

## 산화피막의 파괴거동 및 산화피막이 소지금속의 기계적 강도에 미치는 영향

손일령\* · 최진원\* · Narita Toshio\*\*

(2003년 10월 9일 접수)

### Fracture Behavior of Oxide Scales and Influence of Oxide Scales on the Strength of Materials

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

#### Abstract

An Fe-25Cr steel was oxidized in Ar atmosphere at 973K with and without applying external stress of 30~35 MPa. A 0.1  $\mu\text{m}$  thick  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  scales formed during pre-treatment in Ar atmosphere. Initiation of cracking on the oxide scales took place at grain boundaries during the end of second creep stage, in which cracks were found nearly perpendicular to the tensile directions. On the contrary, a scale developed in  $\text{N}_2$ -0.1% $\text{SO}_2$  displaced a poor adherence on the metal substrate. In this sample, a fast grown of scales was observed during creep deformation, and the strength of materials was much lower than in Ar. The creep strain rate of  $1.5 \times 10^{-7}/\text{s}$  and  $5.8 \times 10^{-7}/\text{s}$  was determined in Ar and in  $\text{N}_2$ -0.1% $\text{SO}_2$  under 30MPa, respectively.

**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  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  와 같은 보호적인 산화피막을 생성하여 부식 반응을 억제한다.<sup>(1)</sup> 보호적인 산화피막이 안정적으로 생성되지 않으면 고온 부식이 가속적으로 진전되며, 이것이 원인이 되어 금속 모재의 기계적 성질이 열화 되기도 한다.<sup>(2-5)</sup> 다른 한편으로 보호적 산화 피막이 형성되는 경우에도 기계적 응력의 부과에 의해 보호적인 산화 피막이 파손되는 경우 고온 부식은 급속히 진전될 위험이 있다.<sup>(6-7)</sup>

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.

이상에서와 같이 고온 금속 재료에 있어서 산화피막의 생성과 유지는 매우 중요한 문제이지만, 산화피막의 기계적 특성 및 산화피막이 금속소지의 강도에 미치는 영향에 대한 연구에 있어서는 아직 미진한 점이 많다.

본 연구에서는 산화 피막의 기계적 파괴 및 산화 피막과 고온 부식과의 상호작용에 대한 특

\* POSCO 기술연구소 자동차소재연구그룹

\*\* Hokkaido University, Sapporo, Japan

성을 파악하고자 하였다. 산화반응에 의해 Fe-25Cr 강에 생성되는 산화피막이 소지금속의 기계적 변형에 의하여 파괴되는 거동을 살펴보았으며, 또한 한편으로 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 단계적으로 연마 후, 최종적으로는 3 $\mu$ m의 다이아몬드 페이스트를 이용하여 경면 연마하였다.

Fig. 1에 실험장치를 개략적으로 나타내었다. 기계적 응력을 정량적으로 부과할 수 있는 Servo-Pulser 기계시험기(Shimadzu Co.)에 분위기를 조절할 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>를 사용하였다.

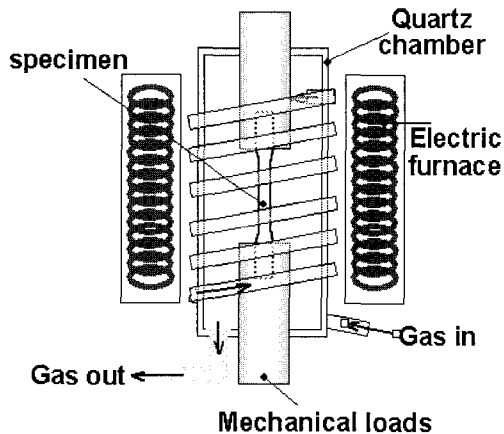


Fig. 1 Schematic diagram of the test apparatus

실험은 시료를 실험기에 장착하고, 석영관 내를 분위기 가스로 치환한 후, 3.6ks 동안 실험온도까지 승온 시키고 실험온도에서 7.2ks 동안 유지시키는 예비처리(pre-treatment)를 실시한 후 시료에 응력을 추가하였다. 응력은 15~30MPa 범위 내에서 부과하였다. 실험 후에는 석영관 내의 분위기

를 유지하면서 노냉하였다. 실험이 끝난 시료는 SEM을 이용하여 시료의 표면과 단면을 관찰하였다. Ar 가스 분위기에서 생성된 시료는 매우 얇기 때문에 FIB(Focused Ion Beam)을 사용하여 시료를 제작한 후 TEM으로 관찰하였다. 산화물의 상분석은 XRD를 이용하였다.

## 3. 실험 결과

### 3.1 산화 피막의 생성

Fig. 2의 (a)와 (b)에는 각각 Ar 및 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 973K의 온도에서 예비처리를 한 시료의 단면을 나타내었다. Ar 분위기에서는 두께 0.1 $\mu$ m 정도의 산화피막이 생성되었으며 XRD 분석 결과 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만이 검출되었다. 이때 생성되는 산화피막은 금속 소지와 매우 좋은 밀착성을 보였다.

실험에 사용한 Ar 가스는 공칭순도 99.9995% 이상에 이슬점 203K 이하인 초고순도 가스를 사용하였으나 불순물로서 함유되어 있는 미량의 O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O와의 반응에 의해 표면에 산화 피막이 생성된 것으로 판단된다. 일반적으로Cr강의 고온산화에 있어서 분위기중의 산소 분압이 낮을수록 얇고 순수한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 층이 강의 표면에 생성됨이 알려져 있다.<sup>(8)</sup>

N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는 두께 1 $\mu$ m 정도의 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 생성되었는데 XRD 분석 결과 이때 생성되는 산화물은 순수한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 아니라 소량의 Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 및 CrS를 포함하고 있다. 열역학상의 계산에 있어서는 973K의 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 에서는 산화물만의 성장이 예상되나, 반응 초기의 비평형적인 반응에 의하여 산화물과 동시에 황화물이 일부 생성된 것으로 생각된다.<sup>(9)</sup> 그리고 이때 생성되는 산화 피막은 금속 소지와 밀착성이 좋지 않기 때문에 그림에서와 같이 산화피막이 박리되어 있는 것이 많이 관찰된다.

시료 표면에 형성된 산화스케일은 점착테이프를 이용하여 시료 표면으로부터 간단히 제거할 수 있었다. Fig. 3에 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub>에서 예비처리 후 산화피막을 제거한 후의 금속 표면의 형상을 나타내었다. 금속 표면에는 다수의 공극이 관찰된다. N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub>에서 생성되는 산화피막의 밀착성이 좋지 못한 이유는 산화피막과 금속의 계면에 이와 같은 다수의 공극이 존재하기 때문으로 판단되며 이와 같은 공극은 반응 초기의 산화물 생성 과정에서 만들어진 확산공으로 생각된다.

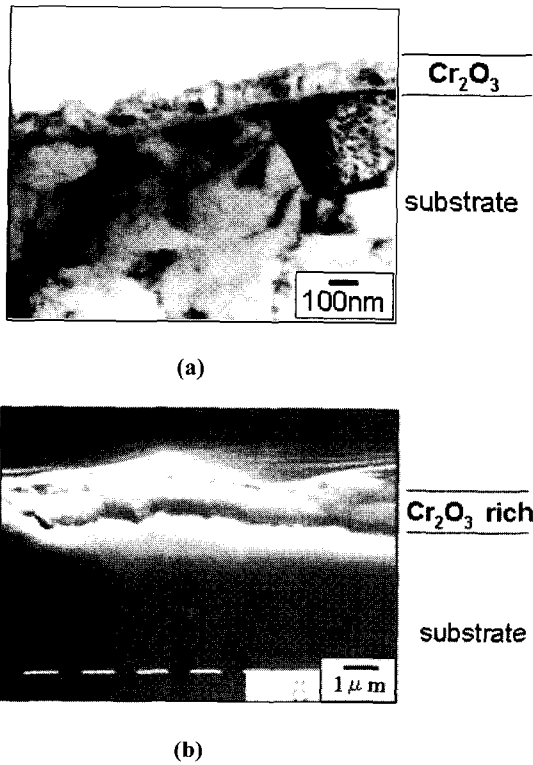


Fig. 2 Cross sections of the Fe-25Cr steels after pretreatment at 973K (a) in Ar, (b) in N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub>



Fig. 3 Alloy surface of the Fe-25Cr steel after pretreatment at 973K in N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> (the scale formed during pretreatment was peeled off)

### 3.2 Creep 거동

Fig. 4에 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 예비처리한 후 동일한 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 15~30MPa의 응력을 부가하였을 때의 Creep 곡선을 나타내었고, 비

교를 위하여 Ar 분위기에서 예비처리한 후 동일한 Ar 분위기에서 30MPa의 응력을 부가하였을 때의 Creep 곡선을 함께 나타내었다.

응력의 증가와 더불어 Creep 속도는 그림에서와 같이 증가하였으며, 동일한 30MPa의 응력을 부가하였을 경우, N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에 비해 Ar 분위기에서 월등히 높은 고온 강도를 보였다. 즉, 정상 creep의 변형속도는 Ar 분위기에서는  $1.5 \times 10^{-7}/s$  이었으나 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는  $5.8 \times 10^{-7}/s$ 로 4 배 정도 빨랐으며 변형이 가속적으로 일어나는 제3차 크립이 시작되는 시점은 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는 응력 부가 후 4.8Ks인데 반하여 Ar 분위기에서는 24.1Ks로 크게 증가 하였다. 제3차 크립에 이르기 전인 정상 크립이 유지되는 변형량 또한 분위기의 영향을 크게 받았다. Ar 분위기에서는 약 0.6% 변형에 이르기까지 정상 크립이 유지되었는데 반하여 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는 약 0.3%에 불과 하였다.

이러한 실험적 관찰로부터 25Cr 강의 고온 강도는 분위기 가스에 의해 시료 표면에 형성되는 산화스케일의 영향을 크게 받음을 알 수 있다.

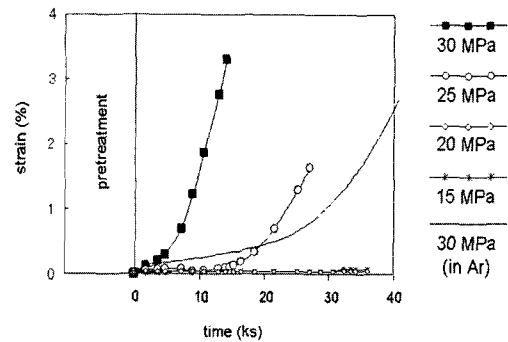
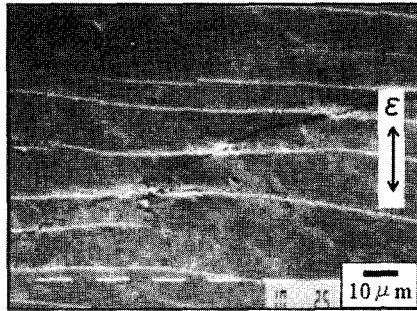


Fig. 4 Strain vs. time curves for Fe-25Cr in the N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> under 15~30MPa, and in Ar under 30MPa at 973K after the pretreatment

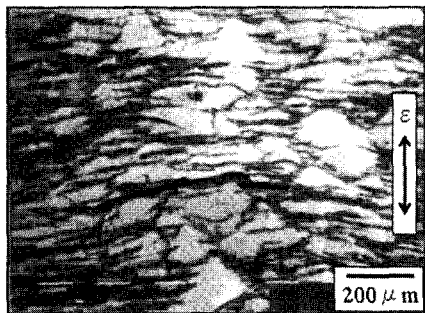
표면에 형성되는 스케일의 특성이 재료 강도에 큰 영향을 미침은 다양한 실험 결과에서 확인된다.<sup>(10)</sup> 973K의 Ar 및 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 각기 예비처리를 수행한 후 예비처리와 동일한 분위기에서  $2.7 \times 10^{-4} \sim 10^{-6}/sec$ 의 변형속도로 인장실험을 행한 결과 Fe-25Cr 강의 최대인장강도(UTS)는 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에 비하여 Ar 분위기에서 9~19MPa

(25~40%) 증가하였다.<sup>(10)</sup> 또한 Fe-25Cr-20Ni 및 Fe-18Cr-8Ni 강에서도 유사한 결과가 확인되었다.<sup>(10)</sup>

Fig. 5에 creep 변형 후의 시료 표면을 나타내었다. 예비처리에 의해 시료 표면에 형성된 산화피막은 creep 변형이 진행됨에 따라 파괴되는데, 다수의 크랙이 변형 방향의 직각 방향으로 규칙적인 패턴으로 발생하고 있음을 알 수 있다.



(a)



(b)

Fig. 5 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>

30MPa의 응력 부가시 Ar 분위기에서의 크랙의 발생 거동을 좀더 자세히 묘사하면 다음과 같다. 정상크립이 진행되는 동안 산화피막에는 기계적 손상이 발견되지 않았다. 크랙은 제3차 크립이 시작되는 시점에서 발생하였는데, 시료의 결정립 계면에서부터 시작되었다. 이는 고온에서 결정립 계면이 확산 속도가 빠르고 응력 부가시 계면 슬립이 일어나기 때문에, 결정립 계면의 크립 속도가

결정립 내부보다 더 빠르게 진행 된 것으로 판단 된다.

제3차 크립이 시작 됨에 따라 결정립 계면에 국부적으로 발생한 크랙은 제3차 크립이 진전됨에 따라 시료 전체적으로 급격히 확산되었다.

Ar 분위기에서 산화피막의 파괴 변형량을 측정하기 위하여 30MPa의 응력을 부과하여 시료가 0.6~1.0% 변형되는 범위에서 실험을 실시하면서 시료 표면의 스케일에 크랙이 발생하는 시점을 관찰하였다. 여기서 시료의 변형량은 Servo-Pulser 시험기에서 자동으로 모니터링되는 변형량 곡선으로 확인하였다. 실험결과에 의하면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스케일에 크랙이 발생하는 변형량은 약 0.8%로 비교적 큰 수치를 보였다. 이와 같은 현상은 산화피막의 고온 변형에 있어서 몇몇 사례가 보고되고 있는데<sup>(6)</sup>, 자세한 메커니즘에 있어서는 불명한 점이 있으나 본 실험에서와 같이 산화피막의 두께가 매우 얇을 경우 포함하고 있는 결함의 크기도 매우 작아지기 때문에 Griffith 파괴 이론에 있어서 강도치가 증가하기 때문으로 생각된다. 또 다른 가능성으로서 산화 피막의 초소성이 거론 될 수 있다.<sup>(6)</sup> 본 실험 결과에서와 같이 973K의 Ar 분위기에서 생성되는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막의 두께는 100nm 정도이므로 결정립의 크기는 그 이하로 판단 된다. 이와 같은 미세립 결정체에 있어서 고온에서 응력이 부과될 경우 초소성에 의해 변형량이 크게 증가할 가능성이 있는 것으로 생각된다.

그림에서 보듯이 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에 비하여 Ar 분위기에서는 크랙의 간격이 더 조밀하였고 규칙적이다. 피막에 발생하는 크랙의 패턴은 피막의 기계적 물성치 이외에 금속과 피막 계면의 밀착성 등의 복합적인 요인에 의하여 결정되는 것으로 생각된다.

Ar분위기에서는 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 비교적 크게 성장한 노둘형의 스케일이 발달되어 있다.

단면의 관찰 결과 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는 Creep이 진행됨에 따라 스케일의 두께가 5~30μm 정도로 성장하였다. 이때 스케일의 두께로부터 추정되는 고온 부식에 의한 시료의 단면적 감소는 약 0.5% 이내로 추정 된다.

Fig. 4에 나타난 바와 같이 Ar 분위기에 비해 N<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서 Creep 강도의 현저한 감소하였는데 0.5% 이내의 단면적 감소만으로는 이와 같이 강도의 저하를 설명하기는 어려우며, 금속 표면에 형성되는 산화피막의 특성이 금속 모재의 강도에 영향을 미칠 수 있다고 생각된다.

#### 4. 고찰

금속표면에 형성되는 산화피막은 금속 모재의 기계적 강도에 영향을 미칠 가능성이 있음은 Roscoe에 의하여 최초로 보고 되었다.<sup>(11)</sup> 그 이후 산화피막이 금속재료의 기계적 강도에 영향을 미칠 수 있음은 실험적으로 제시되었다. Mehdizadeh 등<sup>(12)</sup>은 알루미늄 단결정에 양극산화로 300nm의 산화피막을 형성시켜 인장시험을 행한 결과 산화피막이 금속 표면의 슬립변형을 억제하여 강도를 30% 가량 높이는 효과가 있음을 보고하였다.

피막이 금속강도에 미치는 영향에 관한 이론적 해석<sup>(13-14)</sup>에서는 소지 금속에 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 이룰 수학적 모델로 설명하고 있다. 이들의 해석에 의하면 금속 표면에 얇은 산화피막이 생성되는 경우 금속 내부 전위가 표면으로 이동하여 금속 외부로 방출되는 것을 방지하는 장애물로 작용함을 의미한다. 이것은 결국 금속 표면에 변형이 일어나기 어렵게 되기 때문에 금속 강도가 증가하게 된다.

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> 분위기에서 생성되는 산화물은 금속에 비하여 강성율이 높더라도 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 $\mu$ m 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 $\mu$ m 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<sub>2</sub>-0.1%SO<sub>2</sub> 분위기에서는 시료의 Creep 강도가 현저히 감소하였는데, 부식에 의한 단면적의 감소를 고려하여도 강도치의 감소가 그 이상으로 컸다.

이상의 결과로부터 스테인레스강의 표면에 형성되는 산화 피막은 그 두께가 모재 금속에 비하여 매우 얇은 경우라 할지라도 피막의 물성치 및 금속 모재와의 계면 특성에 따라 소지 금속의 고온 소성 변형에 큰 영향을 끼칠 수 있음을 알 수 있다.

#### 참고 문헌

- (1) G. C. Wood and F. H. Stott, 1987, "Oxidation of alloy-s", Mater. Sci. Technol., Vol. 3, pp. 519-530.
- (2) M. J. Bennett, A. C. Roberts, M.W. Spindler and D.H. Wells, 1990, "Interaction Between Oxidation and Mechanical Properties of 25Cr-20Ni-Nb stabilized stainless steel", Mater. Sci. Technol., Vol. 6, pp. 56-68.
- (3) B. F. Dyson and S. Osgerby, 1987, "Modelling Creep Corrosion Interactions in Nickel-Base Superalloys", Mater. Sci. Technol., Vol. 3, pp. 545-553.
- (4) V. Guttman, 1990, "Influence of Sulphidation and Carburization on Creep", Mater. Sci. Technol., Vol. 6(1), pp. 9-18.
- (5) M. F. Stroosnijder, V. Guttman and J.H.W. De Witt, 1995, "The Influence of the Sulfur/Oxygen Ratio in the Environment on the Creep and Creep Damage Behavior of a Heat-Resistant Steel", Metall. Trans. A, Vol. 26A(8), pp. 2103-2110.
- (6) P. Hancock and J. R. Nicholls, 1994, "Failure of Oxide Scales", Mater. High Temp., Vol. 12(2-3), pp. 209-218.
- (7) M. F. Stroosnijder, V. Guttman and J.H.W. De Witt,

- 1994, "The Effect of Pre-oxidation and the Influence of Deformation on the Corrosion Behavior of Two Heat Resistant Steels in a Sulphur-Oxygen-Carbon Bearing Environment", Corros. Sci., Vol. 36, pp. 207~219.
- (8) D. K. Footner, D. R. Holmes and D. Mortimer, 1967, "Oxidation of Iron-Chromium Binary Alloys", Nature, Vol. 216, pp. 54~56.
- (9) F. H. Stott, J. F. Norton, 1997, "Laboratory Studies Involving Corrosion in Complex, Multi-component Gaseous Environments at Elevated Temperature", Mater. High Temp., Vol. 14(2), pp. 109~117.
- (10) I. R. Sohn, Ph. D. Thesis. Hokkaido University, Sapporo, 2003.
- (11) R. Roscoe, 1934, "Strength of Metal Single Crystals", Nature, Vol. 133, p. 912.
- (12) P. Mehdizadeh and R. J. Block, 1972, "The Influence of Anodic Coatings on Slip in Aluminum", J. Electrochem. Soc., Vol. 119(8), pp. 1091~1094.
- (13) A. K. Head, 1953, "Interaction of dislocations and boundaries", Phil. Mag., Vol. 44, pp. 92~94.
- (14) G. H. Conners, 1967, "The interaction of a dislocation with a coated plane boundary", Int. J. Eng. Sci., 1967, Vol. 5, pp. 25~38.