

## SO<sub>2</sub> 가스에 의한 철-알루미늄 합금의 고온 황화 부식에 미치는 탄소의 영향

최 병 철 · 강 성 군  
한양대학교 재료공학과

### The Influence of Carbon Additions on the High Temperature Sulfidation Behavior of Iron-Alluminum Alloy in SO<sub>2</sub> Atmosphere.

B. C. Choi S. G. Kang

*Dept. of Material Engineering Hanyang University*

The effect of the carbon element on the sulfidation rate of Fe-Al alloys was investigated at the temperature ranging from 500 to 800°C under 1 atmospheric pressure of SO<sub>2</sub> gas. The sulfidation rate of the alloys containing 0.1, 0.3, 0.5, 0.7 and 0.9 Wt% C was determined using a thermal balance.

The structure and composition of reaction product of alloys were identified by the means of analytical instruments, S.E.M., E.D.S., W.D.S., A.E.S. and X-ray diffractometer. The adherence and stability of the products were discussed in terms of the analytical results and thermodynamical data.

The rate is dependent on the temperature and the carbon content of the alloys. The sulfidation process obeys a parabolic rate law in the temperature region of 500°C and 650°C. At the temperature of 800°C, the rate is initially parabolic and gradually becomes linear.

The addition of 0.1 and 0.3 Wt.% carbon into the alloy increases the sulfidation rate. However, the carbon content above 0.3 Wt.% decreases the sulfidation rate.

An increase in the reaction rate results mainly from the poor adherence and cracks of the scale from the growth stress in the scale and the evolution of CO gas between the scale and alloy.

The scales consisted of several layers of FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

## 1. 서 론

황을 함유하고 있는 가스 분위기에서는 금속재료에 산화와 황화부식이 동시에 일어난다<sup>1,2)</sup> 그 부식

이 매우 극렬하다. 이에 내식재료로는 주로 Fe-Cr-Ni계의 합금이 개발되었고, 저가의 Fe-Al, Fe-Al-Mn합금으로 이를 대체하려는 많은 연구도 있었다<sup>3-8)</sup> 이들 연구에 따르면 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막의

성장과 부착성이 고온 耐 黃化腐蝕 합금강 개발에서 Cr을 대체하는데 중요한 인자가 되고 있다. 이에 Fe-Al 합금이 개발되었고 탄소, 규소와 망간 등의 원소가 이 합금 피막의 부착성에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 연구가 많이 있었다<sup>9-11</sup> 특히 탄소는 강의 제조과정에서나 그 기계적 성질의 향상을 위해 철에 필연적으로 함유되게 되므로 이에 대한 관심도 많았다. 그러나, 대부분의 연구가 실용강의 부식 실험에 중점을 두었고, 탄소이외의 여러 합금 원소의 영향이 동시에 나타나게 되어 부식 피막의 밀착성에 미치는 탄소의 영향을 이해하기 어려웠다. 따라서 본 연구에서는 Fe-Al 합금에 여러 조성의 탄소를 함유시킨 합금을 만들어 탄소가 황화 부식 속도에 미치는 영향을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 2.1. 시 편

99.98wt.%의 순도를 갖는 순철을 99.998wt.%의 순알루미늄과 탄소를 첨가시켜 진공 아크로속에서 용해하였는데, 시편의 균일화를 위해 3번까지 재용해하였다. 이때 제조된 시편들의 화학 조성은 공히 Fe-4wt.%Al 합금에 탄소가 0.0wt.%, 0.1wt.%, 0.3wt.%, 0.5wt.%, 0.7wt.%, 0.9wt.% 함유되어 있으며 화학 분석되었다. 이렇게 만들어진 시편은 0.3cm의 두께와 직경이 1cm인 디스크형태로 만들어졌으며, 열 중량 분석을 위해 중앙에 직경 1mm의 구멍을 뚫어 매달 수 있게 하였다. 각 시편의 조성을 Table. 1에 나타내었다.

### 2.2. 실험장치 및 방법

열 중량 분석장치를 사용하여 온도와 시간에 따른 시편의 부식 속도를 측정하였다. 시편은 emery paper로 1200mesh까지 polishing하여 초음파 세척을 통해 탈지시킨 후 10<sup>-2</sup> mbar로 진공도를 유지하는 반응관의 냉각 부위로 장입하고 반응로를 실험 온도로 가열시켰다. 반응로 온도가 실험 온도에 도달하면 진공 펌프를 끄고 일정한 유량의 SO<sub>2</sub> 가스를 유입시키고 시편은 측정 온도 부위로 하강시켜 중

Table 1. Nominal composition of the Alloys (Wt.%)

|            | Fe   | Al | C   |
|------------|------|----|-----|
| Specimen 1 | bal. | 4  | 0.0 |
| Specimen 2 | bal. | 4  | 0.1 |
| Specimen 3 | bal. | 4  | 0.3 |
| Specimen 4 | bal. | 4  | 0.5 |
| Specimen 5 | bal. | 4  | 0.7 |
| Specimen 6 | bal. | 4  | 0.9 |

량 분석을 행하였고 X-ray 회절 실험 및 A. E. S. 분석도 하여 부식 생성물의 조성과 조직을 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. 황화 부식속도

Fig. 1~3은 1기압의 SO<sub>2</sub> 분위기중 500~800℃에서의 부식 반응 속도를 시간에 따른 단위 면적당 무게 변화로 도시한 것이다. Fig. 1은 500℃에서

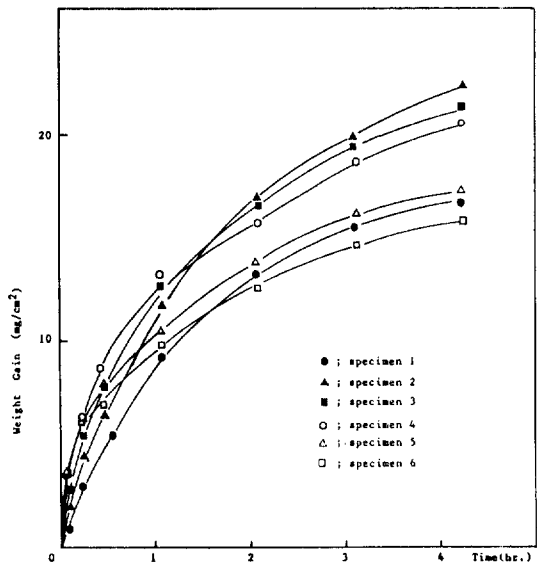


Fig. 1. Effect of carbon contents on oxidation kinetics of Fe-4Al alloys at 500°C.

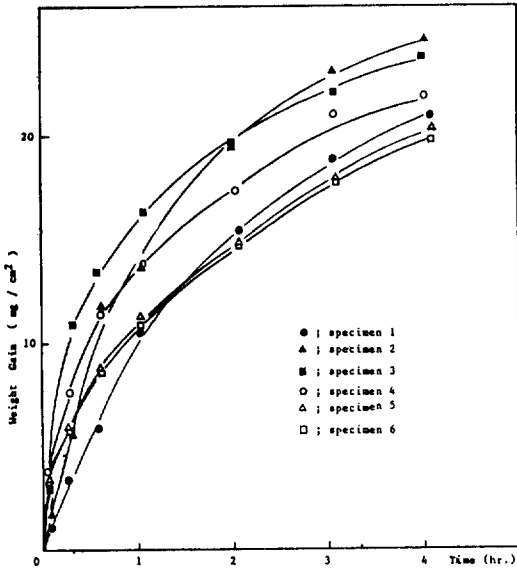


Fig. 2. Effect of carbon contents on oxidation kinetics of Fe-4Al alloys at 650°C

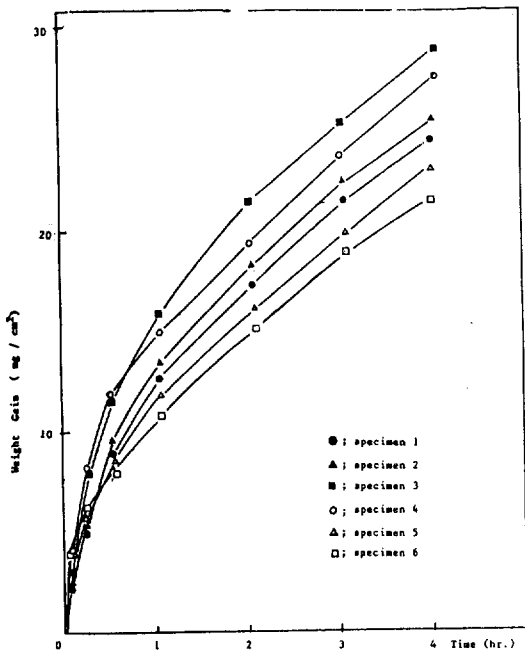


Fig. 3. Effect of carbon contents on oxidation kinetics of Fe-4Al alloys at 800°C.

0.0~0.9wt.%의 탄소 조성을 갖는 Fe-4Al 합금들에 대한 부식 속도를 도해하여 비교한 것으로 탄소의 첨가에 관계 없이 전체 반응이 포물선 법칙을 따랐다. 이는 이미 잘 알려져 있는 바와 같이 Al이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 보호성 산화 피막을 형성하기 때문이다. Fig. 2는 650°C에서의 각 시편의 부식 속도를 도해한 것으로 500°C에서 보다 전체적인 부식량은 증가하였으며 역시 포물선 법칙을 따랐다. Fig. 3은 800°C에서의 각 합금의 황화 부식 속도로 시간에 따른 무게변화의 재품을 도해하면 Fe-4Al 합금에서는 포물선 법칙을 따르나, 탄소가 첨가된 다른 시편에서는 초기 반응은 포물선 축을 따르고 초기 이후의 반응은 직선 축을 따랐다. 이 결과는 이미 연구된<sup>2)</sup> 바깥는 H<sub>2</sub>S가스 분위기에서의 Fe-Al 합금의 부식 거동과 거의 일치하였다. Fig. 4 (a)와 (b)는 500°C, 650°C에서의 탄소 조성에 따른 부식 속도를 도시한 것으로 순수한 Fe-4Al 합금에 탄소를 0.1wt.%첨가시키면 부식 속도 정수가 크게 증가하나 탄소 함량이 증가하면 부식 속도 정수가 감

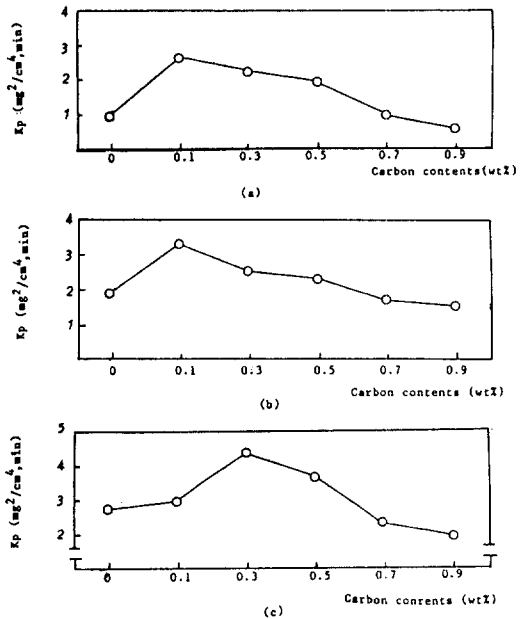
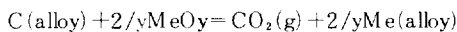


Fig. 4. Plot of oxidation rate constants of Fe-4Al alloys vs. their carbon contents at (a) 500°C (b) 650°C (c) 800°C.

소하는 것을 나타내고 있다. Fig. 4의 (c)는 800°C에서의 탄소 함량에 따른 부식 속도 정수의 변화를 도시한 것으로 순수한 Fe-4Al 합금에 탄소를 0.1, 0.3wt. % 첨가시키면 속도 정수가 증가하나 그 이상 첨가하면 속도 정수는 감소하는 경향을 나타냈다. 이는 Fe-4Al 합금중의 탄소는 온도에 따라  $\alpha$ 상과  $\gamma$ 상에 고용되어 있는데 matrix의 반응 부위에는 탄소의 과포화가 생겨 탄소가 유리되어 진다. 한편 Fe에서의 탄소의 고용도는 Al의 첨가에 따라 증가하는데<sup>15)</sup>  $\alpha$ 철에서의 포화한계는

$$\log C(\text{wt. \%}) = -2200/T + 0.52 + 0.0675(\text{wt. \%Al})$$

식으로 나타내며<sup>15)</sup> 650°C에서의 포화한계는  $2.5 \times 10^{-2}$  wt. %이다. 800°C에서는  $\gamma$ 철이 생성되어  $\alpha$ 철과 혼재하게 되는데 탄소의 포화한계는 역시 Al의 첨가로 증가한다. 부식 반응으로 유리된 탄소는  $\alpha$ 상이 존재하는 500, 650°C에서나  $\alpha$ 상과  $\gamma$ 상이 혼재되어 있는 800°C에서 matrix의 포화한계 때문에 matrix로는 확산하기 어렵다. 탄소를 많이 고용할 수 있는  $\gamma$ 상도  $\alpha$ 상으로 둘러 싸여 있다면 확산 path로서 역할을 할 수 없기 때문이다. 또한 FeO에서의 탄소의 고용도는 800°C에서  $\leq 6 \times 10^{-4}$  wt. %<sup>16)</sup>로 매우 적은 값이고 FeO에서의 탄소 고용도도 탄소가 FeS와 복합화합물로 형성되지 않는 한 낮을 것으로 가정하면 유리된 탄소는 FeO와 FeO의 복합층을 통해 외부로 확산해 갈 수 없기 때문에 matrix와 부식 scale의 계면에 존재할 것으로 생각된다. 이 잔류 탄소는 그 자체로서 Fe이온과 Al이온의 확산을 방해하여 반응 속도를 감소시킬 수 있다. Fig. 4의 (c)에서 탄소가 첨가되었을 때에 속도 정수가 증가하는 현상은 온도가 높아짐에 따라 산소가 부식 피막을 통해 확산이 빨라져서 oxide/alloy interface에 유리된 탄소와 반응하여 다음과 같은 반응에 의해 CO<sub>2</sub>(또는 CO) 가스로 생성되는 데 기인한다.



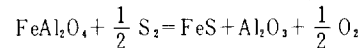
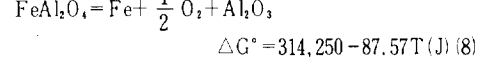
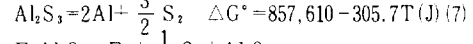
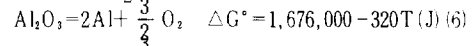
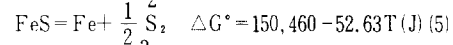
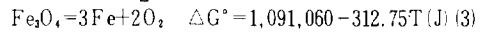
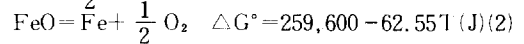
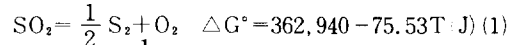
즉 생성된 가스는 다공성 피막인 inner layer를 통하여 inner layer/outer layer 경계면에 모여 피막의 밀착성에 나쁜 영향을 미치게 되며, CO<sub>2</sub>(또는 CO)의 압력이 반응 초기에는 낮을 것이나 반응

이 진행함에 따라 증가하여 1atm에 근접하게 되면 철산화물의 성장에 따른 응력과 더불어 피막 파괴에 기여할 것이다. 또한 탄소 함량이 많은 합금에서는 보다 더 CO<sub>2</sub>(또는 CO)의 생성이 많아져서 피막의 안정성이 더욱 나빠진다. 이런 현상은 후에 논의될 합금과 부식 생성물의 계면을 나타내는 현미경 조직에서 잘 나타나 있다.

### 3.2. 황화부식 생성물

#### 3.2.1. 부식 생성물의 안정성

황화 부식 반응에서 생성되는 부식 피막의 조성을 검토하기 위하여 다음과 같은 열역학 데이터를<sup>15-16)</sup> 이용하였다. 각 금속의 활동도를 1로 하였을 때의 열역학적 안정성의 도표는 Fig. 5와 같다.



Ps<sub>2</sub>가 10<sup>-17.2</sup>보다 적으면 어떤 유화물도 안정하지 못하고 이 압력 범위내에서 Po<sub>2</sub>가 10<sup>-21.4</sup>보다 적으면 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>만 안정하고 Po<sub>2</sub>가 증가하면 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 및 FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 안정하게 된다. Po<sub>2</sub>가 10<sup>-43.2</sup>보다 적고 Ps<sub>2</sub>가 변하면 Ps<sub>2</sub>가 10<sup>-17.2</sup>로 증가할 때에 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>가 안정하게 되고 Ps<sub>2</sub>가 10<sup>-9.2</sup> 이상이면 FeS가 안정하게 된다. Fig. 5에서 '●'로 표시된 것은 Pso<sub>2</sub>가 1atm인 본 연구의 실험 조건을 나타내는데 이 조건에서는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>가 안정상이고 FeS도 생성가능하다. 온도가 650°C, 500°C일 때는 도표의 상평형 직선은 적은 값의 Po<sub>2</sub>, Ps<sub>2</sub>에 위치하므로 FeS는 안정상이 된다. 이상의 열역학적 고려와 Fig. 6~7의 E. D. S. 분석 결과로부터 합금 표면에 생성된 부

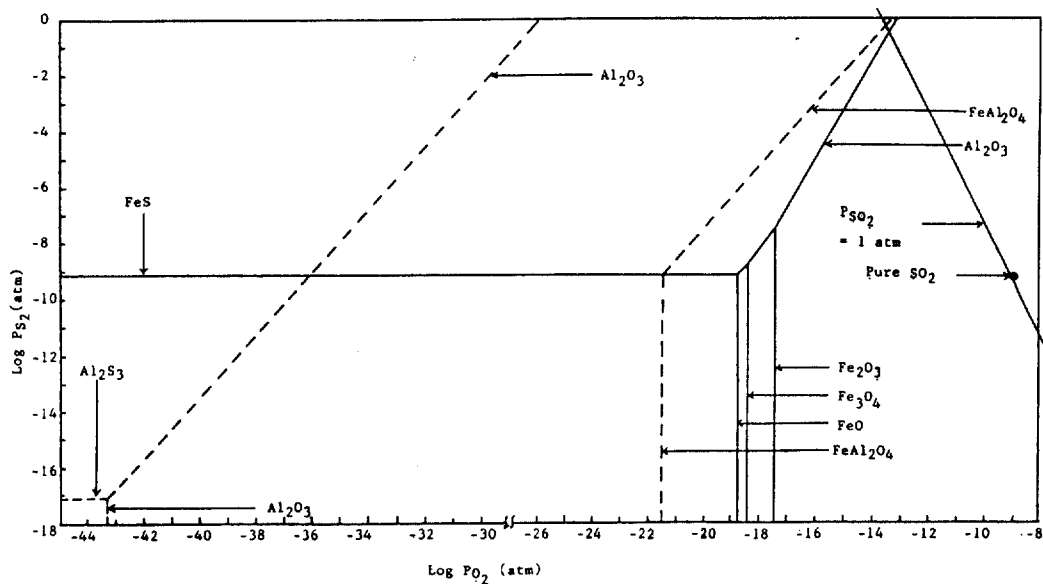


Fig. 5. Thermodynamic stability diagram for the Fe-4Al system at 800°C. (—) phase boundaries involving only Fe (-----) phase boundaries involving Al.

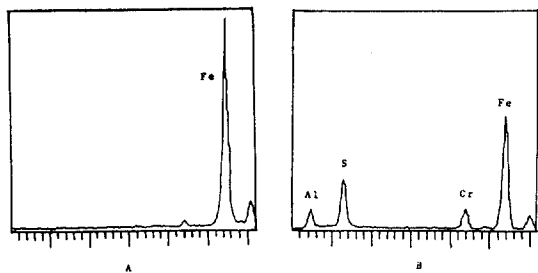
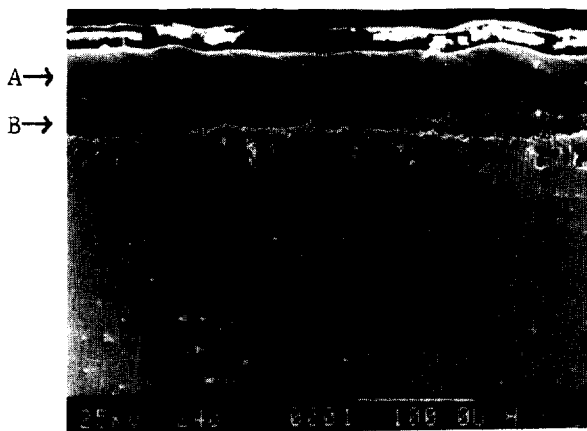


Fig. 6. S. E. M. and E. D. S. analysis of the scale on Fe-4Al after 4 hr. at 800°C

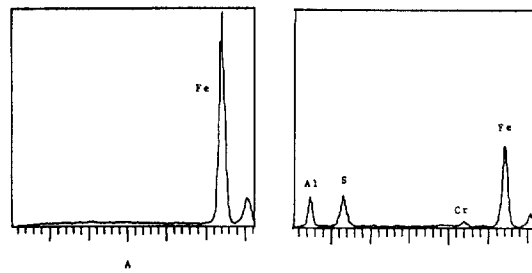
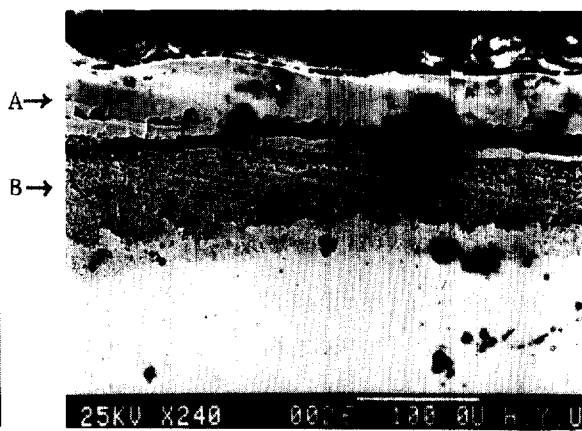


Fig. 7. S. E. M. and E. D. S. analysis of the scale on Fe-4Al-0.9C after 4 hr. at 800°C

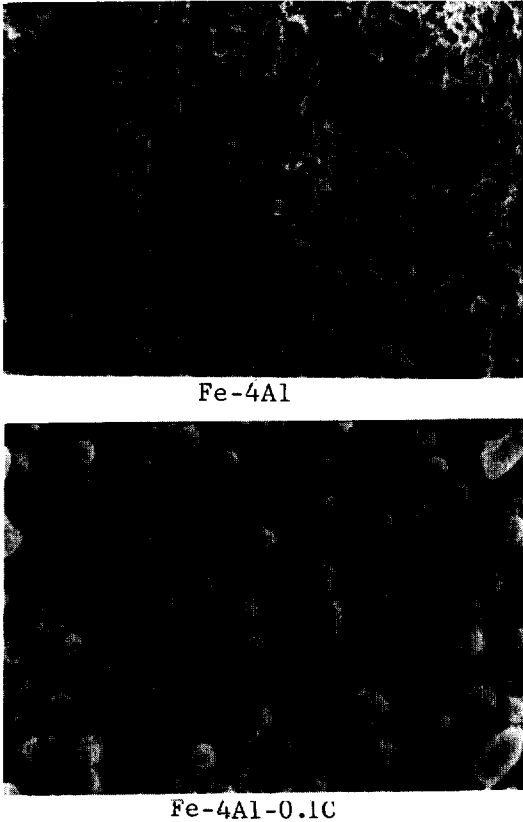


Fig. 8. S. E. M on the surface of Fe-4Al and Fe-4Al-0.1C after 4hr. at 800°C. (×2000)

식 생성물의 구성을 검토하였다.

### 3.2.2. 부식 생성물의 구성

#### 가. S. E. M. micrograph

Fig. 8은 Fe-4Al 합금과 Fe-4 Al-0.1C 합금을 800°C에서 4시간 동안 반응시킨 후의 부식 생성물의 표면 조직을 나타낸 것으로 탄소 첨가로 인해 부식피막의 치밀성이 나빠지는 것으로 보인다. 이는 반응으로 인해 유리된 탄소가 소지 표면에 graphite로 산재되어 FeO의 핵생성과 성장에 관계하기 때문으로 생각된다.

E. D. S. 분석에서는 탄소 첨가 여부와 반응 온도에 관계없이 철산화물만이 관찰되었고 상대적인 함량비도 거의 동일하였는데 이는 표면에 생긴 부식피막이 같은 조성임을 나타내는 것이다. 한편, 500, 650°C에서도 동일한 결과가 얻어졌다.

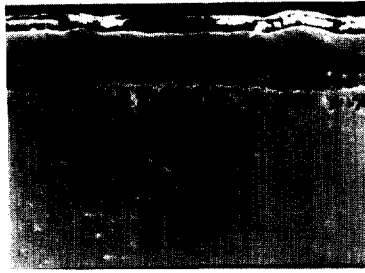
Fig. 9의 (a)~(f)는 부식 생성물의 층조직을 관찰한 것으로 그 두께가 대략 100 μm인 부식 생성물이 크게 2개의 층으로 나뉘어 있고 outer layer는 비교적 조밀한 층이며 inner layer는 다공성의 조직을 보였다. 두 층 사이에는 cavity가 관찰되는데 이는 탄소의 첨가량이 증가함에 따라 커졌다.

한편, (d)에서 보이는 crack은 시편의 연마 중 생긴 것이다. 또한 (e), (f)에서는 바깥층이 돌기된 것이 관찰되는데 이는 탄소 함량의 증가로 인해 생성된 CO<sub>2</sub> (또는 CO) 압력의 증가와 outer layer의 물부피가 inner layer의 물부피보다 큰 것의 상승 작용에 의한 것으로 해석된다. Fig. 9의 (g)에서도 CO<sub>2</sub> 생성으로 피막이 소지 금속과 많이 분리되어 있고 피막 일부는 떨어져 나간 것이 관찰되었다.

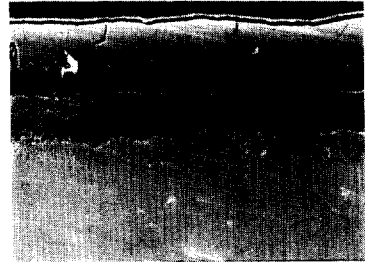
Fig. 10의 (a)~(f)는 반응 시간에 따른 부식 생성물의 층조직과 성분 변화를 S. E. M. 및 W. D. S. 로 분석한 결과로 (a)는 5분 경과 후 소지 금속 표면에서 초기 생성된 황화물의 존재와 철산화물의 성장을 나타낸다. 그림에서 (b)는 FeS층 위에서의 철산화물의 계속적인 성장을 그림(c)는 1시간의 반응에 따른 outer layer의 분리와 crack을 통한 급격한 내부 산화의 진행을 나타내고 있다. 반응의 계속적인 진행으로 (d), (e)에서는 outer layer의 crack을 통한 용이한 가스의 침투로 inner layer가 소지 금속 속으로 깊게 형성되었다. 4시간의 반응 후 (f)에서와 같이 응력 집중에 의해 시편의 corner에서 crack이 발생하였다.

#### 나. X-ray diffraction

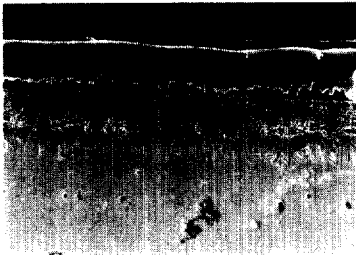
800°C, SO<sub>2</sub> 분위기에서 Fe-4wt. %Al-0.9wt. %C 합금에 형성되는 부식 생성물을 소지 금속과 분리시켜 outer layer의 표면과 밀면, inner layer의 표면을 X-선 회절실험을 행한 결과 outer layer는 철산화물로 구성되어있으며 가장 바깥 표면으로부터 α-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeO순으로 형성되었다. 이때 outer layer의 밀면에서 FeS가 나타났는데 이는 inner layer의 일부가 outer layer에 부착된 데 기인한다. 또한 inner layer의 표면에 대한 X-선 회절 실험결과로부터 이들 부식 생성물이 FeS, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>로 구성된 것을 알 수 있었다.



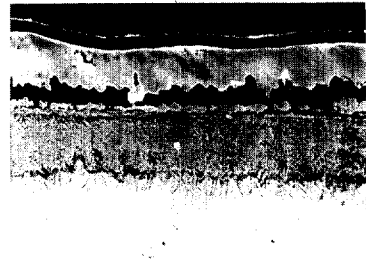
(a) 0.0



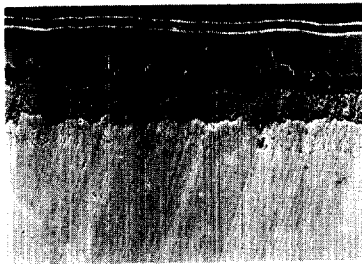
(b) 0.1



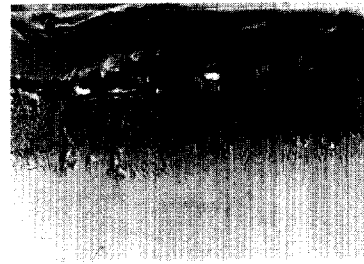
(c) 0.3



(d) 0.5



(e) 0.7

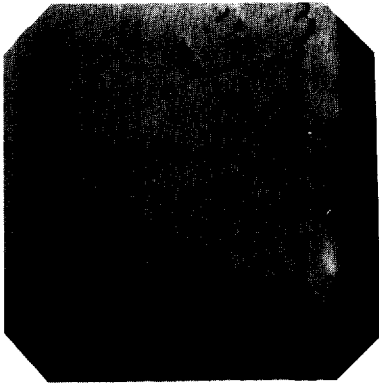


(f) 0.9Wt%C after 4hr. reaction

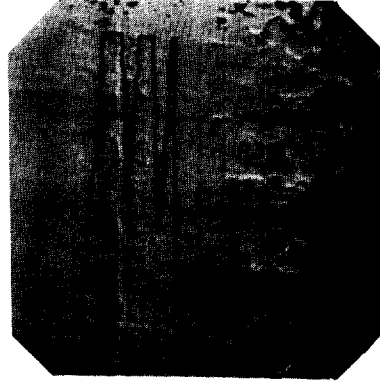


(g) 0.9Wt%C after 8hr. at 800°C.

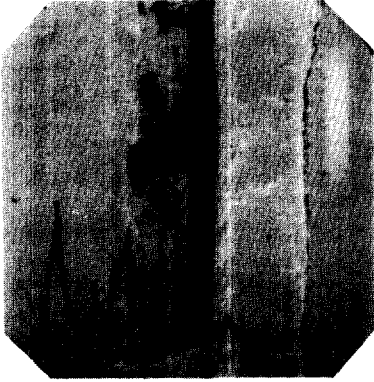
Fig. 9. Cross section of the scale on the Fe-4Al-C alloys ( $\times 240$ )



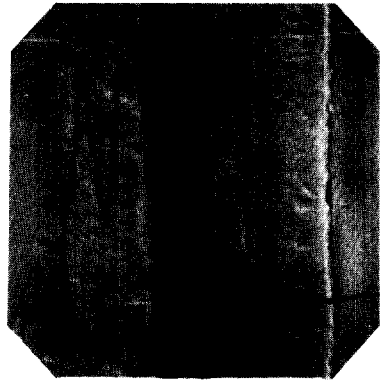
(a) S (5min) (× 500)



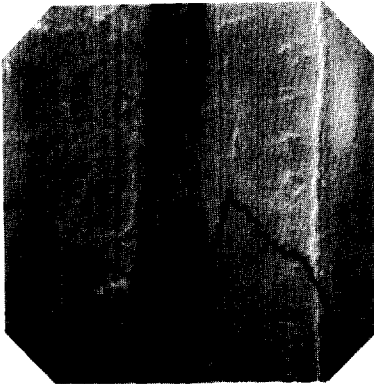
(b) S (10min) (× 360)



(c) S (1hr) (× 500)



(d) S (4hr) (× 390)



(e) Fe (4hr) (× 390)



(f) corner(4hr) (× 200)

Fig. 10. Cross section of the scale on the Fe-4Al-0.7C according to the reaction time at 800°C. (line profile)



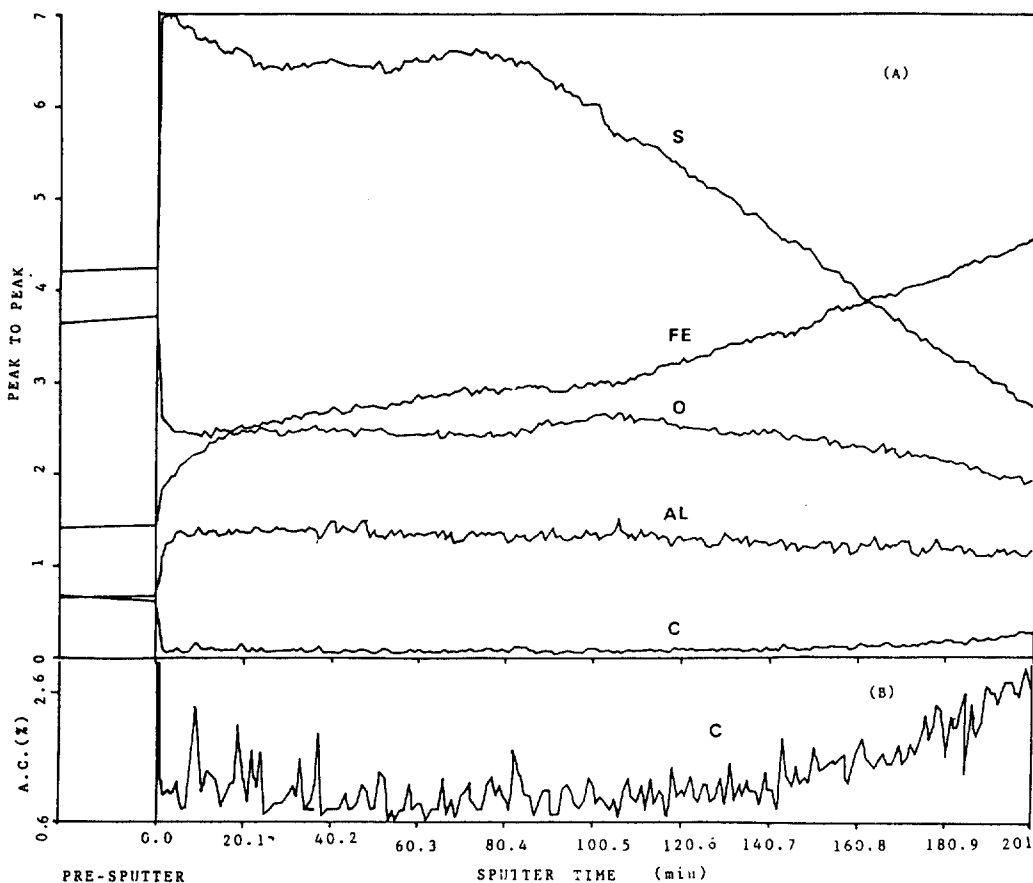


Fig. 11. A. E. S. analysis on the inner scale of Fe-4Al-0.9C after 4 hr. at 800°C.

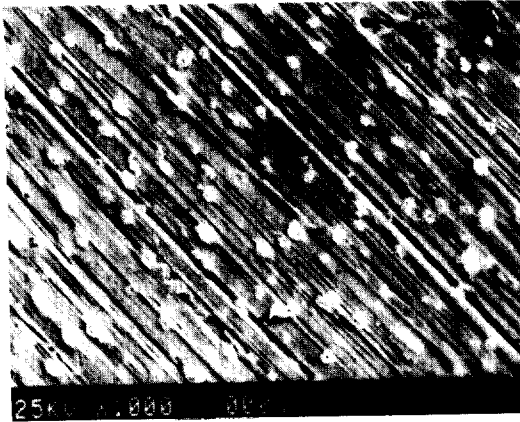
다. A. E. S. analysis

Fig. 11은 800°C에서 4시간동안 반응시킨 Fe-4 wt. % Al-0.9wt. %C 합금의 inner layer 표면으로부터의 깊이에 대한 profile을 나타낸다. 이때 sputtering하기 전 표면 분석을 행하면 비정상적으로 큰 탄소 peak가 나타나는데 이는 대기중의 시료가 탄소에 의해 오염된 것에 기인한다. 또한 sputtering을 마친 후의 표면 분석에 비해 철과 알루미늄은 크게 증가하였으며 화합물을 이루고 있는 S와 O는 큰 감소가 있었다. 깊이에 따른 profile인 Fig. 11의 경우, 소지 금속으로 근접함에 따라 Fe는 계속적으로 증가하였으며 S는 O에 비해 현저히 감소함을 알 수 있다. 또한 alloy/scale계면에서의 graphite 존재 여부는 그림 11의 (A) 중 탄소 부분만 확대하여

나타낸 (B)에서 나타나듯이 계면 근접영역에서 탄소의 증가가 있는 것으로 보아 alloy/scale계면에는 graphite가 존재한다는 것을 확인할 수 있다. 상기 실험에서는 A. E. S. 실험 조건상 시편의 inner scale두께를 줄이기 위해 약간의 polishing을 행한 후 275 Å/min의 속도로 약 200min동안 5.5 μm의 두께를 Ar<sup>+</sup>ion sputtering을 행하였다.

3.3. 부식반응기구

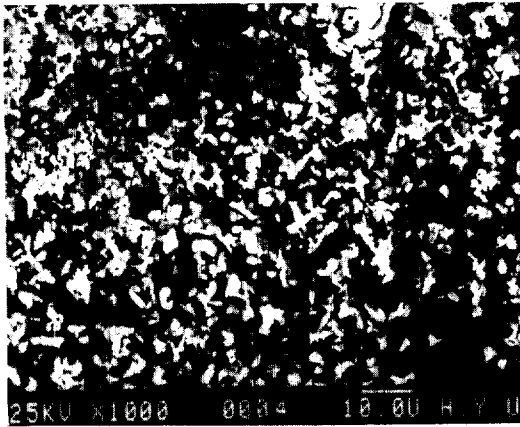
열역학적으로 매우 안정한 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ( $\Delta G_{1073K} = -133,264 J$ )와 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> ( $\Delta G_{1073K} = -529,593.9 J$ )는 우선적으로 표면에서 불연속적으로 생성되었으며<sup>18,23,25</sup> 이어서 거의 동시에 scale이 PO<sub>2</sub>와 Ps<sub>2</sub>의 연속적인 분압 변화에 의해 반복적으로 생성, 성장하였다<sup>22</sup> 이때 형성되는 FeO ( $\Delta G_{1073K} = -192,483.25 J$ )와



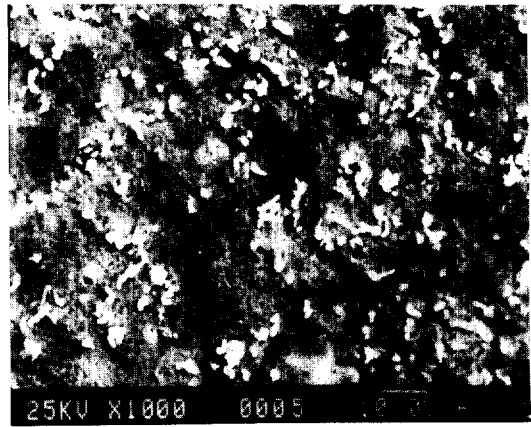
(a) 20 (sec)



(b) 20 (sec) \*0.0 C



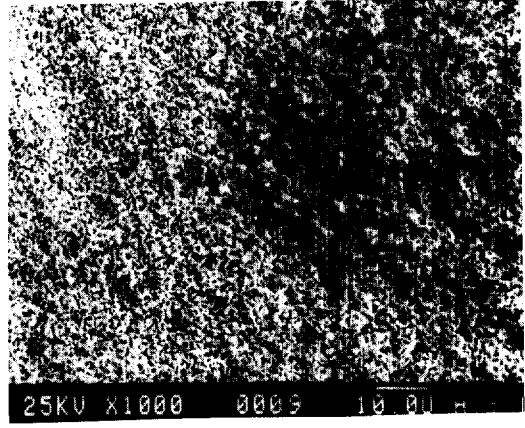
(c) 2 (min)



(d) 5 (min)



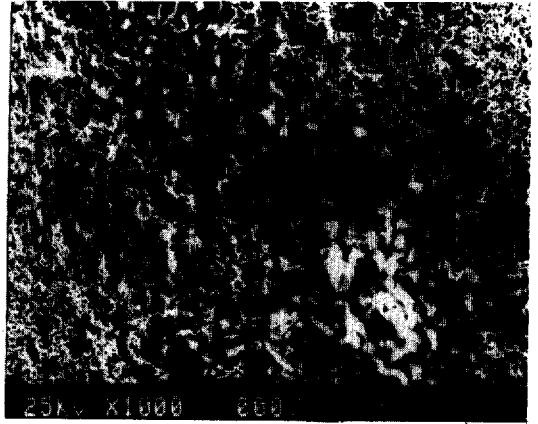
(e) 5 (min)



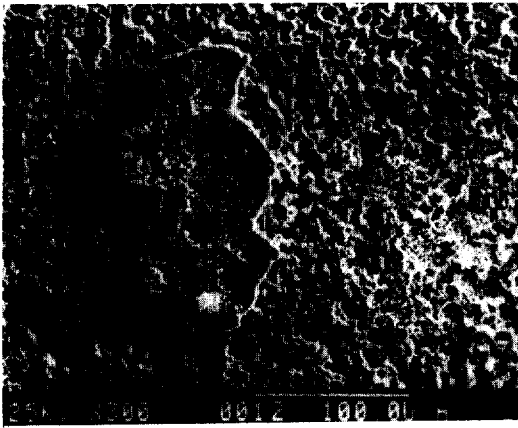
(f) 10 (min)



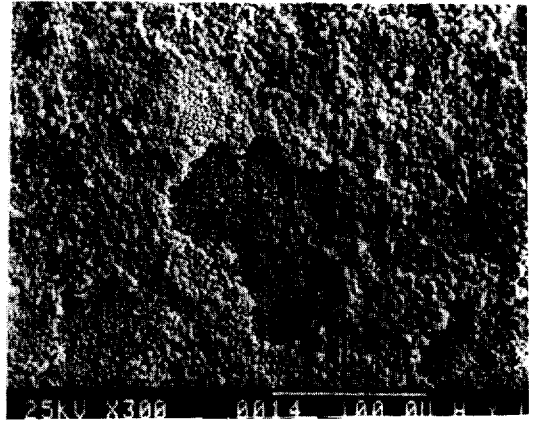
(g) 10 (min)



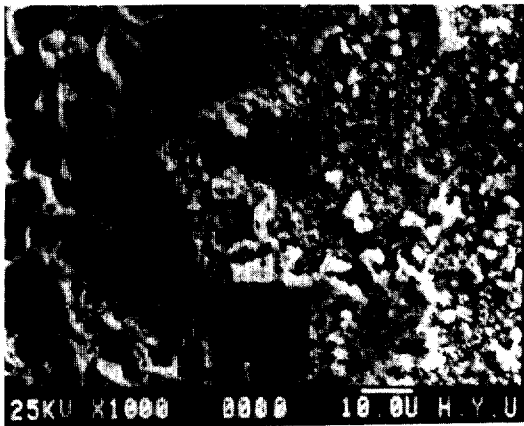
(h) 1(hr)



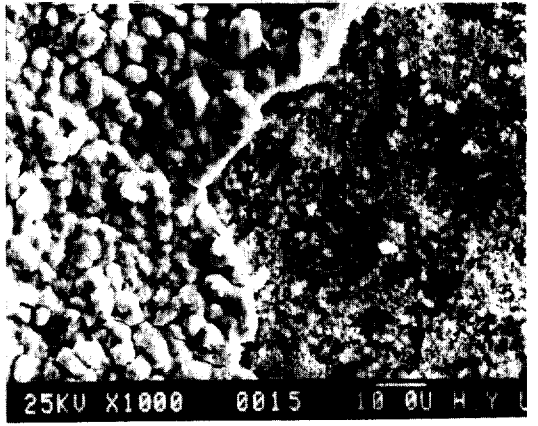
(i) 4(hr)



(l) 4(hr)



(j) 4(hr)



(m) 4(hr)

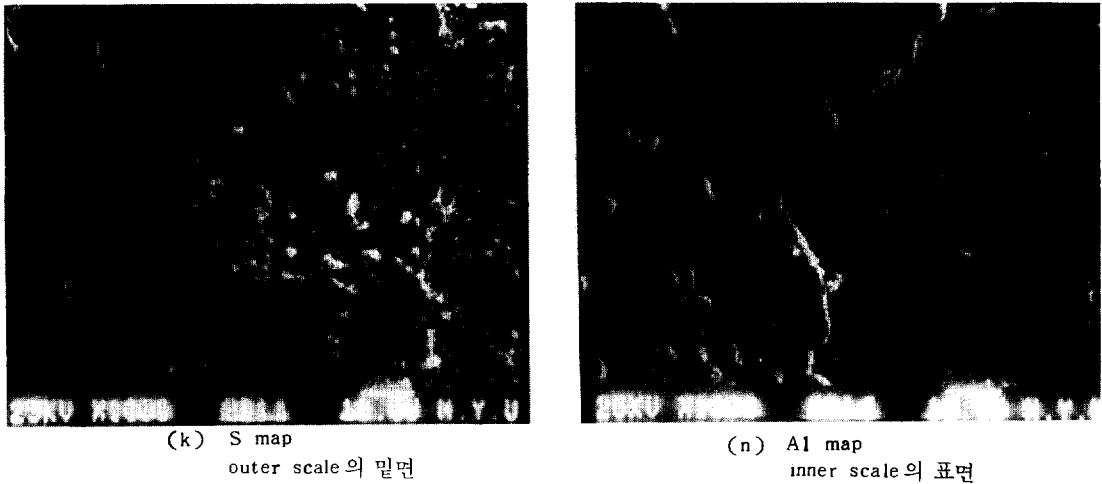


Fig. 12. Surface of the scale on the Fe-4Al-0.9C according to the reaction time at 800°C.

FeS ( $\Delta G_{1073K} = -93,988.01J$ )의 일부는  $Al_2O_3$ ,  $Al_2S_3$  등과 고상-고상 계면 반응에 의해<sup>26)</sup>  $FeO \cdot Al_2O_3$  ( $FeAl_2O_4$ ),  $FeS \cdot Al_2S_3$  ( $FeAl_2S_4$ )의 spinel 화합물을 형성한다<sup>18)</sup>.

Fig. 12의 탄소가 존재하는 (a)와 탄소가 존재하지 않는 (b)에서 보는 바와 같이 반응 초기시 표면층의 탄소는 scale의 형성에 용이한 핵생성 site를 제공하여<sup>23,28)</sup> 탄소 함량이 증가 할수록 초기에 질량 증가가 크게 나타난 것으로 해석된다. 그림에서 나타난 scratch는 실험전 시편의 표면 연마로 나타난 것으로 반응 초기에 부식 피막이 표면을 완전히 덮지 못했기 때문에 나타난 것이다.

반응이 계속 진행되어  $Fe^{2+}$  ion의 확산에 의해 FeO와 FeS scale의 연속적인 성장에 의해 시편의 전 표면은 철의 산화물 및 황화물로 덮히게 된다. 그 피막이 어느 정도의 두께에 이르게 되면  $PO_2$ 의 감소 속도는  $PS_2$ 에 비해 느려지게 되어  $PO_2$ 의 분압이 증가되며<sup>17,21)</sup> FeS생성은 어려워진다<sup>18,22)</sup>. 이후 반응에서는 column형태의 FeO,  $Fe_3O_4$ ,  $Fe_2O_3$ 의 철산화물들이 생성, 성장됨을 그림 12의 (a)~(h) 및 X-선 회절에 의해 알 수 있었다. 일반적인 scale의 생성, 성장 이론에 의하면 scale은 vacancy mechanism에 의한 양이온 확산으로 인해 합금과 scale 계면 가까이로 이동한다. 이들 vacancy가 alloy/sc-

ale계면에서 응축하게 되면 cavity를 형성하므로<sup>19)</sup> 부식 피막의 밀착성이 나쁘게 된 것으로 생각되었다. 또한 alloy/scale계면에서 소지로부터 유리되어 잔류하는 탄소는 graphite상태로 존재하여<sup>27-29)</sup> 고온에서의 부식 피막을 통한 산소 확산에 의해  $CO_2$ 나  $CO$ 로 변환 계면내에 축적되어 그 압력이 증가하므로 outer layer의 분리에 기여하게 된다. 이와 같이 형성된 cavity와 반응되고 잔류된 graphite는  $Fe^{2+}$  이온의 확산을 효과적으로 방해하여 반응 속도는 포물선 법칙을 따르게 된다<sup>28)</sup>. 그러나, 반응이 되어 60~80분 지난 후에는 철산화물은 parabolic rate로부터 벗어나 linear rate로 성장하였다.<sup>18,27)</sup> 이는 철산화물이 성장함에 따라 oxide-metal volume ratio가 1보다 훨씬 커 치밀한 철산화물 내에 압축 응력이 형성되거나 다른 원인들에 의해서 산화물내에는 microcrack이 발생되어  $S_2$ 와  $O_2$ 가스는 고체 내 격자 확산에 의하지 않고 이 균열을 통해 용이하게 가스상으로 침투하여 다공성의 inner layer를 형성하며 따라서 linear 한 부식 속도를 나타내었다. 계속적으로 반응이 진행되면 alloy/scale계면은 금속 내부로 이동하게 되며 부식 속도는 직선 축을 따르는 계면 반응이 되었다. 이상 800°C에서 얻어진 열역학적 고찰, 부식 생성물의 구성 및 부식 과정에 의해 예상되는 반응기구를 도식적으로 제안하여 나타

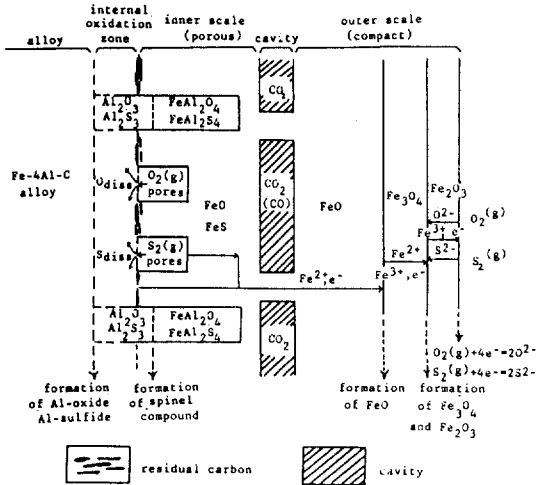


Fig. 13. Schematic representation of reaction mechanism of oxidation and sulfidation of Fe-4Al-C alloys at 800°C in SO<sub>2</sub> gas atmosphere.

낸 것이 Fig. 13이다. 실험 결과와 일치하여 그림에서 부식 scale 가장 바깥쪽에는 철산화물이 산소/철 비가 큰 순서로서 나타나 있고 그 밑의 내부 scale과 사이에는 CO<sub>2</sub>(또는 CO) 가스에 의해 형성된 cavity가 4각형으로 나타나 있다. cavity가 형성된 부식층 바로 밑에는 FeS가 주가 되어 있고 소지금속에 가까와 짐에 따라 FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>의 spinel상이 존재하고 그 내부에는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub>가 혼재되어 있는 것을 나타내고 있다.

#### 4. 결 론

1. 1기압의 SO<sub>2</sub> 가스 분위기하에서 Fe-4wt.%Al-C 합금의 황화 부식 거동은 500, 650°C에서는 전체 반응이 포물선 법칙을 따랐으며, 800°C에서는 초기 반응은 포물선칙을 따랐으나 초기 이후의 반응에서는 직선칙을 따랐다.

2. Fe-4wt.%Al 합금의 탄소 첨가에 따른 영향은 500, 650°C에서 0.1wt.% 첨가시 부식속도는 증가하나 그 이상 첨가시 감소하였다. 또한 800°C에서는 탄소를 0.1, 0.3wt.% 첨가시키면 증가하나 그 이상 첨가하면 부식 속도 정수는 감소하는 경향을 나

타낸다.

3. Fe-4wt.%Al 합금에 비해 이에 탄소를 함유하는 합금은 표면층의 탄소가 oxide와 sulfide의 용이한 핵생성 site를 제공하므로 초기 반응의 부식속도는 증가하였다.

4. 탄소 함량의 증가에 따른 CO<sub>2</sub>(또는 CO) 가스의 많은 생성은 outer와 inner layer를 분리시켜 부식 피막의 밀착성을 나쁘게 하였으며 alloy/scale계면에서의 graphite형성은 alloy로부터 scale로의 양이온 확산을 방해하므로 부식 속도를 감소시킨 것으로 해석되었다.

5. Fe-4wt.%Al-C 합금의 부식 생성물은 outer layer에서 FeO, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 등의 철산화물이 대부분이었으며 inner layer에서는 FeS, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, Al<sub>2</sub>S<sub>3</sub> 등으로 구성되어 있었다.

#### 5. 참 고 문 헌

1. B. A. Gordon and V. Nagarajan, *Oxid. Metals*, **12**, 313 (1978)
2. Alfred Rahmel, *ibid*, **9**, 401 (1975)
3. K. Nishida, *Trans. Iron Steel Inst. Japan*, **8**, 156 (1968)
4. K. Nishida, *ibid*, **10**, 421 (1970)
5. K. Nishida and T. Narita, *ibid*, **12**, 422 (1972)
6. W. Justusson and etc., *Trans. ASM*, **49**, 905 (1975)
7. P. R. S. Jackson and G. R. Wallwork, *Oxid. Metals*, **21**, 135, (1984)
8. J. L. Han and R. E. Carins, *Product Eng.*, **29**, 50 (1958)
9. C. A. Siebert, *Trans. Amer. Soc. Met.*, **27**, 75, (1939)
10. D. J. McAdam and G. W. Geil, *J. Res. Nat. Bur. Stand.*, **23**, 63, (1939)
11. E. Porteuin, E. Pretet and H. Jolivet, *Rew. Metall.*, **31**, 101, 186, 219, (1934)
12. El Miloud and etc., *Oxid. Metals*, **11**, 335 (1977)

13. V. Raghavan, Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, part 1, The indian institute of Metals, 97 (1987)
14. D. Caplan and G. I. Sproule, Oxid. Metals, **13**, 255 (1979)
15. JANAF Thermodynamical Tables, 2nd ed., NSRAS-NBS, 37 (1971)
16. K. T. Jacob and C. B. Alcock, Metall. Trans. **68**, 215 (1975)
17. N. Birks and G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals., 1st ed, 72, Thomson Litho Ltd. (1983)
18. K. N. Strafford and R. Manifold, Oxid. Metals., **5**, 85, (1972)
19. P. J. Smith and etc., J. Electrochem. Soc., **134**, 1424 (1987)
20. F. SAEGUSA and L. LEE, Corrosion-National Association of Corrosion Engineers, **22**, 168, (1966)
21. T. Flatley and N. Birks, J. The Iron and Steel Institute, July, 523 (1971)
22. R. J. Hulssey, P. Papaicovou and H. J. Grabke, Werkstoffe und Korrosion. **37**, 578-587 (1986)
23. Helmut Erhart, Rosie Wand, and Robert A. Rapp, Oxid. Metals. **21**, 81 (1884) 99 9
24. W. E. Boggs, Oxid. Metals, **10**, 277 (1976)
25. S. Guruswamy, J. P. Hirth, G. W. Powell, Oxid. Metals. **19**, 77 (1983)
26. P. C. Patnaik and W. W. Smeltzer, Oxid. Metals, **23**, 53 (1985)
27. Keizo Nishida and Toshio Narita, Transactions ISIJ, **12**, 422 (1972)
28. A. U. Malik and D. P. Whittle, Oxid. Metals, **16**, 339 (1981)
29. D. Caplan, etc, Oxid. Metals, **13**, 255 (1979)
30. F. C. Yang and C. P. Whittle, Corr, Sci. **23**, 285-290 (1983)

## 후 기

본 연구는 한국 과학 재단 지원 한·독 국제 공동 연구에 의해 이루어 졌으며 이에 감사드립니다. 또한 본 연구 진행에 협조하여 주신 한양대 대학원생 정현달씨에게도 감사드립니다.