

Study on the corrosion resistance of coating mixture to acid for the desulfurization system

In-Ki Kim[†] and Jeong-Koon Ryu^{*}

Department of Material Science & Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

^{*}Department of Chemical Engineering, Hanseo University, Seosan 356-706, Korea

(Received November 24, 2006)

(Accepted December 6, 2006)

Abstract Coating mixtures of the resin B-H for the application to the desulfurization system of power plant were coated on carbon steels and cured at the temperature of 65°C~80°C. After being contacted with 70 wt% H₂SO₄ solution of 100°C and 120°C for several hours, their composition, Vicker's hardness and microstructures by SEM were examined. Corrosion resistance of the coating mixtures to H₂SO₄ solution was related to the content of SO₃ in the coated specimens after corrosion test. The lower curing temperature and the shorter curing time the coated specimens went through, the higher corrosion resistance to acid they showed, but the more cracks were developed at higher temperature. It was realized that the corrosion resistance to sulfuric acid solution was increased on the condition of curing temperature above 65°C and curing time above 12 hours at least.

Key words Coating mixture, Curing, Acid, Corrosion resistance, Desulfurization system

탈황설비용 탄소강 코팅조성물의 내산성에 관한 연구

김인기[†], 유정근^{*}

한서대학교 신소재공학과, 서산, 356-706

^{*}한서대학교 화학공학과, 서산, 356-706

(2006년 11월 24일 접수)

(2006년 12월 6일 심사완료)

요약 발전소의 탈황설비에 적용하기 위한 B-H 코팅조성물을 탄소강에 코팅하여 65°C~80°C에서 경화시켰다. 이들 시편을 100°C와 120°C의 70 wt% H₂SO₄ 용액에 접촉시킨 후 코팅조성물의 조성, 비이커스 경도, SEM에 의한 미세구조 등을 분석하였다. 황산에 대한 내산성은 내산성 시험후 코팅 조성물의 SO₃양과 관련이 있었다. 경화온도가 높을수록, 경화시간이 짧을수록 내산성이 좋았으나 고온일 경우에는 균열이 더 많이 발생하여 내산성을 떨어뜨렸다. B-H 코팅 조성물의 고온 내산성을 향상시키기 위한 조건은 경화온도 65°C 이상, 경화시간 12시간 이상이었다.

1. 서론

국내 대부분의 화력발전소에서는 황성분이 많이 포함된 연료를 사용하여 발전시설을 가동하고 있다. 이로 인하여 많은 양의 황성분이 포함된 배기가스가 발생하는데 특히 SO₃는 외부 유출시 대기나 인근 생태계에 치명적인 영향을 가져다주므로 탈황설비를 구비하여 배출가스의 농도를 엄격하게 규제 및 관리하고 있다.

그렇지만 연료 중에 포함된 많은 양의 황성분으로 인

하여 탈황시설 내에서 극산성의 노점부식이 심각하게 발생[1, 2], 발전설비들 가동이 정지되는 일이 잦고 유해가스 유출, 운전정지 손실, 보수비용 등이 크게 발생하고 있다. 부식방지를 위해서 탈황설비의 내벽을 고가의 특수강으로 대체하고 전기를 흘려주는 전기 화학적 내식 방법 등이 고안되고 시도되고 있으나[3-5] 고온 및 고농도의 황산용액 환경 하에서는 대량의 전력을 소모해야 할 뿐만 아니라 이 방법 단독으로는 만족스러운 부식방지 효과를 가져다주지 못하고 있다.

이에 전보에서는 탈황시설에서 부식의 주 원인인 황산용액과 금속재료의 내벽과의 직접적인 접촉을 차단하고 전기화학적 부식 방지 시스템을 극대화하기 위하여 여러 가지 코팅제를 선정하고 이들의 조합으로부터 내열 및

[†]Corresponding author

Tel: +82-41-660-1443

Fax: +82-41-660-1443

E-mail: karuso@hanseo.ac.kr

내산성을 평가하여 탈황설비용 부식방지 코팅제의 가능성을 검토하였다.

그 결과 선정된 코팅제들의 대부분은 내열성과 내산성이 서로 상반된 특성을 보여 고온·극산성 환경 하에서의 내구성은 수 시간 이내로 탈황설비에 적용하는 것이 곤란한 것으로 평가되었다. 하지만 일부 코팅제의 혼합 조성물에서는 각 코팅제의 물성이 상호 보완된 결과가 얻어져 내열성과 내산성이 대폭 향상된 것을 확인할 수 있었다.

본 연구에서는 전보[6]의 연구결과에서 내산성과 내열성이 가장 우수하였던 B수지와 H수지의 코팅 조성물 실제 탈황설비의 내부 환경에 적용할 수 있는지 평가하기 위하여 탄소강에 B-H 코팅조성물을 코팅하고 경화온도와 시간에 따라 이들의 고온 내산성을 평가하였고 이와 관련된 코팅 층의 조성변화와 경도 및 미세구조 변화 등을 분석하였다.

2. 재료 및 방법

2.1. 코팅 조성물의 코팅과 경화

코팅 조합 물에 사용된 수지는 전보에서 사용되었던 B수지와 H수지의 1 : 1 혼합물이었다. B수지는 에폭시계 수지로 내산성이 뛰어나고 H수지는 에폭시-실리콘계 수지로 내열성이 우수한 수지이다.

코팅 조성물을 제조하기 위하여 각 수지를 50 g씩 취하여 혼합용기에 넣은 후 교반기로 30분간 혼합하였다. 이어서 각 수지가 필요로 하는 양의 경화제를 각각 투입한 후 10분간 교반하므로써 코팅조성물을 제조하였다. 코팅에 사용될 탄소강은 표면조도 100 μm 로 블라스팅

처리한 것으로 코팅 전 표면을 아세톤으로 세척한 후 건조하여 사용하였다. 제조된 코팅 조성물을 50×50 mm 크기의 탄소강에 브러시를 이용하여 약 1 mm의 두께로 도포한 후 탈황설비 내에서의 작업조건을 고려하여 65~80°C에서 10 min~12 hr 동안 경화시켰다. Table 1에 B-H 조성물을 탄소강에 코팅시킨 후 경화조건과 내산시험 조건을 함께 나타내었다.

경화조건은 Table 1에 나타난 것 이외에 5°C, 25°C에서도 실시하였으나 5°C 경화의 경우 7일 이후에도 경화가 되지 않았고 25°C 경화의 경우 경화시간이 7일 이상 소요되었다. 빠른 시간 내에 경화가 요구되는 탈황설비용 코팅제로서는 지나치게 경화시간이 많이 소요되므로 두 조건은 시험 조건에서 제외시켰다.

2.2. 고온 내산성 실험

고온 내산성 시험평가에는 시험편의 한쪽 면만을 노출 시험하는 경우(One-Side Testing)와 시험편 전체를 노출 시험하는 방법(Immersion Testing)이 있다. 후자의 경우 시험편 준비시 모서리부근의 코팅 처리가 까다로워 코팅 상태가 불균일해지기 쉬워 부정확한 내산성 결과가 얻어질 가능성이 있으므로 시험편의 한쪽 면만을 노출하여 고온 내산성을 측정하였다.

Fig. 1에 고온 내산성 시험평가에 사용한 장치를 나타내었다. 시험 용기는 파이렉스 유리 재질로 구성하였으며 내부에 3개의 Test Cell이 설치될 수 있도록 하였다. 고온 내산성 시험 평가를 하기 위하여 코팅 조성물이 도포된 탄소강 시험편을 파이렉스 재질의 몸통과 테플론 재질의 마개로 구성된 Test Cell에 장착하였다. 탄소강 시험편은 Test Cell 하부로부터 3 cm 높이에서 한쪽 면만 노출되도록 설치한 후 일정 농도의 황산 용액이 담겨있는 시험용기에 넣었다. 시험 용기 전체를 hot plate에서 가열하여 황산용액의 온도를 내산성 평가 온도인 65~

Table 1
Preparation condition of coated specimens

| Specimen name | Condition of curing | Condition of test in sulfuric acid solution |
|---------------|---------------------|---|
| 1-1 | 65°C, 30 min | H ₂ SO ₄ 70 wt%, 100°C, 6 day |
| 1-2 | 65°C, 2 hr | " |
| 1-3 | 65°C, 6 hr | " |
| 1-4 | 65°C, 12 hr | " |
| 1-5 | 80°C, 10 min | " |
| 1-6 | 80°C, 30 min | " |
| 1-7 | 80°C, 2 hr | " |
| 1-8 | 80°C, 6 hr | " |
| 2-1 | 65°C, 30 min | H ₂ SO ₄ 70 wt%, 120°C, 3 day |
| 2-2 | 65°C, 2 hr | " |
| 2-3 | 65°C, 6 hr | " |
| 2-4 | 65°C, 12 hr | " |
| 2-5 | 80°C, 10 min | H ₂ SO ₄ 70 wt%, 120°C, 5 day |
| 2-6 | 80°C, 30 min | " |
| 2-7 | 80°C, 2 hr | " |
| 2-8 | 80°C, 6 hr | " |

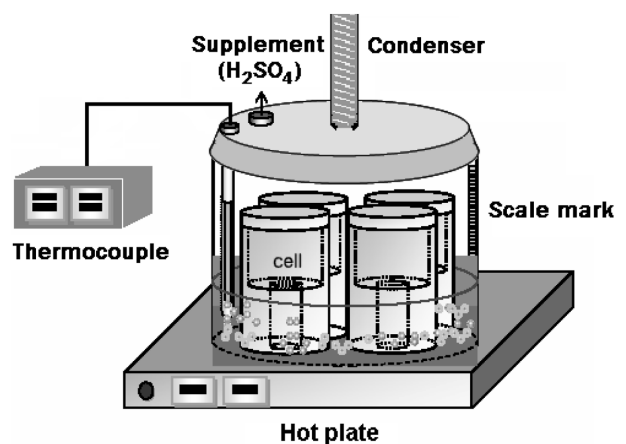


Fig. 1. Schematic diagram of the acid resistance test apparatus.

80°C의 범위로 조절하였고 황산용액의 증발로 인한 농도변화를 방지하기 위하여 시험용기 상부에 콘덴서를 설치하여 황산용액의 수위와 농도를 일정하게 유지시켰다. 시험을 마친 탄소강 시험편은 증류수로 세척한 후 건조하여 표면 상태를 육안 및 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰하였고 비이커스 경도, 코팅 층의 성분분석 등을 실시하여 내산성 전후의 코팅 막의 변화를 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 경화조건과 내산성 시험조건에 따른 코팅 막의 조성변화

코팅 조성물을 탄소강에 코팅시킨 후 이를 65~80°C에서 10 min~12 hr 동안 경화시키고 70 wt%의 황산용액 하에서 100~120°C의 온도로 내산성 시험한 후 얻어진 코팅 층의 무기물 조성변화를 Table 2에 나타내었다. 코팅 조성물들은 일반적으로 수지와 이의 물성을 향상시켜 주는 무기물 첨가제로 구성되는데[7] 본 연구에서 사용된 코팅조성물의 경우 SiO₂, BaO, Al₂O₃, TiO₂ 성분이 가장 많은 비율을 차지하고 있었으며 기타 알칼리계 무기물들이 포함된 것으로 분석되었다. 코팅조성물이 황산용액 하에 놓일 때 코팅조성물이 부식되면서 이들 무기 성분들도 황산용액과 반응하게 되므로 이들의 양 변화로부터 코팅 층이 부식특성을 평가할 수 있다.

탄소강 시험편에 도포된 코팅 조성물 중 가장 많은 양을 차지하고 있는 Al₂O₃, SiO₂, SO₃, TiO₂, BaO 성분

Table 2
Composition of the coated films on carbon steels after acid resistance test

| | Na ₂ O | MgO | Al ₂ O ₃ | SiO ₂ | SO ₃ | Cl | K ₂ O | CaO | TiO ₂ | Fe ₂ O ₃ | BaO |
|-----|-------------------|------|--------------------------------|------------------|-----------------|------|------------------|------|------------------|--------------------------------|------|
| 1-1 | 1.21 | 0.32 | 7.91 | 32.6 | 24.9 | 0.94 | 3.80 | 0.87 | 9.25 | 1.95 | 16.0 |
| 1-2 | 1.23 | 0.32 | 8.06 | 33.2 | 24.4 | 0.96 | 3.89 | 0.88 | 9.41 | 1.24 | 16.2 |
| 1-3 | 1.09 | 0.30 | 7.50 | 31.7 | 27.1 | 0.95 | 3.79 | 0.97 | 9.02 | 1.49 | 15.9 |
| 1-4 | 1.15 | 0.32 | 7.89 | 31.1 | 29.3 | 0.87 | 3.74 | 0.85 | 8.71 | 0.74 | 15.1 |
| 1-5 | 1.14 | 0.31 | 7.80 | 31.0 | 25.8 | 0.77 | 3.63 | 0.87 | 8.61 | 4.89 | 15.0 |
| 1-6 | 1.12 | 0.33 | 7.83 | 32.3 | 26.4 | 0.93 | 3.84 | 0.86 | 9.12 | 0.91 | 16.1 |
| 1-7 | 0.98 | 0.38 | 7.28 | 29.2 | 31.8 | 0.73 | 3.58 | 0.84 | 8.40 | 1.66 | 14.9 |
| 1-8 | 1.04 | 0.35 | 7.44 | 29.7 | 31.6 | 0.74 | 3.56 | 0.83 | 8.30 | 1.49 | 14.8 |
| 2-1 | 1.11 | 0.28 | 7.41 | 29.5 | 37.5 | 0.72 | 3.38 | 0.72 | 6.29 | 1.00 | 11.9 |
| 2-2 | 1.04 | 0.29 | 7.50 | 28.5 | 37.3 | 0.69 | 3.43 | 0.89 | 6.46 | 1.31 | 12.4 |
| 2-3 | 1.14 | 0.28 | 7.33 | 29.4 | 36.8 | 0.63 | 3.43 | 0.73 | 6.62 | 0.84 | 12.6 |
| 2-4 | 1.08 | 0.33 | 7.17 | 29.8 | 33.4 | 0.76 | 3.59 | 0.91 | 7.78 | 0.663 | 14.3 |
| 2-5 | 1.11 | 0.28 | 6.59 | 29.1 | 33.2 | 0.70 | 3.28 | 0.76 | 7.31 | 3.82 | 13.7 |
| 2-6 | 1.08 | 0.26 | 6.73 | 30.0 | 33.6 | 0.82 | 3.41 | 0.83 | 7.39 | 1.08 | 14.6 |
| 2-7 | 1.11 | 0.27 | 6.51 | 29.2 | 35.1 | 0.68 | 3.34 | 0.77 | 7.32 | 1.42 | 14.1 |
| 2-8 | 1.09 | 0.25 | 6.38 | 28.9 | 35.9 | 0.68 | 3.30 | 0.79 | 6.89 | 1.60 | 14.1 |

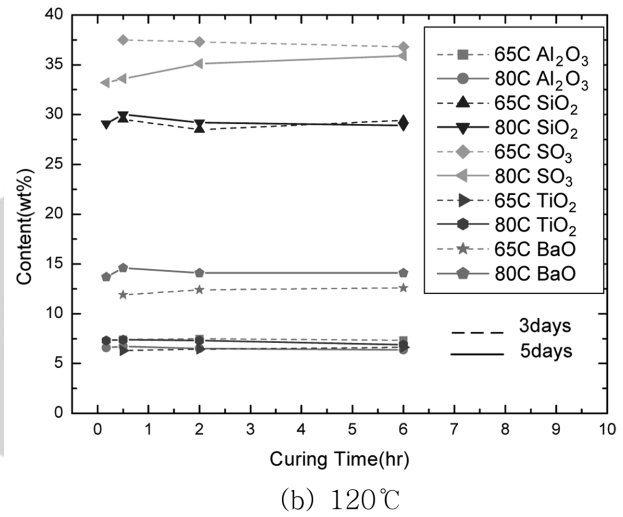
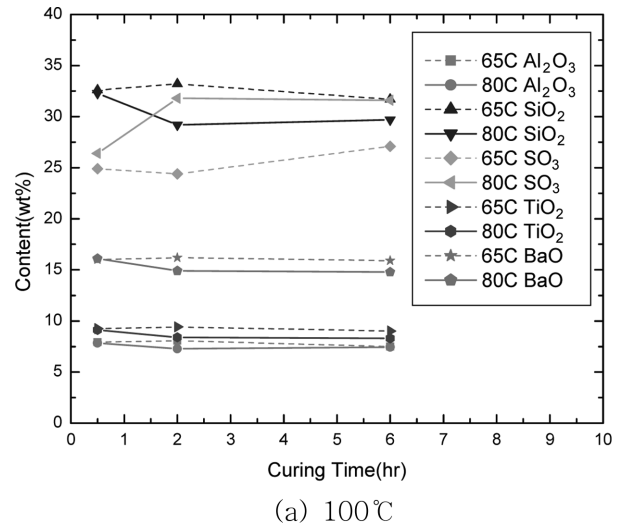


Fig. 2. Composition changes of the coated films on the carbon steels with curing temperature and curing time after acid resistance test in 70 wt% H₂SO₄ solution at (a) 100°C and (b) 120°C.

대하여 경화시간에 따라 함량 변화를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2에 따르면 100°C에서 경화된 코팅시험편의 내산 시험 후의 각 성분의 함량변화는 주로 경화온도에 의해 영향을 받았고 경화시간에 대해서는 큰 변화를 보이지 않았다. SO₃ 성분을 제외한 나머지 성분들은 경화온도가 65°C에서 80°C로 높아짐에 따라 황산용액과 반응하여 용해되는 양이 증가하여 각 성분의 함량이 감소하였다. SO₃ 성분은 경화온도를 상승시키면서 큰 폭으로 증가하였는데 이것은 코팅 층이 황산과 반응하면서 코팅 층에 SO₃ 성분이 침투하거나 반응생성물이 많이 생겨났다는 것을 의미한다. 경화가 많이 진행될수록 분자간 결합이 충분히 일어나 조적이 치밀해지고 이에 따라 수지와 황산의 반응성이 저하되어 SO₃의 함량이 적어질 것으로 예상했으나 이와 반대의 결과가 얻어졌다. 이에 대해서는 아래에서 비이커스 경도 및 조적과 관련시켜 논의한다.

한편 황산 70 wt%, 120°C에서 실시한 내산성 실험에 서는 100°C에서 실시한 경우보다 코팅조성물의 경화시 간 및 경화온도에 따른 조성변화가 적었다(Fig. 2(b)). Al₂O₃, TiO₂, BaO 등의 함량은 경화온도에 따른 크게 달라지지 않았으나 SO₃ 성분의 경우에는 경화온도와 경 화시간에 다소의 영향을 받고 있었다. 경화시간이 짧을 때에는 경화온도가 높은 시편에서 SO₃ 함량이 적었고 경화시간이 길어지게 되면 경화온도 차이에서 비롯되는 영향이 감소하였다. 또 내산성 시험 후 코팅시험편의 SO₃ 함량은 예상한 바대로 보다 가혹한 환경인 120°C일 때가 100°C일 때보다 더 많아 부식이 더 많이 진행되었 음을 확인할 수 있었다.

3.2. 코팅 막의 비이커스 경도

코팅 조성물을 탄소강에 코팅시킨 후 이를 65~80°C에 서 10 min~12 hr 동안 경화시키고 70 wt%의 황산용액 하 에서 100~120°C의 온도로 내산성 시험한 후 얻어진 코팅 시험편의 비이커스 경도 변화를 Fig. 3에 나타내었다. 100°C에서 내산 시험한 경우 65°C에서 경화한 시험편은 경화시간이 30분 및 2, 6, 12시간으로 늘어감에 따라 비 이커스 경도 값은 20.0, 19.3, 14.7, 18.5의 변화 값을 보 여 경화시간에 따라 미소하게나마 감소하는 경향을 보였 다. 80°C에서 경화한 경우에는 65°C일 때보다 경도 값이 감소하여 10분, 30분, 2시간 6시간으로 경화시간이 늘어 감에 따라 비이커스 경도값은 15.1, 16.8, 14.5, 13.1로 나 타나 경화시간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였다.

한편 황산 70 wt%, 120°C에서 내산 시험을 실시한 시 험편들은 전체적으로 100°C에서 내산 시험을 한 시험편 들보다 비이커스 경도 값이 작았다. 65°C 경화한 시험편

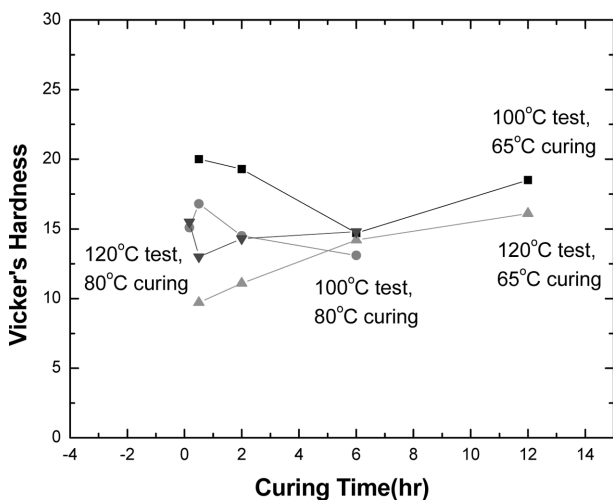


Fig. 3. Vicker's hardness changes of the coated films on the carbon steels with curing temperature and curing time after acid resistance test in 70 wt% H₂SO₄ solution at 100~120°C.

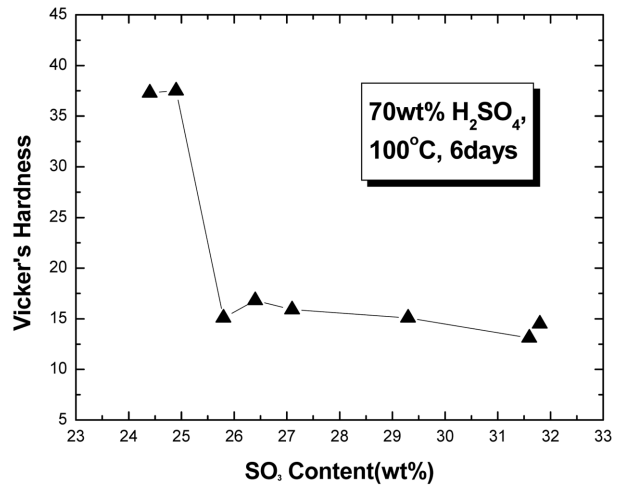


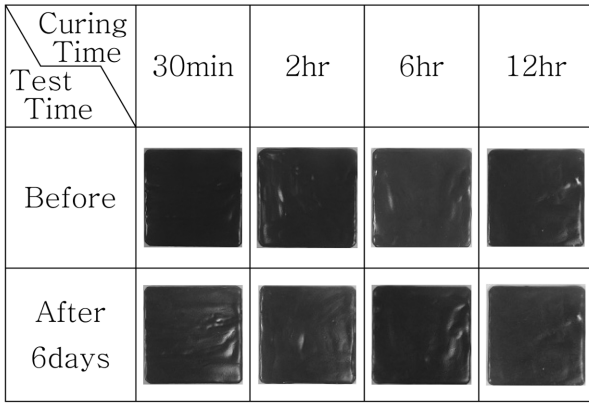
Fig. 4. Correlation between the SO₃ content and Vicker's hardness of the B-H coated films on the carbon steels after acid resistance test in 70 wt% H₂SO₄ solution at 100°C.

의 경우 경화시간이 30분 및 2, 6, 12시간으로 늘어감에 따라 비이커스 경도 값이 9.7, 11.1, 14.2, 16.1로 서서 히 증가하는 것으로 나타났고 경화시간이 짧아지면 경도 값이 크게 하락하였다. 80°C에서 경화한 시험편의 경우 경화시간 10분을 제외하고는 경화시간에 따라 경도 값 이 미소하게나마 상승하는 경향성을 보였는데 30분, 2시 간 6시간으로 경화시간이 늘어나면서 비이커스 경도값은 15.5, 13.0, 14.3, 14.8로 나타나 경화시간에 따라 약간 감소하는 경향을 보였다. 이로부터 코팅 층의 부식정도 는 경화온도의 영향에 덜 민감하고 오히려 경화시간이 짧고 황산용액에 노출되는 온도가 높을수록 될수록 코팅 층의 부식이 잘 일어난다는 것을 알 수 있었다.

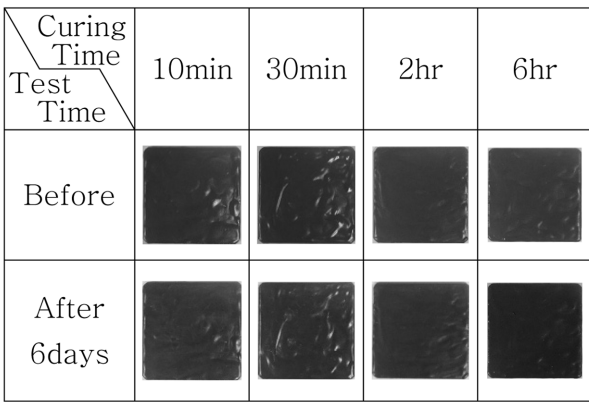
Fig. 2와 Fig. 3에서 보이는 것처럼 코팅 시험편이 황 산용액에서 부식됨에 따라 변화하는 SO₃ 양과 비이커스 경도값 사이에 상관관계가 있을 것으로 판단되어 이들의 관계를 경화온도와 시간의 구분 없이 Fig. 4에 도시하 였다.

Fig. 4에 따르면 SO₃양과 비이커스 경도 간에는 상관 관계가 뚜렷하게 나타난 것을 볼 수 있는데 SO₃의 함량 이 24.4 wt%와 24.9 wt%일 때 경도 값이 가장 컸으나 SO₃ 함량이 25 wt%를 넘어서자 비이커스 경도가 급격 히 감소하였고 이후 SO₃ 함량이 크게 증가하더라도 비 이커스 경도 값이 크게 변하지 않았다.

SO₃의 함량이 증가하는 것은 코팅막이 황산에 의한 부식으로 인해 그 양이 증가하는 것을 말하며 코팅막이 손상됨에 따라 막의 경도 값은 작아지게 된 것이다. 이 러한 점에서 볼 때 코팅 층의 내구성이 급격히 악화되기 시작하며 황산에 대한 내산성이 크게 감소하는 임계점은 SO₃ 함량이 25 wt%인 지점으로 코팅조성물의 내산성을 평가하는 중요한 기준이 된다고 볼 수 있겠다.

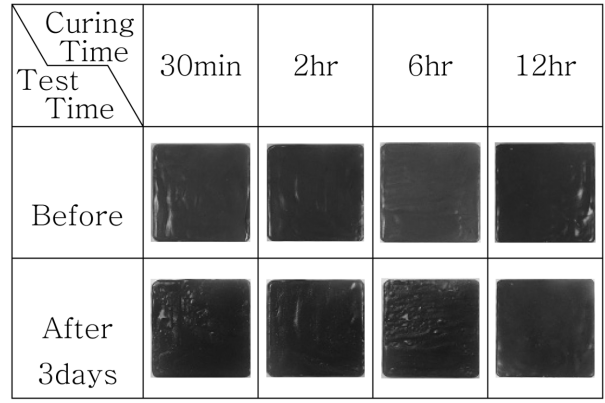


(a) 65°C

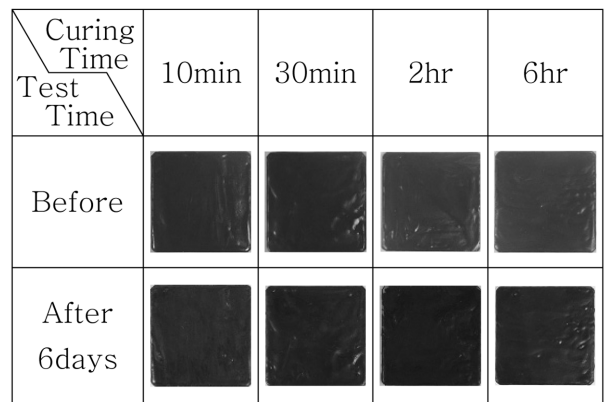


(b) 80°C

Fig. 5. Appearances of the B-H coated carbon steels specimens after acid resistance test in 70 wt% H₂SO₄ solution at 100°C for 6 days; cured at (a) 65°C and (b) 80°C.



(a) cured at 65°C



(b) cured at 80°C

Fig. 6. Appearances of the B-H coated carbon steels specimens after acid resistance test in 70 wt% H₂SO₄ solution at 120°C for (a) 3 days and (b) 5 days.

3.3. 코팅 막의 표면과 미세조직 변화

3.3.1. 표면 변화

Fig. 5와 Fig. 6은 65°C, 80°C에서 여러 가지 시간으로 경화한 B-H계 탄소강 코팅시편들을 100~120°C 70 wt%의 황산용액에서 6일에 걸쳐 내산실험을 실시한 후 이들의 표면을 관찰한 결과이다.

Fig. 5에서 보는 바와 같이 내산실험 6일 후 이들 시편의 표면을 관찰한 결과 65°C 및 80°C에서 경화한 모든 시료에서 부풀거나 변형되는 등의 변화를 육안 상으로는 관찰할 수 없었고 이 코팅 조성물이 황산농도 70 wt% 하에서는 상당히 안정하다는 것을 알 수 있었다.

그렇지만 보다 가혹한 환경인 120°C의 70 wt% 황산용액에 노출된 시편에서는 표면에 변화가 일어났다 (Fig. 6). 코팅 층 표면에서는 황산에 의한 부식으로 코팅조성물이 부풀거나 코팅 층이 왜곡·변형되는데 65°C에서 경화한 시편들이 80°C 경화 시편들보다 심하였다. 그리고 경화시간이 길었던 시편일수록 표면 변화가 적게 일어나는 것을 관찰할 수 있었다. 80°C 경화

시편의 경우 경화시간이 짧았던 시편(10분)에서만 부식변형이 뚜렷하게 관찰되었을 뿐 나머지 시편에서는 육안 상으로 관찰할 수 있는 변형은 없었다. 경화시간이 긴 시편 쪽이 고온 내산성이 양호해진다는 것을 확인할 수 있었다.

3.3.2. SEM 관찰

Fig. 7은 65°C에서 경화한 B-H계 탄소강 코팅 시편을 100°C 70 wt% 황산 용액에서 6일간 내산실험을 거친 후 관찰한 코팅 층의 표면과 표면-탄소강 단면 관찰사진이다. 본 연구에서 경화시간을 짧게 설정한 시험하였는데 이것은 코팅 조성물을 탈황설비 현장에 적용할 때 발전소의 발전 스케줄 상 충분한 경화온도와 시간을 확보할 수 없기 때문이다.

Fig. 7에서 경화시간이 가장 짧은 30분 경화 시편의 표면조직은 치밀해 보이며 경화시간이 길어질수록 표면 조직이 다공질로 변해가는 듯한 모습을 관찰할 수 있었다. 그렇지만 내부의 코팅 층-탄소강 계면을 관찰한 단면 조직을 보면 시편 전체에 걸쳐 큰 균열이나 다공화

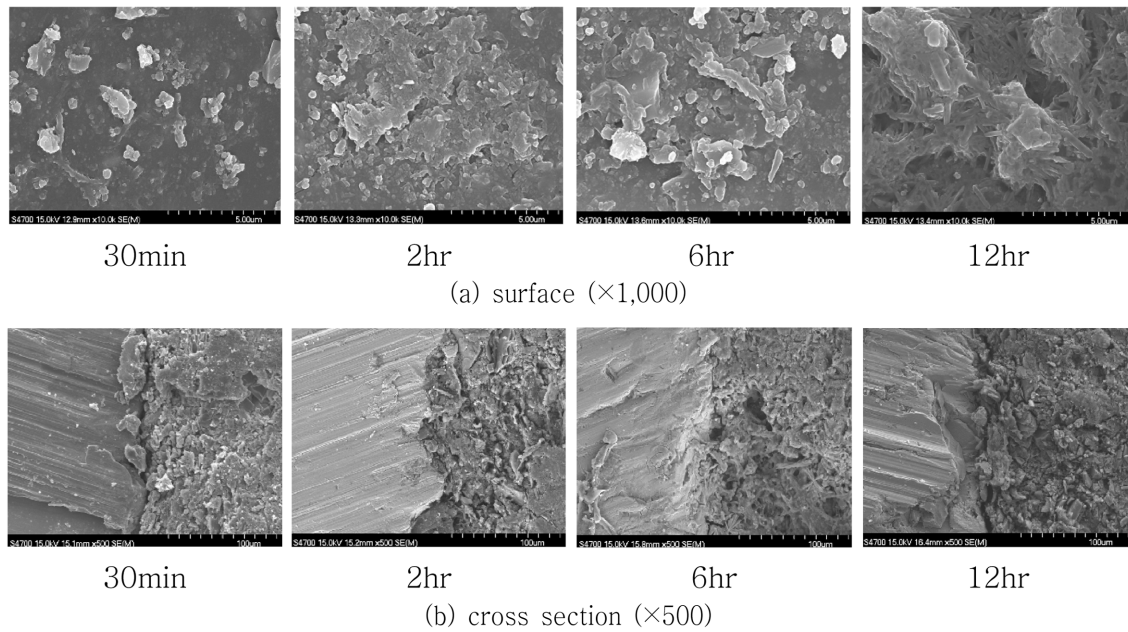


Fig. 7. SEM photographs of the B-H coated and 65°C cured carbon steels specimens after acid resistance test in 70 wt% H_2SO_4 solution at 100°C for 6 days; (a) surface (b) cross section.

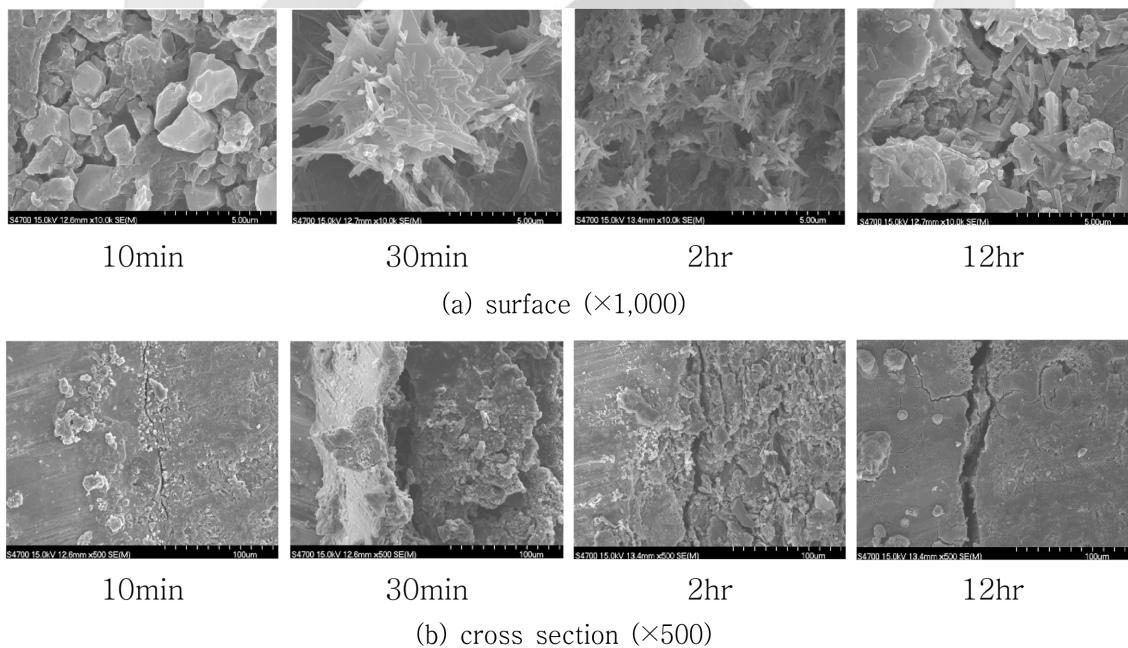


Fig. 8. SEM photographs of the B-H coated and 80°C cured carbon steels specimens after acid resistance test in 70 wt% H_2SO_4 solution at 100°C for 6 days; (a) surface, (b) cross section.

되어 가는 조직은 발견할 수 없었다. 일반적으로 수지의 경화 시 적절한 온도와 시간이 주어질 경우 고분자간의 가교결합 등이 충분히 진행되면서 조직이 치밀해지고 내산성이 증가된다. 30분 경화 시험편이 가장 치밀하지만 경화시간 30분은 매우 짧은 것이어서 분자간의 가교 및 교차결합 등 경화에 필요한 반응이 충분히 일어나지 않았을 것이다. 코팅 층의 내산성 평가는 조직관찰에 의해

서만 아니라 SO_3 변화나 비이커스 경도 변화결과와 함께 결부시켜 할 것이다.

80°C 경화시험편을 100°C 70 wt% 황산 용액에서 내산 실험한 경우(Fig. 8) SEM 관찰 결과 65°C 경화 시험편에 비해 표면 조직의 모양이 매우 불규칙한 구조를 가지고 있었으나 표면 관찰 사진에 의해서는 경화시간과 조직 간의 관계가 뚜렷하지는 않았다. 단면 조직 사진을

보게 되면 경화시간이 늘어남에 따라 조직이 다공화 혹은 큰 균열이 생성되는 것을 관찰할 수 있었다. 이러한 조직은 황산에 의한 부식 반응이 많이 진행되어 조직이 약화되었을 것으로 쉽게 예상할 수 있는데 Fig. 2의 경화온도 및 경화시간에 따른 SO₃ 함량 변화 결과 그리고 Fig. 4의 비이커스 경도 변화와 잘 일치하고 있었다.

한편 보다 가혹한 환경인 120°C 황산용액에서 3일간

내산 시험을 거친 65°C 경화 시험편의 표면 조직 및 단면 관찰 결과를 Fig. 9에서 보여주고 있다. 코팅후 시험편의 경화시간이 가장 짧았던 시료에서 큰 균열이 많이 발생하였고 경화시간이 12시간으로 가장 길었던 시험편은 균열이 제일 적은 조직을 가지고 있었다. 이처럼 코팅 조직의 경화시간에 대한 의존성은 단면조직 사진에서도 잘 보이고 있다. 10분~6시간 경화한 시험편에서는

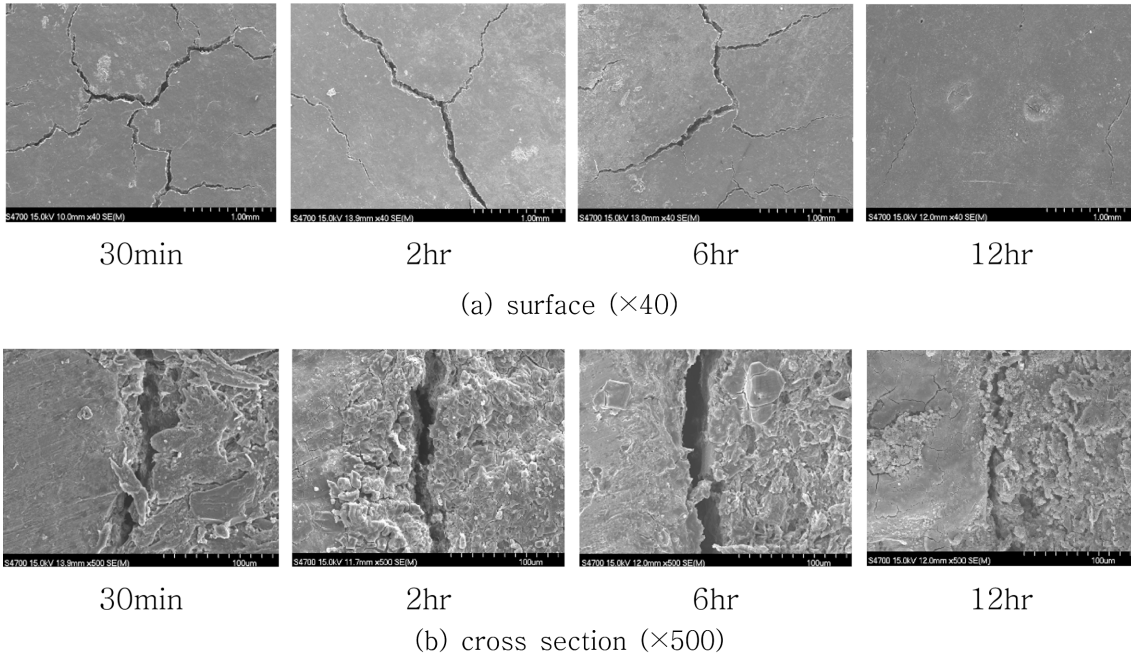


Fig. 9. SEM photographs of the B-H coated and 65°C cured carbon steels specimens after acid resistance test in 70 wt% H₂SO₄ solution at 120°C for 3 days; (a) surface, (b) cross section.

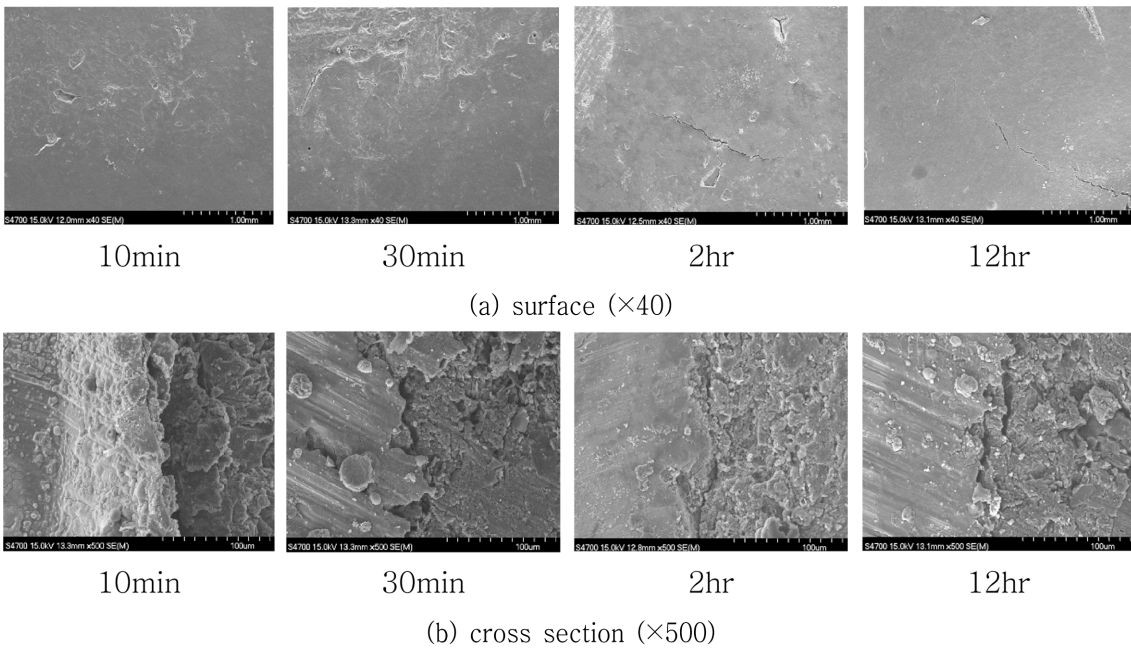


Fig. 10. SEM photographs of the B-H coated and 80°C cured carbon steels specimens after acid resistance test in 70 wt% H₂SO₄ solution at 120°C for 5 days; (a) surface, (b) cross section.

균열이 보이는 반면 12시간 경화 시편에서는 균열이 크지 않고 코팅 층-탄소강 계면 조직이 가장 양호했다.

120°C 황산용액에서 내산 5일간 실험한 80°C 경화 시험편들의 표면 조직은(Fig. 10) 65°C 경화 시험편들에 비해 상태가 매우 양호했다. 10분간 경화한 시험편의 표면에는 균열이 거의 눈에 띄지 않았으며 경화시간이 늘어감에 따라 균열이 약간 더 발생하였지만 전체적으로는 현격한 차이가 없었다. Fig. 9에서 같은 경화시간대의 시험편과 조직을 비교해 보면 80°C에서 경화한 시편이 65°C 경화시험편보다 치밀한 조직을 가지고 있어 내산성이 보다 우수할 것이라는 것을 쉽게 예상할 수 있었고 실제 Fig. 2~Fig. 4의 SO₃ 및 비이커스 정도 변화와 잘 일치했다.

한편 동일한 경화온도에서 만들어진 시험편들의 SEM 조직으로부터 황산용액에 대한 내산성을 평가할 수 있는지를 알아보기 위하여 Fig. 7과 Fig. 9, 그리고 Fig. 8과 Fig. 10을 비교해 보면 65°C 경화 시험편의 경우 120°C 황산용액에서 큰 균열이 생기는 등 조직이 크게 변화되었고 SO₃ 및 비이커스 정도 결과와 잘 부합되어 미세 조직으로부터 내산성을 유추할 수 있다. 하지만 80°C에서 경화된 시편의 경우 SO₃ 및 비이커스 정도 측정 결과에서처럼 100°C 및 120°C 황산용액 접촉 후의 조직 간에는 뚜렷한 차이가 발견되지 않아 코팅 조직으로부터 황산용액에 대한 내산성을 판단하기가 곤란하였다.

이상의 조직 관찰로부터 경화온도와 시간은 코팅 층의 내부 조직에 매우 큰 영향을 미치는데 경화온도가 낮고 경화시간이 적을수록 조직은 치밀해지는 경향이 있으나 접촉하는 황산의 온도가 높아지면 큰 균열을 초래한다는 것을 알 수 있었다. 또한 경화온도를 높이는 것보다 가능한 한 경화시간을 길게 하는 것이 내열 내산성을 향상시키는데 유리하며 B-H 코팅 조성물의 질적인 경화조건은 경화온도 65°C 이상, 경화시간은 12시간 이상이었다.

4. 결 론

B-H 코팅 조성물의 탈황 설비에의 적용가능성을 평가하기 위하여 탄소강에 B-H 코팅조성물을 코팅하고 70

wt%의 황산에 대한 고온 내산 실험을 거친 후 경화온도와 경화시간에 따른 성분분석, 정도, 미세구조를 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 70 wt% 황산에 노출된 B-H 코팅층은 부식반응이 진행됨에 따라 SO₃ 함량이 증가하였으며 비이커스 정도와의 관계로부터 얻어진 내산성 임계점은 SO₃ 함량이 25 wt%인 지점이었다.

2. 경화온도가 낮고 경화시간이 적을수록 조직은 치밀해지는 경향이 있으나 접촉하는 황산의 온도가 높아지면 큰 균열을 초래하여 내산성이 저하되었다.

3. 경화온도를 높이는 것보다 가능한 한 경화시간을 길게 하는 것이 내열 내산성을 향상시키는데 유리하며 B-H 코팅 조성물의 질적인 경화조건은 경화온도 65°C 이상, 경화시간은 12시간 이상이었다.

참 고 문 헌

- [1] D.J. Lees and W. Moor, Dewpoint Corrosion (Ch. 4), "Inst. of Corr. Sci. & Tech" (Hilis Horwood LTD., Birmingham, 1985) 17.
- [2] D.J. Lees and W. Moor, Dewpoint Corrosion (Ch. 4), "Inst. of Corr. Sci. & Tech" (Hilis Horwood LTD., Birmingham, 1985) 50.
- [3] D.H. Jeon, J.K. Kim and T.S. Bek, "A study of electrochemical protection of steels and lead in sulfuric acid solutions", J. Corros. Sci. Soc. of Korea 17[3] (1988) 146.
- [4] H.Y. Chang, S.H. Hong, Y.S. Kim, K.C. Sohn, Y.R. Yu and S.Y. Park, Electrochemical approach for the influences of salt and cathodic protection on rebar corrosion (I), J. Corros. Sci. Soc. of Korea 30[4] (2001) 196.
- [5] J.S. Ho, "A study of the cathodic protection system for corrosion control of metallic materials in the extremely corrosive environments", A Masters Dissertation, Andong National University (2005) 1.
- [6] I.-K. Kim, "Corrosion properties of coating mixtures for the desulfurization system under high temperature and acidic environment", J. of the Korean Society for Environmental Analysis 9[3] (2006) in publishing.
- [7] H.S. Katz and J.V. Milewski, "Handbook of fillers for plastics" (Van Nostrand Reinhold, New York, 1987) 43.