

SEM을 이용한 상수도 금속관 부식거동에 관한 연구

황 상 용
동남보건대학

A study on corrosion mechanism of water steel pipes using SEM

Sang-Yong Hwang

Dept. of Environmental Sanitation, Dongnam Health college

Abstract

This experiment was performed to investigate the characteristics of corrosion mechanism of water steel pipes using SEM(Scanning Electron Microscope) from March 1, 2002 to November 30.

The characteristics shown in these results can be summarized as the following:

1. When I investigated the characteristics of iron pipes and zinc pipes using a SEM, I could be found that there was a distinction in interface between an iron pipe and the scale, and that a zinc pipe wears a dark color.
2. I find much rate of Fe_2O_3 and a little rate of FeS as corrosion products, but I hardly find $FeCO_3$ without carbon.
3. It was found that the oxide corrosion rate was 0.2~0.3mm/year. And then A 1 was 0.323 mm/year that was very high.

I. 서 론

물은 모든 생명체에 필요한 구성물질이며 건강한 생활을 하기 위해서는 1인 1인당 2~2.5L의 물을 먹어야 한다. 우리 나라는 예로부터 “물저림 깨끗하다.” 라고 표현하면서 물이 너무 깨끗해서 맑고 깨끗함을 비교하였다. 그러나 1960년 이후 경제 성장으로 인한 산업폐수, 생활하수 등에 의해 하천수를 비롯하여 지하수와 토양이 크게 오염되었고

정수된 물은 수도관의 부식으로 녹물이 나와 우리가 마시는 물에 대한 안전성이 더욱 강조되고 있다. 따라서 깨끗한 물이 생명을 유지하고 문화적인 생활을 하며 산업을 발전시키는데 매우 중요하게 되면서 절대적인 가치를 지닌 기본자산이다.^{1),2)} 또한 정부는 우리 나라의 1개월 1인당 물 사용량이 1.47m³인 바 2011년부터 물 부족을 우려해 노후 수도관 교체 등 물 절약종합대책을 수립하기로 했다.^{3),4)}

한국 상수도는 최초로 부산광역시가 1895년에 실시했다. 그 후 서울특별시는 1903년 12월 9일 미국인 Colbran과 Bostwick가 고종황제로부터 상수도 시설과 운영에 관한 특허를 받아 5년 후인 1908년 8월에 서울 뚝도 수원지에 12,000m³/day의 정수시설을 갖추기 시작했다. 현재 우리 나라는 전국적으로 5,798백만 m³를 생산하고 있다.⁵⁾⁶⁾⁷⁾

정수장에서 깨끗하게 정화된 물을 상수도를 통해 항상 맑고 깨끗하게 안정적으로 공급해야 하지만 금속재질인 송·배수관에 의하여 수요자에게 이송되면 수도관의 녹, 스케일, 슬라임 등에 의해 정수가 되어져 국민들의 불신을 받고 있다. 그러므로 수도관의 물 낭비와 수도관을 막아 수돗물 공급을 차단시키는 경우도 있다.⁶⁾⁸⁾

환경부가 발표한 자료에 의하면 물 생산량의 16.1%인 약 9.3억m³의 물이 부식 등으로 관파손, 배관시스템 등의 미비로 누수가 있어 약 5천억 원의 직접적인 손실을 일으키고 있다.⁷⁾⁸⁾

그리고 관속의 유속을 느리게 하며 수도관을 장기간 지하에 매설됨으로서 물과 토양 속의 수분으로 관 내·외부에 녹이 생성된다. 관의 재질은 주로 회주철관, 아연도강관 등 금속이어서 부식이 심각한 문제를 갖고 있다. 일반적으로 수도관 재질인 철의 부식영향요소는 용존산소, 총 미네랄농도, 수온, 재질의 표면상태, 이온강도, 유속, 철 박테리아 작용, 황산이온 등이다. 이들 부식생성물로 인한 수질악화문제와 수리학적으로 안정적인 수돗물을 공급하는데 치명적인 악영향을 주는 부식제어문제는 대단히 상수도 정책상 중요하다.⁹⁾¹⁰⁾¹¹⁾

특히 여름철에 물 수요 성수기, 소화전개방과 단수공사 후 제어밸브를 갑자기 열면 수계전환등에 의해 물 흐름 상태가 급변해서 녹물이 발생된다. 또한 누수공사나 하수도 건설의 외부공사 등으로 충격이나 수충 현상이 일어나면 물 흐름 방향이 역행되어 관 내벽에 침착된 녹 덩어리가 탈리해서 녹물이 발생된다. 철분이 용출된 물의 색은 붉은 색이고 수돗물에 망간이 존재할 때는 적색을 띄고 일반적으로 여름철에 수돗물 속에 산소가 부족한 환원상태에서는 유기물의 부패시 생성된 유리탄소의 양이 물 속에 존재하면 다량의 망간과 반응하여 흑수가 된다. 이 흑수는 관로 내벽에 침착하여

슬라임 층에 형성한다.¹²⁾¹³⁾¹⁴⁾

따라서 본 연구는 이러한 부식부산물들에 의한 수질사고를 최소화하며 안전하고 깨끗한 수돗물을 수요자에게 공급하기 위해 사용되어진 금속상수도 관내에 생성된 부식생성물을 SEM등의 특수검사장비를 이용하여 규명하고 수질변화인자를 분석 조사하여 안전한 수돗물공급에 기여하고자 한다.

II. 실험방법

1. 실험기간 : 2002. 3. 1 ~ 2002.11.30

2. 실험대상

본 실험에 사용한 상수도관의 재질은 강관으로 8년 이상 된 30mm, 60mm, 80mm 관의 내·외부 부식상태 및 부식 생성물의 성분조사를 하였다.

3. 부식실험대상시료

Table 1. Corrosion experiment of sample zone

번호	대상지역	관종	관경	매설연도
A-1	SeoulCity Dongjak Gu	강관	30mm	20년 이상 상수도관
B-1	SeoulCity Dongdaemoon Gu	강관	60mm	18년 이상 상수도관
C-1	SeoulCity Dongjak Gu	강관	30mm	10년 이상 상수도관
D-1	Kwangyang City	강관	80mm	8년 이상 상수도관
E-1	Kwangyang City	강관	60mm	8년 이상 상수도관
F-1	Kwangyang City	강관	30mm	8년 이상 상수도관

4. 측정분석실험방법

4.1 주사전자현미경 관찰(Scanning electron microscopic method)

수도관의 내·외부 표면의 부식상태를 관찰하기 위해서 부식생성물 구성의 화학조성분석은 관로 내부에 축적된 녹을 시편으로 했으며 시료가공은

Diamond 톱을 이용하여 5cm 정도 절단 후 SiC abrasive cut-off wheel을 이용해서 약 1cm × 1cm의 크기로 절단 후 각각의 수도관에서 탈락된 부식물을 파우더 형태로 채취했다. 이와 같이 채취한 시료는 이물질 제거를 위해서 100% Ethanol로 3~4회씩 세척한 후 탈수한 다음 Isoamyl acetate로 치환하였다. 처리된 재료는 임계점건조기(Critical point dryer, Hitachi SCP-II)에서 건조시키고 JFC-1100 ion coater를 사용하여 20nm 두께로 금도금(gold coating)한 후 주사현미경 JXA-8600형으로 20kV에서 관찰하였다.¹⁵⁾¹⁶⁾

4.2 수도강관의 부식거동 평가방법

시편은 사용하였던 수도용 강관으로부터 부식생성물을 제거하고 내·외부를 연마하여 초기의 상태를 확보하여 실험하였다. 또한 내부의 부식생성물이 부식의 관점에서 부식억제효과를 나타내는지를 조사하기 위해 내부의 부식생성물을 제거하지 않고 절단하여 실험하였다.¹⁷⁾¹⁸⁾ 즉, 초기에 적용된 상태를 모사한 모재시편과 내부에서 수돗물과 접촉하여 부식이 진행된 상태의 시편으로 분류하여 실험에 이용하였다. 시편의 크기는 단면적 1cm²이 노출되도록 절단하고 시편의 뒷면을 납땀을 이용하여 절연 피복된 구리 리드선과 연결하였으며 노출면이외는 용액 중에 노출되지 않도록 락카를 칠하여 실험하였다. 실험에 사용된 장비는 원아텍이 제작한 Multi-channel Potentiostat를 이용하였으며 실험용액은 사용중인 수돗물을 이용하였고 용

존산소를 제거하거나 주입하지 않고 대기에 노출된 상태를 유지하였다. 온도는 실온에서 실시하였다.¹⁹⁾²⁰⁾ 실험에 사용된 Potentiostat의 구성의 개략도는 Fig. 1과 같다.

부식전위를 관찰하기 위하여 실험용액 중에서 침적하여 1주간 진행하였다.

III. 결과 및 고찰

관로 속에 부착된 부식생성물의 입체적인 분석은 고배율의 주사전자현미경(SEM; Scanning electron microscope)으로 fig.2, 3, 4, ..., 13과 같이 사진을 촬영해 금속표면 내·외부의 부식상태의 관찰을 실시한바 강관과 스케일 사이에 계면이 뚜렷하게 보이나 아연도 강관은 어두운 색을 띄고 있었다. 그리고 아연도 강관보다 회주철관의 내부표면이 거칠고 계면도 뚜렷하지 않았다. 본 사진에서 어둡게 보이는 부분이 스케일이고 밝게 보이는 부분이 강관의 모체이다. 또한 부식생성물의 대부분은 적철광(Fe₂O₃)이며 탄소(C)가 없는 능철광(FeCO₃)은 거의 없고 약간의 황화철(FeS)이 검출되고 있었다.

주철관은 부식생성물과 계면이 뚜렷하며 부식생성물의 형상차이는 없지만 흑연현상이 선명하게 나타났고 이외에는 Al₂O₃, SiO₂, CaCO₃ 등의 산화물 형태가 약간 존재했다. 주철관의 관 외부 즉 도양에 노출된 관 표면에 형성된 부식생성물의 주성분은 SiO₂이고 이외에 CaO, MgO, Al₂O₃, K₂O 등이 존재했다. 회주철관이나 아연도강관은 다양한 형태의 부식생성물이 나타났지만 적철광, 능철광, 침철광이 존재했으며 Cu, Mn, Zn의 산화물도 약간씩 나타났다. 그리고 회주철관은 SiO₂가 주성분이고 이외 다량의 침철광(FeOOH)과 능철광(FeCO₃)이 존재했으며 아연도강관은 주성분이 7~9μm의 ZnO와 Zn(OH)₂이고 이외에도 FeS, ZnS, FeCl₂가 존재했다.

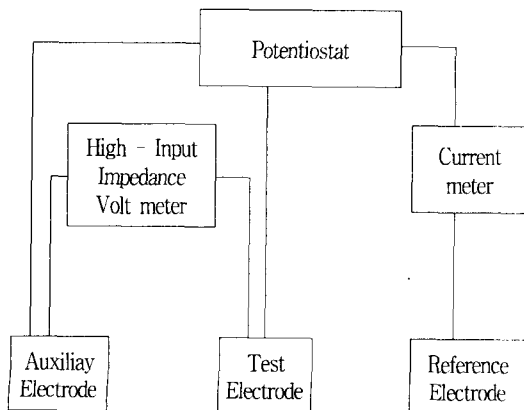


Fig.1 Multi-channel Potentiostat

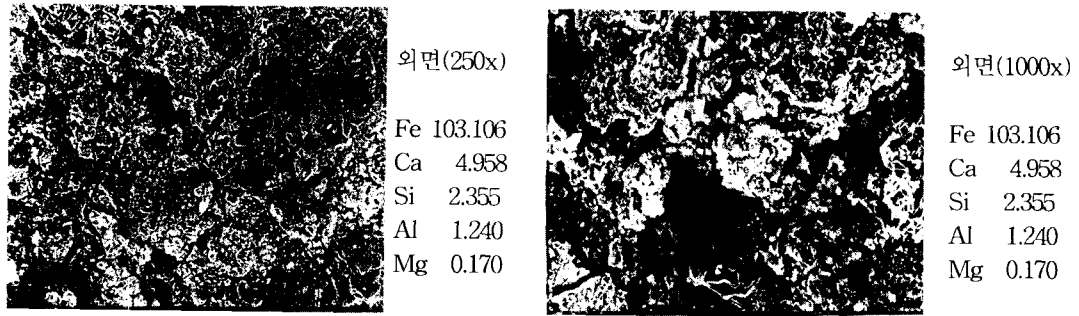


Fig. 2. A-1 out SEM photograph

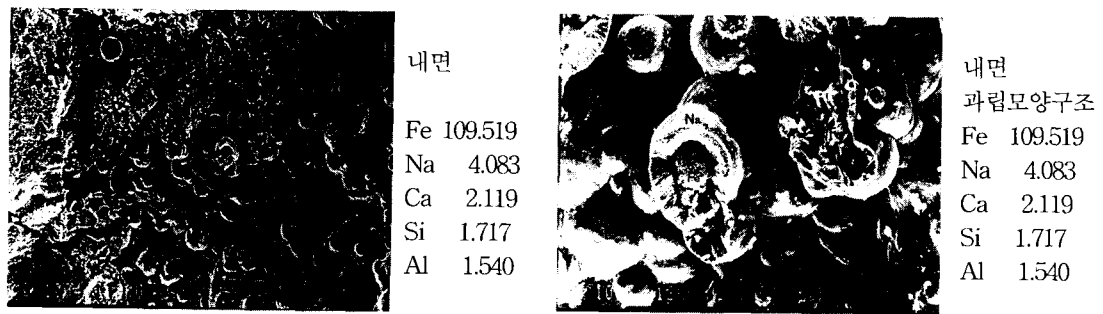


Fig. 3. A-1 in SEM photograph

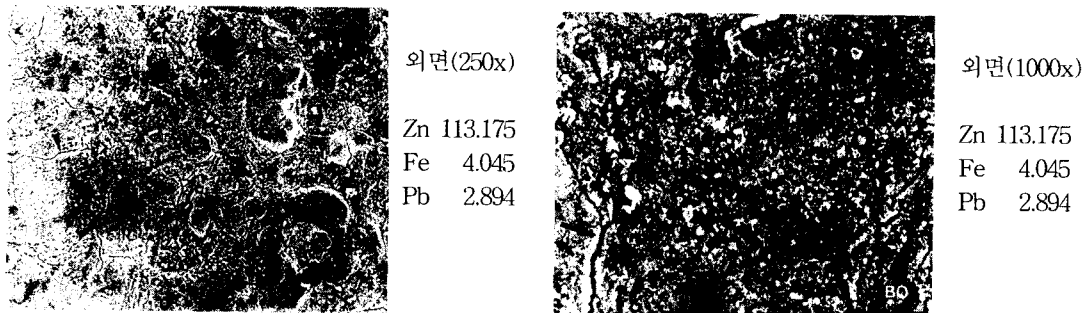


Fig. 4. B-1 out SEM photograph



Fig. 5. B-1 in SEM photograph

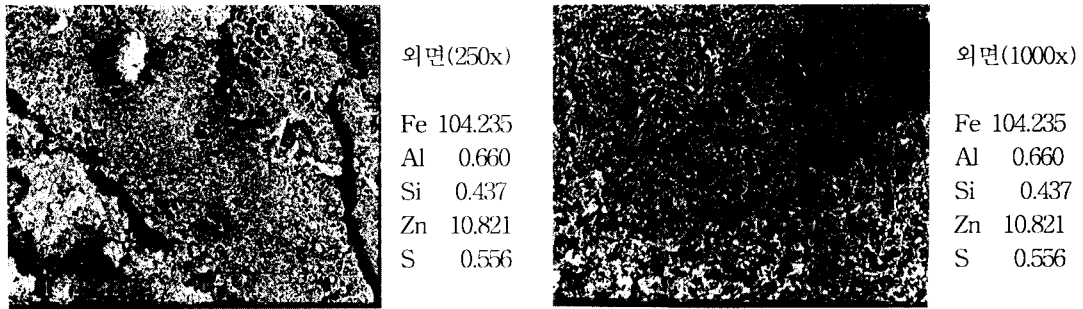


Fig. 6. C 1 out SEM photograph

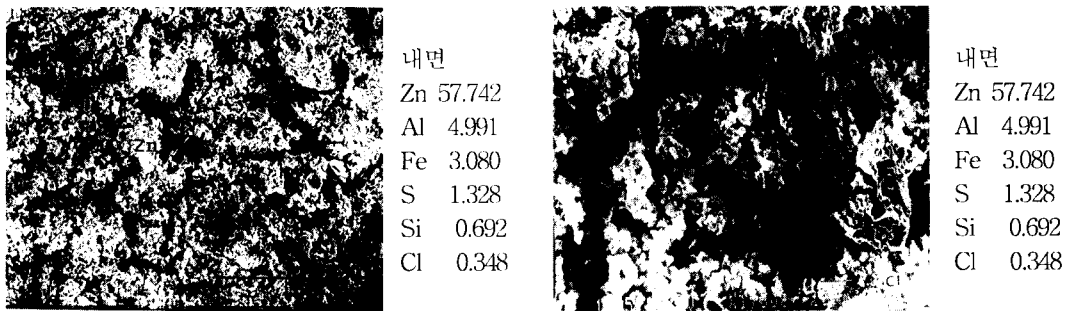


Fig. 7. C-1 in SEM photograph

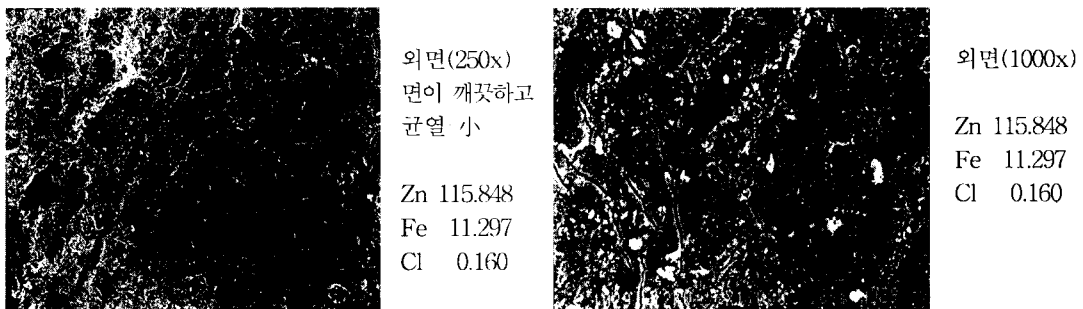


Fig. 8. D 1 out SEM photograph

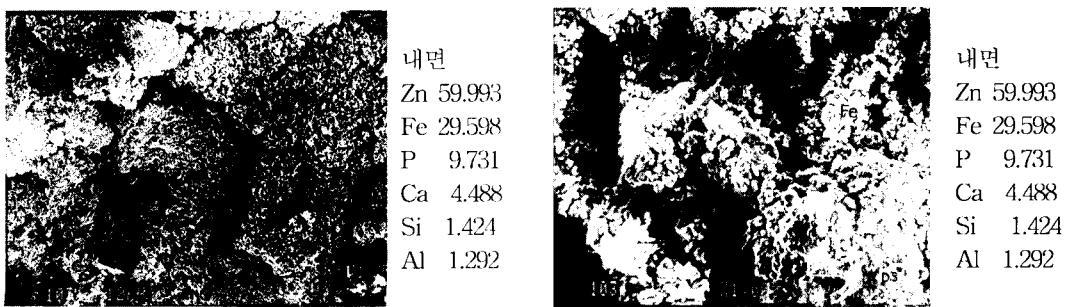


Fig. 9. D 1 in SEM photograph

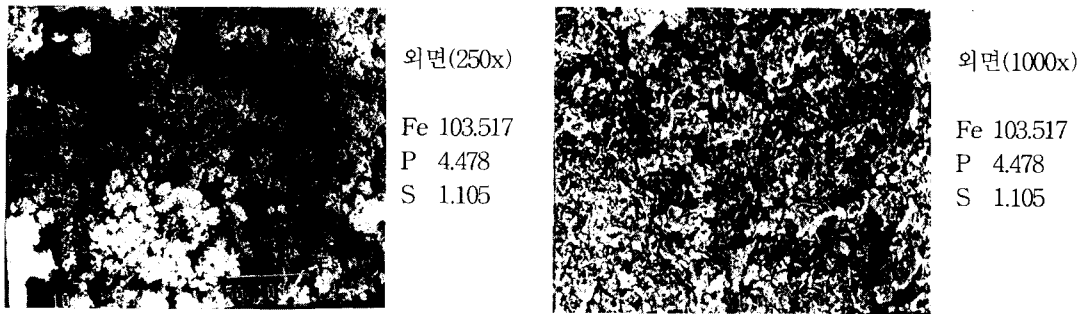


Fig. 10. E-1 out SEM photograph

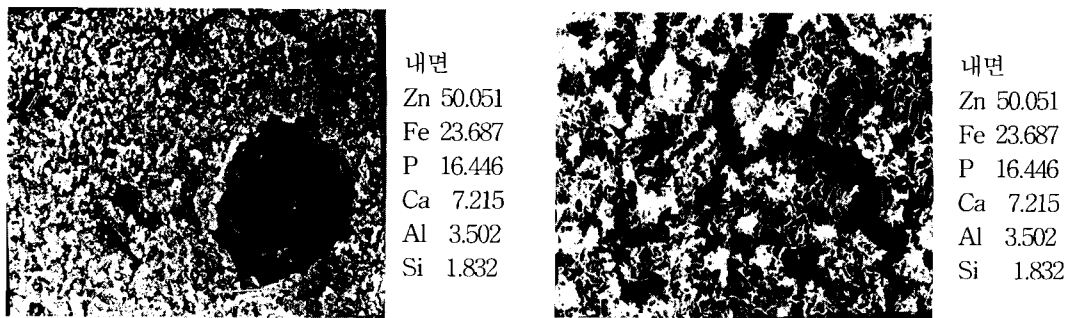


Fig. 11. E-1 in SEM photograph

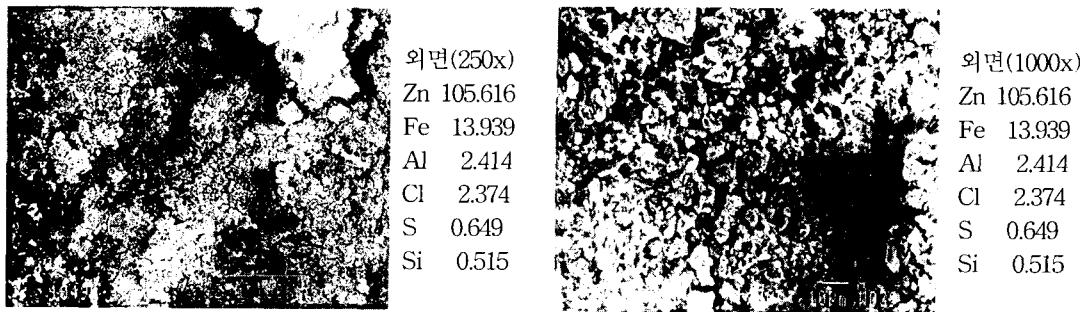


Fig. 12. F-1 out SEM photograph

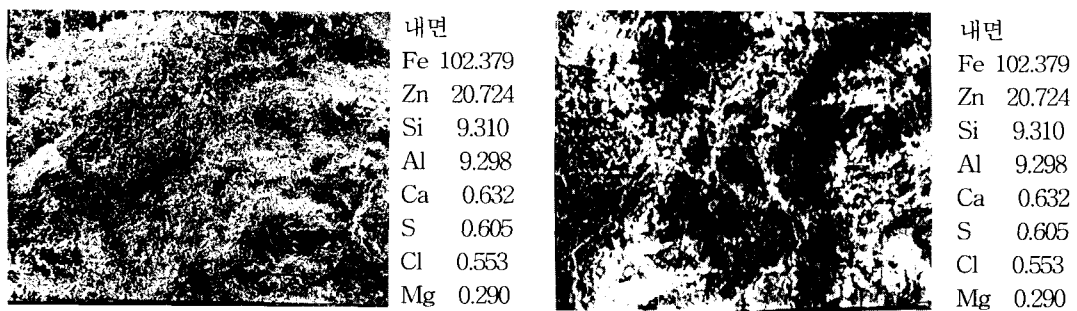


Fig. 13. F-1 in SEM photograph

부식속도에 대한 결과 및 고찰

본 실험에서 부식속도측정은 부식전위로부터 20 mV 낮은 전위에서의 전류밀도와 20mV 높은 전위에서의 전류밀도 값을 구하고 이들 두 값과 "0"값에 대하여 직선 회귀하여 기울기를 구함으로서 분극저항(R_p : Polarization Resistance)를 얻었다. 분극저항이 측정되면 Stern-Geary 식으로부터 부식속도를 결정할 수 있다.¹⁾²⁾³⁾

그리하여 1주일 경과 후 측정된 분극저항으로부터 선형분극법에 기초하여 부식속도를 계산하여 표1과 같은 결과를 얻었다.

$$\frac{\Delta E}{\Delta I} (RP) = \frac{(\beta_a \times \beta_c)}{2.3 \times I_{corr} \times (\beta_a + \beta_c)}$$

$$\text{Corrosion Rate (mm/year)} = 3.3 \times 10^{-4} / R_p$$

여기서 사용된 인자는 다음과 같다.

- β_a (anodic tafel slope) : 0.12
- β_c (cathodic tafel slope) : 0.12
- P (density in g/cm³) : 7.2
- EW (Equivalent Weight) : 27.92

이러한 과정을 통하여 환산된 부식속도에 따르면 대체로 모재시편은 일년에 0.1mm정도 부식되는 것으로 측정되고 있으며 산화물 시편의 부식속도는 일년에 약 0.2~0.3mm정도로 나타나고 있다. 최소부식속도는 산화물이 형성된 시편의 C-1이 가장 낮은 0.011mm/year을 보이며 최대부식속도는 역시 산화물시편의 A-1이 0.323mm/year를 보이고 있다.

Table2. Corrosion Rate of a week passed

시편종류	부식속도(mm/year)	
	모재 시편	산화물 시편
A-1	0.103	0.323
B-1	0.072	0.318
C-1	0.139	0.011
D-1	0.106	0.174
E-1	0.112	0.254
F-1	0.109	0.224

IV. 결 론

2002년 3월 1일부터 2002년 11월 30일까지 상수도 관 내·외부의 부식상태 및 부식생성물에 대한 연구 조사를 실시한바 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1. 주사전자현미경으로 관찰할 때 강관인 경우 강관과 스케일 사이에 계면이 뚜렷이 구별할 수 있으나 아연도강관은 어두운 색을 띄고 있었다.
2. 부식생성물은 대부분 적철광(Fe_2O_3)이고 약간의 황화철(FeS)이 있으며 탄소(C)가 없는 등철광($FeCO_3$)은 거의 없었다.
3. 산화물의 부식속도는 약 0.2~0.3mm/year이며 A-1역시 0.323mm/year로 가장 높게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 2002년도 동남보건대학 학술연구비로 수행되었음.

참 고 문 헌

- 1) 황상용 외 : 부식생성물 분석법을 이용한 상수도 금속관의 부식거동에 관한 연구, 대한위생학회, 17권 1호, PP57~62, 2002.
- 2) 황상용 : XRF, XRD, SEM을 이용한 금속관 부식거동에 관한 연구, 동남보건대논문집, pp449~514, 2002.
- 3) 이규성 외 5인 : 환경학개론, 형설출판사, p56, 2000.
- 4) 이규성 외 3인 : 수처리공학, 형설출판사, p478, 2000.
- 5) 남궁은 : 환경부수도정책과 2001년 상수도 정책방향, 환경타임즈, p29, 2001.
- 6) 조기수 : 관종개선에 따른 수자원 절약대책, 삼성지구 환경연구소, pp83~102, 2000.
- 7) 환경부 : 상수도 통계, pp5~6, 2000.
- 8) 김갑수 외 : 상수관 부식방지기법연구, 한국건설기술연구원, pp1~2, 1990.

- 9) 김현태 : 노후 상수도관의 관부식양태, 서울시 수도기술연구소, pp5~15, 2001.
- 10) 박영복 : 배급수관 성능 및 부식생성물연구, 서울시 수도기술연구소, pp1~4, 1999.
- 11) 강관 Hand Book, 동양철관(주), pp14~15, 2000.
- 12) 권혁상 : 수도 및 급탕관 소재의 특성평가연구, KST. pp5~34, 1999.
- 13) 이규성 : 노후 배급수관의 Scale 생성원인 및 용출물질 저감방안연구, 서울시수도기술연구소, pp2~8, 2000.
- 14) stinson : Ensuring Water Quality in a Distribution System, Journal of environment. Eng. Vol. 109(2), pp 289~304, 1983.
- 15) AWWA : Internal Corrosion of water Distribution system, pp421~433, 1996.
- 16) M. Stern and A. L. Geary, J. : Electrochemical Soc., p104, 1957.
- 17) K. E. Shall : An Experimental Approach to Corrosion Control, J. AWWA. 72(5), p280, 1980.
- 18) 서규태 외 4인 : 배수 시스템내 부식영향 수질 인자의 변화특성, 대한환경공학회지. Vol. 20(8), pp115~160, 1998.
- 19) S. G Thomas etal : Evaluation of corrosion control Measures for a Multi source water utility, AWWA WQTC Proceedings, pp777~797, 1992,
- 20) Susumu Kawamura : Integrated Design of water Treatment Facilities, John willy & Sons. Inc. pp 539~545, 1997.