

LiBr-H₂O계 흡수식냉동기의 부식에 미치는 LiBr 농도의 영향

†임 우 조 · 정 기 철*

부경대학교 기계공학부, *동명대학 가스냉동과
(2001년 9월 30일 접수, 2001년 11월 2일 채택)

The Effect of LiBr Concentration on Corrosion of Absorption Refrigeration Systems Using LiBr-H₂O Working Fluids

Uh Joh Lim and Ki Cheol Jeong*

Dept. of Mechanical Eng., Pukyong Nat. University, Pusan 608-739, Korea

**Dept. of Gas Refrigeration, Tongmyong College, Pusan 608-740, Korea*

(Received 30 September 2001 ; Accepted 2 November 2001)

요 약

흡수식냉동기의 작동매체로 사용되고 있는 LiBr수용액 중에서 각 구성재료인 일반구조용 압연강재, 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 부식거동에 관한 연구를 하기 위하여, 여러 가지 농도의 LiBr 수용액 중에서 각 재료에 대한 분극실험을 실시하여 부식거동을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수용액의 LiBr 농도가 증가할수록 각 재료의 분극저항은 낮아지고, 개로전위는 비전위화되면서 부식전류밀도는 높게 배류된다.
- 2) 일반구조용 압연강재의 개로전위는 동 및 Al-Ni bronze의 개로전위보다 비전위화되면서 부식전류밀도는 더 높게 배류된다.
- 3) 동 및 Al-Ni bronze에 대한 62 % LiBr 수용액 중에서의 양극분극은 활성태로 지속되지만, 천연해수 중에서의 양극분극은 활성태가 지속되다가 부동태화전류가 나타난다.

Abstract-This paper was studied on corrosion behavior of absorption refrigeration systems using LiBr-H₂O working fluids. In the various concentration of lithium bromide solution, polarization test of SS 400, Cu(C1220T-OL) and Al-Ni bronze is carried out. And the corrosion behavior of materials forming absorption refrigeration systems is investigated. The main results are as following:

- 1) As concentration of lithium bromide solution increases, polarization resistance of materials of each kinds is low. And open circuit potential becomes less noble, the corrosion current density is high drained.
- 2) Open circuit potential of SS 400 is less noble than that of Cu and Al-Ni bronze, corrosion current density of SS 400 is high drained than that of Cu and Al-Ni bronze.
- 3) Anodic polarization of Cu and Al-Ni bronze in 62% LiBr solution continues the active state. that of Cu and Al-Ni bronze in the natural sea water maintains the active state and the critical current for passivation appears.

Key words : Absorption refrigeration systems, Polarization resistance, Potential, Corrosion current density, Critical current for passivation

1. 서 론

냉동공조 산업에서 흡수식냉동기는 하절기 전력부족현상과 프레온가스 사용규제에 따른 대책의 하나로 보급이 크게 증가하고 있는 에너지설비이고, 국내외 여건을 감안할 때 우리나라가 앞으로 일본과 함께 세계 냉동공조 산업을 이끌어 갈 것으로 전망되고 있으며, 이미 통상산업부에서는 동남아지역을 대상으로 하는 21세기 수출산업의 하나로 육성할 계획을 세운바 있다.

이러한 냉동공조산업 육성과 관련하여 풀어야 할 최대 현안과제는 세계 각국이 프레온가스 사용을 전면 규제하고 있기 때문에 프레온가스 대체물질을 하루 빨리 개발 사용해야 한다는 것이다. 최근, 프레온가스 대체물질을 사용한 냉동공조기기가 등장하고 있는 것은 이와 같은 세계적 추세에 따른 것으로 프레온가스 냉매를 사용하지 않고 물을 냉매로 사용하는 흡수식냉동기는 대기오염물질의 배출 우려가 없어 그 수요가 급팽창하고 있는 품목 중의 하나이다.

그러나 흡수식냉동기에서 물을 냉매로 사용하는 경우 흡수제로서는 부식성이 매우 강한 농축된 LiBr용액을 가장 일반적으로 사용하고 있고, 열구동으로서 열원 온도를 높일수록 시스템의 효율이 양호하게 되므로 가능한 재생기의 온도를 높이고자 하는 경향이 있다. 이로 인해 작동매체인 LiBr의 열 안정성과 각 부재의 부식 반응성이 중요한 특성의 하나가 되고 있다[1~2]. 특히, 흡수식냉동기의 내부에서 부식반응이 일어나면 부식생성물이 열전달면에 부착하여 전열성능을 저하시키고, 부식반응으로 발생한 수소가스는 장치내부에서 불응축가스가 되어 장치내부의 압력을 상승시켜 증발압력이 상승되면서 결국 냉동능력이 저하됨으로 흡수식냉동기의 부식특성 및 부식방지에 대한 연구가 필요하다[3~8].

또한 흡수식냉동기의 용기와 배관은 일반구조용 압연강재를 사용하고, 열교환기의 세관(tube) 및 관판(tube sheet)은 전열성능을 개선하기 위하여 열전도율이 우수하면서 내식성 재료인 동 및 동합금재 등이 주로 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 흡수식냉동기의 작

동매체로 사용되고 있는 LiBr 수용액 중에서 각 구성재료인 일반구조용 압연강재, 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 부식에 미치는 LiBr 농도의 영향에 대해 연구하기 위하여, 각종 분극실험을 실시한 후 각 재료의 분극저항, 부식전위, 부식전류밀도 및 부동태 거동 등의 부식에 미치는 LiBr 농도의 영향에 대해 고찰하였다.

2. 시험재료 및 실험방법

2.1. 시험 재료

본 실험에 사용된 용기 및 배관용 시험재료는 Table 1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 일반구조용 압연강재인 SS 400 이고, 열교환기의 세관용 시험재료는 Table 2와 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 동(Cu) 및 열교환기의 관판용 시험재료는 Table 3과 같은 화학적 성분과 기계적 성질을 가진 동합금인 Al-Ni bronze 이다.

전기화학적 부식시험에 이용한 시험편은 Table 1, 2, 3 과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 SS 400 판재, 동(Cu) 및 동합금

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

Chemical composition (wt %)	C	Si	Mn	P	S
	0.25	0.35	0.60	0.04	0.04
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)		Yield strength (MPa)		Elongation (%)
	372		216		30

Table 2. Chemical compositions and mechanical properties of Cu(C1220T-OL).

Chemical composition (wt %)	Cu		P
	99.97		0.03
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)
	372	-	42

Table 3. Chemical compositions and mechanical properties of Al-Ni bronze.

Chemical composition (wt %)	Cu	Pb	Fe	Al	Mn	Si	Ni
	81	-	4	9	1.5	-	4.5
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)		Hardness (Hv)		Elongation (%)		
	430		100		45		

재인 Al-Ni bronze의 판재로부터 가공경화 및 열응력을 배제하기 위하여 다이아몬드 휠 커터로 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 5 mm, 유효노출면적은 1.0 cm²로 절취하여, 전선을 연결시키고, 호마이커로 마운팅한 것을 Fig. 1에 나타내었다. 시험편 표면은 400~1200번까지의 에머리 페이퍼와 산화알루미늄 분말을 사용하여 연마한 후, 아세톤으로 탈지하고, 열풍으로 건조하였다.

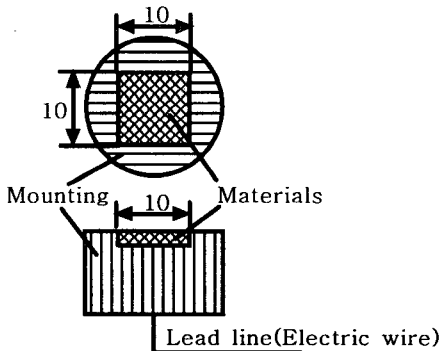
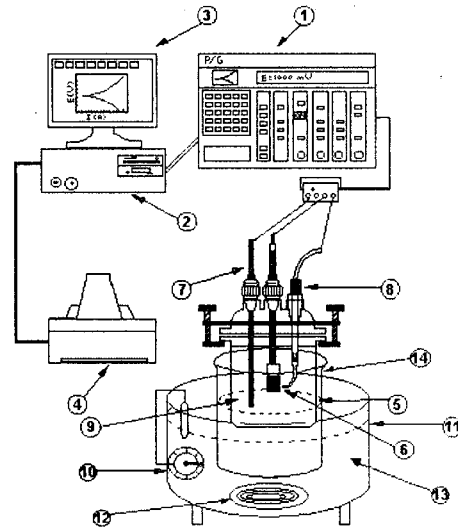


Fig. 1. Configuration and dimension of polarization test specimen (unit:mm).

2.2. 시험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 전기화학적 부식특성시험은 다른 부식·방식 평가법보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에, 부식 및 방식 평가법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였다. 이 전기화학적 분극시험장치의 전체계통도는 Fig. 2와 같고, 이 실험장치는 EG&G의 273 potentiostat/galvanostat와 PC를 연결하여, M352 corrosion software를 이용하여 분극특성실험을 실시하고, 프린트를 통해서 각종 분극도 Data가 기록

되도록 하였다. 여기서, 기준전극은 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다.



- 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 Oil bath
- ⑦ Counter electrode ⑭ Heating beaker

Fig. 2. Schematic diagram of polarization test equipment.

그리고 부식시험 용액은 증류된 증류수에 LiBr를 혼합하여 20, 40 및 62 % LiBr 수용액으로 각각 일정하게 유지하였다. 또한 부식 환경 중에서 LiBr 수용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath(0~200℃)에 실리콘 오일을 주입하고 온도감지기를 설치하여 70±1 ℃로 일정하게 유지하도록 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 분극저항에 미치는 LiBr농도의 영향

Fig. 3은 여러 가지 농도의 LiBr 수용액 중에서 일반구조용 압연강재(SS 400), 동(Cu) 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 분극저항을 나타낸 것이다. 여기서, 수용액의 온도는 70 ℃이다.

LiBr 농도 0 %인 수용액 중에서뿐만 아니라 LiBr 농도 20 % 이상의 수용액 중에서도 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 분극저항이 일반구조용 압연강재의 분극저항보다 더 높게 나타나고 있다. 또한 LiBr 농도 0 %인 수용액 중에서 각 재료의 분극저항은 높게 나타나지만, LiBr 농도 20 %인 수용액 중에서의 분극저항은 급격히 낮아지는 경향이고 LiBr 농도 20 %이상으로 농도가 증가하면서 각 재료의 분극저항은 완만하게 낮아지는 양상을 알 수 있다. 여기서, LiBr 농도 0 %인 수용액 중에서보다 LiBr 농도 20 %인 수용액 중에서의 분극저항이 급격히 낮아지는 이

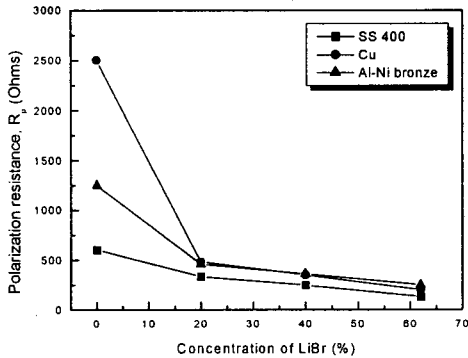


Fig. 3 Effects of LiBr concentration on polarization resistance of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in LiBr solution at 70 °C.

유는 LiBr 농도 0 %인 수용액 중에서 분극저항에 미치는 영향은 용존산소만이 부식인자이지만 LiBr 농도 20 %인 수용액 중에서 분극저항에 미치는 영향은 부식인자인 용존산소와 부동태 파괴 인자인 브리온이 상승작용을 하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 LiBr 농도가 20 %이상으로부터 LiBr 농도가 62 %로 증가하면서 각 재료의 분극저항이 완만하게 낮아지는 이유는 LiBr 농도가 증가하면서 수용액 중의 용존산소가 탈기됨으로써 산소에 의한 부식은 둔화되기 때문에 분극저항은 완만하게 낮아지는 것으로 사료된다[9]. 그러므로 LiBr 농도가 20 %로부터 LiBr 농도가 62 %로 증가하더라도 부식인자인 용존산소가 탈기됨으로써 각 재료의 부식성은 크게 활성화되지 않을 것으로 추정된다.

3.2. Tafel 분극거동

Fig. 4는 LiBr 농도 0 % 수용액 중에서 일반구조용 압연강재, 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 Tafel 분극곡선을 나타낸 것이다. 여기서, 수용액의 온도는 70 °C이다.

일반구조용 압연강재의 개로전위(open circuit potential)는 동 및 Al-Ni bronze의 개로전위보다 약 300 mV/SCE 더 비전위화되고 있다. 또한 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 부식전류밀도는 SS 400의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향을 나타내고 있다.

Fig. 5는 LiBr 농도 62 % 수용액 중에서 일반구조용 압연강재, 동 및 Al-Ni bronze의 Tafel 분극곡선을 나타낸 것이다. 여기서, 수용액의 온도는 70 °C이다.

LiBr 농도 62 % 수용액 중에서의 각 재료에 대한 개로전위는 LiBr 농도 0 % 수용액 중에서의 개로전위보다 더 비전위화되면서 부식전류밀도는 더 많이 배류되고 있다. 또한 일반구조용 압연강재의 개로전위는 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 개로전위보다 약 150 mV/SCE 더 비전위화되고 있으므로 LiBr 농도 0 % 수용액 중에서 보다 비전위화되는 경향이 둔화되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 4 및 Fig. 5에서 일반구조용 압연강재의 개로전위가 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 개로전위보다 더 비전위화되는 이유는 부식전위열에서 탄소강재는 저전위 재료이고 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze는 고전위 재료이기 때문인 것으로 사료된다[10].

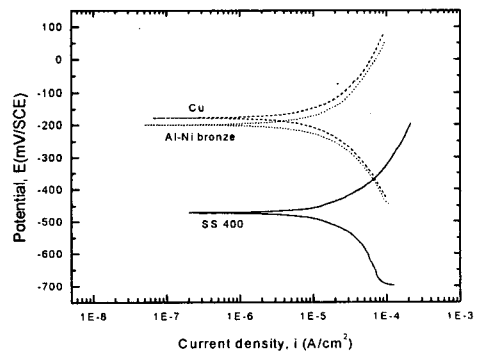


Fig. 4. Tafel polarization curves of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 0 % LiBr solution at 70 °C.

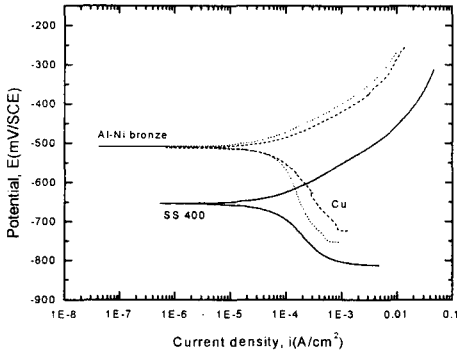


Fig. 5. Tafel polarization curves of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 62 % LiBr solution at 70 °C.

3.3. 전위 및 부식전류 거동에 미치는 LiBr의 영향

Fig. 6은 여러 가지 농도의 LiBr 수용액 중에서 일반구조용 압연강재, 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 개로전위를 나타낸 것이다. 여기서, 수용액의 온도는 70 °C이다.

일반구조용 압연강재, 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 개로전위는 부식환경인 수용액의 LiBr 농도가 증가할수록 비전위화되는 경향을 나타내고 있다. 또한 이미 Fig. 4 및 Fig. 5에서 고찰된 바와 같이 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 개로전위는 탄소강재의 개로전위보다 더 귀전위화되고 있다.

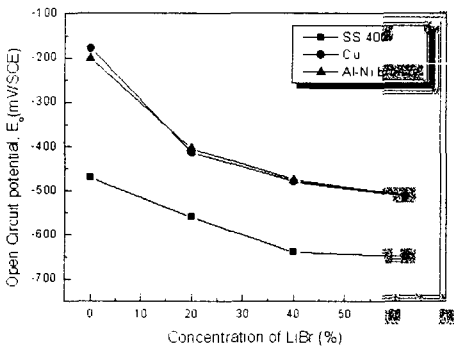


Fig. 6. Effects of LiBr concentration on potential of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in LiBr solution at 70 °C.

위에서 보인 바와 같이 탄소강, 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 개로전위가 수용액 중의 LiBr 농도가 증가할수록 비전위화되는 경향을 나타내는 이유는 수용액 중의 음이온인 Br가 각 재료의 산화피막 내부로 침투함으로써 개로전위가 낮아지는 것으로 사료된다[11].

Fig. 7은 여러 가지 농도의 LiBr 수용액 중에서 일반구조용 압연강재, 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze에 대한 개로전위하의 부식전류 밀도를 나타낸 것이다. 여기서, 수용액의 온도는 70 °C이다.

내식성이 우수한 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 부식전류밀도가 일반구조용 압연강재의 부식전류밀도보다 더 억제되는 것은 당연한 결과라 생각된다. 또한 LiBr 농도 0 % 수용액 중에서 동 및 동합금재료의 부식전류밀도는 Al-Ni bronze의 부식전류밀도보다 더 억제됨으로써 동 및 동합금재료의 내식성이 Al-Ni bronze의 내식성보다 더 우수함을 알 수 있다. 그러나 LiBr 농도 40 % 이상의 수용액 중에서 동 및 동합금재료의 부식전류밀도는 Al-Ni bronze의 부식전류밀도보다 더 높게 배류됨으로써 Al-Ni bronze의 내식성이 동 및 동합금재료의 내식성보다 더 우수하게 나타나고 있다. 이와 같이 LiBr 농도 40 % 이상의 수용액 중에서 Al-Ni bronze의 내식성이 동 및 동합금재료의 내식성보다 더 우수한 원인은 LiBr 농도 40 % 이상의 수용액 중에서는 음이온인 Br에 의해

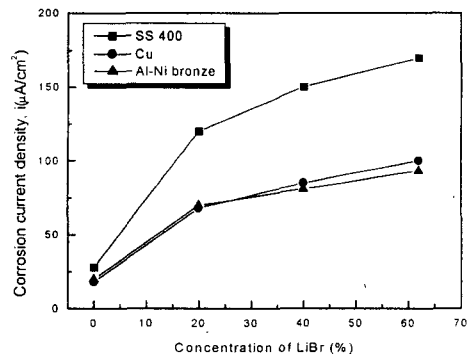


Fig. 7. Effects of LiBr concentration on current density of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in LiBr solution at 70 °C.

동 및 Al-Ni bronze의 산화피막이 손상됨으로써 내식성이 저하되지만 Al-Ni bronze의 경우에는 합금중의 알루미늄(Al)이 희생양극으로 작용하여 Cu(동)이나 Ni합금재를 음극방식시키기 때문인 것으로 생각된다[12~13].

그리고 LiBr 농도 20 % 수용액 중에서의 각 재료에 대한 부식전류밀도는 LiBr 농도 0 % 수용액 중에서의 부식전류밀도보다 급격히 더 높게 배류되는 양상을 나타내고 있으나, LiBr 농도 20 % 수용액으로부터 LiBr 농도 62 % 수용액으로 LiBr 농도가 증가하는 경우의 부식전류밀도는 완만한 경사로 높아지는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 경향을 나타내는 이유는 이미 Fig. 3에서 고찰한 바와 같이 LiBr 농도 0 %인 수용액 중에서 부식전류밀도에 미치는 영향은 용존산소만이 부식인자이지만, LiBr 농도 20 %인 수용액 중에서 부식전류밀도에 미치는 영향은 부식인자인 용존산소와 부동태 파괴 인자인 Br⁻이온이 상승작용을 하기 때문인 것으로 사료된다. 그리고 LiBr 농도가 20 %이상으로부터 LiBr 농도가 62%로 증가하면서 각 재료의 부식전류밀도가 완만한 경사로 높아지는 이유는 LiBr 농도가 증가하면서 수용액 중의 용존산소가 탈기됨으로써 산소에 의한 부식은 둔화되기 때문인 것으로 사료된다.

3.4. 양극분극 거동에 미치는 LiBr의 영향

부동태 피막을 파괴하는 음이온으로 알려진 Cl⁻ 및 Br⁻가 양극분극 거동에 미치는 영향을 고찰하고자, 해수 중에서 내식성이 우수한 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze에 대해 천연해수 및 LiBr 농도 62 % 수용액 중에서 개로전위로부터 500 mV/SCE로 인가전위를 부가하여 실험한 Potentiodynamic 분극곡선을 Fig. 8 및 Fig. 9에 나타내었다.

천연해수 중에서 동 및 Al-Ni bronze에 대한 양극분극 거동은 개로전위로부터 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도가 급격히 증가하는 활성태(active state)가 지속되다가 부동태화하는 데에 필요한 한계전류인 부동태화전류(critical current for passivation)가 나타나지만[14~15], LiBr 농도 62 % 수용액 중에서 양극분극 거동은 개로전위로부터 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도가 급격히 증가하는 활성태(active state)가 지속되는 경향을 나타내고 있으며 본 분극실험장치의 전

류 측정범위인 1A/cm² 이상으로 나타나고 있다. 여기서, 음이온 중 산화피막의 파괴력이 Br보다 Cl⁻가 더 크게 나타나는 것으로 보고[16]됨에도 불구하고 천연해수 중에서 동 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 부동태화전류가 나타나지만, LiBr 농도 62 % 수용액 중에서 부동태화전류가 나타나지 아니하는 이유는 천연해수 중의 Cl⁻ 농도는 약 1.9 % (염분 농도:3.15 %)로 62% LiBr 농도보다 낮기 때문인 것으로 사료된다[17]. 여기서, 실제 흡수식냉동기의 흡수제의 LiBr 농도는 대략 57.6 ~ 63.1 % LiBr 수용액을 사용하고 있다.

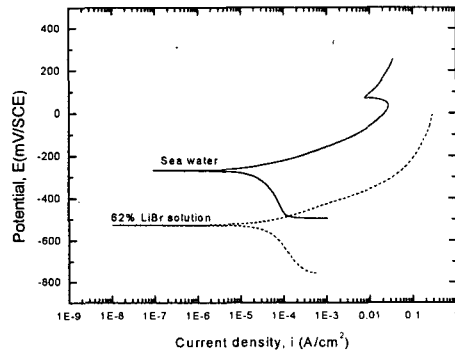


Fig. 8. Potentiodynamic polarization curves of Cu in sea water and 62 % LiBr solution at 70 °C.

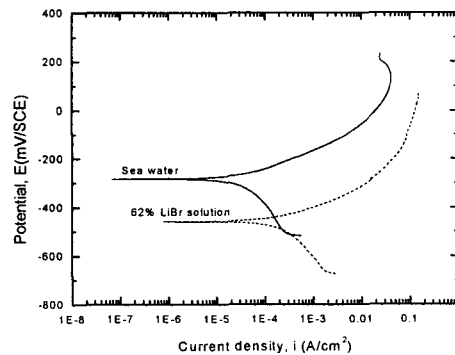


Fig. 9. Potentiodynamic polarization curves of Al-Ni bronze in sea water and 62 % LiBr solution at 70 °C.

4. 결 론

LiBr 수용액 중에서 흡수식냉동기의 각 구성재료인 일반구조용 압연강재(SS 400), 동(Cu) 및 동합금재인 Al-Ni bronze의 부식특성에 미치는 LiBr 농도의 영향에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 수용액의 LiBr 농도가 증가할수록 각 재료의 분극저항은 낮아지고, 개로전위는 비전위화되면서 부식전류밀도는 높게 배류된다.
- 2) 일반구조용 압연강재의 개로전위는 동 및 Al-Ni bronze의 개로전위보다 비전위화되면서 부식전류밀도는 더 높게 배류된다.
- 3) 동 및 Al-Ni bronze에 대한 62 % LiBr 수용액 중에서의 양극분극은 활성태로 지속되지만, 천연해수 중에서의 양극분극은 활성태가 지속되다가 부동태화전류가 나타난다.

참 고 문 헌

- [1] 이승갑, 유성광: "흡수식 시스템의 진진", 냉동공조공학회지, 제15권, 제5호, pp. 335~342, (1998).
- [2] 라종래, 이근택: "흡수제와 냉매관리", 냉동공조공학회지, 제15권, 제5호, pp. 343~352, (1998).
- [3] 임우조, 홍성희, 윤병두: "열교환기 관판의 전지작용부식과 방지에 관한 연구", 한국박용기관학회지, 제25권, 제2호, pp. 345~350, (2001).
- [4] 임우조, 정해규: "원통다관형 열교환기의 침식-부식 특성에 관한 연구(1)", 한국어업기술학회지, 제 35권 제 2호, pp. 196~200, (1999).
- [5] 茂木聖行, 黒河圭子, 神足勝英, 小向 茂: "ガス吸収式冷温水機の傳熱面における腐蝕舉動", Sanyo Technical Review, Vol. 23, No. 3, pp.122~132, (1991).

- [6] 馬 敏雅, 兒島洋: "吸收式冷温水機用液中における炭素鋼の孔食", 防蝕技術, Vol. 43, No.11, pp. 632~639, (1994).
- [7] A. Cohen, R. V. Jelinek: "Corrosion rates of mild steel in alkaline lithium bromide solution by the polarization resistance method", NACE, Vol. 22, Feb., p. 39, (1979).
- [8] R. S. Levine: "Removing corrosive debris caused by lithium bromide in absorption chillers", PLANT ENGINEERING, Jan., p. 109, (1986).
- [9] 임우조(2001. 3): "부식억제를 위한 용존 산소의 제거기술", 한국박용기관학회지, Vol. 25, No. 2, pp. 255~260, (2001).
- [10] 임우조, 이진열, 인현만: "부식과 방식", 원창출판사, pp. 91~92, (1994).
- [11] 伊藤伍郎: "機械工学全書 6-腐蝕と防蝕", コロナ社, pp. 51~53, (1982).
- [12] 임우조: "강제어초의 부식특성과 방식에 관한 연구", 한국부식학회, Vol. 21, No. 2, pp. 120~129, (1992).
- [13] 임우조, 윤병두: "Mg유전양극에 의한 온수Boiler의 음극방식특성에 관한 연구(1)", 한국어업기술학회지, Vol. 25, No. 2, pp. 147~148, (2001).
- [14] K. R. Trethewey and J. Chamberlain: "Corrosion for Science and Engineering", 2nd edition, Longman Sci. & Tech. pp. 115~117, (1995).
- [15] D. A. Jones: "Principles and prevention of corrosion", 2nd edition, Macmillan Publishing Co., pp. 120~131, (1992).
- [16] 前掲書 [11], pp. 148~149
- [17] 전대회: "부식과 방식(실용편)", 해사도서관, p. 55, (1975).