

## STS 304, 316강의 열처리에 따른 산화거동

李景求, 尹東柱, 奇會樺, 姜昌汝, 李道宰\*

한려대학교 제철금속학과

## An Oxidation Behavior with Heat-treatment in STS 304 and 316

Kyung-Ku Lee, Dong-Ju Yoon, Whe-Bong Ghi Chang-Sug Kang, and Doh-Jae Lee

Dept. of Iron &amp; Metallurgical Engineering, Hanlyo University, Kwangyang 545-800

\* Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Kwangju 500-757

## ABSTRACT

An oxidation behavior of 304 and 316 stainless steels were studied in dry air. After solution treatment, specimens were polished up to 1 $\mu$ m Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grade and then subjected to oxidation treatment in dry air at 800°C ~ 1200°C. The oxidation behavior between matrix and oxide scale was analyzed with SEM, EDS and XRD.

When oxidation treatment was conducted at 1200°C, large thickness of Fe oxide scale was formed on top of surface and fine (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide film was formed below it. Cr rich zone existed at interface between metal and (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide layer, and it was believed that this zone acted as obstacle to oxidation. Most of Ni was detected at the interface between metal and (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, and also detected at the interface between Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 1. 서 론

STS 304, 316 강은 내식성 및 내산화성이 우수하고 높은 기계적 성질을 가지고 있어 일반구조용 재료 및 내식성이 필요한 저장 용기, 화학공업용 재료 등에 널리 사용되고 있으며<sup>1)</sup>, 일반적으로 스테인리스강의 내산화성은 표면에 형성된 Cr산화물이 보호피막을 형성하기 때문으로 알려져 있다. 오스테나이트계 스테인리스강의 산화에 대해서는 고온에서 열간압연시 문제점을 발생시키기 때문에 많은 연구가 진행되어 왔으며 강의 산화는 분위기<sup>2),3)</sup>, 강의 표면처리 상태<sup>4),5)</sup>와 첨가 원소<sup>6),7)</sup>에 따라 산화특성과 산화물의 조성이 크게 달라지는 것으로 알려져 있다. Kuiry<sup>8)</sup> 등은 고온에서 STS 316강의 표면상태에 따른 산화특성을 연구하였는데 그들의 연구결과에 의하면 표면을 SiC 연마지(#600)로 연마한 경우 산화초기에 기계적 연마에 의해 변형된 층을 통한 크롬의 빠른 외부 확산에 의해 표면에 Cr-rich 산화물을 형성함으로써

전해 예칭한 경우보다 내산화성이 증가한다고 하였다. 또한 스테인리스강에 Al, Si 등의 원소를 첨가<sup>9)</sup>하거나 표면에 이들 원소를 피복함으로써<sup>10)</sup> 고온에서 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SiO<sub>2</sub>와 같은 산화물을 표면에 형성시켜 내산화성을 증가시키거나 이들 합금에 활성화 원소인 Y, Ce, Hf을 소량 첨가함에 의해 스케일 부착성 및 열적 사이클에 대한 스케일 부착성을 증가시켜 내산화성을 향상시킨다고 보고하였다.<sup>11)</sup> 이와 같이 스테인리스강의 표면에 형성되는 산화피막의 성분은 산화 분위기나 표면 상태 또는 첨가 원소에 의해 달라지게 되고 산화 초기 표면에 형성된 산화피막이 전체적인 산화속도를 지배하는 결과를 가져온다.

따라서 본 연구에서는 대표적인 오스테나이트계 스테인리스강인 304강과 여기에 Cr탄화물 형성을 억제하는 Mo(2.12%)을 첨가한 316강을 사용하여 이러한 첨가 원소가 오스테나이트계 스테인리스강의 표면에 형성되는 산화특성에 어떠한 영향을 미치는가를 비교 분석하였다.

Table 1. The chemical composition of 304 and 316 stainless steels.

Symbol	chemical composition(wt%)											
	C	Cr	Ni	Mo	Ti	Mn	Si	P	S	Cu	N	Fe
304	0,0440	18,28	8,65	0,10	0,012	1,06	0,54	0,025	0,0050	0,17	0,0363	bal.
316	0,0430	16,76	10,67	2,12	0,029	1,09	0,58	0,024	0,0030	0,21	0,0320	bal.

## 2. 실험방법

고온산화 실험을 위한 스테인리스강은 POSCO에서 두께 1mm로 압연하여 제조한 오스테나이트계 스테인리스강으로서 시료의 조성은 Table 1과 같다. 제조된 시료는 압연과정에서 발생한 내부 결함 제거를 위해 시료를 10×10(mm)로 절단하여 1050°C에서 1시간동안 용체화 처리한 후 수냉하였다.

이와 같이 준비된 시편은 기계적 연마를 거친후 1 $\mu$ m 알루미늄에서 연마하고 에칠알콜에서 초음파 세척하여 마무리하였다. 스테인리스강의 산화시 분위기 내의 함유된 수분은 산화양상에 큰 영향<sup>2)</sup>을 미치므로 본 실험에서는 zeolite가 충전된 건조탑을 통과시킨 건조공기를 사용하였으며 노 내에 1 l/min의 속도로 유입시켰다. 시편의 산화는 산화시키고자 하는 온도로 유지된 관상로에 30분간 건조공기를 흘려 보낸 후 시편을 장입하고 목적시간으로 유지한뒤 공랭시켰다. 1200°C에서 산화시킨 시편은 곧바로 꺼내어 공랭할 경우 표면에 생성된 산화 스케일이 열팽창 계수 차이에 의해 산화층간의 계면이나 금속/산화층 계면에서 떨어져 나가기 때문에 이러한 현상을 억제하기 위하여 목적 시간만큼 산화시킨 후 5°C/min.로 상온까지 냉각하여 관찰 하였다. 고온에서의 산화특성을 평가하기 위한 열처리 온도는 800°C, 1000°C 및 1200°C로 하였으며, 산화표면의 형상과 산화물의 조성은 SEM(Scanning Electron Microscope, JEOL, Japan, JSM 5200), EDS(Energy Dispersive x-ray Spectrometer, Philips, U.S.A, DX4) 및 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, Japan, DMAX/1200)를 사용하였다. 분석이 끝난 시편은 상온에서 마운팅(mounting)하여 고속정밀 시편 절단기(Struer, Denmark, Accutom2)를 사용하여 산화층 단면을 절단한 후 1 $\mu$ m 알루미늄까지 차례로 연마하여 산화층 깊이에 따른 성분을 분석하였다.

## 3. 실험결과 및 고찰

Fig. 1은 800°C의 건조공기 중에서 STS304 및 316강을 유지시간을 달리하여 산화시킨 표면의 SEM사진이다. 강의 종류에 관계없이 입내보다는 입계를 따라 산화가 더욱 심하게 진행됨을 알 수 있으며, 유지시간의 증가에 의해 입계에 형성되는 산화물의 두께도 두꺼워짐을 알 수 있다. 산화온도 800°C는 입계에 Cr탄화물의 석출이 활발하게 일어나는 온도구간임을 감안할때, 이러한 입계산화의 주요원인은 입계에 Cr탄화물이 석출됨으로서 주변에 Cr이 고갈되어 산화가 심하게 발생됨을 알 수 있다. 강의 종류에 따른 입계산화의 양상은 STS 304 강에 Mo가 첨가됨으로서 현저히 억제되었으며, 이는 Mo가 입계의 Cr석출물의 생성을 억제하여 Cr고갈지역이 나타나지 않기 때문으로 판단된다.

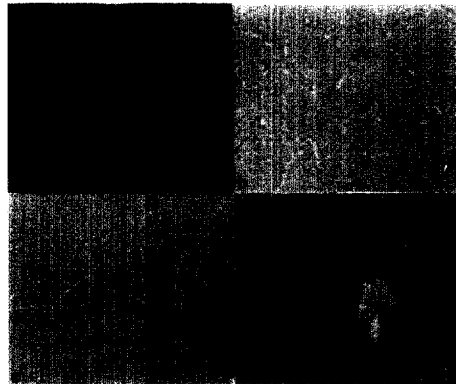


Fig. 1. SEM micrographs of 304(a,b) and 316(c,d) stainless steel oxidized at 1000°C for 1hr(a,c) and 5hr(b,d)

Fig. 2는 Fig. 1-b, d시편의 XRD분석 결과로 STS316강보다 산화가 심한 304강에서 산화물 피크가 많이 발생하는 데 이들 산화물들의 조성은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 (Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 분석되었다. 그러나 316강은 (Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 피크만 약간 발생하

는 것으로 보아 표면에 Cr이 함유된 산화층이 형성되어 이 온도에서 STS 316강의 내산화성이 다른 강들에 비해 우수할 것으로 판단된다.

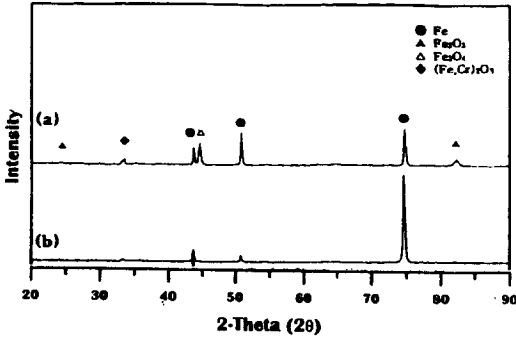


Fig. 2. XRD result of 304(a) and 316(b) stainless steel oxidized at 800°C for 5hr.

Fig. 3은 열처리 온도에 따른 STS 304와 316강의 산화특성을 분석하기 위해 1000°C에서 유지시간을 달리하여 산화시킨 표면의 SEM사진이다. 1000°C에서 1시간 동안 산화시킨 경우 강의 종류에 관계없이 입계산화가 유사하게 나타났으며, 이는 STS 316강의 경우에 Mo첨가에 따른 내산화성의 개선이 온도증가에 따라 사라짐을 알 수 있다. 유지시간이 5시간인 경우(Fig. 3-b, d) 1시간동안 산화시켰을 때 나타난 입계산화는 사라지고 전 표면에 걸쳐 산화가 진행되며 강 표면에 국부적으로 수 십 μm정도의 산화물 입자가 성장하였다. 이러한 산화물은 EDS분석 결과 거의 Fe만으로 이루어진 산

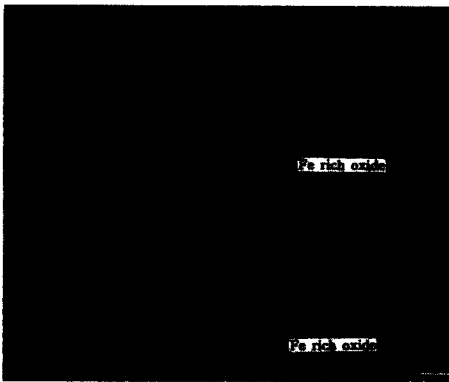


Fig. 3. SEM micrographs and line-profile result of 304(a) and 316(b) stainless steel oxidized at 1000°C for 3hr.

화물로서 산화가 장시간 유지됨에 따라 초기의 보호성 산화피막이 파괴되어 조대한 Fe산화물이 성장한 것으로 판단된다.

Fig. 4는 1000°C의 건조공기 중에서 3시간동안 산화시킨 시편의 XRD분석 결과이다. 800°C에서 산화시킨 경우인 Fig. 2와 비교해 보면 표면에는 매우 많은 산화물들이 존재함을 알 수 있으며, 표면에 생성된 산화물은 강의 종류에 관계없이 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>와 (Cr, Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 구성되어 있음을 알 수 있다. 이와같이 열처리 온도의 증가에 의해 산화피막의 피크가 다양하게 나오는 것은 스테인리스강의 보호성인 Cr 산화물 피막이 파괴되어 산화가 가속되어 나타난 결과로 판단된다.

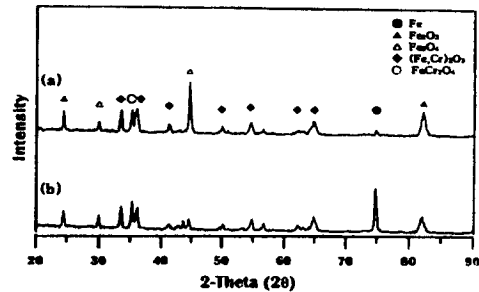


Fig. 4. XRD result of 304(a) and 316(b) stainless steel oxidized at 1000°C for 5hr.

Fig. 5는 1200°C의 건조공기 중에서 3시간 동안 산화시킨 304강의 표면 산화층과 EDS분석 결과

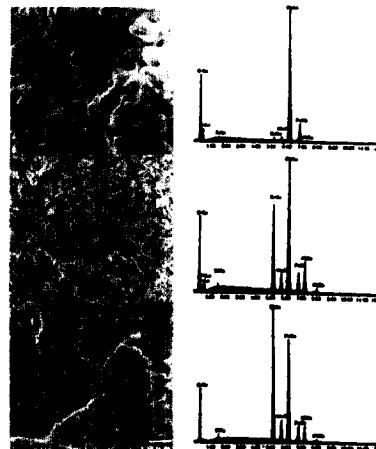


Fig. 5. SEM micrographs and EDS result of 304 stainless steel oxidized at 1200°C for 3hr.

로, 냉각시 산화물간의 열팽창 계수의 차이로 인해 산화층/산화층, 산화층/금속 계면에서 부분적으로 분리가 일어난 부위를 분석하였다. Fig. 5-a는 가장 표면에 생성된 산화층으로 EDS분석 결과 Fe산화물로 이루어짐을 알 수 있으며, Cr의 농도가 현저하게 저하되었음을 알 수 있다. Fig. 5-b는 산화층간의 계면으로 판단되며, c는 금속과 산화층간의 계면부위로 예상되며, Table 2의 EDS분석 결과 산화층의 내부로 들어감에 따라 Cr의 농도가 증가함을 알 수 있다. 또한 그림에서 표면에는 조대한 Fe산화물 입자가 성장하고 내부에 (Fe, Cr)산화물 입자가 성장하였음을 알 수 있으나 산화층이 치밀하지 못하여 산소이온의 내부확산에 대한 효과적인 장애물로 작용하지 못할 것으로 예상되었다.

Table. 2는 Fig. 5의 EDS분석 결과로서 표면에 생성되는 산화물의 조성은 미량의 Cr과 Ni이 함유된 Fe산화물이었으며 내부로 갈수록 산화물내에서 Cr함량이 증가하였다.

Table 2. EDS results of Fig. 5

point	chemical composition(wt%)					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	O
1	62.51	0.87	0.51	1.35	0.48	34.28
2	40.39	17.41	13.36	1.52	0.60	27.02
3	37.40	30.12	11.27	1.00	-	20.21

Fig. 6은 STS 304강을 1200°C에서 3시간동안 산화시킨 시편의 산화물 조성과 계면 특성을 분석하기 위한 산화층의 단면사진과 line-profile분석 결과이다. 표면으로부터 약 40μm정도에 걸쳐 거의 Fe로만 이루어진 산화층이 존재하였다.

이러한 Fe산화층은 최초에 생성된 Cr산화층을 통한 Fe이온의 외부확산과 산소이온의 내부확산으로 인하여 생성된 것으로서 이 Fe산화층 바로 밑에는 (Fe,Cr)산화층이 존재하였다. 이러한 산화물들은 Fig. 7의 XRD분석 결과와 비교해 볼 때 가장 바깥층에 생성된 Fe산화물은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>였으며 그 안쪽의 (Fe,Cr)산화물은 (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 분석되었다.



Fig. 6. SEM micrographs and line-profile result of cross-sectional oxide scale of 304 stainless steel oxidized at 1200°C for 3hr.

또한 금속/산화층 계면에 Cr-rich영역이 존재하였는데 이러한 Cr-rich영역은 반응이온들의 확산을 방해하는 장애물로 작용하여 전체 산화속도를 감소시킬 것으로 생각되었다. 또한 Ni은 산화층간의 계면(Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/(Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이나 금속/산화층 계면에 농축됨으로서 산화를 지연시키는 것으로 분석되었다. 일반적으로 Fe-Cr강에 Ni첨가되면 스피넬 및 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>고용체의 형성을 촉진시키고 Ni은 이들에 고용되는데 이러한 Ni-rich 스피넬은 Fe-rich 스피넬보다 양이온 결합의 수가 적게되어 이온의 확산을 억제하게 된다<sup>(10)</sup>고 알려져 있다. 또한 Ni은 산화층/금속 계면에서 내부 스케일에 농축되어 기지의 Cr이온 확산을 억제하여 산화속도를 감소시키는 것으로 알려져 있다.<sup>(11)</sup> 이러한 Ni-rich 산화물은 Fe-rich 산화물보다 양이온 결합의 수가 적게되어 이온의 확산을 억제하게 된다. 따라서 304강을 1200°C 이상의 고온에서 산화시킬 경우 이러한 Ni-rich 영역이 효과적인 산화 장애물로 작용할 것으로 예상되었다.

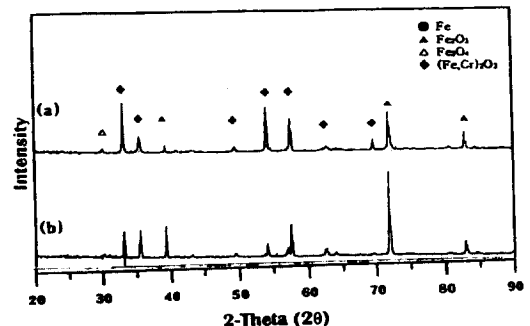


fig. 7. XRD result of 304(a) and 316(b) stainless steel oxidized at 1200°C for 3hr.

point	chemical composition(wt%)					
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	O
1	61.75	1.35	0.36	1.19	0.48	34.87
2	37.73	30.28	7.65	0.96	1.31	22.07

Table 2. EDS results of Fig. 8

Fig. 8은 1200°C의 건조공기중에서 3시간 산화시킨 316강의 산화층 사진과 EDS분석 결과이다. 산화층 표면(8-a)은 Fe을 주성분으로 한 Fe산화물이었고 Fig. 9의 균열 부위로 예상되는 부위(Fig8-b)의 산화물 조성은 Ni이 다량 함유된 (Fe,Cr)산화물로 분석되었다.

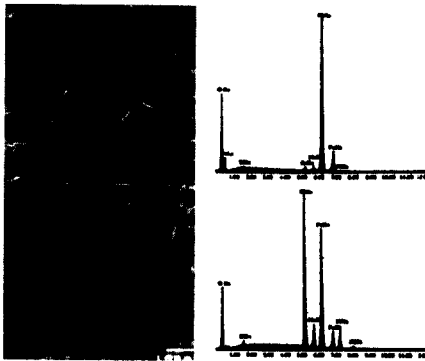


fig. 8. SEM micrgraphs and EDS result of 316 stainless steel oxidized at 1200°C for 3hr.

이러한 산화층 내에는 Mn과 Si이 소량 존재하게 되는데 이는 산화피막을 통한 이들 원소의 확산이 빠르기 때문으로 생각되었다.

Fig. 9-a는 1200°C에서 3시간 동안 산화시킨 시편으로 냉각 도중 파괴된 STS 316강의 산화층 단면을 약간 tilting하여 보여주는 SEM사진으로서 바깥쪽에 매우 큰 Fe산화물 입자들이 성장하고 내부로 갈수록 조밀한 (Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화물 입자들이 성장하고 있음을 보여준다. Fig. 9-b와 c는 산화층 단면사진과 line-profile분석 결과이다. 일반적으로 Mo은 스테인리스강에서 금속과 산화물간의 결합력을 강화하며 Mo이 스테이리스강의 기지와 부동태 피막 사이에 이온의 이동을 억제시키는 저항층을 형성하는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 그러나 316강을 1200°C에서 산화시키면 304강에 비해 훨씬 두꺼운 산화층을 가지는데 그 이유는 산화피막을 통



Fig. 9. SEM micrographs and line-profile result of cross-sectional oxide scale of 316 stainless steel oxidized at 1200°C for 3hr.

하여 내부로 유입된 산소가 Mo과 반응하여 액상인 MoO<sub>3</sub>를 형성하고 이러한 액상은 산화피막/금속 계면에 빠르게 확산하여 기지 금속내의 Cr을 국부적으로 산화시킴과 동시에 높은 기화압으로 인하여 기화됨<sup>13)</sup>으로서 산화피막내에 기공과 균열을 유발하여 이온들의 확산을 조장함으로써 산화를 가속시키는데 기인한 것으로 판단되었다.

#### 4. 결론

STS 304, 316강을 산화시킨 후 표면 산화특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.<sup>1)</sup> STS 316강은 800°C에서 임계산화에 대한 저항성을 지니지만 1000°C 이상에서는 STS 304강과 유사한 산화거동을 나타냈다.

2) STS 304, 316강을 1200°C 이상의 고온에서 산화시키면 금속/산화층((Cr,Fe)<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) 계면에서 Cr-rich 영역이 존재하며, Cr-rich 영역이 고온에서 산화를 지연시키는 장애물로 작용하였다.

3) 산화에 의해 Ni은 산화층/산화층, 산화층/금속 계면에 농축되어 Cr이온의 확산을 억제하여 산화를 지연시키는 것으로 판단되었다.

4) Mo는 1200°C 이상의 고온에서는 액상의 MoO<sub>3</sub>

를 형성하여 산화를 가속시키는 것으로 판단되었다.

### 후 기

본 연구는 포항제철의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며 이에 감사드립니다.

### 참고문헌

- 1) Peckner and Bernstein : Handbook of Stainless Steels, (1987) part 3
- 2) A. F. Smith, Corros. Science, vol.24, No. 7(1984)629
- 3) G. C. Allen, J. M. Dyke, S. J. Harris and A. Morris : Oxidation of Metals, vol.29(1988)391
- 4) T. Ohmi, Y. Nakagawa, M. Nakamura, A. Ohki and T. Koyama : J. Vac. Sci. Technology, vol. A14(4)(1996)2505

- 5) S. C. Kuiry, S. Seal, S. K. Bose and S. K. Roy, Isij : vol.34, Ni.7(1994)5996
- F. H. Stitt, G. C. Wood and J. Stringer : Oxidation of Metals, vol.44, No.1/2(1995)113
- 7) G. A. Caoyabi, A. Dang, U. Bernabai and F. Felli : Oxidation of Metals, vol.39(1993)263
- 8) B. Weiss and R. Stickler : Met. Trans., vol.13(1972)851
- 9) 이윤용, 김영호, 김학 : 스테인리스강의 descaling성 개선방안, 산업과학기술, 연구결과 보고서, (1993)2076A
- 10) D. Caplan and M. Cohen : Corrosion, vol.15(1959)141
- 11) G. C. Wood : Corros. Science, vol.2(1962)173
- 12) M. Skashita and N. Sato : Corros. Science, vol.17(1977)473
- 13) E. A. Gulbransen and W. S. Wysong : Trans. AIME, vol.175(1948)628