

GTD-111의 고온용융염부식에 미치는 염 도포 및 세척 조건의 영향

장희진^{1,†} · 김창기² · 서성문³ · 정희원³ · 유영수³

¹조선대학교 신소재공학과

²조선대학교 대학원 신재생에너지융합학과

³한국재료연구원 극한재료연구소

(2025년 2월 28일 접수, 2025년 4월 23일 수정, 2025년 4월 28일 채택)

Effects of Salt Deposition and Cleaning Procedures on Hot Corrosion Behavior of GTD-111

Hee Jin Jang^{1,†}, Chang Ki Kim², Seong-Moon Seo³, Hi-Won Jeong³, and Young-Soo Yoo³

¹Department of Materials Science and Engineering, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

²Department of Energy Convergence, Chosun University, 309 Pilmundaero, Dong-gu, Gwangju 61452, Republic of Korea

³Extreme Materials Research Institute, Korea Institute of Materials Science, 797 Changwondaero, Seongsan-gu, Changwon 51508, Republic of Korea

(Received February 28, 2025; Revised April 23, 2025; Accepted April 28, 2025)

Hot corrosion behavior of GTD-111 Ni-based superalloy was systematically evaluated by applying various salt deposition methods and cleaning protocols. Corrosion tests were conducted at 700 °C using different salt application techniques, including dipping and brushing with or without pre-test drying. Cleaning procedures involved either ultrasonication or soaking the superalloy in still water at various intervals during cyclic exposure. Corrosion behavior of the GTD-111 Ni-based superalloy was evaluated through weight change measurements and microstructural analyses. Results showed that an increase in salt loading led to an accelerated corrosion rate and that ultrasonic cleaning markedly accelerated mass loss. Among different procedures tested in this work, drying the specimen coated with a salt solution before testing and performing ultrasonic cleaning every four cycles minimized data variations and provided more consistent corrosion behavior. XRD and SEM-EDS analyses identified main corrosion products as NiO, NiAl₂O₄, Cr₂O₃, Al₂O₃, and NiS. Spallation primarily occurred around the Cr oxide scale.

Keywords: Hot corrosion, Ni-based superalloy, Cyclic corrosion test, Molten salt, Experimental procedure

1. 서론

가스터빈 엔진과 같은 고온 환경에서 사용되는 니켈 기반 초내열합금은 높은 온도에서 우수한 산화 및 부식 저항성을 가져야 한다. 특히 고온 용융염 부식(hot corrosion)은 초내열합금에 심각한 손상을 일으키는 문제로, 이를 효과적으로 제어하기 위한 연구가 꼭 필요하다.

고온 용융염 부식은 고온 산화(high temperature oxidation)보다 더 위협적인 부식 유형이나, 고온 산화만큼 활발

히 연구되고 있지는 않다. 고온 산화는 수백 도 이상의 고온에서 금속과 산소가 반응하여 산화물을 형성하는 현상으로, 니켈기 초내열합금에서는 Cr 또는 Al 산화물이 주로 형성되며 약 850~900 °C 이하의 온도에서는 Cr 산화물이, 그 이상의 고온에서는 Al 산화물이 보호층 역할을 하여 산화 저항성을 갖는다 [1]. 반면에 가스터빈의 배기 가스와 같은 환경에서는 황화물, 염화물, 비나듐산화물 등이 용융 상태로 부착되어 산화물 층을 파괴하므로 더 심각한 손상을 일으킨다. 용융염 부식은 제1형(type I hot corrosion)과 제2형(type II hot corrosion)으로 구분하는데, 제1형은 대개 750~900 °C 영역에서 발생한다고 알려져 있으며 황의 침투에 의해 산화물 스케일이 파괴되고 황화물이 형성되는 것이다 [1-3]. 제2형은 500~700 °C 근방에서 주로 발생하는데, 산화물과

[†]Corresponding author: heejin@chosun.ac.kr

장희진: 교수, 김창기: 석사과정, 서성문: 책임연구원, 정희원: 책임연구원, 유영수: 책임연구원

황산염이 반응하여 산화물 층이 용융(fluxing)되는 과정을 거친다 [1-3].

비용과 공간 등의 여건이 허락된다면 실제의 가스 터빈 환경을 모사하여 버너 리그(burner rig) 등의 시험법으로 고온 부식의 실험을 수행할 수 있지만 [1], 소규모 실험실에서의 실험은 흔히 고온의 실험 환경에 시편을 노출시켜 지속적으로 무게 변화량을 측정하거나 혹은 가열-냉각 사이클을 거치면서 주기적으로 무게 변화량을 측정하는 방식으로 이루어진다 [1,4]. 이러한 경우, 시편에 용융염을 도포하는 방법, 온도를 올리고 내리는 주기, 시편의 세척 여부 및 세척 주기 등 세세한 실험 방법이 결과에 영향을 준다. 특히 데이터의 재현성이 부족한 경우가 많아 연구자들이 곤란을 겪는다. 즉, 고온 산화에 비해 실험 조건의 설정이나 이에 따른 분석이 까다롭고 복잡한 면이 많은데, 이러한 실험 조건들이 고온 부식 양상이나 데이터의 재현성에 주는 영향에 대한 구체적인 정보는 매우 부족하다.

이에, 본 연구에서는 대표적인 니켈기 초내열합금 중 하나인 GTD-111을 대상으로 몇 가지 염 도포 방법과 세척 방식을 적용해서 무게 변화 데이터를 얻고 이를 체계적으로 살펴보고자 하였다.

2. 실험 방법

2.1 시편 및 시험용 도가니 준비

진공유도용해를 통해 주조한 GTD-111(Ni-9.5Co-14Cr-1.5Mo-4W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.01B) 합금을 시료로 하였다. 지름 10 mm, 높이 4 mm인 원반 형태로 시편을 제작하였으며 SiC 연마지를 사용하여 표면을 #600 grit까지 연마하였다. 가로 × 세로 × 높이가 20 mm × 20 mm × 15 mm인 알루미늄 도가니에 시편을 넣어 전기로 내

에서 고온 용융염 부식 시험을 진행하였으며, 알루미늄 도가니는 1000 °C에서 100 h 동안 전처리하여 부식 시험 동안에 무게 변화가 없도록 하였다.

2.2 염 도포 방법에 따른 고온 부식 시험

시편에 염을 도포한 후 제2형 고온 부식을 유발할 목적으로 700 °C에 15시간동안 노출시켜 용융염 환경에서 부식이 일어나도록 하였다. 염의 조성은 75 wt% Na₂SO₄ + 25 wt% NaCl로 하였으며, 염을 도포하는 방법은 Table 1과 같이 5가지로 하였다.

시편과 염을 담은 알루미늄 도가니를 400 °C로 예열한 로에 넣고 2시간 동안 약 2.5 °C/min의 속도로 700 °C까지 승온하였다. 700 °C에서 15시간동안 유지하였다가 가열로 내에서 약 2시간에 걸쳐 400 °C까지 냉각한 후 이어서 20 °C의 실내에서 공냉하였다(평균 냉각속도 약 1.25 °C/min). 그 후 시편을 꺼내 끓는 증류수에 30분 동안 담가 표면에 부착된 염을 제거하고 상온의 증류수에서 초음파 세척을 하여 쉽게 박리되는 부식생성물을 제거하고 건조하였다. 위와 같이 부식된 시편의 무게를 측정하고 다시 염을 도포하여 고온에서 부식시키는 과정을 20회 반복하였다.

2.3 세척 방식에 따른 고온 부식 시험

Table 1과 같은 다섯 가지 방법으로 염을 도포하여 부식 실험을 종료한 후, 다섯 가지 방법 중 무게 변화가 가장 불규칙했던 DP (Fig. 1)와 SDD와 염 도포량이 같은 SB를 제외한 나머지 세 가지 방법(SI, SID, SDD)에 대하여 고온 유지 시간 및 시편을 세척하는 주기와 방법을 변수로 하여 추가 실험을 실시하였다. 이에 따른 시편의 표기는 Table 2와 같이 세척 주기와 초음파 세척 적용 여부에 따라 NS, 1S, 4S로 구분하였다.

Table 1. Salt deposition methods

Sample notation	Preparation process	Salt amount
DP	Put the salt and specimen together in the crucible	2 g
SI	Soak the specimen into the saturated solution in the crucible → Put the crucible with specimen as immersed in the solution into the furnace at 400 °C	2±0.01 mL solution (120±10 mg dry salt)
SID	Soak the specimen in the saturated solution in the crucible → Dry the crucible with specimen and solution in the oven at 120 °C for 1 h → Put the crucible with dry salt-coated specimen into the furnace at 400 °C	
SDD	Soak the specimen in the saturated solution in a beaker → Retrieve and dry the specimen with hot air → Put the dry specimen covered with the salt in a clean crucible → Put the crucible with dry salt-coated specimen in the furnace at 400 °C	40 ± 0.1 mg
SB	Apply saturated solution on the specimen surface by brushing → Dry the specimen with hot air → Put the crucible with dry salt-coated specimen in the furnace at 400 °C	

Table 2. Specimen cleaning methods after hot corrosion cycles

Notation	Cleaning interval	Salt removal	Ultrasonic
NS	4 cycles	Boiling water for 30 min	No
1S	1 cycle		Yes
4S	4 cycles		Yes

2.4 부식 후 분석

부식된 시편의 단면을 주사전자현미경(Scanning Electron Microscopy; SEM), EDS (Energy Dispersive Spectroscopy), X선 회절(X-ray Diffraction; XRD)을 통해 분석함으로써 부식 계면의 형태와 부식생성물의 조성을 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 염 도포량의 영향

Fig. 1은 부식에 따른 시편의 무게 변화를 나타낸 그래프이다. 사이클이 반복됨에 따라 대체로 무게가 감소하였으나 사이클 횟수 및 염 도포 방법에 따라 감소 양상에 차이가 있다. SID의 경우에는 초기 3사이클까지 무게가 증가하였다가 이후에 감소하는 추세를 보였고, 그 외의 네 가지 시편은 모두 첫 사이클부터 무게가 감소하였다. 최종 무게 감소량은 DP 시편이 145.6 mg/cm²로 가장 크고 SB 시편이 19.75 mg/cm²로 가장 작았다. SI, SID 시편의 최종 무게 감소량은 각각 79.32 mg/cm², 93.14 mg/cm²이었으며, SDD의 최종 무게 감소량은 28.92 mg/cm²로 SB보다 약간 컸다.

부식이 가장 심하게 일어난 DP 시편의 경우, 첫 번째 사이클에서 27.3 mg/cm²의 무게 감소가 일어난 후 6사이클까지 약 -4.3 mg/cm²·cycle의 속도로 무게가 감소하였다. 그 후 11사이클까지는 무게 변화가 거의 없었으며 12사이클에서는 오히려 무게가 증가하였다가 12사이클과 13사이클 사이에서는 급격한 무게 감소(10.4 mg/cm²)를 나타내었다. 이후 13사이클에서 18사이클까지는 -3.8 mg/cm²·cycle의 속도로 무게가 감소하였으며, 19사이클에서 무게가 증가하였다가 20사이클에서 다시 한번 크게 무게가 감소하였다. 여러 시편에서 무게 변화 추세가 완만해졌다가 한 사이클에서 급격한 무게 감소가 일어나는 현상이 반복적으로 관찰되었다. DP의 경우 1, 13, 20번째 사이클에서 무게 급감이 두드러졌으며 무게 감소 폭은 27~52 mg/cm²이었다. SI의 경우에는 3 사이클에서 35.6 mg/cm²의 감소가 발생하였고 9, 13, 16, 20 사이클에서 6~8 mg/cm² 수준의 무게 감소가 있었으며, SID의 경우에는 4, 8, 13, 15 사이클에서 9~22 mg/cm²이 감소하였다. SDD와 SB의 경우에는 무게가 급격히 감소하는 현상이 잘 나타나지 않았다. SDD에서는 4, 13

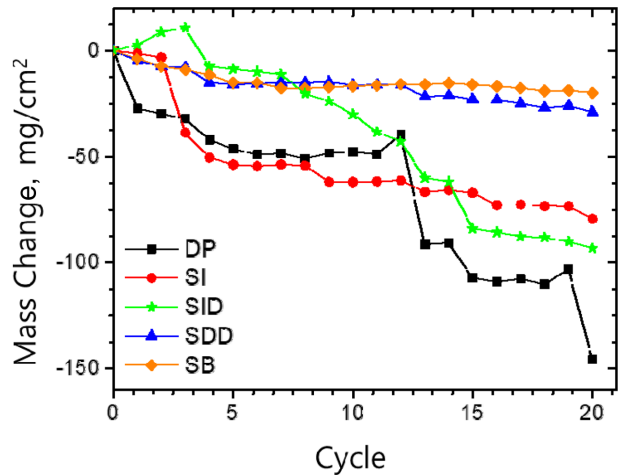


Fig. 1. Mass Gain by hot corrosion cycles

사이클에서 5~7 mg/cm²의 감소가 있었으나 SB에서는 모든 사이클에서 1 mg/cm² 이하의 무게 감소가 일어났다. 따라서, 급격한 무게 변화가 처음 일어나는 사이클을 제외하면 염 도포량이 많은 DP에서는 6~7 사이클마다 한 번씩 40~50 mg/cm² 내외, 염 도포량이 중간 수준인 SI와 SID에서는 3~6 사이클마다 5~20 mg/cm² 내외의 부식생성물이 대규모로 박리되는 것으로 볼 수 있다. 반면에 염 도포량이 적은 SDD와 SB에서는 9사이클 이상의 긴 주기로 수 mg/cm² 이하의 부식생성물이 박리되거나 혹은 매 사이클마다 적은 양의 부식생성물이 꾸준히 탈락되어, 갑자기 대규모로 무게가 손실되는 일은 잘 일어나지 않았다.

시편별 최종 무게 감소량을 염 도포량과 비교한 결과 (Fig. 2), 염의 양이 많을수록 부식 속도가 빠른 것으로 나타났다. 염 도포량이 같은 SI와 SID, SDD와 SB의 최종 무게 감소량이 각각 서로 비슷한 수준이며, SI, SID의 평균 무게 변화량(86.23 mg/cm²)은 SDD, SB의 평균 무게 변화량(24.33 mg/cm²)의 3.5배로 염 도포량의 비(3배)보다 약간 높았다. 그러나 DP의 경우 SI 및 SID의 16.7배, SDD 및 SB의 50배만큼 많은 염을 도포하였지만 부식의 양은 SI 및 SID의 1.7배, SDD 및 SB의 6.0배에 해당한다. 이로부터, 염의 양이 많으면 부식속도가 증가하며 증가하는 정도는 염의 양이 적을 때는 염의 양이 증가함에 따른 부식속도 증가폭이 크지만 염의 양

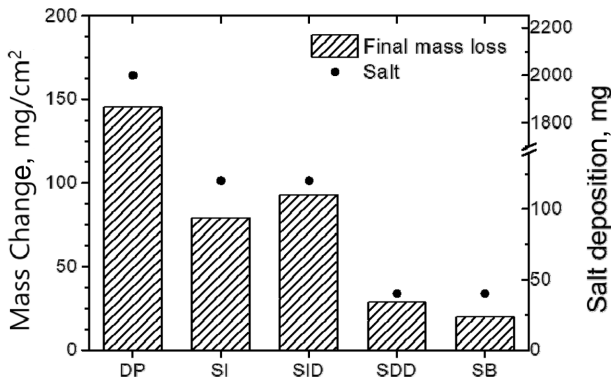


Fig. 2. Final mass loss and amount of salt deposition

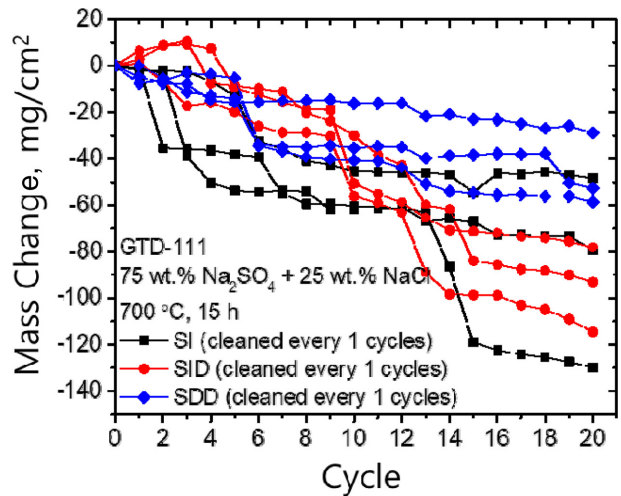
이 많을 때는 부식속도 증가폭이 작아지는 것으로 보인다.

고온 용융염 부식(hot corrosion)에는 두 가지 유형이 있다 [1]. 900 °C 근방에서 심하게 일어나는 제1형 고온 용융염 부식의 주요기구는 황산염에 의해 산화물 스케일이 파괴되는 현상(basic fluxing)이다. 반면에 700 °C 근방에서 주로 발생하는 제2형 고온 용융염 부식은 황산염과 산화물이 반응하여 용융되는 acidic fluxing 현상에 의해 주도되며 공식과 유사한 형태로 부식이 시작된다고 알려져 있다. 본 연구의 실험 온도는 제2형에 해당하는데, 도포된 염의 양이 많을수록 황산염과 반응하는 산화물의 양이 많고 산화 스케일의 파괴가 심하게 일어나기 때문에 실험 결과가 염 도포량에 큰 영향을 받는 것으로 생각된다.

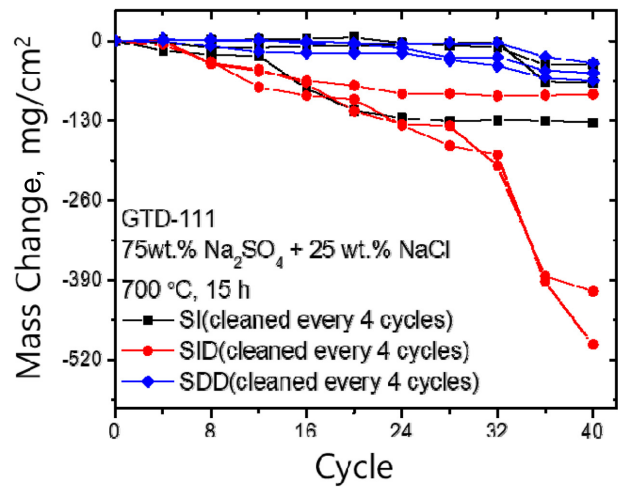
또한 몇 사이클 간격으로 무게가 유지 또는 증가하다가 갑자기 감소하는 것은 고온에서 산화에 의해 Ni, Co, Cr 등의 산화물이 형성되며 스케일이 성장했다가 용융 및 재석출되는 과정이 몇 차례 반복되면서 스케일 내의 균열이 박리에 이를 만큼 성장하는 데에 시간이 소요되기 때문인 것으로 추측된다. fluxing이 일어나면 산화 스케일이 용융되었다가 기공이 많고 보호성이 약한 산화물이 재석출되는데 [5,6], 니켈기 초내열합금의 산화 및 고온 부식 저항성 향상에 중요한 역할을 하는 Cr₂O₃가 871 °C (1600 °F) 근방까지 열역학적으로 안정 [1]하므로 몇 사이클 동안은 견딜 수 있는 부식 저항성을 보이는 것일 수도 있다.

3.2 부식 시편 세척 주기 및 방법의 영향

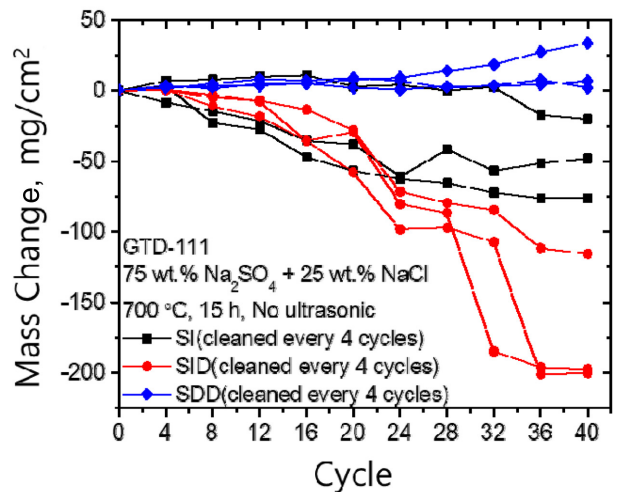
보호성이 약해지고 박리되기 쉬운 스케일을 제거하는 것이 이어지는 부식 사이클에 어떠한 영향을 주는지를 알아보기 위해 세척 주기와 초음파 세척 여부에 따른 실험을 진행하였다. 반복실험 시의 데이터 편차를 조사하기 위하여, 각 염 도포 방법별로 세 개의 동등한 시편을 동시에 실험하여 그 결과를 함께 표시하였다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 3. Mass gain from the cyclic hot corrosion test by salt deposition methods SI, SID, and SDD (a) with ultrasonic cleaning at every cycle (1S), (b) with ultrasonic cleaning at every 4 cycles (4S), (c) without ultrasonic cleaning (NS)

Fig. 3은 SI, SID, SDD 방법으로 고온 유지 시간은 15 시간으로 동일하게 하고 초음파 세척을 하지 않거나 그 주기를 1사이클 또는 4사이클로 하여 부식 실험 사이클을 반복한 결과이다. 초음파 세척 적용 여부 및 주기에 따라 무게 변화량 추세에 차이가 있었는데, 1S 조건의 경우 무게 감소 속도가 너무 빨라 20사이클 경과 후에는 시편이 파손되어 실험을 계속할 수 없었다. SID, SDD 시편은 40사이클까지 실험을 계속하여 비교하였다.

초음파 세척을 매 사이클마다 수행한 경우(Fig. 3a), SID 시편을 제외하고는 대부분 무게가 전체적으로 감소 추세를 보였다. 반복 시편 간에 차이는 있으나 대체로 SDD보다는 SI 및 SID 시편의 무게 감소량이 컸다.

네 사이클에 한 번 초음파 세척을 한 경우(Fig. 3b), 20사이클 시점에서 최소 및 최대 무게 감소량은 매 사이클 초음파 세척을 한 경우와 비슷하였다. 그러나 매 사이클 초음파 세척을 했을 때와 달리 SID 방식의 시편이 SI, SDD 방식의 시편보다 눈에 띄게 큰 무게 변화량을 보였다. SID 시편은 20 사이클 이후 점차 시편 간의 차이가 커져서, 부식 속도가 가장 빠른 시편은 40 사이클 종료 시 무게 감소량이 SI, SDD 시편에서 대개 100 mg/cm² 이하인 것에 반해 500 mg/cm²에 가까운 큰 무게 감소를 보였다. SID 조건의 시편 세 개 중 두 개의 무게는 32사이클과 36사이클 사이에서 무게가 급격히 감소하였는데, 이는 시편 표면에 형성된 두꺼운 스케일이 초음파 세척 중에 대규모로 박리됨에 따른 것이다(Fig. 4).

네 사이클마다 염 제거를 하되 초음파 세척을 하지 않고 실험을 진행한 경우(Fig. 3c)에는 염 도포 방법에 따른 무게 감소 차이가 더 두드러졌다. SDD 시편은 무게 변화량이 매우 적거나 증가하였고, SID 시편은 모두 무게가 감소하여 40사이클 종료 후 120 ~ 200 mg/cm² 정도가 손실되었다. SDD 시편은 SI와 SDD의 중간 정도로, 시편에 따라 32사이클까지 무게 변화가 거의 없는 경우도 있었으며 최종 무게 변화량은 -75 ~ -20 mg/cm² 이었다.

Fig. 3으로부터 염 도포 및 초음파 세척 주기에 따른 무게 변화량 평균과 표준오차, 표준편차를 구하여 Fig. 5에 나타내었다. 20사이클까지의 실험에서, 초음파 세척을 하지 않은 경우(NS)의 최종 무게 손실량이 초음파 세척을 한 경우(1S, 4S)에 비해 적고 초음파 세척 주기가 짧을수록 무게손실량은 더 컸다(Fig. 5a). 즉, 느슨한 스케일이라도 남아 있는 상태로 다시 부식 환경에 노출되면 그 스케일이 없는 것보다는 고온 용융염 부식에 대한 저항성이 높다는 것이다.

염 도포 방법에 따라서는 세척 방법이나 주기에 따라 차이가 있긴 하지만 대체로 SID > SI > SDD 순으로

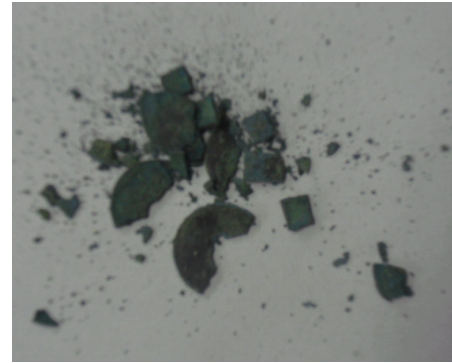


Fig. 4. Spalled scales after 36th cycle of SID-4S sample

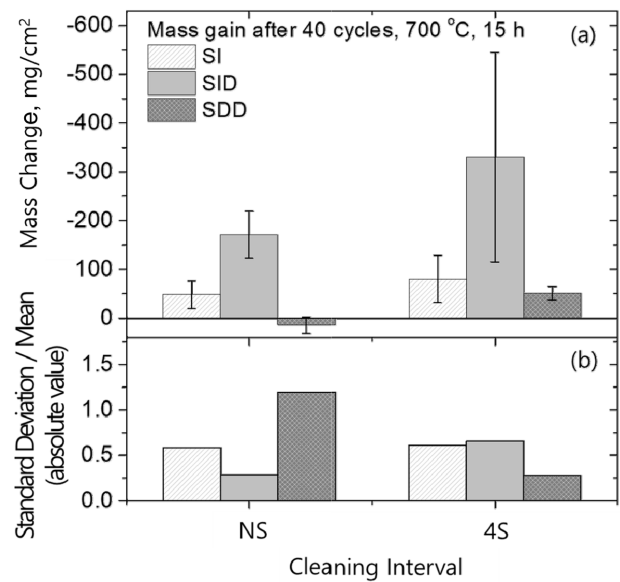


Fig. 5. (a) Mass gain and standard error (error bar), and (b) coefficient of variation ((standard deviation)/(mean value)) of mass gain with the cleaning interval and salt deposition method, measured after 40 cycles of hot corrosion test

무게 감소량이 컸는데, 이것은 Fig. 2에서 확인한 바와 같이 염 도포량과 관련이 깊은 것으로 보인다. 그러나 네 사이클마다 초음파 세척을 한 경우에는 염 도포량이 같음에도 불구하고 SI와 SID의 무게 감소량 차이가 크게 났다.

세 개의 동등한 시편 사이에서의 무게감소량 표준오차는 SI > SID > SDD 순으로 컸다. 그러나 SDD의 무게 감소량이 다른 두 시편보다 훨씬 작다는 점을 고려하여 표준편차를 무게감소량으로 나눈 값을 비교한다면 (Fig. 5b) SI > SDD > SID 순이 된다. 즉 본 연구의 결과 내에서는 SI 방법의 데이터 편차가 가장 큰 것이다.

초음파 세척 주기에 따라 비교하면 NS나 4S에 비해 1S의 평균 대비 표준편차가 가장 작다. 이것은 아마도

초음파 세척을 함으로써 시편 표면을 매 사이클마다 비슷한 초기 조건으로 만들어주기 때문이라고 추측할 수 있다. 초음파 세척을 하지 않으면 이전 사이클에서 발생한 균열과 박리에 의한 요철 등이 불균일하게 분포한 상태에서 실험을 시작하므로 부식이 불균일하고 불규칙적으로 일어날 가능성이 높다. 그러나 초음파 세척을 하면 이전 사이클에서 생긴 균열이나 요철을 어느 정도 제거하고 상대적으로 균일하고 치밀한 산화물로 이루어진 얇은 스케일만 남긴 상태에서 다음 사이클을 시작하게 되므로 시편 간의 편차가 줄어드는 것이다.

40 사이클까지 실험을 계속한 후 NS와 4S 조건에서의 무게감소량과 표준오차를 Fig. 5a에 나타내었다. 40 사이클 종료 후의 무게 감소량은 SID가 가장 높고 그 다음으로 SI였으며 SDD의 무게감소량이 가장 적었다. NS보다는 4S의 무게 감소량이 상대적으로 컸다. 이 사실은 Fig. 5의 결과와도 일치하며, 염 도포량이 적고 스케일이 두꺼울수록 부식 속도가 낮은 것으로 볼 수 있다.

Fig. 5a에서는 SID의 무게 감소량이 커서 표준오차 값 또한 가장 크지만, 표준편차를 평균으로 나눈 값(Fig. 5b), 즉 변동계수(Coefficient of Variation)는 SID가 가장 적거나(NS) SI와 유사한 수준(4S)이었다. 변동계수는 데이터의 변동성을 나타낸다. 즉 반대로 말하면 변동계수가 작을수록 데이터가 일관적인 것으로 볼 수 있으므로, 가장 일관적인 데이터를 얻을 수 있는 염 도포 방법은 세척 방식을 NS로 하였을 때는 SID, 세척 방식을 4S로 하였을 때는 SDD이다. SI는 가장 변동성이 커서 노이즈가 큰 데이터를 얻게 되는 염 도포 방식인 것으로 보인다.

Fig. 3과 Fig. 5에서 확인한 바와 같이 SI와 SID는 염 도포량이 약 120 mg/cm²로 동등한 수준인데도 무게 감소량에 차이가 있고, 실험 기간이 길어지면 그 차이가 더 커진다. 두 방법에 의해 유발되는 부식 환경의 차이는 각 사이클의 시작 시점에서 시편에 대한 염의 분포와 수분의 존재 여부 외에는 생각하기 어렵다. SI 방법에서는 시편 표면이 용액과 접한 채로 400 °C의 부식 실험용 가열로에 장입되어 승온이 시작되고, 수분이 증발한 이후 염의 도포 상태는 직접 확인할 수 없었으나 염이 용융되면서 시편과 도가니 표면에 사이클마다 비교적 일관적으로 도포되었을 것으로 추정된다. 시편 표면에 어느 정도의 수분이 있는 채로 급격히 온도가 증가하며 빠르게 산화되기 시작하여 SID보다 빠르게 초기 스케일을 형성했을 수 있다. 혹은 용액이 급격히 끓어 넘쳐 NaCl 및 Na₂SO₄ 염 일부가 손실되었을 가능성도 배제할 수 없다. 반면에 SID 방법에서 시편 표면의 수분은 120 °C의 건조로 내에서 상대적으로 느리게 증발하였을 것이고, 건조가 끝났을 때에 도가니 내면과 시

편 표면에 건조된 염이 도포된 것을 확인할 수 있었다. 이후 시편을 부식 실험로로 옮겨 400 °C에서부터 승온하기 시작하였으므로, 실험에 사용한 NaCl 및 NaSO₄ 염이 대부분이 시편 표면과 반응할 수 있었을 것이라고 생각된다. 따라서 SI 방법과 SID 방법에 사용된 염의 양은 같으나 실제로 시편에 작용한 염의 양은 SID에서 더 많았을 가능성이 있고, SI의 경우 표면에 잔류한 초기 수분 때문에 더 빠르게 산화가 진행되어 SID보다 상대적으로 두꺼운 산화막을 가진 채로 fluxing이 시작되었을 수 있다.

본 연구에서 이 두 가지 가설을 직접적으로 검증할 방법은 없으나, Fig. 3의 무게 변화 곡선에서 SI는 초반부터 무게 감소가 시작되지만 SID는 서너 사이클의 무게 증가 과정을 거치는 경우가 많다는 사실을 바탕으로 다음과 같은 추론이 가능하다. SID 시편은 사이클 초기에 산화막이 거의 없는 표면에서 산화물의 생성, 용융, 재석출을 통해 합금-계면 사이에 비보호성 산화 스케일을 갖게 된다. 이후에 이어지는 사이클을 통해 비보호성 산화물의 두께 성장이 일어나 서너 사이클 후에 박리가 일어나기에 충분한 두께 및 결합 상태에 도달하게 될 것이다. 반면에 SI 시편은 초기에 용액에 접한 채로 가열되므로 수분이 있는 환경, 즉 NaCl과 Na₂SO₄의 농도가 상대적으로 낮은 환경에서 반응하기 시작한다. 이때 용액과 합금의 계면에서는 로 내 대기로부터 공급되는 산소 이외에 용액 내 물 분자와 금속 원소의 반응을 통해서도 산화물이 형성될 수 있으며, 결과적으로 산화물 성장 속도는 SID에서보다 빠를 것이다. 따라서 실험 초반에는 SI 시편이 SID보다 먼저 박리 조건에 도달한다.

한편, 수용액을 투과하는 O₂의 농도는 건조 염 입자

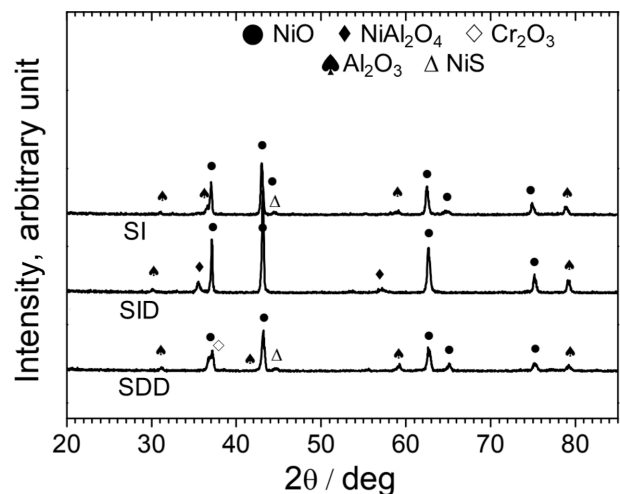


Fig. 6. X-ray diffraction patterns fo GTD-111 alloys after cyclic hot corrosion test with cleaning at every 4 cycles

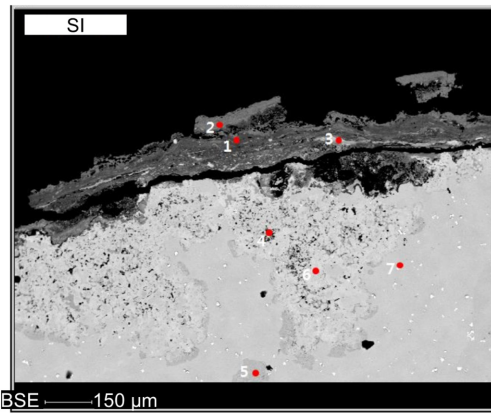
사이의 대기를 투과하는 것보다 낮을 것이므로 SI 방법에서 합금-염 계면에서는 SID 방법으로 준비된 합금-용액 계면에서보다 O₂의 농도가 상대적으로 낮을 것이다. 따라서 SI 조건은 SID보다 산성도가 높고 Cr₂O₃의 fluxing이 더 심하게 일어나 황화가 촉진되는 조건으로 판단된다.

전반적으로 변동계수가 작은 편인 4S 조건에서 실험을 끝낸 후 각 시편의 부식 생성물을 XRD로 분석하였다(Fig. 6). SI, SID, SDD 세 방식의 시편에서 모두 NiO, NiAl₂O₄, Al₂O₃이 검출되었으며, 약하게 Cr₂O₃나 NiS의 피크가 검출되는 경우도 있었다. Fig. 7의 단면 SEM 분석을 통해 더 자세히 살펴본 바에 따르면 세척 후 표면에 남아 있는 스케일의 두께는 수백 μm로, 대체로 금속과 스케일 사이 또는 스케일 내부에 균열이 발달해

있으며, 그 외에 합금 내부로 진행되고 있는 부식의 흔적도 관찰된다.

부식 스케일 중 떨어져 나가지 않은 층의 대부분(Fig. 7a의 ①)은 주로 Ni 산화물로 이루어져 있으며, 약간의 Co 및 Ti 산화물 또한 포함하는 것으로 보인다. 박리 직전의 상태로 가장 바깥쪽에 관찰되는 스케일(Fig. 7a의 ②)은 주로 상당량의 Ti을 포함하는 Cr 산화물이다. Ni 산화물 층 내에는 얇은 황화물 층(Fig. 7a의 ③)이 있다. Fig. 7a의 ④, ⑤, ⑥으로부터 합금 내부로 황화물이 침투한 것을 알 수 있다. 금속 내부의 황화는 표면에 평행하게 균일하게 진행되기보다는 몇몇 지점을 중심으로 수직으로 파고들어가는 양상을 보였다. 일반적으로 acidic fluxing에 의해 주도되는 고온부식은 국부 부식의 형태

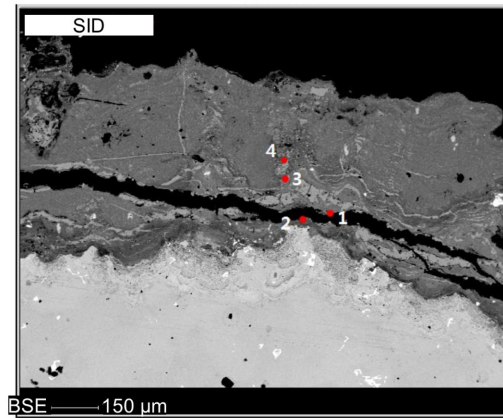
(a)



	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
①									
wt.%	71.90	0.49	2.48	14.20	-	3.37	7.52	-	-
mol.%	51.52	0.76	2.01	37.35	-	2.96	5.37	-	-
②									
wt.%	9.87	4.64	45.70	23.06	-	12.64	4.07	-	-
mol.%	5.62	5.74	29.36	48.14	-	8.81	2.30	-	-
③									
wt.%	71.27	5.59	4.32	8.37	2.05	0.77	3.95	-	-
mol.%	54.84	9.36	3.76	23.65	2.89	0.73	3.02	-	-
④									
wt.%	76.27	1.16	7.31	-	5.47	2.45	7.32	-	-
mol.%	71.03	2.35	7.68	-	9.34	2.79	6.49	-	-
⑤									
wt.%	70.40	1.95	8.84	5.65	3.09	7.64	2.40	-	-
mol.%	57.31	3.46	8.13	16.90	4.61	7.62	1.94	-	-
⑥									
wt.%	83.58	0.89	4.31	-	1.84	1.31	8.05	-	-
mol.%	80.83	1.87	4.71	-	3.26	1.56	7.75	-	-
⑦									
wt.%	54.98	1.61	15.02	-	-	8.58	9.24	10.53	-
mol.%	55.77	3.55	17.20	-	-	10.68	9.34	3.46	-

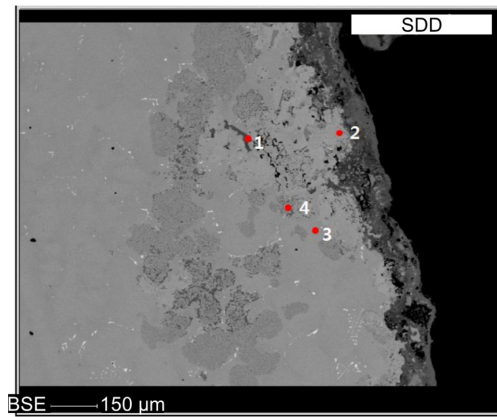
Fig. 7. Cross section SEM images and EDS results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C with salt deposition method of (a) SI, (b) SID, and (c) SDD and with cleaning interval of 4 cycles

(b)



①	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	34.43	2.38	19.04	8.70	11.26	22.64	1.53	-	-
mol.%	24.09	3.62	15.04	22.33	14.42	19.41	1.07	-	-
②	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	3.48	3.94	38.36	25.89	-	11.02	-	16.41	-
mol.%	2.04	5.03	25.38	55.69	-	7.92	-	3.07	-
③	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	66.18	0.79	11.73	-	11.32	2.59	7.17	-	-
mol.%	58.86	1.52	11.98	-	18.44	2.82	6.35	-	-
④	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	66.16	1.68	12.35	-	-	10.59	9.19	-	-
mol.%	62.46	3.46	13.16	-	-	12.25	8.64	-	-

(c)



①	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	18.76	5.85	37.61	12.78	-	13.01	-	11.96	-
mol.%	13.34	9.06	30.19	33.34	-	11.33	-	2.71	-
②	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	91.39	-	-	-	-	-	6.93	-	1.67
mol.%	92301	-	-	-	-	-	6.95	-	1.03
③	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	66.34	1.44	15.57	-	-	4.89	11.74	-	-
mol.%	63.32	3.00	16.78	-	-	5.72	11.16	-	-
④	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	81.52	0.94	5.24	-	4.01	1.28	6.99	-	-
mol.%	77.36	1.95	5.61	-	6.96	1.49	6.61	-	-

Fig. 7. (Continued) Cross section SEM images and EDS results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C with salt deposition method of (a) SI, (b) SID, and (c) SDD and with cleaning interval of 4 cycles

를 갖는다고 알려져 있는데 [1,4-7] 이와 일치하는 것으로 보인다. Fig. 7b에서도 유사한 양상을 볼 수 있는데, 스케일과 합금 계면 근처에 보이는 균열의 양쪽(Fig. 7b①, ②)에서 모두 Cr과 Ti의 함량이 높은 것으로 보아 스케일의 박리는 주로 Cr 산화물에서 일어나는 것으로 생각된다. SDD 방법으로 실험한 시편의 단면을 나타낸 Fig. 7c에서는 바깥쪽 스케일이 대부분 제거되어 100 μm 이하의 얇은 층만 남아있다. 4S 조건에 해당하는 무게 변화량의 변동계수(Fig. 5)가 SDD에서 가장 작은 것은 SDD 조건에서 형성된 스케일이 초음파 세척을 통해 가장 잘 제거되어 반복 실험 시마다 가장 일관적인 표면 상태에 도달했기 때문일 수 있다. SDD 조건에서도 다른 시편과 마찬가지로 금속 내부에 침투한 부식의 결과로 산화물(①)이나 황화물(④)이 관찰되었다. Fig. 7을 바탕으로 볼 때 합금 내부로의 부식 침투 깊이는 SI와 SDD의 경우 500 μm 내외, SID에서 100 μm 내외인 것으로 보인다. 합금 내부의 황화나 산화가 넓은 깊이에서 관찰된다는 것은 세척 후 잔류하는 스케일의 두께가 SDD보다 SI나 SDD에서 상대적으로 얇아 황과 산소의 침투가 용이하기 때문으로 생각된다. 그러나, Fig. 5에 나타낸 무게 손실량 값은 SI나 SDD보다 SID에서 더 큰데, 이는 SID에서 두껍게 쌓인 스케일이 실험 후반에 한꺼번에 박리되면서 급격히 무게 손실이 증가하는 현상 때문이다.

4. 결론

GTD-111 초내열합금의 고온 용융염 부식에 미치는 염 도포 방식과 세척 주기의 영향을 700 $^{\circ}\text{C}$ 에서 15시간 동안 유지하는 조건에서 75 wt% Na_2SO_4 + 25 wt% NaCl 혼합염을 사용하여 조사하였다. 그 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

- 1) 염 도포량이 많을수록 부식 속도가 높다.
- 2) 가열-냉각 사이클 사이에 초음파 세척을 하지 않은 경우에 비해 주기적으로 초음파 세척을 하는 경우의 부식 속도가 높다. 초음파 세척을 하지 않거나, 1사이클마다 혹은 4사이클마다 초음파 세척을 하는 경우를 비교했을 때 4S 조건에서의 반복 실험 간 데이터의 변동이 작은 편이었다.
- 3) 부식 생성물은 NiO, NiAl_2O_4 , Cr_2O_3 , Al_2O_3 , NiS 등이었다. 부식 생성물 층은 주로 Cr 산화물 층 내 또는 Cr 산화물과 Ni 산화물 층 사이에서 박리되었다. 합금 내부의 황화 및 산화도 관찰되었으며, 그 침투 깊이는

표면에 남아있는 스케일의 두께가 얇을 때 상대적으로 심하였다.

4) 총 다섯 가지의 염 도포 방식과 세 가지의 세척 방식에 대한 반복실험 데이터를 조사한 결과, 본 연구의 범위 내에서 실험 간의 오차를 최소화하여 재현성이 높은 무게 감량 데이터를 얻을 수 있는 방식은 염 용액을 표면에 묻혀 건조한 시편을 도가니에 넣어 가열하고 4 사이클마다 세척하는 방법인 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 산업통상자원부 2024년도 소재부품기술개발사업(과제번호 RS-2024-00449360)의 지원을 받아 수행되었습니다.

References

1. Matthew J. Donachie, Stephen J. Donachie, *Superalloys: A Technical Guide, 2nd ed.*, pp. 298-308, ASM International (2002). Doi: <https://doi.org/10.31399/asm.tb.stg2.9781627082679>
2. Kyoo-Young Kim, High Temperature Corrosion of the Materials used for Gas Turbine Engine Application, *Journal of Corrosion Science Society of Korea*, **27**, 289 (1998). file:///C:/Users/lymko/AppData/Local/Temp/MicrosoftEdgeDownloads/4eafd80d-615a-4e0a-b263-8329d4761a7c/JCSSK-1998-27-3-289.pdf
3. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, *Superalloys II: High-Temperature Materials for Aerospace and Industrial Power*, pp. 327-357, *Johnson and Wiley and Sons*, New York (1987).
4. F. Pettit, Hot Corrosion of Metals and Alloys, *Oxidation of Metals*, **76**, 1 (2011). Doi: <https://doi.org/10.1007/s11085-011-9254-6>
5. Robert A. Rapp, Hot corrosion of materials: a fluxing mechanism?, *Corrosion Science*, **44**, 209 (2002). Doi: [https://doi.org/10.1016/S0010-938X\(01\)00057-9](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(01)00057-9)
6. J. A. Goebel, F. S. Pettit, and G. W. Goward, Mechanisms for the hot corrosion of nickel-base alloys, *Metallurgical Transactions*, **4**, 261 (1973). Doi: <https://doi.org/10.1007/BF02649626>
7. H. J. Grabke, Hot Corrosion — the Experience from Metals and Intermetallics, in: *Corrosion of Advanced Ceramics*, pp. 223-234, Springer (1994).