

잔류 염소가 포함된 해수에서의 Cu-Ni 합금의 부식 거동 연구

정근수[†] · 윤병영 · 임채선

삼성중공업 생산기술연구센터, 경상남도 거제시 장평 3로 80
(2018년 6월 25일 접수, 2018년 8월 27일 수정, 2018년 8월 27일 채택)

A Study on the Corrosion of Cu-Ni Alloy in Chlorinated Seawater for Marine Applications

Geunsu Jung[†], Byoung Young Yoon, and Chae Seon Lim

Production Research Center, Samsung heavy industries, 80, Jangpyeong 3-ro, Geoje-si, Gyeongsangnam-do, 53261, Korea
(Received June 25, 2018; Revised August 27, 2018; Accepted August 27, 2018)

Corrosion of the Cu alloy with 10wt% Ni in stagnant seawater with residual free chlorine was investigated. Despite that fact that Cu alloys are widely used for seawater applications due to their stubborn resistance to chloride attack, not much is known as to how the residual free chlorine in seawater affects corrosion of Cu and its alloys. In this work, immersion tests were conducted in the presence of different levels of chlorine for 90-10 Cu-Ni samples, one of the most frequently used Cu alloys for seawater application, mostly in shipbuilding. The results revealed no evidence for accelerated corrosion of the Cu-Ni alloy even in the presence of 5 ppm residual chlorine in seawater, signifying that the Cu-Ni alloy can be more tolerant to residual chlorine that has been commonly cited by the shipbuilding industry. However, comparison of polarization behavior of the alloy samples in the presence of different electrolytes with different concentrations of residual chlorine suggests that higher concentration of chlorine could increase the corrosion rate of the Cu-Ni alloy. Furthermore, it is suggested that microorganisms in the seawater could increase the corrosion rate of the Cu-Ni alloy by encouraging exfoliation of the corrosion product off the metal surface.

Keywords: MIC, Chlorination, Cu alloy, Residual chlorine, Seawater corrosion

1. 서론

구리는 내식성이 우수하며 특히 염화물 (chloride)에 대한 부식 저항성이 우수하다고 알려져 있기 때문에 해수 환경이 많이 활용되는 조선업에서 꾸준히 활용되는 재질 중 하나이다. 그 중 니켈이 10wt% 함유된 90-10 Cu-Ni 합금의 경우 성능과 경제성 등이 우수해 해수용 배관 및 장비의 재질로서 많이 사용되고 있다 [1-2].

구리는 기본적으로 산소와 반응하여 산화구리계 (Cu_xO , x는 1 혹은 2) 산화물을 형성하며, 이러한 산화물은 모재의 표면에 치밀하게 형성되어 추가적인 산화속도를 상당히 저하시키는 것으로 알려져 있다 [3]. 이러한 방식 기구는 스테인레스 강 등에서 잘 관찰되는 부동피막 (passivation film)

의 그것과 비슷하다. 구리 및 그 합금 표면에 발생하여 모재를 덮고 있는 구리계 산화물을 통상 파티나 (patina)라고 칭하며, 파티나의 형성으로 인해 구리 합금은 다양한 환경에서 좋은 내식성을 보인다.

구리는 노출된 환경의 상태 및 오염도 등에 따라 다양한 형태의 산화물을 형성한다고 알려져 있다. Tran [4] 등은 다양한 대기환경에 노출된 99.6%의 순도를 갖는 구리의 부식 거동을 관찰하였다. 그들은 SO_x , NO_x 등의 일반적인 대기 오염 물질에 의한 구리의 산화 속도 증가를 확인하였으며, 또한, 해양대기환경에 노출된 구리의 산화 속도가 가장 빠르다는 것을 관찰하였다. 이를 대기에 섞인 염화물에 의한 영향으로 설명하였다. 구리가 염화물에 노출된 경우, 생성된 산화구리계 산화물은 $Cu_x(OH)_xCl$ 형태의 염화구리계 복합 산화물 (이하 염화구리 화합물)을 형성하게 되는데, 산화구리와는 다르게 염화구리 화합물은 부스러지는 형태

[†] Corresponding author: geundol.jung@samsung.com

로 박리 (exfoliation)되기 쉬운 산화물이다. 염화구리 화합물의 박리가 발생하면, 노출된 내부의 산화구리는 다시금 염화구리 화합물을 형성하게 되며, 이러한 과정을 통해 구리의 부식 속도가 촉진되는 것으로 알려져 있다 [5]. 이는 염화물이 풍부한 해수에서도 동일하다.

조선 해양 산업에서 사용되는 해수 배관 재료의 경우, 염화물 이외에 추가적으로 수처리시 사용되는 화학물질에 대한 반응이 고려되어야 하는 경우가 있다. 특히, 해수에 존재할 수 있는 미세한 수중생물 (micro-organisms)들에 의한 MIC (microbiologically influenced corrosion)의 발생을 억제하기 위해 염소소독 (chlorination)가 적용되는데 이 때 발생하는 잔류염소(residual free chlorine)가 해수 배관 및 장비의 재료에 미치는 영향이 고려되어야 된다. 이러한 잔류염소의 양은 고농도일 경우, 금속재 재료에 치명적일 수 있으며, 관련 국제규격(ISO, NORSOK) [6,7] 등에서는 잔류 염소의 양을 특정 금속에 대하여 제한하고 있는데, 매우 고농도의 경우 Ti 및 플라스틱 재료의 사용을 요구하고 있다 [8]. 그러나, 구리 합금의 경우, 해수용 자재로 적극적으로 활용되고 있음에도 불구하고, 해수의 수처리 시 발생하는 잔류염소 농도에 대한 기준이 불명확한 것이 사실이며 [9], 조선 관련 업계 등에서는 잔류염소 농도 1 ppm 정도를 경험적인 최대 상한치로 사용하고 있는 실정이다. 염소소독이 필수적으로 수반되는 선박평형수 처리 장치 (BWTS, ballast water treatment system)등의 설비에서 잔류 염소 과다 투여로 인한 배관재 부식 사례도 종종 보고되고 있는 실정이다.

이에 본 연구에서는 니켈 중량분율 (weight fraction)이 10%인 Cu-Ni 합금의 해수에서의 부식 거동을 관찰하고자 하였으며, 특히 해수에 포함된 잔류 염소가 어떤 역할을 하는지를 확인하고자 하였다. 이는 합금의 부식 거동 관찰을 통해, 해수의 수처리시 Cu-Ni합금에게 적합한 잔류 염소 농도를 확인 및 제안하고자 함이다.

2. 실험

10% 니켈이 포함된 Cu-Ni 합금 (UNS C70600)으로 $1 \times 3 \times 0.5$ cm의 크기의 시험편을 제작하였다. 시험편들의 표면은 사포로부터 $1 \mu\text{m}$ 다이아몬드 분말까지 연마하여 표면을 경면 (mirror-like plane)상태로 확보하였다. 표면 연마 후 시험편들은 해수가 담긴 용기에 넣어진 후 일정 기간동안 침지 시험을 진행하였다. 침지 시험 기간은 시험편에 따라 6개월에서 총 12개월까지 진행되었다. 용기의 뚜껑은 밀봉하여 시험 기간 동안 외부의 영향을 최소화하고자 하였다. 용기내 침지액은 자연 해수 (natural seawater), 증류수와 해수염을 이용하여 제작한 3.5% 염도의 인공해수, 차아염소산나트륨 (sodium hypochlorite)를 섞

Table 1 Experimental solutions

Soultion	Residual chlorine concentration, ppm
Natural Seawater	0
Artificial Seawater	0
Natural Seawater	0.5
Natural Seawater	1.0
Natural Seawater	5.0

어 잔류염소의 농도를 0.5, 1, 5 ppm으로 맞춘 자연 해수로 총 5가지를 준비하였다. 여기서 자연 해수는 미생물과 염화물, 미생물이 없는 상태인 (sterile) 인공 해수는 염화물이 시험편에 미치는 영향을 보고자 함이고, 잔류염소가 포함된 자연해수 침지 시험에서는 미생물, 염화물, 잔류염소 모두의 영향을 관찰하고자 하였다. 경험적인 기준인 잔류염소 농도 1 ppm을 적절한 농도라 가정하고, 그보다 적거나 (0.5 ppm) 혹은 많을 경우 (5 ppm)에 잔류 염소 농도가 시험편의 부식에 미치는 영향을 평가하여 Cu-Ni 합금이 사용될 수 있는 적정 잔류 염소 농도를 판단하고자 하였다. Table 1에 본 연구에 사용된 용액을 정리하였다.

시험편이 담긴 용기는 외부요소를 최소화 하기 위해 실험실의 온도를 25 °C로 제어 하였다. 침지 실험 후 광학 및 주사 전자 현미경 (scanning electron microscopy, JSM-6610LV, JEOL)을 통한 표면 관찰을 실시하였다. 침지 실험 전 후 무계변화를 측정하여 부식 속도를 비교하고자 하였다. 표면에 형성된 산화물들에 대한 분석을 위해 주사 전자 현미경에 장착된 EDS (energy dispersive spectroscopy, INCA X-Max, Oxford)를 통한 화학 분석을 실시하였다.

고농도의 잔류 염소의 영향을 관찰하기 위해 동전위 분극 시험 (potentiodynamics polarization)을 통한 분극 곡선 비교를 실시하였다. 잔류 염소 농도를 1, 5, 10, 50, 100 ppm 까지 맞춘 인공 해수에 대한 시험편의 분극 곡선을 ± 0.8 V의 범위에서 스캔 속도 10 mV/min으로 확인하였다. 기준 전극으로는 Saturated calomel electrode (SCE)를 사용하였다. 분극시험은 상온, 통기 (aeration) 상태에서 진행되었다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 침지 시험 후, 용기에 들어 있는 시험편의 모습을 보여주는데, 시험편의 표면이 산화물 형성으로 인해 변색되

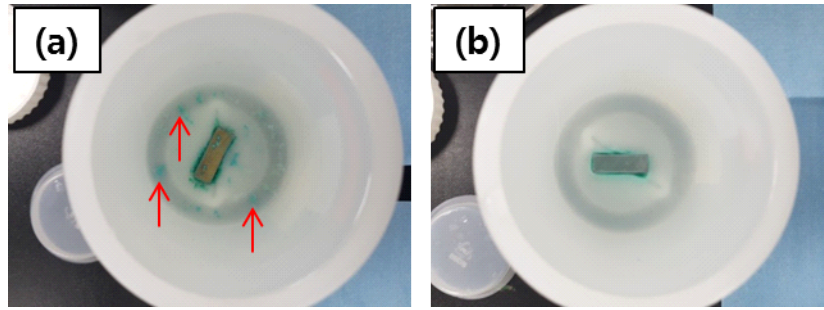


Fig. 1 Specimens after the immersion test, showing green oxides laid on the container bottom, more green oxides are found on the case (a), (a) natural seawater, (b) artificial seawater.

는 것을 볼 수 있으며, 시험편 주위에 녹색의 부산물들이 흐트러져 있는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 것들은 EDS를 통한 성분 분석 결과 통상 녹색을 띠는 염화구리 화합물이라 판단되며 (Fig. 2), 바닥에 쌓이는 염화구리 화합물의 양은 자연 해수일 경우에서 가장 많았으며, 인공 해수와 잔류 염소가 포함된 해수들의 경우는 적었다. 해수내 존재하는 염화물에 의해 염화구리 화합물이 발생하여 박리가 발생한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 자연 해수와 인공 해수의 침지 시험 후 시험편의 표면상태를 보여준다. 해수와 인공 해수에서 표면 변화 정도가 상이한 것으로 관찰되며, 해수의 경우 시간의 흐름에 따른 표면 산화의 심화가 관찰되나, 인공 해수의 경우는 표면이 균일하게 옅은 옥 빛으로 덮이는 것을 확인할 수 있다. Fig. 4는 동일 시험편들에 대한 전자현미경 사진인데 저배율 관찰에서와 마찬가지로 표면 산화물 성장 형태가 매우 다름을 확인할 수 있다. 해수의 경우, 표면에 불규칙하게 여기저기 산화물이 형성되어 (1개월) 표면을 완전히 덮은

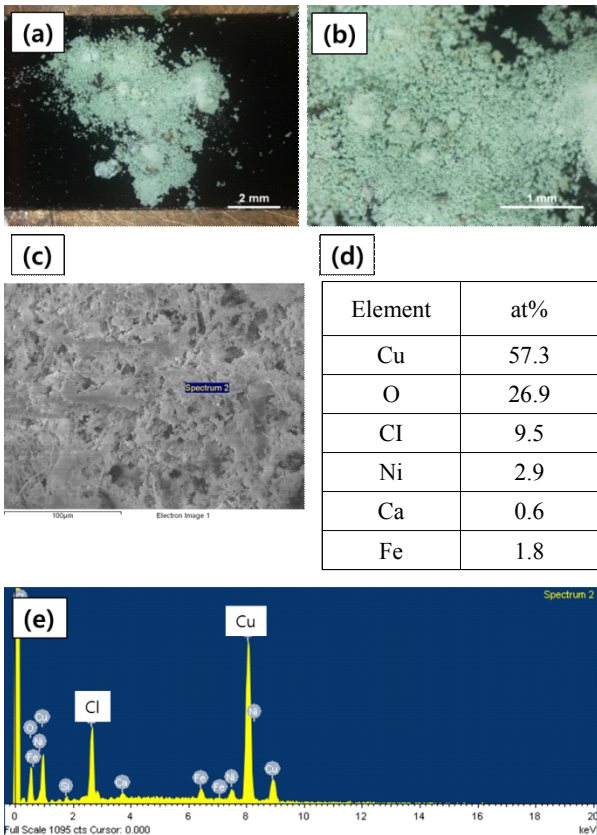


Fig. 2 EDS analysis on peeled off oxides (CuCl compounds) after immersion periods, (a),(b): CuCl compounds, (c): CuCl compounds magnified, (d),(e): EDS analysis results.

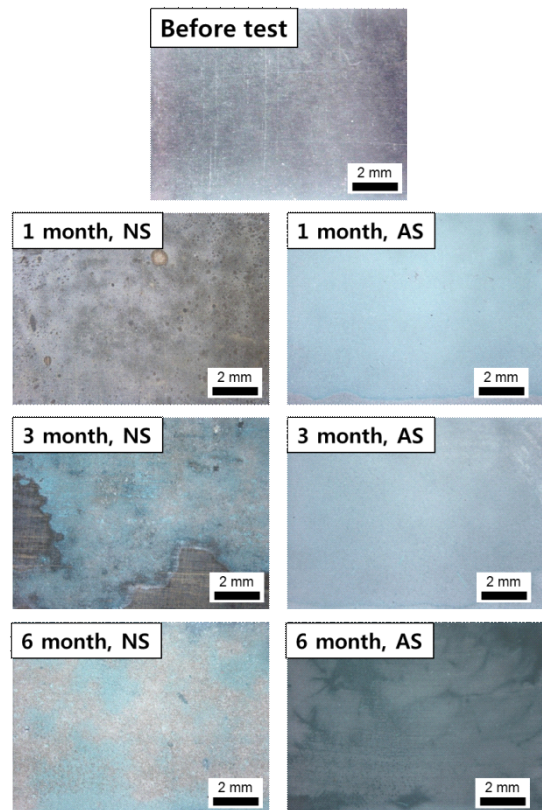


Fig. 3 Surface morphology of the test samples after different immersion periods (NS: natural seawater, AS: artificial seawater).

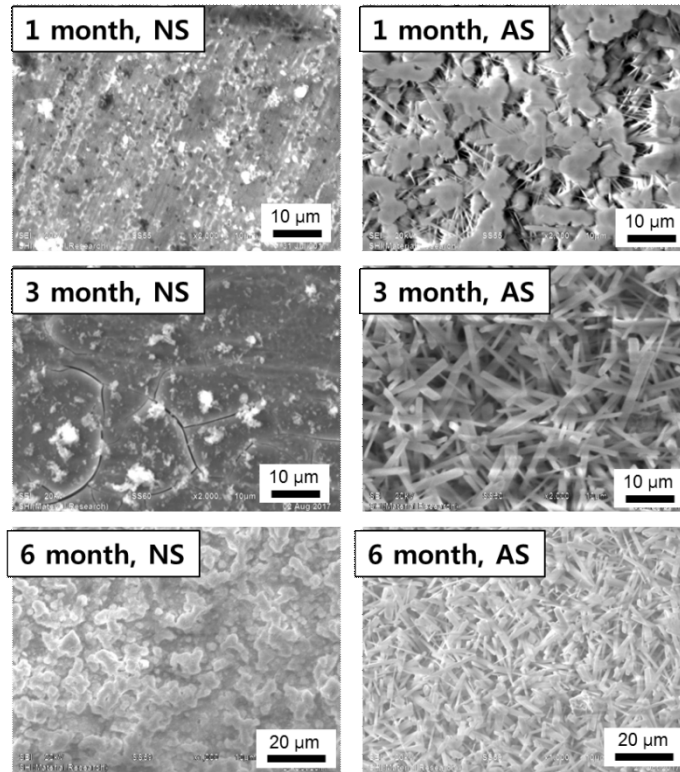
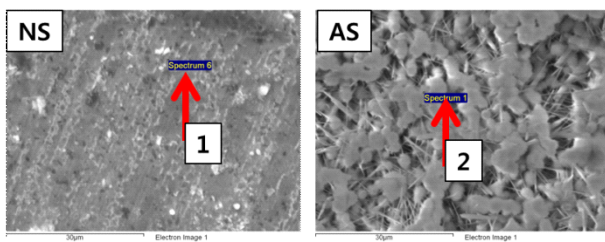


Fig. 4 Surface morphology of the test samples after different immersion periods, higher magnification (NS: natural seawater, AS: artificial seawater).

산화물의 균열이 생기며 (3개월) 성장하는 것 (6개월)을 관찰할 수 있는데, 인공 해수의 경우는 표면 전반적으로 균일하게 침상 형태의 산화물들이 치밀하게 엮이는 형태로 형성되는 것을 확인할 수 있다.



Element, at%	Natural Seawater	Artificial Seawater
Cu	57.6	20.9
O	49.6	61.7
Cl	1.1	10.0
Ni	10.2	1.1
Mg	-	1.8
Fe	1.6	-

Fig. 5 EDS chemical analysis on surficial oxides (NS: natural seawater, AS: artificial seawater).

EDS분석 결과 (Fig. 5)는 표면의 산화물들이 해수의 경우 주로 산화구리계 인공 해수의 경우 주로 염화구리계로 다른 성분으로 구성됨을 나타내었다. 침지 시험 후 발생한 염화구리 화합물들이 해수의 경우 대부분 박리되나, 인공해수의 경우 표면에 주로 잔류하는 것처럼 보인다.

Fig. 6, 7은 잔류 염소가 포함된 해수에서의 침지 실험 결과로 잔류 염소의 농도와 무관하게 표면 형태가 인공 해수의 침지 실험 결과와 매우 유사하게 관찰되며, 이는 전자현미경을 통한 고배율 관찰에서도 동일하였다. 잔류 염소가 비록 소량 (0.5 ppm)이 해수에 포함되더라도 해수는 살균 상태 (sterile condition)로 되며 미생물의 영향이 최소화되기 때문에 침지 실험시 인공 해수의 경우와 거동이 유사했다고 추측된다. Fig. 8에서처럼 EDS분석 결과, 표면 산화물 또한 염화구리 화합물들이 주로 표면에 형성된 것으로 보인다.

침지 기간에 따른 각각의 용액이 시험편의 산화 속도에 미치는 영향을 알아보기 위해 무게 변화량을 측정하였다. 본 연구에서 다루는 Cu-Ni 합금의 경우 해수에서 크게 두 가지 형태의 산화물이 발생하게 된다. 모재의 표면에 치밀하게 부착되어 있는 산화구리계 산화물의 경우 무게 증가를 발생시키지만, 추가적인 부식 속도를 감소시키기 때문에, 무게 증가량이 특정 수준에 도달하면, 그 영향이 줄어들 것

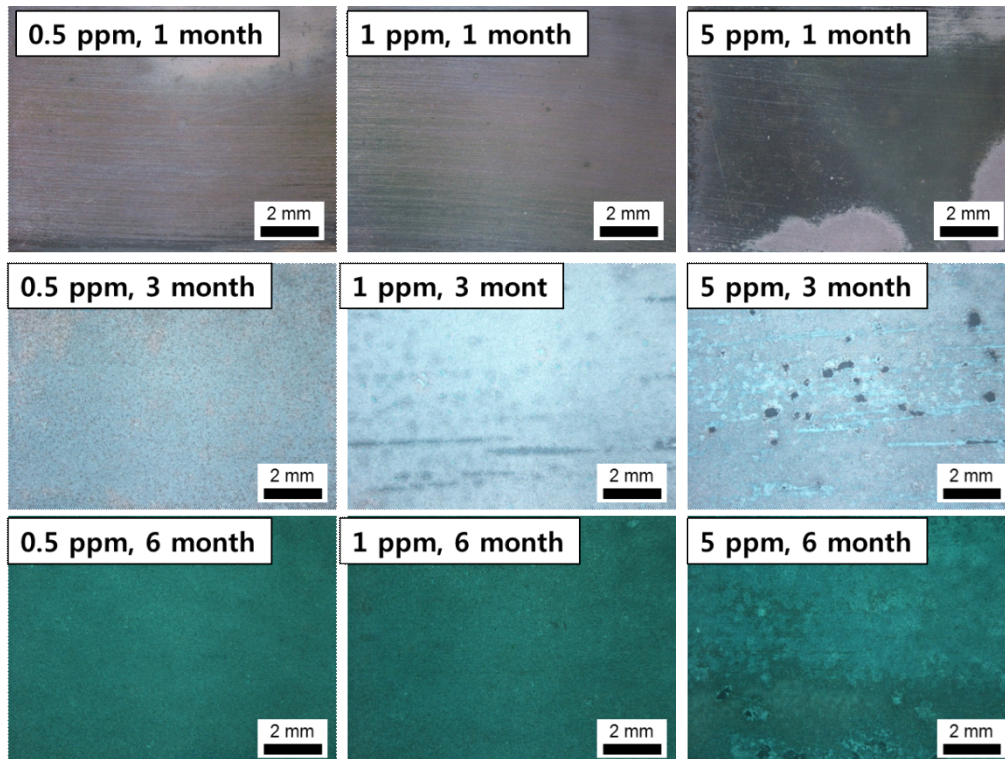


Fig. 6 Surface morphology of the test samples with various chlorination level after different immersion periods.

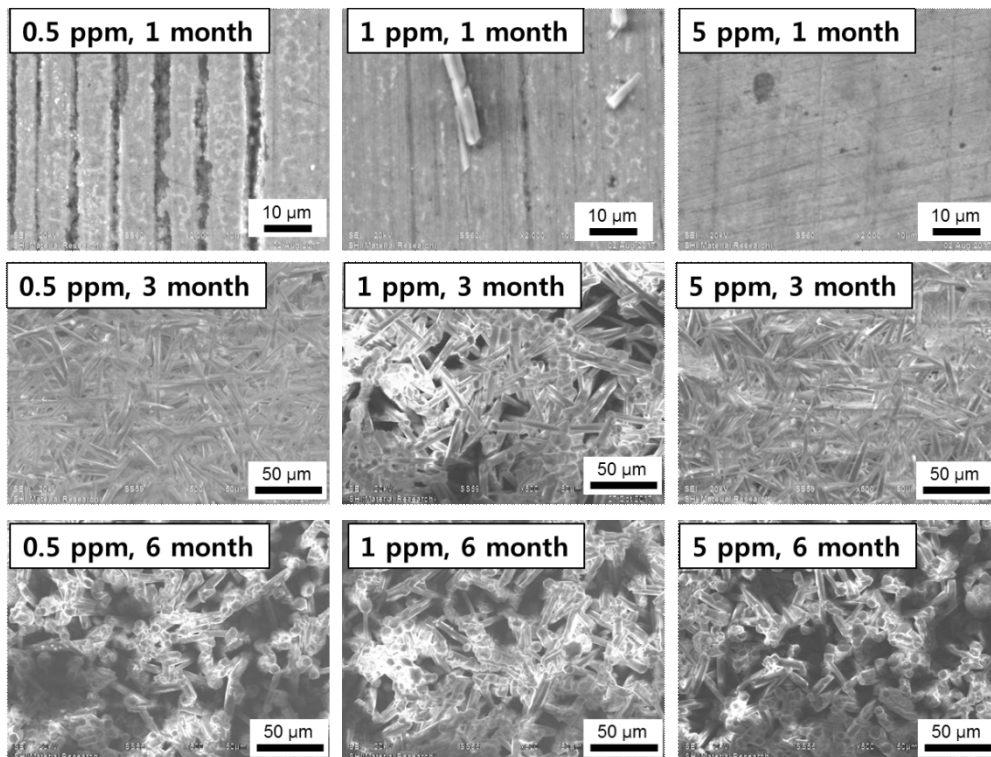
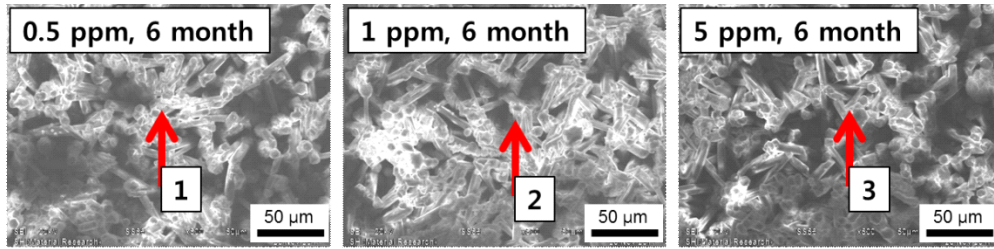


Fig. 7 Surface morphology of the test samples with various chlorination level after different immersion periods, higher magnification.



Element, at%	1	2	3
Cu	19.1	27.8	14.4
O	60.4	49.9	67.7
Cl	12.4	17.1	13.9
Ni	1.9	1.1	0.7
Mg	1.4	-	0.6
Fe	0.3	0.2	-

Fig. 8 EDS chemical analysis on surficial oxides of the test samples with various chlorination level.

이라 판단된다. 박리가 쉽게 발생하는 염화구리 화합물의 경우 박리를 통한 무게 감소를 발생시키는데, 박리 후 산화구리계 산화물을 노출시켜 다시 염화구리 화합물의 형성을 유도하고 박리가 됨을 반복함에 따라 지속적인 무게 감소를 일으킬 것이다. 최종 무게 변화량은 상기 기술한 산화물들에 의한 무게 증가량과 무게 감소량의 합으로 표현할 수 있다. 즉, 다양한 조건의 해수환경에서 산화구리계 산화물과 염화구리 화합물의 생성 및 박리의 순환 과정 (cyclic process)을 통해 시험편의 무게가 감소할 것이며, 해수환경 조건에 따른 부식 속도를 간접적으로 평가할 수 있다고 판단하였다.

침지 시험 직후 표면을 초음파 세척을 10 분간 실시하고 건조한 후 측정할 시험편의 무게를 초기에 측정하였던 무게와 비교하여 무게 변화량을 측정하였다. Fig. 9은 무게변화

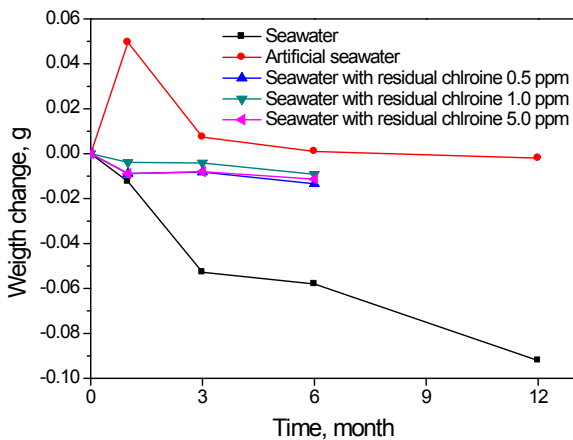


Fig. 9 Weight measurement results.

량 측정 결과이다. 침지 용액에 따라 매우 다른 경향차이를 보이는 것을 확인할 수 있다. 자연 해수 침지 시험 후 무게 감소가 현저한 것으로 관찰되는데, 인공 해수의 경우는 초기에는 무게가 증가하였다. 인공 해수의 침지 시험 간 표면에 생성되는 염화구리 화합물이 시험편의 표면에 박리하는 정도가 낮았고 오히려 표면에 형성된 염화구리 화합물이 시험편의 무게 증가에 기여했기 때문이라고 판단된다.

잔류 염소가 포함된 해수에서의 침지 시험 결과, 3가지 종류의 시험편 모두 비슷한 무게 변화경향을 보이는데, 잔류 염소 농도에 따른 영향은 매우 미미한 것으로 관찰된다. 본 연구에 사용되었던 농도인 0.5 ppm과 5 ppm 사이에서는 잔류 염소에 의한 살균이 효과적이었으며, 이로 인해 미생물에 의한 부식 속도 측정은 미발생한 것으로 판단된다. 비교적 과농도라고 판단되는 농도 5 ppm의 해수에서도 시험편의 부식 속도가 촉진되지 않았다. 무게 변화량에서 무게 감소를 발생시키는 것은 염화구리 화합물의 박리에 의한 것인데, 인공 해수의 경우와 잔류 염소가 포함된 해수의 경우 무게 감소 정도가 해수의 침지 실험 결과와 비교하여 현저히 적음을 알 수 있다. 용액내 존재하는 미생물이 염화구리 화합물의 박리를 촉진시킬 수도 있다고 추측되며, 이에 대한 추가적인 연구가 필요하다고 판단된다.

Fig. 10은 고농도의 잔류 염소의 영향을 관찰하기 위해 실시한 동전위 분극시험의 결과이다. 잔류 염소의 농도가 50 ppm 이상일 경우, 분극 곡선이 우상향으로 이동하는 것을 볼 수 있다. 즉, 부식 속도와 비례하는 전류밀도가 고농도 잔류 염소 실험의 경우 높아지는 경향이 관찰되며, 충분한 양이 주어진다면 잔류 염소가 Cu-Ni 합금의 부식 거동에 영향을 미칠 수 있음을 시사한다. 비교적 저농도 (1 ~

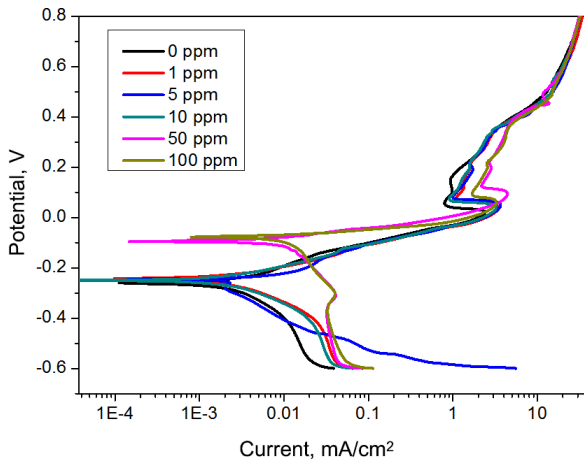


Fig. 10 Polarization curves for the samples in seawater with various residual free chlorine level.

10 ppm)의 잔류 염소가 포함된 용액의 분극 곡선과 잔류 염소가 없는 용액의 분극 곡선은 유사하며, 10 ppm 이하의 잔류 염소는 해수에 포함되어도 Cu-Ni 합금의 부식에 별다른 영향을 미치지 않는다는 결론이 도출된다. 이는 5 ppm 농도 이하의 잔류 염소가 포함된 해수의 침지 시험에서 거의 동일한 결과들이 나왔다는 사실을 뒷받침한다고 볼 수 있겠다.

4. 결론

본 연구에서는 해수에 침지된 Cu-Ni 합금의 부식 거동에 잔류 염소가 미치는 영향을 살펴보았으며, 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. Cu-Ni 합금에서 형성되는 염화구리 화합물의 박리는 미생물의 유무에 의해 그 박리 속도 (exfoliation rate)가 달라진다고 판단된다. 침지 시험 후 표면에 주로 관찰된 산화물은 해수에서 산화구리계 산화물이었으며, 인공 해수 및 염소소독을 한 해수의 경우 염화구리 화합물이었다. 해수 시험편의 경우 침지 시험 후 시험편 주위에 박리된 녹색의 염화 구리 화합물들이 더 많이 관찰되었다. 또한, 일반 해수에서는 무게 감소량이 비교적 많았

나, 인공 해수와 염소소독을 한 해수의 시험 결과에서는 무게 감소량이 매우 적었다.

2. 1년간 인공 해수에 침지되어 있었던 Cu-Ni 시험편의 경우 무게 감소가 거의 발생하지 않았고, Cu 계 합금이 염화물에 의한 부식에 매우 강하다는 것이 확인 되었다. 이에 반해 해수에서 침지 시험한 시험편의 경우 무게 감소율이 매우 높았는데, 방오 (anti-fouling) 성능이 있는 것으로 알려져 있는 구리라 할지라도 고여 있는 해수에서는 미생물에 의해 부식 속도가 촉진될 수 있음을 나타낸다.
3. 잔류 염소 농도가 0.5, 1, 5 ppm 포함된 해수의 침지 실험 결과가 모두 비슷하였기 때문에, 0.5 ~ 5 ppm 농도의 잔류 염소는 해수에 포함될 경우 Cu-Ni 합금의 미생물에 의한 부식을 억제하는데 적절하다고 판단된다.
4. 전기화학 실험을 통해 확보한 분극 곡선 비교 분석을 통해, 10 ppm 정도의 잔류 염소 농도까지는 염소소독을 미 실시한 경우와 인공 해수에서 유사한 부식 거동을 보였다. 그러나, 50 ppm 이상의 고농도의 잔류 염소는 Cu-Ni 합금의 부식에 영향을 주는 것으로 관찰되었다.

References

1. P. T. Gilbert, *Br. Corros. J.*, **14**, 20 (1979).
2. R. Francis, *Copper Alloys in Seawater: Avoidance of Corrosion*, <http://copperalliance.org.uk/resource-library> (2016).
3. W. Schleich, and K. Steinkamp, *Proc. Stainless Steel World 2003 Conference & Expo*, p. 90, Stainless steel World Conference & Expo, Maastricht, Netherlands (2003).
4. T. Lan, N. Binh, N. Tru, T. Yoshino, and M. Yasuki, *Corros. Sci. Tech.*, **7**, 99 (2008).
5. S. D. Cramer and B. S. Convio, Jr., *ASM Handbook Volume 13B*, p. 139, ASM International, Materials Park, OH (2005).
6. ISO21457, *Petroleum, Petrochemical and Natural Gas Industries - Materials Selection and Corrosion Control for Oil and Gas Production Systems* (2010).
7. NORSOK Standard M-001, *Materials Selection* (2014).
8. K. T. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **31**, 372 (2002).
9. W. Schleich, *Typical Failures of CuNi 90/10 Seawater Tubing Systems and How to Avoid Them*, <https://www.copper.org/applications/marine/cuni> (2004).