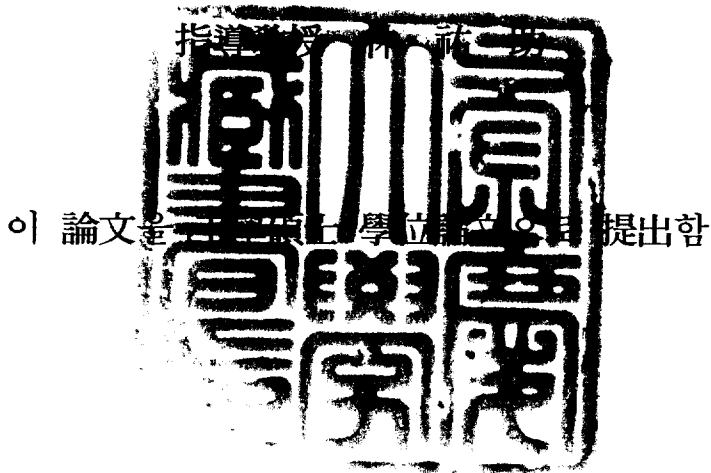


工学碩士 學位論文

산성환경에서 라이닝 강재의
부식방지에 관한 연구



2006 年 2月

釜慶大學校 産業大學院

自動車工學科

李 判 雨

이판우의 공학석사 학위논문을 인준함

2005 年 12 月

주 심 공학박사 김 남 식



위 원 공학박사 이 도 형



위 원 공학박사 임 우 조



목 차

Abstract	3
1. 서 론	5
2. 방식피복재의 이론적 고찰	7
2.1 산성환경에서 설비의 부식 및 사례	7
2.1.1 산수용액(酸水溶液)의 부식특성	7
2.1.2 고온가스 환경의 연소가스에 의한부식	9
2.2 방식피복재의 특성 및 종류	11
2.2.1 피복에 의한 방식법	11
2.2.2 피복방식법의 분류	11
2.3 전기화학적 분극에 의한 피복강재의 평가	12
3. 시험편 및 실험방법	16
3.1 시험재료	16
3.2 라이닝 강재의 시험편	18
3.3 라이닝강재의 부식방지에 대한 실험장치 및 실험방법	19
3.3.1 전기화학적 부식방지실험 장치 및 방법	19
3.3.2 산저항성 실험방법	24

4. 실험결과 및 고찰	27
4.1 Epoxy metal 라이닝강재의 산저항성 거동	27
4.2 Epoxy glass flake 라이닝강재의 산저항성 거동	34
4.3 Vinylester glass flake 라이닝강재의 산저항성 거동	40
4.4 각 라이닝강재의 산저항성 특성비교	50
5. 결론	56
참고문헌	58

The Study on the Corrosion Control of Lining for Mild Steel in Acidic Environment

Pan-Woo Lee

*Department of Automotive Engineering
Graduate School of industry
Pukyong National University*

Abstract

Industrial development and income increase causes rapid increase in using fossil energy like coal, petroleum and natural gas, and it results in accelerating acidic environment owing to the increase of air pollution substance, such as SO_x , NO_x , THC, HCl and CO etc. Therefore, corrosion damage is accelerated in economizer, air preheat, duct and incinerator that is using acidic environment.

Organic coating to prevent the corrosion on the metal structure is widely used owing to the advantage of convenience and economical efficiency. But paint and epoxy used in organic coating are not enough to prevent the corrosive damage from acidic corrosion of coating occurred on the energy system.

Therefore, it needs to develop the new coating materials to protect

those acidic corrosion damages.

In this paper, corrosion of epoxy metal, epoxy glass flake and vinylester glass flake lining for SS 400 was investigated under acidic environment by electrochemical corrosion tests and sulfuric acid resistance test.

The main results obtained are as follows ;

- 1) In case of epoxy metal lining for SS 400, corrosion current density in the forth acid resistance test is lower than in the third test, but that is higher than in the third test with increasing the anodic potential.
- 2) In the repetitive acid resistance test of epoxy metal lining for SS 400, the crack of lining layer progresses toward depth direction. And, the crack aspect of lining layer appears clearly and separation occurs at a time.
- 3) The corrosion current density of epoxy glass flake lining for SS 400 from the first acid resistance test is high, and the damage, such as blistering, severe elution and burn, occurs.
- 4) In the sixth acid resistance repetition test, the corrosion current density of vinylester glass flake lining for SS 400 is negligibly low.
- 5) The surface damage of vinylester glass flake lining for SS 400, such as blistering and micro crack, is not distinct, but micro crack grows gradually.
- 6) The acid resistance is good in order of vinylester glass flake lining > epoxy metal lining > epoxy glass flake lining for SS 400.

1. 서 론

전반적인 산업발전 및 소득증가에 따라 석탄, 석유, 가스 등의 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있다. 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 유황화합물, 질소화합물, 산화물 등의 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 수질은 오염화되고 있다^(1, 2). 이들 대기오염물질(SO_2 , SO_3 , CO 및 THC)은 대기 중의 수분이나 물에 혼입되거나 산성비에 의해 하천수나 강물 등의 담수가 산성화되며, HCl 및 Cl_2 등은 담수의 비저항이 낮아지는 원인이 되기도 한다^(3, 4).

또 산업용 보일러에서 중유중의 S(황)는 연소에 의해서 SO_2 로 되고, 이것이 적당한 조건에서 SO_3 로 다시 산화된다. SO_3 가 생성되면 연소가스 중의 수증기의 노점이 상승되므로 연소가스가 접한 곳에 그 노점보다 낮은 곳이 있으면 그 곳에 연소가스 중의 수증기가 응결하고 SO_3 가 용입하므로 심한 산부식을 일으킨다. 이러한 부식을 노점부식(dew point corrosion)이라고 한다⁽⁵⁾. 특히, 산업용 보일러에서 공기에열기, 절탄기, 탈황장치 등의 연도시스템은 산노점부식을 일으키며, 화력발전소의 절탄기로부터 drain된 응축수의 pH는 -0.9로 강산성인 경우도 있다⁽⁶⁾.

이러한 강산성 환경에서 탄소강재의 부식이 심할 뿐만 아니라 스테인레스강재도 전면부식으로 인한 두께감소가 크고 공식이나 극간부식 등의 국부부식을 발생시킨다. 그러므로 산업용 보일러의 연도시스템에 내식성, 내마모성, 경제성 등의 측면에서 금속계나 비금속계 코팅(coating)이나 라이닝(lining)이 실시되고 있으나, 산업용 보일러 연도시스템의 코팅강재나

라이닝강재에 대한 산부식특성에 관한 정량적인 연구는 거의 찾아 볼 수 없다^(7, 8, 9, 10, 11, 12).

따라서 본 연구에서는 강산성환경 중에서 epoxy metal 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝 강재의 부식손상 억제에 관한 연구를 하기 위하여, vinylester resin과 epoxy resin에 유리입자를 혼합하여 만든 신소재 복합라이닝재를 일반구조용 압연강재(SS 400)에 라이닝한 vinylester glass flake 라이닝강재 및 epoxy glass flake 라이닝강재 그리고 epoxy metal 라이닝강재에 대해서 강산성 환경 중에서 산저항성 실험과 동시에 Potentiostat/Galvanostat 시험장치에 의한 전기화학적 분극시험을 실시하고, 이때의 산저항성 거동 및 전기화학적 부식방지특성을 관찰·조사하였다.

이러한 실험결과를 토대로 하여, vinylester glass flake 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 epoxy metal 라이닝강재의 산저항성 거동, 산저항성 시험 후 전기화학적 부식방지특성을 규명함으로써 화력발전소, 열병합발전소와 산업용 보일러 연도시스템, 소각로 그리고 각종 환경 설비에 있어서 강산성환경 시스템 부위의 부식방지에 대한 설계, 제작 및 보수 유지의 기초자료로 활용하는데 기여하고자 한다.

2. 방식피복재의 이론적 고찰

2.1 산성환경에서 설비의 부식 및 사례

2.1.1 산수용액(酸水溶液)의 부식특성

1) 무기산(無機酸)

금속의 부식은 Pourbaix에 나타난 바와 같이 전위 및 수소이온 농도에 크게 의존한다. 일반적으로 수소이온의 농도가 상승하면 그 환원전위가 캐소드반응이 되어 활성부식속도가 상승하며 부동태 금속의 경우 산화물피막의 용해성 상승으로 부동태를 유지하기 어려워 부식경향이 현저히 증대한다. 따라서 수소이온을 다량으로 포함하는 산수용액은 부식환경 중에서 가장 가혹한 환경이라 할 수 있다. 한편, 용액의 캐소드 반응을 촉진하기 때문에 부식을 증대시킨다. 그러나 부동태 금속의 경우는 조건에 따라 산화제가 부동태화를 발생역으로 부식을 억제하기도 한다. 이처럼 산의 부식성은 H^+ 의 해리도(解離度)에 의존하는 산으로서의 강도 외에 산의 아니온축이 보유하는 산화성 정도에 따라서도 복잡하게 변화한다. 이들 성질에 주목하면서 각종 형태의 부식성을 살펴본다.

(1) 황산

황산의 금속에 대한 부식성을 그 농도에 따라 크게 변화한다. 즉, 고농도의 황산은 강한 산화성으로 금속을 부동태화시킬 수 있는데 반해 저농도에서는 단순히 강산으로서만 작용해 부식성이 증가한다.

(2) 염산

염산은 금속에 대해서 가장 내식성이 강하지만, 실용금속재료에 의한 취급이 곤란한 경우가 많다. 이것은 아니온측의 Cl이 황산의 경우와 같은 난용성염(難溶性鹽)을 형성하지 않으며 대부분 금속의 부식속도는 그 농도와 함께 지수관계적으로 증대하기 때문이다.

(3) 질산

질산은 산화성이 강한 산으로, 전농도에 걸쳐 강한 산화성을 나타낸다. 따라서 부동태형의 금속은 일반적으로 양호한 내식성을 나타낸다고 할 수 있다. 그러나 저농도측은 상대적으로 산화작용이 약하므로 부동태화 능력이 약한 재료는 격렬한 부식을 일으킨다.

(4) 인산

인산의 부식성은 황산과 유사하지만, 전반적으로 황산보다는 부식성이 작아 취급이 용이하다. 순수 인산에 대해서는 오스테이ना이트계 스테인레스강이 양호한 내식성을 나타낸다.

2) 유기산

(1) 개미산

개미산은 유기산중에서는 가장 부식성이 강한 산의 하나로 철 및 알루미늄 등은 상온에서도 심하게 부식된다.

(2) 초산

초산의 부식성은 저온에서 저하해 대부분의 스테인레스강이나 알루미늄이 양호한 내식성을 나타낸다⁽¹³⁾.

2.1.2 고온가스 환경의 연소가스에 의한부식

1) 황산노점부식

연소가스중의 SO_3 와 수분은 가스온도가 낮아지면 H_2SO_4 로서 금속표면에 응축해 금속을 부속시키는데 이것을 황산노점부식(黃酸露点腐)이라 한다. 이러한 부식 현상은 연소가스의 온도가 저하되는 열회수장치(熱回收裝置)나 연도(煙道)에서 발생한다. 노점온도(露点溫度)는 SO_3 및 수분량에 의존하는데, 연소가스의 경우 약 150°C 정도이다. 실제로 H_2SO_4 응축이 발생하는 것은 어느 정도 냉각된 약 120°C 이하이다. H_2SO_4 의 농도응축은 온도에 따라 변하는데 고온일수록 농도가 높다. 예를 들면 120°C 에서는 70 ~ 80%, 60°C 에서는 40~50% 정도이다.

고농도에서 우수한 내식성을 나타내는 금속재료는 거의 없어 고Ni합금이라고 탄소강의 1/3 ~ 1/5 정도가 부식된다. 저합금내후성강(低合金耐候性鋼)이나 내황산노점부식강(耐黃酸露点腐蝕鋼)은 부식을 1/2~1/3 로 감소시키므로 경제적인 가치가 있다.

예를 들어 황산노점부식이 발생하는 경우는 120°C 의 고온이지만 연소가스 중에서 발생하는 부식으로는 온도가 낮기 때문에 보일러 관계자들은 「저온부식(低溫腐蝕)」이라 부르기도 한다. 이것에 대해 바나듐어택이나 알칼리황산염에 의한 부식을 「고온부식(高溫腐蝕)」이라 한다⁽¹⁴⁾.



Photo. 1 Appearance of GGH by acidic corrosion

2.2 방식피복재의 특성 및 종류

2.2.1 피복에 의한 방식법

방식하고자 하는 각종 설비의 금속표면에 도료(paint)를 비롯하여 내식성이 우수한 금속 또는 비금속으로 피복하는 방법이 있다. 설비의 금속표면에 그 보다 내식성이 좋은 다른 종류의 금속이나 합금을 피복하여 방식하는 방법이며, 도금, 용사, 확산침투, 접합 등에 의해서 이루어지고, 이들은 주로 철강재에 대하여 적용되고 있다. 또한 비금속은 그 본성으로 보아 금속보다 내식성이 우수하기 때문에 비금속물질을 금속표면에 피복하는 것은 유용한 방식법의 하나가 된다. 금속의 표면을 화성하여, 즉 부식생성물을 만들어서 그것으로 금속표면을 피복하는 방법과 바탕(소지)금속과는 관계가 없는 도료 등의 물질로 금속표면에 필해서 피복하는 방법의 2가지가 있다. 일반적으로 전자는 밀착성은 좋지만 두껍게 할 수 없다. 후자는 반대로 두껍게 하기는 쉽지만 밀착성에 문제가 있다⁽¹⁵⁾.

2.2.2 피복방식법의 분류

1) 금속피복

- (1) 양극피복(anodic or sacrificial coating)
- (2) 음극피복(cathodic or noble coating)
- (3) 피복방식법(전기도금, 용융도금, 화학도금, 용사법, 금속침투법, 클래딩)

(4) 도금법(아연,알루미늄,니켈,카드뮴,주석,연도금 등이 있다.)

2) 비금속 피복(무기피복)

(1) 유기질 에나멜(vitreous enamel)

(2) 화성피복(chemical coating)

o. 인산염산피막(phosphate coating)

o. 산화물피막(oxide coating)

o. 크롬산염피막(chromate coating)

3) 유기피복

(1) 도료의 구성요소 : 결합제, 안료, 첨가제, 용제

(2) 코팅 및 라이닝의 종류(중방식 도료)

o. 연단계 도료, 무기질아연말 도료, 염화고무계 도료, 후막형 에폭시수지도료, 폴리우레탄 도료, 자연건조형 불소수지, 콜탈에폭시 도료

(3) 열경화성 수지

(4) 열가소성 수지⁽¹⁶⁾.

2.3 전기화학적 분극에 의한 피복강재의 평가

정전위 양극분극곡선(定電位陽極分極曲線 ; potentiostatic anodic polarization curve)은 합금의 내식성(耐蝕性)과 용액의 부식성(腐蝕性)을 판단하는데 사용될 수 있다. 정전위 양극분극곡선은 수 시간 내에 얻어질 수 있지만 재래식 실험의 결과를 얻는 데에는 수주, 수개월, 또는 그 이상의 시간이 소요될 수 있다.

정전위 양극분극실험(定電位陽極分極實驗 ; potentiostatic anodic polarization experiment)은 어떤 특수한 환경에서 사용될 후보 합금들에 대한 내식성을 서로 비교하기 위해 종종 사용되고 있다.

Fig. 1은 네 종류의 합금 A, B, C, D에 대한 양극분극곡선을 비교하였다⁽¹⁷⁾. 분위기 1과 같은 환원성 분위기(산화제 없는)에서는 비부동태 합금(非不動態合金) A와 부분부동태 합금(部分不動態合金) B가 활성 분위기에서 더 낮은 부식속도를 가지고 있으며 따라서 더 우수한 합금으로 판정 받게 될 것이다. 즉 분위기 1에서는 두 부동태 합금 C와 D의 경우보다 합

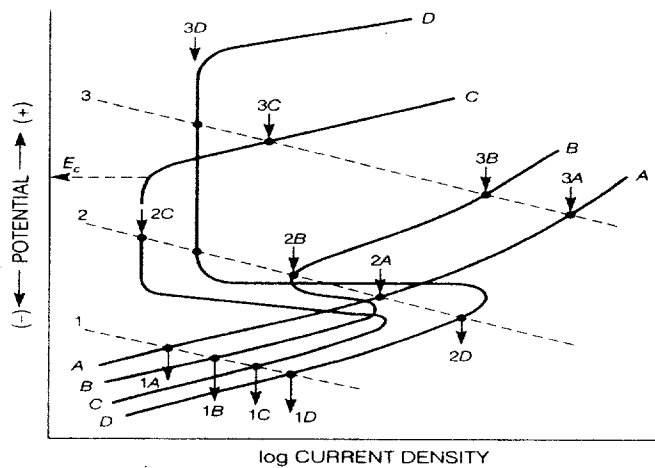


Fig. 1 Schematic anodic polarization curves for hypothetical alloy A, B, C and D, illustrating evaluation in various chemical condition : 1, reducing ; 2, moderately oxidizing ; 3, highly oxidizing

금 A와 B의 부식속도(즉 전류밀도)가 더 낮다(합금 A와 B의 전류밀도 $i_{corr, 1A}$ 및 $i_{corr, 1B}$ 를 편의상 1A 및 1B로 표시하였다). 부동태를 만들기 위한 합금원소-특히 크롬-의 첨가로 인해 합금 C와 D는 가격이 더 비싸며 따라서 분위기 1과 같은 조건에서는 굳이 이들 합금을 사용해야 할 필요가 없다.

분위기 2와 같은 어느 정도 산화성인 분위기에서는 부동태 합금 C가 추천되어질 것이다. 그 이유는 합금 D만이 부동태를 만들면서 환원곡선이 산화곡선(양극곡선)의 임계전류밀도와 만나지 않고 안정된 부동태를 유지할 수 있기 때문이다. 합금 B의 경우에도 환원곡선이 양극곡선의 임계전류밀도와 만나지 않고 부동태를 만들기는 하지만 2B에서의 부동태 전류밀도가 만족할 만큼 낮지 않을 뿐만 아니라 부동태 영역이 넓지 않아 부동태 상태의 훌륭한 내식성을 보장할 수가 없다. 한편 합금 D는 활성상태도 가능하고(2D) 부동태 상태도 가능한 경계선 부동태(境界線不動態 ; borderline passivity)상태에 있어 추천할 수 없다. 경계선 부동태의 합금은 활성상태에 있는 경우가 더 일반적이며 따라서 활성상태를 기준으로 생각해야 한다.

비부동태합금 A의 경우에는 상당히 높은 부식속도를 그래프로부터 예측할 수 있다 (2A).

분위기 3과 같은 강산화성 분위기에서는 합금 D가 추천되어질 것이다. 합금 D는 이 분위기에서 환원곡선이 산화곡선의 임계전류밀도와 만나지 않고 안정된 부동태를 유지하며 대단히 낮은 부식속도를 가진다(3D). 합금 C의 경우에는 부동태가 전위 E_c 에서 파괴되며 부식속도는 3C로 증가

된다(이 값은 부동태 전류밀도 $2C$ 보다 훨씬 크다). 물론 합금 A와 B는 강산화성 분위기에서 내식성을 전혀 가지지 못한다.

전위 E_c 에서 발생하는 합금 C의 부동태 파괴현상은 핏트 또는 틈에서의 국부부식 개시 때문으로 추정된다. 합금 C와 D의 부동태 상태에서의 부식속도 $2C$ 와 $3D$ 는 대단히 낮으며 두 합금의 부식속도에 큰 차이는 없다.

결론적으로, 합금의 부식속도는 정전위 양극분극실험으로부터 얻은 다음의 인자들에 의해 판단될 수 있다.

1) 활성상태(活性狀態 ; active state)에서는 합금이 부동태 합금이거나 비부동태 합금이거나에 관계없이 부식속도가 양극전류밀도에 의존한다.

2) 부동태 상태(不動態狀態 ; passive state)의 낮은 부식속도를 얻기 위해서는 부동태 전위 E_{pp} 에서 환원전류밀도(환원속도) i_c 가 부동태를 위한 임계전류밀도 i_{cric} 보다 더 커야 한다.

3) 활성태 상태도 부동태 상태도 모두 가능한 경계선 부동태(境界線 不動態 ; borderline passivity)는 피해야 한다.

4) 산화성 분위기(酸化性雰圍氣 ; oxidizing condition)에서 부동태의 통과로 인한 또는 국부 부식으로 인한 부동태 피막의 파괴는 피해야 한다.

5) 산화성 분위기에서의 부동태 상태는 내식성을 얻기 위해서 반드시 필요하다. 그러나 부동태 전류밀도(不動態 電流密度 ; passive current density)의 작은 변화는 별로 중요하지 않다.

3. 시험편 및 실험방법

3.1 시험재료

1) 모재의 시험재료

본 실험에 사용된 시험편의 모재인 일반구조용 압연강재(SS 400)의 화학적 성분 및 기계적 특성을 Table 1에 나타내었다.

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties
of used material (SS 400)

Chemical composition (Wt %)	C	Si	Mn	P	S	Cu
	0.16	0.06	0.58	0.018	0.01	0.10
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)		Yield strength (MPa)		Elongation (%)	
	426		270		25	

2) 라이닝 재의 시험재료

시험재료는 (주)케이코텍에서 내산성라이닝재로 사용하는 epoxy metal 라이닝재, epoxy glass flake 라이닝재 및 vinylester glass flake 라이닝재로 하였으며, 각 라이닝재의 성분은 다음과 같다.

(1) Epoxy metal 라이닝재

Table 2는 본 실험에 사용된 epoxy metal 라이닝재[(주)케이코텍 제
공]의 화학적 조성을 나타내었다.

Table 2 Chemical compositions of epoxy metal lining

Chemical composition (Wt %)	Epoxy Resin	Alumina (Al ₂ O ₃)	Titanium dioxide (TiO ₂)	Zirconium (ZrO ₂)	Reactive Ingredients
	70	7	13	8	2

(2) Epoxy glass flake 라이닝재

Table 3은 본 실험에 사용된 epoxy glass flake 라이닝재[(주)케이코텍 제
공]의 화학적 조성을 나타내었다.

Table 3 Chemical compositions of epoxy glass flake lining

Chemical composition (Wt %)	Epoxy Resin	Titanium dioxide (TiO ₂)	Glass Flake	Reactive Ingredients
	74	8	16	2

(3) Vinylester glass flake 라이닝재

Table 4는 본 실험에 사용된 vinylester glass flake[(주)케이코텍 제
공]의 화학적 조성을 나타내었다.

Table 4 Chemical compositions of vinylester glass flake lining

Chemical composition (Wt %)	Vinylester Resin	Titanium dioxide (TiO ₂)	Glass Flake	Reactive Ingredients
	70	6	21	3

3.2 라이닝 강재의 시험편

Table 1과 같은 화학적 성분 및 기계적 특성을 가진 일반구조용 압연 강판재인 SS 400 시험재료로부터 절취하여 시험편을 제작·가공하였다. 이 시험편의 전표면을 sandblast를 한 후, 아세톤으로 탈지하여 건조시킨 다음, Table 2, Table 3 및 Table 4와 같은 화학적 성분을 가진 vinylester glass flake 라이닝, epoxy glass flake 라이닝 및 epoxy metal 라이닝을 실시하였다. 여기서, 라이닝재료인 vinylester glass

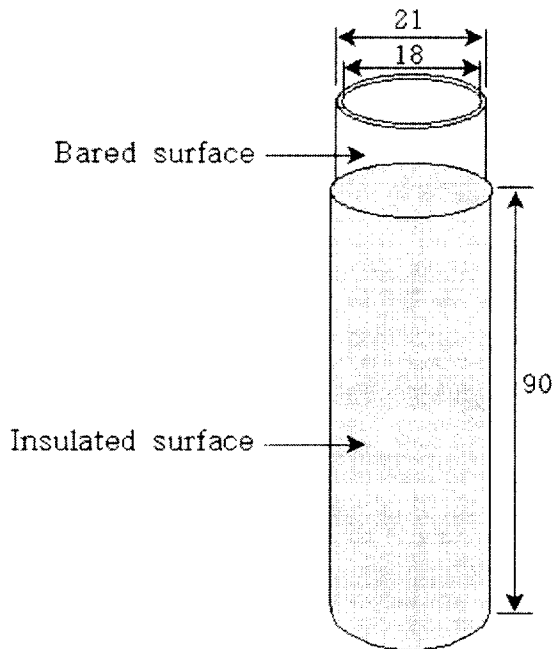


Fig. 2 Dimension of mild steel specimen with lining(unit : mm)

flake, epoxy glass flake 및 epoxy metal 라이닝재로 0.7 mm 두께로 탄소강관재에 라이닝하였다. 이와 같이 탄소강재에 vinylester glass flake, epoxy glass flake 및 epoxy metal 라이닝한 산저항성 및 전기화학적 분극시험편의 형상은 Fig. 2과 같다.

3.3 라이닝강재의 부식방지에 대한 실험장치 및 실험방법

epoxy metal 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재의 산저항성 시험은 ASTM D6137-97를 기준으로 하여 실험하였으며⁽¹⁸⁾, 산저항성 실험하기전 전기화학적 분극실험에 의해 산성환경 중에서 라이닝강재의 균열, pin hole 등 결함에 대한 실험을 실시하였다.

또한 산저항성 시험인 ASTM D6137-97의 산성환경 기준은 황산 (H_2SO_4) 20% 용액 중에서 실험하도록 규정하고 있으나, 실제 화력발전소 보일러의 절탄기에서 생성되는 응축수는 황산 약 40% 용액에 상당하고 있다.

따라서 본 연구에서는 산저항성 거동 및 전기화학적 부식방지 실험의 산성환경을 40% 황산용액으로 각각 일정하게 유지하였다.

3.3.1 전기화학적 부식방지실험 장치 및 방법

본 실험에 사용된 부식 특성시험에 이용될 실험장치는 다른 부식·방식의 평가법 보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에 부식 및 방식 평가법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였다. 이 전기화학적 분극실험장치의 외관은 Photo. 2과 같고, 전체 계통도는 Fig. 3와 같다. 여기서, 전기화학적

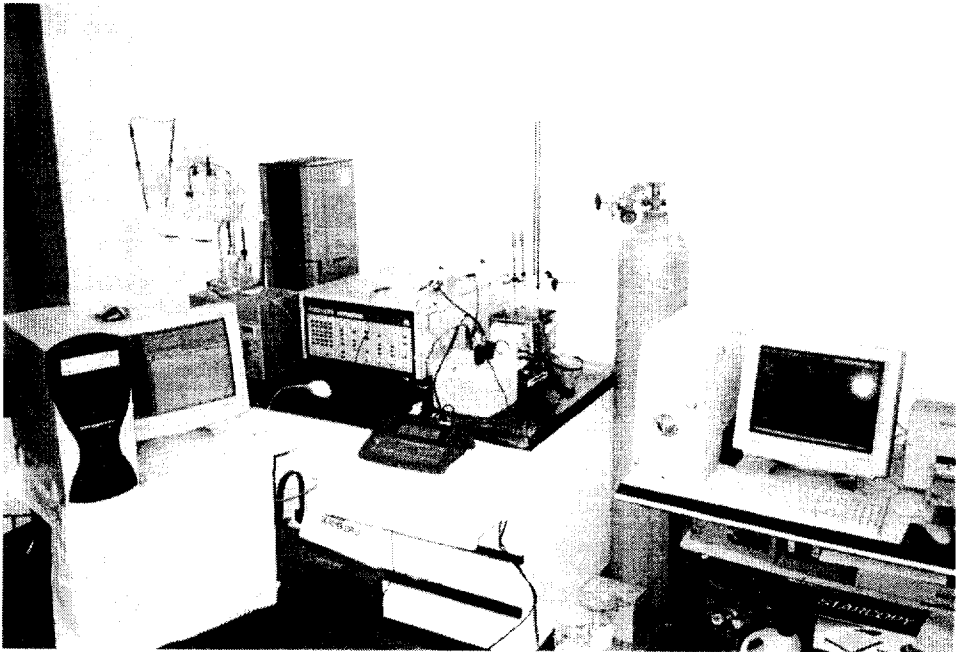
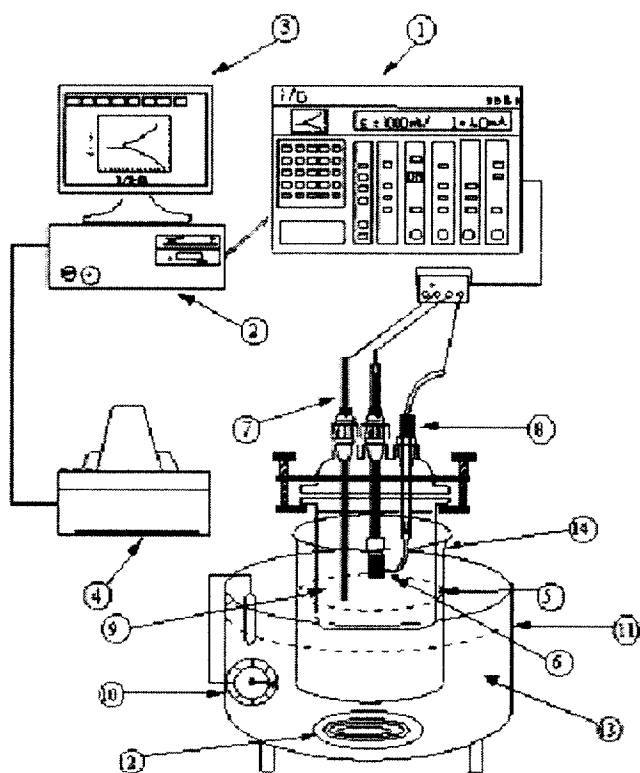


Photo. 2 Appearance of polarization test equipment



- | | |
|----------------------------|--------------------------|
| ① Potentiostat/Galvanostat | ⑧ Reference electrode |
| ② Personal computer | ⑨ Electrolyte |
| ③ Monitor | ⑩ Temperature controller |
| ④ Printer | ⑪ Heater body |
| ⑤ Corrosion cell | ⑫ Heating coil |
| ⑥ Specimen | ⑬ Silicon oil |
| ⑦ Counter electrode | ⑭ Heating beaker |

Fig. 3 Schematic diagram of polarization equipment

분극실험장치는 기준전극으로 포화카로멜기준전극(SCE)을 사용하고, EG & G社의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat와 PC를 이용하였으며, M 352/252 corrosion software를 사용하여 분극 특성시험을 실시하였다. 부식시험은 부식환경조 중에서 시험편을 vinylester glass flake 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 epoxy metal 라이닝강재로 하고, 기준전극은 포화카로멜전극(Saturated calomel electrode, SCE), 보조전극(Counter electrode)은 고밀도 탄소봉으로 하였다.

본 연구의 부식실험에 사용된 vinylester glass flake 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 epoxy metal 라이닝강재의 분극거동을 Potentiostat/Galvanostat Personal computer(M 352/252 corrosion software 장착) Monitor 등을 거쳐서 Printer에서 분극곡선, 부식반응선도 및 부식 Data가 기록되도록 하였으며, 이 분극실험에 대한 흐름도(flow chart)를 Fig. 4에 나타내었다.

부식환경 조건은 증류수 중에 황산(H_2SO_4)을 소량씩 첨가하여 강산성인 황산 40% 용액으로 각각 일정하게 유지하고, 각 부식용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath에 실리콘 오일을 주입하였으며, oil bath에 부식환경조를 설치하였다. 부식용액의 온도는 온도감지기를 설치하여, 온도를 $25 \pm 1^\circ C$ 범위 내에서 유지하도록 하였다

그리고 전기화학적 분극시험에 있어서 Fig. 2의 라이닝 시험편을 증류수 중에서 초음파세척기로 세척한 다음, 아세톤으로 탈지한 후 열풍으로 건조시켰다. 이와 같이 표면처리된 시험편을 Fig. 3의 분극시험장치 회로도와 같이 배선하고, 라이닝시험편을 부식환경조에 침

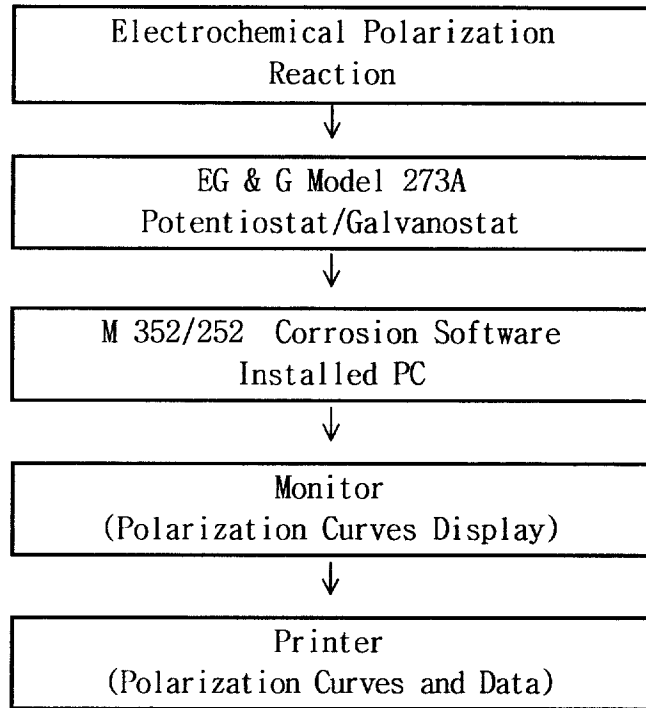


Fig. 4 Flow chart of polarization test equipment

지한 후 자연전위에서 10분간 안정시키고 난 후 각 분극시험을 실시하였다.

이와 같은 전기화학적 분극실험조건은 Table 5와 같다.

Table 5 Experimental conditions of the polarization test

Instrument : EG & G Model 273A
Electrolyte : 40 % H ₂ SO ₄ solution
Material : SS 400
Vinylester glass flake lining for SS 400
Epoxy glass flake lining for SS 400
Epoxy metal lining for SS 400
Temperature : 25±1 °C
Polarization test : Anodic polarization test

3.3.2 산저항성 실험방법

epoxy metal 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재의 산저항성 시험은 ASTM D6137-97를 기준으로 하여 하였으며, 본 연구에서는 다음과 같은 가속산저항성 실험을 실시하였으며, 그 가속산저항성 실험방법은 다음과 같다.

산성환경조건은 증류수 중에 황산(H₂SO₄)을 소량씩 첨가하여 강산

성인 황산 40 %(ASTM D6137-97 기준 :황산 20%)로 일정하게 유지하였다.

첫 번째로, 각 lining 강재 시험편의 균열이나 pin hole 등의 손상을 파악하기 위하여 Photo. 2 및 Fig. 3의 시험장치에 의해 40 % 황산수용액(25⁰C) 중에서 전기화학적 양극분극실험을 실시하였다.

두 번째로, Photo. 3와 같이 40 % 황산 수용액(실험실 온도) 중에서 ASTM D6137-97 기준은 1시간 동안 침지하지만, 본 연구에서는 가속시험으로 24시간 동안 각 시험편의 아래 부분(5cm)을 침지하였다.

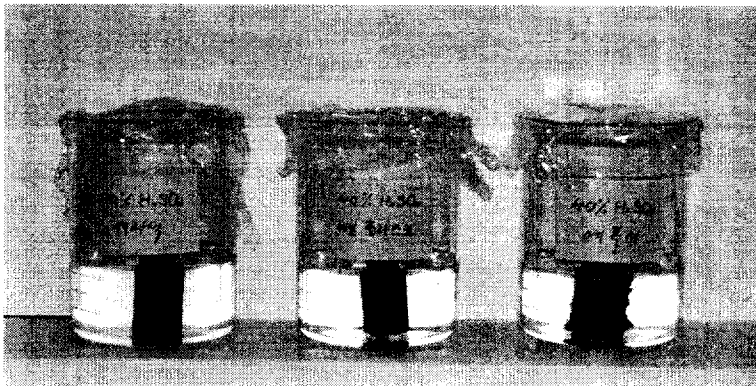


Photo. 3 Schematic diagram of sulfuric acid resistance test

세 번째로, 40 % 황산 수용액으로부터 시험편을 꺼낸 후 실험실온도에서 수직방향으로 약 15분 동안 건조하였다.

네 번째로, Photo. 4와 같은 예열된 전기로 내(온도 :177℃)에 수직방향으로 시험편을 설치하여 16 시간동안 전기로 내에 유지하였다.

다섯 번째로 전기로 내에서 시험편을 꺼낸 다음, 실험실 온도에서 4시간 동안 냉각시켰다.

여섯 번째로 Photo. 2 및 Fig. 3의 시험장치에 의해 40 % 황산 수용액(25⁰C) 중에서 전기화학적 양극분극실험을 실시하였다.

위의 사이클을 6회 반복하면서 전기화학적 부식시험에서 분극특성, 시험편 표면의 pin hole, blistering 및 균열 등의 결함을 관찰·조사하였다.

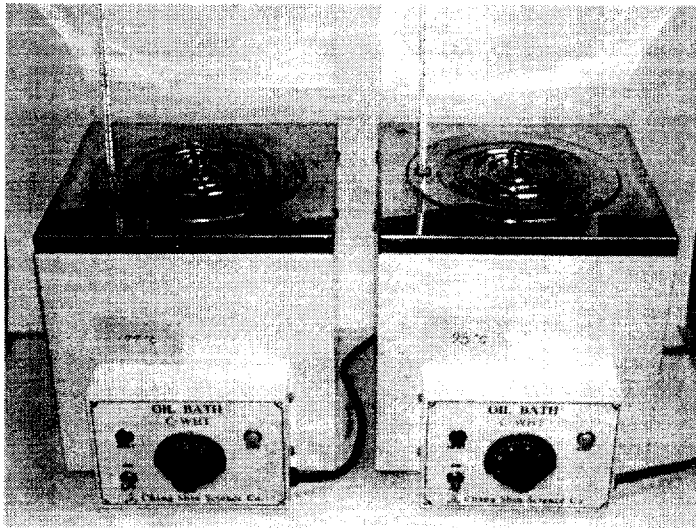


Photo. 4 Appearance of dry furnace equipment

4. 실험결과 및 고찰

4.1 Epoxy metal 라이닝강재의 산저항성 거동

Fig. 5는 40% 황산용액 중에서 epoxy metal 라이닝강재에 대해 산저항성 시험하기 전, 산저항성 시험을 반복적으로 실시하였을 때의 각 cycle의 양극분극곡선(개로전위로부터 양극전위 2000 mV/SCE로 인가)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

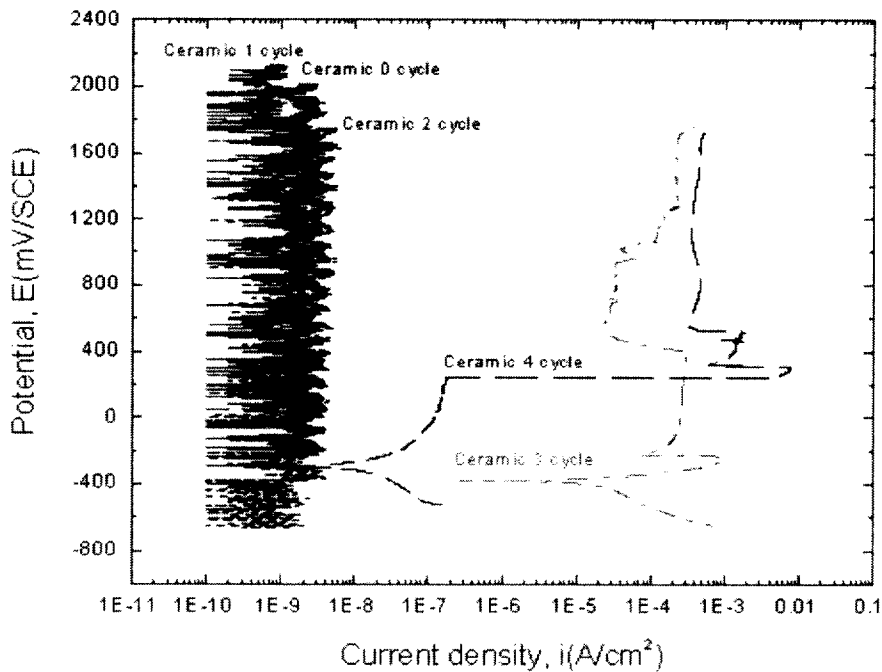


Fig. 5 Anodic polarization curves of epoxy metal lining for SS 400 after acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution at 25°C

산저항성 시험하기전이나 산저항성 시험 1 및 2 cycle 후의 epoxy metal 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위(open circuit potential)하에서 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타나고, 양극전위를 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 개로전위하에서와 같은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 부식전류밀도는 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타남으로써 공학단위에서 무시할 수 있으므로⁽¹⁹⁾ epoxy metal 라이닝강재의 균열, pin hole 및 blistering 등의 결함이 없는 것으로 추정된다.

그러나 산저항성 시험 3 cycle에서 epoxy metal 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 로 산저항성 시험 2 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되고 양극전위가 상승함에 따라 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 산저항성 시험 3 cycle에서 부식전류밀도가 산저항성 시험 2 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되는 원인은 epoxy metal 라이닝층이 반복적인 산저항시험에 의해 균열, pin hole 및 blistering 등의 결함에 의한 것으로 추정된다.

그리고 산저항성 시험 4 cycle에서 epoxy metal 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 산저항성 시험 3 cycle의 부식전류밀도보다 오히려 더 적게 나타나지만, 양극전위가 상승함에 따라 부식전류밀도는 증가하는 경향을 나타내고 있다. 특히, 양극전위 약 250 mV/SCE에서부터 부식전류밀도는 급격히 증가하면서 산저항성 시험 3 cycle의 부식전류밀도보다 더 높게 배류되다가 부동태 현상을 나타내고

있다. 여기서, 개로전위하에서 산저항성 시험 4 cycle 의 부식전류밀도는 산저항성 시험 3 cycle 의 부식전류밀도보다 오히려 더 적게 나타나는 이유는 산저항성 시험 3 cycle 까지의 반복적인 산저항시험에 의해 epoxy metal 라이닝 층의 균열, pin hole 및 blistering 등 결함부에 모재인 탄소강재의 부식생성물로 충전되기 때문이고, 산저항성 시험 4 cycle 의 양극전위 약 250 mV/SCE 에서부터 부식전류밀도는 급격히 증가하면서 산저항성 시험 3 cycle 의 부식전류밀도보다 더 높게 배류되는 이유는 양극전위가 높아지면서 epoxy metal 라이닝 층의 결함부에 충전된 부식생성물이 용출되기 때문인 것으로 판단된다⁽²⁰⁾.

또한 산저항성 시험 3, 4 cycle에서 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내는 이유는 Table 2의 화학적 조성에서 Titanium dioxide(TiO_2) 및 Zirconium (ZrO_2)이 부동태화제로 작용하기 때문인 것으로 사료된다⁽²¹⁾.

Photo. 5는 40% 황산용액 중에서 epoxy metal 라이닝강재에 대해 산저항성 실험하기전 epoxy metal 라이닝층의 표면 양상을 나타낸 것이다.

Photo. 5에 보인 바와 같이 epoxy metal 라이닝층의 결함은 나타나지 않으며, Fig. 5의 산저항성 시험전인 0 cycle에서 보는 바와 같이 부식전류밀도가 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 공학단위에서 무시할 수 있으므로 epoxy metal 라이닝 층의 균열이나 pin hole 등의 결함은 없는 것으로 판단된다.

Photo. 6은 40% 황산용액 중에서 epoxy metal 라이닝강재에 대해 산저항성 시험 1 cycle 및 2 cycle 까지 실시하였을 때의 각 cycle에서

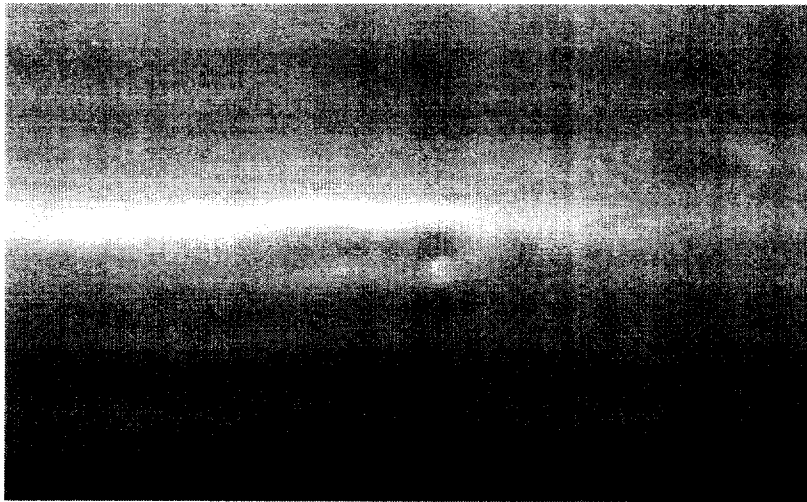


Photo. 5 Appearance of epoxy metal lining for SS 400
before acid resistance test in 40% H₂SO₄ solution

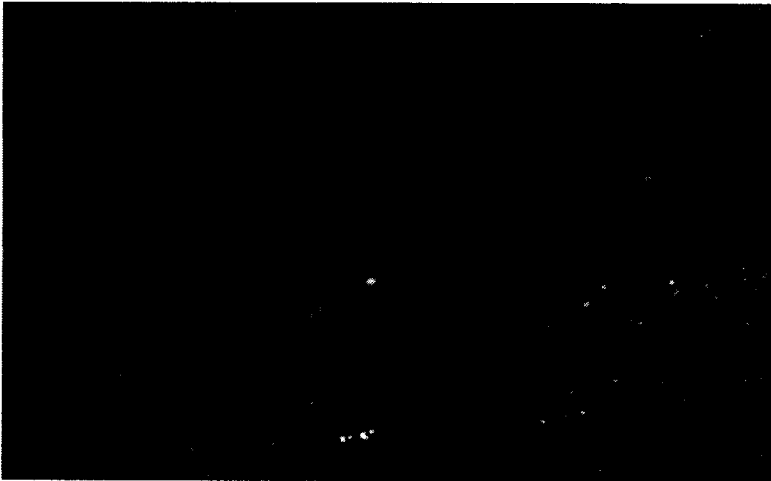
epoxy metal 라이닝층의 표면 손상 양상을 정리하여 나타낸 것이다.

Photo. 6의 a) 1 cycle 산저항 시험의 표면양상은 blistering 및 약간의 미세한 균열(crack)를 보이고 있지만 Fig. 6의 1 cycle 분극거동에 보인바와 같이 부식전류밀도가 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 공학단위에서 무시할 수 있으므로 epoxy metal 라이닝강재의 미세 균열정도는 모재인 탄소강재까지는 부식의 영향이 미치지 않는 것으로 판단된다.

그리고 Photo. 6의 b) 2 cycle 산저항 시험의 표면에서 blistering 양상은 물론이고 Photo. 6의 a) 1 cycle 산저항 시험의 표면양상에서보다 미세한 균열은 더 명확하면서 더 많은 균열과 탈리양상까지 보이고 있으나 Fig. 6의 2 cycle 분극거동에 보인바와 같이 부식전류밀도가 $1 \times 10^{-10} \sim$



a) 1 cycle



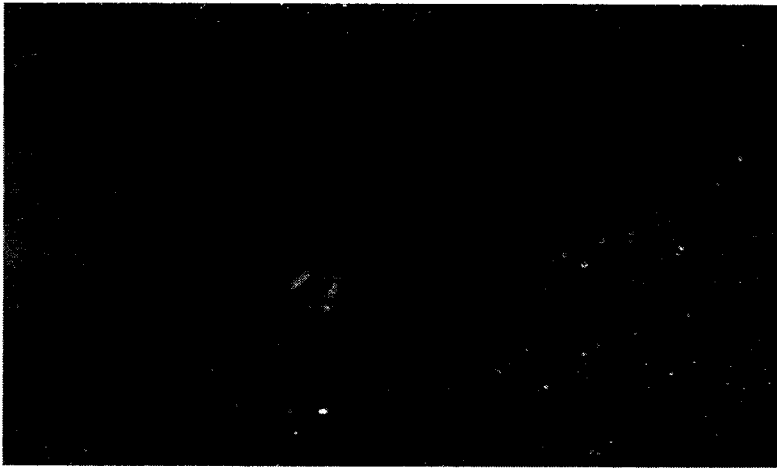
b) 2 cycle

Photo. 6 Damage appearance of epoxy metal lining for SS 400 after 1 and 2 cycle acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution

$2 \times 10^{-9} A/cm^2$ 로 공학단위에서 무시할 수 있으므로 epoxy metal 라이닝강재의 미세 균열은 Photo. 6의 a) 1 cycle 산저항 시험보다 더 많이 명확하게 나

타나고 라이닝 표면층의 탈리까지 일어났지만 모재인 탄소강재까지는 부식의 영향이 미치지 않는 것으로 판단된다.

Photo. 7은 40% 황산용액 중에서 epoxy metal 라이닝강재에 대해 산



a) 3 cycle



b) 4 cycle

Photo. 7 Damage appearance of epoxy metal lining for SS 400 after 3 and 4 cycle acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution

저항성 시험 3 cycle 및 4 cycle 까지 실시하였을 때의 각 cycle에서 epoxy metal 라이닝층의 표면 손상 양상을 정리하여 나타낸 것이다.

Photo. 7의 a) 3 cycle 산저항 시험의 표면에서 blistering 양상은 물론이고 Photo. 6의 b) 2 cycle 산저항 시험의 표면양상에서보다 균열은 더 깊이 방향으로 진행되며 더 많은 균열과 약간 탈리 등의 손상양상까지 보이고 있으며, 이러한 손상은 Fig. 5의 3 cycle 분극거동에서 추정된 바와 같이 epoxy metal 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $8 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ 로 산저항성 시험 2 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되는 것을 실재보여 주고 있다.

그리고 Photo. 7의 b) 4 cycle 산저항 시험의 표면에서 blistering 양상은 물론이고 Photo. 7의 a) 3 cycle 산저항 시험의 표면양상에서보다 균열은 깊이 방향으로 진행되면서 더 명확하고 더 많은 균열과 약간 탈리가 일어나고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 epoxy metal 라이닝강재의 표면에 균열이 심하게 일어나는 이유는 Table 2에서 화학적 성분 중 74%인 Epoxy Resin이 반복적 산저항시험 중 황산에 의해 취약해진 부분이 열충격(실험실온도와 예열된 전기로 온도 :177℃ 사이의 온도차)에 의해 균열이 더 생성된 것으로 사료된다⁽²²⁾.

따라서 본 연구의 실험방법에서 6회의 산저항 시험을 실시하기로 하였으나 4 cycle 산저항성 시험에서 epoxy metal 층의 심한균열 양상으로 더 이상 산저항 시험을 반복하지 않았다.

4.2 Epoxy glass flake 라이닝강재의 산저항성 거동

Fig. 6는 40% 황산용액 중에서 epoxy glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험하기 전, 산저항성 시험을 반복적으로 실시하였을 때의 각 cycle의 양극분극곡선(개로전위로부터 양극전위 2000 mV/SCE로 인가)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

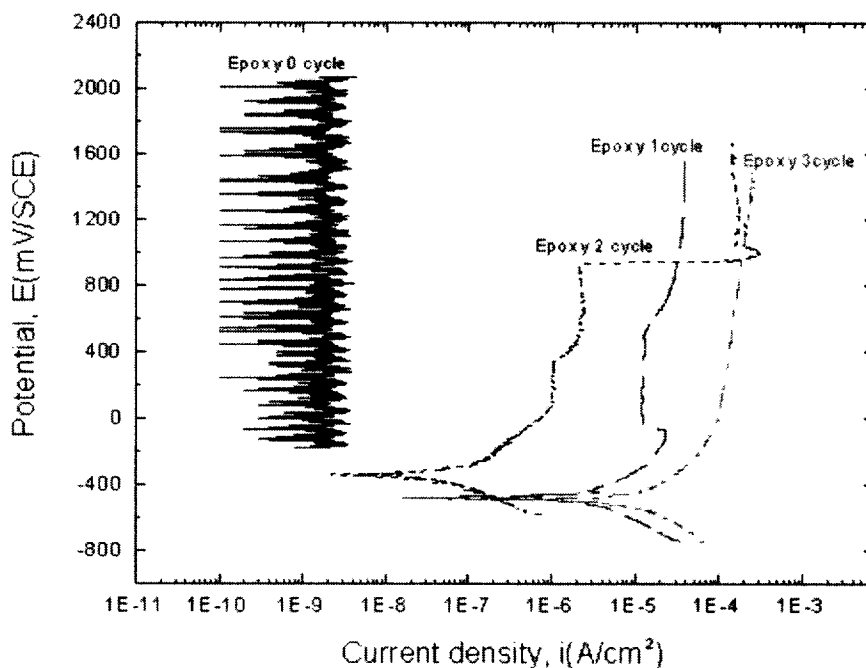


Fig. 6 Anodic polarization curves of epoxy glass flake lining for SS 400 after acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution at 25°C

산저항성 시험하기전의 epoxy glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타나고, 양극전위를 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 개로전위하에서와 같은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 부식전류밀도는 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 나타남으로써 공학단위에서 무시할 수 있으므로 epoxy glass flake 라이닝강재의 균열이나 pin hole 등의 결함이 없는 것으로 추정된다.

그러나 산저항성 시험 1 cycle에서 epoxy glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $1 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 로 산저항성 시험전 0 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되고 양극전위가 상승함에 따라 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내고 있다. 또한 산저항성 시험 2 및 3 cycle에서 부식전류밀도가 산저항성 시험 1 cycle의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되는 경향이고 부동태 현상을 나타내고 있다. 이와 같이 산저항 시험이 반복됨에 따라 epoxy glass flake 라이닝층에 의해 균열, pin hole 및 blistering 등의 결함이 확산될 것으로 추정된다. 이와 같이 산저항성 시험 1, 2 및 3 cycle에서 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내는 이유는 Table 3의 화학적 조성에서 Titanium dioxide(TiO_2)가 부동태화제로 작용하기 때문인 것으로 사료된다.

Photo. 8은 40% 황산용액 중에서 epoxy glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험하기전 epoxy glass flake 라이닝층의 표면 양상을 나타낸 것이다.

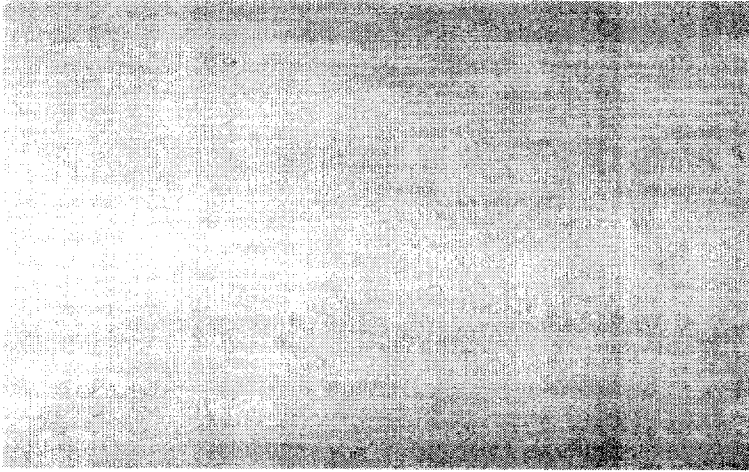


Photo. 8 Appearance of epoxy glass flake lining for SS 400
before acid resistance test in 40% H₂SO₄ solution

Photo. 8에 보인 바와 같이 epoxy glass flake 라이닝층의 결함은 나타나지 않으며, Fig. 6의 산저항성 시험전인 0 cycle에서 보는 바와 같이 부식전류밀도가 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 공학단위에서 무시할 수 있으므로 ceramic 라이닝강재와 같이 epoxy glass flake 층의 균열이나 pin hole 등의 결함은 없는 것으로 판단된다.

Photo. 9는 40% 황산용액 중에서 epoxy glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험 1 cycle 실시하였을 때의 epoxy glass flake 라이닝층의 표면 손상양상을 정리하여 나타낸 것이다.

Photo. 9의 1 cycle 산저항 시험의 표면에서 epoxy glass flake 층의 blistering, 용출 및 소손으로 인한 심한 손상이 일어나고 있음을 알 수 있

다. 이와 같이 epoxy glass flake 층의 blistering과 용출 그리고 소손이 일어나는 이유는 Table 3에서 화학적 성분 중 74%인 epoxy resin이 40% 황산용액에 의해 용출되면서 16%인 glass flake의 일부가 용출된 것으로 추찰하고, 소손양상은 전기로 온도 177℃ 에 의해 epoxy resin이 열소손에 취약하기 때문인 것으로 추정된다. 여기서, epoxy resin이 황산용액에 의해 용출되면서 glass flake의 일부가 용출된 것으로 추적한 이유는 glass flake가 용액 침투 지연과 전기화학적 삼투압을 억제하는 역할을 하지 못함으로써 Fig. 6에 보인 바와 같이 산저항 시험에서 부식전류밀도가 높게 배류될 것으로 판단된다.

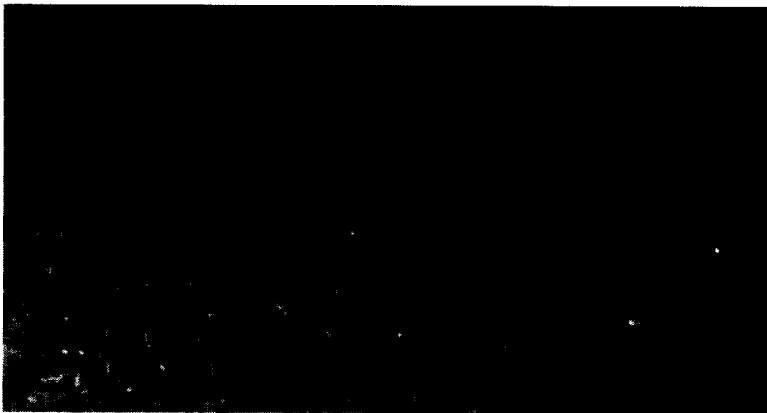


Photo. 9 Damage appearance of epoxy glass flake lining
for SS 400 after 1 cycle acid resistance
test in 40% H₂SO₄ solution

Photo. 10은 40% 황산용액 중에서 epoxy glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험 2 및 3 cycle 까지 실시하였을 때의 각 cycle에서 epoxy glass flake 라이닝층의 표면 손상양상을 정리하여 나타낸 것이다.



a) 2 cycle



b) 3 cycle

Photo. 10 Damage appearance of epoxy glass flake lining
for SS 400 after 2 and 3 cycle acid resistance
test in 40% H_2SO_4 solution

Photo. 10의 2 및 3 cycle 산저항 시험에서 epoxy glass flake 층의 blistering, 심한 용출양상, 소손 양상이 1 cycle 산저항 시험에서보다 더 심한 손상이 일어나고 있음을 알 수 있다. 이러한 심한 손상은 Fig. 6의 1, 2 및 3 cycle 분극거동에서 추정된 바와 같이 epoxy glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도가 산저항성 시험전의 부식전류밀도보다 더욱 높게 배류되는 것을 실제보여 주고 있다.

따라서 본 연구의 실험방법에서 6회의 산저항 시험을 실시하기로 하였으나 3 cycle 산저항성 시험에서 epoxy glass flake 층의 blistering, 심한 용출 양상 및 소손 등의 손상으로 산저항 시험을 더 이상 반복하지 않았다.

4.3 Vinylester glass flake 라이닝강재의 산저항성 거동

Fig. 7은 40% 황산용액 중에서 vinylester glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험하기전, 산저항성 시험을 반복적으로 실시하였을 때의 각 cycle 의 양극분극곡선(개로전위로부터 양극전위 2000 mV/SCE로 인

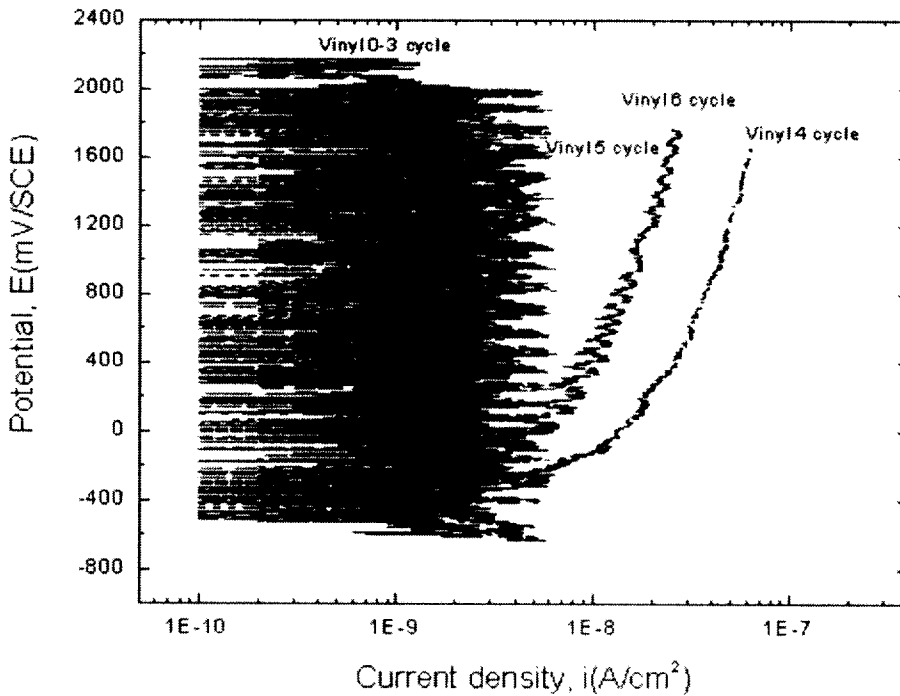


Fig. 7 Anodic polarization curves of vinylester glass flake lining for SS 400 after acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution at 25⁰C

가)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

산저항성 시험하기전이나 산저항성 시험 1, 2 및 3 cycle 후의 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$ A/cm²로 나타나고, 양극전위를 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 개로전위하에서와 같은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 부식전류밀도는 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$ A/cm²로 나타남으로써 공학 단위에서 무시할 수 있으므로 vinylester glass flake 라이닝강재의 균열, pin hole 및 blistering 등의 결함이 없는 것으로 추정된다.

그러나 산저항성 시험 4 cycle에서 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 2×10^{-9} A/cm²로 산저항성 시험 1, 2 및 3 cycle의 부식전류밀도보다 약간 높게 배류되고 양극전위가 상승함에 따라 부동태 현상을 나타내면서 2000 mV/SCE 양극전위하의 부식전류밀도는 약 5×10^{-8} A/cm²으로 나타내고 있다. 이와 같이 산저항성 시험 4 cycle에서 부식전류밀도가 산저항성 시험 3 cycle의 부식전류밀도보다 약간 높게 배류되는 원인은 vinylester glass flake 라이닝층이 반복적인 산저항시험에 의해 균열, pin hole 및 blistering 등의 미세한 결함에 의한 것으로 추정된다.

그리고 산저항성 시험 5 cycle에서 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위에서나 양극전위하에서의 부식전류밀도는 산저항성 시험 4 cycle의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향을 나타내고 있다. 여기서, 개로전위하에서 산저항성 시험 5 cycle의 부식전류밀도는 산저항성 시험 4 cycle의 부식전류밀도보다 오히려 더 적게 나타나는 이

유는 산저항성 시험 4 cycle 까지의 반복적인 산저항시험에 의해 vinylester glass flake 라이닝 층의 균열, pin hole 및 blistering 등 미세한 결함부에 Fig. 5의 epoxy metal 라이닝강재에서 고찰한 바와 같이 모재인 탄소강재의 부식생성물로 충전되기 때문인 것으로 사료된다.

그러나 산저항성 시험 6 cycle에서 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도는 산저항성 시험 5 cycle의 부식전류밀도보다 더 증가하는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 양극전위가 상승하면서 산저항성 시험 6 cycle의 부식전류밀도가 산저항성 시험 5 cycle의 부식전류밀도보다 더 증가하는 이유는 양극전위가 높아지면서 미세한 결함부에 충전된 부식생성물이 용출되기 때문인 것으로 추정된다.

또한 산저항성 시험 4 및 6 cycle에서 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도가 증가하다가 부동태 현상을 나타내는 이유는 Table 4의 화학적 조성에서 Titanium dioxide(TiO_2)가 부동태화제로 작용하기 때문인 것으로 사료된다. 특히, 산저항성 시험중 부식전류밀도가 가장 높게 나타나는 4 cycle에서 2000 mV/SCE 양극전위하의 부식전류밀도는 약 $5 \times 10^{-8} \text{ A/cm}^2$ 으로 나타남으로써 공학단위에서 무시할 수 있다.

Photo. 11은 40% 황산용액 중에서 vinylester glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 실험하기전 vinylester glass flake 라이닝층의 표면 양상을 나타낸 것이다.

vinylester glass flake 라이닝층에 凹凹은 있지만 결함은 나타나지 않으며, Fig. 7의 산저항성 시험전인 0 cycle에서 보는 바와 같이 부식전류밀도가 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 공학단위에서 무시할 수 있으므로

vinylester glass flake 층의 균열이나 pin hole 등의 결함은 없는 것으로 판단된다.

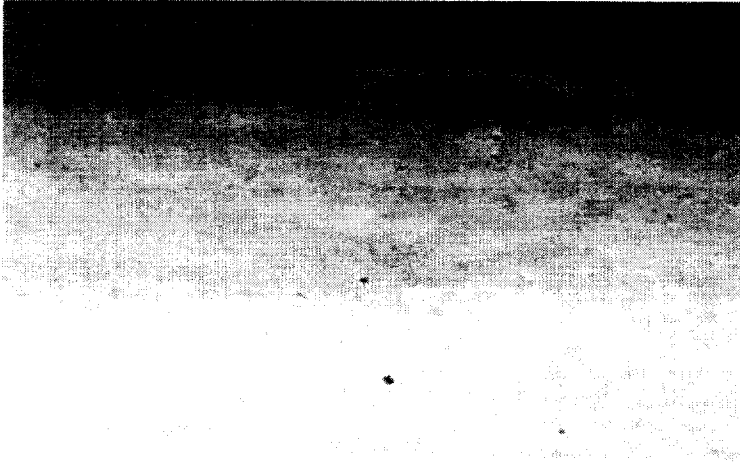


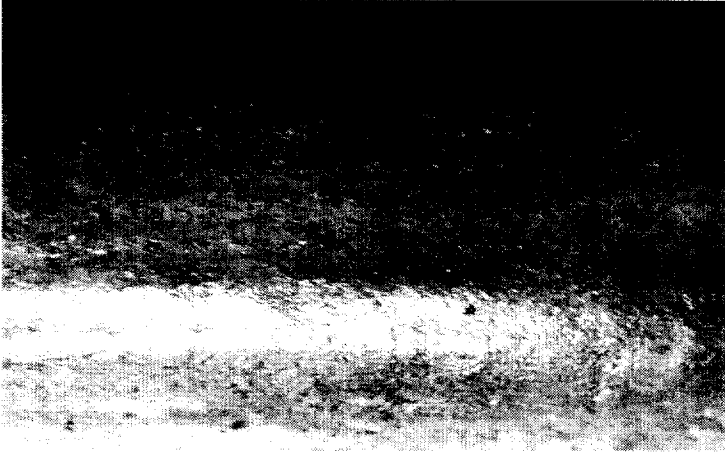
Photo. 11 Appearance of vinylester glass flake lining for SS 400
before acid resistance test in 40% H₂SO₄ solution

Photo. 12는 40% 황산용액 중에서 vinylester glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험 1 cycle 및 2 cycle 까지 실시하였을 때의 각 cycle에서 vinylester glass flake 라이닝층의 표면 손상 양상을 정리하여 나타낸 것이다.

Photo. 12의 a) 1 cycle 산저항 시험의 표면양상은 산저항성 시험전보다 미세 양상이 더 많고 명확하게 나타나고 있지만 Fig. 7의 1 cycle 분극거동에 보인바와 같이 부식전류밀도가 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 공학단위에서 무시할 수 있다.

그리고 Photo. 12의 b) 2 cycle 산저항 시험의 표면 양상은 Photo. 12의 a) 1 cycle 산저항 시험의 표면양상에서보다 미세 양상이 더 깊게 나

타나고 있으나 Fig. 7의 2 cycle 분극거동에 보인바와 같이 부식전류밀도가 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 공학단위에서 무시할 수 있으므로 vinylester



a) 1 cycle



b) 2 cycle

Photo. 12 Damage appearance of vinylester glass flake lining for SS 400 after 1 and 2 cycle acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution

glass flake 라이닝강재의 미세 균열은 모재인 탄소강재까지는 부식의 영향이 미치지 않는 것으로 판단된다.

Photo. 13은 40% 황산용액 중에서 vinylester glass flake 라이닝강재



a) 3 cycle



b) 4 cycle

Photo. 13 Damage appearance of vinylester glass flake lining for SS 400 after 3 and 4 cycle acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution

에 대해 산저항성 시험 3 cycle 및 4 cycle 까지 실시하였을 때의 각 cycle에서 vinylester glass flake 라이닝층의 표면 손상 양상을 정리하여 나타낸 것이다.

Photo. 13의 a) 3 cycle 산저항 시험의 표면은 꺾임 양상과 미세 균열이 명확하지 않지만 약간 나타나고 있으나 Fig. 7의 3 cycle 분극거동에 보인바와 같이 부식전류밀도가 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 공학단위에서 무시할 수 있으므로 vinylester glass flake 라이닝강재의 미세 균열은 모재인 탄소강재까지는 부식의 영향이 미치지 않는 것으로 판단된다.

그리고 Photo. 13의 b) 4 cycle 산저항 시험의 표면양상은 꺾임 양상은 오히려 Photo. 13의 a) 3 cycle 산저항 시험의 표면양상에서보다 소실되고 있으나 blistering 이 생성되고 균열은 명확하지 않지만 더 성장되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 vinylester glass flake 라이닝강재의 표면에 균열이 더 성장되는 이유는 Table 4에서 화학적 성분 중 70%인 vinylester resin이 반복적 산저항시험 중 황산에 의해 취약해진 부분이 열충격(실험실온도와 예열된 전기로 온도 :177℃ 사이의 온도차)에 의해 균열이 생성된 것으로 사료된다. 이러한 blistering과 성장된 균열은 Fig. 7의 4 cycle 분극거동에서 추정된 바와 같이 산저항성 시험 4 cycle의 부식전류밀도는 산저항성 시험 1, 2 및 3 cycle의 부식전류밀도보다 약간 높게 배류되고 있음을 실제 보여 주고 있다.

Photo. 14는 40% 황산용액 중에서 vinylester glass flake 라이닝강재에 대해 산저항성 시험 5 cycle 및 6 cycle 까지 실시하였을 때의 각 cycle에서 vinylester glass flake 라이닝층의 표면 손상 양상을 정리하여

나타낸 것이다.

Photo. 14의 5 및 6 cycle 산저항 시험의 표면양상은 Photo. 13의 b) 4 cycle 산저항 시험의 표면양상에서보다 산저항 시험이 반복되면서



a) 5 cycle



b) 6 cycle

Photo. 14 Damage appearance of vinylester glass flake lining
for SS 400 after 5 and 6 cycle acid resistance test
in 40% H_2SO_4 solution

blistering 이나 미세 균열은 명확하지 않지만 약간 더 성장되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Photo. 14의 5 및 6 cycle 표면 미세 균열은 Photo. 13의 b) 4 cycle 표면 미세 균열보다 더 성장되고 있는데도 불구하고 Fig. 7에서 5 및 6 cycle 의 부식전류밀도는 산저항성 시험 4 cycle 의 부식전류밀도보다 오히려 더 적게 배류되는 이유는 이미 고찰한 바와 모재인 탄소강재의 부식생성물이 미세균열부위에 충전되기 때문인 것을 실제로 보여 주고 있다.

그리고 epoxy metal 라이닝강재의 균열은 깊이 방향으로 진행되면서 더 명확하게 나타나고 부식전류도 높게 나타나지만, vinylester glass flake 라이닝강재의 미세 균열은 명확하게 나타나지 않고 부식전류밀도도 본 실험 중 무시할 정도로 적게 나타나는 원인을 분석하고자, Photo. 15에 Vinylester Glass Flake 라이닝강재에 사용된 3×4 microns의 두께를 가진 유리입자를 확대시킨 것을 나타내었고, Photo. 16에 Vinylester Glass Flake 라이닝된 측면의 유리입자층을 확대한 형상을 나타내었다. 이와 같이 유리입자가 반복 층상으로 형성되고 Table 4의 21% Glass Flake 라이닝재는 부식 인자인 황산용액의 침투를 지연 또는 억제시키고 전기화학적 삼투압도 억제하기 때문에 vinylester glass flake 라이닝강재의 표면 균열을 둔화시키면서 부식전류밀도가 배류되는 것을 억제시키는 효과가 있는 것으로 추찰된다. 그러나 epoxy glass flake 라이닝강재는 4.2절에 고찰한 바와 같이 Table 3의 16% Glass Flake는 epoxy resin이 황산용액에 의해 용출되면서 glass flake의 일부가 용출됨으로써 용액 침투 지연과 전기화학적 삼투압을 억제하는 역할을 하지 못하기 때문에 부식전류밀도가 높게 배류될 것으로 판단된다.



Photo. 15 Macro-graph of glass flake (thick : $3 \times 4 \mu\text{m}$)

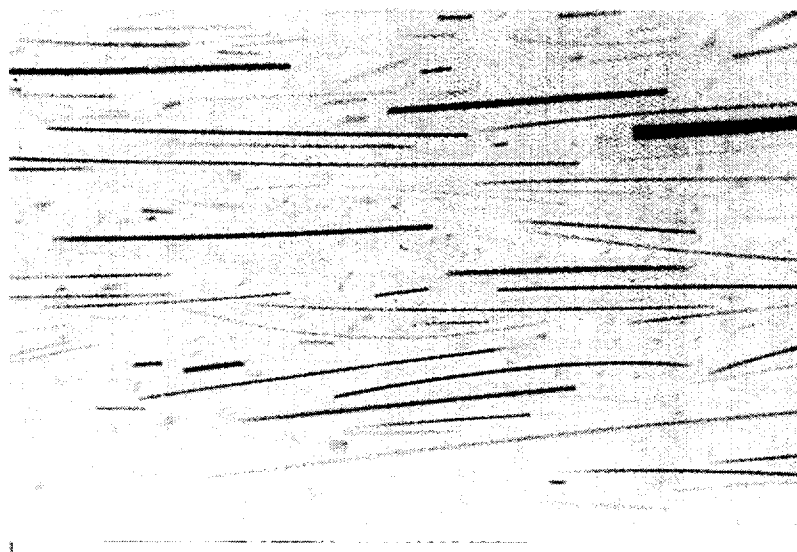


Photo. 16 Macro-graph of glass flake layer after lining in substrate

4.4 각 라이닝강재의 산저항성 특성비교

40% 황산용액 중에서 산저항성 실험하기전 산성환경 중에서 각 라이닝강재의 균열, pin hole 등의 결함에 대한 정도를 알기 위하여, Fig. 8에 산저항성 실험하기전, 황산 40% 용액 중에서 epoxy metal 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재의

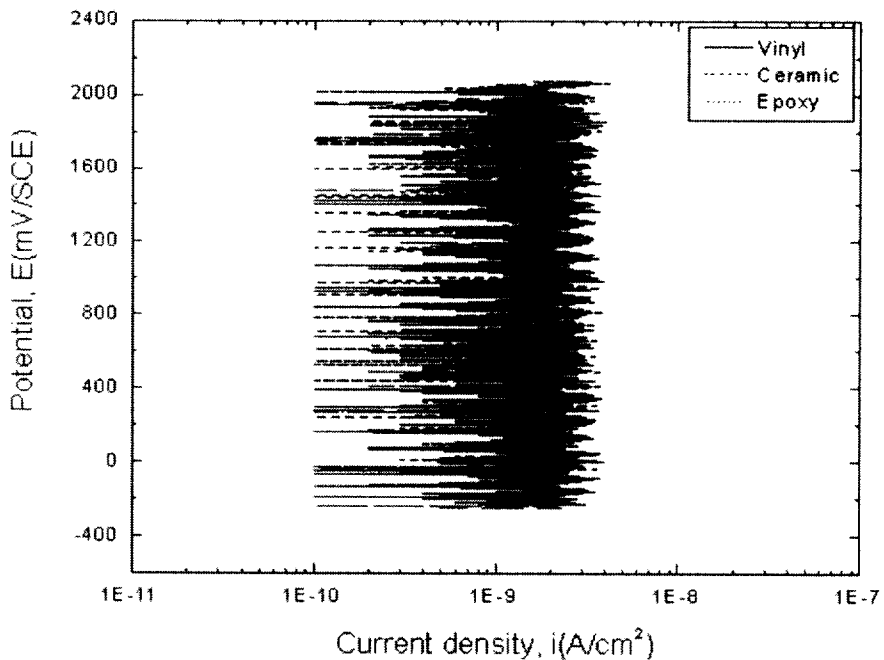


Fig. 8 Anodic polarization curves of vinylester glass flake, epoxy glass flake and epoxy metal lining for SS 400 before acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution at 25⁰C

양극분극곡선(개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

이들 각 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$ A/cm²로 나타나고, 양극전위를 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 개로전위하에서와 거의 같은 부식전류밀도를 나타내고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 개로전위로부터 양극전위를 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 부식전류밀도는 개로전위하에서 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$ A/cm²로 나타남으로써 공학단위에서 무시할 수 있다.

Fig. 9은 40% 황산용액 중에서 1회 산저항성 시험후 epoxy metal 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재의 양극분극곡선(개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

epoxy metal 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 개로전위하에서나 양극전위 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9}$ A/cm²로 Fig. 8의 산저항성 시험전 양극분극 거동과 거의 같이 나타남으로써 이들 vinylester glass flake 라이닝강재 및 epoxy metal 라이닝강재는 1회 산저항성 시험 후에도 라이닝재의 손상이 나타나지 않는 것으로 판단된다.

그러나 epoxy glass flake 라이닝강재의 양극분극거동의 경우, 개로전위하에서 부식전류밀도는 2×10^{-7} A/cm²로 Fig. 6의 40% 황산용액 중 예서보다 더 높게 배류된다. 또한 양극전위가 상승하면서 전형적인 활성태 및 부동태 거동을 나타내고 있다.

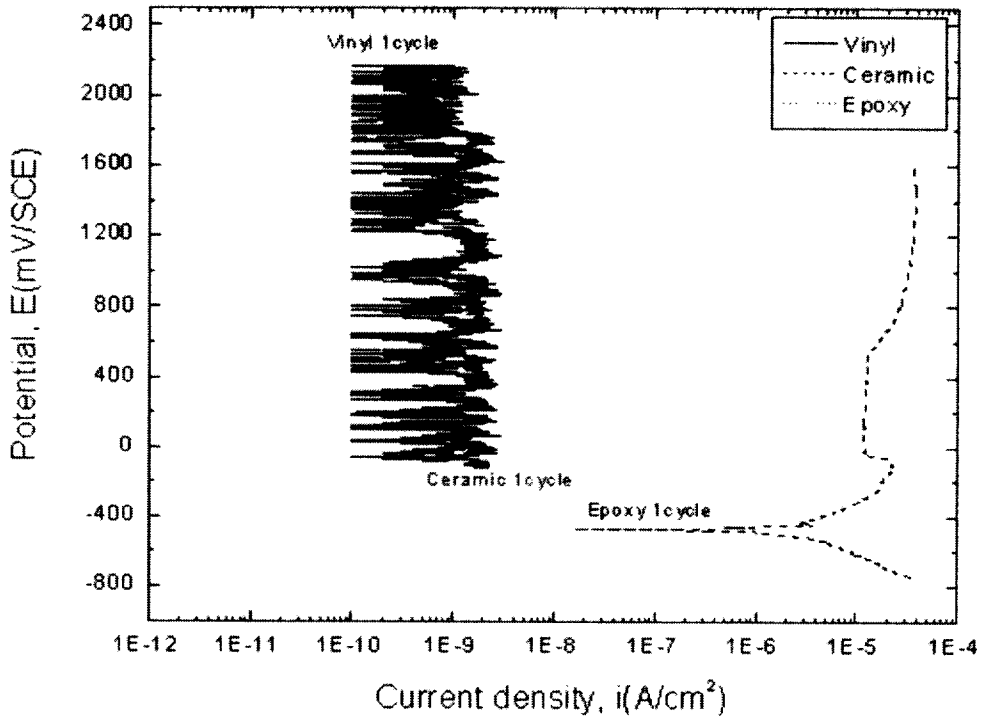


Fig. 9 Anodic polarization curves of vinylester glass flake, epoxy glass flake and epoxy metal lining for SS 400 after 1 cycle acid resistance test in 40% H₂SO₄ solution

Fig. 10은 40% 황산용액 중에서 2회 산저항성 시험후 vinylester glass flake 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 epoxy metal 라이닝강재의 양극분극곡선(개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 °C이다.

vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 epoxy metal 라이닝강재의 부식전류밀도보다 약간 억제되지만, 이들 라이닝강재는 개로전위

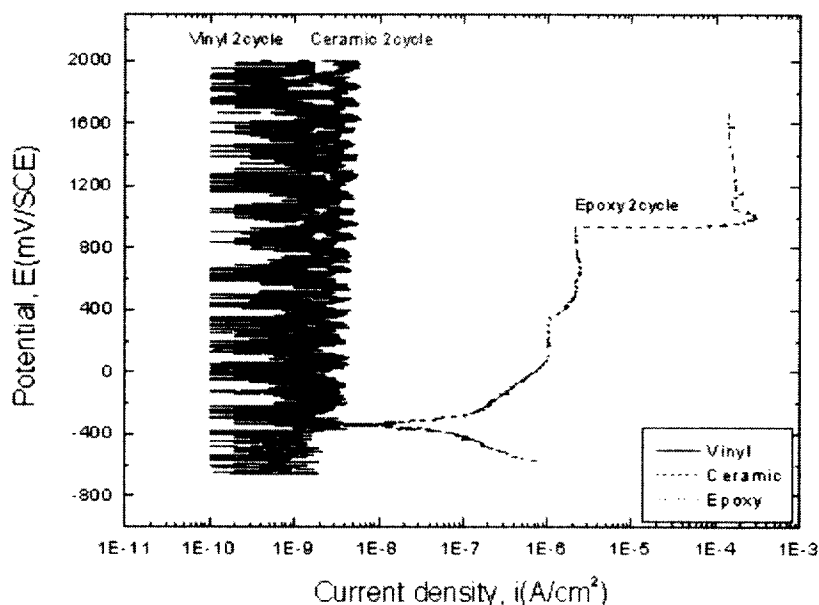


Fig. 10 Anodic polarization curves of vinylester glass flake, epoxy glass flake and epoxy metal lining for SS 400 after 2 cycle acid resistance test in 40% H₂SO₄ solution

하에서나 양극전위 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 1×10^{-10} ~ 3.5×10^{-9} A/cm² 로 Fig. 7의 산저항성 시험전 양극분극 거동과 거의 유사하게 나타나고 있다.

그러나 epoxy glass flake 라이닝강재의 양극분극거동에서 1회 산저항성 시험에서와 같이 부식전류밀도가 높게 배류되고 있다.

Fig. 11은 40% 황산용액 중에서 3회 산저항성 시험후 epoxy metal 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 vinylester glass flake 라이닝강재의 양극분극곡선(개로전위로부터 2000 mV/SCE로 인가)을 정리하여

나타 낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 $^{\circ}\text{C}$ 이다.

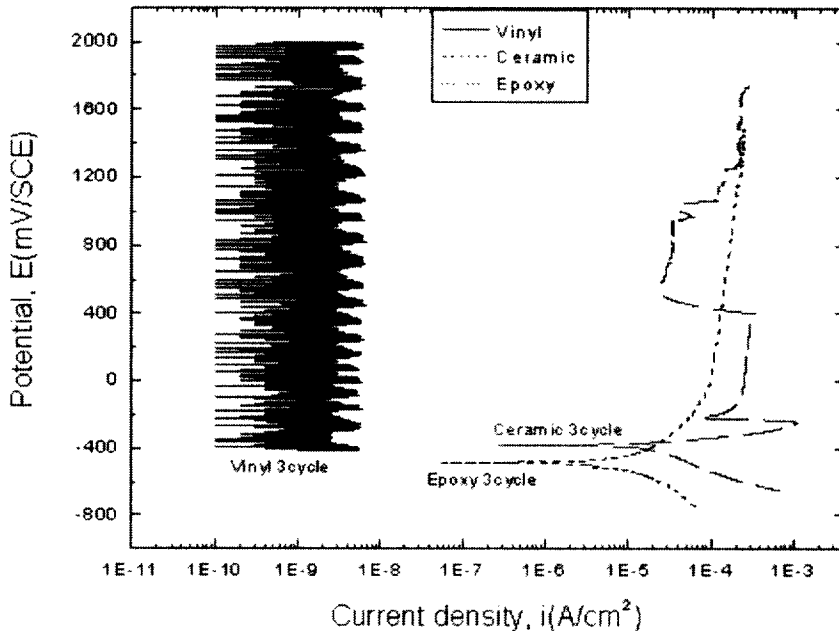


Fig. 11 Anodic polarization curves of vinylester glass flake, epoxy glass flake and epoxy metal lining for SS 400 after 3 cycle acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution

vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 Fig. 9 및 10의 1회와 2회 산저항성 시험에서와 같이 개로전위하에서나 양극전위 2000 mV/SCE로 인가하는데도 불구하고 $1 \times 10^{-10} \sim 2 \times 10^{-9} \text{ A/cm}^2$ 로 Fig. 8의 산저항성 시험전 양극분극 거동과 같이 나타나고 있다.

그러나 epoxy metal 라이닝강재와 epoxy glass flake 라이닝강재의 양극분극거동은 개로전위로부터 양극전위가 높아지면서 부식전류밀도는

vinylester glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도보다 매우 높게 나타내고 있다.

그러므로 40% 황산용액 중에서 산저항성은 vinylester glass flake 라이닝강재 > epoxy metal 라이닝강재 > epoxy glass flake 라이닝강재의 순으로 우수함을 알 수 있다.

그리고 내산성 실험과 분극시험 종료 후 각 라이닝강재 표면에 생성된 산화물을 제거 후의 양상을 고찰하고자 Photo. 17 , Photo. 18 및 Photo. 19 에 나타내었다.

Photo. 17은 epoxy metal 라이닝강재의 내산성 실험과 분극시험 후 표면에 생성된 산화물을 제거 후의 양상을 나타내고 있다.

Photo. 7에서보다 표면균열이 더 심하고 명확하게 나타나고 있으며, 라이닝재의 두께감소는 나타나고 있지 않다.

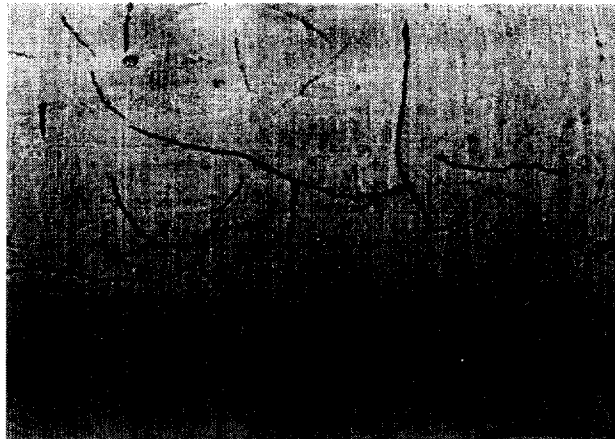


Photo. 17 Appearance of epoxy metal lining for SS 400 removing oxide after acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution at 25⁰C

Photo. 18은 epoxy glass flake 라이닝강재의 내산성 실험과 분극시험 후 표면에 생성된 산화물을 제거 후의 양상을 나타내고 있다.

Photo. 10에서보다 표면균열은 더 적게 나타났지만, 라이닝재의 용출에 의해 라이닝재의 두께가 약 0.4 mm 정도 감소되었다.

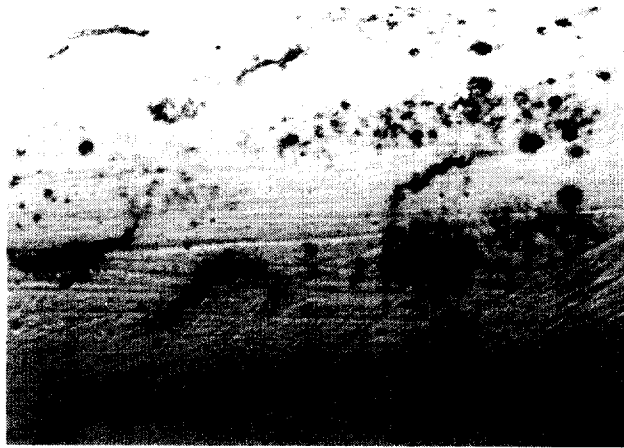


Photo. 18 Appearance of epoxy glass flake lining for SS 400 removing oxide after acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution at 25 $^{\circ}C$

Photo. 19는 Vinylester glass flake 라이닝강재의 내산성 실험과 분극시험 후 표면에 생성된 산화물을 제거 후의 양상을 나타내고 있다.

Photo. 13과 달리 표면균열은 거의 나타나지 않고 있으며, epoxy metal 라이닝강재와 같이 라이닝재의 두께감소는 나타나고 있지 않다. 여기서, Photo. 13과 달리 표면균열이 거의 나타나지 않는 이유는 산저항성 시험에서 표면에 산 반응에 의한 이물질이 균열처럼 나타난 것으로 보였

지만, 이미 Photo. 15 및 16에서 고찰한 바와 같이 유리입자가 반복 증상으로 형성됨으로써 Vinylester glass flake 라이닝강재의 균열은 발생되지 아니한 것으로 판단된다.



Photo. 19 Appearance of vinylester glass flake lining for SS 400 removing oxide after acid resistance test in 40% H_2SO_4 solution at 25⁰C

5. 결 론

강산성환경 중에서 각 라이닝강재의 부식손상 억제에 관한 연구를 하기 위하여, vinylester glass flake 라이닝강재, epoxy glass flake 라이닝강재 및 epoxy metal 라이닝강재의 산저항성, 전기화학적 부식방지특성 및 라이닝 표면의 손상거동에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) epoxy metal 라이닝강재의 경우, 산저항성 시험 4 cycle의 부식전류밀도는 산저항성 시험 3 cycle 의 부식전류밀도보다 적지만 양극전위가 상승함에 따라 부식전류밀도는 더 증가한다.

2) epoxy metal 라이닝강재의 반복적인 산저항 시험에서 라이닝 층의 균열은 깊이 방향으로 진행되면서 더 명확하게 나타나는 동시에 탈리가 일어난다.

3) 산저항 시험이 1회에서부터 epoxy glass flake 라이닝강재의 부식전류밀도는 높게 배류되고, blistering, 심한 용출 양상 및 소손 등의 손상이 일어난다.

4) vinylester glass flake 라이닝강재의 6 cycle 산저항성 반복시험 중에서 부식전류밀도는 무시할 정도로 적게 배류된다.

5) 산저항 시험이 4회 이상 반복되면서 vinylester glass flake 라이닝강재의 표면은 blistering과 미세 균열은 명확하지 않지만 약간씩 더 성장되고 있다.

6) 산저항성은 vinylester glass flake 라이닝강재 > epoxy metal 라이닝강재 > epoxy glass flake 라이닝강재의 순으로 우수하다.

참고문헌

- (1) 임우조, 양학회, 인현만, 이진열(1994) : 부식과 방식, 원창출판사, pp. 302-305
- (2) 임우조, 김성진, 황재호, 윤대영(2001) : Al합금 원통 냉각기의 부식 거동에 관한 연구, 한국동력기계공학회 추계학술대회 논문집, pp. 209-210
- (3) 前田泰昭, 竹中規訓(1999) : 地球規模での酸性雨現状と材料劣化, 日本材料と環境, Vol. 40, No. 9, pp. 619-629
- (4) Denny A. Jones(1991) : Principles and prevention of corrosion, Macmillan publishing company, pp. 398-401
- (5) 전대희(1989) : 실용방식공학, 태화출판사, pp. 172~173
- (6) 한국건설 방식기술연구소(1997) : 부식방식데이터북, pp. 251~257
- (7) 前掲書(6), pp. 258~264
- (8) 최낙균(1997). 발전설비의 부식과 대책, p 13
- (9) ASTM INTERNATIONAL(2004) : Standard Test Method for Sulfuric Acid Resistance of Polymer Linings for Flue Gas Desulfurization Systems, D6137-97, pp. 1~3
- (10) 日本防蝕技術協會 (1990) : 塗膜診断 と 耐久性豫測技術 の 現状 と 課題, 日本材料 と 環境, Vol. 39, NO. 12, pp. 718 ~ 720
- (11) 水流徹, 春山志郎 (1989) : 塗裝鋼板 りおけ 塗膜化 腐蝕 と 物質移動, 日本材料 と 環境. Vol. 38, No. 8, pp. 429 ~ 436

- (12) 山本隆, 小田光之, 森田超夫, 石原幕孝, 肥後清彰(1996) : 海洋構造物
に適用さらに重防蝕塗膜の壽命豫測法, 日本防蝕技術, Vol. 35, No. 1,
pp. 3~5
- (13) 재)한국건설방식기술연구소 : 부식과방식기술(전공과정Ⅳ), pp. 88~93
- (14) 재)한국건설방식기술연구소 : 부식과방식기술(기초과정Ⅱ), pp. 124
- (15) 임우조(2005) : 유.공압 기술 및 기계설비의 부식과 마모, pp. 172~173
- (16) 이의호 방식기술컨설팅 : 피복 방식법(대학교재요약자료), pp. 1~12
- (17) Mars G. Fontana and Norbert D. Greene(1998) :Corrosion
Engineering, Mcgraw-Hill book company, pp. 118~127.
- (18) 前掲書(9), pp. 1~3
- (19) W. Stephen Tait(1994) :An instruction to electrochemical corrosion
testing for practicing engineers and scientists, Clair, pp. 58~61
- (20) William H. Hartt, Charles H. Culberson(1994) :Calcareous deposits
on metal surfaces in seawater, Corrosion NACE, Vol. 40, No. 11,
pp. 609~618
- (21) 尹藤伍郎(1982) : 日本機械工學全書 6, 日本コロナ社, pp. 151~
152
- (22) DIN 51 068(1996) :Determination of resistance of thermal
shock(testing of ceramic materials), PP. 1~3

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 시종 아낌없이 지도를 하여 주시고 이해와 격려를 하여 주신 공학박사 임우조 교수님께 진심으로 감사드립니다.

바쁘신 가운데서도 심사를 맡아 좋은 논문이 되도록 아낌없는 지도와 조언은 해주신 김남식 교수님, 이도형 교수님께도 감사드립니다. 그리고 대학원 과정을 통하여 깊은 학문을 가르쳐주시고 격려 해주신 자동차공학과 모든 교수님께도 감사드립니다.

특히 오랜 기간동안 학위과정을 마칠수 있도록 깊은 배려를 해주신 케이코텍(주)김진우 사장님께 진심으로 감사드립니다. 또한 여러 데이터를 정리할 수 있도록 많은 수고를 한 케이코텍(주) 이현복과장과 우여진님 그리고 임직원 여러분께도 고마운 마음을 전합니다.

본 연구를 수행하는 동안 많은 도움을 주신 부식환경공학 연구실의 윤병두, 이상진군과 방식공학 연구회 선,후배 여러분께도 감사를 드립니다.

그리고 오늘이 있기까지 불평없이 항상 밝은 모습으로 내조해준 아내 김옥분, 믿음직스러운 딸 지은, 아들 동연 이와 함께 이 기쁨을 나누고자 합니다.

끝으로 이 글에서 거명하지는 못했지만 도움을 주신 여러분들께 고마운 마음 오래도록 간직할 것이며 모든 분들의 앞날에 행복과 영광이 함께 하시기를 진심으로 기원합니다.

2005 년 12 월

이 판 우 올림