

LP가스 용기의 부식 및 가스누출 원인 분석

† 최 송 천 · 조 영 도 · 권 정 락 · 김 지 윤
한국가스안전공사 가스안전시험연구원
(2001년 2월 28일 접수, 2001년 3월 26일 채택)

Analysis for Cause of Corrosion and Gas Leakage on LP-Gas Cylinder

S. C. Choi, Y. D. Jo, J. R. Kweon and J. Y. Kim
*Institute of Gas Safety Technology, Korea Gas Safety Corporation, 332-1 Daeyo-Dong, Shihung,
Kyunggi-do, 429-712*

(Received 28 February 2001 ; Accepted 26 February 2001)

요 악

LP가스 용접 용기의 가스 누출사고에 대한 통계적 분석을 통하여 사고 발생에 영향을 미치는 주된 요인을 조사하였다. 그 결과 대부분의 가스 누출은 용접부 국부부식에 따른 핀홀에 의한 누출이 가장 큰 비중을 차지하고 있다.

따라서, 본 논문에서는 2부구조 용기에서의 열처리조건의 문제점과 3부구조 용기의 T부위 터짐현상에 의한 대책안을 제시하였다. 나아가, LP 가스 용기의 용접부 및 모재부에 대하여 산성비와 해수분위기에서의 부식속도를 전기화학적 부식실험을 통하여 측정하였다. 또한, LP가스 용기의 제조공정 중 분체도장 공정에 의한 도장막의 부착성 및 결함을 주사전자현미경을 통하여 분석하고 최적의 도장 두께를 제시하였다.

Abstract - Factors to cause accidents were investigated through a systematic analysis of leakage accidents in welded LP-gas cylinder between 1995 and 1999. As a result, It was showed that most of leakage accident occurred at the pin-hole due to the localized corrosion on welded zone in cylinder.

Accordingly, in this paper, we suggested that the problems of heat treatment condition in two-piece welded cylinder and substitute proposal for preventing the tearing of T zone in three-piece welded cylinder. Furthermore, corrosion rate on the weldment and base metal of welded LP-gas cylinder was evaluated using the electrochemical tests in acid rain and 3.5%NaCl solution. Also, the poor adhesion and defects of film which was produced by electrostatic powder spray painting, while the LP-gas cylinder was manufactured, were analyzed using SEM(Scanning Electron Microscopy). And we proposed a optimum coating thickness of the cylinder.

Key words : welded LP-gas cylinder, localized corrosion, gas leak, electrostatic powder spray painting.

1. 서 론

가로 LP가스의 사용량이 급속히 증가할 것으로 예상된다.

경제성장과 더불어 환경규제로 인한 청정에너지 사용이 급속히 증가되고, LP가스 자동차 수요의 증가로 LP가스 용기의 제품불량에 의한 가스 사고를 형태별로 구분하여 보면 누출이 가장 많이

LP가스 용기의 부식 및 가스누출 원인 분석

발생하였는데 그 주요원인은 용기 하부경판 및 네크링 용접부 부식에 따른 편홀에 의한 누출이 가장 큰 비중을 차지하고 있다. 따라서, 본 연구에서는 LP가스 사고현황의 통계적 분석과 LP가스 용기의 부식 및 용접부의 경도측정을 통하여 2부구조에서의 열처리조건의 문제점을 제시하였으며, 용접부 누출원인을 분석하여 3부구조 용기의 T부위 터짐현상에 의한 대책안을 제시하여, 품질검사 방법에 근거를 제시하였다. 또한, 현재 사용되고 있는 LP가스 용기 제조 공정중 용접부에서의 분체도장시 도장막의 부착성을 주사전자현미경으로 살펴보고 그 문제점 및 대책안을 제시하였으며, LP 가스 용기의 용접부 및 모재부에 대한 부식실험을 산성비와 해수분위기에서의 부식속도를 측정함으로서 LP가스 용기의 안전성 확보와 관련사고 예방에도 기여하고자 한다.

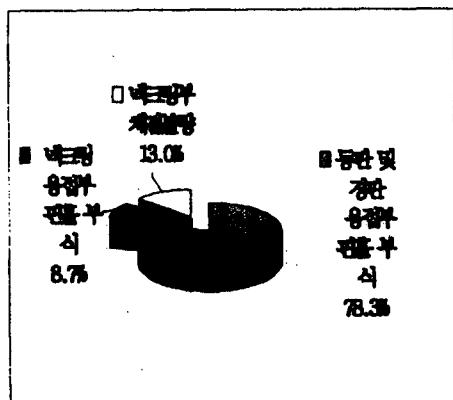


Fig. 1. Classification of gas leakage from LP-gas cylinder.

2. LP가스 용기의 누출 원인별 통계분석

최근 3년간('97 ~ '99) LP가스 사고는 797 건이다. 이중에서 프로판에서 656건으로 82.3%를 점유하고 있고 부탄은 141건으로 17.7%를 차지하고 있다. 특히, 프로판 가스는 LPG 용기(20kg, 50kg)에 의해 요식업소, 공사현장, 소규모 사업장 및 일반 가정에서 사용되고 있으며, 주택 및 요식업소에서의 사고가 각각 58.6%, 16.6%로 가장 높게 나타났다.[1]

그림 1은 1995년부터 1999년 9월까지 발생한 LPG용기의 가스누출과 관련된 사고의 원인별 분석통계를 조사한 것으로서, 총 사고 건수

는 69건으로 이중에서 동판 및 경판 용접부에서 편홀부식에 의한 누출이 54건(78.3%)으로 제일 많이 나타났다. 또한, 용기에서의 가스누출로 인해 폭발로 이어진 3급사고는 이중에서 4건으로 나타났으며, 나머지는 4급으로 분류되었다.[2]

3. LP가스 용기 부식 사례 분석

LPG 용기는 옥외의 노출지역에 설치되므로 항상 부식문제가 대두된다. 특히 용기 하부는 수분에 접촉하거나 습한 분위기에 놓여 있는 경우가 많기 때문에 부식 문제가 심각하다.

그림 2 ~ 5는 LPG용기 저면부 및 스커트부의 부식현황을 보여준다. 그림 2와 3에서 나타낸 바와 같이 T부위는 통기성이 극히 나쁘고 틈부식(crevice corrosion)이 가장 잘 발생하는 지역임을 알 수 있다. 특히 그림 4와 5의 경우 제조 후 10년이 경과한 용기에 대하여 재검사장에서 1차 연마후에도 남아있던 스케일을 도장 전조로에서 표면에 열을 가하고 2차 쇼트연마후 도장 한 것으로서 용기 두께가 부식에 의한 감속으로 최초 약 3mm의 두께가 약 1.3mm 까지 감소된 것을 알 수 있었다.

이러한 용기 저면부의 극심한 부식은 장시간 가스가 소비될 경우, LPG 액온의 저하로 인하여 용기하부에 물방울(옹축수)이 발생하기 때문이다.[3] 또한, 항상 습기가 많은 장소에 설치하여 놓은 경우에 T부위가 스커트 안쪽보다 습기가 공기중으로 발산하기 어렵기 때문에 심각한 부식이 초래된다.



Fig. 2. Severe corrosion on the bottom of LP-gas cylinder.

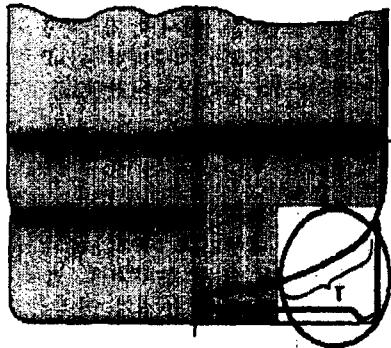


Fig. 3. Corrosion area on the bottom of LP-gas cylinder.



Fig. 4. Bottom view of LP-gas cylinder after 2nd shot blast cleaning and painting.



Fig. 5. Cross-sectional thickness of the T zone of three-piece welded LP-gas cylinder showing metal loss due to corrosion.

그림 6과 7은 재검사시 용기 내부의 건조불량으로 인한 부식 및 균열이 발생한 것을 보여주는 것으로서, 용기 하부의 중앙부에서 집중적으로 부식이 발생하였다. 따라서, 용기 재검사시 내부세정 후 건조에 특히 주의하여야 한다.

용기 세정 후 내부건조시에는 용기내의 물과 이물질을 완전히 제거해야 한다. 이 경우, 배수를 위한 수조 또는 경로에는, 탈취장치 및 기름분리를 위한 조치를 할 필요가 있다. 또한 용기내의 물을 뺏는 장치는, 압축공기등의 주입에 의해 용기내의 물을 완전히 제거하는 것 이 바람직하다.



Fig. 6. The interior corrosion in the bottom of LP-gas cylinder.

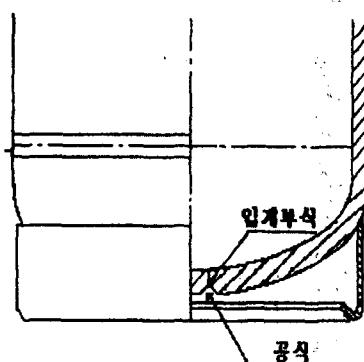


Fig. 7. Localized corrosion on the bottom of LP-gas cylinder.

4. 실험방법

LP가스 용기 용접부의 경도측정을 통하여 2부구조에서의 열처리조건의 문제점을 제시하고자 현장에서 사용되고 있는 용접법으로 시편을 제작하였다. 실험시편은 표1에서 나타내는 LPG 용기재료로 사용되고 있는 KS D3533 SG295를 사용하였다.[4]

LP가스 용기는 20kg의 3부구조와 2부구조 각각을 제조하였으며, 경판부는 $\text{CO}_2 + \text{Ar}$ 를 Shield Gas로 사용한 CO_2 Arc 용접을, 동판부는 SAW(Submerged Arc Welding)을 행하여 용접부의 경도값을 각각 10회 측정하여 평균값을 구하였다.

분체 도장막의 부착성은 LP 가스 용기 단면을 주사전자현미경(SEM, XL30, Philips)을 사용하여 관찰하였으며, 용접부 부식실험은 EG & G Model 273A Potentiostat를 사용하여 표2에서 보여지는 바와 같이 인공 산성비[5] 및 해수 분위기와 유사한 3.5% NaCl 수용액에서 분극실험을 행한 후 Tafel 외삽법과 분극저항 측정으로 부식속도를 측정하였다.

5. 결과 및 고찰

5.1. 용접부 기계적 특성

표 1은 LP 가스 용기 제조시 동체 재료(KS D3533)의 물성을 나타내었다.

Table 1. Chemical composition and mechanical properties of KS D 3533.

규격번호	종류	화학성분(%)					향화점/ 연결강도 (N/mm ²)	연신율 0.0 5호시험편
		C	S	Mn	P	S		
KS D3533 (고압가스 용기용 강판 및 강대) (2.3≤t≤6.0)	SG295	0.2이하	-	0.30이상	0.01이하	0.010이하	25/ 40이상	20이상
	SG325	0.2이하	0.35이하	1.00이하	0.010이하	0.010이하	25/ 40이상	25이상
	SG325	0.2이하	0.35이하	1.50이하	0.010이하	0.010이하	35/ 40이상	25이상
	SG365	0.2이하	0.55이하	1.50이하	0.010이하	0.010이하	35/ 50이상	20이상

* 알루미늄합금 5052 및 5083은 각각 KS D6701에서 정한 종류로 한다.

그림 8에는 LP가스 용기 2부구조의 CO_2 Arc 용접부와 3부구조 동판 SAW 용접부 열처리 전·후의 경도측정 평균값을 나타내었다.

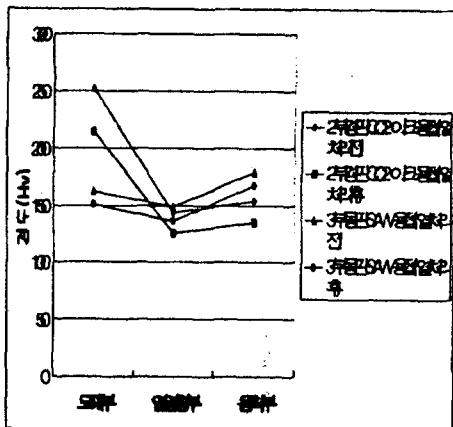


Fig. 8. Hardness test of weldment.

2부 경판의 경우 Deep Drawing에 의한 가공경화(Work Hardening)로 인하여 모재부와 용착부의 경도 차이가 두드러지게 나타났으며, 열처리후에도 모재부에서의 경도는 크게 떨어지지 않았다.

3부구조 동판 용접부의 경우 용접부 및 모재부의 경도차이는 거의 나타나지 않았다. 또한 용접부에서의 경도값은 CO_2 용접부에서보다 다소 높게 나타났다. 특히 2부구조의 경우, 딥드로잉(Deep Drawing)에 의한 가공경화가 크게 나타남으로서 용접후 열처리에서도 연신율이 검사기준(14.5%)에 못미치는 경우가 대단히 많이 나타나고 있는 현실이다.

현재, LPガス 용기의 용접부 열처리 기준은 KS B0883에 따라 다음과 같다.[6]

- 가열 및 냉각속도 $R = 200 \times \frac{25}{t} (\text{°C}/\text{h})$, $t = \text{용착부 두께 } (\text{mm})$
- 가열온도 및 유지시간 ($625^{\circ}\text{C} \pm 25^{\circ}\text{C}$ 에서) $H = \frac{t}{25} \times 60 (\text{분})$

그러나, 몇 차례의 실험결과 이 기준에서 제조된 2부구조의 딥드로잉된 LPガス 용기의 경우 특히 SG325 및 SG295재료에서는 연신율이 검사기준인 14.5%의 연신율을 유지하기가 어려웠다. 따라서, 2부 구조의 LPガス 용기는 KS 기준에서 제시되는 열처리 온도($625 \pm 25^{\circ}\text{C}$)에서의 유지시간을 기준보다 약 30 ~ 40분 정도 연장해서 행한 경우에는 인장강도 및 연신율을

모두 만족시켰다. 예를 들면, 모재두께가 3.2t인 2부구조 용기에서 기준의 열처리 유지시간 식(式)을 적용하면 용접부 두께(t) = 5.2일 때, 유지시간(H) = 12.48분이 된다. 이렇게 열처리된 용기는 횡방향에서의 연신율이 크게 저하되므로 열처리 온도($625 \pm 25^{\circ}\text{C}$)에서의 유지시간(H)을 연장할 경우 기준에서 요구하는 연신율을 만족시킬 수 있다. 그러므로 딥드로잉된 2부구조의 LP가스 용기는 열처리 유지시간을 상향 조정할 필요가 있다. 이때, 열처리 유지시간은 기준보다 약 40분 이상을 초과하지 않도록 하는 것이 좋다. 그렇지 않으면 재료의 연화로 인하여 인장강도 값이 기준에 미치지 못하는 경우가 가끔 발생하기 때문이다.

5.2. 용접부 가스 누출 원인

용접부에서의 누출에 대한 최근사례를 조사한 결과 그림 9와 같이 3부구조의 T부위에서의 용접부 터짐현상에 의해서 용접부 핀홀 및 누출이 발생하였으며, 현장용접에서의 그 대책안으로 3부구조의 동판 끝단부위의 가용접에 의해 T부위 터짐현상은 개선할 수 있었다.



Fig. 9. Tearing on the weldment of 3-piece LP-gas cylinder.

5.3. 용접부 분체 도장막 부착성

그림 10에서 보여지는 바와 같이 현재의 일반적인 공정에서 도장된 용기의 용접부에서의 도장막은 쇼트 처리후의 잔존하는 용접부에서의 기름과 분진에 의해 분체도료가 용기 표면에 완전히 부착되지 않는 경우가 많다. 따라서, 쇼트후에 용접부에 대하여 면(형검)으로 세척

하고 간단한 스프라이머(sharp primer)를 처리를 한 다음 도장한 경우에는 도장막의 부착력이 크게 개선된 것을 알 수 있었다.



Fig. 10. SEM photograph of a cross section of coating layer by electrostatic powder spray painting showing poor adhesion.



Fig. 11. SEM photograph of a cross section of electrostatic powder spray painting showing voids.

또한, 그림 11에서는 분체도장을 행한 도장막의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서, 도막두께가 약 $70\mu\text{m}$ 이상의 부위에서 짐증적으로 기공(voids)이 발견되는 것을 알 수 있다. 이것은 도막이 일정두께(약 $70\mu\text{m}$) 이상으로 두꺼워지면 경전도착성이 떨어짐으로 인해 분체도료의 부착효율이 저하된 결과로 사료

된다. 이것은 만약 도막이 어떠한 충격에 의해 박리되는 경우, 하지의 안정된 도막까지 함께 박리되는 악영향을 미칠 수도 있다는 점에서 특히 주의해야 한다.

따라서, 현장에서 행하는 분체도장의 경우 $70\mu\text{m}$ 이상의 두꺼운 도장을 행하게 되면 도료의 손실뿐만 아니라 도막의 안정성에도 나쁜 영향을 미칠 수가 있다는 것을 보여주는 한 예이다. 그러므로 분체도장은 $60 \sim 70\mu\text{m}$ 의 두께로 행하는 것이 도막의 평활화(Levelling)와 부착력 측면에서 바람직 하리라 사료된다.

5.4. 용접부 부식 특성

표 2는 본 실험에 사용된 제조 산성비의 물성을 나타내었다.

Table 2. Characteristics of acid rain($\text{pH}=4$, $\text{Cl}^- = 200\text{ppm}$).

pH	Cl ⁻ concentration	conductivity (ms/cm)	BOD (ppm)	redox potential
4.021	200	0.74	8.05	360.5mV

그림 12에서 보여지는 바와 같이 산성비에서의 부식실험 결과 ($1 \text{mpy} = 0.0254 \text{ mm/year}$) 용접부에서의 부식은 1년에 약 0.19mm 의 두께 감속이 발생한다. 따라서, 최초 신규용기가 제조된 후 도장막이 벗겨진 상태라면 1차 재검사(3년 경과후)시에는 약 0.57mm (용접부), 0.45mm (모재부)의 두께 감속이 발생할 수 있다. 또한 재검사소에서 재도장시에 소트 연마를 행할 경우 약 0.1mm 의 감속을 예상한다면 1차 재검을 마친 용기의 용접부가 부식이 된 경우에는 최소 0.67mm 의 감속이 된 상태라고 할 수 있다.

그러나, 이 실험 결과는 계속적인 산성비 수용액 중에서 침지된 상태를 가정하여 실험한 것이므로 실제 현실에서는 그 감속 정도가 훨씬 적으리라 예상된다.

그러나 용접부의 경우, 전전한 경우에는 용접부의 두께가 보상하는 관계로 크게 영향을 미치지 않지만 용접부내 미세 기공이 잔존 할 경우에는 그 부위의 부식 진행속도는 급격하게 일어날 수 있다. 따라서 LP 가스 용기의 신규 용기 제작시의 용접부 전전성이 특히 요구된다고 할 수 있다.

모재부의 경우에는, 특히 저면부에서 습한

분위기에 계속 노출되었을 때에는 2차 재검사 기간에서 불합격 될 확률이 상당히 높게 된다.

따라서, 재검사소에서의 외관검사시 저면부의 부식정도를 육안으로 검사할 경우 극심한 부식이 발생하였을 때에는 이미 두께 감속이 불합격 기준인 점상부식의 (1.0mm)와 광범위 점상부식(0.7mm)에 모두 해당될 수 있기 때문에 특히 주의하여야 한다.

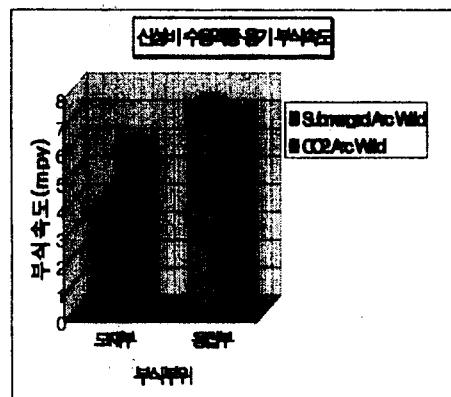


Fig. 12. Compared corrosion rate of the weldment and base metal on welded LP-gas cylinder in acid rain solution.

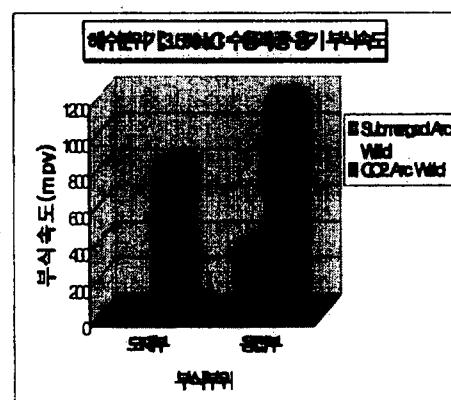


Fig. 13. Compared corrosion rate of the weldment and base metal on welded LP-gas cylinder in 3.5% NaCl solution.

그림13에서 보여지는 바와같이 해수분위기에서는 용접부와 모재부의 부식속도는 무려 10

배 정도의 차이를 보이고 있다.

특히, CO₂ 아크 용접부에서는 1년에 약 28mm의 두께 감속을 나타냄으로서, LP 가스 용기의 용접부 두께가 5.2mm정도로 가정하면 약 70일 정도가 되면 부식공의 구멍이 발생할 수 있다. 그러나 부식은 일반적으로 스케일이 덮히면서 보호역할을 어느 정도 한다고 볼 때, 물선적 거동(parabolic behavior)으로 보아 약 3개월 정도로 해수에 담겨져 있을 경우에는 용기 저면부 및 용접부 부식에 의해 가스 누출이 발생할 수 있다. 물론 이 조건은 아주 가혹한 조건일 수 있지만, 실제 해안에 접해있는 재검사장들을 방문하여 설문 조사한 결과[7] “어선에 실고 다니는 LPG 용기는 6개월 이상을 견디기 어렵다”고 답변하여 본 연구에서의 실험 결과와 잘 일치하는 것을 알 수 있다.

또한, CO₂ 아크 용접의 모재부에서도 서버머지드 용접의 모재부보다 큰 부식속도를 나타내고 있다. 따라서, 스커트 부위에서나 틈이 있는 부위에서는 각별한 주의가 요구된다.

물론, 위의 결과는 도장막이 완전히 벗겨진 나급속 상태일 경우이지만, LP 가스 용기의 해수중에서의 부식은 심각한 상황이라고 할 수 있다. 최근에는 이음매 없는 알루미늄 용기의 등장으로 선박용에는 이 용기를 사용하는 경우도 있다.

6. 결 론

LP가스 용기에서의 가스 누출 사고 사례를 통하여 용기의 부식 및 누출원인을 분석하고 용기의 제품불량에 의한 가스누출을 방지하기 위한 대책안을 제시하면 다음과 같다.

(1) 1995년부터 1999년 9월까지 발생한 LP 가스 용기의 가스누출과 관련된 사고의 원인별 분석통계를 조사한 결과, 총 사고 건수는 69건으로 이중에서 등판 및 경판 용접부에서 펀홀부식에 의한 누출이 54건(78.3%)으로 제일 많이 나타났다.

(2) LP가스 용기 저면부의 극심한 부식은 장시간 가스가 소비될 경우, LP가스 액온의 저하로 인하여 용기하부에 물방울(용축수)이 발생하기 때문이다. 또한, 항상 습기가 많은 장소에 설치되어 있으므로 인해 저면부에서 극심한 국부부식이 발생함을 알 수 있었으며, 부식에 의한 두께감속이 현저히 나타났다.

(3) 용기 내부의 전조불량으로 인한 부식 및 균열이 발생하는 것도 알 수 있었으며, 용기 하부의 중앙부에서 집중적으로 부식이 발생하였다. 따라서, 용기 재검사시 내부세정 후 전조에 특히 주의하여야 한다. 특히, 용기 세정 후 내부전조시에는 용기내의 물과 이물질을 완전히 제거해야 한다.

(4) 2부 경판의 경우 Deep Drawing에 의한 가공경화(Work Hardening)로 인하여 모재부와 용착부의 경도 차이가 두드러지게 나타났으며, 열처리후에도 모재부에서의 경도는 크게 떨어지지 않았다. 또한, 용접후 열처리에서도 연신율이 검사기준(14.5%)에 못 미치는 경우가 대단히 많이 나타났다. 따라서, 열처리 온도($625 \pm 25^{\circ}\text{C}$)에서의 유지시간을 기준보다 약 30 ~ 40분 정도 연장해서 행한 경우에는 인장강도 및 연신율을 모두 만족시켰다.

(5) 용접부에서의 누출에 대한 최근사례를 조사한 결과 3부구조의 T부위에서의 용접부 터짐현상에 의해서 용접부 펀홀 및 누출이 발생하였으며, 현장용접에서의 그 대책으로 3부구조의 동판 끝단부위의 가용접에 의해 T부위 터짐현상은 개선할 수 있었다.

(6) 용기의 용접부에서의 도장막은 쇼트 처리후의 잔존하는 용접부에서의 기름과 분진에 의해 도장막의 부착성이 크게 떨어졌다. 따라서, 쇼트 연마 후에 용접부에 대하여 면(형검)으로 세척하고 간단한 스프라이머(shop primer)를 처리를 한 다음 도장한 경우에는 도장막의 부착력이 크게 개선된 것을 알 수 있었다.

(7) 분체도장의 경우 $70\mu\text{m}$ 이상의 두꺼운 도장을 행하게 되면 정전도착성이 떨어짐으로 인해서 분체도료의 부착효율이 현저히 저하되어 약 $70\mu\text{m}$ 이상의 부위에서 집중적으로 기공(voids)이 발견되는 것을 알 수 있었다. 따라서, LPG 용기의 분체도장은 $60 \sim 70\mu\text{m}$ 두께로 행하는 것이 도막의 평활화(Levelling)와 부착력 측면에서 바람직하리라 사료된다.

(8) LP 가스 용기의 용접부 부식특성을 산성비 용액과 해수 분위기(3.5% NaCl)에서 실험한 결과, 도장막이 벗겨진 상태에서 각 용액에 침지된 경우라고 가정할 때에는 1차 재검사(3년 경과)시 산성비 용액에서는 0.57mm(용접부), 0.45mm(모재부)의 두께감소가 예상된다.

또한, 해수분위기에서는 침지된 경우에는 극히 심각한 부식을 초래할 수 있다. 따라서, 해안지역이나 어선에서 LP 가스 용기를 사용할

LP가스 용기의 부식 및 가스누출 원인 분석

경우 용기 보관시 스커트와 용기바닥면이 바닷물과 접촉하지 않도록 각별한 주의가 요구되며, 용기 저면부에서는 바닥파의 간격을 15mm 이상 유지하고 틈부위에서의 안정된 도장이 특히 요구된다.

7. 참고 문헌

- (1) 한국가스안전공사, 가스사고연감(1999).
- (2) 한국가스안전공사, LPG 용기의 용접부 부식특성 및 내식성 향상에 관한 연구, KGS 99-119 (1999).
- (3) 高壓ガス保安協會, “液化石油ガス容器・容器検査所 検査主任者講習會用 テキスト”, 1988.
- (4) 한국산업규격, “고압가스 용기용 강판 및 강대”, KS D3533, 1992.
- (5) 정원석, “교량강재의 용접부 부식 및 파괴 특성에 관한 연구”, 성균관대학교 석사학위 논문, 1996.
- (6) 한국산업규격, “맞대기용접이음의 인장시험 방법”, KS B0833, 1995.
- (7) 한국가스안전공사, “가스뉴스레터(98-2)” 제 82호, 1998.