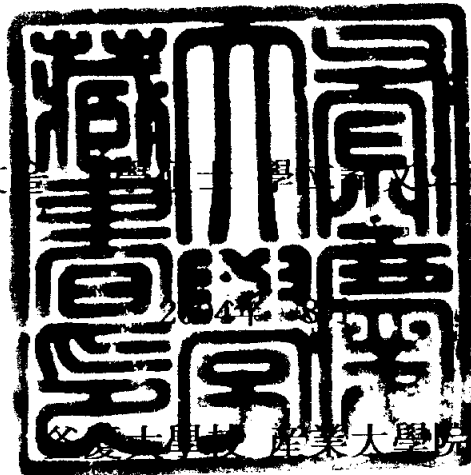


工學碩士 學位論文

공기냉각기용 동합금의 부식
특성에 관한 연구

指導教授 林 祐 助

이 論文을 工學碩士學位論文으로 提出함



自動車工學科

崔 東 燃

최동연의 공학석사 학위논문을 인준함

2004年 6月 日

주 심 공학박사 김 남 식 (인)

위 원 공학박사 이 도 형 (인)

위 원 공학박사 임 우 조 (인)

목 차

Abstract	3
Nomenclature	6
1. 서 론	7
2. 이론적 고찰 및 부식사례	9
2.1 부식의 기초이론	9
2.1.1 부식의 원리	9
2.1.2 부식의 형태	12
2.1.3 공기냉각기의 부식사례	16
3. 시험편 및 실험방법	18
3.1 시험재료	18
3.2 전기화학적 부식 시험편	19
3.3 캐비테이션 침식-부식 시험편	20
3.4 전기화학적 부식 실험장치	21
3.5 전기화학적 부식 실험방법	23
3.6 캐비테이션 침식-부식 실험장치	27
3.7 캐비테이션 침식-부식 실험방법	31

4. 실험결과 및 고찰	32
4.1 분극저항 거동	32
4.2 전면부식속도 특성	36
4.3 공식과 틈부식 특성	44
4.4 전지작용부식 특성	49
4.5 침식-부식 손상 특성	56
5. 결 론	69
참고문헌	71

The Study on the Corrosion Characteristics of Cu-Alloy for Air Cooler

Dong-Yun Choi

*Department of Automotive Engineering
Graduate School of Industry
Pukyong National University*

Abstract

Industrial development and income increase causes rapid increase in using fossil energy like coal, petroleum and natural gas, and it results in accelerating environmental pollution owing to the increase in emission of air pollution substance. Specially, fresh water like stream and river water is acidified and specific resistance is decreased. Therefore, corrosion damage is accelerated in cooler and radiator for generator, automobile and ship that is using acidified water.

Generally, material of heat exchanger for radiator and cooler is composed of Cu-Zn-Sn alloy, but part of heat exchanger material

is still composed of Cu.

Therefore, galvanic cell is formed between Cu-Zn-Sn alloy and Cu for heat exchanger material, and corrosion of Cu-Zn-Sn alloy is accelerated.

Cavitation erosion-corrosion by flow velocity of cooling water may be happen in air cooler. In case that corrosion and erosion occur together, it has serious damage because of synergy effect.

In this study, to investigate on the corrosion characteristics of Cu-alloy for air cooler, electrochemical corrosion test of Cu and naval brass(Cu-Zn-Sn alloy) using potentiostat/galvanostat is carried out in solution of pH 2.0 and pH 7.2. Also cavitation damage test of Cu and naval brass by vibratory cavitation erosion-corrosion test apparatus is performed.

The main results obtained are as follows ;

- 1) Polarization resistance of Cu is higher than that of naval brass in solution of pH 7.2, but polarization resistance of Cu is showing lower than that of naval brass in solution of pH 2.0
- 2) General corrosion resistance of Cu is better than that of naval brass in solution of pH 7.2, but corrosion resistance of naval brass is more superior than that of Cu in acidified solution (pH 2.0).

3) Control effect of pitting and crevice corrosion is judged that naval brass is more superior than that of Cu in solution of pH 7.2 or pH 2.0.

4) Galvanic corrosion of naval brass coupling with Cu occurs in solution of pH 7.2 and pH 2.0, and is judged that it is sensitive in effect of corrosion environment.

5) Weight loss of Cu by cavitation damage increases linearly rapidly according as time passes in solution of pH 7.2 and pH 2.0, but weight loss of naval brass appears to be less very even if time passes.

6) In this study, incubation period of Cu's erosion-corrosion velocity progress mechanism does not appear hardly and is expressing acceleration, attenuation and steady state period. But naval brass's erosion-corrosion velocity progress mechanism shows only incubation period in solution of pH 7.2 and pH 2.0

Nomenclature

CR	: Corrosion rate(mmpy)
d	: Density of material(g/cm ³)
E	: Electrode potential(mV/SCE)
E _i	: Impressed potential(mV/SCE)
E _p	: Pitting potential(mV/SCE)
EW	: Equivalent of material(g)
I	: Current density(μ A/cm ²)
I _{corr}	: Corrosion current density(μ A/cm ²)
OCP	: Open circuit potential
R	: Resistance(Ω)
RP	: Repassivation potential, R _p
R _p	: Polarization resistance(k Ω)
SCE	: Saturated calomel electrode
t	: Testing time(min),(sec)
T.S	: Tensile strength(kg/mm ²)

1. 서 론

자동차, 선박, 화학플랜트, 원자력발전소, 화력발전소 및 제철소의 폐열 이용장치 등 많은 곳에서 각종 열교환기인 냉각 및 난방용 열교환기가 사용되고 있고, 그 사용 용도에 따라 작동유체는 담수, 해수, 증기, 가스 및 액체연료 등 다양한 환경에 접하고 있다. 또한 전반적인 산업발전 및 소득증가에 따라 석탄, 석유 및 가스등의 화석에너지 소비량이 급격히 증가되고 있다. 이러한 화석에너지의 소비량이 증가됨에 따라 유황화합물, 질소화합물, 산화물 등의 대기오염물질 배출이 증대됨으로써 수질은 오염화되고 있다^(1, 2).

이들 대기오염물질(SO_2 , SO_3 , CO 및 THC)은 대기 중의 수분이나 물에 혼입되거나 산성비에 의해 하천수나 강물 등의 담수가 산성화되며, HCl 및 Cl_2 등은 담수의 비저항이 낮아지는 원인이 되기도 한다^(3, 4). 이와 같이 산성화된 담수를 사용함으로써 발전기, 선박 및 자동차용 냉각 및 난방용 열교환기와 산업용 각종 열교환기는 부식손상이 가속화될 수 있다⁽⁵⁾.

또한 유체를 사용하는 기계요소나 각종 열교환기에서는 유속의 급격한 변화와 기계부재의 빠른 회전속도에 의해서 캐비테이션(cavitation)이 발생되고, 캐비테이션 발생에 의해 각 부재는 기계적인 침식과 전기화화적인 부식이 중첩하여 일어나는 경우에는 침식과 부식이 상호간에 가속하는 상승효과 때문에 기계장치의 수명에 치명적인 영향을 미친다⁽⁶⁻⁹⁾.

이러한 캐비테이션 침식-부식 손상은 발전소 공기냉각기와 자동차용 라지에터 등의 열교환기, 내연기관의 냉각수축의 실린더 라이너, 펌프의 임펠러, 배관, 밸브, 베어링, 수송용 액체탱크 및 선박의 프로펠러 등에서 발생한다. 더욱이 사용 액체 중에 부식인자 및 고체입자 등이 포함되는 경우, 기계부재나 각종 열교환기의 세관(tube)에 캐비테이션 침식-부식에 의한 손상이 더욱 심하게 일어날 수 있다⁽¹⁰⁻¹²⁾.

그리고 열교환기의 재료에서 원통이나 카버(cover)는 탄소강재나 알루미늄합금재, 세관(tube)은 동 및 동합금재나 스테인레스강, 관판(tube plate)재는 동합금재를 사용하므로써 이종금속사용에 따른 전지작용부식이 일어날 수 있다¹³⁾.

따라서 본 연구는 발전기, 선박 및 자동차용 열교환기의 재료로 사용되는 동 및 동합금재인 네이벌 황동의 부식특성에 대한 연구를 하기 위하여, 전기화학적 분극시험장치 및 진동 캐비테이션 시험장치에 의해 pH 2.0 및 pH 7.2의 환경 중에서 동 및 네이벌 황동의 부식특성에 대한 실험을 실시하였다.

이들 실험결과를 토대로 산성인 pH 2.0 및 중성인 pH 7.2의 담수 환경조건에서 전면부식거동, 공식과 틈부식 및 전지작용부식 특성을 고찰하고, 캐비테이션 침식-부식 손상거동을 구명(究明)함으로써 동 및 동합금재인 네이벌 황동재를 사용하는 발전기, 선박 및 자동차용 냉각기 등 열교환기의 최적화 설계, 제작 및 보수 유지의 기초자료로 활용하는데 기여하고자 한다.

2. 이론적 고찰 및 부식사례

2.1 부식의 기초이론

2.1.1. 부식의 원리

부식은 금속이 주위의 환경에 따라 화학적 또는 전기 화학적 반응으로 침식되는 것으로 정의할 수 있다. 부식의 반응기구에는 전기 화학적 반응과 화학적 반응이 있다. 수중에서의 부식은 전기 화학적 반응이므로 공기냉각기에서의 부식은 대부분 전기 화학적 반응에 의한 부식이다⁽¹⁴⁾.

금속 등의 전자전도체가 물 등의 이온전도체 안에 침지된 계, 즉 전자전도체와 이온전도체가 접촉한 계열을 전극이라 한다. 이온전도체에 대한 전자전도체의 전위차를 전극전위라 하며, 이온전도체에 침지시킨 별도의 전극을 기준으로 해서 측정하고, 이 기준으로 하는 전극을 조합전극 또는 참조전극이라 한다.

금속 등의 전자전도체의 주위에서 일어나는 산화환원반응에는 금속과 그 이온과의 관계만이 아니라 비금속간에, 화합물간에, 또는 그것들의 상호간에 반응이 평형을 이루는 평형전위가 존재한다. 예를 들면 Table. 1에서와 같이, 활량이 1로서 산소를 용존하는 수중에 잠겨 있는 전자전도체(금속)의 표면에는 산화환원반응이 일어나고, 산소

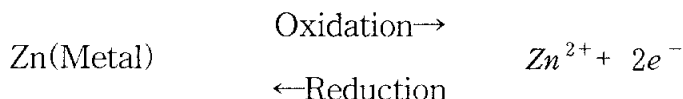
(O₂) 및 물(H₂O)과 수산화물 이온(OH⁻)과의 사이에서 평형에 달했을 때, 전자(e⁻)를 빼앗긴 전자전도체의 전위는 상승한다.

Table. 1 : Potential(E°) of redox reaction(25℃)

Redox reaction equation	E°[V]
$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-$	+ 0.401
$I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	+ 0.535
$ClO^- + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons Cl^- + 2OH^-$	+ 0.89
$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1.229
$Cl + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$	+ 1.358
$H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$	+ 1.776
$F_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-$	+ 2.87

산성수용액 중에서의 산화작용은 그것에 잠긴 전자전도체의 전위를 현저하게 상승시키게 되는데 단극전위는 온도 외에 산화환원 반응에 관여하는 물질과 다른 용질의 농도에 의해서도 변화한다.

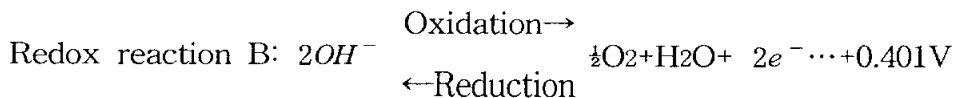
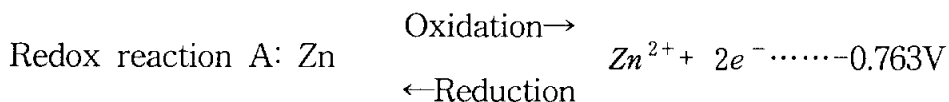
전극의 평형전위는 어떤 특정의 산화환원반응, 예를 들면 아연 전극에서는 다음의 산화환원반응이 평형상태에 있을 때의 전극전위이다.



위의 산화환원 반응에서 오른쪽 방향의 산화반응이 진행되고 있을 때 금속아연의 전위는 평형전위보다 높고, 반대로 왼쪽방향의 환원반응이 진행되고 있을 때 금속아연의 전위는 평형전위보다 낮다.

따라서 평형상태에 있는 전극의 전위를 강제적으로 높이면 그 전극에서 산화반응이 진행되고, 전위를 낮추면 환원반응이 진행된다. 이렇게 전극전위가 평형전위의 상태에서 강제적으로 바뀌는 것은 2종류의 산화환원반응이 동시에 일어나는 경우에 실현된다. 예를 들면 산소가 용존하고 있는 수중에 침지된 아연금속에서는 다음과 같이 A, B 2종류의 산화환원반응이 동시에 일어난다.

(Redox reaction equation) E°[V]



이 상태에서 금속아연의 전위는 각 반응의 평형전위의 중간 값이 된다. 그 결과 반응 A에서는 평형전위보다 높은 전위가 되기 때문에 오른쪽 방향으로의 산화반응이 진행되고, 반응 A에서는 평형전위보다 낮은 전위가 되기 때문에 좌측 방향의 환원반응이 진행된다.

반응 B에서는 산소(O_2)와 물(H_2O)이 수산화물 이온(OH^-)으로 되는 환원반응의 평형전위가 상당히 귀측으로 접근하고 있으므로 산소를 용존하는 수중에서 금속의 전위가 상승하여 금속의 산화반응 즉, 부식이 발생한다. 이것이 부식발생의 기본적인 과정이다⁽¹⁵⁾.

2.1.2 부식의 형태

부식은 금속과 환경의 조합에 따라서 다종다양 하여 분류하는 일이 용이하지 않다. 어느 경우에는 외관적 인상에 의하여 전면부식, 국부 부식, 공식 등으로 명명되고, 어느 경우에는 기구(Mechanism)적 입장에서 이종금속 부식, 산소농도전지 부식 등으로 불려지기도 한다. 화학적, 기계적 요인의 복합효과에 의한 부식, 응력부식 손상, 에로전, 코로전과 같은 분류도 있다. 일반적으로 부식의 형태는 다음과 같이 분류할 수 있다.

(1) 전면 부식(general corrosion of metals) : 금속표면이 균일하게 감소해 가는 부식으로 균일부식이라고도 한다. 일반적으로 부식

성이 강한 염산, 황산, 초산 등에 탄소강이나 동을 침적할 때 나타난다. 대기, 담수, 해수 등의 자연환경에 노출한 때의 부식은 원칙적으로 거의 균일하지만 녹이 불균일하게 부착한다든지 환경이 불균일하게 되면 부식도 불균일하게 일어나기도 한다⁽¹⁶⁾.

(2) 국부 부식(localized corrosion)

국부적 부식은 전체 또는 부분적 금속의 상실이 분리된 영역에서 발생한다.

① 공식과 틈부식

부식 폭의 크기에 비해 깊은 국부 부식을 공식(Pitting)이라고 하며 공식은 자유롭게 노출된 금속이나 합금의 표면에서 나타나며 틈부식(crevice corrosion)은 공식의 특별한 형태이며 일반적으로 faying surface(예: 너트와 볼트, 리벳이음, 플랜지 표면 등) 사이에서 일어나며, 산소 농도전지나 금속이온 전지와 같은 환경의 국부적인 차이에 기인한다⁽¹⁷⁾.

② 선택 부식 : 합금 중 전위가 낮은 금속성분만이 선택적으로 용출하는 형태의 부식을 선택부식 또는 탈성분 부식이라 한다. 해수계 열교환기 냉각관에 사용되고 있는 Al-황동에 일어나는 탈아연 부식은 이의 전형적인 예이며, 용존산소가 낮은 격간부, 물의 정체부 등에서 발생하기 쉽고, 흐르는 물에서는 잘 일어나지 않는다. 황동의 탈아연 부식은, As, Sb, P 중 어느 것이든 0.02% 이상 혹은 Sn 1% 첨가하는

것으로 애드머럴티 황동(admiralty brass)과 네이벌 황동(naval brass)이 있으며 해수에 대한 내식성이 좋아 복수기, 증발기, 열교환기의 관에 많이 사용되고 있다⁽¹⁸⁾.

③ 갈바닉 부식(Galvanic corrosion) : 갈바닉 부식(전지부식)은 이종 금속접촉부식이며 두개의 다른 금속이 서로 접촉되어(또는 전도체로 연결되어) 전해질 용액 내에 존재할 때 전지부식이 일어난다. 이 때 이질금속 간에는 전위차가 있게 되어 용액을 통하여 전류가 흐를 수 있는 구동력이 생긴다.

이와 같은 전류의 흐름은 두개의 금속 중의 하나를 부식시키며 두 금속 중 내식성이 원래 약한 금속이 더욱 부식되고 내식성이 상대적으로 강한 금속의 부식정도는 오히려 줄어든다. 전위서열이 높다는 것은 내식성이 크다는 의미이다. 예를 들어 Zn의 전위는 낮고 Steel의 것은 높아서 Zn이 양극(Anode), 강이 음극(Cathode)으로 되어 전지를 구성하여 Zn의 부식이 가속되는 것이다. 이때 Zn은 부식이 가속되지만 역으로 강은 부식되지 않고 방식된다. 이 성질을 이용하는 것이 전기방식으로, 해수계 기기에서는 아연과 알루미늄을 전기방식의 희생 양극으로 사용해서 배관계와 펌프, 복수기 냉각관을 부식으로부터 보호하고 있다⁽¹⁹⁾.

④ 통기차 부식 : 수용액 중에서 용존산소 농도차에 의해서 통기차 전지(산소 농담전지)를 구성해서 일어나는 부식을 통기차 부식이라

하며, 중성수용액, 해수 등의 환경에서 용해된 산소가 부식을 진행시키고 있을 때 침식을 불균일하게 하는 원인의 대부분은 통기차 부식 때문이다. 예를 들면, 녹층 밑 부분은 산소가 도달하기 어렵고, 녹층 주위에는 산소 공급이 원활하다. 이것 때문에 녹층 주위를 음극, 녹층 밑 부분을 양극으로 하는 통기차 전지가 나타나 녹층 밑 부분에서 국부부식이 진행된다. 또 이물질이 묻어 있는 철이 용존산소를 함유한 물에 접할 경우, 산소농도가 큰 장소와 적은 장소가 생기게 되어 산소농도가 적은 물에 접한 개소가 부식된다⁽²⁰⁾.

⑤ 캐비테이션 침식-부식(Cavitation Erosion-Corrosion)

캐비테이션은 양상과 발생 원인에 따라 traveling cavitation, fixed cavitation, vortex cavitation 그리고 진동 캐비테이션(vibratory cavitation) 등의 4가지 형태로 나누어지며, 이 중에서 진동 캐비테이션은 초음파 진동자의 표면에서 형성되는 캐비테이션으로 재료표면에 가장 극심한 손상을 유발시킨다⁽²¹⁾.

캐비테이션 부식은 액체의 빠른 유속과 부식작용이 서로 복합적으로 작용해서 생기는 것으로, 유체유동에서 기포가 금속표면에서 터지면 강한 충격작용이 생겨 부동태 산화피막이 깨지고 소지금속도 손상을 입게 된다. 캐비테이션 손상을 고배율로 관찰하면 둥근 Crater의 특성을 보이며, 종종 Sharp-Edge Hole이나 Shoulder와 같은 날카로운 불연속 표면으로 나타난다⁽²²⁾.

침식-부식(Erosion-Corrosion)은 화학적 작용에 의한 부식과 기계

적 작용에 의한 부식의 상호작용에 의해 일어나는 감육현상이며, 온도, 유속, 습분도, 용존산소, pH 등에 의해서 영향을 받으며 실지 플랜트에서는 이들의 인자가 복합적으로 작용하고 있다. 침식-부식에 의한 감육량은 탄소강의 경우 습분도 7% 전후에서는 습분량의 증가에 의해서 급격히 증가하지만, 그 이상에서는 습분량이 증가해도 감육량의 증가는 극히 근소하다. 그리고 캐비테이션 침식-부식은 음극방식, 부식억제제 첨가 등으로 억제할 수 있고, 연수보다 경수에서 촉진되는 것⁽²³⁾으로 알려져 있다.

2.1.3 공기냉각기의 부식사례

Photo. 1, Photo. 2, Photo. 3은 발전기용 공기냉각기에서 동을 재료로 사용한 세관(Tube)과 네이벌 황동을 재료로 사용한 Tube plate 사이에서 실제로 발생한 부식사례이며 부식으로 손상된 공기냉각기의 세관(Tube)을 Plugging 하는 임시 보수작업을 보여주고 있다. 그러나 세관(Tube)을 Plugging 하여 사용하는 것은 공기냉각기의 열교환 능력이 충분한 한계내에서만 가능하며 과도한 세관(Tube)의 Plugging은 기기의 열교환 능력을 떨어뜨려 기기의 성능에 지장을 초래하므로 피하는 것이 좋다.



Photo.1 부식에 의해 Tube에서 냉각수가 누수됨.

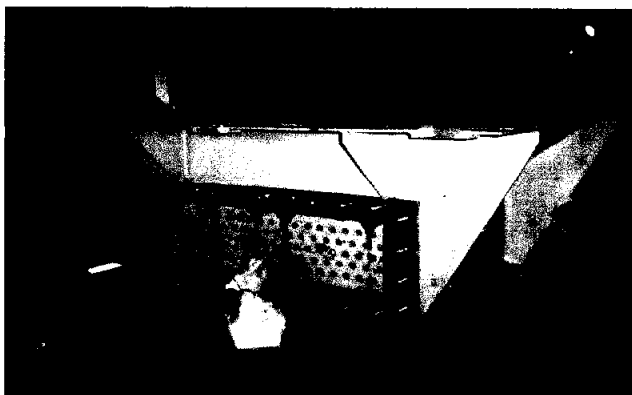


Photo.2 부식된 Tube를 Plugging하고 있다.

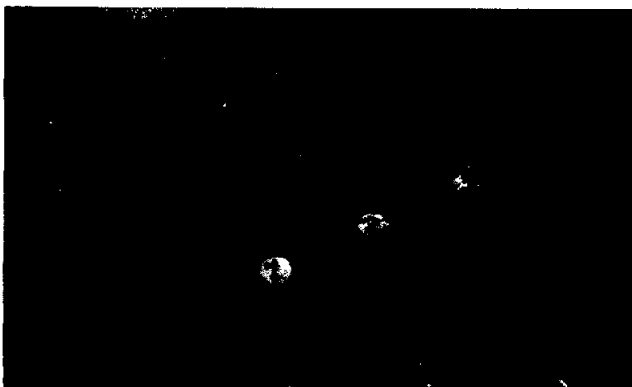


Photo.3 Tube를 Plugging하여 임시 조치한 모습.

3. 시험편 및 실험방법

3.1 시험재료

본 실험에 사용된 시험편의 재료로, 공기냉각기의 세관(tube)재인 동(Cu)의 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 2와 같고, 관판(tube sheet)재인 네이벌 황동(Naval brass)의 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 3과 같다.

Table 2 Chemical compositions and mechanical properties of specimen for tube, Cu

Chemical composition(Wt%)		Mechanical properties	
Cu	P	Hardness (HR)	T.S (Mpa)
99.97	0.03	60	372

* T.S : Tensile Strength

Table 3 Chemical compositions and mechanical properties of specimen for tube sheet, Naval brass

Chemical composition(Wt%)					Mechanical properties	
Cu	Pb	Fe	Sn	Zn	Hardness (HR)	T.S (Mpa)
61.97	0.17	0.92	1.15	Remain	145	419

* T.S : Tensile Strength

3.2 전기화학적 부식 시험편

부식실험에 사용된 동 및 네이벌황동의 전기화학적 분극시험편은 Table 2 및 Table 3와 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 이들 재료의 판재로부터 절취하여 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 5 mm의 크기로 제작함으로써 유효노출면적을 1.0 cm^2 로 하였으며, 전기화학적 분극시험을 위한 시험편의 형상과 크기는 Fig. 3과 같다.

이 시험편의 제작에 있어서 가공경화 및 열응력을 배제하기 위해 시험재료를 다이아몬드 휠 커터로 저속 절단한 후 시험편에 전선을 연결시키고, 호마이커로 마운팅(mounting)하였다.

그리고 Fig. 1의 부식시험편 표면을 #400~1200번까지의 에머리 페이퍼를 이용하여 단계적으로 연마한 다음, 시험편 표면 거칠기의 영향을 최소화 및 동일화하기 위하여 연마기에서 산화알루미늄(Al_2O_3 , 평균입자크기= $0.3 \mu\text{m}$)분말을 이용하여 시험편 표면을 마무리 연마하였다. 또한 증류수 중에서 초음파세척기로 1분간 세척한 다음, 아세톤으로 탈지한 후 열풍으로 건조시켰다. 최종적으로 시험편과 호마이커 사이의 틈을 방지하고, 일정한 시험편의 유효노출면적(1 cm^2)을 얻기 위하여 래커(lacquer)를 이용하여 2차 피복을 하였다.

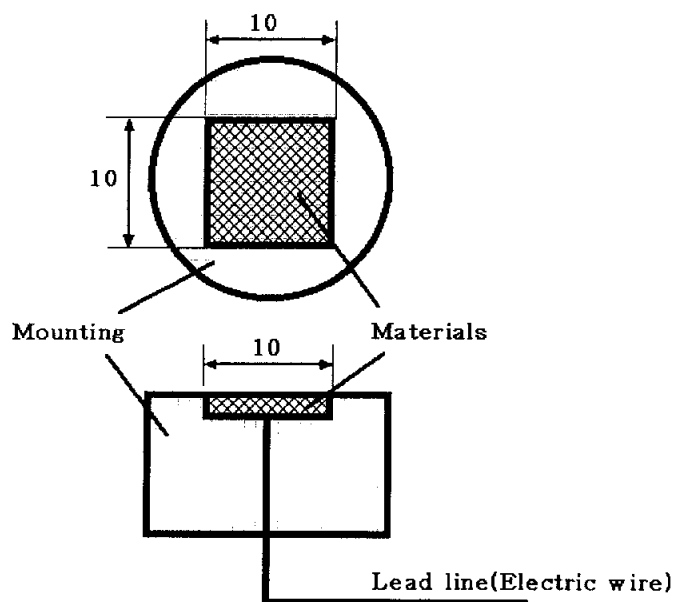


Fig. 1 Dimension of polarization test specimen(unit : mm)

3.3 캐비테이션 침식-부식 시험편

본 연구의 캐비테이션 침식-부식시험에 이용한 시험편은 Table 2 및 Table 3와 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 동 및 네이벌 황동재로 제작되었다.

캐비테이션 침식-부식시험편은 Fig. 2와 같이 가로, 직경 18 mm, 두께 3mm의 원형 시험편으로 제작하였고, 캐비테이션 발생시에 시험편이 부상하지 않도록 Fig. 2의 고정대에 시험편을 고정할 수 있도록

하였다. 이 시험편 표면은 #400으로부터 1500까지의 에머리 페이퍼를 이용하여 단계적으로 연마한 다음, 시험편 표면거칠기의 영향을 최소화 및 동일화하기 위하여 연마기에서 산화알루미늄(Al_2O_3)분말을 이용하여 시험편 표면을 연마하였다. 그리고 증류수 중에서 초음파세척기로 세척한 다음, 아세톤으로 탈지한 후 열풍으로 건조시켰다.

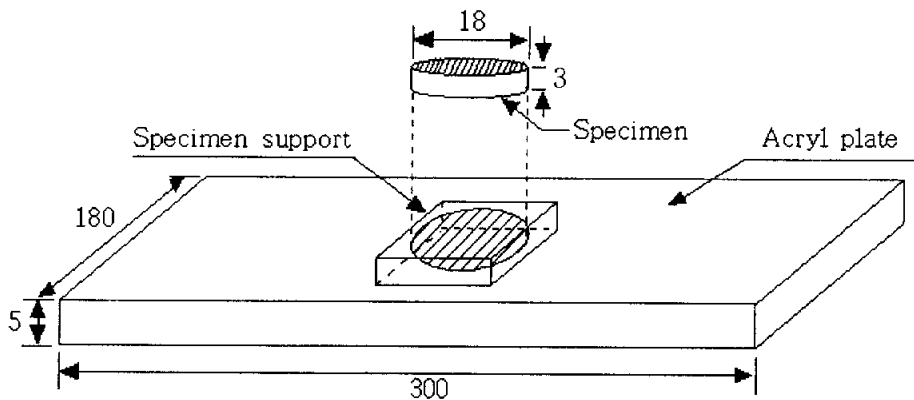


Fig. 2 Shape of specimen for cavitation erosion test

3.4 전기화학적 부식 실험장치

본 실험에 사용된 부식 특성시험에 이용될 실험장치는 다른 부식·방식의 평가법 보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에 부식 및 방식 평가법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였다.

이 전기화학적 분극실험장치의 전체 계통도는 Fig. 3과 같고, Photo. 4는 분극실험장치의 외관이다.

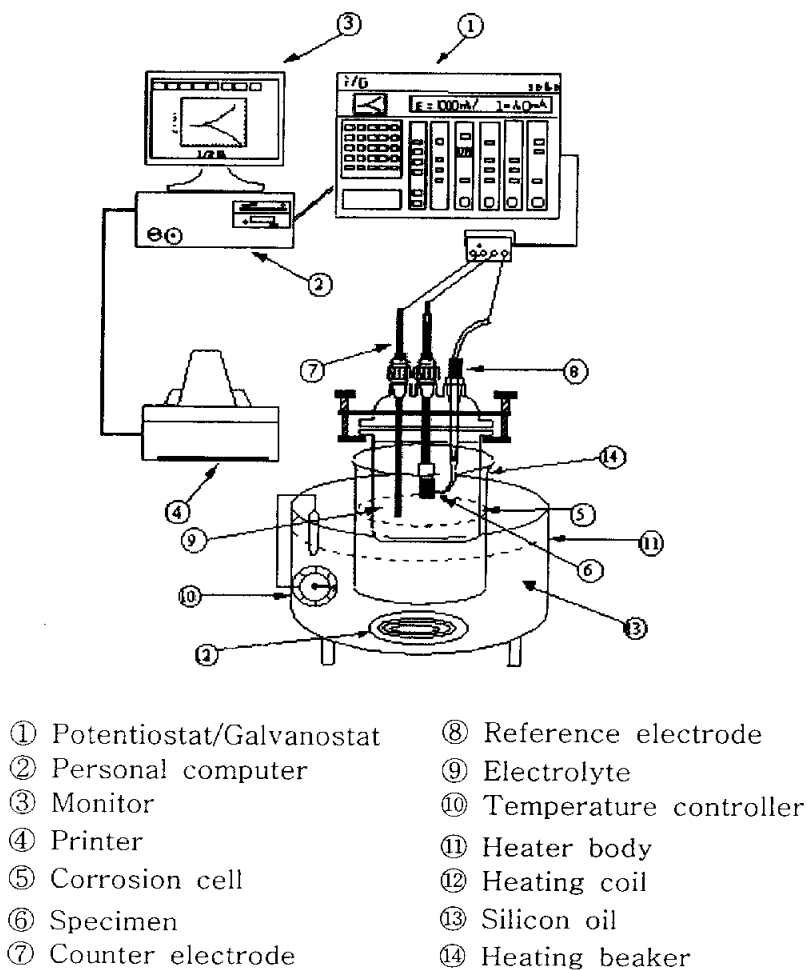


Fig. 3 Schematic diagram of polarization equipment

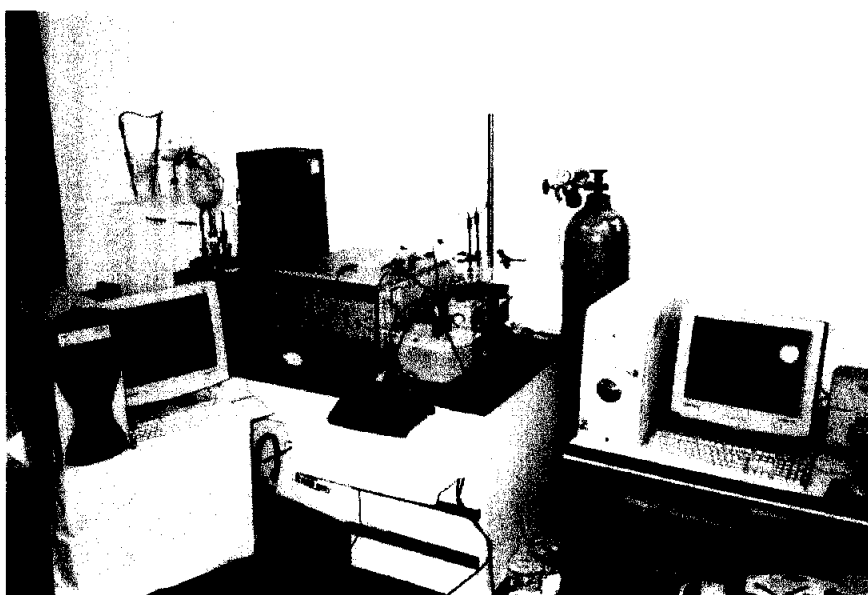


Photo. 4 Appearance of polarization test equipment

이 전기화학적 분극실험장치는 기준전극으로 포화카로멜기준전극(SCE)을 사용하고, EG & G社의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat와 PC를 이용하였으며, M 352/252 corrosion software를 사용하여 분극 특성시험을 실시하였다. 여기서, 부식시험은 부식환경조 중에서 시험편을 동 및 네이벌 황동으로 하고, 기준전극은 포화카로멜전극(Saturated calomel electrode, SCE), 보조전극(Counter electrode)은 고밀도 탄소봉으로 하였다.

3.5 전기화학적 부식 실험방법

본 연구의 부식실험에 사용된 동 및 네이벌 황동의 분극거동을 EG & G 社의 Model 273A Potentiostat/Galvanostat → Personal computer(M 352/252 corrosion software 장착) → Monitor 등을 거쳐서 Printer에서 분극곡선, 부식반응선도 및 부식 Data가 기록되도록 하였으며, 이 분극실험에 대한 흐름도(flow chart)를 Fig. 4에 나타내었다.

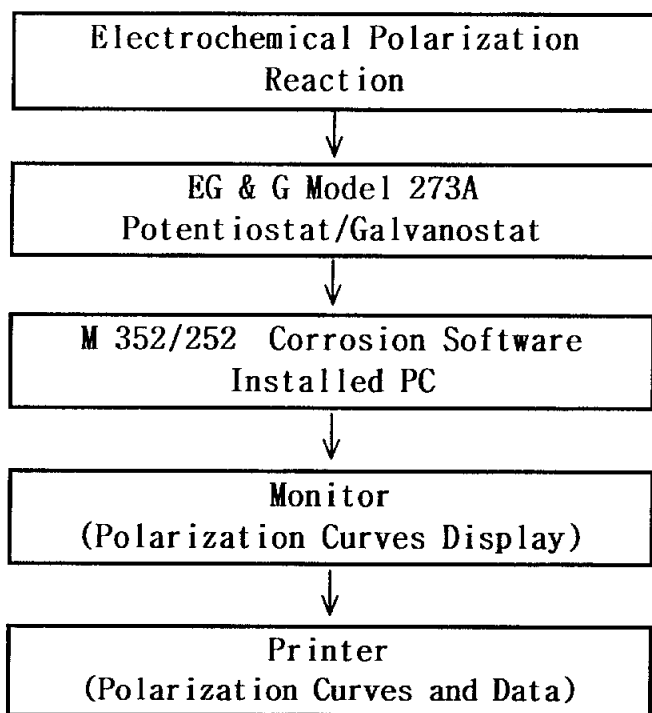


Fig. 4 Flow chart of polarization test equipment

부식환경 조건은 증류수 중에 황산(H_2SO_4)을 소량씩 첨가하여 중성인 pH 7.2 및 pH 2로 각각 일정하게 유지하고, 각 부식용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath에 실리콘 오일을 주입하였으며, oil bath에 부식환경조를 설치하였다. 부식용액의 온도는 온도감지기를 설치하여, 온도를 $25\pm 1^\circ C$ 범위 내에서 유지하도록 하였다.

Table 4 Experimental conditions of the polarization test

Instrument : EG & G Model 273A

Electrolyte : pH 2 and pH 7.2

Material : Copper(Cu)

Naval brass(Cu-Zn-Sn alloy)

Scan rate(mV/s) : 0.167

Surface area of specimen : 1.0 cm^2

Temperature : $25\pm 1^\circ C$

Polarization test : Linear polarization test

Tafel polarization test

Anodic polarization test

Cyclic polarization test

Galvanic corrosion test

그리고 전기화학적 분극시험에 있어서 Fig. 1의 부식시험편을 증류수 중에서 초음파세척기로 세척한 다음, 아세톤으로 탈지한 후 열풍으로 건조시켰다. 이와 같이 표면처리 된 부식시험편을 Fig. 3의 분극시험장치의 회로도와 같이 배선하였고, 시험편을 부식환경조에 침지한 후 자연전위에서 10분간 안정시키고 난 후 각 분극시험을 실시하였다.

이와 같은 전기화학적 분극실험조건은 Table 4과 같고, 분극저항을 알기 위한 Linear 분극실험, 부식전류밀도를 구하기 위하여 Tafel 분극실험, 간극부식과 공식(pitting)을 규명하고자 Cyclic 분극실험 및 이중금속접촉부식거동을 고찰하기 위한 전지작용부식실험을 실시하였다.

또한 세관이 동과 이중금속조합된 관판재인 네이벌 황동의 전지작용부식시험은 Fig. 5와 같이 시험편(동)과 기준전극 및 보조전극간(네이벌 황동)의 거리를 일정하게 유지하기 위하여 환경조 바닥부분에 아크릴 틀을 설치하여 17mm로 유지하였다. 여기서, 시험편을 부식환경조에 침지한 후 자연전위에서 10분간 안정화시킨 후 분극시험을 실시하였다.

이와 같은 전기화학적 분극실험조건은 Table 4과 같고, 각 환경에서 자연부식 및 전지작용부식 전류밀도의 차이를 알아보기 위하여, 네이벌 황동과 동종의 네이벌 황동 및 네이벌 황동과 동의 갈바닉 부식실험을 실시하였다.

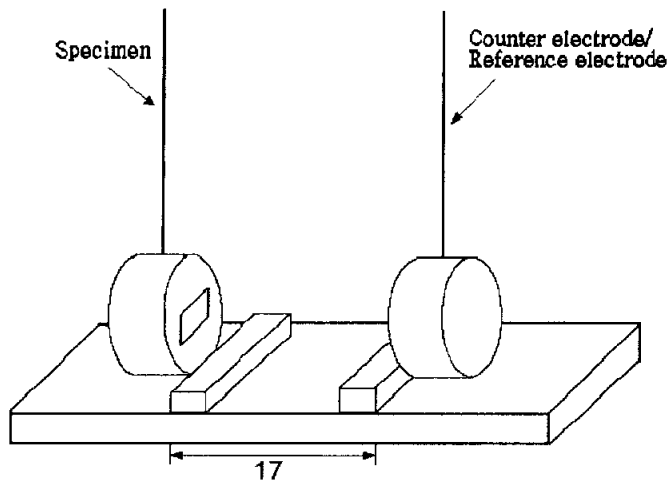


Fig. 5 Schematic of galvanic corrosion test specimen(unit : mm)

3.6 캐비테이션 침식-부식 실험장치

유체기계나 각종 설비 등에 있어서 기계의 성능 및 수명에 치명적인 영향을 미치는 캐비테이션 침식-부식 손상을 방지하기 위한 대책이 요구됨에 따라, 이에 필요한 기초자료를 얻기 위해서 다양한 고속 캐비테이션 침식-부식 시험법이 이용되고 있다.

이 중에서 시험편을 부식시험용액 중에서 고주파에 의해 상하로 진동시켜 캐비테이션 현상을 일으키는 진동 캐비테이션 발생장치가 많이 사용되고 있다. 진동 캐비테이션 발생 장치는 시험에 사용되는 용액량이 적을 뿐만 아니라 시험편도 작고 사용 방법이 비교적 간단한

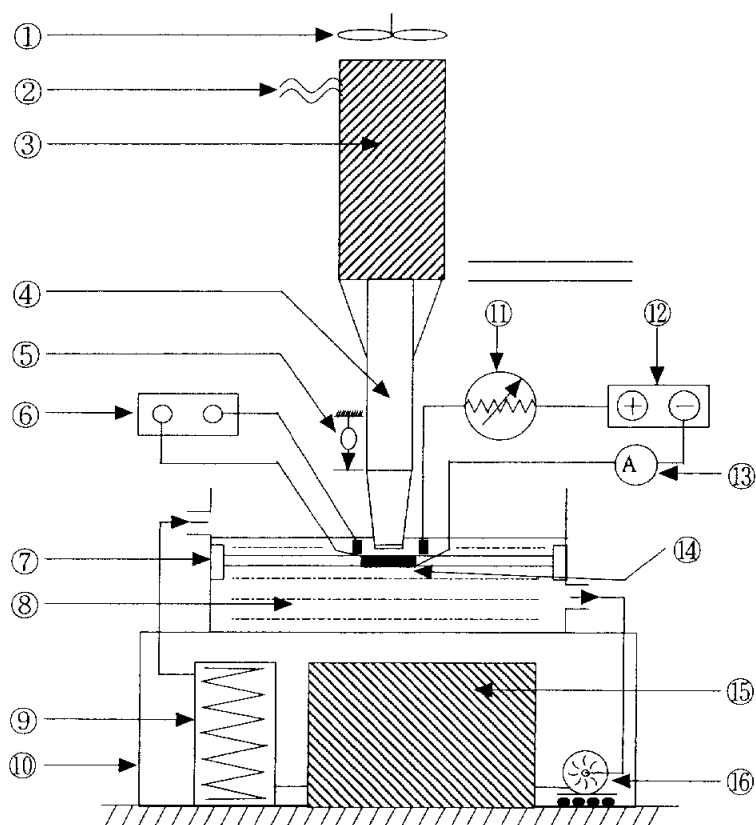
장점이 있다.

따라서 본 실험에서는 진동 캐비테이션 발생 시험장치를 사용하였으며 초음파를 응용한 진동가속시험기의 전체 계통도는 Fig. 6와 같고, Photo. 5는 진동 캐비테이션 발생 실험장치의 외관이다.

Fig. 6의 캐비테이션 발생실험장치는 진동자(transducer)의 혼(horn, 직경 15mm)과 Cu 또는 Cu합금재 시험편을 대향하게 하고, 아크릴 판 위에 아크릴재 고정물을 장치하여 시험편을 고정시킨 상태에서 캐비테이션을 발생시켰고, 혼은 시험편에 수직하게 상하로 진동하였다. 여기서, 시험편과 대극인 진동자의 혼(직경 :15mm)의 전지작용부식을 최소화하기 위하여 진동자의 혼은 티타늄재를 사용하고, 시험편과 고정물의 전기화학적인 부식을 방지하기 위하여 고정물은 아크릴재를 사용하였다.

이때 진동자의 공진주파수는 ASTM 규정에 따라 20kHz로 하였고, 진폭은 $24\mu\text{m}$ 로 일정하게 유지하였다. 여기서, 초음파진동기는 60Hz, 220V 전력을 입력으로 $20\pm0.2\text{kHz}$ 의 정격 출력을 발생시켜 진동자로 공급하고 있다.

실험장치의 구성은 Fig. 7의 흐름도와 같이 초음파 발생장치, 증폭장치, 출력장치로 진동자, 증폭 혼(booster horn) 등으로 되어 있으며, 제어장치(control unit)와 자동 타이머(auto stop timer) 등이 있다. 진동자는 발전기로부터 입력된 전기에너지를 진동에너지로 변환시켜 증폭기에 전달하도록 되어 있다.



- | | |
|-----------------------|-----------------------|
| 1. Cooling fan | 9. Temp. regulator |
| 2. Power supply | 10. Stand bed |
| 3. Transducer | 11. Rheostats |
| 4. Horn skirt | 12. DC power supply |
| 5. Dial gauge | 13. Ampere meter |
| 6. Potentiometer | 14. Specimen |
| 7. Specimen supporter | 15. Power control box |
| 8. Soluble liquid | 16. Circulating pump |

Fig. 6 Schematic diagram of cavitation erosion-corrosion test apparatus



Photo. 5 Appearance of cavitation erosion-corrosion test equipment

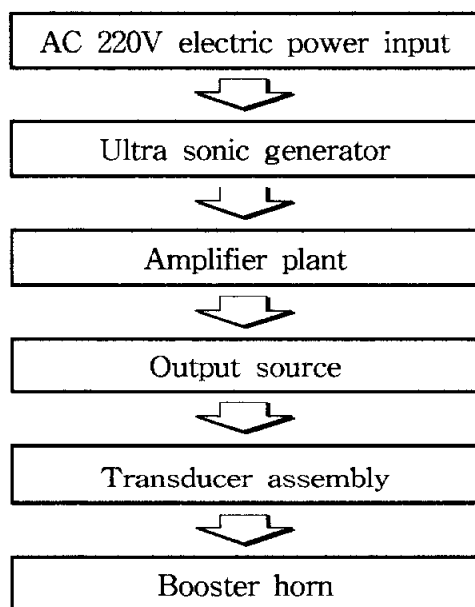


Fig. 7 Flow chart of ultrasonic unit

3.7 캐비테이션 침식-부식 실험방법

공기냉각기의 동 및 네이벌 황동재의 진동 캐비테이션 침식-부식거동 연구에 사용된 부식환경으로는 수도수에 황산(H_2SO_4)을 미량으로 혼입하면서 pH를 2.0 및 7.2로 조절하였다.

또한 진동 캐비테이션 침식-부식실험에서 시험편과 환경조의 전지 작용부식 영향을 고려하여 아크릴제의 환경조를 제작하여 실험에 적용하였고, 대향 설치된 시험편과 혼(horn)의 간격(h)은 0.6mm로 일정하게 하고, 간격은 틸새 게이지(feeler gauge) 및 버니어 캘리퍼스(vernier calipers)로 측정하였고, 캐비테이션 침식-부식에 의한 시험편의 무게 감소량은 자동 타이머(timer) 및 수동 스톱워치(stop watch)로 실험시간을 정확하게 조정하여 측정토록 하였다. 또 진동 캐비테이션 침식-부식 손상에 따른 시험편의 무게감소량은 1/10,000g의 정밀전자저울에 의해 실험시간 9분 주기로 측정하였으며, 실험시간 9분 주기로 디지털카메라 및 CCD(Charge-Coupled Device) 카메라가 부착된 금속현미경에 의해서 표면손상 상태를 촬영하였다.

그리고 진동 캐비테이션 장치의 부스터 혼의 온도상승에 의한 주파수 변동을 고려하여 캐비테이션 발생시간을 3분 단위로 실험하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 분극저항 거동

직선분극법(linear polarization method)은 어떤 주어진 전류에서 부식속도가 낮아짐에 따라 분극저항의 정도는 커지고, 부식전위로부터 낮게 분극($\Delta E=0.02V$)시킨 전위영역에서 직선이 얻어지며, 이 직선의 기울기는 부식전류(부식속도)에 반비례한다⁽²⁴⁾는 것이 확인된 것으로 보고되고 있다

Fig. 8은 중성인 pH 7.2의 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 Linear

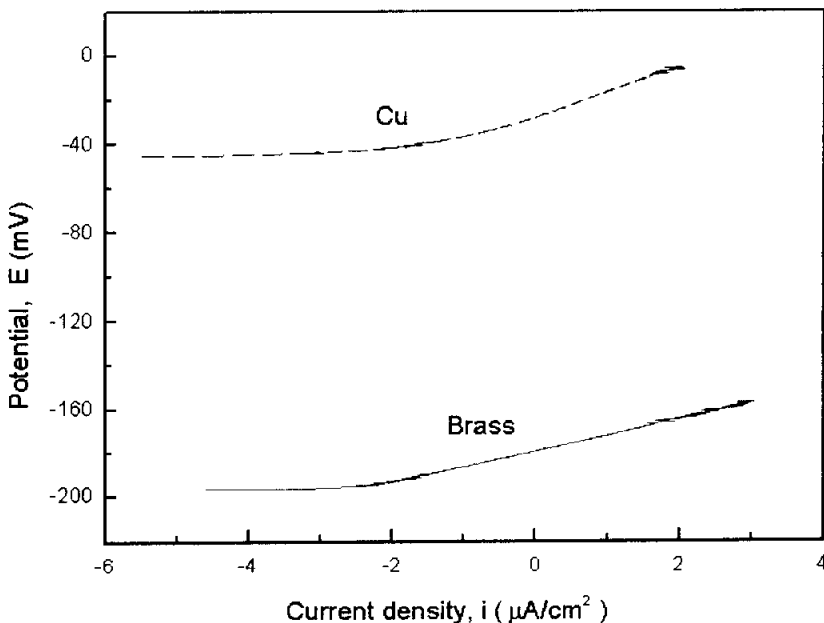


Fig. 8 Linear polarization curves of Cu and brass in pH 7.2 solution at 25°C

분극곡선(초기전위 : -20 mV/SCE, 최종전위 : 20 mV/SCE)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 이다.

동의 개로전위는 네이벌 황동의 개로전위보다 더 귀전위화되고 있다. 또한 양극분극에서 동의 부식전류밀도는 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향을 보이고 있으므로 동의 분극저항이 네이벌 황동의 분극저항보다 더 높게 나타날 것으로 추정된다.

Fig. 9는 산성인 pH 2.0의 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 Linear 분극곡선(초기전위 : -20 mV/SCE, 최종전위 : 20 mV/SCE)을

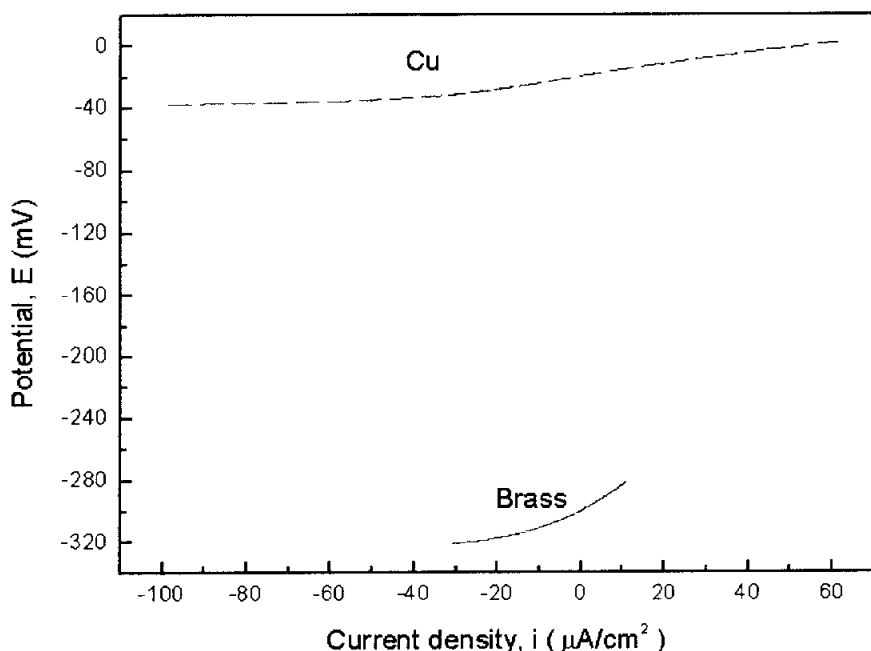


Fig. 9 Linear polarization curves of Cu and brass in pH 2.0 solution at 25°C

정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

Fig. 8의 중성 pH 7.2 용액에서와 같이 산성 용액 중에서도 동의 개로전위는 네이벌 황동의 개로전위보다 더 귀전위화되고 있음을 알 수 있다. 또한 Fig. 8의 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동 of 부식전류밀도는 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향을 보이고 있지만, 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동 of 부식전류밀도는 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 오히려 더 증가하는 경향을 보이고 있으므로 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동 of 분극저항은 네이벌 황동의 분극저항보다 더 낮게 나타날 것으로 추정된다.

Fig. 10은 중성인 pH 7.2 및 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동 및 네

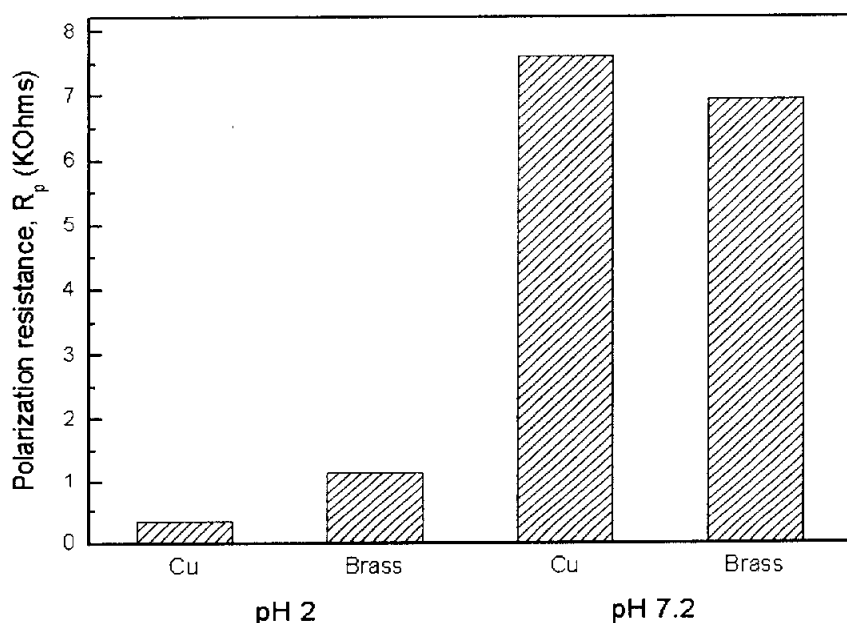


Fig. 10 Polarization resistance of Cu and brass in pH 2.0 and pH 7.2 solution at 25°C

이벌 황동의 분극저항을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

이미 Fig. 8에서 추정된 바와 같이 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동의 분극저항이 네이벌 황동의 분극저항보다 더 높게 나타나고 있음을 실제로 보여 주고 있다.

또한 Fig. 9에서 추정된 바와 같이 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동의 분극저항이 네이벌 황동의 분극저항보다 더 낮게 나타나고 있음을 실제로 보여 주고 있다.

Fig. 8, Fig. 9 및 Fig. 10에 의하면, 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동의 부식전류밀도는 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 억제되면서 동의 분극저항은 네이벌 황동의 분극저항보다 더 높게 나타나고, 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동의 부식전류밀도는 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 높게 배류되면서 동의 분극저항은 네이벌 황동의 분극저항보다 더 낮게 나타나고 있다.

그러므로 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동의 내식성이 네이벌 황동의 내식성보다 더 우수하지만, 산성인 pH 2.0 용액 중에서 네이벌 황동의 내식성이 동의 내식성보다 더 우수한 것으로 판단된다.

4.2 전면부식속도 특성

부식환경 중에서 금속의 전면부식속도를 측정하기 위한 방법은 무게감소량에 의한 방법(weight loss measurement)과 전기화학적 분극(polarization)에 의한 방법이 있다.

무게감소량에 의한 방법은 재래식 방법에 의해서 부식속도를 결정하는데 수일 또는 그 이상의 장기간이 소요된다. 그러나 전기화학적 분극에 의한 부식속도 측정법은 단시간에 걸친 부식실험으로 부식속도를 결정할 수 있고 비파괴 시험이기 때문에 동일한 시험편으로 부식속도를 연속적으로 측정할 수 있으므로 최근 부식공학에 관한 연구 및 현장에서의 부식거동 관찰 등에 유용하게 이용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 전기화학적인 Tafel 분극실험을 실시하여, Tafel 외삽법을 M 352/252 corrosion software로부터 분석하여 구해진 부식전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 값으로부터 부식속도(corrosion rate, CR)를 다음 식(1)에 따라 계산하였다⁽²⁵⁾.

$$CR(mm/yr) = \frac{0.0033 I_{corr}(EW)}{d} \text{-----}(1)$$

여기서, I_{corr} = Corrosion current density ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

EW = Equivalent of material (g)

d = Density of material (g/cm^3) 이다.

4.2.1 Tafel 분극거동

Fig. 11은 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 Tafel 분극곡선(초기전위 : -250 mV/SCE, 최종전위 : 250 mV/SCE)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

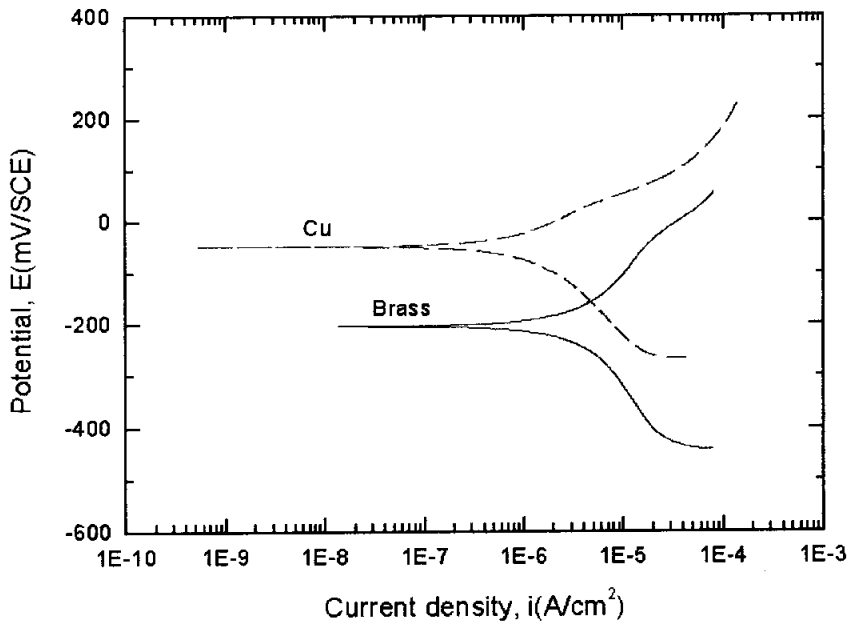


Fig. 11 Tafel polarization curves of Cu and brass in pH 7.2 solution at 25°C

이미 4.1절의 Fig. 8 및 Fig. 9에서 고찰한 바와 같이 동의 개로전위(open circuit potential, OCP)는 네이벌 황동의 개로전위보다 더 귀

전위화되고 있다. 또한 4.1절의 Fig. 8에서 고찰한 바와 같이 동 및 네이벨 황동의 부식전류밀도는 네이벨 황동의 부식전류밀도보다 더 억제되는 경향이다.

Fig. 12는 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동 및 네이벨 황동의 Tafel 분극곡선(초기전위 : -250 mV/SCE, 최종전위 : 250 mV/SCE)을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

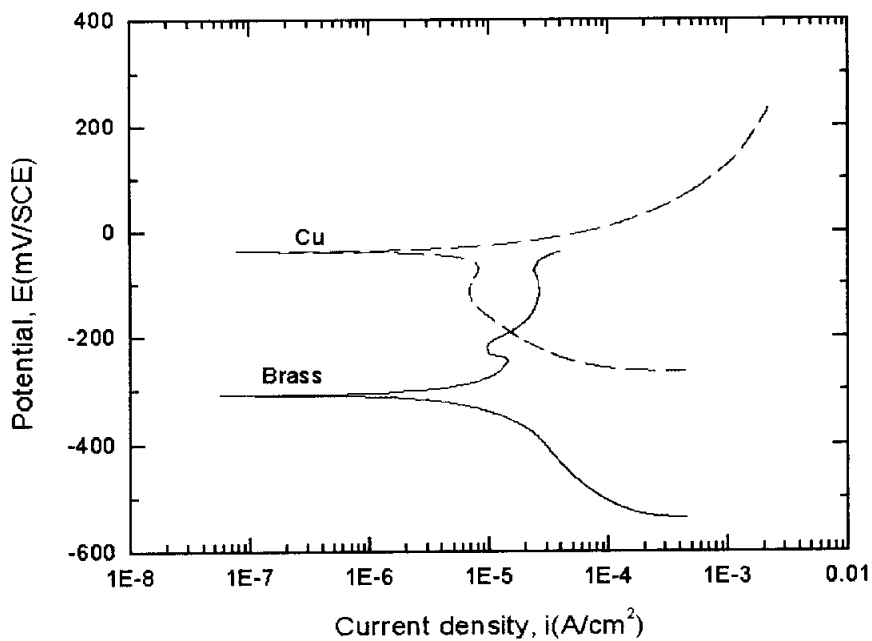


Fig. 12 Tafel polarization curves of Cu and brass in pH 2.0 solution at 25°C

이미 Fig. 11의 중성인 pH 7.2 용액에서 고찰한 바와 같이 동의 개로전위는 네이벌 황동의 개로전위보다 더 귀전위화되고 있다.

그러나 Fig. 11의 중성인 pH 7.2 용액에서와는 달리 pH 2.0 용액에서의 동 부식전류밀도는 네이벌 황동 부식전류밀도보다 더 많이 배류되는 경향을 나타내고 있으며, 양극분극에서 부동태화 경향을 나타내고 있음을 알 수 있다.

4.2.2 개로전위하의 부식전류 거동

중성 및 산성의 부식환경에 따른 동 및 네이벌 황동의 부식성을 좀더 정량적으로 고찰하고자, Fig. 11 및 Fig. 12의 Tafel 분극곡선으로부터 Tafel 외삽법을 M 352/252 corrosion software로부터 분석하여 구해진 부식전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 값을 Fig. 13 및 Fig. 14에 나타내었다.

Fig. 13은 중성인 pH 7.2 용액 중에서 개로전위하의 동 및 네이벌 황동의 부식전류밀도를 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

Fig. 8에 보인 바와 같이 pH 7.2 용액 중에서 개로전위하의 동 부식전류밀도는 개로전위하의 네이벌 황동 부식전류밀도보다 더 적게 배류 있음을 알 수 있다.

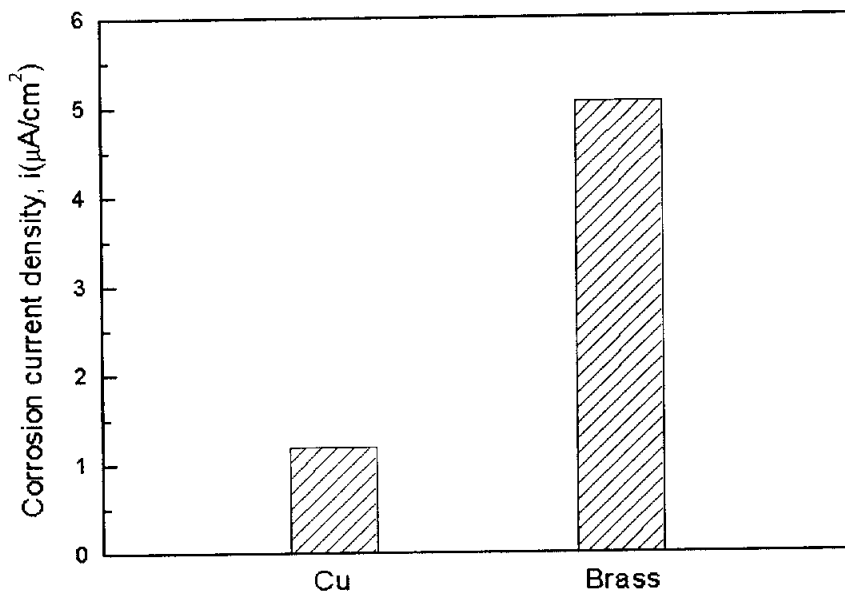


Fig. 13 Corrosion current density of Cu and brass
in pH 7.2 solution at 25⁰C

Fig. 14는 산성인 pH 2.0 용액 중에서 개로전위하의 동 및 네이벌 황동의 부식전류밀도를 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25±1 °C이다.

Fig. 9에 보인 바와 같이 pH 2.0 용액 중에서 개로전위하의 동의 부식전류밀도는 개로전위하의 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 높게 배류되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 13 및 Fig. 14에 의하면, pH 7.2의 중성용액 중에서 개로전위하의 동의 부식전류밀도는 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 억제

되지만, 오염된 pH 2.0의 산성용액 중에서 개로전위하의 동의 부식전류밀도는 네이벌 황동의 부식전류밀도보다 더 많이 배류되고 있다.

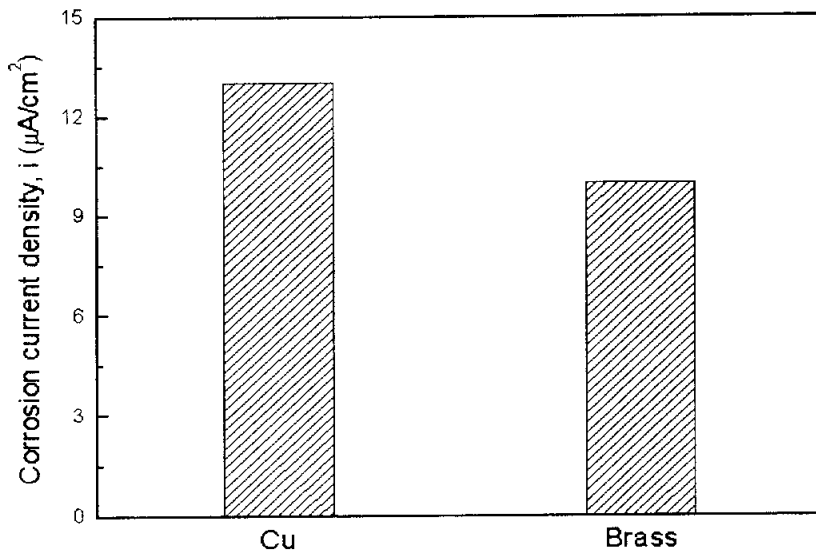


Fig. 14 Corrosion current density of Cu and brass
in pH 2.0 solution at 25°C

부식환경조건에 따른 Fig. 13 및 Fig. 14의 각 재료에 대한 부식전류밀도를 식 (1)에 대입하여 계산한 동 및 네이벌 황동의 부식속도를 Fig. 15 및 Fig. 16에 나타내었다.

Fig. 15는 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 부식속도를 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

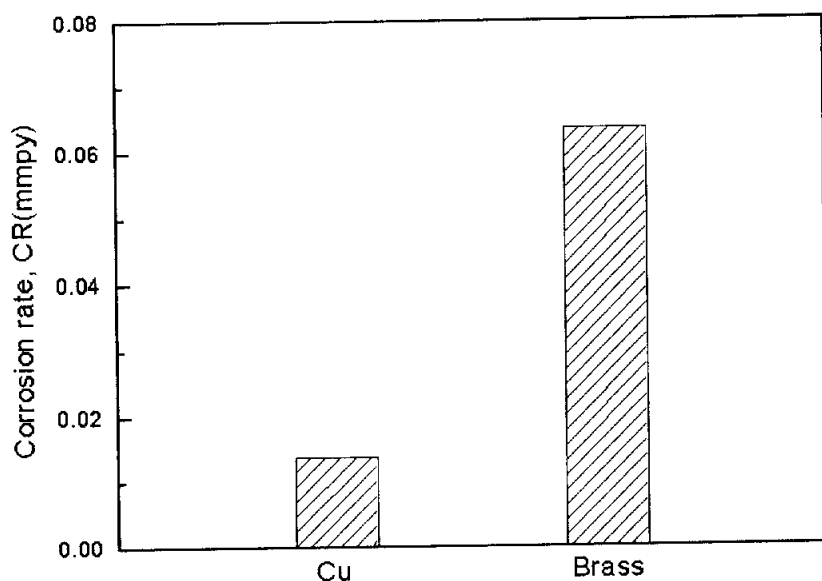


Fig. 15 Corrosion rate of Cu and brass in pH 7.2 solution at 25°C

동의 부식속도는 네이벌 황동의 부식속도보다 더 억제되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 16은 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 부식속도를 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

Fig. 15의 중성용액에서와는 달리, 네이벌 황동의 부식속도는 동의 부식속도보다 더 억제되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 15 및 Fig. 16에 의하면, 전면부식에 대한 동의 내식성은 중성

용액 중에서는 네이벌 황동의 내식성보다 우수하지만, 오염된 산성용액 중에서는 네이벌 황동의 내식성이 동 of 내식성보다 더 우수한 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 경향을 나타내는 이유는 중성용액 중에서 동은 부동태화되지만 산성용액 중에서는 동 of 부동태가 불안정⁽²⁶⁾하게 되기 때문인 것으로 사료되고, 중성용액 중에서는 네이벌 황동의 내식성은 경미하지만 산성용액 중에서는 동보다 음극분극되면서 내식성이 향상되는 것⁽²⁷⁾으로 사료된다.

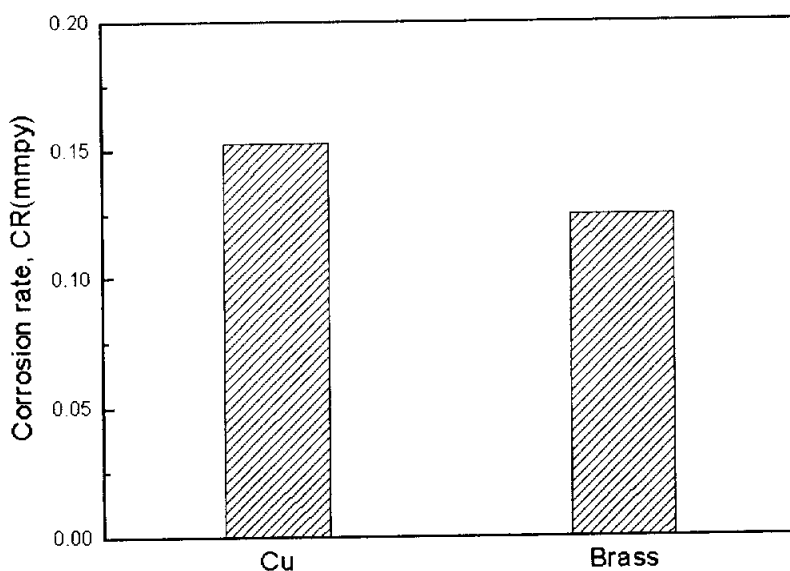


Fig. 16 Corrosion rate of Cu and brass in pH 2.0 solution at 25⁰C

4.3 공식과 틈부식 특성

Cu-Zn합금인 네이벌 황동은 Cu 그 자체보다 물리적 성질이 우수⁽²⁸⁾ 할 뿐만 아니라 본 연구의 4.1 및 4.2절에 보인 바와 같이 전면부식에 대한 내식성은 산성환경에서는 더 우수하게 나타나고 있다.

그러나 동은 담수에서도 공식이 가끔 나타나고 있으므로⁽²⁹⁾ 동 및 네이벌 황동에 대한 공식 거동을 고찰하고자 하며 금속의 국부부식인 공식 및 틈부식 거동의 경향을 파악하는 여러 가지 분극곡선 중에서 최근, 순환분극곡선(Cyclic polarization curves)으로부터 평가⁽³⁰⁾하고 있으므로 본 연구에서도 환경조건에 따른 동 및 네이벌 황동에 대한 Cyclic 분극곡선을 Fig. 17 및 Fig. 19에 나타내었다.

Fig. 17은 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 Cyclic 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

동이나 네이벌 황동의 cyclic loop의 크기가 유사하면서 역방향 양극분극곡선은 적은 포지티브 히스테리시스 루프(positive hysteresis loop)를 나타내고 있으므로 동이나 네이벌 황동의 공식과 틈부식 특성을 규명하기 어렵다.

따라서 동이나 네이벌 황동의 공식과 틈부식 특성을 규명하기 위하여, Fig. 17의 역방향 양극분극곡선이 cyclic loop를 닫히게 하는 전위 즉, 동 및 네이벌 황동의 재부동태전위(repassivation potential, E_{rp})와

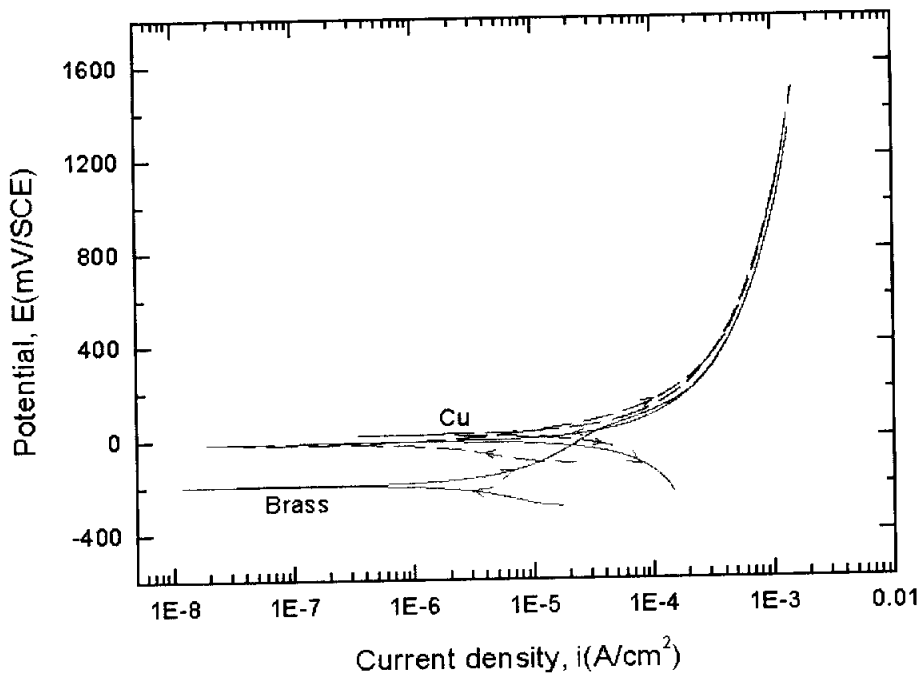


Fig. 17 Cyclic polarization curves of Cu and brass
in pH 7.2 solution at 25⁰C

개로전위를 정리하여 Fig. 18에 나타내었다.

동의 재부동태전위가 개로전위보다 약 35 mV/SCE 정도 높게 나타나고 있으나, 네이벌 황동의 재부동태전위는 개로전위보다 약 186 mV/SCE 정도 더 높게 나타남으로써 국부부식인 공식이나 틈(간극)부식의 억제효과가 동보다 네이벌 황동이 더 우수할 것으로 판단된다.

Fig. 19는 산성환경인 pH 2.0 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의

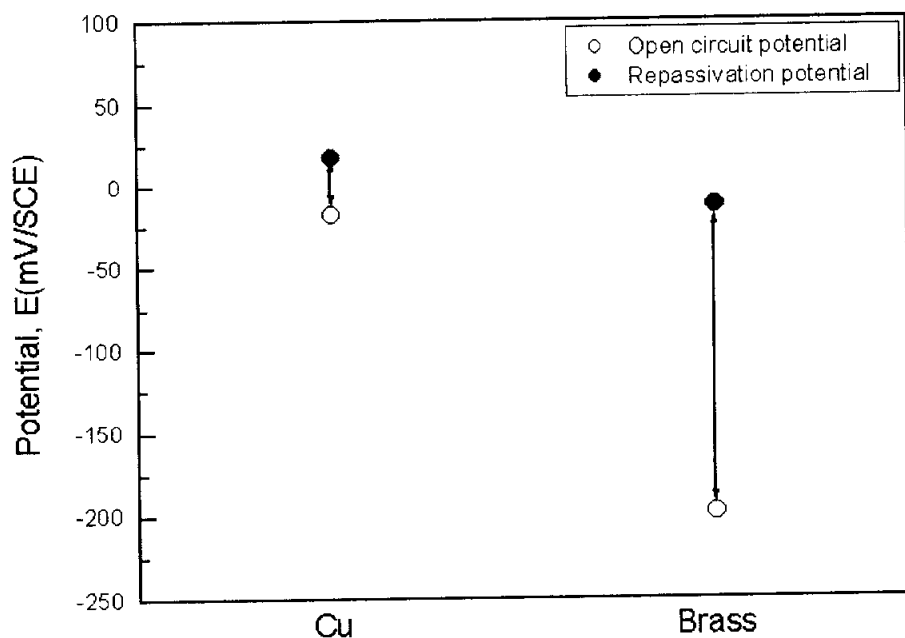


Fig. 18 Repassivation and open circuit potential of Cu and brass in pH 7.2 solution at 25°C

Cyclic 분극곡선을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

4.2.1절의 Fig. 12에서 고찰한 바와 같이 네이벨 황동의 양극분극곡선은 부동태 거동을 나타내고 있으나, 동이나 네이벨 황동의 cyclic loop의 크기가 유사하면서 역방향 양극분극곡선은 미미한 포지티브 히스테리시스 루프를 나타내고 있으므로 동이나 네이벨 황동의 공식과 틈부식 특성을 규명하기 어렵다.

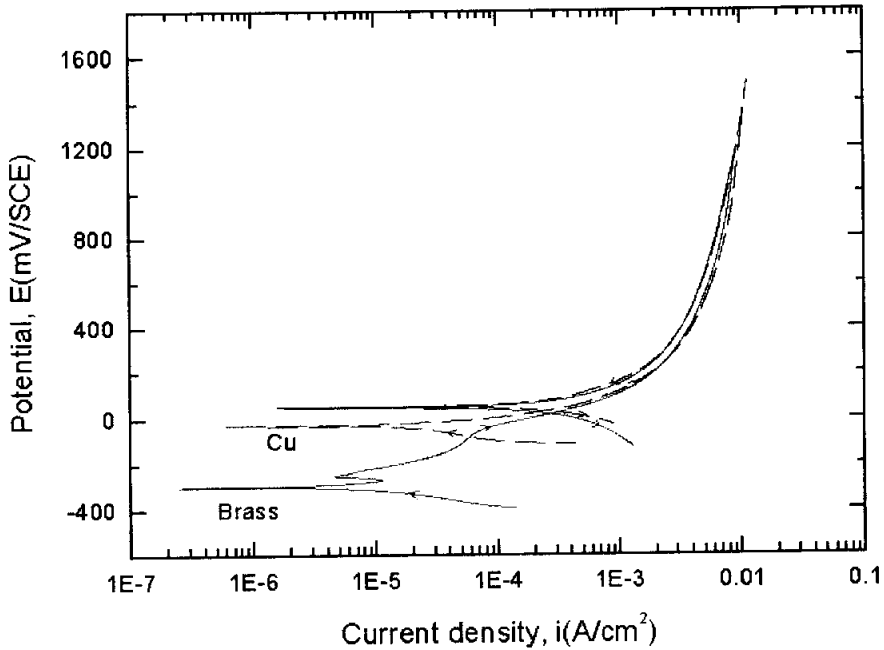


Fig. 19 Cyclic polarization curves of Cu and brass
in pH 2.0 solution at 25⁰C

따라서 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동이나 네이벌 황동의 공식과 틸 부식 특성을 규명하기 위하여, Fig. 19의 역방향 양극분극곡선이 cyclic loop를 닫히게 하는 전위 즉, 동 및 네이벌 황동의 재부동태전위와 개로전위를 정리하여 Fig. 20에 나타내었다.

동의 재부동태전위가 개로전위보다 약 25 mV/SCE 정도 높게 나타나고 있으나, 네이벌 황동의 재부동태전위는 개로전위보다 약 245

mV/SCE 정도 더 높게 나타남으로써 Fig. 18의 중성용액 중에서도와 같이 국부부식인 공식이나 틈(간극)부식의 억제효과가 동보다 네이벌 황동이 더 우수할 것으로 판단된다.

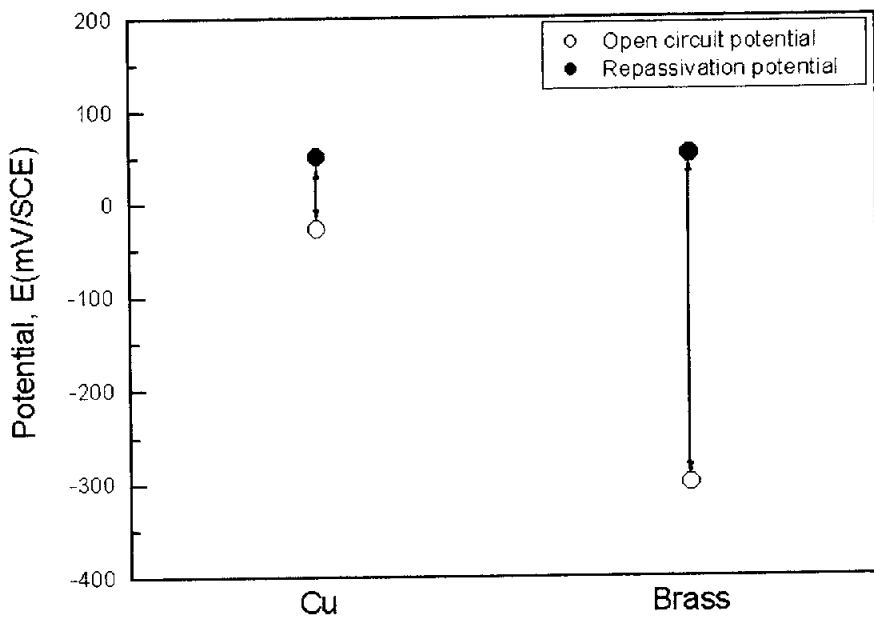


Fig. 20 Repassivation and open circuit potential of Cu and brass in pH 2.0 solution at 25°C

Fig. 18의 중성용액 및 Fig. 20의 산성용액에서 보인 바와 같이 공식 및 틈부식의 억제효과는 동보다 네이벌 황동이 더 우수하게 나타나는 이유는 네이벌 황동중의 화학적 성분인 아연(Zn)이 동을 음극분극시키기 때문인 것⁽³¹⁾으로 사료된다.

4.4 전지작용부식 특성

4.4.1 부식전위 거동

공기냉각기의 세관은 동재료, 관판은 네이벌 황동으로 이중금속으로 제작됨으로써 전지작용부식이 일어날 수 있다. 즉, 부식환경 중에서 이중금속을 조합시킬 때에 어느 금속이 양극으로 되어 전지작용부식이 일어날 것인가는 그 부식환경 중에서 그들 금속의 부식전위에 의해서 판단⁽³²⁾할 수 있다.

그러므로 본 연구에서 세관재료인 동재료 및 관판재료인 네이벌 황동을 조합하여 사용할 경우에 어느 재료에서 전지작용부식이 일어날 수 있는 경향을 고찰하기 위하여, Fig. 21 및 Fig. 22에 시간경과에 따른 부식전위를 나타내었다.

Fig. 21은 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 부식전위 변화를 시간 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

세관용 재료인 동의 부식전위는 관판 재료인 네이벌 황동의 부식전위보다 약 180 mV/SCE 이상 더 높게 나타나는 것을 알 수 있다.

일반적으로 전지작용부식이 일어날 가능성은 이중금속의 부식전위차가 50mV 이상의 전위차에 의해 일어나고⁽³³⁾ 있으므로 세관용 재료인 동에 대해 관판 재료인 네이벌 황동은 전지작용부식을 일으킬 수 있을 것으로 추정된다.

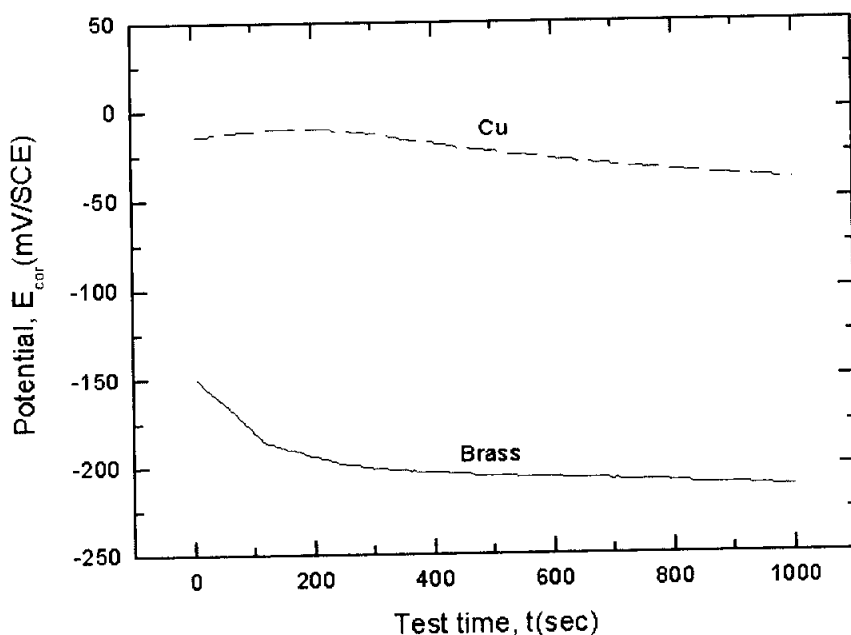


Fig. 21 Corrosion potential of Cu and brass vs. test time in pH 7.2 solution at 25⁰C

Fig. 22는 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 부식 전위 변화를 시간 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식 용액의 온도는 25±1 ⁰C이다.

세관용 재료인 동의 부식전위는 관판 재료인 네이벌 황동의 부식 전위보다 약 220 mV/SCE 이상 더 높게 나타남으로써 Fig. 21의 중성인 pH 7.2용액에서와 같이 세관용 재료인 동에 대해 관판 재료인 네이벌 황동은 전지작용부식을 일으킬 수 있을 것으로 추정된다.

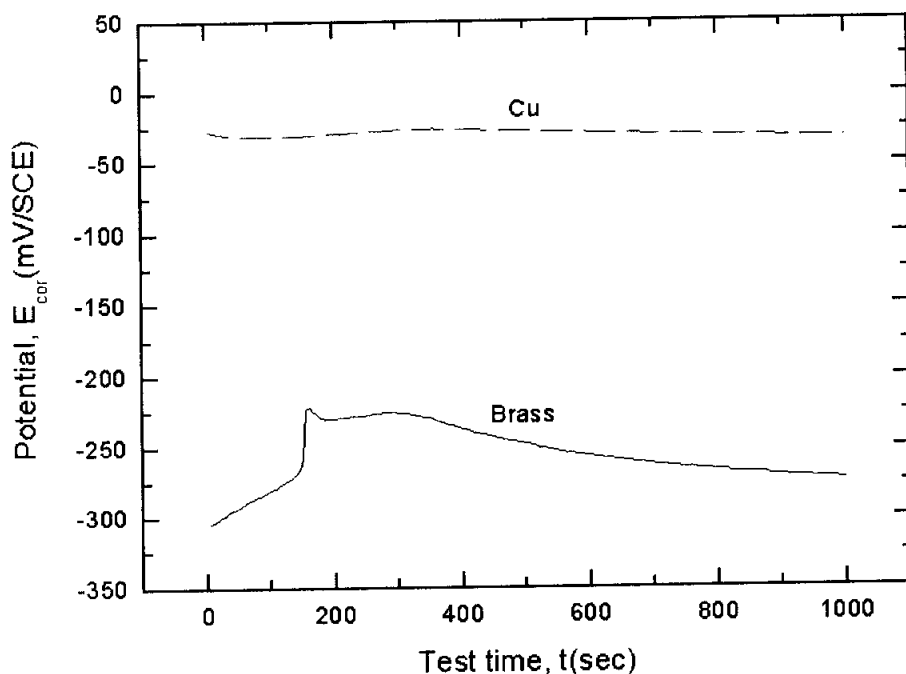


Fig. 22 Corrosion potential of Cu and brass vs. test time in pH 2.0 solution at 25⁰C

4.4.2 전지작용부식전류 거동

이종금속의 부식전위차가 크게 되어질수록 전지작용부식이 일어날 가능성은 크게 되지만, 실제에 일어나는 전지작용부식속도는 그 때에 생기는 전지작용부식 전류밀도의 크기에 따라 결정되는 것⁽³⁴⁾으로 보

고되고 있다.

그러므로 본 연구에서는 세관재료인 동재료 및 관판재료인 네이벌 황동을 조합하여 사용할 경우에 각 재료에서의 전지작용 부식속도에 대해 고찰하기 위하여, Fig. 23 및 Fig. 24에 시간경과 따른 부식전류 밀도를 나타내었다.

Fig. 23은 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동과 이중금속조합된 네이벌 황동의 부식전류밀도 변화를 시간 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

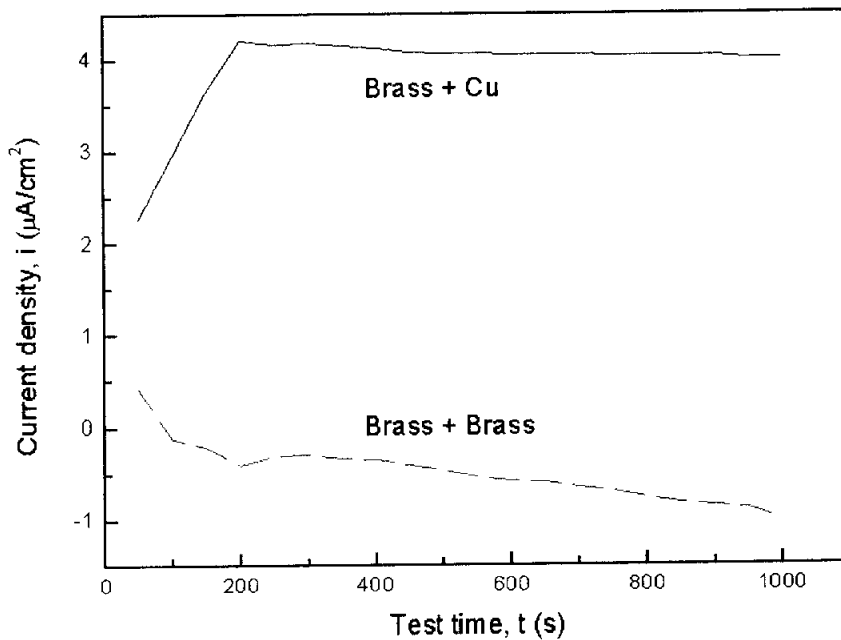


Fig. 23 Galvanic current density of brass coupling with Cu vs test time in pH 7.2 solution at 25°C

이종금속조합인 동과 조합된 네이벨 황동의 전지작용부식 전류밀도는 네이벨 황동과 동중금속조합된 네이벨 황동의 자연부식 전류밀도보다 더 높게 배류되고 있음을 실제 보여 주고 있다.

Fig. 24는 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동과 이종금속조합된 네이벨 황동의 부식전류밀도 변화를 시간 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 $25 \pm 1^{\circ}\text{C}$ 이다.

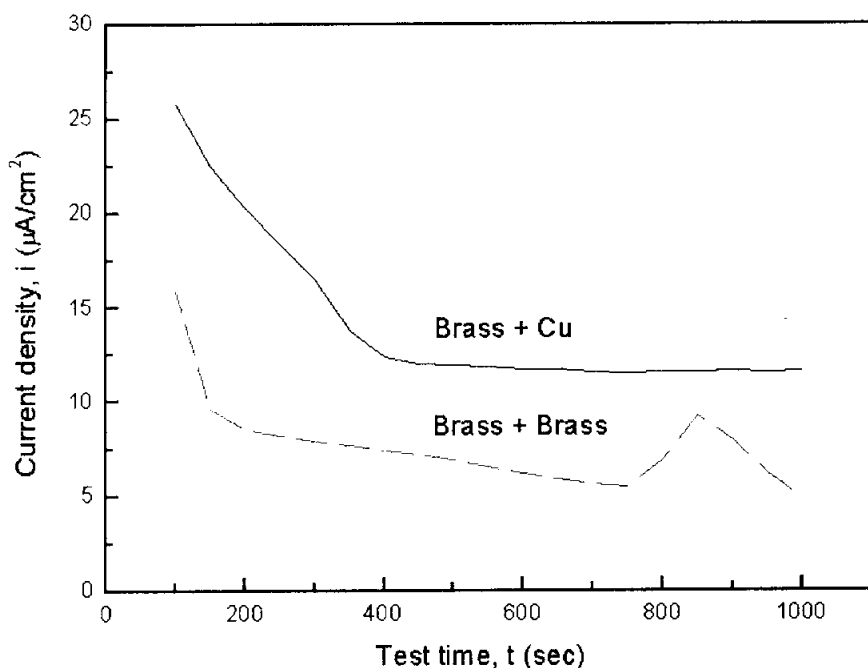


Fig. 24 Galvanic current density of brass coupling with Cu vs test time in pH 2.0 solution at 25°C

Fig. 23의 중성인 pH 7.2 용액 중에서도와 같이 이종금속조합인 동과 조합된 네이벌 황동의 전지작용부식 전류밀도는 네이벌 황동과 동종금속조합된 네이벌 황동의 자연부식 전류밀도보다 더 높게 배류되고 있음을 실제 보여 주고 있다.

Fig. 21, Fig. 22, Fig. 23 및 Fig. 24에서 고찰한 바와 같이 냉각기의 세관재를 동, 관판재를 네이벌 황동으로 제작한다면, 관판재인 네이벌 황동에 전지작용부식이 일어날 것으로 추정된다.

Fig. 25는 동과 이종금속조합된 네이벌 황동의 전지작용 부식전류

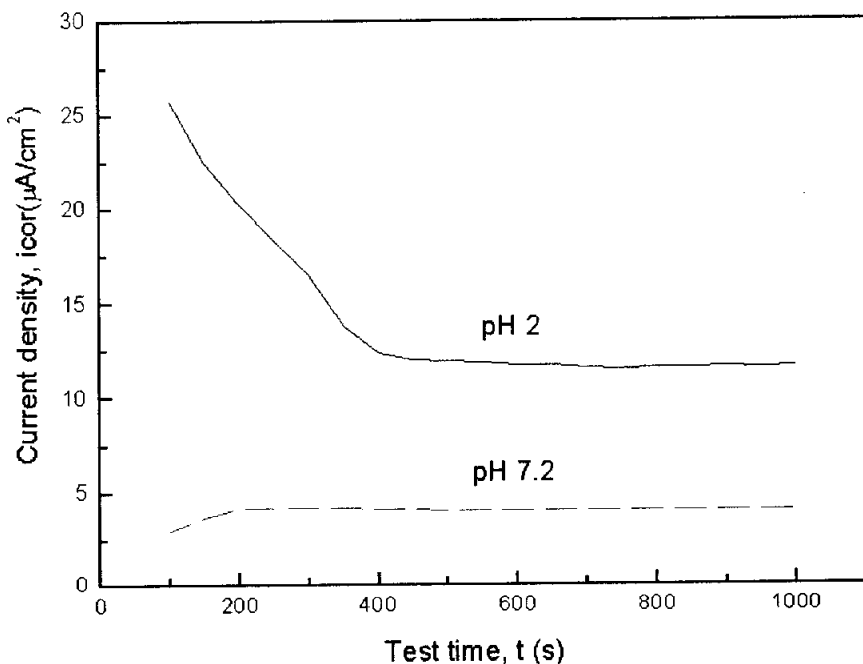


Fig. 25 Effect of corrosion enviroment on the galvanic current density of brass coupling with Cu

밀도 변화에 미치는 환경의 영향을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

산성인 pH 2.0 용액 중에서 동과 이종금속조합된 네이벌 황동의 전지작용 부식전류밀도는 중성인 pH 7.2 용액 중에서보다 더 높게 배류되고 있다.

그러므로 환경오염에 의해 산성화되면 동과 이종금속조합된 네이벌 황동의 전지작용 부식전류밀도는 더 높게 배류되므로 동과 이종금속조합된 네이벌 황동의 전지작용부식은 부식환경의 영향에 민감한 것으로 판단된다.

4.5 침식-부식 손상특성

공기냉각기 세관의 침식-부식(erosion-corrosion)은 냉각수 출입구에서 주로 발생함으로 인렛어택(inlet attack)라고도 한다^(35, 36). 그러므로 본 연구에서 동 및 네이벌 황동의 침식-부식 특성을 고찰하고자 한다.

4.5.1 침식-부식 손상거동

Fig. 26은 중성인 pH 7.2 용액 중에서 캐비테이션 침식-부식에 의한

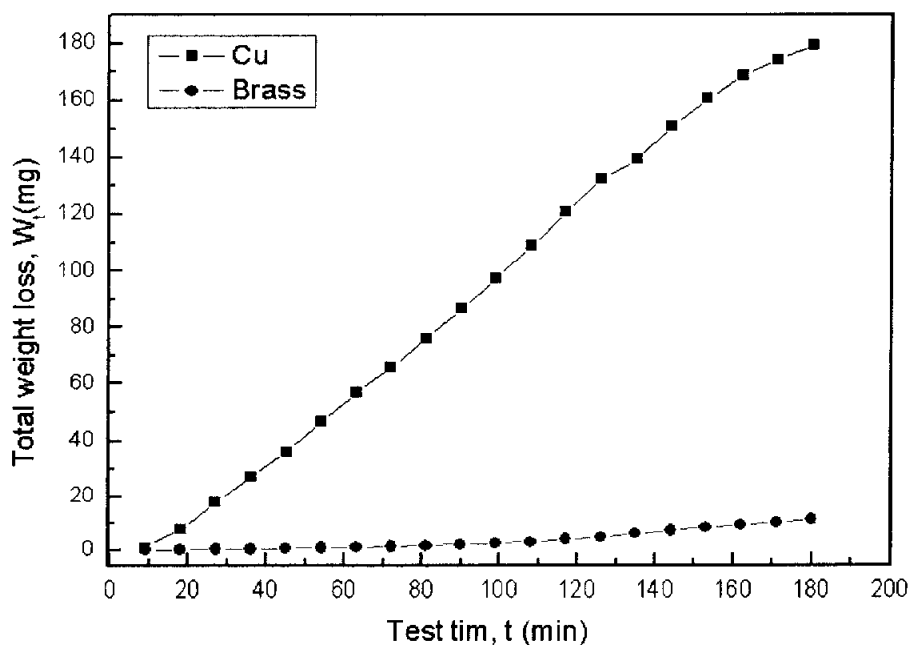


Fig. 26 Weight loss of Cu and brass by cavitation erosion-corrosion vs. test time in pH 7.2 solution at 25°C

동 및 네이벌 황동의 무게감소량을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

동의 무게감소량은 시간경과에 따라 선형적으로 급격히 증가하지만, 네이벌 황동의 무게감소량은 시간이 경과하여도 거의 나타나지 않다가 약 90분 이후부터 아주 미미하게 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 27은 산성인 pH 2.0 용액 중에서 캐비테이션 침식-부식에 의한 동 및 네이벌 황동의 무게감소량을 정리하여 나타낸 것이다. 여기서, 부식용액의 온도는 25 ± 1 °C이다.

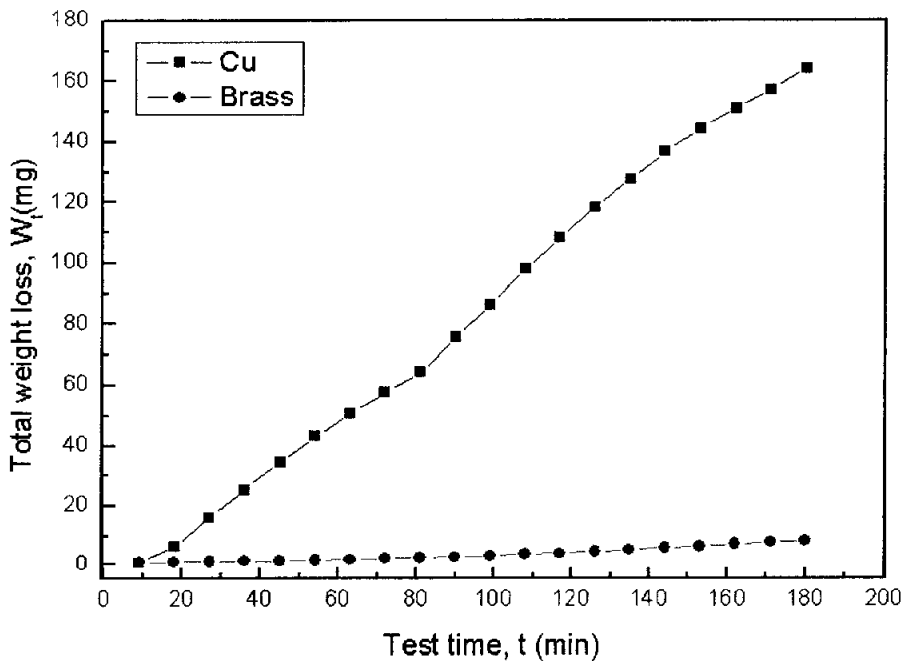


Fig. 27 Weight loss of Cu and brass by cavitation erosion-corrosion vs. test time in pH 2.0 solution at 25°C

Fig. 26의 중성인 pH 7.2 용액 중에서도 같이 동 의 무게감소량은 시간이 경과함에 따라 선형적으로 급격히 증가하지만, 네이벌 황동의 무게감소량은 시간이 경과하여도 거의 나타나지 않다가 약 90분 이후 부터 아주 미미하게 증가하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 26 및 Fig. 27에서 보인 바와 같이 중성 및 산성용액 중에서도 동 의 무게감소량은 시간이 경과함에 따라 선형적으로 급격히 증가하지만, 네이벌 황동의 무게감소량은 시간이 경과하여도 매우 적게 나타나는 이유는 Table 2에 나타낸 바와 같이 네이벌 황동의 화학적 성분 중 비전위 금속인 Zn이 양극으로 작용하여 귀전위 금속인 모재 Cu를 음극분극시키기 때문인 것⁽³⁷⁾으로 사료된다.

4.5.2 침식-부식 손상 양상

시간경과에 따른 진동 캐비테이션에 의한 동의 침식-부식 손상 양상을 Photo. 6에 중성인 pH 7.2 용액 및 Photo. 7에 산성인 pH 2.0 용액에 대해 나타내었다.

중성이나 산성 용액 중에서 동의 진동 캐비테이션 침식-부식 손상 양상은 유사한 경향을 보이고 있다. 또한 동의 진동 캐비테이션 침식-부식 진전양상은 시험편의 중앙 부위에는 침식-부식 손상된 소공이 약간 일어나고, 캐비테이션 현상에 의해 생성되는 기포의 출입이 용이한 시험편의 테두리 부위에 침식-부식 손상에 의해 소공이 많이 발생되고 있다. 한편 진동 캐비테이션 침식-부식 손상 시간이 경과함에 따라 테두리 부위의 침식-부식의 소공은 진전되면서 시험편의 중앙부위로 침식-부식의 소공이 점차 전이되는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 진동 캐비테이션 침식-부식 손상 시간이 경과함에 따라 테두리 부위에서 중앙부위로 침식-부식의 소공이 진전되는 이유는 침식-부식 손상 시간이 경과함에 따라 테두리 부위에 발생된 침식-부식의 소공이 성장하면 소공 내부에 기포나 용액이 충전되어 기포 붕괴의 입자에 따른 충격작용이 완화됨으로써 시험편의 중앙부위로 침식-부식의 소공이 점차 전이되는 것⁽³⁸⁾으로 사료된다.

Photo. 8에 중성인 pH 7.2 용액 및 Photo. 9에 산성인 pH 2.0 용액에 대해 시간경과에 따른 진동 캐비테이션에 의한 네이벌 황동의 침식-부식 손상 양상을 나타내었다.

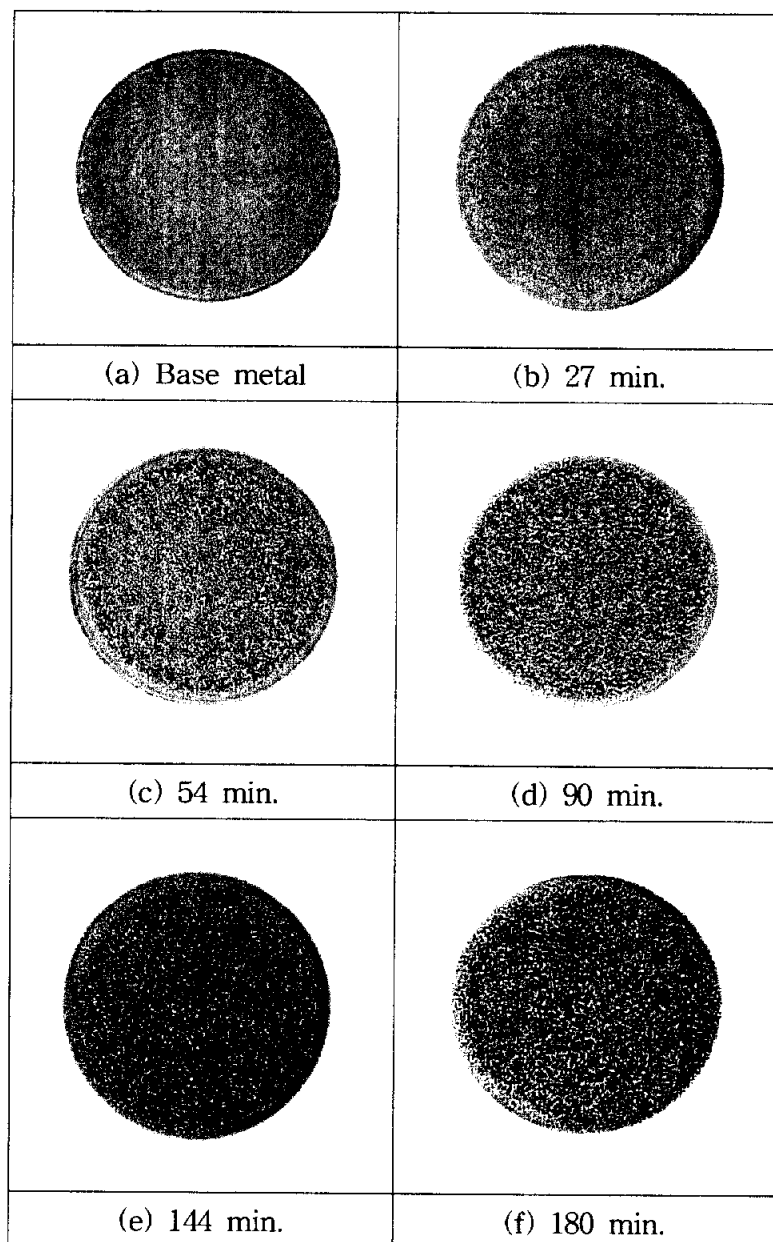


Photo. 6 Appearance of damaged surface for Cu by cavitation erosion-corrosion in pH 7.2 solution at 25⁰C

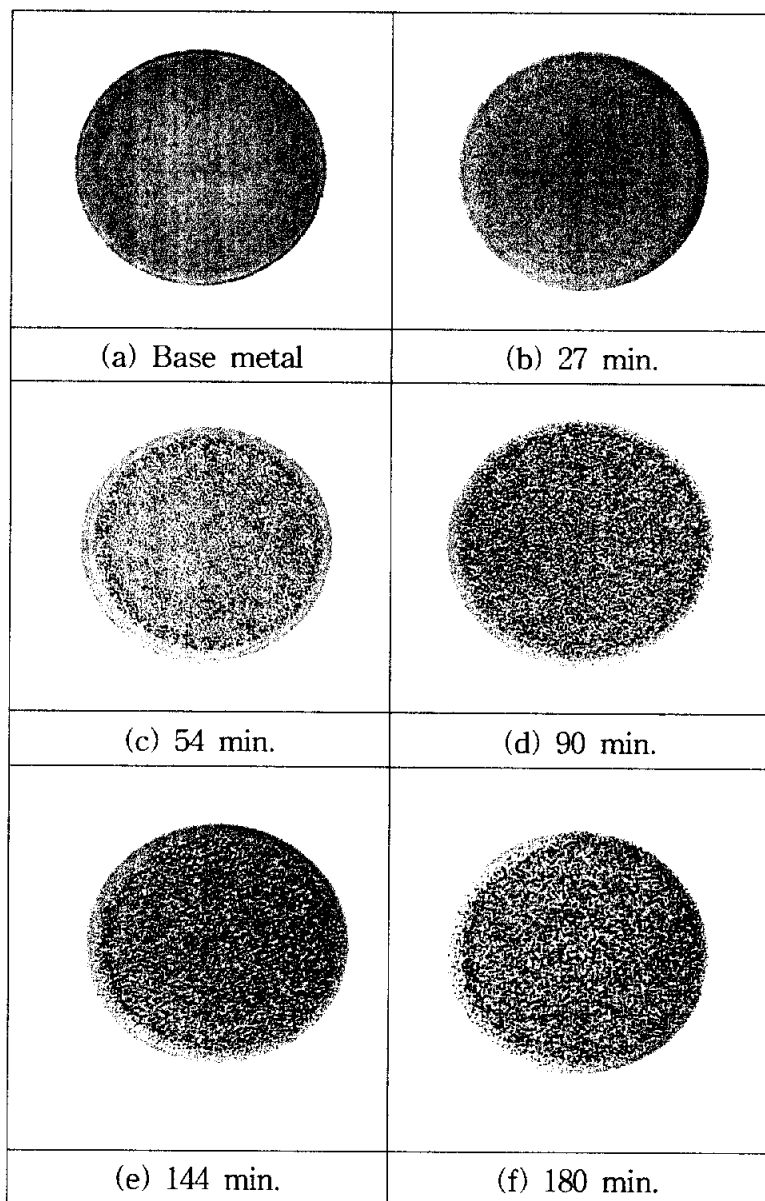


Photo. 7 Appearance of damaged surface for Cu by cavitation erosion-corrosion in pH 2.0 solution at 25⁰C

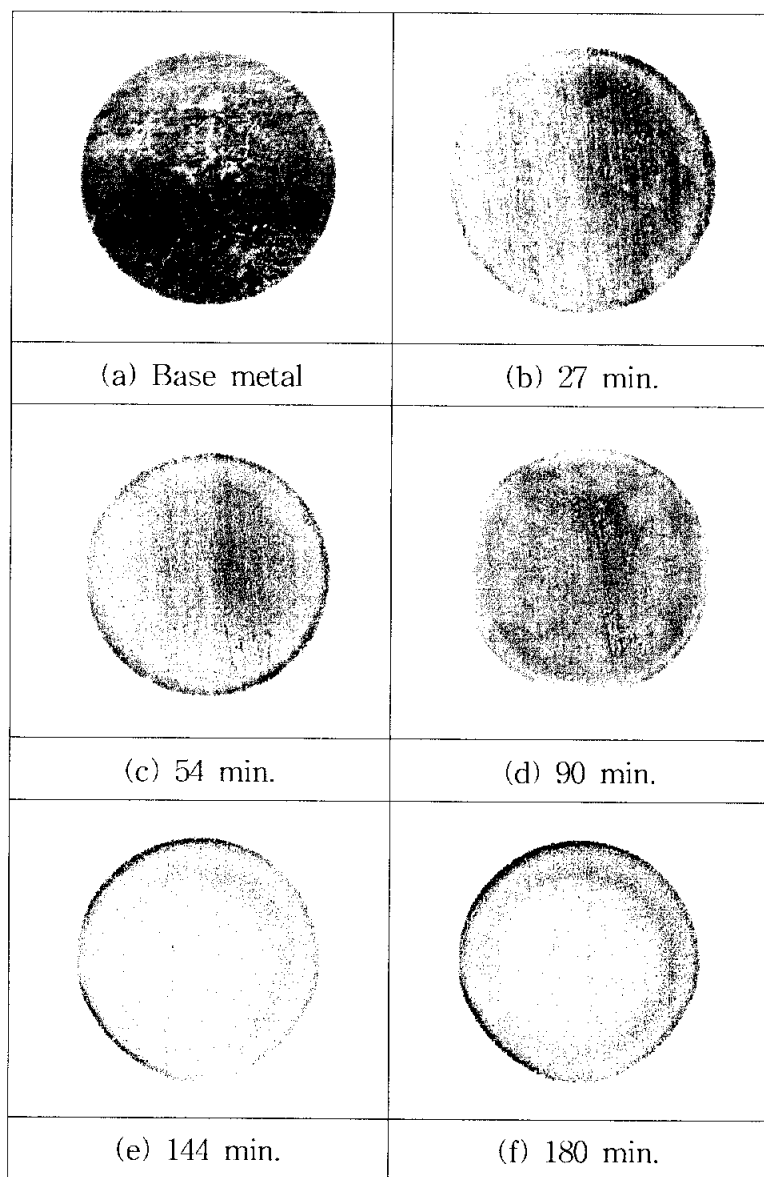


Photo. 8 Appearance of damaged surface for brass by cavitation erosion-corrosion in pH 7.2 solution at 25⁰C

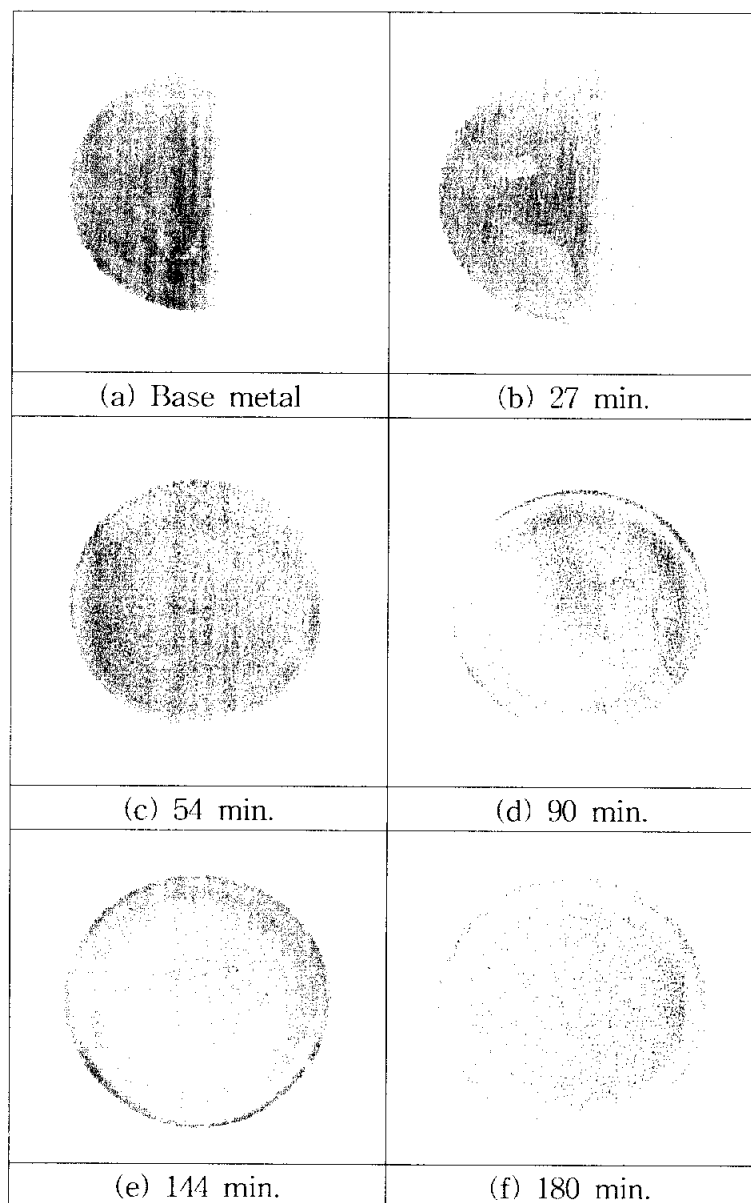


Photo. 9 Appearance of damaged surface for brass by cavitation erosion-corrosion in pH 2.0 solution at 25⁰C

Photo. 6 및 Photo. 7에 보인 바와 같이 동의 캐비테이션 침식-부식 손상은 많은 소공이 심하게 형성되어 있으나, 네이벌 황동의 진동 캐비테이션 침식-부식 손상은 소공이 나타나고 있지 않다가 약 90분 이후부터 아주 미미하게 소공이 나타나고 있는 양상을 보이고 있으며 이러한 양상은 Fig. 26 및 Fig. 27의 무게감소량과 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 특히, 네이벌 황동은 Fig. 26 및 Fig. 27에서 고찰된 바와 같이 Table 3의 화학적 성분 중 비전위 금속인 Zn이 양극으로 작용하여 산소농도가 높은 시험편의 테두리 부위에 산화피막이 형성되고, 중앙부위에는 산소농도가 희박하여 산화피막이 적게 형성되면서 약간 소성변형된 양상이 나타나고 있다.

4.5.3 침식-부식 속도의 진행기구

유체 중에서 캐비테이션 발생에 의한 각종 재료의 침식-부식 속도의 진행기구로서 Thiruvengadam, Plesset 및 Devine 등이 제시한 침식-부식 속도-시간 곡선(R - t curve)을 Fig. 28에 나타내었다^(39~42). 여기서, I:잠복기(incubation period or I.P), II:증가기(acceleration period or AC.P), III:감쇠기(attenuation period or AT.P), IV:안정기(steady state period or S.P)의 4 단계로 구분되고 있다.

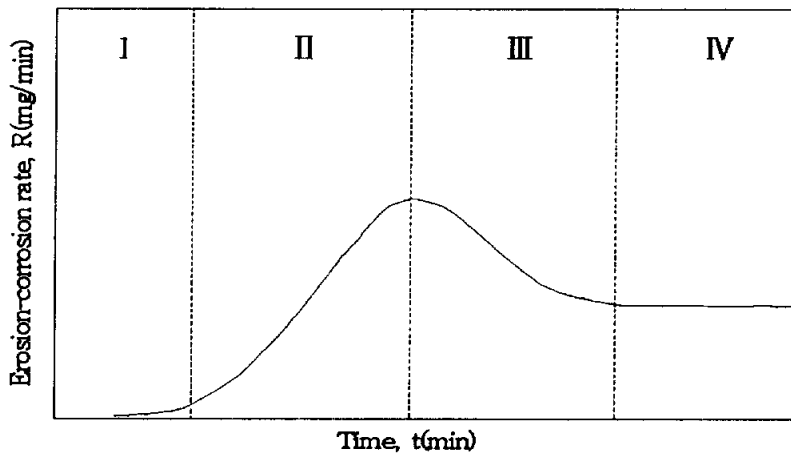


Fig. 28 Progress mechanism of erosion-corrosion rate by cavitation

캐비테이션 침식-부식손상이 일어날 수 있는 공기냉각기의 세관 및 관판재에 대해 Fig. 28의 캐비테이션이 발생에 의한 침식-부식 속도의 진행기구를 고찰하고자 한다.

Fig. 29는 중성인 pH 7.2 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 진동

캐비테이션에 의한 침식-부식 속도를 시간 경과에 따라 정리하여 나타낸 것이다.

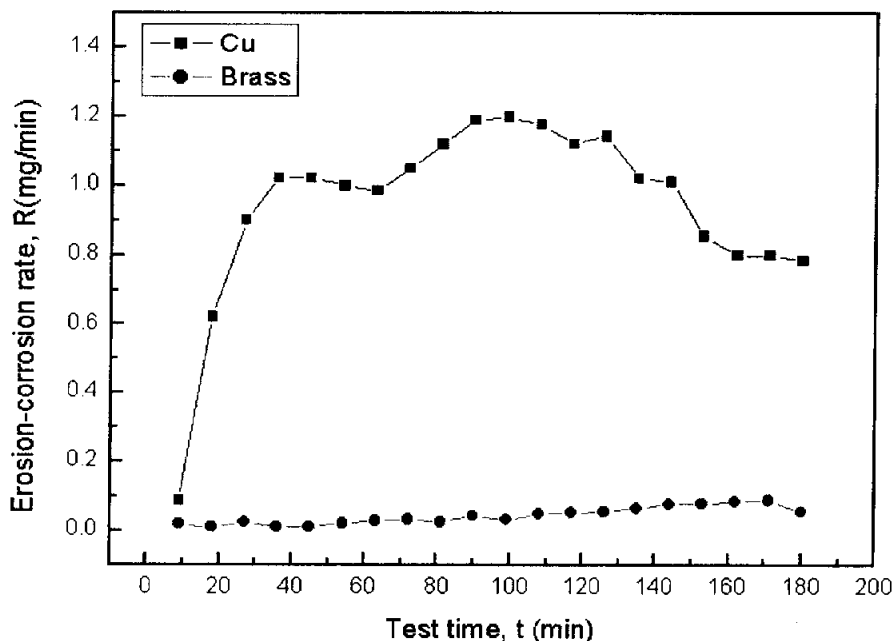


Fig. 29 Erosion-corrosion rate of Cu and brass by cavitation vs. test time in pH 7.2 solution at 25°C

동의 침식-부식 속도 진행기구는 잠복기는 거의 나타나지 않고 증가기, 감쇠기 및 안정기로 나타나고 있으나 네이벌 황동의 침식-부식 속도 진행기구는 본 실험시간에 잠복기가만 나타나다가 약 100분 이후부터 약간 증가기가 나타나고 있다.

Fig. 30은 산성인 pH 2.0 용액 중에서 동 및 네이벌 황동의 진동 캐비테이션에 의한 침식-부식 속도를 시간 경과에 따라 정리하여 나

타낸 것이다.

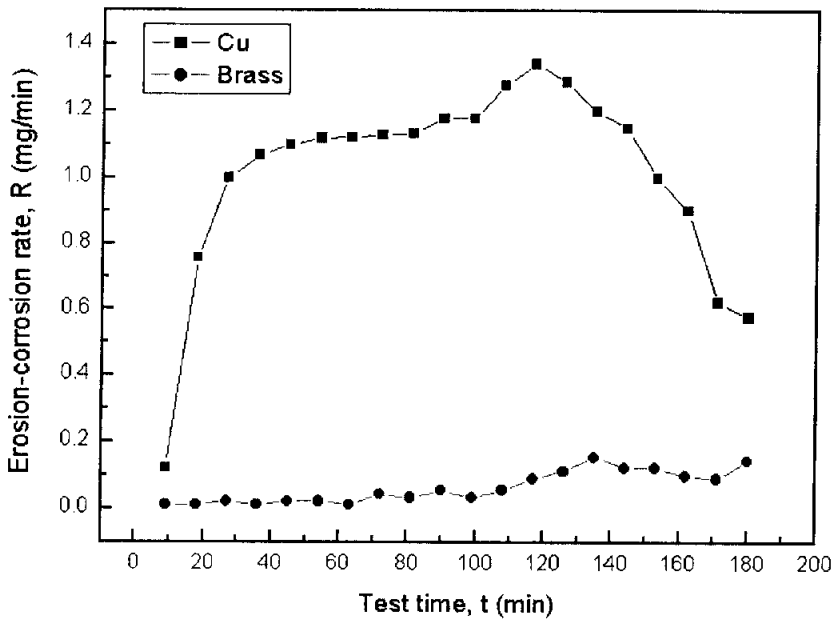


Fig. 30 Erosion-corrosion rate of Cu and brass by cavitation vs. test time in pH 2.0 solution at 25⁰C

Fig. 29의 중성인 pH 7.2 용액에서와 같이 본 실험시간 중에 동의 침식-부식 속도 진행기구는 잠복기는 거의 나타나지 않고, 증가기, 감쇠기가 나타나고 있으나 네이벨 황동의 침식-부식 속도 진행기구는 본 실험시간에 잠복기만 나타나다가 약간 증가기가 나타나는 경향을 보이고 있다.

Fig. 29 및 Fig. 30에서 중성이나 산성 용액 중에서 동의 침식-부식

속도 진행기구는 잠복기는 거의 나타나지 않고 증가기, 감쇠기가 주로 나타나고 있는 이유는 중성용액에서 동의 부동태에 의해 내식성을 유지하지만, 유속이 증가함에 따라 보호피막인 부동태 피막이 파괴되기 때문인 것⁽⁴³⁾으로 사료된다. 또한 네이벌 황동의 침식-부식 속도 진행기구는 본 실험시간에 잠복기만 나타나다가 약간 증가기가 나타나는 이유는 Fig. 26 및 Fig. 27에서 고찰한 바와 같이 네이벌 황동의 화학적 성분 중 비전위 금속인 Zn이 양극으로 작용하여 귀전위 금속인 모재 Cu를 음극분극시키기 때문인 것으로 사료된다.

5. 결 론

공기냉각기용 동합금의 부식특성에 관한 연구를 하기 위하여, 중성용액(pH 7.2) 및 오염환경인 산성용액(pH 2.0) 중에서 세관재료인 동 및 관판재료인 네이벌 황동의 분극저항, 부식전류밀도, 연간부식을 및 공식 거동, 전지작용부식 및 캐비테이션 침식-부식 특성에 관하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 중성용액 중에서 동의 분극저항이 네이벌 황동의 분극저항보다 더 높게 나타나지만, 산성용액 중에서는 동의 분극저항이 네이벌 황동의 분극저항보다 더 낮게 나타나고 있다.

2) 전면부식에 대한 동의 내식성은 중성용액 중에서 네이벌 황동의 내식성보다 우수하지만, 산성용액 중에서는 네이벌 황동의 내식성이 동의 내식성보다 더 우수하다.

3) 중성이나 산성용액 중에서 공식 및 틈부식의 억제효과는 동재료보다 네이벌 황동이 더 우수한 것으로 판단된다.

4) 중성이나 산성용액 중에서 동재료와 이종금속조합된 네이벌 황동의 전지작용부식이 일어나고, 동과 조합된 네이벌 황동의 전지작용부식은 부식환경의 영향에 민감한 것으로 판단된다.

5) 중성이나 산성용액 중에서 캐비테이션 손상에 의한 동의 무게감소량은 시간이 경과함에 따라 선형적으로 급격히 증가하지만, 네이벌 황동의 무게감소량은 시간이 경과하여도 매우 적게 나타난다.

6) 중성이나 산성용액 중에서 동의 침식-부식 속도 진행기구는 잠복기는 거의 나타나지 않고 증가기, 감쇠기 및 안정기를 나타내고 있으나 네이벌 황동의 침식-부식 속도 진행기구는 본 실험시간에는 잠복기만 나타난다.

참고문헌

- (1) 임우조, 양학회, 인현만, 이진열(1994) : 부식과 방식, 원창출판사, pp. 302-305
- (2) 임우조, 김성진, 황재호, 윤대영(2001) : Al합금 원통 냉각기의 부식 거동에 관한 연구, 한국동력기계공학회 추계학술대회 논문집, pp. 209-210
- (3) 前田泰昭, 竹中規訓(1995) : 地球規模での酸性雨現状と材料劣化, 日本材料と環境, Vol. 40, No. 9, pp. 619-629
- (4) Denny A. Jones(1991) : Principles and prevention of corrosion, Macmillan publishing company, pp. 398-401
- (5) 임우조, 정기철(2002): 공조설비의 부식과 방식, 태훈출판사, pp. 1~5
- (6) 木島 茂(1987) : 防食工學, 日本日刊工業新聞社, pp. 196~202
- (7) 松村倉信, 岡 良則(1982) : 腐食に及ぼすエロージョンの影響, 日本防食技術, 31卷, p. 67
- (8) Denny A. Jones(1991) : Principles and prevention of corrosion, Macmillan publishing company, p. 342
- (9) Herbert H. Uhlig and r. Winston Revie(1985) : Corrosion and Corrosion Control, John Willey & Sons, p. 217
- (10) 岡 良側(1990) : 日本材料と環境, 39, 11, p. 610
- (11) 松村昌信(1991) : 日本材料と環境, 40, p. 814
- (12) Ailor, W. H.(1980) : Engine Coolants Testing, State of the

Art, ASTM STP 705, p. 81

(13) 전대희(1989) : 실용방식공학, 태화출판사, pp. 182~183

(14) 前掲書(5), pp. 1~17

(15) 정기철(2003), "가스흡수식냉온수기의 부식특성 및 그 억제에 관한 연구". pp 19~22

(16) 최낙균(1997). 발전설비의 부식과 대책, p 13

(17) C.P. Dillon(1982), National Association of Corrosion Engineers
Houston, Texas. Forms of Corrosion Recognition and Prevention,
p 1

(18) 前掲書(8), p 38

(19) 前掲書(8), p 15

(20) 前掲書(8), p 16

(21) Knapp, R.T., Cavitation, McGraw-Hill(1970)

(22) 前掲書(9), p 73

(23) 前掲書(8), p 39

(24) 前掲書(4), pp. 142~146

(25) 이의호, 이학렬, 황운석, 김광근(1999), 부식과 방식의 원리, 동화
기술, pp. 187~190

(26) 尹藤伍郎(1982) : 日本機械工學全書 6, 日本コロナ社, pp.257~259

(27) 前掲書(1), pp. 261~263

(28) 김영식(1993) : 최신 기계재료학, 형설출판사, pp. 269~271

(29) 前掲書(1), pp. 260~261

- (30) W. Stephen Tait(1994) :An instruction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists, Clair, pp. 65~67
- (31) 前掲書(8), pp. 259~260
- (32) Mars G. Fontana and Norbert D. Greene(1988) :Corrosion Engineering, Mcgraw-Hill book company, pp.29~33.
- (33) 吉澤四郎, 山川宏二, 片桐 晃(1987) :金屬の腐食防食序論, 日本(株)化學同人, pp. 86~87
- (34) 前掲書(1), pp. 91~93
- (35) 전대회(1989) :실용방식공학, 태화출판사, pp. 183~184
- (36) 前掲書(1), pp. 328~329
- (37) 前掲書(17) : pp. 182~184
- (38) V. Ashworth(1988) : Corrosion, Pergamon Press., pp. 412~422
- (39) 부식방식협회(1984): 금속부식방식기술, 기전연구사, pp. 144~154
- (40) A. Thiruvengadam and H. Preiser(1984) : J. of Ship Research, pp. 39~56
- (41) Masanobu Matsumura(1979) : Influence or Test Parameters in Vibratory Cavitation Erosion Test, ASTM STP 664, pp. 434~458
- (42) L. L. Shreir(1979) : Corrosion Vol. 2, Butterworth Inc. pp. 20:76~20:78
- (43) 前掲書(1), pp. 260~261

감사의 글

본 논문을 완성하기까지 헌신적인 지도와 격려로 이끌어주신 임우조 지도교수님께 진심으로 감사 드립니다. 그리고 보다 완성도 높은 논문이 될 수 있도록 아낌없는 조언과 비판으로 심사하여 주신 김남식 교수님과 이도형 교수님께 감사 드립니다.

바쁘신 가운데도 따뜻한 마음으로 많은 도움을 주신 방식공학연구실의 윤병두님, 심경태님께도 감사의 마음을 전합니다.

또한, 본 연구에 정진할 수 있도록 많은 배려와 격려로 도움을 주신 직장의 선배님들과 동료들에게도 감사의 말씀을 드리며 힘들어 할 때마다 용기와 힘을 불어 넣어준 친구에게도 고마운 마음을 전합니다.

그리고 본 연구에 몰두하느라 잘 돌보아 주지 못한 우리가족에게 미안함과 고마움을 표하며 이 작은 결실의 기쁨을 함께 하고자 합니다.

2004년 6월

최 동 연 배상