

Al 첨가가 Fe-Cr 합금의 Cyclic 산화거동에 미치는 영향

임 채 선 · 최 송 천 · 이 동 복
성균관대학교 금속공학과

The Effect of Al Additions on the Cyclic Oxidation Behaviour of Fe-Cr Alloys

C. S. Lim, S. C. Choi, D. B. Lee

Dept. of Metallurgical Eng., Sung-Kyun-Kwan University, Suwon 440-746

Alloys of both (85-95) wt% Fe-(5~15) wt% Cr and (82~94) wt% Fe-(5~15) wt% Cr-(1~3) wt% Al were cyclically oxidized in air between 1000°C and 1250°C. The oxidation of Fe-Cr-Al alloys was different from that of Fe-Cr alloys, and was more oxidation resistant. Among Fe-Cr-Al alloys, alloys having 3 wt% Al had better oxidation resistance compared with those having 1 wt% Al. Especially, Fe-15 wt% Cr-3 wt% Al alloy had best oxidation resistance, because inward diffusion of oxygen was considerably deterred owing to the formation of the α -Al₂O₃ layer from the initial oxidation stage. In Fe-(5, 10) wt% Cr-3 wt% Al alloys, iron oxide nodules were observed on the surface as the protective α -Al₂O₃ layer was partially damaged. As the Cr contents increased, the number of nodules was decreased.

1. 서 론

최근들어 각종 산업용 내열재와 구조재, 선박 또는 항공기에 사용되는 고온재료의 수요가 증가함에 따라 이 분야에 대한 연구가 다양하게 진행되고 있다.

고온구조재 합금으로 사용되는 Fe계 합금의 기본 조성은 Fe-Cr-Al이어서, 이들 합금의 우수한 내산화성은 얇은 α -Al₂O₃의 보호피막 때문인 것으로 알려져있다.^{1~3)} α -Al₂O₃는 Cr₂O₃ 보다 성장속도가 낮고, 1000°C 이상의 온도에서도 안정하다. 반면에 Cr₂O₃는 1000°C 이상의 온도에서 휘발성 CrO_{3(g)}를 형성하거나, 수분을 함유한 공기중에서 휘발성 Cr(OH)_{3(g)}를 형성하는 것으로 알려져있다.⁴⁾

그러나 Al을 많이 첨가하면 연성이 저하되고, Al₂O₃와 합금기질간의 나쁜 접착력 때문에 박리되기

쉬운 단점이 있다. 따라서 합금조성은 산화저항과 기계적성질이 조화될 수 있도록 해야한다.

재료가 고온에서 산화되는 경우, 산소이온의 내부확산 또는 금속이온의 외부확산에 의해 산화물을 형성하는데, 이때 산화물과 합금기질의 부피차이에 의한 growth stress가 생긴다. 또한 이들 각각의 열팽창계수가 다르기 때문에 냉각되는 도중 thermal stress도 받게된다. 이렇게 생성된 stress에 의하여 산화물의 균열, 박리, 합금기지 또는 산화물의 소성변형 등이 일어날 수 있다.

이에 본 연구에서는 Fe-Cr 합금에 Al을 첨가하여 공기중에서 일정기간 동안 반응온도에 시편을 산화시킨후 실온으로 시편을 냉각시키는 과정을 반복하는 cyclic 산화 실험을 행하여, 재료가 산화될때 표면에 생성되는 산화피막의 성질을 조사하고 성장기구(growth mechanism)를 규명하여 차후 개발될 합

금의 기초자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

실험에 사용된 분말의 특성은 Table 1에 나타냈으며, 각각의 분말은 wt%에 맞게 무게를 측정된 후 막자(pestle)와 절구(mortar)를 사용하여 30분 동안 고르게 혼합하였다.

혼합된 분말을 시편으로 만들기 위해 실온에서 6000psi로 uniaxial pressing die를 이용하여 지름 10mm, 높이 2mm의 원주형 pellet을 만들었으며, 성형된 시편을 석영관에 장입한후 10⁻²torr 정도의 진공하에서 sealing을 하여 1250°C에서 48시간동안 소결하였다.

소결된 시편은 표면상태의 균일화를 위해 SiC 연마지 #600까지 연마하였다. 그리고 alcohol로 세척한 후 미세저울(10⁻⁴g)을 이용하여 시편의 무게를 측정하였다.

Table.1 The characteristics of powders

powder	supplier	size(μm)	purity(%)
Fe	BASF	4~5	99.5
Cr	Alfa	1~5	99.5
Al	Aldrich	37~44	99.5

준비된 시편들을 ceramic boat위에 올려놓고 공기중 1000°C, 1250°C의 온도로 유지되는 노에서 2시간 산화시킨 다음 공냉하여 각 시편의 산화에 의한 무게변화를 측정하였다. 이러한 과정을 반복하는 cyclic 산화를 60시간까지 행하였다.

산화실험 후 주사전자현미경(SEM)을 이용하여 표면과 횡단면을 관찰하고, EDS와 XRD를 이용하여 성분분석 및 결정구조 분석을 하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

3.1 Fe-Cr 합금의 Cyclic 산화거동

Fig. 1은 공기중 1000°C의 thermal-cycling 조건

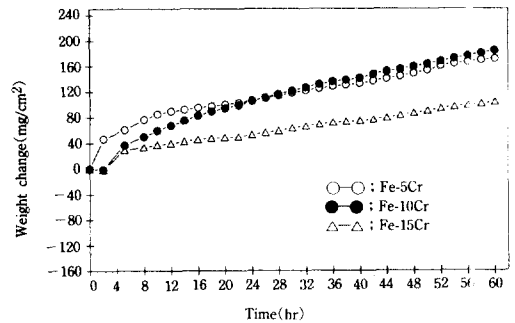


Fig. 1 Weight change/time curves for thermal cyclic oxidation of the Fe-Cr alloys in air at 1000°C.



Fig. 2 SEM photographs of appearances of the alloys oxidized for 60 hr at 1000°C in air. (a) Fe- 5wt% Cr (b) Fe-15wt% Cr

에서 Al을 첨가하지 않은 Fe-Cr 2성분계 합금의 시간에 따른 무게 변화를 나타낸 것이며, Cr 함량이 증가함에 따라 산화저항이 증가됨을 알 수 있다.

일반적으로 Fe-Cr 합금에서는 Cr 함량이 증가함에 따라 약 0.2% Cr까지는 산화속도가 증가하지만 Cr 함량이 그 이상이 되면 약 20% Cr까지는 산화 속도가 감소하는 것으로 알려져 있으며, 위의 실험 결과는 Cr 함량이 10wt% 이상이 되어야 상업적으로 사용될 수 있는 정도의 산화 저항을 갖는다는 다수의 보고와 일치하는 것이다.⁵⁻⁷⁾ Fig. 2는 Fe-5Cr 합금과 Fe-15Cr 합금의 표면산화막 형태를 비교한 것이다. 이들 합금의 표면에 생긴 산화물은 Fe_2O_3 로 이루어져 있는데, 주로 thermal stress로 인한 균열 발생으로 인해 합금기지와 산소가 직접반응하여 산화저항이 나쁜 것을 알 수 있다. 더구나 Fe-5Cr 합금은 다공성의 산화물을 형성하여, 균열이 생기지 않은 부분에서도 금속 또는 산소이온의 확산을 억제하지 못하는 것으로 생각된다. Fig. 3은 Fe-10Cr 합금의 횡단면을 관찰한 것으로, 합금기지와 산화물의 계면에서 void가 형성된 것을 볼 수 있다. 이러한 void는 후에 산화물과 합금기지와 접촉면적 감소, 냉각시 thermal stress 등에 의해 박리의 원인이 된다.

Fe-Cr 합금의 산화막은 Fe_2O_3 의 outer scale과

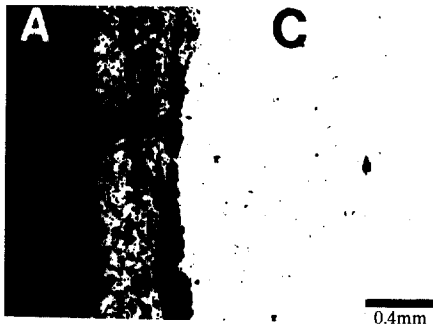


Fig. 3 SEM photograph of the cross-sectional scale formed on Fe-10wt%Cr alloy after oxidation in air at 1000°C for 60 hr. A : mount, B : scale, and C : base metal.

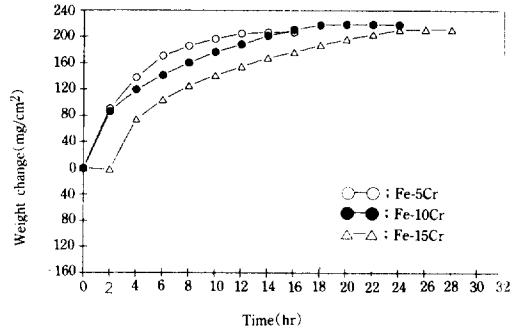


Fig. 4 Weight change/time curves for thermal cyclic oxidation of the Fe-Cr alloys in air at 1250°C.

Fe-Cr spinel의 inner scale로 이루어져 있는데, 이는 산화초기에 표면에서는 Fe 산화물층이 형성되기 때문에, 내부의 산소 분압이 낮아지므로 산소와의 친화력이 더 강한 Cr이 선택적으로 산화되어 Cr_2O_3 가 되며, metal/oxide 계면에서 Cr_2O_3 particles는 FeO와 결합하여 spinel 구조인 $FeCr_2O_4$ 를 형성한다. 또한 Fe-Cr spinel은 outer scale 쪽으로 갈수록 Fe-rich 산화물을 형성하는데, 이러한 조성변화는 Fe이온과 Cr이온의 mobility가 다르기 때문이다.⁸⁾

Fig. 4는 1250°C에서 cyclic 산화를 행한 Fe-Cr 2성분계 합금의 시간에 따른 무게변화를 나타내며, Cr의 함량이 증가함에 따라 내산화성이 증진되었음을 알 수 있다. 또한 Fig. 2에 나타낸 1000°C에서 산화시킨 경우에 비해, 1250°C에서 산화속도가 빠르게 증가한 이유는 온도 증가에 따라 균열, 박리 및 Cr의 확산속도 증가에 따른 Cr의 고갈이 더욱 심해질 뿐 아니라, 1100°C 이상이 되면 scale의 보호성에 큰 영향을 미치는 것으로 알려져 있는 휘발성 $CrO_3(g)$ 형성도 무시할 수 없을 것으로 생각된다.⁴⁾

3.2 Fe-Cr-Al 합금의 cyclic 산화거동

Fig. 5는 공기중 1000°C에서 cyclic 산화를 행한 Fe-Cr-Al 3성분계 합금의 시간에 따른 무게 변화를 나타내며, 1000°C에서는 Fe-10Cr-3Al, Fe-15Cr-(1, 3)Al 합금 등이 상당히 우수한 내산화성을 가지고

있음을 알 수 있다.

Fig. 6은 60시간 cyclic 산화후에 Fe-10Cr-3Al 합금의 횡단면을 관찰한 것이다. Fe-10Cr-3Al 합금과 Fe-15Cr-3Al 합금의 횡단면을 관찰한 결과,

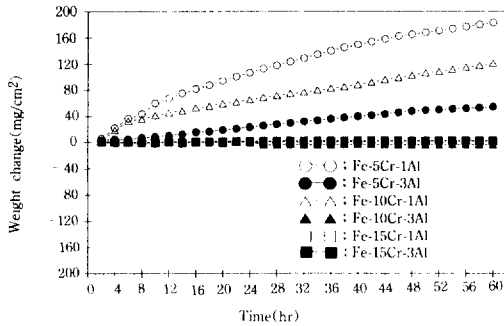


Fig. 5 Weight change/time curves for thermal cyclic oxidation of the Fe-Cr-Al alloys in air at 1000°C.

이들 두 합금은 Fe-Cr spinel의 outer scale과 보호성 피막인 얇은 α -Al₂O₃의 inner scale을 형성하고 있는 것으로 나타났다. 이들 합금의 우수한 산화저항은 주로 보호성 α -Al₂O₃ 층의 역할 때문으로 보인다.

또한 Fe-10Cr-3Al 합금의 표면에서는 국부적으로 nodule이 관찰되었는데, Fig. 7에서 Fe-10Cr-3Al 합금의 α -Al₂O₃층 위에 형성된 nodule을 볼 수 있다. 이러한 nodule은 초기에 형성된 보호성 α -Al₂O₃층이 깨진 부분에서 산소와 합금기지의 직접반응으로 인해 새로운 산화물이 형성된 것이며,⁹⁾ Fig. 8은 주로 Fe 산화물인 nodule의 횡단면을 나타낸 것이다.

Fe-5Cr-3Al 합금에서도 다수의 nodule을 관찰할 수 있었는데, 시편의 edge 쪽에 더욱 많았고,

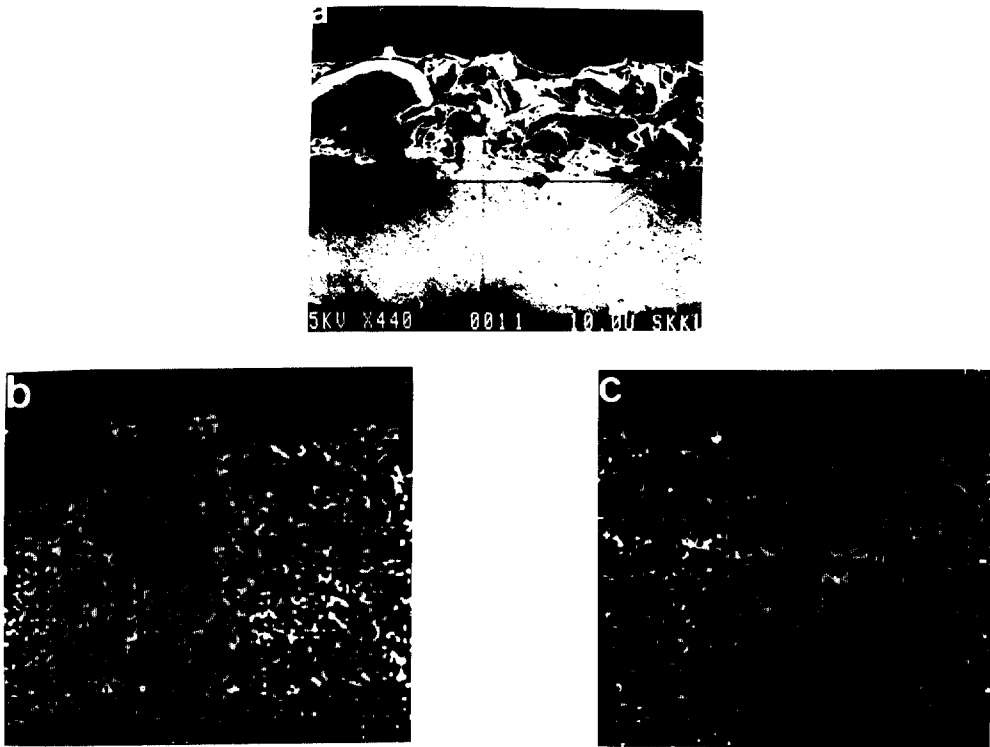


Fig. 6 (a) SEM photograph of the cross-sectional scale formed on Fe-10wt% Cr-3wt%Al alloy after oxidation in air at 1000°C for 60 hr. (b) Fe image (c) Al image.

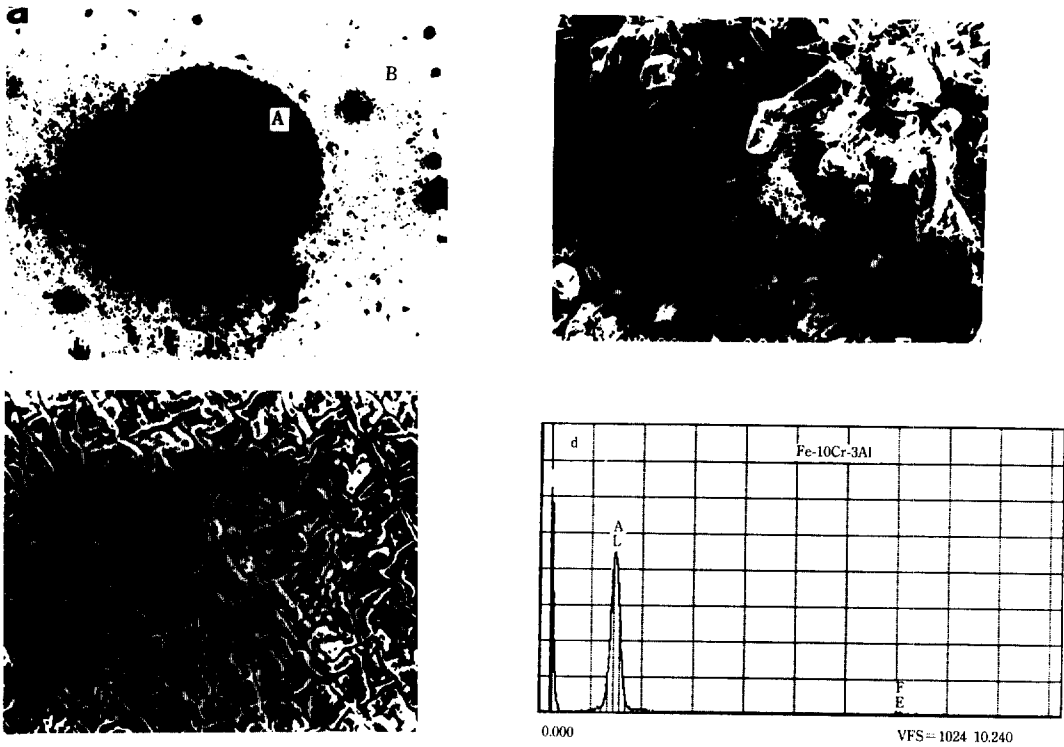


Fig. 7 SEM photographs of the iron oxide nodule formed on Fe-10wt% Cr-3wt%Al alloy after oxidation in air at 1000°C for 60 hr. (a) Overall view of the nodule (b) Enlarged view of area A (c) Enlarged view of area B (d) EDS spectrum of area B

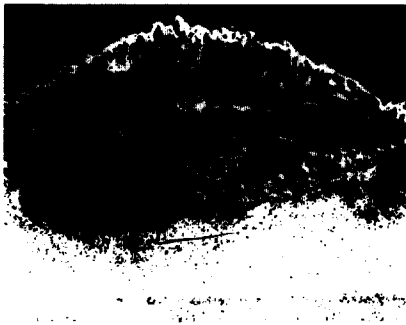


Fig. 8 SEM photograph of the cross-section of an iron oxide nodule formed on Fe-10wt% Cr-3wt%Al alloy after oxidation in air at 1000°C for 60 hr.

Fig. 5에서 나타난 이 합금의 무게 증가는 주로 이들 nodules 때문인 것으로 생각된다. 이 합금에서 생긴 nodules의 형태나 생성원인은 Fe-10Cr-3Al 합금의 경우와 같다.

그러나 Fe-15Cr-3Al 합금에서는 nodule이 관찰되지 않았는데, 이는 Fe-15Cr-3Al 합금의 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층이 보다 안정하게 유지되었다는 것을 나타낸다. 따라서 nodule의 발생을 방지하기 위해서는 Cr 함량을 높여야 한다는 것을 알 수 있다.

1wt% Al을 함유한 합금의 경우 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층을 형성하기에는 Al 함량이 부족하여 합금기내에서 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 internal oxide particles 형태로 존재하기 때문에 nodule이 생성되지 않는다. 그러나 Al 함량을 3 wt%로 증가시킨 합금에서는 이러한 internal

oxide particle들이 성장하여 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층을 형성하게 된다.

Fig. 9는 Fe-15Cr-1Al 합금의 횡단면을 관찰한 것으로, 이 합금은 얇고 균일한 Fe-Cr spinel(Cr-rich) outer scale과 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ internal oxide particles이 존재한다. Fe-15Cr-1Al 합금이 보호성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층을 형성하지 않는데도 불구하고 좋은 내산화성을 보이는 것은 Fe-Cr spinel(Cr-rich)이 산소의 침투를 상당히 억제하는 역할을 하기 때문이다. 여기서 보이는 internal oxide particles은 outer scale을 거쳐서 안쪽으로 확산해 온 산소가 합금기내에서 산소와의 친화력이 가장 큰 Al을 우선적으로 산화시키기



Fig. 9 SEM photograph of the cross-section of Fe-15wt% Cr-1wt%Al alloy after oxidation in air at 1000°C for 60 hr.

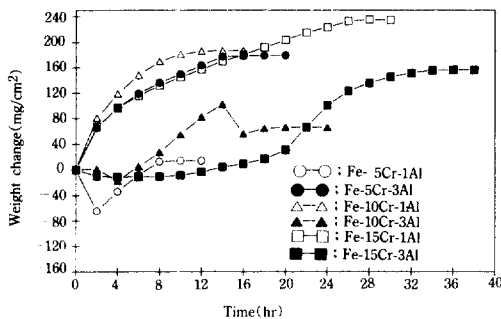


Fig. 10 Weight change/time curves for thermal cyclic oxidation of the Fe-Cr-Al alloys in air at 1250°C.

때문에 형성된 것이다.^{10,11)}

Fe-(5,10)Cr-1Al 합금은 가장 내산화성이 나쁜 것으로 나타났으며, 두 합금 모두 다공성의 두꺼운 Fe_2O_3 가 표면에 형성되는 비슷한 산화거동을 보였다.

Fig. 10은 공기중 1250°C에서 cyclic 산화를 행한 Fe-Cr-Al 합금의 시간에 대한 무게변화를 나타낸 것이며, 1 wt% Al을 함유한 합금에 비해서 3 wt% Al을 함유한 합금이 상대적으로 산화저항이 큰 것을 알 수 있다.

특히 Fe-15Cr-3Al 합금은 초기에 형성된 보호성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층이 유지되는 동안에는 상당한 산화저항을 갖지만, 약 20시간 이후 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층이 깨지면서 급속하게 산화가 진행될 것을 볼 수 있다.

Fig. 11은 1250°C에서 산화시킨 Fe-15Cr-3Al 합금의 표면산화막 형태이다. A 부분은 Fe 산화물층이고, B는 Fe 산화물층이 박리된 후 Al_2O_3 층이 노출된 부분이며, C는 Al_2O_3 층이 부분적으로 박리되어 합금기지가 노출되면서 산화된 부분이다.

Fig. 12는 Fe-15Cr-3Al 합금의 표면에 Pt marker를 올려놓은 뒤 1250°C에서 60시간 동안 연속적으로 산화시킨 것으로서 Pt marker는 Fe-Cr spinel 위에 위치하고 있는 것을 볼 수 있다. 이로부니 이

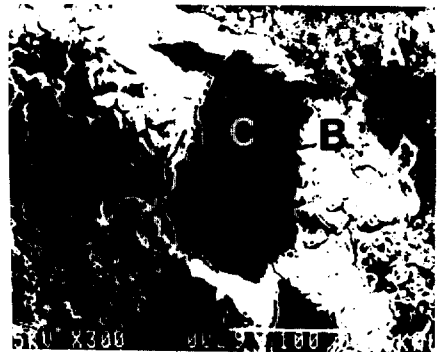


Fig. 11 SEM photograph of outer surface of Fe-15wt% Cr-3wt%Al alloy oxidized for 2 hr at 1250°C in air.

A : Fe oxide, B : $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ layer and C : base metal.

합금은 Fe 이온의 outward diffusion도 일부 존재하지만, 주로 산소의 inward diffusion에 의해서



Fig. 12 Cross section of an oxide layer with a Pt marker formed on Fe-15wt%Cr-3wt%Al alloy after oxidation in air at 1250°C for 60 hr.

산화된다는 것을 알 수 있다. 이와 달리 Fe-Cr 2 성분계 합금의 산화는 Fe-Cr spinel 을 통한 Fe 이온의 확산이 rate controlling인 것으로 알려져 있다.¹²⁾ 따라서 Fe-15Cr-3Al 합금은 Fe-Cr 2 성분계 합금과는 다른 oxide growth mechanism을 갖게 됨을 알 수 있는데, 이는 초기에 α -Al₂O₃ 층이 형성됨으로 인해서 oxide growth mechanism이 변화한 것이다.

본 실험에서는 순수한 Cr₂O₃ 층은 관찰되지 않았으며, 이는 Cr의 함량이 층을 형성하기에는 불충분했기 때문인 것으로 생각된다. 그러나 external scale을 형성하고 있는 Fe-Cr spinel 은 Cr 함량을 증가시킨 경우(15 wt% Cr)에 Cr-rich 산화물을 형성하여 보호피막의 성질을 나타냈지만, Cr함량을 감소시킨 경우(5 wt% Cr)에는 그렇지 못하였다. 이상의 실험 결과에서 Fe-Cr-Al 합금의 산화기구는 다음과 같이 제안된다.

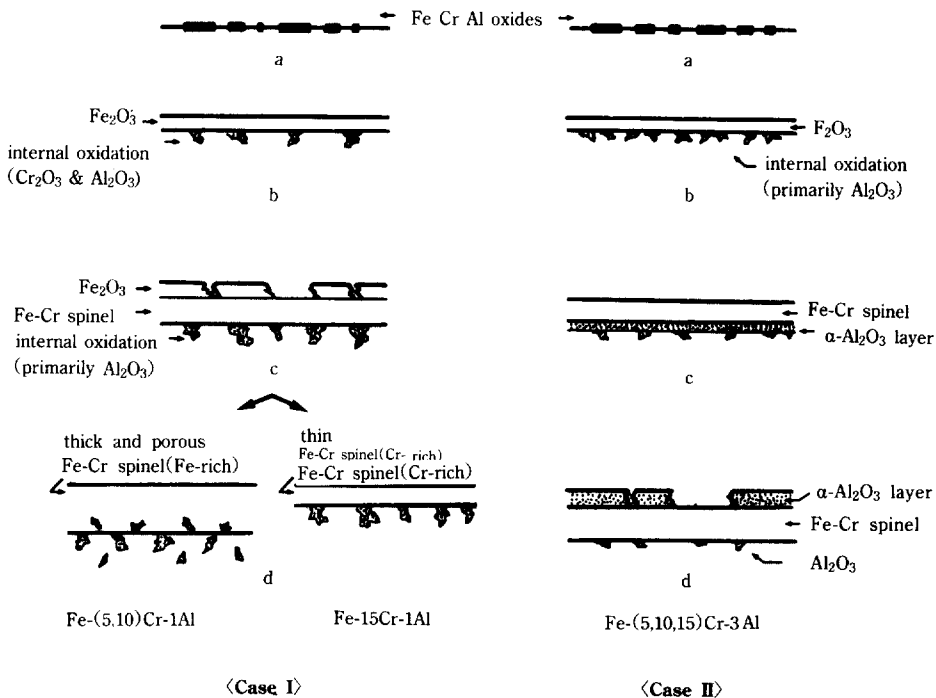


Fig. 13 Cyclic oxidation mechanism of Fe-Cr-Al between 1000~1250°C.

(a) Initial oxidation. (b) Selective oxidation. (c) Spinel formation. (d) Final stage of oxidation.

Fig. 13의 Case I은 Al을 1 wt% 함유한 경우로 (a) 단계는 초기노출시 표면에서 Fe, Cr, Al의 산화물이 경쟁적으로 형성된다는 것을 나타낸다. (b) 단계는 Fe 산화물이 성장하여 층을 형성하며, 그 밑에서는 산소분압이 낮아지므로 Cr 또는 Al의 선택적 산화가 일어나 internal oxide 를 형성한다.¹³⁾

(c) 단계는 산화가 진행된 경우로 Fe-Cr spinel 구조의 산화물이 성장하며, 초기에 형성된 Fe 산화물은 균열 또는 박리가 일어난다. 또한 metal/oxide 계면에서는 주로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 internal oxide particles이 형성된다. (d) 단계는 산화가 진행됨에 따라 Fe-Cr spinel은 Cr 함량이 많은 경우(15 wt% Cr)에는 얇은 보호성의 산화피막(Cr-rich)이 형성되지만, Cr 함량이 적은 경우에는 두껍고 porous한 형태의 산화피막을 형성한다.

Case II는 Al을 3 wt% 함유한 경우이며 (a) 단계와 (b) 단계에서는 Al 함량이 증가하였다는 것을 제외하고는 Case I과 거의 같다. 그러나 (c) 단계는 Al 함량이 적은 합금에서 particles로 존재하던 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 Al 함량을 3 wt%로 증가시킨 합금에서는 층을 형성하는 것을 나타내며, 이때 가장 좋은 내산화성을 갖게된다.

(d) 단계는 산화가 진행됨에 따라 cyclic 산화시 발생한 thermal stress에 의해 보호성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층에 균열이 발생하거나 박리가 일어나는 경우로서 이는 nodule 등이 형성되는 원인이 되거나, 1250°C에서 Fe-15Cr-3Al 합금이 급격한 무게증가를 일으키는 원인이기도 하다.

4. 결 론

Fe-Cr 2성분계 합금과 Fe-Cr-Al 3성분계 합금의 조성을 달리하면서, 공기중 1000°C 및 1250°C에서의 cyclic 산화거동을 연구한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1. Fe-Cr 2성분계 합금의 내산화성은 Fe-5Cr < Fe-10Cr < Fe-15Cr 순으로 향상되었다.
2. Fe-Cr-Al 3성분계 합금에서 Al을 1 wt% 함

유한 합금 보다는 3 wt% 함유한 합금의 내산화성이 더 좋은 것으로 나타났으며, 이때의 산화기구를 제시하였다.

3. Fe-15Cr-3Al 합금이 가장 좋은 내산화성을 나타내었으며, 그 주된 이유는 초기에 보호성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층이 형성되기 때문이다.

4. Marker experiment 결과 Fe-15Cr-3Al 합금은 보호성 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층의 안정성이 유지되는 조건에서는 산소의 내부확산이 rate controlling 이다.

5. Fe-(5, 10)Cr-3Al 합금에서는 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 층이 부분적으로 손상됨에 따라 형성된 Fe oxide nodule이 관찰되었으며, nodule의 수는 Cr 함량이 높을 수록 적었다. 1000°C에서 Fe-Cr-Al합금의 Cr함량이 15wt% 이상되면 이러한 nodule의 발생을 막을 수 있다.

후 기 : 본 연구는 91년도 한국과학재단의 연구비 지원(과제번호 : 911-0605-015-2)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork, *Corrosion-NACE.*, **40**, 152 (1984).
2. Y. Shoji, S. Akiyama, M. Kisaichi, Nagatoshi and H. Hoshi, *J. Iron and Steel Inst. of Japan*, **62**, 108 (1976).
3. D. Caplan, A. Harvey, and M. Cohen, *Corros. Sci.*, **3**, 161 (1963).
4. G. R. Wallwork and Z. Hed, *Oxid. Met.*, **3**, 171 (1971).
5. I. G. Wright, Oxidation of Iron-, Nickel- and Cobalt-base Alloys, Metals and Ceramics Information Center (Battelle-Columbus Laboratories, Rep. MCIC 72-07,) (1972).
6. F. H. Stott, *Materials Science and Technology*, **5**, 735 (1989).
7. G. C. Wood and D. P. Whittle, *J. Electrochem.*

- Soc.*, **115**, 126 (1968).
8. G. C. Wood and D. P. Whittle, *Corros.Sci.*, **7**, 763 (1967).
 9. G. C. Wood and F. H. Stott, *Materials Science and Technology*, **3**, 519 (1987).
 10. J. K. Tien and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, **3**, 1587 (1972).
 11. F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood, *Oxid. Met.*, **10**, 163 (1976).
 12. D. Mortimer and W. B. A Sharp., *Corros. J.*, **3**, 61 (1968).
 13. Dong-Bok Lee and G. Simkovich, *Oxid. Met.*, **31**, 272 (1989).