

## Al-황동의 응력부식균열 특성에 미치는 인가전위의 영향

정해규\* · 임우조\*\*

\*현대중공업

\*\*부경대학교 기계공학부

### Effect of Impressed Potential on the SCC of Al-Brass

HAE-KYOO JEONG\* AND UH-JOH LIM\*\*

\*Hyundai Heavy Industry Company, Ulsan, Korea

\*\*School of Mechanical Eng., Pukyong National University, Busan, Korea

**KEY WORDS:** SCC 응력부식균열, Al-brass Al-황동, Dezincification 탈아연, Constant Displacement Tester 일정변위형 실험장치, Impressed Potential 인가전위

**ABSTRACT:** In general, the protection method of Shell and Tube Type heat exchanger for a vessel has been applied as a sacrificial anode, which is attached at the inner side of the shell. However, this is an insufficient protection method for tube. Therefore, a more suitable method, such as the impressed current cathodic protection for tube protection, is required. Al-brass is the raw material of tubes for heat exchanger of a vessel where seawater is used for cooling the water. It has a high level of heat conductivity, excellent mechanical properties, and a high level of corrosion resistance, due to a cuprous oxide ( $Cu_2O$ ) layer against the seawater. However, in actuality, it has been reported that Al-brass tubes for heat exchanger of a vessel can produce local corrosion, such as stress corrosion cracking (SCC). This paper studied the effect of impressed potential on the stress corrosion cracking of Al-brass for impressed current cathodic protection in 3.5% NaCl + 0.1%  $NH_4OH$  solution, under flow by a constant displacement tester. Based on the test results, the latent time of SCC, stress corrosion crack propagation, and the dezincification phase of Al-brass are investigated.

### 1. 서론

일반적으로 선박용 원통다관형(Shell and Tube Type) 열교환기의 방식법은 원통내부에 설치한 희생양극(Sacrificial Anode)에 의한 음극방식법을 적용하고 있다. 하지만 이것은 세관(tube)의 방식에는 도움이 되지 못하고 있다. 선박용 열교환기는 육상용 열교환기와는 달리 냉각매체인 해수가 일회성으로 사용되기 때문에 냉각매체의 수처리 등에 의한 방식법을 적용하는 것이 거의 불가능하며 적절한 방식대책을 수립하기가 매우 어려운 실정이다. Al-황동은 기계적 특성 및 열전도성이 우수하고 해수 중에서 cuprous oxide( $Cu_2O$ )와 같은 표면보호피막을 형성하므로 부식저항성이 높아 해수를 냉각수로 사용하는 열교환기의 세관재로 널리 사용되고 있다. 하지만 세관의 확관에 의한 밀봉 방법에 따라 변형에 의한 잔류응력(남기우 등, 2003) 및 어패류 혼입에 의한 해수 유입부의 국부적인 유속증가 등의 문제로 인하여 Al-황동세관에 국부부식인 응력부식균열 및 침식 등의 파손사례가 보고되고 있다(Evert, 1997; Jeong and Lim, 2003).

응력부식균열이 발생하기 위해서는 전기화학적 인자와 역학적인 인자가 동시에 작용해야 하며(Jones, 1991), 이러한 인자들의 상승효과에 의해 응력부식균열이 발생한다. 또한 응력부식균열 전파속도는 이온의 확산, 양극반응, 음극반응 중의 하나에 의해 율속이 되고, 수소가 응력부식균열에 관여될 때는 금속표면에 수소의 흡착, 재료 내로의 흡수 및 재료 내에서의 수소의 확산이 필요하게 되어 분극의 종류와 환경에 따라 SCC를 지배하는 기구와 각각의 율속단계가 매우 복잡해진다. 또 전기화학적 전위(potential)는 활성화-부동태 특성을 가진 합금의 응력부식균열에 중대한 영향을 미치는 것으로 보고되고 있다(Jones and Ricker, 1987; Staehle, 1977).

따라서 본 연구에서는 3.5% NaCl + 0.1%  $NH_4OH$  수용액의 유동 중에서 Al-황동세관에 자연전위(OCP)  $\pm 200mV$ 로 인가전위를 가하여 음극 및 양극분극상태에서의 응력부식균열 전파거동, 파면특성 및 탈아연양상에 대하여 연구함으로써 외부전원법에 의한 음극방식법의 기초자료로 활용하고자 하였다.

### 2. 실험방법

#### 2.1 시험재료 및 시험편

본 실험에 사용된 시험편의 재료는 원통다관형 열교환기 세

제1저자 정해규 연락처: 울산광역시 동구 전하동 1

052-230-3798 jhk1228@hanmail.net

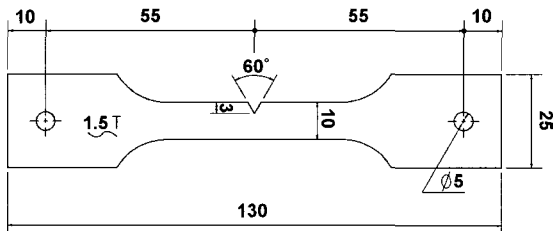
관재료로 주로 사용되고 있는 Al-황동으로 그 화학적 조성파 기계적 특성은 Table 1과 같다.

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

Chemical composition (wt %)	Cu	Pb	Fe	Al	As	Zn
	76.0	0.05	0.05	1.85	0.02	remainder
Mechanical properties	Tensile Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Yield Strength (N/mm <sup>2</sup> )	Hardness (HV)	Elongation (%)	Grain Size (μm)	
	455	246	-	39	40	

Table 1과 동일한 화학 성분 및 기계적 특성을 가진 Al-황동관(C6870T)으로부터 절취하여 시험편으로 사용하였으며 이러한 절취 중에 시험편의 열영향을 최소화하기 위하여 지속적으로 가공하였으며 가공 후 시험편의 표면은 #800-1200 에머리 페이퍼로 연마하고 아세톤으로 탈지하여 사용하였다.

이러한 시험편의 형상 및 크기는 Fig. 1과 같이 SEN(Single Edge Notched) 시험편으로 제작하였다.



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

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(Jack and Price, 1970).

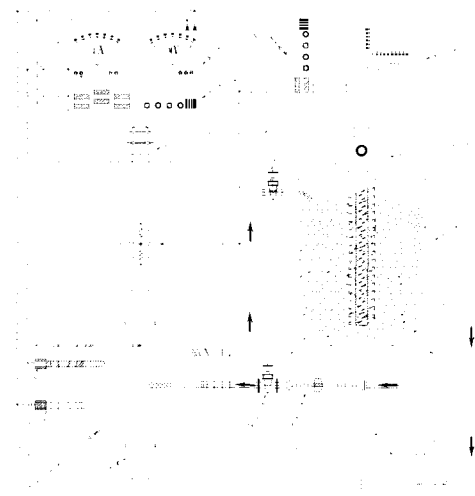
$$K_{II} = Y\sigma\sqrt{a} \tag{1}$$

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

$$\lambda = a/w, a = \text{length of notch}, w = \text{width of specimen}$$

**2.2 응력부식균열 실험장치 및 실험방법**

본 실험에 사용한 용액분사하의 응력부식균열 실험장치의 전체계통도는 Fig. 2와 같다. 이것은 일정변위형 실험장치(Constant Displacement Tester, CDT)로서 인장시험기에 시험편을 고정된 후 인장용 조임볼트를 이용하여 부하 하중을 조절할 수 있도록 하였으며, 시험편에 연결된 로드셀(Load Cell) 및 AD-변환기를 거쳐 부하하중 데이터가 컴퓨터에 저장될 수 있도록 설계 및 제작하였다.



1. Magnetic pump
2. Test liquid tank
3. Test liquid chamber
4. Cylinder type heater
5. Specimen
6. Tension jig with load cell
7. Supply control valve
8. Discharge control valve
9. Flowmeter
10. Computer
11. A/D convert
12. Potentiometer
13. Ampere meter
14. Power supply
15. Counter electrode
16. Reference electrode

**Fig. 2** Schematic diagram of stress corrosion cracking test apparatus

또한 액분사하에서 응력부식균열 거동을 연구하기 위하여, 시험편 상부 50mm 지점에 노즐(Φ5mm)을 설치하고 밸브 및 유량계를 이용하여 유속을 5m/s로 유지하였으며 누설을 방지하기 위하여 각 연결부에 고무링으로 기밀을 유지하였다.

용액분사하에서 Al-황동의 응력부식균열특성에 미치는 인가전위의 영향을 연구하기 위하여, Fig. 2의 일정변위실험(CDT) 장치에 설치된 시험편에 인가전위기를 이용하여 자연전위(OCP: Open Circuit Potential) 및  $OCP \pm 200mV$ 의 정전위로 인가전위를 가하였다. 대전극은 백금을 사용하였고 기준전극으로는 포화카로멜전극을 사용하였다.

실험용액은 3.5% NaCl 수용액에 가속실험을 위하여 0.1%  $NH_4OH$ 를 첨가하여 실험용액으로 사용하였다. 실험용액의 온도는  $30 \pm 1^\circ C$ 로 유지하였으며, 시험편 표면에 5m/s의 유속으로 액분사하여 수충격을 부가하였다. 실험은 160시간 동안 실시하였으며, 균열길이의 측정은 용액의 순환을 정지하고 확대경으로 매 10시간 단위로 측정하였고, 또 실험상태에서 하중방향으로 다이얼 게이지를 설치하여 실제 균열상장과 비교하였다. 응력부식균열 시험을 실시한 후 시험편 표면을 #4000 에머리 페이퍼로 연마하여 초음파 세척기로 세척, 알코올로 탈지 및 열풍으로 건조하여 25g  $FeCl_3 + 25mL HCl + 100mL$  수용액에 20초간 에칭(ASTM, 1999)하여 광학현미경 및 EDS(Energy Dispersive Spectrometer)가 장착된 주사형 전자현미경(SEM)을 이용하여 조직을 관찰하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 응력부식균열 전파거동

Fig. 3은 자연전위(OCP)를 기준으로  $\pm 200\text{mV}$ 로 인가전위를 가하여 양극 및 음극분극시켰을 때의 AI-황동의 균열진전거동을 나타낸 것이다.

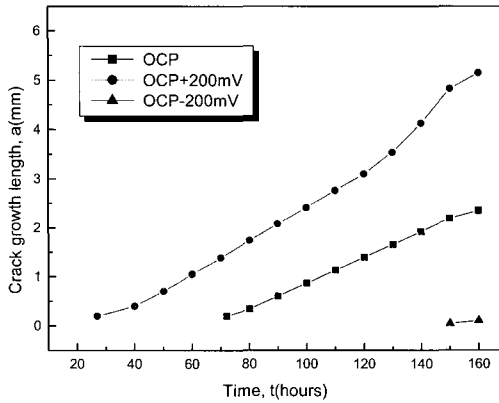


Fig. 3 Crack growth length vs. test time(hr) in 3.5% NaCl+ 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution( $30^\circ\text{C}$ ,  $5\text{m/s}$ ) at  $75\%\sigma_y$

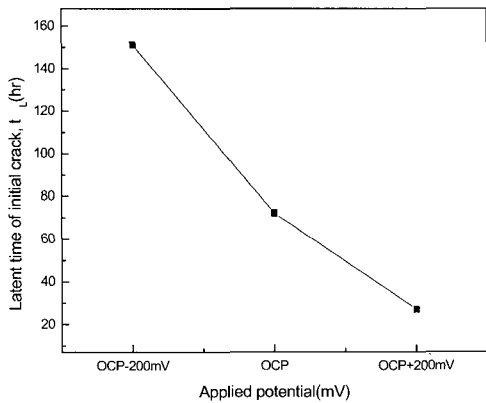


Fig. 4 Latent time of initial crack vs. applied potential in 3.5% NaCl + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution( $30^\circ\text{C}$ ,  $5\text{m/s}$ ) at  $75\%\sigma_y$

일정변위실험(CDT)으로서 균열이 진전됨에 따라 하중이 감소하여 특정한 하중에서 균열진전이 정지하게 된다. OCP+200mV의 양극분극하에서의 AI-황동의 균열양상은 실험시간의 경과에 따라 균열길이 선형적으로 증가하지만 OCP 하에서는 둔화되는 양상이다. 또 OCP-200mV의 음극분극하에서는 150시간 경과 후 초기균열이 발생함으로써 균열이 상당히 억제되는 경향이다.

Fig. 4는 응력부식시험 시작 후 균열발생까지의 잠복기간(균열길이 : 0.2mm 기준)을 인가전위의 변화에 따라 나타낸 것이다. 이 결과에 의하면 인가전위가 증가함에 따라 노치선단으로

부터 새로운 응력부식균열이 발생하기까지의 잠복기간은 급격히 빨라지는 경향을 나타내고 있다.

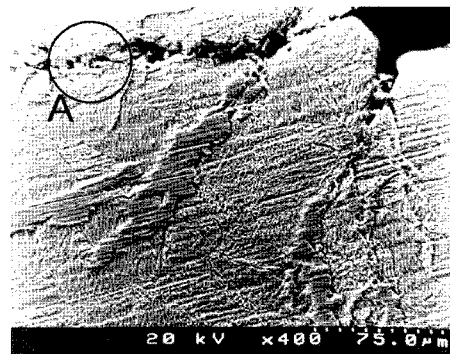
이러한 결과는 인가전위에 의하여 양극분극 됨에 따라 노치 선단부에서의 양극용해가 활성화되어 균열성장이 가속화되며, 음극분극하에서는 양극용해가 억제되는 것으로 판단된다.

#### 3.2 응력부식균열 손상양상

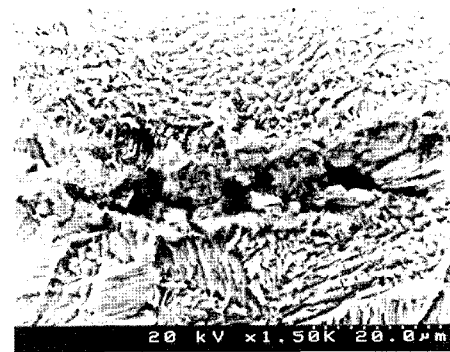
Photo 1(a)는 OCP상태에서의 응력부식균열진전 양상을 나타낸 것이다. AI-황동의 응력부식균열진전 양상은 노치선단부의 전단응력이 최대가 되는 슬립궤적(slip trace)을 따라 균열이 성장되고 있음을 알 수 있다.

Photo 1(b)는 Photo 1(a)의 응력부식균열 선단부위인 A부위를 확대하여 나타낸 것이다. 균열선단부위에 양극용해에 의한 공식(pit)이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 인장응력으로 인한 슬립궤적은 변형되지 않은 부분에 비하여 응력집중에 의해 양극으로 되면서 갈바닉(galvanic)회로가 형성되어 국부적인 선택적 양극용해가 발생하기 때문인 것으로 사료된다.

Photo 2(a)는 인가전위를 OCP+200mV로 가하여 양극분극시켰을 때의 응력부식균열진전 양상을 나타낸 것이다. 노치선단에서 발생한 균열이 거의 시험편을 관통하여 크게 발생하고 있으며, 탈아연으로 추정되는 양극용해 현상이 균열선단 및 균열면 주위로 폭넓게 발생한 상태이다.

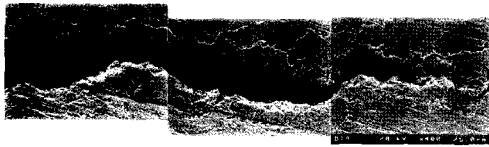


(a) Crack propagation(x400)

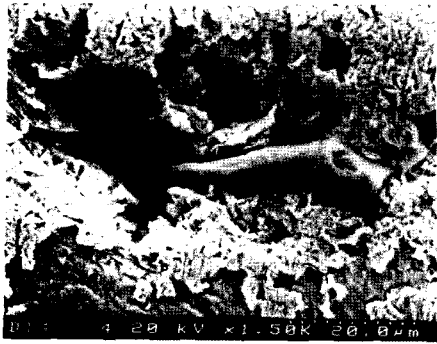


(b) Crack tip of "A" region(x1500)

Photo 1 SEM fractography of SCC at OCP in 3.5% NaCl+ 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution( $30^\circ\text{C}$ ,  $5\text{m/s}$ ) at  $75\%\sigma_y$



(a) Crack propagation(x400)

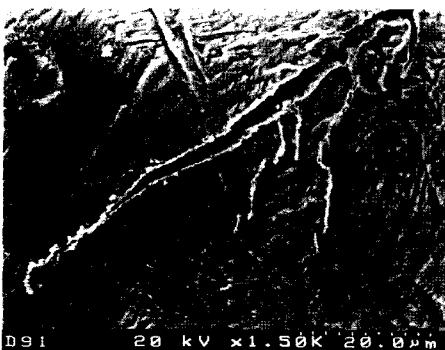


(b) Crack tip of "A" region(x1500)

**Photo 2** SEM fractography of SCC at OCP+200mV in 3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C, 5m/s) at 75%σ<sub>y</sub>



(a) Crack propagation(x400)



(b) Crack tip of "A" region(x1500)

**Photo 3** SEM fractography of SCC at OCP-200mV in 3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C, 5m/s) 75%σ<sub>y</sub>

Photo 2(b)는 Photo 2(a)의 A부를 확대하여 나타낸 것이다. 균열선단 주위로 양극용해에 의한 공식 많이 발생한 상태이며, 조대한 구리조직이 관찰되어진다.

Photo 3(a)는 인가전위를 OCP-200mV로 가하여 음극분극 시켰을 때의 응력부식균열진전 양상을 나타낸 것이다. 균열면에 일부 양극용해가 관찰되지만 Photo 1(a)의 OCP상태와 비교할 때 균열성장 및 양극용해가 상당히 억제된 양상이다. Photo 3(b)는 Photo 3(a)의 A부를 확대하여 나타낸 것이다. 균열면 및 균열정지부에 양극용해가 일부 관찰되어진다

**3.3 탈아연양상**

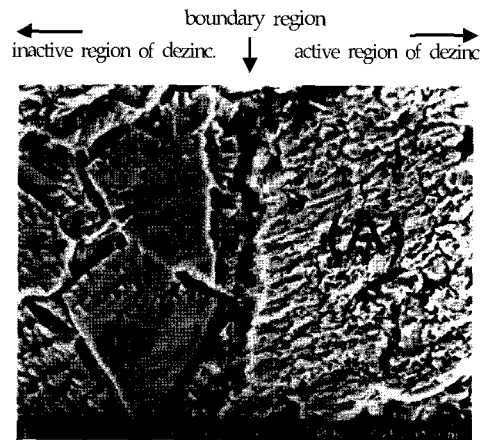
본 실험의 응력부식조건에 따라서는 탈아연(dezincification) 현상으로 추정되는 부위가 균열주위 및 선단부위에 관찰되었다. 따라서 이들에 대한 정량적인 고찰을 하기 위해서 응력부식균열 선단부위에 성장된 탈아연현상의 경계부위를 SEM 및 EDS로 각각 분석하였다.

Photo 4는 자연전위(OCP)상태에서의 응력부식균열 선단부위에 대한 탈아연현상 경계부위를 SEM에 의해 관찰한 것이다. 탈아연부위로 추정된 영역에서는 거의 순수한 α-황동으로 형성되어 있으며, 탈아연에 의한 공식이 많이 발생하고 있었다 (Revie and Uhling, 1985).

Fig. 5는 Photo 4의 탈아연부위를 EDS로 성분 분석한 결과로서 Table 1과 비교했을 때 Zn 함유율이 크게 감소하였음을 알 수 있다.

Photo 5는 자연전위(OCP)+200mV에서의 응력부식균열 선단부위에 대한 탈아연 경계부위를 SEM에 의해 관찰한 것이다. Photo 4의 OCP상태에서와 같이 탈아연부위로 추정된 영역에서는 거의 순수한 α-황동으로 형성되어 있으며, 자연전위(OCP)상태에 비해 탈아연에 의한 공식이 훨씬 많이 관찰되어진다.

Fig. 6은 Photo 5의 탈아연부위를 EDS로 성분 분석한 결과로서 Table 1과 비교했을 때 Zn 함유율이 크게 감소하고 있음을 알 수 있으며, Zn 함유율은 자연전위(OCP)상태에 비해 다소 감소한 양상이다.



**Photo 4** SEM micrograph observed at OCP in 3.5% NaCl + 0.1%NH<sub>4</sub>OH solution(30°C, 5m/s) after test time 160(hr)(x1500)

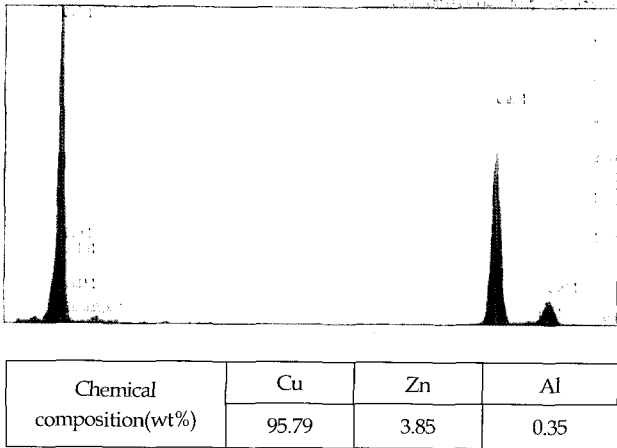


Fig. 5 EDS spectrum of (A) dezincification region at OCP in 3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C, 5m/s) after test time 160(hr)

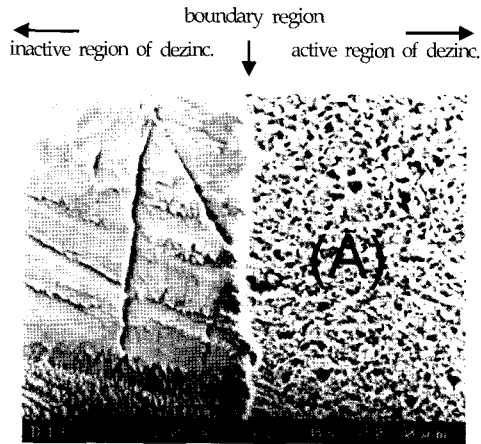


Photo 5 SEM micrograph observed at OCP+200mV in 3.5% NaCl+ 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C, 5m/s) after test time 160(hr)(x1500)

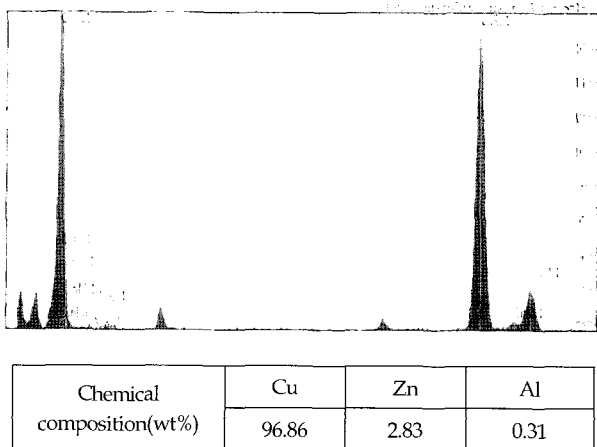


Fig. 6 EDS spectrum of (A) dezincification region at OCP +200mV in 3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C, 5m/s) after test time 160(hr)

이와 같은 실험결과는 양극분극 하에서는 양극용해 반응으로 인하여 탈아연 및 응력부식균열이 활성화되고 음극분극 하에서는 음극환원반응으로 인하여 탈아연 및 응력부식균열이 억제됨을 알 수 있다. 따라서 응력부식균열의 성장속도는 응력을 받고 있는 시험편 노치선단부에서의 양극용해전류에 비례하는 것으로 사료된다.

본 실험환경은 실제 선박용 열교환기의 사용환경에 비해 응력 및 부식환경이 가혹한 조건이므로 실제 사용환경에서의 정확한 음극방식전위를 파악하여 적용한다면 외부전원에 의한 음극방식이 선박용 열교환기의 방식대책으로 유용할 것으로 판단된다.

#### 4. 결 론

3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH 수용액의 유동하에서 Al-황동의 응력부식균열 거동에 미치는 인가전위의 영향에 대해 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 인가전위가 증가할수록 균열진전속도는 크게 나타나며, 응력부식균열이 발생하기까지의 잠복기간은 급격히 줄어든다.
- (2) 국부적인 선택적 양극용해에 의해 균열이 발생하며, 인가전위가 증가할수록 균열이 성장하는 경향을 갖는다.
- (3) 탈아연 및 응력부식균열성장은 양극용해전류에 비례하여 발생하고 있다. 따라서 외부전원에 의한 음극방식이 선박용 열교환기의 방식대책으로 유용할 것으로 판단된다.

#### 참 고 문 헌

남기우, 박소순, 안석환 (2003). "STS316L용접재의 표면파에 의한 잔류응력 측정과 균열진전시의 음향방출특성", 한국해양공학회지, 제17권, 제1호, pp 47-54.

ASTM Standards-F407 (1999). Standard Practice for Microetching Metal and Alloys.

Evert D.D. (1997). Corrosion Atlas, Elsevier, pp. 511-560.

Jack, A.R. and Price A.T. (1970) "The Initiation of Fatigue Cracks from Notches in Mild Steel Plates", Int. J. of Fracture Mech., Vol 6, No 4, pp 401-409.

Jeong, H.K. and Lim, U.J. (2003). "The Effect of Stress on SCC of Heat Exchanger Tube for LNG Vessel", Kor. Ins. of Gas., Vol 7, No 2, pp 22-32.

Jones, D.A. (1991). Principles and Prevention of Corrosion, MacMillan Publishing Co., pp 235-238.

Jones, R.H. and Ricker, R.E. (1987). Metal Handbook, Vol 13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metal Park, Ohio, pp 145.

Jones, D.A. (1991). Principles and Prevention of Corrosion, MacMillan Publishing Co., pp 242-243.

- Revie, R.W and Uhling, H.H.(1985). Corrosion and Corrosion Control, 3rd ed., Wiley, New York, pp 334.
- Staehele, R.W. (1977). Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement of Iron Base Alloys, NACE, Houston, pp 193.

---

2003년 8월 19일 원고 접수

2004년 2월 2일 최종 수정본 채택