

## Al-brass와 Ap-bronze 복수기 재료의 해수부식 특성에 미치는 Sulfide와 계면활성제의 영향

김성수 · 우선기\* · 이홍로\* · 김장순\*\* · 김재철\*\* · 김종영\*\* · 김정수

한국원자력연구소, \*충남대학교, \*\* 한국전력연구원

### Effects of Sulfide and Surfactant on Corrosion Behavior of Al-brass and Ap-bronze Tubes

Sung Soo Kim, Sun Ki Woo\*, Hong Ro Lee\*, Jang Soon Kim\*\*, Jae Chul Kim\*\*,

Jong Young Kim\*\*, and Joung Soo Kim

*Korea Atomic Energy Research Institute*

*\*Chungnam National University*

*\*\*Korea Electric Power Research Institute*

A study was done on the effect of sulfide and anion surfactant on corrosion behavior of Al-brass and Ap-bronze condenser tube materials in natural and artificial sea water. It is newly suggested that the anion surfactant containing sulfonate(SO<sub>3</sub>) may be one of the chemical species causing pitting in the Al-brass, in addition to sulfide which has been known to be a cause of pitting in Cu-based alloys. The sulfide increased both the cathodic and anodic reaction rates of Al-brass in artificial sea water, and in artificial sea water with Fe<sup>2+</sup> added mostly increased its cathodic current density. On the other hand, the anion surfactant in artificial sea water increased the anodic current density more than the cathodic current density. However, there were no appreciable effects of sulfide and anion surfactant on the reaction rates of Ap-bronze. It was also observed that the rising times of polarization resistance and corrosion potential were delayed and their saturated values were low, in natural sea water with a high concentration of anion surfactant, compared with those in natural sea water with low anion surfactant concentration.

#### 1. 서 론

Cu-base 합금들은 기계적, 열적 성질이 우수하고, 해수 중에서 cuprous oxide(Cu<sub>2</sub>O)와 같은 표면 보호피막을 형성하므로 부식저항성이 높은 재료로 알려져 해수를 냉각수로 사용하는 복수

기 전열관 재료로 많이 사용되고 있다. 더욱이 Cu기 합금으로 된 복수기 전열관의 경우, 이외에 부식저항성을 향상시키기 위하여 해수에 황산철을 주입하여 전열관 내부 표면에 Lepidocrocite( $\Gamma$ -FeOOH)를 형성시킴으로써 수명을 증가시키고 있다.<sup>1,2)</sup>

또한 사용 중인 복수기 전열관의 효율성을 높이기 위하여 sponge ball cleaning을 적용하여 열전도도를 증가시키고,<sup>3,4)</sup> 염소의 주입으로 해양생물의 서식을 억제하는 등 관의 상태를 최적으로 유지하는 기술이 실용화되어 있다.

그럼에도 불구하고 Cu-base 합금의 경우, 재료에 따라 pitting과 같은 국부부식에 의한 복수기 건전성의 저하와 이에 의한 발전효율 감소가 보고되고 있다.<sup>5,6)</sup> 이와 같은 pitting의 원인은, 손상 복수기 전열관의 pitting 부위에서 황 성분이 검출되므로 해수 중에 존재하는 sulfide(S<sup>=</sup>)로 알려져 왔다. 복수기 전열관에 영향을 미치는 sulfide의 생성원은 분해된 sulfide와 해양생물에 의한 산화생성물 및 다른 오염물질 등이 있는 것으로 알려져 있다.<sup>7-10)</sup>

한편 Al-brass 복수기 전열관의 경우, 1960년을 전후하여 pitting에 의하여 손상되는 수가 급격히 증가하였으나, 이에 대한 대책으로 FeSO<sub>4</sub>를 주입함으로써 손상 복수기 관의 수는 더 이상 증가되지 않은 것으로 보고되었으며, 이것은 FeSO<sub>4</sub>의 투입이 보호성 산화막을 안정화시키기 때문이라고 해석되거나,<sup>11)</sup> Fe 이온의 첨가로 sulfide가 침전되어 sulfide의 효과가 제거되기 때문이라고 해석되고 있다.<sup>12)</sup> 현재 Al-brass가 pitting에 대한 내식성이 더욱 우수한 Ap-bronze로 대체되고 있으나 Ap-bronze도 역시 pitting으로부터 안전한 재료는 아니다.

현재까지 상기재료에 pitting을 유발하는 것으로 알려진 황 성분의 발생원이 명확하게 확인되지 않았으나, 1950년대에 비누를 대체할 상품으로 출현한 합성세제의 주성분이 음이온 계면활성제로써 SO<sub>3</sub>기(sulfonate)를 함유하고 있기 때문에,<sup>13)</sup> 생활하수 오염의 원인중 하나인 합성세제가 하천에서 완전히 분해되지 않고 연안 해수에 유입됨으로 이에 대한 영향 조사의 필요성이 제기되고 있다. 본 연구에서 수행한 분석에 의하면 우리 나라 연안해수에는 sulfonate 계의 음이온 계면활성제가 0.02~0.07ppm 정도 잔류하

고 있다.

따라서, 본 연구에서는 환경오염이 증대됨에 따라 연안해수에 잔류된 음이온 계면활성제와 sulfide의 효과를 자연 및 인공해수에 대해 조사하여, pitting의 원인으로 알려진 S 성분의 또 다른 source중 하나가 sulfonate(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)를 포함하는 음이온 계면활성제라는 것과 Al-brass에서는 음이온 계면활성제가 pitting의 원인으로 작용할 수 있음을 제안하였다.

## 2. 실험

실험에 사용된 재료는 실제 발전소 복수기에 사용되고 있는 Al-brass(78%Cu- 22%Zn-2%Al)와 Ap-bronze(90%Cu-7.4%Sn-1.1%Al-0.64%Zn)이다.

분극실험에 사용한 시편은 전기적 접촉을 위하여 전선을 soldering한 후 epoxy로 mounting하여 절연하고, CW600까지 연마후 아세톤으로 세척하여 사용되었다. 부식거동 시험에는 Gamry CMS 100 potentiostat 및 EG&G 263A를 사용하였으며, 본 논문에서 표시된 모든 전위는 기준전극인 포화 칼로멜 전극에 대하여 측정하였다. 대전극(counter electrode)으로는 흑연봉을 사용하였으며, 6 neck corrosion cell과 투명 아크릴로 만든 30리터 cell을 사용하여 부식거동을 시험하였다. 본 실험에는 인공해수와 호남, 영남, 부산 발전소에서 채취한 자연해수를 용액으로 사용하였다.

Sulfide가 부식전위에 미치는 영향을 평가하기 위하여 A 및 B test의 두 가지 시험이 실시되었다. A test는 corrosion cell에 sulfide(Na<sub>2</sub>S) 0.5ppm이 포함된 인공해수를 장입한 후, 용존산소의 영향을 최소화하기 위해 고순도 질소를 30 분간 purging한 후, 25℃에서 Al-brass는 약 4일간, Ap-bronze는 약 5일간 침지하여 부식전위의 변화를 측정하였다. 침지시험 동안 산소유입을 방지하기 위하여 계속 질소를 흘려 주었

다. 침지 후, 같은 시편을 오염되지 않은 인공해수에 다시 노출시켜 부식전위 및 분극저항의 변화를 시간에 따라 측정하였다. B test는 오염되지 않은 인공해수에 Al-brass 및 Ap-bronze를 약 6일간 미리 노출시킨 후 A test와 같은 방법으로 sulfide에 오염된 용액에 Al-brass는 약 3일간, Ap-bronze는 약 4일간 노출시킨 다음, 오염되지 않은 인공해수에 다시 노출시켜 부식전위의 변화를 측정하였다.

계면활성제가 두 Cu 합금의 부식거동에 미치는 영향을 조사하기 위하여, 호남, 영남, 부산발전소에서 채취한 해수용액에 분극시험용 Al-brass와 Ap-bronze 시편을 설치하고 25°C에서 교반하며 시간에 따른 분극저항 및 부식전위를 측정하였다. 또한 인공해수에 음이온 계면활성제를 각각 0.05ppm, 0.1ppm을 첨가하여 분극저항 및 부식전위의 변화를 시험하였다.

Al-brass 및 Ap-bronze에서 sulfide 및 계면활성제가 potentiodynamic 거동에 미치는 영향을 평가하기 위하여 인공해수에 sulfide 및 음이온 계면활성제 2ppm을 각각 첨가하여 분극거동을 시험하였다. 또한  $FeSO_4$ 의 투입효과가 해수 중의 sulfide 제거에 의해서 나타나는 효과인지를 구분하기 위하여 인공해수에 Fe:S의 비율이 2:10, 10:6, 10:2가 되도록 만든 용액에서 potentiodynamic 거동을 시험하였다.

또한, Fe 이온의 첨가효과를 시험하기 위하여 sulfide 또는 계면활성제로 오염된 인공해수에  $FeSO_4$ 를 적당히 첨가하여 i) Fe-10ppm, ii) Fe-10ppm+계면활성제, iii) 계면활성제 2ppm의 용액에서 교반하며 18일간 Al-brass와 Ap-bronze의 부식률을 측정하고 SEM으로 표면을 관찰하였다. 이 실험에 사용한 음이온 계면활성제는  $NaOSO_3(CH_2)_{12}$ 이었다.

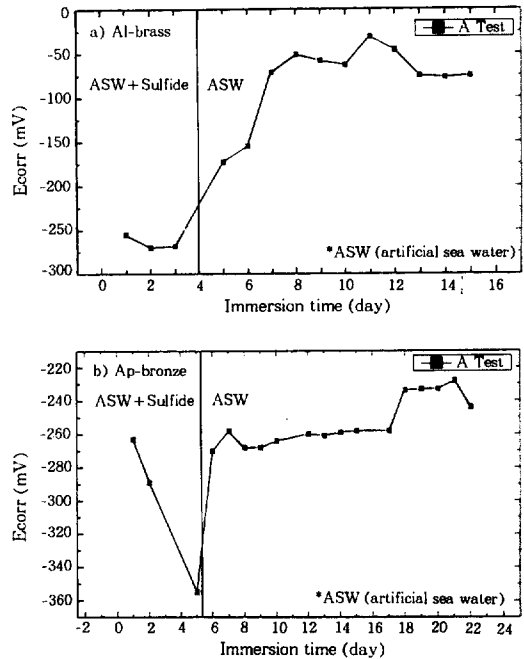


Fig. 1. Corrosion potential changes with immersion time of a) Al-brass and b) Ap-bronze exposed in the artificial sea water containing 0.5ppm S<sup>=</sup> followed by exposure in the same solution free from S<sup>=</sup>.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 sulfide의 영향

Test A의 결과를 Fig. 1에 나타내었다. 초기에 sulfide 첨가 및 탈산소처리된 인공해수에 노출시킨 Al-brass는 오염되지 않은 인공해수에 노출시킬 때 부식전위(OCP, open circuit potential)가 증가하며(Fig. 1a)), 육안으로 시편을 관찰했을 때 porous하며 두껍고 검은 색(cuprous sulfide)의 피막으로 덮여 있었다. Test A에서의 특징은 초기에 sulfide에 노출된 후 sulfide가 포함되지 않은 인공해수에서 15일 정도가 경과하여도 상승된 부식전위(OCP) 값이 인공해수에서의 초기 부식전위 값인  $-280 \pm 10mV$ (Fig. 2a) 참조)으로 회복되지 않는다는 것이며, 이러한 부식전위의 상승은 sulfide 용액에서 형성된 cu-

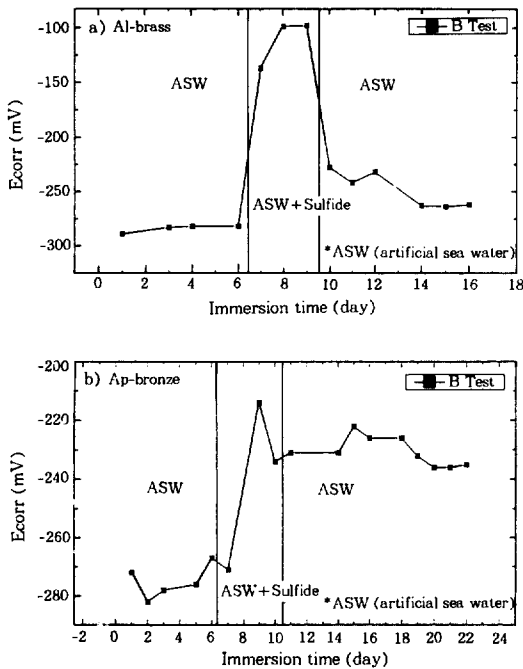


Fig. 2. Corrosion potential changes with immersion time of a) Al-brass and b) Ap-bronze exposed in the artificial sea water free from S<sup>=</sup> followed by exposure in the same solution but containing 0.5ppm S<sup>=</sup>.

prous sulfide 피막에 의해 oxygen 환원반응이 가속되어 환원반응 속도가 증가되기 때문으로 보인다(Fig. 3 참조).

Ap-bronze(Fig. 1b))의 경우 sulfide로 오염된 시편의 부식전위는 인공해수에서 -260mV 정도로 일정하게 유지되고 있는데, 이것은 Al-brass와는 달리 초기 인공해수에서의 부식전위 값(초기 인공해수에서의 부식전위 -275±10mV, Fig. 2b) 참조)과 거의 비슷한 부식전위를 보이고 있다. 이 결과를 보면 Ap-bronze는 sulfide의 영향이 아주 미미하게 나타남을 알 수 있다.

Test B에서는 오염되지 않은 인공해수에서 약 5일간 노출시킨 후 sulfide로 오염된 용액에 투입하여 sulfide 오염의 효과를 관찰하였다(Fig. 2). Al-brass의 경우 5일간 오염되지 않은 해수에 노출한 후 sulfide에 오염시켰을 때, test A

에서와 마찬가지로 부식 전위가 상승하는 경향을 보였으나, 같은 시편을 오염되지 않은 해수에 다시 옮겼을 때, test A에서와는 다르게 부식전위 값이 본래에 가까운 값으로 회복되는 것을 볼 수 있다(Fig. 2a). 이것은 초기에 형성된 cuprous sulfide는 산화피막의 형성을 방해하지만, 먼저 형성된 산화피막은 sulfide에 노출된 후에도 실험기간 내에서는 sulfide에 의한 손상을 거의 입지 않은 것으로 보인다. 반면에, Ap-bronze의 경우 sulfide에 오염된 인공해수에 노출된 후의 부식전위 값이 다시 초기의 값(-275mV 부근)으로 떨어지지 않고 -230±10mV에서 일정한 값을 유지하였다. 이것은 Test A에서 보인 -260mV보다 약간 높은 값으로 측정값의 변화가 심하였다.

이상의 결과에서 보면, Al-brass의 경우 초기 산화피막의 유무에 따라 sulfide 오염에 민감하게 반응하고 있음을 볼 수 있는 반면, Ap-bronze의 경우 film의 유무나 오염원의 상태에 둔감하게 반응하는 것을 볼 수 있다.

Fig. 3은 인공해수 및 인공해수에 sulfide 2ppm을 넣은 용액에서 얻은 양극분극 곡선을 나타내고 있다. Al-brass의 경우(Fig. 3a)) 인공해수에 sulfide를 첨가시키면 인공해수에서 보다 최대 양극전류가 급격히 증가하며, 그 때의 전위도 증가한다. 또한 음극전류밀도도 sulfide를 첨가하면 급격히 증가하는 것으로 나타났는데, 이와 같은 부식전위 및 부식속도의 증가는 sulfide에 의한 passive layer의 구조변화에 기인하는데, cuprous sulfide 피막의 형성에 의하여 치밀한 산화피막의 형성이 방해를 받아 repassivation을 위해 필요한 산화피막의 형성이 충분하지 않기 때문으로 보인다.<sup>7)</sup> 이에 따라 cuprous sulfide의 피막에서의 산소환원반응이 촉진되어 부식전위 증가와 더불어 영성한 피막(cuprous sulfide)의 형성으로 부식속도 또한 증가하는 것으로 유추된다. 특히 FeSO<sub>4</sub>를 함유한 인공해수에서는 sulfide 첨가량의 변화는 Al-

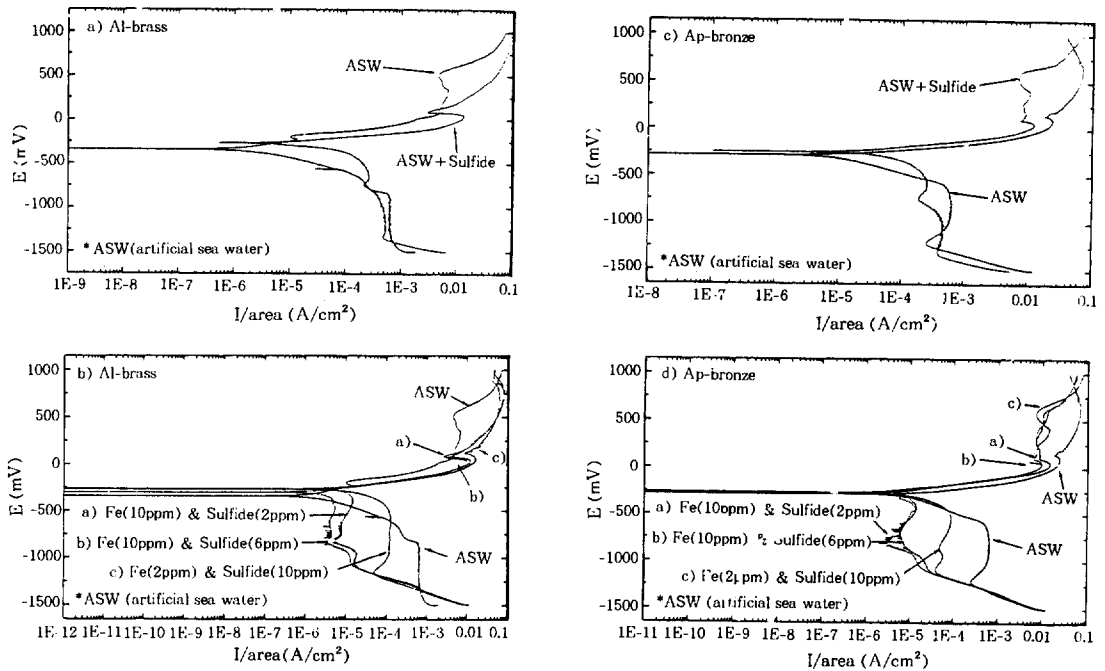


Fig. 3. Polarization behavior of Al-brass and Ap-bronze in the artificial sea waters containing  $S^{2-}$  or  $S^{2-} + Fe^{+2}$ . a) Al-brass ( $S^{2-} = 2ppm$ ), b) Al-brass ( $S^{2-} : Fe^{+2} = 10 : 2, 10 : 6, 2 : 10$ ), c) Ap-bronze ( $S^{2-} = 2ppm$ ), d) Ap-bronze ( $S^{2-} : Fe^{+2} = 10 : 2, 10 : 6, 2 : 10$ ), (Scan rate :  $166.0 \times 10^{-3} mV/s$ , Initial potential :  $-0.5V$ , Final potential :  $+1V$ ).

brass에서 주로 음극반응의 부식전위 및 부식속도를 증가시키는 것으로 나타나고 있다(Fig. 7b)). 이것은  $FeSO_4$ 의 첨가에 의하여 시편표면에 안정한 산화피막의 형성에 기인하는 것으로 생각된다.

한편, Ap-bronze(Fig. 3c)의 경우 sulfide 첨가에 의한 부식속도 및 부식전위의 변화는 Al-brass와 비슷한 양상을 보이나 그 정도는 매우 작게 나타나 Ap-bronze는 Al-brass에 비하여 sulfide의 오염에 둔감한 것으로 나타났다. Sulfide와  $FeSO_4$ 의 혼합의 영향은 Al-brass에서 나타나는 경향과 비슷하게 S/Fe의 비율이 높을 때 음극 반응의 전류 밀도를 높이는 것으로 나타났다(Fig. 3d)).

### 3.2 계면활성제의 영향

사용된 각 지역의 자연해수 분석결과를 Table 1

Table 1. Analysis result of sea water sampled from three different plants

Analysed Item	Beach Name		
	Pusan	Youngnam	Honam
pH	7.2	7.1	8.0
Conductivity, mg/cm	25.8	28.3	28.6
$Cl^-$ , %w/v	1.30	1.51	1.50
$Br^-$ , mg/L	48.4	59.8	55.5
$SO_4^{2-}$ , %w/v	0.19	0.23	0.24
Anion Sulfactant, ppm	0.022	0.068	0.047

에 나타내었는데, 같은 해수를 성분분석 이외에 부식시험을 수행할 목적으로 성분분석 전 해수에 산을 투입하지 않아 분석 결과에서 양이온이 낮게 나타난 것으로 보인다 하지만, 본 연구에서 얻고자하는 계면활성제의 오염농도에는 영향이 없을 것으로 생각된다.

Fig. 4에서 볼 수 있듯이 Al-brass의 경우 계면활성제가 포함되어 있지 않거나 상대적으로

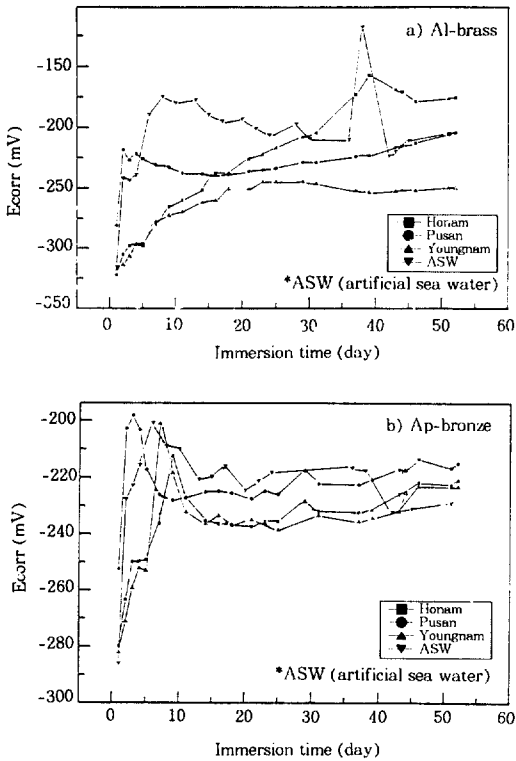


Fig. 4. Corrosion potential changes with immersion time of a) Al-brass and b) Ap-bronze in the sea waters sampled from three different beaches locating around the Pusan, the Youngnam and the Honam plants.

적은 경우에는 초기에 표면 산화피막의 형성으로 부식전위 값은 급격히 상승하였으나, 계면활성제의 양이 상대적으로 많은 영남, 호남에서의 부식전위 값은 서서히 상승하였다. 그러나 Ap-bronze의 경우 Al-brass보다는 영향이 적으나 계면활성제가 많은 해수에서 부식전위의 상승정도 및 일정유지 값(포화부식전위)이 그렇지 않은 해수에서 보다 적게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 5는 각 해역해수에서의 분극저항 변화거동을 보여주고 있다. 분극저항의 변화 거동에 있어서 Al-brass는 인공해수에서나 부산 해수에서는 초기에 급격한 상승을 보이는 반면, 호남이나 영남의 경우 약 15~20일 정도가 지난 후

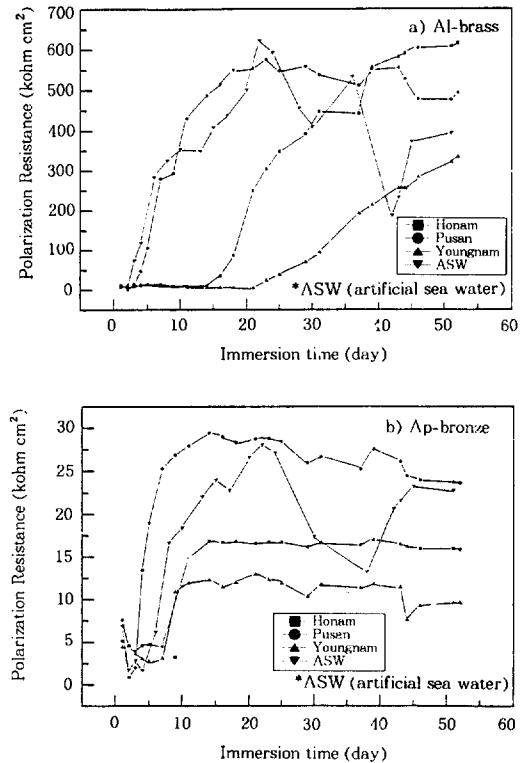


Fig. 5. Polarization resistance changes with immersion time of a) Al-brass and b) Ap-bronze in the sea waters sampled from three different beaches locating around the Pusan, the Youngnam and the Honam plants.

에 분극저항 값이 상승하고 있다. 또한 계면활성제의 양이 상대적으로 많은 호남, 영남 해수에서의 포화(최대) 분극 저항 값은 상대적으로 낮게 나타났다. Ap-bronze의 경우에는 Al-brass와는 달리 분극저항 값의 전체적인 증가폭이 매우 낮았다. 그리고, 호남, 영남 해수에서의 분극 저항 값이 계면활성제의 양이 상대적으로 적은 해수에서의 값보다 낮으며, 증가시기도 약간 늦고 포화 분극저항 값도 Al-brass에서 보다 훨씬 빠른 시간 내에 형성되었다. 이러한 분극저항 변화는 부식전위의 변화와 같은 경향을 보인다. 그러나, 각 해역의 해수에 포함된 계면활성제의 종류가 다르고 해수의 특성에 따른 계면활성제

의 분해속도에 차이가 있을 수 있기 때문에 이러한 차이를 배제하고 부식거동의 일관성 있는 관찰을 위해 일상생활에 사용되어지며 음이온 계면활성제를 함유하고 있는 HiTi를 인공해수에 첨가하여 부식전위 및 분극저항에 미치는 영향을 알아보았으며, 침지시험에는 sodium dodecyl sulfate 음이온 계면활성제를 사용하였다.

Fig. 6에는 인공해수에 음이온 계면활성제를 첨가하여 Al-brass의 부식전위 및 분극저항에 미치는 영향을 각각 나타내었다. 인공해수, 인공해수 +0.05ppm 계면활성제, 인공해수 +0.1ppm 계면활성제 용액에서의 부식전위 변화를 보면, 인공해수에서는 시간에 따라 -240mV 부근에서 -200mV 이상으로 증가하지만 소량의 계면활성제가 첨가되면 부식전위는 -260~-280mV 정도로 낮게 유지되었다. 마찬가지로 분극저항 값도 계면활성제 첨가량이 증가할수록 더 낮은 값을 나타내고 있으며, 계면활성제가 첨가된 경우 첨가되지 않은 경우의 1/3 정도로 낮게 측정되었다. 이러한 현상은 sulfide로 오염된 해수에서의 부식반응과는 달리, 계면활성제로 오염된 해수에서의 부식반응은 환원(음극)반응보다 양극반응이 더 지배를 받는 것으로, 이러한 반응은 일반적으로 많이 관찰되는 부식반응 중의 하나다. 반면, Ap-bronze의 경우는 계면활성제의 첨가에 따른 부식전위 및 분극저항의 변화는 거의 없었다. 이상의 실험결과는 해수중 음이온 계면활성제를 첨가하면 부식전위 및 분극저항의 증가는 감소하고, 계면활성제의 농도가 어느 정도의 범위 내에서는 계면활성제의 농도가 증가함에 따라 분극저항의 증가크기가 감소하며, 또한 분극저항이 증가하기 시작하는 시간은 길어지는 효과가 있다는 것을 보여주고 있다. 즉, 해수에 계면활성제의 첨가는 Al-brass의 부식저항성을 감소시키는 것으로 확인할 수 있다.

Fig. 7a)에는 인공해수에 계면활성제 첨가가 Al-brass의 분극 거동에 미치는 영향을 나타내었으며, sulfide의 첨가 효과와는 달리 양극 반

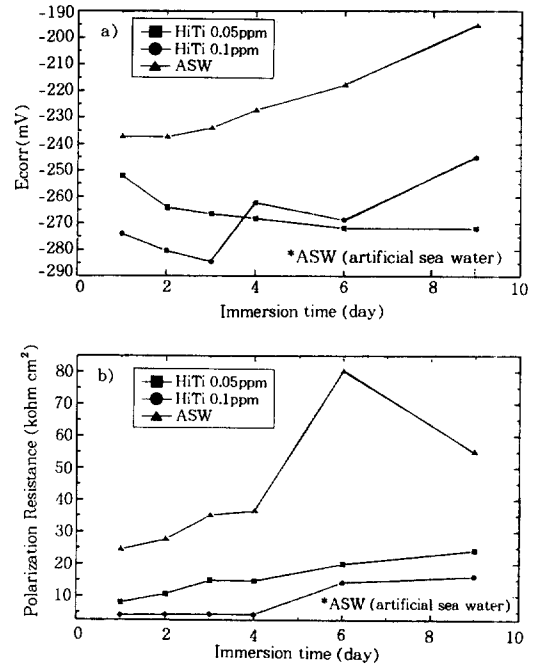


Fig. 6. a) Corrosion potential and b) polarization resistance changes with immersion time of Al-brass in the artificial sea water containing surfactant of 0.05ppm or 0.1ppm.

응의 전류밀도가 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 7b)에는 인공해수에 계면활성제를 첨가하여 Ap-bronze의 분극 거동에 미치는 영향을 나타내었으며, 음극 반응에는 거의 영향을 미치지 않으나 양극 반응에서도 Al-brass에서의 결과와는 달리 전류 밀도를 낮추는 것으로 나타났으나 그 정도는 아주 적다.

따라서, 관찰된 결과를 종합해 보면, sulfide는 음극 반응에 주로 영향을 미치는 반면 계면활성제는 양극 반응의 전류 밀도를 높이는 효과를 나타낸다. 동합금 복수기 전열관에서 나타나는 pitting 현상은 국부적으로 금속이 녹아 나오는 현상에 기인하며 이것은 원천적으로 양극 반응에 의하여 조절되는 것이므로 sulfide보다는 양극 반응의 전류밀도를 높이는 계면활성제가 pitting의 주 원인이 될 수 있다. 이에 대한 또 다른 이유로는 미국의 경우 알킬 벤젠 설포산 나

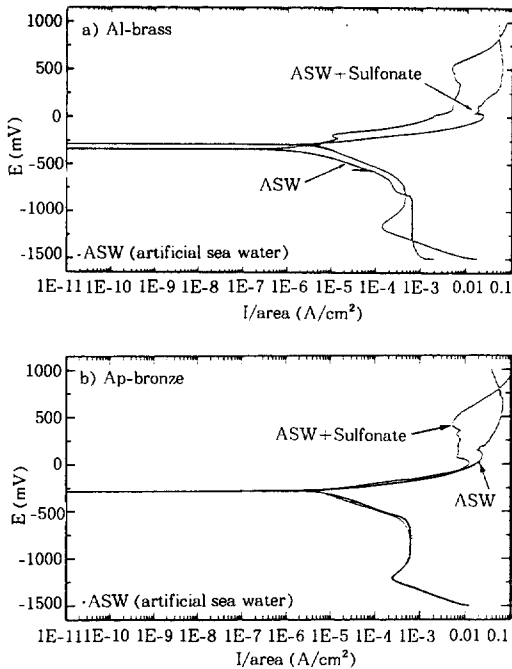


Fig. 7. Effect of surfactant(2ppm) in the artificial sea water on the polarization behavior of a) Al-brass and b) Ap-bronze.

트름을 기본으로 하는 합성세제의 사용량이 급격히 증가한 시기가 pitting에 의하여 손상된 Al-brass 복수기 관의 수가 급격히 증가한 시기보다 5년 정도 앞선다는 사실이다.<sup>14)</sup>

또한 계면활성제는 다음과 같은 특성을 가지므로 이 가설을 뒷받침한다. 계면활성제가 해수에서 동합금에 미치는 영향은 확실히 알려져 있지 않으나 계면활성제의 거동은 다음과 같다.<sup>15)</sup> 일반적으로 계면활성제 분자는 Fig. 8a)의 그림과 같이 친수성의 머리기(hydrophilic head group)와 탄화수소 사슬로 된 소수성의 꼬리기(hydrophobic tail group)의 두 부분으로 구성되어 있다. 수용액상에서 계면활성제의 친수기는 물과의 친화성이 좋아 물에 잘 녹으려 하지만, 소수기는 물과의 친화력이 없으므로 물로부터 반발하는 힘을 가지고 있다. 그러므로 친수기는 물 쪽으로 놓이는 경향이 있고, 소수기는 물을 멀리하므로 물의 표면이나 금속 쪽에 붙으려는

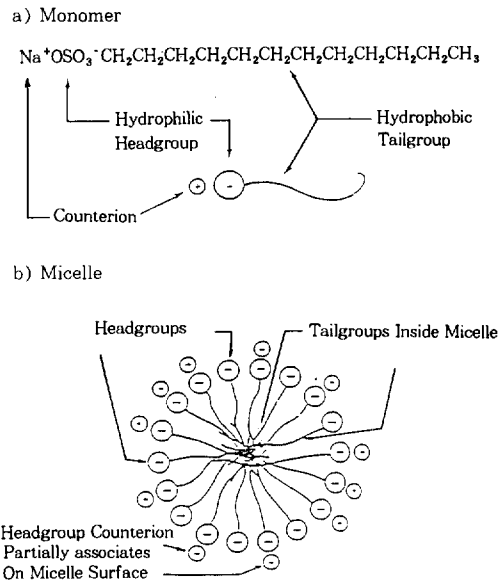


Fig. 8. Schematics of the structures of surfactants, a) monomer and b) micelle.<sup>15)</sup>

경향이 있다. 그러므로 농도가 어느 정도 증가 되면 용액의 성질에 변화가 생겨 콜로이드 상태의 Fig. 8b)와 같은 micelle을 형성하며, 이와 같은 미셀의 표면은 음전하를 띤 전기적 집합체로 되어 양이온(Cd<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> 등)이 흡착하게 된다. 한편 pore 또는 hole 등에 소수성기의 꼬리부분이 접촉되어 Fig. 9의 그림과 같은 형태로 존재한다고 알려져 있다.<sup>15)</sup>

계면활성제는 피막의 형성뿐만 아니라 표면의 반응에서도 대단히 중요한 역할을 하는 것으로 보이며, 계면활성제의 종류에 따라서 복수기 전열관의 표면에 부착되어 이들에 의한 보호피막의 형성이 매우 달라질 것으로 예상된다. 계면활성제는 분자량이 수백에서 수천에 이르는 분자이며 분자의 굵기는 수십Å 정도이다. 또한 이것은 표면에 붙어 머물기만 하는 것이 아니라 물과 멀어지기 위하여 산화물 사이, 부착물사이, 미소 균열사이를 파고 들어가려는 경향을 가질 뿐만 아니라, 화학적으로는 계면에너지의 변화를 일으켜 계면의 평형을 심하게 변화시킬 것이



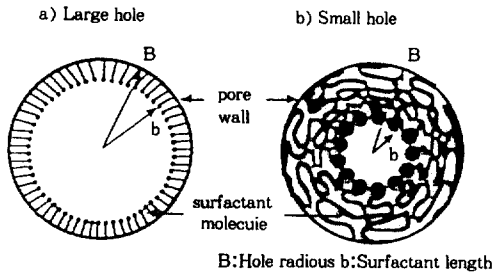
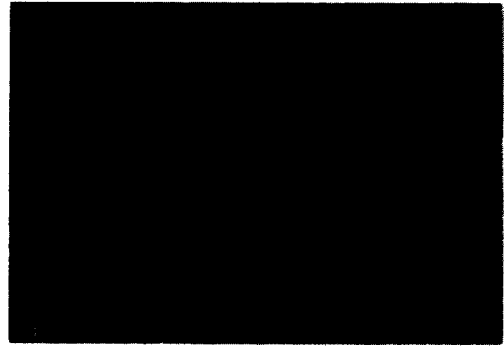


Fig. 9. Behavior of surfactant in a) a large hole and b) a small hole locating on a material surface.

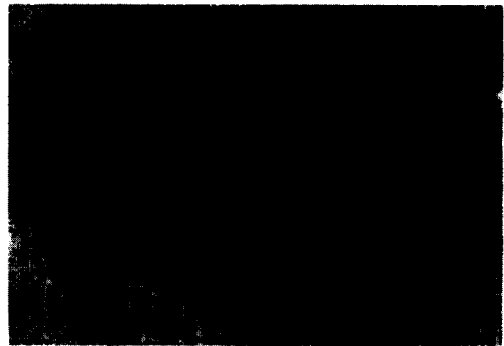
다. 이와 같은 계면활성제의 거동은 산화물과 금속 사이의 틈새를 파고들어 산화물을 분리시키고 금속 재료에 존재하는 미세한 hole을 파고들며 집적되어 계면의 확산 층을 얇게 하고 양극 반응을 촉진하므로 금속의 작은 틈새가 pit 또는 균열로 발전하는 데 결정적인 역할을 할 것으로 판단된다.

### 3.3 부식용액의 변화 및 부식시편 표면조직 관찰

인공해수에 불순물을 넣고 침지부식 시험 중 부식시험 용액의 변화양상을 살펴 본 결과를 보면,  $Fe^{++}$  ( $FeSO_4$ 로 첨가) 이온만 10ppm 첨가한 용액에서는 첨가 후 곧 용액이 붉게 변하기 시작하였으며, 약 하루가 지나면서부터 Fe 화합물의 침전이 관찰되었고 침전상부 용액은 약간 탁한 형태로 남아 있었다. 한편, 계면활성제만 2ppm 첨가한 용액은 색깔이  $Cu^{++}$  이온의 푸른색을 띄었고 시간이 갈수록 색깔은 점차 진해졌으며 푸른색 화합물 침전이 일어났다. 이것은 계면활성제의 작용으로 시편표면에 동산화물 피막형성이 방해되어  $Cu^{++}$  이온이 계속 침출되어 푸른색의 동 화합물이 침전된 것으로 생각된다. 그러나,  $Fe^{++}$  10ppm과 계면활성제 2ppm을 함께 첨가된 용액에서는  $Fe^{++}$ 만을 첨가한 경우보다 좀더 빨리 붉게 변하면서 수 시간 후에는 약간 덩어리진 형태로 투명한 우무와 같은 영긴 침전이 발생하였으며, 침전 위 부분의 용액은



(a)

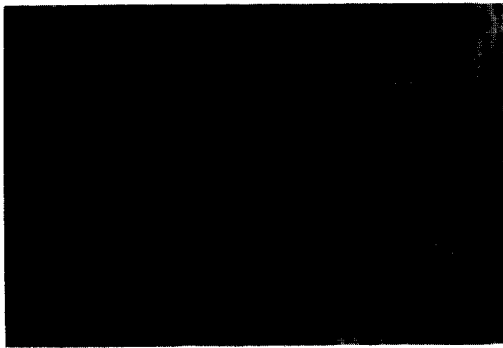


(b)

Fig. 10. Surface morphologies of Al-brass immersed in the artificial sea water containing a) 2ppm surfactant and b) 2ppm surfactant+ 10ppm  $Fe^{++}$  for 18 days.

맑은 색깔이었으며 전혀 푸른색을 나타내지 않았다. 이것은 모든  $Fe^{++}$ 가 계면활성제와 먼저 반응하여 침전을 형성하였으나, 계면활성제가 직접 시편표면에 작용하여  $Cu^{++}$ 을 용출해 내지 못하였음을 나타내는 것으로 첨가된  $Fe^{++}$ 가 계면활성제의 역할을 방해하는 것으로 추정된다.

Fig. 10a)은 계면활성제만을 투입한 용액에서 침지실험을 한 후의 Al-brass 표면을 SEM으로 관찰한 사진이다. 이 사진에서 보면,  $Fe^{++}$ 만을 첨가한 용액에서 실험한 시편(Fig. 10b))과는 다르게 시편표면에 동산화물로 보이는 부착물은 거의 발견되지 않으며, 약 500배의 배율에서 보면 굵긴 흔적과 같은 것이 많이 관찰되었다. 이것을 확대하여 보면 Fig. 11과 같이 작은 균열



(a)

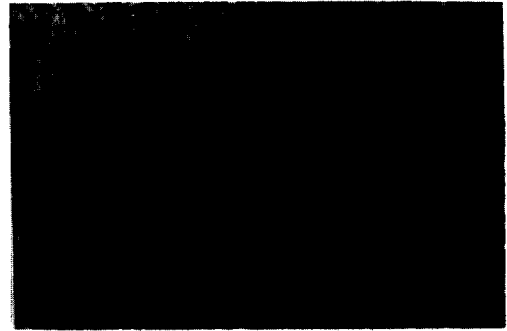


(b)

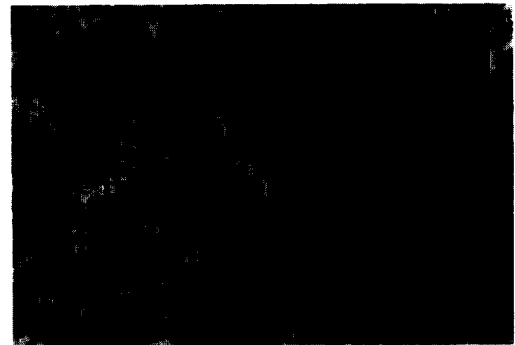
Fig. 11. Defects, such as a) cracks and b) holes formed on the surface of Al-brass immersed in an artificial sea water containing 2ppm surfactant for 18 days.

이나 구멍이며,  $Fe^{++}$  이온 및  $Fe^{++}$ +계면활성제 용액의 시편에서는 거의 관찰되지 않는 양상으로, 이와 같은 작은 결함이 pitting으로 발전하는 site로 작용하는 것으로 보인다. 같은 시편에서 다른 부위에 대해 확대하여 관찰한 결과 1 마이크로 이하의 두께와 수십 마이크로에 이르는 균열과 상당한 깊이를 가지는 구멍을 관찰할 수 있었다.

$Fe^{++}$ +계면활성제 용액과 계면활성제 용액의 차이는 단지  $Fe^{++}$ -10ppm의 존재 유무뿐이지만 Al-brass의 표면 양상은 매우 큰 차이를 보이는 것으로 나타나, 계면활성제의 역할은 재료의 표면에 형성되는 동산화물의 분리를 현저히 증가시킬 뿐만 아니라, 재료의 표면에 정전기적, 물



(a)



(b)

Fig. 12. Surface morphologies of Ap-brass immersed in the artificial sea water containing a) 2ppm surfactant and b) 2ppm surfactant+ 10ppm  $Fe^{++}$  for 18 days.

리적, 화학적 작용으로 산화물의 형성 속도보다  $Cu^{++}$  이온의 용출 속도를 더 빠르게 만드는 효과를 가지는 것으로 보인다.  $Fe^{++}$  이온의 효과는 계면활성제의 영김 현상을 촉진하여 계면활성제의 역할을 무력화시킴으로써  $Fe^{++}$ +계면활성제 용액에서 실험한 재료의 표면 양상은  $Fe^{++}$  이온만을 투입한 경우와 거의 유사하게 관찰되었다.

Ap-bronze의 경우(Fig. 12), 계면활성제만을 투입한 용액의 시편은 시편의 표면에 동산화물로 보이는 부착물이 거의 없었으나, 이 시편에서는 Al-brass에서 관찰되는 작은 균열이나 구멍은 관찰되지 않으므로 Ap-bronze는 Al-brass에 비해 계면활성제에 상대적으로 강하고 따라

서 해양오염에 따른 잔류 세제에 대한 저항성을 가져 pitting에 의한 복수기관의 누설 사고를 낮추는 것으로 보인다. 실제로 가동중인 발전소에서 보면, Al-brass 보다 Ap-bronze 전열관의 손상이 현저하게 적은 것으로 경험되고 있다.

Pitting에서 나타나는 S의 정확한 source는 아직 확인되지 않았지만 pitting은 국부적인 양극 반응으로 나타나는 현상임에 비추어 Al-brass의 pitting 원인 중의 하나가 음이온 계면활성제인 것으로 보인다. 이상의 실험결과에서 관찰된 것을 토대로 하여 볼 때, 그 이유는 1) 음이온 계면활성제는 양극 반응의 전류 밀도를 증가시키며, 2) 표면에 결합한 소수성의 head가 금속의 hole 등에 흡착 또는 집적되어 산소의 접근을 억제하고 micro cell을 형성함으로써 국부적으로 금속이온의 용해를 촉진시키고, 3) Al-brass에 대한 계면활성제의 효과 시험에서 깊은 hole이나 균열을 형성시키는 것으로 관찰되었으며, 4)  $SO_3^-$ 기(sulfonate) 또는  $SO_4^-$ (sulfate)를 함유한 음이온 계면활성제는 생활 하수로부터 유입되어 연안해수에 잔류하여, 오염의 증가에 따라 연안에서의 계면활성제 농도는 증가할 것이며, 5) pitting에 의해 손상된 복수기관의 수가 급격히 증가한 시기와 음이온 계면활성제를 주성분으로 하는 합성세제가 출현한 시기가 1950년대로 거의 비슷하기 때문이다.

#### 4. 결 론

1. Al-brass 및 Ap-bronze에서 sulfide는 양극 및 음극 반응을 증가시키나, 음극 반응 전류 밀도의 변화에 더 큰 영향을 미친다.

2.  $FeSO_4$  및 sulfide가 혼합되었을 때  $S^-/Fe^{++}$ 의 비율이 높아지면 두 합금에서 음극반응의 전류밀도가 높아진다.

3.  $SO_3^-$ (sulfonate)를 포함하는 음이온 계면활성제는 두 합금에서 음극 반응의 전류 밀도에는 거의 영향을 주지 않는 반면, Al-brass에서는 양

극 반응의 전류 밀도를 10배 정도 증가시킨다.

4. Ap-bronze는 시험 용액의 변화에 대해 둔감한 반면, Al-brass는 계면활성제만을 함유한 용액에서 시험한 경우, 시편의 표면에서 구멍이나 미세 균열이 발견되는 등 시험 용액에 매우 민감하다.

5. 계면활성제를 함유한 용액에  $FeSO_4$ 를 첨가한 경우 우무와 같은 침전이 생기며 계면활성제의 작용이 없어지는 것으로 보아  $Fe^{++}$  이온의 첨가에 의한 방지효과는  $Fe^{2+}$ 의 계면활성제 제거에 의한 것으로 보인다.

#### 참 고 문 헌

1. J. E. Castle and D. C. Epler, Corrosion Science, **16**, 145 (1976).
2. D. C. Epler and J. E. Catle, Corrosion, **35**(10), 451 (1979).
3. K. W. Herman and J. G. Knudsen, "The Use of a Novel Portable Fouling and Corrosion Monitor-Recorder in Industrial Cooling Water Systems", Drew Industrial Division, New Jersey, U.S.A., 1979.
4. H. T. Michels, W. W. Kirk and A. H. Tuthile, Nucl. Energy, No. 4, 335 (1978).
5. J. G. Parker and J. A. Rosoow, Br. Corros., **16**(2), 107 (1981).
6. C. A. C. Sequeira, Br. Corros., **30**(2), 137 (1995).
7. A. Schussler and H. E. Exnert, Br. Corros., **34**(11), 1803 (1993).
8. M. R. Reda and J. N. Alhajji, Br. Corros., **30**(1), 56 (1995).
9. S. R. de Sanchez and D. J. Schiffrin, Br. Corros., **22**(60), 585 (1982).
10. B. C. Syrett, Br. Corros., **21**(3), 187 (1981).
11. G.A. Gehring Jr., EPRI CS-4329-SR Section 12, (1985).

12. B. C. Syrett, EPRI CS-4329-SR Section 11, (1985).
13. 국순환 외, "콜로이드와 계면활성제", 대광서림, (1995).
14. 오성근, 과학동아 1996년 3월호 특집, 계면공학.
15. 이근우, 박사학위논문 (미셀과 한외여과막에 의한 유해금속이온 및 시안의 제거), 1995.