CORROSION SCIENCE AND TECHNOLOGY, Vol.20, No.6(2021), pp.373~383 pISSN 1598-6462 / eISSN 2288-6524
[Research Paper] DOI: https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.6.373

Cr 첨가가 고망간강의 중성 수용액 환경 내 유동가속부식 거동에 미치는 영향

정영재[1,††] · 박진성[1,††] · 방혜린[1] · 이순기[2] · 최종교[2] · 김성진[1,†]
[1]순천대학교 신소재공학과, 전남 순천시 중앙로 255
[2]포스코 기술연구원, 전남 광양시 폭포사랑길 8
(2021년 11월 16일 접수, 2021년 11월 24일 수정, 2021년 11월 24일 채택)

Effect of Cr Addition to High Mn Steel on Flow-Accelerated Corrosion Behaviors in Neutral Aqueous Environments

Yeong Jae Jeong[1,††], Jin Sung Park[1,††], Hye Rin Bang[1], Soon Gi Lee[2], Jong Kyo Choi[2], and Sung Jin Kim[1,†]

[1]Department of Advanced Materials Engineering, Sunchon National University, 255, Jungang-ro, Suncheon 57922, Republic of Korea
[2]POSCO Technical Research Laboratories, 8, Pokposarang-gil, Gwangyang 57807, Republic of Korea
(Received November 16, 2021; Revised November 24, 2021; Accepted November 24, 2021)

The effect of Cr addition to high Mn steel on flow-accelerated corrosion (FAC) behavior in a neutral aqueous environment was evaluated. For comparison, two types of conventional ferritic steels (API X70 steel and 9% Ni steel) were used. A range of experiments (electrochemical polarization and impedance tests, weight loss measurement, and metallographic observation of corrosion scale) were conducted. This study showed that high Mn steel with 3% Cr exhibited the highest resistance to FAC presumably due to the formation of a bi-layer scale structure composed of an inner Cr enriched Fe oxide and an outer Mn substituted partially with Fe oxide on the surface. Although the high Mn steels had the lowest corrosion resistance at the initial corrosion stage due to rapid dissolution kinetics of Mn elements on their surface, the kinetics of inner scale (i.e. Cr enriched Fe oxide) formation on Cr-bearing high Mn steel was faster in dynamic flowing condition compared to stagnant condition. On the other hand, the corrosion scales formed on API X70 and 9% Ni steels did not provide sufficient anti-corrosion function during the prolonged exposure to dynamic flowing conditions.

Keywords: *High Mn steel, Cr, Flow-accelerated corrosion, Corrosion scale, Electrochemical corrosion*

1. 서론

최근, 석유화학 산업 및 에너지 산업이 고도화됨에 따라, 화석연료 사용량은 지속적으로 증가하고 있는 추세에 있으나, 화석연료의 매장량은 점차 고갈되고 있는 실정이다. 이에 따라, 요구되는 화석연료의 공급량을 맞추기 위해, 산업영역의 연료 채굴을 위한 환경은 점차 가혹도가 높은 장소로 이동하고 있다 [1,2]. 특히, 비전통자원(오일샌드, 초중질유, 셰일가스 등)의 채굴 및 수송 환경은 유체가 지속적으로 흐르며 유체 내 고상입자 및 Cl^- 이온이 존재하는 유동가속부식(flow-accelerated corrosion, FAC) 환경으로 이전의 원유 채굴 환경 대비 가혹도가 높은 것으로 인식되고 있다. 이는 결국 적용 소재의 조기파단 및 수명감소로 이어질 수 있어, 우수한 기계적 물성 및 장기 내식성에 대한 보증이 가능한 소재의 개발 및 적용이 절실한 실정이다 [3,4]. Fig. 1은 순수 침지부식 환경, 유동부식 환경, 고상입자가 존재하는 침식-부식 복합 환경 내 철강소재의 부식거동에 대한 간략한 모식도를 나타낸다 [5].

일반적으로, 순수 침지부식 조건 대비 유동 및 침식-부식 복합 조건의 경우 강재 표면의 지속적 양극용해에 기인하여 표면 부식생성물의 안정적 형성이 어려운 것으로 보고되고 있다 [6-8]. 따라서, 일반 탄소강 대비 우수한 기계적 물성 및 장기적 측면의 높은 내식성 보증

†Corresponding author: sjkim56@scnu.ac
††본 저자들은 동일한 기여를 하였음
정영재††: 석사, 박진성††: 박사과정, 방혜린: 학사과정, 이순기, 최종교: 연구원, 김성진: 교수

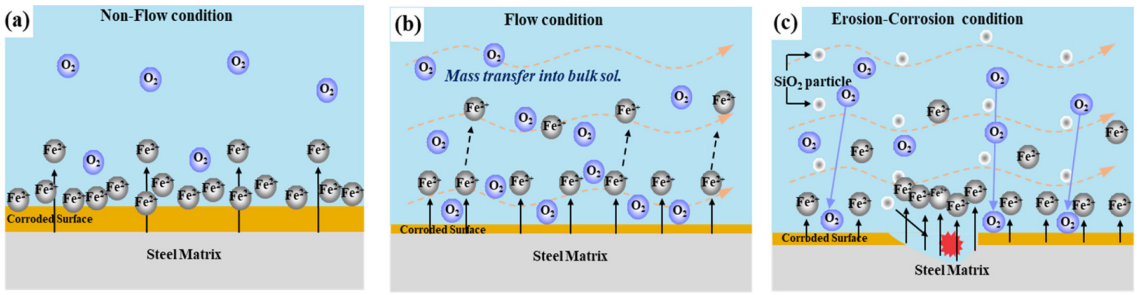

Fig. 1. Corrosion processes of the metal in (a) stagnant, (b) flow, and (c) flow with erodent environments [5]

이 가능한 소재에 대한 적용 요구가 높아지고 있다. 최근 연구에 따라면 고Mn강의 경우 강도, 경도, 내마모성, 저온인성 등이 우수하여 채굴 및 이송용 파이프 강재로의 적용이 적합한 것으로 보고된 바 있다 [9,10]. 또한, 가격 변동이 심하며 고가의 Ni 첨가 강재(e.g. 9% Ni강) 대비 Mn 첨가강은 가격경쟁력이 우수하며 FCC (face centered cubic) 결정구조를 바탕으로 성형 및 가공성이 양호하다는 장점을 갖는다. 하지만, Mn 성분의 높은 전기화학적 활성도 [11]에 기인하여 부식환경 내 노출 시 양극용해 속도가 높아 상대적으로 내식성이 열위한 것으로 보고되고 있다 [12,13]. 따라서, 고Mn강의 산업적 적용 확대를 위해, 우수한 내식성의 확보가 매우 시급한 실정이다. 그럼에도 불구하고 고Mn강을 대상으로 한 부식 메커니즘적 연구는 현저히 부족하며 일부 보고된 선행문헌에서도 상충되는 결과가 도출되고 있다 [14-17].

특히, 수송용 파이프 소재로의 적용 측면에서, 유체의 유동이 존재하는 환경 내부식거동은 순수 침지부식 조건과는 크게 상이할 것으로 판단된다. 하지만 고Mn강을 대상으로 한 대부분의 선행연구에서는 강재의 부식특성을 순수 침지 조건과 침지 이후 단 시간 내 수행되는 전기화학적 내식성 측정에 초점을 맞추고 있으며, 유체의 유동환경 내 고Mn강의 장기적 부식거동에 대한 연구는 매우 부족한 실정이다. 최근, 중성의 수용액성 환경 내 고Mn강의 내식성 향상을 위해 첨가된 Cr이 장기 부식거동에 미치는 영향에 대해 강재 표면에 형성되는 부식생성물의 특성 측면에서 연구된 바 있지만, 유체의 유동조건 내 수행되는 부식거동 분석에 대해서는 추가 연구가 필요하다.

본 연구에서는 중성의 수용액 부식환경 내 회전 유동을 형성하여 고Mn강의 부식거동을 이해하고 수송용 파이프 강재로서의 적용 가능성을 평가하고자 하였다. 특히, FAC 조건에서 고Mn강 내 첨가된 Cr이 부식거동에 미치는 효과에 대하여 전기화학적 분석과 표면 scale의 형성 특성 분석을 바탕으로 논의를 진행하였고, 비교재로서 일반 라인파이프용 소재로 적용되는 API X70 강과 대표적인 저온인성용 소재인 9% Ni강을 활용하여 각각의 부식거동을 비교?분석하였다.

2. 실험방법

2.1 시험편 정보

본 연구에 사용된 시편은 Cr 첨가 유무에 따른 두 종류의 고Mn강(24Mn, 24Mn3Cr)과 대표적인 상용 파이프 강재인 API X70과 9Ni 강으로 총 4 가지로 구성되었으며 각 시편의 합금조성을 Table 1에 나타내었다.

2.2 FAC 환경 내 부식거동 분석

FAC 평가를 위해 회전디스크전극(rotating disk electrode, RDE) 기반의 장치를 활용하였고 해수배관 환경 모사를 위해 3.5 wt% NaCl 수용액 내 180 ± 1 rpm (0.5 m/s)의 저속 회전시키며 1, 3, 7 및 14일 간 노출된 시점에서 임피던스(electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 및 선형분극저항(linear polarization resistance, LPR)을 수행하였다. 기본적으로 전기화학적 실험은 작업전

Table 1. Chemical composition of the tested samples

wt%	C	Mn	Cu	Cr	Ni	Cu	Fe
24Mn	0.3~0.4	~24.0	0.4~0.5	-	-	-	Bal.
24Mn3Cr	0.3~0.4	~24.0	0.4~0.5	3.0~3.5	0.02~0.03	0.25~0.35	Bal.
API X70	0.01~0.1	1.0~2.0	0.02~0.05	0.1~0.2	0.01~0.02	0.2~0.3	Bal.
9Ni	0.01~0.1	0.6~0.7	0.005~0.01	0.01~0.02	~9	0.2~0.3	Bal.

극(working electrode, WE), 상대전극(counter electrode, CE), 기준전극(reference electrode, RE)으로 이루어진 3전극 조건에서 측정되었으며, 기준전극과 상대전극으로는 각각 포화 칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE)과 흑연전극(graphite electrode)을 사용하였다. EIS 실험의 조건은 각 시편의 OCP (open circuit potential) 기준 ± 10 mV의 전위를 교류방식으로 인가하고 100,000 ~ 0.01 Hz의 frequency 범위에서 도출되는 분극저항 값 등을 비교하고자 하였으며, 도출된 Nyquist plot은 용액저항(R_s), 부식생성물의 커패시터(Q_f), 부식생성물의 저항(R_f), 부식생성물과 소지금속 계면의 커패시터(Q_{dl}), 및 부식생성물과 소지금속 계면의 전하이동 저항(R_{ct}) 등이 고려된 등가회로를 기반으로 fitting이 수행되었다. LPR 실험의 경우 EIS 실험과 동일 시간 노출 후 OCP 대비 -0.02 ~ 0.02 V 전위 구간을 0.2 mV/s의 속도로 증가시키며 도출되는 전류밀도를 측정하였다. 실험에서 획득한 분극 curve를 Wagner-Traud (equation (1)) [18]및 Stern Geary (equation (2)) [19]을 통해 fitting하여 시편별 부식전류밀도(corrosion current density, i_{corr})를 도출하였다.

$$i = i_{corr}\left[\exp\left(\frac{2.303(E-E_{corr})}{\beta_a}\right)-\exp\left(\frac{(-2.303)(E-E_{corr})}{\beta_c}\right)\right] \quad (1)$$

$$i_{corr} = \frac{\beta_a\beta_c}{2.303\cdot R_p\cdot(\beta_a+\beta_c)} \quad (2)$$

여기서 i는 fitting된 이론적 전류밀도 (A/cm^2), i_{corr}는 부식 전류밀도(A/cm^2), E_{corr}는 부식 전위(V$_{SCE}$), β_a, β_c는 각각 양극, 음극 Tafel 기울기(V/decade), R_P는 분극 저항 (Ω·cm^2)을 나타낸다.

이후, curve fitting을 통해 도출된 i_{corr}을 아래 equation (3)과 같이 단위변환하여 corrosion rate (mils per year, *MPY*)을 정량적으로 도출하였다 [20].

$$MPY = \frac{i_{corr}\cdot\Lambda\cdot\varepsilon}{\rho} \quad (3)$$

여기서 Λ는 1.2866 × 10^{-5} (equivalents·s·mil) (Coulombs·cm·years)$^{-1}$, ε은 철의 당량(27.92, equivalent weight), ρ는 철의 밀도(7.87 g/cm^3)를 나타낸다.

2.3 무게감량

FAC 환경 내 무게감량 특성을 비교·분석하기 위해 50 × 25 × 5 mm^{3}의 크기의 시편을 SiC paper #1200까지 연마하여 3.5% NaCl 용액의 FAC 환경 내 1, 3, 7 및 14 일 동안 노출 후 증류수 내 초음파 세척을 통한 잔존 부식생성물을 제거한 후, 전자저울을 통해 침지 전 대비 침지 후 감량된 무게를 측정하였으며 equation (4)를 통해 노출시간에 따른 무게감량(weight loss)을 비교하였다.

$$\text{Weight loss (g/cm}^2) = \frac{W_1 - W_2}{A} \quad (4)$$

여기서, W_1는 침지 전 무게(g), W_2는 침지 후 무게(g), A은 시편 표면적(cm^2)을 나타낸다.

본 무게감량 실험은 재현성 및 신뢰성 확보를 위해 각 실험조건에 대하여 3개의 시편을 활용하여 총 2번의 반복실험을 수행하였다. 또한, 무게감량 결과는 측정 값 중 최대값과 최소값을 제외한 나머지의 평균값으로 나타내었다.

2.4 부식 형상 분석

FAC 환경 내 각 시편 표면에 생성된 부식생성물 분석을 위해 전기화학 실험 종료 후, 시편에 잔존한 부식생성물이 탈락되지 않도록 주의하여 증류수를 이용한 세척 및 건조 후, 단면형상 관찰을 위해 콜드마운팅 하였다. 또한, 마운팅 시편을 우선 SiC paper에 #2400까지 연마한 후 1 μm까지 미세 연마하였다. 표·단면 형상 관찰을 위해 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 사용하였으며, 부식생성물의 성분분석은 주사 전자 현미경의 에너지 분산형 분광 분석기(energy dispersive X-Ray spectroscopy, EDS)를 활용한 mapping을 통해 수행되었다.

3. 결과 및 고찰

3.1 FAC 환경 내 전기화학적 분극거동

Fig. 2는 FAC 환경 내 노출 시간에 따른 LPR 실험결과와 curve-fitting을 통해 도출된 시편 별 i_{corr} 및 *MPY*를 나타내었으며, Table 2에 각각의 정량 data 값을 제시하였다.

우선 FAC 조건의 경우, 선행연구 [21]에서 보고된 순수 침지조건 대비 높은 수준의 i_{corr} 및 부식속도가 도출되었다. 이는, 지속적 유동조건 하에서 강재 표면으로의 부식성 인자(e.g. O_2 및 Cl^-)의 접근용이성과 함께 강재 표면에서 용출된 금속이온의 bulk 용액으로의 빠른 이동에 따라 안정적 부식생성물의 형성 제한 측면에서 이해될 수 있다.

FAC 조건 내 시편 별 거동 차이의 경우, 초기 시점(1 d)은 24Mn > 24Mn3Cr > API X70 > 9Ni의 순서로 i_{corr} 및 *MPY*가 높게 측정되었다. 즉, Mn이 첨가된 24Mn 및 24Mn3Cr은 초기 부식단계에서 전기화학적 전위가 낮은 Mn이 우선 용해됨에 따라 높은 부식속도를 나타

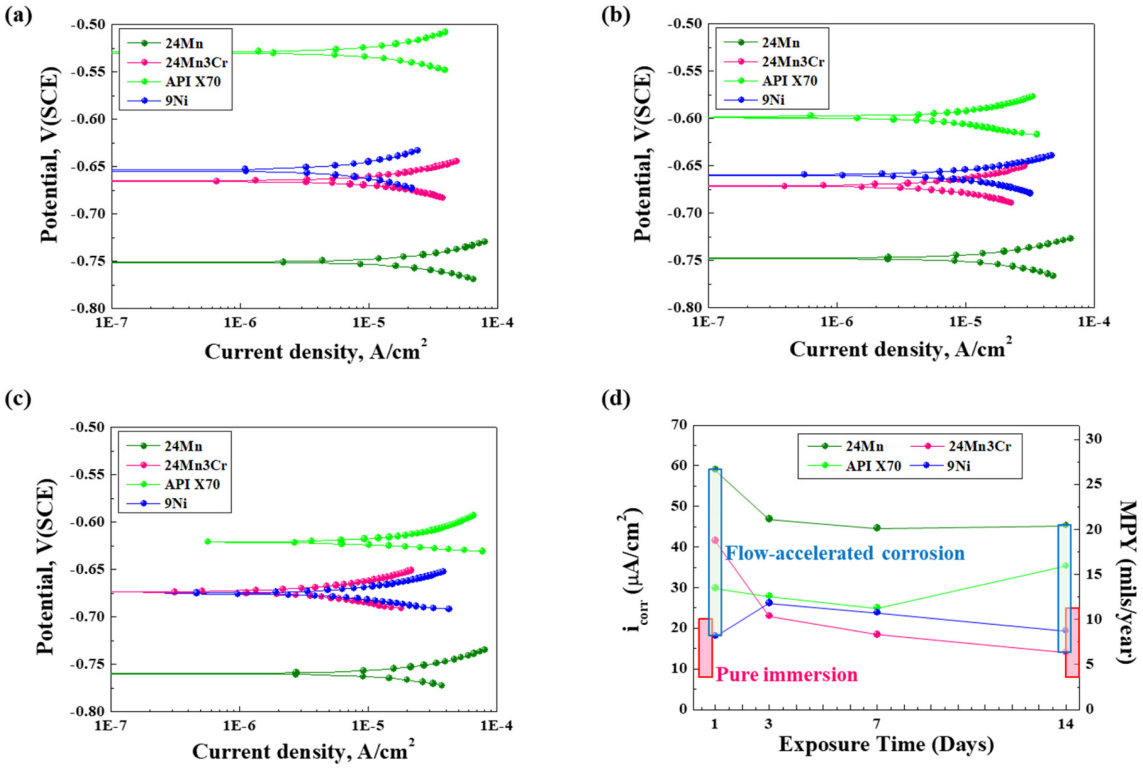

Fig. 2. LPR curves of the samples, measured after (a) 1 day, (b) 3 days, and (c) 14 days exposed to FAC environment, and (d) i_{corr} and *MPY*, obtained by curve-fitting to LPR data of the samples

Table 2. Several electrochemical parameters obtained by curve-fitting to LPR data of the samples

	1 day immersion				3 days immersion			
Parameters	24Mn	24Mn3Cr	API X70	9Ni	24Mn	24Mn3Cr	API X70	9Ni
E_{corr} (V)	-0.751	-0.665	-0.540	-0.652	-0.747	-0.671	-0.598	-0.659
β_a (V·decade^{-1})	0.105	0.112	0.12	0.0889	0.079	0.093	0.12	0.086
β_c (V·decade^{-1})	0.12	0.12	0.108	0.12	0.12	0.12	0.093	0.12
i_{corr} (A·cm^{-2})	5.90×10^{-5}	4.15×10^{-5}	2.98×10^{-5}	1.81×10^{-5}	4.68×10^{-5}	2.31×10^{-5}	2.79×10^{-5}	2.62×10^{-5}
	7 days immersion				14 days immersion			
Parameters	24Mn	24Mn3Cr	API X70	9Ni	24Mn	24Mn3Cr	API X70	9Ni
E_{corr} (V)	-0.769	-0.679	-0.596	-0.665	-0.760	-0.674	-0.621	-0.675
β_a (V·decade^{-1})	0.12	0.12	0.12	0.12	0.104	0.12	0.12	0.12
β_c (V·decade^{-1})	0.042	0.12	0.042	0.068	0.12	0.099	0.02	0.021
i_{corr} (A·cm^{-2})	4.46×10^{-5}	1.84×10^{-5}	2.50×10^{-5}	2.38×10^{-5}	4.53×10^{-5}	1.41×10^{-5}	3.53×10^{-5}	1.94×10^{-5}

낸 것으로 사료되며, 산성 및 중성환경 내 Mn 산화물의 안정적 형성 및 석출이 제한됨[22]을 고려해 볼 때, 강재표면에 안정적 부식생성물의 형성 또한 기대하기 힘들다. 반면, 9Ni시편의 가장 낮은 부식속도의 경우, Ni의 높은 부식전위 및 표면 Ni 농화에 기인한 결과로 판단되었다. 하지만, 노출 시간이 장기화됨에 따라 초기와는 상이한 부식거동을 보였다. 노출 초기, 높은 부식속도를 나타내었던 24Mn 및 24Mn3Cr은 부식속도가 점차 감소하는 경향을 나타내었으며 특히 3 wt% 수준의 Cr이 첨가된 24Mn3Cr의 부식속도는 타 시편 대비 가장 낮은 수준으로 측정되어 노출 후기 시점(14 d) 에서의 부식속도는 24Mn > API X70 > 9Ni > 24Mn3Cr의 순서로 나타났다. API X70은 중기시점(대략 7 d) 까지 감소 경향을 보였으나 후기 시점에서 증가하는 경향을

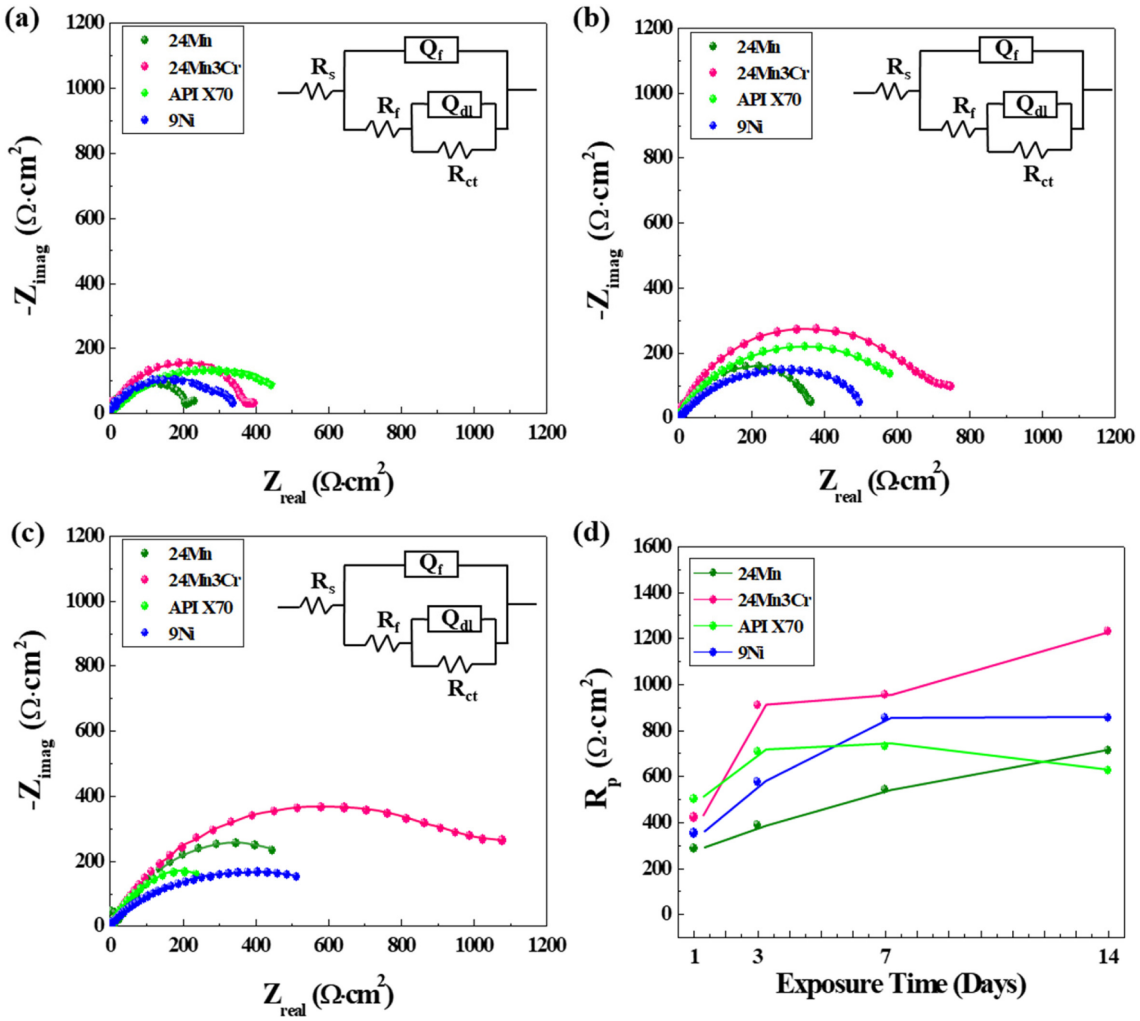

Fig. 3. EIS Nyquist plots of the samples, measured after (a) 1 day, (b) 3 days, and (c) 14 days exposed to FAC environment, and (d) R_p ($R_f + R_{ct}$), obtained by curve-fitting to EIS data of the samples

나타내었다. API X70 소재의 경우 소재 표면에 Fe 기반의 단독 산화물 형성 또는 산화물의 안정적 형성의 제한이 추측되는데, 이 경우 장기적인 측면에서 지속적인 양극용해에 기인하여 내식성의 향상을 기대하기 힘든 것으로 판단된다. 14 d 이상으로 장기화된 실험조건 하에서는 24Mn과 API X70 시편들 간 내식성의 우위를 예측하기 힘들 것으로 판단되어 보다 장기화된 실험조건으로 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다. 한편 9Ni의 경우, 후기 시점까지 지속적으로 i_{corr}이 감소하는 24Mn3Cr과는 달리 부식속도가 침지 중기 시점(대략 3 d) 까지 증가한 뒤 감소하는 경향을 나타내었다. 그럼에도 불구하고 초기 시점 대비 높은 수준이며 24Mn3Cr 대비 상대적으로 높은 수준으로, 장기적 측면에서의 내식성은 24Mn3Cr 대비 다소 부족한 것으로 사료되었다.

Fig. 3과 Table 3에는 각각 FAC 환경 내 침지 시간에 따른 전기화학적 임피던스 실험 결과와 curve-fitting을 통한 전기화학적 변수 값을 나타내었다.

부식속도의 지표로 간주되는 i_{corr}과는 반비례 관계를 갖는 R_p는 수용액 환경 내소재 표면에 형성된 부식생성물의 특성에 크게 의존하는데 [23], 침지 초기 시점(1 d)의 경우, 내식성 향상에 기여할 수 있는 부식생성물의 안정적 형성이 제한되어 시편들 간 다소 유사한 수준의 R_p 값이 도출되었다. 다만 24Mn의 경우, 초기 침지 시 Mn 성분의 빠른 용해에 기인하여 상대적 가장 낮은 R_p가 도출된 것으로 사료되며, Fe를 제외한 추가적인 합금성분이 가장 적은 API X70에서 상대적 가장 높은 R_p가 측정되었다. 반면, 침지 기간이 장기화됨에 따라 측정되는 R_p는 24Mn3Cr > 9Ni > 24Mn > API X70 순서로 높게 측정되었다. 9Ni 및 API X70은 유지 및 감소하는 경향을 보이는 반면, 24Mn 및 3 wt% 수준의 Cr

Table 3. Several electrochemical parameters obtained by curve-fitting to EIS Nyquist plots of the samples

	1 day immersion				3 days immersion			
Parameters	24Mn	24Mn3Cr	API X70	9Ni	24Mn	24Mn3Cr	API X70	9Ni
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	60.223	58.435	58.857	50.115	59.15	63.44	57.655	51.3175
Q_f ($mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$)	1.71×10^{-3}	1.56×10^{-4}	2.1×10^{-4}	2.41×10^{-3}	6.44×10^{-4}	7.08×10^{-4}	2.73×10^{-4}	1.67×10^{-4}
n_f	0.879	0.985	0.706	0.785	0.852	0.927	0.702	0.646
R_f ($\Omega \cdot cm^2$)	221	69.225	13.926	25.099	20.549	745.875	504.725	13.2795
Q_{dl} ($mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$)	3.82×10^{-1}	4.26×10^{-4}	2.02×10^{-3}	1.88×10^{-2}	2.76×10^{-3}	1.04×10^{-1}	3.91×10^{-4}	2.25×10^{-3}
n_{dl}	1	0.751	0.622	0.609	0.864	0.883	0.999	0.617
R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	68.25	353.275	488.15	328.9	368.225	163.313	202.28	563.875
	7 days immersion				14 days immersion			
Parameters	24Mn	24Mn3Cr	API X70	9Ni	24Mn	24Mn3Cr	API X70	9Ni
R_s ($\Omega \cdot cm^2$)	58.24	62.335	57.785	56.972	57.688	67.21	57.817	57.817
Q_f ($mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$)	3.51×10^{-3}	7.08×10^{-4}	3.96×10^{-4}	1.68×10^{-3}	4.02×10^{-3}	1.19×10^{-3}	1.07×10^{-2}	2.67×10^{-3}
n_f	0.841	0.927	0.695	0.722	0.863	0.934	0.623	0.713
R_f ($\Omega \cdot cm^2$)	32.857	128.203	28.44	2.897	62.595	1117.35	19.581	2.597
Q_{dl} ($mF \cdot cm^{-2} \cdot s^{n-1}$)	6.95×10^{-3}	1.04×10^{-1}	4.48×10^{-3}	2.78×10^{-3}	6.53×10^{-3}	9.38×10^{-2}	2.00×10^{-2}	2.78×10^{-3}
n_{dl}	0.801	0.8825	0.5789	0.497	0.867	1	0.8416	0.497
R_{ct} ($\Omega \cdot cm^2$)	509.375	828.175	701.575	852.8	650.65	115.05	607.475	852.8

이 첨가된 24Mn3Cr은 지속적으로 R_p 값이 증가하는 경향을 나타내어 FAC 환경임에도 불구하고 보다 안정적인 부식생성물 형성이 가능한 것으로 추측되었다. 한편, 본 실험에서의 물질 이동 (확산)에 대한 저항 값은 FAC 환경임을 고려하여 매우 미미할 것으로 판단되었다. S. Nešić *et al.* [24]의 선행연구에 의하면, 수용액 환경 내 강재의 장기적 내식성은 표면생성물과 강재 계면과의 안정도 및 생성물 내 기공 수준 등에 크게 의존 하는 것으로 보고된 바 있다. 이와 관련하여, depression parameter인 n ($0 < n < 1$) 값은 equation (5)에 의해 부식생성물 층의 표면조도 및 다공성과 같은 불균일성의 척도로 간주될 수 있는 depression angle (α) 값으로 변환·도출될 수 있다 [25,26].

$$\alpha = \frac{2(1-n)}{\pi} \tag{5}$$

표면 부식생성물의 평균 n_f 값을 바탕으로 도출된 α의 경우, API X70 (0.202) > 9Ni (0.18) > 24Mn (0.089) > 24Mn3Cr (0.035)의 순서로 측정되었다. 따라서, 24Mn3Cr 표면에 형성되는 부식생성물은 타 시편 대비 상대적으로 기공률이 낮고 치밀하며 안정적인 형상으로 성장할 수 있는 것으로 예상해볼 수 있다. LPR을 통해 도출된 i_{corr} 값의 거동과 유사하게 24Mn3Cr 시편이 가장 높은 장기 내식성을 나타내었는데 결국 24Mn 소재 내 첨가된 3%의 Cr은 FAC 조건 하에서도 표면 생성물의 안정도 및 치밀도 향상에 크게 기여할 수 있음을 추측할 수 있다.

3.2 FAC 환경 내 무게감량 측정

Fig. 4는 FAC 환경 내 14일의 노출 기간에 따른 무게감량 결과를 나타낸다.

FAC 환경 내 침지 초반(1 d) 무게감량은 24Mn의 경우가 가장 높게 나타났고, 나머지 세 시편은 오차범위 내에서 유사한 수준으로 측정되었다. 하지만 침지 기간이 장기화됨에 따라 부식속도는 점차 감소되었으며(Fig. 4b), 후기 시점(14 d)에는 API X70 > 9Ni > 24Mn > 24Mn3Cr의 순서로 무게감량이 나타났다. 특히 24Mn은 중기 시점(7 d) 이후 무게감량 증가폭 및 부식속도가 감소하면서 상대적으로 빠른 수준의 포물선 거동을 나타내어 후기 시점(14 d)에는 API X70 및 9Ni의 감량 대비 낮은 수준을 나타내었다. 이는 침지 후기 시점에서 가장 낮은 수준의 내식성을 나타내었던 순수 침지부식 실험의 선행연구 결과 [21]와 상반되는 것으로, 표면 부식생성물의 안정적 형성이 가능한 순수 침지 조건과는 달리 API X70 및 9Ni의 경우 FAC 환경 내 그 형성이 상대적으로 억제될 수 있음을 추측해 볼 수 있다. Zhang

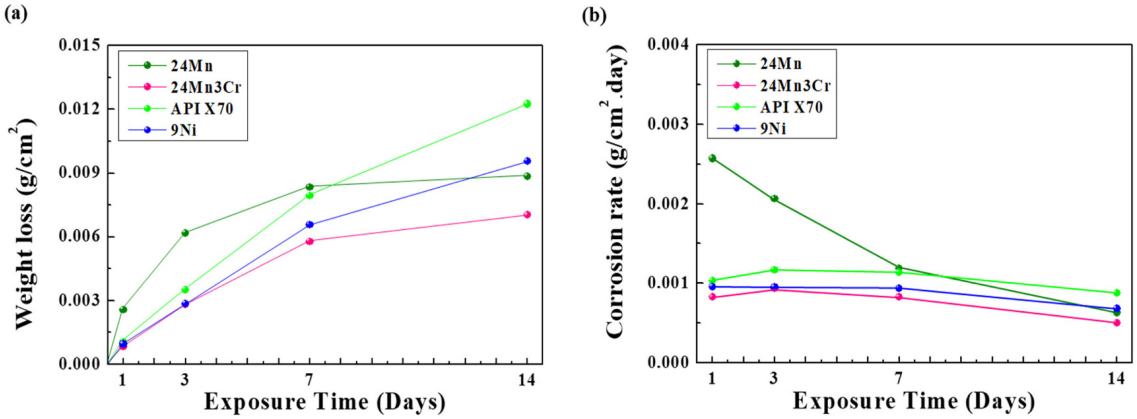

Fig. 4. (a) Weight loss and (b) corrosion rate of the samples after exposure to FAC environment

의 선행연구에 따르면 Mn은 Cl^-, CO_3^{2-}가 존재하는 환경 내에서 미립의 Goethite (α-FeOOH) 형성을 촉진하여 내식성 향상에 기여할 수 있는 것으로 보고된 바 있다 [27]. 하지만 중성의 수용액성 염화물 환경 내 순수 침지 조건 하에서는 고Mn강의 내식성 향상효과가 확인되지 않았다 [21]. 앞서 언급한 일련의 실험 결과를 토대로, 고Mn강의 부식거동에 대해 다음과 같이 간략히 요약할 수 있다. 부식환경 내 노출되는 초기 Mn 성분의 빠른 용해에 기인하여 내식성이 낮은 것으로 간주되는 고Mn강은 FAC 조건 내에서도 초기 Mn의 빠른 용출에 의해 높은 부식속도를 나타내지만, 장기 노출 시, 부식생성물 층의 형성특성에 기인하여 부식속도가 일부 제어될 수 있을 것으로 추측된다. 다만, 본 연구에서는 제한된 부피의 용액 내에서 FAC 실험이 수행되었는데, 이때 용액 내 Mn^{2+}의 용해한도를 초과하여 소재 표면에 Mn 기반의 산화물로 석출되어 금속/산화물 계면의 양극용해가 일부 제한됨에 기인한 결과의 가능성을 전적으로 배제하기는 힘들다. 따라서 향후 보다 다량의 용액 내에서 FAC의 장기특성 분석에 대한 추가 연구가 필요할 것으로 판단된다.

한편, 24Mn3Cr의 경우, 침지 초·중기 시점(대략 3 d 이후) 부터 가장 낮은 무게감량을 나타내었는데, 이는 선행연구결과[21]를 토대로 추측컨대 부식 초기, 소재 표면으로부터 Mn 및 Fe의 빠른 양극용해 이후 Cr의 상대적 농화에 기인하여 소재 표면에 치밀한 형태의 Fe-Cr 기반의 산화물층 형성과 밀접한 관련이 있을 것이다. 순수 침지 조건[21] 하에서 24Mn3Cr은 14-21 d 수준의 침지 이후에야 비로소 9Ni 대비 i_{corr} 및 무게감량이 낮게 측정되었다. 그러나, 유동이 존재하는 조건의 경우, 3 d 내 24Mn3Cr의 무게감량이 9Ni 대비 낮은 수준으로 측정되었으며 14 d 후에는 9Ni이 24Mn 대비 높은 감량을 보였다. 이는 FAC 조건 하에서 고Mn강 내 Mn 성분의 빠른 용해와 그로 이한 Fe-Cr 농화 산화물의 형성 시점이 보다 빠르게 나타난 데에 따른 결과로 해석할 수 있으며, Mn 농화 산화물 또한 9Ni 표면 생성물 대비 그 안정도가 높은 것으로 추측된다.

3.3 FAC 환경 내 표면 생성물 분석

Fig. 5 및 Fig. 6은 FAC 환경 내 14일간 노출된 시편들의 단면 형상과 EDS mapping 결과를 나타낸다.

24Mn의 경우, 내각층에 $Mn_xFe_{3-x}O_4$로 추측되는 상대적 Mn 함량이 낮은 Fe 기반 산화물이 형성되었고, 외각층에는 Mn 함량이 높은 Mn 기반의 산화물이 형성되었다. Mn 기반 산화물은 순수 침지 조건의 선행연구 [21]에서 그 형성에 대한 관찰이 어려웠던 반면 FAC 조건에서 관찰이 용이하였다. 이는, 순수 침지 환경 대비 유동에 의한 가속화된 부식 반응에 의해 다량의 Fe^{2+} 및 Mn^{2+} 이온이 용출된 데에 따른 결과로 사료되며, 산화물 내에서 확산에 대한 활성 엔탈피가 Fe^{2+} 대비 낮은 Mn^{2+} 이온이 산화물 외각층으로 확산하여 독자적 산화물 층을 형성한 것으로 추측된다 [28]. 또한, FAC 침지 시간이 장기화됨에 따라 내식성이 일부 개선된 것으로 나타난 무게감량 결과를 바탕으로 외각층의 Mn 기반 산화물의 형성은 후기 시점일 것으로 예상된다. 24Mn3Cr의 경우, 선행연구[21]에서 $Fe_{2-x}Cr_xO_3$로 분석되었던 Fe-Cr 기반 산화층이 내각층에 존재하였으며 24Mn과 유사하게 Mn 기반 산화물이 외각층에 형성되었다. 24Mn3Cr이 전기화학실험 및 무게감량 실험에서 가장 우수한 내식성을 보였던 연구결과를 바탕으로, Fe-Cr 기반 산화층은 금속/산화층 계면에서 금속이온의 양극용해 및 금속 계면층으로 부식성 이온의 침투를 효과적으로 억제할 수 있으며, FAC 조건 내 Mn 성분의 빠른 용해에 의해 Fe-Cr 농화 산화물의 조기 형성이 가능할 경우 빠른 시기의 내식성 확보가 가능할 것으로 판단되었다. 다만,

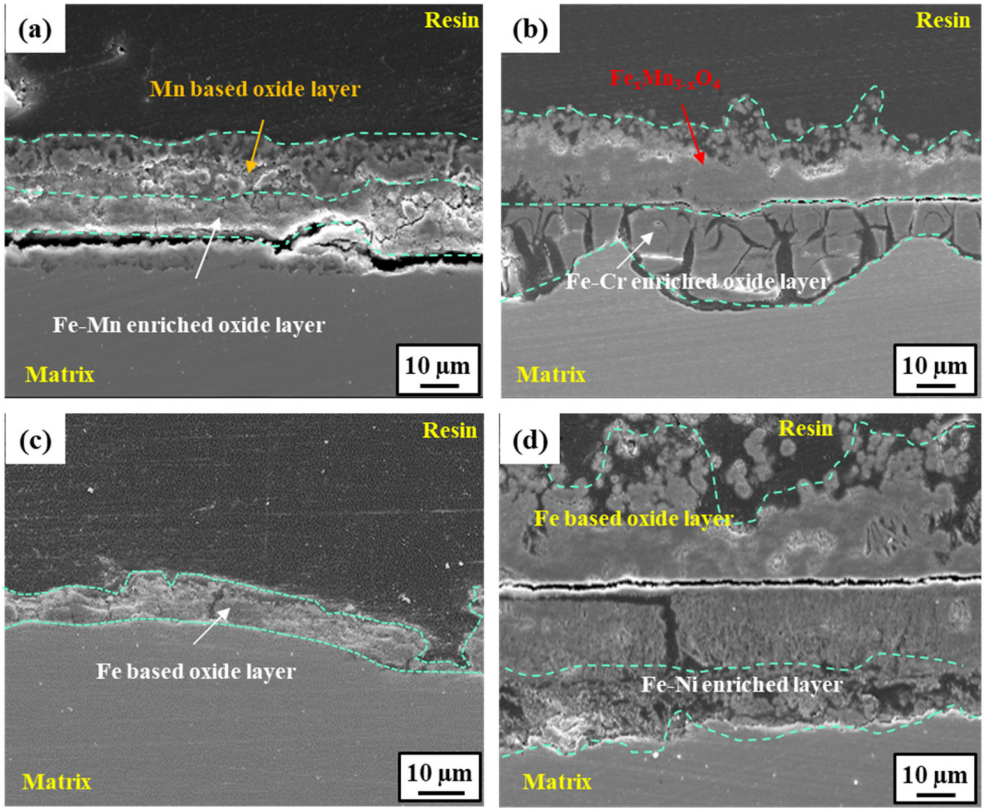

Fig. 5. Cross-section morphologies of (a) 24Mn, (b) 24Mn3Cr, (c) API X70, and (d) 9Ni after exposure to FAC environment for 14 days

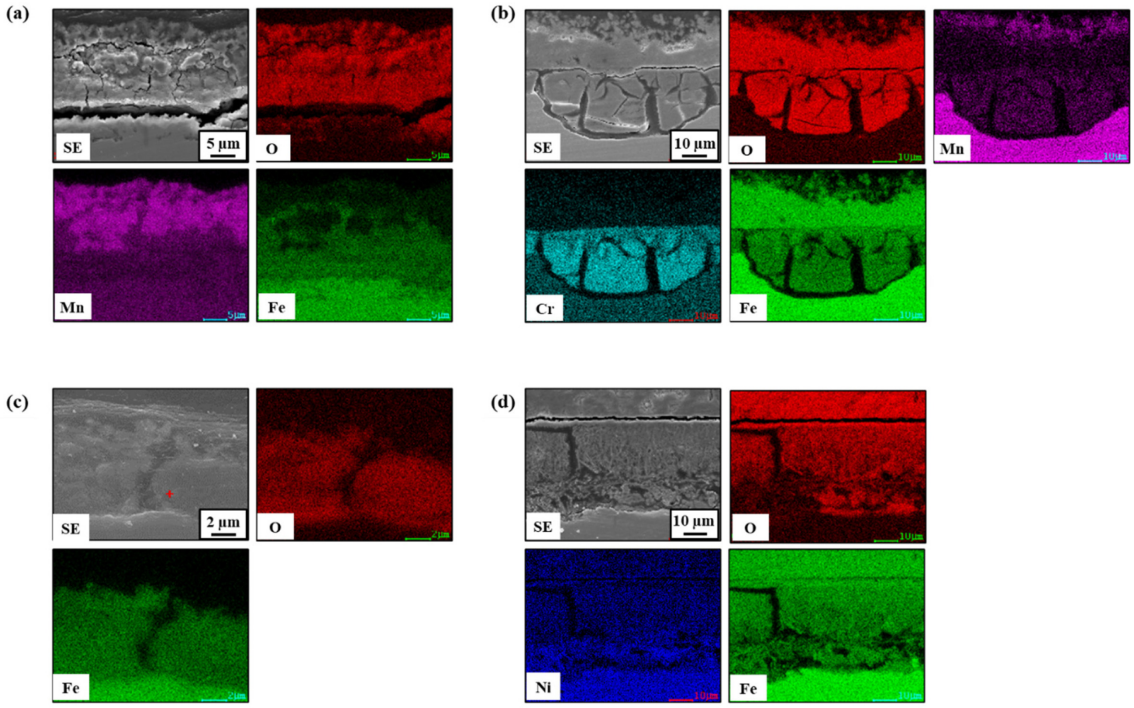

Fig. 6. EDS mapping analysis of a cross-sectional images of (a) 24Mn, (b) 24Mn3Cr, (c) API X70, and (d) 9Ni after exposure to FAC environment for 14 days

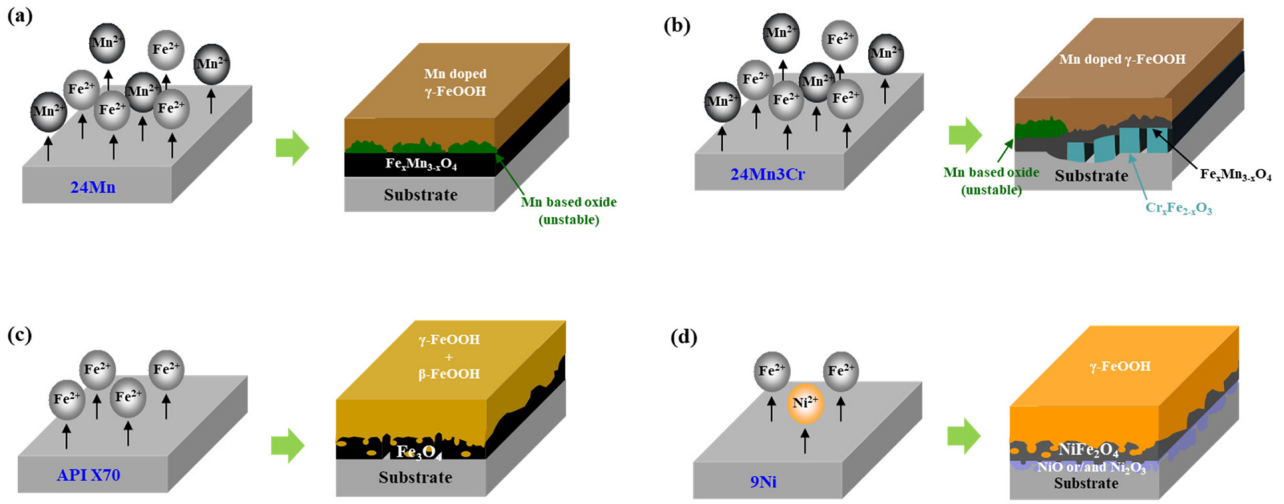

Fig. 7. Schematic diagram illustrating the proposed corrosion mechanism of (a) 24Mn, (b) 24Mn3Cr, (c) API X70, and (d) 9Ni, respectively

본 실험에서의 FAC 조건 대비 보다 가혹한 FAC 조건 하에서, Fe-Cr 농화 산화물층의 안정적 형성 가능여부와 내식성 향상효과에 대해서는 향후 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다. 반면, 상대적으로 가장 낮은 내식성을 보였던 API X70은 국부적으로 탈락되어 끊어진 형태의 Fe 기반 다공성 산화물 층(선행연구[21]에서 Fe_3O_4로 분석됨) 만이 존재하였으며, 타 시편 대비 가장 얇고 불균일한 형상을 나타내었다. 또한, 후기 시점에서 가장 높은 i_{corr} 및 가장 낮은 R_p와 함께 선형적으로 증가하는 무게감량 거동을 바탕으로, API X70 표면에 형성되는 부식생성물은 FAC 조건 내 탈락이 매우 용이하여 부식성 인자들의 기지금속 표면으로의 접근이 상대적으로 쉬울 것으로 판단되었다. 한편, 9Ni은 순수 침지 조건의 선행연구 결과[21]와 상이하게 내각층에 Ni 농화 산화물과 그 상부 외각층에 두꺼운 형상의 Fe 기반 산화물이 형성되었다. 고Mn강 표면에서 Mn 농화 산화물층의 형성 위치와 대조적으로 내각층에 형성된 Ni 농화 산화물은 Ni^{2+} 이온의 산화물 내 확산계수[29]가 Fe 대비 상대적 낮은 것에 기인한 것으로 이해할 수 있다. 내각층에 형성된 Ni 농화 산화물의 경우, 부식성 이온의 침투를 억제할 수 있을 것으로 예상되었으나, 그 형상이 매우 다공성으로 억제 효과가 크지 않을 것으로 판단된다. 일련의 실험결과를 바탕으로 요약하면, 지속적 유동이 존재하는 환경 조건 내 부식거동은 표면에 형성된 산화물층의 안정도 및 특성에 크게 의존하며, 순수 침지 조건에서 부족한 내식성을 보였던 고Mn강이라 할지라도 FAC 환경 내 Mn 단독 산화물층의 형성에 기인하여 장기 내식성 확보가 제한적으로 가능함을 추측할 수 있다. 특히, 가장 우수한 내식성을 보인 24Mn3Cr은 표면 부식반응 억제에 효과적이라 판단되는 Fe-Cr 농화 산화물(i.e. $Fe_{2-x}Cr_xO_3$) 층의 형성 시점이 순수 침지 조건 대비 매우 빨라 타 시편 대비 부식 초기 시점에서도 상대적으로 우수한 내식성 확보가 가능한 것으로 판단되었다. 본 연구에서 논의된 각 시편 별 부식반응 및 표면생성물 형성 특성을 기반으로 한 부식거동을 Fig. 7에 간략한 모식도로 표현하였다.

4. 결론

본 연구는 Cr 첨가 유무에 따른 고Mn강과 기존 상용강재 (API X70 및 9Ni)의 FAC 환경 내 부식거동에 대한 메커니즘 연구를 수행하였고, 도출된 주요 결론은 다음과 같이 요약된다.

FAC 환경 내 전기화학적 분극 실험 및 무게감량 측정을 토대로 초기 시점에서, 비교재로 사용된 API X70 및 9Ni 강재에 비해 고Mn 기반 강재의 부식속도가 높게 나타났으나 FAC 장기화에 따라 부식속도가 점차 감소되는 거동을 보였다. 특히, Cr이 첨가된 24Mn3Cr의 내식성이 가장 우수한 것으로 나타났고, 부식 초·중기 시점 이후부터 높은 분극저항 및 낮은 부식속도 값이 도출되었다. 이는 부식 초기 시점에서 Mn 및 Fe 성분의 빠른 양극용해와 표면부 Cr 농화도 상승 및 Cr 성분이 높은 표면생성물의 안정적 형성에 기인한 결과로 분석되었다. 결국 Cr 첨가 고Mn강의 경우 해수 수송용 배관 소재로서의 적합도가 상대적으로 가장 높은 것으로 나타났으나, 본 연구에서의 유동조건 대비, 보다 고속 유동조건 하에서의 장기 내식성에 대해서는 추가 연구가 필요할 것으로 사료된다.

References

1. Y. H. Lee, H. M. Lee, Y. I. Kim, and S. H. Nahm, Mechanical degradation of API X65 pipeline steel by exposure of hydrogen gas, *Metals and Materials International*, **17**, 389 (2011). Doi: https://doi.org/10.1007/s12540-011-0614-1
2. S. U. Koh, H. G. Jung, and K. B. Kang, Effect of non-metallic inclusion and hot rolling process parameters on hydrogen induced cracking of linepipe steels, *Journal of Korea Institute of Metals and Materials*, **46**, 257 (2008). https://www.koreascience.or.kr/article/JAKO200836439080970.page
3. X. Li, J. Liu, J. Sun, X. Lin, C. Li, and N. Cao, Effect of microstructural aspects in the heat-affected zone of high strength pipeline steels on the stress corrosion cracking mechanism: Part I. In acidic soil environment, *Corrosion Science*, **160**, 1081671 (2019). Doi: https://doi.org/10.1016/J.CORSCI.2019.108167
4. L. A. D. Oliveira, O. V. Correa, D.J. D. Santos, A. A. Z. Páez, M. C. L. D. Oliveira, and R. A. Antunes, Effect of silicate-based films on the corrosion behavior of the API 5L X80 pipeline steel, *Corrosion Science*, **139**, 21 (2018). Doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.04.035
5. Y. J. Jeong, M.S. Thesis, pp. 13 - 17, Sunchon National University, Suncheon (2021).
6. L. Zeng, G. A. Zhang, and X. P. Guo, Erosion-corrosion at different locations of X65 carbon steel elbow, *Corrosion Science*, **85**, 318 (2014). Doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.04.045
7. M. M. Stack and G. H. Abdulrahman, Mapping erosion-corrosion of carbon steel in oil-water solution: Effect of velocity and applied potential, *Wear*, **274-275**, 401 (2012). Doi: https://doi.org/10.1016/j.wear.2011.10.008
8. R. C. Barik, J. A. Wharton, R. J. K. Wood, and K. R. Stokes, Electro-mechanical interactions during erosion-corrosion, *Wear*, **267**, 1900 (2009). Doi: https://doi.org/10.1016/j.wear. 2009.03.011
9. G. W. Park, H. Jo, M. Park, B. J. Kim, W. Lee, S. Shin, S. S. Park, Y. S. Ahn, and J. B. Jeon, Effect of heat treatment and drawing on high-manganese steel pipe welded by gas tungsten arc, *Metals*, **10**, 1366 (2020). Doi: https://doi.org/10.3390/met10101366
10. G. Park, S. Jeong, H. Kang, and C. Lee, Improvement of circumferential ductility by reducing discontinuities in a high-Mn TWIP steel weldment, *Materials Characterization*, **139**, 293 (2018). Doi: https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.009
11. S. G. Bratsch, Standard electrode potentials and temperature coefficients in water at 298.15 K, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **18**, 1 (1989). Doi: https://doi.org/10.1063/1.555839
12. S. Fajardo, I. Llorente, J. A. Jiménez, J. M. Bastidas, and D. M. Bastidas, Effect of Mn additions on the corrosion behaviour of TWIP Fe-Mn-Al-Si austenitic steel in chloride solution, *Corrosion Science*, **154**, 246 (2019). Doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2019.04.026
13. S. O. Kim, J. K. Hwang, and S. J. Kim, Effect of alloying elements (Cu, Al, Si) on the electrochemical corrosion behaviors of TWIP steel in a 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science and Technology*, **18**, 300 (2019). Doi: https://doi.org/10.14773/cst.2019.18.6.300
14. P. H. Refait, M. Abdelmoula, and J. M. R. Genin, Mechanisms of formation and structure of green rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions, *Corrosion Science*, **40**, 1547 (1998). Doi: https://doi.org/10.1016/S0010-938X(98)00066-3
15. X. M. Zhu and Y. S. Zhang, Investigation of the electrochemical corrosion behavior and passive film for Fe-Mn, Fe-Mn-Al, and Fe-Mn-Al-Cr Alloys in aqueous solutions corrosion, *Corrosion*, **54**, 3 (1998). Doi: https://doi.org/10.5006/1.3284826
16. Y. Hyun and H. Kim, Effects of alloying elements on the corrosion properties of high strength steel in a sour environment, *Journal of the Korean Institute of Metals and Material*, **54**, 885 (2016). Doi: https://doi.org/10.3365/KJMM.2016.54.12.885
17. K. Asami and M. Kikuchi, Characterization of rust layers on weathering steels air-exposed for a long period, *Materials Transactions*, **43**, 2818 (2002). Doi: https://doi.org/10.2320 /matertrans.43.2818
18. C. Wagner and W. Traud, Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*, **44**, 391 (1938). Doi: https://doi.org/10.1002/bbpc.19380440702
19. M. Stern and A. L. Geary, Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the Shape of polarization curves, *Journal of the electrochemical society*, **104**, 56 (1957). Doi: https://doi.org/10.1149/1.2428496
20. Y. Mehta, S. Trivedi, K. Chandra, and P. S. Mishra, Effect of silicon on the corrosion behavior of powder-processed phosphoric irons, *Journal of Minerals and Materials Characterization and Engineering*, **9**, 855 (2010). Doi: https://doi.org/10.4236/jmmce.2010.910062

21. Y. J. Jeong, S. O. Kim, J. S. Park, J. W. Lee, J. K. Hwang, S. G. Lee, J. K. Choi, and S. J. Kim, Strong and ductile Fe-24Mn-3Cr alloy resistant against erosion-corrosion, *Materials Degradation*, **5**, 47 (2021). Doi: https://doi.org/10.1038/s41529-021-00195-0
22. M. B. Kannan, R. K. S. Raman, and S. Khoddam, Comparative studies on the corrosion properties of a Fe-Mn-Al-Si steel and an interstitial-free steel, *Corrosion Science*, **50**, 2879 (2008). Doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.07.024
23. D. A. López, S. N. Simison, and S. R. de Sánchez, Inhibitors performance in CO_2 corrosion: EIS studies on the interaction between their molecular structure and steel microstructure, *Corrosion Science*, **47**, 735 (2005). Doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.07.010
24. S. Nešić, M. Nordsveen, R. Nyborg, and A. Stangeland, A mechanistic model for carbon dioxide corrosion of mild steel in the presence of protective iron carbonate films-part 2: a numerical experiment, *Corrosion*, **59**, 489 (2003). Doi: https://doi.org/10.5006/1.3277579
25. J. Flis, H. W. Pickering, and K. Osseo-Asare, Interpretation of impedance data for reinforcing steel in alkaline solution containing chlorides and acetates, *Electrochemical Acta*, **43**, 1921 (1998). Doi: https://doi.org/10.1016/S0013-4686(97)10004-4
26. S. B. Shin, S. J. Song, Y. W. Shin, J. G. Kim, B. J. Park, and Y. C. Suh, Effect of molybdenum on the corrosion of low alloy steels in synthetic seawater, *Materials Transactions*, **57**, 2116 (2016). Doi: https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.07.024
27. A. L. Morales, C. A. B. Meneses, F. Jaramillo, C. Arroyave, and J. M. Greneche, Properties of goethite grown under the presence of Cr^{3+}, Cu^{2+} and Mn^{2+} ions, *Hyperfine Interactions*, **148-149**, 135 (2003). Doi: https://doi.org/10.1023/B:HYPE.0000003774.23704.52
28. J. A. V. Orman and K. L. Crispin, Diffusion in Oxides, *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, **72**, 757 (2010). Doi: https://doi.org/10.2138/rmg.2010.72.17
29. F. Lantelme, A. Derja, and N. Kumagai, Electroreduction of Ni^{2+} and Fe^{2+} in a fused electrolyte formation of a two-component alloy and the role of the underpotential deposition, *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry*, **248**, 369 (1988). Doi: https://doi.org/10.1016/0022-0728(88)85097-6