

# Al-황동의 분극특성에 미치는 응력의 영향

임우조 · 정해규<sup>†\*</sup> · 심경태<sup>\*\*</sup>

부경대학교 기계공학과 · <sup>\*</sup>현대중공업 의장설계3부 · <sup>\*\*</sup>부경대학교 대학원 기계공학과  
(2003. 7. 31. 접수 / 2004. 6. 9. 채택)

## Effect of Stress on the Polarization Characteristic of Al-brass

Uh Joh Lim · Hae Kyoo Jeong<sup>†\*</sup> · Kyong Tae Sim<sup>\*\*</sup>

Department of Mechanical Engineering, Pukyong National University

<sup>\*</sup>Outfitting Design Department No.3, Hyundai Heavy Industry Company

<sup>\*\*</sup>Department of Mechanical Engineering, Graduate School, Pukyong National University

(Received July 31, 2003 / Accepted June 9, 2004)

**Abstract :** Al-brass is the raw material of manufacturing tubes for heat exchanger of vessel where seawater is used to coolant because it has high level of heat conductivity and excellent mechanical properties and high level of corrosion resistance due to cuprous oxide( $Cu_2O$ ) layer against seawater. However, damage of Al-brass tubes for heat exchanger of vessel is reported that local corrosion such as stress corrosion cracking occurred by synergism effect between mechanical factor and corrosion environment.

In this study, to investigate on the effect of stress on the polarization characteristics of Al-brass. At the stress of 0% and 95% yield strength by constant displacement tester, in 3.5% NaCl + 0.1%  $NH_4OH$  solution, the polarization tests were carried out. And thus open circuit potential, corrosion current density, anodic polarization, cyclic polarization and dezincification behavior of Al-brass are investigated.

**Key Words :** polarization curves, stress, corrosion current density, anodic dissolution

### 1. 서 론

Al-황동은 기계적 특성 및 열전도성이 우수하고 해수중에서 큐프로옥사이드( $Cu_2O$ )와 같은 표면 보호피막을 형성하므로 부식저항성이 높아 해수를 냉각수로 사용하는 선박용 열교환기의 세관재로 널리 사용되고 있다.

하지만 Al-황동세관은 실제 사용환경에서 고품압 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-황동세관에 국부부식인 응력부식균열 및 침식 등의 파손사태가 보고되고 있다<sup>1,3)</sup>.

열교환기 세관에 응력부식균열이 발생하기 위해서는 전기화학적 부식인자와 기계적인 응력인자가 동시에 작용해야하며, 이러한 인자들의 상승효과에 의해 응력부식균열이 발생 및 진전되는 것으로 보고되고 있다<sup>4)</sup>.

열교환기 세관의 응력부식균열 손상 등으로 유입된 해수는 구성된 시스템을 따라 증기터빈, 보일러 및 각종장비 등의 부식손상을 가속시키며, 경우에 따라서는 선박의 주기관의 가동을 중단해야 하는 등 선박의 안전운항에 심각하게 영향을 미치는 경우도 발생한다. 이와 같이 선박 운항의 안전에 심각한 영향을 미치는 데도 불구하고, 열교환기용 Al-황동세관의 전기화학적 분극특성에 미치는 응력에 대한 정량적인 연구보고는 이루어지지 않고 있다<sup>5)</sup>.

따라서 본 연구에서는 Al-황동세관의 분극특성에 미치는 응력의 영향에 대해 연구하기 위하여, potentiostat/galvanostat 분극실험장치를 이용하여, 3.5% NaCl 수용액 중에서 응력의 변화에 따른 Al-황동

<sup>†</sup>To whom correspondence should be addressed.  
jhk1228@hanmail.net

세관의 전기화학적 분극실험을 실시하였다. 이러한 실험결과를 토대로 하여, 응력변화에 따른 Al-황동세관의 개로전위, 부식전류밀도, 양극분극거동에 따른 탈아연현상에 대해 고찰하고, 순환분극거동에 의한 공식거동을 규명함으로써 선박용 열교환기의 설계, 제작 및 유지보수의 기초자료로 활용하는 한편 선박의 안전운항에 기여하고자 한다.

## 2. 시험편 및 실험방법

### 2.1. 시험재료 및 시험편

본 실험에 사용된 시험편의 재료는 선박용 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)으로부터 절취하여 시험편으로 사용하였으며 이러한 절취 중에 시험편의 열영향을 최소화하기 위하여 저속으로 가공하였으며 시험편의 표면은 #800으로부터 #1200까지의 에머리 페이퍼를 이용하여 단계적으로 연마한 후, 시험편 표면거칠기의 영향을 최소화 및 동일화하기 위하여 연마기에서 산화알루미늄( $Al_2O_3$ )분말을 이용하여 시험편 표면을 연마하였다. 또 노치선단부(8 mm<sup>2</sup>)를 제외한 모든 부분은 절연용 아랄다이트(araldite)를 도포하여 절연하였다. 시험편의 형상 및 크기는 Fig. 1과 같이 SEN<sup>6)</sup>(single edge notched) 시험편으로 제작하였다.

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 (MPa)		Yield Strength (MPa)		Elongation (%)	Grain Size ( $\mu$ m)
	345		125		39	40

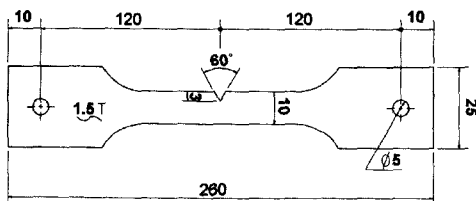
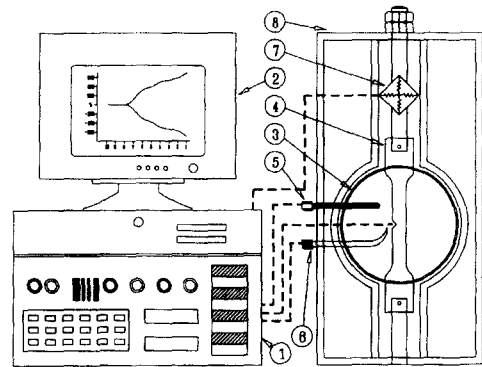


Fig. 1. Dimension of single edge notched test specimen (unit : mm)



- ① Potentiostat/Galvanostat
- ② Personal computer
- ③ Corrosion cell
- ④ Specimen
- ⑤ Counter electrode
- ⑥ Reference electrode
- ⑦ Load cell
- ⑧ Tensile tester

Fig. 2. Schematic diagram of polarization test apparatus

### 2.2. 분극실험장치 및 실험방법

본 실험에 사용한 분극실험장치의 전체계통도는 Fig. 2와 같다. 이 실험장치는 EG & G의 273 potentiostat/galvanostat와 M352 부식시험장치를 이용하였으며, 일정변위형 인장시험장치(constant displacement tester, CDT)에 장착된 시험편에 인장용 조임볼트를 이용하여 부하 하중을 조절할 수 있도록 하였고 시험편에 연결된 로드셀(load cell) 및 AD 변환기를 거쳐 부하하중 데이터가 컴퓨터에 저장될 수 있도록 설계 및 제작하였다.

Al-황동세관의 분극특성에 미치는 응력변화의 영향에 대해 연구하기 위하여, 부식환경은 3.5% NaCl + 0.1%  $NH_4OH$  수용액으로 일정히 하고, 인장시험기를 이용하여 항복응력( $\sigma_y$ )의 0% 및 95%의 응력하에서 분극실험을 실시하였으며, 분극실험에서 기준전극은 포화카로멜전극(saturated calomel electrode, SCE), 보조전극은 고밀도 탄소봉을 사용하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1. 응력의 변화에 따른 타펠 및 양극분극 거동

Fig. 3은 3.5% NaCl + 0.1%  $NH_4OH$  수용액 중에서 응력의 변화에 따른 Al-황동세관의 타펠(Tafel)분극곡선을 나타내었다. 인가응력이 0%  $\sigma_y$ 에서 95%  $\sigma_y$ 로 증가함에 따라 개로전위는 약 -190mV/SCE에서 -230mV/SCE로 비전위화되는 경향이다.

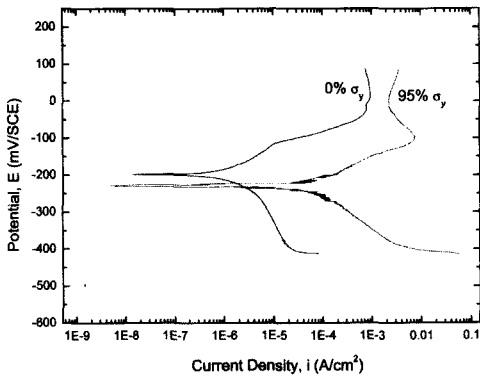


Fig. 3. Tafel polarization curve of Al-brass at 0% and 95%  $\sigma_y$  in 3.5% NaCl + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution (30°C)

Fig. 4는 3.5% NaCl + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  수용액 중에서 응력의 변화에 따른 Al-황동세관의 양극분극곡선을 나타내었다. 개로전위로부터 양극전위가 높아짐에 따라 95%  $\sigma_y$ 에서의 부식전류밀도는 0%  $\sigma_y$ 에서 보다 더 높게 배류되고 있다. 이와 같이 응력이 증가됨에 따라 부식전류밀도가 높게 나타나는 이유는 인장응력으로 인한 시험편의 노치선단부는 응력집중에 의해 양극활성화되기 때문인 것으로 사료된다<sup>7,8)</sup>.

그리고 양극전위가 높아짐에 따라 95%  $\sigma_y$ 에서의 부동태유지전류밀도는 0%  $\sigma_y$ 에서의 부동태유지전류밀도 보다 높게 나타나고 있다. 또한 0%  $\sigma_y$  및 95%  $\sigma_y$ 에서의 Al-황동세관의 양극분극 거동은 거의 유사한 경향으로 개로전위로부터 양극전위가 높아짐에 따라 부식전류밀도가 급격히 증가하는 활성화 상태(active state)가 지속되다가 부동태화하는 데에 필요한 한계전류인 부동태유지전류가 나타나는 다음 부동태 거동이 성장되는 활성화-부동태 거동을 보이고 있음을 알 수 있다<sup>9,10)</sup>.

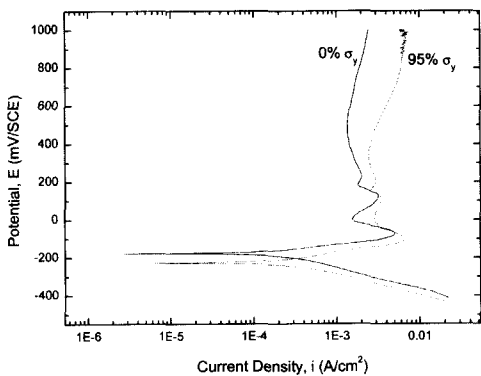


Fig. 4. Anodic polarization curve of Al-brass at 0% and 95%  $\sigma_y$  in 3.5% NaCl + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution (30°C)

### 3.2. 공식거동

최근, 공식의 발생 및 성장거동을 규명하는데 순환(cyclic)분극곡선으로부터 많이 평가하고 있으므로 3.5% NaCl + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  수용액 중에서 응력의 변화에 따른 Al-황동세관의 순환분극곡선을 Fig. 5에 정리하여 나타낸 것이다.

95%  $\sigma_y$ 하에서 루프(loop)의 부식전류밀도는 0%  $\sigma_y$  루프의 부식전류밀도 보다 더 증가하면서 루프의 폭은 더 크게 나타난다. 또한 95%  $\sigma_y$ 하에서 활성화 상태의 전위는 0%  $\sigma_y$ 에서 활성화 상태의 전위보다 더 비전위화되면서 활성화 상태의 부식전류밀도는 더 증가하고 있다.

그리고 공식 및 간극부식 특성을 좀 더 정량적으로 규명하고자, Fig. 5의 역방향 양극분극곡선이 순환 루프를 닫히게 하는 전위 즉, 재부동태전위(ERP)와 개로전위(EOCP)를 정리하여 Fig. 6에 나타내었다. 95%  $\sigma_y$ 하에서 개로전위로부터 재부동태전위로의 상승폭은 0%  $\sigma_y$ 에서 보다 더 적게 나타나고 있다.

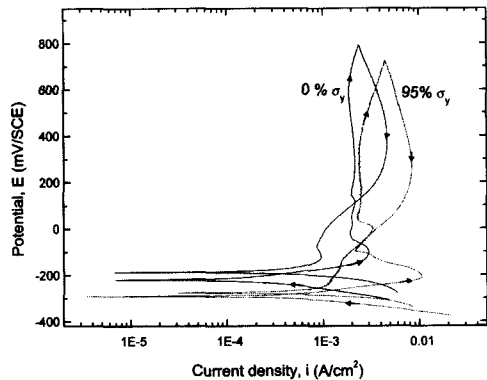


Fig. 5. Cyclic polarization curve of Al-brass at 0% and 95%  $\sigma_y$  in 3.5% NaCl + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution (30°C)

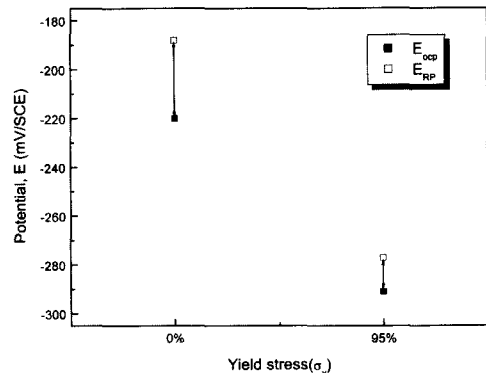


Fig. 6. Repassivation and open circuit potential of Al-brass at 0% and 95%  $\sigma_y$  in 3.5% NaCl + 0.1%  $\text{NH}_4\text{OH}$  solution (30°C)

이러한 결과는 노치선단부에서 응력이 증가함에 따라 양극용해에 의한 공식이 더 활성화 될 것으로 판단된다.

### 3.3. 응력의 변화에 따른 탈아연특성

Fig. 7은 0% $\sigma_y$ 에서의 양극분극실험 후 시험편의 노치선단부 단면을 SEM에 의해 관찰한 것이다. 탈아연영역에서는 거의 순수한  $\alpha$ -황동<sup>1)</sup>으로 형성되어 있으며, 탈아연에 의한 공식이 많이 발생하고 시험편 표면으로부터 시험편 내부로의 탈아연 확산층은 약 28 $\mu\text{m}$ 이다.

Fig. 8은 Fig. 7의 탈아연부위를 EDS로 성분 분석한 결과로서 Table 1과 비교했을 때 Zn 함유율이 크게 감소하고 있음을 알 수 있다.

Fig. 9는 95% $\sigma_y$ 에서의 양극분극실험 후 시험편의 노치선단부 단면을 SEM에 의해 관찰한 것이다. 탈아연 현상은 Fig. 7과 유사한 양상이며, 탈아연에 의한 공식이 보다 많이 관찰되고 있다. 0% $\sigma_y$ 에서



Fig. 7. SEM micrograph observed after anodic polarization test at 0% $\sigma_y$  in 3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C)

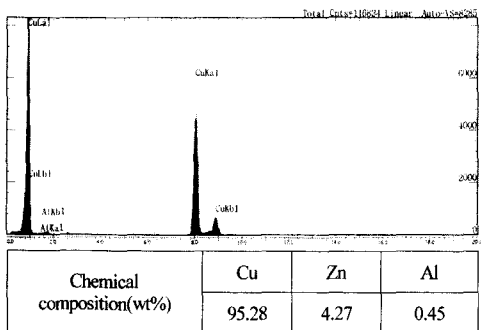


Fig. 8. EDS spectrum of dezincification area after anodic polarization test at 0% $\sigma_y$  in 3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C)

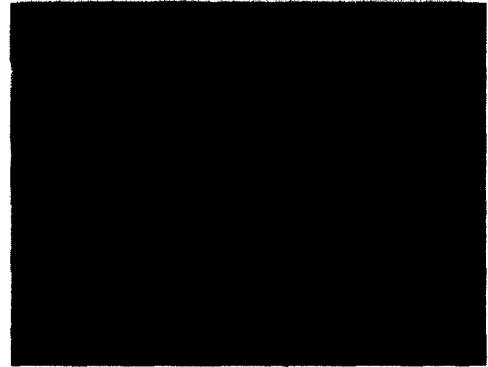


Fig. 9. SEM micrograph observed after anodic polarization test at 95% $\sigma_y$  in 3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C)

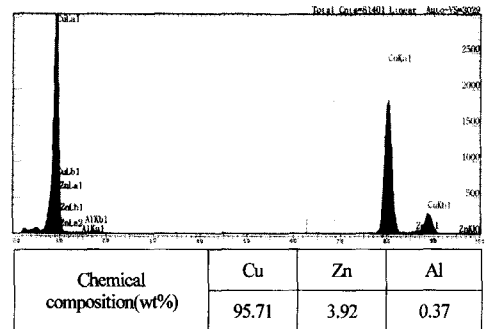


Fig. 10. EDS spectrum of dezincification area after anodic polarization test at 95% $\sigma_y$  in 3.5% NaCl + 0.1% NH<sub>4</sub>OH solution(30°C)

95% $\sigma_y$ 로 응력이 증가됨에 따라 시험편 표면으로부터 시험편 내부로의 탈아연층이 약 40 $\mu\text{m}$ 로 더 확산되는 양상이다.

Fig. 10은 Fig. 9의 탈아연부위를 EDS로 성분 분석한 결과로서 0% $\sigma_y$ 에서 95% $\sigma_y$ 로 응력이 증가됨에 따라 탈아연 영역에서의 Zn 함유율은 소폭 감소하는 경향이다. 이러한 이유는 3.2.절의 공식거동의 결과에서와 같이 응력이 증가할수록 시험편의 노치선단부는 응력집중에 의해 비전위화 되면서 국부적인 선택적 양극용해(localized preferential anodic dissolution, LPAD)가 활성화되어 활성화금속인 아연의 탈리가 가속되기 때문인 것으로 사료된다<sup>12)</sup>.

## 4. 결론

선박용 열교환기 재료인 Al-황동세관의 분극특성에 미치는 응력의 영향에 대하여 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 인가응력이 0% $\sigma_y$ 에서 95% $\sigma_y$ 로 증가됨에 따라 개로전위는 약 -190mV/SCE에서 -230mV/SCE로 비전위화되는 경향이다.
- 2) 항복응력의 0%에서 95%로 응력이 증가됨에 따라 개로전위로부터 재부동태전위로의 상승폭이 적게 나타남으로서 공식이 활성화 될 것으로 판단된다.
- 3) 항복응력의 0%에서 95%로 응력이 증가됨에 따라 시험편 표면으로부터 시험편 내부로의 탈아연 영역은 약 28 $\mu\text{m}$ 에서 40 $\mu\text{m}$ 로 확산되는 양상이다.

### 참고문헌

- 1) U. J. Lim and H. K. Jeong, "The Effect of Temperature on Stress Corrosion Cracking of Al Brass under flow", The Corrosion Science Society of Korea, Vol. 34, No. 3, pp. 18~25, 2003.
- 2) U. J. Lim and H. K. Jeong, "The Effect of Stress of Heat Exchanger Tube for LNG Vessel", Kor. Ins. of Gas. Vol. 7, No. 2, pp. 22~32, 2003.
- 3) 정해규, "Al-황동의 응력부식균열특성 및 그 억제에 관한 연구", 부경대학교 대학원 기계공학과 박사학위논문, pp. 24~28, 2004.
- 4) D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Macmillan publishing Co., pp. 235~238, 1996.
- 5) D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Macmillan publishing Co., pp. 325~330, 1996.
- 6) W. F. Brown, Jr. and J. E. Srawley, "Plan Strain Crack Toughness Testing of High Strength Metallic Materials," ASTM STP 410
- 7) R. B. Mears, "Symp. on Stress Corrosion Cracking of Metals", ASTM-AIMME, pp. 323, 1945.
- 8) A. V. Bobylev, "Stress Corrosion Cracking of Metals", Israel Program for Scientific Translation Ltd. 1961.
- 9) 정해규, "Al-황동의 응력부식균열특성 및 그 억제에 관한 연구", 부경대학교 대학원 기계공학과 박사학위논문, pp. 89~91, 2004.
- 10) 임우조, 이진열, 인현만, "부식과 방식", 원창출판사, pp. 141~144, 1994.
- 11) 김정근, 김창주, "금속조직학", 문학출판사, pp. 488, 1996.
- 12) R. H. Heidersbach and E. D. Verink, Corrosion, Vol. 28, p. 397, 1972.