

發電所의 腐蝕防止對策

火力發電플랜트에서도 原子力플랜트와 마찬가지로 물을 이용하여 熱에너지를 기계에너지로 바꾸고, 다시 전기에너지로 교환하고 있다. 이런 과정에서 물의 物性은 온도와 압력에 따라 크게 변화한다. 이 물의 물성변화는 부식과 스케일 堆積에 큰 영향을 주어 水質管理上 어려 가지 문제를 제기하고 있다.

부식방지에 대한 배려는 플랜트의 설계, 건설 시점에서 부터 시작하는 것이 필수적이며, 설계, 시공시점에서 구조, 재료, 운전, 수질관리, 플랜트정지시의 보존법 등 사전의 고려가 부식을 미연에 방지하는데 도움이 된다고 한다. 다음은 高機能유지를 위해 火力發電플랜트에서 실시되고 있는 「水處理에서의 부식방지대책」을 소개한다.

腐蝕의 概念

腐蝕이란 元素狀의 금속 또는 합금이 환경과의 화학반응에 의해 산화, 열화되는 것을 말한다.

화력발전소에서 사용되고 있는 鐵과 銅, 니켈 등으로 구성된 구조재료는 대기중 또는 水中에서 熱力學的으로 원소상태의 금속으로 부터 안정된 산화상태로 遷移하는 경향이 있다.

장기간에 걸친 평형상태로 想定되는 자연계에서는 鐵의 경우는 磁鐵鑛과 褐鐵鑛 등, 銅의 경우는 赤銅鑛과 黑銅鑛 등 산화상태의 광물로 존재한다. 이런 것들을 제련에 의해 환원시켜 에너지상태가 높은 원소상태의 금속이 제조되며, 그것이 單體 또는 合金化되어 구조재료로 사용된

다. 합금화되어도 에너지상태가 높은 것은 변함 없다.

공기중 또는 水中에서는 금속재료의 부식을 피할 수 없다고 해도 금속표면에 부식으로 인한 피막을 생성시키거나, 또는 물의 성질을 부식이 적은 환경으로 유지시키거나, 기타 부식진행을 지연시키는 수단을 강구함에 따라 이들 구조재료가 실용적으로 사용할 수 있게 된다. 이와 같이 재료에 불가피한 부식현상을 재료와 환경을 적절히 선택함에 의해 기기, 배관 등의 기능정지를 초래하는 腐蝕事例로 까지 진전시키지 않게 된다.

기존 플랜트 및 신설 플랜트의 부식문제에 대해서는 지금까지의 부식사례해석과 평가 및 부식·부식방지기술의 지식을 반영한 적절한 대응이 요망되며, 특히 부식발생을 되도록 미연에 억제할 수 있도록 해야 한다.

金屬의 腐蝕反應

금속이 환경, 예를 들면 물에 의해 부식되는 과정은 전기화학반응으로서 다음 두가지 기본반

응인 카소드(cathode)반응과 아노드(anode)반응의 구성으로 성립되어 있다.

(1) 카소드 反應

금속은 자유롭게 움직일 수 있는 전자(自由電子)에 의해 결합되어 있는데, 이것을 金屬結合이라고 한다. 이 자유전자가 금속으로 부터 환경속으로 이동하면 결합이 중지된다. 이 전자가 이동하는 과정을 카소드 반응이라 하며, 이 반응이 일어나는 곳을 카소드라 한다. 전자를 받는 물질을 산화제라 부르며, 산소와 수소이온이 가장 일반적이고 중요하다. 그리고 原子價가 높은 중금속이온도 산화제가 될 수 있다.

(2) 아노드 反應

금속결합을 맡고 있는 자유전자가 적어지고, 그에 따라 금속원자가 이온으로서 물속에 용해되어 나오는 과정을 아노드반응이라 하며, 이 반응이 일어나는 곳을 아노드라 한다. 물에 용해되어 나온 금속이온은 水分子와 아코錯이온을 형성하며, 또 물 속에 암모니아 등이 존재하는 경우에는 아민錯이온이 되어, 생성된 이온의 안정도가 증가된다.

(1)의 카소드반응과 (2)의 아노드반응은 금속면이 떨어진 장소에서 電氣的으로 雙이 되어 진행하며, 이 양자를 포함한 系에서는 전기적으로 中性條件이 유지된다. 카소드部와 아노드部가 통계적으로 균일하게 분포되어 있으면 全面腐蝕이, 그렇지 않으면 局部腐蝕이 되어 나타난다.

金屬의 電位 - pH圖

물 속의 금속전위 및 이온농도는 pH에 의해서도 변화된다. 또, 용해되어 나온 이온은 難溶性的 酸化物 등 水酸化物의 형태도 취한다. 어느 금속에 대해 생각할 수 있는 형태와 그 생성 자유에너지를 열역학적으로 계산하여 그 물질의 존재영역을 電位와 pH를 파라미터로 하여 정리한 것

이 최초의 작성자 이름을 붙인 푸울베이의 電位 - pH圖이다.

금속이 안정되게 존재하는 영역을 不感域, 산화물과 수산화물 등이 안정되게 존재하는 영역을 不動態域, 금속이온이 안정되게 존재하는 영역을 腐蝕域이라 부른다. 實條件의 부식은 平衡條件에 있다고는 할 수 없지만, 電位 - pH圖上的 腐蝕域이 되도록 좁은 금속이 실용적으로는 바람직하다. 不動態域의 존재영역이 금속의 종류에 따라 현저히 다르며, pH에 의해서도 변화됨이 나타난다.

中性和 弱알칼리性域에 不動態域이 있는 것은 腐蝕역제상 pH를 弱알칼리로 조절하는 것이 유리한 근거로 되어 있다. 그러나 실제의 부식거동은 이들 平衡關係圖에 의거하면서도 流速, 熱負荷 등 금속상에 생성되는 산화물의 존재상태, 나아가서는 금속과 환경의 불균일성 등 각종 복잡한 조건에 의해 변화되어 平衡論의으로 단순히 예측할 수 없는 경우가 많다.

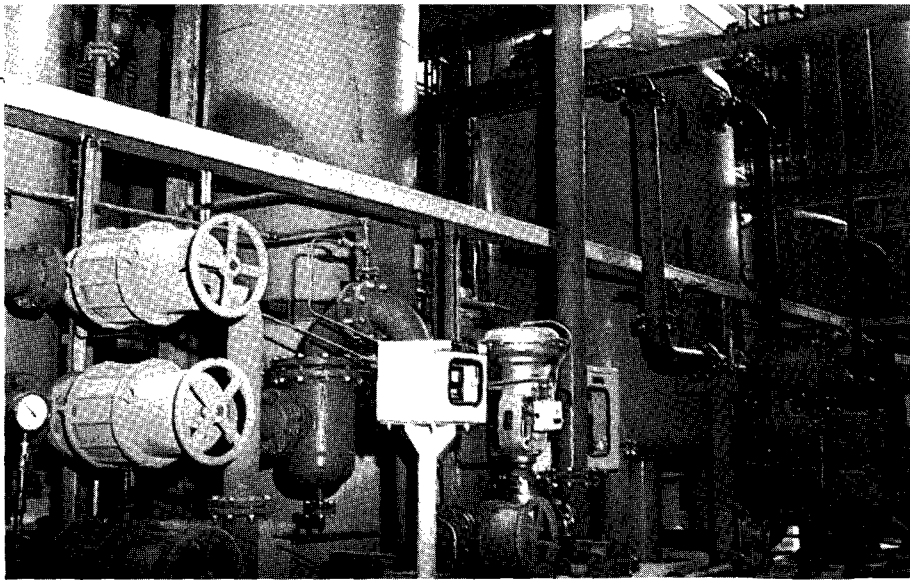
때문에 실용상의 평가에는 사전에 여러가지 부식시험이 필요하다.

分極과 不動態

(1) 分極

금속이 물 속에 있고, 더구나 평형조건에 있을 때에는 금속의 溶解와 析出의 반응은 방향이 반대이지만 量的으로는 같다.

分極의 정도는 二重層間的 電位降下변화에 의해 측정된다. 금속의 전위가 평형전위보다 높아지면 電子는 금속으로 부터 외부전류의 正極을 구성하고 있는 전자수용체로 유도되어 아노드溶解電流가 흐른다. 반대로 낮아지면 電子는 외부전원의 負極으로 부터 금속내로 밀려 카소드전류가 흐르게 된다. 腐蝕過程이란 이 兩者의 반응에 의한 카소드分極과 아노드分極에 의해 같은 電位가 되었을 때의 상태이며, 이 때의 電位를 腐蝕電位라고 하며 전류는 腐蝕電流라고 한다.



(2) 不動態化

외부전류 등에 의해 아노드分極을 증가시키면 평형전위와의 엇갈림이 커지고 금속의 용해가 활발해진다. 그러나 電位를 높게 상승시키면 腐蝕域에서 不動態域으로 들어가는 것이 想定된다. 어느 電位에서 이 아노드電流가 급격히 감소되어 거의 제로에 가깝게 되는 현상이 나타나는 일이었다. 이것을 不動態化現象이라고 한다.

이것은 매우 얇은 難溶性의 산화생성물 피막이 금속표면에 형성되어 금속이온의 물 속으로의 확산이 억제됨에 따라 금속의 용해가 적어지기 때문이다.

이와 같은 不動態化를 화학적 부동태라고도 말하며 많은 遷移金屬, 예를 들면 鐵系, 白金系, 크롬, 몰리브덴, 텅스텐, 티타늄, 지르코늄 등의 금속에서 나타나는 일이다. 非遷移金屬으로는 알루미늄 등이 있다.

화학적 부동태 외에 금속표면에 고체의 鹽 등이 쌓여 부식을 억제하는 경우도 부동태라고 부르는데, 이 예로는 금속표면의 磷酸鹽處理被覆과 淡水중에서 鐵표면의 炭酸칼슘沈澱 등이 있다.

(3) 금속의 不動態化

금속을 활성태에서 不動態로 이행시키기 위해서는 금속의 電位를 不動態化電位, 즉 腐蝕電流의 극적인 감소가 발생하는 電位이상으로 높여

야 한다. 그러기 위해서는 일반적으로 두가지 방법이 있다.

그 하나는 충분히 큰 외부전류에 의해 전기적으로 금속전위를 높은 방향으로 이행시키는 방법이며, 또 하나는 충분한 酸化力을 갖는 산화제에 의해 금속의 不動態化電位이상의 높은 電位를 주는 화학적 방법이다.

이 不動態化電位와 不動態化의 용이함은 각 금속에 따라 달라진다. 크롬과 니켈은 鐵보다 용이하게 不動態化된다. 이런 이유에서 스테인레스鋼의 성분으로서 크롬과 니켈이 사용되고 있으며, 스테인레스鋼의 不動態化電位는 鐵의 값(值)보다 현저히 작으며, 크롬의 값(值)에 가까워진다.

또 不動態化時의 부식전류는 純鐵의 1/100정도로 저하된다. 또 스테인레스鋼에 몰리브덴, 구소, 銅 등을 微量添加함으로써 不動態化時의 腐蝕電流는 저하되며 活性態영역도 좁아진다.

따라서 이런 합금첨가원소를 포함한 스테인레스鋼은 酸化性的인 환경 속에서 용이하게 부동태화되고 강한 耐腐蝕性을 나타내게 된다.

腐蝕의 形態

全面腐蝕은 均一腐蝕이라고도 부르며, 금속표면은 거시적으로 비교적 균일하게 부식되고 있다고 관찰된다. 炭素鋼의 高温水中腐蝕은 그런

한 예이다.

局部腐蝕은 腐蝕斷面의 폭에 비해 깊이, 방향이 몇배 이상으로 되어 있든가 또는 깊이가 커져도 腐蝕個所가 금속표면상에 局在化되어 있는 것을 말한다. 局部腐蝕에는 孔蝕, 粒界腐蝕, 틈腐蝕, 沈澱腐蝕, 갈바닉腐蝕, 應力腐蝕균열, 腐蝕疲勞, 摺動腐蝕, 潰蝕, 캐비테이션 등이 있다.

局部腐蝕中 應력부식균열, 부식피로, 摺動부식, 潰蝕 등은 물리적인 외력의 존재하에 발생된다. 이런 경우는 負荷應力, 殘留應力, 熱應力 또는 他物體의 충돌 등에 의해 금속재료가 塑性變形을 誘起할 때에 格子缺陷의 증가, 미끄럼스텝의 증대 등에 의해 금속이 局所的으로 化學活性化되어 變形이 가장 큰 個所부터 우선적으로 국부부식이 발생·전파된다.

이때 국부적인 금속의 活性溶解와 동시에 피막의 파괴도 발생한다. 이같이 물리적인 외력에 의해 금속이 화학적으로 활성화되어 발생하는 반응을 總論하여 메카노케미칼腐蝕이라고 한다. 여기에는 보일러 水壁管에서 水素脆弱化, 터빈디스크材의 應력부식균열과 부식피로, 給水加熱器 綱管入口部에서의 潰蝕 등이 이런 예이다.

이런 국부부식은 일단 발생되면 외부적인 응력에 의해 부식의 전파속도가 커지므로 재료교체 등의 대책을 취해야 할 경우가 많다.

국부부식으로서의 孔蝕, 沈澱부식 또는 틈부식에서는 어느 것이나 침식을 받고 있는 좁은아노드부분과 주변의 넓은 카소드부분에서는 환경성분, 특히 溶存酸素濃度 등에 현저한 차이가 생긴다.

즉, 溶存酸素는 틈이나 구멍 속에는 확산되기 어려우므로 그 부분은 주변의 산소공급을 받기 쉬운 부분보다 낮은 電位(아노드)가 되며, 산소공급이 쉬운 곳은 카소드가 됨으로써 局部電池가 형성되어 아노드부분은 국부적으로 부식이 진행된다. 여기에는 復水器管蒸氣側管, 支持板 틈부분의 부식과 보일러 水管壁의 保管時 등 濕潤下에서의 공기에 의한 孔蝕 등의 예가 있다.

또, 보일러 水壁管의 高負荷部分처럼 심한 沸騰傳熱條件에서 苛性알칼리성분의 농축에 의해 발생하는 알칼리腐蝕도 孔蝕의 일종이다.

腐蝕防止에 대한 견해

금속은 왜 또 어떻게 부식되는지를 서술하였는데, 이것은 동시에 어떻게 하면 부식을 방지할 수 있는지를 생각하는 기본이 된다. 이 관점에서 부식방지의 기본적인 방법은 다음과 같이 설명할 수 있다.

① 금속 속의 전자수용체가 되는 물질을 環境側系에서 적극 제거하는 것. 예를 들면, 환경제어로서 溶存酸素와 重金屬 이온 등을 제거한다. 脫酸素劑로서의 히트라진을 給水中에 첨가하는 것도 이 예이다.

② 금속과 환경의 界面에 물리적 장벽을 만들어 反應物質의 이동, 확산을 억제시키는 것. 예를 들면, 물의 pH를 조절하여 표면피막의 용해를 방지하고 피막을 안정되게 존재하는 영역으로 유지한다. 합금화와 물 속에 산화제를 첨가함으로써 不動態皮膜의 생성을 촉진시키든가, 또는 표면에 도금과 塗裝을 하는 방법 등이 있다. 溶存酸素를 微量存在시킴으로써 不溶性산화물의 형성에 의한 鐵系의 표면피막생성, 유지를 도모하는 것이 中性水處理法으로 고려될 수 있다. 溶存酸素는 전자수용체로서의 촉진도 있으므로 부식억제와 촉진 등 양면의 작용을 갖게 된다.

③ 외부에서의 電位첨가에 의해 금속전위를 不感域으로 유지하는 것. 예를 들면, 카소드防腐蝕이 있다.

④ 부식속도를 높여 국부부식을 촉진시키는 요인을 제거하는 것. 예를 들면 금속측으로는 재료의 내부결함, 표면의 요철, 粒界의 銳敏化 등을 조절한다. 환경측으로는 틈, 高流速, 停滯, 鹽分의 농축, 堆積物 등을 극소화시킴과 동시에 메카노케미칼작용의 관점에서 재료에 관한 각종 응력의 저하 등 진동의 억제를 도모한다.