

## Hastelloy X와 Inconel 713C의 고온산화 거동에 관한 연구

김재철\* · 신억균 · 박영규\* · 최시경\*\* · 김길무

충남대학교 재료공학과, \*전력연구원 재료부식연구소, \*\*한국과학기술원 재료공학과

### A Study on the High Temperature Oxidation Behavior of Hastelloy X and Inconel 713C

J. C. Kim\*, E. K. Shin, Y. K. Park\*, S. K. Choi\*\*, G. M. Kim

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

*\*Materials and Corrosion Research Laboratory, KEPRI, Taejeon, 305-380, Korea*

*\*\*Department of Materials Engineering, KAIST, Taejeon, 305-701, Korea*

In order to preserve surface stability and mechanical properties of the substrate materials, coatings are applied to the alloy surfaces for the high temperature applications. Even with the application of coating, the substrate materials must also have its own resistance to the high temperature oxidation because the substrate may be catastrophically degraded when coatings are failed. In this research, Ni-base superalloys, IN 713C and Hastelloy X for the substrate materials of coatings, were examined by the isothermal and cyclic oxidation experiments. In the isothermal oxidation experiments, the dominant protective oxide scale of Hastelloy X was  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  and that of IN 713C was the Al-rich oxide scale. Both alloys formed protective oxide scales, and showed good isothermal oxidation resistance but IN 713C showed better oxidation resistance than Hastelloy X owing to the formation of Al-rich oxide scales. Also for cyclic oxidation experiments, due to the favorable adhesion between the substrate and oxide scales, IN 713C having thin Al-rich oxide scales showed better oxidation resistance than Hastelloy X throughout the temperature ranges tested. Comparing these two alloys IN 713C had better oxidation resistance but both alloys showed good oxidation resistance up to 1000°C.

#### 1. 서 론

초내열 합금은 고온에서 사용하기 때문에 원자의 이동이 용이하여 creep, 열피로 등에 의한 파괴가 쉽게 일어나고 사용되는 분위기에 의해 재료의 표면에서 직접 반응을 일으켜 안정성을 해치고 기지금속으로부터 산화 및 부식에 좋은 영향을 미치는 기지금속 성분을 고갈시켜 합금 본래의 특성을 해치는 문제점이 있다.<sup>1,2)</sup> 산화

및 부식에 대한 저항성을 향상시키기 위해 모재 표면에 적당한 코팅이 적용되고 있으나 코팅이 사용된다 하더라도 기지금속이 어느 정도의 내산화성 및 내식성을 가지고 있지 않다면 코팅이 파괴되었을 때 기지합금 자체가 파괴되어 그 파괴효과는 엄청나게 클 것이다. 이러한 문제점을 해결하기 위해 기지표면에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  등의 비교적 열역학적으로 안정한 산화피막을 형성하는 원소를 상당량 포함하여 사용하고 있다.<sup>3,4)</sup>

Table 1. Chemical compositions of specimens (wt%)

	Ni	Cr	Al	Fe	Mo	Mn	Ti	W	C	Co	Si	Zr	Nb	B
Hastelloy X	47.0	22.0	-	18.5	9.0	0.5	-	0.6	0.1	1.5	0.5	-	-	-
Inconel 713C	73.9	14.2	5.1	-	3.2	-	9.7	-	0.18	-	-	0.09	3.0	0.014

하지만 보호산화막이라도 성장속도가 크다면 기지금속으로부터의 보호작용을 하는 성분을 많이 소모시켜 고온재료의 특성을 해치기 때문에 성장속도가 느린 얇은 산화피막을 표면에 연속적으로 균일하게 형성시키는 것이 중요하며 일단 형성된 보호피막을 장시간 좋은 접착력을 유지하도록 하는 것이 필요하다. 보호피막의 수명은 산화피막의 두께, 결합의 유무, 사용분위기, 초합금의 화학조성 및 사용되는 온도<sup>5,6)</sup>에 따라 달라지므로 보호피막이 어떠한 형태로 형성되며, 열화되어 가는지를 규명하는 것은 고온에서 사용되는 재료의 표면안정성을 위해 필수적이다.

일반적으로 Hastelloy X와 IN 713C 같은 Ni기 초합금은 FCC 조밀구조에  $\gamma'$  같은 금속간화합물을 석출시켜 고온에서도 높은 강도를 유지하며 동시에 Creep 저항성과 내부식성 및 내산화성이 우수한 소재이다.<sup>1)</sup> 이러한 재료들은 사용중 고온에서 장시간 노출이나 반복적인 열적외력을 겪음으로 인해 미세조직이 변하게 되는데 이러한 미세조직들은 합금의 고온에서의 기계적 특성에 영향을 미치게 되며 재료의 내구한도를 결정하는 중요한 인자로 작용한다. Hastelloy X는 Ni-Cr-Fe-Mo기 합금으로 Ni을 기지로 하여 Cr, Mo, W 등의 첨가물에 의해 용체화 처리로 강화된 단일 오스테나이트 결정구조를 갖는 합금으로 가스터빈, 히터, 버너와 터빈 section 등의 구조물에 사용되며 IN 713C는 Ni-Cr-Al-Mo기 합금으로 Ni기 초합금의 특성 중에서도 약 1100°C에서의 Creep 특성을 지니고, 열충격에 강한 특성을 지니는 합금이다. 고온에서 좋은 특성을 보이는 이 두 합금의 고온산화거동 즉, 등온산화실험과 주기산화실험을 통하여 고온에서 금속기지를 보호하는 보호피막의 형성과 열화과정을 관찰함으로써 국산 초합금의 고온 안

정성 및 내산화성 향상을 위한 기초자료를 마련하고 발전용 가스터빈 연소실내벽에 사용되는 Finned segment의 모재선택의 기초자료를 마련하고자 한다.<sup>7)</sup>

## 2. 실험방법

본 연구에서 사용된 시편의 습식분석 결과가 Table 1에 나타나 있다. 시편은 표면상태에 의하여 다이아몬드 cutter를 이용하여 10×7×1mm의 크기로 절단한 후 등은 및 주기산화실험을 위하여 1mm의 구멍을 뚫어 SiC연마지로 600 grit까지 연마하였다. 시편은 아세톤 용액에 넣어 초음파 세척기를 이용하여 불순물을 제거하였고 반응전 시편의 정확한 표면적을 계산하였으며 무게는 0.1mg단위까지 측정하였다.

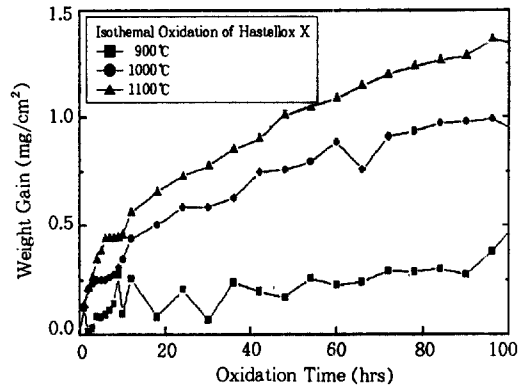
시편의 산화거동을 관찰하기 위하여 일정온도에서 산화반응에 따른 시편의 무게변화를 단위면적당의 무게변화로 산출하여 시간에 따른 반응속도를 구하고 산화거동을 알아보았다. 등온산화실험은 900~1100°C에서 100시간씩 수행하였으며 무게변화는 1시간 단위로 측정하였으며 실험중의 온도변화는 ±3°C로 유지하였다. 무게측정은 시편이 노에 들어가는 순간부터 시작되었으며 시간에 따른 무게변화는 TGA에 연결된 interface 또는 plotter에 의해 기록되었다. 시편의 열충격을 방지하기 위해 미리 실험온도로 유지한 노를 느린 속도로 시편이 고정된 위치로 상승시켰으며 실험이 끝난 후에는 시편에 생성된 스케일의 박리를 방지하기 위해 노냉을 시켜 정확한 반응속도 및 산화거동을 관찰하였다. 재료는 고온과 냉각부의 주기적인 열적외력을 겪으며 고온부에서 생성된 산화피막이 실온으로 냉각됨에 따라 산화피막과 모재와의 열팽창계수

차이로 인한 열적응력과 성장응력의 집중에 의한 산화피막의 박리 및 균열이 발생하게 되는데 주기산화실험을 통하여 산화피막과 모재와의 접착력과 파괴경향을 분석하여 재료의 내산화성을 평가하였고 실험은 등온산화실험과 같은 온도범위에서 이루어 졌다. 실험주기는 고온부에서 45분, 냉각부에서 15분을 한주기로 하여 모터를 이용하여 일정시간 동안 반복되었으며 무게는 시편이 냉각부에 위치하는 동안 24시간 단위로 0.1mg 단위까지 측정되어 단위면적당 무게변화로 구하였다. 반응부의 온도변화는  $\pm 1^\circ\text{C}$ 로 유지하였으며 실험은 단위면적당 무게변화가 실험전의 무게에 비해 급격히 떨어지는 시간까지 수행하였고 시편의 분석은 산화물 형태 및 보호피막의 상태를 알아보기 위해 SEM을 이용하였고 위치별로 산화물의 정량분석을 위해 EDS를 사용하였다.

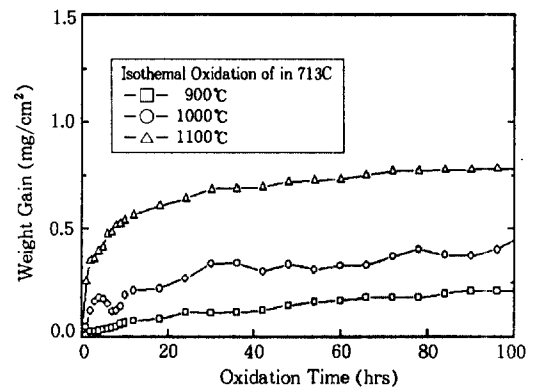
### 3. 실험결과 및 고찰

#### 3.1 등온산화거동

등온산화실험은  $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 에서 100시간씩 수행되었으며 산화반응에 의한 시편의 무게변화를 시간의 함수로 나타낸 결과가 Fig. 1에 나타나 있다. 전반적으로 포물선적인 산화거동을 나타내고 온도가 증가함에 따라 산화속도가 증가하였으며, 100시간 산화후 무게증가량은 Hastelloy X (a)의 경우  $900^\circ\text{C}$ 에서  $0.47\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 초기의 무게를 거의 유지하고 있었고,  $1000^\circ\text{C}$  경우도  $0.9\text{mg}/\text{cm}^2$ , 그러나  $1100^\circ\text{C}$  경우  $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 약간 높은 무게증가를 나타냈다. 부분적으로 보이는 시간에 따른 무게의 증감은 산화막이 형성됨에 따라 모재와 스케일 사이에 생성되는 압축응력을 완화하기 위해 스케일의 뒤틀림이나 박리가 일어난 뒤 보호막을 형성하는 원소의 빠른 외부 확산으로 산화막의 재생성에 의한 것으로 보인다. IN 713C(b)의 경우  $900^\circ\text{C}$ 가  $0.21\text{mg}/\text{cm}^2$ ,  $1000^\circ\text{C}$ 는  $0.45\text{mg}/\text{cm}^2$  그리고  $1100^\circ\text{C}$ 에는  $0.78$



(a)



(b)

Fig. 1. Isothermal oxidation results of (a) Hastelloy X and (b) IN 713C at  $900^\circ\text{C}$ ,  $1000^\circ\text{C}$  and  $1100^\circ\text{C}$  in air.

$\text{mg}/\text{cm}^2$ 로 모든 온도범위에서 Hastelloy X의 경우에 비해 작은 산화속도를 나타냈다. 초기의 무게증가 후 시간이 지남에 따라 완만한 무게변화를 보이는 것은 보호피막이 표면을 완전히 덮게 되면 형성된 스케일을 통한 양이온의 flux가 감소하기 때문으로 생각된다.

Fig. 2는 100시간 동안 등온산화시킨 시편의 표면을 SEM으로 분석한 사진이다. Hastelloy X의 경우(a,b,c) 표면에 생성된 산화물은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 가 주류를 이루었고, IN 713C의 경우(d,e,f)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  그리고 Ni, Cr 산화물이었다. Hastelloy X를  $900^\circ\text{C}$ 에서 산화시킨 경우(a) 산화물의 성장이

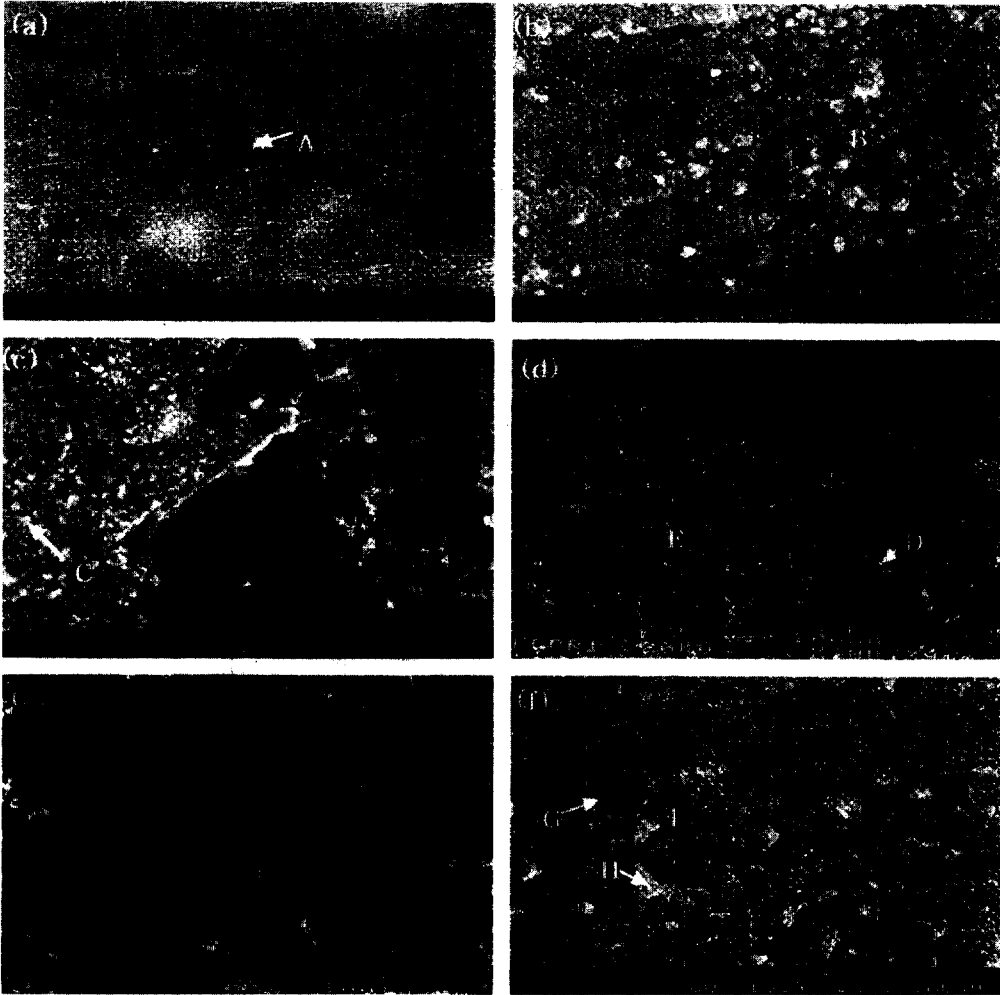


Fig. 2. Surface morphologies after isothermal oxidation of Hastelloy X at (a) 900 °C (b) 1000 °C (c) 1100 °C, and of IN 713C at (d) 900 °C (e) 1000 °C (f) 1100 °C for 100 hours.

많지 않았으며 국부적으로(A)  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 의 입자가 작게 성장한 모습을 보였다. 1000 °C 경우(b)에는 더 성장한  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  입자들이 응집하여 용기형(B)의 돌출물을 이루었으며 1100 °C에서(c)는 바깥쪽으로 크게 성장한 다각형 형태(C)의 모습을 보였다. 이는 Cr 양이온의 외부로의 확산과 산소 음이온의 내부로의 이동에 의한 선택산화에 의해 연속적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화물이 형성되고 온도가 증가함에 따라 입자의 성장이 이루어져 무게증가가(Fig. 1 (a)) 일어난 것으로 생각된

다. IN 713C는 전 온도 구간에서 Hastelloy X에 비해 산화물의 성장이 적었고 900 °C의 경우(d) 표면에 생성된 산화물은 주로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 였고 돌출된 산화물(D)이 보이는데 Nb, Cr, Ti 산화물을 포함하였다. Nb의 산화는 스케일을 통한 산소의 내부확산에 의해 일어나며 초기에는 보호층이 형성되지만 스케일이 성장함에 따라 금속/스케일 계면에서의 산화물 형성으로 스케일 균열이 일어나고 선형적산화(linear rate oxidation)에 의해 급격하게 산화가 일어나 스케일을 파괴시

킨다.<sup>8)</sup> 따라서 Nb는 고온에서 보호코팅없이 사용할 수 없으나  $Al_2O_3$ 와  $Cr_2O_3$  보호코팅이 있는 합금내에서 소량 존재할때 고온강도와 고온내산화성을 증가시키는 역할을 하는 것으로 알려져 있는데 900℃에서 소량이지만 표면에서 관찰되었다. Ti는 합금내에서 고온강도는 증가시키나 고온내산화성은 감소시키는 역할을 한다.<sup>9)</sup> 용기형 산화물의 바탕을 이루는 부분(E)은 주로  $Al_2O_3$ 였고 Ni와 Cr 산화물을 포함하였다. 1000℃(e)로 온도가 증가함에 따라 용기형 산화물 바로 밑(F)에 부분적인 Ni와 Cr 산화물의 성장이 일어났으며 바탕을 이루는 산화물은 Al, Ni, Cr, Ti 산화물이었다. 1100℃(f)로 온도가 증가함에 따라 NiO가 성장하여 바탕(G)을 이루고 그 위에 판상형의  $Cr_2O_3$ 와 NiO(H),  $Al_2O_3$ 와 NiO(I) 복합산화물이 형성되었다.

Fig. 3은 각 온도에서 100시간 등온산화시킨 시편의 단면사진이다. Hastelloy X의 경우(a,b,c) 표면분석결과와 마찬가지로 형성된 산화막의 주성분은  $Cr_2O_3$ 였고 온도가 증가함에 따라 형성된 산화막의 두께가 증가하였으며, 특히 1100℃의 경우(c) 5μm 이상의 두꺼운 산화막이 생성되었다. 생성된 산화막이 균일하지 못한 것은 산화막이 두꺼워짐에 따라 발생한 압축응력에 기인한  $Cr_2O_3$ 층의 뒤물림으로 인한 것으로 생각된다. 상대적으로 온도가 낮은 900℃(a)의 경우 산화막이 아주 얇고, 표면에 형성된 산화막 주성분은(A)  $Cr_2O_3$ 와 NiO로 그 양이 대등하였으나 온도가 증가함에 따라 FeO와 NiO의 양이 감소하는 반면  $Cr_2O_3$ 의 양이 뚜렷하게 증가하였다. 1000℃(b) 경우 모재와 스케일 사이에 형성된 계면(B)의 주성분은  $Cr_2O_3$ 였고 산화물/합금 계면에서 Ni, Fe, Cr의 산화물을 포함하였다. 계면 바로 밑에 부분적으로 나타난 hole 부분(C)의 주성분은 NiO로 grain boundary를 따라 Cr의 외부확산<sup>10)</sup>에 의해 형성된 Cr 고갈층에 생성된 NiO로 사료된다. 1100℃(c)의 경우 산화층 바로 밑에 Si 산화물과 Mo 산화물이 관찰되었

다.  $SiO_2$ 는 매우 느린 산화속도로 형성되며 합금내에서 고온산화에 대한 저항을 증가시키는 것으로 알려져있다. 전 온도 구간에서 내부산화 구역이 발생했고 온도가 증가하면서 그 깊이가 더했으며 내부산화물은(D) Ni, Cr, Fe, Si, W, Mn, Co, Mo 등의 산화물을 포함하였다. IN 713C의 경우(d,e,f)는 전반적으로 Hastelloy X에 비해 얇은 산화막이 형성되었는데 이는 Fig. 1의 결과와 일치하며 주로  $Al_2O_3$ 였고 Cr, Ni, 약간의 Zr의 산화물을 포함하였다. 900℃ 경우(d) 띠 모양의 들출부(E)는 Nb와 Ti의 고용체였고 hole(F)부분은 원소의 외부확산에 의한 내부결합이 형성된 것으로 사료된다. 1000℃의 경우(e) 900℃에 비해 외부산화층(G)에  $Al_2O_3$ 의 양이 증가하였고 그 바로 밑(H)에는  $Cr_2O_3$ 가 주류를 이루고 Nb, Ni의 산화물을 포함하였다. 낮은 Al함량(5.1%)만으로도 보호적인  $Al_2O_3$ 층이 형성되었는데 이것은  $Cr_2O_3$ 의 서브스케일 형성으로 인한 것으로 Cr은 합금내에서 산소에 대한 제2 흡수체로 작용하여 내부산화를 효과적으로 억제하여 표면쪽으로 확산한 Al이 산소와 반응하여  $Al_2O_3$ 를 형성하도록 한다.<sup>11)</sup> 스케일과 모재사이의 틈은(I) 주성분이  $Al_2O_3$ , NiO 그리고 소량의 Cr, Nb, Zr의 산화물이었다고 패인곳(J)은 900℃의 들출부(E)와 같이 Nb와 Ti의 산화물로 Nb와 Ti 등의 원소들의 외부확산에 의해 형성된 것으로 보인다. Zr은 미세한  $ZrO_2$ 의 형성으로 Al의 바깥쪽에서의 확산을 줄이는 역할과 접착력을 향상시켜서 산화속도가 낮아진 것으로 생각된다.<sup>11)</sup> 1100℃(f) 경우 약간 두껍고 평활한  $Al_2O_3$ 와 NiO 산화막이 형성되었고 밑으로 깊게(K)  $Al_2O_3$ 와 Nb 산화물 그리고 그 외에 Ti, Zr 산화물이 존재하였다.  $Al_2O_3$ 형성 특유의 낮은 산화속도와 스케일내의 복잡한 이동과정으로 산화거동에 복잡성을 띄고 있으나 결과적으로  $Al_2O_3$ 의 연속적인 스케일이 속도조절을 하며 안정상태에 접어들어 일정한 속도상수를 갖는 포물선적인 거동을 보였으며(Fig. 1) IN 713C의

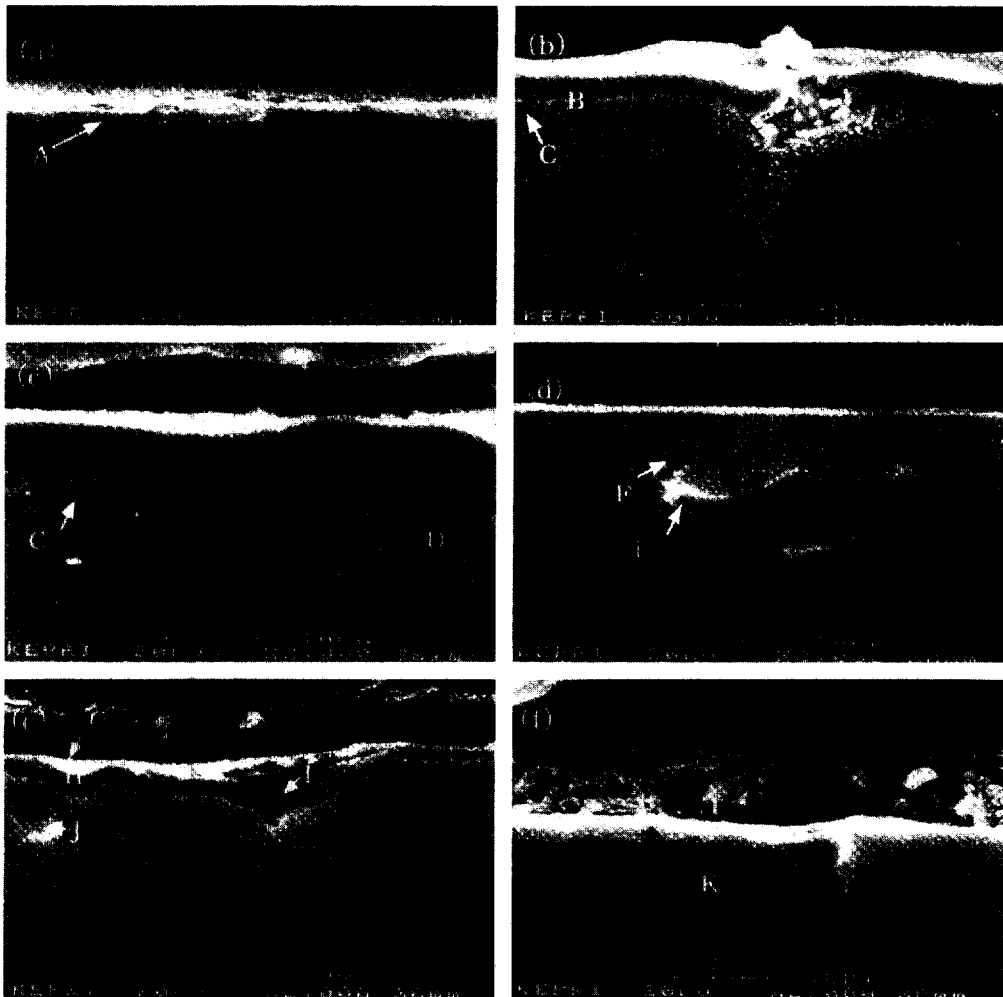


Fig. 3. Transverse section morphologies after isothermal oxidation of Hastelloy X at (a) 900°C (b) 1000°C (c) 1100°C, and of IN 713C at (d) 900°C (e) 1000°C (f) 1100°C for 100 hours.

낮은 산화속도는  $Al_2O_3$  산화층의 형성으로 인한 것으로 생각된다.

### 3.2 주기산화거동

주기산화실험 결과를 Fig. 4에 나타내었다. Hastelloy X의 경우(a) 900°C, 1000°C에서 형성된 산화피막은 박리가 거의 없이 매우 안정적이었다. 900°C의 경우 100시간 부근에서  $0.25mg/cm^2$ 의 무게증가후 서서히 감소하여 1018시간이 지나도록 변화가 없었고 1000°C의 경우도 100

시간까지  $5mg/cm^2$ 의 증가후 서서히 감소하여 1000시간이 지난 후  $-3mg/cm^2$ 로 거의 변화가 없었다. 반면 1100°C 경우 초기 50시간까지의 급격한 무게증가가 일어나고 시편위에 생성된 산화층이 실험초기부터 파괴되어 200시간 지난 후 급격한 무게감소가 일어나 482시간이 지난 후  $-50mg/cm^2$ 까지 떨어졌다. IN 713C의 경우 (b) Hastelloy X에 비해 모든 온도구간에서 양호한 주기산화에 대한 저항성을 나타냈다. 900°C의 경우 초기 50시간까지 산화막 형성으로 약

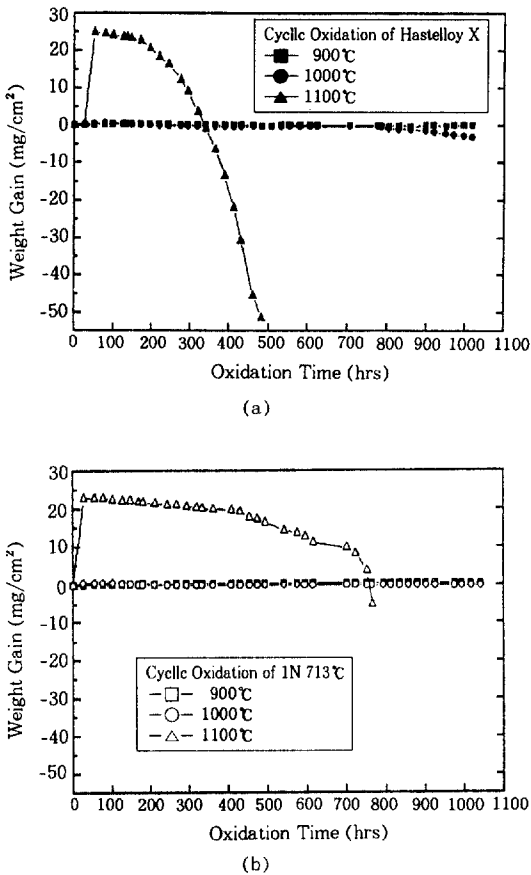


Fig. 4. Cyclic oxidation results of (a) Hastelloy X and (b) IN 713C at 900°C, 1000°C and 1100°C in air.

간의 무게증가(0.47mg/cm<sup>2</sup>) 후 1041시간이 지난 후에도 그 무게를 그대로 유지하였고 1000°C의 경우도 40시간까지 0.7mg/cm<sup>2</sup>의 무게가 증가하였으나 1040시간이 지난후 무게감소는 -0.01mg/cm<sup>2</sup>에 불과했다. 1100°C 경우 30시간까지 23mg/cm<sup>2</sup>의 급격한 무게증가 후 서서히 감소하여 791시간이 지난 후 무게감소는 -5mg/cm<sup>2</sup>였으나 Hastelloy X에 비해 양호한 주기산화에 대한 저항을 나타냈다. Fig. 5의 (a), (b), (c)는 Hastelloy X의 각 온도에서 주기산화실험 후의 표면사진이다. 등온산화에 비해 산화물입자가 커졌으며 온도와 시간이 증가함에 따라 표면에 생성된 산화물입자의 성장이 일어났고 이로 인한

초기무게의 급격한 증가가 발생한 것으로 보인다 (Fig. 4). 주기산화실험 결과도 표면에 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화물이 형성되었으며 그 밑에 Ni와 Fe, Mn 그리고 Co 산화물을 포함하였다. 900°C(a)에서 1018시간 산화시킨 경우 표면에 많은 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 함량을 나타내었고 온도가 증가함에 따라 그 양이 감소하였는데 이는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 저온에서 산화물의 박리가 거의 없이 보호적인 산화막으로 작용하여 안정한 산화거동을 나타내고 있는 반면 온도가 증가함에 따라 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층의 박리가 발생한 것으로 보인다. 482시간 산화시킨 1100°C(c)에서는 육안으로 보이는 심한 박리가 발생하였는데 박리된 부분의 주류(A)가 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>이고 박리되고 남은 substrate부분이 주로 Ni, Fe 산화물(B)임으로 보아 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 보호막의 작용을 하다가 심한 열적이력을 겪음으로 박리가 발생한 것으로 보인다. Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 스케일에 의한 보호는 영구적이지 못한데 보호스케일을 형성하는 Cr의 선택산화 Cr 스케일아래의 합금을 임계치이하의 Cr 농도에 이르게 한다. 스케일이 파열이나 물리적 손상을 일으켜 저 Cr함금층이 노출되면 합금층의 산화속도가 빠른 원소와 산소가 직접 반응하는 단계가 되기 때문이다. 온도가 증가함에 따라 합금내에서 Mn산화물의 양이 증가하였다.

Fig. 5의 (d), (e), (f)는 IN 713C의 각 온도에서 주기산화 후의 표면사진이며 등온산화의 경우보다 성장한 입자가 관찰되었다. 1041시간 산화시킨 900°C(d)에서 용기형으로 돌출한 입자(C)는 주로 Ni와 Cr 산화물 그리고 소량의 Al, Ti, Nb 산화물이었고 돌출부 밑부분(D)은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 주류를 이루고 있었으며 기저부분(E)은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni, Cr 산화물이었다. 1040시간 산화시킨 1000°C(e)경우 900°C에 비해 입자가 성장하였으며 (C)입자가 성장한 것으로 보이는 하얗게 성장한 입자(F)는 (C)입자에 비해 NiO가 감소하고 Cr, Ti, Nb, Al 산화물의 양이 증가하였다. 하얀 돌출부의 밑바탕(G)은 주로 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>와 Ni, Cr 산화물이었다. 791시간 산화시킨 1100°C(f) 경우

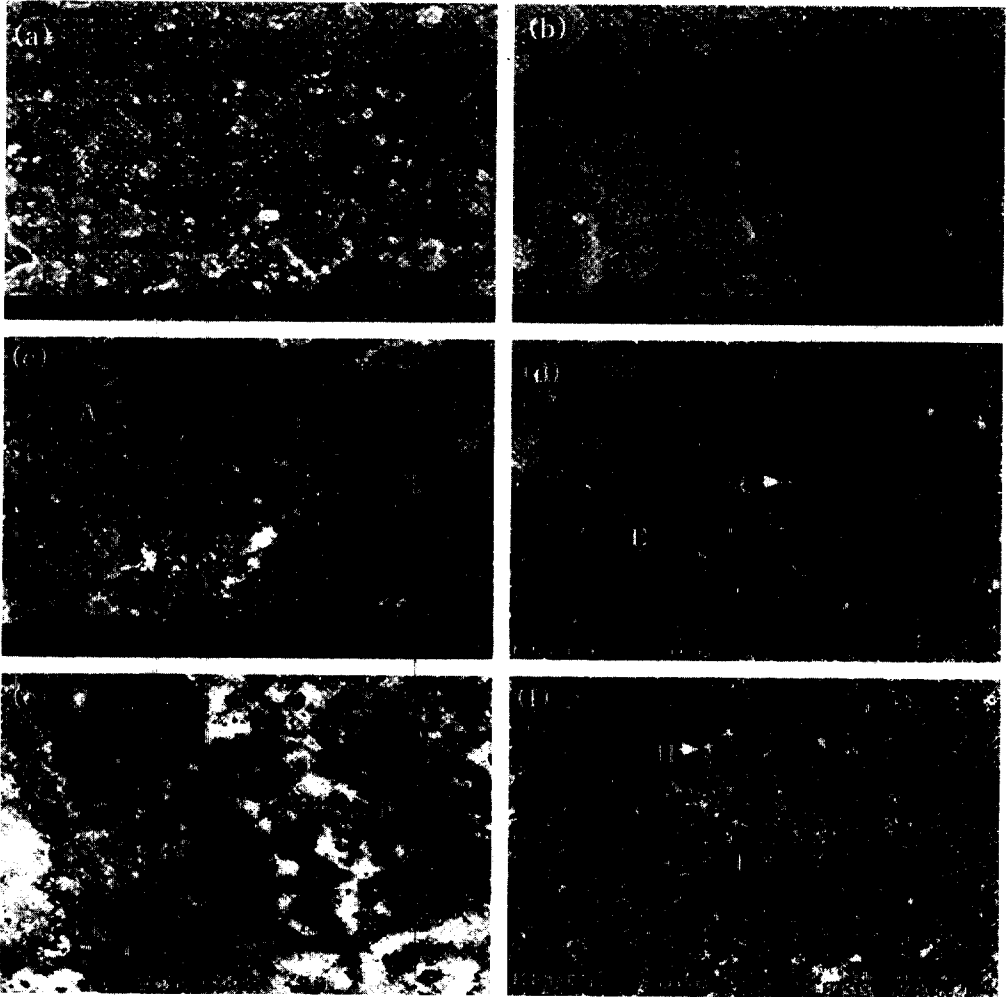


Fig. 5. Surface morphologies after cyclic oxidation of Hastelloy X at (a) 900 °C for 1018 hours (b) 1000 °C for 1000 hours (c) 1100 °C for 482 hours, and of IN 713C at (d) 900 °C for 1042 hours (e) 1000 °C for 1040 hours (f) 1100 °C for 791 hours.

조밀하게 성장한 입자를 보이고 있으며 돌출부(H)의 주성분은  $Al_2O_3$ 와 Ni, Cr 그리고 소량의 Ti와 Nb 산화물이었으며 기저부분(I) 역시  $Al_2O_3$ 와 Ni 와 Cr 산화물을 포함하였다.

Fig. 6은 각 시편의 주기산화 후의 단면사진이다. Hastelloy X의 경우(a, b, c) 온도가 증가함에 따라 산화막의 두께가 증가하였으며 열응력을 겪음으로 인해 주기적인 스케일의 박리 및 재생성으로 인한 불균일한 스케일이 관찰되었

다. 표면분석결과와 마찬가지로 외부산화층(A)에는  $Cr_2O_3$ 의 양이 절대적으로 많았으며 그 밑에 소량의 Ni와 Fe, Mn 그리고 Si 산화물이 발견되었다. 이는 모재가 주로  $Cr_2O_3$  산화막에 의해 보호되고 있음을 나타낸다. 온도가 증가함에 따라 외부산화층 바로 밑(B)에  $Cr_2O_3$ 의 양이 집중적으로 증가하였고 스케일과 계면사이(C)에는  $SiO_2$ 가 많았는데 온도가 증가함에 따라 양이 증가하였다. 이는 온도가 증가함에 따라 외부의



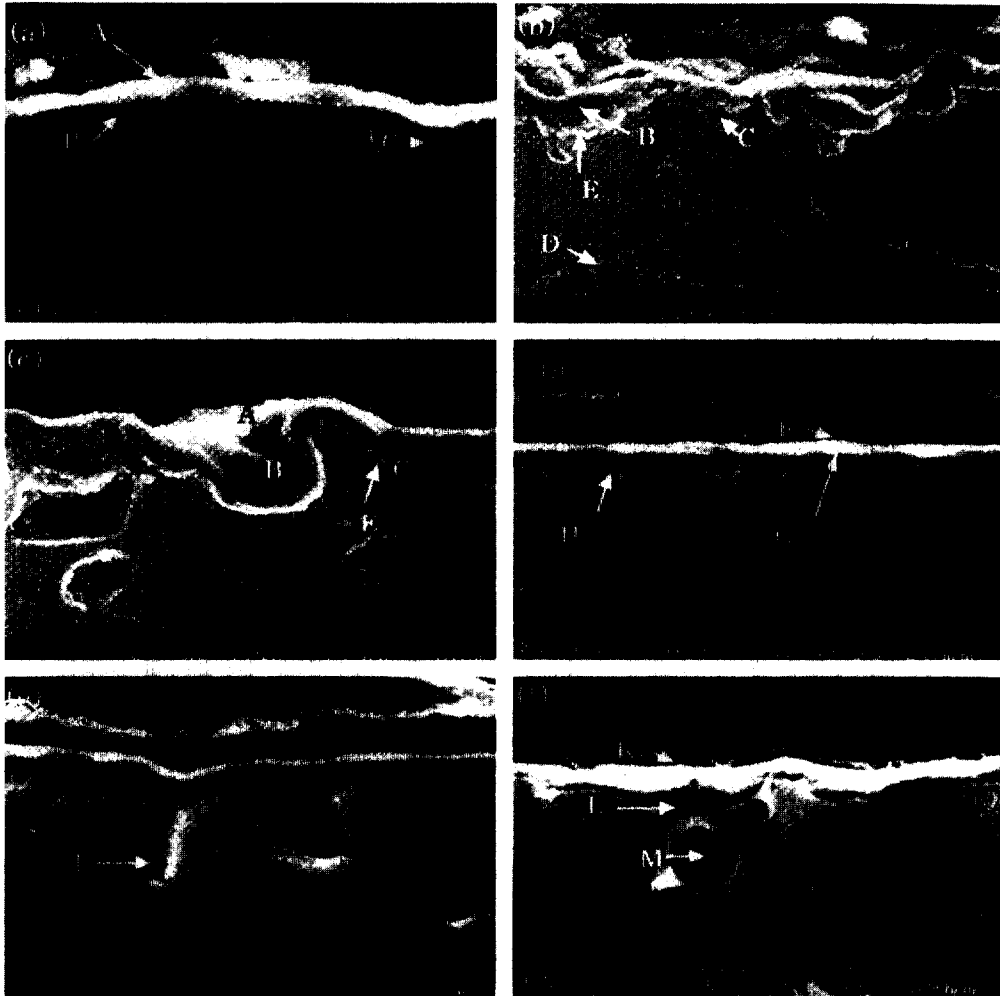


Fig. 6. Transverse section morphologies after cyclic oxidation of Hastelloy X at (a) 900°C for 1018 hours (b) 1000°C for 1000 hours (c) 1100°C for 482 hours, and of IN 713C at (d) 900°C for 1042 hours (e) 1000°C for 1040 hours (f) 1100°C for 791 hours.

$\text{Cr}_2\text{O}_3$ 층의 파괴로 인해  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{SiO}_2$ 가 스케일 아래의 모재위에 형성된 것으로 보인다. 전 온도 구간에 걸쳐 내부산화가 일어난 것을 보이며 1100°C(c)에서 내부산화가 더 깊숙이 일어났다. 1000°C(b) 경우 내부에 페인곳(D)이 보이는데 대부분이 Mo 산화물로 고온강도는 증가시키나 내산화성을 감소시키는 특성을 갖는 것으로 알려져 있다.<sup>12)</sup> 또한 산화층/합금계면에 관찰되는 다공질층(E)은 바깥쪽으로 이동하는 양이온에

의해 성장하는 조밀한 바깥층과 산소의 내부로의 이동에 의해 성장하는 다공질층을 형성하는 NiO 산화물의 특성으로 인한 것으로 사료된다.<sup>13-15)</sup>

IN 713C(d, e, f)의 경우 Hastelloy X에 비해 얇게 형성된 산화막이 관찰되며 외부산화층은 주로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 였고 Ni와 Cr 산화물이 검출되었다. 900°C(e)의 경우 가장 평활한 산화층이 형성되었고 외부산화층(F)에 가장 많은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 를 함유함으로써 주기산화실험 결과(Fig. 4 (b))와 일

치하는 가장 안정적인 모습을 보였다. 외부산화층의 바로 밑부분(G)은  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ 와  $\text{NiO}$ 가 주류를 이루고 그 외에 Al, Nb, Ti, Zr 산화물 등이 존재하였으며 틈부분(H)은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 주류를 이루고 Ni, Cr, Nb, Zr 산화물이 존재하였다.  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 는 고온에서 안정한 보호피막을 형성하지만 스케일내부에서의 새로운  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 의 형성으로 스케일 형상이 용기형으로 되어 모재와의 접착력이 약한데<sup>16,17)</sup> 산화촉진 원소인 Zr이 소량첨가되어 핵생성과 Cr이나 Al의 선택산화를 촉진시키고 성장이 늦은 연속적인 보호층을 발달시키고 서브스케일로 침투되는 쉼기모양의 내부산화물을 형성시켜 스케일과 합금사이의 부착성을 기계적으로 증진시킨 것으로 보인다. 실제 NiCrAl 합금에 0.3wt% Zr을 첨가하였을때 내부 void 쪽으로 향하는 산화물이 발달하여 확산경로를 제거하여 보호피막의 성장을 늦추는 것으로 알려져 있다.<sup>11)</sup> 1000℃(e)경우 외부산화층의 주성분은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 Ni, Cr 산화물이었고 그 외에 Nb, Zr 산화물이 존재하였다. 900℃에 비해 깊게 내부산화된 부분(I)은 900℃와 마찬가지로 주로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 였고 더 안쪽부분(J)은  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 더불어 Ti와 Nb 산화물이 존재하였다. 1100℃(f)의 경우 외부산화층(K)의 주성분이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와  $\text{NiO}$ 로 그 양이 대등하게 존재하고 있었으며 다른 온도구간에 비해 두껍고 불균일한 산화층이 형성되었다. 온도가 증가함에 따라 외부산화층에서  $\text{NiO}$ 의 양이 증가하는 것은  $\text{Al}_2\text{O}_3$  산화층이 박리된 부분에서 빠른 산화속도로 Ni가 외부로 확산함에 따른 repassivation 현상으로 보인다. 외부산화층내에서도 밑부분(L)에 존재하는 산화물은 Al, Ni, Cr, Nb, Ti, Zr 산화물이었으며 계면 밑에 존재하는 큰 hole(M)은 1000℃의 J부분과 같이  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 대부분이었고 다량의 Nb와 Ti 산화물이 존재했다.  $\text{ZrO}_2$  산화물의 양은 모든 온도범위의 시편내에서 외부산화층쪽으로 갈수록 그리고 온도가 증가할수록 양이 증가하였다.

## 4. 결 론

본 연구에서 행한 Hastelloy X와 IN 713C의 고온산화거동에 대한 결론은 다음과 같다.

1. 등온산화 후 Hastelloy X의 경우 1100℃에서 높은 산화속도를 보인 반면 IN 713C는 모든 온도범위에서 Hastelloy X에 비해 낮은 산화속도를 나타냈다. 이것은 IN 713C에 형성된 Al 복합산화물때문으로 생각된다.

2. Hastelloy X의 경우 표면에 안정적인  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  산화막이 형성되어 온도가 증가함에 따라 용기형 입자의 응집 및 다각형형태로 성장하였으며 소량이지만  $\text{SiO}_2$ 가 관찰되었고 IN 713C의 경우 표면에 주로  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 와 약간의 Ni, Cr 산화물이 형성되었으며 900℃에서는 산화층의 두께가 비슷하였으나 1000℃ 이상에서는 IN 713C의 경우가 상대적으로 얇게 형성되었다. 또한 IN 713C 경우 Zr로 인한 스케일/모재 계면에서 void 형성의 감소와 합금쪽으로 깊게 생성된 Al-rich 서브스케일 산화물이 보이는데 이것이 산화층과 모재와의 계면부착성을 향상시키는 것으로 보인다.

3. 주기산화실험 결과 IN 713C가 Hastelloy X에 비해 우수한 특성을 나타내었다. Hastelloy X의 경우 1000℃이하에서 보호피막이 비교적 안정적인 보호거동을 보인 반면 1100℃에서 482시간이 지난 후 보호피막의 파괴가 일어났으며 IN 713C의 경우 1100℃에서도 791시간이 지나도록 보호피막의 파괴가 거의 없이 양호한 주기산화에 대한 저항성을 나타내었다.

4. 두 시편 모두 온도가 증가함에 따라 내부산화구역이 증가하였으나 Hastelloy X가 더 많은 내부산화구역을 보였고 전 온도구간에 걸쳐 성장한 입자의 크기는 Hastelloy X의 경우가 더 컸으며 보호피막의 주기적인 박리 및 재생성에 의해 IN 713C에 비해 불균일한 산화막이 관찰되었다.

## 후 기

본 연구는 한국전력연구원의 지원으로 이루어진 것으로 이에 감사 드립니다.

## 참 고 문 헌

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel : Superalloys II, John Wiley & Sons, New York, 3, 375 (1987).
2. K. P. Lillerud and P. Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, 22 (1988).
3. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metal, Edward Arnold, London, 83 (1983).
4. D. Caplan and G. I. Sproule : Oxid. Met., 5, 9 (1975).
5. G. H. Meier, N. Birks, F. S. Pettit and C. S. Giggins : "Thermodynamic Analysis of the High Temperature Corrosion of Alloys in Gases Containing More than One Reactants", Proceeding of NACE Conference on High Temperature Corrosion, R. A. Rapp, ed., San Diego (1981).
6. F. S. Pettit, G. W. Goward and J. A. Gobel : Corr. Sci., 9, 903 (1969).
7. E. K. Shin and G. M. Kim : "A Study on the High Temperature Oxidation of Zirconia Plasma Coatings on Hastelloy X for the Development of Heat Resistance Finned Segment", submitted to J. Korean Institute of Surface Engineering, (1997).
8. H. J. Engell : Acta Met., 6, 439 (1968).
9. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London, 87-89 (1983).
10. S. Mrowec and T. Werber : "Gas Corrosion of Metals", U. S. Dept. of Commerce, Nat. Tech. Inf. Service, Springfield, VA 22161, 383 (1978).
11. J. L. Smialek and R. Gibala : Metal. Tran., 14A, 2143 (1983).
12. E. A. Gulbransen and W. S. Wysong : TAIME, 175, 628 (1948).
13. N. Birks and H. Rickert : J. Inst. Metals, 91, 308 (1962).
14. B. Ilschner and H. Pfeiffer : Naturwissenschaft, 40, 603 (1953).
15. L. Czernski and F. Franik : Arch. Gorn. Hutn., 3, 43 (1955).
16. J. Jedlinski and G. Borchardt : Oxid. Met., 36, 317 (1991).
17. W. J. Quadackers, J. Jedlinski, K. Schmidt, M. Krasovec, G. Borchardt and H. Nickel : Applied Surface Science, 47, 261 (1991).