

## 부식모니터링 기술



**한재길**

(KIMM 표면기술연구부)

- '86 - '90 충남대학교 화학과 (학사)
- '91 - '93 충남대학교 화학과 (석사)
- '93 - 현재 한국기계연구원 선임연구원



**장도연**

(KIMM 표면기술연구부)

- '72 - '76 한양대학교 재료공학과 (학사)
- '76 - '78 한양대학교 재료공학과 (석사)
- '95 - '00 한양대학교 재료공학과 (박사)
- '81 - 현재 한국기계연구원 책임연구원



**이규하**

(KIMM LK Research)

- '66 - '72 서울대학교 금속공학과 (학사)
- '77 - '82 미국 Ohio 주립대학 금속공학과 (석, 박사)
- '82 - '83 미국 Ohio 주립대학 Post Doctor
- '83 - '85 미국 Nalco Chemical Company
- '85 - '99 한국기계연구원 책임연구원
- '94 - '96 과학기술정책관리연구소 협력위원
- '99 - 현재 LK Research 소장

### 1. 서론

우리 나라는 1970년대 이후부터 산업 및 공공 설비들에 본격적으로 투자가 이루어지면서 오늘날의 경제 도약의 토대가 만들어 졌고, 현재까지 지속적으로 많은 설비 투자에 힘입어 각 분야에서 상당한 국제 경쟁력을 갖춘 생산 및 공공 설비가 운영되고 있어서 국가 경제의 근간이 되고 있다. 그러나 선진국들과는 달리 자연발생적인 기술 개발과 점진적인 개량으로부터 파생되는 설비 건설 및 운영에 대한 경험의 축적이 부족한 가운데 우선적으로 급속한 성장에 중점을 두다보니 설비들을 오래도록 사고 없이, 주어진 성능을 발휘할 수 있도록 하는 수명 관리에는 원천적으로 소홀한 점이 많이 있었다. 이제 각종 설비의 노후화, 대형화, 대량화된 시점에서 필연적으로 그 동안 제대로 관리되지 못하고 누적되었던 문제들이 크고 작은 사고를 통하여 드러나고 있고, 이로 인한 막대한 사회적 비용 지출은 민간의 문제를 떠나 국가적인 문제로 대두되고 있다.

산업 설비나 각종 기구, 장치, 구조물 등이 그 설계 목적에 맞게 사용되다가 수명이 다하여 더 이상 정상적인 성능 발휘가 불가능하게 되어 용도 폐기되는 것은 거의 대개가 그 구성 요소인 재료의 손상에서부터 기인한다. 표 1에 보이는 것과 같이 엔지니어링 재료는 과하중, 충격, 피로와 같은 기계적 손상, 부식과 같은 환경적 손상 그리고 과열과 같은 열적 요인에 의하여 제조 당시의 성능으로부터 열화되거나 손상된다. 이 중에서 선진국에서 조사한 바에 의하면 부식

에 의한 직접손실액은 대략 GNP의 4%에 달하고 그 4분의 1 즉 GNP의 1% 정도는 적절한 방식기술에 의하여 절약할 수 있다고 하였다. 우리나라의 경우에는 체계적인 조사는 없었으나 위의 예를 감안한다면 대략 1년에 10조원 정도의 직접 부식손실에 대하여 2조원 이상을 현재 알려진 방식 기술만 적용해도 절약이 가능할 것으로 추정된다. 그러나 부식 사고로 인하여 생기는 간접 손실 즉 설비의 사용 불능으로 인한 경영상의 문제, 사고 처리 문제, 환경 오염 문제 등을 감안한다면 부식에 대한 적절한 대비는 아무리 강조해도 지나치지 않다고 할 수 있다.<sup>[1], [2]</sup>

## 2. 부식 모니터링의 필요성

아무리 완벽한 방식 기술을 동원한다고 하여도 기계 장치의 모든 부분의 부식을 완벽하게 방지하는 것은 불가능하고 또 예기치 않은 사고로 인한 부식까지 완전히 배제할 수는 없다. 따라서 운전자가 항상 설비의 부식이 제어 가능한 상태에 있도록 관리하기 위하여 적절한 부식 감시 기술을 이용하여 장치의 현재 부식 상태가 어느 정도인가를 파악하고, 아울러 부식이 얼마나 빠르게 진행되는가를 알고 있음으로써 적절한 방식 대책을 적기에 수립할 수 있도록 하고 보수 시기를 놓치지 않도록 하는 것이 대단히 중요하다.<sup>[3], [4]</sup>

예를 들어 냉각수를 사용하는 열교환기는 석유화학 플랜트의 공통적인 설비이고 그 숫자도 매우 많다. 대부분의 공장에서는 많은 비용을 들여서 화학적 처리 약품을 이용하여 방식 처리와 스케일 방지 처리를 하고 있는데도 불구하고 각종 사고가 빈발하고 있고 이에 따라 공정의 운전에도 많은 지장을 초래하는 경우가 많아서 항상 골치 거리가 되고 있다. 따라서 사용하고 있는 냉각수 처리의 유효성을 직접 온라인으로 판정할 수 있는 모니터링 기술에 의하여 부식과 스케일 속도를 허용치 이하로 유지시킬 수 있고

나아가서 어떠한 예기치 않은 사고 시에는 경고 신호를 발생하도록 하여 커다란 사고로 발전하기 이전에 적절한 조치를 취할 수 있도록 하는 기술이 기대되고 있다.

표 1. 손상 원인별 발생 빈도

손상원인	발생 빈도 (%)	
	일반 기계	항공기
부식	29	3
피로	25	61
취성 파괴	16	-
과하중	11	19
고온부식	7	2
응력부식/부식피로/수소취성	6	8
크립	3	-
마모	3	7

열교환기의 부식과 스케일을 방지하기 위하여 많은 종류의 화학 약품이 냉각수 처리에 사용되고 있는데 이들 약품들이 제대로 기능을 발휘하고 있는지 실제로 파악하기 힘들기 때문에 많은 경우 과다한 약품이 투입되어 불필요한 비용 낭비와 함께 환경 오염 문제도 일으킨다. 또 수처리 약품이 적절치 않거나 과소할 경우에는 열교환기의 부식 속도가 너무 커져서 전열관의 관통 사고로 발전하게 되어 운전 중단은 물론 공정액의 누출로 인한 심각한 환경 문제가 야기되기도 한다. 따라서 냉각수의 적절한 수처리가 이루어져야 하고 이를 위하여 신뢰성 있는 부식과 스케일 모니터링 기술이 필요하다.

여기서 다루고 있는 부식 감시 기술이란 부식이 진행되는 동안에 이를 탐지하는 수단으로 부식과정 이해에 도움을 주고 부식조절과 시퀀스에 사용하기 위해 얻어지는 정보로 설비장치의 경년 열화와 부식의 체계적인 측정을 포함한다. 이는 이미 발생한 부식의 정도를 측정하는 부식 검사 또는 진단 기술과는 구분된다. 부식모니터링 기술의 응용 및 목적은 표 2에 나타냈다. 온라인으로 장착된 부식 감시 장치는 그 설비의

표 2. 부식모니터링 기술의 응용 및 목적

기술의 응용	목 적
설비조건의 평가	- 안정성과 법적인 이유 - 비계획적인 shutdown 및 보수 - 유지와 보수 전략 계획을 위해 - Off-line 검사와 downtime의 최소화
화학적 처리와 다른방식 시스템의 조절	- 방지제의 사용량 조절 - 음극/양극 방식 확인 - 살균제 처리 평가
과정과 작동조절	- 부식문제 진단이나 trouble shooting - 부식조절 문제 - 설비조절이나 효율성 개선
작동조건의 신뢰성	- 새로운 물질이나 새로운 방지제 규격 확인 - 새로운 설비나 modified 설비의 평가
부식공학적 요구	- 재료나 방지제 평가 - 시험 및 시뮬레이션 - 부식 매카니즘과 반응속도 평가 - 품질 조절 방법

표 3. 비파괴식 부식 검사 기술

부식 검사 기술	특 징
음향 방출 (Acoustic Emission)	응력 부하 상태의 금속 내부 균열의 위치, 개시 여부, 진행 속도를 측정
염료 침투 (Dye Penetrant)	표면 균열 위치의 탐사
자분 탐상 (Magnetic Particle)	표면과 직하부의 균열, 결함의 탐사
방사선 탐상 (Radiography)	X-선 또는 동위원소(Co, Ir)를 이용하여 두께 측정, 결함의 위치 탐사
열 탐상 (Thermography)	결합 결함, 국부적 얇은 곳, hot spot, 공정 불량으로 인한 온도 변화점
초음파 탐상 (Ultrasonics)	내부 결함, 기공, 파열, 벽두께 측정
육안 검사 (Visual Examination)	국부 부식, 마모, 공식, 스케일, 변색, 미생물부식, 누설 등을 식별

운전을 방해하지 않고 지속적으로 데이터를 얻어서 그로부터 설비의 부식 상태를 추정하게 하는 것이고 이 데이터는 나중에 표 3에 열거한 각종 비파괴적인 부식 검사 기술에 의하여 직접적으로 측정된 부식 정도와 비교하게 된다.

### 3. 부식 모니터링 기술의 종류<sup>[5], [6]</sup>

부식 모니터링을 위하여 사용되고 있는 방법은 매우 다양한데 그 원리의 측면에서 세 가지의 그룹으로 나눌 수 있다. 즉 부식이나 침식으로 인한 실제적인 재료의 감량을 물리적 또는 전기적인 방법으로 측정하는 물리측정형과 실제 재료의 손상과는 별도로 재료가 접하고 있는 환경의 부식성의 변화를 측정하여 재료의 부식 정도를 추정하는 전기화학형과 pH나 각종 이온의 농도, 유속, 온도 등을 측정하여 전체 시스템의 운전 상태를 파악하여 재료의 부식 경향을 예측하는 화학분석형이 있다. 이밖에 비파괴식 부식 검사 기술인 초음파, 방사선, 음향 방출 측정 기술을 조업 중에 활용하여 시스템의 부식 상태를 파악하고 방지 조치를 취할 수 있게 하며 미래의 부식 정도를 예측하기도 한다.

어떤 부식 모니터링 기술을 사용할 것인가에 대한 선택은 여러 가지 사항을 고려하여야 한다. 우선 부식을 감시하고자하는 목적을 분명하게 하여야 한다. 설치비용과 활용도, 신뢰성을 확실하게 운전자가 알아야 한다. 많은 경우 한가지 이상의 방법을 사용하여야 신뢰성을 높일 수 있다. 다음으로, 공정액이나 장치 내부에 접근이 가능한가의 여부에 따라 사용할 수 있는 감시 기술이 다르다. 만약 접근이 가능하다면 프로브나 쿠펜을 사용하는 방법이 좋을 것이고 그렇지 않다면 비파괴적인 방법을 사용하여야 할 것이다. 또 원하는 정보를 얻는데 소요되는 시간도 방법에 따라 크게 다른데 쿠펜법이나 조업 중단을 필요로 하는 방법은 비교적 장기간을 요하는데 비해 순간적인 부식속도를 구할 수 있는 방

법은 매우 빠른 결과를 얻을 수 있다. 마지막으로 생각해야 하는 것은 안전이다. 부식 모니터링 장치가 제품의 누설로 이어지고 공장의·조업 중단으로까지 이어질 수 있으므로 가능한 한 사고의 위험이 작은 방법을 사용해야 한다.

부식 모니터링 기술은 설비 전체를 경제적이고 안전하게 운전하고 유지하는데 있어서 필수 불가결의 요소이며 감시에 소요되는 비용은 그 결과로서 얻어지는 이익에 비하여 매우 적다.

표 4에 현재까지 개발된 각종 부식 모니터링 방법을 나타내었다. 부식모니터링 방법의 선택은 보호하고자하는 설비의 재료, 환경, 기술적 여건 등에 따라 이루어져야 하지만 표 5에 보인 것과 같이 부식 모니터링 기술은 모두 장단점과 나름대로의 한계를 가지고 있으므로 한가지 모니터링 기술에만 의존하게 되면 실제 현상을 잘못 판단할 경우가 많다.

표 4. 부식 모니터링 기술

부식모니터링 기술	특 징
부식감시공(Sentry Hole)	파이프의 외면에 부식 허용치까지 구멍을 뚫어서 누출이 시작되면 관을 교체
부식 감량 쿠폰 (Weight Loss Coupons)	예민하지는 않으나 전통적이고 보편적인 방법이고 부식의 형태를 알 수 있음
전기 저항법 (Electrical Resistance, ER)	프로브의 전기 저항의 변화를 측정, 탄소강에서 많이 사용되고 자동 측정 가능
부식 전위법 (Corrosion Potential, Ecorr)	부식, 방식, 부동태, 공식, 용력부식 등이 가능한 전위 영역을 감시
분극저항법 (Linear Polarization Resistance)	균일 부식을 측정할 수 있는 전기화학적 표준 DC 방법
무저항 전류계 (Zero Resistance Ammetry)	이종 금속간의 갈바닉 부식 감지, 경우에 따라 동일 금속 전극간의 부식전류도 측정 가능
수소 탐촉자 (Hydrogen Probes)	압력 게이지 또는 전기화학적 방법에 의한 강재 내의 수소 확산 속도 측정
박막활성법 (Thin Layer Activation)	국부적으로 방사선 조사된 부분이 부식될 때 방사능의 변화를 측정
전기화학 임피던스 (Electrochemical Impedance)	AC를 이용한 분극저항법으로 균일 부식을 측정 DC 법보다 정밀함
전기화학 노이즈 (Electrochemical Noise)	국부부식에서 발생하는 부식 전류와 전위의 미세 변화를 측정

표 5. 부식 모니터링 기술 비교

Techniques	직접/간접	on/off-line	측정시간	부식형태	측정치
Coupon	간접	off	months	균일, 국부	무게 감량
Electrical Resistance	간접	on	weeks	균일	전기 저항
Linear Polarization Resistance	간접	on	minutes	균일	분극 저항
Zero Resistance Ammetry	간접	on	minutes	국부	전류
Electrochemical Impedance Spectroscopy	간접	on	minutes		분극 저항

### 3.1 부식 쿠폰(Corrosion Coupon)

부식 속도를 측정하기 위한 전통적인 방법은 부식 쿠폰을 공정 중의 실제 환경 속에 일정기간 넣었다가 꺼내서 무게의 감소량을 측정하는 것으로써 아직까지도 많이 적용되고 있고 또 다른 방법으로는 얻을 수 없는 유용한 정보를 제공한다. 그러나 쿠폰 방법은 그 사용 방법의 번거로움을 제쳐 두고서도 수주일 이상 동안 상당한 양의 부식이 일어난 후에야 비로소 의미 있는 부식 속도가 얻어질 수 있으므로 부식이 진행되고 있는 시점에서 즉시 상황을 점검하여 조치를 할 수 있는 자료를 제공하지 못한다는 결점이 있다.

쿠폰의 형태는 원판형이나 직사각형이 보통이고 용력부식균열을 감시하기 위하여 U-밴드형이나 C-링을 사용하기도 한다. 노출 기간동안 쿠폰이 입은 부식 손상을 평가하는 가장 간단한 방법으로 부식 감량을 측정하여 균일 부식의 경우에는 매우 정확한 부식 속도를 측정할 수 있지만 공식이나 균열이 생기는 경우에는 무게 감소만 가지고는 정확한 판단을 할 수 없다. 공식이 발생하는 경우에는 공식의 침투 깊이를 측정하여야 하고 균열이 의심될 때에는 쿠폰을 절단하여 금속 균열 형상 관찰과 함께 균열 깊이 측정이 수반되어야 한다. 때로는 쿠폰 대신 인장시험시편을 일정시간 노출시킨 후에 노출하지 않은 시편과의 인장 시험 결과를 비교하여 인장 응력의 저하를 평가할 수도 있다.

쿠폰법의 장점은 여러 가지 다른 종류의 재료와 많은 수의 시편을 시험해야 할 때에 특히 유용하다. 대개의 쿠폰은 단순한 형상으로서 통상적인 재료에 대하여 상업용으로 구입 가능하다. 쿠폰 시험은 균일 부식뿐만 아니라 공식, 틈부식, 갈바닉부식과 용력부식균열에 대한 정보도 제공하여 주고 설치 및 시험 비용이 비교적 저렴하다. 쿠폰법의 단점은 쿠폰을 실제 환경에 노출시키기 위하여 장치 속에 넣어야 하므로 조업

정지 중에만 넣고 빼는 것이 가능하기 때문에 그 중간 기간 동안에는 아무런 정보를 제공하지 못한다는 것이다.

### 3.2 전기저항법(Electrical Resistance)<sup>[5]</sup>

도선의 전기 저항은 아래의 식과 같이 길이에 비례하고 단면적에 반비례한다는 원리를 이용하여 일정 길이의 와이어 또는 박막을 공정액 속에 넣으면 부식이 진행함에 따라 단면적이 줄어들면서 전기 저항이 증가한다는 점에 착안하여 부식되기 이전과 이후의 전기 저항의 차이를 측정함으로써 부식속도를 알 수 있는 전기 저항법이 개발되었다.

$$R = \rho \frac{l}{A} \quad (\text{식1})$$

$\rho$ : 비저항,  $l$ : 길이,  $A$ : 단면적

일반적으로 부식에 의한 무게 감소에 의한 저항의 감소 값보다 다른 저항의 현상에 의해 감소되는 효과가 크다. 특히 온도에 의한 영향이 상당히 크므로 Kelvin bridge를 이용하여 온도에 의한 영향력을 보정한다.

$$\left(\frac{R_M}{R_R T_2}\right) - \left(\frac{R_M}{R_R T_1}\right) = R_{corr} \quad (\text{식2})$$

부식액에 노출된 부식되는 탐촉자  $R_M$ 과 탐촉자 내부에 존재하는 부식되지 않는  $R_R$ 는 부식속도가 같은 부식전극은 온도에 의해서 저항이 달라진다. 실험장치에서는 저항의 증가는 센서 element span의 division(1000)으로 표시된다.

$$\frac{\text{sensing element span}}{1000 \text{ division}} = \text{metal loss unit per division} \quad (\text{식 3})$$

부식속도는 측정된 샘플링 포인트에 의해서 유도한다.

$$\frac{divs_2 - divs_1}{time(days)} \times 0.365 \times span = mpy \text{ rate} \quad (\text{식 4})$$

부식 속도를 알고자하는 금속 재료의 와이어를 공정 내에 삽입하고 일정 기간 후에 저항을 측정하는 이 방법은 부식 환경이 액체인 기체 이든지 모두 적용할 수 있고 측정 방법이 비교적 단순하다는 이점이 있어서 석유화학 플랜트 현장에서는 잘 받아들여지고 있다. 전기 저항 값은 온도에 의한 영향이 크기 때문에 부식액의 온도가 높을 때에는 부식액에 노출되지 않는 와이어를 이용하여 온도에 의한 전기 저항의 변화를 보정해 주어야 한다. 상업용으로 개발되어 있는 전기 저항 부식 감시 프로브의 모양이 그림 1에 보이고 있다.

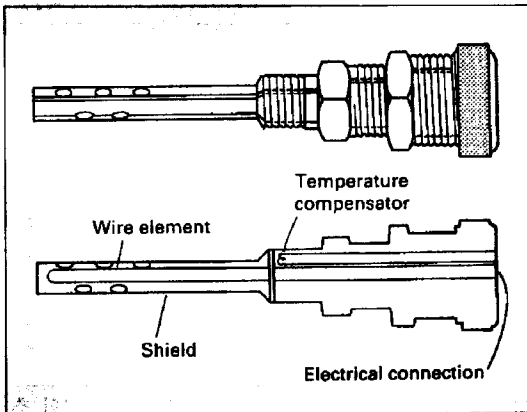


그림 1. 전기 저항법 부식 감시 프로브

전기 저항법은 잔류 금속의 평균 두께를 효과적으로 측정하는 것이 가능하다. 부식속도를 알기 위해서는 주기적으로 전기 저항을 측정하여 그래프에 시간에 따라 도식한 다음 그 직선의 기울기로써 구할 수 있다. 프로브는 소형이고, 용이하게 장치할 수 있으며, 컴퓨터에 연결하여 전기 저항 측정, 부식속도와 잔류 두께 계산을 자동적으로 할 수 있다.

시물레이션 냉각수 부식시험장치를 이용하여 전기저항법과 pH에 따른 부식속도를 측정할 결

과를 그림 2에 도식하였다. 부식속도는 ER 측정기에서 division의 차를 읽고 노출된 시간을 측정하여 (식 4)를 이용하여 계산한다. pH 범위가 8~10인 경우에는 수산화철로 부식에 안정한 형태를 가지므로 느린 69.7MPY 값인 부식속도를 나타내고 pH가 4로 떨어지면 철 이온으로 쉽게 산화되어 용해되는 경향을 보여 부식속도가 310.6 MPY 값을 나타냈다. 평균 부식속도는 159MPY로 쿠폰에 의해 측정된 145MPY와 잘 일치함을 보였다. 쿠폰과는 달리 시편의 제거 없이 주기적으로 부식속도를 얻을 수 있고 그 결과는 쿠폰과 거의 동일한 결과를 주는 우수한 부식모니터링 기술이다.

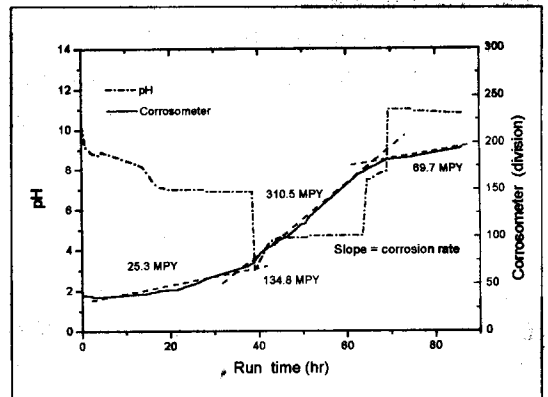


그림 2. pH 변화에 따른 전기 저항법을 이용한 온라인 부식속도 측정결과

전기 저항법을 이용한 부식 감시는 용융염이나 액체 금속과 같이 부식액이 매우 높은 전기 전도도를 가지고 있는 경우에는 사용할 수 없다. 또 마그네타이트처럼 부식생성물이 프로브의 표면에 부착되는 경우에도 결과치는 실제와 동떨어진 값을 나타내는 경우가 있다. 균일 부식만이 측정 가능하기 때문에 공식과 같은 국부부식이 일어나는 경우에는, 단면적의 감소가 일정하지 않기 때문에 이 방법의 사용에 제한이 있다. 최소한 수일정도의 측정기간을 필요로 하기 때문에 부식 환경이 급격하게 변화하는 시스템에서는 용도가 제한되는 단점이 있다.

### 3.3 분극저항법 (Polarization Resistance)

금속의 부식은 금속이 이를 둘러싸고 있는 환경과의 전기 화학적인 반응에 의하여 일어난다는 것이 알려졌다. 부식이 일어나고 있는 금속의 표면과 부식액 사이에 전자의 교환 즉 전류의 흐름이 있으며 부식 속도가 클수록 전류가 크다는 것이 부식의 전기화학 이론의 요체이다. 그런데 자연 상태에서는 금속 표면의 일부분은 양극, 다른 일부분은 음극으로 작용하여 전류의 흐름의 방향이 반대이고 크기는 동일하기 때문에 실제로 외부로 흐르는 전류가 없어서 측정할 수가 없다. 그러나 금속에 외부에서 전류를 가하고 전위의 변화를 측정했을 때, 금속이 주어진 환경에서 자연적으로 갖는 전위인 부식 전위로부터 멀어지는 정도(분극)가 부식 속도가 낮은 금속일수록 크다는 것이 발견되었다. 특히 수 밀리볼트 정도의 작은 전위 변화 범위에서는 전류와 전위 사이에는 직선 관계가 나타나며 이 때의 직선의 기울기, 분극저항이 부식 속도와 반비례한다는 사실을 이용하여 부식속도를 측정하는데 이용하는 것이 분극 저항법이다.<sup>[7], [8]</sup> 전류의 측정은 수 nA (10<sup>-9</sup> A)에서부터 수 A까지 비교적 간편하고 정확하게 측정하는 것이 가능하기 때문에 작은 부식 속도도 측정하는 것이 편리하다.

$$R_p = \frac{\Delta \epsilon}{\Delta i} = \frac{B}{i_{\text{corr}}} \quad (\text{식 5})$$

$R_p$ : 분극저항,  $\Delta \epsilon$ : 분극,  $\Delta i$ : 부가전류,  
 $B$ : 비례상수,  $i_{\text{corr}}$ : 부식전류밀도

$$\text{MPY} = \frac{0.129 \times \text{금속의 원자량} \times i_{\text{corr}} (\mu\text{A}/\text{cm}^2)}{\text{금속의 이온가} \times \text{금속의 비중}} \quad (\text{식 6})$$

이 방법을 이용하면 먼 곳에서, 신속하게, 거의 연속적이고 비파괴적으로 분극 저항을 측정할 수 있기 때문에 화학 공장이나 냉각수의 부

식 감시용으로 분극저항 측정용 프로브가 많이 개발되었다. 공정의 중에 부식속도를 측정하고자 하는 재료와 같은 재질로 만든 2개 내지 3개의 전극으로 된 프로브를 넣어서 그림 3에 보인 것과 같은 회로를 내장한 측정기로서 전극간에 미세한 전위차를 걸어준 후 흐르는 전류를 측정하여 부식 속도로 환산하는 방법이 상업적으로 많이 개발되어 있다. 바닷물과 같이 용액의 전기 저항이 비교적 작은 경우에는 2 전극 프로브를 사용하여도 별 문제가 없으나 냉각수와 같이 용액 저항이 클 때에는 3 전극 프로브를 사용하거나 용액의 저항을 보정해 줄 수 있는 2 전극 프로브를 사용하여야 한다. 최근에는 컴퓨터를 이용하여 자동적으로 분극 저항의 측정과 기록, 부식 속도의 계산 및 과부식 경고 장치가 내장되어 있는 제품이 실용화되어 있다.

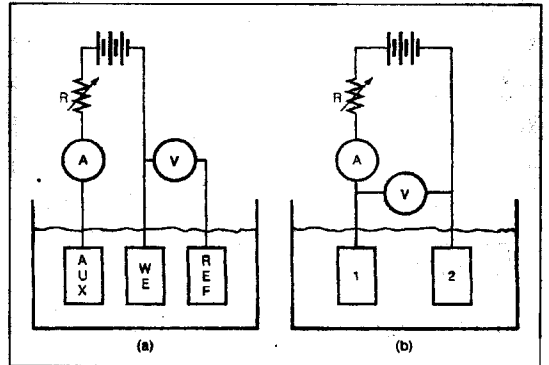


그림 3. (a) 3-전극 (b) 2-전극 분극 저항 프로브와 측정 장치

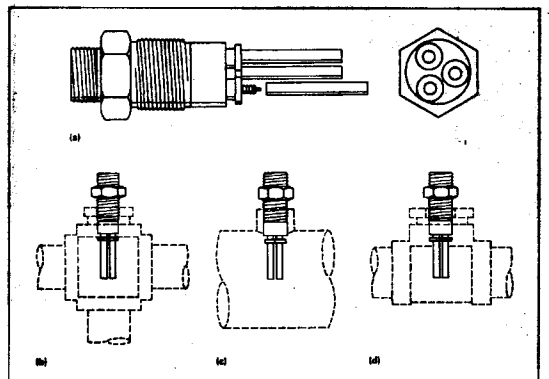


그림 4. 3-전극 분극저항 프로브와 파이프 내부 장착 방법

이 방법은 수분 안에 그 당시의 부식 속도를 측정할 수 있기 때문에 온라인 부식 모니터링 방법 중에서 가장 부식 환경의 변화에 민감하게 대응할 수 있어서 각광을 받는 방법이다. 그러나 이 방법은 부식 용액의 전기 저항이 너무 큰 경우에는 실제 부식 속도보다 훨씬 낮은 부식 속도를 나타내게 되어 사용이 곤란하다. 또 분극저항 측정을 위한 프로브를 그림 4와 같이 장치하기 위하여 설비에 구멍을 뚫고 넣어야 하므로 공정액의 누출이나 작업원의 안전 따위가 문제가 될 수 있다.

부식모니터링 시험장치를 이용하여 냉각수의 가속실험을 실시한 결과를 그림 5에 나타냈다. 분극저항 측정은 stern과 geary 법칙을 이용하여 20mV 정도로 매우 작은 인가전위를 가하여 음극과 양극간의 current flow 저항은 분극 저항값과 전극간 용액저항값의 합으로 나타난다. 용액의 전도도가 높고 용액의 저항이 적은 경우 용액 저항은 무시할 수 있다. 용액저항보상은 높은 주파수의 교류전압을 double-layer capacitance를 통하여 전극간의 short resistance circuit에 부과하여 직접적으로 용액저항을 측정, 보상하여(식 5)의  $i_{cor}$ 를 구했다. 실시간 측정된 분극저항 값은 부식 환경의 변화와 부식 형태를 이해하는데 중요한 정보를 제공한다. 전기저항법의 경우 짧은 시간

에 부식속도의 변화가 심한 경우에 민감하게 반응하지 못한다.

분극저항법도 위의 쿠펜법이나 전기저항법과 마찬가지로 공식이나 용력부식균열 등의 극부부식에 대하여는 아무런 정보를 주지 못한다. 열교환기와 같이 열전달을 하는 금속의 표면에서 일어나는 부식에 대하여는 신뢰성이 낮은 단점을 지니고 있다. 분극저항법에 의한 부식속도는 실제 설비의 부식속도에 근접한 수치를 제공할 뿐이고 더욱 중요한 것은 부식 속도의 수치보다는 급격한 부식 속도의 변화가 일어나는 시기를 온라인으로 탐지할 수 있다는 것이다.

### 3.4 무저항 전류계법(Zero Resistance Ammeter)

두 개의 서로 다른 금속이 부식액 속에서 접촉하게 되면 두 금속 중 귀한 금속은 음극이 되고 비싼 금속은 양극이 되어 두 금속간에 전류가 흐르게 되고 이로 인하여 양극에서 일어나는 부식이 갈바닉 부식이다. 이 때에 두 금속간에 흐르는 전류를 측정장치 내의 저항이 전혀 없이 따라서 두 금속간의 자연적인 반응을 방해하지 않고 측정할 수 있는 계기가 무저항 전류계로서 공정액 속에 넣은 두 가지 다른 종류의 금속 프

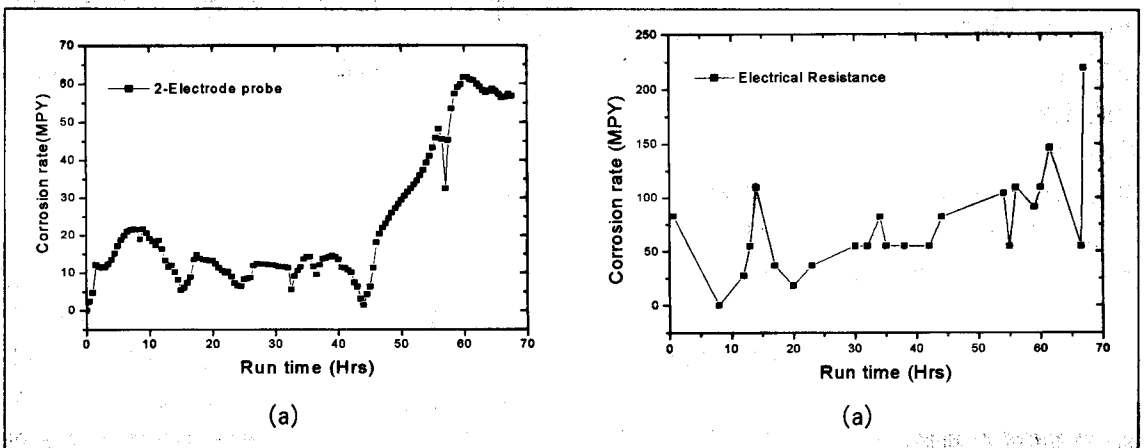


그림 5. 분극저항법과 전기저항법을 이용한 부식속도 측정결과



로브간에 흐르는 전류를 측정하여 부식속도를 알아낼 수 있다.

같은 종류의 금속으로 된 두 개의 프로브간에도 공식 (Pitting Corrosion)과 같이 국부적으로 부식이 진행되는 경우에 두 프로브간에 공식의 정도가 달라지면 자연전위가 달라지게 되고 갈바닉 전류와 같은 효과가 나타나게 된다는 착상으로부터 분극저항 측정 장치에 부가하여 두 전극 사이의 갈바닉 전류를 무저항 전류계로 측정하여 공식 발생의 경향을 감시하는 회로가 부착되어 있는 제품이 상품화되어 있으나 신뢰성은 그다지 높지 않다.

### 3.5 전위 측정법 (Potential Measurement)

금속의 시편을 부식액 속에서 인위적으로 포텐시오스타트(Potentiostat)라는 장치를 이용하여 분극을 시키면서 전위에 따른 전류의 변화를 플로트한 곡선을 분극 곡선(Polarization Curve)이라고 하는데, 이 분극 곡선은 금속의 부식을 연구하는데 매우 중요한 역할을 한다. 실제 설비의 자연 전위를 기준 전극을 이용하여 금속의 부식 전위를 측정하여 분극곡선과 비교하여 보면 그 금속이 비활성, 활성, 부동태 또는 과부동태 등의 어느 상태에 있는가를 파악할 수 있고 이에 따라 금속이 방식이 되고 있는지, 균일 부식이 일어나고 있는지, 양호한 내식성을 보유하고 있는지, 공식이 일어날 우려가 있는지, 용력부식균열이 일어날 우려가 있는지 등을 파악할 수 있다. 지하 매설물이나 해양구조물과 같이 음극 방식 (Cathodic Protection)을 하는 장치에 대하여 제대로 방식이 되고 있는지를 확인하는데 필수적으로 전위의 감시가 이용되고 있다.

### 3.6 교류 임피던스법 (AC Impedance)

교류 임피던스법은 분극저항법의 일종이나 위에서 설명한 분극저항법에서는 10mV 정도의 직

류를 이용하여 분극저항을 측정하는데 비하여 고주파(약 10,000 Hz)로부터 저주파(약 0.1 Hz)의 교류를 이용한다는 차이가 있다. 그림 6에 보인 것과 같이 각 주파수에서 얻은 임피던스를 실수축과 허수축에 따라 플로트한 다음 분극저항과 용액저항을 각각 구한다. 직류법이 장치가 단순하고 사용이 간편한 반면 증기 용축수와 같이 용액의 전기 저항이 매우 클 경우에는 오차가 크게 되는 단점이 있으나 교류를 이용하면 용액 저항을 배제할 수 있는 장점이 있어서 점차 사용이 늘고 있는 추세이다. 그러나 고가의 장비와 복잡한 계산 과정과 전문적인 해석 능력을 요구하기 때문에 아직은 보편화되고 있지 못하나 최근에는 직류법에서 사용한 프로브와 동일한 프로브를 사용하면서 컴퓨터를 이용하여 간편하게 용액 저항을 보정하는 제품이 상품화되어 있다.<sup>[9]</sup>

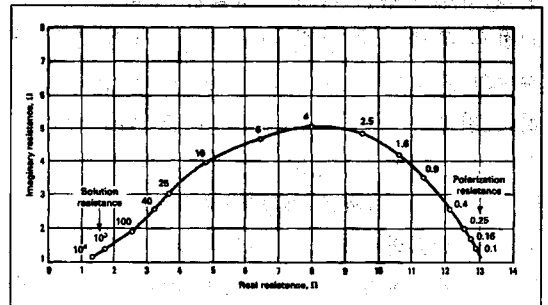


그림 6. AC 임피던스 데이터, 숫자는 Hz로 표시한 주파수

### 3.7 전기화학적 노이즈(Electrochemical Noise)

부식되고 있는 금속과 부식이 되지 않는 금속, 예를 들면 백금 전극간에 적당한 커패시터와 리지스터를 연결하고 부식 금속 전극의 순간적인 전위 변화 즉 노이즈를 기록하면 부식 억제제에 의하여 부식이 되지 않을 때는 노이즈가 없는데 비하여 부식억제제가 없을 경우에는 많은 노이즈가 일어나는 것이 알려졌다. 이러한 현상을 이용하여 지하에 매설된 케이블이나 파이프, 콘크

리트 내의 철근, 미생물에 의한 부식을 감시하는 장치를 개발하는 연구가 진행 중이나 아직은 실용화되고 있지 못하다.

### 3.8 수소 침투 모니터링

비산화성 산성의 부식 용액 중에서는 수소가 음극 반응의 부산물로 생성되는 것에 착안하여 이 방법이 고안되었다. 용기 내부의 부식으로 인하여 생성된 수소 원자는 벽을 관통하여 확산되어서 용기의 외부 표면에서 발산된다. 그림 7에 보이는 것과 같은 수소 탐지 프로브를 용기 외면에 부착시켜서 포집한 수소를 산화시키는데 필요한 전류의 양이 내면의 부식속도에 비례한다. 이 방법은 온도가 상온에 가깝고 수소 확산속도가 큰 경우에 활용될 수 있는데 가장 많이 사용되는 용도는 황화수소와 물에 의한 가스 배관의 부식 감시이다. 이 방법의 장점은 용기의 벽을 뚫지 않아도 된다는 것이다. 이 방법은 부식 반응에서 발생된 수소가 내부에서 수소 원자로 방출되지 않고 전부 벽을 통해 침투 확산된다고 가정하는 것으로서 황화수소가 존재할 때에 해당된다. 미량의 황화물이나 사이아나이드가 존재하는 경우에는 발생하는 수소가 철강재료의 내부로 흡수되어 침투하여 수소취성과파괴 문제를 일으킬 수도 있기 때문에 수소 탐촉자를 사용하여 철강재의 내부로 침투하는 수소의 양을 측정하여 감시할 수 있다.

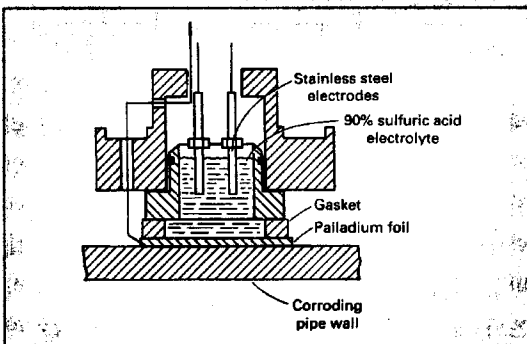


그림 7. 팔라듐 박막 수소 탐촉자

### 3.9 음향 방출 (AE)

금속에 부식이 일어나고 있을 때 발생하는 낮은 파장의 음향을 연구하면 부식 과정을 이해하거나 재료를 평가하는데 매우 유용하다. 용력부식균열이나 수소로부터 유도되는 균열의 경우 불연속적인 높은 파장의 음향 방출이 일어나는데 이것은 대형의 구조물에서 음향이 센서에 도달하기 전에 많이 약화되더라도 쉽게 탐지될 수 있을 정도이다. 그러나 단지 양극 용해만이 부식의 전부라면 탐지할 수 있을만한 음향의 방출은 없다. 주기적인 설비의 음향 방출 탐지에 의하여 이미 발생한 부식 손상을 발견할 수 있으며 전기 화학적 방법에서 발견하기 힘든 균열 발생 부식을 탐지할 수 있기 때문에 AE 법은 전기 화학적 부식 감시기술과 상호 보완적인 역할을 할 수 있다.

위에서 설명한 초음파 탐상법(UT) 이외에도 많은 종류의 비파괴검사(NDT) 방법이 부식 손상을 평가하는데 사용된다. 방사선법(RT), 자분 탐상법(MT), 와류법(Eddy Current), 염료 침투법(PT) 등은 화학공장에서와 같은 생산설비나 장치가 안전하게 사용할 수 있는가를 판단하는데 필요한 근거를 제공하는데 주로 사용되고 부식을 온라인으로 감시하는 용도로는 아직 널리 사용되고 있지 않다.

### 4. 냉각수 시스템에 부식모니터링 기술의 적용

국내의 냉각수는 하천수에 전적으로 의존하는 형편이어서 하천 주변의 지질이나 길이에 의해서 하천수의 수질이 결정된다. 최근 5년간 전국 평균 강수량이 우리나라 평균 강수량의 60~85%로 감소하고 계절적, 지역적으로 강수량이 편중되어 갈수현상이 지속되고 하천수의 오염은 증가되며 유지용수는 더욱 부족하다. 전체적으로 국내 농업용수는 절대량이 부족한 상태이므로

폐수 처리된 배출수를 용수로 재활용하거나 냉각수의 경우 농축배수를 상승시켜 운전하는 경향이 크다. 냉각수를 고도이용을 실시하는 경우 용존염류의 농축에 의한 수질이 악화되어 부식장애, 스케일 장애, 파울링 장애 등을 발생하여 열교환기의 효율저하, 열교환기의 누설, 재질 강도저하, 부식촉진, 처리약품의 흡착 및 낭비, 슬러지의 축적 등의 운전상의 문제점을 낳는다. 이와 같은 부식장애는 냉각수계 설비의 수명 단축, 조업효율 저하, 환경오염 및 고온 고압의 냉각수계의 사고발생은 인명사고의 위험을 가지고 있다.<sup>[10-14]</sup>

운전중인 설비나 플랜트의 조기손상이나 임의손상, 사고 등을 부식/스케일 온라인 모니터링, 부식환경을 모니터링하여 사고 예방, shutdown에 의한 검사나 비파괴검사 일정 확립에 이용하고 부식과 스케일 방지를 위한 수처리 약품의 적절성, 냉각수의 사용여부 결정, 부식과 스케일 감시를 위하여 모니터링 기술을 이용한다(그림 8). 모니터링 방법의 선택은 보호하고자하는 설비의 재료, 환경, 기술적 여건 등에 따라 이루어져야 하지만 모두 장단점과 나름대로의 한계를 가지고 있으므로 한가지 감시 기술에만 의존하게 되면 실제 현상을 잘못 판단할 경우가 많다. 부식 모니터링에 의하여 이상이 발견되거나 또는 주기적인 점검을 통하여 직접적으로 구조물의 각 부위를 진단, 보수 계획 수립 등을 행하여 설비 효율 증대, 장수명화를 이룰 수 있다.

시뮬레이션 냉각수 시스템(그림 9)은 실제가동 중인 설비의 안정성과 신뢰성을 평가할 수 있을 뿐만 아니라 가속실험을 통한 예측이 가능하다. 가속실험을 온라인 모니터링하기 위해서는 a) 작동설비에 영향을 주는 문제의 조기 발견, b) 냉각수 처리 프로그램의 선택적 조사, c) 좀더 심각한 조건하에서 작동 공정설비의 실용성 시험 등을 고려하여 설계 및 실험을 행하여야 한다.

냉각수시스템의 온라인 모니터는 시간에 대한

총열전달계수, 파울링 함수, 온도, 부식속도, 전도도, 산도, 용존산소량 등 연속적인 데이터를 제공하며 두 개 또는 그이상의 변수간의 상관관계는 유용한 정보를 준다.

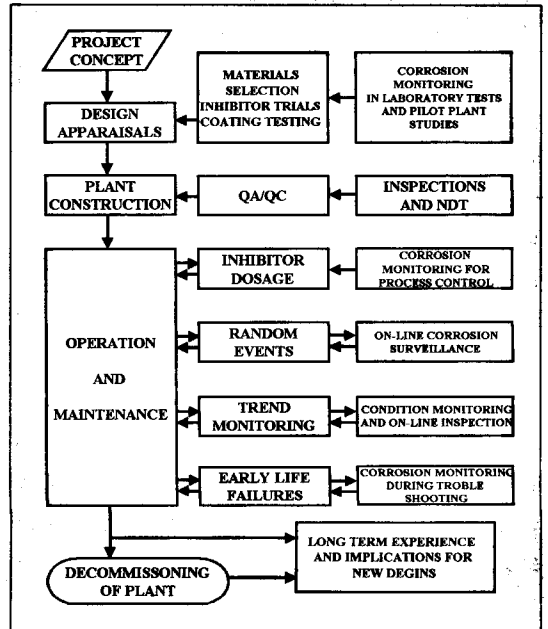


그림 8. 석유화학 플랜트나 설비에 부식 및 스케일 모니터링 기술 이용

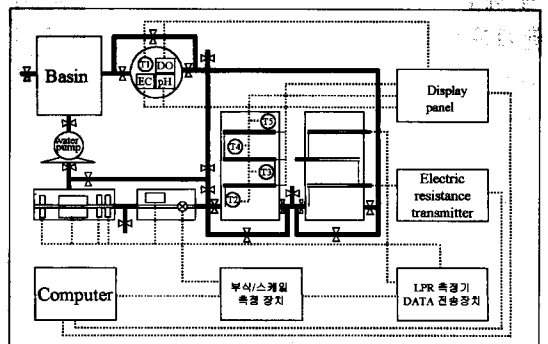


그림 9. 부식과 스케일 온라인 모니터링 기술 적용을 위한 시뮬레이션 냉각수 시스템

파울링과 부식에 의한 pH와 전도도의 변화를 측정, 열전달계수 변화, 표면효과 측정, 냉각수의 온도 등의 측정으로 공정상 누수와 pH 침식과 같은 system upset을 초기상태에서 결정하는 예

측의 도구로 온라인모니터링 기술의 이용이 가능하다. 열전달계수와 부식속도, 처리 변화는 실제 공정 조절에 이용하기에 매우 느리게 응답한다. 그러나 pH 조절기에 의한 산의 자동조절과 전도도 조절기에 의한 blowdown은 정립 가능하다.<sup>[15-18]</sup>

온라인 부식모니터링의 "control"은 사용자의 몫이다. 사용자의 system upset, blowdown 시기, 화학수처리 레벨 등의 신속한 결정과 대처가 요구된다. 그러므로 사용자의 훈련은 최적의 모니터링을 수행하기 위하여 요구된다.

## 5. 결 언

부식 감시 기술은 부식 환경에 노출되어 있는 생산 설비나 구조물들의 지속적인 성능 발휘와 안전을 기하기 위한 중요한 요소 기술이다. 공장의 설계 단계에서부터 부식 감시 장치의 설치를 위한 고려가 이루어져야 한다. 파일롯 플랜트나 시범 플랜트에서는 부식 감시가 더욱 필수적이다. 부식 감시를 통하여 과도하게 고가의 재료를 사용하는 것을 방지할 수 있고, 간헐적으로 발생하는 부식 문제를 해결하는데도 유용하다. 많은 부식 감시기술 중에서 주어진 장치, 재료와 부식 분위기에 따라 가장 적합한 것을 선택하여 사용해야 하며 특히 두 가지 이상의 방법을 동시에 적용하여 획득하는 정보의 신뢰성과 정확성을 높일 필요가 있다.

## 참 고 문 헌

[1] A. N. Rothwell, "Corrosion Control Strategies Using Integrated Corrosion Monitoring Systems," Proceedings of International Symposium on Plant Aging, 1995.  
 [2] A. F. Denzine, "An Improved Rapid Corrosion Rate Measurement Technique for All Process Environments," Corrosion/97,

Paper No.287  
 [3] D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Prentice Hall, 1996.  
 [4] F. Mansfeld, Advances in Corrosion Science and Technology, Plenum Press, 1976.  
 [5] Cooper, G.L. "Sensing Probes and Instruments for Electrochemical and Electrical Resistance Corrosion Monitoring," In Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Nondestructive Testing and Electrochemical Methods," ASTM STP 908, ASTM, pp.237-250, 1984.  
 [6] Dean, S.W. "Overview of Corrosion Monitoring in Modern Industrial Plants," In Corrosion Monitoring in Industrial Plants Using Nondestructive Testing and Electrochemical Method, ASTM STP 908, pp.197-219, 1984.  
 [7] Keith B. Oldham, Florian Mansfeeld, "Corrosion rates from polarization curves : A new method, Corrosion Science," Vol. 13, pp.813-819, 1973.  
 [8] Yeske, R.A., "Electrochemical Techniques for Monitoring Corrosion Rates in Simulated Kraft White Liquors," ASTM STP 908, pp.266-288, 1986.  
 [9] Kellner, J.D., "Computer-Controlled AC Impedance Measurements for the Determination of Water Penetration of Anticorrosion Coatings," ASTM STP 908, pp.374-385, 1984.  
 [10] B.L. Libutti, "Use of a new Fouling Monitor in Development and Application of Cooling Water Treatments", CTI journal 3, 1, pp.53-58, 1992.  
 [11] Feltzin AE, Garcia H and Lacava (1988) Avoiding fouling and corrosion in open, recirculating cooling water systems : the

- expert system approach, *Materials Performance*, 57-61, June 1988.
- [12] On-Line Monitoring of Corrosion in Plant Equipment, ASTM G98-90.
- [13] Denman, W.L., C.B. Friedman. "The Evaluation on Cooling Tower Corrosion Inhibitors." *Corrosion* 13, 3, pp.49-55, 1957.
- [14] Freedman, A.J., Et al. "An Electrical Resistance Method of Corrosion Monitoring in Refinery Corrosion." *Corrosion* 14, 4, pp.29-32, 1958.
- [15] Krisher, A.S. "NACE Standard Heat Exchanger Monitors Cooling Tower Corrosion." *Materials Protection* 4, 8, pp. 73-79, 1965.
- [16] Jones, C.A. "A Cooling Tower Pilot Plant for Evaluating Non-chromate Water Treatment Programs." CTI, paper TP-84-14. Houston, TX: CTI, 1984.
- [17] Libutti, B.L. "Use of a New Fouling Monitor in Development and Application of Cooling Water Treatments." *CTI journal* 3, 1, pp.53-58, 1988.
- [18] Marsh, G.A., E. Schaschi. "Instantaneous Corrosion Rate Measurements and their Use in the Study of Corrosion Inhibitors." 29th API Midyear Meeting, American Petroleum Institute(API), held May 11, 1964, Section III, Vol.44. Washington, DC: API, pp.166-171, 1964.