

미량 Ni 함유 저 합금강의 고온초기 산화거동 Initial oxidation behavior in High temperature of low carbonsteel containing small amount Ni element.

손근수, 윤재홍, 이대용*, 成田敏夫**

경남 창원시 사림동 9번지 창원대학교 재료공학과 641-773

경남 창원시 중앙동 110번지 창원기능대학 금속학과* 641-772

日本 北海道 札幌市 北歐 北海道大學 工學研究科** 060-8628

abstract

When the steel containing Si is oxidated in hi temperature, Fe_2O_3 , Red scale is made on the metal side as the spike phase, and this scale invasion into matrix. Therefore, it affects the feature, after rolling. It is reported that the role of Si is FeO/Fe_2SiO_4 eutectic compound, but Si can not affect pure iron independently. There must be Ni, then the spike phase can exist.

prominence and depression made by Ni that is nessesity at the process to work iron. Therefore, in this study after the change of the amount of Ni in pure iron and steel and oxidation, the structure of the oxide and the surface, and the distribution of the elements were considered. In conclusion, at 1000°C, 1100°C, 1200°C the curves of oxidation weight are all S curves. Especially, in the beginning of oxidation as the amount of Ni increase, the amount of oxidation also increase. Practical steel has less oxidation than pure steel added Ni. There is much FeO in Fe-Ni alloy, compare to practical steel which has much Fe_3O_4 . Especially, we could know considerable Ni was concentrated on the metal side in Fe-Ni alloy, practical steel, and the surface of the scale.

서론

Si를 많이 함유한 고 장력 강의 열연 공정에서 적 스케일이 발생하며 이것은 강 판 표면에 불균일하게 발생하여 열연 및 산세 후 외관을 현저하게 손상시킨다. 적 스케일의 원인은 가열시 생성된 FeO가 모재 금속에 spike형으로 성장하여 descale 되지 않고 이것이 불량 스케일로 남게 된다는 보고가 있다. 또한 불량 스케일이 붉게 보이는 이유는 잔존하는 스케일이 role에 파쇄되어 Fe_2O_3 가 생성하기 때문이라는 것도 밝혀졌다¹⁾. 적 스케일에 미치는 요인은 많이 있으나^{2),3)} 지금까지의 연구에서는 적 스케일의 생성에 미치는 Si와 S의 영향에 대해서는 많이 검토되었으나³⁾ 그 외의 원인에 대해서는 거의 연구되지 않았으며 특히 각 원소의 영향에 대한 검토가 없었으므로 적 스케일의 생성원리에 미치는 각 원소의 영향에 대해 검토할 필요가 있다. 더욱이 Si 단독으로 첨가된 강에서는 적 스케일이 생성되지 않으나 철강재료의 제조시 불가피 하게 혼입되는 미량의 Ni이 첨가되면 적 스케일이 생성된다고 보고되고 있다.⁴⁾ 그러나 5%이상 Ni의 Fe-Ni 합금의 산화에 관해서는 많은 연구 보고가 있으나^{5) 12)} 모두 표층 스케일 외에 입계산화물 및 금속 산화물 혼합층에서 특징 있는 서브 스케일이 형성될 수 있는 다는 보고뿐이며 그 이하의 합금조성에 대한 연구는 거의 행해지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 적 스케일의 생성을 유도하는 산화

물 spike 상의 생성원인을 고찰하기 위한 기초 실험으로서 현재 생산되고 있는 강에 Ni량을 미량씩 변화 시켜 고온산화 초기 산화 거동을 조사하고 금속과 산화물 계면의 상태 관찰 및 산화물 조직을 관찰하여 Ni이 강의 고온산화 초기에 미치는 영향에 대하여 검토하였다. 아울러 상용강이 여러 종류의 첨가 원소를 포함하고 있으므로 순철에 Ni만을 첨가하여 Ni이 순철의 산화에 어떠한 영향을 미치는 가를 고찰, Ni 만의 영향과 Ni과 다른 첨가원소들의 동시 작용을 관찰하였다.

실험방법

실험에 사용한 시료는 신일본제철(株)에서 제작한 저합금 강으로 Ni 함량을 0.005%에서 0.056%, 0.98%로 증가시킨 강을 사용하였다. 상세한 조성은 Table 1에 나타내고 있다. 실용 강의 고온산화 거동과 비교하기 위하여 순 철(pure Fe)과 순철에 Ni를 0.05%, 0.1%, 0.5%, 1% 함유한 저 Ni 합금을 제작하였다. 균질화 처리는 두 종류의 강 모두 1100℃에서 24시간 열처리 한 후 로냉하였다.

(wt%)

	Primary	Middle Ni	High Ni
C	0.0500	0.0500	0.0049
Si	0.020	0.019	0.025
Mn	0.190	0.192	0.195
P	0.010	0.011	0.009
S	0.016	0.015	0.015
Ni	0.005	0.056	0.099
Cr	0.005	0.004	0.003
Al	0.029	0.029	0.029
N	0.0056	0.0051	0.0053
O	0.0023	0.0031	0.0052

Table 1. Specimen composition.

균질화 처리 후 시료를 10mm²×1mm의 크기로 절단 후 SiC 페이퍼 1200번까지 연마

하여 면적을 측정, 그 후 diamond paste 1 μm까지 연마하고 정확한 무게를 측정하였다. 산화 실험은 공기 중에서 1000℃, 1050℃, 1100℃, 1150℃, 1200℃의 온도로 유지되고 있는 로에 장입하여 시료가 정확한 위치에 도달 한 후 5, 10, 20, 30, 60, 120초간 유지한 후 산화 시료의 무게를 측정하였다. 산화실험 후 SEM을 이용하여 scale의 조직을 관찰하였고, scale과 금속 계면을 WDX 정량분석을 행하였다. 또한 X선 회절을 통하여 스케일의 상비율을 조사하였다.

결과 및 고찰

Fig. 1은 탄소강과 Fe-Ni 합금을 1473K에서 산화했을 때의 산화량의 시간

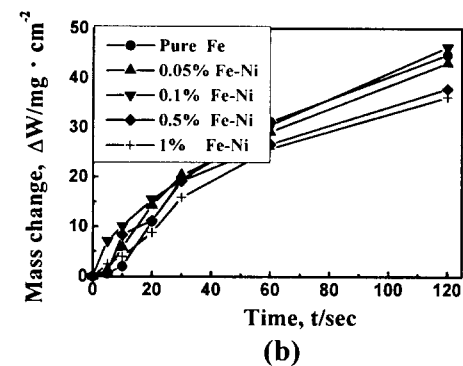
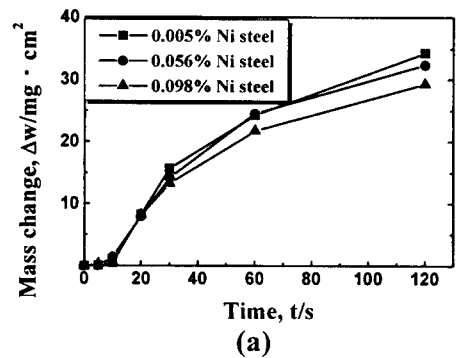


Fig. 1. The mass change of high temperature oxidation at 1200℃ in air for (a) Fe-Ni steel (b) Fe-Ni alloy.

변화를 나타내었다. 시험편을 장입한 순간

을 0초로 하였을 때 모든 시료의 중량증가 곡선은 S자 곡선을 나타내었다. 산화 속도는 Ni량이 많아질수록 저하하였다. 그리고 Fe-Ni합금은 산화 초기단계에서 부식량이 증가하고 있는데 반하여 실용강에서는 10초까지의 단시간에서는 중량증가가 적었다. 이 원인을 조사하기 위하여 시료에 백금 열전대를 spot용접 후 시료를 전기로에 장입했을 때의 시료표면의 온도와 시료 주위의 분위기 온도를 측정하였다.

A는 온도의 시간변화이다. 이 온도 변화와 산화량의 시간 변화에서 약 25초까지는 온도가 상승하고 있는 도중이며, 비교적 저온에서의 산화가 실용강에서 Fe-Ni 합금보다도 늦게 진행하고 있는 것을 알 수 있다. 이것은 실용강에 포함되어 있는 Ni이외의 원소, 특히, Si의 영향일 것이라고 생각되어진다.

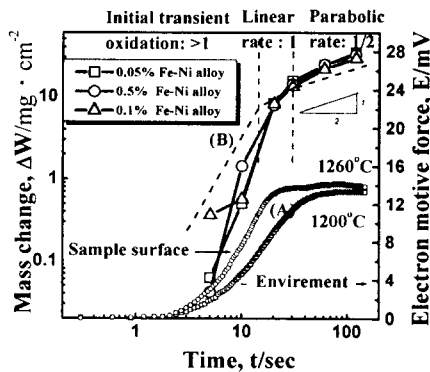


Fig. 2 The log graph of the Fe-Ni alloys and temperature deviation curve at 1200°C.

또 분위기의 온도는 설정온도인 1200°C가 되는데 대하여 시료 표면의 온도는 급속하게 상승하여 1267°C, 즉 60°C이상 높게 관찰되었다. 이것은 반응 초기의 급속한 산화에 의한 반응열 때문에 시료가 과열되었고, 산화에 의한 반응열 때문에 시료 표면은 분위기보다도 높게 되는 현상을 확인하였다. B곡선은 중량증가와 시간을 log-log 플롯한 것으로 이 경사는 30초까지는 직선치보다도 큰 경사를 보이고 있으나 온도가

일정하게 된 30초에서 120초까지는 경사가 1/2의 포물선 값을 따르고 있는 것을 알 수 가있다. 그러나 30초까지의 직선의 기울기는 1보다도 훨씬 큰 2~3정도이고 이것은 반응율속이라기 보다는 초기의 급속한 승온으로 인해 피막에 균열이 침입하였으며 이 균열을 통해 공기와 금속이 직접 반응하여 큰 성장속도를 보이고 있다.

Photo 1. 에는 순철(a)과 0.056%Ni 실용강(b)을 1200°C에서 60초 산화한 스케일 사진이다.

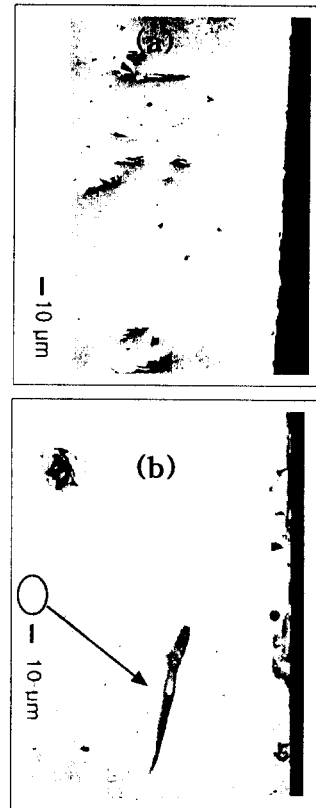


Photo 1. The photographic of oxidized at 1200°C, 60sec for pure Fe(a), and 0.056% Ni steel(b).

순철과 0.05% Ni 실용강의 조직을 비교하면 순철의 급속/스케일 계면은 평탄한데 반하여 Fe-0.056% Ni실용강에서는 급속/스케일계면에는 급속측에 산화물이 spike 상으로 박혀 있는 것을 알 수 있다. Fig. 3에

는 EPMA정량 분석결과를 보이고 있다.

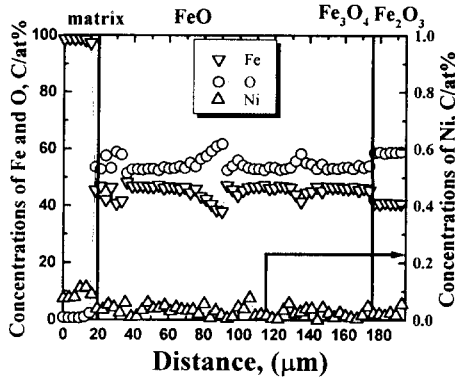


Fig.3 Line profiles of Fe, O and Ni for 0.056%Ni steel oxidized in air at 1200°C for 60sec.

스케일에는 Fe_3O_4 , Fe_2O_3 가 FeO 의 외층에 점상으로 분포하고 있으며 합금 표면에 Ni이 0.12%까지 농축하고 있는 것을 알 수 있다. 그리고 최 외층에 Fe_2O_3 가 얇게 성장해 있는 것을 알 수가 있다.

Photol. (b)에 보이는 spike 부분을 확대하여 정량 분석을 한 것이 Fig. 4이다.

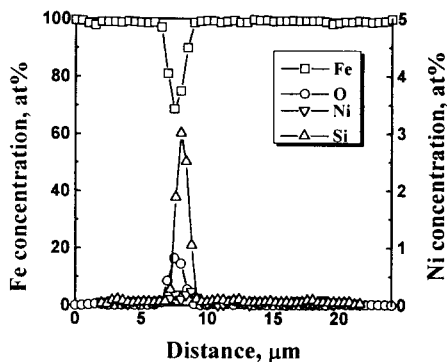


Fig. 4 Line profile of Fe, O, Si and Ni concentration at 1200°C, 60 sec for internal oxidation for 0.056%Ni steel.

spike상 산화물이 얇기 때문에 정확한 정량 분석은 가능하지 않았으나 이 스케일은 Si

를 많이 함유한 철 산화물이라는 것을 추측할 수 있다. 더욱이 그 중심부에 Ni이 약

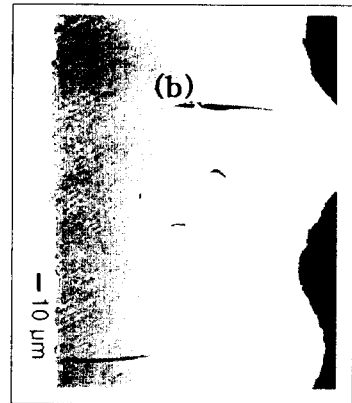
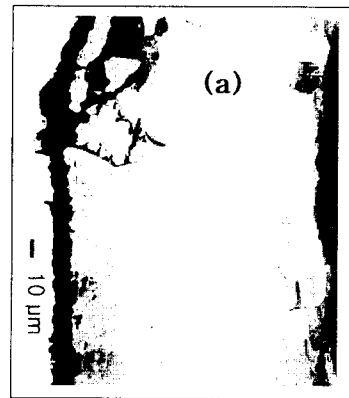


Photo 2. The photograph of 0.098 Ni% steel(a) and 1% Fe-Ni alloy(b) high temperature oxidized at 1200°C, 60sec.

간 농축하고 있는 것을 알 수 있다. Photo 2에 0.098% Ni실용강(a)과 Fe-0.1%Ni합금의 단면 조직 사진(b)과 fig. 5에 실용강의 EPMA분석 결과를 나타내었다. 실용강에서는 Fe_3O_4 상이 두껍게 성장하고있다. 그리고 금속/스케일 계면의 Ni 양은 0.7%까지 농축하고 있는 것을 알 수 있다.

Ni량이 증가하면 Fe_3O_4 상이 증가하게 된다. 그 원인은 산화 초기의 승온과정에서 산화물에 균열이 주기적으로 만들어지고 Fe_2O_3 가 내부에 생성되지만 Ni가 많을수록 합금 표면에 Ni가 농축하여 Fe의 외방확산을

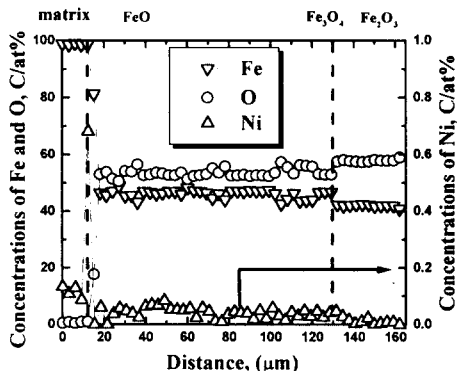


Fig. 5 Line profiles of Fe, O and Ni for the 0.098%Ni steel oxidized in air at 1200°C, 60sec.

억제하기 때문으로 생각된다.

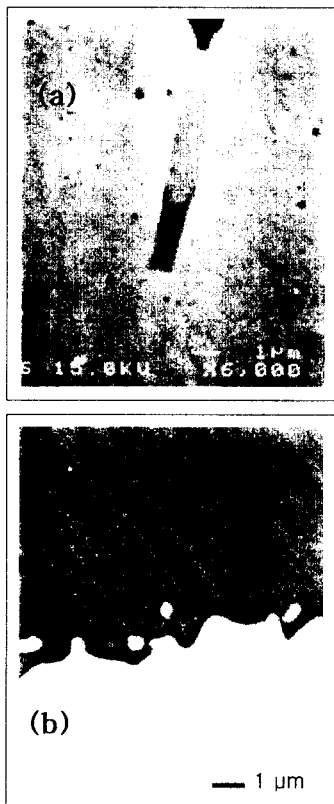
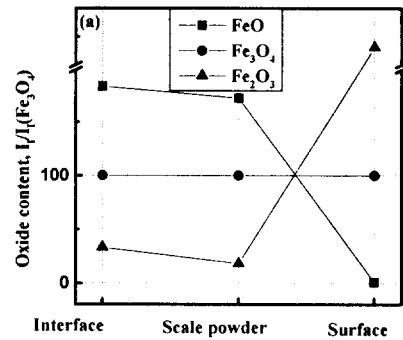


Photo 3. The photograph of 0.098% Ni steel(a) and Fe-0.1%Ni alloy (b).

Photo 3.에는 0.098%Ni steel과 Fe-0.1% Ni 합금의 금속/스케일 부분을 확대한 것이다. 그림에서 보는 바와 같이 Fe-Ni 합금에서는 산화물이 금속으로 원형의 산화물을 형성하면서 성장하는데 반하여 합금 원소가 많이 첨가된 실용강에서는 spike 상을 형성하면서 성장하는 것을 알 수 있다.

Surface : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO}$
 Scale Powder : $\text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$
 Interface : $\text{FeO} \gg \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$



Surface : $\text{Fe}_2\text{O}_3 \gg \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{FeO}$
 Scale Powder : $\text{FeO} > \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$
 Interface : $\text{FeO} \gg \text{Fe}_3\text{O}_4 > \text{Fe}_2\text{O}_3$

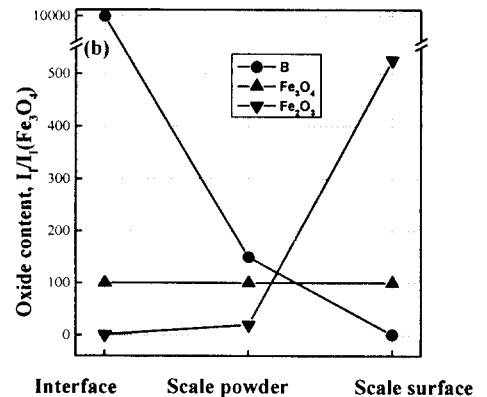


Fig. 6. compare of the XRD data for 0.098%Ni steel(a), Fe-0.1% Ni(b) alloy at 1200°C, 60sec.

Ni와 Si를 같이 함유한 강에서는 Ni가 ㅁㅁㅁ을 만들고 그 ㅁㅁㅁ에서 ㅁㅁㅁ부분에서

Fe₂SiO₄를 형성해 가면서 spike 상으로 성장해 가는 것을 알 수 있다.

그리고 Fe-1%Ni합금에서는 초기계면에서 합금의 산화로 인해 계면이 금속쪽으로 밀려가면서 FeO 안에 고용량이 작은 Ni이 첨상으로 농축하여 Ni 금속이 석출되고 있는 것을 보이고 있다. 이러한 Ni 농축층은 계면의 이동을 방해하게 된다. 즉 Fe의 외방확산을 막으며 요철을 형성해 나가는 것으로 생각 할 수 있다. Fig. 6에 1200℃, 60sec에서 산화한 시료를 XRD 분석하여 각 상의 비율을 결정하였다. Fe₃O₄(d:2.532, (311))의 강도를 100으로 하여 FeO(d:2.153, (200))와 Fe₂O₃(d:2.700, (104))의 상대 강도를 표시하였다. 왼쪽이 0.098%Ni 실용강이고 오른쪽이 Fe-1%Ni 합금에 대한 결과를 보이고 있다. 스케일표면에서는 실용강과 Fe-Ni합금모두 Fe₂O₃의 피이크가 강하다.

한편 계면에서는 실용강에서는 Fe₃O₄가 강한데 반하여 Fe-1%Ni 합금에서는 FeO의 피이크가 상당히 강하게 되고 있는 것을 알 수 있다. X선 강도를 양으로 환산할 수는 없지만 개략적으로는 강도가 높은 쪽의 양이 많은 것으로 알려져 있다.

결론

지금까지의 결과를 정리하면 다음과 같이 된다.

1) 산화량은 S자 곡선적 시간의존성을 보이고 Ni량이 많을수록 또 Fe-Ni합금에 비교하여 실용강의 산화 속도가 낮은 것을 보이고 있다.

2) Fe-Ni합금에서는 FeO가 주체적인데 대하여 실용강에 형성한 스케일의 합금층에서는 Fe₃O₄가 많이 형성되고 있다.

3) Fe-Ni합금의 표면은 원형의 요철이 심한 계면으로 되지만 실용강에서는 Spike 상으로 함 Si산화물이 형성했다.

4) 합금 표면과 내부산화물 주위의 합금에는 Ni가 농축하고 있다. 이것은 Ni가 Fe

보다도 산화되기 어렵기 때문이다.

후기

본 연구는 한국과학재단 지정 창원대학교 공작기계기술연구센터의 지원에 의한 것입니다.

참고 문헌

- 1) T.Fukagawa, H.Okada and Y.Maehara: ISIJ Inter., 34 (1994), 906.
- 2) 岡田 光, 深川智機, 石原晴彦, 岡本篤樹, 吾妻正敏, 松田行雄 : 鐵と鋼, 80 (1994), 849.
- 3) 深川智機, 岡田 光, 田原泰裕 : 鐵と鋼, 81 (1995), 559.
- 4) 佐佐木保, 新城昭夫, 國重和俊, 沖田美辛, 江袋忠男 : 住友金屬, 44(1992), 3,23.
- 5) 松野二三郎, 錦田俊一, 原田武男 : 鐵と鋼, 67 (1981), 2029.
- 6) 松野二三郎, 錦田俊一 : 鐵と鋼, 68 (1982), 301.
- 7) 草開清志, 土岐浩之, 石黒隆義, 大岡耕之 : 鐵と鋼, 74 (1988), 871.
- 8) P.T.Carter, A.B.Murad and R.Hay : J.West.Scot. Inst., 60 (1952-53), 126.
- 9) W.J.Tomlinson and I.A.Menzies: Oxid. Metals, 12 (1978), 871.
- 10) W.J.Tomlinson and I.A.Menzies : J.Electrochem. Soc., 125 (1978), 279.
- 11) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz : Oxid. Metals, 5 (1971), 41.
- 12) I.A.Menzies and J.Lubkiewicz : J.Electrochem. Soc., 117 (1970), 1539.