

연구자료

화학연93-8-31

부식방지 대책에 관한 연구

1993. 12. 31



한국산업안전공단
KOREA INDUSTRIAL SAFETY CORPORATION
산업안전연구원
INDUSTRIAL SAFETY RESEARCH INSTITUTE

제 출 문

한국산업안전공단 이사장 귀하

본 보고서를 “산업안전연구 개발” 사업의 일환으로 수행한
“부식방지 대책에 관한 연구”의 최종 보고서로 제출합니다.

1993년 12월 31일

주관연구부서 : 산 업 안 전 연 구 원
화 학 연 구 실
연구 수행자 : 화학연구실장 정 동 인

머 리 말

화학약품이란 그 자체가 위험성을 가지고 있다. 그러나 그중에서도 건강을 해치는 유해·유독성 물질도 있고 대기나 수질을 오염시키는 물질 또한 부식성을 야기시키는 것 등이 있다. 특히 부식성 화학물질은 화학설비중에서 금속 또는 금속류의 장치재료가 주변환경 변화에 따라 기체나 액체 물질에 의하여 화학반응을 일으켜 본래의 장치재료 등의 기능을 상실하고 그 성질이 악화되어 예민한 화학공장의 여러조건을 만족치 못하게 되는 결과가 초래되고 있을뿐만 아니라 또한 위험성도 내포되고 있어 반응성 물질로서도 강력한 주의를 요하고 있고 동시에 높은 에너지를 가지고 있는 반응성 화학물질과 접하게 되면 폭발이나 발화가 일어나는 수도 있다.

따라서 금번 본 연구를 통하여 이들 부식성 약품의 성질과 부식의 종류 및 안전대책 등을 조사하여 종합한 후 부식으로 인한 재해예방을 위해 부식성을 피할 수 있는 장치, 재료 및 도장 등의 안전조치를 할 수 있도록 기술지침서를 작성하는 자료로서 이용할 수 있을뿐만 아니라 관련사업장에 보급하여 부식성 약품으로 인한 재해예방은 물론 교육용 자료로서도 활용할 수 있기를 기대하는 바이다.

1993. 12. .

산업안전연구원장

목 차

제 1 장 부식의 정의와 그 종류	1
1. 정의	1
2. 종류	1
가. 습식부식(Wet Corrosion)	2
(1) 전기화학적 부식	2
(2) 점식(Pitting)	3
(3) 탈아연(Dezincification)	4
나. 건식부식(Dry Corrosion)	4
(1) 순화학적 부식(Pure Chemical Corrosion)	4
(2) 응력부식(Stress Corrosion)	4
(3) 피로부식(Cracking Fatigue Corrosion)	5
(4) 틈부식(Crevice Corrosion)	5
(5) 수소부식(Hydrogen Corrosion)	6
(6) 흑연화부식(Graphite Corrosion)	7
(7) 입계부식(Intergranular Corrosion)	7
(8) 동공부식(Cavitation Corrosion)	7
제 2 장 부식성 자극물질	8
○ 개요	8
1. 정의	8

2. 자극물의 종류	9
가. 액체 자극물	9
(1) 무기산류(Inorganic Acids)	9
(2) 유기산류(Organic Acids)	10
(3) 무기물류(Inorganics)	10
(4) 무기용매류(Corrosive Inorganic Solvents)	10
(5) 유기용매류(Corrosive Organic Solvents)	10
(6) 기타 유기물류(Others Organics)	11
나. 고체자극물	12
(1) 무기염기	12
(2) 유기산	13
(3) 금속염기	13
(4) 원소	13
다. 기체 자극물	14
(1) 용해도가 좋은 호흡기 상충부에 작용 기체(1군)	15
(2) 중간정도의 용해도를 갖는 호흡기 상충부 깊은 곳에 작용 기체(2군)	16
(3) 용해도가 가장 작고 호흡기에 최소의 일차적 자극을 주며 기흉을 일으키는 기체(3군)	16
(4) 작용위치가 정해지지 않은 기체(4군)	16
라. 부식성 자극물질의 저장 및 보관	18
마. 예방조치	18
바. 고찰	19

3. 부식성 물질의 위험관리	19
4. 부식성 물질의 응급처치 원칙	21
 제 3 장 부식원인	 22
1. 저온에서의 부식	22
가. 염화수소(HCl)	22
나. 유화수소(H ₂ S)	24
다. 탄산가스(CO ₂)	25
라. 산소(O ₂)	25
마. 유기산류	26
2. 고온에서의 부식	26
가. 유화수소(H ₂ S)	27
나. 산소(O ₂)	28
다. 이산화황(SO ₂)	28
라. 고온스팀	29
3. 부식속도(Corrosion Rate)	29
가. 원리	29
나. 음극의 분극	34
다. 부동태화	36
4. 부식방지	39

5. 방식대책	41
가. 부식억제제(Corrosion Inhibitor)	42
나. 방식도장(Protective Coatings)	42
다. 갈바닉쌍(Galvanic Pairs)의 회피	43
라. 갈바닉 방식법(Galvanic Protective Method)	43
마. 전기 방식법(Electric Protective Method)	44
결 론	45

참고문헌

제 1 장 부식의 정의 및 종류⁽¹⁾

1. 정의

부식(Corrosion)이란 특히 주위환경 변화에 따라 화학반응에 의한 어떠한 금속 또는 금속류로된 장치재료가 기체나 액체류와 접촉하므로 반응을 일으켜 장치설비 등의 본래의 기능을 상실하고 그 성질이 악화되어 맡은바 역할을 못하게 하는 현상을 말한다.

예로서, 급수시설 공업에 있어서 변질되는 물질은 주로 금속관, 파이프속에 세멘트 또는 고정 파이프들이다. 내부를 부식하는 물질은 주로 물(H_2O)이다. 즉 부식의 원인은 물 자체의 물리·화학적 성질에 달려있다. 배관과 물(水)사이에 물리·화학적 작용은 부식을 야기시키며 물리적 작용으로는 배관에 흐르는 유체의 속도가 너무 빠르면 배관과 배관사이 이음부분이 침식되거나 마멸되는 경우가 있다. 한편 화학작용으로서는 철배관이 산화되므로 부식이 되는 경우도 있다. 혼합계에서 미생물의 성장은 물리·화학적 작용이 일어날 수 있는 적절한 환경을 제공해 주므로 부식을 야기시킨다.

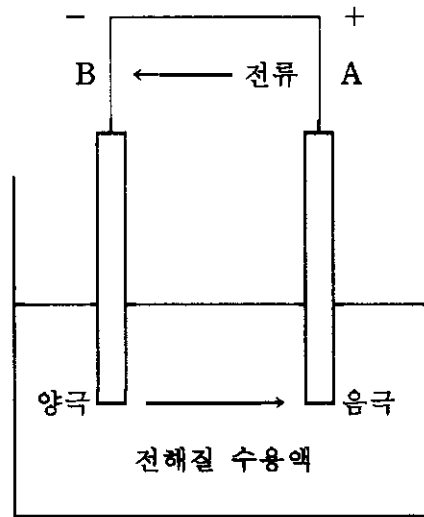
2. 부식의 종류^(2,3)

부식은 기구에 의한 분류와 부식된 금속의 외양에 따른 분류 및 부식매질에 의한 분류로 크게 세분할 수 있다. 일반적으로 매질성질에 의한 분류로 습식(Wet Corrsion)과 건식(Dry Corrsion)으로 분류되며 습식은 수용액이나 액체류와의 접촉반응으로 인한 부식을 말하며 건식은 상온이나 고온가스와의 반응에 의한 부식을 말한다.

가. 습식부식(Wet Corrosion)

(1) 전기화학적 부식

전해질 수용액중에 전위가 다른 금속 A, B를 [그림 1-1]과 같이 도선을 연결시킬 경우 전위가 높은 금속쪽에서 낮은 쪽으로 전류가 도선을 통해 흐르게 되므로 간단한 전지가 형성되어 금속 A는 음극(정전극:Cathode), 금속 B는 양극(부전극:Anode)으로 된다.



[그림 1-1]

이때 양극 B면에서는 原子가 전자를 상실하여 금속 ion으로 ion化(부식)되어 액중으로 용해하고 음극에서는 수소·이온이 방전되어 수소피막으로 금속면에 피복된다.

이와같이 전위가 다른 금속이 전기적으로 결합하여 전류를 발생시켜 부식되는 현상을 전기화학적 부식이라 한다. 이같은 전기화학적 부식은 상이한 두 금속을 동일한 전해질 수용액에 침적하였을 경우나 동일한 금속을 농도가 상이한 동일

수용액에 침적시켰을 경우 많이 발생한다. 前者는 이중 金屬접촉에 의한 부식 (Galvanic Corrosion)이라 하며 주로 열로 환기에 있어서 관판과 튜브에 재질이 서로 다른 경우에 흔히 일어나는 부식이고 後者는 농담전지(Concentration Cell)에 의한 부식이라 한다.

(2) 점식(Pitting)

점식은 국부부식이 극단적으로 나타내는 것으로 일종의 부식공(腐蝕孔)을 나타내며 많은 점이 존재한다. 점식은 금속중의 불순물의 함유(含有) 내부응력의 不均一에 의한 금속입자의 편석(偏析)이 원인이 되어 일어나는 일종의 電氣化學的 부식이며 일명 공식(孔蝕)이라고도 한다. 이 부식은 금속에 구멍을 내는 아주 국부적인 부식으로 가장 파괴적이고 깊숙한 부식중의 하나이다. 이 점식의 원리를 생각해 보면 구멍크기와 틈부식은 실제로 잘 일치한다.

따라서 이러한 유사성 때문에 혹자들은 이 점식을 틈부식의 특수 경우라고 한다. 즉, 점식은 틈을 새로 만들어 내면서 행동하는 부식형태라고 할 수 있다. 부식이 일어날 수 있는 조건으로서는 어떤 용액속에 염소이온(Cl^-)과 염소를 함유하는 이온에 의하여 발생하게 된다.

예를들어 염화구리(CuCl_2), 염화철(FeCl_3) 및 염화수은(HgCl_2)과 같은 산화성 금속이온의 염화물 속에서는 이온이 들어있는 용액내에서는 용존산소가 없더라도 이들 이온이 환원반응쪽으로 작용하기 때문이다. 점식의 성질은 염소이온이 존재하면 발생하지만 상대 금속의 성질에 따라서도 그 반응의 속도가 달라지게 된다. 즉 스테인레스 강합금들은 다른 금속에 비하여 잠식이 빠르다. 고로 이 스테인레스(Stainless)강의 잠식저항을 줄이기 위한 합금을 많이 응용하고 있다. 예로서 보통 강관은 스테인레스강보다 공식에 대한 저항성이 크므로 응축기(Condenser)를 보통 강관으로 대치 사용하면 일반적인 부식은 좀 심하지만 잠식에 의한 부식속도는 매우 느리기 때문에 유리하다.

(3) 탈아연(脫亞鉛)(Dezincification)

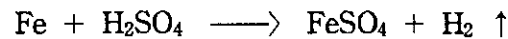
황동이나 알루미늄 청동등의 아연(Zn)만이 고온 가열하거나 황산세정에 의하여 용출되는 현상으로 海水를 사용하는 응축기관에서 많이 사용된다.

나. 건식부식(Dry Corrosion)

(1) 순화학적 부식(Pure Chemical Corrosion)

금속이 주위에 있는 비금속원소나 다른 화합물과 직접 반응하거나 혹은 화합물 중의 다른 금속원소와 치환되는 경우를 일반적으로 순화학적 부식이라 한다. 다시말해 이러한 부식은 전기화학적인 요소가 함유되어 있으나 순화학적 부식의 경우는 전기화학적 요소보다 금속과 비금속 원소와의 화학적 친화력이 강하다.

예로서, 철이 황산에 용해하여 수소를 발생하는 경우 즉,



이 반응식에서 알 수 있는 사실은 황산근(SO_4^{-2})에 대한 철(Fe)의 친화력이 수소보다 크기 때문에 위의 반응식과 같이 반응이 일어난다. 다시말해 수소(H_2)보다도 친화력이 큰 금속은 전부 치환반응을 일으킨다. 순화학적 부식의 경우 금속 전면이 침식되고 부식면은 평탄하며 금속광택을 발휘하는 경우가 많다.

(2) 응력부식(Stress Corrosion)

응력부식이란 금속체가 인장응력과 부식시킬 수 있는 매질이 동시에 존재할 때 금속에 균열(Crack)이 발생하는 현상을 말한다. 이때 균열이 클 경우에는 파괴를 수반한다. 응력부식이 관심의 대상이 되는 이유는 응력부식을 일으키는 응력의 크기가 재료의 탄성한계 이내의 값이라는 것이다. 應力은 加工(굽힘, 용접 등)이나 가열냉각시 온도변화 또는 직접 내부압력이나 하중에 의해 발생하는 경우도 있다. 이러한 부식기구는 지금까지 완전하게 해명되고 있지는 않다. 이유는 이 부

식과정은 부식되는 금속과 주위환경 및 그 경계면의 성질이 복합적으로 관련된 것이므로 모든 과정은 개별적으로 충분히 발견되지 않은 상태이기 때문이다.

용력부식의 일반적인 형태로서는 가성소다(NaOH)가 원인으로 되는 경우가 많고 보통 이러한 형태의 부식을 가성취성이라 한다. 질산염수용액, 농질산, 회질산, 시안화수소(HCN) 등도 제2철강의 용력부식을 일으키는 원인이 된다. Austenite Stainless 강(18%Cr-8%Ni)에서 용력부식을 발생시키는 가장 큰 활성매체는 산 염화물 수용액에서 수 ppm의 염소이온(Cl^-)농도에서도 쉽게 용력부식이 발생한다.

이와같은 용력부식은 농도가 상승되면 확대되는 경향을 가지고 있다. 따라서 염화물이 존재할 경우에는 Austenite강은 대단히 취약해진다.

(3) 피로부식(Corrosion Cracking Fatigue)

금속으로된 물체가 반복하여 용력을 받을 경우에는 금속표면에 국부적으로 부식이 발생하게 되며 특히 용력이 부식공에 집중되므로 인하여 부식구 또는 부식공 부분을 국부적으로 부식시키며 최종적으로 파괴현상을 촉진시킨다. 즉 금속체 표면에서 부식되기 쉬운 환경하에서 반복된 압력에 의해 피로되기 쉬운 현상을 말한다.

(4) 틈부식(Crevice Corrosion)

이 부식은 적은 구멍이나 금속의 접합부분, 표면의 흠, 가스켓표면부위, 벨트 등의 틈사이에 소량의 수용액이나 액체류가 정체되어 낮은 속도로 그들 접합부를 부식시키는 형태를 말한다. 따라서 이 부식이 일어날려면 용액이 틈안에 정체될 수 있도록 좁아야 하며 틈의 간격은 2~3mm 정도가 되는 곳에서 흔히 일어나며 만일 틈 입구가 3mm 보다 큰 경우에는 수용액이나 액체류가 흘러내리기 때문에 이 틈부식은 잘 일어날 수 없다.

틈부식의 진행과정중 일어날 수 있는 화학반응은 다음과 같다.

- 금속의 산화 : $M = M^+ + e^-$ (틈 속에서)
- 환원반응 : $O_2 + 2H_2 + 4e^- = 4OH^-$ (틈 밖에서)
- 틈속의 전기적 중성을 유지하기 위하여 염소이온(Cl^-)의 틈속으로의 이동
- 가수분해 : $M^+Cl^- + H_2O = MOH + HCl$ (틈 속에서)

위의 4가지 화학반응식 중의 어느 하나로 틈부식은 성립될 수 있다고 생각된다.

(5) 수소가스로 인한 부식(Hydrogen Corrosion)

금속물질을 부식하는 것중에는 여러가지 경우가 있으나 여기서는 단지 수소가스로 인하여 손상을 입는 경우만을 말하고자 한다. 어떠한 기구나 설비들 중에 수소가스가 존재하므로 인하여 금속물과 상호작용으로 기계적 손상을 입게되는 현상으로 다음과 같이 4가지 종류로 분류하여 고려할 수 있다.

(가) 수소취화(Hydrogen Embrittlement)

수소가스가 금속내로 침입하여 금속의 성질이 변화되어 연성 또는 전성 등의 인장력이 떨어지는 현상을 말한다.

(나) 수소 부풀림(Hydrogen Blistering)

수소가스가 금속내로 침투되어 국부적으로 변형이 일어나서 금속면이 물집모양으로 부푸르는 현상을 말한다.

(다) 탈탄소(Decarbonization)

높은 온도의 수소가스가 존재할 때 철강내의 탄소가 이탈되는 현상을 말한다.

(라) 수소공격(Hydrogen Attack)

높은 온도에서 수소가스가 존재하면 합금내의 성분과 상호작용하여 반응이 되어 부식하게 된다. 즉, 금속이 원유에 노출할때나 화학공장에서 설비들에 수소가스가 접촉할 때 그리고 산세척 및 용접시에 수소가스는 공격하게 된다. 이때 수소가스가 금속과 접촉하게 되면 가스가 확산하여 금속내부로 침입하게 되는데 이때 침입하는 물질은 수소분자(H_2)가 아니고 원자상태(H^-)의 수소 음이온이 된다. 이 수소 음이온은 환원에 의하여 수소가스가 발생할 때에는 첫째 전자전이(Electron Transfer, $H^+ + e = H$), 둘째 재결합(Recombination, $H + H = H_2$) 과정을 거친다. 수소가스에 의한 부식반응에서는 금속내로 수소가 침투할 가능성이 많다. 고로 수소가스 황이온(SO_4^{-2}) 및 인이온(PO_4^{-3})을 함유하는 물질을 작용시키므로 재결합율(Recombination Rate)을 감소시키는 역할을 하도록 할 수 있어 수소가스에 의한 부식방지의 역할도 기대되는 것이다.

(6) 흑연화 부식(Graphite Corrosion)

주철중의 철만이 선택적으로 용해되어 흑연화되는 현상을 말한다. 즉, 이 부식은 황산염을 함유한 염수라든지 토양 또는 약산성 중에서 일어나며 정류탑 내부의 주철제 Tray cap(트레이 캡)에서도 발견된다.

(7) 입계(粒界)부식(Intergranular Corrosion)

금속체내의 결정입자의 경계가 부식되어 결정입간을 따라 부식이 내부로 진입하여 재료를 취약시키는 현상을 말한다.

(8) 동공(空洞)부식(Cavitation Corrosion)

流體의 상황에 따라 大氣壓 以下로 되는 장소에서 發生되는 空洞으로 인하여 일어나는 기계적 마모현상을 말한다.

제 2 장 부식성 자극물질⁽⁴⁾

○ 개요(Abstracts)

부식성과 자극성 물질을 동일 개념에서 일반적으로 살펴보고자 한다. 이들 물질은 사람의 피부나 눈에 접촉하게 되면 상처를 입히며 또한 이들을 호흡하여 마시게 되면 호흡기의 표면 세포조직을 파괴하기도 한다. 따라서 호흡기의 중요 부분들중 특히 공기의 출입 되는 허파와 같은 장기의 세포조직에서 염증을 유발할 수도 있다.

이러한 자극물질에 의해 야기되는 상처나 염증의 정도는 그 자극물질의 물성(고체, 액체, 기체)에 따라 또한 자극물과의 접촉정도에 따라 다르다.

1. 정의(Definition)

부식성 자극물질을 말할때 일차적, 이차적 자극물로 구분하여 생각할 수 있다. 먼저 일차적 자극물은 그 농도에 따라서 국부적인 상처의 정도는 다르지만 농도에 따른 독성영향은 거의 없거나 조금 있는것을 말한다.

예로서, 염산(HCl)이 여기에 해당한다. 염산은 그 농도에 따른 상처의 크기는 다르지만 심층적인 독성이 다른것은 아니다. 이차적 자극물의 예로서는 황화수소(H_2S) 가스인데 이 가스를 접촉했을때는 농도에 따른 심층적인 독성영향이 아주 크게 다르다. 즉, 이차적 자극물은 농도에 따라 노출한 세포조직 표면에 입는 독성이 크게 다른 물질이다. 부식성 자극물은 그 물성의 상태에 따라 고체, 액체 및 기체의 자극물 등으로 분류된다.

2. 자극물의 종류⁽⁵⁾

가. 액체 자극물

자극물질은 피부에 접촉했을 경우 얼마나 오랜 기간동안 얼마정도의 농도로 접촉했었는가에 따라 표면상 그 상처의 정도가 달리 나타난다. 즉, 농도가 진할수록 그리고 더 오랜동안 접촉할수록 큰 상처를 유발하는 것이다. 이와같이 자극물질이 피부에 상처를 입히고 염증을 일으키는 것은 이러한 화합물이 피부나 눈과 같은 부위에 접촉한 생체의 세포조직을 여러가지 방법으로 파괴하기 때문에 일어나는 것이다. 즉, 피부표면의 표피에 중요 성분을 용해시켜 제거해 버림으로써 혹은 단백질 성분을 파괴시키거나 세포막에서의 막을 파괴하므로 균형을 잃게 하여 일정한 평형을 유지할 수 없게 하기 때문이다. 이러한 현상은 자극물의 종류가 어떠한 형태이든 무관하게 발생하는 것이다. 따라서 물성의 형태중 농도가 진한 자극물일수록 심각한 결과를 초래할 수 있는 자극물이며 또한 외상도 크게 나타나므로 매우 유의해야되는 자극물로 간주되는 것이다.

특히 이러한 자극물을 많이 다루는 화학공장에서는나 화학실험실에서는 더욱더 유의해야할 필요가 있다. 액체부식성 물질은 외상과 관련지어볼 때 부식성 해를 일으키는 가장 흔한 유형이라는 점에서 중요하다. 액체 자극물의 대표적인 예를 들어보면 다음과 같다.

(1) 무기산류(Inorganic Acids)

질산(HNO_3)

황산(H_2SO_4)

염산(HCl)

불산(HF)

인산(H_3PO_4)

크롬산(H_2CrO_3)

클로르술폰산(ClSO_3H)

(2) 유기산류(Organic Acids)

개미산(HCOOH)

초산(CH_3COOH)

염화초산($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{COOH}$)

크레솔($\text{CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$)

부틸산($\text{C}_4\text{H}_9-\text{COOH}$)

(3) 무기물류(Inorganics)

부름(Br_2)

삼염화인(PCl_3)

사염화실리콘(SiCl_4)

티오닐클로라이드(SOCl_2)

과산화물

설프릴클로라이드(SO_2Cl_2)

(4) 무기용매류(Corrosive Inorganic Solvents)

암모니아수(NH_4OH)

수산화나트륨수용액(NaOH)

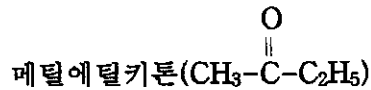
수산화칼륨수용액(KOH)

(5) 유기용매류(Corrosive Organic Solvents)

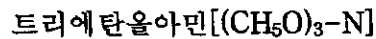
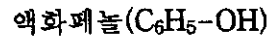
이염화에틸렌($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Cl}$)

에틸렌클로르히드린($\text{Cl}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{OH}$)

가솔린



(6) 기타 유기물류(Others Organics)



상기의 부식물질들은 모두 액체류이다. 그러나 많은 경우 이들이 녹아있는 다른 용액중에서나 혹은 고체상태로 혼합되어 있을 경우 부식성을 갖는다는 것을 유의해야 한다. 또한 이들 화학구조식에서 어떤 원자가 치환된 유도체들도 비슷한 부식성의 성질을 갖는다. 특히 액체의 부식성 자극물을 취급할 때는 반드시 사고를 예방하기 위해 충분한 보호장치들을 갖추고 필요하면 보호구를 착용해야 한다. 예로서, 고무장갑, 보안경, 보안면 또는 방독면 등의 보호장비를 착용해야 하며 때로는 앞치마나 고무장화도 착용해야 한다.

또한 이들 액체 자극물은 부식성 증기를 발생하는 경우가 있는데 특히 작업장의 온도가 높을수록 그 위험정도는 심하다는 것을 알아두고 이를 미연에 방지할 수 있는 대비책을 수립해야 할 것이며 또한 호흡보호장치를 갖추도록 해야 한다. 이 장치는 모든 경우에 적절하게 잘 호흡할 수 있도록 돕는 역할을 하게 된다. 만일 사용하는 마스크중에 활성탄소를 소량 넣고 사용하는 것은 부식성 증기에 그 효율이 쉽게 떨어져서 안전마스크 역할을 못하게 되므로 이것은 피하도록 해야 할 것이다. 만일 부식성 가스가 눈이나 피부에 접촉하여 사고가 생기면 즉시 부위를 과량의 증류수로 15분이상 세척한 후 의사의 진찰을 받아야 한다.

나. 고체자극물

고체자극물의 자극효과는 주로 인체의 부피나 기타 표면에 접촉되면 그 접촉면에 습기나 수분 등에 의해서 용해되어 부식되는 경우가 많다. 이 자극물의 부식성에 의한 것뿐만 아니라 용해열도 동시에 발생하여 이중으로 더욱 심각한 상처를 유발하기도 한다. 그러나 고체물질의 형태는 액체나 기체에 비해 큰 자극을 주기전에 쉽게 제거시킬 수 있는 시간적 여유가 있으므로 어떠한 상처를 최소화할 수도 있다. 그렇지만 고체물질이라 하더라도 많은 경우 반고체형 즉, 겔상태나 반죽형태로 존재할때는 액체 자극물과 거의 같은 상태로 작용할 수 있으므로 매우 유의해야만 한다. 또한 이 고체자극물의 특징중 하나는 이들이 실제 몸에 어떤 부위에 접촉하더라도 자극을 느끼게까지는 시간이 걸리므로 어느 순간 잘 감지를 못하는 경우가 있어 상처의 손상부위가 커질수도 있으며 때로는 같은 이유로 제거조차 하지않아 시간 경과후 제거했을 때에 자극을 후에 받게되는 경우도 있을 것이다. 예로서 알칼리성 자극물은 산성물질에 비해 즉시 고통을 느끼게 하지는 않으므로 접촉후에 좀 지나서 이를 느끼고 세척한 후에도 오래 그 고통이 지속되며 심각한 상처를 입히기도 한다.

< 대표적인 고체자극물의 예 >

(1) 무기염기(Inorganic Alkali)

수산화나트륨	NaOH
수산화칼륨	KOH
탄산나트륨	Na_2CO_3
탄산칼륨	K_2CO_3
탄산바륨	BaCO_3
수산화바륨	$\text{Ba}(\text{OH})_2$

탄산암모늄	$(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$
인산나트륨	Na_3PO_4
수산화칼슘	$\text{Ca}(\text{OH})_2$
시아나미노칼슘	NCNCa
규산나트륨	$\text{Na}_2\text{O}-\chi\text{SiO}_2$

(2) 유기산(Organic Acids)

옥살산	$(\text{COOH})_2$
페놀	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{OH}$
살질산	$\text{HO}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{COOH}$
삼염화초산	$\text{Cl}_3\text{C}-\text{COOH}$

(3) 금속염기(Metallic Alkali)

4-염화티탄	TiCl_4
5-산화인	P_2O_5
2-염화수은	HgCl_2

(4) 원소(Elements)

금속-소듐	Na
금속-칼륨	K
금속-리튬	Li
인	P
요오드	I_2

상기에 열거한 부식성 고체물질 중에서 가장 자극적인 물질로서는 부식성 알칼리들이며 이들은 일반 화학실험실에서나 또는 화학공장에서 많이 사용되는 고형 부식물이다. 위에 열거한 고형부식물들은 모두를 열거한 것이 아니고 아주 일부만을 예시한 것이다. 또한 이들 부식물들은 산화제, 환원제 및 금속류 등이며 이들이 피부에 접촉하는 경우 심한 화상을 입히는 것도 있다. 그리고 이들 고체 물질이 용액상태로 취급되는 경우 접촉하면 더욱 심각한 부식성으로 작용할 수도 있다. 고체 자극물이 원형대로 취급될 경우에도 이들이 작은 입자형태로 먼지나 습기 등과 함께 부유되어 대기중이나 어떤 작업장에 존재할 수도 있다. 따라서 근로자가 작업시에 이러한 입자형태의 화합물을 흡입할 경우에는 아주 심한 신체 장애를 장시간 유발할 수도 있다. 그러므로 작업장내에 이러한 먼지나 습기 등을 제거하는 것이 작업안전에 아주 중요한 요건이 된다.

그러나 입자형태가 아주 작거나 환기시설이 나쁜 그러한 작업장내에서는 제거가 힘들게 되므로 안전마스크의 착용을 권장하게 된다. 많은 양의 고체자극물을 다룰때 장갑이나 필요한 안전복을 착용하고 때에 따라서는 피부보호용 크림을 바르는 것도 필요하다.

응급처치는 자극물이 접촉되는 부분을 즉시 물로 세척하고 전문의사에게 치료를 받아야 한다. 만일 적은 양이 접촉되었을 경우엔 찬물, 더운물, 비눗물의 순으로 충분히 세척해야 한다.

다. 기체 자극물⁽⁶⁾

액체나 고체 자극물질이 피부나 눈에 접촉하여 손상을 입히는데 비하면 기체 자극물의 경우는 그 자극과 상처의 정도가 더 심하여 그 종류와 농도에 따라 그 자극의 정도와 증세가 다르다. 이는 기체 자극물질의 구조와 작용부위가 다르기 때문이다. 기체 자극물에 의한 증세는 자극물이 작용하는 기관과 자극을 하는 물질형태에 따라 다르다. 예를들면 자극물질의 자극부위는 일차적으로 용해도에 영

향을 받게 된다. 즉, 암모니아(NH_3)가스는 호흡기관 중에서도 윗부분에 심한 충혈과 팽창을 가져오면서 후두의 경련과 부종을 일으켜 심하면 사망을 하게 된다. 만일 즉석에서 죽음을 면했다 하더라도 호흡기의 기도가 깊은 상처를 받게되어 이후 계속되는 후유증으로 고생이 심하다. 또 다른 예로서는 포스젠(COCl_2)가스는 고농도에서 즉각적인 자극은 주지 않으면서 허파파리에서 작용하여 기흉과 폐동맥 부종을 유발시키게 되며 염소(Cl_2)가스는 이들의 중간쯤 부위에 작용한다. 자극성 기체들은 상처로 인한 장애로서 그 자극성 정도를 추정하기는 매우 난이하다. 어떤 종류는 자극성 기체가 코나 기도 부위에서도 즉각적으로 위험을 느끼지 못하면서 심각한 국부 상처를 입힐수도 있다.

즉, 심각한 통증이나 최소한의 지각조차 못하는 심층적인 큰 상처를 받게됨을 염려해야 한다. 그 이유는 대부분의 자극성 기체나 그 증기를 호흡기로 들이쉬면서 문제가 야기되고 이에따른 호흡기의 장애가 유발되는데 그 심각성이 있는 것이다. 그러한 장애의 결과로서 통증의 부종에서부터 질식사까지 있을수 있으며 장기적으로는 순환기장애, 신경쇠약 등을 들 수 있다.

이와같은 자극적인 기체가 일으키는 문제는 반드시 그 농도와 시간에 비례적인 것이 아니다. 짧은 시간이라도 고농도에 노출되면 치명적일 수도 있지만 농도가 절반인 경우에는 비록 2배 이상의 시간에서 노출이 되어도 무관한 경우가 있다. 따라서 작업장에서의 자극성 가스의 농도를 줄이는 것이 최우선 과제임을 입증하는 것이다. 대표적인 자극성 기체를 그룹별로 분류하면 4종류로 대별할 수 있다.

(1) 용해도가 좋은 호흡기 상충부에 작용 기체(1군)

암모니아	NH_3
염산	HCl
황산	H_2SO_4
불산	HF

포름알데히드	HCHO
초산	CH ₃ -COOH
무수초산	(CH ₃ CO) ₂ O
일염화황	S ₂ Cl ₂
염화티오닐	SOCl ₂
염화설파릴	SO ₂ Cl ₂

(2) 중간정도의 용해도를 갖는 호흡기 상충부 깊은 곳에 작용 기체(2군)

이산화황	SO ₂
염소	Cl ₂
부름	Br ₂
요오드	I ₂
삼염화비소	AsCl ₃
삼염화인	PCl ₃
오염화인	PCl ₅

(3) 용해도가 가장 작고 호흡기에 최소의 일차적 자극을 주며 기흉을 일으키는 기체(3군)

오존	O ₃
이산화질소	NO ₂
포스젠	COCl ₂

(4) 작용위치가 정해지지 않은 기체(4군)

아크로레인	CH ₂ =CH-CHO
디메틸황산	(CH ₃) ₂ SO ₄
이염화에틸설파이드	S(CH ₂ CH ₂ -Cl) ₂

염화피크린	$\text{CCl}_3\text{-NO}_2$
에틸크로로술폰	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OSO}_2\text{Cl}$
이염화메틸에테르	$\text{O}(\text{CH}_2\text{-Cl})_2$
메틸염화술폰	$\text{CH}_3\text{OSO}_2\text{Cl}$
브로모크레실	$\text{C}_8\text{H}_9\text{Br}$

4군의 예들든 물질은 완벽한 것은 아니고 모두 열거하려면 몇백종은 되리라 간주된다. 이들중에 가장 큰 부류는 할로젠(Halogen)원자가 치환된 유기화합물질로서 이들은 단순히 용해도를 갖지 않으면서 매우 유해한 것들이 대부분이라 상기의 예 중에서 용해도가 우수한 물질로는 아크로레인(Acrolein)으로 물에 잘 녹으며 눈과 기관지를 자극한다. 계속해서 이들을 들이마시면 폐(Lung)가 손상되고 결국은 부종을 유발하거나 사망하기도 한다.

디메틸황산은 눈이나 기관지에 노출되면 아주 심한 자극을 느끼지만 물에 대한 용해도가 좋지않아 수용액의 농도는 묽으나 자극성은 있다. 이때 자극성 물질로서는 황산이 존재하는 것 이외에 기타의 성분도 함께 혼합되어 있는 것으로 생각된다. 따라서 이 4군에 속하는 화합물을 다룰때는 예측 불가능한 성질을 많이 띄고 있으므로 매우 유의하여야 할 것이다. 특히 이들 물질을 다룰때는 온도를 항상 검사하고 그때의 증기압도 함께 고려해야 한다. 왜냐하면 액체가 녹아있는 어떤 용액의 증기압으로 인한 기체의 자극물도 그 용액의 증기압으로 인한 기체의 자극물도 그 용액농도에 좌우되기 때문이다. 따라서 이 4군에 속하는 물질을 취급할때는 사전 충분한 지식을 숙지한 후 취급해야 할 것이다.

일반적으로 기체 자극물을 취급함에 있어서 가장 먼저 갖추어야 할 것은 역시 호흡기 보호장치라 할수있는 것이며 여기서 더 나아가 눈과 피부를 보호할 수 있는 적절한 장비를 갖추어야 하는데 그 자세한 내용은 다루는 물질에 따라 달라질 수 있으므로 전문가의 지시에 따르도록 해야 한다. 만일 취급하는 기체 자극물의

양이 아주 과량일때는 그 장소의 환기상태가 효율적이어야 하며 필요시 사용할
용급기구를 준비해 두면 좋을 것이다. 또한 안전샤워 장치같은 필수장치를 갖추
어야 한다.

라. 부식성 자극물질의 저장 및 보관

많은 종류의 산이나 알칼리들은 그것들을 담고있는 용기(Vessel)뿐만 아니라 저
장소의 타물질 심지어는 저장소 그 자체를 조금씩 부식하기도 한다. 이러한 산들
은 금속과 반응하고 또한 알칼리는 알루미늄과 반응하여 수소(H_2)가스를 발생하
는데 이 수소가스가 보관장 주변에 계속 누적하면 공기중의 산소와 함께 화재나
심하면 폭발할 가능성이 있음을 매우 유의하여 보관을 철저히 해야 한다.

부식성 액체들은 건 * 냉암소에 보관해야 하는데 냉각할 정도로 찬곳은 피하고 저
장소는 항상 습기와 먼지 그리고 온도를 잘 조절해야 하며 환기가 잘 되어야 한
다. 그들을 담는 용기는 부식되지 않는 것으로 재질을 잘 선택해야 하고 누출되
지 않도록 해야 하며 만일 누출이 되어있으면 속히 깨끗이 치워야 한다. 드럼에
담긴 황산이나 부식성 산은 가끔 위의 마개를 열어 내부의 생성된 가스(수소)의
큰 압력을 받지 않도록 조절해야 한다. 또한 보관창고 주위 가까운 곳에 작업자
가 필요하면 사용이 용이한 안전샤워 장치나 기타 필요한 안전장치를 마련해야
한다.

마. 예방조치

- (1) 호흡기 보호를 위한 마스크를 착용한다.
- (2) 피부와 눈보호 장비를 착용한다.
- (3) 취급장소에는 환풍시설을 갖추어야 한다.
- (4) 노출시는 즉시 의사의 치료를 받도록 한다.

부식성 액체나 고체로부터 발생하는 모든 부식성 기체는 눈을 심하게 자극하거나 손상을 입힐 수 있으며 절대로 콘택트렌즈를 착용해서는 안된다. 부식성가스와 닿는 피부 및 눈은 액체의 경우처럼 물로 철저히 씻어낸다. 부식성 기체 발생 위험장소에서는 공기호흡기와 대피구가 중요하며 그런곳에서 일하는 사람은 인공호흡 및 구급조치에 대해 철저히 훈련을 받아야 하며 대피방안을 강구해야 한다.

바. 고찰

부식성 자극물질을 취급하는 각종 화학공장에서는 1군~4군까지의 모든 물질을 매우 유의하여 다룬다는 것은 근로자의 건강문제와 직결되는 것이므로 아주 완벽한 안전장치 및 시설 그리고 보호장구를 갖추고 난 후에 실시해야 할 것이다. 필요한 장비로서는 상기에 언급한 것들이며, 더 나아가 응급처치에 관한 지식을 갖추고 정기적인 안전점검이 필요하다. 특히 2군, 3군의 가스누출이 가능한 장소(현장 또는 실험실 등)에서는 그러한 가스가 누출됨이 없도록 유념해야 할 것이다. 또한 만일 사고의 대비한 안전장치와 지식도 필요하다. 즉 갑작스런 화재, 폭발로 인한 누출사고에 대비하여 안전할 수 있도록 필요한 장비와 그들 장비를 적절하게 사용할 수 있는 사전교육이 필수적이다. 특히 화학공장에서는 가끔씩 사고가 발생하는데 한번 사고가 나면 사용하는 부식성 자극물의 양이 대량이므로 특히 유의해야 할 것이다.

각종 화학공장에서는 염소(Cl_2), 암모니아(NH_3), 무기산(HCl , H_2SO_4 , HNO_3 등), 부식성 알칼리(NaOH , KOH 등), 심지어는 이산화질소(NO_2) 등을 하루에도 수톤에서 수백톤에 이르는 양을 취급하고 있으므로 이들 물질의 각기의 물리·화학적 성질 및 연소성의 유·무 및 기타의 성질을 잘 이해하므로써 적절한 안전에 대한 시설 및 장비는 근로자들의 생명과도 직결됨을 절실히 인식해야만 할 것이다.

3. 부식성 물질의 위험관리

부식성 물질의 위험관리는 이미 언급된 예방조치가 포함된다. 안전확보를 위해 추가예방조치와 취급 및 보관방법을 요약하면 아래와 같다.

가. 개인방호

- (1) 외부노출위험을 막도록 안전보호구를 착용한다.
- (2) 공기호흡기를 착용하고 취급한다.
- (3) 위험 부식성물질 취급장소에는 환풍시설을 설치한다.
- (4) 눈을 씻을 수 있는 시설을 취급장소 가까이에 설치한다.
- (5) 안전샤워시설을 가까이에 설치한다.
- (6) 의무실을 가까이에 설치한다.
- (7) 정기건강진단을 받는다.
- (8) 화공약품의 위험도, 응급처치법 등을 작업자에게 숙지시킨다.

나. 화공약품 안전조치

- (1) 서늘하고 건조하고 통풍이 잘되는 곳에 보관한다.
- (2) 직사광선 및 온도변화가 심한 곳을 피해 보관한다.
- (3) 반응성 화공약품, 유기물 및 가연성이나 독성물질과 같은 잠재적 위험 물질을 가까이에 두지 않는다.
- (4) 승인된 용기에만 보관한다.
- (5) 승인된 조건하에서만 보관한다.
- (6) 자동이나 다른 분무장치를 사용한다.
- (7) 적절한 소화장비를 갖춘다.
- (8) 유출시 처치를 위한 중화제 및 용구를 비치한다.

4. 부식성 물질의 응급처치 원칙

가. 눈과 접촉시 즉시 15분동안 물로 충분히 씻어낸다.

- 접촉후 처음 몇초간이 매우 중요하며 즉시 물로 씻어내면 영구손상을 막을 수 있다.
- 비상시에 세안장치나 호수 등의 물공급장치가 사용되어야 한다.
- 단 하나의 치료책은 물로 완전히 씻어냄으로서 즉시 화공약품을 회석하는 것임을 기억한다. 환자의 눈꺼풀을 힘껏 열어 눈이 깨끗이 씻기게 한다.
- 보통 염기에 의한 화상은 산에 의한 것보다 더욱 심각하다.

나. 강한 화공약품은 피부접촉시 즉시 화상을 입힌다. 곧바로 물로 씻어낸다.

- 입고 있던 옷과 양말 그리고 신발을 벗어버리고 새것을 착용한다.
- 옷을 벗으면서 계속 씻어낸다.
- 황산과 닿았을 때는 제일 먼저 옷을 벗는다.

다. 제품표시에 대한 예방경고는 응급처치를 위한 안전정보이다.

- 담당의사에게 표시된 안전정보를 제공한다.
- 약품 취급전에 완전한 응급처치법과 비상대책자료를 확보한다.

라. 중화제나 용제(알콜 등)는 응급처치제로 사용하지 않는다.

- 페놀과 같은 피부에 스며드는 부식성 독은 퍼져 죽음을 초래할 수 있다.

제 3 장 부식원인

1. 저온에서의 부식

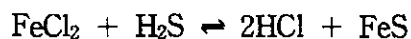
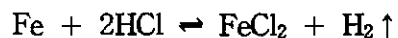
가. 염화수소(HCl)

염화수소가스에 의한 부식원인은 여러가지 형태로 유발되지만 그 중에서 원유(原油)의 예를 들어보면 원유중에는 여러종류의 염류(鹽類)가 염유(念有)되어 있어 부식원인이 되고 있으며 여러 방법을 이용해 탈염(脫鹽)을 시도하고 있으나 아직까지 완전하게 탈염은 시키지 못하고 있다. 따라서 대부분의 원유에는 탈염을 행한다 할지라도 몇종의 염류는 잔존하고 있다. 원유중에 잔존하고 있는 염류 중 염화마그네슘($MgCl_2$)과 염화칼슘($CaCl_2$)은 물에 잘 용해하여 가열시키면 염산으로 변화하여 격렬한 부식성을 나타내지만 염화나트륨($NaCl$)이나 염화칼륨(KCl) 등은 염산으로 변화되지 않으므로 부식성은 거의 없다. 일반적으로 부식은 염산을 만드는데 필요한 물이 존재하는 장소에서 일어난다. 이와같이 물만 존재해도 부식이 일어날때는 저온부식이라 한다. 특히 염화수소에 의한 부식은 원유중류장치(原油中流裝置)의 열교환기에서 볼 수 있고 부식율은 원유의 종류와 부식성 물질의 존재에 따라 다르고 온도상승(溫度上昇), 염류액체수의 염류량(念有量) 증가에 따라 증대되는 경향이 있다.

일반적으로 염화수소는 가열관(加熱管)중에서 형성되나 액체수(液體水)가 존재하지 않으면 염산(鹽酸)으로 변화하지 않으므로 부식원인은 되지 않는다. 건조한 염화수소가스는 여러공정을 따라서 모든 시설이나 장치를 통해 온도가 물(水)의 노점(露點)에 도달하기 까지는 부식은 거의 발생하지 않는다. 일반적인 중류장치(中流裝置)에는 중류를 하기 위하여 스팀을 사용하므로 이때 스팀이 응축되어 물이 생성된 후 염화수소가스를 흡수(吸收)하게 되면 염산이 생성된다. 중류장치의 정류탑 상

부 온도는 대체적으로 물의 노점(露点)에 가깝고 탑 상부에서 열교환시 물의 응축량이 소량이기 때문에 부식은 일반적으로 적고 대부분의 물이 응축된 응축기나 배관 또는 용기에서는 격렬한 부식이 발생한다. 일반적으로 부식율은 원유의 온도, 염류 및 유황 염량(含量), 硫化水素, 탑상부 유출액의 수소이온농도(pH) 등에 따라 다르며 어느 조건에서는 부식율은 대단히 높은 값을 나타내는 경우도 있으나 탑상부 유출액(油)이 pH 5~8로 조절된다면 부식은 거의 일어나지 않는다. 염산에 대한 耐蝕性이 우수한 재료를 탑상부, 응축기, 용기류, 배관 등에 쓰면 부식은 극히 감소되어 부식율은 통상 1년동안 0~0.02인치 정도로 극히 적다. 다른 자질을 쓰면 부식율은 연간 0~0.5인치 정도이다. 水切조에서는 염산은 水供給을 중단할 경우 제거되나 완전히 제거되지 않으므로 염산을 함유한 물이 정류탑의 환류(Reflux)부로 유입되면 환류(還流) Pump라든지 배관 등에는 부식이 야기된다. 그러나 이러한 부분의 부식의 水切조에 도달할 때까지의 응축기나 배관에 비해서 극히 적다. 그 결과 탑상부의 판이나 액체를 침적 또는 세정되는 탑부분이 부식을 받게 된다. 특히 액체가 넘쳐흘러 아래로 떨어지는 탱크나 작은 구멍에서의 액체와 접촉되는 탑벽 부분이 부식에 대하여 민감하다.

이와같이 원유(原油)중류장치에서 만들어진 염산이 장치나 설비를 부식시키는 원인(原因)으로 되는 바 산성원유의 경우에는 부식이 현저하게 나타나며 유화수소가 존재하면 철의 부식은 염산에 의해 아래와 같은 반응이 반복된다.



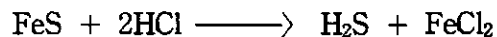
상기 반응과 같이 철은 먼저 HCl에 의해 부식되며 염화제2철(FeCl_2)로 되어 유화수소(H_2S)가스에 의해 유화철(FeS)로 되고 위의 반응은 정방향이나 역방향 어느 방향이든 반복된다.

나. 유화수소(H₂S)

유화수소(硫化水素)는 석유정제장치를 부식시키는 유황화합물(硫黃化合物) 중에서도 가장 활성이 강하며 어떠한 상태로든지 원유중에 염유되어 있으나 대부분 유기유황화합물이 공정(工程)중에서 열분해(熱分解)되어 발생한다. (저온 또는 중간온도에서 유황에 관한 부식)

유화수소(硫化水素)는 상온에서도 정제장치를 부식시키는 원인으로 될 수 있으므로 유황함유량이 높은 원유를 저장하는 탱크에는 현저하게 부식이 일어나고 있다. 이러한 부식은 수분이나 산소가 존재하는 원추형 탱크에 일어나고 탱크 하부판이나 상부측판이 두께 4.8mm정도 침식되는 예가 있다. 충분한 산소, 하부판 측판의 온기의 응축이 언제나 부식의 원인이 되고 있다. 이와같이 부식을 일으키는 것은 습기를 필요로 하고, 언제나 따뜻한 기후일 경우에는 탱크의 햇빛을 받지않는 그늘진 부분에서 부식이 격렬하고, 온도가 낮을 경우에는 탱크 전부위에서 응축현상이 발생하므로 부식율은 햇빛이 닿는 부위가 제일 높다.

유화수소는 또 증류장치 탑상부에서 물이 존재하면 유화철을 형성하여 부식을 일으킨다. 만일 염화수소(鹽化水素)가 존재하면 유화철(FeS)을 용해시키고 유화수소를 발생하므로 새로운 금속면이 노출되어 침식된다. 즉,



위 반응식과 같이 반응이 진행된다.

보통 원유증류장치의 상부 부근의 유화수소에 의한 부식은 염화수소에 의한 부식보다는 적다. 유화수소에 의한 부식종류로서는 수포현상(Hydrogen Blistering)이 있다. 이 현상은 접촉분해장치의 증류장치, 가스압축장치, 원유장치, 천연 Gasoline을 취급하는 장치에서 흔히 볼 수 있고 페놀, 유산, 탄화수소와 불화수소산과의 혼합액 등을 다루는 장치에서도 일어난다. 이와같은 현상은 철강이 강산

에 있어서 완만하게 부식을 받을 때에 알칼리 수용액이나 산수용액과 접촉하였을 때 일어난다. 부식반응의 결과로 발생하는 수소원자의 얼마간의 금속체 내부로 진입하여 철강중에 Ramination(잇따라 발생하는 흔적), Slug(비금속개재물) 등 간격(공간, 틈새)이 있는 경우 이러한 부분에서 수소가 축적되고 수소분자를 형성한다. 수소분자(H_2)는 철강중에 잔존하여 간격부의 부력(浮力)이 상승하므로 부풀림(Blister) 현상이 나타나 결국에는 파괴현상을 유발한다.

다. 탄산가스(CO_2)

이산화탄소 가스는 물을 수반할 경우 탄산(H_2CO_3)이 생성되어 부식원인을 유발시킨다. 탄산가스가 발생하는 장소에서의 부식은 두가지로 생각된다.

첫째는 원유중에 염유되어 있는 중탄산염이 분해될 경우, 둘째로는 증류를 원할히 하기 위해 사용되는 수증기에 기인되는 경우이다. 대체적으로 물속에 용전되어 있는 탄산가스의 농도가 낮기 때문에 부식율도 다른 부식성 물질에 비해 낮다. 탄산가스에 의한 실제 부식율은 충분치 않으나 운전속도가 약 화씨350도의 수증기 응축계통에서는 대략 연간 0.03인치 정도라 보고되어 있다.

라. 산소(O_2)

< 산소의 용해와 물의 존재 >

수분과 산소의 어느 정도는 원유와 같이 존재하므로 탱크내로 유입되어 대부분은 유(油)의 유입(流入) 또는 유출(流出)이나 온도변화에 따라 탱크내로 유입되게 된다. 따라서 부식율에 영향을 미치는 이와같은 수분과 산소량은 기름의 수확회수(收穫回收)와 온도변화회수(溫度變化回收)에 比例하게 된다. 이러한 수분은 탱크 밑부분과 측면에서 응축현상이 일어나서 부식의 요인이 되는 것이다. 원유(原油)나 중질유(重質油)는 탱크측면 또는 접촉되는 면에 다소 영구적으로 기름막을 형성하기 때문에 이같은 원유를 취급하는 탱크에서는 부식성의 물이 기름에 유입

되지 않을 경우에는 부식은 기름표면위에 즉 하저판(下底板)이나 측면 하단의 상부측에서 일어난다. 가솔린과 같이 경질유에서는 보호피막이 없기 때문에 부식은 건조되는 빈도가 심한 탱크측판 중간 부위에 격렬한 부식이 일어날 수도 있다. 경질유를 취급하는 탱크저판이나 측면 낮은 부위의 부식은 만일 탱크저부에 부식성의 물이 없으면 격렬하지 않다.

일반적으로 경질유 저장탱크의 부식형태는 점식으로 이것은 물의 용해와 산소의 용해에 의한 결과로서 이 부식은 물과 산소의 염유량(鹽有量)에 비례한다고 간주된다. 부식율은 경질유중의 다른 부식성물질 유형에 따라 달라진다. 이러한 종류는 부식시험에 의하면 금속면에 물이 작은 방울로 되어 접촉면에서 부식현상이 일어나 점(点, Pit)을 형성한다고 생각한다.

마. 유기산류

유기산은 저온에서 그다지 부식성은 없으나 끓는 온도에서는 대단한 부식성이 있다. 특히 응축할때 부식성은 격렬하며 탄소강의 경우 부식율이 연간 0.35인치 정도로 보고되어 있다. 그러나 온도가 떨어지면 부식율은 급격히 감소되어 어는 점에서는 겨우 연간 0.025인치 정도이다. 나프타린(Naphthen)산에 대해서는 스테인레스강(316)이 매우 우월한 내식성을 나타낸다.

2. 고온에서의 부식

○ 개요

상온에서는 금속에 거의 영향을 받지않는 화학적 원자도 고온에서는 격렬한 부식성을 나타내어 금속찌꺼기 생성, 틈새유발 등의 취화를 일으키는 원인이 된다. 예로서 산소는 상온에서 강관에 거의 영향이 없으나 고온에서는 극히 파괴적으로 되고 강관을 산화철로 산화시키므로 그 물질을 취약하게 한다.

가. 유화수소(H_2S)

고온에 있어서의 유황에 의한 부식중 유화수소가스에 의한 부식에 온도는 매우 중요한 역할을 한다. 물이 존재하지 않으면 저온에서는 그다지 부식은 일어나지 않으나 금속면의 온도가 화씨 약 500도로 되면 유화물에 의한 부식이 일어나며 부식율은 가속된다. 유황분이 적은 원유를 처리하는 정유소에서는 부식율은 낮아서 연간 약 0.01인치 정도이다. 탄소강의 가열관은 5년이상 견딜 수 있고 정류탑의 동관은 대단하다. 여러 철강류중에 12%의 크롬(Cr)강을 사용하면 매우 우수한 내식성을 나타낸다. 산성 원유를 취급하는 정유소에서는 원유증류장치의 온도가 화씨 500도 이상의 부분에 격렬하게 부식현상이 발생된다. 이유는 화씨 500도 이상의 온도에서는 유황화합물이 분해하여 유화수소로 되고 유황함유량이 높은 원유를 처리하는 탄소강 가열관에서의 부식율은 연간 0.5인치 정도이나 5%의 크롬(Cr)강으로 된 가열관에서는 부식율이 극히 적어 탄소강에 비해 수명은 약 10배 정도이다. 감압장치의 가열관에서는 부식이 격렬하기 때문에 9%의 크롬강의 가열관을 사용하는 것이 좋다.

일반적으로 유화수소에 의한 격렬한 부식현상은 정류탑 하부에서 볼 수 있다. 열분해 장치에서는 기름은 보통 화씨 900도까지 가열되어 화씨 500~900도 사이에 있는 부분이 부식되고 화씨 900도 이상에서는 역으로 부식은 감소되리라 예상된다. 정류탑 내부에서는 탑상부에 가깝고 온도가 내려가며 화씨 500도 또는 그 이하 부위에서의 부식은 감소된다. 부식율은 유종(油種), 운전온도에 따라 광범위하게 변동된다. 유황분이 적은 원유를 처리하는 열분해장치에서의 부식율은 탄소강 가열관에서 연간 0.12~0.18인치 정도이다. 정류탑 하부의 부식율은 일반적으로 연간 0.07인치로서 무시된다. 접촉분해장치에 있어서 부식경향은 열분해장치의 일종이다. 접촉분해장치의 반응탑(온도 화씨 900도)의 부식은 큰 문제가 되지 않

으나 온도가 화씨 900도에서 화씨 500도로 하강할때 부식이 일어난다. 정류탑의 수문영역 부분에서의 부식율은 약 년간 0.10인치 정도이며 촉매의 파류나 유입에 의해 금속의 마모가 가속되나 수문영역 상부는 촉매가 없기 때문에 부식율은 감소한다. 열분해 장치와 같이 정류탑 상부의 부식은 그다지 격렬하지 않다.

나. 산소(O_2)

산소는 고온에서 강판과 반응하여 산화철을 생성한다. 공기중에서의 산화는 금속면의 온도가 상승하므로 증대하여 금속중의 크롬(Cr) 함유량의 증가와 같이 감소한다. 따라서 다음과 같은 온도이하에서 산화는 억제되나 그 이상의 온도에서는 쉽게 산화가 발생한다.

즉, 산소는 니켈(Ni) 합금일지라도 고온에서 반응하여 금속산화물을 생성한다. 니켈합금에서는 부스러기 발생이 산화를 촉진하다. 동(銅)이라든지 그의 합금은 화씨 700도 이상의 온도에서는 사용되지 않으므로 산소에 의한 고온에서는 산소에 의해 산화되어 현저히 금속산화물을 생성한다. 알루미늄(Al) 또는 그의 합금은 보통 화씨 400도 이상에서는 사용되지 않으므로 그다지 문제가 안되나 알루미늄 또는 그 합금은 표면에 산화 알루미늄 보호막을 형성시키므로 건조공기에 대해서 우월한 저항성을 갖게 된다. 화씨 700도 이상에서 공기중에 수증기가 존재할 경우에는 내부산화가 일어난다. 특히 어느정도의 마그네슘을 함유한 알루미늄 합금에 있어서 특히 현저하다. 그래서 소량의 이산화황가스는 내부산화를 조장하나 소량의 이산화탄소가스는 내부산화를 억제하는 작용도 한다.

다. 이산화황(SO_2)

고온상태에서 이산화황가스가 존재할때 산화되는 속도를 증가시키고 강판의 경우는 철의 산화물과 유화물이 용융점이 낮은 결정을 만들어 결정입자간(結晶粒子間)에 침입하여 침식을 증가 시킨다. 아황산가스와 산소, 이산화탄소 및 수증기

등과 같은 산화성 혼합가스 중에서는 철과 산소와의 친화력이 철과 유황보다도 큰 산화물 즉, 산화철(FeO)과 유화철(FeS)을 생성한다. 또한 유황(S)은 니켈(Ni)이든지 니켈합금의 결정입자간(結晶粒子間)에 침입하여 용융점이 낮은 니켈의 유화물을 만들어 침식된다. 따라서 유황을 함유한 가스에 대해서는 크롬-니켈강 보다도 높은 크롬강쪽이 우월하다. 동합금(銅合金)은 사용가능한 온도에서는 유황을 함유한 가스에 대해서 저항성을 갖고 알루미늄 및 알루미늄합금도 우수한 저항성을 가지고 있다.

라. 고온스팀

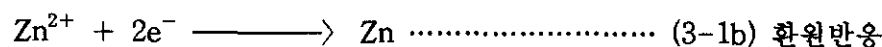
같은 온도의 공기의 산화작용보다도 스팀의 산화작용이 현저하게 다르다. 이것은 공기중에서 생성된 산화물보다도 스팀중에서 생성된 산화물이 다공성으로 되어있기 때문이다. 공기중에서 화씨 1200도까지 견딜 수 있는 강(鋼)은 스팀중에서는 화씨 930도 밖에 견딜수 없고 화씨 2200도 견딜수 있는 것은 화씨 1740도 밖에 견딜수 없다.

<표 3-1>과 <표 3-2>는 스팀이 없을때와 있을때의 견딜수 있는 온도를 비교한 값이다.

3. 부식속도(Corrosion Rate)^(7,8)

가. 원리

아연(Zn)만을 비수성(Nonaqueous) 전해질 속에 넣으면 산화반응과 환원반응이 같은 비율로 일어난다. 이때의 화학식은 (3-1a) 및 (3-1b)식과 같다.



<표 3-1> Steam이 없을때

재 질	온도(화씨)
탄 소 강	1050
탄 소 Mo 강	1050
1/2% Cr 강	1075
11/4% Cr 강	1100
2% Cr 강	1150
21/4% Cr 강	1175
3% Cr 강	1175
5% Cr 강	1200
7% Cr 강	1250
9% Cr 강	1500
18% Cr ~ 8% Ni 강	1600
25% Cr ~ 12% Ni 강	2100
25% Cr ~ 20% Ni 강	2100

<표 3-2> Steam이 있을때

재 질	온도(화씨)
탄 소 강	950
탄 소 Mo 강	975
1/2% Cr 강	1000
11/4% Cr 강	1050
2% Cr 강	1080
21/4% Cr 강	1100
3% Cr 강	1125
5% Cr 강	1175
9% Cr 강	1200

※ Cr (크롬)
Ni (니켈)
Mo (모리부덴)

이 두식을 보면 결과적으로 평형이 이루어지므로 실제 부식은 없다. 그러나 (3-1a)식 및 (3-1b)식의 외견상태를 보면 아연원자 상태에서 전자가 자유롭게 떨어져졌다가 다시 재결합 한다는 것이 중요한 것이다. 반응에 관여했던 전자의 수는 실험적으로 결정할 수 있으며 평형상태에서 매 제곱센티미터(cm^2)당의 암페어 (Ampere) 수를 계산할 수 있다. 이 값을 교환전류밀도(Exchange Current Density), 즉 i_0 라고 하며 <표 3-3>에 표시한 바와 같이 전극 및 전극반응에 따라서 다르다. 물론 평형상태에서 이 전류밀도는 산화속도인 양극전류밀도(Anode Current Density) i_0 및 환원속도인 음극전류밀도, i_c 와 값이 같아야 한다. 즉,

$$i_0 = i_c = i_a \dots\dots\dots (3-2)$$

만일 부가(附加)전압, 즉 과전위(Over Potential), ϕ 를 전극에 가하여 회로가 완

성된다면 전류밀도(i)는 다음 식에 의해서 증가된다.

$$i = i_0 e^{\eta/B} \dots\dots\dots (3-3)$$

<표 3-3> 교환전류밀도 및 Tafel 상수

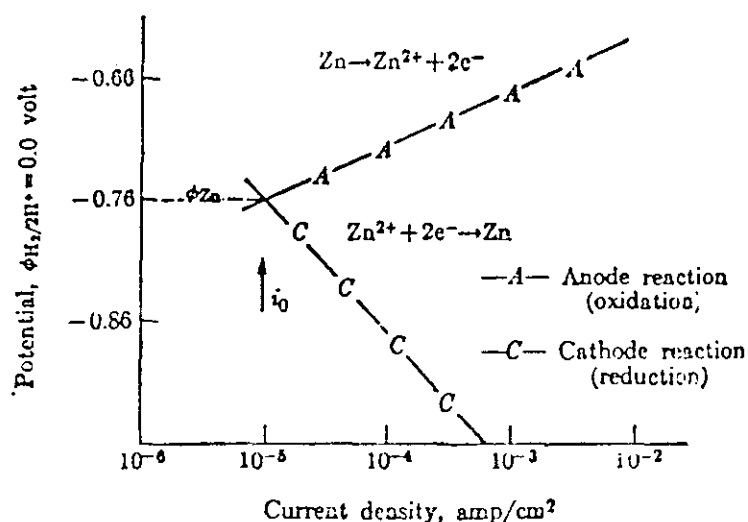
반 응	전 극	교환전류밀도(i_0) amp/cm ²	Tafel 상수(B) Volts
Anode:			
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$	Iron	10^{-8}	0.02
$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2e^-$	Copper	10^{-5}	0.03
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2e^-$	Zinc	10^{-5}	0.02
Cathode:			
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	Iron	10^{-8}	0.05
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$	Copper	10^{-5}	0.05
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \rightarrow \text{Fe}$	Zinc	10^{-5}	0.05
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	Iron	10^{-6}	0.05
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	Copper	10^{-7}	0.05
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	Zinc	10^{-8}	0.08
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	Platinum	10^{-3}	0.05
$2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{H}_2$	Lead	10^{-11}	0.06

1mole 용액에 대한 값임(20℃)

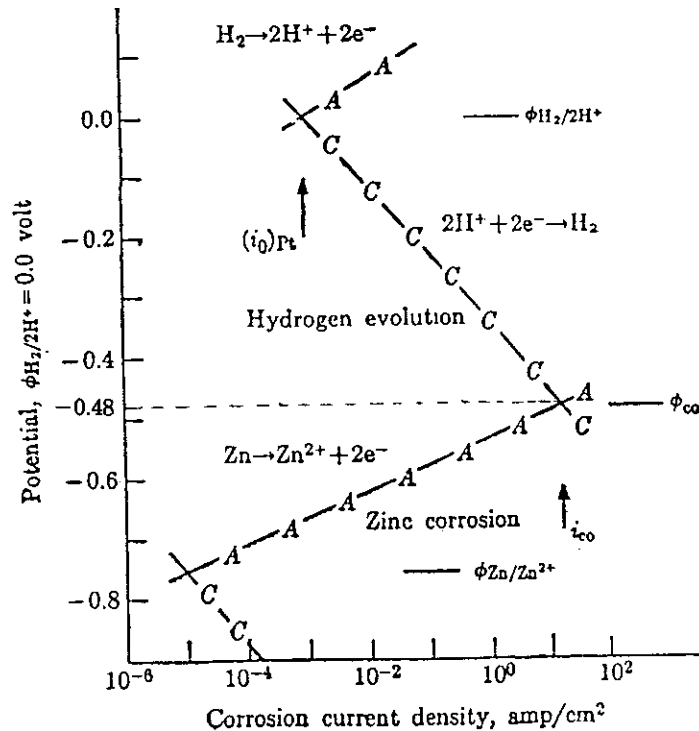
<표 3-3>에서 B를 Tafel 상수라 하며 θ (파이)와 같은 부호이고 보통 이 값이 상온에서 0.02~0.08 Volts이다.

아연(Zn)전극의 산화 및 환원에 미치는 과전위의 영향을 [그림 3-1]에 나타내었다. 사실상 교환전류밀도(i_0)는 양(+) 및 음(-)의 과전위를 가진 전류밀도를 측정하고 산화곡선과 환원곡선을 연장하여 교차되는 점을 얻어서 결정하면 된다.

<표 3-3>에 기록한 것과 같이 불활성(不活性)인 백금(Pt)전극에서 수소반응의 교환전류밀도는 10^{-3}amp/cm^2 이다. 그러므로 아연(Zn)과 백금(Pt)을 산용액에서 연결하면 [그림 3-2]에 나타낸 바와 같이 두 조(組)의 전류밀도 곡선을 얻는다. 혼합전극(Mixed Electrode)에 의해서 약 15amp/cm^2 의 부식전류밀도(Corrosion Current Density) i_{co} 가 생성되는데 이것은 두 전극의 음극곡선과 양극곡선의 약 -0.48 Volt 인 점에서 서로 만났을 때의 값이다. 이 전류밀도가 갈바니전지(Galvanic Cell)에서의 부식속도(Corrosion Rate)를 결정해 주는 요인(Factor)이다.



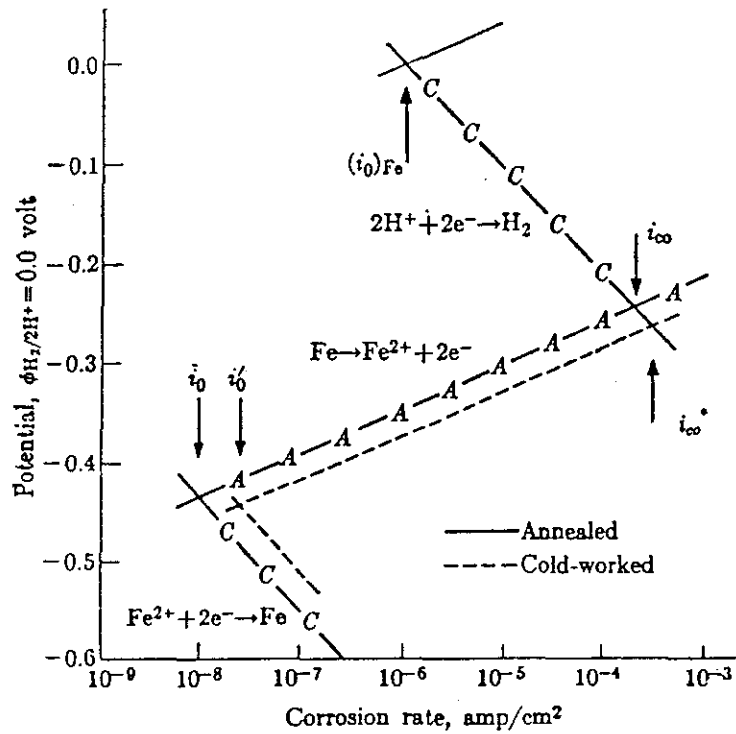
[그림 3-1] 電極電流密度(Zn in 1-molar Zn^{2+} solution). 平衡狀態에서 陽極電流密度 i_a 와 陰極電流密度 i_c 는 交換電流密度 i_0 와 같다. 두 曲線은 식(3-3)에 의해서 半對數的(semi-logarithmic)이다. 交換電流密度와 曲線의 勾配를 나타내는 Tafel常數 B는 각 電極反應에 대하여 實驗的으로 결정하여야 한다.



[그림 3-2] 混合電極(Zn 陽極과 不活性 Pt 陰極에서의 水素發生)

두 組 이상의 酸化-還元反應과 함께 酸化電流密度의 合計가 還元電流密度의 合計가 같은 점에서 腐蝕電流密度 i_{co} 가 형성된다.

용력전지(Stress Cell), 즉 스트레인된 금속에서는 축적된 에너지 때문에 [그림 3-3]에 나타낸 바와 같이 평형전위(θ)와 반응상수(B)가 약간씩 달라지면서 교환 전류밀도(i_0)가 증가한다. 따라서 스트레인된 금속이 양극으로 행세하는 한 부식전류는 i_{co} 에서 i_{co}^* 로 증가하게 됨을 볼 수 있다.

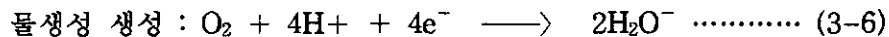
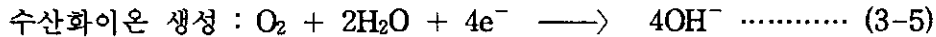
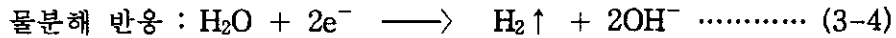


[그림 3-3] 變形金屬의 腐蝕(鐵). 酸化-還元反應이 冷間加工에 의해서 加速되므로 腐蝕電流密度는 i_{∞} 에서 i_{∞}^* 로 증가한다.

나. 음극의 분극(Cathodic Polarization)

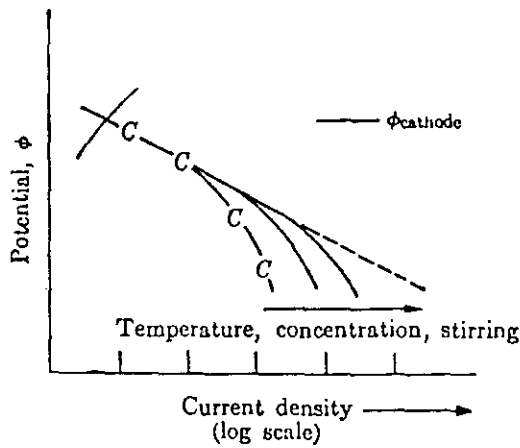
부식전류를 [그림 3-2]로 부터 예측할 때 부식전류와 일치하도록 충분한 속도로 이온(ion)이 표면에서 떨어져 나가거나 또는 표면으로 접근하여 온다는 것을 가정하여야 한다. 매우 농축된 용액이거나 고립된 표면을 제외하고는 일반적으로 양이온(Cation)이 양극(Anode)으로 부터 빠져 나와서 확산에 의하여 지체없이 전

해액으로 들어간다. 음극의 경우에 이와는 다르며 농도구배가 작고 분자 산소 또는 다원자 음이온이 관여한다. 예를 들면

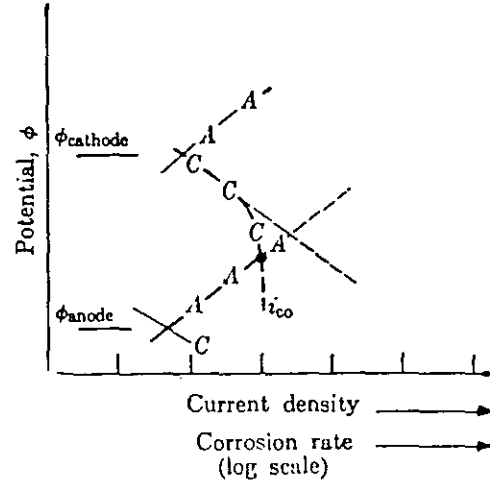


어떠한 반응이 일어나느냐 하는 것은 전해액 상태에 따라 결정이 된다. 반응 (3-6)은 산(酸)에 산소가 있어야 일어나며 식(3-5)는 염기 또는 중성분위기에서 산소가 있어야 한다. 이러한 공급이 음극 주위에서 고갈되면 결과적으로는 환원 반응곡선이 반대수도시(半對數圖示)에서 직선으로는 안된다. 그대신 [그림 3-4(a), (b)]에 나타난 것과 같이 환원반응의 속도가 제한되는데 이것은 농도, 온도 및 전해액의 움직임에 따라서 달라진다. 이중에 한가지, 즉 농도, 온도, 전해액의 움직임 중의 하나가 높아지면 충분한 수의 양이온이 매초 음극표면에 도달하면서 전류의 필요조건을 만족시킨다.

그러한 변수가 낮아지면 반응을 위한 확산이 제한되어 음극 환원곡선과 양극 환원곡선의 교점은 전류밀도가 낮은점에 있게 된다[그림 3.4(b)]. 이러한 현상을 분극(Polarization)이라고 하는데 부식을 최소로 하기 위해서는 이와같은 부식전류의 감소가 더욱이 요구된다. 부식이 잘 일어나도록 평형상태가 변화한 앞절의 농담전지의 경우와는 달리 여기서 농도가 더욱 커진 전해액은 분극이 감소되고 전류밀도가 커지므로서 부식속도가 증가된다는 것을 알았다. 그리고 또한 흐르는 전해액 또는 급속히 이동되는 펌프의 부품은 분극작용이 적으며 또한 양극 표면에 고갈현상이 일어나지 않으므로 부식이 더욱 빨라진다. 다른 요인이 같을 경우에는 속도가 커지면 더욱 부식의 속도가 빨라지게 된다.



[그림 3-4(a)]



[그림 3-4(b)]

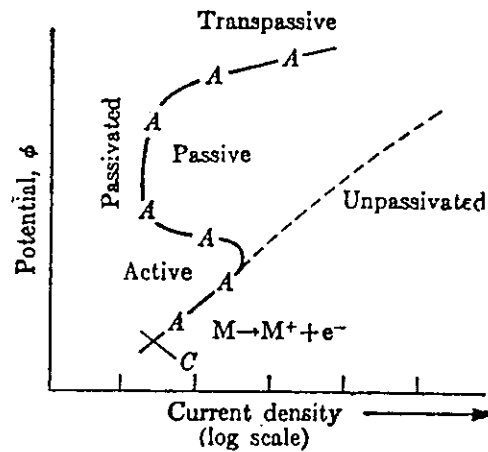
[그림 3-4] 陰極의 分極. (a) 擴散에 限度가 있어 還元電流密度가 制限된다. 溫度가 높아지거나 電解液의 濃度가 커지거나 또는 電解液의 움직임이 빨라지면 分極이 解消된다. (b) 分極된 陰極이 腐蝕電流密度 i_{co} 에 制限을 준다.

다. 부동태화(不動態化 : Passivation)

양극(Anode)의 고립현상을 부동태(不動態)라 하며 고립되지 않는한 양극에서는 분극현상이 일어나지 않는다. 그러나 반응생성물 때문에 양극 표면이 고립되어 전류밀도가 제한되므로 부식속도가 제한을 받는 경우가 있다. 공업적인 관점에서 이러한 현상이 당연히 요구되는 것이다. [그림 3-5]의 부동태곡선(Passivation Curve)으로 나타낼 수 있다. 즉 높은 산소농도나 축전지 현상에 의한 유도전위 때문에 산화(Oxidation)현상이 일어나면 스테인레스강(Stainless Steel), 티탄늄(Ti) 및 실리콘(Si) 등의 합금 양극표면에 보호피막이 형성된다. 현재로서는 이 얇은 보호피막이 금속산화물인지 산소원자의 치밀한 흡착층인지는 알수가 없다.

어떠한 층이든 간에 부동태(Passive) 범위에서는 부식속도는 거의 영(Zero)에 가깝다.

[그림 3-5]를 보면 부동태 범위를 넘어선 범위(Transpassive)가 있는데 이때는 전위(Potential)가 높아서 충분히 산소를 진전시켜 고립된 피막을 제거하게 된다.

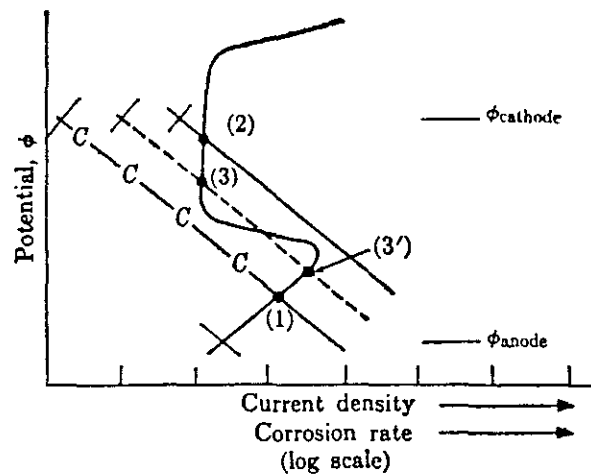


[그림 3-5] 不動態現象. 陽極의 酸化反應이 酸素가 많은 表面被膜 때문에 저지된다.

[그림 3-6]은 부동태화 된 재료의 혼합전위(Mixed Potential)를 나타낸 그림이다. 실선(1)은 음극의 전류밀도가 활성화적(Active)인 범위에서 음극곡선과 양극곡선이 맞나게 되면 [그림 3-2]와 같이 부식이 진행된다. 선(2)는 음극의 전류밀도가 부동태(Passive)범위에서 음극곡선과 양극곡선이 맞날 경우엔 부식은 일어나지 않는다. 실선(3)은 산화곡선과 환원곡선이 여러번 맞나는 특별한 경우이다. 예를

들어 진한 질산에서 부동태화된 철을 고찰하여 보자(점2). 이 철을 다시 묽은 산성액에 넣으면 점(3)이 된다. 점(3)은 준안전상태이므로 부동태화 한다. 그러나 만일 피막이 파열되면 부식전류가 점(3')로 활성화 하게 된다.이러한 상태에서는 철을 직접(1)의 활성상태에 넣었을 때처럼 더욱 급속하게 부식된다.

대부분 기술자들은 점(2)의 경우를 선호한다. 그 이유는 점(3)의 경우는 부식속도를 예상할 수 없기 때문에 특별한 문제를 야기시키기 때문이다. 부동태화된 금속이 여러가지 사용조건인 인자에 의해 갑자기 활성화 되어 높은 부식속도를 나타내게 된다.



[그림 3-6] 活性인 不動的 金屬. (1) 活性的 (2) 不動的 처음에 不動態化하고 다시 (3)으로 변하면 陽極의 保護가 維持된다. 한번 터지면 準安定狀態 (3)가 活性的 (3')으로 된다.

4. 부식방지⁽⁹⁾

부식방지 방법을 종합해 보면 첫째, 전해액으로 부터 양극(Anode)를 고립시키는 것이 있다. 예로서 페인트, 주석(Sn)도금, 유리질, 에나멜(유리피막) 등이 있다. 둘째로는 음극보호(Cathodic Protection)가 있다. 이 방법은 강제전압(Impressed Voltage) 또는 희생양극을 이용하여 보호하고자 하는 금속성분을 음극으로 만드는 것이다. 철(Fe)에 아연도금(Galvanizing)피막을 올리는 방법도 일종의 부식방지 방법이다. 세째는 금속에 흡착시킬때 억제제(Inhibitor)의 사용이다. 예로서 자동차 라디에이터(Radiator)에 사용되는 녹(FeO)의 억제제이다.

끝으로 부식은 (1) 공업적 설계를 적절히 하여 갈바니쌍(Galvanic Couple)이 일어나지 않도록 하고 (2) 적절하게 재료를 사용하여 부식에 민감한 현미경 조직을 피하도록 하면 부식은 최소한으로 방지할 수 있다. (2)의 예는 스테인레스강을 사용할 경우에 볼 수 있다. 만일 0.1% 탄소를 함유한 Austenite 스테인레스강을 1000℃에서 상온으로 급속히 냉각하면 탄화물이 분리되지 않는다. 또한 같은 강철을 서서히 냉각하거나 650℃ 부근에서 잠시 유지시키면 탄소가 결정립계에 미세한 석출물의 모양으로 탄화크롬(Chromium Carbide)으로서 석출한다. 이와 같은 상태가 되면 좋은 결정립계에 크롬이 고갈되고 부동태 보호가 없어진다. 이러한 현상이 결정립계에서 부식을 가속시키므로 피해야 한다.

일반적인 부식방지 대책은 다음과 같이 고려할 수 있다.

가. 탄화물 석출을 피하도록 억제한다.

이 방법은 사용되는 상태가 석출온도 이상이거나 또는 형조(Forming), 용접, 치수 등의 문제로 그러한 억제작용을 할 수 없는 경우를 제외하고 많이 사용되는 방법이다.

나. 탄화물의 분리 온도에서 장시간 아닐링한다.

이 방법은 탄화물이 뭉치게 되고 크롬의 함유량이 균일하게 되어 결정립계에서도 크롬의 고갈이 일어나지 않으므로 약간의 이점이 있다. 그러나 이 방법에 의한 부식방지의 효율이 비교적 적어서 일반적으로 이용은 적다.

다. 0.03% 탄소미만의 강철을 선택한다.

이 방법은 실질적으로 탄화물의 석출을 막아준다. 그러나 탄소의 함유량을 이와 같이 적게하기는 힘들므로 이 종류의 강철은 매우 고가이다.

라. 크롬(Cr) 함유량이 높은 강철을 선택한다.

18% 이상의 크롬이 함유된 강철은 보통 탄소강보다 부식이 매우 느리다. 크롬 및 니켈의 함유량이 많을수록 부식은 더욱 방지된다. 그러나 고가인 것이 단점이다.

마. 강한 탄화물 생성원소를 함유한 강철을 선택한다.

이러한 원소에는 티탄늄(Ti), 콜롬비움(Cb), 탄탈리움(Ta) 등이 있다. 이들 금속이 함유된 강철은 높은 온도에서 이미 탄화티탄늄(Titanium Carbide), 탄화콜롬비움(Columbium Carbide) 및 탄화탄탈리움(Tantalum Carbide) 등으로 이미 석출된 상태이므로 생각하여도 결정립계에 석출되지 않는다. 이러한 탄화물은 강철에서 크롬의 분포에 고갈되는 부분을 형성하지도 않고 또한 결정립계에서 국부적인 갈바니(Galvanic)현상을 야기하지도 않으므로 해롭지 않다. 위에 지적한 여러 방법들은 가끔 사용되는데 특히 용접을 해야할 스텐레스강에 이용되고 있는 것이다. 위의 지적한 예들은 약간 특수한 방법들이지만 이것이 금속의 부식을 줄이는데 사용할 수 있는 방법들이다. 문제는 어떠한 방법을 선택하여 사용해야 부식을 최소로 하느냐에 관건이 달려 있다.

5. 방식대책(Protective Corrosion Countermeasures)

부식을 완전히 피하기 위해서는 한물질이나 그 계에 전해질이 없을때만 가능하다. 그러나 이러한 현상은 매우 난이한 문제이다. 잘 알려진 사실처럼 작업장에 사용하고 있는 각종 공구들이 습기를 흡수하여 녹스는 것을 볼 수 있다. 공구제작자들은 이것을 알고 있으므로 공구를 사용자에게 공급하기 전에 먼저 기름이나 그리이스(Grease)로 기구들을 코팅한다. 부식현상은 갈바닉(Galvanic)작용으로 부식이 진행될려면 두 종류의 금속이 있어야 한다. 따라서 금속재료를 다루는 기사들은 두 금속의 접촉을 피하도록 할 것이다. 또한 물질의 미세구조, 응력집중 또는 전해질의 불균일성 때문에 음극과 양극이 한가지 물질내에서도 부식이 발생할 수도 있다는 사실을 잘 모르는 전문가들도 있는것 같다.

따라서 방식의 관리를 잘하기 위해서는 이와같은 사항도 고려하여 활용해야할 것이다. 특히 화학장치에서는 부식을 막기위해 유체성상을 개선하는 것이 곤란하다. 그러나 유체중에 함유되는 수증기 기타의 불순물은 제거할 수 있다. 즉 냉각수, 수증기 등은 장치제품과는 관계없이 불순물을 제거할 수 있으므로 냉각수에는 스트레이너(Strainer)를 수증기, 공기, 질소 기타의 가스에는 배수분리기를 달아둘 필요가 있다. 특히 냉각수에 함유되는 기포, 용존산소는 부식에 현저한 영향을 미치는 수가 있으므로 주의해야 한다. 해수를 냉각수로 사용할 경우에는 스트레이너를 설치하는 동시에 조개류, 해초류, 세균 등의 번식을 방지하기 위해서 염소를 첨가하는 것이 좋으나 이때 과량의 염소 첨가는 반대로 부식을 촉진 시킬수도 있으므로 특히 화학설비에서의 잔유 염소량은 0.5ppm 정도로 유지하는 것이 바람직하며 구조 및 제작방법도 역시 부식과 중요한 관계에 있다. 설계시에 균일한 흐름을 얻을 수 있는 구조로 하여 유체가 정체될 만한 곳이나 간극 부식의 원인이 되는 접합부, 경사진 곳 등은 가급적 없애야 한다.

또한 각부의 용접작업, 조립작업 등의 공작법을 사용유체 및 재료 등에 따라 고려하는 것이 부식방지에는 중요한 일이다. 부식방지를 위한 사용재료의 선택이 중요하며 방식의 종합대책으로서는 다음과 같은 것이 있다.

가. 부식억제제(Corrosion Inhibitor)

부식억제제는 재료의 부식의 진행을 느리게 하든가 또는 저지하여 유체중에 소량첨가 시키는 화학물질을 말한다. 첨가시키지 않고 재료 표면에 흡착하여 유체가 직접 재료에 접촉하는 것을 말하는 것도 있다. 재료 표면에 흡착되어 유체가 직접 재료에 접촉하는 것을 막는다. 재료 표면에 흡착된 부식 억제제는 시간경과에 따라 소량씩 소모되므로 일정량씩 연속 첨가하든가 아니면 간헐적으로 필요량을 첨가해야 한다. 부식억제제는 재료와 유체성장에 따라 적절히 선택되지만 화학장치에서는 적당한 부식억제제의 결정이 매우 난이하므로 그 비용도 크다.

나. 방식도장(Protective Coatings)

금속표면을 방식한다는 것은 아마 부식관리를 함에 있어서 매우 오랜 방법중의 하나이다. 예로서 페인트를 도장한 표면은 밑에 깔린 금속을 부식 전해질로 부터 격리시켜 준다. 이 방법의 주된 한계는 방식막 사용시의 조건이다. 그리이스(Grease)로 도장한 막은 영구적이지 못하다. 유기물질은 고온이나 주위환경에 따라 사용의 제한을 받는다. 그러나 이와는 달리 방식막은 유기물에 국한할 필요는 없다. 예를들면 주석을 강판에 불활성 코팅으로서 입힐 수 있다. 동판, 니켈판 및 은판 등도 부식저항표면 들이다. 일부 금속들은 용융아연 속에 강선이나 강판을 담그는 것과 같은 열담금으로서 코팅을 할 수도 있다. 이러한 공정을 갈바나이징(Galvanizing)이라고 한다.

일반적으로 방식도장이라 함은 금속면과 유체가 직접 접촉하는 것을 막아서 금속의 부식을 방지하는 것에 그 목적이 있다. 그러나 방식피막은 전열효과를 저해

시키게 되므로 전열에는 무관한 동체 또는 간막이실 등에 많이 이용된다. 방식피막은 운전중 열화되기 쉽고 유체의 흐름에 따라 분리되고 전열관을 폐쇄시키던가 아니면 퇴적물이 되어 오히려 부식의 원인이 되는 수도 있으므로 매우 주의를 요하게 된다.

다. 갈바닉쌍(Galvanic Pairs)의 회피⁽¹⁰⁾

갈바닉쌍을 회피하는 간단한 방법은 설계시 한가지 금속만을 사용하는 것인데 이것은 항상 가능한 것은 아니다. 특별한 경우에는 조성이 다른 금속을 전기적으로 절연시켜서 전지를 회피할 수 있다. 자주 사용하는 방법중에 스테인레스강이 있는데 이는 크롬(Cr) 함량이 13~27%까지 다양한 스테인레스강(Stainless Steel)으로 되어있다. 즉 크롬을 부동태표면을 이루도록 첨가하는 것이다. 대부분의 스테인레스강은 철보다 음극성인 니켈을 8~10% 포함한다.

만일 0.1%의 탄소를 함유하는 강을 약 1000℃에서 급냉시키면 탄화물이 생성되지 않는다. 따라서 갈바닉 전지가 이루어지지 않는 반면에 같은 강을 서냉할 경우에는 입계에서 미세한 탄화크롬의 석출물로서 탄소가 석출된다. 이때에 두가지 형태 변화가 가능하다. 즉 갈바닉전지가 미시적 규모로 나타나거나 입계의 크롬을 고갈시키는 탄화크롬을 형성하여 부동태화 방식을 국부적으로 제거시키게 되어 두 경우 모두 부식을 촉진시키게 되므로 피해야 할 것이다.

라. 갈바닉 방식법(Galvanic Protective Method)

부식의 여러 원리를 방식에 이용함으로써 부식을 억제시킬 수 있다. 예로서 갈바닉화된 강이 있다. 아연코팅 자체가 강 대신에 부식되는 희생양극(Sacrificial Anode)으로 사용된다. 이같은 방법을 다른 용도에 응용할 수 있다. 이 방법의 잇점은 소모된 양극을 아주 쉽게 교환할 수 있다는 것이다. 예를 들면 지하에 매설한 파이프 내부에 마그네슘(Mg)관을 함께 설치하므로 이것이 교환작용을 하여

원래의 관의 부식을 억제시켜 방식작용을 하게 된다. 또 한 예는 전체에 부착시킨 아연(Zn)관도 원리는 같으며 공업용수 탱크내에 마그네슘봉을 설치하므로 이들 모두를 희생양극으로 작용하게 되어 부식을 막게 된다.

마. 전기 방식법(Electric Protective Method)

화학공장에서의 부식은 응축기 또는 열교환기 등 전기화학적 부식에 의한 것이 많으며 이 부식대책으로는 전기방식법이 채택되고 있다. 전기방식법에는 음극방식법(Cathodic Protection)과 양극방식법(Anode Protection)이 있다.

음극방식법은 전기화학적 부식이 생성되는 음극부에 외부에서 방식전류를 통하게 하여 국부전파를 형성하는 양극과 음극의 전위를 평형시켜서 부식전류를 소멸시키므로 부식을 방지하는 방법이다. 한편 양극방식법은 내식성의 산화피막을 형성하는 것에만 유효하며 지금까지 연구중에 있는 방법이다

그러므로 현재 실시되고 있는 화학공장에서 사용하는 전기방식법은 대부분 음극방식법이 주로 쓰이고 있다.

결 론

현재 국내 모든 화학공장 및 관련 연구소 등에서 사용되고 있는 화학약품의 종류는 '92년말 통계숫자로는 무려 12,000여종에 이르고 있다. 이들 위험성물질 중에서도 특히 부식성물질은 산업안전보건법중 산업안전규칙 제254조의 규정에 따르면 위험물질 등의 제조등 작업시에 조치 제6항(부식성물질)과 제283조(부식방지) 규정에 명시된 내용은 부식에 의한 폭발 또는 화재를 방지하기 위하여 당해 위험물질 등의 종류, 온도, 농도 등에 따라 부식이 잘 되지 아니하는 재료를 사용하거나 도장 등의 조치를 하여야 한다고 명시되어 있으나 자세한 부식의 원리 및 종류, 부식성물질의 상세한 예가 명시되어 있지 않아 이들을 종합적이고도 체계적으로 본 연구조사를 통하여 부식성 물질의 부식 및 방식예방 대책 등을 명시하였으므로 이 연구보고서를 기초로 하여 기술기준(안)의 작성을 원할시 필요한 참고자료로서 이용할 수 있을뿐만 아니라 특히 부식성물질을 주로 취급하는 관련 사업장의 근로자는 물론 부식성 위험물질을 다루는 안전보건관리자들에게 교육용 자료로서도 매우 유용하게 활용될 수 있을 것을 기대하는 바이다.

참 고 문 헌

- (1) J.E.Singley, D.W.Deberry, et al., Corrosion Prevention and Control in Water Treatment and Supply Systems, Pollution Technology Review No. 122, p8 (1985)
- (2) ASTM Special Technical Publication 516, Localized Corrosion—Cause of Metal Failure, Am. Soc., for Testing and Materials, 1916 Race Street, Philadelphia, PA 19103 (1972)
- (3) Butler, A and H.C.K.Ison, Corrosion and its Prevention in Waters, Reinhold Publishing Corporation, New York (1966)
- (4) Mckison.F.W.et al., NIOSH/OSHA Pocket Guide to Chemical Hazards, 5th Printing, NIOSH Division of Technical Services, Publication NO 78-210, Cincinnati, Ohio (1985)
- (5) 하현준, 지대윤, 화학실험과 안전, 자유아카데미사, p51, p97 (1989)
- (6) Collings, A.J. and Luxon, S.G.Eds, Safe Use of Solvents, Academic Press, N.Y. (1982)
- (7) Van Vlack, Elements of Materials Science and Engineering 4th Ed., [김병호, 이희수 역, 재료과학공학 p490 (1982)]
- (8) Van Vlack, Materials Science for Engineerings [한봉희 역, 재료과학, p407 (1982)]
- (9) ibid, p412 (1982)
- (10) Mahan, B, Univ., Chem ; 2nd Ed, Reading Mass : Addison-Wesley, 7-4 절 (1969)

부식방지 대책에 관한 연구

연구자료 (화학연 93 - 8 - 31)

발 행 일 : 1993. 12. 31

발 행 인 : 원장 서 상 학

연구수행자 : 실장 정 동 인

발 행 처 : 한국산업안전공단

산업안전연구원

화 학 연 구 실

주 소 : 인천직할시 북구 구산동 34-4

전 화 : (032) 518 - 6484~6, 502 - 0031
