

外部電流에 의한 海水冷却細管 內面의 陰極防蝕에 關한 研究

田 大 熙

A Study of Cathodic Protection for the Inner Surface of Sea Water Cooling Tubes by the External Current

Dae Hi Jeon

目 次	
1. 序 論	3.1 基準電極의 特性
2. 實驗裝置 및 實驗方法	3.2 冷却細管 内面의 電位分布
2.1 基準電極	3.3 初期防蝕電流密度의 變化傾向
2.2 實驗裝置	3.4 初期防蝕電流密度의 實驗式
2.3 測定機器	4. 結 論
2.4 實驗方法	参考文獻
3. 實驗結果와 考察	附錄：初期防蝕電流密度의 實驗式 誘導

Abstract

This paper presents a basic study of a new method for protecting the inner surface of sea water cooling tubes of heat exchangers by the external current.

The experimental equipments were built with 70/30 brass tubes and the dimensions of tubes were as follows:

- equipment—**A**; 22.0mm(ϕ) × 150cm(l),
- B**; 19.5mm(ϕ) × 120cm(l),
- C**; 24.5mm(ϕ) × 180cm(l),

A twisted tape was inserted into each cooling tube and an insoluble auxiliary anode of linear type, made of the Pb-Ag alloy, was fitted on both faces of the twisted tape.

A small, durable, natural sea water type AgCl electrode was made as a reference electrode, and its electrical potential characteristics were checked. This electrode was fitted on the cooling tube to measure the electrical potential of inner surface of the tube and to control the protective current density according to its potential.

An attempt was made to protect the inner surface of the sea water cooling tube directly

against the corrosion by the external current.

The results of the study were as follows:

- (1) The small, natural sea water type AgCl electrodes have been available as reference electrode for the purpose of corrosion prevention, and the mean electrical potentials of the electrodes have been as follows:

$$t \leq 25^{\circ}\text{C}; E = 6.9 + 0.19(t - 25) \text{ mV(SCE)},$$

$$t \geq 25^{\circ}\text{C}; E = 6.9 - 0.17(t - 25) \text{ mV(SCE)}.$$

- (2) The distribution and the change of electrical potentials on the inner surface of the cooling tube have been measured by the small AgCl electrodes, and the inner surface of the cooling tube have been protected satisfactorily against corrosion by the external current.

- (3) The initial protective current density $I(\text{A}/\text{m}^2)$ of the inner surface of cooling tubes cooled at $25\sim 26^{\circ}\text{C}$ by the condensed sea water has been as follows:

tube's dimension— $19.5\text{mm}(\phi) \times 120\text{cm}(l)$;

$$I = 1.2230 + 1.2063 \log V - 0.2062 \log A,$$

tube's dimension— $24.5\text{mm}(\phi) \times 180\text{cm}(l)$;

$$I = 0.8836 + 1.1396 \log V - 0.2167 \log A,$$

where

V is the cooling sea water speed(m/s) and A is the protective area(m^2) of cooling tubes.

1. 序 論

臨海工業團地가 많아짐에 따라 船舶에서만 使用하면 海水冷却 热交換器는 그 數와 規模가 急激히 增大하였다. 海水冷却細管은 이러한 热交換器에서 가장 重要한 部分이다. 그러나 이 冷却細管은 海水의 腐蝕性 뿐만 아니라 热負荷의 過重, 冷却海水의 汚染, 海水配管 内面의 라이닝 등으로 말미암아 短時日内에 뜯쓰게 되기 쉽고, 그 冷却細管을 交換하기 위해서는 热交換器 뿐만 아니라 다른 施設까지도 運休하여야 할 때가 많다. 따라서 热交換器의 冷却細管의 腐蝕事故는 生產에 直接的으로나 間接的으로 莫大한 被害를 입히는 경우가 적지 않으므로 이에 대한 防蝕對策은 重要한 意義를 가지고 있다.

熱交換器는 一般的으로 傳熱性, 耐蝕性 및 建造費의 見地에서 이를 銅合金製의 冷却細管과 鐵鋼製의 外胴으로 만들고 그 水室內面에 流電陽極이나 不溶性 陽極을 設置해서 電氣的으로 防蝕한다. 이 防蝕電流는 水室과 管板을 防蝕하고 또한 冷却細管 内徑의 6~9倍에相當하는 冷却細管의 兩端內面까지를 防蝕하므로 海水의 亂流에 起因해서 發生하는 管端入口浸蝕(intake attack)도 有効하게 防止한다.^{1,2)} 그러나 冷却細管 内面의 窮屈한 部分에 대해서는 水室內의 防蝕陽極으로부터의 電流에 의해서 防蝕되지 못하므로 이 部分에 대해서 冷却細管의 耐蝕性이 不足한 경우에는 热傳導性을 牺牲시키더라도 보다 耐蝕性이 強한 冷却細管을 採用하는 方法이나 冷却海水中에 鐵이 온을 混入해서 冷却細管 内面에 防蝕皮膜을 形成시켜주는 方法이 利用되

고 있는 實情이다.

耐蝕性 材料에 의한 海水冷却細管의 防蝕對策^{2,3,4)}에 關해서는 1925年頃까지 애드미 랄티메탈(admiralty metal)이 많이 使用되었으나 그 後에 耐蝕性이 더 強한 Al-黃銅이 開發되어 清淨海水用의 標準管材로서 오늘날까지 使用되고 있다. 그러나 汚染海水를 使用하는 경우나 熱負荷가 過重한 경우에는 Al-黃銅도 耐蝕性이 不足하므로 Al-青銅이나 큐우푸로닉켈(cupro-nickel)이 使用된다. 또한 S. Natsumura 등⁵⁾에 의하면 페라이트오오스테나이트(ferrite-austenite)系의 2相不銹鋼도 耐蝕性冷却細管材料로 實用이 可能하다고 한다. 그러나 Table 1^{6,7)}과 같이 冷却細管材料의 耐蝕性이 높아짐에 따라 热傳導性이 急激히 減少한다. 그러므로 冷却細管에 高耐蝕性材料를 使用한다는 것은 热交換器의 構造를 複雜하게 하지 않고 冷却細管의 두께를 어느 程度까지 減少시켜서 그 热傳導性을 補完할 수 있으나 热傳導率에 큰 差異가 있으므로 一定熱量을 處理하기 위해서는 더 큰 热交換器가 必要하게 되고 材料費도 高價인 缺點이 있다.

Table 1. Corrosion resistance and heat conductivity of cooling tube materials

cooling tube material	complete immersion in sea water, penetration, mm/yr		resistance of corrosion-erosion	heat conductivity kcal/mhr°C
	mean	max.		
admiralty metal	0.04	—	satisfactory	95.48
Al-brass	0.02	0.18	good	86.30
Al-bronze	0.03	0.08	"	—
90/10 cupro-nickel	—	—	—	38.69
70/30 "	0.008	0.03	good with 0.15Fe excellent with 0.45Fe	25.30
ferrite-austenite stainless steel*	—	0.02**	good**	18.00

* 25Cr-5Ni-1.5Mo steel, ** 25Cr-20Ni steel

鐵이온에 의한 海水冷却細管 内面의 防蝕對策은 热交換器의 冷却海水中에 鐵이온이 混存하면 銅合金의 冷却細管 内面에 防蝕皮膜이 形成된다는 事實이 알려진 1907年부터⁸⁾이며, 一部의 热交換器의 冷却海水中에 FeSO₄를 混入해 왔다. 最近에는 A. Nakagawa 등⁹⁾이 鐵電解裝置에서 鐵이온을 發生시켜서 冷却海水中에 混入하여 冷却細管 内面을 防蝕하는 間接的 電氣防蝕法을 採用하였다. 그리고 A. Nakagawa 등은 0.01ppm의 鐵이온을 復水器의 冷却海水中에 連續的으로 混入시킬 때에 冷却細管 内面에 密着性皮膜이 形成되었다고 하였다. 이 防蝕法은 既設 海水冷却 热交換器에 그대로 適用할 수 있고 Al-黃銅管과 큐우푸로닉켈管에 有効하나 Al-青銅管이나 애드미 랄티메탈管에는 거의 效果가 없으며^{8,10)} 汚染海水를 冷却水로 使用할 때에는 防蝕皮膜이 빨리 생기지 않는다.¹¹⁾ 또한 이 防蝕法은 FeSO₄를 使用할 경우에 많은 藥品代와 그 藥品의 混入裝置가 必要하고 藥品이 變質될 憂慮가 있으며, 鐵電解法을 利用할 경우에는 鐵이온 發生用의 電源裝置와 電解裝置의 新設이 要求되고 繁複적인 大電解電流의 供給과 消耗되는 鐵電極의 補

充이 必要하게 된다.

以上에서 考察한 바와 같이 耐蝕性 冷却細管을 採用하는 方法은 热交換器의 構造와 取扱法을複雜하게 하지 않고, 鐵이온에 의한 防蝕法은 既設 热交換器에 그대로 適用할 수 있다는 長點이 있다. 그러나 前者は 热交換器에서 가장 重要한 冷却細管의 热傳導性을 犯性시킬 뿐만 아니라 热交換器의 製作費를 비싸게 하고, 後자는 防蝕効能이 不充分하고 間接的인 防蝕法이므로 높은 防蝕費와 附帶施設이 所要된다. 따라서 이들의 防蝕法은 海水冷却細管의 効果의in 防蝕對策이 못된다. 또 管內徑이 300mm 以上이 되는 큰 海水管 内面에는 그 内徑의 15~20倍, 即 5m 以上的 間隙으로 그 管内面에 流電陽極이나 不溶性陽極을 設置해서 電氣防蝕하는 方法이利用^{12, 13)} 되고 있으나 内徑이 20mm 内外가 되는 冷却細管에는 그 方法도 適用할 수가 없다. 그러므로 著者は 海水冷却細管 内面의 効果의in 防蝕對策으로서 海水中에서 防蝕効果가 대단히크고 汚染海水中에서도 有効한 뿐만 아니라 過防蝕의 障害도 적고 極히 經濟的인 防蝕法이란 定評^{14, 15, 16)}이 있는 陰極防蝕法을 冷却細管 内面에 直接 適用하는 새로운 電氣防蝕法에 着眼했다.

이 防蝕法은 热交換器의 海水冷却細管 内部에 트위스트테이프(twisted tape)를 插入해서 固定하고 그 테이프兩面에 붙인 不溶性 線狀陽極을 通해서 外部電源으로부터의 防蝕電流를 冷却細管 内面에 直接 流入시키는 方法이다. 이 防蝕法에서 트위스트테이프는 不溶性 陽極線을 冷却細管内에 安定하게 固定할 뿐아니라 傳熱促進裝置¹⁷⁾로서도 作用한다.

이 研究는 海水冷却細管을 長期間 交換하지 않고 冷却効率이 높은 狀態로 계속해서 使用할 수 있는 海水冷却 热交換器를 開發하기 위한 基礎研究이다. 그러나 트위스트테이프의 傳熱効果에 대해서는 本題와 直接的인 關係가 없으므로 다루지 않는다.

2. 實驗裝置 및 實驗方法

2.1 基 準 電 極

電位測定用의 基準電極(補助電極)으로는 카로엘電極, 鹽化銀電極 및 黃酸銅電極이 널리 使用되고 있다. 海水中 金屬體의 電位測定用으로서 黃酸銅電極은 鹽橋敘이 使用할 때에 海水가 電極내로 浸入하므로 그 電位가 變化되고,¹⁸⁾ 飽和KCl型의 카로엘電極이나 鹽化銀電極은 長久間繼續해서 海水中에 使用할 때에 KCl結晶粒을 자주 添加하지 않으면 電極液의 稀釋으로 그 電位가 變한다. 그러나 海水型의 카로엘電極이나 鹽化銀電極은 海水中에서 電極液의 浸透現象이 일어나지 않으므로 그 電位가 長期間에 걸쳐서 安定하다. 特히 海水型 鹽化銀電極은 電極物質이 固體이기 때문에 取扱하기가 쉽고 電位의 溫度히스테리시스가 적으므로 海水用의 理想的 電極¹⁹⁾이며 簡單히 만들 수 있다. 그러나 이 電極電位는 製作條件에 따라 若干 다르다.²⁰⁾

著者の 研究에는 热交換器의 冷却細管 表面上의 小孔에 基準電極을 設置해서 長期間 繼續해서 使用하여야 하므로 小形이고 耐破型이며 電位가 長期間에 걸쳐서 安定한 基準電極이 여러개必要하다. 그러므로 小形 耐破型 天然海水型의 鹽化銀電極을 다음과 같은 同一條件으로 6個 1組

單位로 4組를 試作했다. Fig. 1은 그 電極의 斷面圖이고 Photo. 1은 그 電極의 크기를 市販되는 카로멜電極과 比較한 것이다.

(1) 1.5mm(ϕ) \times 40mm(l)의 純銀棒(市販品)의 一端에 電線을 납땜하고 그 部分을 비닐管과 본드로 시이링한 다음에 비닐테이프로 電極外筒에 맞도록 하였다.

(2) 그 銀棒部를 샌드페이퍼 #600으로 研磨하고 純水와 아세톤으로 洗滌한 다음에 60°C로 60分間 乾燥시켰다. 그리고 그 表面에 銀渡金을 하고 鮑和KCl溶液中에서 3.0V(DC)로 120分間 陽極酸化시켜 AgCl을 電着(不動態化)시켰다.

(3) 위 過程과 並行해서 淡青色의 透明보울렌대를 60mm 길이로 자르고 그 끝을 木質纖維로 막은 뒤에 氣密検査를 하여 電極外筒을 만들었다. 그리고 이것을 天然海水中에 1週日間 浸水시켜서 그 内外面에서 異物이 溶出되도록 하였다.

(4) 電極外筒 안에 天然海水와 微量의 AgCl粉末(特級)을 넣은 後에 AgCl을 電着시킨 銀棒端을 插入, 固定해서 電極을 完成했다.

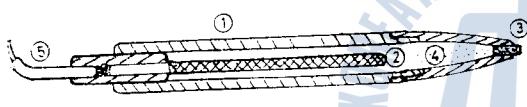


Fig. 1. A small, durable, natural sea water type AgCl electrode [Photo. 1(B)]

① outer part ② Ag rod plated AgCl
③ wooden plug ④ sea water & AgCl
 powder

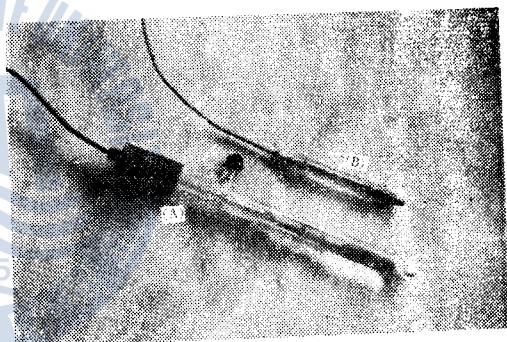


Photo. 1. Réference electrode
(A) calomel electrode (B) AgCl electrode

2.2 實驗裝置

1) 實驗裝置-A

Fig. 2는 海水冷却細管 内面을 外部電流에 의해서 陰極防蝕시킬 수 있도록 製作한 實驗裝置-A이며, 다음과 같이 만들었다.

(1) 冷却細管은 길이 150cm, 內徑 22mm, 두께 1.5mm의 70/30 黃銅管(JIS 2種) 6本을 使用하였고 冷却細管에는 길이 方向으로 한 끝에서 10cm(@의 位置-Fig. 2 參照), 53cm(⑥의 位置), 97cm(⑦의 位置) 및 140cm(⑧의 位置)되는 곳의 同一直線上에 直徑 2mm의 小孔 한個씩을 細管內面電極의 測定用 基準電極을 불이기 위해서 뚫었다. 또 各 管의 兩端에는 이것을 水室에 불일 수 있도록 플랜지(flange)를 熔接하였고, 그 内部를 水洗하고 乾燥시킨 後에 아세톤과 벤젠으로 脱脂하였다.

(2) 海水冷却 實驗裝置의 水室은 內徑 75mm, 길이 700mm의 鋼管의 한 끝을 熔接으로 閉塞하

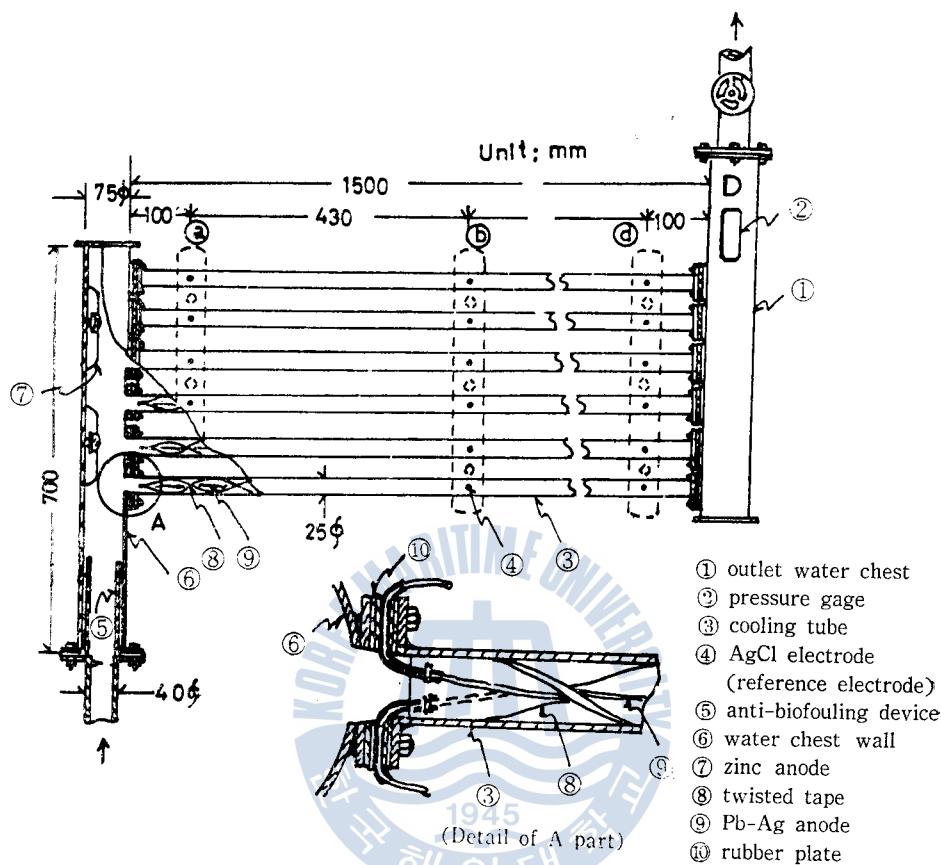


Fig. 2. The experimental equipment-A

고 다른 끝에는 플랜지를 붙여서 만들었다. 또 그 플랜지에는 内徑 40mm의 海水管을 붙였고, 水室壁에는 6本의 冷却細管을 나란히 붙일 수 있도록 플랜지를 熔接했다. 그리고 이 水室의 内外面을 깨끗이 脱銹한 後에 光明丹 下塗塗料를 3回, 알키드에나멜 上塗塗料를 2回씩 칠하고, 각 水室內面에 防蝕電流密度가 約 400mA/m²(被防蝕面積: 水室內面과 管徑의 10倍까지의 冷却細管端 内面의 面積=0.23m²)가 되게 20mm×45mm×110mm(有効面積 約 90cm²)의 防蝕用亞鉛板(ZAP-改鑄) 2枚씩을 밑에 고무판을 깔고 볼트로 固着시켰다.

(3) 트위스트테이프는 冷却細管 内部에 固定하는 問題와 管内에서의 海水流動抵抗을 考慮해서 두께 1mm, 幅 21mm의 鋼帶를 旋盤에 물려서 테이프트위스트피치(tape twist pitch)가 冷却細管 内徑의 8倍가 되게 고고 테이프길이를 冷却細管의 길이보다 約 10mm 짧게 切斷하였다. 그리고 그 테이프의 한쪽끝에 直徑 1.5mm, 길이 10cm 程度의 테이프固定用 鋼線 2本을 熔接하고 테이프面上에 不溶性陽極線을 固定할 수 있도록 그 中央에 約 12cm間隙으로 小孔(1.5mmΦ程度) 2個씩을 나란히 開었다. 그리고 그 表面에 光明丹 下塗塗料를 3回, 알키드에나멜 上塗塗料를 2回(但, 3.3 및 3.4의 初期防蝕電流密度를 測定한 것에는 네 오프렌고무를 5回 칠함) 칠하고 Photo. 2

와 같이 테이프中央部에 幅 10mm의 絶緣테이프를 블인 後에 트위스트테이프 固定用 鋼線이 있는 끝에서부터 테이프兩面에 $2\text{mm}\phi$ 의 Pb-2%Ag合金 電極線을 나이론질로 固定시켰다. 이 電極線은 테이프끝 以前의 10mm의 곳부터 PVC管으로 被覆시켰다.

(4) 이 트위스트테이프를 冷却細管内部에 插入하고 테이프 固定用鋼線과 電極線을 각각 Fig. 2의 A部와 같이 4枚의 고무板(각 두께 2mm)를 使用해서 冷却細管플랜지와 水室플랜지間에 固定시켰으며, 固定用 鋼線端은 트위스트테이프가 防蝕電流의 迷走電流에 의해서 腐蝕하지 않도록 冷却細管의 플랜지볼트에 連結해서 排流回路를 形成시켰다. 但 테이프 固定用鋼線은 冷却海水의 流入側에 오도록 하였고 테이프가 細管内部에서 流動海水로 搖動하지 않게 테이프綠端의 塗裝에 特히 留意하였다.

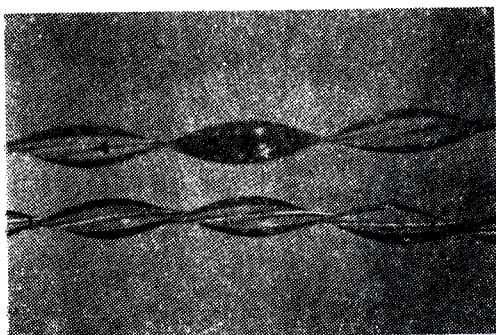


Photo. 2. Pb-Ag anode on the twisted tape

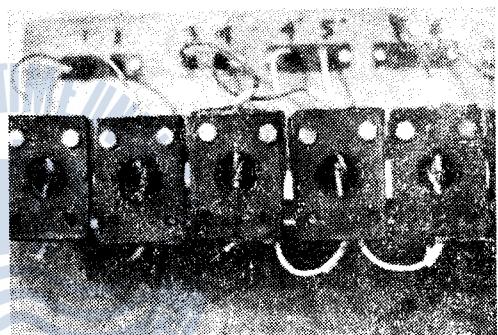


Photo. 3. End side of twisted tapes

(5) 冷却細管 内面의 電位測定用 基準電極은 Photo. 4와 Fig. 3과 같이 天然海水型의 小形 鹽化銀電極을 고무플렉 中央에 貫通固定시키고 그 電極先端이 冷却細管의 表面上의 小孔에 通여 가도록 한 다음에 接着劑와 角材를 利用해서 冷却細管과 水室에게 附着시켰다. 그리고 二電極의 外線端을 順序대로 한쪽에 모아서 電位測定에 用하도록 하였다.

(6) 實驗裝置의 海水流入口는 各 冷却細管 内의 海水流速이 均一하도록 서로 反對쪽으로 냈다. 그리고 海水流入口의 水室先端에는 海水流量計와 溫度計를, 海水流出側의 水室先端에는 壓力計와 海水流量計를 設置하였다.

2) 實驗裝置—B 및 C

實驗裝置—B 및 C는 海水冷却細管의 内徑과 길이가 흔히 많이 使用되는 치수限界까지 變할 때에 그 冷却細管 内面의 初期防蝕電流密度가 얼마나 變할 것인가를 調査하기 위한 것이다.



Photo. 4. Reference electrodes on cooling tubes

ⓐ 裝置는 内徑이 19.5mm이고 길이가 120cm인 冷却細管 3本으로 構成된 實驗裝置-B와 内徑 ♂ 24.5mm이고 길이가 180cm인 冷却細管 3本으로 構成된 實驗裝置-C의 2種이다. 이 두 實驗裝置는 實驗裝置-A와 같은 材料로 同一要領으로 製作하였다. 그라므로 實驗裝置-B 및 C의 海水冷却細管은 實驗裝置-A의 冷却細管에 對하여 内徑이 ± 11.36%, 길이가 ± 20% 變하고, 被防蝕面積은 -29.5~+34.7% 變한다.

2·3 測定機器

ⓐ 實驗에 使用되었던 主要機器는 다음과 같다.

1) 基準電極의 電位特性 調査用 機器

- (1) 基準電極 : 饱和カロ電極, Backman RL-B 3個와 TOA HC-806L 1個
- (2) 電位測定計 : 電位差計, Shimadzu PD-83(0.2mV scale)
- (3) 水溫測定計 : 水銀溫度計, Weksler(0.2°C scale)
- (4) 恒溫裝置 : 恒溫水槽, Rigosha 402(恒溫±0.1°C)

2) 冷却細管 内面의 防蝕實驗用 機器

- (1) 電源裝置 : 直流定電壓裝置, 本大學製作 5V-5A
- (2) 電位測定裝置, 高抵抗直流電壓計, NCE(100,000Ω/V)
- (3) 送水裝置 : 遠心力泵, Sanyo 650W

2·4 實驗方法

實驗에 使用되었던 海水는 沿岸의 清明表面水와 디이젤機關의 冷却用水槽內의 海水였으며 그質이 다음과 같다.

Table 2. Qualities of sea water for the experiments

kinds of sample	water temp.* °C	pH	total hardness ppm CaCO ₃	total alkalinity ppm CaCO ₃	chloride ppm Cl=	specific resistance Ω-cm	source of sea water
A	21	6.8	4,770	250	18,820	25.0	SE coast of Youngdo "
B	26	7.2	4,980	200	16,330	25.2	
C	13	6.8**	5,060	125	17,975	24.8**	NW coast of Jeodo cooling S. W. tank
D	25	7.0	5,620	210	19,680	19.5	

* temperature at water test. ** value at 21°C

Table 2에서 A는 天然海水型 鹽化銀電極의 電極液으로 使用되었던 것이고, B는 實驗裝置-A에서 冷却細管 内面의 電位分布狀態를 調査할 때에 使用하였으며, C는 實驗裝置-A에서 初期防蝕電流密度를 測定할 때에, D는 實驗裝置-B와 C에서 初期防蝕電流密度를 測定할 때에 使用

하였던 것이다. 특히 D는 自家發電用 디이젤機關의 循環冷却水의 海水槽内の 물이며 그 海水의 一部를 繼續的으로 불로우하면서 補充을 하였으나 相當히 濃縮되어 있었다.

1) 試作 基準電極의 特性 調査

試作한 小形의 耐破型 天然海水型 鹽化銀電極의 電位一經時特性은 바이커에 담은 天然海水中에 한 組의 電極을 담구에서 常溫下에서 每日 한번씩 饱和카로렐 電極基準으로 測定해서 調査하였다. 但, 海水는 하루 한번씩 바꾸어 주었고, 電位는 每日 거의 一定時刻에 測定하였다.

또 試作한 小形의 天然海水型 鹽化銀電極의 電位-溫度特性은 電極을 담근 바이커를 恒溫水槽內에 넣고 饱和카로렐電極의 電位-溫度하스비리시스를 考慮하여 水溫의 變化에 充分한 時間을 주어 溫度를 變化시켜 가면서 그 電極電位를 饱和카로렐電極基準으로 測定하여 調査하였다. 但 4個의 饱和카로렐基準電極中 電位가 平均值(0.1mV의 偏差가 있는 것도 있음)인 것을 基準으로 使用하였다.

2) 海水冷却細管 内面의 電位分布

Photo. 5는 實驗裝置-A의 冷却細管 内面을 防蝕實驗하기 위한 機器의 配置圖이고, Fig. 3은 冷却細管 内面의 防蝕電氣回路와 同細管 内面의 電位測定回路의 說明圖이다.

防蝕實驗에서 海水는 反復使用하지 않고 貨流시켰으며, 冷却細管 外面은 加熱하지 않고 大氣中에 露出시켜서 試驗하였다.

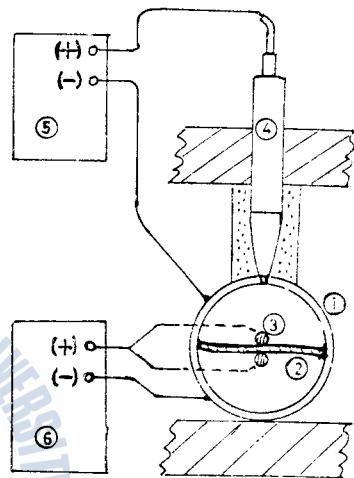


Fig. 3. Cathodic protecting circuit and potential measuring circuit
 (1) cooling tube (2) twisted tape
 (3) Pb-Ag anode (4) reference electrode
 (5) potentiometer (6) constant voltage controller

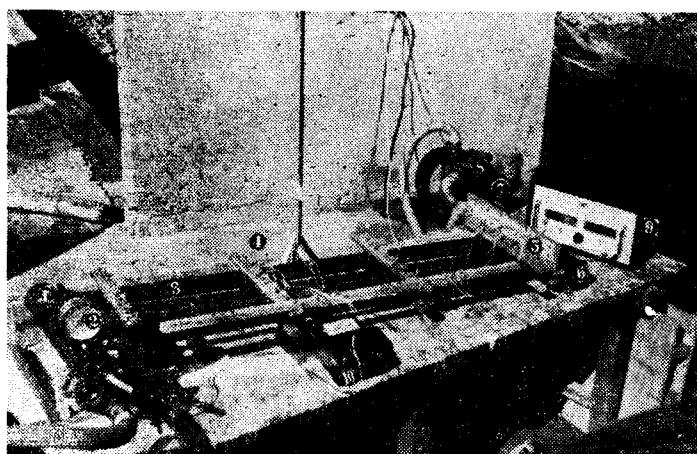


Photo. 5. General view of the experimental equipment-A
 ① outlet water chest ② pressure gage ③ cooling tube ④ AgCl electrode
 ⑤ distributing board ⑥ inlet water chest ⑦ anti-biofouling device
 ⑧ cooling sea water pump ⑨ constant voltage controller ⑩ potentiometer

海水冷却細管 内面의 電位分布狀態는 다음의 두 境遇에 測定하였다.

(1) 水室内의 防蝕陽極부터의 防蝕電流密度는 A. Nakagawa의 調査²¹⁾에 의하면 被防蝕面積 5m²이하의 것에 대해서 400mA/m²이므로 이 防蝕電流密度에 의해서 冷却細管 内面의 電位分布가 어떻게 되고 그에 의해서 어느程度까지 初期防蝕되는가를 調査하였다.

(2) 冷却海水의 流速이 0.6m/s일 때에 冷却細管 内面에 外部電源에서 追加하는 3種의 電流密度에 의해서 細管内面의 電位分布가 어떻게 되는가를 調査하였다.

3) 實驗裝置-A의 初期防蝕電流密度

銅一鐵系의 熱交換器의 防蝕電位는 A. Nakagawa²¹⁾에 의하면 銅의 防蝕電位인 -0.45V(SCE) 가 아니라 鐵의 防蝕電位인 -0.77V(SCE)이고 NACE가 勸奨하는 防蝕基準²²⁾에도 異金屬이組合된 天然水中 配管의 防蝕電位는 그 系에서 가장 陽性金屬의 防蝕電位이며 S. Hanada²³⁾도 同一한 見解이다. 따라서 이 冷却細管의 防蝕電位를 -0.77V(SCE)程度로 보되 冷却海水의 溫度上升과 安全한 防蝕을 위해서 實際의 防蝕電位를 -0.85V(SCE)程度로 보고, 이를 유지하기 위한 冷却細管 内面의 初期防蝕電流密度가 被防蝕面積과 冷却水의 平均流速[流量/(流路斷面積×流動時間)]에 따라 어떻게 變하는가를 調査하였다.

여기에서 初期防蝕電流密度란 防蝕電流密度가 많이 變하는 過渡期를 避하기 위해서 첫 24時間은 水室에 놓인 防蝕亞鉛板에 위해서 靜水中에서 防蝕시키고 다음의 6時間은 海水流速이 0.5m/s 内外에서 外部電流를 追加供給해서 防蝕시킨 後의 防蝕電流密度이다. 이 電流密度는 海水冷却細管 内面의 防蝕에 必要한 電源裝置의 容量을 決定하는 指標이다.

4) 實驗裝置-B 및 C의 初期防蝕電流密度

冷却海水의 水質과 水溫以外에는 實驗裝置-A에서와 同一한 條件에서 測定하였다. 이 實驗에 腐蝕性이 強한 濃縮海水를 冷却水로 採用한 것은 本防蝕法의 主要 腐蝕條件이 苛酷한 境遇에 適用될 것이기 때문이다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 試作基準電極의 電位特性²⁴⁾

試作한 小形 天然海水型 鹽化銀電極의 電位一經時特性은 그 電極을 試作한 3日後부터 安定되나 電極에 따라 $\pm 0.8\text{mV}$ 이내의 偏差를 나타냈다. 그 平均電位는 23°C(測定溫度가 21~25°C였으므로 23°C로 換算)에서 6.6mV(SCE) 程度이고 그 電位가 長久間 安定하였다.

또 試作한 1組의 電極의 電位가 溫度에 따라 Fig. 4의 × 표의 分布를 나타냈고 ○ 표는 각 溫度에서의 平均電位이다. 同圖에서 각 平均電位를 直線으로 連結하면 大略 25°C에서 만나므로 25°C에서 同一電位가 되게 最小自乘法으로 다음과 같은 電位-溫度特性式을 얻었다. 即 25°C 以下의 溫度($t^{\circ}\text{C}$)에서 電極電位는

$$E=6.9+0.19(t-25)\text{ mV(SCE)} \dots \dots \dots \dots \dots (1)$$

인해서 생기는 冷却細管 内面의 電位分布이 고, Fig. 6은 冷却海水를 靜水中과 0.6m/s로 流動시킬 때에 冷却細管端부터 10cm되는 곳 (Ⓐ 位置-Fig. 2 參照)과 97cm되는 곳(Ⓒ位置)의 電位가 經過時間에 對해서 어떻게 變하는가를 보인 것이다.

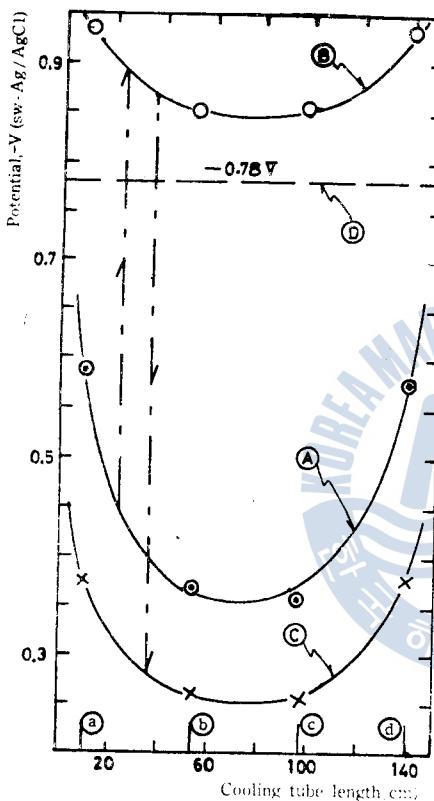


Fig. 5. Potential distributions on the inner surface of the cooling tube protected by Zn anodes in the water chest

- (Ⓐ) In the stagnated water(initial)
- (Ⓑ) In the stagnated water(stabilized)
- (Ⓒ) In the flowing water(0.6m/s, stabilized)

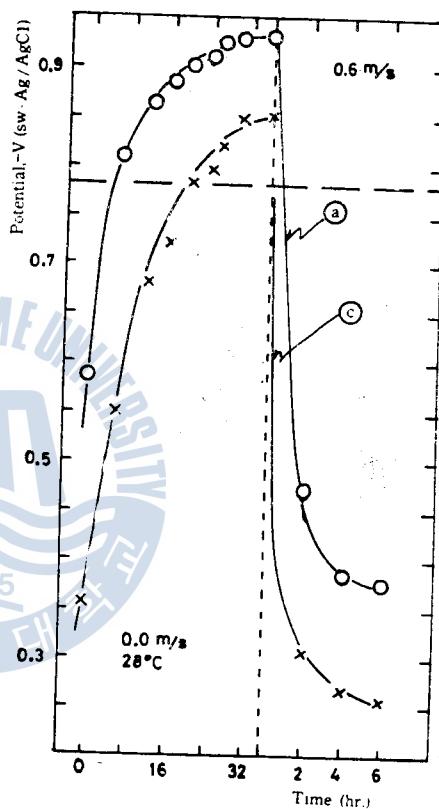


Fig. 6. Potential changes on the inner surface of the cooling tube protected by Zn anode in the water chest when stagnated water is turned into flowing water.

- (Ⓐ) 1st position
- (Ⓒ) 3rd position

이 두 그림으로 보아서 水室에 봉인 計劃防蝕電流密度 400mA/m²의 防蝕亞鉛板은 靜水中에서 24時間程度가 經過하면 全冷却細管 内面까지를 完全防蝕시키나 0.6m/s로 冷却海水를 流動시킬 때에는 靜水中의 完全防蝕狀態에서 4時間程度가 지나면 冷却細管의 大部分의 内面이 無防蝕狀態로 된다. 그러므로 被防蝕面積이 約 0.23m²의 小形熱交換器에 對해서 防蝕電流密度 400mA/m²로서는 冷却細管의 兩端內面의 初期防蝕을 거의 期待할 수 없다는 것을 알 수 있다.

2) 防蝕亞鉛板과 外部防蝕電流에 關한 細管 内面의 電位分布

Fig. 7은 實驗裝置-A의 水室에 불인 防蝕亞鉛板부터의 防蝕電流에 追加해서 그 海水冷却細管 内面에 3種의 電流密度로 防蝕電流를 供給하였을 때의 冷却細管 内面의 電位分布이다. 이에 의하면 海水流速이 0.6m/s, 水溫이 26°C일 때에 이 實驗裝置의 冷却細管 内面의 適正初期防蝕電流密度는 冷却細管 内面의 中央部의 電位가 -0.78V(sw-Ag/AgCl)일 때로서 520mA/m²程度로

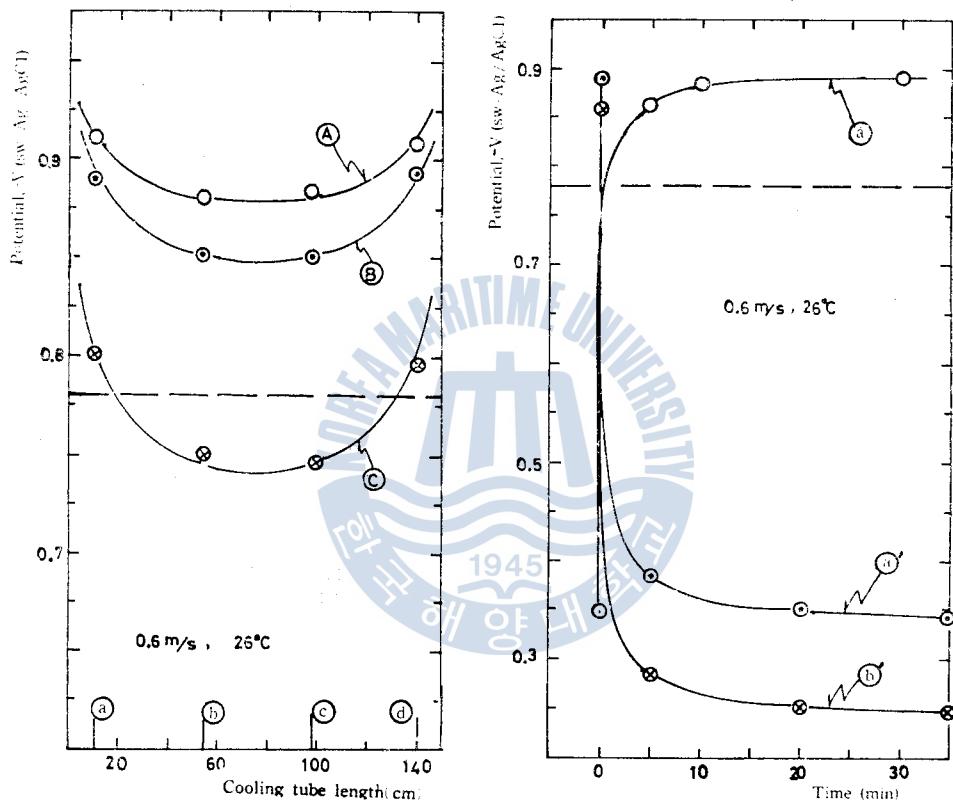


Fig. 7. Potential distributions on the inner surface of cooling tubes protected by the outside current in flowing water
 Ⓐ 1.85V-0.45A(708mA/m²)
 Ⓑ 1.80V-0.38A(579mA/m²)
 Ⓒ 1.75V-0.30A(470mA/m²)

Fig. 8. Potential changes on the inner surface of the cooling tube protected or not by the outside current in flowing water
 Ⓛ 1st position(protected—1.8V, 0.38A)
 Ⓛ' 1st position(unprotected)
 Ⓜ 2nd position(unprotected)

推定이 된다. 그러나 實際로 防蝕할 때는 冷却水의 溫度上昇 등을 考慮해서 防蝕電位를 -0.85 V(SCE)程度로 維持하는 것이 普通이므로 實所要 初期防蝕電流密度는 0.1 實驗裝置의 冷却細管 内面에 對해서 Fig. 7 Ⓛ로 보아서 約600mA/m²이다.

그리고 Fig. 8은 0.1 實驗裝置의 冷却細管 内面에 外部電源에서 防蝕電流密度를 579mA/m²로 供給하였을 때의 冷却細管 内面의 Ⓛ位置(Fig. 2 參照)의 電位—經時變化와 그 防蝕電流를 斷切하였을 때의 Ⓛ, Ⓜ位置의 電位經時變化이다. 이에 의하면 充分한 防蝕電流密度로 電流를 供給하였을 때는 거의 瞬間的으로 全冷却細管 内面의 防蝕狀態에 到達하고, 防蝕電流를 斷切하였을

때도 거의 瞬間的으로 全冷却細管 内面이 그 自然電位로 되돌아 간다는 것을 알 수 있다. 이와 같은 電位變化速度는 長久間 電氣防蝕해서 細管内面에 電解析出物이 形成되면 多少變化할 것이다.

또 冷却細管 内面의 防蝕電流를 트위스트베이프 兩面의 두 電極線端을 通해서 供給하거나 그 中의 한端을 通해서 供給하느냐에 따라 影響이 나타나지 않았다. 이것은 두 電極線中 한 電極線이 切損되어도 防蝕에는 支障이 없다는 것을 뜻한다.

3.3 初期防蝕電流密度의 變化傾向²⁶⁾

1) 冷却水 流速과 被防蝕面積의 影響

Fig. 9와 Fig. 10은 實驗裝置-A의 海水冷却細管 内面의 初期防蝕電流密度에 미치는 冷却海水의 平均流速과 被防蝕面積이 變할 때의 影響을 調査한 同一한 것을 다른 尺度로 表示한 것이다.

Fig. 9는 冷却水의 流速이 2倍로 增加되어도 所要防蝕電流密度는 2倍以下라는 L. J. E. Sawyer 등의 研究²⁷⁾와 같은 傾向이고 被防蝕面積이 增加되면 所要防蝕電流는 낮아진다는 A. Nakagawa의 調査²¹⁾와 같은 傾向임을 보여준다. 또 Fig. 9와 Fig. 10은 片對數 그레프上에서 初期防蝕電

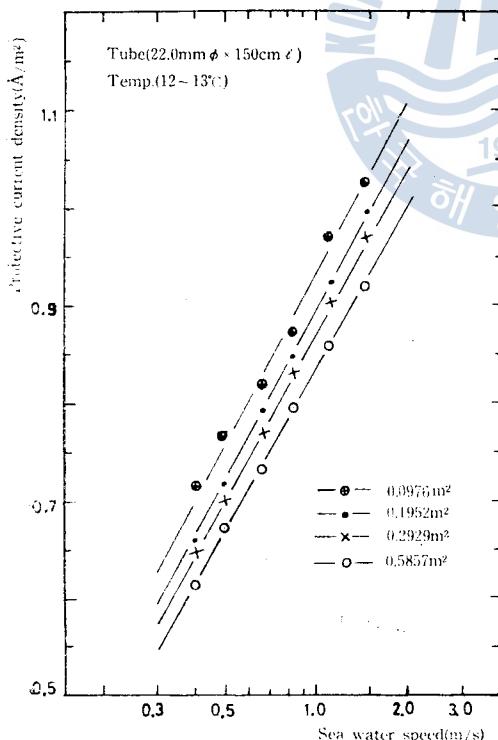


Fig. 9. Relations of the initial protective current density to the sea water speed
(Experimental equipment-A)

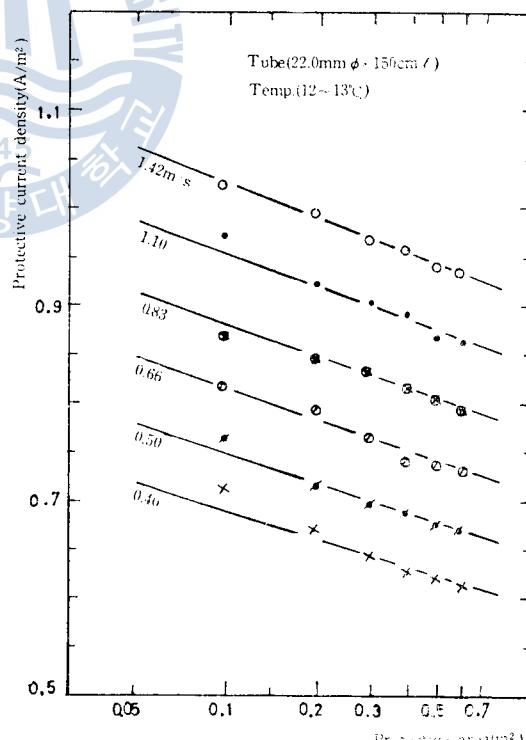


Fig. 10. Relations of the initial protective current density to the protective area
(Experimental equipment-A)

流密度와 冷却海水의 平均流速의 關係 및 初期防蝕電流密度와 被防蝕面積의 關係가 거의 直線으로 表示되므로 海水冷却細管 内面의 初期防蝕電流密度는 冷却海水의 平均流速의 增加에 따라 對數的으로 增加하고 被防蝕面積의 增加(冷却細管의 數의 增加)에 따라 對數的으로 減少한다는 것을 알 수 있다.

2) 冷却細管의 치수의 影響

Fig. 11은 内徑이 19.5mm이고 길이가 120cm인 冷却細管을 가진 實驗裝置-B에 대해서 調査한 濃縮海水의 平均流速과 被防蝕面積에 대한 初期防蝕電流密度의 關係이고, Fig. 12는 内徑이 24.5mm이고 길이가 180cm인 冷却細管을 가진 實驗裝置-C에 대한 것이다, Fig. 13은 Fig. 11과 Fig. 12에서 冷却海水의 平均流速이 1, 2 및 3m/s의 等速인 때의 初期防蝕電流密度를 求해서 圖示한 것이다.

Fig. 13에 의하면 冷却細管의 치수가 相異하면 冷却海水의 平均流速이 같고 被防蝕面積이 같다고 하더라도 그 海水冷却細管 内面의 初期防蝕電流密度는 가늘고 短은 冷却細管을 採用한 쪽

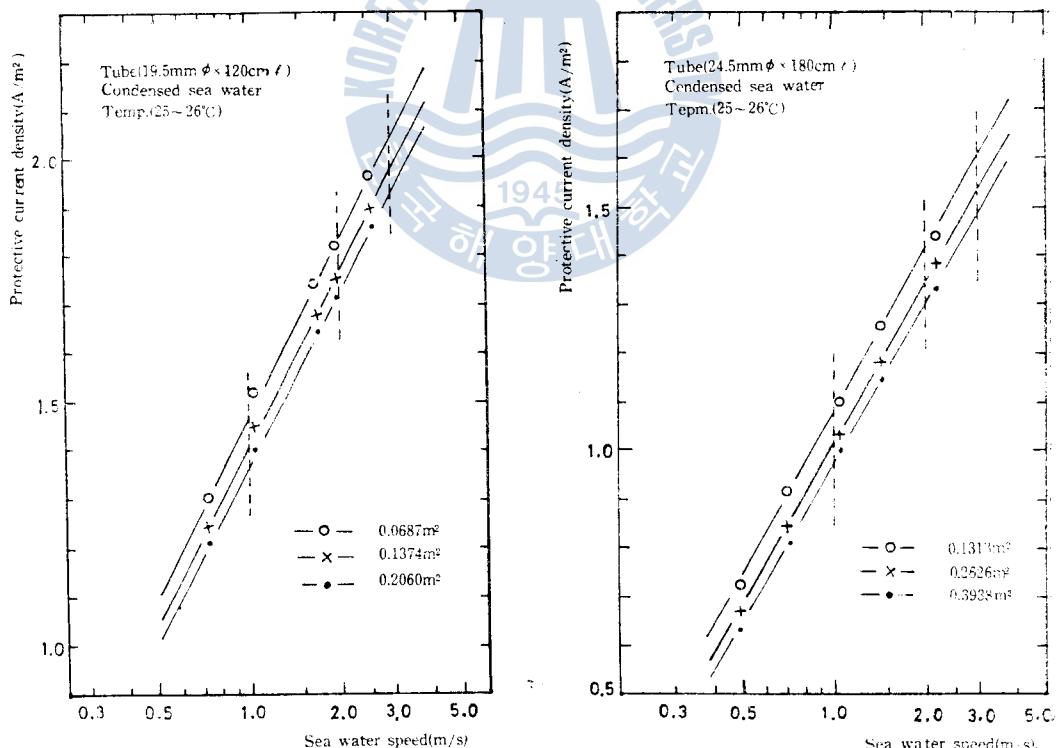


Fig. 11. Relations of the initial protective current density to the sea water speed (Experimental equipment-B)

Fig. 12. Relations of the initial protective current density to the sea water speed (Experimental equipment-C)

이 더 크다는 것을 알 수 있다.

이와같이 冷却細管의 치수가 작아질 때에 그 初期防蝕電流密度가 커지는原因是 冷却細管의 길이의 變化影響과 內徑의 變化影響으로 나누어서 생각할 수 있으나, 前者の 影響은 Fig. 7의 Ⓐ Ⓑ로 보아서僅少하므로 主로 後者(內徑)의 影響이다. 또 冷却細管의 內徑이 달라지면 冷却海水의 平均流速 등이 同一하여도 被防蝕電流密度가 달라지는原因是 冷却細管의 內徑에 따라 細管內面가까이의 海水의 흐름狀態가 相異하게 되고 이로 因해서 細管內面의 分極狀態가 달라지기 때문이라고 생각된다.

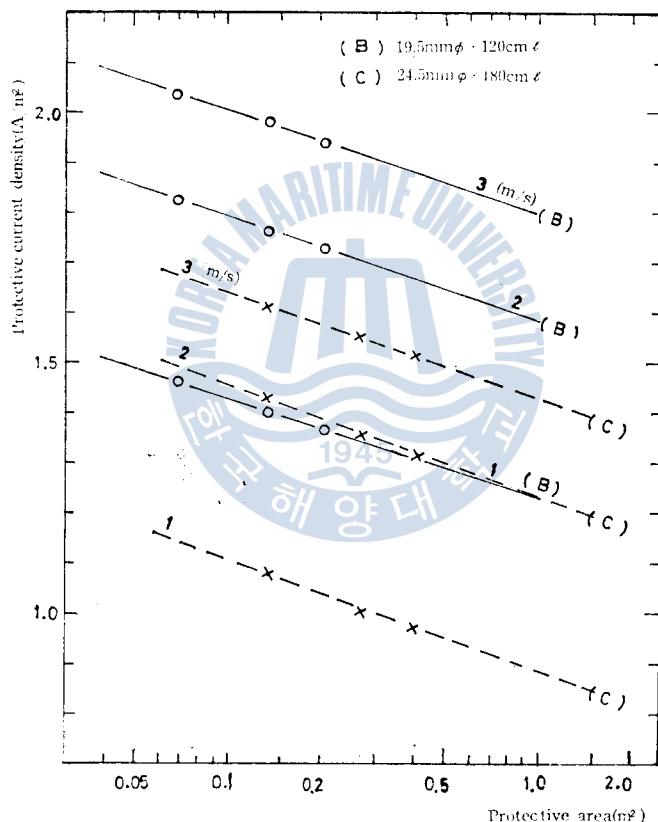


Fig. 13. Relations of the initial protective current density to the protective area and cooling sea water speed(Experimental equipment-B and C)

3.4 初期防蝕電流密度의 實驗式²⁶⁾

Fig. 9, 10¹⁰⁾나 Fig. 11, 12, 13¹¹⁾의 하면 海水冷却細管 內面의 初期防蝕電流密度는 冷却海水의 平均流速과 被防蝕面積의 각각에 대해서 對數的으로 變할뿐 아니라 冷却細管의 치수에 따라서도 變하고 있으며 本防蝕法은 腐蝕條件이 苛酷한 境遇에 適用될 것이므로 實驗裝置-B와 C에

서 冷却水로서 濃縮海水를 使用하였을 때에 그 冷却細管의 内面防蝕에 所要되는 初期防蝕電流密度의 實驗式을 求한다.

Fig. 13에 의하면 冷却海水의 各 平均流速 V (m/s)에 대해서 初期防蝕電流密度 I (A/m²)는 被防蝕面積 A (m²)과 直線關係가 있으므로 그 一般式은 다음과 같이 表示된다.

$$I = a - b \log A$$

그러므로 위의 關係式을 實驗裝置-B와 C에서의 各各의 測定值를 代入해서 最小自乘法으로 求하고, 平均流速 V 에 대한 I 軸의 極值 a 와 그 勾配 b 의 變化關係를 調査하였다.

Fig. 14와 Fig. 15는 各各 實驗裝置-B와 C에 대해서 調査한 V 와 a 의 關係 및 V 와 b 의 關係이며 大略 다음과 같이 表示된다.

$$a = c + d \log V$$

$$b = \text{const.}$$

그러므로 Fig. 14와 Fig. 15의 數值를 代入해서 未知數 c, d 및 b 를 決定하면 濃縮海水를 冷却水로 使用할 때에 實驗裝置-B의 冷却細管 内面의 初期防蝕電流密度(附錄 參照)는

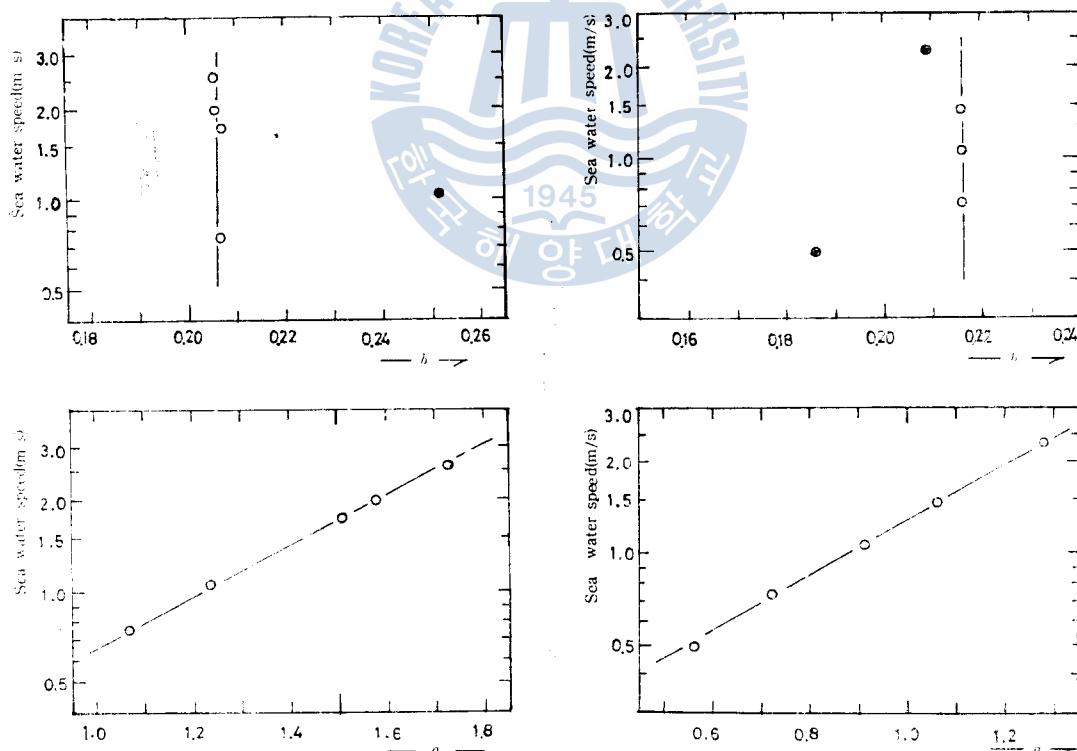


Fig. 14. Relations of the a and b to the sea water speed
(Experimental equipment-B)

Fig. 15. Relations of the a and b to the sea water speed
(Experimental equipment-C)

參 考 文 獻

- 1) W. Matthewman & G. J. Evans; 発電所における復水器の腐食, 防蝕技術, Vol. 14, No. 1, p. 45 (1965)
- 2) D. Ozu; 蒸氣原動機の復水器管に関する腐食防食の問題点について, 防蝕技術, Vol. 16, No. 8/9, p. 346 (1967)
- 3) 伊藤伍郎; 腐食科學と防食技術, ヨロナ社, 東京, p. 376, p. 496 (1972)
- 4) T. H. Rogers; Marine Corrosion, George Newmers, London, p. 215 (1968)
- 5) S. Natsumura; Application of New Material on Marine Condenser, Journal of the MESJ, Vol. 6, No. 12, p. 954 (1971)
- 6) 현재창·홍선국; 화학발전소 복수기관의 부식, 한국부식학회지, Vol. 1, No. 1, p. 14 (1972)
- 7) N. D. Tomashov; Theory of Corrosion and Protection of Metal, Macmillan Co. New York, p. 476 (1966)
- 8) C. Pearson; 海水熱交換器の腐食の抑制における鐵の役割, 防蝕技術, Vol. 22, No. 4, p. 173 (1973)
- 9) A. Nakagawa & T. Hamasaki, et al.; Protective Method of Condenser Tube by Iron Electrolysis, Corrosion Engineering, Vol. 22, No. 5, p. 182 (1973)
- 10) Z. Tanabe; Effect of Ferrous Ions on the Corrosion of Condenser Tube Alloys, Corrosion Engineering, Vol. 19, No. 2, p. 89 (1970)
- 11) 酒井・溝田等; 電解法による復水器保護装置の實用化試験, 日船機會 第14回學術講演前刷集, p. 105 (1970)
- 12) J. H. Morgan; The Internal Cathodic Protection of Large Steel Pipes Carrying Sea Water, Corrosion (NACE), Vol. 15, No. 8, p. 417 (1959)
- 13) E. Fukudani & T. Kaneko; Internal Cathodic Protection of Steel Pipes Carrying Sea Water, Corrosion Engineering, Vol. 11, No. 3, p. 102 (1962)
- 14) H. H. Uhlig; Corrosion and Corrosion Control, Wiley, New York, p. 195 (1965)
- 15) G. L. Daly; 陰極防食の經濟的考察, 防蝕技術, Vol. 15, No. 8, p. 372 (1966)
- 16) 濑尾正雄; 船舶の電氣防食, 改新版, 船舶技術協會, p. 9, p. 39 (1963)
- 17) T. Matsushita & K. Akagawa; Optimum Design of Heat Exchanger with Heat Transfer Promoters, Journal of the MESJ, Vol. 5, No. 11, p. 836 (1970)
- 18) 田 大熙; 熱交換器의 海水冷却細管의 腐蝕과 防蝕(1), 韓國海洋大學論文集, 7輯, p. 27 (1972)
- 19) M. P. Peterson; 鹽化銀電極は海水中において 理想的な對照電極であることを試験は物語る, 防蝕技術, Vol. 21, No. 10, p. 490 (1972)
- 20) H. J. Cleary; Microelectrodes for Corrosion Studies, Corrosion Engineering, Vol. 18, No. 1, p. 27 (1969)
- 21) 中川雅央; 電氣防食の實際, 地人書館, 東京, p. 202, p. 203 (1967)
- 22) NACE Standard RP-01-69, Recommanded Practice, Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping System, Corrosion Engineering, Vol. 19, No. 8, p. 346 (1970)
- 23) S. Hanada; 電氣防食法設計の手順と問題点, 防蝕技術, Vol. 19, No. 2, p. 74 (1970)
- 24) 田 大熙; 小形耐破型 鹽化銀電極의 試作과 그 電位特性, 韓國腐蝕學會誌, Vol. 2, No. 2, p. 43 (1973)
- 25) 田 大熙; 熱交換器의 海水冷却細管의 腐蝕과 防蝕(2), 韓國腐蝕學會誌, Vol. 2, No. 3, p. 91 (1973)
- 26) 田 大熙; 熱交換器의 海水冷却細管의 腐蝕과 防蝕(4), 未發表
- 27) L. J. E. Sawyer & A. E. Routley, et al.; 陰極防食に必要な電流密度, 防蝕技術, Vol. 15, No. 2, p. 89 (1966)

$$I_c = 0.8836 + 1.396 \log V - 0.2167 \log A \dots \dots \dots \quad (23)$$

Table 4. Relations of the a and b to the V

$V(\text{m/s})$	0.49	0.72	1.05	1.44	2.26
a	0.5589	0.7198	0.9103	1.0626	1.2637
b	0.1864	0.2168	0.2167	0.2167	0.2098

(23)式을 誘導할 때에 除外한 流速의 實測電流密度는 (23)式이 表示하는 電流密度에 對해서
最高偏差가 -16.5mA 이고 (23)式이 表示하는 電流密度의 2.7% 에 不過한 偏差이다.

