

Selective Catalytic Reduction (SCR) 환경에서 18% 크롬 스테인리스강의 부식 거동

김희산[†]

30016 세종시 조치원읍 세종로 2639, 홍익대학교 나노신소재학과
(2023년 2월 11일 접수, 2023년 4월 19일 수정, 2023년 4월 19일 채택)

Corrosion behaviors of 18Cr Stainless Steels in Selective Catalytic Reduction Environments

Heesan Kim[†]

Dept. of Nanomaterials Eng., Hongik University 2639, Sejong-ro, Jochiwon-eup, Sejong, 30016, Korea

(Received February 11, 2023; Revised April 19, 2023; Accepted April 19, 2023)

Effects of high-temperature environment and low-temperature environment on corrosion behaviours of 18Cr stainless steels (type 304L, type 441) in simulated selective catalytic reduction (SCR) environments were studied using weight loss test in each environment and rust analysis. With time to exposure to the high-temperature environment, type 441 was more resistant to corrosion than type 304L due to both higher diffusivity of Cr and lower thermal expansion coefficient in α -iron. The former provides a stable protective Cr_2O_3 layer. The latter led to low residual stress between scale and steel, reducing the spallation of the scale. With time to exposure to the low-temperature environment, on the other hand, type 304L was more resistant to corrosion than type 441. The lower resistance of type 441 was caused by Cr-depleted zone with less than 11% formed during the pre-exposure to a high-temperature environment, unlike type 304L. It was confirmed by results from the crevice corrosion test of sensitised 11Cr steel. Hence, to achieve higher corrosion resistance in simulated SCR environments, ferritic stainless steels having lower thermal expansion coefficient and higher diffusivity of Cr but containing more than 18% Cr are recommended.

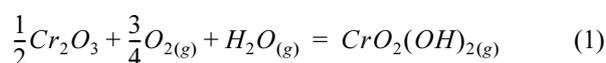
Keywords: Diffusivity of chromium and oxygen, Thermal expansion coefficient, Cr-depleted zone, Spallation

1. 서론

환경 규제 강화의 방안 중 하나로 디젤차의 배기가스 중 유해가스를 감소시키기 위해 미세 분진(particulate matter, PM)과 질소산화물(NOx)의 양을 각각 0.5 g/kWh와 0.01 g/kWh 이내로 규제한 EURO 6가 유럽에서 시행되어왔다. 산화 촉매장치와 소음장치 사이에 위치한 selective catalytic reduction (SCR)에서 요소수(NH_3), $CO_{(aq)}$ 로부터 분해된 암모니아 가스는 고온(max. 700 °C)의 배기가스와 반응하여 최종적으로 질소 가스와 수증기를 형성한다 [1,2]. 그러므로 SCR용 재료는 주행 동안 배출되는 고온의 배기 가스에 포함된 NOx와 SOx 그리고 수증기와 요소가 포함된 고온 환경과 주차와 같은 공

회전 동안 형성될 수 있는 저온 환경에 반복적으로 노출되므로 이들 두 환경 모두에서 내구성을 지녀야 한다.

304강이나 409강의 경우 600 °C 순수 산소 환경에서 부식 속도는 낮지만 수증기가 포함된 산소 환경에서 부식 속도가 수증기 농도에 의존하여 증가한다 [3,4]. 이는 보호성 산화물인 Cr_2O_3 가 산소 및 수증기와 반응하여 증기압이 매우 높은 크롬산(chromic acid)의 생성(equation (1))으로 인해 보호성 산화막이 파괴되기 때문이다 [5].



또한 아황산가스의 분압이 높거나 [6] 산소의 분압이 낮은 [7] 배기 가스의 환경이 아니면, 스케일의 성분으로 황산염이 존재하지 않고 단순히 황산염이 스케일의

[†]Corresponding author: hskim@hongik.ac.kr
김희산: 교수

표면에 경쟁적 흡착을 통해 equation (1)의 반응을 억제함으로써 부식 속도를 오히려 감소시킨다 [3-6]. 이외에 요소는 SCR 환경에서 강의 산화 속도를 증가 [1,2] 또는 감소시키는 [8] 것으로 보고되었다. 마지막으로 18% 크롬이 함유된 스테인리스강에서 니켈이 미 첨가된 페라이트계 강이 니켈 첨가된 오스테나이트계 강에 비해 SCR 환경에서 우수한 내구성을 지니며 이에 대한 원인은 단순히 니켈 첨가강에서 형성된 스케일의 파쇄(spallation)의 용이성으로 보고되었다 [1,2].

본 연구에서는 주행 중 고온의 배기 가스 이외에 수증기와 요소가 포함된 고온 분위기와 주차나 공회전 동안 발생할 수 있는 응축수 분위기가 반복되는 환경에서 18% 크롬이 함유된 강(18Cr 강: type 304, type 441)의 내구성의 평가를 통하여 SCR 환경에서 부식 기구를 제시하고자 한다. 이를 위해 고온 산화 환경과 저온 응축수 환경이 반복적으로 노출된 반복 순환 환경과 각각의 환경에서 무게 손실법으로 강의 내구성을 평가하고, video microscope (VM), electron probe micro-analyzer (EPMA), auger electron spectroscopy (AES), 그리고 상평형 계산을 통해 스케일 및 크롬 고갈층 분석을 수행하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 제작

SCR 환경에서 재료의 내구성 평가를 위해 18% 크롬을 함유한 스테인리스강(type 304L과 type 441)이 사용되었다. 또한 SCR 환경을 구성하는 환경 중 하나인 응

축수에서 내식성 평가를 위해 18Cr% 강들과 이들에 비해 크롬의 농도가 낮은 페라이트계 스테인리스강(type 409L, type 430)이 사용되었다. 본 실험에 사용된 시편은 모두 상용재로 이들의 화학성분은 Table 1에 나타내었다. 특별한 언급이 없으면, 각 실험에서 요구한 크기에 맞게 가공된 시편은 실험에 앞서 시편 표면을 800 번까지 습식 연마시키고, 아세톤과 에탄올로 순차적으로 탈지시킨 후, 최종적으로 증류수로 세척 후 건조시켰다.

2.2 순환복합산화 및 연속고온산화 실험

SCR 모사환경에서 18Cr 강의 내구성을 평가하고 또한 이들 강의 내구성에 미치는 고온 환경과 저온 환경의 영향과 질소 저감을 위해 첨가되는 요소의 영향을 조사하고자 Table 2에 주어진 조건을 따라 순환복합산화 실험을 수행하였다. 고온 환경은 Table 3에 나타난 조건으로 가스 성분과 요소의 농도는 아황산가스를 제외하고 M. Norell이 제시한 조성 [8]과 동일 하였으며, 저온 환경에 사용될 모사 용액의 조성은 Table 4에 나타난 바와 같이 내식성에 영향이 미비한 formate (HCOO)를 제외시킨 AK steel사의 배기계 응축수 모사 용액의 조성 [9]을 따랐다.

순환복합산화 실험을 위해 시편을 주어진 시간 동안 고온 환경에 노출시킨 후 상온까지 공랭하였다. 이후 저온 환경에 일정 시간 침지를 시키고 건조시킨 후, 추가적인 세척없이 반복적으로 고온 환경에 노출시켰다. 반면 연속고온산화 실험을 위해 시편을 순환 복합 실험의 고온 환경에서 40시간 동안 노출 후 공랭하였다.

Table 1. Chemical compositions and PREN's of commercial stainless steels

Alloys	Chemical composition (wt%)						PREN
	Fe	Cr	Ni	Mo	N	Others	
304L	Bal.	17.8	9.4	NA	0.03	NA	18.3
441	Bal.	17.7	NA	NA	< 0.01	Ti: 0.25; Nb: 0.5	17.7
430	Bal.	16.1	NA	NA	0.05	Ti: < 0.01	16.1
409L	Bal.	11.3	NA	NA	< 0.001	Ti: 0.23	11.3

NA: not analyzed

PREN (pitting resistance equivalent number) = %Cr+3.3' %Mo for ferritic SS; = %Cr+3.3' %Mo+16' %N for austenitic SS

Table 2. Summaries on cyclic dry-wet test conditions

No	Type of Stainless steel	Total exposure time/h	Dry environment			Wet environment	
			Temp./°C	Exposure time/h	Presence of Urea	Temp./°C	Exposure time/h
1	304L, 441	50	600	2	X	80	0.5
2	304L, 441	50	600	2	O	80	0.5
3	304L, 441	50	600	1	X	80	1
4	304L, 441	50	600	0.5	O	80	2

Table 3. Exposure conditions in dry environments

Gas composition/%[8]	O ₂ : 7.5; NO: 0.2; NO ₂ : 0.01; SO ₂ : 0.1; CO: 0.05; H ₂ O: 10; N ₂ : bal.
Urea (in case of addition) [8]	0.04 g per cycle (30 minute)
Flow rate of gas	50 mL/min

Table 4. Ion composition of test solution for wet environment [9]

Ion	Concentration/ppm	Remarks
Chloride	100	Ammonium ion is used as cation pH is adjusted to 3~5
Nitrate	100	
Sulfate	5000	

Table 5. Summary on types of specimens used for immersion test

Type of specimen	Preparation of specimen
I	As-received specimens used
II	Crevice formers applied to both surfaces of as-received specimens according to ASTM G48.
III	Heat-treated specimens used
IV	Crevice formers applied to both surfaces after heat-treatment according to ASTM G48.

2.3 응축수 환경에서 침지 실험

고온 산화 동안 형성된 스케일/합금 계면에서 크롬 고갈 층의 형성을 통해 발생될 수 있는 강의 내식성 저하를 조사하고자 304L강과 441강 및 이들보다 낮은 크롬을 함유한 강(type 430, type 409)을 시편으로 사용하였다. 또한 크롬 고갈층이나 틈의 유무에 따라(Table 5) 각 시편의 내식성 저하를 순환복합산화 실험의 저온 환경에서 40시간 침지 실험을 실시한 후 부식 발생 여부를 육안과 VM으로 조사하였다. 표면에 산화 스케일의 형성을 최소화시키면서 시편에 크롬 고갈층의 형성을 위해 600°C에서 40시간동안 진공열처리를 실시하였다. 침지 실험에 앞서, 열처리 동안 야기될 수 있는 표면층 크롬 고갈층이나 인위적인 틈에 의한 시편의 내식성 저하 영향을 없애고자 침지 실험에 앞서 시편을 두께방향으로 50 mm 이상 연마를 하였다. 틈부식 실험을 위해 ASTM G 48에 명시된 crevice type A [10]의 washer가 사용되었다.

2.4 녹 분석

X-ray 회절 패턴(diffraction pattern, DP)의 측정을 통하여 순환복합산화 실험 동안 표면에 형성된 표층부 산화스케일의 상 분석을 수행하였다. 스케일 표면에서 깊이 방향에 따른 상의 분포를 조사하기 위해 정상 모드뿐만 아니라 thin film 모드(glance angle (여입사각) =

1°)로 X-ray 회절 패턴을 측정하였다. 이를 위해 RIGAKU의 D/max-3A model을 사용하였으며 30 kV - 30 mA의 조건에서 10 ~ 90 degree 범위를 2 degree/min의 속도로 회절 피크의 강도를 측정하였다. 또한, 모재 및 녹의 분석을 위하여 video microscope (VM), FE-EPMA (JEOL, JXA-8350F)와 AES (VG Scientific, Microlab 310F)이 사용되었다. VM은 시편 전체에 걸친 표면 녹의 형상 관찰을 위해 사용되었고 EPMA는 녹 표면의 형상 및 성분 분포를 위해 사용되었다. 또한 AES은 연속고온산화에서 형성된 녹의 표면으로부터 거리에 따른 성분의 분포 분석을 위해 사용되었다. 이외에 상평형 상용 프로그램(Thermo-Calc)과 열역학 데이터베이스(TCAQ2, SSUB3, TCFE3)를 이용하여 모사 SCR 환경에서 안정한 상의 녹을 계산하였다.

3. 결과

3.1 순환복합산화

Fig. 1은 순환복합산화 환경에서 304L강과 441강의 내

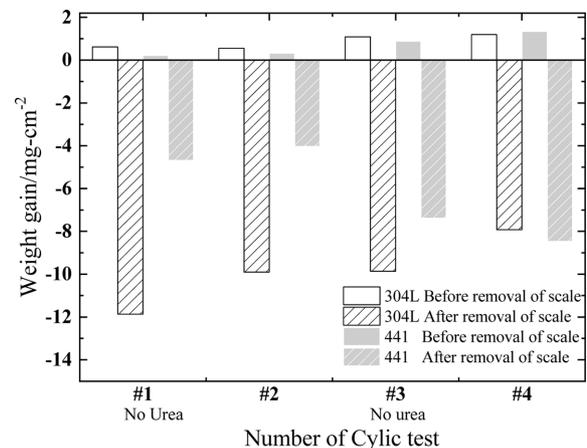


Fig. 1. Weight gain of 18Cr steels before and after scale formed on 18Cr steels exposed to the cyclic dry-wet test depending on four test conditions listed in Table 2

구성에 미치는 요소 유무, 고온산화온도 그리고 고온노출시간 대비 저온노출시간의 비의 영향을 무게 변화로 나타내었다. 실험 후 스케일을 제거 전 시편의 무게 변화는 스케일 제거 후 무게 변화에 비해 강의 종류나 실험 변수에 덜 의존적이어서, 본 연구에서는 실험 조건에 따른 산화량을 실험 전 대비 스케일 제거 후 무게 변화로 측정하였다. 요소의 첨가는 부식 감량을 감소시

킨 반면 저온 환경에서 노출시간이 상대적 증가는 304L 강 대비 441강의 부식 감량을 증가시켰다. 이는 강의 표면에 요소의 직접 공급에 의해 형성된 크롬 질화물이 Cr_2O_3 의 형성을 통해 강의 산화 속도를 증가시킨다는 보고 [1,2]와 상이했다. 이는 요소를 공급하는 방식의 차이에 의한 것으로 생각된다. 즉, 요소 상태로 금속 표면에 직접 공급하는 방식과 달리 본 연구에선 요소가 공

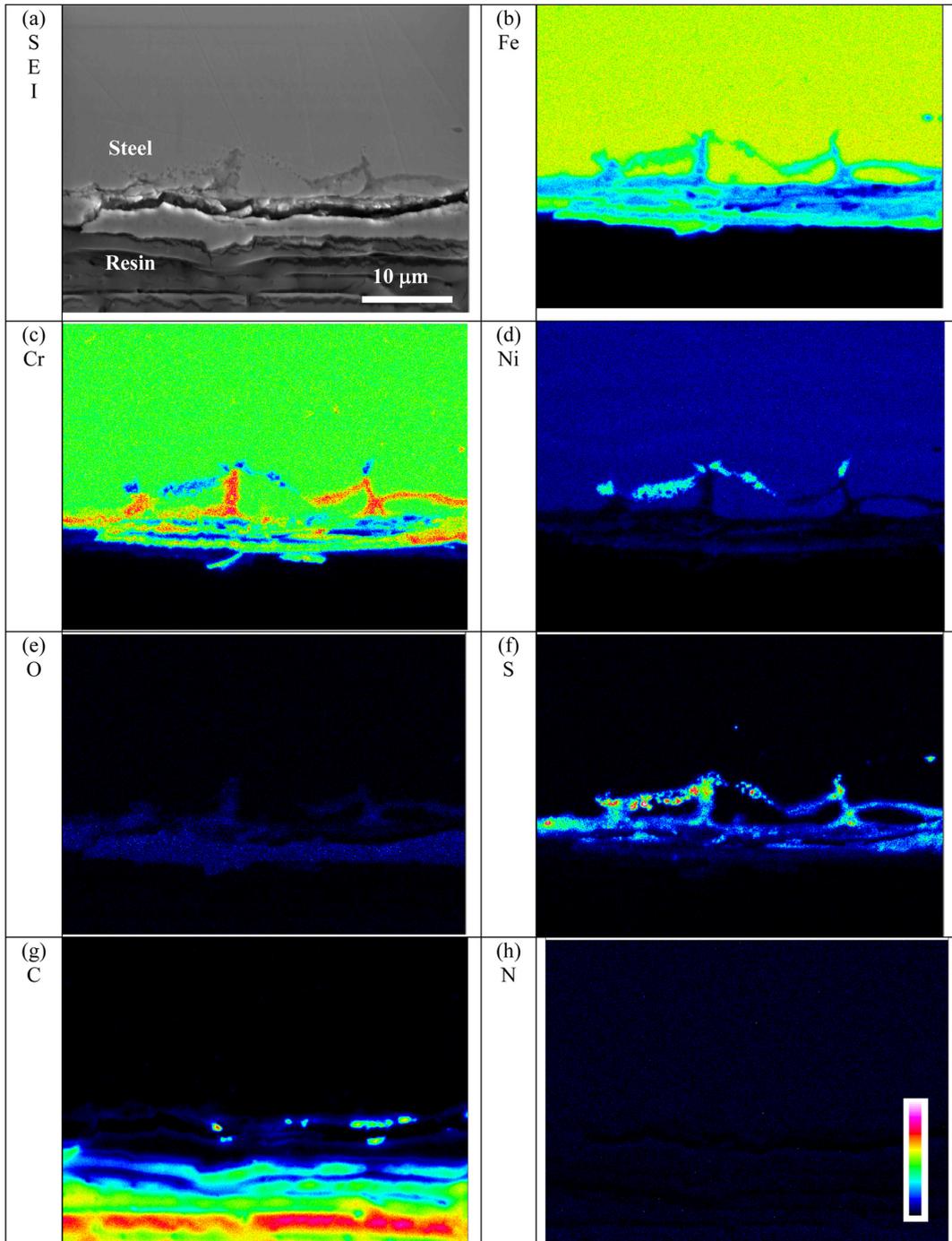
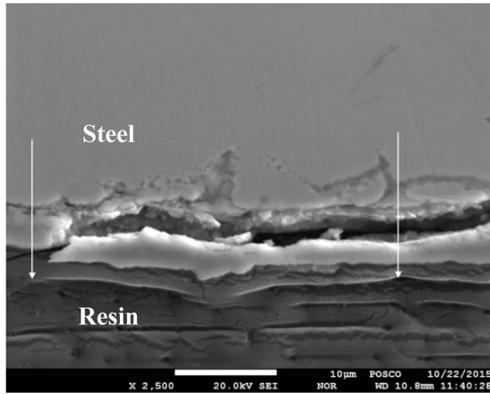
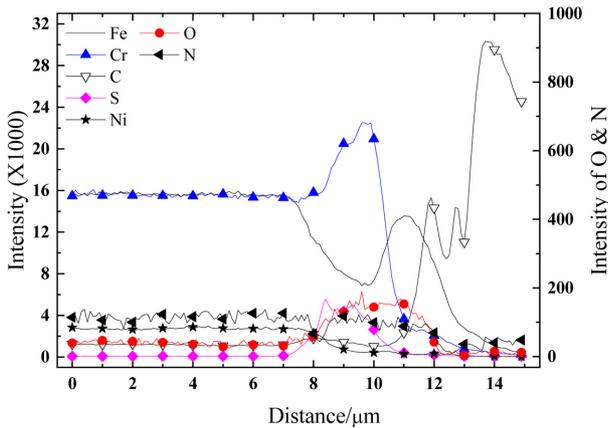


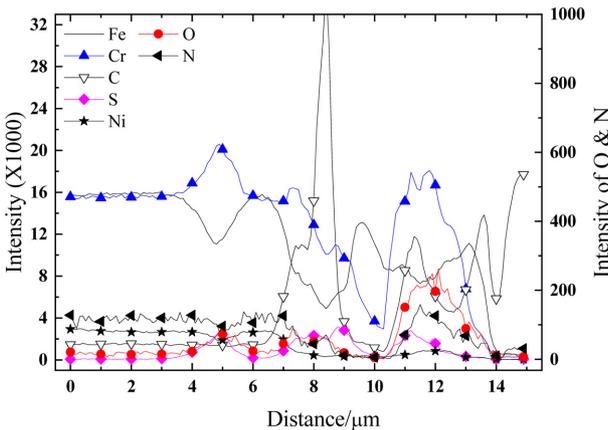
Fig. 2. EPMA image and elemental mappings of cross section of type 304L exposed to 1st cyclic test condition



(a)



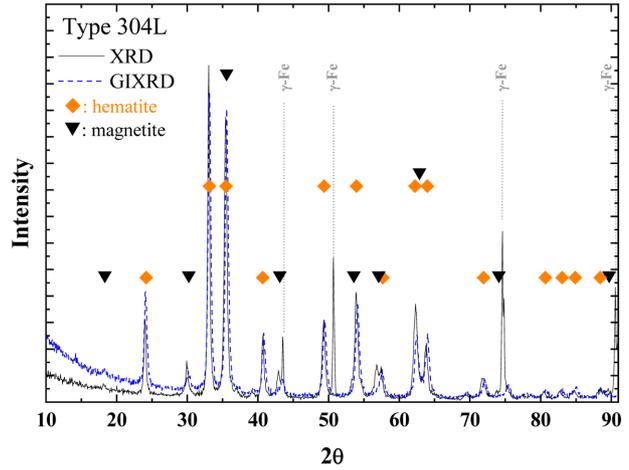
(b) Left line in (a)



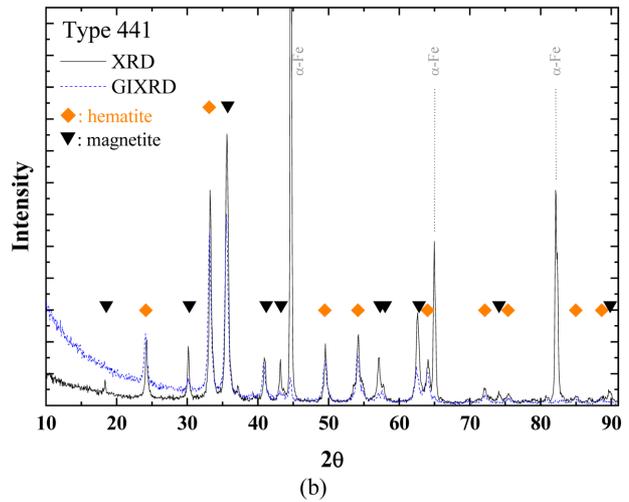
(c) Right line in (a)

Fig. 3. SE image (a) and EPMA line profiles (b, c) of cross section of type 304L shown in Fig. 2

급 가스에 공급되었기에 가스와의 반응을 통해 생성된 암모니아 가스에 의해 시편에 황의 흡착량의 증가가 equation (1)에 따라 형성되는 휘발성 크롬 산화물의 형성을 억제해 [8] 통해 산화 속도를 저하시켰을 것으로 예상된다. 이와 같은 주장은 Fig. 3과 Fig. 6에 나타난 바와 같이 녹 층에서 질소의 강도의 미비함과 잘 일치



(a)



(b)

Fig. 4. X-ray DPs for scale formed on (a) type 304 and (b) type 441 exposed to 1st cyclic test condition

하였다. 산화량에 미치는 저온노출시간의 영향은 ‘3.2 연속고온산화’, ‘3.3 침지부식’ 그리고 4. 고찰’에서 서술되었다.

순환복합산화 실험조건에서 형성된 녹의 형상 및 성분의 분포 그리고 안정한 산화물의 파괴 (breakdown) 여부를 확인하고자 녹을 분석하였으며 그 결과는 다음과 같다. 첫 번째 순환 복합실험조건에 노출된 304L 강에서 형성된 녹의 단면 형상과 EPMA 분석 결과를 Fig. 2와 Fig. 3에 나타내었다. 입내 산화 뿐만 아니라 입계를 따른 산화가 관찰되었다. 녹의 성분은 표면으로부터 깊이에 따라 녹 층의 외부는 Fig. 2와 Fig. 3에 나타난 바와 같이 철 산화물을 나타내는 철과 산소의 강도가 높은 반면 내부와 결정립계에서는 크롬산화물을 나타내는 크롬과 산소의 농도가 높았다. 이외에 니켈이 포함된 황화물 [11]은 스케일/합금 계면에서 주로 관찰되었지만 질소의 농축은 녹 어디에서도 관찰되지 않았다.

Fig. 4a에 나타난 30°, 44°, 56° 및 66° 근처의 2에서 GIXRD로부터 관찰된 피크 강도의 감소는 철 산화물 층의 바깥과 안쪽에 각각 hematite와 magnetite가 위치함을 나타내었다. 304L강과 동일한 조건에 노출된 441강의 산화 거동은 304L강과 달리 상대적으로 불균일하게 녹이 형성되었다. 육안으로 두꺼운 녹이 관찰된 곳과 관찰되지 않은 곳에 대한 단면 형상 및 EPMA 분석 결과를 각각 Fig. 5 ~ Fig. 7에 나타내었다. Fig. 5는 녹이 관찰된 위치에서 441강의 단면 사진으로 두꺼운 녹 층 뿐만 아니라 입계를 따른 산화도 관찰되었다. 또한 Fig. 5의 b와 c 그리고 Fig. 6의 결과로부터 녹 층은 외부로부터 철 산화물, 크롬 산화물, 크롬 산화물, 크롬 황화

물의 순서로 구성됨을 알 수 있었다. 하지만 304L의 경우와 달리 니켈 대신 크롬이 포함된 황화물이 관찰되었다. 또한 Fig. 4b에 나타난 회절 피크 분석 결과는 304L 강에서와 유사하게 철 산화물 층의 바깥과 안쪽이 각각 hematite와 magnetite가 구성됨을 보였다. 반면, 얇은 녹 층에서 Fig. 7에 나타난 바와 같이 녹의 두께가 매우 얇았을 뿐만 아니라 입계를 따른 산화와 같은 국부 산화도 관찰되지 않았다.

위의 녹의 분석 결과를 확인하고자 순환복합산화 실험의 고온 환경과 동일한 환경에서 산소 분압(P_{O_2})을 변화에 따른 18%Ce-Fe의 안정상 변화를 상평형 계산을 통해 Fig. 8에 나타내었다. P_{O_2} 의 감소에 따라 안정한

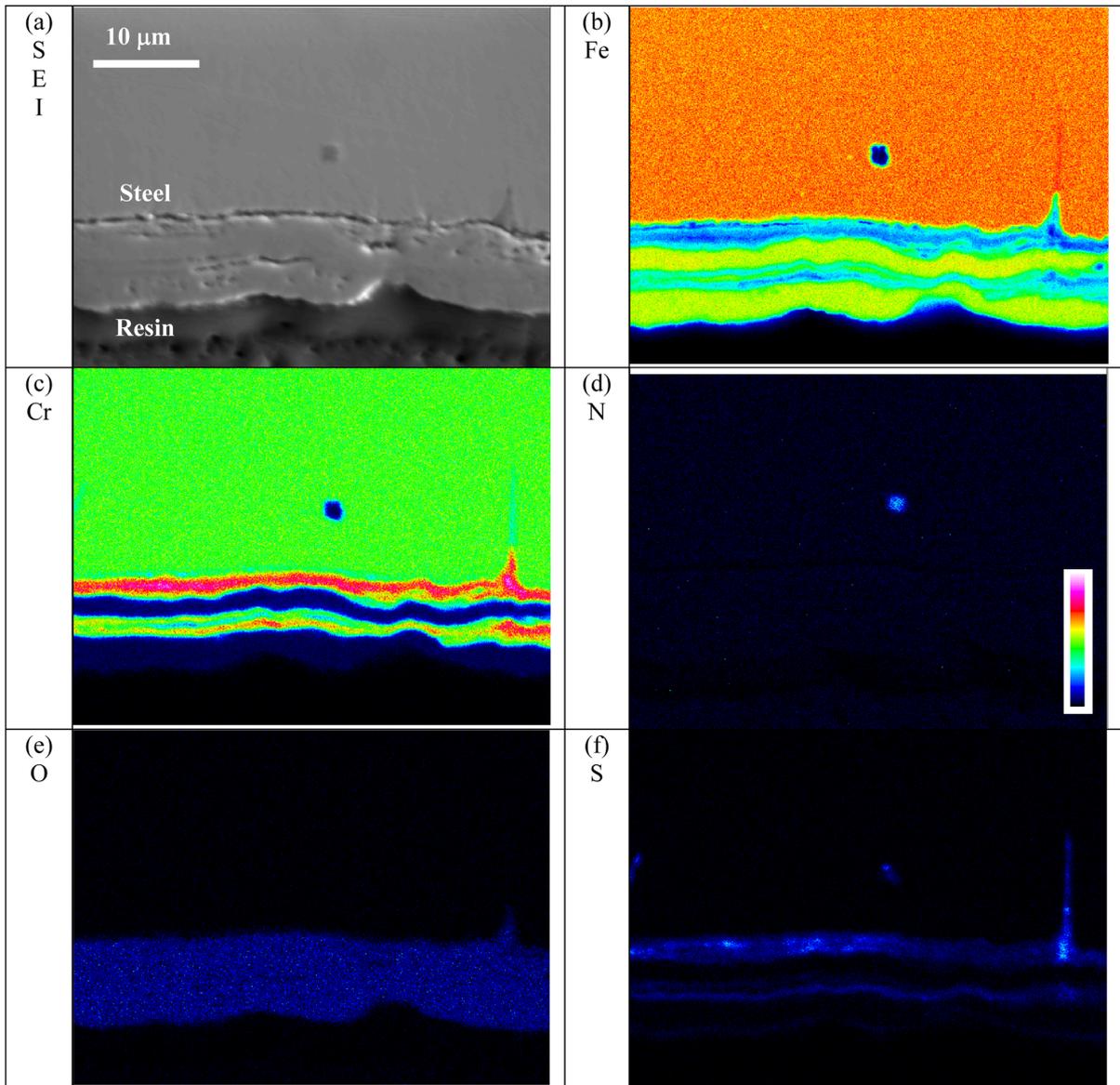


Fig. 5. EPMA image and elemental mappings of cross section of type 441 where thick rust was formed, during the exposure of 1st cyclic test condition

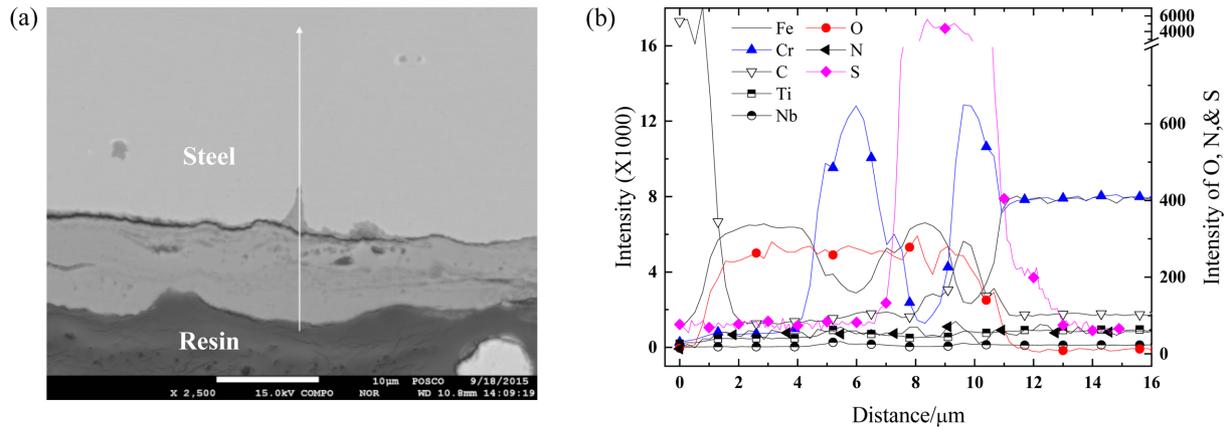


Fig. 6. SE image (a) and EPMA line profiles (b) of cross section of type 441 shown in Fig. 5

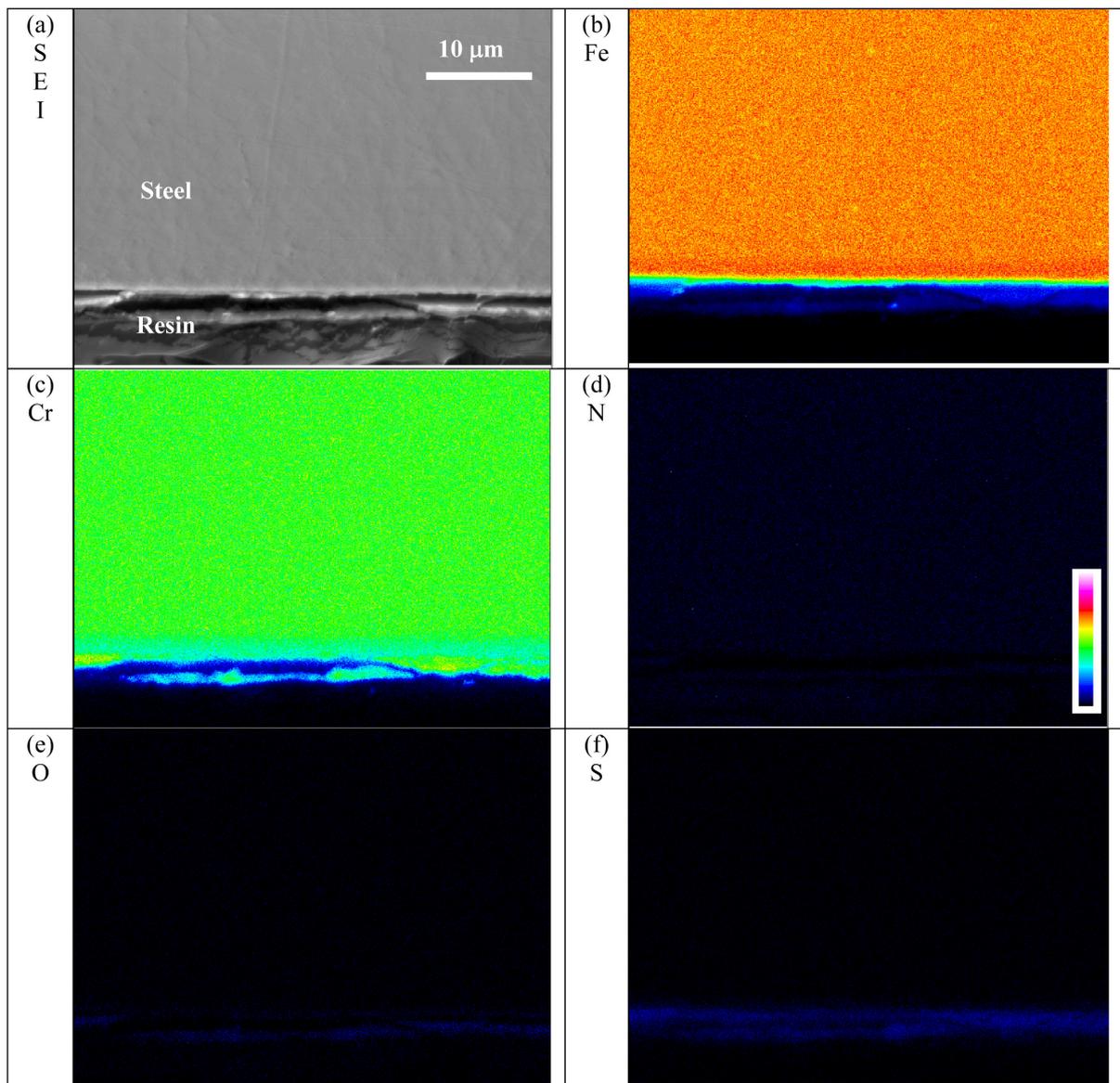


Fig. 7. EPMA image and elemental mappings of cross section of type 441, during the exposure of 1st cyclic test condition

산화물이 hematite에서 magnetite로 변화되며 약 10^{-18} 기압의 P_{O_2} 이하에서 크롬이 함유된 Cr_2FeO_4 과 철 황화물 (pyrrhotite, $Fe_{1-x}S$)이 안정하고 약 10^{-20} 기압의 P_{O_2} 이하에서는 크롬 산화물과 $Fe_{1-x}S$ 와 공존하며, 이후 약 10^{-25} 기압의 P_{O_2} 이하에서는 더 이상 안정한 산화물 없이 황화물의 형태로 $Fe_{1-x}S$ 와 CrS가 안정함을 나타내었다. 이 계산 결과는 Fig. 2 ~ Fig. 6에 나타난 녹 표면에서 스케일/합금 계면으로 길이의 증가에 따른 녹 구성 물질의 변화와 잘 일치하였다. 특히, 합금과 녹의 계면에서 관찰된 황화물은 상평형 계산 결과처럼 낮은 산소 분압에서 안정함[11]을 확인할 수 있었다.

3.2 연속고온산화

순환복합산화 실험조건에서 고온 환경이 강의 내구성에 미치는 영향을 조사하고자 Table 2의 고온 환경에서만 40시간 노출 후, 상온에서 초음파 및 화학적 처리에 따라 순차적으로 스케일을 제거에 따른 시편의 무게 변

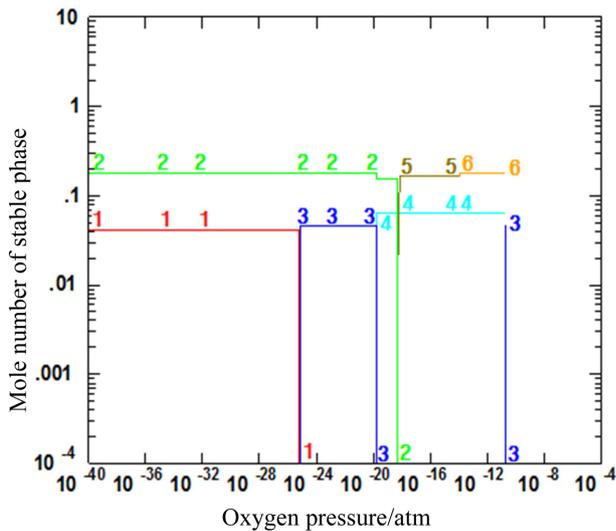


Fig. 8 Effect of oxygen partial pressure on stable phases predicted from 1 mole of 18Cr-Fe - 50 mole of the simulated exhaust gas at 600°C by thermodynamic calculation, where 1 is CrS, 2 is pyrrhotite ($Fe_{1-x}S$, $0 < x < 0.2$), 3 is Cr_2O_3 , 4 is Cr_2FeO_4 , 5 is magnetite, and 6 is hematite (Fe_2O_3)

화를 Fig. 9에 나타내었다. 304L강은 노출 이후 시편의 무게는 노출 전에 비해 0.06 mg/cm^2 만큼 증가하였으나 초음파 처리 동안 Fig. 9에 나타난 바와 같이 일부 스케일의 박리로 인해 그 무게는 0.06 mg/cm^2 만큼 다시 감소하였으며, 이후 화학적처리를 통한 잔존 스케일 제거에 따라 시편의 무게는 0.06 mg/cm^2 만큼 더 감소하였다. 반면, 441강은 노출 이후 시편의 무게는 노출 전에 비해 0.2 mg/cm^2 만큼 증가하였으나 초음파 처리 동안 Fig. 9에 나타난 바와 같이 무게의 변화는 관찰되지 않았고, 이후 화학적처리를 통한 스케일 제거에 따라 시편의 무게는 0.02 mg/cm^2 만큼 더 감소하였다. 이를 통해 304L강이 441강에 비해 산화 속도가 클 뿐만 아니라 쉽게 박리되는 스케일이 304L강에 형성됨을 알 수 있었다. 일반적으로 스케일의 박리나 파쇄는 스케일에 존재하는 기공도(porosity) 및 기공의 분포 그리고 열 응력에 의존된다. 이들 인자 중 Table 6에 나타난 바와 같이 430강에 비해 산화물과 합금간의 열팽창 계수의 큰 차이가 304L강에서 녹의 높은 박리나 파쇄에 영향을 미쳤을 것으로 생각된다.

Fig. 10은 스케일의 조성 변화를 조사하고자 고온 환

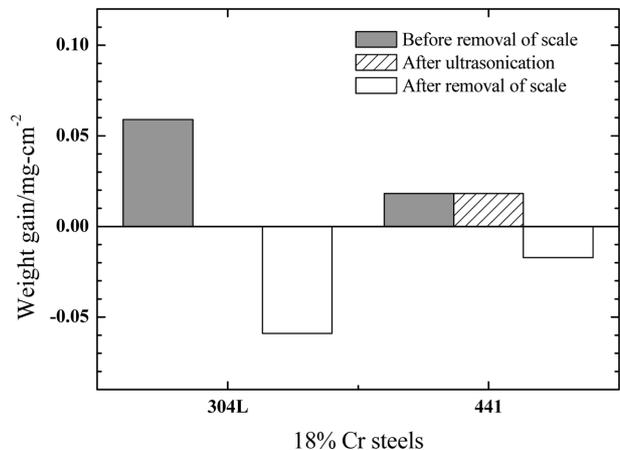


Fig. 9. Weight gains of 18Cr steels depending on the degree of the scale removal after the exposure of 18% Cr steels in the simulated exhausted gas at 600 °C for 40 h

Table 6. Summary on thermal expansion coefficients of metals and oxides

Material	Thermal expansion coefficient/ K^{-1}	Temperature rage/ $^{\circ}C$	Source
Fe_2O_3	10.8×10^{-6}	200~ 800	[19]
Fe_3O_4	12.4×10^{-6}	200 ~ 800	[19]
Cr_2O_3	7.3×10^{-6}	100 ~ 1000	[20]
Cr_2O_3	8.5×10^{-6}	400 ~ 800	[21]
Type 304L	18.0×10^{-6}	20 ~ 400	[22]
Type 430	11.2×10^{-6}	20 ~ 400	[22]

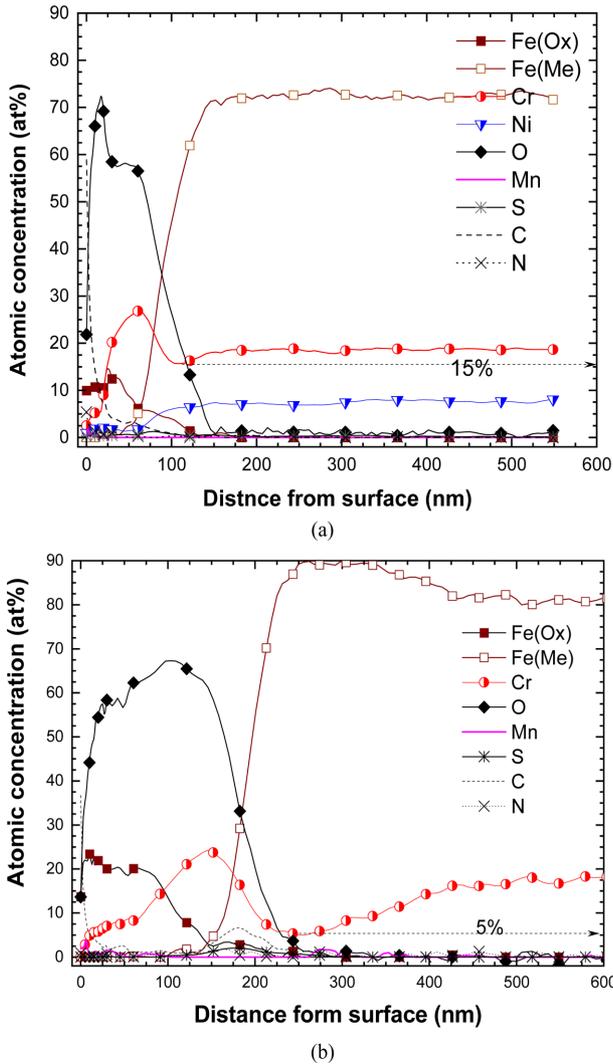


Fig. 10. AES depth profiles of (a) type 304L and (b) type 441 exposed to the simulated exhausted gas at 600 °C for 40 h

경에서 40시간동안 산화된 시편의 스케일 표면에서부터 합금 까지 거리에 따른 성분의 변화를 AES를 이용하여 분석한 결과이다. 철의 AES 피크는 금속과 산화물 상태에 따라 분리된 반면, 나머지 원소들은 전체의 농도로 나타내었다. 304L강과 441강 모두 표층부에는 Fe의 성분이 높은 산화물이 존재하였다. 스케일/합금 계면 근처에서 441 강 경우 산화물에 함유된 철의 농도는 급격히 감소하여 영에 접근한 반면 304L 경우 상대적으로 산화물에 함유된 철의 농도가 높았다. 이와 같은 차이는 고온 산화 거동에서 보호성 산화막의 파괴 전후에 관찰될 수 있는 현상 [12,13]으로 441강의 산화막은 보호성 피막이 파괴 전의 상태이고 304L강의 산화막은 보호성 산화막이 파괴된 이후의 상태에 의한 것으로 생각된다. 또한 이와 같은 결과는 앞선 순환복합산화 실험에서 관찰된 304L강에서 높은 산화량과도 일치한다. 두 강 산화 거동의 차이의 주 원인은 Table 7에 나타난 바와 같이 441강에 비해 304L강에서 크롬의 낮은 확산 계수와 크롬 대비 산소의 높은 확산 계수에 의해 야기된 보호성 산화막을 파괴시키는데 필요한 시간의 차이이다. 이외에 304L의 스케일 외층부에서 Fe-rich oxide 층이 상대적으로 얇게 관찰되었는데 이는 일부 가스/스케일 계면에 존재하는 Fe-rich oxide 층의 박리가 분석에 앞서 발생하였기 때문으로 생각된다.

3.3 침지부식

Table 1에 표시된 시편에 대하여 다양한 시편의 전처리 조건에 따른(Table 5 참조) 순환복합산화실험의 저온 환경에서 침지부식 결과를 Table 8에 나타내었다. 강 중 크롬의 농도가 16%인 경우에도 예민화 열처리나 텀의 존재와 무관하게 부식은 관찰되지 않았지만, Fig. 11에

Table 7. Summary on diffusivity of Cr and O at 800 °C

Elements	Diffusivity (m/sec)		Source
	In α-iron	In γ-iron	
Cr	~10 ⁻¹¹	10 ⁻¹³	[23]
O	~10 ⁻¹¹	10 ⁻¹²	[24,25]

Table 8. Results on immersion test of various specimens in simulated condensed solution

Alloys	Detection of corrosion			
	Type I	Type II	Type III	Type IV
409L	No	No	No	Yes
430	No	No	No	No
441	No	No	No	No
304L	No	No	No	No

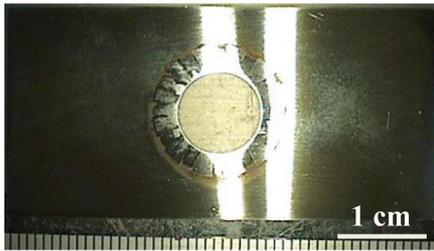


Fig. 11. VM image of 409L (type III) after 40-h immersion test in simulated condensed solution

나타난 바와 같이 크롬의 농도가 11%인 409L강에 틈이 존재하는 경우 틈 근처에서 부식이 관찰되었다. 이는 저온 환경에서 강이 부식되기 위해서는 틈 환경의 조성 이외에 강 중 크롬의 농도도 11%이하로 함유되어야 하는 것으로 생각된다. Fig. 10에 나타난 크롬의 농도는 합금 및 산화물에 존재하는 전체 크롬의 농도이기 때문에 합금 중 금속 크롬의 농도를 정량화하는 것은 어렵지만, 산화물을 나타내는 크롬 농도의 피크(304L 강에서 26.8 at.%, 441강에서 24.3 at.%) 이후 순수 크롬 금속의 농도로 판단되는 위치 사이에서 관찰된 최소 크롬 농도(304L 강에서 15.4 at.%, 441강에서 4.4 at.%) 그리고 크롬 농도의 최소값에서부터 산소의 농도가 거의 0에 근접함과 동시에 크롬의 농도가 일정한 위치까지의 거리(304L 강에서 75 nm, 441강에서 200 nm)에 근거하여 304L강보다는 441강에서 크롬 농도가 11% 이하인 크롬 고갈층에서 크롬의 농도가 더 낮고 그 영역이 더 넓음을 보였다. 또한 441강에서 상대적으로 심한 크롬 고갈층의 관찰은 '3.2 연속 고온 산화'에서 고온 산화 동안 441강에서 크롬의 큰 확산 속도로 인해 보호성 산화막의 유지가 용이하다는 결과와도 잘 일치한다. 그러므로 Fig. 1에 나타난 순환복합산화 실험 결과처럼 저온 환경에 노출된 시간이 길어짐에 따라 441강에서 상대적으로 높은 부식 감량은 스케일/합금 계면 부근에서 크롬 농도가 더 낮고 더 넓은 크롬 고갈층에 의한 것으로 판단된다. 이외에 틈부식 저항성이 높은 합금 원소인 니켈 [14-16]이 녹과 합금 사이의 틈에서 부식의 억제체를 통해 304L강에서 저온 환경에서 부식 속도를 저하시켰을 수도 있을 것으로 생각된다.

4. 고찰

연속 고온 산화와 저온 부식 실험으로부터 순환복합산화 실험에서 304L강과 441강 무게 감량 정도와 거동 차이를 설명하기 위해 앞서, 600 °C의 H₂O + O₂ 환경에서 18Cr%가 함유된 스테인리스강의 고온 산화 거동의 타 연구 결과 [3,12,17]를 요약하면 다음과 같다:

두 강종 모두에서 건조한 산소 환경에서 보호성 산화막이 형성되지만, 수분이 함유된 산소 환경에 노출되는 가스/스케일 계면에서는 equation (1)에 따라 크롬산의 증발에 의한 산화막의 두께 감소와 동시에 합금으로부터 철의 유입을 통해 산화막((Fe,Cr)₂O₃)중 철의 성분이 증가되고 동시에 외층부에서 철 산화물이 형성된다. 이는 산화막에서 크롬 대비 철의 높은 이동 속도[3]에 의한 것이다. 산화막 중 철 성분의 증가와 철산화물층의 성장으로 인하여 산화막이 더 이상 보호성을 지니지 못하는 산화막의 파괴가 발생된다. 304L강과 441강에서 600 °C의 H₂O + O₂ 환경에서 산화막의 파괴에 24시간이 소요되었으며, 이후 노출 시간의 증가에 따라 hematite 층/magnetite층을 구성하는 외층부 스케일은 가스/스케일 계면 방향으로 성장하고 spinel 산화물로 구성된 내층부 스케일은 스케일/합금 계면 방향으로 성장한다. 이와 같이 성장 기구는 스케일에서 주 이동 물질의 변화로, 외층부 스케일과 spinel 산화물에서 각각 주 이동 물질이 철과 산소로 설명되었다 [12,17]. 이외에 스케일의 위치에 따라 합금 내부로 갈수록 spinel 산화물의 양이 온의 성분 중 크롬의 농도의 증가도 spinel 산화물에서 크롬보다 크롬의 높은 이동속도 [18]로 설명되었다.

그러나 본 순환복합산화 실험에서 가장 적게 고온 산화에 노출된 총 시간은 10시간(Table 2의 4번째 조건으로 1cyc.당 0.5시간)은 앞에서 보고된 [3,12,17] 산화막의 파괴에 필요한 시간보다 훨씬 작아서 산화막의 보호성이 유지될 것으로 예상할 수 있지만, 실제 관찰된 산화막의 파괴는 저온 부식실험동안 염소 이온의 표면 오염에 의한 산화막 파괴의 가속화에 의한 것으로 생각된다 [18]. 이는 다양한 순환 실험의 결과에서 측정된 무게 감량 결과(Fig. 1)가 총 40시간의 연속 산화에서 측정된 무게 감량에 비해 200배이상 크다는 결과와도 잘 일치한다. 즉, 순환복합산화 실험을 구성하는 고온산화에서 노출시간(총 노출시간이 아니고 연속 노출시간 0.5~2시간)동안 304L와 441 강 모두 산화막 파괴 초기 단계이거나 아니면 304L강에서 산화막이 더 많이 파괴되었을 것으로 생각된다. 이후 저온 부식 동안 304강과 441강 모두 크롬 고갈층에서 부식이 발생하지만 상대적으로 고갈 정도가 큰 441강에서 부식이 빨리 진행된다. 이밖에 반복적인 온도 변화에 의해 스케일 박리가 용이한 304L에서 고온 및 저온 환경 모두에서 산화 및 부식이 가속된다.

그러므로 반복복합실험에서 441강 대비 304L강에서 상대적으로 높은 무게 감량의 주된 원인은 침지 실험동안 염소 이온의 유입에 의한 보호성 산화막의 파괴에 필요한 시간의 감소와 온도의 변화에 따른 스케일의 박리가 주된 원인으로 판단된다. 또한 반복복합실험에서

고온 환경 대비 저온 환경에 노출된 시간의 비에 따라 결과된 304L강과 441강에서 무게 감량 거동의 상이성은 고온 산화시 발생하는 크롬 고갈층의 형성과 고온 산화시 보호성 산화막의 파괴에 필요한 시간의 차이에 의한 것으로 이들 모두 주된 이유는 앞서 언급한 바와 같이 크롬의 확산 계수 차이에 의한 것이다. 이와 같은 결과로부터, SCR 환경을 모사한 순환복합산화 환경에서 내구성을 지니기 위해서는 크롬의 확산 계수가 크고 강의 열팽창계수가 낮을 뿐만 아니라 산화물/합금 계면의 금속 영역에서 11%이하의 크롬 고갈층의 형성과 보호성 산화막의 파괴를 지연시키는 고 크롬(%Cr > 18) 페라이트계 강이 요구된다.

5. 결론

모사 배기환경에서 내식성이 우수한 강의 개발이나 선정을 위해 순환복합산화 환경에서 내구성을 조사하고, 또한 고온 및 저온 환경에서 내구성 평가 및 AES에 의한 녹의 분석을 통해 순환복합산화 환경에서 내구성의 결과에 대한 원인 도출을 통해 다음과 같은 결론을 도출하였다.

순환복합산화 환경에서 요소의 첨가는 부식 감량을 줄였고, 고온 환경에 노출되는 시간이 증가하는 441 대비 304L강의 부식 감량을 증가시킨 반면, 저온 환경에서 노출시간이 상대적 증가는 304L강 대비 441강의 부식 감량을 증가시켰다.

고온 환경에서 304L강의 높은 산화 속도의 주 원인은 441강 대비 상대적으로 보호성 산화막의 파괴와 스케일의 박리의 용이성에 기인한다.

순환복합산화 실험중 저온 환경에서 441강의 높은 부식 감량의 주된 원인은 11%이하의 크롬 고갈층 형성의 용이성에 의한 것이다.

순환복합산화 환경에서 내구성을 지니기 위해서는 크롬의 확산 계수가 크고 강의 열팽창계수가 산화물과 유사할 뿐만 아니라 산화물/합금 계면에서 11%이상의 크롬 농도를 지닌 고 크롬 페라이트계 강이 적절하다.

감사의 글

본 연구는 포스코의 지원 하에 이루어졌으며 이에 감사를 드립니다.

References

1. S. Saedlou, P. Santacreu, and J. Leseux, *SAE 2011 world congress*, SAE technical paper No. 2011-01-1323, SAE

- international, Detroit, MI (2011).
2. C. Miraval, S. Saedlou, R. Evrard, P.-O. Santacreu, and J. Leseux, Influence of Selective Catalytic Reduction (SCR) system on stainless steel durability, *Rem: Revista Escola de Minas*, **66**, 153 (2013). Doi: <https://doi.org/10.1590/S0370-44672013000200003>
3. H. Asteman, J.-E. Svensson, M. Norell, and L.-G. Johansson, Influence of Water Vapor and Flow Rate on the High-Temperature Oxidation of 304L; Effect of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation, *Oxidation of Metals*, **54**, 11 (2000). Doi: <https://doi.org/10.1023/A:1004642310974>
4. K. Segerdahl, J.-E. Svensson, L.-G. Johansson, Protective and Nonprotective Behavior of 11% Cr Steel in O_2+H_2O Environment at 450-700°C, *Journal of The Electrochemical Society*, **151**, B394 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1149/1.1753584>
5. H. Asteman, J.-E. Svensson, M. Norell, and L.-G. Johansson, Indication of Chromium Oxide Hydroxide Evaporation During Oxidation of 304L at 873 K in the Presence of 10% Water Vapor, *Oxidation of Metals*, **52**, 95 (1999). Doi: <https://doi.org/10.1023/A:1018875024306>
6. A. J. Jardnas, J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, Influence of SO_2 on the Oxidation of 304L Steel in $O_2 + 40\%H_2O$ at 600 °C, *Oxidation of Metals*, **69**, 249 (2008). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11085-008-9096-z>
7. X. G. Zheng and D. J. Young, Sulphide formation after pre-oxidation of chromia formers, *Corrosion Science*, **38**, 1877 (1996). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(96\)00069-8](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(96)00069-8)
8. J. Nockert, L. Nyborg and M. Norell, Microstructural evaluation of the galvanic corrosion of nickel and high-chromium iron alloys in turbocharger application, *Materials and Corrosion*, **63**, 388 (2012).
9. AK steel, *439 High Performance-10™ / 439 Ultra Form® Stainless Steel*, <https://www.aksteel.com/our-products/stainless/ferritic-stainless-steels> (2015).
10. ASTM G48-11, Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution (2011).
11. K. Tjokro, D. J. Young, R. E. Johansson, and B. G. Ivarsson, High temperature sulfidation –oxidation of stainless steels, *Journal de Physique IV*, **3**, C9-357 (1993). Doi: <https://doi.org/10.1051/jp4:1993936>
12. B. Pujilaksono, T. Jonsson, H. Heidari, M. Halvarsson, J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, Oxidation of binary FeCr alloys (Fe-2.25Cr, Fe-10Cr, Fe-18Cr and Fe-25Cr)

- in O₂ and in O₂ + H₂O environment at 600 °C, *Oxidation of Metals*, **75**, 183 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11085-010-9229-z>
13. T. Jonsson, S. Karlsson, H. Hooshyar, M. Sattari, J. Liske, J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, Oxidation After Breakdown of the Chromium-Rich Scale on Stainless Steels at High Temperature: Internal Oxidation, *Oxidation of Metals*, **85**, 509 (2016). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9610-7>
 14. H. Kim, *CORROSION 2002*, No 02208, NACE International, Denver, CO (2002).
 15. S. Azuma, T. kudo, H. Miyuki, M. Yamashita, and H. Uchida, Effect of nickel alloying on crevice corrosion resistance of stainless steels, *Corrosion Science*, **46**, 2265 (2004). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.01.003>
 16. H.-S. Heo and S.-J. Kim, Electrochemical Corrosion Damage Characteristics of Austenite Stainless Steel and Nickel Alloy with Various Seawater Concentrations, *Corrosion Science and Technology*, **20**, 281 (2021). Doi: <https://doi.org/10.14773/cst.2021.20.5.281>
 17. M. Halvarsson, J. E. Tang, H. Asteman, J.-E. Svensson, and L.-G. Johansson, Microstructural investigation of the breakdown of the protective oxide scale on a 304 steel in the presence of oxygen and water vapour at 600 °C, *Corrosion Science*, **48**, 2014 (2006). Doi: <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2005.08.012>
 18. J. Topfer, S. Aggarwal and R. Dieckmann, Point defects and cation tracer diffusion in (Cr_xFe_{1-x})₃O₄ spinels, *Solid State Ionics*, **81**, 251 (1995). Doi: [https://doi.org/10.1016/0167-2738\(95\)00190-H](https://doi.org/10.1016/0167-2738(95)00190-H)
 19. M. Takeda, T. Onishi, S. Nakakubo, and S. Fujimoto, Physical Properties of Iron-Oxide Scales on Si-Containing Steels at High Temperature, *Materials Transactions*, **50**, 2242 (2009). Doi: <https://doi.org/10.2320/mater-trans.M2009097>
 20. R. F. Tylecote, Marker movements in the oxidation of iron and some other metals, *Journal of The Iron and Steel Institute*, **196**, 135 (1960).
 21. J. Robertson, M. I. Manning, Limits to adherence of oxide scales, *Materials Science And Technology*, **6**, 81 (1990). Doi: <https://doi.org/10.1179/mst.1990.6.1.81>
 22. M. Rouby and P. Blanchard, *Stainless steel*, p. 139, P. Lacombe, B. Baroux, and G. Beranger, Les Editions de Physique, Les Ulis, France (1993).
 23. E. Folkhard, G. Rabensteiner, E. Pertender, H. Schabereiter, and J. Tosch, *Welding Metallurgy of Stainless Steels*, p. 50, Springer-Verlag, Wien, NY (1984).
 24. J. Takada and M. Adachi, Determination of diffusion coefficient of oxygen in α -iron from internal oxidation measurements in Fe-Si alloys, *Journal of Materials Science*, **21**, 2133 (1986). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF00547959>
 25. J. Takada, S. Yamamoto, S. Kikuchi, and M. Adachi, Determination of diffusion coefficient of oxygen in γ -iron from measurements of internal oxidation in Fe-Al alloys, *Metallurgical Transactions A*, **17**, 221 (1986). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02643898>