

유사해수에서 동합금강의 부식특성에 관한 연구

金 起 柱 · 林 翰 貴 · 金 容 柱

전북대학교 공과대학 화학공학과

A Study on the Corrosion Behaviour of Cu Alloy in Synthetic Sea Water

K. J. Kim, H. G. Lim, and Y. J. Kim

Dept. of Chemical Engineering, Chonbuk National University

The corrosion behavior of Cu alloy in water and synthetic sea water has been studied by immersion test and electrochemical polarization method.

It was confirmed that the corrosion type of Cu alloy in water is dezincification. The weight loss of the alloy tested in water showed a decrease-and-increase trend with time, and it decreased with increasing temperature. On the other hand, for the case of immersion test in synthetic sea water, the weight loss of the specimen showed an increase-and-constant trend with time at low temperatures of 30 and 40°C, but it increased at higher temperature. The obtained results were explained by passivation phenomenon. The anode polarization curve of the Cu alloy in synthetic sea water showed a passivation region at low temperatures of 30 and 40°C, but no passivation region at high temperatures of 50 and 60°C and for the case of purging oxygen out of solution with nitrogen gas. This result indicates that the passivation is closely related with oxygen.

1. 서 론

Al-Brass 황동은 기계적, 열적 성질이 응축관 용으로 적합하여 담수 및 해수를 냉각수로 사용하는 열교환기에 많이 사용되고 있다. 하지만 Al-Brass 황동은 표면에 다공성 붉은 구리층을 낳기는 탈아연(dezincification) 현상이 일어나는 단점이 있다.¹⁻²⁾ 이러한 탈아연 혹은 아연 분급(分鎔)의 한계는 아연함량 15% 이상으로 알려져 있으며,³⁾ 이에 대한 메카니즘의 연구와 탈아연 방지를 위한 음극방식 전위 및 합금의 첨가성분의 영향에 대한 연구가 다각적으로 이루어

져 왔다.⁴⁻¹⁰⁾ 하지만 Al-Brass 황동의 양극용해 과정은 제안된 많은 메카니즘¹¹⁻¹⁵⁾에도 불구하고 완전히 이해된 것은 아니다.¹⁶⁾

금속의 부식은 온도, 용존산소, 부동태, pH 등 여러가지 인자들에 의해 영향을 받기 때문에 많은 연구결과에도 불구하고 완전하게 해석하기에는 아직도 어려움이 있다. 그러므로 동합금강의 부식특성을 고찰하기 위해서는 사용조건에 근접한 실험과 여러 인자에 대한 고찰이 필요하리라 판단된다. 따라서 본 연구에서는 발전소 열교환기 tube 재료로 사용되고 있는 동합금강의 부식특성을 고찰하기 위해 유사해수 용액을 제조하

고, 현장에서 사용되고 있는 온도범위 내에서 침지실험 및 전기화학적 실험방법을 통하여 시편의 무게감량, 양극산화 거동 및 부동태, 그리고 용존산소의 영향 등을 고찰함으로써 유사해수에 대한 동합금강의 부식특성을 규명하고자 하였다.

2. 실험

2.1. 시편

시편은 발전소에서 열교환기 응축기에 사용되는 튜브를 직접 채취하여 실험용도에 맞게 가공하여 실험하였다. 이러한 시편의 성분은 Table 1과 같다. 침지실험에 사용된 시편은 Fig. 1(a)에 나타낸 것과 같이 40(L)×17(W)×1(D)mm 크기의 직육면체로 제작하였고, 분극 실험용 시편은 Fig. 1 (b)에서와 같이 시편 한쪽의 면적이 1cm²이 되도록 절단하여 시험될 반대편을 묶은 황산으로 세척한 후에 전선을 용접하여서 측정할 수 있는 단자로 만들었다. 그리고 부식

Table 1. Chemical composition of the specimens used

Chemical Comp.	Cu	Pb	Fe	As	Al	Zn
wt%	76-79	<0.07	<0.06	0.02-0.06	1.8-2.5	R

(R : residue)

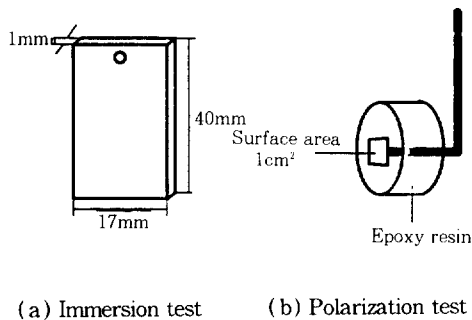


Fig. 1. The specimens for immersion test and polarization test.

반응 표면을 제외한 다른 부분은 에폭시 수지로 절연하였다. 제작된 시편은 먼저 연마지(emerge paper)로 No.400, 600, 800, 1000, 1200까지 연마한 후에 다시 Al₂O₃ paste로 면포에서 연마하였다. 그리고 시편표면의 탈기를 위하여 에틸알코올로 초음파 세척하고, 마지막으로 증류수에 세척한 다음 건조하여 실험에 이용하였다.

2.2 유사해수용액

해수는 채취하는 지역, 기후, 온도 및 채취깊이에 따라 해수성분이 다를 수 있으며, 실험결과와의 재현성을 얻기 어렵기 때문에 실험실에서 유사해수 용액을 제조하여 실험하였다.

유사해수 제조방법은 여러가지가 있으나,¹⁷⁻²⁰⁾ 여기에서는 NaCl (Junsei Chemical Co. Ltd. 제품, 99.5% 이상,) 29.3g과 MgSO₄ (Showa Chemical Inc 제품, 99.6% 이상) 9.4g, NaHCO₃ (Showa Chemical Inc 제품, 99.0% 이상) 0.2g을 증류수에 용해하여 용액 1L로 하여 제조하였다. 이러한 유사해수 용액의 pH는 8.02였다.

침지실험을 위한 장치는 Fig. 2에 나타냈고, 순수와 유사해수용액 중에서 각각 실시하였다. 순수와 유사해수 용액에서는 온도변화(30, 40, 50 및 60℃) 및 시간(100, 360 및 720hrs)을 실험조건으로 설정하였다.

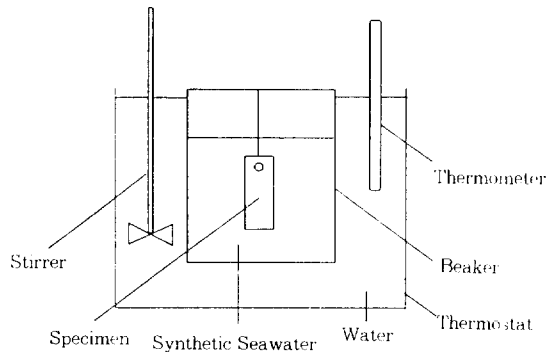


Fig. 2. Experimental apparatus for immersion test.

2.3 침지실험

각 조건의 용액에 대해 침지전과 후의 시편의 무게변화를 전자저울을 이용하여 10^{-4} g까지 측정하였고, 또한 침지실험 후 용액의 조성변화, 즉 Cu와 Zn의 성분변화를 유도결합플라즈마방출분광법(ICP-AES, Labtam, model-710, USA)을 이용하여 분석하였다. 그리고 시편의 표면상태를 SEM(Jeol JSM-840A, Japan)을 이용하여 관찰하였다.

2.4 분극실험

분극실험은 정전위계(potentiostat EG & G PARC model 273, Swiss)를 이용하여 다음과 같은 조건에서 동전위 양극분극곡선 및 음극분극곡선을 조사하였다. 이 때 기준 전극은 포화카로멜전극(saturated calomel electrode)을 사용하였다. 따라서 전위는 포화칼로멜전극에 대한 값이다. 또한 실험용액은 유사해수이었고, 정전위계의 안정성을 위해 시편을 용액 내에 설치한 다음 약 1시간 동안 방치하여 전위를 안정시킨 후 실험을 실시하였다.

온도의 영향을 고찰하기 위해 30, 40, 50 및 60°C에 대한 동전위 양극분극전위를 각각 측정하였다. 또한 용존산소의 영향을 알아 보기 위하여 질소로 30분간 퍼어지한 후, 실험하는 동안 용액위로 질소를 흐르게 하면서 분극곡선을 얻었다. 이 때의 측정방법은 동전위 분극측정방법(potentiodynamic)으로 하였으며, 분극시킨 전위 구간은 부식전위보다 0.1V 낮은 전위에서 기준전극(SCE)에 대해 1.2V까지 분극시켜 실험을 하였다. 이 때의 scan rate는 0.1667mV/sec 이었다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 순수에서의 부식특성

3.1.1 무게감량

Fig. 3은 순수에서 침지실험 후의 각 온도와

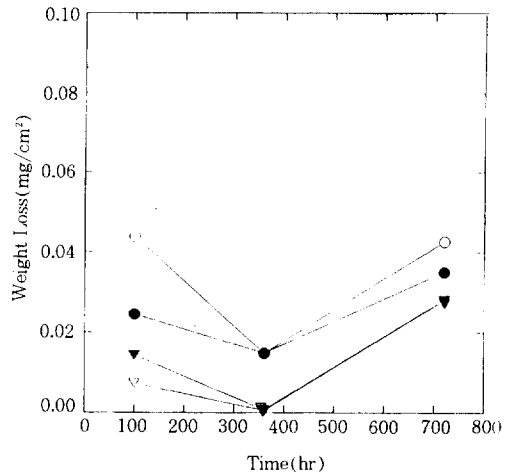


Fig. 3. Weight loss of Cu alloy immersed in water at various temperatures; ○:30°C, ●:40°C, ▼:50°C, ▽:60°C.

시간에 따른 무게 감량을 나타낸 것이다. Fig. 3에서 온도가 증가할 수록 무게 감량은 감소하는 것을 알 수 있는데, 이러한 결과는 온도가 증가함에 따라 산소의 용해도가 2%/°C만큼 감소하기 때문이다.^{21~22)} 따라서 부식반응을 촉진하는 용존산소량의 감소에 의해 온도가 증가할 수록 부식에 의한 무게감소가 줄어든다. 또한 모든 온도에서 시간에 따라 감소-증가의 경향을 보였는데, 이는 M. Pourbaix의 pH-전위도²³⁾로부터 구리의 경우, pH가 7인 용액에서 산소의 환원반응에 의한 구리의 부식 생성물은 Cu^{2+} 와 Cu_2O 사이의 형태로 존재함을 알 수 있다. 따라서 용출된 구리는 산화피막인 Cu_2O 를 생성한 것이라 생각할 수 있으며, 이러한 산화피막에 의해 무게증가가 있는 것으로 고찰된다. 또한 아연의 경우에는 pH가 7일 때 Zn^{2+} 이온으로 존재하게 된다는 사실을 알 수 있다. 그리고 아연의 환원전위는 구리의 환원전위보다 더욱 낮기 때문에 구리에 비해 더욱 산화가 잘 일어났을 수 있다. 이로부터 탈아연 현상이 진행되어 선택부식이 계속 일어남을 알 수 있다. 이러한 사실로부터 무게감량이 시간이 경과함에 따

라 감소-증가의 경향을 보이는 것은 산화피막의 형성과 탈아연 현상의 복합적인 결과라고 판단된다.

3.1.2 용액의 성분분석

순수에서 용출된 Cu/Zn의 질량비를 각 온도와 시간에 따라 Fig. 4에 나타내었다. 온도가 증가할 수록 시간이 지남에 따라 아연의 용출량은 구리에 비해 많아진다는 사실을 알 수 있는데, 무게감량변화의 실험결과를 참고하면 산화피막의 생성으로 구리의 용출량은 줄어들고, 아연의 용출은 계속되어 이러한 결과를 보인 것으로 판단된다.

3.2 유사해수에서의 부식특성

3.2.1 무게감량

유사해수 용액에서 온도변화와 시간에 따른 무게감량을 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보면 순수의 경우보다는 전체적으로 무게감량은 많게 나타났는데 이는 용액의 전기전도도의 증가로 부식속도가 증가되었기 때문이라 판단된다. 100 시간 동안 침지한 후의 무게 감량은 온도가 증가함에 따라서 적게 나타났지만, 시간이 지남

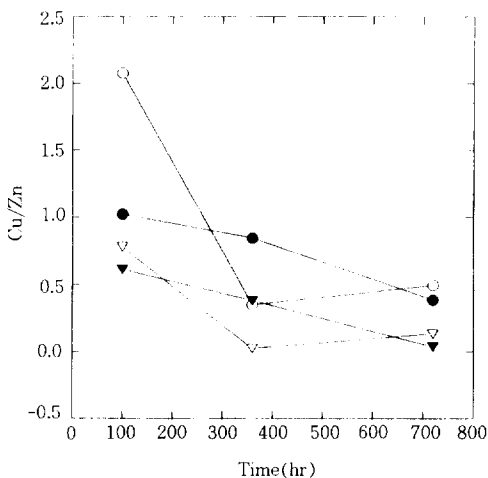


Fig. 4. Dissolved weight fraction of Cu vs. Zn in water at various temperatures; ○:30°C, ●:40°C, ▽:50°C, ▼:60°C.

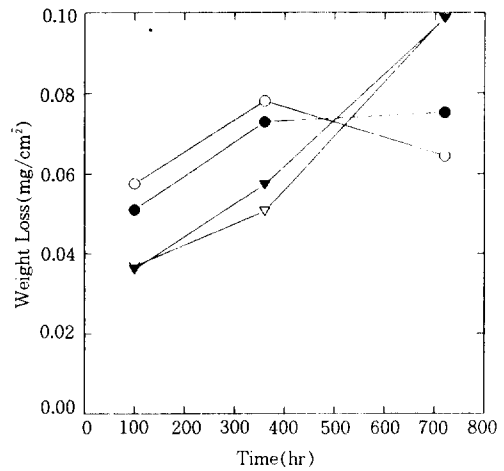


Fig. 5. Weight loss of Cu alloy immersed in synthetic sea water at various temperatures; ○:30°C, ●:40°C, ▽:50°C, ▼:60°C.

에 따라서 온도가 증가할 수록 무게감량은 많아지는 결과를 보였다. 이는 Fig. 5에서와 같이 시간이 경과함에 따라 30°C와 40°C의 경우, 360시간 이후에는 무게감량이 적은 반면에 50°C와 60°C의 경우에는 시간에 따라 계속 증가하는 것을 볼 수 있다. 이는 Cl⁻이온의 영향이 커지게 되어 부동태화 반응인 산화피막의 생성이 어려워지게 되기 때문이라고 생각된다.²⁴⁾

3.2.2 용액의 성분분석

Fig. 6는 유사해수 용액에서 Cu/Zn의 질량비를 각 온도와 시간에 따라 나타낸 것이다. 여기서 30°C와 40°C의 경우에는 구리의 용출량은 시간이 지남에 따라 아연에 비해서 줄어드는 경향을 볼 수 있는데, 유사해수에서의 무게감량변화의 실험결과를 참고하면 이는 부동태화 반응인 산화피막의 생성으로 인한 것으로 판단된다. 반면에 50°C와 60°C의 경우에는 초기에 Cu/Zn의 비가 거의 일정하다가 아연에 대한 구리의 용출량이 시간이 지남에 따라 증가하는 경향을 보였는데, 이러한 결과는 산화피막이 형성되지 못하거나 또는 약간의 피막이 형성되었다 해도 온도 증가에 따른 Cl⁻이온의 영향으로 산화피막이 파

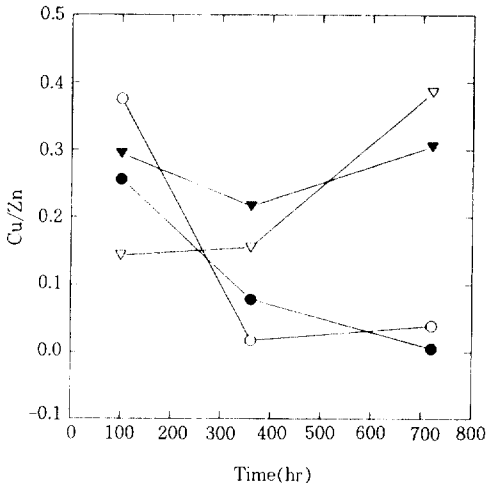


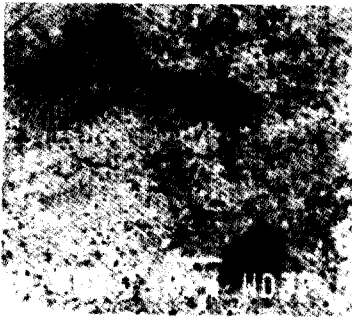
Fig. 6. Dissolved weight fraction of Cu vs. Zn in synthetic sea water at various temperatures; ○:30 °C, ●:40 °C, ▽:50 °C, ▼:60 °C.

괴됨으로써 다시 용액내로 용출되기 때문이라 생각된다.

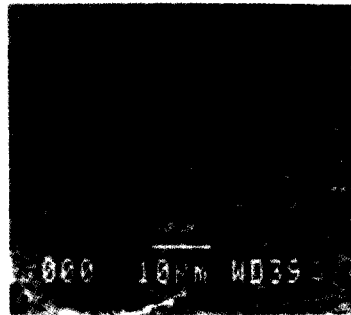
3.3 SEM에 의한 표면조직의 관찰

3.3.1 순수에서 온도의 영향

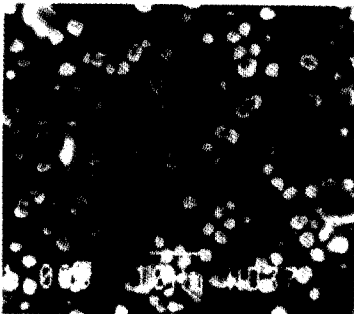
Fig. 7은 순수에서 360시간 동안 침지한 시편 표면을 SEM을 이용하여 관찰한 사진이다. 온도가 증가할 수록 하얀 반점들이 증가하는 것을 볼 수 있는데, 이러한 하얀 반점들은 다른 부분에 비해서 아연 함량이 적은 부분이다. 즉, 탈아연된 부분이라 할 수 있다. 이는 온도가 증가함에 따라 탈아연 현상이 증가하는 것을 보여 준다. 이러한 경향은 용액중에 용출된 Cu/Zn의 비를 나타낸 결과(Fig.4)와 일치하는 것으로, 순수에서의 부식은 탈아연 현상에 의해 아연이 용출함으로써 진행된다는 것을 알 수 있다.



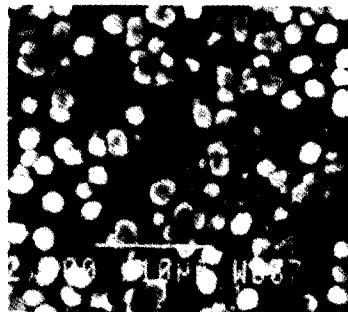
30°C



40°C



50°C



60°C

Fig. 7. SEM photographs of the surface of Cu alloy immersed in water at various temperatures(immersed time=360hrs).

3.3.2 유사해수에서 온도의 영향

Fig. 8은 유사해수에 침지한 시편의 표면상태를 온도에 따라 나타낸 것이다. 30℃와 40℃의 경우 표면에 검은 부분을 관찰할 수 있는데, 이러한 검은 부분이 부동태화 반응에 의하여 생성된 산화피막인가는 확인할 수 없었지만, 유사해수 용액에서의 온도와 시간에 따른 무게감량 결과(Fig. 5)와 Cu/Zn의 용출성분에 대한 비교의 결과(Fig. 6)로 부터 검은 부분이 부동태화 반응에 의해 생성된 산화피막인 것으로 판단된다.

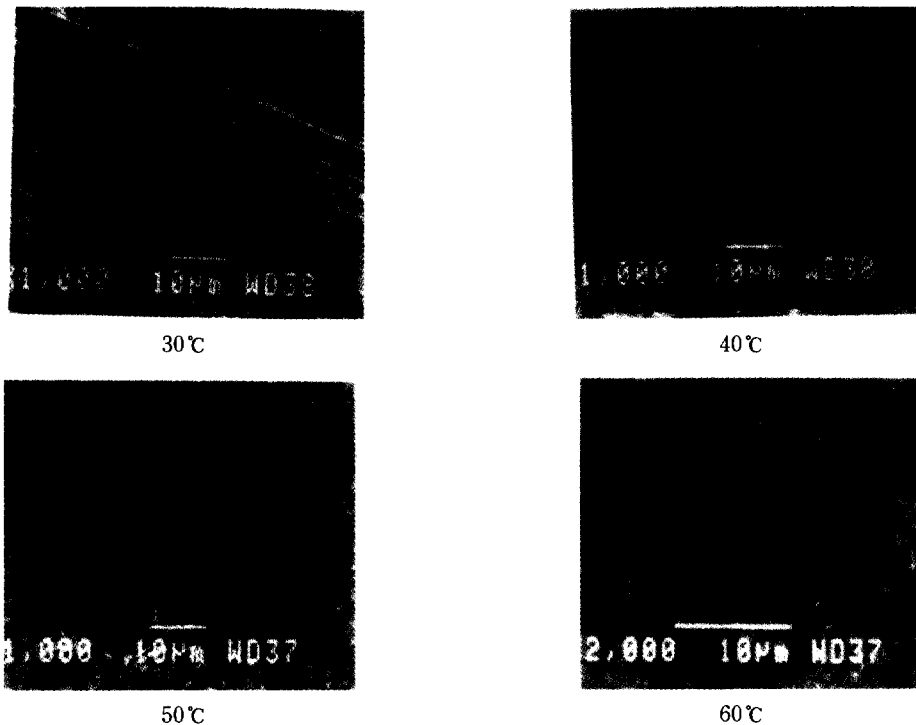
3.3.3 순수에서 시간의 영향

온도 50℃의 순수에서 침지실험한 후에 시간에 따른 시편표면을 SEM으로 관찰한 것을 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 시간이 증가할 수록 탈아연 흔적인 하얀반점이 증가하는 것을 볼 수 있다. 이로서 탈아연 현상은 시간에 따라 계속해서 진행된다는 것을 알 수 있고, 이러한 결과

는 용액의 용출성분에 대한 분석결과에서도 고찰되었던 것이다.

3.3.4 유사해수에서 시간의 영향

유사해수 용액에서 부동태화 반응이 예상되는 온도인 40℃에서의 시간에 따른 시편의 표면상태를 SEM으로 관찰한 결과가 Fig. 10이다. 여기서 360시간 동안 침지한 시편표면에 검은 부분이 가장 많이 관찰되는데, 이는 Fig. 5의 30℃와 40℃의 경향과 같고, 이러한 부분은 부동태화에 의한 산화피막이라 생각한다. 또한, 720시간 동안 침지했던 시편에서는 360시간 침지했던 시편보다 검은 부분이 적게 부분적으로 나타났으며 침지시간이 경과함에 따라 더욱 부분적으로 나타났다. 따라서 동합금강의 부동태화는 알루미늄이나 스테인레스강에서 처럼 치밀하고 선택적인 부동태화는 되지 않는다는 것을 알 수 있다.



g. 8. SEM photographs of the surface of Cu alloy immersed in synthetic sea water various temperatures(immersed time=360hrs).

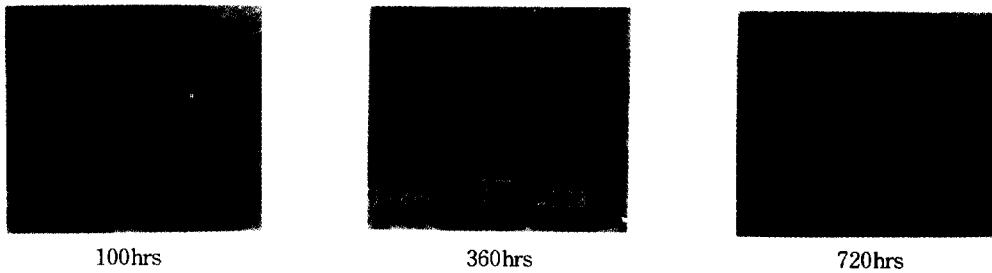


Fig. 9. SEM photographs of the surface of Cu alloy at various immersed time at 50°C (immersed in water).

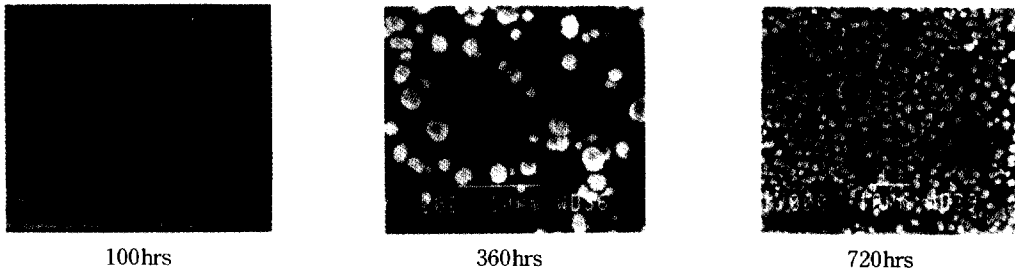


Fig. 10. SEM photographs of the surface of Cu alloy at various immersed time at 40°C (immersed in synthetic sea water).

3.4 분극곡선

3.4.1 온도의 영향

유사해수용액에서 각 온도에 따른 양극분극곡선을 Fig. 11~14에 나타내었다. Fig. 11에서 30°C의 경우에는 부식전위가 -231mV(vs. SCE)였으며 부식전위에서 분극이 증가하면 -115mV에서 76mV(vs. SCE)까지 산화전류가 감소하는 부동태구간(passivation)이 나타난다. 그리고 76mV 이상으로 분극이 증가하면 다시 산화전류가 증가하고 분극이 계속해서 증가해도 산화전류가 일정하게 되는 모습을 보인다. 이러한 실험결과는 30°C에서 부동태화 반응이 일어난다는 것을 알 수 있으며, 이는 침지실험 후 시편의 표면상태로 부터 고찰한 결과들과 일치함을 알 수 있다. 또한 부동태 구간이 알루미늄이나 스테인레스강의 경우처럼 넓은 구간이 존재하지 않는 것은 동합금강의 부동태화 반응이 전체적으로 치밀하게 형성되지 못하기 때문이다.

Fig. 12에서 40°C의 경우에는 부식전위가

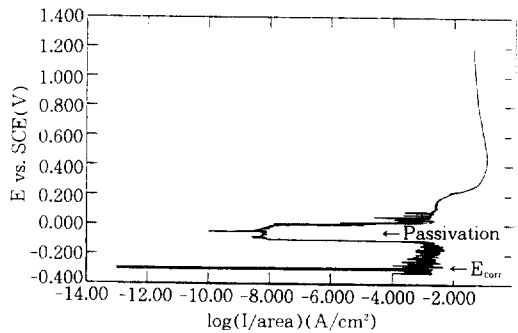


Fig. 11. The anode polarization curve in synthetic sea water at 30°C.

-222mV(vs. SCE)였으며 -169mV에서 약 100mV(vs. SCE)까지 부동태구간을 보이고 있고, 전체적인 경향은 30°C의 경우와 비슷하였다. 하지만 30°C의 경우보다 부동태 구간이 약 78mV 정도로 부동태 구간이 넓은데, 이는 산소의 확산속도가 빨라지므로써 부동태화 반응에 의한 산화피막이 좀 더 치밀하게 형성되기 때문이라고 생각된다. 50°C와 60°C의 경우(Fig. 13 및 Fig. 14)에

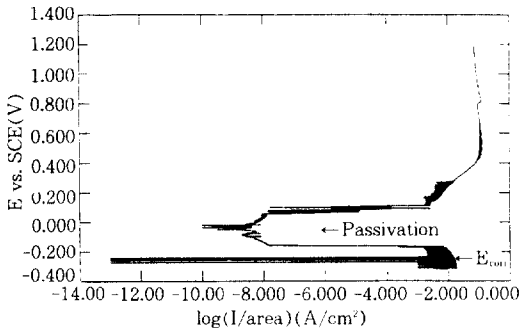


Fig. 12. The anode polarization curve in synthetic sea water at 40°C.

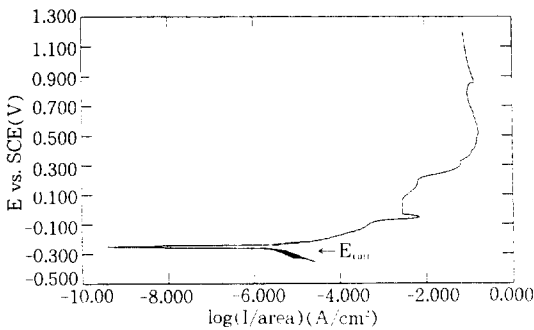


Fig. 13. The anode polarization curve in synthetic sea water at 50°C.

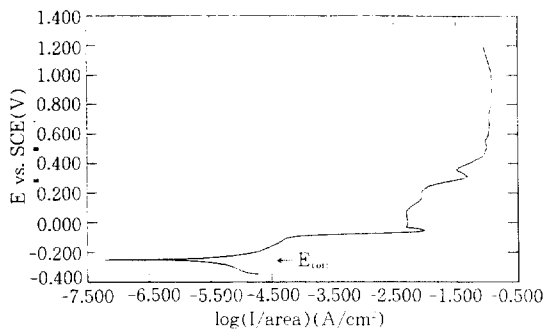


Fig. 14. The anode polarization curve in synthetic sea water at 60°C.

는 각각 부식 전위가 -254mV와 -247mV였으며, 30°C와 40°C의 경우와는 달리 부동태 구간이 나타나지 않았다. 이는 온도변화에 대한 무게감량, 용출된 Cu/Zn 및 침지후의 표면상태에

대한 고찰과 일치함을 알 수 있다. 60°C의 경우에는 40°C에서 나타난 부동태 구간에서 산화전류가 완만히 증가하는 경향을 보이고 있지만 부동태 구간은 나타나지 않았고 다른 경향은 비슷하게 나타나 있다. 이러한 사실은 온도의 증가에 따라 용존산소의 감소로 인해 산화피막의 생성이 어려워지고, 또한 Cl⁻이온이 산화피막을 파괴하기 때문이라고 생각된다.

3.4.2 용존산소의 영향

부동태화반응이 Cu₂O에 의한 산화피막이라는 것을 확인하기 위하여 온도 40, 50 및 60°C에서 N₂ 가스로 purge한 후에 측정된 양극 분극곡선을 Fig. 15에 나타내었다. 이 경우 부식전위는 감소하였으며 부동태구간은 나타나지 않았다. 산소량의 감소로 인해 환원전위가 낮아지기 때문에 부식전위는 더욱 감소하고, 결국 부식반응은 작아짐을 알 수가 있다. 이로써 부동태화 반응은 용존산소에 의한 영향이 크다고 할 수 있다.

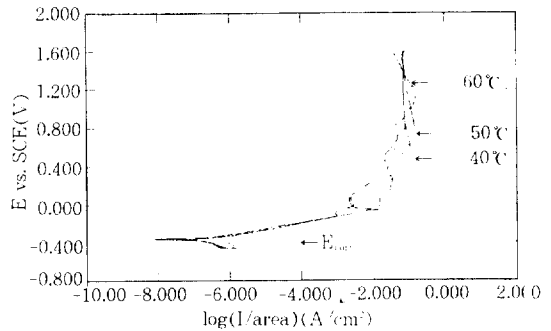


Fig. 15. The anode polarization curve in synthetic sea water after N₂ gas purge at various temperatures.

4. 결 론

유사해수에서 침지실험과 분극곡선의 측정을 통해 동합금강의 부식특성을 고찰한 결과는 다음과 같다.

- 1) 순수에서 무게감량은 온도가 낮을 수록 크

게 나타났으며 시간에 따라서는 감소-증가의 경향을 나타내었다. 이는 온도의 증가로 인한 용존산소의 감소 및 산화피막의 형성과 탈아연에 기인한 것으로 판단된다. 또한 온도가 증가하고 시간이 경과함에 따라 탈아연 현상이 증가함을 보였다.

2) 유사해수에서 무게감량이 30℃와 40℃에서는 증가하다가 일정해지는 반면에 50℃, 60℃에서는 계속 증가하였는데, 이는 부동태현상의 유무에 의한 결과로 생각된다.

3) 유사해수의 30℃와 40℃에서는 부동태영역을 확인할 수 있었지만 50℃와 60℃에서는 나타나지 않았고, 질소로 퍼어지한 유사해수 용액에서도 전 온도범위에서 부동태영역이 관찰되지 않았다. 따라서 부동태화 반응은 용존산소가 중요한 인자임을 알 수 있었다.

참 고 문 헌

- H. H. Uhlig: *Corrosion & Corrosion Control*, 2nd. ed., Wiley, NY. pp. 327-9 (1977).
- R. H. Heidersbach Jr & E.D. Verink Jr: *Corrosion*, Vol. 28, No.11 397 (1972).
- 田大熙: 實用防蝕工學, 태화출판사, pp. 15-6 (1990).
- Federal Register, 36, 126, June 30, (49-CER-Part 192-Subtract 1).
- NACE Standard, RP-01-69 (1972 Revision).
- W. J. Schwerdtfeger: *Master. Prot.*, Vol. 4, No. 9, p. 43 (1968).
- 英國 陰極防蝕電位基準, CP-1021 (1973).
- 中川雅央: 電氣防蝕의 實際, 地人書館, p. 21 (1967).
- J. T. Crennel & L. J. E. Sawyer: *J. Appl. Chem.*, Vol. 12, No. 170 (1962).
- 重野 & 小林: 電氣化學, p. 26, 599 (1958).
- H. Lal & H. R. Thrisk: *J. Chem. Soc.*, p. 2638 (1953).
- T. Hurben: *Acta Chem. Scand.*, Vol. 15, p 1231 (1961).
- A. L. Bacarella & J. C. Griess: *This Journal*, Vol. 120, P. 459 (1973).
- R. S. Cooper & J. H. Bartlett: *ibid*, Vol. 105, p. 109 (1958).
- Alan. K. Hauser & John Newmann: *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 136, No. 11, pp. 3241-55 (1989).
- Moritz Braun & Ken Nobe: *J. Electrochem. Soc.*, Vol. 126, No. 10, pp. 1666-71 (1979).
- 日本腐食防食協會, 金屬防食技術便覽, p. 177 (1972).
- D. R. Cester, et al.: *Linnol. Ocenogr.*, Vol. 12, p. 176 (1967).
- Navy Dep. Spec.: 44T-27b.
- ASTM Standard D1141-75, "Substitute Ocean Water", ASTM Philadelphia, PA (1984).
- G. A. Tresdale, A. L. Dowing, & G. F. Lowden: *J. Appl. Chem.*, Vol. 5, p. 53 (1955).
- N. d. Tomashov: "Theory of Corrosion & Protection of Metals", Trans., ed. Boris. H. Tytell, Isidore Geld & Herman S. Peisor, p. 178, The Macmillan, NY. (1966).
- M. J. N. Pourbaix, *Bull. Soc. Chim. Belg.*, Vol. 53, No. 154, (1944).
- H. Uhlig & J. Gilman: *Corrosion*, Vol. 19, p. 216 (1963).