

## 흡수식냉동기용 열교환기 세관의 부식에 관한 연구

임우조\* · 정기철\*\* · 윤병두\*\*\*

### The Study of Corrosion of Heat Exchanger Tube for Absorption Refrigeration Machine

U. J. Lim\*, G. C. Jeong\*\* and B. D. Yun\*\*\*

\* 부경대학교 기계공학부

\*\* 동명대학교 가스냉동과

\*\*\* 부경대학교 대학원 기계공학과

**Abstract** : This paper was studied on corrosion of heat exchanger tube for absorption refrigeration machine. In the 62 % lithium bromide solution at 60 °C, polarization test of Cu, Al-brass, 10 % cupronickel(90-10 % Cu-Ni) and 30 % cupronickel(70-30 % Cu-Ni) tube was carried out. And polarization behavior, polarization resistance characteristics, open circuit potential, anodic polarization of heat exchanger tube for absorption refrigeration machine were considered. The main results are as following: The open circuit potential of Al-brass tube becomes less noble than that of Cu tube, corrosion current density of that becomes lower than Cu tube. The open circuit potential of cupronickel tube is more noble than that of Cu tube, corrosion current density of that is controlled than Cu tube. The passivation critical current of 30 % Cu-Ni tube is lower than that of 10 % Cu-Ni tube, potential of passive region of that is more wide than 10 % Cu-Ni tube.

**Key words** : Absorption refrigeration machine(흡수식냉동기), Polarization resistance (분극저항), Open circuit potential(개로전위), Passivity(부동태)

### 1. 서론

최근 하절기 냉방수요증가로 인한 전력부족 현상을 해결하고 프레온가스 사용규제에 대한 대응책의 하나로 가스흡수식 냉동기의 보급이 크게 증가하고 있다.

흡수식 냉동기는 물을 냉매로 사용하는 경우 흡수제로서는 LiBr를 사용하고 있고, 열구동장치로서 열원 온도를 높일수록 시스템의 효율이 양호하게 되므로 가능한 재생기의 온도를 높이하고자 하는 경향이 있다. 이로 인해 작동매체의 열 안정성과 각 부재의 부식 반응성이 중요한 특성의 하나가 되고 있다<sup>1-2)</sup>.

특히, 흡수식 냉동기의 내부에서 부식반응이 일어나면 부식생성물이 열교환기 세관의 열전달면에 부착하여 전열성능을 저하시키고, 부식반응으로 발생한 수소가스는 장치내부에서 불응축가스가 되어 장치내부의 압력을 상

승시켜 증발압력이 상승되면서 결국 냉동능력이 저하됨으로 흡수식 냉동기의 부식특성 및 부식방지에 대한 연구가 필요하다. 그러나 LiBr-H<sub>2</sub>O계 흡수식 냉동기용 열교환기 세관 재료의 부식거동에 관한 정량적인 연구는 거의 찾아 볼 수 없다<sup>3-9)</sup>.

또한, 흡수식 냉동기의 전체 용기 및 배관은 일반구조용 압연강재(SS 400), 열교환기의 세관(tube)에는 전열성능을 개선하기 위하여 열전도율이 우수한 동(Cu) 및 동합금재 등의 재료가 주로 사용되고 있다.

따라서, 본 연구에서는 흡수식 냉동기의 작동매체로 사용되고 있는 62 % LiBr 수용액 중에서 열교환기 세관재료인 동(Cu), Al황동(Al-brass), 10% cupronickel(90-10% Cu-Ni) 및 30 % cupronickel (70-30% Cu-Ni) tube의 부식에 대해 연구하기 위하여, 분극저항, 개로전위, 부식전류 및 양극분극거동에 대해 고찰하였다.

## 2. 시험재료 및 실험방법

### 2.1 시험 재료

본 실험에 사용된 흡수식 냉동기용 열교환기 세관의 시험재료는 Table 1, 2, 3, 4와 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 동, Al황동, 10 % cupronickel 및 30 % cupronickel이다.

전기화학적 부식시험에 이용한 시험편은 Table 1, 2, 3, 4와 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 동, Al황동, 10 % cupronickel 및 30 % cupronickel 세관재료로부터 가공경화 및 열응력을 배제하기 위하여 다이아몬드 휠 커터로 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 5 mm, 유효노출면적은 1.0 cm<sup>2</sup>로 절취하여, 전선을 연결시키고, 호마이크로 마운팅하였다. 시험편 표면은 400~1200번까지의 에머리 페이퍼와 산화알루미늄 분말을 사용하여 연마한 후, 아세톤으로 탈지하고, 열풍으로 건조하였다.

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of Cu(C1220T-OL)

Chemical composition (wt %)	Cu		P	
	99.97		0.03	
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)	Yield strength (MPa)	Elongation (%)	
	372	-	42	

Table 2 Chemical compositions and mechanical properties of Al-brass

Chemical composition (wt %)	Cu	Al	Ni	As	Pb	Fe	Zn
	77	2.1	0.6	0.04	0.05	0.05	Remainder
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)				Elongation (%)		
	419				57		

Table 3 Chemical compositions and mechanical properties of 90-10% Cu-Ni

Chemical composition (wt %)	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu
	10	1.4	0.6	0.05	0.5	Remainder
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)				Elongation (%)	
	344				41.5	

Table 4 Chemical compositions and mechanical properties of 70-30% Cu-Ni

Chemical composition (wt %)	Ni	Fe	Mn	Pb	Zn	Cu
	31.0	0.7	0.6	0.05	0.5	Remainder
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)				Elongation (%)	
	440				44	

### 2.2 시험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 전기화학적 부식특성시험은 다른 부식·방식 평가법보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에, 부식 및 방식 평가법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 분극시험을 실시하였다. 이 분극시험장치는 EG & G의 273 potentiostat/galvanostat와 PC를 연결하여, M 352 corrosion software를 이용하여 분극특성실험을 실시하고, 프린트를 통해서 각종 분극곡선 및 Data가 기록되도록 하였다. 여기서, 기준전극은 포화카로멜전극 (saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다.

그리고 부식시험 용액은 증류수에 LiBr를 혼합하여 62 % LiBr 수용액으로 각각 일정하게 유지하였다. 또한 부식환경 중에서 LiBr 수용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath(0~200 °C)에 실리콘 오일을 주입하고 온도감지기를 설치하여 60±1 °C로 일정하게 유지하도록 하였다.

## 3. 실험 결과 및 고찰

### 3.1 세관의 분극저항 거동

#### 3.1.1 Al황동 세관의 분극저항 거동

Fig. 1은 62 % LiBr 수용액 중에서 열교환기 세관재인 동 세관 및 Al황동 세관의 분극저항을 나타낸 것이다.

Al황동 세관의 분극저항은 동 세관의 분극저항보다 더 높게 나타나고, 이와 같이 나타내는 이유는 Al황동 세관에 함유된 아연 및 알루미늄의 전위가 동의 전위보다 더 저전위 금속으로써 동을 음극분극시키기 때문인 것으로 사료된다.

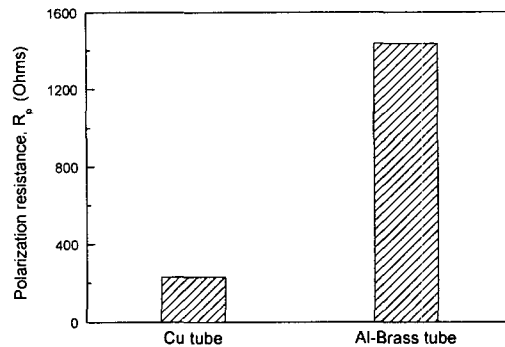


Fig. 1 Polarization resistance of Cu and Al brass tube in 62 % LiBr solution (60±1 °C)

### 3.1.2 큐프로니켈 세관의 분극저항 거동

Fig. 2는 62 % LiBr 수용액 중에서 동 세관 및 90-10% Cu-Ni와 70-30% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 분극저항을 나타낸 것이다.

열교환기 세관재의 분극저항은 70-30% Cu-Ni 세관 > 90-10% Cu-Ni 세관 > 동 세관의 순으로 높게 나타나고 있다. 동 세관보다 큐프로니켈 세관의 Ni 첨가성분이 증가할수록 분극저항이 높게 나타나는 경향을 알 수 있고, 이와 같은 경향이 나타나는 이유는 동에 부동태화 금속인 Ni이 첨가됨으로써 62 % LiBr 수용액 중에서 Ni의 부동태화로 분극저항이 높게 나타나는 것으로 사료된다<sup>10)</sup>.

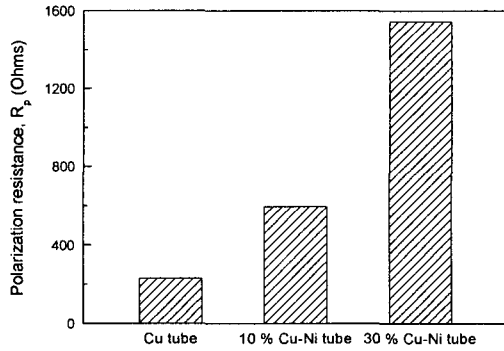


Fig. 2 Polarization resistance of Cu, 90-10% Cu-Ni and 70-30% Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution ( $60 \pm 1$  °C)

## 3.2 개로전위하에서 부식전류거동

### 3.2.1 Al황동 세관의 부식전류거동

Fig. 3은 62 % LiBr 수용액 중에서 동 세관 및 Al황동 세관의 Linear분극곡선을 나타낸 것이다.

Al황동 세관의 전위는 동 세관의 전위보다 더 낮게 나타나고 있다. 또한 인가전위에 따른 동 세관의 부식전류밀도 변화는 Al황동 세관의 부식전류밀도 변화보다 더 민감하게 나타나고 있다.

Fig. 4는 62 % LiBr 수용액 중에서 Fig. 3의 Linear 분극곡선에 의해 구해진 동 세관 및 Al황동 세관의 개로전위에 대한 부식전류밀도를 정리하여 나타낸 것이다.

Al황동 세관의 개로전위는 동 세관의 개로전위보다 더 비전위화되는 경향을 나타내고 있으며, 이와 같은 경향을 나타내는 원인은 Al황동 세관에 함유된 아연 및 알루미늄의 전위가 동 전위보다 더 저전위 금속이기 때문인 것으로

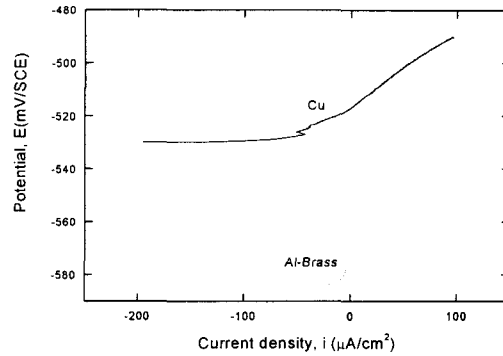


Fig. 3 Linear polarization curves of Cu and Al-brass tube in 62 % LiBr solution ( $60 \pm 1$  °C)

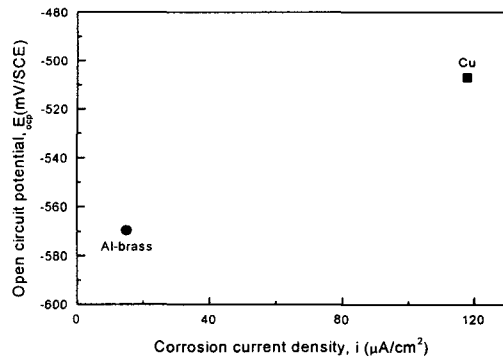


Fig. 4 Open circuit potential vs. corrosion current density of Cu and Al-brass tube in 62 % LiBr solution ( $60 \pm 1$  °C)

사료된다<sup>11)</sup>

그리고 Al황동 세관의 부식전류밀도가 동 세관의 부식전류밀도보다 크게 억제되고 있다. 이와 같이 Al황동 세관의 부식전류밀도가 동 세관보다 더 억제되는 이유는 Al황동 세관의 저전위 금속인 아연이나 Al이 고전위 금속인 동을 음극분극 시킴으로써 부식전류밀도가 억제되는 것으로 사료된다<sup>12)</sup>.

### 3.2.2 큐프로니켈 세관의 부식전류거동

Fig. 5는 62 % LiBr 수용액 중에서 동 세관 및 90-10% Cu-Ni와 70-30% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 Linear분극곡선을 나타낸 것이다.

전위는 70-30% Cu-Ni 세관 > 90-10% Cu-Ni세관 > 동 세관의 순으로 높게 나타나고 있다. 또한 인가전위에 따른 부식전류밀도 변화는

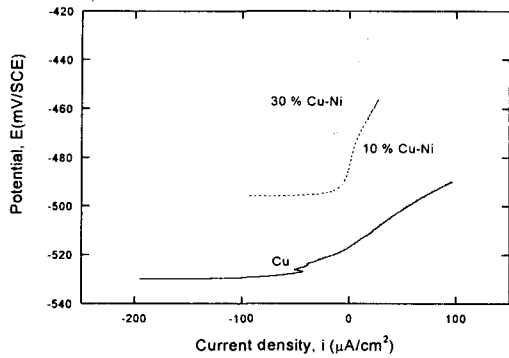


Fig. 5 Linear polarization curves of Cu, 90-10% Cu-Ni and 70-30% Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution(60±1 °C)

동 세관재가 가장 민감하게 나타나고, 70-30% Cu-Ni 세관의 인가전위에 따른 부식전류밀도 변화는 둔감하게 나타나고 있다.

Fig. 6은 62 % LiBr 수용액 중에서 Fig. 5의 Linear 분극곡선에 의해 구해진 동 세관, 90-10% Cu-Ni 및 70-30% Cu-Ni 세관의 개로전위에 대한 부식전류밀도를 정리하여 나타낸 것이다.

90-10% Cu-Ni 세관의 개로전위는 동 세관의 개로전위보다 높게 나타나고, 70-30% Cu-Ni 세관의 개로전위는 90-10% Cu-Ni 세관의 개로전위보다 더 귀전위화되는 경향을 나타내고 있다. 이와 같이 동에다 Ni를 첨가한 Cu-Ni합금이 동에 비해 개로전위가 높게 나타나는 이유는 3.1.2항에서 이미 고찰한 바와 같이 62% LiBr 수용액

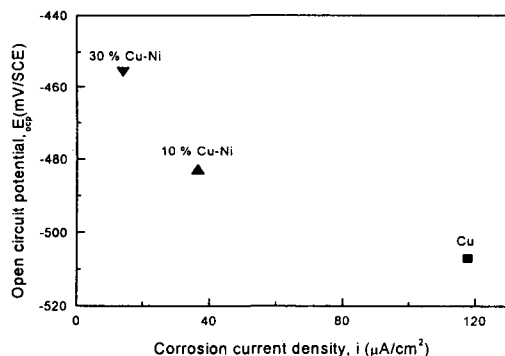


Fig. 6 Open circuit potential vs. corrosion current density of Cu, 90-10% Cu-Ni and 70-30% Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution(60±1 °C)

중에서 Ni이 활성태로 작용하지 않고 부동태로 작용하기 때문인 것으로 생각된다.

그리고 동 세관의 부식전류밀도보다 Cu-Ni합금 세관의 부식전류밀도가 크게 억제되고, 90-10% Cu-Ni tube보다 70-30% Cu-Ni tube의 부식전류밀도가 더 억제되고 있다. 이미 고찰된 바와 같이 큐프로니켈 세관재는 Ni의 부동태화에 의해 부식전류밀도가 동 세관의 부식전류밀도보다 억제되는 것으로 생각된다.

### 3.3 양극분극거동

#### 3.3.1 Al황동 세관의 양극분극거동

Fig. 7은 62 % LiBr 수용액 중에서 동 세관 및 Al황동 세관의 양극분극거동을 나타낸 것이다.

개로전위 하에서 Al황동 세관의 부식전류밀도는 Fig. 4와 같이 동세관보다 억제되고 있다. 또한 Al황동 세관이나 동 세관은 양극전위가 상승함에도 불구하고 부동태 거동은 나타나지 않고 부식전류밀도가 급격히 증가하는 활성태 거동이 나타나고 있음을 알 수 있다.

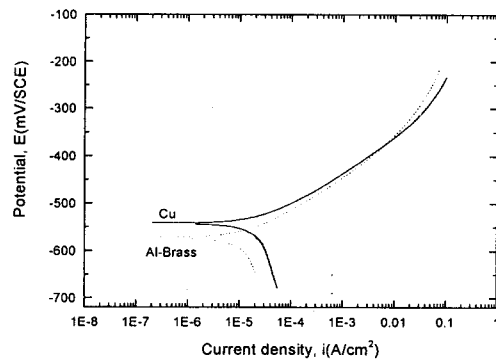


Fig. 7 Anodic polarization curves of Cu and Al-brass tube in 62 % LiBr solution (60±1 °C)

#### 3.3.2 큐프로니켈 세관의 양극분극거동

Fig. 8은 62 % LiBr 수용액 중에서 동 세관 및 90-10% Cu-Ni와 70-30% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 양극분극거동을 나타낸 것이다.

동 세관의 양극분극곡선은 Fig. 7에서 고찰된 바와 같이 부동태거동은 나타나지 않고 활성태 거동만 나타나지만, 90-10% Cu-Ni와 70-30% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관은 활성태 영역, 부동태 영역 및 과부동태 영역을 Fig. 9 및 Fig. 10과 같이 나타내고 있음을 알 수 있다<sup>13)</sup>. 여기서,

Fig. 9는 90-10% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 양극분극거동 및 Fig. 10은 70-30% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 양극분극거동에서 활성화 영역, 부동태 영역, 과부동태 영역, 부동태화 한계전류(critical current for passivation,  $i_c$ ), 부동태화전위(passive potential,  $E_{pp}$ ) 및 관통전위(break through potential,  $E_b$ ) 등을 표시하여 나타낸 것이다.

70-30% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 부동태화 한계전류밀도는 약  $15 \mu A/cm$ 으로 90-10% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 부동태화 한계전류밀도는 약  $100 \mu A/cm$ 보다 약 6.7배 정도로 더 낮은 한계전류에서 부동태화된다. 또한 70-30% Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 부동태 영역의 전위구간은 약 284 mV/SCE으로 90-10%

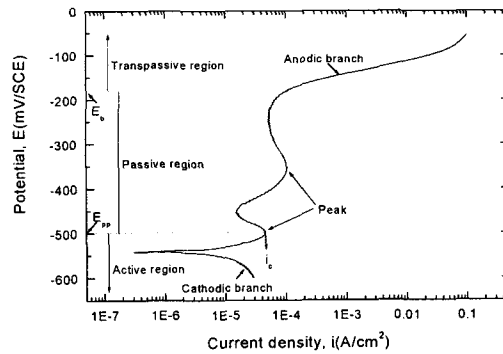


Fig. 10 Passive behavior of 70-30% Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution( $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

Cu-Ni인 큐프로니켈 세관의 부동태 영역의 전위구간 약 60 mV/SCE보다 약 220 mV/SCE 정도로 전위구간이 더 크게 된다. 또한 부동태 유지전류는 90-10% Cu-Ni 세관보다 70-30% Cu-Ni 세관이 크게 억제된다. 그리고 90-10% Cu-Ni 세관재는 peak 1개가 형성되었지만, 70-30% Cu-Ni 세관재는 peak 2개가 형성되었다.

#### 4. 결론

62 % LiBr 수용액 중에서 흡수식냉동기용 열교환기 세관재료인 동 세관, Al황동 세관, 10% cupronickel 세관 및 30% cupronickel 세관의 전기화학적 부식거동에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) Al황동 세관의 개로전위는 동세관보다 비전위화되면서 부식전류밀도는 더 억제된다.
- 2) 큐프로니켈 세관의 개로전위는 동세관보다 귀전위화면서 부식전류밀도는 더 억제된다.
- 3) 30% Cu-Ni 세관의 부동태화 한계전류밀도는 10% Cu-Ni 세관보다 더 낮아지면서 부동태 영역의 전위구간이 더 크게 된다.

#### 참고문헌

- [1] 이승갑, 유성광, "흡수식 시스템의 진전", 냉동공조공학회지, 제15권, 제5호. pp. 335~342, 1998
- [2] 라종래, 이근택, "흡수제와 냉매관리", 냉동공조공학회지, 제15권, 제5호, pp.343~352, 1998

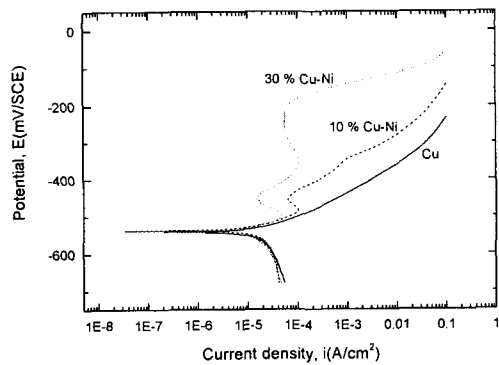


Fig. 8 Anodic polarization curves of Cu tube 90-10% Cu-Ni and 70-30% Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution( $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

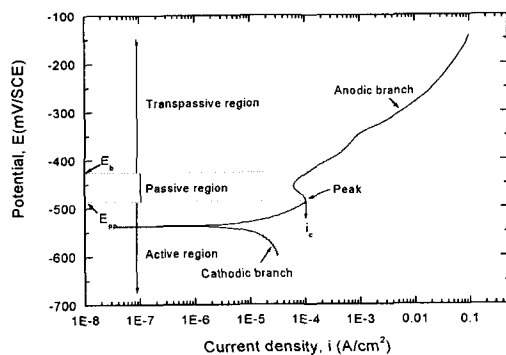


Fig. 9 Passive behavior of 90-10% Cu-Ni tube in 62 % LiBr solution( $60 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$ )

- [3] 임우조, 홍성희, 윤병두, “열교환기 관판의 전지작용부식과 방지에 관한 연구”, 한국박용기관학회지, 제25권, 제2호, pp. 345~350, 2001
- [4] 임우조, 정해규, “원통다관형 열교환기의 침식-부식 특성에 관한 연구(1)”, 한국어업기술학회지, 제 35권 제 2호, pp. 196~200, 1999
- [5] 茂木聖行, 黒河圭子, 神足勝英, 小向 茂, “ガス吸収式冷温水機の傳熱面における腐蝕舉動”, Sanyo Technical Review, Vol. 23, No. 3, pp.122~132, 1991
- [6] 馬 敏雅, 兒島洋一, “吸収式冷温水機用 液中における炭素鋼の孔食”, 防蝕技術, Vol.43, No.11, pp. 632~639, 1994
- [7] A. Cohen, R. V. Jelinek, “Corrosion rates of mild steel in alkaline lithium bromide solution by the polarization resistance method”, NACE, Vol. 22, Feb., p. 39, 1979
- [8] R. S. Levine, “Removing corrosive debris caused by lithium bromide in absorption chillers”, PLANT ENGINEERING, Jan., p. 109, 1986
- [9] 임우조, 정기철, “LiBr-H<sub>2</sub>O계 흡수식냉동기의 부식에 미치는 온도의 영향”, 한국박용기관학회지, 제26권, 제1호, pp. 125~131, 2002
- [10] 伊藤伍郎, “機械工學全書 6 - 腐蝕と防蝕”, コロナ社, pp. 151~154, 1982
- [11] 임우조, 정기철, “공조설비의 부식과 방식”, pp. 3~7, 2002
- [12] 前掲書(10), pp. 384~386, 1992
- [13] D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd edition, Macmillan Publishing Co., pp. 118~125, 1992