

해수 열교환기용 재료의 부식특성에 관한 전기 화학적 연구

김진경* · 김강희** · 김성종*** · 박근현*** · 문경만***

An Electrochemical Study on the Corrosion Property of Materials for Sea Water Heat Exchange System

J-G Kim* · K-H Kim** · S-J Kim*** · G-H Park*** · K-M Moon***

Key words : Corrosion(부식), Galvanic Corrosion(갈바닉 부식), Corrosion Resistance(내식성), Heat Exchanger(열교환기)

Abstract

Recently all kinds of structural materials are subjected to the severe corrosive environment. Especially corrosion problems of heat exchanger such as galvanic corrosion, erosion and cavitation raised by both contaminated solution and high velocity of fluid to increase cooling effect of heat exchanger have been frequently reported in these days.

In this study two kinds of sheet materials and five kinds of tube materials are used for galvanic corrosion characteristics and their corrosion current density calculation. The tube materials having the most galvanic corrosion resistance between tube and sheet of heat exchanger were Al Brass(68700) and Al Brass(C6872TS) and although Ti tube predominantly indicated the highest individual corrosion resistance among those five tube materials. it appeared that Ti tube can be allowed as sheet materials to get galvanic corrosion easily.

However it is considered that Cu-Ni tube materials is not only easy to produce galvanic corrosion significantly between tube and sheet regardless of kinds of sheet materials but also is appeared considerably its own high corrosion current density

1. 서론

최근 산업사회의 급격한 발전과 함께 각종 구조물은 가혹한 부식환경에 노출되어 있어 부식으로

인한 구조물의 안전재해 문제와 함께 경제적 손실도 가중되고 있는 실정에 있다. 그리고 각종 환경에 사용되는 구조물의 부식 형태도 다양하며 경제적인 측면에서 적절한 방식법이 채택되고 있는 실

* 한국해양수산연수원

** 동화엔텍(주)

*** 한국해양대학교 부식방식공학연구소

정이다.^{(1)~(4)}

한편, 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 튜브와 시트의 내식성 정도에 따라 캐비테이션과 에로전 및 갈바닉 부식이 발생할 위험성이 크다.⁽⁵⁾

최근에는 유속의 증가와 냉매의 부식성이 가중되어 상기한 종류와 유사한 부식이 발생되고 있는 경우가 자주 보고되고 있는 실정에 있다.⁽⁶⁾

따라서 본 연구에서는 열교환기에 대표적으로 적용되고 있는 시트와 튜브 재료에 대한 갈바닉 부식과 부식속도의 상관성을 비교·검토하여 보았다. 본 연구는 열교환기 내부의 내식성 재료에 대한 적절한 설계치침은 물론 경제적인 선택에 좋은 참고 자료가 되리라고 사료된다.

2. 실험 방법 및 시험편 제작

본 실험에 사용된 시험편은 2종류의 시트용 및 5종류의 튜브용 재료를 준비하였으며, 각 시험편의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

이들 시험편은 시험 표면적을 1cm²만을 노출시켜서 천연 해수 환경에서 정지중과 유동중(유속 10 cm/sec) 각각 염화는 기준전극(SSCE) 및 고저항전위차계(MODEL 8902 A)를 이용하여 부식전위를 측정하였다. 그리고 2종류의 시트용 시험편에 대해서 5종류의 튜브용 시험편을 각각 연결하여 갈바닉 부식전류를 측정하였다. 갈바닉 부식 실험은 표면적 1cm²의 시험편을 만든 후 각 종류의 시험편을 양극과 음극으로 하여 전류계에 연결한 후 해수 용액에 침지하여 두 시험편 사이에 흐르는 전류를 측정하였다. 실험에 사용한 부식전위와 갈바닉 부식전류의 측정장치는 Fig. 1, 2와 같다. 또한 전기화학적 부식속도 측정 시스템인 Potentiostat(Gamry사)를 이용하여 각각 시험편의 부식전류밀도와 부식속도를 측정하여 비교하였으며, 실험장치는 Fig. 3과 같다.⁽⁷⁾

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-Zn 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-Zn Tube (C44300)	71.8		1.1			0.008			RE	0.02						Tube
Al BrassTube (C68700)	77.0	2.0	0.03						RE							"
Al BrassTube (C6872TS)	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	"

3. 실험 결과 및 고찰

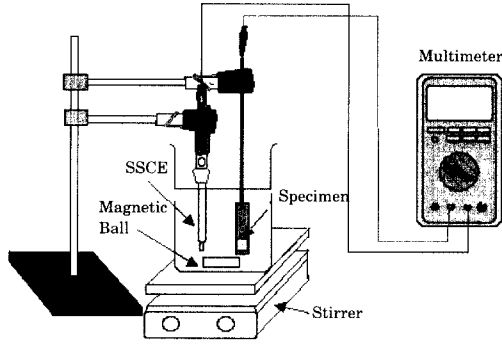


Fig. 1 Schematic diagram for corrosion potential measurement

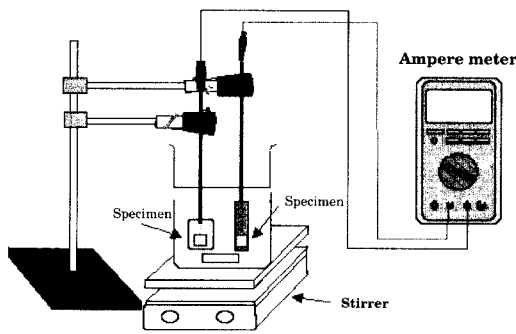


Fig. 2 Schematic diagram for galvanic corrosion current measurement

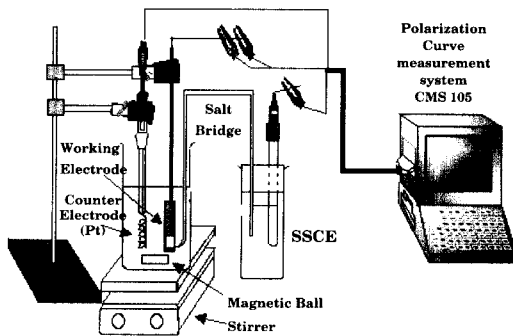


Fig. 3 Schematic diagram of experimental apparatus for measuring polarization curves

Fig. 4에서는 열교환기의 시트 재료로 사용하고 있는 C63000(Al Bronze)과 C4621P (Cu-Zn Plate) 시험편의 침지 시간에 따른 부식전위의 변화를 나타내고 있다. 여기에서 C63000이 C4621P에 비해서 부식전위가 비교적 높은 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

Fig. 5는 10cm/sec로 용액이 유동중인 상태에서 부식전위의 시간적 변화를 나타내고 있다. Fig. 5는 Fig. 4와 마찬가지로 C63000이 C4621P에 비해서 비교적 높은 전위 값을 나타내고 있으나 두 시험편의 전위 차는 정지 중인 Fig. 4에 비해서 현저하게 감소하였음을 알 수 있었다.

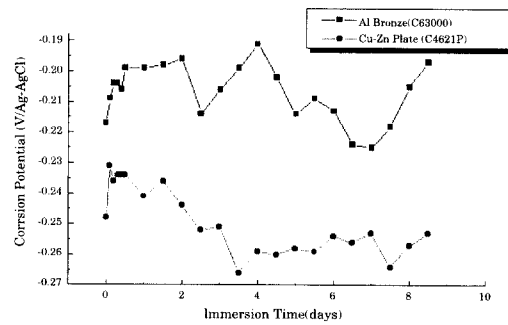


Fig. 4 Variation of corrosion potential as a function of immersed time(day) in natural sea water solution

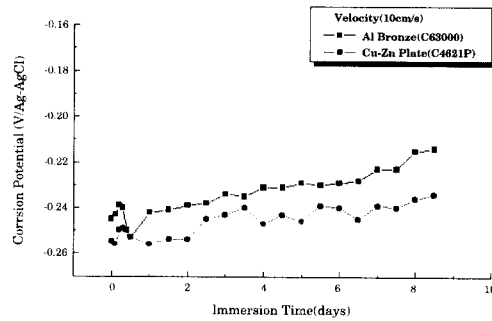


Fig. 5 Variation of corrosion potential as a function of immersed time(day) in natural sea water solution with velocity (10cm/sec)

C63000은 Cu와 Al의 구리 함금인 알루미늄 청동으로 용액이 유동하지 않을 경우에는 Al에 의한 산화피막이 형성되어 부식전위가 귀(貴)한 값을 나타내었으나, 용액이 유동할 경우에는 산화피막의 파괴와 탈락에 의해서 부식전위는 비(卑)한 값으로 이행하는 것으로 사료된다.

그리고 C4621P의 부식전위는 용액이 유동한 경우가 유동하지 않은 경우에 비해서 귀(貴)한 방향으로 다소 이동하였다. 이것은 용액의 유동에 의해 산소확산이 용이함에 따른 산소확산 한계전류밀도의 증대에 의한 음극분극의 복극에 기인하는 것으로 사료된다.

Fig. 6은 5종류의 튜브용 시험편의 침지 시간의 변화에 따른 부식전위의 변화를 나타내고 있다. 그

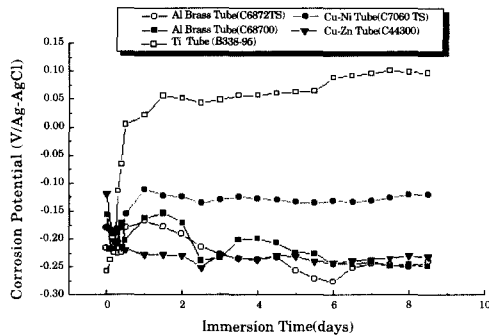


Fig. 6 Variation of corrosion potential as a function of immersed time(day) in natural sea water solution

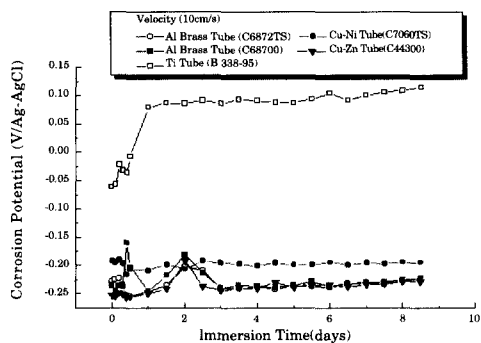


Fig. 7 Variation of corrosion potential as a function of immersed time(day) in natural sea water solution with velocity (10cm/sec)

림에서 Ti 튜브가 가장 귀한 전위 값을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그리고 Cu-Ni 튜브가 그 다음으로 귀한 전위 값을 나타내었으며, 나머지 3종류의 금속은 침지 말기에는 거의 유사한 값을 나타내었으나, Al Brass 튜브(C6872TS)가 비교적 가장 낮은 전위 값을 나타내었다.

Fig. 7에서는 용액이 유동중인 상태에서 측정된 부식전위의 시간적 변화를 나타내고 있다. Fig. 7에서 Ti 튜브가 가장 귀한 전위 값을 나타내었으며, Fig. 6의 용액이 유동하지 않은 경우와 거의 유사한 경향을 나타내고 있음을 알 수 있었다. 따라서 Ti 튜브는 용액의 유동에 의해서 정성적으로 부식속도가 거의 변화하지 않고 있음을 미루어 추측할 수 있다고 사료된다. 그러나 Cu-Ni 튜브는 Fig. 6의 용액이 유동하지 않는 경우의 $-0.125V$ 에서 용액이 유동할 경우 Fig. 7에서 약 $-0.2V$ 로 전위가 낮아졌음을 알 수 있다. 이것은 Ti 튜브는 부동태 상태에서 부식전위가 형성된 경우이나 Cu-Ni 튜브는 용존산소의 농도 분극과 양극의 활성화 분극상태에서 부식전위가 형성된 것으로 사료된다. 따라서 Cu-Ni 튜브는 유속이 증가할수록 양극분극의 감소에 의해서 부식전위는 비방향으로 이행하면서 부식속도가 증가할 수 있음을 미루어 추측할 수 있다. 그 밖의 Al Brass 튜브와 Cu-Zn 튜브 등은 유속의 유무에 크게 영향을 받지 않으며 $-0.25V$ 전후에 있음을 알 수 있었다.

Fig. 8은 Al Bronze(C63000)을 음극으로 하고 5종류의 튜브용 시험편을 양극으로 하여 각각의 갈

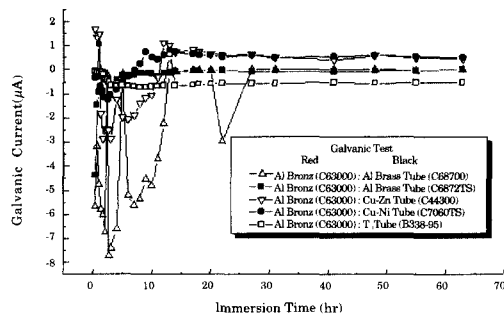


Fig. 8 Variation of galvanic current between Al Bronze(C63000) and 5 tube specimens in natural sea water solution

바닥 부식 전류를 측정하였다. 이때 Al Bronze(C63000)는 전류계의 적색에 연결하고 튜브용 시험편은 흑색의 단자에 연결하였다. 만약 전류계의 적색에 연결한 C63000의 시험편의 전위가 귀한 값을 나타내면서 음극으로 작용하면 플러스(+)의 갈바닉 전류가 흐르고, 반대이면 마이너스(-) 전류가 흐를 것으로 사료된다. Fig. 8에서 알 수 있듯이 Cu-Zn과 Cu-Ni 튜브의 경우에는 적은 양의 플러스 전류가 나타났고, Al Brass 튜브는 거의 전류가 흐르지 않으며, Ti 튜브는 마이너스 전류를 나타내었다.

Fig. 9는 용액이 유동 중인 경우에 Al Bronze(C63000)와 연결한 튜브용 시험편 사이의 갈바닉 전류를 나타내고 있다. Fig. 9에서 Cu-Ni 튜브와 Ti 튜브는 마이너스 전류를 나타내고 있으며, 나머지 튜브용 시험편은 플러스 전류를 나타내고 있음을 알 수 있다. Fig. 8의 용액이 유동하지 않는 경우에는 갈바닉 전류가 적으며 거의 같은 값에 집중되어 있으나, 용액이 유동하는 Fig. 9의 경우에는 튜브용 시험편의 종류에 따라서 갈바닉 전류의 크기가 뚜렷하게 구분되는 경향을 알 수 있다. 특히 Cu-Ni 튜브의 경우에는 용액이 유동하지 않는 경우에는 플러스 전류가 흘렀으나, 용액이 유동함에 따라 마이너스 전류가 많이 흐르는 현상을 나타내었음을 알 수 있다. 그리고 Ti 튜브는 용액의 유동 유무에 관계없이 마이너스 전류가 흘렀으며, 이것은 Cu-Ni 튜브와 Ti 튜브는 시트용

C63000보다 전위가 모두 귀한 값을 나타내어 갈바닉 전위차에 의해서 시트용 C63000인 Al Bronze가 오히려 갈바닉 부식될 위험성이 있음을 미루어 알 수 있다고 사료된다.

한편, Fig. 10은 시트용 시험편 Cu-Zn Plate(C4621P)와 5종류의 튜브 시험편과 연결하였을 경우의 갈바닉 전류의 변화를 보여주고 있다. 시간적 변화에 따라 갈바닉 전류는 점차 감소하는 경향을 보이고 있음을 알 수 있다. 그리고 Cu-Ni 튜브 시험편의 경우 가장 많은 마이너스 갈바닉 전류가 흐르고 있으며, 나머지 시험편의 경우에는 거의 비슷한 전류 값을 보여주고 있다.

Fig. 11은 용액이 유동하고 있는 경우의 갈바닉 전류의 변화 양상을 보여주고 있다. Fig. 10의 용

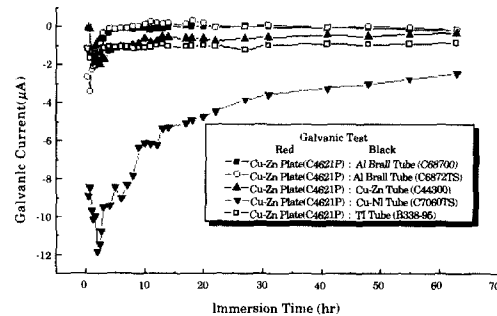


Fig. 10 Variation of galvanic current between Cu-Zn plate(C4621P) and 5tube specimens in natural sea water solution

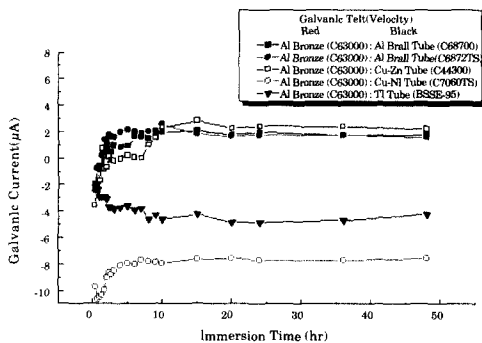


Fig. 9 Variation of galvanic current between Al Bronze(C63000) and 5 tube specimens in natural sea water solution with velocity(10 cm/sec)

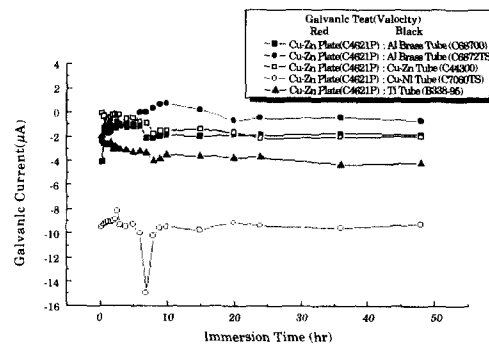


Fig. 11 Variation of galvanic current between Cu-Zn plate(C4621P) and 5 tube specimens in natural sea water solution with velocity(10cm/sec)

Table. 2 The data of galvanic current obtained between sheet(C4621P, C63000) and 5 tube specimens in natural sea water solution with or without velocity

Black Red	Galvanic Current(μA)					Remark
	Al Brass (C68700)	Al Brass (C6872TS)	Cu-Zn Tube (C44300)	Cu-Ni Tube (C7060TS)	Ti Tube (B338-95)	
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	

액이 유동하고 있지 않는 경우에 비해서 많은 양의 전류가 초기부터 일정하게 흐르고 있으며, 특히 Cu-Ni 튜브가 가장 많은 마이너스 전류가 흐르고 있음을 알 수 있다. 이러한 경향은 Fig. 9의 시트용 시험편 C63000의 경우와 비슷한 양상을 나타내고 있음을 알 수 있었다.

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

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. 또, Al Bronze(C63000)의 시트용 시험편에서 Al Brass (6872TS)와 Al Brass (68700)의 경우가 다른 튜브용 시험편에 비해서 비교적 적은 양의 갈바닉 전류가 흘렀음을 알 수 있었다. 그리고 특이한 점은 C63000의 경우 Cu-Ni 튜브는 유속이 없는 경우 0.61 μA 의 적은 플러스 전류가 흘렀으나, 유속이 있는 경우에는 -7.55 μA 의 큰 마이너스 전류를 나타내었으며, Cu-Ni 튜브는 두 종류의 시트 사이에서 갈바닉 전류가 가장 많이 흐르는 사실을 알 수 있었다.

Fig. 12는 유속의 유무에 따른 C63000을 시트로 했을 경우 갈바닉 전류의 변화를 튜브의 종류에 따라 Table 2의 자료를 그림으로 나타낸 결과이다.

그림에서 유속의 영향을 많이 받아 갈바닉 전류의 마이너스 값이 증가한 튜브는 Cu-Ni와 Ti 튜브임을 알 수 있으며, 나머지 튜브들도 유속이 있을수록 갈바닉 전류는 플러스 값으로 증가하고 있음을

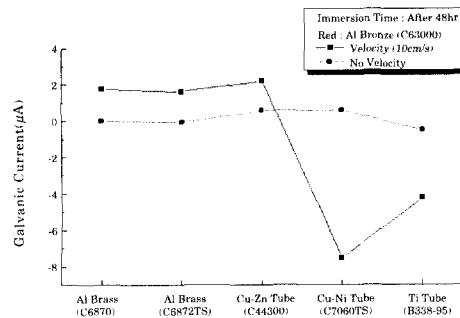


Fig. 12 Variation of galvanic current between sheet specimen(Al Bronze:C63000) and tube specimens in natural sea water solution with or without

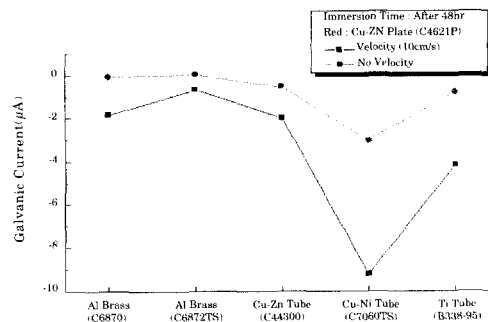


Fig. 13 Variation of galvanic current between sheet specimen(Cu-Zn plate:C4621P) and tube specimens in natural sea water solution with or without velocity

알 수 있다.

Fig. 13은 시트용 C4621P를 전류계의 적색 단자에 연결하였을 경우의 각 튜브사이에 흐르는 갈바닉 전류의 변화를 나타내고 있다. 유속이 있는 경우 갈바닉 전류는 모두 마이너스 값으로 증가하는 경향이 있으며, 역시 Cu-Ni와 Ti 튜브의 경우가 그 경향이 현저하였음을 알 수 있다.

한편 Fig. 14는 시트용 두 시험편의 양극분극곡선을 나타내고 있다. 분극곡선의 형태는 그래프에서 거의 비슷한 형태를 보이고 있음을 알 수 있었다. 두 시험편 모두 양극전류밀도 $2.5 \times 10^{-2} \text{A/cm}^2$ 근처에서 부동태 피크 전류를 나타내고 있으며, 뚜렷한 부동태 형태는 나타나지 않고 있음을 알 수 있었다.

Fig. 15는 5종류의 튜브용 시험편의 양극분극곡

선을 나타내고 있다. Ti 튜브가 가장 부동태 전류밀도가 적은 값을 나타내고 있음을 알 수 있으며, 그 다음이 Cu-Zn 튜브 순이었다. 그리고 Ti 및 Cu-Zn 튜브를 제외한 나머지 튜브의 경우에는 양극의 분극 곡선형태가 거의 비슷한 양상을 띄고 있으며, 뚜렷한 부동태 영역을 나타내지 않고 있음을 알 수 있다.

Table 3은 Fig. 14, 15의 분극곡선에서 Stern-Geary식⁽⁸⁾⁻⁽¹⁰⁾에 의해서 구한 부식전류밀도와 부식속도 값을 구하여 정리한 결과이다. Table 3에서 부식전류밀도가 가장 적은 즉 내식성이 가장 우수한 시험편은 Ti 튜브임을 알 수 있으며, 그 다음이 Al Brass(C68700) 튜브의 순서 이나 그러나 내식성이 가장 떨어지는 시험편은 Al Brass(6872TS)였다. 그리고 시트용 시험편에서 Al

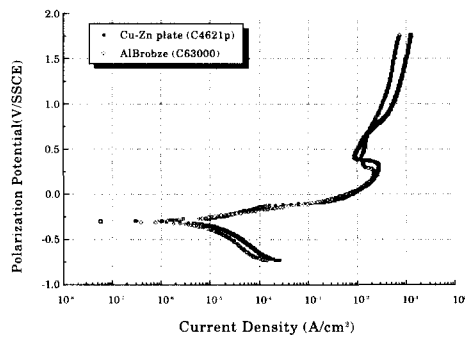


Fig. 14 Anodic polarization curves of sheet specimens in natural sea water solution

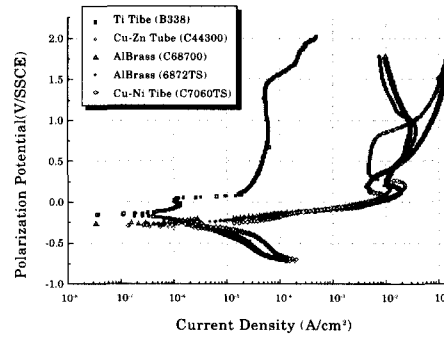


Fig. 15 Anodic polarization curves of tube specimens in natural sea water solution

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/cm^2)	β_a (mV/Dec)	β_c (mV/Dec)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	corr Rate (mm/yr)
Cu-Zn 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-Zn 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	0.03

Bronze(C63000)가 C4621P보다 다소 내식성이 우수한 경향이 있으나 큰 차이는 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

지금까지 열교환기용 시트용 및 튜브용 시험편에 대한 갈바닉 부식과 부식속도에 대한 전기화학적 고찰에서 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 모든 시험편은 용액의 유동 유무에 따라 부식전위는 변화하였고, Cu-Ni 튜브의 경우 용액이 유동할수록 전위는 비(卑)방향으로 이행하였나 나머지 시험편은 모두 귀(鬼)방향으로 이행하였다.
2. 용액이 유동할 경우 갈바닉 전류는 플러스 혹은 마이너스 값으로 증가하였으며, 용액의 유동 유무에 관계없이 시트와 튜브 사이의 갈바닉 부식을 최소화하는 튜브 시험편은 Al Brass(68700)와 Al Brass (C6872TS)임을 알 수 있었다.
3. 시험편 자체의 내식성은 그다지 나쁘지 않으나, 시트용 C63000 및 C4621P와 갈바닉 부식의 위험성이 높은 시험편은 Cu-Ni 튜브의 시험편임을 알 수 있었다.
4. 튜브용 재료의 시험편 중에서 내식성이 가장 우수한 시험편은 Ti 튜브이며 내식성이 열악한 시험편은 Al Brass(C6872TS)였다.
5. 열교환기의 효율적인 내구성을 증대하기 위해서는 시트와 튜브재료의 갈바닉 부식과 자체의 내식성 및 재료의 가격 등을 종합적으로 분석·

검토되어야 할 것으로 사료된다.

5. 참 고 문 헌

- 1) Denny A. Jones, "PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION", Maxwell Macmillian International Publishing Gro, New York USA. p. 398, 1991.
- 2) 沿岸開發技術センタ, "港灣 鋼構造物防蝕マニュアル", 東京, 日本. p. 21, 1987.
- 3) W. Von Baeckmann, "Handbook of CATHODIC CORROSION PROTECTION", Guef publishing Company, Houston Texas, USA. p.180, 1997.
- 4) MarsG. Fontana etc, "Corrosion Engineering", McGraw-Hill, Inc, New Jersey, USA. p.39, 1978.
- 5) 中村義夫, "ボイラーにおける腐蝕の實際", ボイラー研究 第225, pp. 37~43, 1994.
- 6) 腐蝕と對策事例集, 腐蝕防蝕協會編, 海文堂, 東京, 日本. pp.97, p.111, p.282, 1994.
- 7) Gamry Instrument, Ins. CMS100 Framework Software, Operators, Manual, 1994.
- 8) 문경만, "알기쉬운 전기 화학", 효성출판사, pp. 149~179, 1999.
- 9) Denny A. Jones, "PRINCIPLES AND PREVENTION OF CORROSION", Maxwell Macmillian International Publishing Group, New York USA. pp. 143~167, 1991.
- 10) 전대회, "腐蝕과 防蝕의 管理", 一中社, pp. 564~566, 1985.

저 자 소 개



김진경(金鎮京)

1953년생. 1976년 한국해양대학교 기관공학과 졸업. 1982년 동대학원 박용기관학과 졸업(석사). 1989년 동대학원 졸업(박사). 1992~현재 해양수산연구원 교수.



김강희(金江熙)

1934년 10월 15일생. 1956년 한국해양대학교 기관공학과 졸업. 당학회 회장. 현재 동화엔텍(주) 대표이사.



김성종(金晟鍾)

1968년. 1991년 한국해양대학교 기관공학과 졸업. 1997년 동대학원 기관공학과 졸업(석사). 1998~현재 동대학원 박사과정.



박근현

1974년 8월 21일생. 2000, 2 한국해양대학교 재료공 졸업. 동 대학교 대학원 진학. 2002, 2 졸업 예정.



문경만(文慶萬)

1945년생. 1976년 한국해양대학교 기관공학과 졸업. 1979년 동대학원 박용기관학과 졸업(석사). 1986년 일본 나고야 대학원 재료공학과 졸업(박사). 현재 한국해양대학교 기계소재공학부 교수.