

Fe-Cr-Al 박판의 고온산화거동

남 민 우* · 김 길 무

*전력연구원 원자력연구실, 충남대학교 재료공학과, 급속응고신소재연구소

The High Temperature Oxidation Behavior of Fe-Cr-Al Foils

M. W. Nam* and G. M. Kim

Department of Materials Engineering, Rapidly Solidified Materials Research Center,
Chungnam National University, Taejon, 305-764, Korea

*Nuclear Power Laboratory, KEPRI, Taejon, 305-380, Korea

In order for an alloy to have an adequate service life in oxidizing environment at high temperature, a protective oxide layer should be formed by the oxidation of the constituents of the alloy and the layer should adhere firmly on the surface. The oxide layers such as Cr_2O_3 and Al_2O_3 scales are the protective layers since these oxides normally possess the very low native defects level and low material transport rate. It is widely acknowledged that the presence of oxygen elements(OAE) or rare earth metal(REM) improves the adhesion of both Cr_2O_3 and Al_2O_3 scales. The high temperature oxidation behaviors of Fe-Cr-Al ribbons produced by rapid solidification method and by conventional rolling method are discussed in this paper. All the specimens were tested cyclically and isothermally at 900~1100°C. From the result of the cyclic and isothermal test of RSP ribbons, the oxide layer on Hf-added RSP ribbon shows much more protective behavior than that on Hf-free one. It is also shown that OAE(or REM)-added rolled foils are better cyclic and isothermal oxidation resistance than OAE(or REM)-free foils.

Keywords : high temperature oxidation, Fe-Cr-Al foil, rapid solidification, isothermal oxidation, cyclic oxidation.

1. 서 론

재료가 고온에서 내산화성을 가지려면 표면에 형성된 피막의 성장속도가 느려야 하고 기지합금에 견고하게 접합되어 있어야 한다. 일반적으로 Cr_2O_3 와 Al_2O_3 는 우수한 보호피막으로 알려져 있으며 이들 산화물 내에서의 확산은 일반 산화물에 비해 매우 느리고 열역학적으로 안정하기 때문에 합금성분중의

Cr이나 Al을 선택적으로 표면에 산화피막을 형성시키면 재료의 내산화성 향상에 유용하다.¹⁻³⁾ Cr_2O_3 를 형성하는 합금은 약 850~900°C까지는 안정한 산화물을 형성하여 재료의 내구성을 증진시키나, 이상의 온도에서는 Cr_2O_3 가 산소와 반응하여 CrO_3 휘발성 화합물을 형성하므로 900°C 아래의 온도에서 사용해야 한다. Al의 산화물은 휘발성 산화물을 형성하지 않기 때문에 1200°C 이상의 고온의 산화

분위기에서 재료가 사용되기 위해서는 Al_2O_3 표면 산화막의 형성이 바람직하다. Cr_2O_3 를 형성하는 합금은 대부분 15wt.% 이상의 Cr을 함유하며 Al은 2~3wt.% 이하인 반면에 Al_2O_3 를 형성하는 합금은 5wt.% 이상의 Al을 함유하며 보통 상당량의 Cr을 함께 함유한다. Fe-Cr-Al 합금은 고온의 부식이나 산화분위기에서 강력한 보호성 산화피막을 형성하여 O, Cl, S 등 부식성 원소의 확산을 방해하는 강력한 보호막으로 작용하기 때문에 고온에서의 내부식성, 내산화성이 우수하여 전기로의 저항선, 전열기의 지지체(supporting body) 등으로 사용되어져 왔다.

Fe-20Cr-5Al 합금에 소량의 Sc, Y, Ce, La 같은 희토류원소(rare earth metal, REM)와 Zr, Hf, Ti 같은 산화촉진원소(oxygen active element, OAE)를 첨가하면 모재와 산화층간의 결합력을 증가시키고 불규칙한 산화를 막아주기 때문에 고온 내산화성이 현저하게 증가된다고 보고되었다.⁴⁻⁸⁾ 최근에는 자동차 배기가스 처리장치인 담체(honeycomb)의 지지체로 금속재료가 사용되고 있는데 기존에 많이 사용하던 세라믹재료는 가공이 어렵고 열용량이 크기 때문에 예열시간이 길어야 되며, 담체의 벽두께도 두꺼워서 배기가스에 큰 역압이 생기고 배기가스에 의한 열충격에 취약하기 때문에 고온에서 내부식성이 우수한 금속담체로 대체하고 있으며, 특히 최근에는 금속용고법을 이용하여 가공성 및 내부식성을 향상시키는 연구가 시작되고 있다.^{4,9)}

Al의 첨가량을 5%이상으로 제조하면 고온에서 내산화성이 현저히 증가하지만 재료의 연성이 감소하여 기존의 압연공정에서는 압연이 불가능하므로 Al의 함량을 5%이하로 제한한다.¹⁰⁻¹³⁾ 하지만 금속용고법을 이용할 경우 압연공정이 불필요하고 Al의 함량을 높일 수 있으며 재료의 내부조직의 변화를 통해 내산화성 및 내부식성의 향상을 기대할 수가 있다.

본 연구에서는 Fe-Cr-Al 합금에 Al의 함량을 변화시키거나 OAE 원소인 Hf를 첨가하여 single roll casting법으로 제작한 금속용고시편과 상용의 Fe-Cr-Al 합금에 REM 원소나 OAE 원소가 함유된 압

Table 1. Classification of samples according to compositions and processes(wt%)

Process	Sample Name (제품사)	Fe	Cr	Al	Ti	La	Y	Hf
급속용고리본	RS1	Bal.	18	10				1
	RS2	Bal.	18	6				
	RS3	Bal.	18	6				1
압연포일	RF1(Kawasaki)	Bal.	19.8	4.75	0.046	0.06		
	RF2(Krupp)	Bal.	20.7	5.18				
	RF3(PAI)	Bal.	15.3	4.65			0.025	

연 포일의 산화현상을 연구하고, 제조법 및 첨가원소의 영향을 고찰함으로써 자동차용 촉매장치의 국산화에 필요한 기초적인 자료를 제공하고자 한다.

2. 실험방법

사용된 시편은 자체 제작한 Fe-Cr-Al 합금의 급속용고리본 및 시증에서 구입한 압연포일로써 각 시편에 대한 조성은 Table 1에 나타났다. 급속용고리본은 99.98% Fe electrolyte chip, 99.9% Cr lump, 99%의 Al granule과 98%의 Hf powder를 진공 아크로에서 3회 용해하여 균질화된 모합금을 제조하였다. single roll casting 법에 의해 제조하였으며 성분의 차이에 따라 3가지 종류의 시편을 준비하였다. 급속용고리본과 압연포일시편은 폭이 좁고 얇은 박판이어서 시편제작시 구멍을 뚫기가 어려웠으며 무게가 가볍기 때문에 실험에 세심한 주의가 필요하였다. 주기산화실험용 시편은 백금선 고리에 고정시킬 구멍을 뚫었으며 등온산화실험용 시편은 백금선 망에 넣어 실험하였고 길이 약 1cm 정도로 절단하여 실험하였다. 모든 시편의 무게측정은 0.1mg까지 측정 가능한 Fisher사의 화학천칭을 사용하였다.

등온산화실험은 시편의 시간에 따른 연속적인 무게 변화를 측정하기 위해 CAHN 2000 및 D200 Microbalance와 Thermolyne 59300 수평관상로 구성된 TGA(Thermogravimetric analyzer)를 사용하여 각 시편을 900~1100℃의 온도에서 48~70 시간씩 수행하였다. 모재와 산화피막 사이의 접착력을 실험하기 위한 주기산화실험은 시편을 석영막대

에 부착된 백금선의 고리에 고정시킨 후 모터를 이용하여 일정한 시간 간격으로 반응부(hot zone)와 냉각부(cold zone) 사이를 이동하게 하였다. 주기 산화 실험은 900~1100℃ 온도범위에서 100℃ 간격으로 모든 시편에 대해 46~60 주기씩 실험하였다. 실험주기는 반응부에서 44분, 냉각부에서 12분, 왕복이동시간 4분으로 설정하여 1시간이 1주기가 되도록 하였다.

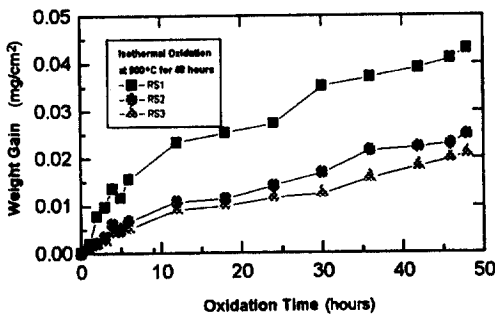
산화실험 전·후의 시편은 엑스선회절분석기(XRD)로 성분분석을 하였고 산화물의 표면조직을 주사현미경(SEM)으로 분석하였으며 위치별 성분분석을 위해 에너지분산형 엑스선분석장치(EDX) 분석도 수행하였다. 표면분석을 완료한 시편은 마운팅한 후 0.05μm 알루미늄나 파우더까지 연마하여 단면조직을 주사현미경 및 에너지분산형 엑스선분석장치에 의한 분석을 수행하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

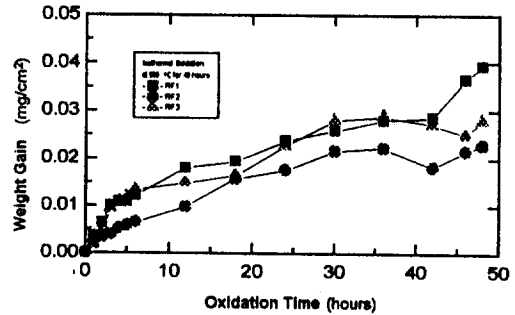
3.1 등온 산화(Isothermal Oxidation) 실험

산화속도와 반응 메커니즘을 규명하기 위해 CAHN 2000 Microbalance를 연결하여 6가지 시편을 900℃와 1100℃의 공기중에서 연속적인 무게 증가를 관찰하였으며 1000℃에서는 일정시간 등온산화실험 후 시편의 조직을 관찰하였다.

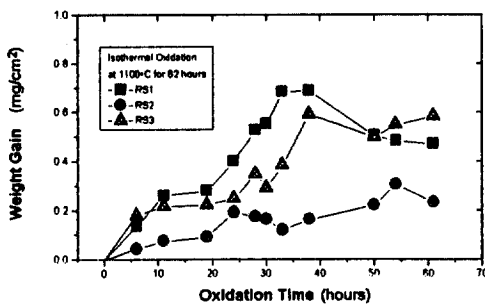
Fig. 1은 900℃와 1100℃에서 등온산화실험한 6가지 시편의 결과이다. (a)의 900℃에서 급속응고 시편은 초기 6시간까지 무게가 급속하게 증가하였으나 이후 완만하게 진행되었으며 RS1 시편은 48 0.2mg/cm², RF2 시편은 0.1mg/cm², RF3 시편은 0.18mg/cm²이었다. 급속응고시편의 무게증가량이 시간에서 무게증가량이 0.045mg/cm²이었으며, RS2 시편은 0.025mg/cm², RS3 시편은 0.02mg/cm²이었다. (b)의 900℃에서 압연포일시편도 초기 산화거동



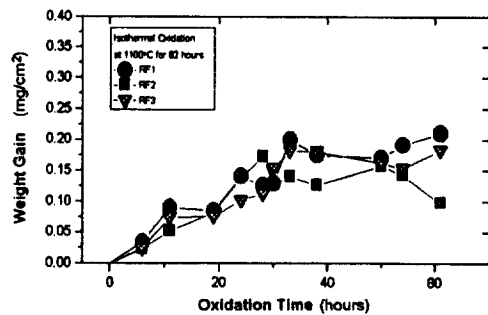
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 1. Isothermal oxidation results of (a) rapidly solidified ribbons, (b) rolled foils for 48 hours at 900℃, (c) rapidly solidified ribbons, (d) rolled foils for 62 hours at 1100℃ in air.

이 급속용고시편과 유사했으며 RF1 시편이 0.04 mg/cm^2 로 가장 컸으며, RF2 시편은 0.025 mg/cm^2 , RF3 시편은 0.03 mg/cm^2 이었다. (c)의 1100°C 에서 62시간 실험한 급속용고시편에서 RS1 시편의 무게증가량은 0.42 mg/cm^2 , RS2 시편은 0.2 mg/cm^2 , RS3 시편은 0.6 mg/cm^2 이었다. (d)의 1100°C 에서 62시간 실험한 압연포일시편인 RF1 시편은 900°C 와 1100°C 의 등온산화결과에서 온도증가에 따라 크게 일어난 것은 급속용고에 의한 결정립 미세화에 기인한 것으로 추정된다. 급속용고시편에서도 Hf이 첨가된 시편(RS1, RS3)의 무게증가량이 컸으며, Al의 함유량이 같아도 Hf이 첨가된 시편(RS3)이 온도증

가에 따라 무게증가가 크게 변화였다. 압연포일 시편 중 REM 및 OAE가 함유된 시편(RF1, RF3)의 무게증가가 함유되지 않은 시편(RF2)보다 크게 나타났다.

Fig. 2는 급속용고시편의 등온산화실험한 표면사진을 나타냈다. Hf이 첨가된 시편(RS1, RS3)은 1100°C 의 실험에서도 산화피막의 박리현상은 발생하지 않았으며 900°C 와 1000°C 에서 48시간 실험한 시편((a), (e))의 표면은 침상의 전이알루미나($\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$)가 주로 형성되었고 1100°C 에서 62시간 실험한 시편((b), (f))에서는 주로 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 형성되었다. Hf이 첨가되지 않은 시편(RS2)은 산화피막의 박리현상이

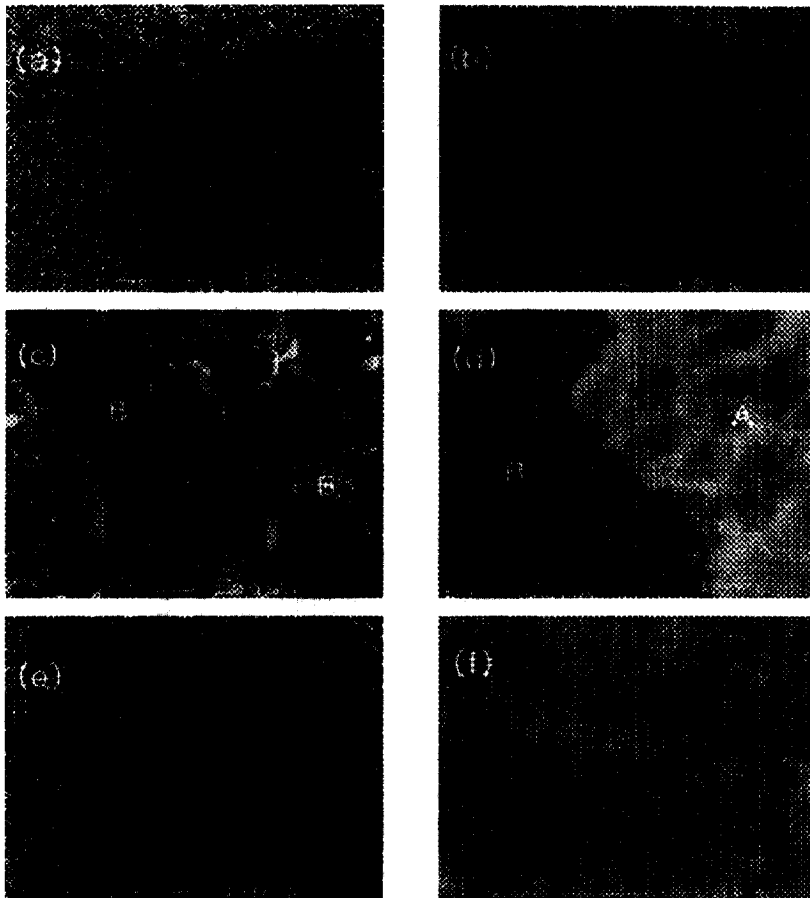


Fig. 2. SEM surface morphologies of isothermally oxidized (a) RS1 for 48 hours at 1000°C , (b) RS1 for 62 hours at 1100°C , (c) RS2 for 48 hours at 900°C , (d) RS2 for 62 hours at 1100°C , (e) RS3 for 48 hours at 900°C , (f) RS3 for 62 hours at 1100°C in air.

심하게 발생하였으며 박리부위의 패여진 흔적((c)의 B)은 산화물 형성시 기지원소의 외부화산에 의해 형성된 void로 생각된다. 1100℃의 실험에서는 박리현상이 더욱 심하게 발생하였으며 박리부위((d)의 B)의 성분은 55%의 Fe_2O_3 , 15%의 Cr_2O_3 , 30%의 Al_2O_3 로 구성되었고, 산화물부위((d)의 A)의 성분은 8%의 Fe_2O_3 , 3%의 Cr_2O_3 , 89%의 Al_2O_3 로 구성되어 있었으며 건전부위보다 박리부위에 Fe_2O_3 와 Cr_2O_3 함량이 많은 것은 Al_2O_3 층의 파괴 후에 생성된 것으로 생각된다.

Fig. 3은 급속응고시편의 등온산화실험한 단면사진을 나타냈으며, 900 혹은 1000℃에서의 48시간

실험한 시편은 산화층이 얇게 형성되었지만 1100℃에서 62시간 실험한 시편의 산화층은 두껍게 형성되었다. (b)의 RS1 시편은 약 4 μm 의 외부산화층(A)과 약 3 μm 의 내부산화층(B)이 형성되었으며 내부산화층 부위의 성분은 3%의 Fe_2O_3 , 4%의 Cr_2O_3 , 1%의 HfO_2 와 92%의 Al_2O_3 로 구성되었고, (e)의 RS3 시편도 약 3 μm 두께의 외부산화층이 형성되었으며 성분은 1%의 Fe_2O_3 , 0.6%의 Cr_2O_3 , 98%의 Al_2O_3 와 0.4%의 HfO_2 로 구성되었다.

압연포일의 등온산화실험에서도 1000℃ 이하의 온도에서는 표면산화물로서 주로 전이알루미늄이 형성되어 침상의 조직이 나타났으며 급속응고리본

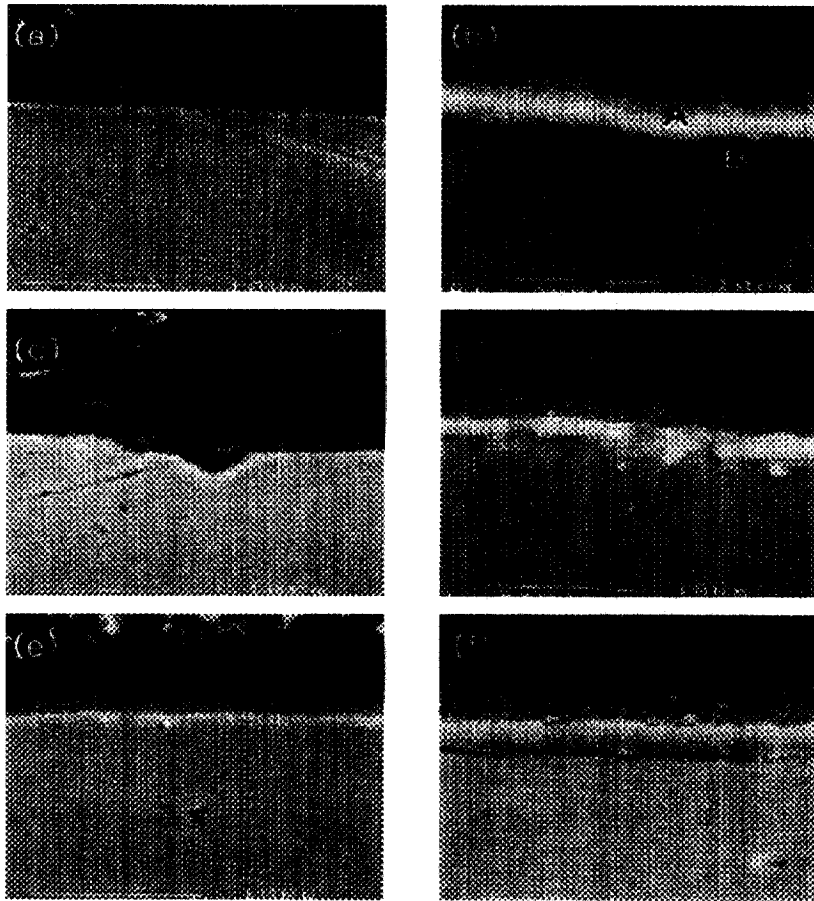


Fig. 3. SEM cross-sectional morphologies of isothermally oxidized (a) RS1 for 48 hours at 1000℃, (b) RS1 for 62 hours at 1100℃, (c) RS2 for 48 hours at 900℃, (d) RS2 for 62 hours at 1100℃, (e) RS3 for 48 hours at 900℃, (f) RS3 for 62 hours at 1100℃ in air.

과 거의 일치하였다. Fig. 4는 압연포일을 1100℃에서 62시간 등온산화실험한 표면 및 단면사진으로서, 표면산화물은 용기형으로 조직이 치밀한 α - Al_2O_3 가 형성되었으며 REM 혹은 OAE가 함유되지 않은 RF2 시편의 표면{(c)}은 산화층의 일부가 박리되었다. 산화층의 두께는 약 $3\mu\text{m}$ 이상으로 형성되었으며 RF2 시편을 제외하고는 산화피막의 접착력도 양호하였다.

3.2 주기 산화(Cyclic Oxidation)실험

산화물의 성장에 따른 성장속력과 산화물과 모재간의 열팽창계수 차이에 의한 열응력으로 산화

피막의 균열 또는 모재로부터의 박리가 발생한다.

급속용고리본 및 압연포일을 900℃ 및 1100℃에서 주기산화실험한 결과를 Fig. 5에 나타냈으며, 전반적으로 급속용고리본의 무게증가량이 압연포일 보다 크다. 급속용고리본의 900℃ 실험{(a)}에서 3가지 시편의 무게변화가 유사했지만 1100℃ 실험{(c)}에서는 Hf이 첨가되고 Al의 함량이 높은 RS1 시편의 무게증가량이 제일 크게 일어났으며 Hf이 첨가되지 않은 시편은 25시간 이후 서서히 무게가 감소했다. 압연포일의 900℃ 실험{(b)}과 1100℃ 실험{(d)}에서 등온산화 결과는 유사한 양상을 나타냈다.

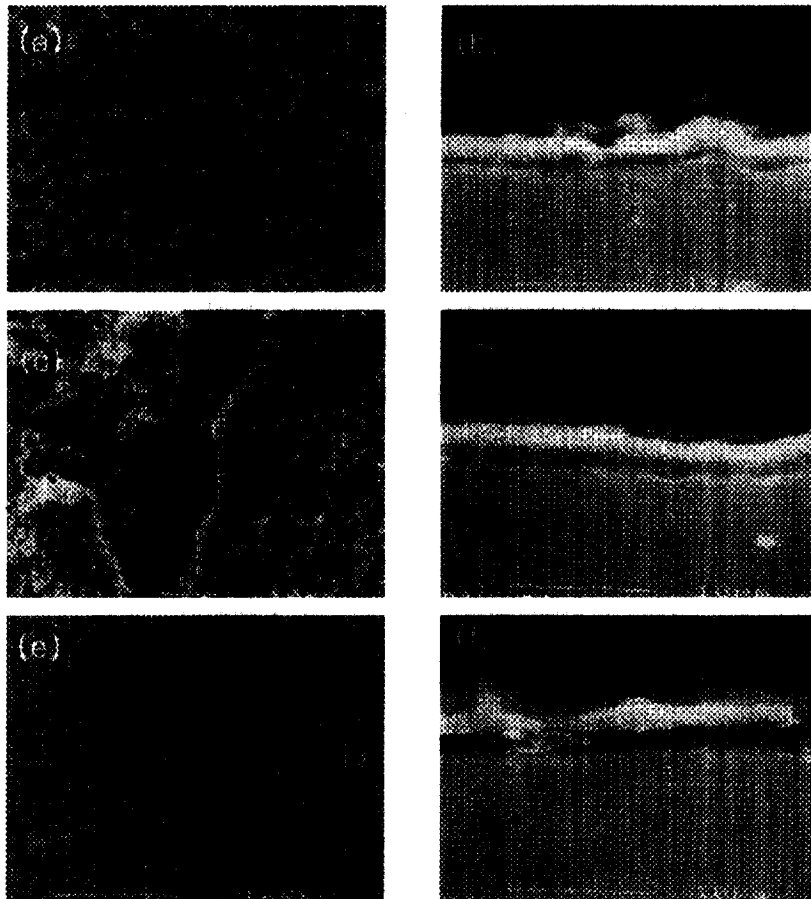
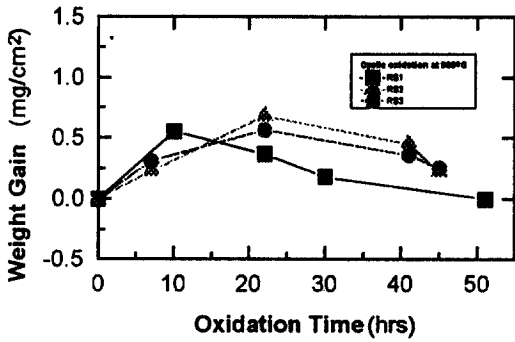
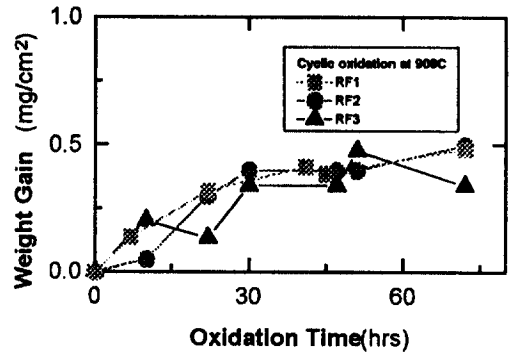


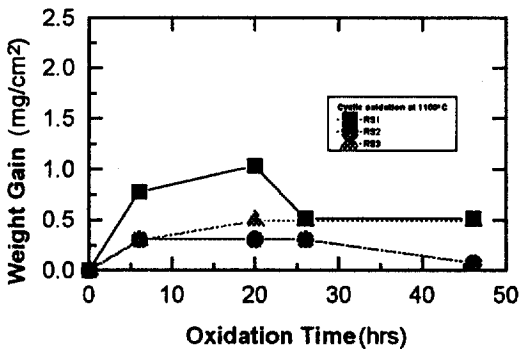
Fig. 4. SEM surface and cross-sectional morphologies of rolled foils after isothermal oxidation, (a) surface, (b) cross-section of RF1, (c) surface, (d) cross-section of RF2, (e) surface, (f) cross-section of RF3 for 62 hours at 1100℃ in air.



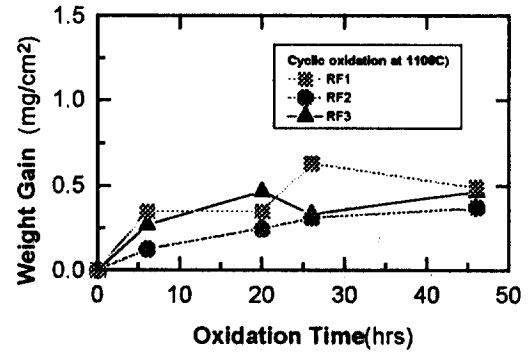
(a)



(b)



(c)



(d)

Fig. 5. Cyclic oxidation results of (a) rapidly solidified ribbons for 46 hours, (b) rolled foils for 72 hours at 900 °C, (c) rapidly solidified ribbons for 46 hours, and (d) rolled foils for 46 hours at 1100 °C in air.

Fig. 6은 급속응고리본의 주기산화실험한 표면 및 단면사진을 나타냈으며, (a)의 RS1 시편 1100°C에서 표면 전면에 형성된 산화물은 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 조직은 결함이 없고 치밀하여 산소이온의 내부확산이 주로 결정립계를 통하여 이루어지므로 산화물의 형성은 이곳에 집중되고 결과적으로 압축응력이 축적되어 용기부위가 갈라진 것으로 생각되며, (b)의 단면사진에서 내부산화층(B)이 상당히 두껍게 형성된 것은 RS1 시편이 (a)에서와 같이 표면에 형성된 Al_2O_3 층의 균열에 의한 산소의 침투가 일어나 형성된 것으로 보인다. 내부산화층 부위((b)의 B)의 성분은 6%의 Fe_2O_3 , 2%의 Cr_2O_3 , 92%의 Al_2O_3 로 구성되었다. Hf이 첨가되지 않은 RS2 시편의 주기산화실험에서는 기지급속으로부터 Al의 외부확산에 의해 산화층과 기지급속면에 void((c)의 B)가 형성되고 산화층의 lateral growth

에 의한 압축응력이 발생하여 심하게 박리현상이 일어났다. 급속응고리본의 주기산화실험에서도 등온산화실험에서 같이 1000°C 이하에서 주로 침상의 전이알루미나((e))가 형성됨을 알 수 있었으며 Hf이 첨가된 시편은 표면산화물에 균열은 발생했지만 박리현상은 나타나지 않았고 Hf이 첨가되지 않은 시편은 심하게 박리현상이 발생하였다.

압연포일의 주기산화실험한 표면 및 단면사진을 Fig. 7에 나타냈으며, 압연포일의 1100°C에서 62시간 실험한 표면산화물은 급속응고시편과 마찬가지로 조직이 치밀한 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 가 형성되었으며 OAE 혹은 REM이 첨가된 RF1(a) 및 RF3(e) 시편은 표면산화물이 견고하게 형성되었지만 첨가되지 않은 RF2(c) 시편은 표면에 균열이 발생하였다. 산화층의 두께는 약 $3\mu\text{m}$ 로 산화물의 접착력이 강해서 박리부위는 없었으며 (b) 및 (d)의 A 부위의

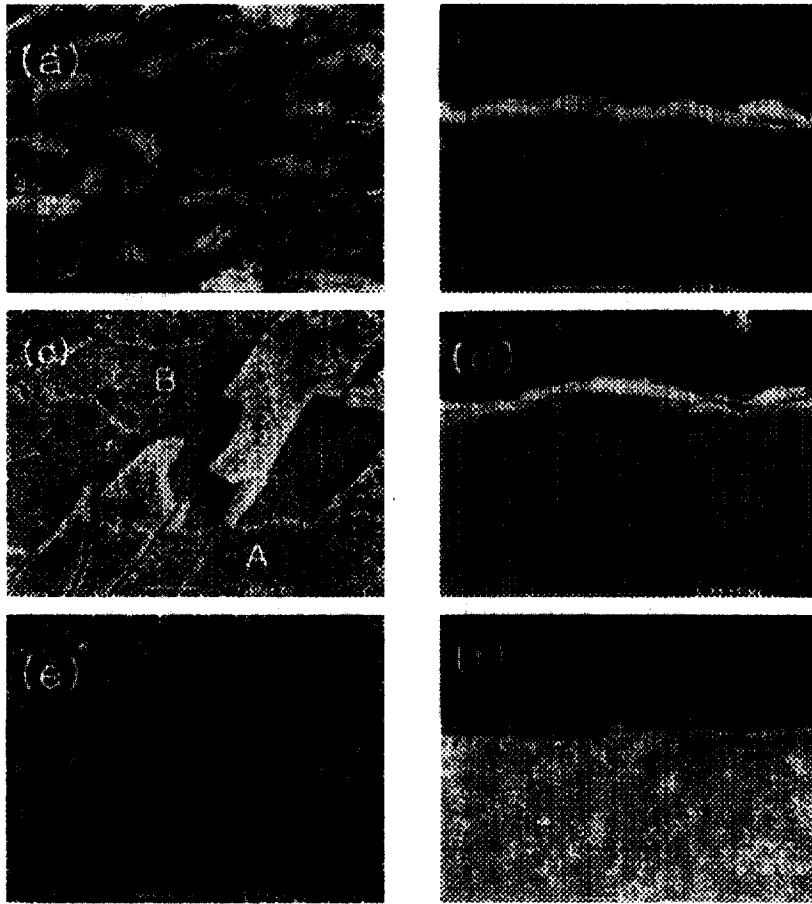


Fig. 6. SEM surface and cross-section morphologies of rapidly solidified ribbons after cyclic oxidation, (a) surface, (b) cross-section of RS1 for 62 hours at 1100°C, (c) surface, (d) cross-section of RS2 for 46 hours at 1000°C, (e) surface, (f) cross-section of RS3 for 46 hours at 900°C in air.

성분은 96% 이상의 Al_2O_3 였다.

4. 결 론

본 연구에서 수행한 Fe-Cr-Al 합금의 급속응고 리본 세종류 시편과 및 압연포일 시편 세종류에 관한 고온산화거동 연구결과는 다음과 같다.

첫째, Fe-Cr-Al 합금의 고온산화실험에서 1000°C 이하의 온도에서는 침상의 전이알루미나($\theta-Al_2O_3$) 산화물이 주로 형성되었고, 그 이상의 온도에서는 조직이 치밀한 $\alpha-Al_2O_3$ 산화물이 형성되었다.

둘째, 급속응고시편의 등온산화실험은 Hf이 첨

가되고 Al의 함유량이 높은 RS1 시편의 무게증가가 제일 크게 일어났으며, Al의 함유량은 같으나 Hf이 첨가된 RS3 시편은 900°C보다 1100°C 실험에서 무게증가가 크게 나타났으나 RS2 시편은 양 온도에서 무게의 변화가 적게 나타났다.

셋째, 압연포일의 등온산화실험에서 압연포일 시편중 RF1과 RF3 시편은 REM 및 OAE가 함유되어 온도증가에 따른 무게증가가 함유되지 않은 RF2 시편보다 크게 일어났다.

넷째, 급속응고시편 산화층의 접착상태를 알기 위한 주기산화실험 결과는 Hf이 첨가된 시편(RS1, RS3)이 첨가되지 않은 시편에 비해 산화물/기지

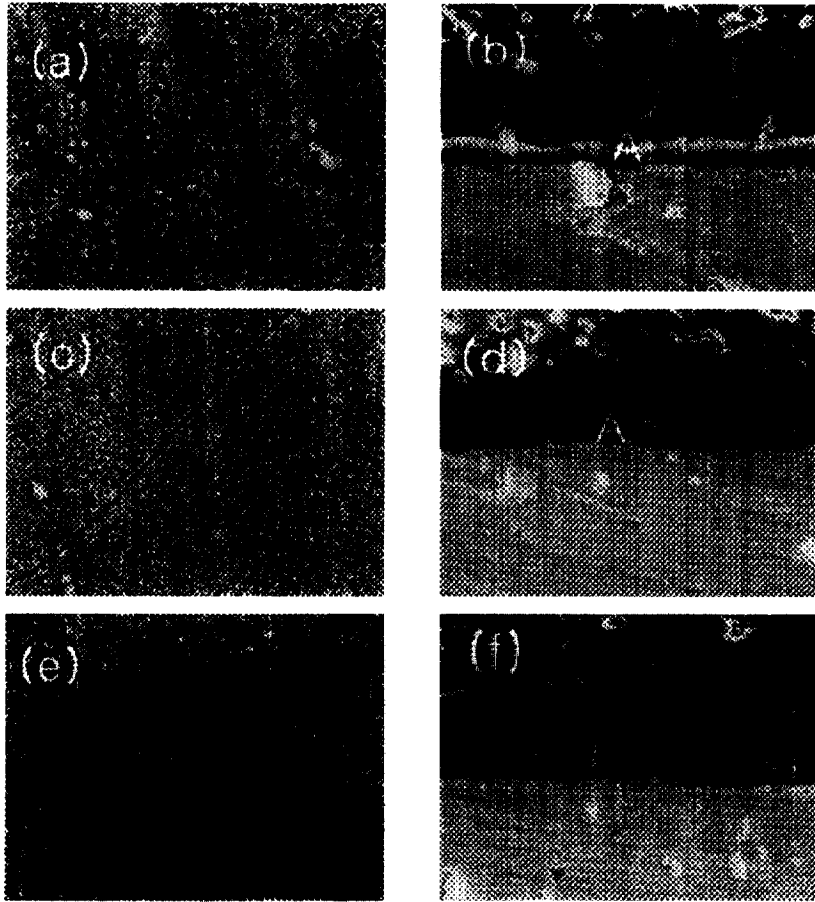


Fig. 7. SEM surface and cross-section morphologies of rolled foils after cyclic oxidation, (a) surface, (b) cross-section of RF1, (c) surface, (d) cross-section of RF2, (e) surface, (f) cross-section of RF3 for 46 hours at 1100°C in air.

금속계면의 접착력이 우수하여 내부산화물이 두껍게 형성되어도 박리현상이 발생하지 않았으나 Hf이 첨가되지 않은 시편(RS2)은 접착력이 약하여 심하게 박리현상이 발생하였다. 온도가 높아짐에 따라 내부산화층이 두껍게 형성되었으며 Hf의 첨가로 기지금속과의 접착력도 강함을 알 수 있었다.

다섯째, 압연포일의 주기산화실험에서 RF1 시편은 La가 0.046%, Ti가 0.06%, RF3 시편은 Y가 0.025%로 REM 및 OAE가 함유되어 1100°C의 실험에서도 산화층/기지금속의 접착이 우수하여 표면에 균열이 발생하지 않았지만 REM 혹은 OAE가 함유되지 않은 RF2 시편은 1100°C의 실험에서

균열이 발생하였다.

후 기

본 연구는 충남대학교 금속용고신소재연구소의 지원에 의해 수행되었으며 이에 깊은 감사를 드립니다.

References

1. W. Wegener and G. Borchardt, *Oxid. Met.*, 36, 339 (1991).

2. H. W. Pickering, *J. Electrochem. Soc.*, **119**, 641 (1972).
3. J. Jedlinski and G. Borchardt, *Oxid. Met.*, **36**, 317 (1991).
4. D. R. Sigler, *Oxid. Met.*, **36**, 57 (1991).
5. K. L. Luthra and C. L. Briant, *Oxid. Met.*, **26**, 397 (1986).
6. F. H. Stott, G. C. Wood and F. A. Golightly, *Corr. Sci.*, **19**, 869 (1972).
7. W. J. Quadackers, J. Jedlinski, K. Schmidt, M. Krasovec, G. Borchardt and H. Nickel, *Applied Surface Sci.*, **47**, 261 (1991).
8. S. Taniguchi, T. Shibata and T. Niida, *Oxid. Met.*, **34**, 277 (1990).
9. K. Emmerrich, *Mat. Sci. & Engi.*, **A134**, 1016 (1991).
10. T. Nohara, A. Inoue, T. Minemura, T. Masumoto and K. Kumada, *Metal. Tran.*, **13A**, 337 (1982).
11. J. M. Davidson, C. M. Austin and M. L. Robinson, *Metal. Tran.*, **14A**, 1516 (1983).
12. A. M. Glezer, I. V. Maleyeva and N. G. Novoselova, *Phy. Mat. & Metal.*, **69**, 119 (1990).
13. V. Borner, K. Emmerich, K. Frolich, H. Grabke and H. Schumutzler, *Mat. Sci. & Engi.*, **A134**, 1062 (1991).