

# 22Cr-15Ni-5W 슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강의 高温酸化 및 耐蝕性に 미치는 結晶粒 크기의 影響

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

김효종·이해우·이종문·강창룡

H. J. Kim, H. W. Lee, J. M. Lee and C. Y. Kang

**Key Words** : Super Austenitic STS(슈퍼 오스테나이트계 스테인리스강), High Temperature Oxidation(고온 산화), Grain Size(결정립 크기), Corrosion Resistance(내식성)

**Abstract** : The effect of grain size on corrosion resistance and high temperature oxidation behavior was studied in 22Cr-15Ni-5W super austenitic stainless steels for desulfurization equipment as a heat power station. In 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. And 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 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> film. In the test temperature at 600°C ~ 800°C, Cr rich round particle oxide was formed in air, whereas Fe rich needle type oxide was developed in vapor.

### 1. 서 론

국내 화력발전소에 대한 환경규제가 엄격하게 요구됨에 따라 탈황설비 설치의 의무화가 모든 화력 발전소에 단계적으로 적용되고 있다. 이러한 탈황설비는 대표적으로 wet limestone SO<sub>2</sub> scrubber 시스템에 의해 제거되는데, 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.

일반적으로 오스테나이트계 스테인리스강을 고온

에서 장시간 유지할 경우 기지인 오스테나이트가 분해되어 M<sub>7</sub>C<sub>3</sub>, M<sub>23</sub>C<sub>6</sub>, M<sub>6</sub>C, MC 등 다양한 종류의 탄화물과 함께 sigma(σ), chi(χ), Laves(λ) 등 이차상의 금속간화합물이 형성되어 재료의 기계적 특성 및 내식성에 나쁜 영향을 미친다<sup>1,2)</sup>. sigma(σ)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. W의 첨가량이 증가하면 시효처리 시 라베스 상의 석출이 촉진되고, 특히 650°C부근에서는 라베스 상의 석출량이 현저하게 증가한다고 알려져 있다.

한편 결정립계는 인접하는 금속 결정 사이의 경계 지역으로서, 결정립이 클수록 입계의 면적은 감소하게 된다. 기계적 성질에 미치는 결정립 크기의 영향은 Hall-Petch의 실험식으로 널리 알려져 있다<sup>3,4)</sup>. 그러나 부식 특성에 미치는 영향에 대해서는 그

접수일 : 2005년 12월 5일, 채택확정 : 2006년 4월 28일  
강창룡(책임저자) : 부경대학교 신소재공학부  
E-mail : metkcy@pknu.ac.kr Tel. 051-620-1479  
김효종, 이종문 : 부경대학교 신소재공학부  
이해우 : 현진공업(주) 연구소

효과가 작은 것으로 알려져 있고<sup>5)</sup>, 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. 실험방법

본 실험에 사용된 시료는 고주파 진공용해로에서 용해하여 Table 1과 같은 조성의 ingot을 얻었다. 주조된 ingot은 표면가공 후, 1200℃에서 8시간 균질화처리하고 열간압연을 행하여 12mm 두께의 판재로 가공하였다.

Table 1 Chemical composition of experimental alloys (unit : wt.%)

| Element | Cr    | Ni    | W    | Mn   | Nb   | Fe   |
|---------|-------|-------|------|------|------|------|
| A       | 22.90 | 16.59 | 5.90 | 1.70 | 0.82 | Bal. |

결정립 크기를 달리하기 위하여 1050℃에서 30분, 1250℃에서 10시간, 1250℃에서 20시간 열처리 후 수냉하였고, 이 시료를 순서대로 A1, A2, A3이라 명명하였다.

고온에서의 산화거동을 알아보기 위해 Fig. 1과 같은 전기로를 사용하여 등온산화실험을 하였으며, A1, A2, A3 세 종류의 시료를 각각 600℃, 700℃, 800℃ 세 온도의 대기과 수증기 분위기에서 각각 1시간, 50시간, 100시간 동안 산화시킨 후 공랭시키는 실험을 하였다. 그 중 100시간 동안 산화시키는 경우 10시간 산화시킨 후 공랭시키는 과정을 총 10회 반복하며 100시간 동안의 무게변화를 측정하였다. 이때 사용한 시험편의 형상을 Fig. 2에 나타내었다. 그리고 전기로내의 공기 분위기를 형성하기 위해 질소가스와 산소가스를 4:1의 비율로 배합하여 약 0.5ℓ/min로 유입하였고, 수증기 분위기를 유지하기 위하여 수증기 발생장치를 사용하여 관 하부로부터 시편에 수증기를 분사시켰다. 시편은 산화반응이 끝날 때마다 즉시 꺼내어 데시케이터에 넣어 냉각시킨 후 무게를 측정하여, 실험 전후의 단위면적 당 증량변화를 다음 식으로 산출하여 산화량을 조사하였다.

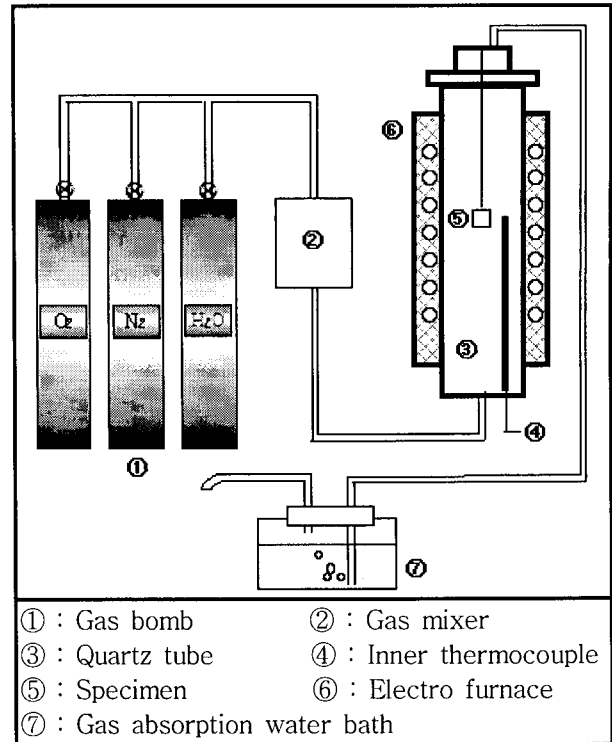


Fig. 1 Schematic diagram of isothermal oxidation experiment facilities

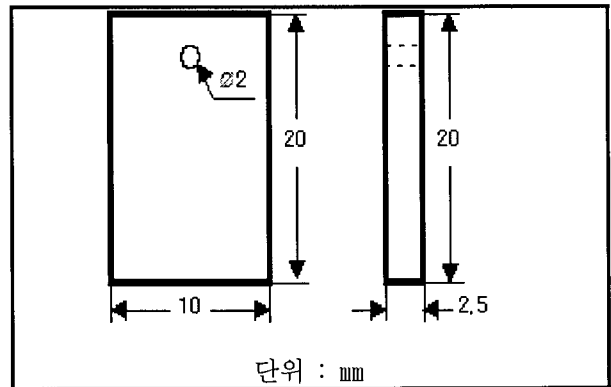


Fig. 2 Shape and dimension of oxidation specimen

$$\text{증량변화}(\text{mg}/\text{cm}^2) = \frac{W_1 - W_2}{S} \quad (1)$$

$W_1$  : 실험후 증량 (mg)

$W_2$  : 실험전 증량 (mg)

$S$  : 표면적 ( $\text{cm}^2$ )

등온산화실험에 사용한 장치의 개략도를 Fig. 1에 나타내었다. 이 전기로는 내부에 수직으로 직경 50mm, 길이 1m인 석영관을 설치하고, 관 하부로부터 Ar가스 및  $\text{N}_2$ ,  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ 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.

### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 미세조직관찰과 결정립 크기 측정

Fig. 3은 각 시료에 대한 광학현미경 관찰사진들이다. 실험합금들은 오스테나이트 조직으로 되어 있으며, 상당량의 어닐링 쌍정이 관찰된다. A2, A3시료에서는 압연흔적을 따라 δ-페라이트가 약간 존재하는 것이 관찰되었다. 여기서 결정립크기는 image analyzer로 측정하였으며, 쌍정입계는 결정립계에 포함하지 않았다. A1시료의 경우 재결정이 완전하게 일어나지 않아 결정립계 구분이 쉽지 않았지만 평균 2 $\mu$ m, A2시료의 경우 평균 6 $\mu$ m, A3시료의 경우 평균 11 $\mu$ m의 크기의 결정립을 가지고 있었다.

#### 3.2 고온산화실험에 의한 내산화 특성

스테인리스강의 내식성에 미치는 합금원소의 영향중 Cr의 영향이 가장 큰데, Cr은 공기중의 산소에 의하여 표면에 얇고 안정한 산화필름(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 형성하여 표면을 화학적으로 보호하는 역할을 한다.

고온산화시험에서 산화량은 단위면적당의 질량증가(g/cm<sup>2</sup>)로 계산하여 600 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C, 800 $^{\circ}$ C 각 온도에서 대기 분위기와 수증기 분위기에 대해 100시간 동안 산화시켜 10시간 단위로 측정된 결과를 Fig. 4에 나타내었다.

Fig. 4 (a)와 (b)는 각각 600 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C 대기 분위기에서 산화시킨 결과로써 결정립 크기에 관계없이 모든 시료들의 산화량이 1 $\times 10^{-4}$  ~ 2 $\times 10^{-4}$ g/cm<sup>2</sup> 정도로 매우 적은 산화량을 보이고 있다. Fig. 4 (d), (e)는 각각 600 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C 수증기 분위기에서 산화시킨 결과로써 대기 분위기에서 산화시킨 결과에 비해 산화량이 1.5배 정도 높게 나타났으나, 전반적으로 결정립 크기에 관계없이 모든 시료들의 산화량이 매우 적어 내산화성이 우수한 것으로 보인다. Fig. 4 (c)는 800 $^{\circ}$ C 공기 분위기에서 산화시킨 결과로써 A1, A2시료의 산화량은 600 $^{\circ}$ C, 700 $^{\circ}$ C의 경우 보다는 많아졌지만 크게 뚜렷한 증가는 나타내지 않았다. 하지만 세 시료 중 결정립이 가장 큰 A3시료의 산화량은 급격하게 많아지고, 시간에 따른 산화량의 곡선은 포물선의 형태를 보인다. 산화물 성

장의 시간 의존성에 관한 일반적인 성장 법칙으로써는 선형적 성장, 포물선적 성장 및 대수함수적 성장 등이 있는데, 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<sup>(6)</sup>.

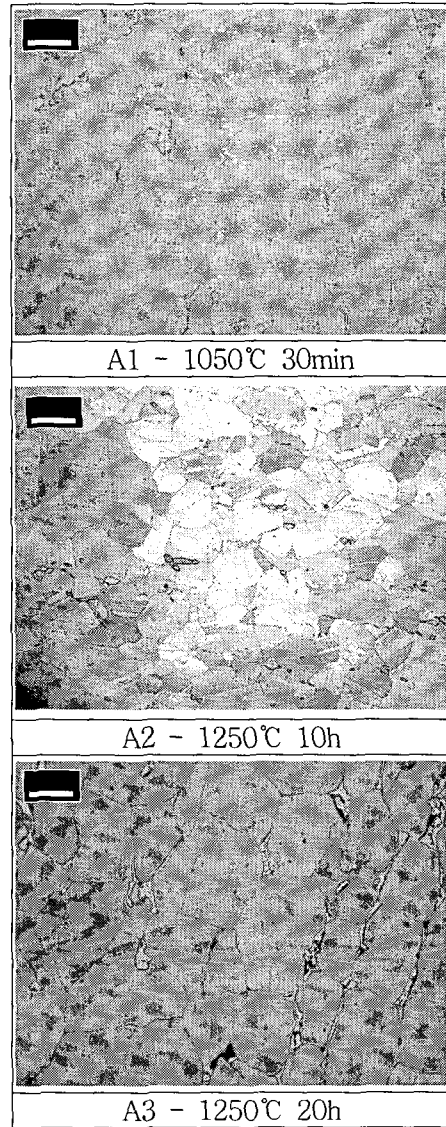


Fig. 3 Optical micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels annealed at 1050 $^{\circ}$ C for 30min, 1250 $^{\circ}$ C for 10h, 20h

산화량이 가장 많은 A3시료의 시간에 따른 산화곡선이 포물선의 형태를 보이는 것으로 보아 표면의 산화막이 ion의 공격자점확산 또는 격자간확산을 억제하여 고온에서 진행되는 산화에 대한 장벽

의 역할을 하는 것으로 판단된다. Fig. 4 (f)는 800°C 수증기 분위기에서 산화시킨 결과로써 대기 분위기와 같은 경향을 나타내고 있으나 약 1.5배 정도 많은 산화량을 보여주고 있다. 이것은 수증기 분위기가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호피막의 핵생성을 저해하기 때문으로 보인다.

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°C, 700°C, 800°C로 상승함에 따라 산화량은 2, 3배 증가하였다. 그리고 결정립 크기에 따라 비교해 보면 결정립 크기가 큰 시편일

수록 산화량이 더욱 증가하였는데, 이는 조직이 미세한 시편일수록 입계를 따라 확산하는 Cr의 확산 경로가 증가하여 시편의 표면에 형성되는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호 피막의 핵생성 및 성장이 용이하게 됨으로 인해 결정립이 작은 시편의 산화량은 크게 증가하지 않고, 결정립이 큰 시편의 산화량이 크게 증가한 것으로 생각 된다.

N. Birks and G. H. Meier<sup>7)</sup>는 산화 속도에 미치는 결정립 크기의 영향에 관한 연구에서 주로 전위와 결정립계가 Cr의 확산 경로로 작용하여 확산을 용이하게 하며, 동시에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 nucleation site로 작용한다고 제안한 바 있다. 따라서 전위 밀도가 높고

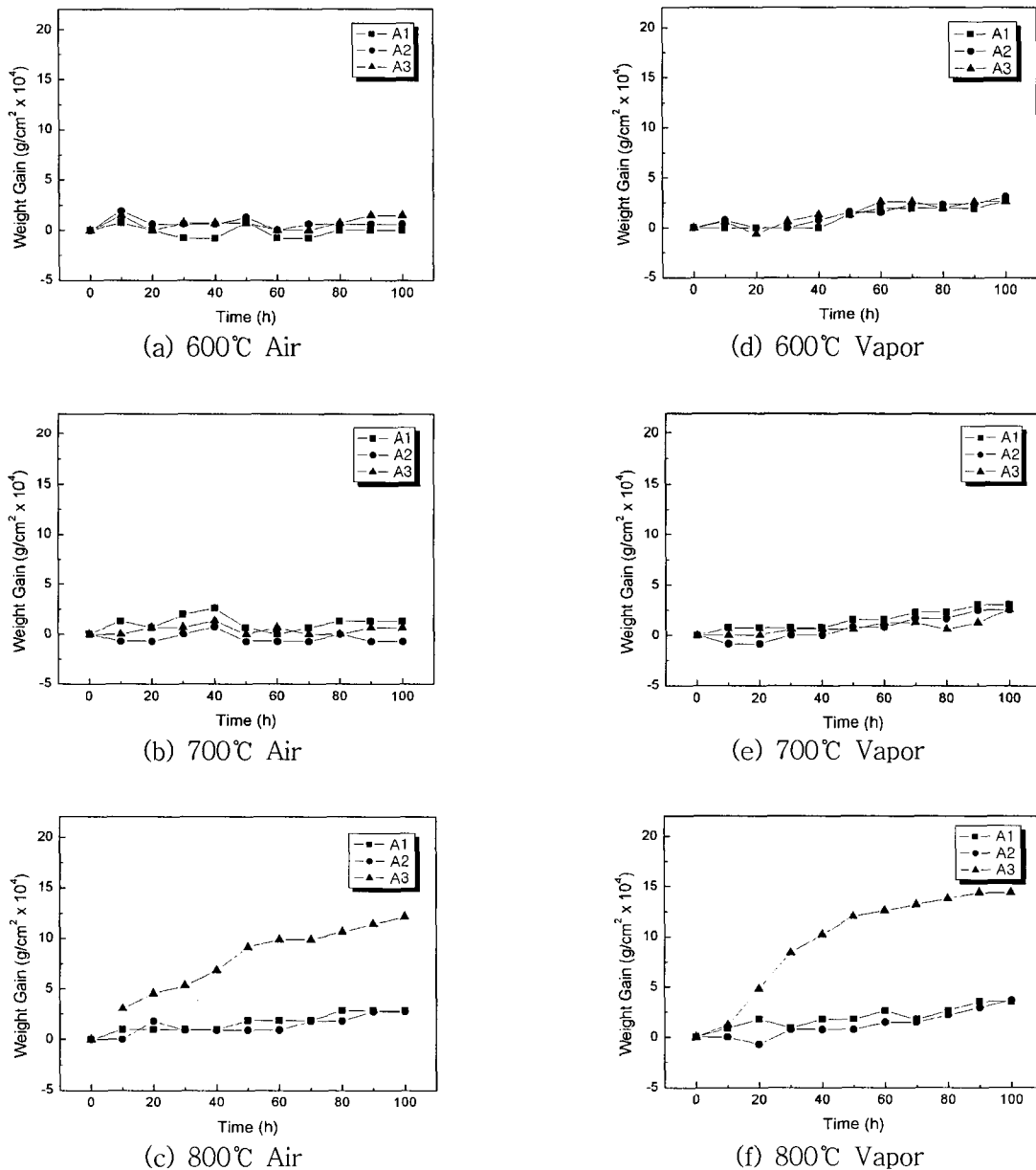


Fig. 4 Isothermal oxidation behavior 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steel at 600°C, 700°C, 800°C for 100h

결정립의 크기가 작을수록 Cr의 확산 경로는 증가하며,  $Cr_2O_3$  핵들 간의 거리가 감소하여 낮은 Cr 농도에서도  $Cr_2O_3$  보호 피막의 연속상이 표면에 형성된다는 것이다. 그러나 전체적으로 산화량의 증가가 포물선적 거동을 나타내고 있기 때문에 내산화성은 모두 우수한 것으로 사료된다.

Fig. 5은 대기 분위기에서 100시간 동안 600°C, 700°C, 800°C의 온도로 고온산화실험을 실시한 A1, A2, A3시료의 표면산화물을 주사전자현미경(SEM)으로 관찰한 것이다. 600°C에서는 산화물 입자가 작고, 많이 보이지 않지만, 700°C, 800°C에서는 많은 구형의 산화물 입자들이 보이고, 온도가 올라갈수록 입자가 크게 성장한 것을 볼 수 있다. 표면 산화물의 형태와 양이 Fig. 4에서 측정된 결과를 잘 반영하고 있는데, 800°C에서 결정립경이 가장 큰 A3 시

료의 산화물 입자가 가장 크고, 내부 산화도 깊게 일어난 것으로 보인다.

수증기 분위기에서의 산화물형태는 대기에서 형성된 산화물과는 달리 구형의 산화물은 많이 감소한 반면, 침상형태의 산화물이 많이 형성되어 있음을 Fig. 6에서 볼 수 있다. 그리고 대기분위기에서와 같이 온도가 상승함에 따라 산화물의 크기와 양이 증가함을 알 수 있다.

대기분위기에서 형성된 구형의 산화물과 수증기 분위기에서 형성된 침상 산화물의 성분을 알아보기 위해 EDS로 성분분석을 하여 Fig. 7 (a), (b)에 각각 나타내었다. Fig. 7 (a)에서 알 수 있는 것처럼, 분석결과 대기분위기에서 형성된 구형의 산화물은 Cr이 59wt.%로 가장 많았다. 이것은 구형의 산화물이  $Cr_2O_3$  인 것으로 보여지며, 수증기 분위기에서는

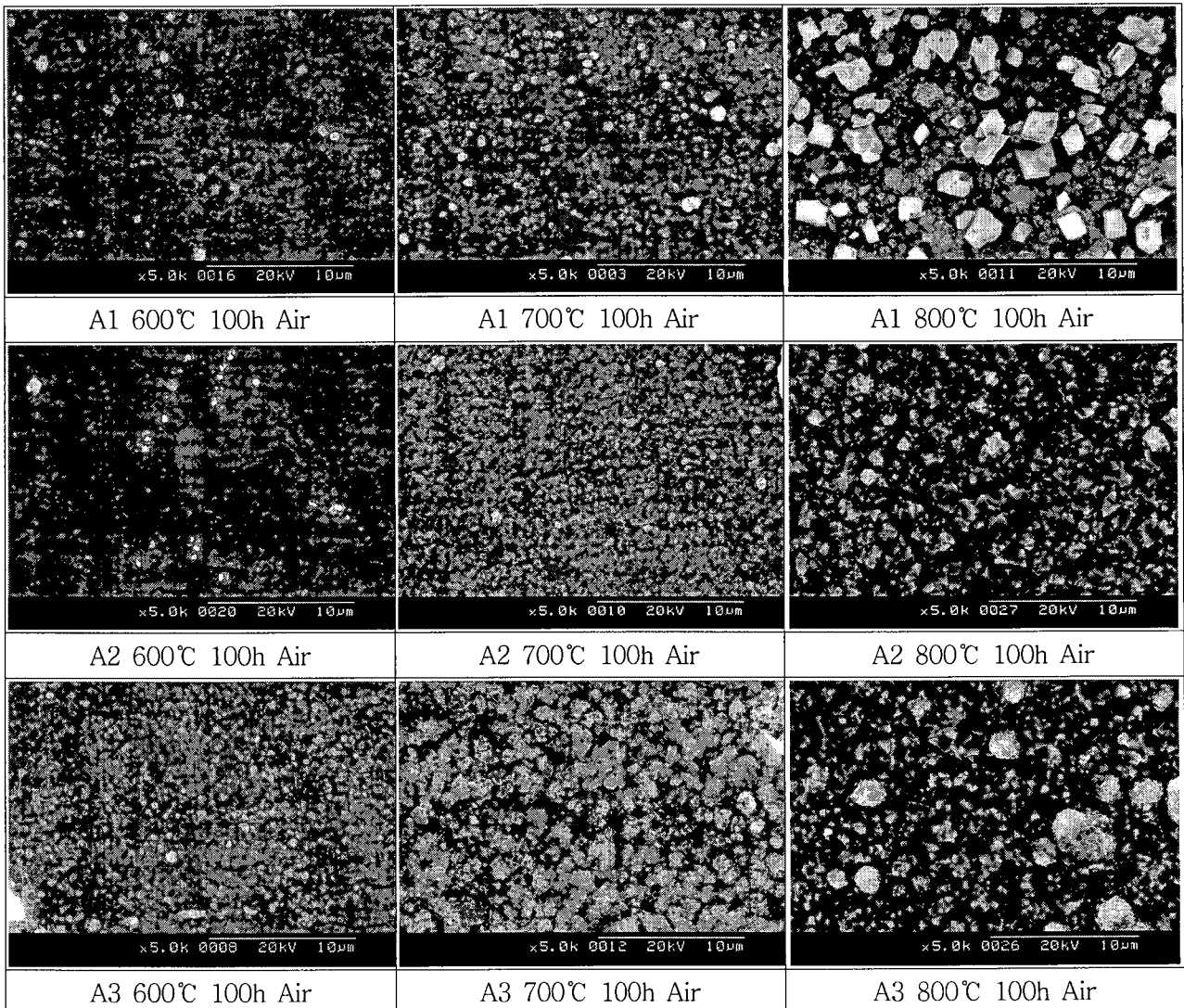


Fig. 5 SEM micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100h in air

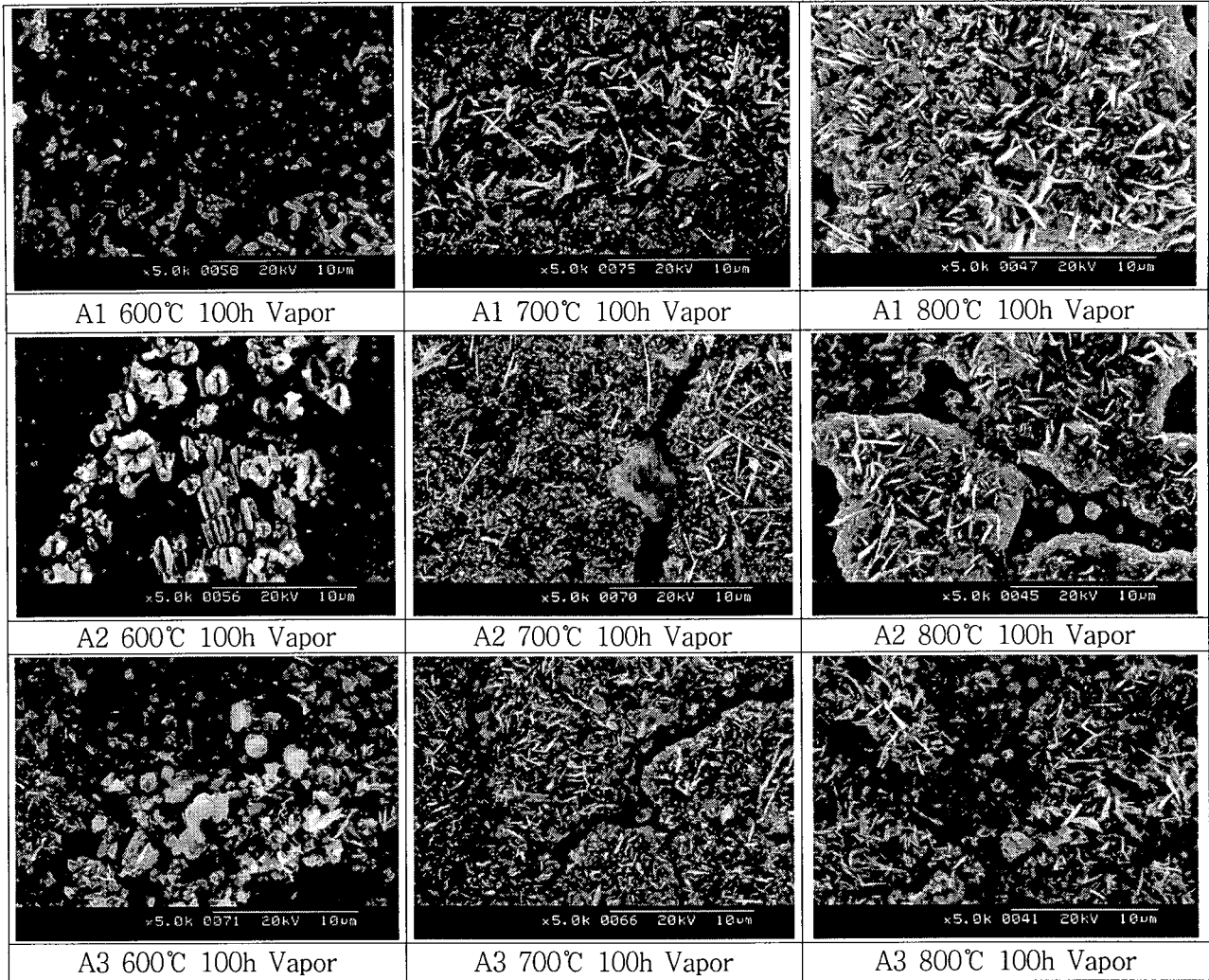
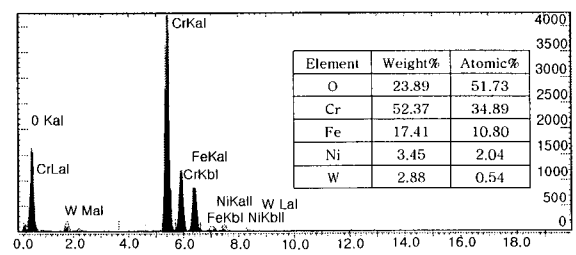


Fig. 6 SEM micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100h in vapor

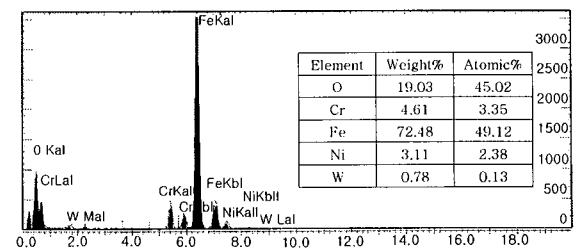
Fig. 7 (b)에 나타난 것처럼, Fe가 72wt.%로 가장 많았다. 즉, 수증기 분위기에서 치밀한 Cr산화물이 형성되기보다는 Fe산화물이 생성되었음을 알 수 있다.

일반적으로 Fe-Cr 합금에서 시료 표면의 산화막의 성장은 결정립계를 따라 일어나는 산소의 내부 확산과 Cr이나 Fe의 외부확산이 주로 지배하는데, 산화물의 결정립계를 따라 산소의 내부 확산 뿐만 아니라 Fe나 Cr의 외부확산도 상당히 일어날 경우 산화물/모재 계면에서만 아니라 산화물 내의 결정립계 근처에서도 새로운 산화물이 생성되게 된다.

Fig. 8은 결정립 크기에 따른 산화물의 두께를 알아보기 위해 각 시료를 대기 분위기와 수증기 분위기로 800°C에서 100h 동안 산화실험을 실시한 시료의 단면을 SEM으로 촬영한 사진이다. 산화표면에서와 동일한 경향으로 결정립 크기가 커질수록 산화층 두께도 두꺼워지는 것을 볼 수 있다. 위에서



(a) Oxide formed in Air



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

Fig. 7 EDS analysis report of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 800°C for 100h

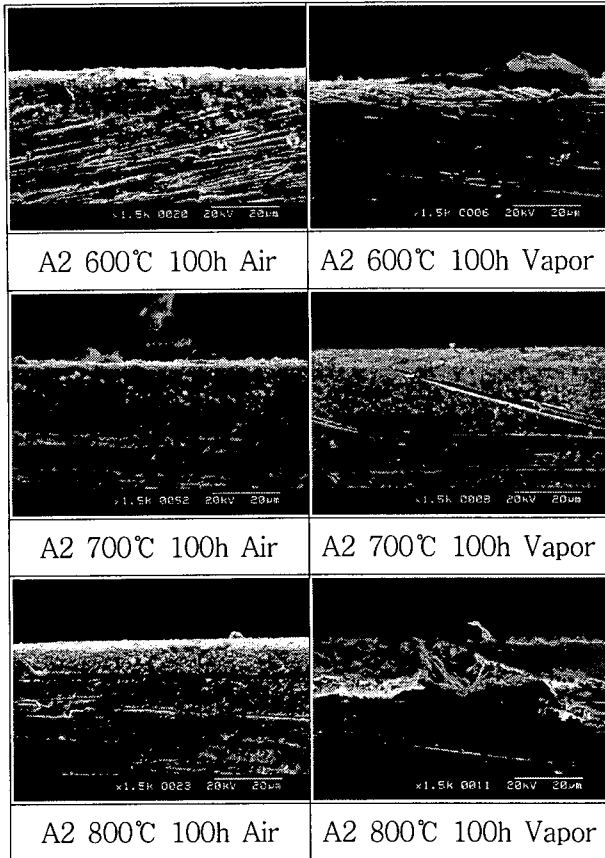


Fig. 8 SEM micrographs of 22Cr-15Ni-5W austenitic stainless steels isothermal oxidized at 600°C, 700°C, 800°C for 100h in air, vapor

고찰한 바와 같이 결정립이 미세한 것이 표면에 치밀한 산화막을 형성하여 내부로의 산화물이 성장하는 것을 억제하는 것으로 판단된다.

## 5. 결 론

화력발전소 탈황설비용으로 고온·고압에서 견디고, 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) 고온산화 실험시 600°C에서 800°C까지 온도가 증가할수록 산화량이 많아졌고, 대기 분위기보다는 수증기 분위기에서 산화량이 더 많아졌다. 수증기 분위기에서 산화량이 증가한 것은 치밀한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화막의 생성이 억제되기 때문으로 보인다.
- 2) 600°C ~ 800°C에서의 고온내산화성은 세 시료 모두 우수하게 나타났으며, 결정립이 미세한 시료

의 산화량이 가장 적게 나타났다. 이는 결정립계를 따라 Cr의 확산 경로가 증가하여 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 보호 피막의 핵생성 및 성장이 용이한 것으로 판단된다.

- 3) 600°C ~ 800°C의 시험온도에서 대기분위기의 산화물은 Cr 농도가 높은 구형을 나타내고, 수증기 분위기의 산화물은 Fe 농도가 높은 침상으로 성장하였다.

## 참고문헌

1. Tae-Ho Lee and Sung-Joon Kim, 1998, Scripta Materialia, 39, p.951
2. B. Weiss and R. Stickler, 1972, Metal. Trans. A, 3A p.851
3. E. O. Hall, Proc, 1951, Phys. Soc. London, 643. p747
4. N. J. Petch, 1951, J. Iron Steel Inst. London, 173. p25
5. S. Barnartt, 1962, Corrosion, 18, p.322
6. B.A.Gordon, V.Nagarajan, 1979, Oxid. Met, 13(2), p.197
7. N. Birks and G. H. Meier, 1983, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, 17