J. of the Korean Society for Heat Treatment
Vol. 12, No. 1 March, pp. 31~39
(論 文)

SUS 300계 스테인리스강의 표면특성에 관한 연구

이경구 · 윤동주 · 기희봉* · 최담천* · 이도재*
한려대학교 재철금속학과
*전남대학교 공과대학 금속공학과

A Study on Surface Properties in SUS 300 base Stainless Steel

K.K. Lee · D.J. Yoon · W.B. Ghi* · D.C. Choi* and D.J. Lee*
Dept. of Iron & Metallurgical Engineering, Hanlyo University, Kwangyang, 545-800
*Dept. of Metallurgical Engineering, Chonnam National University, Kwangju, 545-800

ABSTRACT In the present study, oxidation behavior of 304 and 316 stainless steels was investigated. After solution treatment, specimens were polished up to 1㎛ Al_2O_3 grade and then subjected to oxidation treatment in dry air. The range of temperature was used for oxidation treatment at 300℃~500℃ and TEM was used for analyzing the components and structure of oxide film. Also, these results were compared with the results of ESCA and TG.

According to the results of TEM analysis, it was found that Cr oxide film was formed on top of the surface after room temperature oxidation but amorphous Fe oxide was formed on top of the surface and polycrystalline $(Cr,Fe)_2O_3$ was formed below the amorphous Fe oxide layer after 500℃ oxidation treatment. The oxidized specimens at 500℃ showed that 316 stainless steel resists more strongly to grain and grain boundary oxidation than 304 stainless steel. These results suggested that Mo component resolved in 316 stainless steel matrix suppressed the formation of Cr carbide which may results in local Cr deplete area.

Key words *: 304, 316 stainless steel, oxidation, $(Cr, Fe)_2O_3$*

1. 서 론

스테인리스강에 대한 연구는 품질의 향상과 생산성을 높이기 위한 생산라인 위주의 연구와 특수목적을 위한 고온에서의 내식성 개선을 위한 연구 등이 진행되어 왔다.[1)~3)] 이들 연구의 대부분은 내식성에 미치는 첨가원소의 영향이나 열처리에 따른 입계부식에 대한 연구이며, 일부는 강산과 같은 특수한 환경에서 내식성을 평가하는 연구들이다.[4)] 내식성에 관한 연구, 특히 부동태 현상이나 입계부식, 응력부식균열에 관한 연구가 많이 진행되었으며, 공업적으로 많이 사용되는 304, 316 또는 403에 대해 집중되어 있고, 입계부식은 용접 열 영향부 또는 열처리 과정 및 사용 중 부적합한 가열시에 결정립계에서 우선적으로 석출하는 Cr탄화물로 인해 형성되는 결정립계 부근의 Cr결핍현상 때문인 것으로 알려져 있다.[5)]

스테인리스강의 내식성이 비교적 강한 이유는 스테인리스강의 성분 중 Cr이 산화물을 형성하고 그 산화물이 보호피막 역할(부

동태 피막)을 하기 때문이며, 보호피막이 파괴되는 이유는 스테인리스강 중의 C와 Cr이 예민화 온도구간에서 Cr탄화물을 형성하여 탄화물과 소지간에 국부전지가 형성됨으로서 부동태피막이 파괴되는 것으로 알려져 있다.[2] 그러므로 스테인리스강의 열처리에 따른 표면특성을 구체적으로 이해하여야만 내산화성, 내식성등을 개선하기 위한 효과적인 방안이 제안될 수 있을 것으로 본다.

따라서 본 연구에서는 304, 304L, 316, 316L스테인리스강을 열처리 한 후 TEM, TG, ESCA를 이용하여 열처리에 따른 산화물 피막의 상태와 표면특성을 분석하였다.

2. 실험방법

열처리에 따른 스테인리스강의 표면특성 관찰을 위한 시료는 POSCO에서 제조된 것으로 화학적 조성은 Table. 1과 같은 오스테나이트계 스테인리스강으로 304와 304에 Mo가 2wt% 들어간(이하 언급이 없는 한 wt%임) 316합금이며, 열간 압연을 통하여 제조된 강판이다.

Table. 1에서 304L과 316L은 C의 함량이 각각 0.03%, 0.024%로 304나 316에 비해 많은 차이는 나타내지 않았지만 전형적인 저탄소계 오스테나이트계 스테인리스강임을 알 수 있다. 이와 같은 강판은 금형을 사용하여 ∅13㎜로 가공하였으며, 가공 중 생긴 표면결함을 제거하기 위해 연마지로 약 0.5㎜의 두께를 제거하였다.

Table. 1. The chemical composition of stainless steel.

Symbol	Composition(wt%)								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Mo	Ti	Cu	Fe
304	0.044	0.54	1.06	18.28	8.65	0.10	0.012	0.17	bal.
304L	0.030	0.54	1.01	18.28	10.07	0.08	0.012	0.15	bal.
316	0.043	0.58	1.00	16.76	10.07	2.12	0.021	0.21	bal.
316L	0.024	0.62	0.86	17.20	12.10	2.30	0.023	0.27	bal.

열처리에 따른 스테인리스강의 표면상태를 관찰하기 위하여 ∅13㎜로 제조된 시편을 아르곤 분위기, 1050℃에서 1시간동안 용체화 처리를 한 후 수중에 급냉하였으며, 500℃, 아르곤 분위기에서 유지시간을 달리하여 열처리하였다.

이와 같이 제조된 시편은 표면의 산화피막 분석을 위하여 ESCA를 사용하였으며, 유지시간에 따른 표면 산화피막은 용체화처리 후 표면을 연마하여 산화층을 제거하고 500℃의 아르곤분위기 중에서 1시간동안 유지한 후 분석하였다. ESCA분석은 공기 중에서 시편의 오염을 방지하기 위하여 표면을 아르곤 스퍼터링 하였으며, 깊이에 따른 조성도 분석하였다. 열처리에 따른 산화의 정도를 관찰하기 위해서는 TG를 사용하여 공기 중에서 용체화 및 예민화 처리온도로 상승시키면서 그때의 무게변화를 측정하였으며, 열처리에 따른 석출 탄화물 및 미세조직 분석을 위하여 옥살산에서 시편을 전해에칭하여 광학현미경 및 TEM을 사용하여 관찰하였다. TEM 분석을 위한 시편은 지그(jig)를 사용하여 두께 50㎛정도로 연마한 다음 표면을 1㎛ 알루미나로 습식연마한 후 jet polishing하였다. Jet polishing을 위한 전해액 조성은 10% Perchloric acid + 90% Acetic acid, 전류밀도는 60㎃, 전해액 온도는 20℃로 하였다. 이와 같이 준비한 시편을 300℃와 500℃에서 각각 1시간에서 수시간 동안 산화시켰으며 산화 시편의 표면 산화피막 구조와 성분은 최대 가속전압 200KV인 TEM(Transmission Electron Microscope, JEOL, Japan, JEM-2000 FXⅡ)의 제한 시야 회절패턴(SADP : Selected Area Diffraction Pattern)과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer, OXFORD, U.K, LINK exLⅡ)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 스테인리스강이 용체화 처리 온도에서 열처리 될 때 시편의 산화정도를 관찰하기 위해 TG실험을 행한 결과로 304와 316에 대해 용체화 온도구역인 1050℃에서 5℃/min의 승온 속도로 공기 중에서 가열하였다. 그림에서 용체화 열처리의 경우에는 약 600℃까지는 무게변화가 나타나지 않았으며, 1050℃에서 유지시간에 따라 무게변화는 증가함을 알 수 있고, 합금의 조성에 따른 산화정도는 316이 304에 비해 심함을 알 수 있다.

이와 같이 고온에서 304에 비해 316이 산화가 심한 이유는 스테인리스강에 Mo가 첨가 됨으로서 산화피막에 기공 또는 균열이 형성되어 MoO_3가 생성됨으로서 이러한 산화물이 Fe나 Cr산화물을 석출 시켜 보호피막으로서의 기능을 상실시켜 직선적인 산화속도의 증가를 수반하기 때문으로 판단된다.[6] 316은 304에 Mo를 2~3%첨가한 합금으로 Mo는 양극석출물인 몰리브데이트이온(MoO_4^{2-})이 부동태 피막의 미세기공이나 활성처 등에 흡수되어 부동태 피막을 재형성하는 것으로 알려져 있다. Mo는 스테인리스강에서 금속과 산화물간의 결합력을 강화하며 Mo가 스테인리스강의 하지층과 부동태 피막 사이에 이온의 이동을 억제시키는 저항층을 형성한다.[7,8] 그러나 고온에서 316L강은 급격히 산화되는데 이는 Mo의 기화에 기인하는 것으로 알려져 있다. 산화는 먼저 부동태 피막인 Cr_2O_3피막이 파괴되고 이를 통하여 유입된 산소와 Mo가 반응하여 Cr_2O_3와 기지 금속 계면에 MoO_3(Ⅰ)를 형성하며, MoO_3액상은 S/M계면에서 빠르게 확산하여 기지금속내 Cr을 국부적으로 산화시키는 동시에 높은 기화압으로 인하여 S/M계면 전반에 걸쳐 Cr_2O_3 피막의 파괴를 가속화한다.[6]

이와 같은 무게증가로 보아 오스테나이트 스테인리스강의 분위기에 따른 안정성은 600℃가 가장 적당하며 온도의 증가에 따라 표면에 스케일이 발생하면서 무게가 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 2는 오스테나이트 스테인리스강의 예

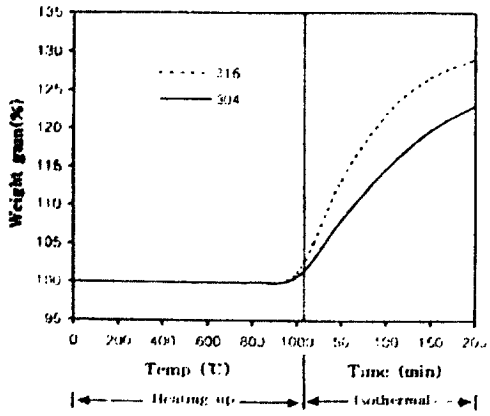

Fig. 1. The results of TG analysis of 304 and 316 stainless steel. The heating rate was 5℃/min in air.

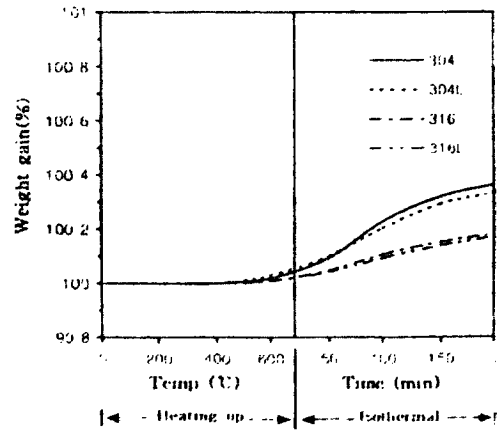

Fig. 2. The results of TG analysis of 304, 304L, 316 and 316L stainless steel. The heating rate was 5℃/min in air.

민화 온도 구간인 650℃에서 3시간 동안 유지하면서 TG분석한 결과로 온도증가에 따라 무게변화는 나타났으나 그 양상은 합금의 조성에 따라 각각 다르게 나타났다. 304의 경우에는 약 500℃에서부터 무게가 증가하였으며, 유지시간에 따라 지속적인 증가양상을 나타냈고, 304합금에서 C의 함량을 낮춘 304L의 경우 온도증가에 따른 무게변화는 304와 같은 양상을 나타내지만 증가량은 304보다 더 적음을 알 수 있다. 이와 같은 이유는 스테인리스강의 산화에 따른 표면의 스케일은 Cr산화물의 파괴가 용이할수록 기지내의 Cr농도가 저하될수록 쉽게 발생한다는 것을 고려할 때 304L의 경우에는 304보다 탄소량이 적어 입계에 Cr탄화물의 생성이 줄고 기지의 Cr농도가 높아 표면의 Cr산화물의 피막이 지속적으로 유지되기 때문으로 판단된다. 그림에서 316의 경우에는 승온 도중에는 산화에 따른 무게증가가 나타나지 않았으며, 유지시간이 증가함에 따라 소량의 무게증가가 나타났다. 316이 304에 비해 산화에 대한 저항성이 강한 이유는 316에 첨가된 Mo가 입계탄화물의 석출을 억제하며 표면에 Cr산화물이 계속 존재함으로서 산화가 저지된 것으로 판단된다.

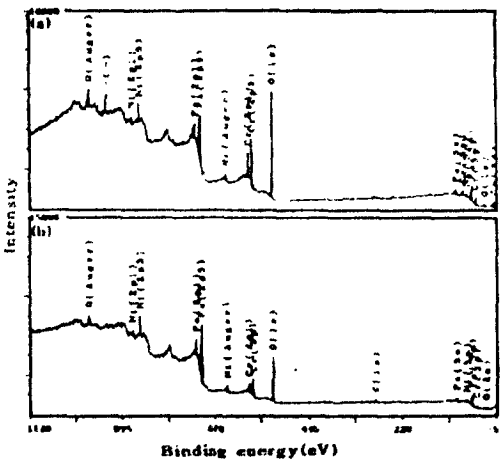

Fig. 3. The ESCA results of 304(a) and 316(b) stainless steeel.

Fig. 3은 자연 상태에서 304, 316스테인리스강의 표면에 존재하는 산화물 성분을 알기 위해 용체화 처리한 후 표면을 1㎛ 알루미나까지 연마하고 공기 중에서 24시간 방치한 다음 아르곤 이온으로 시료 표면을 1분간 스퍼터링 한 후 표면을 ESCA 분석한 결과이다. 각각의 원소에 대한 결합에너지 값은 Table. 2에 나타낸 것과 같다.

일반적으로 Cr이 금속상태로 존재할 경우 결합에너지 값은 Cr2p3(574.7eV), Cr2p1(583.7eV)이며 Cr이 산화물로 존재할 경우는 Cr2p3(576.3eV), Cr2p1(586.2eV)이다. 또한 Fe의 경우 금속상태일 때의 결합에너지 값은 Fe2p3(706.5eV), Fe2p1(720eV)이며 산화물인 경우는 Fe2p3(710.3eV), Fe2p1(723.8eV)이다. 그러므로 위 표의 결합에너지 값을 비교해 볼 때 Fe와 Ni은 금속상태로 존재하고 Cr만이 산화물로 존재함을 알 수 있다. 즉 고온이 아닌 자연상태에서 이들 강의 표면에 생성되는 산화물은 산화물 형성을 위한 자유에너지가 상대적으로 낮은 Cr(Cr_2O_3 : -250.5Kcal/mole)이

Table 2. The ESCA results of 304 and 316 stainless steel after solution treatment.

Symbol	Binding energy(eV)								
	Ni2p1	Ni2p3	Fe2p1	Fe2p3	Cr2p1	Cr2p3	O1s	Fe3p	Cr3p
304	870.2	853.0	720.0	707.0	586.5	577.0	530.4	53.0	43.6
316	870.2	853.0	720.1	707.1	586.6	576.6	530.3	53.5	43.3

(Fe_2O_3 : -176.8Kcal/mole) 보다 먼저 선택적으로 산화됨을 알 수 있었으며 이러한 Cr 산화물이 산화에 대한 장애물로 작용함을 알 수 있었다.[9]

Fig. 4는 500℃의 건조공기 중에서 1시간 동안 산화시킨 304(a,b)와 316스테인리스강(c,d)을 각각 1분, 6분간 아르곤 이온으로 스퍼터링한 후 분석한 스펙트라를 나타낸 그림이다.

304강을 500℃에서 1시간 동안 산화시킨 시편은 6분간 아르곤 이온으로 스퍼터링 한 후에도 여전히 Fe 산화물만이 검출되는데 이는 산화온도가 고온으로 증가함에 따라 산화피막을 통한 Fe이온의 확산이 더욱 활발하게 일어남으로 인해 바깥쪽에 두꺼운 Fe산화층이 형성된 것으로 생각되었다. 따라서 Fe산화층 밑에는 (Fe, Cr)산화물이 존재할 것으로 예상되었다. 일반적으로 스테인리스강은 열처리 온도가 증가하면 자연상태에서 표면에 생성된 Cr산화물 층을 통해 Fe이온의 외부확산이 활발하게 진행되어 가장 바깥쪽에는 Fe산화물이 생성되고 그 안쪽에 (Fe, Cr)산화물이 생성됨으로서 304강에 내산화성을 부여하는 것으로 생각되었다. 즉 산화온도가 올라가면 전체적인 산화속도는 산화물의 열역학적 안정성보다는 각 이온들의 확산 속도에 의존함을 알 수 있었다. 304강에서는 표면에 Fe산화물만이 존재하지만 316강의 경우에는 표면에 Fe뿐만 아니라 Cr도 산화물로 존재함을 알 수 있는데 이러한 현상은 첨가된 Mo가 산화피막 내로 Cr확산을 촉진시킴에 기인하여[7,8] 304강보다는 표층부에 더욱 많은 (Fe, Cr)산화물이 형성된 것으로 생각되었다. 이와 같이 316강을 500℃에서 산화시킬 경우 표면에 내식성 및 내산화성을 향상시키는 Cr산화물이 생성됨으로서 304강보다는 우수한 내산화성과 내식성을 가질 것으로 예상되었다.

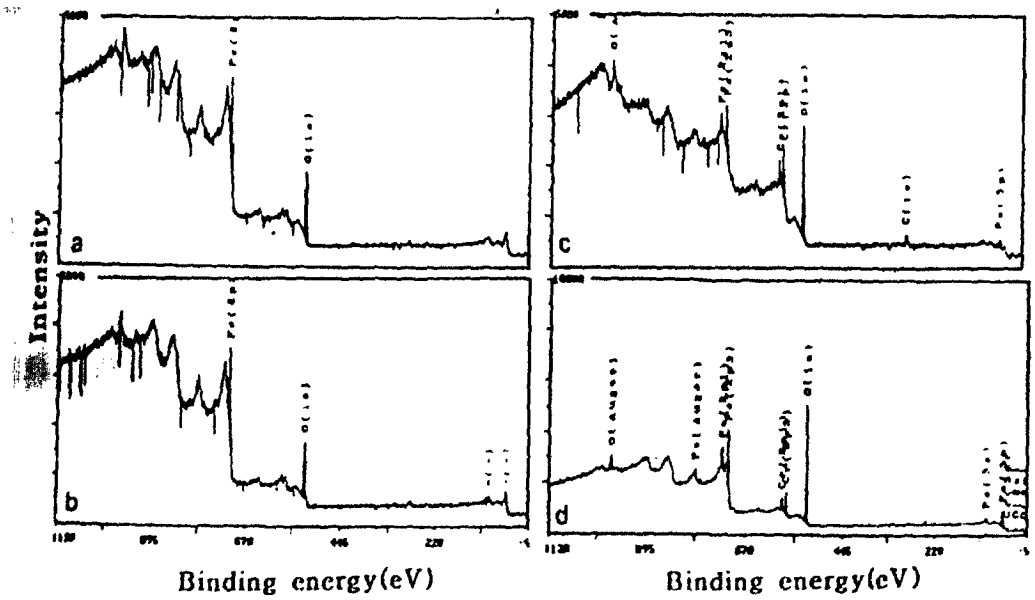

Fig. 4. The ESCA results of 304(a,b) and 316(c,d) stainless steels heat-treated at 500℃ for 1hr. All specimens were sputtered with Ar ion for 1 min(a,c) and 6 min(b,d) before analysis.

Allen등은[9] 316강을 600K의 공기 중에서 산화시키면 산화 초기에는 표면에 Cr-rich 산화물이 생성되지만 2분 정도 경과 후 표면의 산화물 조성은 Fe-rich 산화물로 바뀌었으며 30분 이상 산화시키면 표면에는 Fe_2O_3, 내부에는 $Fe(Fe,Cr)_2O_4$ 스피넬의 2중 산화물이 생성된다고 보고하였는데 그들의 연구결과는 본 연구결과와 일치하고 있다.

Fig. 5는 1050℃에서 1시간 동안 용체화 처리한 시편과 예민화에 따른 304(a,b), 316스테인리스강(c,d)의 현미경조직 사진이다. 용체화 처리 시에는 비교적 미세하고 깨끗한 입계의 구조를 나타내고 입내에서는 커다란 석출물이 존재함을 알 수 있다. 예민화 시간이 1시간으로 증가함에 따라 입계가 균일하게 넓어지고 탄화물로 보이는 상이 생성되었다. Hersleb[10]에 따르면 304스테인리스강을 용체화 시킨 후 650℃에서 30분간 예민화 처리한 경우에 입계 탄화물이 형성될 수 있는 조건이라고 하였으며, 예민화 시간이 증가할수록 Cr고갈 영역이 증가한다고 하였다. 따라서 304에서 석출된 탄화물은 기지내의 크롬이 입계로 확산하면서 C와 결합하여 생긴 Cr탄화물임을 알 수 있다.

스테인리스강에서 석출되는 탄화물은 Cr 결핍대에서 형성되는 부동태 피막 즉 금속과 산소와의 결합력이 약하므로 침식성 음이온 등에 의해서 쉽게 파괴되며, 파괴된 부위는 양극으로 그 주위의 부동태 피막은 음극으로 작용하는 국부적부식에 의해 재료의 내식성이 저하하는 것으로 알려져 있다. 316 스테인리스강의 경우에는 용체화 처리 후에나 예민화를 1시간동안 시킨 경우에도 입계부식의 흔적이 나타나지 않았다.

Fig 6은 304강을 500℃에서 1시간 동안 유

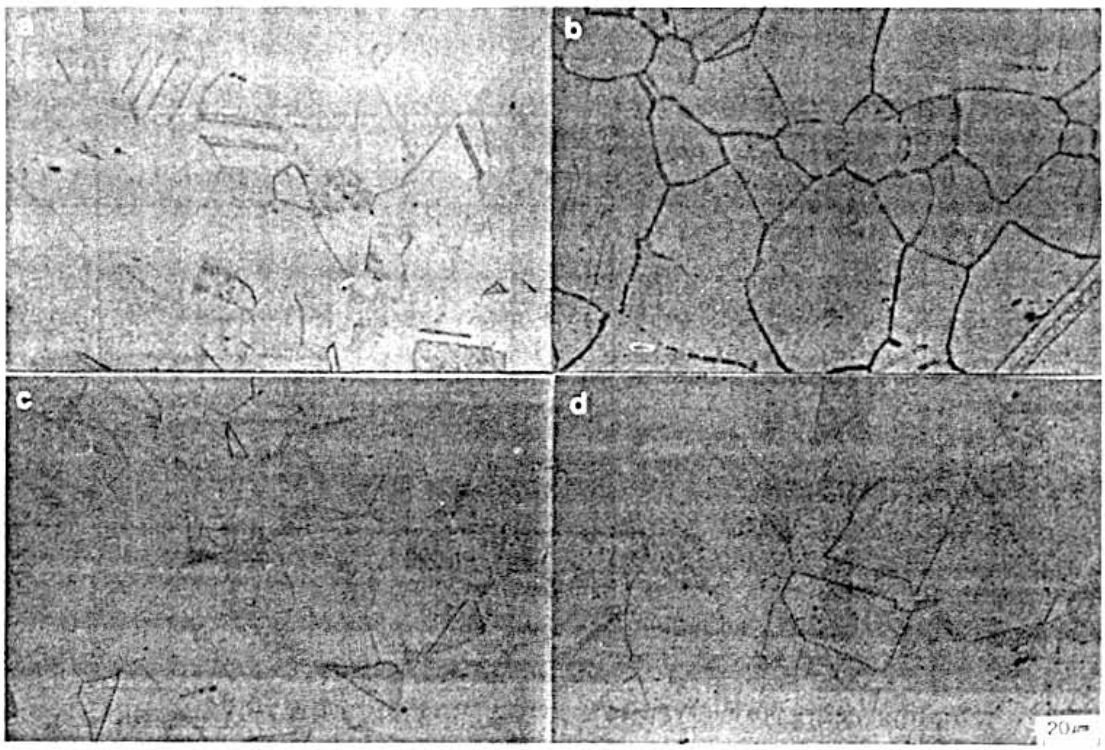

Fig. 5. The Change in Microstructures of 304(a,b) and 316(c,d) stainless steels. All specimens were solution treatment(1150℃, 1hr) and heat treated at 650℃ for 1hr(b,d).

[illegible] 표면 산화양상과 각 산화층의 회절 [illegible]사진이며 Table. 3은 각 부분의 EDS [illegible]다.

[illegible] 내부에 Fe와 Cr만으로 이루어진 약 [illegible]정도 크기의 부분 산화 지역(point 3)이 존재하였으며 이러한 현상은 입내보다는 [illegible]에서 훨씬 심함을 알 수 있었다.[11] 이러한 부분 산화 지역은 산화 온도가 500℃로

Table 3. The EDS results of 304 stainless steel.

Point	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

서 충분히 입계 및 입내에 Cr탄화물을 형성시킬 수 있는 온도이기 때문에 Cr탄화물 형성으로 인한 탄화물 주위의 Cr농도 저하로 인하여 내산화성이 떨어져 이와 같은 부분 산화가 발생한 것으로 생각되었다. 이러한 부분 산화 지역은 산화가 계속될 때 산화를 가속시키는 시작점으로 작용하여 결국 심각한 산화를 유발할 것으로 예상되었다. Fig 6-b는 가장 바깥층에 형성된 산화층의 회절 패턴으로서(point 1) 비정질 형태의 Fe산화물이었으나 안쪽에 형성된 산화물(Fig. 6-c,point 2)은 다결정의 (Fe,Cr) 산화물이었다. Table 3의 EDS분석 결과에서 알 수 있듯이 산화물 내에서 Ni성분은 발견되지 않지만, 시편 안쪽부분 산화지역 주위에서는 많은 양의 Ni성분이 농축되어 있음을 확인 할 수

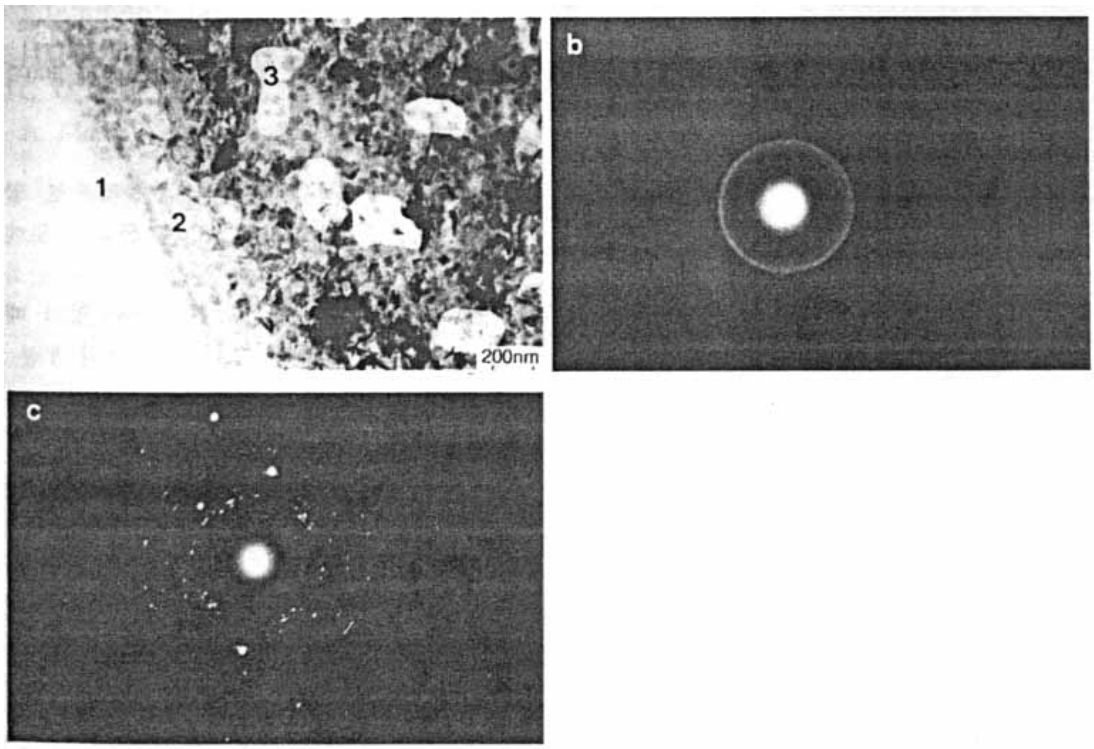

Fig. 6. TEM micrograph(a) and SAD patterns(b,c) of 304 stainless steel oxidized at 500℃ for 1hr.

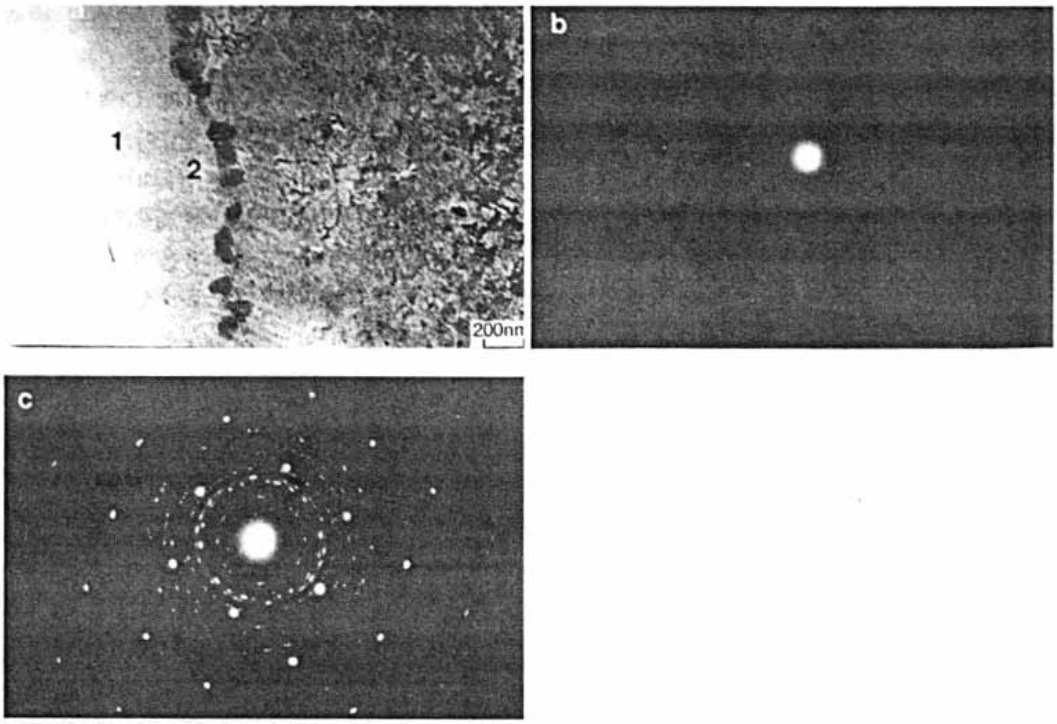

Fig. 7. TEM micrograph(a) and SAD patterns(b,c) of 316 stainless steel oxidized at 500℃ for 1hr.

있었다.[12] 일반적으로 Ni은 산화층간의 계면이나 금속/산화층 계면에 농축되어 산화 속도를 감소시키는 것으로 알려져 있으며 본 연구에서는 Ni성분이 산화물 주위에 농축됨으로서 산화 속도를 감소시키는 것으로 나타났다.

Fig. 7은 316스테인리스강을 500℃에서 1시간 동안 산화시킨 시편의 TEM 사진으로서 316강의 경우 304강과는 달리 시편 안쪽에 부분적으로 산화된 구역이 보이지 않음을 알 수 있다.

이는 316강에 첨가된 Mo의 효과로 예상되는데 Mo은 산화시 Mo산화물 또는 MoO_4^{2-}를 생성하여 산화에 대한 활성처를 제거하거나 피막중의 Cr량을 증가시켜 부동태 피막의 형성능을 촉진시키고 MoO_2로 존재하여 부식에 대한 저항성을 향상시키는 것으로 알려져 있다.[7,8] 또한 첨가된 Mo은 산화 온도에서 시편내의 Cr탄화물 형성을 억제하여 탄화물 주위에 Cr 고갈 구역을 형성하지 않기 때문에 304강에서 나타난 입계와 입내의 부분 산화를 발생하지 않은 것으로 생각되었다.

4. 결 론

SUS 300계 스테인리스강의 열처리에 따른 표면 산화피막 분석을 통하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1) 1050℃에서 용체화 처리된 304, 316 스테인리스강의 표면을 연마하고 공기 중에서 24시간동안 유지한 후 ESCA분석한 결과 표면에는 Cr산화물을 형성하였다.

스테인리스강의 예민화 온도구간인 650℃ TG분석을 행한 결과 표면산화층은 316 304강이 0.2%정도 증가하였다.

스테인리스강의 용체화처리 온도구간인 0℃에서 TG분석을 행한 결과 표면산화피 은 예민화 처리온도와는 반대로 304보다 이 약간 증가하였다.

1) 304, 316 스테인리스강을 500℃에서 산 키면 가장 바깥쪽 표면에 Fe산화물이 되었으며 그 안쪽에 $(Cr, Fe)_2O_3$가 생성 다.

기

연구는 포항제철의 연구비 지원에 의 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

문헌

S. J. Bullard, D. E. Larson and J. S.Dunning: Corrosion, Vol. 48, No. 11(1992) 891

G. C. Allen, J. M. Dyke, S. J. Harris and A. Morris : Oxidation of Metals, Vol. 2991988) 3913) A. F. Smith : Corros. Science, Vol. 24, No. 7(1984) 629

4) Peckner and Bernstein : Handbook of Stainless Steels(1987) part 3

5) C. Z. Wanger : Phys. Chem., Vol. 21(1933) 25

6) E. A. Gulbransen and W. S. Wysong : Trans. AIME, Vol. 175(1948)628

7) M. Skashita and N. Sato : Corros. Science, Vol. 17(1977) 473

8) C. R. Crayton and Y. C. Lu : Corros. Science, Vol. 29(1989)7

9) G. C. Allen and R. K. Wild : J. Electron. Spectroscopy, Vol. 5(1974)409

10) G. Hersleb and K. J. Westerfeld : Werkstoffe Korros., 27(1979)404

11) P. J. Gelings and M. A. De. Jongh : Corros. Science, Vol 7(1967)413

12) G. C. Wood : Carros. Science, Vol. 2(1962) 173