



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

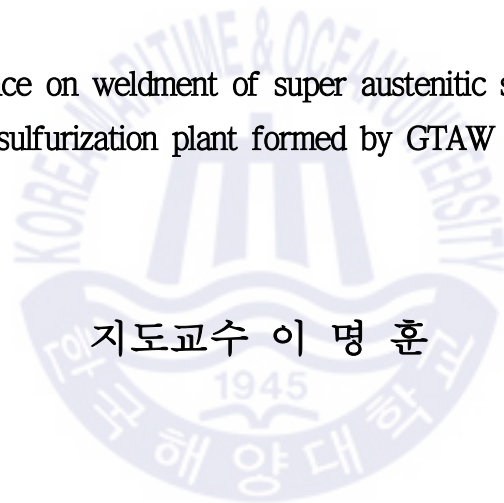
이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

공학석사 학위논문

GTAW에 의한 탈황장비용 슈퍼오스테나이트
스테인리스강 용접부의 내식특성

Corrosion resistance on weldment of super austenitic stainless steel joint
for desulfurization plant formed by GTAW method



2020년 2월

한국해양대학교 대학원

기관공학과

서범덕

본 논문을 서범덕의 공학석사 학위논문으로 인준함.

위원장 김 종 도



위원 윤 용 섭



위원 이 명 훈



2019년 12월 20일

한국해양대학교 대학원

목 차

목 차	i
List of tables	iii
List of figures	iv
Abstract(영문)	vi
Abstract(국문)	x
제 1 장 서 론	
1.1 연구 배경 및 목적	1
1.2 연구내용	3
제 2 장 이론적 배경	
2.1 선박배출가스 규제	5
2.2 탈황장비 환경 및 부식인자 이해	7
2.2.1 탈황장비 개요	7
2.2.2 탈황장비 부식인자	9
2.3 탈황장비용 고내식 재료 선정에 대한 선행연구	13
2.4 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 용접과 내식특성	15
2.4.1 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 개발	15
2.4.2 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 내식특성	16
2.4.3 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 용접특성	19
제 3 장 실험 방법	
3.1 사용재료 및 시험편 제작	21
3.2 재료 분석 평가	23
3.2.1 미세조직 관찰	23
3.2.2 화학조성분포 분석	24
3.2.3 인장강도 시험	24

3.3 내식특성 평가시험	25
3.3.1 전기화학적 재활성화분극 시험	25
3.3.2 탈황장비 모사 환경 중의 자연전위거동 시험	29
3.3.3 전기화학적 동전위분극 시험	30
3.3.4 임계 공식온도 시험	31
3.3.5 탈황장비 모사환경 중 침지시험	32
제 4 장 실험결과 및 고찰	
4.1 용가재 조건별 GTAW 용접한 재료의 조직 및 강도 특성분석	33
4.1.1 용가재 종류별 용접한 재료의 미세조직관찰 결과	33
4.1.2 용가재 종류별 용접한 재료의 원소조성분석 결과	36
4.1.3 용가재 종류별 용접한 재료의 인장강도시험 결과	42
4.2 용가재 조건별 제작한 GTAW 용접부의 내식특성 평가	44
4.2.1 용접재료의 전기화학적 재활성화분극시험 결과	44
4.2.2 용접재료의 전기화학적 자연전위거동시험 결과	48
4.2.3 용접재료의 전기화학적 동전위분극시험 결과	51
4.2.4 용접 재료의 임계공식온도 시험 결과	50
4.2.5 용접 재료의 탈황장비 모사환경 중 침지시험	57
4.3 탈황설비 환경 중 용접 재료의 내식특성 상관관계 고찰	59
제 5 장 결 론	62
참고 문헌	65

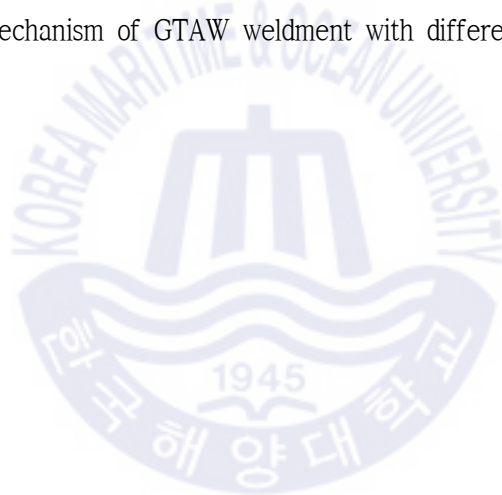
List of Tables

Table 2.1 Modified desulfurization environments for corrosion test	14
Table 2.2 Effect of pitting resistance equivalent number (PREN) on critical crevice temperature (CCT) and critical pitting temperature (CPT) in an acidified 6 % ferric chloride solution	17
Table 3.1 Chemical composition and PREN for specimens	21
Table 3.2 Welding parameters for GTAW process	22
Table 3.3 Type of DL-EPR solution according various stainless steels ...	26
Table 3.4 Conditions of DL-EPR test	27
Table 3.5 Classification of etch structures by ASTM A262	28
Table 4.1 EDAX analysis of GTAW welded with ERNiCrMo-3 filler metal ...	40
Table 4.2 EDAX analysis of GTAW welded with ERNiCrMo-4 filler metal ...	40
Table 4.3 Tensile strength properties of weldments	42
Table 4.4 Current density of peaks and degree of sensitivation obtained DL-EPR results	46
Table 4.5 Result of potentiodynamic polarization curves with 1 h immersion time in green death solution	52
Table 4.6 Result of potentiodynamic polarization curves with 24 h immersion time in green death solution	52
Table 4.7 Result of weight loss measurement in modified green death solution at 60 °C, after 120 h of immersion	58
Table 4.8 Pitting resistance equivalent number (PREN) of the interdendritic region and the dendritic region and the difference of PREN between the two regions of difference filler metals	61

List of Figures

Fig. 1.1	Flow diagram of this study	4
Fig. 2.1	Inventories of NO _x and SO _x emission in Europe land-based and international shipping sources	6
Fig. 2.2	Global marine fuel sulfur limits	6
Fig. 2.3	Classification of desulfurization environment	10
Fig. 2.4	Mechanism of sulfuric and hydrochloric acid dew point corrosion	11
Fig. 2.5	Mechanism of accelerated corrosion attack under a deposit	12
Fig. 2.6	Stress corrosion cracking of Fe-Cr-Ni Alloy in boiling 42 % magnesium chloride	18
Fig. 3.1	Schematic of a gas tungsten arc welding system	22
Fig. 3.2	Photographs of (a) OM and (b) FE-SEM	23
Fig. 3.3	Schematic diagram of specimen for tensile strength test	24
Fig. 3.4	Schematic diagram of three-electrode system	27
Fig. 3.5	Photograph of immersion test in green death solution	32
Fig. 4.1	Micrographs of weld joints produced by ERNiCrMo-3 filler metal ...	35
Fig. 4.2	Micrographs of weld joints produced by ERNiCrMo-4 filler metal ...	35
Fig. 4.3	SEM/DEAX analysis of GTAW welded UNS N8367 with ERNiCrMo-3 filler metal for different regions of weldments	38
Fig. 4.4	SEM/DEAX analysis of GTAW welded UNS N8367 with ERNiCrMo-4 filler metal for different regions of weldments	39
Fig. 4.5	Distribution coefficient (k) of different alloying elements	41
Fig. 4.6	Photographs of the fractured tensile strength test	43
Fig. 4.7	DL-EPR curves in 2 M H ₂ SO ₄ + 3 M HCl + 0.01 M KSCN at 25 °C	46
Fig. 4.8	Surface Morphology after DL-EPR test	47
Fig. 4.9	Current density for potentiostatic passivation process +500 mV/SCE ..	49

Fig. 4.10 Open circuit potential curve in green death solution during self-activation process	50
Fig. 4.11 Photograph of after self-activation process in green death solution	50
Fig. 4.12 Potentiodynamic polarization curves with immersion time	53
Fig. 4.13 Result of potentiodynamic polarization after various immersion times ·	54
Fig. 4.14 Critical pitting temperature in green death solution	56
Fig. 4.15 Photograph of surface and cross section after critical pitting temperature test	56
Fig. 4.16 Corrosion rate result from immersion test for different filler metals ··	58
Fig. 4.17 Corrosion mechanism of GTAW weldment with different filler metals ·	61



Corrosion resistance on weldment of super austenitic stainless steel joint for desulfurization plant formed by GTAW method

Seo, Beom Deok

Department of Marine Engineering
Graduate School of Korea Maritime and Ocean University

Abstract

The International Maritime Organization (IMO) has set the limit for Sulphur in fuel oil used on board for ships of 5% from January 2020 according to the increasing social costs due the explosive increase in air pollutants. Installation of desulfurization equipment is seen as the most economical and efficient way to respond to environmental regulations.

Marine desulfurization equipment is operated by spraying absorbers into the exhaust gas. Therefore many factors such as dew point, acidity(pH) and deposit contribute to the harsh corrosive environments during the desulfurization process. Those factors generate a severe corrosion problem, and as a consequence, highly corrosion resistant alloys have to be selected in order to sure the efficiency the system.

Based on pitting resistance equivalent number (PREN), super austenitic

stainless steel has a very high value due to having a high concentration of Mo(4.0 ~ 7.0 wt%) and Cr(19.0 ~ 25.0 wt%) content. Therefore, it is well known that super austenitic stainless steel has been widely used in various industries such as in desalination facilities, in the off-shore petroleum industry, and chemical plants due to its high resistance to localized and stress corrosion. However, one of the inevitable problems is the localized corrosion of the weld metal (WM) and heat-affected zone (HAZ) during solidification after welding due to micro segregation in these areas. This problem is a serious obstacle to maintaining the reliability and stability of the system.

Therefore, the effects of various welding parameters such as heat input, shielding gas and cooling rate were investigated to improve the performance of materials. However, the influence of filler metals on the corrosion behavior of weldments in the actual environment has not been reported adequately.

Hence, in this study, to elucidate the influence of different filler metals on the precipitation of the deleterious phase and the associated corrosion behavior of UNS N08367 welded joints by gas tungsten arc welding in a modified desulfurization environment. The filler metals including at least 9%Mo to improve the corrosion resistance of UNS N08367 employed in this study were ERNiCrMo-3 and ERNiCrMo-4 filler metal.

Both optical microscopy(OM) and scanning electron microscopy(SEM) were used to observe the microstructure of weldment. Furthermore, the chemical composition of was analyzed by energy dispersive X-ray spectroscopy. In order to measure the degree of sensitization induced by precipitation of micro-segregation, double loop electrochemical potential dynamic reactivation (DL-EPR) test was performed. The corrosion resistance in green death

solution which is a representative corrosive environment for desulfurization plant was compared by way of electrochemical potential dynamic polarization test, and critical pitting temperature and immersion test.

As a result of material characterization, the dendritic and interdendritic regions were clearly distinguished in the weldments. And the dendritic region of both filler metal weldments had lower amounts of Mo as compared to the interdendritic region. However, less segregation was observed at the interdendritic of ERNiCrMo-4 weldments. And Mo content in this region was found to be higher than the base metal although segregation.

The degree of sensitization (DOS) induced by the micro segregation was measured using DL-EPR. For ERNiCrMo-3 filler metal, a huge anodic peak appeared during a reverse scan. As a result, the DOS, determined by the ratio of the reactivation current density to the activation current, was 8.36 %. In contrast, a small anodic peak appeared during a reverse scan for base metal and ERNiCrMo-4 filler metal. This means that specimens were not sensitized, i.e., the DOS was almost zero.

Corrosion resistance based on the results of the electrochemical potential dynamic polarization test, CPT and immersion test in modified desulfurization environment can be grouped in descending order as follows. Base metal > ERNiCrMo-4 > ERNiCrMo-3

Based on these findings, the corrosion mechanism of super austenitic stainless steel weldment in the corrosive corrosion region was analyzed and discussed. Pitting corrosion began to initiate at the dendrite regions because the low PREN value of the interdendrite is much higher than that of the dendrite regions regardless of filler metals. The corrosion resistance of the weld metal with high content of Mo(14 %~) was similar to base

metal although there was a diffusion of Mo due to a decrease in the PREN difference between dendrite and interdendrite regions

Also, the following basic guidelines can be suggested in the selection of super austenite welding materials to be applied in severe corrosive environments such as desulfurization equipment. Generally, it is recommended to select a filler metal with at least +5 PREN compared to the base material to maintain corrosion resistance after the welding process. However, in order to maintain the corrosion resistance of the weldment for super austenite stainless steel in severe corrosive environment such as desulfurization plants, it is considered that a welding material with least +15 PREN should be selected in consideration of micro segregation after the welding process.

KEY WORDS: desulfurization plant, green death solution, super austenitic stainless steel, PREN, ERNiCrMo-3, ERNiCrMo-4, micro segregation

GTAW에 의한 탈황장비용 슈퍼오스테나이트 스테인리스강 용접부의 내식특성

서 범 덕

한국해양대학교 대학원
기관공학과

초 록

최근 대기오염물질이 계속 증가함에 따라 지구상 생명체의 위협은 물론 사회 경제적 비용이 지속적으로 증가되어 큰 문제가 되고 있다. 이에 따라 유엔(United Nations, UN)산하 국제해사기구(The International Maritime Organization, IMO)는 2020년부터 해양을 운항하는 모든 선박 연료유에 포함된 황함유량을 0.5%이하로 제한하는 조치를 취하였다. 이와 같이 강력한 환경 규제에 대응하기 위한 방법들 중에 선박 내 탈황장비설치는 목전으로 다가온 규제 이행시기에 가장 경제적이고 효율적인 방안으로 여겨진다. 그러나 탈황 장비에 의한 황산화물질 제거과정 중 황화물은 물론 염화물을 포함하는 강한 산성 용액이 장비 하부로 침전될 뿐만 아니라, 고온 중 습식과 건식이 반복되는 운전 환경으로 인해 그 장비 재료는 매우 극심한 부식 환경에 노출된다. 따라서 탈황설비의 장기적인 신뢰성 및 안정적 운영을 위해서는 부식방지가 가장 핵심적인 요소이다. 즉, 가혹한 탈황설비 환경에 부합하는 고내식 재료의 선정은 탈황설비에 있어서 필수적으로 중요하다.

그 중 Cr(크롬) 및 Mo(몰리브덴) 함량이 높은 슈퍼오스테나이트 스테인리스강은 공식저항당량지수(Pitting Resistance Equivalent Number, PREN)가 48 이상을 갖는 고내식 재료로써 탈황설비를 비롯한 석유화학, 해양플랜트 및 담수화 설비 분야에서 널리 이용되고 있다. 그러나 이들 설비 분야의 재료 적용에 있어서 필수적인 용접접합 이후 조직 및 성분 분포 변화로 발생하는 용접부 부식에 대한 문제는 계속적으로 제기되고 있다. 이것은 현재 장비의 신뢰성과 안정성 유지에 치명적인 약점으로 남아있다. 이에 따라 최근에는 용접의 입열량, 실드가스 및 후처리와 같은 다양한 용접 공정을 달리하여 용접 후 재료의 내식성능 유지를 위한 연구가 성행하고 있다. 그러나 아직 이에 대한 성과가 미흡한 상황이며 실제 사용 환경을 고려한 내식특성 연구는 미비한 실정이다.

따라서 본 연구에서는 슈퍼오스테나이트 스테인리스강을 용가재 종류별로 용접 제작한 재료를 탈황장비 모사 환경 중 내식시험에 의거 비교 평가하여 재료특성과 내식특성 간의 상관관계를 확인하였다.

즉, 본 연구에서는 대표적인 슈퍼오스테나이트 스테인리스강 중 하나인 UNS N08367을 선정하였으며 일반적으로 본 재료의 용접시 선호되는 모재 대비 + 5이상의 공식저항당량지수 값을 가지는 용가재인 ERNiCrMo-3와 비교재료 ERNiCrMo-4를 각각 공급하여 가스 텅스텐 아크 용접(gas tungsten arc welding, GTAW)법을 통해 접합하였다. 여기서는 제작된 시험편의 재료 특성을 확인하기 위해 용접 전후 미세조직 및 원소 성분분포를 분석하고 인장강도 시험을 실시하였다. 또한 용접 후 응고과정에서 발생하는 입계 예민화 현상을 정량적으로 평가하기 위해 전기화학적 재활성화 분극 시험(double loop electrochemical potentiodynamic reactivation)을 진행하였다. 그리고 사용 환경을 고려하여 탈황설비를 모사한 부식 환경 용액(green death solution) 중에서 전기화학적 동전위분극, 입계공식온도 및 침지 시험을 통해 그 내식특성을 비교·평가 하였다.

재료 특성 분석 결과에 의하면, ERNiCrMo-3 및 ERNiCrMo-4 용가재 모두

용접부 표면에 부분적으로 등축 수지상 (equiaxed dendrites) 구조가 형성되었다. 그러나 그 용접부 표면을 제외한 영역에서는 주(columnar)상 및 셀(cellular)형 수지상 구조가 혼합된 조직 구조가 형성됨을 확인하였다. 또한 두 용가재에 의한 용접조직들은 용접부와 모재 사이 미혼합 영역 (unmixed zone)이 확인되었다. 여기서 가장 큰 특징은 각 구조별 수지상 영역과 수지상 사이 영역이 확실하게 구분된 모습을 나타내었다. 이것을 원소조성분석에 의해 분석한 결과에 의하면, 용가재 종류에 관계없이 수지상 사이 영역이 수지상 영역에 비해 Mo(몰리브덴) 함량이 높아진 상태가 나타내는 원소편석현상을 확인하였다. 이에 따라 두 조건 모두 내식 특성에 유해한 요소로 작용 될 수 있는 이차상이 형성된 상태를 분석·확인하였다. 특히 주목할 점은, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 원소편석이 발생된 영역의 Mo 함량이 일반적인 오스테나이트 또는 듀플렉스 스테인리스강과 유사한 정도로 낮게 감소되었다. 반면, ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 경우에는 원소편석 발생으로 인해 Mo 함량이 낮아진 수지상 영역에서도 높은 함량을 유지하고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 특히 그 값이 모재의 Mo 함량에 상응하는 값을 나타내는 것을 확인 할 수 있었다.

용가재 종류에 따라 형성된 용접부의 입계부식 예민화도를 정량적으로 평가한 전기화학적 재활성화분극시험에 의하면, 재료의 입계부식 저항성은 모재, ERNiCrMo-4 및 ERNiCrMo-3 용가재 순으로 비교-확인 할 수 있었다. 이때 시험 후 표면을 관찰한 결과에 의하면, ERNiCrMo-3 용가재의 경우는 용접부 조직 중 수지상 영역에 전위 역주사 과정에서 KSCN(티오시안산칼륨)의 공격에 의해 국부부식이 집중적으로 발생된 모습을 보였다. 반면, 모재 및 ERNiCrMo-4 용가재의 경우는 역주사 과정 이후에도 비교적 양호한 표면이 유지되는 것을 확인 할 수 있었다. 이것은 ERNiCrMo-3 용가재와 비교하여 우수한 입계부식 저항성을 가지고 있는 것을 의미한다.

또한 탈황설비 모사 환경 중 전기화학적 동전위분극, 입계공식온도 및 침지 시험을 통해 내식특성을 평가한 결과에 의하면, ERNiCrMo-3 용가재의

경우는 모재는 물론 ERNiCrMo-4 용가재의 내식성에 크게 미치지 못하는 상태를 나타내었다.

이상의 실험결과에 의거하여 재료특성과 내식특성 간의 상관관계를 종합하고, 탈황설비 환경 중 용접부 부식에 대한 메커니즘을 해석 및 고찰하였다. 즉, 용접부에서 발생된 국부부식은 Mo의 함량에 큰 영향을 받고 있는 것으로 사료된다. 특히 용접 조직 중에서는 Mo이 결핍되어 공식저항당량지수가 낮아진 수지상 영역에서 국부부식이 집중적으로 발생되어 Mo이 농축된 공식저항당량지수가 높은 수지상 사이 영역으로 확장되는 경향을 확인하였다. 또한 본 연구에서 적용한 두 가지 용가재 중 비교적 Mo 함량이 낮은 ERNiCrMo-3 용가재에서 용접 후 응고 과정 중 용접 조직간 편석 현상이 극명하게 발생된 모습을 나타내는 반면, 비교적 Mo 함량이 높은 ERNiCrMo-4 용가재의 경우에는 이와 달리 조성분포의 불균일이 최소화 되는 모습을 확인할 수 있었다. 이러한 현상으로 유발된 용접부 조직 구조 간 공식저항당량 지수의 차이로 인해 ERNiCrMo-3 용가재의 경우는 탈황설비 환경 중 내식특성이 현격하게 저하된 반면, ERNiCrMo-4 용가재의 경우 모재에 상응하는 내식성을 가지는 것을 확인 할 수 있었다.

이상의 연구 결과를 바탕으로 탈황설비와 같은 극심한 부식 환경에 적용될 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 용접 재료 선정 시 다음과 같은 기초 지침을 제시할 수 있다. 일반적으로 용접후 부식억제를 위해 모재 대비 최소 +5이상의 공식 저항당량 지수를 가지는 용가재 선정이 권장된다. 그러나 탈황장비와 같은 가혹한 부식 환경에서 용접부 내식성을 유지하기 위해서는 용접 후 발생하는 원소 간 편석현상을 고려하여 최소 +15 이상의 공식저항 당량지수를 가지는 용가재 선정이 필요할 것으로 사료된다.

KEY WORDS: 탈황설비, 슈퍼오스테나이트 스테인리스강, 용접부식, 공식저항당량지수, ERNiCrMo-3, ERNiCrMo-4, 미세편석

제 1 장 서 론

1.1 연구 배경 및 목적

최근 대기오염물질의 지속적인 증가로 사회 경제적 비용 증가에 따라, 2016년 유엔(United Nations, UN)산하의 국제해사기구(The International Maritime Organization, IMO)는 2020년 이후 선박연료유의 황 함유량을 현행 3.5 %에서 0.5 %로 제한하는 조치를 취하였다^[1-2]. 이것은 역대에 걸쳐 가장 강력한 환경 규제이다. 이러한 상황에 대응하기 위해 선박운용사는 저유황유 사용이나 LNG (liquefied natural gas) 연료 대체 또는 이중연료디젤엔진(dual fuel diesel engine) 및 탈황장비 설치 등의 대책을 강구하고 있다. 그 중 선박 내 탈황장비 설치에 의해 배기가스에 포함된 아황산가스(SO₂)를 제거하는 방법은 세정수 및 폐기물 배출에 관한 문제점이 남아있긴 하지만 목전으로 다가온 규제에 대응하기 위해 사용할 수 있는 가장 경제적이고 효율적인 방법으로 알려지고 있다^[3-5]. 이에 따라 최근 선박 내 탈황장비 설치에 대한 수요는 엄격한 국제해사기구의 환경규제 이행시기에 맞추어 지속적으로 증가될 것으로 예측되고 있다^[6].

일반적으로 탈황장비는 크게 습식(wet) 및 건식(dry)시스템으로 구분되고 있고, 선박의 경우 습식 탈황장비가 대부분을 차지한다. 습식 탈황과정은 배기가스에 흡수제(adsorbents)를 분사-반응시켜 대기오염물질인 아황산가스 농도를 배출허용기준에 부합되게 조절-제어한다. 여기서 흡수제는 해수(sea water) 또는 수산화나트륨(NaOH)이 포함된 청수(fresh water)를 이용한다. 그러나 탈황과정 중 반응 생성되는 황화물은 물론 염화물과 같은 강한 산성용액은 장비 하부에 침전되기 쉬움은 물론 고온의 습식과 건식이 반복되는 환경 중 탈황장비의 재료를 가혹하게 부식시킨다. 현재 이로 인해 발생하는 심각한 부식 손상은 장비의 신뢰성과 안정성 유지에 가장 큰 문제점으로 보고되고 있다^[7-9]. 그 때문에 가혹한 탈황설비 환경에 부합하는 고내식 재료의 선정은 필수적으로 중요한 것으로 부각되고 있다.

한편, 슈퍼 오스테나이트스테인리스강(super austenite stainless steel, SASS)은 스테인리스강의 내식성을 평가하는 기준중 하나인 공식저항당량지수(pitting resistance equivalent number, PREN)가 48이상으로써 이와 같은 탈황장비 환경에 부합할 수 있는 고내식 재료 중 하나로 알려져 있다. 특히, 이것은 높은 크롬(Cr) 및 몰리브덴(Mo)의 함량으로 인해 가혹한 부식 환경 중에도 안정적인 부동태피막 층을 형성함으로써 공식 및 틈부식에 대한 높은 저항성을 가져서 석유화학, 해양플랜트, 제지산업 및 담수화 설비 분야에서 널리 사용되고 있다^[10-13]. 또한 이것은 그 합금내 각 성분원소에 의해 체심입방격자(body centered cubic lattice, BCC)를 가지는 페라이트 형성이 억제되고 면심입방격자(face centered cubic lattice, FCC)를 가지는 오스테나이트 조직이 형성되므로 강도 및 인성과 같은 기계적 성능이 우수하다. 더불어 이것을 설비 분야의 재료적용에 있어서 필수적인 용접성이 우수한 것도 큰 장점으로 작용한다^[14-18].

그러나 이러한 우수한 특성에도 불구하고, 이것이 용접 과정 중 650 ~ 1100 °C의 고온영역에 있었던 부위는 입계내 탄화물이나 시그마(sigma, σ) 및 카이(chi, χ) 상 및 Cr₂N과 같은 2차상이 석출되는 예민화(sensitization)현상이 발생할 수 있다. 그 뿐만 아니라 이것은 용접 후 응고 과정 중 조성적과냉에 따라서 원소조성분포 차이를 유발하는 미세편석이 형성될 수도 있다^[19-22]. 이 경우에 그 금속의 용접부는 내식성 향상에 중추적인 역할을 하는 Cr 및 Mo이 국부적으로 결핍되어서 모재(base metal)에 비해 내식특성이 크게 저하되는 문제를 가진다^[23-25]. 또한 이것은 취성특성을 가지는 석출물의 출현으로 인해 연성저하균열(ductility dip crack)이 발생할 수 있어서 적용 재료의 신뢰성을 크게 악화시킨다. 그러므로 이와 같은 재료들은 용접 조건에 따라 재료물성에 미치는 영향을 파악함은 물론 용접 후 발생할 수 있는 치명적인 약점을 억제-제어하는 것이 매우 중요하다^[26-27]. 이에 따라 최근에는 용접의 입열량, 실드가스 및 후처리와 같은 다양한 용접 공정을 달리하여 용접 후 재료의 내식성을 유지하기 위한 연구가 성행하고 있다. 그러나 이와 같은 연구들은 실제 탈황장비 환경과 같은 극심한 부식 환경 중 적용되어 그 내식특성을 연구한 내용은 극히 미비한 실정이다. 현재, 선박용 탈황장비 용접부의 부식 문제가

지속적으로 제기되고 있는 가운데 불구하고 탈황설비 환경 중 재료의 내식특성에 대한 연구는 주로 모재 자체에만 한정된 연구가 일부 진행되어 왔다^[29-31].

따라서 본 연구에서는 용가재 종류를 달리하여 접합한 슈퍼오스테나이트 스테인리스강 용접부의 미세구조 및 원소조성분포 변화를 분석하고 실제 사용 조건인 가혹한 탈황장비 모사 환경 조건 중 그 내식특성을 비교 평가하였다. 즉, 용접부 조직 형성에 미치는 용가재의 영향과 탈황장비 모사 환경 중 내식특성과의 상관관계를 도출하여 부식발생을 억제할 수 있는 최적 용접 조건을 고찰하였다. 이상의 연구를 통하여 본 연구에서는 탈황장비의 신뢰성과 안정성을 유지할 수 있는 용접재료 선정에 유효한 기초적인 설계지침을 제시하고자 한다.

1.2 연구 내용

본 연구에서는 슈퍼오스테나이트 스테인리스강 중 하나인 4 mm 두께의 UNS N08367를 모재로 사용하였다. 용가재는 일반적으로 본 재료의 용접 후 내식특성 유지를 위해 사용되는 ERNiCrMo-3와 비교재로 ERNiCrMo-4를 사용하였다. 이것은 고순도 Ar(99.999%)을 실드가스로 이용하여 가스 텅스텐 아크 용접(gas tungsten arc welding, GTAW)법에 의해 접합하였다.

시험편은 용가재 성분에 따라 발생하는 용접부의 미세구조와 성분분포에 미치는 영향을 확인하기 위해 용접 전후 조직구조 관찰 및 조성분포 차이를 분석하였다. 또한 용접부 내식특성에 미치는 용가재의 영향을 확인하기 위해 전기화학적 재활성화 분극시험을 진행하였으며 탈황장비 관련 환경에서 자연 전위측정, 양극분극시험, 임계공식온도시험 및 침지시험을 통해 내식성을 비교·평가하였다.

이상의 실험에 의거하여 본 연구에서는 슈퍼오스테나이트 스테인리스 강 용접부에 미치는 용가재 성분의 영향과 내식특성과의 상관관계를 도출함은 물론 탈황장비에 적용되는 슈퍼 오스테나이트강 용접부의 부식발생 억제 가능한 가스텅스텐아크용접 조건에 대한 기초적인 지침을 제시하고자 한다.

Fig. 1.1는 본 연구진행 내용에 대한 흐름도를 나타낸다.

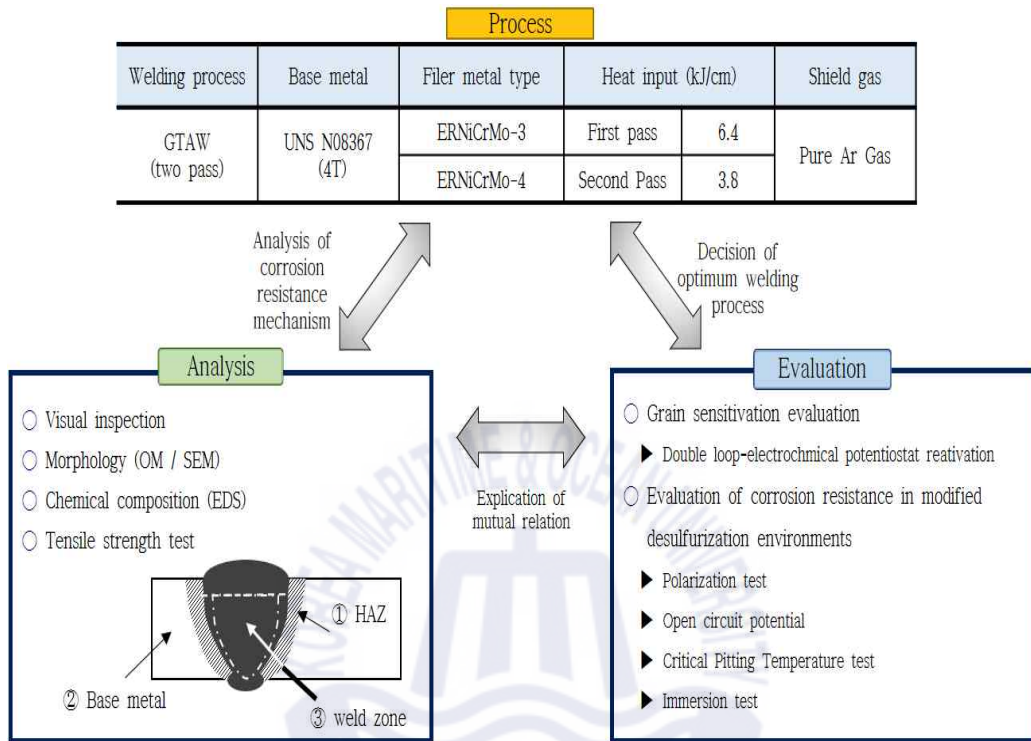


Fig. 1.1 Flow diagram of this study

제 2 장 이론적 배경

2.1 선박배출가스 규제

저렴한 운송비용을 바탕으로 성장한 해상 국제교역은 대륙을 오가며 생산과 소비가 가능하도록 만들었다. 특히, 저비용의 화석연료에 의한 운송 활용은 해상 국제교역 성장의 바탕이 되었다. 그러나 이를 위해 사용한 저급한 수준의 화석연료는 대기오염물질을 만들어내며 지구환경에 악영향을 미치고 있다. 최근 비영리 단체인 국제 청정 운송위원회(The International Council on Clean Transportation, ICCT)가 보고한 환경오염 물질의 발생 경로 자료에 의하면 해상에서 발생된 환경 유해물질은 2020년을 기점으로 육지에서의 환경 유해물질 배출량을 상회 할 것이라고 예측하였다^[32]. Fig. 2.1은 그 보고 자료를 나타내며, 통계치는 유럽지역을 범위로 한다.

이에 따라 지구환경보호 및 대기오염방지를 위한 국제사회의 요구는 물론 이를 제재하기 위한 규제가 개별 국가들의 정책으로 보다 체계화되기 시작하였다. 그 중 국제해사기구(The International Maritime Organization, IMO)산하의 해양환경보호위원회(Marine Environment Protection Committee, MEPC)가 1973년 신설 이후 선박으로부터 해양환경 오염 방지와 규제는 더욱 강화하고 있다^[33]. 특히, 2005년에 발효된 대기오염방지규칙(MARPOL Annex VI)를 통해 선박용 연료의 황 함유 최대치를 아래의 Fig. 2.2에서 나타낸 바와 같이 제정하였다. 이에 따라 2020년부터 선박의 연료유 황 함유량은 현행 3.5%이하에서 0.5%로 제한된다^[34].

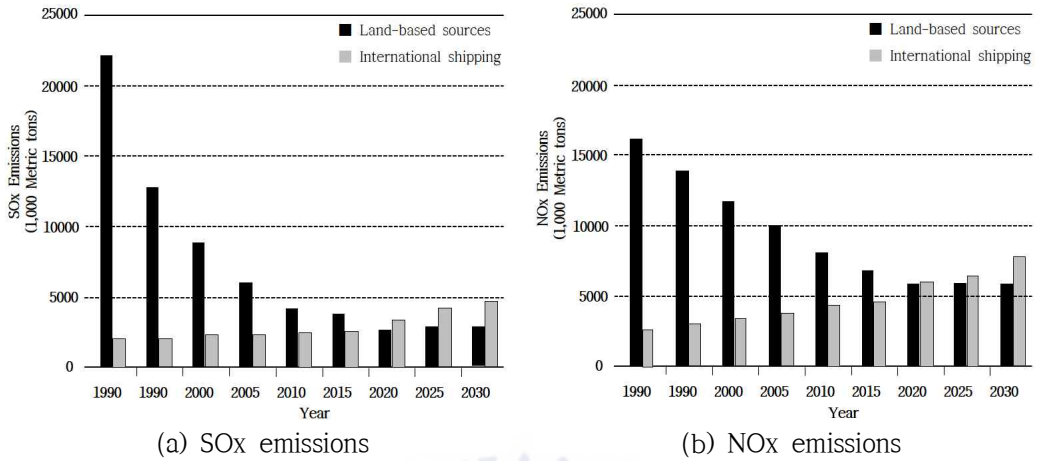


Fig. 2.1 Inventories of SO_x and NO_x emission in Europe land-based and international shipping sources

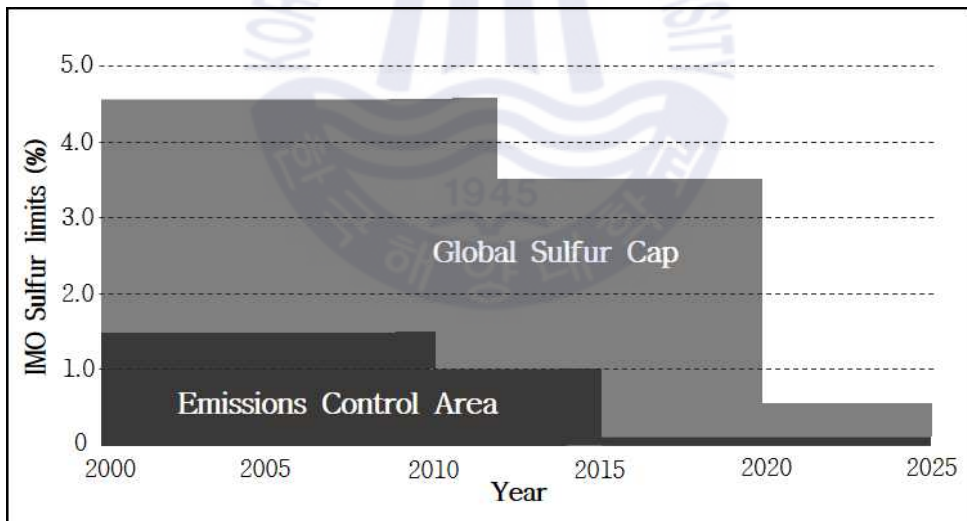


Fig. 2.2 Global marine fuel sulfur limits

2.2 탈황장비 장비 환경 및 부식인자 이해

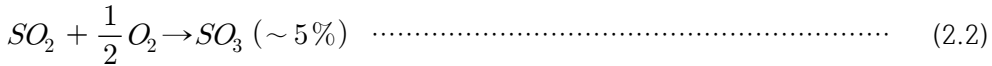
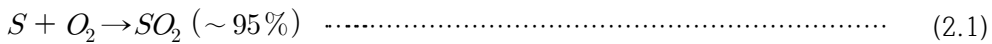
2.2.1 탈황장비 개요

선박에서 발생하는 주요 대기 오염물질인 황 화합물은 높은 황 함량을 가진 저급한 연료의 사용으로 인해 발생된다. 이러한 선박에서의 황 화합물 배출은 LNG(liquefied natural gas)나 황함량이 적은 연료유 (low sulfur fuel oil) 또는 탈황장비 사용을 통해 저감 시킬 수 있다.

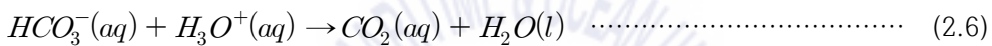
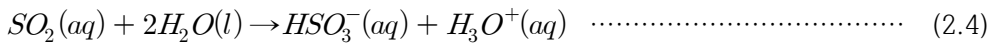
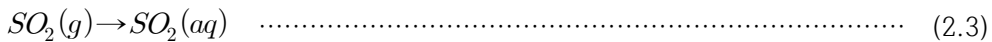
그 중 탈황장비는 1930년도부터 육상 산업 플랜트에서 발생하는 황산화물 저감을 위해 널리 사용되어 왔다. DNV-GL 선급 보고서에 의하면 탈황장비는 2020년 목전으로 다가온 황 함유량 배출규제에 대응하기 위해 적용할 수 있는 가장 경제적이고 효율적인 방법으로 여겨지고 있다^[35-36]. 그에 따라 기존 선박은 물론 새롭게 신조되는 선박에도 탈황장비 설치에 대한 수요가 폭발적으로 증가할 것으로 전망하고 있다.

선박용 탈황장비는 크게 습식(wet)과 건식(dry)으로 분류할 수 있고, 선박에 적용되는 탈황장비는 습식의 비중이 압도적으로 많다. 습식 탈황장비는 흡수제(absorbents)를 배기가스에 분사해 기체내의 황산화물을 제거한다. 가장 일반적인 흡수제는 바닷물이며 정수된 물을 이용하기도 한다^[37]. 처리된 물은 바다로 배출되거나 화학처리 또는 여과시켜 재순환 시키며, 그 처리 방법에 따라 개방 루프 시스템(open loop system), 폐쇄 루프 시스템(close loop system) 또는 하이브리드 시스템(hybrid system)으로 분류할 수 있다. 이들 시스템에 의한 처리는 대부분 다음에서 나타낸 식 (2.1)~(2.13)에 따라 배기가스에 포함된 황산화물을 용해 및 중화시킨 후 규정치 아래로 낮추어 연돌을 통해 선박 외부로 배출하는 방식으로 행해진다.

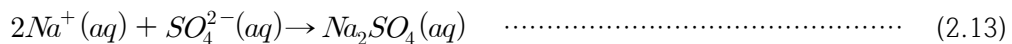
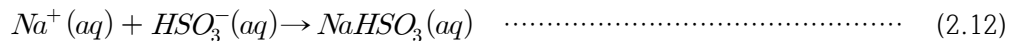
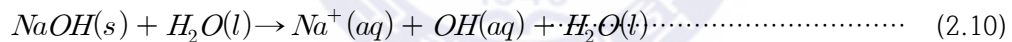
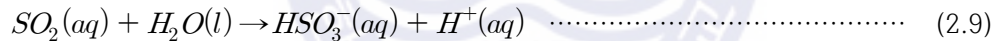
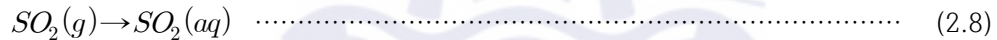
- engine exhaust chemistry :



- open loop system :



- close loop system :



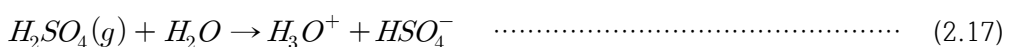
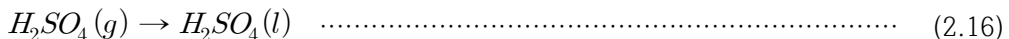
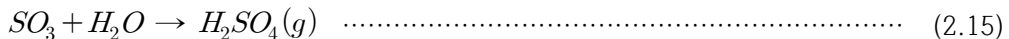
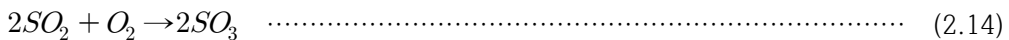
- hybrid system : open and close loop system

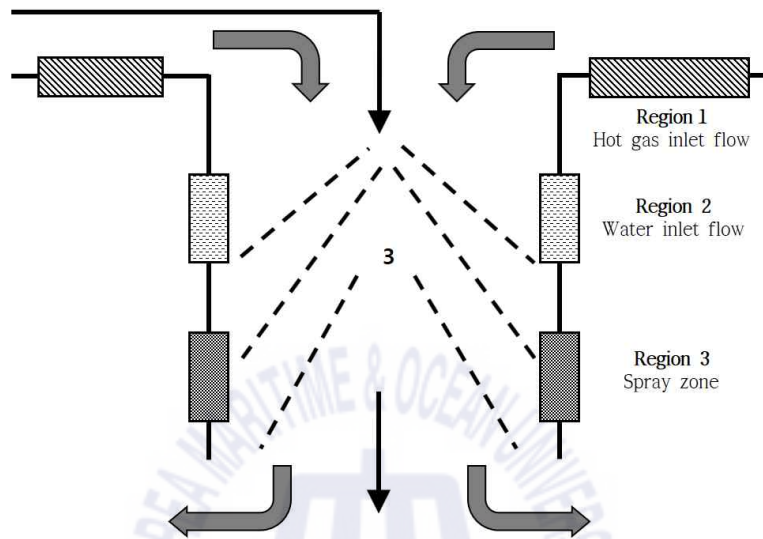
2.2.2 탈황장비의 부식인자

탈황장비는 내부 구역마다 각각의 온도, pH, 황산농도 및 침적물(deposit) 등의 차이가 있어서 그 부식 환경조건이 상이하다. 따라서 탈황설비의 안정성 및 신뢰성 확보를 위한 적절한 재료를 선정하기 위해서는 그 운전환경과 부식 환경 인자에 대한 정확한 이해가 필요하다. 따라서 Emmanuel Aragon은 탈황 장비 중 환경조건을 Fig. 2.3와 같이 정의하였다^[29].

(1) 온도 변화에 의한 황산 및 염산 노점 부식

황산화물 제거효율을 높이기 위해 탈황장비는 일반적으로 70~135℃로 운용된다. 이에 따라 연소 후 고온 상태인 배기가스가 탈황장비 내부로 유입되어 차가운 벽 표면에 닿으면서 배기가스는 이슬점 온도 이하로 떨어지게 된다. 그로인해 배기가스 중 포함되어 있는 황산물이 다음과 같은 식 (2.14)~(2.17)의 과정에 의해 물과 결합하여 황산이 생성됨으로써 재료의 부식을 유발하게 된다. 이것을 황산 노점부식(sulfuric acid dew point corrosion) 또는 저온부식(low temperature corrosion)이라 부르며 황산농도에 따라 그 영향을 주는 온도가 약 100~150℃에 이른다. 그러나 탈황장비 작동 온도가 50~80℃까지 떨어질 경우에는 황산 노점부식 환경과 함께 Fig. 2.4와 같이 염화물에 의한 염산 노점부식(hydrochloric acid dew corrosion)도 발생하여 재료에 더욱 가혹한 환경조건을 형성한다.





Region 1	<ul style="list-style-type: none"> • Hot fuel gas is driven to the spray area • Heated by the fuel gas around 200 °C • Severe corrosion area
Region 2	<ul style="list-style-type: none"> • The transition region through in which the gas temperature drops from 240~380 °C down to the saturation temperature, around 60 °C • pH lower than 0 • Extreme corrosion area
Region 3	<ul style="list-style-type: none"> • The subcooled region • The major part of the scrubber area • The seawater is slightly re-heated • Becomes acid due to SO₂ collection

Fig. 2.3 Classification of desulfurization environment

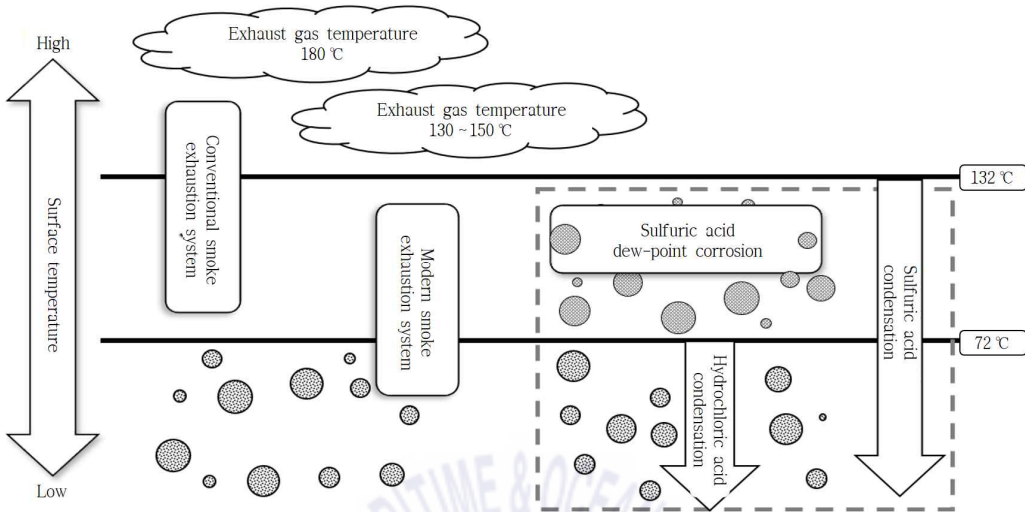


Fig. 2.4 Mechanism of sulfuric and hydrochloric acid dew point corrosion

(2) pH에 의한 부식

일반적으로 탈황장비용 흡수제(adsorbents)로 사용하는 해수는 pH가 7.5~8.4를 나타낸다. 탈황설비 내부의 pH는 설계 및 각 구역별 운전환경에 따라 다르지만 일반적으로 4.0~5.5로 알려져 있다^[7]. 한편, 배기가스가 탈황장비로 처음 유입되는 구역이나 설계상 흡수제가 배수되지 않고 고여 있을 수 있는 국부적인 영역에서는 pH가 1.0 이하로 저하되는 영역도 존재한다.

(3) 침적물에 의한 부식

탈황장비 내부에는 배기가스에 포함된 황산화물 이외의 오염물질이나 탈황 반응의 부산물인 황산나트륨(Na_2SO_4)과 같은 침적물(deposit)이 형성된다. 그로인해 재료의 부식을 더욱 가속화 시킬 수 있는 폐쇄형 셀(closed cell)이 침적물 아래에 만들어진다. **Fig. 2.5**은 침적물 형성에 따른 부식 메커니즘을 나타내었다^[29-30]. 침적물 아래는 산소 확산이 방해되어 양극을 형성하고, 반대 구역은 외부에 존재하는 산소의 환원반응이 일어나 전자가 계속 공급되어 음극이 된다. 그 결과 침적물 아래 영역은 전기중성도(electroneutrality)를 유지하기 위해 침투력이 강한 염화이온(Cl^-)이 외부에서 침투된다. 이때 금속 염화물(metal chloride)이 형성되고, 이것은 물과 반응하여 가수분해(hydrolysis)된다. 그로인해 발생된 강한 산성을 띠는 염산(HCl)은 침적물 아래영역의 pH를 저하시켜 재료의 부식을 더욱 가속화한다.

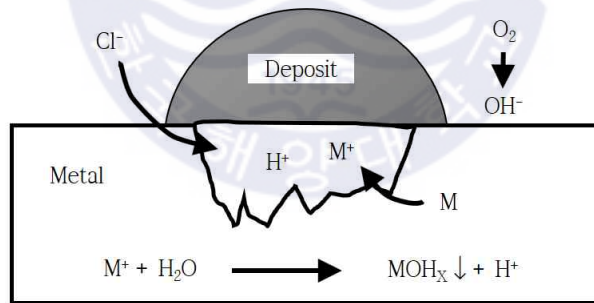


Fig. 2.5 Mechanism of accelerated corrosion attack under a deposit

2.3 탈황장비용 고내식 재료 선정 대한 선행연구

해수 또는 기타 산성 환경에서 고내식 재료의 부식특성에 대한 연구는 담수화, 소각장치 및 발전 설비용 탈황시설과 같은 분야에서 널리 진행되었다^[39-40]. 이를 근거하여 Larry Paul을 비롯한 많은 연구자들은 탈황장비에 적용가능한 대표적인 합금을 오스테나이트 스테인리스강, 슈퍼오스테나이트 스테인리스강, 듀플렉스 스테인리스강 및 니켈계 합금으로 구분하고 탈황장비 모사 환경 중 그 내식특성을 서로 비교하였다^[30].

일반적으로 스테인리스강 및 니켈계 합금의 공식 및 틈부식 저항성은 ASTM-G48에 따라 평가한다. 그러나 이것은 가혹한 부식 환경을 지닌 탈황장비 조건에 적용하는 것은 적절하지 않다. 따라서 전술한 연구들에서는 고내식 합금의 내식성 평가를 위해 pH, Cl⁻ 및 SO₄²⁻ 등의 용액 조건을 변화시켜 부식 시험 하였다. Table 2.1에서는 전술한 선행연구 중 탈황설비 환경을 모사하기 위해 선정된 대표적인 용액을 나타낸다.

이것을 바탕으로 탈황장비의 적용에 검토되었던 재료에 대한 내식특성을 열거하면 다음과 같다. 즉, 일반적인 오스테나이트 및 듀플렉스 스테인리스강의 경우에는 탈황장비에 적용한 사례들에서 심각한 국부 부식문제가 보고되고 있다^[45]. 특히, 그 부식속도가 12 mm/y (500 mpy)에 도달하여 1년 내에 국부부식 가능성이 매우 큰 것으로 알려져 있다^[46]. 한편, 니켈계 합금의 경우 탈황설비 모사 환경인 4.0 wt% NaCl + 0.1 wt% Fe₂(SO₄)₃ + 0.021 M HCl 용액 중 임계공식온도 시험을 통해 일반적인 오스테나이트 스테인리스강 및 슈퍼오스테나이트 스테인리스강보다 뛰어난 내식특성을 가지며 그 부식속도가 0.8 mpy에 지나지 않는 것으로 보고되고 있다^[15]. 그러나 니켈계 합금의 경우에는 타 재료 대비 고가임에 따라 산업체의 원가 절감 측면 방안으로 이를 대체할 수 있는 재료가 요구된다. 현재 대체할 수 있는 재료 중 하나로 고려되고 있는 슈퍼오스테나이트 스테인리스강은 L. E. Shoemaker에 의해 60 % H₂SO₄ + 0.5 % HCl + 0.1 % HF + 0.1 % HNO₃ (70 °C) 환경 조건 중 일주일 동안 노출 후 감소한 무게에 의해 내식성 평가한 연구에 따르면, 니켈계 합금에는 미치지 못하지만 탈황장비 환경에서 신뢰성

있는 내식특성을 보유하고 있는 것으로 보고하고 있다^[44]. 이를 바탕으로 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강은 탈황설비와 같은 가혹한 환경 조건에 적용되는 주요 재질로서 그 수요의 증가가 기대되고 있다.

Table 2.1 Modified desulfurization environments for corrosion test

Test solution	Reference
<ul style="list-style-type: none"> • 7.0 wt% H₂SO₄ + 3.0 wt% HCl + 1.0 wt % CuCl₂ + 1.0 wt% FeCl₃ (green death solution) 	Jason Wilson ^[42]
<ul style="list-style-type: none"> • 4.0 wt% NaCl + 0.1 wt% Fe₂(SO₄)₃ + 0.021M HCl (Yellow death solution) 	Larry Paul ^[30]
<ul style="list-style-type: none"> • 2.16M H₂SO₄ + 0.35M HCl (60 °C) 	D. C. Agarwal ^[43]
<ul style="list-style-type: none"> • 60 % H₂SO₄ + 0.5 % HCl + 0.1% HF + 0.1 % HNO₃ (70 °C) 	E. Shoemaker ^[44]

2.4 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 용접과 내식특성

2.4.1 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 개발

스테인리스강은 철(Fe)에 약 11% 이상의 크롬(Cr)을 넣어서 녹이 잘 슬지 않도록 만들어진 강으로써 1904년에 프랑스의 금속공학자인 Leon Guillet가 현재 스테인리스강의 조성인 저탄소 Cr 합금에 관한 일련의 연구발표를 행한 것이 시초이다. 이 강은 현재 그 구조 조직에 따라 페라이트(ferrite), 마르텐사이트(martensite) 스테인리스강으로 불리고 있다. Leon Guillet는 1906년 Cr-Ni계 합금의 기본적인 특성과 Fe-Ni-Cr합금에 관한 연구발표를 함으로써 오늘날의 오스테나이트(austenite)계 스테인리스강이 출현하게 되었다^[47-48].

오스테나이트 스테인리스강은 가장 널리 사용되는 합금으로 18%Cr-8%Ni 강을 기본으로 발달하였다. 특히, 이것은 내식성, 가공성 및 용접성 등이 일반적인 스테인리스강 중에서 가장 뛰어나고 저온환경 중 충격치의 열화가 없어 저온용 재료로서도 유용하다. 또한 고온환경 중 내산화성 및 고온 특성이 우수하므로 내열강으로서도 사용된다. 한편, 이것은 염화물 분위기 중 공식(pitting) 및 틈부식(crevice corrosion)에 취약하고, 인장 응력 하에서 취성과 파괴가 유발되는 응력부식 균열(stress corrosion cracking, SCC)에 민감하여 사용범위가 제한되고 있다. 그러나, 이러한 단점은 이와 같은 열악한 환경에도 재료 특성을 유지할 수 있는 새로운 오스테나이트 스테인리스강 개발의 원동력이 되었다.

슈퍼오스테나이트 스테인리스강은 몰리브덴(Mo) 및 질소(N) 함량을 증가시켜 앞선 단점을 보완하여 만들어진 재료이다. 즉 이것은 Cr(19~25 wt%), Mo(4~7 wt%) 및 N(0.18~0.6 wt%)의 높은 원소 함량으로 보호성이 뛰어난 부동태 피막을 형성하여 공식 및 틈 부식에 대한 저항성이 일반적인 오스테나이트 스테인리스강 보다 우수하다. 그러므로 이것은 현재 내식성이 가장 중요한 요소로 작용될 수 있는 석유화학, 해양플랜트, 제지산업 및 담수화 등의 설비 재료로써 널리 사용되고 있다.

2.4.2 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 내식특성

오스테나이트 스테인리스강은 염화물 환경뿐만이 아니라 황산 및 질산과 같은 다양한 환경에서의 내식특성에 대한 요구사항을 충족시키기 위해 새롭게 개발되고 있다. 특히, 슈퍼오스테나이트 스테인리스강은 면심입방격자(face centered cubic lattice, FCC) 결정구조를 가진 오스테나이트 조직으로 이루어진 합금으로써 염화물이 포함된 각종 가혹한 환경 중 공식과 틈 부식은 물론 응력부식 균열에 대한 저항성이 매우 우월하다.

(1) 공식 및 틈부식 특성

공식과 틈 부식에 대한 저항성은 원소조성을 통해 구해지는 공식저항당량지수(pitting resistance equivalent number, PREN), 임계공식온도(critical pitting temperature, CPT) 및 임계틈부식온도(critical crevice temperatures, CCT) 시험방법을 통해 확인할 수 있다.

공식저항당량지수는 Konrad Lorentz에 의해 도입된 개념으로 인공 해수환경에서의 공식과 틈 부식 경향이 Cr과 Mo의 합금원소 비율과 식 (2.19)과 같은 선형적 관계에 있음을 나타낸다^[49]. 그 후 계속된 연구에 의해 질소(N)가 내식성에 미치는 효과도 높이 평가하여 그 상수를 30으로 적용한 식 (2.20)로 발전하였다. 일반적으로 공식저항당량지수가 크면 클수록 공식 및 틈부식 저항성이 높다. 여기서 공식저항당량지수가 30이상일 경우에는 해안지역에서의 사용이 가능하고, 40이상일 경우에는 원자력 발전소 탈황설비 해수설비 및 화학 설비 등의 고내식 환경에서 사용될 수 있다.

$$PREN = \%Cr + (3.3 \times \%Mo) + (16 \times \%N) \dots\dots\dots (2.19)$$

$$PREN = \%Cr + (3.3 \times \%Mo) + (30 \times \%N) \dots\dots\dots (2.20)$$

임계공식 및 틈부식 온도는 각각의 시험 환경 중 공식 및 틈부식이 발생하는 최소 온도로 정의된다^[59-60]. ASTM G48 시험방법에 의거하여 6 % 염화 제2철

용액에 시험편을 노출 시키고 공식이 발생할 때까지 온도를 점진적으로 증가 시켜서 대상 시험편간의 공식 저항성을 상호 비교할 수 있다. **Table 2.2**는 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강과 탈황장비 시설에 적용되는 다른 합금 재료의 임계 공식 및 틈부식 온도 그리고 공식저항당량지수와 관계의 관계를 비교 한 것이다^[51]. 이것을 통해, 슈퍼오스테나이트 스테인리스강은 임계 공식 및 틈부식에 대한 저항성이 니켈계 합금에 근접함을 알 수 있다. 또한 공식저항당량지수가 크면 클수록 임계 공식 및 틈 부식에 대한 저항성이 높은 것을 알 수 있다.

Table 2.2 Effect of pitting resistance equivalent number (PREN) on critical crevice temperatures (CCT) and critical pitting temperature (CPT) in an acidified 6 % ferric chloride solution

Classification	Alloy	PREN	CCT (°C)	CPT (°C)
Austenitic stainless steel	UNS S30400	19.0	< 0.0	15.0
	UNS S31603	25.0	< 0.0	20.0
	UNS N31700	31.0	20.0	52.5
Duplex stainless steel	UNS N08904	35.0	12.5	37.5
	UNS S32305	36.0	30.0 ~ 35.0	70.0
Super austenitic stainless steel	UNS N08367	47.5	35.0	70.0
Nickel based alloy	UNS N06625	47.5	30.0 ~ 35.0	> 85.0

(2) 응력부식균열 특성

응력부식균열(stress corrosion cracking)은 인장응력상태 하에서 금속재료가 부식성 분위기에 노출 될 때 발생된다. 일반적으로 응력부식 발생 조건 중의 금속재료는 그 표면의 부식 진행속도가 매우 느린 것처럼 보이지만 미세한 균열이 금속 내부에서 발생하고 전파되어 설계 강도보다 더 낮은 응력에서 파괴되는 경향을 갖는다.

특히, 오스테나이트 스테인리스강의 경우 응력부식균열이 50 ℃ 이상의 염화물 환경에 노출되면 더욱 심해진다. 이러한 문제를 개선하기 위해 다양한 종류의 선행 연구들이 진행되어 왔다. 그 중, Fig 2.6은 Ni 함량과 응력부식균열 발생시간 간의 상관관계를 나타낸 자료이다^[52]. 이것에 의하면 슈퍼오스테나이트 스테인리스강은 일반적인 오스테나이트와 듀플렉스 스테인리스강보다 높은 Ni 함량으로 인해 보다 양호한 응력부식균열 저항성을 가지고 있음을 확인할 수 있다. 즉, 염화물 환경에 노출된 오스테나이트 강은 Ni 함량을 증가시켜 응력부식균열에 대한 저항성을 개선할 수 있다.

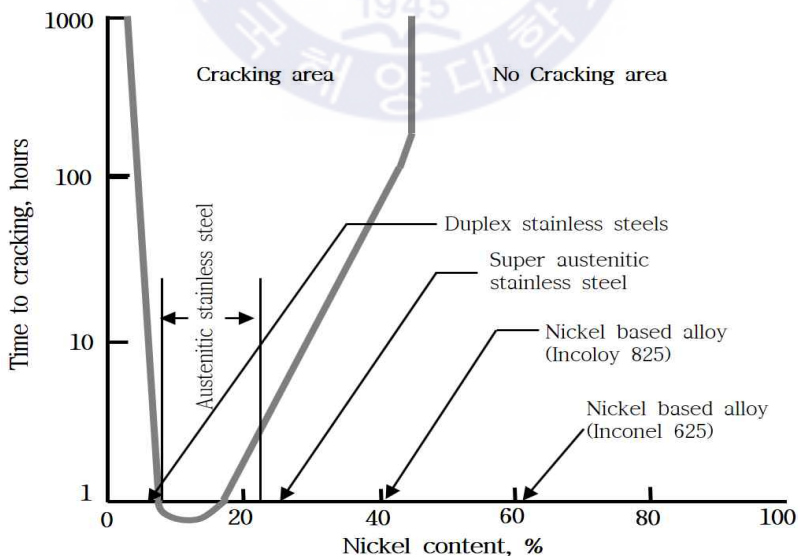


Fig. 2.6 Stress corrosion cracking of Fe-Cr-Ni Alloy in boiling 42 % magnesium chloride

2.4.3. 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 용접특성

슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 용접특성(weldability)은 오스테나이트 스테인리스강과 거의 동일하며 매우 우수한 것으로 알려져 있다. 오스테나이트 스테인리스강의 용접 특성은 일반적으로 탄소강에 비해 낮은 용융 온도와 $\frac{1}{3}$ 정도의 열전도도(thermal conductivity) 그리고 1.5배의 열팽창계수 (thermal expansion coefficient)를 갖고 있다^[53].

또한 오스테나이트 스테인리스강의 용접시 나타나는 고온 균열은 입계 및 주상정의 경계에 발생하는 균열로서 용접금속이 액체에서 고체로 응고하는 고온 영역에서 주로 발생한다. 이것은 또한 용착 금속 안에 발생하는 균열 이외에 모재의 열영향부에서도 발생한다. 한편 용접균열은 모재 및 용가재의 화학성분, 조직, 용접법, 피복제의 종류, 이음부의 형상 및 구속도(intensity of restraint)에 영향을 받을 수 있다. 특히 슈퍼 오스테나이트 스테인리스의 경우에는 높은 Ni 함량으로 인해 조직이 오스테나이트 구조만으로 이루어져 고온 균열(hot cracking) 저항성이 취약한 것으로 보고되고 있다^[54-56]. Kooksoo Bang에 의한 고온균열 연구 결과에 의하면, 슈퍼오스테나이트 스테인리스강 용접부에 응력이 가해질 경우에 일반적인 오스테나이트 스테인리스강보다 균열에 대한 저항성이 더 낮은 것으로 확인되었다^[57]. 이러한 문제를 방지하기 위해서는 용접시 입열량을 1.0~1.5 kJ/mm 이하로 조정하고 층간온도(interpass temperature)를 100 °C 이하로 유지하는 것이 유리한 것으로 알려져 있다^[58]. 또한 이것은 면심입방격자 구조의 오스테나이트 조직으로만 이루어져 용접 후 고온에서 용질원소의 고상 확산이 느리게 진행되며 응고시 입계 예민화 현상 및 응고편석을 야기 할 수 있다^[59]. 특히, 이것은 Mo의 경우 분배 계수 (partition coefficient)가 1이하이므로 용접 후 상온으로 응고 중 입계경계(grain boundaries)나 아경계(subgrain)쪽에서 응고되고 경계의 가운데는 Mo가 걸뺐되는 구역이 발생된다^[60]. 이러한 걸뺐 영역에는 공격적인 이온 침입을 억제하여 내식성에 중추적인 역할을 하는 몰리브덴산염(MoO_4^{2-}) 이온층 형성이 억제되어 슈퍼오스테나이트 스테인리스강 내식특성이 크게 저하된다^[60-61]. 따라서 일반적으로 슈퍼오스테나이트 스테인리스

강 용접시에는 이러한 현상을 고려하여 9%이상의 높은 Mo 함량을 가지는 용가재 사용이 권장된다^[62].

이상과 같이 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강에 대한 용접 기술 연구는 기존 오스테나이트 스테인리스강과 큰 차이 없이 아직 충분하지 않은 상태이다. 이것에 대한 연구는 주로 용접 공정 변수 제어를 통한 희석률(dilution)^[28], 미세조직 제어^[64] 및 델타-페라이트(δ -ferrite) 형성에 따른 내식성관계 등이 보고되고 있다.



제 3 장 실험 방법

3.1 사용재료 및 시험편 제작

본 실험에서는 용접용 모재로써 슈퍼오스테나이트 스테인리스강인 UNS N08367을 사용하였다. 여기서 용가재는 용접 후 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 내식성을 유지하기 위해 선호되는 약 9 %의 Mo을 포함한 ERNiCrMo-3와 비교재로 ERNiCrMo-4를 사용하였다. 이 용가재들은 모두 모재보다 공식저항당량지수가 높다. **Table 3.1**은 사용한 모재 및 용가재의 화학조성 및 공식저항당량지수를 나타낸다.

시험편 제작을 위해 모재는 300 mm × 300 mm × 4 mm 크기로 절단한 후 GTAW(gas tungsten arc welding) 열원 진행 중에 용가재를 공급하며 용융시켜 **Fig. 3.1**과 같이 맞대기 용접 (butt welding)하였다. 시험편 제작시 루트간격(root gap)은 2 ~ 3mm, 개선각(groove angle)은 60°로 정하였다. **Table 3.2**는 이에 대한 용접조건을 나타낸다. 이때 사용한 실드가스는 99.999 % 순도의 Ar(아르곤)이었다. 또한 입열량을 각각 6.4 및 3.8 kJ/cm로 하여 투패스(two pass) 용접하였다.

Table 3.1 Chemical Composition and pitting resistance equivalent number for specimens

Material	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	N	Fe	others	PREN
UNS N08367 (base metal)	0.01	0.3	0.7	20.6	6.4	24.5	0.2	bal	Cu : 0.53 P : 0.01 S : 0.01	48.7
ERNiCrMo-3 (filler metal)	0.14	0.08	0.03	22.2	8.7	63.8	-	-	Nb: 3.36	50.8
ERNiCrMo-4 (filler metal)	0.01	0.04	0.5	15.8	16.0	57.6	-	5.9	W: 3.67	68.6

※ PREN ; pitting resistance equivalent number

Table 3.2 Welding parameters for GTAW process

Welding process		Current (A)	Voltage (V)	Speed (cm/min)	Heat input (kJ/cm)	Shield gas
GTAW	Fisrt pass	105	8.5	8.25	6.4	99.999 % Ar
	Second pass	110	8.5	14.6	3.8	

※ GTAW ; gas tungsten arc welding

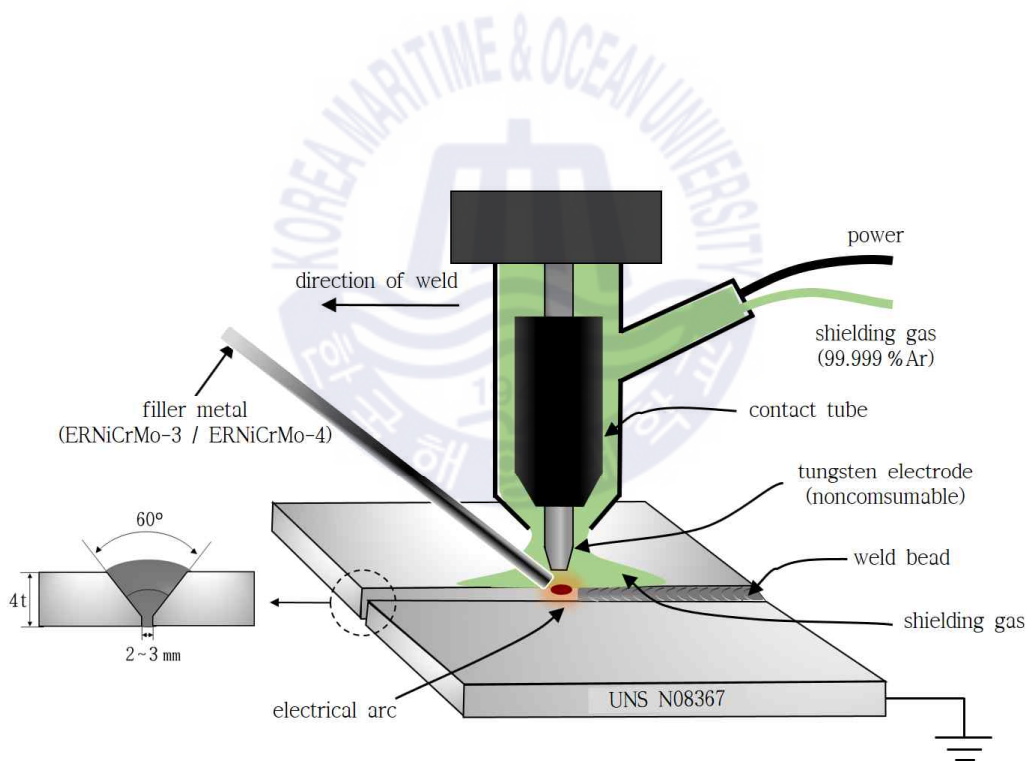


Fig. 3.1 Schematic of a gas tungsten arc welding system

3.2 재료 분석 평가

3.2.1 미세조직 관찰

본 실험의 각종 용접 조건에 따라 제작한 재료들의 미세조직은 주로 광학현미경(OM, optical microscope, Epiphot 300, Nikon)과 주사전자현미경(FE-SEM, field emission scanning electron microscope, MIRA 3, Tescan Czech)을 이용하여 관찰하였다. 여기서 조직 관찰을 위한 시험편은 사포(sand paper)로 2,000 grit까지 연마하고 1 μm 입자의 다이아몬드 분말 (diamond paste)을 이용하여 경면 연마 한 후 증류수로 초음파 세척 하였다. 에칭은 ASTM A262-Practice A에 의거하여 10 wt% 옥살산(oxalic acid 100 g + distilled water 900 ml)용액을 이용하였다^[65]. 그리고 이것을 에칭 후 증류수에서 초음파 세척하여 표면의 이물질을 제거하였다.



(a) OM



(b) FE-SEM

Fig. 3.2 Photographs of (a) OM and (b) FE-SEM

3.2.2 화학 조성 분포 분석

본 실험에서 제작한 용접 금속 내 미세조직의 원소 조성성분(qualitative analysis) 및 함량(quantitative analysis)은 확인하기 위해 주사현미경에 장착된 EDS(energy dispersive x-ray spectroscopy)를 이용하여 분석하였다.

3.2.3 인장강도 시험

여기서는 용가재 종류에 따라 다르게 형성된 미세조직과 인장강도(tensile strength), 항복강도(yield strength), 연신율(elongation) 및 단면수축률(reduction area)의 상관관계를 확인하기 위하여 인장강도 시험하였다. 본 시험편은 ASTM E8E8M-16a에 의거하여 Fig. 3.3에 나타낸 바와 같이 제작하고, ASTM A370에 의거하여 유압식 만능재료시험기를 이용해 시험·평가하였다.

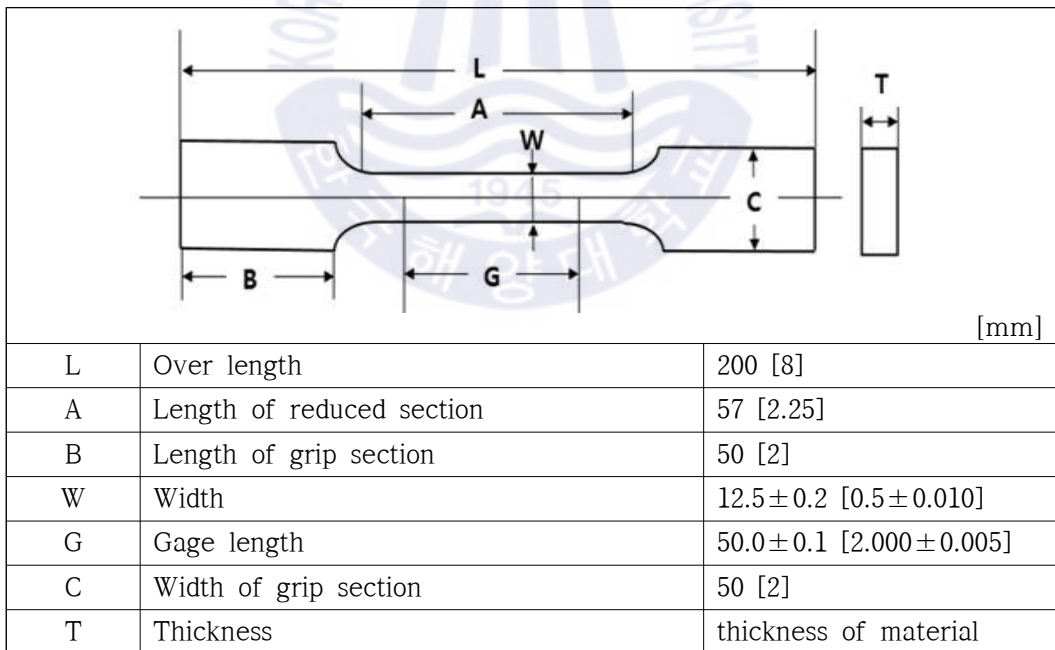


Fig. 3.3 Schematic diagram of specimen for tensile strength test

3.3 내식특성 평가시험

3.3.1 전기화학적 재활성화 분극 시험

여기서는 용가재 성분에 따라 용접부 예민화 현상에 미치는 영향을 확인하기 위해 전기화학적 재활성화 분극시험(double loop-electrochemical potentiostat reactivation, DL-EPR)을 진행하였다. 전기화학적 재활성화 분극시험은 용접부의 예민화도(degree of sensitization)를 정량적으로 평가할 수 있는 전기화학적 시험 방법으로 ASTM G108-94에 의거하여 진행하였다^[66-69].

본 시험에 사용한 시험편은 피복된 동선(copper wire)을 경납(95Pb-5Sn)에 의해 접합 후 에폭시수지로 마운팅 하였다. 그 후 이 시험편을 시편은 사포로 2,000 grit까지 연마하고 1 μm 입자의 다이아몬드 분말을 이용하여 최종 연마한 후 증류수로 초음파 세척하였다. 본 시험편은 용접부, 열영향부 및 모재 모두 1.0 cm^2 면적 내에 포함시킨 것을 노출하여 제작되었다.

본 재활성화분극 시험용액은 일반적으로 ASTM G108-94에 의거하여 황산(H_2SO_4)과 티오시안칼륨(KSCN)을 이용한 0.5M H_2SO_4 + 0.01M KSCN 혼합용액으로 규정되어있다. 그러나 이 시험 조건은 일반적인 스테인리스강에는 적합하지만 고합금 강종에 적용하기에 적합하지 않은 것으로 보고되고 있다. 이와 같은 경우에 따른 많은 산행연구에서는 **Table 3.3**와 같이 재료 종류별에 시험 용액 종류 및 농도를 변화시켜 예민화도를 평가하고 있다. 이를 바탕으로 본 논문에서는 25 $^{\circ}\text{C}$ 에서 2M H_2SO_4 + 3M HCl + 0.01M KSCN의 시험용액을 준비·사용하였다^[9]. 또한 시험 전에는 용액 중 존재할 수 있는 용존 산소를 제거하기 위해 30분 동안 고순도 질소(N_2) 가스를 주입해 탈기하였다.

본 연구에서는 Gamry사의 Interface 1,000 potentiostat를 사용하여 3 전극 전위시험으로 진행하였다. 본 시험용 3전극 셀(cell)의 작동전극(working electrode), 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)은 시험편 고밀도 탄소봉(C) 및 포화카로멜(saturated calomel electrode, SCE) 전극을 각각 연결·사용하였다.

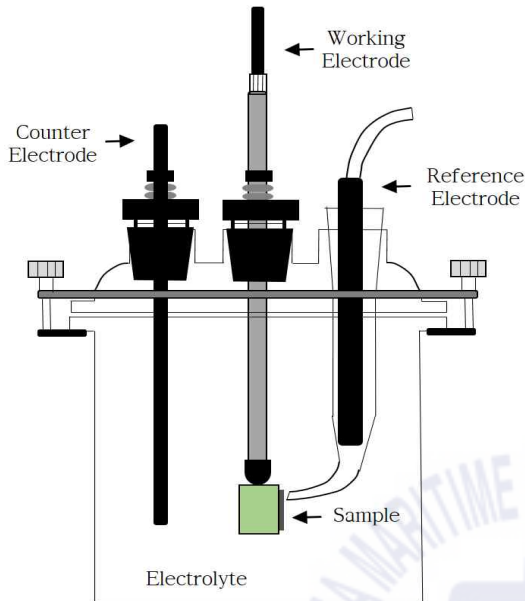
본 시험은 시험편을 장착하여 시험 용액 중 설치 및 침지한 후 시험편 표면에 형성된 산화물이나 불순물을 제거하기 위하여 음극 전위를 약 10분간 인가하여 강제 환원하고 약 10분간 개회로전위(open circuit voltage; Eocp) 상태에서 부식전위가 회복되도록 하여 실시하였다.

여기서 분극 전위의 주사는 1.67 mV/sec의 주사속도(scan rate)로 개회로 전위를 기준으로 -50 ~ 300 mV/SCE까지 활성화영역과 부동태영역을 정주사한 후 다시 개회로전위 기준 -50 mV/SCE까지 동일한 속도로 역주사하여 전위의 변화에 따른 전류 변화를 기록하였다. Table 3.4 및 Fig. 3.3은 본 전기화학적 재활성화 분극 시험의 측정 조건 및 모식도를 각각 나타낸다.

여기서는 이 시험을 통해 구한 활성화전류밀도(activation current density; I_a)와 재활성화전류밀도(reactivation current density; I_r)의 비율 값(I_a/I_r)을 백분율로 나타내며 예민화정도에 따른 입계부식 저항성을 평가하였다. 또한 본 시험 이후에는 FE-SEM을 이용하여 표면부의 입계부식 정도를 ASTM A262에 규정된 분류기준에 따라 Fig. 3.5와 같이 3단계(step, dual, ditch)로 나누어 확인하였다^[65].

Table 3.3 Type of DL-EPR solution according various stainless steels

Material	Test solution	Temp. (°C)	Reference
Super 304H	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN	25	Bai et al. ^[70]
UNS S32750	2M H ₂ SO ₄ + 1.5M HCl	30	Hong et al. ^[71]
LDX2101	0.5M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN	30	Gao et al. ^[72]
7MoPLUS	2M H ₂ SO ₄ + 0.01M KSCN + 0.5M NaCl	25	Lo et al. ^[73]
UNS S32654	2M H ₂ SO ₄ + 3M HCl + 0.01M KSCN	25	S. Zhang et al. ^[74]



(a) three-electrode corrosion cell



(b) DL-EPR test


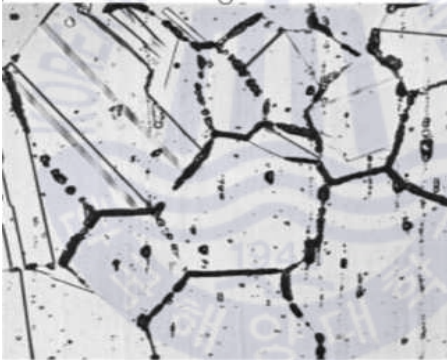
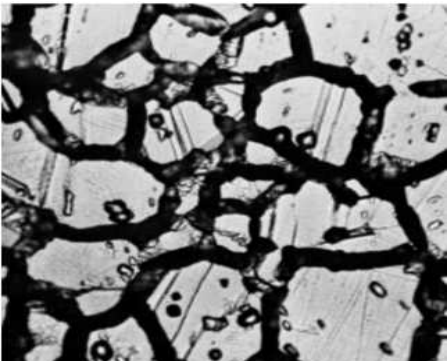
Fig. 3.4 Schematic diagram of three-electrode system

Table 3.4 Conditions of DL-EPR test

Items	Conditions
Counter electrode	SCE(saturated calomel eletrode)
Reference electrode	C(carbon)
Initial voltage	0.05 mV/ocp
Final voltage	0.3 mV/SCE
Scan rate (mV/SCE)	1.67
Solution	2M H ₂ SO ₄ + 3M HCl + 0.01M KSCN
Temperature (°C)	25

※DL-EPR ; double loop-electrochemical potentiostat reactivation

Table 3.5 Classification of etch structures by ASTM A262

Classification		Picture	Structure
1	Step		Step only between grains, no ditches at grain boundaries
2	Dual		Some ditches at grain boundaries in addition to step, but no single grain completely surrounded by ditches
3	Ditch		One or more grains completely surrounded by ditches

3.3.2 탈황장비 모사 환경 중의 자연전위 거동

여기서는 시험재료가 탈황설비 모사 환경 중 얼마나 오랫동안 부동태 피막을 안정적으로 유지할 수 있는지 확인하기 위하여 자연전위거동을 측정했다. 이 시험은 시험편에 부동태 피막이 생성될 수 있는 부동태 영역의 전위로 분극인가하여 피막을 형성하고 개회로전위에서 재활성화시간(reactivation time; τ)인 평형전위에 도달하는 시간에 따라 피막의 안정성을 비교-판단할 수 있다.

본 시험편은 피복된 동선에 경납을 이용하여 접합 후 에폭시 수지로 마운팅하여 제작하였다. 그리고 이 시험편은 사포로 2,000 grit까지 연마하고 1 μm 입자의 다이아몬드 분말로 최종 연마한 후 증류수로 초음파 세척하였다. 이때 시험편은 1.0 cm^2 만 노출시키고 나머지는 내산테이프를 사용하여 절연-차폐하였다. 탈황장비 환경 중 시험재료의 부동태 피막 안정성을 확인하기 위한 시험용액은 0.2M H_2SO_4 + 0.4M HCl + 0.06M FeCl_3 + 0.07M CuCl_2 성분의 탈황장비용 모사 부식시험 용액 (green death solution)을 사용하였다^[77].

또한 본 시험은 실험장치에 장착 후 표면에 존재하는 산화물 및 불순물의 영향을 제거하기 위해 -600 mV/SCE에서 10분간 강제 환원분극 시켰다. 그 후, 부동태 전위 영역인 +500 mV/SCE의 전위에서 약 1시간 동안 인가한 후 개방전위 모드로 변환하여 전위의 변화 거동을 확인하였다.

3.3.3 전기화학적 동전위분극 시험

여기서는 모사 탈황설비 환경에서 침지시간에 따른 내식특성의 변화를 확인하고자 1 시간 및 24 시간 동안 침지 후 전기화학적 동전위분극 시험 (potentiodynamic polarization)에 의해 평가하였다. 본 시험은 ASTM G-61에 의거하여 진행하였다^[74].

본 시험편은 피복된 동선에 경납을 이용하여 접합하고 에폭시 수지로 마운팅하여 제작하였다. 또한 그 시험편은 사포로 2,000 grit까지 연마하고 1 μm 의 다이아몬드 분말을 이용하여 최종 연마 한 후, 증류수로 초음파 세척하였다. 이때 이 시험편을 용접부, 열영향부 및 모재를 모두 1.0 cm^2 면적하의 포함하여 노출시키고 시험하였다. 본 시험은 전술한 바와 같은 탈황장비용 모사 부식 시험용액 (green death solution)을 사용하여 노점 부식이 가장 발생되기 쉬운 60 $^{\circ}\text{C}$ 온도에서 탈기 없이 진행하였다^[5].

본 시험의 장비는 Gamry 사의 Interface 1000 potentiostat를 사용하였다. 시험을 위한 3전극 셀(cell) 용 작동전극(working electrode), 상대전극(counter electrode) 및 기준전극(reference electrode)은 시험편, 고밀도 탄소봉 및 포화카로멜(saturated calomel electrode, SCE) 전극을 각각 사용하였다. 본 동전위 분극시험은 1.67 mV/s 의 주사 속도에서 개회로전위를 기준으로 -100 mV/SCE 에서 진행하였다.

3.3.4 임계 공식온도 시험

본 실험에서는 시험 용액 중 온도에 따른 시험편의 공식저항성을 평가하기 위해 임계공식온도 시험(critical pitting temperature, CPT)을 진행하였다. 시험편은 ASTM-G45에 의거하여 용접부가 포함되도록 $26.0 \times 26.0 \times 4.0$ mm 크기의 형상으로 절단하여 제작하였다^[76]. 그 후 이것을 사포로 240 grit 까지 연마한 후, 에틸알코올로 초음파 세척하였다. 그리고 그 시험편은 탈황장비용 모사 부식시험용액($2.2\text{M H}_2\text{SO}_4 + 0.4\text{M HCl} + 0.06\text{M FeCl}_3 + 0.07\text{M CuCl}_2$) 중 침지하여 30°C 부터 $5^\circ\text{C} / 24\text{ h}$ 간격으로 온도를 상승시켜가며 실험하였다. 이때 사용 용액은 24시간마다 교환하였다. 이와 같은 침지 시험법을 통한 임계공식온도는 시험편의 무게감량이 0.001 g 이상 또는 공식깊이가 0.025 mm 이상으로 측정된 경우의 최소 온도로 정의하였다.



3.3.5 탈황장비 모사환경 중 침지시험

본 시험에서는 탈황장비 모사 환경 중 시험편을 침지시켜서 그 침지시간에 따른 내식특성을 시험 평가하였다. 여기서 시험편의 제작 및 준비는 40.0 × 30.0 × 4.0 mm 크기로 절단된 시험편을 600 grit 사포로 모서리 절단면을 연마하고 아세톤으로 세척한 후 중량을 0.1 mg 범위에서 측정하였다. 탈황장비 환경을 모사하기 위해 탈황설비용 모사부식시험용액을 사용하였다. 시험편은 60 ℃ 에서 120시간 침지한 후 부식에 의한 무게 감량변화를 측정하고 식 (3.1)과 같이 평가하였다. Fig. 3.5는 침지시험 전경을 나타낸다.

$$Corrosionrate(mm/year) = \frac{87.6 \times \Delta W}{A \times \rho \times H} \dots\dots\dots (3.1)$$

상기 식에서 ΔW 는 무게 감량(mg), A는 표면적(mm²), ρ 는 밀도(g/cm³) 그리고 H는 침지시간(h)을 나타낸다.



(a) constant-temperature water bath



(b) immersion tester

Fig. 3.5 Photograph of immersion test in green death solution

제 4 장 실험결과 및 고찰

4.1 용가재 조건별 GTAW 용접한 재료의 조직 및 강도 특성분석

4.1.1 용가재 종류별 용접한 재료의 미세조직관찰 결과

ERNiCrMo-3 및 ERNiCrMo-4 용가재의 종류에 따라 GTAW(gas tungsten arc welding) 열원에 의해 용접한 재료 부위의 미세조직 관찰 사진을 Fig. 4.1 및 4.2에 각각 나타냈다. 우선 이 결과에 의하면, GTAW 용접에 의거하여 제작한 두 종류의 시험편들에서는 용접결함(weld defects) 경향은 관찰되지 않았다. 또한 여기서 용접-제작한 시험편들은 그 미세구조가 응고 과정 중 조성적 과냉도(constitutional supercooling)의 정도에 따라 셀(cellular)형, 주상(columnar)형, 등축 수지상(equiaxed dendrites)형 및 무 방향성 수지상 형으로 구조로 변화 한다는 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 용접 응고속도 차이로 인해 평형응고가 이루어지지 않고 비평형 응고가 이루어진 것을 확인 할 수 있었다. 이러한 결과를 유발한 조성적 과냉도 차이는 일반적으로 온도구배(temperature gradient)와 고액계면(solidliquid interface)의 성장 속도의 변화에 의해서 발생한다.

Fig. 4.1에서 관찰할 수 있는 바와 같이, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 부위의 표면층(i)의 경우는 용가재의 성분이 대기 중 열확산이 모재 방향으로 빠르게 진행하며 급속 응고가 일어나서 등축 수지상 형태의 구조-조직이 얇게 분포하는 것으로 관찰된다. 한편, 표면층으로부터 멀어질수록 그 용접부(iii)는 주상 및 셀형의 수지상 구조-조직으로 성장하고 있는 모습을 확인 할 수 있었다. 여기서 용합부(ii)에서는 용융선을 따라 부분 용융역 (partially melted zone, PMZ)으로부터 응고 아결정립계(subgrain)가 형성되어 있었다. 이것은 미혼합 영역(unmixed zone)이 용접부와 멀어지면서 형성되어 있음을 추정-확인 할 수 있다. 또한 여기서 다층 용접경계(iv)에서는 선행 패스의 용접 입열의 영향이 지속적으로 가해지면서 넓은 영역의 미혼합 영역이 관찰-확인되었다.

Fig. 4.2에서 나타낸 바와 같이, ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 부위의 용접부 표면층(i)은 ERNiCrMo-3 용가재에 의한 것 보다 넓은 범위에 걸쳐 등축 수지상

구조-조직이 확인되었음은 물론, 동일하게 그 표면층과 멀어질수록 주상 및 셀 형 수지상 구조를 관찰하였다. 또한 여기서 용합부(ii)와 다층 용접경계(iv)에서는 ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 것과 동일하게 미혼합 영역이 존재하는 모습을 확인 할 수 있었다. 그러나 그 영역이 비교적 좁게 분포 형성되어 있다는 것을 관찰할 수 있었다.



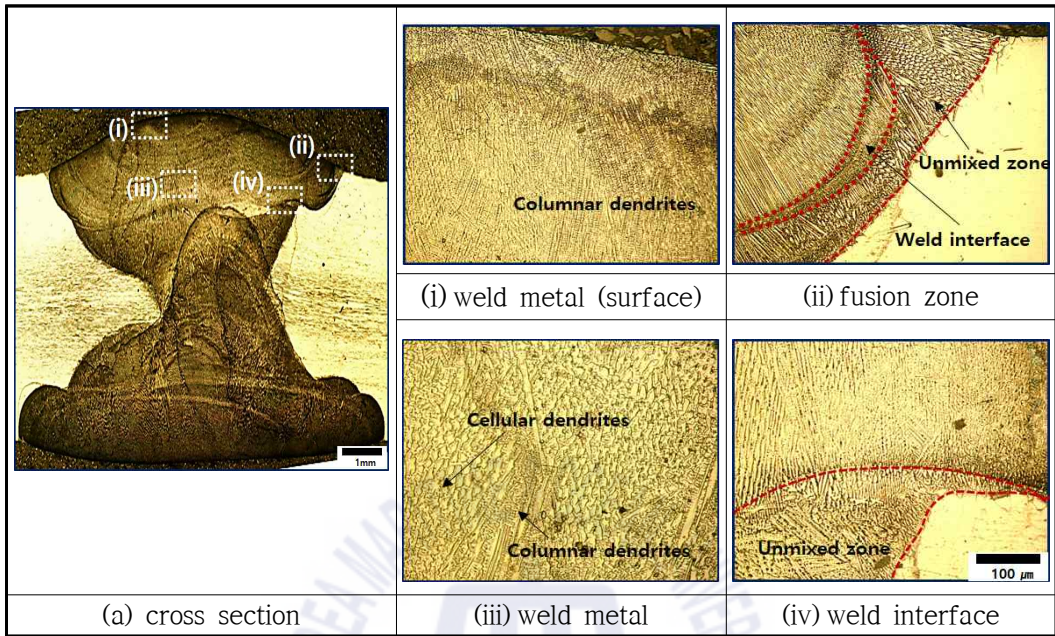


Fig. 4.1 Micrographs of weld joints produced by ERNiCrMo-3 filler metal

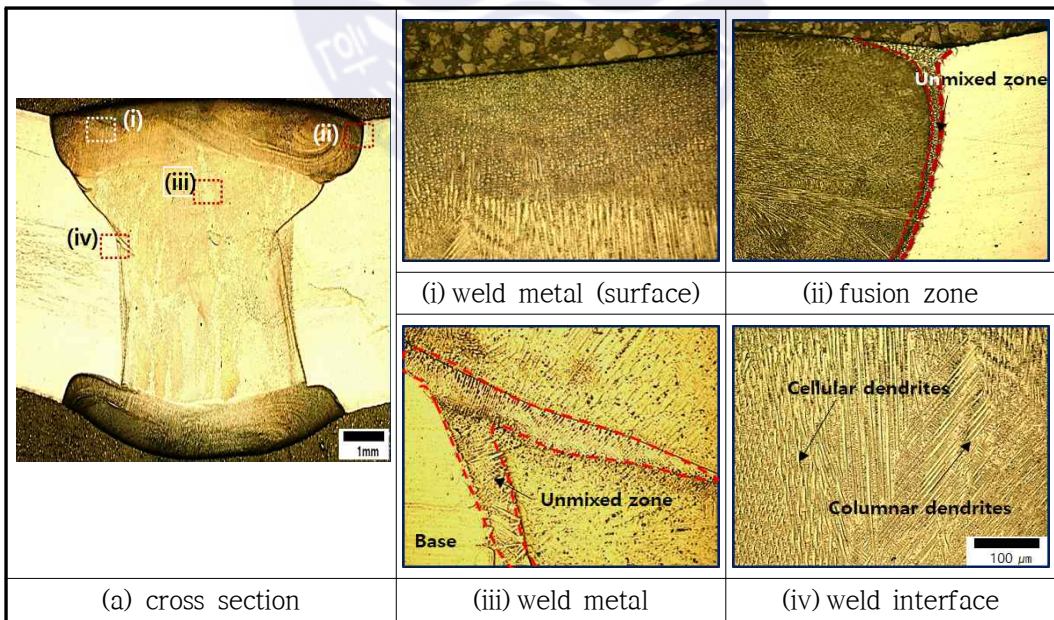


Fig. 4.2 Micrographs of weld joints produced by ERNiCrMo-4 filler metal

4.1.2 용가재 종류별 용접한 재료의 원소조성분석 결과

ERNiCrMo-3와 ERNiCrMo-4 용가재 종류별로 GTAW 용접한 재료 부위에 따른 미세구조와 성분을 SEM/EDAX(energy-dispersive x-ray spectroscopy)를 통해 분석하였다. 그 결과는 Fig. 4.3 및 4.4에 각각 나타내었다. 또한 Table 4.1 및 4.2에서는 그 분석 값을 정리하여 나타내었다. 그리고 Fig. 4.5에서는 이들 결과에 대한 내용을 아래에서 나타낸 분배계수(partition coefficient)에 관한 (4.1)식을 이용하여 응고과정에서 발생하는 원소 간 미세편석(micro segregation) 현상을 정량화하여 나타내었다.

$$K = C \times I / C \times D \dots\dots\dots (4.1)$$

- K : Partition coefficient
- C : The concentration of an element in base metal
- I : The concentration of an element in inter-dendritic region
- D : The concentration of an element in dendritic region

이상의 결과를 종합하면, 용가재 종류에 따라 용접한 재료들은 Mo 함량의 분포가 그 용접 부위의 조직 구조별로 차이가 발생된다는 것을 확인 할 수 있었다. 특히, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우의 용접부와 용합부에서는 Mo과 Nb이 수지상 영역 (dendrite region)과 수지상 사이 (inter-dendrite region)의 영역에서 원소 성분비의 차이가 발생하는 편석현상을 확인 할 수 있었다. 특히, 편석 현상이 발생된 구역에서는 Mo의 함량이 모재 이하로 저하된 영역이 존재하는 것이 확인되었다. 반면, ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 재료는 ERNiCrMo-3의 경우와 유사하게 그 용접부위의 조직구조에 따라 Mo의 조성 차이가 크게 발생되었지만, 그 차이가 ERNiCrMo-3에 비해 현저히 작은 모습을 나타내었다. 또한, 편석현상이 발생된 구역의 Mo 함량이 모재 이하로 저하된 영역은 존재하지 않는 것을 확인 할 수 있었다. 한편 여기서 공통적으로 주목할 점은 두 조건 모두 표면층 가까이에 형성되었던 등축 형 수지상 조직에서 Mo의 원소조성 차이가 크게 발생되지 않았다는 것이다. 이와 같은 현상은 용접 후 상대적으로

냉각속도가 큰 빠른 열확산으로 인해 Mo의 이동-확산이 저지된 결과로 사료된다.

여기서 용가재 종류에 따라 공식저항당량지수가 높은 영향을 주게 되는 Mo의 경우에는 용접부에서 형성된 수지상과 수지상 사이에 다른 원소 대비 높은 농도 차이가 발생되어서 그 조직 상호 간 공식저항당량지수 차이를 현격하게 발생시키는 것으로 판단된다. 따라서 이상과 같은 용접에 따라 발생하는 Mo과 같은 원소 성분의 차이는 결국 용접부 내식성에 큰 영향을 미칠 것으로 사료된다.



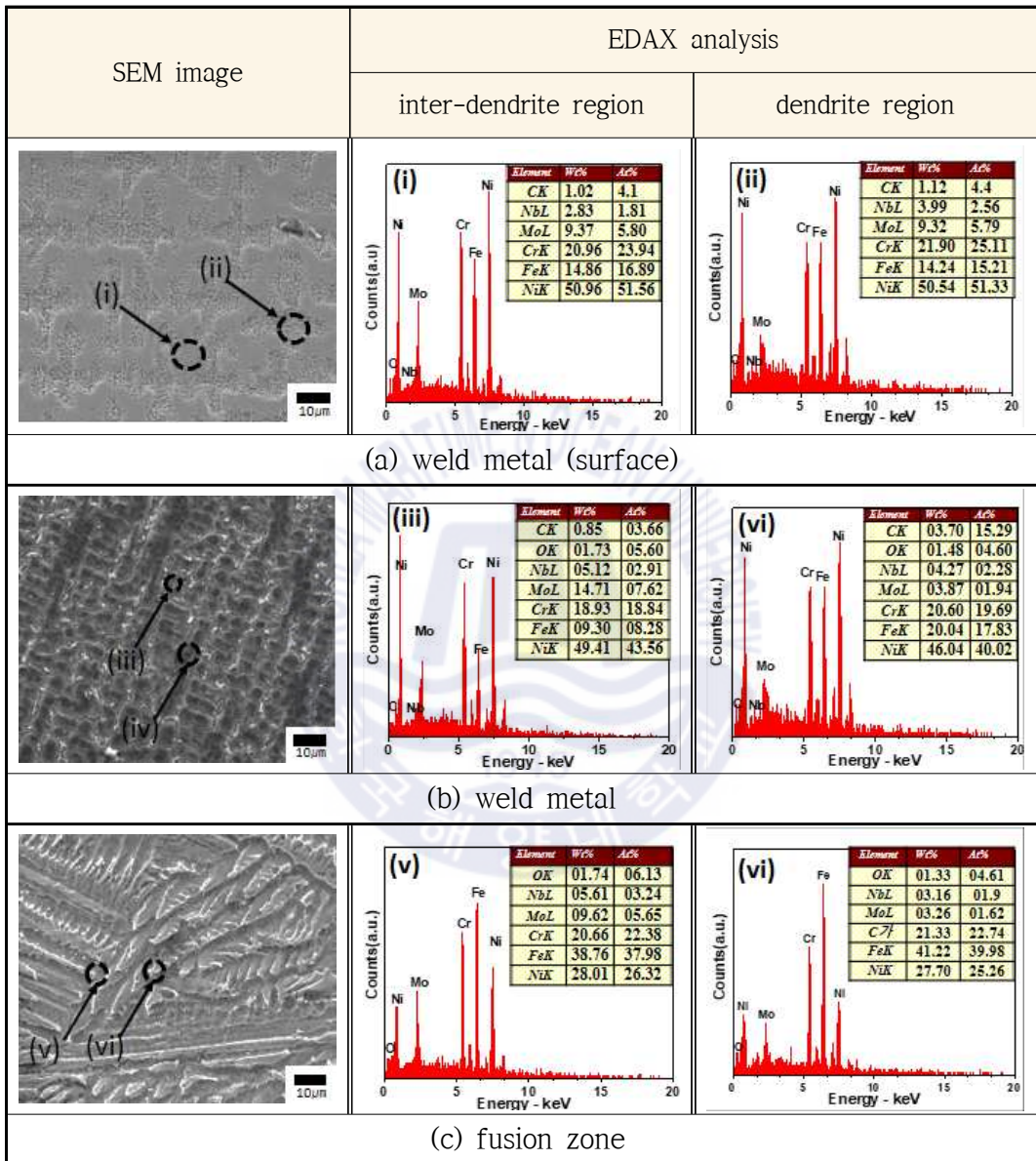


Fig. 4.3 SEM/EDAX analysis of GTAW welded UNS N08367 with ERNiCrMo-3 filler metal for different regions of weldments

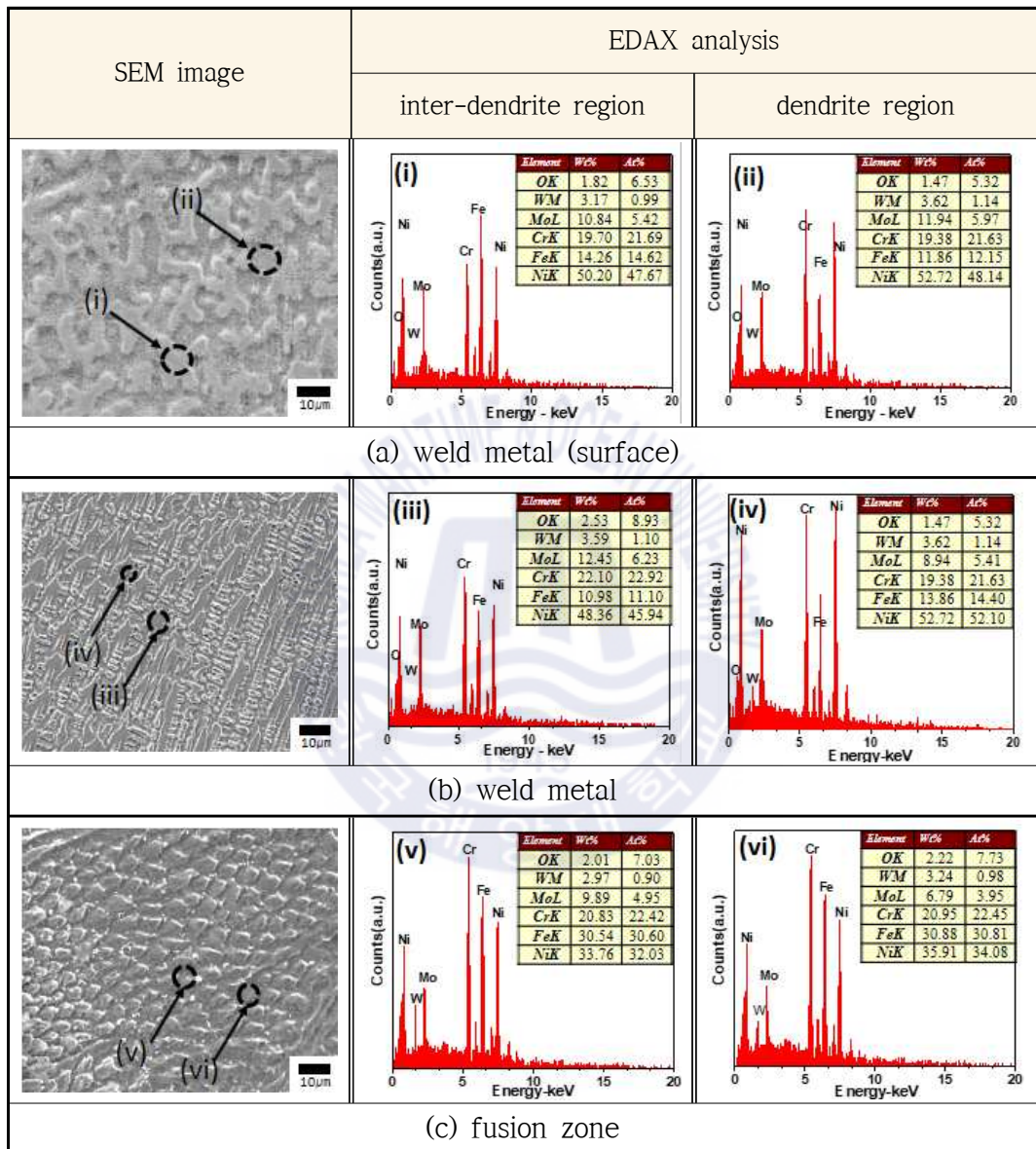


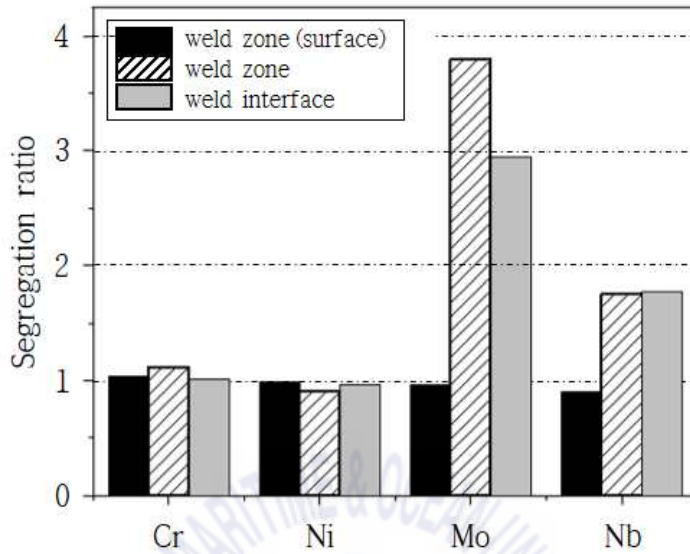
Fig. 4.4 SEM/EDAX analysis of GTAW welded UNS N08367 with ERNiCrMo-4 filler metal for different regions of weldments

Tabel 4.1 EDAX analysis(Wt %) of GTAW welded with ERNiCrMo-3 filler metal

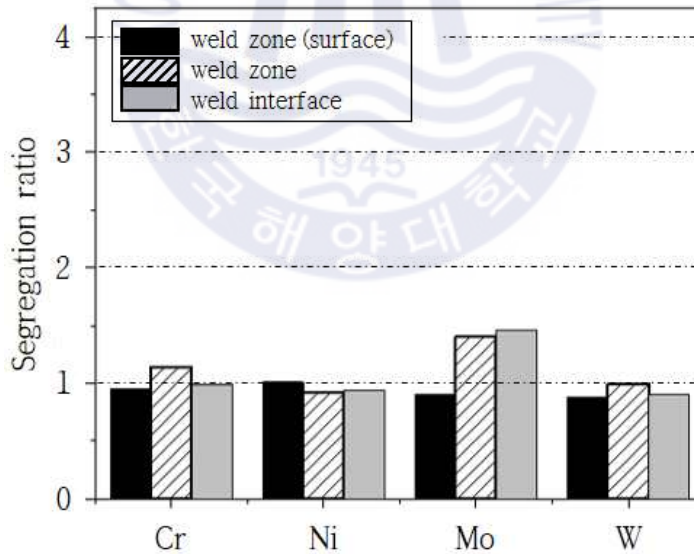
Weld type	Zone	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb
GTAW ERNiCrMo-3	Weld zone (surface) Interdendritic region	50.96	20.96	9.37	14.86	2.83
	Weld zone (surface) dendritic region	50.54	21.90	9.32	14.24	2.56
	Weld zone Interdendritic region	49.41	18.93	14.71	9.30	5.12
	Weld zone dendritic region	46.04	20.60	3.87	20.04	2.90
	Weld interface Interdendritic region	28.01	20.66	9.62	38.76	5.61
	Weld interface dendritic region	27.70	21.33	3.26	41.22	3.16

Tabel 4.2 EDAX analysis(Wt %) of GTAW welded with ERNiCrMo-4 filler metal

Weld type	Zone	Ni	Cr	Mo	Fe	W
GTAW ERNiCrMo-4	Weld zone (surface) Interdendritic region	50.20	19.70	10.84	14.26	3.17
	Weld zone (surface) dendritic region	52.72	19.38	11.94	11.86	3.62
	Weld zone Interdendritic region	48.36	22.10	12.45	10.98	3.59
	Weld zone dendritic region	52.72	19.38	8.94	13.86	3.62
	Weld interface Interdendritic region	33.76	20.83	9.89	30.54	2.97
	Weld interface dendritic region	35.91	20.95	6.79	30.88	3.24



(a) GTAW welded with ERNiCrMo-3 filler metal



(b) GTAW welded with ERNiCrMo-4 filler metal

Fig. 4.5 Distribution partition coefficient (k) of different alloying elements

4.1.3 용가재 종류별 용접한 재료의 인장강도 시험 결과

Table 4.3과 Fig. 4.6에서는 용가재 종류에 따라 GTAW 용접한 재료의 인장강도 시험 결과를 나타낸다. 이 결과를 통해, 용가재 종류별로 용접한 재료에 따라 변화된 미세구조 및 석출물의 형성차이는 강도와 연신율 등과 같은 기계적 특성에 상당한 영향을 미친다는 것을 알 수 있었다. 여기서, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 재료의 경우에는 인장강도시험에 의해 파단된 면이 용접부에서 진전-형성된 것으로 확인된다. 즉 여기서는, 미끄럼 방향(slip direction)으로의 취성파괴 거동 모습인 벽개성 구조(cleavage structure)와 함께 연성파괴 조직인 보조개 구조(dimple structure)가 혼합된 조직구조가 관찰된다. 반면, ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 재료의 경우에는 모재와 용접부에서 각각 파단이 발생하였고, 파단면의 모양은 전형적인 연성파괴 조직 형태인 보조개 구조가 분석-관찰되었다.

특히, 이상과 같은 파단면 관찰 중 주목할 것은 ERNiCrMo-3의 경우에는 미세공극(micro void)과 더불어 다량의 석출물이 형성된 모습을 확인할 수 있다. 이것은 결과적으로 ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 재료의 기계적 특성변화에 영향을 줄 수 있는 요소로 작용하고 있는 것으로 사료된다.

Tabel 4.3 Tensile strength properties of weldments

Condition	ERNiCrMo-3			ERNiCrMo-4		
	trial 1	trial 2	average	trial 1	trial 2	average
Maximun load (N)	36.9	35.9	36.4	37.4	37.1	37.25
Maximun tensile strength (Mpa)	823.8	793.0	808.4	812.5	828.7	820.6
Yield strength (Mpa)	469.2	454.6	461.9	472.9	489.8	481.3
Elongation (%)	30.4	30.3	30.3	34.5	35.9	35.3
Fraction zone	weld zone			weld zone / base metal		

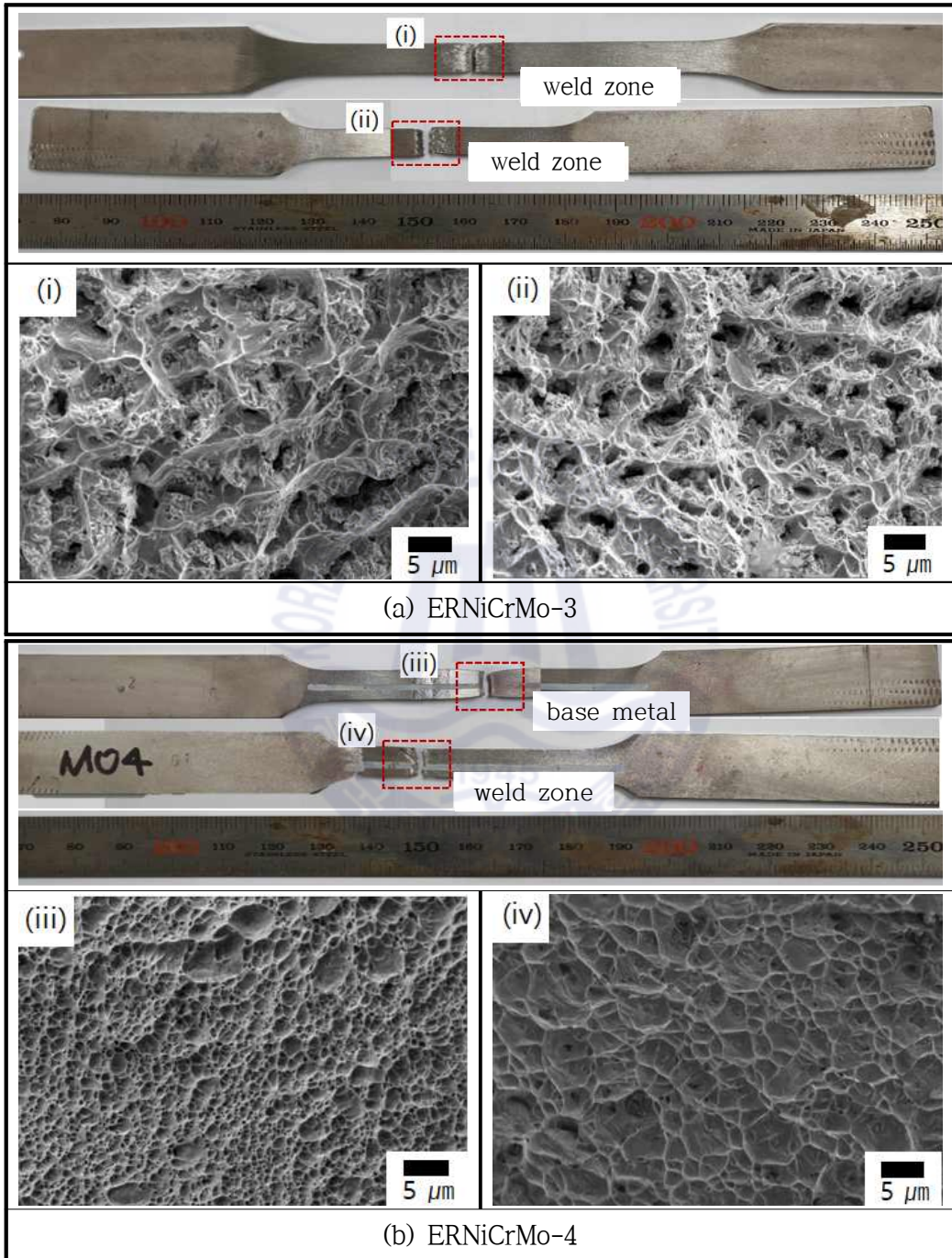


Fig. 4.6 Photographs of the fractured tensile strength test

4.2 용가재 조건별 제작한 GTAW 용접부의 내식특성 평가

4.2.1 용접 재료의 전기화학적 재활성화분극 시험결과

여기서는 용가재 종류에 따라 용접부 예민화현상과 입계부식에 미치는 영향을 전기화학적 재활성화분극 (double loop-electrochemical potentiostat reactivation, DL-EPR)시험을 통해 확인하였다. Fig. 4.7에 그 결과를 도식하였다. 또한, Table 4.4에서는 이들 결과에 대한 내용을 아래의 식 (4.3) 이용하여 용접부에 발생하는 예민화 현상을 정량화하여 산출하였다. 이를 통해서 구해진 예민화정도(degree of sensitivation)는 조성분포, 조직구조의 형태, 침전물 존재 및 양과 같은 요소에 밀접한 연관관계를 가지고 있으며, 그 값은 낮으면 낮을수록 입계부식 저항성이 우수하다. 또한, 시험이후 표면을 관찰하여 Fig. 4.8에 나타내었다.

$$DOS = \frac{I_a}{I_r} \times 100 \dots\dots\dots (4.2)$$

DOS : Degree of sensitivation

I_a : Activation current density

I_r : Reactivation current density

Table 4.4에 나타낸 바와 같이, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 부위의 예민화 정도는 8.36 %를 나타낸다. 이는 전기화학적 재활성화 분극 시험의 역주사 과정 중 티오시안칼륨(KSCN)의 공격에 의해서 부식 현상이 발생된 결과로 사료된다. 특히, 시험 후 표면 모폴로지 관찰을 통한 부식 경향을 확인한 모습에서는 수지상 영역에 국부부식이 집중적으로 진행된 모습을 확인 할 수 있었다. 반면, 모재 및 ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 경우에는 예민화정도가 각각 0.13 및 0.16 %를 나타내는 것을 확인하였다. 이는 두 시험편의 경우 비교적 우수한 입계부식 저항성을 가지고 있음을 의미한다. 특히, ERNiCrMo-3의 경우와 다르게 시험 후 표면 모폴로지를 확인한 모습에서 전면적인 부식은 미세하게 발생되었지만 국부적인 부식경향은 확인 할 수 없었다.

이상의 결과를 종합하면, 입계 및 국부부식의 발생은 Mo 함량과 밀접한 영향을 보여줌을 확인하였다. 즉, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 Mo 함량이 저하된 수지상 영역에 집중적으로 부식이 발생된 모습을 확인하였다. 반면, 모재와 ERNiCrMo-4의 경우에는 높은 함량으로 고르게 분포된 Mo으로 인해 전기화학적 재활성화분극 시험의 역주사 과정에도 내식특성이 유지된 모습을 보여준다.



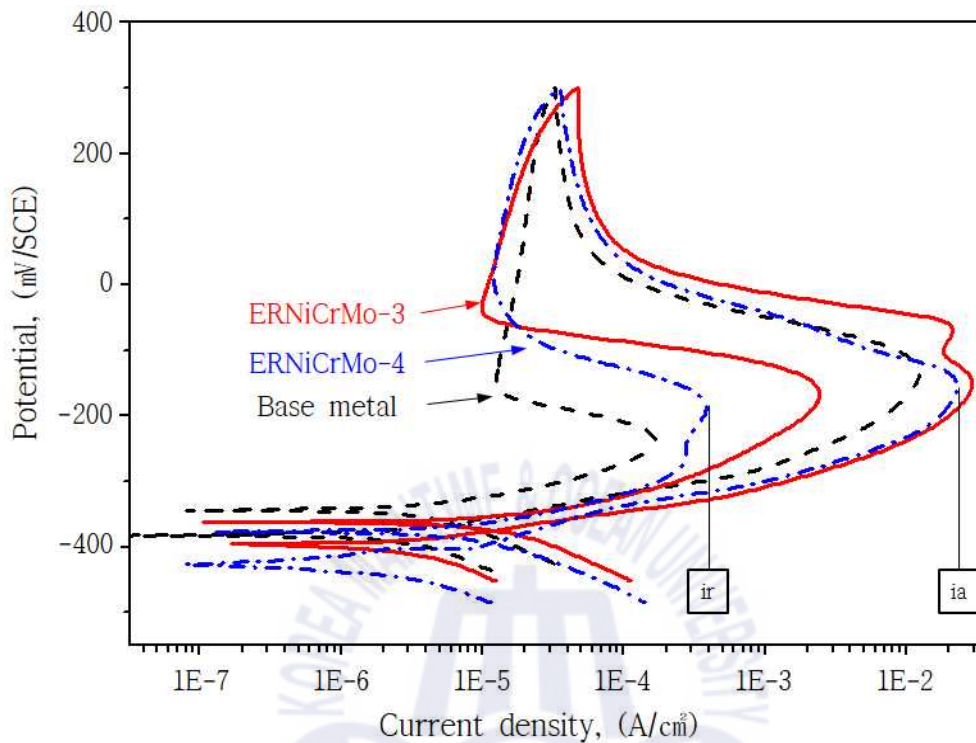


Fig. 4.7 DL-EPR curves in 2 M H₂SO₄ + 3 M HCl + 0.01 M KSCN at 25 °C

Tabel 4.4 Current density of peaks and degree of sensitivation obtained DL-EPR results

Specimen	Current density of peaks		
	I _a (mA/cm ²)	I _r (mA/cm ²)	Degree of sensitivation (I _r /I _a × 100)
Base metal	12.21	0.166	0.13
ERNiCrMo-3	28.99	2.430	8.38
ERNiCrMo-4	22.63	0.383	0.16

※ i_a ; activation current density
 i_r ; reactivation current density

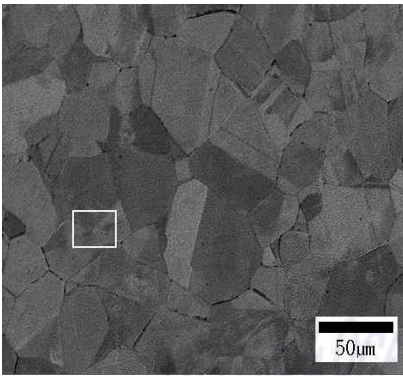
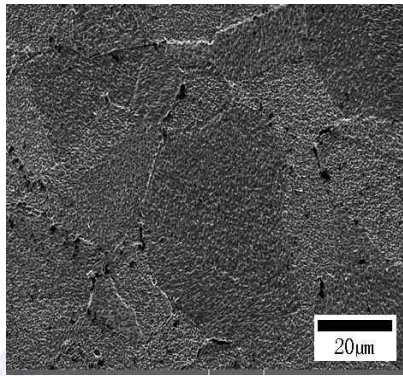
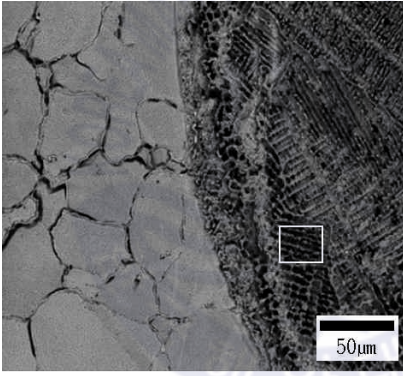
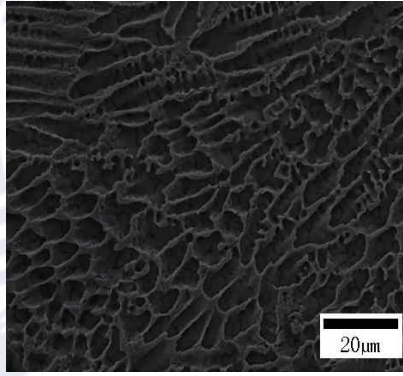
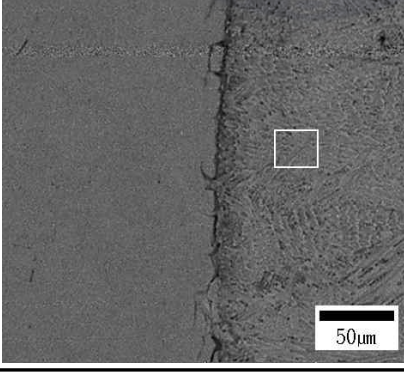
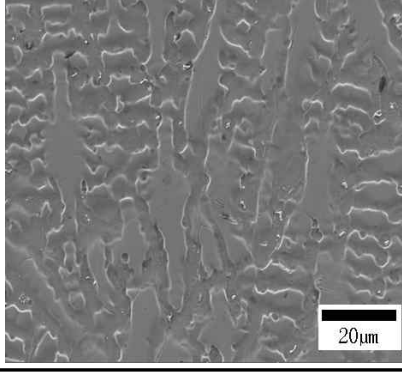
Specimen	Surface morphology	
(a) Base metal		
(b) ERNiCrMo-3 filler metal		
(c) ERNiCrMo-4 filler metal		

Fig. 4.8 Surface morphology after DL-EPR test

4.2.2 용접 재료의 전기화학적 자연전위거동시험 결과

여기서는 용가재를 달리하여 용접 제작한 시험재료가 탈황장비용 모사 환경 중 얼마나 오랫동안 안정적으로 부동태 피막을 유지할 수 있는 지 확인-평가하기 위해 자연전위거동을 측정하였다. 특히, 본 시험에서는 +500 mV/SCE의 정전위를 1 시간 동안 인가하여 인위적으로 부동태 피막을 형성시켰다. 그 후 개방전위모드(Open circuit potential)에서 탈황설비 모사 환경 중 전위의 거동을 확인하였다. 즉, 자연전위가 개회로전위에서 재활성화시간(reactivation time)인 평형전위에 도달하는 시간을 비교하여 용접 제작한 시험편 간의 내식특성을 상호 비교하였다.

Fig. 4.9 는 탈황장비용 모사 환경 용액에서 정전위를 인가하여 부동태 피막을 형성시킬 때의 전류밀도를 나타낸 결과이다. 여기에서는 모든 시험편 표면에 부동태 피막이 형성됨에 따라 전류밀도가 급격히 감소되고 있는 것을 확인 할 수 있었다. 그러나 그 값이 지속적으로 감소되는 것이 아니며, 일정시간이 경과한 이후에는 모든 시험편의 전류밀도가 일정하게 유지되는 모습을 확인 할 수 있었다.

Fig. 4.10은 앞선 과정을 통해 부동태 피막을 형성시킨 후 개회로전위를 유지한 상태에서 시간 경과에 따른 자연전위 거동을 측정한 결과이다. 우선 이 결과에 의하면, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 초기 부동태 피막이 형성된 전위인 약 +450 mV/SCE를 기점으로 시간이 경과됨에 따라 전위가 감소되고 있는 것을 확인 할 수 있다. 특히, 약 10,000초 이후에는 급격한 전위 감소 현상을 나타낸다. 이것은 부동태 상태에서 재활성화 상태로의 전환을 의미하며, 부동태 피막이 환원-용해된 결과로 사료된다. 반면, 모재부와 ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 경우에는 시간 경과된 이후에도 전위가 각각 + 500, + 400 mV/SCE를 나타내며 처음과 유사한 거동을 보이고 있음을 확인 할 수 있다. 이는 안정적인 피막의 형성으로 재활성화상태로의 전환이 이루어지지 않은 결과로 사료된다.

또한 자연전위 거동을 확인한 시험 이후 시험편의 표면을 관찰하였다. Fig. 4.11은 관찰 모습을 나타낸다. 그 결과에 의하면 시험편간의 부동태 피막에

따른 부식지연 효과의 차이를 확연하게 확인 할 수 있다. 즉, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 시험편에 전면부식은 물론 열영향부에 국부부식이 발생된 모습을 관찰할 수 있다. 반면, 부동태 상태를 유지하여 전위가 처음과 유사한 경향을 보인 모재와 ERNiCrMo-4의 경우에는, 시험 종료 후에도 시험편 표면에 부식이 진행되지 않은 비교적 양호한 상태를 유지하는 모습이 관찰되었다.

이상의 결과를 종합하면, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 표면에 형성된 부동태피막이 탈황설비 모사환경 중 지속적으로 유지되지 못하고 있는 모습을 보인다. 반면 모재와 ERNiCrMo-4의 경우에는 표면에 형성된 부동태 피막이 일정하게 유지되어 비교적 양호한 내식특성이 유지되고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

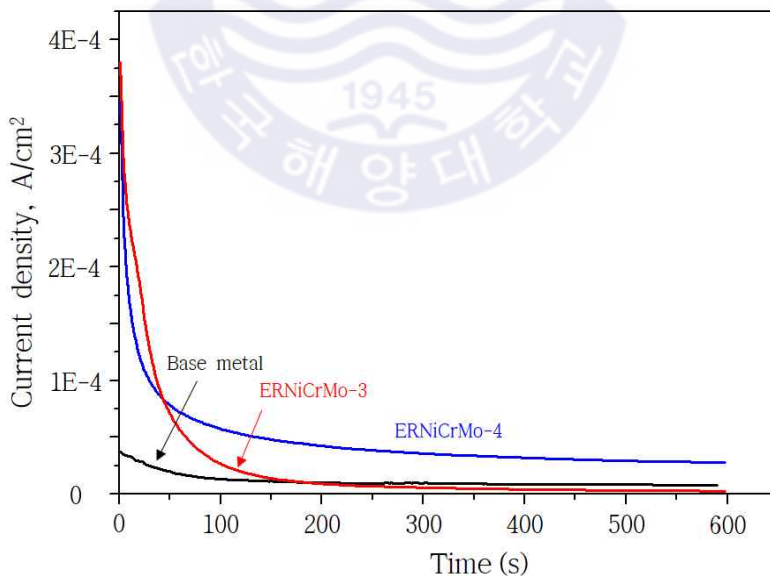


Fig. 4.9 Current density for potentiostatic passivation process at +500 mV/SCE

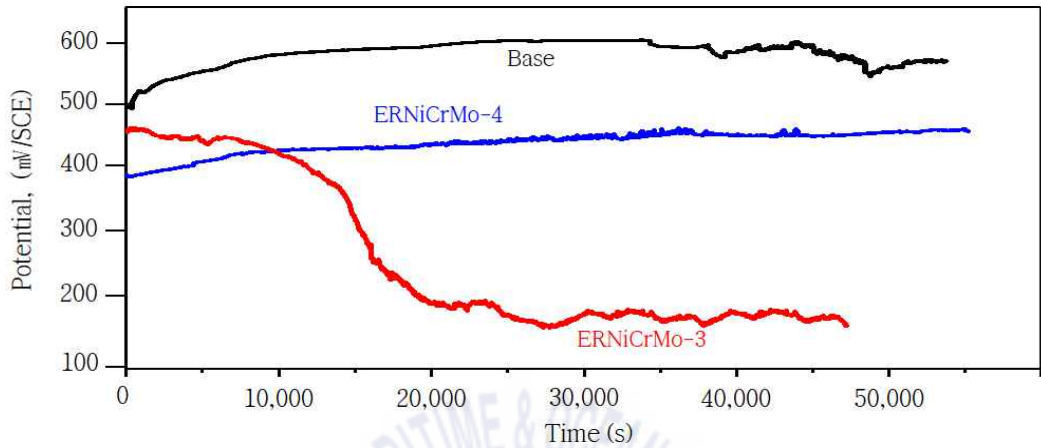


Fig. 4.10 Open circuit potential curve in green death solution during self-activation process

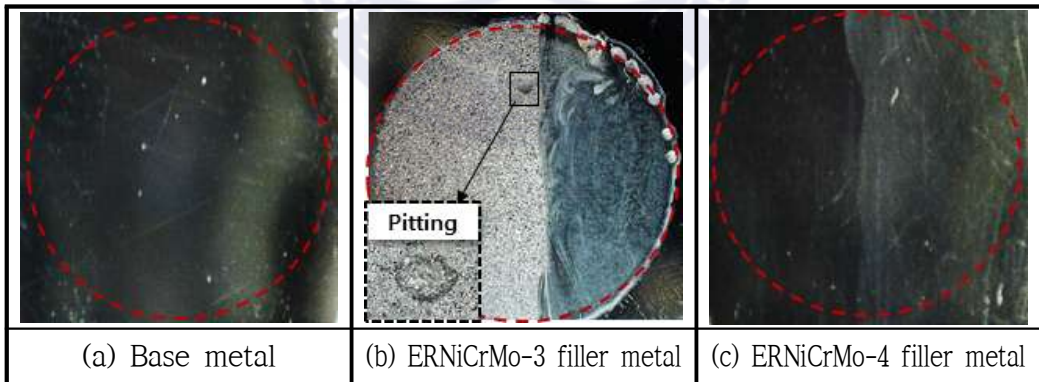


Fig. 4.11 Photographs of after self-activation process in green death solution

4.2.3 용접 재료의 전기화학적 동전위분극시험 결과

여기서는 용가재 종류를 달리하여 접합한 용접부를 60 °C의 탈황설비 모사 용액 중 각각 1시간 및 24시간 침지시킨 후 동전위 분극 시험(Potentiodynamic polarization test)한 결과이다. Fig. 4.12에는 본 시험을 통해 도출된 결과를 나타내었다. 이것을 통해 구해진 부식전위(corrosion potential, E_{corr}), 부식전류 밀도(current density, I_c), 공식전위(pitting potential, E_p) 및 부식속도(corrosion rate, mm/y)를 Table 4.5 및 4.6에 정량적으로 나타내었으며 이것을 Fig. 4.13에 비교하여 도식하였다.

Table 4.5에 나타난 것과 같이, 1시간 침지 후 동전위분극 시험한 결과에서는 모든 시험편에서 부식전위가 400 mV/SCE이상을 나타내는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 강한 산성을 가진 모사 탈황설비 용액에 시험편 표면이 노출되자마자 치밀한 부동태 피막이 형성된 결과로 사료된다. 이러한 특징은 일반적으로 슈퍼오스테나이트 스테인리스강이 산성 환경 중 보이는 부동태 피막 형성 특징으로 알려져 있다^[78-79]. 그 결과로 모든 시험편의 경우에서, 부식전류밀도가 낮게 형성되며, 공식전위도 모든 시험편이 유사한 값을 나타내고 있음을 확인하였다. 즉 모든 시험편이 양호한 내식특성을 가지고 있을 것으로 상기 결과를 통해서 사료된다.

그러나 Table 4.6에 나타난 것과 같이 24시간 침지 후 그 결과를 비교했을 경우, 차이가 뚜렷한 모습을 확인할 수 있다. 특히, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 부식전위가 급격히 감소된 모습을 확인할 수 있다. 이는 국부적인 부동태 피막 파괴로 전위가 감소함에 따라 가혹한 탈황설비 모사 환경에 모재가 노출된 결과로 사료된다. 그 결과, 전류밀도가 앞선 1시간 노출된 경우보다 크게 증가된 모습을 확인할 수 있다. 또한 공식전위 역시 크게 감소된 모습을 보인다. 즉 이것은 재료의 부식이 빠르게 진행되고 있는 것을 의미한다. 그러나 이와는 다르게 모재 및 ERNiCrMo-4로 용접한 경우에는 부식전위가 비교적 유사하게 유지되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 그 결과로 인해서 전류밀도가 침지시간이 경과된 후에도 비교적 낮게 유지되고

있으며 또한 부식 전위 역시 큰 차이를 보이고 있지 않은 모습을 확인 할 수 있다. 즉 두 재료의 경우에는 내식특성이 시간이 경과함에 따라서도 안정적으로 유지되고 있는 것을 의미한다.

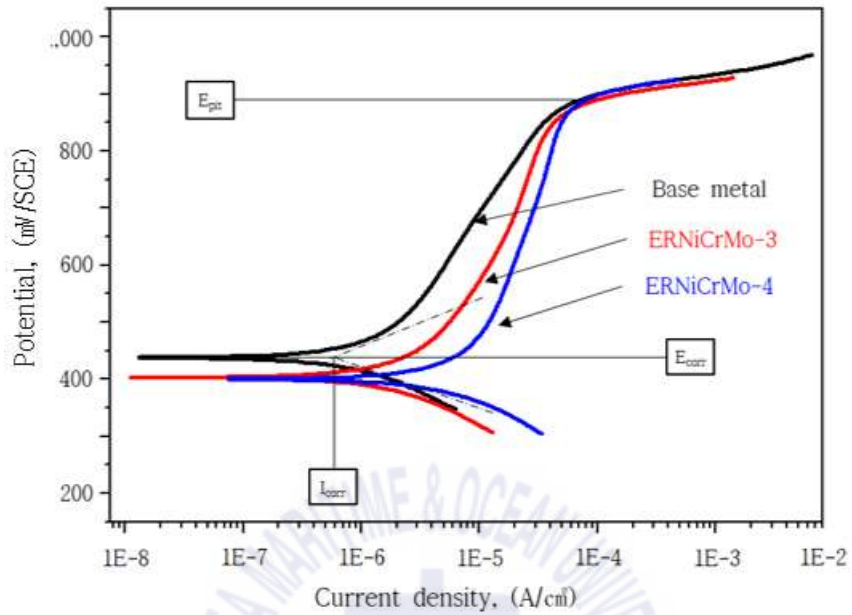
이상의 결과를 종합하면, 앞선 자연전위거동 시험과 동일한 경향성을 보이고 있는 모습을 확인 할 수 있다. 즉 본 시험에서 사용한 재료의 경우 그 내식 특성을 유지하기 위해서는 안정적인 부동태 피막의 형성이 필수적으로 중요한 요소인 것으로 사료된다.

Tabel 4.5 Results of potentiodynamic polarization curves with 1 h immersion time in green death solution

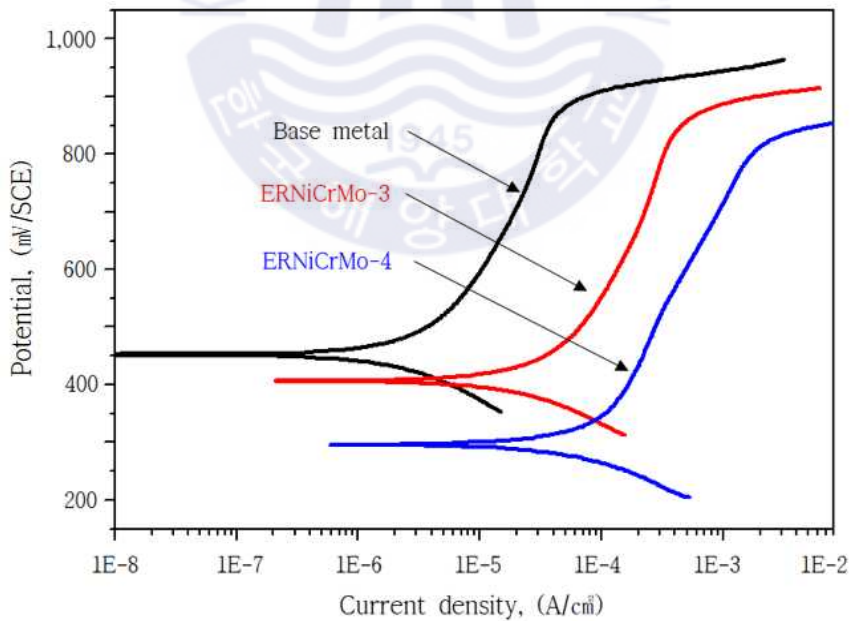
Specimen	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pit} (mV/SCE)	Corrosion rate (mm/y)
Base metal	438.0	0.82	892	0.04
ERNiCrMo-4	403.0	1.94	878	0.10
ERNiCrMo-3	400.0	5.52	893	0.26

Tabel 4.6 Results of potentiodynamic polarization curves with 24 h immersion time in green death solution

Specimen	E_{corr} (mV/SCE)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	E_{pit} (mV/SCE)	Corrosion rate (mm/y)
Base metal	454.2	0.93	894	0.05
ERNiCrMo-4	407.0	5.70	875	0.28
ERNiCrMo-3	274.0	15.72	802	0.76



(a) immersion after 1 h in green death solution



(b) immersion after 24 h in green death solution

Fig. 4.12 Potentiodynamic polarization curves with immersion time

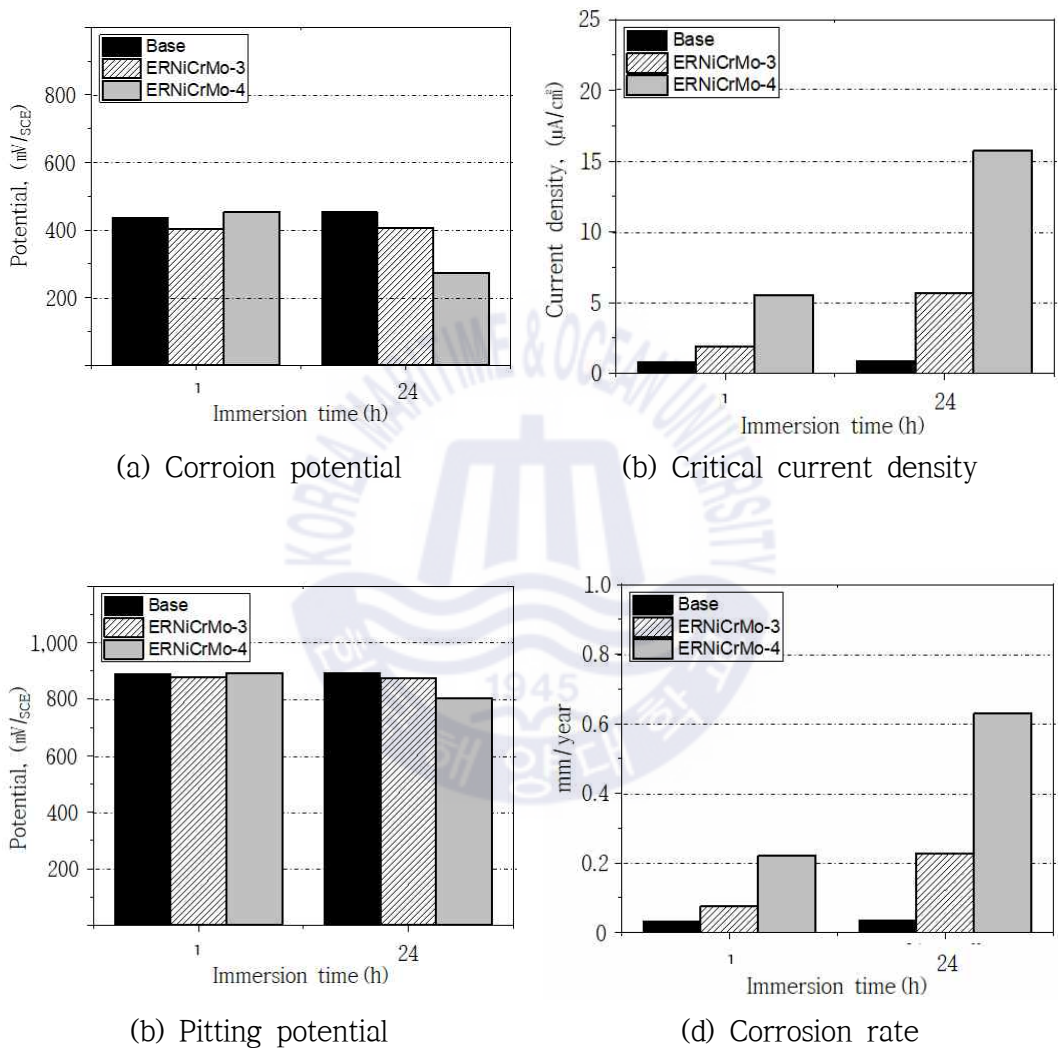


Fig. 4.13 Result of potentiodynamic polarization after various immersion times

4.2.4 용접 재료의 임계 공식온도시험 결과

본 실험에서는 용가재 종류에 따라 용접 제작한 시험편을 탈황설비 모사용액 환경 중 공식저항성을 비교 평가하기 위해 임계 공식온도 시험을 진행하였다. Fig. 4.14는 그 결과를 나타낸다. 이것에 도식된 바와 같이 모재의 임계공식온도는 60.0 °C이며, 가장 양호한 내식특성을 보임을 확인할 수 있었다. 또한 ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 경우도 임계공식온도가 55.0 °C를 나타내며 그 값이 모재에 근접함을 확인하였다. 반면, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 임계공식온도가 42.5 °C를 나타내었다. 이것은 앞선 두 시험편과 비교 했을 때, 공식저항성이 상당히 열위한 모습을 보이는 것으로 사료된다. 이상의 결과를 통해 탈황설비 모사 용액 환경 중 국부부식 저항성이 양호한 순으로 나타내면 모재, ERNiCrMo-4 및 ERNiCrMo-3 용가재로 정리 할 수 있다.

또한 60.0 °C 에서 임계공식시험을 한 후 부식 발생 지점을 육안으로 관찰하여 Fig. 4.15에 나타내었다. 이것을 통해 각 시험편의 내식특성이 열위한 영역을 확인 할 수 있다. 즉, Fig. 4.15에서 관찰할 수 있는 바와 같이 ERNiCrMo-4의 경우에는 두 금속이 접합된 융합부에 공식이 발생된 모습을 확인 할 수 있었다. 반면, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 용접부 표면 및 열영향부에 공식이 산발적으로 발생되고 있는 것을 확인할 수 있었다. 이것은 용가재 종류에 따라 내식특성이 저하되는 구역이 각각 달라질 수 있다는 것을 의미한다.

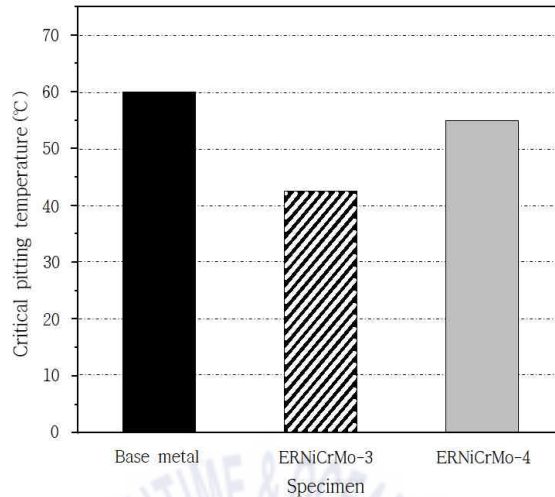


Fig. 4.14 Critical pitting temperature in green death solution

	Base metal	ERNiCrMo-3	ErNiCrMo-4
Surface (cap side)			
Surface (root side)			
Cross section			

Fig 4.15 Photograph of surface and cross section after critical pitting temperature test

4.2.5 용접 재료의 탈황장비 모사환경 중 침지시험 결과

본 시험에서는 탈황장비 모사 환경 중 시험편을 침지시켜서 그 침지시간에 따른 내식특성을 비교·평가 하였다. Table 4.7은 용가재 종류별 용접 제작한 시험편을 60 °C에서 120시간 동안 침지한 후 부식에 의해 변화된 무게를 측정 한 결과를 나타낸다. 또한 이를 아래의 식 (4.3)을 통해 부식 속도를 산출하여 Fig. 4.16에 정리 하였다.

$$Corrosion\ rate\ (mm/year) = \frac{87.6 \times \Delta W}{A \times \rho \times H} \dots\dots\dots (4.3)$$

상기 식에서 ΔW 는 무게 감량(mg), A는 표면적(mm²), ρ 는 밀도(g/cm³) 그리고 H는 침지시간(h)을 나타낸다.

본 시험 결과에 의하면 탈황설비 모사환경 중 가장 우수한 내식성을 보유한 조건은 모재 인 것으로 확인 할 수 있었다. 특히 부식속도가 평균 0.113 mm/yr 수준으로 매우 우수한 조건을 가지고 있는 것으로 나타난다. 또한 ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 경우에도 비록 모재에는 미치지 못하지만 비교적 우수한 내식성을 가지고 있는 것이 확인되었다. 이 경우의 부식속도는 평균 0.431 mm/yr를 나타낸다. 반면 ERNiCrMo-3로 용접한 경우에는 그 부식속도가 0.887 mm/yr를 나타내며 이는 앞선 두 시험편 보다 그 값이 매우 큰 것으로 나타났다. 즉 앞선 두 시험편 보다 내식특성이 크게 열위한 조건임을 확인 할 수 있었다.

상기의 결과를 바탕으로, ERNiCrMo-3 용가재로 접합한 용접 재료가 가혹한 부식 환경을 가진 탈황장비 환경에 노출될 경우, 신뢰성 있는 내식성을 유지하는 것은 한계가 존재할 것으로 사료된다.

Tabel 4.7 Result of weight loss measurement in modified green death solution at 60 °C, after 120 h of immersion

Specimen		Surface area (cm ²)	Weight loss (g)	Corrosion rate (mm/y)
Base metal	No.1	11.21	0.0075	0.118
	No.2	11.22	0.0066	0.104
	No.3	11.24	0.0070	0.112
	Average			0.0070
ErNiCrMo-3 (filler metal)	No.1	17.74	0.1670	0.856
	No.2	17.69	0.1695	0.872
	No.3	17.72	0.1819	0.933
	Average			0.1728
ErNiCrMo-4 (filler metal)	No.1	17.76	0.0852	0.437
	No.2	17.74	0.0834	0.428
	No.3	17.74	0.08380	0.430
	Average			0.0841

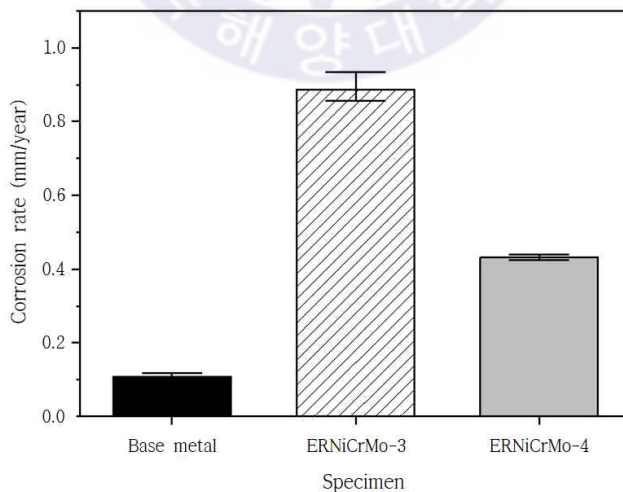


Fig. 4.16 Corrosion rate result from immersion test for different filler metal

4.3. 탈황설비 환경 중 용접재료의 내식특성 상관관계 고찰

여기서는 이상의 실험 결과를 바탕으로 용가재 종류별 용접한 재료의 구조 및 성분을 고찰하여 탈황설비 환경 중 내식성에 미치는 상관관계를 고찰하였다. Table 4.8는 ERNiCrMo-3과 ERNiCrMo-4 용가재를 사용하여 용접한 시험편의 조직 구조별 성분조성을 나타낸다. 또한 이것을 통해 공식저항당량지수를 아래의 식 (4.4)을 통해 정량적으로 산출하여 병행 표기하였다.

$$PREN = wt \% Cr + 3.3 wt \% Mo + 30 wt \% N \quad \dots\dots\dots (4.4)$$

Table 4.8에 의하면 ERNiCrMo-3과 ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 재료 모두에서 수지상과 수지상사이에서 공식저항당량지수 차이가 발생됨을 확인하였다. 이것은 공식저항당량지수에서 큰 비중을 차지하는 Mo이 조직 구조별 함량 차이가 발생된 결과이다.

특히, ERNiCrMo-3로 용접한 경우에는 용접 응고과정에서 발생한 조성변화로 수지상(dendritic)의 Mo 함량이 매우 저하된 것을 확인 할 수 있었다. 즉, 그로인해 공식저항당량지수가 크게 저하된 모습을 보인다. 더욱이, 그 값은 일반적으로 상용되는 오스테나이트 및 듀플렉스 스테인리스강의 공식저항당량지수와 유사한 것을 확인 할 수 있었다. 반면에 ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 경우에는, 비록 용접 후 응고과정 중 조성변화가 발생하였지만 ERNiCrMo-3와 비교하여 미미한 수준을 보임을 확인하였다. 또한, ERNiCrMo-4 용가재의 높은 Mo 함량으로 인하여 용접 이후에도 수지상(dendritic)과 수지상사이(inter-dendritic) 영역에서 공식저항당량지수가 모재에 근접한 값을 가지고 있음을 알 수 있다.

본 연구에서는 이러한 원소조성 분포의 결과가 탈황설비 환경 중 용접 제작한 재료의 내식 특성과 밀접한 상관관계를 지니고 있음을 여러 내식특성 평가를 통해 확인할 수 있었다. Fig. 4.17은 그것을 통해 탈황설비 환경 중 본 연구에서 용접 제작한 시험편이 가지는 내식특성 메커니즘을 도출한 모식도이다. Fig. 4.17에 도식된 바와 같이, ERNiCrMo-3의 용가재의 경우에는 국부영역에 발생된 Mo

결핍으로 인하여 불안정한 부동태 피막이 형성된다. 그 결과로 인하여, 가혹한 부식 환경을 지닌 탈황설비 조건에서 내식특성의 심각한 저하현상을 발생시키는 것으로 알 수 있었다. 반면에 ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 경우에는, 가혹한 환경을 가진 모사 탈황설비 환경에서도 그 내식성이 안정적으로 유지되고 있는 모습을 확인 할 수 있었다. 이것은 Fig. 4.17에 도식한 바와 같이, 용접 후 응고과정 이후에도 모든 표면층에 모재에 상응하는 Mo이 존재하여 안정적인 부동태피막 형성된 결과로 사료된다.

이상의 결과를 고려하여 탈황설비와 같은 극심한 부식 환경에 적용될 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강의 용접재료는 용접 후 발생하는 원소 간 성분 구조 변화가 고려된 선정이 필요할 것으로 사료된다.

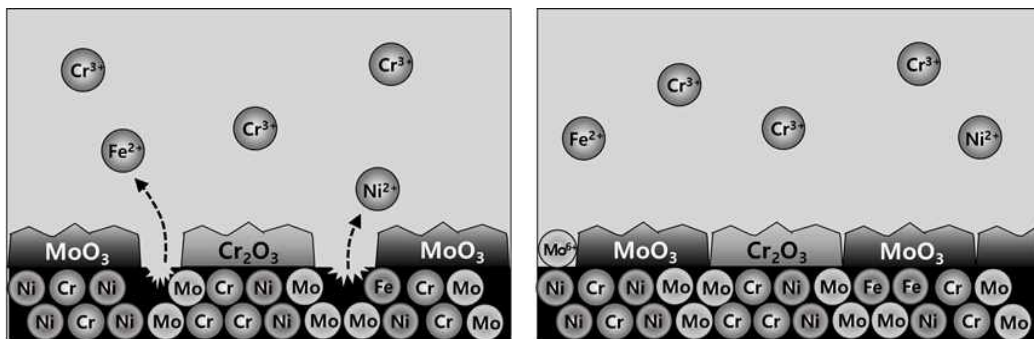


Tabel 4.8 Pitting resistance equivalent number (PREN) of the interdendritic region and the dendritic region and the difference of PREN between the two regions of difference filler metals

Weld type	Region		Chemical composition (wt%)			PREN	Δ PREN
			Cr	Mo	N		
base metal (UNS N08367)			20.6	6.4	0.3	50.8	-
GTAW ERNiCrMo-3	Weld metal	Interdendritic	18.9	14.7	-	67.5	+36.1
		dendritic	20.6	3.3	-	31.4	
	Weld interface	Interdendritic	20.7	9.6	-	52.4	+20.3
		dendritic	21.3	3.3	-	32.1	
GTAW ERNiCrMo-4	Weld metal	Interdendritic	22.1	12.5	-	63.2	+14.3
		dendritic	19.4	8.9	-	48.9	
	Weld interface	Interdendritic	20.8	9.9	-	53.5	+10.1
		dendritic	20.9	6.8	-	43.4	

※ PREN = wt %Cr + 3.3 wt%Mo + 30 wt%N

※ Δ PREN = interdendritic region PREN - dendritic region PREN



(a) ERNiCrMo-3 filler metal

(b) ERNiCrMo-4 filler metal

Fig. 4.17 Corrosion mechanism of GTAW weldment with different filler metals

제 5 장 결 론

본 연구에서는 슈퍼오스테나이트 스테인리스강을 용가재 종류별로 용접 제작한 재료를 탈황장비 모사 환경 중 내식시험에 의거 비교 평가하여 재료특성과 내식특성 간의 상관관계를 확인하였다. 여기서 사용된 용가재는 일반적으로 슈퍼오스테나이트 스테인리스강에 선호되는 ERNiCrMo-3과 비교재로 ERNiCrMo-4를 선정하였다. 이상의 연구를 다음과 같은 결론을 도출하였다.

1. 본 연구에서 용접 제작한 시험편들은 그 미세 구조가 용접 후 응고 과정 중 조성적 과냉도의 정도에 따라 셀, 주상, 등축 수지상 및 무 방향성 수지상 형으로 구조가 변화된다는 것을 확인 할 수 있었다. 또한 두 시험편 모두 미혼합 영역이 존재하며, 이는 선행패스 용접 입열의 영향으로 사료된다. 그러나 그 영역은 ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우가 ERNiCrMo-4의 경우보다 더 넓은 영역을 보임을 관찰하였다.

2. 본 연구의 용가재 종류에 따라 용접한 재료들은 원소조성 분석에 의거하여 Mo 함량 분포가 그 용접 부위의 조직 구조별로 차이가 발생된다는 것을 확인 할 수 있었다. 특히, ERNiCrMo-3 용가재를 이용한 경우에는 용접부에 존재하는 수지상 영역에 Mo함량이 급격하게 낮아진 모습을 확인 할 수 있었다. 이것은 용접 후 응고과정에서 원소편석 현상이 발생된 것을 의미한다.

ERNiCrMo-4의 경우에도 마찬가지로 조직 구조별 조성분포의 차이는 확인되었지만, ERNiCrMo-3에 대비하여 Mo의 함량 저하가 비교적 미미한 것을 확인 할 수 있었다. 뿐만 아니라, Mo함량이 적어진 영역에도 모재와 거의 유사한 정도의 비교적 높은 분포가 유지되는 것을 확인 할 수 있었다.

3. 여기서는 용가재 종류에 따라 용접 제작한 시험편에 대한 입계부식 예민화도를 평가하기 위하여 전기화학적 재활성화분극시험을 진행하였다. 그 결과에 의하면, 본 시험에서 사용한 재료의 입계부식 저항성은 모재, ERNiCrMo-4 및 ERNiCrMo-3 용가재 순으로 양호함을 확인 할 수 있었다. 또한 이때 시험 후 표면을 관찰한 결과에 의하면, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 경우에는 재활성화

분극시험 중 역 주사 과정 중 티오시안칼륨(KSCN) 공격에 의해 부식이 집중적으로 발생된 모습이 관찰되었다. 이것은 ERNiCrMo-3 용가재를 이용해 용접한 시험편의 입계 부식저항성이 상당히 저하된 상태임을 의미한다. 반면, ERNiCrMo-4의 경우에는 비교적 양호한 표면이 유지되는 것을 확인 할 수 있었다. 즉 ERNiCrMo-3와 비교하여 우수한 입계부식 저항성을 가지고 있는 것을 본 관찰을 통해 확인 할 수 있었다.

4. 또한 여기서는 사용 환경을 고려하여 탈황설비를 모사한 부식환경용액 중 자연전위 거동, 전기화학적 동전위분극, 입계공식온도 및 침지 시험을 진행하였다. 그 결과에 의하면, ERNiCrMo-3 용가재로 용접한 시험편의 경우에는 내식특성이 모재와 비교 했을 때 크게 저하된 모습을 확인 할 수 있었다. 반면, ERNiCrMo-4의 경우에는 용접 이후에도 비교적 모재와 유사한 내식특성이 유지되고 있는 것을 확인 할 수 있었다.

5. 이상의 실험결과를 바탕으로 용접 재료와 내식 특성 간의 상관관계를 고찰하고, 탈황설비 환경 중 용접부 부식에 대한 메커니즘을 다음과 같이 해석 정리하였다.

용접부에서 발생한 국부부식은 Mo 함량에 큰 영향을 받고 있는 것으로 사료된다. 즉, 재료의 부식은 낮은 공식저항지수의 Mo 함량이 낮아진 영역에서 발생되어 전파 - 확장되고 있음을 관찰 할 수 있었다. 여기서 ERNiCrMo-3 용가재를 이용하여 용접한 경우에는 용접 응고과정 이후 조직 구조 별 국부적인 Mo 결핍 구역이 형성된다. 그 결과로 인하여, 표면층에 불안정한 부동태 피막이 형성되어 가혹한 부식 환경을 지닌 탈황 설비 조건중 내식특성이 심각한 저하현상을 발생된다. 반면, ERNiCrMo-4 용가재로 용접한 경우에는 용접 응고과정 이후에도 모든 표면층에 모재에 상응하는 Mo이 존재하는 모습을 확인 할 수 있었다. 이것은 모든 표면층에 안정적인 부동태 피막을 형성시켰기 때문이라고 사료된다. 그에 따라 모사 탈황설비 환경 중에서도 비교적 양호한 내식특성이 유지되는 것으로 확인되었다.

6. 이상의 연구를 통하여 본 연구에서는 바탕으로 탈황설비와 같은 가혹한 부식

환경 중 적용될 슈퍼오스테나이트 스테인리스강의 용접 재료 선정에 관한 기초적인 설계-제작 지침을 제시할 수 있었다. 한편에는 내식특성에 영향을 미칠 수 있는 용접 열입력, 실딩가스 및 후처리와 같은 다양한 변수 조건에 의한 용접부의 내식특성 평가는 물론 실제 탈황설비 환경에서의 검증적인 연구도 추가적으로 필요한 것으로 사료된다.



참고 문헌

1. Aulinger, A. et al, 2016, The impact of shipping emissions on air pollution in the greater North Sea region-Part 1: Current emissions and concentrations. *Atmospheric Chemistry & Physics*, 16, pp.739-758.
2. Makkonen, T., Reoka, S., 2016, The innovation inducement impact of environmental regulations on maritime transport: a literature review. *International Journal of Innovation and Sustainable Development*, 2016, 10(1) pp.69-86.
3. DNV · GL, 2016, Fiding the right fit, [Online] (Updated 6 July 2016) Available at: <https://www.dnvgl.com/article/finding-the-right-fit-70017>
4. Ye, W. Q., et al, 2013, Feasibility of flue-gas desulfurization by manganese oxides. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 23(10), pp.3089-3094.
5. Kallinikos, L. E., Farsari, E. I., Spartinos, D. N., & Papayannakos, N. G., 2010, Simulation of the operation of an industrial wet flue gas desulfurization system. *Fuel Processing Technology*, 91(12), pp.1794-1802.
6. SEB Research, 2019, IMO 2020 Comment 02, [Online] (Updated 12 March 2019) Available at: [https://webapp.sebgroup.com/mbs/research.nsf/alldocsbyunid/BA30E75B70065883C12583BB0031DC34/\\$FILE/2019_03_12_IMO_2020_Comment_02_MFO_05_Trading_dynamics.pdf](https://webapp.sebgroup.com/mbs/research.nsf/alldocsbyunid/BA30E75B70065883C12583BB0031DC34/$FILE/2019_03_12_IMO_2020_Comment_02_MFO_05_Trading_dynamics.pdf)
7. Gong, Y. & Yang, Z. G., 2018, Corrosion evaluation of one wet desulfurization equipment-Flue gas desulfurization unit, *Fuel Processing Technology*, 181, pp.279-293.
8. Zhu, J. et al., 2015, A concise algorithm for calculating absorption height in spray tower for wet limestone-gypsum flue gas desulfurization. *Fuel processing technology*, 129, pp.15-23.

9. Pan, P., Chen, H., Liang, Z., & Zhao, Q., 2017, Experimental study on corrosion of steels for flue gas reheaters in a coal-fired power plant. *Applied Thermal Engineering*, 115, pp.267-279.
10. Seifert, M., Siebert, S., & Theisen, W. 2016, Development of a powder metallurgical corrosion-resistant bearing steel containing NbC and its transfer to industrial applications. *Materials Science and Technology*, 32(4), pp. 313-319.
11. Nagarajan, S., & Rajendran, N., 2009, Crevice corrosion behaviour of superaustenitic stainless steels: dynamic electrochemical impedance spectroscopy and atomic force microscopy studies., *Corrosion Science*, 51(2), pp.217-224.
12. Stein, G., 1999, Hucklenbroich I, Feichtinger H. Current and future applications of high nitrogen steels., *In Materials science forum* 318(1), pp.151-160.
13. Olsson, J., & Minnich, K., 1999, Solid stainless steel for MSF once-through plants. *Desalination*, 124(1-3), pp.85-91.
14. Crum, J. R., Shoemaker, L. E., & Stiltner, G., 1996, The role of nickel alloys in fighting corrosion in wet limestone FGD systems. *CORROSION*, 96
15. Phull, B. S., Mathay, W. L., & Ross, R. W., 2000, Corrosion Resistance of Duplex and 4-6% Mo-Containing Stainless Steels in FGD Scrubber Absorber Slurry Environments. *In Corrosion National Association of corrosion engineers annual conference*.
16. Woo, I., & Kikuchi, Y., 2002, *Weldability of high nitrogen stainless steel*. *ISIJ international*, 42(12), pp1334-1343.
17. Hertzman, S., Pettersson, R. J., Blom, R., Kivineva, E., & Eriksson, J., 1996, *Influence of shielding gas composition and welding parameters on the N-content and corrosion properties of welds in N-alloyed stainless*

- steel grades*. ISIJ international, 36(7), pp.968–976.
18. Shin, Y. T., 2015, *UNS S32654 for Demanding Offshore Applications*. Journal of Welding and Joining, 33(5), pp.9–13.
 19. DuPont, J., Friedersdorf, L., Marder, A., & Banovic, S., 2001, *Weldability and corrosion performance of welds in AL-6XN Superaustenitic Stainless Steel*. Lehigh University ATLSS Report.
 20. Heino, S., Knutson-Wedel, M., & Karlsson, B. 1999., *Precipitation in a high nitrogen superaustenitic stainless steel.*, In Materials science forum. Trans Tech Publications., 318, pp. 143–150.
 21. Koutsoukis, T., Papadopoulou, E.G., Zormalia, S., Kokkonidis, P., & Fournalis, G., 2010, *Precipitation sequences in cold deformed superaustenitic stainless steels*. *Materials Science and Technology*, 26(9), pp.1041–1048.
 22. Heino, S., 2000, *Role of Mo and W during sensitization of superaustenitic stainless steel crystallography and composition of precipitates*. Metallurgical and Materials Transactions A, 31(8), pp.1893–1905.
 23. Heino, S., Knutson-Wedel, E. M., & Karlsson, B., 1999., *Precipitation behaviour in heat affected zone of welded superaustenitic stainless steel.*, *Materials science and Technology*, 15(1), pp.101–108.
 24. Pardo, A., Merino, M. C., Coy, A. E., Viejo, F., Carboneras, M., & Arrabal, R. 2007. *Influence of Ti, C and N concentration on the intergranular corrosion behaviour of AISI 316Ti and 321 stainless steels.*, *Acta Materialia*, 55(7), pp.2239–2251.
 25. Mori, M., Yamanaka, K., & Chiba, A., 2014, *Effect of cold rolling on phase decomposition in biomedical Co-29Cr-6Mo-0.2 N alloy during isothermal heat treatment at 1073 K*. *Journal of Alloys and Compounds*, 612, pp.273–279.

26. Lee, C., Lee, Y., Lee, C., & Hong, S., 2018, *Precipitation behavior of the sigma phase with Ni and Mn content variations in superaustenitic stainless steel weld metal*. Materials Characterization, 144, pp.148-154.
27. Lee, C., Roh, S., Lee, C., & Hong, S., 2018, *Influence of Si on sigma phase precipitation and pitting corrosion in superaustenitic stainless steel weld metal*. Materials Chemistry and Physics, 207, pp.91-97.
28. Kim, S. T., Kim, S. Y., Lee, I. S., Park, Y. S., Shin, M. C., & Kim, Y. S., 2011, *Effects of shielding gases on the microstructure and localized corrosion of tube-to-tube sheet welds of super austenitic stainless steel for seawater cooled condenser*. Corrosion Science, 53(8), pp.2611-2618.
29. Aragon, E., Woillez, J., Perice, C., Tabaries, F., & Sitz, M., 2009, *Corrosion resistant material selection for the manufacturing of marine diesel exhausts scrubbers*. Materials & Design, 30(5), pp.1548-1555.
30. Paul, L., Wahl, V., & Alves, H., 2015, *Alloy Options for Shipboard Scrubbers of Diesel Fuel Emissions*. In CORROSION 2015. pp.5682.
31. DeForce, B., 2017, *Evaluation of Alloys for Marine Exhaust Scrubbers*. In CORROSION 2017. pp.8972.
32. Olmer, N., Comer, Bryan, Roy, Mao, X., & Ru therford, D., 2017, *Greenhouse gas emissions from global shipping, 2013-2015.*, The International Council on Clean Transportation, 1-38.
33. 김봉준, 2015, *선박 스크러버 설계 및 운전조건에 따른 SO2 흡수 영향*. 석사학위 논문. 부산대학교
34. Makkonen, T., & Inkinen, T., 2018, *Sectoral and technological systems of environmental innovation: The case of marine scrubber systems*. Journal of Cleaner Production, 200, pp.110-121.
35. Dnv, G. L., 2018, *Assessment of selected alternative fuels and technologies*. Guidance paper, 5., Dnv, G. L.

36. G., SAFER, S., & GREENER, D., 2018., Global Sulphur Cap 2020. *Compliance options and implications for shipping-focus on scrubbers*, Extended and Updated in., Dnv, G. L.
37. 허진석. 2017. 수차해석을 이용한 중·대형 선박용 스크러버 시스템 내 유체유동 및 열적 특성 분석. 석사학위논문. 원광대학교
38. Le, D. P., Ji, W. S., Kim, J. G., Jeong, K. J., & Lee, S. H., 2008, *Effect of antimony on the corrosion behavior of low-alloy steel for flue gas desulfurization system*. Corrosion Science, 50(4), pp.1195-1204.
39. Olsson, J., & Wasielewska, W., 1997, *Applications and experience with a Superaustenitic 7Mo stainless steel in hostile environments*. Materials and Corrosion, 48(12), pp.791-798.
40. Malik, A. U., Siddiqi, N. A., & Andijani, I. N., 1994, *Corrosion behavior of some highly alloyed stainless steels in seawater.*, Desalination, 97(1-3), pp.189-197.
41. Society of Automotive Engineers., 1974, *Unified Numbering System for Metals and Alloys*. Society of Automotive Engineers, Incorporated.
42. Wilson, J., & Alloys, R. *UNS N08367 Alloy Superaustenitic Stainless Steel for Air Pollution Control Equipment*, Charles Stinner ATI Allegheny Ludlum Brackenridge, PA 15014.
43. Agarwal, D. C., & Herda, W. R., 1997., *The “C” family of Ni-Cr-Mo alloys’ partnership with the chemical process industry: The last 70 years*. Materials and Corrosion, 48(8), pp.542-548.
44. Shoemaker, L. E., 2005, *Alloys 625 and 725: trends in properties and applications*. *Superalloys*, 718(625), pp.409-418.
45. Shingledecker, J., Walker, S., & Kwun, H., 2011., *Applicability of Ultrasonic Guided Waves for Large Vessel Corrosion Inspection*. Advanced Materials

and Processes, 169(10), pp.23.

46. Tossey, B. M., Padgett, B. N., & Shingledecker, J., 2014, *Field Testing of Ten Corrosion Resistant Alloys in Wet Flue Gas Desulfurization Absorber Slurries*. In CORROSION 2014. pp.4441.
47. 은정철. 2008. *스테인리스강의 실무*. 대신기술
48. Liljas, M., 1995, *Development of superaustenitic stainless steels*. Welding in the World/Le Soudage dans le Monde, 36, pp.55-63.
49. K. Lorenz & G. Medawar., 1969, *On the corrosion behavior of austenitic chromium-nickel-(molybdenum) steels with and without addition of nitrogen with special consideration of their strain in chloride containing solutions.*, Thyssen Forschung 1,3, p.97-108
50. Salinas-Bravo, V. M., & Newman, R. C. ,1994, *An alternative method to determine critical pitting temperature of stainless steels in ferric chloride solution*. Corrosion Science, 36(1), pp.67-77.
51. SPECIAL METALSK, *INCOLOY@alloy 25-6HN*, [Online] (Updated Oct. 2013), Available at: <http://216.71.103.52/documents/Incoloy%20alloy%2025-6HN.pdf>
52. Cragolino, G. A., & Sridhar, N. 1992. *A Review of Stress Corrosion Cracking of High-Level Nuclear Waste Container Materials—1*. Center for Nuclear Waste Regulatory Analyses Report, CNWRA, pp.92-021.
53. 신재경. 2011. *2차상 석출이 슈퍼 오스테나이트 스테인리스강의 부식특성에 미치는 영향*. 석사학위논문. 전남대학교
54. Lauro, A., & Mandina, M., 2003, *Welding and weldability of the ‘super-austenitic’ and ‘super-martensitic’ stainless steels*. Welding international, 17(9), pp.710-720.
55. Kujanpaa, V., Suutala, N., Takalo, T., & Moisio, T., 1979, *Correlation between solidification cracking and microstructure in austenitic and*

austenitic-ferritic stainless steel welds. Welding Research International, 9(2), pp.55-75.

56. Ritter, A. M., & Savage, W. F., 1986, *Solidification and solidification cracking in nitrogen-strengthened austenitic stainless steels*. Metallurgical Transactions A, 17(4), pp.727-737.
57. Bang, K. S., Pak, S. H., & Ahn, S. K., 2013, *Evaluation of weld metal hot cracking susceptibility in superaustenitic stainless steel*. Metals and Materials International, 19(6), pp. 1267-1273.
58. Holmberg, B., 2002, *Progress on welding of high nitrogen alloyed austenitic stainless steels*. Welding in the World, 46(1-2), pp.3-9.
59. Marshall, P. I., & Gooch, T. G., 1993, *Effect of composition on corrosion resistance of high-alloy austenitic stainless steel weld metals*. Corrosion, 49(6), pp.514-526.
60. Lippold, J. C., & Kotecki, D. J., 2005., *Welding metallurgy and weldability of stainless steels*. Welding Metallurgy and Weldability of Stainless Steels, pp. 376.
61. Anderson, T. D., Dupont, J. N., Perricone, M. J., & Marder, A. R., 2007, *Phase transformations and microstructural evolution of Mo-bearing stainless steels*. Metallurgical and Materials Transactions A, 38(1), pp.86-99.
62. Rabensteiner, G., 1989, *Welding of fully austenitic stainless steels with high molybdenum contents*. Welding in the World, 27(1), pp.2-13.
63. Banovic, S. W., DuPont, J. N., & Marder, A. R., 2002, *Dilution and microsegregation in dissimilar metal welds between super austenitic stainless steel and nickel base alloys*. Science and Technology of welding and Joining, 7(6), pp.374-383
64. Sathiya, P., Mishra, M. K., & Shanmugarajan, B., 2012, *Effect of shielding gases on microstructure and mechanical properties of super austenitic*

- stainless steel by hybrid welding*. Materials & Design, 33, pp.203-212.
65. Annual Book of ASTM Standards, ASTM A262-Practice A
 66. Annual Book of ASTM Standards, ASTM G108-92
 67. Abou-Elazm, A., Abdel-Karim, R., Elmahallawi, I., & Rashad, R., 2009, *Correlation between the degree of sensitization and stress corrosion cracking susceptibility of type 304H stainless steel*. Corrosion Science, 51(2), pp.203-208.
 68. Č i'hal, V., & Šteftec, R., 2001., *On the development of the electrochemical potentiokinetic method*. Electrochimica Acta, 46(24-25), 3867-3877.
 69. Abou-Elazm, A., Abdel-Karim, R., Elmahallawi, I., & Rashad, R. ,2009, *Correlation between the degree of sensitization and stress corrosion cracking susceptibility of type 304H stainless steel*. Corrosion Science, 51(2), pp.203-208.
 70. Bai, G., Lu, S., Li, D., & Li, Y., 2015, *Intergranular corrosion behavior associated with delta-ferrite transformation of Ti-modified Super304H austenitic stainless steel*. Corrosion Science, 90, pp.347-358.
 71. Hong, J., Han, D., Tan, H., Li, J., & Jiang, Y., 2013, *Evaluation of aged duplex stainless steel UNS S32750 susceptibility to intergranular corrosion by optimized double loop electrochemical potentiokinetic reactivation method*. Corrosion Science, 68, pp.249-255.
 72. Gao, J., Jiang, Y., Deng, B., Zhang, W., Zhong, C., & Li, J., 2009, *Investigation of selective corrosion resistance of aged lean duplex stainless steel 2101 by non-destructive electrochemical techniques*. Electrochimica Acta, 54(24), pp.5830-5835.
 73. Zhang, S., Jiang, Z., Li, H., Feng, H., & Zhang, B., 2017., *Detection of susceptibility to intergranular corrosion of aged super austenitic stainless steel S32654 by a modified electrochemical potentiokinetic reactivation*

- method*. Journal of Alloys and Compounds, 695, pp.3083–3093.
74. Annual Book of ASTM Standards, ASTM G-61
75. BANDY, R.; ROOYEN, D. Van., 1983, *Pitting-resistant alloys in highly concentrated chloride media*. Corrosion, 39(6), pp.227–236.
76. Annual Book of ASTM Standards, ASTM G45
77. Rommerskirchen, I., Gutsch, M., & Mast, R., 2001, *Einfluss der Halbzeugform auf die Korrosionsbeständigkeit hochlegierter Ni-Cr-Mo-Werkstoffe*. Materials and Corrosion, 52(8), pp.625–628.
78. Lee, J. S., & Bäβler, R., 2018, *Aging of passive film on UNS N08031 in a Green-Death solution*. Corrosion Engineering, Science and Technology, 53(4), pp.302–308.
79. Lee, J. S., Radnik, J., & Bäβler, R. 2018, *Passivity of alloy 31 in green-death solution*. Materials and Corrosion, 69(9), pp.1218–1226.