

해수용 열교환기의 코팅 부식특성 실험연구

권영철¹, 김기영¹, 허철², 조맹익², 권정태^{3*}

¹선문대학교 기계공학과, ²한국해양과학기술원 선박해양플랜트연구소 해양CCS연구단, ³호서대학교 기계공학부

Experimental Study on Coating Corrosion Characteristics of Heat Exchanger for Sea Water

Young-Chul Kwon¹, Ki-Young Kim¹, Cheol Huh², Meang-Ik Cho²
and Jeong-Tae Kwon^{3*}

¹Department of Mechanical Engineering, Sunmoon University

²Offshore CCS Research Unit, Maritime & Ocean Engineering Research Insitutie,
Korea Institute of Ocean Science and Technology

³School of Mechanical Engineering, Hoseo University

요 약 본 연구에서는 해수용 열교환기의 코팅에 따른 해수 부식특성을 조사하기 위해 실험이 수행되었다. 코팅은 테플론, 전착, 세라믹+실리콘 3종을 선정하였고, 코팅되지 않은 알루미늄 부식과 비교하였다. 해수부식을 가속시키기 위하여 70℃ 고온의 농도 3.5% 인공해수를 제작하여 9주 동안 침지부식을 시켰다. 침지시간에 따른 코팅의 부식특성 변화를 관찰하기 위하여 임피던스 분광법과 SEM을 이용하였다. Bode 선도에서 얻어진 분극저항으로부터 코팅재질의 내부식성을 확인하였다. 이중코팅은 4주 이후에도 코팅의 내부식성을 유지하였다. 또한 침지시간에 따라서 금속모재와 점착된 코팅면 사이에 블리스터가 발생할 수 있음을 확인하였다.

Abstract In the present study, coating corrosion characteristics of the heat exchanger for sea water are experimentally investigated. Coating types by a teflon, an electrodeposition and a ceramic+silicon were tested and compared with the corrosion characteristics of an aluminum. For the acceleration of corrosion by sea water, the temperature of sea water 70℃ and the concentration of salt 3.5% were considered. And the specimens were immersed in sea water during 9 weeks. Coating corrosion characteristics were measured by using the impedance method and SEM. Experimental results showed that polarization resistances obtained from Bode plot were related to the corrosion resistance of coating types, and the corrosion resistance of double coating were maintained during 4 weeks. From SEM photograph, we saw that blisters was generated on the interface between metal and coating.

Key Words : Coating, Impedance, Immersion, Resistance, Sea water, SEM

1. 서론

자연환경에 노출되어 있는 기계 및 금속 소재들은 부식이라는 현상을 경험하게 된다. 사용 환경이 다양해짐으로 인해 부식을 발생시키는 인자들도 복잡해지고 있다.

대부분의 금속 부식현상은 금속과 주위 환경과의 전기화학적 반응으로 나타난다. 금속 부식 방지를 위해 금속 표면코팅 방법 및 이를 검증하는 연구가 최근 활발히 진행되고 있다. 일반적인 부식분무 시험법은 코팅되어 있는 금속의 부식 진행정도를 알 수 없으며, 코팅 파손이 직접

본 연구는 해양수산부에서 지원하는 “해양심층수의 에너지 이용기술개발” 결과로 연구비 지원에 감사드린다.

*Corresponding Author : Jeong-Tae Kwon(Korea Institute of Ocean Science and Technology)

Tel: +82-10-2614-4734 email: jtkwon@hoseo.edu

Received August 22, 2013

Revised September 5, 2013

Accepted September 6, 2013

관찰되는 경우에만 평가할 수 있는 한계점을 가진다. 선형 분극법 및 동전위 분극법은 비전도성 매질 또는 부도체성 코팅처리 된 경우는 부식측정이 불가능하다[1]. 임피던스 분광법은 기존의 직류전압을 이용한 전기화학적 측정방법에 비하여 교류전압을 부식반응계에 인가하고 응답전류를 측정함으로써 비전도성 매질 또는 코팅 등 부도체 물질로 처리된 금속의 부식 거동해석 및 표면반응 기구구명에 유용한 측정기술로 알려져 있다[2].

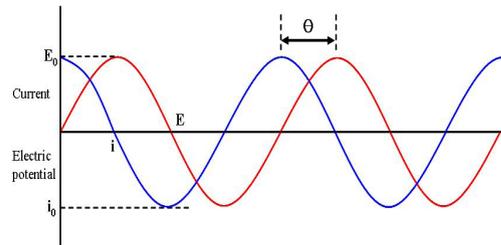
Song[3] 등은 표면처리 강판의 부식특성을 전기화학적 임피던스 방법으로 시간에 따른 부식특성을 확인하였으며, Park[4] 등은 염화고무계로 코팅한 강판을 복합염수 및 고농도와 저농도 염화나트륨(NaCl) 용액에 침지한 후 시간에 따른 전기화학적 임피던스를 측정하여 금속부식반응을 확인하였다.

본 연구는 해수용 열교환기의 해수 부식현상을 이해하고 부식과정을 지연시킬 수 있는 기초연구의 일환으로 수행되었다. 코팅 재료로 테플론, 전착, 세라믹+실리콘 3종을 선정하여 알루미늄에 도포하여 시간에 따른 부식변화를 조사하였다. 3종류의 시편을 고온의 인공해수에서 장기간 침지부식을 시켰을 때, 침지시간에 따른 코팅의 부식특성 변화를 관찰하기 위하여 임피던스 분광법과 SEM을 이용하였다.

2. 임피던스 분광법과 Bode plot

전기화학적 방법인 임피던스 분광법은 전극(시편)에 교류전압을 인가하여 응답특성을 분석하는 방법으로, 금속과 액체계면에서 일어나는 현상을 저항, 커패시터, 인덕터 등으로 구성된 전기회로 해석한다. 이들 중 저항을 제외하고 직류 또는 교류에 따라 커패시터와 인덕터의 대응신호가 다르게 나타난다. 교류전압 주파수를 변화하면서 전극에 인가하면 전극 및 전극계면에서의 변화가 임피던스로 측정된다. 이 때 변화하는 임피던스를 이용하여 금속과 코팅 전극반응에 관계되는 정보들을 획득한다. Fig. 1은 미소 진폭의 교류전압(실선)을 시편에 인가하였을 때, 저항과 코팅/용액 계면에서 발생하는 커패시턴스에 의한 응답전류(파선)의 변화를 보여준다. 응답전류와 위상차의 변화를 이용해 임피던스를 분석한다[5]. Fig. 2는 주파수 변화에 따른 임피던스의 변화를 보여주는 Bode 선도이다. 이 선도는 주파수가 하나의 축으로 표현되기 때문에 임피던스와 주파수와의 관계를 쉽게 알 수 있다. 임피던스는 전기회로에서 전류흐름을 방해하는 저항, 커패시터, 인덕터 등으로부터 생기는 복합저항을 의미한다. Bode 선도의 저주파수 부분(Fig. 2의 A영역)에서

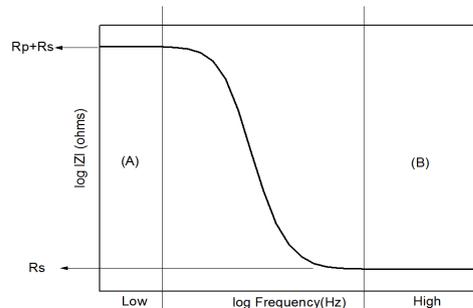
분극저항(Rp)과 용액저항(Rs)의 합을 얻을 수 있으며, 고주파수 부분(Fig. 2의 B영역)에서 용액저항(Rs)을 획득할 수 있다. 즉, Bode 선도의 임피던스의 차가 코팅의 내식성을 표현하는 분극저항(Rs)이 된다.



$$I(t) = A \sin(\omega t + \theta)$$

$I(t)$ = instantaneous current
 A = maximum amplitude
 ω = frequency \in radians per second = $2\pi f$
 (where f = frequency (Hz))
 t = time
 θ = phase shift (radian)

[Fig. 1] Current response to input alternating potential



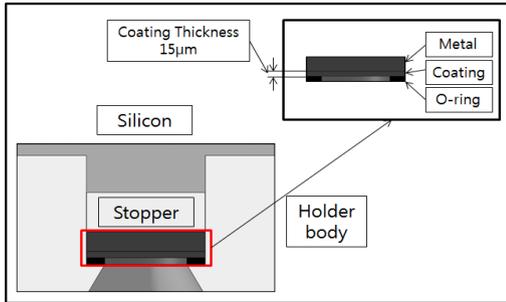
[Fig. 2] Ideal Bode plot by impedance method

3. 실험장치 및 실험방법

3.1 침지실험

Fig. 3은 침지실험용 홀더 개념도와 사진이다. 분극장치와 작동전극과 노출면적은 1cm²로 동일하게 제작하였다. 코팅에 의한 부식영향을 평가하기 위하여 코팅처리 안된 시편, 단일코팅(테플론, 전착), 이중코팅(세라믹+실리콘) 3종을 선정하여 알루미늄에 도포하여 시간에 따른 부식변화를 조사하였다. 테플론, 전착, 세라믹코팅 두께는 15μm, 실리콘은 5μm이다. 또한 장기간 고온의 침지에 따른 홀더내부의 용액침투를 막기 위해 홀더의 뒷면에 내열성 실리콘으로 처리하였다. NaCl 농도가 약 3.5% 일 때 부식속도가 가장 빠르며, 온도가 10℃ 상승할 때

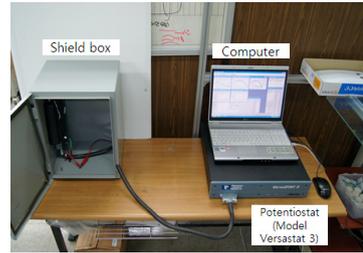
부식속도는 약 30% 증가하며 80℃까지 부식속도가 증가한다고 보고되고 있다[6,7]. 따라서 본 실험에서는 금속과 코팅의 부식속도를 높이기 위해 순수제조장치와 NaCl을 이용하여 농도 3.5%의 인공해수를 제조하고 오븐으로 70℃까지 가열한 후 홀더를 침지시켜 9주 동안 침지실험을 진행하였다. 데이터의 재현성 및 반복성을 확인하기 위하여 6개의 시편 데이터를 이용하였다.



[Fig. 3] Schematic diagram (upper) and photograph of immersion holder (lower)

3.2 임피던스 분광법 실험

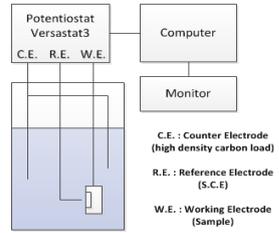
Fig. 4(a)는 임피던스 실험장치를 나타내며 장치는 정전위기(potentiostat), 차폐장치, test cell, 컴퓨터로 구성되어 있다. 임피던스를 측정하기 이전 30분간 자연전위를 이용하여 작동전극에 ±10mV를 인가하여 10⁻¹ Hz에서 10⁵ Hz 범위의 주파수에서 임피던스 실험을 진행하였다. Fig. 4(b)는 test cell로 NaCl(3.5%)용액이 들어 있으며, 3극 측정방법(기준전극: 포화칼로멜전극, 상대전극: 고밀도 탄소봉, 작동전극: 시편)을 사용하였고, Fig. 4(c)는 test cell의 개략도이다. Table 1은 정전위기를 이용하여 시편에 인가한 교류파형 실험조건을 나타낸다. 실험은 주파수 10⁻¹Hz ~ 10⁵Hz 범위에서 임피던스 변화를 측정하였다. 저 주파수 영역에서는 측정된 임피던스가 분극저항(Rp)을 나타내므로, 본 실험에서는 10⁻¹ Hz에서 얻은 임피던스 값을 분극저항(Rp) 값으로 사용하였다.



(a)



(b)



(c)

[Fig. 4] Impedance apparatus (a), test cell (b), and schematic diagram of test cell (c)

[Table 1] Impedance measurement conditions

Electrochemical equipment	Versastat 3
Solution	3.5%-NaCl
Measurement area	1cm ²
Frequency range	10 ⁻¹ Hz ~ 10 ⁵ Hz
Amplitude	AC 10mV
Solution temperature	70℃

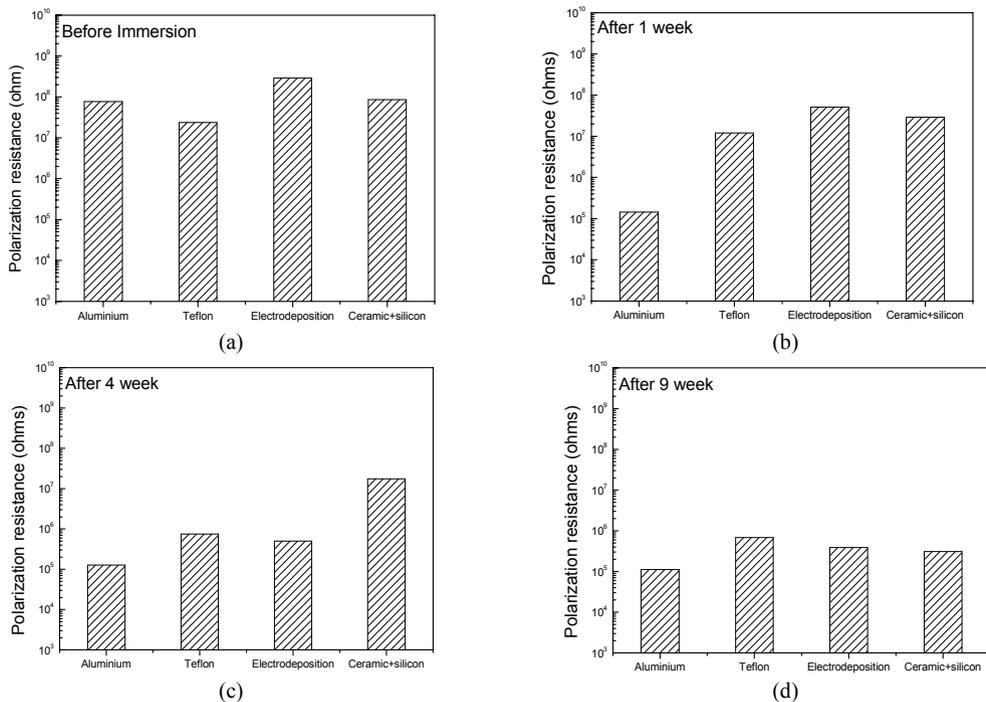
3.3 SEM 촬영

SEM은 시편의 표면 정보를 얻을 수 있는 장비로, 장기간 고온의 해수에 침지된 시편의 표면변화를 관찰하기 위해 침지 전의 시편과 1, 4, 9주 침지된 시편을 SEM 촬영하였다. SEM은 FEI사의 Sirion 모델을 이용하였으며 촬영 시 발생하는 흡수 전자에 의해 시료 내부 및 표면에 전자가 모이는 charge-up 현상과 그로 인한 2차 전자 발생의 불안정 현상을 억제하기 위해 시편 표면에 15nm의 백금을 진공 증착하였다.

4. 결과

4.1 분극저항 변화

Fig. 5는 70℃ 고온 해수에서 침지기간(0, 1, 4, 9주)에 따른 3종 코팅 시편과 코팅되지 않은 시편 1종의 Bode



[Fig. 5] Polarization resistance vs. immersion time ; (a) before, (b) after 1 week, (c) after 4 weeks, (d) after 9 weeks

선도에서 얻어진 분극저항을 보여준다. 부식저항이 $10^7 \Omega$ 이상이면 내부식성이 우수하며, $10^6 \Omega$ 이하가 되면 노화가 시작되어 $10^4 \Omega$ 이하가 되면 부식저항에 대한 실질적인 능력을 상실한다고 알려져 있다[8]. 침지 후 시편의 분극저항 변화를 관찰하기 위해 침지 전의 분극저항과 비교하였다. 부식진행이 없는 0주차 시편들의 부식저항은 모두 $10^7 \Omega$ 이상이었다.

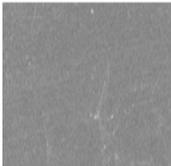
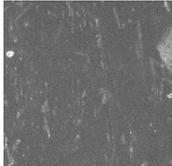
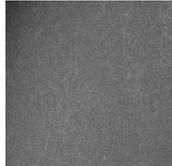
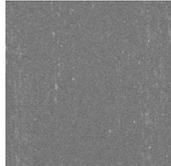
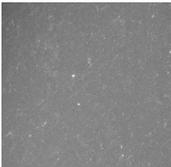
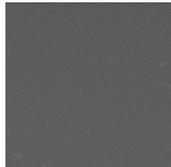
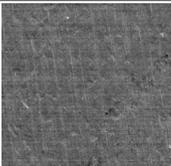
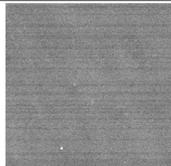
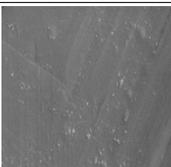
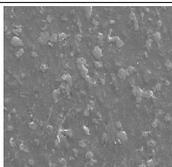
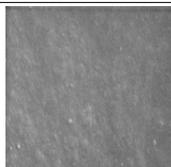
알루미늄 시편은 침지 1주 만에 부식저항이 $7.7 \times 10^7 \Omega$ 에서 $1.5 \times 10^5 \Omega$ 까지 낮아져 감소율이 99% 정도이다. 이는 코팅되지 않은 알루미늄 시편은 고온해수 부식환경에 그대로 노출되어 내식능이 크게 낮아졌기 때문이다. 테플론코팅 시편의 분극저항은 침지 1주차 부식저항이 $2.4 \times 10^7 \Omega$ 에서 $1.2 \times 10^7 \Omega$ 으로 부식저항 감소율은 49% 정도이었지만, 알루미늄 시편과는 달리 부식저항은 $10^7 \Omega$ 이상으로 내부식성을 유지하였다. 그러나 침지 4주차 부식저항은 $7.5 \times 10^5 \Omega$ 으로 부식저항 감소율이 96%로 나타났다. 전착코팅 시편의 분극저항은 침지 1주차 부식저항이 $2.9 \times 10^8 \Omega$ 에서 $5.1 \times 10^7 \Omega$ 으로 부식저항 감소율은 82% 정도이었지만, 테플론코팅보다 4배 이상 우수한 내부식성을 유지하였고, 침지 4주차 부식저항은 $5.0 \times 10^5 \Omega$ 로 부식저항 감소율은 99%로 낮아졌다. 세라믹+실리콘 코팅 시편의 분극저항은 침지 1주차 부식저항이 $8.6 \times 10^7 \Omega$ 에서 $2.9 \times 10^7 \Omega$ 으로 부식저항 감소율은 66% 정도이

었지만, 테플론코팅보다 2배 이상 우수한 내부식성을 유지하였다. 침지 4주차에도 부식저항은 $1.8 \times 10^7 \Omega$ 으로 단일코팅한 테플론코팅과 전착코팅 시편들보다 우수하였다. 침지 9주차 부식저항은 $3.1 \times 10^5 \Omega$ 로 분극저항은 99% 감소율을 보여 다른 코팅의 분극저항과 유사한 값을 보였다.

실험결과로부터 고온의 해수부식에서 코팅처리된 시편은 1주까지는 우수한 내부식성을 유지하나, 코팅종류와 방식에 따라 그 이후는 코팅재료의 내부식성을 보장하기 어렵다는 것을 확인할 수 있었다. 그러나 이중코팅의 경우는 4주 이전까지는 코팅의 내부식성을 유지할 수 있음을 확인하였다.

4.2 SEM 촬영 결과

Fig. 6은 침지기간(0, 1, 4, 9주)에 따른 코팅 표면을 SEM 촬영한 사진이다. 알루미늄의 경우, 침지 1주 사진은 표면에 미세한 많은 균열을 보여준다. 이는 임피던스 방법의 부식저항 결과와 일치하는 것으로 고온 해수에 의해 부식이 빠르게 진행되고 있음을 의미한다. 침지 4주차 표면은 부식에 의해 표면이 파이거나 융기가 그리고 침지 9주차 표면은 빨과 유사한 피막이 형성되어 있음을 확인하였다.

Immersion Time	Bare metal	Coating Type		
	Aluminium	Teflon	Electrodeposition	Ceramic+Silicon
0 week				
After 1 week				
After 4 weeks				
After 9 weeks				

[Fig. 6] Corrosion Characteristics of coating surface

테플론 코팅의 경우, 침지 1주차 부식저항의 값은 코팅이 내부식성을 유지하였지만 SEM 사진으로부터 코팅 표면에 미세한 변형이 진행되고 있음을 관찰하였다. 침지 4주차 코팅 표면은 1주차에 관찰된 변형에 의해 코팅면에 최대 2 μ m의 균열이 발생하였다. 침지 9주차에는 코팅표면에 부풀어 오르는 현상인 블리스터(blisters)를 확인하였다[9]. 이는 침지 4주 이후 코팅 표면에 표면 균열이 발달하여 해수가 코팅 층 아래로 침투하여 코팅면과 금속사이의 접착력을 잃고 코팅면이 부풀어 오른 것으로 판단된다.

전착도로 코팅은 침지 1주차까지 부식영향이 관찰되지 않았지만, 침지 4주차에는 코팅 표면에 미세한 균열이 확인되었다. 이는 임피던스 방법에 의한 부식저항과 일치하는 결과이다. 침지 9주차에는 전착코팅에서 관찰된 현상과 같이 코팅 표면에 0.06 μ m 정도 블리스터가 관찰되었다.

세라믹+실리콘 코팅은 침지 4주차까지 코팅 표면에 부식영향이 관찰되지 않았다. 이는 세라믹 코팅 위에 실리콘으로 이중코팅을 함으로 실리콘의 특성인 내열성 및 화학적 안정성이 고온 해수에서도 코팅부식을 지연시켰다고 판단된다. 침지 9주차에 이중코팅의 표면에 테플론

코팅과 전착코팅처럼 코팅표면이 부풀어 오르는 블리스터를 확인할 수 있었다.

본 실험연구에서 해수용 열교환기의 해수부식 현상을 지연시키기 위한 방법으로 테플론, 전착, 세라믹+실리콘으로 코팅하였지만, 고온 장기부식에 의해 코팅재질은 오랜 시간 후에 금속모재와 점착코팅면 사이에 블리스터가 발생할 수 있음을 확인하였다.

5. 결론

해수용 열교환기의 해수 부식현상을 연구하기 위해 테플론, 전착, 세라믹+실리콘 3종을 선정하여 시간에 따른 부식변화를 조사하였다. 고온 인공해수에서 장기간 침지시켰을 때, 침지기간에 따른 코팅부식 변화를 관찰하기 위하여 임피던스 분광법과 SEM을 이용하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 0주차 실험 시편의 분극저항은 전착코팅, 세라믹+실리콘, 테플론 순으로 우수하였으며, 침지 후의 분극저항은 코팅재질에 따라 감소율이 다르게 관찰되

었다. 단일코팅은 1주차까지, 이중코팅은 4주차까지도 내부식성을 유지하였다. 그러나 침지 9주차의 분극저항은 $10^5 \Omega$ 정도까지 낮아져 코팅 표면이 부식에 의해 노화가 상당히 진행되고 있음을 알 수 있었다.

- 2) SEM 결과는 침지기간 동안 해수부식에 의해 균열 및 미세 기공들이 코팅 표면에서 성장하는 것을 보여주었다. 고온 장기 부식환경에서 이들 균열 및 미세 기공들을 통해 해수가 코팅층을 파고들게 되면 금속모재와 점착 코팅면 사이에 블리스터가 발생할 수 있음을 확인하였다. 이는 해수부식에 대한 코팅의 내식성이 크게 감소시키게 된다.

References

- [1] G. W. Walter, A Critical Review of the Protection of Metals by Paints, Corros. Sci, Vol. 26, No. 1, pp. 27-38, 1986.
DOI: [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(86\)90121-6](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(86)90121-6)
- [2] I. Epelboin and M. Keddam, Faradaic Impedances : Diffusion Impedance and Reaction Impedance, J. Electrochem. Soc, Vol 117, No. 8, pp. 1052-1056, 1970
DOI: <http://dx.doi.org/10.1149/1.2407718>
- [3] Y. G. Song and H. J. Kim, Electrochemical Behaviour of Surface Treated Steel Sheets Applied By A.C. Impedance Technique, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. Vol. 31, No. 5, pp. 658-665, 1993
- [4] S. C. Park, I. M. Park, Y. G. Song and J. R. Park, Corrosion Behaviors and Electrochemical Impedance Characteristics of Organic Coated Steel, J. of the Korean Inst. of Met. & Mater. Vol. 31, No. 11, pp. 1374-1381, 1993
- [5] S. M. Son, An Investigation on the Assessment of Anticorrosive Properties of High Performance Coatings by Conducting AC/DC/AC Technique, Pukyong National University, Department of Industrial Chemistry, Graduate School. 2009
- [6] U. G. Lim, G. C. Jeong, S. Y. Lee, Corrosion and Protection of Mechanical Materials, Hyung Seoul Pub., 2006
- [7] D. A. Jones, Principles and prevention of Corrosion, Prentice Hall, 2004
- [8] Linda G.S. Gray, Bernard R. Appleman, ICC proceeding, pp. 209-226, 2002
- [9] K. C. Moon, A Field Study on the Selection of Corrosion-Resistance Materials Used in a High

Temperature Corrosion Environment, J. Corros, Sci. Soc. of Korea, Vol. 17, No. 1, pp. 110-117, 1998

권영철(Young-Chul Kwon)

[정회원]



- 1989년 2월 : 부산대학교 정밀기계공학과 (공학사)
- 1991년 8월 : 포스텍 기계공학과 (공학석사)
- 1996년 8월 : 포스텍 기계공학과 (공학박사)
- 1996년 9월 ~ 1999년 2월 : 한국전력 전력연구원
- 1999년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 기계공학과 교수

<관심분야>

냉동공조, 열전달, 전산해석

김기영(Ki-Young Kim)

[준회원]



- 2012년 2월 : 선문대학교 기계공학과 (공학사)
- 2012년 3월 ~ 현재 : 선문대학교 기계공학과 (대학원)

<관심분야>

냉동공조, 열교환기, 전산해석

허철(Cheol Huh)

[정회원]



- 1995년 2월 : 경희대 원자력공학과 (공학사)
- 1997년 1월 : 포스텍 기계공학과 (공학석사)
- 1997년 1월 ~ 2000년 4월 : 삼성엔지니어링
- 2006년 2월 : 포스텍 기계공학과 (공학박사)
- 2008년 6월 ~ 현재 : 한국해양과학기술원 책임연구원

<관심분야>

해양플랜트, 공정해석, 열전달, 이산화탄소 포집 및 저장

조 맹 익(Meang-Ik Cho)

[정회원]



- 2005년 8월 : 포스텍 기계공학과 (공학사)
- 2007년 6월 : 포스텍 기계공학과 (공학석사)
- 2007년 7월 ~ 2008년 12월 : (주) 한라공조

- 2008년 12월 ~ 현재 : 한국해양과학기술원

<관심분야>

이산화탄소 포집 및 저장, 열전달, 이상유동

권 정 태(Jeong-Tae Kwon)

[정회원]



- 1988년 2월 : 서울대학교 기계공학과 (공학사)
- 1993년 2월 : 포스텍 기계공학과 (공학석사)
- 1999년 2월 : 포스텍 기계공학과 (공학박사)
- 1999년 3월 ~ 2005년 2월 : 남부대학교 자동차기계공학과 교수

- 2005년 3월 ~ 현재 : 호서대학교 기계공학부 교수

<관심분야>

냉동공조, 열전달, 나노유체