

〈腐蝕講座〉

Ⅵ. 공정제어와 부식제어

尹 勝 烈* 譯

Control the Process and Control Corrosion

부식을 제어하고 피하기 위하여 다음 4가지 방법을 쓸 수 있다. (1) 공정제어 (2) 설계상의 고려 (3) 방식 (4) 재료선택.

위의 4가지 방법은 화학공장에서 동시에 사용될 수 있는데 이번 강좌에서는 공정제어에 관하여서만 취급 하겠다.

다음 강좌에서는 설계에 관한 문제가 다루어질 것이고 나머지 둘도 장차 본 강좌에서 논의될 것이다.

부식에 영향을 주는 공정조건으로서 보편적인 것이 Table 1에 수록되어 있는데 각 경우에 대하여 약간 상세히 논하고자 한다.

Table 1. Process variables influence corrosion

Concentration of major constituents
Impurities
Temperature
PH
Degree of aeration
Velocity
Inhibitors
Startup and downtime procedure

주성분의 농도(Concentration of major Constituents)

재료의 부식 속도는 보통 부식매질의 농도가 증가함에 따라 증가한다. 이러한 성질은 염산에서 철의 부식을 예로하여 Fig. 1a에 나타내었다. 부식은 농도가 따라 항상 증가하는 것이 아니고 농도범위에 따라 그 영향이 좌우되는 때가 많다. Fig. 1b 및 1c에는 황산내에서 철의 부식거동들 각각 나타내었다.

전기 화학적 부식은 양극반응(anodic reaction)과 음극반응(Cathodic reaction)을 포함하고 공정조건들은 이와 같은 반응 중 하나 혹은 양쪽에 영향을 끼치게 되므로 결국 부식속도를 좌우한다. 예를 들어 묽은 무기산 용액내에서 철이 부식될 때 주요한 음극반응은 $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ 이다. 수소이온이 많으면 많을수록 음극반응 속도는 빨라지며 따라서 양극 용해반응($M \rightarrow M^{n+} + ne$) 속도도 크게 한다.

이와 같은 과정은 염산용액을 사용했을 때 전 농도 범위에서 일어나는 것이다. 황산용액에서 보면 수소의 온농도는 황산농도가 증가됨에 따라 증가하지만 황산

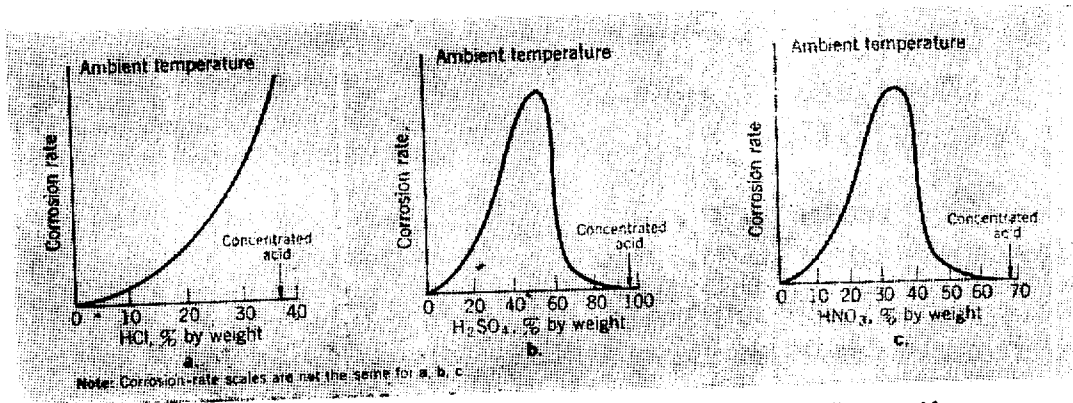


Fig. 1 Effects of acid concentration on the corrosion of iron in different acids

* 한양대학교 공과대학 재료공학과 교수

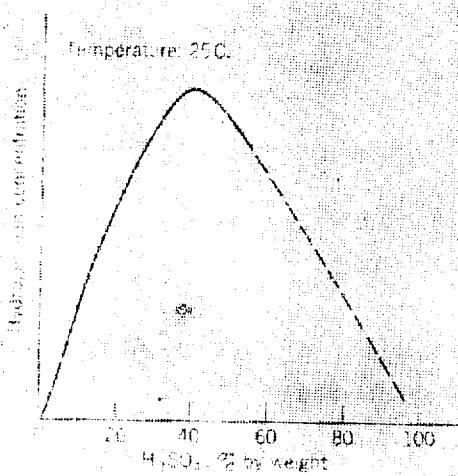


Fig. 2 Acid composition affects the concentration of hydrogen ions in sulfuric acid solution

농도가 꽤 높아지면 Fig. 2에서 볼 수 있는 바와 같이 수소이온의 농도는 감소한다. Fig. 1b와 Fig. 2를 비교하여 볼 때 수소이온 농도와 부식속도 사이에는 상호관계가 있음을 알 수 있다.

황산의 이러한 성질 때문에 철은 상온에서 진한황산을 취급하는 데 사용될 수 있다. 이때 물과 섞이지 않도록 조심하여야 하는데 물은 황산이 되어 부식속도를 증가시키기 때문이다.

여러 가지 공정에서 생성물의 조성을 제어하면(적어도 공정중 어떤 단계에서) 부식을 최소화 할 수 있다. 또 공정의 효율을 해치지 않고 해로운 부식매질을 전혀 도입하지 않는 것도 가능하다. 예를들어 어떤 공정에 무기산이 필요하다면 염산보다 황산이나 질산을 선택하므로써 시설제비비를 수백나 감소시킬 수 있다.

불순물의 영향(Effects of Impurities)

부식매질내에 불순물이 들어 있으면 좋을 때도 있고 나쁠 때도 있다. 좋은 경우는 불순물이 어떤 광과말미에서 검토할 부식 억제제 (inhibitors)의 성질과 같은 효과를 가졌을 때이다. 장치 내부를 흐르는 내용물(process stream) 중의 불순물 때문에 부식이 감소되는 것은 이 불순물이 우리가 모르는 사이에 돈 안드는 유리(遊離) (free)된 부식 억제제로 작용하였기 때문이라고 생각될 수 있다.

이와 같은 불순물이 항상 적당량 존재하여 떨어 없다. 만약 이와 같은 불순물이 잡꼭기 없어지면(예를들어 세정료를 사용할 때) 그 결과 초래되는 부식증가는

관계자를 당황하게 하여 다른 이유로 부식증가가 일어났다고 부정확하게 먼 곳을 탓하게 될 수도 있다.

Process stream 내에서의 (조염중) 부식속도가 앞서 경험한 것이나 시험자료등에 근거를 두어 예상했던 것보다 훨씬 적으면 이것은 억제제로 작용하는 불순물 때문일런지도 모른다. 이런 경우에는 정확히 어떤 일이 일어나고 있는지 알려고 노력하여야 한다. “내가 말은 고판에서 부식속도가 낮아졌는데 구태여 불평할 일이 못되지 않느냐!”하는 태도는 계속 그런 상태가 유지될 때는 상관이 없으나 흔히 그렇지 못하고 그런 상태가 사라지면 요점이 되는 수수께끼의 실마리로 사라져 버리고 만다.

불순물이 좋지않은 효과를 가졌다는 것은 물론 더 잘 알려지고 있는 것이다. 가장 쉽게 생각이나는 것은 염소이온과 같은 활성이 강한 이온때문에 생기는 효과들이다. 염소이온은 양극반응을 해방하기 때문에 해로운 영향을 끼치는 전형적인 불순물이다. 염소이온은 스테인레스-스틸과 같은 재료에서 특히 부동태를 파괴하는 효과가 있다. Fig. 3은 염소이온 함량이 황산용액내에서 304스테인레스-스틸의 부동태성질에 미치는 영향을 나타내고 있다. 부동태 영역(즉 부식속도가 감소하는

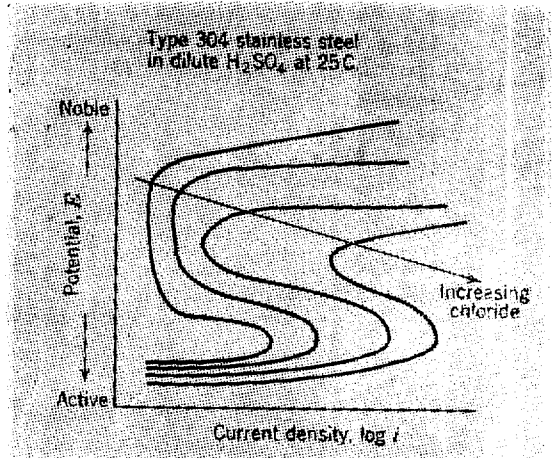


Fig. 3 Chlorides infuence anodic polarization

전위 범위)는 염소이온 함량이 증가함에 따라 감소한다. 이런 현상은 핏팅전위가 점점 낮아질에 따라 일어난다. 염소이온의 존재는(특히 높은 온도에서) 가장 빈번하게 스테인레스-스틸의 핏팅 원인이 되고 있다.

불순물 때문에 생기는 문제를 피하려고 불순물의 허용最低농도를 정의하는 것은 어렵다. 그 이유는 핏팅, 응력부식균열 등과 같이 문제가 되는 것이 보통극부식이기 때문이다. 극부 부식의 경우 일반적으로 부식발전은 일으키는 데 필요한 어떤 정도의 불순물 함도가

있다. 특히 틈부식인 경우에, 또 증발이 일어나고 있는 환경에서 그러하다. 위의 두 경우에 모두 체용액 (bulk solution)에서의 불순물 농도보다 수 배나 훨씬 큰 농도를 갖게 되는 불순물의 국부적인 농몰이 일어난다.

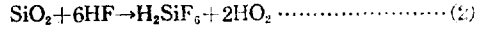
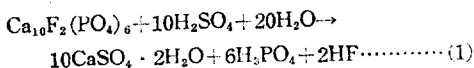
부동태화 반응에 저촉되는 것 이외에도 불순물은 양극 부식 과정 (anodic corrosion process)을 가속시킨다. 쉽게 착이온을 형성하는 물질 (예 : 청화이온 CN⁻)은 금이나 은같이 고귀한 금속들 까지도 착이온을 형성하여 급격한 부식을 일으킨다. 또 다른 예로서는 산소의 존재하에 암모니아가 불순물로 들어 있을 때 구리-암모니아 착이온을 형성하여 구리를 부식시키는 것이다.

불순물의 해로운 효과가 모두 양극반응과 관련되기 때문에 일어나는 것만은 아니다. 예를 들을 제이철이온은 산용액에서 철의 부식을 가속화시킨다. 이에 제이철이온은 주환원반응인 수소가 발생반응의에 또다른 환원반응, 즉 제이철이온으로의 환원반응 Fe³⁺+e→Fe²⁺을 일으킨다. 체용액내에서 제이철이온은 제이철이온으로 다시 산화되어 해로운 제이철이온의 공급을 새로이 한다.

위에 말한 예에서 산성용액내의 제이철이온은 철의 부식에 해로운 영향을 끼치나 스테레스-스틸에는 이로운 효과를 갖는다. 즉 제이철이온의 산화제로서의 성격은 부식전위를 순수한 방향으로 움직이게 하고 따라서 스테레스-스틸의 부식전위는 부동태 영역에 놓이게 된다. 그러므로 불순물의 효과는 재료와 조업조건에 따라 특수성을 갖고 있다.

부식문제를 일으킬 가능성이 있다고 알려진 불순물이 존재한다고 하여도 꼭 문제를 일으킬 것이라는 뜻은 아니다. 예를 들어 다른 불순물과 작용할 수도 있다. 이런 경우는 습식법에 의한 인산제조과정을 고찰할 때 나타난다. 습식인 산제조법에는 여러 단계가 있으나, 간단히 apatite (대부분 인산칼슘)와 황산과의 반응으로 인산을 생성하여 이것을 증발시키는 과정으로 생각할 수 있다. 불화칼슘과 때때로 실리카가 인산염에 혼합되어 있는데, 불화칼슘은 황산과 반응하여 불화수소산(HF)를 형성한다. 뜨거운 황산과 인산용액내에 불화수소산이 존재하면 부식성은 증가한다. 이 때문에 대부분의 불화수소산이 존재하는 증발과정의 처음 단계에서 karbate 가 사용된다.

이제 위에 서술한 예의 요점을 살펴보면 다음과 같다. 실리카가 있을 때에는 불화수소산과 결합하여 fluosilicic acid (H₂SiF₆)를 형성하는데 후자는 불화수소산보다 덜 해롭다. 간단히 반응식을 써보면 다음과 같다.



이상이 한가지 불순물이 다른 불순물과 반응하여 구식에 미치는 유해한 효과를 감소시키는 예로서 실제적으로 상당한 의의를 갖고 있다. 인산염은 세계 여러 지역에서 채굴되고 있고 광산마다(때로는 같은 광산에서 나온 것도 batch 마다) 실리카 함유량이 틀리다. 실리카 함유량이 높은 광석에서 낮은 광석으로 바뀌면 전에는 사고없이 조업되던 공장에서도 부식 문제가 발생할 수 있다. 불순물의 효과는 복잡하고 변화하는 것이다. 대부분의 경우 불순물을 제거하기 위하여 할 수 있는 일이 아무것도 없지만 반면에 어떤 경우에는 제거가 가능하고 또 다른 변화가 일어나 그 효과가 中和될 수 있다. 때때로 불순물은 유리할 때도 있다. 불순물의 영향을 완전히 터득하기 위한 첫단계는 불순물이 어떤 것이고 얼마나 많이 들어 있으며 어디에서 생기는가 하는 것을 아는 것이다.

온도 변화에 따르는 부식의 촉진(Temperature Hastens Corrosion)

온도 조절은 부식을 감소시키는 주요한 방법중의 하나이다. 온도가 상승하면 대체로 부식속도는 증가한다. 몇가지 예외가 있는데, 이유는 대부분 온도상승에 따라(특히 응점 근처에서) 용액내의 산소함량이 감소하기 때문이다. 끓는 물이나 海水中에서 철의 부식은 약간 낮은 온도에서 일어날 때보다 적은데 음극 반응을 消極시키는데 산소가 필요하기 때문이다. 용액을 끓여 산소를 제거하면 음극반응 속도는 느려지고 따라서 금속이 용해하는 양극반응속도도 감소된다.

부식이 일어나고 있는 금속의 온도는 보통 그러리라고 생각하고 있는 값 보다 더 높다. 한가지 예로서 열전달 상태하의 부식문제가 있는데 다음 상황을 고찰해보자.

끓는 황산이 들어 있는 탱크를 140°F 로 가열하는데 板金코일 (platecoil)이 필요하다. 140°F 황산용액내에 매달은 쿨관을 사용하여 부식시험을 행하였을 때 316 스테인레스-스틸의 부식속도는 5mpy이하였고, 이 값은 만족할 만하다고 생각하여 관금코일은 이 재료를 써서 만들었다. 2~3개월 후 코일은 할일부식의 여러군데 밑에 구멍이 뚫렸다. 파손 이유에 대한 조사가 여러방향으로 행하여 졌다. 酸-탱크 사용자는 코일 제조자가 스테레스-스틸로 코일을 만들지 않았다고 비난하고 코일제조자는 그에게 불량한 스테레스-스틸을 공급하였다고 강철제조업자에게 성가시게 굴고 강철공장 판매원은 조업조건이 원래 요구하였던 바와 틀리기 때문이라고 반박하며 안전한 방법을 취하여 공장의 기술부에 이 문제를 참조하였다.

나중 조사에 의하면 체 용액의 온도는 140°F임에 틀림없었으나 코일 내부의 증기압이 매우 높아져 산과 접촉한 금속은 210°F이었다. 실험실에서 현장을 모회화한 열전달부식 시정장치를 써서 확인한 바에 의하면 이런 조건하에서는 316스테인레스-스틸의 파손이 있을 수 있다는 것은 나타내었고 또한 좀 더 내식성이 좋은 재료 (Alloy 20)를 쓰면 동일한 작업조건하에서 허용할 수 있을 정도의 부식속도를 갖게 될 것이라고 나타났다. 좀더 내식성이 좋은 합금으로 대체할 코일은 그후 5년이 지난 후에도 사고없이 쓰이고 있다.

부식 문제를 最少로 하기 위한 기타 다른 要因을 들이 보면 (a) 용액의 교반을 증가시켜 금속과 酸용액간의 온도차를 감소시키는것, (b) 증기압을 감소시키는 것(이것을 多數의 코일을 要한다), (c) 부식 억제제를 가하거나 또는 코일에 보호 조치를 취하는 것이 있다. 그러나 재료를 바꾸는 것이 가장 경제적이고 만족할만한 것이다.

용액내에 집어 넣은 加熱管에서 가장 빈번하게 일어나는 문제가 Fig 4에 나타나 있다. 이 그림은 앞에서 말한 것과 비슷한 환경을 갖고 있지만 한가지 더 추가

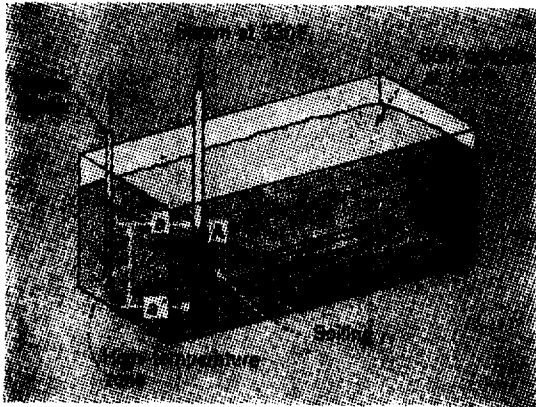


Fig. 4 Corrosion occurs at high-temperature zone

할 문제가 있다. 즉 수증기가 들어가는 입구에 해당하는 管이 용액과 처음 접촉하는 부분(Fig. 4에 있어서 A)에서는 다음 두가지 이유때문에 가열관의 다른 어떤 부분보다 온도가 높다. 첫째, 가열한 표면에서의 열 전달량이 적다. 둘째, 수증기가 가장 뜨거운 상태에 있다. 이렇다는 증거로서 체용액의 온도는 용액의 비정보다 훨씬 낮은 데도 가열관 입구에 있는 용액이 끓는 것을 볼 수 있다(Fig. 4). Fig. 4의 점 a-a' 사이의 만은 대체 가능하고 벽 두께가 두껍거나 또는 내식성이 보다 큰 誘導管(adapter tube)을 쓰면 부식을 최소화할 것이다. 또 한가지 주목할 가치가 있는 것은 용액-

공기界面(Fig. 4의 A와 같은)에서의 부식속도는 온도의 영향이 없다 할지라도 산소량의 차이 때문에 용액 부분에서의 부식속도보다 더 높을 수 있다.

부식요인으로서의 pH (pH as a factor on Corrosion)

용액에 酸性度는 수소이온농도 (H⁺)의 함수이고 다음과 같이 정의된 pH로서 나타낸다.

$$pH = -\log(H^+)$$

수소이온의 농도가 높으면 낮을수록 산성도는 더 증가하고 pH는 감소한다. 중성용액은 pH가 7정도인 용액이며 pH가 이보다 낮거나 높으면 각각 산성 및 알칼리성을 나타낸다.

pH는 부식 및 방식을 다룰 때에 나타나는 매우 중요한 요소중의 하나이다. 가장 보편적으로 쓰이는 예의 하나는 알칼리로 산성용액을 중화하여 pH를 높이고 용액의 부식성을 감소시키는 것이다. 결코 전부는 아니지만 여러 가지 재료들은 쉽게 산에 의해 부식되나 알칼리에는 강하다.

PH는 또 응력부식균열과 핏팅에 대한 저항성에 주요한 영향을 갖고 있다. 이 영향은 일반적으로 복잡하고 또 특수성이 있어서 정확한 부식매질의 종류와 취급되고 있는 재료를 정의하지 않고 일반적으로 이에 대한 PH의 영향을 말하는 것은 현명한 일이 못된다.

이제 여기서 Pourbaix diagram을 도입하는 것이 편리하다. Pourbaix diagram은 부식매질의 PH 및 순수한 금속과 용액내의 금속이온간의 전위차를 부식 가능성과 연관 짓는 것이다. Pourbaix diagram은 어떤 pH

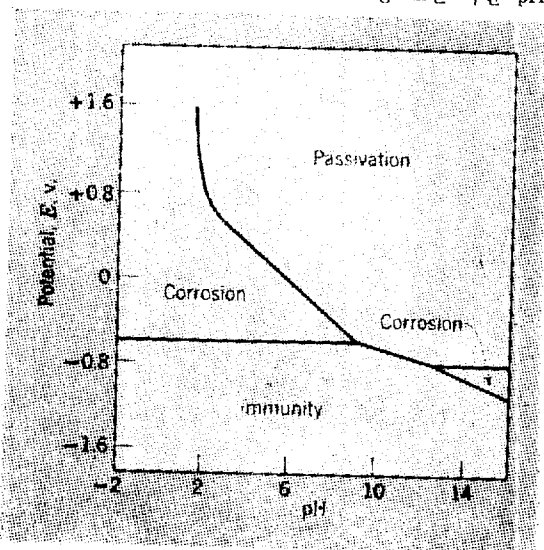


Fig. 5 Pourbaix diagram shows theoretical conditions for corrosion of metallic iron

전극전위조건에서 부식이 일어나며, 어떤 조건에서 부식이 일어나지 않는가를 말하여 준다. Pourbaix diagram은 열역학적 평형을 취급하는 것이며 반드시 실제 사실을 취급하는 것은 아니다. 어떤 금속-부식용액에서 무슨 반응이 일어날 가능성이 있으며 어떤방법으로 이 부식을 最少化하거나 회할 수 있는가 하는 실마리를 마음 속에 느낄 수 있도록 하여준다. 물속에 들어 있는 철에 대한 Pourbaix diagram가 Fig. 5에 나타나 있다. 이 그림에 부식(corrosion), 면식(immunity from corrosion), 부동태(passivity) 영역이 있음을 주목하기 바란다.

이와같은 그림은 방식방법을 圖示的으로 표현하는데 유용하다. 이를들어 중성인 물에서(PII=7) 부식 전위가 -0.4V인 철의 부식을 고찰해보자. 물속에 들어 있는 철의 Pourbaix diagram을 참조하면(Fig. 6) 위조건은 점 X로 나타난다. 열역학적으로 볼때 이 점에서 철

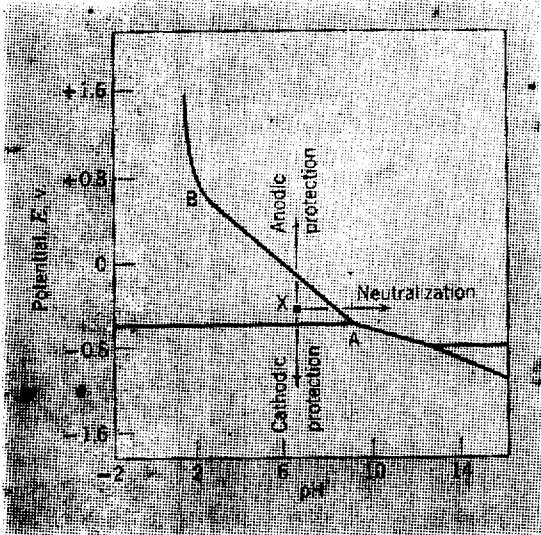


Fig. 6 Pourbaix diagram demonstrates option for corrosion control of iron in neutral water

의 부식은 가능하며 실제로도 그러하다. (철은 물속에서 녹이 쓴다) Fig. 6에서 철의 전극전위가 -0.8V정도면 철은 부식에 대한 면역성과 같은 것이 있다. 이 조건은 외부회로를 이용하여 음극방식(cathodic protection)을 하면 달성할 수 있다. 또한 외부회로를 이용하여 전극전위를 0V 이상으로 하여 부동태영역으로 움직여주면 부식속도를 크게 감소시킬 수 있는데 이것은 양극방식(anodic protection)이라 한다. 아직도 또다른 방법이 있는데 그것은 알칼리를 가하여 中性물의 pH를 증가시키는 것이다. 양극방식과 pH를 증가시

키는 방법은 모두 위험한 방식법이 될 가능성이 있다. 그 이유는 점 X에서 AB를 향하여 움직임에 따라(Fig. 6) 부식경향이 증가하기 때문이다. (이 사실은 Fig. 6와 같은 간단한 Pourbaix diagram에는 나타나 있지 않지만 Pourbaix diagram를 작성하는데 사용한 계산에서 예측될 수 있다) pH-전극전위 조건이 선 AB에 접근하나 그 선을 넘어서지 않으면 점 X에서 시작 할 때보다 훨씬 더 나쁜 부식조건이 된다. 또 부식과 부동태 영역 경계선에서의 환경은 핏팅같은 국부부식을 일으키는 데 도움이 된다.

철 이외의 금속에 대한 Pourbaix diagram도 얻을 수 있다. Fig. 7에는 tantalum, 티타늄, 알루미늄, 마그네슘에 대한 Pourbaix diagram이 실려있다. Fig. 7에

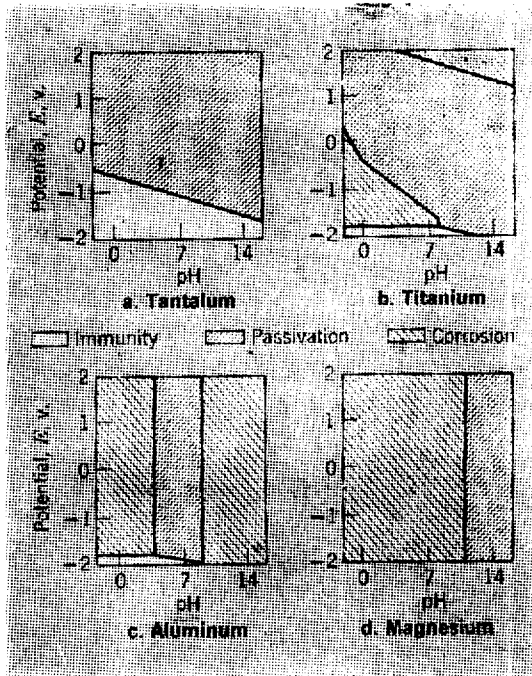


Fig. 7 Theoretical conditions for corrosion

나타난 그림은 우리가 경험에 의하여 얻는 사실과 일관적으로 좋은 연관성을 보여 주고 있는데 tantalum은 비교적 불활성이고 티타늄은 광범위한 조건에서 내식성이 크며, 알루미늄은 양성이고(광범위한 조건에서 산, 알칼리에 쉽게 부식당한다.), 마그네슘은 아주 활성이 강하다.

공기 유통의 영향(The Influence of Aeration on Metal)

습기 산소에 접할 수 있다는 것은(일반적으로 공기

에 결합) 부식을 증가시키거나, 감소시키거나 또는 부식에 아무 영향이 없거나 세가지 경우가 있다. 금속을 두가지 범주로 분류하면 (즉 철과 같이 부동태를 나타내는 종류와 구리와 같이 그렇지 않은 종류) 산소의 영향을 가장 적절하게 검토할 수 있다.

부동태를 나타내지 않고 부식되는 금속은 용액내에 산소의 함량이 증가하면 더 빠른 속도로 부식이 일어난다. 부동태를 나타내는 재료의 부식속도도 활발하게

부식이 일어나고 있을 때에는 산소의 함량이 증가하면 증가한다. 이러한 예는 본 부식강좌 제 2부(부식학회지 제 2권 2호 p79, 1973)에서 붉은 산속에 들어있는 철의 부식을 다룰 때 설명하였다. 이와 똑 같은 현상이 Fig. 8에 나타난 바와 같이 물 속에서도 일어난다. 이제 여기서 공기제거 (de aerated), 공기불통 (nonaerated) 공기유통(aerated) 조건을 뚜렷이 구별해 보면 Fig. 8a, 8b, 8c, 에 각각 나타낸 바와 같다. 부동태 상태에 있

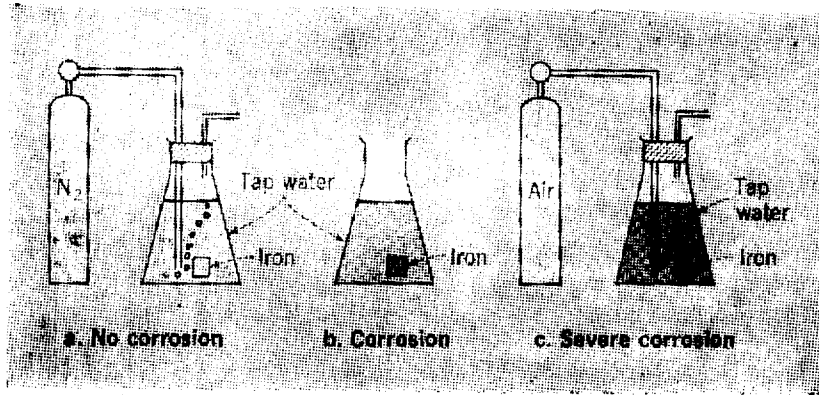


Fig. 8 Deaeration and aeration affect corrosion of metallic iron placed in tap water

는 재료는 일반적으로 산소의 함량을 증가하여도 영향을 받지 않는다. 만약 재료가 active-passive 경계조건에 있으면 산소에 결합에 따라 부동태 방향으로 평형이 기운다. 대부분의 다른 환경제어 (environmental

control) 방법과 같이 공기유통방법도 재료에 따라 대조적인 효과를 갖고 있는데, 이는 Fig. 9에 나타난 자료에 잘 표현되어 있다.

流速의 영향 (Flow Velocity of Process Stream)

유속의 효과를 이해하기 위하여, 부식은 양극 (anodes)과 음극 (cathodes)에서의 분극으로 제어된다는 것을 기억하지 않으면 안된다. 분극은 양극과 음극에서 반응이 지연되는 것을 뜻한다. 분극에는 활성화분극 (activation polarization)과 농도분극 (concentration polarization) 두가지 형태가 있다. 활성화분극은 양극과 음극에서 일어나는 화학반응에 속도단계 (slow step)가 있기 때문에 생기는 것이다. 예를들어 전자의 전달이 천천히 일어날 수 있다. 농도분극은 전극을 향한 또 전극에서 나오는 확산물질이 반응을 계속 지속시킬만큼 충분히 빠른속도로 확산하기 어렵기 때문에 반응이 정체되는 것이다. 이 두가지 형태의 분극을 음극반응에 적용한 예가 Fig. 10a 및 10b에 그려져있고, 둘은 결합한 형태가 Fig. 10c에 나타나 있다. 이들 분극은 유속과 어떤 관계가 있는가? 첫째 반응이 완전히 활성화분극에 의하여 지배된다면 유속은 아무런 효과를 갖지 못한다. 부식이 확산에 의하여 지배된다면 유속

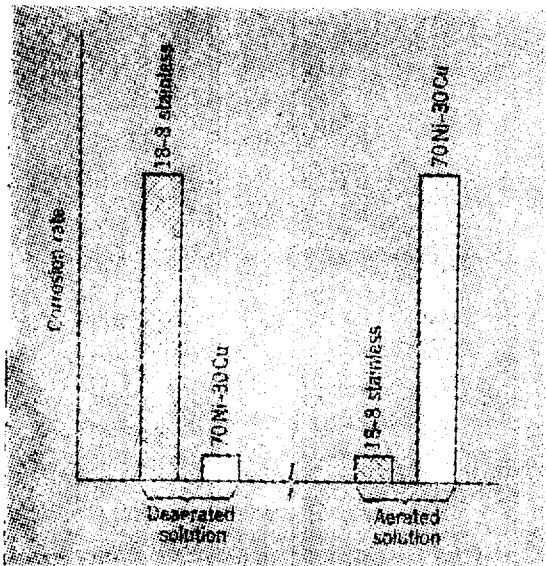


Fig. 9 Contrasting effects of aeration of two alloys in dilute acid

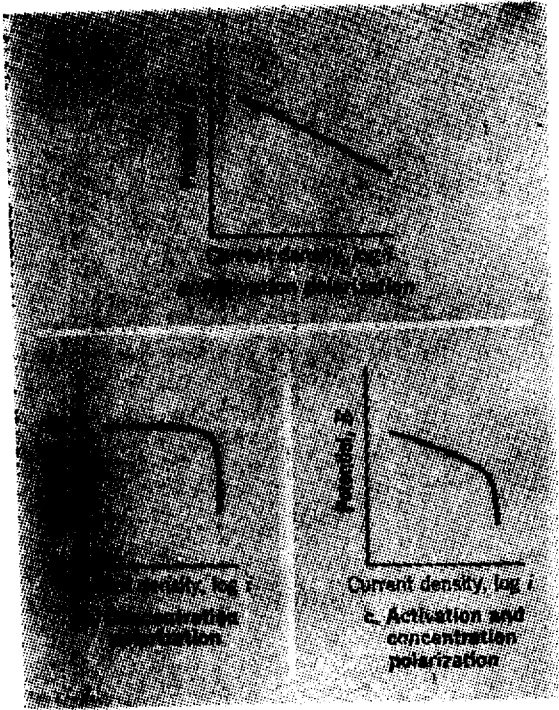


Fig. 10 Cathodic effects due to polarization

은 커다란 효과를 가질 수 있다.

이제 다시 한번, 어떤 부식내질내에서 부동태를 나타내는 금속과 그렇지 않은 금속을 고찰해 보자. 부동태화 되지 않는 금속이 확산과정에 의하여 지배되는 부식기구를 갖는다면 유속의 증가는 환원될 이온의 공급을 좀 더 원활하게하고 환원된 물질을 전극표면에서 제거하므로써 확산의 어려움을 경감시킨다.

따라서 부식속도는 Fig. 11(a)에 나타난 바와 같이 증가한다. 소극작용은 Fig. 11(a)의 점 X를 지나서는 효과가 상실되는데 이유는 부식반응이 이제 양극의 활성화분극에 의하여 지배되기 때문이다. 따라서 아무더 더 유속을 증가시켜도 부식속도는 변하지 않는다. 부동태를 일으키는 금속의 부식은 음극반응이 확산에 의하여 지배될 때 처음에는 위에 말한 것과 똑 같은 부식속도의 증가 경향을 나타내나 결국에는 Fig. 11(b)에 나타난 바와 같이 부식속도가 급작히 감소하며 활성상태(active state)에서 부동상태(passive state)로 변한다.

이상을 종합하면 부동태화되지 않고 활발히 부식반응을 일으키고 있는 금속은 유속을 감소시킬때 어떤 유리한 점이 있으나 부동태 상태의 금속은 유속의 영향이 너무 복잡하기 때문에 특별한 범위의 정적 유속

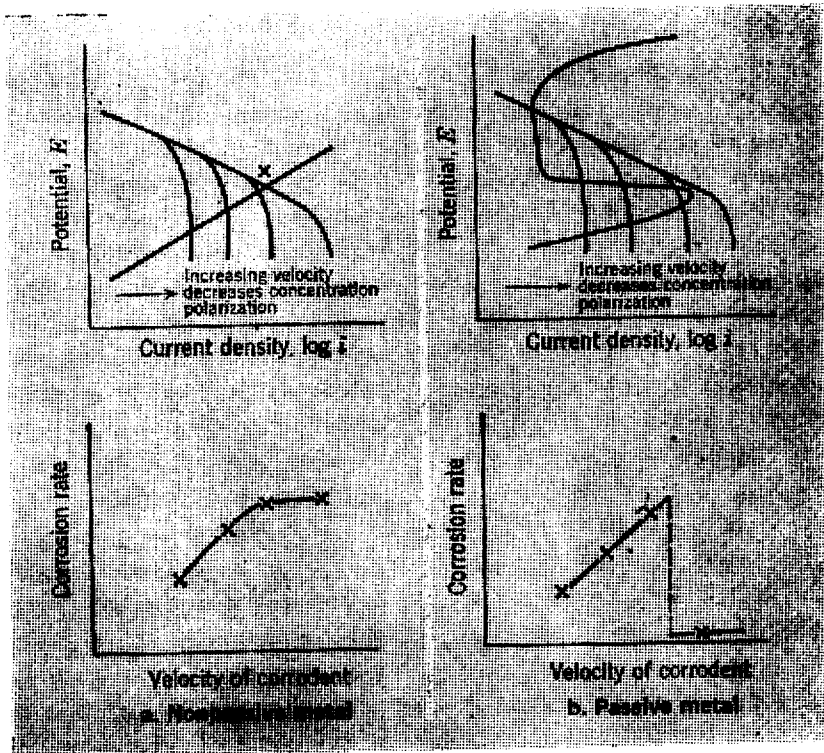


Fig. 11 Effect of corrosion velocity on corrosion rates

에 대한 데이터를 얻지 않고는 그 영향을 말할 수 없다.

이상에서 논한 유속의 영향은 마식(erosion corrosion)이 일어나지 않는다는 가정하에서 취급된 것이다. 유속이 어느정도일때 마식이 균일부식보다 큰 비중을 차지하게 될 것인가는 말하기 곤란하나 마식은 중요한 문제이며 다음 강좌에서 취급될 것이다.

유속이 빠르면 핏팅부식을 피하는데 도움이된다. 핏트는 보통 고체 부착물하에서 형성되는데 유속이 높으면 부착물의 형성을 최소로하여 핏팅이 일어날 기회를 제한한다. 핏팅이 예상되는 곳에서는(예를들어 海水中의 스테인스-스틸) 최저 유속을 10ft/sec로 하는 것이 보통이다.

유속이 미치는 영향중에 또 한가지 생각하여 볼것은 금속표면으로 소극제(depolarizer)의 확산속도를 증가시킬 뿐만 아니라 금속표면에 부식억제제를 효과적으로 공급하여 부식을 감소시킨다는 것이다.

부식억제제(Corrosion Inhibitors)

부식억제제란 이것이 소량 부식매질내에 존재할 때 부식에 의한 손해를 감소시키는 물질을 말한다.

부식억제제는 분류방법이 많은데 조성에 따라 有機物 또는 無機物로, 作用機構에 따라 양극제어용 또는 음극제어용으로, 또 형태에 따라 용액이나 증기相(vapor phase)으로 구분된다. 여기서는 4 가지 밑주로 나누어 양극제어용 부식억제제(anodic inhibitor), 음극제어용 부식억제제(cathodic inhibitor), 흡착성 부식억제제(adsorption inhibitor), 증기상 부식억제제(Vapor phase inhibitor)라고 하겠다. 양극제어용 부식억제제는 양극반응속도를 늦추며(Fig. 12) 부동태를 촉진하는 산화제(chromate, nitrate, ferric salt)나 양극면에 불용성 피막을 형성하는 피막형성제(알카리 인산염, 규산염, benzoate)가 있다.

양극제어용 부식억제제는 보통 위험하다고(특히 산화제일 때) 말하여지고 있는데 양극면이 완전히 보호되어야만 효과적이기 때문이다. 만약 양극면의 일부가 조금이라도 보호되지 않으면 오히려 양극면과 음극면의 비가 크게 되어 양극면의 일부에 핏팅을 일으키며 매우 급격한 부식이 발생한다(부식속도는 전류밀도의 함수임을 주목하라). 산화제 성격을 띤 부식억제제에서는 쏠 양극면을 부동태화하기 전에 부식속도를 가속시켜야하는 문제가 또 있다.

음극제어용 부식억제제는 음극반응을 억제하며 다음 3 가지 형태가 있다.

1. 용액중의 산소를 제거하는 산소소비제. 이 결과

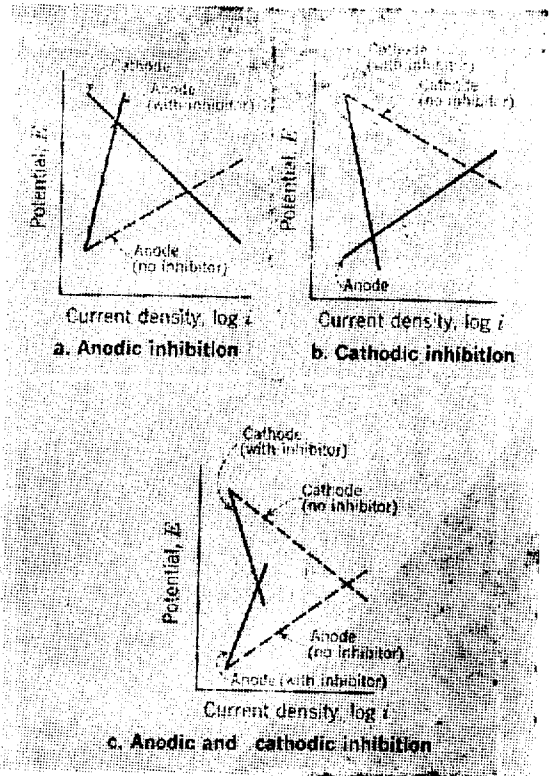
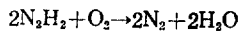
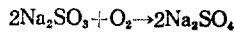


Fig. 12 Inhibitors change polarization

산소의 환원반응이 일어나지 못하게 된다. sodium sulfite와 hydrazine은 전형적인 산소소비제이다.



이와 같은 산소소비제는 증성이나 약산성용액에서 가장 효과적이고 주요한 음극반응이 수소가스발생 반응이 되는 강산성 용액에서는 효과가 없다. sodium sulfite와 hydrazine은 보일러수에서와 같은 밀폐된系에서 사용되는 부식조건이 active와 passive 경계에 있는 어떤 스테인스-스틸을 쓸 때 위의 두 산소소비제를 첨가하면 해로운데 이는 산소함량이 감소함에 따라 평형이 active 쪽으로 기울기 때문이다.

2. 수소가스발생 억제제(비스, 안티몬, 비스머스와 같은 중금속이온)는 수소가스 발생을 억제한다. 즉 $2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2$ 반응이 억제된다. 이와 같은 부식억제제는 pH가 낮은 용액에서는 쓸모 있으나 증성용액에서와 같이 주요한 음극반응이 산소환원반응 일때는 효과가 없다. 수소취성에 민감한 금속에 수소가스발생 억제제를 사용하면 아주 해로운데 그 이유는 수소가스로 되어 용액 밖으로 나오는 대신에, 반대로 금속내부에 수소원자 형태로 들어가는 양이 증가하기 때문이다.

3. 음극에 형성되어 실제 음극면을 감소시키는 불용성 피막. 철이 중성이나 약 알칼리성 물에 들어 있을 때 중탄산칼슘 같은 것을 가하면 불용성 탄산칼슘으로 전환된다.

음극제어용 부식억제제는 부적당한 양이 존재하여도 양극제어용에서와 같은 부식축진활동을 하지 않기 때문에 위험하지 않다. 그러나 양극제어용 부식억제제처럼 항상 효과적인 것은 못된다.

흡착성 부식억제제는 양극반응이나 음극반응 또는 양쪽에 모두 영향을 끼치므로서 부식을 제어한다(Fig. 12). 이러한 억제제는 대부분 유기화합물이고 억제기구도 잘 알려져 있지 않다. 이러한 억제제는 음극과양극면에 흡착하여 반응을 좌절시키는데 보통 산성용액에서 사용된다(금속의 酸洗, 酸—드크에 이용). 흡착성 부식억제제의 예로서는 아민(amine)과 같이 有機分子에 極性基(polar group)를 갖고 있는 유기물을 들수 있다. 증기상 부식억제제는 증기압이 낮아서 공기중에 분산될 수 있고 따라서 근처에 있는 금속표면에 흡착한다. 이런 점에서 볼 때 이 억제제는 흡착성 부식억제제와 비슷한 성질을 갖고있다. 증기상 부식억제제는 금속부품을 저장하거나 수송할 때 처럼 제한된 공간내에서 대기와 접촉된 금속의 부식을 방지하는데 사용된다. 금속부품을 수송할 때는 분말형 부식억제제를 금속부품 옆에 놓거나 또는 용액내에 풀어서 금속표면에 살포한다. 한 가지 흥미있는 진전이 이루어진 것은 포장재료에 이러한 억제제를 스며들게 하여 사용하는 것이다. 이와 같은 예로 쓰이는 억제제에는 아민염, morpholine과 sodium benzoate 등이 있다.

부식억제제는 체계가 잘 잡힌 방식방법으로 특히 밀폐된 곳에서 사용될 때 효과적이다. 앞서 말한 바와같은 위험한 억제제를 사용할 때는 반드시 주의하여야 하며 때때로 다음과 같은 해로운 부작용이 있음을 주목하여야 한다.

- 생산품의 오염(특히 음식물에 관련된 때 주의하여야 한다)
- 공장의 다른 부분에 도달하여 그곳의 부식을 증가시킨다.
- 부식을 억제함과 동시에 공정반응도 억제할 가능성이 있다.

마지막 경우의 예로서는 금속을 酸洗할 때 부식억제제 때문에 금속표면의 더께를 제거하는 속도가 느려지

서 억제제의 사용이 실제적이 못된 때가 있다.

시동과 운휴 절차(Startup and Shutdown Procedures)

부식문제가 발생하는 근원은 공장이 가동되고 있을 때보다는 오히려 시동할 때나 운휴중에 조업상태가 불규칙한 것에 그 원인을 찾아볼 수 있다.

시동할 때 생기는 문제점은 너무 높은 조업온도, 불균일한 부식매질의 농도, 부적당한 부식억제제의 분포, 또 산소제거가 필요한 곳에 불충분한 산소제거를 행한 것등과 관계가 있다.

운휴중에 생기는 문제점은 공정 잔재를 제거하는데 부적당한 세척과정을 취할 때 일어나며 즉부부식을 촉진하는 작용이 있는 곳에서는 아주 해롭다. 예를 들어 천천히 내용물을 씻아 버리고 세척하지 않고 남겨둔더러운 스테이스-스틴 管에는 핏팅이 발생한다.

운휴중에 생기는 문제점들이 모두 잔재처리에만 관계되는 것은 아니다. 어떤 경우에는 작업온도가 너무 높아져 재료의 금속학적 구조가 변함정도로 되면 온도가 낮아졌을 때 더욱 부식에 민감하게 된다. 입계부식이나 어떤 응력부식균열은 이런 식으로 발생한다. 이와 같은 환경에서는 운휴가 불가피할 때 부식의 원인이 되는 모든 물질을 제거하는 것이 특히 중요하다.

틀린 세척제를 쓰거나 물로 씻어내는 절차를 부러뜨리게 하면 이것이 부식문제의 원인이 될 수 있다. 스테이스-스틴제 장치들 염산으로 세척하는 것은 특히 위험한 일인데 미량의 잔여 염산은 틸부식이나 핏팅의 원인이 될 수 있다. 세척제의 잔여물이 남게되면 다시 정상가동으로 돌아간을 때 부식을 촉진하게 되므로 반드시 그렇게 되지 않도록 주의하여야 하는데 예를들어 소량의 염소이온이 염산으로 세척한 뒤에 남아 있으면 뒤에 높은 온도에서 정상가동 될 때 응력부식분리유 일으킬 수 있다.

운휴중에 생기는 문제점은 설계면피도 관계가 있다. 소량의 정제된 공정 잔여물이 남아 있을 수 있게 설계되었을 때 이 곳에서는 증발에 의한 불순물의 농축이 일어나거나 침전물이 모이게 되어 핏팅이나 틸부식이 일어날 이상적인 조건을 만들게 된다.

다음 강좌에서는 설계(design)를 잘하면 제어할 수 있는 부식형태와 환경등이 논의 될 것이다.