

## 스테인레스강의 스케일 형성에 관한 연구

孫 一 領, 金 吉 武

충남대학교 공과대학 재료공학과

## A study on the formation of oxide scale on the stainless steels at high temperature

I. R. Son and G. M. Kim

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National Univ. Daejeon 305-764

## Abstract

Oxidation behavior of STS 304 and 430, produced by POSCO, Korea, was studied in order to study the surface defects formed during manufacturing processes. Oxidation experiments were carried out in a preheated furnace at 850~1,250°C in air and in a simulated coke oven gas(COG) atmosphere. The reaction products were examined by XRD, SEM and EDX on their surfaces and cross sections. Protective Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-primary oxide film was formed initially, but at critical point this film was broken and a duplex scale consisting of Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and FeCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub> was formed. It was more severely attacked in a simulated COG atmosphere than in air, and STS 304 was superior to STS 430 in oxidation resistance.

## 1. 서 론

스테인레스강은 원료에서 완제품에 이르기까지 많은 기계적, 열적 이력을 거치게 되는데 그러한 공정중에 발생하는 표면결함이 완제품인 강판에까지 남게 되어 상품으로서의 가치를 크게 떨어뜨리고 있다. 특히 reheating공정을 거치는 동안에는 1,250°C 정도의 고온에서 연료가 연소하면서 나오는 부식성 가스분위기인 coke oven gas(COG) 배가스에 노출이게 되는데, 이때는 탄소(C) 및 황(S)을 포함하는 가스이기 때문에 표면의 침해는 훨씬 더 심화될 것으로 예상된다.

상온에서 스테인레스강이 우수한 부식저항과 미려한 표면을 유지하는 것은 수개 원자층 두께의 산

화피막이 생성되어 차단막의 역할을 하기 때문이지만,<sup>1)</sup> 고온에 이르면 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주류인 치밀한 산화층이 형성되어 반응속도를 상당히 늦추게 된다.<sup>2-7)</sup> 그러나, 스테인레스강의 고온산화저동은 많은 연구에도 불구하고 단일화된 메카니즘이 확립되지 않았는데, 그것은 한편으로는 산화양상의 복잡성 때문이기도 하고 다른 한편으로는 생성되는 산화물의 구조와 운동역학적 자료의 재현성(reproducibility)의 부족과 불일치 때문이기도 하다.<sup>4)</sup> Fig. 1은 스테인레스강의 전형적인 산화곡선을 보여준다.<sup>5)</sup> 보호적인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>피막의 생성에 의해 산화반응이 억제되다가(OA곡선) 어떤 한계에 이르러 파괴(breakthrough)되며 급격히 산화반응이 진행된다.(AB곡선\*) 그러나 산화반응이 억제되는 구간

\* 스테인레스강의 고온산화를 다루는 문헌들에서 보통 이구간을 induction period 혹은 incubation period라고 한다.

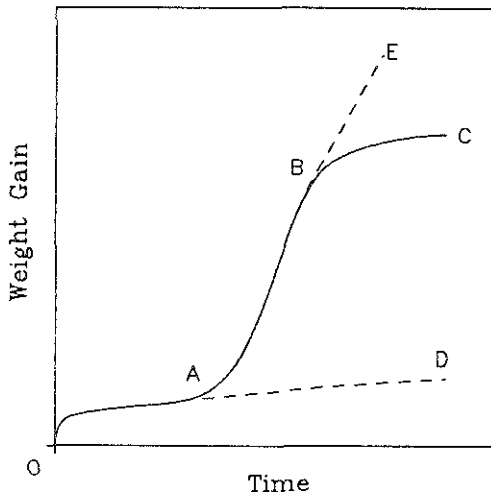


Fig. 1. Typical growth curves for the oxidation of stainless steels.

(OA)의 길이는 같은 조건의 실험에서도 항상 일정하지 않아 재현성이 없다. 여기서  $Cr_2O_3$ 층이 유지되는 한계점은 합금의 조성, 반응 분위기, 반응 시간 등에 의존하며, 파괴가 일어나는 원인은 뚜렷이 밝혀져 있지는 않지만,<sup>6)</sup> 초기에 생성된  $Cr_2O_3$ 층으로 Fe, Ni이 침투하여 스피넬(spinel)산화층을 형성하는데 이 산화층이 Fe나 Ni의 확산을 빠르게 하여 외부로 발달하는 산화물을 만든다는 견해가 있고, 다른 견해로는 보호적인 산화층이 어떤 두께에 이르면 응력이 커져서 균열하게 되는데 이 균열을 통해 Fe위주의 산화물이 발달한다는 의견이 있으며, 고온에서  $Cr_2O_3$ 의 휘발에 의한  $Cr_2O_3$ 의 파괴가 원인이라는 견해도 있다.<sup>7,8)</sup> 이같은 파괴에 의한 급격한 산화반응이 진행된 후에 어느정도 다층 산화층이 시편 전체에 걸쳐 균일하게 발달하면 다시 반응속도가 완만해진다.(BC곡선) 스테인레스

강의 구성성분중 고온산화저항에 가장 큰 역할을 하는 원소는 Cr이며, Cr함량이 비슷한 Fe-19Cr강과 Fe-18Cr-8Ni강은 다양한 산화성분위기에서 거의 비슷한 침해를 받게 된다.<sup>9)</sup>

본 연구에서는 스테인레스강의 고온에서 발생하는 산화현상을 관찰함으로써 고온의 공정중에 생성되는 표면결함의 생성거동을 밝히고자 하였다. 실험은 포항제철에서 생산한 오스테나이트계 STS 304강과 페라이트계 STS 430강을 대상으로 하였는데, 먼저 공기중에서 다양한 온도와 시간의 조건을 주어 산화실험을 하였으며 더 나아가 실험실적으로 모의 COG배가스 분위기를 만들어 고온에서 실험, 관찰하였다. 이러한 일련의 실험을 통하여 제조공정상에서 발생하는 고온산화현상을 체계적으로 이해하고자 한다.

## 2. 실험방법

실험에 쓰인 STS 304, 430강은 제조공정상 열간압연을 마친 판재와 슬라브(slab)상태의 강으로서 실험에 적당한 크기인  $7 \times 7 \times 3$ (mm)정도가 되도록 절단했다. 실험조건의 균질성을 위하여 SiC 연마지 #600까지 시편의 표면을 연마한 후 아세톤용액에 담그어 초음파세척기로 세척하여 이물질을 제거하였다.  $1,100^\circ\text{C}$ 까지의 공기중에서의 산화 실험은 열연강을 사용하였으며 reheating공정을 모사한 실험에서는 슬라브상태의 강을 대상으로 SiC 연마지 #1,200까지 표면을 연마하여 실험하였다. 시편의 화학성분은 Table 1과 같다.

고온에서의 등온 산화실험은 노의 온도를 실험온도로 맞춘 후에 시편을 장입하는 방법을 택하였다.

Table 1. Chemical compositions of STS 304 and STS 430 (wt%)

	Cr	Ni	Mn	Si	Mo	S	N	C
STS 304	17.3	8.0	1.0	0.4	0.3	0.03	0.03	0.08
STS 430	15.5	—	0.4	0.3	0.2	0.03	0.03	0.1

그리고 TGA(thermogravimetric analyzer)를 이용하여 반응시간에 따른 무게증가를 측정하여 물질의 산화반응에 대한 운동역학적 계수인  $K_p$  값을 구하였다. 그리고 이때 생성된 산화물들의 표면과 단면의 모습은 XRD, SEM, EDX 등을 이용하여 관찰, 분석하였다.

실제 가열로공정(reheating process)과 흡사한 조건을 실험실적으로 만들기 위한 장치의 개략도를 Fig. 2에 나타냈다. 항온조(thermostat)의 온도를 53°C로 유지하여 플라스크내의 포화 수증기압이 107.2 torr가 되도록 하였으며, 그 안으로 질소가스를 분당 50ml씩 흘려 보냈다. 그리고 도중에, 실험을 위해 주문제작한 혼합가스( $O_2$ : 27 vol%,  $SO_2$ : 0.154 vol%,  $CO_2$ : balance)를 분당 8ml씩 합류시켜 흘려보냄으로써 Table 2에서 나타낸 바와 같이 전체조성을 실제 가열로내의 COG배가스의 조성에 근접하게 하였다. 실험은 실제 가열로 조건보다 다소 높은 1,250°C에서 10분, 1시간 동안 하였으며, 역시 노의 온도를 실험온도로 맞추후에 시편을 장입하였다. 이때 생성된 산화물은 위

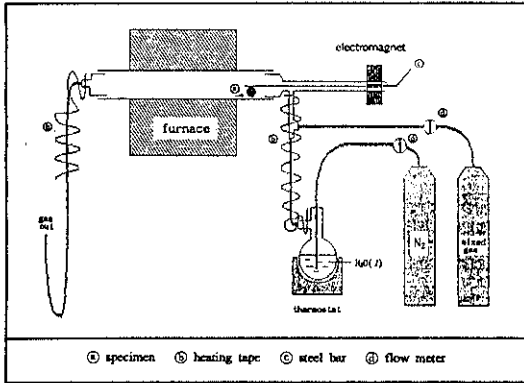


Fig. 2. Schematics of experimental setup for the reaction in a simulated coke oven gas (COG).

에서와 같은 분석수단으로 관찰, 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3. 1 보호적 산화피막의 생성

Fig. 3은 공기중의 석영튜브로에서 850°C에서 24시간 산화시킨 304 시편과 1,000°C에서 1시간 산화시킨 304, 430 시편의 표면을 SEM으로 관찰한 것으로서 비교적 저온에서 장시간 혹은 고온에서 단시간 산화반응에 의해 산화물이 생성되었는데, 연마한 방향(polishing mark)이 나타날 정도로 그 양이 충분히 생성되지 못하였다. 그리고 Fig. 4는 이중 1,000°C에서 1시간 산화시킨 304강의 시편을 XRD한 결과인데, 산화피막이 얇게 생성되었으므로 금속기지의 peak가 나타나고 그 외의 것들은 대부분  $Cr_2O_3$ 가 생성되었음을 보여준다. 물론 이때 생성되는 산화물은 순수한  $Cr_2O_3$ 만으로 이루어진 것은 아니며 미량의  $NiMn_2O_4$ 가 존재하였다. 이와같이 반응속도를 상당히 늦추는  $Cr_2O_3$ 주류의 산화층이 생성되어 유지되는 최대 두께는 1~2 $\mu m$ 이며 항상 단일층으로 존재한다.<sup>10)</sup>

#### 3. 2 보호적 산화피막의 파괴

온도가 낮을수록, 반응 시간이 짧을수록 입자의 크기가 작고 균등한  $Cr_2O_3$ 층이 생성됨이 관찰되지만 온도가 높을수록, 고온에서의 유지 시간이 길거나 가혹한 분위기일수록 이 산화층은 파괴되어 버리고 바깥층이 철산화물(ferric oxide;  $Fe_2O_3$ ), 내층이 스피넬산화물(spinel oxide;  $FeCr_2O_4$ )인 다층의 두꺼운 산화층이 형성되어 성장하며 철산화물보다는 스피넬산화물층이 비교적 보호적인 산화피막

Table 2. Comparison of the composition of COG with that of a simulated COG. (vol %)

	H <sub>2</sub> O	N <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	O <sub>2</sub>	SO	CO <sub>2</sub>
coke oven gas	12~13	70~75	20ml/m <sup>3</sup>	3.6	?	9.5
Simulated coke oven gas	12.16	74.05	-	3.72	212ppm	10.05

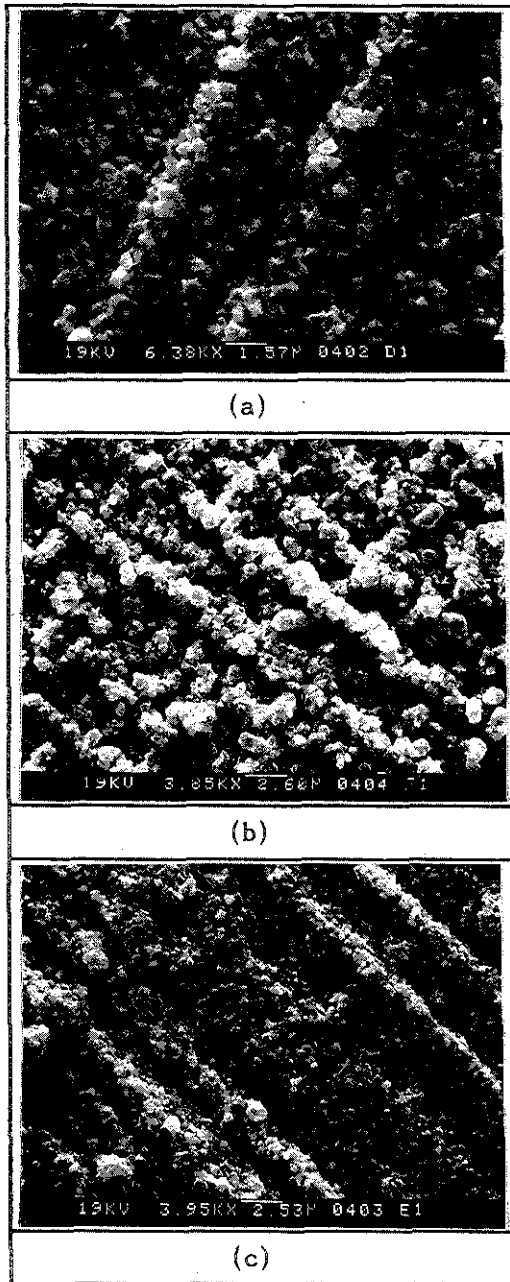


Fig. 3. SEM micrographs of surfaces of stainless steels after oxidation in air.

- (a) STS 304 at 850°C for 24h  
 (b) STS 304 at 1,000°C for 1h  
 (c) STS 430 at 1000°C for 1h

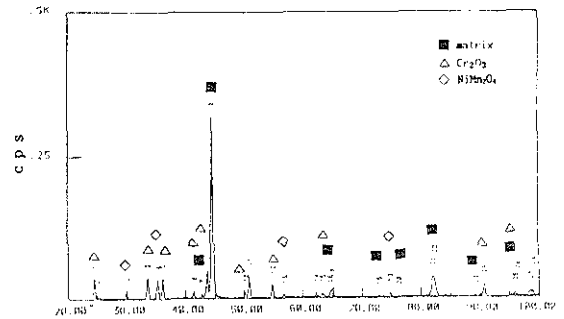


Fig. 4. XRD patterns of surface of STS 304 after oxidation at 1,000°C for 1h in air.

으로서의 역할을 하게 된다.<sup>4)</sup> Fig. 5는 초기에 생성되었던  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층이 파괴된 후 발달하는 산화물의 양태이며, XRD결과 거의 대부분  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 가 생성되었음을 알 수 있다. (a)는 석영튜브로에서 1,000°C, 24시간 산화시킨 304강의 경우이며, (b)는 430강의 경우이다. Fig. 6은 이 경우의 STS 304강의 단면의 모습과 각 성분원소별 분포를 EDX를 사용하여 dot image를 나타낸 결과이다. 보호적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층이 파괴된 후에 생성되는 다층의 두터운 비보호적인 산화물은 그 외층이 주로 철산화물로 이루어져 있고 내층을 이루는 산화물은 Fe와 Cr이 혼재되어 있으며 304강의 경우에는 모재에 함유된 Ni가 이 층에 약간량이 혼재되어 있었다. Fig. 7은 430강의 경우로서 304강의 경우와 비슷한 경향을 보이고 있지만 430강의 산화층이 두껍게 나타나고 있으며 산화층의 박리현상도 Fig. 6과 비교하면 덜 일어나고 있음을 알 수 있다. 이상과 같이 보호적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층의 파괴 후의 등온에서의 산화거동을 보면 산화물 발달의 전체적인 경향은 비슷하지만 304강에 비해 430강의 경우가 산화물이 더 잘 발달하며 산화물과 산화물간, 산화물과 모재간의 접착성도 본 실험시간 내에서는 더 좋음을 알 수 있다. 이는 오스테나이트구조내에서의 Fe이온의 확산(self diffusion)속도가 페라이트구조내에서보다 훨씬 느리며 산화물의 내층을 이루는 스핀넬구조(spinel structure)의 산화물도 Ni을 함유한 경우가 Fe와 Cr만으로 이루어진 경우보다 Fe이온의

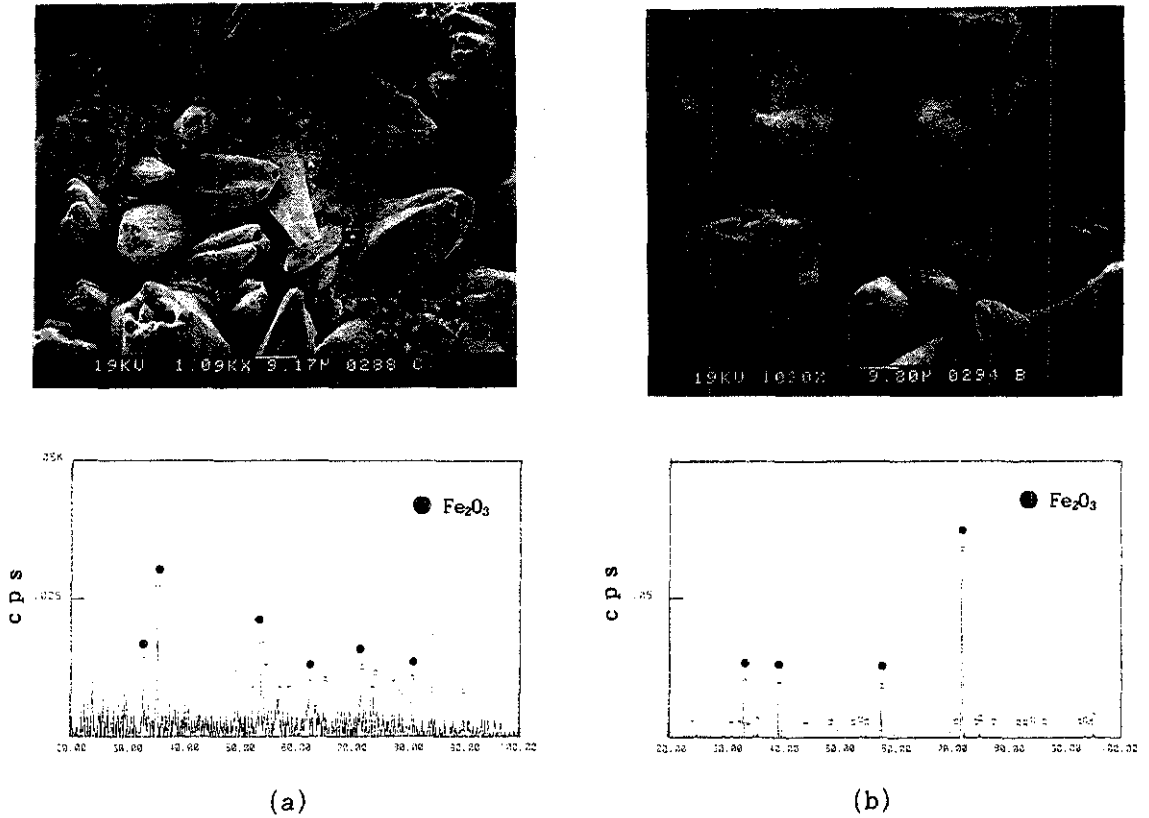


Fig. 5. SEM micrographs and XRD patterns of oxidized surfaces of stainless steels after breakdown of the protective  $Cr_2O_3$  layers.  
 (a) STS 304 at 1,000°C for 24h in air  
 (b) STS 430 at 1,000°C for 24h in air

이동을 어렵게 하므로<sup>6)</sup> 페라이트구조인 430강이 고온에서 산화될 때 Fe이온의 확산이 용이하여 산화물의 발달이 촉진되며 반면 Ni을 함유한 오스테나이트구조인 304강의 경우는 Fe에 의한 산화물 형성이 더디며 생성된 산화물들의 사이를 연결시켜주는 철산화물이 적게 생성되어 결과적으로 산화물과 산화물, 산화물과 모재합금 사이에 박리가 일어나고 열응력(thermal stress)에 저항하지 못하고 쉽게 파괴되어 산화층의 박리와 재생성의 반복으로 여러개의 층으로 구성되었다. 그러나 산화물/합금계면에서 충분히 Fe를 공급한 430강은 산화층을 두껍게 유지하였다. 여기에서 주의해야 할 점은 Fe의 확산이 빠른 430강이 Fe의 소모가 많아서 장기적으로 보면 재료의 파괴가 빨리 일어나게 된

다는 점이다. 이에 대한 자세한 내용은 추후에 발표할 예정이다.

### 3.3 TGA를 이용한 산화거동 분석

일정한 온도에서 시간에 따른 반응속도를 알아보기 위하여, TGA를 이용하여 시간에 따른 단위면적당의 무게증가를 측정하였다. Fig. 8에서 304, 430강에 대한 무게증가 대 시간의 곡선을 그렸다. 304강에 대하여 살펴보면, 1100°C에 이르기까지 처음 수십 시간에 걸쳐 보호적인  $Cr_2O_3$ 층이 유지되어 거의 무게의 증가를 감지하기 어려웠다.(Fig. 1의 OA구간) 그러나 그 후에 이르러 급격한 무게증가를 보이는데 이는 철산화물의 형성으로 인한

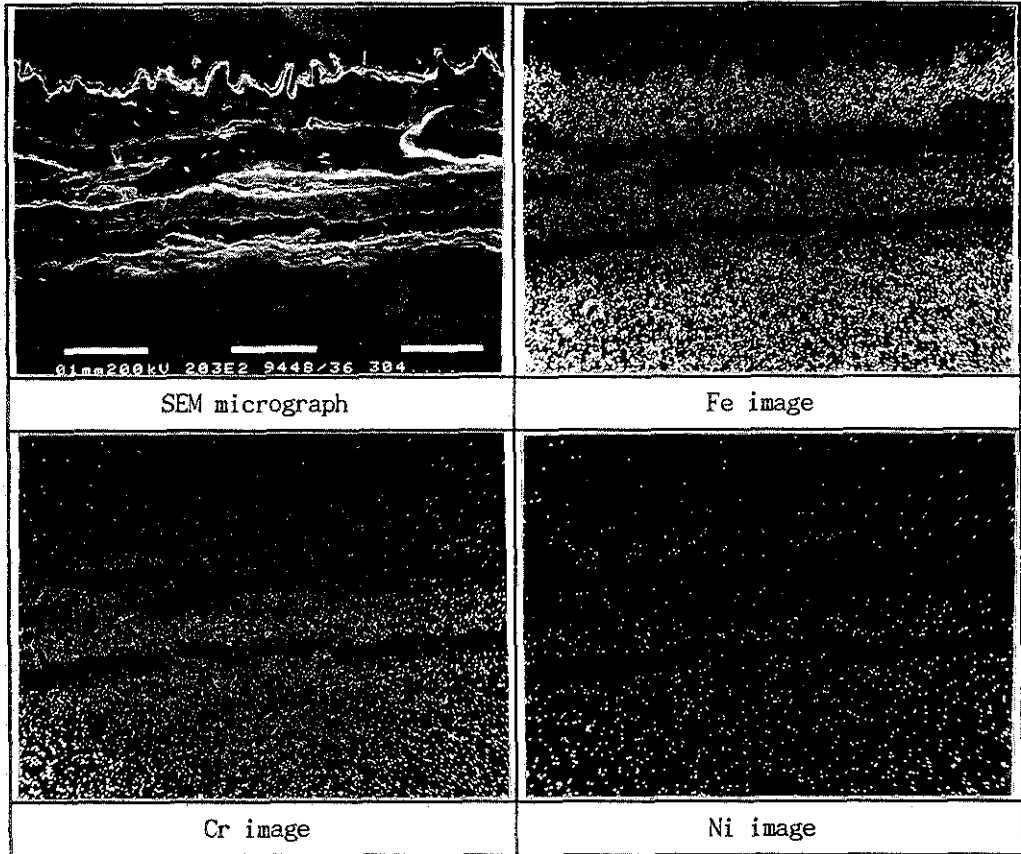


Fig. 6. SEM micrograph and EDX dot images of cross-section of STS 304 after breakdown of the protective  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layers (at  $1,000^\circ\text{C}$  for 24h in air).

것이며 어느 한계에 이르면 다시 무게증가가 거의 일어나지 않게 되는 스테인레스강의 전형적인 산화 거동을 나타내었다. 그렇지만  $1,000^\circ\text{C}$ 와  $1,050^\circ\text{C}$ 에서는 100시간이 지나도록 특별한 무게증가를 감지할 수 없었다.

430강은 같은 온도에서의 304강에 비해 초기부터 훨씬 큰 중량변화를 나타냈는데 반응온도에 따른 산화곡선을 보면  $900^\circ\text{C}$ 에서는 무게 증가가 거의 일어나지 않는 인큐베이션구간(incubation period)이 나타나며 Fig. 1에서 보인 전형적인 스테인레스강의 산화거동을 따른다. 그러나  $950^\circ\text{C}$  이상이 되면 반응 초기에 보호적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화층이 파괴되어 인큐베이션구간이 길게 나타나지 않고 초기부터 급격한 무게증가를 보인다. 그리고 이와 같은

급격한 무게증가는 포물선적 산화거동(parabolic rate law)을 따르게 되며 이 결과를 토대로 하여 Fig. 9에 보인 것과 같이,  $[\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{sec}^{-1}]$ 의 단위로 계산한 포물선적 산화계수(parabolic rate constant)  $K_p$  값을 구하여 온도(T)의 역수와 대응시키면 직선상에 놓임을 알 수 있다.

Fig. 10은  $1,100^\circ\text{C}$ 에서 두번 TGA로 측정하여 반응 초기 수시간 내의 포물선적 산화거동을 나타내는 구간의 시간 대 중량변화의 제곱값( $\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$ )을 나타내었는데, 기울기가 각각의 경우 달라져서 정확한  $K_p$  값을 얻기가 어렵기 때문에 그 평균값을 표시하였다. 304강에 있어서는 인큐베이션구간의 무게증가는 반응 초기의 수시간은 비교적 빠른 포물선적인 산화거동을 보이다가 그 후 무게증가가

매우 완만해진다. 이 초기에는 생성위치와 생성빈도, 그리고 산화의 정도가 일정하지 않은 노들

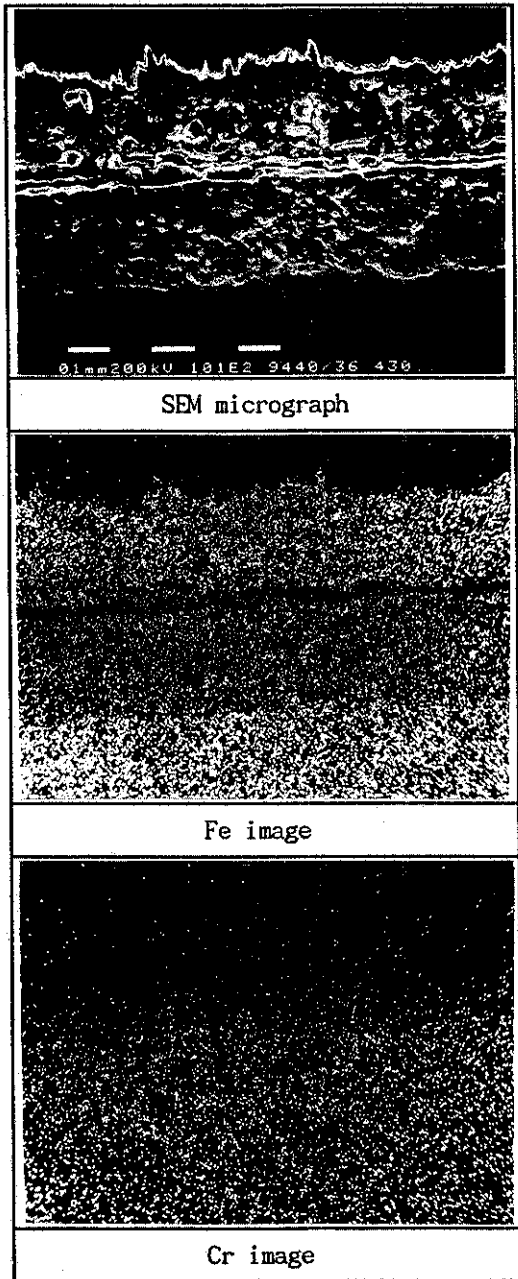


Fig. 7. SEM micrograph and EDX dot images of cross-section of STS 430 after breakdown of the protective  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  layers (at  $1,000^\circ\text{C}$  for 24h in air).

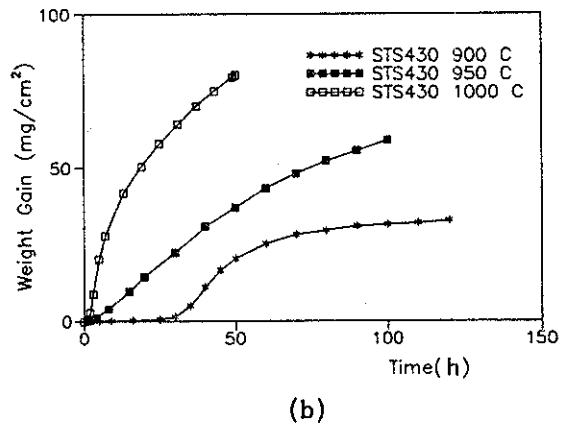
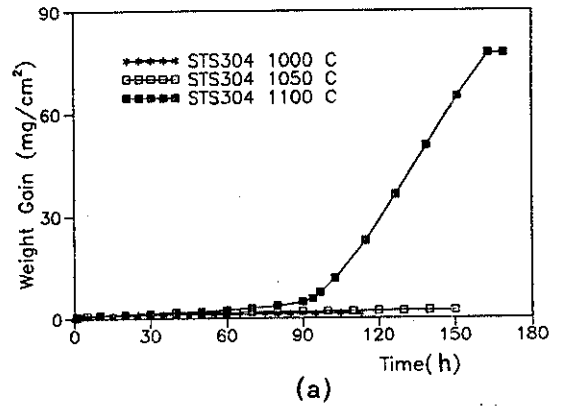


Fig. 8. Growth curves for the stainless steels oxidized in air.  
(a) STS 304 (b) STS 430

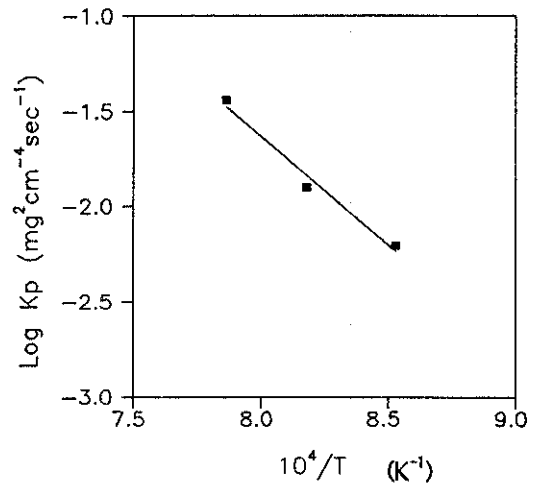


Fig. 9. Log K<sub>p</sub> (mg<sup>2</sup>·cm<sup>-4</sup>·sec<sup>-1</sup>) vs 1/T for the oxidation of STS 430.

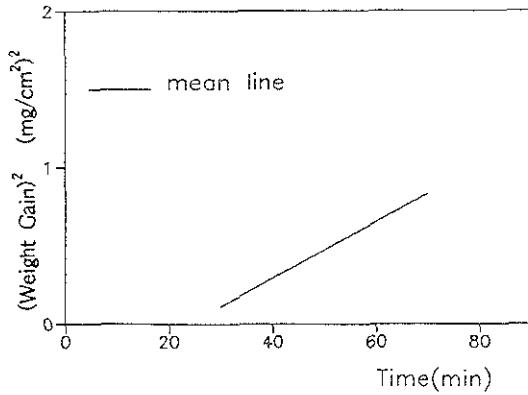


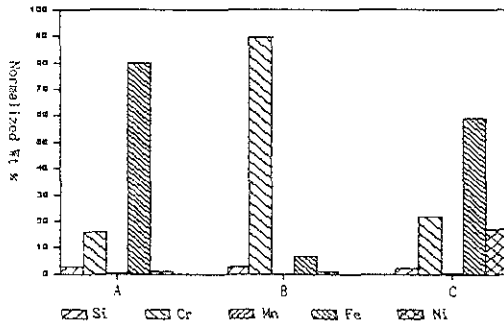
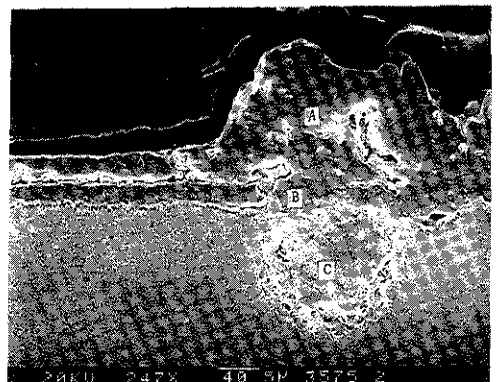
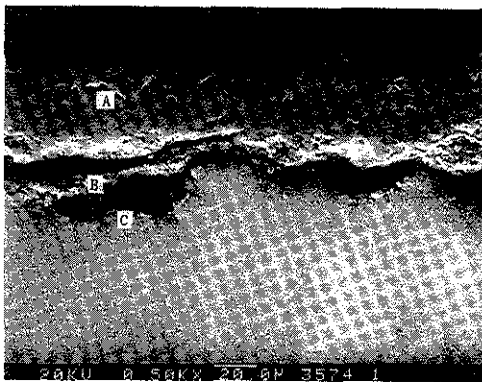
Fig. 10. Mean values of the square of weight gains vs time for the oxidation of STS 304 at 1,100°C.

(nodule)형 산화물과 보호적인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>산화물이 불균일하게 혼재되어 생성되므로 비록 산화저동의 전

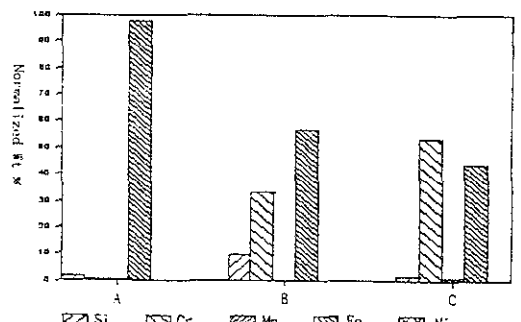
제적인 유사성은 있을지라도 같은 온도에서의 시간에 따른 K<sub>p</sub> 값의 재현성이 없었다.<sup>1)</sup>

### 3.4 가열로 공정 모사 실험

현장 가열로 모사실험에 앞서 공기중에서 1,250°C의 온도에서 1시간 동안 산화실험을 하였다. Fig. 11 (a)는 실험을 마친 304강의 단면의 모습이 다. 석영튜브로에서 실험한 결과인데 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층에 의한 보호효과는 더 이상 나타나지 않는다. EDX분석결과 외층은 철산화물이 발달하였으나 내층은 스피넬구조의 산화층이 덜 발달하였음을 보여주며 외층인 철산화물과 모재사이에 생성된 Cr함량이 매우 높은 얇은 산화층은 반응 초기에 생성된 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 남아있는 것이라고 생각된다. Fig. 11 (b)는 같은 조건에서 실험한 430강의 경우이다. 역시 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>



(a)



(b)

Fig. 11. SEM micrographs and EDX analyses of cross-sections of stainless steels oxidized in air at 1,250°C for 1h. (a) STS 304 (b) STS 430



층에 의한 보호효과는 더 이상 나타나지 않았으며 그림에서 보듯이 거대한 노듈형의 산화물이 불규칙하게 존재하였다. 노듈형 산화물의 구조는 바깥쪽의 부풀어 오른 철산화물과, 이에 대칭하여 Cr 함량이 증대된 내부산화가 발달하고 있는 모습이다. 초기에 304강은 비교적 균일한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 형성되어 보호적인 역할을 하다가 파괴되어 외부에 철산화물이 형성되지만 430강은 초기에도 균일한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 충분하게 형성되지 않고 국부적으로 형성되기 때문에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층이 없는 곳에서 산화가 일어나서 큰 노듈형의 산화물이 형성된 것으로 보인다.

Fig. 12는 실험실적으로 만든 모의 현장가열로 분위기에서 1,250°C, 10분간 산화시킨 304강과 430강의 단면의 모습과 부위별 EDX분석결과이다.

불과 10분간의 산화반응에서도 304, 430강 모두 두꺼운 산화층이 생성됨이 관찰되었으며, 공기중에서 1시간 산화시킨 경우에 비하여 304강의 경우는 내부산화가 더 발달되었다. 430강의 경우는 노듈형의 산화물이 생성되지 않고 시편 전체에 걸쳐 균일한 산화물이 발달함을 알 수 있다. 그리고 304강의 경우는 430강에 비해 외층인 철산화물이 박리되는 경향이 있는데 이것은 앞에서도 언급하였듯이 페라이트구조보다 오스테나이트구조에서는 Fe이온의 확산속도가 훨씬 느리기 때문에 Fe이온의 공급부족으로 외층인 철산화물을 연결시켜줄만큼 충분한 양의 철산화물이 생성되지 못하였고, 또한 Fe이온이 외부로 확산되지만 이를 모재에서 보충할만큼의 Fe확산이 이루어지지 않아 산화물/모재

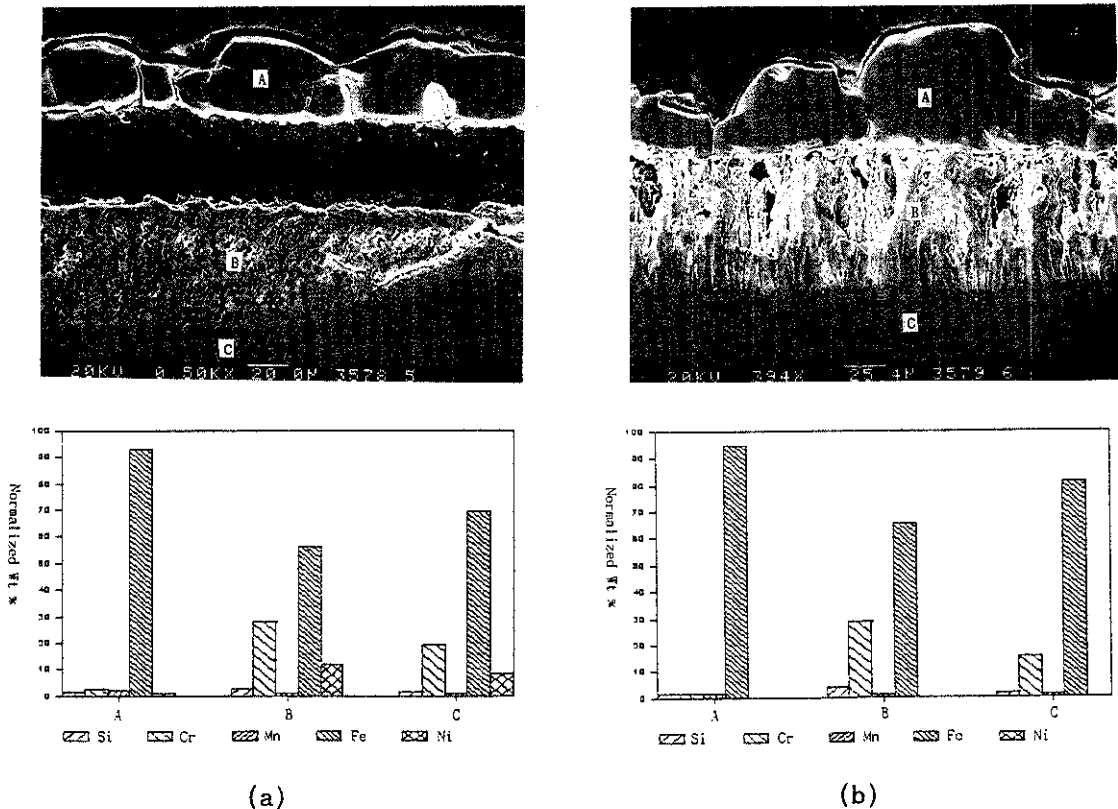


Fig. 12. SEM micrographs and EDX analyses of cross-sections of stainless steels oxidized in a simulated COG at 1,250°C for 10min. (a) STS 304 (b) STS 430

합금의 계면에서 커켄달공극(Kirkendall void)의 응축으로 박리된 것으로 보인다.

그리고 430강의 경우에는 충분한 Fe이온이 공급되어 두꺼운 철산화물을 형성하였으며 산화물층과 모재와의 접착성이 양호한 것으로 보인다. 그리고 내부 산화물층에서 관찰된 기공(porosity) 혹은 수축관(shrinkage pipe)은 일종의 커켄달공극의 응축에 의한 것으로 생각된다.

Fig. 13은 실험실적으로 만든 모의 현장가열로 분위기(Table 2 참조)에서 1,250°C, 1시간 산화시킨 304강과 430강의 단면의 모습과 부위별 EDX 분석결과이다. 304강의 경우 10분동안 산화 반응시킨 경우에 비해 외부 철산화물이 여러층을 이루고 내부 산화물층도 구분이 되며 더 크고 깊게

발달하였음을 알 수 있다. 304강은 10분동안 산화시켰을때는 한 개의 산화층만을 이루다가 산화시간이 증가함에 따라 위의 설명에서 처럼 산화층과 모재가 박리되고, 모재와 격리된 산화층 아래 새로운 산화층이 형성되는 것이 반복되어 여러층의 산화물을 이루지만 430강의 경우에는 산화층과 모재의 접착성이 비교적 양호해서 한 개의 층으로 계속적으로 성장한 것으로 보인다. 산화층의 전체적인 두께를 살펴보면 10분간 산화시켰을 경우 약 85 $\mu$ m 정도이고 1시간 산화시킨 경우 약 250 $\mu$ m 정도로 크게 발달되었다. 외층은 철산화물이고 내층의 경우 내부로 갈수록 Fe의 함량은 늘어나고 Cr의 함량은 줄어드는데 이것은 외층인 철산화물을 만드는데 모재합금으로부터 Fe이온이 확산되어 나가므로 외층

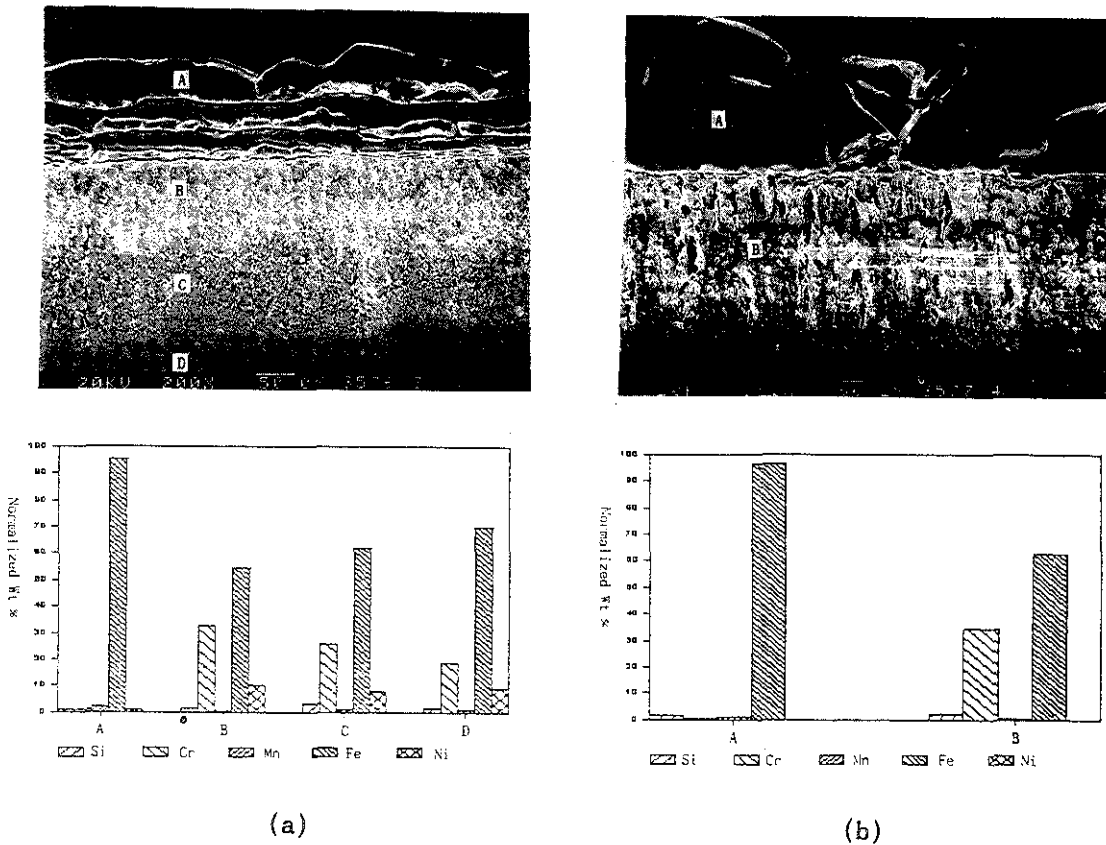


Fig. 13. SEM micrographs and EDX analyses of cross-sections of stainless steels oxidized in a simulated COG at 1,250°C for 1h. (a) STS 304 (b) STS 430

에 가까울수록 Fe의 소모가 많기 때문인 것으로 보인다. 그리고 430강의 경우에는 10분간 산화시켰을 때와 전체적인 모습은 비슷하지만 산화층의 두께가 10분간 산화시켰을 경우 약  $140\mu\text{m}$ 인데 비해 1시간 산화시킨 경우 약  $430\mu\text{m}$  정도로 두껍게 생성되었다.

#### 4. 결 론

포항제철에서 생산한 STS 304, STS 430 스테인레스강의 고온에서의 산화거동은 다음과 같이 요약된다.

첫째, STS 304, 430 모두 산화반응이 저온에서 진행될수록, 또 반응시간이 짧을수록 입자의 크기가 작고 균일한  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  주류의 산화층이 생성되었으며 이 산화층이 훌륭한 차단막 역할을 하여 산화반응이 상당히 억제되었다.

둘째, 반응온도, 시간, 분위기 등의 산화조건에 있어 보다 가혹한 조건에 이르게 되면 초기에 생성된 보호적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  주류의 산화층이 파괴되고 다층의 두꺼운 산화물이 형성되는데 그 양상은 철산화물이 외층을 이루고 스피넬구조의  $\text{FeCr}_2\text{O}_4$  산화물이 내층을 이루는 공통된 모습을 보였다. 그러나 304강의 경우 모재가 오스테나이트구조이며 Ni를 함유한 스피넬구조인 산화층이 내부에 생성되는데 이는 Fe의 외부로의 확산에 더 방해가 되어 산화층의 성장이 430강에 비해 느렸다. 그리고, Fe의 공급부족으로 산화물과 모재를 이어주는 역할을 하는 산화물의 발달이 미흡하여 산화층의 성장과 박리가 반복되어 산화물이 여러층으로 나뉘었고 냉각 중 박리되었다. 그러나 430강의 경우 Fe의 빠른 확산으로 인하여 산화물의 성장이 빨랐으며 또한 접착성을 유지하였다.

셋째,  $1,250^\circ\text{C}$ 의 고온에서는, 공기중에서 불과 1시간 정도의 단시간 산화반응을 시킨 경우에도  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층에 의한 보호효과는 없었다. 304강의 경우는 시편전체에 걸쳐 다층의 산화층이 균일하게 생성되는 반면 430강의 경우는 다층의 거대 노물형 산화물이 불균일한 위치에서 불균일한 크기로 생성되었다.

넷째, 실험실적으로 만든 현장가열로(COG 배가스) 분위기에서는 공기중에서의 반응에 비해 스테인레스강의 표면에 더 심한 침해를 입었다. 304강의 경우 산화층과 모재의 박리가 일어나 여러층의 산화층이 생겼으며 내부산화가 두드러지게 발달하였으며, 430강의 경우에는 내부산화층에 Fe의 급격한 확산으로 인한 커켄달 공극의 응축으로 생각되는 기공이 많이 생겼다.

#### 후 기

본 연구는 1992년도 포항종합제철주식회사의 연구비지원으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

#### 참고문헌

1. G. Krauss : STEELS : Heat Treatment and Processing Principles, ASM International, (1990) 351
2. 강석철, 전영건, 김길무 : 한국표면공학회지, 24 (1991) 151
3. 강석철, 전영건, 김길무 : 한국부식학회지, 20 (1991) 291
4. L. A. Morris : Handbook of Stainless Steels, Ed. D. Peckner and I. M. Bernstein, McGraw-Hill Book Co., New York, (1977)
5. G. C. Wood : Corros. Sci., 2 (1961) 173
6. G. C. Wood, M. G. Hobby, and B. Vaszko : J. Iron. St. Inst., August (1964) 685
7. D. Caplan and M. Cohen : J. Electrochem. Soc., 108 (1961) 438
8. E. A. Gulbransen and K. F. Andrew : J. Electrochem. Soc., 109 (1962) 560
9. J. E. Truman : Corrosion, Ed. L. L. Shreir, Newnes Butterworths, London, (1979)
10. G. C. Wood : Corros. Sci., 2 (1962) 255
11. G. C. Wood and M. G. Hobby : J. Iron. St. Inst., January (1965) 54