

가스흡수식 냉온수기 열교환기용 세관의 부식특성에 관한 연구

†정 기 철

동명대학 가스냉동과
(2002년 2월 15일 접수, 2002년 3월 26일 채택)

The Study on Corrosion Characteristics of Heat Exchanger Tube for Gas Absorption Refrigeration & Hot Water System

Ki Cheol Jeong

Dept. of Gas & Refrigeration, Tongmyong College, Pusan 608-740, Korea
(Received 15 February 2002 ; Accepted 26 March 2002)

요 약

가스흡수식 냉온수기의 작동매체로 사용되고 있는 LiBr 수용액 중에서 열교환기 세관용 재료인 동 세관 및 동합금재인 큐프로니켈 세관의 부식특성에 관한 연구를 하기 위하여, 62 % LiBr 수용액 중에서 각 재료에 대한 전기화학적 분극실험을 실시하여 부식특성을 고찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열교환기 세관재의 분극저항은 30 % 큐프로니켈 세관 > 10 % 큐프로니켈 세관 > 동 세관의 순으로 높게 나타난다.
- 2) 큐프로니켈 세관의 개로전위는 동 세관보다 귀전위화되면서 부식전류밀도는 더 억제된다.
- 3) 30 % 큐프로니켈 세관의 부동태 영역은 10 % 큐프로니켈 세관보다 전위구간이 더 크게 나타나면서 부동태유지 전류밀도는 더 낮아진다.

Abstract - This paper was studied on corrosion characteristics of gas absorption refrigeration & hot water system using LiBr-H₂O working fluids. In the 62 % lithium bromide solution at 60 °C, polarization test of Cu, 10 % cupronickel(90-10% Cu-Ni) and 30 % cupronickel(70-30% Cu-Ni) tube was carried out. And polarization behavior, polarization resistance characteristics, open circuit potential, anodic polarization of heat exchanger tube for gas absorption refrigeration & hot water system were considered. The main results are as following:

- 1) Polarization resistance of heat exchange tubes appears high in order of 30 % cupronickel tube > 10 % cupronickel tube > Cu tube.
- 2) Open circuit potential of cupronickel tube is more noble than that of Cu tube, and corrosion current density of cupronickel is controlled than Cu tube.
- 3) Potential of passive region of 30 % cupronickel tube is more wide than that of 10 % cupronickel tube, and the passivation critical current of 30 % cupronickel tube is lower than that of 10 % cupronickel tube.

Key words : Gas absorption refrigeration, Polarization resistance, Open circuit potential, Corrosion current density, Passive state, Critical current for passivat

1. 서 론

하절기 냉방전력수요증가를 억제하며 가스 수요를 증가하여 국가적인 에너지수급 균형을 맞추고, 국제적인 프레온가스 사용규제정책에 대응할 수 있는 대책의 하나로 가스흡수식 냉온수기의 보급이 크게 증가하고 있다.

가스흡수식 냉온수기는 물을 냉매로 사용하는 경우 흡수제로서는 LiBr를 사용하고 있고, 열구동장치로서 열원 온도를 높일수록 시스템의 효율이 양호하게 되므로 가능한 재생기의 온도를 높이고자 하는 경향이 있다.

이로 인해 작동매체의 열 안정성과 각 부재의 부식 반응성이 시스템의 효율향상을 위해 중요한 특성의 하나가 되고 있다 [1~2].

특히, 가스흡수식 냉온수기의 내부에서 부식반응이 일어나면 부식생성물이 열전달면에 부착하여 전열성능을 저하시키고, 부식반응으로 발생한 수소가스는 장치내부에서 불응축가스가 되어 장치내부의 압력을 상승시켜 증발압력이 상승되면서 결국 냉동능력이 저하됨으로 흡수식 냉온수기의 부식특성 및 부식방지에 대한 연구가 필요하다.

그러나 LiBr-H₂O계 가스흡수식 냉온수기 열교환기용 세관 재료의 부식거동에 관한 정량적인 연구는 많지 않다[3~9].

가스흡수식 냉온수기의 전체 용기 및 배관은 일반구조용 압연강재를 사용하고, 열교환기의 세관(tube) 및 관판(tube sheet)은 전열성능을 개선하기 위하여 열전도율이 우수한 동 및 동합금재 등을 주로 사용하고 있다.

따라서 본 연구에서는 가스흡수식 냉온수기의 작동매체로 사용되고 있는 62% LiBr 수용액 중에서 열교환기용 세관재료인 동(Cu), 10% 큐프로니켈(cupronickel, 90-10% Cu-Ni) 및 30% 큐프로니켈(70-30% Cu-Ni) 세관의 부식특성에 대해 연구하기 위하여, 62% LiBr 수용액 중에서 각 중 전기화학적 분극실험을 실시하였다.

이 분극실험결과를 토대로 하여, 동 및 동합금재인 큐프로니켈의 분극저항, Linear분극곡선, 개로전위, 부식전류밀도 및 부동태 거동 등의 부식특성에 대해 고찰하였다.

2. 시험재료 및 실험방법

2.1. 시험 재료

본 실험에 사용된 가스흡수식 냉온수기 열교환기용 세관의 시험재료는 Table 1, 2, 3과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 동세관, 10% 큐프로니켈 세관 및 30% 큐프로니켈 세관재이다.

전기화학적 부식시험에 이용한 시험편은 Table 1, 2, 3과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 동 세관, 10% 큐프로니켈 세관 및 30% 큐프로니켈 세관재료로부터 가공경화 및 열응력을 배제하기 위하여 다이아몬드 휠커터로 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 1.5 mm, 유효노출면적은 1.0 cm²로 절취하여, 전선을 연결시키고, 호마이커로 마운팅하였다. 시험편 표면은 400~1200번까지의 에머리 페이퍼와 산화알루미늄 분말을 사용하여 연마한 후, 아세톤으로 탈지하고, 열풍으로 건조하였다.

Table 1. 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 2. Chemical compositions and mechanical properties of 90-10% Cu-Ni.

Chemical composition (wt %)	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu
	10	1.4	0.6	0.05	0.5	Remainder
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)				Elongation(%)	
	344				41.5	

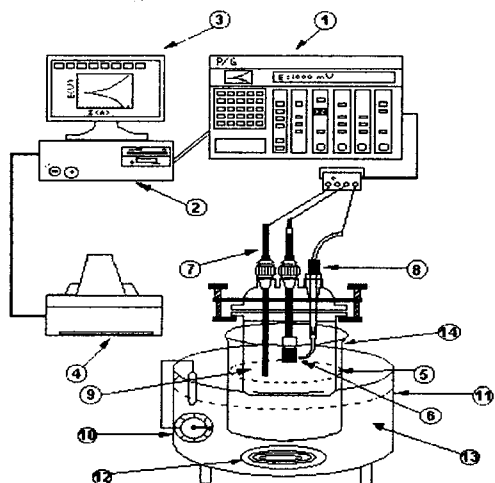
Table 3. Chemical compositions and mechanical properties of 70-30% Cu-Ni.

Chemical composition (wt %)	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu
	31.0	0.7	0.6	0.05	0.5	Remainder
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)				Elongation (%)	
	440				44	

2.2. 시험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 가스흡수식 냉온수기용 열교환기 세관의 부식특성시험은 전기화학적 분극시험법을 적용하였다.

전기화학적 분극실험장치의 전체계통도는 Fig. 1과 같고, 이 실험장치는 EG & G의 273 potentiostat/galvanostat와 PC를 연결하여, M352 corrosion software를 이용하여 62 % LiBr 수용액 중에서 동 세관, 10 % 큐프로니켈 세관 및 30 % 큐프로니켈 세관의 분극특성실험을 실시하고, 프린트를 통해서 각종 분극도와 Data가 기록되도록 하였다. 여기서, 기준전극은 포화카로멜전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다. 그리고 부식시험 용액은 증류된 증류수에 LiBr를 혼입하여 62 % LiBr 수용액으로 일정하게 유지하였다. 또한 부식환경 중에서 LiBr 수용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath (0~200 °C)에 실리콘 오일을 주입하고 온도감지기를 설치하여 60±1 °C로 일정하게 유지하도록 하였다.



- 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. 1. Schematic diagram of polarization test equipment.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1. 분극저항거동

Fig. 2는 62 % LiBr 수용액 중에서 동 세관, 10 % 큐프로니켈 세관 및 30 % 큐프로니켈 세관의 분극저항을 나타낸 것이다.

열교환기 세관재의 분극저항은 30 % 큐프로니켈 세관 > 10 % 큐프로니켈 세관 > 동 세관의 순으로 높게 나타나고 있다. 동 세관보다 큐프로니켈 세관의 Ni 첨가성분이 증가할수록 분극저항이 높게 나타나는 경향을 알 수 있다. 이와 같은 경향이 나타나는 이유는 동에 부동태화 금속인 Ni이 첨가됨으로써 62 % LiBr 수용액(60±1 °C) 중에서 Ni의 부동태 피막이 생성되기 때문에 분극저항이 높게 나타나는 것으로 사료된다[10].

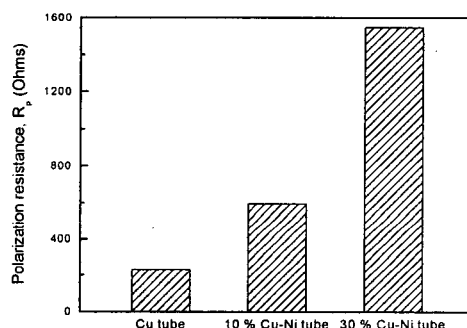


Fig. 2. Polarization resistance of Cu, 90-10 % Cu-Ni and 70-30 % Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution (60±1 °C).

3.2. 개로전위하에서 부식전류거동

Fig. 3은 62 % LiBr 수용액 중에서 동 세관, 10 % 큐프로니켈 세관 및 30 % 큐프로니켈 세관의 Linear분극곡선을 나타낸 것이다.

전위는 30 % 큐프로니켈 세관 > 10 % 큐프로니켈 세관 > 동 세관의 순으로 높게 나타나고 있다. 또한 인가전위에 따른 부식전류밀도 변화는 동 세관재가 가장 민감하게 나타나고, 30 % 큐프로니켈 세관은 인가전위에 따른 부식전류밀도 변화가 가장 둔감하게 나타나고 있다.

Fig. 4는 62 % LiBr 수용액 중에서 Fig. 3의 Linear 분극곡선에 의해 구해진 동 세관, 10 % 큐프로니켈 세관 및 30 % 큐프로니켈

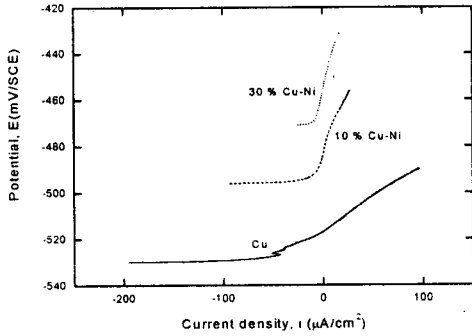


Fig. 3. Linear polarization curves of Cu, 90-10 % Cu-Ni and 70-30 % Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution (60±1 °C).

세관의 개로전위에 대한 부식전류밀도 값을 정리하여 나타낸 것이다.

10 % 큐프로니켈 세관의 개로전위는 동 세관의 개로전위보다 높게 나타나고, 30 % 큐프로니켈 세관의 개로전위는 10 % 큐프로니켈 세관의 개로전위보다 더 귀전위화되는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 동에다 Ni를 첨가한 Cu-Ni합금인 큐프로니켈 세관이 동 세관에 비해 개로전위가 높게 나타나는 이유는 Fig. 2에서 이미 고찰한 바와 같이 62 % LiBr 수용액 중에서 큐프로니켈 세관의 화학적 성분 중 Ni이 활성태로 작용하지 않고 부동태로 작용함으로써 Ni이 Cu보다 고전위로 되기 때문인 것

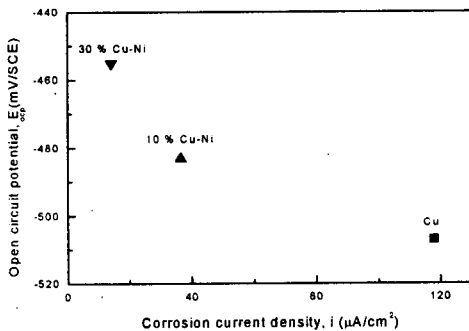


Fig. 4. Open circuit potential vs. corrosion current density of Cu, 90-10 % Cu-Ni and 70-30 % Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution (60±1 °C)

으로 생각된다[11, 12].

그리고 동 세관의 부식전류밀도보다 Cu-Ni합금인 큐프로니켈 세관의 부식전류밀도가 크게 억제되고, 10 % 큐프로니켈 세관보다 30 % 큐프로니켈 세관의 부식전류밀도가 더 억제되고 있다. 이미 고찰된 바와 같이 큐프로니켈 세관재는 Ni의 부동태 피막 생성에 의해 부식전류밀도가 동 세관의 부식전류밀도보다 억제되는 것으로 추찰된다.

3.3 양극분극 거동

금속재료의 부동태 피막을 파괴하는 음이온으로 알려진 Br이 LiBr 수용액 중에서 동 및 동합금 세관재의 부동태거동에 미치는 영향을 고찰하고자[13], LiBr 농도 62 % 수용액 중에서 열교환기 세관으로 사용되는 동 세관, 10 % 큐프로니켈 세관 및 30 % 큐프로니켈 세관의 양극분극곡선을 Fig. 5에 나타내었다.

동 세관은 개로전위로부터 양극전위가 상승하는 데도 불구하고 부동태 거동은 나타나지 않고 부식전류밀도가 급격히 증가하는 활성태(active state) 거동만이 계속 나타나고 있음을 알 수 있다. 따라서 LiBr 농도 62 % 수용액 중에서 동 세관은 음이온인 Br에 의해 부동태 피막을 성장시킬 수 없는 것으로 판단된다.

그러나 10 % 큐프로니켈 세관 및 30 % 큐프로니켈 세관은 개로전위로부터 양극전위가 상승하면서 부식전류밀도가 급격히 증가

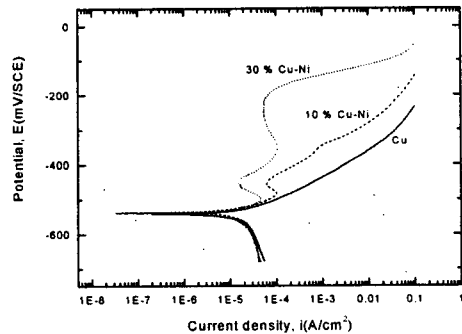


Fig. 5. Anodic polarization curves of Cu tube, 90-10 % Cu-Ni and 70-30 % Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution (60±1 °C).

하는 활성태(active state)가 지속되다가 부동태화하는 데에 필요한 한계전류인 부동태화 전류가 나타난 다음 부동태 거동이 성장되고 있다. 또한 양극전위가 더욱 상승함에 따라 과부동태가 나타남으로써 표준적인 활성태-부동태-과부동태 거동을 보이고 있음을 알 수 있다[14 ~15].

Fig. 5의 큐프로니켈 세관의 양극분극거동에서 활성태 영역, 부동태 영역, 과부동태 영역, 부동태화 한계전류(critical current for passivation, i_c), 부동태화전위(passive potential, E_{pp}) 및 관통전위(break through potential, E_b) 등을 Fig. 6 및 Fig. 7에 나타내었다. 여기서, Fig. 6은 10% 큐프로니켈 세관의 양극분극거동을 나타낸 것이고, Fig. 7은 30% 큐프로니켈 세관의 양극분극거동을 나타낸 것이다.

Fig. 7의 30% 큐프로니켈 세관의 부동태 영역의 전위구간은 약 284 mV/SCE로 Fig. 6의 10% 큐프로니켈 세관의 부동태 영역의 전위구간 약 60 mV/SCE보다 약 4.7배 이상으로 부동태영역의 전위구간이 더 크게 된다. 또한 Fig. 7의 30% 큐프로니켈 세관의 양극분극속선에서는 peak 2개가 형성되었지만, Fig. 6의 10% 큐프로니켈 세관의 양극분극속선에서는 peak 1개가 형성된 후 2번째 peak가 형성되려다가 peak가 형성되지 않고 양극전위가 상승하면서 다시 부식전류밀도가 급격히 증가하는 양상을 나타내고 있음을 알 수 있다[16].

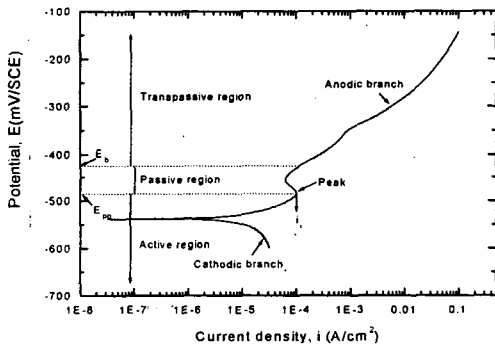


Fig. 6. Active-passive behavior of 90-10 % Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution (60 ± 1 °C).

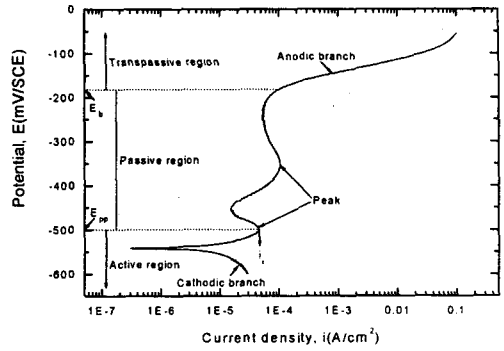


Fig. 7. Active-passive behavior of 70-30 % Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution (60 ± 1 °C).

Fig. 8은 Fig. 6 및 Fig. 7의 큐프로니켈 세관의 부동태화 한계전류밀도 및 최소 부동태유지전류밀도를 정량적으로 나타낸 것이다.

30% 큐프로니켈 세관의 부동태화 한계전류밀도는 약 $46 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 10% 큐프로니켈 세관의 부동태화 한계전류밀도 약 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 보다 약 1/2 정도로 더 낮은 한계전류에서 부동태화된다. 또한 30% 큐프로니켈 세관의 최소 부동태유지 전류밀도는 약 $15 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 10% 큐프로니켈 세관의 최소 부동태유지 전류밀도인 약 $68 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 보다 거의

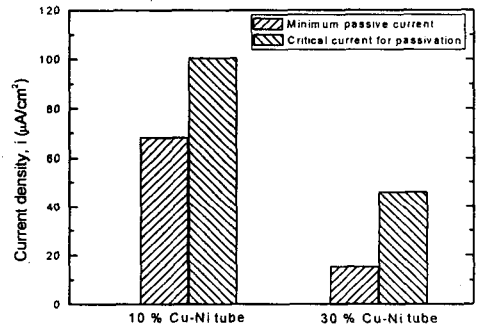


Fig. 8. Critical current for passivation and minimum passive current of Cu tube, 90-10 % Cu-Ni and 70-30 % Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution (60 ± 1 °C).

1/4.5 정도로 낮은 전류밀도에서 부동태가 유지되고 있다. 그러므로 큐프로니켈 세관재에서 Ni의 함유량 많을 수록 부동태영역은 크게 되고, 부동태화 한계전류밀도 및 부동태유지 전류밀도는 작게 됨으로써 30% 큐프로니켈 세관이 10% 큐프로니켈 세관보다 부동태형성이 더 잘되는 것으로 판단된다.

4. 결 론

62 % LiBr 수용액 중에서 가스흡수식 냉운수기 열교환기용 세관재료인 동, 10 % 큐프로니켈 및 30 % 큐프로니켈 세관의 부식특성에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 열교환기 세관재의 분극저항은 30% 큐프로니켈 세관 > 10% 큐프로니켈 세관 > 동 세관의 순으로 높게 나타난다.
- 2) 큐프로니켈 세관의 개로전위는 동 세관보다 귀전위화되면서 부식전류밀도는 더 억제된다.
- 3) 30 % 큐프로니켈 세관의 부동태 영역은 10 % 큐프로니켈 세관보다 전위구간이 더 크게 나타나면서 부동태 유지전류밀도는 더 낮아진다.

감 사

본 연구는 2002년 동명대학의 학술연구조성비 지원으로 수행되었으며 지원에 감사드립니다.

참 고 문 헌

[1] 이승갑, 유성광: "흡수식 시스템의 진전", 냉동공조공학회지, 제15권, 제5호, pp. 335~342, (1998).

[2] 라종래, 이근택: "흡수제와 냉매관리", 냉동공조공학회지, 제15권, 제5호, pp. 343~352, (1998).

[3] 임우조, 정기철, "LiBr-H₂O계 흡수식냉동기의 부식에 미치는 온도의 영향", 한국박용기관학회지, 제26권, 제1호, pp. 125~131, (2002)

[4] 임우조, 홍성희, 윤병두: "열교환기 관판의 전지작용부식과 방지에 관한 연구", 한국박용기관학회지, 제25권, 제2호, pp. 345~350, (2001).

[5] 임우조, 정해규: "원통다관형 열교환기의 침식-부식 특성에 관한 연구(1)", 한국어업기술학회지, 제 35권 제 2호, pp. 196~200, (1999).

[6] 茂木聖行, 黒河圭子, 神足勝英, 小向 茂: "ガス吸收式冷温水機の傳熱面における腐蝕挙動", Sanyo Technical Review, Vol. 23, No. 3, pp.122~132, (1991).

[7] 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", 日本防蝕技術, Vol. 43, No.11, pp. 632~639, (1994).

[8] 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).

[9] R. S. Levine: "Removing corrosive debris caused by lithium bromide in absorption chillers", PLANT ENGINEERING, Jan., p. 109, (1986).

[10] 伊藤伍郎, "機械工学全書 6 - 腐蝕と防蝕", 日本 コロナ社, pp. 151~154, (1982).

[11] 임우조, 정기철: "공조설비의 부식과 방식", 태훈출판사, pp. 5~7, (2002).

[12] 前掲書 [10], pp. 87~89

[13] 前掲書 [10], pp. 52~53

[14] D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd edition, Macmillan Publishing Co., pp. 118~125, (1992).

[15] 임우조, 이진열, 인현만: "부식과 방식", 원창출판사, pp. 141~144, (1994).

[16] 김준환, 김인섭, 정한섭: "전기화학적 방법을 이용한 약염기 분위기에서 저합금강의 유체가속부식 현상 연구", 한국부식학회지, 제30권, 제6호, pp. 304~305, (2001).