

염수 및 Sour gas 환경에서 고 망간강의 내식성에 미치는 합금원소 Mn, Cr의 영향

Effects of alloying elements(Cr, Mn) on corrosion properties of high manganese steel in 3.5% chloride environments and sour gas environment

김희산^a, 현영민^a, 이순기^b

^a홍익대학교 재료공학부(E-mail:hskim@hongik.ac.kr), ^bPOSCO 기술연구소

초 록: 자동차 및 에너지 산업의 적용을 목표로 고망간강의 기계적 성질 향상 연구가 활발히 진행된 반면 내식성 연구는 미비하다. 본 연구에서는 염수 환경 및 H₂S 환경에서 4종의 고망간강의 내식성에 미치는 크롬 및 망간의 영향을 조사하였다. 비교재로 사용된 탄소강 대비 실험재의 부식 속도는 침지 실험을 통해 얻어졌다. 또한 내식성 기구 고찰을 위하여 상평형 프로그램을 통하여 녹 층을 예측하고, 침지실험으로부터 얻어진 녹 층을 XRD, SEM-EDS 및 TEM-EDS로 분석하였다. 3.5% NaCl 용액에서 크롬 및 망간이 모두 내식성을 향상시킨 반면, synthetic seawater에서는 크롬만이 내식성을 향상시켰다. 또한 이들 염수 환경과 달리 H₂S 환경에서 크롬과 망간 모두 내식성을 향상시키지 못했다. 환경에 따라 강의 내식성에 미치는 합금 원소의 영향이 상이한 원인은 각각의 환경에서 형성된 녹층의 구성 물질의 차이에 의한 것으로 이에 대하여는 본문의 된 녹 층 분석 결과에서 자세히 설명되었다.

1. 서론

고 망간강은 일반적으로 고강도가 요구되는 용도로 사용되는 강으로 강도 이외의 경도, 인성의 요구에 따라 martensitic, ferritic, austenitic 강이 사용된다. 최근에는 에너지 위기로 인한 강판의 경량화 요구로 인해 많은 연구가 이루어졌으며 대표적으로 연구 개발 중인 강에는 기존에 비해 고 강도와 연신율을 동시에 지닌 X-AHSS (advanced high strength steels), U-AHSS (Fig. 1)이 있다. Al, Si와 같은 경량화 원소가 첨가된 TRIP와 TWIP 강이 이에 속한다. 이들 강이 고강도와 연신율을 지닌 이유는 기존적인 이론과 동일하게 결정립 강화, 석출강화, 고용강화에 의한 것이나 그 차이는 미세화에 있다. 이처럼 고연신, 고강도 강의 개발은 그 사용 범위를 자동차 차시 및 프레임에서 외장재 및 구조재까지 확대하려고 한다. 이와 같은 용도 확대를 위해서는 기존의 기계적 성질 이외에 부식 특성의 평가가 요구되어 본 연구에서는 고강도강의 대표적인 합금원소인 크롬 및 망간이 다양한 환경(중성염수(60°C 3.5% NaCl, 60°C 인공해수(ASTM D1141)), H₂S 환경(NACE TM0148 환경))에서 강의 내식성에 어떻게 영향을 미치는 가를 조사하고자 하였다. 크롬은 강의 내식성을 향상시키는 대표적인 원소로 그 원인은 안정한 비정질의 (Fe,Cr)OOH 형성 및 안정한 미립의 goethite 형성⁽²⁻³⁾, 양이온 선택적 투과막 형성⁽⁴⁾, 그리고 녹 층 중 Fe²⁺농도 감소⁽⁵⁾ 등으로 알려져 있다. 반면 망간의 영향은 염수 환경에서 미비한 것으로⁽⁶⁻⁸⁾ 보고되었다. 본 연구 에서는 환경 별 크롬 및 망간의 영향을 조사하고 변화 원인을 밝힘으로써 다양한 용도로 확대 가능성을 알아보고자 실험을 다음과 같이 수행하였다. 우선 침지 실험을 통하여 강(Table 1)의 평균 부식 속도와 전기화학 실험을 통하여 순간 부식 속도를 측정하였다. 또한 상평형 계산을 통하여 녹 층 형성 여부 및 안정상을 예측하였다. 마지막으로 XRD, FIB-SEM, TEM-DP, EDS를 통한 녹의 상(phase), 결정도, 결정립 크기, 화학성분 분석을 통해 시험재의 내식성에 미치는 크롬과 망간의 영향을 조사하였다

Table 1. 실험에 사용된 시편의 화학조성

Name	화학 성분 (%)		
	C	Mn	Cr
18Mn3Cr	0.61	18.6	2.99
18Mn5Cr	0.61	18.5	5.06
18Mn	0.61	18.4	NA
17Mn	<0.005	17.2	NA
3Mn	0.078	3.1	0.055
API(비교재)	0.067	1.6	0.015

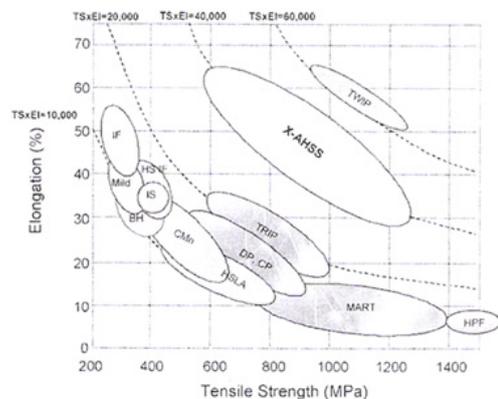


Fig. 1. 다양한 강종의 응력-변형률 지도⁽¹⁾

2. 본론

Fig. 2는 3.5%NaCl 용액에서 침지 시간에 따른 부식 거동을 나타낸 그림으로 첨가 원소와 무관하게 모두 부식 속도가 침지 시간에 따라 감소하는 경향을 보였다. 이는 이들 부식 속도가 계면에서의 반응 속도보다는 녹 층에서의 이동 속도에 지배를 받음을 나타낸다. 또한 망간, 크롬의 첨가 그리고 농도가 증가함에 따라 부식 속도가 감소하였으며 특히 망간 보다는 크롬이 부식 속도 감소에 효과적임을 알 수 있었다. Fig. 3은 침지 실험중 기지로부터 박리된 녹 층의 XRD 결과를 나타낸 그림으로 결정상은 관찰되지 않았다. 그러나 EDS로 성분 분석 결과 이들 녹 층은 Fe, O로 구성되었으며 첨가 원소 Mn, Cr에 따라 이들 원소도 관찰되었다. 또한 부식속도에 영향을 미치는 미박리 녹 층에서 결정질 형태로 magnetite만 관찰되었지만 TEM의 분석 결과는 Fe-oxide (Fig. 5) 이외에 비정질의 Mn-oxide와 Fe-Cr-oxide이 추가적으로 존재함을 보여주었다. 또한 Mn, Mn+Cr의 첨가가 미박리 녹 층 두께를 증가시켰다. 그러므로 Mn, Mn+Cr의 첨가에 따른 내식성 향상은 미박리층의 두께 증가와 비정질층의 형성이 녹 층을 통한 물질 이동을 억제시켰기 때문이다.

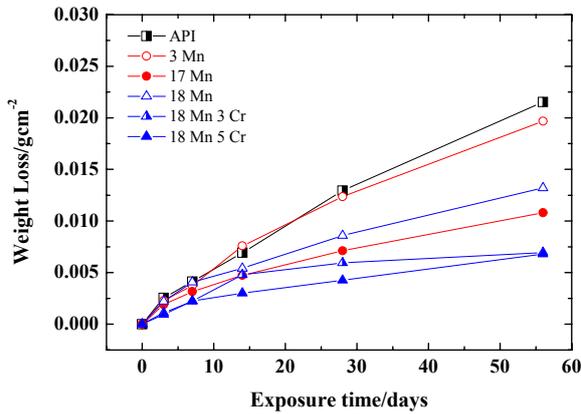


Fig. 2. 60°C 3.5% NaCl 수용액에서 침지 실험 결과

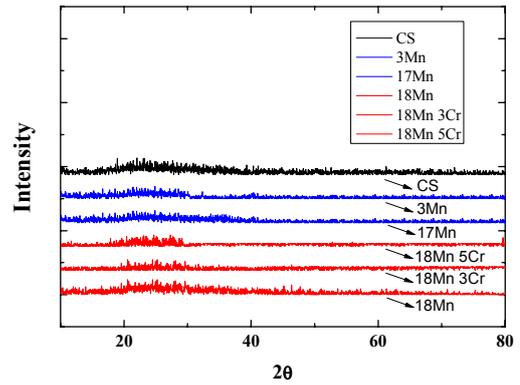


Fig. 3. 60°C 3.5% NaCl 수용액에서 56일 침지 실험동안 형성된 외층부 녹의 XRD 결과

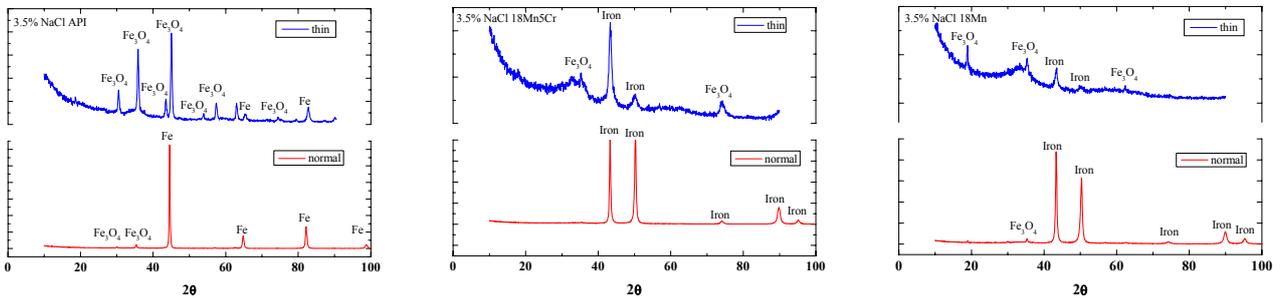


Fig. 4. 60°C 3.5% NaCl 수용액에서 56일 침지 실험동안 형성된 내층부 녹의 XRD 결과

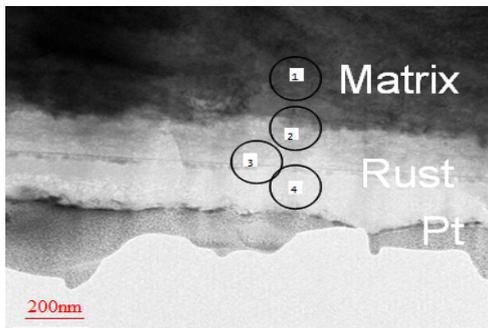


Fig. 5. 60°C 3.5% NaCl 수용액에서 56일 실험동안 형성된 API강의 내층부 TEM 사진

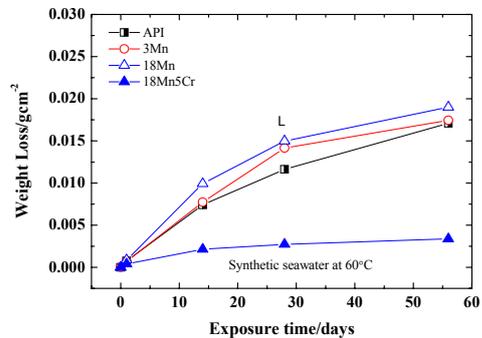


Fig. 6. 60°C 인공해수에서 침지 실험 결과

Fig. 6는 인공해수에서 침지 시간에 따른 부식 거동은 3.5% NaCl에서 보여진 Fig. 2와 동일하였으나 Mn에 따른 부식 속도의 저하는 관찰되지 않았다. 이는 Mn의 첨가여부와 무관하게 Mn-oxide보다 더 안정한 (Si,Mg)-calcareous deposit에 의한 것으로 판단된다. 즉, Fig. 7에 나타난 바와 같이 NaCl용액과 달리 인공해수의 경우 Mn-oxide보다 낮은 pH에서 우선적으로 (Si,Mg)-calcareous deposit이 형성되어 부식 속도를 효과적으로 억제시킨다. 이외에 크롬에 의한 내식성 증가는 앞선 3.5% NaCl경우와 동일하게 안정한 Fe-Cr-oxide의 형성과 녹층의 두께 증가에 기인한다.

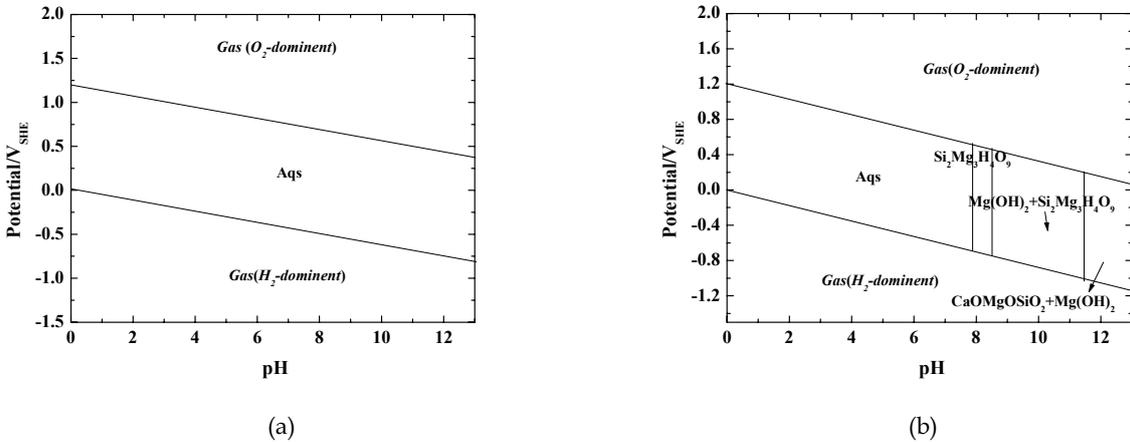


Fig. 7. 수용액(a) 과 인공해수(b) 에서 E-pH diagram

Fig. 8에 나타난 직선적 부식 거동과 포물선 부식 거동은 첨가 원소 Cr, Mn에는 무관한 반면 강중 탄소의 함량에 의존하였다. 즉, 탄소 함량의 증가가 protective한 녹 층(FeS)의 adhesion을 증가시킬 것으로 생각되며 이는 탄소의 함량이 높은 시편에서 기지와 계면 사이에 높은 탄소 함량이 관찰된 TEM의 분석결과로 확인하였다.

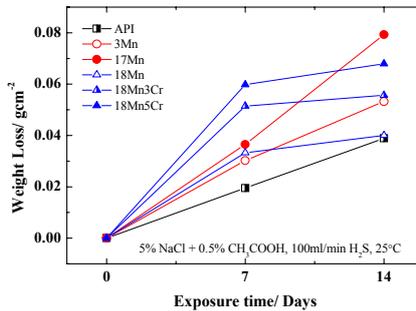


Fig. 8. H₂S 에서 침지 실험 결과

3. 결론

본 연구 결과를 바탕으로 고 Mn강의 내식성에 미치는 합금원소 Mn, Cr합금원소 영향을 요약하면 다음과 같다.

- 3.5%NaCl-침지실험 결과에서 Mn의 영향은 내식성 향상에 도움을 주었으며 첨가량의 증가에 따라 더욱 효과적이었다. 또한 Mn 첨가강에 Cr이 첨가된 경우 더욱 내식성을 향상시킨 결과를 나타내었다. 녹 층 분석결과 모든 실험재의 외부 녹 층은 비정질로 구성되어있으며 대부분 Fe-Mn-O로 이루어져 있었다. 또한 내부 녹 층의 경우 magnetite가 관찰되었지만 내식성과 연관성은 없었다. 계산된 E-pH diagram에서 예측되지 않았던 Mn-O 비정질상은 금속의 부식반응 중 발생하는 국부적인 pH증가로 인해 생성된 것으로 판단된다. Mn첨가강의 경우 Mn-O로 이루어진 비정질상의 녹 층이 물질이동을 방해한 반면 Mn-Cr첨가강의 경우 Mn-O로 이루어진 비정질상 이외에 금속과 계면을 이루는 내부 녹 층에 Cr-O로 이루어진 안정한 녹 층이 이온의 이동을 더욱 효과적으로 억제시켰다.
- 인공해수-침지실험 결과에서 Mn의 첨가가 내식성을 향상시키지 못하였지만 Mn-Cr이 첨가는 내식성을 향상시켰다. Mn만 단독 첨가된 경우는 Mn의 첨가와 무관하게 물질의 이동을 억제하는 Si, Mg-calcareous deposit이 형성되었기 때문이다. 반면 크롬에 의한 내식성 향상은 3.5% NaCl 환경의 경우와 동일하게 안정한 Fe-Cr-O 녹 층 형성되었기 때문이다.

3. H₂S-침지실험 결과로부터 합금원소 Mn, Cr은 내식성을 저하시켰다. 그러나 크롬과 Mn의 첨가 여부와 무관하게 탄소의 함량이 높은 경우 시간에 따라 부식 속도가 감소되는 경향을 보여주었으며 이는 침지 실험 결과 탄소 함량이 높은 시편에서 adhesive 녹 층이 관찰된 결과와 일치 하였다. 탄소에 의한 녹 층의 결합력 증가는 녹 층 기지 계면에 탄소의 함량이 높은 층에 의해 FeS의 결합력을 증대시키기 때문이다.

참고문헌

1. O. Soderberg, *Materials Science and Engineering: A*, 273 (1999) 543.
2. M. Yamashita, H. Miyuki, H. Nagano and T. Misawa, *Corr. Eng.*, 43 (1994) 43.
3. M. Yamashita, T. Yonezawa and H. Uchida, *J. Japan Unst. Metals*, 63 (1999) 1332.
4. H. Miyuki, M. Yamashita, M. Fujiwara, *Zairyo-to-Kankyo*, 47 (1998) 186.
5. T. Kamimura, M. Stratmann, *Corr. Sci.*, 43 (2001) 429.
6. James Rawers, *Oxid Met*, 74 (2010) 167.
7. D. Neff, P. Dillmann, L. Bellot-Gurlet, G. Beranger, *Corrosion science*, 47 (2005) 515.
8. G. Mcadam and D. J. Young, *Corrosion Science*, 38, 2 (1996) 247.