

스테인레스강의 내산화성 향상을 위한 스케일 형성에 관한 연구

김대환, 김재철*, 김길무

충남대학교 재료공학과

*한국전력기술연구원

A study on the formation of oxide scale on the stainless steel to improve the oxidation resistance

D. H. Kim, J. C. Kim*, and G. M. Kim

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejon, 305-764, KOREA

*Korea Electric Power Research Institute, Taejon, 305-380, KOREA

Abstract

Stainless steels are widely selected as commercial engineering materials mainly because of their excellent corrosion resistance, oxidation resistance and strength. Because the manufacturing temperature of stainless steels is relatively high, the chemical and physical properties of the oxide film which was formed on the stainless steels are of importance in determining the rate of oxidation and the life of equipment exposed to high temperature oxidizing environments.

In this study, the oxidation behavior of S. S. 304 and S. S. 430 added by a small amount of oxygen active elements(each +0.5wt% Hf and Y) was studied to improve oxidation resistance. The results of cyclic and isothermal oxidation on S. S. 304 added by OAE showed relatively poor oxidation resistance due to spallations and cracks of Cr_2O_3 layer. But all S. S. 430+0.5wt% OAE maintained constant oxidation rates and stable oxide layers at high temperature environment. Especially S. S. 430+0.5wt% Y formed a Cr_2O_3 oxide layer and improved cyclic oxidation resistance preventing loss of protective layers about 1000 hours at 1000°C

1. 서 론

스테인레스강은 우수한 내식성 및 강인함으로 일반 및 산업용 재료로서 많이 사용되고 있는데 그의 내식성은 근본적으로 스테인레스강의 높은 Cr함유율에 기인한다¹⁾. 스테인레스강은 Fe-Cr을 기본

성분으로 일반적으로 마르텐사이트, 페라이트 그리고 오스테나이트의 세 종류로 구분하며 함유 성분 에 따라 각기 다른 기계적 성질, 자기적 성질, 내식성을 가지는데^{2, 3)}, 산업적인 스테인레스강에 대한 고온산화거동과 소량의 첨가원소에 의한 내산화성 향상에 대한 연구는 계속적으로 진행되고 있다.

스테인레스강의 제조과정에서 산화에 의해 형성된 산화피막의 화학적, 물리적, 기계적인 성질은 고온산화 환경에 노출되어 있는 제품의 수명과 산화속도를 결정하는 중요한 인자로 작용한다⁴⁾. 스테인레스강은 열악한 고온의 환경하의 제조 공정(process)에서 강의 표면에서 산화 반응이 일어나서 얇은 산화층이 형성되고 다시 열처리과정에서 descaling작업을 하게 된다. 이 과정에서 표면과 내부에 생기는 결함(defects)에 의해 제품의 상품성을 크게 저하시키게 되는데, 고온의 제조과정에서 이 결함의 대부분이 산화반응에 의해 일어나게 된다. 본 연구에서는 포항제철에서 생산하는 304와 430 스테인레스강을 선택하여 고온의 제조공정 중에 형성되는 표면의 결함을 최소화시키는 방안으로서 제조공정중에 얇고 평활한 산화피막을 형성하여 표면의 결함의 발생을 최소화 시킬 것으로 예상되는 산화촉진원소(Oxygen Active Elements)들을 첨가하여 산화현상을 규명하였다. 이 결과를 OAE를 첨가하지 않은 스테인레스강의 산화현상과 비교 검토하여 결함을 최소화시키는 방안을 강구하고자 하였다. 산화피막의 형성과 hot rolling전의 열처리과정에서 산화물을 제거하기 위한 descaling에 대한 연구가 연속적으로 진행되어야 하는데, 첫 단계로서 본 연구가 수행되었다.

금속의 산화반응은 주로 합금을 구성하는 원소들에 의해서 결정되며 합금에 Hf, Y, Ce같은 적은 양의 OAE의 첨가는 Cr_2O_3 를 형성하는 합금의 산화 현상을 변화시켜서⁵⁾ 산화저항성을 향상시키는 것으로 알려져 있으며 첨가물에 의해 산화에 영향을 미치는 메커니즘은 다음과 같다⁶⁾.

- (1) 저 농도 크롬 합금에서의 연속적인 Cr_2O_3 산화물의 형성
- (2) Cr_2O_3 성장속도의 감소
- (3) 산화 스케일의 접착력(adherence) 증가
- (4) 산화물 외부의 양원자 이동으로부터 내부의 음원자 이동으로의 산화물의 주 성장 메커니즘의 변화

(5) Cr_2O_3 에서의 입자 크기(grain size)의 감소

또한, OAE가 모재에 첨가되었을 때 우선적인 산화에 의해 합금 내에서 미세한 산화 분산물(oxide dispersion)으로써 존재하게 되는데, Y과 Ce같은 OAE의 첨가는 합금의 표면에서 Cr_2O_3 스케일을 통해 일어나는 입계 확산의 장벽으로 작용하여 Ni-Cr과 Fe-Ni-Cr 합금의 Cr_2O_3 성장을 감소시키는 것으로 보고되었다^{7, 8)}.

본 연구에서는 포항제철에서 생산한 304, 430 스테인레스강에 OAE인 Hf과 Y을 각각 0.5wt%씩 첨가하여 시편을 제조하였으며, 1000℃와 1100℃의 온도에서 등온(isothermal)산화와 주기(cyclic)산화실험을 통하여 각 시편에 생성되고 파괴되는 산화물의 종류와 형태를 분석하고 시간에 따른 산화속도를 측정하여 각 첨가물의 첨가에 의한 고온에서의 산화에 대한 영향을 검토하였는데, 산화스케일의 관찰을 통하여 스테인레스강의 표면 결함을 최소화시키고 내산화성을 향상시킬 수 있는 방안을 강구하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 포항 제철에서 AISI 규격에 의해 생산된 S. S. 304와 S. S. 430에 분말 상태의 OAE인 Hf과, Y을 각각 0.5wt%씩 첨가하여 진공 아크용해로(Nonconsumable arc melting furnace)에서 최대 10^{-6} torr의 진공도를 유지하면서 막대 모양으로 주조하였으며 시편의 균질화를 위하여 Ar가스를 주입시키면서 고온 튜브로(High temperature tube furnace)를 이용하여 1200℃에서 24시간씩 열처리를 실시하였다.

시편의 산화현상과 산화속도를 관찰하기 위해 일정 온도에서 산화실험시 시편의 중량 변화를 나타내 주는 CAHN사 제품의 TGA(Thermogravimetric analyzer : Fig. 1)를 이용하여 등온산화실험을 실시하였는데 각 시편당 1000℃와 1100℃의 온도 범위로 각각 100시간 동안 산화실험 후 시간

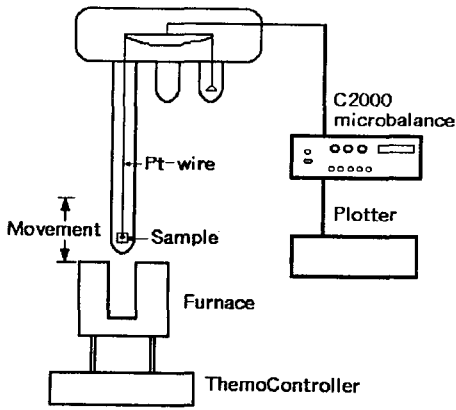


Fig. 1. Schematic diagram of isothermal oxidation experiment.

에 따른 반응속도가 시간 대 무게 증가의 그래프로 기록된 데이터를 단위 면적당의 무게 변화로 산출하여 시간에 따른 반응속도를 구하였다⁴⁾.

온도의 변화에 따른 열응력(thermal stress)과 피막의 성장에 따른 성장응력(growth stress)의 집중에 의한 산화피막의 파괴가 일어나 시편의 내산화성을 감소시키는데^{9, 10)}, 고온에서 시편에 형성된 산화피막이 냉각시 모재와의 접착성을 알아보기 위해 주기산화실험을 하였다. 주기산화실험은 관상로(Tube furnace)의 온도를 1000℃ 및 1100℃로 유지시킨 후, 시편의 산화속도가 급격히 떨어지는 시간까지 실험을 실시하였는데, Fig. 2의 실험 장치에서 반응구역(hot zone)에서 45분, 냉각구역(cool zone)에서 15분씩을 한 주기로 하여 시편을 왕복시켰으며 실험 도중의 시편은 매 10시간마다

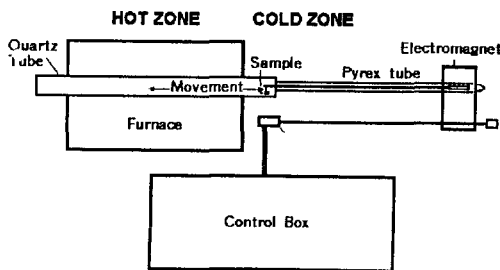


Fig. 2. Schematic diagram of cyclic oxidation experiment.

전자 저울을 이용하여 실험 주기에 따른 단위 면적당 무게 변화를 측정하였다.

주조된 각 합금의 미세조직을 알아보기 위해 실험 전의 시편을 에칭(etching) 후에 광학현미경(optical microscope)으로 미세조직을 관찰하였고 습식분석(ICPAES) 하였으며, 각 합금의 구성 물질의 종류와 상대적인 양을 파악하기 위해 XRD(X-ray Diffractometer)로 분석하였다. 산화실험 후 시편의 표면분석은 XRD를 이용하여 시편에 형성된 산화물의 성분을 파악하였으며, SEM(Scanning Electron Microscope)으로 표면의 미세구조를 관찰하였고, EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)를 이용하여 표면에 생성된 산화물을 분석하였다. 또한 금속 모재와 산화층 계면의 관찰을 위해 시편을 마운팅(mounting)한 다음 알루미늄 파우더 연마지로 0.05 μ m까지 연마 후에 SEM으로 산화물의 종류와 산화층의 두께를 관찰하고 EDX로 분석하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3. 1. 실험 시편 분석

본 연구에 사용된 시편의 화학 성분을 AISI 규격의 304, 430 스테인레스강과 비교한 결과가 Table 1이다. S. S. 304의 경우 Hf과 Y을 첨가한 실험시편의 Cr, Ni함량은 AISI 규격과 비슷하였고, Mn, Si, C, S은 AISI 규격보다 적게 나타났으며, AISI 규격에는 포함되어 있지 않은 Mo, N도 미량 검출되었다.

S. S. 430의 경우는 Hf과 Y을 첨가한 실험시편의 Cr함량은 AISI 규격과 비슷한 반면, Mn, Si, C의 함량은 적게 나타났고 S. S. 304와 마찬가지로 Mo, S, N는 AISI 규격에는 포함되어 있지 않지만 S. S. 430 시편들에서 미량 검출되었다.

시편의 XRD 분석 결과, S. S. 304+0.5wt% Hf, Y은 오스테나이트인 γ -Fe와 페라이트인 α -Fe구조를 이루고 있으며, S. S. 430+0.5wt% Hf과 Y은 페라이트인 α -Fe구조를 이루고 있었다.

Table 1. Chemical compositions of stainless steels(wt%)

(1) 304 stainless steel

Component Sample	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	C (ppm)	S (ppm)	N (ppm)	Hf	Y	Total %
AISI(max)		18~20	8~11	2	1	—	8000	3000	—	—	—	
+Hf 0.5 wt%	70.9	18.0	8.5	1.2	0.53	0.07	200	<10	416	0.36	—	99.5663
+Y 0.5 wt%	71.1	18.1	8.4	1.3	0.46	0.07	260	<10	365	0.07	0.35	99.8564

(2) 430 stainless steel

Component Sample	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	C (ppm)	S (ppm)	N (ppm)	Hf	Y	Total %
AISI(max)		14~18	—	1	1	—	12000	—	—	—	—	
+Hf 0.5 wt%	82.3	16.0	—	0.41	0.08	0.04	320	<10	331	0.41	—	99.2466
+Y 0.5 wt%	82.9	16.2	—	0.34	0.06	0.01	127	<10	627	0.05	0.38	99.9408

3. 2. 등온산화실험

S. S. 304의 등온산화실험에서 OAE를 첨가하지 않은 S. S. 304와 S. S. 304+0.5wt% Hf과 Y의 각 온도에서 산화반응에 의한 시편의 무게 변화를 시간의 함수로 나타낸 그래프가 Fig. 3이다. 1000℃의 경우에 OAE의 첨가에 의해 산화속도가 증가하였으며 100시간 산화반응 후에 Hf을 첨가한 경우에 약 6.5mg/cm², Y을 첨가한 경우에 약 3mg/cm²의 무게 증가를 나타내었다. 그러나 1100℃의 경우에는 1000℃에 비해 무게가 크게 증가하였으며 Hf을 첨가한 경우가 Y을 첨가한 경우보다 무게가 두배 이상 증가하는 것으로 나타났는데 OAE를 첨가함으로써 등온산화에 무게가 더욱 증가하였으며 온도가 상승함에 따라 급격하게 증가하였다.

Fig. 4는 S. S. 430의 각 온도에서의 등온산화거동인데, OAE를 첨가하지 않은 S. S. 430의 경우 1000℃에서 실험 초기부터 급격한 무게 증가가 일어나는 산화거동을 보이다가 1100℃에서는 초기에 시편의 파괴가 발생하였다¹⁰⁾. Hf을 첨가한 시편은 1000℃에서는 포물선적(parabolic)인 산화거동을 보이면서 무게가 증가하였지만 1100℃에서 20시

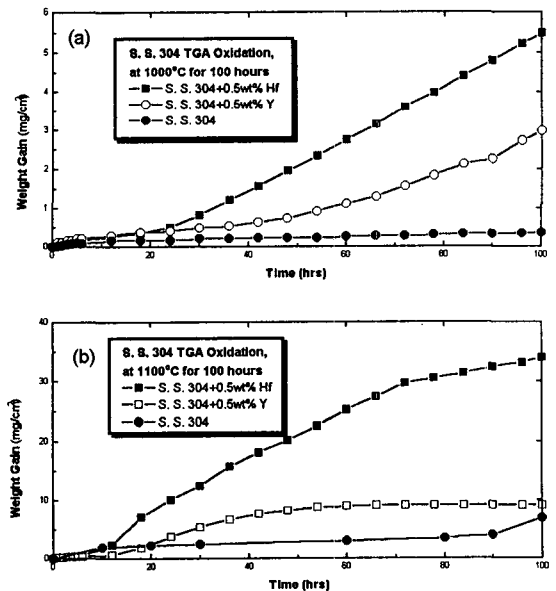


Fig. 3. Isothermal oxidation results of S. S. 304 for 100 hours
(a) at 1000℃ (b) at 1100℃.

간 이후부터는 시편의 급격한 무게증가로 직선적(linear)인 산화거동을 나타내었다. 반면에, Y을 첨가한 시편은 실험 초기부터 포물선적인 산화거동을 보였으며, 실험온도와 시간이 증가하여도 시편

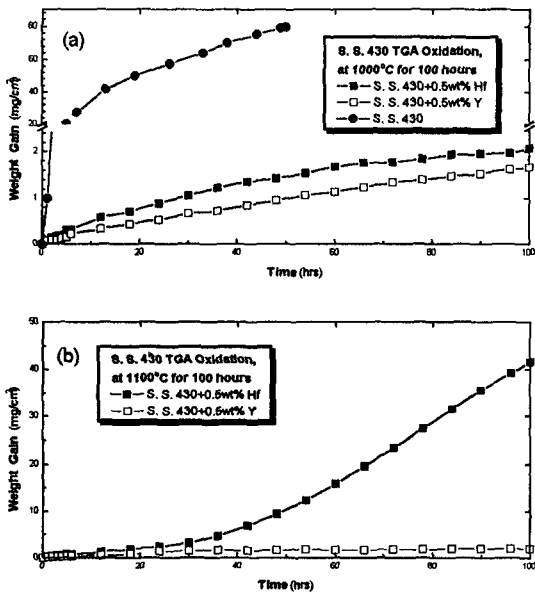


Fig. 4. Isothermal oxidation results of S. S. 430 for 100 hours
 (a) at 1000°C (b) at 1100°C.

의 무게 변화가 일정하며 무게증가 비도 두 온도에서 거의 같은 값을 나타내었다. Fig. 5의 시편의 표면사진에 나타난 것과 같이 Hf을 첨가한 시편은 1000°C(Fig. 5의 (a))에서 Cr₂O₃, MnO, HfO₂의 분율은 각각 65.5%, 33.4%, 1.1%로 Y을 첨가한 시편과 비슷하지만, 1100°C(Fig. 5의 (b))에서 A점의 Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, HfO₂의 분율은 각각 52.8%, 38.2%, 8.1%, 1.0%인데 반해 B점에서는 각각 0.5%, 2.7%, 96.0%, 0.8%로, 이는 실험 초기에 시편 표면에 1차로 형성된 Cr₂O₃층(A점)이 온도가 증가함에 따라 떨어져 나가고 시편 내부에 Fe₂O₃(B점)를 형성하기 때문이다. 반면에 Y을 첨가한 시편은 1000°C(Fig. 5의 (c))에서 Cr₂O₃, MnO, Y₂O₃의 분율은 각각 66.7%, 32.5%, 0.8%이고 1100°C(Fig.5의 (d))의 경우에는 Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, Y₂O₃, SiO₂의 분율은 각각 47.4%, 39.6%, 10.9%, 1.5%, 0.7%로 시편 표면에 형성된 Cr₂O₃의 산화층과 SiO₂의 산화층이 보호적인

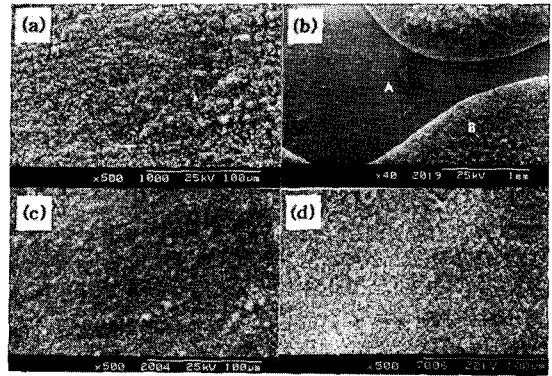


Fig. 5. SEM surface morphologies after isothermal oxidation of S. S. 430+0.5wt% Hf
 (a) at 1000°C
 (b) at 1100°C and +0.5wt% Y
 (c) at 1000°C (d) at 1100°C.

피막으로 안정하게 유지되고 있는 것을 알 수 있는데, Fig. 6의 XRD 피크에서 1000°C에 비해서 1100°C에서 Fe₂O₃의 피크가 많이 나타나는 것과 일치한다. S. S. 430의 각 온도에서 산화층의 단면 사진이 Fig. 7인데, Hf을 첨가한 시편은 실험온도가 증가함에 따라 산화층이 두꺼워지는 반면에 Y을 첨가한 시편은 실험온도에 관계없이 산화층의 두께가 일정하고 표면의 Cr₂O₃와 산화층/계면에 존재하는 SiO₂(Fig. 7의 A점) 산화층이 산화스케일의 파괴를 방지시키는 보호피막으로 역할을 하는 것으로 보인다.

3. 3. 주기산화실험

S. S. 304의 주기산화실험 결과를 나타낸 그래프가 Fig. 8인데 OAE를 첨가하지 않은 S. S. 304는 1000°C에서 실험 초기에는 시편의 무게 변화가 거의 없지만 40시간 이후부터는 보호 피막이 깨지면서 시편의 무게가 급격하게 감소하는 산화저동을 보이고, 1100°C의 경우에는 시편의 무게가 감소하다가 다시 증가하는 불안정한 산화저동을 보이는데¹⁰⁾, Hf을 첨가한 시편들은 초기부터 시편의 무게감소가 나타나고 온도가 증가할수록 무게감소 속도도

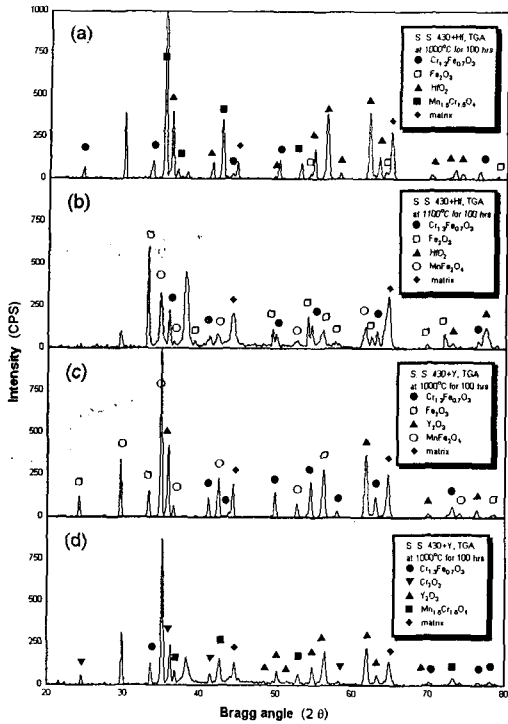


Fig. 6. XRD patterns after isothermal oxidation of S. S. 430+0.5wt% Hf for 100 hours
 (a) at 1000°C
 (b) at 1100°C and +0.5wt% Y for 100 hours
 (c) at 1000°C (d) at 1100°C.

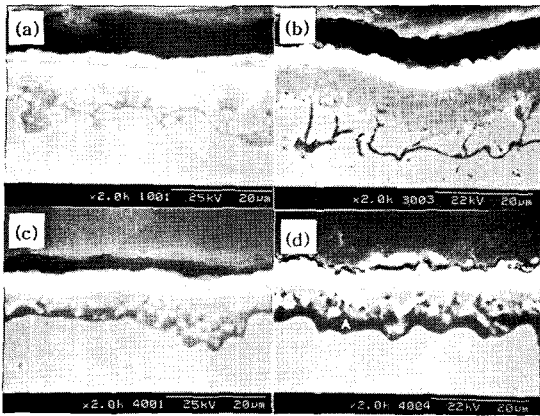


Fig. 7. SEM cross-sections after isothermal oxidation of S. S. 430+0.5wt% Hf
 (a) at 1000°C
 (b) at 1100°C and +0.5wt% Y
 (c) at 1000°C (d) at 1100°C.

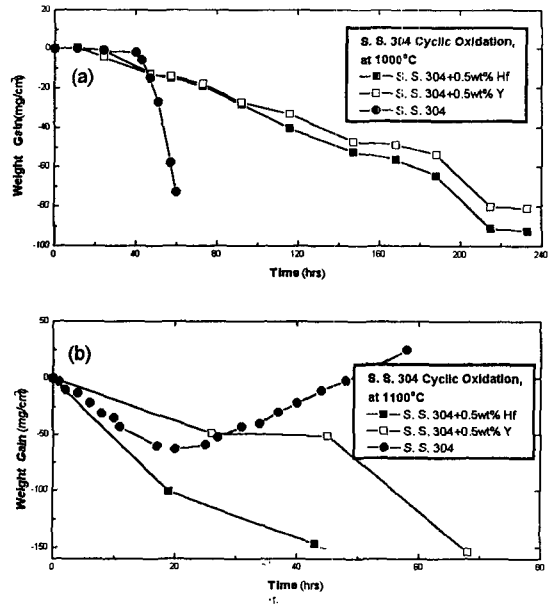


Fig. 8. Cyclic oxidation results of S. S. 304
 (a) at 1000°C (b) at 1100°C.

증가하며, Y을 첨가한 경우에도 Hf을 첨가한 경우 보다는 무게감소 속도가 적게 나타났지만 계속해서 감소가 일어났다. 즉, 1000°C에서 OAE를 첨가한 시편들은 OAE를 첨가하지 않은 시편에 비해 무게감소 속도가 완만하지만 계속 일어났다. 그러나 OAE를 첨가하지 않은 경우에 초기에 파괴가 일어난 것을 비교하면 OAE를 첨가함으로써 내산화성은 개선되었지만 효과는 크지 않았다. 그러나 1100°C에서는 OAE를 첨가한 효과는 거의 없었다.

Fig. 9는 S. S. 430의 주기산화실험 결과인데, OAE를 첨가하지 않은 S. S. 430은 초기부터 급격한 무게 증가를 보이는 반면 OAE를 첨가한 시편은 무게증가 속도가 시간이 경과해도 일정하게 유지되었다. 즉, Hf을 첨가한 시편은 1000°C에서 400시간 정도까지 외부의 열적인 응력에 견디는 성질이 우수하며 실험온도가 증가함에 따라서 산화층의 스펠링(spalling)이 증가하고 급격한 시편의 무게감소가 일어나게 되는데, Y을 첨가한 시편은 1000°C에서 1000시간이 지나도 초기의 시편무게를 일정하게 유지하는 안정한 재료로 나타났으며,

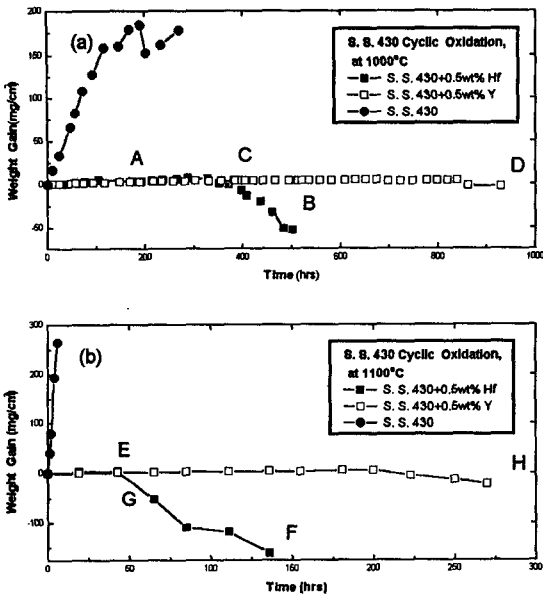


Fig. 9. Cyclic oxidation results of S. S. 430 (a) at 1000°C (b) at 1100°C.

1100°C에서도 시편의 life time이 짧아지지만 OAE를 첨가하지 않은 시편들에 비해서 일정한 내산화성의 향상을 나타내었다. Fig. 10은 각 온도범위에서 산화된 시편들의 표면 사진인데 Hf을 첨가한 시편은 육안으로 보기에 외부의 열적인 응력에 견디지 못하고 산화층 표면에 균열(crack)과 스펀링이 발생하여 안정하지 못한데 EDX로 정량 분석한 결과 1000°C에서 Cr₂O₃, Fe₂O₃, HfO₂의 분율은 각각 22.3%, 71.9%, 4.8%이고 1100°C에서는 39.1%, 51.4%, 7.5%로 나타났지만, Y을 첨가한 시편은 실험온도가 증가하여도 산화층에 균열 등의 결함이 발견되지 않았고 1000°C에서 Cr₂O₃, MnO, Fe₂O₃, Y₂O₃의 분율은 각각 40.9%, 43.0%, 13.2%, 1.0%이고 1100°C에서는 각각 45.4%, 43.8%, 9.8%, 1.0%로 실험온도가 증가하여도 Cr₂O₃의 양이 일정하게 유지되어 보호피막의 역할을 하고 있다.

산화실험 후 시편 위에 생성된 산화물을 나타내 주는 XRD 분석결과가 Fig. 11이고 시편에 생성되어 파괴되는 산화층의 종류와 표면상태를 비교하

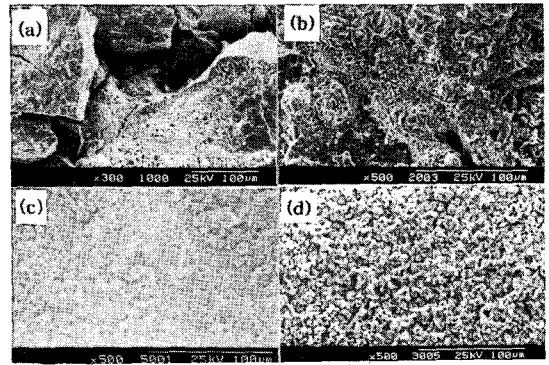


Fig. 10. SEM surface morphologies after cyclic oxidation of S. S. 430 (a) +0.5wt% Hf at 1000°C for 501 hours (b) at 1100°C for 139 hours (c) +0.5wt% Y at 1000°C for 929 hours (d) at 1100°C for 279 hours.

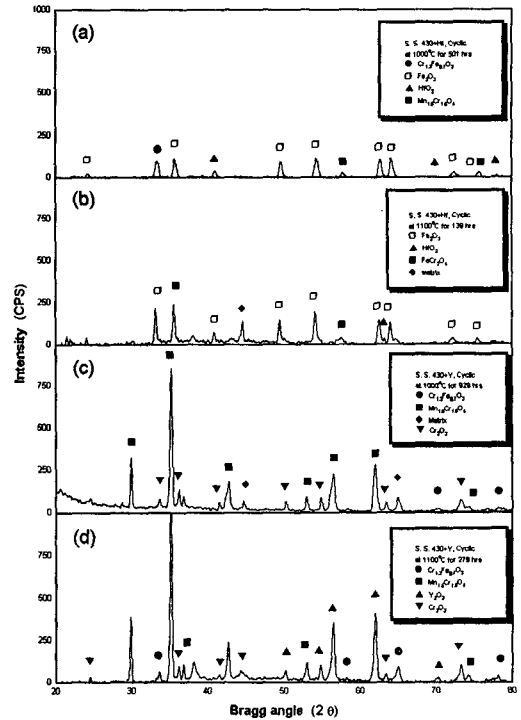


Fig. 11. XRD patterns after cyclic oxidation of S. S. 430+0.5wt% Hf (a) at 1000°C for 501 hours (b) at 1100°C for 139 hours and +0.5wt% Y (c) at 1000°C for 929 hours (d) at 1100°C for 279 hours.

기 위해 각 지점에서 XRD로 분석한 데이터가 Table 2인데 Hf을 첨가한 시편의 경우 두 온도에서 시편 초기의 무게를 일정하게 유지하는 Fig. 9의 A점, E점에서는 Table 2에 나타난 것과 같이 Cr산화물의 피크가 주로 나타나지만 산화실험 후 시편의 무게가 감소하는 Fig. 9의 B점, F점에서는 Cr산화물보다는 Fe산화물의 피크가 많이 나타나는데 이는 Cr₂O₃의 산화층이 초기에는 보호피막의 역할을 하다가 열응력을 견디지 못하여 스펬링의 발생으로 Cr₂O₃산화층이 소실되어 보호피막이 깨

지고 내부의 Fe가 표면으로 확산해 나와서 Fe산화물을 형성한 것을 알 수 있다. 하지만, Y을 첨가한 시편의 경우 실험 초기인 Fig. 9의 C점, G점에서는 Table 2에서와 같이 실험 초기에 생성된 Cr산화물이 산화실험 후의 시편인 D점, H점에서도 안정하게 유지되므로 특별한 결함 없이 Cr₂O₃의 산화층이 보호피막의 역할을 하고 있다. Fig. 12는 주기산화실험 후의 단면사진으로, Y을 첨가한 시편의 산화층이 Hf을 첨가한 시편보다 얇게 나타나고 있으며, 1000°C와 1100°C의 두 온도에서 모재로 갈수록 SiO₂(Fig. 12의 A점, B점)의 분율이 증가하므로 SiO₂가 표면에 형성된 Cr₂O₃와 더불어 내산화성을 향상시키는 산화층으로 존재하게 되는데, 이는 Fig. 9의 주기산화실험의 결과와 일치하는 것이다.

Table 2. XRD results of oxides formed on S. S. 430 by cyclic oxidation at 1000°C and at 1100°C

Point	Time	Temp.	Sample	Kinds of Oxide
A	172	1000°C	430+Hf	Cr _{1.3} Fe _{0.7} O ₃ , HfO ₂ , Matrix, Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , Fe ₂ O ₃ , MnFe ₂ O ₄
B	501			Fe ₂ O ₃ , Cr _{1.3} Fe _{0.7} O ₃ , Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , HfO ₂ , FeCr ₂ O ₄
C	291			430+Y
D	929		Cr _{1.3} Fe _{0.7} O ₃ , Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , Matrix, Cr ₂ O ₃	
E	44		430+Hf	
F	139			FeCr ₂ O ₄ , Matrix, Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , HfO ₂
G	44	1100°C	430+Y	Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄ , Matrix, Cr _{1.3} Fe _{0.7} O ₃ , Y ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃
H	279			Y ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Cr _{1.3} Fe _{0.7} O ₃ , Mn _{1.5} Cr _{1.5} O ₄

• ——— : Main Peak

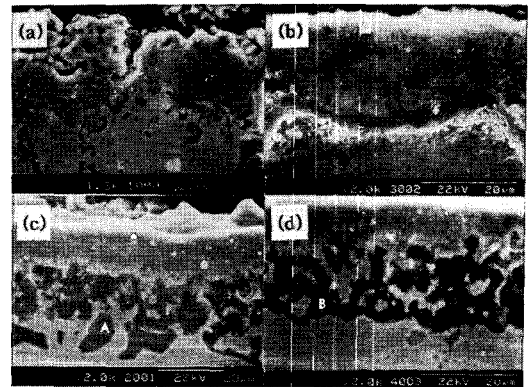


Fig. 12. SEM cross-sections after cyclic oxidation of S. S. 430

- (a) +0.5wt% Hf at 1000°C for 501 hours
- (b) at 1100°C for 139 hours
- (c) +0.5wt% Y at 1000°C for 929 hours
- (d) at 1100°C for 279 hours.

3. 4. 산화촉진원소의 첨가효과

Fig. 3과 Fig. 4의 등온산화거동에 대한 그래프를 비교해 보면, S. S. 304은 OAE를 첨가한 시편들은 산화속도가 증가하였지만, S. S. 430의 경우에는 OAE를 첨가한 시편들이 OAE를 첨가하지

많은 시편에 비해 고온에서 산화속도가 감소하였다. 특히, 1100°C의 경우에 Y을 첨가한 시편은 다른 시편에 비해 우수한 내산화성을 가지는데 이는 모재 내부의 Cr이 표면으로 확산해 나와 산소와 결합하여 Cr₂O₃의 산화층을 형성하여 보호피막의 역할을 하기 때문이다.

Fig. 8과 Fig. 9의 주기산화실험에서 첨가원소의 효과를 비교해 보면, OAE를 첨가하지 않은 시편들은 등온산화와 달리 급격한 무게 증가와 감소로 안정한 재료로서의 역할을 못하는 반면, S. S. 304의 경우 1000°C에서 OAE를 첨가한 S. S. 304 시편들은 무게감소가 완만하게 진행되는 것을 알 수 있고 S. S. 430에 첨가물을 첨가한 시편들은 고온에서 일정한 양의 무게증가만을 나타내고 있는 것을 알 수 있는데 특히, Y을 첨가한 S. S. 430의 경우에 등온산화와 마찬가지로 Y이 고온에서 안정한 산화촉진원소로 시간이 경과하여도 시편 초기의 무게를 일정하게 유지시켜서 외부의 열응력의 환경에서도 안정된 보호피막을 유지하는 것으로 밝혀졌다. 첨가물에 의한 산화거동의 차이를 비교해 보면 Hf을 첨가한 시편보다는 Y을 첨가한 시편이 등온산화에서 더 좋은 산화 저항성을 가지며 적용온도가 증가할수록 Y은 시편의 내산화성을 증진시키는 첨가원소로서 작용하게 됨을 알 수 있다.

4. 결 론

1) 실험후 시편표면에 생성된 산화층은 시간과 온도가 증가함에 따라 Cr₂O₃의 분율이 감소하고 Fe₂O₃의 분율이 증가하는 양상을 보이는데 이는 실험 초기에 형성되는 Cr₂O₃가 온도가 증가함에 따라 표면에서 떨어져 나가고 표면으로 확산된 Fe가 산소와 결합하여 Fe₂O₃를 형성하기 때문이다.

2) 등온산화의 결과 S. S. 304의 경우는 OAE에 의한 산화 저항성의 증대 효과가 나타나지 않지만, S. S. 430은 OAE의 첨가로 시간의 증가에 따른 무게증가가 일정하게 일어나게 되는데, 이는 시

편 표면에 생성된 Cr₂O₃가 안정한 상태로 존재하기 때문이다. 특히, S. S. 430+0.5wt% Y은 적용온도가 증가하여도 시편 표면에 생성된 Cr₂O₃의 산화층이 보호피막으로 작용하여 우수한 산화 저항성을 갖는다.

3) 주기산화실험에서 OAE를 첨가하지 않은 S. S. 304와 S. S. 430은 외부의 열적인 응력에 안정적인 산화물로 존재하지 못하여 초기부터 급격한 무게감소와 무게증가가 일어나는데 반해 OAE를 첨가한 시편들은 시간이 증가하여도 시편 초기의 무게를 일정하게 유지하는 산화거동을 나타낸다. 특히, S. S. 430+0.5wt% Y은 실험온도가 증가하여도 시편의 초기 무게를 유지하며 표면에 균열과 스펀링이 일어나지 않고 Cr₂O₃와 산화층/모재계면에 SiO₂산화층이 형성되어 산화스케일의 파괴를 방지시켜서 고온에서 내산화성을 크게 향상시킨다.

4) S. S. 430+0.5wt% Y은 등온산화와 주기산화실험에서 실험온도가 증가하여도 시편 초기의 무게를 일정하게 유지하는 안정한 산화물을 형성하여 고온에서 시편의 균열과 스펀링에 의한 보호피막의 손실을 방지하는 내산화성을 향상시켰다.

후 기

본 연구는 1994년도 포항종합제철주식회사의 연구비지원에 의하여 수행 되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. F. Smith : Structure and Properties of Engineering Alloys, McGraw Hill, (1993) 288
2. W. K. Dalton : The Technology of Metallurgy, Macmillan, (1994) 196
3. H. H. Uhlig and R. W. Revie : Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Sons,

- (1985) 302
4. D. A. Jones : Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan, (1992) 407
 5. E. Bullock, C. Lee, and M. Mclean : Metal Science, 13 (1979) 373
 6. C. T. Sims, N. S. Stoloff, and W. C. Hagel : Superalloys II, John Wiley and Sons, (1987) 299
 7. M. J. Bennett and D. P. Moon : The Role of Active Elements in the Oxidation Behaviour of High Temperature Metals and Alloys, Elsevier Science Publishers, (1989) 111
 8. M. J. Bennett : High Temperature Corrosion, R. A. Rapp(ed.), NACE, (1983) 145
 9. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, (1983) 121
 10. J. K. Tien and T. Caulfield : Superalloys, Supercomposites and Superce-ramics, Academic Press, (1989) 430
 11. I. R. Son and G. M. Kim : Journal of The Korean Institute of Surface Engineering, 27-3, (1994) 123