



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

工學碩士 學位論文

B7B4내열강의 고온산화 및 내식성에  
관한 연구



2010年 8月

釜慶大學校 大學院

金屬工學科

ZHAO DAWEI (趙大偉)

工學碩士 學位論文

B7B4내열강의 고온산화 및 내식성에  
관한 연구

指導教授 金昌圭

이 論文을 工學碩士 學位論文으로 提出함.



2010年 8月

釜慶大學校 大學院

金屬工學科

ZHAO DAWEI (趙大偉)

조대위의 이학석사 학위논문을 인준함.

2010년 8월 25일



주 심 공학박사 강 창 룡 (인)

위 원 공학박사 김 창 규 (인)

위 원 공학석사 이 종 문 (인)



# 목 차

Abstract

1. 서 론	1
2. 이론적 배경	4
3. 실험방법	11
3-1. 시편의 제작과 준비	13
3-2. 고온산화반응	13
3-3. 미세조직 관찰	15
3-4. XRD 분석	15
3-5. 부식실험	15
4. 실험결과 및 고찰	17
4-1. 미세조직 관찰	17
4-2. 고온산화	20
4-3. 양극분극곡선에 의한 내식 특성	52
5. 결 론	55
참고문헌	56

A study on The High Temperature Oxidation Characteristic of Martensitic-Ferritic Heat-Resistant Steel and Martensitic Heat-Resistant Steel

ZHAO DAWEI

Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School  
Pukyong National University

**Abstract**

To obtain the fundamental data by the oxidation tests for the heat-resistant steels that have different microstructures which are martensite and ferrite. The present authors have investigated the effect in different high temperature and different environments.

After the oxidation test, the specimens were observed by SEM, tested by XRD. The result of high temperature oxidation test was revealed that the martensitic-ferritic heat-resistant steel shows better value than the martensitic heat-resistant steel. The oxides from the surface of specimens shows that the grain size of the oxides grow bigger with the rise of temperature and the increase of the time. In the results of XRD about the oxidation specimens, the main surface resultants of these materials were Cr-oxide.

The result of corrosion resistance shows that the martensitic-ferritic has relatively corrosion resistance.

# 1. 서 론

발전 플랜트 산업 중 화석연료를 사용하는 화력발전 산업분야에서는 최근 심각한 문제로 제기되고 있는 에너지와 환경문제를 보다 슬기롭게 해결하기 위한 한 방법으로서 보일러의 사용 조건을 고온·고압화하거나 또는 대용량화로의 전환을 시도하고 있다. 이와 같이 보일러의 사용 조건을 고온·고압화하거나, 대용량화를 위해서는 고온에서의 여러 특성이 우수한 합금을 개발하여 적용하거나 또는 기존 재료의 제조과정에서 제조공정을 변화시켜 재료의 여러 특성을 향상하는 등과 같은 다양한 방법을 시도하고 있다<sup>1~13)</sup>.

현재 발전 플랜트에 사용되고 있는 기존의 재료 중에서 오스테나이트계 내열강은 고온강도는 높지만 열팽창계수가 크기 때문에 조업 시 가열·냉각에 따른 산화 스케일의 박리가 일어나거나, 열전도율이 낮은 것이 문제가 되고 있다. 따라서 최근에는 열팽창계수가 작고 열전도율이 높기 때문에 높은 에너지 효율을 기대할 수 있으며, 또 수증기 등에 의한 산화의 문제점을 고려하여 Cr의 함유량이 높은 고온 특성이 우수한 9~12%Cr 페라이트계 및 마르텐사이트계 내열강을 개발하여 사용하고 있을 뿐만 아니라 이에 대한 연구도 활발히 수행되어 왔다<sup>14)</sup>. 그러나 페라이트계 내열강은 오스테나이트계 내열강에 비해 고온강도가 낮은 문제점을 지니고 있기 때문에 이를 보완하기 위한 측면에서 Mo를 첨가시킨 Fe-9~12%Cr-Mo 페라이트계 내열강을 개발하여 사용하여 왔다. 그러나 12%Cr-Mo계 페라이트 내열강은 Mo의 첨가에 의해 고온에서의 강도는 높일 수 있지만, 장시간 사용 시 라베스(laves)상의 석출에 따른

고온강도와 인성이 낮아지는 문제가 발생한다<sup>12~13)</sup>. 때문에 우수한 기계적 특성을 유지하기 위해서는 상온에서뿐만 아니라 고온에서의 기지조직 및 제2상의 제어를 바탕으로 한 우수한 기계적 특성을 나타낼 수 있도록 해야 하며, 이러한 소재의 개발을 위한 다양한 연구가 여러 측면에서 수행되고 있다<sup>10~11)</sup>.

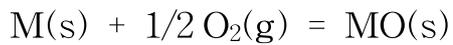
한편 기존의 화력발전 플랜트의 터빈 부품 등에 사용되고 있는 9-12%Cr 내열강의 제조공정은 1차로 광석을 용광로에서 환원하여 선철을 얻은 다음 이를 전기로 등에서 목표성분으로 용해한 다음 잉곳으로 제조하고, 이를 다시 가열하여 열간단조 또는 링 밀 등의 작업에 의해 중간 제품인 슬래브 등으로 만든 다음 소재로 사용하고 있다. 따라서 기존의 방법은 제조공정이 많고, 소재의 가열과 냉각이 반복되는데 따른 기계적 성질의 열화 등이 발생되어 큰 문제가 되고 있다. 뿐만 아니라 최근에는 소재의 생산원가 절감 및 기계적 성질 향상, 위기 상황 발생 시 대처능력 향상 등을 위해 소재를 원심주조하여 링 형상의 잉곳을 얻은 다음 단조작업이나 링 밀 작업을 하여 제조하고자 하는 노력도 경주되고 있다. 또한, 이와 같은 방법에 의해 소재를 제조하고자 한다면 원심주조한 소재와 원심주조 후 단조 또는 원심주조 후 링 밀한 소재들의 미세조직 및 기계적 성질 변화를 조사하여 비교하는 것이 중요하다. 뿐만 아니라 9-12Cr내열강은 최종 목적성분의 조정에서 Cr당량을 잘못 관리하거나, 제조공정에서 제조 조건, 즉 원심주조 조건, 원심주조 후 단조 조건 등의 관리 잘못 등에 기인되어 소량의 페라이트 조직이 존재하게 된다. 이와 같이 마르텐사이트 조직에 페라이트 조직이 존재하게 되면, 페라이트 조직은 가장 강도가 낮은 조직이기 때문에 재료의 고온

강도가 문제가 될 뿐만 아니라, 고온에서 사용 도중 페라이트상과 마르텐사이트 상에서 일어나는 미세조직의 변화가 달라지게 되어 재료의 고온 특성이 문제가 된다. 따라서 재료 내 페라이트의 함량을 5% 이하가 되게 엄격히 제한하고 있고, 이에 대한 연구도 다수 이루어지고 있다<sup>10~11)</sup>. 뿐만 아니라 마르텐사이트 조직에 페라이트 조직이 존재하게 되면 내식성 및 내 산화성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려진 Cr의 농도가 마르텐사이트 상과 페라이트 상 내에서 달라지는데 기인되어 재료의 내산화성 및 내식성이 달라지게 될 것으로 예상되지만, 이에 대한 연구는 아직 없다. 따라서 본 연구는 이러한 점을 고려하여 동일 화학 조성을 가지면서도 마르텐사이트 조직을 갖는 시료와 마르텐사이트 조직에 소량의 페라이트 조직을 갖는 시료를 사용하여 내산화성 시험 및 내식성 시험을 행하여 마르텐사이트 조직에 소량의 페라이트 조직의 존재가 내산화성 및 내식성에 미치는 영향을 조사하고자 한다.

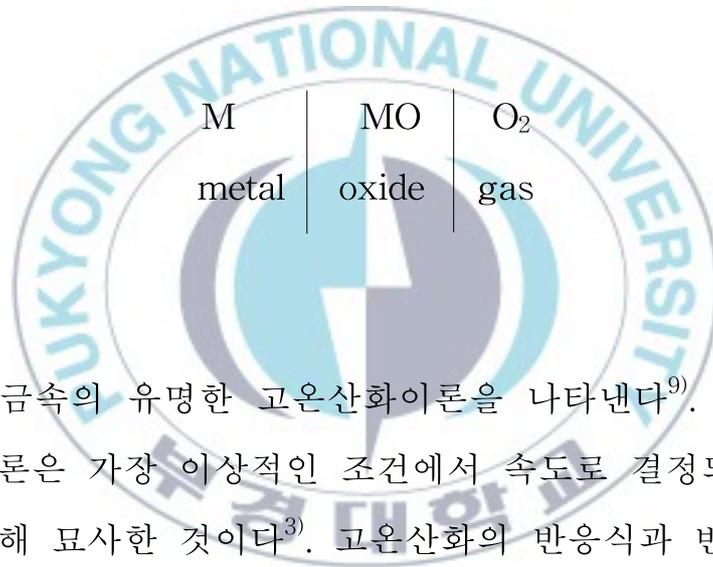
## 2. 이론적 배경

금속은 산화 환경에 노출되면, 그 환경의 산소분압이 금속-금속산화물의 평형점보다 더 클 때 산화반응이 발생된다.

이 등식 보면:



아래의 그림은 고체반응에서 생성된 MO가 M과 O<sub>2</sub> 두 반응물로 분리되는 모습을 보여준다.



Wagner는 금속의 유명한 고온산화이론을 나타낸다<sup>9)</sup>. 사실 산화반응에 미치는 이론은 가장 이상적인 조건에서 속도로 결정되는 이온의 확산 경우에 대해 묘사한 것이다<sup>3)</sup>. 고온산화의 반응식과 반응과정은 Fig. 2.1에 나타내었다.

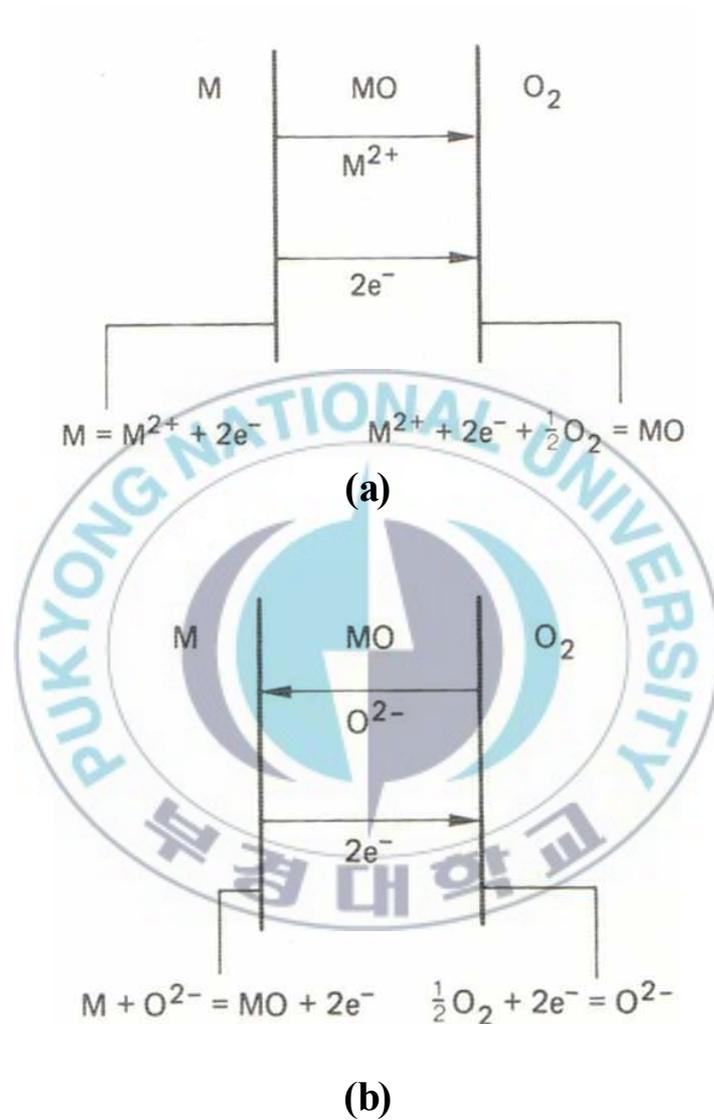


Fig. 2.1 Interfacial reactions and transport processes for high temperature oxidation mechanisms. (a) cation mobile and (b) anion mobile



so M can be calculated as



반응식 (2.3)에 따르면 금속에서 산화물의 형성속도를 몇 몇 방법으로 조사하였다. 이 반응의 정도는 아래의 방법으로 측정할 수 있다.

- (a) 소모된 금속의 양
- (b) 소모된 산소의 양
- (c) 생성된 산화물의 양

요즘에는 산화 조건에서 노출된 시편의 무게 변화로 측정하는 것이 가장 많이 사용된다.

실험적으로 확인할 수 있는 3개의 속도법칙을 Fig 2.3에 나타내었다. 기초 속도법칙은 다음과 같다.

- (a) linear law :  $W = kt + C$
- (b) parabolic law :  $W = k + C$
- (c) logarithmic law :  $W = k \cdot \log t + C$

여기서 W는 무게증가, t는 시간, C는 반응초기의 무게증가상수, k는 반응속도상수이다.

linear 법칙은 산화물 성장의 시간 의존성에 관한 일반적인 선형적 성장이다. 반응속도는 실험시간에 달려 있는 linear 법칙에 대부분 적용된다. 그것의 반응속도는 표면반응단계나 가스 상을 통과하는 확산에 의해

제어된다<sup>3)</sup>.

산화피막의 두께  $W$ 와 시간  $t$ 와의 관계가  $W^2 = kt$ 일 때, 포물선 축에 따른 산화라고 한다. 산화피막이 없는 금속(예를 들면 진공증착 직후나 활성화 직후 및 과단 직후 등)이 대기나 수중에서 산화되는 속도는 금속 산화피막의 용적과 원래 금속의 용적비와 관계가 있다. 산화피막이 금속을 에워싸지 못할 때 산화는 직선적으로 진행되지만, 산화피막 보호작용이 있는 통상 금속의 경우는  $W$ 는 포물선적으로 증대하는 경우가 많다. 그 밖에 대수적, 역대수적으로 산화가 진행되는 경우도 있다.

대수함수적 성장 법칙은 산화피막을 아주 얇게 나타날 때만 적용된다<sup>3)</sup>.

이때 금속과 산화물의 활동도를 1이라 가정하면 산화반응 평형상수 ( $K_p$ )와 산화물형성 자유에너지( $\Delta G^0$ ) 사이의 관계는 다음 식과 같다.

$$K_p = \frac{1}{(P_{O_2})^{\frac{1}{2}}} \quad (2.4)$$

$$\Delta G_{T^v} = -RT \ln K_p \quad (2.5)$$

여기서  $R$ 은 기체상수,  $T$ 는 절대온도이다.

$$\Delta G_{T^v} = -RT \ln (P_{O_2})^{\frac{1}{2}} \quad (2.6)$$

$$P_{O_2} = \exp \left[ \frac{2\Delta G_{T^v}}{RT} \right] \quad (2.7)$$

산화물의 자유에너지( $\Delta G^0$ )변화를 알게 되면 주어진 온도에서 평형분해압이 결정된다<sup>1,2)</sup>.

금속과 산소의 친화력은 엘링감(Ellingham)도표 Fig. 2.2에 나타나 있는데, 온도변화에 따른 산화물 형성의 표준자유에너지를 그림으로 나타낸 것이다<sup>3)</sup>.

자유에너지변화는 음수값을 가지고 산화반응은 자발적으로 일어난다.



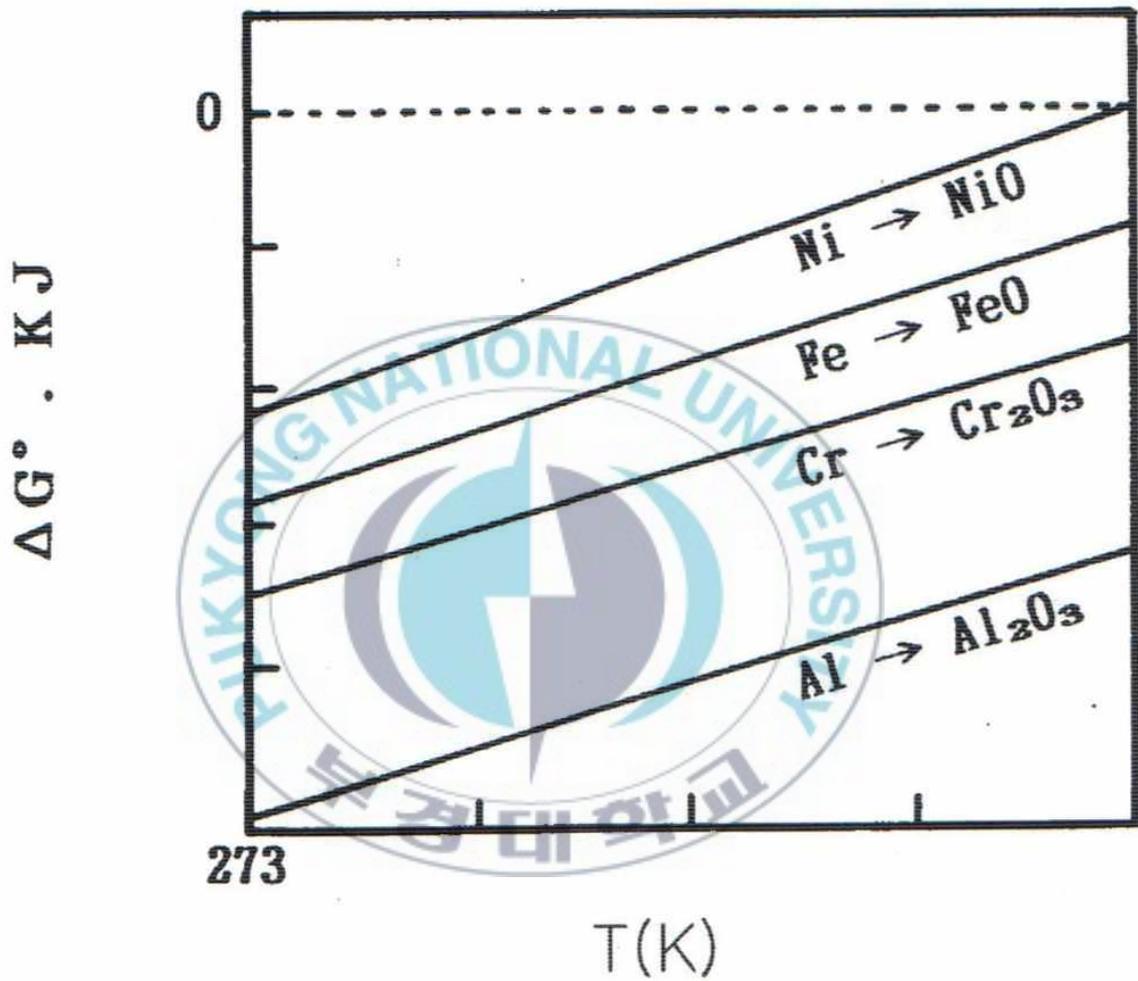


Fig. 2.2 Standard free energy of formation of selected oxides as a function of temperature.

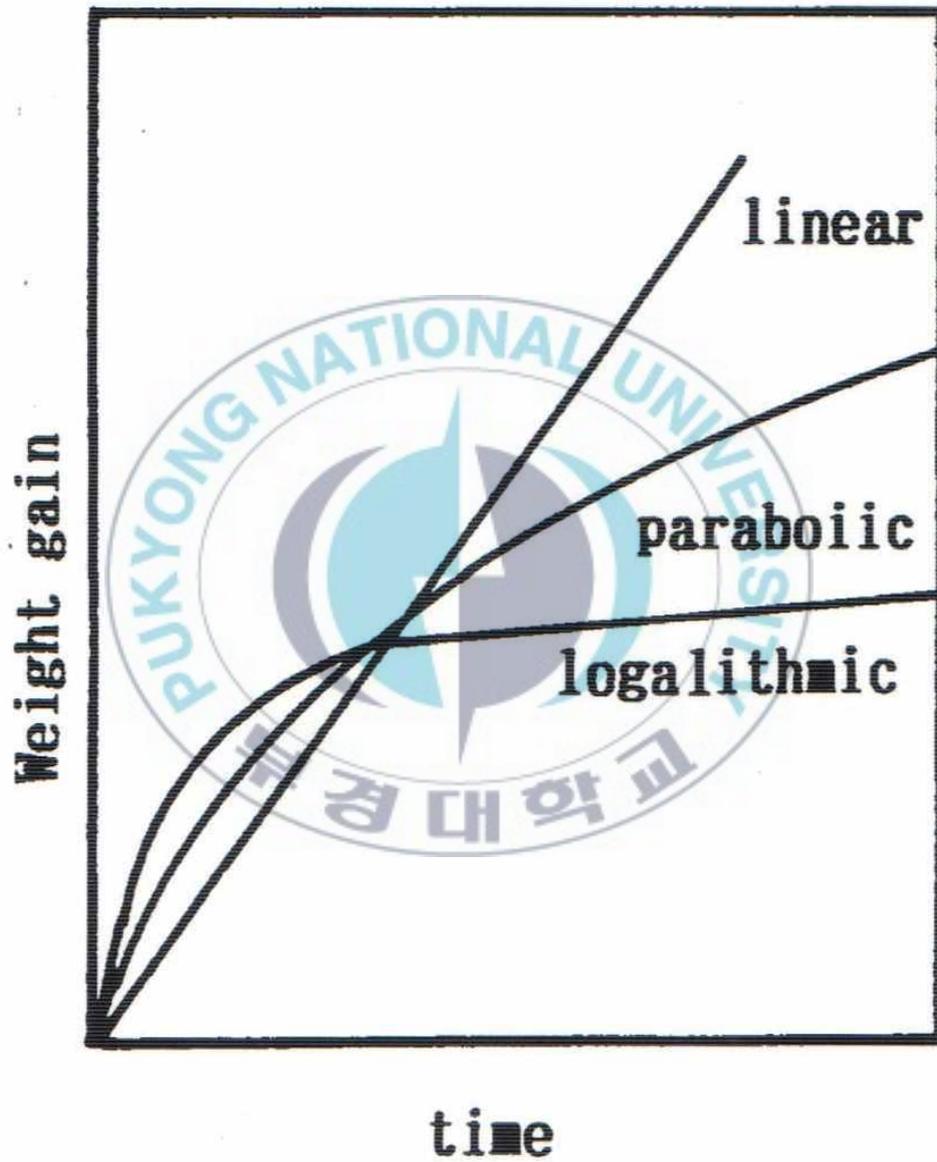


Fig. 2.3 Schematic oxidation rate curves.

## 3. 실험방법

### 3.1 시 료

본 실험에 사용된 시료는 기존 화력발전 플랜트의 보일러 등과 같은 부품에 많이 사용되는 시료를 대상으로 하여 실험하였다. 즉, 시료를 고주파 용해로에서 전해철, 고철 및 합금철 등을 사용하여 용해작업한 다음, 지금까지 연구를 통하여 최적 공정으로 도출된 조건을 토대로 하여 원심주조하여 소정의 크기를 갖는 링 모양의 잉곳을 만든 후 마르텐사이트 조직과 마르텐사이트 조직에 소량의 페라이트 조직을 갖는 것을 시료로 사용하였다. 이때 사용된 시료의 최종 화학조성을 Table 3.1에 나타내었고, 12%Cr을 갖는 마르텐사이트계 내열강임을 알 수 있다.

Table 3.1 Chemical composition of the specimens(wt.%)

Comp. Spec.	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Fe
B7B4	0.106	0.6	0.4	0.003	0.002	11.6	-	Bal.

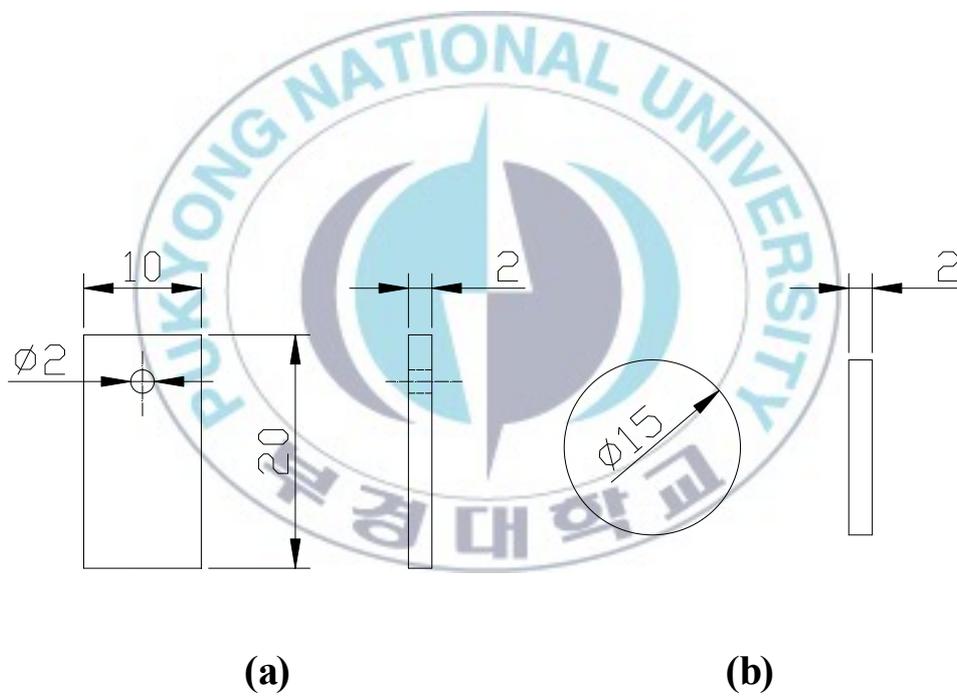


Fig. 3.1 Shape and dimension of specimens.  
 (a) oxidation, (b) corrosion

### 3.2 시편의 제작

시료의 단조작업은 원심주조한 링 형상의 서로 다른 조직을 갖는 두 시료를 사용하여 1,200℃로 가열한 후 소정 시간 유지 후 단조를 시작하여 단조비가 30%가 되게 단조한 다음 단조 마무리 온도를 950℃로 하여 단조작업한 다음 Fig. 3.1과 같은 치수를 갖는 시험편으로 제작하여 산화시험 및 내식성 시험을 하였다.

### 3.3 고온산화반응

고온산화 실험에 사용된 전기로는 Fig. 3.2에 나타낸 것을 사용하여 실험하였다. 이 전기로는 내부에 수직으로 직경 5cm, 길이 100cm인 석영관을 설치하고, 관 하부로부터 Ar가스 및 N<sub>2</sub>, O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O를 주입할 수 있게 플랜지를 사용하여 가스관과 연결하였다. 전기로의 온도는 석영관 외부에 설치된 thermocouple에 의해 측정되며, 정확한 가열온도를 위해 중앙에 뚫린 관을 통해 자동온도조절 장치와 연결된 thermocouple을 삽입하여 특정온도를 유지시킬 수 있다. 석영관 내부와의 온도 차이는 중심에서 약 5℃ 이하로 내부의 온도가 약간 높았다.

조직이 상이한 시편은 600℃, 700℃, 800℃의 대기 분위기와 수증기 분위기 중에서 각각 25시간 산화시킨 후 실온으로 냉각시키는 과정을 총 8회 반복하여 노내에서의 총 산화시간을 200시간으로 하였다. 이때 공기 분위기를 형성하기 위해 질소가스와 산소가스를 4:1의 비율로 배합하였고, 수증기 분위기를 유지하기 위하여 계속하여 수증기를 분사시켰다. 가스의 유량은 Kofloc사의 가스유량계를 사용하여 약 0.5L/min로

하였다.

백금선에 연결된 시편은 부식반응이 끝날 때 마다 즉시 꺼내어 데시케이터에 넣어 냉각시킨 후,  $10^{-4}$ g 정도의 신뢰도를 가진 Satorius천칭에서 중량을 측정하였다. 이때 시험 전후의 단위면적당 중량변화는 다음 식으로 산출하여 산화량을 조사하였다<sup>6)</sup>. 또한 실험된 시료의 두께 변화량은 아래의 수식을 사용하여 계산하였다.

$$\text{중량변화 (g/cm}^2\text{)} = \frac{W_1 - W_2}{S} \quad (3.1)$$

$W_1$  : 실험 후 중량(g)

$W_2$  : 실험 전 중량(g)

$S$  : 표면적( $\text{cm}^2$ )

한편, 부식반응이 끝난 후에 혼합가스는 2차에 걸쳐 물에 흡수시킨 후 배출하였다.

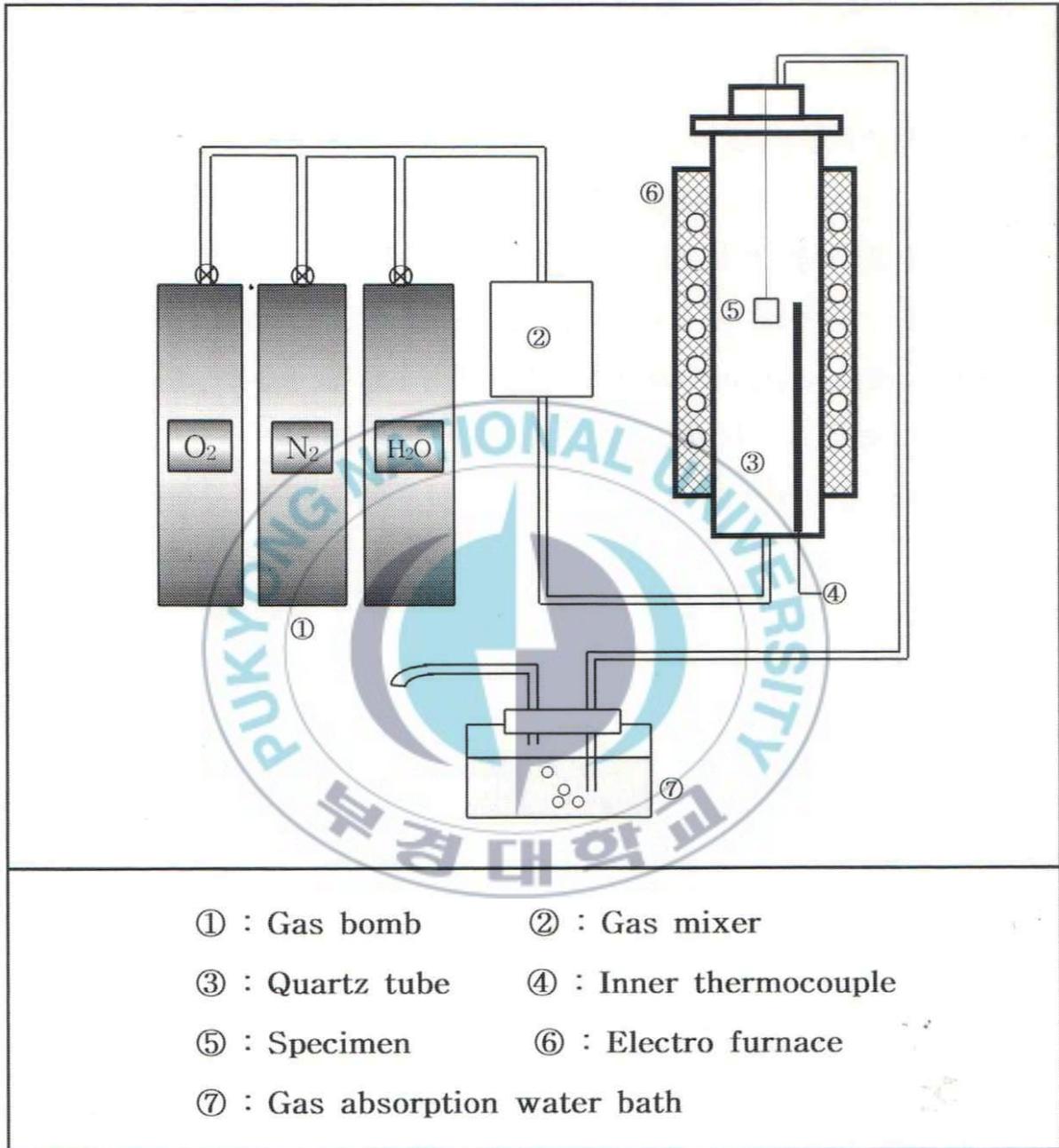


Fig. 3.2 Schematic diagram of isothermal oxidation experiment.

### 3.4 미세조직관찰

산화실험한 후 시료 표면에 생성된 산화물의 크기, 형상 및 분포 상태는 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

산화물의 두께를 측정하기 위해 실험된 시편의 준비와 측정방법은 아주 중요하다. 본 연구에서는 ASTM방법을 따라 아래와 준비하여 조직을 관찰하였다.

또한 마르텐사이트 조직 내에 존재하고 있는 페라이트의 체적 분율은 화상분석 시험기를 사용하여 측정 하였다.

### 3.5 XRD 분석

산화실험 후 형성된 표면 산화물을 조사하기 위해 X선 회절분석을 하였으며, X선 회절분석시험은 Mo target을 사용하였고, 40kV, 30mA 전압으로 주사속도는 5°C/min의 속도로 20에서 90도 각도를 회절시험하여 조사하였으며, 회절선은 JCPDS를 이용하여 비교분석하였다.

### 3.6 부식실험

부식 노출 면적이 정확하게 되도록 가공된 시편을 에폭시수지로 냉간 마운팅한 후 부식실험 장치에 부착시켜 양극분극실험을 행하였다.

두 시료의 내식성 시험은 Potentiostat을 사용하여 전기화학 분극시험을 실시하여 측정하였다. 이 때 시험 시 상대전극은 고밀도 탄소봉, 기준전극은 포화칼로멜 전극(SCE)를 사용하였다. 시험편은 sand paper를

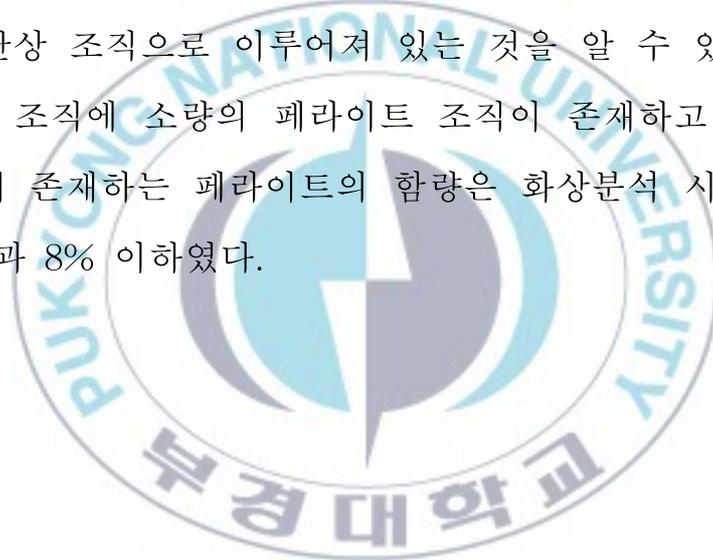
사용하여 #2000A까지 연마하여 시편홀더에 장착하였다. 전해액은 1mol 황산용액과 1mol 염산용액을 사용하여 30분간 Ar가스를 주입시켜 탈기시킨 다음 사용하였다. 또한 수용액은 분극실험을 시작하기 전에 -700 mA SCE에서 강제 환원시켜 표면에 존재할 수 있는 산화물을 제거하고 개방회로 전위 하에서 5분간 안정화시켜 준 후 일정한 주사속도로 계속 상승시키는 동전위 분극실험을 하였다. 이때 양극 방향으로 주사속도는 200mA/min로 실험하였으며, 용액의 온도는 30℃로 하여 실험하였다.



## 4. 실험결과 및 고찰

### 4.1 미세조직관찰

Photo 4.1은 본 실험에 사용한 12Cr을 갖는 내열강시료의 미세조직을 광학현미경으로 조사하여 나타낸 것이다. 이 광학현미경 조직사진에서 알 수 있는 바와 같이 두 시료의 화학조성을 동일하지만, 사진 a)는 마르텐사이트 단상 조직으로 이루어져 있는 것을 알 수 있고, 사진 b)는 마르텐사이트 조직에 소량의 페라이트 조직이 존재하고 있는 것을 알 수 있다. 이때 존재하는 페라이트의 함량은 화상분석 시험기를 사용하여 측정한 결과 8% 이하였다.





(a)



(b)

Photo 4.1 Optical microstructure of B7B4.

(a) martensitic (b) martensitic-ferritic

## 4.2 고온산화

12Cr내열강은 고온에서 장시간 사용 시 일어나는 미세조직의 변화는 재료가 가지고 있는 미세조직 종류에 따라 크게 달라지는 것으로 판단된다. 따라서 본 실험에서는 동일한 화학조성을 지니고 있지만, 마르텐사이트 조직만을 가지고 있는 내열강과 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 갖는 시료에 대하여 내산화시험을 하여 비교하였다.

Fig. 4.1과 Fig. 4.2는 마르텐사이트 조직을 갖는 시료(Fig. 4.1)와 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 갖는(Fig. 4.2) 시료를 600°C, 700°C, 800°C에서 내고온산화 특성을 조사하기 위하여 대기 중에서 등온 순환산화실험을 200시간 동안 하였을 때 얻은 산화 증분량을 나타낸 것이다. 두 시료가 모두 가열온도가 높아질수록 산화 증분량이 많아지고 있는 것을 알 수 있다. 또한 600°C 및 700°C에서 산화 증분량은 적지만 800°C가 되면 산화 증분량이 급격히 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 가열시간이 증가함에 따라 시간이 적은 영역에서는 산화 증분량이 급격히 증가하다가 특정시간이 지나면 큰 변화가 없는 것을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 가열초기에는 산화가 빠르게 일어나지만, 산화가 어느 정도 진행이 되고나면 초기에 생성된 산화피막이 소지금속을 보호하는 역할을 하기 때문에 산화가 잘 일어나지 않기 때문이라 사료된다.

Fig. 4.3, Fig. 4.4, Fig. 4.5는 시료가 갖는 미세조직의 차이가 내산화성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 조직의 차이가 있는 두 시료를 600°C(Fig. 4.3), 700°C(Fig. 4.4), 800°C(Fig. 4.5)에서 산화시험한 결과를 비교하여 나타낸 것이다. 600°C에서 산화시험한 경우는 온도가 낮기 때문에 산화가 잘 일어나지 않아 미세조직에 따른 차이가 거의 나타나지

않고 있지만, 가열 온도가 높아질수록 미세조직의 차이에 따른 산화의 차이가 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 또한 마르텐사이트 조직을 갖는 시료에 비해 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 시료가 동일온도에서 산화가 적게 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 마르텐사이트에 페라이트조직을 갖는 시료가 산화가 잘 일어나지 않는 이유는 페라이트 조직을 함유하고 있기 때문이라 사료된다. 따라서 페라이트 조직과 마르텐사이트 조직에서 내산화성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려진 합금원소인 Cr의 양을 측정하여 비교하여 보았다. 그 결과 페라이트조직 내 Cr의 양이 마르텐사이트 내에서 보다 2% 정도 높게 나타났다. 따라서 페라이트 조직 내 Cr의 농도가 높아지는데 기인되어 내산화성이 마르텐사이트보다도 높아지기 때문이라 사료된다.

Fig. 4.6과 Fig. 4.7은 마르텐사이트 조직을 갖는 시료(Fig. 4.6)와 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 갖는(Fig. 4.7)시료를 600℃, 700℃, 800℃에서 내고온산화 특성을 조사하기 위하여 수증기 분위기 중에서 등온 순환산화실험을 200시간 동안 하였을 때 얻은 산화 증분량을 나타낸 것이다. 두 시료가 모두 가열온도가 높아질수록 산화 증분량이 많아지고 있는 것을 알 수 있다. 또한 600℃ 및 700℃에서 산화 증분량은 적지만 800℃가 되면 산화 증분량이 급격히 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 또한 가열시간이 증가함에 따라 산화 증분량은 대기 중에서는 달리 계속적으로 급격히 증가하고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 수증기 분위기 중에서는 대기 중에서도 달리 계속적으로 산화가 증가하는 것은 수증기 분위기는 대기 중에서도 산화를 촉진하기 때문이라 사료된다.

Fig. 4.8, Fig. 4.9, Fig. 4.10은 시료가 갖는 미세조직의 차이가 내산화성에 미치는 영향을 조사하기 위하여 조직의 차이가 있는 두 시료를 600°C (Fig. 4.8), 700°C (Fig. 4.9), 800°C (Fig. 4.10)에서 수증기 분위기 중에서 산화시험한 결과를 각각 비교하여 나타낸 것이다. 수증기 분위기 중에서도 600°C에서 산 시험한 경우는 온도가 낮기 때문에 산화가 잘 일어나지 않아 미세조직에 따른 차이가 거의 나타나지 않고 있지만, 가열온도가 높아질수록 미세조직의 차이에 따른 산화의 차이가 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 또한 마르텐사이트 조직을 갖는 시료에 비해 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 시료가 동일온도에서 산화가 적게 일어나고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같이 마르텐사이트에 페라이트 조직을 갖는 시료가 산화가 잘 일어나지 않는 이유는 페라이트 조직을 함유하고 있기 때문이라 사료된다. 따라서 페라이트 조직과 마르텐사이트 조직에서 내산화성에 크게 영향을 미치는 것으로 알려진 합금원소인 Cr의 양을 측정하여 비교하여 보았다. 그 결과 페라이트 조직 내 Cr의 양이 마르텐사이트 내에서 보다 2% 정도 높게 나타났다. 따라서 페라이트 조직 내 Cr의 농도가 높아지는데 기인되어 수증기 분위기 중에서도 내산화성이 마르텐사이트 단상조직을 갖는 시료보다도 높아지기 때문이라 사료된다.

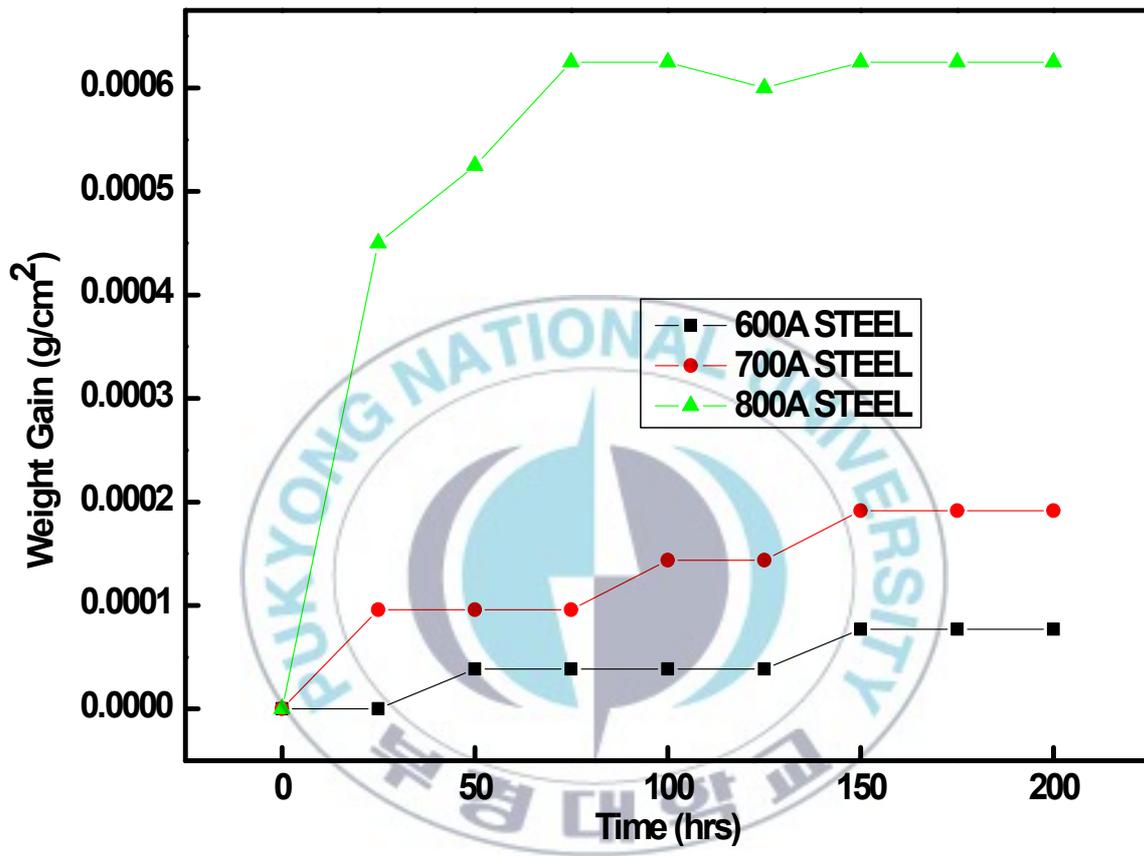


Fig. 4.1 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic heat-resistant steel with martensite structure at 600°C, 700°C, 800°C.

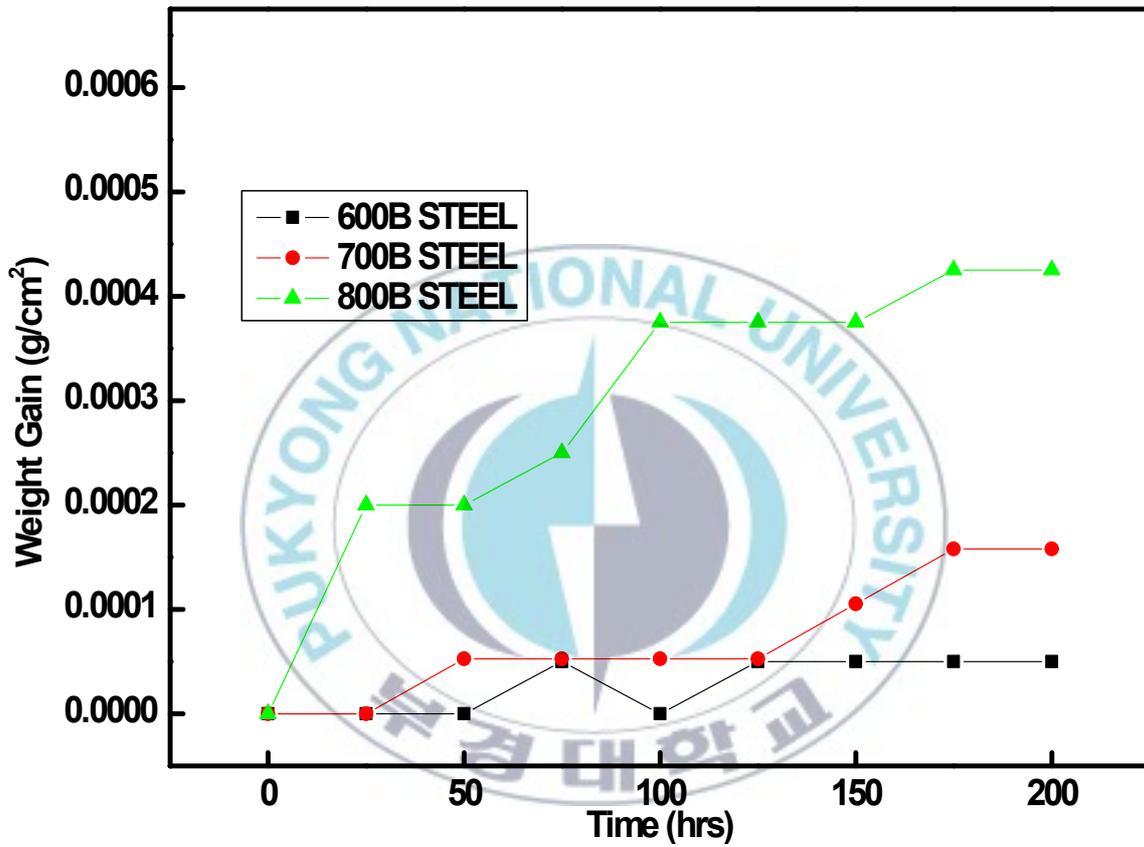


Fig. 4.2 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic-ferritic heat-resistant steel at 600 °C, 700 °C, 800 °C.

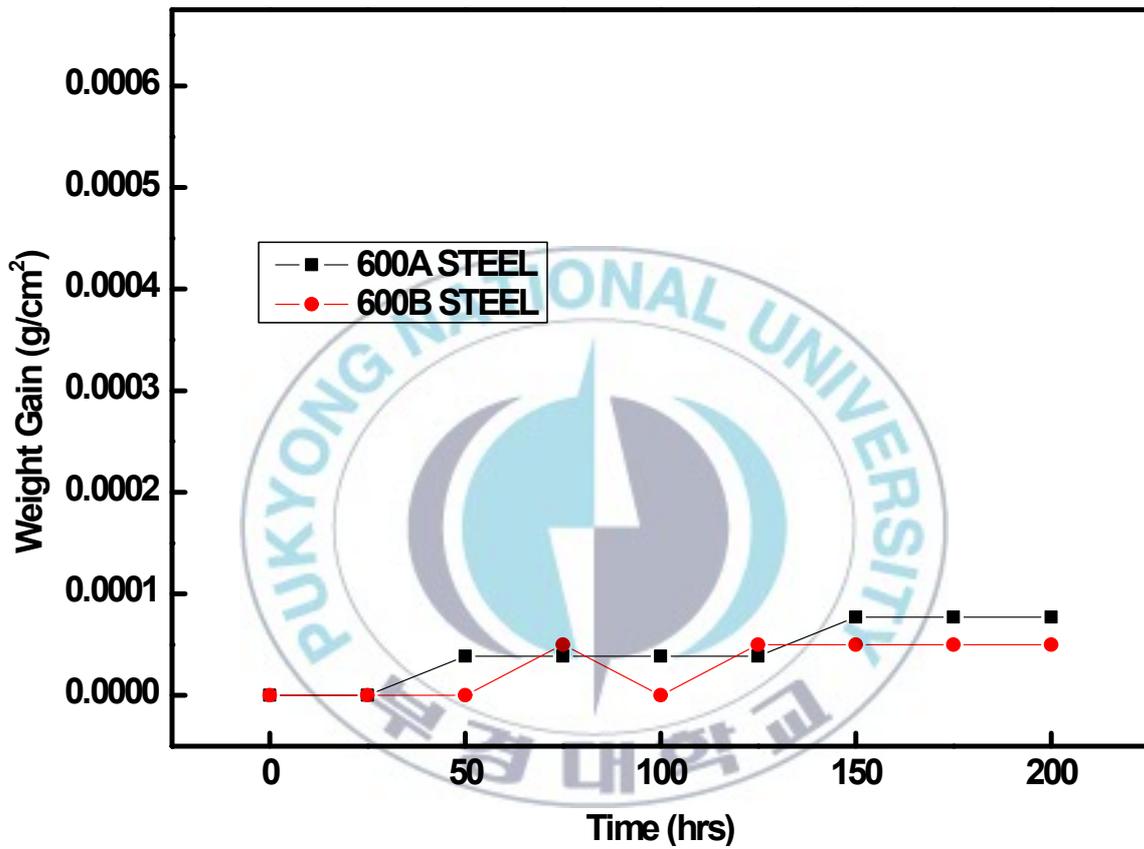


Fig. 4.3 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic and martensitic-ferritic heat-resistant steel at 600 °C.

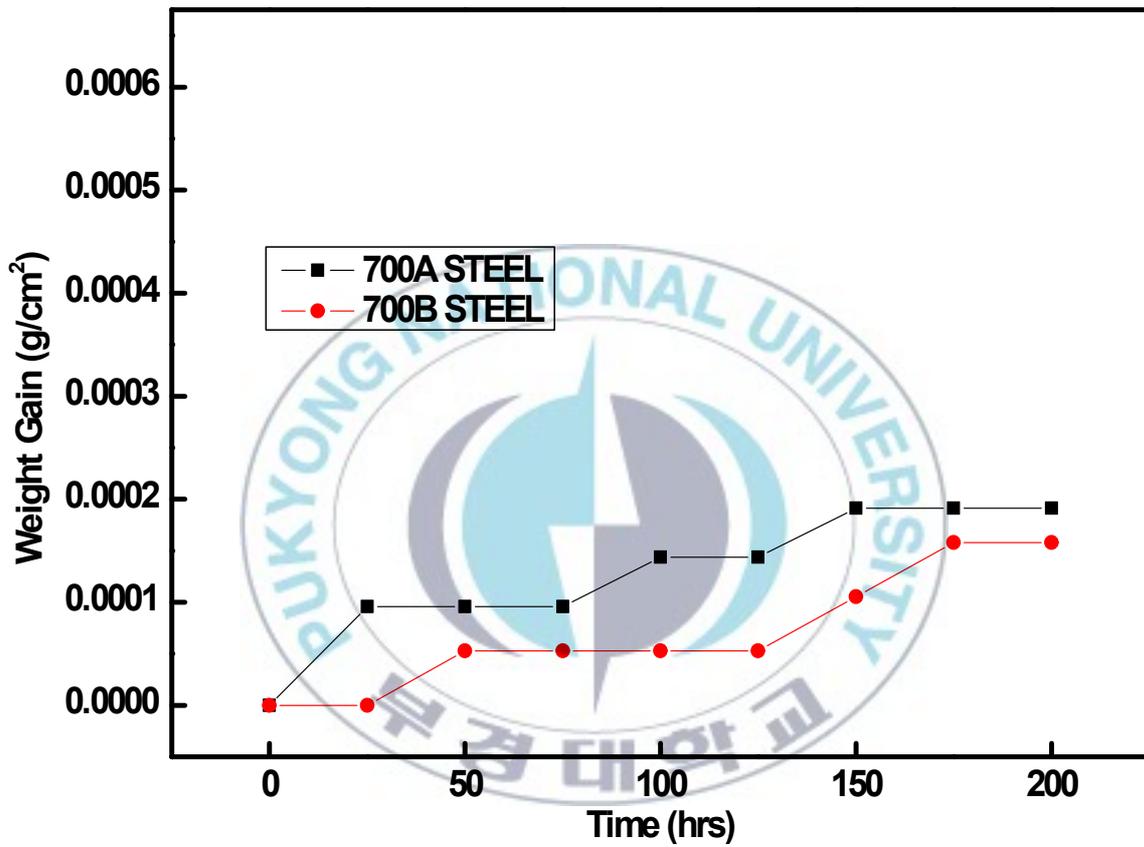


Fig. 4.4 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic and martensitic-ferritic heat-resistant steel at 700°C.

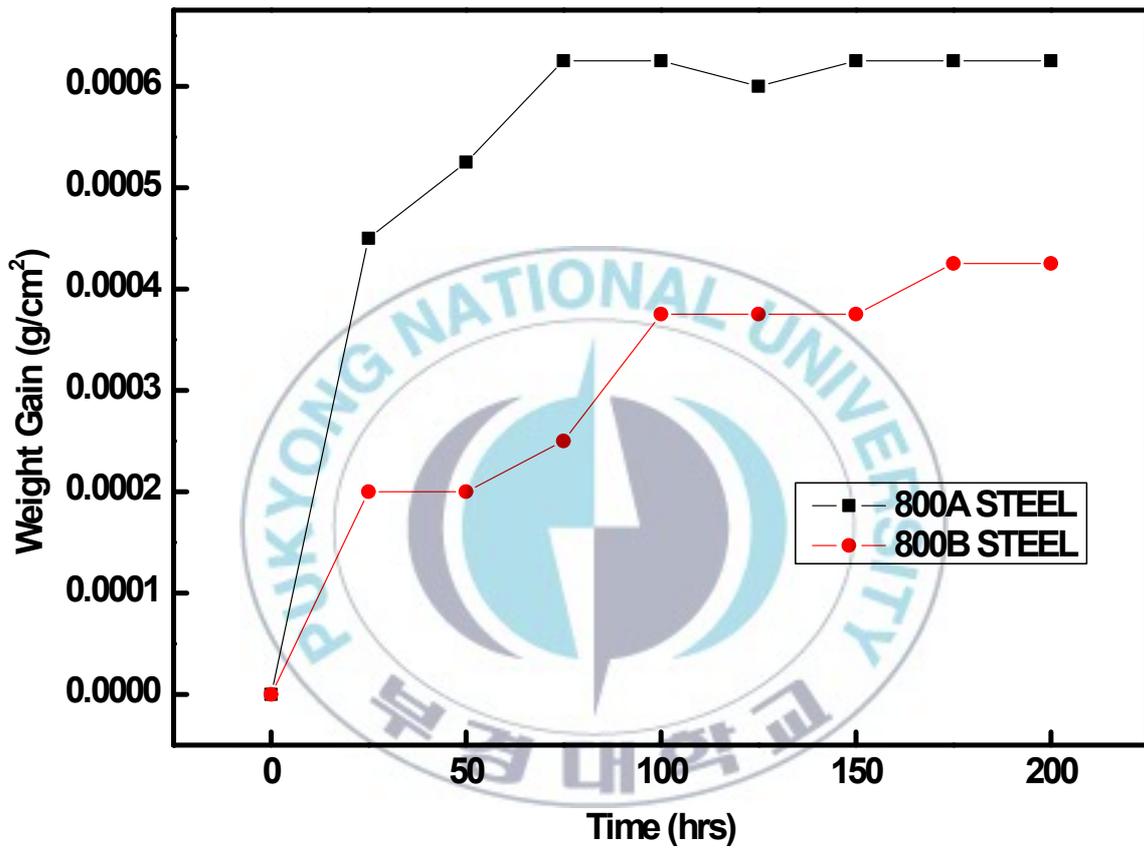


Fig. 4.5 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic and martensitic-ferritic heat-resistant steel at 800 °C.

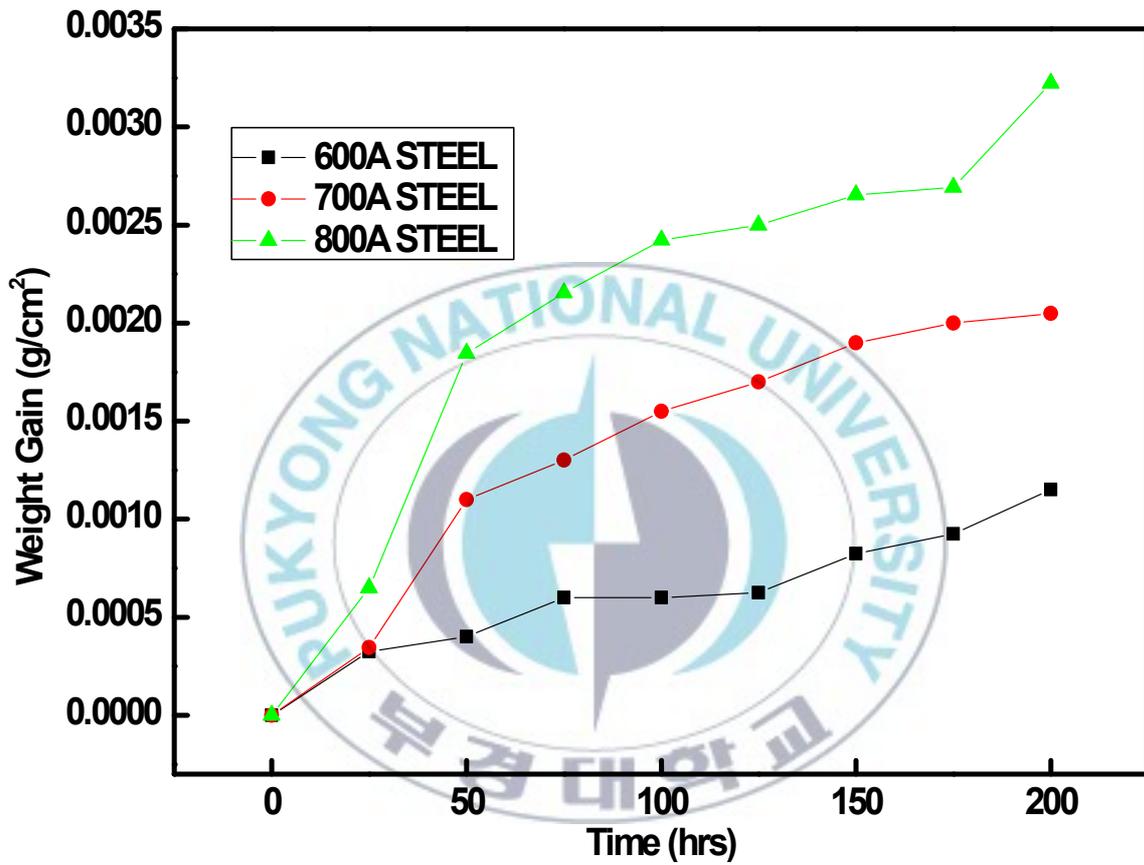


Fig. 4.6 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic heat-resistant steel at 600°C, 700°C, 800°C in vapor.

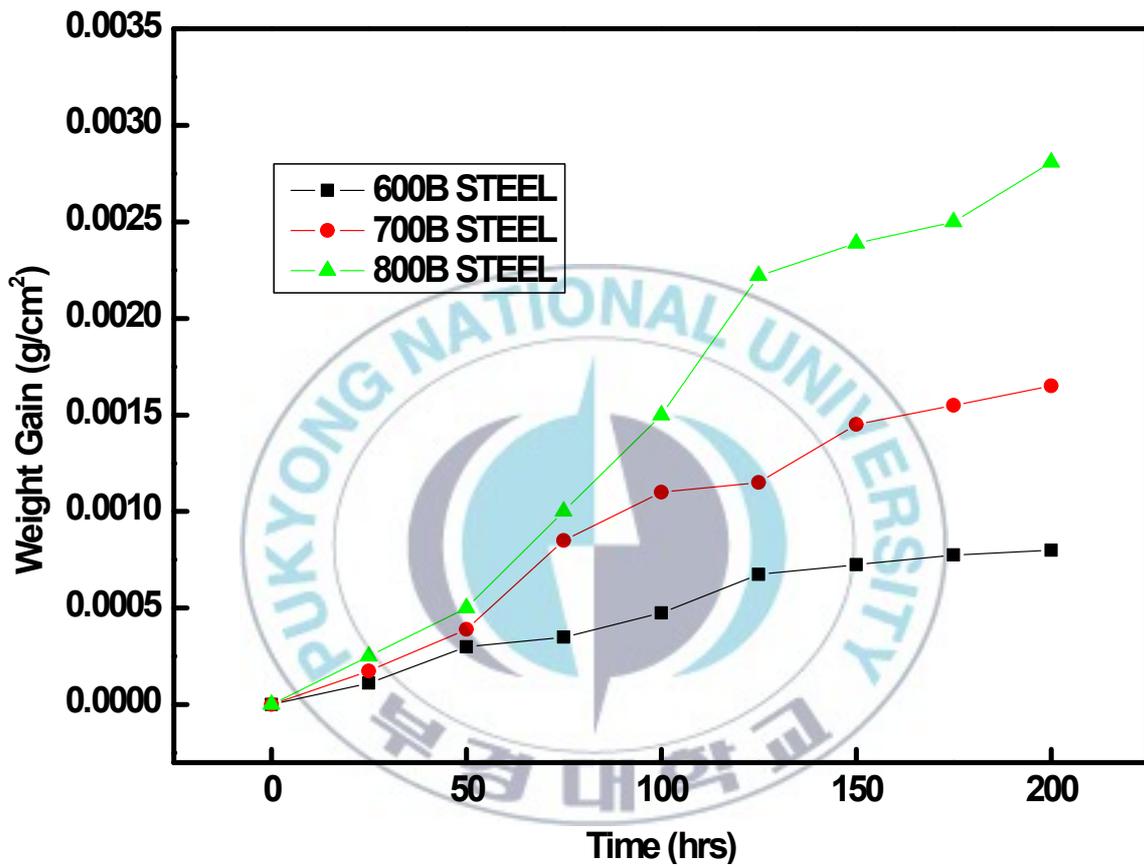


Fig. 4.7 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic-ferritic heat-resistant steel at 600 °C, 700 °C, 800 °C in vapor.

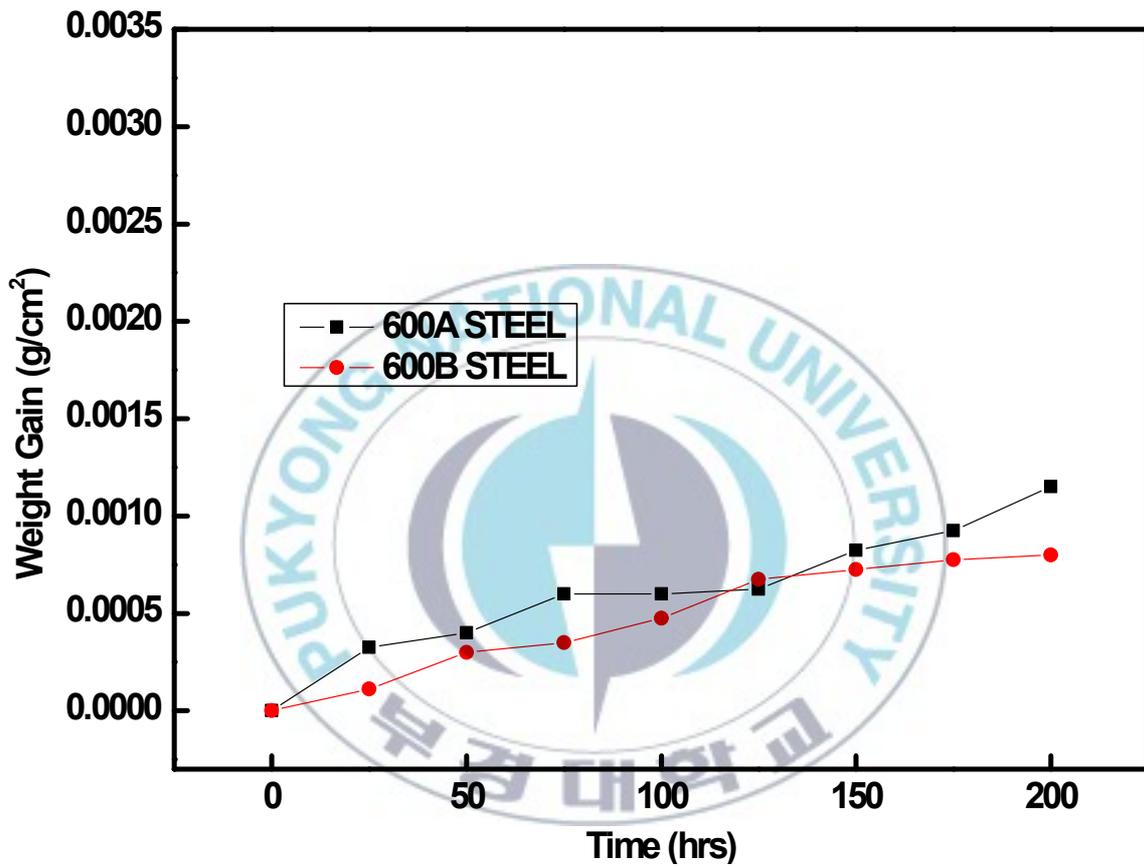


Fig. 4.8 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic and martensitic-ferritic heat-resistant steel at 600°C in vapor.

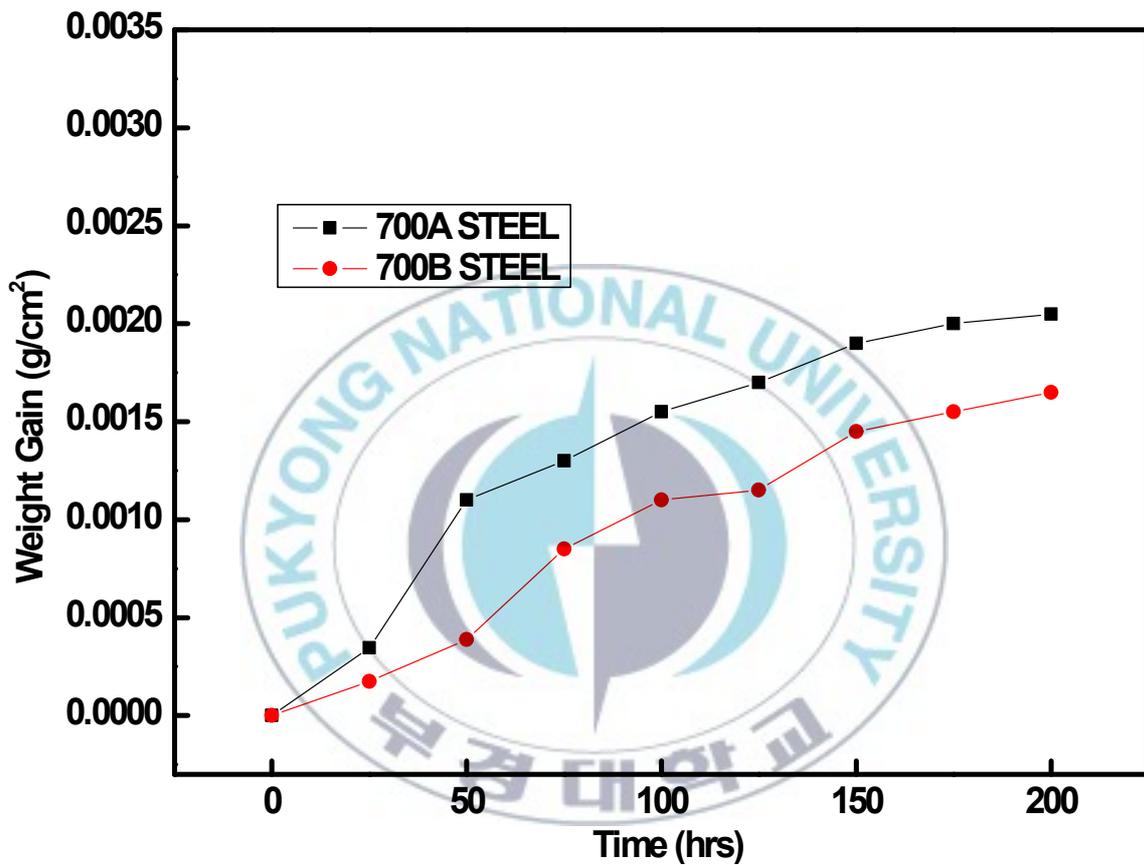


Fig. 4.9 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic and martensitic-ferritic heat-resistant steel at 700°C in vapor.

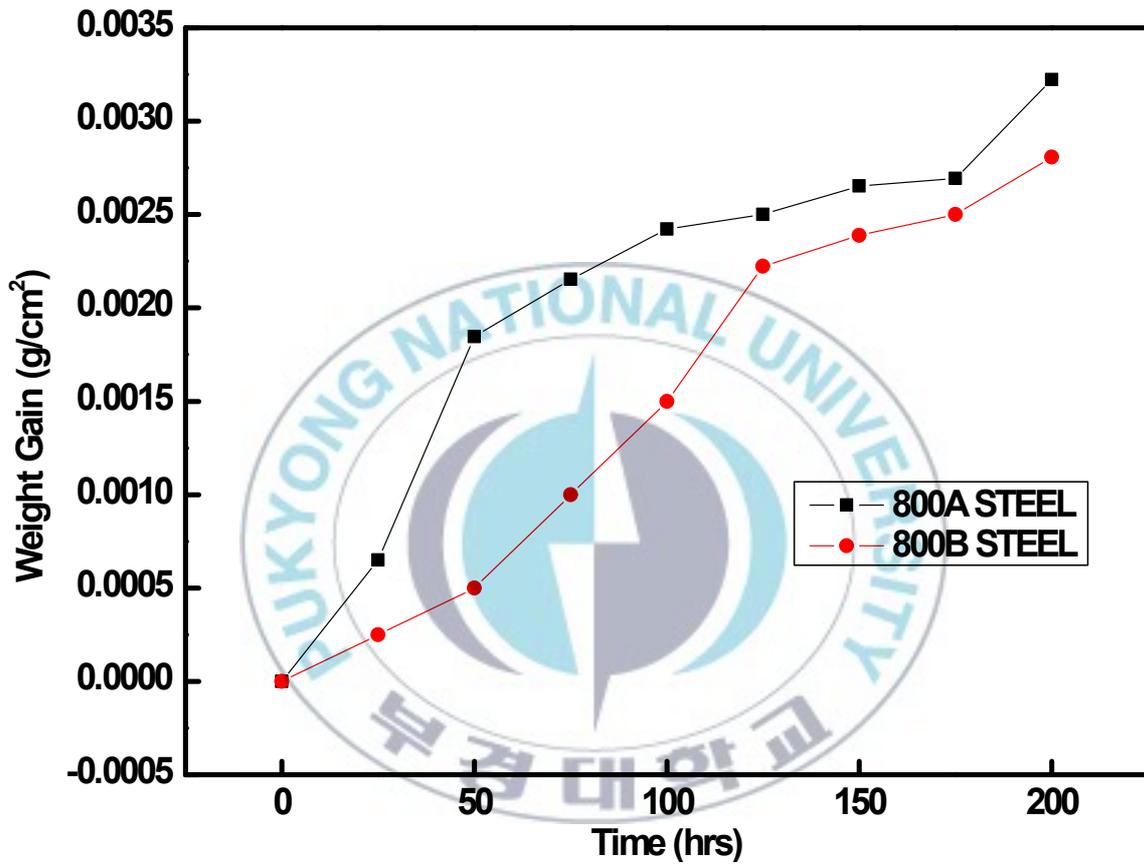


Fig. 4.10 Weight gain curves of isothermal oxidized B7B4 martensitic and martensitic-ferritic heat-resistant steel at 800°C in vapor.

Photo 4.2, Photo 4.3, Photo 4.4는 마르텐사이트 조직을 갖는 시료를 각각 600℃, 700℃, 800℃에서 50시간, 100시간, 200시간 동안 공기분위기에서 등온 순환산화실험한 시편의 표면조직을 각각 주사전자현미경으로 관찰한 사진이고, Photo 4.5, Photo 4.6, Photo 4.7은 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 갖는 시료의 공기분위기에서 등온 순환산화실험한 시편의 표면조직을 관찰한 것이다. 두 시료가 비슷하게 600℃에서 50시간 동안 유지한 경우에는 시편 표면의 미세조직이 거의 잘 관찰되지 않았다. 하지만 산화시간 길어질수록, 즉 100시간이나 200시간 산화시킨 후의 표면에서는 산화물 입자들이 약간 생성되어 있는 것을 볼 수 있다. 또한 마르텐사이트 조직을 갖는 시료가 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 갖는 시료에 비해 산화물의 입도가 약간 더 크고, 산화되는 양도 많은 것을 알 수 있다. 또한 산화되는 산화물의 입자들은 600℃, 700℃에서는 입상이고, 800℃에서는 처음 50시간 동안은 입상이지만, 그 이후에 산화물의 형상이 판상으로 변화하고 있으며, 최종적으로는 구상으로 되고 있는 것을 알 수 있다. 이와 같은 현상은 산화피막의 두께 증가에 따른 내부응력의 증가로 인한 것이라 사료된다.<sup>8)</sup> 또한 산화물의 입자 크기는 가열온도의 상승이나 산화시간의 증가에 따라 조대해지고 있는 것을 알 수 있다.

Photo 4.8, Photo 4.9, Photo 4.10은 마르텐사이트 조직을 갖는 시료를 수증기 분위기 중에 600℃, 700℃, 800℃에서 50시간, 100시간, 200시간 동안 산화실험한 시편의 표면에 생성된 산화물의 형상을 나타낸 것이고, Photo 4.11, Photo 4.12, Photo 4.13은 마르텐사이트 조직에 페라이트 조직을 갖는 시료의 표면에서 생성된 산화물의 형상을 나타낸 것이

다. 600°C에서 100시간까지는 대기 중에서도 같이 비슷한 형상을 나타내고 있지만, 200시간 동안 유지하여 가열한 시편의 미세조직은 조대화된 구상 산화물을 나타내고 있는 것을 알 수 있다. 이에 반하여 700°C에서는 시료의 미세조직에 따라 처음부터 다르게 나타나고 있으며, 마르텐사이트 조직을 갖는 시료의 미세조직은 침상으로 나타나고 있는데 반하여, 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 갖는 시료는 100시간까지는 입상으로 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 또한 800°C에서는 두 시료의 산화물의 형상은 다양하게 나타나고 있으며, 산화물의 입자들이 가장 큰 것을 알 수 있다, 그러나 마르텐사이트에 페라이트 조직을 갖는 시료의 산화물입자의 크기가 마르텐사이트 조직을 갖는 시료보다는 적은 것을 알 수 있다. 또한 이 온도에서의 산화피막은 파괴되어 있는 경우를 나타내고 있음을 알 수 있다.

Photo 4.14, Photo 4.15는 서로 상이한 조직을 갖는 두 시료를 800°C의 수증기 분위기에서 각각 50, 100, 200 시간 동안 유지한 시료의 단면 사진을 전자현미경으로 나타낸 것이다. 50시간 동안 유지한 시료의 산화층 두께는 마르텐사이트 조직을 갖는 시료가 약 15 $\mu\text{m}$ , 마르텐사이트 조직에 소량의 페라이트 조직을 갖는 시료는 약 9 $\mu\text{m}$ 이었다. 100시간 동안 유지한 시료의 산화층 두께는 마르텐사이트 조직을 갖는 시료가 약 20 $\mu\text{m}$ , 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 갖는 시료는 16 $\mu\text{m}$ 으로 나타났다. 200시간 동안 유지한 시료의 산화층 두께는 마르텐사이트 조직을 갖는 시료가 약 25 $\mu\text{m}$ , 마르텐사이트에 소량의 페라이트 조직을 갖는 시료는 약 18 $\mu\text{m}$ 으로 나타났다.

800°C에서 등온실험한 A와 B 시편의 표면 X선 회절분석 결과를 Fig.

4.11과 Fig. 4.12는 서로 상이한 조직을 갖는 두 시료를 800℃에서 등온 산화시험한 다음 표면에 생성된 산화물을 X선 회절시험하였을 때 얻은 선도를 나타낸 것이다. 이 결과를 보면 두 시료 모두  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 도 존재하지만, 대부분  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 생성되어 있는 것을 알 수 있다.



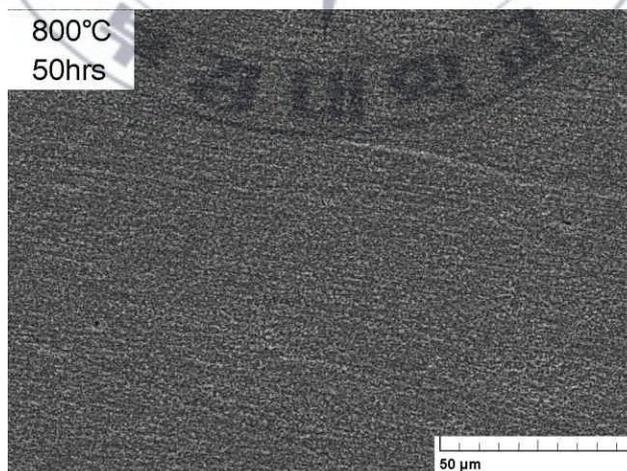
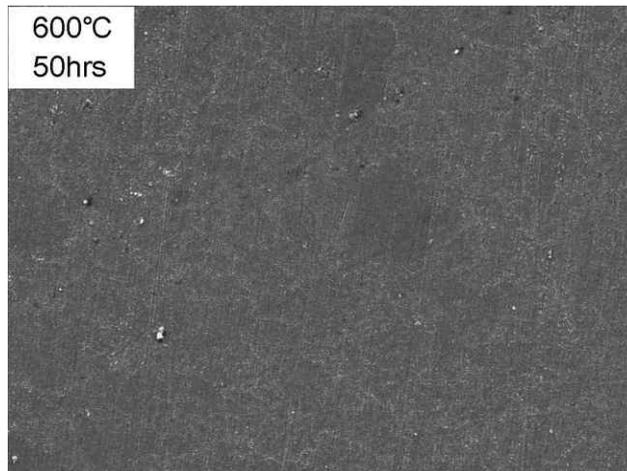


Photo 4.2 Surface morphology of B7B4 martensitic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 50hrs.

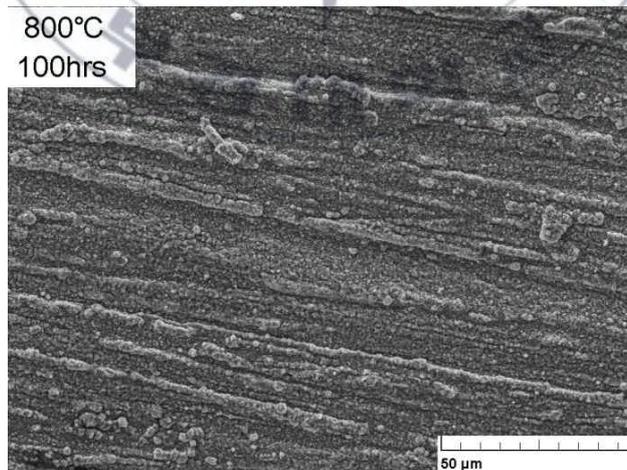
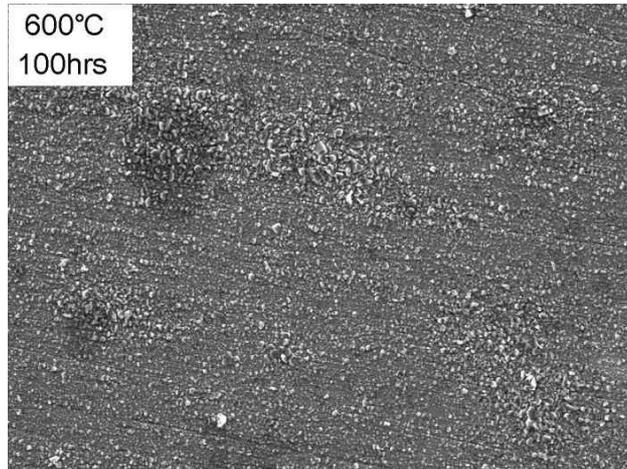


Photo 4.3 Surface morphology of B7B4 martensitic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100hrs.

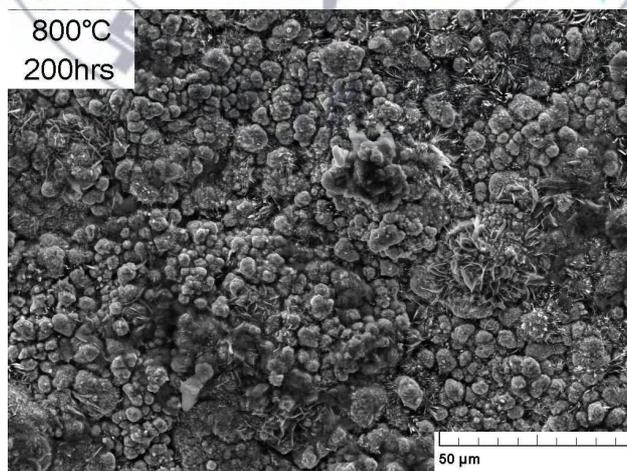
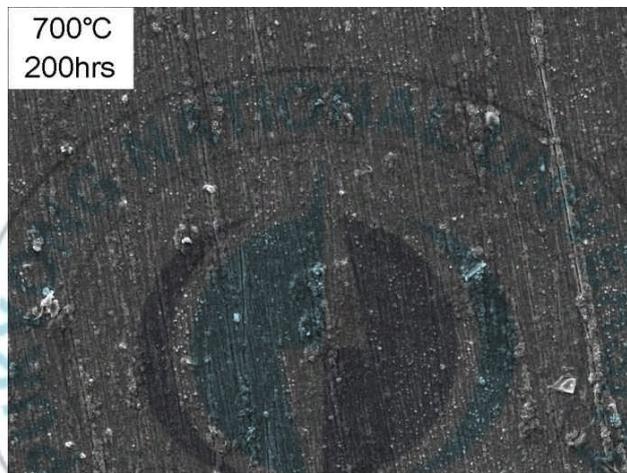
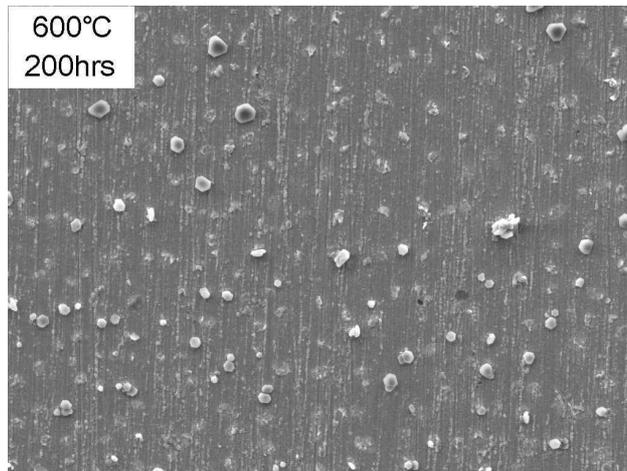


Photo 4.4 Surface morphology of B7B4 martensitic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 200hrs.

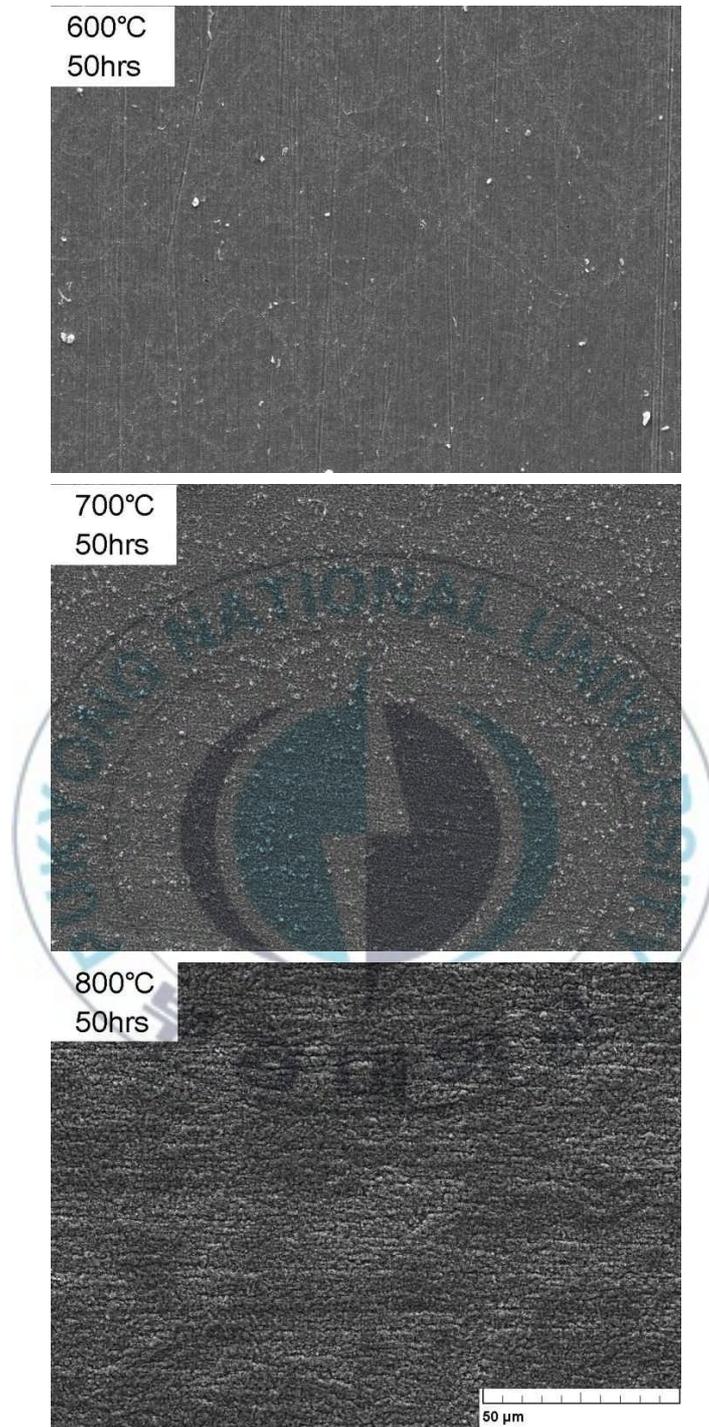


Photo 4.5 Surface morphology of B7B4 martensitic ferritic stainless steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 50hrs.

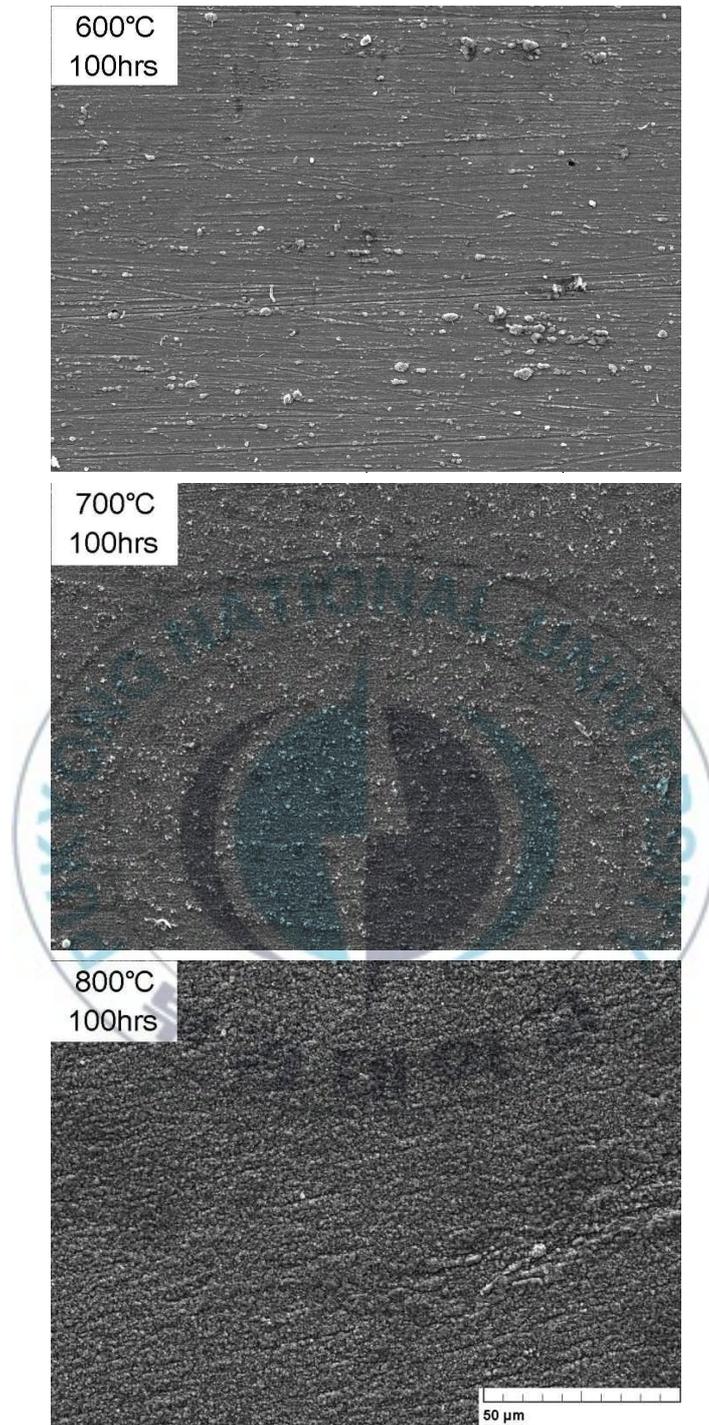


Photo 4.6 Surface morphology of B7B4 martensitic ferritic stainless steel in isothermal oxidized at 600 °C, 700 °C, 800 °C for 100hrs.

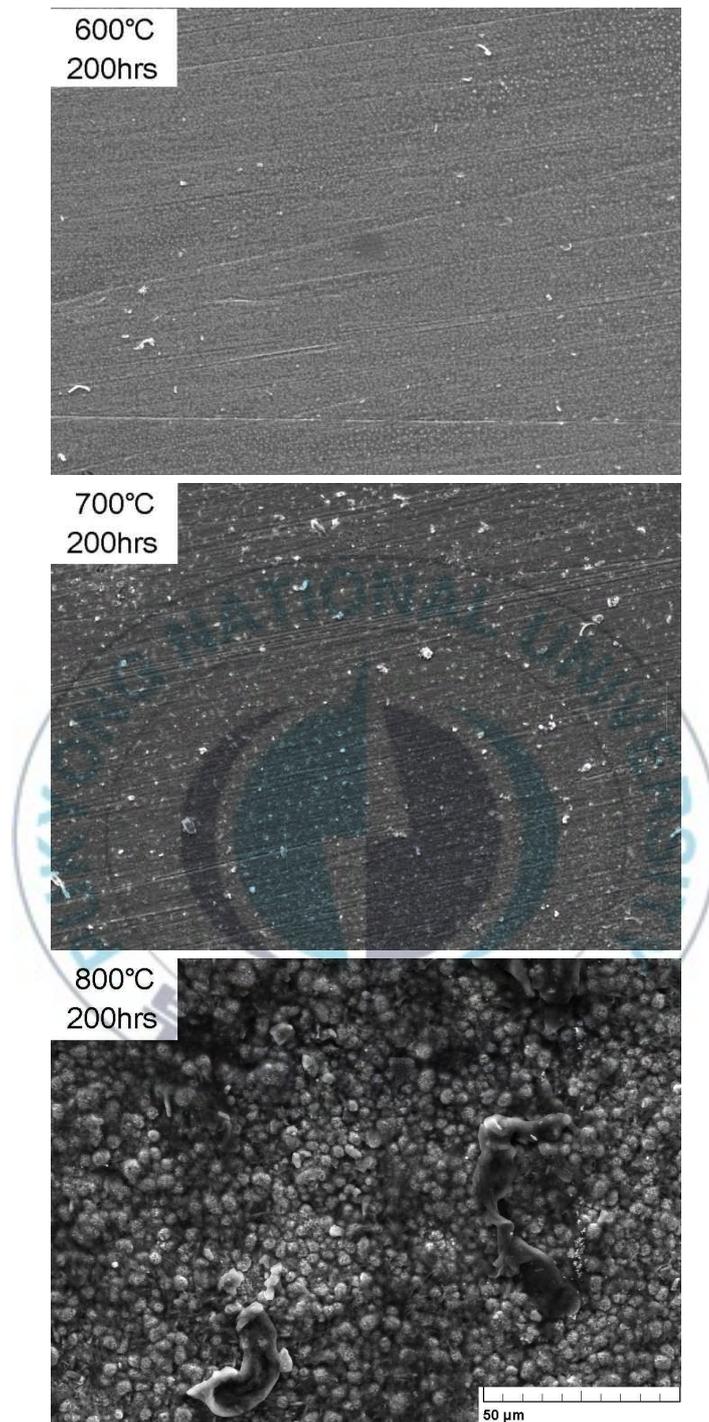
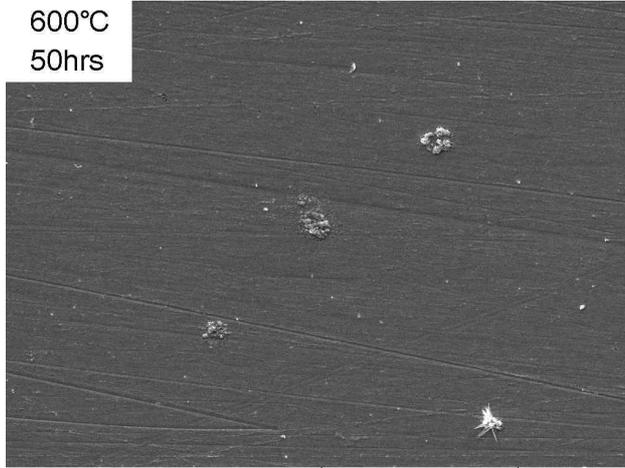
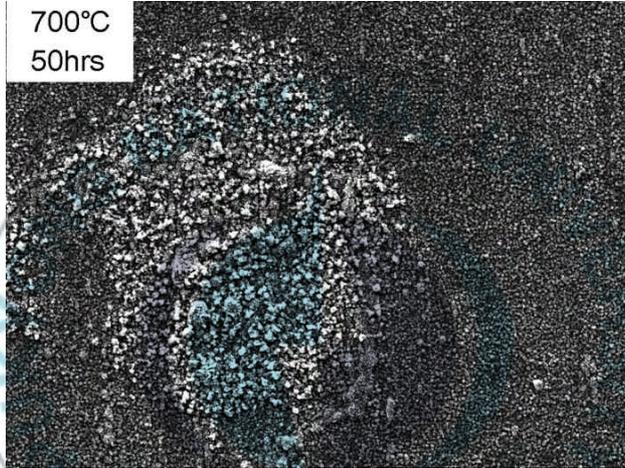


Photo 4.7 Surface morphology of B7B4 martensitic-ferritic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 200hrs.

600°C  
50hrs



700°C  
50hrs



800°C  
50hrs

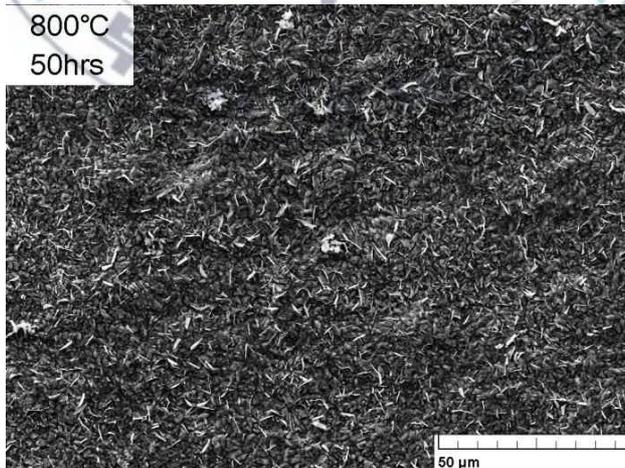
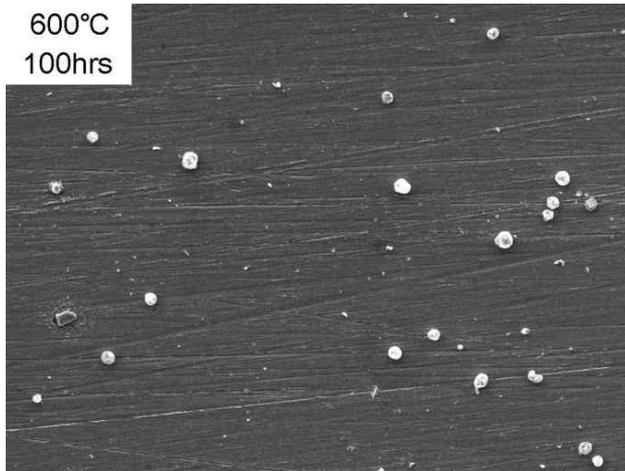
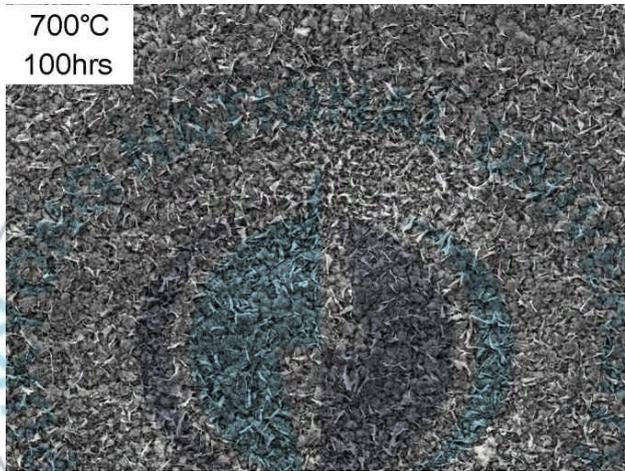


Photo 4.8 Surface morphology of B7B4 martensitic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 50hrs in vapor.

600°C  
100hrs



700°C  
100hrs



800°C  
100hrs

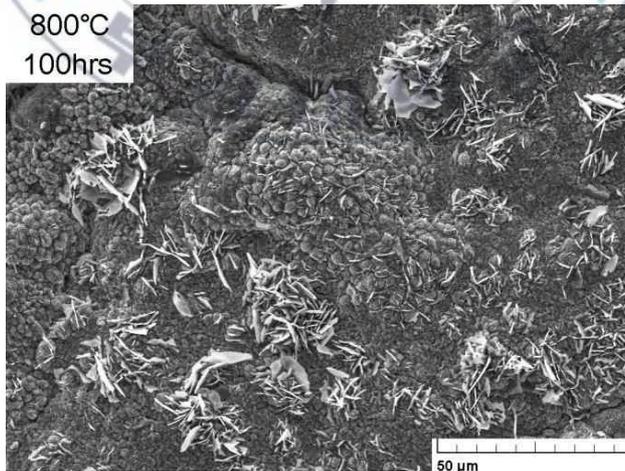


Photo 4.9 Surface morphology of B7B4 martensitic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100hrs in vapor.

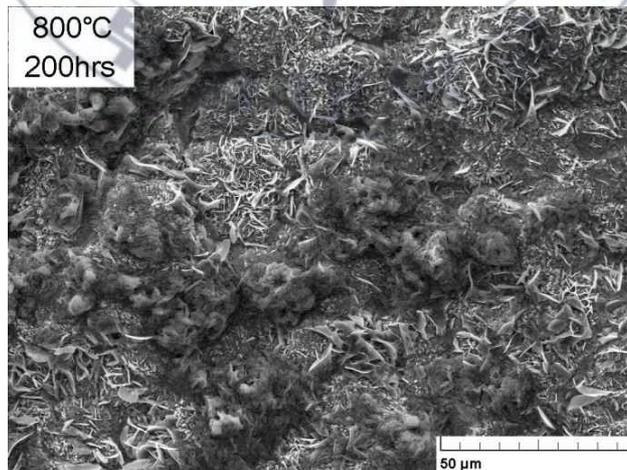
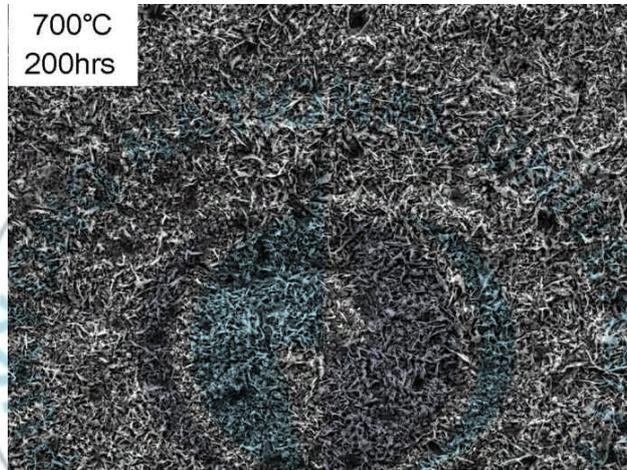
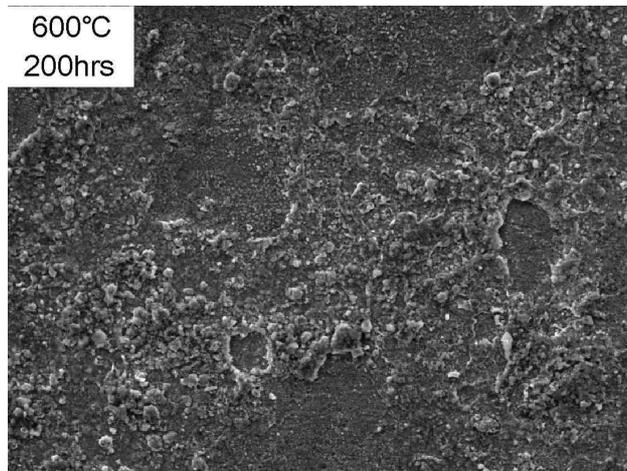


Photo 4.10 Surface morphology of B7B4 martensitic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600 °C, 700 °C, 800 °C for 200hrs in vapor.

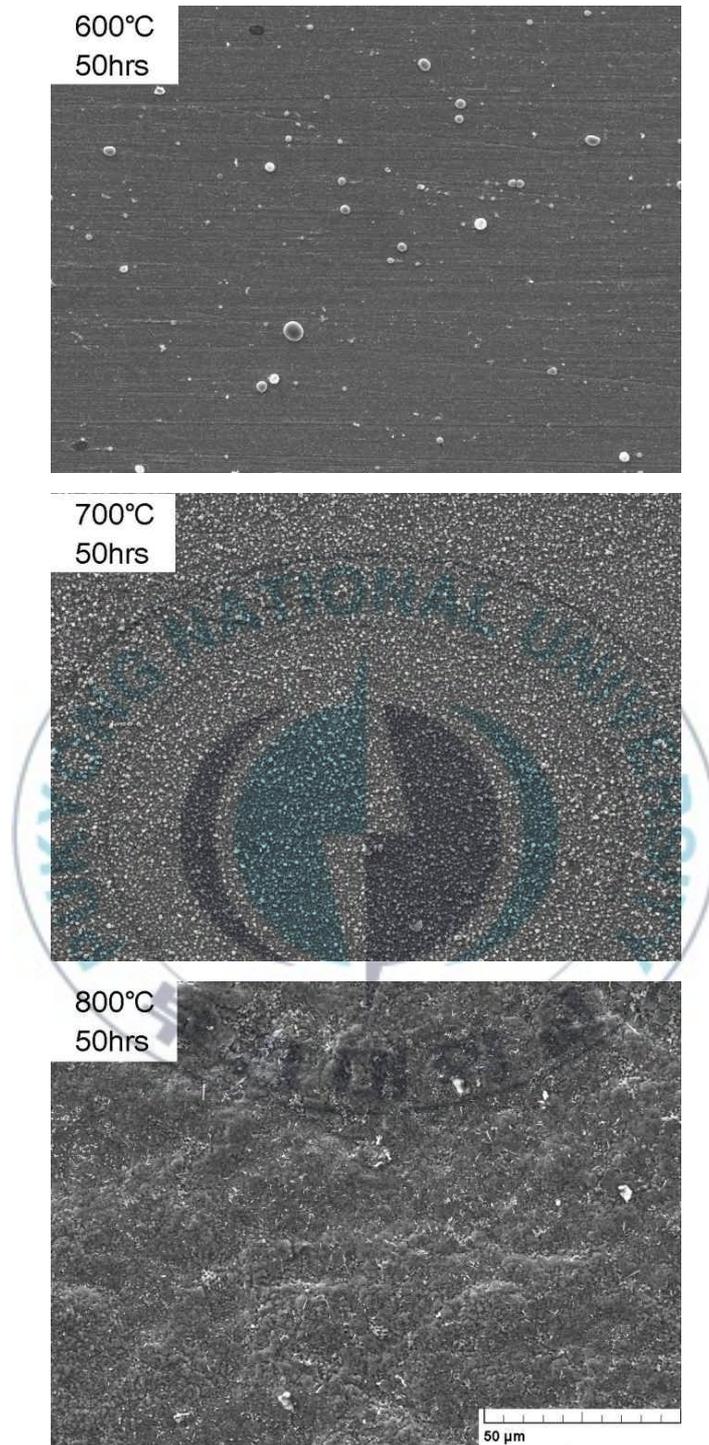


Photo 4.11 Surface morphology of B7B4 martensitic-ferritic heat-resistant steel in Isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 50hrs in vapor.

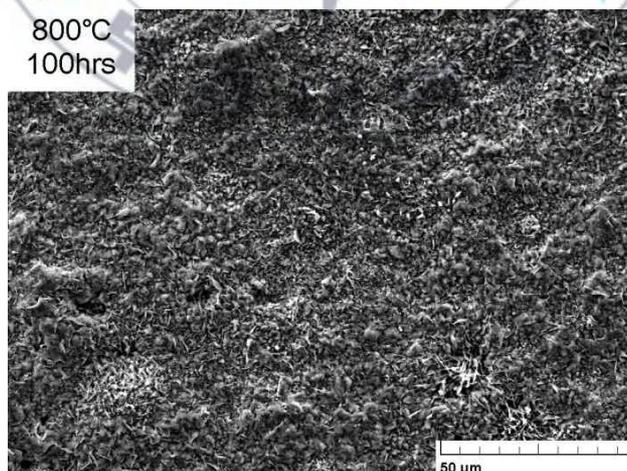
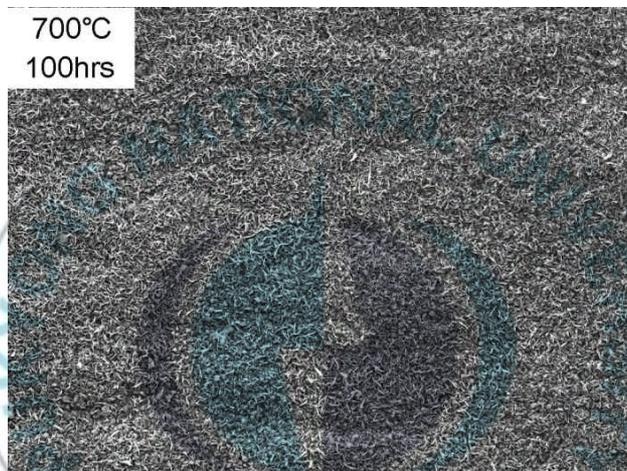
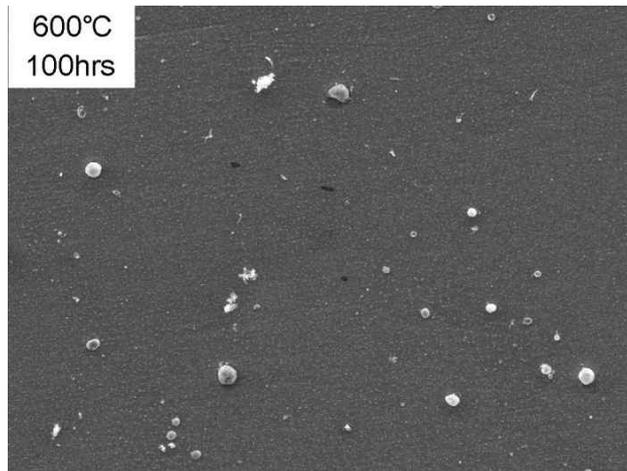
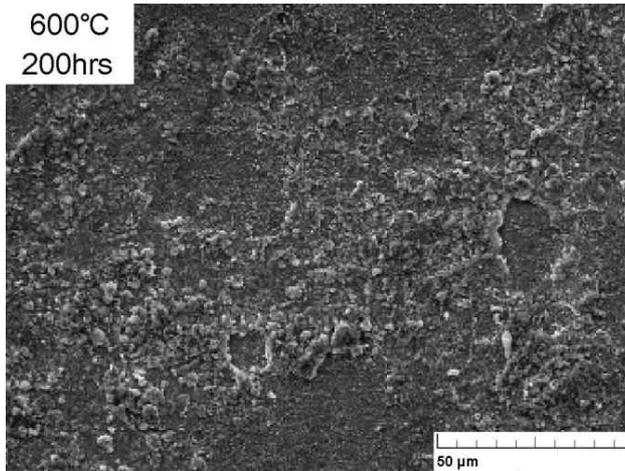
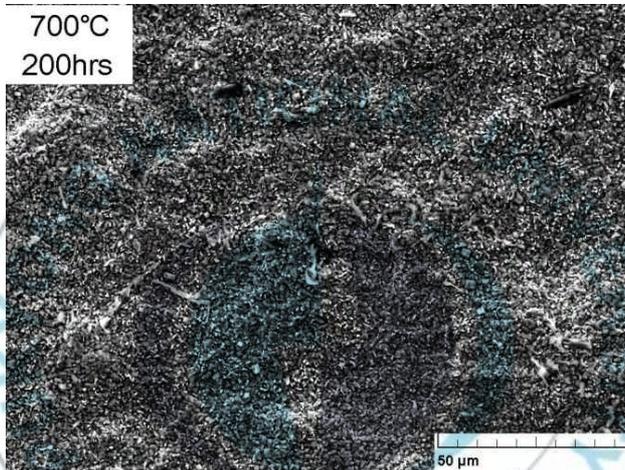


Photo 4.12 Surface morphology of B7B4 martensitic-ferritic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100hrs in vapor.

600°C  
200hrs



700°C  
200hrs



800°C  
200hrs

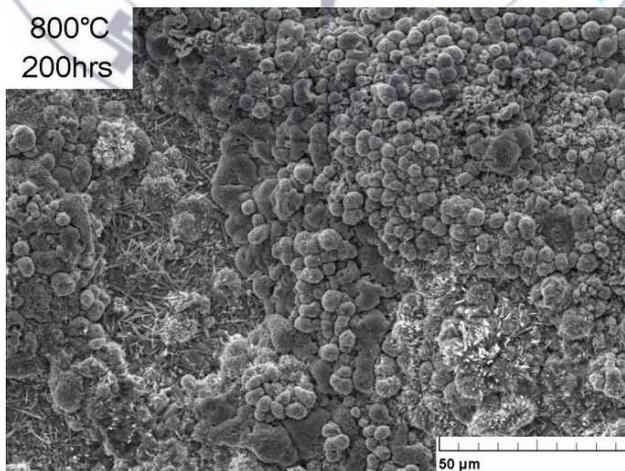


Photo 4.13 Surface morphology of B7B4 martensitic-ferritic heat-resistant steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 200hrs in vapor.

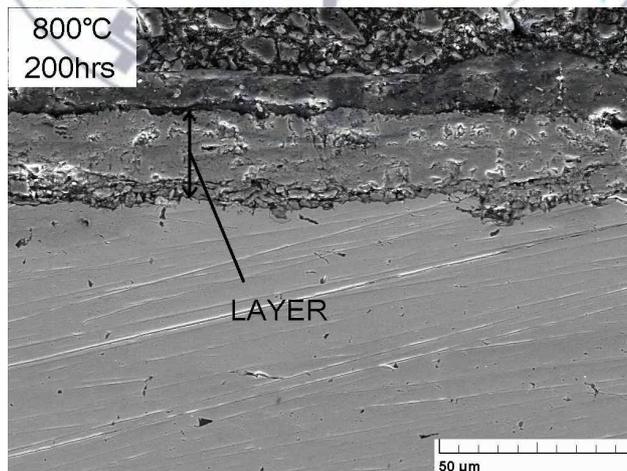
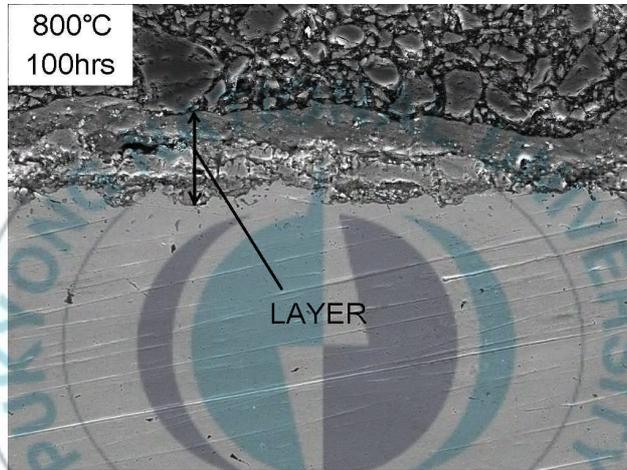
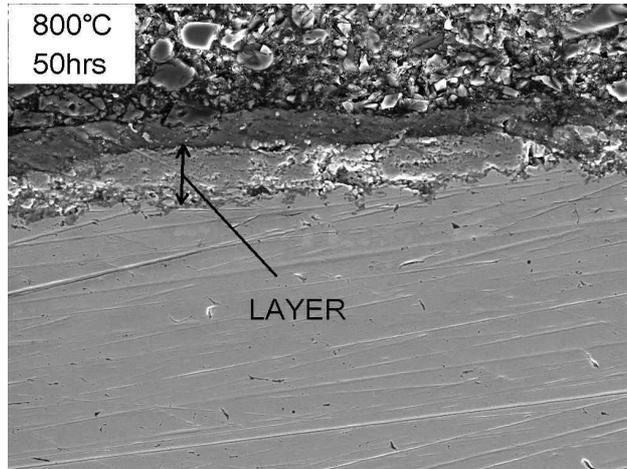


Photo 4.14 Cross section of scale formed on B7B4 martensitic heat-resistant steel isothermal oxidized at 800°C for 50, 100, 200hrs in vapor.

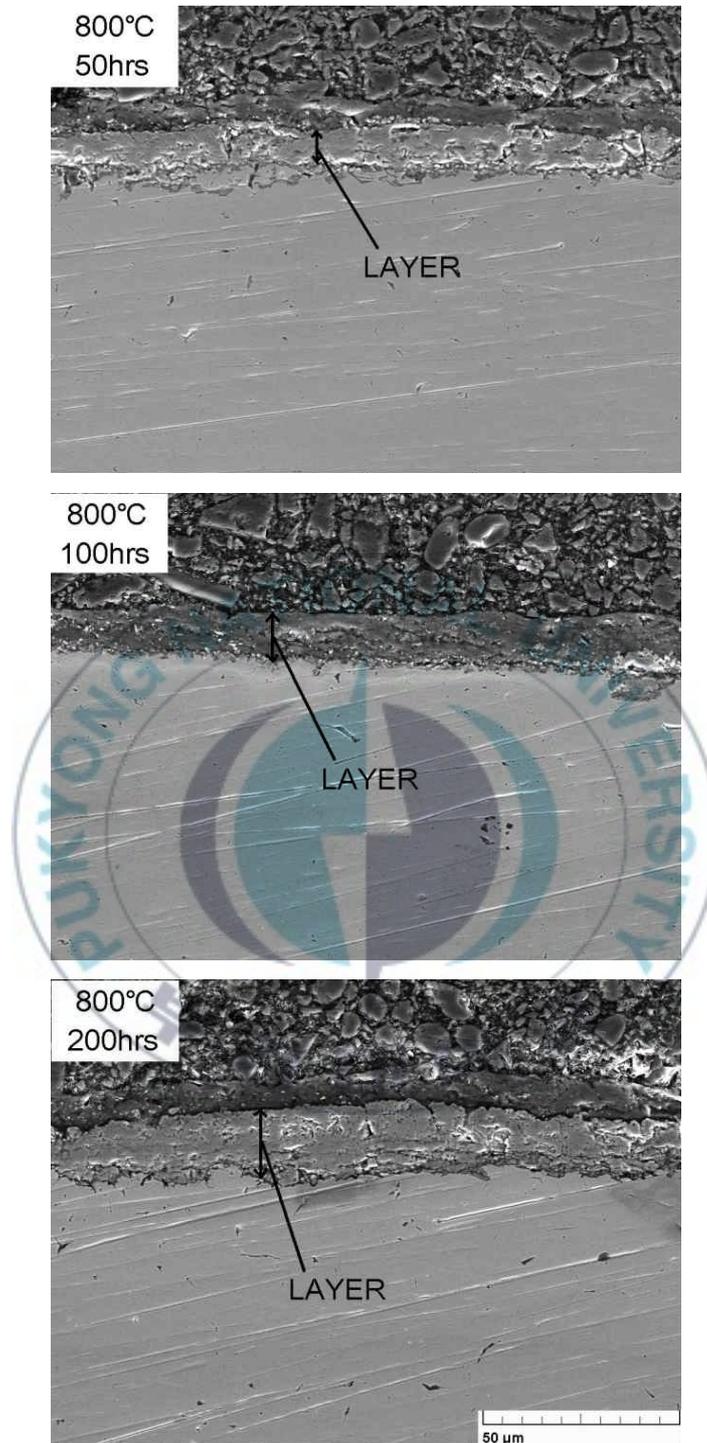


Photo 4.15 Cross section of scale formed on B7B4 martensitic-ferritic heat-resistant steel isothermal oxidized at 800°C for 50, 100, 200hrs in vapor.

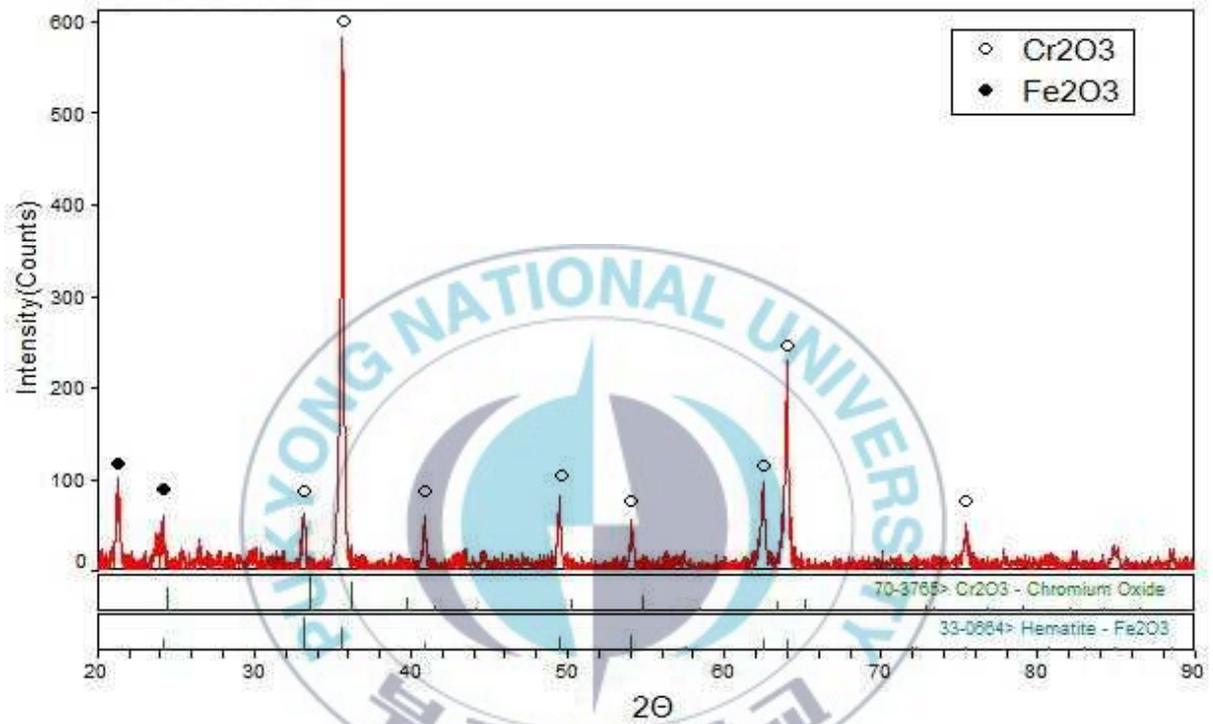


Fig. 4.11 X-ray diffraction patterns from the oxidation scales of surface formed on B7B4 martensitic heat-resistant steel at 800°C for 200hrs.

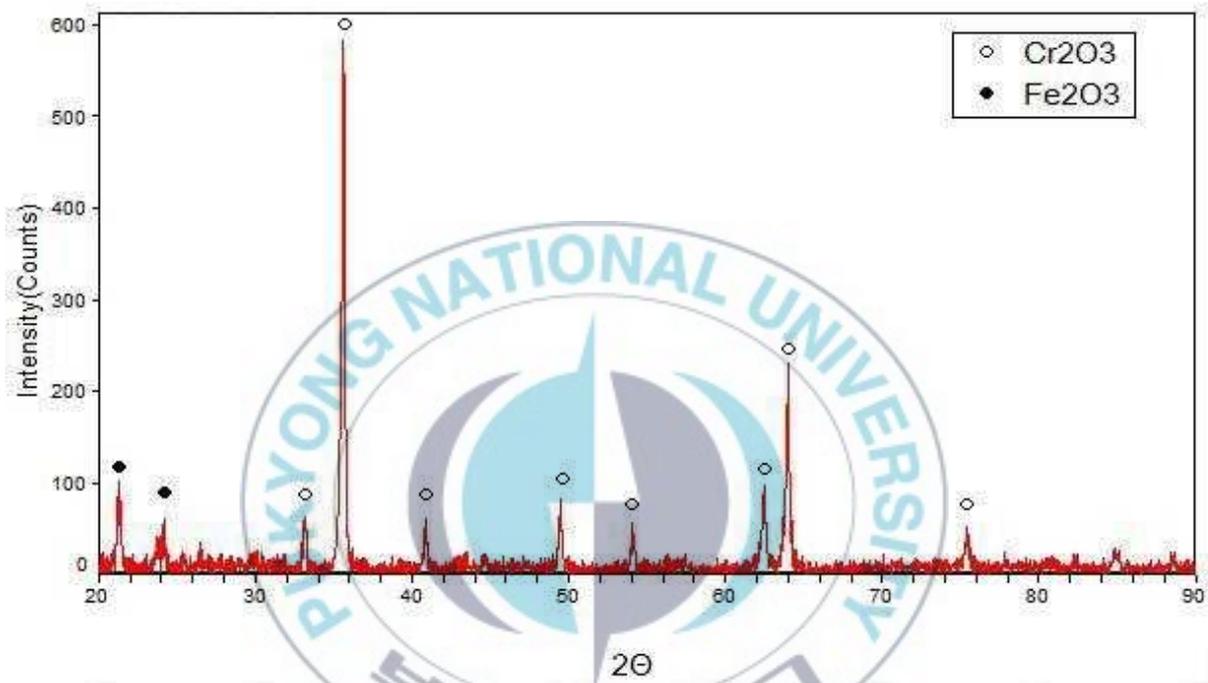


Fig. 4.12 X-ray diffraction patterns from the oxidation scales of surface formed on B7B4 martensitic ferritic heat-resistant steel at 800°C for 200hrs.

### 4.3 양극분극곡선에 의한 내식 특성

Fig. 4.13은 시료의 미세조직 차이가 내식성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 화학조성은 동일하지만 미세조직의 차이가 있는 마르텐사이트 조직을 갖는 시료와 마르텐사이트에 페라이트 조직을 갖는 시료를 1mol HCl용액에서 부식시험하였을 때 얻은 양극분극곡선을 비교하여 나타낸 것이다. 이 분극곡선에서 알 수 있는 바와 같이 두 시료의 부식 전류밀도는 큰 차이 없이 비슷한 값을 나타내고 있는 것을 알 수 있으며, 부식전위 또한 거의 유사한 값을 나타내고 있음을 알 수 있다.

따라서 이러한 결과로부터 마르텐사이트 조직만을 갖는 시료와 마르텐사이트에 페라이트를 갖는 시료의 HCl 분위기에서의 전기화학적 부식 특성은 유사하다는 것을 알 수 있다.

이상의 결과로부터, HCl용액에서의 전기화학적 부식 특성이 큰 차이를 보이지 않음에 따라 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서의 전기화학적 부식 특성을 알아보기 위하여 부식시험을 하였고, 그 결과 Fig. 4.14에 양극 분극곡선으로 나타내었다. Fig. 4.14에서 알 수 있는 바와 같이 마르텐사이트에 페라이트를 갖는 시료의 부식전류밀도가 마르텐사이트 조직만을 갖는 시료의 부식전류밀도보다 약간 낮게 나타나고 있는 것을 알 수 있다. 이러한 결과는 HCl용액에서 부식실험한 결과보다 그 차이는 약간 더 크게 나타나지만, 이러한 차이가 부식 특성에 영향을 미친다고는 판단되지 않는다.

이상의 결과로부터 내식성은 그 재료가 갖는 화학조성에 크게 지배되지만, 그 재료가 갖는 조직에는 크게 영향을 받지 않고 있다는 것을 알 수 있다.

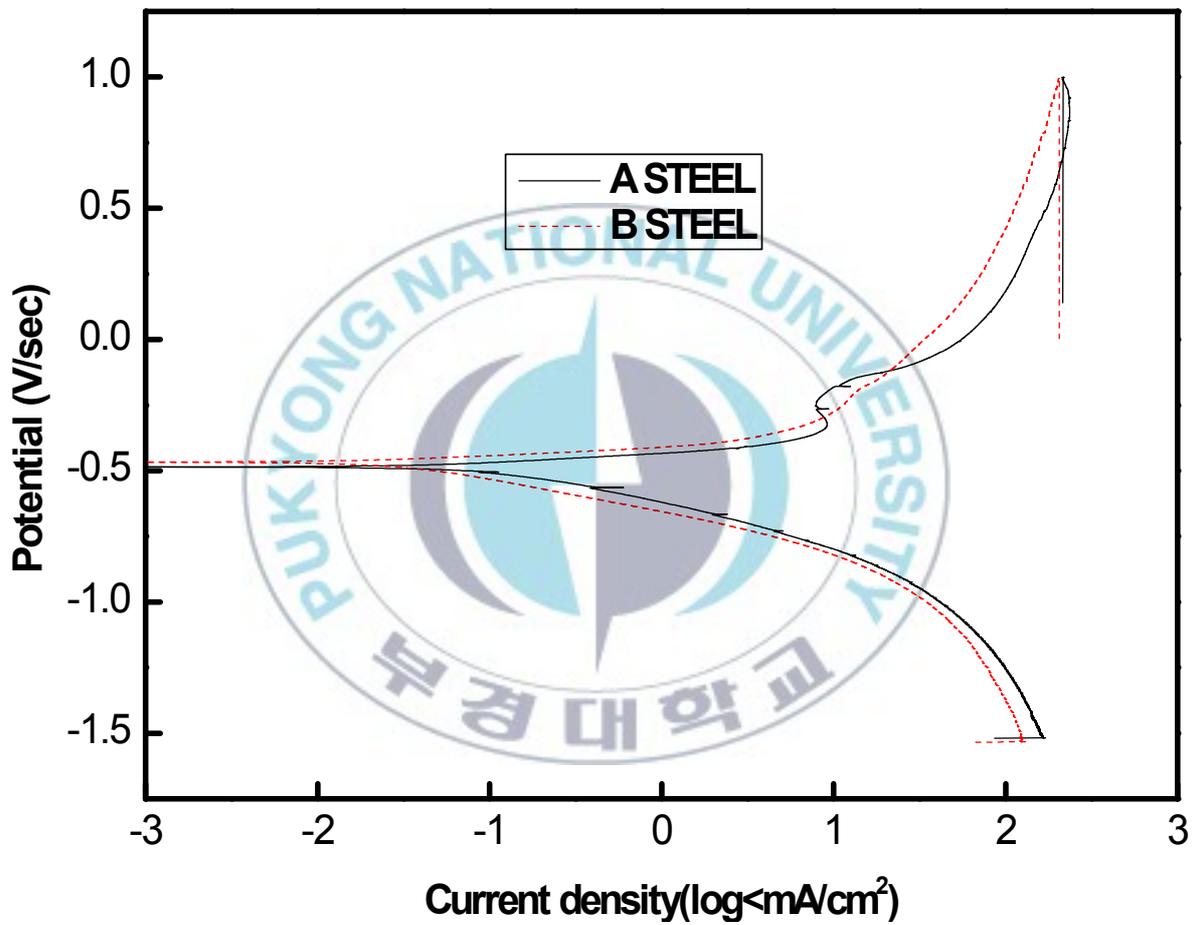


Fig. 4.13 Anodic polarization curves of B7B4 martensitic and martensitic ferritic heat-resistant steel (1mol HCl).

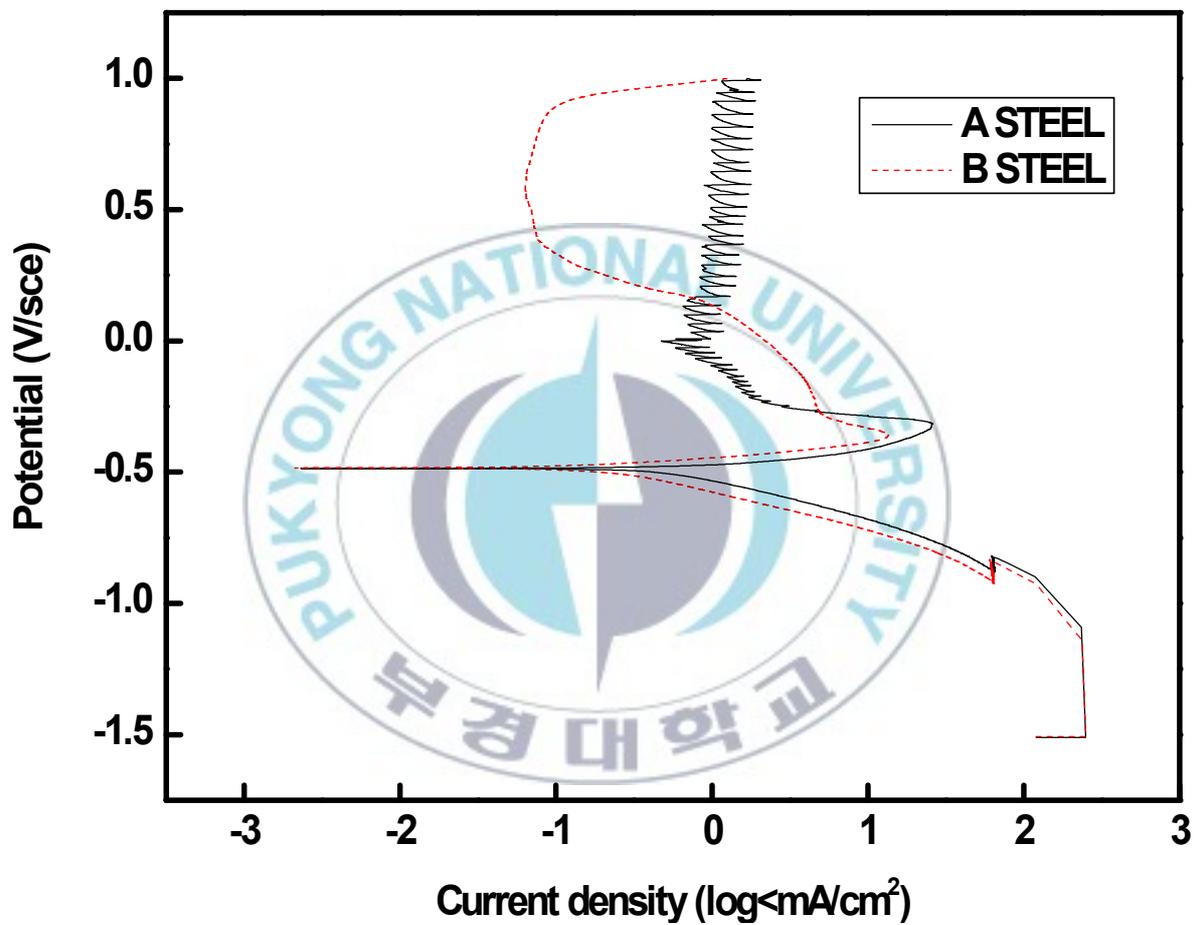


Fig. 4.14 Anodic polarization curves of B7B4 martensitic and martensitic-ferritic heat-resistant steel (1mol H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>).

## 5. 결 론

시료의 내산화성과 내식성에 미치는 미세조직의 영향을 조사하기 위하여 12Cr의 화학조성을 갖는 마르텐사이트 조직을 갖는 시료와 마르텐사이트에 페라이트 조직을 갖는 시료에 대해 내산화성 및 내식성 시험한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. 대기 중 또는 수증기 분위기에서의 고온 내산화성은 마르텐사이트 조직을 갖는 시료에 비해 마르텐사이트에 페라이트 조직을 갖는 시료가 높게 나타났다.
2. 대기 중에서는 가열시간의 증가에 따라 산화 증분이 빠르게 증가하다가 특정시간 이상이 되면 큰 변화 없이 비슷한 거동을 나타내고 있는데 반하여, 수증기 분위기 중에서는 가열시간의 증가와 함께 계속 증가하였다.
3. 산화피막은 두 시료 모두  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 로 이루어져 있었으며,  $800^\circ\text{C}$  수증기 분위기에서는 두 시료 모두 산화피막이 파괴되어 산화물 층의 박리 현상이 일어났다.
4. 1mol 황산과 염산 용액에서 양극분극시험한 결과 두 시료 모두 전형적인 부동태 곡선을 나타내었으며, 미세조직의 차이에 따른 내식성의 차이는 크게 나타나지 않았다.

## 참고문헌

- 1) L. S. Darken and R. W. Gurry, Physical Chemistry of Metals, McGraw-Hill, New York, 1953; Chapters 10 and 11
- 2) D. R. Gaskell, Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, 1981; Chapters 11 and 12
- 3) N. Birks and G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, p. 2, 31, 33, 51-60
- 4) ASTM, Standard Test Method for Measurement of Metal and Oxide Coating Thickness by Microscopical Examination of Cross Section.
- 5) H. S. Kim, 부경대학교 석사학위논문, (2006)
- 6) D. A. Jones, Principles and Prevention of Corrosion, Macmillan Pub. Co., (1966), p. 143
- 7) R. Charlie, Principles of the Heat Treatment of Plain Carbon and Low Alloy Steels, p. 267
- 8) C. Z. Wagner, Phys. Chem., 21, (1933), p. 25
- 9) 이상명·강창룡, 한국동력기계공학회지, 제14권, 제2호, (2010), p. 78
- 10) 이상명·김윤규·최한글·이정규·조영관·박영태·강창룡, 한국 동력기계 공학회지, 제14권, 제2호, (2010), p. 84
- 11) C. Y. Kang, N. Misawa, J. H. Hwang and K. Miyawara, Pro. 2th Inter. Conf. on Microstructure and Function of Materials, Tokyo, Japan, (1996), p. 37-40
- 12) G. Dimnler, P. Weinert, E. Kozeschnik and H. Ceryak, Materials

Characterization, 51, (2004), p. 341-352

- 13) Y. Hosoi, N. Wade, S. Kunimitsu and T. Urita, J. Nuclear of Materials, 141-143, (1986), p. 461



## 감사의 글

돌이켜보면 지금까지 여러모로 부족한 저에게 도움을 주신 분들이 너무나 많았습니다. 특히, 어려울 때마다 용가와 지혜를 주시고 사랑으로 인도하여주신 고마움은 저의 마음속에 깊숙이 간직 될 것입니다. 본 논문이 완성되기까지 무한한 힘을 주시며 2년이라는 실험실 생활동안 항상 사랑을 베풀며 학문을 지도해주시고 염려하여 주신 김 창규 교수님께 형언할 수 없는 감사의 말씀을 드립니다.

더불어 대학원 석사과정에서 더욱 많은 가르침과 조언을 아끼지 않으시고, 심사를 맡아주신 강 창룡 교수님과 이 종문 교수님 그리고 항상 따뜻하게 격려해주신 정 병호 교수님, 김 현주 교수님, 김 한균 교수님께 감사드립니다.

그리고 본 연구가 완성될 수 있도록 실험과정에서 함께 밤을 지새우면서 굶은일 마다않고 헌신적으로 도와준 임 상훈, 임 영민, 정 재현에게 깊은 고마움도 결코 잊을 수 없을 것입니다.

오늘의 제가 있기까지 어렵고 힘든 생활 속에서도 항상 정성으로 기원해 주신 부모님께 감사드립니다.

끝으로 이 조그만 논문이 결실을 맺을 때까지 옆에서 힘이 되어준 모두와 함께 기쁨을 나누고 싶습니다.

2010년 7월 趙大偉 드림