

가스터빈 엔진재료의 고온부식 현상

김 규 영

포항공과대학교, 항공재료연구센터

High Temperature Corrosion of the Materials used for Gas Turbine Engine Applications

Kyoo-Young Kim

Pohang University of Science and Technology. Center for Advanced Aerospace Materials

The high temperature materials used for gas turbine components should have good mechanical strength and corrosion resistance. To obtain such properties, various alloying elements are used for alloy design of the superalloys. The basic alloy design concepts for Ni- and Co-base superalloys are introduced. The resistance of the high temperature oxidation is mainly provided by formation of stable oxide of either Al_2O_3 or Cr_2O_3 which acts as a diffusion barrier. The stability of those protective oxide film is discussed in terms of alloy design. Hot corrosion is a form of accelerated oxidation which causes a catastrophic failure. The hot corrosion is induced by condensation of salt film which is responsible for fluxing actions. The reaction mechanisms of the basic and acidic fluxing are briefly discussed.

Keywords : superalloys, alloy design, oxidation resistance, hot corrosion, fluxing.

1. 서 론

가스터빈 엔진은 항공기용과 산업발전용 두가지로 크게 대별된다. 항공기용과 산업발전용 엔진은 각각 사용온도 및 환경이 다르므로 소재의 선택 및 유지관리 기준이 다르다. 그러나 고온연소 및 추진부의 turbine blade, vane, 및 disc 소재의 표면에서 발생하는 고온부식현상은 일반적으로 같은 부식기구에 의하여 설명될 수 있다. 여기서는 가스터빈엔진의 고온용 부품에 널리 사용되는 소재의 합금설계이론 및 고온부식

의 점진적 활성화에 따라 고온소재와 고온부식에 관한 관심도는 점차 증가하고 있는 추세이나, 아직까지는 해외에서 제작된 가스터빈엔진의 유지보수 차원의 관심을 벗어나지 못하고 있는 실정이다. 국내 고유의 모델에 의하여 자체 설계된 가스터빈엔진은 아직 연구단계에 머무르고 있는 실정이나 앞으로 가스터빈엔진 분야의 발전이 크게 예상됨으로 보다 많은 학문적 교류를 통하여 이분야의 연구가 활성화되길 기대한다.

여기에 소개된 내용은 참고문헌에 소개된 서적의 내용을 참고했으며 개별적인 색인은 별도로 하지 않음을 밝혀둔다.

우리나라에서도 산업의 고도화와 항공기 산업

2. 고온재료 선택

가스터빈엔진의 고온연소 및 추진부에 사용되는 재료는 주로 Ni과 Co의 합금으로 설계되고 있으나, 미래형 엔진부품으로는 세라믹재료의 부분적인 대체가 예상된다. 고온부에 사용되는 엔진재료는 고온강도와 고온내식성의 확보가 가장 중요한 관건이다. 이 두가지 고온물성의 확보를 위하여 여러 가지 합금원소가 사용되고 있으며, Ni계 합금과 Co계 합금의 경우 합금원소의 역할이 각각 구분되나 합금설계의 기본원리는 비슷하다.

2.1 Ni계 합금

대부분의 Ni계 합금은 12~13가지의 합금원소가 사용되고 있으며, 각각의 원소가 엄격한 관리기준에 의하여 설계되고 제작된다. Ni계 합금의 기본 설계원리는 Table 1에 보인 바와 같이 크게 5가지로 분류하여 설명할 수 있으며, 이는 고온크립강도를 포함한 고온강도 확보를 위하여 고용강화용 합금, γ' -형성합금, 입계석출형 합금, 카바이드형성 합금 및 고온 내식성 확보를 위하여 산화피막형성 합금들이 사용된다.

고용강화용 합금으로는 주로 Co, Cr이 사용되며 경우에 따라 Mo 혹은 W이 사용된다. 이러한 합금원소들은 Ni 기지금속에 용해되어 기본적으로 FCC 구조를 가지는 γ -matrix를 형성한다. γ -matrix는 고강성(high modulus of elasticity)과 낮은 확산속도를 가짐으로 고온크립 저항성을 확보하게 된다. 고용강화용 합금원소들은 원자의 크기가 Ni에 비하여 1~13%의 차이를 가지기 때문에 이 원소들로 인한 격자의 팽창에 의하여 강화가 이루어지며, 또한 stacking-fault 에너지의 저하로 cross-slip이 일어나기 어렵기 때문에 고온에서도 강도가 유지된다. 특히 Mo와 W의 첨가는 이 원소들의 확산속도가 낮기 때문에 고온크립 저항성을 높여주기 위함이다.

γ' -상은 일반적으로 A_2B 형태의 FCC 구조를

Table 1. Alloying elements used in Ni-base superalloys

Elements	Ni	Co	Fe	Cr	Mo,W	Cb,Ta,Ti	Al	C,B,Zr,Hf
Matrix class	x	x	x	x	x			
γ' class						x	x	
Grain boundary class								x
Carbide subclass				x	x	x		
Oxide scale class				x			x	
René 77	58.4	15	-	14.6	4.2Mo	3.4Ti	4.3	0.07C, 0.016B, 0.15C, 0.015B, 2.0Hf
MAR-M 200H	58.9	10	1.5	9.0	12.5W	2.0Ti	5.0	

가지는 석출물을 말하며, A에 해당하는 금속은 Ni, Co, Cr 등이고 B에 해당하는 금속은 Al, Ti, Ta, Nb 등이다. Ni계 합금에서 석출되는 γ' -상은 $(Ni,Co)_3(Al,Ti)$ 형태의 화합물로 대표되나 실제로는 합금조성에 따라 매우 복잡한 화합물로 구성되기도 한다. γ' -상은 기지의 γ 상과 같은 FCC 구조를 가지고 격자상수의 차가 0.1% 정도 밖에 나지 않기 때문에 균질 핵생성(homogeneous nucleation)이 가능하다. γ' -상은 전위의 이동을 방해함으로 고온강도를 향상시키는 역할을 하는데 온도가 올라 갈수록 고온 강도를 높게 하는 특성을 지닌다. 특히 γ' -상은 연성을 가지기 때문에 피로균열 등의 생성 원인을 제공하지 않는 장점이 있다. γ' -상의 형상 제어가 매우 중요한데 구상형울 가질 때 0.2% 정도, 입방형일 때 0.5-1.0%의 격자상수 차이를 가진다고 한다.

Ni계 합금에 형성되는 카바이드는 MC, $M_{23}C_6$, M_6C 형태를 가지며, 주로 입계를 따라 편석된다. 카바이드 형성 합금원소로는 Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb 등이 사용된다. 입계에 편석된 카바이드는 고온에서 입자들의 미끄러짐(grain boundary sliding)을 방지하여 고온 파단강도(rupture strength)를 높이는 역할을 한다.

Ni계 합금에 B, Zr, Hf 등이 첨가되면 고온크

립 및 파단강도가 현격히 증가하고 연성도 높아진다. 이들 합금은 주로 입계에 편석되어 고온에서 입계균열을 방지하는 역할을 한다. B은 M_3B_2 형태의 화합물을 형성하며, Zr은 S와 반응하여 $Zr_4C_2S_2$ 형태의 화합물을 형성하여 유해한 S의 함량을 감소시키는 역할도 한다.

고온 내식성을 향상할 목적으로 사용되는 합금원소는 Cr, Al이다. γ -matrix에 고용되어 있는 Cr은 특히 고온에서 표면에 Cr_2O_3 가 농축된 보호피막을 형성한다. 이 Cr_2O_3 가 농축된 피막은 금속이온 공공(vacancy)의 형성이 적기 때문에 금속이온들의 외부확산과 고온부식을 유발하는 산소 및 유황을 비롯한 원소들의 내부확산을 제한하므로 보호피막의 역할을 한다. Al은 고온에서 치밀한 Al_2O_3 피막을 표면에 형성하여 내산화성을 향상시키는 역할을 한다. 그러나 Al의 함량이 많아지면 연성이 저하됨으로 일반적으로 6% 이하로 제한되고 있다.

2.2 Co계 합금

고온재료로서 Co계 합금은 Ni계 합금에 이어 두 번째로 많이 사용되고 있다. 이는 Co계 합금이 Ni계 합금에 비하여 석출강화 효과가 상대적으로 적기 때문이다. 그러나 Co계 합금은 Ni계 합금에 비하여 상대적으로 좋은 장점을 가지고 있기 때문에, 특히 터빈엔진의 vane과 같이 온도는 높지만 낮은 용력이 걸리는 부품의 재료로 많이 활용되고 있다. Co계 합금은 Ni계 합금에 비하여 용점이 높으며, 온도 증가에 따른 고온 파단강도의 저하가 상대적으로 적기 때문에 고온부에서도 높은 파단강도를 안정적으로 유지한다. 또한 Co계 합금은 Cr의 고용화도가 높기 때문에 고온용융염부식(hot corrosion)에 상대적으로 좋은 내식성을 가진다. Co계 합금은 일반적으로 열피로(thermal fatigue)에 대한 내성이 강하고 용접성이 좋다.

Co계 합금의 설계원리는 Table 2에 보인 바와 같이 기본적으로 고온강도 확보를 위한 고용

Table 2. Function of alloying element groups in Co-base superalloys

	Nickel	Chromium	Tungsten	Ti, Zr, Cb, Ta	C
Principal function	Austenite stabilizer	Surface stability+ carbide former	Solid-solution strength	MC formers	Carbide formation
X-40	10	25	7.5	-	0.45
MM-509	10	24	7.0	3.5Ta, 0.5Zr, 0.2Ti	0.60
L-605	10	20	15.0	-	0.10
HS-188	22	22	14.0	-	0.08

강화형 합금과 카바이드 형성합금으로 되어 있으며, 고온 내식성은 이들 기본합금의 안정한 산화보호피막에 의하여 얻어진다. 고용강화 합금으로는 Ni, Cr, W이 주로 사용되고 있으며, 경우에 따라 Mo가 W을 대체하기도 한다. Co계 기지금속은 고용강화 합금과 함께 FCC 구조를 가지는 γ -matrix를 형성한다. 특이할 점은 Co계 합금에는 Cr의 함량이 Ni계 합금보다 높으며, W이 고용강화 기본합금으로 사용된다.

카바이드 형성에 의한 고온강화 방법은 Co계 합금에서 고용강화와 함께 기본 강화방법의 하나이다. 그러므로 C의 함량은 Ni계 합금에 비하여 약 5~10배가 높은 0.25~1.0%까지 사용되고 있다. Co계 합금에 형성되는 카바이드는 Cr 함량이 높은 합금에서 Cr, Co, W, Mo가 기본이 되는 $M_{23}C_6$, M_3C_2 , M_3C_7 와 Cr 함량이 낮고 W과 Mo 함량이 높은 합금에서 Ti, Hf, Zr, Ta, Nb이 기본이 되는 M_6C , MC가 있다. Co계 합금에서 $M_{23}C_6$ 를 비롯한 카바이드 입자들은 주로 입내에 석출되어 고온강화를 하게 된다. 상대적으로 낮은 온도에서는 쌍정입계 및 stacking fault를 따라 석출하여 강화기능을 제공하지만 저온 연성을 떨어뜨리는 경우도 있다.

Co계 합금의 고온 내식성은 기본적으로 Cr_2O_3 보호피막의 형성에 의하여 얻어진다. 반복적인 열응력하에서도 Cr_2O_3 피막의 기지금속과의 접

확성을 높이고 산화속도를 줄이기 위하여 Y, La과 같은 희귀금속이 소량 첨가된다.

3. 고온부식

가스터빈엔진 부품으로 사용되는 내열합금의 고온내식성은 고온강도와 함께 가장 중요한 물성중 하나이다. 고온부에 사용되는 터빈엔진 재료의 부식현상은 사용되는 연료와 연소조건 및 가동 환경에 따라 여러가지 형태의 부식현상이 유발되며, 대표적으로는 고온산화(oxidation), 고온용융염부식(hot corrosion), 고온유화부식(sulfidation), 탄화부식(carburization) 등이 있다. 이와 같은 고온부식을 방지하기 위하여 여러 가지 합금원소가 내열합금의 기지금속 및 코팅재료에 사용되고 있다. 그러나 고온재료의 내식성 확보는 기본적으로 금속표면에 치밀한 산화막을 형성하여 부식환경의 내부확산을 효과적으로 차단하게 하는 것이므로, 보호피막 형성 합금원소들의 적절한 합금설계가 중요 관건이다. Ni계 및 Co계 합금의 보호피막은 크게 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 산화물 형성 합금으로 분류할 수 있다. 여기서는 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 형성합금의 산화반응 및 내식성 증가를 위하여 첨가되는 미량원소의 영향을 고찰하고, 고온재료의 표면에 결정적인 손상을 입혀 유효수명의 감소나 급격한 파괴를 유발하는 고온용융염부식에 관하여 설명하고자 한다.

3.1 Al_2O_3 형성 합금

Ni계 합금에 일반적으로 Al은 1.5~6.0%, Cr은 6~30%까지 첨가된다. Ni-Al 2원계 합금에서 안정한 Al_2O_3 가 형성되기 위하여는 Al의 함량이 17% 이상이 되어야 하며 이렇게 되면 높은 함량의 Al에 의하여 취성이 높기 때문에 거의 사용이 불가능하다. 그러나 Ni-Al 합금에 제3원소인 Cr을 10% 정도 첨가하면 Al을 5% 정도만 첨가하여도 안정한 Al_2O_3 가 형성된다. 이렇게 하면 적절한 내식성과 함께 연성을 확보할 수

있다. Ni-Al-Cr 3원계 합금에서 안정한 Al_2O_3 보호피막 형성을 도와주는 Cr의 역할을 "gettering effect"라고 한다. Gettering effect는 $1/3\Delta G^\circ(Al_2O_3) < 1/3\Delta G^\circ(Cr_2O_3) < \Delta G^\circ(NiO)$ 와 같이 각 산화물이 열역학적 안정성에 차이를 가질 때, 두 번째의 안정성을 가지는 Cr이 첨가되면 안정성이 가장 높은 Al이 매우 적은 함량을 가지고도 선택적인 산화를 하여 연속적인 보호피막을 형성하여 내식성을 증가시킨다. 이와 같은 원리를 이용하여 설계된 합금으로 Fe-Cr-Al (Kanthal: heating alloy) 와 Cu-Zn-Al 합금 등이 있다.

Fig. 1은 Ni-15Cr-6Al 합금에서 gettering effect에 의하여 안정한 Al_2O_3 보호피막이 형성되는 과정을 설명해준다. 초기에 형성된 NiO와 Ni(Cr,Al) $_2O_4$ spinel에 의하여 산소의 내부확산이 차단되어 바로 밑에 층에는 산소의 활동도가 낮아진다. 그러나 Cr_2O_3 는 산소의 활동도가 낮아도 형성되며, 이로 인하여 Cr_2O_3 의 바로 아래 층에서는 산소의 활동도가 더 낮아도 형성되는 Al_2O_3 가 형성된다. Al_2O_3 의 형성은 산소의 내부확산을 효과적으로 차단하여 더 이상의 내부산화를 방지하여 약 1시간후에는 최종적으로 Al_2O_3 피막만이 안정하게 성장한다.

Al_2O_3 피막은 등온산화시에는 매우 안정적으로 보호피막의 역할을 할 수 있으나, 반복산화시 열응력하에서는 기지금속으로부터 분리되어 쉽게 떨어져 나가는 경향이 있다. 가스터빈엔진 처럼 고온과 저온부를 반복하는 산화시에는 산화물과 기지금속간의 열팽창계수의 차이에 의하여 산화물에 균열이 유발되어 파괴에 이르게 된다. 이러한 약점을 보완해 주기 위하여 OAE (oxygen active element)를 미량 첨가한다. Ni계 및 Co계 합금에 주로 사용되는 OAE로는 Y, Hf, Sc, Zr, Ce, La 등이 있다. 이러한 OAE의 역할은 Al_2O_3 의 입계에 산화물의 형태로 석출되어 입계를 통한 확산을 제어하기 때문이다. Al_2O_3 산화피막에 있어서 산소의 확산은 주로 입계를 통하

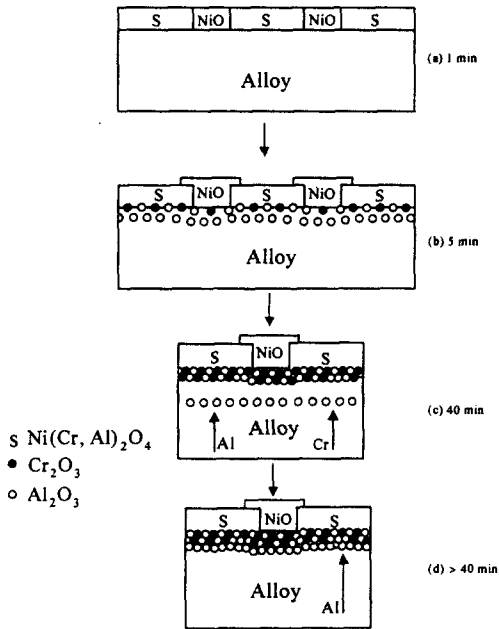


Fig. 1. Synergistic effect of Cr on the production of Al_2O_3 scales ; gettering during transient oxidation of Ni-15Cr-6Al at $1000^\circ C$.

여 일어나며, 입도가 약 1 μm 되는 Al_2O_3 의 입계 확산 속도는 격자확산(lattice diffusion) 속도보다 약 10,000배 이상이 된다. 그러므로 OAE의 입계석출은 O 및 S 등의 확산속도를 현저히 저하시킨다. 또한 OAE는 Al_2O_3 입자의 성장을 억제하여 미세한 입도를 유지하게 함으로써 열응력 하에서도 plastic deformation을 가능하게 하여 기지금속과의 접착력을 신장하여 산화피막이 파손되지 않고 유효수명을 증가시킨다. Fig. 2는 반복산화 조건에서 Y과 Hf의 첨가가 NiCoCrAl 합금의 내식성에 미치는 영향을 잘 보여주며, 이 경우 Y이 Hf에 비하여 상대적으로 좋은 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

반복산화 조건에서 더욱 좋은 내식성 확보를 위하여는 고온 코팅을 하여 사용하는데, 코팅재료에는 훨씬 더 많은 양의 Cr과 Al을 사용할 수 있다. Cr과 Al의 함량이 각각 10% 이상이 되면 반복산화시에도 안정한 Al_2O_3 보호피막을

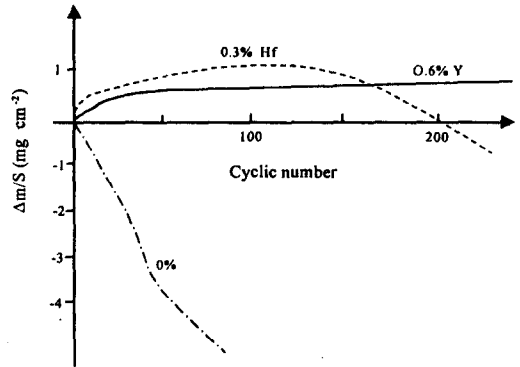


Fig. 2. Weight change during cyclic oxidation at $1100^\circ C$ in air of a NiCoCrAl alloy with and without additions of Y or Hf.

얻을 수 있으며, overlay 코팅재료로 많이 사용되고 있는 NiCrAl 코팅재료의 합금설계가 이러한 원리에 기초를 둔다. 코팅재료에도 코팅층의 내식성과 접착성을 높이기 위하여 앞에서 설명한 OAE를 첨가하여 사용하며, MCrAlY 형태의 상용화된 코팅재료가 주로 사용된다.

3.2 Cr_2O_3 형성 합금

상당히 많은 Ni계 합금과 대부분의 Co계 합금이 내산화성 확보를 위하여 Cr_2O_3 보호피막 형성에 의존한다. Ni계 합금에서 Al을 전혀 포함하지 않거나 소량 포함하는 경우 Cr을 20~30%까지 포함하며, Co계 합금에서는 Al을 주로 사용하지 않기 때문에 Cr을 20~30% 포함한다. Ni-Cr 2원계 합금인 경우 Cr을 30% 혹은 그 이상 함유할때는 연속적인 Cr_2O_3 보호피막을 안정적으로 형성하지만, Cr을 10~20% 정도 함유할때는 기지금속의 입계위로 외부 Cr_2O_3 피막이 형성되고 NiO 피막은 기지금속의 입자위로 형성됨과 함께 내부산화로 Cr_2O_3 가 형성된다. Co-Cr 합금인 경우도 비슷한 산화거동을 한다. Cr_2O_3 는 산소의 분압에 따라 결정의 구조결합이 달라 지는데 산소분압이 높을 경우는 Cr의 공공(vacancy)이 형성되며, 산소분압이 낮을 경우는 Cr의 interstitial이 형성된다. Cr_2O_3 의 핵생성 및 성장

은 산소의 가스/산화막 계면내로의 내부확산과 Cr의 산화막/기지금속 바깥으로의 외부확산에 의하여 외부와 가까운 산화피막내에서 형성된다고 보고되고 있다. 그러므로 Cr_2O_3 의 성장시 일반적으로 산화피막이 성장용력에 의하여 구부러지고(convolution) 결과적으로는 기지금속과 박리되어 파손되는 경향이 있다.

이러한 Cr_2O_3 의 구조적 결함을 보완하고 안정적인 보호피막을 연속적으로 형성할 수 있도록 대부분의 Cr_2O_3 형성 합금들에 OAE를 미량 첨가하거나, 혹은 OAE 산화물 분산(oxide dispersion)을 한다. OAE는 산소와 우선적으로 결합하여 산화물을 형성하기 때문에 Cr_2O_3 의 불균질 핵생성을 유도하여 작은 입도를 가진 입자들의 핵생성을 촉진하여 Cr의 함량이 낮아도 연속적인 보호피막을 형성 가능하게 한다. OAE 산화물들은 Cr_2O_3 의 입계를 따라 분포되기 때문에 고속확산 경로인 입계를 따라 Cr의 외부확산을 억제하여 Cr_2O_3 의 성장속도를 저하시킴과 동시에 산소의 내부확산을 통한 성장을 유도함으로써 산화막과 기지금속과의 접착력을 강화하여 박리를 막아준다. 이러한 목적을 위하여 많이 사용되는 OAE 들은 Y, Hf, Re, La, Ce, V, Y_2O_3 , ThO_2 등이 있다.

Cr_2O_3 형성 합금이 고온에서 높은 산소분압하에 사용될때는 Cr_2O_3 가 산소와 반응하여 휘발성이 높은 CrO_3 를 형성하기 때문에 산화막의 갑작스러운 파괴가 일어날 확률이 높다. Fig 3은 Cr-O의 vapor species diagram을 보여주는데, CrO_3 의 분압이 산소의 분압이 증가함에 따라 급격히 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 산화물의 분압이 10^{-9} atm 이상이 되면 사용할 수 없다. 이러한 현상은 Cr의 경우 대개 $1000^\circ C$ 이상에서 사용할 때 일어나기 쉬우므로 사용온도 설정에 각별한 주의를 요한다.

3.3 고온용융염부식(Hot Corrosion)

고온용융염부식이란 고온의 가스분위기에 노

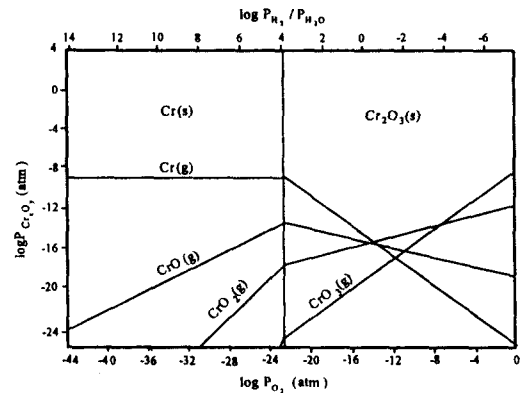
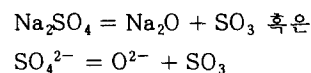


Fig. 3. Vapor species diagram of Cr-O system at 1250 K.

출된 금속의 표면에 형성되는 얇은 용융염피막을 통하여 부식속도가 가속되어 유효수명의 단축이나 급격한 파괴를 일으키는 현상이라고 정의하고 있다. 고온용융염부식은 가스터빈엔진의 사용환경, 연료의 순도 및 재료의 합금성분에 따라 여러 가지 형태의 부식을 유발한다. 가스터빈엔진에서 흔히 발생하는 고온용융염부식은 해수분위기에 유입되는 Na과 연료를 통하여 유입되는 S가 반응하여 Na_2SO_4 가 금속의 표면에서 액체상태로 용융염 피막을 형성할 때 유발되는 현상이다. Na_2SO_4 용융염피막은 금속표면에 형성된 안정된 보호산화막과 전기화학적 반응을하여 산화막을 용융염속으로 급격히 용해하여 보호피막의 성질을 상실하게 하는 fluxing 현상에 의하여 급속한 부식이 진행되며, fluxing 현상은 basic fluxing과 acidic fluxing의 2가지로 크게 분류된다. Fluxing 현상은 Na_2SO_4 의 평형반응에 의하여 산성과 염기성이 결정된다.



결과적으로 SO_3 의 분압과 O^{2-} 이온의 활동도에 따라 산성과 염기성이 분류된다.

최근에 와서는 고온용융염부식을 Na_2SO_4 의

용점인 884℃를 기준으로 이 온도 이상에서 일어나는 부식을 “제 1형식 용융염부식(Type 1 Hot Corrosion)” 그리고 884℃ 이하에서 일어나는 부식을 “제 2형식 용융염부식(Type 2 Hot Corrosion)”으로 분류하여 설명한다. 이 밖에도 순도가 낮은 연료에 함유된 V이 산소와 반응하여 V₂O₅ 가스를 형성하여 acidic fluxing을 유발하는 경우도 있는데, 이 경우 V₂O₅는 용융염과 반응하여 vanadate를 형성하는데, sodium vanadate와 Na₂SO₄ 복합용융염은 공정점이 535℃로 매우 낮은 용융염도 형성하기 때문에 제 2형식 용융염부식으로 분류할 수 있다. 또한 고온재료에 Mo, W, V 등의 합금원소가 포함되어 있을 경우, 이들 합금에 의하여 유발된 acidic fluxing도 있다. 그러나 여기서는 제 1, 2형식 고온용융염부식에 관하여 간략하게 설명하고자 한다.

3.3.1 제 1형식 용융염부식

제 1형식 용융염부식은 Na₂SO₄가 용점인 884℃ 이상에서 완전히 액체상태로 표면에 농축된 용융염피막에 의하여 부식이 진행되는 현상으로

“high temperature hot corrosion(HTHC)”이라고도 한다. 보호산화피막의 용해현상은 일반적으로 다음과 같은 basic fluxing에 의하여 진행된다.

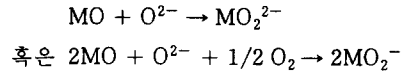


Fig. 4는 Ni기 합금에서 Na₂SO₄의 농축에 의하여 유발된 basic fluxing 반응을 순차적으로 설명하고 있다. Na₂SO₄가 Ni기 합금위에 덮여 있으면 온도의 상승과 함께 NiO가 형성되면서 Na₂SO₄는 액상의 농축염이 된다. 초기에 형성된 NiO는 연속적으로 성장하여 O, S 등과 같은 산화원소(oxidant)들의 확산을 효과적으로 차단할 수 있는 보호피막의 기능을 가진다. 이때 NiO의 지속적인 성장은 농축염속에 있는 산소의 분압을 점차적으로 낮게하며 상대적으로 S의 활동도를 높게 된다. 이는 다음과 같은 SO₄²⁻ 분해반응에 의해서 일어난다.

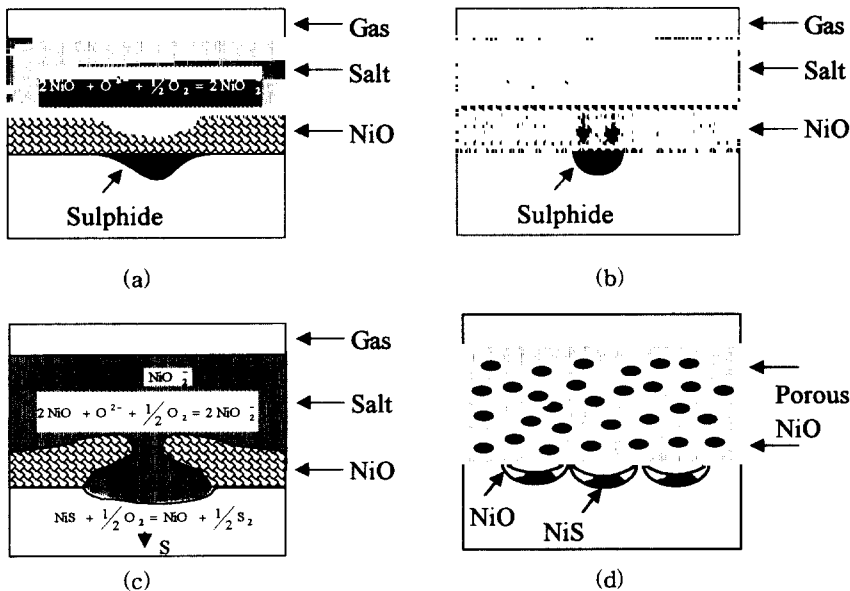
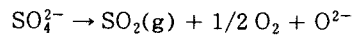
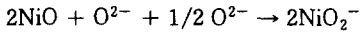
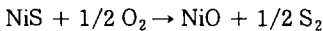


Fig. 4. Schematic diagram illustrating the Na₂SO₄ induced hot corrosion of pure Ni in 1 atm. O₂.

S의 활동도가 충분히 높아지면 NiO 피막의 내부로 침투하여 기지금속의 Ni와 반응하여 NiS를 형성한다. NiS가 형성된 지역에서는 O^{2-} 의 활동도가 상대적으로 높아지기 때문에 basic fluxing이 다음과 같이 일어나서 NiO 산화피막의 용해가 일어난다.

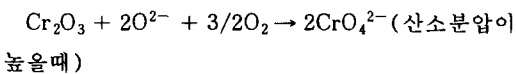
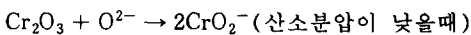
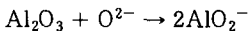


용해된 NiO_2^- 이온은 상대적으로 NiO_2^- 의 활동도가 낮은 용융염/가스 계면으로 이동하여 다시 NiO를 석출시킨다. 이때 Na_2SO_4 용융염속에서 산발적으로 석출된 NiO는 전혀 보호피막의 기능이 없는 기공이 많은 산화물이 된다. Fluxing에 의한 NiO의 용해는 산화막과 금속의 계면 내로 용융염의 침투를 가능하게 하여 퍼져나갈 수 있게 한다. 이렇게 되면 NiO 산화막은 균열이 일어나거나 들뜨게 되어 파괴가 진행된다. 산화막에 균열이 일어나면 산소가 침투하여 NiS와 아래와 같이 반응하여 NiO와 S를 생성시킨다.



이때 생성된 S는 기지금속 내부로 확산하여 NiS를 생성하고, 이러한 일련의 반응이 반복적으로 진행되면 Ni는 basic fluxing에 의하여 급속히 부식된다.

Al_2O_3 및 Cr_2O_3 형성 고온재료에서 나타나는 basic fluxing 현상은



이와 같은 basic fluxing은 산화물의 용해도가 가스/용융염 계면에서 보다 산화물/용융염 계면에서 더 높은 용해도 구배를 가지면 지속적으로

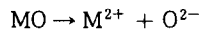
보호산화피막의 용해가 일어난다; 즉, 표면에 농축된 용융염피막의 두께를 X라 할 때 산화물/용융염 계면을 $X=0$ 로 놓으면 산화물 용해도가

$$(d \text{ oxide solubility}/dx)_{x=0} < 0.$$

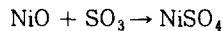
조건을 만족하는 동안엔 지속적으로 basic fluxing이 계속된다.

3.3.2 제 2형식 용융염부식

제 2형식 용융염부식은 Na_2SO_4 가 용점 이하에서 고체형태로 표면에 부착되지만 SO_3 분압이 높은 경우 금속산화물과 반응하여 산화물을 용해하는 부식현상을 말하며, 상대적으로 저온에서 일어난다하여 "low temperature hot corrosion(LTHC)"이라고 한다. SO_3 분압이 높은 LTHC은 주로 acidic fluxing에 의하여 용해가 진행되는데, 일반식은 다음과 같이 표현된다.



NiO인 경우 acidic fluxing은 아래와 같은 반응에 의하여 산화물이 용해된다.



이 경우 700~800°C 사이의 온도 구간에서는 온도가 낮을수록 SO_3 의 분압이 낮아도 쉽게 액체로 변하며, $NiSO_4-Na_2SO_4$ 의 복합용융염이 형성되면 671°C에서 공정점을 가진다. 보호산화피막이 파괴되면 용융염은 금속표면과 직접반응을 하게되며 다음과 같은 반응에 의하여 금속은 급속도로 부식된다.

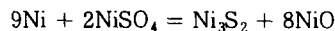


Fig 5는 $NiSO_4-Na_2SO_4$ 복합염이 P_{SO_3} 및 온도에 따라 액화가 일어나는 현상을 보여준다.

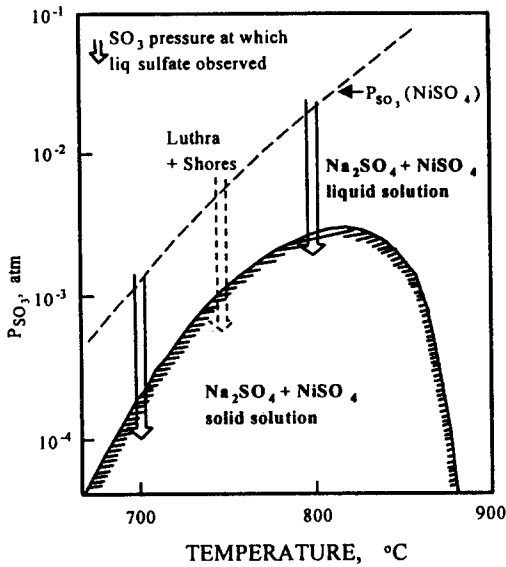


Fig. 5. Comparison of theoretically estimated values of the critical SO_3 pressures needed to form molten $Na_2SO_4-NiSO_4$ and the lowest SO_3 pressures at which formation of molten sulfates was observed (points of arrows) and hot corrosion took place.

실제로 $NiSO_4-Na_2SO_4$ 복합염은 약 $700^\circ C$ 부근에서는 P_{SO_3} 가 낮아도 쉽게 액화가 일어남을 알 수 있다.

Co계 합금에서 $CoSO_4-Na_2SO_4$ 복합용융염이 형성되는 경우는 $565^\circ C$ 에서 공정점을 가지기 때문에 Co계 합금은 낮은 온도에서도 acidic fluxing

에 의한 용융염부식이 매우 심각하게 발생한다.

4. 결 언

이상에서 소개한 바와 같이 고온재료는 사용되는 환경에 따라 여러 가지 형태의 고온부식이 유발되며, 경우에 따라서는 고온용융염에 의하여 발생하는 hot corrosion에 의하여 재앙적 파괴가 일어날 수 있다. 국내에서도 산업의 고도화에 따라 고온재료의 수요가 점진적으로 늘어나고 있기 때문에 고온부식에 대한 정확한 이해를 바탕으로 적절한 재료를 선택하여 사용해야 할 것이다. 앞으로 가스터빈 엔진 분야는 산업용이나 항공기용 공히 많은 발전이 요구되는 분야이기 때문에 보다 많은 연구가 활성화 되길 기대한다.

References

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff and W. C. Hagel, "Superalloys II", Johnson Wiley and Sons, New York (1987).
2. P. Kofstad, "High Temperature Corrosion", Elsevier Applied Science, London (1988).
3. N. Birks and G. H. Meier, "Introduction to High Temperature Oxidation of Metals", Edward Arnold, London (1983).