

전봉강관 홈부식의 전기화학적 분석 연구

성희준* · 정영복** · 이병우*** · 서도수 · 이광학 · 김홍식

*현대중공업(주), **현대강관(주), ***부경대학교, 울산대학교 금속공학과

Electrochemical Study on Grooving Corrosion in the Weld Metal of ERW Carbon Steel Pipe

H. J. Sung*, Y. B. Jung**, B. W. Lee***, D. S. Seo, K. H. Lee, H. S. Kim

*Hyundai Heavy Industry, **Hyundai Pipe, ***Pukyong National University

Department of Metallurgical Eng., University of Ulsan

Optical observation of microstructure and electrochemical analysis of ERW carbon steel pipe containing spherical calcium sulfide as sulfide inclusion in artificial sea water(3.5wt.% NaCl solution) have been conducted. Open circuit potential(O.C.P) of the cross section of the base metal measured at steady state condition was about -760mV SCE which is concurrent to that of the weld metal, while the O.C.P of the surface of base metal was -720mV SEC which is more noble than that of the cross section of the base metal. The direction of metal flow line in HAZ of ERW pipe shifted normal to the inner(or outer) surface of pipe by plastic deformation during welding. Thus, the metal flow line in HAZ was exposed to the corrosion environment by cutting the weld bead of ERW pipe. Therefore, the O.C.P of the base metal surface was 40mV more noble than that of the weld metal and HAZ of ERW pipe. Corrosion potential of base metal obtained by half cycle polarization in artificial sea water was 30 to 80mV higher than that of weld metal of ERW pipe. Accelerated corrosion test by constant current density of 10 to 25mA/cm² developed groove at weld metal of ERW pipe and the measured grooving factor was about 1.5.

Keywords : grooving corrosion, ERW steel pipe, corrosion potential, open circuit potential, polarization in sea water, grooving factor.

1. 서 론

전봉강관(전기저항 용접강관)을 해수, 공업용수, 냉각수 또는 음용수 등의 배관으로 사용할 때 용접선을 따라 깊은 V자형 홈형상으로 국부적으로 심하게 부식되는 현상을 홈부식 또는 구

상부식(grooving corrosion-knife line attack)이라고 한다.¹⁻³⁾

홈부식으로 인한 강관의 누수 현상은 비교적 고청정강을 사용하는 미국과 유럽국가에서는 배관 시공후 초기에 발견되는 사례가 매우 적으나, 이들 국가에 비하여 탄소강의 청정도가 상

대적으로 낮은 일본에서는 1976년 이후에 가장 많은 흠부식 사례가 발표 되었고, 우리나라에서도 1985년 이후에 알려지기 시작하여 1990년 초부터 대규모 아파트 단지의 녹물 발생 민원이 야기되기 시작하였다.⁴⁻⁶⁾

흠부식은 해수에서 가장 용이하게 발생하고 냉각 순환수, 공업용수 및 음용수 배관에서도 많은 부식 사례가 보고 되었다. 흠부식은 수용액의 온도, 용존산소, 유속, pH 및 산이온의 농도 등 환경 인자에 영향을 받으며, 재료인자로서는 탄소강에 함유된 황 함유량이 흠부식에 가장 큰 영향을 주는 것으로 밝혀져 최근에 황 함유량을 0.005wt.% 이하로 감소 시키고 황의 유해성을 극소화 시킬 수 있는 합금원소(Ni, Cu 및 회토류 원소)를 소량 첨가한 고청정 내식성 탄소강이 개발 되었다. 이에 따라 우리나라도 고청정 내식성 강관을 개발하여 급수용 강관에 사용하도록 KSD3623을 1993년 11월 8일에 제정 공표하여 현재 배관재료로 사용이 가능하다.⁷⁻⁹⁾

용접후 열처리는 일반적으로 소둔온도를 증가함에 따라 부식 감수성을 감소시키는 경향이 있으나, 황 함유량이 0.02wt.% 이상인 탄소강을 700~850℃ 온도 범위에서 열처리하면 흠부식을 촉진한다는 연구 보고가 있으며, 황 함유량이 많은 탄소강은 후열처리 효과가 낮으며 후열처리를 하더라도 1000℃ 이상에 소둔하는 것은 경제적으로나 강관의 품질 면에서 바람직스럽지 못하다.¹⁰⁾ 이상과 같이 흠부식에 대하여 상당한 연구가 진행되어 왔으나 전봉강관의 모재(음극)와 용접부(양극)의 전위차, 면적비 및 황화물 입자등이 흠부식 핵생성과 전파에 어떤 역할을 하는가에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

따라서 본 연구에서 흠부식의 원인이 되는 황화물의 용접부 편석과 탄소강의 층상조직(metal flow)이 흠부식 발생과 전파에 미치는 영향을 전기화학적 측면에서 관찰, 분석하여 흠부식 발생기구를 좀더 상세히 밝혀 전봉강관 용접부 품질향상에 기여하고자 한다.

Table 1. Chemical composition of ERW pipe(wt.%)

Elements Pipe	C	S	P	Si	Mn	Ca	Al
New pipe	0.0400	0.0062	0.0067	0.0287	0.260	0.0027	0.0330

Table 2. Chemical composition of corroded ERW pipe(wt.%)

Elements Pipe	C	S	P	Si	Mn	Ca	Al
Corroded pipe	0.0500	0.0140	0.0150	0.0190	0.3600	0.0000	0.0307

2. 실험방법

2.1 전봉강관의 화학성분

본 연구에서는 Table 1에 보인 바와 같이 황 함유량이 62ppm으로서 일반 탄소강에 비하여 황 함유량이 비교적 낮은 직경 50mm의 탄소강 강관을 사용하여 실험하였다.

본 실험의 연구결과와 비교 검토하기 위하여 Table 2에 보인 바와 같이 황 함유량이 140ppm으로서 배관으로 사용중 2년 이내에 부식으로 관통된 강관을 절단하여 부식흠의 형상을 관찰하였다.

2.2 전봉강관 미세조직 관찰 및 분석

전봉강관의 용접부, 열영향부 및 모재에 대한 미세조직은 전봉강관을 Nital에 에칭하여 광학 현미경으로 관찰하였고, 강관에 존재하는 개재물은 강관단면을 기계적으로 연마한 후 SEM/EDS 및 EPMA를 이용하여 분석하였다.

전봉강관의 층상조직(metal flow)은 Picral에 장시간 에칭하여 관찰하였고, 용접부와 개재물에 의한 용접부 편석은 Picral과 Nital에 단시간에 에칭하는 방법을 이용하여 관찰하였다.

2.3 전봉강관 부식실험

용접부와 모재의 자연전극전위(open circuit potential) 및 분극곡선은 Germany Instru-

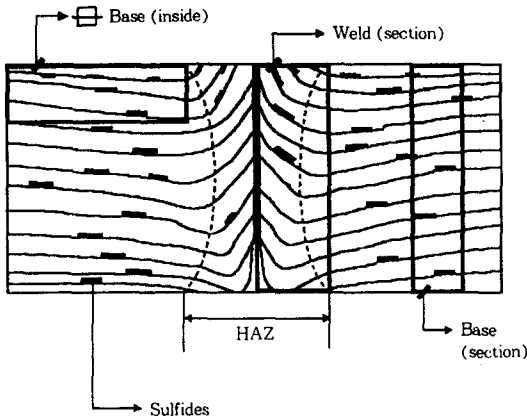


Fig. 1. Method of Specimen Preparation for the Study of Electrochemical Analysis.

ment 회사 제품인 “DMS 105” DC Corrosion test system을 이용하여 측정하였으며, 이때 사용한 부식액은 3.5wt.% NaCl 수용액으로서 상온에서 실험하였고, 시편은 에폭시에 마운팅하고 연마한 후 전해액에 1시간 이상 침적하여 사용하였다.

전봉강관의 흠부식은 3.5wt.% NaCl 수용액에서 전류밀도 15~60mA/cm²로 DC 전원을 이용하여 실험하였다. 전기화학 실험에 사용한 시편은 Fig. 1에 보인 바와 같이 모재시편(base)은 강관표면 시편과 강관단면 시편 2가지를 준비하였고, 용접부는 용융선에 평행한 면이 부식실험에 사용될 수 있도록 시편을 채취하였다.

3. 연구결과

3.1 전봉강관 미세조직 관찰 및 분석

3.1.1 용접부 미세조직

전봉강관의 용접부, 열영향부 및 모재의 미세조직을 Fig. 2에 보였다. 전봉강관 용접부는 급열과 급냉의 열이력을 받기 때문에 용접부와 열영향부는 균질한 페라이트와 약간의 퍼얼라이트로 구성된 모재와는 매우 다른 불균질 조직이 된다. 모재의 광학현미경 조직은 Fig. 3(A)에 보인 바와 같이 극연강이기 때문에 페라이트가

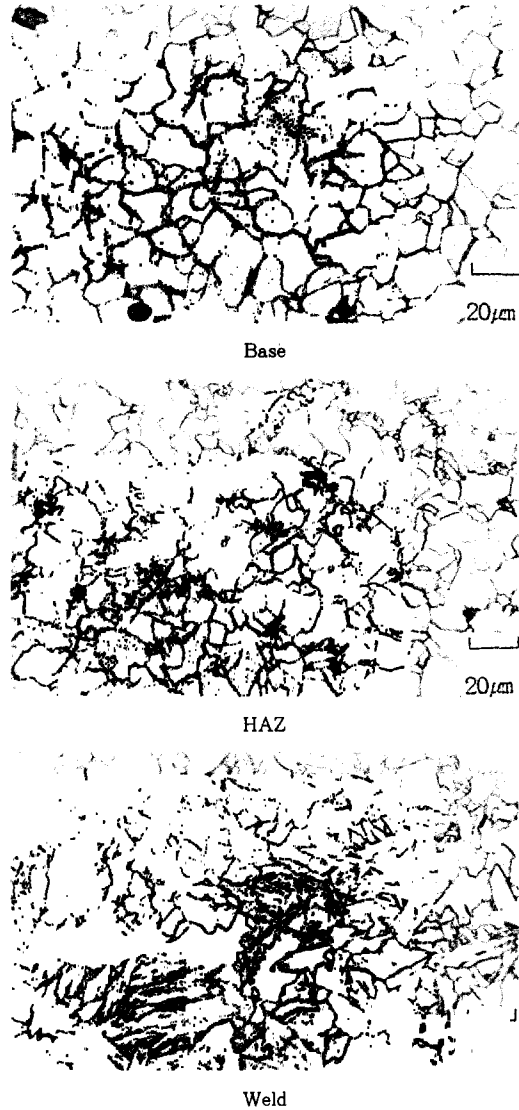


Fig. 2. Optical microstructures of ERW carbon steel pipe.

대부분이고 약간의 퍼얼라이트가 결정립 직경 약 20µm인 페라이트 입자경계의 삼중점에 분산되어 있다. 부식된 강관은 황과 인의 함유량이 많기 때문에 부식되지 않은 강관의 모재보다 개재물의 밀도가 매우 높다는 것이 관찰된다.

전봉강관 용접부는 Fig. 3(B)에 보인 바와 같이 미세한 침상 페라이트와 공석 페라이트가 혼

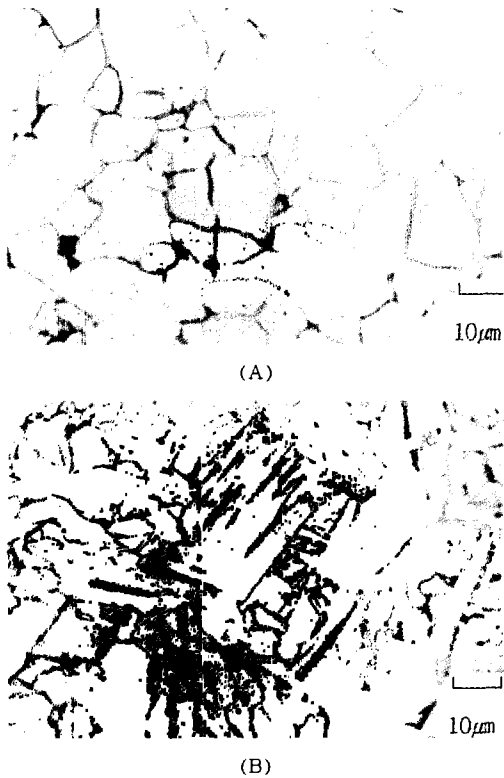


Fig. 3. Optical microstructures of ERW carbon steel pipe : (A) base metal, (B) weld metal.

합된 조직으로 침상 페라이트는 냉각속도가 빨라서 오스테나이트 경계에서 핵생성하여 오스테나이트 결정 내부로 빠른속도로 성장한 widman-statten ferrite이다. 전봉강관 열영향부는 Fig. 2에 보인 바와 같이 용접부 근처의 조직은 용접부와 유사한 widman-statten 조직이며, 모재에 가까운 부분의 조직은 모재보다 미세한 공석 페라이트 조직이다. 열영향부 퍼얼라이트는 어느 경우에도 불안정한 조직으로서 침상의 씨멘타이트가 관찰되는데 이는 widman-statten 씨멘타이트와 유사한 조직이다.¹¹⁾

전봉강관을 Nital이나 Picral에 에칭하면 열영향부가 먼저 부식되고 용접부와 모재는 잘 부식되지 아니한다. 용접부는 widman-statten 조직으로서 순철인 페라이트이기 때문에 부식이 모

재와 함께 잘 일어나지 아니하며, 열영향부는 미세한 공석조직이므로 결정경계가 넓어서 부식이 더 많이 된다. 이러한 특성을 이용하여 전봉강관의 모재, 용접부 및 열영향부를 육안으로 구분할 수 있다. 그러나 급열과 급냉의 열이력에 의하여 형성된 용접부 및 열영향부의 불균질 조직이 실제 배관의 내식성에 어떤 영향을 주는지에 대한 연구는 없는 실정이다.

3.1.2 비금속 개재물

전봉강관의 황(S) 함유량이 0.005wt.% 이상이 되면 흠부식의 가능성이 높아진다고 알려져 있다. 본 연구에 사용한 전봉강관의 황 함유량은 Table 1에 보인 바와 같이 0.0062wt.% 이므로 흠부식의 가능성이 있는 강관이다.

이 강관 모재에 함유된 개재물로서 황화물은 Fig. 4에 보인 바와 같이 주로 둥근모양(spherical shape)을 하고 있고, 직경은 최대 30 μ m이었다. 이들 황화물들은 Fig. 5에 보인바와 같이 대부분 칼슘과 알루미늄을 함유한 황화물로서 망간 함유량은 매우 낮았다. 용접부에 존재하는 개재물도 칼슘과 알루미늄을 함유한 황화물이었다고, 모재나 용접부에서 망간을 함유한 황화물 입자는 발견되지 아니하였으나, Fig. 6에 보인 바와 같은 황을 약간 함유한 철 황화물 입자가 가끔 관찰되기도 하였다.

이상과 같이 전봉강관에 존재하는 황화물이 망간 황화물(MnS)이 아니고 칼슘 황화물(CaS)이라는 것은 강관을 제조하는데 쓰인 열연강관이 칼슘 처리된 강관이라는 것을 의미한다.¹²⁾ 전통적으로 철에 함유된 황의 유해성을 억제하기 위하여 황을 고정시키는 합금원소로서 망간이 선호되어 왔으나, 최근에 강관의 수소취성(HIC)이 편상의 망간 황화물(MnS)로 밝혀짐에 따라 수소취성에 대한 감수성을 개선하기 위하여 철강용탕의 정련과정에서 칼슘(Ca) 처리를 하여 황을 구상의 칼슘 황화물(CaS)로 고정하고 망간을 철 입자 내부에 고용시킨 것으로 사료된다.

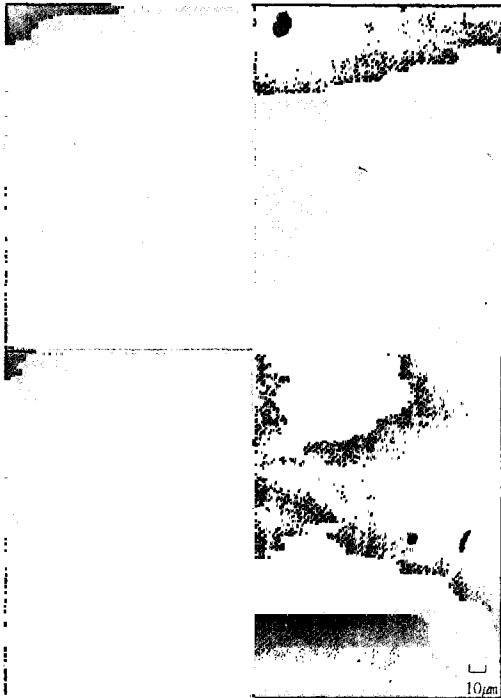


Fig. 4. Distribution of non-metallic inclusions in the parent metal of ERW pipe.

개재물로서 산화물은 주로 SiO_2 , Al_2O_3 또는 $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 추정되는 입자들이 관찰되었으나 이들의 분포밀도는 황화물 입자의 밀도보다 매우 낮았다.

3.1.3 용접부 편석과 층상조직 (Metal Flow)

전봉강관은 탄소강관을 벤딩한 후 강관 끝부분을 순간적으로 가열 용융하고 압접하여 생산하므로 용접부가 Fig. 7에 보인 바와 같이 매우 얇아서 한개의 선으로 보인다. 접합중 강관 양 끝 부분이 파이프 내부에서는 접촉되어 있으나, 파이프 외부에서는 접촉되지 아니한 상태이다. 그러므로 강관 양끝의 용융된 금속 film은 접합중 압력을 받아 고액 분리가 일어나고, 분리된 탄화물과 개재물은 용접선을 따라 배열되거나 편석되고 액상인 철은 강관 밖으로 밀려나게 된다. 이와 같이 용접선을 따라 편석된 개재물은

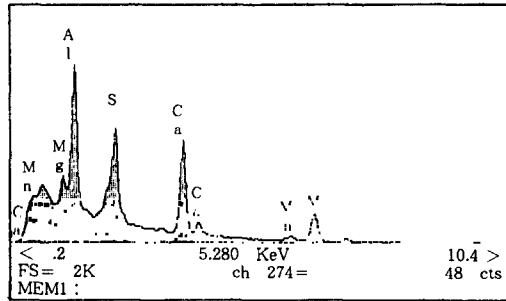


Fig. 5. EDS peak from sulfide inclusion in the base metal of ERW pipe.

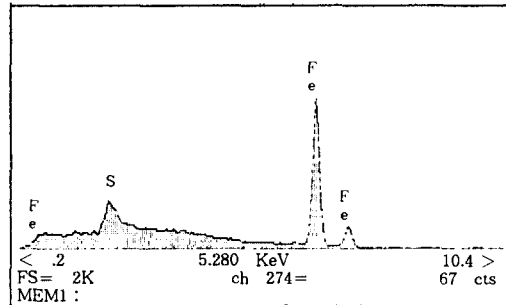


Fig. 6. EDS peak from sulfide inclusion in the base metal of ERW pipe.

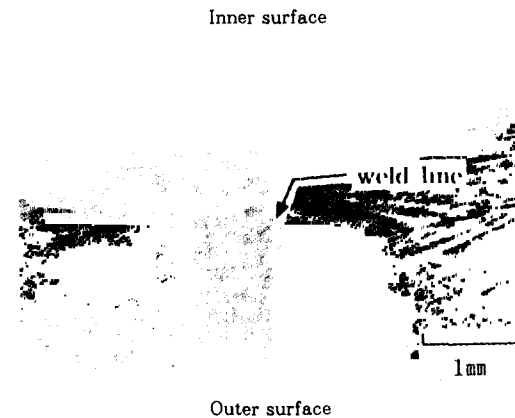


Fig. 7. Cross sectional view of ERW pipe showing thin fusion line of the weld, etched in picral and nital.

전봉강관 용접부의 기계적 성질과 화학적 성질을 악화시킬 수 있으므로 강관제조에 사용하는

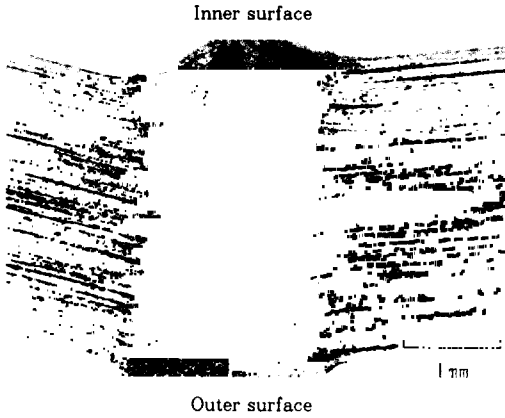
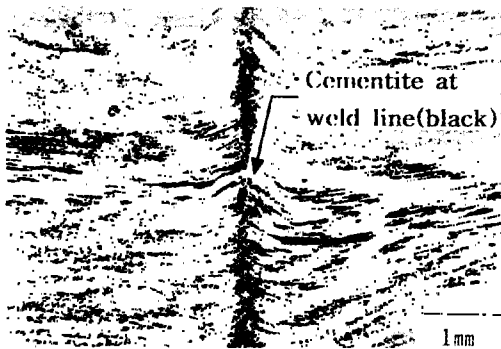


Fig. 8. Optical micrograph of metal flow rising at both outer and inner surfaces in the weld of ERW pipe, etched in picral.

강관의 품질은 공업규격에 규정한 것보다 더 양호한 재질을 사용하여야 한다.

탄소강의 열간 압연중 퍼얼라이트나 비금속 개재물은 재결정에 영향을 받지 않고 소성 변형된 상태로 머물러 있게되나 페라이트는 재결정된다. 그러므로 전봉강관 용접부 단면을 연마하여 picral로 에칭하면 Fig. 8과 같이 층상조직(metal flow)이 나타나게 된다. 층상조직(metal flow)이 용접부 및 열영향부에서 강관 표면에 수직하게 발달한 이유는 용접중 가압력에 의하여 열영향부가 소성 변형으로 밖으로 밀려나기 때문이다. 따라서 용접부 비드를 제거하면 강관의 층상조직이 부식환경에 노출하게 된다.

탄화물과 비금속 개재물은 서로 평행한 금속 유동선(metal flow)을 따라 배열하거나 편석되고 용접선에도 Fig. 9에 보인 바와 같이 편석하게 된다. Fig. 9(A)에 보인 개재물의 성분을 SEM/EDS로 분석한 결과 Fig. 10에 보인 바와 같이 순철만이 검출되었고, 산화물이나 황화물은 검출되지 아니하였다. 그 이유는 시편을 nital과 picral로 장시간 에칭한 과정에서 에칭액에 모두 용해 제거되고, 철 탄화물만이 용접부에 잔류하여 검게 보인 것으로 생각된다.



(A)



(B)

Fig. 9. Segregation of second phase at the weld of ERW pipe : (A)inner side of ERW pipe, (B) outer side of ERW pipe.

3.2 전봉강관 용접부 전기화학적 특성

3.2.1 자연전극전위(open circuit potential)

강관단면은 소성가공으로 인한 금속유동(metal flow)때문에 페라이트와 퍼얼라이트가 층을 이루고 있어서 강관 표면과는 달리 층상조직으로 되어 있다. 따라서 모재 시편은 강관 표면시편과 강관 단면시편 두가지를 채취하고 용접부는 용융선이 부식환경에 노출될 수 있게 시편을 채취하여 실험하였다.

철은 수용액에서 수소전극전위(SHE)로는 -440mV이고, 칼로멜 전극전위(SCE)로는 약 -680mV이다. 그러나 탄소강은 순철이 아니기 때문에 함유된 합금원소와 불순물에 의해 어느

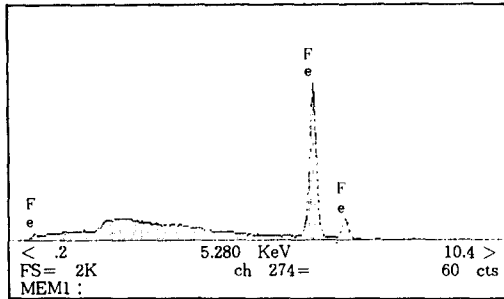


Fig. 10. EDS profile from the segregation at the weld.

정도 영향을 받겠지만 해수중에서 전극전위가 약 -740mV SCE로 알려져 있다.⁹⁾

해수중에서 정밀한 전극전위를 측정하려면 해수중에 상당히 오랜시간 침적시켜 부식속도가 안정치(steady state value)에 도달한 후 측정하여야 한다. 따라서 모재부와 용접부의 전극전위가 시간에 따라 어떻게 변화 하는가를 알아보기 위하여 외부전원을 연결시키지 아니한 상태에서 측정된 자연전극전위(open circuit potential)를 Fig. 11에 보였다.

초기에 전위차가 큰 이유는 시편의 표면상태 또는 표면에 노출된 개재물들의 성장등에 영향을 받겠지만, 시간의 경과와 함께 표면상태의 영향이 점차 사라지고 정상상태에 이르면 전극전위가 두 시편의 내부상태를 정밀하게 반영하는 값에 이르게 되는 것으로 생각된다. 시간의 경과와 함께 모재의 단면시편과 용접부시편의 전극전위는 동일한 값 -760mV에 도달하였고, 모재의 표면시편(강관 내부표면)은 일정한 전위 -720mV에 도달하였다.

이상과 같이 층상조직을 가진 모재의 단면과 용접부는 동일한 전극전위(-760mV)를 보였고, 모재 표면의 전극전위는 이들보다 전위가 40mV 더 높은 전위(-720mV)를 보였다. 즉, 강관 단면이나 용접부 및 용접열영향부는 강관 표면보다 부식이 더 잘 일어날 가능성이 있다.

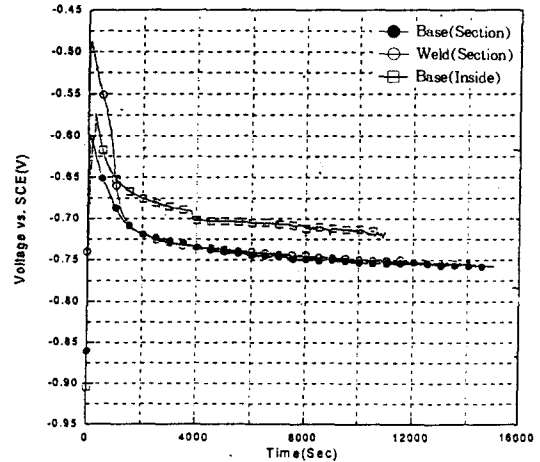


Fig. 11. Electrode potential of base and weld metal of ERW pipe in deaerated 3.5wt.% NaCl solution, at ambient temperature.

3.2.2 전봉강관 모재의 주기적 분극곡선

전봉강관 모재의 자연전극전위와 분극시킨 경우의 평형전위 사이의 관계를 알아보기 위하여 전봉강관 재료를 Scan Rate 1mV/sec로서 Fig. 12에 보인 바와 같이 주기적 분극(cyclic polarization)을 시켜 보았다. 전위를 증가 시킬 경우에는 전극전위가 약 -700mV SCE이고 전위를 강하시킬 경우에 일어난 전극전위는 약 -780mV SCE이다. 이와 같이 주기적 분극 곡선에서 보이는 전극전위의 차이는 금속재료의 부식 생성물이 금속의 표면 또는 표면근처의 수용액에 남아 있어서 금속재료와 수용액 사이의 전위를 변화시키고, 부식반응을 지연시키거나 또는 촉진시키기 때문인 것으로 생각된다. 개회로 전극 즉, 자연전극전위 -720~-760mV는 주기적 분극에서 얻어진 전극전위의 평균값에 상당하는 것을 알 수 있다.

3.2.3 모재와 용접부 분극곡선

모재(강관 표면시편)와 용접부에 대한 반주기 분극 곡선을 Fig. 13에 보였으며, 그림에 의하면 용접부의 부식전류가 모재의 부식전류보다 크며

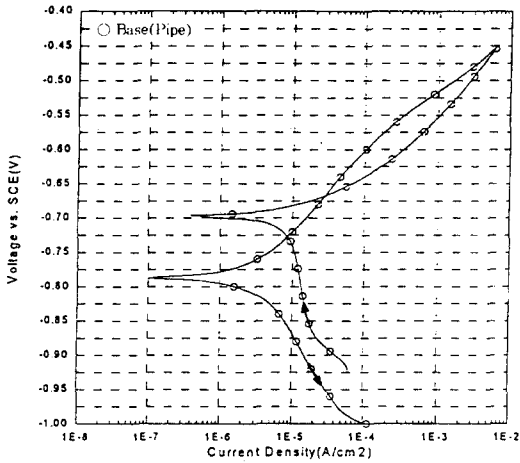


Fig. 12. Cyclic polarization diagram for the base metal of ERW pipe in deaerated 3.5wt.% NaCl solution.

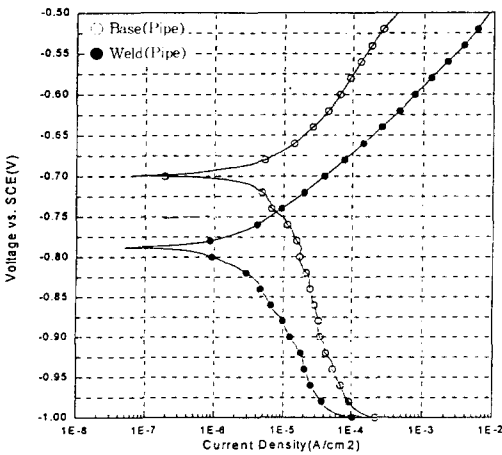


Fig. 13. Cyclic polarization diagram for the base and weld metal of ERW pipe in deaerated 3.5wt.% NaCl solution.

전위차는 최소 30mV에서 최대 80mV까지 차이가 난다. 이와 같은 전위차는 실제 배관에서 모재와 용접부사이에 갈바닉 부식을 일으킬 수 있는 가능성을 부여한다. 즉, 모재에서는 산소 환원 반응에 의한 음극(cathode)반응이 일어날 수 있으며 용접부에서는 철이 용해되는 양극(anode)반응이 일어날 수 있다.

전봉강관의 용접부는 폭이 100 μ m이하로서 매우 좁기 때문에 음극에 대한 양극(용접부) 면적비가 매우 적어 모재와 용접부의 작은 전위차에 의해서도 양극 즉, 용접부에 집중된 전류밀도가 상당히 커서 흠부식이 일어난다고 한다.^{6,9)} 즉, 모재와 용접부의 작은 전위차와 모재와 용접부의 큰 면적차가 흠부식을 일으킬 수 있다고 하는 것이다.

이상과 같이 흠부식에 대한 전기화학적 이론은 용접부와 모재의 전위 차이와 면적비가 흠부식을 일으킨다고 하는 것으로 용접부에 편석되어 있는 개재물의 성분과 형상은 단지 용접부의 전극전위를 낮게하는 요인으로 간주되고 있다.

그러나, 틈부식이 흠부식에 결정적으로 기여한다는 주장도 간과할 수가 없다. 용접부에 가용성 화합물 입자가 편석되어 있으면 흠부식 속도가 빨라지기 때문이다.¹³⁾ 그러므로 흠부식은 두가지 부식기구 즉, 틈부식에 의한 산소 농도차 부식과 전위차에 의한 갈바닉 부식기구가 동시에 작용하여 흠부식이 빠른 속도로 진행되는 것으로 간주된다.

모재와 용접부의 전위차와 면적 차이에 의하여 용접부가 모재보다 더 빠른 속도로 부식되고, 동시에 흠 밑바닥에서는 개재물과 용접금속 사이가 용해되어 국부적으로 틈부식을 일으킴으로서 흠부식 속도를 촉진하여 배관이 조기에 관통되는 것으로 판단된다.

3.3 흠부식 가속실험과 흠부식의 전기화학적 기구

3.3.1 정전류법에 의한 흠부식 실험

정전류 양극 분극법으로 전봉강관의 흠부식 가속실험을 수행 하였다. 전봉강관의 용접부와 열영향부는 Fig. 11및 Fig. 13에 보인 바와 같이 자연전극 전위가 낮아 부식율이 모재보다 크기 때문에 전봉강관을 일정한 전류밀도로 강제 부식시키면 Fig. 14에 보인 바와 같이 모재보다 용접부 및 열영향부가 더 빨리 용해된다.

흠부식의 촉진실험의 결과는 용접부와 모재의

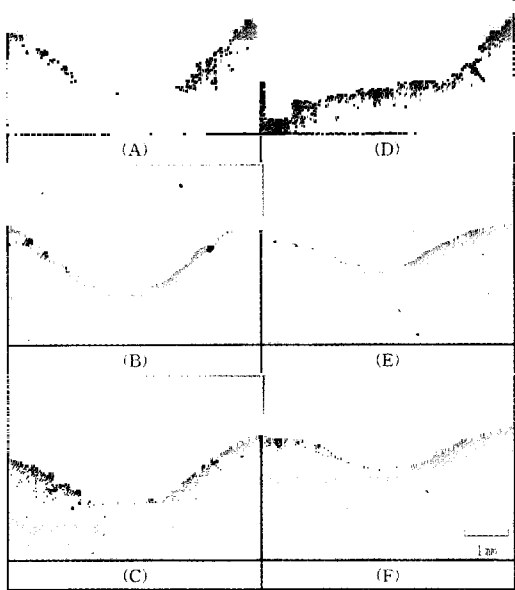


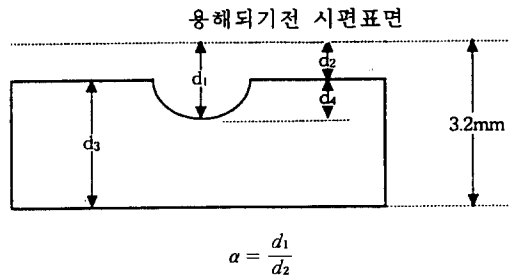
Fig. 14. Grooves formed in weld and HAZ of ERW carbon steel pipe by anodic polarization at constant current densities at ambient temperature in 3.5wt. % NaCl solution : (A) 15mA/cm², (B) 20 mA/cm², (C) 25mA/cm², (D) 35mA/cm², (E) 50mA/cm², (F) 60mA/cm².

상대적인 부식속도를 비교하여 표현하는 흠부식 감수성 지수를 사용하며 일반적으로 흠부식 인자(α)라 칭하고 아래와 같이 정의한다.^{14,15)}

$$\alpha = \frac{\text{용접부가 용해되어 제거된 두께}}{\text{모재가 용해되어 제거된 두께}}$$

통전량 4000~5000C/cm² 범위에서 전봉강관 시편을 여러 가지 전류밀도로 양극 용해 시켜본 결과 Table 3에 보인 바와 같이 흠부식 인자가 1.3~1.5이었고, 전류밀도가 낮을수록 흠부식 인자는 다소간 높은 값을 보였다. 전류밀도를 너무 낮게하면 부식실험에 요하는 시간이 100시간 이상으로 너무 길어져 비경제적이므로 정전류 흠부식 실험의 전류밀도는 15mA/cm² 으로 실험하는 것이 좋은 것으로 사료된다.

Table 3. Grooving factor(α) for ERW pipe polarized at various current densities in 3.5wt. % NaCl solution



current density (mA/cm ²)	통전시간 (hr)	통전량 (C/cm ²)	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	α
60	22	4752	1.25	0.96	2.24	0.29	1.30
50	24	4320	1.13	0.84	2.36	0.29	1.34
35	33	4160	1.12	0.82	2.38	0.30	1.36
25	45	3750	1.06	0.75	2.45	0.31	1.41
20	72	5184	1.51	1.05	2.17	0.46	1.44
15	96	5184	1.57	1.04	2.16	0.53	1.51

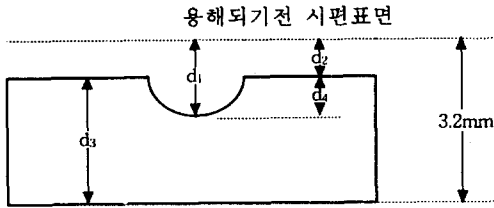
통전량을 5000C/cm² 정도로 하고 전류밀도 15mA/cm², 20mA/cm²으로 여러차례 실험한 결과를 Table 4에 보였다. 흠부식 인자가 1.4~1.5이었으며, 흠부식 실험에서 통전량을 너무 작게 하면 흠부식이 발생하지 않았다.

3.3.2 정전류 양극 분극에 대한 흠부식 실험에 관한 검토

정전류 양극 분극법은 정전압 양극 분극법 (potentiostatic polarization)과 분극원리에 차이가 없다. Fig. 15에 보인 바와 같이 정전압 E₀에 전봉강관 시편을 분극시키면 모재부는 I_b라는 전류밀도에 의하여 부식되고 용접부는 더 높은 전류밀도 I_w에 의하여 부식된다. 이때 강관이 부식되는 평균 전류밀도는 I₀이고 강제부식에 소요되는 총전류 (I)는 아래와 같다.

$$I = A_0 I_0 = A_b J_b + A_w J_w \tag{1}$$

Table 4. Grooving factor(α) for ERW pipe polarized at various current densities in 3.5wt.% NaCl solution



$$\alpha = \frac{d_1}{d_2}$$

current density (mA/cm ²)	통전시간 (hr)	통전량 (C/cm ²)	d ₁	d ₂	d ₃	d ₄	α
1	112	5645	1.65	1.21	1.99	0.44	1.36
	96	5184	1.51	1.04	2.18	0.49	1.45
15	96	5184	1.57	1.04	2.16	0.53	1.51
	96	5184	1.52	1.01	2.19	0.51	1.50
20	72	5184	1.49	1.04	2.16	0.45	1.43
	72	5184	1.51	1.05	2.17	0.46	1.44

A₀: 시편의 총면적

I₀: 시편의 평균 전류밀도

A_b: 모재의 총면적

I_b: 모재의 전류밀도

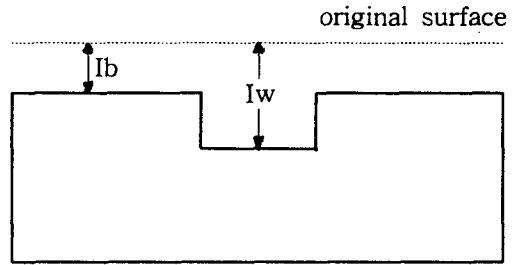
A_w: 용접부 및 열영향부 면적

I_w: 용접부 및 열영향부 전류밀도

이상과 같이 정전압 E₀에 분극시키는 것은 총 전류 I 또는 전류밀도 I₀로 분극시키는 경우와 동일한 효과를 갖는다.

3.3.3 흠부식의 전기화학적 기구 검토

용접부와 열영향부는 용융부 근처의 widmanstatten 조직과 열영향부의 미세한 공석조직 그리고, 개재물의 성상 차이로 인하여 모재와는 전기화학적으로 상당한 차이가 있으며, 모재의 황 함유량에 따라 20~60mV의 차이가 있다고 알려져 있다.^{1-3,9)} 따라서 모재와 용접부 사이에는 갈바닉 부식의 가능성이 있으며, 특히 용접부의 면적이 매우 좁기 때문에 용접부의 갈바닉



$$A_0 I_0 = A_b I_b + A_w I_w$$

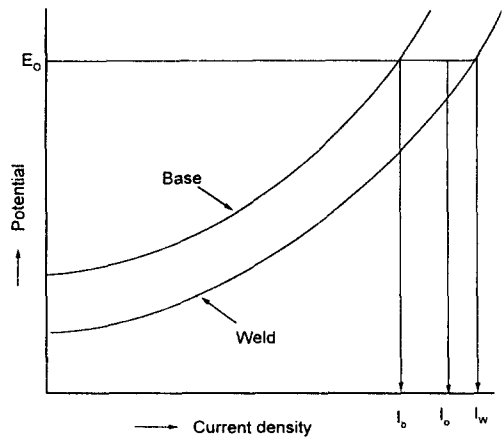


Fig. 15. Schematic illustration of potentiostatic polarization of ERW pipe specimen in aqueous solution for the accelerated corrosion test.

부식 전류 밀도가 대단히 높게되어 흠부식이 일어날 수 있다고 주장되고 있다.⁵⁻⁹⁾ 이와 같은 용접부와 모재의 전기화학적 전위차를 이용하여 전봉강관의 흠부식 가능성을 평가하는 방법^{13,14)}이 제안 되었으나, 이들 방법은 흠부식이 실제 일어나는 기구와는 매우 다르다.

모재보다 용접부와 열영향부의 전위가 낮은 이유는 용접비드를 제거하므로써 모재의 층상조직이 용접부와 열영향부 표면에 노출되기 때문인 것으로 본 연구결과에서 확인되었다. 즉, 모재의 층상조직의 전극전위가 용접부와 같고 모재 표면보다 40~60mV 더 낮음이 실험에 의하여 증명되었다. 그러므로 용접시 급열과 급냉으로 인한 열영향부 조직변화가 전기화학적 전위

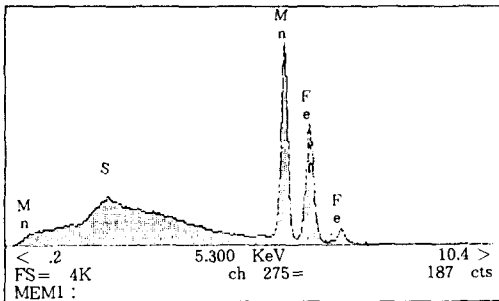


Fig. 16. EDS peak from second phase inclusion in the corroded ERW pipe.

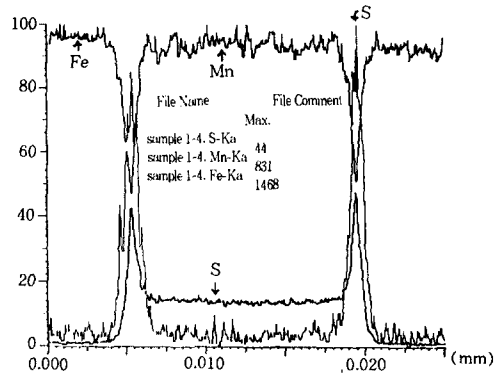


Fig. 17. EPMA profile from the second phase in corroded steel pipe.

차에 기여할 여지는 별로 없고 다만 층상조직에 대한 비금속 개재물의 편석이 전위차에 상당한 영향을 미칠것으로 예측되나 이에 대해서는 계속 더 연구 되어야할 과제이다.

본 실험에 사용한 강관을 가속부식 실험한 결과 모재와 용접부의 상대적 부식을 지표인 흡인자가 1.5이하로서 흡부식에 대한 내식성이 양호한 수준이다. 따라서, 부식된 용접부의 흡이 깊지 아니하여 흡의 형상이 접시(dish)모양 이었다(이하 "D형 흡부식"이라 칭한다).

그러나, 실제 배관에서 흡부식으로 2년 이내에 관통된 강관은 황 함유량이 140ppm 으로서 다량 함유되어 있고, 황을 고정시켜야 할 Mn입자를 EDS 및 EPMA로 분석하여본 결과 Fig. 16 및 Fig. 17에 보인 바와 같이 황은 주로 Mn 입자와 철 경계에 농축되어 있음이 확인 되었다. 이러한 강관의 흡부식 형상을 관찰한 결과 Fig. 18 및 Fig. 19에 보인 바와 같이 흡의 형태는 U자형이거나 V자형으로서 U자형 흡부식은 공식형 부식현상이고, V자형 흡부식은 용접선을 따라 틈부식이 진행되고 있음이 관찰된다.

K. Risch¹²⁾는 흡부식 사례의 관찰 결과로부터 산화물이나 황화물 입자등 비금속 개재물과 용접금속 계면에서 틈부식이 발생하여 흡부식이 시작된다고 주장하였다. 특히, V자형 흡부식의 밑바닥에서 틈부식이 진행하고 있음을 사례로 들어 설명하였다. 틈부식이란 틈(crevice)밖에는

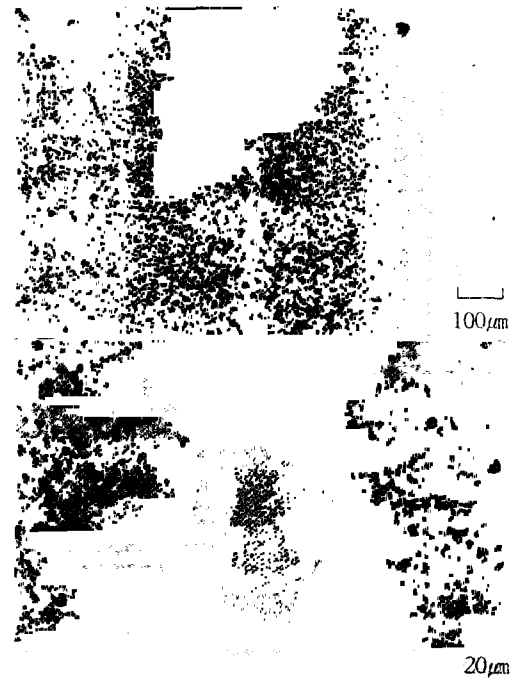


Fig. 18. U-type grooves formed in weld and HAZ of corroded ERW pipe.

용존산소가 많고 틈 내부에는 산소농도가 매우 낮아 틈 내외부에 큰 전위차가 생겨 틈 내부가 집중적으로 부식되는 현상이다. 즉, 틈 밖에는 산소환원에 의한 음극반응이 진행하고 틈 내부에는 금속의 부식용해가 진행하게 된다.¹²⁾

이상과 같이 틈부식은 산소 농도차 부식에 의

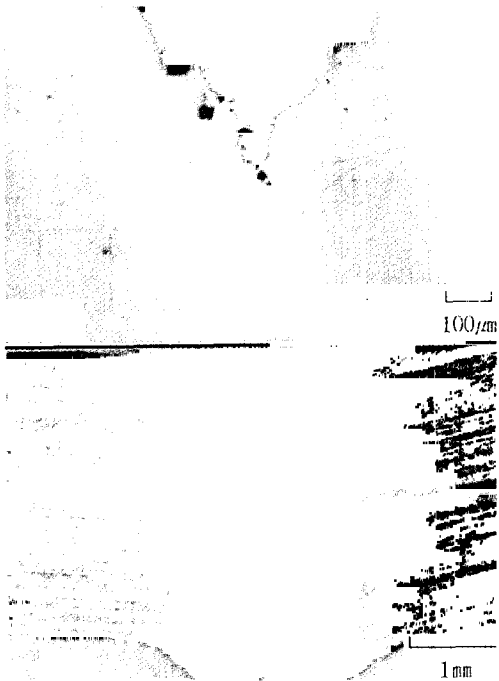


Fig. 19. V-type grooves formed in weld and HAZ of corroded ERW pipe.

하여 부식이 시작되는데 산소 농도차 전위와 부식전류는 직접 측정할 수 없고 다만 산소농도차 부식전지를 구성한 모사실험을 통하여 산소 농도차 부식을 확인할 수 있다.

인공해수에서 탄소강의 산소 농도차 부식 전류를 측정된 결과를 Fig. 20에 보였다.¹⁶⁾ 부식전류가 흐르기전 음극전위는 -442mV SCE 이고, 양극전위는 -648mV SCE 로서 산소 농도차전위는 약 200mV 이다. 부식전류는 $100\mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이하로서 매우 미소하다. 이는 모사실험에서 양극과 음극의 거리가 멀기 때문에 용액의 저항에 의한 전압강하(IR drop)가 크기 때문이다. 수용액에서 전압강하가 없다고 가정하여 산소 농도차 부식전류를 혼합전위론으로 해석하여 보면 Fig. 21과 같이 표현할 수 있다.

산소가 포화된 탄소강 전극의 초기 부식전류는 I_0 이고, 산소가 제거된 탄소강 전극의 초기 부식전류는 I_N 이다. 그러나, 두개의 전극을 연결하면

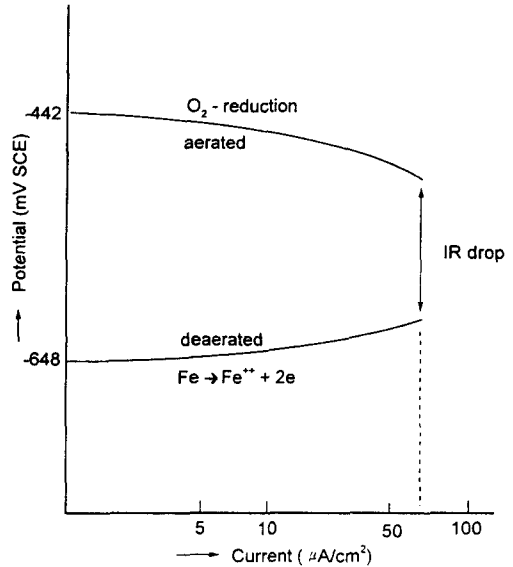


Fig. 20. Differential aeration corrosion of mild steel in 3.5wt.% NaCl solution at ambient temperature.

산소 농도차 부식전류 I_d 가 I_N 에 인가되어 산소가 제거된 탄소강 전극의 부식전류가 I_E 로 되고 산소가 포화된 탄소강 전극은 산소 농도차 때문에 산소환원 음극 전류가 형성되어 부식전류 I_0 가 감소하여 I_E 로 된다. 즉, 두개의 전극을 연결하면 산소가 포화된 전극이나 산소가 제거된 전극의 총 부식전류는 동일한 값 I_E 에 도달한다. 그러므로 면적이 같은 탄소강 전극은 서로 연결하여 주변 인공해수중의 산소농도에 무관하게 부식율이 같아진다.¹⁷⁾

그러나, 공식이나 틈부식과 같은 실제 부식환경에서는 양극면적이 음극면적보다 매우 작아서 산소 농도차부식전류 I_d 가 면적이 작은 양극에 집중되므로 전류밀도가 높아져 큰 국부 부식이 일어난다. 이때 산소 농도차 전류는 틈부식의 형성에 중요한 역할을 하며 산소 농도차 전위(ΔE_d)에 비례한다. 틈부식 내부에는 철 이온의 정전기적 인력에 의하여 음이온이 농축되고 수화반응에 의하여 pH가 저하되어 틈 내부부의 전위차를 더욱 크게 만든다.

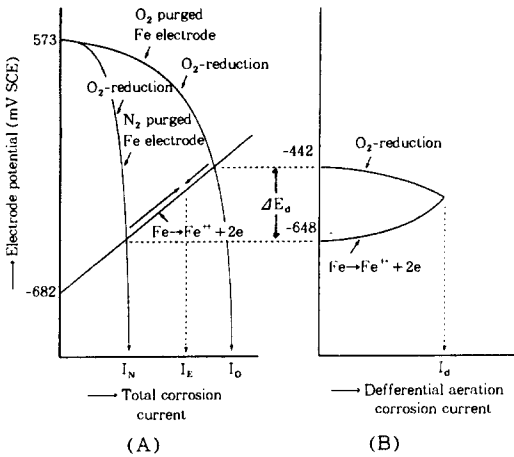
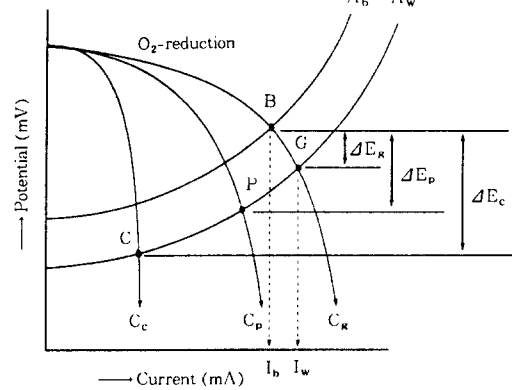


Fig. 21. Schematic explanation on differential aeration corrosion of mild steel by mixed potential theory : (A) uncoupled (B) coupled.

이상과 같은 국부 부식의 추진력인 전위차를 전봉강관의 갈바닉 전위차, 공식 및 틈부식 전위차로 구분하여 Fig. 22에 정리하여 보았다. 모재와 용접부는 전해액과 직접 접촉하고 있으므로 산소 농도분극이 분극곡선 C_g로 표현한 바와 같이 가장 서서히 일어나고 갈바닉 부식 추진력인 전위차가 ΔE_g와 같이 표현된다. U자형 홈부식과 같이 공식형 부식인 경우에는 홈 내부에 산소의 확산유입이 어려워 분극곡선 C_p로 표현한 바와 같이 분극곡선 C_g보다 분극이 더 잘되어 모재와 용접부의 전위차(ΔE_p)가 갈바닉부식 전위차보다 더 커진다. 마지막으로 V자형 홈부식과 같이 홈의 밑바닥에서 틈부식이 일어나는 경우에는 산소확산 유입이 거의 일어나지 아니하여 산소환원 음극곡선은 농도분극이 대단히 커지므로 분극곡선 C_c와 같이 표현할 수 있다. 그 결과 모재와 홈 밑바닥의 용접부 사이의 전위차(ΔE_c)는 극대화되어 홈부식 추진력이 최대가 된다.

이상에 설명한 바와 같이 배관으로 사용중 강관이 부식으로 조기에 관통되는 이유는 강관소재에 황 함유량이 100ppm 이상으로 과다하게

ΔE_g : Galvanic potential between base and weld metal
 ΔE_p : Pitting potential in the groove
 ΔE_c : Crevice potential under the groove



Λ_b : anodic polarization curve for base metal
 Λ_w : anodic polarization curve for weld metal
 C_g : cathodic polarization curve ofr galvanic corrosion
 C_p : cathodic polarization curve for pitting corrosion
 C_c : cathodic polarization curve for crevice corrosion

Fig. 22. Schematic illustration of mixed potential theory for galvanic, pitting and crevice corrosion.

많거나 황을 고정하여야 할 황화물 입자 계면이 난용성이 되지 못하기 때문이다. 즉, 모재와 용접부 사이에 갈바닉 전위차에 의하여 용접부가 국부부식되어 홈이 형성되고, 홈 밑바닥에서 용접선을 따라 틈부식이 유발되면 홈부식이 빠른 속도로 전파하여 강관이 조기에 관통된다. 이때 용접부 용융선을 따라 용해되기 쉬운 황화물이 많이 편석되어 있으면 홈의 형상이 V자형이 되어 부식의 전파속도가 매우 빠르게 되지만 부식된 홈 아래에 있는 용접선이 순철로 이루어져 있으면 홈부식의 전파속도가 느려져 U자형 홈부식이 된다.

그러나, 본 실험 연구에 사용한 강관과 같이 황 함유량이 낮거나 황을 고정한 황화물이 난용성인 경우에는 갈바닉부식으로 용접부가 다소간 국부 부식되어 홈이 형성되지만 U자형이나 V자형 홈은 형성하지 못하고 접시 모양의 매우 낮은 D형 홈부식이 되어 국부 부식의 빠른 전파가 일어나지 아니한다.

4. 결 론

황 함유량이 62ppm이고 크기가 최대 30 μ m인 황화물 개재물을 함유한 직경 50mm 전봉강관의 미세조직을 광학현미경으로 관찰하고, 인공해수(3.5wt.% NaCl수용액)에서 전기 화학적 분석을 한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

(1) 전봉강관 용접부와 인접한 열영향부는 급냉으로 인하여 Widman-statten 페라이트 조직으로 변태되었고, 모재에 인접한 열영향부는 미세한 공석조직으로서 흠부식의 원인이 될만한 요인이 발견되지 아니하였다.

(2) 전봉강관 열영향부는 용접중 가압력에 의하여 소성변형되어 층상조직이 강관표면에 수직하게 변형되었고, 용접부는 용접중 고액분리가 일어나 탄화물과 개재물은 강관 안쪽에 편석되고 순철인 페라이트는 강관 바깥쪽에 편석되었다.

(3) 인공해수(3.5wt.% NaCl수용액)에서 전봉강관 표면조직(페라이트층)의 자연 전극전위는 -720mV SCE이고, 용접부와 층상인 단면조직의 전위는 -760mV SCE로서 강관 표면과 단면사이에는 40mV의 전위차가 있음이 확인되었다.

(4) 모재와 용접부를 인공해수에서 분극시켜 본 결과 용접부가 모재보다 30~80mV 더 낮은 전극전위를 보이며, 동일한 전위에서 용접부의 부식전류가 모재의 부식전류보다 더 큰 값을 보였다.

(5) 용접부 비드를 제거하면 용접부와 열영향부에서 모재의 층상조직(metal flow)이 강관 표면에 노출된다. 노출된 층상조직은 강관 표면보다 전위가 약 40mV 낮아서 모재와 용접부 사이에 갈바닉 부식이 발생한다.

(6) 인공해수에서 전류밀도 15~25mA/cm²의 정전류로 양극 분극시켜 부식시킨 결과 용접부와 열영향부에 접시형(dish type) 흠부식이 발생하였고, 이때 흠부식 인자는 1.5이었다.

References

1. C. Kato, Y. Otaguro, S. Kado and Y. Hisamatsu ; "Grooving Corrosion in Electric Resistance Welded Steel Pipe in Sea Water", *Corrosion Science*, **18**, p. 61-74, (1978).
2. R. J. Eiber, G. O. Davies, "Investigation of Williams Pipeline Company Mounds View, MN., Pipeline Rupture", Final Report to Transportation Systems Center, U. S. Dept. of Transportation, Battelle-Columbus Lab., October 14, (1987).
3. W. Stichel, "Corrosion of Welds in Galvanized Steel Tubes of Drinking Water Supplies", *Materials and Corrosion*, **47**, p. 452-456, (1996).
4. C. Kato, Y. Otaguro, S. Kado, "Grooving in ERW Pipe in sea Water", Proc. 6th International Congr. Metallic Corrosion, Sydney, Austral, P1104, December 8, (1976).
5. K. Masamura, I. Matsushima, "Grooving corrosion of Electric Resistance Welded Steel Pipe in Water ; Case Histories and Effects of Alloy Elements", *Corrosion/81*, Toronto, Ontario, Canada, 6-10, Apr., (1981).
6. K. Masamura, I. Matsushima, "Case Studies of Grooving Corrosion of Electric Resistance Welded Pipe", *Corros. Eng.* **31**, p. 332-335, (1982).
7. J. K. Kim, K. T. Kim, O. J. Kwon and S. H. Park, POSCO Report, January (1994).
8. J. K. Lee, D. Y. Chang, and D. K. Park, *this Journal*, **22(2)**, June, (1993).
9. T. Kurisu, T. Kyuno, S. Harada, T. Doi, "Effects of Various Factors, Mechanisms and Preventive Methods of Grooving Corrosion of ERW and CBW Carbon steel Pipes", *Kawasaki Steel Tech. Rep.*, **11(3)**, p. 321-336, (1979).
10. C. Duran, E. Treiss, G. Herbsleb, "The Resistance of High Frequency Inductive Welded Pipe to Grooving Corrosion in Salt Water", *Mater. Perform.*, **25(9)**, p. 41-48, (1986).
11. R. W. K. Honeycombe, "Steels-Microstructure and Properties", Ed. by Edward Arnod, p. 31-

- 34, (1981).
12. J. Jizanimura, T. Hosoda, "Quality Improvements in Hot Rolled High Strength Steel Strip for oil well Tubulars by Ca-Treatment", *Kobe Res. Dev.* 30(1), p. 35-39, (1980).
13. K. Risch, "Grooving and Tunnelling Corrosion of Electric Resistance Welded Carbon Steel Tubes", *3R Int.* 27(5), p. 360-369, (1988).
14. H. Miyuki, "Corrosion Resistance and Its Evaluation for the Welded parts of Carbon Steel Pipes", *J. Soc. Mater. Sci., Jpn.* 38(424), p. 62-68, (1989).
15. K. Katoh et. al, "Evaluation of Grooving Corrosion-Resistant High Frequency Electric Resistance Welded(HF-ERW) Steel Pipes by New Electrochemical Technique", *Nippon Steel Tech. Rep.* (39-40), p. 15-22, Jan. (1989).
16. H. S. Kim, unreported experimental work at UMIST corrosion center in UK, (1980).
17. D. A. Jones, "Principles and Prevention of Corrosion", Ed. by Maxwell Macmillan Publishing Group, p. 190-195 and p. 220-222, (1992).