 할 수 있다. 영국의 음극방식 기준 전위(CP 1021)에 따르면 알루미늄(알루미늄의 종류는 언급하지 않음)의 방식전위는 $-0.85 \sim -1.1$ V (SSCE)이며, 알루미늄 합금의 경우 자연전위보다 0.15 V 음분극 시키면 공식이 방지된다는 내용이 있는데 본 실험에서 24시간의 자연전위 관찰에서 $-0.69 \sim -0.72$ V 정도이며, 가장 낮은 전류밀도를 보인 전위는 $-0.68 \sim -1.5$ V이므로 문헌과 일치한 결과를 얻을 수 있었다^[14].

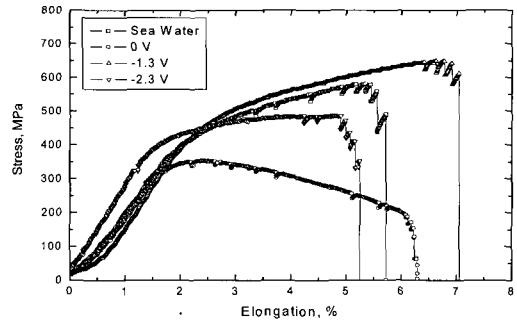


Fig. 10 Stress-elongation curves in sea water, 0, -1.3 and -2.3V during SSRT in sea water solution

지금까지의 시험결과에서 유추한 방식전위를 보다 구체적으로 규명하기 위하여 여러 전위에서 정전위 저변형을 인장시험을 실시하였다.

3.2 저변형을 인장 시험

Fig. 10은 해수 상태에서와 0 V, -1.3 V, -2.3 V의 전위로 인가한 후 저변형을 인장시험을 실시한 경우 응력-변형을 곡선을 보여주고 있다. 0 V 인 경우는 현저한 강도 저하가 발견되었는데 그 이유는 알루미늄 시험편이 심한 활성 용해반응에 의해 응력을 받는 평행부의 단면 감소로 인하여 저하한 것으로 판단된다. -1.3 V는 낮은 전류밀도를 보인 용존산소환원반응에 의한 농도분극에 해당하는 전위이며, 본 그래프 조건중에서 가장 양호한 특성을 보였다. 또한 해수상태(무방식 상태)에 비해 양호한 강도와 연신율을 나타냈으므로 방식 전위라 판단된다. 한편 -2.3 V인 조건에서 연신율이 해수상태(무방식 상태)보다 낮은 값을 나타냈으므로 과방식에 의한 수소취화 현상이 나타난 것으로 판단된다.

Table 2는 여러 인가 전위 조건에 따라 저변형을 인장실험을 실시한 경우 최대인장강도, 항복강도, 연신율 그리고 파단되는데 걸리는 시간을 상호 비교하였다. 본 실험에서는 3회-5회 정도 실시한 후 그 평균값을 취하였다. 표내에서 해수(무방식) 상태의 경우는 모두 음영을 열게 주어 구별하였으며, 다른 기계적 특성 중 해수 상태보다 양호한 특성을 보인 영역에 대해서는 짙은 음영으로 구별하였다. 먼저 최대인장강도의 경우, 무방식 상태에서는

Table 2 Analysis results of data obtained by SSRT.

		Maximum Tensile Strength (MPa)	Yield Strength (MPa)	Elongation (%)	Time to Fracture (Hr)
Sea Water		581.71	261.56	5.725	19.17
Applied Potential (V)	0	353.38	210.17	6.293	21.06
	-0.5	477.45	249.87	4.634	15.57
	-0.65	546.07	273.98	4.954	16.59
	-0.7	621.50	246.38	6.013	20.07
	-0.8	631.43	251.45	6.462	21.65
	-0.9	624.26	264.36	6.036	20.20
	-1.1	653.33	265.17	6.730	22.53
	-1.3	648.80	281.16	7.051	23.61
	-1.4	630.92	275.45	6.069	20.33
	-1.45	624.69	272.34	6.374	21.37
	-1.5	610.36	246.89	5.846	19.54
	-1.55	591.43	246.44	5.706	19.11
	-1.6	589.63	273.62	5.193	17.41
	-1.7	554.11	256.33	5.261	17.63
-1.8	529.31	254.60	5.115	17.13	
-2.3	487.88	255.22	5.250	17.58	

581.71 MPa를 나타냈으며, 인가 전위 $-1.6 \sim -0.7$ V의 영역에서는 모두 해수 상태보다 높은 인장 강도를 나타냈으므로 이 전위영역은 Fig. 9에서 낮은 전류밀도를 나타낸 전위 $-1.5V \sim -0.68$ V와 거의 유사한 전위영역에 해당되며, 이 영역은 방식이 된 영역으로 판단된다. 이 전위 영역에 비해 비방향과 귀방향으로 이행할수록 낮은 인장 강도를 나타냈으며, 특히 귀방향으로 이행할수록 활성 용해반응에 의해 강도가 저하하여 낮은 인장 강도를 나타내어 0 V에서는 현저히 낮은 353.38 MPa를 나타냈다. 한편, 항복강도의 비교 결과, -1.3 V의 인가 전위에서 가장 높은 값을 나타낸 반면 최대인장강도가 현저히 낮았던 0 V인 경우는 가장 낮은 항복강도를 나타냈다. 이에 반해 연신율의 경우, 최대인장강도가 무방식 상태보다 높게 나타났던 인가 전위 $-1.5 \sim -0.7$ V의 영역에서는 모두 해수 상태보다 높은 연신율을 나타냈으며, 0 V인 경우가 특이하게 높은 연신율을 보였으나 강도가 저하하였기 때문에 이 조건에서 방식 적용은 불

가능하다. 그 이외의 영역에서는 귀방향과 비방향으로 이행할수록 낮은 연신율을 나타냈다. 따라서 연신율이 무방식상태보다 양호한 $-1.5 \sim -0.7$ V의 인가전위로 방식하는 것이 타당할 것으로 사료된다. 게다가 파단시간의 경우는 최대인장강도와 연신율이 무방식 상태보다 높게 나타났던 $-1.5 \sim -0.7$ V의 전위영역에서는 모두 긴 파단시간을 나타냈다. 0 V인 경우는 연신율과 같이 파단되는데 걸리는 시간이 길게 나타났으나 실제 방식 적용은 불가능하다. 그 이외의 영역에서 귀방향과 비방향으로 이행할수록 파단시간이 짧게 나타났다. 따라서 무방식상태보다 양호한 $-1.5 \sim -0.7$ V의 인가전위가 타당할 것으로 사료된다. 그러나 전기화학적인 실험을 통해서 실시한 경우 정전위 실험을 실시하여 1200초 경과후 가장 낮은 전류를 나타낸 전위에서 방식전위를 결정하여 $-1.5 \sim -0.68$ V였으나 이 전위 영역은 저변형을 인장실험을 통해서 얻은 실험결과에 포함된 방식전위 영역임이 확인되었다.

3.3 파단면 분석

Fig. 11은 여러 인가 전위 조건에 따라 저변형을 인장실험을 실시한 경우 파단된 시험편을 보여 주고 있다. 0 V에서 저변형을 인장시험을 실시한 경우는 강한 용해반응으로 인하여 부식되어 평행부의 형태가 거의 나타나지 않아 가장 낮은 최대인장 강도와 항복강도를 나타낸 전위이다. -0.5 V와 -0.65 V는 용해반응에 의해 피팅이 발생하면서 부식된 모습을 보이고 있으며, -0.5 V의 경우가 -0.65 V에 비해 용해현상이 뚜렷하게 나타났음을 알 수 있는데 양분극 곡선에서도 전류밀도가 보다 높은 영역에 해당되기 때문이다. 또한 $-1.3 \sim -0.7$ V는 방식이 이뤄진 상태이기 때문에 아주 깨끗한 상태를 유지하면서 파단된 모습을 보여주고 있다. 이에 비해 $-2.3 \sim -1.6$ V에서는 방식시 시편 표면에 흰색 코팅의 형성을 볼 수 있다. 이는 해수중 음극방식을 적용하면 음극표면에는 $Mg(OH)_2$ 나 $CaCO_3$ 등의 전착물(Electrodeposit film, Calcareous deposit)이 석출된 것이다^[15-19]. 이러한 전착 코팅은 $CaCO_3$ 와 $Mg(OH)_2$ 으로 이루어

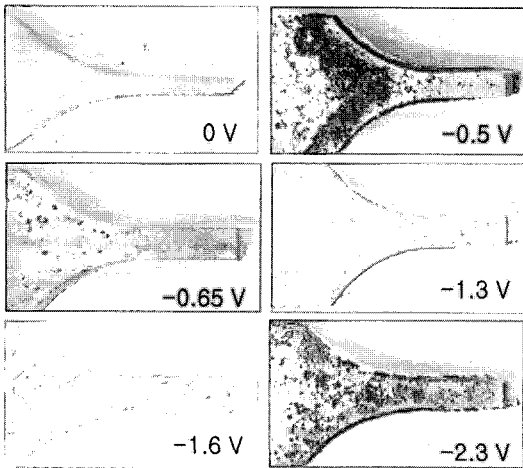


Fig. 11 Photographs of fractured specimen after SSRT at various applied potential in sea water solution

진 피막은 내식성을 갖는 피막이나 -1.6 V 이하의 전위에서는 두껍고, 균일한 전착코팅을 형성하기 위한 시간이 부족하여 불균일한 전착코팅이 형성되기 때문에 오히려 수소가스 발생에 의한 영향이 크게 나타나며, 전착코팅과 모재와의 틈부식 그리고 불균일한 코팅 형성으로 인한 마이크로 갈바니 셀의 형성으로 인하여 양호한 기계적 특성을 갖지 못한 것으로 사료된다.

Fig. 12는 여러 전위에서 저변형을 인장시험을 하였을 경우 파단면의 형상을 보여 주고 있다. 해수 상태(무방식 상태)에서는 전체적으로 연성파면(Dimple형 파면)의 형상을 나타내고 있으나 부분적으로 준 벽개 파면의 형상을 관찰 할 수 있었다. 그에 반해 -0.5 V에서는 부분적으로 연성파면의 형상이 관찰되기는 하였으나 전체적으로 취성적인 경향이 나타나고 있음을 알 수 있는데 이는 응력부식균열의 영향이 조금 나타났음을 알 수 있으며, 이러한 이유에 의하여 방식을 실시한 -0.5 V의 경우가 오히려 무방식 상태에 비하여 낮은 기계적, 전기화학적 특성을 나타낸 것으로 사료된다. 다음은 -0.7 V에서 -1.4 V까지는 현저한 딴플의 형상은 물론 시어립(Shear lip)이 현저히 많이 나타났음을 알 수 있다. 이러한 시어립의 증가는 연성의 증가를 의미하며, 그 결과 연신율이 해수 상태에

비하여 양호한 결과를 나타냈기 때문에 이 전위구간은 방식전위 영역이라 할 수 있다. 또한 -1.5 V인 경우도 방식영역에 해당되나 미량의 원자성 수소의 영향으로 약간의 준 벽개파면의 형상을 관찰할 수 있으며, 해수상태나 -0.5 V의 조건에 비하여 딴플형의 형상이 많이 관찰되었기 때문에, 그 결과 보다 양호한 특성을 보인 것으로 판단된다.

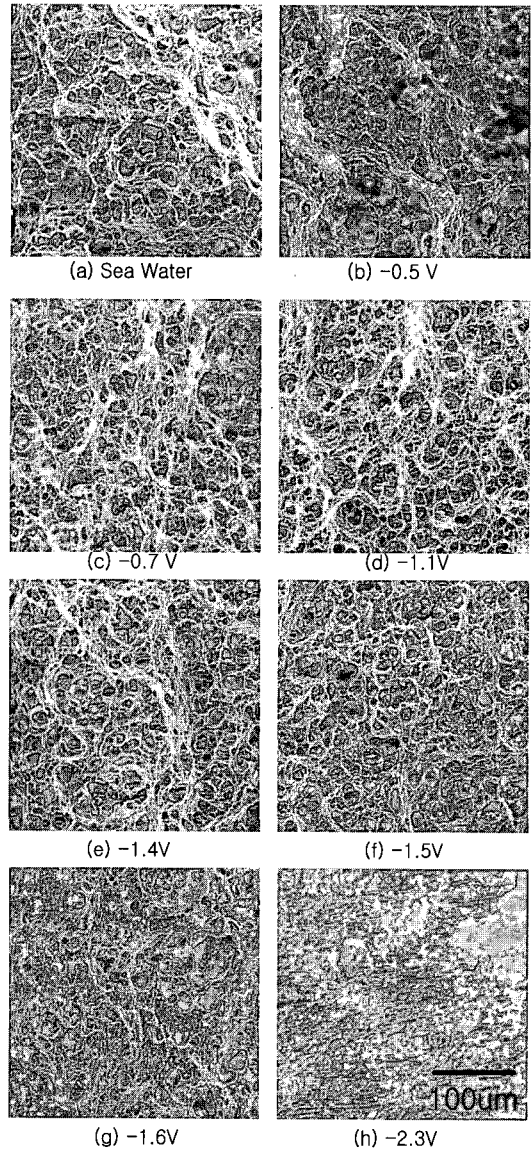


Fig. 12 Fractography of fractured surface at various potentials in sea water solution

한편 -1.6 V의 경우는 -0.5 V의 경우와 유사하게 부분적으로 연성의 파면의 형상은 관찰되었으나, 전체적으로 준벽개 파면의 형상이 많음을 알 수 있다. 두 조건의 차이점은 -0.5 V는 양분극시켰으므로 활성 용해반응에 의한 응력부식균열의 양상이라 할 수 있으며, -1.6 V의 경우는 음분극시켜 실시한 경우인데, 이 영역은 용존산소 환원반응에 의한 농도분극과 수소가스 발생에 의한 활성화 반응의 변곡점에 해당되는 전위이다. 이 전위 영역에서는 원자성 수소나 분자성 수소의 영향이 있을 것으로 판단되나 주로 원자성 수소의 영향이 지배적일 것으로 사료된다. 게다가 -2.3 V인 경우는 다량의 분자성 수소에 의하여 수소취성이 나타난 것으로 연성과파괴의 형상은 전혀 관찰되지 않았다. 이러한 수소취성은 과방식(Overprotection)에 기인한 것이라 할 수 있다.

Fig. 13은 5456 알루미늄 합금에 대하여 해수 용액에서의 음분극 거동과 저변형을 인장시험을 실시한 경우 얻어진 결과를 정리하였다. 음분극 경향은 개로전위에서부터 용존산소환원반응($O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$)에 의한 농도분극과 수소 발생에 의한 활성화분극의 경향을 나타냈는데 두 반응의 변곡점은 Fig. 6에서 언급한 바와 같이 대략 -1.70 V로 나타났다. 용존산소 환원반응이 발생한 영역은 방식전위에 해당되는데 그 전위의 한계는 -1.7 V 정도까지이나 -1.5 V의 전위에서도 약간의 원자성 수소($H^+ + e \rightarrow H$)의 영향을 나타냈다. 그 후 -1.75 V까지는 대체적으로 원자성 수소와 분자성 수소($H^+ + e + H \rightarrow H_2$, $H +$

Table 3 Optimum corrosion protection potential obtained from various experiment

	Optimum corrosion protection potential
Electrochemical Experimental	-1.5 V ~ -0.68 V
Maximum Tensile Strength (MPa)	-1.6 V ~ -0.7 V
Yield Strength (MPa)	-1.45 V ~ -0.9 V
Elongation (%)	-1.5 V ~ -0.7 V
Time to Fracture (Hr)	-1.5 V ~ -0.7 V
Fractography Analysis	-1.5 V ~ -0.7 V

$H \rightarrow H_2$)가 복합적으로 발생하나 원자성 수소의 영향이 큰 것으로 사료된다. 또한 그 이하의 전위에서는 분자성 수소의 영향이 나타났으며, 정전위 실험시 수소가스는 육안으로도 관찰이 가능하였다. 또한 양극방식에 비해 음극방식의 경우가 용존산소의 농도분극의 영역에서 보다 낮은 전류밀도를 나타냈으며, 방식전위 영역도 넓기 때문에 양극 방식에 비해 음극방식의 경우가 효과적일 것으로 사료된다.

지금까지의 연구 결과를 종합해 보면 Table 3과 같이 나타낼 수 있다. 전기화학적 실험에서는 낮은 전류밀도를 보인 전위는 -1.5~-0.68 V를 나타냈다. 또한 SSRT 결과 인가전위와 특별한 상관관계를 보인 최대인장강도, 항복강도, 연신율, 파단시간 그리고 파단면 해석을 비교하여 공통적으로 포함되는 영역, 즉 방식전위 영역은 대략 -1.45~-0.9 V로 판단된다.

4. 결 론

지금까지 알루미늄 선박용 재료(5456)의 전기화학적 실험과 저변형을 인장 시험에 의한 최적방식 전위 결정에 관한 연구를 통해 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- (1) 알루미늄은 Al_2O_3 나 $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ 와 같은 내식성을 갖는 피막이 형성되어 전류밀도가 감소되어 부식이 되지 않으나, 해수 분위기 하에서는 해수 속에 포함되어 있는 염소이온은 부동태 피막을 파괴시키나, 다시 재생성된 피막에 의해 재부동태화 현상이 관찰되었다.

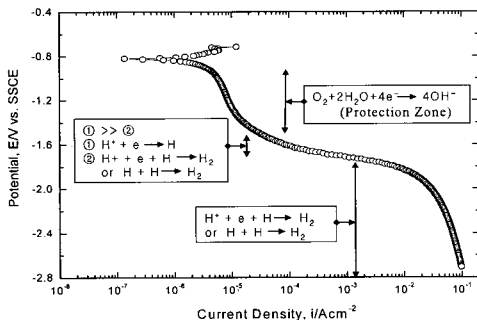


Fig. 13 The range of cathodic protection for 5456 Al alloy in sea water solution

- (2) 일정 전위에서 정전위 실험 시 1200초인 경우 전류밀도 값을 비교한 결과 $-0.68 \sim -1.5$ V 사이의 전위 영역에서는 낮은 전류밀도를 나타냈으므로 방식전위에 해당되는 것으로 유추가 가능하였다.
- (3) 0 V인 경우는 높은 연신율을 보였으나 이 조건에서는 평행부에서의 용해반응에 의하여 강도가 저하하였기 때문에 방식 적용은 불가능할 것으로 판단된다.
- (4) CaCO_3 와 $\text{Mg}(\text{OH})_2$ 으로 이루어진 피막은 내식성을 갖는 피막이나 -1.6 V 이하의 전위에서는 두껍고, 균일한 전착코팅을 형성하기 위한 시간이 부족하여 불균일한 전착코팅이 형성되기 때문에 오히려 수소가스 발생에 의한 영향이 크게 나타나서 양호한 기계적 특성을 갖지 못한 것으로 판단된다.
- (5) 전기화학적 특성 실험과 저변형을 인장시험시 인가전위와 특별한 상관관계를 보인 최대인장강도, 연신율 그리고 파단시간을 비교한 결과 방식전위 영역은 대략 $-1.45 \sim -0.9$ V로 판단된다.

후 기

이 논문은 한국산업기술재단 사업에 의해 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

- [1] Zen-ichi Tanabe, Fumio Matsumoto, Actualities and problems of Al alloy for the environmental resistance, 일본 경금속용접, Vol. 39, No. 3, pp.125-132, 2001.
- [2] 김성중, 고재용, 장석기, 김정일, 해양 환경 하에서의 알루미늄 선박용 재료의 기계적 특성과 전기화학적 특성 평가, 2005년 해양환경안전학회 춘계학술발표 초록집, pp. 161- 165, 2005.
- [3] Sky Al products corporation, Foundation of Al alloy ship projects, 경금속용접, Vol. 41, No. 11, pp.544-545, 2003.
- [4] 강병윤, 조제형, 알루미늄 소형선의 구조와 시공 주안점, 제22권, 제3호, pp.39-44, 2004. 6.
- [5] 해양수산부, 수산업어업 종합대책, pp. 20-29, 2004. 7.
- [6] S. J. Kim, Evaluating the electrochemical properties in the protection potential of material for use in Al vessels in seawater, Material science forum, Accepted
- [7] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria, NACE, Houston, pp.168-176, 1974.
- [8] 장석기, 이돈출, 김성중, 김정일, 김상환, Investigation of Macrostructures and Properties for Friction Stir Welded 1050 Aluminum Alloy Sheet, 한국박용기관학회 추계학술대회, pp.139-144, 2004.
- [9] S. J. Kim, S. K. Jang, A slow strain rate test experiment to evaluate the characteristics of high-strength Al-Mg alloy for application in ships, Material science forum, Accepted.
- [10] S. J. Kim, K. M. Moon, The relationship between corrosion protection and hydrogen embrittlement properties of HAZ in flux cored arc welding, Metals and materials international, Vol. 8, No. 4, pp. 387-393, 2002.
- [11] S. J. Kim, M. Okido, K. M. Moon, An electrochemical study of cathodic protection of steel used for marine structures, The Korean journal of chemical engineering, Vol. 20, No. 3, pp.560-565, 2003.
- [12] S. J. Kim, M. Okido, K. M. Moon,

- The electrochemical study on mechanical and hydrogen embrittlement properties of HAZ part as a function of post-weld heat treatment in SMAW, Surface and coatings Technology, Vol. 169-170, pp. 163-167, 2003.
- [13] S. J. Kim, K. M. Moon, Hydrogen embrittlement properties of heat affected zone of high strength steel in shielded metal arc welding, Metals and materials international, Vol. 8, No. 4, pp.395-401, 2002
- [14] 전대회, 부식과 방식의 관리, pp.316-317, 일 중사, 1985
- [15] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, G. Rius, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques-1. Deposit of CaCO_3 without $\text{Mg}(\text{OH})_2$, Electrochimica Acta, Vol. 43, Nos. 12-13, pp.1891-1901, 1998.
- [16] A. Neville, A. P. Morizot, Calcareous scales formed by cathodic protection- an assessment of characteristics and kinetics, Journal of Crystal growth, Vol. 243, pp. 4890-502, 2002.
- [17] C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, V. Maillot, S. Touzain, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques-2. Deposit of $\text{Mg}(\text{OH})_2$ without CaCO_3 , Electrochimica Acta, Vol. 45, pp. 1837-1845, 2000.
- [18] L. J. Simpson, Electrochemical generated CaCO_3 deposits on iron studied with FTIR and Raman spectroscopy, Electrochimica Acta, Vol. 43, Nos. 16-17, pp. 2543-2547, 1998.
- [19] Ch. Barchiche, C. Deslouis, D. Festy, O. Gil, Ph. Refait, S. Touzain, B. Tribollet, Characterization of calcareous deposits in artificial sea water by impedance techniques - 3. Deposit of CaCO_3 in the presence of $\text{Mg}(\text{II})$, Electrochimica Acta, Vol. 48, pp.1645-1654, 2003.

저 자 소 개



김성중 (金晨鍾)

1991년 2월 한국해양대학교 기관공학과 졸업, 1997년 8월 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(공학석사), 2001년 2월 한국해양대학교 기관공학과 대학원 졸업(공학박사), 2005년 4월 일본 나고야 대학 공학연구과 대학원 졸업(공학박사), 현재 - 목포해양대학교 기관시스템공학부 조교수.



고재용 (高在用)

1985년 한국해양대학교 졸업, 1991년 부산대학교 대학원 졸업(공학석사), 1995년 히로시마 대학 대학원 졸업(공학박사), 현재-목포해양대학교 해양시스템공학부 교수.