

표면처리에 따른 해수용 배관의 부식특성 연구

한 종 만 · 권 택 규 · 이 상 혁

대우중공업(주) 선박해양기술연구소

A Study on Corrosion Behavior of Coated Steel Pipes for Seawater Service

Jong-Man Han, Taek-Kyu Kwon and Sang-Heog Lee

Daewoo Heavy Industries, Ltd. Ship & Marine R&D Institute

1, Ajoo-dong, Kojesi, Kyoungnam, Korea, 656-714

The aim of this research is to study the characteristics of corrosion behavior on coated steel pipes for seawater service. Several kinds of corrosion experiments was carried out to evaluate the corrosion behavior of the galvanized and aluminized steel pipes in seawater service. Corrosion resistance of the galvanized and aluminized steels were decreased with increasing temperature and flow rate. The galvanized steel showed the excellent cathodic protection in initial time of corrosion, but that was rapidly reduced due to rapid corrosion rate of galvanizing layer. However, the aluminized steel showed the increased corrosion resistance due to noble aluminizing layer, and it was brought to the improved corrosion life in seawater service comparing to the galvanized steel. Therefore, the aluminized steel would be recommended to use in seawater service due to better corrosion resistance.

1. 서 론

조선 및 해양 플랜트 분야에서 사용되고 있는 해수용 배관은 해수에 의한 산화부식으로 열화되어 정기적인 검사와 보수가 필수적이다. 배관의 해수에 대한 내식성을 향상시키기 위해서 다양한 표면처리 방법이 이용되고 있으며, 그중에서 경제적이며 내식성이 좋다고 알려진 용융아연 도금(Galvanizing)이나 용융알루미늄 도금(Aluminizing)이 널리 사용되고 있다. 현재는 용융아연 도금이 보편적으로 사용되고 있으며 용융알루미늄 도금이 된 배관의 사용량도 점차로 증가하고 있다. 해수용 배관에서 사용하고

있는 용융금속의 도금은 도금층의 전기화학적인 보호작용 및 부식장벽 역할로 인해 배관 자체의 수명을 연장시키는 측면에서 많은 효과를 거두고 있다.¹⁾

해수용 배관의 경우에는 부식성이 강한 해수와 항상 접촉하고 있어서 운전 중의 부식이 문제가 되므로, 사용 성능상의 측면에서 설계 단계에서 부터 배관의 재질 및 표면처리 방법이 검토되어야 한다. 그러나 실제적인 측면에서 이를 검토하기 위해서는 배관의 표면처리 방법에 따른 해수에 대한 부식성 평가의 연구결과가 매우 부족한 실정이다.²⁾

본 고에서는 용융아연 도금과 용융알루미늄

도금으로 표면처리된 배관의 해수 중에서의 부식성을 평가하고, 이를 현재 각종 해수용 배관에 사용되고 있는 표면처리 방법에 대한 검토의 기초자료로서 활용하는데 목적이 있다.

2. 실험

용융아연이나 용융알루미늄으로 도금된 배관의 경우 해수 중에서의 전기화학적 거동이 배관수명에 커다란 영향을 미치게 되므로 이 특성을 파악하는 것이 중요하다. 표면처리에 따른 해수용 배관의 해수 중 부식특성을 평가하기 위해서 본 실험에서 사용된 재료는 용융아연으로 도금된 강(이하 "갈바나이징강"), 용융알루미늄으로 도금된 강(이하 "알루미늄이징강")과 표면처리재와 비교를 위하여 표면처리를 전혀 하지 않은 무처리강의 3종류가 사용되었다. 표면처리는 연강판을 이용하여 각 실험특성에 맞게 시편을 제작하여 용융아연 도금과 용융알루미늄 도금을 실시하였다. 이때 도금은 당사에서 실제 상용적으로 사용하고 있는 도금조 및 현업 도금조건을 사용하였다. 용융아연 도금의 경우 460℃의 욕온에서, 용융알루미늄 도금은 710℃의 욕온에서 5분간 침지시켜 제조하였다. 도금층의 두께는 작업조건 및 형상에 따라 상이하나 평균 200 μ m 정도로 제조하였다. 사용한 연강의 화학성분은 Spectrometer를 이용하여 분석한 결과 C:0.165wt%, Si:0.018wt%, Mn:0.713wt%, P:0.012wt%와 S:0.002wt% 이었다.

부식특성의 평가는 3종류의 강재를 4주간 해수에 침적시키면서 주기적으로 부식전위 변화, 부식중량, 희생방식 실험 등을 실시하였으며 Tafel 시험을 실시하여 부식속도를 측정하였다. 부식특성에 미치는 온도의 영향을 보기 위해서 상온, 50℃와 80℃의 온도 조건으로 실험을 수행하였다. 또한 각 온도 조건에 대해서 유속에 의한 영향을 평가하기 위해서 정지 해수 및 약 1m/sec의 유속을 가진 와류 해수 중에서 실험

을 실시하였다. 와류 해수의 부식에 대한 영향을 조사하기 위해서 Magnetic stirrer를 사용하여 교반하였다. 해수는 실험실에서 제조하지 않고 실제 옥포만에서 해수를 취수하여 사용하였다. 이때 과다한 용액내의 이온농도 변화와 수분의 증발을 방지하기 위해, 1주일 단위로 해수를 전량 교체해 주었으며 밀봉상태에서 실험을 행하였다. 또한 동분극 곡선이나 부식전류 실험을 위해서는 EG&G사의 Potentiostat를 이용하였고, 표면처리 층의 층간구조를 확인하기 위해서 금속현미경, 주사 전자현미경과 합금층 화학성분의 정량 분석을 위해 EDS를 활용하였다.

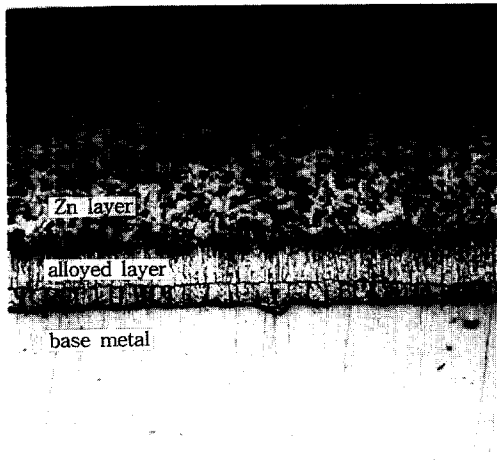
3. 결과 및 고찰

3.1 표면처리에 따른 층간구조

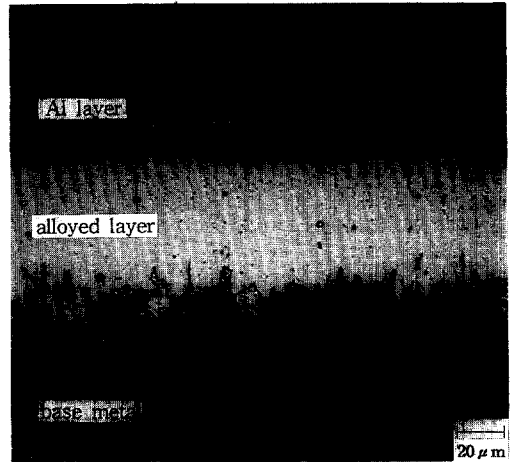
일반적으로 갈바나이징강의 경우 460℃ 정도의 아연욕에서, 알루미늄이징강의 경우는 710℃ 정도의 알루미늄욕에 침지시켜 제조되고 있다.³⁾ Fig. 1은 갈바나이징강과 알루미늄이징강의 단면을 광학현미경으로 관찰한 조직사진을 보여주고 있다.

용융아연 도금의 피막 단면을 광학현미경으로 보면 철과 아연의 반응으로 형성된 금속간 화합물의 합금층과 합금층 위에 부착된 아연층의 2개 층으로 구성되어 있다. η 층으로 불리는 아연층은 통상 도금욕 조성과 일치하며 hcp 구조를 가지며 전연성이 우수한 것으로 알려져 있고 통상 아연함량은 98.5% 이상이다. 또한 합금층은 ζ 층과 δ_1 층으로 구분되는데 ζ 층은 합금층중 가장 잘 발달된 주상정 조직으로서 철 함유량이 6% 정도인 $FeZn_{13}$ 이 주류를 이루고 있다. δ_1 층은 통상 철 소지에 근접하여 존재하는 층으로서 조밀한 조직을 보여주며 철 함유량이 7~11%인 $FeZn_7$ 이 주류를 이룬다. 또한 δ_1 과 Fe 사이에 Γ 층이 생성되는 것도 있는데 극히 얇은 층이기 때문에 통상 인정되지 않고 있다.

알루미늄이징강의 경우에는 최상층의 극히 얇



(a) Galvanized steel



(b) Aluminized steel

Fig. 1. Microstructures of coated layers in galvanized and aluminized steels, (a) Galvanized steel (b) Aluminized steel.

은 부위에 Al_2O_3 층이 존재하며 은백색의 평면을 가진다. Al층은 통상 도금욕과 동일 조성을 가지며 합금층은 $FeAl_3 \sim Fe_2Al_5$ 의 조성을 가진다. 또한 합금층은 우설형(牛舌形) 조직으로서 철 소지와 강하게 밀착된 특성을 보여준다.⁴⁾

갈바나이징강과 알루미늄이징강의 층간구조에 의한 전기화학적 거동을 살펴보기 위해 정전류 시험(Galvanostatic test)을 행하였다. 단위면적($1cm^2$)당 50mA의 일정한 전류를 흘리면서 시간에 따른 전위의 변화를 고찰하여 각층의 전기화학적 특성을 조사하고 또한 전하의 이동에 따라 노출되는 시편의 표면층을 EDS로 분석하여 층간구조와 전위특성을 비교하였다.

Fig. 2는 정전류 시험에 의한 갈바나이징강과 알루미늄이징강의 전위변화 곡선을 보여주고 있다. 갈바나이징강의 경우를 보면 ζ 층과 δ_1 층의 전위는 구분할 수 없었으므로 거의 동일한 전위를 가진 것으로 판단되며, 철 소지층은 아연층이나 합금층에 비해 noble한 전위를 가짐으로서 아연층과 합금층이 철 소지에 대해 희생방식 작용을 하리라는 것을 알 수 있다.

또한 알루미늄이징강의 경우에는 알루미늄층

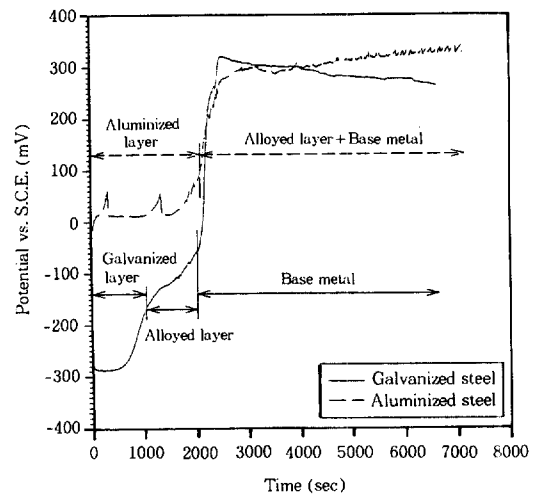


Fig. 2. Potential variation with galvanostatic result at 50mA of galvanized and aluminized steel.

은 낮은 전위를 가지나 합금층은 철 소지와 거의 동일한 전위를 보여주고 있다. Fig. 2에서 합금층과 철소지는 거의 동일한 전위로 측정되지만 EDS분석에 의해 약 5000초 이후의 전위는 철소지의 노출에 의한 것임을 확인할 수 있었다. 따라서 알루미늄이징강의 합금층은 강 소지에 대해 희생방식 작용이 미약할 것으로 판단된다.

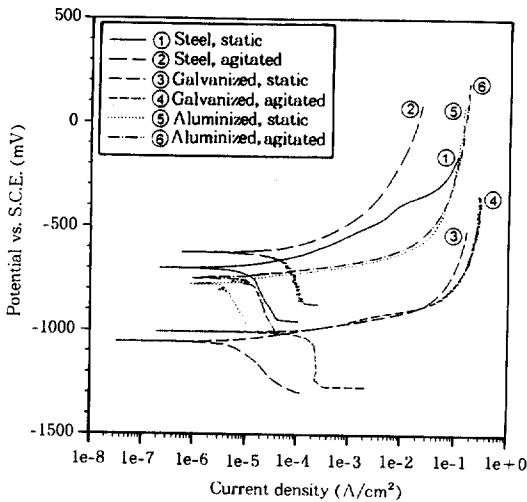


Fig. 3. Comparison of measured polarization curve with materials at room temperature.

3.2 해수중 분극거동

각 시편의 해수 중에서의 분극거동을 조사하기 위해 부식연구 분야에서 흔히 사용되는 방법인 Potentiodynamic 실험을 수행하였으며, 그 결과를 Fig. 3에 나타내었다.

Fig. 3은 무처리강, 갈바나이징강과 알루미늄이징강을 각각 상온, 50°C와 80°C에서 정지 해수 및 와류 해수 상태에서 0.1mV/sec의 속도로 각각의 분극거동을 측정하여 대표적인 상온에서의 결과를 보여 주고 있다. 세 경우 모두 해수 중에서는 Anode측에서 부동태 형성이 관찰되지 않았으며, 음극반응에 의해 부식속도가 좌우되는 Cathode 지배형 분극거동을 나타내고 있다.⁵⁾ 또한 온도와 유속이 증가함에 따라 cathode 전류밀도가 높아지는 경향을 보이므로 온도 및 유속 증가에 의해 부식속도도 증가할 것임을 예상할 수 있다.

3.3 전위의 경시변화

갈바나이징강 및 알루미늄이징강의 경우, 희생방식을 주목적으로 제조되므로 항상 철 소지보다 낮은 전위를 유지하여야 한다. 실험 초기

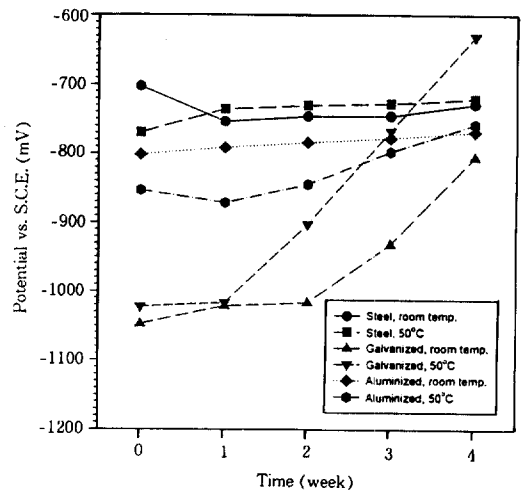


Fig. 4. Potential variation with materials in static state at room temperature and 50°C.

에 갈바나이징 층 및 알루미늄이징 층은 철 소지보다 낮은 전위를 보이지만 시간이 경과함에 따라 이러한 양상이 달라지는 경우도 있다.⁶⁾

Fig. 4는 상온과 50°C, 정지 상태의 해수 중에서 4주간 부식전위의 변화를 관찰한 결과로서, 철 소지와 알루미늄이징 층의 경우 비교적 안정한 전위를 지속적으로 유지하였으나 갈바나이징 층의 경우 3주 이후부터 급격한 전위의 상승을 보이고 있다. 이는 갈바나이징 층이 부식에 의해 소모되어 점차적으로 희생 방식능을 상실해 가는 것을 보여주고 있으며, 예상외로 갈바나이징 층의 소모속도가 빠른 것을 알 수 있다.

부식속도가 빠른 50°C에서 전위의 변화를 관찰하면 갈바나이징 층은 급격히 소모되어 2주 후부터 전위의 상승을 나타내었으며 철소지의 부식에 의한 붉은 녹을 관찰할 수 있었고, 실험 종료시점인 4주 후에는 철 소지에 대해 전위의 역전현상까지 나타내고 있다. 이것은 빠른 부식에 의해 철 소지가 노출됨과 동시에 이온농도의 변화에 의해 생긴 현상으로 판단된다. 그러나 알루미늄이징 층의 경우 실험 종료시점까지 전위의 역전현상은 관찰되지 않았다.

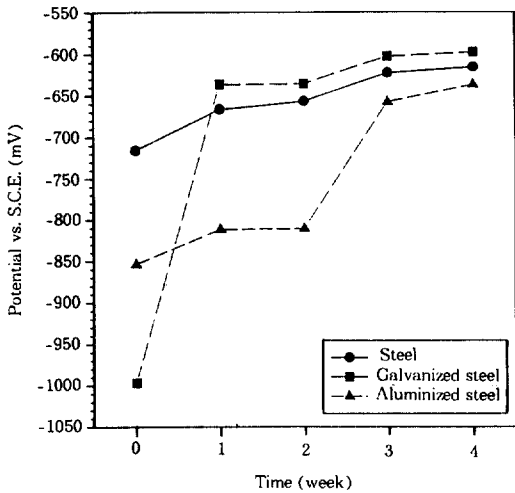


Fig. 5. Potential variation of alloyed layer in agitated state at 80°C.

3.4 합금층의 특성

갈바나이징강 및 알루미늄이징강은 아연 혹은 알루미늄 표면층 사이에 합금층이 존재하게 된다. 따라서 표층의 손상, 희생방식 작용에 의한 손실 등에 의해 해수에 노출되는 합금층의 철 소지에 대한 희생 방식능 유무와 합금층의 해수 중 수명을 파악하는 것도 중요하다.⁷⁾ 실험에 사용한 합금층 노출 시편은 앞서 표면처리에 따른 층간구조 확인을 위해 실시한 정전류 시험 결과를 기준으로 제작, 사용하였다.

합금층 노출 시편 역시 4주간 해수 중에 침적시켜서 주기적인 전위의 변화를 관찰하였다. 대표적으로 Fig. 5와 같이 80°C, 교반 상태에서의 경향을 보면 갈바나이징 합금층은 1주 후에 이미 희생 방식능을 상실하였으며, 알루미늄이징 합금층의 경우 3주 이후부터 희생 방식능이 약해지는 것을 볼 수 있다. 여기서 갈바나이징 및 알루미늄이징 합금층이 희생 방식능을 보유하고는 있으나 전면부식에 의해 합금층이 소실되는 속도가 갈바나이징 합금층이 더 빠르다는 것을 추측할 수 있다.

각 시편의 실제 부식속도를 구하기 위해

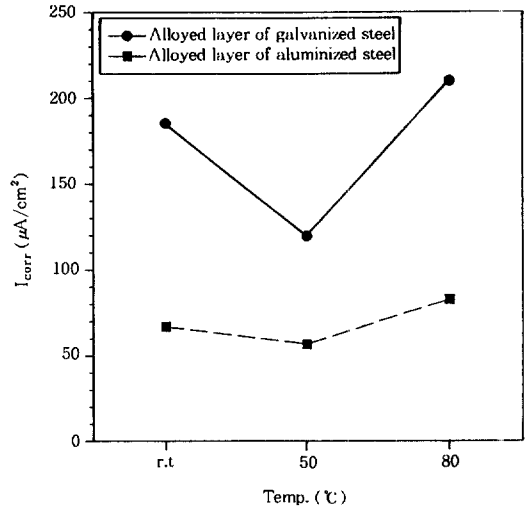
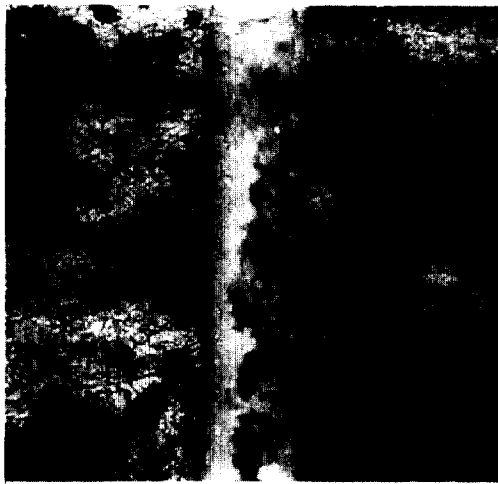


Fig. 6. Comparison of corrosion current in galvanized and aluminized steel at agitated state.

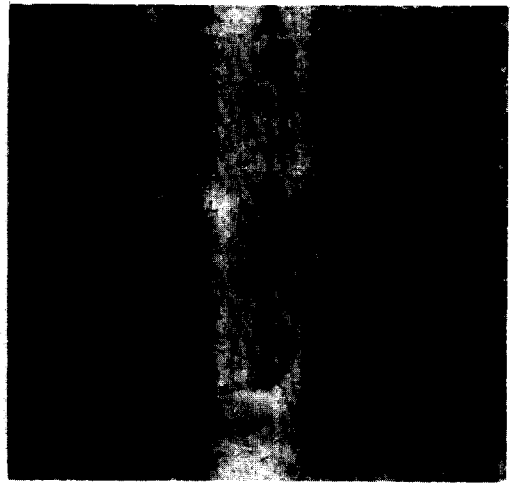
Tafel 시험을 행하였으며 Fig. 6과 같이 전 은 도구간에 있어 갈바나이징 합금층의 부식전류밀도가 높게 나타남으로서 갈바나이징 합금층의 부식속도가 더 빠른 것을 알 수 있다. 그러나 합금층의 조성을 정확하게 결정할 수 없으므로 정량적인 부식률을 구하는 것은 무의미하다고 판단된다.

3.5 희생방식 시험

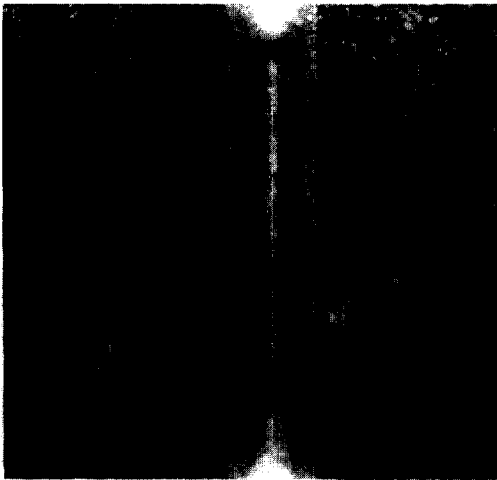
실제 해수 중에서의 희생 방식능을 시험하기 위하여 시편 표면에 폭 1.8mm, 깊이 2mm 정도의 인공적인 notch를 가공한 뒤, 해수 중에 4주 동안 침적하여 각 시편 표면에서의 변화를 관찰하였다. Fig. 7에 보이는 갈바나이징강의 경우, 정지 해수 중에서는 notch 표면에 발청 현상은 일어나지 않았고 아연의 부식염이 notch 표면을 덮고 있었다. 또한 2주 후에는 합금층이 어느 정도 드러나기 시작했으며 4주 후에는 아연층이 거의 대부분 소실되고 합금층에 의해서만 희생 방식이 진행되고 있다. 교반 상태에서도 정지 상태와 같은 희생 방식능을 확인할 수 있었으며 notch 표면의 부식염은 교반에 의해 제거되어 매끈한 표면을 가진다. 그러나 교반 상태에서는



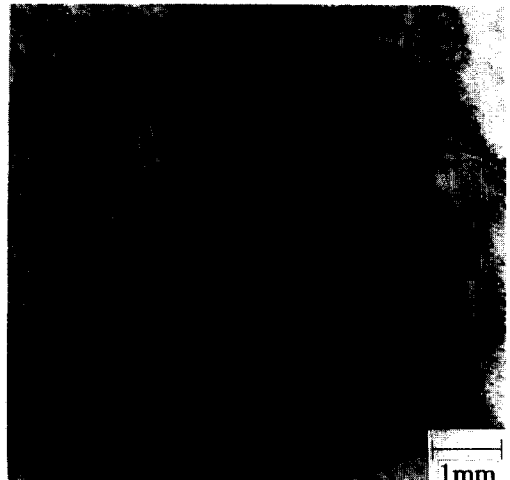
(a) Static state, after 2 weeks



(b) Static state, after 4 weeks



(c) Agitated state, after 2 weeks



(d) Agitated state, after 4 weeks

Fig. 7. Corroded surface of galvanized steel with artificial notch at room temperature, (a) Static state, after 2 weeks (b) Static state, after 4 weeks (c) Agitated state, after 2 weeks (d) Agitated state, after 4 weeks.

갈바나이징 층의 부식속도가 현저하게 증가하여 2주 후에 합금층이 완전히 노출되었으며, 4주 후에는 철 소지마저 노출되어 갈바나이징 층의 희생 방식능은 소실되었다. 즉, 4주 후 교반 상태에서는 notch에서의 발청 및 철 소지에서의 pitting을 관찰할 수 있다.

Fig. 8은 알루미늄이징강의 경우로 여기서는 갈바나이징강의 경우와 반대로 정지 상태에서는

발청을 나타내었으나 교반 상태에서는 발청을 관찰할 수 없다. 정지 상태에서 나타난 발청은 소위 crevice corrosion으로 판단되며 이는 산소 농담전지의 형성이 주된 요인이다. 정지 상태에서 발청이 일어난 원인으로서 알루미늄이징 층은 갈바나이징 층에 비해서 부식전위가 높기 때문에 산소농담 전위차를 극복하지 못하여 crevice corrosion이 우세하게 진행된 것이라 판단

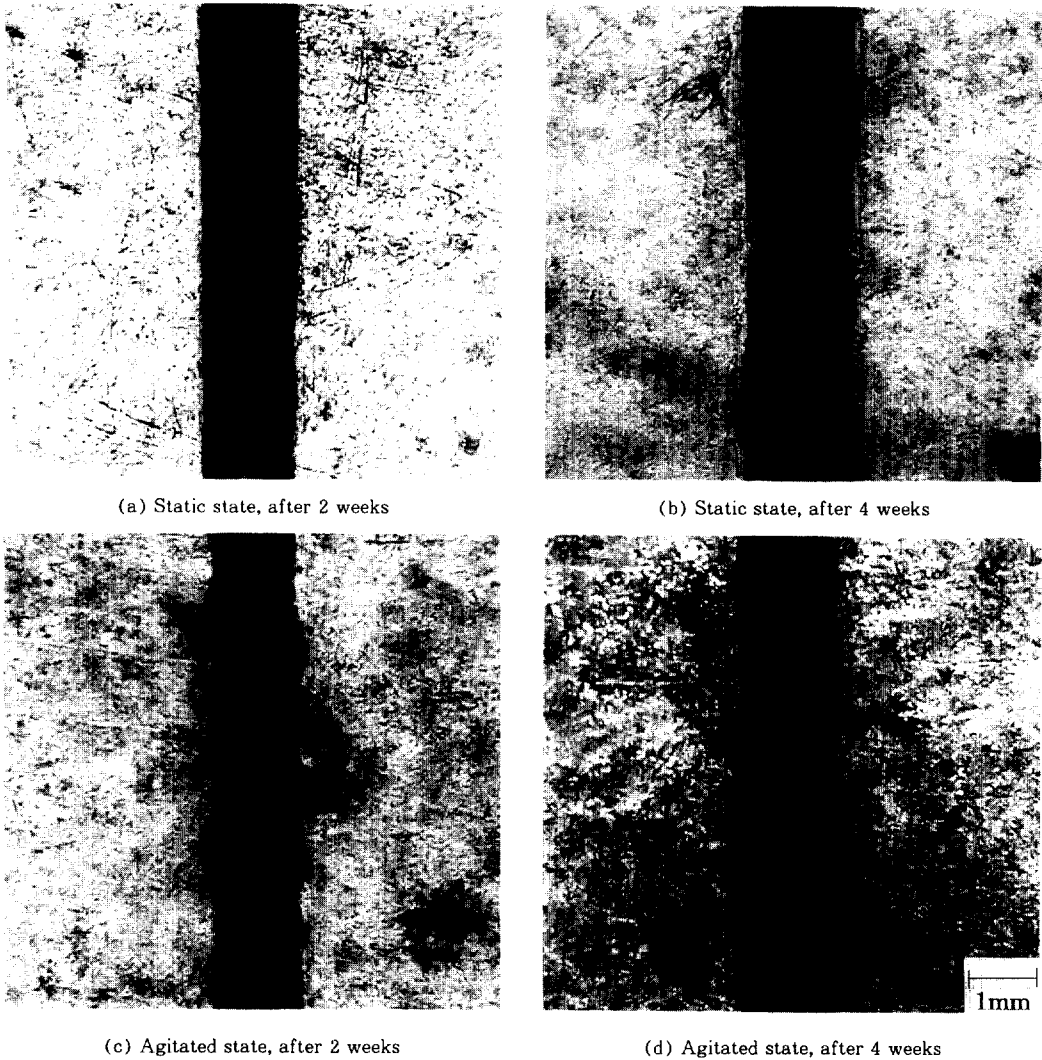


Fig. 8. Corroded surface of aluminized steel with artificial notch at room temperature, (a) Static state, after 2 weeks (b) Static state, after 4 weeks (c) Agitated state, after 2 weeks (d) Agitated state, after 4 weeks.

된다. 교반 상태에서는 유속에 의해 산소의 농도가 균일하므로 crevice corrosion은 발생하지 않으며 알루미나이징 층에 의한 희생방식작용이 우세하여 notch부에서의 발청은 일어나지 않는다.

3.6 부식중량 시험

갈바나이징강 및 알루미나이징강이 희생방식을 목적으로 제작된 것이기는 하지만 전면부식

(general corrosion)속도가 높다면 희생방식 수명은 짧아지게 된다. 따라서 전면 부식률을 구해서 각각의 수명을 알아보기 위해 각 시편을 4주 동안 해수에 침적시켜 부식감량을 측정하였다.

Fig. 9는 그 결과로서 알루미나이징강, 갈바나이징강, 무처리강의 순으로 부식감량이 적은 것을 알 수 있다. 또한 부식감량은 온도가 증가하면 대체로 증가하며, 교반에 의해서도 증가한다.

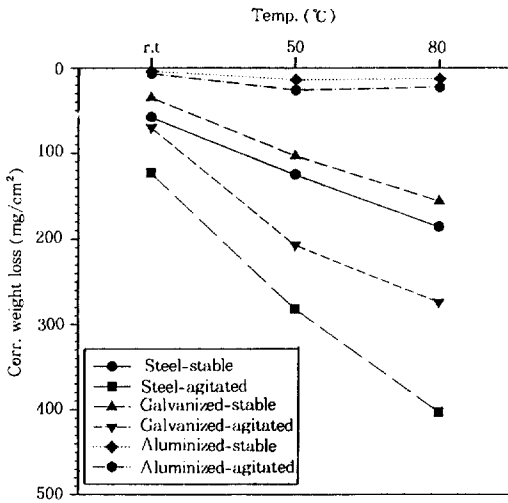


Fig. 9. Comparison of corrosion weight loss with materials in static and agitated condition.

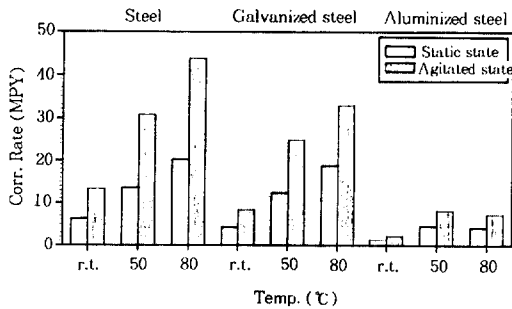


Fig. 10. Comparison of corrosion rate with materials in static and agitated condition.

특이할 만한 사실은 알루미늄이징강의 부식감량이 상대적으로 매우 적다는 것이다. 4주간의 해수 침지 실험후 각 시편의 표면 상태를 관찰해보면 무처리강의 경우는 정지 상태에서는 모서리 부분에서 하나의 pit가 발생해서 시편의 전 표면으로 성장되어 가는 양상이며, 교반 상태에서는 다수의 pit가 개별적으로 발생해서 성장하고 부식생성 물질들은 교반에 의해 어느 정도 제거된 상태가 된다.

갈바나이징강의 경우는 정지 상태에서는 합금층의 노출이 일어나고 발청 현상은 보이지 않으나 부식속도가 빠른 교반 상태에서는 합금층이

제거되고 철 소지가 노출됨과 동시에 발청 현상을 보이게 된다. 반면에 알루미늄이징강의 경우는 침지 전후의 표면 상태에 별 차이점이 없으며 발청 현상은 나타나지 않았다.

이러한 부식중량 시험에 의한 결과를 부식속도(MPY)로 환산하여 나타내면 Fig. 10과 같이 된다. 그림에서 보면 전면 부식속도는 알루미늄이징강이 가장 낮은 것을 알 수 있으며, 따라서 알루미늄이징강의 수명이 갈바나이징강에 비해서 우수하다는 것을 알 수 있다. 또한 Tafel 시험에 의해 전기화학적 방법으로 각 시편의 전면 부식속도를 측정된 결과를 보면 부식중량 시험에 의한 부식속도와 유사한 결과를 얻은 바 있다. 대체적으로 부식속도는 온도 증가와 교반에 의해 증가하였으며 알루미늄이징강의 부식속도가 가장 낮음을 알 수 있다.

4. 결 론

해수용 배관으로 사용되고 있는 갈바나이징강과 알루미늄이징강의 해수중 부식특성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 갈바나이징강의 갈바나이징 층과 알루미늄이징강의 알루미늄이징 층은 온도가 높고 교반이 동반되는 경우 해수에 대한 부식저항성이 현저하게 감소하였다.
- 2) 갈바나이징강은 알루미늄이징강에 비해서 철 소지에 비해 갈바나이징 층의 Active한 전위로 인해 희생 방식작용은 강하지만 갈바나이징 층의 부식속도가 빠르므로 희생 방식작용은 장기간 지속될 수 없다.
- 3) 알루미늄이징강은 알루미늄이징 층의 Noble한 전위로 인하여 희생 방식능은 갈바나이징강에 비해서 떨어지지만 전면부식에 대한 저항성은 높아 배관 수명의 장기간 사용에는 유리하다고 할 수 있다.
- 4) 갈바나이징강이 해수용 분위기에서 사용될 경우 2~3개월 이내에 갈바나이징 층의 대부분

이 소모될 것으로 예상되어 해수용 배관으로서 갈바나이징강의 사용은 적절하지 않다고 할 수 있다.

5. 참 고 문 헌

1. Seimour K. Coburn, "Corrosion source book", p. 37, ASM, U.S.A., 1984.
2. Denny A. Jones, "Principles and prevention of corrosion", 2nd ed., p. 477, Prentice Hall, U.S.A., 1996.
3. Thomas H. Cook, "Metal Finishing", May, 39, 1991.
4. "Metals Handbook", 9th ed., Vol. 13, p. 432, ASM, U.S.A., 1987.
5. 金大龍, 尹秉河, "金屬電氣化學의 理論과 應用", p. 167, 螢雪出版社, 1982.
6. "알마의 새로운 용도", 알마工業株式會社.
7. Philip A. Schweitzer, "Handbook of corrosion resistance piping", p. 201, Industrial Press, Newyork, U.S.A., 1986.