

전기저항 용접강관의 흠부식에 관한 연구

서도수 · 이광학 · 김홍식
재료금속공학부

<요 약>

흠부식으로 누수사고가 발생한 급수관 시료를 SEM/EDS로 분석하고 황 함유량이 전봉강관의 부식전위와 흠부식 감수성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

급수용 배관으로 사용한 전기저항 용접강관은 황 함유량이 낮은 경우(55ppm)에는 흠부식이 잘 발생하지 않았으나, 황 함유량이 높은 경우(100ppm 이상)에는 흠부식이 쉽게 발생하여 4년 이내에 흠부식으로 관통되어 누수되는 사례가 관찰되었다.

용접부와 열영향부는 결정입도가 미세하여 모재부보다 부식성이 더 높지만 흠부식을 유발하는 근본요인은 아니었고, 전기저항 용접강관은 NaCl수용액(3.5wt.%)에서 황 함유량이 증가함에 따라 부식전위가 감소하였으며 흠부식인자는 증가하였다. 즉, 황을 20ppm 함유한 강관의 부식전위는 -700mV.SCE 이고 흠부식인자는 1.2이며 황을 100ppm 함유한 강관의 부식전위는 -750mV.SCE 이고 흠부식인자는 1.36이었고 전봉강관 단면부식전위는 표면부식전위보다 약 20mV.SCE 낮은 값을 보였다.

Grooving Corrosion of weld metal in ERW carbon steel pipe

Do-Soo Seo · Kwang-Hak Lee · Heung-shik Kim
School of Materials and Metallurgical Engineering

<Abstract>

A research for the influence of sulfur content in ERW carbon steel pipe on the corrosion potential and the grooving corrosion sensitivity has been conducted.

ERW carbon steel pipe containing lower sulfur content(55ppm S)used in tap water

supply was not easily corroded at the weld line, however, higher sulfur(100ppm) containing pipe was heavily corroded at the weld line locally and leaked within 4 years of water supply.

Corrosion potential and grooving factor depended so strongly on sulfur content that the more fine grains structure of HAZ and weld metal than base metal can not be the main causes of grooving corrosion. The corrosion potential of cross section of pipe was lower about 20mV than that of the surface of pipe.

1. 서론

전봉강관(전기저항 용접강관)을 해수, 공업용수, 냉각수 또는 음용수 등의 배관으로 사용할 때 용접선을 따라 깊은 "V"형의 홈 형상으로 국부적으로 심하게 부식되는 현상을 홈부식 또는 구상부식(grooving corrosion - knife line attack)이라고 한다.

홈부식으로 인한 강관의 누수 현상은 비교적 고청정강을 사용하는 미국과 유럽국가에서는 배관 시공 후 조기에 발견되는 사례가 매우 적으나, 이들 국가에 비하여 탄소강의 청정도가 상대적으로 낮은 일본에서는 1976년 이후에 가장 많은 홈부식 사례가 발표되었고, 우리나라에서도 1985년 이후에 알려지기 시작하여 1990년 초부터 대규모 아파트 단지의 누물 발생 민원이 야기되기 시작하였다.(1~3)

홈부식은 해수에서 가장 용이하게 발생하고 냉각 순환수, 공업용수 및 음용수 배관에서도 많은 부식 사례가 보고되었다. 홈부식은 수용액의 온도, 용존산소, 유속, pH 및 산이온의 농도 등 환경 인자에 영향을 받으며, 재료인자로서는 탄소강에 함유된 황 함유량이 홈부식에 가장 큰 영향을 주는 것으로 밝혀져 최근에 황 함유량을 0.005wt.% 이하로 감소시키고 황의 유해성을 극소화 시킬 수 있는 합금원소(Ni, Cu 및 회토류 원소)를 소량 첨가한 고청정 내식성 탄소강이 개발되었다.(9) 이에 따라 우리나라도 고청정 내식성 강관을 개발하여 급수용 강관에 사용하도록 KSD3623을 1993년 11월 8일에 제정 공표 하였으나 급수용 배관재로는 인정을 받지 못한 상태이다.(6)

용접 후 열처리는 일반적으로 소둔 온도를 증가함에 따라 부식 감수성을 감소시키는 경향이 있으나, 황 함유량이 0.02wt.% 이상인 탄소강을 700~850℃ 온도 범위에서 열처리하면 홈부식을 촉진한다는 연구 보고가 있으며, 황 함유량이 많은 탄소강은 열처리 효과가 낮으며 열처리를 하더라도 1000℃ 이상에 소둔하는 것은 경제적으로나 강관의 품질 면에서 바람직스럽지 못하다.(15) 이상과 같이 홈부식에 대하여 많은 연구가 진행되었으나 전봉강관의 모재(음극)와 용접부(양극)의 전위차, 면적비 및 황화물입자등이 홈부식 핵생성과 전파에 어떤 역할을 하는가에 대한 연구가 미흡한 실정이다.

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

2. 실험방법

2.1 전봉강관의 화학성분

흠부식이 발생하여 누수 사고가 관찰된 급수관시편의 화학성분은 Table 1에 보인 바와 같이 황 함유량이 각각 55ppm, 95ppm, 100ppm 및 130ppm이었으며 황 함유량이 강관의 부식전위 및 흠부식 인자에 미치는 영향을 분석하기 위한 전봉강관 시편의 화학성분은 Table 2에 보인바와 같이 황 함유량이 각각 20ppm, 60ppm, 100ppm 및 130ppm 이었다.

2.2 전봉강관 미세조직 관찰 및 분석

전봉강관의 용접부, 열영향부 및 모재에 대한 미세조직은 전봉강관을 Nital에 에칭하여 광학현미경으로 관찰하였고, 강관에 존재하는 개재물은 강관단면을 기계적으로 연마한 후 SEM/EDS를 이용하여 분석하였다. 전봉강관의 층상조직(metal flow)은 Picral에 장시간 에칭하여 관찰하였고, 용접부와 개재물에 의한 용접부 편석은 Picral과 Nital에 단시간 에칭하는 방법을 이용하여 관찰하였다. Nital은 알콜 98ml용액에 질산 2ml로 만들었으며 Picral은 포화 용액으로 사용하였다.

2.3 전봉강관의 부식실험

용접부와 모재의 자연전극전위(open circuit potential) 및 분극곡선은 Germany Instrument회사 제품인 "CMS100" DC corrosion test system을 이용하여 상온에서 측정하였으며, 이때 사용한 부식액은 3.5wt.% NaCl 수용액이고 시편은 에폭시에 마운팅하고 연마한 후 전해액에 1시간 이상 침적하여 사용하였다.

전기화학 실험에 사용한 시편중 모재부(base)는 강관 표면시편과 강관 단면시편 2가지를 준비하였고, 용접부는 용융선에 평행한 면이 부식실험에 사용될 수 있도록 시편을 채취하였다.

흠부식가속실험은 정전류형 부식촉진조에서 행하였으며 시편은 용접부가 시편의 중앙에 오도록 10×120mm 크기로 절단하여 사용하였다.

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

Specimen designation	Chemical composition(wt.%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ca	Al
55S	0.056	0.009	0.256	0.012	0.0055	Tr	0.043
95S	0.037	0.008	0.249	0.0120	0.0095	Tr	-
100S	0.092	0.008	0.436	0.0130	0.0100	Tr	0.043
130S	0.049	0.011	0.225	0.0140	0.0130	Tr	0.040

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

Specimen designation	Chemical composition(wt.%)						
	C	Si	Mn	P	S	Ca	Al
20S	0.080	0.180	1.430	0.0150	0.0020	Tr	0.021
60S	0.039	0.026	0.233	0.0060	0.0062	Tr	0.024
100S	0.037	0.008	0.249	0.0120	0.0095	Tr	-
130S	0.049	0.011	0.225	0.0140	0.0130	Tr	0.040

3. 실험결과 및 고찰

3.1 ERW 강관의 부식현상

급수관 내부에 부착된 부식생성물을 제거하고 사진 촬영한 결과를 Fig. 1에 보였다.

황 함유량이 55ppm인 ERW 강관(A)의 내부는 용접선을 따라 선형으로 부식되었고 모재부도 pit가 밀도 높게 형성되었으나 깊이 부식되지 아니하고 강관 내부가 균일부식되었다. 즉, 황이 55ppm함유된 ERW 강관은 모재나 용접부 모두 국부부식이 없는 균일부식되었음이 확인되었다. 황 함유량이 100ppm인 강관(B)은 용접부를 따라 깊게 부식되어 관통되므로서 급수관이 심하게 누수된 ERW 강관이였다. 또한 황 함유량이 130ppm인 강관(C)도 용접부를 따라 심하게 부식되어 관통되므로서 누수가 심각하게 발생하였던 ERW 강관이였고 모재부에도 매우 깊은 pit가 생성되어 부식 관통되므로서 모재부에서도 누수사고가 발생한 급수관이였다.

이상과 같이 황 함유량이 낮은 ERW 강관은 급수관으로 사용 중 용접부의 부식으로 인한 누수사고가 잘 발생하지 않았으나 황 함유량이 100ppm 이상인 ERW 강관은 배관 시공 후 4년 이내에 용접부 부식으로 인하여 급수관의 누수사고가 잘 발생하였다.

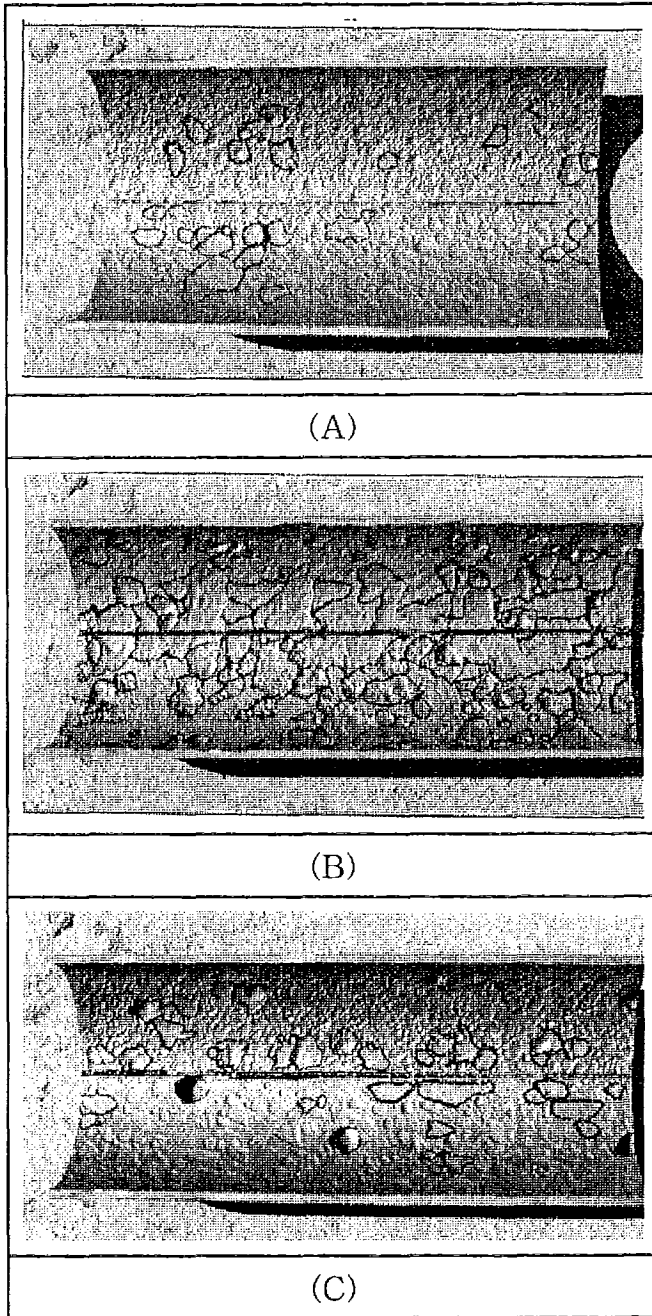


Fig. 1. Photographic view of internal side of corroded ERW carbon steel pipe;
(A) 55ppm sulfur, (B) 100ppm sulfur, (C) 130ppm sulfur.

3.2 ERW 강관의 미세조직

강관제조에 사용된 소재는 탄소가 0.06wt.% 이하로서 저탄소강이기 때문에 Fig. 2(A)에 보인바와 같이 모재는 대부분 순철인 $10\mu\text{m}$ 정도 크기인 페라이트 입자로 구성되어 있으며 약간의 퍼얼라이트가 페라이트 입자사이에 미소하게 분포되어 있다.

전봉강관 용접부는 급열과 급냉의 열이력을 받기 때문에 용접부와 열영향부 미세조직은 균질한 페라이트로 구성된 모재와는 매우 다른 불균질 조직이 된다. 강관 모재부에 인접한 열영향부는 Fig. 2(B)에 보인바와 같이 페라이트 사이에 분포한 탄화물이 정상적인 퍼얼라이트 형상으로 변태하지 아니하고 침상 또는 미소한 씨멘타이트로서 페라이트 경계에 분산된 모습을 보여준다. 용접부는 순간적으로 용융되고 가압(upsetting)되어 접합되기 때문에 정상적인 응고와 같은 수지상은 존재할 수 없고 Fig. 2(C)에 보인바와 같이 미세한 침상의 페라이트가 평행하게 발달한 widman-statten ferrite와 매우 유사한 bainite ferrite가 생성되었다. ERW 강관에 함유된 비금속 개재물은 SEM/EDS로 분석한 결과 Fig. 3에 보인 바와 같이 MnS, MnS- Al_2O_3 및 Al_2O_3 등의 황화물 또는 산화물입자이었다.

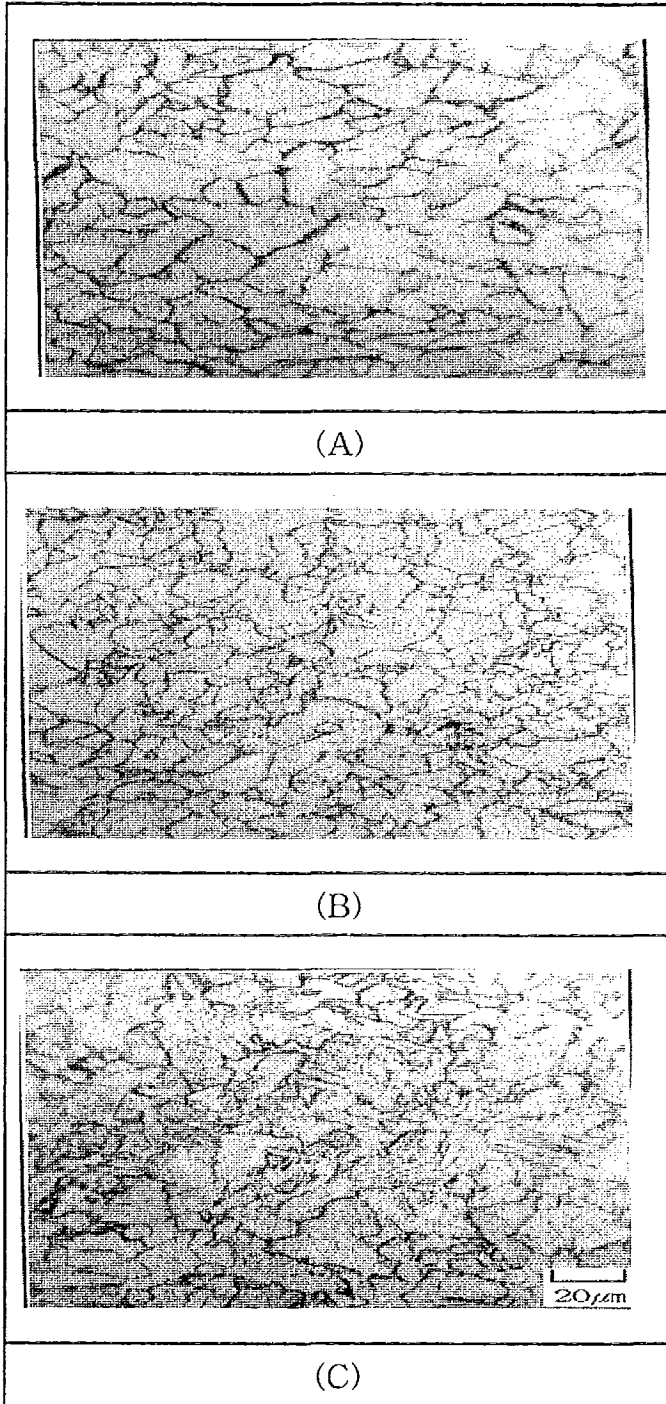


Fig. 2. Optical microstructures of ERW carbon steel pipe;
(A) base metal, (B) HAZ, (C) weld metal

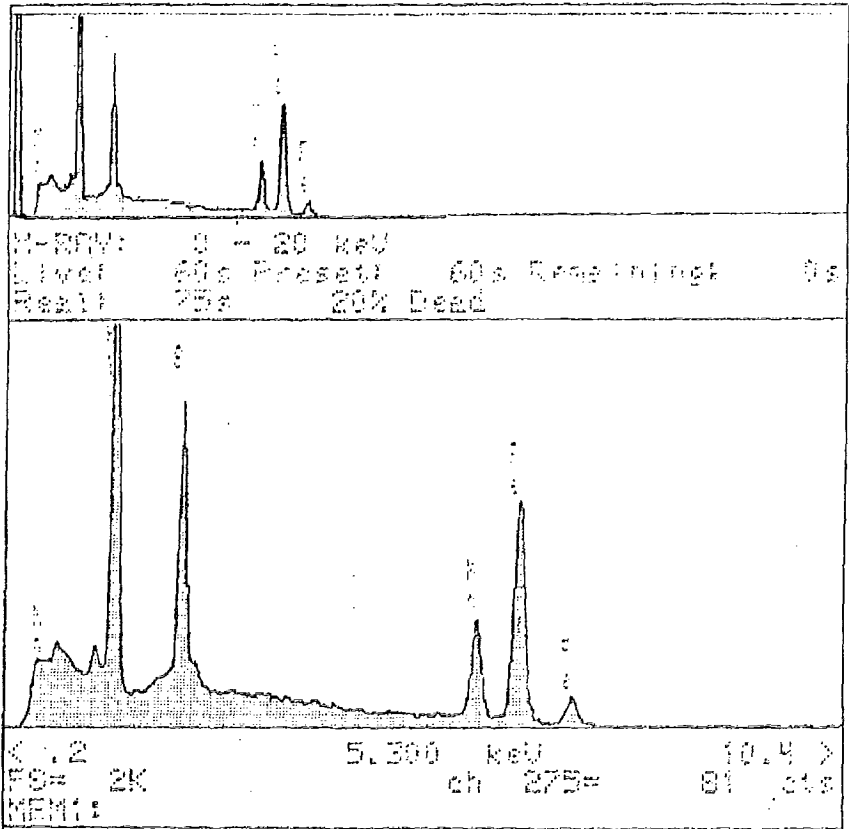


Fig. 3. EDS spectra form the inclusion in the ERW carbon steel pipe.

3.3 95ppm 황 함유 ERW 강관의 흠부식 현상

직경 20.7mm의 소구경 ERW 강관의 용접부 부식 현상을 관찰하였다. 소구경이므로 급수관으로서 각 세대에 연결되는 강관이다.

황 함유량이 95ppm으로서 내식강에 규정하는 50ppm보다 상당히 많은 황을 함유한 강관이다. 소구경 강관이므로 Fig. 4에 보인바와 같이 용접 후 bead를 제거할 수 없기 때문에 용접 bead가 강관 내부로 돌출되어 있다. 이와 같은 용접 bead 때문에 소구경 강관은 일반적으로 용접부에 흠부식이 잘 발생하지 않는다. 그러나 황 함유량이 많아서 용접부에 흠부식이 발생하였다.

소구경 강관에 발생한 흠부식은 강관 내부에 녹혹이 많이 축적된 부분에서 국부적으로 발생하였고 부식된 정도는 Fig. 5(A)에 보인바와 같이 부식이 약간 진행된 것과 Fig. 5(B)에 보인바와 같은 부식이 상당히 진행된 경우 및 Fig. 5(C)에 보인바와 같이 흠부식이 심하게 진전되어 관통되므로써 누수사고가 발생한 경우도 관찰되었다.

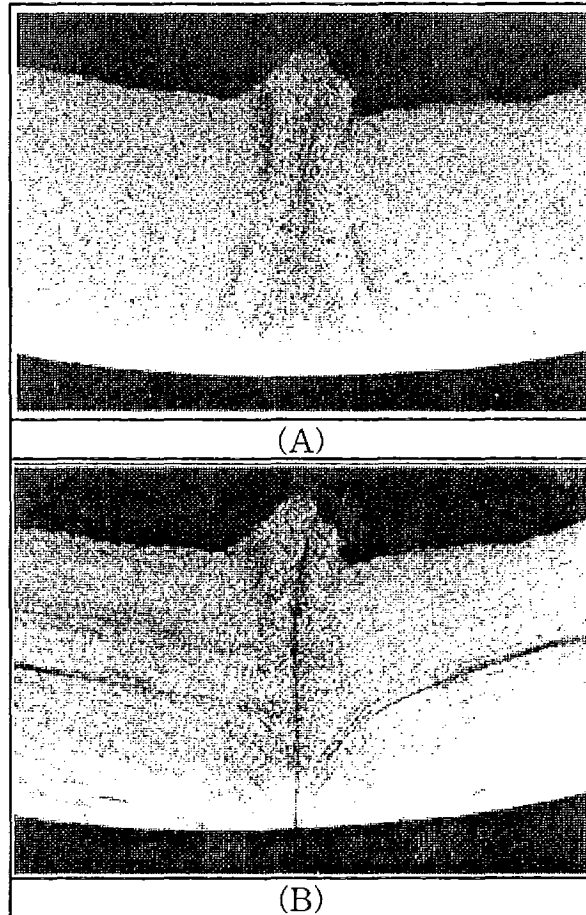


Fig. 4. Cross sectional view of uncorroded ERW carbon steel pipe;
(A) etched in Nital (B) etched in Picral

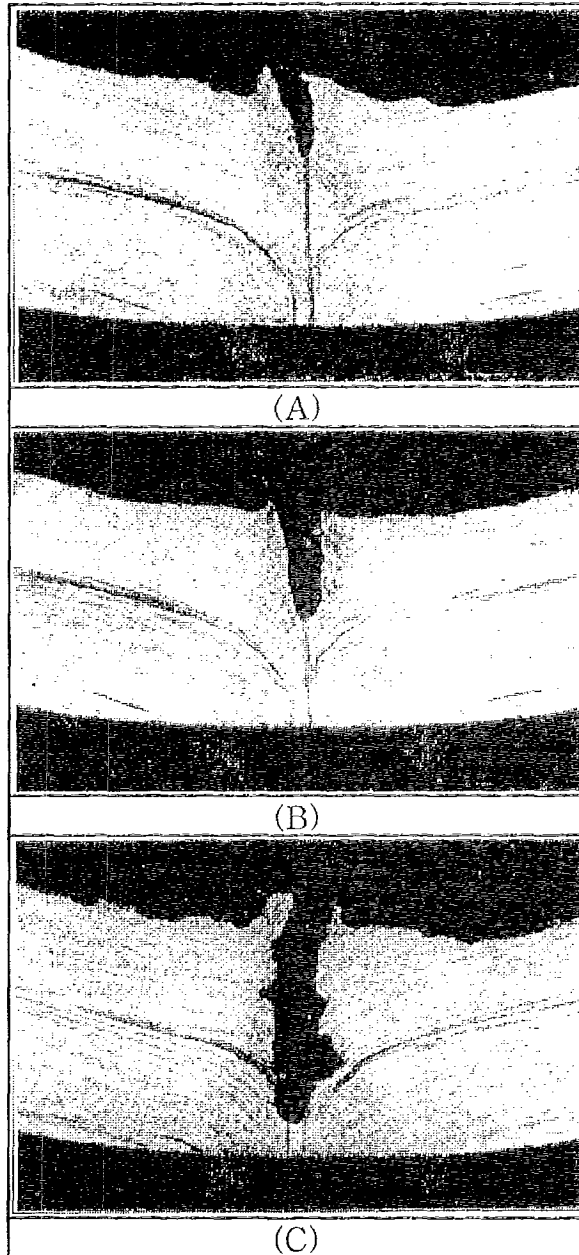


Fig. 5. Cross sectional view of corroded ERW carbon steel pipe; (A) slightly corroded (B) corroded, (C) heavily corroded and leaked.

3.4 130ppm 황 함유 ERW 강관의 흠부식 현상

(1) 모재와 용접부의 metal flow와 편식

용접부와 모재 중앙의 metal flow는 매우 검게 보이는데 이것은 소재 제조 중 중앙 편식과 저항용접 중 용접부 편식에 기인한 것으로서 이것을 높은 배율로 확대하여 관찰한 결과를 Fig. 6에 보였다. 소재는 제조 과정 중 불순물과 탄소의 농도가 소재의 중앙에 최대가 되어서 중심부에 보이는 metal flow선이 매우 검게 보이고 용접부도 탄화물이나 개재물이 용접 중 가압력으로 upsetting되어 용접부 bead쪽으로 많이 빠져나가지만 탄화물과 비금속 개재물이 용접부에 잔류하기 때문에 검게 보인다.

(2) 용접부 흠부식과 편식

흠부식된 용접부 단면을 Picral로 에칭한 결과를 Fig. 7에 보였다. 흠부식은 용접선을 따라 용접 열영향부 내부에서만 진행되었음이 관찰되며 편식된 metal flow를 따라 모재부로 이동하지는 않았다. 이것은 국부부식의 특성상 중력의 영향으로 용접선을 따라 흠부식이 진행된 것으로서 용융선을 따라 개재물이 심하게 편식된 결과로 인한 것은 아니다. 그러나 흠부식이 중력의 작용에 의하여 아래로 진행되는 동안에 그 중간과정에서 metal flow나 개재물이 먼저 부식되며 전체적으로는 용접선을 따라 흠부식이 진행된다.

(3) 모재와 용접부의 전기화학적 거동

모재와 용접부의 반주기 분극곡선을 Fig. 8에 보였다. 분극곡선에 보인바와 같이 모재와 용접부는 약 70mV의 전위차를 보이고 인가한 양극 전위에서 모재보다는 용접부의 Corrosion rate가 훨씬 크다는 것을 확인할 수 있었다.

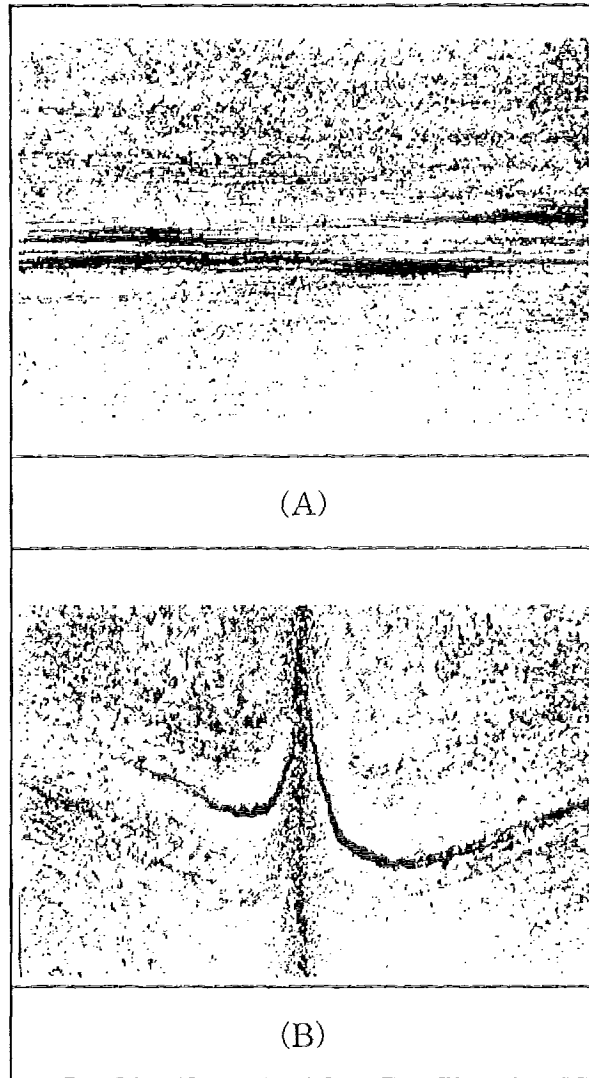


Fig. 6. Cross sectional view of ERW carbon steel pipe showing metal flow(A) and weld segregation(B).

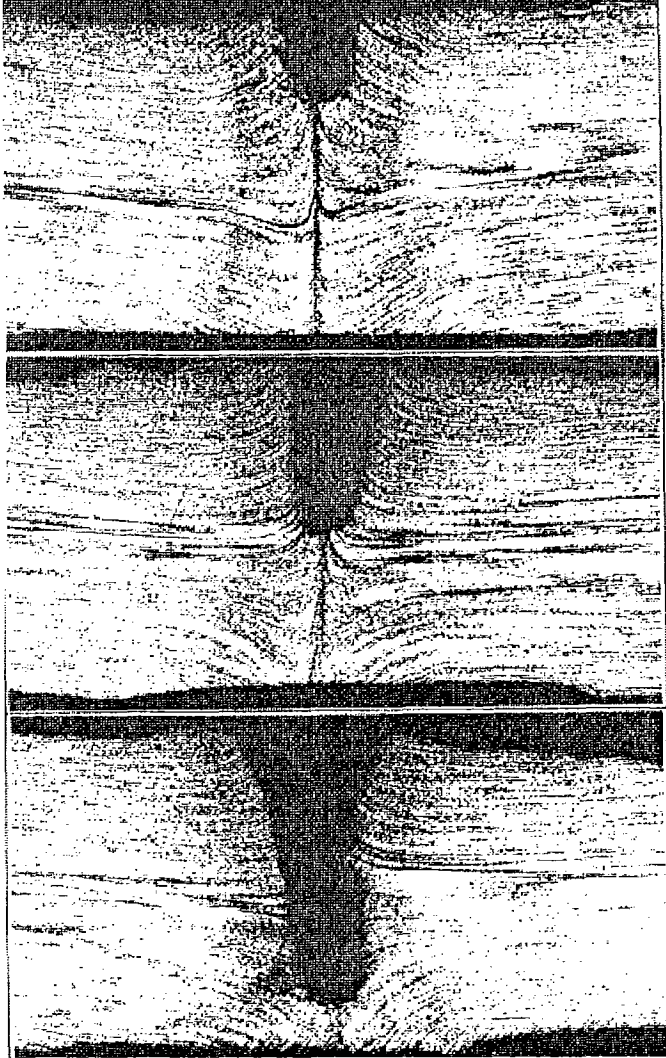


Fig. 7. Cross sectional view of corroded ERW carbon steel pipe etched in Picral showing groove and metal flow.

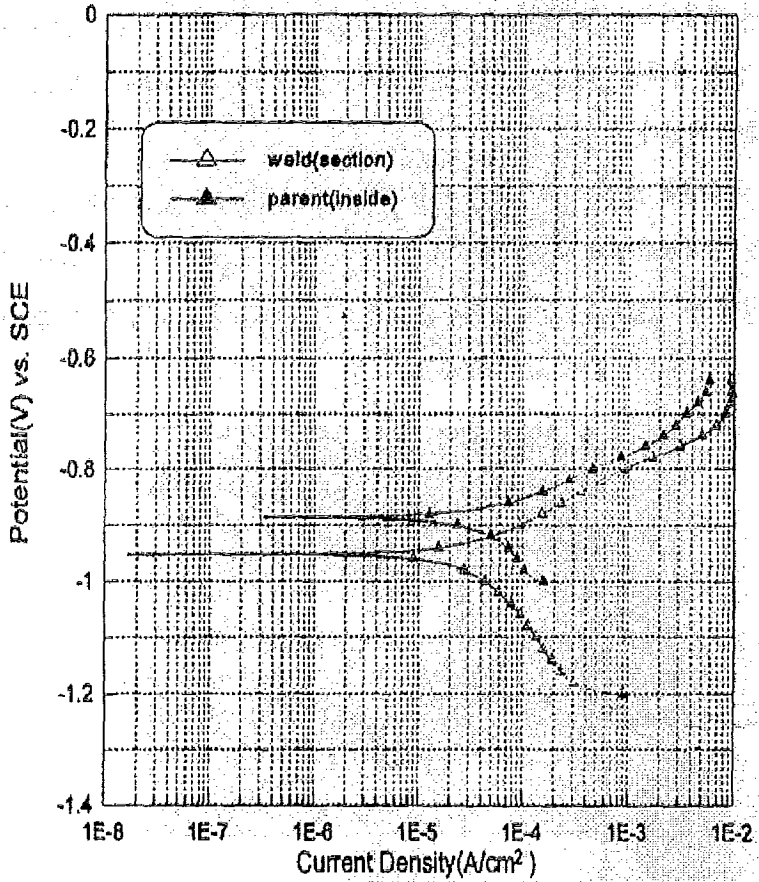


Fig. 8. Half cycle polarization curves for the weld metal and base metal of ERW carbon steel pipe.

3.5 황 함유량이 ERW 강관의 전극전위에 미치는 영향

강관의 표면전극전위와 강관의 단면전극전위를 측정하였다. 본 연구에서는 용접부 전극전위를 직접 측정하는 것이 매우 어렵고 용접부와 강관 단면전극전위가 유사하리라 가정하였기 때문에 용접부 대신에 강관단면의 전극전위를 측정하였다.

(1) ERW 강관의 표면전극전위

ERW 강관의 표면부식전위는 Fig. 9에 보인바와 같이 황 함유량이 증가하면 부식전위가 더 낮아진다. 황 함유량이 20ppm인 경우에는 부식 전위가 약 -700mV 이고 60ppm인 경우에는 부식전위가 약 -725mV이며 100~130ppm인 경우에는 부식전위가 약 -750mV이다. 황 함유량이 20ppm인 강관의 부식전위는 순철의 이론적인 부식전위 약 -715mV보다 약간 더 낮은 값을 가지지만 본 실험결과에서는 순철의 부식전위보다 약 15mV 더 높게 측정되었다. 아마도 그 이유는 실험진행 중 칼로멜 전극의 수은활동도가 감소한 결과로 측정오차가 발생한 것으로 간주된다.

(2) ERW 강관의 단면전극전위

ERW 강관의 단면부식전위는 Fig. 10에 보인바와 같이 황 함유량이 증가하면 부식전위가 더 낮아진다. 황 함유량이 20ppm인 경우에는 부식 전위가 약 -700mV 이고, 60ppm인 경우에는 부식전위가 약 -745mV이며 100~130ppm인 경우에는 부식전위가 약 -755mV이다.

이상과 같이 황 함유량이 각각 다른 강관의 표면부식전위와 단면부식전위를 Table 3에 비교하여 보았다. Table 3에 보인바와 같이 단면의 부식전위는 표면의 부식전위보다 약 20mV 낮은 전위값을 보였다.

Table 3 Corrosion Potential of ERW carbon steel pipe measured at agitated condition(mV.SCE).

	표면	단면	비교
20S	-700	-700	0
60S	-725	-745	20
100S	-750	-775	20
130S	-750	-775	20

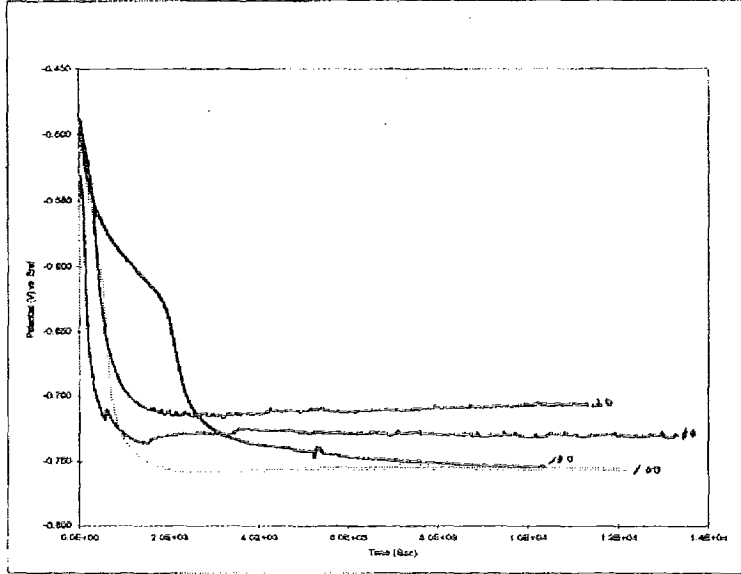


Fig. 9. Corrosion Potential vs Time curves for the surface of ERW carbon steel pipes containing various compositions of sulfur in agitated 3.5wt.% NaCl solution.

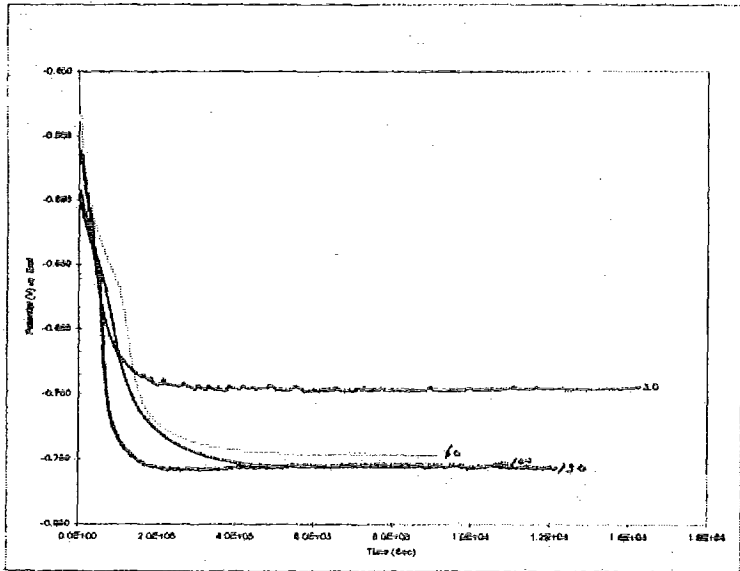


Fig. 10. Corrosion Potential vs Time curves for the section of ERW carbon steel pipes containing various compositions of sulfur in agitated 3.5wt.% NaCl solution.

3.6 황 함유량이 ERW 강관의 흠부식 인자에 미치는 영향

인공해수에서 전류밀도 20mA/cm^2 의 정전류로 양극분극시켜 부식시킨 결과 Table 4와 같이 황 함유량이 증가할수록 흠부식인자(α)가 커지는 것으로 나타났다. 또한 모재부보다 용접부 및 열영향부의 자연전극전위가 낮아서 부식율이 높아 더 빨리 용해되었다.

정전류 흠부식 실험시 통전량을 5184C/cm^2 , 통전시간 72hrs로 했을 때 황 함유량이 60ppm 이상인 강관은 흠부식 인자가 약 1.2~1.4로서 흠부식이 강한 재료이고, 황 함유량이 20ppm인 경우에는 흠부식이 전혀 일어나지 않았다.

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

	통전시간 (hr)	통전량 (C/cm ²)	Current Density (mA/cm ²)	t	d ₁	d ₂	α
60S	72	5184	20	3.5	1.21	1.01	1.20
100S	72	5184	20	3.5	1.28	0.94	1.36
130S	72	5184	20	3.5	2.00	1.42	1.41

4. 결 론

흠부식으로 누수사고가 발생한 급수관 시료를 SEM/EDS로 분석하고 황 함유량이 각각 다른 전봉강관 시편을 3.5wt.% NaCl 수용액에서 부식전위와 흠부식 인자를 측정된 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

- (1) 급수용 배관으로 사용한 전기저항 용접강관은 황 함유량이 낮은 경우(예:60ppm)에는 흠부식이 잘 발생하지 않으나 황 함유량이 높은 경우(예:100ppm과 130ppm)에는 흠부식이 쉽게 발생하여 4년 이내에 흠부식으로 관통되어 누수되는 사례가 관찰되었다.
- (2) 용접부와 열영향부는 결정입도가 미세하여 모재부보다 부식성이 더 높지만 흠부식을 유발하는 근본요인은 아니다.
- (3) 흠부식으로 관통 누수된 급수관의 모재부와 용접부사이에는 약 70mV의 전위차가 있음이 확인되었다.
- (4) 전기저항 용접강관은 황 함유량이 증가함에 따라 부식전위가 감소하였으며 흠부식인자는 증가하였다. 즉, 황을 20ppm 함유한 강관의 부식전위는 -700mV.SCE 이고, 흠부식 인자는 1.2이며 황을 100ppm 함유한 강관의 부식전위는 -750mV.SCE 이고 흠부식 인자는 1.36이었고 황을 130ppm 함유한 강관의 부식전위는 -750mV.SCE 이고 흠부식 인자는 1.41이었다.
- (5) 전봉강관 단면부식전위는 표면부식전위보다 약 20mV 낮은 값을 보였다.

참고문헌

1. C. Kato, Y. Otoguro, S. Kado and Y. Hisamatsu : "Grooving Corrosion in Electric Resistance Welded Steel Pipe in Sea Water", *Corrosion Science*, 18p. 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.452-46,(196).
4. C. Kato, Y. Otoguro, S. Kado, "Grooving in ERW Pipe in sea Water", Proc. 6th International Congr. Metallic Corrosion, Sydney, Austral, P1104, December 8,(1976).
5. K. Masmura, 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).