

선박용 Al-황동세관의 SCC에 미치는 부식환경의 영향*

임우조 · 정해규**†

부경대학교 · **현대중공업

Effect of corrosion environment on the SCC of Al-brass tube for vessel

Uh Joh LIM and Hae Kyoo JEONG**

Pukyong National University, ** Hyundai Heavy Industry Company

Abstract

Al-brass is usually used as the tube material of vessel's heat exchanger for seawater cooling system because it has high thermal conductivity and good mechanical properties and high corrosion resistance due to cuprous oxide (Cu₂O) layer against seawater. However, Al-brass tubes of heat exchanger for vessel at the actual environment is reported that local corrosion such as stress corrosion cracking occurred by synergism effect between mechanical factor and corrosion environment.

In this paper, the effect of corrosion environment on the stress corrosion cracking of Al-brass in various NH₄OH of 3.5% NaCl solution, under flow by constant displacement tester. Based on the test results, the behavior of polarization, stress corrosion crack propagation and dezincification phenomenon of Al-brass are investigated.

The main results are as follows :

- (1) Increasing range of potential from open circuit potential to repassivation gets lower, as the contain rate of NH₄OH gets higher.
- (2) As contain rate of NH₄OH gets higher, SCC of Al-brass is become activation but the protection film(Cu₂O) of Al-brass is created in 3.5% NaCl solution.
- (3) According as content of NH₄OH increases in 3.5% NaCl solution, the dezincification area is spread. It is concluded that dezincification occurred by localized preferential anodic dissolution at stress focusing region.

Keywords : Al-brass(Al-황동), polarization(분극), stress corrosion cracking(응력부식균열), dezincification(탈아연)

서론

일반적으로 황동의 응력부식균열(Stress Corrosion Cracking, SCC)을 야기하는 물질은 암모늄이

온 NH₄⁺으로 알려져 있다¹⁾. NH₄⁺ 이온은 주로 유기물들의 분해에 의해서 생겨나며 밀폐된 공간 내에서 중합체 물질이 장기간에 걸쳐 아민(amine)으로 분해되어 축적됨으로서 NH₄⁺이 많아 질 수 있다.

* 이 논문은 2003년도 두뇌한국 21사업에 의하여 일부 지원되었음.

†Corresponding author : jhk1228@hanmail.net

또한 NH₄⁺ 이온은 질소산화물과 황동 표면과의 반응에서 생겨날 수도 있다²⁾.

최근 대기오염물질의 배출이 증대됨으로써 환경오염을 가속시키고 있으며 이들 대기오염물질 중에서 유황화합물인 SO₂, SO₃ 및 H₂S, 질소화합물인 NO와 NH₃, 산화물인 CO 그리고 염화물인 Cl₂ 등은 대기중에 포함되어 수분이나 산성비에 의해 하천수나 강물 등은 산성화된다³⁾. 이와 같이 산성화된 담수가 바다에 유입됨으로써 연안 해수는 오염화됨에 따라 선박용 열교환기는 오염 해수에 의한 부식손상이 가속된다.

Al-황동은 기계적 특성 및 열전도성이 우수하고 해수중에서 보호피막(Cu₂O)의 형성하므로 부식저항성이 높아 해수를 냉각수로 사용하는 선박용 열교환기의 세관재로 널리 사용되고 있다.

이와 같은 Al-황동세관은 실제 사용환경에서 굽힘 등에 의한 소성 변형된 상태로 사용되는 경우가 많다. 또한 선박용 원통다관형 열교환기의 경우 세관의 확관에 의한 밀봉 방법에 따라 세관의 변형에 의한 잔류응력 및 어패류 혼입에 의한 해수 유입부의 국부적인 유속증가 등의 문제에 기인하여 Al-황동 세관에 국부부식인 응력부식균열 및 침식 등의 파손사례가 보고되고 있다^{4, 5)}. 열교환기 세관에 응력부식균열이 발생하기 위해서는 전기화학적 부식인자와 기계적인 응력인자가 동시에 작용해야하며, 이러한 인자들의 상승효과에 의해 응력부식균열이 발생 및 진전되는 것으로 보고되고 있다⁶⁾.

따라서 본 연구에서는 Al-황동의 SCC에 미치는 부식환경의 영향에 대해 연구하기 위하여, 3.5% NaCl 수용액에 포함된 NH₄OH 농도 변화에 따른 Al-황동의 분극특성, 응력부식균열 파면거동 및 탈아연현상에 대하여 연구하였다.

시험편 및 실험방법

1. 시험재료 및 시험편

본 실험에 사용된 시험편의 재료는 원통다관형 열교환기 세관재료로 주로 사용되고 있는 Al-황동으로 그 화학적 조성과 기계적 특성은 Table 1과 같다.

Table 1과 동일한 화학 성분 및 기계적 특성을 가진 Al-황동관(C6870T)로부터 절취하여 시험편으로 사용하였으며 이러한 절취 중에 시험편의 열영향을 최소화하기 위하여 지속적으로 가공하였으며 가공후 시험편의 표면은 사포 #800-1200번으로 연마하고 아세

톤으로 탈지하여 사용하였다.

Table 1. Chemical compositions and mechanical properties of Al-brass (C6870T)

Chemical composition (wt %)	Cu	Pb	Fe	Al	As	Zn
	76.0	0.05	0.05	1.85	0.02	remainder
Mechanical properties	Tensile Strength (N/mm ²)		Yield Strength (N/mm ²)		Elongation (%)	Grain Size (μm)
	455		246		39	40

이러한 시험편의 형상 및 크기는 Fig. 1과 같이 SEN7) (single edge notched) 시험편으로 제작하였다.

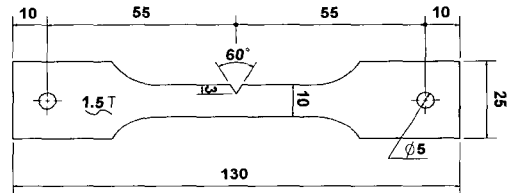


Fig. 1. Dimension of single edge notched test specimen (unit : mm).

본 실험에 사용된 시험편의 노치반경은 0.2mm로 제작되었으므로 SEN시험편 형상에 따른 노치선단에 있어서의 초기 응력강화계수(initial stress intensity factor) KI_i 값은 다음 식(1)⁸⁾으로 계산된다.

$$KI_i = Y\sigma \sqrt{a} \dots \dots \dots (1)$$

$$Y = 1.99 - 0.41\lambda + 18.70\lambda^2 - 38.48\lambda^3 + 53.85\lambda^4$$

$$\lambda = a/w, a = \text{노치길이}, w = \text{시험편의 폭}$$

2. 분극실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 실험장치는 EG & G의 273 분극 실험기(potentiostat / galvanostat, M352 corrosion software)를 이용하였고 실험용액은 3.5% NaCl 수용액에 각각 0%, 0.05% 및 0.1% NH₄OH를 첨가하여 실험용액으로 사용하였다. 시험편은 Fig.

1과 동일한 SEN시험편으로 노치선단부(8mm²)를 제외한 모든 부분은 절연용 아랄다이트를 도포하여 절연하였다. 노출면은 사포 #800-1200번으로 연마하고 아세톤으로 탈지하여 사용하였다. 기준전극은 포화칼로멜전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다.

3. 응력부식균열 실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 용액분사하의 응력부식균열 실험장치의 전체계통도는 Fig. 2와 같다. 인장시험기는 일정변위형 실험장치(constant displacement tester, CDT)로서 인장시험기에 시험편을 고정한 후 인장용 조임볼트를 이용하여 부하 하중을 조절할 수 있도록 하였으며, 시험편에 연결된 로우드셀(Load cell) 및 AD 변환기를 거쳐 부하하중 자료가 컴퓨터에 저장될 수 있도록 설계 및 제작하였다.



- | | |
|-------------------------|-------------------------------|
| 1. magnetic pump | 2. test liquid tank |
| 3. test liquid chamber | 4. cylinder type heater |
| 5. specimen | 6. tension jig with load cell |
| 7. supply control valve | 8. discharge control valve |
| 9. flowmeter | 10. computer |
| 11. A/D convert | 12. potentiometer |
| 13. ampere meter | 14. power supply |
| 15. counter electrode | 16. reference electrode |

Fig. 2. Schematic diagram of stress corrosion cracking test apparatus.

또한 Fig. 2의 용액분사장치의 구성은 실험중 전기 화학적인 부식에 의한 영향을 최소화하기 위하여 마그네틱펌프, 석영관히터를 사용하였고 수조, 배관 및 밸브 등은 아크릴 및 PVC로 제작 설치하였다. 또한 액분사하에서 응력부식균열 거동을 연구하기 위하여, 시험편 상부 50mm 지점에 노즐(Φ5mm)을 설치하고 밸브 및 유량계를 이용하여 유속범위를 0 m/s~9 m/s로 조절 할 수 있도록 하였다. 용액의 온도 변화를 위하여 수조내에 히터를 설치하고 온도조절기를 이용하여 온도 범위를 상온에서 75℃까지 조절 할 수 있도록 하였으며, 누설을 방지하기 위하여 각 연결부에 고무오링으로 기밀을 유지하였다.

용액분사하에서 Al-황동의 응력부식균열에 미치는 부식환경의 영향을 연구하기 위하여, 실험용액은 3.5% NaCl 수용액에 각각 0%, 0.05% 및 0.1% NH₄OH를 첨가하여 실험용액으로 사용하였다. 실험 용액의 온도는 45℃ ± 1℃로 유지하였으며, 시험편 표면에 5m/s의 유속으로 액분사하여 수충격을 부가 하였다. 실험은 160시간 동안 실시하였으며, 균열길이의 측정은 용액의 순환을 정지하고 확대경으로 매 10시간 단위로 측정하였고, 또 실험상태에서 하중방향으로 다이얼 게이지를 설치하여 실제 균열성장상과 비교하였다.

용액분사하에서 Al-황동의 응력부식균열 시험을 실시한 후 실험장치로부터 시험편을 해제 및 연마하여 초음파 세척기로 세척, 알코올로 탈지 및 열풍으로 건조한 후 25g FeCl₃ + 25mL HCl + 100mL 수용액에 20초간 에칭(etching)⁹⁾하여 광학현미경 및 EDS (energy dispersive spectrometer)가 장착된 주사현미경(SEM)을 이용하여 조직을 관찰하였다.

실험결과 및 고찰

1. 전기화학적 분극특성

최근, 공식의 발생 및 성장거동을 규명하는데 순환(Cyclic)분극곡선으로부터 많이 평가하고 있으므로^{10, 11)}, 3.5% NaCl 및 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH의 부식용액에서의 Al-황동세관의 순환 분극곡선을 정리하여 Fig. 3에 나타내었다. 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH 수용액의 역방향 양극분극곡선 중에서 상·하 역방향 구간(reverse region)의 부식전류밀도는 3.5% NaCl 수용액에서 보다 더 증가하면서 루프(loop)의 폭은 더 크게 나타난다.

Fig. 4는 부식용액을 3.5% NaCl, 3.5% NaCl +

0.05% NH₄OH 및 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH로 각 각 변화시켰을 때 Al-황동세관의 순환 분극곡선의 재부동태전위와 개로전위를 정리하여 나타내었다. 수용액의 NH₄OH 함유량이 증가할수록 개로전위로부터 재부동태전위로의 상승폭은 적게 나타나는 경향을 보이고 있다. 이러한 결과는 일반적으로 황동의 양극 용해는 전극표면에서의 양극전류밀도에 비례하므로¹²⁾ 수용액의 NH₄OH 함유량이 증가할수록 개로전위로부터 재부동태전위로의 상승폭은 더 적게 나타남으로써 국부적 양극용해에 의한 공식(pits)이 더 활성화될 것으로 판단된다.

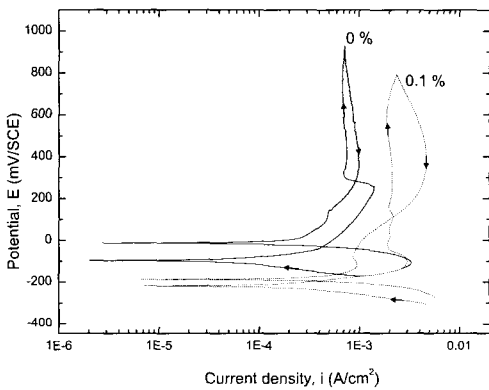


Fig. 3. Cyclic polarization curves of Al-brass tube in 3.5% NaCl including 0%, and 0.1% NH₄OH solution.

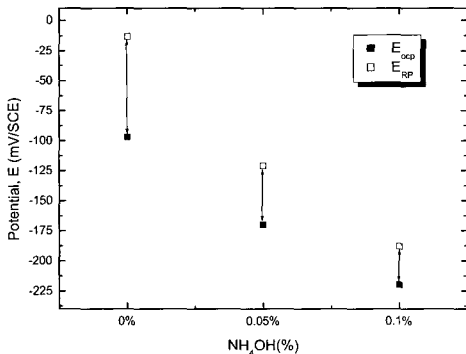
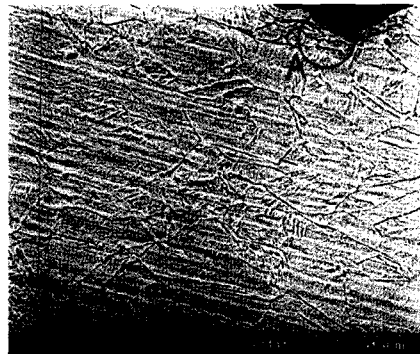


Fig. 4. Repassivation and open circuit potential of Al-brass tube in 3.5% NaCl including 0%, 0.05% and 0.1% NH₄OH solution.

2. 응력부식균열거동

Photo. 1(a)는 3.5% NaCl 수용액 중에서 시험편에 항복강도의 75%의 인장응력을 부하하고 수용액을 시험편 표면에 5m/s로 분사하에서 160시간의 응력부식균열실험 후 시험편의 표면양상을 나타낸 것이다. 노치선단에서 균열 및 양극용해 현상은 관찰되지 않았다.

Photo. 1(b)는 Photo. 1(a)의 A부를 확대하여 나타낸 것이다. NH₄OH 함유한 용액에서는 응력집중부인 노치선단부에서 양극용해에 의한 균열이 관찰되지만 3.5% NaCl 수용액에서는 균열 및 양극용해가 관찰되지 않고 표면에 Cu₂O 보호피막층이 두껍게 형성되어 있음을 알 수 있다.



(a) Surface of specimen

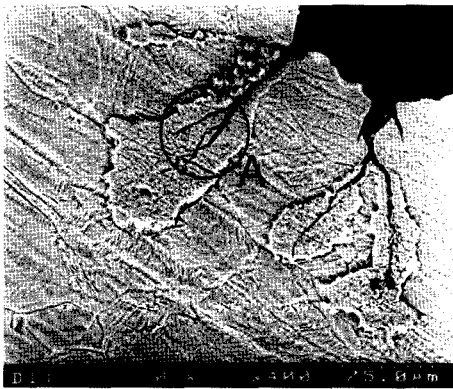


(b) Surface of A region

Photo. 1. SEM micrograph observed after SCC test in 3.5% NaCl solution (45 °C, v=5 m/s, 75%σ_y).

이것은 아민을 함유하지 아니한 순수한 해수환경에서 Al-황동은 응력부식균열에 대한 저항성이 클 것으로 판단된다.¹³⁾

Photo. 2(a)는 3.5% NaCl + 0.05% NH₄OH 수용액 중에서 시험편에 항복강도의 75%의 인장응력을 부하하고 수용액을 시험편 표면에 5m/s로 분사하였을 때 응력부식균열진전 양상을 나타낸 것이다. Al-황동의 응력부식균열진전 양상은 노치선단부의 응력집중영역에 균열이 성장되고 있음을 알 수 있다.



(a) Crack propagation



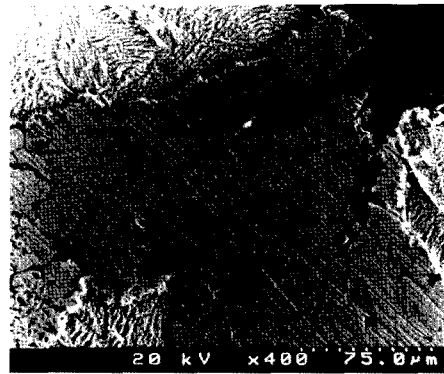
(b) Crack tip of A region

Photo. 2. SEM fractography of SCC in 3.5% NaCl+0.1% NH₄OH solution (45°C, v=5m/s, 75%σ_y).

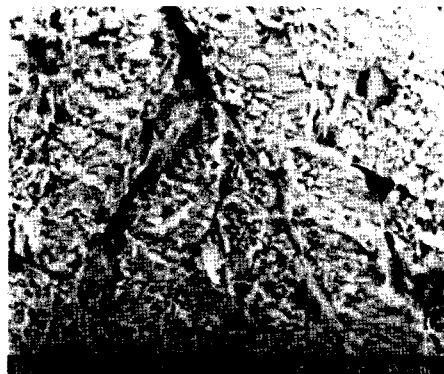
Photo. 2(b)는 Photo. 2(a)의 응력부식균열 선단 부위인 A부위를 확대하여 나타낸 것이다. 균열선단부위에 양극용해에 의한 미세균열과 유사한 공식(pit)이 형성되어 있음을 알 수 있다. 이것은 수용액에

NH₄OH가 함유됨에 따라 시험편 표면에서의 부식반응이 활성화되고 있으며, 또 인장응력으로 인한 슬립계적응 응력집중에 의해 양극(anode)으로 되고 변형되지 않은 부분은 음극(cathode)으로 되면서 갈바닉(galvanic)회로가 형성되어 양극은 국부적인 선택적 양극용해가 발생하기 때문인 것으로 사료된다.

Photo. 3(a)는 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH 수용액 중에서 시험편에 항복강도의 75%의 인장응력을 부하하고 수용액을 시험편 표면에 5m/s로 분사하였을 때의 응력부식균열진전 양상을 나타낸 것이다. Photo. 2(a)의 3.5% NaCl + 0.05% NH₄OH 수용액에서의 균열과 비교할 때 탈아연으로 추정되는 양극용해 현상이 균열선단 및 균열면 주위로 폭넓게 발생한 상태이다.



(a) Crack propagation



(b) Crack tip of A region

Photo. 3. SEM fractography of SCC in 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH solution (45°C, v=5m/s, 75%σ_y).

Photo. 3(b)는 Photo. 3(a)의 A부를 확대하여 나타낸 것이다. 균열선단 및 균열면 주위로 양극용해에 의한 공식 및 미세균열이 많이 발생한 상태이다. 이와 같은 경향을 나타내는 이유는 수용액의 NH_4^+ 이온의 증가로 황동표면에서의 부식반응이 활성화되기 때문인 것으로 사료된다¹⁴⁾.

3. 탈아연현상

탈아연(dezincification) 현상으로 추정되는 부위가 응력부식균열의 주위 및 선단부위에 관찰됨으로써 정량적인 고찰을 하기 위하여, 응력부식균열 선단부위

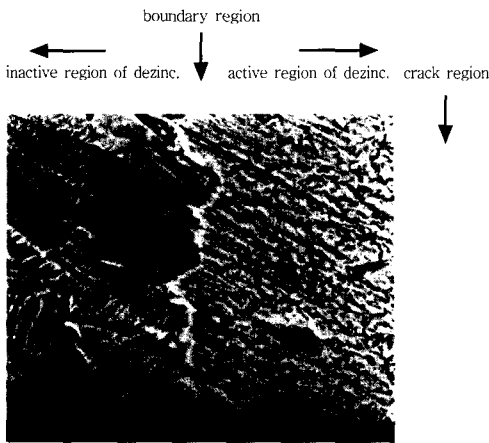
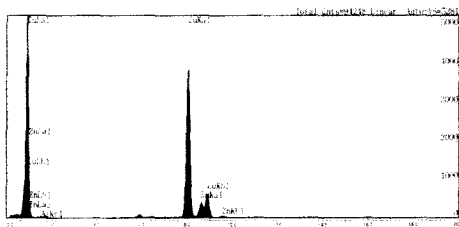


Photo. 4. SEM micrograph observed in 3.5% NaCl + 0.05% NH_4OH solution (45°C, $v=5\text{m/s}$, 75% σ_y) after test time 160(hr).



Chemical composition (wt%)	Cu	Zn	Al
	92.26	7.10	0.64

Fig. 5. EDS spectrum of (A) dezincification region in 3.5% NaCl+0.05% NH_4OH solution (45°C, $v=5\text{m/s}$, 75% σ_y) after test time 160(hr).

선단부위에 성장된 탈아연현상의 경계부위를 SEM 및 EDS로 성분 분석한 결과를 나타내었다.

Photo. 4는 3.5% NaCl + 0.05% NH_4OH 수용액에서의 Al-황동 시험편의 응력부식균열 선단부위에 대한 탈아연현상 경계부위를 SEM에 의해 관찰한 것이다. 탈아연부위로 추정된 영역에서는 거의 순수한 α -황동으로 형성되어 있으며, 탈아연에 의한 공식이 발생하고 있다.

Fig. 5는 Photo. 4의 탈아연부위를 EDS로 성분 분석한 결과로서 Table 1과 비교했을 때 Zn 함유율이 감소하였음을 알 수 있다.

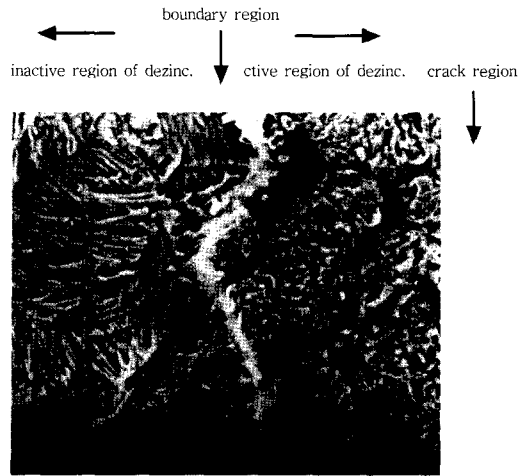
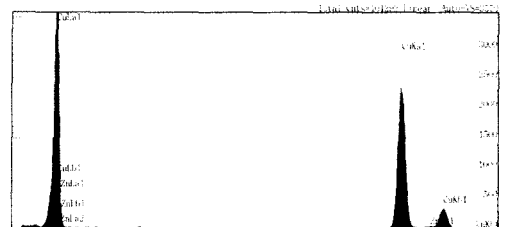


Photo. 5. SEM micrograph observed in 3.5% NaCl + 0.1% NH_4OH solution (45°C, $v=5\text{m/s}$, 75% σ_y) after test time 160(hr).



Chemical composition (wt%)	Cu	Zn	Al
	96.53	3.12	0.35

Fig. 6. EDS spectrum of (A) dezincification region in 3.5% NaCl + 0.1% NH_4OH solution (45°C, $v=5\text{m/s}$, 75% σ_y) after test time 160(hr).

Photo. 5는 3.5% NaCl + 0.1% NH₄OH 수용액에서의 Al-황동 시험편의 응력부식균열 선단부위에 대한 탈아연 경계부위를 SEM에 의해 관찰한 것이다. Photo. 4의 3.5% NaCl + 0.05% NH₄OH 수용액에 비해 탈아연에 의한 공식 및 균열과 유사한 공식 등이 많이 관찰되어지고 있다.

Fig. 6은 Photo. 5의 탈아연부위를 EDS로 성분 분석한 결과로서 Fig. 5의 3.5% NaCl + 0.05% NH₄OH 수용액에 비해 때 Zn 함유율이 감소하고 있음을 알 수 있다.

상기와 같은 결과는 Fig. 3 및 Fig. 4의 분극실험 결과에서와 같이 수용액의 암모늄의 함유량이 증가할수록 국부적 양극용해의 활성화로 탈아연이 가속되는 것으로 판단된다^{15, 16)}.

결 론

Al-황동의 SCC특성에 미치는 부식환경의 영향에 대하여, 3.5% NaCl 수용액에 포함된 NH₄OH 농도 변화에 따른 Al-황동의 분극특성, 응력부식균열 파면거동 및 탈아연현상에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1 수용액의 NH₄OH 함유량이 증가할수록 개로전 위로부터 재부동태전위로의 상승폭은 적게 나타남으로써 공식 및 간극부식은 더 활성화 될 것으로 판단된다.

2. 3.5% NaCl 수용액 중에서 황동의 Cu₂O 보호 피막이 형성되지만, 3.5%NaCl 수용액중에 NH₄OH 함유량이 증가할수록 SCC는 활성화된다.

3. 수용액에 NH₄OH가 함유됨에 따라 응력집중부에 국부적인 선택적 양극용해에 의한 탈아연현상이 일어나는 것으로 판단되며, 이러한 탈아연범위는 수용액의 NH₄OH 함유량이 증가할수록 확산되는 양상이다.

참 고 문 헌

1) Kolts, J.(1987) : Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH, 647.

2) Polan, N. W.(1987) : Metals Handbook, Vol. 13, Corrosion, 9th ed., ASM International, Metals Park, OH, 610.
 3) Jones, Denny A.(1991) : Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan publishing Co., 398-401.
 4) Lim, U. J. and Jeong, H. K.(2003) : The Effect of Stress of Heat Exchanger Tube for LNG Vessel, Kor. Ins. of Gas. Vol. 7, No. 2, 22-32.
 5) Evert, D. D.(1997) : Corrosion Atlas, Elsevier, 511-560.
 6) Jones, Denny A.(1991) : Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan publishing Co., 235-238.
 7) Brown, Jr, W. F. and Srawley, J. E.(1965) : Plan Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials, ASTM STP 410, 97.
 8) Jack, A. R. & Price, A. T.(1970) : The initiation of fatigue cracks from notches in mild steel plates Int. J. of fracture Mech., Vol. 6 No. 4, 401-409.
 9) ASTM Standards, E407(1999) : Standard Practice for Microetching Metal and Alloys.
 10) 임우조·정기철 (2002) : LiBr-H₂O계 흡수식 냉동기의 부식에 미치는 온도의 영향, 한국박용기관학회지, 제26권, 제1호, 125-131.
 11) 임우조·이진열·인현만 (1994) : 부식과 방식, 원창출판사, 141-144.
 12) Parkins R. N.(1979). : Corrosion J., Vol. 14, 5.
 13) West, E. G.(1984) : Copper and Its Alloys, John wiley & Sons, 98-105.
 14) Jones, Denny A.(1991) : Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan publishing Co., 327-330.
 15) Hebrt, H. Uhlig(1991) : Corrosion and Corrosion Control, John wiley & Sons, 338.
 16) 임우조, 이진열, 인현만 (1994) : 부식과 방식, 원창출판사, 211-214.

2003년 8월 12일 접수

2003년 10월 2일 수리