

탄소강 및 해드필드강의 파이프 조관에 따른 침식부식 거동에 대한 비교연구

윤덕빈¹ · 박진성¹ · 이상철² · 최종교² · 황중기³ · 김성진^{1,†}

¹순천대학교 신소재공학과, 57022 전라남도 순천시 중앙로 255

²포스코 기술연구원, 37859 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261

³한국기술교육대학교 메카트로닉스공학부, 31253 충청남도 천안시 동남구 병천면 충절로 1600

(2022년 6월 08일 접수, 2022년 6월 17일 수정, 2022년 6월 17일 채택)

Comparing Erosion-Corrosion Behaviors of Carbon Steel and Hadfield Steel According to Pipe Forming

Duck Bin Yun¹, Jin Sung Park¹, Sang Cheol Lee², Jong Gyo Choi²,

Joong Ki Hwang³, and Sung Jin Kim^{1,†}

¹Department of Advanced Materials Engineering, Suncheon National University, 255 Jungang-ro, Suncheon-si, Jeollanam-do, 57922, Republic of Korea

²POSCO Technical Research Laboratories, 6261 Donghaean-ro, Nam-gu, Pohang-si, Gyeongsangbuk-do, 37859, Republic of Korea

³School of Mechatronics Engineering, Korea University of Technology & Education, 1600 Chungjeol-ro, Byeongcheon-myeon, Dongnam-gu, Cheonan-si, Chungcheongnam-do, 31253, Republic of Korea

(Received June 08, 2022; Revised June 17, 2022; Accepted June 17, 2022)

Erosion-corrosion behaviors of Hadfield steel under a neutral aqueous environment with fine SiO₂ particles were examined and compared with those of conventional carbon steel. A range of electrochemical experiments (potentiodynamic polarization, linear polarization, and impedance), immersion test, and slurry pot test (i.e., erosion-corrosion test) were performed. Results showed that the Hadfield steel composed of austenitic matrix with (Fe,Mn)-based carbide had lower corrosion potential and higher corrosion current density than carbon steel with a typical ferrite/pearlite structure. In addition, pipe forming increased total corrosion rates (i.e., pure corrosion and erosion-enhanced corrosion rates). Nevertheless, the erosion-corrosion rate of Hadfield steel was much smaller. Morphological observation showed that local damage in the form of a crater by erosion-corrosion was more noticeable in carbon steel. The higher resistance of Hadfield steel to erosion-corrosion was attributed to its lower total erosion rates (i.e., pure erosion and corrosion-enhanced erosion rates) highly depending on surface hardness. This study suggests that Hadfield steel with higher resistances to flowing erosion-corrosion in an aqueous environment can be applied widely to various industrial fields.

Keywords: Hadfield steel, 13% Mn steel, Corrosion, Erosion, Pipe forming

1. 서론

최근, 다양한 산업분야에 적용되는 강재의 부식/마모/침식 등의 표면열화에 기인한 수명 단축 문제가 대두됨에 따라, 보다 높은 기계적 강도 및 표면 경도를 갖는 강재 개발 및 적용에 대한 관심이 증가하고 있다

[1-3]. 고Mn강은 첨가되는 Mn의 함량에 따라 기계적 물성치가 크게 변하고 일반 탄소강 대비 높은 표면 경도를 가져 채굴 및 이송 산업영역에 적용이 적합한 소재로 간주되고 있다 [4]. 고Mn강은 오스테나이트 조직을 기반으로 소성변형 시 Twin 변형에 따른 높은 인장강도 및 연신율 확보가 가능한 강재로 알려져 있다 [5,6]. 하지만, Fe (-0.44 V_{SHE}) 대비 전기화학적 전위가 낮은 Mn (-1.18 V_{SHE})의 높은 함량에 기인하여 부식반응에 의한 용출속도가 높아 일반 탄소강 대비 내식성이 낮은 것으로 알려져 있다 [7]. 일반적으로, 강재의 내식성은

[†]Corresponding author: sjkim56@sncu.ac.kr

윤덕빈: 석사과정, 박진성: 박사과정, 이상철: 연구원, 최종교: 연구원, 황중기: 교수, 김성진: 교수

강재에 첨가된 합금성분 이외에, 표면에 형성되는 부식 생성물의 종류, 두께, 안정도에 크게 의존하는 것으로도 알려져 있다 [8]. S. O. Kim *et al.* [9] 및 M. B. Kannan *et al.* [10]의 선행연구에 따르면 부식환경 내 노출 초기에 고Mn강 표면의 Mn 성분이 우선적으로 용출되고 안정적인 Mn 기반 산화물 형성 및 축적이 이루어지지 않기 때문에 Mn의 첨가를 통한 강재의 내식성 향상 효과는 기대하기 힘든 것으로 보고되고 있다. 또한, 파이프 제조를 위해 필수적으로 수반되는 조관 공정 시, 강재에 인가된 소성 변형은 부식환경에 노출 시 기지의 양극용해 반응이 더욱 가속화 될 수 있음을 고려할 때 [11], 고Mn강 조관재의 내식성은 크게 열위할 것으로 예상된다. 하지만, 다양한 산업분야 내 강재의 적용환경은 부식성 분위기 이외에 침식, 마모 등의 기계적 손상이 가능한 조건인 경우가 다수 존재하여 전기화학적인 부식반응과 함께 기계적 손상으로 분류되는 침식 및 마모 등과 복합적으로 재료의 열화거동을 분석할 필요가 있다 [12-15]. 특히, 침식/마모에 의한 재료의 부식반응 상승효과 또는 부식에 의한 침식/마모 상승효과는 상호 복합적인 관계를 통해 순수한 상태의 마모/침식 혹은 단순 침식조건에서의 부식 거동에서 나타나는 특성과 크게 상이할 수 있으며 각각의 요인에 따른 재료 열화 특성을 구분하여 이해할 필요가 있다. 하지만, 대부분의 연구는 강재의 마모/침식 혹은 부식 특성 연구에 있어, 주로 각각의 요인을 독립적인 환경 조건에서 평가하는데에 국한되어 있으며, 마모/침식과 부식이 복합적으로 작용하는 환경조건 내 시너지효과 등을 도대대로 한 정량적 분석 연구에 대한 보고는 미미한 실정이다. 본 연구에서는 13%의 Mn이 함유된 헤드필드강과 일반 구조용 탄소강을 대상으로, 파이프 성형 유무에 따라 부식과 침식, 그리고 부식과 침식이 동시에 수반되는 환경조건 내에서 재료의 손실 특성에 대한 비교연구를 수행하고자 하였다.

2. 실험방법

2.1 시편정보, 미세조직 관찰 및 비커스 경도 측정

본 연구의 대상 소재는 일반 구조용 탄소강(SS275)과 헤드필드강(13Mn)이며 각 시편의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 파이프 조관 ($D/t = 50.8$) 전-후의 각 시편을 SS275 (Plate), SS275 (Pipe), 13Mn (Plate),

13Mn (Pipe)으로 구분하였다. 미세조직 관찰을 위해 각 시편 ($15 \times 15 \times 5 \text{ mm}^3$)을 마운팅 한 후 SiC paper #2400까지 기계적 연마 및 $1 \mu\text{m}$ 까지 미세연마 하였다. 3% Nital ($3 \text{ mL HNO}_3 + 97 \text{ mL ethanol}$) 용액에서 3 ~ 15초 간 화학적 에칭을 하였으며 이후, 전계 방사형 주사전자현미경(Field emission scanning electron microscopy, FE-SEM)을 활용하여 미세조직을 관찰하였다. 또한, 전자후방산란회절(Electron backscatter diffraction, EBSD)의 KAM (Kernel average misorientation) 분석을 통해 시편 별 내부 잔류응력 수준을 비교하였다. EBSD 분석의 경우, 20 kV의 가속전압, 1 nA의 빔전류, 50 nm의 측정간격 조건으로 수행되었다. 각 시편의 경도 측정을 위해 비커스 경도기를 활용하여 시험 하중 0.3 kgf로 15초 동안 유지하였으며, 각 시편당 임의의 지역을 선정하여 12회 이상 측정 후 최대 및 최소값을 제외한 평균값을 도출하였다.

2.2 전기화학적 분극거동 분석

파이프 조관 전-후의 전기화학적 부식거동 분석을 위해 Flat-type cell을 사용하여 3.5 wt% NaCl 용액 내에서 전기화학적 동전위분극 (Electrochemical potentiodynamic polarization), 임피던스 (Electrochemical impedance spectroscopy, EIS) 및 선형분극저항 (Linear polarization resistance, LPR) 실험을 수행하였다. 이때, 작업전극 (Working electrode, WE), 상대전극 (Counter electrode, CE) 및 기준전극 (Reference electrode, RE)으로 이루어진 3전극 시스템을 사용하였으며, 기준전극과 상대전극으로는 각각 포화 칼로멜 전극 (Saturated calomel electrode, SCE)과 백금전극을 활용하였다. 동전위 분극의 경우 개방회로전위 (Open circuit potential, OCP) 대비 0 ~ 1 V의 전위구간을 0.2 mV/s의 속도로 증가시키며, 각 분극 전위에 따라 도출되는 전류밀도를 측정하였다. 임피던스 실험은 시편을 용액 내 24시간 동안 침지 후 OCP 기준 $\pm 10 \text{ mV}$ 의 전위를 교류방식으로 인가하고 100,000 ~ 0.01 Hz의 Frequency 범위에서 도출되는 분극 저항을 비교하고자 하였으며 이에 대한 정량 분석을 위해 Nyquist plot을 등가회로를 기반으로 Fitting하여 다양한 변수 값들을 도출하였다. 선형분극저항 실험은 시편을 용액 내 24시간 동안 침지 후 OCP 대비 -0.02 V ~ 0.02 V 전위 구간을 0.2 mV/s의 속도로 증

Table 1. Chemical composition of the two tested steels

(wt%)	Fe	C	Si	Mn	P	S
SS275	Bal.	0.25	0.45	1.40	0.050	0.050
13Mn	Bal.	0.80~1.20	~0.60	11.0~13.0	0.070	0.040

가시킴에 도출되는 전류밀도를 측정하였다. 이후, 실험 결과를 Wagner-traud [16] (equation (1)) 및 Stern-Geary [17] (equation (2))을 통해 Curve-fitting하여 부식전류밀도 (i_{corr})를 비롯한 다양한 부식변수 값들을 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, i 는 Fitting된 이론적 전류밀도(A/cm²), i_{corr} 는 부식 전류밀도 (A/cm²), E_{corr} 는 부식 전위(V_{SCE}), β_a , β_c 는 각각 양극, 음극 Tafel 기울기(V/decade), R_p 는 분극 저항($\Omega \cdot \text{cm}^2$)을 나타낸다.

2.3 부식, 침식 및 침식-부식 복합 거동 분석

시편별 부식감량 측정을 위해(35 × 35 × 7.5 mm³) 크기의 시편을 SiC paper #1200까지 연마하여 3.5 wt% NaCl 수용액 내 24시간 동안 침지 후 꺼내어 에탄올에서 초음파 세척하였다. 이후, 전자저울을 통해 침지 전·후에 따른 감량된 무게를 측정하여 equation (3)을 통해 무게감량 (Weight loss) 값을 도출하였으며 이는 침식효과가 배제된 순 부식량 (C_0)에 해당된다.

$$\text{Weight loss (g/cm}^2\text{)} = \frac{W_1 - W_2}{A} \quad (3)$$

여기서, W_1 는 침지 전 무게 (g), W_2 는 침지 후 무게 (g), A 는 시편 표면적(cm²)을 나타낸다.

침식 및 침식-부식 복합효과(부식유기침식 및 침식유기부식)에 따른 무게감량 측정을 위해 Slurry pot 형태의 Cell [18] (Cell 중심부에 시편을 장착하여 일정한 속도로 회전하며 유체 및 고상입자가 포함된 유체와 지속적인 접촉/충돌이 이루어지도록 제작됨)을 제작하되, 외부와 전기적 접촉이 가능한 시편홀더 및 전극주입부 등을 포함하도록 하여 전기화학적 실험이 가능하도록 하였다 (Fig. 1a) [19].

우선 부식반응을 배제하며 침식에 따른 감량 측정을 위해 Cell 내 탈기된 0.1 M NaOH 수용액과, 150 ~ 200 μm의 평균입도를 가지는 SiO₂ 입자(5 wt%/L)를 첨가하였다(Fig. 1b). 고상입자와 시편 간 충돌 효율을 높이기 위해, 가로로 긴 얇은 직육면체 형태의 합금시편(100 × 25 × 5 mm³)을 준비하여 SiC paper #1200까지 연마 후 에탄올 내 초음파 세척을 수행하고 Cell 중심부에 위치한 테프론 재질의 시편홀더에 장착시켰다. 시편 체결부에는 고무 O-ring이 존재하며 접촉부 내로 용액의 침투가 불가능하도록 제작되었다. 1050 rpm (5.5 m/s)으로 24시간 회전시킨 후 시편을 홀더에서 분리하여 에탄올 내 초음파 세척하여 전자저울을 통해 침식 전·후에 따른 무게감량을 측정하여 equation (3)을 통해 침식감량을 도출하였으며 이는 순침식감량(E_0) 값에 해당된다. 1050 rpm (5.5 m/s)의 유속은 사전 실험 수행 후 SiO₂ 입자에 의한 침식효율이 높은 조건임을 확인하여 본 실험에 적용되었다.

침식과 부식의 복합작용에 기인한 무게감량측정을 위해 3.5 wt% NaCl 수용액 내 5 wt%/L 농도의 SiO₂를 포함시켜 침식-부식 실험을 수행하였으며 시편의 형상/크기 및 기타 실험조건은 앞서 제시한 침식실험 조건과

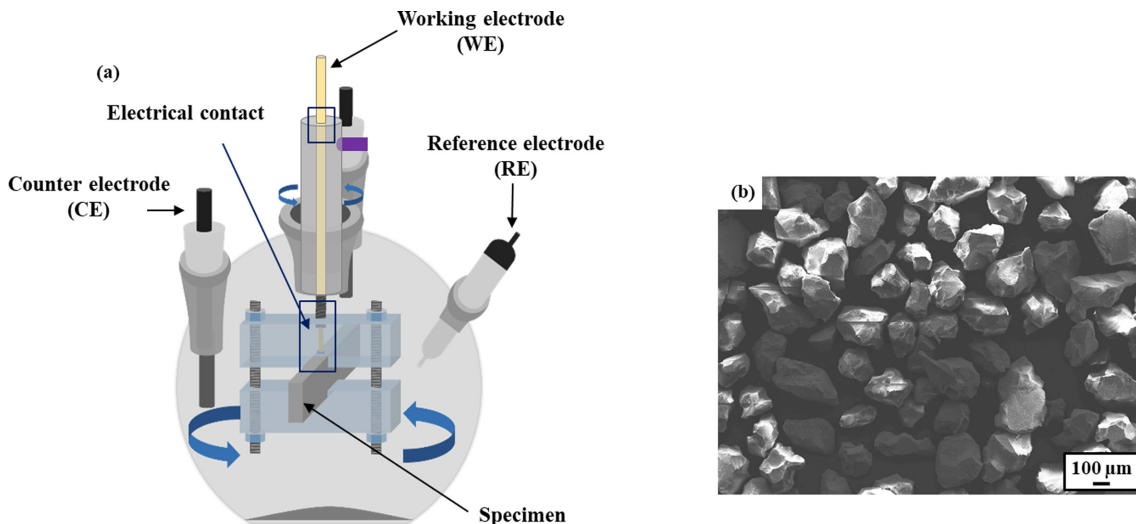


Fig. 1. (a) Schematic diagram of the erosion-corrosion test cell developed for electrochemical applications; (b) FE-SEM observation of SiO₂ particles used in erosion and erosion-corrosion test

동일하게 유지시켰다. 본 실험을 통해 도출된 무게감량은 침식-부식 복합작용에 의한 전체감량(V_T)에 해당되며 이는 전체 부식감량(V_C)과 전체 침식감량(V_E)의 합으로 표현되며, 전체 부식감량(V_C)은 순 부식감량(C_0)과 침식유기 부식감량(C_E)으로, 그리고 전체 침식감량(V_E)은 순 침식감량(E_0)과 부식유기 침식감량(E_C)으로 세분화된다. 이를 정리하면, 아래 식으로 간략히 표기될 수 있다 [20].

$$V_T = V_E + V_C = E_0 + E_C + C_E + C_0 \quad (4)$$

$$V_E = V_T - V_C \quad (5)$$

$$E_C = V_E - E_0 \quad (6)$$

$$C_E = V_C - C_0 \quad (7)$$

여기서, V_C 는 침식-부식 실험조건에서 실험 후 수행한 선형분극저항 실험 결과를 Curve-fitting 하여 도출된 i_{corr} 값으로부터 equation (8)를 통해 도출될 수 있다.

$$V_C = \frac{Mi_{corr}}{nF} \cdot 10^4 \quad (8)$$

여기서 M , n , F 는 각각 합금 원소를 고려한 원자량(g/

mol), 부식반응에 참여한 전자 수, 패러데이 상수 (96,485 C/mol)를 나타낸다. 도출된 V_C 값과 부식환경 내 침지하여 측정된 무게감량 값에 해당되는 C_0 값과의 차이를 통해 C_E 값이 결정될 수 있다(equation (7)). 또한, equation (5)로부터 도출된 V_E 값과 순 침식량(E_0)의 차이로부터 E_C 값이 도출된다.

2.4 침식-부식 손상부 표면 형상 관찰

침식-부식 복합작용에 의한 시편 표면의 손상 형태를 관찰하기 위해 침식-부식 실험 종료 후 시편을 홀더로부터 분리하여 에탄올 내 초음파 세척하여 표면과의 부착성이 낮은 생성물을 제거하였다. 시편의 길이방향 양쪽 끝단부 영역을 25 mm 길이로 절단하여 형상관찰용 시편을 획득하였다. 획득한 시편은 전도성 확보를 위해 Pt 도금 후 FE-SEM을 사용하여 표면 형상을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석

Fig. 2는 시편 별 미세조직을 나타낸다. SS275의 미세조직은 전형적인 Ferrite/Pearlite로 구성되었으며, 파이프 조관 여부에 따른 미세조직적 차이는 관찰되지 않았다. 반면, 13Mn의 경우 Austenite 조직으로 구성되어 있으

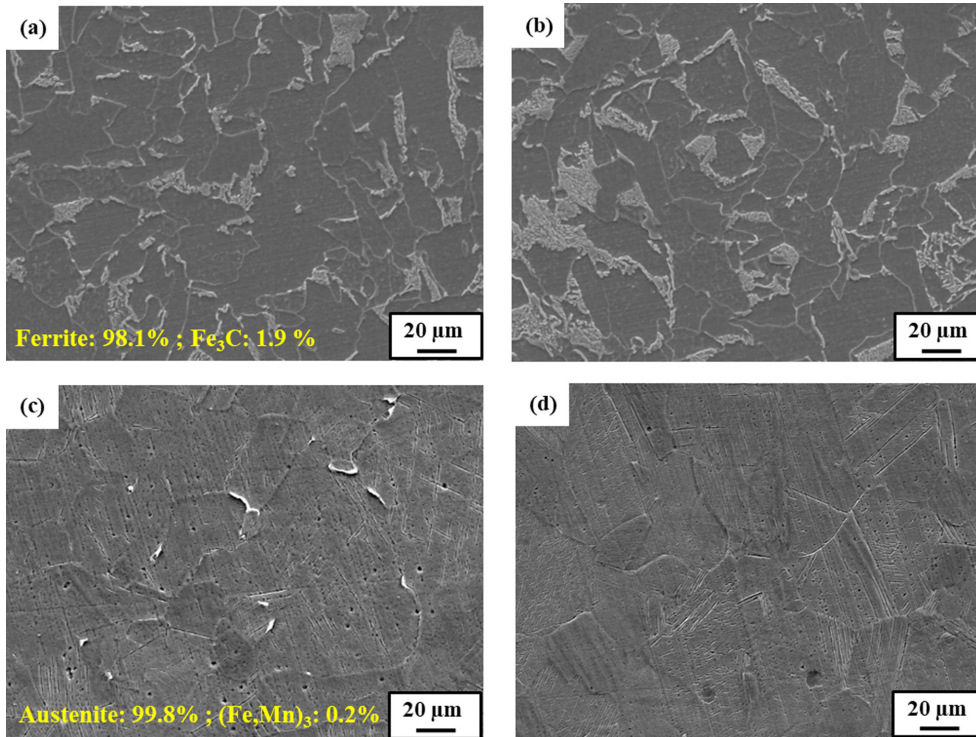


Fig. 2. Microstructures and phase fractions of the two samples ((a,b) SS275 and (c,d) 13Mn) (a,c) before and (b,d) after pipe forming

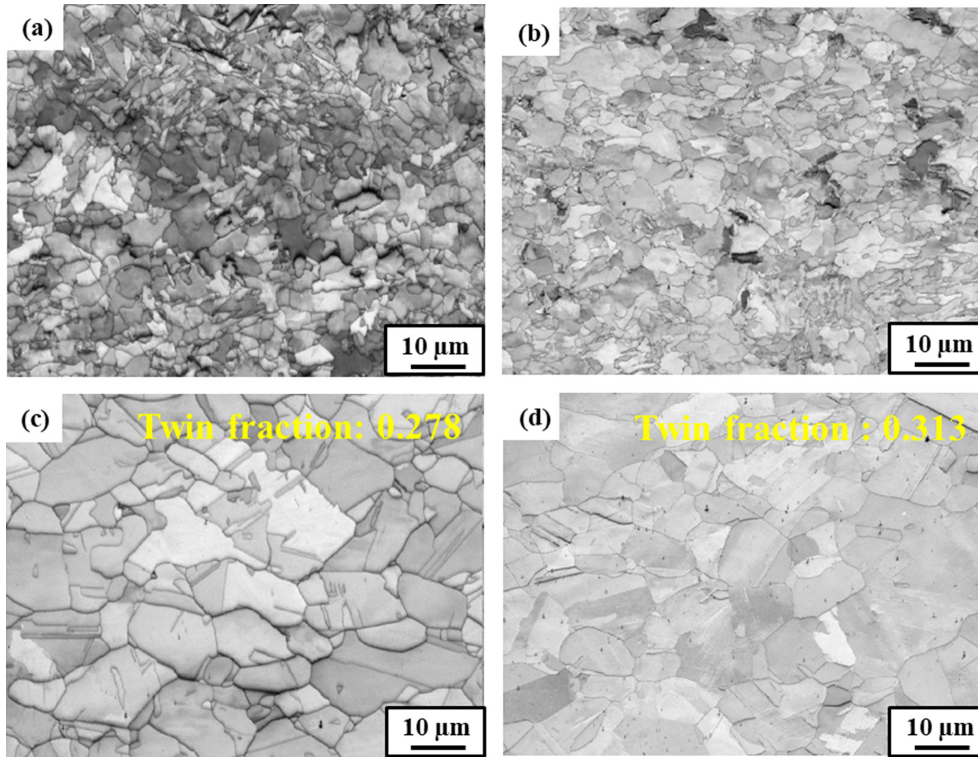


Fig. 3. EBSD image quality map of the two samples ((a,b) SS275 and (c,d) 13Mn) (a,c) before and (b,d) after pipe forming

며 결정립계 영역에 미세한 크기의 석출상이 형성되었다. 선행문헌에 따르면, 고Mn강에 첨가된 Mn은 단독의 탄화물로 형성되지 않으며, Fe₃C 내 일부의 Mn이 치환되어 (Fe,Mn)₃C와 같은 석출물이 형성되는 것으로 보고되고 있다 [21]. 평형상태를 가정한 열역학 기반의 상태도에 따르면 대략 870 °C에서 Cementite가 석출될 수 있고, 보다 저온에서는 M₇C₃의 형성 또한 가능성을 나타내고 있으나, EBSD 상분석 결과에 따르면 소재 내 M₇C₃ 검출되지 않은 반면 미량의 (Fe,Mn)₃C가 석출된 것으로 나타났다.

Fig. 3은 파이프 조관 전·후에 따른 EBSD IQ (Image quality) map을 나타낸다. 두 시편 모두 조관 전·후 뚜렷한 미세조직적 차이는 관찰되지 않았다. 다만, 13Mn의 경우, 조관 전 대비 조관 후 Twin 분율(0.278 → 0.313)이 상대적으로 증가하는 것으로 분석되었다. 이는 고Mn강의 소성변형 시 주요 변형 기구가 Twin 형성에 기인하는 것을 바탕으로 판단하건데, 조관 후 내부 계면 분율이 증가한 것으로 예상할 수 있다. 하지만, 본 연구에서 측정된 Twin 분율은 선행연구에서 보고되고 있는 외부 응력에 따른 Twin 분율 증가 대비 낮은 수준이다 [22].

이는 조관된 파이프를 절단하여 분석용 소형시편 획득 시 내부 축적된 잔류응력이 일부 완화되는 것과 함께, 인가 인장응력이 최대 수준인 파이프의 최외각층 대

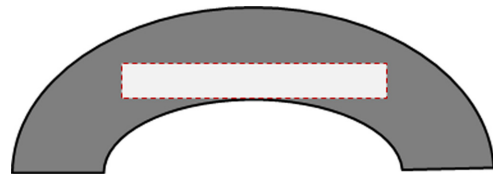


Fig. 4. Schematic diagram showing the position of the sample obtained from the pipe

비 압축응력이 인가되는 내측 영역 인근에서 소형시편을 획득함(Fig. 4)에 기인한 결과로 추측되었다.

그럼에도 불구하고, Fig. 5에서 보이는 바와 같이 13Mn의 경우 조관 전·후 측정된 KAM 데이터는 유의미한 차이를 보였다. KAM의 경우, 인근영역과의 방위차를 통해 변형에 따른 내부 잔류응력 및 전위밀도를 간접적으로 비교할 수 있다. 비록 시편 조성 및 미세조직이 상이한 시편들 간의 비교는 제한되어 KAM 절대값 비교는 무의미하나, 동일 조성 및 미세조직을 갖는 시편을 대상으로 한 상대비교는 내부 응력수준 비교 측면에서 의미 있는 것으로 간주되고 있다 [23,24]. 이를 토대로 조관 전·후 KAM 측정결과를 비교하면, 조관 전 13Mn은 일부 기지 내 존재하는 Twin에서 높은 방위각을 나타내었으나, 조관 후에는 미세조직 내 Twin 뿐만 아니라 Austenite 결정립 내부와 계면에서도 상대적으로 높

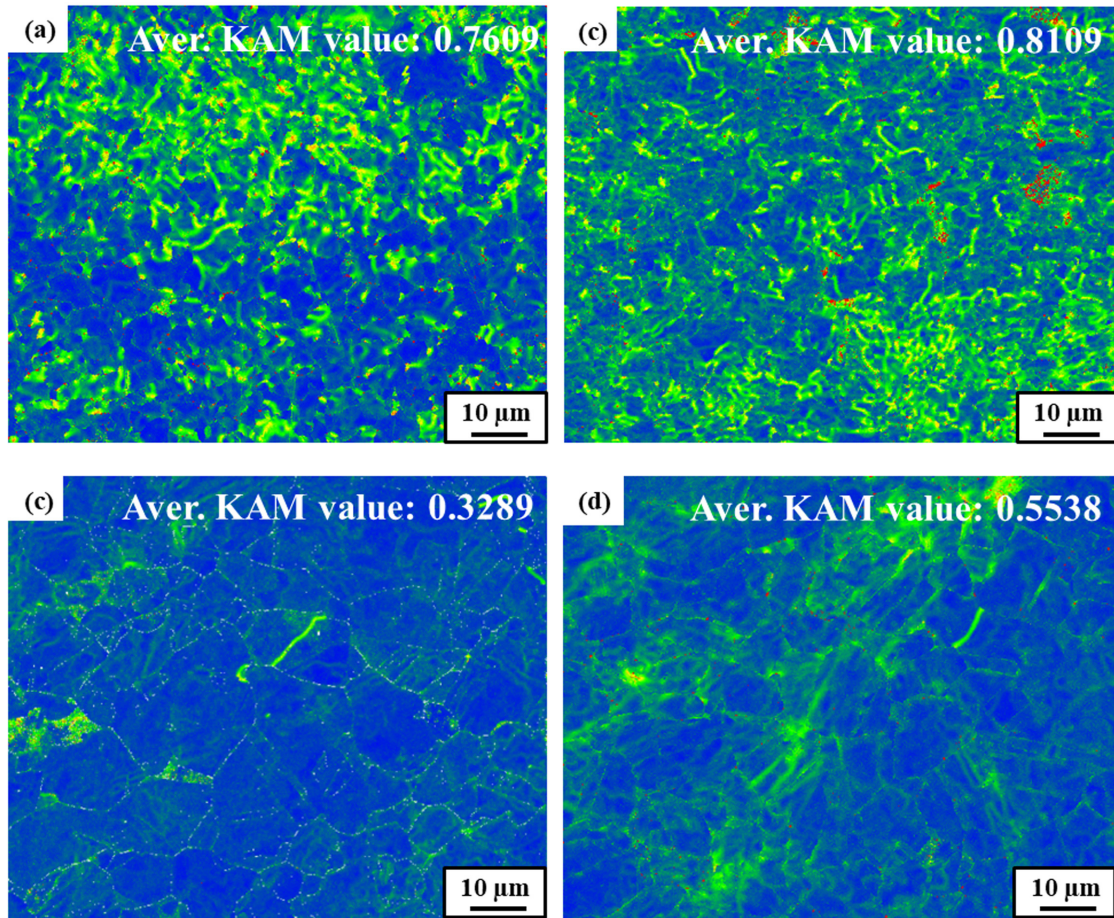


Fig. 5. EBSD kernel average misorientation (KAM) map and KAM value of the two samples ((a,b) SS275, and (c,d) 13Mn) (a,c) before and (b,d) after pipe forming

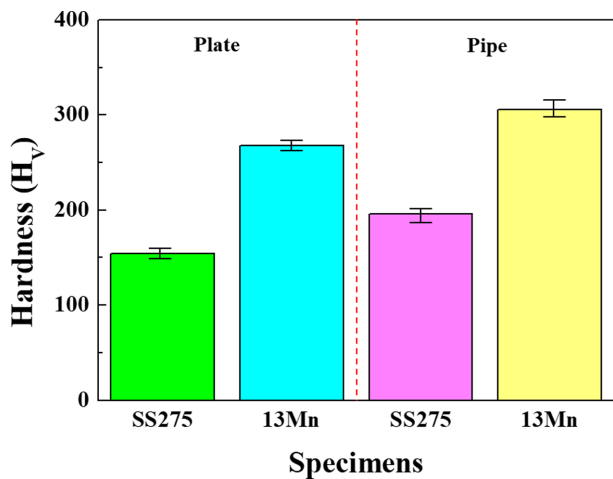


Fig. 6. Vickers hardness of the two samples before and after pipe forming

은 방위각이 측정되었다. 반면, SS275의 경우 조관 전·후 KAM 측정값에 대한 차이가 크게 나타나지 않았다.

Fig. 6은 조관 전·후에 따른 각 시편의 비커스 경도의

평균값을 나타낸다. 조관 전 대비 조관 후 시편들은 대략 15-20% (13Mn: 268 H_v (plate) → 306 H_v (pipe), SS275: 154 H_v (plate) → 196 H_v (pipe)) 수준의 경도값 증가를 나타내었다. 이는 소성변형에 따른 가공경화에 의한 결과로 해석될 수 있다. 하지만, 가공경화율이 상대적으로 높다고 알려져 있는 고Mn강의 특성과 상대적으로 높은 KAM 측정값(0.3289 → 0.5538) 변화율도 대략 예상할 수 있는 경도 증가율이 13Mn에서 나타나지 않았다. 즉, 상기 언급된 특성에 기인한 경도증가율은 SS275 대비 우세하게 나타나지 않았고 유사한 수준이나, 그럼에도 불구하고 13Mn의 경우 조관에 관계없이 SS275 경도값 대비 높은 수준으로 측정되었다.

3.2 전기화학적 분극 및 침지 실험결과

Fig. 7은 전기화학적 동전위 분극 실험 결과를 나타낸다. SS275 대비 13Mn의 OCP가 낮고, i_{corr} 이 상대적으로 높은 것은 Mn의 전기화학적 전위(-1.18 V_{SHE})가 Fe의 전위(-0.44 V_{SHE}) 대비 낮아 표면으로부터 빠른 용출에 기인한 결과로 판단해 볼 수 있다.

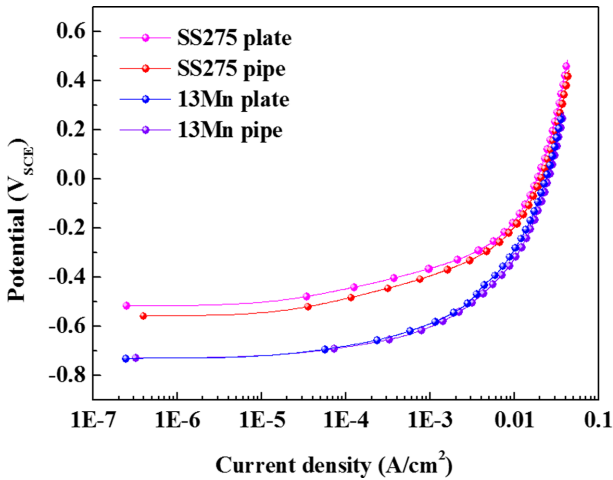


Fig. 7. Potentiodynamic anodic polarization curves of the two samples before and after pipe forming

하지만, 각 시편들 대상 조관 전·후 분극곡선의 차이는 오차범위 이내로 판단되어 이를 통해 조관에 따른 내식성 변화를 평가하는 것이 제한적일 것으로 사료되어 중성 수용액성 부식환경 내 24시간 노출 이후 LPR 및 EIS 실험을 수행하였고, 그 결과에 대한 정량변수 값들을 각각 Fig. 8 및 Table 2와 3에 나타내었다. LPR 실험 결과에서, 13Mn의 E_{corr} 이 상대적으로 낮았고 조관 후 시편의 i_{corr} 값이 높게 측정되었다. EIS 결과 또한 LPR 결과와 대체로 상응하였으며, 두 시편 모두 조관 후에는 R_p 값이 감소하였고, 특히 13Mn의 경우 가장 낮은 R_p 값이 도출되었다.

부식환경 내 침지 후 측정된 무게감량 결과(Fig. 9), 즉, 본 연구에서 순 부식량으로 정의하고 있는 C_o 값 또한, 13Mn Pipe > SS275 Pipe > 13Mn Plate > SS275 Plate의 순서로 나타났는데 이는 앞서 제시된 전기화학적 부식거동(LPR 및 EIS)과 상응하는 결과로 판단할 수

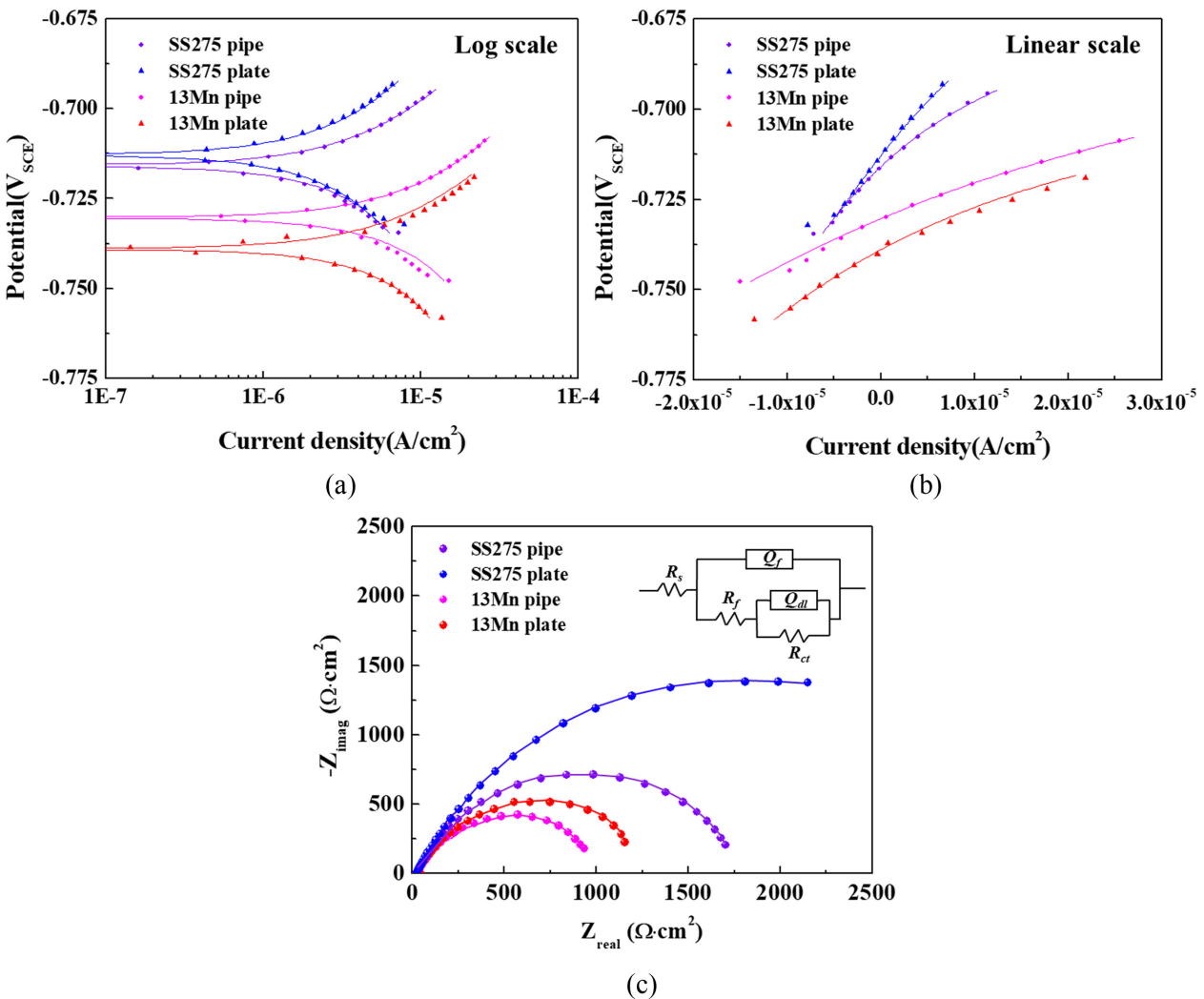


Fig. 8. (a), (b) Linear polarization resistance curves and (c) EIS Nyquist plots of the two samples before and after pipe forming

Table 2. Several fitted parameters obtained by curve-fitting to LPR data of the tested samples (E_{corr} , β_a , β_c , and i_{corr} are the corrosion potential, anodic Tafel slope, cathodic Tafel slope, and corrosion current density, respectively)

24 h immersion				
Parameters	SS275 Plate	SS275 Pipe	13Mn Plate	13Mn Pipe
E_{corr}	-0.74591	-0.7158	-0.7388	-0.7302
β_a	0.03	0.049	0.051	0.06
β_c	0.02	0.11	0.12	0.12
i_{corr}	2.09E-06	6.26E-06	1.1E-05	1.58E-05

Table 3. Several parameters obtained by curve-fitting to EIS Nyquist plots of the tested samples (Q_f , R_f , Q_{dl} , and R_{ct} are capacitance of surface film, resistance of surface film, double layer capacitance at the solution/metal interface, and charge transfer resistance at the solution/metal interface, respectively)

24 h immersion				
Parameters	SS275 Plate	SS275 Pipe	13Mn Plate	13Mn Pipe
Q_f	7.124E-4	7.59E-4	7.89E-4	1.05E-3
R_f	2.546E+3	2.912E+2	2.15E+2	3.40E+2
Q_{dl}	5.74E-3	2.258E-4	5.76E-04	1.41E-3
R_{ct}	1.343E+3	1.517E+3	1.061E+3	6.50E+2

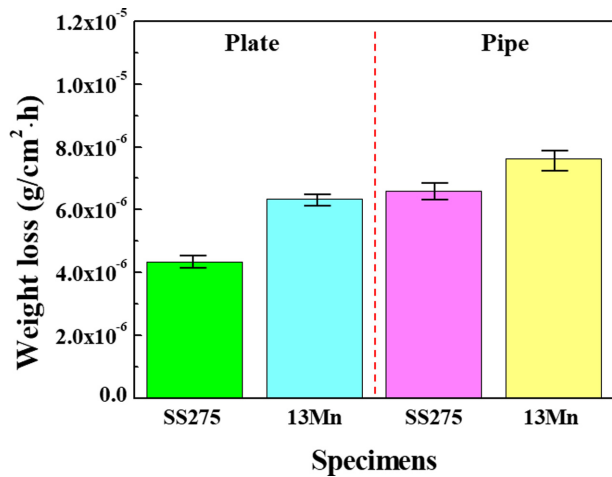


Fig. 9. Weight loss of the two samples before and after pipe forming, measured after immersion test in a 3.5 wt% NaCl solution for 24 hours

있다. 우선 열역학적 관점에서는 조관에 따라 인가된 소성변형응력이 시편 내 전위 등의 격자결함을 야기하고 [25], 시편의 양극용해반응에 수반되는 Gibbs free energy를 감소시키는 효과로 표면 전기화학적 반응이 보다 활성화된 데에 따른 결과로 추측해 볼 수 있다 [26]. 또한, 본 결과는 시편을 용액 내 24시간 침지하여 표면 부식 생성물 형성이 이루어진 조건 하에서 측정된 결과로, 소성응력에 따른 전기화학적 활성화조건은 표면생성물의 안정적 형성 또한 저해하여 장기적인 부식저항성의 감소로 이어질 수 있음을 추측해 볼 수 있다. 특히 13Mn의

경우 높은 Mn 함량에 따라 SS275 대비 열역학적 부식 구동력이 높으며, Mn의 경우 중성 수용액 조건에서도 안정적인 산화물 형성이 이루어지지 않음 [27]을 토대로 내식성의 열위함을 이해할 수 있다. 하지만 조관에 따른 13Mn의 Twin 분율 증가 및 높은 가공경화율을 토대로 내식성 저하 정도 또한 상대적으로 높을 것이라는 예상과 달리 SS275의 그것 대비 뚜렷한 차이가 나타나지 않았다. 이는 앞서 제시된 바와 같이 조관에 따른 Twin 분율 증가 수준이 크지 않은 것으로 이해할 수 있다.

3.3 침식 및 침식-부식 복합 실험결과

Fig. 10은 부식반응이 배제된 조건에서 순 침식량(E_0)을 측정된 결과를 나타낸다. 선행 실험 결과에서 탈기된 0.1 M NaOH 용액 내 침지 후 측정되는 무게감량은 소수점 셋째자리까지 감량이 측정되지 않았기에 본 환경에서의 부식반응은 충분히 배제될 수 있는 것으로 판단되었다. 조관 전 시편들의 경우, 경도와 가공경화율이 높은 것으로 평가되는 13Mn의 침식량이 현저히 낮게 평가되었고, 조관 후에는 두 시편들 모두 침식량의 감소가 나타났다. M. A. Al-Bukhaiti *et al.* [28]의 선행연구에 따르면, 침식에 의한 강제 표면 열화 현상은 미세 조직 및 기계적 특성 등에 영향을 받으며, 특히 경도는 침식량을 결정하는 데에 가장 중요한 변수로서, 경도가 높을수록 침식에 의한 열화정도가 낮게 나타나는 것이 일반적이다. 이는 강재의 기계적 특성 중 경도 값에 따른 침식 저항성 측면으로 이해될 수 있다.

Fig. 11 및 Table 4는 침식-부식 복합 무게감량 측정 결과(V_T)로서 순 부식감량(C_0), 침식유기 부식감량(C_E), 순 침식감량(E_0), 부식유기 침식감량(E_C) 각각의 크기를 분포도로 나타낸 것이다. V_T 를 결정함에 있어 C_0 와 E_0 가 차지하는 비율은 극히 낮으며 침식과 부식의 상호작용에 의한 시너지 효과에 기인한 감량(C_E 와 E_C)이 지

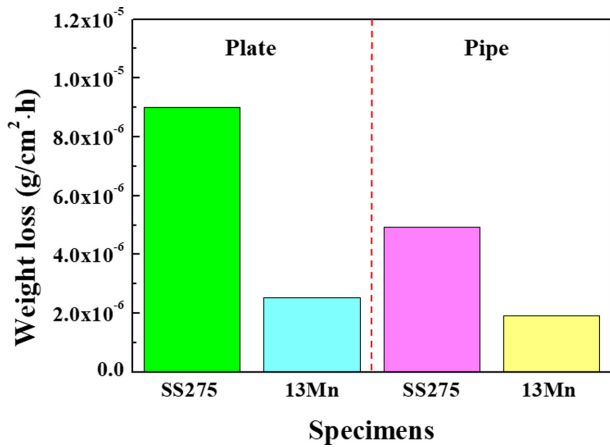


Fig. 10. Weight loss of the two samples before and after pipe forming, measured after erosion test in a deaerated 0.1M NaOH solution with SiO₂ particle for 24 hours

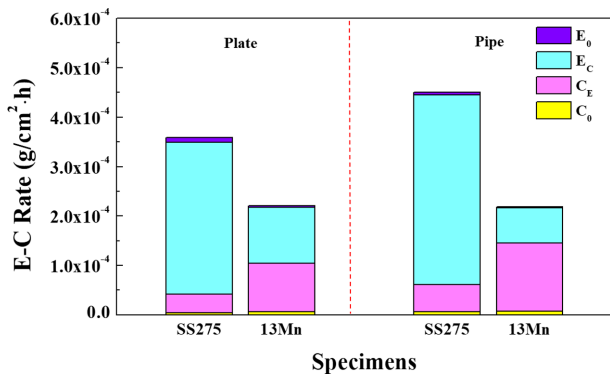


Fig. 11. Weight loss (E-C Rate) of the two samples before and after pipe forming, measured after erosion-corrosion test in a 3.5 wt% NaCl solution with SiO₂ particle for 24 hours

배적인 인자가 되었음을 알 수 있다. 시편 간 V_T 차이는 조관 전·후에 상관없이 13Mn이 SS275 대비 현저하게 낮은 값을 나타내었고, 특히 조관 후 13Mn의 C_E 분율이 증가하나 E_C 분율은 감소하는 경향을 나타내었다. 즉, 조관 후 침식에 의해 증가되는 부식률은 높아지나, 부식반응에 의한 침식률 증가는 상대적으로 낮다. 부식반응에 기인한 침식률 증가는 부식유기 표면 경도 감소 효과 [29-31]로 설명될 수 있다. 이는, 부식반응이 극표면에 공공의 과포화 생성을 야기하여 Strain hardening 감소와 국부소성의 용이성으로 설명될 수 있고 [32], 다른 한편으로는 공공의 생성이 원자간 결합력을 약화시키고 미소응력 및 전기화학적 전위감소 측면에서 이해될 수 있다 [33]. 부식반응에 의해 표면에 형성되는 부식생성물이 표면의 침식작용을 억제하는 Cushion 효과를 설명하는 선행연구 [34]가 있으나, 본 연구에서 사용된 13Mn강은 부식생성물의 안정적 형성이 힘든 소재로 침식에 대한 Cushion 효과를 적용하기는 힘든 것으로 판단된다. 다만, 13Mn은 침식과 같은 충격 및 소성변형 응력 인가 시, 부가적인 Twin 생성에 따른 경화를 예상해 볼 수 있다. 결국 13Mn의 경우 부식반응에 기인한 표면 경도 감소에도 불구하고, 침식률 증가가 SS275 대비 제한적으로 이루어져, 침식-부식 복합작용에 따른 감량이 낮은 것으로 해석할 수 있다. 반면, 13Mn의 경우 조관 후 침식에 의해 증가되는 부식률은 상대적으로 높음을 알 수 있는데, 이는 침식에 의한 표면의 손상이 부가적인 부식반응을 촉진하는 메커니즘에 기반을 두고 있으며, SS275 대비 13Mn이 표면손상 및 변형 시, Twin 생성 등에 기인한 격자결함 발생 정도가 높은데에 따른 것으로 추측된다.

침식-부식 메커니즘에 대한 명확한 이해를 위해 24시간 동안 침식-부식실험 후 시편의 표면 형상을 관찰한 결과(Fig. 12) SS275의 침식 및 부식유기침식에 의한 표면손상 정도가 평균 70.69 μm 정도로 13Mn 대비 손상 정도가 크게 나타났으며 침식된 기지가 다량 관찰되었는데, 이는 소재 자체의 낮은 경도 수준과 부식반응에 기인하여 표면경도가 감소된 데에 따른 결과로 판단된

Table 4. Four individual components composed of total erosion-corrosion rates (V_T) of the tested samples (C_0 , C_E , E_C , and E_0 are pure corrosion, erosion-enhanced corrosion, corrosion-enhanced erosion, and pure erosion, respectively)

Parameters	SS275 Plate	SS275 Pipe	13Mn Plate	13Mn Pipe
C_0	4.33E-6	6.33E-6	6.59E-6	7.6154E-6
C_E	3.7E-5	9.75E-5	5.44E-5	1.38E-4
E_C	3.08E-4	1.14E-4	6.35E-4	7.11E-5
E_0	9E-6	2.53E-6	4.93E-6	1.93E-6
V_T	3.58E-4	2.20E-4	4.50E-4	2.19E-4

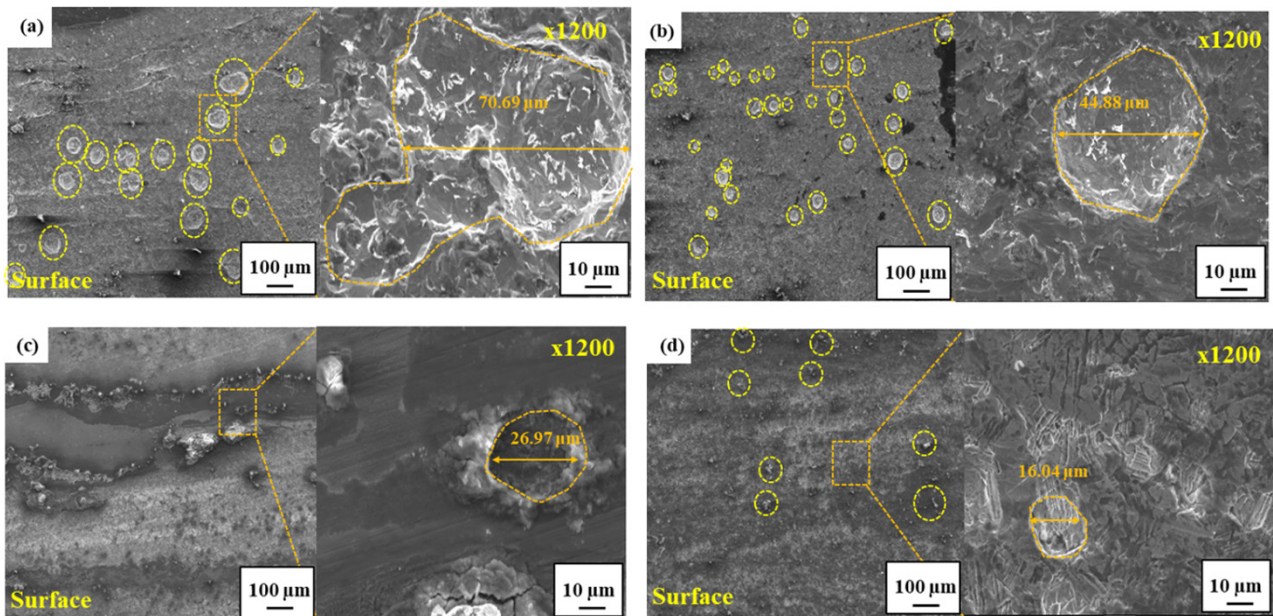


Fig. 12. Surface morphology observation of the two samples ((a,b) SS275, and (c,d) 13Mn) (a,c) before and (b,d) after pipe forming

다. 시편 별 침식-부식에 의한 거시적인 비교는 상호간의 유의한 관찰이 제한되어 입자 충돌로 인한 크레이터 크기 수준을 평균값으로 비교하였다. 반면, 조관 후 SS275의 표면손상 정도가 평균 44.88 μm 수준으로 감소되었는데, 이는 주로 조관 후 SS275의 표면경도가 다소 증가된 데에 따른 결과로 판단되며, 표면 부식생성물 형성에 의해 고상입자 충돌에 대한 cushion 효과 또한 일부 기여하였을 것으로 추측된다. 반면, 13Mn의 경우(Fig. 12c 와 12d) 강제 자체의 높은 경도 값에 기인하여 입자 충돌에 대한 기저 손상 정도가 매우 낮게 관찰되었으며 조관 후 더욱 낮은 손상 정도를 나타내는데 이는 조관 후 경도값이 증가한 것과, 침식과정 중 기저에 생성된 Twin 분을 증가로 인해 부가적인 침식 저항성이 향상된 것으로 이해할 수 있다. 또한 13Mn의 경우, 강제 표면에 부식생성물이 잔존해 있지 않아 부식 생성물에 의한 기저 보호효과는 극히 미미한 것으로 추측된다. 이에 따라, Mn 함량이 높은 기저가 지속적으로 노출되어, 초기 부식단계의 열위한 부식 특성에 기인하여 부식반응이 촉진되는 것으로 판단된다. 따라서, 부식유기 경도감소에 기인한 기저의 손상은 양극용해반응의 추가적인 증가로 나타나며 [34], 결국 V_T 에서 C_E 가 차지하는 분율이 높아진 것으로 분석된다. 요약컨대, SS275 시편 대비 13Mn 시편은 Mn 함량이 높아 초기 내식성이 열위하였지만 표면경도가 높고, 기저 손상 시 Twin 형성에 기인하여 전체 침식량($E_0 + E_c$)이 낮아 결국 침식 부식저항성이 우수한 강재로 평가되었다. 따라서, 부식

성 유체가 흐르며 유체 내 고상입자가 존재하는 슬러리 파이프용 소재로의 적용 측면에서 기존 탄소강 대비 헤드필드강의 선정이 바람직 할 것으로 사료된다. 다만, 열위한 내식성을 개선할 수 있는 합금설계 방안이 추가적으로 마련된다면, 향후 관련 산업분야 내 소재적용 영역을 크게 확장할 수 있을 것으로 예상된다.

4. 결론

본 연구에서는 탄소강(SS275)과 헤드필드강(13Mn)을 대상으로 조관 전·후에 따른 침식-부식 메커니즘을 규명하고자 SiO_2 입자가 포함된 3.5 wt% NaCl 수용액 내에서 전기화학 실험, 무게감량 측정 및 표면 형상 분석을 수행하여 다음과 같은 결론을 도출하였다.

SS275의 미세조직은 전형적인 Ferrite/Pearlite로 구성되었고 조관에 따른 미세조직적 차이는 관찰되지 않았다. 반면, 13Mn의 경우 오스테나이트 결정립계 부근에 미세한 크기의 탄화물($\text{Fe,Mn}_3\text{C}$)이 석출되었으며 조관 전 대비 조관 후 가공경화 효과로 Twin 분율이 증가하였다. 시편 별 경도 측정 결과, 조관 후 15-20% 수준의 경도 값이 증가하였으며, 조관 전·후 13Mn의 경도 값이 SS275의 경도 값 대비 높은 수준으로 측정되었다.

전기화학적 부식실험 결과, SS275 대비 13Mn에서 상대적으로 높은 양극 전류밀도를 나타내었으며, 이는 Mn의 양극용해반응이 빠르게 발생한 것으로 판단된다. 또한, 두 시편 모두 조관 후 양극용해량이 증가하는 경향

을 나타내었다. 무게감량 측정 또한, 전기화학적 실험결과와 상응하는 결과로 13Mn이 SS275 대비 상대적으로 높은 부식감량을 나타내어 내식성이 열위한 것으로 판단되었다.

침식-부식 거동 분석결과, 13Mn의 경우 강재의 높은 표면경도 및 침식과정 중 기지의 Twin 생성에 기인하여 전체 침식량 및 침식-부식감량이 가장 낮게 나타났다. 특히, 부식반응에 기인한 침식감량이 상대적으로 낮았다. 결국, 고상입자가 포함된 유체의 유동이 존재하는 조건에서는 침식-부식에 대한 저항성이 우수한 해드필드강의 적용이 추천된다.

Acknowledgement

순천대학교 교연비 사업에 의하여 연구되었음

References

1. C. Chen, B. Lv, H. Ma, D. Sun, and F. Zhang, Wear behavior and the corresponding work hardening characteristics of Hadfield steel, *Tribology International*, **121**, 389 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2018.01.044>
2. Y. Tian, J. Ju, H. Fu, S. Ma, J. Lin, and Y. Lei, Effect of Chromium content on microstructure, hardness, and wear resistance of as-cast Fe-Cr-B alloy, *Journals of Materials Engineering and Performance*, **28**, 6428 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11665-019-04369-5>
3. H. Chen, D. Zhao, Q. Wang, Y. Qiang, and J. Qi, Effects of impact energy on the wear resistance and work hardening mechanism of medium manganese austenitic steel, *Friction*, **5**, 447 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1007/s40544-017-0158-6>
4. M. Sabzi and M. Farzam, Hadfield manganese austenitic steel: a review of manufacturing processes and properties, *Materials Research Express*, **6**, 1065c2 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab3ee3>
5. Z. M. He, Q. C. Jiang, S. B. Fu, and J. P. Xie, Improved work-hardening ability and wear resistance of austenitic manganese steel under non-sever impact-loading conditions, *Wear*, **120**, 305 (1987). Doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(87\)90024-X](https://doi.org/10.1016/0043-1648(87)90024-X)
6. B. C. D. Cooman, Y. Estrin, and S. K. Kim, Twinning-induced plasticity (TWIP) steels, *Acta Materialia*, **142**, 283 (2018). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2017.06.046>
7. S. G. Bratsch, Standard Electrode Potentials and Temperature Coefficients in Water at 298.15K, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, **18**, 1 (1989). Doi: <https://doi.org/10.1063/1.555839>
8. H. R. Bang, J. S. Park, H. G. Seong, and S. J. Kim, Effect of Minor alloying Elements (C, Ni, Cr, Mo) on the Long-Term Corrosion Behaviors of Ultrahigh-Strength Automotive Steel in Neutral Aqueous Environment, *Korean Journal of Metals and Materials*, **60**, 1 (2022). Doi: <https://dx.doi.org/10.3365/KJMN.2022.60.1.35>
9. 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>
10. 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>
11. S. J. Kim, H. G. Jung, and K. Y. Kim, Effect of tensile stress in elastic and plastic range on hydrogen permeation of high-strength steel in sour environment, *Electrochimica Acta*, **78**, 139 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.147>
12. R. J. K. Wood, J. C. Walker, T. J. Harvey, S. Wang, and S. S. Rajahram, Influence of microstructure on the erosion and erosion-corrosion characteristics of 316 stainless steel, *Wear*, **306**, 254 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2013.08.007>
13. 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>
14. S. S. Rajahram, T. J. Harvey, and R. J. K. Wood, Erosion-corrosion resistance of engineering materials in various test conditions, *Wear*, **267**, 244 (2009). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2009.01.052>
15. G. T. Burstein and K. Sasaki, Effect of impact angle on the slurry erosion-corrosion of 304L stainless steel, *Wear*, **240**, 80 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0043-1648\(00\)00344-6](https://doi.org/10.1016/S0043-1648(00)00344-6)
16. C. Wagner and W. Traudm, Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden, *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie Electrochemical*, **44**, 391 (1938). Doi: <https://doi.org/10.1002/bbpc.19380440702>
17. M. Stern and 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>
18. H. J. Amarendra, G. P. Chaudhari, and S. K. Nath, Synergy of cavitation and slurry erosion in the slurry pot tester, *Wear*, **290**, 25 (2012). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2012.05.025>
 19. S. S. Rajahram, T. J. Harvery, and R. J. K. Wood, Electrochemical investigation of erosion–corrosion using a slurry pot erosion tester, *Tribology International*, **44**, 232 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2010.10.008>
 20. J. Liu, J. Wang, and W. Hu, Erosion–corrosion behavior of X65 carbon steel in oilfield formation water, *International Journal of Electrochemical Science*, **14**, 262 (2019). Doi: <https://doi.org/10.20964/2019.01.51>
 21. J. Lis, A. Lis, and C. Kolan, Manganese partitioning in low carbon manganese steel during annealing, *Materials Characterization*, **59**, 1021 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2007.08.020>
 22. I. Karaman, H. Sehitoglu, K. Gall, Y. I. Chumlyakov, and H. J. Maier, Deformation of single crystal Hadfield steel by twinning and slip, *Acta Materialia*, **48**, 1345 (2000). Doi: [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00383-3](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00383-3)
 23. W. Cheng, W. Liu, X. Fan, and S. Yuan, Cooperative enhancements in ductility and strain hardening of a solution-treated Al–Cu–Mn alloy at cryogenic temperatures, *Materials Science and Engineering: A*, **790**, 139707 (2020). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139707>
 24. M. N. Gushev and K. J. Leonard, In situ SEM-EBSD analysis of plastic deformation mechanisms in neutron-irradiated austenitic steel, *Journal of Nuclear Materials*, **517**, 45 (2019). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.jnucmat.2019.01.034>
 25. L. Clapham, C. Heald, T. Krause, L. Atherton, and P. Clark, Origin of a magnetic easy axis in pipeline steel, *Journal of Applied Physics*, **86**, 1574 (1999). Doi: <https://doi.org/10.1063/1.370930>
 26. S. J. Kim, Effect of the elastic tensile load on the electrochemical corrosion behavior and diffusible hydrogen content of ferritic steel in acidic environment, *International Journal of Hydrogen Energy*, **42**, 19367 (2017). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.05.210>
 27. Y. J. Jeong, J. S. Park, H. R. Bang, S. G. Lee, J. K. Choi, and S. J. Kim, Effect of Cr Addition to High Mn Steel on Flow-Accelerated Corrosion Behaviors in Neutral Aqueous Environments, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 373 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.6.373>
 28. M. A. A. Bukhaiti, S. M. Ahmed, F. M. F. Badran, and K. M. Emara, Effect of impingement angle on slurry erosion behaviour and mechanisms of 1017 steel and high-chromium white cast iron, *Wear*, **262**, 1187 (2007). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2006.11.018>
 29. H. X. Guo, B. T. Lu, and J. L. Luo, Interaction of mechanical and electrochemical factors in erosion–corrosion of carbon steel, *Electrochimica Acta*, **51**, 315 (2005). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2005.04.032>
 30. B. T. Lu and J. L. Luo, Synergism of Electrochemical and Mechanical Factors in Erosion–Corrosion, *Journal of Physical Chemistry*, **110**, 4217 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1021/jp051985f>
 31. B. T. Lu and J. L. Luo, Correlation between surface-hardness degradation and erosion resistance of carbon steel—Effects of slurry chemistry, *Tribology International*, **83**, 146 (2015). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2014.11.008>
 32. M. R. Bateni, J. A. Szpunar, X. Wang, and D. Y. Li, Wear and corrosion wear of medium carbon steel and 304 stainless steel, *Wear*, **260**, 116 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2004.12.037>
 33. S. Jahnmir and N. P. Suh, Mechanics of subsurface void nucleation in delamination wear, *Wear*, **44**, 17 (1977). Doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(77\)90082-5](https://doi.org/10.1016/0043-1648(77)90082-5)
 34. P. Murkute, J. Ramkumar, S. Choudhary, and K. Mondal, Effect of alternate corrosion and wear on the overall degradation of a dual phase and a mild steel, *Wear*, **368–369**, 368 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.wear.2016.09.027>
 35. Y. Li, G. T. Burstein and I. M. Hutchings, The influence of corrosion on the erosion of aluminium by aqueous silica slurries, *Wear*, **186**, 515 (1995). Doi: [https://doi.org/10.1016/0043-1648\(95\)07181-4](https://doi.org/10.1016/0043-1648(95)07181-4)