

한국부식학회지

Journal of the Corrosion Science Society of Korea

Vol. 16, No. 3, Sept. 1987

〈現場事例〉

선박 및 플랜트 구조물의 부식과 대책

백 광 기

현대중공업 용접기술연구소

1. 서 론

일반적으로 부식 현상의 원인은 이미 학문적으로 규명이 완료된 기본 원리에 의해 설명되어지며, 또한 실제로 예방이 가능한 것이다. 그럼에도 불구하고 부식 현상에 의한 피해액은 미국만을 기준으로 해도 연간 150~300억불(1974년 기준)에 상당하고 있으며, 이 밖에도 실제로 예산이 불가능한 영역을 포함하면 참으로 엄청난 피해를 산업사회에 주고 있다. 따라서 부식 현상에 의한 손실은, 간단한 기본 원리와 그 예방규칙을 지켜 따르게 될 경우 상당히 감소될 수 있는 것이 사실이다. 현대중공업의 경우는 생산되는 품목의 대부분이 직접·간접으로 강한 부식 매질과 접촉하게 되므로 재료의 선택, 시공, 관리에 관여되는 세부 설계, 기획, 생산 등의 모든 부식 요인들에 대한 부식 문제의 중요성과 기본 원리에 대한 숙지가 요구되고 있다. 용접기술연구소에서는 부식 연구팀을 설치하여, 당 회사에서 생산되는 제품이 사용되는 각종 부식환경에 대한 재료선정과 관련 시험 및 연구를 수행해 왔으며, 아울러 실제 현장에서 발생한 부식 관련 사례를 case study로 분석, 정리하고 있다. 본 보고에서는 비교적 최근에 보고된 부식관련 사항을 각 case별로 분류하여 그 원인과 대책을 고찰하고자 한다.

2. 재료의 선택

2-1. Sour Service용 고장력강의 HIC 사례

석유사원의 광범위한 활용이 진행됨에 따라 H_2S 및 각종 고부식성의 복위기를 다양으로 함유하는 천연가스 및 원유의 생산과 수송이 증가하고 있다. 이

러한 분위기에서 사용되는 강재는 직접적인 부식 이외에도 고농도의 H_2S 의 존재에 의한 수소손상을 받는 경우가 많은 바, 수소유기균열(Hydrogen Induced Cracking, HIC)과 황화물유기 응력부식 균열(Sulfide Stress CorrodingCracking)이 그 대표적인 현상이라 하겠다. 특히, HIC의 경우는 70년대에 아라비아만의 해저 송유관이 대규모로 파단된 사례가 발생된 이후 이에 관한 많은 연구가 진행되었고 이러한 연구결과의 일환으로 최근에는 고농도의 H_2S 분위기에서 사용될 강재는 사전에 NACE(National Association of Corrosion Engineers, U. S. A)의 표준규정(NACE TM-02-84)에 의한 HIC시험을 행하여, 요구치를 만족하는 경우에만 사용하도록 하고 있다. 본 case에서 문제가 된 강재는 H_2S 를 다량함유하는 Sour Gas용 압력용기의 제작에 쓰이는 A516-70 Gr.의 고장력강이다. 사진 1에서 보듯이 강재 A와 B는 동일한 heat에서 제조되었으나, 각각 다른 압연과정으로 인해서 서로 다른 미세조직을 갖게 되었다. 즉, 강재 B(138t, mm)의 경우에는 pearlite ferrite 입체에 균일하게 분포된 미세조직을 가진 반면에 강재 B(50t, mm)에는 압연방향에 평행하게 pearlite band가 발달한 것을 알 수 있다. 이러한 normalizing 처리가 부분적으로 불완전한 강재B를 사용한 경우에는 HIC가 대량 발생되어 그 사용이 불가능하게 되었다. 이러한 결과는 강재의 구매 시에 요구하는 HIC 시험 규정이 각 강재의 Heat 별로 실시하게 되어 있음으로 하여 강재 최종구제가 다를 경우에는, HIC의 발생을 조장하는 pearlite band가 제일 뚜렷한, 얇은 상재에 대한 HIC 시험이 시행되지 않은 까닭이다. 따라서 구조물 제작

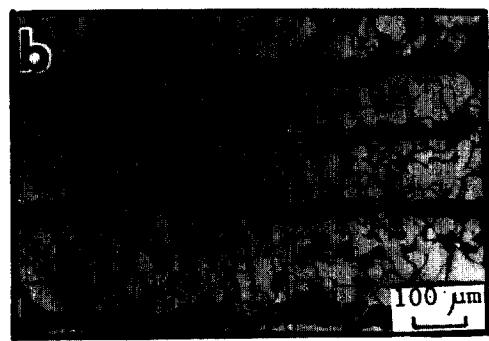
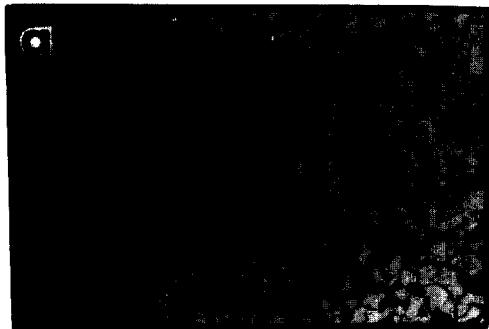


사진 1. Sour service용 강재 A, B의 미세조직

시의 PQ test에서 HIC 결함이 다량으로 나타나고 그 결과 전체 공정에 많은 지장을 초래하였다. 따라서 이러한 HIC 분위기에 쓰이는 normalizing 강의 구매시에는 반드시 이러한 문제에 대한 사전 대비가 필요하다.

2 - 2. SAW용 용접 Wire의 부식사례

Stainless steel wire를 제외한 대부분의 용접용 solid wire는 밀정을 방지하면서 용접기 tip의 통전성을 향상시키기 위해 Cu-coating이 되어 있다. 그러나 상우에 따라서는 solid wire의 표면을 중심으로 녹(rust)이 피어 contact tip의 통전성을 악화시키고, 송금성을 저해하여 arc가 불안정해지고 bead 외관도 해칠 뿐 아니라, pit, blowhole 등 용접결합의 원인이 되기도 한다. 본 부식사례로 보고된 SAW solid wire(A사 제품, 4φ)의 경우를 보면 개봉 후 시간에 따라 plastic spool에 감겨진 내부측의 wire도 표면부식이 진행되고 있는 것이 관찰되었다. 본 조사는 비교적 내식성에서 우수하다고 평가되는 B사

의 동종 제품과 비교함으로써 이러한 부식의 정확한 원인을 규명하여 적절한 제조, 사용상의 조치를 취함으로써 그 손상을 줄이고자 하였다.

부식된 solid wire의 표면에는 육안으로 쉽게 판별되는 rust가 광범위하게 존재하고 있으며 또한 rust의 색깔은 검은색 계통이 주종이었으며, 그 색깔의 심도(즉, rust의 정도)를 볼 때, wire의 부식은 상호 분리된 point에서 발생, 진행하여 상호 연결되는 양상을 띠고 있음을 알 수 있다. 이를 개략적으로 나타내면 그림 1과 같이 나타낼 수 있다.

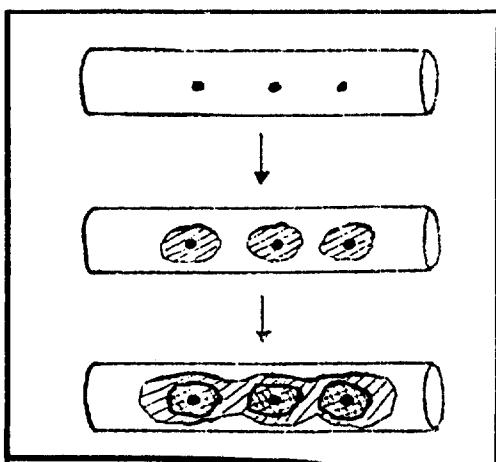


그림 1. Solid Wire의 부식발생·확장 개념도

[세밀적인] 부식 site는 일종의 pit 형태로 발전하여 solid wire 내부로부터 전파되어 있다. 표면 coating 층에서의 Cu 존재거동 및 rust 부위와 clean 부위에서의 Cu 함유정도를 비교하기 위해 각 시편의 단면을 SEM으로 촬영하고 그때의 coating 층에서의 Cu농도를 EPMA로 mapping하였다. 그 결과 A사 / B사 제품의 상대적인 Cu coating 정도를 쉽게 알 수 있으며, B사의 경우가 정량적으로 더욱 우수한(즉, 더욱 두터운) Cu-coating 상태를 유지하고 있음을 알 수 있었다. 정확한 Cu-coating 조건의 비교를 위해 A사 / B사 제품 solid wire의 Cu 함량을 각각 분석 비교하였다. 이때 사용된 각 sample들은 rust가 없는 부위에서 채취되었다. 비교치의 정확성을 기하기 위해 표면 Cu-coating층을 제거한 후 bare steel의 Cu함량을 먼저 분석한 결과, 그 값이 0.006

표 1. A사/B사 제품의 Cu-Coating 함량 분석치

Wire	1차 분석	2차 분석	3차 분석
B사	0.089	0.087	-
A사	0.035	0.038	0.036 (Wt. %)

%이하로써, 전체 Cu 함량에 비해 아주 낮은 값이므로 본 비교방법에 의한 결과에 거의 영향을 미치지 않음을 알 수 있다(표1).

본 solid wire의 부식은 일차적으로 Cu-coating층의 결함에 의한 내부 steel의 부식으로 평가할 수 있다. 즉, 부식이 발생된 A사의 solid wire의 경우엔 Cu-coating층이 B사의 동종제품에 비해 훨씬 얇고, 또한 불균일하여 부분적으로 bare steel이 대기 중에 노출된 뒤, 흡습을 통해 부식이 발생된 것으로 여기진다. 특히 본 부식사례의 경우 steel이 Cu보다 anodic하고 또 좁은 영역만 노출되었기 때문에 이에 의한 area effect가 재료의 부식을 촉진시키는 중요한 원인이 되었음도 예상된다.

이에 대한 대책으로는

1) Cu-Coating층의 결함 시정

앞서의 A/B 양사제품의 비교를 통해 드러난 것처럼, Cu-coating 두께가 얇다는 것에 우선적으로 주목해야 한다. 즉, Cu-coating시에 발생되는 각종 물리적, 화학적 결함들은 coating층의 두께를 증가시키는 것이 요구된다. 그 외에도 Cu-coating 피막의 성질에 영향을 미치는 각종 변수들을 면밀히 검토하여 재판 불량원인들을 염밀히 분석, 시정해야 할 것이다.

2) 사용자 유의사항

- a. 습도가 낮고 통풍이 잘 되는 곳에 보관한다.
- b. Wire 표면을 변질시키는 gas(바닷바람, 아황산가스 등)의 접촉이 안되는 곳에 보관한다.
- c. Pallet 상에 직재하고, 벽과는 일정한 거리를 유지도록 한다.
- d. 선임 선출 원칙하에 불출하고, 일단 개봉한 wire는 가급적 신속히 투입하여 방치하는 일이 없도록 한다.

3. Galvanic 부식

Galvanic 부식이란 서로 다른 두 금속이 접촉된

상태에서 즉 전기적으로 통전된 상태하에서, 부식매질에 노출된 경우에는 국부적인 부식 전지가 두 금속을 양극과 음극으로 하여 형성되게 되고, 그 결과 Galvanic series상에서 anodic한 금속층이 우선적으로 심한 부식 피해를 받고, cathodic한 금속은 오히려 방식이 되는 부식 현상을 밟한다. 이러한 Galvanic 부식에 의한 피해 정도는 여러 가지 인자들에 의해 달라지게 되는데 부식 전지를 형성하는 두 금속이 Galvanic series상으로 큰 격차를 보일수록 부식량은 급격히 증가하게 된다. 아울러 부식 매질의 경우에도 전기 전도도가 우수한 매질(예를 들면, Cl⁻ 이온을 다량 함유한 소금물)이 Galvanic 부식을 더욱 촉진하게 한다.

3-1. Galvanic부식 피해 사례

Galvanic 부식에 의한 재료손상은 비교적 간단한 기본원리에 의해 발생하게 되지만, 실제 피해사례는 제반 중화학계통의 산업분야에서 끊임없이 보고되고 있다. 당 현대중공업에서도 최근 '제품설계시의 재료선정과 생산기획 등의 과정에서 부식 현상에 대한 인식의 부족으로 말미암아 Galvanic부식으로 인한 손실을 입은 사례가 종종 있으므로 이러한 사례들을 설명함으로써 동일한 피해를 막고자 한다.

3-1-1. Heat Exchanger Channel Cover

(Head)의 Galvanic부식

본 사례는 해수를 이용한 보조냉각수 열교환기(Auxiliary Cooling Water Heater Exchanger)로써 그 구조는 그림 2와 같다. 즉, steelplate로 만든 열교환기 본체의 양쪽 end부위는 내식성 향상을 위해 특별히 Cu-Ni(7:3) 합금을 이용한 플랜지로 접합되었고, 다시 steel로 된 channel cover를 bolting으로 체결한 형태를 띠고 있다. 따라서 양호한 전기 전도체이며 부식 매질인 해수가 Cu-Ni합금과 steel을 연결하여 그 결과 Galvanic cell이 형성되어, anodic 부분인 steel이 접촉적으로 부식 피해를 받게 된 것이다. 이러한 부식 피해에 대한 대책으로는, Cu-Ni 합금 대신 동일한 steel 계통의 플랜지를 사용하면 그 피해를 훨씬 줄일 수 있고, Cu-Ni 합금 플랜지 사용이 불가피한 경우는 bolt로 체결하기 전에 고무등의 절연물을 이용하여 lining작업을 하는 것이 반드시 요구된다.

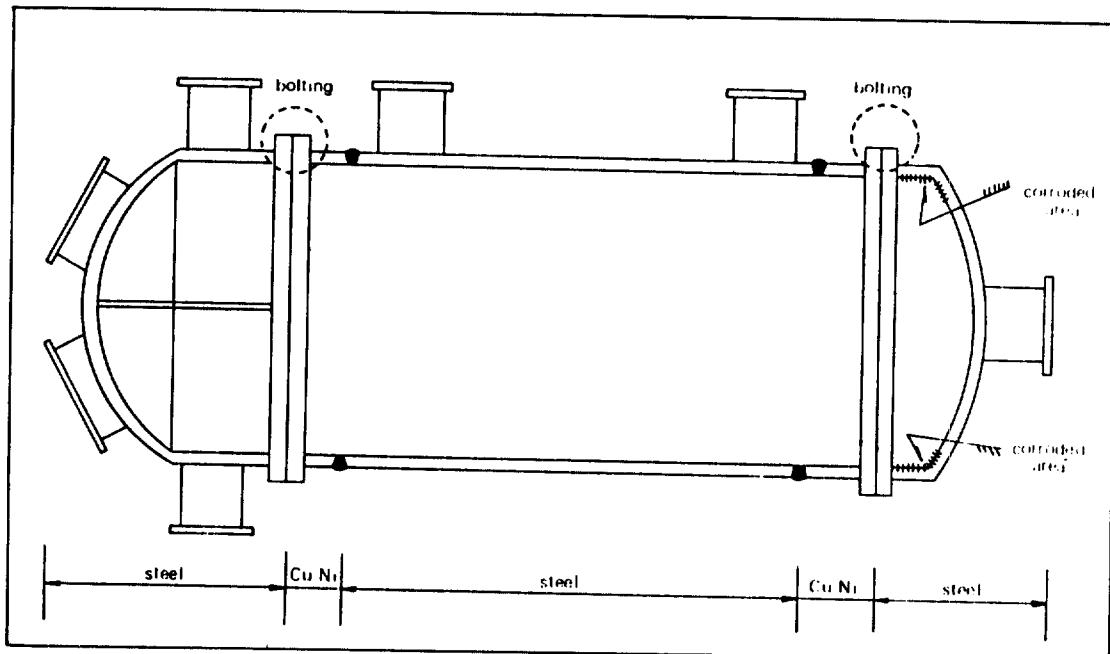


그림 2. Auxiliary Cooling Water Heat Exchanger의 구조

3 - 1 - 2. Sea Valve의 Galvanic 부식

본 사례는 선박의 냉각수 line으로 쓰이는 sea water line valve로서 그 joint 형상은 그림3에 나타나 있다. 사용된 valve의 재질은 주조강이며, 내부 cooling system으로 연결되는 pipe는 Cu-Ni(9:1) 합금으로 만들어졌다. 내부에 흐르는 해수의 영향으로 Galvanic 부식 피해를 입게 되어 anodic 부분인 sea valve가 심하게 부식당한 결과가 보고되었다. 이에 대한 대응 조치 방안은 앞서의 사례와 대동소이하다.

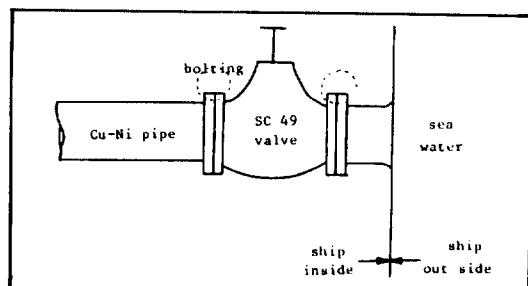


그림 3. Sea water line용 valve의 구조

3 - 1 - 3. Stainless steel 환기통의 rivetting 재료 선정

본 사례는 해양구조물 설비중의 하나인 fresh air intaker용 환기통의 재자에 관련된 사항이다. stainless steel로 만들어진 환기통을 Al리벳을 이용하여 시공을 끝마친 사례가 발생했다. 그러나, 갑돌관을 예서는 물기나 습기가 존재할 경우, Galvanic 부식에 의해 Al리벳이 집중적으로 부식당한 가능성이 많음을 지적하여 전량을 Galvanic series 상에서 볼 때 stainless steel과 그 간격이 Al보다 적은 steel 리벳으로 교체해 줄 것을 요구해 specification을 검토해 본 결과 Galvanic 부식에 대한 언급(즉, galvanic corrosion의 가능성 있는 부위의 rivetting 작업시에는 반드시 Inspector와 사전에 적절한 재료를 검토하여 그 재질의 rivet으로 시공해야 한다)이 있어 결국 전량을 교체하게 되었다.

3 - 2. Galvanic 부식의 방지책

Galvanic 부식은 전기화학적 기본 원리하에서 수행되므로 이를 방지하기 위해서는 부식 반응에 휘

요한 몇 가지 인자 중에서 한 두 가지를 억제하면 완전히 그 피해를 제거할 수 있다. 일반적으로 제시되고 있는 방법들은 다음과 같으므로 이중 몇 가지를 조합해서 제품 설계시나 생산시에 적용하게 되면 유용한 방식 대책으로 쓰여질 것이다.

1) 재료 선정시에는 가급적 Galvanic series 상에서 그 간격이 유사한 재료를 선택한다.

2) 가능하면 모든 이종금속을, bolting으로 접합할 경우에는 반드시 전기적으로 절연을 시킨다. 즉, pipe와 valve 등을 플랜지를 이용하여 연결할 경우, 고무나 플라스틱 등으로 만든 절연물을 이용하여 두 금속을 완전히 전기적으로 절연시켜야 한다. 이것이 힘들 경우에는, tape나 paint를 사용하여 두 금속간의 전기저항을 높이는 것이 바람직하다.

3) Galvanic coupling이 예상되는 제품의 설계시에는 anodic 부분이 될 재료는 쉽게 교체가 가능한 부품으로 선정하거나, 보다 장기간 사용하기 위해 더욱 두껍게 설계해야만 한다.

4) Galvanic Series 상에서 두 금속에 공통적으로 anodic한 제3의 금속을 회생 양극으로 설치하여 부식 피해를 제한한다.

4. 응력 부식 균열

제반 선박에 장착되는 exhaust gas용 Economizer boiler의 tube 부분의 파단 현상이 최근 들어 수차례에 걸쳐 발생한 것으로 알려졌다. 따라서 본 조사는 비교적 최근에 보고된 선박용 Exhaust gas boiler tube의 파단 사례를 조사하였다.

4-1. Exhaust Gas Economizer Boiler의 개요

본 사례 조사의 대상이 된 exhaust gas Economizer boiler는, 선박용 디젤엔진에서 main engine의 연료로 사용된 heavy fuel oil의 연소후에 배출되는 고온의 폐가스의 열을 재활용하기 위하여 배기용 duct내에 설치되는 boiler의 일종이다. 이러한 Economizer는, 폐가스로부터 흡입되는 열효율을 높이기 위하여 fin이 규칙적으로 부착된 탄소강 tube가 일

정한 간격으로 이어진 형상을 하고 있다. 이 경우 Economizer boiler로 쓰이는 재료는 대개가 내경 30 mm, 두께 4mm의 A 192 탄소강이다. 또한 각 tube의 끝부분은 U-bend tube가 용접되어, 각 tube를 상호 연결하고 있다. tube내부에는 수처리된 담수 및 steam이 흐르며, 외부로는 SO₂(또는 SO₃)를 함유하는 폐가스(평균 2.5~5% S 함유)가 통과하게 된다.

일반적인 조업조건을 요약해 보면,

- 작용압력 : 7 bar - 설계압력 : 6 bar
- tube inlet 가스 온도 : 250~270°C
- tube outlet 가스 온도 : 150~170°C로 알려져 있다.

4-2. 손상상태 및 원인

본 선박 및 원인에서 발생한 Economizer의 cracking 현상은 각 행의 fin tube를 연결하는 U-bend tube의 끝부분 즉, fin tube와 연결되는 용접 부위에서 tube의 원주 방향으로 발생하여 전체 두께를 관통한 결과 누수를 초래하였다. 이때 균열은 30여 개소에서 발견되었다. 이상의 균열 발생 부위에서 채취한 sample 시편을 이용한 관련 연구기관(The Danish Corrosion Center)의 조사 결과를 요약해 보면 본 tube crack의 특징으로서는 —누수의 원인이 된 main crack은 tube의 내부측의 용접부 fusion line에서 길이 방향에 수직으로 발생 전파되었다. 이 때 main crack을 중심으로 많은 branched crack의 생성이 확인되었고, 파면은 결정입계 및 입간(Inter granular & Transgranular) 파괴양상을 보였다.—main crack 이외에도 그 주변에 매우 미세한 secondary crack들의 존재가 확인되었다.

이상의 균열 특징으로 볼 때, 본 U-bend tube의 균열은, 담수와 접촉하는 tube내 용접부에서 발생한 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking)에 의한 것으로 추정된다. SCC 현상은 해당 금속 재료에 일정한 수준이상의 응력과 아울러 특정 부식분위기가 동시에 작용 하여야만 발생하므로 본 경우의 응력분포와 부식분위기를 살펴보면,

- a) U-bend tube에 작용한 응력으로는 boiler의 작동시 가해지는 일반적인 수압외에도 tube의 제작, 가공 및 용접시에 가해지는 잔류응력에 의한 것으로 생각된다.

b) SCC를 초래한 부식분위기로는, boiler용 담수 처리의 불충분으로 인한 NaOH 농도의 증가를 들 수 있다. 즉, 일반적인 탄소강의 경우 온도가 증가하면 소량의 NaOH에서도 SCC가 발생하는데 boiler용 담수의 일반적인 NaOH 농도는 평균 200ppm 수준이어서 별로 문제가 되지 않는다. 따라서 본 경우에는 탈 NaOH 처리가 안된 용수를 사용하였거나, 또는 수처리를 하였더라도 어떤 원인에 의하여(예를 들면, 누수, tube 표면의 국부적 과열 등에 의한 용액 수분 함량의 변화) 해당 부위의 NaOH 농도 증가가 발생했을 가능성이 있다. 그러나 실제 균열의 발생 시기와 조사 착수 시기와의 큰 간격으로 인하여 균열 발생 당시 Economizer boiler용 담수에 대한 성분 조사는 불가능하였다.

4 - 3. 대 책

이상과 같은 U-bend tube 용접부에서 발생한 SCC 균열에 의한 Economizer tube의 손상에 대한 대책으로서는

a) Yard 제작시에는 가공·용접등에 의한 잔류 응력의 생성을 억제하는데 유의하여야 한다. 즉, U-bend tube 부품의 주문시에 응력 풀림 열처리 과정의 첨가를 의무화하여 잔류응력을 충분히 제거하고, 용접시에도 가급적 PWHT를 하도록 권장한다.

b. 또한 사용자의 입장에서는 시운전을 비롯한 제반 선박 운항시에는 반드시 규정대로 수처리된 용수를 사용하여 SCC를 유발시킬 수 있는 부식인자를 제거해야 한다.

5. 야적 강재의 부식 사례

제품 생산에 소요되는 각종 강재들은 발주·입고되어 어느 기간동안 적치된 뒤에 각 작업장에 투입하게 된다. 이러한 야적기간 동안에 발생하게 되는 강재의 표면부식은 대개가 일반부식(general corrosion) 현상으로서 샌딩 등의 전처리 과정을 통해 원 상태에 가깝게 복원되어 쓰여진다. 그러나 보관상태에 따라서는 국부부식(local corrosion)이 발생하게 되는데, 이 경우에는 전체 강재의 상당량을 파기해야 될 경우도 있어서 경제적 손실뿐만 아니라 전체 공사기일도 연장되는 등 많은 손실을 초래해

된다. 이러한 문제의 실례로 보고된 boiler와 superheater용 steel tube의 야적 중 부식사례 및 강재 보관상의 유의점을 밝히고자 하였다.

5 - 1. 강재 및 부식상태

본 조사의 대상이 된 강재는 Boiler와 Superheater tube에 사용되는 seamless medium carbon steel (ASME SA 210, Gr. A)로서 일본 N사의 제품이다. 일정한 수량으로 packing되어 인도된 강재는 야적장에 별도의 방수외피 없이 적치되어 있었다. 이 때 강재의 포장조건은 강재 표면에서부터(얇은 비닐+얇은 합판+합성 마대)의 순서로 이루어져 있고, 특히 비닐의 경우 일정한 간격으로 합판에 봉합되어 있었다(사진 2). 이러한 밀착 포장상태는, 본

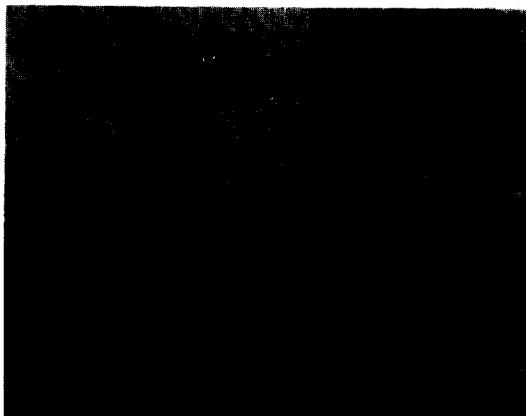


사진 2. 강재의 포장상태

조사의 결론에서 나타나듯이 단기간의 방식을 목적으로 하는 것이므로, 현 사례와 같이 6개월여를 노출된 상태로 방치할 경우 일반부식 외에도 국부부식까지 초래하여 그 부식 피해를 오히려 가속화하는 원인이 되고 있다. 강재의 부식상태는 육안으로 쉽게 판별할 수 있으며, 크게 일반부식과 국부부식으로 구별되었다. 샌딩처리 과정을 통해 일반부식에 의한 부식 산화물은 완전히 제거할 수 있었으나, 국부부식의 경우에는 pit의 형상으로 부식이 진행되어 샌딩처리 후에도 표면 결함이 잔존하였다. 특히 이러한 pit 형태의 부식은 앞서 말한대로 비닐봉제선과 강재표면 접촉부위 또는 비닐/강관 접착부위에서 우선적으로 진행되었다.

5 - 2. 부식 원인

먼저 본 부식 사례는 6개월여의 장기간 야적되는 동안에 비교적 많은 양의 빗물이 강재표면까지 스며들어감으로써 발생한 것으로 쉽게 알 수 있다. 그러나 동일한 기간이라도 오히려 완전히 개방되는 경우에는 일반부식만이 발생되므로 적절한 표면처리를 거쳐 사용이 가능하나, 본 사례와 같이 단기간 방식용 포장인 비닐 등으로 밀착시켜 방치할 경우에는 우기에 침투된 수분의 장기간 정체에 의해 일종의 국부부식 현상인 틈새부식(crevice corrosion)이 진행하게 된다. 이는 앞의 사진에서 나타나듯이 비닐봉제선 접촉부위 또는 비닐 밀착부위를 중심으로 한 지역에서 집중적으로 부식이 발생하는 것을 알 수 있다(사진 3).

5 - 3. 자재관리상의 유의점

- 1) 적치장소에 강재의 입고별 일자를 기록, 계시하여 선입 선출의 원칙의 적용 및 시행을 철저히 관리 감독한다.



사진 3. 샌딩후의 부식상태

- 2) 장기간 적치할 경우는(1개월 이상) 가급적이면 수분이 직접 닿지 않도록 비닐 cover를 덮어두도록 하며, 주기적으로 비닐 포장을 세거하여 빗물 등의 침투 여부를 확인하고 일광건조를 실시한다.
- 3) 이상의 원칙이 지켜지지 않는 경우에는, 1개월 이상 야적장재의 일반부식 현상은 필연적이다. 특히 강재 자체간이나 밀착포장 부위와 강재 접촉에 의한 국부부식의 피해는 해당 강재의 scrap 처리까지 유발하므로 특히 유의해야 한다.