

LiBr-H₂O계 흡수식냉동기의 부식에 미치는 온도의 영향

임 우 조* · 정 기 철**

The Effect of Temperature on Corrosion of Absorption Refrigeration Systems Using LiBr-H₂O Working Fluids

U-J Lim* · K-C Jeong**

Key words : Absorption refrigeration systems(흡수식냉동기), Polarization resistance (분극 저항), Corrosion rate(부식속도), Corrosion sensitivity(부식감수성), Open circuit potential(개로전위)

Abstract

This paper was studied on the effect of temperature on corrosion of absorption refrigeration systems using LiBr-H₂O working fluids. In the fresh water and 62 % lithium bromide solution at 70 ° C, polarization test of SS 400, Cu(C1220T-OL) and Al-Ni bronze was carried out. And polarization behavior, polarization resistance characteristics, corrosion rate(mmpy) and corrosion sensitivity of materials forming absorption refrigeration systems was considered. The main results are as following:

- (1) As the experimental temperature increase, the change of corrosion rate of Al-Ni bronze become duller than SS 400 and Cu in 62 % lithium bromide solution.
- (2) According as corrosion environment is changed from fresh water to 62% lithium bromide solution, potential change of Cu and Al-Ni bronze become less noble than SS 400.
- (3) The corrosion sensitivity of Al-Ni bronze was duller than that of Cu and SS 400 in 62 % LiBr solution.

1. 서 론

냉동공조산업 분야에서 당면한 현안과제의 하나는 세계적인 프레온가스 사용 전면 규제에 대응하여 프레온가스 대체물질을 개발 사용하는 것이

다. 최근, 프레온가스 대체 물질을 사용한 냉동공조기기의 개발이 가속화되고 있다. 흡수식냉동기는 프레온가스를 사용하지 않고 물을 냉매로 사용함으로 대기오염 물질의 배출 우려가 없고, 전기에너지 대신 가스나 폐열원을 이용함으로 하절기 냉

* 부경대학교 기계공학부

** 동명대학 가스냉동과

방수요증가로 인한 전력부족현상을 해결하는 대책의 하나로 보급이 크게 증가하고 있다.

흡수식냉동기에서 물을 냉매로 사용하는 경우 흡수제로서는 LiBr를 사용하고 있고, 열구동으로서 열원 온도를 높일수록 시스템의 효율이 양호하게 되므로 가능한 재생기의 온도를 높이고자 하는 경향이 있다. 이로 인해 작동매체의 열 안정성과 각 부재의 부식 반응성이 중요한 특성의 하나가 되고 있다^{1,2)}. 특히, 흡수식냉동기의 내부에서 부식반응이 일어나면 부식생성물이 열전달면에 부착하여 전열성능을 저하시키고, 부식반응으로 발생한 수소 가스는 장치내부에서 불응축가스가 되어 장치내부의 압력을 상승시켜 증발압력이 상승되면서 결국 냉동능력이 저하됨으로 흡수식냉동기의 부식특성 및 부식방지에 대한 연구가 필요하다. 그러나 LiBr-H₂O계 흡수식냉동기의 부식에 미치는 온도의 영향에 대한 정량적인 연구는 거의 찾아 볼 수 없다^{3,4)}.

또한 흡수식냉동기의 용기와 배관은 일반구조용 압연강재를 사용하고, 열교환기의 세관(tube) 및 관판(tube sheet)은 전열성능을 개선하기 위하여 열전도율이 우수하면서 내식성 재료인 동(Cu) 및 동합금재 등이 주로 사용되고 있다.

따라서 본 연구에서는 흡수식냉동기의 작동매체로 사용되고 있는 62% LiBr 수용액 중에서 각 구성재료인 일반구조용 압연강재(SS 400), Cu 및 Al-Ni bronze의 부식에 미치는 온도의 영향에 대해 연구하기 위하여, 분극저항, 개로전위, 부식전류, 부식감수성 및 연간부식율에 대해 고찰하였다.

2. 시험재료 및 실험방법

2.1 시험 재료

본 실험에 사용된 용기 및 배관용 시험재료는 Table 1과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 일반구조용 압연강재인 SS 400이고, 열교환기의 세관용 시험재료는 Table 2와 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 Cu 그리고 열교환기의 관판용 시험재료는 Table 3과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 동합금재인 Al-Ni bronze이다.

전기화학적 부식시험에 이용한 시험편은 Table

1, 2, 3 과 같은 화학적 성분과 기계적 특성을 가진 SS 400, Cu 및 Al-Ni bronze의 판재로부터 가공 경화 및 열응력을 배제하기 위하여 다이아몬드 휠 커터로 가로 10 mm, 세로 10 mm, 두께 5 mm, 유효노출면적은 1.0 cm²로 절취하여, 전선을 연결시키고, 호마이커로 마운팅하였다. 시험편 표면은 400~1200번까지의 에머리 페이퍼와 산화알루미늄 분말을 사용하여 연마한 후, 아세톤으로 탈지하고, 열풍으로 건조하였다.

Table 1 Chemical compositions and mechanical properties of used material (SS 400)

Chemical composition (wt %)	C	Si	Mn	P	Ni	Cr
	0.18	0.34	0.9	0.024	0.04	0.02
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)		Yield strength (MPa)		Elongation (%)	
	426		270		25	

Table 2 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 3 Chemical compositions and mechanical properties of Al-Ni bronze

Chemical composition (wt %)	Cu	Fe	Al	Mn	Ni
	81	4	9	1.5	4.5
Mechanical properties	Tensile strength (MPa)	Hardness (Hv)		Elongation (%)	
	430	100		45	

2.2 시험장치 및 실험방법

본 실험에 사용된 전기화학적 부식특성시험은 다른 부식·방식 평가방법보다 실험시간이 짧게 되고, 비파괴적으로 실시할 수 있기 때문에, 부식 및 방식 평가방법으로 많이 이용되고 있는 전기화학적 부식시험을 실시하였다. 이 부식시험장치는 EG&G의 273 potentiostat/galvanostat 와 PC를 연결하여, M352 corrosion software를 이용하여 부식특성실험을 실시하고, 프린터를 통해서 각종 부식곡선 및 Data가 기록되도록 하였다. 여기서, 기준전극은 포화카로멜전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다.

그리고 부식시험 용액은 증류된 청수 및 62 % LiBr 수용액으로 하고, 온도변화에 따른 부식특성을 조사하기 위하여 LiBr 수용액의 온도는 가열코일이 부착된 oil bath(0~200°C)에 실리콘 오일을 주입하고 온도감지기를 설치하여 25, 45, 70, 90 및 115°C로 각각 일정하게 하였다.

2.3 연간부식을 평가

부식환경 중에서 부식속도를 측정하기 위한 방법은 무게감소량에 의한 방법과 전기화학적 부식에 의한 방법이 있다. 무게감소량에 의한 방법은 재래식 방법에 의해서 부식속도를 결정하는데 수일 또는 그 이상의 장기간이 소요된다. 그러나 전기화학적 부식에 의한 부식속도 측정법은 단시간에 걸친 부식실험으로 부식속도를 결정할 수 있고 비파괴시험이기 때문에 동일한 시험편으로 부식속도를 연속적으로 측정할 수 있기 때문에 최근 부식공학에 관한 연구 및 현장에서의 부식거동 관찰 등에 유용하게 이용된다⁹⁾.

따라서 본 연구에서는 전기화학적인 Tafel 부식실험을 실시하여, Tafel 외삽법을 M 352/252 corrosion software로부터 분석하여 구해진 부식전류밀도($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) 값으로부터 연간부식율(corrosion rate, CR)을 다음 식(1)에 따라 계산하였다¹⁰⁾.

$$CR(mmpy) = \frac{0.0033 I_{corr} (EW)}{d} \quad (1)$$

(127)

여기서, EW =Equivalent of material (g)

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

d =Density of material (g/cm^3)

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 부식저항 거동

Fig. 1은 62 % LiBr 수용액의 온도 변화에 따른 일반구조용 압연강재(SS 400), Cu 및 Al-Ni bronze의 부식저항을 나타낸 것이다.

부식저항은 Al-Ni bronze > Cu > 일반구조용 압연강재의 순으로 높게 나타나고 있다. 또한 62 % LiBr 수용액의 온도가 높아질수록 동 및 Al-Ni bronze재료의 부식저항은 급격히 낮아지다가 수용액의 온도가 약 70°C에서부터 부식저항은 완만하게 낮아지는 경향을 나타내고 있다. 이와 같은 경향을 나타내는 이유는 수용액 중에서 부식인자인 용존산소 및 부동태 파괴 인자인 Br 이온이 약 70°C까지는 활성화됨으로써 부식저항이 낮아지는 원인이고, 수용액의 온도가 약 70°C 이상에서 Br 이온은 활성화되지만 용존산소가 탈기됨으로써 산소에 의한 부식은 둔화되기 때문에 부식저항은 완만하게 낮아지는 것으로 사료된다¹¹⁾. 그러나 일반구조용 압연강재는 동 및 Al-Ni bronze보다 부동태가 형성되지 않음으로써 낮은 온도에서도 부식저항이 작게 되는 것으로 판단된다.

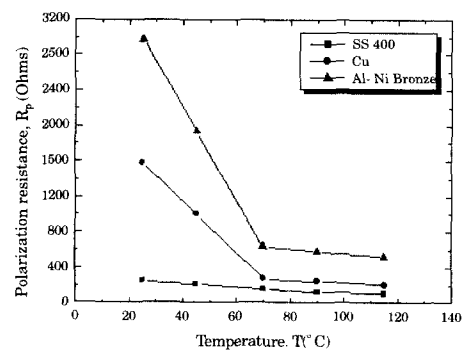


Fig. 1 Effects of temperature on polarization resistance of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 62 % LiBr solution

3.2 분극거동

Fig. 2는 청수 중에서 일반구조용 압연강재, 동 Cu 및 Al-Ni bronze의 Tafel 분극곡선을 나타낸 것이다. 여기서, 청수의 온도는 70 ℃이다.

청수 중에서 일반구조용 압연강재의 개로전위(open circuit potential)는 Cu 및 Al-Ni bronze의 개로전위보다 더 비전위화(卑電位化)되고 있다. 또한 개로전위하의 부식전류밀도는 동 및 Al-Ni bronze가 일반구조용 압연강재보다 더 억제된다.

Fig. 3은 62 % LiBr 수용액 중에서 일반구조용 압연강재, Cu 및 Al-Ni bronze의 Tafel 분극곡선을 나타낸 것이다. 여기서, 62 % LiBr 수용액의 온도는 70 ℃이다.

62 % LiBr 수용액 중에서 일반구조용 압연강재

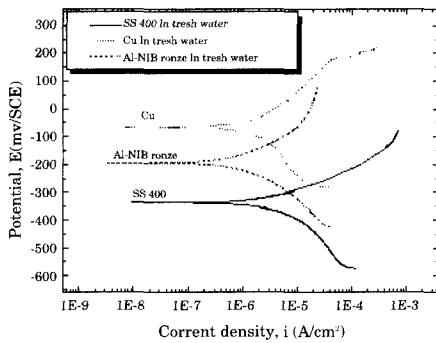


Fig. 2 Tafel polarization curves of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in fresh water at 70 ℃

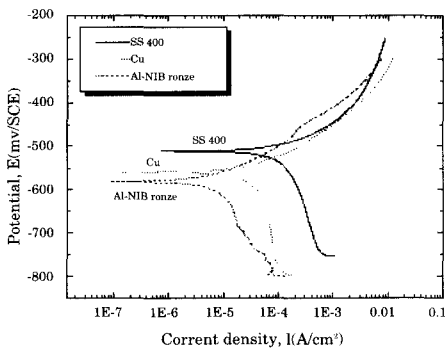


Fig. 3 Tafel polarization curves of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 62 % LiBr solution at 70 ℃

의 개로전위는 Fig. 2의 청수 중에서는와 달리 Cu 및 Al-Ni bronze의 개로전위보다 더 귀전위화(貴電位化)되고 있다. 또한 개로전위하의 부식전류밀도는 Fig. 2의 청수 중에서는와 같이 Cu 및 Al-Ni bronze가 일반구조용 압연강재보다 더 억제된다.

Fig. 2 및 Fig. 3에서 Cu 및 Al-Ni bronze의 부식전류밀도가 일반구조용 압연강재보다 더 적게 나타난 것은 Cu 및 Ni이 부동태화 재료로 내식성이 일반구조용 압연강재보다 우수한 금속이기 때문에 당연한 결과라 추정된다.

청수 및 62 % LiBr 수용액 중에서 각 재료의 개로전위를 Fig. 4에 정량적으로 나타내었다. 여기서 수용액의 온도는 70 ℃이다.

62 % LiBr 수용액 중에서 각 재료의 개로전위는 청수 중에서 각 재료의 개로전위보다 더 비전위화되고 있다. 또한 청수 중에서 Cu 및 Al-Ni bronze의 개로전위는 일반구조용 압연강재의 개로전위보다 더 귀전위화되고 있으므로 일반구조용 압연강재가 전지작용부식(galvanic corrosion)이 일어날 것으로 추찰된다. 그러나 62 % LiBr 수용액 중에서 Cu 및 Al-Ni bronze의 개로전위는 일반구조용 압연강재의 개로전위보다 더 비전위화되고 있으므로 Cu 및 Al-Ni bronze가 전지작용부식이 발생할 것으로 추정된다. 이 62% LiBr 수용액은 Cu 나 Al-Ni bronze의 개로전위를 크게 비전위화시키는 환경인 것으로 사료된다¹²⁾.

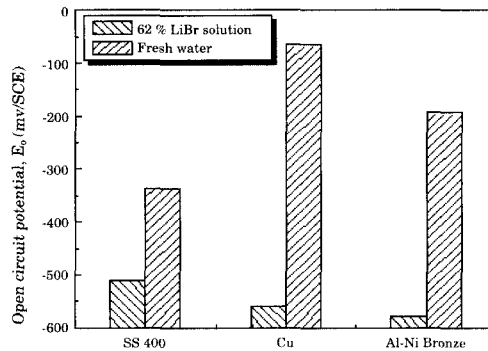


Fig. 4 Open circuit potential of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 62 % LiBr solution and fresh water at 70 ℃

3.3 부식속도 특성

3.3.1 부식감수성에 미치는 62% LiBr의 영향

Fig. 5는 청수 및 62% LiBr 수용액 중에서 Fig. 2 및 Fig. 3의 부식전류밀도를 식 (1)에 대입하여 계산한 각 재료의 연간부식율을 나타내고 있다.

62% LiBr 수용액 중에서 각 재료의 연간부식율은 청수 중에서 보다 더 민감하게 나타나고 있다. 또한 청수 중에서도나 62% LiBr 수용액 중에서 Al-Ni bronze의 내식성이 가장 우수하고, Cu의 연간

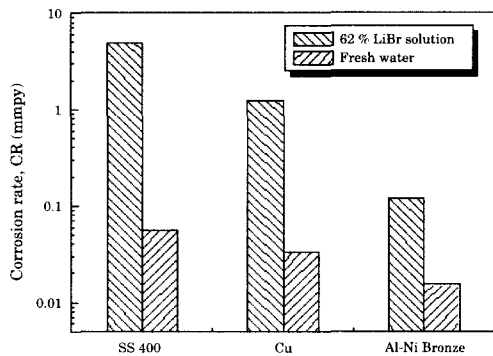


Fig. 5 Corrosion rate of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 62% LiBr solution and fresh water at 70 °C

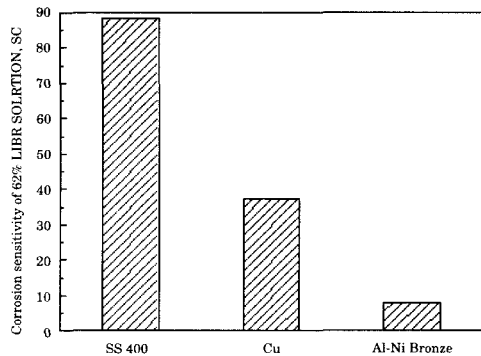


Fig. 6 Corrosion sensitivity of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 62% LiBr solution

$$S_c = \frac{\text{Corrosion rate in 62\% LiBr solution at } 70^\circ\text{C}}{\text{Corrosion rate in fresh water at } 70^\circ\text{C}}$$

부식율도 일반구조용 압연강재의 연간부식율보다 더 억제되고 있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 62% LiBr 수용액 중에서 각 재료의 부식성을 좀 더 정량적으로 검토하기 위해, 부식성이 낮은 청수 중에서 연간부식율에 대한 62% LiBr 수용액 중에서 연간부식율의 비를 계산한 각 재료의 부식감수성을 평가하여 보인 것이다.

62% LiBr에 의한 일반구조용 압연강재의 부식감수성은 Cu 및 Al-Ni bronze의 부식감수성보다 매우 민감하게 나타나고 있다. 특히, 62% LiBr 수용액 중에서 Al-Ni bronze의 부식감수성이 크게 억제되고 있음을 알 수 있다.

3.3.2 연간부식율에 미치는 온도 변화의 영향

62% LiBr 수용액 중에서 일반구조용 압연강재, Cu 및 Al-Ni bronze에 대한 개로전위하의 부식전류밀도를 온도변화에 따라 Fig. 7에 나타내었다.

62% LiBr 수용액의 온도가 상승함에 따라 각 재료의 부식전류밀도는 더 높게 배류되고, 온도 상승에 따른 부식전류밀도 변화는 Al-Ni bronze가 가장 둔화된다. 또한 일반구조용 압연강재의 부식전류밀도는 Cu의 부식전류밀도보다 더 높게 나타나고 있다. 이와 같이 온도가 상승함에 따라 각 재료의 부식전류밀도가 높게 나타나는 이유는 온도가 상승함에 따라서 LiBr 수용액 중에 용존산소가 활성화됨과 동시에 Br 이온이 활성화됨에 따라서 부식성이 민감해질 것으로 추정된다¹³⁾.

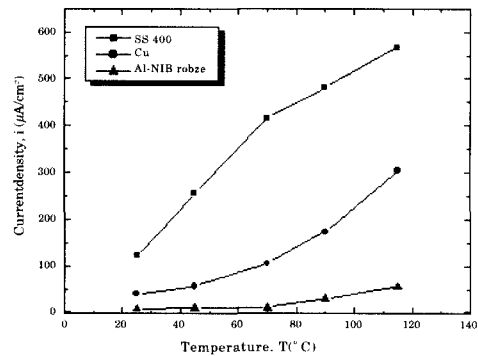


Fig. 7 Effects of temperature on current density of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 62% LiBr solution.

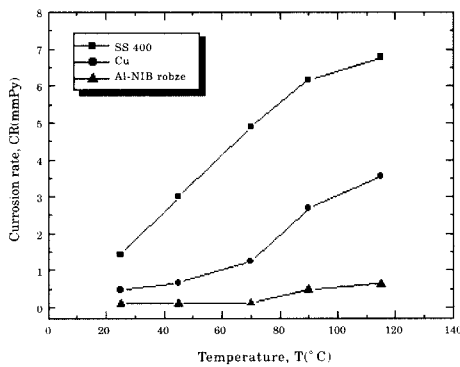


Fig. 8 Effects of temperature on corrosion rate of SS 400, Cu and Al-Ni bronze in 62 % LiBr solution.

Fig. 8은 62 % LiBr 수용액 중에서 일반구조용 압연강재, Cu 및 Al-Ni bronze의 연간부식율을 온도 변화에 따라 나타낸 것이다.

62% LiBr 수용액의 온도가 상승함에 따라 각 재료의 연간부식율은 더 민감하게 나타난다. 또한 모든 온도 범위에서 Al-Ni bronze의 연간부식율이 가장 낮게 나타나고, Cu의 연간부식율은 일반구조용 압연강재의 연간부식율보다 억제되고 있음을 알 수 있다. 이와 같이 Al-Ni bronze의 연간부식율이 가장 낮게 나타나는 이유는 Cu 및 Ni은 내식성이 우수한 금속이고, 또한 Al이 희생양극으로 작용하여 Cu-Ni 합금재를 음극방식시키기 때문인 것으로 사료된다^{14,15)}.

4. 결 론

62% LiBr 수용액 중에서 흡수식냉동기의 각 구성재료인 일반구조용 압연강재, Cu 및 Al-Ni bronze의 부식에 미치는 온도의 영향에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 62% LiBr 수용액의 온도 상승에 따른 Al-Ni bronze의 연간부식율 변화는 SS 400 및 Cu보다 더 둔화된다.

2) 청수로부터 62% LiBr 수용액으로 변화됨으로써 Cu나 Al-Ni bronze의 개로전위는 일반구조용 압연강재보다 더 비전위화된다.

3) 62% LiBr 수용액 중에서 Al-Ni bronze의 부식감수성은 일반구조용 압연강재 및 Cu보다 크게 억제된다.

참 고 문 헌

- [1] 이승갑, 유성광, "흡수식 시스템의 진전", 냉동공조 공학회지, 제15권, 제5호, pp. 335~342, 1998.
- [2] 라종래, 이근택, "흡수제와 냉매관리", 냉동공조 공학회지, 제15권, 제5호, pp.343~352, 1998.
- [3] 임우조, 홍성희, 윤병두, "열교환기 관관의 전지작용부식과 방지에 관한 연구", 한국박용기관학회지, 제25권, 제2호, pp. 345~350, 2001.
- [4] 임우조, 정해규, "원통다관형 열교환기의 침식-부식 특성에 관한 연구(1)", 한국어업기술학회지, 제 35 권 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] D. A. Jones, Principles and prevention of corrosion, 2nd edition, Macmillan Publishing Co., pp. 142~149, 1992.
- [10] 前掲書(9), pp. 74~79, 1992.
- [11] 伊藤伍郎, "機械工学全書 6-腐蝕と防蝕", コロナ社, pp. 148~149, 1982.
- [12] M. G. Fontana, N. D. green, Corrosion Engineering, McGraw-Hill Inc., 3rd edi., pp. 30~33, 1985.
- [13] 前掲書 [12] pp. 111~112.
- [14] 임우조, 이진열, 인현만, 부식과 방식, 원창출판사, p. 156, 1994.
- [15] 임우조, 윤병두, "Mg유전양극에 의한 온수Boiler의 음극방식특성에 관한 연구(1)", 한국어업기술학회지, Vol. 25, No. 2, pp. 147~148, 2001.

저 자 소 개



임우조 (林祐助)

1943년 7월생, 당학회 부회장, 한국부식학회 부회장, 1975~ 현재 부경대학교 기계공학부 교수



정기철 (鄭基哲)

1960년 5월생, 1982년 부산수산대학 냉동공학과 졸업, 1984년 부산수산대학 대학원 냉동공학과 졸업, 1998년 부경대학교 대학원 기계공학과 박사과정 수료, 현재 동명대학 가스냉동과 부교수