염수환경 내 Zn-Al-Mg 합금도금강재의 공정조직 부식거동

이재원¹ · 오세영¹ · 박보라¹ · 오민석^{2,*} · 김성진^{3,*}

¹포항금속소재산업진흥원

²전북대학교 신소재공학부

³순천대학교 신소재공학과

Corrosion Behaviors of the Eutectic Structure in Zn-Al-Mg Alloy Coated Steel in Chloride Containing Aqueous Environment

Jae-Won Lee¹, Se-Young Oh¹, Bora Park¹, Min-Suk Oh^{2,*}, and Sung Jin Kim^{3,*}

¹Pohang Institute of Metal Industry Advancement (POMIA), Pohang 37666, Republic of Korea

²Department of Metallurgical System Engineering, Jeonbuk National University, Jeonju 54896, Republic of Korea

³Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, Suncheon 57922, Republic of Korea

Abstract: To clearly understand the effect of the eutectic structure in the Zn-Al-Mg alloy coating on the corrosion behaviors in chloride containing aqueous environments, a bulk Zn-MgZn₂ sample was fabricated by diffusion bonding process, and a variety of experiments, such as electrochemical polarization and galvanic corrosion measurements, salt spray tests, and cyclic corrosion tests, were carried out. This study revealed that the corrosion potential values of MgZn₂ and Zn samples exposed to a 5 wt.% of NaCl solution were approximately -1.5 and -1 V_{SCE}, respectively, and the MgZn₂ showed a higher corrosion current density than Zn at the early stage of corrosion. The continued dissolution of MgZn₂ phase from the eutectic structure in the coating layer provides not only sacrificial protection, but also environmental conditions for the co-formation of two types of corrosion products (simonkolleite (Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O) and hydrotalcite (ZnAl₂(OH)₆Cl₂·H₂O)) which have an inhibiting effect on the outer surface. The formation areas and kinetics of the two products on the coating surface were different, and they were greatly dependent upon the types of eutectic structures in the coating layer. Based on the results, a modified anti-corrosion mechanism of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet in chloride containing aqueous environment was proposed.

(Received June 17, 2020; Accepted July 21, 2020)

Keywords: hot dip galvanizing, Zn-Al-Mg alloy coatings, Zn-MgZn₂ eutectic structure, corrosion, corrosion product

1. 서 론

아연도금강재는 철보다 환원전위가 낮은 아연이 먼저 부식되면서 소지철의 부식을 억제하는 희생방식효과와 아연 기반의 부식생성물에 의한 장벽 효과로 철이 부식되지 않도록 보호한다. 이러한 특성으로, 건축용 기자재부터 자동차 부품에 이르기까지 다양한 산업 분야에 사용되고 있다.

용융아연도금은 방식 성능 및 경제성이 우수하지만 산업화에 따른 부식 환경이 날로 악화되고 있고, 원자재 가격 상승으로 아연에 소량의 합금을 첨가하여 내식성을 향상시켜 제품의 수명을 연장하고 자원의 사용량을 줄이기 위한 많은 연구가 이루어져왔다 [1-3]. 아연에 알루미늄이 첨가된 합금도금강재가 1970년대 상용화 되었으며, 기존의 Zn-Al 합금도금강재에 마그네슘을 첨가한 합금도금강재에 대한 연구는 1980년대 말부터 연구가 진행되어 1990년대 말 일본 철강사의 ZAM, DymaZinc 등이 상용화되기 시작하였다. 구체적으로 JFE사에서 Zn-Al-Mg 합금도금강재를 상용화 하였고, NSC사에서 Zn-Al-Mg-Si 합금도금강재를 상용화 하였으며, 이후 국내 POSCO사에서 기 개발된 도금강재

- 이재원·오세영·박보라: 연구원, 오민석·김성진: 교수

*Corresponding Author: Min-Suk Oh

[Tel: +82-63-270-2297, E-mail: misoh@jbnu.ac.kr]

*Corresponding Author: Sung Jin Kim

[Tel: +82-61-750-3557, E-mail: sjkim56@scnu.ac.kr]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

를 토대로 Zn-Al-Mg 합금도금강재를 개발하였다. Zn-Al 합금도금강재에 Mg이 첨가되면 우수한 표면 내식성을 보이면서 cut-edge부 및 가공부에 도금층 균열이 발생되어도 내식성이 개선되는 특성을 보이는 것으로 보고되고 있다 [4-7]. 이런 현상을 설명하기 위한 메커니즘 연구가 다양하게 진행되었으나 Mg 첨가에 따른 내식성 향상에 대한 정확한 메커니즘에 대해서는 여전히 많은 의문들이 존재한다. 우선, 부식환경에서 Mg이 용출된 후 수분과 반응하여 음극 영역에서 알칼리도를 감소시켜 ZnO 생성물을 보다 치밀한 부식생성물인 simonkollite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)로 변환시켜 내식성을 크게 향상시킨다는 연구보고 [8-11]가 설득력을 얻고 있다. 실제로 도금층을 구성하는 합금조성에 따라 simonkollite 이외에 기타 다른 생성물의 형성이 가능하며, 특히 Al 함량 증가 (>5wt%)에 따라, hydrocalcite ($\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 형성 및 방식효과에 대한 연구 또한 이루어진 바 있다 [12-14]. 이렇듯, 도금층의 합금조성에 의해 부식생성물의 종류 및 특성이 달라질 수 있기 때문에, 도금강재의 내식성 향상을 위한 최적 합금 조성 도출에 대한 연구가 다수 이루어져 왔으나, 특정 합금 조성 하에서 형성되는 도금층의 미세구조에 의한 부식 생성물의 형성 메커니즘 및 내식성에 대한 연구는 미미하다. 즉, 내식성을 결정하는 표면 부식생성물의 형성 메커니즘 논의에 있어 도금층을 구성하는 미세조직적 측면에서의 이론적, 실험적 고찰이 부족하다.

일반적으로, Zn-Al-Mg 합금도금강재의 도금층 미세구조는 초정과 함께 Zn-MgZn₂ 2원공정상과 Zn-MgZn₂-Al 3원공정상이 형성되는 것으로 보고 [15-17] 되고 있는데, 부식환경에 노출 시, 공정 구조를 구성하는 금속 간화합물의 낮은 전기화학적 전위에 기인한 우선 용출 현상이 보고된 바 있고, simonkollite의 형성이 결국 우수한 내식성을 보증하는 주 원인으로 지목되었다 [18-20]. 본 연구에서는 특정 합금조성의 도금층에서 기존에 보고된 simonkollite 이외에 다른 형태의 부식생성물의 형성 가능성 및 simonkollite와의 경쟁적/상호보완적 형성을 통한 방식 메커니즘에 대한 분석적 논의를 수행하고자 한다.

따라서, 소량의 Al 및 Mg이 첨가된 Zn 기반의 합금도금강재를 대상으로, 도금층의 미세구조적 측면에서 염수 환경 내 표면의 주요 부식생성물의 형성 및 방식 메커니즘을 도출하고자 하였다. 이를 위해, 도금층의 대표적 미세구조인 Zn-MgZn₂ 공정상을 확대모사하기 위해 고주파전기기로 내 균질화열처리 및 열간접합공정을 통해 Bulk 시편을 제작하여, 전기화학적 부식거동 분석을 통한 메커니즘 연구

를 수행하였고, 아울러 염수침지, 염수분무 및 복합염수분무실험을 통해 시편 표면에 형성된 부식생성물을 명확히 분석하여, 선행연구와 다소 차별화된 방식 메커니즘을 제시하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1. 시편 정보 및 도금층의 미세구조 분석

본 연구에서 사용된 도금강재는 (주) POSCO에서 생산 및 시판되고 있는 GI (Zn-0.03 wt%Al)와 PosMAC (Zn-3 wt%Mg-3 wt%Al)의 두 가지 용융도금강재이며, 전체 두께, 도금층의 두께, 도금량 및 후처리 종류가 각각 1.2 mm, 1 μm , 60 g/m² 그리고 Chromate 처리된 동일조건으로 생산된 시편들을 대상으로 연구를 수행하였다. 각 시편들은 15 mm × 10 mm 크기로 절단하여 hot mounting 한 후 sand paper 및 연마제를 이용하여 연마하였으며, 연마 시 도금층의 산화를 방지하기 위해 에탄올을 사용하였다. 이후 도금층 미세구조 분석을 위해 전계방사형 주사전자현미경 (Field emission-Scanning electron microscope, FE-SEM)의 후방산란전자 (Back scattered electron, BSE) 모드를 활용하였다.

2.2. 합금도금층 확대모사 시편 제작 및 부식특성 평가

Zn-Al-Mg 기반 합금도금층의 부식 메커니즘을 보다 명확히 규명하기 위해, 2.1절에서 언급한 합금용융도금강재의 도금층 미세구조 분석을 토대로, Bulk 크기의 Zn-MgZn₂ 2원공정형태의 도금층 확대모사 시편을 제작하고자 하였다. 이를 위해, 25%Mg-Zn 시편과 pure Zn를 혼합하여 16 wt% Mg 조성의 합금을 quartz tube에 삽입 후 진공 봉입 후 고주파 전기로에서 분당 20 °C 승온하여 600 °C에서 10분간 유지하고 공냉한 후 질소 분위기에서 380 °C에서 10시간 동안 균질화 열처리하였다. 이후, 20 mm × 20 mm × 10 mm 크기로 가공한 Zn와 MgZn₂ 시편을 적층한 후 360 °C에서 0.5 kN으로 접합하여 Zn-Al-Mg 합금도금강재 도금층의 Zn-MgZn₂ 2원공정 모사시편을 제작하였다. 합금도금층 내 형성된 2원공정구조의 부식거동을 20 mm × 20 mm × 10 mm 크기의 순수 Zn와 MgZn₂을 5 wt% 염수에 노출한 후, Potentiostat (Gamry, Reference 600)을 활용하여 갈바닉 전류 및 갈바닉 전위를 측정하였다. 그림 1에서 갈바닉 부식실험의 개괄적 모식도를 나타내었다. 구체적으로는 MgZn₂ 시편에 작업전극을 연결하고, Zn 시편에 기준전극 및 접지 케이블 연결하여 ZRA (Zero resistance ammeter)법으로 갈바닉 전류를 획득하였다.

Fig. 1. Simple schematic diagram illustrating the galvanic corrosion test

2.3. 내식성 평가 및 부식생성물 분석

두 가지 상용 도금강재의 내식성 평가를 위해 150 mm × 70 mm 크기로 절단한 시편의 cut-edge 부를 테프론 테이프로 sealing하여 염수분무실험 (salt spray test, SST) [21], 그리고 복합염수분무실험 (cyclic corrosion test, CCT)을 수행 후 각 시편 표면에 형성된 부식생성물의 형상을 전계방사형 주사전자현미경의 후방산란전자 모드로 관찰하였으며, X-Ray 회절분석 (X-Ray Diffraction, XRD) 을 활용하여 상 분석을 수행하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 상용 도금재의 도금층 미세구조

두 용융도금재의 도금층 단면 미세구조 관찰결과 (그림 2), Zn 도금강재 (GI)의 경우 비교적 단순한 Zn 단상의 도금층 구조를 형성하고 있으나, Zn-Al-Mg 합금도금강재의 도금층은 여러 상들이 혼재되어 보다 복잡한 구조를 형성하고 있음을 알 수 있다. 물론, 보다 확대된 영상을 통해, 도금층/소지철 계면에 미세한 Fe_2Al_5 금속간화합물 층의 형성 [22,23] 등을 부가적으로 확인할 수 있으나, 본 연구에서는 도금층 자체의 부식거동에 초점을 맞추고 있으며 계면부 금속간화합물 층의 형성 부분은 논외로 한다. 다소 복잡해 보이는 합금도금강재의 도금층은 크게 세 가지 상 (Zn 초정, Zn-MgZn₂ 2원공정상, 그리고 Zn-MgZn₂-Al 3원공정상)으로 단순화시켜 구분 지을 수 있다. Zn 도금강재와 비교하여 Zn-Al-Mg 합금도금강재는 용융도금 후 응고 과정에서 도금층 전체에 부피분율 기준 70% 이상 공정상이 생성되는데, Zn 초정이 가장 먼저 생성되고, Zn-MgZn₂ 2원공정상이 생성된 후 마지막으로 Al 이 응고 석출되면서 Zn-MgZn₂-Al 3원공정상이 생성된 것

Fig. 2. Cross sectional morphologies of (a) GI and (b) Zn-Al-Mg coated steel sheet

으로 예상되며, 염수환경 내에서 Zn 도금강재 대비 Zn-Al-Mg 합금도금강재의 우수한 내식성의 경우 이러한 공정조직의 부식거동과 밀접한 관련이 있는 것으로 짐작된다. 하지만 도금층 내 미세한 크기의 공정조직 자체의 부식거동을 명확히 분석하기에는 실험적 한계가 존재하여, Zn-MgZn₂ 모사 시편을 제작하였다.

3.2. Zn-MgZn₂의 모사시편 제작 및 부식거동 분석

실험방법에서 언급한 바와 같이 고주파 용해 및 균질화 열처리를 통해 제작된 MgZn₂ bulk 시편의 상 분석을 수행하였고, MgZn₂ 단일상이 제대로 형성되었음을 확인하였다 (그림 3).

본 시편과 순수 Zn 시편을 대상으로 상온의 5% 염수환경에서 동전위 분극 실험을 수행하였고, 각각의 부식전위 값이 대략 -1.0 V_{SCE}와 -1.5 V_{SCE}로 측정되었다 (그림 4). 즉, 순수 Zn 대비 MgZn₂ 시편이 전기화학적으로 보다 활성영역으로 작용할 것으로 짐작할 수 있고, 두 이중소재가 전기적으로 coupling되어 존재할 경우, 갈바닉 부식에 대

Fig. 3. X-ray diffraction pattern of MgZn₂ specimen

Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of Zn and MgZn₂ specimens in a 5% NaCl solution.

한 구동력이 존재하여 전류 값이 측정될 것으로 예상할 수 있다. 이는 두 소재를 도선으로 연결하여 갈바닉 부식실험을 수행한 결과 (그림 5)로 확인되었다. 구체적으로, 갈바닉 전위가 MgZn₂의 부식 전위인 대략 -1.4V_{SCE}에서 증가되었고 Zn 시편 쪽에서 MgZn₂ 시편 방향으로 갈바닉 전류의 흐름 (MgZn₂ 시편-작업전극, Zn 시편-기준전극 및 접지 연결하여 + 방향 전류 값 도출되어 MgZn₂에서 Zn 시편으로 전자흐름)이 확인되었다. Zn와 MgZn₂ 시편 각각의 부식전위 및 갈바닉 부식전류 값 도출 이외에 두 시편을 열간접합하여 제작한 Zn-MgZn₂ 공정조직 확대모사 시편을 대상으로 수행한 SST를 통해서도, 유사한 거동의 실험결과가 도출되었다. 그림 6(a)에는 SST 전, 접합부 계면의 형상을 보여주며, 고온접합과정 중 확산으로 인해 대략 5 μ m 두께의 Mg₂Zn₁₁이 추가로 형성되었음을 알 수 있다. SST 후 표면형상관찰 (그림 6(b)-(d)), 및 EDS를 통한 Mg 성분 분석결과 (그림 6(e)), MgZn₂ 영역 뿐 아니라

Fig. 6. (a)-(d) Surface morphologies and (e) EDS analysis (Mg contents) at five points (+1, +2, +3, +4, and +5) spaced 25 μ m apart from the interface of Zn-MgZn₂ sample after (a) 0, (b) 3, (c) 6, and (d) 12 h of SST.

Zn 영역 상부에서도 Mg 함량이 검출되었음을 토대로, 부식반응 초기 전기화학적으로 보다 활성인 MgZn₂가 우선 용출되어 공급된 Mg 및 Zn 이온이 산소가 포함된 수용액 및 Cl 이온 등과 반응하여 Mg를 포함한 부식생성물의 형태로 인근영역인 Zn 상부에까지 석출된 것으로 짐작할 수

Fig. 5. Measurements of the variation in (a) galvanic current density and (b) galvanic potential for MgZn₂ coupled to Zn, measured in a 5 wt% NaCl solution.

있다. Zn-MgZn₂ 경계부에서 25 µm 간격으로 EDS로 점분석 결과, Zn 영역 상부에 형성된 부식생성물에서 Mg 성분이 검출되었고, 부식환경에 노출된 시간이 증가함에 따라 검출량 또한 증가하였다. 이상의 결과들로부터, 실제 도금층의 Zn-MgZn₂ 2원공정구조 내 MgZn₂ 상에서 초기 용출이 우선적으로 발생 (Eq. (1))하여 Mg 및 Zn의 양이온이 형성되며, 이때 표면에 존재하는 전자는 상대적 음극 역할을 하는 Zn 상에서 O₂와의 결합을 통한 음극환원반응 (Eq. (2))을 통해 소모되며, OH⁻ 생성에 기인한 국부적 pH 증가로 인해 초기 부식생성물의 안정적 형성이 가능함을 이해할 수 있다.

여기서 주목할 부분은, Zn 영역 상부에 형성된 부식생성물 층 내 Mg 성분의 검출이나, EDS 분석 만으로는 Mg의 존재형태를 정확히 추측하기 힘들다. 다만, 저농도의 염수환경 내 침지 후 XPS 분석을 수행한 선행연구 [24]에서는 최외각층 내 Mg(OH)₂의 형태로 Mg 기반의 부식생성물이 존재 가능함을 보고한 바 있다. 즉, Mg이 Mg(OH)₂의 형태로 석출됨에 따라 치밀한 형태의 부식생성물로 알려져 있는 simonkolleite의 열역학적 안정도를 높이는 데에 기여하는 방식으로 내식성 향상을 가져온다는 것이다. 하지만, 본 연구와 같이 상대적으로 고농도의 Cl⁻이 존재하는 환경 내에서, Mg 기반의 부식생성물의 형성 가능성과 형성형태가 동일할 것으로 간주하는 것은 무리가 있다. 또한, 고농도의 Cl⁻ 조건 하에서 부식생성물 구조 내 Cl₂를 포함하는 기타 다른 부식생성물의 추가적인 형성 가능성 또한 배제할 수 없기 때문에 상용 도금강재를 대상으로 추가적인 분석이 수반되어야 할 것이며, 이에 대해서는 다음 장에서 보다 자세히 논의하고자 한다.

3.3. 상용도금강재의 부식거동 분석과 방식 메커니즘 도출

우선, 아연도금강재 (GI)과 합금도금강재 (PosMAC), 두 가지 상용도금강재의 내식성 차이를 비교하기 위해 SST를 수행하였고, 그림 7에 표면 형상 결과를 나타내었다. 많은 선행연구결과와 마찬가지로 Zn 기반 도금층 내, 소량의 Al 및 Mg의 첨가는 표면 적녹의 발생량을 현저히 감소시키며 내식성을 획기적으로 향상시키는 효과가 있음을 명확히 확인할 수 있다. SST 72시간 진행한 시편 단면부의 부식생성물 형상확대 및 EDS 분석 결과 (그림 8)에서 Zn-

Fig. 7. Surface view observation of the corroded samples after 24, 72, and 120 h of SST.

Fig. 8. Cross section observation and EDS analysis at two points (+1 and +2) on corrosion product of Zn-Al-Mg coated steel sheet after 72 h of SST.

Table 1. EDS quantitative analysis at each point marked on Fig. 8

	Zn (wt%)	Mg (wt%)	Al (wt%)	Cl (wt%)	O (wt%)
Point +1	69.52	3.56	0.15	15.38	11.39
Point +2	62.27	1.10	4.94	14.03	17.65

MgZn₂ 2원공정상 상부에 형성된 부식생성물에서는 Al 성분이 극히 낮았으나, Zn-MgZn₂-Al의 3원공정상 상부에 형성된 부식생성물에서는 Al 성분이 높게 검출되었다. 이를 통해, 도금층을 구성하는 공정상의 종류에 따라 상이한 부식생성물의 형성 가능성을 예상할 수 있는데, 그림 9의 SST 노출 시간 별 XRD 상분석에 나타난 바와 같이 두

Fig. 9. XRD pattern of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet, obtained after 24, 72, and 120 h of SST.

주요 부식생성물의 형성 kinetics 또한 상이함을 판단할 수 있다. 즉, SST 24시간 진행된 시편에서는 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이 단독 형성된 것으로 분석되나, 72시간 진행 이후부터는 simonkoleite ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)와 hydrotalcite ($\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)가 복합적으로 형성되어 존재하는 것으로 확인되었다. 물론, Al 함량 (> 5%)이 높은 3원계 합금도금강재의 경우 $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 형성이 보고된 바 있으나, Al 함량이 Mg 함량과 유사하게 낮은 성분계를 가지는 합금도금강재의 경우, 염수의 농도가 3.5% 이하의 조건에서 $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이 형성되지 않는 것으로 간주되고 있다. 하지만 본 연구에서처럼 상대적으로 고농도의 염수 조건 하에서 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이외에 $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 또한 복합적으로 형성되는 것으로 나타났는데, 이는 도금층의 미세구조적 측면에서 해석될 필요가 있다. 앞서 언급한 바와 같이, 본 합금도금강재의 도금층은 Zn-MgZn₂의 2원공정구조 이외에 Zn-MgZn₂-Al의 3원공정구조로 이루어져 있고, 가혹한 부식환경에 노출될 경우, Zn-MgZn₂의 2원공정에서는 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 형성되고, Zn-MgZn₂-Al의 3원공정에서 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 함께 $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 이 추가적으로 형성되는 것이다. 앞서 확인된 바와 같이 도금층의 공정구조 내 전기화학적 전위가 낮은 MgZn₂ 상으로부터 초기 용출 현상이 발생하고, Zn 및 Al 등의 음극영역에서는 산소환원반응 (Eq. (2))을 통한 OH⁻의 공급이 이루어지며 두 가지 형태의 부식생성물의 형성을 촉진하는 것으로 이해될 수 있다. 즉, 초기 OH⁻의 공급은 주로 $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 형성을 촉진하며, MgZn₂의 지속적 용출 및 OH⁻의 지속적 공급이 결국 3원공정구조 내 Al의 용출 (Eq. (3))로 이어질 수 밖에 없으며, Zn^{2+} , Al^{3+} , OH⁻ 및 Cl⁻의 결합으로 $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 형성 (Eq. (4))

이 가능하였을 것으로 판단된다.

두 가지 부식생성물 ($\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 와 $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)의 형성 kinetics는 생성물 구성 및 화학적 결합에 요구되는 이온들의 공급에 의해 크게 좌우되는 것으로, $\text{Zn}_5(\text{OH})_8\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 대비 $\text{ZnAl}_2(\text{OH})_6\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 의 형성속도가 상대적으로 느린 것으로 판단되나, 두 생성물 모두 본질적으로 치밀한 구조 [13-14]를 형성하고 있어 후기 위험한 인자 (Cl⁻, O₂)들의 침투로부터 장벽역할을 수행함으로써 내식성 향상에 크게 기여하는 것으로 사료된다.

요컨대, 두 가지 치밀한 형태의 부식생성물의 복합형성에는 산소환원반응 (Eq. (2))을 통한 OH⁻의 공급이 이루어져야 하는데, 이는 MgZn₂ 상의 지속적 양극용해반응을 통한 전자의 공급이 수반되어야 한다. 즉, 도금층의 2원공정 (Zn-MgZn₂) 및 3원공정 (Zn-MgZn₂-Al) 구조 내 형성된 갈바닉부식 구동력에 의한 초기 희생양극적 거동과, 두 가지 치밀한 부식생성물의 복합형성에 따른 후기 장벽 거동이 고농도 염수환경 내 노출된 3원계 합금도금강재의 방식 메커니즘으로 요약될 수 있다. 그림 10에 본 방식 메커니즘을 간략히 요약하여 그림으로 표현하였다.

다수의 선행연구에서는, 도금층의 합금조성과 내식성 간 상관성을 토대로 최적 합금조성 도출에 대한 내용이 지배적이었으나, 본 연구에서는 특정 합금조성 하에서 형성되는 도금층의 미세구조에 의한 부식생성물의 형성 특성에 초점을 맞추어 방식 메커니즘을 제시하였다는 점에서 학술적 의의를 가질 수 있다. 결과적으로, 고농도의 Cl⁻이 존재하는 환경 내 본 조성의 합금도금강재 노출 시, 도금층을 구성하는 2원 및 3원공정상 상부에 상이한 부식생성물이 각각 형성되는데, 형성 kinetics 또한 상이하나 본질적으로 치밀한 구조 특성상 장기 내식성 향상에 크게 기여 가능하

Fig. 10. Schematic diagram illustrating the proposed anti-corrosion mechanism of Zn-Al-Mg alloy coated steel sheet in chloride containing aqueous environment

다. 물론, Zn 기반 합금도금강재 내 Mg 및 Al, 그리고 제 4의 합금원소 첨가 및 함량 변화에 따른 미세구조의 차이가 방식 메커니즘에 어떠한 변화를 야기하는지에 대한 부분은 향후 추가연구가 필요할 것으로 사료된다.

4. 결 론

소량의 Al 및 Mg이 첨가된 Zn 기반의 합금도금강재를 대상으로, 도금층의 미세구조적 측면에서 염수 환경 내 표면의 주요 부식생성물의 형성 및 방식 메커니즘을 도출하고자 Zn-MgZn₂ 공정상을 모사/제작하여 다양한 실험 및 분석을 수행하였고 다음과 같은 결론을 도출하였다. Zn와 MgZn₂의 부식전위는 각각 -1.0 V_{SCE} 과 -1.5 V_{SCE}로 측정되었고 MgZn₂ 영역이 높은 전류 밀도를 나타내며 양극으로 작용하고, Zn는 상대적으로 음극으로 작용함을 실험적으로 확인하였다. 도금층을 구성하는 2원공정 (Zn-MgZn₂) 및 3원공정 (Zn-MgZn₂-Al) 구조 내 형성된 갈바닉부식 구동력에 의한 초기 희생양극적 거동과, 비록 형성 위치와 시점은 상이하나 simonkoleite (Zn₅(OH)₈Cl₂·H₂O)와 hydrotalcite (ZnAl₂(OH)₆Cl₂·H₂O)의 두 가지 치밀한 부식생성물의 복합형성에 따른 후기 장벽 거동이 5 wt%의 고농도 염수환경 내 노출에서 기존 아연도금강재 대비 3원계 합금도금강재의 우수한 내식성을 보증하는 방식 메커니즘의 두 가지 구성요소로 사료된다.

Acknowledgement

This research was supported in part by the National Research Foundation of Korea (NRF) grant funded by the Korea government (MSIT) (No. 2019R1C1C1005007). This work was also supported in part by “Research Base Construction Fund Support Program” funded by Jeonbuk National University in 2018.

REFERENCES

1. J. D. Culcasi, P. R. Sere, C. I. Elsner, and A. R. Disarli, *Surf. Coat. Technol.* **122**, 21 (1999).
2. S. Schürz, G. H. Luckeneder, M. Fleischanderl, P. Mack, H. Gsaller, A. C. Kneissl, and G. Mori, *Corros. Sci.* **52**, 3271 (2010).
3. Q. Qu, C. Yan, Y. Wan, and C. Cao, *Corros. Sci.* **44**, 2789 (2002).
4. A. R. Marder, *Prog. Mater. Sci.* **45**, 191 (2000).
5. J. Elvins, J. A. Spittle, J. H. Sullivan, and D. A. Worsley, *Corros. Sci.* **50**, 1650 (2008).
6. J. W. Lee, B. R. Park, and S. J. Kim, *Korean. J. Met. Mater.* **57**, 1 (2019).
7. T. Prosek, D. Persson, J. Stouilil, and D. Thierry, *Corros. Sci.* **86**, 231 (2014).
8. S. J. Kim, Y. J. Kwak, T. Y. Kim, W. S. Jung, and K. Y. Kim, *J. Mater. Res.* **30**, 3605 (2015).
9. N. C. Hosking, M. A. Ström, P. H. Shipway, and C. D. Rudd, *Corros. Sci.* **49**, 3669 (2007).
10. K. A. Yasakau, S. Kallip, A. Listenkov, M. G. S. Ferreira, and M. L. Zheludkevich, *Electrochim. Acta*, **211**, 126 (2016).
11. J. Duchoslav, R. Steinberger, M. Arndt, T. Keppert, G. Luckeneder, K. H. Stellnberger, J. Hagler, G. Angeli, C. K. Riener, and D. Stifter, *Corros. Sci.* **9**, 311 (2015).
12. F. Thébault, B. Vuillemin, R. Oltra, C. Allely, K. Ogle, and O. Heintz, *Corros. Sci.* **97**, 100 (2015).
13. J. W. Lee, S. J. Kim, and M. S. Oh, *Korean. J. Met. Mater.* **58**, 169 (2020).
14. H. C. Shih, J. W. Hsu, C. N. Sun, and S. C. Chung, *Surf. Coat. Tech.* **150**, 70 (2002).
15. K. G. Watkins, R. D. Jones, and P. G. Beahan, *Mater. Lett.* **8**, 26 (1989).
16. J. Han and K. Ogle, *J. Electrochem. Soc.* **164**, 952 (2017).
17. Q. Qu, C. Yan, Y. Wan, and C. Cao, *Corros. Sci.* **44**, 2789 (2002).
18. P. Volovitch, T. N. Vu, C. Allély, A. A. Aal, and K. Ogle, *Corros. Sci.* **53**, 2437 (2011).
19. R. Krieg, M. Rohwerder, S. Evers, B. Schuhmacher, and J. Schauer-Pass, *Corros. Sci.* **65**, 119 (2012).
20. M. S. Azevedo, C. Allély, K. Ogle, and P. Volovitch, *Corros. Sci.* **90**, 482 (2015).
21. ASTM B117-16, Standard practice for operating salt spray (fog) apparatus, ASTM International (1997).
22. C. W. Hsu, K. K. Wang, L. Cang, D. Gan, Y. L. Chang, H. Y. Liang, and H. P. Wang, *Mat. Char.* **137**, 189 (2018).
23. Y. Xie, A. Du, X. Zhao, R. Ma, Y. Fan, and X. Cao, *Surf. Coat. Tech.* **337**, 313 (2018).
24. J. W. Lee, B. R. Park, S. Y. Oh, D. W. Yun, J. K. Hwang, M. S. Oh, and S. J. Kim, *Corros. Sci.* **160**, 108 (2019).