

# 산화피막의 파괴거동 및 산화피막이 소지금속의 기계적 강도에 미치는 영향

손일령\* · 최진원\* · 成田敏夫\*\*

## Fracture Behaviors of Oxide Scales on the Metallic Substrate and the Influence of Oxide Scales for the Strength of materials

I. R. Sohn\*, J. W. Choi\* and T. Narita\*\*

An Fe-25Cr steel was oxidized in Ar at 973K with or without external stresses of 30~35Mpa. A 0.1  $\mu\text{m}$  thick  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scales was formed during pre-treatment in Ar. Cracking on the oxides scales commenced at the alloy grain boundary by the end of second creep stage, arrayed almost perpendicular to the direction of the tensile directions. On the contrary, a scale formed in  $\text{N}_2\text{-}0.1\%\text{SO}_2$  shows poor adherence on the metal substrate. In this case, the strength of materials is much lower than in Ar.

**Key Words** : Fe-25Cr steel, Ar,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , cracking, strength

### 1. 서론

고온 부식 환경에 사용하는 금속재료는 표면에 보호적인 산화피막을 생성하여 부식 반응을 억제한다<sup>(1)</sup>. 그러나, 산화피막의 기계적 특성 및 산화피막이 금속소지의 강도에 미치는 영향에 대하여는 충분한 연구가 이루어지지 않고 있다. 금속재료의 고온 응용에 있어서는 다양한 기계적 응력이 작용하게 되므로, 고온 금속 재료에 있어서 일층 진보된 개발 및 적용을 위하여는 산화피막의 기계적 특성에 관한 연구가 필수적이다.

본 연구에 있어서는 고온 산화반응에 의해 Fe-25Cr 강에 생성되는 산화피막이 소지금속의 기계적 변형에

의하여 파괴되는 거동을 살펴보았으며, 역으로 시료 표면에 형성된 산화피막이 금속 소지의 기계적 강도에 미치는 영향을 살펴 보았다.

### 2. 실험 방법

본 연구의 시료는 시판용인 페라이트계의 Fe-25Cr 강을 사용하였다. 시료는 직경 6mm의 인장 시험편으로 기계 가공하였으며, 시료 표면은 에머리 페이퍼에 연마 후, 최종적으로 3  $\mu\text{m}$ 의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 경면 연마하였다.

Fig.1에 실험장치를 개략적으로 나타내었다. 기계적 응력을 부가할 수 있는 시험기에 분위기

\* POSCO 기술연구소 박판연구그룹 광양박판연구팀

\*\* Hokkaido University

를 조절 할 수 있는 석영관과 전기로를 설치하여 고온 및 부식 분위기에서 기계적 응력을 추가하는 것이 가능하도록 하였다. 실험온도는 973K, 분위기 가스로는 Ar 및 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 가스를 사용하였다.

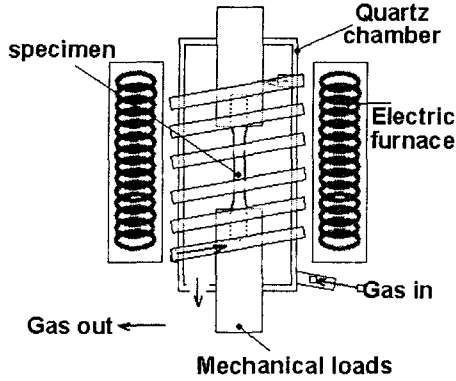


Fig. 1 Schematic diagram of the test apparatus.

시료를 실험기에 장착하고, 분위기 가스를 치환한 후, 3.6ks 동안 실험온도까지 승온 시킨다. 승온 후 실험온도에서 7.2ks 동안 유지시키는 예비처리(pre-treatment)를 한 후 시료에 응력을 추가하였다.

### 3. 실험 결과

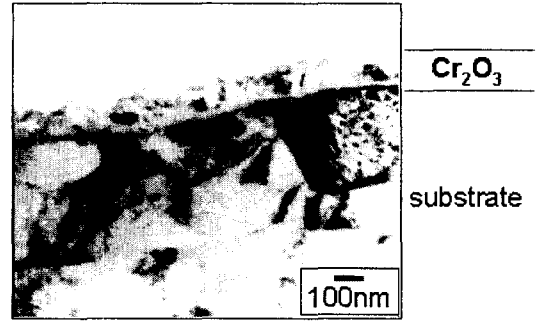
#### 3.1 산화피막의 생성

Fig.2 에 각각 973K 의 Ar 및 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 예비처리를 한 후 시료 표면에 형성되는 산화피막을 나타내었다. Ar 분위기에서는 두께 0.1 μm 정도의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막이 금속 소지에 밀착되어 생성되어 있으나, N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는 두께 1 μm 정도의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 생성되는데 이때 생성되는 산화물은 순수한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 가 아니라 소량의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 CrS 를 포함하고 있다. 또한 금속 소지와 밀착성이 불량한 것을 알 수 있다.

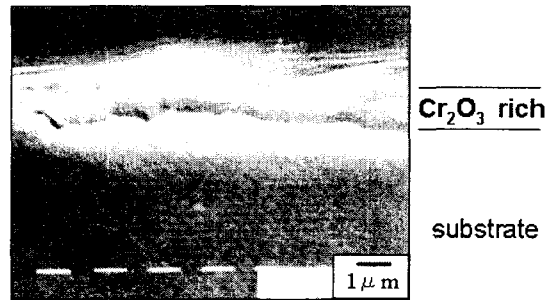
#### 3.2 Creep 거동

Fig.3 에 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 15~30MPa 의 응력을 추가하였을 때의 Creep 곡선 및 Ar 분위기에서 30MPa 의 응력을 부과하였을 때의 Creep 곡선을 비교하여 나타내었다.

응력의 증가와 더불어 Creep 속도는 그림에서와 같



(a)



(b)

Fig. 2 Cross sections of the Fe-25Cr steels after pretreatment at 973K (a) in Ar, (b) in N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub>.

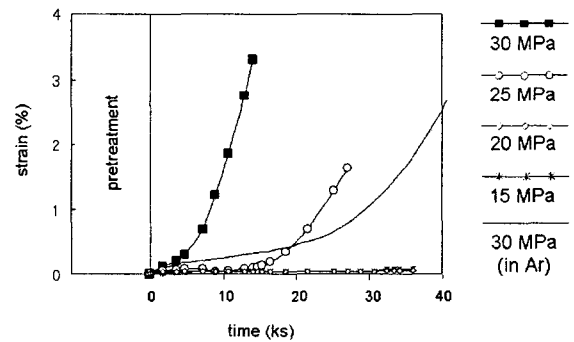
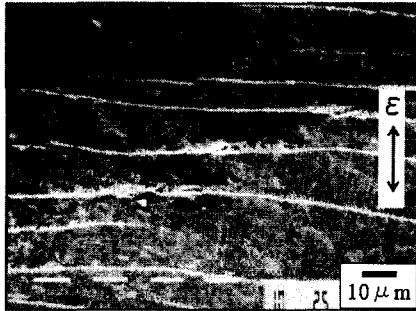


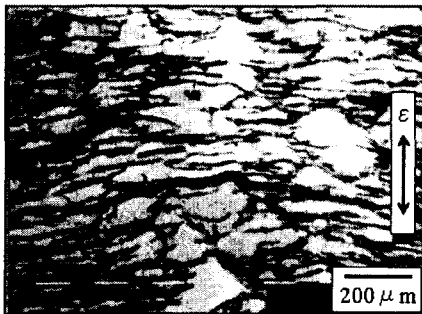
Fig. 3 Strain vs. time curves for Fe-25Cr in the N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> under 15~30MPa, and in Ar under 30MPa at 973K after the pre-treatment.

이 증가하며, 동일한 30MPa의 응력을 부과하였을 경우, N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에 비해 Ar 분위기에서 월등히 높은 고온 강도를 보인다.

Fig.3에 실험 후의 시료 표면을 나타내었다. 예비처리에 의해 시료 표면에 형성된 산화피막은 Creep 변형이 진행됨에 따라 파괴되는데, 다수의 크랙이 변형 방향의 직각 방향으로 규칙적인 패턴으로 발생하여 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

**Fig. 4 Surfaces of the Fe-25Cr deformed under 30MPa; (a) 2.7% strain in Ar, (b) 3.3% strain in N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub>.**

Ar 분위기에서는 피막에 크랙이 발생한 자리에 금속 소지가 드러나 있는 반면, N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에는 산화피막에 크랙이 발생하면 반응성이 강한 SO<sub>2</sub> 가스가 크랙을 통하여 소지 금속에 침투하여 반응물을 생성하므로 크랙이 발생한 자리에 노들형의 스케일이 생성되어 있다.

실험결과 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 Creep이 진행됨에 따라 발달하는 스케일의 두께는 5~30 μm 정도였다.

스케일의 두께로부터 추정되는 고온 부식에 의한 시료의 단면적 감소는 약 0.5% 이내의 범위로 판단된다.

Fig.3에서 Ar 분위기에 비해 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 Creep 강도의 현저한 감소를 보였는데, 0.5%이내의 단면적 감소만으로는 이와 같이 강도 저하를 설명하기는 어렵다.

#### 4. 고찰

Head<sup>(2)</sup>와 Connors<sup>(3)</sup>는 소지에 비해 강성율이 높은 피막이 금속 소지 표면에 존재하는 경우, 피막/금속의 경계면과 그 근방의 전위 사이에는 단거리적으로는 인력이, 장거리적으로는 척력이 작용하여 전위의 위치는 경계면의 근처에서 평형을 이룸을 수학적 모델로 설명하였다. 이들의 해석은 금속 표면에 얇은 산화피막이 생성되는 경우 금속 내부 전위가 표면으로 이동하여 소멸하는 것을 방지하는 장애물로 작용함을 의미한다. 이것은 금속 표면에 변형이 일어나기 어렵게 하여 결국 금속 강도가 증가됨을 의미한다.

본 연구에 있어서 Ar 분위기에서 치밀한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 생성되는 경우 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 밀착성이 좋지 않은 산화피막이 생성된 경우에 비하여 고온 강도가 현저히 증가함을 보였다. N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는 금속에 비하여 강성율이 높은 산화피막이 생성되더라도 금속 소지와 밀착성이 좋지 않기 때문에 산화피막이 금속 내부 전위의 표면으로의 이동에 있어서 장애물로서 적절히 작용하지 못하는 것으로 생각된다. 이 경우에는 산화피막의 형성이 금속 강도의 증가에 기여하지 못한다고 판단된다.

#### 5. 결론

이상의 연구결과에서 얻어진 결론은 아래와 같이 요약된다.

(1) Ar 분위기에서의 예비처리 결과 두께 0.1 μm 정도의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막이 형성되었으며 금속 소지와 밀착성이 우수하였다. 반면 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는 두께 1 μm 정도의 산화피막이 형성되었으며 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 이외에 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, CrS 등을 포함하며 밀착성이 좋지 않았다.

(2) Creep 변형이 일어날 때, 시료 표면의 산화피막은 응력방향의 직각 방향으로 다수의 크랙이 규칙적으로 발생하였다.

(3) Ar 분위기에 비해  $N_2-0.1\%SO_2$  분위기에는 시료의 Creep 강도가 현저히 감소하였다.

### 참 고 문 헌

(1) Wood, G.C. and Stott, F.H., 1987, "Oxidation of alloys",

Mater. Sci. Technol., Vol. 3, pp.519~530.

(2) Head, A.K., 1953, "Interaction of dislocations and boundaries", Phil. Mag., Vol.44, pp.92~94.

(3) Connors, G.H., 1967, "The interaction of a dislocation with a coated plane boundary", Int. J. Eng. Sci., 1967, Vol.5, pp. 25~38.