

## 스프링클러 동배관의 공식부식 발생원인

이재봉<sup>†</sup> · 정호석

국민대학교 공과대학 신소재 공학부

(2014년 2월 17일 접수, 2014년 2월 21일 수정, 2014년 2월 24일 채택)

Investigation on Causes of Pitting Corrosion in  
Sprinkler Copper TubesJae-Bong Lee<sup>†</sup> and Hoseok Jung

School of Advanced Materials Engineering, Kookmin University 861-1

Jeongneung-dong, Sungbuk-gu, Seoul136-702, Korea

(Received February 17, 2014; Revised February 21, 2014; Accepted February 24, 2014)

Copper metal is widely used in tubes installed in sprinkler water services because of its excellent corrosion resistance. Copper corrosion is considered to be insignificant in water system and the incident of copper pipeline failure is relatively low. However, pitting corrosion is a major problem with all copper tubes. In this study, leaked sprinkler copper tubes were collected from three different locations and examined on the causes of pitting corrosion of copper tubes in sprinkler water plumbing systems. Electrochemical tests such as potentiodynamic polarization, as well as surface and chemical analyses were performed. Results show that pitting corrosion of copper tubes were found as Type I pitting that the carbon film formed on the copper tubes have a harmful effects, causing the pinhole failure in the pipe and resulting in leakage of water. The countermeasures on Type I pitting corrosion of copper tubes were proposed.

**Keywords :** copper tube, pitting corrosion, potentiodynamic polarization, carbon film, Fe-SEM

## 1. 서 론

동관은 뛰어난 내식성과 가공성 때문에 가정용 급수 배관 재질로 많이 사용하고 있으며 특히 유럽 및 북미지역에서는 급수배관의 80%가 동관으로 사용되어 왔다. 일반적으로 동관은 급수배관 재질로서의 뛰어난 내식성을 나타내며 부식으로 인한 사고의 빈도수도 비교적 적은 것으로 알려져 있으나 최근 정제된 물을 함유하고 있는 스프링클러 배관으로 사용되는 동관의 경우 비록 균일부식에 의한 부식 정도는 그다지 심각하지 않더라도 스프링클러 세대배관의 부식환경에 따라 국부부식의 일종인 공식부식(pitting corrosion)으로 인한 누수가 발생하여 누수에 따른 1 차 및 2 차 피해로 인한 심각한 문제를 야기 하고 있는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 공식부식이 발생한 스프링클러 소화배관용 동관의 공식부식 발생원인을 조사 분석하여 정확한 원인을 파

악하고 향후 부식진행에 대한 예측과 이에 대한 공식부식 방지대책을 마련하고자 하는 것을 연구의 목적으로 하고 있다.

구리는 일반적으로 용존산소가 존재하지 않는 물에서는 열역학적으로 안정하여 부식이 발생하지 않으나 물속에 용존산소가 존재하면 부식이 발생할 수 있다. 대부분의 수돗물(혹은 스프링클러의 물)은 3~5 ppm의 산소를 함유하고 있어 동이 부식될 수 있다. 이것은 pH와 전위에 따라 금속의 부식에 대한 안정한 상태를 나타내는 Pourbaix diagram<sup>(1)</sup>을 통하여 확인할 수 있다. Fig. 1은 구리의 Pourbaix diagram으로 점선 {a}의 아래쪽은 수소 환원 반응( $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ )이 일어나는 영역이며 점선 {b}의 아래쪽은 산소 환원 반응( $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$ : 산의 경우,  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$ : 중성 혹은 알칼리 수용액의 경우)이 일어나는 영역이다.

탈기된 물에서는 수소환원 반응이 일어나는데 Fig. 1은 수소환원 영역에서는 모든 pH에서 Cu가 안정한 상임을 나타낸다. 그러나 산소를 함유하고 있는 물에서는 산소환원 반응

<sup>†</sup> Corresponding author: leejb@kookmin.ac.kr

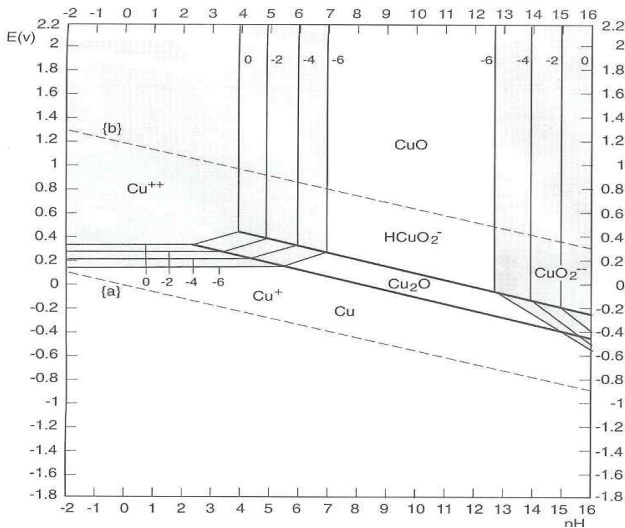


Fig. 1. Pourbaix equilibrium diagram of copper-water.<sup>(1)</sup>

에 의하여 (점선 {b}아래) pH가 ~7 이하이거나 ~12 이상 일 때는 부식이 발생하고 pH가 7~12 에서는 표면에  $Cu_2O$  혹은  $CuO$  의 산화피막이 형성된다. 동관에서 부식이 발생하면 동이온이 용출하게 되어 물의 색깔이 푸른색으로 변하게 되는데 이를 청수(靑水, blue water) 현상<sup>(2)</sup> 이라 한다. 이 청수현상은 pH 7 부근 혹은 이하의 물에서 발생한다. 한편 침전물이나 틈 부위 내부에서 용존산소가 고갈되면 침전물 내부나 틈 내부에서 부식이 집중되어 국부적으로 부식이 진행된다 공식 혹은 틈부식이 발생하여 누수가 발생할 수 있다. 동관과 물과의 관계는 구리의 Pourbaix diagram 을 참조하여 다음과 같은 관계가 있다는 사실이 알려져 있다.<sup>(3)</sup>

- 낮은 용존산소 농도(용존산소가 2mg/liter 이하의 경우)에서는 구리 자체가 안정하여 부식이 쉽사리 일어나지 않는다.
- 물의 pH 가 6이하이고 높은 용존산소 농도(용존산소가 2mg/liter 이상)의 경우 구리는  $Cu^{+2}$  이온(cupric ion)의 형태로 부식된다.
- 물의 pH가 6이상 8이하이고 높은 용존산소 농도를 가질 경우 동 표면에  $Cu_2O$  (cuprous oxide) 가 안정한 상태이고 이 피막에 의해 더 이상의 부식이 발생하지 않는다.
- 물의 pH가 8 이상이고 높은 용존산소 농도를 가질 경우 동관의 표면은  $CuO$  (cupric oxide) 의 피막을 형성하며 이 피막에 의해 더 이상의 부식이 발생하지 않는다.

그러나 동배관내 소화수에 산화물들이 (수화된 hematite,  $Al(OH)_3$ ,  $MnO_2$ ) 구리표면에 미세하게 침전되면 구리의 산화피막이 파괴되어 공식이 발생할 수 있다. 일단 생성된 공식은 점차 성장하여 수년 이내에 동관을 관통하여 누수를 발생시키며 동관의 경우 고온에서 뿐만 아니라 상온에서도 공식이 발생할 수 있는 것으로 알려져 있다. 상온에서

동관에 발생하는 공식은 물속에 함유된 용존산소, 염소이온 및 물속에 녹아 있는 이산화탄소 등과 관련이 있는 것으로 알려져 있다.

염소이온이 함유된 물속에서 형성된 pit 의 경우 pit 의 바닥에서 cuprous chloride ( $CuCl$ )가 확인되는 경우가 있는데 이  $CuCl$ 은 다시 물을 가수분해하여 cuprous oxide 와 염산으로 분해되며 ( $2CuCl + H_2O \rightarrow Cu_2O + 2HCl$ ) 생성된 염산이 pit 내의 부식을 촉진한다. 또한 공식이 일단 발생한 다음에는 물속에 포함된  $Cl^-$  이온이외에 sulfate( $SO_4^{-2}$ ) 이온에 의해서도 공식은 더욱 촉진 될 수 있다. 물속에 녹아있는 이산화탄소는 염소이온이 존재하지 않더라도 물에 노출된 동의 부식전위를 더 귀한 방향으로 이동시켜 공식전위 이상으로 분극 시켜 공식을 발생시키고 발생한 공식은 용존산소에 의하여 더욱 전파된다고 알려져 있다.

한편 일부 연구자에 따르면<sup>(3-7)</sup> 동관 제조회사에서 동관을 압출할 때 사용하는 윤활유가 완전히 제거되지 않은 상태로 공급된 후 이 동관 표면에 도포된 오일 성분이 산화되면 탄소막의 형태로 동관 표면에 존재하게 되는데 (용접시 용접부 부근에서는 동관 표면에 존재하는 윤활유는 용접열에 의하여 오일의 산화가 더욱 빠르게 이루어질 것임.) 이 탄소막이 동관의 공식의 발생에 결정적인 역할을 하는 것으로 언급하였으며 따라서 공식을 방지하려면 동관 표면에 잔존하는 탄소막과 오일 성분을 제거하므로 공식의 발생을 감소시킬 수 있다고 주장하였다.

또한 동 배관 설치 작업을 위한 용접 작업시 발생하는 잔류 플럭스에 의하여 부식이 발생할 수 있다(flux corrosion)는 주장<sup>(8-10)</sup> 도 대두되었는데 상용 솔더링 용 플럭스는 염소를 다량 함유하고 있어 시공 후 물 속에 잔류하는 플럭스와 염소이온이 복합적으로 작용하여 공식부식을 가속화시킬 수 있다는 것이다.

일반적으로 동배관의 공식부식은 구리 표면에 형성된 보호피막이 국부적으로 파괴됨으로 일어나는 현상인데 동배관의 이와 같은 국부부식은 Type I 공식부식(cold water pitting), Type II 공식부식(hot, soft water pitting) 과 침식부식(erosion corrosion) 등으로 분류할 수 있다고 알려져 있다. 동배관의 공식 발생 및 공식 전파 조건은 Table 1에서 정리 하였다.

따라서 동배관의 공식부식의 종류에서 type II(현재의 스프링클러 배관부식의 경우는 낮은 pH, 고온이아님), type III(현재의 스프링클러 배관부식의 경우는 pH 가 8이상이 아니며 황산알루미늄의 응고물이 존재하지 않음), Rosette corrosion(현재의 스프링클러 배관부식의 경우는 알루미늄과 관련 없으며 고온이 아님), microbiological induced corrosion(현재의 스프링클러 배관부식의 경우는 생물 피막이 존재하지 않음), 과 erosion corrosion(현재의 스프링클러 배관부식의 경우는 소화수는 정체되어 있음. 빠른 유속

**Table 1. The different types of pitting corrosion of copper pipe<sup>(3)</sup>**

Type of pitting	Initiation condition of pitting	Propagation condition of pitting
Type I corrosion	Presence of harmful film(usually carbon film) in the tube and cold water less than 40 °C	Unfavorable combination of six inorganic parameters such as dissolved oxygen, sulphate, chloride, nitrate, sodium and pH
Type II corrosion	Hot soft water with low pH	Unfavorable bicarbonate/sulfate ratio (HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> /SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup> )
Type III corrosion	Stagnation early in pipe's life; pH>8; aluminium sulfate coagulation	Soft water with pH above 8
Rosette corrosion	Copper hot-water cylinder with aluminium protector rod	Unfavorable ratio of inorganic anions
Microbiologically induced corrosion	Development of a biological film in the pipe	soft water with high level of assimilable organic carbon
Errosion	High velocity of water	Cuprosolvent water
Flux induced corrosion	Presence of a flux run	

이 아님)의 경우는 스프링클러의 세대배관(동관)의 공식부식에 의한 누수의 원인으로 생각할 수 없으므로 본 연구에서 다루는 스프링클러의 세대배관(동관)의 공식부식의 원인 및 대책에 대한 연구범위를 type I 공식부식의 경우와 flux induced corrosion의 두 가지 경우에 초점을 맞추어 다루려고 한다.

**Type I 공식부식<sup>(3-7)</sup>**

Type I 공식부식은 관내 물의 온도가 결코 40 °C를 초과하지 않는 저온의 물에서 발생하며 배관 벽면에 발생하는 공식(pit)이나 핀홀(pinhole) 위에 진한 초록(deep green)색의 부식생성물이 생성된다. 보통 시공 후 3~4년이 지난 후에 발생하며 경우에 따라서는 수개월 만에도 발생할 수 있다. 공식의 시작은 배관 내 물에 노출되기 전의 구리 배관의 표면 조건과 관련이 있는데 공식의 시작은 배관 제조시에 생성된 탄소막 때문에 발생한다고 알려져 있다. 이 탄소막은 압출할 때 사용되는 오일이 열분해하여 생성되며 탄소량이 얼마나 되느냐 보다는 탄소피막이 얼마나 연속적으로 이어져 있느냐가 중요한 요소가 된다. Type I 공식이 발생하기 위하여 구리의 전기화학적 전위가 +100 mV vs. SCE(포화칼로멜전극) 이상의 임계전위 이상이 되어야 한다. 공식의 전파는 일반적으로 배관 내 물의 질(quality)에 달려 있다. 공식이 전파하려면 6가지의 무기물 변수(용존산소, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, pH)에 조합에 의하여 결정되어 공식이 전파하게 된다. The British Non-ferrous Metals Technology Centre는 이 무기물 6가지 변수를 사용하여 공식의 전파 가능성을 예측할 수 있는 계산식을 개발하였는데<sup>(11)</sup> 이식을 이용하여 계산한 Pitting Propensity Rating

(PPR) 값이 만약 양의 값을 가지면 공식이 전파할 가능성이 높고 만약 PPR 값이 음의 값을 가지면 공식이 전파하지 않는다는 사실을 의미한다고 제안하였다. 일반적으로 type I 공식은 다음과 같은 조건하에서는 결코 발생하지 않는다고 알려져 있다.

- 물의 pH가 7보다 작은 경우에는 공식 부식이 아니라 균일 부식이 발생한다.
- 부식을 방지하기 위하여 inhibitor를 사용한 경우<sup>(7)</sup>에는 공식이 발생하지 않는다.
- 염분의 농도가 60 mg/liter 이상이면 공식이 발생하기 보다는 균일부식이 발생한다.

Type I 공식을 방지하는 가장 효과적인 방법은 BS EN 1057<sup>(12)</sup>의 규격 조건을 만족하는 제품을 사용하는 것이다. BS EN 1057은 동배관 제조사가 유해한 탄소막의 형성을 막거나 제거하는 조치에 대한 사항을 규정한 규격인데 BS EN 1057의 탄소 함유량 및 탄소막 시험 규정을 통과한 동 배관을 사용하면 type I 공식의 가능성이 방지된다.

**Flux induced pitting<sup>(8-10)</sup>**

구리 배관의 공식부식은 용접 시공 후 남아있는 잔류 플럭스인 "flux run"에 의해서도 발생할 수 있다. 용접 시 플럭스는 용접작업 동안 발생할 수 있는 동 표면 산화를 방지하기 위하여 접합부분 표면에 가급적 산화물을 생성시키지 않고 깨끗한 표면을 유지하도록 하는 역할을 하는 것이다. 이러한 역할을 수행하기 위한 플럭스에는 구리의 공식부식을 일으킬 수 있는 많은 유해한 화학성분이 함유되어 있다. 따라서 만약 접합 후 플럭스의 잔류물이 동 배관 표면에 남아 있으면

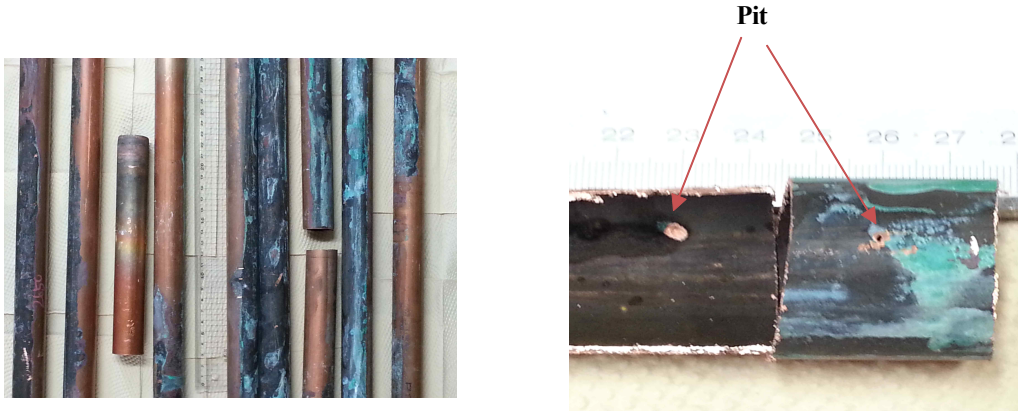


Fig. 2. Leaked sprinkler copper tube samples collected from various apartment complexes of the three different locations such as Cheonan, Gunpo, and Seongnam.

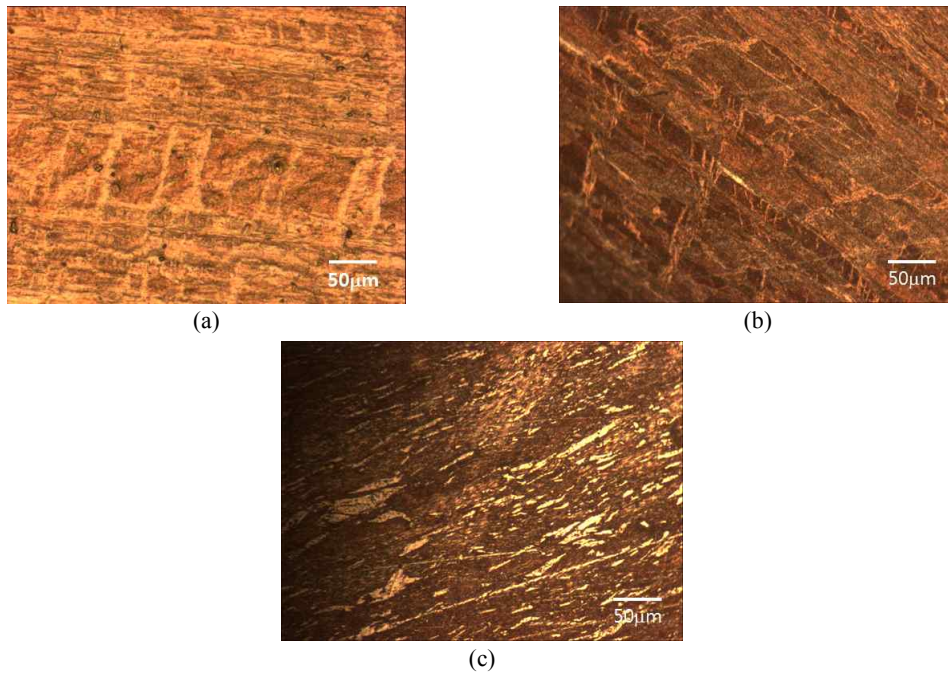


Fig. 3. The microstructures of sprinkler copper tubes (a)inside of the tube, (b)outside of the tube and, (c)at surfaces perpendicular to the longitudinal direction of the tube, observed by an optical microscope.

면 동배관 표면에 공식을 발생시키거나 배관 내 물의 질에 나쁜 영향을 준다. 용접 시 과도한 플럭스의 사용은 “flux run” 을 야기하므로 만약 용접 후 이 flux 들을 깨끗이 제거하지 않는다면 나중에 동 배관 공식부식의 원인이 될 수 있다.

## 2. 실험방법

Fig. 2는 공식에 의하여 부식이 발생하여 소화수의 leaking 이 발생한 여러 지역의 아파트 단지에서 채집한 스프링클러 동배관의 모습을 보여준다 공식은 배관 내부에서 발생하여

외부로 전진하였으며 배관 표면에서는 내부로부터 흘러나온 푸른색의 동부식 생성물이 군데 군데 덮여있음을 잘 보여준다. 소재의 미세조직 관찰은 동관에서 시편을 채취 하여 연마지 #1200 grit 연마지까지 연마한 다음 다시 0.05 µm 알루미나 연마제로 wet polishing 한 다음 에틸알콜로 세척 후 50mL HNO<sub>3</sub> +50mL H<sub>2</sub>O 수용액에 에칭하였다. 이 후 광학현미경(UNION MCB-1)을 이용하여 미세조직을 관찰하였다. 소재의 표면 거칠기는 alpha step(NanoMap-LS) 을 이용하여 분석하였으며 균열부위 및 탄소막의 미세관찰 및 성분 분석은 Fe-SEM(JEOL JSM-7401F) 와 EDX(Oxford

Instruments INCAx-sight))를 이용하여 분석을 실시하였고 동배관 시료와 소화기 배관 내부에 장시간 고여 있던 소화수 및 수돗물의 화학성분 분석은 Elemental Analyzer (C,H,N,S,O)와 유도결합 플라즈마 원자방출 분광기 (ICP-AES)로 분석을 실시하였다. 동배관의 전기화학적 특성을 이해하기 위하여 동전위분극시험을 실시하였다. 동전위 분극시험은 기준전극은 포화 칼로멜 전극(SCE)을 사용하였으며 상대전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였고 시험 전 및 시험 중에는 질소가스로 탈기하여 용액내의 용존 산소를 제거하였다. 동전위 분극 시험을 위한 전위차계는 Computer software(CMS105)로 제어되는 Gamry Model CMS105B potentiostat 을 사용하였다.

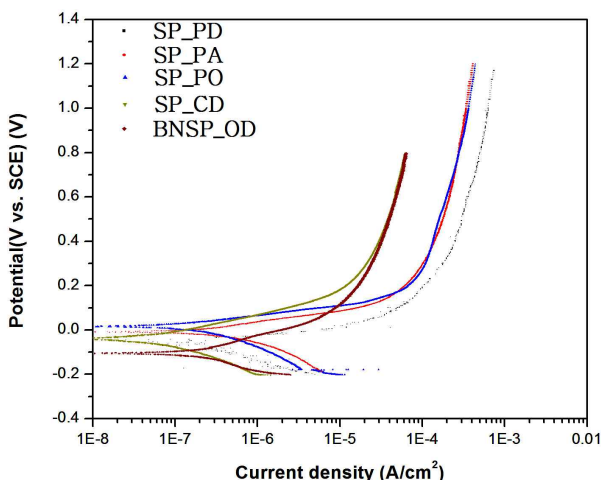


Fig. 4. Potentiodynamic polarization curves of sprinkler(SP) copper tube samples at different conditions, such as SP\_PD(polished, deaeration), SP\_PA(polished, aeration), SP\_PO(polished, open-to-air), SP\_CD(carbon film, deaeration), and BNSP\_OD(brand-new, oil, deaeration).

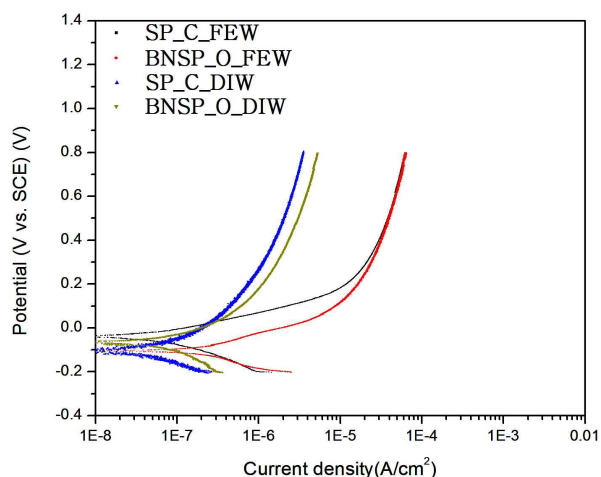


Fig. 5. Potentiodynamic polarization curves of sprinkler(SP) copper tube samples at different conditions, such as SP\_C\_FEW(carbon film, fire-extinguishing water), BNSP\_O\_FEW(brand-new, oil, fire-extinguishing water), SP\_C\_DIW(carbon film, deionized water) and BNSP\_O\_DIW(brand-new, oil, deionized water).

### 3. 실험결과

광학현미경을 통하여 공식이 발생한 스프링클러 동배관의 내부, 외부 그리고 동배관의 길이 방향에 수직면을 관찰하였다(Fig. 3). 개재물 등의 특이 사항은 관찰할 수 없었으며 조직관찰 결과 정상적인 압출조직임을 확인하였다.

Fig. 4는 스프링클러 동배관 소재의 전기화학적 특성과 소화수의 특성을 분석하기 위한 동전위 분극시험 결과를 나타낸다. 현장에서 수집한 소화수를 시험 수용액으로 사용하였고 연마하여 표면의 탄소막을 완전히 제거한 스프링클러 동배관 시편을 탈기(deaeration), 통기(aeration), 그리고 대기(open to air) 상태에서의 동전위 분극시험을 한 경우와, 표면에 탄소막이 형성되어 있는 in situ시편의 경우를 탈기한 소화수에서 동전위분극시험을 한 경우, 마지막으로 표면에 oil 이 존재할 것으로 생각되는 신재를 탈기한 소화수

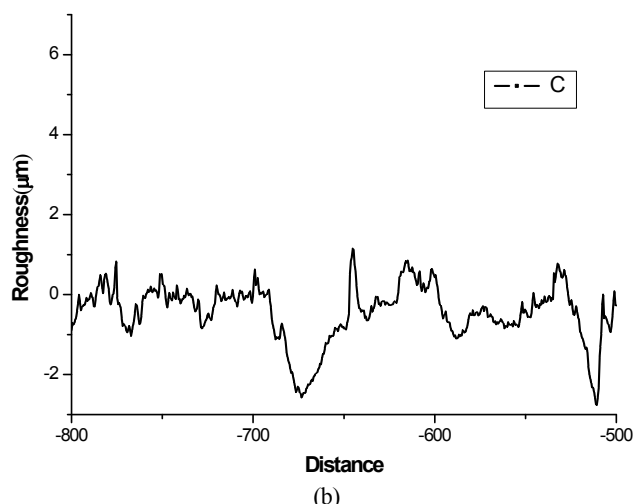
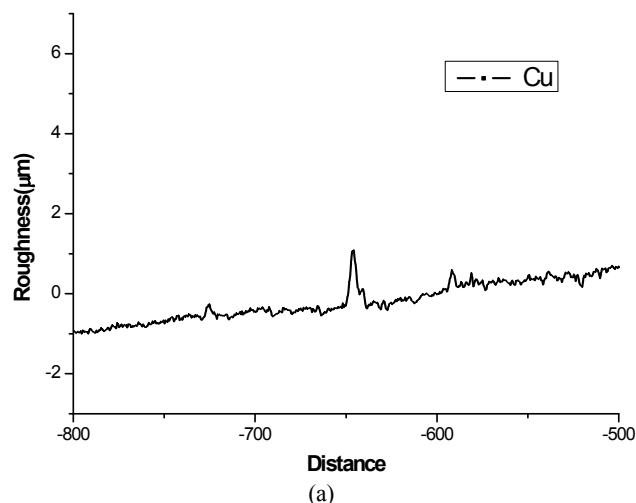


Fig. 6. The Roughness variation with the distance, for (a) the brand-new SP copper tube and (b) the used SP copper tube with carbon film, using the alpha step.



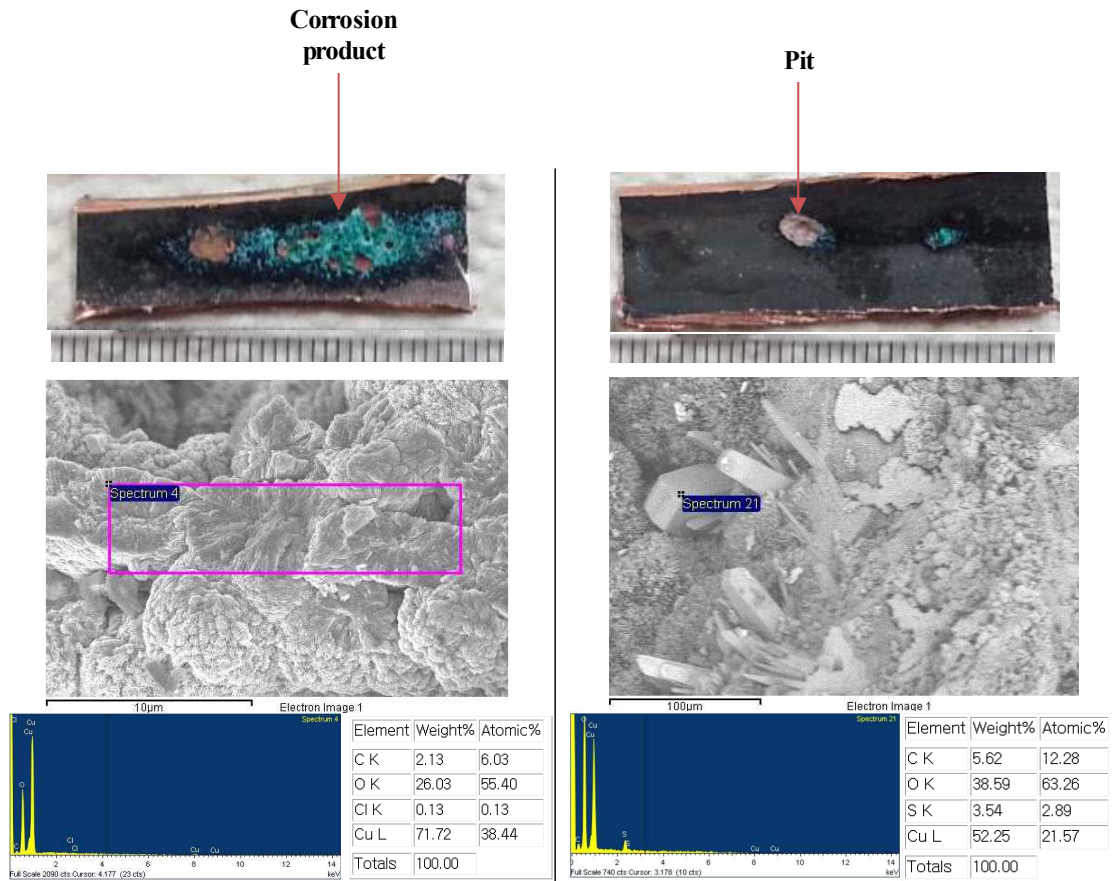


Fig. 7. Green copper-corrosion product with pits and FE-SEM micrographs as well as EDS images in two different locations.

에서 동전위분극시험을 한 경우의 시험 결과이다. 시험결과 연마를 한 스프링클러 동배관이 연마를 하지 않아 표면에 탄소막이 존재하는 동배관이나 표면에 오일이 존재하는 신재보다 더 높은 양극전류밀도를 나타내었으며 연마한 시편의 경우는 소화수를 탈기 혹은 탈기하였거나 혹은 대기 중에 노출하였을 경우에 양극전류밀도의 큰 변화가 관찰되지 않았다. Fig. 5는 탈기한 증류수와 탈기한 소화수의 물의 특성을 비교하기 위하여 표면에 탄소피막이 존재하는 연마하지 않은 동배관과 표면에 오일이 존재하는 연마하지 않은 신재를 각각 증류수와 소화수에서 동전위분극시험을 하였는데 탈기한 증류수에서보다 탈기한 소화수에서 동배관의 양극전류밀도가 더 높게 나타나는 것을 관찰할 수 있었다. Fig. 6은 알파스텝을 이용하여 동배관 신재의 표면 거칠기와 표면에 탄소피막이 형성된 스프링클러 동배관의 표면 거칠기를 비교한 시험결과를 보여주는데 표면에 탄소피막이 형성된 스프링클러 동배관의 표면이 탄소피막이 형성되어 있지 않은 신재의 표면보다 더 거칠다는 것을 알 수 있었다.

Fig. 7은 Fe-SEM 과 EDS를 이용하여 배관 내부 서로 다른 공식이 발생한 장소 주위의 부식생성물, 부식생성물

1 과 부식생성물 2의 성분을 각각 분석한 결과를 보여준다. 부식생성물 1의 경우는 C, O, Cl 과 Cu 이 확인되었고 부식생성물 2의 경우는 C, O, S, 와 Cu 를 각각 확인 되었는데 두 경우 모두 다량의 탄소 성분이 부식생성물에 포함되어 있음을 확인 할 수 있었으며 Elemental Analyzer로 원소분

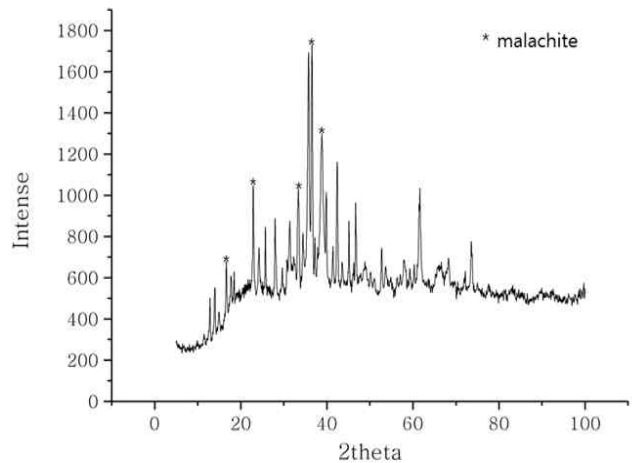


Fig. 8. XRD results of the scrubbed green corrosion product.

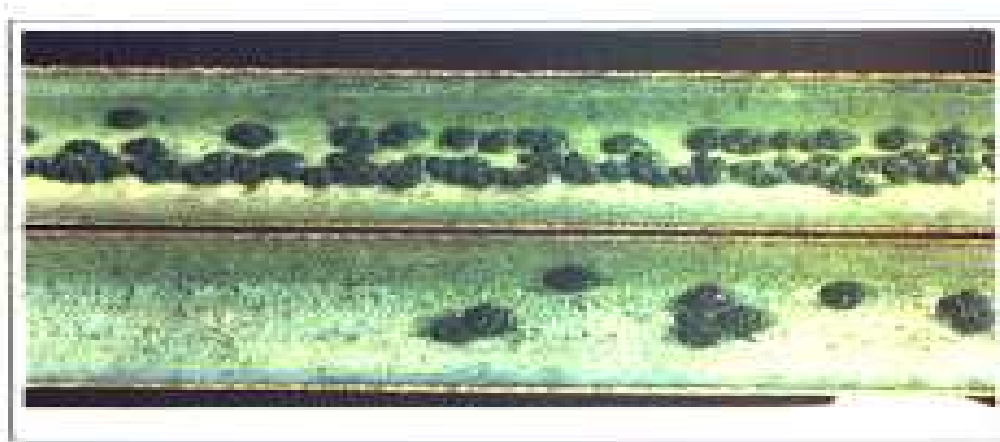


Fig. 9. Pitting corrosion due to the “flux run” at a location 48 inches downstream from the soldered joint.<sup>(8)</sup>

석을 한 결과도 누수가 발생한 스프링클러 동배관의 내부와 외부의 부식생성물에서도 상당량의 탄소를 확인 할 수 있었다. Fig. 8은 배관 내부에서 존재하는 푸른색의 부식생성물이 무엇인지를 알기 위한 XRD 분석 결과이다. XRD 분석결과 동배관의 부식생성물은 malachite  $[Cu_2(OH)_2CO_3]$  임을 알 수 있었다.

#### 4. 고찰

##### 누수된 SP 동배관의 공식부식의 원인

본 연구에서 다루는 스프링클러의 세대배관(동관)의 공식부식의 원인은 Table 1에서 언급한 것처럼 동배관의 여러 종류의 공식부식 중에서 flux induced corrosion 과 type I 공식부식의 두 가지 경우가 가장 가능성이 높다. Flux induced corrosion 의 경우는 스프링클러 동배관의 동전위 분극곡선이 증류수에 flux의 농도를 차례로 변화시키면서 측정한 동전위 분극곡선과 형태가 일치하지 않고 Fig. 9에서 알 수 있듯이 “flux run” 이라고 알려진 용접부로부터 아래쪽으로 연속적이고 다발적인 형태의 공식부식의 형태가 이어져야 하는데 현재의 경우는 이러한 모습을 나타내지 않아 공식부식의 원인이 용접시공 불량에 따른 flux induced corrosion 으로 간주할 수는 없을 것으로 판단된다. 그러나 type I 공식부식의 경우, 동관 압출시 표면에 잔류하는 윤활유가 열분해를 하여 표면에 탄소막이 생성되면 이 생성된 탄소막이 동관 표면에서 부동태 피막의 생성을 방해하며 보호피막이 잘 형성되지 않은 부위에서 부식이 발생하여 pit 를 형성하면  $Cu \rightarrow Cu^+ + e$  양극반응에 의하여 pit 내에서 생성된 전자가 동배관을 따라 음극반응이 발생하는 탄소막으로 이동하게 된다. 음극반응이 발생하는 탄소막에서는  $O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$  의 환원반응이 발생하게

되는데 양극인 pit는 면적이 매우 작은 반면에 탄소막이 연속적으로 연결되어 있는 음극은 매우 넓은 표면적을 갖게 되어 결과적으로 소양극-대음극(小陽極-大陰極)의 위험현상을 초래하게 되므로 pit 내에서 부식반응이 더욱 촉진되게 되어 다량의 구리 양이온이 생성되면 pit 내에 증가하는 구리 양이온의 농도와 전하의 균형을 맞추기 위하여  $Cl^-$  와 같은 음이온들이 pit 내로 이동하게 된다. Pit 내로 이동한 염소이온은  $2Cu^{+1} + H_2O + Cl^- \rightarrow Cu_2O + HCl$  의 반응에 의하여 물을 가수분해하게 되면 구리의 부식생성물과 염산이 생성되어 pit 내부의 산성화를 통하여 더욱 부식을 촉진하는 한편 음극반응이 진행되는 탄소막에서는 용존산소의 접근이 용이한 반면에 부식생성물로 둘러싸인 pit 내부는 용존산소의 접근이 상대적으로 어려워져 음극과 양극간의 산소농도의 차이로 인한 전위 차이 또한 나타내게 된다. 이

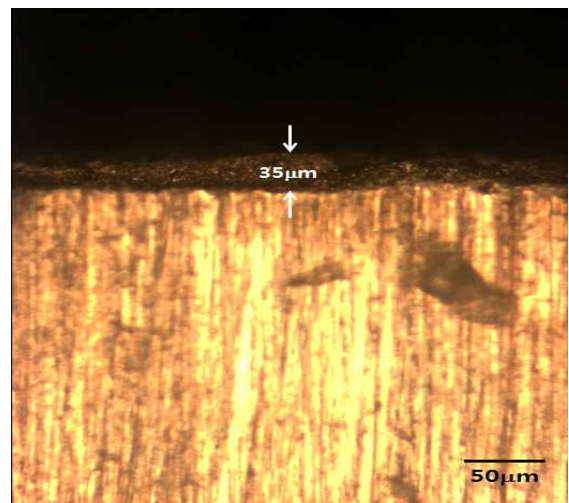


Fig. 10. Thickness of the carbon film formed on the internal surface of sprinker copper tubes.

러한 환경은 pit 내의 산화반응을 더욱 촉진하여 구리 배관 내에서 공식부식을 더욱 더 빠르게 진행하도록 하게 된다.

**공식부식이 발생할 가능성이 있는 탄소량 및 두께와 탄소막의 연속성**

유럽과 영국의 BS EN 1057<sup>(12)</sup> 규격은 동배관 제조사가 유해한 탄소막의 형성을 막거나 제거하는 조치에 대한 사항을 규정한 것인데 BS EN 1057의 탄소 함유량에 대한 규정 (0.20 mg/dm<sup>2</sup>)은 100cm<sup>2</sup> 의시편면적에서 탄소량이 0.2 mg 을 넘으면 안된다는 것이다. 이를 탄소막의 두께로 환산하면 탄소만 두께  $d = (0.2 \times 0.001) \text{ gram} \times (1/100 \text{ cm}^2) \times (1 \text{ cm}^3/1.88 \text{ gram}) = 0.00001064 \text{ cm} = 0.01064 \mu\text{m}$  에 불과하다. 그러나 Fig. 10에서 알 수 있듯이 천안에서 채취한 시편의 탄소막 두께는 20 ~ 30  $\mu\text{m}$  에 이르러 BS EN 1057의 탄소 함유량에 대한 규정보다 2000 ~ 3000 배 더 두껍게 형성되어 있을 것을 알 수 있으며 군포와 성남에서 채취한시편의 경우도 탄소막이 각각 70  $\mu\text{m}$ 와 30  $\mu\text{m}$  정도의 두께를 나타내어 천안의 경우와 마찬가지로 두껍게 탄소막이 형성되어 있음을 알 수 있었다. 한편 동배관의 공식 부식 발생에 더욱 중요한 것은 동배관 내 탄소막의 양이 많더라도 불연속적인 입자 상태로 존재하는 것보다 비록 양은 많지 않더라도 탄소만이 배관 내에서 연속적으로 존재하는 continuous film의 경우가 더욱 위험한 것으로 알려져 있다. 따라서 BS EN 1057의 규격에서는 carbon film test 를 규정하고 있는데 25% 질산을 사용하여 탄소막을 제거 후 탄소막이 대부분 제거되면 합격, 탄소막이 잘 제거되지 않고 있으면 불합격으로 판단하여 탄소막의 연속성 정도를 평가한다. 따라서 type I 공식을 방지하는 가장 효과적인 방법은 동배관 제조사가 유해한 탄소막의 형성을 막거나 제거하는 조치를 하여 BS EN 1057의 carbon content test 및 carbon film test 시험 규정을 통과한 동배관을 사용하는 것이다.

**누수된 스프링클러 동배관의 공식부식 방지 대책**

누수된 스프링클러 동배관의 공식부식 발생원인은 구리 배관 표면에 형성된 탄소막의 형성에 따른 type I 공식부식이다. Type I 공식부식은 동배관 표면에 형성된 탄소막이 공식발생의 직접적인 원인이며 공식의 전파는 배관 내 소화수의 질(quality) 즉 6가지의 무기물 변수(용존산소, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, pH)에 의하여 결정된다고 알려져 있다. 따라서 스프링클러의 공식부식을 방지하기 위해서는 신재의 경우 동배관 표면을 반복적인 세척으로 오일을 철저히 제거 후 시공할 것이며 현재 기사용되고 있는 스프링클러 동배관의 경우는 반복적인 드레인 작업을 통하여 배관 표면의 오일 및 탄소막을 제거하고 규산염(5 mg/l 이상) 혹은

인산염(0.1 mg/l 이상)<sup>(13)</sup>과 같은 부식억제제를 투입하여 동배관 표면의 산화피막의 건전성 및 치밀성을 제고하는 것이 필요하며 더 나아가서는 배관 내 소화수의 6가지의 무기물 변수(용존산소, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, pH)의 최적조합을 통하여 소화수의 품질을 향상하는 것이 현재의 공식부식을 방지하는 대책이라고 할 수 있다. 그러나 무엇보다 type I 공식을 방지하는 가장 효과적인 방법은 동배관 제조사가 유해한 탄소막의 형성을 막거나 제거하는 조치를 하여 BS EN 1057의 carbon content test 및 carbon film test 시험 규정을 통과한 동배관 만을 사용하는 것이다.

**5. 결론**

누수된 스프링클러 동배관의 공식발생 원인을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 천안, 군포, 및 성남에서 채집한 누수된 스프링클러 동배관의 공식부식 발생원인은 구리배관 표면에 형성된 탄소막의 형성에 따른 type I 공식부식이다
2. Type I 공식부식을 근본적으로 방지하기 위해서는 신재의 경우 동배관 표면의 오일을 철저히 제거 후 시공하여 잔류오일이 시간에 따라 분해되어 동배관 표면에 연속적으로 탄소막 형성이 진행되는 것을 방지하여야 한다.
3. 현재 기사용되고 있는 탄소막이 표면에 형성되어 있는 스프링클러 동배관의 경우는 현실적으로 동배관 표면의 탄소막을 제거하는 것이 쉽지 않으므로 적절한 규산염 혹은 인산염과 같은 부식억제제를 투입하여 산화피막의 건전성 및 치밀성을 제고하는 것이 현실적인 대안이다.
4. 배관 내 소화수의 품질(6가지의 무기물 변수:용존산소, SO<sub>4</sub><sup>-2</sup>, Cl<sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, Na<sup>+</sup>, pH)을 향상시키므로 현재의 스프링클러 동배관의 공식의 전파 가능성을 지연시킬 수 있다.

**References**

1. M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, NACE, Houston Pergamon Press (1974).
2. M. Edwards, M. R. Schock, and T. E. Meyer, J. Am. Water Works Assoc., **88**, 81 (1996).
3. R. J. Oliphant, Causes of copper corrossions plumbing systems, Foundation for water Research, Allen House, Marlow U.K. (2003).
4. E. Mattsson, Br. Corrosion J., **15**, 6 (1980).
5. V. F. Lucey, Br. Corrosion J., **7**, 36 (1972).
6. H. S. Campbell, J. Inst. of Met., **77**, 345 (1950).
7. H. S. Campbell, J. Appl. Chem. **4**, 633 (1954).
8. R. O. Lewis, A white paper review: history of use and performance of copper tube for portable water sevice, Lewis Engineering and Consulting, Inc (1999).
9. J. R. Myers and A. Cohon, Mater. Perform., **33**, 62 (1994).



10. A. Cohen, *Mater. Perform.*, **32**, 56 (1993).
11. V. F. Lucey, Pitting corrosion of copper in supply waters: the effect of water composition. British Nonferrous Metals Technology Centre Report RRA 1838 (1972).
12. BS EN 1057:1996, Copper and copper alloys- Seamless, round copper tubes for water and gas in sanitary and heating applications (1996).
13. E. Sarver, M. Edwards, *International Journal of Corrosion (open access journal)*, **2012**, 1 (2012).