

스테인레스 강 용접중 발생하는 망간의 발생량 및 함량변화에 관한 연구

윤충식^{1†} · 김정환²

¹대구가톨릭대학교 · ²한국생산기술연구원

Generation Rate and Content Variation of Manganese in Stainless Steel Welding

Chung Sik Yoon^{1†} · Jeong Han Kim²

¹Department of Occupational Health, Catholic University of Daegu, Daegu, Korea & School of Occupational and Environmental Hygiene, University of British Columbia, Canada

²Korea Institute of Industrial Technology, Incheon, Korea

Manganese has a role as both toxic and essential in humans. Manganese is also an essential component in the welding because it increases the hardness and strength, prevents steel from cracking of welding part and acts as a deoxidizing agent to form a stable weld.

In this study, manganese generation rate and its content was determined in flux cored arc welding on stainless steel. Domestic two products and foreign four products of flux cored wires were tested in the well designed fume generation chamber as a function of input power. Welding fume was measured by gravimetric method and metal manganese was determined by inductively coupled plasma-atomic emission spectrophotometer. The outer shell of the flux cored wire tube and inner flux were analyzed by scanning electron microscopy to determine their metal compositions.

Manganese generation rate(FGR_{mn}) was increased as the input power increased. It was 16.3 mg/min at the low input power, 38.1 mg/min at the optimal input power, and up to 55.4 mg/min at the high input power. This means that FGR_{mn} is increased at the work place if welder raise the current and/or voltage for the high productivity. The slope coefficient of FGR_{mn} was smaller than that of the generation rate of total fume(FGR).

Also, the correlation coefficient of FGR_{mn} was 0.65 whereas that of FGR is 0.91. FGR_{mn} was equal or higher in the domestic products than that of the foreign products although FGR was similar.

From the electron microscopic analytical data, we concluded that outer shell of the wire was composed mainly of iron, chromium, nickel and less than 1.2 % of manganese. There are many metal ingredients such as iron, silica, manganese, zirconium, titanium, nickel, potassium, and aluminum in the inner flux but they were not homogeneous.

It was found that both FGR_{mn} and content of manganese was higher and more varied in domestic flux cored wires than those of foreign products. To reduce worker exposure to fumes and hazardous component at the source, further research is needed to develop new welding filler materials that improve the quality of flux cored wire in respect to these points. Welder should keep in mind that the FGR, FGR_{mn} and probably the generation rate of other hazardous metals were increased as the input power increase for the high productivity.

Key Words : flux cored arc welding, fume, fume generation rate, input power, manganese, stainless steel

I. 서론

용접작업에서 망간은 필수불가결한 요소인데 이유는 망간이 용접부위의 경도와 강도를 높이고 균열을 방지하며 용접작업동안 용접부위의 산화철을 제거하는 탈산제로 작용하여 안정한 용접부위를 형성하기 때문이다(Harris, 2002).

용접봉의 망간 함유량은 용접의 종류에 따라 달라지나 대개 1 ~ 20 %로 다양하다. 예를 들어 미국 용접학회에서는 스테인레스 강용 피복 아크 용접봉 중 망간 함유량은 0.25 ~ 4.75 %로 정하고 있고(AWS A 5.15-69 규격), 스테인레스 강용 와이어의 망간 함유량은 종류에 따라 다르나 1.0 ~ 14.0 %를 규정하고 있으며(AWS A 5.9-1993 규격) 우리나라도 이를 참조하여 사용하고 있다(세아(주), 2001). 용접이 이루어져 굳게 된 용접부위인 용착 금속의 망간함유량도 용접의 종류에 따라 다르다. 예를 들어 스테인레스 강 플럭스 코어드 와이어를 사용했을 때 용착 금속중 망간 함유량은 0.5 ~ 4.75 % (AWS A 5.22-1995)를 함유하도록 하고 있다(세아(주), 2001). 용접 흡중 망간의 함량은 더 다양하여 연구자에 따라 다르게 나타나 있으나 대략 1 ~ 25 % 사이이다(Voitkevich, 1995, Hewitt and Gray, 1983, Koponen 1981).

우리나라의 망간 수입량은 2004년 현재 36,000톤이며 수출량은 1,494톤으로 조사되었으며(한국무역협회, 2005) 망간을 직접 취급하는 사업장수는 2004년 현재 462개 사업장에 2,937명이 직접 망간을 취급한다고 조사되었다(한국산업안전공단, 2004). 망간 직접 취급자가 근무하는 사업장은 주로 선철주물주조업, 강주물 주조업 8개소, 조립금속 제품제조업이다. 그러나 용접은 거의 모든 제조사업장에서 사용되고 있고 용접 흡에는 망간이 있는 점을 고려하면 망간에 대한 직업적 노출은 실제 이보다 훨씬 많다고 추정할 수 있다.

망간은 주로 호흡기를 통과하여 폐와 섭취를 통한 소화기계를 통해서 흡수된다. 일반인은 식품을 통해 물에 녹는 염의 형태로 망간을 섭취하나 직업성 노출의 경우는 호흡을 통해 분진이나 흡의 형태로 체내에 들어온다. 단기 노출 시 망간 폐렴이 생길 수 있으며 이는 항생제에 잘 치료되지 않는 것으로 알려졌고, 망간 분진과 흡은 폐에 대한 건강 영향을 악화시킬 수 있다. 1837년 Couper가 최초로 보고한 이래 이 질환은 주로 망간광산, 망간제련업 및 망간 분말을 취급하는 근로자들에서 망간중독이 보고되어 왔다. 망간중독은 파킨슨증상과 같은 신경증상을 주로 호소하고, 최근에는 임상진단단계로서 신경행동학적 이상을 보고하고 있다. 신경계 독성이 주로 나타나나 생식계 독성과 호흡기 독성도 보고되고 있다(김양호 등, 2005).

망간을 포함한 용접 흡이 체내에 흡입되면 대개 세 가지 경로중 하나를 밟게 된다. 기관지-세기관지에 침착하는 용접

흡은 기관지계의 에스컬레이터 제거기작으로 인해 수 시간 정도의 짧은 반감기를 갖는다(Antonini et al., 2006). 코/머리 및 기도 부위에 침착한 흡입된 물질은 코에서 후각 수송경로를 따라 뇌로 갈 수 있는데 이 경우 혈액-뇌 경로를 따르지 않고 뉴런의 시냅스 연결통로로 전달된다. 동물실험을 통해 이렇게 전달되는 물질로 망간, 카드뮴, 니켈, 수은등이 보고되었다(Tjalve and Henriksson, 1999). 폐포까지 도달한 입자들은 대부분 대식세포에 의해 잡혀 세기관지로 이동하여 에스컬레이터 제거기작으로 제거되고, 일부는 폐포의 세포 간극으로 가거나 림프계로 이동한다(Antonini et al., 2006).

국내에서 망간에 의한 직업병 발생은 1989년 충북 영동에서 용접봉 원료를 제조하는 망간 분쇄업체에서 처음으로 만성 망간중독이 발생하여 3명이 업무상 질병으로 인정되었으며 추후 지속적인 역학조사로 인하여 2002년까지 10건의 망간 중독 사례가 보고되었는데 이중 3명은 망간을 직접 취급하는 망간 피 분쇄작업에 종사하였고, 1명은 금속 조립이었으며 나머지 6명이 용접공이었다(김양호 등, 2005). 이로 보아 망간을 직접 취급하지 않는 용접공에게서도 망간 노출은 산업보건학적으로 매우 중요함을 알 수 있다.

이상의 내용을 종합하여 볼 때 용접 흡중 망간의 함유는 용접 특성상 필수 불가결하나 산업보건학적으로는 망간중독의 위험성을 내포하고 있다. 따라서 용접 흡중 망간의 거동을 고찰하는 것이 필요하나 실제적으로 산업현장에서 흡중 망간의 발생량이나 함량 특성을 규명하기는 용접의 다양한 변수로 인하여 힘들다. 용접 흡의 발생량을 파악하기 위하여 미국용접학회는 물론 우리나라도 KS 규격(KS D0061)으로 용접 흡 발생 장치를 규격화해놓고 있다(AWS, 1992. 대한용접학회, 1998). 이러한 파일럿 실험 장치를 이용하면 용접 변수를 제어하면서 용접 흡이나 흡중 금속의 거동에 관한 연구를 할 수 있다. 용접 흡, 유해금속, 가스등 유해인자를 발생하는데 용접종류, 용가제 및 모재, 작업자세, 보호가스 종류 등 여러 가지가 관여하나 어느 특정한 용접에서 용접사는 전류와 전압을 주로 바꾸고 이에 따라 유해인자의 발생량이 바뀌게 된다.

본 연구의 목적은 용접에서 가장 중요한 변수인 전류와 전압을 변화시켜 용접 흡중 망간의 발생량과 망간의 함량 변화에 대한 특성을 파악하고자 연구를 수행하였다.

II. 재료 및 방법

본 연구는 아크용접에서 가장 중요한 변수인 전류와 전압을 주요 변수로 하여 용접 흡 발생 장치에서 실시하였다. 최근에 높은 생산성으로 인해 많이 사용되는 CO₂ 플럭스 코어

드 아크용접(flux cored arc welding)을 대상으로 하였으며 용가재는 플럭스 코어드 와이어 6종을 사용하였다.

용접 흠 발생 및 채취 장치는 이미 언급한 것처럼(윤충식과 백남원, 1999) 우리나라 KS 규격 및 미국용접학(American Welding Society; AWS)의 규격에 맞게 제작되었으며 단위 시간당 용접 흠 발생량을 측정할 수 있도록 고안된 장치이다. 이 용접흠 장치는 용접시간, 용접길이, 와이어 송급속도, 용접속도, 토치각도 및 흠 채취시간을 변화시키면서 각 변수를 모니터링 할 수 있도록 설계되었다(윤충식과 백남원, 1999). 용가재의 종류 및 용접 조건은 Table 1과 같다. 주된 변수인

전류와 전압을 동시에 표현하기 위하여 전류와 전압과 용접 시간을 곱하여 단위시간당 투입 에너지(input power)로 표시하였다.

사업장에서 용접공은 생산성을 높이기 위하여 용접전류와 전압을 용접의 적정 조건보다 높게 설정하여 작업하는 예가 흔하다. 따라서 본 연구에서는 전류와 전압을 플럭스 코어드 아크 용접의 적정투입에너지 조건(적정 전류 · 전압), 저 에너지 조건(저전류 · 저전압), 고 에너지 조건(고전류 · 고전압)의 세 단계로 변화시켜 실험을 수행하였다.

각 용접와이어별로 용접조건에서 각각 세 번씩 용접 흠의 단

Table 1. Welding conditions and materials for generating fume

Welding parameters	
Type of welding	Flux-cored arc welding
Welding time (sec)	30
Shielding gas	CO ₂ (20 L/min)
Nominal current and voltage	Low input power: 120 A, 22 V Optimal input power: 180 A, 25 V High input power: 230 A, 30 V
Current characteristics	Direct current electrode positive
Welding machine	Dyna Auto Super 600(Japan)
Electrode type	A (SB 308L, AWS A5.22 E 308LT-1, KS D3612, Alloy Rod Korea, Korea) B (CROMA CORE DW 329AP, AWS A5.22 E2209T0-4, Elga, Sweden) C (AVESTA FCW 2205H, AWS A5.22 E 2209 T0-4, ABESTA AB, USA) D (Esab OK Tubrod 14.30, AWS A5.22 E 308LT-1, USA), E (WEL FCW, 329J2L, Nippon Welding Rod CO., Japan) F (Shield Bright 308 Xtra, AWS A5.22 E 308LT-1, KS D3612, Alloy Rod Korea, Korea)
Test plate	SUS 304(260 mm x 260 mm x 10 mm), Travel speed; 6 mm/sec
Contact tube to work piece distance	14 mm for low input power, 16 mm for optimal input power, 18 mm for high input power
Torch angle	90°
Wire feeding rate	15.1 m/min

Table 2. Operating condition of microwave digestion system

Parameter	Stage		
	1	2	3
Power(W)	665	950	950
Temperature(°C)	100	140	160
Ramp Time(min)	5	15	20
Run Time(min)	3	10	15
No. of Vessel		12	

Table 3. Inductively coupled plasma-atomic emission spectroscopic condition

Model	Optima 3000 DV(Perkin-Elmer, USA)
Sample flow rate	1 ml/min
Electromagnetic power	1300 W
Emission Wavelength	257.610 nm
Detector	Charge-coupled device(CCD) detector

위시간 발생량을 측정하였다. 용접 흡의 발생량을 측정하기 위하여 미국용접학회에서 규정한 대로 각 조건에서 30초 동안 용접을 실시한 후 2.3 ~ 2.8 m³/분으로 60초 동안 유리섬유 여과지 (pore size 0.6 μm, 254 mm × 203 mm, Whatman 2000, US) 를 용접 흡 발생 장치 상단부분에 장착하여 채취한 후 중량법으로 분석하였다(AWS, 1992).

망간의 발생량을 측정하기 위하여 동일한 용접조건에서 망간 분석용 시료 3개를 동시에 채취하였다. 즉, 셀룰로스 막 여과지 (pore size 0.8 μm, diameter 37 mm, Millipore, USA) 가 장착된 3개의 카세트 홀더를 오리피스 (nominal flow 2 L/분, 자체 제작) 와 Y자관을 연결하였다. 진공펌프 (Model DOA-V152-AA, Waters, USA) 를 이용하여 각 여과지에서 2.0 ± 0.1 L/분으로 시료채취를 하였다. 각 펌프의 유량은 시료채취 전후로 보정하였다. 시료는 상온에서 운반·저장한 후 유도결합플라즈마 분광분석기를 이용하여 분석하였다(윤충식 등, 1999, NIOSH, 1994).

채취된 용접흡중 망간을 분석하기 위하여 NIOSH 7300의 부록에 나와 있는 방법을 참조하여 마이크로파 오븐을 이용하여 질산 2 ml를 첨가하여 전처리하였다. 전처리된 시료는 총 용량을 20 ml로 하여 유도결합플라즈마-원자흡광분석기 (Inductively coupled plasma-Atomic Emission Spectroscopy; ICP-AES, Perkin Elmer, USA) 로 분석하였다. 분석조건은 Table 2, Table 3과 같다. 이렇게 구한 흡 중 망간의 양을 전체 흡량으로 나누어 각 금속의 흡중 함량을 구하였으며, 각 금속의 발생량은 흡 발생량과 흡 중 망간의 함량을 각 용접조건에서 계산하여 구하였다.

플럭스 코어드 와이어의 금속 구성성분의 함량비를 알기 위하여 SEM-EDS (Scanning electron microscope-Energy dispersive spectrometer, Model JSM-6330F, JOEL Co., Japan and Model Link ISIS, Oxford Co., UK) 를 이용하여 플럭스 코어드 와이어 외피인 튜브와 내부의 플럭스를 분리하여 분석하였다. 플럭스 코어드 와이어 외피인 경우 분석위치에 따라 금속의 분포가 균일하나 플럭스인 경우 불균질한 성분의 분포로 인하여 분석위치에 따라 분석성분의 양이 불규칙하여 정성적 의미만 있었다.

연구 목적에 맞게 망간의 분석결과를 이용하여 망간의 단위시간당 발생량, 망간의 흡중 함량을 백분율로 계산하여 제시하였으며 각 용접조건에 따른 흡의 발생량은 윤충식 등 (2003)이 발표한 기존의 흡 발생량에 관한 연구자료를 인용하여 망간의 발생량 및 함량 결과와 비교하였다.

III. 결과

1. 망간의 단위시간당 발생량

용접의 주요 변수인 전류와 전압의 변화에 따른 단위시간당 망간의 발생량을 구하기 위하여 각 조건별로 3회 용접을 수행하여 그 평균과 변이계수를 Table 4에 나타내었다. Table 4에서 보는 바와 같이 망간의 함유량은 용접에 투입되는 단위시간당 에너지 즉, 전류와 전압이 증가할수록 발생량이 증가하고 있다. 저 에너지 조건에서 망간의 단위시간당 발생량은 평균 16.3 mg/분 (범위 9.1 ~ 26.3 mg/분), 용가재 제조회사에서 추천하는 적정조건의 에너지 조건에서는 38.1mg/분 (범위 17.9 ~ 60.5 mg/분)이고, 이보다 전류와 전압을 높였을 때는 55.4 mg/분 (범위 31.6 ~ 85.4 mg/분)으로 증가하였다. 즉, 용접 작업시 생산성을 높이기 위하여 전류나 전압을 올리면 망간의 단위 시간당 발생량이 증가하였다. 국산제품인 'A'와 'F'의 망간 발생량은 각 용접 조건에서 일본제품인 'E'와 유사하였다. 스웨덴 제품인 'B'와 미국제품인 'D'는 망간 발생량이 다른 제품보다 낮았고, 미국제품 'C'는 망간의 발생량이 중간정도였다.

용접 와이어 별 용접에 투입되는 단위시간당 에너지에 대하여 이원분산분석을 한 결과 유의한 차이가 있었으며 (P<0.01), 각 용접 와이어 별로 유사한 투입 에너지에 대하여 발생량의 차이를 보기 위하여 일원분산분석을 할 때, 즉, 유사한 전류와 전압 조건에서 와이어 종류에 따라 망간의 발생량도 유의한 차이가 있었다 (p<0.01). 이상의 결과를 종합해 보면 용접에 사용되는 전류와 전압이 증가하면 망간의 발생량은 급격히 증가하며, 동일한 용접 전류와 전압에서도 와이어 종류에 따라 망간의 발생량은 상당한 차이가 난다고 결론 내릴 수 있다.

2. 용접 흡중 망간의 함량

용접 흡중 망간의 상대적인 함량을 Table 5에 나타내었다. 표에서 보듯이 망간의 흡중 함량은 용접 제품별로 차이가 심하여 3.2% ~ 13.3%에 달하였다. 용접와이어의 종류에 따른 차이도 심하다. 예를 들어 국산제품인 'A' 제품을 이용하여 용접을 할 때 전류와 전압이 낮은 조건에서는 흡 중 망간의 함량이 5.5%였으나 전류와 전압이 높아짐에 따라 12.0 ~ 13.3%로 망간의 함유량이 높아졌다. 이는 상대적으로 흡 중 다른 금속성분에 비해 망간의 증발이 심함을 알 수 있다. 그러나 이런 현상이 다른 용접 와이어에서 동일하지는 않았다. 예를 들어 같은 국산제품인 'F' 제품인 경우는 저 에너지 조건일 때 10.9%에 해당하였던 흡중 망간의 함량은 에너지가 높아짐에 따라 8.6%, 7.8%로 오히려 낮아지고 있다. 외국산 제

Table 4. Generation rate of manganese(FGR_{Mn})

Type of wire	Welding current (A)	Welding voltage (V)	Input power (KJ/mm)	Mean FGR _{Mn} (CV) (mg/min)
A	125.3	22.1	166.2	17.2 (0.05)
	143.0	24.8	212.5	56.8 (0.12)
	176.7	24.3	257.6	60.5 (0.27)
	227.3	30.5	416.0	85.4 (0.05)
B	123.0	22.1	162.9	9.1 (0.12)
	178.7	25.3	271.2	17.9 (0.14)
	224.0	30.1	404.5	31.9 (0.18)
C	125.5	22.3	163.9	13.7 (0.01)
	186.0	25.1	279.7	26.0 (0.07)
	238.3	29.9	427.1	53.1 (0.14)
D	121.0	22.2	161.2	11.3 (0.19)
	185.0	25.0	277.5	21.2 (0.15)
	234.7	29.8	420.1	31.6 (0.08)
E	116.0	22.2	154.3	20.3 (0.14)
	183.0	25.1	275.2	41.3 (0.05)
	229.0	29.9	410.4	67.9 (0.07)
F	121.5	22.2	161.8	26.3 (0.14)
	181.0	24.8	269.3	42.8 (0.14)
	232.0	29.7	413.9	62.8 (0.06)

Note : number of samples in each cell, n=3

Table 5. Relative percentage of manganese in fume

Type of wire	Welding current (A)	Welding voltage (V)	Input power (KJ/mm)	Content of manganese (%)
A	125.3	22.1	166.2	5.50
	143.0	24.8	212.5	13.32
	176.7	24.3	257.6	12.01
	227.3	30.5	416.0	10.07
B	123.0	22.1	162.9	3.27
	178.7	25.3	271.2	3.57
	224.0	30.1	404.5	4.05
C	125.5	22.3	163.9	3.98
	186.0	25.1	279.7	3.73
	238.3	29.9	427.1	4.59
D	121.0	22.2	161.2	5.99
	185.0	25.0	277.5	5.47
	234.7	29.8	420.1	4.63
E	116.0	22.2	154.3	6.55
	183.0	25.1	275.2	6.37
	229.0	29.9	410.4	6.33
F	121.5	22.2	161.8	10.85
	181.0	24.8	269.3	8.64
	232.0	29.7	413.9	7.77

Note : number of samples in each cell, n=3

품인 'B', 'C', 'D', 'E' 제품인 경우도 에너지의 증가에 따라 다소 불규칙하게 망간의 함유량이 변하였으나 변이 폭은 국산 제품에 비해 현격히 적었다. 즉 국산제품인 'A'제품은 에너지 투입량에 따라 6.5%의 함량 차이가 있고, 국산 제품 'F'인 경우 3.1%의 차이가 나는 반면에 외국제품은 에너지 투입량이 변하더라도 흡중 망간의 함량 차이는 최대가 1.3%이고 그 외는 모두 1% 이내의 함량 차이밖에 나지 않았다.

IV. 고찰

플럭스 코어드 와이어 용접에서 망간의 발생량에 대한 연구결과인 Table 1은 용접와이어 및 용접의 주요 변수인 용접에 투입되는 단위시간당 에너지에 따라 망간의 발생량의 변화가 매우 심함을 알 수 있다. 용접을 수행하면서 단위시간당 투입되는 에너지, 즉 전류와 전압이 증가하면 용가재인 플럭스 코어드 와이어와 용접대상이 되는 모재의 용융량이 증가하게 되고 이에 따라 흡 및 금속의 발생량이 증가하게 된다. 망간 단일 금속이 아닌 전체 흡의 발생량에 대한 증가 현상은 이미 보고되었다(Chung sik Yoon et al, 2003).

용접 변수중 전류에 따라 발생량 및 흡중 함량을 기술하는 경우가 대부분인데 이보다는 단위시간당 투입된 에너지로 표시하는 것이 적절하다는 것이 밝혀졌기 때문에 (윤충식 등, 2003) 이 논문에서는 단위시간당 투입된 에너지(input power)로 표시하였다.

Fig. 1은 기존에 발표된 흡의 발생량에 대한 회귀식과 망간 발생량에 대한 것을 비교한 것이다. Fig. 1에서 보듯이 흡의 발생량이 망간의 발생량에 비해 매우 크다. 이는 흡의 구성 성분이 망간 이외에 여러 가지 금속과 비금속성분으로 이루어져 있기 때문이다. Table 5에서 보듯이 실제로 흡중 망간의 함량은 3.2 ~ 13.3%에 불과하고 나머지는 다른 금속 및 비금

속성분으로 이루어져있다.

흡의 발생량과 단위 시간당 투입된 에너지와의 상관계수(r)는 0.91로 망간 발생량에 대한 상관계수 0.65에 비해 높아 비교적 투입된 에너지에 비례하는 경향이 일정하다. 그러나 망간은 변이 폭이 크며 상관성이 낮은데 이유는 망간의 발생량은 망간 자체 금속보다 다른 금속 및 비금속과의 결합상태에 따라 훨씬 복잡하기 때문이라고 사료된다.

국산제품은 망간의 발생량 변화가 심하였다. Fig. 1에서 보듯이 국산제품인 'A'와 'F'의 흡 발생량은 외국제품에 비해 그리 높지 않지만 망간의 발생량은 국산제품이 높는데 특히 제품 'A'는 투입에너지가 적정할 때와 높을 때 발생량이 더 많이 증가하고 변이 폭도 커서, 향후 용가재 제작시 이런 점은 개선되어야 할 것이다.

용접 흡 중에서 망간의 함량 하나만 갖고 용접 흡의 독성을 파악하기는 힘들다. 예를 들어 스테인레스 강을 용접할 때 발생하는 흡중 망간의 함량이 많고 독성이 강한 크롬이나 니켈의 함량이 적다면 용접공의 위험성은 작아질 것이다. 반대로 연강에 대한 용접에서 철의 함량에 비해 망간의 함량이 더 증가한다면 용접공의 위험성은 더 커질 것이다.

실제로 망간이 흡 중에서 어떤 형태로 존재하는지는 용접 종류에 따라 다르게 설명되었다. 스테인레스 강 용접에서 망간이 흡중에서 MnO, Mn₂O₃ 형태로 존재하여 주로 2가 형태(Mn²⁺)와 3가 형태(Mn³⁺)로 존재한다는 보고와(Minni et al., 1984), 연강 용접을 할 때 발생하는 망간은 철과 함께 Fe₃O₄와 MnFe₂O₄의 불용성 복합물 형태로 존재한다(Voitkevich, 1995)는 보고가 있다. 불소를 포함한 플럭스 코어드 아크용접에서는 철과 망간이 좀 더 수용성인 불소화합물 형태(K₃FeF₆, FeF₃, MnF₂, MnF₃)로 흡의 표면에 존재하거나 흡의 내부에 잘 녹지 않는 형태로 철과 망간의 복합체(Fe₃O₄, MnFe₂O₄)로 존재한다고 하였다(Voitkevich, 1995). 본 연구도 플럭스 코어드 아크 용접이므로 망간은 철과 불소 등과 같이

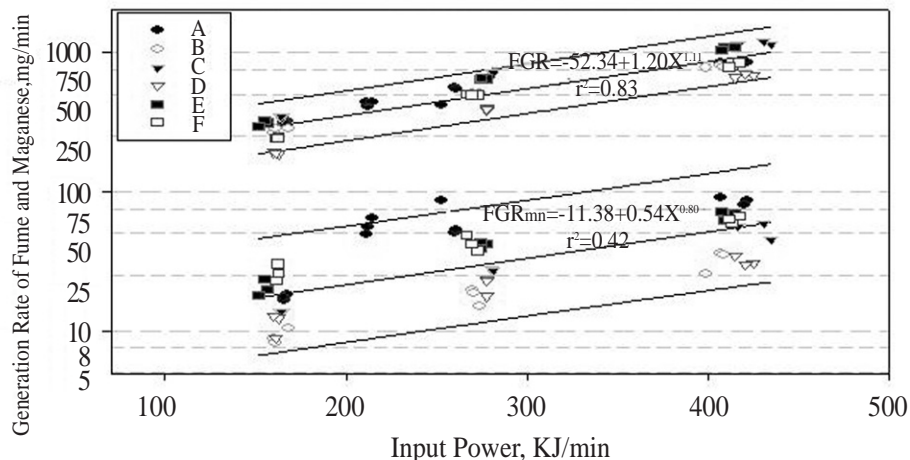


Fig. 1. Fume generation rate and manganese generation rate in flux cored arc welding.

복잡한 화합물 형태로 발생되리라 추정할 수 있으며 이로 인해 망간의 단위시간당 발생량이 흠 자체보다는 단위시간당 투입에너지에 대해 상관성이 낮게 되는 이유 중 하나가 될 것이다.

건강 유해성으로 보면 2가 형태의 망간보다 3가 형태의 망간이 체내에서 제거되는 속도가 느리므로 조직에 더 잘 축적이 되며, 3가 망간-transferrin 결합체와 이온형태인 2가 망간은 혈액-뇌 격벽(Blood-Brain Barrier; BBB)을 통과하여 중요한 표적기관인 중추신경계에 도달하나 2가 망간-알부민 결합체는 통과하지 못하는 것으로 보고되고 있다(김양호, 1997). 또한 망간과 철은 화학적으로 유사하여 체내에서 운반 및 결합하는 장소와 BBB에서 흡수되는데 서로 경쟁한다고 알려져 있다. 따라서 혈장의 철분 함량이 높으면 망간이 BBB를 잘 통과하지 못하는 것으로 보고되었으며 철분 결핍이 일어나면 뇌의 망간농도가 높다고 보고되었다(Aschner and Aschner, 1990; Mena et al., 1974).

위 연구결과에서 보면 플럭스 코어드 와이어의 종류에 따라 망간의 단위 발생량은 상당한 차이가 났다. 그러나 어떤 이유로 인하여 이렇게 와이어의 종류에 따라 망간의 발생량이 차이가 나는지 확실치 않다. 본 연구에서 용가제인 플럭스 코어드 와이어의 성분분석을 전자현미경(SEM-DES)을 이용하여 시도하였으나 플럭스 코어드 와이어의 외피에서는 제품 'A'에서만 1.2%의 망간이 함유되어 있었고, 다른 제품은 와이어 외피에 망간이 함유되지 않았다. 따라서 망간의 주요 발생원은 와이어 내부에 있는 플럭스라고 할 수 있다. 그러나 플럭스는 특성상 그 성분이 균질하게 분포되어 있지 않으며, 어떤 성분은 과립의 형태로 존재하며 어떤 성분은 미세한 분말 형태로 존재하여 정량분석이 불가능하였으나 정성분석으로 망간이 존재함을 모든 와이어에서 확인하였다.

플럭스 성분과 흠의 구성성분과의 관계는 매우 복잡하여 설명하기 힘들다. 플럭스 코어드 와이어의 외피에 존재하는 플럭스는 아크 안정제, 가스 발생제, 탈산제, 탈질제, 슬래그 생성제, 합금첨가제, 고착제 등의 역할을 하는데 플럭스 성분은 금속외피와 더불어 흠의 조성에 영향을 주게 된다(박중우, 1997; 대한 용접학회, 1998; American Welding Society, 1992; Dennis et al., 1997). 플럭스를 구성하는 여러 성분은 흠의 발생량뿐 아니라 각각 금속의 발생에도 영향을 주나 플럭스내 성분과 흠의 구성성분사이 관계는 매우 복잡하다(Hewitt and Hirst, 1997; Zimmer and Biswas, 2001).

Fig. 2는 제품 'A' 플럭스 코어드 와이어의 단면을 전자현미경으로 촬영하고 몇몇 지점에서 그 구성성분을 분석한 것이다. Fig. 2의 (a)는 플럭스 코어드 와이어의 단면(중앙)과 외피 두 지점(1지점과 2지점)에서의 전자현미경 분석 스펙트

럼과 플럭스 내부의 분석 스펙트럼(3지점, 4지점)을 보여주고 있다. 외피 두 지점에서의 금속은 철(67.7%), 크롬(21.6%), 니켈(9.9%), 망간(1.2%)으로 구성되어 있으며 분석지점에 따라 큰 차이가 없다. 그러나 내부의 플럭스는 분석지점에 따라 큰 차이가 나고 있다. 3지점에서는 분석결과를 보면 철(85.2%), 지르코늄(7.2%), 크롬(6.3%), 티타늄(1.4%)이 존재하는데 비해 4지점에서는 크롬만이 분석되었다. 이러한 사실은 위에 언급한 것처럼 플럭스의 구성성분은 복잡하며 불균일하게 분포한다는 것을 잘 나타내고 있다(박중우, 1997). Fig. 2의 (b)는 플럭스의 한 단면에 대한 전체 분석 스펙트럼인데 이는 3지점 또는 4지점과는 달리 철(31.3%), 크롬(20.3%), 실리카(12.5%), 망간(8.3%), 지르코늄(8.1%), 티타늄(7.8%), 니켈(6.0%), 칼륨(2.9%), 알루미늄(2.7%)로 되어 있다.

용접 흠의 85%에 해당하는 중금속 성분은 용접 대상이 되는 모재보다는 용가제인 용접봉이나 용접용 와이어에서 발생한다는 사실(Voitkevich, 1995, Palmer and Eaton, 2001)과 외피의 망간의 함유량은 1.2%로 용접 흠의 구성 성분중 망간의 함유량 3.2~13.3%보다 작은 점을 고려하여 보면 흠 중 망간의 많은 부분은 플럭스에서 기인한다고 결론내릴 수 있다.

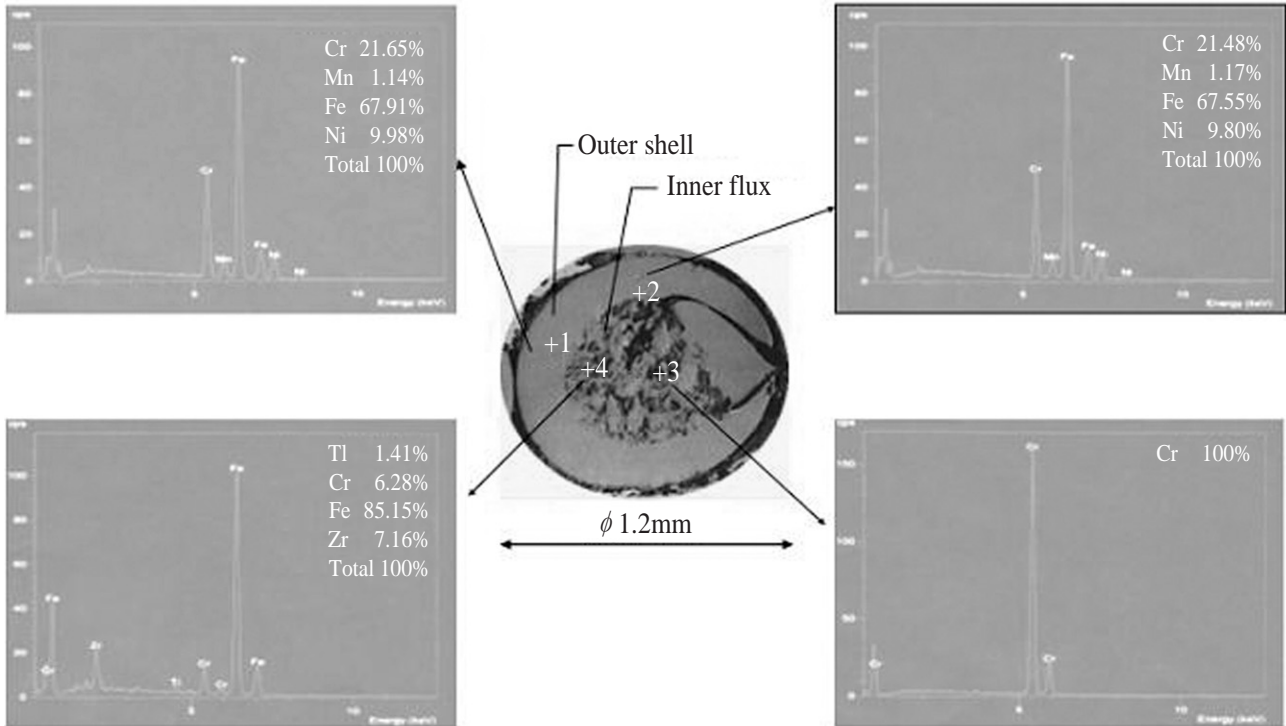
용접작업에서 전류와 전압의 변화 혹은 본 논문과 같이 단위시간당 투입된 에너지에 따라 망간의 발생량에 관한 보고는 없으나 용접 흠내 망간의 함량에 관한 연구 결과는 피복 아크용접봉의 종류에 따라(김현욱, 1997, Burgess 1994) 또는 용접 종류에 따라(김현욱, 1997, IARC, 1990) table 6에서 보는 것처럼 다양하다. 표에서 보듯이 용접봉을 이용하는 피복금속아크용접(수동 금속 용접)에서는 용접봉의 종류에 따라 다르기는 하나 2.2~9.9%로 보고되었고, 스테인레스 강에 대한 수동금속용접 또는 미그용접에서는 2.4~14%로 보고되었다. 국내사업장에서 조사한 연구에서 비스테인레스 강에 대한 용접에서 망간의 함유량은 피복금속아크 용접봉을 사용할 때 3.6%, CO₂ 용접봉을 사용할 때 7.8%, 잠호 용접에서는 4.9%라고 하였다(신용철, 1997). 본 연구에서는 국산 제품인 'A', 'F'인 경우 망간의 함유량이 각각 5.5~13.3%, 7.7~10.9%로 그 함량이 높고 범위가 넓는데 비해, 외국제품인 'B', 'C', 'D'는 3.3~6.6%로 함량이 작고 단위 시간당 투입된 에너지에 따라 함량변화가 적음을 알 수 있다.

국내 한 연구에서는 모재나 용가제의 망간 함량이 2% 미만이나 흠중 망간의 함량이 7%로 원재료보다 높다고 보고하고 그 이유로 망간의 증기압이 높기 때문에 흠으로 발생하는 비율이 다른 금속보다 높다고 하였으나(곽영순과 백남원, 1997) 실제로 망간의 흠 중 존재는 망간 단독으로 존재하기보다 복합물로 존재하기 때문에 위 이유보다는 피복 용접봉

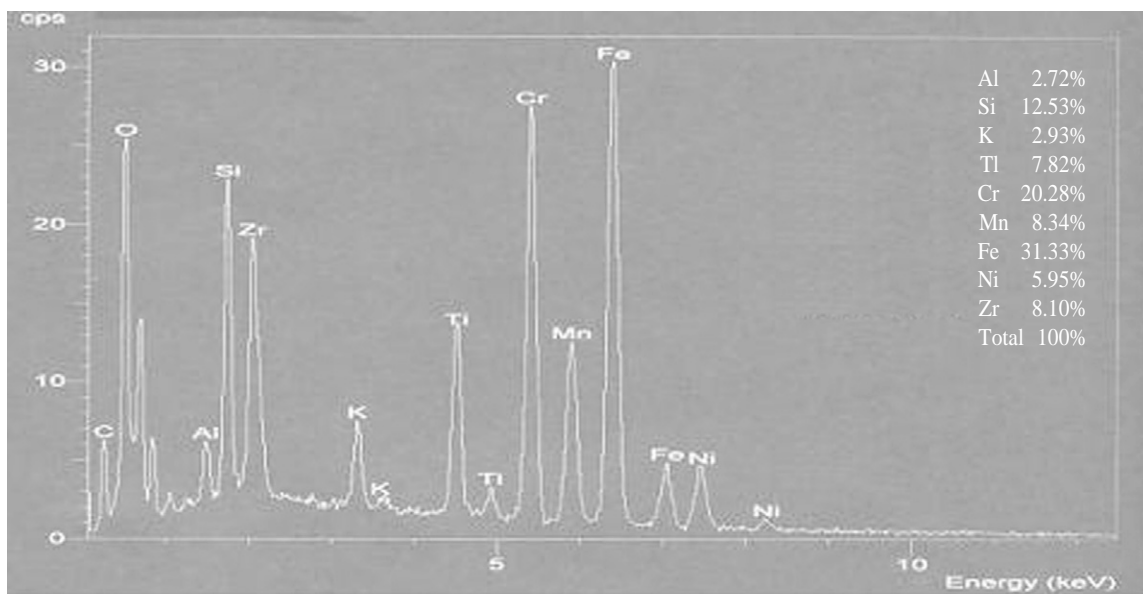
인 경우 피복재에 존재하는 망간이, 플럭스 코어드 아크 용접에서는 플럭스에 존재하는 망간의 함유량이 높기 때문일 것이라고 판단한다.

망간의 작업장에 대한 노출기준의 필요성이 제기되고 있다. 2006년 현재 우리나라는 망간 분진 및 화합물에 대한 시간가중평균(TWA) 노출기준은 TWA 5.0 mg/m³, 망간 흡에 대해서는 시간가중 평균 1.0 mg/m³, 단시간 노출기준(STEL) 3.0

mg/m³으로 되어 있으나, 노동부에서 분진 및 흡 모두에 대해서 0.5 mg/m³로 개정하려 하고 있다(노동부, 2006). 이러한 개정 이유로는 신경학적 방법론의 도입으로 명확한 임상소견(파킨슨증후군)이전의 신경행동학적 이상이 0.25 ~ 1.7 mg/m³에서 나타날 수 있다는 많은 보고가 있고, 신경학적 증상이나 징후가 발현되면 시간경과에 따라 점차 악화되는 경향을 보이므로 망간의 건강 영향을 임상증상의 발현 전에, 혹은



(a) Cross section of flux cored wire and analytical spectra of several points



(b) Analytical spectrum of a cross section of flux

Fig. 2. Illustration of compositions of outer shell and inner flux in flux cored wire 'A'.

질병의 가역적인 단계에서 찾아내는 것에 초점을 맞춰 현행 기준을 0.5 mg/m³ 로 낮추어야 한다고 하였다(김양호 등, 2005). 미국 정부산업위생전문가협회(ACGIH)에서는 1995년도에 0.2 mg/m³, 독일 및 영국은 각각 1994년, 2005년에 0.5 mg/m³로 개정 적용하고 있고, 스웨덴인 경우 새로운 시설을 세울 때, 또는 낡은 시설을 개축할 때는 시간가중평균치로 0.2 mg/m³, 그렇지 않은 경우는 시간가중평균치로 0.5 mg/m³로 하고 있다(김양호 등, 2005).

용접 흡에 존재하는 금속의 종류 및 함량은 용접 종류에 따라 다양하다. 일반 연강이나 저 합금강에 대한 용접에서는 철이 대부분이고, 그 다음 망간의 함량은 다양하게 분포하며 스테인레스 강에 대한 용접에서는 철, 망간외에 크롬과 니켈이 주요 발생금속이다. 이외에도 용접 종류와 첨가되는 물질에 따라 아연, 알루미늄, 카드뮴, 구리, 납, 불소, 실리카, 바륨, 마그네슘, 칼슘, 주석 등이 발견된다(Antonini et al., 2006). 따라서 용접을 수행할 때 용접 흡의 발생량 자체를 줄이는 것이 중요하며, 유해한 금속의 함량이 적게 함유되도록 용가재 제조 및 용접이 이루어질 수 있도록 해야 한다. 이런 측면에서 보면 일반 연강대상 용접 흡에서는 망간의 함량이 낮으면 좋고, 스테인레스강은 크롬, 니켈, 망간의 양이 낮도록 용가재 제조 및 용접조건을 설정하여야 한다.

서론에서 언급하였듯이 사업장에서는 적절한 전류와 전압 조건보다는 생산성을 높이기 위하여 고전류와 전압조건에서 용접을 수행한다. 이러한 경우 용접 흡의 발생량이 증가되고(Chungsik Yoon et al., 2003) Table 5 및 Fig. 1에서 보듯이 망간의 발생량도 증가되나 흡의 발생량 증가율보다 적었으며 그 변이폭도 크다. Table 6에서 보듯이 망간의 흡중 함유량은 투입된 에너지와 반드시 비례하지는 않았는데 이는 흡의 구성 성분이 되는 금속 및 비금속의 거동이 매우 복잡하기 때문이다. 그러나 이에 대한 정확한 기전은 본 연구를 통해 규명할 수 없었다. 향후 이에 대한 연구와 비스테인레스강에 대한 용접시 발생하는 망간을 비롯한 유해금속의 발생량에 대한 연구가 지속되면 저 흡 및 저독성 용접봉 개발에 큰 도움이

될 것이다.

V. 결론

본 연구는 플럭스 코어드 아크 용접에서 단위 시간당 망간의 발생량과 흡 중 망간의 함량을 규명하였다. 국산 플럭스 코어드 와이어 2종과 외국산 와이어 4종에 대하여 와이어 제조회사에서 추천하는 적정투입에너지 조건(적정 전류·전압), 저 에너지 조건(저전류·저전압), 고 에너지 조건(고전류·고전압)으로 용접 흡 발생 장치에서 실험하였다. 채취된 용접 흡을 중량법으로 측정하였고, 흡 중 망간은 유도결합플라즈마-원자발광 분석기로 분석하였다. 주요 연구결과는 다음과 같다.

저 에너지 조건에서 망간의 단위시간당 발생량은 평균 16.3 mg/분, 적정 에너지 조건에서는 38.1 mg/분이고, 고 에너지 조건에서는 55.4 mg/분으로 증가하였다. 즉, 용접작업시 생산성을 높이기 위하여 전류나 전압을 올리면 망간의 단위 시간당 발생량이 증가하였다. 국산 제품인 경우 외국제품에 비해 망간의 발생량이 많거나 비슷하였다.

망간의 흡중 함량은 3.2% ~ 13.3%에 달하였다. 국산제품인 경우 흡 중 함량비가 크다. 망간의 함량은 단위시간당 투입되는 에너지와 반드시 비례하지는 않았다.

플럭스 코어드 와이어의 외피에서 망간의 함유량은 없거나 매우 적어 1.14%인 반면, 플럭스에서 상당량의 망간이 존재하므로 용접 흡중 망간은 대부분 플럭스에서 유래한다고 할 수 있다. 이는 피복아크용접에서도 용접봉 외피에 존재하는 플럭스 중 망간이 주요한 발생원임을 암시한다.

국산 제품 2종에서는 망간의 발생량도 높고, 흡 중 망간의 함량이 높으므로 향후 용가재 제조시 이런 점을 개선하여야 하며, 용접작업을 수행할 때 생산성을 높이기 위하여 전류나 전압을 높이면 흡의 발생량은 물론 망간을 비롯한 유해금속의 발생량이 증가하므로 산업보건학적으로는 주의하여야 한다.

Table 6. Contents of manganese in welding fume by filler metal and welding type

Type		Manganese content, %	Reference
By filler metal in manual metal arc welding	Basic	2.2 ~ 5.9	Kim Hyun Uk, 1997
	Rutile	8.4 ~ 9.9	
	Rutile high-recovery	6.1 ~ 8.0	Burgess, 1994
	Zirconium	4.1 ~ 7.5	
By welding type	Manual metal arc on mild steel	2.7 ~ 5.9	Kim Hyun Uk, 1997, IARC, 1990
	Manual metal arc on stainless steel	2.4 ~ 14	
	Metal inert gas on mild steel	3.9 ~ 7.3	
	Metal inert gas on stainless steel	4.8 ~ 12.6	This study
	Flux cored arc welding on stainless steel	3.2 ~ 13.3	

REFERENCES

- 곽영순, 백남원. 모 조선소의 밀폐된 작업장에서의 공기중 용접 흠 및 중금속 농도에 관한 조사 연구. 한국산업위생학회지 1997;7(1):107-126
- 김양호, 이지호, 윤충식. 화학물질 노출 개정연구-망간, 노동부; 2005. (85-172 쪽)
- 김양호. 망간폭로와 망간중독, 망간에 의한 노동자의 건강장해 심포지엄 자료. 1997. (140-145 쪽)
- 김현욱. 용접 근로자에서 용접작업에 따른 망간 폭로 정도, 망간에 의한 노동자의 건강장해 심포지엄 자료. 1997. (3-16 쪽)
- 노동부. 화학물질 및 물리적인자의 노출기준 개정안(노동부 고시 제2002-8호, 2006년도 노동부 회의자료 전자공청회 자료. 노동부; 2006
- 대한용접학회. 용접?접합 편람. 서울; 대한용접학회; 1998. (531-575, 825-829 쪽)
- 박종우. 정밀 용접공학. 일진사, 1997. (15-60 쪽)
- 세아(주). 용접재료. 서울: 세아(주). 2001. (p. 392-397, 420-425) (available www.esab.co.kr)
- 신용철. 일부 망간 취급 근로자의 망간 노출실태 및 개선대책, 망간에 의한 노동자의 건강장해 심포지엄 자료. 1997.(19-52쪽)
- 윤충식, 백남원. 스테인레스 강에 대한 플럭스 코어드 아크 용접공정에서의 흠 발생량 및 입자 크기 분포에 관한 연구. 한국환경위생학회지 1999; 25(2):107-114
- 한국무역협회. 수출입 통계자료. 한국 무역협회, 2005
- 한국산업안전공단. 제조업체 실태조사. 2004
- American Welding Society. Laboratory Method for Measuring Fume Generation Rates and Total Fume Emission of Welding and Allied Processes(F1.2). Miami, FL, USA; American Welding Society(ISBN 0 87171 387 X); 1992
- Antonini JM, Santamaria AB, Jenkins NT, Albini Elisa, Lucchini R. Fate of manganese associated with the inhalation of welding fumes: Potential neurological effects. NeuroToxicology 2006; 27:304-310
- Aschner M, Aschner JL. Manganese transport across the blood-brain barrier: relationship to iron homeostasis. Brain Res Bull 1990;24:857-60
- Burgess WA. Recognition of health hazards in industry-A review of material and process. 2nd ed., John Wiley & Sons Inc; 1994
- Chungsik yoon, Namwon Paik, Jeonghan Kim. Fume generation and content of total chromium and hexavalent chromium in flux-cored arc welding. Ann Occup Hyg 2003; 47(8):671-680
- Dennis JH, Mortaxavi MSB, French J, Hewitt PJ, Redding AJ. The effect of welding parameters on ultra-violet light emissions, ozone and CrVI formation in MIG welding. Ann. Occup. Hyg 1997. 41(1):95-104
- Harris MK. Welding health and safety-A field guide for OEHS professionals. Fairfax, VA: American Industrial Hygiene Association Press; 2002
- Hewitt PJ, Gray CN. Some difficulties in the assessment of electric arc welding fume. Am Ind Hyg Assoc J 1983; 44(10):727-732
- Hewitt PJ, Hirstn AA. A system approach to the control of welding fumes at source. Ann. Occup. Hyg 1993; 37(3) 297-306
- International Agency for Research on Cancer. IARC Monographs on the evaluation of carcinogenic risks on human, chromium, nickel and welding, Vol. 49, Lyon, France; 1990
- Koponen M, Gustafsson T, Kalliomaki P, Pyy L. Chromium and nickel aerosols in stainless steel manufacturing, grinding and welding. Am Ind Hyg Assoc J 1981;42 596-601
- Mena I, Horiuchi K, Lopez G. Factors enhancing entrance of manganese into brain iron deficiency age. J Nucl Med 1974;15:516
- Minni E, Gustafsson TE, Koponen M, Kalliomaki P-L. A study of the chemical structure of particles in the welding fumes of mild and stainless steel. J Aerosol Sci 1984;15: 57-68
- National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH). NIOSH Method 7300 Elements. In Eller PM, editor. NIOSH Manual of analytical methods. Cincinnati, OH: US Department of Health and Human Services, Public Health Service, Centers for Disease Control and Prevention, National Institute for Occupational Safety and Health; 1994
- Orr JL. Effects of welding on health VIII. Miami, FL; American Welding Society; 1993. (pp. 1-23)
- Palmer WG, Eaton JC. In Effects of welding on health-XI. Miami, FL:American Welding Society; 2001
- Tjalve H, Henriksson J. Uptake of metals in the brain via olfactory pathways. Neurotoxicology 1999;20:181-96
- Voitkevich V. Chapter 2. Welding fume properties, In welding fumes-formation, properties and biological effects. England: Abington Publishing; 1995. (pp. 18-77)
- Zimmer AT, Biswas P. Characterization of the aerosols resulting from arc welding processes. J Aerosol Sci 2001;32:993-1008