

STS 304 스테인리스매설강관의 미생물 유도부식

류 승 기 · 김 영 환 · 이 용 득

POSCO 기술연구소

Microbially Influenced Corrosion in Type 304 Stainless Steel Buried Pipe

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

POSCO Technical Research Laboratories, Pohang, Korea

Recently, microbially influenced corrosion(MIC) of stainless steel weld has been identified as one of the serious problems in water supply systems, energy plants and chemical process plants. However, there are few informations about the soil corrosion involved MIC of stainless steel pipe in water supply systems. The present investigation was conducted to get a better understanding of MIC by particularly focussing on the soil corrosion in a buried stainless steel pipe line. Leaking was found at several welded joints of 1.2mm wall thickness 304 stainless steel pipe line system. The failure in the weld joint occurred within six months from the system start up. As the estimated corrosion rate of the weld metal was too fast, metallurgical failure analysis including MIC environmental factors was carried out in order to clarify this corrosion behaviour. The characteristic results could be drawn from the case studies on MIC of type 304 stainless steel in the soil reclaimed from the seabed in Incheon bay : (1) Tunneling pits which was preferential attack of the austenitic structure in the weld metal and heat affected zone were observed. (2) The corrosion sites were correlated with the anaerobic sites characterized by high level of organic and water content, and ferrous sulfide formed by sulfate reducing bacteria. (3) The type of bacteria taken from the soil was identified as sulfate reducing bacteria(SRB). The formation of tubercles on the weld surface by sulfate reducing bacteria was promoted, resulting in further soil corrosion.

1. 서 론

최근 수돗물의 오염 뿐만 아니라 수도관 소재의 부식에 대한 문제점이 제기되면서, 정부에서 녹슬지 않는 수도관 사용을 의무화함에 따라 수도관 소재가 종래의 아연도 강관에서 스테인리스강관으로 점차 바뀌고 있으며 앞으로 그 수요는 더 늘어날 것으로 보인다. 스테인리스강관은

수도관 소재 선정시 중요하게 고려되는 내식성, 내압·내충격성, 위생성이 우수하고 시공방법이 간편하여 타소재에 비해 선호되고 있다. 그러나, 스테인레스강의 환경특성에 대한 실수요자의 이해 부족으로 토양에서의 파이프 부식이 심각한 문제의 하나로 되고 있다. 토양속에 매설된 파이프의 부식은 전해질(수분), 양극(산화반응이 일어나는 파이프 표면), 음극(환원반응이 일어

나는 파이프로면), 전도체(파이프 자체)로 이루어진 하나의 전기화학적 반응과정이다. 따라서 부식속도는 토양조성,¹⁾ 수분량,²⁾ 통기성,²⁾ 비저항,⁴⁾ 미주전류(stray current),⁵⁾ 미생물(microbiological organisms)⁶⁾ 등과 같은 전기화학적 인자에 의해 지배된다. 스테인리스강의 경우, 부식은 보호피막이 국부적으로 파괴될 때 일어나는데, 이러한 부식은 재료자체의 불균일성에 의한 표면특성 차이에 의해서 야기될수도 있지만, 주로 토양속에 존재하는 염소이온, 금속표면에 흡착된 토양입자나 금속표면에 존재하는 결합(crevise)에서의 이온농축에 의한 전지형성, 미생물 등에 의해 촉진된다.⁷⁾ 특히, 함수량이 높은 토양에서는 미생물의 활성이 높기 때문에 미생물 유도부식(microbially influenced corrosion, 이하 MIC)에⁸⁾ 저항할 수 있는 재료 선정이 필요하다. 본 연구는 매설후 6개월만에 누수가 발생한 인천해안에서 약 2km 떨어진 곳에 설치된 STS 304 스테인리스강의 부식발생부를 조사하고 그 원인을 진단해 봄으로써 향후 이러한 환경에서의 부식재발을 방지하는데 목적이 있다.

2. 실험방법

파이프 매설지역중 부식이 발생한 세 지역과 부식이 발생하지 않은 두 지역을 선정하여 파이프 및 파이프 주변의 토양을 채취하여 다음과 같은 항목에 대하여 조사하였다. 먼저, 성분분석 결과 Table 1의 조성을 가진 STS 304 스테인리스강 파이프의 결합유무를 조사하기 위하여 채취한 파이프 시편의 모재와 용접부를 질산용액에서 전해에칭하여 광학현미경을 사용하여 조직을 관찰하고, 개재물량은 image analyser를 사용하여 조사하였다. 한편, 부식부 주변의 부식생성물의 화학조성을 알아보기 위하여 주사전자현미경(SEM)을 사용하여 EDS(energy dispersive spectrum)분석을 실시하였다. 또한, 파이프 매설지역이 해안에서 가깝기 때문에 토양 속에 Cl⁻

Table 1. Chemical composition of material(wt%)

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Ti	B	N
0.045	0.56	1.00	0.023	0.011	18.26	8.46	0.06	0.17	0.013	0.003	0.039

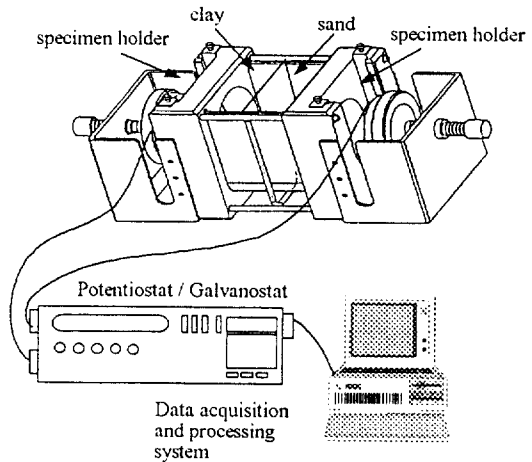


Fig. 1. Schematic diagram of soil corrosion simulator.

가 부식에 미치는 영향을 클 것으로 예상되어, 위에서 선정한 다섯 곳의 토양과 이것보다 가혹한 환경에서의 부식현상을 모사하기 위하여 채취한 토양에다 pH 4, Cl⁻ 이온을 200ppm첨가한 용액을 조제·투입하여 6개월간 실험하였다. 이때 증발에 의해 토양이 건조되는 것을 막기 위하여 5일에 한 번씩 증류수를 뿌려 주어서 수분함량을 약 20%로 유지시켰다. 부식속도는 E. LEVLIN이⁹⁾ 사용한 방법을 참고하여 Fig. 1과 같은 soil box를 만들어 측정했다. 측정방법은 파이프와 동일한 재질의 판상전극을 만들어 soil box 양쪽 끝에 장착시키고, soil box의 절반은 채취한 토양을 채우고 다른 절반은 모래를 채워서 통기차 전지(differential aeration cell)을 형성시키고, 두 전극사이의 부식전류를 측정하였다. Cl⁻이온에 의한 부식이 아닐 경우, 혐기성 환경(anaerobic environment)에서 스테인리스강의 부식에 가장 큰 영향을 미치는 인자는 황산염환원균(sulfate reducing bacteria, 이하 SRB)

Table 2. The composition of lactate medium (g/L), Postgate

Sodium lactate(50% solution)	7.0(5.5ml)
CaSO ₄	1.0
NH ₄ Cl	1.0
KH ₂ PO ₄	0.5
MgSO ₄ ·7H ₂ O	2.0
Yeast extract	1.0
FeSO ₄ ·7H ₂ O	0.5
Sodium thioglycollate	0.1
Ascorbic acid	0.1
Distilled water	1L
pH was adjusted to	7.2

이기 때문에 SRB의 활성을 알아보기 위하여 위에서 선정된 다섯 곳의 토양을 각각 1g씩 채취하여 Table 2의 조성을 가진 멸균(autoclaving)한 젖산배지(lactate medium)에 접종(inoculation)하였다. 접종한 배지는 혐기상태를 유지하기 위하여 gas pak과 함께 anaerobic jar에 넣고 질소로 충전하여 30°C에서 일주일간 배양하였다. 이 배지의 장점은 SRB가 토양시료에 존재할 경우, 배지의 색이 검게 변하고 FeS 침전을 볼수 있는 것이다. 일주일간 배양 후 위상차 현미경(phase contrast microscope)을 사용하여 세균의 형태 및 운동성을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 토양 분석

부식이 발생한 파이프 주위의 토양 특징을 조사한 결과, A지역은 매립지 인근지역이고 B지역은 매립지로 부터 약 2km 떨어진 지역이었

다. 토양의 전도도는 지하매설물의 부식도를 예상하는 좋은 척도이며 이러한 전도도는 토양속에 용해되어 있는 이온량에 의해 결정되므로, 조사한 다섯 곳의 용존이온량과 pH를 분석하여 Table 3에 나타내었다. 이 결과를 비교하여 보면, 부식이 발생한 지역인 A-1, A-2, B-1의 토양이 부식이 발생하지 않은 A-3, B-2보다 Cl⁻ 함량이 높은 것을 알 수 있다. Cl⁻ 함량이 높은 토양과 부식발생지역이 일치한다는 사실은 이 부식이 Cl⁻에 의해서 일어났을 가능성을 암시해 준다. 한편, 부식이 발생한 지역의 Cl⁻의 절대량이 30ppm이하로 낮고, SRB가 활동하기에 적합한 충분한 수분, 풍부한 유기물과 함께 sulfate를 다량 함유하고 있는 혐기성 환경에서 발생한 것으로 보아 이 부식은 SRB에 의해서 일어났을 가능성도 높다. 따라서 본 연구에서는 실험실적으로 현장조건을 모사한 실험을 통해 Cl⁻의 영향을 알아보고, 소재의 부식생성물과 토양내의 미생물의 활성을 알아봄으로써 MIC에 의한 부식가능성을 함께 조사 검토하였다.

3.2 소재 분석

소재의 불량으로 인한 부식가능성을 조사하기 위하여 모재와 용접부 조직을 분석해 보았으나, 원인이 될 만한 요인은 발견되지 않았다. 모재의 청정도를 나타내는 개재물 면적분율도 STS 304강의 통상 수준인 0.04~0.08%를 나타내었다. Fig. 2는 site A-1에서 부식된 파이프 시편의 외관을 보여주고 있는데, 모재와 용접부 모두에서 부식이 진행되고 있음을 알 수 있다. 특

Table 3. Composition of soil collected in sites surveyed.

Soil	(unit : ppm)									
	Water content (%)	organic material (%)	pH	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ²⁺	K ⁺
A-1	27.55	5.86	4.7	16.7	0.8	43.4	5.4	4.5	17.8	8.3
A-2	19.45	4.26	5.4	16.9	tr.	23.6	2.0	1.8	17.9	6.6
A-3	19.23	5.27	5.3	3.1	4.5	23.9	5.6	1.6	4.1	2.3
B-1	19.68	2.06	7.2	19.8	3.5	9.1(?)	20.7	35.1	47.0	36.5
B-2	16.65	3.78	7.2	4.2	4.8	40.0	53.1	6.8	9.0	9.2

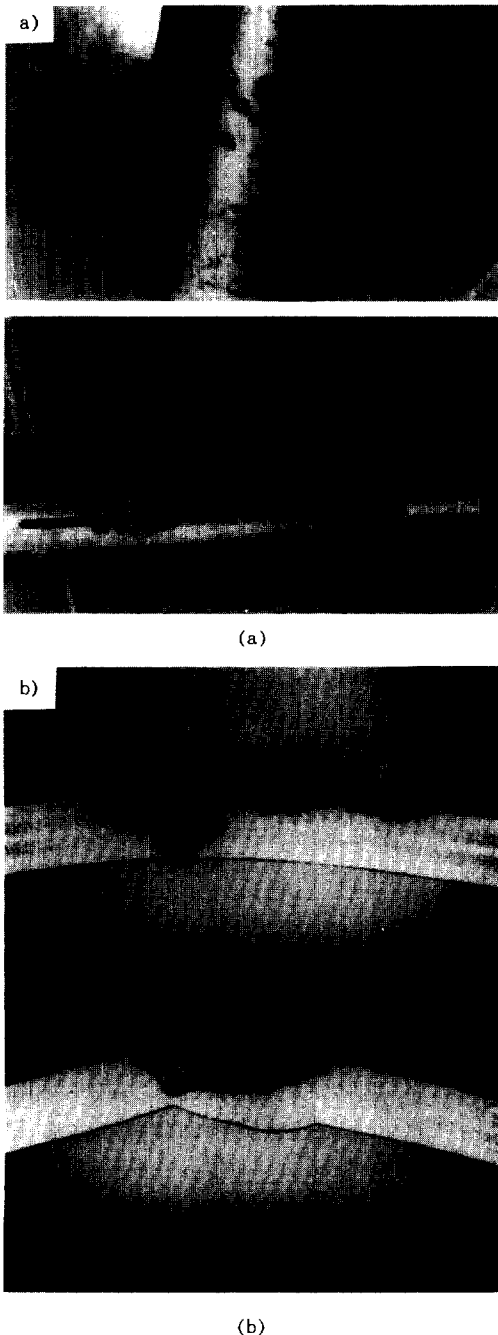


Fig. 2. Pipe appearance after in-service at A-1 site for 6 months : (a) the surface of the base metal(upper) and the weldment(under) (b) the cross-section of the base metal(upper) and the weldment(under).

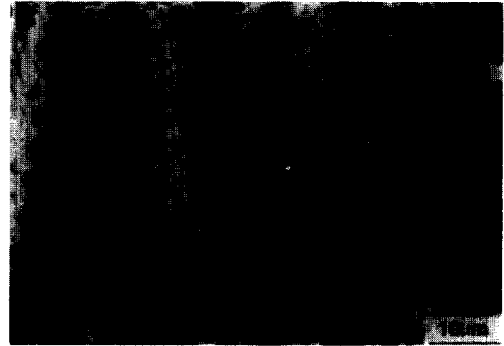


Fig. 3. Scanning electron micrographs of the weldment after in-service at A-1 site for 6 months.

히 용접부에서 부식 후 잔류하는 상은 Fig. 3에서 보여 주듯이 Ni이 검출되지 않는 Cr-rich 조성과 함께 수지상 구조를 보임으로써 용접 용고 조직내의 δ -페라이트상임을 알 수 있다. 즉, 오스테나이트상(γ)이 선택적으로 부식되었음을 알 수 있다. 스테인리스강 용접부의 선택적 부식은 박테리아에 의해서 야기된다고 보고되고 있는데,¹⁰⁻¹⁴⁾ 이들 중 Pope과 Zintel은¹⁰⁾ α 상보다 γ 상이 먼저 부식된다고 보고하였고, Borenstein은¹¹⁾ α 상이 γ 상보다 먼저 부식된다고 보고하였다. 한편, Crum과 Little는¹³⁾ α 또는 γ 중 어느상이 더 선호적으로 부식될 것인지는 재료의 성분에 의해서가 아니라 각기 다른 박테리아에 의해 형성된 주위 환경에 의해 영향을 받는다고 주장하였다.^{13,14)} 이러한 주장중 어느 것이 타당한 것인지는 아직 밝혀지지 않고 있지만, 용접부의 선택적 부식은 박테리아에 의해 발생된다는 주장이 지배적이다.

3.3 부식속도 simulation

부식이 발생한 토양의 부식도와 Cl^- 의 부식속도에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fig. 1의 soil box에다 현장에서 직접 채취한 토양과 채취한 토양에다 200ppm Cl^- 을 첨가하고 pH를 4로 조절한 토양을 사용하여 STS 304강을 실험실적

Table 4. Galvanic current occurred in laboratory test to simulate field condition

Soil specimen	Site(soil) characteristic	Galvanic current* (nA/cm ²)	Pipe appearance in field	Surface appearance of coupon after lab. test for six months**
A-1	near a waste reclaimed land (black clay)	10.00	Corrosion and leakage	No failure
A-2	near a waste reclaimed land (clay)	5.39	Corrosion and leakage	No failure
A-3	near the road (yellow soil)	0.55	No failure	No failure
B-2	near the road (yellow soil)	1.80	No failure	No failure

* : Result from fresh soil excavated in field, ** : Result from field soil containing 200ppm Cl⁻.

으로 6개월간 부식전류를 측정하고, 그 결과를 Table 4에 나타내었다. 이 결과에 의하면 누수가 일어난 A-1, A-2지역 토양샘플의 부식전류값이 누수가 일어나지 않은 A-3, B-2 지역보다 5~10배 높았다. 그러나, 부식전류가 가장 높은 A-1의 부식전류값조차도 정상상태(steady state)가 되었을 때 10nA/cm² 이하로 매우 낮은 값을 나타내었다. 또한 실험후 표면 외관을 나타낸 Fig. 4에서 알 수 있듯이 200ppm의 Cl⁻을 첨가한 토양에서도 STS 304강은 표면이 변색되었을 뿐 부식은 거의 일어나지 않았다. 이 결과는 실제 혐기적(anaerobic) 토양환경에서의 박테리아의 역할을 배제한 호기적(aerobic) 환경에서의 통기차 전지를 모사한 실험에서는 field에서 일어난 부식현상을 재현할 수 없다는 것을 보여준다. 물론, 이 결과는 실험실적 환경조건이 실제 환경과 상이한 점도 있지만, 단순히 chemical(여기서는 Cl⁻)만을 고려 할 때, 부식속도는 실제 매설지에서의 파이프 부식속도보다 훨씬 낮은 것을 알 수 있다.

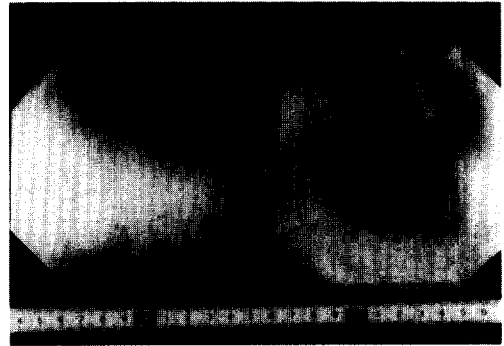


Fig. 4. Surface appearance of Type 304 coupon after the exposure for 6 months in laboratory.

3.4 미생물 분석

재료 및 토양분석에서 스테인리스강재를 급속히 부식시킬 요인을 찾지 못했고, 실험실에서의 부식실험 결과에서도 304강은 거의 부식이 일어나지 않은 것으로 보아 인천해안가에 매설된 스테인리스 파이프 부식은 다른 요인에 의해 발생된 것으로 생각된다. 따라서 혐기적 토양 환경에서 파이프의 부식에 가장 영향을 주는 박테리아인 SRB의 활성을 알아보기 위하여 채취한 토양 속의 박테리아를 배양하여 FeS 석출물량을 측정하여 Table 5에 나타내었다. 이 결과를 분석해 보면, 부식이 발생한 토양 샘플에서 FeS의 침전이 크게 일어났음을 알 수 있고, 이 결과는 실제 현장에서의 파이프 부식 발생 현황과 잘 일치하고 있다. 한편, Table 6은 각 토양샘플에서의 박테리아수를 조사한 결과로서, A지역의 토양에서 검출된 박테리아수가 B지역의 토양보다 많은 것을 알 수 있다. 그런데, Table 5와 Table 6의 결과에서 박테리아수와 박테리아의 활성은 반드시 일치하지 않는 것을 알 수 있다. 이것은 Bon Wolzogen Khur et al.¹⁵⁾ 의해서 처음 제시된 후 일반적으로 받아들여지고 있는 아래의 MIC mechanism에서 (4)의 과정에 관여하는 SRB의 활성이 세균의 종류에 따라 다르기 때문인 것으로 추측된다. 이러한 추측은 A-1에서 발견된 Fig. 6에 나타난 SRB와 같이 선형,

Table 5. Precipitates of FeS of soil analysed after culturing for a week

medium Soil weight	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2
0.01g	++	+++	-	+++	+
Postgate 0.1g	+++	+++	+++	+++	+++
1g	B1	B1	B1	B1	B1

- : No precipitates of FeS, + : Slight precipitates of FeS, ++ : Moderate precipitates of FeS, +++ : Severe precipitates, B1 : Black color of whole medium, .

Table 6. Sulfate reducing bacteria detected in soil after culturing for a week in lactate medium(organisms/g fresh soil wt.)

Sample	A-1	A-2	A-3	B-1	B-2
Number of bacteria	1.87×10^9	1.69×10^9	6.67×10^9	5.12×10^8	6.72×10^8

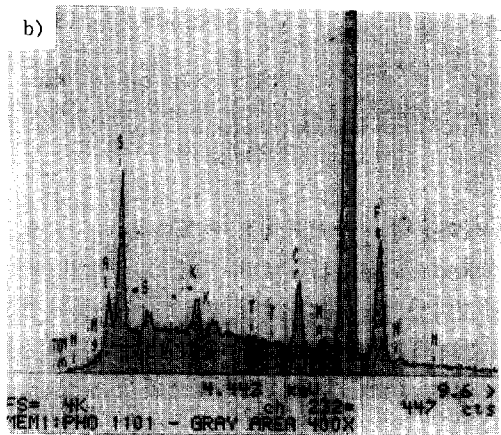
구형, 굽은형 등 각기 다른 여러 종류의 세균이 발견되는 점에서도 뒷받침된다.

- (1) $4Fe \rightarrow 4Fe^{2+} + 8e^-$ anodic reaction
- (2) $8H_2O \rightarrow 8H^+ + 8OH^-$ electrolytic dissociation of water
- (3) $8H^+ + 8e^- \rightarrow 8H$ cathodic reaction
- (4) $SO_4^{2-} + 8H \rightarrow S^{2-} + 4H_2O$ cathodic depolarization by SRB
- (5) $Fe^{2+} + S^{2-} \rightarrow FeS$ corrosion product
- (6) $3Fe^{2+} + 6OH^- \rightarrow 3Fe(OH)_2$ corrosion product
- (8) $4Fe + SO_4^{2-} + 4H_2O \rightarrow 3Fe(OH)_2 + FeS + 2OH^-$ overall reaction

한편, 부식발생부에서 채취한 파이프 표면에 덮여 있는 부식생성물을 주사현미경의 EDS에 의해 분석한 Fig. 5의 결과를 보면 MIC에서 전형적으로 나타나는 S가 상당히 농축되어 있는 것을 알 수 있다. 파이프 표면의 부식생성물에서 S가 검출되고, 부식이 일어난 지역의 토양 샘플에서 FeS 침전이 크게 나타나는 것으로 보아 인천지역 수도관 부식의 주인자는 박테리아 일 가능성이 상당히 높다. 또한 혐기적 환경에



(a)



(b)

Fig. 5. Analyses of the corrosion product after in-service at A-1 site for 6 months : (a) Scanning electron micrograph (b) EDS spectra of the corrosion product.

서 부식이 SRB와 같은 세균에 의해 개시되었을 지라도 MIC는 다른 부식기구, 이를 테면 crevice corrosion, underdeposit acid attack, ion concentration cell corrosion 등과 복합적으로 나타나기 때문에 토양속에 존재하는 Cl^- 도 어느 정도 이 부식기구에 기여 했을 것으로 판단된다.

4. 결 론

인천 해안인접지역에 매설된 STS 304 스테인

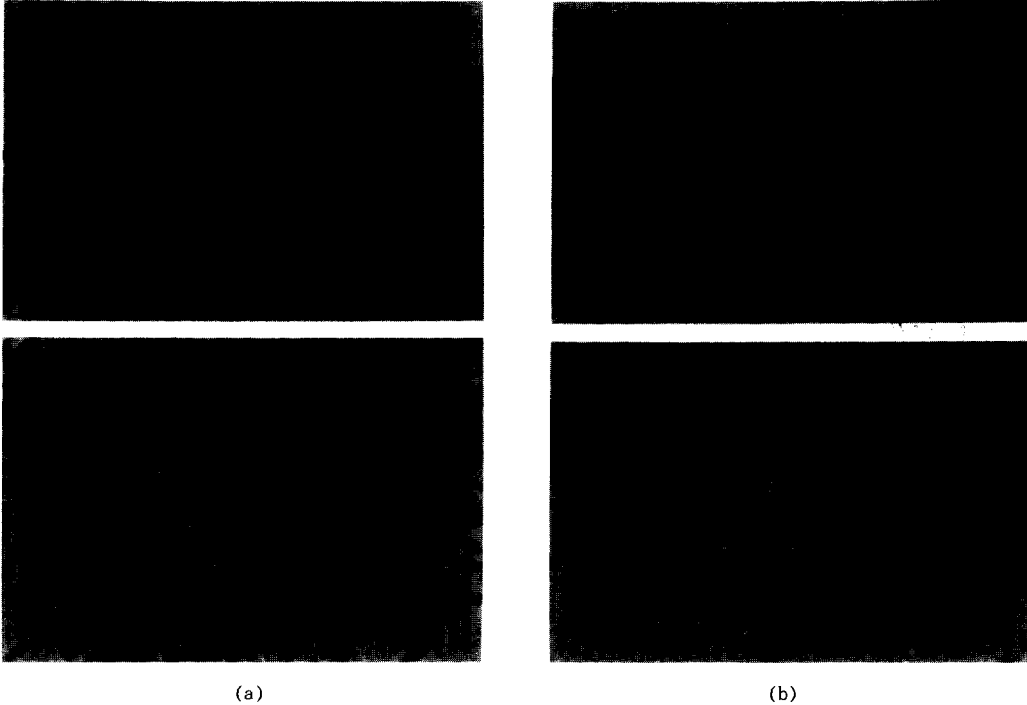


Fig. 6. Phasecontrast micrograph after culturing the bacteria contained in the soil from A-1 site for a week : (a) Gram-positive anaerobic bacteria (b) gram-negative anaerobic bacteria.

리스강관이 6개월만에 부식이 발생한 원인을 조사·분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1. 부식은 수분이 높고 유기물이 풍부한 혐기성 토양에서 발생되었고, 부식발생지역에서의 SRB의 활성이 높았으며, 부식생성물에서 MIC에서 전형적으로 나타나는 S가 다량 발견되었다.

2. 부식이 일어난 용접부 조직은 γ 상이 α 상에 비해 선택적으로 먼저 침식되었다.

3. 부식발생지역이 발생하지 않은 지역보다 공통적으로 Cl^- 가 높은 것을 고려하여 실험실적으로 Cl^- 의 영향을 simulation해 보았으나, 부식속도는 $10\text{nA}/\text{cm}^2$ 이하로 매우 낮았다.

이상의 결과로 부터 인천지역 STS 304강관부식의 주원인은 SRB에 의한 미생물 유도부식인 것으로 판단된다.

5. 후 기

미생물 분석에 협조해 주신 대구대학교 생물학과 이 영옥 교수님께 깊은 감사를 드립니다.

6. 참고 문헌

1. M. Romanoff, Underground Corrosion, Nat. Bur. Stand, Circular No. 579, Washington (1957).
2. J. R. Scully and K. J. Bundy, Electrochemical methods for measurement of steel pipe corrosion rate in soil, Materials Performance, 18 (1985).
3. K. P. Fischer, Corrosion of pipelines in soil, Proc. 8th Scandinavian Corrosion Conf, Helsinki, 157-166 (1978).

4. G. N. Scott, *Corrosion*, 14, 396 (1958).
5. C. C. I. T. T. Recommendations Concerning the Construction, Installation and Protection of Telecommunication Cables in Public Networks, I. T. U, Geneva (1974).
6. G. Kobrin, *A Practical Manual on Microbiologically Influenced Corrosion*, Houston, (1993).
7. W. F. Gerhold et al, The corrosion behavior of selected stainless steels in soil environments, NBSIR 81-2228(NBS), Feb. (1981).
8. 이용득, 류승기, 김영호, 스테인레스강의 미생물 유도부식, *본지*, vol.25, No.2, (1996).
9. E. Levlin, *Br. Corros. J*, 26, 63 (1991).
10. D. H. Pope and T. P. Zintal, *Materials Performance*, 28, 11, 46-51 (1989).
11. S. W. Borenstein, *Materials Performance*, 27, 8, 62-66 (1988).
12. G. J. Licina, *Materials Performance*, 28, 10, 55-60 (1989).
13. J. R. Crum, B. J. Little, *Nuclear Engineering International*, 36, 47-48 (1991).
14. C. M. Felder and A. A. Stein, *Microbiologically Influenced Corrosion of Stainless Steel Weld and Base Metal-4 Year Field Test Results*, Corrosion/94 NACE, Paper no. 275, Houston, TX : NACE, (1994).
15. C. A. N. Bon Wolzogen Khur and L. W. Vander Vlugt, *Water*, vol. 18, 147 (1934).