

미량 Hf의 첨가가 Fe-Cr-Al 합금의 고온산화거동에 미치는 영향

문 병 기 · 강 석 철* · 김 길 무

충남대학교 재료공학과, *한국원자력안전기술원

A Study on the Effect of Hf Addition on the Oxidation Behavior of Fe-Cr-Al Alloys

B. G. Moon, S. C. Kang* and G. M. Kim

Department of Materials Engineering, Chungnam National University, Taejeon 305-764, Korea

*Korea Institute of Nuclear Safety (KINS) P. O. Box 16, Daeduk-Danji, Taejeon 305-606, Korea

Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Hf alloys prepared by arc melting were isothermally and cyclically exposed to air at 900~1100°C. On the surface of the Hf-free and the Hf-added specimens exposed at 900°C, only an external scale mainly composed of Al₂O₃ was observed to form, while on the surface of Hf-added specimens exposed at 1000°C and 1100°C, Hf-rich internal oxides below the thin external Al₂O₃ scale formed.

As a result of cyclic oxidation, Hf-added specimens showed much more protective behavior than Hf-free ones oxidized at all temperatures. Hf-free specimens failed after cyclic oxidation in about 150~200 hours, but Hf-added ones didn't up to 700 hours. All the specimens failed at the cyclic tests showed numbers of polygonal-shaped aluminum nitrides formed below the external aluminum oxide layer, resulting in the consumption of protective oxide-forming component, Al.

1. 서 론

Fe-Cr-Al 합금은 Fe-base superalloy의 기본이 되는 합금으로, 고온의 환경에 노출될 경우 알루미늄의 선택산화에 의해 재료의 표면에 연속적이고 치밀한 Al₂O₃가 생성됨으로써 산화층의 급속한 성장을 방지하는 것으로 알려져 있다.¹⁻³⁾ 그러나 이러한 Al₂O₃ 산화피막이 발달하면, 표면에 용기형 산화물이 성장함으로써 생기는 성장응력과 온도의 변화에 따른 열팽창계수의 차이에 의한 열응력의 집중에 의해 모재와 산화피막간에 균열이나 박리가 일어나 시편의 파괴가 일어나게 되는데, 이러한 재료의 열화를

방지하기 위해 산화촉진원소(OAE)인 Hf, Zr, Y 등을 첨가하여 산화피막의 접착성을 향상시키는 연구가 많이 진행되어 왔다.⁴⁻⁸⁾

이러한 OAE가 첨가될 경우, 산화피막과 모재 사이에 쉼기형의 산화물이 형성됨으로써 등온산화시 산화속도를 증가시키는 경향이 있으나, 주기산화시 이러한 쉼기형 산화물이 스케일의 물리적 부착력을 향상시켜 스케일을 안정하게 유지시키는 것 등의 여러 가지의 설명이 제안되었다.⁴⁻⁸⁾

본 연구에서는 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al 합금과 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al-(1w/o)Hf 합금을 제작하여 등온산화실험 및 주기산화실험을 통해 Hf의 첨가에 따른 고온산화거동에 대한 영향을

고찰하고자 하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시편은 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al 및 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al-(1w/o)Hf의 조성으로, 99.9%의 원료를 Ar 분위기에서 진공 아크용해 후 chilled copper mold에 drop casting 하여 152.4mm×25.4mm×9.5mm의 ingot을 만든 후 1100℃ Ar 분위기에서 100시간동안 균질화 열처리하여 제작하였다. 이러한 시편을 등은 산화실험의 경우 실험에 적당한 크기인 9mm×5mm×1mm로 절단하여 사용하였으며, 주기산화 실험에는 9mm×9mm×1mm의 시편에 드릴로 직경 1mm의 구멍을 뚫어 사용하였다. 이렇게 제작된 시편은 SiC 연마지로 600 grit까지 연마 후 아세톤 용액에 넣어 초음파세척기로 세척하여 건조시켜 시편의 크기 및 무게를 측정하였다.

제작된 시편은 CAHN 2000 microbalance로 구성된 TGA(ThermoGravimetric Analyzer)에서 900℃~1100℃의 온도에서 100시간동안 등온산화실험을 행하였으며, 주기산화실험 역시 같은 온도에서 약 1000시간씩 수행되었다. 주기산화실험은 시편을 석영막대에 부착된 백금선에 건 후 모터를 이용하여 일정한 주기로 고온의 반응부와 상온의 냉각부 사이를 이동하게 하였다. 실험주기는 반응부에서 44분, 냉각부에서 12분, 왕복이동시간 4분으로 세팅하여 1시간이 한 주기가 되도록 하였다. 박리된 산화층은 Ar 가스를 이용하여 제거한 후 시편의 무게를 측정하였다. 산화실험이 끝난 후, 시편의 무게변화량을 단위면적당 무게증가(mg/cm²)로 환산하여 시간의 함수로 나타내었다.

산화실험된 시편은 표면을 XRD로 분석한 후, 산화물의 표면조직을 주사전자현미경(SEM; Scanning Electron Microscope)으로 분석하였으며, 성분분석을 위해 위치별로 EDX(Energy Dispersive X-ray analysis)분석을 하였다. 표면

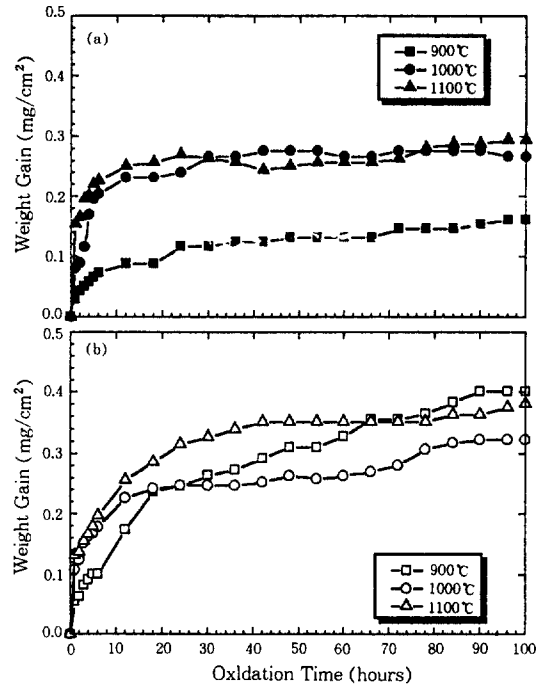


Fig. 1. Isothermal oxidation results of (a) Hf-free and (b) Hf-added specimens at 900℃, 1000℃ and 1100℃ in air.

분석이 끝난 시편은 마운팅한 후 0.05μm 알루미늄나 파우더까지 연마한 후 단면조직을 SEM 및 EDX로 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 등온산화(Isothermal oxidation)실험

등온산화실험은 각 시편에 대해 900~1100℃에서 행하여졌으며, 그 결과가 Fig. 1에 나와있다. 우선 (a)의 Hf 비첨가시편의 경우를 살펴보면, 대체로 온도가 증가함에 따라 산화속도가 증가하는 모습을 보였으며, 100시간 산화후 시편의 무게증가량은 900℃에서 약 0.16mg/cm²이었고, 1000℃와 1100℃는 각각 0.26mg/cm²과 0.29mg/cm²으로 나타났다. (b)의 Hf 첨가시편의 경우 Hf 비첨가시편과는 달리 각 온도의 산화속도는 거의 유사했으며, Hf 비첨가시편에 비해

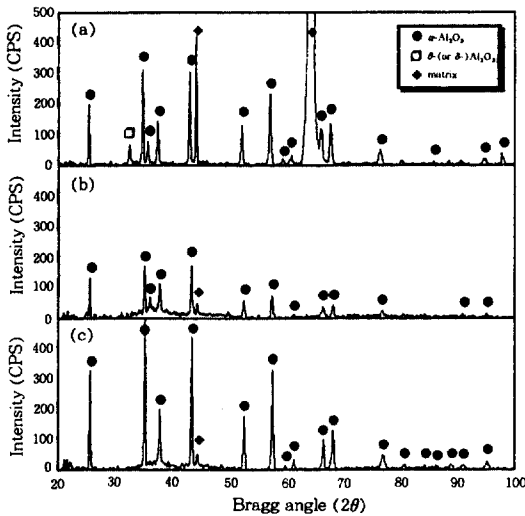


Fig. 2. XRD patterns of Hf-free specimens isothermally oxidized (a) at 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C for 100 hours in air.

큰 산화속도를 나타냈다. 100시간 산화후 무게 증가량은 900°C가 약 0.40mg/cm²으로 가장 큰 값을 나타냈으며, 1000°C는 약 0.32mg/cm², 1100°C는 약 0.38mg/cm²으로 나타났다.

Fig. 2는 각 온도에서 100시간동안 등온산화된 Hf 비첨가시편의 표면을 XRD로 분석한 결과이다. 900°C의 경우 모재의 peak가 가장 강하게 나타났으며, 대개의 산화물은 α -Al₂O₃였다. 특이한 점은 32.7° 부근의 θ - (또는 δ -) Al₂O₃이다. 이것은 여러 연구자들에 의해 1000°C 이하에서 나타나는 것으로 보고되었으며,^{4,9-10)} 이러한 전이 알루미늄이 존재할 경우 원래의 금속표면 내부에 α -Al₂O₃가 형성되는 반면, 외부에는 θ -Al₂O₃와 M₂O₃(M=Fe, Cr)의 성장으로 whisker형의 산화물이 형성되었다. 반면, (b)와 (c)의 1000°C와 1100°C에서는 전이 알루미늄이 형성되지 않고 α -Al₂O₃만이 형성되었고 모재의 peak는 상당히 작게 나타났다.

Fig. 3은 각 온도에서 100시간동안 산화된 Hf 첨가시편의 표면을 XRD로 분석한 결과로, Hf 비첨가시편의 경우와 마찬가지로 900°C에서만 전이

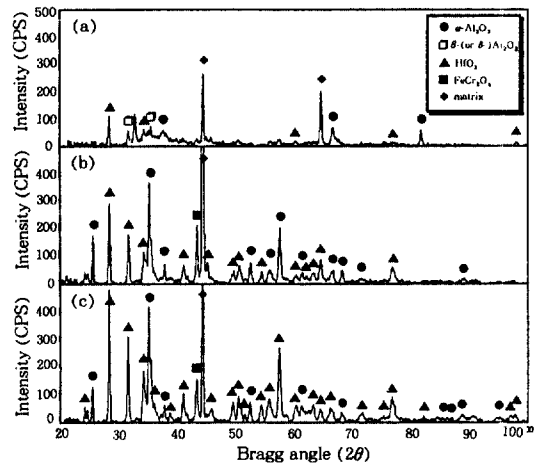


Fig. 3. XRD patterns of Hf-added specimens isothermally oxidized (a) at 900°C, (b) 1000°C and (c) 1100°C for 100 hours in air.

알루미늄이 형성되었으며, HfO₂가 다량 형성되었음을 알 수 있다. Hf 첨가시편의 경우 세 온도 모두 모재의 peak가 강하게 나타난 것으로 보아 산화층의 두께가 상당히 얇음을 알 수 있다.

Fig. 4 (a)는 900°C에서 100시간동안 산화된 Hf 비첨가시편의 표면을 SEM으로 분석한 사진이다. 표면에는 whisker형의 산화물이 형성되었으며, EDX 분석결과 대부분이 Al₂O₃였으며, Fe 및 Cr 산화물은 미량 존재하였다. Fig. 4 (b)는 1000°C에서 100시간 산화된 Hf 비첨가시편의 표면사진으로, 용기형의 산화물이 형성된 것을 알 수 있으며, EDX 분석결과 역시 대부분이 Al₂O₃인 것으로 나타났다. 이러한 산화물은 1000°C 이상의 온도에서 스케일 내부에서의 Al₂O₃의 성장으로 인해 형성되는 것으로 알려져 있으며, 고온에서 뛰어난 안정성을 보이거나 스케일 접착력이 약하다는 단점이 있다.^{3,7)} Fig. 4 (c)는 1100°C에서 100시간 산화된 Hf 비첨가시편의 표면사진으로, 용기형 산화물의 크기가 1000°C에 비하여 상당히 조대해졌으며, 약간의 균열(A)도 존재하였다. Fig. 4 (d)는 1100°C에서 100시간 등온산화된 Hf 첨가시편의 표면사진으로, 표면에는 평활

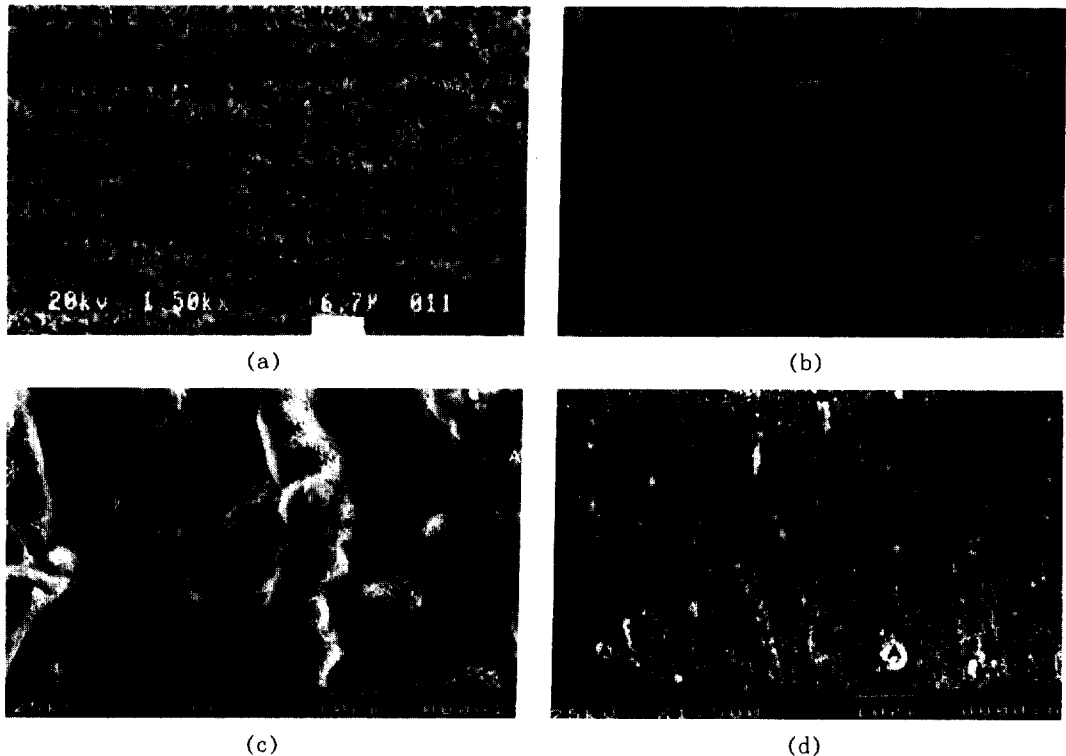


Fig. 4. Surface morphologies of (a) Hf-free specimen oxidized at 900°C, (b) Hf-free one oxidized at 1000°C, (c) Hf-free one oxidized at 1100°C and (d) Hf-added one oxidized at 1100°C for 100 hours in air.

한 Al_2O_3 가 고르게 형성되었으며, 군데군데 둥그런 Hf-rich 산화물(A)이 형성되었다.

Fig. 5 (a)는 900°C에서 100시간 산화된 Hf 첨가시편의 단면사진이다. 900°C에서는 Hf 첨가시편과 비첨가시편 모두 약 $1.5\mu\text{m}$ 가량의 Al 주류의 외부산화층(A)만이 형성되었으며, Hf 첨가시편에서는 산화층 내에서 HfO_2 가 검출되었다. Hf 첨가시편의 산화층 두께가 Hf 비첨가시편과 그다지 큰 차이가 없는 반면 산화속도가 2배 이상 크게 나타나는 것은 산화층 내에 미세하게 분산된 HfO_2 의 형성에 따른 것으로 생각된다. Fig. 5 (b)는 1000°C에서 100시간동안 등온산화시킨 Hf 비첨가시편의 단면사진이다. 산화층(A)의 두께는 900°C에 비해 약 2배 가량 증가하였는데, 이것은 Fig. 1의 무게증가곡선과 일치하는 결과이다. Fig. 5 (c)는 1000°C에서

100시간 산화된 Hf 첨가시편의 단면사진으로, 97%의 Al_2O_3 로 구성된 외부산화층(A)의 두께는 약 $1\mu\text{m}$ 정도로 900°C에 비해 감소한 반면 HfO_2 가 약 40% 가량 함유된 길쭉한 썰기형의 Hf-rich 산화물(B) 및 그 주변의 검은색의 (Fe, Cr)-rich 산화물(C)이 형성됨을 알 수 있다. 이러한 썰기형의 내부산화물로 인해 스케일과 모재간의 기계적 접착력을 강화시켜, Hf 비첨가시편에 비해 무게증가는 크지만 평활한 형상의 스케일이 발달하는 것으로 생각된다. 1100°C의 경우(Fig. 5 (d)) 1000°C와 비교할 때 외부스케일(A)의 두께는 그다지 증가하지 않았으나(약 $1.3\mu\text{m}$), Hf-rich 산화물(B) 및 (Fe, Cr)-rich 산화물(C)이 발달함에 따라 무게증가량이 다소 증가한 것으로 생각된다. 또한 900°C에서의 무게증가량이 가장 크게 나타난 것은 표면에 전이

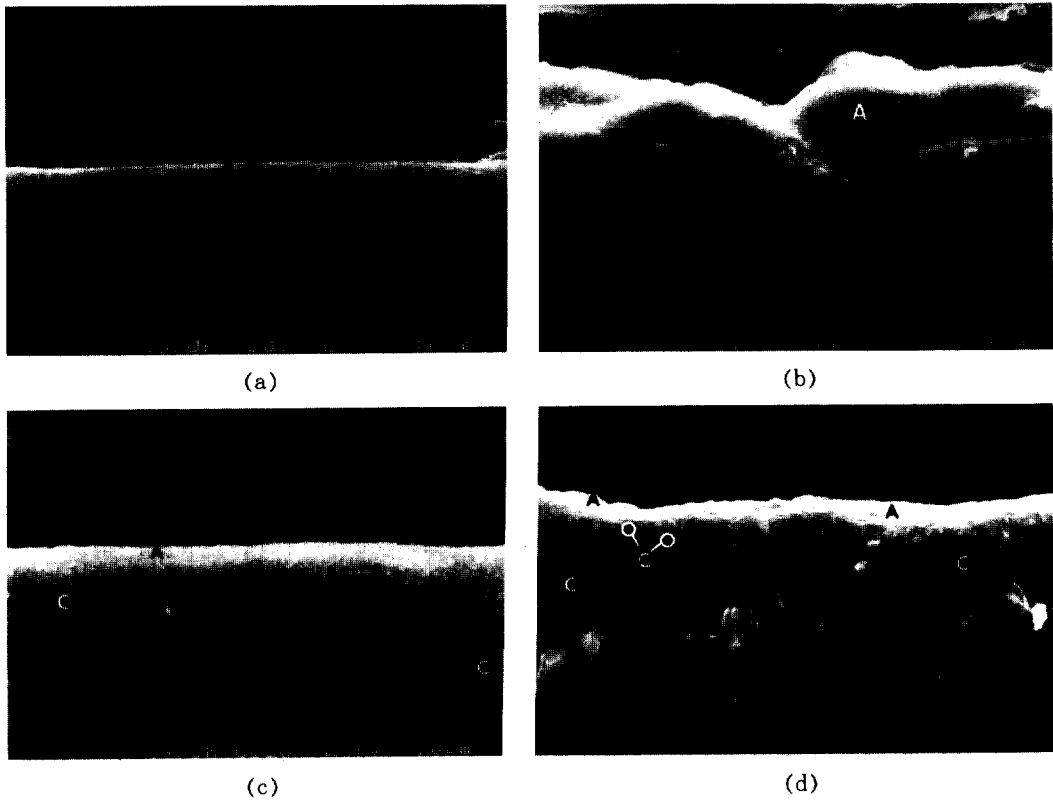


Fig. 5. Transverse sections of (a) Hf-added specimen oxidized at 900 °C, (b) Hf-free one oxidized at 1000 °C, (c) Hf-added one oxidized at 1000 °C and (d) Hf-added one oxidized at 1100 °C for 100 hours in air.

알루미늄이 생성되면서 산화속도가 증가된 것으로 생각되며, 산화층은 비교적 얇았지만, 1000 °C와 1100 °C에서의 외부산화층에 비해 다소 두껍게 나타났으며(0.2~0.5 μ m 가량), 산화층 내에 HfO₂가 미세하게 분산되어 형성되었기 때문으로 생각된다.

3.2 주기산화(Cyclic oxidation)실험

주기산화실험은 900 °C, 1000 °C 및 1100 °C의 세 조건에서 약 1000회씩 수행되었으며, 900 °C에서의 주기산화실험 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Hf 비첨가시편의 경우, 약 150시간까지는 포물선적 산화거동을 보이다가 그 이후부터 1000시간까지 지속적으로 직선적인 무게증가를 보였다. 1005시간까지의 시편의 무게증가는 5.14mg/cm²

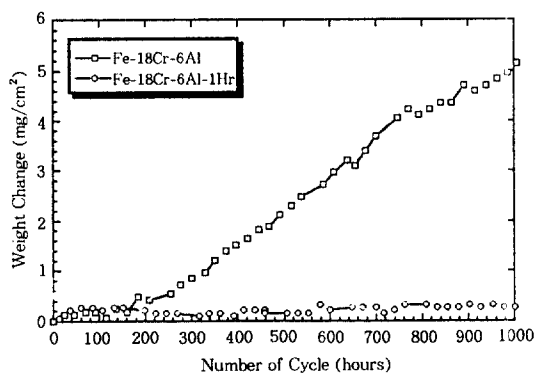


Fig. 6. Cyclic oxidation results of Hf-free specimen and Hf-added one at 900 °C in air.

이었다. Hf 첨가시편의 경우, 산화초기 3시간동안 급격한 무게증가가 있는 후 1000시간까지 거의 무게변화가 없었으며, 결과적인 산화량은

1001시간 산화후 0.26mg/cm²이었다.

Fig. 7은 900℃에서 1005시간 산화된 Hf 비

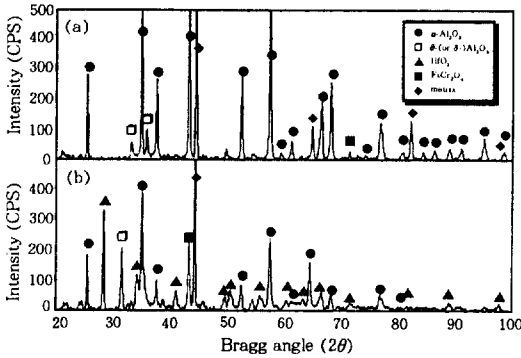


Fig. 7. XRD patterns of (a) Hf-free specimen cyclically oxidized for 1005 hours and (b) Hf-added one for 1001 hours at 900℃ in air.

첨가시편과 1001시간 산화된 Hf 첨가시편의 표면을 XRD로 분석한 결과이다. 두 시편 모두 등온산화실험에서와 마찬가지로 전이 알루미늄의 peak가 나타났으며, 주된 peak는 α-Al₂O₃ 및 HfO₂(Hf 첨가시편의 경우)로 나타났다.

Fig. 8은 900℃에서 1005시간동안 산화시킨 Hf 비첨가시편 및 1001시간 산화시킨 Hf 첨가시편의 표면조직이다. (a)에 보이는 것처럼 Hf 비첨가시편의 표면조직에서 whisker형의 산화물이 떨어져 나간 자리에 거대한 용기형 산화물이 성장한 것을 알 수 있다. EDX결과 whisker형의 A부위는 Al₂O₃에 Fe 및 Cr 산화물이 소량 함유된 복합산화물인 반면, 용기형의 B부위는 거의 모두가 Al₂O₃인 것으로 나타났다. 이와 같이 외부스케일이 whisker형의 β-Al₂O₃와 FeO 및 Cr₂O₃

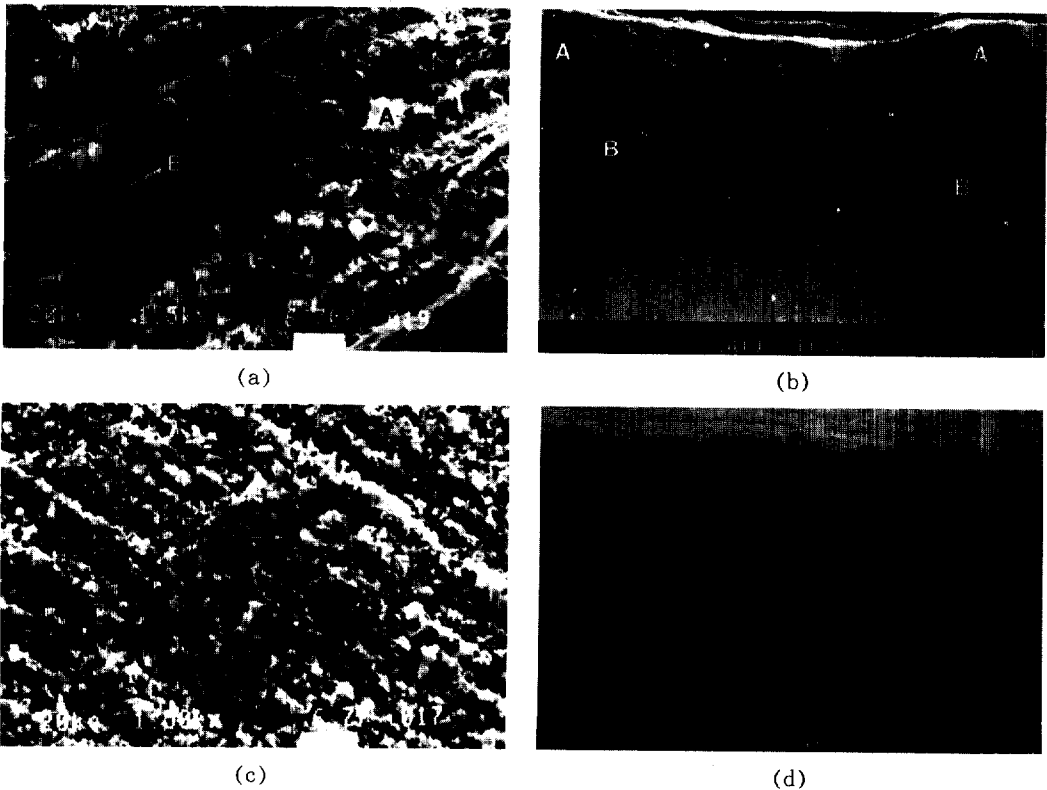


Fig. 8. Scanning electron micrographs of specimens cyclically oxidized at 900℃ in air. (a) Surface and (b) transverse section of Hf-free specimen for 1005 hours (c) Surface and (d) Transverse section of Hf-added specimen for 1001 hours.

복합산화물이며, 그 내부에 용기형의 순수한 Al_2O_3 층이 존재하는 것은 P. T. Moseley의 보고와 일치하는 결과로 사료된다. (b)는 1005시간 산화시킨 Hf 비첨가시편의 단면조직이다. 그림에서 알 수 있듯이, 내부의 Al_2O_3 산화물층(A)이 매우 깊은 곳까지 연속적으로 침투하였으며 시편 내부에는 EDX 분석결과 Al로 나타나는 상당히 많은 양의 불연속적인 다각형 물질(B)이 존재하였으며, 이것은 Fig. 14로 미루어 AlN인 것으로 생각된다. 이러한 AlN은 모든 온도에서 합금의 산화속도가 직선적으로 증가하는 구간에서만 발견되었으며, 이로 미루어 산화속도의 급속한 증가는 AlN의 형성에 따른 것으로 생각된다. (c)와 (d)는 $900^\circ C$ 에서 1001시간동안 산화된 Hf 첨가시편의 표면 및 단면조직으로, (c)의 표면조직에서 볼 수 있는 것처럼 산화물의 모양은 Hf 비첨가시편의 것과 유사한 whisker형이 주종을 이루고 있지만 굴곡이 그다지 심하지 않으며, 연마 흔적이 그대로 나타나는 것으로 보아 모재와의 접착성이 우수함을 짐작할 수 있다. (d)에서 Al_2O_3 주류의 외부스케일(A)은 Hf 비첨가시편의 것에 비해 얇은 반면, Fe-rich(B) 및 Hf-rich 내부산화물(C)이 보임을 알 수 있다.

$1000^\circ C$ 에서의 주기산화실험의 결과가 Fig. 9에 나와있다. 우선 Hf 비첨가시편의 경우, 산화속도는 초기에는 포물선적 거동을 보이며 완만하게 성장하다가 162시간 이후 급속한 무게증가를 보이며 직선적인 거동을 나타내었다. 실험은 시편이 파괴된 943시간까지 행하여졌으며, 그 결과 무게증가량은 $58.49mg/cm^2$ 이었다. 다음으로 Hf 첨가시편의 결과를 살펴보면, 700시간까지는 포물선적 거동을 유지하지만 그 이후 빠른 무게증가를 보여 결과적인 산화량은 1008시간 경과후 $3.57mg/cm^2$ 이었다.

Fig. 10은 각각 $1000^\circ C$ 에서 943시간 산화된 Hf 비첨가시편과 1008시간 산화된 Hf 첨가시편의 표면 XRD 분석결과이다. 등온산화실험에서와 마찬가지로 전이 알루미늄의 peak는 사라졌

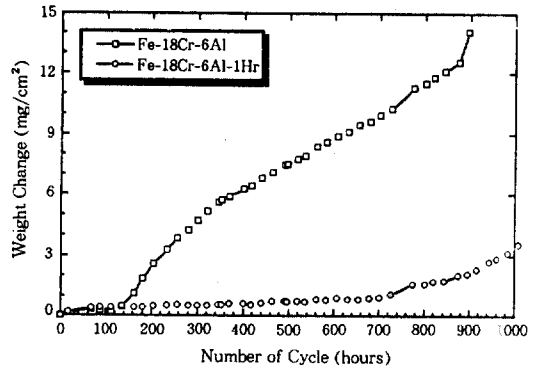


Fig. 9. Cyclic oxidation results of Hf-free specimen and Hf-added one at $1000^\circ C$ in air.

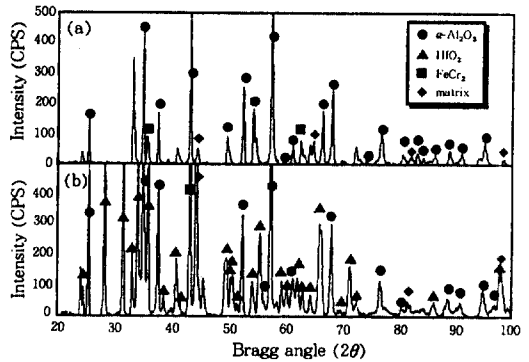


Fig. 10. XRD patterns of (a) Hf-free specimen cyclically oxidized for 943 hours and (b) Hf-added one for 1008 hours at $1000^\circ C$ in air.

으며, 산화물의 peak가 모재에 비해 월등히 컸음을 알 수 있다.

Fig. 11 (a)와 (b)는 $1000^\circ C$ 에서 943시간동안 산화된 Hf 비첨가시편의 표면 및 단면조직이다. (a)의 표면조직으로 보아 원래의 스케일이 거의 모두 떨어져 나갔음을 알 수 있다. 단면조직을 살펴보면, Al_2O_3 주류의 외부스케일(A)의 두께는 앞의 시편에 비해 거의 변화가 없었으며, 짙은 회색의 B부분은 32% 정도의 Cr_2O_3 가 함유된 Al_2O_3 산화물이었다. C부분은 기지부분으로, Al은 전혀 검출되지 않았다. 다각형 모양의 D부분은 $900^\circ C$ 에서와 마찬가지로 AlN인 것으로 생

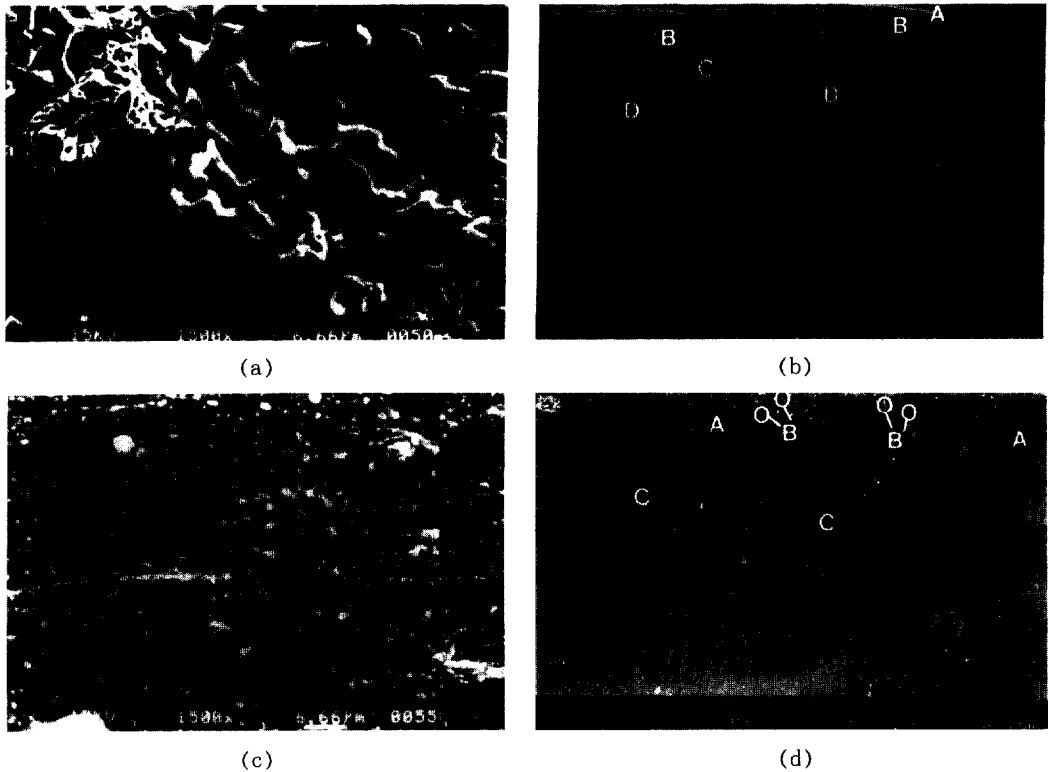


Fig. 11. Scanning electron micrographs of specimens cyclically oxidized at 1000°C in air. (a) surface and (b) transverse section of Hf-free specimen for 943 hours (c) surface and (d) transverse section of Hf-added specimen for 1008 hours.

각된다.(Fig. 14 참조) 모재부분에서 Al이 거의 검출되지 않은 것으로 보아, 보호적인 역할을 하는 Al이 고갈됨에 따라 보호적인 산화거동을 갖지 못하는 Fe, Cr 등이 급속하게 산화되면서 시편의 파괴가 일어난 것으로 생각된다. 이것은 Fig. 14의 XRD 분석결과에서 파괴된 시편의 내부에 Fe 및 Cr의 산화물이 파괴 전의 시편에 비해 상당히 많이 나타남을 확인하였다.

Fig. 11 (c)와 (d)는 시편이 직선적인 무게증가를 보이는 1008시간동안 산화된 Hf 첨가시편의 표면 및 단면조직사진이다. (c)의 표면사진에서는 등온산화된 시편과 큰 차이는 없었으며, 다만 연마 흔적이 희미해진 것으로 미루어 산화가 많이 진행되었음을 알 수 있었다. (d)의 단면사진을 보면, Hf 비첨가시편에서와 마찬가지로 Al_2O_3 내부

산화물이 시편 내부 깊숙한 곳까지 침투하였음을 볼 수 있었다. 또한 Hf 비첨가시편에서와 마찬가지로 시편 내부에 각형의 불연속적인 AlN이 존재함을 확인할 수 있었다.

1100°C에서는 Hf 첨가시편은 앞에서와 마찬가지로 1000시간에 가깝게 실험을 하였으나 Hf 비첨가시편에 대해서는 346시간까지만 진행되었다. 이 결과가 Fig. 12에 나타나 있다. Hf 비첨가시편은 1000°C에서와 매우 비슷한 산화거동을 보였다. 시편의 무게는 23시간까지는 급격히 증가하다가 1/2 정도로 무게증가가 감소하고, 그 이후 162시간까지 거의 무게변화가 없었으며, 162시간부터는 다시 무게가 직선적으로 증가하였다. 346시간 산화후 시편의 무게변화는 $6.31mg/cm^2$ 이었다. Hf 비첨가시편은 약 370시간에서 완전

히 파괴되었다. Hf이 첨가된 시편은 1000℃에서와는 달리 1100℃에서 935시간까지 주기산화실험

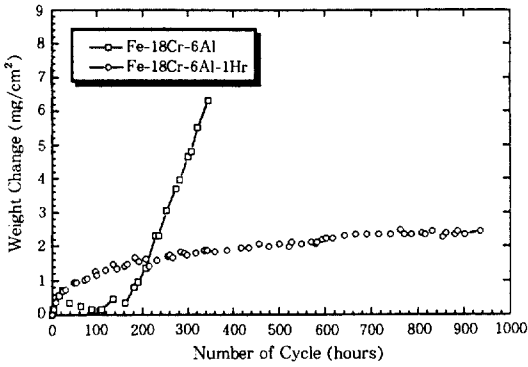
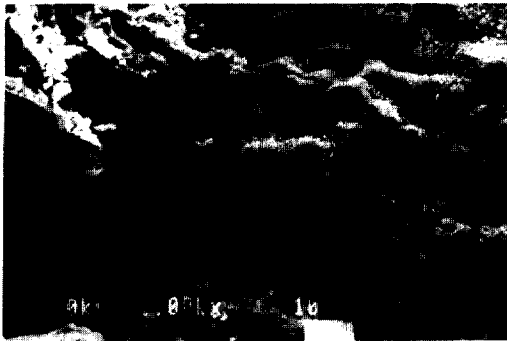


Fig. 12. Cyclic oxidation results of Hf-free specimen and Hf-added one at 1100℃ in air.

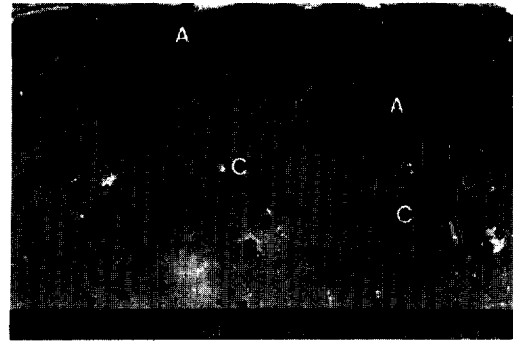
험 동안 계속적으로 보호적인 거동을 보였다. 시편의 무게는 실험초기 100시간까지 급격히 증가하고, 그 이후 점차로 완만해지면서 결과적으로 935시간 산화후 2.43mg/cm²의 무게증가량을 보였다.

1100℃에서 주기산화된 시편의 XRD 분석결과 본 논문에는 실지 않았으나, Hf 비첨가시편은 1000℃에서와 거의 비슷한 양상이었고 Hf 첨가시편은 모재의 peak가 산화물의 peak에 비해 크게 나타났다.

Fig. 13 (a)와 (b)는 1100℃에서 346시간 주기산화실험한 Hf 비첨가시편의 표면 및 단면조직이다. 그림 (a)에서 보는 바와 같이 본래의 용기형 산화물이 대부분 떨어져 나가고 새로운 산화물이 그것을 덮을 만큼 성장하였다. 이 새로운



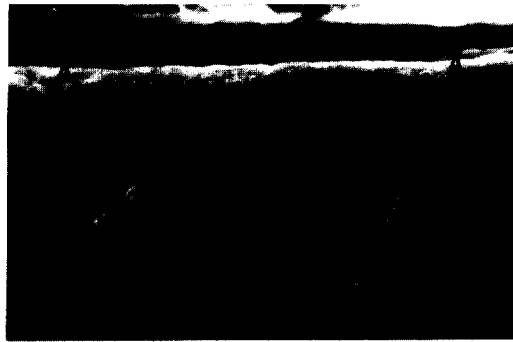
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 13. Scanning electron micrographs of specimens cyclically oxidized at 1100℃ in air.

(a) surface and (b) transverse section of Hf-free specimen for 346 hours (c) surface and (d) transverse section of Hf-added specimen for 935 hours.

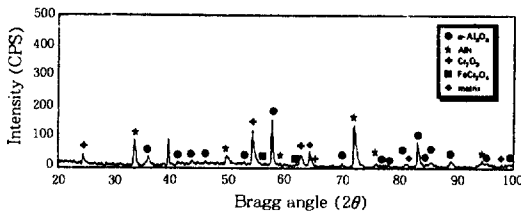


Fig. 14. XRD patterns of Hf-free specimen cyclically oxidized at 1100°C for about 370 hours in air.

산화물의 조성을 알기 위하여 EDX 분석을 행하였는데, 그 결과 원래의 산화물에 비해 Fe와 Cr의 함량이 높은 Al 복합산화물임을 알 수 있었다. 이 시편의 단면모습이 (b)에 나와 있다. 원래의 외부산화층은 거의 모두 떨어져 나간 것을 알 수 있으며, 질은 회색의 내부산화층 A는 91% 가량이 Al_2O_3 로 구성되어 있었다. 기지합금 내(B)에는 900°C 및 1000°C의 파괴시편에서 보이던 바와 마찬가지로 AlN(C)이 형성되었다.

Hf 비첨가시편은 약 370시간에서 완전히 파괴되어 부서러졌으며, 이러한 조각들을 횡단면 방향에서 XRD 분석한 결과가 Fig. 14에 나와 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 앞에서 보여진 다른 시편들에 대한 XRD 분석결과에서는 보이지 않던 AlN의 peak가 Al_2O_3 와 함께 주류를 이루고 있음을 알 수 있다. 이것으로 미루어 볼 때, 각이 진 불연속적인 Al 주류의 검은 부분은 질화물인 AlN인 것으로 생각되어진다.

Fig. 13 (c)와 (d)는 Hf 첨가시편을 1100°C 주기산화분위기에서 935시간동안 반응시킨 시편의 표면 및 단면조직이다. 표면의 형상 및 XRD 패턴은 앞의 시편과 거의 흡사하였다. 단면의 경우, 1000°C에서처럼 표면의 Al_2O_3 층(A) 아래에 Hf-rich 산화물(B)이 많이 발달하였으나 기지합금 내에 Al_2O_3 내부산화층 및 불연속적인 AlN 질화물은 발견되지 않았다. 위와 같은 결과로 미루어 볼 때 시편무게의 직선적 증가는 보호피막의 파괴에 따른 공기중의 산소 및 질소의 내부확산에 의해 Al_2O_3 내부산화층과 불연속적인

AlN가 형성됨에 따른 것으로 여겨진다.

4. 결 론

본 연구에서 행한 Fe-18Cr-6Al 합금과 Fe-18Cr-6Al-1Hf 합금의 고온산화거동에 대한 결론은 다음과 같다.

(1) 모든 시편에 있어서 900°C에서는 whisker형의 산화물이 표면을 덮고 있었으며, 그 이상의 온도에서는 whisker형 산화물은 발견되지 않았다. 이것은 전이 알루미늄이 900°C에서 안정하기 때문인 것으로 보인다.

(2) 1000°C와 1100°C에서의 산화결과 Hf 비첨가시편에서는 표면에 용기형 산화물이 발달하였으나, Hf 첨가시편에서는 그렇지 않았다. 이것은 Hf 첨가에 의해 췌기형의 내부산화물이 산화층과 모재 사이에 기계적 접착력을 향상시켜 산화층의 용기를 방지하기 때문이다.

(3) 각 시편의 단면조직 관찰결과 Hf 비첨가시편은 두꺼운 Al_2O_3 의 산화층만이 존재하고 스케일/합금계면에서의 박리가 발견되었으나, Hf 첨가시편의 경우 상대적으로 얇은 Al_2O_3 외부산화층과 함께 스케일/합금계면에서 합금으로 뺀 Hf-rich 췌기형 내부산화물과 Fe, Cr이 다량 함유된 Al 복합산화물이 내부에서 발견되었다. 또한 Hf 첨가시편에서는 산화층의 박리가 일어나지 않았다. 이러한 결과는 Hf 첨가로 인해 내부산화물이 발달하여 스케일과 모재 사이에 접착력이 향상되기 때문인 것으로 생각된다.

(4) 주기산화실험 결과 Hf 첨가에 의해 재료의 수명이 월등히 향상되었다. Hf 비첨가시편의 경우 보호피막의 파괴는 150 내지 200시간에서 일어났으며, Hf 첨가시편의 경우, 700시간까지는 모든 시편에서 보호적인 거동을 보였으나 1000°C에서는 보호피막의 파괴가 일어났다.

(5) 보호피막의 파괴가 일어난 시편의 단면 관찰 결과 모든 시편에서 모재 내에 생성된 AlN 질화물의 존재를 확인할 수 있었다. 이것으로

미루어 피막의 파괴에 따라 드러난 빠른 확산경로를 통해 공기중의 질소가 모재 내로 유입되어, 기공등과 같은 결함부위에서 알루미늄과 반응하여 질화물을 형성함으로써 산화속도의 급격한 증가와 함께 재료의 열화를 유발하는 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 1995년 교육부 신소재분야 첨단공학 지원금에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. W. Wegener and G. Borchardt, *Oxidation of Metals*, **36**, 339 (1991).
2. H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 641 (1972).
3. J. Jedlinski and G. Borchardt, *Oxidation of Metals*, **36**, 317 (1991).
4. D. R. Sigler, *Oxidation of Metals*, **36**, 57 (1991).
5. K. L. Luthra and C. L. Briant, *Oxidation of Metals*, **26**, 397 (1986).
6. F. H. Stott, G. C. Wood and F. A. Golightly, *Corrosion Science*, **19**, 869 (1972).
7. W. J. Quadackers, J. Jedlinski, K. Schmidt, M. Krasovec, G. Borchardt and H. Nickel, *Applied Surface Science*, **47**, 261 (1991).
8. S. Taniguchi, T. Shibata and T. Niida, *Oxidation of Metals*, **34**, 277 (1990).
9. P. T. Moseley, *Corrosion Science*, **24**, 547 (1984).
10. G. M. Kim, Ph.D. thesis, University of Pittsburgh, U. S. A., 1986.