

고온용 Cr-Mo-W계 Ferritic Steel의 고온 산화 특성

류진현·이경섭
한양대학교 공과대학 금속공학과

The Oxidation Characteristics of Modified High-Chromium Ferritic Steel for High Temperature

Jin Hyun Lyoo, Kyung Sub Lee
Department of Metallurgical Eng., Hanyang Univ., Seoul 133-791

The oxidation properties of modified high chromium ferritic steels were investigated in steam and in air at 600°C, 650°C, and in thermal cyclic condition between 400°C and 600°C. In steam, the internal oxidation occurred deeply, and the formation of Cr₂O₃ protective scale was prevented, so the oxidation rate was 5~20 times higher than that in air.

The oxidation rate decreased with increasing Cr content and with decreasing grain size. In the zone of internal oxidation, the microhardness was higher than that in the matrix because of the formation of fine oxide particles.

Finally, the existence of W-oxide and Mo-oxide was not observed by the analysis of EPMA and XRD.

1. 서 언

9~12% Cr을 포함하는 ferritic 강은 우수한 크리프 성질¹⁻⁴⁾ 및 내고온부식 성질로⁵⁻⁹⁾ 현재 발전용 rotor 재료 등으로 600°C 까지 다년간 사용되어져 왔다. 내산화성은 저합금 Cr-Mo 강과 austenitic 스테인레스강의 중간정도로 알려져 있다. 9~12% Cr 강은 부식을 유도하는 염(salt)이 많이 존재하지 않는 수증기 하에서는 만족할만한 내식성을 갖고 있으며, 따라서 사용온도의 한계는 내산화성보다는 온도에 따른 강도의 변화에 의하여

결정된다고 알려져 있다. Brühl은 12%Cr steel에 있어서 수증기하에서의 산화속도는 공기중에서보다 증가하여, 수증기 분위기의 온도보다 20~40°C 정도 높은 온도의 공기중에서의 산화속도와 거의 같다고 발표한 바 있다.¹⁰⁾ 공기중에 포함된 수증기의 양에 따라 Cr-Ni 강의 산화속도가 증가한다는 사실은 Caplan¹¹⁾ 등의 보고에도 있으며, Type 304, 316, 347 스테인레스강에서도 600~700°C 사이에서 수증기하에서의 산화속도가 공기중에서 보다 2~3 배 빠르다고 알려져 있다.^{12, 13)} Cr은 선택적인 산화 특성을 가지고 낮은 확산계수의 Cr₂O₃ 연속피막을

형성하여 고온에서도 우수한 내산화성을 갖게 한다. 고온 수증기하에서의 산화물의 구조 및 그 생성방법에 대하여 명백히 정립된 것은 없으나, Cr_2O_3 산화막의 생성 및 성장이 공기중에서 보다는 저해되는 것으로 보고 있다.

본 연구에서는 현재 rotor 재료로 가장 많이 오래 사용되고 있는 기존의 9Cr-1Mo 강에 W를 첨가하여 청정강(clean steel)을 제조한 후 650°C 부근에서의 산화특성을 조사하였다. 재료들의 결정립 크기에 따르는 산화속도의 차이와 각 시편들의 산화특성을 조사하여 특히 강력한 탄화물 형성 원소인 W과 소러취성 방지 및 임계강화로 고온 응력파단저항성을 높이는 원소인 B의 영향과 청정도 증가에 따른 내산화성 정도를 비교하였고, thermal cycle 효과와 수증기의 영향으로 산화가 촉진되는지의 여부를 연구하였다. 시간에 따른 무게 증가의 실험 결과치로 부터 parabolic rate constant (K_p)를 구하여 산화속도를 비교하는데에 활용하고, SEM과 XRD로 산화 전후의 조직관찰과 성분분석을 하였으며, 각 내부산화층의 물리적 성질을 알기 위해 Micro Vickers Hardness Tester로 표면으로부터의 거리에 따른 미세경도의 변화를 측정하였다.

2. 실험방법

2.1 시편준비

표 1은 실험에 사용된 각 시편들의 조성을 나타낸 것이다. 시편 S1은 G. E. 사양에 의한 rotor재로 한국중공업에서 제조한 기준시편이다.

G. E. 조성의 시편이 650°C까지 사용 가능한지의 여부를 검토하기 위하여 각기 다른 열처리를 행하였는 바 1050°C에서 용체화 처리한 후 오일퀵칭하여 565°C에서 1차 템퍼링, 660°C에서 2차 템퍼링을 실시한 시편을 S1a, 1050°C에서 용체화 처리한 후 650°C에서 1차 템퍼링을 하고 700°C에서 2차 템퍼링을 한 시편을 S1b라 하였다. 여타 시편들은 자체 제조한 것으로, 진공유도로에서 10^{-4} torr의 진공도를 유지하면서 15kg의 주괴를 제조하였다. S3 시편 제작시에는 γ -loop 확장을 위해 Mn을 첨가했으며 W-활성소결체를 사용하였다. S4 시편부터는 Ni을 첨가하였으며, S2, S3는 0.1% 이하의 저탄소 주괴로 제조하였고, 특히 S2 주괴는 잔류응력을 제거하기 위하여 850°C에서 소둔처리하고 970°C에서 1시간 유지시킨 후에 수냉을 실시하였다. 그리고, 잔류 오스테나이트를 마르텐사이트로 변태시키기 위해 액체질소에서 40분간 담귀 냉각처리를 했다.

템퍼링은 2차경화의 존재를 확인하기 위해 550°C에서 1차 템퍼링을 하고 670°C에서 2차 템퍼링을

Table 1. Chemical composition

element Specimen	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Mo	W	B	V	Nb	N	Cr Eq.	Ni Eq.
S1 (G.E.spec)	0.17	0.25	0.70	0.013	0.0050	0.50	10.50	1.00	0.25	-	0.2	0.06	0.07	13.5	8.0
S2	0.02	0.03	-	0.002	0.0050	0.50	9.37	0.53	1.80	0.008	-	-	-	11.6	0.6
S3	0.04	-	0.30	0.008	0.0130	-	9.81	0.65	1.90	0.008	-	-	-	12.2	1.5
S4	0.08	-	0.63	0.010	0.0010	0.80	9.61	0.58	2.00	0.008	-	-	-	12.0	3.5
S5	0.15	-	0.61	0.010	0.0009	0.80	9.54	0.64	2.00	0.008	-	-	-	12.0	5.6
S6	0.12	0.12	0.74	0.023	0.0067	0.72	11.88	0.54	1.78	0.138	-	-	-	12.9	4.7
S7	0.17	0.12	0.70	0.023	0.0067	0.69	11.92	0.53	1.76	0.101	0.26	-	-	14.3	6.1

$$Cr \text{ Eq.} = \%Cr + 2 \times \%Si + 1.5 \times \%Mo + 5 \times \%V$$

$$Ni \text{ Eq.} = \%Ni + \%Co + 0.5 \times \%Mn + 30 \times \%C$$

행하였으나 670°C에서 1차 템퍼링 한 것과 큰 차이가 없었으므로 전체 템퍼링은 2중 템퍼링이 아닌 670°C 1차 템퍼링만 하였다.

S4와 S5는 1100°C에서 40시간 동안 균질화 처리 후 공냉시키고, 1050°C에서 1시간동안 템퍼링 처리를 행하였다. 또한, S6와 S7은 각각 15kg의 주괴를 같은 조건으로 제조하여 1150°C에서 40시간 동안 균질화 처리만 하였다.

2.2 산화 시험

앞의 각 시편을 10mm×10mm×7mm 크기의 쿠펬 형태로 만들었으며 실험특성상 단위면적당의 무게증가(mg/cm²)를 측정해야 하므로 버어니어 캘리퍼스로 모든 시편의 가로, 세로, 높이를 5/100 mm 까지 측정하였다. 산화는 600°C, 650°C, 그리고, 400/600°C 사이의 thermal cycle 등 세가지 온도구간에서 행하였고, 각 온도구간에 대해서 다시 1 atm 상태의 수증기 분위기에서의 실험과 대기중에서의 실험의 두가지로 나누어 행하였다. 로는 원통형의 관상로를 사용했으며 실험중 로내의 온도편차는 ±2°C로 유지하였다. 로내에 두께 1.8mm, 지름 30mmφ의 석영관을 설치한 후 석영관 안에 연소보트(combustion boat)를 놓고, 그 보트 안에 시편을 담아 산화를 실시하였다. 각 시편당 산화시간은 총 200시간 이었고 산화를 실시하면서 매 1시간 마다 무게 변화를 실온에서 측정하였다.

수증기 분위기하에서의 실험에서는 석영관의 한쪽끝에 수증기 발생장치를 연결하였고, 특히 처음 실험했던 650°C에서의 실험의 경우에는 석영관 끝부분까지 충분한 양의 수증기가 도달할 수 있도록 수증기와 함께 N₂ 가스를 불어 넣었으나 그외의 실험에서는 N₂ 가스의 유입없이 1 atm의 수증기 분위기하에서만 산화를 행하였다. thermal cycle 산화는 400°C와 600°C에서 각 1시간씩 반복적으로 온도를 유지하도록 하였으며 그 외의 조건은 600°C 및 650°C의 등온산화실험과 동일하였다. 박리 현상에 의한 오차를 줄이기 위하여 quartz로 작은 용기를 제조하여, 박리된 산화물의 무게도 함께 측정하였다. 그림 1은 본 실험에

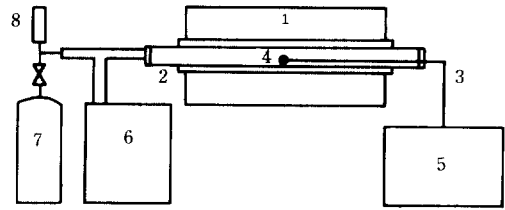


Fig. 1. Schematics of experimental apparatus

- | | |
|------------------------|---------------------------|
| 1. Tube furnace | 5. Programming controller |
| 2. Quartz tube | 6. Steam generator |
| 3. K-type thermocouple | 7. N ₂ gas |
| 4. Specimen | 8. Regulator |

사용된 실험 장치를 도시한 것이다.

2.3 XRD 분석 및 SEM 관찰

200시간 동안 산화시킨 시편을 시편 홀더에 부착하여 표면을 XRD 분석한 후, 시편 표면에 형성된 산화물들의 종류 및 상대량을 조사하였다. X-선 분석이 끝난 시편은 SEM으로 산화피막의 표면상태를 관찰하였고, 산화물의 성분 분포를 알기 위해서 시편을 절단한 후 미세연마하여 산화층의 단면을 표면으로부터 기지내부로 들어가면서 EPMA 분석하였다.

2.4 경도 시험

XRD 분석과 EPMA 분석이 끝난 시편을 mounting 시킨 후 산화층의 표면으로부터 내부로 들어가면서 산화층과 내부산화(internal oxidation)가 발생한 부분의 물리적 특성을 알기 위하여 매 10 μm마다 50g의 하중으로 15초 동안 미소경도(Micro Vickers Hardness)를 측정하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 조성 및 열처리에 따른 조직 변화

사진 1은 본 실험에 사용된 시편의 미세조직을 광학현미경으로 관찰한 것이다. G. E. 사양에 의거한 화학 조성을 가지고 2차 템퍼링 온도를 660°C와 700°C로 다르게 한 S1a와 S1b의 조직은 8-

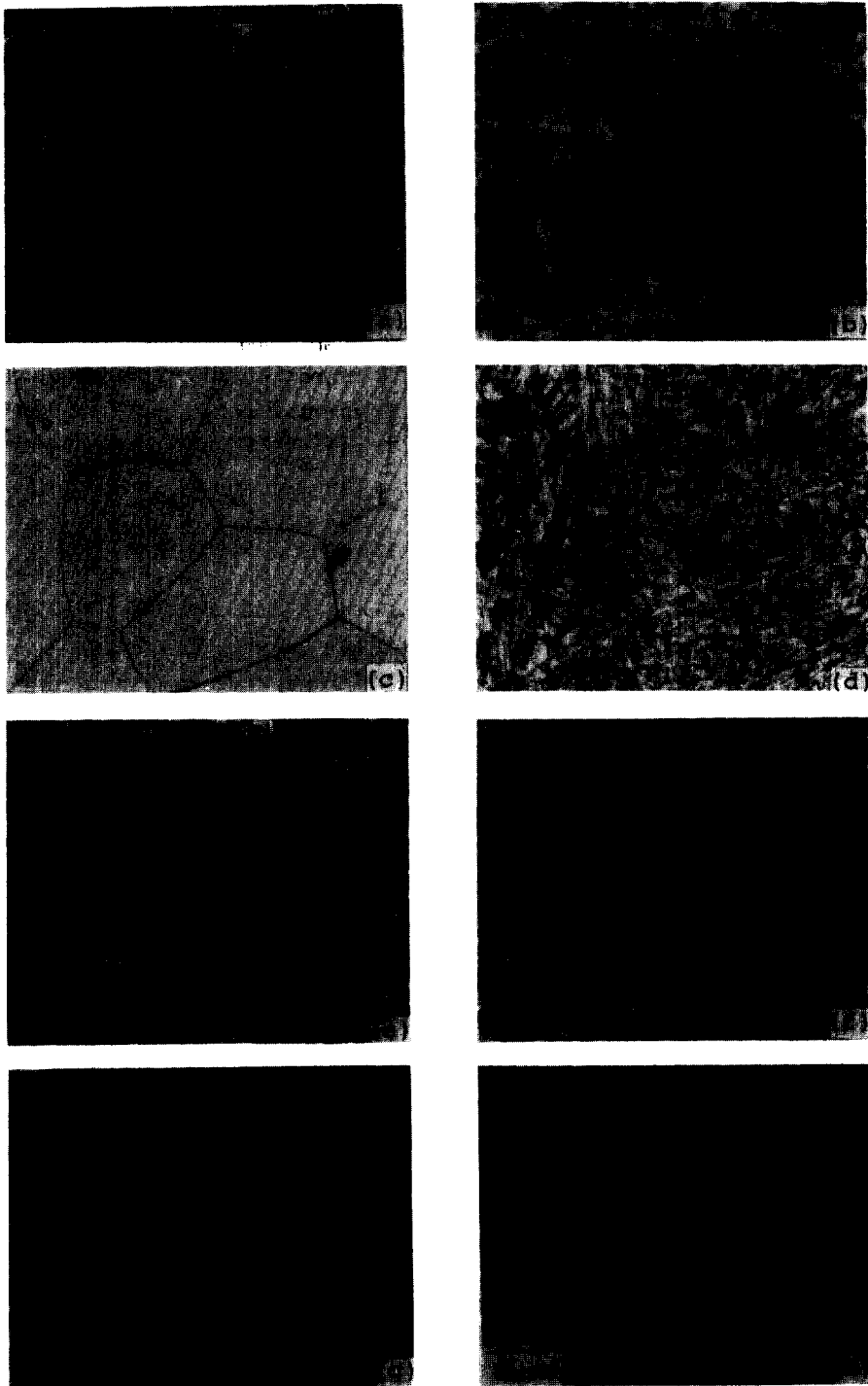


Photo 1. Microstructure

(a) S1a
(e) S4

(b) S1b
(f) S5

(c) S2
(g) S6

(d) S3
(h) S7

페라이트가 거의 없는 템퍼 마르텐사이트 조직으로 나타났으며, 실험온도 구간내에서 온도 상승에 따라 미소경도가 H_v7~9정도 감소하였다. S2는 오스테나이트 확장원소인 탄소가 미량 존재(0.02%)하였고, 공냉처리로 인하여 δ-페라이트 조직이었으며, S3도 탄소량이 0.1% 이하로 낮게 분석되었으나 오스테나이트와 δ-페라이트의 분율을 조절할 수 있으므로 970°C에서 1시간 용체화처리하여 최대 60% 정도의 마르텐사이트를 함유한 이상조직을 얻을 수 있었다. S4와 S5는 템퍼 마르텐사이트 조직이었고, S6와 S7은 1150°C에서 40시간동안 균질화 처리만 행한 후에 공냉하여 마르텐사이트 조직을 얻었다.

3.2 산화속도에 미치는 조직 및 조성의 영향

그림 2는 각 시편들을 동일한 온도와 분위기에서 산화시켰을 경우의 산화량을 단위면적당의 무게 증가(mg/cm²)로 비교한 것으로, 각각 600°C, 650°C, thermal cycle 조건의 수증기 및 대기중에서 200시간 산화시킨 결과이다. 600°C 수증기 분위기에서는 마르텐사이트 조직을 가지는 S6와 S7의 산화량이 가장 적었으며, S4와 S5의 산화량은 S6와 S7에 비해서 7배 정도 많았다. 600°C 대기중에서는 여타의 실험조건들에 비해 시편들간의 무게증가의 차이가 크지 않았으나 그 중 템퍼 마르텐사이트 조직인 S4와 S5의 산화량이 가장 적었다. 650°C 수증기 분위기에서는 δ-페라이트구조인 S2의 산화량이 가장 커서, 산화량이 가장 낮은 S1a에 비해 5배 이상의 산화량을 나타냈으나, S1a, S1b와 같이 템퍼 마르텐사이트 조직인 S4, S5, S6는 뚜렷한 무게의 증가를 보이지 않았다. 650°C 대기산화의 경우에는 S4와 S5가 S1a에 비해 수증기 분위기에서보다도 2~4 배 정도 높은 산화량을 보여주고 있으며, S6와 S7은 S1a와 거의 같은 정도의 비교적 우수한 내산화성을 나타내었다. 400°C와 600°C 사이의 thermal cycle 수증기 분위기에서는 S5가 S1b보다 3배 정도 산화량이 많았으나 대기중에서는 시편간의 차이가 줄어드는 경향이 있었고, 40%의

δ-페라이트를 함유한 S3가 템퍼 마르텐사이트 조직인 S1a 보다 2.5배 정도 많은 산화량을 나타내었다. 시간에 따른 산화량의 변화는 초기에는 급격한 산화에 의해 곡선의 기울기가 매우 급하며 거의 직선에 가까운 형태를 보이나, 장시간 경과한 후에는 parabolic한 형태의 곡선이 나타났다. 일반적인 산화연구에서 보면 모든 조성과 온도에서 parabolic한 거동을^{14) 16)} 나타내며, 이는 산화층이 일차적으로 이온확산에 의해서 성장하기 때문으로 알려져 있다.¹⁷⁾

그림 2로부터 얻어진 K_p 값을 각 시편과 온도, 분위기에 따라 표 2에 나타냈으며, K_p 값은 다음과 같은 식으로 표시되어진다.

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = K_p t$$

ΔW ; 무게증가량(mg)

A ; 시편의 표면적(cm²)

t ; 시간(sec.)

K_p ; parabolic rate constant(mg²/cm⁴·sec)

이 식으로부터 구한 K_p 값을 비교해 보면, 600°C에서는 일반적으로 수증기 분위기에서의 산화속도가 대기중에서 보다 5~20배 정도 증가하였고, S4와 S5는 100배 이상 증가하였다. 특히, 수증기 상태에서는 S5가 템퍼 마르텐사이트 조직을 가지는 S6와 S7의 50~200배 정도에 달하는 매우 큰 K_p 값을 가졌다. 650°C에서는 수증기와 대기중에서 모두, δ-페라이트 조직이며 결정립의 크기가 가장 큰 S2가 가장 높은 K_p 값을 가져 템퍼 마르텐사이트 조직을 가지는 S1a 보다 15~20배 이상 큰 값을 나타냈고, 수증기 분위기에서는 S1b와 S7이 S1a 보다 20배 정도 큰 값을 보였다. thermal cycle 수증기분위기 조건에서는 S3, S4, S5의 산화가 템퍼 마르텐사이트 조직인 S1b의 산화에 비해 7~10배 큰 K_p 값을 나타내었다.

전반적인 실험에 걸쳐서 600°C 대기중에서 가장 낮은 K_p 값을 보였으며, 600°C 수증기 분위기하

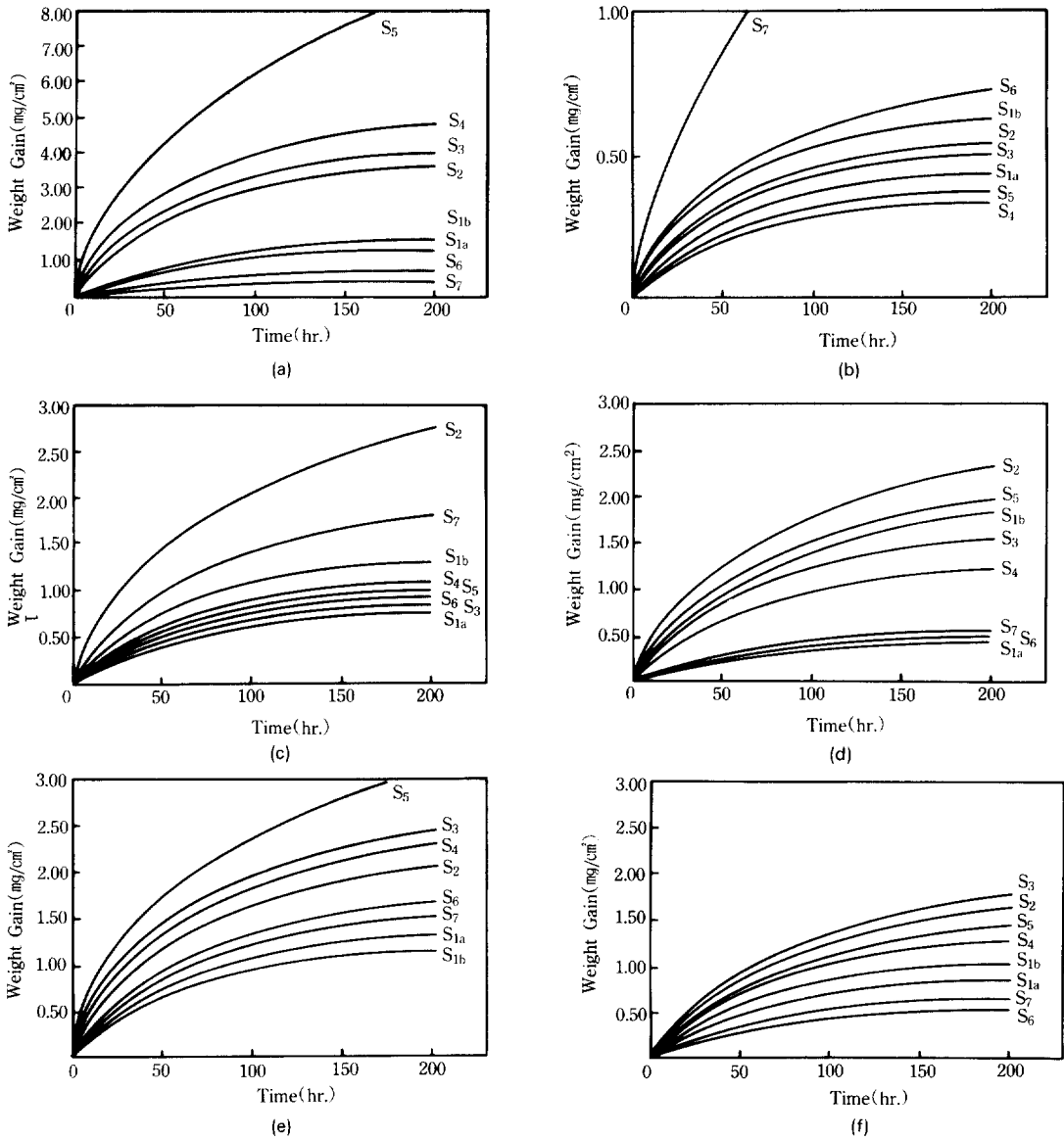


Fig. 2. Weight gain as a function of time

- (a) 600°C, steam (b) 600°C, air (c) 650°C, steam
- (d) 650°C, air (e) thermal cycle, steam (f) thermal cycle, air

에서의 실험에서 가장 큰 K_p 값을 가졌으므로 산화속도가 가장 컸다고 볼 수 있다. 특히, 600°C 수증기 분위기에서의 S4와 S5의 경우 상당한 양의 산화가 발생했음을 K_p 값으로 부터 알 수 있었다.

대기중에서 산화시킨 S1a 650°C, S1b 650°C, S2 650°C, S5 650°C의 시편과 수증기 하에서 산화시킨 S4 600°C 시편, 그리고 thermal cycle 조건에서 산화시킨 시편들은 실험도중 심한 박리(spalling)

Table 2. Parabolic rate constant, K_p (unit : $\text{mg}^2/\text{cm}^4 \cdot \text{sec}$)

$$\left(\frac{\Delta W}{A}\right)^2 = K_p t$$

condition specimen	650°C steam	650°C air	600°C steam	600°C air	T. C. steam	T. C. air
S1a	1.1482×10^{-7}	4.2231×10^{-6}	3.3426×10^{-6}	3.8111×10^{-7}	2.4200×10^{-6}	1.2980×10^{-6}
S1b	3.0093×10^{-6}	5.4537×10^{-6}	4.3333×10^{-6}	7.7778×10^{-7}	1.5500×10^{-6}	1.7130×10^{-6}
S2	1.1388×10^{-5}	9.1759×10^{-6}	2.6683×10^{-5}	5.9065×10^{-7}	6.1510×10^{-6}	4.0715×10^{-6}
S3	1.2715×10^{-7}	3.6458×10^{-6}	2.9065×10^{-5}	5.1583×10^{-7}	9.5175×10^{-6}	5.3415×10^{-6}
S4	1.5903×10^{-6}	2.3333×10^{-6}	4.1370×10^{-5}	2.1148×10^{-7}	8.6350×10^{-6}	2.6470×10^{-6}
S5	2.8995×10^{-7}	6.3611×10^{-6}	1.0626×10^{-4}	2.3360×10^{-7}	1.5824×10^{-5}	3.3210×10^{-6}
S6	1.5113×10^{-6}	3.5847×10^{-7}	7.4072×10^{-7}	1.1021×10^{-6}	3.8635×10^{-6}	4.1463×10^{-7}
S7	4.2619×10^{-6}	3.6608×10^{-7}	2.1892×10^{-7}	3.5254×10^{-6}	3.0660×10^{-6}	5.5913×10^{-7}

현상을 보였으며, 600°C 수증기 상태에서 상당한 양의 무게증가를 나타낸 S5 시편등도 뚜렷한 박리현상은 나타내지 않았으나 매우 큰 K_p 값을 보였다. S1a, S1b, S4, S5 등의 조직은 δ -페라이트가 거의 없는 템퍼 마르텐사이트 조직이며, 따라서 높은 전위밀도에 의해 Cr 양이온의 확산을 용이하게 하여 Cr_2O_3 보호피막의 형성을 촉진시켜 산화속도를 감소시킨 것으로 생각된다. 또한, 대기중에서 보다 수증기 분위기에서 5~20배 급격하게 산화량이 증가하였고, 산화막의 조밀도가 감소하여 심한 박리현상을 일으켰다.

각 시편들의 K_p 값을 조성에 따라 비교해 보면 Cr의 함량이 높았던 S1a, S1b가 가장 적은 산화량을 보였으며, 역시 Cr 함량이 높았던 S6와 S7도 수증기 분위기에서 S1a, S1b와 거의 같은 산화량을 보여, Cr 함량이 증가할 수록 내산화성이 향상되는 것으로 생각된다. 산화량에 미치는 W 및 B의 영향은 거의 없는 것으로 사료되며, Mo 역시 매우 적은 함량으로 인하여 큰 영향을 주지 못한 것으로 생각된다.

3.3 산화표면과 산화층 단면의 SEM 관찰 및 EPMA 분석

사진 2는 650°C 대기중에서 산화실험한 각

시편들의 산화피막을 보여주는 SEM 사진이다. 템퍼 마르텐사이트조직을 가지고 있는 S1a에서는 비교적 높은 Cr 함량으로 인해 Cr_2O_3 산화피막의 형성이 촉진되어 다른 시편들에 비해 더 조밀하고 고르게 형성된 산화막의 형태를 볼 수 있다. δ -페라이트 조직의 S2는 가장 낮은 Cr 함량 및 소대한 결정립으로 인해 연속적이고 균일한 산화피막이 형성되지 못하여 부분적으로 심하게 산화되어 산화막의 박리현상이 뚜렷함을 볼 수 있었으며 상당량의 산화물이 생성되었다. 이는 그림 2(c)의 시간에 따른 단위면적당의 무게증가 곡선에 나타난 결과와도 일치한다. S1a 외에도 마르텐사이트 조직을 가지는 S1b, S4, S5, S6 등의 시편에서 산화막이 비교적 고르게 분포되어 있다.

Cr_2O_3 산화막의 형성은 주로 산화층을 통과하는 양이온의 확산에 의해서 조절되며, Cr_2O_3 산화생성물은 항상 당량적으로 일정한 조성을 가지고 있으므로 이는 합금의 전체조성과는 무관하며, 결국 산화생성물의 기계적성질은 합금 전체의 조성과는 무관함을 나타낸다.¹⁷⁾ 산화막에서 박리가 발생한 표면은 약간 밝은색을 띠게 되며, 이와 같이 박리현상이 발생하는 이유는 기지와 산화막간의 열팽창계수의 차이로 인해 발생하는 압축응력에 기인하는 것으로 알려져 있다.^{18, 19)} 따

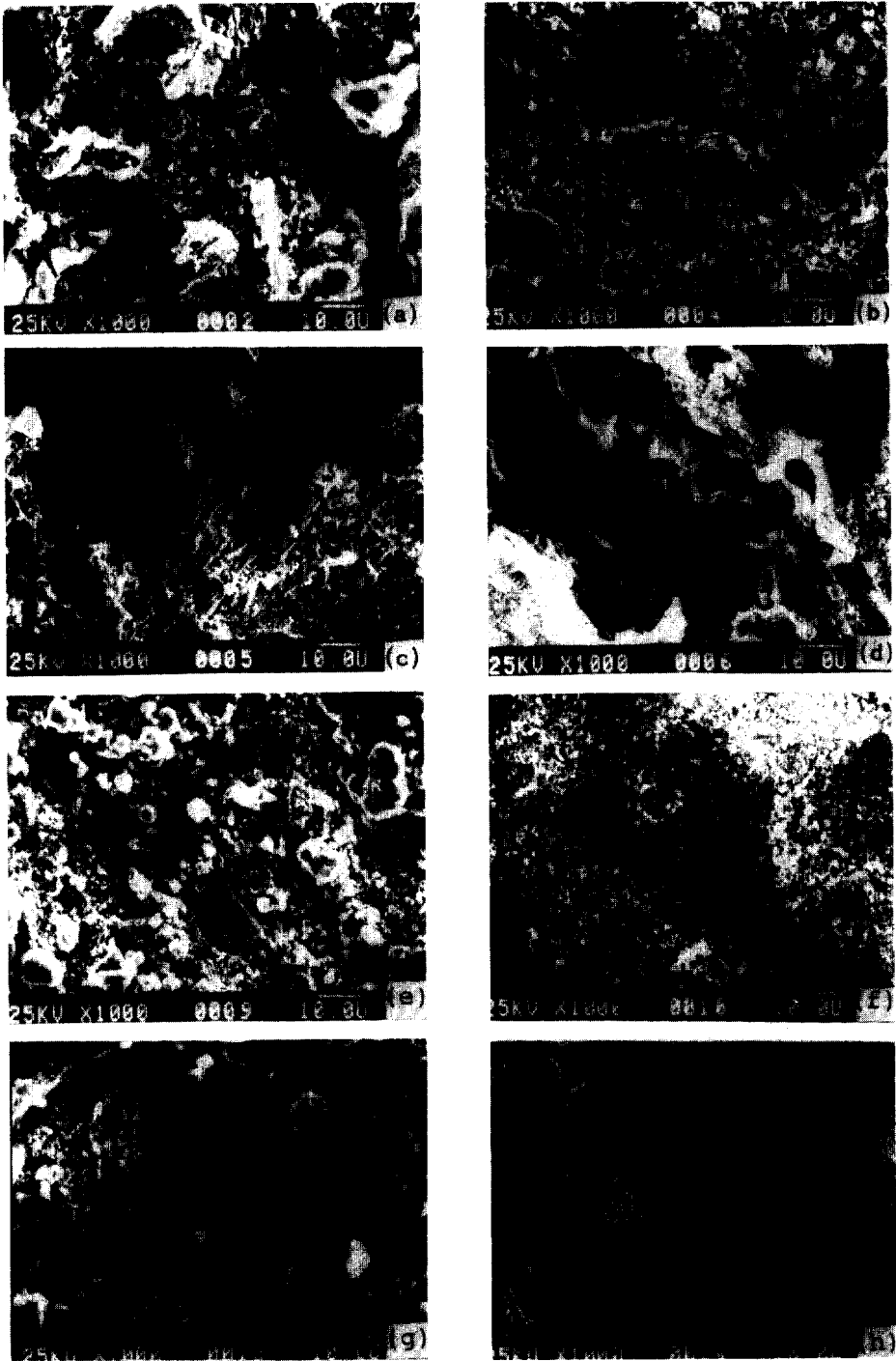


Photo 2. S.E.M. micrographs of scales at 650°C in air

(a) S1a

(b) S1b

(c) S2

(d) S3

(e) S4

(f) S5

(g) S6

(h) S7

라서, 박리현상을 유발시키는 데에는 어떠한 최소의 응력이 필요하며, 이 응력값은 산화막내의 기공, 금속/산화층계면의 성질, 산화층의 두께 등과 같은 많은 인자들에 의해 크게 좌우된다. 그러나, 어떤 경우에는 박리에 필요한 응력은 등온산화중에 생긴 응력(σ_I)과 비열적(athermal) 조건에 의해 생기는 응력(σ_A)의 합으로 나타나기도 한다.

$$\text{즉, } \sigma_S = \Sigma \sigma_I + \Sigma \sigma_A$$

Cohen¹⁷⁾의 실험에 의하면 등온산화도중에 산화물 내의 결함이 발생하는 경우 σ_S 가 감소되며, 이는 결함의 근원이 산화물 성장시의 압축응력과 관련된다고 보고하고 있다.

일반적으로 산화생성물 내에는 작은 기공들이 존재함을 알 수 있었고, 대기중에서 보다는 수증기

분위기에서 많은 기공들이 존재하였다. 이 기공들은 산화층과 기지간의 밀착성 및 산화생성물의 조밀도에 큰 영향을 주는 것으로 생각되며, 따라서 수증기하에서 덜 조밀하고 밀착성이 낮은 산화막이 생성된 것으로 추측된다. 결국, 산화물의 미세구조가 조밀할수록 강력한 보호피막의 형성으로 인해 산화속도는 감소하고, 박리현상에 대한 저항성이 클 것으로 추측된다.

사진 3(a), (b)는 각각 600C 수증기 분위기에서 산화시킨 S1a 및 S5 시편의 산화층의 단면을 500배로 관찰한 후 EPMA 분석하여 Fe, Cr, W의 분포를 관찰한 것이다. 사진 (a)와 (b)를 비교해보면, 산화속도가 낮았던 S1a는 얇은 산화층을 형성하고 있으며, 피크의 폭이 비교적 좁게 나타나

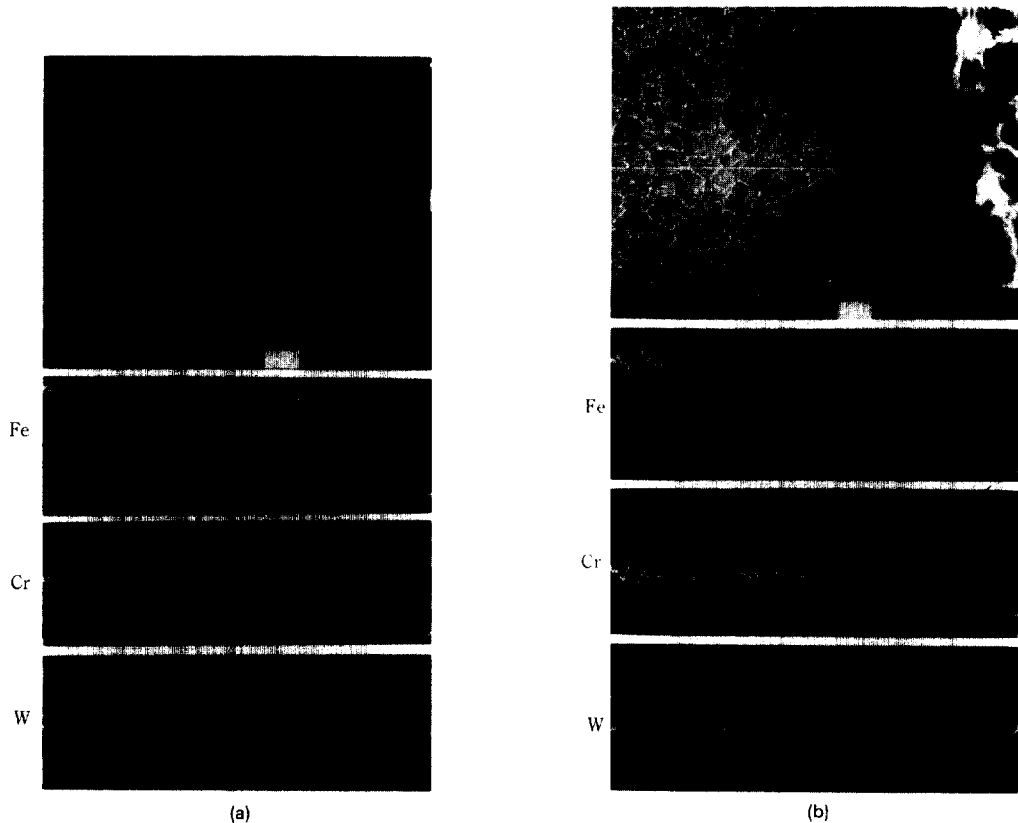


Photo 3. S.E.M. microprobe analysis through the oxide scale
 (a) at 600°C in steam, S1a (b) at 600°C in steam, S5

있으나, 산화속도가 높게 나타났던 S5는 두꺼운 산화층을 가지고 있으며 폭이 넓은 피크를 보여 주고 있다.

각 성분들의 분포를 관찰한 결과 산화층 아래 Fe와 Cr의 희박화(depletion)가 발생한 부분이 있음을 관찰할 수 있었다. 시편 표면에서 산화층이 형성될 때는 금속/산화층 계면의 주위에 존재하는 Fe와 Cr이 소모되며, 이 소모되는 Fe, Cr은 내부로부터의 확산에 의해 재충전 되어야하나, 공급되어지는 Fe, Cr보다 산화물을 형성하는 Fe, Cr의 양이 많기 때문에 결국은 Fe와 Cr의 분포에 있어서 조성 구배가 존재하게 되는 것으로 사료된다. 따라서, 산화속도는 금속/산화층 계면에서의 계면반응에 의해서 지배되는 것이 아니라 금속 양이온이 내부로부터 확산되어 나오는 속도에 의해서 지배되는 확산제어과정(diffusion control process)이라고 생각된다. 그러나, W의 경우에는 산화층 내에서 W-산화물이 발견되지 않았다.

3.4 X-선 회절 분석

표3(a)는 수증기 분위기에서 실험한 모든 시편의 각 온도에 따른 산화생성물들의 XRD 분석 결과를 피크의 강도 순서로 배열한 것이다. 600°C 산화의 경우에는 주로 Cr₂O₃의 산화물과 Mn₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄ 등이 생성되었다. 650°C 산화의 경우에는 Cr₂O₃와 Mn₂O₃, Fe₂O₃가 생성되었으며 CrN도 소량 존재함을 알 수 있었고, thermal cycle 산화의 경우도 이와 유사하나, Mn₂O₃가 생성되었다.

표3(b)는 표 3(a)와 같은 시편을 대기중에서 실험한 후의 XRD 분석 결과를 보여준다. 600°C 산화에 의해서는 주로 Fe, Fe-Cr, Fe₂O₃ 등이 생성되었으며, 650°C 산화에 의해서는 Cr₂O₃, Fe₂O₃, Fe₃O₄, Mn₂O₃ 등이 생성되었다. thermal cycle 산화에 의해서는 Cr₂O₃, Fe₂O₃, Mn₂O₃ 순으로 산화물이 존재하였다.

Table 3. Results of XRD analysis
(a) after oxidation in steam

test temp. specimen	600°C	650°C	Thermal cycle
S1a	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr, Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe-Cr, CrN	Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Cr
S1b	Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	Cr, Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe-Cr, Fe ₃ O ₄ , CrN	Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄ , Cr
S2	Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ Fe-Cr, CrN	Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
S3	Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃	Cr, Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe-Cr, Fe ₃ O ₄ , CrN, Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₃ O ₄
S4	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr, Fe ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , CrN, Fe-Cr	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , Cr, Mn ₃ O ₄
S5	Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe-Cr, Fe ₃ O ₄ , CrN	Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃
S6	Cr ₂ O ₃ , Cr, Fe ₃ O ₄ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃	Cr, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , Cr, Mn ₃ O ₄
S7	Cr, Mn ₂ O ₃ , Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , Cr, Mn ₃ O ₄

(b) after oxidation in air

test temp. specimen	600°C	650°C	Thermal cycle
S1a	Fe, Fe-Cr, Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃
S1b	Fe, Fe-Cr, Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃
S2	Fe, Fe-Cr, Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄
S3	Fe, Fe-Cr, Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Cr, Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃
S4	Fe, Fe-Cr, Fe ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃
S5	Fe, Fe-Cr, Fe ₂ O ₃	Cr, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃
S6	Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄	Cr ₂ O ₃ , Cr, Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃
S7	Fe, Fe-Cr, Cr ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃	Cr, Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Fe ₃ O ₄ , Mn ₂ O ₃	Cr ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Mn ₂ O ₃ , Fe ₂ O ₃ , Cr

XRD 분석 결과를 보면, 표면에 생성되는 산화물들은 각 시편의 조성에 따라서는 거의 변하지 않았고, 오히려 실험온도 및 분위기에 더 큰 영향을 받았음을 알 수 있었는데, 이 결과는 전술했듯이 산화물이 시편 전체의 조성과는 거의 무관하게 생성된다는 사실과 일치한다. 특히, 수증기 분위기와 대기중에서 생성된 산화물들의 종류에는 큰 차이가 없었으나, 대기중에서보다는 수증기 분위기하에서 X-선피크의 강도가 증가하였고, 따라서 수증기 분위기에서 더욱 산화량이 증가한 것으로 생각된다.

3.5 산화층으로 부터의 거리에 따른 경도변화

사진 4는 650°C 수증기 분위기에서 산화 실험한 S1a, S1b, S2, S5 시편의 내부산화층을 조사하기 위해 산화층의 단면을 광학현미경(×100)으로 관찰한 후, 산화층으로 부터 기지내로 미소경도를 측정된 결과이다. 마르텐사이트 조직을 가지는 S1a, S1b, S5 시편에서는 50~60μm 정도의 내부산화층을 보였고, δ-페라이트 조직의 S2 시편은 약 40μm의

내부산화층을 나타내었다. 이는 조직이 미세할수록 결정입계를 따르는 산소이온의 확산이 용이하기 때문인 것으로 생각된다. 결정입내 및 입계에 보이는 검은 입자들은 시편내의 산화물 및 탄화물인 것으로 생각된다.

일반적인 결과를 보면 기지/산화물 계면 부근의 경도가 가장 낮고 계면으로 부터 20~30μm의 거리에서 최대 경도치를 가지며, 기지내부로 들어가면서 약 70~80μm까지 점차로 감소하다가 그 이후는 일정한 값을 가지고 유지되는 것을 알 수 있었다.

한 시편에서의 내부산화 부분내의 최대경도와 기지의 평균경도와의 차이(ΔH_v)는 대부분의 경우 약 H_v 15~55 정도이나 결정립의 크기가 작은 시편들 중에는 ΔH_v가 90 정도인 것도 있다.

표 4는 모든 시편에 대한 ΔH_v 값을 나타낸 것으로, 조직이 미세한 S1, S4, S5, S6, S7 시편들의 ΔH_v 값은 높게 나타났으며, 이는 넓은 결정입계면으로 인하여 내부확산이 충분히 일어나 다량의 산화물을 형성하여 기지의 경도를 크게 증가시켰기 때문으로 생각된다. 반면, δ-페라이트를 함유한 S2,

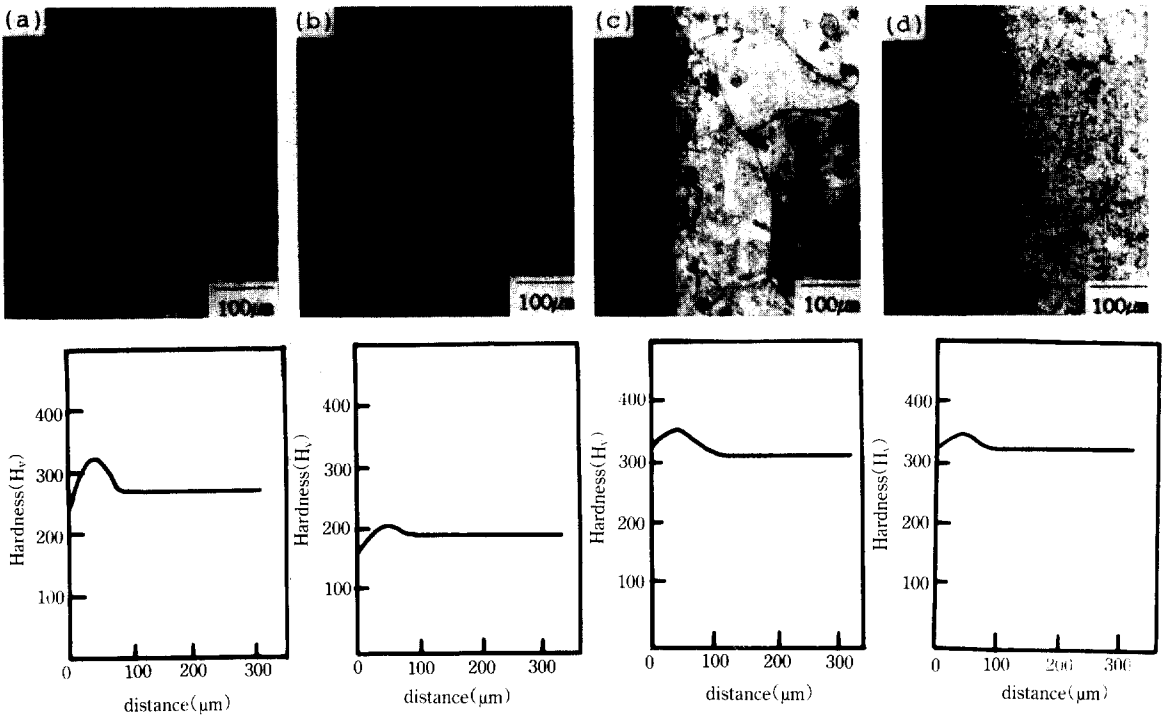


Photo 4. Hardness of 650°C steam oxidation specimen through the oxide scale
(a) S1a (b) S1b (c) S2 (d) S5

S3 시편에서는 ΔH_V 값이 작았으며, 이는 내부 산화에 의해 생성된 시편내의 산화물들의 분포가 적어서 산화물들이 기지를 강화시킬 만큼 충분히 작용하지 못했기 때문으로 사료된다. 또한, 산화 분위기에 따른 영향은, 수증기 분위기에서 실험한 결과가 대기 상태에서 실험한 결과보다 높은 ΔH_V 값을 갖는 경향을 보였다. 그 이유는 수증기 분위기에서 Cr_2O_3 보호피막의 형성이 억제되어 산화막을 통과하는 산소의 확산이 용이하여 다량의 산화물이 기지내에 생성되었기 때문으로 생각된다. 온도가 올라감에 따라 ΔH_V 값도 증가하였으며, thermal cycle 에서 가장 낮은 ΔH_V 값을 나타내었다.

표 5는 200시간 산화실험한 시편들의 실험 온도 및 분위기에 따른 내부산화의 깊이, ΔX 를 나타낸 것으로 본 연구에서는 표면으로부터 경도가 변

Table 4. ΔH_V in the area of internal oxidation

specimen condition	S1a	S1b	S2	S3	S4	S5	S6	S7
600°C, steam	14	44	20	16	16	27	29	21
600°C, air	18	23	18	14	36	28	26	9
650°C, steam	22	21	17	9	26	28	29	8
650°C, air	17	30	44	14	3	44	19	8
T.C., steam	39	7	19	11	23	21	20	19
T.C., air	9	24	15	8	18	0	20	11

화하다가 내부경도와 같아지기 시작하는 지점까지를 내부산화의 깊이로 정의하였다. 온도가 600°C에서 650°C로 올라감에 따라 ΔX 도 증가하였으며, 특히 600°C의 경우 수증기 상태에서는 대기 상태에서 보다 10~30μm 큰 ΔX 값을 가지는 경향을 보였다. thermal cycle의 경우에 가장 작은 ΔX

Table 5. Depth of internal oxidation (ΔX)(unit : μm)

specimen condition	S1a	S1b	S2	S3	S4	S5	S6	S7
600°C, steam	80	50	30	40	50	50	50	70
600°C, air	50	60	40	40	60	50	50	50
650°C, steam	50	60	40	40	50	70	70	60
650°C, air	50	50	30	30	40	70	60	40
T.C., steam	60	50	40	50	40	40	50	60
T.C., air	40	30	50	40	40	30	60	60

값을 나타내고 있는데, 이는 내부산화가 산소 음이온의 확산과정에 의해 일어나는 온도와 시간의 함수이고 thermal cycle을 반복하는 동안 600°C에서 실질적으로 유지되는 시간이 100 시간으로 여타의 실험 시간에 비해 절반에 불과하기 때문에 산소 음이온의 확산이 충분히 일어날 시간이 부족하여 600°C 등온산화에서의 ΔX 값보다 작게 나타난 것으로 사료된다. 또한 spalling이 발생한 부분에서는 장시간 경과 후 산화물이 재생성 되었으며 따라서 ΔX 와 spalling과는 특별한 관계가 없는 것으로 생각된다.

전 실험결과에 걸쳐서 결정립 크기가 크고 산화층이 두꺼운 S2, S3 등의 시편은 거의 모든 실험조건에 대하여 내부산화가 비교적 깊지 않았으며, 낮은 경도치를 나타내었다. 결정립 크기가 작으며 얇고 조밀도가 높은 산화층을 가지는 S1a, S1b, S5, S6 시편들의 경우에는 내부산화의 깊이가 깊고 경도치가 높은 경향을 볼 수 있었다. 이 결과로 미루어 볼 때 결정립 크기가 작은 시편은 결정립계의 면적이 넓어 그 만큼 충분한 확산 경로를 가지므로 Cr 양이온의 외부확산 및 산소 음이온의 내부확산이 모두 용이하게 되며, 따라서 Cr₂O₃ 보호피막의 형성과 기지 내의 산화물 형성에 따른 강도 증가에 큰 영향을 미쳤을 것으로 추측된다. 즉, 산화피막 내부에 있는 기지의 경도치 변화는 시편 결정립의 크기에 의해 큰 영향을 받으며, 결국 산화 후의 경도치는 초기에 제작된 시편 조직에 의해 크게 좌우된다고 생각할 수 있다.

4. 결 론

고온용 Cr-Mo-W계 ferritic 강의 개발을 위하여 현재까지 실시한 고온 산화실험의 결과는 다음과 같다.

1) 시간에 대한 함수로서 단위 면적당의 무게 증가를 측정한 결과, 산화저동은 parabolic 하게 나타났다.

2) Cr의 함량이 증가할수록 재료의 산화속도는 감소하였으며, 시편제작과정에 따른 조직변화에 의해 산화량은 큰 영향을 받았다.

3) 수증기 분위기는 Cr₂O₃ 보호피막의 형성을 저해하여, 산화속도를 급격히 증가시키며 산화막의 박리 경향을 증가시켰고, 대기중에서 보다 5~20배 이상 많은 산화량을 보였다.

4) Thermal cycle 산화는 등온산화에 비해 현격한 내산화성의 감소와 박리 경향의 증가를 유발하였으며, 이는 산화층과 기지간의 열팽창계수의 차이에 따른 압축 응력에 기인한다고 생각된다.

5) 합금원소로 첨가한 W과 Mo는 산화층 내부에서 W-산화물이나 Mo-산화물 형태로서는 검출되지 않았다.

6) 내부산화는 수증기 분위기에서 더욱 용이하게 발생하였고, 내부산화가 발생한 부분내에는 기지보다 큰 경도치를 나타내는 영역이 존재하였으며, 이는 미세한 산화물 입자들이 강화기구로서 작용하였기 때문으로 사료된다.

<후 기>

본 연구는 1990년도 교육부 신소재 분야 연구 지원에 의해 이루어 졌으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. M. Paxton, B. A. Chin, and E. R. Gilbert : J. of Nuclear materials, 95, 1980, pp. 185.

2. M. M. Paxton B. A. Chin, E. R. Gilbert, and R. E. Nygren : *ibid*, 80, 1979, pp. 144.
3. D. R. Harris, J. Stendring, W. D. Barnes, and G. J. Lloved : ASTM, 1982, pp. 1197.
4. R. R. Hasiguti : *J. of Nuclear materials*, 103 & 104, 1981, pp. 51.
5. P. Doig and P. E. Flewitt : *Materials Science and Engineering*, 43, 1980, pp. 77.
6. R. D. King and L. Banell : *Ferritic Steel for Fast Reactor Steam Generators BNES*, London, 1978, pp. 120.
7. C. A. Zaoffe : ASTM, 1949, pp. 10.
8. J. W. Davis : Snowbird Conference, *J. of Nuclear Materials*, 1986, pp. 30.
9. B. C. Bodine, B. Chekavert, S. D. Harkness, B. Roberts, O. Vanderarift, and O. R. Ward : *Ferritic Steel for Fast Reactor Steam Generators BNES*, London, 1978, pp. 160.
10. F. Brühl : *Materials for Boiler, Superheater and Steam Pipes*, *Tech Mitt* 52, 1959, pp. 170/175. Also *Mannesmann Forschungsber* no. 58, 1959.
11. D. Caplan, and M. Cohen : *Corrosion*, 15, 1959, pp. 141.
12. I. Le May : Paper presented at the 3rd Int. Cong. Met. Corros., 1965.
13. J. T. Bittel, L. H. Sjodahl, and J. F. White : *Corrosion*, 25, 1969, pp. 7.
14. C. S. Tedmon, Jr. : *J. Electrochem. Soc.*, 114, No. 8, Aug. 1967, pp. 788.
15. A. Dravnierks : *J. Electrochem. Soc.*, 100, No. 3, March 1953, pp. 95.
16. E. W. Haycock : *J. Electrochem. Soc.*, 106, No. 9, Sep. 1959, pp. 771.
17. C. S. Ginnins and F. S. Pettit : *TMS-AIME*, 245, 1969, pp. 2509.
18. R. F. Tylecote : *JISI*, 195, 1960, pp. 380.
19. R. F. Tylecote : *JISI*, 196, 1960, pp. 135.