

스테인리스강의 미생물 유도부식

李 儻 得 · 柳 承 基 · 金 永 鎬

포항제철(주) 기술연구소

Microbially Influenced Corrosion of Stainless Steels

Yong-Deuk Lee, Seung-Ki Ryu and Young-Ho Kim

POSCO Technical Research Laboratories, Pohang 790-600, Korea

Microbially Influenced Corrosion(MIC) is often a significant factor in controlling the long-term performance of most structural materials in industrial applications. This papers cover MIC mechanism and evaluation of stainless steels in soil and sea water environments. Papers also cover detection, monitoring and mitigation of MIC, biocides and treatments.

1. 서 론

미생물 유도부식(Microbially Influenced Corrosion : MIC)은 금속표면에 부착되어 있는 biofilm 내에 서식하는 미생물의 존재와 활동의 결과로서 일어나는 부식으로서 급세기초에 처음 보고되었으나¹⁾ 큰 관심을 끌지 못하다가 최근에 다시 관심을 갖게 된 연구분야로서 미국, 유럽 등지에서 현재 활발하게 연구되고 있으며 대상재료로는 탄소강, Zn, Al, Cu, polymer, 스테인리스강등 다양하다.²⁾ 특히 고내식강으로 알려진 스테인리스강 구조물에서도 급속한 공식(pitting)이 일어나는 경우가 있는데 이러한 현상은 스테인리스강의 미생물 유도부식연구를 촉진시키는 동기가 되었다. 지금까지 보고된 미생물 유도부식의 사례를 조사하여 보면 발전소,³⁾ 정유산업,⁴⁾ 화학설비,⁵⁾ 폐수처리시설,⁶⁾ 제지산업,⁷⁾ 해양구조물등⁸⁾ 다양하다. 이러한 설비에서 미생물 유도부식은 국부적으로 발생되기 때문에

일단 발생되면 빠른 속도로 부식이 진행된다. 초기의 미생물 유도부식 연구는 단순히 부식부위를 분석하는 단계였으나, 최근에는 실제 환경에 가장 근접한 실험실적 시험 및 field test를 통해 재료의 정확한 수명예측과 MIC를 방지할 수 있는 방법을 찾는 데 연구를 집중시키고 있다. 한편, 국내에서도 최근 스테인리스 강관의 수요증가와 더불어 미생물 유도부식으로 추정되는 부식사례가 몇 차례 보고된 적이 있으나, 구체적인 연구발표가 거의 없는 실정이다. 따라서 본 고에서는 스테인리스강 설비에서 발생할 수 있는 미생물 유도부식 특성과 방지대책에 대하여 기존에 발표된 기술자료를 조사 정리하였다.

2. 미생물 유도부식의 개요

금속표면에 서식하는 미생물에는 조류(algae), 균류(fungi), 박테리아 등이 있는데 이들의 군집이 금속표면에 틈(crevice)을 제공하거나 표면

Table 1. Bacteria known to cause microbially influenced corrosion

Classification	Genus or Species	pH range	Temperature range °C	Metals affected	Action
Anaerobic	Desulfovibrio (D. desulfuricans)	4-8	10-40	Iron and steel, stainless steels aluminum, zinc, copper alloys	Utilize hydrogen in reducing SO_4^{2-} to S^{2-} and H_2S
	Desulfotomaculum (D. nigrificans)	6-8	10-40	Iron and steel stainless steels	Reduce SO_4^{2-} to S^{2-} and H_2S
Aerobic	Gallionella	7-10	20-40	Iron and steel stainless steels	Oxidizes ferrous (and manganous) to ferric (and manganic)
	Sphaerotilus	7-10	20-40	Iron and steel stainless steels	Oxidizes ferrous (and manganous) to ferric (and manganic)
	Pseudomonas	7-10	20-40	Iron and steel stainless steels	Some strains can reduce Fe^{3+} to Fe^{2+}

특성의 변화를 유도해 금속의 부식을 가속화시키는 것으로 알려져 있다. 이들 biofilm 내에서 가장 큰 활성을 나타내는 것은 혐기성 박테리아 (anaerobic bacteria)이며 이중 황산염 환원박테리아 (Sulfate Reducing Bacteria : 이하 SRB)가 철부식에 가장 큰 영향을 주는 것으로 보고되고 있다.⁹⁾ 스테인레스강을 부식시키는 박테리아의 종류와 특징은 Table 1과 같이 분류할 수 있다.⁹⁾ 박테리아 분류는 에너지원과 산소에 따라 혐기성 (Anaerobe)과 호기성 (Aerobe) 박테리아로 구분될 수 있다. 혐기성 박테리아는 Fig. 1과 같이 영양원을 분해하는 신진대사 과정에서 sulfate를 sulfide로 환원시켜서 전자를 흡수하는 기구에 의해 부식이 진행되는데 이러한 박테리아가 SRB(Sulfate Reducing Bacteria)이다. 즉 H_2O 에서 분해된 H^+ 가 금속표면에서 Hads가 되고 이것을 매개체로 하여 박테리아가 용액중의 sulfate를 sulfide로 환원시킨다. 그리고 이 과정 중에 금속의 수산화물과 sulfide가 부식생성물로 남게 된다. SRB는 자연계에 널리 분포하고 있는데 특히 담수 및 해수의 퇴적층에 다량 서식하며 자연계에서 황의 순환으로서 유기 황화합물의 무기질화에 매우 중요한 역할을 하고 있다.¹⁰⁾ SRB의 성장에 필요한 환경조건으로는 서식환경이 혐기성 조건이어야 하고 황산염이 존

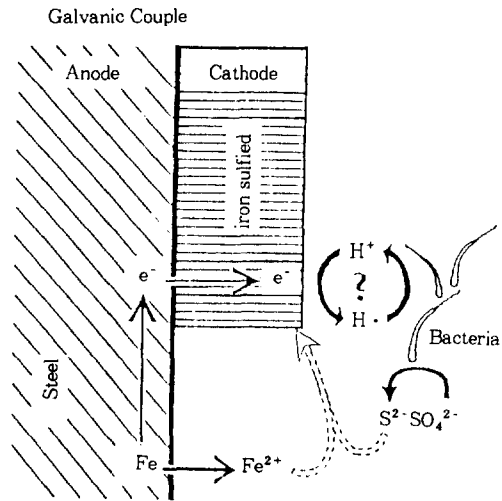
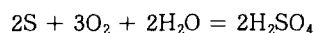


Fig. 1. MIC mechanism for a galvanic couple induced by SRB.

재하여야 한다. 호기성 박테리아는 수용액중의 산소를 황 및 황 함유 화합물과 반응시켜 황산을 생성하는 박테리아로서 gallionella, thiobacillus 등과 같은 종류가 있으며 pH가 낮은 환경에서도 생존가능성이 높고 아래의 반응식에 의해 국부적으로 최대 5wt%까지의 황산용액을 형성할 수 있으므로 금속의 부식에 영향을 준다.¹¹⁾



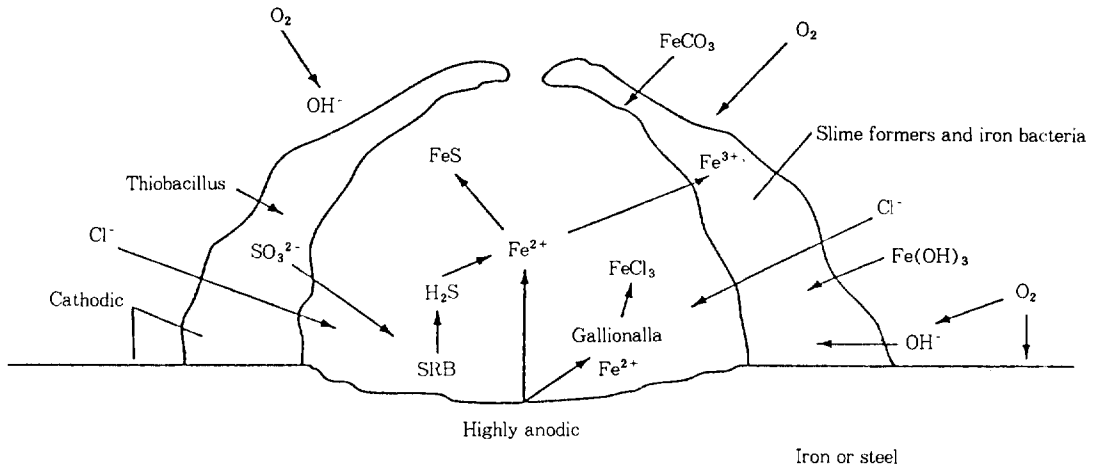


Fig. 2. Schematic diagram of possible processes which may occur during pitting of iron or steel with biological activity.¹⁸⁾

이러한 박테리아는 생존환경이 sulfur 혹은 sulfur-combined form이 존재하는 곳을 선호하므로 sulfur fields, oil fields 그리고 sulfur를 함유한 폐유기물을 방출하는 폐수관 등에서 자주 관찰된다. 호기성 박테리아는 생존하기 위해 산소를 필요로 하므로 biofilm 형성시 침전물의 내부보다는 주로 외부에 존재하게 되는데 이때 이들의 역할은 1) slime의 형성, 2) sulfide의 산화, 3) 금속산화, 4) 반응 후 산(Acid) 생성과 같은 네 가지로 구분할 수 있다. 금속과 sulfide를 산화시키는 과정에서 형성된 slime은 biofilm을 성장시키고 금속표면과의 접촉성을 높이는데 이때 biofilm 내에 혐기성 박테리아인 SRB등이 존재할 수 있는 환경이 조성된다. SRB의 반응생성물인 sulfide는 다시 호기성 박테리아의 반응물로 사용되고 호기성 박테리아의 생성물인 sulfate는 SRB의 반응물로 작용하므로 두종류의 박테리아는 서로 반응물과 생성물을 주고 받으며 공존할 수 있게 된다. 즉 biofilm의 외부는 산소를 필요로 하는 호기성 박테리아에 의해 유지되며 내부는 산소를 필요로 하지 않는 SRB에 의해 금속의 부식이 가속된다. 이러한 MIC의 진행 mechanism을 Fig. 2에 도식적으로 표시하였다.¹²⁾

3. 해수환경에서의 미생물 유도부식

해수환경에서 발생하는 부식현상은 매우 다양하여 현재까지 알려져 있는 대부분의 부식형태가 모두 나타날 수 있다. 즉, 일반부식을 비롯하여 공식(pitting), 틈부식(crevice corrosion), 응력부식 등과 같이 광범위한 부식기구가 복합적으로 작용하여 금속구조물이나 부품에 치명적인 손상을 유발시키는데 이것은 해수내 다량 함유된 Cl 이온이 부식을 가속시키기 때문이다. 이와는 별도로 미생물에 의한 금속의 부식이 해양환경에서 자주 발생되고 있다. 부식은 금속원자(M)가 금속이온(Mⁿ⁺)으로 산화되는 과정으로 진행되는데 이때 필히 환원반응이 수반되어야 한다. 통상의 수용액 분위기에서는 주로 H₂O 혹은 H⁺의 환원으로 부식이 진행된다. 그러나 미생물 유도부식(MIC)은 환원반응이 기존의 물질과는 매우 다르게 미생물에 의해 반응이 진행되는 현상으로 주로 sulfate(SO₄²⁻)을 sulfide(S²⁻)로 환원시키는 반응기구로 부식현상을 가속시킨다. MIC에 의한 부식은 매우 광범위한 산업분야에서 발생되는데 발전소의 냉각파이프를 비롯하여 각종 해수 및 해양관련 설비 등에서 자주 나

타나고 있으며 특히 대규모 해양 유정산업(oil industry)에서는 MIC에 의한 부식발생의 가능성이 높다.^{11,13)} MIC는 수분이 있는 환경에서 사는 미생물이 금속에 부착하여 금속표면에 biofilm을 형성하고 부착된 biofilm내에 bulk solution과는 다른 pH와 용존산소량을 갖는 환경이 형성되어 금속의 부식속도를 가속시키는 현상이다. 그러므로 MIC에서 금속의 부식에 크게 영향을 미치는 것은 biofilm의 형성과 유지에 있는데 biofilm은 박테리아에 의해 형성된다. 박테리아 종류는 앞의 Table 1과 같이 다양하고 크기는 폭이 약 $0.2\mu\text{m}$, 길이는 $1\sim 10\mu\text{m}$ 정도이며 형태도 구형, 선형, 필라멘트형, 나선형등 다양하다. 박테리아가 생존할 수 있는 환경은 온도 $0\sim 99^\circ\text{C}$, pH $0\sim 12$ 정도의 넓은 생존조건을 가지고 있다.

3.1 금속침적물에 의한 부식

박테리아 중에는 금속이온을 산화시켜 수용액 내에서 잘 용해되지 않는 이온으로 변화시켜 에너지를 얻는 철산화 박테리아가 있다. 양극에서 박테리아에 의해 Fe^{2+} 에서 산화된 Fe^{3+} 는 slime 내에 산화된 철산화물로 존재하여 수용액에 용해되지 않는 큰 slime을 형성하게 된다. 이러한 slime 내에 조밀한 침적물과 금속이온들은 산소의 확산을 억제하여 산소농도 전지를 형성하여 공식발생의 가능성이 높아진다. 산소가 있는 환경에서 침적물의 아래에는 산소가 거의 존재하지 않게 되고 이 부분에서 양극이 형성되어 금속은 수산화물로 되면서 H^+ 를 방출하므로 pH는 낮아진다.¹⁴⁾ 여기서 가장 큰 pH의 감소는 Cr^{3+} 와 Mo^{3+} 의 반응에서 발생되므로 이와 같은 침적물내의 침식은 스테인리스강에서 매우 심하다.¹⁵⁾ 또한, 침적물 내에서는 통기차 전지(differential aeration cell)를 형성하여 산성화와 금속염화물 환경을 조성하기 때문에 국부부식의 발생가능성이 높아진다.

3.2 Slime에 의한 부식

해수나 담수 등과 같은 수용액에서 금속표면에 형성된 slime은 공식발생의 시작기점으로 작용하게 된다. 호기성 박테리아에 의해 형성된 biofilm은 용존산소와 음극반응을 촉진하게 되어 Fig. 3과 같이 Cl^- 이 존재하는 환경에서 스테인리스강의 자연부식전위가 임계공식전위보다 높게 될 때 공식발생이 심해지고 일단 발생된 공식은 pit내에서 산가수분해 기구에 의해 진행된다.¹⁶⁾ biological slime은 공식이나 틈새부식의 입구에서 침적물의 형성을 용이하게 만들고 그 내부에 SRB 등이 존재하게 되면 스테인리스강의 공식은 MIC에 의해 더욱 가속된다.¹⁷⁾ Fig. 4는 유럽지역별 해수환경에서 수퍼 오스테나이트(super austenitic) 스테인리스강과 수퍼 듀플렉스(super duplex) 스테인리스강에 대한 해수환경별 field test 결과로서 EPS(Extracellular Polymeric Substances)량 변화에 따라 전기화학적 부식값인 E_{corr} (corrosion potential) 값의 변화를 보여주고 있다.¹⁷⁾ 이 결과로서 biofilm은 스테인리스강의 E_{corr} 값을 E_{pit} (pitting potential) 값 근처까지 증가시키므로써 공식발생 가능성을 더욱 높인다. slime 형성은 MIC 발생을 조장하는 것 외에도 galvanic cell 형성과 국부부식 환경조성에 의한 부식을 촉진시키는 역할을 한다. 특히 도크나 선창 등과 같은 유체흐름을 변화시켜서 용액의 정체부위를 만들거나 부착물내의 용존산소함량 차이를 유발시켜 통기차 전지(differential aeration cell)가 형성됨에 따라 galvanic corrosion을 유발시키기도 한다. 또한 부착물들이 고체인 경우 금속표면과 부착물 사이에 틈새를 형성하므로 틈새부식이 발생할 가능성이 높아진다.¹⁸⁾

4. 토양환경에서의 미생물 유도부식

4.1 토양환경에서의 부식파라미터

토양의 부식성은 토양의 화학조성, 전기비저

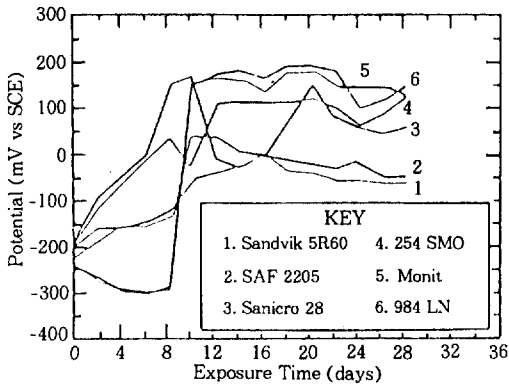


Fig. 3. Open circuit potential as a function of time for six stainless steels exposed to flowing natural sea water.

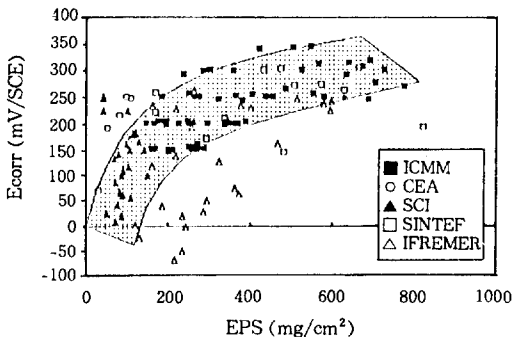


Fig. 4. Variation of the EPS content of the biofilm formed on tube and plate specimens of 654 SMO SAF 2507 and SB8 as a function of the corrosion potential. All stations. All exposure periods. The dashed area corresponds to 80% of all experimental data.

항, 통기성, 용해이온농도, 산성도, 염기도, 조밀도 등 전기화학적으로 부식속도에 영향을 주는 인자들 뿐만 아니라 박테리아, electrical stray current 등 다양한 인자에 의해 지배된다.¹⁹⁾ 토양의 부식환경에 대한 연구는 국내의 경우 연구자료가 드물고 외국의 예로서 Kato등이²⁰⁾ 스테인리스강의 토양부식시험을 위해 조사한 시험토양의 토질에 따른 전기화학적 부식인자들에 대한 분석결과를 보면 일반적으로 이들 인자 중에

서는 비저항과 염소이온농도가 중요하게 취급되는데 지하수를 함유한 토양의 전기비저항은 통상 300~40,000Ω·cm이며 비저항이 수천 Ω·cm 이상이면 스테인리스강의 부식이 거의 일어나지 않으나 비저항이 100Ω·cm 이하이고 염소이온 농도가 100ppm 이상인 경우에는 스테인리스강관의 부식을 방지하기 위하여 별도의 표면방식 처리를 해야 한다고 한다.²¹⁾ 토양부식에 영향을 미치는 각 파라미터를 살펴보면 다음과 같다.

4.1.1 토양조성에서의 수분

토양의 수분은 전하를 수송할 수 있는 전해질로 작용하므로 부식반응을 촉진시킨다. 전해질 이온은 주로 H⁺, OH⁻이나 그외 다른 이온은 용해된 염의 형태와 양에 따라 다르다. 한 연구자에 의하면 토양매설 파이프의 부식속도가 최대가 되는 시기는 큰 비가 내리는 기간 동안에 관찰되었고 또한 다른 연구에 의하면 높은 수분이 존재할 때 pipe to soil 전위가 더 active한 방향으로 이동한다고 보고한 바 있다.¹⁹⁾ 이러한 보고는 모두 토양부식에서 수분의 역할이 얼마나 중요한지를 의미한다.

4.1.2 통기성

통기성은 토양 속에 매설된 파이프의 부식속도에 영향을 주는 다른 중요한 인자로서 대기로부터 공급된 산소는 음극반응을 촉진시키므로써 부식을 가속화시킨다.²²⁾ 일단 부식이 일어나면 산소는 불용성 부식생성물의 형성을 용이하게 한다. 이들 부식생성물이 계면에서 떨어진 위치에서 생성되거나 양극주위에서 제거된다면 부식이 계속 진행된다. 그러나 부식생성물이 표면에 축적되면 이것들이 보호막으로 작용하여 국부부식만 일어나게 한다. 산소농도차이에 의해 야기되는 부식은 파이프가 aeration 부분과 deaeration 부분에 동시에 접촉하고 있을 때 일어날 수 있다. 비중은 토양의 조밀도를 측정한다

것이며 이것은 통기성의 지표로서 기공함량에 따라 다르다.

4.1.3 토양의 전기비저항과 조밀도

낮은 전기비저항을 가진 토양은 전하이동을 용이하게 하여 부식이 일어날 수 있는 좋은 조건을 조성한다. 토양의 전기비저항은 수분량, 토양조성, 조밀도(compactness), 용해성 염, 온도에 따라 민감하게 변한다. 수분량이 증가함에 따라 토양입자 사이의 틈(pore spaces)이 채워져 비저항 값이 떨어지게 된다. 동일한 수분량을 가진 토양이 밀도가 증가하게 되면 틈새를 줄여 비저항을 떨어뜨리게 한다.²⁴⁾

4.1.4 pH

토양 속의 pH값은 강의 부식과 환경 미생물의 생태를 예측하는데 중요한 파라미터이다. 즉 SRB(Sulfate Reducing Bacteria)의 성장은 pH 11 이상에서는 매우 느려지며 12.5에 도달하면 박테리아가 죽게 된다.⁹⁾ 이러한 현상은 음극방식이 금속표면에 유리된 염기이온을 발생시켜서 미생물 박테리아에게 효과적으로 작용하게 함으로써 MIC를 감소 시킬 수 있는 이유이다.

4.1.5 미생물과 토양부식성

토양에서 미생물의 증식은 주로 토양의 물리화학적 특성에 의존된다. 토양은 모래, 개흙, 진흙과 같은 무기물과 다양한 유기물 그리고 무기물과 유기물이 혼합된 수분층, 가스상, 미세식물 등으로 이루어져 있다. 토양에서는 대부분의 미생물이 금속이나 그 합금에 MIC를 일으킬 가능성을 갖고 있다.²⁵⁾ 미생물 유도부식은 Fig. 5와 같이 3단계로 진행되는 데 첫단계에서 미생물은 미리 존재하는 부식처인 용접부나 개재물 또는 다른 국부적인 조건을 갖는 장소에 달라 붙는다. 이 모델에 따르면 이미 MIC가 발전된 단계에서는 단순한 화학처리로 미생물을 죽이는 것만으로는 부식문제를 해결할 수 없다는 것을 알

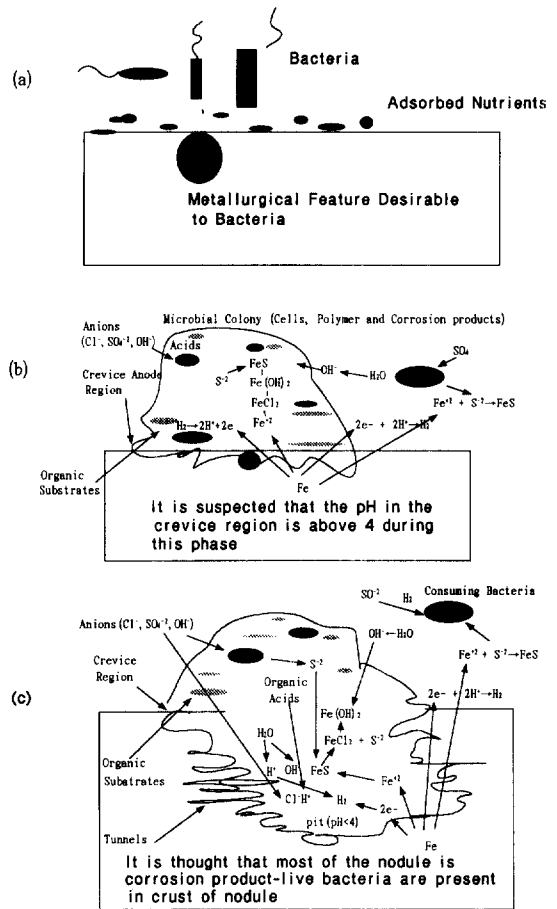


Fig. 5. MIC development model. (a) phase 1. Recognition of desirable sites, (b) phase 2. Colony formation and crevice corrosion begins and anode is fixed (c) phase 3. Nodule is formed over "mature" pit.

수 있다. 스테인리스강의 MIC를 일으키는 박테리아는 주로 SRB 인데, SRB의 서식밀도는 토양특성 및 지역환경에 따라 심하게 변화된다. 즉 상습침수지나 매립지로서 유기물이 많은 토양 등에서 SRB에 의한 부식이 나타날 수 있다. 미생물 유도부식은 부식형태와 부식생성물의 조성에서 일반적인 국부부식과는 다른 특징을 갖지만 부식의 진행과정은 전기화학적 인자들에

영향을 받아 그 양상은 매우 복잡하다. 토양 속에는 박테리아가 필요로 하는 풍부한 무기물과 유기물이 있기 때문에 수많은 종류의 박테리아가 서식하고 있다. 박테리아는 최종 전자수용체로 산소를 사용하느냐 아니냐에 따라서 호기성(aerobic)과 혐기성(anaerobic)으로 구별되는데 이들은 서로 상호보완적으로 작용하므로써 토양속의 매설되어 있는 구조물의 부식을 가속화시킨다. 이외 토양부식을 가속화시키는 인자로서 산성비를 들 수 있다. 산성비는 토양의 pH를 저하시키고 sulfate 함량을 증가시켜 더욱 부식적인 환경을 조성하는데 이때 sulfate 함량의 증가는 토양의 비저항을 떨어뜨려 음극과 양극사이의 부식전류를 증가시키는 역할을 한다. 일반적으로 석회질 토양은 산을 중화시켜 pH 감소를 막을 수 있으나 sulfate 량의 증가는 막을 수 없으므로 산성비는 여전히 부식전류를 증가시킬 수 있다.²⁶⁾ 지하매설 수도관 부식의 대부분은 모래와 흙의 혼합물에서 일어나기 때문에 모래와 흙의 입자크기 차이에 의해서 산소투과성이 다르고 산소투과도가 높은 모래와 접하는 금속은 음극으로 작용하고 산소투과도가 낮은 흙과 접하고 있는 금속은 양극으로 작용하게 됨으로써 부식이 일어난다. 이와 같은 산소투과도 차이에 의해 야기되는 부식은 실험실적으로 폭넓게 연구되어 왔는데 Kasahara 등은²²⁾ 산소투과도가 다른 여러가지 토양에 구조물이 노출되어 있을 때 galvanic effect에 의한 면적비의 영향을 조사하여 음극이 양극보다 10배 클 때 부식전류가 7.3배까지 증가할 수 있다고 보고하였다. 이와 함께 토양 매설 중에는 지중전류가 있어 전류에 의한 전식이 일어날 수 있으며 이것의 예로서 지하철 또는 매설 전선 등이 실제적으로 중요한 요인으로 작용한다. 스테인리스강의 경우 특히 염화물을 많이 함유한 토양에서 전식이 가속되어 매우 빠른 부식이 진행될 수 있다.

5. 미생물 유도부식의 판별방법

부식이 미생물 유도부식에 의한 것인지 아닌지를 판별하는 것은 매우 중요하다. 왜냐하면 부식원인에 대한 해석에 따라 문제해결 방법이 달라지기 때문이다. 예를 들면 부식발생이 자연의 미생물이 원인이라면 부식억제제의 첨가는 부식박테리아를 활성화시키어 문제가 더 증기되고, 반대로 조업온도를 올리면 미생물 활동은 급격히 감소된다. 따라서 특별한 부식의 경우 미생물 역할이 중요한지 아닌지를 결정적으로 증명하기는 어렵다. 확실한 증명을 얻기에는 많은 경비와 시간이 요구되므로 실제의 경우 상기의 예와 같이 시스템 온도를 변화시키어 미생물 역할을 확인하는 것과 같은 최소경비로서 부식요인을 해석하는 방법을 찾는 것이다. 미생물 유도부식의 판별방법으로는 환경의 화학조성, 부식형태 관찰, 부식생성물 분석, 미생물 존재확인등을 통한 다양한 방법이 있다.

5.1 환경의 화학조성

모든 MIC는 수분이 있는 aqueous 환경에서 일어난다. 심지어 유기용액과 연료일지라도 미생물 활동이 탱크 밑바닥에서 수분을 함유한 sludge 혹은 전체중 일부 물방울만 있어도 일어난다. 미생물 활동과 이에 관련된 미생물유도부식은 온도에 영향을 받는다. 일반적으로 미생물이 활동하기 가장 좋은 환경조건은 20℃에서 50℃ 사이의 온도범위이다. 따라서 만약 열교환기의 부식부위가 MIC에 의한 부식이라면 높은 온도(50℃이상)의 환경에서는 부식속도는 감소되고 낮은 온도의 환경의 경우도 부식속도는 감소됨으로 환경온도변화에 따른 부식조사로 MIC 부식여부를 판별할 수 있다.

5.2 부식형태의 관찰

MIC는 pitting이나 crevice 부식과 같은 국부 부식이다. 그러나 금속이 미생물이 활동하는 물

에 노출된다면 MIC의 pit발생이 일반적이므로 국부부식과 거의 유사하다. 부식부위의 표면형상은 미생물 박테리아의 존재유무에 관련되지만 부식의 화학조성을 생성하거나 금속표면의 전자유동에 의해 미생물이 부식을 일으킨다. 따라서 강의 부식부위에서 보이는 점중하의 원형 pit는 'tuberculation corrosion'이라 부르고 이것이 MIC 증거로서 부식형태의 관찰이다.

5.3 부식생성물의 분석

MIC의 대부분 경우, 부식부위에 풍부한 미생물 생성물이 동반된다. 관찰 전에 이러한 생성물이 씻겨지지 않는다면 이것들이 부식원인의 중요한 증거가 된다. 따라서 금속표면 시편을 분석조사하여 S, P, Fe, Mn, Cl의 원소가 존재하면 MIC 증거가 될 수 있다. 가장 보편적인 분석방법으로는 EDS 기능이 있는 SEM 전자현미경을 이용하는 것이다. 이 방법의 단점은 S원소 peak가 Mo 원소와 중복되고 Mn원소 peak가 Cr의 2차 peak와 일치된다는 점이다. 탄소강이나 스테인리스강에서 SRB에 의한 MIC가 관련되었을 경우, 생성물이나 점중에서 높은 phosphorous 및 sulfur가 존재하고, 덮여 있는 침전물 아래의 부식생성물에도 항상 높은농도로 이들 원소가 존재한다.²⁷⁾ 따라서 SRB 박테리아에 의해 생긴 MIC에서의 부식생성물은 높은 함량의 P, S 원소가 검출된다. 만약 스테인리스강에서 철 산화 박테리아나 망간 산화 박테리아가 존재한다면 부식생성물에 망간존재에 관계없이 높은 Cl 함량이 검출될 것이다.²⁸⁾

5.4 미생물 기구의 검출방법과 시험

부식에 관련된 미생물 기구를 검출하는 것은 일반화학부식과 다른 미생물 유도부식(MIC)이라고 주장할 수 있는 가장 근본적인 방법이다. 대부분 미생물 유도부식(MIC) 문제는 박테리아와 관련이 있기 때문에 미생물 박테리아의 검출방법이 중요하다. 한 예로서 금속유화물의 부식

생성물과 많은 SRB가 발견되거나 철산화 박테리아와 함께 스테인리스 용접부를 따라 subsurface cavities의 존재 그리고 침전물에 높은 Fe, Mn, Cl 농도가 나타나면, 이 부식은 MIC에 의해 발생되었을 가능성이 상당히 높다. 미생물 기구를 구별하는 방법으로는 화학분석에 의한 화학적 방법이 대부분으로 Culture Methods, Direct Microscopic Methods, Adenosine Triphosphate Analysis, Specific Antibody Test, Fatty Acid Analysis 방법 등이 있다. 미생물 유도부식의 재현시험을 위한 Field 시험의 경우 재현시험이 가능한 부식환경선택이 매우 중요하다. 또한 coupon 시편에 의한 시험에 있어서는 시편이 수용액에 침적되어 박테리아의 흡착과 서식을 막기 때문에 MIC 재현이 나타나지 않는 경우가 있으므로 효과적인 부식관찰시험은 coupon 시편을 시험의 흐름과정에 삽입하여 정기적으로 동일시편을 관찰하고 부식침전물의 탈락방지를 위하여 여러개의 시편을 사용하여야 한다. 실험실적 전기화학적 부식관찰시험은 부식개시점을 판단하는데 유용하므로 박테리아 분석과 병행하여 시험하여야 한다.

6. 미생물 유도부식의 조절과 방지

미생물 유도부식의 조절과 방지는 재료의 선택과 재료 사용의 환경조건 그리고 수질조건에 의존된다. 이러한 방법으로는 살균하기 위한 화학적 처리법과 slime과 nodule을 제거하고 청소하는 물리적 방법과 내식성이 우수한 재료선택 등이다. Biocide를 사용하는 초기 수처리(Table 2)는 냉각순환계에 박테리아 서식을 방지하는데 효과적인 방법이다. 그러나 박테리아가 이미 서식된 후에는 biocide가 nodule내로 침투하기 어렵기 때문에 biocide 처리는 효과적이지 못하다. 스테인리스강을 사용한 순환계에서 biocide를 사용하면 박테리아에 의한 pitting 부식발생이 감소되나, 염소를 포함한 biocide를 과잉으로 사용

Table 2. Typical water treatments to prevent microbially influenced corrosion

수 처리 제	적 용 범 위	사용상 주의할 점	특 징	비 고
Chlorine	pH 6.5~7.5	과잉투입에 의한 pitting 또는 crevice corrosion	multiple injection 방법을 통해 쉽게 적용 가능	강종, 계절에 따라 잔류 염소량 통제 필요
Chlorine Dioxide	pH 6~10	가스가 휘발성 이어서 물에서 쉽게 빠져 나감	SRB를 통제하는데 chlorine 보다 더 효과적임	상 동
Hypobromous Acid	pH up to 8.7	MIC를 방지하기 위해서는 0.5ppm 이상 유지시켜야함	많은 종류의 박테리아에 대해서 효과적임	
Hydrogen Peroxide	No limitations	스테인레스강이 외의 재료에 대해서 부식 발생 우려	쉽게 적용할수 있고 환경오염을 일으키지 않음	정체 시스템에 효과적임
Ozone	Fe, Mn이 없는 환경 (ozone은 Fe, Mn을 불용성 화합물로 산화시킴)	장시간 노출시 플라 스틱/고무 gasket 손상시킴	MIC와 관련된 유기체를 제어하는데 효과적임	정체 시스템에 효과적임
Cationic Surfactants	부유물이 적은 물(부유물은 surfactant와 반응하여 효과 떨어뜨림)	스테인레스강에 crevice corrosion을 일으킬수 있음.	폐쇄된 유속이 느린 시스템에 효과적임	계면활성제와 반응할 수 있는 부유물 제거 필요
Ultraviolet Radiation	유속이 느린 곳	20 μ m 이상의 부유물 제거	Mercury vapor lamp로 254nm의 UV빛 방사	무기물을 제거하지 않은 물에 사용. 부산물이 생기지 않음

할 경우 스테인리스강의 부식을 일으킬 수 있다. 스테인리스강이 많이 쓰이는 원자력발전소의 냉각 system은 MIC 민감도가 매우 높으므로 수처리제 선택을 신중히 하여야 한다. 냉각시스템에서 박테리아의 정체시간을 감소시키기 위해 유속을 증가시키는 설계변경과 crevice 부분을 제거하거나 감소시키는 방법이 매우 효과적이다. 한편 lining 재료를 사용하여 도중에 손상을 입었다면 음극방식을 적용하면 부식을 방지할 수 있다. 그러나 MIC를 방지하기 위하여 음극방식의 효과에 대해서는 불분명하다. 일반적으로 일반부식을 방지하기 위해서는 100 mV 이상을 부가하는 데 MIC를 방지하기 위해서는 그 이상이 필요할 지 모른다. 그러나 다른재료에 음극방식을 적용하는 것은 신중히 검토되어야 한다. 예를 들면 티타늄 열교환기에서 높은 전위를 가하는 경우, 수소취성을 일으킬 수 있다. 재료선택

의 경우 높은 내식성을 갖는 재료의 사용이 항상 MIC를 방지할 수 있는 것은 아니다. 부식저항성이 우수한 재료 사용과 함께 효과적인 수처리 방법을 병행하여야 한다. 즉 낮은 유속과 정체가 없는 시스템의 설계와 여러번의 살균 수처리가 MIC를 방지할 수 있는 가장 효과적인 방법이다.

7. 결 론

이상 서술한 바와 같이 미생물 유도부식은 사용환경에 따라 국부적으로 빠른 속도로 진행되기 때문에 일단 발생되면 그 피해는 크다. 국내에서도 미생물에 의한 부식으로 판단되는 사례가 종종 보고되고 있으나 단순히 조사하는 수준이었다. 따라서 최근 산업화가 고도화됨에 따라 발전소, 정유산업, 폐수처리, 제지산업, 해양구조

물 등의 설비에서 사용 환경이 다양하고 극심해짐에 따라 이러한 설비에서 발생하는 미생물 부식특성을 조사하여야 할 뿐만 아니라, 실제 field test와 환경에 가장 근접한 Lab. test를 통해 정확한 설비수명예측과 방지방법에 대한 체계적인 부식연구가 시급히 국내에서도 착수되어야 한다.

8. 참 고 문 헌

1. R. H. Gains : J. Ind. Eng. Chem., **4** 128 (1910).
2. R. A. Buchanan et al : Proc. of 2nd Intn' Conf. on MIC, New Orleans, NACE, 40/1 (1995).
3. A. M. Brrennenstuhl, T.S. Gendron and R. Cleland : Corrosion Sci., **35** 699(1993).
4. K. C. Lunden and T. M. Stastny : Corrosion 85, Paper No.296, NACE, (1985).
5. R. Tatnall, J. Stoecker and A. Piluso : Materials Performance, **20**(6) 41(1981).
6. G. Kobrin and R. L. Strong : ibid, p.46.
7. L. H. Laliberti : Proc. Conf. on Pulp and Paper Corrosion, Houston, NACE, (1974).
8. S. C. Dexter and G. Y. Gao : Corrosion, **44** 717(1988).
9. G. Kobrin : "A Practical Manual on MIC" ISBN Report 1-877914-56-8, NACE, (1993)
10. J. Widdel et al : Springer-Verlag, **4** 3352 (1992).
11. M. G. Fontana : Corrosion Eng. McGraw-Hill Book Co., 392(1986).
12. S. C. Dexter : Metals Handbook, 9th Ed., Vol.13 Corrosion, ASM International, (1987).
13. H. H. Uhlig and R. W. Revie : An Introduction to Corrosion Sci. & Eng., Wiley-Interscience Publication, 93(1985).
14. W. C. Ghiorse : Ann. Rev. Microbiology, **38** 515(1984).
15. R. C. Salvarezza and H. A. Videla : Acta Gientifica Venezalana, **35** 244(1985).
16. S. C. Dexter and G. Y. Gao : Corrosion, **44** 717(1988).
17. J. P. Audouard et al : Intn' conf. on MIC, New Orleans, NACE, 3/1(1995).
18. K. d Efird : Corrosion '75, Paper No. 124 (1975).
19. J. R. Scully and K. J. Bundy : Materials Performance, **24** 4(1985).
20. 加藤敏文 : 第 26回 腐食防食討論會 82 (1982).
21. K. p. Fischer : Proc. 8th Scandinavian Corrosion conf. Helsinki, 157(1978).
22. K. Kasahara, H. Adachi and F. Rajiyama : Proc. 8th Intn' Cong. on Metallic Corrosion, Frankfurt 1832(1981).
23. G. H. Awad, F. M. Abdel Halim and R. M. El Arabe : British Corrosion J., **15**(3) 140 (1980).
24. J. R. Scully : Master thesis, John Hopkins University, (1982).
25. D. H. Pope : Final Report, EPRI CS-5495, EPRI, Palo Alto CA., (1986).
26. E. Levin : British Corrosion J., **26**(1) 63 (1991).
27. R. E. Tatnall : Corrosion '84, Paper No.95 Houston, NACE, (1984).
28. G. Kobrin : Material Performance, **15** 38 (1976)