

아연용사 코팅층의 박리현상에 미치는 디자인 및 열응력에 관한 연구

金 容 徹 · 李 晟 旻 · 高 英 台
한국가스공사 연구개발원

The Effect of Tube Design, Temperature Difference and Temperature Cycle on the Blistering Behavior of Zn Metallizing Layer

Y. C. Kim · S. M. Lee · Y. T. Kho
R&D Center, Korea Gas Corporation, Ansan 425-150

Blistering behavior of protective coating layer(Zn) on LNG vaporizer fin tube (Al-5086) has been investigated in this study. Micrographic study showed that blistering can be attributed to the accumulation of corrosion products($Zn_3(OH)_2Cl_2$) within the coating layer which result in a significant decrease in adhesion strength.

The effects of both tube design and corrosive media (sea water) are studied. Poor surface roughness of blasted substrate surface near the conjunction part between fin and tube causes poor adhesion of coating layer. This can explain why blister, and subsequent corrosion thereafter, is concentrated near the conjunction portion of fin tubes. Both temperature difference and temperature cycle have adverse effect enhancing blistering behavior.

1. 서 론

액화천연가스(LNG) 기화처리장치의 주설비인 기화기 튜브의 재질은 Al합금(AA 5086)인데, 이를 해수로부터 방지할 목적으로 Zn을 spray coating하여 사용하고 있다. 이 spray된 coating이 해수와 접촉에 의해 blister가 발생하여 모재로부터 박리되므로써 희생양극으로서의 본래 수명과 그 기능을 다하지 못하고 있다. Coating의 많은 부분이 박리됨에 따라 Zn coating의 희생양극성이 기화기 튜브 모재에 대한 방지 효과를 주지 못하게 되면서 Photo.

1의 튜브단면에서 보여주는 바와 같이 모재의 부식이 급속히 진행되고, 결국에는 튜브의 파손에 이르게 된다. 그리고 Zn coating 외부 곳곳에 swelling 현상 또한 발견되었다.

본 연구에서는 Zn coating의 박리현상을 규명하여 박리원인 인자를 최소화하고, 박리 및 부식을 최소화할 수 있는 기화기 디자인 요소를 관찰하였다. 이를 위해 용사코팅의 박리기구를 고찰하고, fin-type 튜브의 디자인 요소와 박리현상과의 상관관계, Zn coating의 내식성에 대한 영향인자로서 온도 및 온도차영향 등을 알아보는 실험을 행하였다.



Photo. 1. Photograph showing cross-section of LNG vaporizer tube.

2. 실험방법

코팅층의 박리는 코팅층과 모재 사이의 기계적 접착력 및 접착력에 미치는 부식특성에 따라서 그 거동이 결정되게 된다. 본 연구에서는 접착력에 영향을 미치는 인자와 부식성 분위기에서 코팅층의 degradation 과정을 고찰하여 보므로써 코팅층의 박리원인 및 부식 거동을 규명하고자 한다. 접착력에 대한 영향 인자로서는 기화기 디자인에 따른 표면 거칠기가 조사되었으며, 코팅층의 degradation 인자로는 온도 및 온도차 영향이 조사되었다.

시험재료로는 기화기튜브 모재와 같은 Al합금으로 성분은 Table 1에 나타낸 바와 같다.

2.1 Blasting 후 표면거칠기 조사

코팅층의 접착력은 substrate의 표면거칠기에 좌우된다는 점에 착안하여, Fig. 1과 같이 substrate

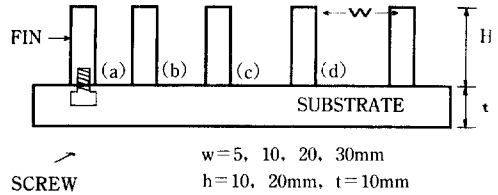


Fig. 1. Schematic representation of roughness test specimen.

(Al)에 screw를 이용하여 간격을 달리하면서 fin (Al)을 세운 시편을 제작하고, Al₂O₃ grit로 blasting하였다. 그 후 screw를 해체하고 fin 간격에 따른 표면 상태와 표면거칠기를 광학현미경과 Mitutoyo사의 표면거칠기 시험기를 사용하여 각각 측정하였다.

2.2 Blistering에 미치는 온도의 영향

판상의 Al합금(45×40×7 mm)에 Zn flame spraying(metallizing)하여 시편을 만들고, 온도의 변화에 따른 부식거동을 알아보기로자 5, 20, 40℃로 달리한 3.5wt% NaCl 용액 내에서 2개월간 침지시험을 행하였다. 그 후 코팅층 표면상태를 관찰하고, Elcometer사의 접착력 시험기를 사용하여 코팅층의 접착강도를 알아보았으며, 이때 코팅층 내에서 채취된 부식생성물에 대한 성분을 분석하였다.

2.3 Blistering에 미치는 온도차 발생 싸이클의 영향

기화기는 액화천연가스(LNG)가 유입되는 부위(cold부)에서보다 천연가스(NG)로 기화되어 송출되는 부위(warm부)에서 blistering에 더욱 민감한 영향을 보여 주고 있다. 이러한 사실로부터 튜브 내·외면을 다른 온도구배는 LNG 유입부 쪽이 크기 때문에 단순히 blistering의 온도구배 의존성으로는 설명되지 않는다(온도구배가 크면, 열응력 영향의

Table 1. Chemical composition of AA 5086 alloy.

element	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Zn	Al
wt. %	0.40	0.50	0.10	0.2~0.7	3.5~4.5	0.05~0.25	0.25	Remainder

로 기계적인 blistering 가능성이 커짐). 한편, LNG 유입부의 튜브 내면에는 -162°C 이하의 LNG가 흐르기 때문에 온도구배가 시간에 따라 항상 일정하다고 생각될 수 있으나, 해수의 양이나 송출 NG의 부하에 따라서 LNG가 기화되어지는 속도가 변화될 경우, 튜브의 특정 지점에서의 내면 온도가 변화될 것이다.

위와 같은 관점에서 기화기 튜브 내·외부에 온도차가 생성·소멸되는 사이클이 반복될 경우, 이러한 온도차가 코팅층의 blistering 발생에 영향을 미치리라 생각되며, 이를 조사하기 위해 Fig. 2와 같은 실험장치를 제작하였다. 시편은 실제 기화기와 같은 형태(길이 10cm)로 튜브 외부에 $20 \pm 2^{\circ}\text{C}$ 의 3.5 wt% NaCl 용액을 뿌려주면서, 튜브(a) 내부에는 온도변화를 주지 않아 반복 사이클 영향을 없게 하였고, 튜브 (b) 내부로는 LN_2 (액체 질소)를 흘려주어 $-25 \pm 3^{\circ}\text{C}$ 의 내부온도로, 튜브 내·외부에 약 $40 \sim 50^{\circ}\text{C}$ 정도의 온도차를 주었다가 없애는 사이클을 100회 실시하였다. 이때 LN_2 flow의 on-time 및 off-time은 각각 2시간씩 하였으며, 3사이클 진행 후 약 15시간(야간)동안은 off-time으로 하였다.

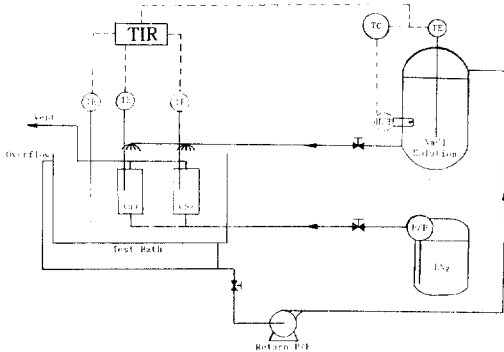


Fig. 2. Schematic diagram of the differential temperature effect test. (a) dummy tube (b) LN_2 flowing tube

3. 결과 및 고찰

3.1 각종 코팅의 blistering 기구

유기코팅에서 그들의 방식성의 파괴신호로써 시각적으로 가장 먼저 발견되는 coating의 손상이 blistering이며, 둥그렇게 부풀어 오르는 blister들은 수분이 흡수되어 축적된 부분, 특히 코팅과 금속소재의 결합력이 약한 부분에서 발생한다. 이들 blister는 계속적으로 성장하여 코팅을 모재 표면으로부터 박리시켜 금속소재가 부식분위기에 직접적으로 노출되게 하며, 따라서 금속소재는 부식이 시작된다. 이러한 blister의 형성을 야기시키는 원인은 여러가지가 있을 수 있으며, 다음과 같이 대별할 수 있다.

- Volume expansion due to swelling¹⁾
- Gas inclusion and gas formation²⁾
- Osmotic blistering³⁾
- Electroosmotic blistering^{3,4)}
- Phase separation during film formation³⁾

Metallizing된 금속은 대단히 porous 하므로 약에서 언급한 osmotic blistering이나 gas formation에 의한 blistering이 발생할 수 없다. Zn spray coating의 경우 철강재를 대상으로 하여 방식법으로 적용하였을 때의 blistering의 발생은 여러가지 동헌이나 자료들에서 언급되고 있으나, 아직까지 그 정확한 mechanism에 관해서는 고찰이 이루어지지 못하고 있다.^{2,3,5)} 현재까지의 연구결과는 주로 Zn의 부식생성물에 의한 blistering으로 간주하고 있으며, 다음과 같이 설명할 수 있다. Zn spray coating의 porosity는 코팅층적의 약 3~10%가 되며, 수분, 산소, 수소이온 등의 침입을 받기 쉽다. Zn spray coating은 모재에 대하여 anode로 작용하여 부식반응이 일어나며, ZnO , Zn(OH)_2 , ZnCl_2 , $\text{ZnCl}_2 \cdot 4\text{Zn(OH)}_2$ 등의 부식반응 생성물을 코팅과 모재의 경계면 또는 코팅층 내에 생성시키며, 비체적은 Table 2에서 보는 바와 같다.

Pilling-Bedworth ratio에 의하면 Zn의 부식반응 생성물들은 pure Zn에 비해서 비체적이 증가하기

Table 2. Specific volume of Zn corrosion products.

corrosion products	Zn	ZnO	Zn(OH) ₂	ZnCl ₂	ZnCl ₂ · 4Zn(OH) ₂
specific volume	0.140	0.183	0.328	0.344	<0.35

때문에 이러한 반응 생성물들이 코팅과 모재의 경계면에서 형성되거나 또는 코팅층 자체 내에서 형성되는 경우, 코팅층을 밀어 올릴 수 있는 응력으로 작용하거나, cracking에 의해서 파괴 될 수도 있다.⁶⁾

3.2. 표면거칠기 조사

Fin의 간격에 따른 blasting처리 이후의 표면상태를 Photo. 2에 나타내었는데, fin의 간격이 좁을수록 fin과 substrate와의 연결부위(conjunction)에

서 blasting되지 않은 영역이 넓게 나타났다. Fig. 3은 fin 연결부위로부터 떨어진 거리에 따라 측정된 대표적인 표면거칠기 profile이며, 이로부터 분석된 평균거칠기는 Fig. 4에 나타내었다. 두 그림에서 fin 연결부위에서의 표면거칠기가 상당히 낮은 값으로 나타났는데, Photo. 2에서 보이는 바와 잘 일치하는 것을 알 수 있다. 이상의 결과로 볼때 기존의 기화기 튜브와 같이 많은 수의 fin을 갖는 경우, fin 사이에서는 표면거칠기의 부족으로 인해 방식용 코팅층의 접착력이 양호하지 못하므로써 박리현상을

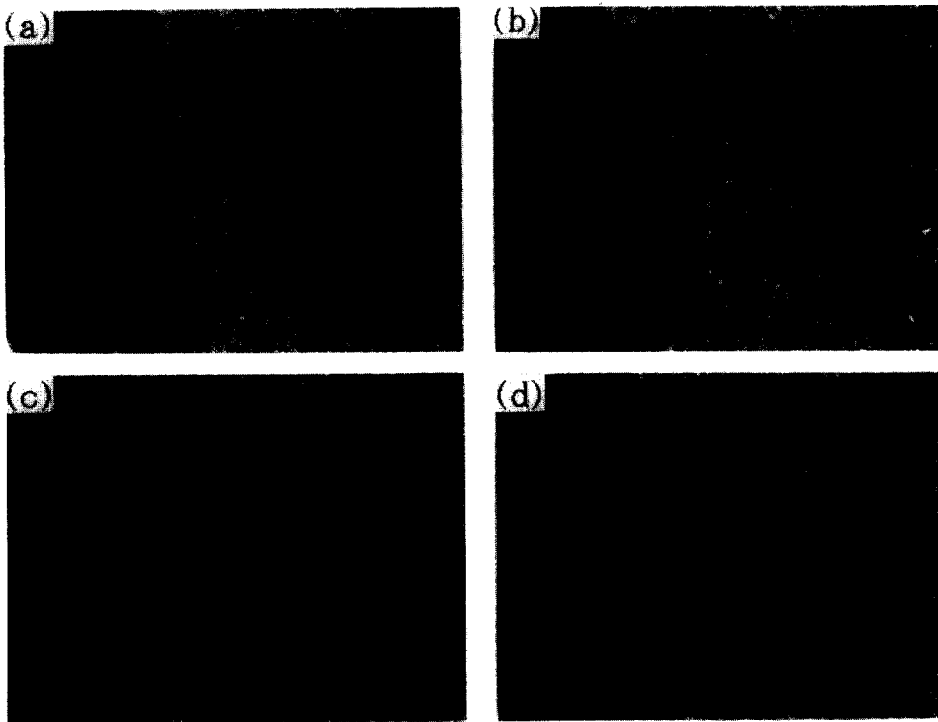


Photo. 2. Optical micrographs showing the effect of fin height and width. fin height—10 mm, fin width— (a) 5 mm (b) 10 mm (c) 20 mm (d) 40 mm

촉진하는 원인이 된다고 판단되는데, Photo. 1에서 그 결과로 발생한 부식상태를 확연히 볼 수 있다. 이의 개선을 위해서는 blasting이 용이한 새로운 디자인의 기화기 설계가 필요하다고 생각된다.

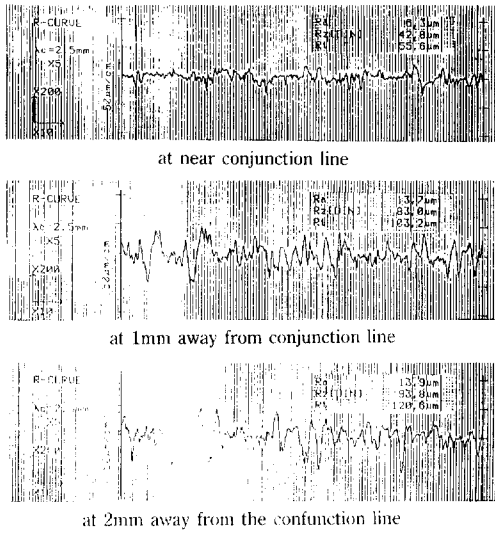


Fig. 3. Typical surface profiles of blasted surface showing the variation of roughness.

3.3 온도 및 온도차 영향 시험

Photo. 3은 2개월 간의 침지시험 후 관찰되는 시편의 외형변화인데, 침지온도가 높을수록 코팅층 표면에 더욱 많은 부식생성물이 발생함을 보여준다. Photo. 4는 각 시편 표면상태에 대한 SEM 사진으로, 침지시험 이전의 Zn 코팅표면은 fine nodule 상태를 보이거나 ((a)), 침지한 경우 코팅의 nodule

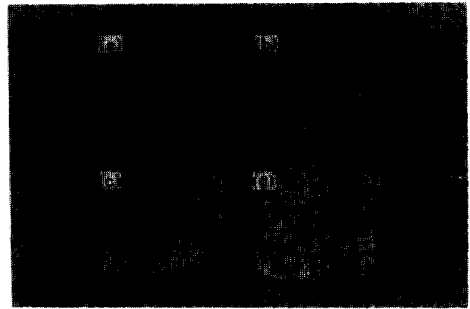


Photo. 3. Specimens after immersion test
 (a) before immersion
 (b) after immersion at 5°C
 (c) after immersion at 20°C
 (d) after immersion at 40°C

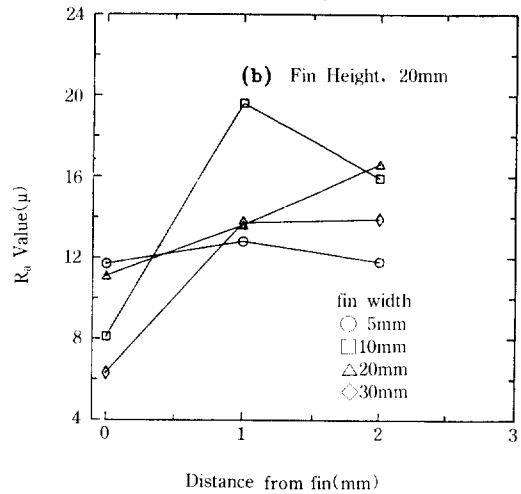
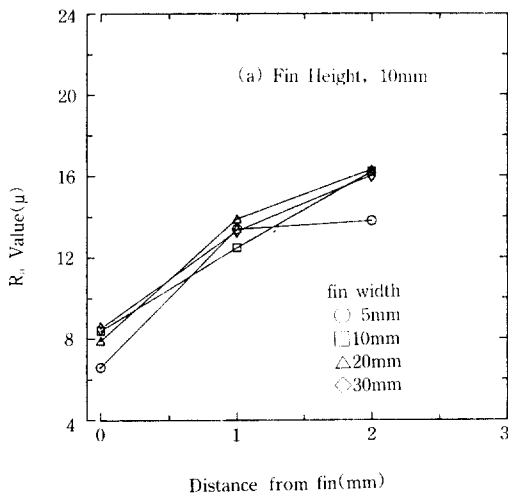


Fig. 4. Average roughness value of substrate surface vs. distance from fin after blasting. (a) fin height—10 mm (b) fin height—20 mm

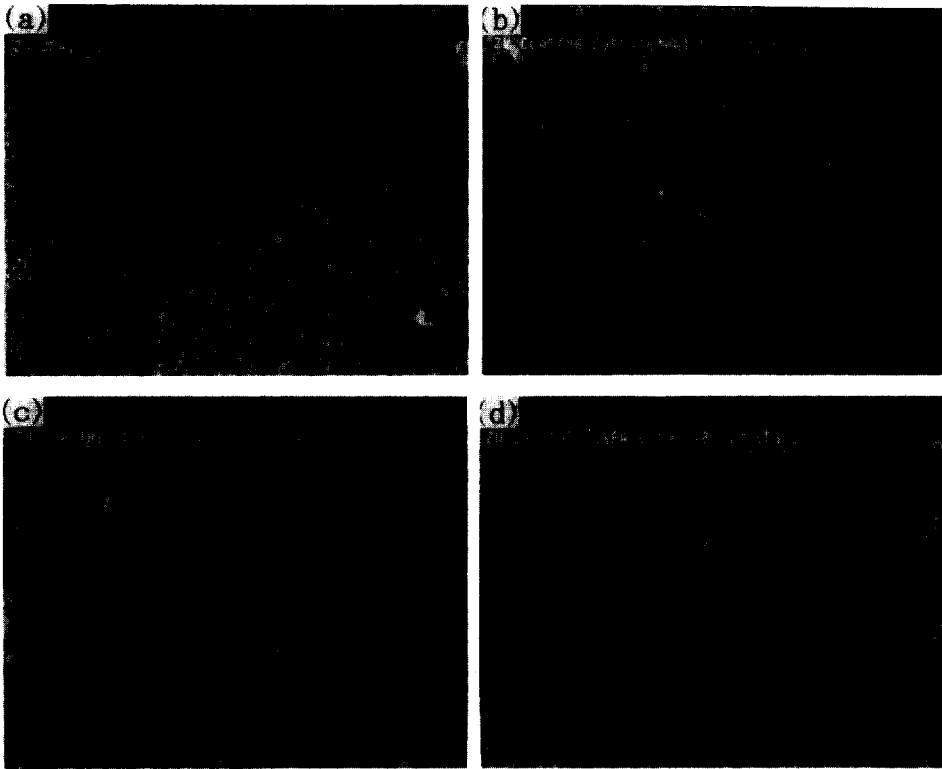


Photo. 4. Micrographs of the Zn coating surfaces.

(a) before immersion (b) after immersion at 5°C (c) after immersion at 20°C (d) after immersion at 40°C

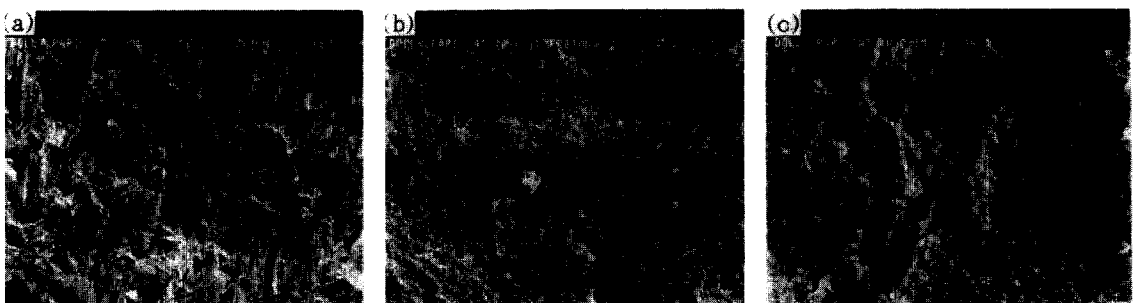


Photo. 5. Micrographs of separated surface after adhesion test.

(a) before immersion (b) after immersion at 40°C (c) higher-mag. view of (b)

상태가 퍼지면서 전면적인 degradation과 crack이 발생하였음을 알 수 있으며 ((b), (c)), 그 정도는 침지온도가 증가할수록 더욱 극심한 양상을 띄우고, 코팅층 일부가 blistering되며, 공식으로 발전됨을

보여준다((d)). 이러한 코팅표면의 degradation에 따른 코팅층의 접착강도를 알아보려고 접착력 시험(adhesion test)을 행한 결과, Zn 코팅한 상태에서는 5 MPa 정도로 나타나던 접착력이 침지시험 후 1

MPa 이하로 급격히 떨어졌다. 그 이유는 Photo. 5에서 잘 보여주고 있는데 (a)에서처럼 침지시험을 행하지 않은 코팅층은 접착력시험 결과, 코팅층이 완전히 한 덩어리로 떨어져 나오므로써 모재(Al)의 표면이 그대로 드러난 반면, 침지시킨 시편 (b)에서는 degradaton된 코팅층 중간부위에서 코팅층이 분리, 떨어져 나오므로써 코팅층 고유의 접착강도가 충분히 나타나지 못하고 급격히 감소한 것 같다. (c)는 (b)부위를 확대하여 나타낸 것인데, 중앙부분에 보이는 생성물을 채취하여 그 성분을 알아보고자 EDAX와 X-ray diffraction 시험을 행하여 Fig. 5와 6에 나타내었다. EDAX결과 대부분이 Zn 성분임을 알았으며, X-ray diffraction pattern 분석을 통해 Zn의 복합 부식생성물인 $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot 4Zn(OH)_2$ 임을 알 수 있었다.

이상의 결과로 볼때 Zn 코팅층은 침지 시, 중내 발생하는 부식생성물과 발생 환원 가스에 의한 응력작용에 의해 코팅층 내 임계깊이 부분에서 코팅 윗층이 떨어져나가고, 이와 같은 과정이 계속적으로 반복 진행하여 박리현상이 일어나는 것으로 사료된다.

다음에는 온도차 사이클 시험 후 각각 채취한 튜브

코팅층 단면을 SEM으로 관찰하여 Photo. 6에 나타내었다. LN_2 를 흘리지 않은 시편의 코팅층은 사진 (a)와 같이 조금의 degradation이 관찰되었다. 반면에 온도차 발생 사이클을 반복한 시편에서는 사진 (b)에서와 같이 코팅층이 중간부위에서부터 분리되어 대단히 큰 부풀림이 발생하였는데, 이것이 실

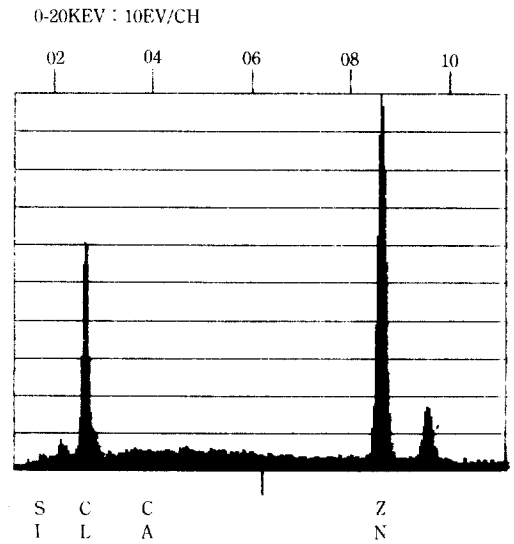


Fig. 5. EDAX analysis of corrosion products in coating layer.

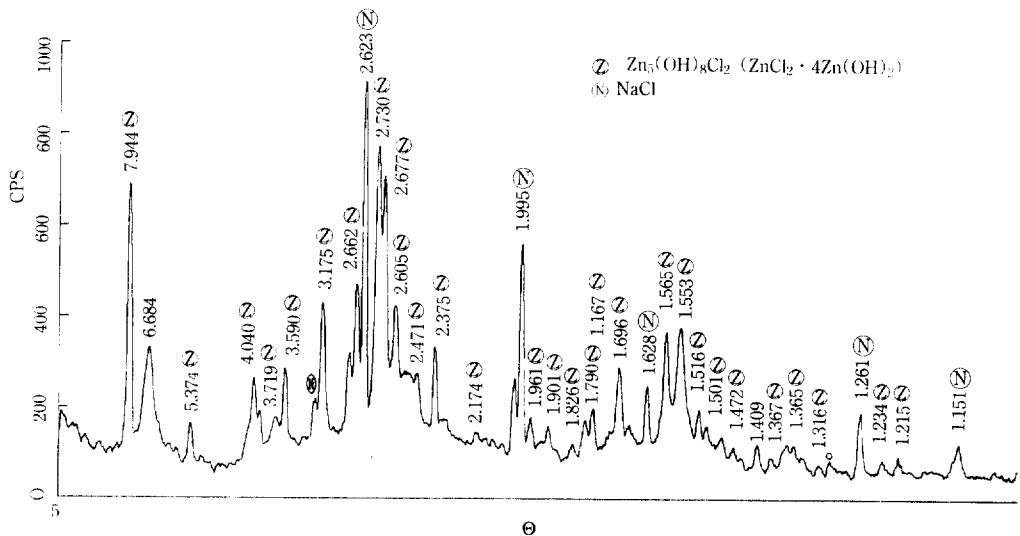


Fig. 6. X-ray diffraction pattern of Zn corrosion products.

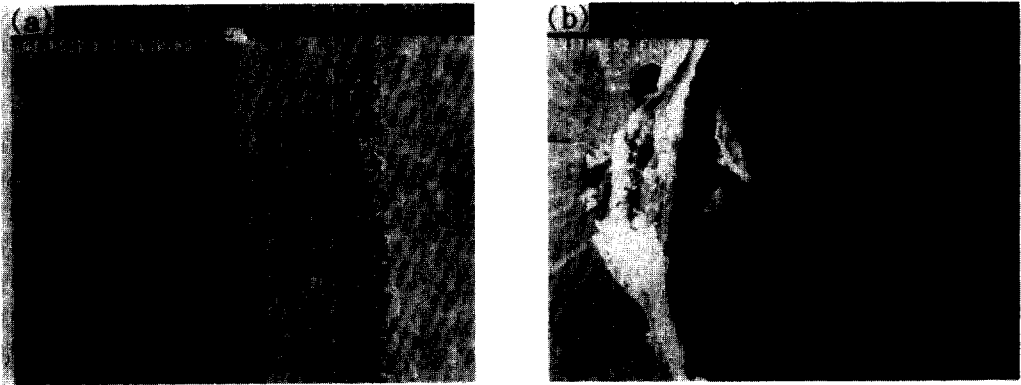


Photo. 6. Micrographs presenting cross-section of Zn coating layer after differential temperature effect test. (a) without differential temperature (b) with differential temperature

행되어 코팅층이 blistering되는 것으로 판단된다. 이러한 blister의 발생은 코팅층 내부의 부식생성물 형성 이외에 기화기 튜브 내·외부 온도구배의 반복 사이클이 존재하면, 튜브 내·외부에 온도차로 인해, 코팅층 내로의 물질(수분, Cl 이온 등)이동이 가속화 되어⁷⁾, 이동된 물질의 코팅층 내 집적으로 인한 코팅층의 내압 증가와 모재와 코팅층의 열팽창계수 차이에 따른 열응력의 형성 등에 의한 것으로 생각된다.

본 실험의 결과로부터 현장설비와 관련한 설비 부식의 억제방안으로서는 해수 변화량과 LNG변화량을 최소화하여 튜브 내·외부 온도차의 반복 사이클이 형성되는 것을 가능한 줄이는 운전 조건이 되도록 하는 것이다.

4. 결 론

액화천연가스 기화기(Al합금)의 방식을 위한 Zn 코팅층의 박리현상을 규명하기 위해 행한 실험을 통해 얻은 결론은 다음과 같다.

1) 일반적으로 코팅층의 접착력은 코팅 전처리 단계인 blasting에 의한 표면거칠기에 좌우된다. Fin을 갖는 기화기의 형상으로 인하여 blasting을 하더라도 fin 하단부의 표면 거칠기가 불량하여 Zn 코팅층의 접착력이 악화되는 것으로 조사되었는데,

이러한 점이 운전 중 blistering을 야기시킬 수 있는 것으로 생각된다.

2) 코팅층 내부에 Zn 코팅층의 부식생성물이 발생하므로써 코팅층의 접착력이 감소하고, 이것이 코팅층의 blistering을 유발하는 원인으로 작용하였다.

3) 코팅층의 degradation은 침지온도의 변화에 민감한 영향을 받아 blister를 발생시키고, 온도가 증가할수록 그 정도가 심각하게 공식으로 발전하였다. 기화기 튜브 내·외부의 온도차 반복 사이클이 주어질 경우, 열응력의 반복 발생으로 인해 코팅층의 blistering이 가속되었다.

<후 기>

본 연구는 한국가스공사의 연구개발사업(연구과제번호 D-CE-007-89109112)의 일환으로 수행되었으며, 연구비 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Funke : Progress in Organic Coating, 9, 1, 29(1981)
2. C. G. Munger : Corrosion Prevention by Protective Coatings, Houston, TX, NACE, 129

(1984)

3. J. D. Scantlebury and G. A. M. Sussex : International Conf. on Corrosion Control by Organic Coatings, H. Leidheiser ed., Proc. NACE Meeting, 51, Aug.(1980)
4. M Piens and R. Vervist : International Conf. on Corrosion Control by Organic Coating, H. Leidheiser ed., Proc. NACE Meeting, 32, Aug.

(1980)

5. M. G. Fontana : Corrosion Engineering, 3rd, Mcgraw-Hill, 505(1988)
6. Y. G. Kweon and C. Coddet : Corrosion, 48, 97 (1992)
7. R. Kawase and Y. Hirai; J. of Japanese Welding Soc., 3, 712(1985)