

오스테나이트계 스테인리스강의 고온산화특성에 미치는 합금원소의 영향.

정호신*, 오창수**, 홍준용*, 성상철*
*부경대학교, **고려제강

Effect of alloying elements on high temperature oxidation characteristic for austenitic stainless steels.

1. 서론

오스테나이트계 스테인리스강은 내식성과 내열성이 우수한 재료이므로 오스테나이트계 스테인리스강을 내식, 내열 환경하에서 널리 사용되고 있다.¹⁾ 고온 환경하에서 사용될 경우에는 산화가 문제되나²⁾ 오스테나이트계 스테인리스강의 산화 거동에 관한 많은 연구에도 불구하고 대부분의 경우, 산화거동에 미치는 합금 원소의 영향을 종합적으로 고찰한 경우는 매우 드물다.

오스테나이트계 스테인리스 강에는 다양한 합금원소가 복합적으로 첨가되므로 각종 합금원소가 산화에 미치는 영향을 종합적으로 평가함으로써 오스테나이트계 스테인리스강의 화학조성이 산화특성에 미치는 인자를 정립하여 오스테나이트계 스테인리스강 합금설계의 유용한 데이터를 제공하고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용한 강재는 Cr, Ni 함유량을 단계적으로 변화시킴으로써 Cr_{12}/Ni_{14} 의 값을 조정하여 진공 용해제조한 14강종으로서 S함유량 0.008~0.009% 인 합금번호 1-7계열의 저유황재와 0.024~0.026% 인 A-G 계열의 고유황재로서 탄소함량은 0.056~0.063% 이고, 기타의 각종 합금원소 첨가량을 조절하여 진공용해 제조하였다.

진공용해제조한 강재의 화학적 조성을 Table 1에 나타내었다. 강재 시험편의 가로, 세로 및 두께를 평균 2.89mm, 1.14mm, 0.47mm 로 하여 밀링가공한 후 사포로 연마하여 표면조건을 통일하였다. 시험편이 균일하게 가열되도록 하여 노 중에서 소정의 온도에서 소정시간 가열하였다. 시험온도는 각각 900℃ 및 1000℃로 하였고 소정시간 경과후 시험편을 꺼내어 부드러운 솔로 산화막을 털어내고 탈지한 후 무게 변화량을 조사하였다. 산화도는 단위시간, 단위표면적당의 무게 감소량으로써 측정하였고, 이 산화도를 회귀분석하여 화학조성과 산화도 사이의 상관관계를 구하였다.

3. 실험결과 및 고찰

Fig.1과 Fig.2는 시험편 No.1~No.7(이하 저유황재라 칭함)의 900℃ 및 1000℃에서의 Schaeffler와 DeLong 식³⁾에 의한 당량비와 산화도와의 관계를 나타낸 것이다. 이 그림에서 알 수 있는 바와 같이 모재의 산화도와 Schaeffler 및 DeLong의 당량식 사이에는 직선적인 관계가 존재함을 알 수 있다. 이 그림에서 Cr_{12}/Ni_{14} 의 값이 증가할수록 오스테나이트계 스테인리스강의 산화도(무게 감소비)가 감소함을 알 수 있다.

Table 1 Chemical composition of vacuum melt stainless steels

specimen No.	Chemical composition											Cr _{eq} ^δ / Ni _{eq} ^δ	Cr _{eq} ^α / Ni _{eq} ^α
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Al	H	O ppm.	N		
1	0.062	0.510	0.990	0.001	0.008	14.160	12.630	0.020	3.1	42	0.007	0.996	0.982
2	0.058	0.510	0.990	0.001	0.009	15.200	11.660	0.020	3.1	46	0.009	1.149	1.127
3	0.056	0.510	0.980	0.001	0.008	16.130	10.660	0.023	3.8	36	0.010	1.317	1.287
4	0.056	0.500	0.970	0.001	0.009	16.670	10.140	0.023	3.0	39	0.008	1.416	1.388
5	0.063	0.500	0.960	0.001	0.008	17.180	9.630	0.024	2.0	19	0.010	1.494	1.4572
6	0.060	0.510	0.980	0.001	0.008	17.630	9.170	0.023	2.5	40	0.009	1.605	1.569
7	0.056	0.510	0.960	0.001	0.008	19.140	7.650	0.017	2.8	43	0.008	2.029	1.981
A	0.060	0.52	0.97	0.001	0.024	14.26	12.61	0.015	2.8	38	0.006	1.010	0.997
B	0.060	0.52	0.99	0.001	0.026	15.22	11.68	0.016	2.3	42	0.008	1.145	1.125
C	0.060	0.52	0.98	0.001	0.026	16.15	10.7	0.017	2.6	28	0.007	1.303	1.283
D	0.060	0.52	0.98	0.001	0.026	16.67	10.18	0.011	3.2	32	0.008	1.399	1.373
E	0.061	0.52	0.99	0.001	0.026	17.18	9.68	0.017	2.8	34	0.007	1.496	1.470
F	0.060	0.52	0.98	0.001	0.026	17.68	9.17	0.015	2.4	40	0.009	1.611	1.574
G	0.060	0.51	0.99	0.001	0.024	19.3	7.7	0.015	2.8	40	0.01	1.997	1.939

이 결과를 최소 자승법⁴⁾에 의해 회귀분석한 결과 모재의 산화도와 당량비 사이에는 다음과 같은 정량적인 상관관계가 존재하였다.

$$RWR_{900\text{C}} = 2.3068 - 1.1180(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^{\delta} \dots\dots\dots(1)$$

$$RWR_{900\text{C}} = 2.3232 - 1.1541(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^{\alpha} \dots\dots\dots(2)$$

$$RWR_{1000\text{C}} = 3.9042 - 1.6813(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^{\delta} \dots\dots\dots(3)$$

$$RWR_{1000\text{C}} = 3.9344 - 1.7397(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^{\alpha} \dots\dots\dots(4)$$

위의 식(1),(2),(3),(4)에서 RWR은 산화도를 나타내고, (Cr_{eq}/Ni_{eq})^δ 와 (Cr_{eq}/Ni_{eq})^α는 각각 Schaeffler와 DeLong의 당량식을 표시한 것이다. 위의 식 (1),(2),(3) 및 (4)의 상관계수⁵⁾는 각각 0.977, 0.976, 0.934 및 0.935이다.

Fig.3과 Fig.4는 시험편 No.A~No.G(이하 고유항재라 칭함) 각각의 Schaeffler와 DeLong 식에 의한 당량비와 900℃ 및 1000℃에서의 산화도와 의 관계를 나타낸 것이다. 이 경우에도 시험편 No.1~No.7과 거의 유사한 거동을 보임을 알 수 있다.

이 경우에도 저유항재와 마찬가지로 모재의 산화도와 당량비 사이에는 다음과 같은 정량적인 상관관계가 존재하였다.

$$RWR_{900\text{C}} = 2.4674 - 1.2728(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^{\delta} \dots\dots\dots(5)$$

$$RWR_{900\text{C}} = 2.5192 - 1.3361(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^{\alpha} \dots\dots\dots(6)$$

$$RWR_{1000\text{C}} = 3.0615 - 1.4324(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^{\delta} \dots\dots\dots(7)$$

$$RWR_{1000\text{C}} = 3.1168 - 1.5013(\text{Cr}_{\text{eq}}/\text{Ni}_{\text{eq}})^{\alpha} \dots\dots\dots(8)$$

식 (5),(6),(7) 및 (8)의 상관계수는 각각 0.921, 0.923, 0.993 및 0.993이다.

이상과 같은 실험 결과로부터 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 산화도를 고려할 경우, Cr당량과 Ni당량비가 중요한 인자가 될 수 있음을 알 수 있다. 따라서 페라이트 형성원소와 오스테나이트 형성원소와의 균형적인 첨가가 중요하며, 이에 따라 오스테나이트계 스테인리스강의 합금설계시에는 이를 근거로 합리적인 설계기준을 선정할 필요가 있음을 알 수 있다.

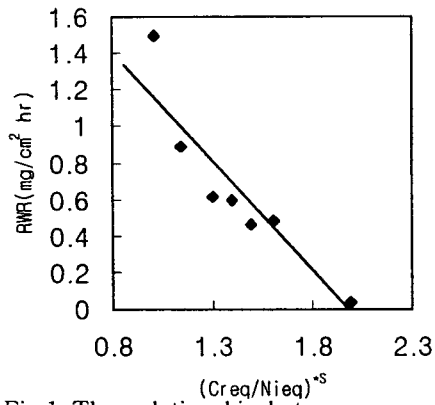


Fig.1 The relationship between weight change and $(Cr_{eq}/Ni_{eq})^{0.5}$ at 900°C for specimen No.1~No.7

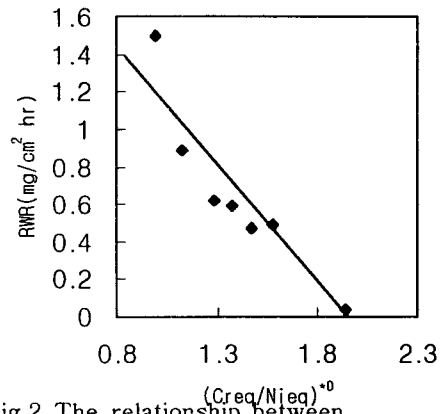


Fig.2 The relationship between weight change and $(Cr_{eq}/Ni_{eq})^0$ at 900°C for specimen No.1~No.7

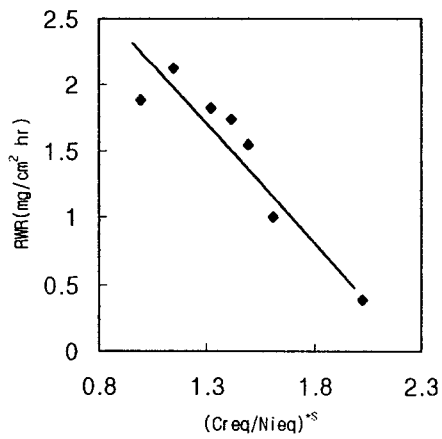


Fig.3 The relationship between weight change and $(Cr_{eq}/Ni_{eq})^{0.5}$ at 1000°C for specimen No.1~No.7

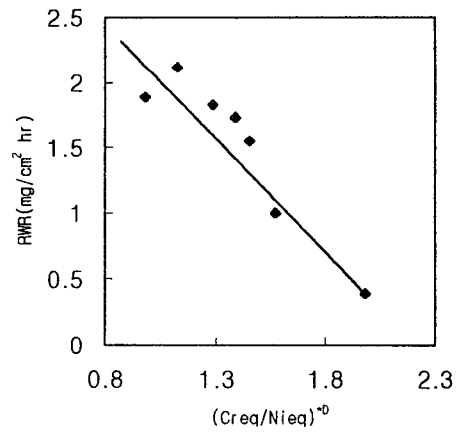


Fig.4 The relationship between weight change and $(Cr_{eq}/Ni_{eq})^0$ at 1000°C for specimen No.1~No.7

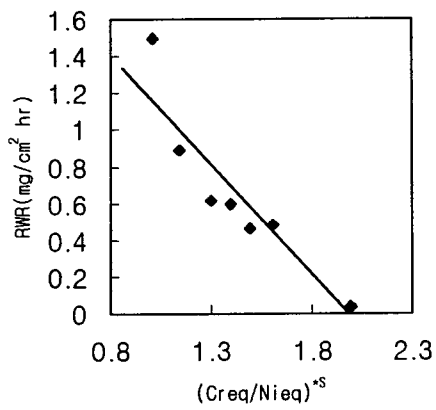


Fig.5 The relationship between weight change and $(Cr_{30}/Ni_{30})^{55}$ at 900°C for specimen No.A~No.G

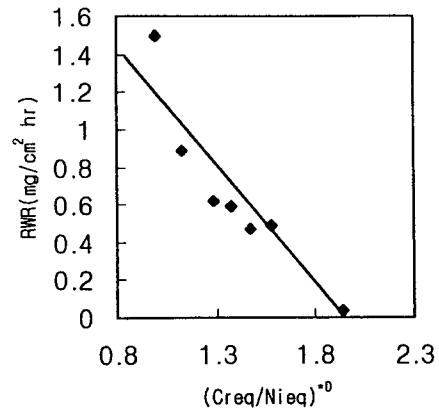


Fig.6 The relationship between weight change and $(Cr_{30}/Ni_{30})^{60}$ at 900°C for specimen No.A~No.G

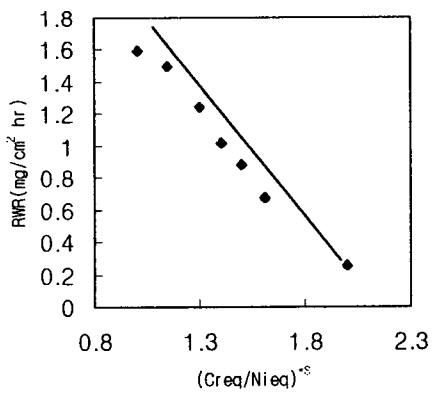


Fig.7 The relationship between weight change and $(Cr_{30}/Ni_{30})^{55}$ at 1000°C for specimen No.A~No.G

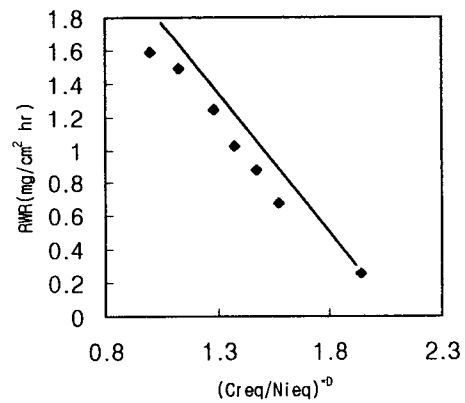


Fig.8 The relationship between weight change and $(Cr_{30}/Ni_{30})^{60}$ at 1000°C for specimen No.A~No.G

Fig.6과 Fig.7은 각각 900°C와 1000°C에서의 시간에 따른 산화도의 변화를 보여주고 있다.

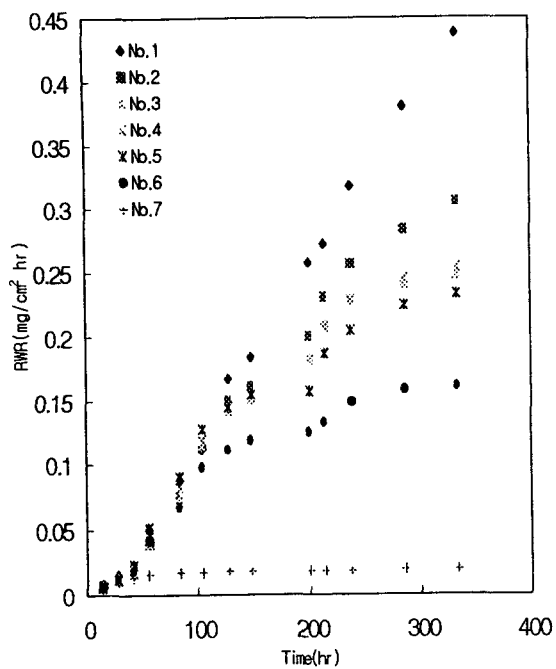


Fig.9 The relationship between the oxidation rate and the time at 900°C for specimen No.1~No.7

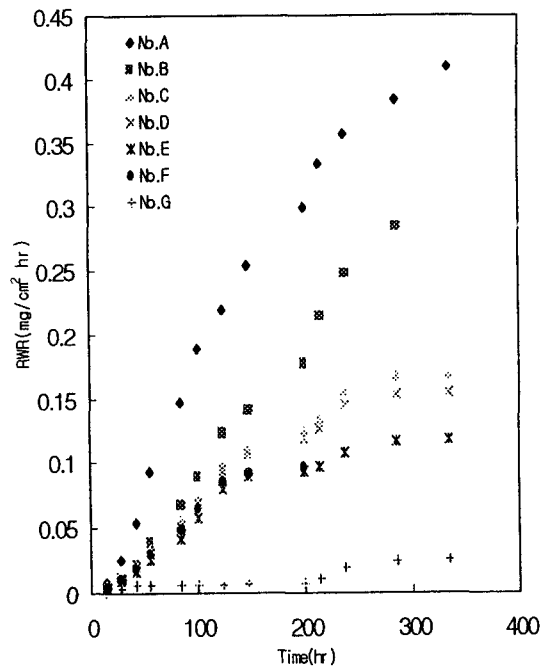


Fig.10 The relationship between the oxidation rate and the time at 900°C for specimen No.A~No.G

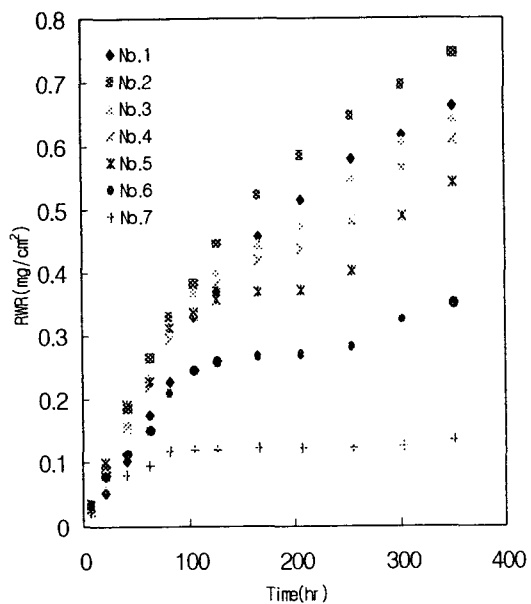


Fig.11 The relationship between the oxidation rate and the time at 1000°C for specimen No.1~No.7

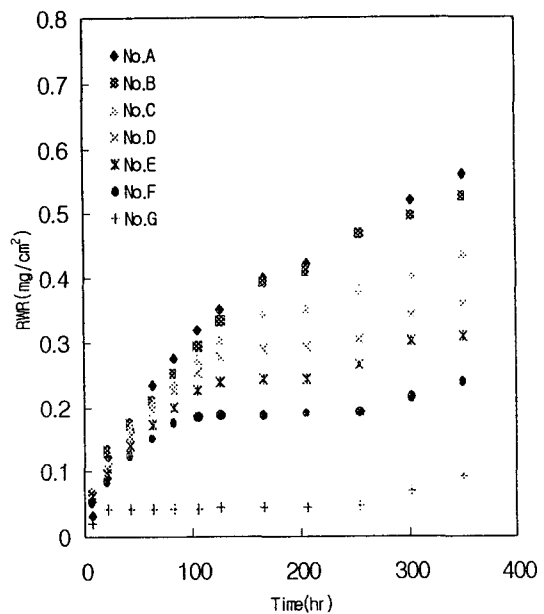


Fig.12 The relationship between the oxidation rate and the time at 1000°C for specimen No.A~No.G

Fig.9와 Fig.10에 나타낸 바와 같이 900℃에서의 실험결과로부터 저유황재에서 Creq/Nieq 값이 비교적 작은 No.1~No.6은 시간이 증가함에 따라 산화도가 계속적으로 증가함을 알 수 있다. 그리고 Creq/Nieq 값이 비교적 큰 No.7(19.14%Cr)은 약 50시간 후부터는 산화도가 거의 증가하지 않음을 알 수 있다. 그리고 고유황재에서도 거의 유사한 거동을 보임을 알 수 있다.

Fig.11과 Fig.12에 나타낸 바와 같이 1000℃ 저유황재와 고유황재에서도 Fig.9와 Fig.10에 나타낸 900℃에서의 실험결과와 거의 유사한 거동을 보임을 알 수 있다.

이 실험의 결과로 시간과 온도가 올라 갈수록 산화도가 증가함을 알 수 있다.

4. 결론

1. 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 산화특성과 Cr_{eq}/Ni_{eq} 사이에는 직선적인 상관관계가 존재한다. 즉 Creq/Nieq 값이 커질수록 고온산화 저항력이 커진다.
2. 고온산화저항력은 시간과 온도에 의존한다. 즉 시간과 온도가 증가할수록 고온산화 저항력이 낮아진다.

참고문헌

1. 정호신, 김조권, 엄동석 “오스테나이트계 스테인리스강 모재 및 용접부의 인장특성과 내식성에 관한 연구”, 大韓熔接學會誌 第 14卷 第 4號, 1996年 8月 pp. 243-249
3. L.Colomier J.Hochmann “Stainless and Heat resisting steels” . Edward Arnold(Publishers) Ltd. . First English translation 1967. pp. 133-134
4. W.T. Delong "Ferrite in Austenitic Stainless Steel Weld Metal" Welding research - supplement July 1974 pp. 278-279
5. 近勝良夫, 舟阪渡 “技術者のための 統計的方法” 共立出版株式會社 -昭和 42年 11月 pp. 401-406, 578-588