

부식 생성물 분석법을 이용한 상수도 금속관의 부식거동에 관한 연구

황상용 · 송호봉*

경기대학교 대학원 박사과정 · 경기대학교 이과대학 화학과 교수*

Study of Drinking water pipeline Corrosion Mechanism by using Scale Analysis

Sang-Yong Hwang · Ho-Bong Song

Dept. of chemistry, kyngki university

Abstract

Carbon cast iron and Zinc coated steel were the most widely used portable water of supply and distribution pipeline system. The leaching of red water in portable water could produce serious environmental sanitary problems. Due to the red water was the most alternative to inner scale of metal pipeline.

So this study was conducted the impact of red water on scale products, and was evaluated by the corrosive metal contaminants of 20 years over.

Surface tests, metal surface composition measurements of samples XRF, XRD, and SEM(EDS), analysis were used to investigate the corrosion characteristics of carbon cast iron and Zinc coated steel. As the contaminants of Fe increased the red water of carbon cast iron pipe increased due to the scale products amount of Fe_2O_3 (Hemite).

Key words : Scale product, red water, corrosion, Hemite(Fe_2O_3)

I. 서 론

물은 모든 생물체에게 필요한 구성물질이다. 그리고 건강한 삶을 영유하기 위해서 국민 1인당 1일 2~2.5L의 물을 마셔야만 한다.¹⁾

우리가 마시는 물은 정수장에서 깨끗하게 정화되어져 배수관을 통해 수요자에게 이송된다. 이 때 관로가 대부분 금속관이어서 전기화학적인 산화환원반응으로 금속 산화물인 녹(rust)이 생성되며 물속에 함유된 칼슘(Ca)마그네슘(Mg)등에 의해서 스

케일(Scale)이 발생되고 황 및 철 박테리아에 의해서 슬라임(Slime)등 의해 녹물이 수도물에 섞여 나오고 있다.²⁾

따라서 마실 물은 국민의 건강으로 바로 직결되기 때문에 안전성이 더욱 강조된다. 그리고 국민의 생활수준 향상으로 깨끗한 수도물에 대한 욕구도 날로 증가하고 있다.³⁾

배급수관의 재질은 주로 회주철관(Castiron pipe)과 아연도강관(Zinc coated pipe)의 금속이어서 동절기에 동파방지를 위해 장시간 지하에 2000년 12

월말까지 115,740km가 매설되어 있어 물과 토양의 수분 때문에 관내외부가 부식된다.⁴⁾

부식은 물리학, 화학, 생물학, 전기화학 그리고 야금학 등의 조합현상에 의해 생성된다.⁵⁾ 따라서 관에 생성된 부식물로 인한 수질은 악화문제와 수리학적으로 안정된 수돗물을 공급하기 위한 부식제어가 상수도 정책상 대단히 중요하다.⁶⁾ 그러므로 보다 깨끗하고 안전한 수돗물 공급하기 위한 적극적인 상수도 수질관리 방안을 검토할 때가 되었다.⁷⁾

본 연구는 관속에 생성된 부식형태와 부식 생성물을 X-ray 형광분석기(XRF) 및 X-ray 회절분석기(XRD) 등에 의해 규명하고 금속표면 부식형태를 관찰하기 위해 주사 전자현미경(SEM)으로 검증하였다.

II. 실험재료 및 방법

1. 실험재료

시료는 20년 이상 된 노후관으로 교체작업을 위해 캐넌 매설년도가 1970년도의 회주철관 $\phi 30\text{mm}$ 와 아연도 강관 $\phi 60\text{mm}$ 로 Table 1 과 같은 실험시편을 사용했다.

2. 시편가공

시료를 다이아몬드톱(Sic·abrasive cut-off wheel)을 이용하여 열과 충격을 거의 없게 하여 50cm 크기로 절단 한 후 다시 2.5cm의 정사각크기로 가공해서 X-ray 성분분석에 사용했다.⁸⁾

3. X-ray 성분분석

시료에 생성된 부식생성물의 형태와 화학조성을 알아보기 위해 일본 Rigaku회사의 X-ray 형광분

석기(Model XRF, RIX 2100) 과 X-ray회절분석기(Model XRD RINT/DMAX 2500)을 이용해 분석하였다.⁹⁾

표면분석은 시료에 생성된 스케일의 미세조직을 관찰하기 위해 독일 Carl Zeiss회사의 광학현미경(Model Axioplan)을 이용했으며 부식생성물의 성분분석을 위해서 주사 전자 현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)과 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)분석장치를 이용했다.¹⁰⁾

4. X-ray 분석실험

시료에서 채취된 부식생성물 일정량 5g정도를 마노사발에 넣고 입자크기가 약 $40\mu\text{m}$ 인 250mesh가 되도록 곱게 가공(grinding)제조한다.^{11) 15)}

XRF분석은 시료 약 1g을 취해 mirror film이 덮인 spex 산 liquid cell에 평평하게 올려놓는다. 다시 그 위에 mirror film을 덮은 후 rubber ring으로 고정시킨 후 liquid cell과 시료전체를 고정해서 손가락으로 부드럽게 맨 위 부분을 눌러 내려 시료가 골고루 평평하게 퍼지도록 수 작업한 시료를 사용해 분석했으며¹²⁾¹⁶⁾¹⁷⁾ sample 표면이 평평되게 만들어 분석하였다.¹³⁾¹⁸⁾

5. 표면분석실험

시료의 미세내부조직을 성분 분석해 관찰하기 위하여 2.5cm의 절단시편을 마운팅용 재료를 이용해 약 120°C 로 hot mounting 한 후 sic 연마지를 사용하여 600번(#600)까지 조연마를 마치고, 다시 이 시편을 다이아몬드 페스트(paste)를 이용하여 입자크기가 $6\mu\text{m}$ 로 될 때까지 연마한다. 재차 이 분말시료를 입자 크기가 $0.05\mu\text{m}$ 가 되도록 연마를 마친 회주철관과 아연도 강관의 절단 시편을 잘 세척해 Nital 에칭용액으로 약 25~30초 반응시켜서 표면조직 관찰과 성분분석을 실시하였다.¹⁴⁾

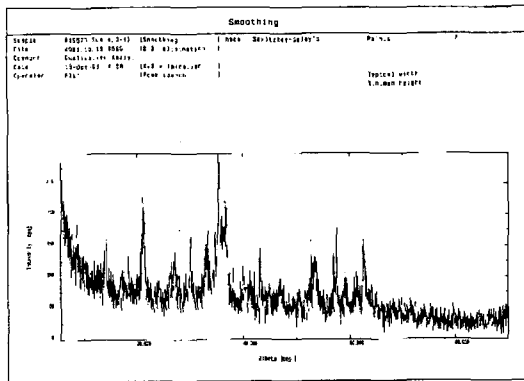
Table 1. Experimental Sample of used Distribution Pipe

Sample	Location	Material	Using term
A	Dong Jak-Gu Sang Do-Dong	Carbon Cast Iron	> 20 year
B	Dong Dae Mun-Gu Hwiyong Dong	Zinc coated steel	> 20 year

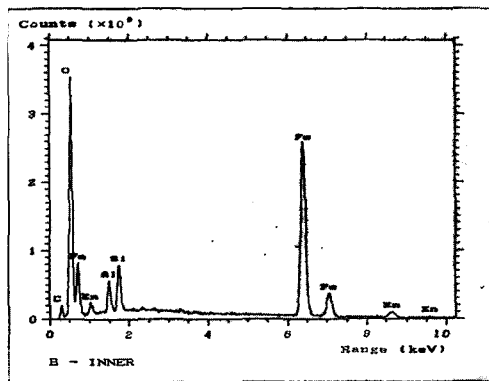
III. 결과 및 고찰

1. XRF 실험

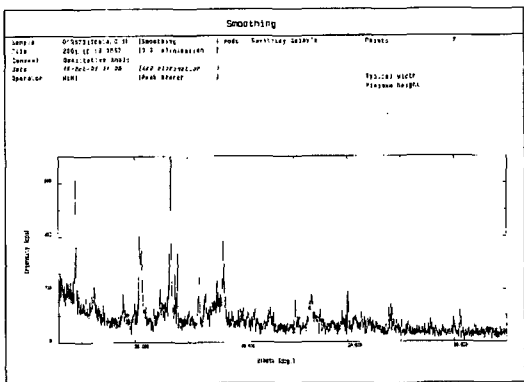
시료의 부식생성물을 XRF 분석결과는 Table 2, Fig.1 과 같다.



(a) carbon cast Iron

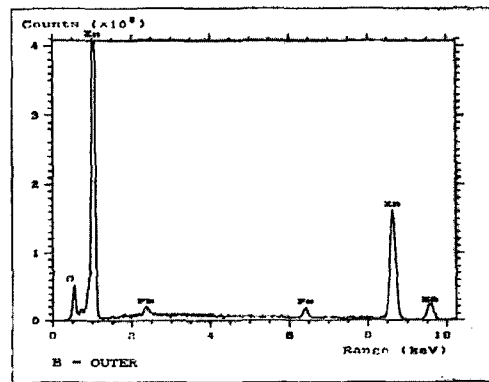


(a) carbon cast Iron



(b) zinc coated steel

Fig. 1. Line scan of XRF Analysis



(b) zinc coated steel

Fig. 2 Line scan of XRD Analysis

회주철관일 경우에 주요 구성원소가 Fe 36%, Si 26%, Al 21%, Ca 7%, K 5%, Ti 2%, Zn 1%, 기타 2%이며 아연도강관은 Fe 85%, Si 2%, Al 2%, Zn 2%, Ca 1%, P 0.5%, 기타 8.5%인 것으로 나타났다.

2. XRD 실험

시료의 부식생성물은 XRF에서 실험한 결과를 토대로 어떤 철 부식 생성물인지를 좀더 상세히 알아보기 위해 XRD 분석한 결과가 Fig.2 이다. Fig.2에서 알 수가 있듯이 X축에 나타난 Bragg 회

Table 2..Data of XRF Analysis in Sample pipe

Sample	Scale contaminant (unit : wt. % order)											
	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni
A	10 ⁻²	10 ⁰⁻¹	10 ⁰⁻¹	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻¹⁻⁰	10 ⁰	10 ⁻¹⁻⁰	10 ⁻³	10 ⁻²	10 ⁰⁻¹	10 ⁻³
B	-	10 ⁻¹⁻⁰	10 ⁻¹⁻⁰	10 ⁻¹	10 ⁻²	10 ⁻²	10 ⁻¹⁻⁰	10 ⁻²	10 ³	10 ⁻²	10 ⁰⁻¹	-
	Cu	Zn	Go	Rb	Sr	Zr	Pb	Ba	Mo	Cl		
A	10 ⁻³	10 ⁻¹⁻⁰	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	10 ⁻³	-	-		
B	10 ⁻³	10 ⁻¹⁻⁰	-	-	10 ⁻²	10 ³	10 ⁻³	-	10 ⁻³	-		

질각·2θ 값이 20° 부근에 몰려있는 peak들은 각종 원소들의 산화물 peak 이었으나 40°, 60°, 80° 부근에는 상수도관의 주성분인 철(Fe)의 산화물로 나타났다.

철부식 생성물은 주로 회주철관(A sample)일 경우에 알루미늄(Al_2O_3), 이산화규소(SiO_2), 황화철(FeS)과 칼사이트(calcite)인 탄산칼슘($CaCO_3$)이었으며, 아연도강관(B sample)은 갈철광($FeO \cdot OH$), 능철광($FeCO_3$), 적철광(Fe_2O_3), 침철광($Fe(OH)_2$)과 이산화규소(SiO_2)로 나타났다.

3. SEM과 EDS 실험

시료의 내외부 절단면인 금속부식표면을 관찰하기 위해 촬영한 SEM(Sanning Electron Microscope) 사진으로 촬영한 Fig 3에 나타났다.

여기서 알 수 있었던 것은 회주철관(A sample)

의 외부는 토양 주성분 SiO_3 에 노출되어 검게 나타났고 상당량의 다수 기공이 존재하고 있었고 관 내부는 침철광과 능철광이 가장 많았으며, 이들 부식생성물 조성을 알아보기 위해 SEM에 부착된 EDS (Energy Dispersive spectroscopy)로 분석한 바 결정 입경이 평균 7~9 μm 로서 입계가 뚜렷하게 나타났다. 그러나 아연도강관 (B sample)은 아연도 금속에 의해서 외부는 주성분이 수산화아연($Zn(OH)_2$)과 산화아연(ZnO)이고, 관내부는 39%이하가 아연임을 알 수가 있었다.

한편 Table 3과 같이 회주철관 (A Sample)을 EDS 분석장치를 이용해 시료를 분석한 결과는 관 외부의 단면조성은 Fe_2O_3 89.305%, SiO_2 4.66%, CaO 3.585% Al_2O_3 2.135% 와 MgO 0.315% 이었으며, 관내부는 Fe_2O_3 86.242%, Na_2O 6.777%, SiO_2 3.133%, Al_2O_3 2.452%, CaO 1.396%로 나타났다. 그

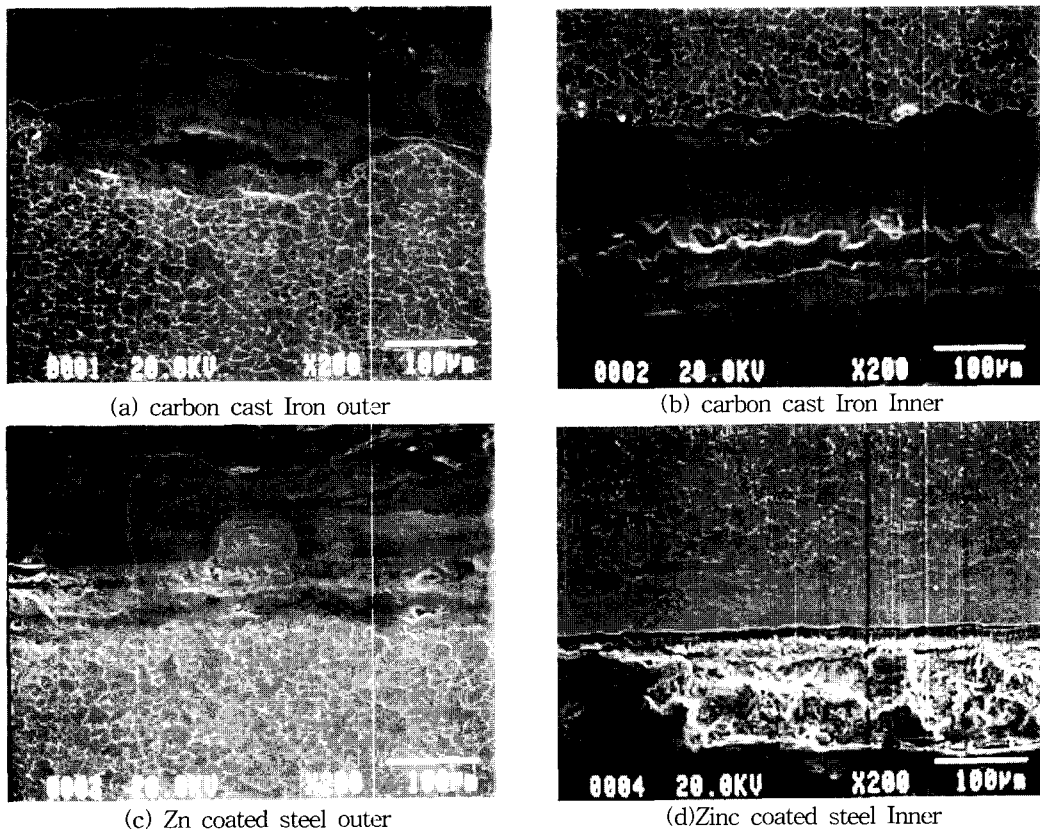


Fig. 3 Optical Micrographs (SEM) (a) carbon cast Iron outer (b) carbon cast Iron Inner (c) Zn coated steel outer (d) Zinc coated steel Inner

Table 3. EDS Analysis of (a)outer (b)Inner in sample (unit : wt.%)

Sample		Fe	Ca	Mg	Al	Si	O	Zn	Cl	S
A	outer	62.463	2.562	0.190	1.131	2.178	31.477	-	-	-
	Inner	60.320	0.998	1.298	1.465	5.027	30.892	-	-	-
B	outer	7.290	-	-	2.715	0.573	23.499	63.856	1.585	0.473
	Inner	2.712	-	-	8.890	1.295	26.145	58.925	0.395	1.637

리고 산화철(Fe_2O_3)은 내부보다 관외부가 약 1.35배로 더 높았고, 관외부는 CaO가 3.585% 함유되었으나 Na_2O 가 없고, 관내부는 Na_2O 가 6.777%로 나타냈으나 CaO가 함유되고 있지 않았다.

한편 아연도강관(B Sample)은 관외부의 단면조성은 ZnO 79.498%이었으며, 관내부는 Fe_2O_3 10.423%, Al_2O_3 5.129%, ClO_2 3.016%, SiO_2 1.225%, SO_2 0.709% SiO_2 2.769%, SO_2 2.455%, ClO_2 2.455%로 나타났다. 모두 아연(Zn)으로 도장되어서 관내외부가 주로 ZnO 각각 73.348%와 79.498%이었으며 Fe_2O_3 는 관외부가 관내부 보다 약 2.19배 높게 나타났다. 따라서 회주철관의 부식생성물 중 Fe_2O_3 (Hematite)생성은 아연도 강관에 비해 약 23배가 높아 실제 녹물 발생은 회주철관임을 알 수가 있었다.

IV. 결 론

본 연구는 교체하기 위해 캐낸 노후된 상수도급속관을 이용해 국민들이 가장 걱정하는 적수는 급배수관의 주종을 이루는 아연도강관과 회주철관을 이용해 부식생성물에 대한 성분분석과 산화물에 다음과 같은 결론을 얻었다.

- (1) 수돗물의 적수를 일으키는 산화물인 Fe_2O_3 는 아연도강관보다 회주철관이 약 23배 높았다. 이는 아연도강관의 영향인 것으로 추정된다.
- (2) 철산화물은 대부분이 Fe_2O_3 이며, 20년 이상 된 관 내부의 생성물에 회주철관은 86.242%, 아연도강관에는 3.877%가 함유되고 있었다. 특히 아연도강관의 주성분은 ZnO가 73.348%인 것으로 나타났다.

참 고 문 헌

1. 김윤희, SCALE BUSTER를 이용한 수도관 부식방지 및 실생활 활용방안연구, (주)디지털위터, 7~12, 2001.
2. 권혁상, 수도 및 급탕관 소재의 특성평가연구, KIST, 5~34, 1999.
3. 김현태, 노후 상수도관의 관부식양태, 서울시 수도기술연구소, 5~15, 2000.
4. 이규성, 배급수관 성능 및 부식생성물연구, 서울시 수도기술연구소, 1~4, 1999.
5. 이규성, 노후배급수관의 스케일 생성원인 및 용출물질저감방안연구, 서울시 수도기술연구소, 2~8, 2000.
6. 길충남외, 최신위생화학, 도서출판동화기술, 236~248, 1997.
7. 田中平三, 公衆衛生學, 南江堂, 226~230, 1991.
8. 심길순외, 위생화학, 동명사, 354~398, 1990.
9. 한국가스공사연구개발원, 매설배관의 부식연구, 한국가스공사, 13~173, 1997.
10. 조중민, 미국의 상수도정책과 수질관리기술, 수도기술연구원, 19~ 200, 1999.
11. 김갑수외, 상수관 부식방지기법 연구, 한국건설기술연구원, 4~207, 1990.
12. AWWA, Internal Corrosion of Water Distribution system, 421~433, 1996.
13. E.D.Muller & J.A.Ritter, Monitoring and Controlling Corrosion by potable Water, JAAWA, 79~271, 1987.
14. F.G.Gifford et al. Corrosion A batement project, AWWA WQTC proceedings, 273~280, 1993.
15. K.E. Shall, An Experimental Approach to

- corrosion Control, J. AWWA, 72(5), 280, 1980.
16. S.R. Eiber et al. ,An Improved method for corrosion rate Measurement by weight loss, J.AWWA, 80(11), 41, 1988.
17. J.F.Michael et al. Exanination of corrosion Treatment Options at a North Jersey Facility, AWWA, WQTC Proceedings, 101~150, 1997.
18. 中西弘, 水道施設 鹽素處理に關する板研究, 日本水道協會雜誌, vol 386, 47-60, 1966.