

低合金 鋼管의 蝕腐에 미치는 合金元素 및 열처리의 影響

李 鍾 權·張 道 淵*·白 東 基**

순천향대학교 재료공학과

*한국기계연구소 표면공학실

**부산파이프 기술연구소

Effect of Alloying and Heat Treatment on the Grooving Corrosion Resistance of Low Alloy Steel Pipes

J. K. Lee, D. Y. Chang*, D. K. Baek**

Dept. of Materials Engineering, Soonchunhyang Univ.

**Surface Engineering Laboratory, KIMM*

***Technical Research Institute, Pusan Pipe Co.*

Grooving corrosion resistance of ERW(Electrical Resistance Welding) SPH T-2 steel pipes was investigated by potentiostatic experiment at -600mV vs. SCE in 3% NaCl solution. To improve the grooving corrosion resistance, various pipe manufacturing processes were studied, such as heat treatment, hot forming, welding process and alloying effects. Post weld heat treatment and hot forming could improve the corrosion resistance of ERW steel pipes by a factor of two. Induction welding could not have considerable effects. The modification of chemical composition was the best way among the tested process. Addition of Ni and Cu and reduction of sulfur below 0.005% (PSP-GR2) completely inhibits the grooving corrosion. The results were explained by galvanic corrosion, which were confirmed by chronopotentiometry and zero resistance ammeter experiments.

1. 서 론

일반 배관용 강관의 원재료 “강관용 열간압연 탄소강 강재(JIS G 3132)”의 인장강도 340N/mm^2 인 SPH T-2 강관은 전기저항 용접으로 강관을 제조할 때 용접부와 열영향부는 급냉 및 급열을 받기 때문에 모재부와는 다른 조직을 갖는 동시에 잔류응력이 국부적으로 남아 있게 된다. 이와같이 용접부와 모재부의 조직 및 화학적 조성이 다르게 되면 전기화

학적으로 활성이 큰 용접부에서 부식이 진행되는 galvanic 부식에 의하여 용접부가 깊게 파여지는 홈 모양의 부식이 일어나 강관은 예상되었던 수명보다 조기에 파괴가 일어난다.^{1,2)}

이러한 현상을 개선하기 위하여는 열처리 및 합금성분에 의한 특성 개선이나 기타 제조법의 변경, 방청도장 등을 하는 방법들이 제안되고 있다. 이들중 열처리법은 조직의 차이나 잔류응력 및 자연전극전위의 차를 경감시켜 홈부식을 억제시키나 근본적인

대책은 되지 않는다.^{3,4)} 또 용접부가 없는 seamless 강관의 사용은 腐蝕을 일으킬 염려는 없으나 경제적인 면과 공정의 난이도 등에서 제약을 받는다. 강관내를 통과하는 수용액중에 부식억제제를 첨가하는 방법도 있으나 억제제 농도조절과 유지관리에 고도의 기술이 필요하다. 따라서 합금성분에 의하여 腐蝕을 억제하는 방법이 매우 효과가 높은 방법으로 평가되고 있다. 즉, 腐蝕을 일으키는 황의 농도를 낮추거나 부식억제에 유효한 원소인 Cu, Ni, Cr, As, 珉토류 금속 등을 첨가하여 腐蝕의 생성과 성장을 억제하는 방법이다.^{3,4,5)}

본 연구에서는 전기용접된 SPH T-2 강관의 腐蝕을 억제하기 위하여 진공탈가스처리(RH treatment) 및 Ca처리를 실시하여 개재물을 구상화시키고 S의 농도를 0.005% 이하로 낮추고 Ni과 Cu를 0.2% 정도 첨가한 소재로 제조된 강관(PSP-GR2*)의 腐蝕 저항성을 정전위법으로 촉진실험하여 측정하고 그 결과를 개선하지 않은 강관과 비교하여 腐蝕을 개선하는 방법을 얻고자 하였다. 또 강관의 제조공정이 腐蝕에 미치는 영향을 연구하였다.

2. 실험방법

Table 1에 본 실험에 사용된 SPH T-2와 PSP-GR2의 화학조성을 나타내었다. 위의 2가지 강종으로 강관을 제조하였으며 제조공정과 열처리의 영향을 조사하기 위하여 Table 2와 같이 5가지 시험조건을 선정하였다. Table에 나타난 바와 같이 A 조건은 4 inch 직경의 모관을 접촉에 의한 전기저항용접으로 제조한 것이고 B는 A의 조건으로 제조된 모관을 900℃로 가열후 공냉한 것, C는 A 조건으로 제조된 모관을 1000℃에서 SRM(size reduction mill)으로 직경을 27mm로 감소시킨 것, D는 용접방법의 차이에 따른 내식성의 변화를 조사하기 위하여 접촉저항용접이 아닌 유도전류에 의한 전기저항용접으로 강관을 제조한 것, 그리고 E 조건은 D 조건으로 제조된 강관을 900℃로 가열후 공냉한 것이다. 이와같이 선정된 5가지 공정으로 제조된 pipe에 대하여 腐蝕 저항성을 평가하기 위하여 Fig. 1과 같이 potentiostat을 이용한 촉진부식 시험을 하였다. 촉진 부식 시험은 실온의 3% NaCl 수용액에서 수행하였고 실험시간은 144시간(6일간)이었다. 시편에 인가된 전압은 모든시편에 공히 -600mV vs. SCE로 유지

Table 1. Chemical composition of specimen

| | (wt %) | | | | | | | |
|---------|--------|-------|------|-------|-------|------|-------|--------|
| | C | Si | Mn | P | S | Ni | Cu | Ca |
| SPH T-2 | 0.060 | 0.018 | 0.36 | 0.019 | 0.015 | 0.10 | 0.053 | <0.001 |
| PSP-GR2 | 0.059 | 0.22 | 0.45 | 0.017 | 0.003 | 0.18 | 0.19 | 0.004 |

Table 2. Description of test condition

| | |
|----|--|
| -A | 4" diameter parent tube welded by electrical resistance method |
| -B | A+900℃ normalizing |
| -C | A+reducing diameter to 20φ with SRM |
| -D | 50φ tube welded by induction heating |
| -E | D+900℃ normalizing |

S- : conventional SPH T-2 steel

M- : modified SPH T-2 steel(PSP-GR2)

* 상표명

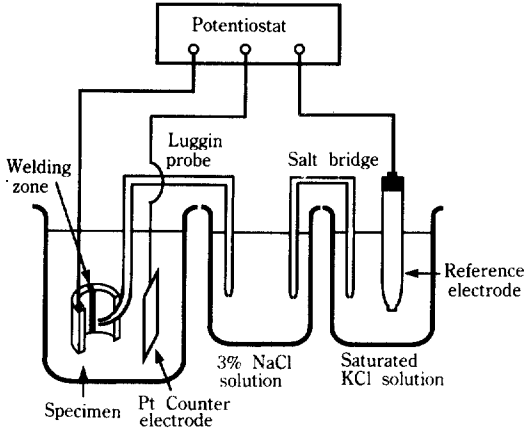


Fig. 1. Experimental apparatus for grooving corrosion test.

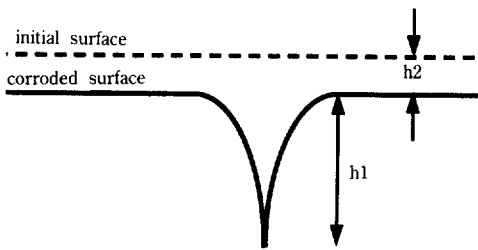


Fig. 2. Cross section of corroded specimen.

하였고 시험후의 무게차, 두께변화, 그리고 용접부의 홈 깊이를 측정하여 홈부식 감수성을 구하였으며 이 때 홈부식 감수성을 정량적으로 표현하기 위하여 Fig. 2와 같은 방법으로 홈부식 감수성지수 α 를 도입하였다. α 는 용접부가 모재부에 비하여 몇 배나 침식되었는가를 나타내는 지수로 다음과 같이 표현된다.⁴⁾

$$\alpha = \frac{h_1 + h_2}{h_2} = 1 + \frac{h_1}{h_2}$$

h_1 : 홈깊이

h_2 : 모재부의 감소된 두께

위의 식에서 알 수 있는 바와 같이 용접부에 국부적으로 홈부식이 일어나지 않을 경우 ($h_1=0$)에 α 는 1이고 홈이 깊게 생길수록 α 값은 커지게 된다.

용접부와 모재부의 부식속도의 차이에 의해 홈부식이 일어나는 원인을 둘사이의 전기화학적 전위차이에 기인한 것으로 생각하고 이것을 확인하기 위하여 3% NaCl 수용액에서 각 부위에 해당하는 시편의 자연부식전위를 측정하고 두시편을 접촉시켰을 때 발생하는 갈바닉 전류를 ZRA(zero resistance ammeter)로 측정하였다. 이때 용접부에 해당하는 부위의 시편은 시료를 용접부의 길이 방향으로 절단연마한 후 호마이크 수지로 마운팅하여 용접부 위만 노출되도록 하였다. 용접부여부는 현미경 조적으로 확인하였다. 모재부의 시편도 용접부와 동일한 방법으로 제작하였으며 노출되는 면적은 1cm^2 가 되도록 하였다. 실험시 자연부식전위와 전류는 15시간 이상 연속하여 측정하였다. 갈바닉 부식시 부식 전류의 측정은 electrometer나 전류계 이용시 있을 수 있는 기기의 회로내부저항에서 생기는 오차를 없애고 순수 부식전류를 측정하기 위하여 ZRA를 사용하였다. Fig. 3에 ZRA 실험장치의 개략도를 나타내었다.

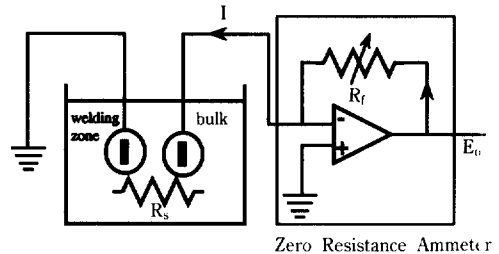


Fig. 3. Schematic diagram of galvanic corrosion test set-up.

3. 결과 및 고찰

3.1 SPH T-2 강관의 홈부식

Table 3에 부식시험 결과를 요약하였으며 부식 깊이, 무게감소, 홈깊이와 함께 홈부식 감수성지수 α 를 나타내었다. Photo. 1은 SPH T-2 강종에 있어서 처리조건에 따른 홈부식의 상태를 나타낸다.

A의 pipe는 접촉전기저항용접에 의하여 제조된

Table 3. Result of accelerated corrosion test

| Alloy | Condition | Specimen Weight(g) | Weight Reduction(g) | Corrosion Depth(mm) | Groove Depth(mm) | | α |
|-------|-----------|--------------------|---------------------|---------------------|------------------|------------|----------|
| | | | | | inner side | outer side | |
| S | A | 9.792 | 1.318 | 0.16 | 0.20 | 0.23 | 2.35 |
| | B | 9.420 | 2.546 | 0.31 | 0.07 | 0.08 | 1.24 |
| | C | 7.939 | 1.268 | 0.15 | 0.06 | 0.07 | 1.40 |
| | D | 11.740 | 1.459 | 0.15 | 0.19 | 0.22 | 2.39 |
| | E | 11.022 | 3.972 | 0.41 | 0.15 | 0.21 | 1.44 |
| M | A | 9.424 | 2.507 | 0.30 | - | - | 1.00 |
| | B | 9.140 | 1.530 | 0.19 | - | - | 1.00 |
| | C | 8.118 | 1.885 | 0.22 | - | - | 1.00 |
| | D | 14.876 | 2.824 | 0.22 | 0.06 | 0.07 | 1.29 |
| | E | 13.914 | 2.518 | 0.21 | 0.05 | 0.06 | 1.24 |

S ; SPH T-2

M ; Modified SPH T-2(PSP-GR2)

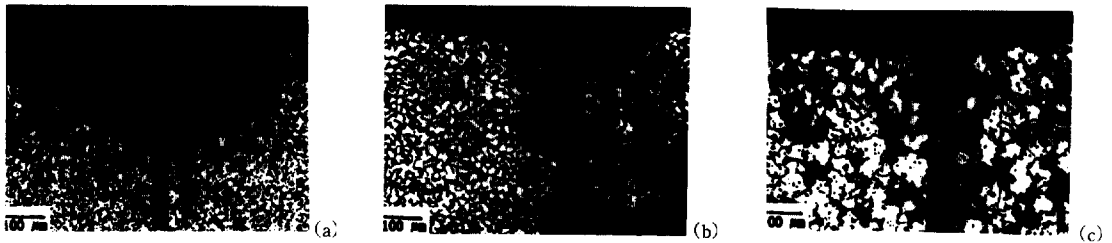


Photo 1. Photographs of grooves of SPH T-2 a) S-A specimen b) S-B specimen c) S-C specimen.

모관으로 흠부식이 매우 크게 일어났으며(Photo. 1 (a)) 감수성지수는 2.35이었다.

열처리한 B조건에서는 흠부식이 완전히 억제되는 않았으나(Photo. 1(b)) 감수성지수가 1.24로 열처리를 하지 않는 시편보다 현저하게 개선된 것을 알 수 있다. 이와같이 열처리에 의하여 흠부식이 상당히 억제되는 것은 Photo. 1(b)에 나타난 바와 같이 열처리에 의하여 용접부의 조직이 모재부와 거의 동일한 결정입도와 pearlite 분포를 갖는 조직을 가지며 용접시간이 짧은 급냉에 의하여 형성된 비평형상태의 용접부 내부의 FeS, 황 등도 MnS 등으로 변화여³⁾ 용접부와 모재와의 부식전위차이가 감소하여 용접부의 부식이 적어지기 때문으로 생각된다. Photo. 1(a)는 용접조직을 그대로 갖고 있으나

열처리후인 Photo. 1(b)에서는 정상조직으로 바뀐 것을 알 수 있다.

C 조건은 A 조건으로 제조된 모관을 1000°C에서 SRM 공법으로 구경을 줄인 것으로 이때 용접부의 열간가공과 열에 의한 조직변화가 일어나게 되어 모재부와 용접부의 조직차이가 적어지며 따라서 흠부식 감수성지수도 1.40을 나타내며 이는 아무런 처리를 하지 않은 A조건의 시편보다도 부식저항이 개선된 것을 알 수 있다(Photo. 1(c)). 이것은 SRM 공정에서 구경을 줄이기 위하여 1000°C로 가열하여야 하므로 900°C로 열처리한 것과 거의 비슷한 저항성을 갖는 것으로 생각된다. 일반적으로 열간가공에 의하여 용접부의 조직이 파괴되어 내식성이 모재부와 비슷하게 되어 용접부의 내부부식성이 열처

리만 한 것보다 개선될 것으로 생각되었으나 작으나마 오히려 나쁜 결과가 얻어졌다. 하지만 다른 lot에서 채취하여 만든 시편으로 동일 실험을 하였을 때는 normalizing한 것보다 SRM으로 제조한 시편의 내식성이 더 좋은 것으로 나타난 보고도 있어⁶⁾ lot에 따라 차이를 보이는 것을 알 수 있다.

D 시편은 강관 제조시 용접공정을 접촉저항법(A, B, C 시편)이 아닌 유도전류에 의한 전기저항용접법을 사용한 시편이다. 용접공정은 A와 달랐지만 α 값은 거의 비슷하였다. D 시편을 900°C로 가열하여 공냉한 것이 E 시편이며 α 값은 1.44로 열처리하기 전보다 많이 개선된 것을 알 수 있다. D와 E조건에서와 같이 유도가열용접시 작으나마 A, C 조건보다 α 값이 조금씩 크게 나타났는데 이것은 접촉저항용접시와 유도가열용접시 용접입열량에 있어서 차이가 있었기 때문일 것으로 추측된다.

3.2 Modified SPH T-2 강관의 흠부식

앞의 결과에서 용접법을 접촉저항식에서 유도전류식으로 변경하는 것은 내식성 개선에 큰 영향을 주지 못하는 것으로 나타났으며 이에 따라 합금성분 조절에 의한 흠부식의 억제효과를 조사해 보았다.

기존의 SPH T-2를 개선하기 S의 농도를 0.005% 이하로 낮추고 Ni와 Cu를 0.2% 첨가한 재료로 제조된 Modified SPH T-2 강관(상품명: PSP-GR2)으로 3.1절에서 행한 A, B, C, D, E의 5가지 조건으로 흠부식 실험을 하였다. 그 결과를 Table 3에 MA, MB, MC, MD, ME 등으로 나타내었다.

Photo. 2는 MA~MC시편의 흠부식 시험후의 용접부의 단면사진인데 MA조건의 시편은 A조건과 성분의 차이가 있을 뿐 같은 조건으로 제조된 강관임에도 불구하고 흠부식의 흔적은 발견되지 않았다. 단면조직을 관찰하면 용접부에 흠모양의 흔적이 있으나 용접부 외의 부위에도 이와 유사한 흔적이 산재하므로 이를 흠부식으로 간주하기 곤란하여 이들 시편에서는 흠부식이 발생하지 않은 것으로 하였다. 만약 이들을 흠으로 간주할 경우 그 깊이는 25 μ m로 흠부식 감수성지수 α 는 1.08에 해당하며 이 값은 거의 1에 가까워 흠부식이 일어나지 않은 것으로 간주해도 큰 무리가 없다고 할 수 있다. MB, MC 조건에서도 MA와 마찬가지로 흠부식이 생성되지 않았으며 α 값은 1.00이었다. 이들 MA와 MB 조건에서 알 수 있는 바와 같이 SPH T-2에 합금 성분을 조절하였을 때 흠부식억제에 매우 뛰어난 효과를 갖는다는 것을 알 수 있다. MD 시편은 MA와 다른 용접조건으로 제조된 것인데 흠부식이 상당히 일어났으며 α 값은 1.29이었다. 물론 이 값은 원래의 D 시편의 2.39에 비하여는 현저히 개선된 값이나 MA시편처럼 완전한 흠부식 억제효과는 얻어지지 않았다. 마찬가지로 용접조건인 ME시편에서도 E보다는 흠부식이 적게 일어났지만 MB의 경우와 같이 완전히 억제되는 않았다. 흠의 모양에 있어서는 얇고 넓게 퍼져있는 완만한 형상을 보여주고 있어 실제 사용시에 SPH T-2 강관보다는 응력집중효과도 적고 완만한 형상을 보여주고 있어 실제 사용시에 SPH T-2 강관보다는 응력집중효과도 적고 흠이

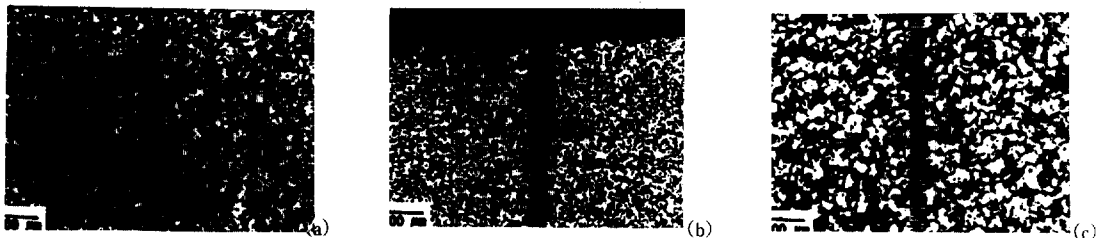


Photo 2. Photographs of PSP-GR2 tube after grooving corrosion test. a) M-A specimen. b) M-B specimen. c) M-C specimen

앞으므로 수명향상에 큰 효과가 있을 것으로 생각된다. 이와 같이 A, B, C 시편과 D, E 시편 사이에 열처리와 합금원소 첨가에 의하여 흠부식에 미치는 영향이 다른 것은 제조방법 즉 용접방법의 차이 때문이다. 즉 직접접촉저항법 혹은 유도전류법에 의한 용접방법의 차이에 따라 입열량, 열영향부의 넓이, 냉각속도, 금속 미세조직, inclusion, 합금원소의 유실, MnS의 type 등 많은 변화가 생길 수 있으므로 이들 중 몇가지가 복합되어 나타난 것으로 생각된다.

3.3 모재부와 용접부의 galvanic 부식

이와 같이 용접부에서 발생하는 국부부식은 용접부와 모재부와의 조직차이에서 생기는 전위차에 의한 갈바닉 부식으로 생각되며 이의 확인을 위하여 시편 A와 시편 MA 두 종류의 모재부 및 용접부의 전위 변화를 각각 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에 나타난 바와 같이 개선재와 일반재, 모재부와 용접부 모두 시간이 지남에 따라 전위는 active 방향으로 이동되었다. SPH T-2의 경우 침적 초기부터 12시간까지는 용접부의 전위가 모재부보다 active하였으나 그후에는 오히려 전위가 역전되어 모재부가 용접부보다 active하게 되는 것을 알 수 있다. SPH T-2의 성분을 개선한 PSP-GR2에서는 용접부의 전위가 모재부보다 귀하게 되어 용접부보

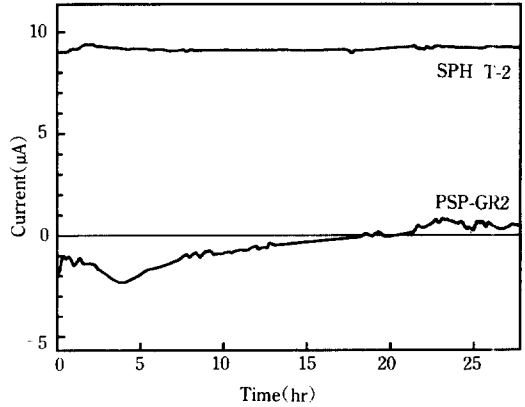


Fig. 5. Current-time curve.

다 모재부위에서 갈바닉 부식이 일어날 것으로 예측된다.

그러나 모재부와 용접부의 전위차이가 10~30 mV로 크기가 작고 SPH T-2에서는 시간이 지남에 따라 전위의 역전 현상이 일어나므로 이것만으로 용접부의 흠부식이 갈바닉 부식에 의한 것으로 생각하기 어려우므로 이를 확인하기 위하여 ZRA(zero resistance ammeter)로 용접부와 모재부 사이에 흐르는 전류를 측정하여 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. SPH T-2에서는 용접부와 모재부 사이에 흐르는 전류가 시간이 지나도 거의 변화없이 9 µA를 유지하여 용접부에서 부식이 일어나는 것을 확인할 수 있었다. PSP-GR2 시편에서는 전류의 부호가 반대가 되어 용접부가 음극, 모재부가 양극이 되어 모재부에서 부식이 일어나는 것을 알 수 있었다. 그러나, 시간이 지날수록 전류는 작아지다가 20시간이 지난 후에는 전류의 부호가 반대가 되는 현상이 일어났다. 하지만 용접부가 양극이 되더라도 흐르는 전류의 크기는 최대 2 µA 이하로 SPH T-2에 비하여 매우 작은 것을 알 수 있다. 즉 SPH T-2 시편은 용접부와 모재부의 전위차에 의한 galvanic 부식이 일어나서 용접부는 부식이 촉진되고 모재부는 상대적으로 부식으로부터 보호되며 PSP-GR2 강관은 모재부와 용접부의 전위가 변화되어 일정치 않지만 대체로 모재부가 양극이 되어 부식이 일어나게 되고

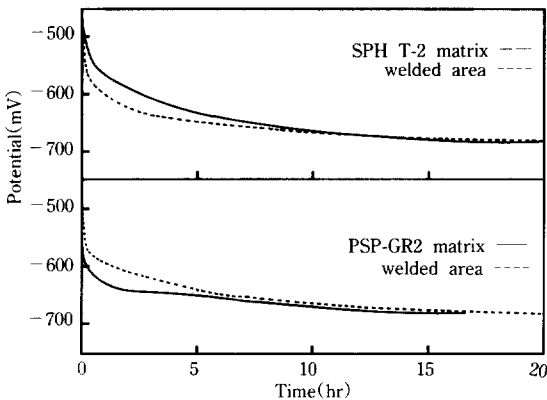


Fig. 4. Potential-time curve.

게다가 대양극 소음극이되어 국부부식은 심각하게 일어나지 않는 것으로 생각된다.

4. 결 론

SPH T-2 소재의 흠부식 저항성을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 전기저항 용접된 SPH T-2 강관은 용접부와 모재부와의 조직차이에 따른 galvanic 부식으로 인하여 국부적인 흠부식이 일어났다. 이와같은 흠부식은 900°C로 열처리하거나 SRM으로 열간가공하였을때 흠부식이 상당히 개선되었으나 완전히 억제되지는 않았다.

2. SPH T-2 소재에 Cu와 Ni을 약 0.2% 첨가하고 S의 농도를 0.005% 이하로 낮춘 소재로 제조된 modified SPH T-2 강관(PSP-GR2)은 흠부식이 일어나지 않았으며 이는 합금성분에 의해 용접부의 전

위가 모재부보다 귀하게 되고 전위 차이도 감소되어 galvanic 부식이 억제되었기 때문이다.

참 고 문 헌

1. Katsumi Masamura, Iwao Matsushima, 防飾技術, **31**(5), 332 (1982).
2. 난방용온수매관의 부식원인 분석, 한국기계연구원 보고서, 1987년 3월.
3. 電縫鋼管の 溝飾について 川崎製鐵株式會社 Report, 1981. 5.
4. 내 구상부식 전봉강관 '미즈논'에 대해서, 日本鋼管 技術資料 No. 211-040, 1987. 5.
5. Chuichi Kato, Yasuo Otoguro and Satoshi Kato, 鐵と鋼, **63**(1), 130 (1977).
6. 부산파이프 보고서, 백동기 외, (1990).