

Fe-Cr-X합금의 고온 내식성 박막형성에 관한 연구

손익호 · 이병우 · 김홍식
 울산대학교 공과대학 금속 및 재료공학과

A Preliminary Study on The Protective Film Formation on Fe-Cr-X Alloys at High Temperature

I.H. Son, B.W. Lee and H. S. Kim

Alloys of Fe-27Cr-39Ni, Fe-30Cr-6Zr and Fe-30Cr-6Ti have been exposed isothermally to an equilibrated gas mixture of 94.7% H₂/1.3% H₂S/4% H₂O and 69.0% H₂/1.0% H₂S/30% H₂O at 1143K. The reaction kinetics have been observed and related to the morphology and composition of the corrosion products to the sulphur and oxygen potentials in the gases and to appropriate thermodynamic phase stability diagrams. In the environments of low oxygen and high sulphur potentials, chromium rich sulfide scales develop on both Fe-27Cr-39Ni and Fe-30Cr-6Ti alloys which allow extensive corrosion for 7 hour test, while partially protective porous Cr₂O₃ layer develop on Fe-30Cr-6Zr alloy. In the environments of high oxygen and high sulphur potentials, dense and protective film (Cr₂O₃ or TiO₂) develop on both Fe-30Cr-6Zr and Fe-30Cr-6Ti alloys, while porous chromium rich sulfide scales develop on Fe-37Cr-39Ni alloy which can not protect the alloys from further attack.

1. 서 론

석탄의 가스화 또는 연소 장치에 이용할 고온합금 재료는 기존의 스테인리스강이나 초합금(super alloy)으로 부터 적절한 합금을 선택하여 사용하려는 연구가 많이 수행되었으나 이들 합금은 유황분압이 높은 분위기에서 내식성이 없는 것으로 판명되었다.¹⁻⁷⁾ 최근에는 니켈기지 및 코발트기지 합금

으로서 황분압이 높은 분위기에서 내식성을 갖는 합금을 개발하려는 연구가 수행되고 있고 Fe-Al, Fe-Mn 계열 합금에 대해서 검토되고 있으며 미량합금 원소로서 지르코늄, 니오비움, 바다니움 및 티타늄 등에 관한 관심이 높아지고 있다.⁸⁻¹⁴⁾ 금속합금을 황분압이 높은 분위기에서 내식성이 없다는 판단에 따라 용융된 세라믹으로 피복된 재료가 내식성이 가장 우수하다는 실험보고¹⁵⁾도 있으나

열팽창, 마모 등으로 피복재료의 손상이 있을 경우 장치의 파손을 방지 하려면 피복재료 밑에 있는 기지금속은 황분압 분위기에서 내식성이 우수하여야 한다.

본 연구에서는 문헌을 비교하고 열역학자료를 이용하여 검토한 결과 고온부식 분위기에서 내식성 박막형성이 가능하리라 기대되는 여러가지 합금 후보중 Fe 30Cr 6Zr 및 Fe 30Cr 6Ti 합금을 선정하여 고온부식 실험을 수행하였으며 동시에 내식성 박막형성이 불가능한 Fe-27Cr 39Ni 합금에 대해서도 고온부식 실험을 수행하여 그 실험 결과를 비교검토 하였다.

2. 실험 방법

2-1 시편제작

Fe 27Cr 39Ni, Fe 30Cr 6Zr 및 Fe 30Cr 6Ti 합금 시편을 용량 100gr의 진공 아크 용해로에 용해하여 응고시킨 후 소성가공하고 재결정화후 10×5×1 mm의 크기로 절단하여 고온부식 실험에 사용하였으며 합금의 성분은 표 1과 같다

Table 1. Chemical composition of the test alloys

합금 \ 성분	Fe	Cr	Ni	Zr	Ti	C	P
Fe-Cr-Ni	34.1	26.92	38.68	-	-	0.04	0.01
Fe-Cr-Zr	64.0	29.00	-	5.7	-	0.04	0.01
Fe-Cr-Ti	64.0	30.1	-	-	5.8	0.03	0.01

2-2 고온부식 실험

Fe Cr Ni계 합금의 1143K 고온 황화 및 산화에 대한 열역학 안정도(Fig. 1)에 표기한 바와같이 부식실험 분위기를 표 2와 같이 3가지 분위기로 구분하고 본 실험은 황분압이 비교적 높은 분위기와 황과 산소분압이 모두 높은 분위기에서 고온 부식 실험을 수행하였고 이때 수증기의 성분은 water bath

Table 2. 혼합가스 성분(%)과 1143K에서의 가스 분압(atm)

분위기	가스성분(%)			가스분압 (atm)	
	H ₂	H ₂ S	H ₂ O	P _{O₂}	P _{S₂}
1	94.7	1.3	4	3.0×10 ⁻²⁰	1.5×10 ⁻⁷
2	68.0	1.0	30	3.4×10 ⁻¹⁸	1.7×10 ⁻⁷
3	69.7	0.3	30	3.0×10 ⁻¹⁸	1.2×10 ⁻⁸

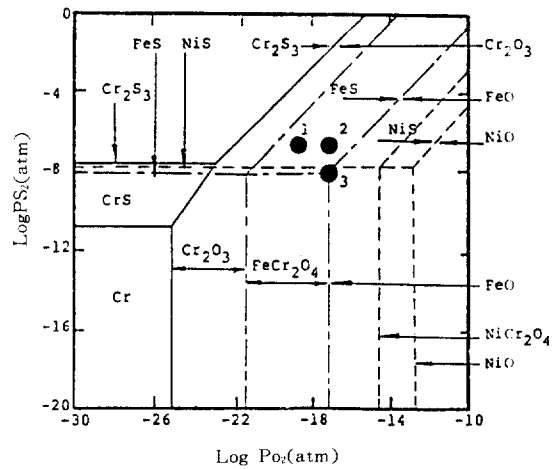


Fig 1. Thermodynamic stability diagram for Fe-Cr-Ni system, assuming metal activities to be unity : (1143K)

1. Sulfidation environment
2. Sulfidation/Oxidation environment
3. Oxidation environment

의 온도로서 조절하였다.

황화성 또는 산화성 분위기 형성을 위하여 수소 가스, 98% 수소/2% 황화수소 혼합가스 및 수증기를 적절하게 배합할 수 있는 장치를 Fig. 2와 같이 조립하였다. Furnace는 1200 C이상으로 발열하는 Siliconit를 사용하였고, 반응 Chamber는 이중으로 석영 Tube를 사용하였다. 바깥쪽 석영 Tube의 내경은 50mm이고, 안쪽의 석영 Tube 내경은 25mm이다.

발열체와 접근하고 있는 부분의 석영 Tube의 바깥쪽과 안쪽사이에 알루미늄 Granule을 충전시켰다. 가스의 유량은 대략 1500mm³ S⁻¹로 하였고, 혼합

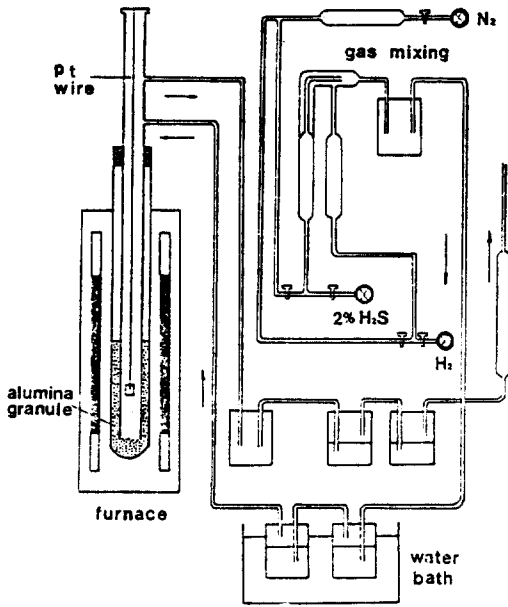


Fig. 2 Schematic diagram of high temperature sulfidation experiment facilities

가스와 Equilibrated 가스가 되도록 하여 고온에서 알루미나 Granule을 거쳐 시편으로 통과하도록 하였다. 시편은 백금선에 연결하여 부식반응이 끝날 때마다 즉시 꺼내어 데시케이터에 넣은 후 냉각시켜 신뢰성이 10^{-4} g 정도의 신뢰도를 가진 Satorius Balance에서 무게 증감을 측정하였다. Furnace 온도를 상승시킨 후 혼합가스를 주입하기 전에 시험장치 내부에 있는 공기를 축출하기 위해 질소가스로 모든 시험장치의 내부를 세척하였으며 가열체 부위의 파이프들은 Heating Tape로 적정 가온하여 수증기의 응축을 방지하였다.

부식반응이 끝난 배출 혼합가스는 1차로 물에 흡수시킨 후 배출시켰고, 가스의 조성을 조정하기 위해 별도의 가스 검지관을 사용하였다. 황화수소 가스의 조성을 분석하기 위하여 일본의 Kitazowa사의 가스 흡입기와 측정농도 범위가 0.1~2.0%인 가스검지관(Type 4HH)을 사용하여 분석하면서 혼합가스를 조정하였고 매 시험마다 180ml 가스를 흡

입 후 3회씩 측정하여 평균치를 적용하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3-1 황분압이 높은 환경의 부식반응

황분압이 비교적 높은 1143K 고온부식 환경(Fig. 1, 분위기 "1")에 Fe-27Cr-39Ni, Fe-30Cr-6Ti 및 Fe-30Cr-6Zr 합금을 장시간 노출 하였을 때 노출시간에 따른 부식생성물로 인한 시편의 무게증가 경향을 그림 3에 보였다. Fe-27Cr-39Ni 합금은 부식반응 초기에 부식생성물로 인한 무게가 급격히 증가하다가 4시간 이상 고온부식 분위기에 노출 하였을 때 부식 생성물의 박리파손에 의하여 손실이 일어나 시편의 무게가 급히 감소하였다. 그러나 Fe-30Cr-6Ti 및 Fe-30Cr-6Zr 합금은 고온부식 분위기에 비교적 장시간 노출 하여도 부식 생성물로 인한 무게는 비교적 완만하게 증가하였다.

3. 1. 1 Fe-27Cr-39Ni 합금

황분압이 비교적 높은 고온 1143K 환경(Sulfidation environment)에 5시간 노출시킨 합금의 부식층 단면조직(Fig. 4)은 크게 외부 부식층과 내부 부

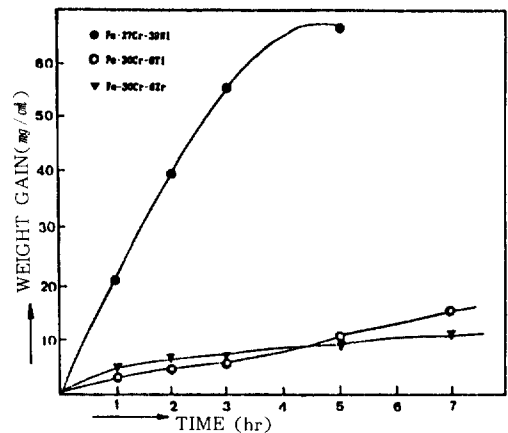


Fig. 3. Weight gain of alloy in sulfidation environment at 1143K

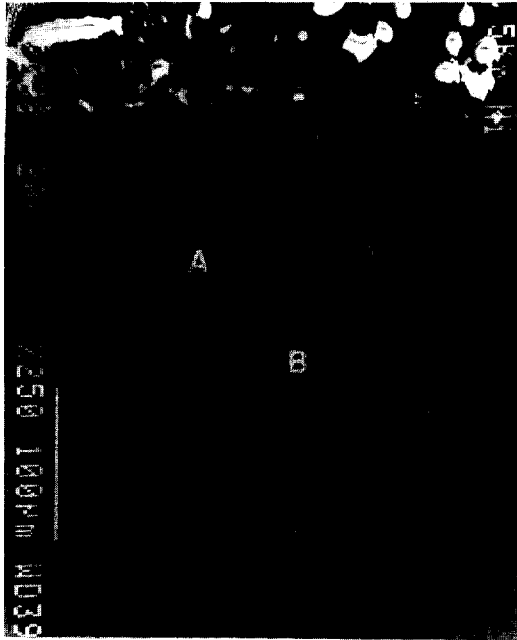


Fig 4. Cross section of scale and its substrate formed on Fe-27Cr-39Ni alloy exposed to sulfidation environment at 1143K for 5hours

식층으로 구분되며 외부부식층은 검고 치밀한 부식층에 부식이 완료되지 못한 합금의 입자가 작은 섬처럼 분산되어 있다. 내부부식층은 합금의 결정경계를 따라 부식 되었으며 경계를 따라 침투한 부식가스는 결정의 내부에도 미세한 부식 생성물을 형성 하였다. SEM/EDS분석(Fig. 5)에 의하면 검고 치밀한 부식층(A)은 크로미움 유화물이었으며 부식이 완료되지 못하여 섬처럼 분산되어 있는 작은 결정입자는 크로미움이 선택황화 되어 소모된 Fe-Ni합금 이었다.

열역학 안정도(Fig. 1)로 부터 알수 있는 바와 같이 Fe-Cr-Ni합금은 이 환경에서 형성할 수 있는 평형상은 Cr_2O_3 , FeS 및 NiS이다.^{8, 9)} Cr_2O_3 와 FeS의 용점은 각각 2608K와 1466K로서 이 부식환경의 온도(1143K) 보다 높아 이들 상은 반응 초기에 시편 표면위에서 분산된 작은 독립된 상으로 성장하

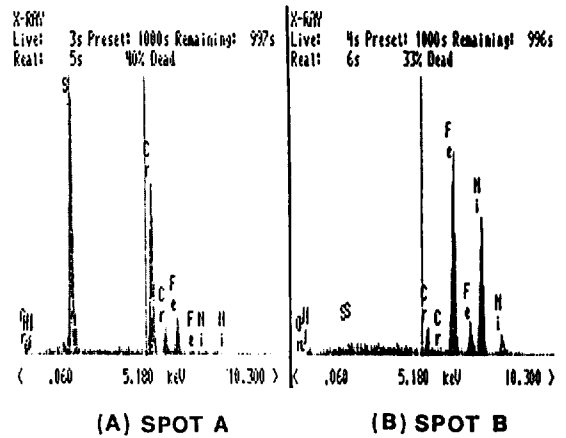


Fig 5. SEM/EDS Spectra from sulfide scale(A) and alloy substrate(B) of Fe-27Cr-39Ni alloy exposed to sulfidation environment for 5 hours.

지만 NiS 용점은 1070K이고 Ni-NiS 공정온도는 1070K보다 훨씬 낮기 때문에 부식환경에서 액상이므로 합금표면을 넓게 피복할 것으로 간주된다.

이상과 같은 가정과 본 실험결과로부터 부식층 성장 모형을 유추하면 그림 6과 같다. 즉 초기에 Cr_2O_3 , FeS 및 NiS가 핵 생성을 하고 성장하면서 용융된 Ni-NiS가 그림 A와 같이 시편 표면을 얇은 박막으로 피복한다. 용융된 Ni-NiS 박막 아래에 있는 합금 표면은 산소분압과 황분압이 낮아져 그림 B와 같이 크로미움이 선택 황화하여 CrS부식층을 형성하고 성장하면서 부식은 확산속도가 빠른 결정경계를 따라 그림 C와 같이 크로미움이 소모된 결정입자를 섬처럼 띄워 올린 모양으로 부식층 내부에 남겨놓고 황화부식이 진행된다. 결정경계를 따라 합금 내부로 깊숙히 확산되어 들어온 황은 결정입자 내부로 확산되어 들어가 결정입자 내부에서도 크로미움 황화물(CrS)을 그림 C 및 그림 D와 같이 미세하게 형성한다.

CrS 부식층에 혼입된 Fe-Ni 합금 입자는 시간의 경과에 따라 합금원소를 부식층 밖으로 확산에 의하여 유실 하므로서 크기가 작아지며 Fe-Ni 합

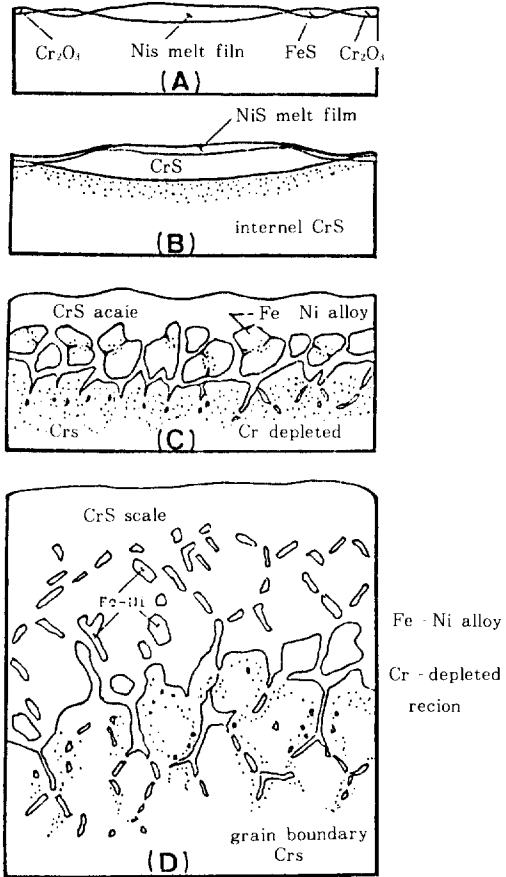


Fig 6. Schematic illustration of scale development on Fe-27Cr-Ni alloy exposed to sulfidation environment at 1143K for 7 hour

금입자 아래에 있는 모재의 황화부식으로 부식층이 넓어짐에 따라 그림 D와 같이 CrS 부식층에 작은 섬처럼 분산하여 잔류한다. 이와같이 황화부식이 진행 하므로서 CrS 부식층은 빠른 속도로 성장하고 부식층은 CrS겉은 바탕에 작은 Fe Ni 회색입자가 작은 섬처럼 분산된 형상을 보이게 된다.

3. 1. 2 Fe-30Cr-6Ti 합금

Fe-30Cr-6Ti 합금을 1143K 고온황화부식 분위기에 1시간, 3시간 및 7시간 노출하여 부식시킨 시편의 단면조직을 그림 7에 보였다. 부식환경에 1시

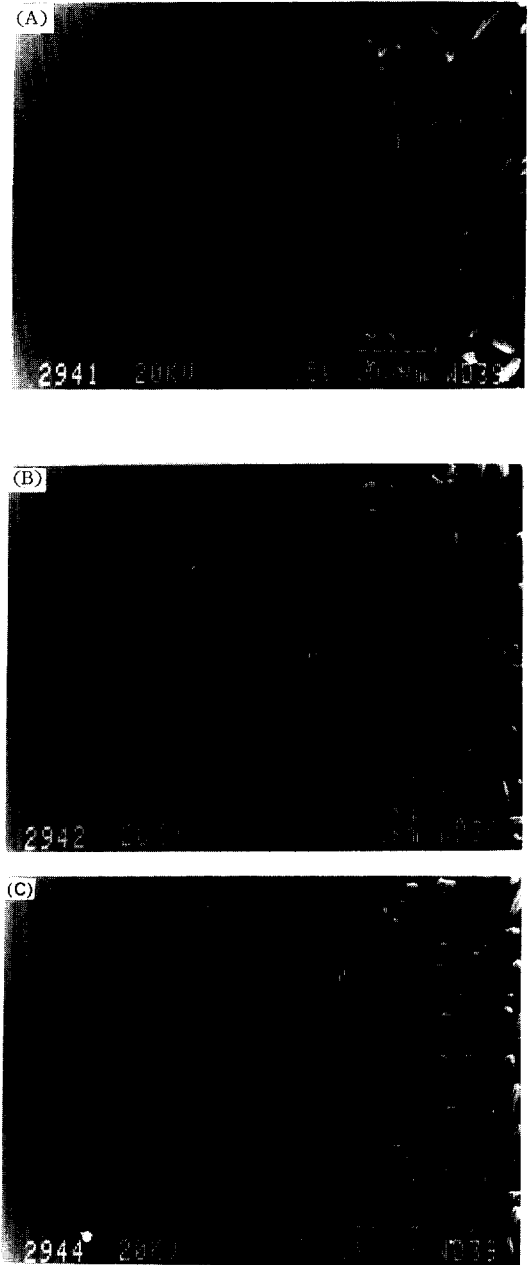


Fig 7. Scanning electron micrographs of the cross section of scale and its substrate formed on Fe-30Cr-6Ti alloy exposed to sulfidation environment at 1143K for (A) 1hour (B) 3 hours (C) 7 hours respectively

간 노출하였을때 생성된 부식층은 외부의 치밀하여 단단해 보이는 외부부식층과 미세한 기공이 다수 존재하는 내부 부식층으로 구성되었다. 특히 외부나 내부부식층 사이에 큰 기공이 일렬로 배열하여 있어서 외부부식층과 내부부식층의 구분을 뚜렷하게 하여준다.

황화부식 환경에 비교적 장시간(7시간) 노출하였을 경우 부식층 모양에는 변화가 없으나 그림 7(C)에 보인바와 같이 내부부식층의 중앙이 합금표면에 수평하게 길게 파손되어 부식층이 합금층으로 부터 박리되고 있음을 알 수 있다. 7시간 노출시켜 형성된 부식층의 두께(230 μm)는 3시간 노출하여 형성한 부식층 두께(200 μm)와 큰 차이가 없다. 이것은 부식층이 치밀하여 부식층을 통한 부식반응이 활발하게 진행하지 못하였다는 것을 의미한다. 그러나 노출시간이 길어짐에 따라 부식층 내부응력이 증가하므로써 내부부식층의 박리와 함께 외부부식층에 균열이 생기고, 균열을 따라 합금층으로 고온 부식 가스가 유입되면 부식층의 성장이 활발하게 일어나 부식층은 두꺼워져 시편의 무게가 급속히 증가하게 될 가능성이 높다. 그러나 박리현상 자체는 시편을 대기중에서 공냉했기 때문에 열팽창계수의 차이에 의한 현상일 가능성이 높다. 왜냐하면 3시간 및 7시간 노출된 시편의 두께가 거의 같다.

SEM/EDS 분석에 의하면 외부부식층은 Fe의 농도가 높은 황화물로서 Ti가 검출되지 않았고 내부부식층은 Cr의 농도가 높은 황화물로서 Ti가 모재보다 더 많은 량으로 농축 되어있었다. 이것은 Ti의 황화가 잘 일어나지 않거나 아니면 Ti가 황화물 부식층을 통하여 확산이 잘 일어나지 않았음을 의미한다.

열역학 안정도(Fig. 8)에 의하면 황분압이 비교적 높은 고온(1143K) 환경(S)에서 Fe-Cr-Ti 합금 표면에 형성할 수 있는 평형상은 FeS, Cr₂O₃ 및 TiO₂이다. Fe-30Cr-6Ti 합금을 이 환경에 장시간 노출하였을때 부식층은 모두 치밀한 황화물인 것으로 보아 반응 초기에 Cr₂O₃ 보다는 FeS 박막을 시편표

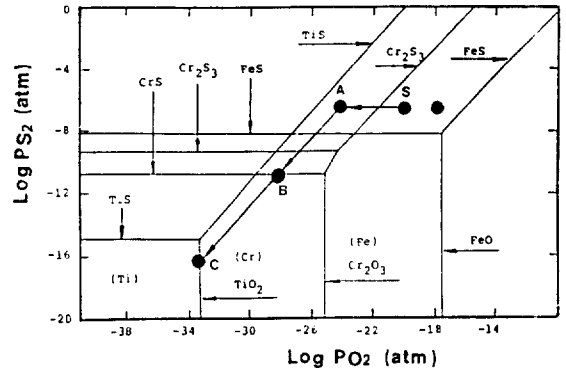


Fig 8. Thermodynamic stability diagram for Fe-Cr-Ti system, assuming metal activities to be unity at 1143K

면에 연속적으로 형성하였으리라 간주된다. 합금표면에 FeS 박막이 연속적으로 형성되면 FeS 박막과 합금계면의 산소분압이 감소하여 합금중의 Fe와 Cr이 동시에 황화되기 시작하면서 부식층과 합금층계면의 유황과 산소 분압은 그림 8에 표시한 경로를 따라 감소하게 되나 계면에서 Ti는 산화되어 부식층에 유입되었으리라 간주된다.

부식층은 외부나 내부 모두 치밀하고 외부 부식층에서 Fe 함유량이 높고 내부 부식층에서 Cr 함유량이 높은 것으로 미루어 보아 부식층 안에서 Fe가 Cr보다 빠른 속도로 외부로 확산되어 나갔음을 알 수 있다. 또한 부식층의 성장은 외부로 확산되어 나간 원자들에 의한 부식층 생성 보다는 외부로부터 황이 확산되어 들어와 부식층과 합금층 계면에서 부식층을 주로 생성 하였음을 알 수 있고 그 결과로 내부 부식층의 압축 응력이 높아져 내부 부식층에 합금 계면과 평형하게 균열이 발생한 것으로 간주된다.

3. 1. 3 Fe-30Cr-6Zr 합금

본 실험에 사용한 Fe-30Cr-6Zr 합금은 수직상 세포조직으로서 열간 압연하여 풀림처리 하였으나 재결정 되지 않고 압연 방향으로 길게 늘어난 세포조직을 그대로 유지하고 있다. 세포조직의 성분은

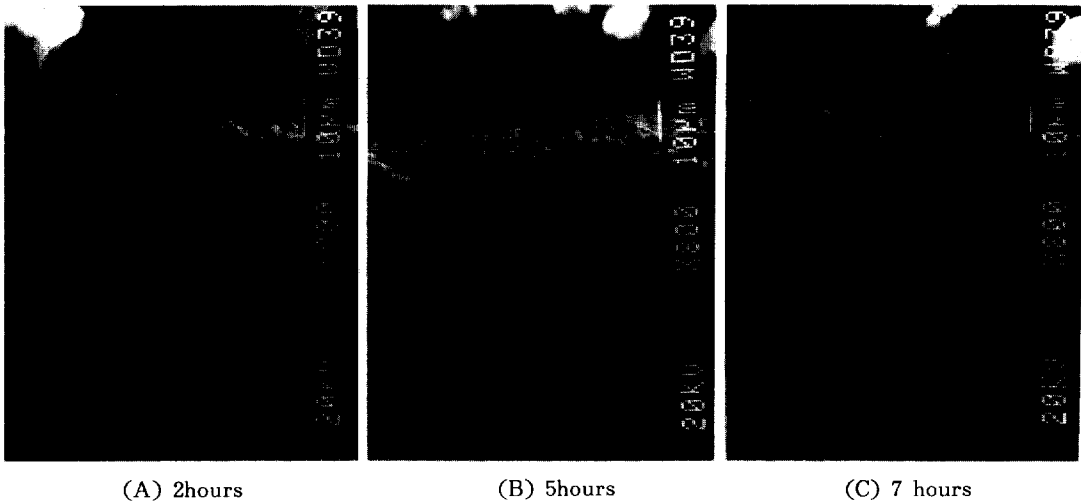


Fig. 9 Cross section of scale and its alloy substrate formed on Fe-30Cr-6Zr alloy exposed to sulfidation environment at 1143K for (A) 2hours (B) 5hours (C) 7hours respectively.

주로 철(Fe)과 크로미움(Cr)이었고 지르코늄(Zr)은 전혀 검출되지 않았으며 세포조직 사이에 비교적 밝은 빛을 띠는 세포경계는 지르코늄(Zr)이 다량으로 편석되어 있음이 SEM/EDS에 의하여 확인되었다.

황분압이 비교적 높은 고온(1143K) 부식환경에 Fe-30Cr-6Zr 합금을 장시간 노출 하였을때 부식층은 주로 다공성 크로미움 산화물이었고 합금층은 지르코늄(Zr)이 다량 함유된 세포상 경계를 따라 합금 내부로 깊숙히 산화되었음이 확인되었다.(Fig. 9) 그러나 합금표면에 부분적으로 부식이 많이 일어나 부식층이 국부적으로 두꺼운 경우도 관찰되었는데 이러한 경우 부식층은 철과 크로미움의 황화물이었다.(Fig. 10). 부식층의 외부는 치밀하고 철(Fe) 함유량이 높은 황화물이었다고 부식층 내부는 다공성이며 크로미움(Cr) 함유량이 높은 유화물로 구성되어 있음이 SEM/EDS에 의하여 확인되었다.

열역학 안정도에 의하면 Fe-30Cr-6Zr 합금은 황분압이 비교적 높은 고온(1143K) 부식 환경에서 형성할 수 있는 평형상은 FeS, Cr₂O₃ 및 ZrO₂이다.(Fig. 11)이 환경에서 지르코늄은 산화경향이 대

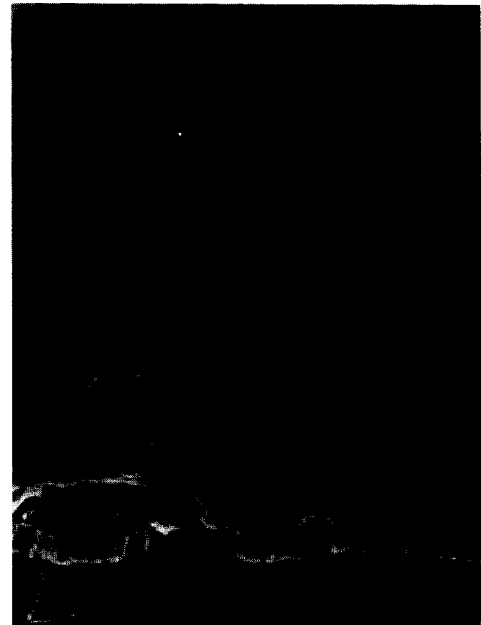


Fig. 10 Cross section of sulfide scale and its alloy substrate formed on Fe-30Cr-6Zr alloy exposed to sulfidation environment at 1143K for 7 hours

단히 높고 시험시편은 세포상 경계에 다량의 지르코늄(Zr)을 함유하고 있기 때문에 FeS가 시편 표면에 연속적으로 형성되기가 어렵다. 따라서 열역학 안정도(Fig. 11)에 표기한 경로 "1"을 따라 반응이 진행하여 시편표면에 다공성 크로미움 산화물(Cr₂O₃)을 용이하게 형성하였을 것으로 간주된다. 그러나 세포상 수지상이 커져 형성된 FeS가 시편 표면을 폭넓게 피복할 경우 또는 다공성 크로미움 산화물이 국부적으로 손상을 받을 경우 반응은 경로 "2"를 따라 진행하여 Fe-Cr-sulfide를 형성하여 국부적으로 부식이 일어날 수 있다.

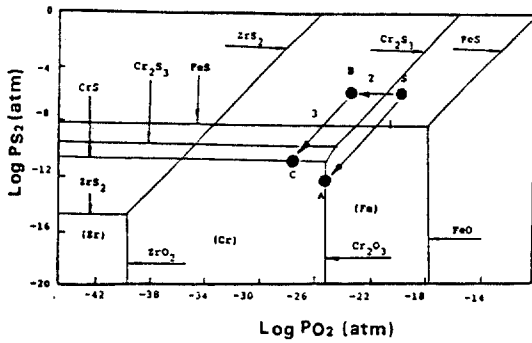


Fig. 11 Reaction path on thermodynamic stability diagram for the development of scale on Fe-30Cr-6Zr alloy exposed to sulfidation environment at 1143K.

부식층 아래에 있는 합금은 수지상 경계를 따라 합금 내부로 깊숙히 산화되었다. 그 이유는 지르코니움이 산화 경향이 우세하여 지르코니움이 다량 함유된 세포상 경계에 있는 지르코니움과 크로미움이 산화되었기 때문이다. 이와 같이 세포상 경계에 있는 지르코니움과 크로미움의 산화물은 합금 표면의 세포상에 형성된 황화물이 성장하는 것을 저지하여 합금으로 하여금 내식성을 갖게 하며 결과적으로 다공성 크로미움 산화물 박막이 합금표면 전면적에 걸쳐 연속적으로 형성케 해준다.

3. 2 산소분압과 황분압이 높은 환경의 부식반응

산소분압과 황분압이 모두 높은 1143K 고온 부식

환경(Fig. 1 분위기 "2")에 Fe-27Cr-39Ni, Fe-30Cr-6Ti 및 Fe-30Cr-6Zr 합금을 장시간 노출 하였을 때 노출시간에 따른 부식 생성물로 인한 시편의 무게 증가 경향을 Fig. 12에 보였다.

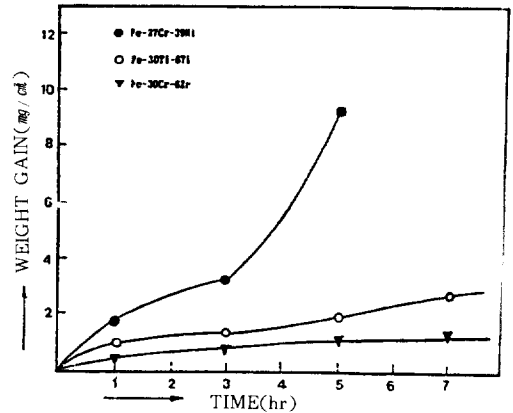


Fig. 12 Weight gain of alloys in sulfidation oxidation environment at 1143K

Fe-27Cr-39Ni 합금은 부식반응 초기에 부식 생성물로 인한 무게가 급격히 증가하여 부식 분위기에서 5시간 이상 노출 하였을때 부식 생성물이 박리파손에 의한 손실이 일어나 시편 무게가 급히 감소 하였다. 그러나 Fe-30Cr-6Zr 합금은 고온부식 분위기에 장시간 노출 하여도 부식 생성물로 인한 무게증가는 2mg/cm² 이상을 초과하지 않았다.

3. 2. 1 Fe-27Cr-39Ni합금

고온 황화/산화 부식환경에 5시간 노출시킨 합금의 부식층(Fig. 13)은 외부에 기공이 미세하고 밀도가 높은 다공질 부식층(A)이 두껍게 형성되어 있으며 그 밑에 두꺼운 띠모양을 하고 있는 합금층(B), 합금층과 합금내부 부식층(D) 사이의 구분을 뚜렷하게 하여주는 검고 치밀한 부식층(C)로 구분된다.

다공질 부식층(A)은 SEM/EDS 분석에 의하면 철과 크로미움 황화물(Fe-Cr-sulfide)이며 이 부식층에는 합금원소가 확산에 위하여 부식층 밖으로

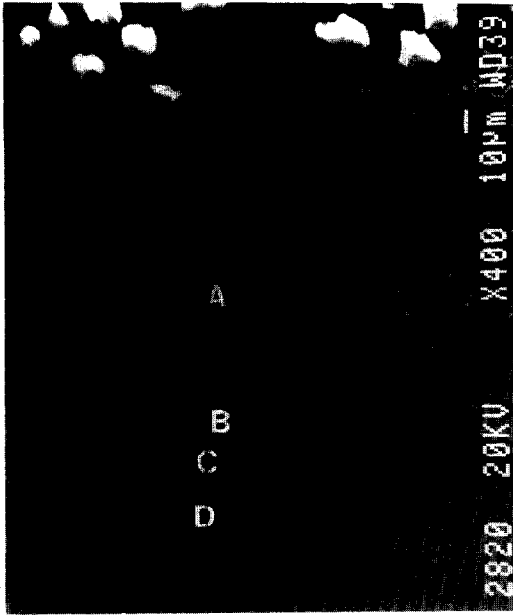


Fig. 13 Cross section of scale and its alloy substrate formed on Fe-27Cr-6Ni alloy exposed to sulfidation/oxidation environment at 1143K for 5 hours.

손실 되므로서 입자가 대단히 미세해진 Fe-Ni합금 입자가 부식층 전체에 걸쳐 널리 분산되어 있다. 떠오양 합금층(B)은 크로미움이 전혀 함유되지 않은 Fe-Ni 합금이며 검고 치밀한 부식층(C)은 철과 크로미움의 황화물(Fe-Cr-sulfide)이다. 합금 내부 부식층(D)은 검고 치밀한 부식층(C)으로부터 공급된 황이 합금의 결정 경계를 따라 공급되어 결정 경계와 결정 내부에서 철과 크로미움을 선택 황화 하므로서 형성된 것이다.

이 환경에서 형성된 부식층은 황분압이 높은 부식환경과 유사하게 부식속도가 대단히 높다. 그러나 황분압이 높은 부식환경에서 부식 생성물이 크로미움 황화물(Cr-sulfide)인 것에 비하여 산소분압과 황분압이 모두 높은 이 환경에서 부식 생성물은 철과 크로미움의 황화물(Fe-Cr-sulfide)이었으며 황분압이 높은 환경의 부식 생성물은 기공이 없이 치밀하였으나 이 환경에서 형성된 부식

층은 다공질이었다.

3. 2. 2 Fe-30Cr-6Ti 합금

Fe-30Cr-6Ti 합금을 고온 황화/산화 부식 환경에 장시간 노출 하였을때 생성된 부식층(Fig. 14)은 노출시간에 무관하게 두께가 약 $4\mu\text{m}$ 로서 파손된 외부 황화물층과 파손되지 않은 치밀한 내식성 산화물 박막층으로 구성되어있다. 산화물 박막층아래에 있는 합금은 결정 경계를 따라 약간 내부산화(internal oxidation)되었다. 파손된 외부 부식층은 티타늄과 철이 약간 혼입된 크로미움 황화물이고, 연속적이고 치밀한 산화물층은 티타늄을 상당량 함유한 크로미움 산화물이며 임계 산화물층도 티타늄을 상당량 함유한 크로미움 산화물(Cr_2O_3)이었다.

이 합금은 열역학 안정도(Fig. 8)에 의하면 산소분압이 비교적 높은 부식분위기에서 형성하는 평형상은 FeS, Cr_2O_3 , TiO_2 이다. 반응초기에 형성한 철 황화물(FeS)은 국부적으로 크로미움을 선택 황화하여 합금표면에 황화물을 형성하나 산소 분압이 높아 크로미움 황화물층의 연속성이 없이 박리되고 황화부식 반응으로 철의 농도가 낮아진 합금 표면에 크로미움과 티타늄의 산화물층이 연속적으로 치밀하게 형성되므로서 합금으로 하여금 이 부식 환경에서 우수한 내식성을 갖게 한 것으로 간주된다.

한편 황화/산화 고온부식 환경에 장시간 노출 하였을때 합금표면에 약간 불특하게 부풀어 오른 부식층이 관찰 되었다. 이러한 부분이 급격한 부식(catastrophic corrosion)을 유발할 가능성이 있기 때문에 이 부분의 단면 조직을 검사해 보았다.(Fig. 15) 외부의 두꺼운 부식층은 철과 크로미움의 황화물이었으나 황화물 부식층과 합금층사이에 두께 $5\mu\text{m}$, 정도의 치밀하여 내식성이 높은 티타늄 산화물층이 형성되었음을 확인하였다.

3. 2. 3 Fe-30Cr-6Zr 합금

Fe-30Cr-6Zr 합금을 황화/산화 부식환경에 1시간, 3시간, 5시간 및 7시간 노출시킨 합금의 부식층 단면조직을 그림 16에 보였다. 그림에 보이는 바

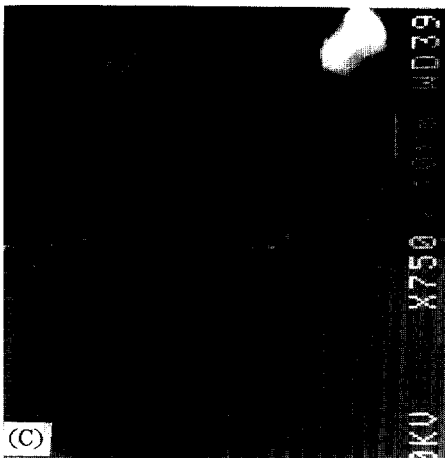
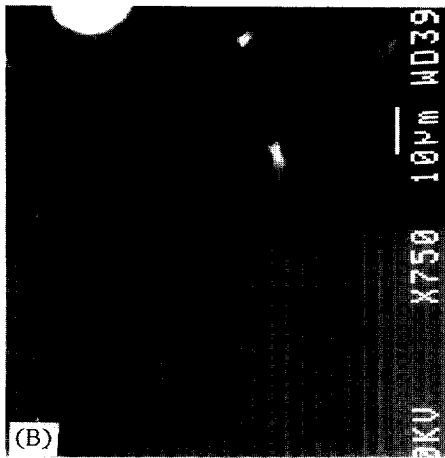
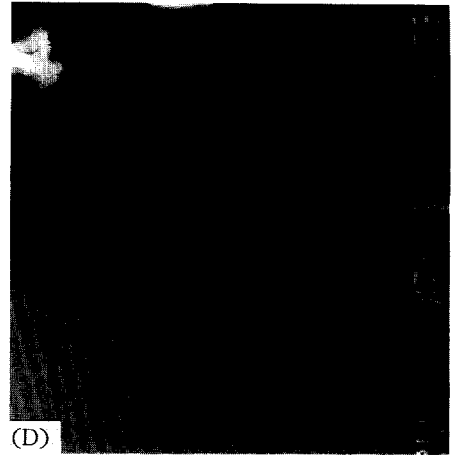
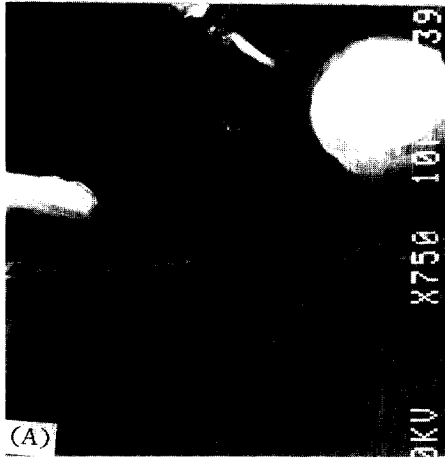


Fig. 14. Scanning electron micrographs of the cross section of scale and Fe-30Cr-6Ti alloy substrate formed by exposure to sulfidation/oxidation environment at 1143K for (A) 1 hour (B) 3 hours (C) 5 hours and (D) 7 hours respectively

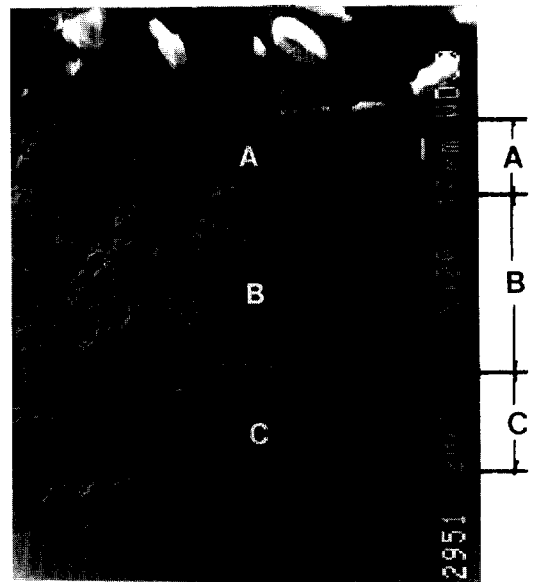


Fig. 15. Cross section of locally bulged part of scale and its alloy substrate formed on Fe-30Cr-6Ti exposed to sulfidation/oxidation environment at 1143K for 7 hours : (A) Fe rich sulfide, (B) Cr rich sulfide, (C) Ti rich oxide

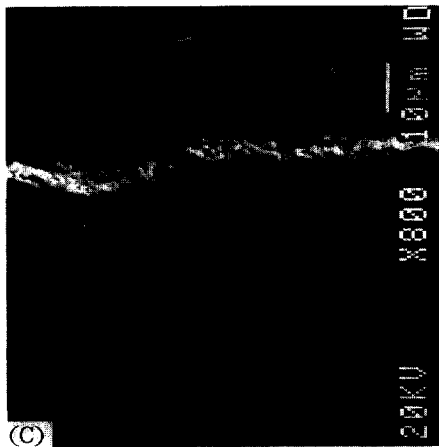
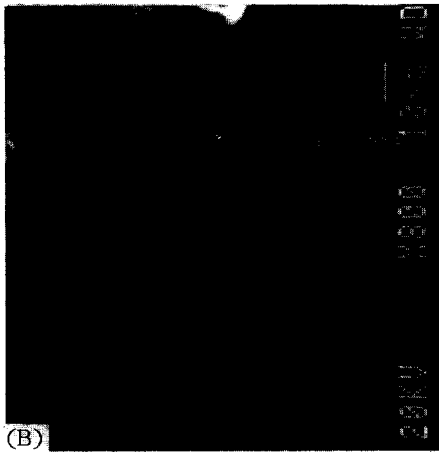
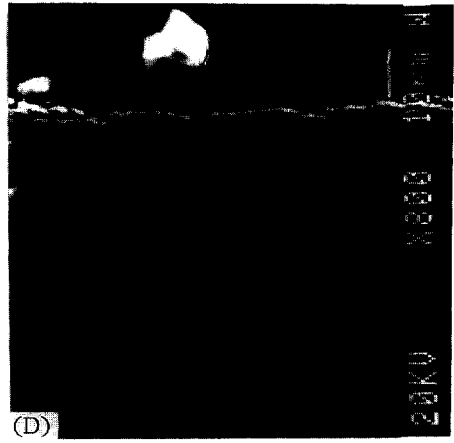
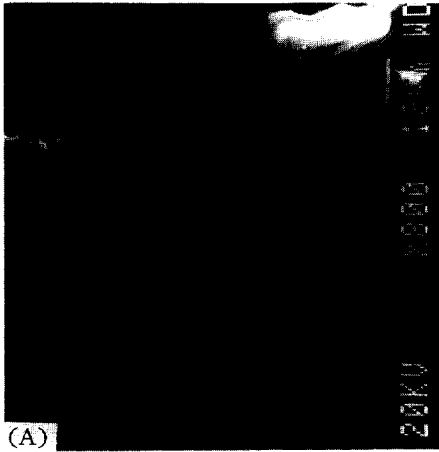


Fig. 16. Cross sections of scale and its Fe-30Cr-6Zr alloy substrate formed during exposure to sulfidation/oxidation environment at 1143K for (A) 1 hour (B) 2 hours (C) 5 hours and (D) 7 hours respectively

와 같이 장시간 부식환경에 노출하였어도 부식은 진행하지 않았고 7시간 노출시켰을 때 시편 표면에 두께 $2\mu\text{m}$ 정도의 회고 치밀한 박막이 형성되었음을 알 수 있다. 치밀한 내식성 박막에는 Ni와 Fe는 함유되지 않았고 Cr이 주성분이었다. 또한 S는 내식성 박막과 합금층 어디에서도 검출되지 않았다. 따라서 황화/산화 부식환경에 Fe-30Cr-6Zr 합금을 장시간 노출시켰을 때 합금시편 표면에 내식성 크로미움 산화물 박막이 치밀하게 형성되므로서 Fe-30Cr-6Zr 합금이 우수한 내식성을 갖게된 것이다.

4. 결 론

Fe-27Cr-39Ni, Fe-30Cr-6Ti 및 Fe-30Cr-6Zr 합금을 1143K, 94.7% H_2 /1.3% H_2S /4% H_2O 환경(황화환경 이하함)과 1143K 69.0% H_2 /1.0% H_2S /30% H_2O 환경(황화/산화환경)에서 장시간 노출시켜 분석한 실험결과를 요약하면 아래와 같다.

- 1) 황화환경에서 Fe-27Cr-39Ni 합금은 크로미

음(Cr) 합금원소의 선태황화에 의하여 치밀한 크로미움 황화물층 안에 Fe-Ni 합금입자가 분산된 부식층을 빠른 속도로 형성하여 부식 되므로서 내식성을 보이지 않는다.

2) 황화/산화 환경에서 Fe-27Cr-39Ni 합금은 철과 크로미움 황화물(Fe-Cr-sulfide)층에 Fe-Ni 합금 입자가 미세하게 분산된 다공질 부식층을 빠른 속도로 형성하므로서 내식성이 없었다.

3) Fe-30Cr-6Ti 합금은 황화환경에서 치밀하고 두꺼운 철과 크로미움의 황화물(Fe-Cr-sulfide)을 형성하여 내식성이 비교적 양호 하였고 황화/산화 환경에서는 치밀한 크로미움 산화물(Cr_2O_3) 박막($2\mu m$)을 형성하여 우수한 내식성을 보였다.

4) Fe-30Cr-6Zr 합금은 황화환경에서 합금표면에 다공성 크로미움 산화물(Cr_2O_3)을 형성하여 비교적 양호한 내식성을 보였고 황화/산화 환경에서는 두께 $2\mu m$ 정도의 치밀한 크로미움 산화물(Cr_2O_3) 박막을 형성하여 우수한 내식성을 보였다.

후 기

본 연구는 과학재단 연구비 지원에 의하여 연구가 수행 되었으며 이에 감사드린다. 또한 본 연구가 진행 되도록 도와주신 부식학회 회원들께 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. K. Natesan : corrosion-NACE. **41(11)**, 646(1985)
2. N. Birks : "Proceeding of the symposium on properties of high temp. alloys", Z. A. foroulius, Ed. Electrochemical Society(1977)
3. R. A. Perkins : "final report 1976-1978, EPRI Contract RP 979-6, Lockheed Palo alto Research Lab. (August 1978)
4. T. C. Tearnay and K. Natesan : Oxid. Met. **17**, 1 (1982)
5. F. H. stott et al : "conference on environmental degradation of high temp. materials", Isle of Man (1980)
6. F. A. Golightly et al : Oxid. Met. **14(3)**, 217(1980)
7. F. H. Stott et al : Corr. science, **19**, 869(1979)
8. B. A. Gordon et al : Oxid. Met **13(1)**, 12(1979)
9. B. A. Gordon et al : Oxid. Met **13(2)**, 197(1979)
10. R. A. Perkins : Proceedings of third annual conference on materials for coal conversion and utilization", PP. K231-K265(1978)
11. M. M. Ellgomati et al : corr. Science, **25(5)** 351-359(1985)
12. T. T. Huang et al : Met. Trans(A), **16(A)**, 2051 (1985)
13. P. C. Patnaik and W. W. smeltzer : Oxid. Met. **23(1-2)**, 53-75(1985)
14. P. C. Patnaik and W. W. smeltzer : J. Electrochem. Soc. **132(5)**, 1226-32(1985)
15. W. A. Ellingson : Proceedings "The Performance of Materials in the Coal Gasification Environment(1980)" by V. H. Hill(1981) p:25