

용사코팅튜브와 클래드튜브 기화기에 대한 내식성 평가

백 종 현 · 이 재 호* · 김 용 석* · 신 동 혁** · 김 우 식

한국가스공사 연구개발원, *홍익대학교 금속재료공학과, **한양대학교 금속공학과
(1998년 10월 28일 접수, 1999년 1월 16일 채택)

A Evaluation of Corrosion Resistance on the Thermal Sprayed Coating Tube and Cladded Tube of the Open Rack Vaporizer

Jong-Hyun Baek, Jae-Ho Lee*, Yong-Seog Kim*,
Dong-Hyuck Shin**, Woo-Sik Kim

R&D Center, Korea Gas Corporation, 277-1 Il Dong, Ansan, 425-150
*Dept. of Metallurgical Engr. & Material Sci., Hong Ik University, Seoul
**Dept. of Metallurgy, Han Yang University, Ansan
(Received 28 October 1998; Accepted 16 January 1999)

요 약

Al-2wt.%Zn 합금은 특히 해수에 대한 내식성이 우수하여 기화기 튜브의 희생양극재료로 사용되고 있다. 그러나 Al-2wt.%Zn 용사코팅제는 모재금속과 코팅층사이의 결합강도부족, 해수의 낙하에너지에 의해 코팅층은 박리 된다. 이러한 용사코팅층의 문제점을 해결하고자 클래드재와 모재금속을 동시압출법을 통하여 클래드튜브 제조공정을 개발하였다. 클래드튜브의 내식성은 용사코팅튜브에 비하여 최소 2배 이상 향상되었다.

Abstract - Due to excellent corrosion resistance, in particular against sea water, Al-2wt.%Zn alloys have been used as the sacrifice anode material for tube of the ORV. Al-2wt.%Zn alloys thermal-sprayed coating, however, were spalled on the lower part of ORV due to the lack of bonding strength between base material and coating layer and the dropping energy of sea water. To overcome the problems of the thermal spray coating, we developed the cladded tube manufacturing process by coextrusion of the clad and base metal. The corrosion resistance of cladded tube was improved by two times at least, compared with that of the present thermal spray coated vaporizer tubes.

Key words : ORV, clad, thermal spray coating, coextrusion, Al-Zn

1. 서 론

1986년 10월 국내에 도입된 LNG(Liquified Natural Gas, 액화천연가스)는 석탄, 석유를 대체하는 청정 에너지로서 계속적으로 소비가 증가하고 있다. 1997년말 현재 1,100만 톤이 소비되었으며 2000년에는 약 1,500만 톤으로 수요증가가 예측된다. 장기적으로 발전부문에 있어 화력 발전설비로 인한 지구 온난화 방지를 위한 LNG 발전량증가, 각 가정에서 사용이 편리한 LNG로 의 연료원 전환 등으로 LNG의 수요는 점진적으

로 증가가 예측된다. LNG 수요증가에 따라 LNG를 기화시키는 기화기의 사용 또한 증가하고 있다. LNG 기화기의 종류는 형식 및 외부열원에 의한 가열방식에 따라 분류된다¹⁾. 국내 LNG인수기지는 해안에 위치하고 있으며 기저부하용은 값싸고, 풍부한 해수를 열원으로 사용하는 ORV(Open Rack Vaporizer)가 사용되며, 첨두부하용 기화기는 천연가스를 열원으로 사용하는 SMV(Submerged Combustion Vaporizer)가 있다. ORV의 모재는 저온에서 기계적 성질이 우수하고, 용접성 및 열전도도가 우수한 A3003

알루미늄 합금이 사용된다. 열교환기 해수를 열원으로 사용하기 때문에 방식수단으로 모재보다 전기화학적으로 비한 Al-2wt.%Zn를 기화기튜브 표면에 용사 코팅시켜 희생양극층 형성으로 기화기튜브를 보호하고 있다.^{2,3)} 그러나 용사코팅시 기화기튜브 표면에 산화막(Al_2O_3)이 존재하는 상태에서 코팅을 수행하기 때문에 계면에 완전한 금속 결합이 이루어지지 않고 많은 결함을 포함하게 된다. 따라서 기화기 모재와 코팅층과의 계면 결합강도가 비교적 약하고, 희생 양극 특성에 필요한 전기적 접촉이 불량한 것으로 알려져 있다. 이와 같이 계면 결합강도가 낮으면 기화기의 휴지 및 가동에 따른 반복되는 열응력, 해수의 낙하에너지에 의한 공식 등으로 용사코팅이 박리 되어 기화기 튜브의 내식성은 약화된다. 또한 용사코팅층은 두께가 불균일하고, 표면 요철이 매우 심한 특성을 가지고 있다. 이와 같은 요철은 해수내의 부유물 및 미생물이 퇴적될 수 있는 장소를 제공하게 되고, 이것은 기화기의 열전달 성능을 저하시키는 결과를 초래하게 된다. 저자들은 이와 같은 용사코팅 단점을 해결할 수 있는 동시압출법(Coextrusion)^{4,5)}을 이용하여 기화기 모재와 희생양극 보호층의 결합력이 우수하고 내식성이 향상된 클래드(Clad) 튜브를 제작한바 있는데,⁶⁾ 본 논문에서는 동시압출에 의한 클래드 튜브의 내식성을 용사코팅재 튜브와 비교하였다.

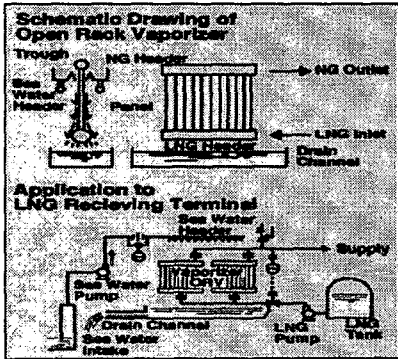


Fig. 1. Schematic drawing of ORV

2. ORV의 구조

그림 1은 ORV의 기본 개념도를 나타낸 것이다. ORV는 해수를 열원으로 $-162^{\circ}C$ 의 LNG를 $0^{\circ}C$ 이상의 NG(Natural Gas)로 기화시키는 설비이다. LNG는 하부 헤더를 통하여 유입되어 기화기튜브를 통과하며, 동시에 튜브 외부로 낙하하는 해수와 열교환을하여 상부 헤더를 통하여 NG로 기화되어 수요가에게 송출된다. 해수

는 상단부에서 기화기튜브 표면에 균등하게 필름막을 형성하여 낙하함과 동시에 튜브내의 LNG와 열교환을 거쳐 배수된다. 기화기튜브내에는 난류촉진체로 나선형 판재가 삽입되어 튜브내에 발생하는 액주를 파괴하여 기화를 촉진시킨다. 이러한 ORV는 구조가 간단하고, 부하변동에 따른 유동성이 우수하고 운전경비가 저렴하기 때문에 LNG 기화기 장치의 주류를 이루고 있다.

3. 실험방법

3.1. 동시압출에 의한 클래드 튜브제작

방식을 위해 용사 코팅된 기화기의 문제점을 해결하고자 동시압출법에 의해 클래드 튜브를 제작하였다. 기화기 튜브를 압출시 코팅층 재료를 모재와 동시에 압출하여 표면이 평활하고, 기화기 모재와 클래드층이 완전한 금속 결합을 이루어 전기적, 기계적 결합특성이 개선된 튜브를 제조하는 공정을 개발하였다.⁵⁾ 동시 압출은 (주)동양 강철에서 보유하고 있는 800톤 간접 압출기를 사용하였다. 클래드층 두께는 5mm, 삽입 판재의 두께는 10mm로 하여 압출을 실시하였다. 이때의 압출 온도는 $450^{\circ}C$ 이었으며 압출 압력은 약 130 kg/cm^2 였다.

3.2. 내식성 평가

동시압출법에 의해 제작된 클래드튜브와 용사 코팅튜브에 대하여 해수에서의 내식성을 평가하고자 전기화학적 실험과 염수분무실험을 실시하였다. 시편은 기화기 모재인 A3003합금과 기화기 헤더재인 A5083합금, 순수 알루미늄인 A1080합금 그리고 희생양극재로 사용하는 Al-Zn(<2wt.%) 합금을 준비하였다. 또한 A3003합금에 Al-Zn(<2wt.%)합금을 $200 \sim 300 \mu\text{m}$ 두께로 용사 코팅한 시편과 A3003합금에 Al-Zn(<2wt.%)합금을 동시압출법을 통하여 제작된 클래드 시편을 준비하였다. 전기화학적 실험은 작업전극을 준비한 시편으로 하였고 보조전극으로는 백금을 사용하였다. 그리고 기준전극으로는 Ag/AgCl 사용하였으며 수용액은 ASTM D1141-90⁶⁾ 규격에 의한 인공해수를 사용하였다. 전기화학적 실험은 동전위법, 선형분극법 및 정전위법을 행하였으며 각 실험에 대한 조건은 표 1에 나타내었다. 염수분무실험은 ASTM B114⁷⁾규정에 따라 실시하였으며 실험조건은 표 2에 나타내었다. 염수분무실험을 통하여 용사코팅시편과 클래드시편의 부식속도를 구하였다. 또한 두 시편의 부식거동은 단면을 광학현미경과 주사전자현미경을 이용하여 분석하였다.

Table 1. Electrochemical test method used in this study

Method	Condition
Potentiodynamic	scan rate : 0.1mV/s scan range : $E_{corr} - 250mV \sim$ potential at $10mA/cm^2$ delay time : 1000 sec
Linear polarization	scan rate : 0.1mV/s scan range : $E_{corr} \pm 20mV$ delay time : 1000 sec
Potentiostatic	step potential : $E_{corr} + (20 \times n)mV$ $n = 1, 2, 3, 4, 5, 6$

Table 2. Experimental condition of salt spray test used in this study

Salt solution	Composition	NaCl(5 wt.%) + Distilled water(95 wt.%)
	ph	6.6
Temperature of salt spray	Chamber	35°C
	Tower	50°C
Air supply	150 kN/m ²	

Table 3. Corrosion potentials, corrosion current density, corrosion resistance and pit potential of each specimen in deaerated synthetic sea water.

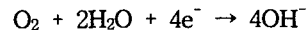
Specimen	$E_{corr}(mV)$	$i_{corr}(A/cm^2)$	$R_p(\Omega/cm)$	$E_{pit}(mV)$
A1080	-610 ~ -620	2×10^{-7}	3×10^4	-520 ~ -540
A3003	-610 ~ -620	10^{-7}	6×10^4	-520 ~ -560
A5083	-640 ~ -650	2×10^{-7}	3×10^4	-560 ~ -580
Al-Zn(<2wt.%) casting	-810 ~ -820	10^{-7}	5×10^4	-790 ~ -810
Al-Zn(<2wt.%) rolling	-850 ~ -860	2×10^{-7}	2×10^4	-770 ~ -790

4. 실험 결과

4.1. 용존산소의 영향

LNG 기화를 위해 사용하는 해수는 대기 중에 장시간 노출되므로 포화된 용존산소량을 가진다. 이러한 용존산소가 부식특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여 인공해수에 Ar을 포화시켜 용존산소를 없앤 deaerated 인공해수와 포화 용

존산소량을 가지도록 공기를 인공해수에 포화시킨 aerated 인공해수에서의 부식특성을 비교하였다. deaerated 인공해수에서 A1080, A3003 및 A5083, Al-Zn(<2wt.%) (주조재, 압연재)합금의 전기화학적 실험결과를 그림 2(a)와 표 3에 나타내었다. Deaerated 인공해수에서의 분극거동은 다음과 같다. A1080, A3003 및 A5083합금은 -600 ~ -650mV (vs. Ag/AgCl ; 이하 전위는 Ag/AgCl에 대한 상대 값으로 표기하였음)의 서로 유사한 부식전위를 가지며, Al-Zn(<2wt.%) (주조재, 압연재)합금은 이들보다 200mV 정도 더 낮은 -810 ~ -860mV 정도를 가진다. A1080, A3003, A5083 및 Al-Zn(<2wt.%) (주조재, 압연재)합금의 부식저항값과 부식전류밀도값은 선형 분극법 결과로부터 부식저항값을 구하고 이 값에서 부식전류밀도를 구하였다. A1080, A3003, A5083 및 Al-Zn(<2wt.%)합금의 부식저항값과 부식전류밀도값은 $10^4 \Omega/cm$ 와 $10^{-7} A/cm^2$ 의 정도로 서로 유사한 값을 나타내었다. 이상의 부식전위, 부식저항, 부식전류밀도에 대한 결과 deaerated 인공해수에 대하여 Al-Zn(<2wt.%)합금이 A1080, A3003 및 A5083합금보다 열역학적으로 비합을 나타내며 속도론적으로는 큰 차이를 보이지 않는다는 것을 나타내고 있다. 또한 Al-Zn(<2wt.%)합금을 A3003합금의 방식재료로 사용할 경우 Al-Zn(<2wt.%)합금이 Ar으로 포화시킨 인공해수에서 A3003합금의 희생양극재료로서 적합함을 알 수 있었다. 공기로 포화된 aerated 인공해수에서의 A1080, A3003, A5083 및 Al-Zn(<2wt.%) (주조재, 압연재)합금의 전기화학적 실험결과를 그림 2(b)와 표 4에 나타내었다. 포화용존산소량을 가지는 aerated 인공해수에서의 분극거동은 deaerated 인공해수에서의 분극거동과 유사하다. 그러나 부식전위가 '을' 가지며, 부식 전류밀도값 또한 10배정도 증가하였다. 이는 용존산소가 산화제역할을 하기 때문이며, 그 반응식은 식(1)과 같다.



$$E^0 = 0.41V \text{ (vs SHE)} \quad (1)$$

이러한 용존산소는 혼합전위이론에 입각하여 부식전위값과 부식전류밀도값을 증가시키는 것으로 볼 수 있다. 비록 aerated 인공해수에서 부식전위값과 부식전류밀도값의 증가가 있었지만 이 경우에도 deaerated 인공해수에서의 각 알루미늄 합금들의 부식전위와 부식전류밀도처럼 상대적 크기는 유사하였다.

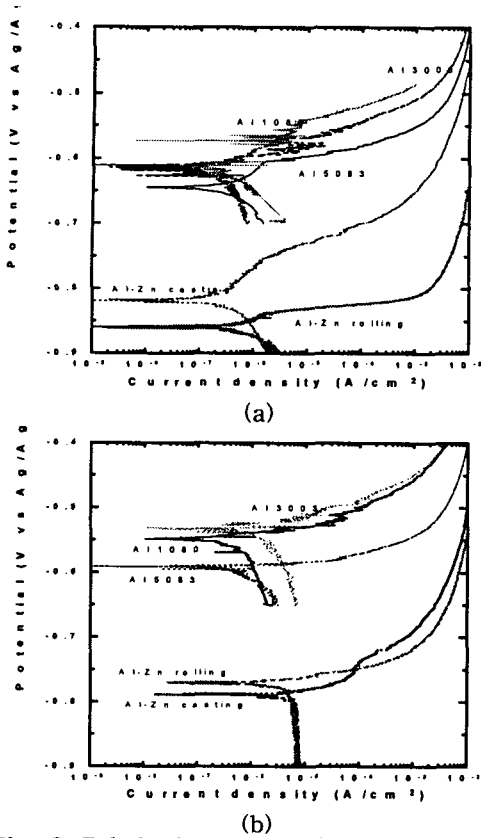


Fig. 2. Polarization curves of each materials in (a) deaerated and (b) aerated synthetic sea water.

Table 4. Corrosion potentials, corrosion current density and corrosion resistance of each materials in aerated synthetic sea water

Specimen	E_{corr} (mV)	i_{corr} (A/cm ²)	R_p (Ω /cm)
A1080	-530~-540	10^{-6}	7×10^3
A3003	-540~-550	7×10^{-5}	8×10^3
A5083	-590~-600	10^{-5}	5×10^3
Al-Zn(<2wt.%) casting	-780~-790	5×10^{-6}	10^3
Al-Zn(<2wt.%) rolling	-770~-780	2×10^{-6}	2×10^3

4.2. 염수분무 실험

전기화학적 실험 결과에 의하여 Al-Zn(<2wt.%) 합금이 기화기 모재에 대하여 희생양극재료로서 적합함을 알 수 있었다.

Table 5. Weight loss and corrosion rate with variation of exposure period

Exposure Period(hr)	Weight Loss (g/m ²)		Corrosion Rate (mpy)	
	Cladding	Thermal spray coating	Cladding	Thermal spray coating
24	1.5	8.1	8.8	46.7
48	5.5	19.6	15.9	56.9
72	10.0	24.2	19.4	46.7
96	15.1	36.8	21.9	53.4
120	16.9	40.7	19.7	47.1
192	30.3	55.6	22.0	40.3
264	42.4	85.0	22.4	44.8
336	63.5	115.3	26.4	47.7
408	75.4	151.7	25.8	51.7
480	88.9	171.4	25.9	49.7
552	120.6	217.2	30.5	54.7
600	127.3	256.4	29.6	59.4
Avg.	-	-	23	50

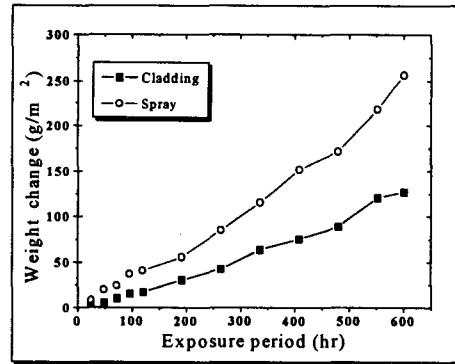


Fig. 3. Plot of weight change vs. exposure period in salt spray test

그러나 실제 환경에서의 기화기튜브의 부식거동은 전기화학적 실험만으로는 정량화하기 어렵다. 그러므로 장시간 사용하는 구조물에서의 부식거동을 평가하기 위하여 염수분무실험을 통하여 용사코팅재와 클래드재의 부식속도를 비교하였다. 염수분무실험에 의한 시편의 무게 변화량을 측정하기 위하여 CrO₃(20g)과 인산(50ml)을 1000ml의 증류수에 희석한 용액에 시편을 침지시킨 후 90°C에서 5분간 초음파세척 후 다시 증류수로 초음파 세척한 다음 건조후 무게를 측정하였다.

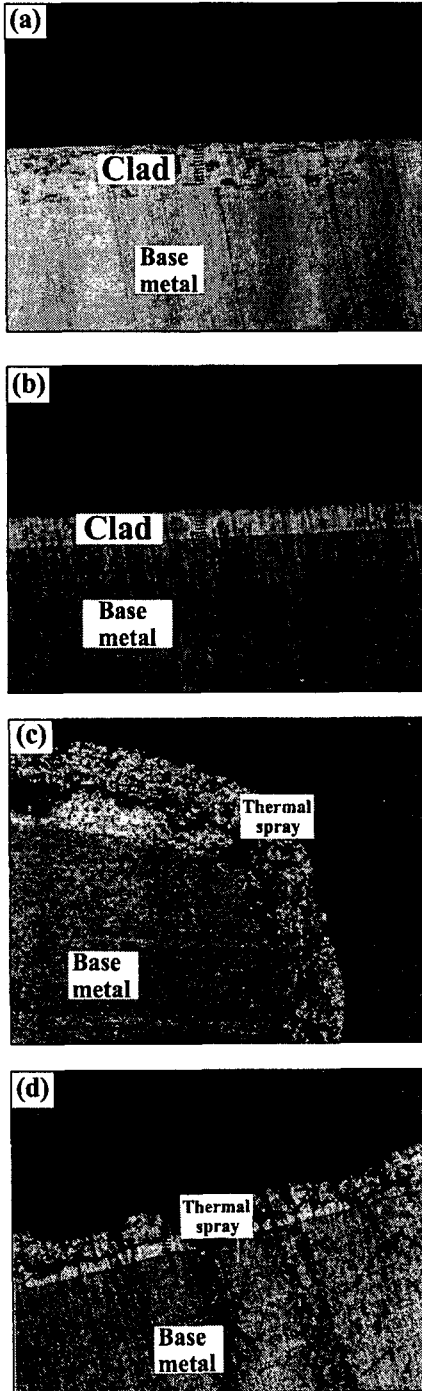


Fig. 4. Optical microstructures of the clad and thermal spray coating after salt spray test (a) 72hr, clad (b) 552hr, clad (c) 72hr, spray (d) 552hr, spray

600시간 염수분무실험 후 용사코팅재와 클래드재에서 무게변화량은 각각 256g/m^2 , 127g/m^2 로 측정되었고 또한 시간에 따른 부식속도는 50mpy, 23mpy로 용사코팅재보다 클래드재가 내식성이 우수하며, 부식속도는 용사코팅재가 클래드재에 비하여 약 2배정도 높게 측정되었다. 이 결과를 표 5와 그림 3에 나타내었다. 그림 4는 72시간과 552시간 염수분무실험 후 광학 현미경을 이용하여 관찰한 시편의 단면부이다. 용사코팅재는 회생양극층이 매우 거칠고 다공성으로 부식이 진행되어져 있었다. 염수가 이러한 기공들을 통하여 용사코팅층 내부로 침투하여 코팅층내에서 부식이 진행되어 기공의 성장이 일어나거나 부식생성물이 내부에서도 생성됨을 알 수 있었다. 반면에 클래드재의 경우 회생양극층이 용사코팅재에 비해 매우 치밀하였으며 부식반응은 표면에서만 진행되었으며 그 정도도 용사코팅재에 비해 적은 것으로 관찰되었다. 그림 5는 600시간 염수분무실험 후 주사전자현미경을 이용하여 관찰한 시편의 단면부이다. 이 결과 용사코팅재의 경우 코팅층 내부에서 특히 접합계면에서의 부식진행이 관찰되었으며 클래드재의 경우 코팅층 내부보다는 표면에서 주로 부식이 진행되어 수화물로 생각되는 부식생성물이 생성된 것으로 판단된다.

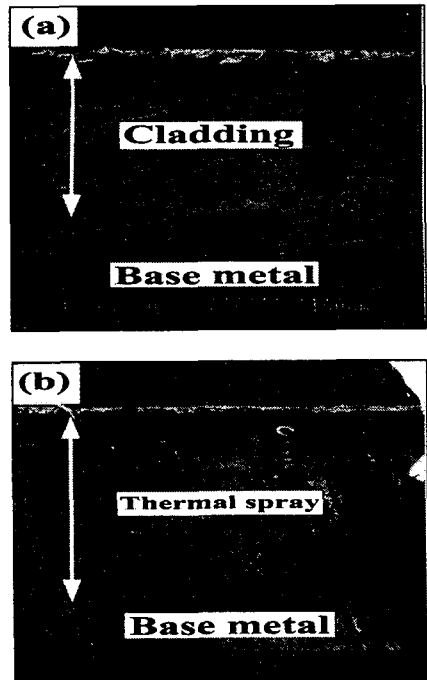


Fig. 5. SEM microstructures of the (a) cladding and (b) thermal spray coating after salt spray test for 600hr

5. 결 론

동시압출법에 의해 제작된 클래드튜브와 용사코팅튜브에 대한 내식성 평가 결과 다음과 같은 결과를 얻었다.

- 1) 전기화학적 실험결과 Al-Zn(<2wt.%)합금은 용존산소를 제거한 경우와 포화 용존산소를 가졌을 경우 모두에서 A1080합금, A3003합금, A5083합금들보다 부식전위는 약 200mV정도 낮으며, 교환전류밀도와 부식저항은 유사한 값을 가진다.
- 2) 염수분무실험 후 단면관찰 결과로부터 클래드재가 용사코팅재에 비하여 우수한 접합강도를 나타내어 용사코팅층의 주 단점인 코팅층 박리 현상을 근본적으로 해결할 수 있을 것으로 판단된다.
- 3) 염수분무실험 후 단면관찰 결과 용사코팅재의 경우 표면 외에 미세기공을 통하여 코팅층 내부로 염소이온과 수산화이온이 침투하여 코팅층 내부에서도 부식이 진행된 반면 클래드재의 경우는 주로 표면에서 부식이 진행되어 클래드재가 용사코팅재에 비하여 2배 이상의 내식성을 나타내었다.

참 고 문 헌

- 1) Kiyoyuki Nagano : The Piping Engineering, Vol. 36, Dec. pp73~78, (1994), "極低溫 LNG氣化器"
- 2) Michiki Hagiwara : Sumitomo Metals, Vol. 11, No. 3, pp21~31, (1970), "Study on corrosion of surface-treated aluminum alloys in sea water"
- 3) Yoshio Baba et al. : Sumitomo Metals, Vol. 12, No. 3, pp21~32, (1971), "Prevention of pitting corrosion of aluminum by zinc diffusion cladding"
- 4) M. Gildengorn : Advanced Performance Materials, Vol. 2, pp79~87, (1995), "Theory and Practice of Co-extrusion of Unequal Strength Materials."
- 5) W. S. Kim et al. : Korea Gas Corporation, Research Report No. KP-PI-154-96039712, 1997, "A study on the coextrusion process of LNG vaporizer tube."
- 6) ASTM D1141-90 "Standard specification for substitute ocean water."
- 7) ASTM B114-90 "Temperature-resistance constants of sheet materials for shunt and precision resistors."