

고온 산화에 미치는 반응성 원소의 영향에 대한 고찰

이 창규 · 김 홍표 · 김 성 호 · 장 진 성 · 국 일 현

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

A Discussion on the Reactive Element Effect(REE) on High Temperature Oxidation

C. K. Rhee, H. P. Kim, S. H. Kim, J. Jang, and I. H. Kuk

Nuclear Materials Development Team, Korea Atomic Energy Research Institute,

P.O. Box 105, Yusong, Taejeon, Korea, 305-600

Many mechanisms explaining the beneficial effects of reactive elements have been proposed in the literature, but their role in many alloys has not yet been thoroughly evaluated. The effect of reactive elements on the high temperature oxidation properties of MCrAl alloys, where M is Ni, Fe or Co, are reviewed critically. The focus of the study was to evaluate the possible models which can explain the beneficial effect of these elements on high temperature oxidation behavior; in particular, the change of the oxide growth rate and the adherence of the protective scale. The oxide scale adherence mechanisms discussed include: the oxide pegging, the vacancy sink, the sulfur getter, the lateral growth, the mobile interface and the columnar to equiaxed transition models. The oxide growth mechanisms discussed include: the transport, the oxide particle refinement, the formation of blocking layer, the short-circuit diffusion, the doping effect, the misfit dislocation and the grain boundary segregation models.

Keywords: high temperature oxidation, reactive element, protective scale, chromia, alumina.

1. 서 론

약 60년 전 진공용해법이 개발되기 전에 Ni-chrome(Ni-20%Cr)열선을 제조하면서 용탕의 탈산제로서 Ce를 용탕내에 미량 첨가하였는데 이 희토류원소가 내열합금의 수명을 크게 증가시킨다는 결과가 Pfeil에 의해 우연히 발견되어 영국 특허를 얻었다.¹⁾ 이 때 특허출원에는 Ce 이외에 Y과 Sc 첨가 그리고 희토류금속, 알카리 토금속 및 탄소를 함께 첨가하였을 때에도 같은

결과를 얻을 수 있다고 보고하였다. 그 후 Pfeil은 1945년 희토류금속 혹은 희토류 금속산화물을 표면에 도포하여도 합금화한 것과 같은 효과를 볼 수 있다는 결과로 다시 한번 특허를 얻었다.²⁾ 이때까지는 이 효과를 희토류 금속에 의한 영향으로 생각하여 희토류원소영향(rare earth effect, REE)이라고 불렀으며 합금원소량은 대략 0.01-0.5% 희토류금속, 0.001-0.05%Ca 그리고 0.25%까지의 탄소였다. 그 후 각 원소의 산화물 형성 자유에너지가 negative인 많은 다른

원소에서도 이 현상이 나타나는 것이 관찰된 후에, 반응성원소영향(reactive element effect, REE)이라 부르게 되었으며 현재 chromia를 형성하는 히터재료용 합금의 경우 미량의 한 두가지 반응성원소(reactive element)를 가지고 있다.³⁾

현재 상업화되어 있는 합금중에는 가스터빈 재료와 항공재료로 사용중인 HAYNES alloy 188 (Co-22Ni-22Cr-14W-0.04La)과 HAYNES alloy 214(Ni-16Cr-4.5Al-2.5Fe-Y) 그리고 INCONEL MA754(Ni-20Cr-0.5Ti-0.6Y₂O₃), MA758(Ni-30Cr-1Fe-0.6Y₂O₃), MA956(Fe-20Cr-4.5Al-0.5Ti-0.5Y₂O₃), NIMONIC86(Ni-25Cr-10Mo-0.03Ce), Fansteel Inc.사의 TDNiC(Ni-20Cr-2%ThO₂) 그리고 일본 Kawasaki steel사의 자동차부품 판재용 RIVER LITE 20-5USR(20Cr-5Al-La-Zr steel)등 그 수가 매우 많다.⁴⁻¹⁰⁾ 이들 원소는 모두 각 합금들의 고온 내산화 및 내황화성을 개선시키는 것으로 나타났다.^{11,12)} 현재까지 매우 많은 연구들이 진행되고, 상업적으로 일부 사용되어 왔지만, 일반적으로 받아들여지는 이들 원소의 영향을 설명할 이론은 아직 없다. 또한 반응성원소의 영향과 고온 산화 기구는 합금제조방법 즉, 합금 원소로 직접 첨가하는 방법,¹³⁾ 산화물의 분산형으로 첨가하는 방법,¹⁴⁻¹⁶⁾ 이온주입법(ion implantation)으로 첨가하는 방법¹⁷⁻²²⁾ 그리고 분산 산화물을 표면에 도포하는 방법²⁾등 이들 제조방법에 따라 다르게 나타나 같은 종류의 합금에서도 이 효과를 정확히 설명할 수 없었으며, 모합금의 종류(Fe기, Ni기 그리고 Co기합금등), 산화피막의 종류 및 첨가원소의 형태와 종류에 따라서도 그 영향과 고온 산화기구가 달라지게 되어 고온에서의 반응성원소의 영향을 한마디로 설명하기는 힘들다.

현재까지 나타난 연구결과들을 종합하여 보면 반응성원소에 의한 고온산화기구는 다음 두가지로 크게 구분할 수 있다. 첫째로는 미량 합금원소의 첨가로 산화층의 성장속도를 느리게 하여

전체적인 고온 산화를 늦춘다는 산화층 성장속도 억제기구이고 두번째는 미량합금의 첨가로 치밀하고 부착력이 강한 산화막을 형성시켜 고온 산화를 억제한다는 산화막 박리억제기구이다. 이 두 기구가 단독 혹은 같이 나타나게 되며 산화분위기, 지지원소, 첨가원소, 첨가방법등에 따라 다른 형태의 산화 기구를 보이게 된다.

본 논문에서는 현재까지 제안된 많은 기구들을 각 유형별로 소개하고 정리하여 종합적으로 고찰해 보고자 한다.

2. 본 론

현재까지 알려진 반응성원소에 의한 고온산화 저항성 향상은 Cr 혹은 Al을 함유하여 열역학적으로 안정하고 매우 치밀한 산화막을 금속표면에 형성할 수 있는 MCrAl합금(M=Fe, Ni, Co)에 한하여 그 효과가 나타나는데, 다음과 같이 크게 세 가지로 구분하여 생각할 수 있다. 첫째로는 합금종류에 따른 구분으로 표면에 형성되는 산화물의 종류에 따라 chromia 형성합금과 alumina 형성합금으로 구분하여 나눌 수 있고, 이중 chromia 형성합금은 주로 니켈기 합금과 코발트기 합금에 그리고 alumina 형성합금은 주로 철기 합금에서 잘 나타난다. 두번째로는 방식 기구별 구분으로 산화층의 성장속도 억제와 산화피막의 결합력 향상 등으로 크게 구분되어 진다. 이와는 별도로 반응성 원소를 첨가하는 방법에 따라 같은 조건에서도 반응성원소의 영향이 달라진다. 그러므로 본 논문에서는 산화물 종류에 따른 영향, 방식기구별 영향 그리고 제조방법 혹은 첨가방법에 따른 영향등을 차례로 고찰하였다.

2.1 산화물 종류에 따른 구분

2.1.1 Chromia 형성합금

앞서 언급하였듯이 반응성원소의 영향은 Ni-

chrome에 미량의 Ce 합금을 첨가하였을 때 더욱 치밀하고 단단한 chromia 산화막이 형성되어 고온 내산화성 및 내황화성이 우수해짐이 우연히 알려진 후 이상하게도 Ni기 합금에 대한 연구가 거의 없다가, Fe합금에서 많은 연구가 시작되고 진행되었다. Fe-Cr기 합금의 경우 Francis등²³⁾과 Antill등²⁴⁾이 800~1200°C 온도의 CO₂ 분위기에서 Fe-25Cr-20Ni-Nb 오스테나이트 강의 내산화성이 Y 첨가에 의해 좋아진다고 보고하였다. 이때는 일반적으로 Y의 효과는 Y의 함량에는 무관하다고 생각하였으며 온도가 1000°C 이상에서만 그 효과를 나타낸다고 보고하였다. 그 후 Antill 등은 합금원소로 반응성원소를 첨가하지 않더라도 비슷한 효과가 0.2~0.8%의 Y 혹은 Ce를 금속표면에 0.2 μm 정도 이온주입 시켰을 때에도 나타난다고 보고하였다.²⁵⁾ Francis등은 Fe-25Cr 합금의 산화속도는 parabolic rate law를 따르는 반면에 Fe-25Cr-1Y 합금의 경우는 asymptotic rate law를 따른다고 보고하였다.²⁶⁾ 또한 초기 산화속도는 둘 다 매우 빠르지만 그 후 Y의 영향으로 인해 속도가 매우 느려진다고 보고하였다. Wood등은 Fe-27Cr합금에서 Gd 혹은 Y를 첨가하여도 비슷한 결과를 보임을 관찰하였으나, Fe-16Cr 합금의 경우는 1200°C 혹은 열 cycle시험에서 이들 미량원소를 첨가하여도 산화물의 박리를 방지하지 못한다고 보고하였다.²⁷⁾ 그러나 Zr과 Gd는 산화물이 박리되는 시간을 늦춘다는 것을 관찰하였다. 또한 Y₂O₃를 3%정도 미세하게 분산시켰을 경우 1100°C에서 Fe-16Cr합금의 경우 산화물 박리가 전혀 나타나지 않음을 보고하였다. Goncel은 Y₂O₃ 대신에 TiO₂, HfO₂ 그리고 TiN을 ferritic 및 austenitic stainless steel에 분산시켰을 경우에도 비슷한 결과를 얻었으며, nitride보다는 oxide가 TiO₂보다는 HfO₂가 더 내산화성이 좋다고 보고하였다.²⁸⁾

Co기 합금의 경우, Co-30Cr합금에서 0.1% Y 첨가는 Cr₂O₃ 산화물 성장속도를 2원계 합금에서 흔히 관찰되는 parabolic-type 거동에서

cubic rate 거동으로 변화시키는 것으로 관찰되었다.²⁹⁾ 또한 산화막의 부착력이 1100°C까지 증가하고, Y를 첨가하지 않았을 경우 흔히 형성되는 nodular성장이나 CoO는 관찰되지 않았다. 하지만 Co-15Cr합금의 경우 1% 정도의 Ti, Zr, Hf를 첨가하여도 1000~1200°C 부근에서 영향이 거의 없는 것으로 나타났다.³⁰⁾ 또한 합금원소로 첨가하지 않고 분산산화물로 첨가하였을 경우 Co기 합금의 경우 반응성원소 첨가 효과가 더욱 큰 것으로 나타났다. Co-21Cr-3%Y₂O₃ 합금의 경우 반응성원소 첨가효과를 확인할 수 있었으며 특히 1200°C에서 매우 큰 반응성원소 첨가효과를 보였다.

니켈합금의 경우 1937년 특허가 나온 이후 연구가 거의 없다가 1976년 Ni-15Cr합금에서 Y, La, Ce, Sm, Th, U, Zr, V 원소에 대한 연구가 발표되었는데 이 합금의 경우 La, Ce, Th에서는 반응성원소 첨가효과가 없고, Y, Sm, V, U, Zr에서는 부분적인 효과가 있지만 보호 피막은 전체적으로 형성되지 않은 것으로 관찰되었다. 이는 Cr량이 적어 전체적으로 Cr₂O₃를 형성시킬 수 없기 때문으로 생각되어진다. Ni-Cr 합금에서 분산산화물을 첨가하였을 경우는 좀 더 많은 연구가 진행되었으며 Y₂O₃, La₂O₃, Al₂O₃, Li₂O, CeO₂, Sm₂O₃ 그리고 ThO₂등 분산산화물 첨가 연구가 진행되었는데 Li₂O를 제외하고 다른 분산산화물의 경우 반응성원소 첨가효과가 있음이 관찰되었다.^{15,16,32-34)}

이와 같은 결과들로 볼 때 chromia형성 합금의 경우 내산화성을 향상시키기 위한 최소의 Cr 양이 있는데, 반응성원소가 존재하지 않을 경우 Fe기 합금의 경우 20% 이상, Ni기 합금의 경우 25% 이상 그리고 Co기 합금의 경우 35% 이상의 Cr 함량에서만 Cr₂O₃ 보호피막이 전체적으로 균일하게 형성되는 반면에 반응성원소를 첨가하였을 경우는 Cr₂O₃ 보호피막을 형성하는데 필요한 Cr의 양이 Fe, Ni 그리고 Co기 합금 모두에서 크게 줄어든다. 또한 반응성원소 첨가효과는

900°C 이상의 온도에서만 Cr_2O_3 의 성장속도를 늦추어 주며 그 이하의 온도에서는 큰 효과를 보이지 못하는 것으로 실험적으로 나타났다.

2.1.2 Alumina 형성합금

Al_2O_3 형성합금의 연구는 chromia 형성합금에 비해 연구가 덜 이루어 졌으며, 초기연구는 Fe 기 합금(주로 Fe-25Cr-5Al)에서 중점적으로 연구가 되어 왔는데 1964년 Collins등이 Y원소첨가가 cyclic 조건에서 내산화성을 좋게 한다고 처음 발표하였다.³⁵⁾ 이 후 많은 연구들이 Y 혹은 Sc 첨가 영향에 대해 이 합금에서 수행되었고, Fe-15Cr-4Al 합금에서도 연구가 진행되었다.^{25,26,36)} 이때까지의 연구 결과에서는 cyclic 조건의 경우 Y 혹은 Sc의 첨가로 내산화성이 향상되었으나 등온산화의 경우 Y 혹은 Sc이 yttria 혹은 scandia 형태로 존재해 원소의 확산을 쉽게해 오히려 악영향을 미친다고 보고하였다. 이 후 Tien등의 Pt marker 실험에서는 chromia 형성합금에서 반응성원소를 첨가하면 marker가 산화물-금속표면경계에서 산화물 표면으로 이동하는 것이 관찰된 반면에, alumina 형성합금의 경우 chromia 형성합금과는 다르게 반응성원소의 첨가와는 관계없이 marker가 산화물 표면에서 관찰되었다.³⁶⁾ 이는 반응성원소가 확산기구에 영향을 미치지 않는 것으로 생각된다. 그러나 이들 반응성원소의 첨가가 Al_2O_3 의 morphology를 다르게 하는데 즉 oxide내의 void를 많이 줄이고 산화물 표면의 smoothness를 좋게 하는 것으로 관찰되었다. 다음으로는 Co기 합금의 경우로 Stringer등은 Co-10Cr-11Al 합금에서 Y 혹은 Hf을 첨가했을 때 1100°C에서 등온산화속도를 줄인다고 보고하였으나³⁷⁾ 다른 연구에서는 Co-25Cr-6Al 합금에서는 Y의 첨가가 아무런 영향을 미치지 않는다고 보고하였다. 그러나 그 후의 연구에서 보면 Co-10Cr-11Al 합금의 경우 Hf 혹은 Y의 첨가로 산화속도가 diffusion-controlled growth를 따르는 것보다 훨씬 줄어드는 것이

관찰되었고,³⁸⁾ Hf이나 Y함량이 증가하면 initial transient oxidation stage가 줄어들어 continuous Al_2O_3 층을 형성하는 것을 가속화해 내산화성을 향상시키는 것이 관찰되었고, 합금원소에 따른 체계적인 연구는 없었지만 대체적으로 같은 합금에서 Cr함량이 높아지면 내산화성이 약간 증가하는 것으로 나타났다.

Ni 기합금의 경우(Ni₃Al, Ni-8Cr-6Al, Ni-10Cr-5Al 합금) 대부분의 연구는 Y 원소에 집중되어있으며 Y 첨가의 경우 등온산화 혹은 cyclic 조건 모두에서 내산화성이 향상된 반면 Th 원소 첨가의 경우 cyclic 조건의 경우 내산화성이 향상된 반면 등온 산화의 경우 악화되는 경향이 있음이 관찰되었다. 이때 Y가 첨가되면 YAlO_3 혹은 $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ 형태의 산화물이 Al_2O_3 와 더불어 생성된다.

2.1.3 반응성원소 첨가효과

이들을 산화막 형성원소별로 종합해보면 반응성원소 첨가효과는 다음과 같이 생각할 수 있다. 반응성 원소의 첨가는 초기에 Cr_2O_3 형성 합금이나 Al_2O_3 형성합금 모두에서 매우 균일하고 치밀한 산화막을 형성하게해 transient oxidation stage를 줄이고, 기지조직의 산화를 막는다. 이때 Cr_2O_3 형성합금의 경우에서 더욱 잘 나타나며, 특히 Co-Cr 합금에서 잘 나타나고 있다. 또한 Cr_2O_3 의 성장속도는 고온에서, 특히 1000°C 이상에서 크게 줄어 들며 Al_2O_3 형성합금의 경우도 대체로 줄어든다. Cr_2O_3 의 성장의 이동기구는 분산산화물이 존재할 경우 금속의 산화막을 통한 외부로의 이동에서 산소의 내부로의 이동으로 바뀌게 된다. Al_2O_3 형성합금의 경우 이와 같은 증거는 관찰되지 않았다. Al_2O_3 형성합금의 경우 반응성원소를 첨가함으로써 인해 현저한 void 형성 억제 효과를 볼 수 있었으며 Cr_2O_3 형성합금의 경우 부분적인 void 형성 억제 효과를 볼 수 있었다. 이와 같은 결과에서 보면 산화막의 부착력은 두 합금 모두에서 향상하는 것으로 관

찰되었다.

2.2 방식 기구별 구분

2.2.1 산화막 박리 억제 기구

2.2.1.1 Oxide pegging model

반응성 원소를 첨가하였을 때 고온에서의 내산화성이 향상됨을 설명하기 위해 처음으로 제안된 모델이 oxide pegging model 이다.^{3,13,37,39)} Stringer등은 반응성원소의 첨가가 결정입계를 통한 국부적 산화를 도와 산화층이 입계에 침투하게 되어 산화막과 기지조직간의 기계적인 결합을 좋게하여 산화물의 박리를 현저히 억제하고 치밀한 산화층이 보호 피막으로 작용해 고온산화에 저항성을 가진다고 보고하였다.³⁷⁾ 그 후 많은 연구들이 다른 합금계에서도 이 모델을 적용할 수 있음을 보였다. Oxide pegging model은 Al_2O_3 형성합금의 경우 잘 나타나고, 특히 Y 첨가 합금보다 Hf 첨가 합금에서 잘 나타나며 분산산화물의 첨가는 효과가 크지 않은 것으로 보고하고 있다. 또한 peg는 주로 Al_2O_3 (혹은 Cr_2O_3)로 이루어져 있으며 incoherent boundary를 통해 안쪽으로 성장한다고 보고하였다. 그러나 최근의 연구결과들은 반응성원소의 첨가가 pegging 효과가 있기는 하지만, 이것이 산화막의 부착력을 향상시키지 못한다고 보고하였다.⁴⁰⁾ 왜냐하면 이들 peg들은 입계를 따라 침투하게 되는데 이 peg가 입계와 입계 사이의 결합력을 오히려 약화시켜 산화를 촉진할 수 있으며, 특히 peg가 크게 성장하면 입계에 응력을 가해 입계의 특성에 악영향을 미칠 것이라고 하였다.

2.2.1.2 Vacancy sink model

반응성원소를 첨가할 경우 합금과 산화물 경계에서 생성되는 void를 줄일 수 있다고 알려져 왔으며 특히 Al_2O_3 형성합금의 경우 잘 볼 수 있다.³⁶⁾ Void는 산화층이 생성될 때 나오는 vacancy가 기지와 산화층 계면에 모여 생성되며

이 void들은 기지와 산화층 계면의 부착력을 크게 낮추게 된다. 그러나 반응성 원소가 있을 경우 이들 원소 혹은 분산산화물이 vacancy condensation의 또 다른 자리로 작용해 기지와 산화물 계면에 모이게 될 vacancy가 이들 반응성 원소 화합물이나 분산산화물로 이동해 산화층과 금속계면사이의 void를 줄이며 이는 산화층과 금속면간의 접촉을 좋게하고, 산화층의 박리를 줄인다. 그러나 이들 vacancy가 어디서 오는지에 대해 의문이 남게되며, 반응성 원소의 첨가는 산화물 성장 방향을 Cr의 바깥쪽으로 성장에서 산소의 안쪽으로는 성장으로 바꾸게 된다는(Al_2O_3 이 경우는 이와 다름) 결과들이 발표¹⁸⁾되어 단지 Kirkendall 효과에 의해 이들 void가 생성되는 것이라고도 하였다.¹⁸⁾

2.2.1.3 Sulfur getter model

가장 많이 받아들여지는 모델로는 sulfur getter model을 들 수 있다.⁴¹⁻⁴⁴⁾ 불순물로 존재하는 황은 재료내에서 완전히 제거하기가 어려울 뿐 아니라, 불순물로 존재할 경우 고온 기계적 성질 열화, 입계 취화 그리고 표면 산화층 박리등 재료의 기계적 특성 및 산화 거동에 악영향을 미쳐왔다. 최근 Smeggil등은 반응성 원소의 첨가가 황과 같은 불순물을 기지내에서 제거해 고온산화를 개선한다고 보고하였다.⁴¹⁻⁴³⁾ 그들의 연구에 의하면 Ni-20Cr-12Al 합금에서 Y의 첨가가 기지내 불순물로 들어있는 황과 반응해 황화물(sulfide)을 형성한다고 보고하였다. 이와 같이 황화물이 생성됨으로 고온에서 기지에 남아있는 S의 양을 줄이고, 이로 인해 산화물/금속계면으로 이동하여 석출되는 S의 양이 적어 표면 산화층의 박리현상을 억제한다고 보고하였다. Briant등은 Auger electron spectroscopy를 이용해 S, P, Cr, Ni가 표면으로 이동하여 석출되는 것을 실험적으로 관찰하였으며,^{45,46)} 이와 같은 현상은 몇몇 다른 연구자(Shumann이 NiAl금속간화합물에서)등에 의해서도 확인되었다.⁴⁷⁾ S가

고온에서 표면으로 이동하여 표면에 형성된 산화막의 부착력을 저해하는지를 알아보기 위해 시편을 진공에서 열처리한 후 표면을 연마하여 표면을 일정부분 제거하였을 경우 고온 내산화성이 향상되었음이 관찰되었고, 수소 열처리를 한 후 고온산화 실험을 하였을 경우도 진공열처리 후 산화실험을 한 경우보다 고온 내산화성이 증가하는 것이 관찰되었다.⁴⁸⁻⁵⁰⁾ 이는 시편이 고온에 있을 경우 S등의 불순물이 표면으로 이동하여 부식생성물을 취화시켜 부착력에 영향을 미치는 것을 알 수 있으며 표면으로 이동하는 S등의 불순물의 양을 줄이면 산화물의 부착력을 향상시킬 수 있다.

그러나 많은 다른 연구들에서 표면에 혹은 결정립계에 황이 석출되었음을 직접 관찰하지 못했고, Y_2O_3 형태의 산화물이 황화물보다 열역학적으로 안정한 것으로 알려져있기 때문에 산화물이 황화물로 변하기 어렵다는 보고도 있다.⁵¹⁾

이때 Y원소가 sulfur getter로서 가장 효과가 큰 것으로 나타났으나 아직 정확한 현상은 증명되지 않고 있고 다른 원소 혹은 분산산화물에서도 이 효과가 있는지는 확실하지 않다.

2.2.1.4 Lateral growth of oxide model

Golightly등은 Fe-27Cr-4Al합금이 고온 산화될 경우 새로운 산화물이 생성되는 장소는 표면으로 확산되어 나가는 크롬과 기지로 확산되어 들어오는 산소의 상호확산에 의해 결정되며 반응성원소를 첨가하지 않은 경우 이미 생성되어 있는 산화물 내부에서 재료 표면과 평행한 방향으로 새로운 산화물이 생성되며, 이와 같이 새로이 생성되는 산화물은 이미 생성된 산화물에 압축응력을 가하게 되어 산화물의 박리를 조장한다고 하였다.⁵²⁾ 이때, 0.023~0.82%의 Y를 첨가하였을 경우, 표면으로 확산되어 나가는 크롬의 이동을 늦추거나 분산물 등으로 막아 산화물이 생성되는 장소가 산화물 내부에서 기지와 산화물 경계로 바뀌게 되어 산화물이 재료 표면의

수직방향으로 성장하게 되어 이미 생성되어 있는 산화물에 압축응력을 주지않아 산화물 박리를 저지한다는 것이다. 이 모델은 vacancy sink model의 약점인 vacancy source를 설명할 수 없었던 것을 수정한 것으로 단지 새로운 산화물 생성 장소가 반응성원소 첨가로 인해 산화물내부에서 산화물/금속기지 경계로 바뀌어 산화물이 수평적 성장에서 수직적 성장으로 변하게 되며, 기지와 산화물의 박리를 현저히 줄여 고온 내산화성을 가진다는 이론이다.

2.2.1.5 Mobile metal/oxide interface model

이 모델은 Pieraggi등이 제안한 것으로 산화물의 성장은 기지와 산화물 계면 혹은 산화물 표면에서 일어나는데 반응성 원소를 첨가하지 않은 경우 크롬이 표면으로 확산하는 것이 반응속도를 조절하게 되며 이때는 기지와 산화물 경계를 통해 크롬이 확산하여 산화물 표면에서 산화반응이 일어나므로 기지와 산화물간의 계면이 일정한 반면에, 반응성원소를 첨가 하였을 경우 산소가 기지내로 확산해 들어오는 것이 반응속도를 조절하게 되어 기지와 산화물 계면에서 산화물이 생성되기 시작해 기지내로 들어오게 되어 기지와 산화물 경계가 기지쪽으로 움직인다고 하였다.⁵³⁾ 이는 Pt marker 실험에서도 잘 나타나고 있는데, 반응성 원소가 없을 경우 Pt marker는 산화 후에 산화물 표면에 존재하고 반응성원소가 존재할 경우 Pt marker는 기지와 산화물 사이에 존재하게 됨을 여러 연구자들이 관찰하였다.^{36,51)} 또한 기지와 산화물 경계는 기공이 많고, 조직이 취약하여 S나 P등 산화물의 부착력을 크게 저하시킬 수 있는 불순물의 석출이 용이한 것으로 알려졌다. 그러므로 반응성 원소가 있을 경우 산화물과 기지의 계면이 산화가 진행됨에 따라 계속 기지 안쪽으로 움직이기 때문에, S, P등 산화물의 부착력을 저하시키는 불순물은 기지와 산화물 경계에 석출된다 하여도 계속적으로 안으로 움직이는 기지/산화물 경

계로 인해 기지와 산화물경계에 축적되는 양이 많지 않아 산화물 부착력을 저하시키지 않는다고 보고하였다. 이와는 달리 반응성 원소가 없는 경우, 기지와 산화물의 경계가 일정하기 때문에 산화가 계속되면 S나 P등이 기지/산화물 경계로의 석출이 계속되어 S, P가 기지/산화물 경계에 축적되어 산화물 부착력을 크게 저하시킨다고 하였다. 이는 sulfur getter model과 lateral growth of oxide model을 수정 보완한 것이다.

2.2.1.6 Columnar to equiaxed transition model

고온산화의 초기에는 매우 미세한 입자를 가지는 산화물이 생성되게 되며 이는 반응성원소 첨가와 무관하게 동일한 입자크기와 산화속도를 가진다. 그 후 산화가 더욱 진행되면 미세한 입자는 성장을 하게되는데 기지에 수직인 방향으로의 성장이 주 산화층 성장이 되고 이로 인해 columnar구조를 가지는 산화층이 생긴다.^{15,17)} Fig. 1에 개략도를 보였다. 이와는 달리 반응성 원소가 존재할 경우 산화층 입계에 석출된 반응성 원소가 입자의 성장을 막아 미세한 입자형태를 계속 유지하게 되며 산화속도를 줄인다고 하였다. 그러나 Ramanarayanan등에 의하면 Fe-Cr-Al-Y합금의 경우 반응성원소가 존재하면 columnar구조를 가지는 산화물이 형성된다고 발표하였다.⁵¹⁾ 그들은 Faber와 Evans 등의 결과⁵⁴⁾를 인용하여 columnar구조를 가지는 경우 즉 grain aspect ratio가 클수록 파괴인성이 증가하여 결합력을 향상시키며 Y₂O₃등의 second phase가 기지보다 높은 열팽창계수 혹은 탄성계수를 가지는 경우 second phase에서 균열성장을 저지해 결합력을 향상시킨다는 반대되는 결과를 발표하고 있다.

2.2.1.7 Enhanced scale plasticity

Francis등은 Y이 첨가되면 Al₂O₃의 변형을 쉽게 하여 열유기용력을 완화하고 표면박리를 억제

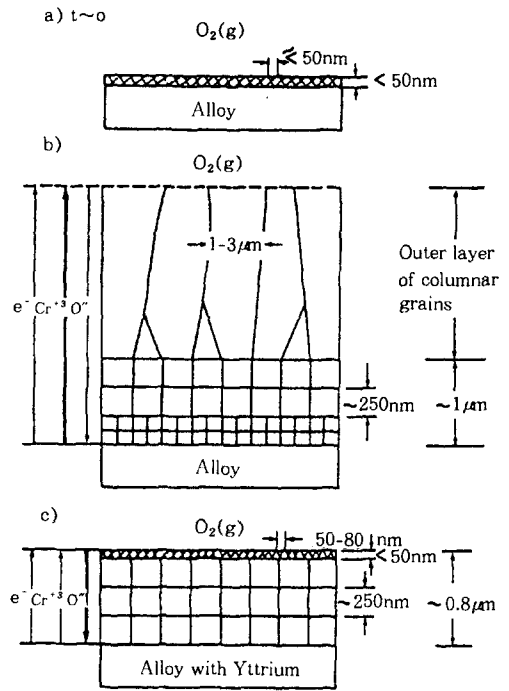


Fig. 1. Schematic representation of the microstructures of Cr₂O₃ scale formed on yttrium-free and yttrium-implanted Co-45Cr in the initial stages and after 25h at 1000°C in pure O₂. In both cases, a very thin, fine-grained film (<50 nm grain size) forms on the alloy during the initial stage of oxidation, (a). In the absence of yttrium (b), the initially formed grains grow and large columnar grains develop at the scale/gas interface. In the presence of a high dose of yttrium (c), the initially formed grains remains very fine, and a fine-grained scale grows at the alloy/scale interface.¹⁷⁾

하여 산화층의 부착력을 향상시킨다고 보고하였다.^{36,55)} 이때 Al₂O₃의 주 변형 기구는 전위 sliding이며 이는 입자가 미세한 경우 입자성장과 열유기용력을 잘 받아 전위 sliding을 좋게 한다. 그러나 Y₂O₃등이 Al₂O₃의 입계에 석출되면 실제적으로 Al₂O₃의 소성변형을 더 어렵게 한다는 보고도 있다.⁵⁶⁾

최근 Hou등과 Zhang등은 Y을 첨가하므로써 산화층의 critical elasticity를 좋게하여 표면 산

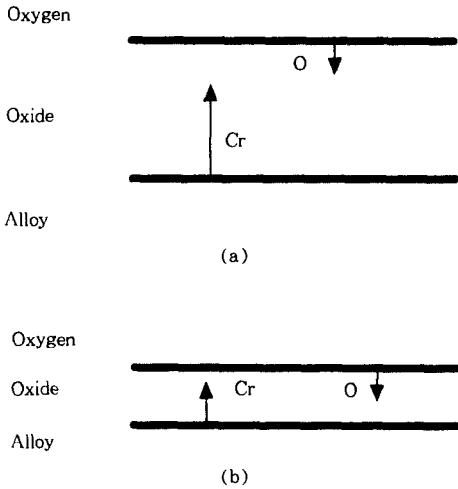


Fig. 2. Schematic representation of the differences in the mode of transport of Cr through chromia scale formed on (a) Y-free alloy, and (b) Y-bearing alloy.

화층의 박리를 막는다고 하였다.^{40,57)} Hou등에 의하면 Y이 없을 경우 0.1%의 압축탄성 변형을 가지나 Y이 첨가된 경우 박리가 일어나지 않고 0.4%의 압축탄성 변형을 보이고 있음을 실험적으로 관찰하였으며, Zhang등은 acoustic emission실험에서 Y이 첨가되었을 경우 산화층 성장시 표면 크랙의 발생이 현저히 줄어드는 것을 실험적으로 관찰하였다.

2.2.2 산화층 성장속도억제기구

2.2.2.1 Transport model

Stringer등이 제안한 transport model에서 보면 합금에 반응성원소를 첨가하지 않은 경우 Cr 이온의 외부로의 확산이 Cr₂O₃ 산화막 생성의 주 원인이 되나, 합금내에 반응성원소를 첨가한 경우 O₂이온의 내부로의 확산에 의해 Cr₂O₃가 생성된다고 보고하였으며 Fig. 2에 개략도를 나타냈다.^{13,18,58)} Cotell등이 900℃에서 처음에 ¹⁸O₂로 산화시켜 일정한 Cr₂O₃막을 생성시킨 다음 동위원소 ¹⁸O₂로 산화실험을 계속하여 ¹⁸O₂의 SIMS를 이용한 depth profile을 구한 결과에서

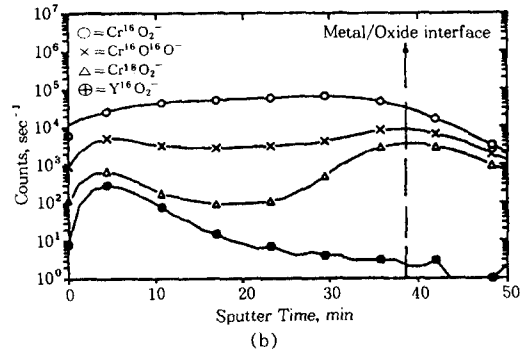
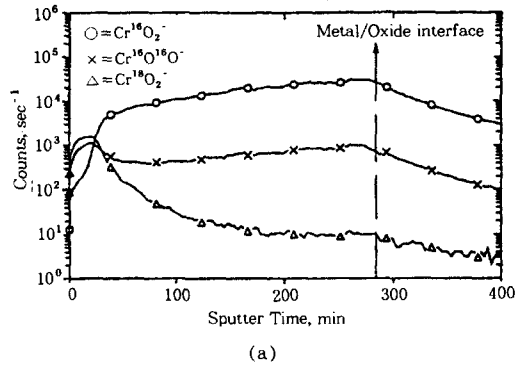


Fig. 3. SIMS profile for Cr₂O₃ formed on (a) pure Cr, and (b) Y-implanted Cr.¹⁸⁾

보면, 이온주입하지 않은 경우 1%의 ¹⁸O₂가 Cr₂O₃ 성장시 내부로 움직여 전달되었으나, Y를 이온주입한 경우는 7%의 ¹⁸O₂가 시편내에서 관찰되었다(Fig. 3). 이는 Y 첨가에 의해 전달기구가 변했음을 실험적으로 보여주는 결과이다. 이와 같은 이유를 Cotell등은 Y³⁺이온이 Cr₂O₃ 내의 입계에 편석되어 Cr³⁺이온의 입계를 통한 움직임을 낮춘다고 하였다. 이와 같이 Cr³⁺의 입계 전달이 충분히 늦춰지면 비교적 속도가 늦은 O²⁻의 입계 전달이 Cr₂O₃생성의 주 기구가 되며 이로 인해 고온 산화가 현저히 늦어지게 된다고 하였다.

2.2.2.2 Oxide particle refinement model

초기 반응성원소 영향을 설명하는 문헌들은 대부분 현미경상에 나타나는 조직상의 변화를 보고 그 영향을 설명하려 하였다. 이때 주로 조

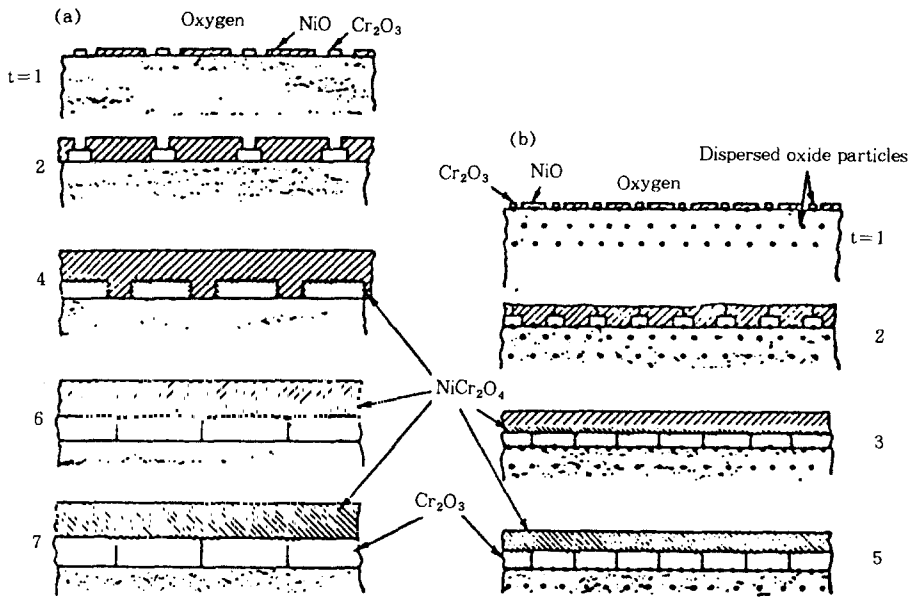


Fig. 4. Schematic diagram illustrating how dispersoid oxide particles, by acting as nucleation sites for the first-formed oxide, accelerate the approach to steady state and reduce the amount of nickel-containing oxides in the oxidation of Ni-20Cr (a) without and (b) with 2~3% (by volume) dispersed oxide particles.³²⁾

직학적으로 설명되어진 것은 표면의 smoothness와 void가 적게 나타난다는 것이었다.¹³⁾ 이와 같은 현상은 특히 Al₂O₃ 형성합금에서 잘 나타난다. 1972년 Stringer는 분산산화물 첨가효과를 설명하기 위해 산화물 입자의 미세화 기구를 내놓았다.³²⁾ 그는 초기 혹은 transient stage의 산화의 경우 먼저 생성된 oxide가 핵생성 site로 작용해 핵생성 간격을 줄인다고 제안하였다. Fig. 4에 Ni-20Cr합금에서 2% ThO₂를 첨가했을 경우를 예를 들어 요약해 보였다. 그림에서보면 분산산화물은 우선 핵생성자리로 되어 많은 Cr₂O₃혹은 Al₂O₃의 핵을 만들고 이로 인해 핵생성 입자간 간격을 줄이게 되고 이로 인해 완전한 산화막을 형성하는데 걸리는 시간을 단축한다. 이때 입자크기는 분산산화물을 첨가하지 않은 경우에 비해 5내지 10배 작은 것으로 나타났으며, TEM등으로 ThO₂가 우선적으로 핵생성자리로의 역할을 하는 것이 실험적으로 직접 관찰되기도 하였다. 분산산화물 대신에 금속을 직접 첨가한 경우는 효과가 적은 것

으로 나타났으나 Fe-25Cr합금에서 1%Y을 첨가한 경우 입자가 미세화됨이 관찰되었다. 이와 같이 입자가 미세화되는 경우 Cr의 확산이 미세한 산화물 grain boundary를 따라 빨라지고, 초기의 Cr₂O₃핵이 균일한 산화막으로 성장하는 것을 촉진한다. 또한 이들 분산산화물이나 반응성원소들은 미세화된 산화물입자를 안정화시킨다.

그러나 slip step이나 다른 inclusions 등도 이와 같은 역할을 할 뿐 아니라 최근의 연구에서는 입자의 미세화가 되어 있지않음을 보고한 경우도 있었다. Ramanarayanan등의 연구에 따르면 Ni-30Cr합금의 경우와 Alloy MA754를 비교하여 TEM결과를 발표하였는데 두 합금에서 입자의 미세화는 관찰되지 않았으며 입자의 미세화와 균일한 산화막형성은 반응성원소 효과를 설명할 수 없다고 보고하였다.⁵¹⁾

2.2.2.3 Formation of blocking layer model

Giggins와 Pettit은 2% ThO₂를 분산시킨 Ni-

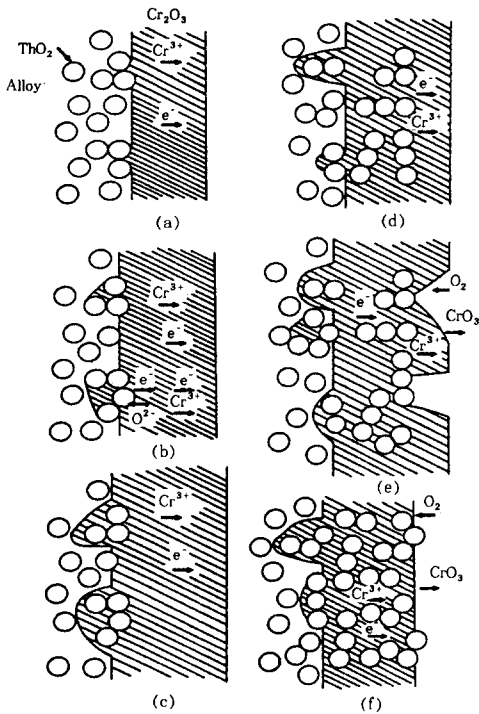


Fig. 5. Schematic diagram of the model for the oxidation of TDNiC. (a) A thin layer of Cr_2O_3 is formed via the outward diffusion of Cr, and the alloy- Cr_2O_3 interface becomes filled with agglomerates of ThO_2 particles. (b) The ThO_2 agglomerates prevent the movement of Cr from the alloy and the Cr_2O_3 dissociates. Cr_2O_3 is formed beneath the ThO_2 agglomerates by the diffusion of oxygen through these particles. (c) The Cr_2O_3 formed beneath the ThO_2 by the dissociation reaction becomes joined to the external scale upon continued growth of this type of Cr_2O_3 as well as growth of the external scale. (d) The inward growth mode that is caused by the agglomerated ThO_2 particles and the outward growth mode resulting from the diffusion of Cr in Cr_2O_3 produce a two-zoned Cr_2O_3 scale. (e) Portions of the outer zone are removed by the formation of CrO_3 . (f) After long periods of oxidation virtually all of the outer zone is removed by the vaporization reaction. The ThO_2 particles in the Cr_2O_3 decrease the oxidation rate by decreasing the cross sectional area of Cr_2O_3 available for the transport of Cr.³⁴⁾

20Cr합금에서 산화층 성장속도가 낮아지는 이유는 미세하게 분산된 ThO_2 분산물이 산화층에 집적 되게 되어 크롬의 외부로의 확산이나 산소의 내부로의 확산이 기계적으로 막혀 산화속도를 늦춘다고 하였다.³⁴⁾ Fig. 5에 개략적으로 이 모델을 설명하였다. 그림에서 보면 초기 Cr_2O_3 는 크롬의 외부확산에 의해 생성되며 기지와 Cr_2O_3 계면은 ThO_2 분산물로 채워지게 된다(Fig. 5(a)). 그리고 기지로 부터 크롬이 확산하는 것을 막아 크롬의 확산 대신 산소의 내부로의 확산으로 인해 ThO_2 분산물 밑에서 Cr_2O_3 가 생성되게 된다. 묻쳐 있는 ThO_2 입자들에 의한 내부로의 성장과 Cr_2O_3 내의 Cr 확산에 의한 외부로의 성장에 의해 두 종류의 Cr_2O_3 산화막이 형성되게 되며, 결국 바깥쪽의 Cr_2O_3 는 고온에서 CrO_3 로 기화되어 없어지게 된다. 이와 같이 ThO_2 입자가 존재할 경우 Cr 확산에 필요한 Cr_2O_3 의 단면적을 줄여 산화를 억제한다.

그러나 이 모델이 설명하고 있는 것은 2%정도 비교적 많은 양의 분산물이 첨가되었을 경우 설명이 가능하지만 대부분 0.1%이하의 미량원소를 첨가하였을 경우 크롬확산을 기계적으로 막을 분산물이 충분하지않기 때문에 이 모델은 몇몇 분산합금을 제외하고 다른합금에서는 적용하기 어렵다.

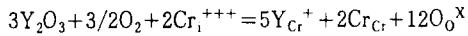
2.2.2.4 Short-circuit diffusion model

이 모델은 transport model을 기본으로 확산이 일어나는 경로에 따라 반응 속도가 달라진다는 것으로, 크롬의 외부로의 확산에는 dislocation core를 통해 일어나고 산소의 내부로의 확산은 결정립계를 따라 일어난다고 보고되어있다.^{59,60)} 그러므로 반응성원소가 존재할 경우 산화물 입자가 미세화 되고, 또한 입자내 전위밀도가 감소하므로, 산소확산을 위한 결정립계 면적은 크게 증가하는 대신 크롬확산을 위한 전위의 수는 적어 산화반응이 크롬의 외부확산에서 산소의 내부확산으로 변하게 되어 반응속도를 늦춘다. 이 모델은

입자미세화 모델과 transport model 을 상호 보완하는 것이나 실험적으로 확인되지 않았다.

2.2.2.5 Doping effect model

Ramanarayan 등은 Hagel과 Seybolt가 실험적으로 구한 크롬의 확산계수를 defect model을 이용하여 이론적으로 구한 식과 비교하여 본 결과 산화반응 속도를 결정하는 주된 defect가 크롬침입형 원자일 경우 매우 잘 맞는다고 보고하여 크롬침입형 원자의 갯수가 산화반응을 결정한다고 하였다.^{51,61)} 또한 그들은 Y산화물은 다음과 같이 부분적으로 용해된다고 하였다.



그러므로 부분적으로 용해된 Y 산화물의 Y 원소가 크롬침입형 원자 자리를 차지할 경우 크롬침입형 원자의 일부가 Y으로 대치(doping)되어 확산에 필요한 크롬의 수가 줄어들어 전체 반응속도를 늦춘다고 보고하였다. 그러나 이 모델은 Y의 조성변화가 산화반응속도와 직접적으로 관계가 없고 매우 적은 농도의 Y에서도 산화반응속도를 향상시키는 등 이 모델로 설명이 불분명한 여러 현상이 있다.

2.2.2.6 Misfit dislocation model

현재까지 산화층의 성장속도가 parabolic rate law를 따르는 것으로 많은 문헌에서 보고되어 산화층의 성장은 크롬 혹은 산소의 확산 속도에 의존한다고 생각하여 산화층의 계면 반응속도는 무시하고 두 원소의 확산에만 초점을 맞추어 연구되어 왔다. 그러나 Peraggie와 Rapp은 최근 계면반응도 일부 작용할 수 있다고 보고하였다.⁵³⁾ 그들에 의하면 산화층의 성장은 다음의 세 반응에 의해 결정된다. 즉 내부 계면반응, 산화막을 통한 확산반응 그리고 외부계면반응으로 구분할 수 있다. 이때 산화막의 성장이 평면성장한다면 growth kinetics는

$$\frac{dw}{dt} = \left(\frac{1}{k_1} + \frac{2w}{k_p} \right)^{-1}$$

로 되며 이때 w 는 산화층 두께, t 는 산화시간, k_1 과 k_p 는 각각 linear rate constant와 parabolic rate constant이며, k_1 은 외부계면 반응상수 k_e 와 내부계면 반응상수 k_i 로 구분되며 다음식으로 표현된다.

$$\frac{1}{k_1} = \frac{1}{k_e} + \frac{1}{k_i}$$

Steady state인 경우 k_e 와 k_i 가 매우 크다고 생각되어 $1/k_1$ 은 무시할 만큼 작다고 가정하여 parabolic rate law가 산화물 성장속도를 결정하는 것으로 가정하여 왔으나, Ni-Cr 합금에서 NiO 혹은 $NiCr_2O_4$ 등의 산화물 성장의 경우 linear rate law도 무시할 수 없다는 결과를 보여, 두 반응이 동시에 일어난다고 하였다. 이 경우 계면반응이 산화물 성장에 큰 영향을 미친다면 계면상태가 성장속도에 영향을 미칠 것이다.

Fig. 6에 금속과 산화물 계면의 개략적 그림을 보인다. 산화물이 생성되기 전 금속표면에는 intrinsic misfit 전위와 전위가 표면으로 나와 생성되는 misorientation 전위가 존재하게 되는데, 산화반응이 시작되면 misfit 전위의 일부가 표면으로 climb하여 내부 공공(vacancy)를 없애거나 침입형 자리를 만들어 음이온 확산을 도와 산화반응을 촉진하게 된다.

그러나 반응성 원소를 첨가하게 되면, misfit 전위에 반응성원소들이 선택적으로 석출하게 되어 전위의 움직임을 억제하여 전위 climb이 어려워지고 또한 반응성원소가 대부분 원자반경이 커 석출된 misfit 전위 자리는 인장응력을 받게 되어 더욱 전위의 움직임을 어렵게해 산화반응을 억제한다. Fig. 7에 misfit전위에 석출된 큰 반응성원자의 개략도를 보였다.

2.2.2.7 Grain boundary segregation model

이 모델은 초기 oxide particle refinement model

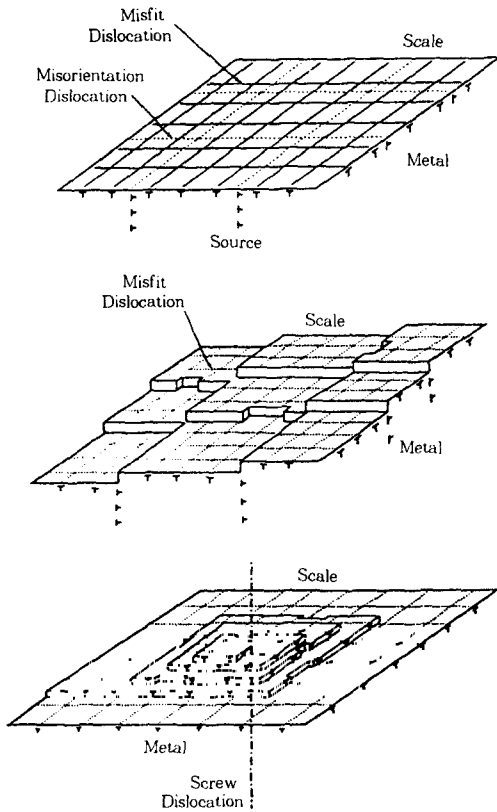


Fig. 6. Schematic illustrations of metal/scale interface : (a) showing misfit and misorientation dislocation ; (b) showing misorientation dislocations as monoatomic steps ; (c) showing screw dislocation source for interfacial steps.⁵³⁾

을 보완한 모델로서 반응성 원소를 합금원소로 직접첨가 하였을 때 기지내에 있는 반응성 원소를 포함하는 금속간화합물[(Fe,Cr)₄(Al,Y)]이 고온에서 산화물이 있는 표면으로 이동하여 산화물과 금속표면 사이에 석출된다고 하였다. T. A. Ramanarayanan등의 연구에 의하면 Fe-25Cr-4Al-0.5Y을 가지는 합금에서 기지내에 존재하는 (Fe,Cr)₄(Al,Y) 금속간 화합물이 표면으로 이동해 산화물(Al₂O₃)과 만나면 Y₃Al₅O₁₂의 산화물로 변하고 이 반응으로 인해 남게되는 Fe와 Cr은 기지내로 확산해 들어가고 Y은 산화물 입계를 따라 석출되게 된다.⁶²⁾ 이렇게 석출된 Y은 산화물 입

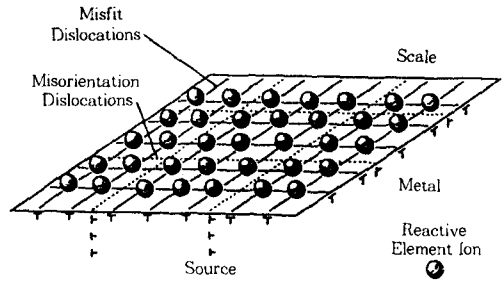


Fig. 7. Large highly charged reactive elements segregated to metal/scale interface pin misfit dislocations.⁵³⁾

자 성장을 막아 미세한 입자를 그대로 유지하게 하여 산화속도를 늦춘다. Fig. 8에 개략적인 관계를 보였다.

2.3 원소 첨가방법에 따른 영향

2.3.1 합금원소로 첨가

반응성원소 첨가 영향을 보기 위한 초기 실험은 대부분 합금원소 형태로 첨가하였다. Al₂O₃ 형성합금이나 Cr₂O₃ 형성합금 모두에서 반응성원소 첨가 효과를 볼 수 있으나 Y과 La에서 효과가 크게 나타나고 다른 원소에서는 그리 효과가 없는 것으로 나타났다. 첨가되는 양은 대부분 1% 미만 혹은 그 이하의 미량이며 1%가 넘을 경우 대부분 악영향을 주는 것으로 나타났다. 대부분의 많은 연구들이 Y 거동에 대해 연구하였으며 요즘은 반응성원소 첨가 영향 대신에 Y 영향으로 표현하기도 한다. 이 반응성원소 첨가 효과는 900℃ 이상의 고온에서 잘 나타나며, 합금시 S, P 등의 불순물과 반응해 고온 기계적 성질도 개선하는 것으로 나타났다.

2.3.2 oxide particles의 분산형으로 첨가

매우 미세하게 분산된 반응성 원소의 산화물도 반응성원소 첨가 효과를 나타내는데, 이 경우 첨가되는 분산산화물의 양은 대개 1~2% 정도이다. 처음 이 효과를 발견한 것은 고온 creep저항성을

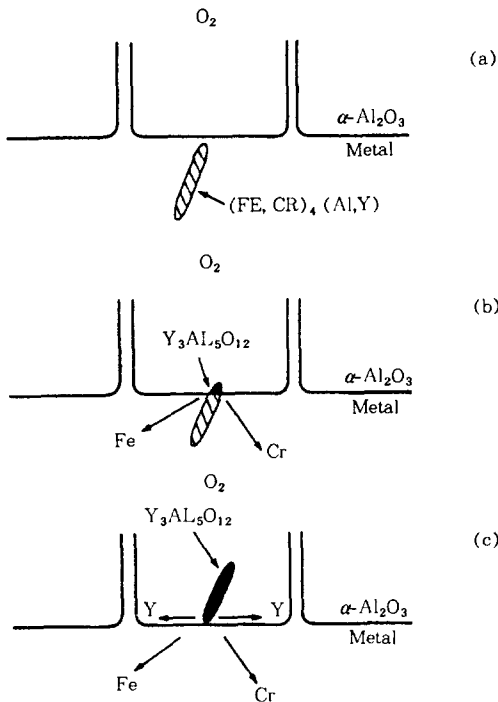


Fig. 8. Schematic mechanism of incorporation of yttrium from metal to oxide.⁶²⁾

개선하기 위해 ThO_2 를 첨가한 Ni-20Cr 합금에서 이었으며 Benjamin의 mechanical alloying기술의 개발로 많은 합금에서도 이들 미량의 분산산화물을 첨가할 수 있게 되어 많은 합금 영역에서 반응성원소 첨가 효과를 나타낼 수 있게 되었다.¹⁴⁾ 이 분산산화물에 의한 반응성원소 첨가 효과는 chromia 형성합금에서 잘 나타나며, alumina 형성합금의 경우는 효과가 적은 것으로 나타났다.

2.3.3 이온주입법으로 첨가

최근에 연구가 시작된 표면개질 방법의 하나로 이온주입법이 있는데, 연구에 의하면 Ni-20Cr 합금에 Y를 표면에 이온주입시켰을 경우 이온주입시키지 않은 것과 비교해 chromia형성에는 차이가 없으나 scale의 부착도가 증가하는 것으로 나타났다. 또한 Y는 산화물과 금속 계면 근처의 Cr_2O_3 층에서 잘 발견되었으며 좀 더 미세하고, 덜

porous한 chromia가 형성되었다. Cotell등의 연구에서 보면, 초기 $^{16}\text{O}_2$ 로 산화하다가 $^{18}\text{O}_2$ 로 산화실험을 900℃에서 하였을 경우, 이온주입하지 않은 시편의 SIMS 깊이 분석결과 1%의 산소가 성장시 내부로 움직였으나 이온주입한 경우는 7%의 산소가 내부로 움직였음이 관찰되었고, 이는 성장방향과 속도가 Y의 이온주입으로 인해 변했음을 보인다.¹⁸⁾ Przybylski등의 연구에 의하면 Co-45%Cr합금의 경우 1000℃, 25시간 산화시 산화층의 두께가 이온주입한 경우 이온주입하지 않은 경우에 비해 10%정도로 매우 얇으며, 산화물의 입자크기는 내부 금속-산화물 계면에서는 비슷하다가 외부로 갈수록 이온주입하지 않은 경우는 입자의 크기가 커지는 반면 이온주입한 경우는 동일한 것으로 나타났다.¹⁷⁾ 이는 Y의 산화물 계면에 편석이 solute drag effect에 의해 산화물의 입자 성장을 방해하기 때문으로 생각하였다. King등의 연구에 의하면 고순도 Fe-24%Cr합금에서 이온주입을 적게 했을 경우 Y는 금속과 산화물계에서만 나타나지만 이온주입을 많이 했을 경우는 산화층 표면까지도 Y이 나타나는 것이 관찰되었고, 이것이 산화물 성장을 변화시킨다고 보고하였다.²²⁾

Zr과 Hf의 이온주입도 Y과 마찬가지로 산화물 형성을 억제하고 산화속도를 줄이며 부착력을 향상시키는 방법으로 반응성원소 첨가 효과를 나타낸다.

2.3.4 Reactive element oxide를 표면에 도포

Pfeil에 의해 chromia 형성합금에 반응성원소를 도포하였을 경우 반응성원소 첨가 효과가 있음이 관찰된 후에, 여러 사람에 의해 재검토 되었으며 다음과 같은 결론들을 얻었다. 분산산화물이 표면에서 chromia 형성의 핵생성자리로 작용하며, 편석된 반응성 원소 이온이 short-circuit diffusion path를 막으며, 산화물 성장구조나 미세구조를 변화시켜 산화물의 잔류응력을 낮추는 방법으로 반응성원소 첨가 효과를 나타낸다. 또한 반응성원소 첨가 효과를 높이기 위해서는 고밀도 반응성원소

를 균일하게 도포해야하며, 미세한 입자를 사용해 도포해야하고 반응성 원소 이온이 입계를 따라 석출되도록 해야한다.

3. 결 론

Ni, Fe 혹은 Co기 합금에서 나타나는 반응성 원소 첨가 효과 및 기구는 합금의 종류에 따라 (MCrAl, M=Ni, Fe or Co) 혹은 첨가합금의 종류(Y, La, Ce, Th 등), 합금의 형태(금속 혹은 분산산화물) 그리고 합금화방법(합금원소로 첨가, oxide particles의 분산형으로 첨가, 이온주입법으로 첨가 그리고 reactive element oxide 형태로 첨가 등)에 따라 조금씩 달라지며 이들 모든 경우를 설명할 수 있는 기구는 아직 없다. 하지만 Stringer 등 많은 연구자들은 현재까지 발표된 많은 기구들을 종합해 보면 이들 반응성 원소 첨가 효과나 반응기구를 한가지로 설명할 수 있을 것이라고 믿고 있으며 이를 밝히기 위한 연구를 진행 중이다. 지금까지 언급한 결과를 보면 각각의 반응기구는 서로 상호관련이 있으며, 반응성 원소 첨가는 산화물의 성장속도를 억제하거나 혹은 치밀한 산화막을 만들어 박리를 억제하는 형태로 고온산화 저항성을 높이는 것으로 나타났다.

References

1. W. T. Griffiths and L. B. Pfeil, *UK Patent*, 459, 848 (1937).
2. L. B. Pfeil, *UK Patent*, 574,088 (1945).
3. J. Stringer, *Mater. Sci. and Engng.*, A120 (1989) 129.
4. Hiroshi Shimizu, Masaaki Kohno and Keiichi Yoshioka, *Kawasaki Steel Technical Report*, No. 31 (1994) 29.
5. G. Y. Lai, R. B. Herchenroeder, M. F. Rothman, K. V. Rao and S. Baranow, *Proceed. Int. Congress on Metallic Corrosion*, Vol. 2.(1992) 603.
6. G. Y. Lai, *High Temperature Materials for Power Engineering*, (1990) 123.
7. S. Yamaguchi, H. Kobayashi, T. Matsumiya and S. Hayami, *Met. Tech.*, (1979) 170.
8. G. D. Smith and C. S. Tassen, *European Patent*, 0 338 574 A1 (1989).
9. U. Brill, *US Patent*, 4,997,623 (1991).
10. I. C. Elliott, W. Chan and N. C. Farr, *European Patent*, 0 549 286 A1 (1992).
11. H. J. Grabke, J. F. Norton and F. G. Casteels, *Proceed. of conf. on "High Temp. Alloys for Gas Turbines and Other Applications, 1986"* Vol. 1, Reidel Publishing Co., Dordrecht (1986) 245.
12. K. N. Strafford and J. M. Harrison, *Metal-Slag-Gas Reaction and Processes*, Electrochemical Society Inc. (1975) 464.
13. D. P. Whittle and J. Stringer, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.*, A 295 (1980) 309.
14. J. S. Benjamin, *Metall. Trans.*, 1 (1970) 2943.
15. I. G. Wright, B. A. Wilcox and R. I. Jaffee, *Oxid. Met.*, 9 (1975) 275.
16. H. T. Michels, *Metall. Trans. A*, 7 (1976) 379.
17. K. J. Przybylski and G. J. Yurek, *J. Electrochem. Soc.*, 135 (1988) 517.
18. C. M. Cotell, G. J. Yurek R. J. Hussey, D. F. Mitchell and M. J. Graham, *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987) 1871.
19. M. J. Bennett, H. E. Bishop, P. R. Chalker and T. Tuson, *Mater. Sci. Engng.*, 90 (1987) 177.
20. C. H. Yang, G. E. Welsch and T. E. Mitchell, *Mater. Sci. Engng.*, 69 (1985) 351.
21. J. C. Pivin, C. Roques-Carnes, J. Chaumont and H. Bernas, *Corros. Sci.*, 20 (1980) 947.
22. W. E. King, *Environmental Degradation of Ion and Laser Beam Treated Surfaces*, The Minerals, Metals & Materials Soc. (1989) 277.
23. J. M. Francis and W. H. Whitlow, *J. Iron Steel Inst.*, 204 (1966) 355.
24. J. E. Antill and K. A. Peakall, *J. Iron Steel Inst.*, 205 (1967) 1136.
25. J. E. Antill and M. J. Bennett, *Corros. Sci.*, 16 (1976) 729.
26. J. M. Francis and W. H. Whitlow, *Corros. Sci.*, 5

- (1965) 701.
27. G. C. Wood and J. Boustead, *Corros. Sci.*, 8 (1968) 719.
28. O. T. Goncel, D. P. Whittle and J. Stringer, *Corros. Sci.*, 19 (1978) 305.
29. A. M. Beltran, *Cobalt*, 46 (1970) 3.
30. D. P. Whittle, M. E. El Dahshan and J. Stringer, *Corros. Sci.*, 17 (1977) 879.
31. K. N. Strafford and J. M. Harrison, *Oxi. Met.*, 10 (1976) 347.
32. J. Stringer, B. A. Wilcox and R. I. Jaffee, *Oxi. Met.*, 5 (1972) 11.
33. J. Stringer, A. Z. Hed, *Oxi. Met.*, 3 (1971) 571.
34. C. S. Giggins and F. S. Pettit, *Metall. Trans.*, 2 (1971) 1071.
35. C. S. Wukusick and J. F. Collins, *Mater. Res. Stand.*, (1964) 637.
36. J. K. Tien and F. S. Pettit, *Metall. Trans.*, 3 (1972) 1587.
37. J. Stringer, I. M. Allam and D. P. Whittle, *Thin Solid Films*, 45 (1977) 377.
38. I. M. Allam, D. P. Whittle and J. Stringer, *Oxi. Met.*, 12 (1978) 35.
39. I. M. Allam, D. P. Whittle and J. Stringer, *Oxi. Met.*, 13 (1978) 381.
40. Y. Zhang, D. Zhu and D. A. Shores, *Acta Metall. Mater.*, 43 (1995) 4015.
41. J. G. Smeggil, A. W. Funkenbusch and N. S. Bornstein, *Metall. Trans. A*, Vol 17A, (1986) 923.
42. A. W. Funkenbusch, J. G. Smeggil and N. S. Bornstein, *Metall. Trans. A*, Vol 16A, (1985) 1164.
43. J. G. Smeggil, *Mater. Sci. Engng.*, 87 (1987) 261.
44. R. P. Messmer and C. L. Briant, *Acta Metall.*, 30 (1982) 467.
45. C. L. Briant and K. L. Luthra, *Metall. Trans. A*, 19A (1988) 2099.
46. C. L. Briant and R. A. Mulford, *Metall. Trans. A*, 13A (1982) 745.
47. E. M. Schumann, J. C. Yang and M. J. Graham, *Scripta Mater.*, 34 (1996) 1365.
48. J. L. Smialek, *Metall. Trans. A*, 18A (1987) 164.
49. I. Melas and D. G. Lee, *Mater. Sci. Tech.*, 4 (1988) 455.
50. J. L. Smialek, D. T. Jayne, J. C. Schaeffer and W. H. Murphy, *Thin Solid Films*, 253 (1994) 285.
51. T. A. Ramanarayanan, R. Ayer, R. Petkovic-Luton and D. P. Leta, *Oxi. Met.*, 29 (1988) 445.
52. F. A. Golightly, F. H. Stott and G. C. Wood, *Oxi. Met.*, 10 (1976) 163.
53. B. Pieraggi and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 140 (1993) 2844.
54. K. T. Faber and A. G. Evans, *Acta Met.*, 31 (1983) 565.
55. J. M. Francis and J. A. Jutson, *Corros. Sci.*, 8 (1968) 445.
56. J. D. Kuenzly and D. L. Douglass, *Oxi. Met.*, 8 (1974) 139.
57. P. Y. Hou and J. Stringer, *Acta Metall. Mater.*, 39 (1991) 841.
58. C. M. Cotell, G. Y. Yurek, R. J. Hussey, D. F. Mitchell and M. J. Graham, *Oxi. Met.*, 34 (1990) 173.
59. J. Stringer, *Oxi. Met.*, 5 (1972) 59.
60. H. M. Flower and B. A. Wilcox, *Corros. Sci.*, 17 (1977) 253.
61. H. T. Michels, *Metall. Trans. A*, 7A (1976) 379.
62. T. A. Ramanarayanan, M. Raghavan and R. Petkovic-Luton, *Oxi. Met.*, 22 (1984) 83.