# 해수 냉각기용 재료의 부식특성에 관한 전기화학적 연구

김진경*(한국해양수산연수원), 김강희(주식회사 동화정기)
김성종, 박근현, 문경만(한국해양대학교)

## 1. 서 론

최근 산업사회의 급격한 발전과 함께 각종 구조물은 가혹한 부식환경에 노출되어 있어 부식으로 인한 구조물의 안전재해 문제와 함께 경제적 손실도 가중되고 있는 실정에 있다. 특히 산업사회의 각종 설비에는 열교환기가 다양하게 응용되고 있으며 이들의 열교환기는 열효율 향상에 부응하기 위해 냉각효과를 상승시키는 수단으로 냉매의 유속이 빨라야 한다. 그러나 냉매의 유속이 상승함에 따라 열교환기 내부의 냉각 튜브와 시트 사이에는 냉매의 부식성과 유속의 영향 및 Tube와 시트의 내식성 정도에 따라 케비테이션과 에로전 및 갈바닉 부식이 발생할 위험성이 크다.[1)]

최근에는 유속의 증가와 냉매의 부식성이 가중되어 상기한 종류의 부식이 발생되고 있는 경우가 자주 보고되고 있는 실정에 있다.

따라서 본 연구에서는 대표적으로 적용되고 있는 시트와 Tube의 재질에 대해서 부식속도와 갈바닉 부식 상관성에 대해서 비교·검토하여 보았다. 본 연구는 열교환기 내부의 내식성 재료의 경제적인 선택에 좋은 참고 자료가 되리라 사료된다.

## 2. 실험 방법 및 시험편 제작

본 실험에 사용된 시험편은 2종류의 시트용과 5종류의 Tube용 시험편을 준비하였다. 그리고 각 시험편의 화학적 조성은 Table. 1과 같다.

먼저 각 시험편의 경우 표면적은 1㎠로 하여 천연 해수 중에서 정지 중과 유동 중(유속10㎝/sec)에 따른 부식전위를 측정하였다. 그리고 2종류의 시트용 시험편 각각에 대해서 5종류의 Tube용과 연결하여 갈바닉 부식실험을 통하여 흐르는 갈바닉 부식전류를 측정하였다. 한편 Gamry사의 부식속도 측정시스템에 의해서 각각의 시험편의 부식전류밀도와 부식속도를 측정하여 비교하였다.[2)]

## 3. 실험 결과 및 고찰

열교환기의 시트용으로 사용되고 있는 C63000과 C4621P 시험편의 침지 시간에 따른 부식전위의 시간적 변화를 Fig. 1에 나타내고 있다. Fig. 1에서 알 수 있듯이 C63000이 C4621P에 비해서 부식전위가 비교적 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 2는 10㎝/sec로 용액이 유동중인 상태에서 부식전위의 시간적 변화를 나타내고 있다. Fig. 2에서 알 수 있듯이 Fig. 1과 마찬가지로 C63000이 C4621P에 비해서 비교적 높은 전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있으나 두 시험편의 전위 차는 정지 중인 Fig. 1에 비해서 현저하게 감소하였음을 알 수 있었다.

C63000은 Cu와 Sn 외에 Al이 첨가되어 있어 용액이 유동하지 않을 경우에는 Al에 의한 산화피막이 형성되어 부식전위가 귀한 값을 나타내었으나 용액이 유동할 경우에는 산화피막의 파괴와 탈락에 의해서 부식전위는 비한 값으로 이행하는 것으로 사료된다.

Fig. 3은 5종류의 Tube용 시험편의 침지 시간의 변화에 따른 부식전위의 시간적 변화를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있듯이 Ti Tube가 가장 귀한 전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 Cu-Ni Tube가 다음으로 귀한 전위 값을 나타내었으며 Al Brass Tube가 가장 낮은 전위 값을 나타내었다.

그리고 Fig. 4에서는 용액이 유동중인 상태에서 측정한 부식전위의 시간적 변화를 나타내고 있다. Fig. 4에서 알 수 있듯이 Ti Tube가 가장 귀한 전위 값을 나타내었으며 Fig. 3의 용액이 유동하지 않은 경우와 거의 같은 값을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 따라서 Ti Tube는 용액의 유동에 의해서 부식속도가 변화하지 않고 있음을 미루어 알 수 있다고 사료된다. 그러나 Cu-Ni Tube는 Fig. 3의 용액이 유동하지 않는 경우의 -0.125V에서 용액이 유동할 경우 Fig. 4에서 약 0.2V로 전위가 낮아졌음을 알 수 있다. 이것은 Cu-Ni Tube는 유속이 증가할수록 부식속도가 증가할 수 있음을 미루어 추측할 수 있다고 사료된다. 그 밖의 Al Brass Tube와 Cu-Sn Tube 등은 유속의 유무에 크게 영향을 받지 않으며 -0.25V전후에 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 용액의 유동 유무에 따른 부식전위의 변화양상을 정리한 결과이다. Fig. 5에서 알 수 있듯이 모든 시험편이 유속이 존재할수록 부식전위는 귀한 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 단지 Cu-Ni의 경우에는 유속이 있는 경우 역으로 전위가 낮아지는 경향이 있었다.

Fig. 6은 Al Bronze(C63000)을 음극으로 하고 5종류의 Tube용 시험편을 양극으로 하여 각각의 갈바닉 부식전류를 측정하였다. 이 때 Al Bronze(C63000)는 전류계의 적색에 연결하고 Tube용 시험편은 흑색의 단자에 연결하였다. 만약 전류계의 적색에 연결한 C63000의 시험편의 전위가 귀한 값을 나타낸다면 플러스(+)의 갈바닉 전류가 흐르고 반대이면 마이너스(-) 전류가 흐를 것으로 사료된다. Fig. 6에서 알 수 있듯이 Cu-Sn과 Cu-Ni Tube의 경우에는 적은 양의 플러스 전류가 나타났으며 Al Brass Tube와 Ti Tube는 마이너스 전류를 나타내었다.

그리고 Fig. 7은 용액이 유동중인 경우에 Al Bronze(C63000)와 연결한 Tube용 시험편 사이의 갈바닉 전류를 나타내고 있다. Fig. 7에서 Cu-Ni Tube와 Ti Tube는 마이너스 전류를 나타내고 있으며 나머지 Tube용 시험편은 플러스 전류를 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 6의 용액이 유동하지 않는 경우에는 갈바닉 전류가 적으며 거의 같은 값에 집중되어 있으나 용액이 유동하는 Fig. 7의 경우에는 Tube용 시험편의 종류에 따라서 갈바닉 전류의 크기가 뚜렷하게 구분되는 경향을 알 수 있다. 특히 Cu-Ni Tube의 경우에는 용액이 유동하지 않는 경우에는 플러스 전류가 흘렀으나 용액이 유동함에 따라 마이너스 전류가 많이 흐르는 현상을 나타내었음을 알 수 있다. 그리고 Ti Tube는 용액의 유동 유무에 관계없이 마이너스 전류가 흘렀으며 이것은 시트용 C63000보다 전위가 귀한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 8은 시트용 시험편 Cu-Sn Plate(4621 P)와 5종류의 Tube 시험편과 연결하였을 경우의 갈바닉 전류의 변화를 보여주고 있다. 시간적 변화에 따라 갈바닉 전류는 점차 감소하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 그리고 Cu-Ni Tube 시험편의 경우 가장 많은 갈바닉 전류가 흐르고 있으며 나머지 시험편의 경우에는 거의 비슷한 전류 값을 보여주고 있다.

Fig. 9는 용액이 유동하고 있는 경우의 갈바닉 전류의 변화 양상을 보여주고 있다. Fig. 8의 용액이 유동하고 있지 않는 경우에 비해서 많은 양의 전류가 초기부터 일정하게 흐르고 있으며 Cu-Ni Tube가 가장 많은 전류가 흐르고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 7의 시트용 시험편 C63000의 경우

와 비슷한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

Table. 2는 시트용 시험편 C63000 및 C4621P와 Tube용의 5종류 시험편 사이에 흐르는 갈바닉 전류의 크기와 유속의 영향에 대해서 정리한 결과이다. Table. 2에서 알 수 있듯이 유속이 없는 경우 C63000시트와 Al Brass(C68700)사이의 갈바닉 전류는 0값임을 알 수 있다. 그리고 C4621P의 경우에는 Al Brass(C6872TS)사이에 흐르는 갈바닉 전류가 가장 작은 값임을 알 수 있다.

한편 유속이 있는 경우에도 C4621P의 시트용 시험편은 Al Brass(C6872TS)와 연결한 경우 가장 적은 전류가 흘렀으나 용액이 유동하지 않는 경우의 플러스 전류와는 반대로 마이너스 전류가 흘렀음을 알 수 있었다. 그리고 C63000의 시트용 시험편은 Al Brass(6872TS)와 Al Brass(68700)의 경우가 다른 Tube용 시험편에 비해서 비교적 적은 양의 갈바닉 전류가 흘렀음을 알 수 있었다. 그리고 특이한 점은 C63000의 경우 Cu-Ni Tube는 유속이 없는 경우 0.61$\mu$A의 적은 플러스 전류가 흘렀으나 유속이 있는 경우에는 -7.55$\mu$A의 큰 마이너스 전류를 나타내었으며 Cu-Ni Tube는 두 종류의 시트와의 사이에서 갈바닉 전류가 가장 많이 흐르는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 10은 유속의 유무에 따른 C63000을 시트로 했을 경우 갈바닉 전류의 변화를 Tube의 종류에 따라 Table. 2의 데이타를 그림으로 나타낸 결과이다. 그림에서 알 수 있듯이 유속의 영향을 많이 받아 갈바닉 전류가 증가한 Tube는 Cu-Ni와 Ti Tube임을 알 수 있으며 나머지 Tube들도 유속이 있을수록 갈바닉 전류는 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 11은 시트용 C4621P를 전류계의 적색 단자에 연결하였을 경우의 각 Tube사이에 흐르는 갈바닉 전류의 변화를 나타내고 있다. 유속이 존재할수록 갈바닉 전류는 증가하는 경향이 있으며 역시 Cu-Ni와 Ti Tube의 경우가 그 경향이 현저하였음을 알 수 있다.

Fig. 12는 시트용 두 시험편의 양극분극곡선을 나타내고 있다. 분극곡선의 형태는 그래프에서 알 수 있듯이 거의 비슷한 형태를 보이고 있음을 알 수 있었다. 두 시험편 모두 양극전류밀도 $2.5\times10^{-2}$A/㎠ 근처에서 부동태 피크 전류를 나타내고 있으며 뚜렷한 부동태 형태는 나타나지 않고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 13은 5종류의 Tube용 시험편의 양극분극곡선을 나타내고 있다. Ti Tube가 가장 부동태전류밀도가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며 그 다음이 Cu-Sn Tube순이었다. 그리고 Ti 및 Cu-Sn Tube를 제외한 나머지 Tube의 경우에는 양극의 분극곡선형태가 거의 비슷한 양상을 띄고 있으며 뚜렷한 부동태 영역을 나타내지 않고 있음을 알 수 있다.

Table. 3은 Fig.12, 13의 분극곡선에서 Stern-Geary식[3)~5)]에 의해서 구한 부식전류밀도와 부식속도 값을 구하여 정리한 결과이다. Table. 3에서 알 수 있듯이 부식전류밀도가 가장 적은 즉 내식성이 가장 우수한 시험편은 Ti Tube임을 알 수 있으며 다음이 Al Brass(C68700) Tube순 이었다. 그리고 내식성이 가장 좋지 않는 시험편은 Al Brass(6872TS)였다. 그리고 시트용 시험편에서 Al Bronze(C63000)가 C4621P보다 다소 내식성이 우수한 경향이 있으나 큰 차이는 없음을 알 수 있다.

## 4. 결 론

지금까지 열교환기용 시트용 및 tube용 시험편에 대한 부식 실험에 대한 전기화학적 고찰에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 모든 시험편은 용액의 유동 유무에 따라 부식전위는 변화하였으며 Cu-Ni Tube의

경우 용액이 유동할수록 전위는 비방향으로 이행하였으며 나머지 시험편은 모두 귀(貴)방향으로 이행하였다.

2. 용액이 유동할수록 갈바닉 전류 값은 증가하였으며 용액의 유동 유무에 관계없이 갈바닉 전류를 억제하는 Tube 시험편은 Al Brass(68700)와 Al Brass(C6872TS)임을 알 수 있었다.

3. Tube용 시험편중에서 내식성이 가장 우수한 시험편은 Ti Tube이며 내식성이 열악한 시험편은 Al Brass(C6872TS)였다.

4. 갈바닉 부식의 위험성이 높고 시험편 자체의 내식성도 비교적 좋지 않는 시험편은 Cu-Ni Tube의 시험편임을 알 수 있었다.

5. 열교환기의 효율적인 내구성을 증대하기 위해서는 시트와 Tube의 갈바닉 부식과 자체의 내식성 및 재료의 가격 등을 종합적으로 분석·검토되어야 할 것으로 사료된다.

## 5. 참고 문헌


1) 中村義夫, "ボイラーにおける腐蝕の實際", ボイラ研究 第 225号, pp. 37~43, 1994.
2) Gamry Instrument, Ins. CMS100 Fr-amework Software, Operators, Manual, 1994.
3) 문경만, "알기쉬운 전기 화학", pp. 149~179, 1999.
4) Denny. A. Jones, Principles and prevention of CORROSION, Prentce Hall International, Second Edition, pp. 143~167, 1996
5) 전대희, "腐蝕과 防蝕의 管理", 一中社, pp. 564~566, 1985

Table. 1 Chemical composition of test specimens

| | Chemical Composition(%) | | | | | | | | | | | | | | | Remark |
|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| | Cu | Al | Sn | Ni | Ti | Pb | Mn | Si | Zn | As | Fe | O | H | N | C | |
| Cu-Sn Plate (C4621P) | 61.35 | | 0.82 | | | 0.01 | | | RE | | 0.02 | | | | | Sheet |
| Al Bronze (C63000) | 80.87 | 9.56 | 0.052 | 5.13 | | | 1.5 | 0.04 | 0.24 | | 2.58 | | | | | " |
| Cu-Sn Tube (C44300) | 71.8 | | 1.1 | | | 0.008 | | | RE | 0.02 | | | | | | Tube |
| Al Brass Tube (C68700) | 77.0 | 2.0 | 0.03 | | | | | | RE | | | | | | | " |
| Al Brass Tube (C687ZTS) | 77.2 | 1.9 | | 0.23 | | | | | RE | 0.04 | 0.008 | | | | | " |
| Cu-Ni Tube (C7060TS) | 88.69 | | | 9.2 | | | 0.75 | | 0.029 | | 1.3 | | | | | " |
| Ti Tube (B338-95) | | | | | 84 | | | | | | 5 | 8 | 1 | 1 | 1 | " |

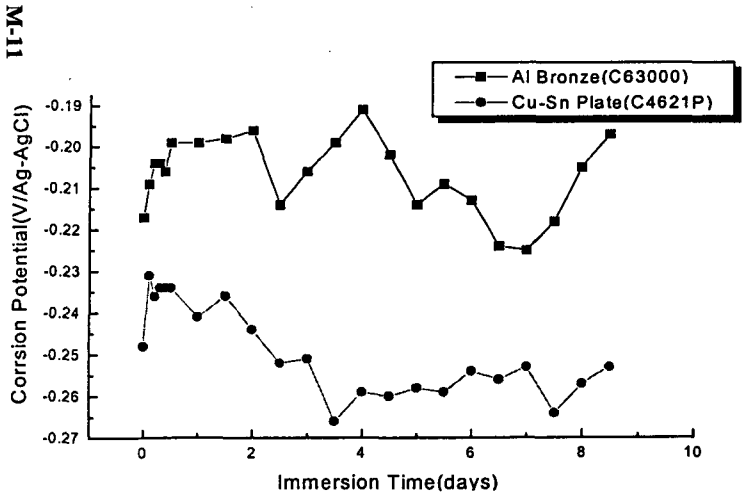


Fig. 1 Variation of corrosion potential as a function of immersed time(day) in natural sea water solution

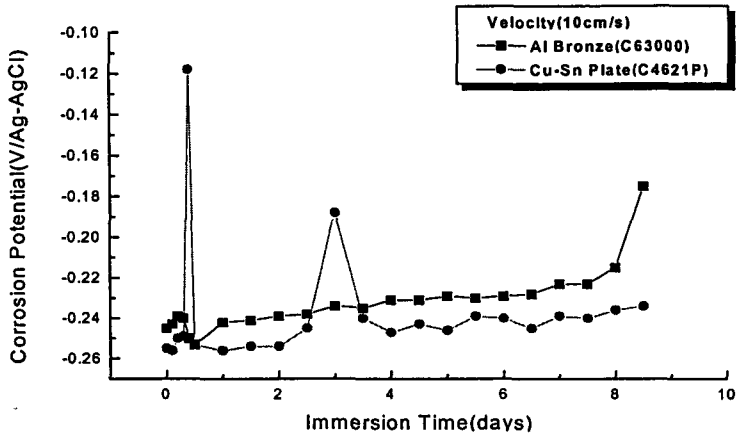


Fig. 2 Variation of corrosion potential as a function of immersed time(day) in natural sea water solution with velocity (10㎝/sec)

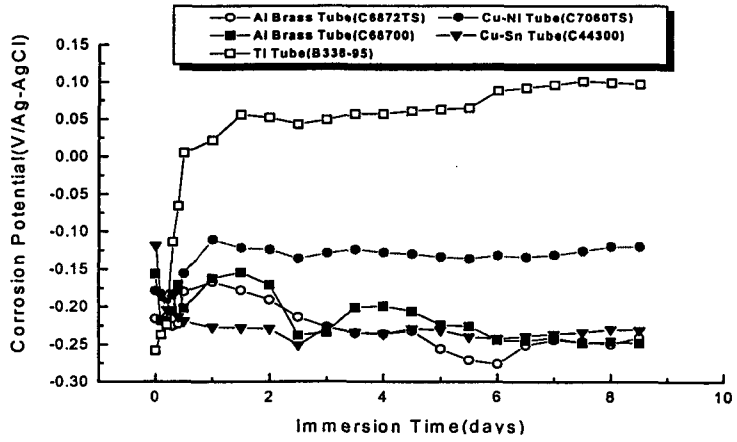


Fig. 3 Variation of corrosion potential as a function of immersed time(day) in natural sea water solution

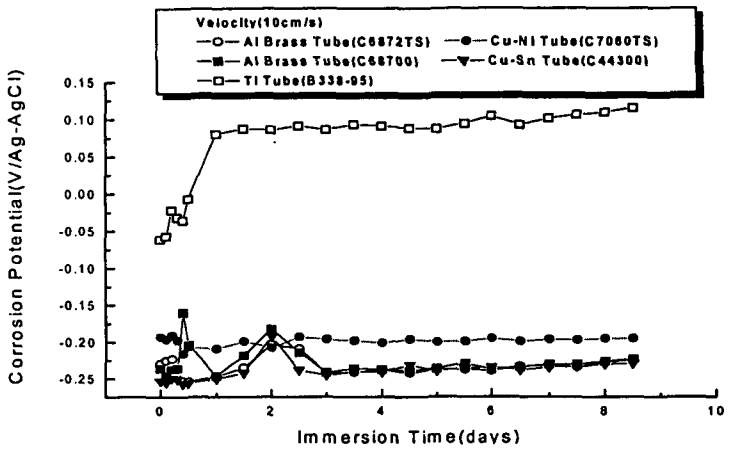


Fig. 4 Variation of corrosion potential as a function of immersed time(day) in natural sea water solution with velocity (10cm/sec)

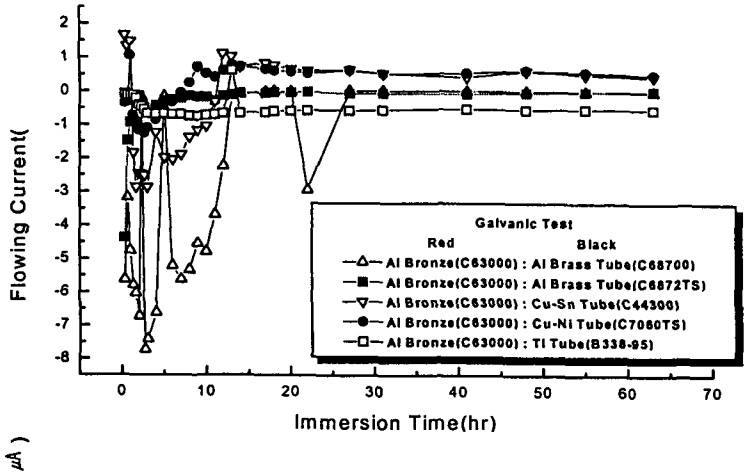


Fig. 6 Variation of galvanic current between Al Bronze(C63000) and 5 tube specimens in natural sea water solution

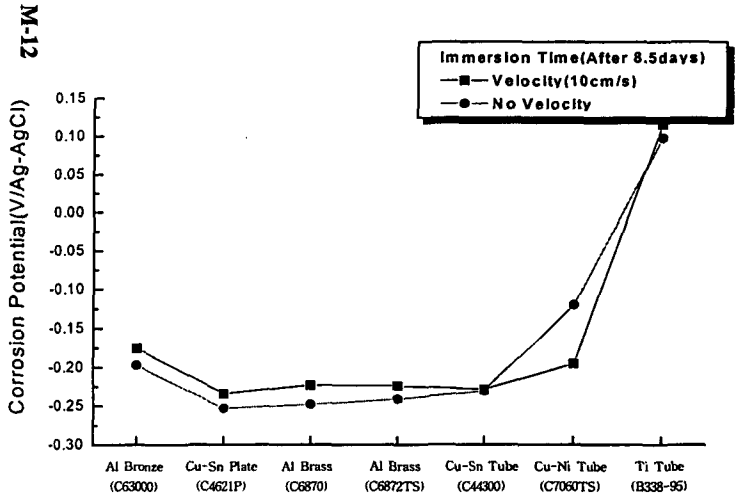


Fig. 5 Variation of corrosion potential as a function of solution condition with or without velocity

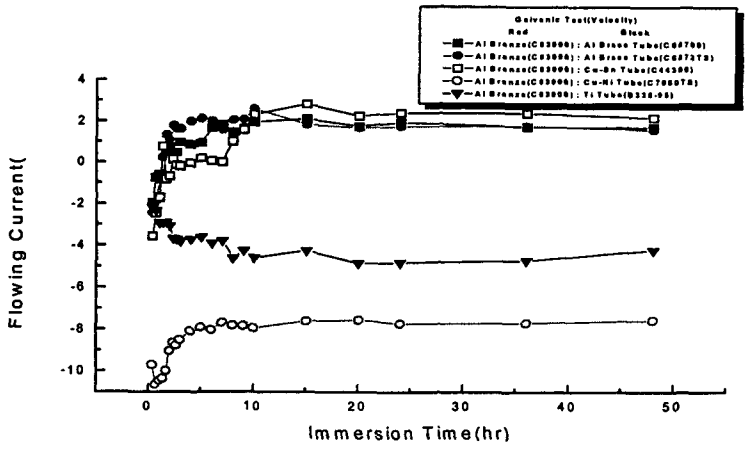


Fig. 7 Variation of galvanic current between Al Bronze(C63000) and 5 tube specimens in natural sea water solution with velocity(10cm/sec)

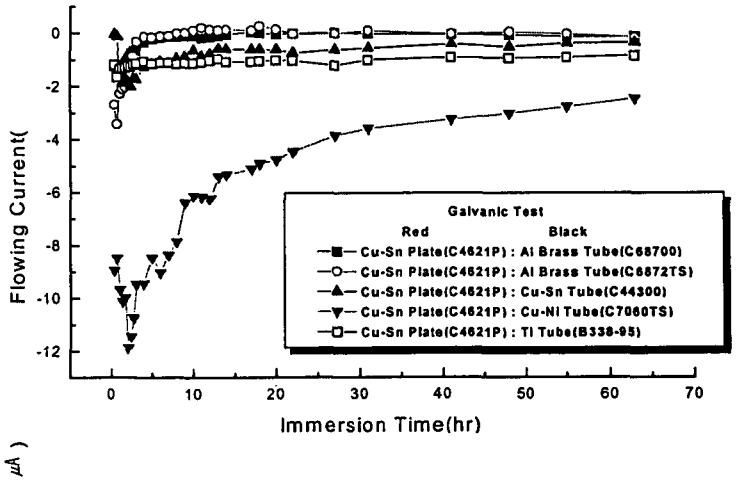


Fig. 8 Variation of galvanic current between Cu-Sn plate(C4621P) and 5 tube specimens in natural sea water solution

M-13

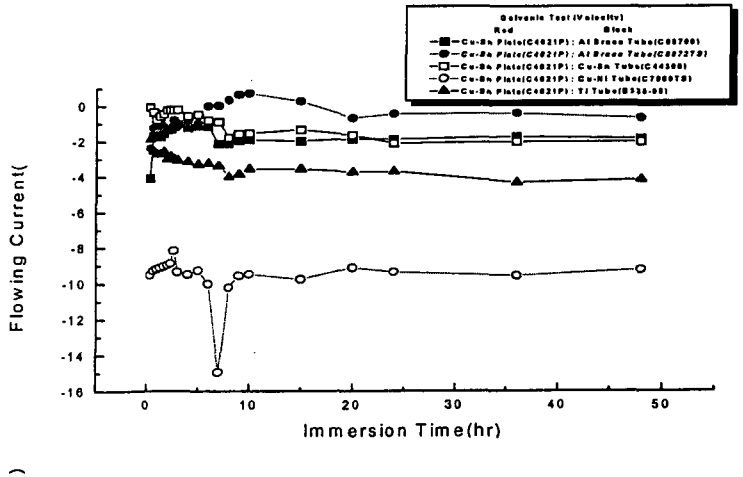


Fig. 9 Variation of galvanic current between Cu-Sn plate(C4621P) and 5 tube specimens in natural sea water solution with velocity(10cm/sec)

Table. 2 The data of galvanic current obtained between sheet(C4621F C63000) and 5 tube specimens in natural sea water solution with or without velocity

| Red \ Black | Flow Current(μA) Al Brass (C6870) | Al Brass (C6872TS) | Cu-Sn Tube (C44300) | Cu-Ni Tube (C7060TS) | Ti Tube (B338-95) | Remark |
|---|---|---|---|---|---|---|
| C4621P | -0.07 | 0.04 | -0.52 | -3.03 | -0.79 | No Velocity |
| C63000 | 0 | -0.05 | 0.6 | 0.61 | -0.47 | |
| C4621P | -1.82 | -0.66 | -1.99 | -9.23 | -4.15 | Velocity (10cm/s) |
| C63000 | 1.76 | 1.63 | 2.22 | -7.55 | -4.21 | |

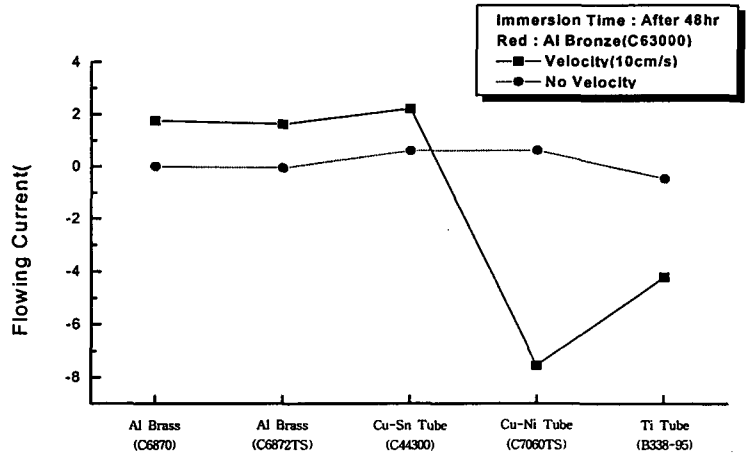


Fig. 10 Variation of galvanic current between sleet specimen(Al Bronze:C63000, and tube specimens in natural sea water solution with or without velocity

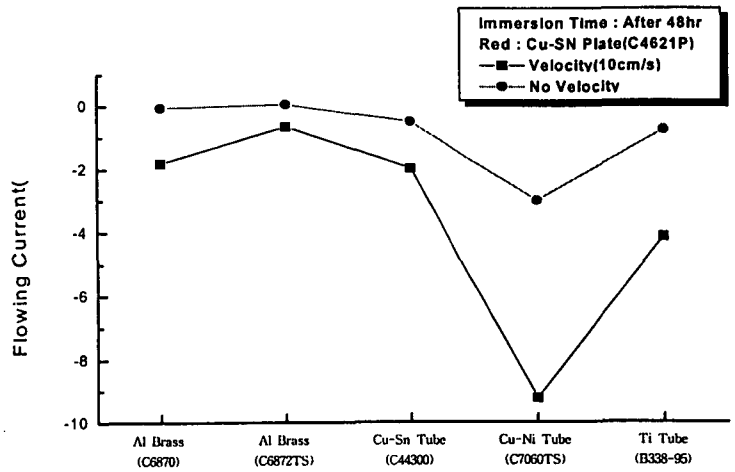


Fig. 11 Variation of galvanic current between sleet specimen(Cu-Sn plate:C4621P) and tube specimens in natural sea water solution with or without velocity



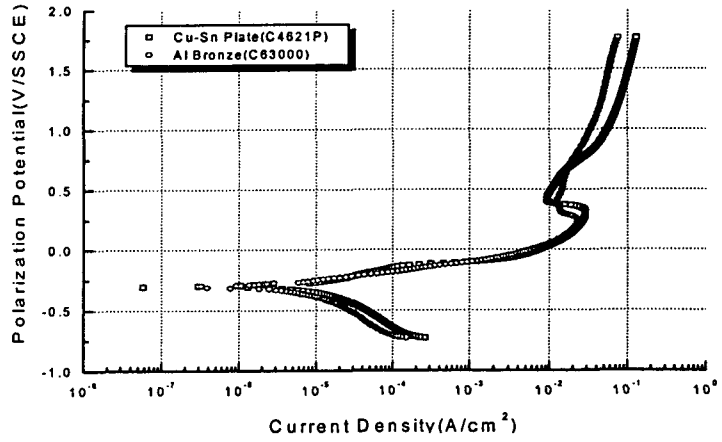


Fig. 12 Anodic polarization curves of sheet specimens in natural sea water solution

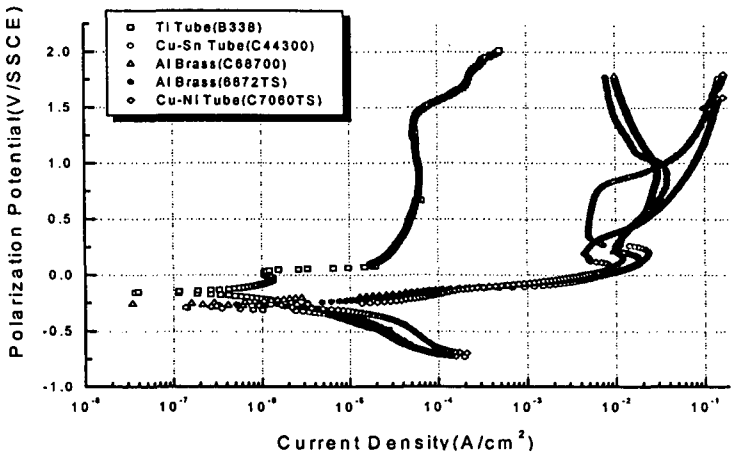


Fig. 13 Anodic polarization curves of tube specimens in natural sea water solution

Table. 3 The data of corrosion property obtained by stern-Geary method of sheet and tube specimens in natural sea water solution

| Specimen | $i_{corr}$ (A/㎠) | $\beta_a$ (mV/Dec) | $\beta_c$ (mV/Dec) | Rp (Ω · ㎠) | corr Rate (mm/yr) |
|---|---|---|---|---|---|
| Cu-Sn Plate C4621P | 1.192E-06 | 48.7 | 50.8 | 9.061E+03 | 0.014 |
| Al Bronze C63000 | 9.226E-07 | 54.8 | 55.0 | 1.292E+04 | 0.011 |
| Cu-Sn Tube C44300 | 6.085E-07 | 65.1 | 60.4 | 2.237E+04 | 0.007 |
| Al Brass Tube C68700 | 3.382E-07 | 51.6 | 34 | 2.631E+04 | 0.004 |
| Al Brass Tube C6872TS | 2.742E-06 | 77.9 | 118.6 | 7.444E+03 | 0.032 |
| Cu-Ni Tube C7060TS | 1.594E-06 | 48.7 | 49.5 | 6.695E+03 | 0.018 |
| Ti Tube B338 | 2.994E-07 | 108.2 | 92.9 | 7.251E+04 | 0.003 |