

지역난방 구리난방환수관의 공식 원인 분석

이근형¹ · 송민지¹ · 강태욱¹ · 김우철² · 김희산³ · 이수열^{1,†}

¹충남대학교 신소재공학과, 대전광역시 유성구 대학로 99

²한국지역난방공사 플랜트기술처 플랜트관리 QC부, 경기도 성남시 분당구 분당로 368

³홍익대학교 재료공학과, 세종특별자치시 조치원을 세종로 2639

(2024년 7월 27일 접수, 2024년 8월 02일 수정, 2024년 8월 02일 채택)

Investigation of Pitting Corrosion of Copper Heat-Return Pipe in District Heating

Keun Hyung Lee¹, Min Ji Song¹, Tae Uk Kang¹, Woo Cheol Kim²,
Heesan Kim³, and Soo Yeol Lee^{1,†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University, Daejeon 34134, Republic of Korea

²Plant management & QC division, Korea District Heating Corporation, Seongnam-si 13585, Republic of Korea

³Department of Nanomaterials Engineering, Hongik University, Sejong 30016, Republic of Korea

(Received July 27, 2024; Revised August 02, 2024; Accepted August 02, 2024)

This work examined pitting corrosion failure of a copper heat-return pipe used in a district heating system. The copper pipe was corroded with a 48% reduction in thickness due to localized corrosion on the inner surface exposed to heating water of 20 ~ 40 °C. Fe and Si elements as corrosion products were found around pits. Cl element was also observed, which accelerated oxidation of copper inside pits. Cu₂O deposits on the pit's bottom surface decreased the pH inside the pit. X-ray diffraction analysis revealed hematite, cuprite, malachite and brochantite as corrosion products. Chemical analysis demonstrated that Fe and Si elements did not exist in the copper, supply water, or heating water, indicating that Fe and Si species might have entered into the pipe from the exterior. These results indicated that pits were initiated due to ion concentration gradient near Fe and Si species. Moreover, the interior of pits had lower pH due to Cl⁻ concentration and Cu₂O reactions, which accelerated the pit's growth and led to formation of pinholes. Additionally, we confirmed that the type of pitting corrosion was a complex combination of types I and II based on the HCO₃⁻/SO₄²⁻ ratio, pH, temperature, and corrosion products.

Keywords: Copper, Pitting corrosion, Failure, Heat-return pipe, District heating

1. 서론

구리는 내식성, 열전도도, 가공성, 전기전도도의 뛰어난 특성을 바탕으로 자동차, 전자, 통신, 연료 가스, 해양, 에너지와 같은 산업 전반에 걸쳐 열 전도체, 열 교환기, 가정용 배관 및 전력선의 파이프 및 와이어로 널리 사용되는 재료이다 [1-3]. 특히, 뛰어난 열 특성과 내식성을 통해 구리관은 가정용 급수 배관, 난방 배관, 스프링클러 배관으로 사용되고 있으며, 이 중 많은 형태

의 파손이 공식으로부터 야기된 핀홀에 의해 발생하였다 [4-7]. 공식으로부터 야기된 핀홀에 의한 파손 사례는 꾸준히 문제가 되고 있으며, 구리관의 공식은 일반적으로 Type 1 공식, Type 2 공식으로 분류된다 [8]. Type 1 공식은 40 °C 이하의 낮은 온도, pH 7~8.2 환경에서 발생하며, 구리관 제조 시 제거되지 않은 오일이 산화하면서 형성된 탄소막에 의해 공식이 개시되어 수질(용존산소, SO₄²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, Na⁺, pH)에 영향을 받아 공식이 성장한다고 알려져 있다. Type 2 공식은 60 °C 이상의 높은 온도, 낮은 pH 및 연수환경에서 발생하며, 명확한 공식 발생 원인에 대한 규명이 이루어지지 않았지만 망간 산화물과 같은 강산화제에 의해 공식이 형성되고 SO₄²⁻ 이온에 의해서 성장한다고 알려져 있다 [9].

[†]Corresponding author: sylee2012@cnu.ac.kr

이근형: 석박통합과정, 송민지: 박사과정, 강태욱: 석사과정, 김우철: 책임연구원, 김희산: 교수, 이수열: 교수

국내의 구리관의 공식 부식에 의한 파손 사례로는 남아 있는 탄소막에 의한 공식, 산소농도차전지에 의한 공식, 이물질 침적에 의한 공식이 보고되었다 [4-7].

본 연구에서는 지역난방 열사용 시설 난방용 구리환수배관에서의 부식 파손을 다루고자 한다. 열사용시설이란 지역난방시스템을 통해 일괄적으로 생산된 열을 공급받아서 난방을 사용하는데 구비된 수요자 측의 시설이다 [10-17]. 열사용시설의 파손 사례로는 관 고정용 U 볼트에 의해 발생한 응력부식균열 파손사례 [17]와 50~70 °C 환경의 난방공급관에서 난방수의 정체 및 Fe 종의 이물질 침적으로부터 형성된 공식에 의한 파손사례 [7]가 보고되었다. 하지만 좀 더 낮은 온도 환경에서의 열사용시설 구리난방배관의 파손사례에 대한 연구는 이루어지지 않았다. 본 파손 분석 연구에 사용된 난방 환수관은 난방공급관을 통해 각 세대로 열 전달을 마치고 환수되는 구리관으로 20~40 °C의 낮은 온도 환경에 노출되기 때문에 이러한 낮은 온도 구간에서의 구리 배관의 파손 형태를 분석하는 것은 다양한 조건에서 구리의 내식성을 고찰한다는 데 있어서 충분히 의미 있는 연구이다. 부식 원인을 분석하기 위해 파손이 발생한 구리관과 난방수를 수집하여 부식 생성물 분석, 수질 성분 분석, 재질의 전기 화학 특성 평가를 통해 부식 파손의 원인을 규명하는 연구를 수행하였다.

2. 연구방법

2.1 구리관 상태 진단

외경 53.98 mm, 두께 1.78 mm으로 설계된 난방용 구리관에서 파손이 발생하였으며, 분석을 위해 길이 440 mm의 구리관이 수집되었다. 수집된 구리관의 내면과 외면의 부식 결함, 결함의 형상, 감육 상태 및 부식생성물 형성 여부를 확인하기 위해 육안검사와 광학현미경(Optical microscopy, OM)을 통해 구리관 상태 진단을 수행하였다. 외면 상태 진단은 수집된 길이 440 mm의 구리관을 육안 검사를 통해 수행하였으며, 내면 상태 진단은 수집된 구리관을 길이 50 mm로 절단 후 4등분하여 육안검사와 OM을 통해 분석하였다.

2.2 성분 분석 및 부식 생성물 분석

부식 환경에 대한 분석 및 원인 인자 검토를 위해 성분 분석 및 부식 생성물 분석을 진행하였다. 먼저 난방수와 배관 재질의 성분 검사를 수행하였다. 난방수의 성분 분석은 이온 크로마토그래피분석(Ion chromatography, IC), 유도 결합 플라즈마 분석(Inductively coupled plasma, ICP)을 사용하였으며, 재질의 성분은 ICP 분석과 에너지 분산형 분광 분석법(Energy dispersive x-ray spectroscopy,

EDS)을 사용하였다. 부식 생성물 분석은 구리관의 부식 생성물을 채취하여 X선 회절법분석(X-ray diffraction, XRD)을 사용하여 부식생성물의 종류를 정의하였고, 공식에 형성된 부식 생성물 성분 분석은 EDS를 통해 분석하였다.

2.3 전기 화학 특성 평가

부식 원인 인자의 영향을 확인하기 위하여 12 mm × 12 mm × 0.7 mm의 시편을 #1200 SiC 연마지를 사용하여 폴리싱한 시편을 준비하였으며, 1 mM HCl 수용액과 1 mM HCl에 500 ppm HNO₃를 추가한 수용액을 사용하여 pH에 따른 동전위 분극 실험을 수행하였다. pH 조절은 NaOH 수용액을 사용하였으며, 만들어진 용액과 Ag/AgCl 기준전극 그리고 Pt 상대전극을 사용하여 0.1667 mV/min의 주사속도로 동전위 분극 실험을 수행하였다. 실험을 통해 측정된 분극 곡선을 통해 부식전위(E_{corr}), 부식전류밀도(I_{corr}), 부식속도(mmpy)계산 및 공식전위(E_{pit})를 확인하여 pH에 따른 구리관의 부식 특성을 평가하였다.

3. 연구결과 및 고찰

3.1 구리관 상태 진단

Fig. 1은 파손된 구리관의 외면, 내면의 육안검사 결과를 보여준다. 외면을 관찰한 결과(Fig. 1a), 부식 생성물은 관찰되었지만 공식 또는 균열과 같은 결함은 관찰되지 않았다. 반면에 길이 50 mm 관을 절단 후 4등분한 시편을 사용하여 내면 육안 검사를 진행한 결과(Fig. 1b), 표면 산화물, 공식을 덮고 있는 부식 생성물 그리고 수 mm 크기의 공식이 확인되었다. 광학현미경을 사용하여 공식의 단면을 측정한 결과(Fig. 1c), 설계치수 1.78 mm의 약 48%에 해당하는 0.85 mm의 두께 감육을 확인할 수 있었다. 본 연구에 사용된 구리관 환경 및 교체 작업의 구체적인 기록을 확인할 수 없었기 때문에 설치된 정확한 위치를 파악하지 못하였지만, 파손된 구리관의 내면(Fig. 1b, d)의 상태 진단을 통해 살펴보았다. Fig. 1b에 파란색 화살표 표시한 부식생성물이 일정한 라인으로 형성되어 있는 것으로 보아 지면에 수평한 구조로 관이 설치되었으며 낮은 유속 조건에서 가동되어졌다고 판단된다. 보고되어진 구리관의 공식 부식을 통해 구리관의 방향을 대표적으로 확인할 수 있는 부식 유형은 산소 층에 의한 산소농도전지와 침전물에 의한 공식이 있다. 산소농도전지에 의한 공식은 지면에 수평하게 설치된 구리관의 상부에 형성된 공기층에 의해 구리 산화물 층이 균일하게 형성되지 못하고 수용액과 공기층의 사이에서 공식이 형성된다 [9]. 반면에 침전물에

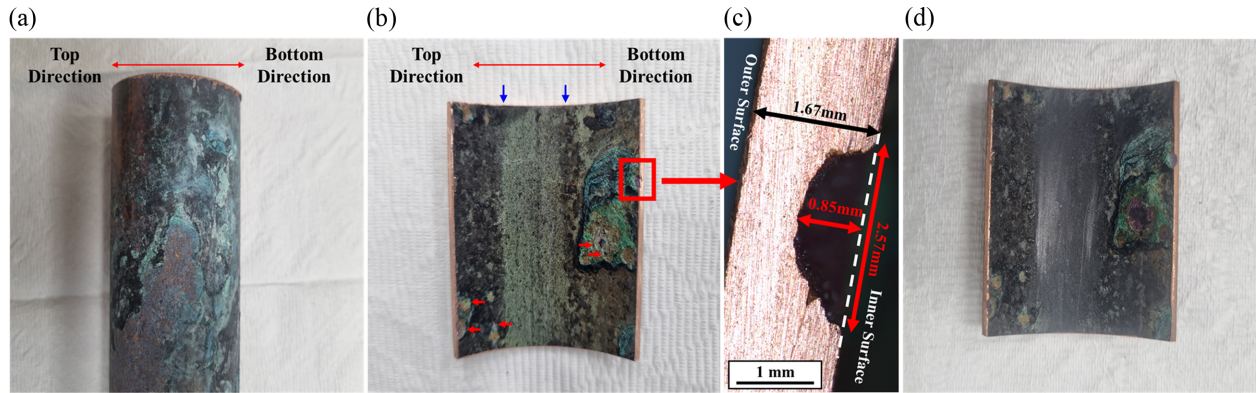


Fig. 1. (a) Outer surface of the copper tube, (b) Inner surface of copper tube, (c) Cross-sectional view of pitting corrosion, (d) Specimen after removing corrosion products

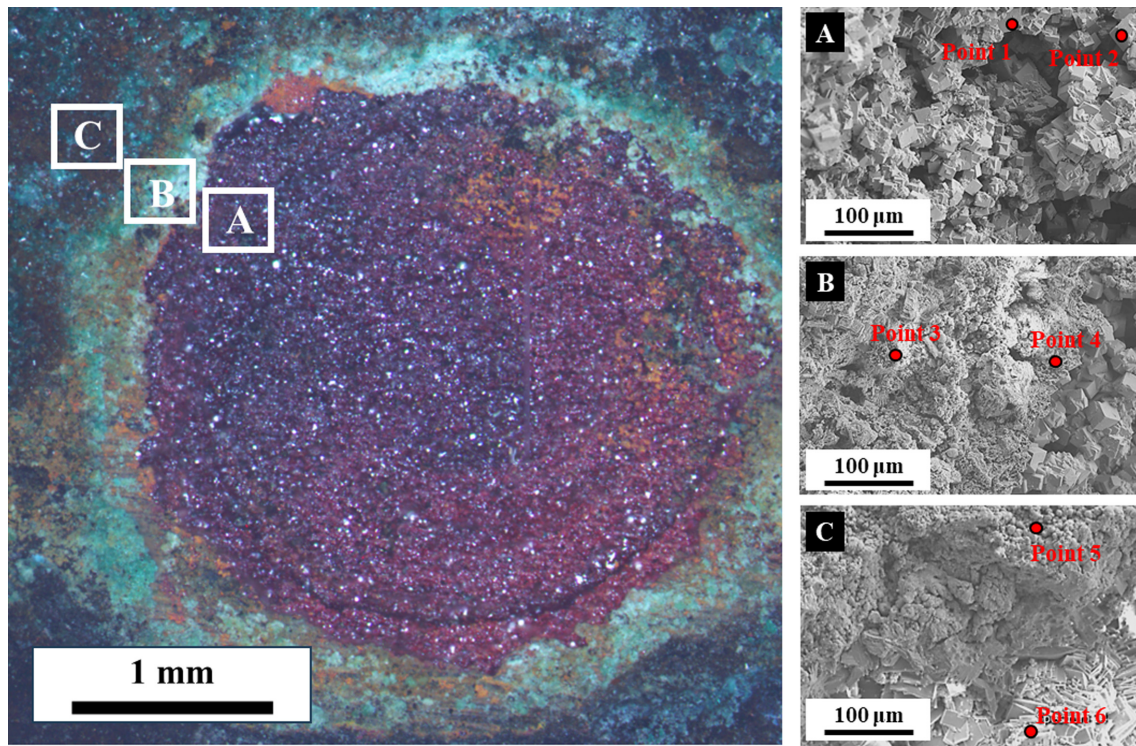


Fig. 2. OM and SEM images in the location of pits

의한 공식의 경우 침전물은 구리관의 하부로 가라앉아 공식을 유발하기 때문에 구리관의 하부에서 공식이 형성된다 [7]. 파손된 구리관의 내면 상태 진단 결과(Fig. 1b, d), 구리관 내면에는 검정색을 띄는 구리 산화물이 표면에 전반적으로 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 이를 통해 구리관은 지면에 수평하게 설치되어 내면의 하부에서 생성된 공식이 두께 방향으로 성장하여 파손을 발생시킨 것으로 유추된다.

3.2 부식 생성물 분석

Fig. 2는 XRD와 EDS 분석을 통하여 부식 생성물을

분석한 결과를 보여준다. 형성된 공식을 OM을 통해 확인한 결과, 붉은색(A)-푸른색(B)-검은색(C)의 부식 생성물 층이 형성되어 있었다. 각 층의 성분을 EDS를 통해 분석한 결과(Table 1), 붉은색의 부식생성물로 덮여 있는 A 영역에서 Cu와 O가 약 2:1의 비율로 구성되어 있었고, SEM 이미지의 육면체 형태 입자 모양 [9]을 통해 Cu_2O 가 형성되어 있음을 확인할 수 있었다. 또한, A와 B 영역에서 구리의 산화를 촉진시키는 부식 인자인 Cl 성분 [3,8]이 검출되었다. 이를 통해 공식 주위로 Cl^- 이온의 국부적인 농도 구배가 이루어졌으며, Cl^- 이온에 의해 공식 내부에서 산화반응이 가속되었다고 판단된다.

Table 1. EDS analysis results of the point shown in Fig. 2 (at.%)

	Cu	O	N	S	Cl	Fe	Si
Point 1	58.88	39.59	0	0	1.53	0	0
Point 2	65.34	33.68	0	0.17	0.8	0	0.02
Point 3	34.99	37.74	19.22	0.33	1.95	5.39	0.38
Point 4	20.06	52.69	10.51	0.38	1.48	14.36	0.51
Point 5	40.26	47.67	0	0	0.2	10.96	0.92
Point 6	20.32	63.3	4.15	10.29	0.18	1.65	0.12

Cu^{2+} 의 환원 반응은 Equation (1)을 통해 Cu_2O 의 석출과 H^+ 이온이 생성되기 때문에 공식 내부는 낮은 pH 환경이 조성되었을 것으로 판단된다. 푸른색을 띄는 B 영역과 검은색을 띄는 C영역에서는 Cu, O, N, S, Cl, Fe, Si 성분이 검출되었다. 이 구역에서는 부식영향인자인 S, N, Cl뿐만 아니라 구리의 산화제로 작용하는 Fe, Si 성분이 검출되었다. 이는 구리 산화를 유발하는 Fe와 Si 침적물이 존재하고 있음을 의미하며, 이러한 침적물과 구리관 사이의 국부적인 영역에서는 산소 확산이 억제되어 산소 농도 전지를 형성시킨다고 알려져 있다 [5,11]. 따라서 산소 농도 전지가 형성되어 국부적인 분극이 발생함에 따라 용존 산소 또는 이온 구배가 만들어져 공식이 개시되고, 공식이 성장함에 따라 낮은 pH 환경이 형성되었을 것으로 판단된다.

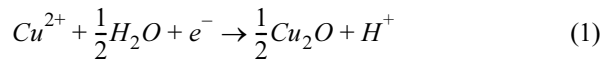
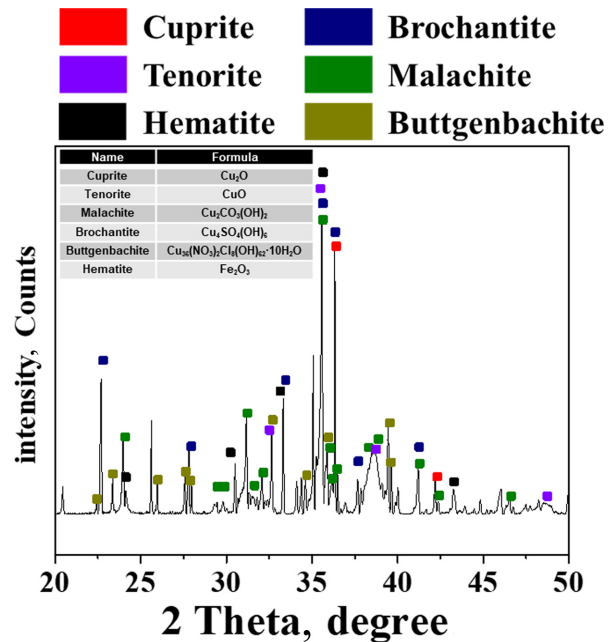


Fig. 3은 부식 생성물에 대한 XRD 분석 결과를 보여준다. 분석 결과, 구리 산화물 Cuprite (Cu_2O), Tenorite (CuO), 구리 수산화물 Malachite ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), Brochantite ($\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$), Buttgembachite ($\text{Cu}_{36}(\text{NO}_3)_2\text{Cl}_8(\text{OH})_{62} \cdot 10\text{H}_2\text{O}$), 철산화물 Hematite (Fe_2O_3)의 여러가지 산화물이 복합적으로 형성되어 있음을 알 수 있었다. Fe_2O_3 와 같은 Fe 계열의 침적물은 산소의 확산을 억제하여 산소 농도 전지 형성 및 이온 구배를 유발시켜 구리의 산화를 촉진시키는 역할을 하며, 이러한 침적물에 의해 공식이 발생한 사례가 보고되었다 [7]. 따라서, Fe_2O_3 와 같은 침적물에 의해서 공식 형성이 영향을 받았을 것으로 판단된다. 공식이 발생한 구리의 부식 생성물 형성은 공식 내부에서 먼저 Cu^{2+} 이온이 인접한 위치에서 Cu_2O 로 환원 석출되고 일부 Cu^{2+} 이온이 공식 외부로 빠져나가 구리 수산화물, 구리 산화물과 같은 부식 생성물 층을 형성하게 된다 [6]. 구리의 공식은 대부분 Type 1과 Type 2로 구분되어 지며, Type 1 공식의 부식생성물은 Malachite이고, Type 2 공식의 부식 생성물은 Brochantite

**Fig. 3. XRD results of corrosion product on the inner surface**

이다. Malachite와 Brochantite의 생성 반응은 HCO_3^- 이온의 농도와 SO_4^{2-} 이온 농도에 영향을 받는다고 알려져 있다 [8,18]. 온도가 낮아짐에 따라 CO_2 의 용해도 증가로 인해 HCO_3^- 이온 농도가 증가하여 Type 1 공식은 주로 낮은 온도에서 발생한다. 본 연구에 사용된 구리관은 낮은 온도 환경($20 \sim 40^\circ\text{C}$)임에도 불구하고, Malachite와 Brochantite 모두가 관찰되었다. 공식 부식 생성물 EDS 결과(Fig. 2, Table 1), Point 6에서 높은 황(S)성분이 관찰되었고, Fe_2O_3 와 같은 침적물에 의해 형성된 산소 농도 전극에 의해 이온구배가 발생하고, 공식 내부의 Cl의 농도 구배 및 공식 주위의 SO_4^{2-} , HCO_3^- 부식 생성물 형성에 따라 농도변화가 발생하여 Brochantite가 생성될 수 있는 환경이 만들어졌을 것으로 예상된다.

난방관과 난방수의 수질 문제 여부를 판단하기 위해,

구리관 재질과 난방수의 성분 분석을 EDS, IC/ICP 통해 진행하였다(Fig. 4, Table 2, 3). 공급수의 성분 분석은 서울특별시 아리수 본수에서 제공하는 상수도 수질을 사용하여 분석하였다. 재질의 경우, 설계 당시의 자료가 소실되어, KS D 5301 규격을 참고하여 관재로 사용 가능한 구리 합금관 성분과 비교를 통해 재질을 평가하였고, 난방수는 수질 관리 기준과 비교하였다. KS D 5301 규격에 명시된 관재로 사용 가능한 구리 재질은 무산소동, 타프피치동, 인탈산동, 단동, 황동으로 Pb, Zn이 주요 합금 성분임을 확인할 수 있었다. Pb, Zn과 구리의 대표적인 합금인 청동의 합금 성분 Sn을 ICP 검사를 통해 분석한 결과(Table 2), 구리의 주요 합금 성분들로 알려진 Pb, Zn, Sn는 검출되지 않았다. EDS 검사 결과(Fig. 4), 구리를 제외한 성분은 검출되지 않았다. 이를 통해 구리관 재질은 Fe 및 Si와 같은 불순물 성분이 없는 99.9 wt%이상의 구리로 이루어진 순 구리 재질로 분석되었다. 난방용 배관으로 사용되는 구리관은 내식성과 열전도성을 위하여 99.9 wt%이상의 Cu로 이루어진 재질이 사용되고 있기 때문에, 사용된 구리관 재질은 문제가 되지 않았다고 판단된다.

난방수는 상수도를 통해 공급되며, 상수도는 취수장으로부터 정수 센터와 배수지를 거쳐 공급된다. 따라서, 서울특별시 아리수 본수에서 제공하는 상수도 성분을

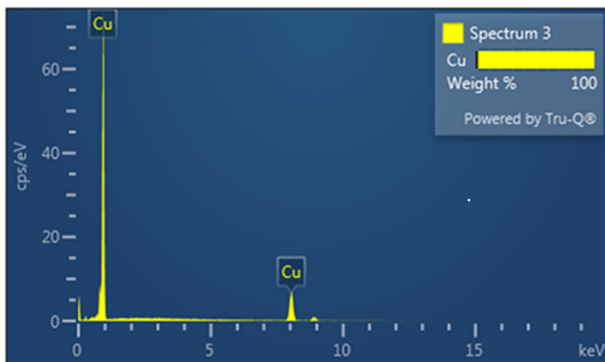


Fig. 4. EDS result of copper tube

Table 2. Chemical analysis of Copper tube (wt%)

	Cu	Pb	Zn	Sn
Cu Tube	> 99.9	< 0.01	< 0.01	< 0.01

Table 3. Chemical analysis and management standard of water supply

	pH	Turbidity (NTU)	Hardness (mg/L as CaCO ₃)	Na (mg/L)	Ca (mg/L)	Fe (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)
Water supply	6.9	0.06	56	8.1	18.7	< 0.05	17.7	1.5	8
Management standard	5.8~8.5	< 0.5	< 300	< 200	Not established	< 0.3	< 250	< 10	< 200

확인하여 상수도 관리기준(Table 3)과 비교하였다. 상수도의 수질 확인 결과 공급수의 수질은 관리기준을 만족하였다. 또한, 상수도의 수질에서 Fe 성분을 확인할 수 없었다. 따라서, 본 연구의 구리관 파손은 공급수에 의한 영향은 아닌 것으로 판단된다.

파손이 발생한 설비의 난방수를 수집하여 ICP와 IC를 통해 성분을 분석한 결과(Table 4), Water A와 Water B의 pH가 6.3, 6.6으로 측정되었으며, 이는 난방수 관리기준(Table 5)에 미달함을 알 수 있다. 또한, Type 1 공식 유형의 경우 pH 7~8.2, Type 2 공식 유형의 경우 pH 7이하에서 발생하며 [9], 난방수 pH 측정 결과 Type 2 공식 유형 조건을 만족하였다. 각 난방수의 칼슘 경도를 Equation (2)을 통하여 계산한 결과, Water A는 54 ppm as CaCO₃, Water B는 188.75 ppm as CaCO₃로 칼슘경도 관리기준(< 50 ppm as CaCO₃)보다 높음을 알 수 있다. 또한, 난방수 성분 분석 결과를 통해 난방수는 Fe 침전물 형성 원인이 아니며, Fe 침전물은 현장 작업 및 운영 중 유입된 것으로 유추된다.

Calcium hardness (ppm as CaCO₃)

$$= \frac{\text{Ca(mg/L)} \times \text{Equivalent(eq./mol)}}{\text{Molar mass(g/mol)}} \quad (2)$$

난방수 수질의 부식성을 평가하기 위해 랑게리아지수(Langelier saturation index, LI)와 HCO₃⁻/SO₄²⁻ 비율을 사용하였다. 랑게리아 지수(LI)를 계산하여 수질의 부식성을 평가하였고, HCO₃⁻/SO₄²⁻ 비율을 통하여 구리 공식 유형을 평가하였다. LI는 탄산칼슘 스케일 발생 경향 및 물의 부식성을 판단하는 지표로 LI > 0 인 경우 탄산칼슘이 과포화 되어 스케일이 생성되고, LI < 0인 경우 탄산칼슘의 불포화로 인해 탄산칼슘이 용해됨을 의미한다. 더불어 -2.0 < LI < -1.0인 경우 물의 부식성이 존재함을 의미하며, LI < -2.0인 경우 부식성이 크다는 것을 의미한다 [19]. LI 계산은 알칼리도가 칼슘 경도와 같다는 가정하에 Equation (3)을 통해 계산하였다. LI는 랑게리아지수, pH_a는 측정 pH, pH_s는 CaCO₃가 포화되었을 때의 pH이다. pH_s는 Equation (4)을 통해 계산하였고 A, B, C 그리고 D는 각각 Equation (5-8)을 통해 계산하였다. 계산 결과, Water A는 -2.11, Water B는 -0.80으로 Water A와 B는 모두 탄산칼슘 스케일 형성이 어

Table 4. Chemical analysis of the field-used water

	Fe (mg/L)	Ca (mg/L)	Na (mg/L)	Cl ⁻ (mg/L)	NO ₃ ⁻ (mg/L)	SO ₄ ²⁻ (mg/L)	pH
Water A	< 0.1	21.6	12.1	24.4	1.5	13.1	6.3
Water B	< 0.1	75.5	78.8	25.2	281.7	10.6	6.6

Table 5. Management standard of Korea boiler water [20]

	pH	Cl ⁻ (mg/L)	Turbidity (NTU)	Hardness (mg/L as CaCO ₃)	NO ₂ ⁻ (mg/L)
Management standard	> 8	< 180	< 10	< 50	> 400

려운 환경이며, Water A는 큰 부식성을 가지는 수질 임을 확인할 수 있었다.

$$[HCO_3^-] \approx \frac{\text{Alkalinity} \times K_1}{[H^+]} \quad (9)$$

$$LI = pH_a - pH_s \quad (3)$$

$$pH_s = (9.5 + A + B) - (C + D) \quad (4)$$

$$A = \frac{1}{10} \times (\log[TDS] - 1) \quad (5)$$

$$B = -13.12 \times \log(^{\circ}\text{C} + 273) + 34.55 \quad (6)$$

$$C = \log(\text{Ca ppm as CaCO}_3) - 0.4 \quad (7)$$

$$D = \log(\text{Alkalinity ppm as CaCO}_3) \quad (8)$$

Mattsson은 $HCO_3^-/SO_4^{2-} > 1$ 인 경우 Type 1 공식, $HCO_3^-/SO_4^{2-} < 1$ 인 경우 Type 2 공식이 발생한다고 제시하였다 [18]. Equation (9)을 사용하여 HCO_3^- 이온 농도를 계산한 결과, Water A의 HCO_3^- 이온 농도는 23.67 mg/L, Water B의 HCO_3^- 이온 농도는 165.07 mg/L으로 추정할 수 있었으며, 이때 탄산 이온화 상수 K_1 은 4.5×10^{-7} 을 사용하였다. HCO_3^-/SO_4^{2-} 의 비율 계산 결과, 난방수 A는 1.81, 난방수 B는 15.54로 $HCO_3^-/SO_4^{2-} > 1$ 임을 알 수 있었다. HCO_3^-/SO_4^{2-} 비율을 통해 Water A, B의 구리 공식 유형은 모두 Type 1 공식이 발생하는 환경임을 확인하였다. 난방수 성분 분석 결과, LI를 통해 Water A, B 모두 탄산칼슘 스케일이 형성되기 어려운 수질이며, Water A는 큰 부식성을 가지는 수질임을 확인할 수 있었다. 공식 Type을 pH와 HCO_3^-/SO_4^{2-} 비율을 통해 확인해본 결과, pH는 Type 2 공식 환경을 만족하였으며, HCO_3^-/SO_4^{2-} 비율은 Type 1 공식 환경을 만족하였다. 요약하면, 난방수 수질 분석 결과 Type 1 공식과 Type 2 공식이 복합적으로 발생하는 환경이었던 것으로 판단된다.

3.3 전기 화학 특성 평가

난방수의 pH 변화에 따른 재료의 부식 특성을 평가하기 위해 환경 모사 동전위 분극 실험을 수행하였다. 난방수 환경을 모사하기 위해 상온에서 HCl 수용액과 HCl에 HNO_3 를 첨가한 수용액을 사용하여 pH에 따른 동전위 분극 실험을 수행하였다. 동전위 분극 곡선을 Tafel 분석법을 통해 분석한 결과(Fig. 5, Table 6), Water A와 Water B의 부식 속도는 0.00166 mmpy와 0.00398 mmpy으로, Water A는 pH 10 (HCl)보다 부식 속도가 느린 것을 알 수 있었으며, Water B는 pH 10 (HCl + HNO_3)보다 감소된 부식속도를 가지고 있었다. pH에 따른 HCl 및 HCl + HNO_3 수용액 환경에서의 부식 특성 평가 결과, 두 수용액 환경 모두 pH 4에서 부식속도 0.01532 mmpy, 0.01959 mmpy로 부식속도가 가장 빠른 것을 확인할 수 있었다. 또한, 동전위 실험에서 E_{pit} 은 동전위 실험에서 전류 밀도가 급격히 변화될 때의 전위를 나타낸다. E_{pit} 은 동전위 분극 거동에서 부동태막이 파괴될 때의 전위를 나타내며, $|E_{pit} - E_{corr}|$ 값이 증가할수록 부동태막의 파괴 가능성이 감소함을 의미한다 [6]. $|E_{pit} - E_{corr}|$ 확인 결과, pH 10 (HCl)은 127.3 mV, pH 6 (HCl)은 125.5 mV으로 HCl 환경에서 $|E_{pit} - E_{corr}|$ 값이 큰 차이가 나타나지 않았으며, pH 10 (HCl + HNO_3)에서 186.3 mV, pH 6 (HCl + HNO_3)에서 97.7 mV로 pH가 증가함에 따라 $|E_{pit} - E_{corr}|$ 값이 감소한 것을 확인하였다. 하지만, pH 4 (HCl) 및 pH 4 (HCl + HNO_3)에서 뚜렷한 E_{pit} 을 확인할 수 없었다. 따라서, pH가 감소함에 따라 $|E_{pit} - E_{corr}|$ 의 감소 및 부식 속도 증가 결과를 통해 낮은 pH 환경은 구리관의 공식 형성 및 공식 성장이 용이한 환경임을 판단할 수 있었다. pH에 따른 동전위 분극 실험 결과를 통해 난방수의 국부적으로 낮아진 pH 환경에서는 산화막에 의한 부식 억제가 이

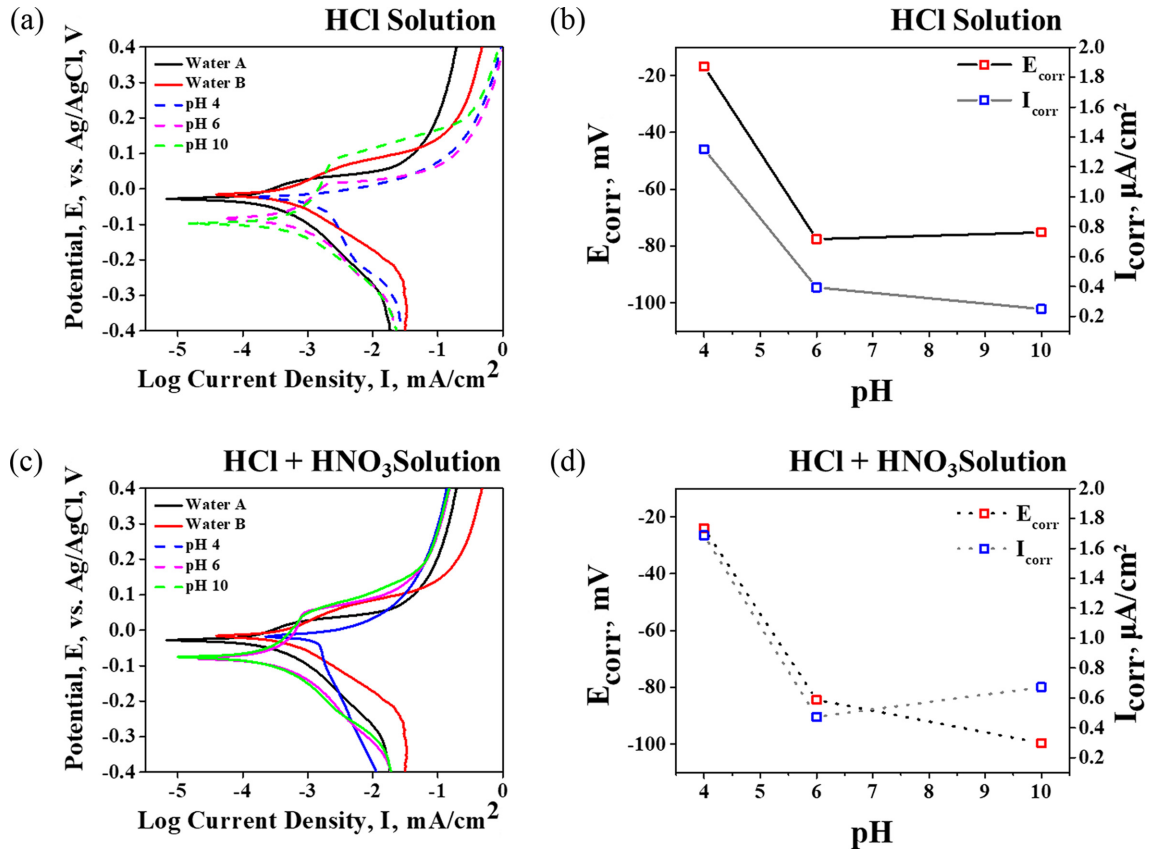


Fig. 5. (a) Potentiodynamic polarization curves in HCl solution at different pH, (b) Corresponding E_{corr} and I_{corr} values extracted from the polarization curves in (a), (c) Potentiodynamic polarization curves in HCl + HNO_3 solution at different pH, (d) Corresponding E_{corr} and I_{corr} values extracted from the polarization curves in (c)

Table 6. Potentiodynamic polarization test results

	E_{corr} (mV)	I_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pit} (mV)	$ E_{\text{pit}} - E_{\text{corr}} $ (mV)	Corrosion rate (mmpy)
Water A	-14.3	0.18	22.6	36.9	0.00166
Water B	-10.1	0.46	70.3	80.4	0.00398
pH 4 (HCl)	-16.8	1.76	-	-	0.01532
pH 6 (HCl)	-77.6	0.51	49.7	127.3	0.00457
pH 10 (HCl)	-75.2	0.33	50.3	125.5	0.00290
pH 4 (HCl + HNO_3)	-23.9	2.24	-	-	0.01959
pH 6 (HCl + HNO_3)	-84.4	0.64	13.3	97.7	0.00549
pH 10 (HCl + HNO_3)	-99.6	0.87	83.7	183.3	0.00780

루어지기 어려우며 부식의 가속화를 가져올 수 있음을 확인하였다.

4. 결론

구리관 재질, 공급수, 난방수의 성분분석을 통해 부식

파손의 원인을 조사한 결과 난방수 수질에 문제가 있음을 확인하였다. 부식 환경과 부식 생성물을 통해 구리의 공식 유형을 분석해 본 결과, Type 1 공식의 환경 조건인 $\text{HCO}_3^-/\text{SO}_4^{2-} < 1$ 비율과 낮은 온도(40°C 이하)를 만족하였고, Type 1 공식의 부식 생성물인 Malachite를 관찰하였다. 동시에 난방수의 pH는 Type 2 공식의

환경 조건 $\text{pH} < 7$ 을 만족하고 있었으며, Type 2의 대표적인 부식 생성물인 Brochantite를 관찰하였다. 따라서, 열사용시설 구리난방환수관은 공식 Type 1, 공식 Type 2가 복합적으로 발생할 수 있는 환경인 것으로 판단된다. 공식은 Fe, Si 이물질 침적에 의한 국부적인 이온 구배 때문에 발생한 것으로 판단되며, 침적된 Fe, Si 이물질은 부적절한 난방수 관리에 의해 외부로부터 유입되었다고 판단된다. 공식의 성장은 공식 내부에 형성된 이온 구배에 의하여 산화가 진행됨에 따라 낮은 pH 환경이 형성되었을 것으로 판단된다. 구리관의 파손은 형성된 낮은 pH 환경에서 산화막의 파괴와 부식 속도의 증가로 인하여 공식이 성장하여 파손으로 이어졌다고 판단된다. 따라서 배관 작업 후 청관 작업을 통한 이물질 제거와 수처리제를 통한 난방수의 pH 관리가 이루어진다면 구리난방환수관의 파손을 예방할 수 있을 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 한국지역난방공사의 지원을 받아 연구를 수행하였습니다.

References

1. E. S. M. Sherif, Corrosion behavior of copper in 0.50 M hydrochloric acid pickling solutions and its inhibition by 3-amino-1, 2, 4-triazole and 3-amino-5-mercapto-1, 2, 4-triazole, *International journal of electrochemical science*, **7**, 1884 (2012). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1452-3981\(23\)13847-8](https://doi.org/10.1016/S1452-3981(23)13847-8)
2. B. Duran, G. Bereket and M. Duran, Electrochemical synthesis and characterization of poly (m-phenylenediamine) films on copper for corrosion protection, *Progress in Organic Coatings*, **73**, 162 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2011.10.008>
3. M. Rizvi, H. Gerengi, S. Kaya, I. Uygur, M. Yildiz, I. Sarioglu, Z. Cingiz, M. Mielniczek and B. E. Ibrahim, Sodium nitrite as a corrosion inhibitor of copper in simulated cooling water, *Scientific reports*, **11**, 8353 (2021). Doi: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-87858-9>
4. J. B. Lee and H. S. Jung, Investigation on causes of pitting corrosion in sprinkler copper tubes, *Corrosion Science and Technology*, **13**, 6 (2014). Doi: <http://dx.doi.org/10.14773/cst.2014.13.1.6>
5. S. H. Suh, Y. J. Suh, H. G. Yoon, J. H. Oh, Y. J. Kim, K. M. Jung and H. S. Kwon, Analysis of pitting corrosion failure of copper tubes in an apartment fire sprinkler system, *Engineering Failure Analysis*, **64**, 111 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2016.03.009>
6. S. H. Suh, Y. J. Suh, J. H. Lee and H. S. Kwon, Inhibition of pitting corrosion failure of copper tubes in wet sprinkler systems, *Corrosion Science and Technology*, **19**, 89 (2020). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2020.19.2.89>
7. S. H. LEE, J. G. Kim and J. Y. Koo, Investigation of pitting corrosion of a copper tube in a heating system, *Engineering Failure Analysis*, **17**, 1424 (2010). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2010.05.002>
8. T. Fujii, T. Kodama and H. Baba, The effect of water quality on pitting corrosion of copper tube in hot soft water, *Corrosion Science*, **24**, 901 (1984). Doi: [https://doi.org/10.1016/0010-938X\(84\)90127-6](https://doi.org/10.1016/0010-938X(84)90127-6)
9. J. Jonsson and R. J. Oliphant, Causes of copper corrosion plumbing systems, *Foundation for water Research*, Allen House, Marlow U. K. (2010). Doi: https://www.aquatherm.com.au/images/pdf/FWR_causes_of_copper_corrosion.pdf
10. M. K. Hong, H. B. Chae, W. C. Kim, J. G. Kim, H. S. Kim and S. Y. Lee, Failure analysis of a water wall boiler tube for power generation in a district heating system, *Metals and Materials International*, **25**, 1191 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00267-6>
11. H. B. Chae, W. C. Kim, H. S. Kim, J. G. Kim, K. M. Kim, and S. Y. Lee, Corrosion failure analysis of condensate pre-heater in heat recovery steam generator, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 69 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.2.69>
12. M. K. Hong, H. B. Chae, Y. S. Kim, M. J. Song, J. M. Cho, W. C. Kim, T. B. Ha and S. Y. Lee, Flow-accelerated corrosion analysis for heat recovery steam generator in district heating system: *Korean Journal of Materials Research*, **29**, 11 (2019). Doi: <https://dx.doi.org/10.3740/MRSK.2019.29.1.11>
13. Y. S. Kim, H. B. Chae, M. K. Hong, M. J. Song, J. M. Cho, W. C. Kim, T. B. Ha, and S. Y. Lee, Corrosion failure analysis of the convection part of district heating peak load boiler, *Corrosion Science and Technology*, **18**, 55 (2019). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.2.55>
14. J. M. Cho, H. B. Chae, H. S. Kim, J. G. Kim, W. C. Kim, J. C. Jeong and S. Y. Lee, Failure analysis of air vent connected with heat supply pipeline under manhole, *Corrosion Science and Technology*, **19**, 196 (2020). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2020.19.4.196>
15. H. J. Lee, H. B. Chae, J. M. Cho, W. C. Kim, J. C. Jeong, H. S. Kim, J. G. Kim, and S. Y. Lee, Corrosion failure analysis of air vents installed at heat transport pipe in district heating system, *Corrosion Science and Technology*, **19**, 189

- (2020). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2020.19.4.189>
16. Y. S. Kim, H. B. Chae, W. C. Kim, J. C. Jeong, H. S. Kim, J. G. Kim and S. Y. Lee, Failure analysis on localized corrosion of heat transport pipe in district heating system, *Corrosion Science and Technology*, **19**, 122 (2020). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2020.19.3.122>
 17. H. B. Chae, H. Wang, M. K. Hong, W. C. Kim, J. G. Kim, H. S. Kim and S. Y. Lee, Stress corrosion cracking of a copper pipe in a heating water supply system, *Metals and Materials International*, **26**, 989 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00386-0>
 18. E. Mattsson and A-M. Fredriksson, Pitting corrosion in copper tubes—cause of corrosion and counter-measures, *British Corrosion Journal*, **3.5**, 246 (1968). Doi: <https://doi.org/10.1179/000705968798326037>
 19. S. J. Yu, S. J. Park, H. K. Kim, K. H. Ahn, Y. H. Lee and C. S. Kim, Study of the secondary contamination in the water distribution pipeline, National institute of environmental (2008). <https://scienceon.kisti.re.kr/srch/select-PORSrchReport.do?cn=TRKO201300008764>
 20. H. Y. Kim, Y. T. Noh, H. S. Seo, K. S. Lee, J. C. Jeong and W. C. Kim, *Proc. 2019 Korea Studies Information Service System conf.*, p. 130, Korean society for quality management, Seoul, Korea (2020). <https://kiss.kstudy.com/Detail/Ar?key=3822664>