

工學碩士 學位論文

22Cr-15Ni-5W 슈퍼 오스테나이트系 스테인리스鋼의
高溫酸化 및 耐蝕성에 미치는 結晶粒 크기의 影響

指導教授 李 鍾 文

이 論文은 工學碩士 學位論文으로 提出함



2005年 2月

釜慶大學校 大學院

金屬工學科

李 承 大

李承大의 工學碩士 學位論文을 認准함

2004年 12月

主 審 工學博士 姜 昌 龍



委 員 工學博士 金 武 吉



委 員 工學碩士 李 鍾 文



<목 차>

목 차	i
Abstract	iii
1. 서 론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 고온산화반응	3
2.1.1 고온산화반응의 열역학	3
2.1.2 산화물 결합구조와 산화기구와의 관계	4
2.1.3 산화반응 속도론	4
2.2 결정립계	7
2.2.1 결정립계에 의한 강화	7
2.2.2 기계적 성질에 미치는 결정립 크기의 영향	7
2.2.3 결정립계 부식	8
2.3 분극	9
2.4 부동태 피막 특성에 미치는 합금원소의 영향	11
2.4.1 W	11
2.4.2 Cr	12
3. 실험방법	14
3.1 합금제작	14
3.2 고온열처리	14
3.3 등온산화실험	14
3.4 산화물의 미세조직관찰 및 XRD 분석	19
3.5 분극실험	19

4. 실험결과 및 고찰	21
4.1 미세조직관찰과 결정립 크기 측정	21
4.2 고온산화실험에 의한 내산화 특성	23
4.2.1 산화량 분석	23
4.2.2 산화 표면과 산화층 단면의 SEM 관찰 및 EDS 분석	26
4.3 XRD	34
4.4 분극곡선에 의한 내식 특성	37
5. 결 론	41
참 고 문 헌	42
감사의 글	44

Effect of Grain Size on Corrosion Resistance and High Temperature Oxidation Behavior
of 22Cr-15Ni-5W Super Austenitic Stainless Steels

Seung Dae Lee

*Department of Metallurgical Engineering, The Graduate School,
Pukyong National University*

Abstract

The result of a study on effect of grain size on corrosion resistance and high temperature oxidation behavior of 22Cr-15Ni-5W super austenitic stainless steels for desulfurization equipment in a heat power station was obtained conclusions which are as below.

- 1) The result of the high temperature heat treatment for 30 minutes at 1050°C, for 10 hour at 1250°C and for 20 hour at 1250°C was obtained austenite single phase structure which has each 2 μ m, 6 μ m, 10 μ m grain size.
- 2) In the result of the high temperature oxidation test, oxidation rate was increased as the temperature increased from 600°C to 800°C. In vapor, oxidation rate was faster than that in air. Because the vapor was inhibited nucleation of Cr₂O₃ film.
- 3) The high temperature oxidation resistance at 600°C ~ 800°C was excellent from all specimens and specimen of the smallest grain size was the most excellent. Because increasing of diffusion course through the grain-boundary was promoted nucleation and growth of Cr₂O₃ film.
- 4) The result of SEM, EDS and XRD for specimens was not observed internal oxide film which showed to break of protective film. Oxide film was almost Cr₂O₃.
- 5) In the result of polarization test in the 0.5M H₂SO₄ solution, the typical passive state curves was showed from all specimens. Corrosion resistance of the specimen which has the largest grain size was most excellent.

1. 서 론

국내 화력발전소에 대한 환경규제가 엄격하게 요구됨에 따라 탈황설비 설치의 의무화가 모든 화력발전소에 단계적으로 적용되고 있다. 이러한 탈황설비는 대표적으로 wet limestone SO_2 scrubber 시스템에 의해 제거되는 데, 이러한 사용 환경은 낮은 pH, 높은 Cl 농도 그리고 높은 온도와 마모 등이다. 그러므로 이러한 환경에서 사용되는 적정재료는 공식 및 마모에 대한 저항성과 높은 압력과 하중 하에서 일어나기 쉬운 응력부식균열에 대한 저항성이 우수한 소재이어야 한다. 탈황설비용 스테인리스강으로는 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강이 내식성과 경제성이 우수하므로 wet-dry zone이나 소구경 pipe, slurry pump부위에 많이 적용되고 있다.

슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강(Super Austenitic Stainless Steel)은 1960년대 International Nickel Company에 의해 틸부식(crevice corrosion) 저항성을 향상시켜 해수용 와이어 로프용으로 개발된 IN-748($\text{Fe}-27\%\text{Ni}-20\%\text{Cr}-8.5\%\text{Mo}$)강¹⁾으로부터 유래된 합금이다. 현재 Mo함량을 6%로 낮추고 20~25%의 Cr과 Ni을 함유하며, 내식성 향상에 효과적인 질소를 약 0.2~0.3% 정도 첨가한 254SMo, 6XN, 1925hMo 등의 강종들이 해수용 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강으로 개발되어 사용되고 있다²⁾. 이러한 고합금 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강의 경우 다른 내식용 합금에 비해 내식성은 매우 우수하다고 보고되고 있으나, 고온에서 장시간 사용될 경우 강내의 높은 Cr, Mo 함량 때문에 다양한 종류의 탄화물 및 금속간화합물이 형성되는 것으로 알려져 있다^{2),3)}.

일반적으로 오스테나이트계 스테인리스강을 고온에서 장시간 유지할 경우 기지인 오스테나이트가 분해되어 M_7C_3 , M_{23}C_6 , M_6C , MC 등 다양한 종류의 탄화물과 함께 σ (sigma), χ (chi), Laves(η) 등 이차상의 금속간화합물이 형성되어 재료의 기계적 특성 및 내식성에 나쁜 영향을 미친다^{4)~6)}. 그러나 이러한 고온석출거동은 오스테나이트계 스테인리스강의 가장 중요한 특성 중의 하나이지만 강의 합금조성, 시효 전의 변형량 그리고 시효온도 및 시간에 따라 석출상 및 석출거동이 매우 다양하게 나타나므로^{4)~7)}, 실제 사용조건에서의 정확한 석출거동을 규명하는 것은 매우 중요하다.

σ (sigma)상과 같은 이차상들이 나타나는 것은 재료의 내식성을 증가시키기 위해

첨가되는 Mo에 의해 석출이 조장된다. 기존의 연구결과에서 W의 첨가는 이러한 이차상의 석출을 지연시키는 것으로 발표되고 있다. 또한 W의 첨가는 염화물 분위기에서 내식성 향상에도 상당히 기여를 하는 것으로 알려져 있어 기존 Mo의 일부 또는 전부를 W로 대체하고자 하는 많은 연구가 활발히 진행되고 있다. 700℃ 이하의 저온 영역에서는 Mo에서 W로의 대체에 따른 강도 변화가 거의 없지만, 이보다 고온에서 장시간이 되면 W의 양이 증가할수록 강도가 높아지는 데, 그 이유로서는 W가 첨가되면 W가 입계를 따라 연속적으로 라베스 상으로 석출하는 데 기인되는 입계강화에 의해 파단강도가 높아지기 때문이라고 알려져 있다^{8)~15)}. 또한 W의 첨가량이 증가하면 시효처리시 라베스 상의 석출이 촉진되고, 특히 923K부근에서는 라베스 상의 석출량이 현저하게 증가한다고 알려져 있다.

한편 결정립계는 인접하는 금속 결정 사이의 경계 지역으로서, 결정립 크기에 의존하고 있는 데, 결정립이 클수록 입계의 면적은 감소하게 된다. 기계적 성질에 미치는 결정립 크기의 영향은 Hall-Petch의 실험식으로 널리 알려져 있다^{16),17)}. 그러나 부식 특성에 미치는 영향에 대해서는 그 효과가 작은 것으로 알려져 있고¹⁸⁾, 결정립 미세화를 통한 여러 성질의 변화에 대한 연구는 많이 행해지고 있으나 결정립 성장에 대한 연구는 그리 많지 않은 실정이다.

따라서 본 연구에서는 22Cr-15Ni-5W 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 열처리에 따른 결정립 성장이 고온산화 및 내식성에 미치는 영향에 대하여 연구하였다.

2. 이론적 배경

2.1 고온산화반응

2.1.1 고온산화반응의 열역학

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



식(2.1)와 식(2.2)을 더하면



로 나타낼 수 있다.

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

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

$$\Delta G^\circ = -RT \ln Kp \quad (2.5)$$

여기서 R 은 기체상수, T 는 절대온도이다.

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

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

산화물의 자유에너지(ΔG°) 변화를 알게 되면 주어진 온도에서 평형분해압이 결정

된다. 금속과 산소의 친화력은 Fig. 2.1의 Ellingham 도표로써 나타낼 수 있는 데, 온도변화에 따른 산화물 형성의 표준 자유에너지를 도표로 나타낸 것이다¹⁹⁾. 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 Ellingham 도표에서 산소에 대한 친화력이 높기 때문이다. 여기에서 산화층의 성장은 산화물 결정구조에 의해 결정되는 데, NiO, CoO, FeO 등의 산화물 결정구조는 NaCl 구조로 간주된다.

양이온 결함(Cation Defect) 산화물의 경우 양이온 격자점에 양이온 공공(vacancy)들을 가지고 있고, 산화물들의 양이온 공공이 높으면 산화물의 성장속도가 빨라진다. 예를 들면 Fe산화물들은 고온에서 NiO의 산화물 막의 생성보다 더 빠르다. 그 이유는 FeO는 NiO보다 양이온 공공들이 더 많이 함유되어 있으므로 단상산화물인 NiO보다 산화물 생성이 더 빠르기 때문이다. CoO는 중간의 속도를 유지하므로 $\text{FeO} > \text{CoO} > \text{NiO}$ 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 법칙으로써는 선형적 성장, 포물선적 성장 및 대수함수적 성장 등이 있으며, 이 성장 법칙을

단순 형태의 식으로 나타내면 아래와 같다.

$$linear : W = kt + C$$

$$parabolic : W_2 = kt + C$$

$$logarithmic : W = k \cdot \log t + C$$

위 식에서 k 는 반응속도상수, t 는 시간, W 는 무게증가이며, C 는 반응초기 무게증가상수이다²⁰⁾.

Fig. 2.2에 도시한 산화물 성장곡선에서 선형 성장은 매우 비보호적인 산화물 성장으로서 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 공격자점확산 또는 격자간확산기구에 의해 율속되어지는 반응기구이다. Wagner²¹⁾에 의하면 포물선형 반응속도상수(Kp)는 부식층 표면과 합금계면 사이의 산소분압 차이의 함수라고 하였다^{22),23)}.

logarithmic 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.

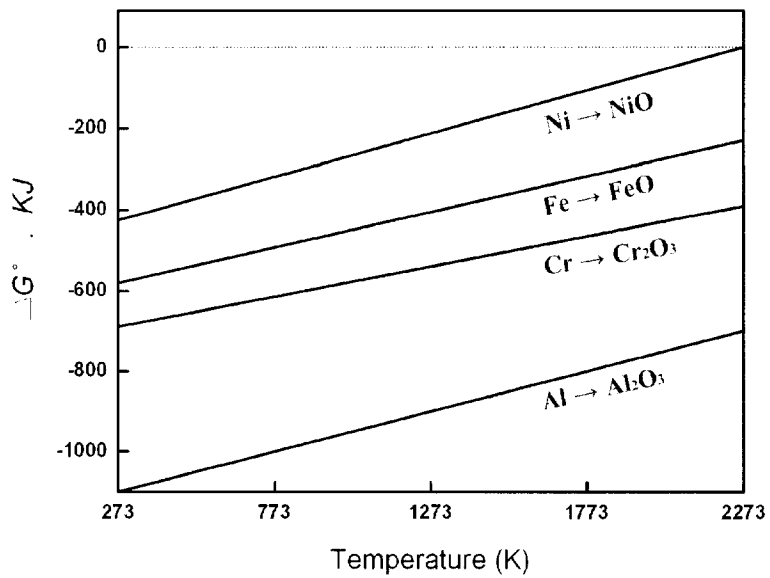


Fig. 2.1 Schematic diagram showing standard free energy change for certain metal oxides as a function of temperature

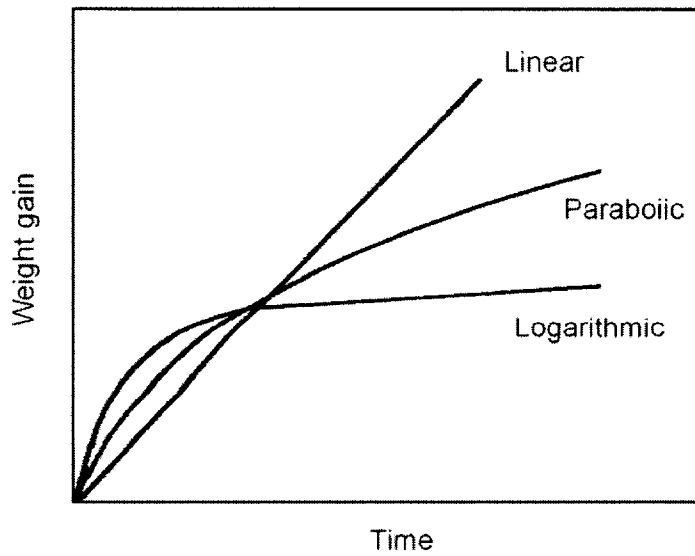


Fig. 2.2 Schematic oxidation rate curves

2.2 결정립계

2.2.1 결정립계에 따른 영향

결정립계는 인접하는 금속결정 사이의 경계 지역으로서 순수한 금속에서는 이 지역의 높은 에너지에도 불구하고 활성도가 그리 크지 않으나 입계에서 조성이 불균일하게 되면 부식의 측면에서 중요한 지점이 된다. 예를 들면, 예민화된 스테인리스강의 입계 부식이나 입계 균열, 그리고 공식에 대한 핵생성 등을 생각할 수 있으며, 이는 입계와 인접 결정 간의 갈바닉 전지를 형성하기도 한다. 그런데 이러한 입계는 결정립 크기에 의존하고 있는 데, 결정립이 클수록 입계의 면적은 감소하게 된다. 또한 결정립의 크기는 용접이나 열처리 등으로 인한 재결정에 의해서 성장하기도 한다. 기계적 성질에 미치는 결정립 크기의 영향은 Hall-Petch의 실험식으로 널리 알려져 있다^{16),17)}.

2.2.2 기계적 성질에 미치는 결정립 크기의 영향

일반적으로 다결정 재료에 있어서 결정립계 그 자체는 고유의 강도를 갖고 있지 않으며, 결정립계에 의한 강화는 결정립 내의 슬립을 상호 간섭함에 의해 일어난다고 알려져 있다. 따라서 결정립계가 많아질수록 즉 결정의 입도가 작아질수록 재료의 강도는 증가한다.

Hall과 Petch는 인장항복응력과 결정립 크기와의 사이에 다음과 같은 식이 성립함을 발견하였다.

$$\sigma_o = \sigma_i + k'D^{-\frac{1}{2}} \quad (2.8)$$

여기서 σ_o = 인장항복응력

σ_i = 입내에서 전위의 이동을 방해하는 마찰응력

k' = 결정립계의 상대적인 강화기여도를 나타내는 상수

D = 결정립의 직경

이 식을 Hall-Petch식이라 하는 데, 대부분의 결정질 재료의 항복강도는 결정립의 크기가 감소할수록 증가한다는 것을 나타내고 있다. 연성파괴가 일어날 때까지의 임의의 소성변형에서의 유동응력과 결정립의 크기 사이에도 Hall-Petch식이 성립하고, 취성파괴응력과 결정립의 크기 그리고 피로강도와 결정립의 크기에 도 이러한 관계가 성립한다.

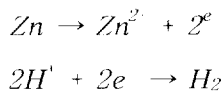
2.2.3 결정립계 부식

금속은 대부분의 환경에서 입계의 영향을 크게 받지 않는다. 즉 결정립계가 결정립에 비해서 반응성이 별로 크지 않기 때문에 부식이 균일하게 발생한다. 그러나 스테인리스강에서는 결정립계가 대단히 큰 반응성을 가지게 되어 입계가 선택적으로 부식된다. 이처럼 결정립계에서 또는 결정립계 부근에서 발생하는 국부적 부식을 입계부식이라 한다. 스테인리스강이 약 400~800℃의 온도로 가열되면 입계부식에 대단히 민감해지게 된다. 이러한 입계부식에 대한 가장 일반적인 이론은 입계영역에서의 Cr의 결핍이다. 일반탄소강에 Cr을 첨가하면 내식성이 크게 향상된다. 일반적으로 스테인리스강을 만드는 데는 12~13%의 Cr이 필요하다. 따라서 Cr의 첨가량이 이 이하로 내려가면 내식성도 상대적으로 감소한다.

400~800℃의 예민화 온도에서는 Cr_{23}C_6 가 사실상 불용성이 되고, C함량이 0.02% 이상이 되면 이러한 크롬탄화물이 고용체로부터 석출된다. 따라서 Cr이 고용체로부터 제거되어지며 그 결과 입계에 인접한 영역에서는 Cr함량이 매우 낮아지게 된다. 부식이 발생하는 영역은 입계가 아니며 입계에 인접한 영역이다. 즉 입계의 크롬탄화물은 부식이 되지 않으며 입계 근처의 Cr고갈영역이 내식성을 가질 수 있을 만큼 충분한 양의 Cr을 가지지 못하게 됨으로써 부식을 일으키게 된다. 입계 근처에 Cr고갈영역이 생성됨으로 인해서 조성이 다른 두 이종금속이 접촉해 있는 현상을 초래하게 된다. Cr고갈영역은 다른 영역에 비해서 내식성이 훨씬 적기 때문에 양극으로 작용하여 소위 소양극-대음극의 위험 현상을 초래하게 된다. 그리하여 Cr고갈영역은 크게 부식되고 결정립의 내부는 부식으로부터 보호된다.

2.3 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 축적시키는 데 충분히 빠르지 않다는 것이다. 이러한 음의 전위변화를 음극분극이라 부른다. 이와 유사하게 계면에서 해방된 금속내의 전자 부족은 양의 전위변화를 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 산화반응인 양극반응에 의하여 전위가 상승하여 두 전위가 같아지는 부식전위(E_{corr})에서 부식전류(i_{corr})의 속도로 양극부에서 부식이 진행된다. 이와 같은 양극과 음극 반응은 분리되지 않는 하나의 금속표면에서도 미시적인 재질차에 의해 발생하며, 철강의 전해질 중에서의 자연부식도 이 과정을 통해 진행된다.

분극실험 방법에는 여러 가지가 있는 데, 그 중 대표적인 세 가지 방법은 (1)양극분극법, (2)음극 분극법, (3)사이클릭 분극법이다^{(24),(25)}.

이 중에서 본 연구에 사용된 분극실험에서는 외부에서 금속에 양극전류 및 음극전류를 부과하여 전류밀도와 전위에 관한 데이터, 즉 Fig. 2.3의 분극곡선을 구하고 이 곡선에서 부식밀도 및 분극저항을 측정하는 분극곡선에 의한 방법을 사용하였다.

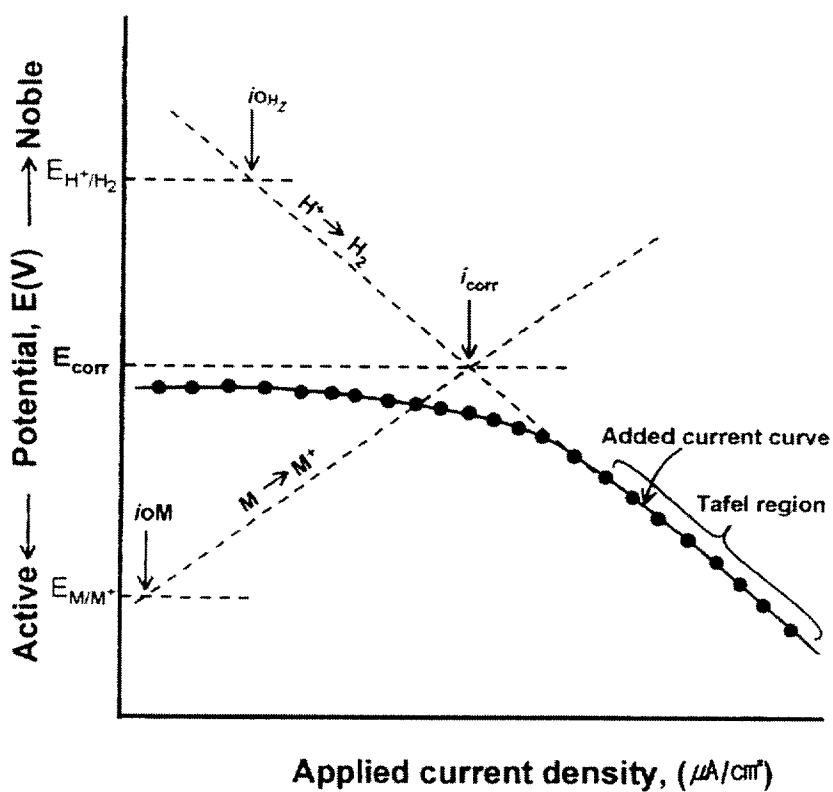


Fig. 2.3 Typical polarization diagram

2.4 부동태 피막 특성에 미치는 합금원소의 영향

2.4.1 W

금속 상태의 W는 Mo와 같이 매우 활성적으로 용해가 일어나지만 스테인리스강에 합금화되었을 때, 산이나 중성 용액에서 공식 저항성을 향상시키거나 부동태 영역을 넓히는 것으로 알려져 있다²⁶⁾. 이러한 사실은 W가 임계전류밀도 이상의 용해가 일어난 후, 부동태화를 촉진하여 부동태 피막의 특성을 강화시킨다고 볼 수 있다.

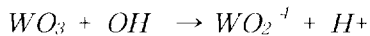
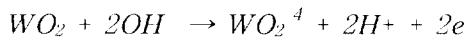
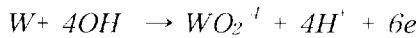
부동태 피막 내의 W는 +6으로 존재하는 것으로 알려져 있는 데, W의 용해와 흡착에 의해서 형성되는지 W의 산화에 의해서 존재하는지는 명확하지가 않다²⁷⁾. 먼저 직접적인 고상 반응에 의한 산화물 WO₃의 부동태피막 강화이론 측면에서 보면²⁶⁾,



와 같은 식으로 표현되어질 수 있다. 즉 W가 산성 용액 내에서 직접적으로 용출되어 물과 결합, WO₃를 형성하여 금속과 산화물간의 결합력을 증가시킨다. 따라서 이온이나 전자 이동의 장벽과 같은 역할을 함으로써 피막 내의 산화물 층을 안정화시키게 된다. WO₃에 의한 부동태 피막 강화효과는 산성인 용액 환경에서 강조되어지며, Fig. 2.4에 나타낸 Pourbaix Diagram에서 보았을 때 산 용액에서 안정한 산화물임을 알 수 있다²⁶⁾. 또한 WO₃가 산에 대해서 불용성이며 HF에서만 용해가 된다는 사실로부터도 잘 설명되어질 수 있다.

WO₄²⁻ 형성에 의한 내식성 향상 기구는 WO₄²⁻가 염기성 용액에서 용출되어져 나올 수 있으므로 산성 용액에서의 설명은 불가능하다고 할 수 있다. 또한 중성용액에서 WO₃형성 외에 Cr, Mo 산화물과의 상호반응에 의해서 금속기지과 산화물의 결합력 증대가 내식성 향상을 가져오는 원인으로 고려할 수도 있다²⁸⁾. W의 용해와 흡착에 의한 WO₄²⁻ 형성에 의한 금속이온 용해억제 측면에서 살펴보면, WO₃가 금속내의 O²⁻ 이온과 결합하여 WO₄²⁻가 되고, 크고 이동성이 적은 이온의 형성으로 인해서 부동태 피막 내의 양전하의 밀도를 낮추게 된다. 따라서 Fe³⁺, Cr³⁺이온의 이동이 감소되어 외부의 염화물 이온(Cl⁻) 같은 음이온의 침입을 막아주게 됨으로써 내식성

향상을 얻을 수 있다고 제안하였다²⁸⁾. 또한 WO_4^{2-} 형성은 용액 중에 다량의 OH 이온이 존재할 경우 고상반응에 의하여 W, WO_2 , 또는 WO_3 로부터 생성될 수도 있으며 반응식은 아래와 같다^{29)~31)}.



2.4.2 Cr

Cr 첨가의 목적은 내식성 향상이다. 스테인리스강에 있어서 내식성을 얻는 데 기본적으로 필요한 원소로서 용액 중에서 Cr_2O_3 과 같은 얇은 피막을 형성하여 부동태에 기여하는 것으로 알려져 있다^{32)~34)}. 그러나 Cr은 δ 페라이트를 형성시켜 가공성이나 내식성을 저하시킬 수 있으므로, Cr을 많이 첨가하기 위해서 C, N, Ni와 같은 오스테나이트 형성 원소가 동시에 첨가되어야 한다^{35)~37)}.

A. R. Brooks 등은 부동태 피막 내에 형성된 Cr수산화물은 Cr_2O_3 로 안정되어 부동태 피막 안쪽에서 금속이온의 용출을 억제하는 것으로 보고하고 있다²¹⁾. 6가 상태의 산화된 CrO_2^{2-} 는 부동태 피막 바깥에서 부식 억제제로 작용할 수 있는 데, 이러한 MO_2^{2-} 형태의 이온은 전자 받개(electron acceptor)로 작용하여, 피막 내의 금속 산화물의 결합력을 증가시킨다고 보고되고 있다. 또한 MO_2^{2-} 형태의 이온은 부동태 피막에서 소량만 존재하더라도 부식 억제제로서 역할을 다할 수 있다²⁸⁾. 이러한 고 Cr 함유의 부동태 피막 구성성분 중 CrO_2^{2-} 나 MoO_2^{2-} 와 같은 이온이 바깥쪽에서 부식 억제제로 작용을 할 경우, Cr 수산화물은 탈수반응을 통해서 Cr_2O_3 가 안정화되어 $Cr_2O_3 / Cr(OH)_3$ 의 비율이 증가하고, 부동태 피막의 두께도 얇아지는 것으로 보고되고 있다^{31),33)}.

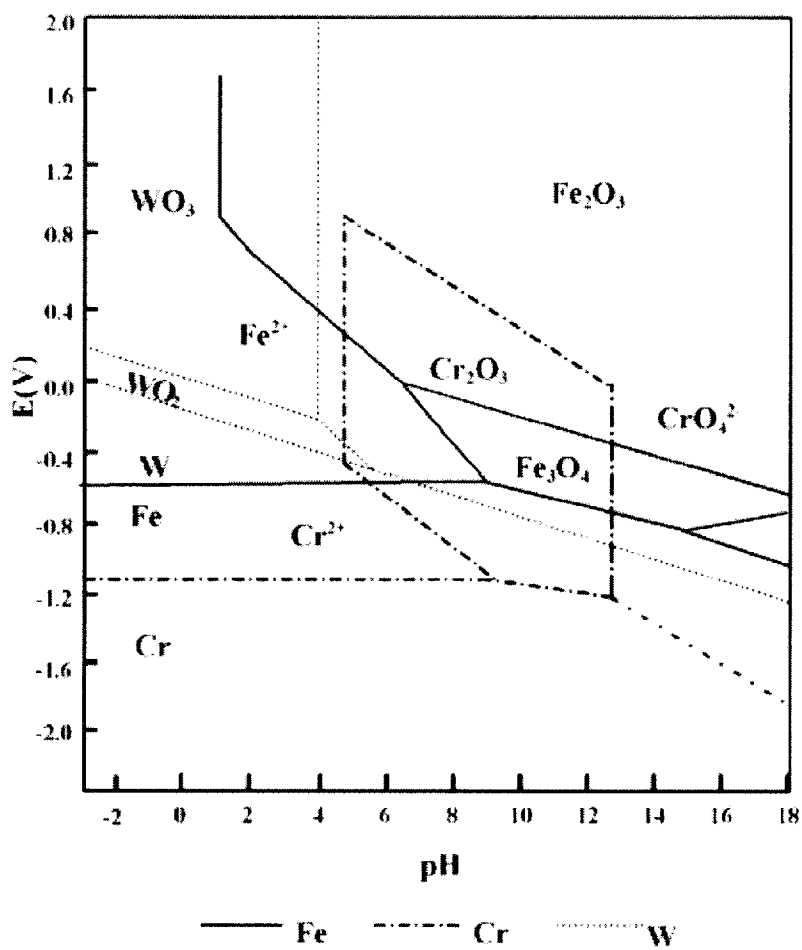


Fig. 2.4 Passivity regions of Fe, Cr and W in Pourbaix potential-pH diagrams

3. 실험방법

3.1 합금제작

본 실험에 사용된 시료의 화학조성 및 실험순서는 Table. 3.1 및 Fig. 3.1에 나타낸 바와 같다. 시료는 고주파 진공용해로에서 Table 3.1과 같이 기존의 22%Cr-12%Ni-5%Mo강에서 Mo의 전부를 W로 치환하여 5%W가 첨가된 시료를 용해하여 ingot을 얻었다. 주조된 ingot은 표면가공 후, 1200℃에서 8시간 균질화처리하고 열간압연을 행하여 12mm 두께의 판재로 가공하였다.

3.2 고온열처리

결정립 크기를 달리하기 위하여 1050℃에서 30분, 1250℃에서 10시간, 1250℃에서 20시간 열처리 후 수냉하여 결정립 크기가 각기 다른 세 시료를 제작하였다. 세 시료를 순서대로 A1, A2, A3이라 명명하고, 각각 산화시험편은 Fig. 3.2(a)와 같이 제작하였고, 부식시험편은 Fig. 3.2(b)와 같이 제작하여 사용하였다.

3.3 등온산화실험

등온산화실험은 Fig. 3.3과 같은 전기로를 사용하였다. 이 전기로는 내부에 수직으로 직경 50mm, 길이 1m인 석영관을 설치하고, 관 하부로부터 Ar가스 및 N₂, O₂, H₂O를 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℃ 이하로 내부의 온도가 약간 높았다.

A1, A2, A3 세 종류의 시료를 각각 600℃, 700℃, 800℃ 세 온도의 대기과 수증기 분위기에서 각각 1시간, 50시간, 100시간 동안 산화시킨 후 공냉시키는 실험을 하였다. 그 중 100시간 동안 산화시키는 경우 10시간 산화시킨 후 공냉시키는 과정을 총

10회 반복하며 100시간 동안의 무게변화를 측정하였다. 공기 분위기를 형성하기 위해 질소가스와 산소가스를 4:1의 비율로 배합하였고, 수증기 분위기를 유지하기 위하여 수증기 발생장치를 사용하여 관 하부로부터 시편에 수증기를 분사시켰다. 산화반응이 끝난 혼합가스는 2차에 걸쳐 물에 흡수시킨 후 배출하였다. 가스의 유량은 Kofloc사의 가스유량계를 사용하여 약 0.5 ℓ/min로 하였다. 백금선에 연결된 시편은 산화 반응이 끝날 때마다 즉시 꺼내어 데시케이터에 넣어 냉각시킨 후, 10⁻⁴g 정도의 신뢰도를 가진 Satorius천칭에서 무게를 측정하였다. 실험 전·후의 단위면적당 중량변화를 다음 식으로 산출하여 산화량을 조사하였다.

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

W_1 : 실험후 중량 (mg)

W_2 : 실험전 중량 (mg)

S : 표면적 (cm²)

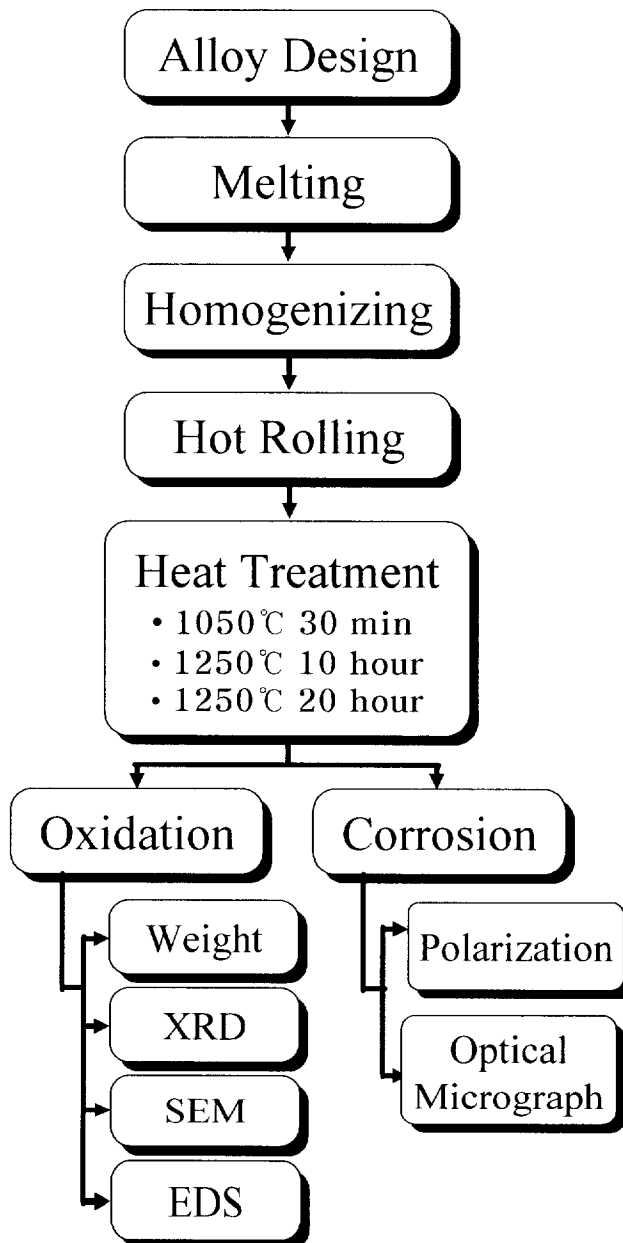


Fig. 3.1 Outline of experimental procedure

Table 3.1 Chemical composition of experimental alloys

(unit : wt.%)

Element Alloys	Cr	Ni	W	Mn	Nb	Fe
Specimen (A)	22.90	16.59	5.90	1.70	0.82	52.09

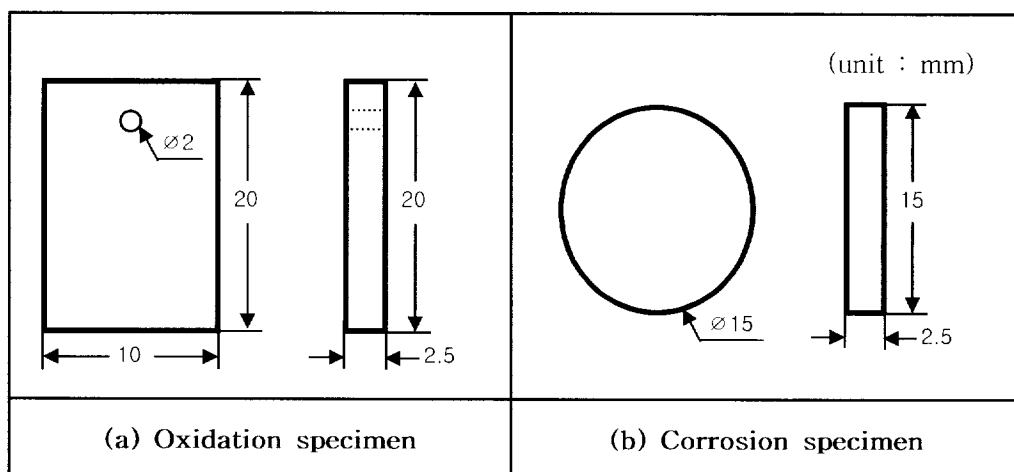


Fig. 3.2 Shape and dimension of specimen

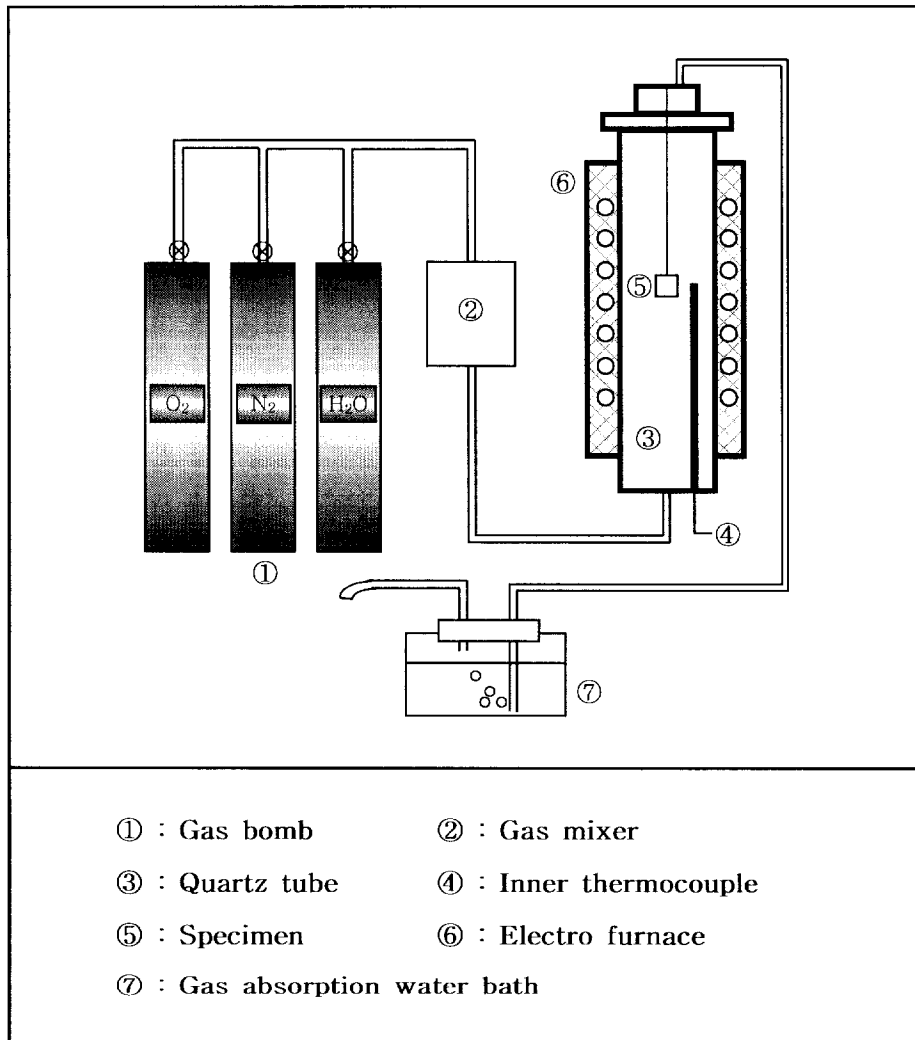


Fig. 3.3 Schematic diagram of isothermal oxidation experiment facilities

3.4 산화물의 미세조직관찰 및 XRD 분석

고온산화실험 후 형성된 표면 산화물의 미세조직, 성분의 분포, 산화물 두께 등을 주사전자현미경과 EDS를 이용하여 분석하였다. 표면에 생성된 산화물을 조사하기 위해 X선 회절분석을 실시하였다. 분석시 Mo target를 사용하였고, 전압 40kV, 전류 30mA, 주사속도 5°/분의 조건에서 회절각(2θ)이 0~90°인 범위에서 검사하였으며, 회절선은 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards)를 이용하여 분석하였다.

3.5 분극실험

Fig. 3.2 (b)에 나타난 것처럼 지름 15mm의 원판 모양으로 제작된 시편을 SiC연마지로 2000 grit까지 연마한 후, ethyl alcohol로 표면을 초음파 세척하여 Fig. 3.4과 같이 flat specimen holder에 부착시켜 Fig. 3.5의 cell을 사용해 분극실험을 행하였다.

먼저 자연전위의 측정은 시편을 30℃, 0.5M 황산용액을 이용하여 각각 침지시킨 후, 부식측정 시스템에서 분극실험 개시 전에 분극전위를 측정할 수 있는 기능을 이용하여 측정하였고, 분극곡선의 측정은 분극실험용 포텐셜다이내믹(Potentiodynamic)을 사용하여 시험편의 전위를 일정속도로 연속적으로 변화시켜 이에 수반되는 전류의 변화를 측정하는 동전위법으로 실험을 행하였다.

실험절차는 ASTM G3⁽²⁵⁾ 규정에 의거, 시편을조에 넣기 전에 30분간 10ml/min의 속도로 질소가스를 용액에 주입하여 용액 중에 존재할 수 있는 용존 산소를 제거하였다. 시편을 cell에 장착한 후, 시편 표면에 존재하는 산화물 및 불순물의 영향을 배제하기 위해 -600mV에서 10분간 강제 환원하였으며, 그 이후 10분간 개방회로 전위상태로 유지시켜 부식전위를 측정하고, 측정된 부식전위보다 낮은 개로전위(O.C.P)의 -1V에서 +2V까지, 주사속도(Scan rate) 2mV/sec로 분극실험을 하였다. 기준전극으로 포화감홍전극(S.C.E)을, 보조전극으로 탄소봉을 사용하였다. 실험에 사용된 용액은 30℃의 1N H₂SO₄용액이었다. 실험결과는 각 시험편들 간의 분극 곡선값을 비교하여 서로 간의 내식 경향성을 비교하였다. 데이터 분석시 타펠방식을 기본으로 하여 개발된 소프트웨어를 이용하여 부식전류(I_{corr}) 및 분극저항(R_p)을 구하여 내식성을 비교하였다.

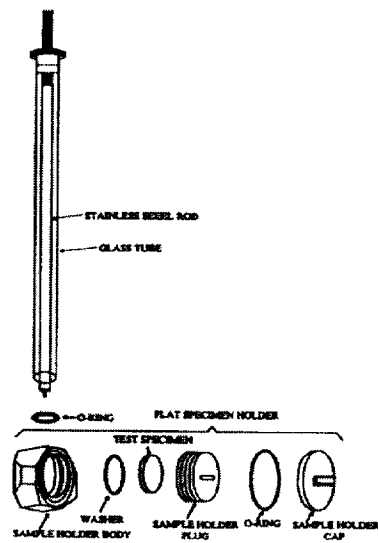


Fig. 3.4 Schematic diagram of the flat specimen holder for polarization test

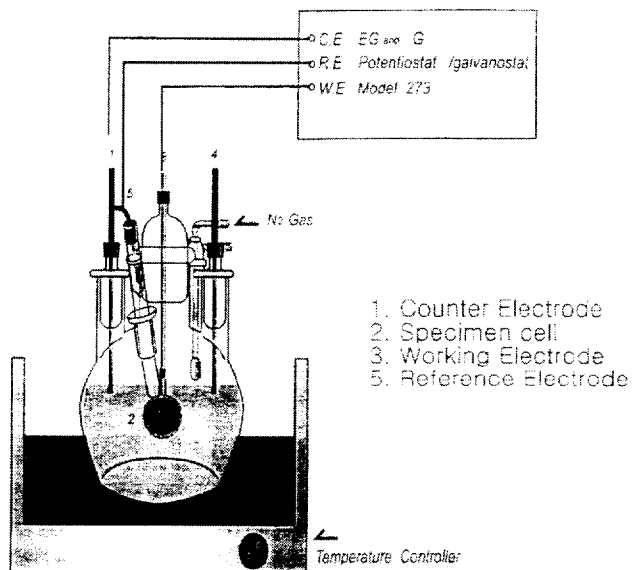


Fig. 3.5 Electrochemical polarization cell kit designs(commercially available model)

4. 실험결과 및 고찰

4.1 미세조직관찰과 결정립 크기 측정

Fig. 4.1은 각 시료에 대한 광학현미경 관찰사진들이다. 결정립 크기의 변화를 주기 위해 열처리 조건을 A1시료의 경우 1050℃에서 30분, A2, A3시료는 각각 1250℃에서 10시간, 20시간으로 열처리시킨 후 그 조직을 관찰한 결과이다. 실험합금들은 전부 오스테나이트 단상 조직을 가지고 있으며, 상당량의 어닐링 쌍정이 관찰된다. 그리고 A2, A3시료의 경우는 압연흔적을 따라 δ -페라이트가 약간 성장한 것이 관찰되었다. A1시료는 열처리 온도와 시간을 낮춤으로써 결정립은 상당히 미세화되었으나, 적절하지 못한 열처리 조건이기에 압연된 합금의 완전한 열처리가 이루어지지 않아 매우 불안정한 미세조직이 관찰되고 있다. 미세조직사진을 이용하여 image analyzer로 결정립 크기를 측정하였다. 쌍정립계는 결정립계에 포함하지 않았으며, 약 50개의 결정립에 대한 분석으로부터 평균 결정립 크기를 정하였다. A1시료의 경우 결정립계 구분이 쉽지 않았지만 평균 $2\mu\text{m}$, A2시료의 경우 평균 $6\mu\text{m}$, A3시료의 경우 평균 $11\mu\text{m}$ 의 크기의 결정립을 가지고 있었다. 열처리 온도가 높아짐에 따라, 시간이 길어짐에 따라 결정립 크기는 2-3배 이상 증가하였다.

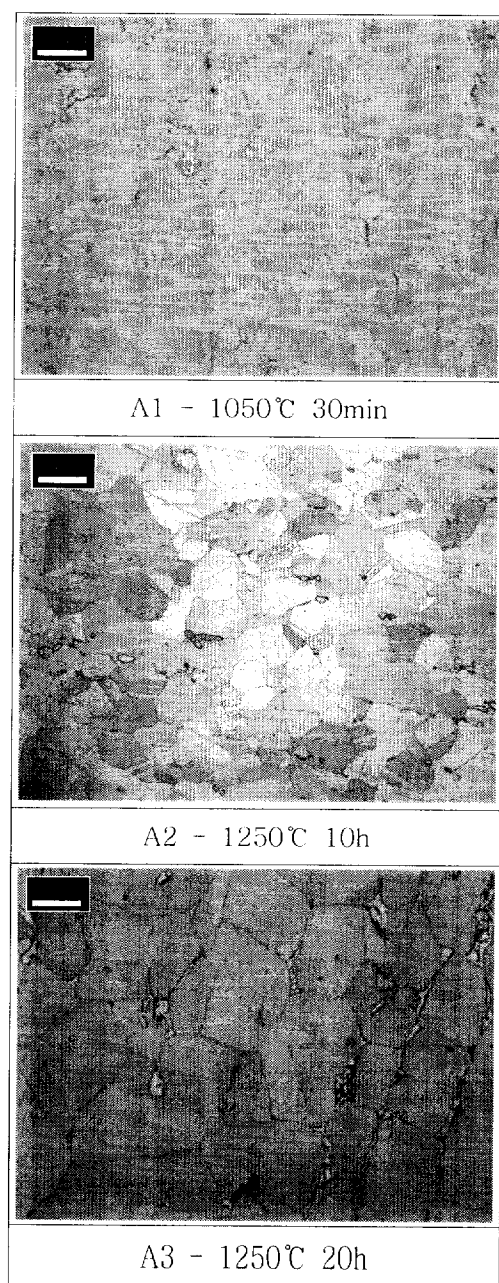


Fig. 4.1 Optical micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels annealed at 1050°C for 30min, 1250°C for 10h, 20h

4.2 고온산화실험에 의한 내산화 특성

4.2.1 산화량 분석

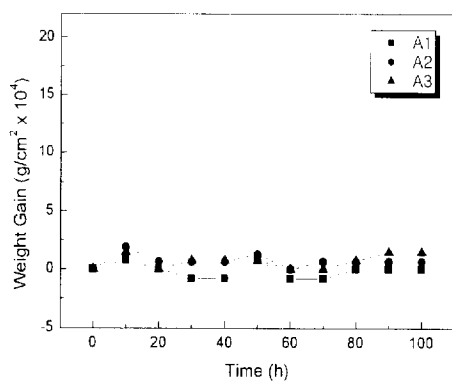
오스테나이트계 22Cr-15Ni-5W강의 결정립 크기를 달리한 세 종류 시편들을 동일한 온도와 분위기에서 산화시켜 산화량을 단위면적당의 질량증가(g/cm^2)로 비교한 것으로 600℃, 700℃, 800℃ 각 온도에서 대기 분위기와 수증기 분위기에 대해 100시간 동안 산화시켜 10시간 단위로 측정한 결과를 Fig. 4.2에 나타내었다.

Fig. 4.2 (a)와 (b)는 각각 600℃, 700℃ 대기 분위기에서 산화시킨 결과로써 결정립 크기에 관계없이 모든 시료들의 산화량이 $1 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-4} \text{g}/\text{cm}^2$ 정도로 매우 적은 산화량을 보이고 있어 내산화성이 우수함을 알 수 있다. Fig. 4.2 (d), (e)는 각각 600℃, 700℃ 수증기 분위기에서 산화시킨 결과로써 대기 분위기에서 산화시킨 결과에 비해 산화량이 1.5배 정도 높게 나타났으나, 이 또한 결정립 크기에 관계없이 모든 시료들의 산화량이 매우 적어 내산화성이 우수함을 알 수 있다. Fig. 4.2 (c)는 800℃ 공기 분위기에서 산화시킨 결과로써 4.1절의 미세조직관찰에서 알아본 바와 같이 세 시료 중 결정립이 가장 큰 A3시료의 산화량이 급격하게 많아지고, A1, A2시료의 산화량은 600℃, 700℃의 경우보다는 많아졌지만 크게 뚜렷한 증가는 나타내지 않았다. A3시료가 많은 산화량을 나타내고는 있지만 그래프가 포물선적 거동을 나타내고 있기 때문에 내산화성이 우수하다고 할 수 있다. Fig. 4.2 (f)는 800℃ 수증기 분위기에서 산화시킨 결과로써 대기 분위기와 같은 경향을 나타내고 있으나 전체적으로 약 1.5배 정도 많은 산화량을 보여주고 있다. 이것은 수증기 분위기가 Cr_2O_3 보호피막의 핵생성을 저해하기 때문으로 사료된다.

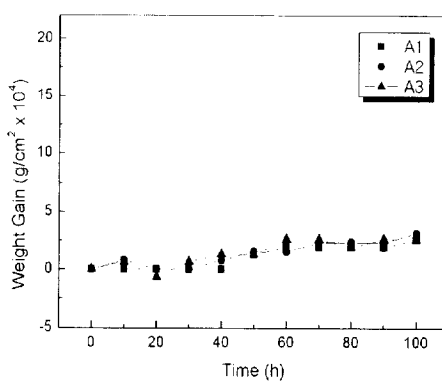
이상과 같이 산화량 증가를 각 실험 분위기 및 온도에 따라 비교해 보면 수증기 분위기에서 실험한 결과가 공기 중에 비해 1.5배 이상 많은 산화량을 나타내었고, 실험 온도가 600℃, 700℃, 800℃로 상승함에 따라 산화량은 2, 3배 증가하였다. 그리고 결정립 크기에 따라 비교해 보면 결정립 크기가 큰 시편일수록 산화량이 더욱 증가하였는데, 이는 조직이 미세한 시편일수록 입계를 따라 확산하는 Cr의 확산 경로가 증가하여 시편의 표면에 형성되는 Cr_2O_3 보호 피막의 핵생성 및 성장이 용이하게 됨으로 인해 결정립이 작은 시편의 산화량은 크게 증가하지 않고, 결정립이 큰 시편의 산화

량이 크게 증가한 것으로 사료된다.

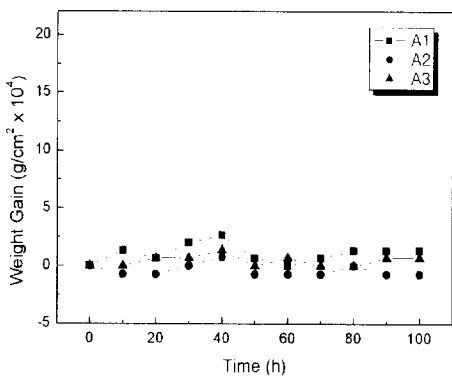
Giggins와 Pettit¹⁹⁾는 산화 속도에 미치는 결정립 크기의 영향에 관한 연구에서 주로 전위와 결정립계가 Cr의 확산 경로로 작용하여 확산을 용이하게 하며, 동시에 Cr₂O₃의 nucleation site로 작용한다고 제안한 바 있다. 따라서 전위 밀도가 높고 결정립의 크기가 작을수록 Cr의 확산 경로는 증가하며, Cr₂O₃ 핵들 간의 거리가 감소하여 낮은 Cr 농도에서도 Cr₂O₃ 보호 피막의 연속상이 표면에 형성된다는 것이다. 그러나 전체적으로 산화량의 증가가 포물선적 거동을 나타내고 있기 때문에 내산화성은 모두 우수한 것으로 사료된다.



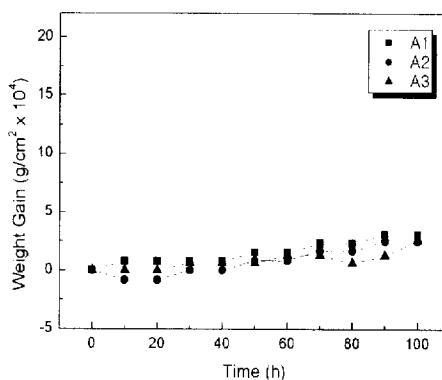
(a) 600°C Air



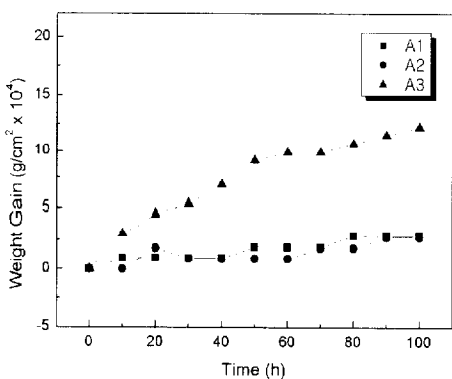
(d) 600°C Vapor



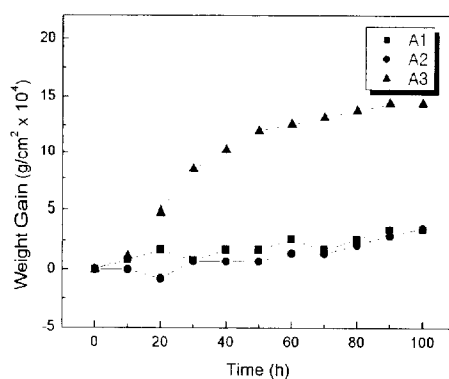
(b) 700°C Air



(e) 700°C Vapor



(c) 800°C Air



(f) 800°C Vapor

Fig. 4.2 Isothermal oxidation behavior 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steel at 600°C, 700°C, 800°C for 100h

4.2.2 산화 표면과 산화층 단면의 SEM 관찰 및 EDS 분석

Fig. 4.3은 대기 분위기에서 100시간 동안 600℃, 700℃, 800℃의 온도로 고온산화실험을 실시한 시료의 표면산화물을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. A1, A2, A3 세 시료 모두 600℃에서는 산화물 입자가 작고, 많이 보이지 않지만, 700℃, 800℃에서는 많은 구형의 산화물 입자들이 보인다. 온도가 올라갈수록 입자가 크게 성장한 것을 볼 수 있다. 800℃에서 A1, A2, A3 시료 표면사진을 비교해 보면, 시료에 따른 입자 크기의 차이는 그다지 심하지 않지만 A3 시료의 산화물 입자가 가장 크고, 내부 산화도 깊게 일어난 것으로 보인다. 산화물을 EDS로 성분 분석한 결과를 Fig. 4.6 (a)에 나타내었는데, Cr이 52wt.%로 가장 많았다. 이것은 시료표면에서 Cr의 확산을 촉진시켜 Cr₂O₃ 피막을 형성하는 데 도움이 되는 결정립계의 분포도가 높아 Cr₂O₃ 보호 피막이 쉽게 생기게 되어 시료 전체의 내산화성을 우수하게 하는 것으로 사료된다.

Fig. 4.4는 수증기 분위기에서 100시간 동안 600℃, 700℃, 800℃의 온도로 고온산화실험을 실시한 시료의 표면조직을 SEM으로 관찰한 것인데, 대기 분위기인 Fig. 4.3과 비슷한 경향성을 나타내고 있다. 온도가 올라갈수록 입자가 크게 성장한 것을 볼 수 있고, 결정립 크기도 대기 분위기와 비슷한 경향을 나타내고 있다. 하지만 산화물 입자의 모양이 대기 분위기와는 달리 날카로운 침상모양의 성장을 나타내고 있다. 이것은 결정립계가 아닌 오스테나이트 결정립 내부에 넓게 퍼져 있는 데, 이 부분을 EDS로 성분 분석한 결과를 Fig. 4.6 (b)에 나타내었는데, Fe가 72wt.%로 가장 많았다. 즉 수증기 분위기에서 Fe는 침상으로 성장해 가면서 거친 모양을 지니게 된다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.5는 산화시간에 따른 산화량의 변화를 알아보기 위해 A2시료를 대기 분위기와 수증기 분위기로 800℃에서 각각 10h, 50h, 100h 산화실험을 실시한 후, 시료의 표면산화물을 SEM으로 촬영한 사진이다. 대기, 수증기 분위기 모두 시간이 흐름에 따라 산화물이 성장하고 있는 것을 한 눈에 볼 수 있다. A1, A2, A3 시료 모두 비교적 균일한 산화물 입자들이 관찰되었고, 900℃이상에서 쉽게 발생할 수 있는 산화물 박리현상은 일어나지 않았다. 일반적으로 Fe-Cr 합금에서 시료 표면의 산화막의 성장은 결정립계를 따라 일어나는 산소의 내부확산과 Cr이나 Fe의 외부확산이 주로 지배하

는 데, 산화물의 결정립계를 따라 산소의 내부확산뿐만 아니라 Fe나 Cr의 외부확산도 상당히 일어날 경우 산화물/모재 계면에서만 아니라 산화물내의 결정립계 근처에서도 새로운 산화물이 생성되게 된다. 이렇게 입계근처에서 생성되는 새로운 산화물은 산화물층 내에 압축응력을 발생시키므로 산화물층은 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 않고 있다.

Fig. 4.7은 온도에 따른 산화물의 두께를 알아보기 위해 A2시료를 대기 분위기와 수증기 분위기로 600℃, 700℃, 800℃에서 100h 동안 산화실험을 실시한 시료의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다. 온도가 증가함에 따라 산화물의 두께가 증가하는 것을 볼 수 있다. 그리고 대기 분위기보다 수증기 분위기에서 두께가 더 증가하는 것을 볼 수 있는 데, 이는 내부산화가 깊게 일어났다는 것으로 수증기에 의해 Cr_2O_3 보호피막의 핵생성이 저해되었기 때문으로 사료된다.

Fig. 4.8은 결정립 크기에 따른 산화물의 두께를 알아보기 위해 각 시료를 대기 분위기와 수증기 분위기로 800℃에서 100h 동안 산화실험을 실시한 시료의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다. 산화표면에서와 동일한 경향으로 결정립 크기가 커질수록 산화층 두께도 두꺼워지는 것을 볼 수 있다.

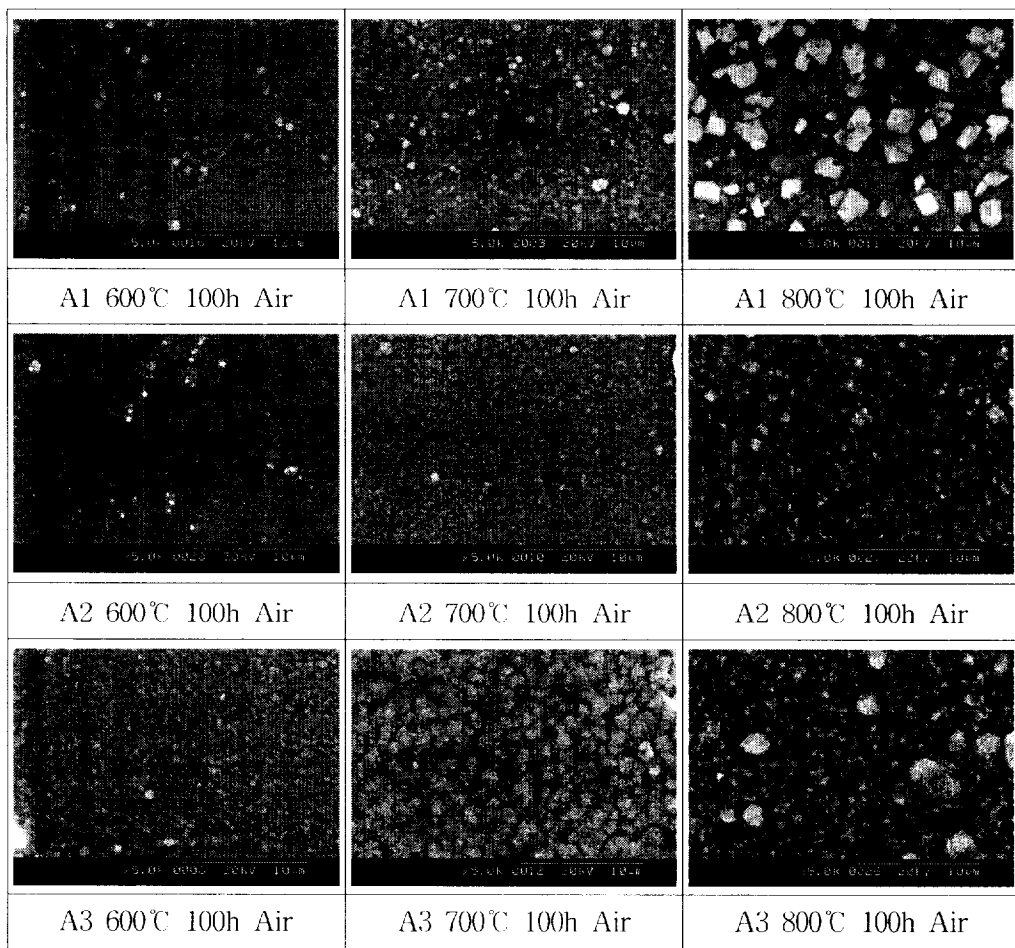


Fig. 4.3 SEM micrographs of 22Cr–15Ni–5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100h in air

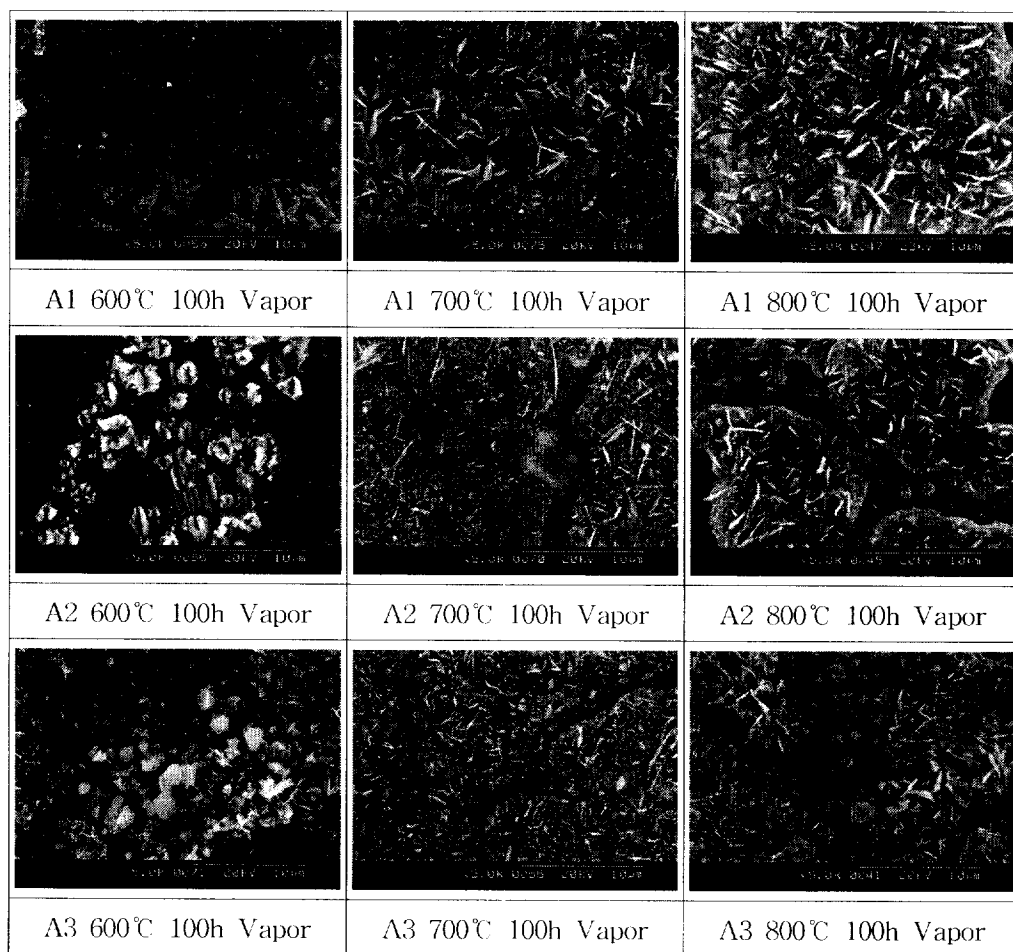


Fig. 4.4 SEM micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100h in vapor

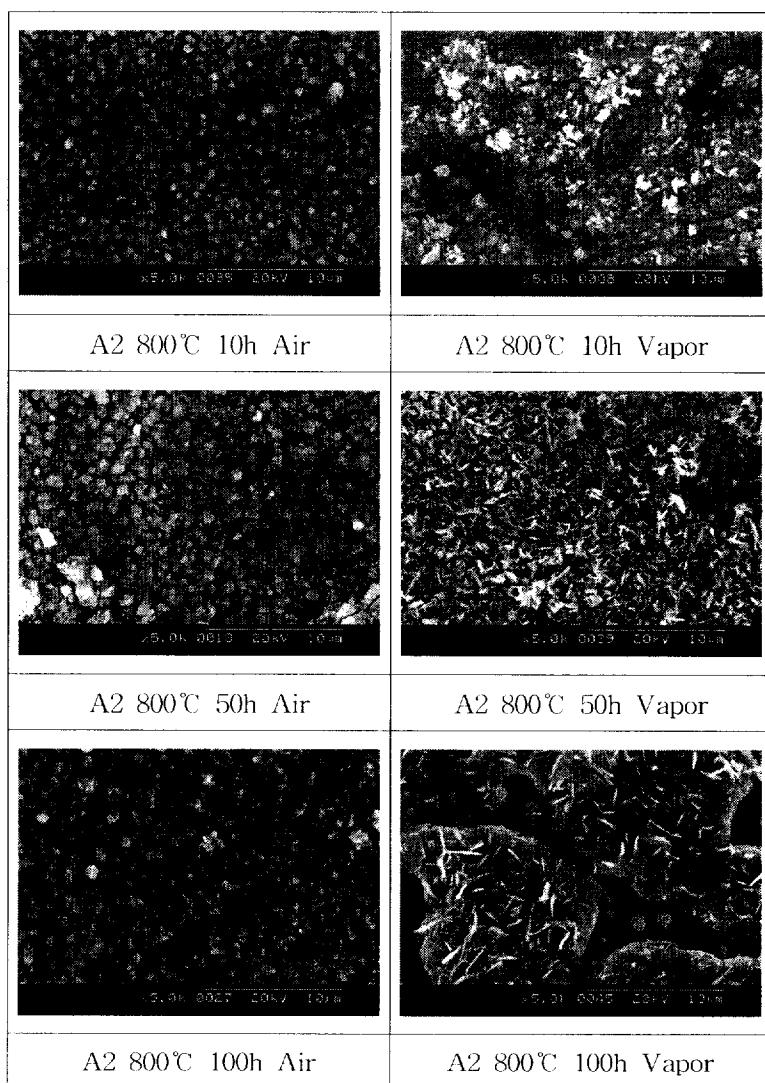
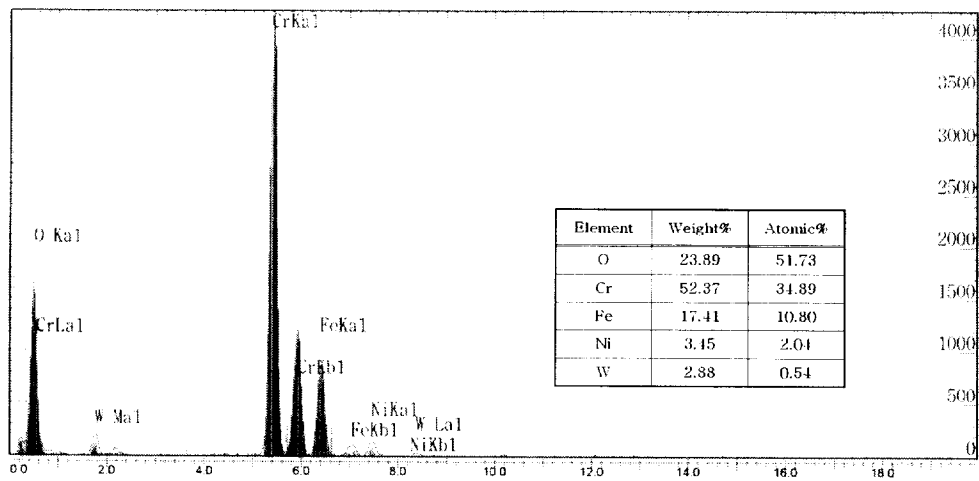
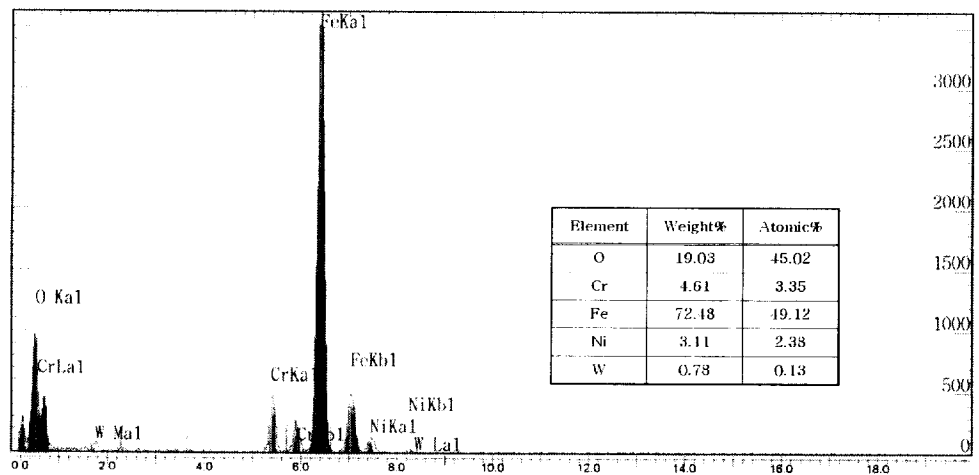


Fig. 4.5 SEM micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 800°C for 10h, 50h, 100h in air, vapor



(a) Oxide formed in Air



(b) Lath oxide formed inside grain-boundary in Vapor

Fig. 4.6 EDS analysis report of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 800°C for 100h

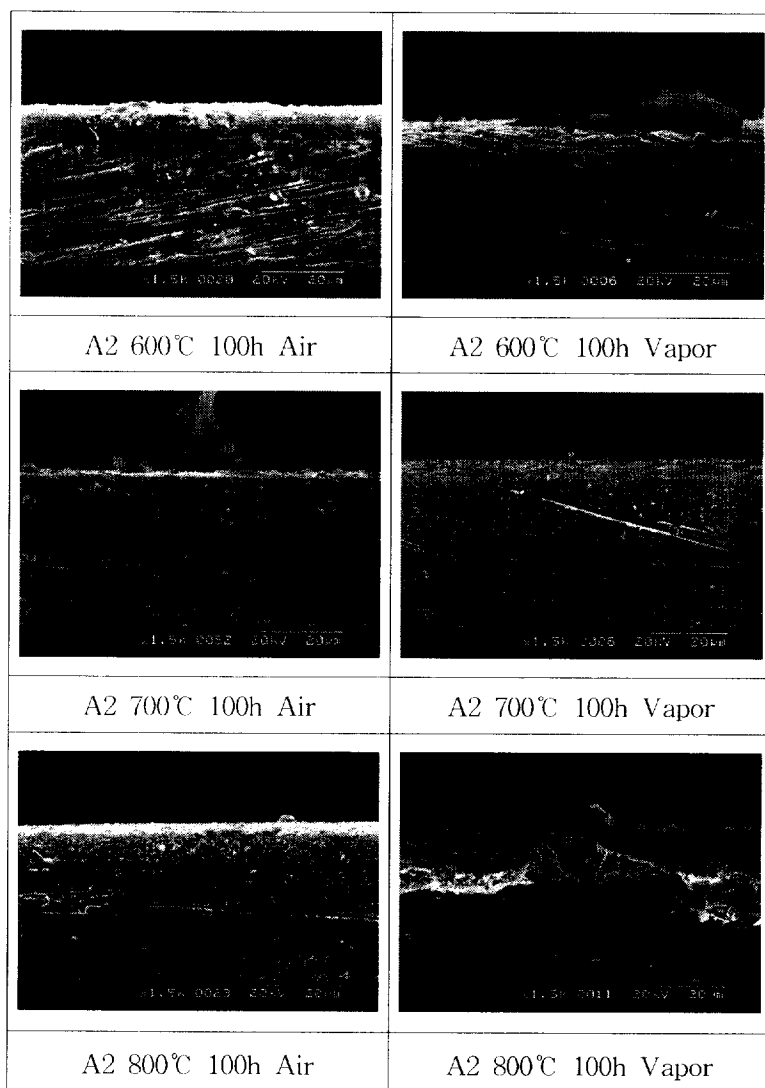


Fig. 4.7 SEM micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100h in air, vapor

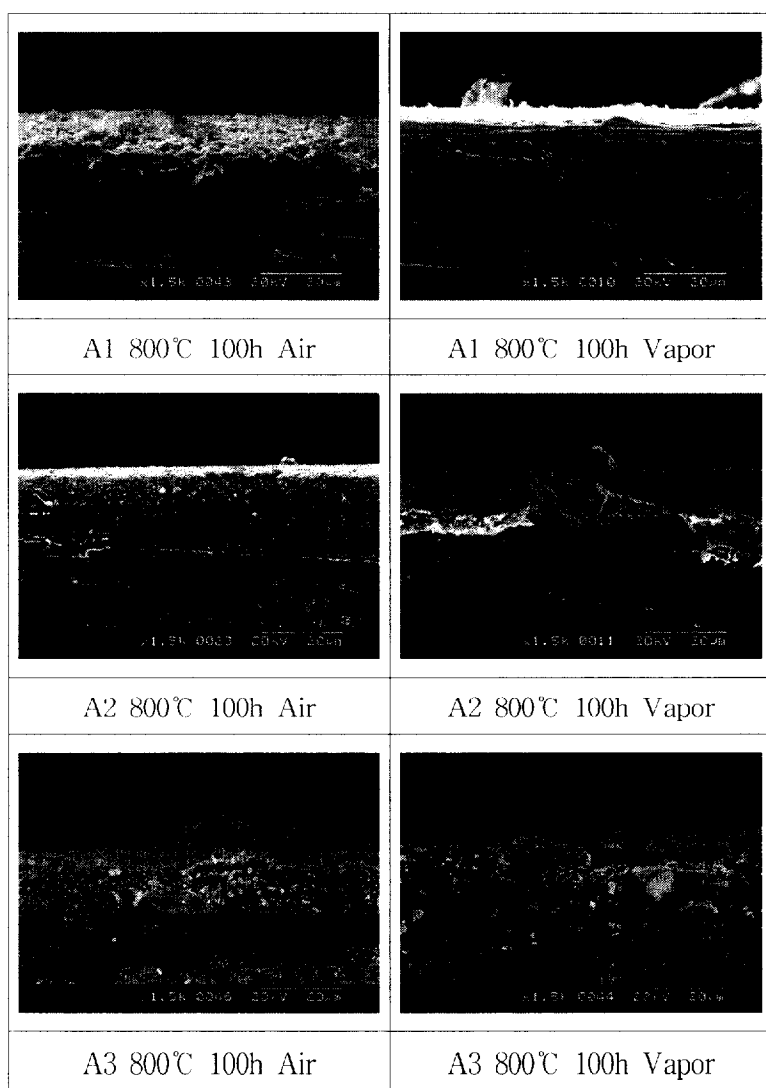
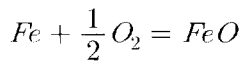


Fig. 4.8 SEM micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 700°C for 100h in air, vapor

4.3 XRD

Fig. 4.9은 A1시료를 800℃에서 산화실험한 후 표면 X선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. X선 회절분석 결과 표면의 산화물은 거의 대부분이 Cr₂O₃이다. Fe의 산화물이 적게 생성된 것은 열역학적인 측면에서 검토될 수 있는 데, 대기 중 1기압일 경우 열역학적 data를 사용하여 Fe산화물 FeO가 생성될 수 있는 자유에너지 P_{O_2} 를 구해보면



$$\begin{aligned} \Delta G^0 &= a + bT \log T + cT \\ -528,860 (J) + 129.46 T &= -409,368.42 (J/mol) \end{aligned} \quad (4.1)$$

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

식 (4.1)과 식 (4.2)를 정리하면

$$\log P_{O_2} = -46.32$$

그러므로

$$P_{O_2} = 10^{-46}$$

이 된다. 이와 같이 해서 Fe₃O₄, Cr₂O₃에 관해서도 계산하면

$$\begin{aligned} \frac{3}{2} Fe + O_2 &= \frac{1}{2} Fe_3O_4 \\ -547,830 (J) + 151.17 T &= -408,300.09 (J/mol) \end{aligned} \quad (4.3)$$

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

$$P_{O_2} = 10^{-23}$$

이고,

$$\begin{aligned} \frac{4}{3} Cr + O_2 &= \frac{2}{3} Cr_2O_3 \\ -747,100 (J) + 170.92 T &= -589,340.84 (J/mol) \end{aligned} \quad (4.5)$$

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

$$P_{O_2} = 10^{-60}$$

이 되므로 열역학적인 측면에서는 Fe보다 Cr의 활동도가 크며 FeO나 Fe₃O₄같은 Fe 산화물의 자유에너지값이 Cr₂O₃보다 크고, 산소분압 또한 Cr₂O₃가 작기 때문에 열역학적으로 불안정한 Cr₂O₃의 생성이 다른 산화물이 생성되는 것보다 용이할 것으로 사료된다. 본 실험에서 사용된 600℃, 700℃, 800℃의 온도범위에서는 내부산화온도가 낮아서 핵생성과 성장이 억제되어 모재 표면에서만 미세한 Cr₂O₃ 입자들로 이루어진 얇은 산화물층이 관찰되었다.

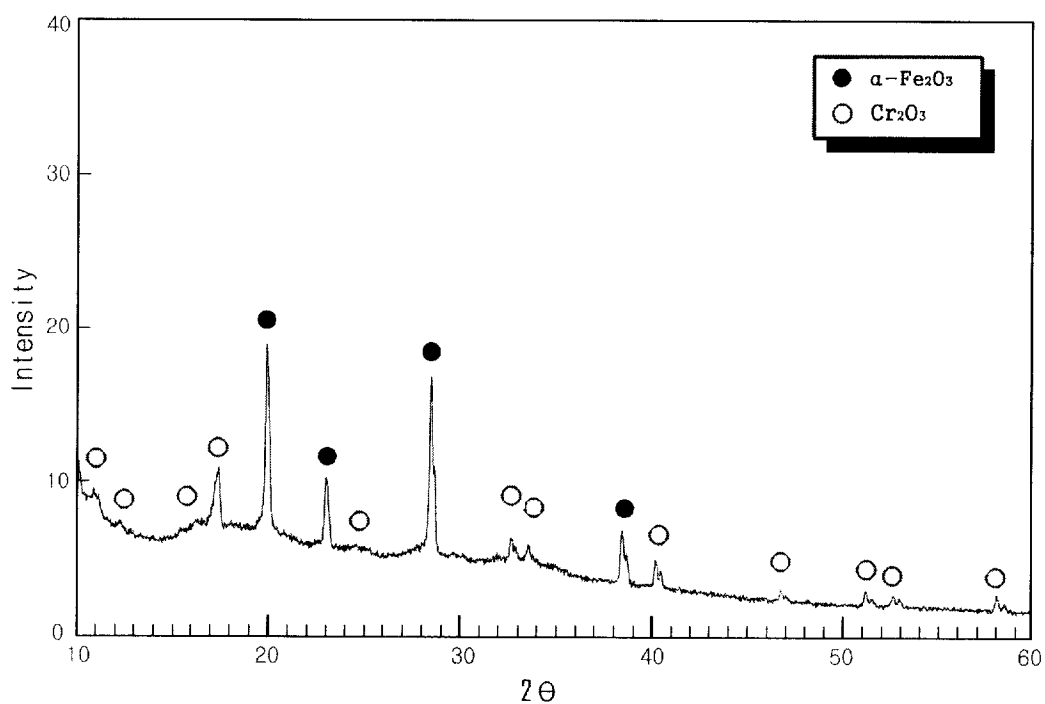


Fig. 4.9 X-ray diffraction patterns from the oxidation scales of surface formed on containing 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steel at 800°C for 100h in Air

4.4 분극곡선에 의한 내식 특성

다른 강종에 비해 우수한 내식성을 보이는 오스테나이트계 스테인리스강의 결정립 크기에 따른 부동태 거동의 특성을 알아보기 위해서 부동태 형성을 돕는 황산(H_2SO_4)을 사용하여 $30^\circ C$ 에서 분극속도 $2mV/sec$ 로 실험한 결과를 Fig. 4.10에 나타내었다. 분극 곡선에서 볼 수 있듯이 결정립 성장에 따라 부식 전위의 변화는 거의 없으나, 임계전류밀도가 감소하고 부동태 전류밀도가 현저히 감소하고 있다. 비록 약 $+0.8V$ (SEC) 부근에서 공식이 발생하여 전류밀도가 급격히 증가하고 있으나 결정립의 크기가 클수록 부동태 전류밀도가 뚜렷이 감소하고 있다는 것을 알 수 있다. 이것은 고온 열처리에 의해 결정립 크기가 성장하여 이에 따라 결정립계의 면적이 감소하는 현상에 의해 분극에 대한 저항성을 증가시키는 결과를 나타낸 것으로 사료된다.

Fig. 4.11은 분극저항법과 Tafel 외삽법을 이용하여 부식전류(I_{corr})와 분극저항(R_p)을 계산하여 나타내었다. 결정립 크기가 커질수록 부식전류값은 감소하고 분극저항값은 증가하는 것을 알 수 있다. 결정립 크기가 가장 큰 A3시료의 경우 가장 큰 분극저항값을 가지게 되어 내식성이 크게 향상한다는 것을 알 수 있다.

Fig. 4.12는 분극실험 후 실험 합금의 표면 상태를 광학현미경으로 관찰한 사진이다. 결정립 크기에 따라 각 시료의 전체적인 부식과 결정립계의 부식을 볼 수 있는데, 결정립 크기가 작은 A1시료의 경우 결정립 크기가 큰 A2, A3 보다 부식의 정도가 더 심한 것을 알 수 있다.

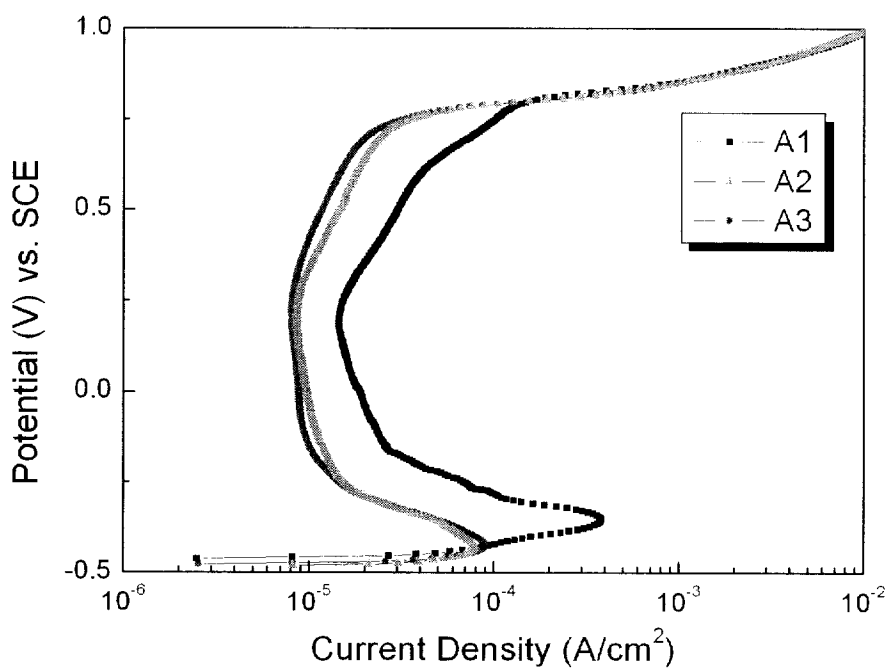


Fig. 4.10 Polarization curves of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels in 1N H₂SO₄ at 30°C

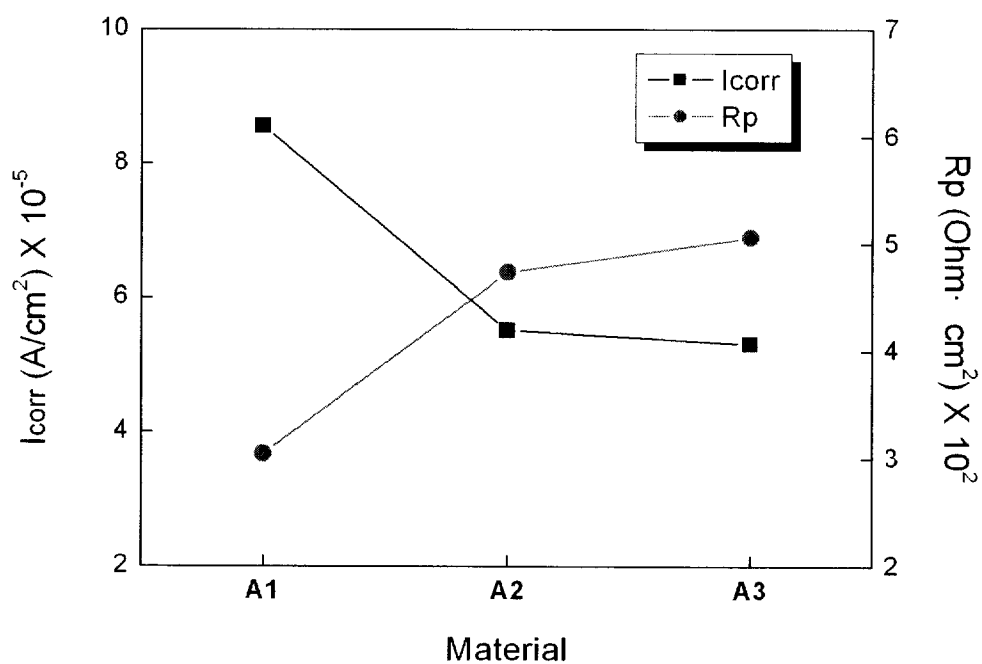


Fig. 4.11 Comparison of I_{corr} and R_p of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels in 1N H_2SO_4 at 30°C

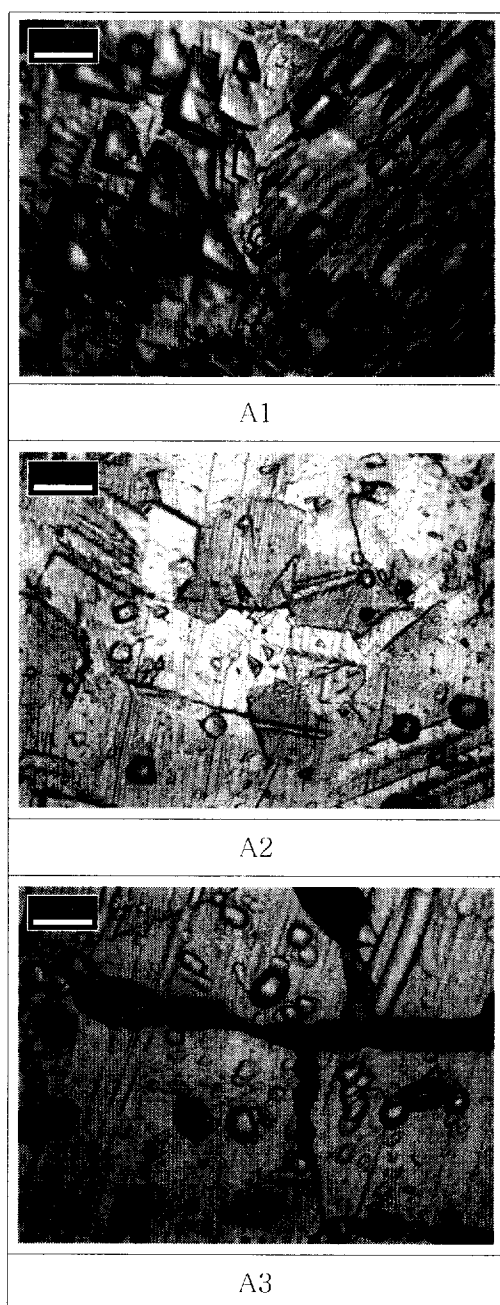


Fig. 4.12 Optical micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels after polarization test in 0.5M H₂SO₄ at 30°C

5. 결 론

화력발전소 탈황설비용으로 고온·고압에서 건디고, 내식성과 경제성이 우수한 22Cr-15Ni-5W 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강의 고온 열처리에 따른 결정립 성장이 고온 산화 및 내식성에 미치는 영향에 대한 실험 결과에 따라 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 22Cr-15Ni-5W 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강을 1050℃에서 30분, 1250℃에서 10시간, 20시간 동안 고온 열처리한 결과 각각 2 μ m, 6 μ m, 11 μ m의 결정립 크기를 가진 오스테나이트 단상 조직이 얻어졌다.
- 2) 고온산화실험시 600℃에서 800℃까지 온도가 증가할수록 산화량이 많아졌고, 대기 분위기보다는 수증기 분위기의 경우 산화량이 더 많아졌다. 이는 수증기 분위기가 Cr₂O₃ 보호피막의 생성을 저해하기 때문이다.
- 3) 600℃~800℃에서의 고온내산화성은 세 시료 모두 우수하게 나타났으며, 결정립이 미세한 시료의 산화량이 가장 적게 나타났다. 이는 결정립계를 따라 Cr의 확산 경로가 증가하여 Cr₂O₃ 보호피막의 핵생성 및 성장이 용이하게 되었기 때문이다.
- 4) 산화된 시료의 SEM, EDS, XRD 분석 결과 대부분의 산화피막은 Cr₂O₃로 이루어져 있었으며, 보호피막의 파괴로 인한 내부 산화층은 관찰되지 않았다.
- 5) 0.5M H₂SO₄ 용액에서 분극실험 결과 세 시료 모두 전형적인 부동태 곡선을 나타내며, 결정립 크기가 커질수록 높은 분극저항 값을 나타내어 내식성이 우수해지는 것으로 나타났다. 이것은 결정립계의 면적이 감소하여 분극에 대한 저항성이 증가되었기 때문이다.

참고문헌

1. U. S. patent No. 3, p.547, 625
2. A. J. Sedriks : Corrosion of Stainless Steels, Wiley Interscience, New York, 2, p.34, 1996
3. J. R. Davis : ASM Specialty Handbook on Stainless Steels, ASM International, 1, p. 378, 1994
4. Tae-Ho Lee and Sung-Joon Kim : Scripta Materialia, 39, p.951, 1998
5. D. Peckner and I. M. Bernstein : Handbook of Stainless Steel, Mc-Graw Hill Inc., p.4-35, 1987
6. B. Weiss and R. Stickler : Metall. Trans. A, 3A p.851, 1972
7. J. K. L. Lai : Mater, Sci. Eng., 61, p.101, 1983
8. CAMP-ISIJ, vol.12 p.490~499, 1983
9. CAMP-ISIJ, vol.12 p.1398~1409, 1983
10. K.Sawada, M.Takeda, R. Isii, M. yamaka, Y. Nagae, R. komine; materials Science and Engineering, A267, p.19~25, 1999
11. F.ABE, H. ARAKI, and T.NODA; METALLURGICAL TRANSACTIONS A, vol.22A, 1991
12. L. M. Lundin; Scripta Materialia, vol.34, No.5, p.741~747, 1996
13. J. Cui, I. S. Kim, C. Y. Kang and K. Miyahara; ISIJ International, vol.41, No.4, p.368, 1995
14. K. Miyahara, J. H. Hwang and Y. Shimoide; Scripta Met, vol.32, No.12, p.1917, 1995
15. K. Miyahara, J. H. Hwang, Y. Shimoide, T.Iwamoto and Y. Hosoi; 일본공학회지, vol.59, No.5, p.73, 1995
16. E. O. Hall, Proc, Phys. Soc. London, 643. p747, 1951
17. N. J. Petch, J. Iron Steel Inst. London, 173. p25, 1953
18. S. Barnartt. Corrosion, 18, p.322, 1962

19. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, 17, 1983
20. S. Mrowec and T. Weber. Gas Corrosion of Metals, translated from the Polish, NTIS PB2830545, National Technical Information Service, Springfield, Va., p.132, 1975
21. C. Wagner, Z. Phys. Chem, B.21, p.25, 1932
22. B.A.Gordon, V.Nagarajan; Oxid.Met, 13(2), p.197, 1979
23. K.N.Strafford; Met.Rev. 83, p.153, 1969
24. R. Baboian, Electrochemical techniques for corrosion engineering, NACE, p.81, 1986
25. ASTM, Standard Practice for Standard Reference Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Polarization Measurements, Annual Book of ASTM Standards G3, Vol. 03. 02, Americal Society for Testing and Materials, p.66, 1994
26. N. Bui, A. Irhzo, F. Dabosi, and Y. Limouzin-Marie, Corrosion, 39, p491-496, 1983
27. J. N. Wangklin, Corros. Sci., 21, p.211, 1981
28. I. L. Rosenfeld, Corrosion, 37, p.371, 1981
29. Y. S. Kim and Y. S. Park, J. Corr. Sci. Soc. of Korea, 18, 2, p97, 1989
30. C. R. Clayton and Y. C. Lu, J. of Electrochem. Soc., 133, p.2465, 1986
31. A. R. Brooks, C. R. Clayton, K. Doss and Y. C.Lu, J. of Electrochem. Soc., 133, p. 2459, 1986
32. Y. C. Lu. C. R. Clayton and A. R. Brooks, Corros. Sci., 29, p.863, 1989
33. C. R. Clayton and Y. C. lu, Corros. Sci., 29, p.881-898, 1989
34. I. Olefjord and B. Brox, "passivity of Metals and Semiconductors", Elsrvier Science Publishers B. V., Amsterdam, p.561, 1983
35. D. Carney, Trands. AISI, 1955
36. W. O. Binder, J. Thompson and R. Franks, Tr. ASM, 47, p.231-266, 1955
37. D. Peckner and I. M. Bernstein, "Handbook of Stainless Steels", McGraw-Hill Company, New York, US, p.3-30~3-32, p.6-1~6-22, 1977

감사의 글

본 논문이 완성되기까지 언제나 아낌없는 격려와 정성어린 지도를 베풀어 주신 이종문 지도교수님께 진심으로 깊은 감사를 드립니다. 그리고 본 논문의 작성에 있어서 세심한 지도 및 심사를 해 주신 강창룡 교수님, 김무길 교수님께도 감사의 말씀을 올립니다. 또한 학위과정 중 늘 깊은 관심으로 지켜 봐 주신 김창규 교수님, 오이식 교수님, 김한균 교수님, 정병호 교수님, 김현주 교수님께도 깊은 감사를 드립니다.

본 연구를 수행하는 동안 여러 분야에서 많은 조언해 주신 이준범 박사님, 이상운 박사님, 주동원 박사님, 김효종 박사님, 이재식 박사님께 감사드리며, 시편 가공 및 분석을 열성으로 도와주신 강순배 선생님께도 감사드립니다. 그리고 오랜기간 동거동락 하며 연구실에서 많은 도움을 주신 김태형, 김호성, 정상훈 선배님께 깊은 감사를 드리며, 아울러 대학원 생활에서 격려와 조언을 아끼지 않았던 김운현, 이원희, 정상훈, 김성재, 김응진 선배님을 비롯한 많은 금속공학과 선배님들에게도 감사드립니다. 함께 조교생활을 했던 황성훈 선배와 대학원 생활을 같이한 동기 박정욱과 후배 김재환, 이도훈, 배유명, 성해웅, 신기근, 엄정호에게도 감사드립니다. 그리고 연구를 진행하는데 있어서 정말 열심히 도와준 실험실의 후배 최영빈, 박찬정, 정현섭에게도 감사드립니다. 또한, 조교생활동안 잘 따라준 근로학생 오유승, 박수현, 김정우 그리고 각 실험실 후배들을 비롯한 모든 금속공학과 후배들에게도 감사의 뜻을 전합니다.

오늘이 있기까지 오직 헌신적인 사랑으로 보살피 주신 부모님과 누나에게 누구보다도 진심으로 감사드리고, 학부 때부터 대학원 때까지 많은 도움주신 막내이모부 내외분과 친척들에게 감사드립니다. 또한 대학원 생활 동안 많은 힘이 되어준 사랑하는 박지현양과 그 가족들에게 감사드리며, 이 작은 결실의 기쁨을 저와 인연이 있는 모든 분들과 함께 하고자 합니다.

2005년 2월

이 승 대