

합금원소가 FeCrX 합금표면에 형성한 산화물 박막의 결함에 미치는 영향

이 병 우 · 배 차 현* · 김 흥 식

울산대학교 공과대학 금속공학과

*부산공업대학 재료공학과

Influence of Alloying Elements on the Morphology of Thin Oxide Film Formed on FeCrX Alloys

B. W. Lee, C. H. Bae*, H. S. Kim

Dept. of Metallurgy, University of Ulsan

**Dept. of Materials Pusan Engineering College*

The structure on the scales formed on the surface of Fe-Cr-X alloys exposed to 1143K high temperature sulfidation/oxidation environment has been observed and analysed using SEM/EDS and XRD.

High density of defects such as pores and cracks were observed in the sulfide scale, (Fe, Cr)S_x, formed on the surface of Fe-25Cr alloy. These defects allow the direct contact of alloy/scale interface with hot corrosive gas introduced from high temperature corrosion environment and thus scale do not protect the alloy from extensive corrosion. The addition of alloying elements, such as aluminium or titanium up to 6wt.% to Fe-25Cr alloy promotes the formation of thin layer of defect free sulfide film, (Cr, Al)S_x or (Cr, Ti)S_x at the alloy/scale interface which improves the protective property of sulfide scale.

Compact and dense oxide film is able to form on the surface of Fe-25Cr-X alloys by the addition of zirconium as minor alloying element. The enrichment of zirconium at the oxide film/alloy interface promotes the protective film formation. About 2μm thick Al₂O₃ film forms on the surface of Fe-25Cr-6Al-2Zr alloy in both sulfidation and sulfidation/oxidation environment. Protective oxide, (Cr, Ti)O_x, about 2μm thick film forms on the surface of Fe-25Cr-6Ti-2Zr alloy with a thin layer of (Ti, Zr)O_x at the film/alloy interface during exposure to the high temperature corrosion environment.

1. 서 론

고온 부식(High Temperature Corrosion)이란 금속부품이 고온에 노출될 때 대개는 환경 gas와 반응하여 산화 및 황화반응 현상을 수반하는 것으로 그 현상을 이해하는 것은 고온 내식재료 개발에 매우 중요하다. 항공우주용부품, 원자력산업, 가스터빈 재료, 석탄가스화장치 등에 사용하는 고온 내식재료의 개발동향으로서 산화성분위기에서 내식성을 갖는 합금인 Fe-Ni-Cr계열의 스텐레스강과 Fe-Ni-Cr-Al-X 계열의 초합금 개발에 주력하고 있다.^{1~4)} 따라서, 석탄의 가스화 또는 연소장치에 이용할 재료로 기존의 스텐레스강이나 초합금에서 적절한 합금을 선택하여 사용하려는 연구가 많이 수행되었으나 그 결과 기존의 합금은 석탄의 가스화분위기에서 부식반응에 의해 합금의 구성원소가 치명적이고 유해한 효과를 가져오므로 많은 연구자들에 의해 내식성이 없는 것으로 판명되었다.^{5~9)}

고온부식 환경으로서 석탄의 가스화 환경은 현재 이용되고 있는 고온가스 환경중에서 합금재료에 대한 부식성이 가장 강한 환경이므로 합금재료들은 이 환경에서 내식성이 없기 때문에 선택하여 사용할 수 있는 적절한 재료들이 없다. 그러므로 석탄의 가스화 환경에서 합금에 내식성 산화물막을 형성하므로 내식성이 양호한 합금소재를 개발하여야 할 필요가 있다.

따라서, 합금의 열간가공성 고온 내열성 및 경제성을 고려하여 Fe-25Cr합금을 기본합금으로 선정하고 특히, 합금원소로는 고온 복합가스환경에서 산화물막 형성을 촉진할 수 있는 원소로서 열역학 안정도를 검토하여 Al, Ti 및 Zr원소들을 선정하여, 열간가공이 가능할 수 있도록 8wt.%미만을 첨가하여 진공 아아크 용해로로 시편을 제조하였다. 이 합금들을 1143K 고온 부식환경 즉, 황화($PS_2=1.11 \times 10^{-7} \text{atm}$, $PO_2=3.11 \times 10^{-20} \text{atm}$) 환경과 황화/산화($PS_2=1.06 \times 10^{-7} \text{atm}$, $PO_2=3.31 \times 10^{-18} \text{atm}$) 환경에서 고온부식 실험을 수행하므로써 합금표면에 형성한 내식성 막의 결함에 미치는 합금원소의

영향을 검토하였다.

2. 실험방법

2.1 시편의 제조

본 연구에서 사용된 합금은 용량 50g의 진공 Arc로에서 제조하였다. 각 합금들은 고순도의 재료들을 필요한 무게만큼 평량하여 수냉중인 용해로 바닥에 장입하고 밀폐시킨 후 10^{-4}torr 까지 진공으로 한 다음 아르곤 가스를 주입하여 충분히 세척하고 아르곤분위기 내에서 텅스텐 전극봉과 시료사이 Arc를 발생시켜 시료를 용해하였다.

용해된 합금시료는 수냉중인 동제 용해로 바닥에서 응고시킨 후 시료를 꺼내어 열간 단조하고 1mm두께로 압연하여 가공응력을 제거하기 위해 1173K~1373K 열처리시킨 후 각각의 시료들을 $10 \times 5 \times 1 \text{mm}$ 의 크기로 정밀 시편절단기로 절단한 후 지름 1mm의 드릴로 시편에 구멍을 뚫어 고온 부식실험 시편으로 사용하였다.

시편의 성분은 Spectrometer(shimadzu GVM 1040)와 습식분석법을 사용하여 분석하였고, 각 시편의 화학성분은 Table 1과 같다.

Table 1. Chemical composition of alloys(wt.%)

Element Specimen	Fe	Cr	Ni	Al	Ti	Zr	C	P
Fe-Cr	75.45	24.5	-	-	-	-	0.04	0.01
Fe-Cr-Al	67.75	24.6	-	5.6	-	-	0.04	0.01
Fe-Cr-Ti	64.0	30.1	-	-	5.8	-	0.04	0.01
Fe-Cr-Al-Zr	67.11	25.10	-	5.6	-	2.15	0.03	0.01
Fe-Cr-Ti-Zr	66.88	25.35	-	-	5.7	2.02	0.04	0.01

2.2 고온부식 실험 및 조직관찰

고온부식 실험^{20,21)}은 Fe-Cr-X 계열합금의 열역학 안정도(Fig. 1)에 보인 바와 같이 황화환경(A), 황화/산화환경(B)으로 구분하여 실험하였고, 산소 및 유황분압은 Table 2에 보인 바와 같다. 부식반응이 끝난 시편들은 테스케이터에 넣어 냉각시키고 천칭

Table 2. Initial gas composition(vol.%) and calculated PO₂ and PS₂ values at 1143K

Environment	H ₂	H ₂ S	H ₂ O	PO ₂ (atm)	PS ₂ (atm)
A	94.9	1.1	4.0	3.11×10 ⁻²⁰	1.11×10 ⁻⁷
B	69.2	0.8	30.0	3.31×10 ⁻¹⁸	1.06×10 ⁻⁷

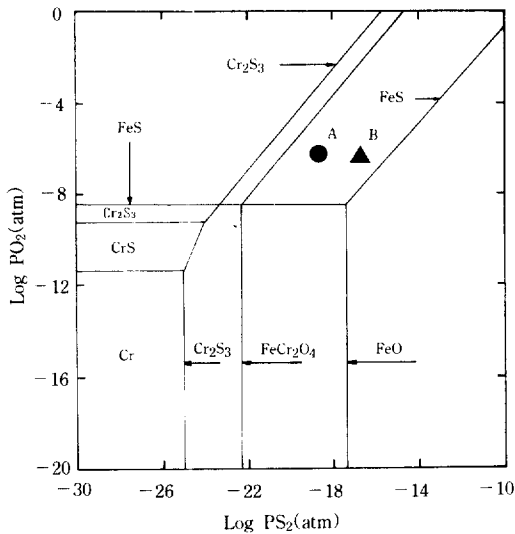


Fig. 1. Thermodynamic stability diagram for Fe-Cr system at 1143K

A : Sulfidation environment

B : Sulfidation/Oxidation environment

에서 무게증가를 측정된 후 부식층의 표면형상 및 성분과 조직을 SEM-EDS 및 XRD로 확인하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

본 실험에서 고온부식 환경이라함은 1143K 고온 황화환경(PS₂=1.11×10⁻⁷atm, PO₂=3.11×10⁻²⁰atm) 및 황화/산화환경(PS₂=1.06×10⁻⁷atm, PO₂=3.31×10⁻¹⁸atm)을 지칭하며, Fe-Cr-X 계열합금을 이 환경에 9시간동안 노출하여 합금표면에 생성된 부식층을 분석하므로써 합금원소가 Fe-Cr 계열 스테인레스강 표면에 형성한 부식층의 결함에 미치는 영향을 고찰하였다.

3.1 고온 황화부식 환경

3.1.1 Fe-Cr-X 합금의 고온부식 거동

Fe-Cr 계열 스테인레스강은 산소분위기에서는 합금표면에 치밀한 Cr₂O₃박막을 형성하므로써 공기중에서 우수한 내식성을 보이나 황화성 환경에서는 다공성 철황화물을 형성하므로써 내식성이 없기 때문에 본 실험에서는 열역학 안정도¹¹⁻¹³와 내식 박막 형성원리²³⁻²⁶를 이용하여 이 환경에서 내식성 산화물 박막형성이 가능하리라 추정되는 합금원소로서 Al, Ti 및 Zr을 선정하여 Fe-Cr-X계열 합금을 제조하고 이 합금으로 고온부식 실험을 수행하였다. Fe-Cr-X계열 합금을 이 환경에 9시간 노출하였을때 부식층 무게증가현상을 Fig. 2에 보였다. Fe-25Cr 합금이 이 환경에 9시간 노출하였을때 부식층 생성으로 인한 무게증가가 140mg/cm²으로서 고온 내식성을 전혀 보이지 않았으나 이 합금에 Al이나 Ti를 각각 6wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Al 및 Fe-30Cr-6Ti 합금은 9시간 노출하였을때 부식층 생성으로 인한 무게증가가 16mg/cm² 및 11mg/cm²이 되어 Fe-25Cr 합금과 비교하면 고온 내식성이 현저하게 개선되었음을 알 수 있다. 부식층 생성으로 인한 무게증가를

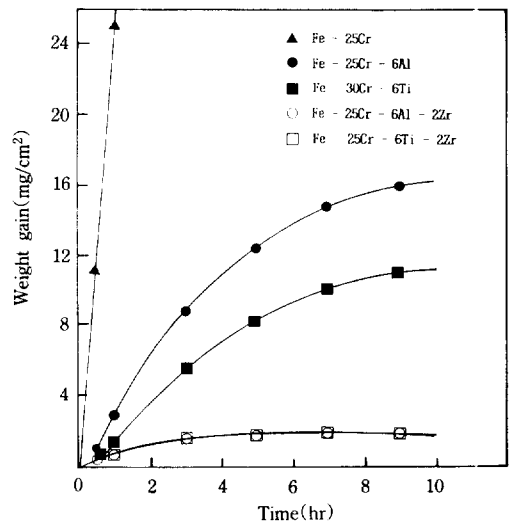


Fig. 2. Weight gain of Fe-Cr-X alloy exposed to sulfidation environment at 1143K.

반응속도상수(K_p =Parabolic rate constant)로 계산하면 Table 3에 보인 바와 같이 Fe-25Cr 합금의 경우에 $7.4 \times 10^{-1} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 이지만 Fe-30Cr-6Ti 합금의 경우에는 $4.9 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 이다.

따라서, Fe-25Cr합금에 Al이나 Ti을 6wt.% 첨가하면 고온 내식성이 10배에서 50배까지 증가한다고 간주할 수 있다. 상기 합금들에 지르코늄을 2 wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Al-2Zr 및 Fe-25Cr-6Ti-2Zr 합금들은 이 부식환경에서 대수 흡수형 부식반응을 보였고, 부식환경에 9시간 노출한 시편의 무게증

Table 3. Parabolic rate constant(K_p) and weight gain of scale formed during 9hours exposure to sulfidation environment at 1143K

Alloys	weight gain (mgcm ²)	K_p (mg ² cm ⁴ sec ⁻¹)
Fe-25Cr	140	7.4×10^{-1}
Fe-25Cr-6Al	16	1.1×10^{-3}
Fe-30Cr-6Ti	11	4.9×10^{-3}
Fe-25Cr-6Al-2Zr	2.0	-
Fe-25Cr-6Ti-2Zr	1.4	-

가가 각각 2.0mg/cm^2 및 1.4mg/cm^2 으로서 우수한 내식성을 보였다.

3.1.2 Fe-25Cr합금의 부식층 결함

Fe-25Cr 합금에 생성된 부식층(Photo. 1)은 부식층의 두께가 두껍고 외부 부식층에는 큰 기공이 존재하며, 철을 많이 함유한 Fe-Cr황화물, (Fe, Cr)S_x 부식층이다. 외부 부식층인 황화물 부식층 결정경계를 따라 예리한 균열이 부식층 안쪽의 합금과의 경계쪽으로 잘 발달해 있으며 내부 부식층은 미세한 기공이 다수 존재하는 다공층으로서 외부 부식층보다 크롬을 많이 함유한 Cr-Fe황화물, (Cr, Fe)S_x이다. 따라서, Fe-25Cr합금의 부식층은 고온 부식환경으로 부터 합금층으로 유입되는 뜨거운 부식개스를 효과적으로 차단하지 못하기 때문에 고온 내식성이 없다.^{30,31)}

3.1.3 합금원소 알루미늄과 티타늄의 영향

Fe-25Cr 합금에 적절한 합금원소를 첨가하면 부식층 결함밀도를 감소시키거나 또는 부식층과 합금 계면에 치밀한 내식층^{4~9)}을 형성하므로써 Fe-Cr-X합금의 고온 내식성을 증가시킬 수 있다. Fe-25

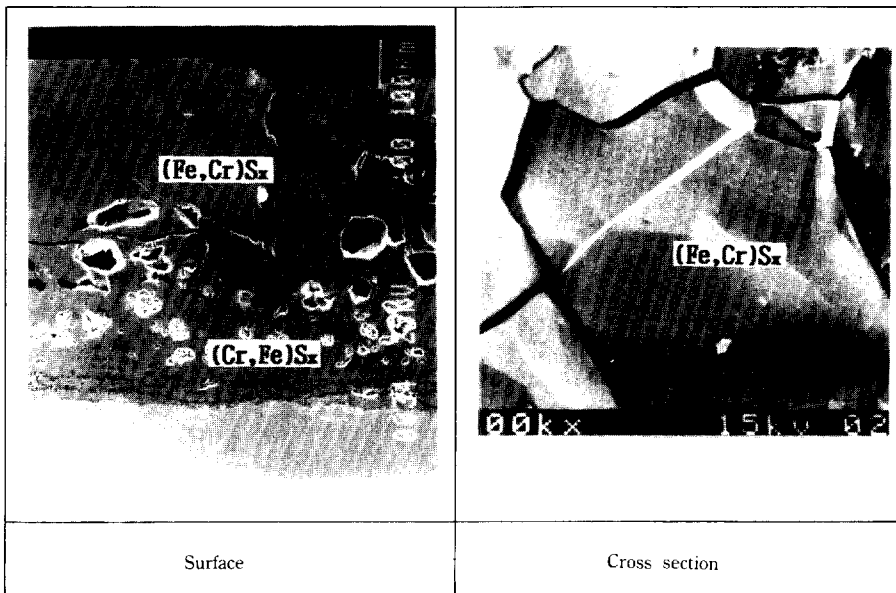


Photo. 1. Morphology of scale formed on Fe-25Cr alloys exposed to sulfidation environment at 1143K for 5 hours.

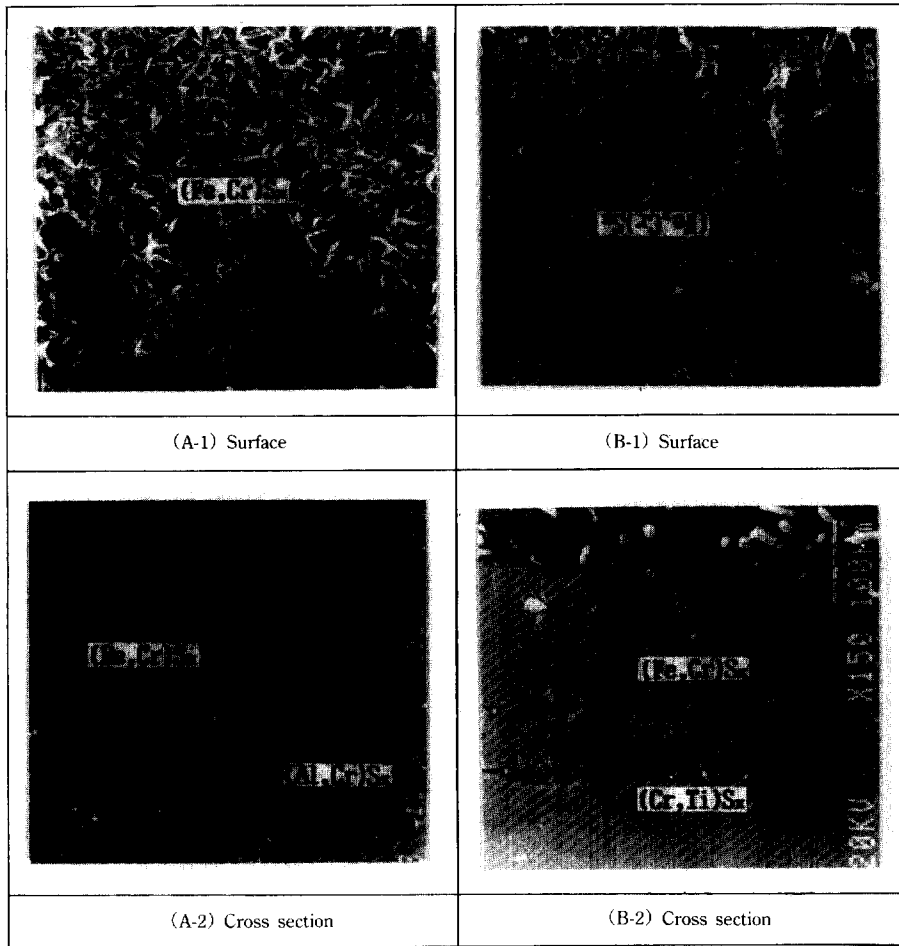


Photo. 2. Morphology of scale formed on Fe-Cr-X alloys exposed to sulfidation environment at 1143K ;

(A) Fe-25Cr-6Al alloy exposed for 5hours

(B) Fe-30Cr-6Ti alloy exposed for 7hours

Cr합금에 알루미늄을 6wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Al 합금은 Photo. 2(A)에 보인 바와 같이 부식층과 합금계면에 Al-Cr황화물, (Al, Cr) S_x , 두께 약 1 μm 인 얇은 층을 형성하여 내식성이 상당히 개선되었다. 부식층과 합금계면에 형성한 (Al, Cr) S_x 층에 뚜렷한 기공이 관찰되지 않으나 치밀하게 보이지는 않고 (Fe, Cr) S_x 층이 (Al, Cr) S_x 박막위에 침상 결정의 망상조직으로 성장되어 있음이 관찰된다. (Al, Cr) S_x 층 내부에 기공이 없는 것으로 미루어 보아 부식개스의 확산유입과 합금원소의 확산유출이

적절한 균형을 이루고 있고 합금원소중 알루미늄과 크롬은 계면에 농축되고 철원소와 약간의 크롬 원소만이 (Al, Cr) S_x 층 밖으로 확산유출되어 (Fe, Cr) S_x 가 침상형으로 성장된 것으로 간주된다.^{22, 24)}

티타늄을 6wt.% 첨가한 Fe-30Cr-6Ti 합금은 Photo. 2(B)에 보인 바와 같이 외부부식층은 기공이 비교적 적어 치밀해 보이는 Fe-Cr황화물, (Fe, Cr) S_x 이며 부식층 내부로 들어갈수록 크롬의 농도가 높아진다. 또한 부식층과 합금계면사이에는 치밀한

Cr-Ti황화물, (Cr, Ti)S_x의 얇은 경계층이 존재하며 철과 크롬의 황화물인 외부부식층은 합금계면에 평행하게 균열되어 치밀한 (Cr, Ti)S_x층과 분리되어 있음이 관찰된다. 이와같은 내부균열 발생에도 부식속도가 급속히 증가하지 않은 이유는 치밀한 (Cr, Ti)S_x경계층이 합금원소의 유출과 부식개시 유입을 저지하기 때문으로 간주된다.^{27~29)}

이상으로부터 Fe-25Cr 합금에 티타늄을 합금원소로 첨가하면 알루미늄을 합금원소로 첨가한 경우보다 철과 크롬의 황화물인 외부부식층의 결합밀도

가 낮고, 내식성을 부여하는 경계층 박막인 (Cr, Ti)S_x층이 (Al, Cr)S_x층보다 더 치밀하게 형성되기 때문에 Fe-30Cr-6Ti합금이 Fe-25Cr-6Al합금보다 고온 내식성이 양호함을 알 수 있다.

3.1.4 합금원소 지르코늄의 영향

Fe-25Cr-6Al합금에 지르코늄을 2wt.% 첨가하면 Photo. 3(A)에 보인 바와 같이 합금표면에 두께 약 2μm인 치밀한 알루미늄 산화물(Al₂O₃)박막을 형성하여 우수한 내식성을 보인다. 이것은 알루미늄나 박막과 합금계면에서 지르코늄이 선택산화하여 결

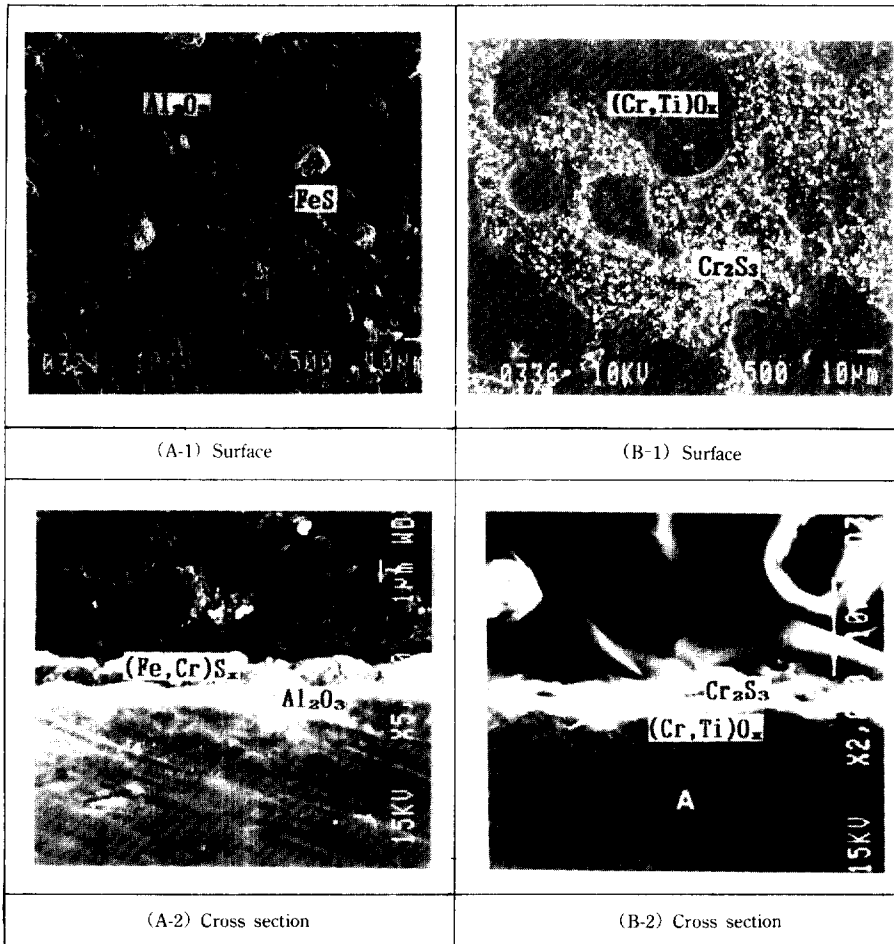


Photo. 3. Morphology of scale formed on Fe-Cr-X alloys exposed to sulfidation environment at 1143K :
 (A) Fe-25Cr-6Al-2Zr alloy exposed for 5hours
 (B) Fe-25Cr-6Ti-2Zr alloy exposed for 9hours

합이 적고 치밀한 알루미늄 박막의 형성을 촉진시키기 때문인 것으로 간주된다.^{23~29}

부식 반응초기부터 이 합금의 알루미늄 산화물 박막층위에 1~10 μ m 크기의 Fe-Cr 황화물, (Fe, Cr)S_x 입자가 합금의 결정경계위에 형성되나 이 합금은 고온 부식환경에 장시간 노출하여도 황화물 결정입자의 크기는 증대되지 않고 연속적인 외부 부식층을 형성하지 않기 때문에 이 합금의 내식성은 감소되지 않는다. Fe-25Cr-6Ti 합금에 지르코늄을 약 2wt.% 첨가하면 Photo. 3(B)에 보인 바와 같이 고온 황화환경에서 Fe-25Cr-6Ti-2Zr 합금표면에 치밀하고 결합이 없는 Cr-Ti 산화물, (Cr, Ti)O_x을 형성하여 우수한 내식성을 보인다. 부식 반응초기부터 두께 약 2 μ m인 내식박막층, (Cr, Ti)O_x 위에 직경 약 1 μ m 정도의 미세한 Cr 황화물, Cr₂S₃ 층이 다수 석출되나 이 합금을 부식환경에 장시간 노출하여도 Cr 황화물 입자크기는 증가하지 않았고, 이 합금의 내식성도 감소되지 않았다.

따라서, Fe-25Cr-6Al 또는 Fe-25Cr-6Ti 합금에 지르코늄은 2wt.% 정도 첨가하면 고온황화부식 환경에서도 치밀하고 결합이 거의 없는 내식박막인 알루미늄(Al₂O₃) 또는 Cr-Ti 산화물, (Cr, Ti)O_x 박막을 형성하므로써 내식성이 현저하게 개선됨을 확인하였다.

3.2 고온 황화/산화 부식환경

이 부식환경은 고온 황화부식 환경보다 산소분압이 100배나 높아 환경개소의 고온 부식성이 비교적 낮은 환경이며, 일반적으로 석탄의 개소화 환경에 해당한다. 이 환경에서 합금원소가 Fe-Cr-X 계열 합금에 치밀하고 결합이 적은 내식성 산화물 박막 형성에 미치는 영향을 아래에 기술한다.

3.2.1 Fe-Cr-X 합금의 부식 거동

Fe-Cr-X 계열 합금이 이 환경에 9시간 노출하였을 때 부식층 무게증가 거동을 Fig. 3에 보였다. Fe-25Cr-합금의 부식거동은 황화 환경에서와 같이 내식성을 보이지 않았고, 부식층의 무게는 노출시간에 따라 포물선형태로 증가하였으며 9시간 노출한 시

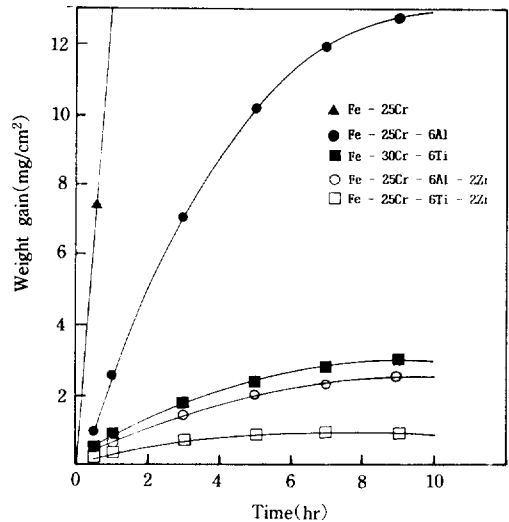


Fig. 3. Weight gain of Fe-Cr-X alloy exposed to sulfidation/oxidation environment at 1143K.

Table 4. Parabolic rate constant(K_p) and weight gain of scale formed during 9hours exposure to sulfidation/oxidation environment at 1143K

Alloys	weight gain (mgcm ⁻²)	K _p (mg ² cm ⁻⁴ sec ⁻¹)
Fe-25Cr	120	6.1×10 ⁻¹
Fe-25Cr-6Al	14	8.6×10 ⁻³
Fe-30Cr-6Ti	3.0	—
Fe-25Cr-6Al-2Zr	2.0	—
Fe-25Cr-6Ti-2Zr	0.8	—

편의 무게증가는 120mg/cm²이었고, 반응속도상수는 0.61mg²cm⁻⁴sec⁻¹로서 황화환경과 유사하였다. Fe-25Cr-6Al 합금도 황화환경의 경우와 유사하게 포물선형 부식반응을 보였으며, 9시간 노출한 부식층 무게증가도 Table 4에 보인 바와 같이 14mg/cm²으로서 황화환경의 16mg/cm²과 유사하고 반응속도상수는 8.6×10⁻³mg²cm⁻⁴sec⁻¹으로서 황화환경의 반응속도 상수 11×10⁻³mg²cm⁻⁴sec⁻¹과 유사하였다.

Fe-30Cr-6Ti 합금은 황화환경의 포물선형 부식반응과는 달리 이 환경에서는 대수함수형 부식반응을 보였고, 9시간 부식환경에 노출한 시편의 무게증가가 황화환경의 11mg/cm²에 비하여 3mg/cm²

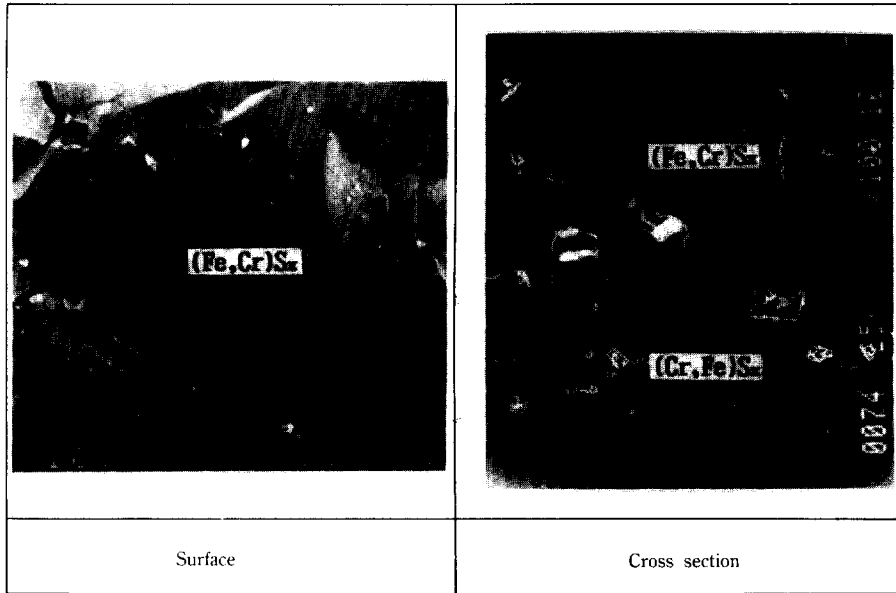


Photo. 4. Morphology of scale formed on Fe-25Cr alloys exposed to sulfidation environment at 1143K for 5 hours.

으로서 우수한 내식성을 보였다. Fe-25Cr-X합금에 지르코늄을 2wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Al-2Zr 및 Fe-25Cr-6Ti-2Zr 합금은 황화환경에서의 부식거동과 유사하게 대수 함수형 부식반응을 보였고, 9시간 부식환경에 노출하였을때 부식층 무게증가는 각각 $2.0\text{mg}/\text{cm}^2$ 및 $0.8\text{mg}/\text{cm}^2$ 으로서 우수한 내식성을 보였다.

3.2.2 Fe-25Cr 합금의 부식층 결합

이 합금에 형성된 부식층은 Photo. 4에 보인 바와 같이 황화환경에서 형성된 부식층과 형상과 성분 그리고 결합의 크기와 밀도가 매우 유사하다. 부식층 표면의 $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{S}_x$ 결정경계를 따라 커다란 균열이 연속되어 있고 이 균열은 부식층 안쪽의 합금과의 경계쪽으로 잘 발달하여 부식환경으로부터 뜨거운 부식개스가 이 균열을 따라 합금과의 경계층에 용이하게 유입되는 통로역할을 하기 때문에 부식층의 성장이 촉진되어 이 합금은 이 환경에서 내식성이 없다.^{30,31)}

부식개스의 확산유입에 의하여 부식층/합금계면

에 형성하는 부식층 성장속도가 합금원소 유출에 의하여 부식층/부식환경 계면에 형성하는 부식층 성장속도보다 클 경우, 내부응력 발생에 의한 부식층 박리현상이 일어나지 않는다면, 이러한 경우에는 부식층은 기공이 적고 치밀하여 비교적 양호한 내식성을 보인다.²⁵⁻²⁹ 그러나 Fe-25Cr합금의 경우에는 부식층이 다공성이며, 결정경계를 따라 예리한 균열이 연속적으로 발생하므로서 내식성이 없는 이유는 부식층의 성장이 부식개스의 확산유입에 의한 부식층/합금계면의 부식층 성장속도 보다 크롬이온과 철이온이 부식층 밖으로 더 빨리 확산유출되어 부식환경/부식층 계면의 부식층 성장이 더 빨리 일어나기 때문이다.^{22,24}

3.2.3 합금원소 알루미늄과 티타늄의 영향

Fe-25Cr합금에 알루미늄을 6wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Al합금의 부식층은 Photo. 5(A)에 보인 바와 같이 황화환경과 유사하게 침상결정의 망상조직으로서 철과 크롬의 황화물, $(\text{Fe}, \text{Cr})\text{S}_x$ 이다. 침상결정의 부식층과 합금계면에는 비교적 치밀한 두께

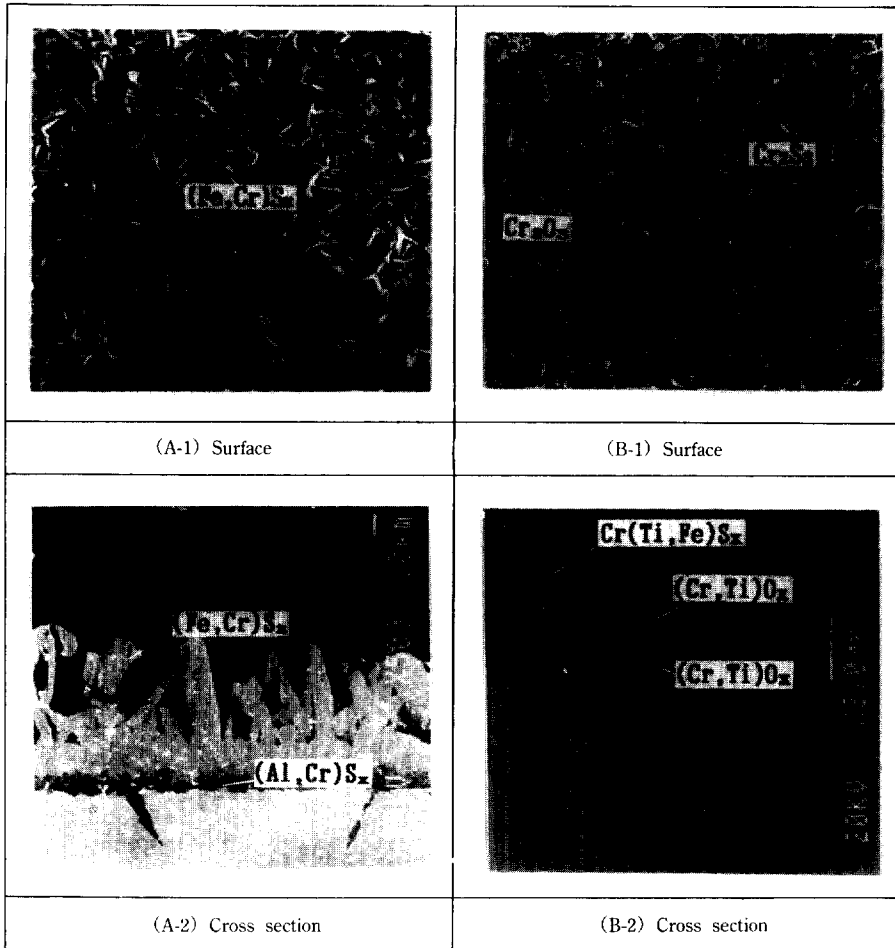


Photo. 5. Morphology of scale formed on Fe-Cr-X alloys exposed to sulfidation/oxidation environment at 1143K ;

(A) Fe-25Cr-6Al alloy exposed for 5hours

(B) Fe-30Cr-6Ti alloy exposed for 7hours

약 1 μ m인 크롬과 알루미늄의 황화물, (Cr, Al) S_x 의 경계층이 형성되어 부식개스의 유입과 합금원소의 유출을 억제함으로써 이 합금의 내식성이 개선되었으나 실용합금으로 이용하기에는 내식성이 부족하다. Fe-25Cr합금에 티타늄을 6wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Ti합금은 Photo. 5(B)에 보인 바와 같이 황화환경과는 달리 치밀하고 결합이 적은 두께 약 2 μ m인 Cr-Ti 산화물, (Cr, Ti) O_x 박막을 합금표면에 연속적으로 형성하여 우수한 내식성을 보인다. (Cr, Ti)

Ox 산화물 박막표면에 다량으로 잔존하는 Cr_2S_3 또는 (Cr, Fe) S_x 등의 황화물 입자들은 부식반응 초기에 형성된 것이며, 내식성 산화물 박막아래 합금층 내부로 산화가 국부적으로 진행되고 있기 때문에 이 합금을 실용합금으로 장시간 이용하는 것은 바람직스럽지 못한 것으로 간주된다.

3.2.4 합금원소 지르코늄의 영향

Fe-25Cr-6Al합금에 지르코늄을 2wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Al-2Zr 합금은 Photo. 6(A)에 보인 바와 같이

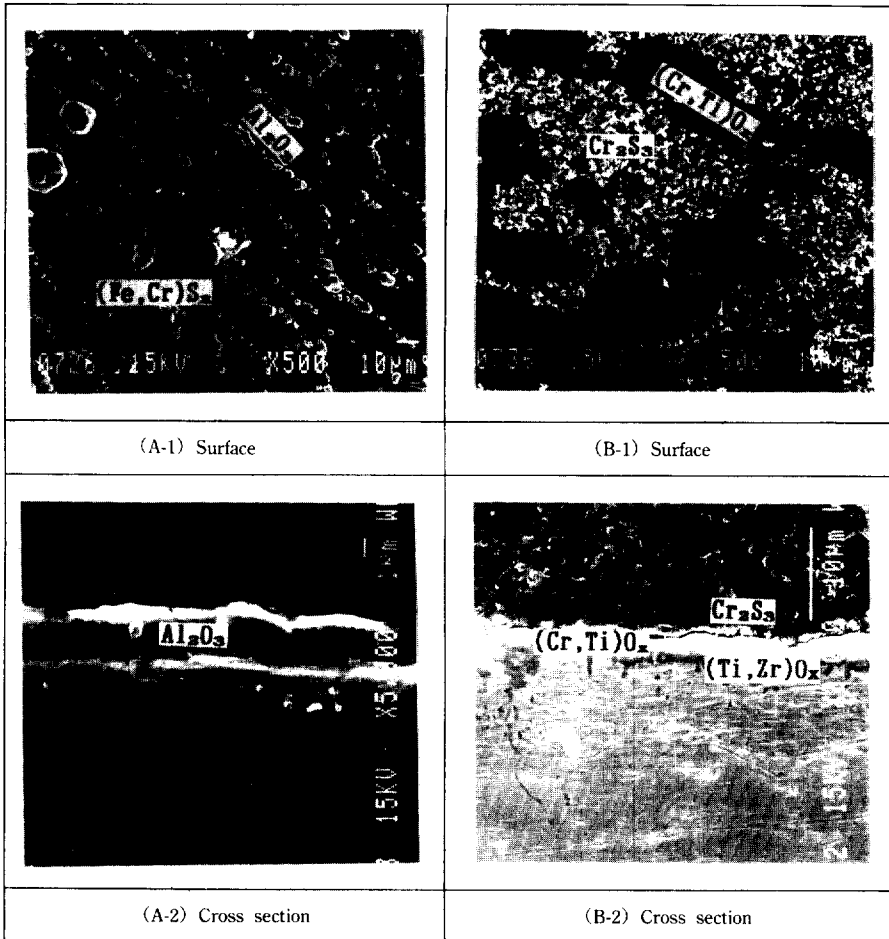


Photo. 6. Morphology of scale formed on Fe-Cr-X alloys exposed to sulfidation/oxidation environment at 1143K ;

(A) Fe-25Cr-6Al-2Zr alloy exposed for 5hours

(B) Fe-25Cr-6Ti-2Zr alloy exposed for 9hours

부식환경에 5시간 노출시켰을 때 황화환경의 경우와 유사하게 두께가 약 $2\mu\text{m}$ 인 치밀한 알루미늄 산화물 (Al_2O_3) 박막이 합금표면에 연속적으로 형성하여 우수한 내식성을 보인다. 내식층위에 $1\sim 10\mu\text{m}$ 크기의 (Fe, Cr) S_x 인 황화물입자가 합금의 결정경계를 따라 형성한 것도 황화환경의 경우와 매우 유사하다.

Fe-30Cr-6Ti 합금은 Photo. 5(B)에 보인 바와 같이 이 환경에서 합금표면에 결함이 없이 치밀한

Cr-Ti산화물 박막인 (Cr, Ti) O_x 층을 형성하여 우수한 내식성을 보이나 산화물 내식층 밑에 있는 합금중의 크롬과 티타늄이 국부적으로 선택 산화되고 있어서 이 합금을 실용합금으로 장시간 고온 부식 환경에 사용하기에는 적절치 못한 것으로 간주된다. 그러나, Fe-25Cr-6Ti 합금에 지르코늄을 약 2wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Ti-2Zr 합금은 Photo. 6(B)에 보인 바와 같이 내식성 박막인 (Cr, Ti) O_x 층과 합금표면에 상대적으로 조금 겹쳐 보이는 Ti-Zr 산화물인

(Ti, Zr)O_x박막을 형성하여 합금을 부식환경에 장시간 노출하여도 내식층 아래에 있는 합금의 선택 산화에 의한 국부산화가 잘 일어나지 않아 고온 부식환경에서 탁월한 내식성을 갖는다.

3.3 내식 박막형성기구 고찰

Fe-25Cr-6X(X=Ti 또는 Al) 계열 합금이 고온부식 환경에서 합금표면에 치밀한 산화물 박막을 잘 형성하지 못하나 이 계열합금에 지르코늄을 소량 첨가하면 치밀한 산화물 박막을 합금표면에 연속적으로 형성하는 원리는 G. C. Wood 및 F. H. Stott^{25, 26)} 또는 B. A. Gordon과 K. Natesan^{27~29)} 등이 오래전에 제시한 바와 같은 스테인레스강 또는 초합금표면에 내식성 박막인 Cr₂O₃ 또는 Al₂O₃를 연속적으로 형성하는 기구와 꼭 같은 원리로 설명할 수 있다.

Fe-25Cr-6X계열 합금에 지르코늄을 2wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6X-2Zr 합금이 고온부식 환경에 노출되었을 때 합금표면에 내식성을 부여하는 치밀한 산화물 박막이 형성되는 과정을 Fig. 4에 도해적으로 표현하였다.

부식반응 초기에 합금표면에서 산소와의 친화력이 가장 큰 지르코늄이 국부적으로 균일하게 선택 산화하여 철과 크롬의 황화반응을 저지하고 이어서 철이나 크롬 보다 산소와의 친화력이 큰 알루미늄이나 티타늄이 선택 산화하여 Fig. 4(A)에 보인 바와 같이 합금표면을 지르코늄과 X합금원소(Al or Ti)의 산화물 박막이 얇게 연속적으로 피복한다. 이와같이 치밀한 산화물 박막이 합금표면에 형성되면 이 합금의 계면은 뜨거운 부식개스에 더 이상 노출되지 않아 내식성이 우수해 진다. 그러나, 아직 산화물 박막이 얇기 때문에 얇은 박막을 통한 합금원소와 부식개스의 확산에 의한 부식층 성장을 저지할 수가 없다. 따라서 내식성을 부여하는 산화물 박막이 충분히 성장되기 전에 확산이 빨리 일어날 수 있는 합금의 결정경계를 따라 철과 크롬이 내식 박막표면으로 확산 유출되어 Fig. 4(B)에 보인 바와 같이 Cr₂S₃ 또는 (Fe, Cr)S_x결정을 내식 박막위에 결정

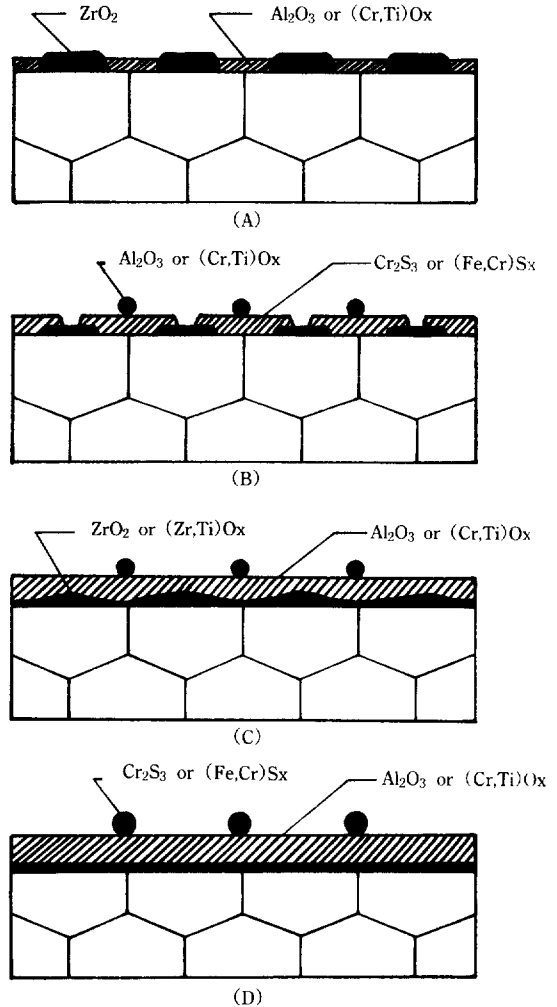


Fig. 4. Schematic illustration showing corrosion resistant oxide film development on Fe-25Cr-6Ti-2Zr or Fe-25Cr-6Al-2Zr alloys exposed to hot corrosion environment at 1143K for 9hours.

경계를 따라 석출한다. 그러나, 내식성을 부여하는 Al₂O₃ 또는 (Cr, Ti)O_x박막이 충분히 성장하여 Fig. 4(C)에 보인 바와 같이 합금표면을 완전히 피복하므로서 외부 내식층을 형성하면 부식반응 초기에 형성한 ZrO₂ 또는 (Zr, Ti)O_x 산화물도 성장하여 연속적으로 연결된 박막이 되어 외부 내식층과 합금계면에 내부 내식층을 형성한다. 이렇게 되면 합

금표면에는 Al_2O_3 또는 $(Cr, Ti)Ox$ 박막과 같은 외부 내식층과 ZrO_2 또는 $(Zr, Ti)Ox$ 박막과 같은 내부 내식층의 2중 내식층이 형성되어 외부 내식층은 뜨거운 부식개스의 유입을 저지하고 내부 내식층은 합금원소의 확산유출을 저지하므로써 합금의 고온 내식성이 탁월하게 되고 Fig. 4(D)에 보인 바와 외부 내식층 표면에 형성한 Cr_2S_3 또는 $(Fe, Cr)Sx$ 와 같은 황화물 결정입자의 성장이 중지된다.

4. 결 론

합금원소가 부식층의 결합과 내식성을 부여하는 산화물 박막형성에 미치는 영향을 알아보기 위하여 Fe-Cr-X계열 합금을 1143K 황화환경($PS_2 = 1.11 \times 10^{-7} atm$, $PO_2 = 3.11 \times 10^{-20} atm$)과 황화/산화환경($PS_2 = 1.06 \times 10^{-7} atm$, $PO_2 = 3.31 \times 10^{-18} atm$)에 노출하여 합금표면에 형성시킨 부식층의 성분과 결합을 SEM/EDS와 XRD로 관찰, 분석한 결과를 요약하면 아래와 같다.

1. Fe-25Cr합금에 산소와의 친화력이 큰 Al, Ti 및 Zr 등을 합금원소로 첨가하면 고온부식 환경에서 내식성이 개선되며, Fe-25Cr-6X(X=Al, Ti, Zr) 합금은 고온부식 환경에서 반응속도 상수값이 Fe-25Cr합금의 반응속도 상수값($K_p = 0.74 mg^2 cm^{-4} sec^{-1}$)에 비하여 100배정도 낮은 값을 보인다.

2. Fe-25Cr합금 표면에 형성한 부식층은 $(Fe, Cr)Sx$ 형 황화물로서 기공과 균열 등의 결합밀도가 높아 합금표면을 뜨거운 부식개스로 부터 효과적으로 보호하지 못한다.

3. Fe-25Cr합금에 알루미늄을 6wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Al 합금의 부식층은 침상 결정의 망상조직으로서 철과 크롬의 황화물 $(Fe, Cr)Sx$ 이며, 결합이 많고 다공질이어서 합금을 고온 부식환경으로 부터 보호하지 못한다. 그러나 취약한 부식층과 합금계면 사이에 비교적 치밀한 크롬/알루미늄 황화물 $(Cr, Al)Sx$ 경계층이 존재하여 부식층의 성장을 억제하기 때문에 이 합금의 내식성은 Fe-25Cr합금에 비하여 10배정도 양호하다.

4. Fe-30Cr-6Ti 합금은 황화환경에서 형성한 부식층이 Fe-25Cr합금과 동일하게 철/크롬황화물 $(Fe, Cr)Sx$ 이지만 Fe-30Cr-6Ti합금의 부식층은 Fe-25Cr합금과는 달리 황화물 결정경계의 균열이나 기공등의 결합밀도가 적은 치밀한 조직이다. Fe-30Cr-6Ti합금은 부식층과 합금계면 사이에 티타늄이 농축된 크롬/티타늄황화물 $(Cr, Ti)Sx$ 층이 존재하여 부식층의 성장을 억제하기 때문에 Fe-25Cr합금에 비하여 내식성이 약 10배정도 양호하다.

5. 황화/산화부식 환경에서 Fe-30Cr-6Ti합금은 치밀하고 균열이 없으며 두께 약 $2\mu m$ 인 티타늄이 농축된 크롬산화물 $(Cr, Ti)Ox$ 박막을 합금표면에 연속적으로 형성하므로써 우수한 내식성을 보인다.

6. Fe-25Cr-6Ti합금에 지르코늄을 2wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Ti-2Zr합금은 고온 부식 환경에서 티타늄을 상당량 함유한 두께 약 $2\mu m$ 인 크롬산화물 $(Cr, Ti)Ox$ 박막을 합금표면에 연속적으로 형성하므로써 우수한 내식성을 보인다. 내식성 박막인 크롬/티타늄산화물 박막과 합금계면에 티타늄/지르코늄산화물 $(Ti, Zr)Ox$ 의 얇은 박막이 존재하여 크롬/티타늄산화물층의 내식성을 증가시킨다.

7. Fe-25Cr-6Al합금에 지르코늄을 2wt.% 첨가한 Fe-25Cr-6Al-2Zr합금은 고온 부식 환경에서 합금계면에 농축된 지르코늄이 결합이 적고 치밀한 두께 약 $2\mu m$ 인 알루미늄산화물 박막 (Al_2O_3) 을 합금표면에 연속적으로 형성케 하므로써 고온 부식환경에 대한 내식성이 우수하다.

참 고 문 헌

1. R. K. Wild, *Corr. Science*, **17**, 87 (1977).
2. K. Natesan, M. B. Delaplane, *Porc. Symp. Corrosion-Erosion Behavior of Materials*, TMS-AIME Oct., (1978).
3. R. A. Perkins, S. J. Vonk, "Materials Problems in Fluidized-Bed. Combustion Systems", EPRI-FP-1280, Electric Power Research Institute, Palo Alto California, (1979).

4. K. Natesan, *Corrosion-NACE*, **41**(11), 646 (1985).
5. F. H. Stott, *Met. A. 35-2003*, Nov. (1985).
6. N. Birks, "Proceedings of the Symposium on Properties of High Temp. Alloy", Z. A. Foroulious, Ed. Electrochemical Society, (1977).
7. R. A. Perkins, "Corrosion Chemistry in Low Oxygen Activity Atmosphere", Final Report 1976-1978, EPRI Contract RP979-6, Lockheed Palo Alto Research Lab., Aug. (1978).
8. T. C. Tearnay and K. Natesan, *Oxid. Met.*, **17**, 1 (1982).
9. F. A. Golightly, *Oxid. Met.*, **14**(3), 217 (1980).
10. G. C. Wood, *Oxid. Met.*, **2**, 11 (1970).
11. B. A. Gordon, V. Nagarajan, *Oxid. Met.*, **13**(2), 197 (1979).
12. R. A. Perkins, Proceedings of Third Annual Conference on Materials for Coal Conversion and Utilization, 231 (1978).
13. K. N. Strafford, *Met. Rev.*, **183**, 153 (1969).
14. J. Paidassi and L. Berry, *Met. Corrosion. Industrie.*, **44**, 129 (1969).
15. I. G. Wright, Oxidation of Iron-Nickel and Cobalt-Base Alloys, Rept. No. MICIC 72-07, Metals and Ceramics Information Center, Columbus, Ohio, (1972).
16. K. L. Luthra and D. A. Shors, *J. Electrochem. Soc.*, **128**, 346 (1981).
17. H. Morrow, D. L. Sponseller and E. Kelns, *Metall. Trans.*, **5**, 673 (1974).
18. D. P. Whittle, J. Stringer, *Phil. Trans. Roy. Soc.*, London A27, 309 (1980).
19. C. A. Barret, C. E. Loweli, *Oxid. of Metals*, **9**(4), 307 (1975).
20. I. H. Son, B. W. Lee and H. S. Kim, *J. of Corr. Sci. Soc. of Korea*, **19**(2), 75 (1990).
21. B. W. Lee and H. S. Kim, *J. of Corr. Sci. Soc. of Korea*, **20**(3), 204 (1991).
22. K. N. Strafford and A. F. Hampton, *Corr. Sci.*, **9**, 489 (1969).
23. F. H. Stott, S. Smith, *Corrosion Science*, **19**, 869 (1979).
24. T. T. Huang, *Met. Trans.*, **16**(A), 2051 (1985).
25. G. C. Wood, F. H. Stott, J. E. Forrest, *Proc. Roy. Soc.*, **A356**, 177 (1977).
26. F. H. Stott, S. Smith, "Conf. on Environmental Degradation of High Temperature Materials", Isle of Man, 57 (1980).
27. B. A. Gordon, W. Worrell, V. Nagarajan, *Oxid. Met.*, **13**, 13 (1979).
28. K. Natesan, *Corrosion-NACE*, **41**(11), 646 (1985).
29. M. Schutze, *Mater. Sci. Technol.*, **4**(5), 407 (1988).
30. M. R. Woon and N. Birks, "The Oxidation of Ni-Cr Alloys in Atmospheres Containing Sulphur Dioxide", *Corrosion Science*, **5**, 1 (1975).
31. P. P. Oppenhuizen, T. Huang and L. E. Toth, "Oxidation and Sulfidation of Cobalt-Iron and Nickel-Chromium Alloy", *Corrosion. Sci.*, (1979).