사워(Sour) 환경에서 고강도강의 내식성에 미치는 합금원소의 영향

현영민·김희산*

홍익대학교 재료공학부

Effects of Alloying Elements on the Corrosion Properties of High Strength Steel in a Sour Environment

Youngmin Hyun and Heesan Kim*

School of Mater. Sci. and Eng. Hongik University, Sejong 30016, Republic of Korea

Abstract: The effects of alloying elements (Mn, Cr, and C) on the corrosion resistance of steel were examined using weight loss test, polarization test in a sour environment, analysis of rust, and the prediction of stable corrosion product. Carbon was found to improve corrosion resistance after 7-day immersion, while manganese and chromium negatively affected the corrosion resistance of steels during the entire immersion time. The negative effect of manganese and chromium on the corrosion resistance in the sour environment was explained, in that both manganese and chromium were stable as ionic species were dissolved in the sour solution, which was proved by the prediction of stable phases based on phase equilibria. The positive effect of carbon, on the other hand, was due to the formation of amorphous carbon distributed near the metal/rust interface, which may improve the adhesion of the corrosion product to the matrix. This is consistent with not only the formation of adhesive rust on the high carbon-containing steels but also the change in the corrosion behaviour of the high carbon-containing steels, from linear to parabolic behaviour, with time.

(Received May 23, 2016; Accepted June 11, 2016)

Keywords: alloys, hot rolling, corrosion, TEM, E-pH diagram

1. 서 론

에너지 위기로 인한 석유 및 가스생산 환경의 악화 [1]와 이산화탄소 배출 규제에 대처하기 위해 우수한 기계적 성질을 지닌 고망간강이 개발되었다 [2,3]. 석유 및 가스 생산 환경의 높은 부식도로 인하여 고망간강의 내식성 연구가 염화물(chloride), 수산화물(hydroxide), 질산염(nitrate), 황산염(sulfate)의 용액 [4-7] 그리고 실제 환경과 유사한 sour 환경 [8] 및 해수 환경 [9]에서 수행되었다.

강이 중성 염수용액에 노출된 경우 표면에 안정한 망간을 포함하는 산화물을 형성시켜 강의 부식 속도를 저하시키지만 [9], 중성의 황산 수용액이나 산성 용액에 노출된 경우 반대로 강의 부식전위를 저하시키고 부식속도를 높인다. 이들 노출 조건에서 낮은 내식성은 강의 표면에 산화막의 형성을 억제시

키기 [4-6,10] 때문이다. 실제 사워 환경이나 실제와 유사한 사워 환경에서 강의 내식성에 미치는 망간의 영향과 관련된 연구 보고 [8]는 매우 미비하다. 크롬은 염수 [4-6,9]나 사워 환경 [8]에서 함유된 산화물이 강의 표면에 형성되어 강의 내식성을 향상시킨다. 그러나 사워 환경의 부식도(corrosiveness)는 석유 및 가스생산 작업 환경에 따라 다양하고 또한 에너지 고갈로 인한 석유 및 가스생산 작업 환경의 악화는 기존에 보고된 환경 [8]에 비해 황화수소의 농도가 높은 환경에서 고망간강의 강의 내구성에 관련 연구가 필요해졌다.

본 연구에서는 에너지 위기로 인한 석유 및 가스생산 작업 환경의 부식도를 고려하여 1기압의 황화수소로 포화된 산성의 염수 용액에서 시간에 따른 무게손실실험과 양극 분극실험을 통해 내식성을 평가하였고, X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD), 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)을 이용하여 침지 동안 형성된 녹을 분석하였으며, 마지막으로 녹의 안정성을 예측하고자 상평형을

*Corresponding Author: Heesan Kim

[Tel: +82-41-860-2685, E-mail: heesan1118@gmail.com]

Copyright © The Korean Institute of Metals and Materials

Table 1. Chemical composition of experimental steels

Name	Phase (s)	Chemical Composition (%)				
		C	Mn	Cr	Ni	Fe
REF	α + bainite	0.067	1.6	0.02	0.2	NA
18MnL	γ + ϵ -mar	<0.005	17.2	<0.005	<0.005	NA
18Mn	γ	0.6	18.4	<0.005	<0.005	NA
18Mn5Cr	γ	0.6	18.5	5.1	<0.005	NA

NA: not analyzed

이용하여 E-pH 도표를 계산하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

내식성에 미치는 망간, 크롬 그리고 탄소의 영향을 조사하고자 표 1에 나타난 바와 같이 기준재(REF)로 사용된 미국석유협회(American Petroleum Institute, API)용 탄소강(X70), 18%의 망간과 0.6% 탄소가 함유된 대표적인 고망간 트윈강(18Mn, twinning-induced plasticity, TWIP), 내식성을 고려하여 TWIP 강에 5% 크롬이 첨가된 강(18Mn5Cr) [11], 그리고 탄소의 영향을 조사하고자 방진 성능을 위해 요구되는 ϵ 상의 존재를 위해 극저 탄소 고망간강(18MnL) [12]이 본 연구에 사용되었다. 표 1에 나타난 성분에 따라 진공용해로에서 용해된 후 잉곳주조된 실험재는 1150 °C에서 1.5시간 동안 균질화 열처리 후 최종 4.5 mm 두께로 열간압연하였다. 본 연구에 사용하기에 앞서 판의 두께가 약 3 mm가 될 때까지 양쪽 표면을 밀링가공하여 열간압연동안 형성된 표면 산화물을 제거하였다.

2.2 내식성 평가

내식성 평가를 위해 NACE TM0148 [13]에서 제시된 사위 환경인, 1기압의 황화수소 (순도(purity) 99.9%)로 포화된 상온의 산성염수용액 (5% NaCl + 0.5% CH₃COOH)에서 무게 손실실험과 양극 분극실험을 실시하였다.

무게손실실험을 위해 4 cm × 5 cm × 0.4 cm의 크기로 가공된 시편을 SiC 600번까지 연마하고, 순차적으로 아세톤과 알코올을 이용하여 탈지하고 건조를 시킨 이후, 시편의 무게를 측정하였다. 시편의 침지 기간은 최대 14일이었으며 또한 침지 시간에 따른 용액의 변화를 최소화시키기 위하여 시편당 용액의 부피와 황화수소의 유속은 각각 1 L와 100 mL/min으로 하였다. 침지 전후 무게 변화를 측정하기 위해 금속 표면에 형성된 스케일은 ASTM G1-03 [14]에 따라 상온의 산성

염수 용액 (0.025 M C₆H₁₂N₄ + 5.43 M HCl)에서 5~10분 간 초음파 세척을 통해 제거시켰다. 이 실험을 통해 노출시간에 따른 무게 손실뿐만 아니라 식 (1)을 이용하여 노출 기간별 평균 부식 속도를 구하였다:

$$Ave.corrr.rate(t_i) = \frac{\Delta W(t_i) - \Delta W(t_{i-1})}{t_i - t_{i-1}} \quad (1)$$

여기서 $\Delta W(t_i)$ 는 노출시간 t_i 에서 단위 면적당 무게 감량이다.

실험 결과의 재현성을 위하여 동일 조건에서 최소 2번 이상의 실험을 실시하였으며 결과가 상이할 경우 재현성 있는 결과가 도출될 때까지 반복실험을 실시하였다.

분극실험을 위해 시편을 전기적으로 연결시키고 미 노출 면의 부식을 최소화하고자 환경에 노출되지 않을 면을 에폭시와 실리콘 실런트의 순서로 코팅하였다. 시편의 침지에 앞서 침지실험과 동일한 산성염수용액에 6시간 동안 질소를 흘려준 후 다시 황화수소를 약 6시간 동안 흘려주었다. 황화수소로 포화된 침지실험과 동일한 용액에 시편을 3.5시간과 14일 동안 각각 침지 한 후 약 20 mV/min의 속도로 양극 분극을 실시하였다. 기준전극과 상대 전극으로는 포화감홍전극과 백금이 각각 사용되었다.

2.3 녹층 분석

XRD에 의한 녹의 상 분석을 위해 시편을 다음과 같이 준비하였다. 먼저 시편으로부터 가장 바깥쪽에 위치한 녹 층, 즉 부착력이 낮은 녹(non-adherent rust, NAR)의 상을 분석하기 위하여 침지 종료 후 가능한 짧은 시간 내에 시편을 증류수에 침지한 후 초음파를 약 10초 간 부과하여 NAR를 시편에서 분리시켰다. 이 분리된 녹을 1 μ m 기공을 지닌 여과지를 사용하여 용액으로부터 분리하여 50 °C에서 1시간 건조시킨 뒤 X-ray 회절패턴(diffraction pattern, DP)을 측정하였다. 또한 초음파 이후 시편에 잔존해있는 부착된 녹 (adherent rust, AR)은 여입사각(glancing angle)을 변화시키면서 측정하였다. 즉 전자는 정상모드로 후자는 박막모드(thin film mode, 여입사각 = 1°)로 측정하여 녹의 두께방향으로 상 변화를 조사하였다. 이를 위해 RIGAKU의 D/max-3A model을 사용하였으며 30 kV, 30 mA의 조건에서 10~90 degree 범위를 2 degree/min의 속도로 회절 피크의 강도를 측정하였다.

또한 금속/녹 계면 부근에서 녹의 성분 및 결정 구조를 분석하고자 집속 이온 빔(focused ion beam, FIB) - TEM과 에

Fig. 1. (a) Weight loss-vs.-time curves and (b) average weight loss rate-vs.-time curves of experimental steels immersed in the sour environment.

너지 분산형 분광 분석(energy-dispersive X-ray spectroscopy, EDS)를 사용하여 각각 회절 패턴과 특성 X선의 강도를 측정하였다. TEM 분석을 위해 FEI 사의 Helios NanoLab^{TM} model을 이용하여 시편을 1차 가공 후 구리 그리드에 부착하여 TEM 시료를 최종 제작하였다.

마지막으로 본 사위 환경에서 형성된 녹의 예측을 위해 상평형 상용 프로그램(Thermo-Calc S-ver.)과 열역학 데이터베이스(TCAQ2, SSUB3, TCFE3)를 이용하여 본 실험 환경과 유사한 환경(0.86 M NaCl + 0.1 M H₂S)에서 0.001 M의 순수 금속(철, 망간, 크롬)의 녹의 형성 영역(pH, 전위)을 계산하였다.

3. 결 과

3.1 부식 속도에 미치는 합금 원소의 영향

그림 1 (a)는 사위 환경해수에서 침지시간에 따른 무게손실과 평균 무게손실률을 나타낸 그림이다. 망간과 크롬의 첨가는 기준재 대비 18MnL, 18Mn와 18Mn5Cr의 무게 손실을

Fig. 2. SEM images of ultrasonically cleaned rust on (a) 18MnL and (b) 18Mn in the sour environment for 14 days.

증가시켰다. 또한 크롬과 망간의 첨가 여부와 무관하게 탄소의 농도가 낮은 경우(< 0.07%) 시간에 따라 무게손실이 선형적으로 증가하는 반면 탄소의 농도가 높은 경우(0.6%) 무게손실이 초기 선형적에서 무게 손실 속도가 점차적으로 감소하는 포물선 거동을 따랐다. 이는 그림 1 (b)에 나타난 바와 같이 탄소의 농도가 낮은 경우 무게손실 속도가 시간에 거의 무관한 반면 탄소의 농도가 높은 경우 무게손실 속도가 시간에 따라 감소함을 나타낸다. 탄소 농도가 높은 시편에서 관찰된 포물선 부식 거동은 침지 시간이 증가에 따른 녹의 두께 증가로 인해 전체 반응의 제어 단계가 침지 초기에 반응속도에서 녹층을 통한 반응 물질의 이동 속도로 변화되었기 [15, 16] 때문이다. 그림 2는 14일 동안 침지 실험 후 초음파 세척을 통해 NAR를 제거한 후 시편의 표면 사진으로 탄소의 농도가 낮은 시편에서는 낮은 부착력으로 인해 녹이 표면에 잔존하지 않지만 탄소의 농도가 높은 시편의 경우 AR이 표면을 거의 덮고 있음을 보였다.

그림 3 (a)에 나타난 바와 같이 3.5시간 침지 이후 측정된 분극곡선은 실험재의 부식전위가 기준재의 부식전위보다 낮고 부식전위 근처에서의 양극 분극 전류밀도는 기준재의 전

Fig. 3. Anodic polarization curves of experimental steels in the sour environment for (a) 3.5-h exposure and (b) 14-day exposure.

류밀도보다 높음을 보였다. 그러나 기준재 대비 상대적으로 망간, 크롬 및 탄소에 따른 분극 전류밀도 차이는 작았다. 또한 기준재 대비 실험재의 낮은 부식전위와 부식전위 근처의 양극 분극에서 높은 전류 밀도는 합금 원소 망간과 크롬이 강의 부식 속도를 저하시키는 효과적이지 못하다는 그림 1 (a)의 7일 침지 결과와 일치하였다. 반면 14일 침지에서 얻어진 탄소 농도가 낮은 기준재와 18MnL의 분극곡선(그림 3 (b))는 3.5시간 침지에서 얻어진 분극 곡선(그림 3 (a))과 거의 동일하였지만 탄소 농도가 높은 18Mn과 18Mn5Cr의 분극곡선은 부식 전위의 증가와 양극 분극 전류밀도의 감소를 나타내었다. 탄소의 농도가 높은 강에서 관찰된 부식전위의 증가와 양극 분극 전류밀도의 감소는 침지시간의 증가에 따라 강의 양극 분극 전류밀도의 감소에 의해 부식 전위가 증가된 것으로 설명될 수 있다. 침지시간에 따른 실험재의 분극곡선의 변화 거동은 탄소 농도가 낮은 기준재와 18MnL의 부식 속도는

Fig. 4. X-ray DPs for non-adherent rust formed on (a) REF, (b) 18MnL, (c) 18Mn, and (d) 18Mn5Cr during 14 days in the sour environment, where L and S represent lepidocrocite and elemental sulfur, respectively.

Fig. 5. X-ray DPs for adherent rust (AR) formed on (a) 18Mn and (b) 18Mn5Cr during 14 days in the sour environment, where FeS and iron represent mackinawite and γ -Fe, respectively.

거의 일정하지만 탄소가 높은 18Mn과 18Mn5Cr의 부식 속도는 침지시간에 따라 점차적으로 감소하여 14일 침지에서 부식 속도는 기준재에 비해 낮아진다는 그림 1의 결과와 일치하였다.

탄소 농도가 높은 강에서 침지 시간에 따른 부식 거동의 변화, 부식 전위의 증가, 그리고 양극전류밀도 감소 이외에 14일 침지 후 부착력이 높은 녹의 관찰로부터 본 사위 환경에서 크롬과 망간은 강의 부착력이 높은 부식 생성물의 형성에 영향을 미치지 못해서 강의 내식성을 향상시키지 못하는 반면 탄소는 부착력이 높은 녹의 형성을 통해 강의 내식성을 향상시켰다.

3.2 XRD에 의한 녹 분석

그림 4와 그림 5는 각각 14일 침지후 표면에 형성된 녹 중 NAR와 AR의 X-ray 회절패턴을 나타내었다. NAR의 경우 기준재를 제외하고 모든 녹에서 레피도크로사이트(lepidocrocite, γ -FeOOH, JCPDS No. 44-1415)와 황(JCPDS No. 08-0247)이 관찰된 반면 18Mn과 18Mn5Cr에 형성된 AR에선 여입사각에 따른 변화 없이 막키나와이트(mackinawite, Fe_{1+x}S ,

Fig. 6. E-pH diagrams of (a) Mn, (b) Cr, and (c) Fe in the sour environment calculated based on the phase equilibria.

JCPDS No. 24-0073)와 γ -Fe [17]만이 관찰되었다. 반면 탄소 농도가 낮은 기준재와 18MnL의 경우 매우 적은 양의 AR으로 인해 회절시험이 수행되지 못했다. 막키나와이트 이외에 그림 5에서 관찰된 γ -Fe 회절 피크는 그림 6 (a)와 그림 7 (b)에 표시된 녹의 두께를 고려할 때 그림 2 (b)처럼 녹의 일부가 박리되어 금속 표면에서 측정된 것임을 알 수 있다. 이외에 AR과 달리 NAR에서 관찰된 레피도크로사이트와 황은 본 사위 환경에서 침지 동안 형성되었다기 보다는 초음파 세

Fig. 7. (a) Cross-sectional TEM image and (b) EDS line profiles of rust, SAED of R1, and SAED of R2 formed during 14-day immersion of 18Mn in the sour environment, where subscripts s and m indicate magnetite and mackinawite, respectively.

Table 2. Equilibrium potentials of electrodes at 25 °C [21].

Electrode	Reaction	Potential (V_{SHE})
Fe	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	$E = -0.440 + 0.0295 \times \log[Fe^{2+}]$
Cr	$Cr^{3+} + 3e^- = Cr$	$E = -0.744 + 0.0197 \times \log[Cr^{3+}]$
Mn	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	$E = -1.179 + 0.0295 \times \log[Mn^{2+}]$

척 후 여과 및 대기 건조(50 °C, 1시간) 동안 아래와 같은 과정을 거쳐 형성된 것으로 추측된다. 즉, 건조한 공기에서 $Fe_{1-x}S$ 가 쉽게 자철석(magnetite, Fe_3O_4)과 황으로 분해되고 [18,19] 이중 자철석은 레피도크로사이트로 변환된 [20] 것이다.

3.3 상평형 계산

그림 6은 순수 철, 크롬, 망간이 본 사위 환경에서 pH 및 전위 변화에 따른 상의 안정성을 나타낸 그림이다. 본 실험에 사용된 용액의 pH (~3)에서 망간과 크롬은 모두 수용액에 녹아있는 이온 상태로 안정하고 철은 다양한 형태의 황화물로 존재함을 보여준다. 그러나 실제 관심 영역인 pH (~3)과 그림 3에 나타난 부식전위(-700~-600 mV_{SCE})에서의 이들 금속의 안정상은 물의 가스 발생 영역(H₂)이 안정상으로 인해 본 상용프로그램에서는 표현되지 못했다. 그러나 그림 6의 (a)와 (b)를 보면 pH가 3인 경우 망간과 크롬 모두 약 0 mV_{SHE}보다 낮은 전위에서 표 2에 표시된 크롬과 망간의 평형 전위 영역까지 수용액에 녹아 있는 이온 상태가 안정하므로 이들 금속은 본 사위 환경에서 수용액에 녹아있는 금속 이온의 형태로 존재한다. 반면 철의 경우 전위가 0 mV_{SHE}이하에서 금속 철이 안정화되는 평형전위까지 다양한 형태의 황화물로 존재한다. 즉, 전위의 감소에 따라 점차적으로 철의 산화상태가 감소하게 되는 황철석(pyrite, FeS_2), 자황철석(hyrrhotite, $Fe_{1-x}S$), 트로일라이트(troilite, FeS) 형태의 황화물이 존재하다가 최종적으로는 금속상태의 철이 안정하게 된다. 트로일라이트의 용해도 곱($K_{sp} = 6 \times 10^{-19}$) [21]과 식 (2) [22] 그리고 표 1에 나타난 철의 평형전위 관계식으로부터 계산된 철의 평형전위(-0.508 V_{SHE} = -0.762 V_{SCE})가 그림 3에 표시된 부식전위에 비해 낮으므로 철은 자황철석이나 트로일라이트 형태의 황화물로 존재된다.

$$S^{2-} + 2H^+ = H_2S(g) \quad \log \frac{[S^{2-}]}{p_{H_2S}} = -21.90 + 2 \times pH \quad (2)$$

본 계산 결과는 녹 중에 크롬이나 망간 황화물이나 산화물이 존재하지 않고 주 부식 생성물이 철 황화물임을 보여주는

Fig. 8. (a) Cross-sectional TEM image and (b) EDS point analysis of rust (c), SAED of R1, and SAED (d) of R2 formed during 14-day immersion of 18Mn5Cr in the sour environment, where subscript s and red circles indicate magnetite and DPs from metal, respectively.

XRD 결과(그림 4와 그림 5)와 일치하였지만 막키나와이트 형태의 황화물(그림 5)은 예측하지 못했다. 이는 속도론적으로 막키나와이트에서 자황철석으로의 낮은 변태 속도

[19,23]로 인해 열역학적으로 불안정함에도 막키나와이트가 부식 생성물로 관찰된 것으로 타 연구에서 관찰된 황화물 [24,25]과도 잘 일치한다.

3.4 TEM에 의한 녹 분석

탄소 함량의 증가에 따른 부식생성물의 부착력 증가 원인을 밝히고자 TEM-EDS를 사용하여 계면을 분석한 결과를 그림 7과 그림 8에 나타내었다. 18Mn의 경우 그림 7 (b)에 나타난 바와 같이 금속/녹 계면근처의 내부 녹층에서는 주로 철, 탄소 및 산소가 관찰된 반면 계면에서 200 nm 떨어진 녹에서는 철과 황이 관찰되었다. 그림 7 (c)와 (d)에 나타난 selected area electron diffraction(SAED)의 링(ring) 패턴으로부터 녹은 모두 매우 미세하며 [26] 내부 녹과 외부 녹은 각각 자철석과 막키나와이트임을 알 수 있었다. 18Mn5Cr의 경우도 녹에 일부 크롬이 존재하는 것을 제외하면 18Mn의 경우와 동일하였다. 그림 8은 18Mn5Cr에 형성된 녹과 금속 계면근처 녹에서의 성분과 SAED를 나타낸 그림으로 계면근처의 경우 금속과 산소의 성분이 높은 경우(그림 8 (b), R1) 자철석에서 관찰되는 링 형태의 DP가 관찰된 반면 금속 성분과 산소의 농도가 낮고 탄소의 함량이 매우 높은 녹의 경우(그림 8 (b), R2) 비정질에서 관찰되는 형태의 DP가 관찰되었다. 탄소 농도는 18Mn5Cr와 18Mn(그림 7 (b)) 모두에서 금속과 녹 계면 근처에서 높았으며 특히 탄소 농도가 높은 영역에서 이외의 원소인 철, 망간 그리고 산소의 농도는 낮았다. 이들 TEM-EDS 분석으로부터 금속/녹 계면과 근접한 녹은 나노 크기의 자철석과 비정질 형태의 탄소로 구성됨을 보였다.

4. 고 찰

염소분위기와 달리 NACE TM0148에서 제시한 사워 분위기에서 합금 원소 크롬과 강은 모두 부식 속도를 증가시켰으나 강 중 탄소 농도의 증가는 표면에 부착력이 높은 부식 생성물을 형성시켜 부식 거동을 직선에서 포물선 형태로 변화시켰으며 이로 인해 부식 속도는 침지 시간에 따라 감소하였다. 망간이나 크롬은 열역학적으로 철에 비해 비한 금속이기에 이들 금속이 부식을 저하시키는 안정한 부식생성물의 형성에 기여하지 못하였기 때문이다. 이는 염수 환경 [8], 사워 환경 [9]에서 망간이나 크롬이 강의 내식성을 향상시킨다는 결과와 상반되는데 이는 본 사워 환경(pH ~3)과 달리 이들 원소가 산화막의 안정성에 기여할 수 있는 환경이었기 때문이다.

또한 탄소강에서 부식 거동의 변화에 따른 내식성 향상은

그림 7와 그림 8에 나타난 바와 같이 오스테나이트계 강에 고용된 탄소가 계면에 비정질의 탄소 형태로 농축되어 막키나와이트와 금속 사이에 결합력을 향상시키기 때문이다. 탄소에 의한 막키나와이트의 부착력 증가가 내식성을 향상시킨다는 유사 결과가 페라이트강에서도 보고되었지만 [27,28] 이 경우는 고용 탄소에 의한 것이 아니라 페라이트 상에 석출된 시멘타이트(cementite)에 의한 것으로 본 연구결과와는 다르다. 본 연구에서 관찰된 금속/녹 계면에 탄소의 농축은 금속의 우선적 용해로 인한 것으로 생각된다. 사위 환경에서 강의 효과적인 내식성 향상과 관련하여 탄소의 농축 기구에 대한 연구가 향후에는 좀 더 필요하다.

5. 결 론

상온 사위 환경(NACE TM0148)에서 무게손실법과 전기화학적 방법에 의한 강의 내식성 평가와 XRD, SEM, 및 TEM을 이용한 녹의 분석 그리고 상평형 계산을 통한 안정상 예측으로부터 강의 내식성에 미치는 합금 원소의 영향에 대하여 다음과 같은 결론을 도출하였다:

본 사위 환경에서 망간이나 크롬의 첨가는 강의 부식속도를 증가시켰다. 이는 이들 원소가 부식을 억제시키는 부식생성물 형성에 기여 못하고 이온 형태로 용액에 용해되기 때문이다. 이는 녹의 주 성분이 철 황화물이고, 상평형에 근거해 예측된 망간 및 크롬이온이 용해된 금속이온의 형태로 안정하고, 합금 원소로 첨가된 크롬과 망간에 의해 강의 양극분극 전류밀도가 감소되지 않는다는 사실에 근거하여 확인되었다.

탄소는 침지 시간에 따른 강의 부식 거동을 직선에서 포물선 거동으로 변화시켜서, 침지 시간에 따라 부식 속도를 점차적으로 감소시켰다. 이와 같은 부식 거동의 변화는 탄소가 강의 표면에 막키나와이트의 부착력을 향상시켰기 때문으로 이는 TEM 분석을 통해 금속/녹 계면 근처 녹에 존재하는 비정질의 고 농도의 탄소 층의 관찰에 의하여 확인되었다.

감사의 글

본 연구는 포스코의 지원 하에 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

REFERENCES

1. G. Svenningsen, A. Palencsar and J. Kvarekva,

- Corrosion/2009*, Paper No. 09359, NACE International, Houston, TX (2009).
2. H. N. Han, C.-S. Oh, G. Kim and O. Kwon, *Mater. Sci. Eng. A* **499**, 462 (2009).
3. K.-G. Chin, C.-Y. Kang, S.-Y. Shin, S. Hong, S. Lee, H.-S. Kim, K. Kim and N. J. Kim, *Mat. Sci. Eng. A* **528**, 2922 (2011).
4. M. B. Kannan, R. K. S. Raman, and S. Kohodam, *Corros. Sci.* **50**, 2879 (2008).
5. Y. S. Zhang and X. M. Zhu, *Corros. Sci.* **41**, 1817 (1999).
6. X. M. Zhu and Y. S. Zhang, *Corrosion* **54**, 3 (1998).
7. M. J. Kim and J. G. Kim, *Int. J. Electrochem.* **10**, 6872 (2015).
8. Y. Hyun and H. Kim, *Korean. J. Met. Mater.* **54**, 68 (2016).
9. H. S. Seo, J. H. Park, J. Choi, S. J. Kim and K. Y. Kim, *Proc. 25th International Ocean and Polar Engineering Conference*, p. 403, International Society of Offshore and Polar Engineers (ISOPE), Kona, Hawaii (2015).
11. S. -A. Park, J. -G. Kim, B. -H. Lee and J. -B. Yoon, *Korean J. Met. Mater.* **52**, 837 (2014).
11. K.-G. Chin, C.-Y. Kang, S. Y. Shin, S. Hong, S. Lee, H. S. Kim, K.-h. Kim and N. J. Kim, *Mat. Sci. Eng. A* **528**, 2922 (2011).
12. S.-H. Baik, *Nucl. Eng. Des.* **198**, 241 (2000).
13. NACE Standard TM0177-2005, *Laboratory Testing of Metals for Resistance to Sulfide Stress Cracking and Stress Corrosion Cracking in H₂S Environments*, pp. 1-39, NACE International, Houston, Texas (2005).
14. ASTM G1-03, *Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens*, pp. 1-9, ASTM International, West Conshohocken (2003).
15. R. E. Melchers, *Corros. Sci.* **46**, 1669 (2004).
16. H. Kim, *Ph. D. Thesis*, pp. 66-84, Case Western Reserve University, Cleveland (1996).
17. J. E. Jung, J. Park, J.-S. Kim, J. B. Jeon, S. K. Kim and Y. W. Chang, *Met. Mater. Int.* **20**, 27 (2014).
18. S. Boursiquot, M. Mullet, M. Abdelmoula, J.-M. Genin and J.-J. Ehrhardt, *Phys. Chem. Minerals* **28**, 600 (2001).
19. S. N. Smith and J. L. Pacheco, *Corrosion/2002*, Paper No 02241, NACE International, Houston (2002).
20. U. Schwertmann and H. Fechter, *Clay Minerals* **29**, 87 (1994).
21. H. A. Pohl, *J. Chem. Eng. Data* **7**, 295 (1962).
22. M. Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Potential Equilibria*, pp.260-550, NACE, Houston (1974).
23. S. N. Smith, B. Brown and W. Sun, *Corrosion/2002*, Paper No 11081, NACE International, Houston (2011).
24. A. G. Wikjord, T. E. Rummery, F. E. Doem and D. G. Owen, *Corros. Sci.* **20**, 651 (1980).
25. W. H. Thomason, *Corrosion/78*, paper No 41, NACE International, Houston (2002).
26. P. Bai, S. Zheng, H. Zhao, Y. Ding, J. Wu and C. Chen, *Corros. Sci.* **87**, 397 (2014).
27. S. J. Kim, J. H. Park and K. Y. Kim, *Mater. Charact.* **111**, 14 (2016).
28. J. Tang, Y. Shao, J. Guo, T. Zhang, G. Meng and F. Wang, *Corros. Sci.* **52**, 2050 (2010).