

300°C와 500°C 사이에서 산화된 304, 316 스테인리스강의 표면특성

김경록, 이경구*, 강창석, 최담천, 이도재

전남대학교 공과대학 금속공학과,
 *한려대학교 제철금속학과

A Surface Study of 304 and 316 Stainless Steel Oxidized between 300°C and 500°C

K. R. Kim, K. K. Lee*, C. S. Kang
 D. C. Choi, D. J. Lee

Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National Univ.,
 Kwangju 500-757

*Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo Univ.,
 Kwangyang 545-800

Abstract

Oxidation behavior of 304 and 316 stainless steels was studied. After solution heat treatment, specimens were polished up to 1 μ m using Al₂O₃ powder and then subjected to oxidation between 300°C and 500°C in dry air. TEM and EDS were used for analyzing the components and structure of oxide film.

TEM analysis of oxide film revealed that thin amorphous Fe oxide(Fe₂O₃) was formed on the top of surface while polycrystalline (Cr, Fe)₂O₃ was formed below the amorphous Fe oxide layer. The specimens oxidized at 500°C showed that 316 stainless steel had higher oxidation resistance than 304 stainless steel. These results suggest that Mo component of 316 stainless steel suppresses the formation of Cr carbide which may result in a local Cr depleted area.

1. 서 론

오스테나이트계 스테인리스강은 우수한 내식성, 내산화성 및 기계적 성질을 가지고 있어 일반 구조용 재료, 저장 용기, 화학공업용 재료 등에 널리

사용되고 있으며¹⁾, 일반적으로 스테인리스강의 산화 온도는 성분에 따라 다르나 600~1000°C이다²⁾. 지금까지 스테인리스강에 대한 연구는 품질의 향상과 생산성을 높이기 위한 생산라인 위주의 연구와 특수목적에 위한 고온에서의 내식성 개선을 위

한 연구 등이 진행되어 왔으며^{3,7)}, 이들 대부분의 연구는 첨가원소의 영향이나 열처리에 따른 입계 부식에 대한 연구이며, 일부는 강산과 같은 특수한 환경에서 내식성을 평가하는 연구들이다. 스테인리스강의 내식성이 다른 금속에 비해 우수한 이유는 강의 성분 중 Cr이 표면에 산화물을 형성하고 그 산화물이 보호피막 역할을 하기 때문으로 알려져 있다. 이러한 피막은 스테인리스강의 용접 및 사용 중 예민화 온도구간(400~800°C)에 노출되면 Cr탄화물을 형성하여 탄화물과 소지간에 국부전지가 형성됨으로서 표면산화 및 입계파괴가 나타나게 된다. 따라서 스테인리스강 표면의 산화물 피막상태가 내식성과 밀접한 관계가 있을 것으로 판단되며, 이러한 산화물 피막은 합금조성, 가열온도 및 분위기에 따라 변화될 것으로 추측된다.

본 연구에서는 오스테나이트계 스테인리스강인 304강과 여기에 Cr탄화물 형성을 억제하는 Mo를 첨가한 316강을 사용하여 첨가 원소가 표면 산화 특성에 미치는 영향을 분석하였다. 산화는 300°C와 500°C에서 실시하였고, 생성된 표면 산화피막 분석을 위해서 TEM을 사용하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 스테인리스강은 포항중합제철에서 두께 1mm로 압연하여 제조한 것으로 시료의 조성은 Table 1과 같다. 제조된 시료는 10×10(mm)로 절단하여 1050°C의 고온도 아르곤 분위기 중에서 1시간 동안 용체화 처리(solution treatment)한 후 0°C의 물에서 냉각하였다.

Table 1 The chemical compositions of 304 and 316 stainless steels

Sym- bol	Chemical composition (wt%)							
	C	Cr	Ni	Mo	Mn	Si	Cu	Fe
304	0.044	18.28	8.65	0.10	1.06	0.54	0.17	bal.
316	0.043	16.76	10.67	2.12	1.09	0.58	0.21	bal.

시편의 산화는 판상로에 30분간 건조공기를 흘려 보낸 후 시편이 놓인 보트를 목적온도로 가열된 구간에 밀어 넣고 일정 시간 유지한 후 꺼내어 공기 중에서 냉각하였으며, 열처리 온도는 300°C와 500°C로 각각 다르게 하였다. 이와 같이 제조된 시편은 TEM을 이용하여 표면에 생성된 산화피막을 분석하였다. TEM 분석을 위한 시편은 Jig를 사용하여 50 μ m의 두께로 연마한 다음 jet polishing하였다. Jet polishing을 위한 조건은 전해액 조성 10% Perchloric acid+90% Acetic acid, 전류밀도는 60mA, 온도는 20°C로 하였다. 이와 같이 준비한 시편을 유지시간을 달리하여 300°C와 500°C에서 각각 산화시켰으며 산화 시편의 표면 산화피막 구조와 성분은 최대 가속전압 200KV인 TEM (JEOL, JEM-2000 FXII)의 제한 시야 회절패턴과 EDS (OXFORD, LINK EXL II)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1-a는 304 스테인리스강을 300°C에서 1시간 동안 산화시킨 시편의 표면을 TEM을 사용하여 분석한 결과로 시편의 표면에서 내부로 약 100nm 정도의 두께로 백색의 층이 존재하며, 그 내부로 백색과 흑색이 혼합되어 있는 층이 존재한다. Fig. 1-b는 가장 바깥에 형성된 층(point 1)의 회절패턴으로서 EDS분석 결과(Table 2)와 비교하면 구성성분은 주로 Fe만으로 구성된 비정질 형태의 산화물임을 알 수 있으나 Fe₂O₃, Fe₃O₄등의 격자상수가 비슷하여 회절패턴으로는 정확한 상의 구별이 어려웠다. Fig. 1-d는 Fig. 1-a의 표면 산화물을 정확히 분석하기 위해 ESCA분석한 결과로 시편은 아르곤으로 1분간 스퍼터링하여 표면에 흡착된 오염물질을 제거한 후 분석하였다. Fe산화물의 각각에 대한 결합에너지는 FeO가 709.4eV, Fe₂O₃가 708.2eV, Fe₃O₄가 710.9eV, Fe₂OOH가 711.6eV이므로⁸⁾ Fig. 1-d에서 나타난 결합에너지

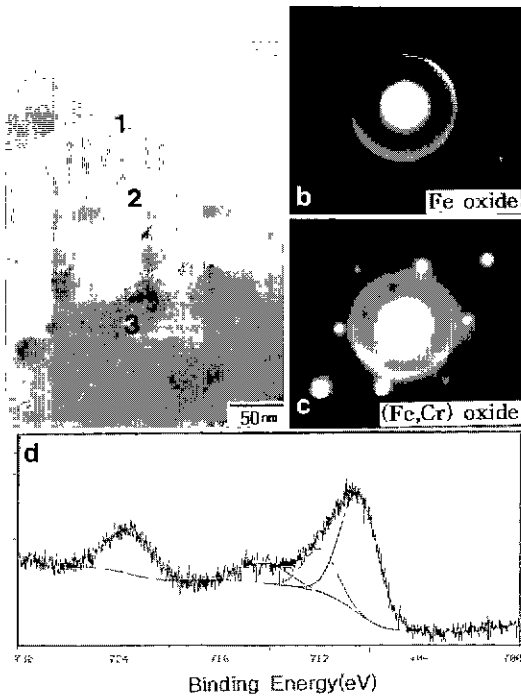


Fig 1 TEM micrograph(a), selected area diffraction pattern(b, c) and ESCA analysis(d) of 304 stainless steel oxidized at 300°C for 1hr

값(708.4eV)을 데이터 북과 비교하면 300°C에서 304스테인리스강의 표면에 생성되는 산화피막은 Fe_2O_3 로 추측할 수 있다. Fig. 1-c는 point 3의 회절패턴으로서 산화되지 않은 금속층과 비정질의 (Fe, Cr) 혼합 산화물의 회절패턴(ring)이 겹쳐 나타나고 있다. 이와 같은 결과와 Table 2의 EDS 결과를 검토하면 300°C에서 스테인리스강의 표면은 Fe산화물로 이루어져 있음을 알 수 있고 그 아래의 산화층에서는(point 2) Fe농도가 감소하고

Table 2 EDS data for the areas shown in Fig 1

point	chemical composition (wt%)								
	Fe	Cr	Ni	Al	Mn	Cu	Si	S	P
1	95.05	0.13	-	-	3.28	-	1.44	0.1	-
2	63.05	33.45	-	0.37	3.03	-	-	-	0.10
3	66.14	19.96	6.88	-	-	2.35	1.57	-	3.10

Cr의 농도가 증가함을 알 수 있다.

산화물을 형성하기 위한 자유 에너지는 300°C에서 Cr_2O_3 가 -250Kcal/mole, Fe_2O_3 는 -176.8Kcal/mole으로서 열역학적으로 안정한 산화물은 Cr_2O_3 이므로⁹⁾ 시편의 표면 산화물로는 Cr_2O_3 를 예측할 수 있으나 실험결과에서는 Fe산화물이 나타나는데, 이는 산화피막을 통한 Fe이온의 외부확산이 Cr이온보다 빠르기 때문¹⁰⁾에 Fe산화물이 생성되는 것으로 판단된다. 316 스테인리스강을 위와 같은 조건에서 산화시켰을 때 304강과 비슷한 산화양상을 보였으며 Mo의 첨가효과는 뚜렷이 나타나지 않았다.

Fig. 2는 304(a)와 316(b) 스테인리스강을 500°C에서 1시간동안 산화시킨 시편의 표면과 회절패턴(c, d)을 나타낸 그림으로 Table 3은 각 부분의 EDS 결과이다.

Fig. 2-a에서 시편 내부에 Fe와 Cr만으로 이루어진 약 100nm정도 크기의 산화 지역(point 3)이 존재하였으며 이러한 현상은 입내보다는 입계에서

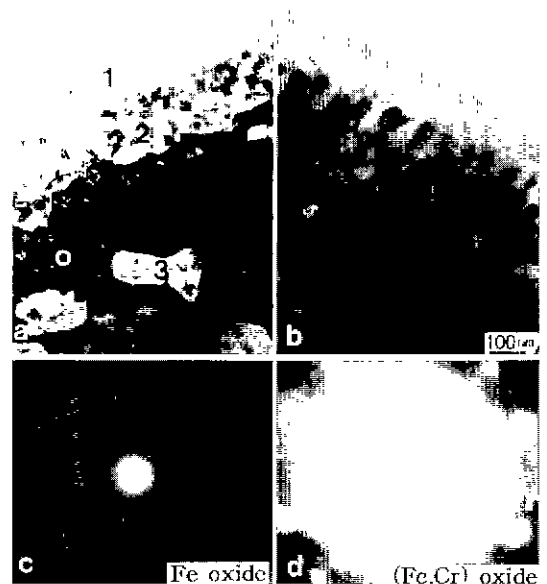


Fig 2 TEM micrographs and selected area diffraction patterns of 304(a, c) and 316(b, d) stainless steels oxidized at 500°C for 1hr

Table 3 EDS data for the areas shown in Fig 2

point	chemical composition (wt%)						
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	P	Cu
1	92.20	0.02	0.41	0.41	3.25	3.72	-
2	61.18	34.44	-	4.38	-	-	-
3	53.08	46.86	-	-	0.07	-	-
4	40.89	5.40	46.72	-	0.01	0.77	6.21

훨씬 심한 것으로 알려져 있다¹⁰⁾. 이러한 부분 산화 지역은 Cr탄화물이 형성되어 그 주위의 Cr농도가 저하됨으로서 내 산화성이 떨어져 산화 지역이 발생한 것으로 판단된다. Fig. 2-c는 비갈층에 형성된 산화층의 회절패턴으로 (point 1) Fig. 1-a와 같이 비정질 형태의 Fe산화물(Fe_2O_3)이었으나 안쪽에 형성된 \circ 로 표시된 부위의 산화물은 (Fig. 2-d) 다결정의 (Fe,Cr) 산화물로 나타났다. Table 3의 EDS분석 결과에서 산화물 내에서는 Ni성분이 발견되지 않으나 산화 지역 주위에 (point 4) 많은 양의 Ni성분이 농축되어 있음을 확인할 수 있다. 일반적으로 Ni는 산화층간의 계면이나 금속/산화층 계면에 농축되어 산화 속도를 감소시키는 것으로 알려져 있으며¹¹⁾ 본 연구에서도 Ni성분이 산화물 주위에 농축되어 있는 것을 알 수 있다. Fig. 2-b는 316 스테인리스강을 500°C에서 산화시킨 경우로 Fig. 2-a와는 달리 부분 산화지역이 보이지 않음을 알 수 있으며, 첨가된 Mo이 열처리 온도에서 Mo산화물이나 MoO_4^{2-} 를 생성하여 산화에 대한 활성처를 제거하였거나 피막중의 Cr량을 증가시켜 산화에 대한 저항성을 나타낸 것으로 판단된다¹²⁾.

Fig. 3-a는 Fig. 2-a의 point 2 부위에서 검출된 Mn의 거동을 관찰하기 위한 TEM사진이며, Fig. 3-b는 EDS 분석 결과로 화살표로 표시된 검은 부분은 Mn-잉여 영역이었으며 너무 작아서 회절패턴으로는 상의 종류를 확인할 수 없었다. 그림에서 Mn이 산화피막 내에 많이 존재하는 것은 Mn이온의 확산 속도¹³⁾가 Cr이나 Fe보다 빠르기

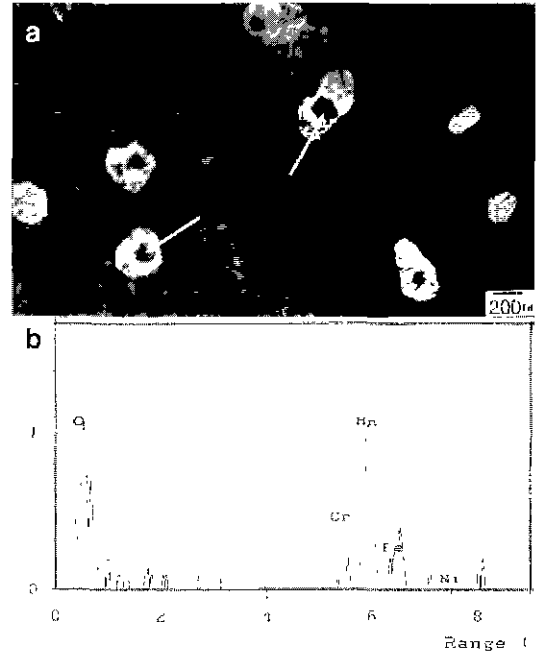


Fig 3 TEM micrograph (a) and EDS result (b) of Mn rich area in 304 stainless steel oxidized at 500°C for 1hr

때문으로 판단되며, Mn은 스테인리스강의 산화과정에서 산화층/금속, 가스/산화층 계면에 $MnCr_2O_4$ 의 스피넬로 존재하여 내 산화성을 감소시키는 것으로 알려져 있다.

Fig. 4-a는 304스테인리스강을 500°C에서 5시간 산화시킨 시편의 TEM사진이며, 4-b는 입계부분을 확대한 사진이다. 그림에서 산화의 진행은 입계를 따라 일어났음을 알 수 있으며, 이는 Cr탄화물이 입내보다는 입계에 석출되어 산화에 대한 저항성이 없어졌기 때문으로 판단된다.

Table 4는 Fig. 4-c의 EDS분석 결과이다. 바깥층과 안쪽층 사이에 약 200nm넓이의 검은층으로 (point 1) 산화되지 않은 금속층이 보이는데 이는 EDS분석 결과 Fe-rich 상이었으며 Cr 함량은 주위에 비해 상대적으로 낮게 나타났다. Fig. 4-d는 가장 바깥쪽에 생성된 \circ 부위 산화층의 회절패턴으로 비정질의 Fe산화물이었다.

Fig. 5-a는 316스테인리스강을 500°C에서 5시

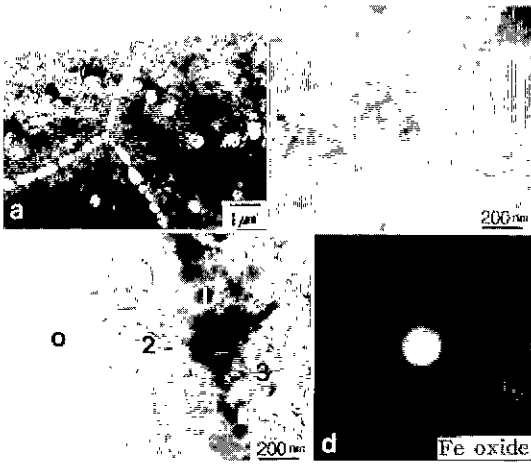


Fig 4 TEM micrographs(a, b, c) and selected area diffraction pattern(d) of 304 stainless steel oxidized at 500 °C for 5hr

Table 4 EDS data for the areas shown in Fig 4

point	chemical composition (wt%)						
	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	Cu	P
1	87.04	3.12	0.97	0.58	4.37	3.34	0.58
2	68.27	14.21	10.62	-	-	6.62	0.27
3	47.22	37.28	1.13	0.96	5.40	5.91	-

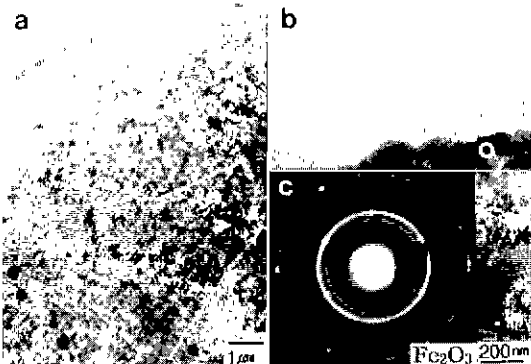


Fig 5 TEM micrographs(a, b) and selected area diffraction pattern(c) of 316 stainless steel oxidized at 500 °C for 5hr

비해 줄어 들었음을 알 수 있다. Fig. 5-b는 시편 바깥쪽을 확대한 사진으로서 304강과 마찬가지로 바깥층과 안쪽층 사이에 산화되지 않은 금속층이 발견되었는데 이러한 상들은 EDS분석결과 Fe-잉여 상이었다. Fig. 5-c는 Fe-rich 부분인 o로 표시된 부위의 회절패턴으로서 링위에 규칙적으로 나타나는 점들을 분석해 본 결과 Fe_2O_3 의 (311), (222)면과 잘 일치함을 알 수 있다.

Fig. 6은 예민화 열처리에 의해 스테인리스강의 내부에 생성된 Cr탄화물이 입계 산화에 미치는 영향을 알아보기 위한 그림으로 Fig. 6-a는 1050 °C에서 용체화 처리한 304스테인리스강을 650 °C의 아르곤 분위기 중에서 5시간 동안 예민화 처리한 후 입계에 형성된 석출물상을 나타낸 것이며, Fig. 6-b는 Fig. 6-a의 예민화된 시편을 500 °C에서 1시간 동안 산화시켜 관찰한 것이다. Fig. 6-b에서 Cr탄화물이 석출된 주변에 백색의 산화층이 심하게 나타나는데, 이는 예민화 단계에서 Cr탄화

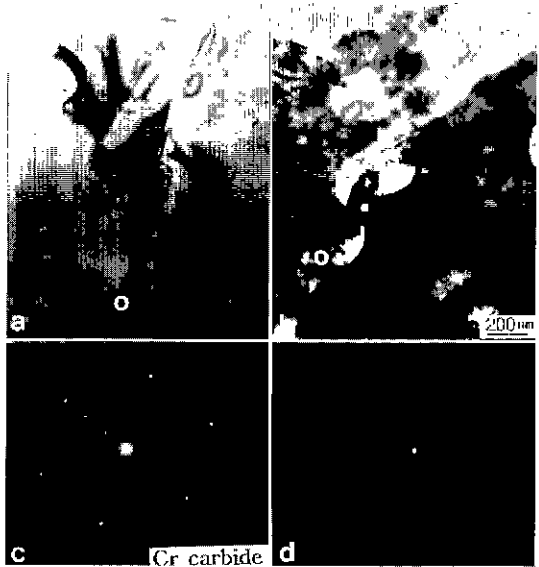


Fig 6 TEM micrographs(a, b) and selected area diffraction patterns(c, d) of 304 stainless steel. The specimens were sensitized at 650 °C for 5hr in Ar(a) and oxidized at 500 °C for 1hr(b)

간 산화시킨 시편의 표면 사진으로 입계를 따라 산화가 진행됨을 알 수 있으나 그 정도가 304강에

물이 석출되면서 주변의 Cr농도를 낮게 함으로서 산화에 대한 저항성이 약화되기 때문에 판단된다. Fig. 6-c와 d는 Fig. 6-a와 b의 o로 표시한 부위의 회절패턴으로 전형적인 $Cr_{23}C_6$ 의 탄화물을 나타내고 있다¹⁴⁾.

4. 결 론

오스테나이트계 스테인리스강의 표면 산화특성을 관찰한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) 304 및 316스테인리스강을 300°C에서 산화시키면 바깥쪽에 비정질 형태의 Fe산화물(Fe_2O_3)이 생성되었으며 그 안쪽에 $(Cr, Fe)_2O_3$ 가 생성되었다.

2) 산화온도가 500°C 이상이 되면 Cr탄화물 석출로 인해 입내 또는 입계를 따라 국부적인 산화가 진행되는데 이러한 현상은 316강보다는 304강에서 훨씬 심하게 나타났다.

3) 304 스테인리스강을 500°C에서 산화시킬 경우 산화물 내에 Mn-잉여영역이 나타났다.

4) Ni은 내부의 부분산화 지역에서 산화층과 금속의 계면에 존재하였다.

후 기

본 연구는 포항제철의 연구비 지원에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. Peckner and Bernstein, Handbook of Stainless Steels, part 3 (1987)
2. R. K. Wild, Corros. Science, 17 (1977) 87
3. J. T. Bittel, L. H. Sjodahl and J. F. White, Corros., 25 (1970) 1
4. G. C. Allen, J. M. Dyke, S. J. Harris and A. Morris, Oxid. Met., 29 (1988) 391
5. T. Ohmi, Y. Nakagawa, M. Nakamura, A. Ohki and T. Koyama, J. Vac. Sci. Techn., A14(4) (1996) 2505
6. S. C. Kuiry, S. Seal, S. K. Bose and S. K. Roy, Isij., 34(7) (1994) 599
7. F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stringer, Oxid. of Met., 44(1/2) (1995) 113
8. J. F. Moulder, W. F. Stickle, P. E. Sobol and K. D. Bomben, Handbook of X-ray Photoelectron Spectroscopy (1992)
9. R. K. Johnston, The Oxide Handbook, IFI/Plenum (1973)
10. G. C. Allen and R. K. Wild, J. Elect. Spect. 5 (1974) 409
11. A. L. Marasco and D. J. Young, Oxid. of Met., 36 (1991) 157
12. P. J. Gelings and M. A. DeJongh, Corros. Sci., 7 (1967) 413
13. G. C. Wood, Corros. Sci., 2 (1962) 173
14. P. Rozenak and D. Eliezer, J. Mater. Sci., 21 (1986) 3065