

스프링클러 구리배관의 공식 파손 억제

서상희^{1,†} · 서영준¹ · 이종혁¹ · 권혁상²

¹서앤서코로존엔지니어링(주), 경기도 성남시 분당구 대왕판교로 606번길31, 1020호, 13524

²한국과학기술원 신소재공학과, 대전시 유성구 대학로 291, 34141

(2020년 3월 13일 접수, 2020년 4월 9일 수정, 2020년 4월 15일 채택)

Inhibition of Pitting Corrosion Failure of Copper Tubes in Wet Sprinkler Systems

Sang Hee Suh^{1,†}, Youngjoon Suh¹, Jonghyuk Lee¹, and HyukSang Kwon²

¹Suh and Suh Corrosion Engineering, Daewangpangyo-ro 606-gil 31, Bundang-gu, Gyeonggi-do 13524, Republic of Korea

²Dept. of Materials Science & Eng., KAIST, 291 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34141, Republic of Korea

(Received March 13, 2020; Revised April 09, 2020; Accepted April 15, 2020)

The inhibition of pitting corrosion failure of copper sprinkler tubes in wet sprinkler systems was studied. First, an apparatus and technology for removing air in the sprinkler tubes by vacuum pumping and then filling the tubes with water were developed. Using this apparatus and technology, three methods for inhibiting the pitting corrosion of the copper sprinkler tubes installed in several apartment complexes were tested. The first one was filling the sprinkler tubes with water bubbled by high-pressure nitrogen gas to reduce the dissolved oxygen concentration to lower than 2 ppm. In the second method, the dissolved oxygen concentration of water was further reduced to lower than 0.01 ppm by sodium sulfite. In the third method, the sprinkler tubes were filled with benzotriazole (BTAH) dissolved in water. The third method was the most effective, reducing the failure frequency of the sprinkler tubes due to pitting corrosion by more than 80%. X-ray photoelectron spectroscopy analyses confirmed that a Cu-BTA layer was well coated on the inside surface of the corrosion pit, protecting it from corrosion. A potentiodynamic polarization test showed that BTAH should be very effective in reducing the corrosion rate of copper in the acidic environment of the corrosion pit.

Keywords: Copper sprinkler tube, Pitting corrosion inhibition, Nitrogen bubbling, Sodium sulfite, Benzotriazole

1. 서론

우리 나라에서 2009년과 2014년 사이에 공급된 상당수의 공동주택에는 스프링클러 배관으로 구리관이 사용되었으며, 이 중 상당수 스프링클러 구리배관에 공식 (pitting corrosion)에 의해 핀홀 (pin hole) 형태의 파손이 생겨 입주인들이 누수 피해를 보고 있다. 스프링클러 구리배관에 공식을 발생시키는 원인으로서 이재봉 등 [1]은 구리배관 내면에 남아 있는 탄소막을 지적하였으며, 서상희 등 [2,3]과 김정구 [4]는 스프링클러 구리배관 상부에 남아 있는

가압 공기층에 의해 촉진되는 산소농도차전지 현상에 의한 수선 부식 (Waterline corrosion)과 배관 바닥에 깔려 있는 이물질에 의한 침적 하부부식 (Under-deposit corrosion)을 주장하고 있다.

스프링클러 구리배관의 파손 문제를 해결하기 위한 가장 간단한 방법은 전체 배관을 고강도 플라스틱 배관 (CPVC 관)이나 강관으로 교체하는 것이지만 이것은 아파트 공급사에게 상당한 재정적 부담이 되고 입주민들도 공사 중 일시적인 이사에 따른 불편을 감수해야 한다. 이 때문에 구리배관을 교체하지 않고 누수를 방지하기 위한 여러 방법들이 시도되었다. 이 중에서 구리배관 내면을 에폭시 코팅하는 방법은 누수를 방지하는데 어느 정도 효과가 있지만 세대 내부에서 작업을 해야 하는 것, 시공비용이 비싼 것 등이 단점이다.

[†]Corresponding author: sangheesuh0@outlook.com

서상희: 대표이사, 서영준: 부장, 이종혁: 부장, 권혁상: 교수

또한 두꺼운 에폭시 코팅에 의해 스프링클러 배관의 단면적이 줄어들어 화재 시 스프링클러 헤드를 통해 배출되는 소화용수의 유량을 감소시킬 우려도 있다.

저자들은 지난 5년간 스프링클러 구리배관의 공식 파손 문제를 해결하기 위해서 공식의 생성과 성장을 방지할 수 있다고 생각되는 여러가지 방법을 연구하였다. 우선 스프링클러 구리배관의 공식의 발생이 배관 내의 가압된 공기층 때문으로 판단하여 배관 내 공기를 진공배기 방법으로 제거하고 별도의 물탱크에 담은 물을 수중펌프를 이용하여 배관에 넣는 기술 (이하 “진공배기충수기술”)을 개발하였다 [5]. 이 기술을 이용하면 스프링클러 배관 상부에 공기층이 남지 않아 수선 (water line)이 없어져 수선 부식에 의한 공식은 발생하지 않을 것으로 기대했다. 이 방법의 다른 장점은 세대 밖에서 작업이 이루어지고, 공사 시간이 짧으며, 공사 비용이 저렴한 것이다. 저자들은 2015년에 이 기술을 사용하여 질소버블링법으로 용존산소농도 (DO, dissolved oxygen concentration)를 2 ppm 이하로 낮춘 물을 구리 배관에 충수 하는 방법을 A 아파트 단지의 404세대에 적용하였으나 누수 빈도를 줄이는데 큰 효과는 없었다. 또한 2017년도에 저자들은 아황산나트륨 (Na_2SO_3)을 이용하여 DO를 0.01 ppm 아래로 낮춘 물을 이용하여 공식의 생성과 성장을 정지시켜 누수 발생을 줄이는 방법을 B 아파트 단지의 258 세대에 적용한 바 있으며 누수빈도를 줄이는데 얼마간 효과가 있었다 [3].

벤조트리아졸 (BTAH 또는 BTA, Benzotriazole)은 구리에 효과가 탁월한 유기질 부식방지제이다 [6]. Madsen이 1967년에 부식이 상당 수준으로 진행된 청동 골동품의 보존에 BTAH를 처음 사용한 이래로 이 분야의 용도로도

많이 사용되고 있다 [7]. BTAH가 구리와 구리합금의 전면 부식 (general corrosion)만 아니라 공식의 피해를 보고 있는 청동 골동품들의 보존에도 성공적으로 사용되고 있다는 사실은 BTAH가 스프링클러 구리배관에 형성되어 있는 공식의 성장을 멈추게 하는데도 사용될 수 있을 것이라는 희망을 준다. 이에 따라 저자들은 BTAH를 녹인 물을 구리 배관에 넣어 공식의 성장을 방지하는 방법을 2018년에 875세대 C 아파트 단지 대부분에 적용하였으며 이 기술을 적용한 뒤 4달 정도 관찰을 해본 바 누수횟수가 확연히 줄어든 것을 확인하였고, 공식 내부표면에 Cu-BTA막이 형성된 것을 XPS (X-ray photoelectron spectroscopy) 분석으로 확인한 바 있다 [8,9]. 이와 동일한 방법을 2019년 후반기에 4개 단지 2,670세대에도 적용하였다 [10].

본 논문에서는 위에 간단히 소개한 세가지 부식방지 방법을 좀더 자세히 설명하고, 이 방법들이 각각 아파트 단지에 적용한 후 1년 정도 기간에 누수빈도를 줄이는데 얼마나 효과가 있었는가를 비교하였다. 특히, 가장 효과가 좋았던 BTAH를 사용하는 방법에 대해서 자세히 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 진공배기충수의 장치와 방법

Fig. 1은 본 연구에 사용된 저자들의 특허기술인 진공배기충수장치 (Evacuation and water filling system)를 스프링클러 장치 (Fire sprinkler)에 연결한 개략도이다 [5]. 진공배기충수장치는 2차압력게이지밸브 (Secondary pressure gauge valve)를 통해 스프링클러 장치에 접속된다. 개폐밸브 (Gate valve)를 닫고 배수밸브 (Drain valve)를

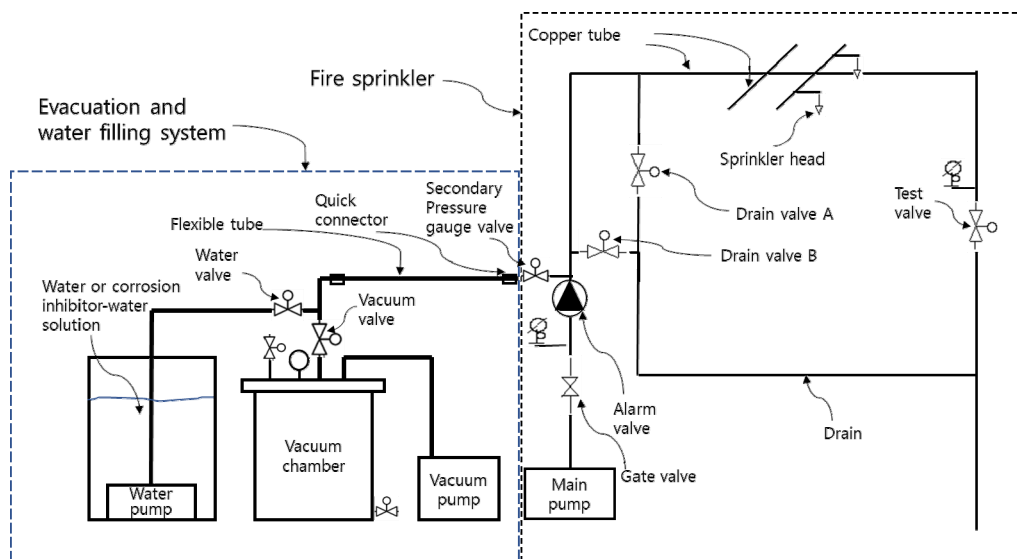


Fig. 1 Schematic diagram of the evacuation and water filling system attached to the fire sprinkler [5,9].

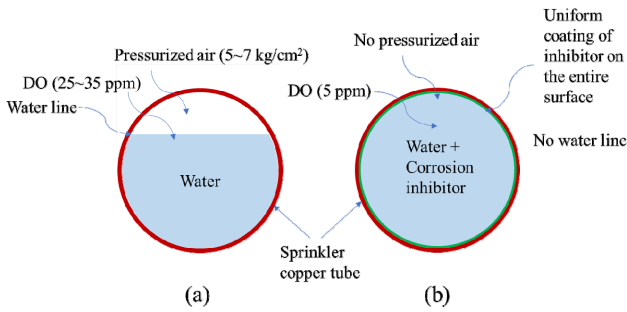


Fig. 2 (a) Cross section of a sprinkler copper tube when water is filled by the gate valve, showing pressurized air left at the top space which results in a high DO value as well as two water lines, and (b) cross section of a sprinkler copper tube when water dissolved with corrosion inhibitor is filled by the evacuation and water filling system, showing no space for pressurized air and no water line.

열어 배관 내 물을 자연배수시킨 후에 배수밸브를 닫고 진공 펌프를 작동시켜 스프링클러 배관 내에 남은 공기와 물을 강제로 밖으로 내보낸다. 진공 배기를 완료한 후에 진공밸브 (Vacuum valve)를 닫고 충수밸브 (Water valve)를 열고 수증펌프 (Water pump)를 작동시켜 배관내로 부식 방지제를 녹인 물을 주입시킨다. 물의 주입이 완료된 후에 2차압력계이지밸브를 닫고 개폐밸브를 열어주면 작업이 완료된다.

이 장치와 방법을 사용하면 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 개폐밸브를 통해 충수하는 경우와 비교해서 배관 내에 공기가 없는 상태로 부식방지제를 녹인 물을 손쉽게 채워 넣을 수 있어, ① 공식 발생의 한 원인인 수선 (water line)이 없으며, ② 가압 공기층이 없어 충수된 물의 DO가 높지 않아 공식의 발생과 성장이 억제될 수 있고, ③ 부식방지제가 구리배관 내부 표면 전체에 붙게 되어 배관 내면 전체를 부식으로부터 보호할 수 있게 된다. 또한 자연배수와 진공 배기시의 강제배수에 의해 배관 바닥에 깔려 있는 이물질이 상당 부분 제거되는 것도 부식방지에 도움이 될 것이다.

2.2 진공배기 후에 질소 버블링으로 DO를 낮춘 물을 충수하는 부식방지 방법

A 아파트 단지에는 2.1 절에서 설명한 방법으로 진공배기와 충수를 하되, 고압의 질소가스를 이용하는 질소 버블링 방법으로 물탱크에 담긴 물의 DO를 2 ppm 이하로 낮춘 후에 충수 하였다. Fig. 3은 고압의 질소가스 버블링 방법으로 DO를 낮추는 방법을 보여주는 그림이다.

2.3 진공배기 후에 아황산나트륨을 이용해 DO를 0.01 ppm 이하로 낮춘 물을 충수하는 부식방지 방법

B 아파트 단지에 적용한 방법은 2.1 절에서 설명한 방법



Fig. 3 Nitrogen bubbling to reduce the dissolved oxygen concentration in the water tank.

으로 진공배기와 충수를 하되, 삼전화학이 제조한 순도 97%의 아황산나트륨 (Na_2SO_3)을 2 g/l의 농도로 소화용수에 용해시켜 DO를 0.01 ppm 아래로 낮춘 물을 스프링클러 배관에 충수하는 것이다. DO의 측정에는 미국 OHAUS사의 Starter300D 모델 (측정정밀도 0.01 ppm)을 사용했으며, 측정할 수 없을 정도로 DO가 낮게 유지된 소화용수를 배관 내에 채워 넣을 수 있었다.

2.4 진공배기 후에 BTAH 수용액을 충수하는 부식방지 방법

C 아파트 단지와 2019년도에 공사를 한 4개 아파트 단지에 적용한 방법은 스프링클러 배관을 진공배기한 후에 부식방지제인 BTAH를 용해시킨 물을 스프링클러 배관에 충수하는 것이다. 삼전화학에서 제조한 순도 99% 이상의 BTAH를 사용하였고, 소화용수에 400 ppm으로 녹여 스프링클러 배관에 충수하였다. 스프링클러 헤드 부위가 다른 배관 부위보다 상대적으로 낮게 설치되어 있는 탓에 배수를 한 후에도 전체 배관 부피의 20% 정도에 해당하는 물이 빠지지 않고 남아 있다고 보면 400 ppm BTAH 수용액을 충수한 후에 배관 내의 BTAH 농도는 대략 300 ppm이 될 것으로 예상된다.

2.5. 스프링클러 구리배관에 형성된 공식의 현미경 관찰과 조성 분석

부식방지 작업 후에 누수가 발생한 세대의 스프링클러 배관에서 공식이 있는 부위를 쇄톱으로 대략 1 cm × 1 cm 크기로 잘라 시편으로 만들었다. 시편에 형성되어 있는 공식의 부식생성물 덮개를 제거한 후에 공식의 내면을 광학현미경과 SEM으로 관찰하였다. SEM 분석에는 Hitachi Regulus 8230 모델 장치를 사용했으며 가속전압은 5 kV이었다. ThermoFisher Scientific사의 K-Alpha+ 모델 XPS를 이용하여 공식 내부의 표면 조성을 측정하였으며, XPS 측정에 사용된 X-선원의 크기는 200 μm이었다.

2.6. 동전위 분극시험

300 ppm의 BTAH를 녹인 수돗물 속에 담근 99.9% 순도의 구리판 (1 cm × 1 cm)의 전기화학적 특성을 측정하기 위하여 동전위 분극시험을 실시하였다. 기준전극은 포화 칼로멜 전극 (Saturated Calomel Electrode, SCE), 상대전극으로는 직경 6.25 mm의 흑연봉을 사용하였다. 전위차계 (Potentiostat)는 한국 WonATech사의 Smart Interface로 컴퓨터 제어되는 WPG100 모델을 사용하였다. 동전위 분극시험의 주사속도는 0.5 mV/s이었다. 부식 전류 측정시험의 시작전위는 개방전위 (Open circuit potential)보다 0.25 V 낮게, 종료전위는 개방전위보다 0.25 V 높게 설정하였다. 공식전위 측정시험의 시작전위는 개방전위보다 0.2 V 낮게, 종료전위는 개방전위보다 1 V 정도 높게 하였다.

3. 결과 및 검토

3.1. 진공배기 후에 질소 버블링으로 DO를 낮춘 물을 충수하는 부식방지 작업의 결과

총 812세대인 A 아파트 단지에서 2011년 준공 이후 1회 이상 누수가 발생했던 모든 세대와 누수가 발생하지 않았던 일부 세대, 총 404 세대에 대해서 부식방지 작업을 하였다. 이 부식방지 작업은 스프링클러 배관을 진공 배기한 후에 질소 버블링으로 DO를 1 ~ 2 ppm로 낮춘 물을 배관에 충수하는 작업이다. 부식방지 작업 전과 후 각 6개월간의 월간 누수횟수는 Fig. 4와 같다. 부식방지 작업 직후에는 월간 누수횟수가 크게 줄어들었으나 점차 이전의 월간 누수횟수로 복귀하는 경향을 보이고 있다. 6개월의 단기간 모니터링

결과이지만 DO를 1 ~ 2 ppm 정도로 낮추는 것은 배관 내에 이미 발생되어 있는 공식의 성장속도를 약간 낮출 수는 있으나 누수를 막는 근본적인 방법은 되지 못하는 것이라고 생각한다.

3.2. 진공배기 후에 아황산나트륨을 이용해 0.01 ppm 아래로 DO를 낮춘 물을 충수하는 부식방지 작업의 결과

2009년 7월에 준공한 총 12개동 870세대의 B 아파트 단지에서 누수가 빈번히 발생한 4개동 258세대의 스프링클러 배관을 진공배기한 후 아황산나트륨을 녹인 물을 충수하였다. 이 작업은 2017년 5월에 했으며 Fig. 5에는 이 후 1년간 아황산나트륨 수용액을 충수한 258세대의 월간 누수횟수와 이 부식방지 처리를 하지 않은 612세대의 월간 누수횟수를 함께 표시하였다. 아황산나트륨 수용액을 충수한 세대집단은 평균적으로 월 1회의 누수를 보이고 1년간 11회의 누수가 발생하였다. Fig. 6는 아황산나트륨 수용액을 충수한 258세대와 이 부식방지 처리를 하지 않은 612세대의 2016년 1년간과 부식방지 처리 후 1년간의 누수횟수를 비교하여 보여준다. 아황산나트륨 수용액을 충수한 258세대 집단은 35% 정도 연간 누수횟수가 줄어들었다. 반면에 부식방지 처리를 하지 않은 612세대 집단에서 연간 누수횟수가 2배 가까이 크게 증가한 것을 볼 수 있다. 이로부터 아황산나트륨 수용액에 의해 용존산소농도를 극히 낮은 값으로 낮추는 것이 공식의 성장속도를 늦춰 누수빈도를 줄이는데 어느 정도 효과가 있음을 알 수 있으나 실제로 적용하기에는 부족하다고 생각된다.

DO를 극한적으로 낮추는 것만으로는 공식의 성장을 완벽하게 중지시킬 수 없는 이유를 Fig. 7을 이용하여 살펴보기로 한다. 스프링클러 소화용수의 DO가 높을 때는 α 와 같은

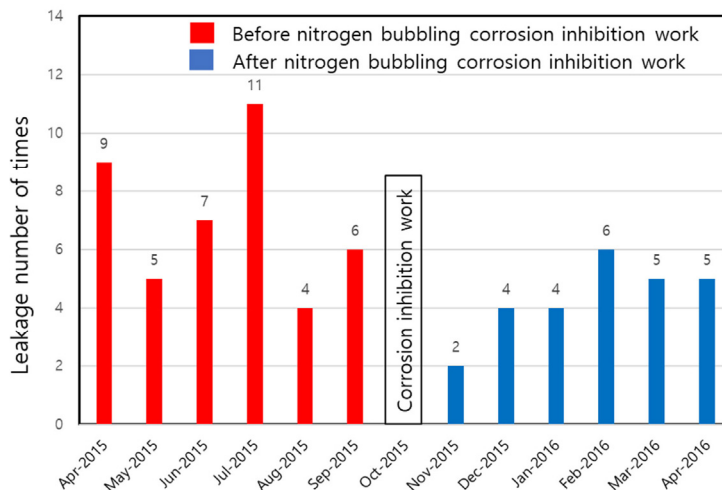


Fig. 4 Monthly leakage number of times before and after the corrosion inhibition work of filling nitrogen bubbled water into the sprinkler tubing after evacuation.

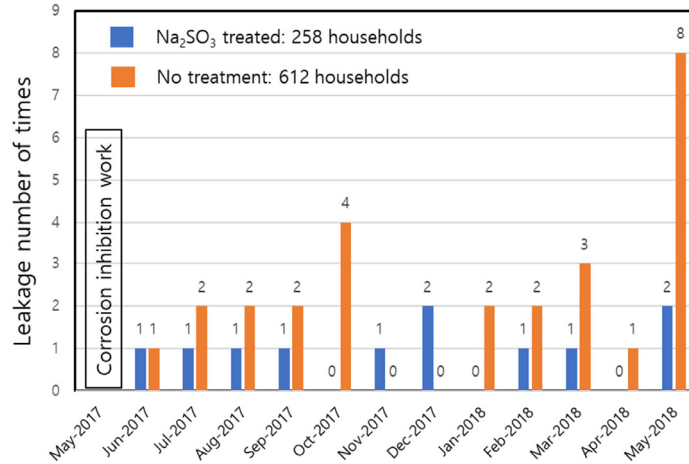


Fig. 5 Monthly leakage number of times after the corrosion inhibition work of filling sodium sulfite dissolved water in the 258 sprinkler systems after evacuation. The monthly leakage number of times for the other 612 sprinkler systems with no corrosion inhibition work performed was included for comparison.

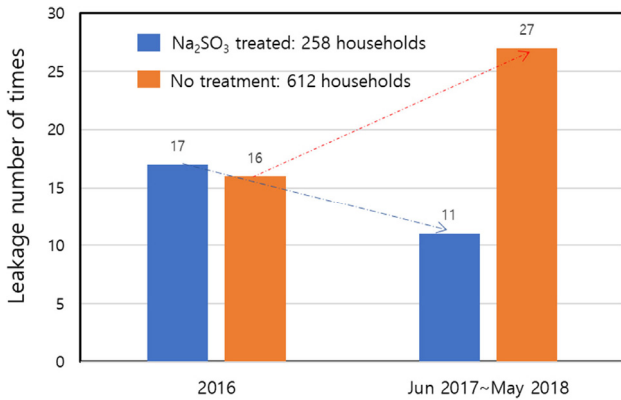
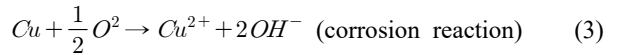
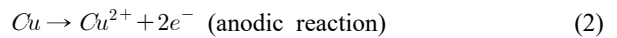
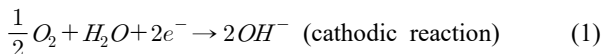
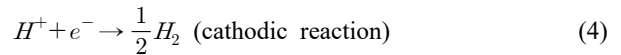


Fig. 6 Yearly leakage number of times before and after the corrosion inhibition work of filling sodium sulfite dissolved water in the 258 sprinkler systems after evacuation. The yearly leakage number of times for the other 612 sprinkler systems with no corrosion inhibition work performed was included for comparison.

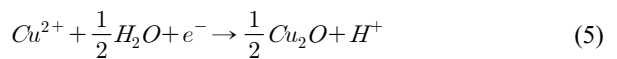
공식 밖 위치에서는 (1)번의 산소환원반응 (cathodic reaction)이 일어나고, β와 같은 공식내부에서는 (2)번의 구리산화반응 (anodic reaction)이 일어나 공식내 부식반응 (3)이 진행된다. (이 부식반응 구동력의 평형 산소분압, pH, 공식 내 Cu 이온농도에 대한 의존성은 참고문헌 [3]의 식 (4)를 참조) 소화용수의 DO가 극한적으로 낮아지면 (1)번 반응이 일어나지 못해 X로 표시된 경로를 통한 전자 흐름이 불가능하기 때문에 이러한 방법으로는 (2)번의 구리산화반응이 일어나지 못할 것이고 이것이 이 부식방지방법에서 목표로 했던 것이다.



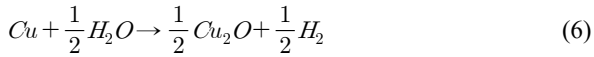
그러나 문제는 물속의 염소에 의해서 공식 내부가 강산성으로 되어 있는 점이다. (Table 2을 보면 스프링클러 구리배관에 존재하는 공식 내부에 염소가 상당히 측정되고 있다.) 이 경우에 산소환원반응이 일어나지 않더라도 다른 반응을 통해 (2)번의 반응이 일어날 수 있다. (2)번의 산화반응이 일어나기 위해서는 환원반응이 수반되어야 하는데 그중 하나가 산성용액 중의 수소이온이 수소가스로 환원되는 (4)번의 수소환원 반응이다.



그러나 (4)번 수소환원반응이 지속적으로 일어나기 위해서는 수소이온 (H⁺)이 지속적으로 공급되어야 한다. 공식밖의 수소이온이 구리산화물층을 통과해 공급되는 것이 한 가지 경로가 될 수 있다. 수소이온을 공급해주는 다른 중요한 경로는 (2)번의 Cu 산화반응에 의해 생성된 Cu²⁺ 이온이 Cu₂O 입자 (Fig. 7의 빨간색 사각형)로 바뀌면서 수소이온이 생성되는 (5)번 반응이다.



(3), (4), (5) 번 반응을 합치면 전체 반응식 (6)이 얻어진다.



즉, 공식 바닥에 있는 Cu가 녹아 Cu^{2+} 이온이 되어 인접한 위치로 이동한 후에 부식생성물을 구성하는 Cu_2O 입자로 석출된다. 공식 내부에는 육안으로 검붉은색으로 보이는 정육면체 입자들 (Fig. 8, 12b, 14a)이 덮여 있으며 저자들은 이들이 Cu_2O 입자들임을 XRD (X-ray Diffractometry)로 확인한 바 있다 (참고문헌 [2]의 Fig. 10b 참조). 또한 공식 내부의 Cu^{2+} 이온의 일부는 공식 외부로 빠져나가 말라카이트 ($\text{Cu}_2(\text{CO}_3)(\text{OH})_2$), 이산화구리 (CuO), 일산화구리 (Cu_2O) 입자들로 된 부식생성물을 만들게 된다. 공식이 일단 형성되면 이와 같은 자동촉매기구 (autocatalytic mechanism)에 의해서 계속 성장해 결국엔 핀홀로 발전되며, 이것은 철계 금속의 공식 성장 메커니즘과 동일하다 [11].

따라서 공식이 한번 형성되면 공식내부를 중성으로 바꾸 주지 않는 한 공식의 성장을 막기 어려울 것이다. 공식을 중성으로 만들어 주는 것이 대단히 어렵기 때문에 차선책으로 다음 3.3 절에서 설명되는 바와 같이 공식 내부면을 코팅하여 공식 내 산성 분위기에서도 구리가 녹는 속도를 줄일 수 있는 방법을 시도하였다.

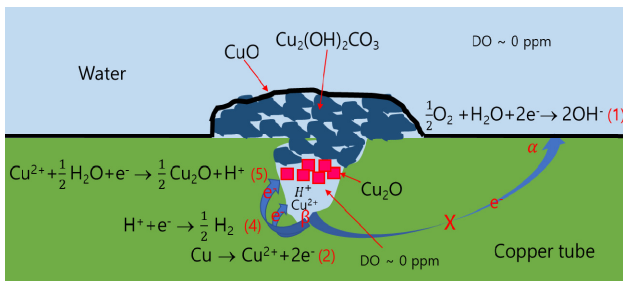


Fig. 7 Chemical reactions inside and outside a corrosion pit when the dissolved oxygen concentration in the sprinkler copper tube is maintained very low.

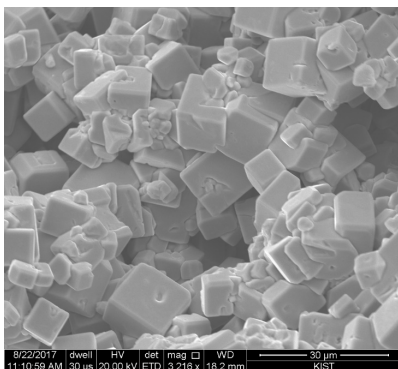


Fig. 8 Cuprous particles (Cu_2O) formed inside a corrosion pit of a sprinkler copper tube.

3.3 BTAH를 이용하여 공식 내 구리가 녹는 속도를 줄이는 부식방지 작업의 결과

BTAH는 구리 또는 구리산화물 표면에 고분자화된 치밀한 구조의 Cu-BTA막을 형성하며 구리의 부식을 방지한다고 알려져 있다 [12]. 한편, Mansfeld 등은 화학적으로 흡착된 BTAH가 산소가 Cu 표면에 달라붙는 것을 방지하여 부식을 방지한다고 주장하였다 [13]. 이러한 Cu-BTA막의 구리에 대한 부식방지 특성은 산성 수용액에도 유효하다고 알려져 있다 [14,15].

Fig. 9a는 수돗물에 구연산을 첨가해 공식 내의 물에 해당하는 pH 2.5로 조절된 산성 물, 이 산성 물에 BTAH를 300 ppm 농도로 녹인 물 (pH 2.5), 중성 수돗물 (pH 7)에 각각 담근 구리시편 (1 cm × 1 cm)의 동전위분극곡선이다. Table 1은 중성 수돗물과 산성 물의 분극곡선의 Tafel 거동으로부터 얻은 부식전류밀도 (I_{corr})를 비교하여 보여주며, 산성 수용액 (pH 2.5)에서 구리의 부식이 8배 정도 빨리 진행되는 것을 알 수 있다. 산성 물 (pH 2.5)에 300 ppm BTAH를 첨가한 경우에는 첨가하지 않은 경우에 비해 분극곡선이 한 차수 이상 저전류 쪽으로 이동한 것을 볼 수 있다. 이것은 Cu-BTA가 구리 표면에 코팅되어 부식을 방지하기 때문이라고 생각한다. 그림 Fig. 9b는 산성 물 (pH 2.5)에 300 ppm BTAH를 첨가한 경우의 분극곡선을 X-축을 선형 스케일로 하여 다시 그린 것으로서 양극전위 (Anodic potential)가 양극전류 (Anodic current)에 로그함수적으로 의존하지 않고 직선적으로 비례함을 볼 수 있다. 이로부터 Cu-BTA막의 절연효과가 부식방지 역할을 하는 것을 알 수 있다.

저자들은 BTAH 수용액을 스프링클러 구리배관에 주입하는 부식방지 방법, 좀더 정확하게는 공식의 성장을 방지하는 방법을 2010년에 준공된 총 875 세대 C 아파트 단지의 867세대에 2018년 9월 ~ 10월 기간에 적용하였다. 저자들은 2019년도 논문 [9]에서 2019년 1월까지의 누수발생 상황과 함께 누수배관에서 발견된 공식의 XPS와 XRD 분석을 통해 Cu-BTA막이 $\text{Cu}_2\text{O}/(\text{CuCl}+\text{Cu}_2\text{O})/\text{Cu-BTA}$ 의 다층구조로 되어있음을 발표한 바 있다. 저자들은 이 후 1년 이상 누수상황을 추가적으로 모니터링하였으며 본 절에서는 이 모니터링 결과를 중심으로 하여 BTAH의 부식방지 효과를 살펴보고자 한다.

Fig. 10에 부식방지 작업 1년 전인 2017년 7월부터 2020년 2월까지의 월간 누수횟수의 변화를 표시하였다. 작업전에 누수가 발생한 세대수는 빨간 막대로, 작업후에 누수가 발생한 세대수는 파란 막대로 표시하였다. 2018년 12월에는 배관의 수압이 갑자기 높아지는 주펌프의 체절운전 사고가 발생하였다. 12월의 누수횟수 (8회)는 모두 이 사고로 인한 것으로 판단되었으며, 데이터 해석의 오류를 방지

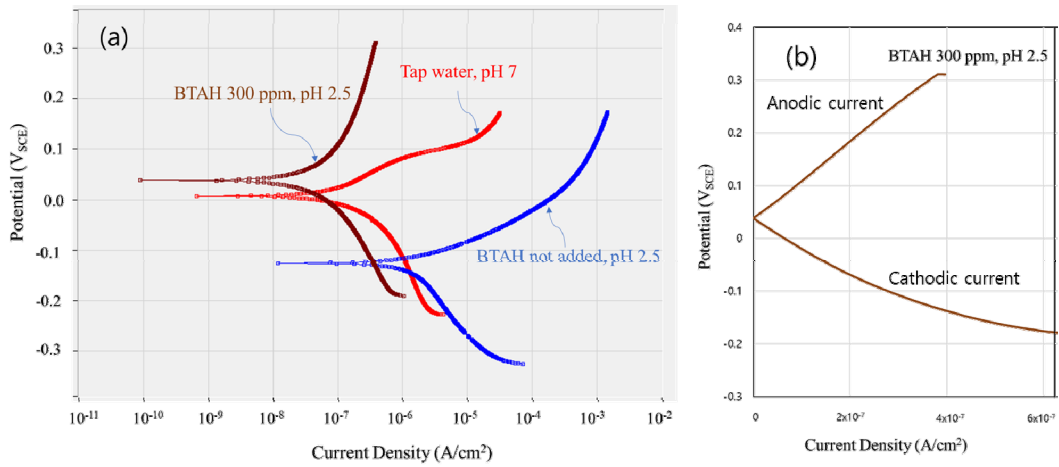


Fig. 9 (a) Potentiodynamic polarization curves of a copper plate obtained with 300 ppm BTAH dissolved acidic water (pH 2.5), acidic water (pH 2.5), and tap water (pH 7), (b) Potentiodynamic polarization curves drawn in linear scale of a copper plate obtained with 300 ppm BTAH dissolved acidic water (pH 2.5).

Table 1 Corrosion current density (I_{corr}) of tap water at different pH

pH	I_{corr} (nA/cm ²)
7	223
2.5	1900

하기 위해 Fig. 10에서 제외하였다. Fig. 11은 부식방지 작업 전 1년 동안과 부식방지 작업 후 2019년 1년 동안의 누수횟수를 비교하여 보여준다.

Fig. 10을 보면 작업 직후부터 누수횟수가 크게 감소하였

으며 누수가 전혀 발생하지 않은 달도 많이 보인다. 특히, 고무적인 것은 시간이 지날수록 월간 누수횟수가 감소하는 경향을 보이고 있는 점이다. 이에 따라 2019년도의 1년간 누수횟수는 11회로 일년 전 62회의 18%로 크게 줄어들었다. 이 결과는 Fig. 9a에서 산성용액 (pH 2.5) 속 구리관의 분극곡선이 300 ppm의 BTAH 첨가한 경우에 BTAH를 첨가하지 않은 경우에 비해서 한 차수 이상 저전류쪽으로 이동한 것과는 약간 차이가 있다. 이것은 동전위분극 실험에서는 개방된 환경에서 구리관에 Cu-BTA막이 입혀진 효과를 본 것이고, 스프링클러 구리배관에서는 여러 층의 부식생성물로 이루어진 부식 덮개 아래 반 밀폐되어 있는 좁은 공간의 산성 물속에서 형성된 Cu-BTA막이 부식을 방지하

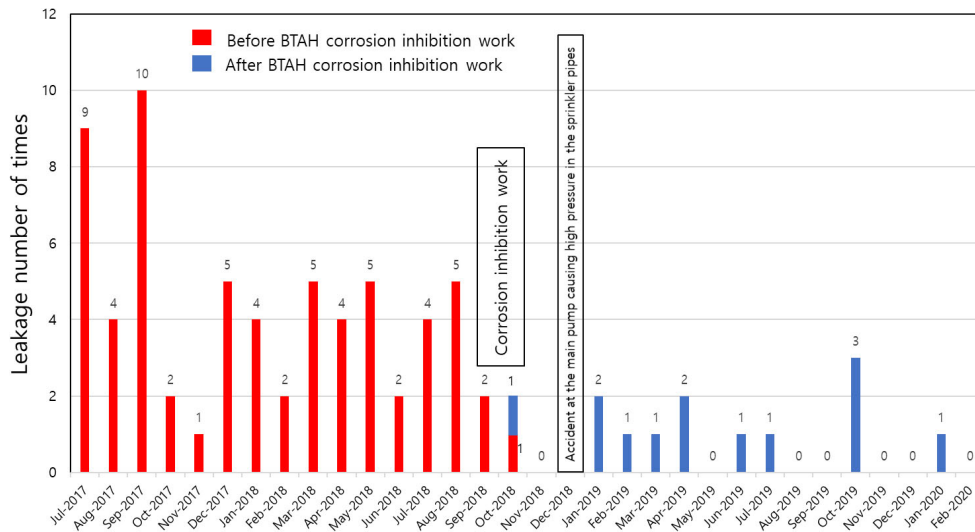


Fig. 10 Monthly leakage number of times before and after BTAH corrosion inhibition work.

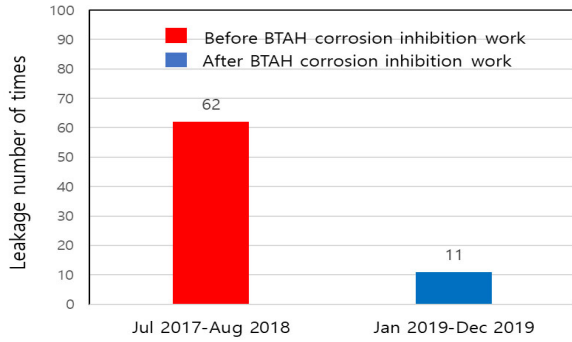


Fig. 11 Yearly leakage number of times before and after BTAH corrosion inhibition work.

는 효과를 본 것이기 때문에 차이가 있을 수밖에 없다. 특히, Table 2에서 보듯이 공식의 위치가 깊을수록 Cu-BTA막이 얇거나 치밀하지 않은 경향을 보인 것도 (이에 대한 자세한 내용은 해당 문단에서 설명됨) 이런 차이의 한 원인이었던 것으로 보인다. 깊숙이 형성된 공식을 포함하고 있는 배관들은 남은 구리 두께가 작고 부식속도도 빨라 먼저 누수가 될 것이고, 이후에는 얇게 형성된 공식을 포함하고 있는 배관들이 남게 되며 이들은 남은 구리 두께도 상대적으로 크기도 하지만 Cu-BTA막도 두껍게 또는 치밀하게 형성되어 있어 부식속도가 느려 핀홀로 발전되기 힘들 것이다. 이에 따라 시간이 지날수록 누수빈도가 감소될 것이 예상된다.

이 아파트 단지는 누수가 발생한 후에 누수 부위의 배관을 절단하여 새로운 구리배관으로 용접하는 보수를 했는데, 이때 일반 소화용수가 개폐밸브 (Gate valve, Fig. 1 참조)를 통해 배관에 충수되었으며 BTAH 부식방지 작업 직후와 달리 가압 공기층이 상부에 남게 되었다 (Fig. 2a 참조). 그럼에도 불구하고 스프링클러 헤드 부분에 BTAH가 녹아 있는 물이 1/5 정도 남아 있었기 때문에 보수 후에도 BTAH 농도는 1/5 정도는 줄어들지만 BTAH에 의해 보호를 받고

있는 셈이다. 이 때문인지 2019년도에 누수가 발생한 11개 세대 중에서 1년 이상의 관찰기간 동안에 재차 누수가 발생한 세대는 없었다.

BTAH 수용액을 충수한 구리배관의 공식 내부에 Cu-BTA막이 잘 코팅되었는지 분석하기 위해서 2019년 3월에 누수가 발생한 스프링클러 구리배관에서 시편을 채취하여 분석을 하였다. Fig. 12a는 누수 배관 내부의 광학현미경 사진을 보여준다. 공식이 배관의 길이 방향으로 나란히 형성되었으며 공식 덮개 아래에 있는 구리가 부식으로 많이 녹아 나와 덮개가 내려 앉은 것 같아 보인다. 배관 내부는 회색과 초록색의 중간 색깔을 보이며 이것은 배관 내면의 구리산화물층 위에 Cu-BTA층이 형성되었기 때문으로 보인다. Fig. 12b와 c는 각각 공식 덮개를 벗겨낸 후의 광학현미경과 SEM 사진이다. Fig. 12b와 c에서 26 위치는 반구 형태로 파인 공식 바닥이며 검붉은 Cu_2O 입자들로 덮여 있는 것을 볼 수 있다.

Fig. 13은 26번 위치에 대한 XPS 분석에서 얻은 C1s와 N1s 스펙트럼을 보여준다. C1s 스펙트럼에 있는 284.5 eV 위치의 강한 피크는 BTAH 분자의 방향족 (aromatic) 링에 속한 탄소에 의한 것으로 알려져 있으며 [16,17], 288.5 eV 위치의 약한 피크는 오염된 탄소 때문으로 보인다 [18]. 즉, XPS에 의해서 측정된 탄소 (C1s) 농도는 오염된 탄소보다는 Cu-BTA막으로부터 측정된 것이 대부분으로 볼 수 있다. 공식의 깊은 위치인 26번에서 질소 (N1s)가 측정된 것으로 보아 비록 얇긴 하지만 이 위치에서 Cu-BTA막이 형성되었다고 본다.

Table 2에 26번 위치의 XPS 측정 농도와 저자들의 동일한 실험에 대한 2019년도 논문 [9]의 Fig. 5에 있는 C 위치와 Fig 10에 있는 I 위치의 XPS 측정 농도를 함께 표시하였다. (C와 I 위치는 2018년 10월 누수 스프링클러 배관에서 발견한 공식임) XPS 측정 결과에서 C1s가 N1s보다 훨씬 높게 측정되는 것은 Cu-BTA막의 배향특성과 XPS 측정특

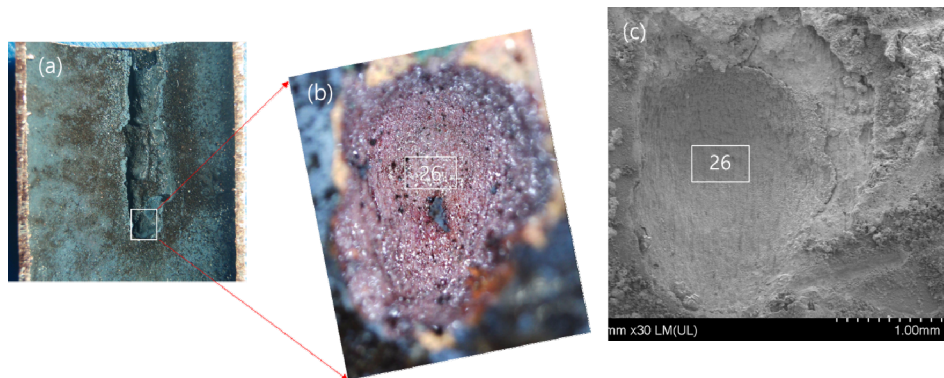


Fig. 12 (a) Optical micrograph of a line of corrosion pits, (b) optical micrograph and SEM image of a corrosion pit indicated as a square in (a). This specimen was cut from the sprinkler tube which leaked in Mar 2019.

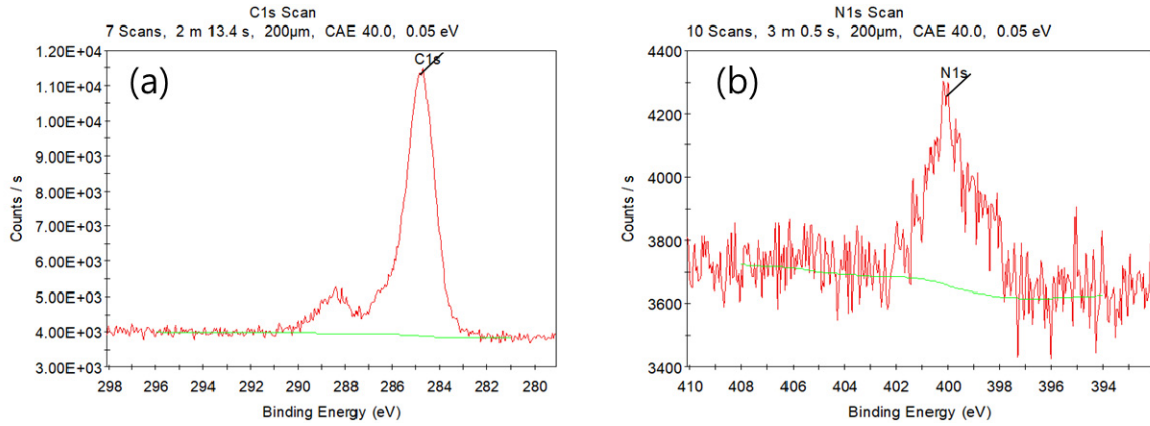


Fig. 13 (a) C1s and (b) N1s XPS spectra at the area 26.

Table 2 Surface concentrations at the area 26 in Fig. 12, and the area I and C in Fig. 14 measured by XPS (at.%)

Position	Element				
	C1s	N1s	O1s	Cu2p	Cl2p
26	33.9	2.2	34.6	27.6	1.7
I	44.3	5.0	22.3	19.0	9.4
C	45.5	9.6	22.6	18.3	4.0

라서 분석 깊이가 5 nm 정도인 XPS 분석으로는 표면에 위치한 탄소 (C1s)가 Cu 쪽에 위치한 질소 (N1s)보다 더 높게 측정될 것이다. 다른 연구자들의 Cu-BTA막에 대한 깊이방향 XPS 분석결과에서도 표면의 탄소 농도가 70 at.% 정도로 질소의 농도보다 6 ~ 7배 정도의 높은 값을 보인다 [17,20].

Fig. 14는 C와 I 위치의 광학현미경 사진을 보여준다. 26번 위치의 질소 농도, 2.2 at.%는 C 위치의 5.0 at.%와 I 위치의 9.6 at.%보다 낮다. 이러한 결과는 XPS 측정 위치의 공식내 깊이 차이로 해석할 수 있다. 가장 깊은 26번 위치에서 질소 농도가 가장 낮게 나오고, 알아질수록 질소 농도가 높아지는 경향을 보인 것이다. 이로부터 BTAH 농도가 공식 깊은 곳으로 갈수록 낮아지고 이에 따라 Cu-BTA막이 얇아지거나 덜 치밀해지는 것으로 보이며, Cu-BTA막의 부식방지 성능은 떨어질 것이다. 즉, BTAH 수용액을 배관에 충수해도 공식이 좁고 깊게 형성되어 있고 이 공간을 Cu₂O 입자들이 가득 채우고 있으면 Cu-BTA 부식방지막이 공식 말단까지는 형성하지 못해 누수가 발생할 수 있을 것이다.

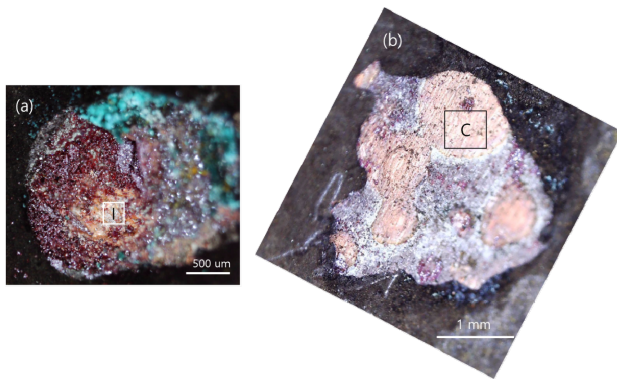


Fig. 14 Optical micrographs of the locations (a) I in Fig. 5 and (b) C in Fig. 10 of the reference [9] by the authors. These specimens were cut from the sprinkler tube which leaked in Oct 2018. (Courtesy of the Corrosion Science and Technology for using the figures)

성 때문에 해석된다. 물속에 녹아서 이온화된 BTA⁻는 Cu와 결합을 이루어 Cu-BTA막을 형성하는데 이 때 Cu 원자와 N 원자들을 매개로 결합이 이루어진다 [19]. I 위치를 스퍼터링으로 에칭하면서 XPS 측정할 바 Cu-BTA막의 두께가 2 nm 이하로 매우 얇은 것을 알 수 있었다 [9]. Cu-BTA막이 한 개의 분자두께로 형성되는 것을 가정하면 C 원자들은 Cu-BTA막의 맨 바깥쪽에 위치하게 된다. 따

공식 내부 면에 Cu-BTA막이 충분히 형성되지 못해 누수가 발생한 경우에는 누수 부위의 구리배관을 절단하여 새 구리배관으로 용접, 보수한 후 BTAH 수용액을 다시 충수하면 새배관은 BTAH에 의해 보호되어 새배관에서는 공식이 생성되고 성장할 가능성은 줄어들 것으로 생각한다. 이것을 구리관의 동전위 분극곡선 (Fig. 15)으로 설명하고자 한다. 분극실험에서 전위를 높여주면 전류밀도가 급격히 증가하는 전위가 나타난다. 이것은 보호막이 파괴되어 나타나는 현상으로 이 전위를 공식전위 (E_{pit})라고 하며 공식전위 (E_{pit})와 부식전위 (E_{corr})의 절대값 차이 ($|E_{pit} - E_{corr}|$)가 클수록 공식발생 가능성이 줄어든다 [4,21]. 구리관을 수돗물에 담갔을 때 측정되는 공식전위는 구리 표면에 형성된 구리산화막이 파괴되는 전위이고, BTAH 수용액에 담갔을 때 측정되

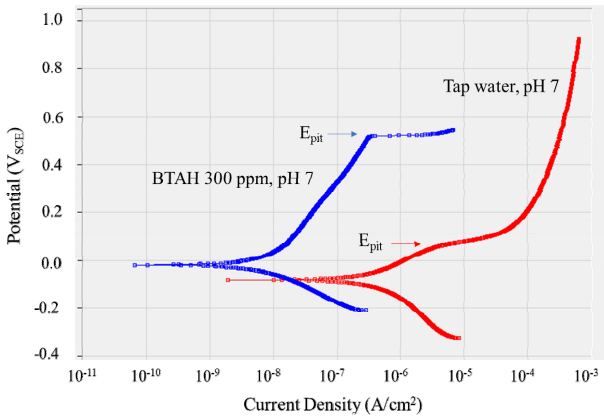


Fig. 15 Potentiodynamic polarization curves of a copper plate in 300 ppm BTAH dissolved neutral water and tap water, measured in a wide potential range.

Table 3 Corrosion current (I_{corr}), corrosion potential (E_{corr}), pitting potential (E_{pit}), and $|E_{pit} - E_{corr}|$ of Tap water and 300 ppm BTAH solution

Water type	I_{corr} (nA)	E_{corr} (V)	E_{pit} (V)	$ E_{pit} - E_{corr} $ (V)
Tap water, pH 7	428	-0.05	0.06	0.11
BTAH 300 ppm, pH 7	9.0	-0.02	0.52	0.54

는 공식전압은 Cu-BTA막과 구리산화막의 조합이 파괴되는 전위이다. Table 3에서 $|E_{pit} - E_{corr}|$ 값이 BTAH 수용액에서 수돗물보다 5배 정도로 높다. 또한 부식전류도 BTAH 수용액이 수돗물의 40배 정도로 높다. 따라서 누수 후에 보수된 새로운 구리관은 전면 부식 (General corrosion)과 공식 (Pitting corrosion)으로부터 보호받게 된다.

하지만 보수된 새 구리배관의 옆에 용접으로 연결되는 기존의 구리배관에 공식들이 남아 있을 가능성이 있고 이것이 깊게 형성되어 있다면 이 부분에서 다시 누수가 발생할 수 있다. 이런 경우에 다시 보수하여 BTAH 수용액을 충수하는 과정을 반복하면 2년 내에 단지 전체에서 누수를 줄일 수 있을 것으로 기대한다.

4. 결론

- (1) 진공배기충수장치를 이용하여 스프링클러 배관 내 공기를 제거한 후에 용존산소농도 (DO)를 낮추거나 부식방지제를 녹인 물을 배관내에 쉽게 주입할 수 있었으며, 이 방법에 의해 수선 부식에 의해 공식이 발생하는 것을 방지할 수 있을 것이다.
- (2) 질소 버블링으로 충수의 DO를 2 ppm 이하로 낮추는 방법은 스프링클러 구리배관의 누수빈도를 낮추

는데 큰 효과가 없었다.

- (3) 아황산나트륨에 의해 DO를 0.01 ppm 아래로 낮춘 물을 충수하는 방법은 연간 누수횟수를 35 % 정도 감소시키는 효과가 있었다.
- (3) BTAH 수용액을 충수하는 방법은 연간 누수횟수를 82% 이상 감소시켜 가장 효과가 좋았으며 시간이 지날수록 누수빈도는 더욱 감소할 것이 예상된다. 공식 내면에는 Cu-BTA 부식방지막이 형성되었으며, 이것이 공식이 성장하는 속도를 크게 줄여주어 누수 빈도를 감소시키는 것이다.
- (4) 스프링클러 구리배관에 공식이 좁고 깊게 형성되어 있으면 공식 말단에 Cu-BTA막이 충분히 형성되지 못하게 되어 누수가 발생할 수 있다. 누수가 발생한 부분을 절단하여 새 구리관으로 교체하는 보수를 하고 소화용수를 충수하더라도 배관에 남아 있는 BTAH 덕분에 스프링클러의 새 구리관과 기존 구리 배관 모두 공식의 생성과 성장으로부터 보호받을 수 있다. 배관을 보수한 후에 BTAH 수용액을 재충수하면 배관은 더욱 안전하게 장기간 누수로부터 보호받을 수 있을 것이다.
- (5) BTAH 수용액을 충수하는 방법은 누수빈도를 크게 감소시키며, 부식방지의 유효성이 오랜 기간 지속되는 장점을 갖고 있을 뿐만 아니라, 공사비용이 저렴하고, 입주민에게 불편을 주지 않고, 상대적으로 단 시간에 작업을 끝낼 수 있는 등의 경제적 이점도 갖고 있어 스프링클러 구리배관의 누수 피해를 겪고 있는 많은 아파트들에 널리 사용될 것으로 기대한다.

감사의 글

본 연구는 한국과학기술연구원, LH한국토지주택공사, SH서울주택도시공사로부터 지원을 받았으며 이에 감사드립니다. SEM 분석을 해준 한국과학기술연구원 특성분석센터의 김소희님과 XPS 분석을 해준 나노종합기술원의 양준모, 김경태 박사께 깊은 감사를 드립니다.

References

1. J-B. Lee and H. Jung, *Corros. Sci. Tech.*, **13**, 6 (2014). <https://doi.org/10.14773/cst.2014.13.1.6>
2. S. H. Suh, Y. J. Suh, H. G. Yoon, J. H. Oh, Y. J. Kim, K. M. Jung, and H. S. Kwon, *Eng. Fail. Anal.*, **64**, 111 (2016). <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.03.009>
3. S. H. Suh, Y. J. Suh, and H. S. Kwon, *Corros. Sci. Tech.*, **16**, 265 (2017). <https://doi.org/10.14773/cst.2017.16.5.265>

4. J-G. Kim, Research report: Study on the cause of copper tube corrosion, The Korean Institute of Surface Engineering (2016).
5. S.H. Suh, Apparatus and methods for drain, vent and water filling for wet type sprinkler systems, Korea Patent No. **10-1938819** and **10-1956159** (2019).
<https://doi.org/10.8080/1020170032686?urlappend=en>
6. A. Fateh, M. Aliofkhazraei, and A. R. Rezvanian, *Arab. J. Chem.*, **13**, 481 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2017.05.021>
7. H. B Madsen, *Stud. in Cons.*, **12**, 163 (1967).
8. S. H. Suh, Research report: Test application of the technology for corrosion inhibition of wet sprinkler tubing (2019).
9. S. H. Suh, Y. J. Suh, S. H. Kim, J-M. Yang, and G. T. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **18**, 39 (2019).
<https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.2.39>
10. S. H. Suh, Research report: Extended application of the technology for corrosion inhibition of wet sprinkler tubing (2019).
11. D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Pearson Education (1995).
12. M. Finsgar and I. Milosev, *Corros. Sci.*, **52**, 2737 (2010).
<https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.05.002>
13. F. Mansfeld and T. Smith, *Corrosion*, **29**, 105 (1973).
<https://doi.org/10.5006/0010-9312-29.3.105>
14. R. Youda, H. Nishihara, and K. Aramaki, *Electrochim. Acta*, **35**, 1011 (1990).
[https://doi.org/10.1016/0013-4686\(90\)90036-Y](https://doi.org/10.1016/0013-4686(90)90036-Y)
15. M. E. Biggin and A. A. Gewirth, *J. Electrochem. Soc.*, **148**, C339 (2001). <https://doi.org/10.1149/1.1359202>
16. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol, and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy, in: J. Chastain, R. C. King Jr. (eds.), Physical Electronics, Inc., Eden Prairie, Minnesota (1995).
17. B. V. A. Rao, K. C. Kumara, and N. Y. Hebalkar, *Thin Solid Films*, **556**, 337 (2014).
<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2014.02.054>
18. G. P. Cicileo, I. B. M. Rosales, F. E. Varela, and J. R. Vilche, *Corros. Sci.*, **41**, 1359 (1999).
[https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(98\)00190-5](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00190-5)
19. A. Kokalj, *Faraday Discuss.*, **180**, 415 (2015).
<https://doi.org/10.1039/C4FD000257A>
20. I. Milosev and T. Kosec, *Chem. Biochem. Eng. Q.*, **23**, 53 (2009). <https://doi.org/10.15255/CABEQ.2014.323>
21. W. J. Fullen, *Aluminum Surface Finishing Corrosion Causes and Troubleshooting*, Washington (2014).
<https://www.pfonline.com/articles/aluminum-surface-finishing-corrosion-causes-and-troubleshooting>