

LNG선박 열교환기 세관의 SCC에 미치는 용액의 온도의 영향

임 우 조* · † 정 해 규

*부경대학교 · 현대중공업

(2003년 7월 10일 접수, 2003년 9월 5일 채택)

The Effect of Temperature on SCC of Heat Exchanger Tube for LNG Vessel

Uh Joh Lim* and Hae Kyoo Jeong

**Department of mechanical Engineering, Pukyong National University*

San 100 YongDangDong, NamGu, Pusan, 607-739, KOREA

Outfitting Design Department No. 3, Hyundai Heavy Industry Company

JeonHaDong, DongGu, Ulsan, KOREA

(Received 10 July 2003 ; Accepted 5 September 2003)

요 약

선박용 열교환기의 냉각수로 사용되고 있는 해수의 입구온도는 스팀터빈콘덴서의 경우 약 25℃이고 출구온도는 약 60℃이며, 오일쿨러의 경우 출구온도는 약 40℃이다. 이러한 해수의 온도 변화는 열교환기 세관재의 부식특성에 크게 영향을 미친다. 그러므로 부식손상을 최소화하면서 열교환 효율을 최대로 유지할 수 있는 냉각용액의 온도설정은 매우 중요하다. 따라서 본 연구에서는 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH 수용액의 유동하에서 선박용 열교환기 세관재로 사용되고 있는 Al-황동의 분극 및 응력부식균열 실험을 실시하여 분극특성, 응력부식균열거동 및 탈아연특성에 미치는 용액의 온도의 영향에 대하여 고찰하였다.

Abstract - In general, inlet temperature of cooling sea water for steam turbine condenser is about 25℃ and outlet temperature is about 60℃. For oil cooler, outlet temperature is about 40℃. Therefore corrosion heavily depends on the temperature of the coolant of a heat exchanger system. It is necessary to set the temperature of the cooling water to have maximum heat transfer efficiency. This paper was studied on the effect of temperature on SCC of Al-brass which is used as a tube material of vessel heat exchanger in 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH solution under flow by constant displacement tester. Based on the test results, the behavior of polarization characteristic, stress corrosion crack propagation and dezincification characteristic of Al-brass was investigated.

Key words : SCC, Al-brass, SEN specimen, temperature, dezincification

1. 서 론

LNG선박은 운송중인 잔여 가스를 이용하여 스팀을 발생시켜 스팀터빈으로 추진하는 선박으로서 스팀터빈에 의한 구동특징에 따라 스팀터빈콘덴서가 대형화 및 대량으로 소요되며 그 중요도는 매우 크다. 최근 대기 및 수질오염의 가속화로 인하여 하천수나 강물 등의 담수가 산성화되며[1], 이러한 산성화된 담수가 바다에 유입됨으로써, 오염된 해수에 포함된 유기물들의 분해에 의해 NH_4^+ 이온이 생겨난다. 또한 NH_4^+ 이온은 질소산화물과 황동 표면과의 반응에서 생겨날 수도 있다[2]. 이와 같이 연안 해수가 오염됨에 따라 선박용 열교환기는 오염 해수에 의한 부식손상이 가속된다.

일반적으로 스팀터빈콘덴서의 세관재료는 Al-brass, Cu-Ni 등의 동합금 및 티타늄 등이 사용되고 있다. 동합금들은 기계적 특성 및 열전도성이 우수하고 해수중에서 큐프로스(Cu_2O)와 같은 표면 보호피막을 형성하므로 부식저항성이 높아 해수를 냉각수로 사용하는 열교환기의 세관재료 널리 사용되고 있다.

선박용 원통다관형 열교환기의 사용환경은 다종의 열전달 매체와 이러한 열전달 매체의 온도 및 유속범위가 다양한 환경에서 사용된다. 스팀터빈콘덴서의 경우 냉각해수의 입구온도는 약 25℃이며, 냉각 해수의 출구온도는 약 60℃로서 해수의 온도상승에 의한 부식손상이 가속된다. 또한 세관의 확관에 의한 밀봉 방법에 따라 세관의 변형에 의한 잔류응력, 어패류 혼입에 의한 해수 유입부의 국부적인 유속증가 및 선체진동 등의 문제에 기인하여 Al-황동 세관에 응력부식균열 및 침식 등의 국부부식 파손 사례가 보고되고 있다[3].

따라서 본 연구에서는 Al-황동세관의 응력부식균열 거동에 미치는 용액의 온도의 영향을 고찰하기 위하여, 3.5% NaCl + 0.1% NH_4OH 수용액의 유동중에서 용액의 온도 변화에 따른 분극 및 응력부식균열실험을 실시하여, 분극특성, 응력부식균열진전거동을 고찰하고 온도 변화에 따른 탈아연의 상관관계를 규명하였다.

II. 시험편 및 실험방법

2.1. 시험재료 및 시험편

본 실험에 사용된 시험편의 재료는 원통다관형 열교환기 세관재료로 주로 사용되고 있는

Al-황동으로써, 그 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 1과 같다. 시험편은 Al-황동관(C6870T)로부터 절취하여 사용하였으며 절취 중에 시험편의 열영향을 최소화하기 위하여 저속으로 가공하였으며 가공 후 시험편의 표면은 사포 #800-1200 에머리 페이퍼로 연마하고 아세톤으로 탈지하여 사용하였다. 이러한 시험편의 형상 및 크기는 Fig. 1과 같이 SEN(Single Edge Notched) 시험편[4]으로 제작하였다. 본 실험에 사용된 시험편의 노치반경은 0.2mm로 제작되었으므로 SEN시험편 형상에 따른 노치선단에 있어서의 초기 응력강화계수(initial stress intensity factor) K_{II} 값은 다음 식(1)으로 계산된다[5].

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of Al-brass(C6870T)

Chemical composition	Cu	Pb	Fe	Al	As	Zn
(wt %)	76.0	0.05	0.05	1.85	0.02	remain.
Mechanical properties	Tensile Strength (N/mm ²)		Yield Strength (N/mm ²)		Elongation (%)	Grain Size (μm)
	455		246		39	40

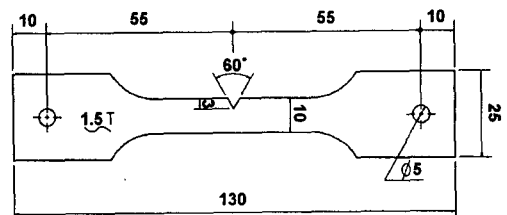


Fig. 1 Dimension of test specimen(unit : mm)

$$K_{II} = Y \sigma \sqrt{a} \text{ -----(1)}$$

$$Y = 1.99 - 0.41 \lambda + 18.70 \lambda^2 - 38.48 \lambda^3 + 53.85 \lambda^4$$

여기서 σ 는 응력, λ 는 a/w , a 는 노치길이, w 는 시험편의 폭이다.

2.2. 분극실험

분극시험편의 형상 및 크기는 Fig. 1과 동일한

SEN 시험편으로 제작하였으며 노치선단부(노출 면적 : 8mm^2)를 제외한 모든 부분은 절연용 아랄다이트(araldite)를 도포하여 절연하였다. 전기 화학적 부식특성을 파악하기 위하여 3.5% NaCl + 0.1% NH_4OH 용액 중에서 용액의 온도의 변화에 따른 Al-황동세관의 개로전위, 부식전류밀도 및 양극분극거동을 고찰하였다. 분극실험 기기는 EG & G의 273 Potentiostat/Galvanostat와 M352 Corrosion Software를 이용하였으며, 대전극(counter electrode)은 고밀도 흑연봉을, 기준전극(reference electrode)으로는 포화카로멜전극(SCE)을 사용하였다.

2.3. 실험방법

본 실험에 사용한 용액유동하의 응력부식균열 실험장치의 전체계통도는 Fig. 2와 같다. 인장시험기는 일정변위형 실험장치(Constant Displacement Tester, CDT)로서 실험장치에 시험편을 고정 한 후 인장용 조임볼트를 이용하여 부하 하중을 조절할 수 있도록 하였으며, 시험편에 연결된 로드셀(Load cell) 및 AD 변환기를 거쳐 부하하중 자료가 컴퓨터에 저장될 수 있도록 설계 및 제작하였다. 또한 유동장치의 구성은 실험중 전기 화학적인 부식에 의한 영향을 최소화하기 위하여 마그네틱펌프, 석연관히터를 사용하였고 수조, 배관 및 밸브 등은 아크릴 및 PVC로 제작 설치하였으며, 누설을 방지하기 위하여 각 연결부에 고무오링으로 기밀을 유지하였다.

용액의 유동하에서 응력부식균열 거동을 연구하기 위하여, 시험편 상부 50mm 지점에 노즐($\varnothing 5\text{mm}$)을 설치하고 밸브 및 유량계를 이용하여 유속을 5%로 유지하였다. 용액의 온도 변화를 위하여 수조내에 히터를 설치하고 온도조절기를 이용하여 용액의 온도를 25 및 $60 \pm 1^\circ\text{C}$ 로 변화시켰다. 인가응력은 Fig. 2의 CDT 실험장치에 의해 초기부하응력(σ)을 항복응력(σ_y)의 75%로 하고 식 (1)에 대입하여 초기응력강화계수(K_{II})는 $657 \text{ N} \cdot \text{mm}^{-3/2}$ 로 하였다. 실험용액은 3.5% NaCl 수용액에 가속실험을 위하여 0.1% NH_4OH 를 첨가하여 실험용액으로 사용하였다. 실험은 160시간동안 실시하였으며, 균열길이의 측정은 용액의 순환을 정지하고 확대경으로 매 10시간 단위로 측정하였고, 또 실험상태에서 하중방향으로 다이얼 게이지를 설치하여 실제 균열성장과 비교하였다.

실험 후 시험편을 연마하여 초음파 세척기로 세척, 알코올로 탈지 및 열풍으로 건조한 후 25g

$\text{FeCl}_3 + 25\text{mL HCl} + 100\text{mL}$ 수용액에 20초간 에칭[6]하여 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)가 장착된 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 조직을 관찰하였다.

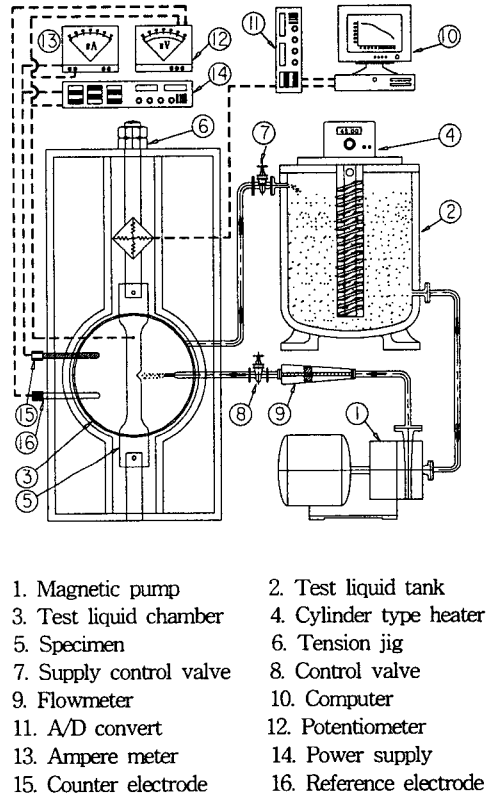


Fig. 2 Schematic diagram of SCC test apparatus

III. 실험결과 및 고찰

3.1. 분극거동

Fig. 3은 3.5% NaCl + 0.1% NH_4OH 수용액 중에서 용액의 온도 변화에 따른 Al-황동세관의 양극분극곡선을 나타내었다. 용액의 온도 60°C 에서의 개로전위는 용액의 온도 25°C 의 개로전위보다 더 비전위화되는 경향이다. 또한 부식전류밀도는 개로전위로부터 양극전위가 높아짐에 따라 용액의 온도 25°C 에서의 부식전류밀도보다 높게 나타나는 경향이다.

이러한 결과는 용액의 온도가 25°C 에서 60°C 로 높아질수록 전기화학적 인자인 부식이 활성화

화되어 노치선단부에서 양극용해가 빠른속도로 진행되는 것으로 사료된다.

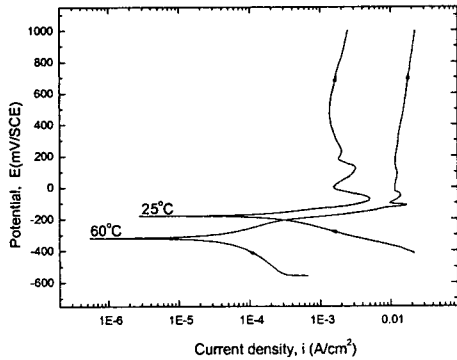


Fig. 3. Anodic polarization curves of Al-brass in 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH solution

3.2. 응력부식균열 전파거동

Fig. 4는 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH 수용액 중에서 초기응력은 항복강도의 75%의 인장응력을 부하하고 시험편 표면에 5m/s의 액분사하의 응력부식시험 시작 후 균열 발생까지의 잠복기간(균열길이 : 0.2 mm 기준)을 용액의 온도변화에 따라 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 수용액의 온도가 상승함에 따라 노치선단으로부터 새로운 응력부식균열이 발생하기까지의 잠복기간은 급격히 빨라지는 경향을 나타내고 있다.

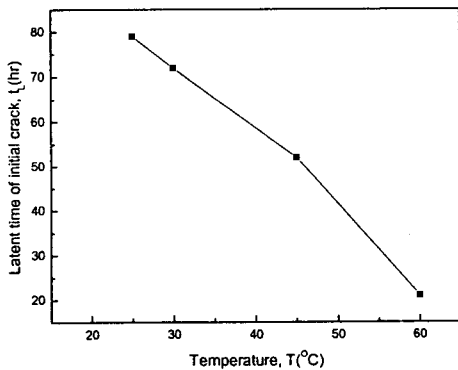
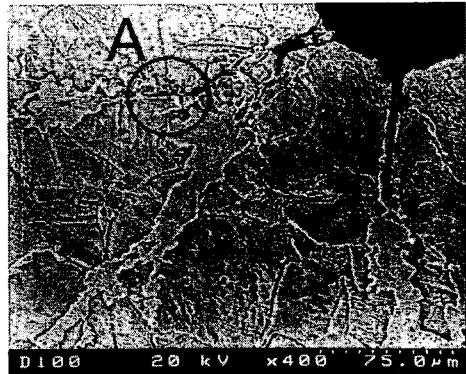


Fig. 4. Latent time of initial crack vs temperature of 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH solution(5%) at 75% σ_y

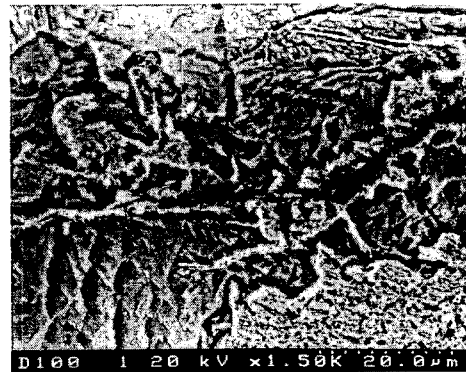
용액의 온도가 상승함에 따라 응력부식균열 진전 및 잠복기간이 급격히 빨라지는 이유는 인장응력으로 인한 슬립케적(Slip Trace)부위는 변형되지 않은 부분에 비하여 응력집중에 의해 양극으로 되며 용액의 온도가 상승함에 따라 암모니아수 중에서 이러한 갈바닉회로가 더 크게 형성되기 때문인 것으로 사료된다[7, 8].

3.3. 응력부식균열 손상양상

Fig. 5(a)는 25°C의 수용액 중에서 Al-황동세관의 응력부식균열진전 양상을 나타낸 것이다. Al-황동세관의 응력부식균열진전 양상은 노치선단부의 전단응력이 최대가 되는 슬립케적을 따라 균열이 성장되고 있음을 알 수 있다.



(a) Crack propagation



(b) Crack tip of "A" region

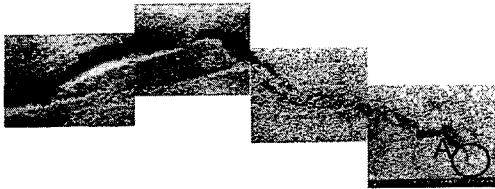
Fig. 5. SEM fractography of SCC in 25°C, 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH solution (5%) at 75% σ_y

Fig. 5(b)는 Fig. 5(a)의 응력부식균열 선단부 위인 A부위를 확대하여 나타낸 것이다. 균열선 단부위에 탈아연(dezincification)으로 추정되는 부위가 균열면을 따라 관찰되고 있다.

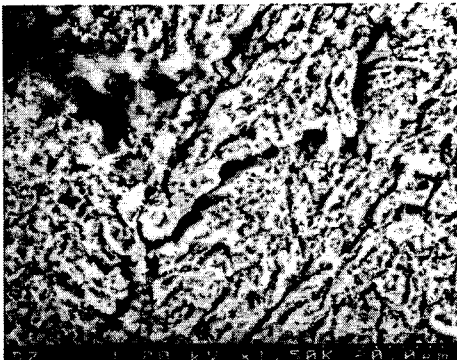
Fig. 6(a)는 60°C 수용액 중에서 Al-황동의 응력부식균열진전 양상을 나타낸 것이다. 노치선 단부에서 발생한 균열은 슬립계적을 따라 크게 발생하고 있으며, 탈아연현상으로 추정되는 부위가 균열선단 및 균열주위에 폭 넓게 형성되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6(b)는 Fig. 6(a)의 응력부식균열 선단부 위인 A부위를 확대하여 나타낸 것이다. Fig. 5(a)의 25°C 수용액에서 보다 탈아연현상으로 추정되는 부위가 균열선단 뿐만 아니라 주변에 걸쳐서 전반적으로 많이 관찰되고 있다.

이러한 이유는 분극거동에서와 같이 암모늄용 액의 온도상승으로 노치선단부에서의 양극용해가 급격히 활성화되는 것으로 사료된다.



(a) Crack propagation



(b) Crack tip of "A" region

Fig. 6. SEM fractography observed in 60°C, 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH solution (5%) at 75% σ_y

3.4. 균열 부위의 탈아연현상

Fig. 7은 25°C수용액 중에서 Al-황동세관의 응력부식균열 선단부위에 대한 탈아연현상 경계부위를 SEM에 의해 관찰한 것이다. 탈아연부위로 추정된 영역에서는 거의 순수한 α -황동[9]으로 형성되어 있다.

Fig. 8은 Fig. 7의 탈아연부위를 EDS로 성분 분석한 결과로서 Table 1의 Zn 함유율이 크게 감소하였음을 알 수 있다.

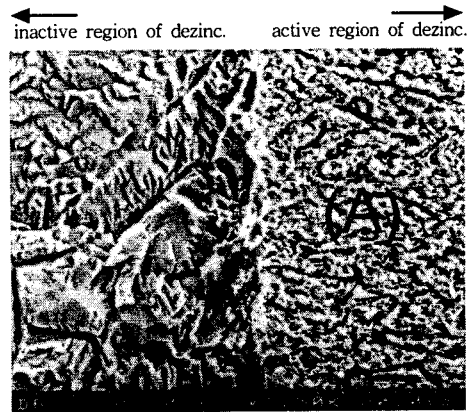
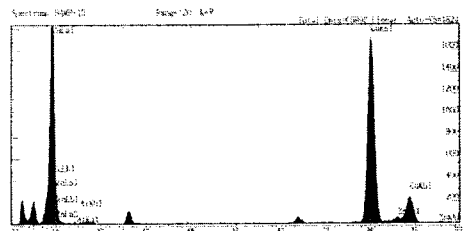


Fig. 7. SEM micrograph observed in 25°C, 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH solution (5m/s) at 75% σ_y



Chemical composition (wt%)	Cu	Zn	Al
	95.73	3.92	0.35

Fig. 8. EDS spectrum of (A) region

Fig. 9는 60°C수용액 중에서 Al-황동세관의 응력부식균열 선단부위에 대한 탈아연현상 경계부위를 SEM에 의해 관찰한 것이다. 탈아연부에서는 탈아연 영향부에 비해 조대한 구리 덩어리

조직이 나타나지만 탈아연 영향부로 갈수록 조직이 미세하게 되며, 탈아연 진행과정을 잘 나타내고 있다.

Fig. 10은 Fig. 9의 탈아연부위를 EDS로 성분 분석한 결과로서 Fig. 8의 25°C 수용액에 비해 탈아연이 활성화되고 있음을 알 수 있다.

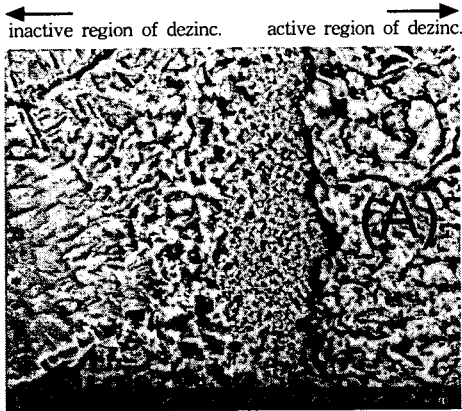
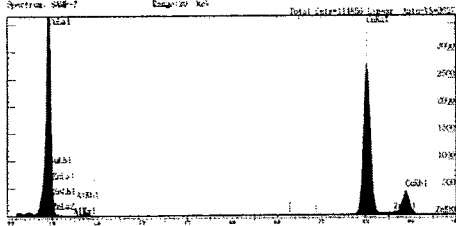


Fig. 9. SEM micrograph observed in 60°C, 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH solution (5%) at 75% σ_y



Chemical composition (wt%)	Cu	Zn	Al
	96.72	2.95	0.33

Fig. 10. EDS spectrum of (A) region

이와 같이 응력부식균열 선단부위에 탈아연 현상이 일어나고 있는 이유는 용액의 온도상승으로 슬립궤적과 비변형부 사이의 갈바닉회로가 더 크게 형성되어 국부적인 선택적 양극용해(localized preferential anodic dissolution, LPAD)에 의해 아연의 탈리가 활성화되기 때문인 것으로 사료된다[10].

IV 결 론

3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH 수용액의 유동중에서 Al-황동의 응력부식균열 거동에 미치는 용액의 온도의 영향에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 용액의 온도가 상승할 수록 개로전위는 비전위화되며, 부식전류밀도는 더 크게 배류된다
- 2) 응력부식균열이 발생하기까지의 잠복기간은 온도가 상승할수록 급격히 빨라진다.
- 3) 균열주위 및 균열선단 부위에 형성된 탈아연 현상은 수용액의 온도가 높을 수록 폭 넓게 형성되고 있다.

참고문헌

- [1] Denny A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Macmillan publishing Co., 398-401, (1991)
- [2] H. H. Uhlig and R. W. Revie, "Corrosion and Corrosion Control", 3rd ed., Wiley, New York, (1985)
- [3] 정해규, "Al-황동의 응력부식균열특성 및 그 억제에 관한 연구", 부경대학교 대학원 기계공학과 석사논문, 24-28, (2004)
- [4] W. F. Brown, Jr. and J. E. Srawley, "Plan Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials," ASTM STP 410
- [5] A. R. Jack & A. T. Price, "The initiation of fatigue cracks from notches in mild steel plates" Int. J. of fracture Mech., Vol. 6 No. 4, 401-409, (1970)
- [6] ASTM Standards, E407-99, "Standard Practice for Microetching Metal and Alloys", (1999)
- [7] Mears, R. B. et al., "Symp. on Stress Corrosion Cracking of Metals", ASTM-AIMME, 323, (1945)
- [8] Bobylev, A. V., "Stress-Corrosion Cracking of Metals", Israel Program for Scientific Translation Ltd (1961)
- [9] 김정근, 김창주, "금속조직학", 문학출판사, 488, (1996)
- [10] R. H. Heidersbach and E. D., "Verink, Corrosion", Vol. 28, 397, (1972.)