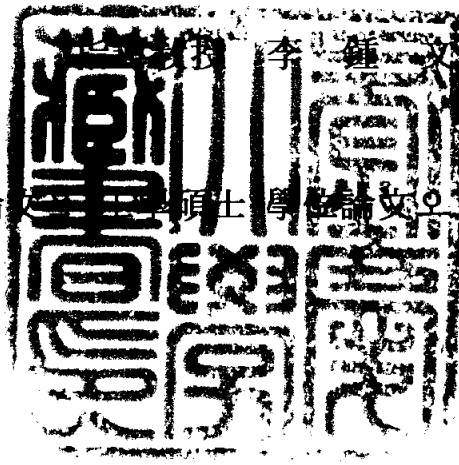


工學碩士 學位論文

10Cr-6W 페라이트 내열강의 高溫
酸化 특성에 관한 研究



이 論文은 工學碩士 學位論文으로 提出함

2004年 2月

釜慶大學校 大學院

金屬工學科

金 昊 成

金 昊 成의 工學碩士 學位論文을 認准함

2003年 12月

主 審 工學博士 姜 昌 龍



委 員 工學博士 吳 伊 植



委 員 工學碩士 李 鍾 文



< 목 차 >

목차	i
Abstract	ii
1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 고온산화반응	3
2.2 분극	8
3. 실험방법	10
3.1 시편의 제작과 준비	10
3.2 미세조직관찰	13
3.3 고온산화시험	13
3.4 부식시험	16
4. 실험결과 및 고찰	17
4.1 고온산화	17
4.2 양극분극곡선에 의한 내식 특성	38
5. 결론	40
참고문헌	41

A Study on the High Temperature Characteristic of 10Cr-6W Ferritic Heat-Resistant Steels

HO - Sung Kim

Department of Metallurgical Engineering Graduate School

Pukyung national university

Abstract

To obtain the fundamental data for the development of 10Cr-6W ferritic heat-resistant steel, the present authors have investigated the effect of on the high temperature properties and oxidation behavior of these materials.

The result of high temperature oxidation test was revealed that the generally ferritic heat-resistance steel are resistant to oxidation between 600℃ and 800℃. High temperature corrosion resistant showed the fine value ferritic heat-resistant steel in Co containing steel. In the results of XRD about oxidation specimen, the main surface scale of these materials was Cr-oxide.

In the test of corrosion resistance, ferritic-resistant steel in Co showed relatively corrosion resistance.

1. 서론

최근 배기가스 등에 기인되는 환경문제와 에너지 자원의 고갈에 따른 에너지 절약 문제가 많은 관심의 대상이 되고 있다. 이러한 환경 및 에너지 문제는 여러 산업 분야 중에서도 발전 플랜트 산업 분야와 가장 밀접한 관계가 있다. 특히 발전 플랜트 산업 분야에서는 환경 문제와 에너지 문제를 보다 슬기롭게 극복하기 위한 한 방법으로서 보일러의 사용조건을 초·고온, 고압화하거나 또는 대용량화함에 의해 발전효율을 향상시킴으로서 해결하고자 부단한 노력을 하고 있거나 또는 원자력을 이용한 발전 시스템으로의 전환을 시도하고 있다.^{26),27)} 그러나 이와 같이 발전효율을 향상시키기 위한 보일러의 초·고온, 고압화 및 대용량화와 더불어 원자력을 이용한 발전 설비의 전환을 위해서는 무엇보다도 기존의 내열재료보다 고온강도 특성이 우수할 뿐만 아니라 내스웰링성 등이 뛰어난 재료가 필요하다.

지금까지 사용되어오고 있는 발전 플랜트용 내열재료로서는 오스테나이트계 내열강이 많이 사용되어 왔지만, 일반적으로 오스테나이트계 내열강은 고온강도는 높지만 열팽창계수가 크기 때문에 조업 시 가열 냉각에 따른 산화스케일의 박리가 일어나거나 열전도율이 낮은 것이 문제가 되어 왔다. 따라서 근년에 있어서 열팽창계수가 작고 열전도율이 높기 때문에 높은 에너지 효율을 기대할 수 있으며, 또 수증기 등에 의한 산화의 문제점을 고려한 Cr의 함유량이 높은 고강도 9~12Cr 페라이트계 내열강을 개발하여 사용하고자 하는 측면에서 9~12Cr 페라이트계 내열강에 대한 연구가 활발히 수행되어 왔다. 한편, 페라이트계 내열강은 오스테나이트계 내열강에 비해 고온강도가 낮은 문제점을 지니고 있기 때문에 이를 보완하기 위한 측면에서 Mo를 첨가시킨 Fe-9~12Cr-Mo 페라이트계 내열강을 개발하여 사용하여 왔다. 그러나 10Cr-Mo계 페라이트 내열강은 Mo의 첨가에 의해 고온에서의 강도는 높일 수 있지만, 장시간 사용 시 라베스 상의 석출에 따른 고온강도와 인성이 낮아지는 문제가 발생된다. 따라서 이러한 문제점을 해결하기 위한 측면과 초·초임계압에서 보일러를 사용하기 위해 고온강도를 더욱더 높이려는 측면에서 Mo의 일부 또는 전부를 W으로 대체하고자 하는 많은 연구가 수행되어 왔다. 현재까지의 이러한 연구 결과에 의하면, 일반적으로 Fe-9~12Cr-Mo계 강에서는 873K 이하의 저온 영역에서는 Mo에서 W으

로의 대체에 따른 큰 강도 변화는 없지만, 이보다 고온에서 장시간이 되면 W의 양이 증가할수록 강도가 높아지는데, 그 이유로서는 W이 첨가되면 W이 입계를 따라 연속적으로 라베스 상으로 석출하는데 기인되는 입계강화에 의해 판단강도가 높아지기 때문이라고 알려져 있다.^{17)~24)} 또한 W의 첨가량이 증가하면 시효처리 시 라베스 상의 석출이 촉진되고, 특히 923K 부근에서는 라베스 상의 석출량이 현저하게 증가한다고 알려져 있다.^{19~21)}

이와 같은 연구결과들을 종합해 볼 때 W의 첨가량을 증가하는 것은 크리프 파단강도의 향상에는 유효하지만, 장시간 사용 시 인성을 낮출 가능성이 있음을 알 수 있다. 그러나 지금까지의 연구는 W의 첨가량이 0~3wt% 범위 내에 국한되어 있고, 또한 고온에서는 Co의 첨가가 고온강도 향상에는 더욱더 효과적인 것으로 예상되지만 이에 대한 연구가 명확하게 규명되어 있지 않다.

따라서 본 연구는 Fe-9~12 페라이트계 내열강의 개발을 위한 기초자료를 얻기 위하여, Mo을 첨가하는 대신에 6wt% W을 첨가한 시료를 만들고, 여기에 Co를 첨가하여 시료를 만들었다. 그리고 이 시료의 고온 내산화성과 내식성 등에 미치는 산화물의 영향을 함께 조사하였다.

2. 이론적 배경

2.1 고온산화반응

2.1.1 고온산화반응의 열역학

금속이 산소환경에 노출되었을 때 금속 산화반응은 환경 중의 산소분압이 금속-금속 산화물 평형에 도달되는 분압보다 더 클 때 일어난다.



식(2.1)과 식(2.2)를 더하면



로 나타낼 수 있다.

이때 금속과 산화물의 활동도를 1이라 가정하면 산화반응 평형상수(K_p)와 산화물 형성 자유에너지(ΔG)사이의 관계는 아래 식들과 같다.

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

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln K_p \quad (2.5)$$

여기서 R 은 기체상수, T 는 절대온도이다.

$$\Delta G_T^\circ = -RT \ln (P_{O_2})^{1/2} \quad (2.6)$$

$$P_{O_2} = \exp\left[-\frac{2\Delta G_T^0}{RT}\right] \quad (2.7)$$

산화물의 자유에너지(ΔG^0) 변화를 알게 되면 주어진 온도에서 평형 분해압이 결정된다.

금속과 산소의 친화력은 엘링감(Ellingham) 도표(Fig. 2.1)로써 나타낼 수 있는데, 온도변화에 따른 산화물 형성의 표준 자유에너지를 도표로 나타낸 것이다¹⁾.

자유에너지 변화는 (-)값을 가지고 산화반응은 자발적으로 일어난다.

2.1.2 산화물 결합구조와 산화기구와의 관계

평활한 금속표면 위에 형성되는 산화물을 단계적으로 정리해 보면

- 1) 가스의 흡착에 의한 얇은 막의 단상분자층의 형성
- 2) 선택적으로 2-3차원의 산화물 핵의 성장
- 3) 확산이나 이온의 이동에 의해 금속과 산소 등의 이동 통로를 통한 산화막 성장

상술한 기구는 현상학적인 산화물의 형성단계의 일반적인 고찰이고, 산화물 결합 구조론적인 산화기구는 다음과 같다. Cr이 Ni보다 빨리 산화하는 이유는 엘링감 도표에서 산소에 대한 친화력이 높기 때문이다. 여기에서 산화층의 성장은 산화물 결정구조에 의해 결정되는데, NiO, CoO, FeO 등의 산화물 결정구조는 NaCl 구조로 간주된다.

양이온 결핍 (cation deficient) 산화물의 경우 양이온 격자점에 양이온 공공(vacancy)들을 가지고 있고, 산화물들의 양이온 공공이 높으면 산화물의 성장속도가 빨라진다. 예를 들면 Fe산화물들은 고온에서 NiO의 산화물의 막의 생성보다 더 빠르다. 그 이유는 Fe대는 NiO보다 양이온 공공들이 더 많이 함유되어 있으므로 단상산화물인 NiO보다 산화물 생성이 더 빠르기 때문이다. CoO는 중간의 속도를 유지하므로 $FeO > CoO > NiO$ 의 순으로 이루어진다.

2.1.3 산화반응 속도론

고온에서의 합금의 내식성은 Cr_2O_3 에 의존한다. 이 산화물들은 화학양론적으로 치밀한 구조를 가진다. 산화물 성장의 시간 의존성에 관한 일반적인 성장 법칙으로서는 선형적(linear) 성장, 포물선적(parabolic) 성장 및 대수함수적(logarithmic) 성장 등이 있으며(Fig. 2.2), 이 성장법칙을 단순 형태의 식으로 나타내면 아래와 같다.

$$\text{linear} \quad : W = kt + C$$

$$\text{parabolic} \quad : W^2 = kt + C$$

$$\text{logarithmic} \quad : W = k \cdot \log t + C$$

위 식에서 k 는 반응속도상수, t 는 시간, W 는 무게증가이며, C 는 반응초기무게증가 상수이다¹¹⁾.

Fig. 2.2에 도시한 산화물 성장곡선에서 선형적 성장은 매우 비보호적인 산화물성장으로서 그 반응기구는 표면반응이 성장비를 결정하고 포물선적 성장은 일반적인 산화물 성장 법칙으로서 균일한 층의 bulk lattice를 통하여 이온의 확산에 의해 성장이 결정된다. 포물선적 성장은 일반적으로 다음과 같은 경우에 적용된다. 즉, 금속표면에 치밀하고 균일한 산화피막이 생성되고, 금속/산화피막/gas의 각 계면에서 반응이 충분히 빠르면 산화반응은 ion 결정인 산화물 중 ion의 공격자점 확산 또는 격자간 확산 기구에 의해 율속되어지는 반응기구이다. Wagner²⁾에 의하면 포물선형 반응속도상수 (K_p)는 부식층 표면과 합금계면 사이의 산소분압 차이의 함수라고 하였다^{3),4)}.

대수함수적 거동은 전자와 이온들의 이동에 의한 산화막의 전자장과 화학적 흡수비, 막내의 수축 형성에 기인되는 반응으로 초기에는 급속한 관계를 이루지만 그 이후는 일정한 성장비를 가지는 것이 특징이다. 대체적으로 금속이나 합금이 고온 내식성을 가지려면 보호박막이 대수함수적(logarithmic)으로 성장하는 것이 바람직하다.

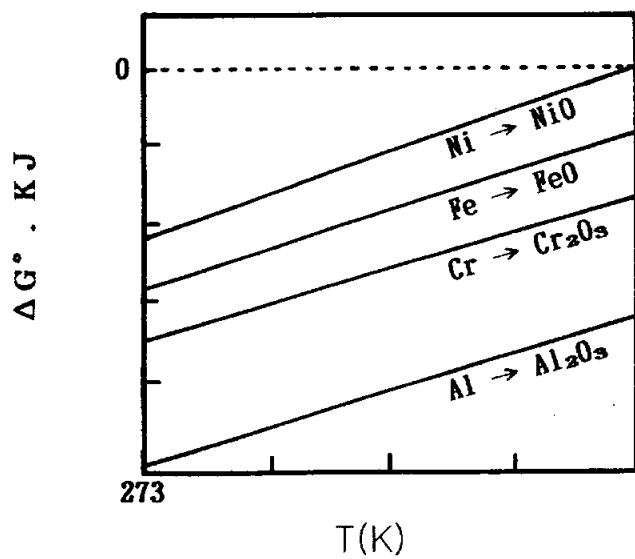


Fig. 2.1 Schematic diagram showing standard free energy change for certain metal oxides as a function of temperature

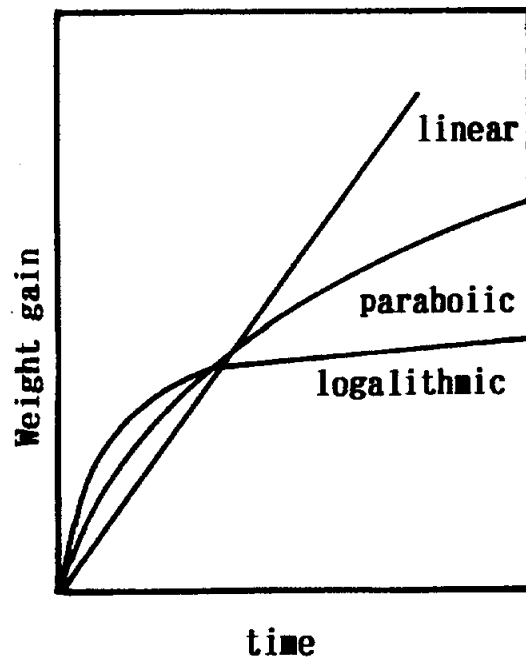
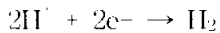
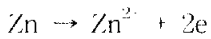


Fig. 2.2 Schematic oxidation rate curves

2.2 분극

분극이란 일반적으로 전류가 흐르지 않는 평형상태에서의 전위와 환경적 불균형에 의해 전류가 흐를 때의 전위차, 즉 양극과 음극에서의 전위변화를 의미한다. 아연(Zn)의 전기화학적 반응들은 아래 식과 같은 한정된 속도로 진행된다.



만일 전자들이 식과 같이 이용된다면 음(-)전하를 가진 여분의 전자들이 금속/용액 계면에서 반응을 기다리면서 축적됨을 나타내므로 즉, 이 반응은 모든 가용전자들을 축적시키는데 충분히 빠르지 않다는 것이다. 이러한 음의 전위변화를 음극분극이라 부른다. 이와 유사하게 계면에서 해방된 금속내의 전자 부족은 양의 전위 변화를 양극분극이라고 부른다.

전자 부족(분극)이 더욱 커지게 되면 양극의 용해 경향이 더 커지게 된다. 따라서 양극분극은 양극반응에 따른 부식의 구동력을 나타낸다. 고전위의 음극은 산소의 환원반응인 음극분극에 의해 전위가 감소하고, 저전위의 양극은 산화 반응인 양극반응에 의하여 전위가 상승하여 두 전위가 같아지는 부식전위(E_{corr})에서 부식전류(i_{corr})의 속도로 양극부에서 부식이 진행된다. 이와 같은 양극과 음극반응은 분리되지 않는 하나의 금속표면에서도 미시적인 재질차에 의해 발생하며, 철강의 전해질 중에서의 자연부식도 이 과정을 통해 진행된다.

분극시험 방법에는 여러 가지가 있는데, 그 중 대표적인 세 가지 방법은 (1)양극 분극법, (2)음극 분극법, (3)사이클릭 분극법이다^{5),6)}.

이 중에서 본 연구에 사용된 양극 분극시험에서는 외부에서 금속에 양극전류 및 음극전류를 부과하여 전류밀도와 전위에 관한 데이터, 즉 분극곡선(Fig. 2.3)을 구하고 이 곡선에서 부식속도 및 부식량을 측정하는 분극곡선에 의한 방법을 사용하였다.

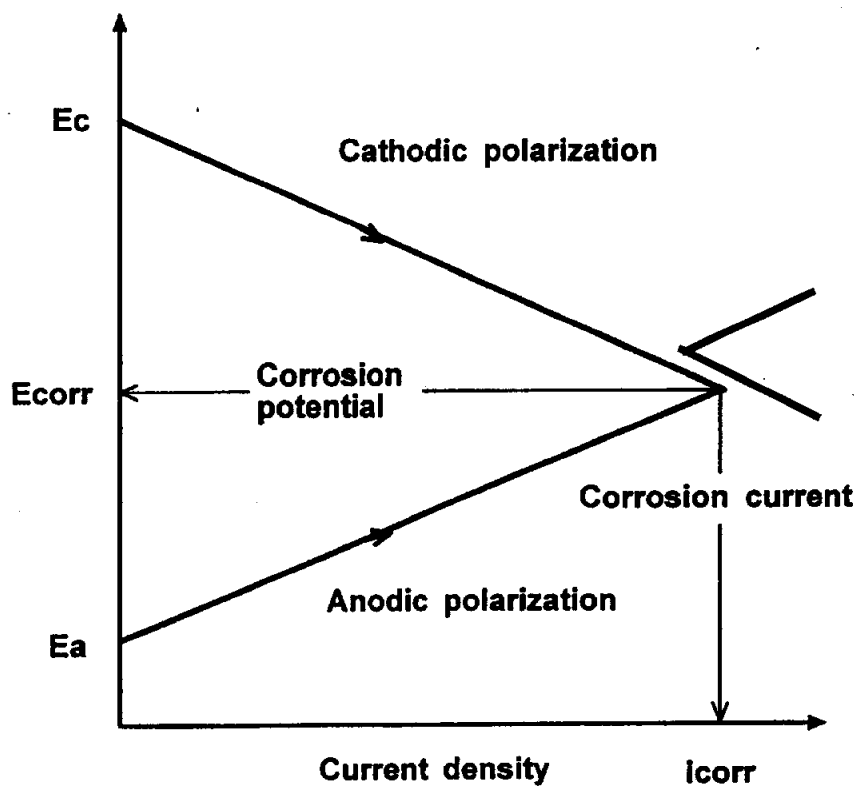


Fig. 2.3 Typical polarization diagram

3. 실험방법

3.1 시편의 제작과 준비

본 실험에 사용된 시편의 화학조성 및 제조공정은 Table 3.1 및 Fig. 3.1에 나타낸 바와 같다.

시료는 고주파 진공 용해로에서 Table 2.1과 같이 10%Cr 과 6%W의 화학조성을 갖는 시료와 여기에 3%의 Co가 첨가된 시료를 용해하여 ingot을 얻은 후, 1473K에서 8시간 균질화 처리를 하였다. 그리고 이를 열간압연하여 10mm 두께의 판재로 만든 다음, 압연 방향을 따라 시료를 제작하였다.

부식시험편은 Fig. 3.1(b)와 같이 가공하여 사용하였다.

Table 3.1 Chemical Composition Materials (mass %)

	C	Si	Mn	Cr	W	Co	S
Specimen A	0.001	0.03	0.003	9.89	5.86	0.01	0.002
Specimen B	0.001	0.028	0.002	10.2	6.26	3.03	0.002

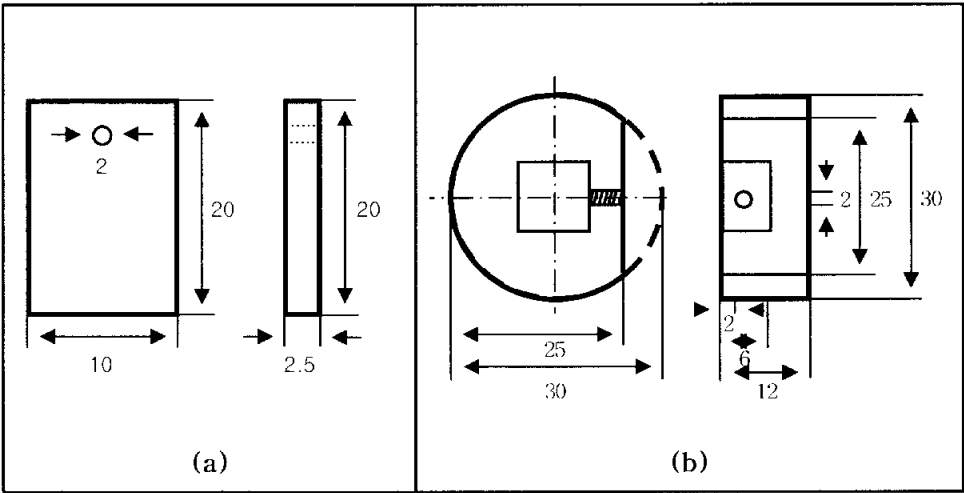


Fig. 3.1 Shape and Dimension of test sample.
(a) oxidation (b) corrosion

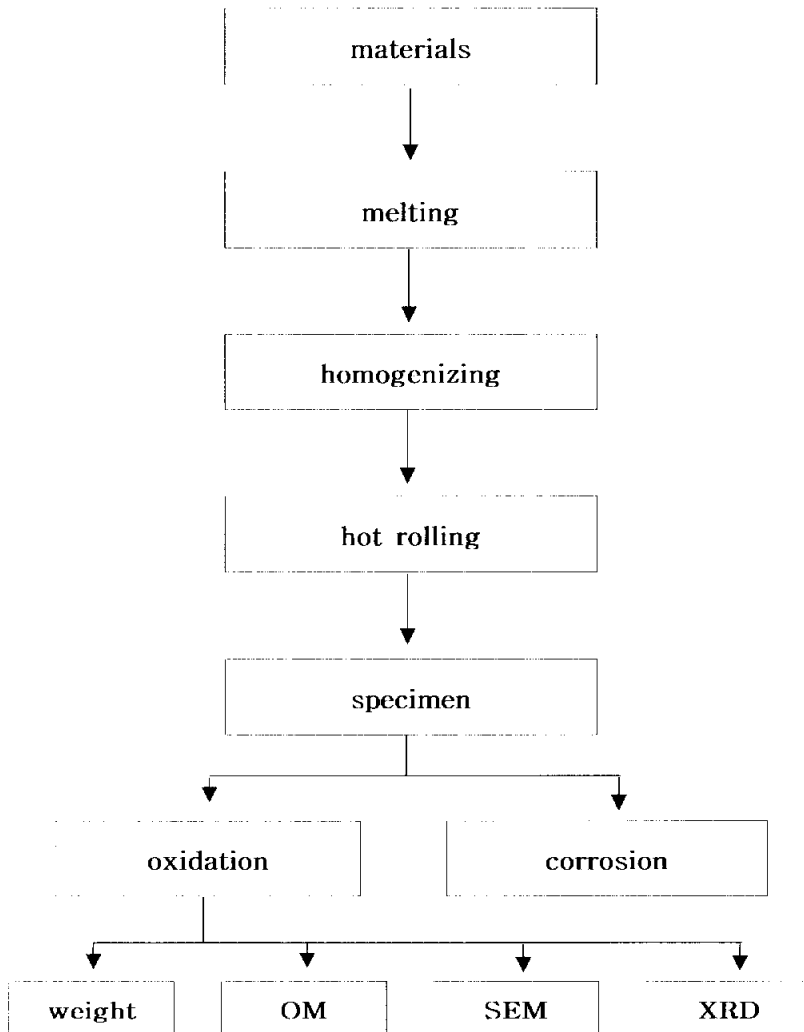


Fig. 3.2 Outline of experimental procedure

3.2 미세조직관찰

산화된 시료의 산화물의 크기, 형상 및 분포상태 등은 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다. 산화물 두께 측정은 수증기를 사용하여 실험한 시료를 시료의 한쪽 면을 연마한 후 주사전자현미경을 사용하여 측정하였다.

3.3 고온산화시험

등온순환실험은 Fig. 3.3과 같은 전기로를 사용하였다. 이 전기로는 내부에 수직으로 직경 5cm, 길이 100cm인 석영관을 설치하고, 관 하부로부터 Ar가스 및 N_2 , O_2 , H_2O 를 주입할 수 있게 플랜지를 사용하여 가스관과 연결하였다. 전기로의 온도는 이 석영관 외부에 설치된 thermocouple에 의해 측정되며, 정확한 온도측정을 위해 중앙에 뚫린 관을 통해 자동온도조절장치와 연결된 thermocouple을 삽입하여 특정온도를 유지시킬 수 있다. 석영관 내부와의 온도차이는 중심에서 약 $5^{\circ}C$ 이하로 내부의 온도가 약간 높았다. A, B 두 종류의 시편을 $600^{\circ}C \sim 800^{\circ}C$ 의 대기 분위기와 수증기 분위기 중에서 각각 10시간 산화시킨 후 실온으로 냉각시키는 과정을 총 10회 반복하여 노내에서의 총 산화시간을 100시간으로 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 $0.5 \ell / \text{min}$ 로 하였다. 백금선에 연결된 시편은 부식 반응이 끝날 때 마다 즉시 꺼내어 대시케이터에 넣어 냉각시킨 후, $10^{-4}g$ 정도의 신뢰도를 가진 Satorius천칭에서 무게증가를 측정하였다. 시험전·후의 단위면적당 중량 변화를 다음 식으로 산출하여 산화량을 조사하였다.

$$\text{중량 변화}(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{W_1 - W_2}{S} \quad (3.1)$$

W_1 : 시험후 중량 (mg)

W_2 : 시험전 중량 (mg)

S : 표면적 (cm^2)

부식반응이 끝난 혼합가스는 2차에 걸쳐 물에 흡수시킨 후 배출하였다.

산화실험 후 형성된 표면 산화물의 미세조직과 성분의 분포등을 주사전자현미경, 광학전자현미경, XRD를 이용하여 분석하였다. 표면에 생성된 산화물을 조사하기 위해 X선 회절분석을 하였으며 분석시 Mo target를 사용하였고, 40kV, 30mA 및 주사 속도는 5/분의 조건에서 회절각(2θ)이 20-90°인 범위에서 검사하였으며, 회절선은 JCPDS를 이용하여 비교분석하였다.

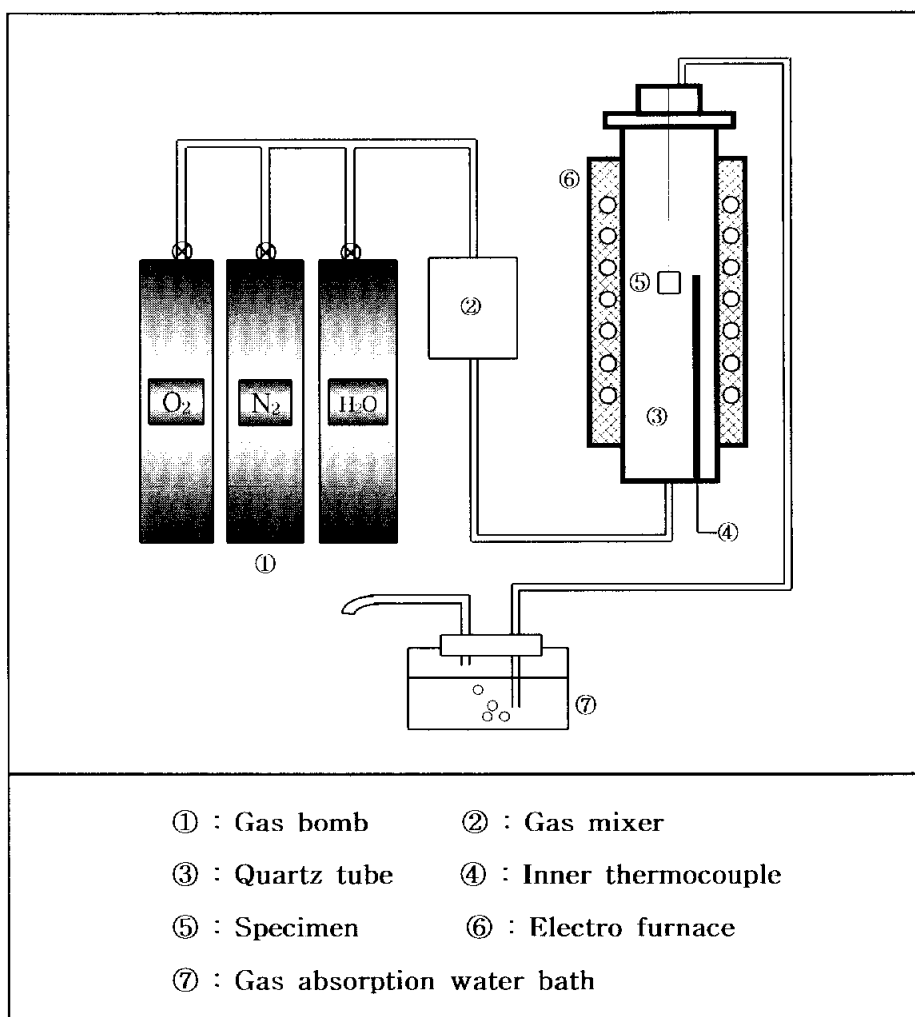


Fig. 3.3 Schematic diagram of isothermal oxidation experiment facilities

3.4 부식시험

정확하게 부식노출면적이 10mm^2 이 되도록 가공된 시편을 에폭시로 냉간 마운팅한 후 부식시험 장치에 부착시켜 양극분극시험을 행하였다.

먼저 자연전위의 측정은 시편을 1N 황산용액을 이용하여 각각 침지시킨 후, 부식 측정 시스템에서 분극시험 개시 전에 분극전위를 측정할 수 있는 기능을 이용하여 특정하였고, 분극곡선의 측정은 분극시험용 포텐셔스태트(Potentiostat)를 사용하여 시험편의 전위를 일정속도로 연속적으로 변화시켜 이에 수반되는 전류의 변화를 측정하는 동전위법으로 시험을 행하였다. 이때 기준전극으로는 포화카로멜전극(S.C.E)을, 보조전극으로 탄소봉을 사용하였다.

시험은 ASTM G5⁶⁾ 규정에 의거, 1N H_2SO_4 용액에서 약 1hr 침지시켜 시편이 시험용액 환경에서 안정화된 후 실시하였으며, 시험전위는 개로전위(O.C.P)의 -0.05V 에서 $+2.5\text{V}$ 까지, 주사속도(Scan rate)는 5mV/sec 로 하였다. 이들 시험결과는 각 시험편들간의 자연전위 및 양극분극 곡선 값을 비교하여 서로간의 내식 경향성을 비교하였다. 데이터 분석시 타펠 방식⁷⁾을 기본으로 하여 개발된 소프트웨어를 이용하였다.

4. 실험결과 및 고찰

4.1 고온산화

페라이트계 내열강의 고온 내식성은 고온에서 장시간 사용시 일어나는 미세조직의 변화가 재료에 첨가되는 합금원소의 종류, 첨가량 및 온도 등에 따라 크게 달라지게 된다. 따라서 본 실험에서는 많은 양의 W이 첨가된 10Cr의 페라이트 내열강에서 Co의 첨가 및 산화 온도에 따른 산화물 입자의 크기, 형상, 두께 및 분포상태 등을 조사하였다.

재료의 주사용 온도범위인 600℃, 700℃, 800℃에서 내고온산화 특성을 조사하기 위하여 대기 분위기에서 등온순환산화실험을 행하였으며, 600℃, 700℃의 수증기 분위기에서 등온순환산화실험을 행하여 그 결과를 Fig. 4.1, Fig. 4.2, Fig. 4.3에 각각 나타내었다. Co가 첨가되지 않은 시료 A는 600℃, 700℃에서는 10시간 동안 유지시 A시편의 산화량은 $1.0 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2$ 이며, 100시간 유지 시 약 $1.0 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2$ 의 무게 증가가 있었다. 800℃에서는 10시간 유지 시 시편의 산화량은 A시편은 $1.0 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2$, B시편은 $2.0 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2$ 이었으며 100시간 유지 시 A시편은 $2.0 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2$, B시편은 $6.0 \times 10^{-4} \text{mg/cm}^2$ 이었다. 600℃, 700℃에는 각각 A, B 시료 모두 초기 10시간동안, 각각 약간의 무게 증가를 나타낸 후 그 이후부터는 일정한 성장비를 나타내는 대수함수적인 거동을 나타내므로 600~700℃ 대기 분위기에서는 고온내식성을 가진다고 할 수 있다. 800℃에서는 약간의 무게증가 차이를 보이지만 40시간 이후로 일정한 성장비를 보는 대수함수적인 거동을 나타내므로, 800℃ 대기 분위기에서도 600℃, 700℃보다는 산화가 더 일어나지만 고온 내식성을 가진다고 할 수 있다.

수증기 분위기 600℃에서는 100시간 유지 후 시편의 산화량은 일정한 성장비를 보이면서 산화가 진행되었다. 처음 10시간 유지 시 시편의 산화량은 A 시편은 $1.56 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$, B시편은 $2.2 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$ 이었다. 100시간동안 유지 시 시편의 산화량은 A시편은 $6.89 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$, B시편은 $6.2 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$ 이었다. 초기 10시간까지는 B시편의 산화량이 많지만 시간이 지속됨으로써 B시편의 산화가 느리게 진행됨을 알 수 있다. 700℃에서는 10시간 유지 시 시편의 산화량은 A시편은 $5.7 \times 10^{-3} \text{mg/cm}^2$, B시편

은 $6.6 \times 10^{-3} \text{ mg/cm}^2$ 이었으며, 80시간 유지 시 산화량은 A시편은 $2.0 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$, B 시편은 $2.127 \times 10^{-2} \text{ mg/cm}^2$ 이었다. 수증기 분위기 경우는 600℃에서는 A, B 시편의 산화량은 크게 차이가 나지 않고, 10시간 이후부터는 거의 직선적인 성장을 나타낸다. 700℃에서는 두 시료의 산화량은 거의 일정한 차이를 보이면서 직선적인 성장을 나타내고 있으며, 700℃에서 A시료는 80시간이 경과된 후 산화물 박리현상이 발생되는 것을 볼 수 있었다. 600℃, 700℃ 수증기 분위기에서 B시료는 A시료보다 산화량이 더 적은 것으로 보아 Co가 첨가된 B시료가 A시료보다 고온내식성을 가진다고 할 수 있다.

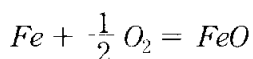
Fig. 4.4, Fig. 4.5, Fig. 4.6, Fig. 4.7은 600℃, 700℃, 800℃에서 100시간 동안 공기 중에서 등온순환산화실험한 시편의 표면조직을 각각 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 600℃에서는 A시료의 경우에는 산화물 입자가 많이 보이지 않지만, 700℃에서는 산화물 입자들이 약간의 형상을 가지면서 생성되어 있는 것을 볼 수 있다. 800℃에서는 산화물 입자들이 비교적 둥근 것이 생성되어 있는 것을 볼 수 있다. 반면 Co가 첨가된 B시료의 경우에는 700℃까지는 600℃에서 생성된 산화물과 거의 유사한 형태의 산화물이 형성되지만 800℃에서는 A시료보다는 큰 산화물 입자들이 많이 생성되어 있는 것을 볼 수 있다. 시편 전체적으로 보았을 때는 A, B 시료 모두 비교적 균일한 산화물 입자들이 관찰되어 900℃이상에서 발생할 수 있는 산화막 두께증가에 따른 내부응력의 증가로 인해 일어나는 산화물 박리현상은 일어나지 않았다. 일반적으로 Fe-Cr 합금에서 시료 표면의 산화막의 성장은 결정입계를 따라 일어나는 산소의 내부확산이 주로 지배하고 Cr이나 Fe의 외부확산도 일부 기여하는데, 산화물의 결정입계를 따라 산소의 내부확산뿐만 아니라 Fe나 Cr의 외부확산도 상당히 일어날 경우 산화물/모재 계면에서만 아니라 산화물 내의 결정입계 근처에서도 새로운 산화물이 생성되게 된다. 이렇게 입계 근처에서 생성되는 새로운 산화물은 산화물 층 내에 압축응력을 발생시키므로 산화물 층은 응력을 완화하기 위해 소성변형을 일으켜 소용돌이 형태를 나타내게 되며, 이러한 소용돌이 형태의 산화피막이 형성되면 산화 특성에는 좋지 않은 영향을 미친다고 보고되고 있다. 본 실험에서는 이런 형태의 피막은 관찰되지 않았다⁹⁾.

Fig. 4.8, Fig. 4.9, Fig. 4.10, Fig. 4.11은 수증기 분위기에서 100시간 동안 등온순환

산화실험한 시편의 표면조직을 각각 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 600℃에서 A 시료는 최초 10시간 동안은 작은 구상의 산화물 입자들이 작은 띠 형태로 모여 있는 것을 관찰할 수 있고, 작은 구상의 산화물 입자들은 계속적으로 성장하여 100시간 후 큰 구상의 산화물 입자들을 형성하는 것을 볼 수 있다. B시료는 최초 10시간까지는 뚜렷한 형태의 산화물 입자들을 형성하지 않은 것을 볼 수 있고, 시간이 경과될수록 산화물 입자들은 괴상의 모양을 띠면서 성장하는 것을 볼 수 있다. 700℃에서 A, B시료는 600℃에서와 마찬가지로 작은 산화물 입자들이 다각형으로 모여 있는 것을 관찰할 수 있다. 시간이 지날수록 산화물 입자들은 성장하고, 작은 산화물 입자들은 계속해서 성장해 나가는 것을 볼 수 있다. 600℃, 700℃에서 Co가 첨가되지 않은 시료B가 산화물 입자들이 작고, 더 치밀하게 생성되는 것으로 보아 Co가 첨가된 시료가 고온 내산화성이 우수하다고 사료된다.

Fig. 4.12, Fig. 4.13, Fig. 4.14, Fig. 4.15는 A, B시료를 600℃, 700℃의 수증기 분위기에서 각각 10, 50, 100 시간동안 유지한 시료의 단면 사진을 나타내었다. 600℃에서 100시간 동안 유지한 시료의 산화층 두께는 A시료가 약 25 μm , B시료는 약 15 μm 이었다. 700℃에서 100시간 동안 유지한 시료의 산화층 두께는 A시료가 약 60 μm , B시료는 약 100 μm 으로 나타났다. 이것은 앞에서 언급한 산화표면 산화물들의 크기와 형성된 산화물들간의 조밀성에 영향을 받아 Co가 첨가된 시료 B보다 Co가 첨가되지 않은 시료 A가 산화물들이 더욱 잘 생성되게 하는 것으로 사료된다.

700℃에서 등온실험한 시편의 표면 X선 회절분석 결과를 Fig. 4.15에 나타내었다. X선 회절분석결과를 보면 표면의 산화물은 모두 Cr_2O_3 이다. 기지 조직인 Fe의 산화물이 생성되지 않은 것은 열역학적인 측면에서 검토될 수 있는데, 대기 중 1기압일 경우 열역학적 data를 사용하여¹⁰⁾ FeO가 생성될 수 있는 P_{O_2} 를 구해보면



$$\Delta G_T^\circ = a + bT \log T + CT$$

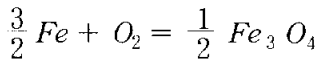
$$-528,860(J) + 129.46 T = -409368.42(J/mol) \quad (4.1)$$

$$\Delta G = -19.15 T \log \frac{a_{FeO}}{a_{Fe} P_{O_2}^{1/2}} \quad (4.2)$$

식(4.1)과 식(4.2)를 정리하면

$$\log P_{O_2} = -46.32 \quad \text{이므로} \quad P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-46} \quad \text{이 된다.}$$

이와 같이 해서 Fe_3O_4 , Cr_2O_3 에 관해서도 계산하면

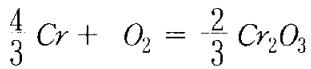


$$-547,830(J) + 151.17 T = -408300.09(J/mol) \quad (4.3)$$

$$\Delta G_T^o = -19.15 T \log \frac{a_{Fe_3O_4}^{1/2}}{a_{Fe}^{3/2} P_{O_2}} \quad (\log \text{alithmic}) \quad (4.4)$$

$$\therefore P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-23}$$

이 고



$$-747,100(J) + 170.92 T = -589340.84(J/mol) \quad (4.5)$$

$$\Delta G = -19.15 T \log \frac{a_{Cr_2O_3}^{2/3}}{a_{Cr}^{4/3} P_{O_2}} \quad (4.6)$$

$$\therefore P_{O_2} = 1.0 \times 10^{-50}$$

이 되므로 열역학적인 측면에서는 Fe보다 Cr의 환원도가 크며 FeO나 Fe₃O₄같은 Fe 산화물의 자유에너지값이 Cr₂O₃보다 크고, 산소분압 또한 Cr₂O₃가 작기 때문에 열역학적으로 준안정한 Cr₂O₃의 생성이 다른 산화물이 생성되는 것보다 용이할 것으로 사
 료된다. 본 실험에서 사용된 600℃~800℃의 온도범위에서는 내부 산화온도가 낮아서 핵생성과 성장이 억제되어 모재 표면에서만 미세한 Cr₂O₃ 입자들로 이루어진 얇은 산
 화물 층이 관찰되었다.

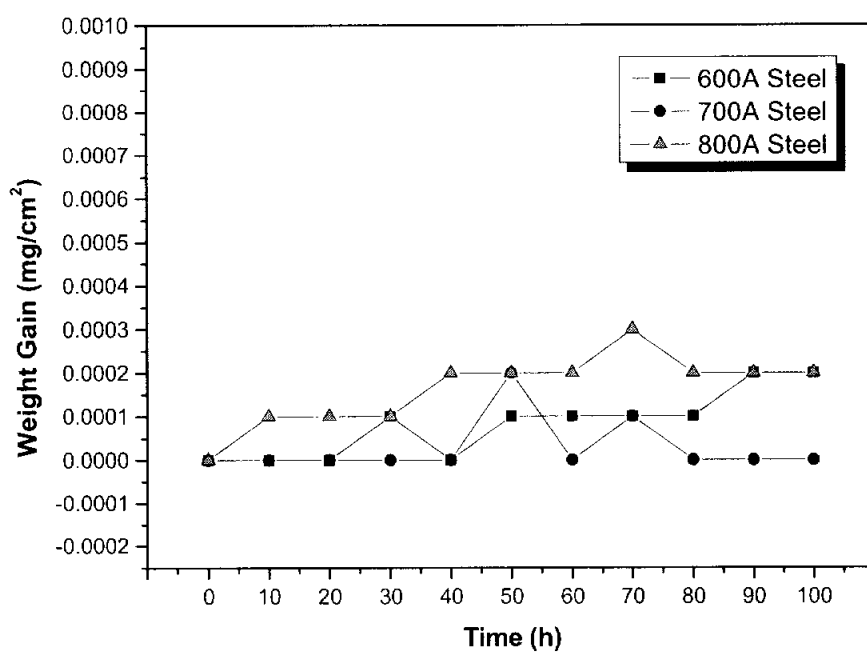


Fig. 4.1 Isothermal oxidation behavior of 10Cr-6W ferritic heat-resistance steel at 600°C, 700°C, 800°C for 100h

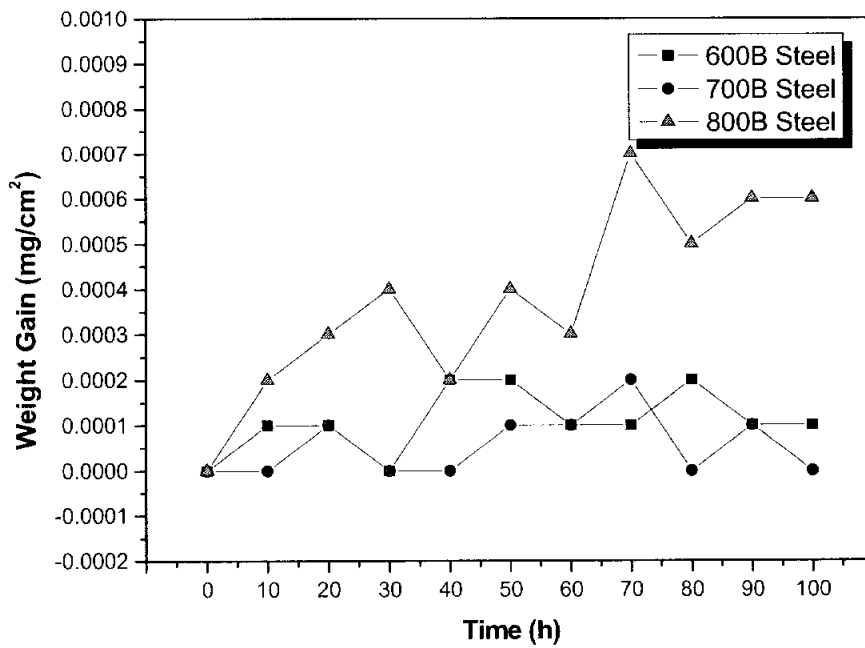


Fig. 4.2 Isothermal oxidation behavior of 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steel at 600°C, 700°C, 800°C for 100h

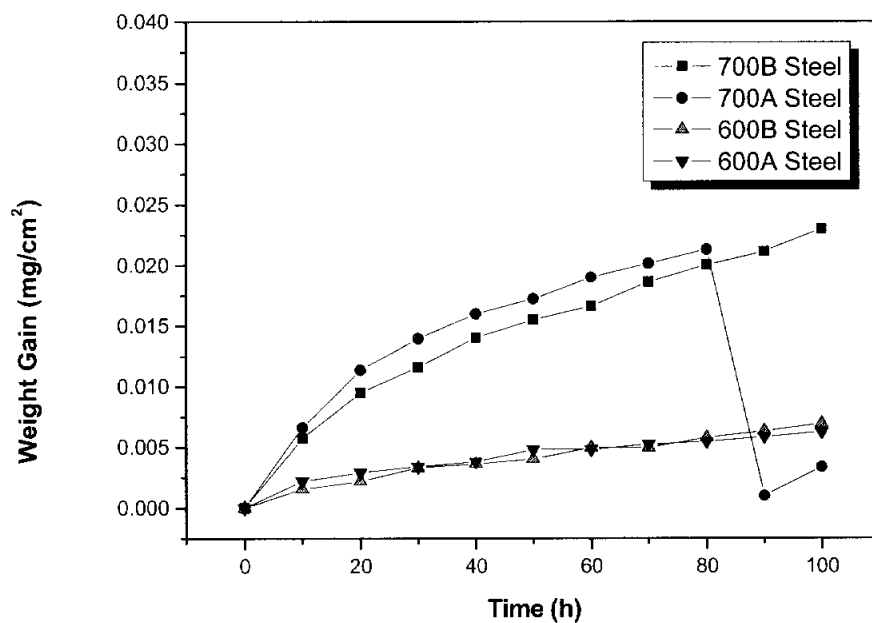
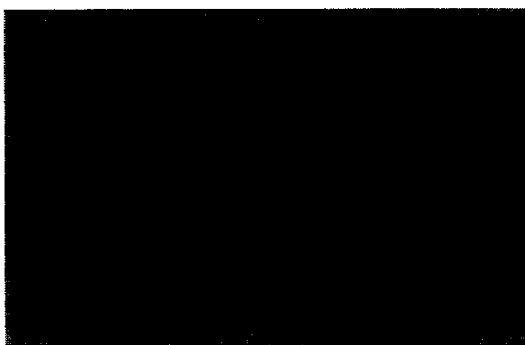
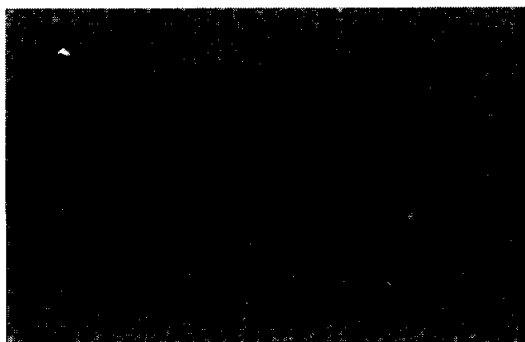


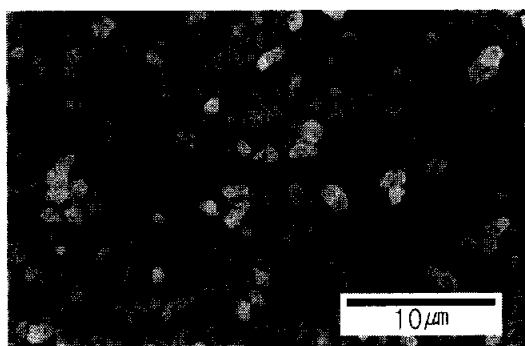
Fig. 4.3 Isothermal oxidation behavior of 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steel at 600, 700°C for 100h in vapour



(a)

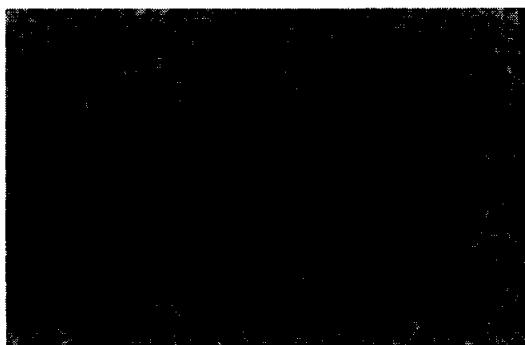


(b)



(c)

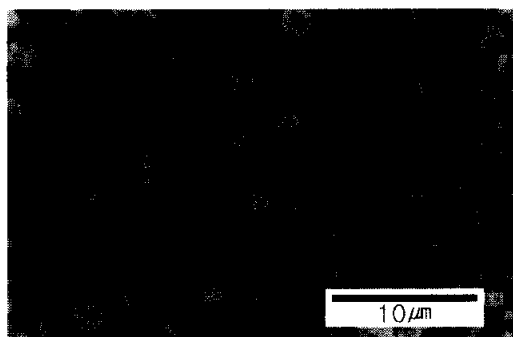
Fig. 4.4 Surface morphology of 10Cr-6W ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 600℃, 700℃, 800℃ for 50h



(a)

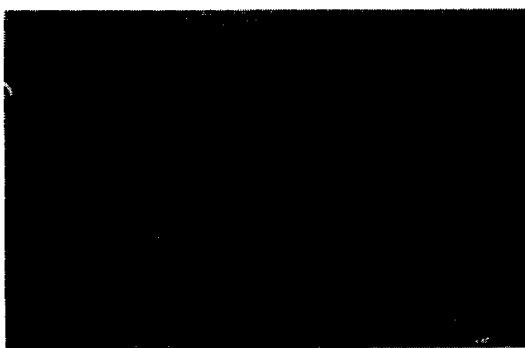


(b)

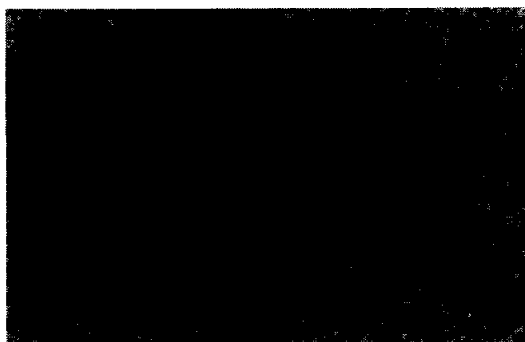


(c)

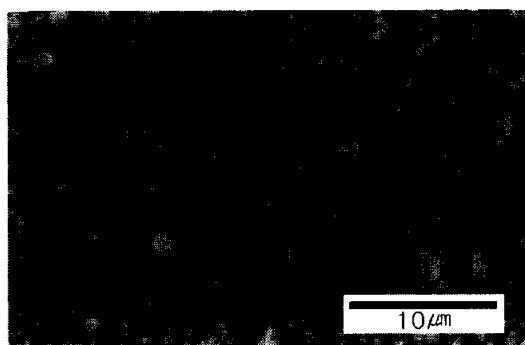
Fig. 4.5 Surface morphology of 10Cr-6W ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100h



(a)

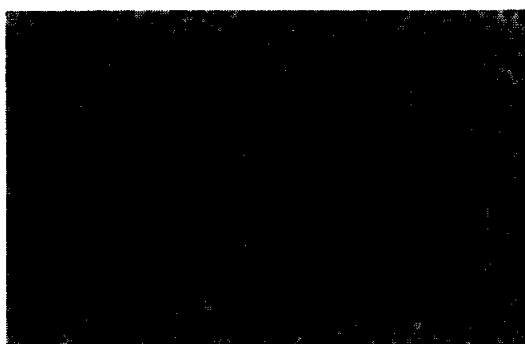


(b)



(c)

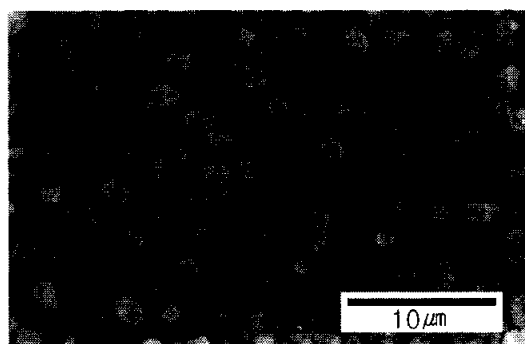
Fig. 4.6 Surface morphology of 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 600℃, 700℃, 800℃ for 50h



(a)

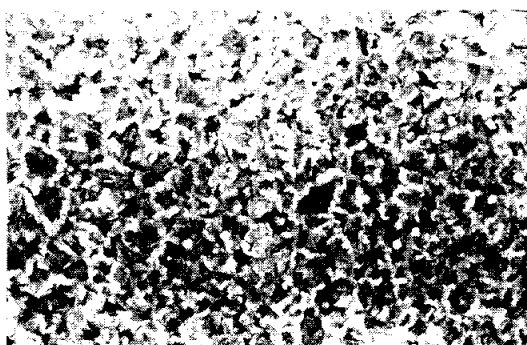


(b)

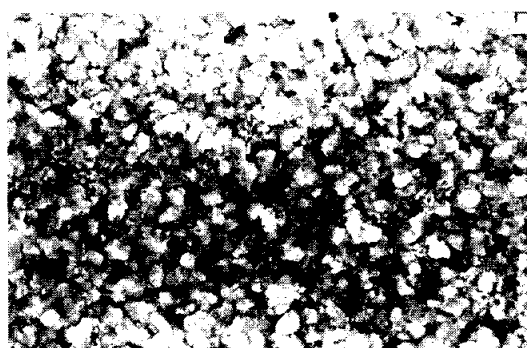


(c)

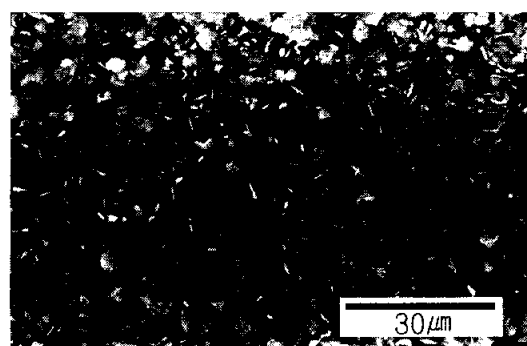
Fig. 4.7 Surface morphology of 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 600℃, 700℃, 800℃ for 100h



(a)

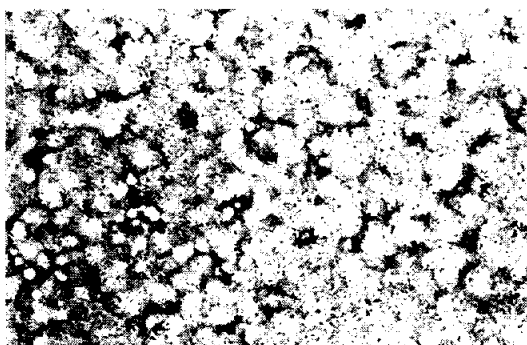


(b)

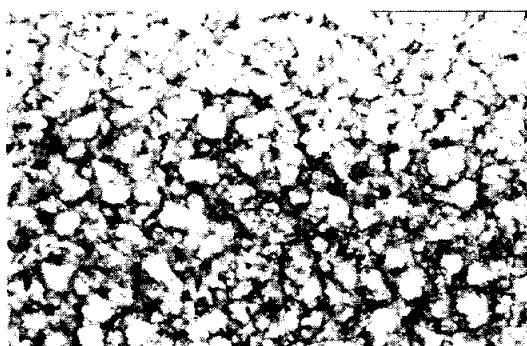


(c)

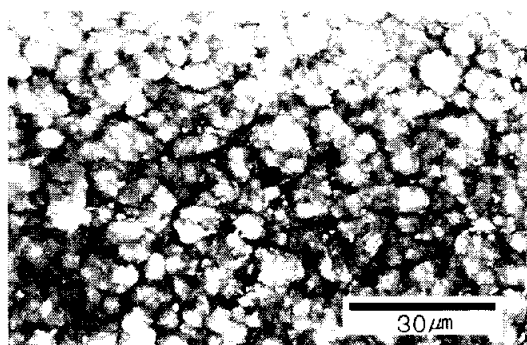
Fig. 4.8 Surface morphology of 10Cr-6W ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 600°C for 10, 50, 100h in vapour atmosphere



(a)

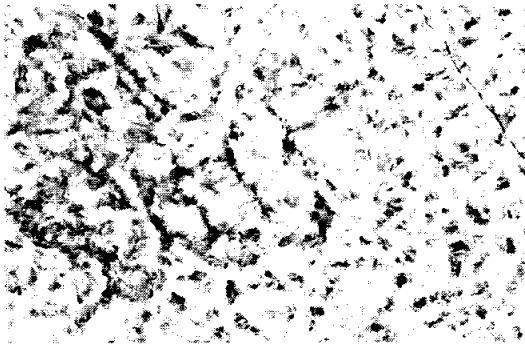


(b)

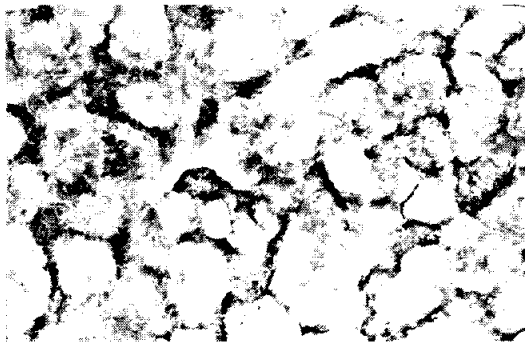


(c)

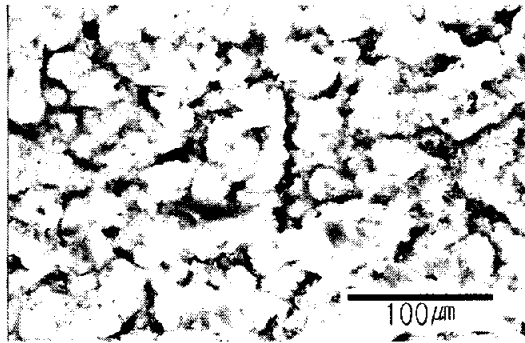
Fig. 4.9 Surface morphology of 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 600°C for 10, 50, 100h in vapour atmospher



(a)

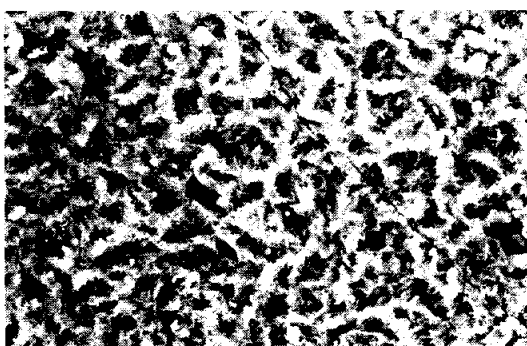


(b)

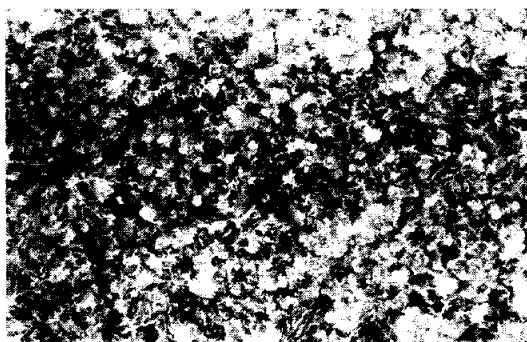


(c)

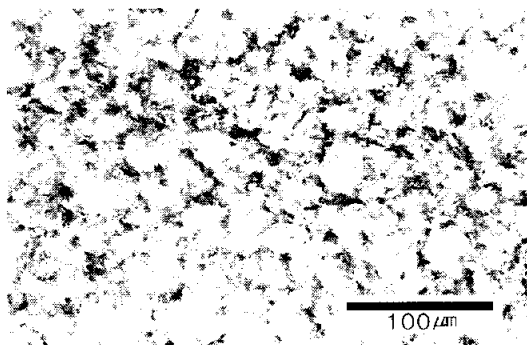
Fig. 4.10 Surface morphology of 10Cr-6W ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 700°C for 10, 50, 100h in vapour atmosphere



(a)

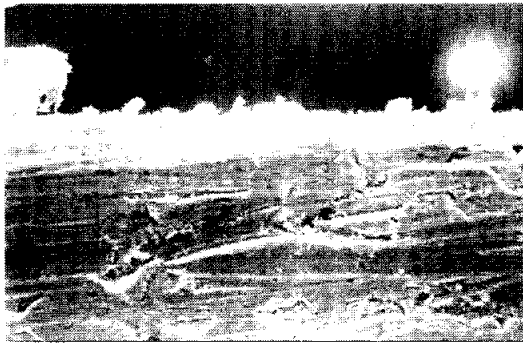


(b)

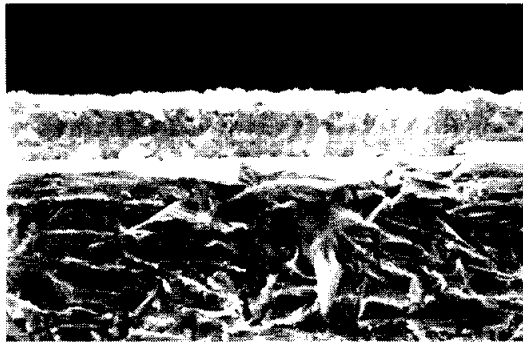


(c)

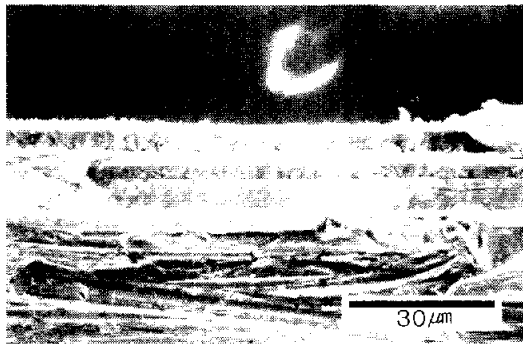
Fig. 4.11 Surface morphology of 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 700°C for 10, 50, 100h in vapour atmosphere



(a)



(b)

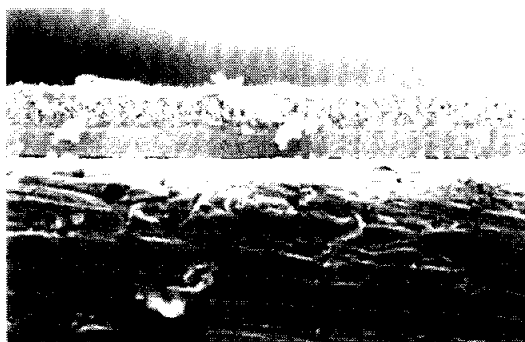


(c)

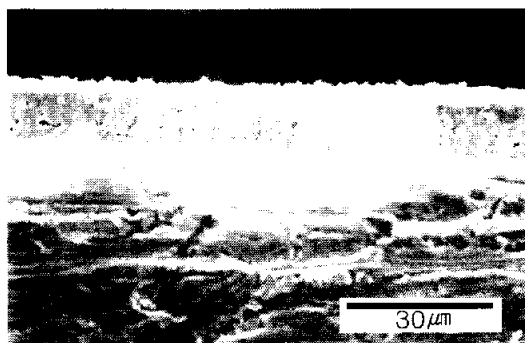
Fig. 4.12 Cross section of scale formed on 10Cr-6W ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 600°C for 10, 50, 100h in vapour atmosphere



(a)

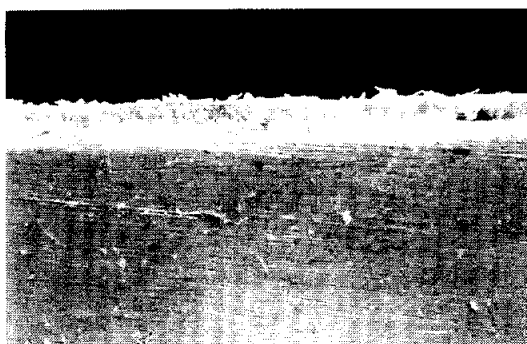


(b)



(a)

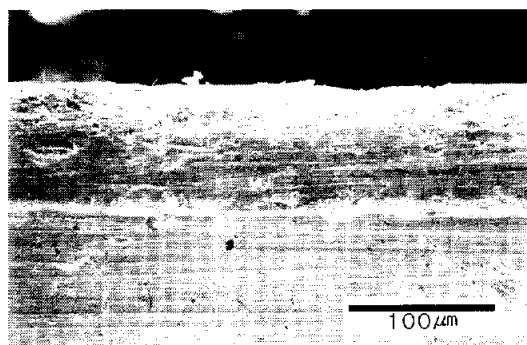
Fig.4.13 Cross section of scale formed on 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 600°C for 10, 50, 100h in vapour atmosphere



(a)

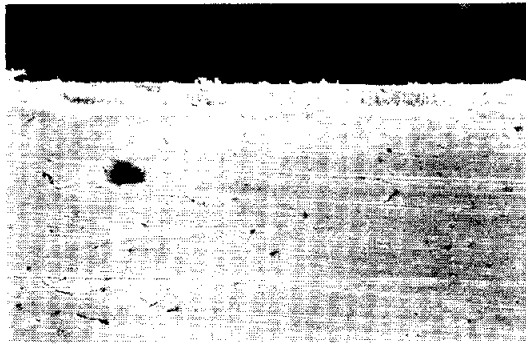


(b)

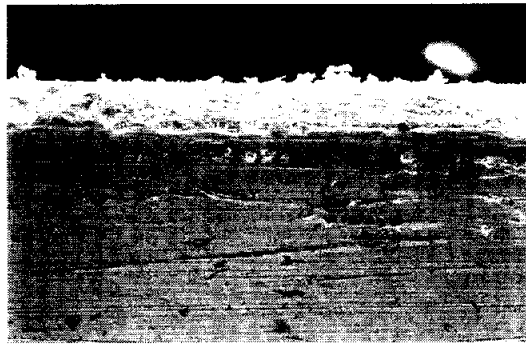


(c)

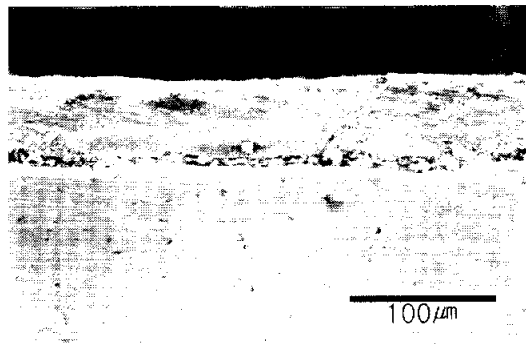
Fig. 4.14 Cross section of scale formed on 10Cr-6W ferritic heat-resistance steel in isothermal oxidized at 700°C for 10, 50, 100h in vapour atmosphere



(a)



(b)



(c)

Fig. 4.15 Cross section of scale formed on 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steels in isothermal oxidized at 700°C for 10, 50, 100h in vapour atmosphere

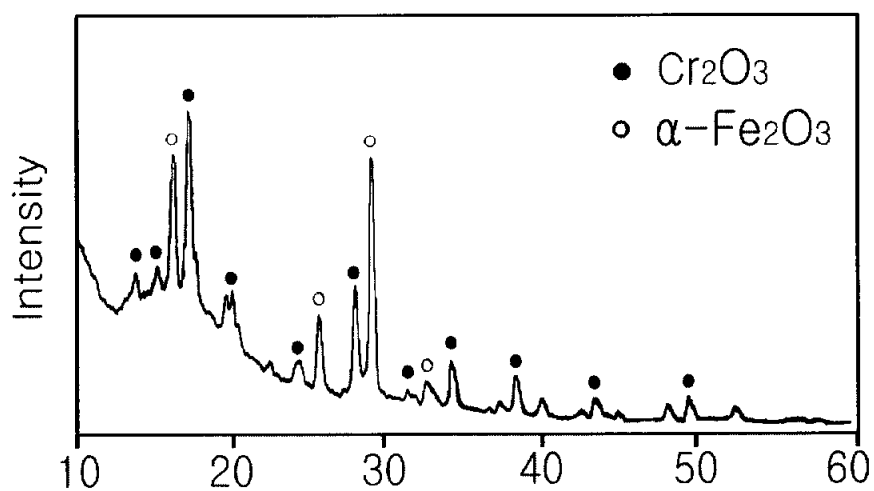


Fig. 4.16 X-ray diffraction patterns from the oxidation scales of surface formed on containing 10Cr-6W ferritic heat-resistance steel at 700°C for 100h

4.2 양극분극곡선에 의한 내식특성

Fig. 4.17, Fig. 4.18은 A, B 두 시료의 양극분극곡선을 조합하여 나타낸 것이다. 분극곡선에서 알 수 있듯이 두 시료 모두 거의 유사한 경향을 나타내고 있으며, 0.5(V/sec) 부근에서 뚜렷한 부동태 거동을 보이고 있다. 속도론적 측면에서 살펴보면 Co를 첨가하지 않은 시료의 부식전류밀도가 높아 일단 부식이 발생하면 Co를 첨가한 시료에 비해 Co를 첨가하지 않은 시료가 훨씬 빠르게 부식하는 것을 알 수 있다.

이와 같이 Co를 첨가한 시료에서 내식 경향이 더 큰 이유는 첨가된 산화물 종류에 따른 기지조직의 형상에 따라 결정입계가 많은 쪽이 부식의 진행이 더욱 빨리 일어나기 때문으로 사료된다.

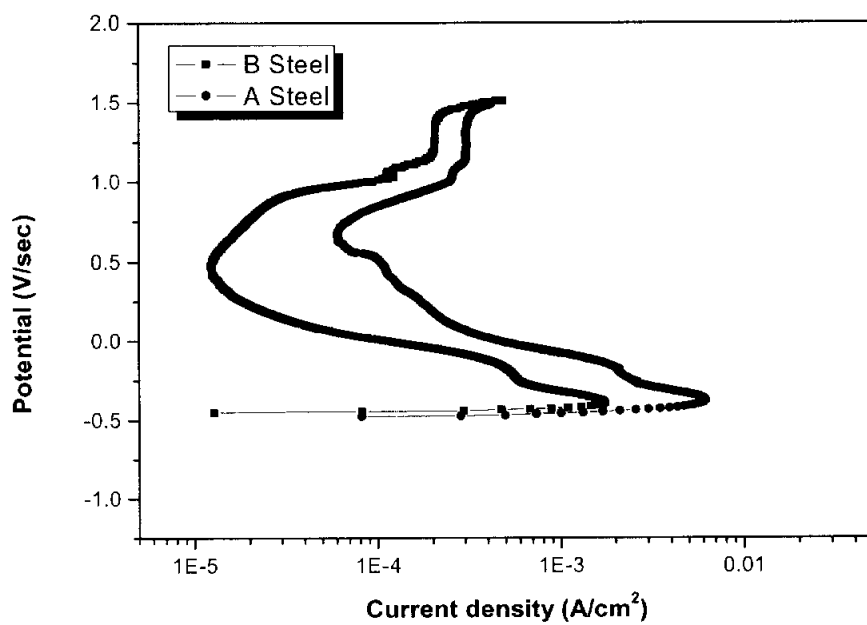


Fig. 4.17 Anodic polarization curves of 10Cr-6W and 10Cr-6W-3Co ferritic heat-resistance steels(1N H₂SO₄)

5. 결론

초초임계압 발전 플랜트용 내열강으로서 검토되고 있는 10Cr-6W 페라이트 내열강에서 Co의 첨가에 따른 고온산화 및 내식성을 조사한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 600~800℃ 공기 분위기에서의 고온 내식성은 두 시료 모두 우수하게 나타났으며, Co를 첨가한 시료의 산화증분이 약간 많게 나타났다. 이는 분산입자의 열적 안정성과 기지조직에 미치는 영향 때문이다.

2) 600~700℃ 수증기 분위기에서의 고온내식성은 Co를 첨가한 시료가 Co를 첨가하지 않은 시료보다 더 우수한 내식성을 나타냈다.

3) 산화피막은 모두 Cr_2O_3 로 이루어져 있었으며, 700℃ 수증기 분위기에서는 B시료가 80시간이 경과된 후 보호피막의 파괴되어 산화물 층의 박리 현상이 일어났다.

4) 1N H_2SO_4 용액에서 양극분극시험한 결과 두 시료 모두 전형적인 부동태 곡선을 나타내었으며, Co를 첨가한 시료의 내식성이 더 좋게 나타났다.

참고문헌

1. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, (1983)17
2. C.Wagner; Z.phys.Chem, B.21, (1932)25
3. B.A.Gordon, V.Nagarajan; Oxid.Met, 13(2), (1979)197
4. K.N.Strafford; Met.Rev.83, (1969)153
5. R. Baboian, Electrochemical techniques for corrosion engineering , NACE, (1986)81
6. ASTM, Standard Practice for Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Polarization Measurements, Annual Book of ASTM Standards G5, Vol. 03. 02, Americal Society for Testing and Materials, (1994)66
7. Demmy A. Jones, Principles And Prevention of Corrosion, Macmillian Pub. Comp., (1966)143
8. M.A.Miodownik, J.W.Martin and E.A.Little: Materials Sci. and Tech., 10 (1994)102
9. K.L. Luthra and C.L. Briant : Oxidation of Metals, 26 (1986) 397
10. Hitetsukinzokusciren, japan Inst. Metals, (1986)
11. S. Mrowec and T. Weber. Gas Corrosion of Metals, translated from the Polish, NTIS PB2830545, National Technical Information Service, Springfield, Va.,(1975)132
12. D.T.Hoelzer et al. Journal of Nuclear Materials 283-287 (2000)1306-1310
13. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, (1983) 110.
14. Druce D. Craig : Fundameatal Aspects of Corrosion Films in Corrosion Science, (1990)
15. Colombier, L. and J. Hochmann : Stainless and Heat-Resisting Steels, Edward

- Arnold, England, (1967)
16. Kofstad, P., High Temperature Oxidation of Metals, Wiley, New York, (1966)
 17. CAMP-ISIJ, vol. (1999), pp.490~499.
 18. CAMP-ISIJ, vol. (1999), pp.1398~1409.
 19. K.Sawada, M.Takeda, R. Isii, M. Yamaka, Y. Nagae, R. komine; materials Science and Engineering, A267, (1999), pp.19-25.
 20. F.ABE, H. ARAKI, and T.NODA; METALLURGICAL TRANSACTIONS A, vol.22A, (1991)
 21. L. M. Lundin; Scripta Materialia, vol.34, No5, (1996), pp.741~747.
 22. J. Cui, I. S. Kim, C. Y. Kang and K. Miyahara; ISIJ International, vol.41, No.4, (1995), p.368.
 23. K. Miyahara, J. H. Hwang and Y. Shimoide; Scripta Met, vol.32, No.12, (1995), p.1917.
 24. K. Miyahara, J. H. Hwang, Y. Shimoide, T.Iwamoto and Y. Hosoi; 일본공학회지, vol.59, No.5, (1995), p.73.
 25. 강창룡, 이종문, 이규현, 이문용, 성장현; 열처리공학회지. 제13권, 제 1호, (2000), p.27.
 26. Gaskell, d. R., Introduction to Metallurgical Thermodynamics, 2nd edition, McGraw-Hill, New York, (1981)
 27. Evans, U.R., The Corrosion and oxidation of Metals, Edward Arnold, London, (1960)
 28. J.L.Laidler and J.W.Bennett : Nucl. Eng. Intern., 25(1980) 31
 29. T.Lechtenberg : J. Nucl. Mater., 133(1985) 149

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 언제나 정성어린 지도와 격려를 해주신 이종문 지도교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 본 논문의 작성에 세심한 지도 및 심사를 해주신 강창룡 교수님, 오이식 교수님께도 진심으로 감사의 말씀을 드리겠습니다. 또한 학위과정 중 늘 깊은 관심과 지도를 해주신 김창규 교수님, 김한균 교수님, 정병호 교수님, 김무길 교수님, 김현주 교수님과 실험에 있어서 많은 실험에 도움 말씀을 주신 김효중 박사님과 이재식 박사님께도 깊은 감사의 말씀을 드립니다.

본 연구를 수행하는 동안 어려울 때 항상 같이 걱정해주고 도와주었던 나의 절친한 친구인 김태형, 정상훈, 김형태, 김희선, 김윤현, 윤현철, 강성진, 서우철에게도 깊은 감사를 드리고, 아울러 재학동안 같이 고생을 한 대학원 동기인 정상훈, 김성재, 이원희, 김웅진에게도 깊은 감사를 드립니다. 그리고 본 연구를 처음부터 끝까지 같이 해준 본 실험실의 이승대, 최영빈, 박찬정 학형을 비롯하여 급속공학과 후배들에게 깊은 감사를 드립니다.

끝으로 제가 이 논문을 마칠 때까지 언제나 사랑과 충고를 해 주신 부모님께 누구보다도 깊은 감사를 드리고, 힘들 때마다 도움을 주신 두분 형님과 형수님께 감사를 드립니다. 또한 대학원 생활동안 같이 걱정해주고 격려해준 사랑하는 송은미양과 가족들에게 감사를 드리며, 이 작은 결실이 있기까지 작은 도움을 주신 모든 분들에게 감사를 드립니다.