

열교환기용 동계합금 Tube의 해수부식 거동에 대한 Fe^{2+} 이온의 영향

하 재 기* · 권 영 각** · 황 재 석***
*김천과학대학, **포항산업과학연구원, ***영남대학교 기계공학부

Effect of Fe^{2+} -ions on Corrosion Behavior of Copper Alloy Condenser Tubes in Sea Water

J. K. Ha, Y. G. Kweon, J. S. Hawong

*Department of Automobiles, Kimchon Science College, Kimchon 740-200, Korea
**Research Institute of Industrial Science & Technology, Pohang 790-600, Korea
***School of Mechanical Engineering, Yeungnam Univ. Kyongsan 712-749, Korea

Corrosion behavior of Cu alloys used in condenser tubes in fossil power plant was studied in seawater containing Fe^{2+} ions added to improve the corrosion resistance of the tubes. Electrochemical analysis and corrosion test using a simulator of condenser tubes in which the seawater flows inside of the tubes were performed in seawater with various Fe^{2+} ion concentrations. The results showed that the addition of Fe^{2+} ions in seawater was effective on improvement of corrosion resistance of Cu alloys (Cupro-nickel alloy C7060 and aluminium brass C6872). However, the concentration of Fe^{2+} ions was not proportional to the enhancement of corrosion resistance. In the results of polarisation test, the increase of Fe^{2+} ions in low concentration range below 0.05 ppm decreased the corrosion current of tube materials, while, in high concentration range, the corrosion current varied irregularly with the variation of Fe^{2+} ion concentration and the immersion time of tubes in seawater. In simulator test, the addition of Fe^{2+} ions with the concentrations of 0.05 and 0.1 ppm was found to be very effective on improvement of corrosion resistance of tubes.

Keywords : Cu alloys, Fe^{2+} ion.

1. 서 론

해수를 사용하는 열교환기에는 여러 가지 재료의 튜브가 사용되고 있으나 일반적으로 Cu합금계의 튜브가 많이 활용되고 있다. 해수에 의한 부식방지를 위해 튜브 입구 water box에는 희생양극이나 전기방식에 의한 방식법을 적용하고 있으나 이는 수 미

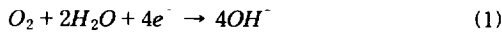
터 이상의 길이를 갖는 튜브의 안쪽에는 방식작용을 하지 못하므로 해수중에 Fe^{2+} 이온을 투입하여 튜브의 내식성을 향상시키는 방법이 이용되고 있다. 이 방법은 해수 열교환기에서 일어나는 부식형태중에서 관의 입구에서 일어나는 Inlet Attack과 해수중의 Mn이온이 환원되어 산화피막을 약화시킴으로써 일어나는 Malignant Erosion-Corrosion에 아주

효과가 있으며 모래의 유입에 의한 Sand Erosion이나 Sulfide Corrosion에 대해서도 효과를 발휘하는 경우가 많은 것으로 알려져 있다.¹⁾

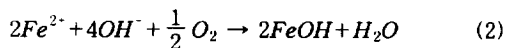
Tanabe²⁾는 실제 Condenser Tube와 유사한 환경을 만들어서 Fe²⁺이온 투입을 하면서 해수를 흘려주어 그 효과를 측정하는 시험을 하였다. 그의 실험에서는 해수에 노출된 시간에 따른 분극곡선의 거동을 비교하였으며, 시간의 경과에 따라서 음극반응곡선이 저전류 쪽으로 이동하는 경향이 뚜렷하게 나타났다. 이러한 경향이 나타나는 현상을 경시변화라고 한다. Heaton³⁾의 논문중에 Fe²⁺이온의 주입으로 동합금의 내식성이 향상되는 원리를 간단히 인용하면 다음과 같다.

1.1 음극반응(Cathodic Reaction)

해수에서의 음극반응은 아래 식 (1)과 같이 이루어지며, 산소가 환원되는 반응을 일으킨다.



그러나 해수중에 포함되어 있는 Fe²⁺이온이 Hydroxy 이온과 반응하게 되면 Lepidocrocite의 비용해성 피막(Insoluble Film)이 형성되어 산소의 환원반응이 억제된다.



Lepidocrocite는 일부가 금속의 표면에 부착되어 Inhibitor로 작용한다. 이러한 영역이 형성되면 Cathodic Polarization이 일어나는데 필요한 전류밀도가 저하된다. 즉 확산하는 산소와 이온화되는 금속사이에서 일어나는 전자의 이동영역이 작아지게 되어 부식반응을 억제할 수 있다.

1.2 양극반응(Anodic Reaction)

부식용액중에 Ferrous Sulfate를 주입하고 일정 시간이 지나면 양극분극(Anodic Polarization)이 일어나는 전류밀도가 감소한다. 이러한 거동을 나타내는 것은 반응장소로 이온들이 지나는데 장애가 되는 비용해성 산화물의 형성으로 부동태화가 일어나기 때문이다. 빠른 유속의 Impingement Flow에

서 일어나는 Impingement Corrosion에서 유속 단계가 금속의 이온화과정이기 때문에 Fe²⁺이온을 주입하면 양극반응(Anodic Reaction)이 억제되어 Impingement Corrosion의 발생을 억제하는 효과가 있다.

본 연구에서는 해수 중에 Fe²⁺이온을 첨가하였을 때 열교환기용 튜브의 부식거동이 어떠한 영향을 받게되는가를 알아보기 위하여, 열교환기용 튜브로 많이 이용되는 동계합금 C6872, C7060계열의 튜브를 시험재료로 하여 시간경과에 따른 전기화학적 거동 변화를 고찰하고, 실제 부식시험으로써 열교환기 부식 Simulator를 이용하여 일정한 유속으로 흐르는 해수에 Fe²⁺이온을 첨가하여 튜브의 부식거동^{4,5)}을 관찰 및 분석하였다.

2. 실험방법

2.1 시험재료

본 연구에서는 시험을 위한 튜브재료로써 Aluminium Brass로 알려져 있는 동계합금 C6872 (76%Cu, 22%Zn, 2%Al)와 90/10 Cupro-Nickel 합금인 C7060 (10%Ni, 1.5%Fe, max. 1.0%Mn, Cu bal.) 재료를 사용하였다. 이들 재료의 인장강도, 열전도도, 해수중 부식속도 등을 Table 1에 나타냈다. 부식속도는 해수에 장기간 튜브를 노출시켰을 때, 튜브표면에 발생한 부식속도를 의미한다. 6872는 7060에 비해 인장강도와 열전도도가 각각 약 20%, 120% 높으며, 해수중 부식속도는 6872가 7060보다 약 25배정도 높다. 시험재료에 대한 조직 관찰은 광학현미경을 이용하였으며, 이때 에칭 용액은 아세트 산, 질산, 아세트산을 부피비율로 1 : 1 : 2 로 혼합한 용액을 사용하였다.

Table 1. Some properties of used tube materials.

	C6872	C7060
Tensile Strength (kg/mm ²)	45	36
Thermal Conductivity (cal/cm ² sec °C)	0.24	0.11
Corrosion rate in Seawater (mm/y)	0.025	0.001

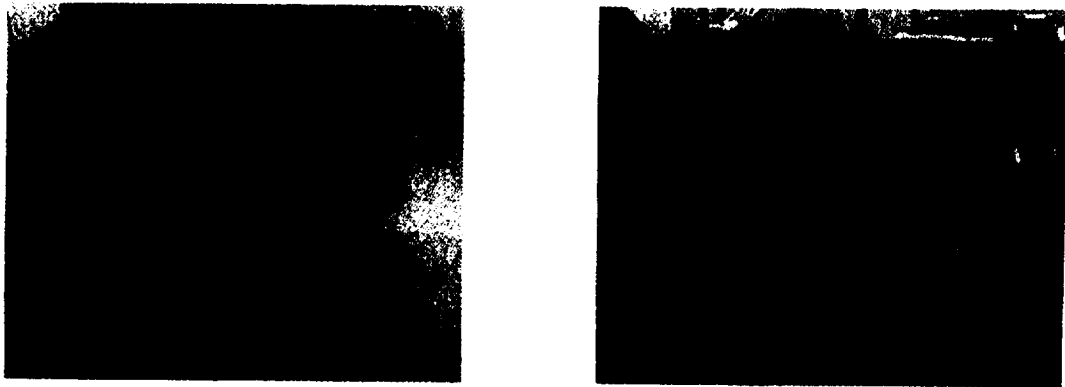


Fig. 1. Corrosion simulator of heat exchanger tube in seawater.

2.2 전기화학시험

해수 중에 Fe^{2+} 이온이 첨가되면 동합금의 표면에 형성되는 산화피막의 강도를 증대시켜 합금의 내식성을 향상시키는 효과가 있다. 이러한 Fe^{2+} 이온의 첨가에 따른 동합금의 내식성변화를 조사하기 위해 전기화학시험을 수행하였으며 시험장치는 EG & G사의 Potentionstat Model 273A를 사용하였다.⁶⁾

시험셀(Test Cell)은 두께 5 mm, 가로 80 mm, 세로 15 mm인 EG & G사의 평면셀(Flat Cell)을 사용하였는데, 동합금 파이프를 평평하게 펴서 Fe^{2+} 이온의 농도를 조절한 해수중에 침지하여 1일, 7일, 14일, 28일이 경과한 후에 시편을 꺼내어 분극곡선을 측정하였다. 이때 해수의 양은 3 l로 하고 침지하는 동안 마그네틱 스티터를 이용하여 해수를 교반시켰다. 해수 중의 Fe^{2+} 이온의 농도는 각 용기에 필요한 양만큼의 $FeSO_4 \cdot 7H_2O$ 를 첨가하여 조절하였다.

2.3 Simulator 시험

부식 Simulator 시험장치는 시험 튜브재료가 이용되는 발전소 복수기의 운전상황을 모사 할 수 있도록 제작하였으며, 시험장치 사진을 Fig. 1에 나타냈다. 자체적으로 직접 제작한 실험장치로써 그 구성은 크게 시험용 튜브 장착부, 해수 순환장치로 나눌 수 있다. 시험용 튜브는 길이 30 cm, 외경 25.4 mm, 두께 1.245 mm의 튜브를 사용하였다.

해수 순환장치는 챔버와 순환펌프로 구성되는데, 챔버는 실험에 사용한 해수를 저장 및 회수하는 장

치로 저장용량은 100 l이다. 또, 한 챔버당 4개의 튜브를 동시에 시험할 수 있도록 설계·제작하였다.

한편, 실험에 사용한 해수는 자연해수를 사용하였으며, 해수의 유속은 3 m/sec 이고 해수중 Fe^{2+} 이온 농도는 0.1 ppm과 0.05 ppm으로 나누어 실험하였다. 시험기간은 70일이었으며 시험 중 때때로 해수를 전체적으로 교환하여 주었다. 시험조건을 요약하여 Table 2에 나타내었다.

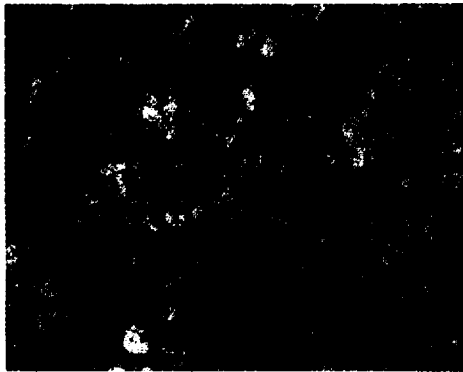
Table 2. Experimental conditions of corrosion test of heat exchanger tube.

Tube materials	C6872, C6870
Number of tube	4 EA
Seawater velocity	3 m/sec
Fe^{2+} ion concentration	0.05, 0.1 ppm
Test period	70 days

3. 결과 및 고찰

3.1 튜브 소재 분석

동계합금 C6872와 C7060에 대한 미세조직을 Fig. 2에 나타내었다. C6872 재료의 경도는 Hv111이고 C7060 재료는 Hv149 정도이었다. 튜브재료의 조직 및 경도는 제조사의 열처리 조건에 따라 크게 차이가 날 수 있는데 적절하지 못한 열처리는 결정립의 조대화 및 경도 저하를 초래하여 튜브의 내식성을 약화시킬 수 있다. 한 예로써 Fig. 3에 열처리가 미흡한 C6870 재료의 조직사진을 나타내었으



(a) C6872



(b) C7060

Fig. 2. Optical microstructures of alloy C6872 and C7060.

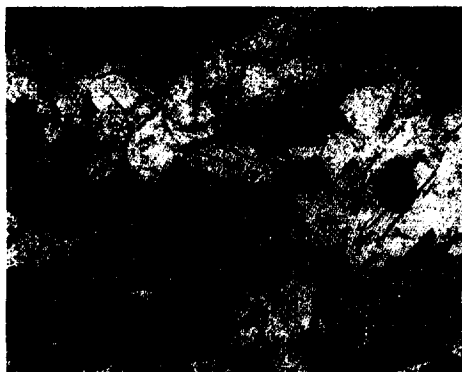


Fig. 3. Optical microstructure of C6870 unproperly heat treated.

며 이 때 경도는 Hv82 정도이다. 이러한 재료를 튜브로 사용할 시에는 예로전 부식에 대한 저항성이 적어 해수 부식이 심화됨으로써 설비의 조기 파손

이 발생하게 된다. 반면에 Fig. 2의 조직사진은 C6872, C6870 모두 적절한 열처리를 통해 치밀한 결정립을 보여주고 있으며 따라서 경도도 적당한 값을 갖고 있다.

3.2 전기화학시험 결과

Fe^{2+} 이온 첨가에 의한 튜브의 내식성 향상 효과를 측정하기 위하여 Fe^{2+} 이온이 첨가되지 않은 경우와 해수중의 Fe^{2+} 이온 농도를 0.005, 0.01, 0.02, 0.05, 0.1 ppm으로 변화시킨 용액에서 침지시간을 1, 7, 14, 28일로 하여 각 경우에 대한 C6872 및 C7060 재료의 분극곡선을 작성하였다.

C6872에 대한 Fe^{2+} 이온의 농도별, 침지시간별 결과를 Fig. 4에 도시하였다. 양극분극곡선의 경우, Fe^{2+} 이온 농도 변화에 따른 큰 차이는 발생하지 않았다. 특히, 전위가 0 V/SCE 이상의 구간에서는 모든 경우 뚜렷한 차이를 보이지 않아 -1.2 V/SCE에서 0 V/SCE의 구간에 대한 결과를 도시했다. Fe^{2+} 이온이 첨가되지 않은 경우, 해수에 침지시간에 따른 차이는 거의 볼 수 없었다. Fe^{2+} 이온이 0.005 ppm 첨가된 경우, 음극반응곡선은 낮은 전류밀도 쪽으로 이동하는 경향을 보였으나 부식전류밀도가 낮아지는 뚜렷한 경향을 볼 수 없었다. 한편, Fe^{2+} 이온의 농도가 0.01 ppm인 경우, 시간경과에 따른 음극반응곡선이 낮은 전류밀도 쪽으로 이동하는 경향이 좀더 뚜렷하게 나타났고, 부식전류밀도가 낮아지는 경향을 나타냈다. Fe^{2+} 이온의 농도가 0.02, 0.05, 0.1 ppm인 경우, Fe^{2+} 이온의 농도에 따른 확연한 차이는 없었고, 특히 침지시간에 따른 경향은 일정하게 나타나지 않았다.

C7060 시험편에 대한 Fe^{2+} 이온 첨가와 침지시간에 따른 분극곡선을 Fig. 5에 도시하였다. Fe^{2+} 이온을 첨가하지 않은 경우는 Fig. 4에서 C6872합금의 경우보다 편차가 약간 심하긴 하나 C6872와 마찬가지로 시간경과에 따른 차이가 뚜렷하지 않은 것으로 나타났다. Fe^{2+} 이온의 농도가 0.005 ppm의 경우에 부식전류밀도를 비교해 보면, Fe^{2+} 이온이 첨가되지 않은 경우와 유사한 경향을 나타내고 있으나, 0.01 ppm이 첨가된 경우에는 음극반응곡선이 뚜렷하게 낮은 전류밀도 쪽으로 이동하면서 동시에 부식전류밀도도 낮아지는 효과가 나타나고 있다. 부

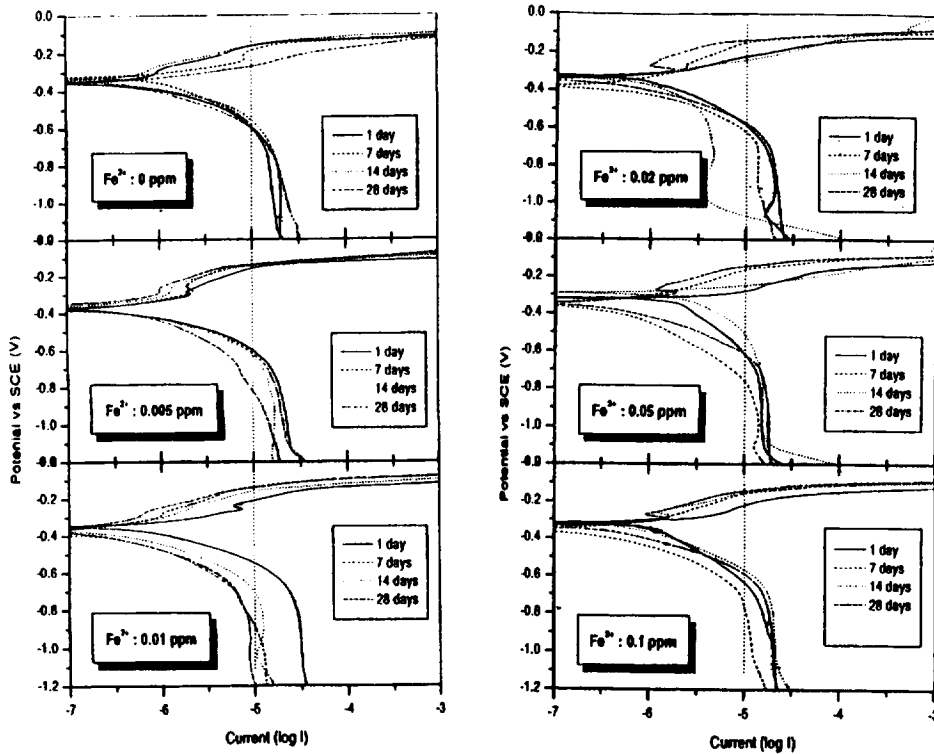


Fig. 4. Potentiodynamic curves for C6872 alloy in sea water containing Fe-ions or not.

식전류밀도가 낮아지는 효과는 Fe^{2+} 이온의 농도가 0.02 ppm의 경우에 좀더 뚜렷하게 나타났다. 그러나 Fe^{2+} 이온의 농도가 0.05 ppm과 0.1 ppm으로 높아지면서 부식전류밀도의 감소효과는 뚜렷하지 않다. 특히, Fe^{2+} 이온의 농도가 가장 높은 0.1 ppm 인 경우에는 침지시간의 경과에 따른 부식전류밀도의 차이는 거의 없었다.

Fig. 6은 C6872합금에 대한 시험결과를 Fe^{2+} 이온의 농도에 따른 경향을 좀더 면밀히 살펴기 위해 7일 및 14일간 침지한 시험편만을 대상으로 분극곡선을 도시한 것이다. 7일 동안 침지 시험한 경우 Fe^{2+} 이온의 첨가량에 따른 차이는 뚜렷하게 나타나지 않지만, Fe^{2+} 이온을 첨가한 쪽이 첨가하지 않은 것보다 부식전류밀도는 낮게 나타났다. 14일 침지한 경우에는 Fe^{2+} 이온의 농도가 0.05 ppm일 때, Fe^{2+} 이온을 첨가하지 않은 경우보다 오히려 부식전류밀도가 더 높게 나타났다. 대체로 Fe^{2+} 이온의 농도가 0.005 ppm, 0.01 ppm인 경우에 부식전류밀도가 약간 낮아지는 효과가 있었다.

Fig. 7은 C7060 시험편의 침지시간 7일 및 14일에 대한 결과를 나타낸 그림이다. 먼저, 7일간 침지한 경우에 역시 Fe^{2+} 이온을 첨가한 효과가 뚜렷하게 나타나지는 않지만, Fe^{2+} 이온을 첨가한 쪽이 첨가하지 않은 것보다 부식전류밀도가 약간 감소하는 경향을 보였다. 14일 침지 시험한 경우에는 Fe^{2+} 이온의 농도가 0.01, 0.02 ppm인 경우, 부식전류밀도가 약간 떨어지는 효과가 나타났다.

본 전기화학시험 결과를 Tanabe의 실험결과와 비교해 보면, Tanabe의 결과는 시간경과에 따라 음극반응곡선이 저전류 쪽으로 이동하는 경향이 본 실험결과보다 뚜렷이 나타났다. 이는 시험편을 침지시키는 방법의 차이에서 비롯되었다고 할 수 있다. 본 연구에서는 시험편을 해수조에 담근 후에 해수를 교환하지 않은 반면, Tanabe는 해수를 2 m/sec로 공급하고 이를 계속적으로 순환시켜서 시험편의 성분이 용해되거나 해수의 농도변화를 방지하였다. 또한 본 연구에서는 분극곡선을 측정할 때 Flat Cell을 사용하였기 때문에 해수를 교반할 수 없어

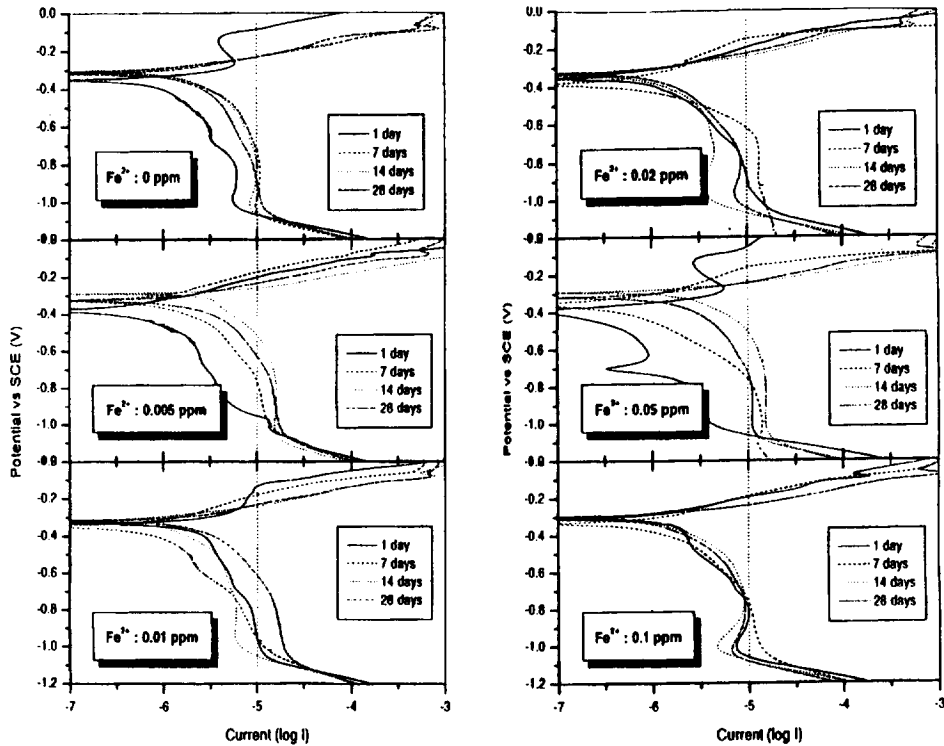


Fig. 5. Potentiodynamic curves for C7060 alloy in sea water containing Fe^{2+} -ions or not.

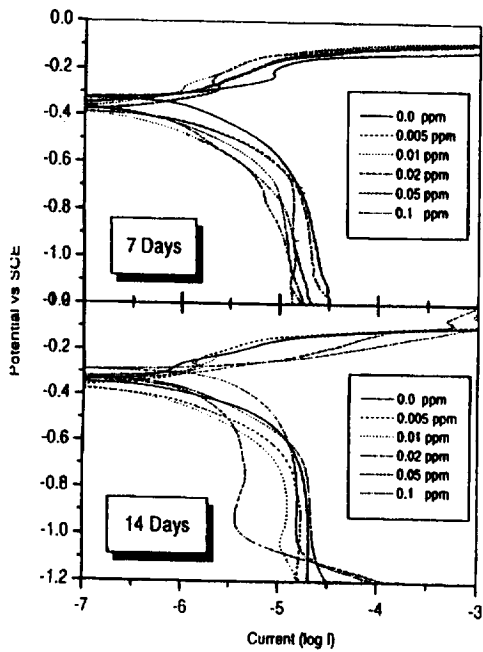


Fig. 6. Potentiodynamic curves for the C6872 alloy in sea water containing Fe ions of variable concentration.

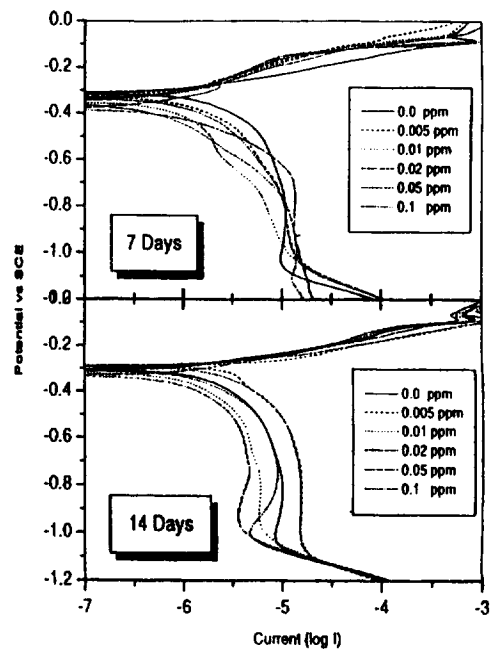


Fig. 7 Potentiodynamic curves for C7060 alloy in sea water containing Fe^{2+} ions of variable concentration.

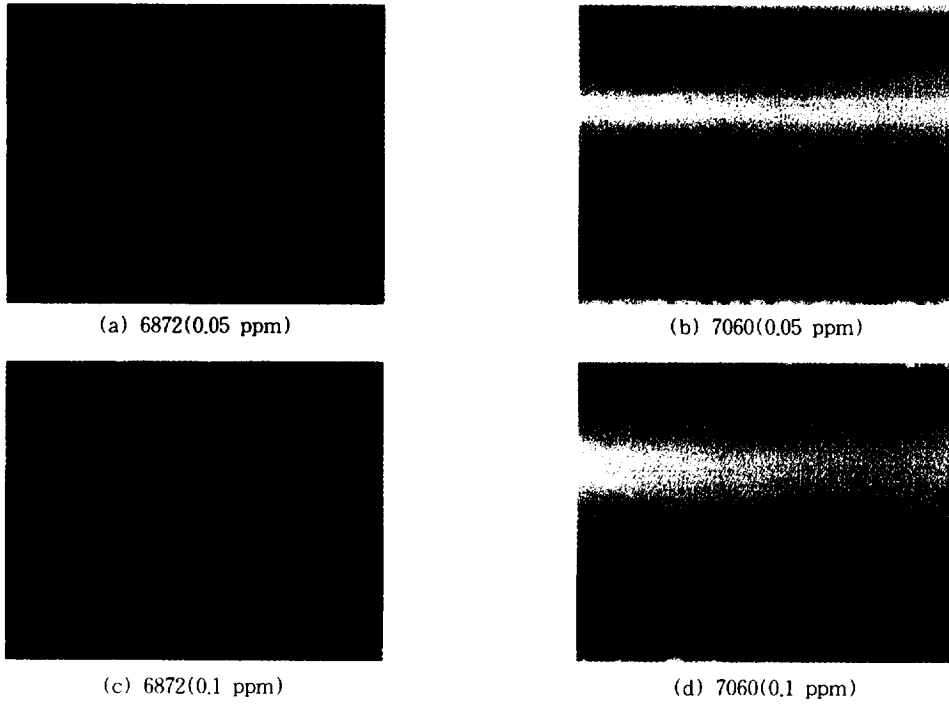


Fig. 8. Inside surface of tubes after simulation test.

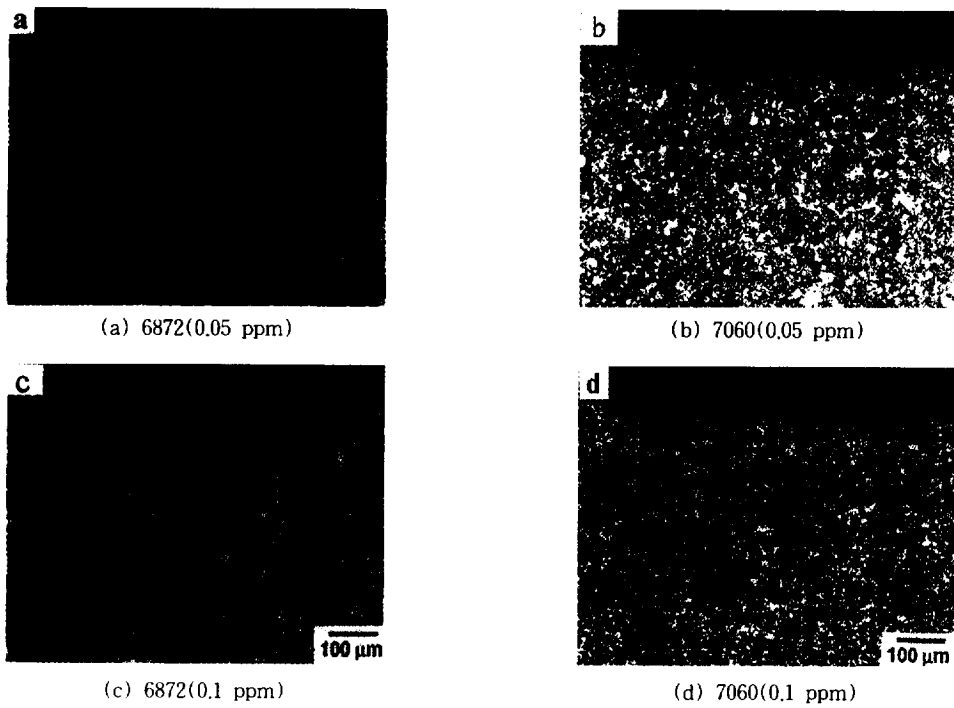


Fig. 9. Cross section of tubes after simulation test.

농도분극이 저전류밀도쪽으로 일어나 해수가 흐르는 상태와는 다른 경향을 나타냈다. Tanabe는 FeSO_4 의 형태로 Fe^{2+} 이온 0.6 ppm을 첨가함으로써 5~8배 이상의 내식성 향상 효과가 발생한다고 보고하였다.

3.3 Simulator 시험 결과

Fig. 8은 C6872 및 C7060 튜브를 모의시험장치에 장착하여 Fe^{2+} 이온농도가 0.05와 0.1 ppm인 해수를 유속 3 m/sec로 순환시키면서 70일간 시험한 후의 튜브 내면의 부식상태를 나타내는 사진이며, Fig. 9는 시험편에서 손상이 심한 부분에 대한 단면사진이다. Fe^{2+} 이온을 첨가하지 않은 경우에는 튜브 내면에 pitting 형태의 부식 손상이 발견되었으나, Fe^{2+} 이온이 첨가된 경우에는 표면의 색깔이 Fe 산화막의 형성으로 변화하였지만 모두 대체로 양호한 상태를 나타내었다.

Fe^{2+} 이온 첨가시 형성된 Fe 산화막은 수천 Å에 불과하다는 보고가 있으므로 기존의 광학현미경이나 전자현미경으로 직접적인 관찰은 불가능하다. Auger 분석기를 이용하여 표면분석을 시도하였으나 표면 산화막 형성에 의한 Charging 현상으로 분석이 불가능하였다.

4. 결 론

열교환기용 동계합금 튜브로 많이 사용되는 C6872 및 C7060 튜브의 해수 부식거동에 대한 해수 중 Fe^{2+} 이온 첨가의 영향을 고찰하기 위하여 전기화학시험과 모의시험장치를 이용한 부식시험을 수행하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 해수에 Fe^{2+} 이온 농도를 0~0.1 ppm으로 변화시키고, 침지시간을 1~28일까지 변화시키면서 튜브재료의 분극곡선시험을 수행한 결과, Fe^{2+} 이온 농도가 증가함에 따라 튜브의 내식성이 향상되는 경향을 나타내었으나 Fe^{2+} 이온 농도와 내식성 향상의 비례관계는 뚜렷하지 않았다.
- 2) Fe^{2+} 이온 농도가 낮은 경우에는 침지시간의 변화에 따라 튜브의 부식거동에 약간의 변화가 나타났으나 Fe^{2+} 이온 농도가 0.1 ppm으로 높은 경우에는 시간경과에 따른 부식거동의 변화가 관찰되지

않았다. 즉, 튜브의 내식성 개선을 위해 Fe^{2+} 이온을 투입하는 경우 0.1 ppm 이하의 적절한 농도면 충분할 것으로 보인다.

- 3) 해수를 사용하는 열교환기의 모의시험장치에서 부식시험을 수행한 결과, Fe^{2+} 이온 농도가 0.05, 0.1 ppm일 때 튜브의 내식성은 Fe^{2+} 이온을 첨가하지 않은 경우보다 훨씬 개선되는 것으로 나타났다.

References

1. Shirio Sato, Koji Nagata and Shigenori Yamauchi, "Evaluation of Various Preventive Measures against Corrosion of Copper Alloy Condenser Tubes by Sea Water", Corrosion 81, The International Corrosion Forum Sponsored by the National Association of Corrosion Engineers, Sheraton Center, Toronto, Ontario, Canada, April 6 ~ 10 (1981).
2. Zen-ichi Tanabe, "Effect of Ferrous Ion on Corrosion of Condenser Tube Alloys", *Sumitomo Light Metal Tech. Rep.* 11, No. 1, 42.
3. W. E. Heaton, "Impingement Corrosion of Condenser Tube Materials: Some Electrochemical Observation", *Br. Corros. J.*, 13, No. 2 (1978).
4. L. A. Pawlick and R. G. Kelly, "An Electrochemical Investigation of the Corrosion Behavior of Aluminum Alloy AA5052 in Methanolic Solutions," *J. of Corrosion Science and Engineering*, 1, pp.1~7 (1995).
5. Yoshil Tanaka, "Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Phosphoric Acid Environments," *JSMS*, Vol. 42, No. 479, pp. 923~929 (1993).
6. ASTM G5-87, "Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarization Measurements," pp. 79~85 (1987).