

슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강의 시그마상 특성에 따른 부식거동 분석

김 예 은¹ · 박 진 성¹ · 조 동 민¹ · 홍 승 갑² · 김 성 진^{1,†}

¹순천대학교 신소재공학과, 전라남도 순천시 중앙로 255

²포스코 기술연구원, 경상북도 포항시 남구 동해안로 6261

(2020년 7월 27일 접수, 2020년 8월 21일 수정, 2020년 8월 22일 채택)

Analysis of the Corrosion Behavior According to the Characteristics of Sigma Phase Formed in Super Austenitic Stainless Steel

Ye Eun Kim¹, Jin-seong Park¹, Dong Min Cho¹, Seung Gab Hong², and Sung Jin Kim^{1,†}

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

²POSCO Technical Research Laboratories, Pohang 790-704, Republic of Korea

(Received July 27, 2020; Revised August 21, 2020; Accepted August 22, 2020)

The corrosion behavior of super austenitic stainless steel was studied by examining the characteristics of the sigma phase formed in the steel. A range of experimental and analytical methods was employed, including potentiodynamic polarization tests, critical pitting temperature tests, transmission electron microscopy, and energy-dispersive spectroscopy. Three steel samples with different sigma phase levels were obtained by intentionally adjusting the manufacturing process. The results showed that the corrosion resistance of the samples was strongly dependent upon the size and distribution of the sigma phase precipitated in the samples. The larger the size of the sigma phase, the higher the Mo content in the sigma phase and the higher the depletion level of Mo at the interface between the matrix/sigma phase, the more samples with a coarse-sized sigma phase were susceptible to localized pitting corrosion at the interface. These results suggest that various manufacturing processes, such as welding and the post-heat treatment of the steel, should be optimized so that both the size and fraction of the sigma phase precipitated in the steel are small to improve the resistance to localized corrosion.

Keywords: Pitting corrosion, Sigma phase, Super austenitic stainless steel, Electrochemical corrosion, Molybdenum depletion

1. 서론

최근, 이산화탄소, 황산화물 및 질소산화물 등의 배출량이 지속적으로 증가하며 대기오염이 심각해짐에 따라 국내뿐만 아니라 세계적인 환경 규제가 엄격해지고 있는 실정이다. 국제해사기구(International Maritime Organization, IMO)는 이에 대한 문제를 해결하기 위해 2020년부터 배출 규제해역 외의 모든 해역에서 황 함유량 0.50% (m/m) 이하

의 연료를 사용 및 배출가스 후처리장치(스크러버)를 사용하는 등의 엄격한 기준을 마련하였다 [1,2]. 따라서, 스크러버, 액화천연가스 추진장치 설치 및 저유황유로 연료를 대체하여 황산화물 및 미세먼지 배출량을 줄이는 대안이 제시되고 있다 [3,4]. 특히, 스크러버 사용을 통한 정화효율이 높을 것으로 예상되어 산업 내 그 수요가 증가하고 있다. 스크러버는 배기가스에 포함된 황산화물을 제거하기 위해 화학세정수, 건조된 화학물질 및 해수를 이용한다 [5]. 하지만, 탈황 설비에 적용되는 스크러버용 금속 소재의 경우, 부식 구동력이 높은 환경에 노출되어 고내식 특성이 매우 중요하게 요구된다 [6]. 따라서, 이에 대한 적용 금속으로는 우수한 기계적 성질과 함께 가혹한 부식성 분위기에서 높은 내식성

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

김예은: 학부과정, 박진성: 연구원, 조동민: 석사과정, 홍승갑: 연구원, 김성진: 교수

을 가지는 초내식성 스테인리스 강재, 니켈기 합금 및 타이타늄 합금 등이 제시되고 있다. 그중, 상업적 적용을 위한 경제성 측면을 복합적으로 고려할 시, 초내식성 오스테나이트계 스테인리스 강재의 적용가능성이 높다.

슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재는 일반 오스테나이트계 스테인리스 강재 대비 크롬, 몰리브덴, 니켈, 질소 등의 합금 원소가 높게 첨가된 것으로, 강재 표면에 형성되는 부동태피막의 안정도가 높고 부식성 환경 내 노출되어 사용될 경우 적용수명이 훨씬 높은 것으로 평가되고 있다 [7-10]. 그럼에도 불구하고, 가혹한 분위기 내 노출될 경우, 국부적인 부식 손상 사례는 지속적으로 지적되고 있다 [11-13]. 일반적으로, 오스테나이트계 스테인리스 강재는 강재 내 합금조성 및 생산 또는 산업내 적용 시 노출되는 외부 환경조건에 따라 미세조직 내 석출될 수 있는 이차 석출상의 종류가 MC, M₇C₃, M₂₃C₆ 등의 크롬기반 탄화물, 시그마(sigma, σ), 카이(chi, χ), 라베스(laves) 상, 크롬질화물(CrN, Cr₂N) 등 다양한 것으로 보고되고 있다 [14,15]. 특히, 스테인리스 강재 내 석출되는 이차 석출물은 각각의 종류 및 특성에 따라 강재의 내식성 차이를 야기 [16-21] 할 수 있기 때문에 석출물 제어를 기반으로 내식성 확보 측면의 기술 개선을 위한 다양한 연구가 보고되고 있다 [22,23]. 그럼에도 불구하고, 미세조직 내 형성되는 석출물의 형성 특성과 부식거동 간 상관성에 있어 불명확한 부분이 여전히 존재하며, 이에 대한 보다 깊이 있는 이해를 토대로 내식성 향상을 위한 기술 개선 노력이 지속되어야 할 것이다.

본 연구에서는, 고내식 특성 보증을 위해 개발된 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재 (공식 저항 지수(pitting resistance equivalent number, PREN): 56 [24])를 대상으로 제조공정 조건을 인위적으로 조정하여 미세조직 내 형성되는 석출물의 수준을 세 가지로 변화시켜 석출물의 수준 및 특성과 부식거동 간 상관관계를 학술적 측면에서 명확히 규명하고자 하였다. 미세조직 내 형성되는 이차상 분석을 위해 다양한 분석장비를 활용하였고, 전기화학적 분극 및 침지실험 등의 실험분석을 토대로 이차상 수준별 상이한 내식성에 대한 메커니즘적 원인에 대해 논의하였다.

2. 실험방법

2.1 시편 준비 및 미세조직 관찰

본 연구에 사용된 시편은 UNS S31254 [25] 강재로,

본 시편에 대한 대략적인 화학적 조성을 Table. 1에 나타내었다. 우선 제조공정 조건의 인위적 조정을 통해 미세조직 내 형성되는 석출물의 수준을 3 가지로 변화시켜 대상 시편을 확보하였고, 각 시편의 명칭을 편의상 공정 변수 1(PP 1), 공정 변수 2(PP 2), 공정 변수 3(PP 3)으로 정하여 구분하였다. 각 시편 별 적용된 공정 조건의 경우 기업 기술보안상 구체적인 기재가 불가하며 상이한 공정 조건 하에서 도출된 석출물의 형성특성과 부식거동 간 상관성 규명이라는 논의의 초점이 된다.

미세조직 관찰을 위해, 각각의 시편을 mounting한 후 SiC paper를 이용해 #2400까지 단계적으로 연마 후 1 μ m까지 micro-polishing을 수행하였다. 연마된 시편은 왕수(75 ml HCl + 25 ml HNO₃) 내에서 2 ~ 3 분간 에칭을 수행하였고 이후 표면 불순물 제거를 위해 에탄올 내에 5 분간 초음파 세척을 실시하였다. 이후 미세조직 관찰 및 이차상 성분 분석을 위해 전계 방사형 주사 전자 현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM) 및 에너지 분산형 분광분석법(energy dispersive spectroscopy, EDS)이 사용되었다. 추가로 미세조직 내 형성된 이차상만을 선택적으로 에칭(30 g KOH + 30 g K₃Fe(CN)₆ + 60 ml distilled water [26]) 후 광학현미경(optical microscopy, OM)의 image analyzer를 통해 조직 내 이차상의 분율을 정량적으로 측정하였다.

2.2 전기화학적 동전위 분극 및 CPT 실험

시편의 부식거동 분석을 위해 전기화학적 동전위 분극 실험(potentiodynamic polarization)과 임계공식온도(critical pitting temperature, CPT) 실험을 수행하였다. 이를 위해 3 전극 시스템 하에서 potentiostat (Gamry, Reference 600)이 사용되었다. 기준전극(reference electrode, RE) 및 상대전극(counter electrode, CE)은 각각 포화칼로멜 전극(saturated calomel electrode, SCE) 과 graphite 전극이 사용되었다. 동전위 분극 실험은 ASTM G48C [27]에 명시 되어있는 용액(6% FeCl₃·6H₂O + 1% HCl) 내에서 개방회로전위(open circuit potential, OCP) 대비 -0.2 V ~ 1.2 V의 전위 구간을 0.5 mV/s의 전위상승속도로 인가하여 수행되었다. 또한, CPT 실험은 ASTM G150 [28]에 입각하여 1 M NaCl 용액 내에서 + 900 mV_{SCE}의 전위를 정전위 모드로 인가하고, 20 °C ~ 90 °C까지의 온도 구간을 1 °C/min의 속도로 승온 시키는 방식으로 수행되었

Table 1 Chemical compositions of the tested specimen

	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	N	Fe
UNS S31254	≤0.02	≤0.8	≤1.0	≤0.03	≤0.01	17.5 ~18.5	19.5 ~20.5	6.0 ~6.5	0.5 ~1.0	0.18 ~0.22	Bal.

다. 이후, 측정되는 전류밀도가 $100 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ 이상에 도달할 때까지의 시간을 측정하여 시편 별 부식 저항성을 비교평가 하였다. 본 연구에 적용된 전위값(+ 900 mV_{SCE})은 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재의 높은 내식성에 의해 시편 별 상대적 비교가 제한되므로 규격시험법 [28]에 명시되어 있는 + 700 mV_{SCE} 대비 + 200 mV_{SCE} 정도 높게 인가되어 수행되었다. 이와 같은 일련의 전기화학적 실험 시, 틸부식의 발생은 전적으로 배제됨을 확인하며 실험이 수행되었다.

2.3 공식 실험

전기화학적 실험 데이터를 통한 내식성 평가 이외에 실제 염화물 환경 내 일정시간 동안 침지하여 발생하는 pitting 양상을 관찰하기 위해 공식 실험을 추가로 수행하였다. 본 실험에 적용된 조건은 PP 1을 제외한 PP 2와 PP 3 시편을 대상으로, ASTM G48A [27]를 참조하여 6% FeCl₃ 용액 내에서 72 시간 동안 침지를 진행하였다. 다만, 시편이 노출되는 침지 온도는 45 °C와 50 °C의 두가지 온도로 다소 변경하여 적용되었으며 72 시간 침지 이후 표면에 형성된 pitting의 유무 및 발생지역 등을 거시적으로 관찰하였다.

2.4 석출상 성분분석을 통한 공식 저항 지수 측정

시편 내 석출된 이차상 및 기지의 PREN 값을 비교평가하기 위해 TEM을 활용한 형상관찰과 EDS 선분석을 통한 기지 및 석출상의 성분분석을 수행하였다. 질소는 공식 저항 당량 지수에 상대적으로 주요한 영향을 미치는 반면 FE-SEM의 제한적인 분해능에 의해 정확한 지수 도출이 어려울 것으로 판단되어, 집속 이온 빔(focused ion beam, FIB)을 활용한 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM)용 시편으로 가공하여 시편을 제작하였다. TEM/EDS 분석을 바탕으로, 다음과 같은 식을 통해 PREN 값을 도출하였다 [29].

$$\text{PREN}_{\text{Ni}} = \text{wt}\% \text{Cr} + 3.3\text{wt}\% \text{Mo} + 30\text{wt}\% \text{N} + 0.5\text{wt}\% \text{Ni} - 0.5\text{wt}\% \text{Mn} - 30\text{wt}\% \text{C} \quad (1)$$

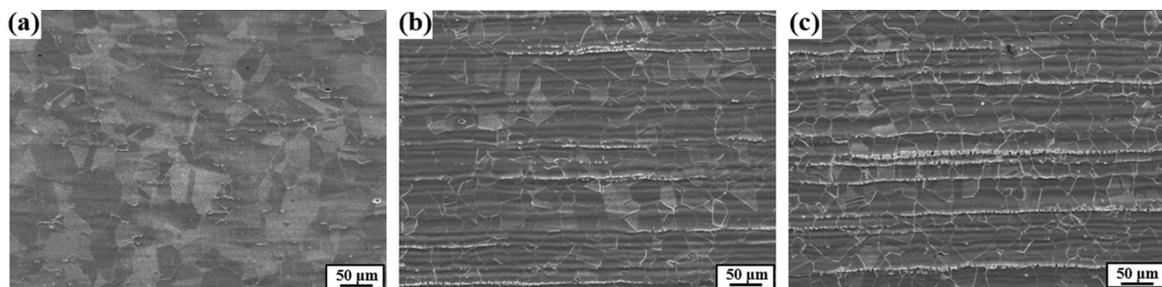


Fig. 1 Microstructures of three tested samples: (a) PP 1, (b) PP 2, and (c) PP 3.

3. 결과 및 고찰

3.1 미세조직 분석

Fig. 1은 대상 시편(PP 1, PP 2, PP 3)의 미세조직을 FE-SEM을 통해 관찰하여 나타낸 것이다. 시편 별 결정립 크기 차이는 미미하였고, 주로 결정립 영역에 국한하여 석출물이 형성(주로 가로방향으로 이어진 하얗게 드러난 상)되었으며, 시편 별 석출물의 분율, 형상 및 크기 등의 수준 차이가 존재하였다. PP 1 시편의 경우 타 시편 대비 상대적으로 낮은 석출 분율을 나타낸 반면, PP 2 및 PP 3 시편의 석출물은 주로 결정립계에 다량으로 형성되어 밴드형태로 이어진 분포를 나타내었다. 특히 PP 3 시편 내 석출물 크기가 PP 2 시편 내 그것에 비해 다소 조대한 것으로 관찰되었는데 이는 제조공정 조건에 따라 용질원자의 집중 및 석출이 상이하게 이루어진데 따른 결과로 판단된다. Fig. 2는 결정립계에 형성된 석출상의 확대 사진과 함께 석출상 및 기지를 대상으로 EDS 성분분석의 결과를 나타낸다. 석출상의 성분은 기지 조직 대비 Cr 및 Mo의 함량이 높고 Ni의 함량이 낮은 시그마상으로 추측되었다 [30]. Fig. 3, 4는 각 시편 별 시그마상을 선택적으로 에칭 후 OM을 통해 관찰한 상의 형성 분포 및 분율을 나타낸다. PP 1 시편의 경우, Fig. 1의 FE-SEM 관찰 결과와 같이 가장 낮은 시그마상 석출 분율을 나타낸 반면 PP 2 및 PP 3 시편의 경우 그 분율이 현저히 높음을 알 수 있다. 한편 두 시편(PP 2 및 PP 3) 간 시그마상의 전체 분율은 오히려 PP 2가 높게 측정되었으나, 시편 별 측정 오차를 고려할 때, 분율 차이는 미미한 것으로 간주하는 것이 보다 합리적이라 판단된다. 반면, 시그마상의 밀집도 및 크기는 PP 3 시편이 상대적으로 높은 수준으로 확인되었다. 따라서, 시편 별 석출상의 특성차이(시그마상의 분율과 크기)를 고려하여 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재의 내식성에 지배적인 영향을 미치는 변수를 분석하고자 전기화학적 분극 및 침지실험을 수행하였는데 이는 3.2 및 3.3절에서 자세히 논의될 것이다.

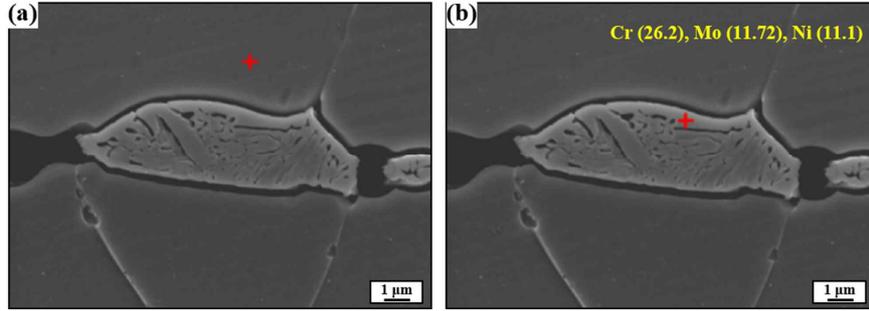


Fig. 2 SEM images of the σ phase and EDS analysis at (a) matrix and (b) σ phase of PP 3.

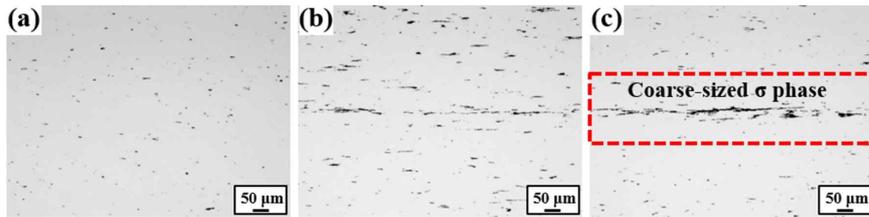


Fig. 3 Observation of the σ phase, etched selectively, in the three tested samples: (a) PP 1, (b) PP 2, and (c) PP 3.

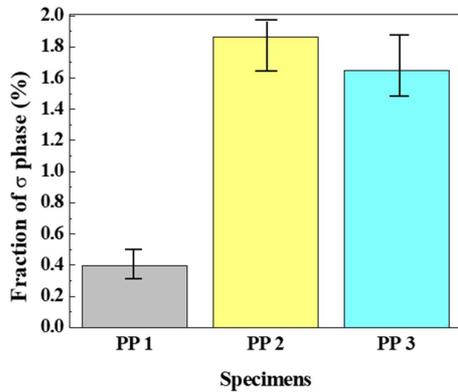


Fig. 4 Fraction of σ phase in three tested samples, determined by an image analyzer.

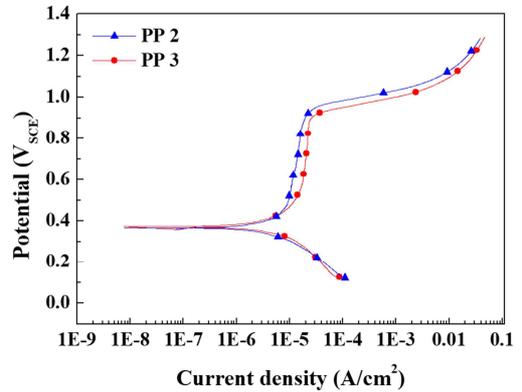


Fig. 5 Potentiodynamic polarization curves of PP 2 and PP 3, evaluated in a 6% $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ + 1% HCl solution.

3.2 전기화학적 동전위 및 CPT 실험

Fig. 5는 각 시편의 동전위 분극 실험 결과를 나타낸다. 동전위 분극 실험 결과, 시그마상의 밀집도가 높고, 조대한 시그마상의 분율이 높은 PP 3 시편의 부동태 전위구간(대략 $0.5 V_{SCE}$ 이상) 내 전류밀도 값이 PP 2 시편 대비 다소 높게 측정되었다. 시그마상의 분율이 오차 범위 내로 유사한 두 시편에서 도출된 전류밀도 차이는 시그마상의 분율 이외에, 크기 및 분포 등 다른 변수들에 의해 기인한 결과로 짐작되었다. 한편, 두 시편 모두 $1 V_{SCE}$ 인근의 전위구간에서 공식이 발생한 것처럼 전류밀도가 급격하게 증가하는 양상을 나타냈는데, 보통 $1 V_{SCE}$ 인근 영역은 산소 환원

반응($\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \rightarrow 4\text{OH}^-$)에 의해 전류밀도가 증가하는 구간이므로 강재의 국부부식에 대한 현상으로 판단하기는 힘들다. 하지만, 부동태 전위구간 내 전류밀도 값이 PP 3 시편에서 다소 높게 측정되었으나, 그 차이가 미미하여 본 결과만으로 PP 3 시편이 PP 2 시편 대비 상대적으로 양극용해가 용이하며 향후 가혹한 부식환경에 노출 시 내식성 저하 정도가 보다 높을 것으로 단정짓기는 힘들다.

금속의 국부부식에 의한 전류밀도 증가 양상을 보다 명확히 비교하기 위해 CPT 실험을 추가로 수행하였고, 그 결과를 Fig. 6에 나타내었다. 결과적으로 공식온도는 PP 1 (90°C 이상), PP 2 (80°C), PP 3 (62°C) 순서로 높게 측정되었으며, PP 1의 경우, $+900 \text{ mV}_{SCE}$ 의 정전위를 인가했음에도

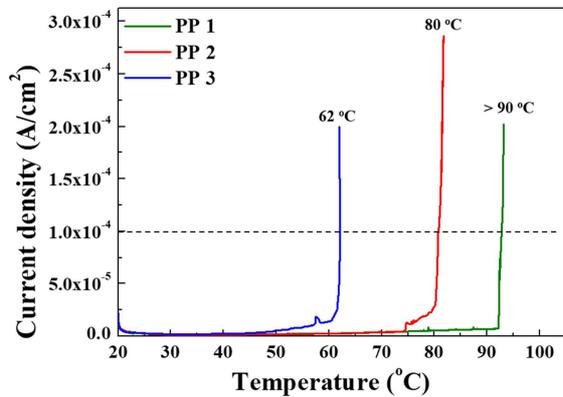


Fig. 6 Critical pitting temperature curves of three tested samples, evaluated in a 1 M NaCl solution.

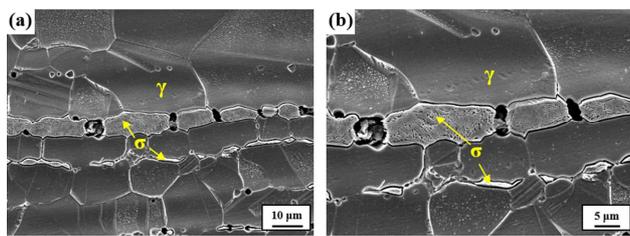


Fig. 7 (a) SEM images showing the pitting morphology of PP 3 after the potentiodynamic polarization test, and (b) magnified view of (a).

불구하고 90 °C 이상에서 pitting이 발생한 것으로 보아 직접적인 온도로 비교는 힘들지만 공식저항성이 가장 높을 것으로 짐작할 수 있다. PP 2와 PP 3 시편에 있어, PP 3 시편의 공식온도가 대략 15 °C 정도 더 낮게 측정되었는데, 이는 앞선 동전위 실험의 결과와 상응하며 PP 3 시편이 상대적으로 더 열위한 공식저항성을 갖는 것으로 판단할 수 있다. 이러한 결과를 바탕으로 시그마상의 분율이 유사하거나 혹은 다소 낮은 수준이라 할지라도 상대적으로 조대한 크기의 시그마상을 가지는 PP 3 시편의 내식성이 보다 열위할 것으로 예상되며, 결국 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강의조직 내 석출되는 시그마상의 밀집도 및 크기 체어가 내식성 향상에 직접적인 역할을 할 수 있을 것이다. PP 3 시편의 동전위 분극 실험 후, 표면에 발생된 공식의 형상을 FE-SEM으로 관찰하였고 그 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 1과 2와 같이 시그마상은 입계를 따라 이어진 형태를 보이고, 주로 시그마상과 기지의 인근 계면에 국한하여 부식이 집중적으로 발생되었음을 확인할 수 있다. 스테인리스강을 대상으로 한 일반적인 석출물론에 따르면 시그마상의 석출로 인해 석출물/기지 인근 계면에 Cr 및 Mo 성분의 고갈 영역이 형성될 수 있으며, 고갈 영역 내 국부부식 개시 및 전파 [31-34]를 쉽게 예상해 볼 수 있다. 본 연구에서

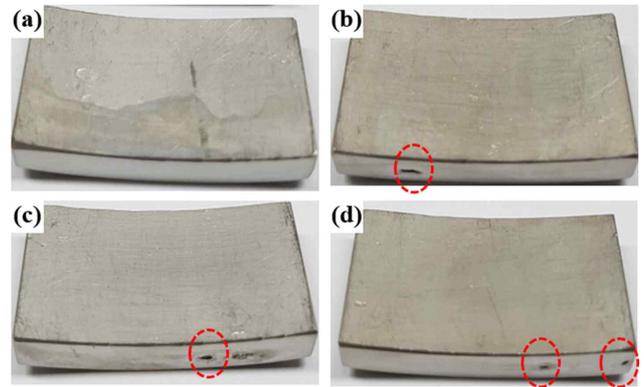


Fig. 8 Macro-observation of (a, b) PP 2 and (c, d) PP 3 after immersion test in a 6% FeCl3 solution for 72 hours: tested at (a, c) 45 °C and (b, d) 50 °C.

내식성의 상대적 열위가 확인된 PP 3 시편의 시그마상이 조대한 크기로 석출된 것을 토대로 Cr, Mo 등 내식성분의 국부적 고갈 정도를, 타 시편과 비교하여 추가로 측정해 볼 필요가 있다.

3.3 공식 실험

앞선 3.2절에서는 전기화학적 실험을 통해 가속화된 부식 평가를 통한 결과를 나타내었다. 추가적으로, 규격시험 용액 [27] 내 일정시간 침지를 통한 시편 별 부식저항성을 평가하였는데 거시적인 형상관찰 결과를 Fig. 8에 나타내었다. PP 2와 PP 3 시편은 침지 온도에 관계없이 두 시편 모두 표면부에서는 큰 손상이 발생되지 않았으나 상대적으로 높은 온도 (50 °C)의 경우 두 시편 모두 단면의 중심영역에서 공식이 발생되었다. 하지만, 상대적으로 낮은 온도(45 °C)에서는 PP 3 시편의 경우(Fig. 8c), 대략 단면 중심영역에서 공식이 발생되었으나 PP 2 시편의 경우(Fig. 8a)에는 단면부 중심영역에서도 공식이 발생되지 않았다. 이는 앞선 전기화학 실험과 상응하는 결과를 나타내며 상대적으로 조대한 크기의 시그마상이 밀집하여 분포하는 PP 3 시편에서 내식성 열위 정도가 높음을 재확인할 수 있다.

3.4 시그마상/기지 계면의 성분 분포 분석

시그마상/기지 계면 영역의 성분 분포와 내식성 간 상관성 규명을 위해 TEM/EDS 분석을 수행하였는데, 본 연구에서는 소재 내 석출된 시그마상의 분율이 아닌, 시그마상의 크기에 따른 성분 분포와 내식성의 차이에 초점을 맞추었다. 따라서, 상대적으로 조대한 크기의 시그마상이 밀집된 PP 3 시편과 미세한 크기의 시그마상이 분포하는 PP 1 시편을 대상으로 분석을 수행하였고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 우선, Fig. 9a, b는 시그마상/기지 계면 만을 선택적으로 확보하기 위한 FIB 시편 가공 후 TEM을 통해 획득한 시그

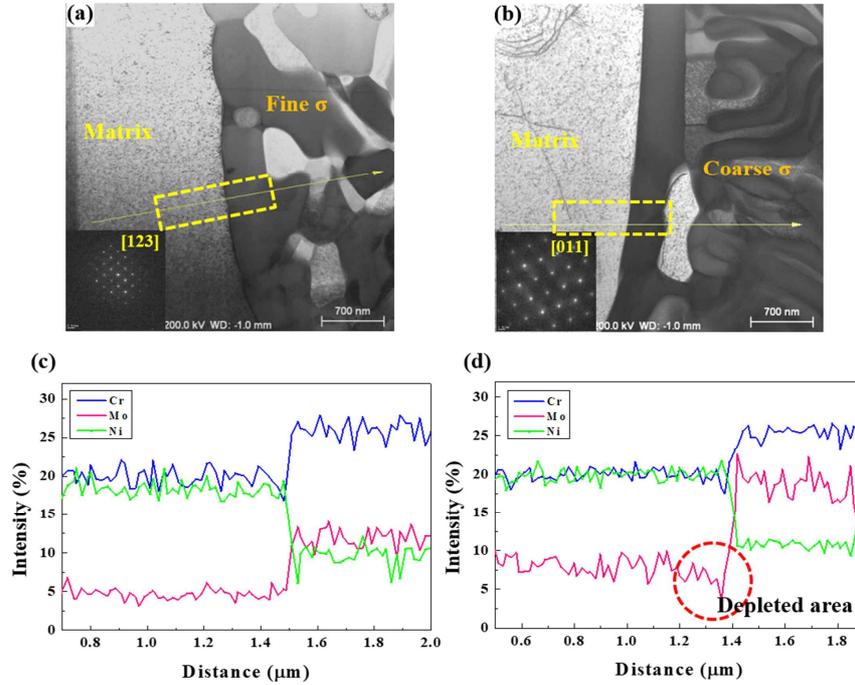


Fig. 9 TEM image and EDS line scanning of (a, c) PP 1 and (b, d) PP 3.

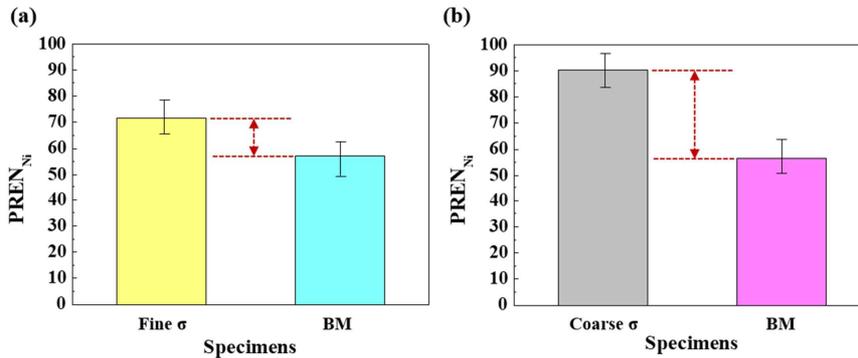


Fig. 10 Difference in PREN values between matrix and σ phase in (a) PP 1 and (b) PP 3.

마상의 회절패턴(tetragonal 구조, $a=8.87\text{\AA}$, $c=4.61\text{\AA}$ [35])과 시그마상/기지 계면의 형상을 나타내며 Fig. 9c, d는 EDS 선분석을 통한 내식성에 지배적 영향을 미치는 주요 성분들의 분포를 나타낸다. 결과적으로, 조대한 크기의 시그마상 (PP 3 시편) 내 Mo 함량이 상대적으로 미세한 크기의 시그마상 (PP 1 시편)의 그것 대비 높았고, 시그마상/기지 계면부 Mo 성분 고갈 정도 또한 $100 \sim 200\text{ nm}$ 정도의 좁은 영역에 국한되긴 하지만 조대한 크기의 시그마상(PP 3 시편) 인근에서 명확히 나타났다. 반면, Cr의 경우에는 두 시편 간 유의미한 차이가 나타나지는 않았다. 이는 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강 용접부를 대상으로 수행한 과거 선행연구문헌 [11-13,36]의 결과와도 상응하

며 보다 명확한 성분 결핍의 정량수치 도출을 위해서는 삼차 원위자현미경(3 dimensional atom probe, 3DAP) 등의 고분해능 분석장비의 부가적인 활용이 필요할 것으로 사료된다. 본 결과를 바탕으로, 기지 및 크기가 상이한 두 시그마상의 PREN 값들을 각각 도출하여 Fig. 10에 도식화하였다. 선행연구 [37]에 따르면, 일반적으로 304L 및 316L 같은 표준 타입의 오스테나이트계 스테인리스 강재의 PREN 값은 $18 \sim 30$ 범위로 보고되고 있는 반면, Fig. 10에서 보이는 바와 같이, 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재의 기지 자체의 PREN(대략 50 인근) [38]은 훨씬 높은 수준이 되, 두 시편 간(PP 1 및 PP 3 시편), 기지의 PREN은 큰 차이가 나타나지 않았다. 이는, 시편 간 기지조직 자체의

내식성 차이는 극히 미미할 것이며, 시편 간 내식성 차이를 야기하는 주요 인자는 시그마상의 형성 특성이 될 것으로 짐작할 수 있다. Fig. 10에서는 조대한 크기의 시그마상과 상대적으로 미세한 크기의 시그마상 각각의 PREN 값이 대략 90과 71로 차이가 나타났으며 이는 기지와 PREN 차이를 야기하여, 결국 조대한 크기의 시그마상/기지 계면부 합금성분, 특히 Mo 성분의 높은 결핍도에 기인하여 내식성의 저하로 귀결될 것으로 사료된다. 결과적으로, 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재의 경우 우수한 내식성 확보를 위해 304, 316 등의 스테인리스 강재 대비 Cr, Mo 등의 합금성분 첨가량을 높인다 할지라도, 미세조직 내 조대한 크기의 시그마상 형성/밀집분포에 의해 국부부식의 위험으로부터 자유로울 수 없을 것으로 예상된다. 따라서, 조직 내 석출되는 시그마상의 크기 및 분포 등에 직접적 영향을 미치는 금속학적 인자 도출에 대한 추가적인 연구를 바탕으로 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스 강재의 국부부식 저항성 향상을 위한 기술적 노력이 지속적으로 이루어져야 할 것이다.

4. 결론

탈황 설비 등에 적용될 수 있는 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강을 대상으로 시그마상 형성/분포 특성과 부식거동 간 상관성에 대한 연구를 수행하였고, 주요 실험결과는 다음과 같다.

1. 제조공정 조건의 인위적 조절을 통해 미세조직 내 형성되는 석출물의 수준을 3 가지로 변화시켜 대상 시편 (PP 1, PP 2, PP 3)을 확보하였고, 세 시편의 미세조직 관찰 결과, 조직 내 Cr과 Mo 함량이 높은 시그마상의 형성 분율이 상이하게 나타났고, 특히 PP 3 시편의 경우 Cr 및 Mo의 높은 성분 농화에 따라 조대한 시그마상이 밀집하여 분포하였다.
2. 조대한 시그마상의 분율이 보다 높은 PP 3 시편의 내식성이 PP 2 시편 대비 상대적으로 열위하였고, 주로 조대한 시그마상 인근 기지에서 국부적 부식손상이 집중하여 발생하였다.
3. 조대한 크기의 시그마상 내 Mo 함량이 상대적으로 미세한 크기의 시그마상의 그것 대비 높았고, 시그마상/기지 계면부 Mo 성분 고갈 정도 또한 100 ~ 200 nm 정도의 좁은 영역에 국한되긴 하지만 조대한 크기의 시그마상 인근에서 명확히 나타났다. 이는 고합금 기반 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강의 경우에도 미세조직 내 조대한 크기의 시그마상 형성 및 밀집분포에 의해 국부부식의 위험에 쉽게 노출될 수 있음을 시사한다. 물론, 공정개선을 통한 내식성 향상 가능성 또한 존재한다.

감사의 글

본 연구는 한국산업기술진흥원(KIAT)이 운영하는 산업통상자원부(MOTIE) 산업전문가 역량개발 프로그램의 지원을 받아 수행되었습니다(No. P0002019).

References

1. L. Adamson and N. Brown, Sulphur 2020 implementation – IMO issues additional guidance, www.imo.org (2019). <http://www.imo.org/en/MediaCentre/PressBriefings/Pages/10-MEPC-74-sulphur-2020.aspx>
2. H. Ülpke and I. Eames, *Mar. Pollut. Bull.*, **88**, 292 (2014). <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2014.08.027>
3. S. Nishimura and M. Yoda, *Water. Sci. Technol.*, **36**, 349 (1997). <https://doi.org/10.2166/wst.1997.0610>
4. W. Heinrich, K. J. Marquardt, and A. J. Schaefer, *SAE Transactions*, **95**, 998 (1986). <https://www.jstor.org/stable/44718176>
5. M. B. Chang, H. M. Lee, F. Wu, and C. R. Lai, *J. Air. Waste Manage.*, **54**, 941 (2004). <https://doi.org/10.1080/10473289.2004.10470965>
6. R. Wolfson, *Energy, Environment and Climate*, 2nd ed., p. 435, W. W. Norton & Company, New York (2012).
7. Y. S. Zhang, X. M. Zhu, and S. H. Zhong, *Corros. Sci.*, **46**, 853 (2004). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2003.09.002>
8. C. O. A. Olsson and D. Landolt, *Electrochim. Acta*, **48**, 1093 (2003). [https://doi.org/10.1016/S0013-4686\(02\)00841-1](https://doi.org/10.1016/S0013-4686(02)00841-1)
9. V. Maurice, W. P. Yang, and P. Marcus, *J. Electrochem. Soc.*, **145**, 909 (1998). <https://doi.org/10.1149/1.1838366>
10. A. Pardo, M. C. Merino, A. E. Coy, F. Viejo, R. Arrabal, and E. Matykina, *Corros. Sci.*, **50**, 1796 (2008). <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2008.04.005>
11. S. J. Kim, S. G. Hong, and M. S. Oh, *J. Mater. Res.*, **32**, 1343 (2017). <https://doi.org/10.1557/jmr.2017.65>
12. P. Sathiyaraj, M. K. Mishra, R. Soundararajan, and B. Shanmugarajan, *Opt. Laser. Technol.*, **45**, 46 (2013). <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2012.07.035>
13. S. Heino, E. M. K. Wedel, and B. Karlsson, *J. Mater. Sci. Tech.*, **15**, 101 (1999). <https://doi.org/10.1179/026708399773003376>

14. J. K. Shin, H. J. Jang, K. W. Cho, and C. J. Park, *Corros. Sci.*, **69**, 364 (2013).
<https://doi.org/10.5006/0723>
15. G. S. Jeong, I. S. Lee, and S. T. Kim, *Corros. Sci. Tech.*, **19**, 146, (2020).
<https://doi.org/10.14773/est.2020.19.3.146>
16. R. T. Loto, C. A. Loto, and I. Ohijeagbon, *Results Phys.*, **11**, 570 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.rinp.2018.09.056>
17. J. B. Lee, N. Kang, J. T. Park, S. T. Ahn, Y. D. Park, I. D. Choi, K. R. Kim, and K. M. Cho, *Mater. Chem. Phys.*, **129**, 365 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.04.026>
18. A. N. Isfahany, H. Saghafian, and G. Borhani, *J. Alloy. Compd.*, **509**, 3931 (2011).
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.174>
19. Q. Chao, V. Cruz, S. Thomas, N. Birbilis, P. Collins, A. Taylor, P. D. Hodgson, and D. Fabijanic, *Scripta Mater.*, **141**, 94 (2017).
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.07.037>
20. X. Chen, J. Li, X. Cheng, H. Wang, and Z. Huang, *Mater. Sci. Eng. A-Struct.*, **715**, 307 (2018).
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.10.002>
21. H. S. Choi, S. M. Kim, H. K. Sung, S. J. Kim, and S. S. Kim, *Korean. J. Met. Mater.*, **57**, 624, (2019).
<http://dx.doi.org/10.3365/KJMM.2019.57.10.624>
22. J. Wang, Y. Cui, J. Bai, N. Dong, Y. Liu, C. Zhang, and P. Han, *Mater. Lett.*, **252**, 60 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.05.107>
23. J. Bai, Y. Cui, J. Wang, N. Dong, M. S. Qurashi, H. Wei, Y. Yang, and P. Han, *Metals*, **8**, 497 (2018).
<https://doi.org/10.3390/met8070497>
24. D. H. Ko and Y. T. Shin, *J. Weld. Join.*, **36**, 8, (2018).
<https://doi.org/10.5781/JWJ.2018.36.6.2>
25. J. Bai, Y. Cui, J. Wang, N. Dong, M. S. Qurashi, H. Wei, Y. Yang, and P. Han, *J. Iron Steel Res. Int.*, **26**, 712 (2019).
<https://doi.org/10.1007/s42243-018-0194-0>
26. G. Argandona, J. F. Palacio, C. Berlanga, M. V. Biezma, P. J. Rivero, J. Pena, and R. Rodriguez, *Metals*, **7**, 2019 (2017).
<https://doi.org/10.3390/met7060219>
27. ASTM G48-03, Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution, ASTM International (2003).
<http://doi.org/10.1520/G0048-03>
28. ASTM G150-99, Standard Test Method for Electrochemical Critical Pitting Temperature Testing of Stainless Steels, ASTM International (2004).
<http://doi.org/10.1520/G0150-99R04>
29. G. Rondelli, B. Vicentini, and A. Cigada, *Mater. Corros.*, **46**, 628 (1995).
<https://doi.org/10.1002/maco.19950461104>
30. T. Rahman, W. L. Ebert, and E. Indacochea, *Corros. Eng. Sci. Techn.*, **53**, 226 (2018).
<https://doi.org/10.1080/1478422X.2018.1443991>
31. R. Marin, H. Combeau, J. Zollinger, M. Dehmas, B. Rouat, A. Lamontagne, N. Loukachenko, and L. L. Robert, *Metall. Mater. Trans. A*, **51**, 3526 (2020).
<https://doi.org/10.1007/s11661-020-05794-1>
32. D. C. Santos, R. Magnabosco, and C. M. Neto, *Corros. Sci.*, **69**, 900 (2013).
<https://doi.org/10.5006/0768>
33. J. Ding, E. H. Han, Z. Zhang, S. Wang, and J. Wang, *Mater. High. Temp.*, **34**, 78 (2017).
<http://doi.org/10.1080/09603409.2016.1245470>
34. L. Pezzato, M. Lago, K. Brunelli, M. Breda, E. Piva, and I. Calliari, *Mater. Sci. Forum*, **879**, 1495 (2016).
<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.879.1495>
35. C. C. Hsieh and W. Wu, *ISRN Metall.*, **2012**, Article ID 732471, 1 (2012).
<https://doi.org/10.5402/2012/732471>
36. P. I. Marshall and T. G. Gooch, *Corros. Eng.*, **49**, 514 (1993).
<https://doi.org/10.5006/1.3316080>
37. S. Sathiyarayanan, C. Marikkannu, P. B. Srinivasan, and V. Muthupandi, *Anti-Corros. Methods Mater.*, **49**, 33 (2002).
<https://doi.org/10.1108/0003559021043584>
38. H. Li, Z. Jiang, H. Feng, S. Zhang, P. Han, W. Zhang, G. Li, and G. Fan, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **10**, 4832 (2015).
<http://www.electrochemsci.org>