

SO₂ 가스에 의한 철-규소합금의 고온황화부식에 미치는 탄소의 영향

정 현달 · 강 성군

한양대학교 재료공학과

The Influence of Carbon Addition on the High Temperature Sulfidation Behavior of Iron-Silicon Alloy in SO₂ Atmosphere

Heon-Dal Jung, Sung-Goon Kang

Dept. of Materials Engineering, Hanyang University

The high temperature sulfidation reaction of Fe-5wt% Si alloys containing 0.5, 0.7, 1.0, 1.7wt% C was investigated in 1 atm SO₂ gas pressure at temperature ranging from 650°C to 800°C. The sulfidation rate of the alloys was determined by thermogravimetric analysis. The structure and the composition of the reaction products were identified by the aid of SEM, EDS, AES analysis and X-ray diffraction technique. The scales formed on the alloy surface consisted of two types of layers: the outer layers (FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃) and the inner layers (FeS, SiO₂).

The overall reaction process obeyed a parabolic rate law over the temperature range 650-800°C, in which the reaction rate increased with increasing in the temperature. The activation energies for the sulfidation reaction of Fe-5Si, Fe-5Si-0.7C and Fe-5Si-1.7C were 41.2, 59.3, 96.6 KJ/mol, respectively. The addition of carbon in the Fe-Si alloy retarded the sulfidation reaction by forming the dense outer oxide layer and the thick inner SiO₂ layer. However, the influence of the carbon on the sulfidation rate was not remarkable above 800°C.

1. 서 론

유황이 불순물로 함유된 저급 화석 연료의 연소시 발생하는 H₂S SO₂ 등의 부식성 가스로 인하여 고온에서 금속재료에 산화와 황화가 동시에 일어나고 그 반응이 매우 급렬하여 실제 반응로실이나 연소보일러의 재질이 크게 손상된다.

아울러, 이러한 부식 기구는 매우 복잡하여 아직도 잘 규명되어 있지 않다. 따라서 경제성이 있고 내식성이 우수한 재질 개발이 필연적이며 반응 기구의 연구등, 이에 대한 연구가 진행되어 오고 있다. 내식 재료로는 주로 Fe-Cr-Ni 계의 합금과 저가의 Fe-Al, Fe-Al-Mn 합금이 연구, 개발되었으나^{1,2)} 고온의 황화 부식 분위기에서는 보호 피막의 부착성

과 내식성에 문제가 있는 것으로 알려져 있어 이의 개선이 요구되고 있다. 한편 제조과정에서나 합금의 기계적 성질의 향상을 위해 철에 필연적으로 함유되는 탄소는 부식 피막의 밀착성과 내식성에 영향을 미치게 된다.^{8~10)} 그러나 대부분의 연구는 탄소강과 실용강에 대하여 이루어진 것으로 탄소가 내식성에 미치는 영향을 따로 이해하기가 어려워 이의 연구가 필요로 되고 있다. 따라서 본 연구에서는 순철 기지에 5wt% Si를 첨가한 후 탄소를 첨가하여 고온의 SO₂ 가스분위기에서 보호 피막으로 작용하는 silicon oxide 층의 형성과 이의 부착성 및 내식성 거동을 조사하였다.

본 연구는 Si 첨가에 따른 보호피막의 형성과 더불어 적절한 탄소함량의 조절이 내식성 재료에 미치는 영향과 탄소를 함유하는 다른 여러 합금에서도 내식성에 미치는 탄소의 역할을 이해하는데 목적이 있다.

2. 실험 방법

2.1 시편

99.98wt%의 순도를 갖는 순철을 99.99wt% Si와 99wt%의 분말탄소를 첨가시켜 약 10⁻⁴mbar를 유지하는 Ar분위기 하의 유도 진공로에서 용해시켰다. 한편 시편의 균일화를 위해 P_{Ar} = 10⁻²mbar로 유지된 석영관에 밀폐시킨 후 1100°C (r-Fe상태)에서 20시간 가열하고 그후 700°C에서 100시간 동안 유지시킨 후 로냉시켰다. 이때 제조된 시편들의 화학 성분은 습식 분석법과 LECO사 C,S분석기

Table. 1 Normal Composition of the Alloys(wt%)

	Fe	Si	C
Specimen 1	bal.	4.80	0.039
Specimen 2	bal.	4.75	0.503
Specimen 3	bal.	4.78	0.694
Specimen 4	bal.	4.87	1.031
Specimen 5	bal.	4.83	1.738

(MODEL CS-224)로 분석하였으며 그 결과는 Table. 1에 나타나 있다.

이렇게 만들어진 시편은 0.3cm 두께와 직경이 1cm 인 disc형태로 만들었으며 열 중량 분석을 위해 중앙에 2mm의 구멍을 뚫어 매달 수 있게 하였다.

2.2 실험장치 및 방법

열 중량 분석장치를 사용하여 탄소의 조성과 온도에 따른 시편의 황화부식속도를 측정하였다. 시편은 emery paper로 1200 mesh까지 polishing하여 초음파 세척을 통해 탈지시킨 후 10⁻²mbar로 진공도를 유지하는 반응관의 냉각 부위로 장입하고 반응을 실험온도로 가열시켰다. 반응로 온도가 실험온도에 도달하면 진공펌프를 끄고 일정한 유량의 SO₂가스를 유입시키고 시편은 측정 온도 부위로 하강시켜 중량분석을 행하였고 시험 후 X-선 회절 실험 및 AES 분석도 하여 부식 생성물의 조성과 조직을 조사하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 황화 부식 반응 속도

Fig. 1-4는 1atm의 SO₂ gas 분위기에서 650-800°C에서의 부식생성물의 무게증가를 시간에 따라 단위면적당의 변화로 도시한 것이다.

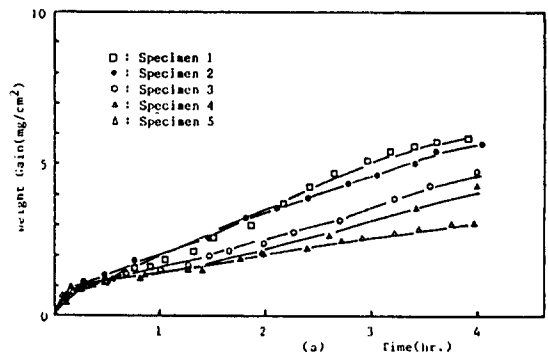


Fig. 1 Effect of carbon contents on oxidation kinetics of Fe-5Si-C alloys at 650°C.

Fig. 1은 650°C에서 0.0, 0.5, 0.7, 1.0, 1.7wt% 탄소 조성을 갖는 Fe-5wt% Si 합금들의 부식속도를 나타낸 것으로 parabolic rate law를 따르고 있으며, 탄소함량의 증가에 따라 합금의 부식속도가 감소한다는 것을 알 수 있었다.

이는 합금내 Si가 alloy/scale 계면 근처에서 산소와 결합하여 조밀한 silicon oxide를 형성하는데 기인하는 것으로 보였다. 또한 탄소 첨가량이 많을수록 표면층에 존재하는 탄소는 scale 형성의 용이한 핵생성 자리를 제공하여¹⁰⁾ 초기 부식 속도는 증가되나 보호성 피막의 생성으로 초기 이후의 부식 속도는 감소하는 것으로 생각되었다.

Fig. 2는 700°C에서의 각 시편의 부식 속도를 도

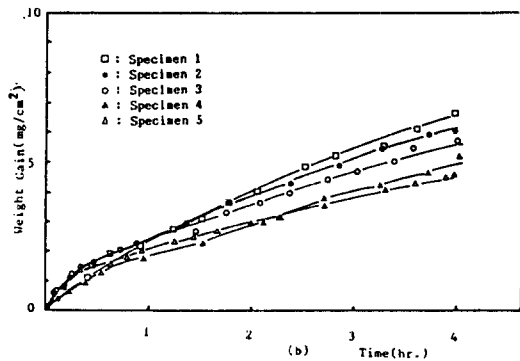


Fig. 2 Effect of carbon contents on oxidation kinetics of Fe-5Si-C alloys at 700 C.

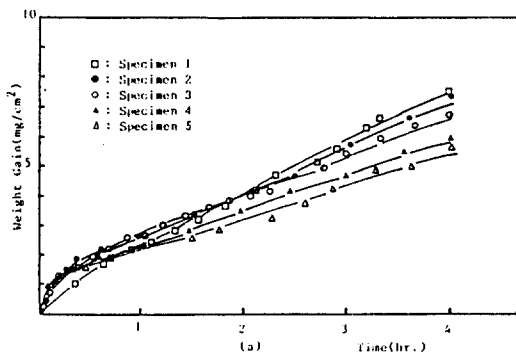


Fig. 3 Effect of carbon contents on oxidation kinetics of Fe-5Si-C alloys at 750 C.

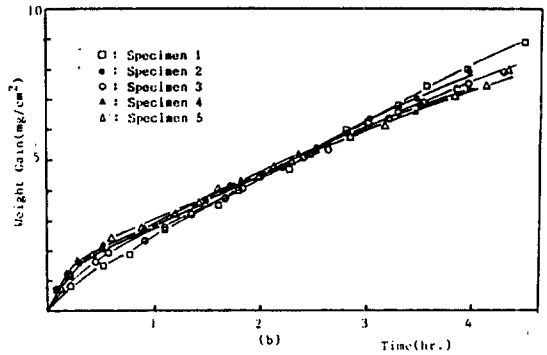


Fig. 4 Effect of carbon contents on oxidation kinetics of Fe-5Si-C alloys at 800°C.

해한 것으로 온도상승에 따라 650°C에서 보다 부식 속도 증가를 보이고 있다.

Fig. 2-4는 각각 700, 750, 800°C에서의 부식 반응에 따른 무게증가를 나타낸 것으로서 반응온도의 증가에 따라 부식 속도가 증가 하였으나 부식거동은 650°C에서와 같았다.

이상의 650-800°C의 탄소함량에 따른 부식속도 곡선을 비교해 보면 탄소함량이 증가할수록 부식속도는 감소하였는데, 온도가 높아질수록 부식속도에 미치는 탄소의 영향은 줄어들었다.

Fig. 5의 (a)-(d)는 각각 650°C-800°C에서의 탄소조성에 따른 부식 속도를 도해한 것으로 Fe-5Si

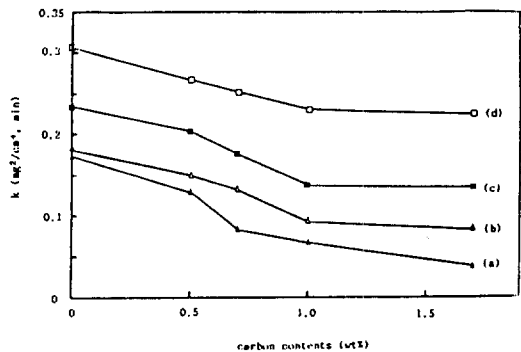


Fig. 5 Plot of oxidation rate constants of Fe-5Si alloys vs. their carbon contents at (a)650 C (b) 700 C (c)750 C (d)800 C

합금에 탄소를 0.5-1.7wt.% 첨가시켰을때 탄소함량의 증가에 따라 부식 속도 정수 k는 감소함을 나타내고 있다. 또한, 반응온도가 (a), (b), (c), (d)순으로 증가함에 따라 탄소조성의 변화가 속도 정수에 미치는 영향이 줄어드는 것을 잘 나타내고 있다.

Fig. 6은 650-800°C의 온도 구간에서 0.0-1.7wt.%C 범위의 다섯가지 조성의 합금에 대한 부식 속도를 Arrhenius plot한 것으로 포물선 속도 정수는 다음과 같다.

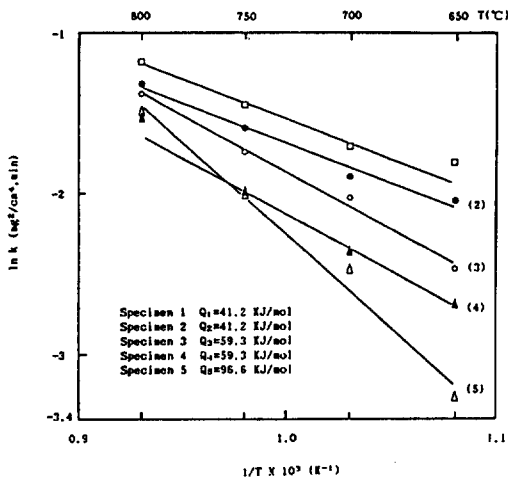


Fig. 6 Dependence of the oxidation rate on the carbon content of Fe-5Si alloys.

$$\text{Specimen 1: rate} = 3.02 \cdot 10 \cdot \exp(-41.2/RT)$$

$$\text{Specimen 2: rate} = 2.61 \cdot 10 \cdot \exp(-41.2/RT)$$

$$\text{Specimen 3: rate} = 1.92 \cdot 10^2 \cdot \exp(-59.3/RT)$$

$$\text{Specimen 4: rate} = 1.48 \cdot 10^2 \cdot \exp(-59.3/RT)$$

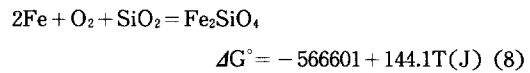
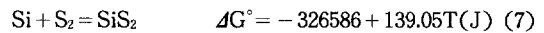
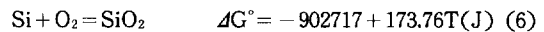
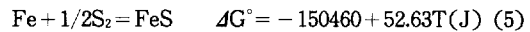
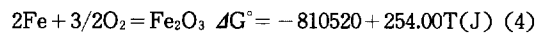
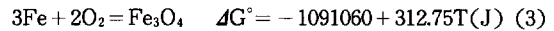
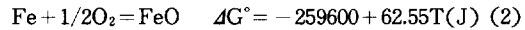
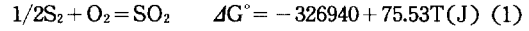
$$\text{Specimen 5: rate} = 1.17 \cdot 10^4 \cdot \exp(-96.6/RT)$$

이들 합금에서의 황산화에너지는 0.5wt%까지 탄소가 함유된 합금에서는 41.2KJ/mol로 동일하였으나 그 이상의 탄소가 함유되면 59.3, 96.6KJ/mol로 증가하여 부식속도는 감소하였다.

3. 2 부식 생성물

3. 2. 1 부식 생성물의 안정성

황화 부식 반응에서 나타나는 부식 생성물의 표준 생성 자유 에너지는 다음과 같다.



위의 열역학 data를 이용하여 각 금속의 활동도를 1로 하였을때 650°C, 800°C에서의 Fe-Si-S-O계에 대한 열역학적 안정상의 도표는 Fig. 7과 같다.

Fig. 7의 (a)는 650°C에서의 log P_{S₂}와 log P_{O₂}의 평형분압에 따른 안정상 도표이다.

P_{S₂}가 10^{-11.53}보다 적으면 어떤 유화물도 안정하지 못하고 그 압력 범위내에서 P_{O₂}가 10^{-24.53}보다 적으면 SiO₂만 안정하고 P_{O₂}가 증가하면 Fe₂SiO₄ 및 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃가 안정하게 된다.

도표상에서 '●'로 표시된 것은 P_{S₂}가 1 atm(log P_{S₂} = -11.26, log P_{O₂} = -10.96인 본 연구의 실험조건을 나타내는데 이 조건에서는 Fe₂O₃가 안정하고 scale 내부에서는 P_{O₂}가 낮아져서 부식 생성물로 SiO₂, Fe₂SiO₄, FeO, Fe₃O₄와 FeS가 생성될 수 있다.

Fig. 7의 (b)는 800°C에서의 안정상 도표로서 각 상에 대한 S₂와 O₂의 열역학적 평형압력은 650°C에 비해 모두 증가하게 되지만 P_{S₂}가 1 atm(log P_{S₂} = -9.35, log P_{O₂} = -9.05)인 '●'로 표시된 실험 조건에서는 650°C에서 나타난 부식 생성물과 동일한 화합물들이 안정상으로 나타난다.

위에서 설명한 여러 산화물 중 열역학적으로 가장 안정한 SiO₂(ΔG° (1073K) = -716KJ)는 표면에

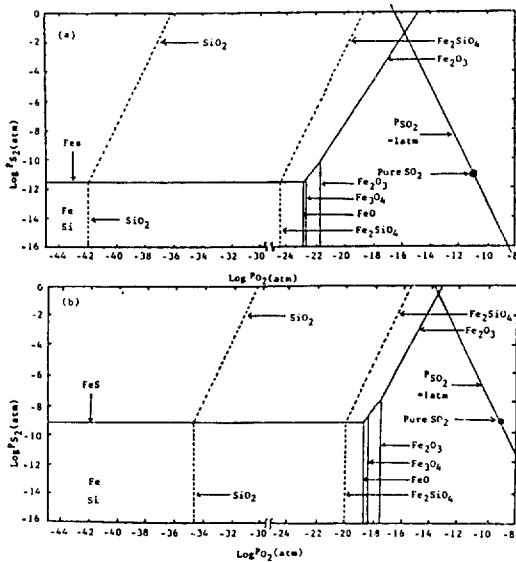


Fig. 7 Thermodynamics stability digram for the Fe-5Si system.

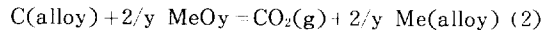
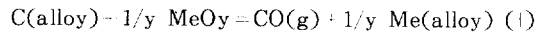
(a) 650°C (b) 800°C
 (---) : phase boundaries involving only Fe
 (---) : Phase boundaries involving Si

서 우선적으로 생성 가능하나 합금의 조성상 Si양이 작으므로 그 산화물로 합금 전체를 덮기에는 그 양이 충분하지 못할 것으로 생각 되었다.¹⁴⁾ 또한 반응 합금표면층은 거의 Fe원자로 덮여있으므로 P_{S₂}와 P_{O₂}의 부분적인 분압변화에 의해 철산화물과 철황화물이 생성, 성장 될 수 있다. 부식 생성물 표면에서 합금과 산소와의 반응이 계속 진행되기 위해서는 철산화물과 SiO₂ 피막을 통해 철과 Si이온 몇 산소가 확산되어야 한다. 철산화물과 SiO₂에서 산소는 Si보다 큰 확산계수를 갖기 때문에 SiO₂ 피막은 alloy/scale계면에서 성장되었다.

Fe Si합금에 탄소가 첨가된 경우 Fe와 Si의 산소와의 반응이 진행됨에 따라 바깥층에서의 철산화물 성장과 더불어 탄소는 alloy/scale계면내에서 과포화되어 잔류하게 된다. 이는 Fe C 2원계 합금에 α 안정화 원소인 Si의 첨가로 인해 α상에서의 탄소 고용도는 증가하나 그 포화 한계가 매우 작아^{15, 16)}

황화부식 반응으로 alloy/scale 계면내에 잔류하는 대부분의 탄소는 과포화가 되어 matrix로의 확산이 어렵게 된다.

특히 Fe-Si합금에서 탄소의 활동도는 Si에 의해 증가되므로 scale을 향하여 합금을 떠나려는 보다 큰 경향을 갖는다. 또는 alloy/scale 계면에 가장 이웃한 철산화물인 FeO에서도 탄소의 고용도는 800°C에서 약 $\leq 6 \times 10^{-4}$ wt%로 매우 적기^{17, 18)} 때문에 유리된 탄소는 alloy/scale 계면내에 존재하게 된다. 한편 반응 온도가 높아짐에 따라 내부의 SiO₂층에 비해 산소이온의 이동이 용이한 철산화물을 통한 외부로부터의 산소 확산과 더불어 matrix와 이웃한 철산화물은 다음과 같이 반응하여 CO₂(or CO) gas를 발생하게 된다.⁸⁾



$$P_{\text{CO}} = K_1 a_1 / (a_{\text{Me}})$$

$$P_{\text{CO}_2} = K_2 a_2 / (a_{\text{Me}})$$

K₁, K₂ : equilibrium constants of reaction (1) and (2)

a₁, a₂ : activity of carbon and alloy at the alloy/scale interface.

이때 발생하는 gas의 압력은 800°C에서 1.7wt% 탄소를 함유한 경우에 이론적인 계산상 P_{CO₂} - P_{CO} 1.4 atm로 이 압력은 대기압 보다 높았으나 피막은 파괴되지 않을 수 있는 크기로서 피막의 균열을 일으킬 만큼 나쁜 영향을 미치리라 생각 되지는 않았다.

이는 탄소가 가장 많이 함유된 1.7wt% C 합금을 800°C에서 4시간 반응시켜 발생하는 CO₂량이 mass spectrometer에 매우 적게 검출되었고 시간 경과에 따라 일정한 값을 갖는 것으로도 확인할 수 있었다.

한편 합금에 첨가된 탄소는 초기 부식반응에서 합금 표면에 철산화물과 SiO₂ scale의 용이한 핵성장 자리를 제공하게 된다.

이는 열 중량 분석곡선인 Fig. 1-4에서 탄소 함량이 증가할 수록 반응 초기에 질량증가가 크게 나타난 것으로 알 수 있었다.

Photo. 1의 (a) (d)에서 초기 반응의 철산화물 핵생성은 탄소가 첨가되지 않은 경우에 비해 탄소가 1.7wt% 첨가된 경우 합금의 전표면에서 고르게 생성, 성장되어 조밀한 scale이 되었다. 반응이 계속 진행되는 과정에서 유리된 탄소가 합금기질로부터 외부로의 Si화산을 막기 때문에²¹⁾ 이 주위에 Si 양이온이 모이고 외부로부터 확산되어온 산소와 반응하여 alloy/scale 계면에 SiO₂를 형성한다. 이와

같이 탄소의 영향으로 잘 형성된 SiO₂층은 Fe 양이온이 scale을 통해 외부로 확산되는 것을 억제하여 바깥층 철산화물의 성장을 느리게 한다.¹¹⁻¹⁴⁾

한편 철산화물의 성장이 느려서 그 산화물층의 두께가 커지지 않으면 탄소가 첨가되지 않은 합금보다 산소 이온의 확산 path가 짧아져서 산소는 보다 빠르게 scale을 통과하여 내부로 들어와 SiO₂를 형성한다. 아울러 matrix로부터 Fe 양 이온의 확산으로 FeO와 FeS는 계속 성장하게 되며 시편의 전표면은 철의 산화물과 황화물로 덮히게 된다.^{19, 20)} 이후 계속적으로 성장하여 그 피막 두께가 두꺼워지면 scale을 통한 S₂의 확산이 느리기 때문에 S₂의 분압이 O₂의 분압에 비해 더욱 감소하게 되어 더 이상 FeS의 성장이 어려워진다²²⁾ 이후의 반응에서는 산화물층이 기질로부터 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃의 순으로 생성, 성장하게 되었다.

이상의 고령로부터 Fe-5wt% Si합금의 고온 황화부식과정에 있어 부식 scale은 표면으로부터 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO가 형성되었고 그 밑에 FeS와 SiO₂가 순서대로 형성 되었다. 이 합금에 탄소가 첨가되면 공공 기구에 의한 합금기질로부터 외부로의 Fe 양이온의 확산은 alloy/scale 계면내에 잔류하는 graphite와 내부의 조밀한 SiO₂ 화합물등에 의해 방해받게 되어 탄소의 함량이 증가할수록 부식 속도는 낮아지는 것으로 해석 되었다.

3. 2. 2 부식 생성물의 구성

가. SEM micrograph과 EDS 분석

Photo. 2는 4시간 반응후 부식 생성물의 층조직을 관찰한 것으로 그 두께가 약 20-80μm로서 크게 철산화물과 SiO₂ 두개의 층으로 나누어져 있는데 대부분은 바깥층의 다공성 철산화물로 구성되어 있었다.

두 층의 부식 생성물에서의 물부피 차이는 두 층 사이에 부분적으로 cavity를 형성하여 탄소와 더불어 outer layer의 부착성에 영향을 미치는 것으로

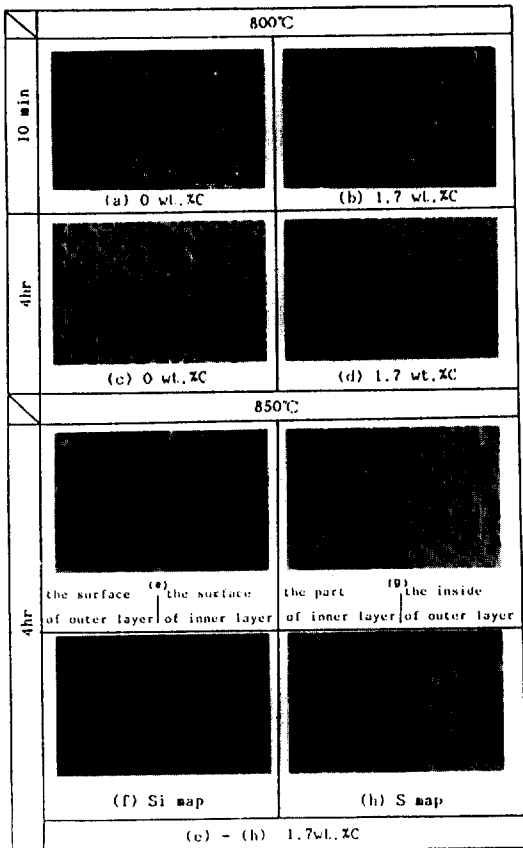
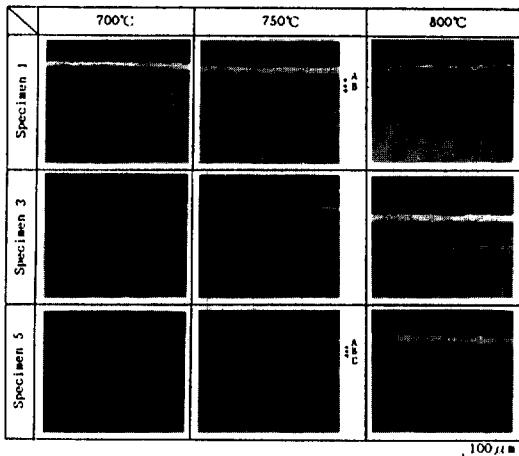


Photo. 1 The surface of the scale on the Fe-5Si and Fe-5Si-1.7C alloy according to the reaction time at 800 C. 850 C.

생각되었다.

반응 온도가 증가하게 되면 inner layer에 해당하는 내부 산화 영역은 탄소함량이 증가함에 따라 alloy내부 쪽으로 확장되었다.

Photo. 2의 750°C, 4시간 반응시킨 시편 1과 5에 대해 EDS분석을 행한 결과, 시편 1과 5 모두 바깥의 A 부위에서는 Fe peak만 나타나고 alloy/scale 계면에 해당하는 B 부위에서는 Fe, Si, S가 검출되었으며 계면아래 C 부위인 내부에서는 Fe, Si peak가 나타났다.



Phot. 2 Cross section of the scale on Fe-5Si, Fe-5Si-0.7C and Fe-5Si-1.7 alloys. (X300)

Photo. 1의 (a), (b)는 800°C에서 시편 1과 5을 동시에 10분간 반응시킨 표면사진으로서 표면에 EDS 분석시 Fe만이 검출되었으며 탄소가 첨가된 (b)의 경우에 비해 첨가되지 않은 (a)의 경우에는 철산화물 입자가 조대하게 성장했음을 알 수 있었다. 사진의 (c), (d)는 4시간 반응시킨 시편 1과 5의 표면사진이다. 사진에서 시편 5에 비해 시편 1의 입자크기가 조대하였으며 이는 더 큰 부식속도를 나타내는 열 중량 분석 결과와 관련하여 보면 산소의 통과가 용이하게 되는 것으로 해석할 수 있었다. 다른 온도에서 4시간 반응시킨 다른 시편의 표면에서도 탄소가 첨가된 경우에 비해 첨가되지 않은 경우에 언제나

나 표면의 산화물 입자크기가 더욱 조대하였다.

사진에서 (e)는 850°C에서 4시간 반응시킨 시편 5의 피막 표면으로서 좌측은 outer layer의 표면이며 우측은 inner layer의 표면 사진이다. (f)는 (e)와 같은 부위에서의 Si원소에 대한 map 사진으로서 우측의 inner layer표면에서 많은 Si가 검출되는 것으로 보아 SiO₂층은 내부의 inner layer에서 형성된 것으로 확인되었다.

사진에서 (g)는 동일 시편의 outer layer를 인위적으로 제어한 후 outer layer의 밀면 사진으로서 좌측은 outer layer제거시 inner layer로부터 부분적으로 떨어진 조밀해 보이는 inner layer이며 우측은 porous해 보이는 outer layer의 밀면이다. (h)는 (g)와 동일한 부위에 대한 S원소의 분석 사진으로서 좌측은 inner layer 부위에서 많이 검출되었다. 이로 보아 FeS도 역시 inner layer에서 형성되는 것으로 확인할 수 있었다.

나. X-ray diffraction(XRD)

1 atm의 SO₂가스 분위기에서 Fe-5wt% C 합금에 형성되는 부식 생성물의 구성물을 조사하기 위해 표면층을 떼어내어 XRD실험을 행한 결과, out layer는 대부분 철산화물로 구성되었으며 가장 바깥 표면으로부터 Fe₂O₃, Fe₃O₄, FeO순으로 형성되었다.

또한 outer layer를 인위적으로 떼어낸 후 inner layer의 표면에 대한 X선 회절 실험 결과, 주 구성물은 FeS이었으며 alloy와 접한 산화물에는 SiO₂가 형성되었다.

다. Auger Electron Spectroscopy (AES)분석

Fig. 8은 800°C에서 4시간 반응시킨 Fe-5wt% Si-1.7 wt% C 합금에 형성된 부식 생성물의 측면에 대한 AES (Auger Electron Spectroscopy)의 선 분석도이다. 가로축은 scale의 가장 바깥 표면으로부터 금속 내부로의 거리를 나타내는데 동일 부위의 SEM조직 사진상에서 약 70µm에서 약 100µm까지가 inner layer이고 그 내부는 합금이다.

O peak는 내부로 갈수록 생성된 산화물의 산소/철 비가 감소되어 그 크기가 감소하였다. 80µm부터

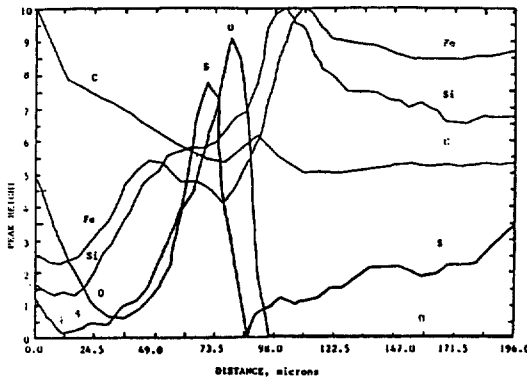


Fig. 8 AES line analysis on the cross section of the scale of Fe-5Si-1.7C alloy after 4hr at 800°C.

에서는 최대값을 나타내었는데 이는 철산화물과 더불어 SiO₂의 형성에 기인하는 것으로 X선 분석결과와도 일치한다. Fe peak는 O peak와는 반대로 표면으로 부터 내부로 갈수록 증가하였으며 outer와 inner layer사이에 형성된 cavity영향으로 그 계면에서는 감소한 것으로 보였다. Si peak도 Fe와 같은 경향을 나타내었는데 inner layer영역에서 큰 증가가 있었다. S peak의 경우 70 μ m 부근에 큰 증가가 있었는데 이로 부터 inner layer영역에서 FeS가 형성됨을 알 수 있었으며 금속내부에서의 증가된 peak는 합금제조시 함유된 불순물에 의한 것으로 생각되었다. 표면근처에서의 C peak는 대기중 탄소오염등에 의해 비정상적으로 크게 나타났으나 내부에서는 감소하였고 90 μ m부근에서 peak가 상승하는 것으로 미루어 보아 alloy/scale계면에 집적되어 있는 것을 알 수 있었다.

4. 결 론

1. 650-800°C, 1 atm의 SO₂ gas 분위기에서 Fe-5wt% Si합금의 부식 거동은 탄소가 함유되어도 포물선 법칙을 따랐다.

2. Fe-5wt% Si 합금에서 첨가된 탄소량의 증가에 따라 부식 반응속도는 감소하였다. 이는 탄소 함량이 증가할 수록 바깥층의 철산화물층이 치밀하게

형성되고 내부의 SiO₂층이 보다 크게 성장하는 것에 기인하였다.

3. 반응 초기에는 Fe-5wt% Si 합금에 비해 탄소를 함유하는 합금의 부식속도는 컸었는데 이는 표면층의 탄소가 oxide 핵생성을 용이하게 하기 때문인 것으로 생각되었다.

4. 합금중의 탄소로 인해 부식생성물의 outer layer와 inner layer 사이에서 발생된 CO₂ 또는 CO gas는 이 두 층 계면의 밀착성을 약화시켰으나 산화물층의 균열을 초래할만큼 크지는 못하였다.

5. 반응온도가 높고 탄소 함량이 증가함에 따라 SiO₂ 화합물의 형성된 inner layer가 금속내부로 확장되었고 alloy/scale 계면내에서 탄소의 함량이 증가하였다.

6. Fe-5wt% Si-C 합금의 부식 생성물은 outer layer에서는 대부분 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃의 철산화물이었으며 inner layer에서는 FeS, SiO₂이었다.

참 고 문 헌

1. B. A. Gorden and V. Nagarajan, *Oxid. Metals*, 12 (1978) 313
2. W. E. Boggs, *Oxid. Metals*, 10 (1976) 277
3. S. Guruswamy, J. P. Hirth, G. W. Powell, *Oxid. Metals*, 19 (1984) 77
4. Rosie Wang, Mark J. Straszheim, Robert A. Rapp, *Oxid. Metals*, 21 (1984) 71
5. Helmut Erhart, Rosie Wang, Robert A. Rapp, *Oxid. Metals*, 21 (1984) 81
6. P. R. S. Jackson and G. R. Wallwork, *Oxid. Metals*, 21 (1984) 135
7. El Miloud Jallouli, Jean pierre Larpin, *Oxid. Metals*, 11 (1977) 335
8. Watt. W. Webb and Carl Wagner, *J. Electrochemi.*, 103 (1956) 112
9. W. E. Boggs, *J. Electrochemi.*, 116 (1969) 424

10. A. U. Malik and D. P. Whittle, *Oxid. Metals*, 16 (1981) 339
11. A. Galerie and G. Dearnaley, *Nuc. Ins. & Met.*, 209 (1983) 823
12. A. Atkinson and J. W. Gardner, *Corr. Sci.*, 21 (1981) 49
13. P. T. Mosely and J. C. Riviere, *Corr. Sci.*, 22 (1982) 69
14. A. Atkinson, *Corr. Sci.*, 22 (1982) 87
15. S. C. Chueh and J. F. Smith, *CALPHAD*, 11 (1987) 149
16. V. Raghavan, *Phase Diagrams of Ternary Iron Alloys, Part 1*, The Indian institute of Metals, (1987) 97
17. D. Caplan and M. J. Graham, *Oxid. Metals*, 13 (1979) 255
18. I. Wolf and H. J. Grabke, *Solid State Communication*, 54 (1985) 5
19. T. Flatley and N. Birks, *J. The Iron and Steel Institute*, July (1971) 523
20. Alfred Rahmel, *Oxid. Metals*, 9 (1975) 401
21. Keizo Nishida and Toshio Narita, *Transactions ISIJ*, 12 (1972) 422
22. R. J. Hussey, P. Papaioanou and H. J. Grabke, *Werkstoffe und Korrosion*, 37 (1986) 578