

용존산소와 수소이온 농도에 따른 탄소강재질 보일러튜브의 부식속도 및 부동태피막 특성에 관한 연구

김현태* · 김용혁 · 백지흠 · 조원일 · 조병원 · 주재백* · 윤경석 · 김장순**
강명수** · 하정수** · 김건영**

한국과학기술연구원 화공연구부, *홍익대학교 화학공학과, **한국전력공사 전력연구원

Effect of Dissolved Oxygen and Alkali Addition on Corrosion Rate and Passivation of Carbon Steel Boiler Tube

H. T. Kim*, Y. H. Kim, C. H. Paik, W. I. Cho, B. W. Cho, J. B. Ju*, K. S. Yun, J. S. Kim**
M. S. Kang**, J. S. Ha**, K. Y. Kim

Div. of Chem. Eng., KIST, Seoul 130-650, Korea

**Dept. of Chem. Eng., Hong-Ik University, Seoul 121-791, Korea*

***Korea Electric Power Research Institute, Yuseong, Taejeon 305-380, Korea*

The corrosion property of carbon steel was evaluated at various dissolved oxygen concentration and pH by potentiodynamic method. In pH 7, the corrosion rate was lowest at 2ppm oxygen content. This minimum was likely due to a difficulty of passive film formation below 2ppm oxygen; oxygen reduction is enhanced above 2ppm O₂. In pH 9, corrosion rate was lowest when the oxygen concentration was below 4ppm, a result of stabilization of oxide film which acted as a barrier to O₂ diffusion toward the metal surface. The pH effect was also investigated according to addition of HCl, NaOH, NH₄OH, Na₃PO₄, or their combination. For below pH 5, the corrosion rate was found to increase resulting from sufficient hydrogen and chloride ions. For pH between 5 and 10, the corrosion rate was found to be lowest and constant due to the oxide film barrier. For pH above 10, as oxide film became more stable, the corrosion rate tended decrease.

1. 서 론

용존산소는 산소환원반응으로 소모되면서 보일러 튜브의 용액내 부식을 가속시키기도 하며, 산화막 형성에 기여하여 부식억제 효력을 지니므로 발전소에서는 탈기기나 O₂-Scavenger를 사용하여 용존산소량을 조절한다. 한편, 튜브 내

에 침적되어 열전달 성능의 저하를 초래하는 무기물을 슬러지 상태로 배출시키거나, 튜브의 국지적인 지점에 생성되는 산성용액(MgCl₂ 등의 염이 가수분해되어 HCl 용액 생성)을 중화하고, 산화막(Fe₃O₄)이 튜브 표면에 밀착하여 보호막의 역할을 충실히 수행할 수 있도록 하고자, NaOH, NH₄OH, Na₃PO₄ 등의 알칼리를 첨가하

여 공급수의 수소이온 농도(pH)를 조절한다.¹⁾ 그러나, 국내 복합화력발전소(가스터빈과 스팀 터빈이 공존하므로써 전력과 열을 동시에 생산)의 경우에는 전력수급 상황에 적극 대처하기 위해 장기간의 운전정지가 불가피하며, 정지시 복수기의 진공이 해소되고, 기동초기에 스팀이 탈기기에 채공되지 못하므로 HRSGs계통(Heat Recovery Steam Generator)에 공기가 유입됨에 따라 효과적인 용존산소량 조절이 어려운 실정 이어서 에코노마이저(economizer) 부위가 산소의 공격을 받아 pitting이 일어날 소지가 다분하다.²⁾ 따라서 본 연구에서는 수소이온과 용존산소농도도 변화에 따른 탄소강재질 보일러튜브의 부식속도 및 부동태피막 특성을 전기화학 측정법을 통하여 고찰하고자 하였다.

2. 실험

2.1 3전극 시스템의 구성

탄소강재질 보일러튜브(SA-178A, 안양복합화력 제공)를 가공하여 면적 0.45cm^2 의 일전극(working electrode)을 제조하였으며 기준전극(reference electrode)으로는 칼로멜 전극을 사용하였고, 상대전극(counter electrode)으로는 탄소막대를 사용했다. PAR 273 potentiostat을 사용하여 탄소강의 polarization curve를 측정하므로써 부식속도 및 부동태피막 특성을 관찰하였다.

2.2 수소이온과 용존산소량의 조절

수소이온농도 변화에 따른 탄소강재질 보일러 튜브의 부식속도 및 부동태피막 특성을 전기화학적으로 고찰하고자 튜브의 국지적인 지점에서 생성 가능한 산성용액인 HCl과, 보일러수의 알칼리치리에 사용하는 NaOH, NH_4OH , Na_3PO_4 의 첨가량을 조절하므로써 pH를 조정하였다.

한편, 용존산소농도 변화에 따른 탄소강의 부식특성을 조사하고자 Corrosion Cell의 purge

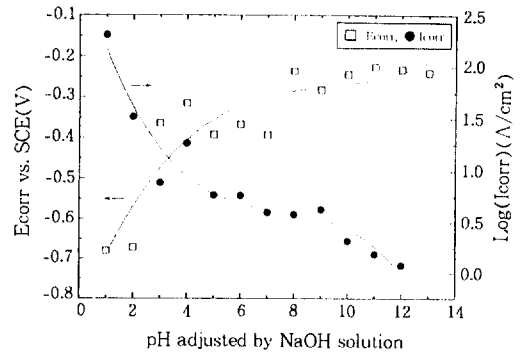


Fig. 1. Variation of I_{corr} and E_{corr} according to pH adjusted by NaOH solution.

tube를 통해 전해질내로 아르곤 가스와 공기를 주입하였다. 이때, 용존산소농도를 SI Model 51B 용존산소미터를 사용하여 측정하였으며 전해질은 pH 7인 중류수와 Na_3PO_4 가 첨가된 pH 10의 알칼리 용액이었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 수소이온농도의 변화

Fig. 1~3은 HCl과 NaOH, NH_4OH , Na_3PO_4 의 첨가량을 각각 조절하여 pH를 증가시켰을때 부식전류와 부식전위의 변화를 보인다. pH 5미만의 영역에서는 pH가 작아질수록 부식전류가 증가하는데 이는 풍부한 수소이온 존재에 따른 수소발생반응의 증가와 염소이온 존재에 의한 pitting의 결과로 생각된다. 반면 pH 5이상 10미만의 영역에서는 부식전류가 감소하여 일정한 값을 유지하였다. 이는 금속표면 위에 다공성의 산화막이 형성되므로써 금속표면과 그 산화막 사이의 pH가 약 9.5로 유지됨에 따라 금속표면으로의 용존산소의 확산속도가 속도결정단계로 작용한 결과라 사료된다. pH를 10이상으로 증가시키면 산화막의 안정화가 증진되어 부식전류는 감소하였다.

Fig. 4는 pH 3.5와 pH 10 용액하에서 측정된 전위-전류분극곡선의 cathodic branch를 선택적으로 보인다. pH 3.5인 경우의 한계전류($50\mu\text{A}/$

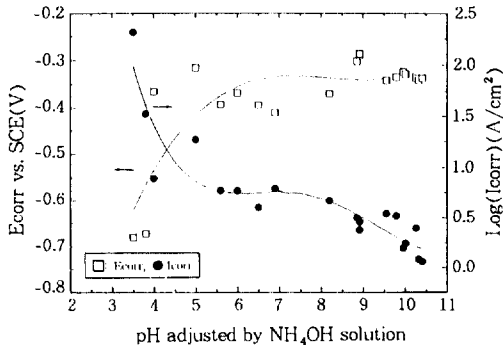


Fig. 2. Variation of I_{corr} and E_{corr} according to pH adjusted by NH_4OH solution.

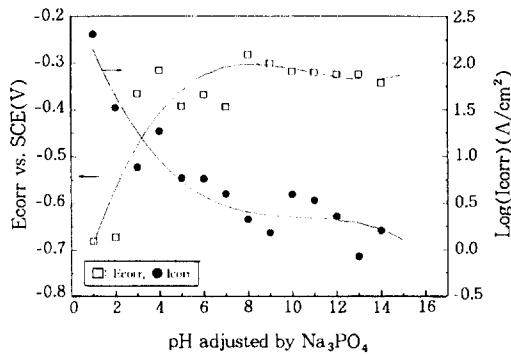


Fig. 3. Variation of I_{corr} and E_{corr} according to pH adjusted by Na_3PO_4 solution.

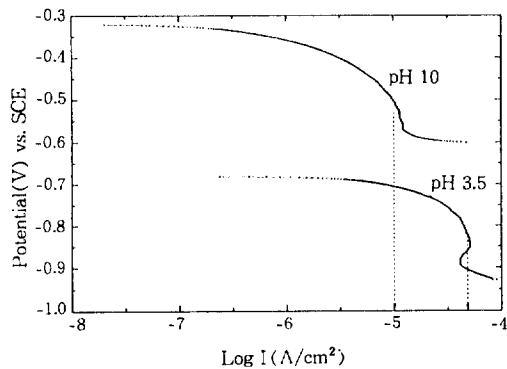


Fig. 4. Comparison of polarization curves(cathodic branch only) in pH 3.5 and 10 solutions.

cm^2)) 보다 pH 10인 경우의 한계전류 ($11\mu A/cm^2$)가 작은 값을 알 수 있는데 이는 수소이온농도 감소로 인하여 전체 cathodic polariza-

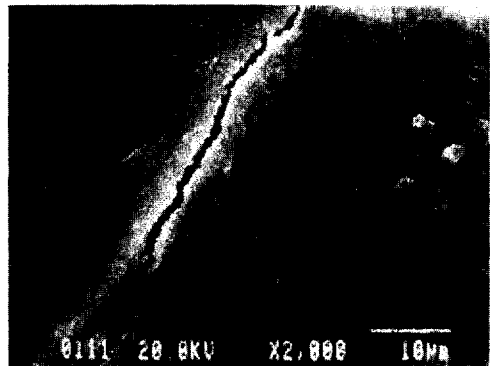


Fig. 5. Scanning electron micrographs of carbon steel solution immersed in (a) pH 3 solution adjusted by HCl, and (b) pH 10 solution adjusted by Na_3PO_4 .

tion에 concentration polarization 기여가 증가하였기 때문이라 판단된다.³⁾

Fig. 5는 HCl이 첨가된 pH 3인 용액에 침착된 탄소강 시편의 전자현미경 사진(a)과 Na_3PO_4 가 첨가된 pH 10인 용액에 침착된 탄소강의 전자현미경 사진(b)을 보인다. 사진 (a)의 경우에는 porous-texture film 및 pitting 현상이 관찰되며 사진 (b)의 경우에는 튼튼하고 밀한 피막 형성을 확인할 수 있다. 한편, 본 연구에서 전기화학 측정법을 통해 도출된 부식속도와 Whitman 등이 질량손실법으로 얻은 부식속도와 비교해 볼 때 그 경향은 일치하였다.⁴⁾

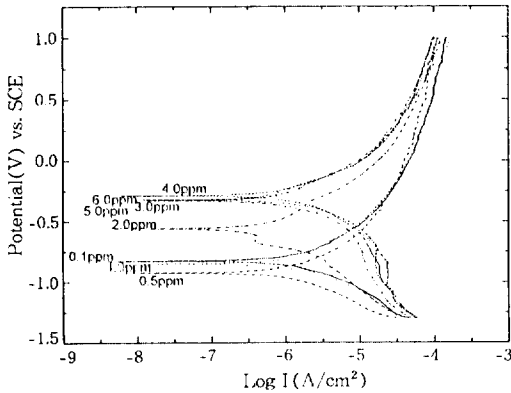


Fig. 6. Effect of dissolved oxygen on polarization curves of carbon steel in neutral water at various pH.

3.2 용존산소농도 변화

3.2.1 중성 용액에서 용존산소농도 변화

Fig. 6은 pH 7인 증류수에서 용존산소농도를 0.1ppm에서 6.0ppm으로 변화시킬 때 측정된 탄소강의 전위-전류분극곡선을 보인다. 각각의 용존산소농도에 있어 anodic branch가 전위의 증가에 따라 지속적으로 증가하는데 이는 중성용액하에서 부동태피막 형성이 용이하지 않은 결과라 생각된다.

Fig. 7은 Na_3PO_4 를 첨가하여 용액의 pH를 10으로 유지시킨 용액하에서 용존산소량 변화에 따른 탄소강의 전위-전류분극곡선을 보인다. pH 7인 경우와는 달리 anodic branch에서 부동태영역이 확연히 존재하였다. 즉, 전위의 증가에도 불구하고 전류밀도는 $10\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 로 유지되었는데 이는 Na_3PO_4 첨가로 인하여 튼튼하고 밀한 부동태피막이 생성되었기 때문이라 사료된다. 또한, pH 7인 경우와 pH 10의 cathodic branch의 Tafel slope을 정성적으로 비교하여 볼 때, pH 10인 경우에 기울기가 더욱 완만한 것을 관찰할 수 있는데 이는 pH 10인 경우에 부식속도에 미치는 용존산소의 영향이 상대적으로 적음을 말해준다.

Fig. 8는 Fig. 6의 전위-전류분극곡선에서 도

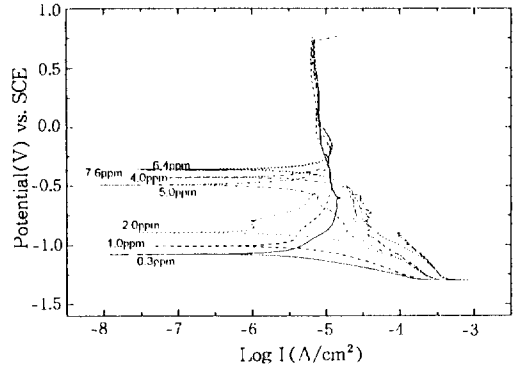


Fig. 7. Effect of dissolved oxygen on polarization curves of carbon steel in Na_3PO_4 solution.

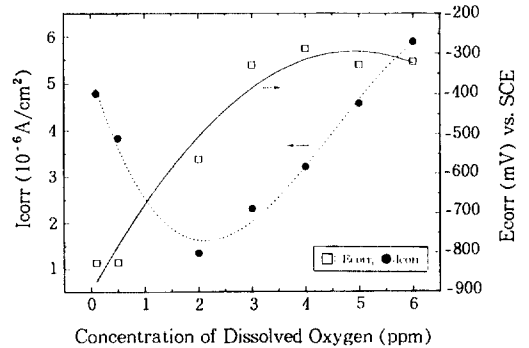


Fig. 8. Variation of I_{corr} and E_{corr} according to dissolved oxygen content in neutral water.

출한 부식전위와 부식전류를 산소농도 증가에 따라 도시한 것이다. 용존산소농도가 2ppm미만에서도 부식전류가 가장 낮았는데 이는 2ppm미만의 용존산소량하에서는 부동태피막의 형성이 용이하지 않으므로, 금속 표면이 용액에 노출됨에 따라, 산소의 확산이 지속적으로 이루어져 부식전류가 증가한 것으로 생각되며, 2ppm 이상일 경우에는 산소환원반응의 증진으로 인하여, 부식전류가 다시 증가하는 것으로 사료된다.

Fig. 9는 Fig. 7의 전위-전류분극곡선에서 도출한 부식전위와 부식전류를 산소농도 증가에 따라 도시한 것이다. 용존산소농도가 2ppm미만에서도 부식전류가 비교적 낮게 유지되었는데, 이는 생성된 부동태피막의 안정화로 인하여

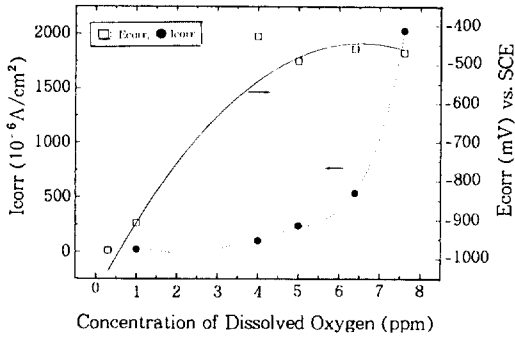


Fig. 9. Variation of I_{corr} and E_{corr} according to dissolved oxygen content in Na_3PO_4 solution.

금속표면으로의 산소확산이 억제된 결과라 생각된다. 그러나, 용존산소량이 지속적으로 증가하면, pH 7일 때와 마찬가지로, 산소환원반응이 활발히 진행되어 부식전류는 다시 증가하였다. pH 7과 pH 10인 용액하에서 용존산소가 충분히 존재하였을 때 부식전류가 급격히 증가하는 것은 바로 용존산소가 산화제로서 작용하였기 때문이며 혼합전위이론(mixed potential theory)을 이용하여 설명가능하다.⁵⁾

4. 결 론

4.1 수소이온농도 변화

pH 5미만일 때, 수소 발생반응의 증가와 염소이온 존재에 따른 pitting의 결과로 부식전류가 증가하였다. pH 5이상 pH 10 미만의 범위에서는 부식전류가 현저히 감소하여 일정하게 유지되었는데 이는 부동태피막이 형성되므로써 산소확산속도가 부식반응의 속도결정단계로 작용한 결과이다. pH를 10 이상으로 증가할 경우 부동태피막의 안정화가 증진됨에 따라 부식속도가

감소하였다.

4.2 용존산소농도 변화

pH 7인 용액하에서 용존산소량이 2ppm 일 때 부식전류가 가장 낮게 관찰되었는데, 이는 2ppm 미만에서는 부동태피막 형성이 용이하지 않으며, 2ppm 이상에서는 산소량 증가로 산소환원반응이 증진된 결과이다. 반면, pH 10인 용액하에서 2ppm 미만의 용존산소량에서도 부식전류가 낮게 유지됨을 관찰할 수 있는데, 이는 부동태피막의 안정화가 이루어져 금속 표면으로의 산소확산이 억제됨으로써 산소 환원반응이 감소한 결과이다.

후 기

본 연구는 한국전력공사 전력연구원 지원(KEPRI-95Y-JO7)하에 수행되었습니다.

5. 참 고 문 헌

1. G.M. Mann, Br. Corros. J., Vol. 12, No1, 1977.
2. D. Lindsley, "Boiler Control Systems", McGraw-Hill, 1991.
3. D.A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", p. 94, Macmillan, 1992.
4. W. Whitman, R. Russel, and V. Altier, Ind. Eng. Chem., Vol. 16, p. 665, 1924.
5. M.G. Fontana, "Corrosion Engineering", 3rd ed., p. 446, McGraw-Hill, 1986.