

Iron Aluminide(Fe-38at.%Al-5at.%Cr)의 내식성에 미치는 미량합금원소의 영향

최 한 철*·김 창 원·주 성 민·최 담 천·김 관 휴

*광양대학 제철금속과, 전남대학교 금속공학과

Effects of Additives on the Corrosion Resistance of Iron Aluminides(Fe-38at.%Al-5at.%Cr)

*H.C. Choe and C.W. Kim, S.M. Joo, D.C. Choi, K.H. Kim

*Department of Iron Manufacture and Metallurgical Eng., Kwang Yang College,
Kwang Yang City, Chonnam 545-800, Korea

Department of Metallurgical Engineering, Chonnam National University,
Kwang Ju City 500-757, Korea

The effects of additives on the corrosion resistance of iron aluminides(Fe-38at.%Al-5at.%Cr) were investigated using potentiostat. The specimens were cast by vacuum arc melting. The subsequent homogenization was carried out in Ar gas atmosphere at 1000°C for 7days. The corroded surfaces of the tested specimens were observed using an optical microscope and a scanning electron microscope(SEM) after electrochemical tests were carried out in various solutions.

While the Hf addition to Fe-38at.%Al-5at.%Cr resulted in equiaxial microstructure, the Zr addition resulted in dendritic microstructure. However, no change in microstructure was observed when Mo was added. The addition of Mo to Fe-38at.%Al-5at.%Cr intermetallic compound was found to increase the pitting potential, which improved the resistance against the pitting corrosion attack. The addition of Hf and Zr resulted in a higher activation current density and a lower pitting potential. These results may indicate that the dendrite structure played a major role in decreasing the pitting corrosion resistance of Fe-38at.%Al-5at.%Cr intermetallic compound. The Mo addition to Fe-38at.%Al-5at.%Cr decreased the number and size of pits. In the case of Zr addition, the pits nucleated and grew remarkably at dendritic branches.

Keywords : Corrosion resistance, Iron Aluminides, equiaxial microstrucure, dendritic structure.

1. 서 론

FeAl계 금속간화합물은 B2구조를 가지며 내산화성과 내황화성이 우수하여 심한 부식환경에서 사용할 수 있는 구조재료로서 상당한 관심을 받고 있다.

FeAl계 화합물은 스테인리스강에 비해 5.6 ~ 6.3g/cm³의 낮은 밀도이고 Fe 함량의 조성범위가 넓으면서도 800°C까지 높은 강도를 유지하고 있는 것이 큰 장점이다. 특히 α -Al₂O₃의 산화피막은 열팽창계수가 낮고 산화저항성¹⁾이 우수하여 자동차, 항공기

및 우주항공분야의 내열·내식 구조용 재료분야에서 상당한 잠재성을 가진 재료로서 산화분위기 또는 황화가스분위기의 열회수장치 및 용융염 분위기용 재료로 이용하기 위해 개발을 서두르고 있다.²⁾ 특히 열교환기용재료, 식품용기, 석유화학조업장비, 화학용기, 핵발전소의 배관등에 사용하는 스테인레스강 및 내열·내식재료에 대체하여 고가의 Cr 및 Ni등을 절약할 수 있는 가능성에 대해 연구가 계속되고 있다. 그러나 B2구조를 가진 FeAl계 금속간화합물은 슬립계가 불충분하고, 결정입계가 취약하며 Al 함량이 많아질수록 항복강도와 변형경화율이 증가하고, 연성이 감소되어 더욱 취약해지는 상온 취성 때문에 실용화에 문제가 있으나 최근 미세조직 제어나 열처리외에, Cr, Zr 및 Hf 등의 합금원소 첨가로 상온에서 소성가공을 가능케 하기위한 연구³⁻⁴⁾가 진행되고 있으며 고온에서 우수한 내산화 특성을 나타낸다는 연구결과가⁵⁻⁷⁾ 보고되어 있다. 그러나 지금까지의 연구는 미세조직 변화에 의한 기계적 특성에 관한 것이 대부분이며 내식성향상을 위한 Zr, Hf, Mo의 단독 또는 복합첨가 효과에 대한 연구는 미미하다.

따라서 본 연구에서는 B2구조의 FeAl계인 Fe-38at.%Al합금에 2~6at.%Cr을 첨가하면 연성이 개선된다는 Liu⁸⁾등의 보고를 토대로 상온연성 개선을 위해 Cr을 5%로 고정한 후 내식성 향상을 위해 Mo를, 결정립미세화 및 기계적 성질의 개선을 위해 Hf를 0.1at.% 및 Zr을 0.5at.% 첨가한 후, H₂SO₄ 및 HCl 수용액과 H₂SO₄ + HCl혼합용액 등의 산성 액상부식매체 중에서 내식성에 미치는 합금원소의 영향을 전기화학적 방법에 의하여 조사하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 Fe는 600°C의 수소분위기에서 약 1시간동안 환원처리한 불규칙상 전해철 분말을 적당한 압력으로 압축성형하였고 Al은 99.98%의 고순도 주괴를 용해하기에 적당한 크기로 절단하였으며 Cr은 순도 99.99%의 결정상을, Mo는 순도 99.9%의 분말상을, Hf은 순도 99.5%의 침형태의 것을, Zr은 순도 98%의 입상의 것을 각각 10⁻⁴g까지 칭량한 후 용해용 시료로 사용하였고, 이들 원재

료의 화학적 특성은 Table 1과 같다. 준비된 시료는 진공용 Cu 도가니에 장입하고 10⁻⁴torr까지 진공 처리한 후 고순도 Ar가스를 유입시킨 불활성 분위기의 아아크로에서 용해하였다. 이때 균일한 용해가 되도록 텅스텐 전극봉을 회전시키면서 4~5회 뒤집어 반복 용해하였다. 용해한 후의 시료는 용해전 후의 중량차가 0.2% 이하인 것만을 선택하여 사용하였다.

제조된 시편은 멀플로의 인코넬 챔버내에 장입하고 고순도 Ar가스 분위기하에서 상온으로부터 1000°C 까지 5°C/min의 속도로 승온하여 7일간 균질화 열처리한 후 노냉하였다.

준비된 시편은 SiC연마지로 2000 grit까지 습식 연마한 후, 0.3μm 까지의 Al₂O₃분말로 마무리 연마하여 Keller부식액(50%H₂O-25%HNO₃-15%HCl-10%HF)으로 표면을 부식시킨 뒤 미세조직의 변화를 광학현미경(日本, Olympus Co., PMG-3)으로 관찰하였다. 그리고 첨가원소별 시편에 대한 생성상을 확인하기 위해 X-선회절분석을 행하였다.

전기화학적 방법에 의한 부식실험은 Table 1의 각 재료를 면적이 100mm²가 되도록 가공한 후 600grit의 SiC연마지에 연마하여 시험전극으로 사용하였고 기준전극은 포화칼로멜전극(SCE: saturated calomel electrode)을, 보조전극은 고밀도탄소전극을 각각 사용하였으며 각 전극은 ASTM규정⁹⁾에 따라 위치시켰다. 또 실험에 사용한 각 전해액은 고순도 Ar가스를 사용하여 용존산소를 충분히 제거하였으며 실험은 25°C의 일정온도에서 수행하였다.

시험재료의 양극분극특성에 미치는 합금원소의

Table 1. Chemical composition of each sample in Fe-38Al-5Cr alloys.

Samples	Chemical Composition(at.%)					
	Fe	Al	Cr	Mo	Hf	Zr
FeCrAlMoHf	bal.	38	5	1.0	0.1	
FeCrAlMoZr	bal.	38	5	1.0		0.5
FeCrAlHf	bal.	38	5		0.1	
FeCrAlZr	bal.	38	5			0.5
FeCrAlMoHfZr	bal.	38	5	1.0	0.1	0.5
FeCrAlHfZr	bal.	38	5		0.1	0.5
FeCrAlMo	bal.	38	5	1.0		
FeCrAl	bal.	38	5			

영향은 0.1M H₂SO₄용액에서 동전위법에 의해 75mV/min의 주사속도로 분극곡선을 측정하여 조사하였고 공식거동은 0.1M HCl에서 동일한 주사속도로 순환 동전위법(CPPT: cyclic potentiodynamic polarization test)을 행하여 조사하였으며, 0.1M H₂SO₄ + 0.1M HCl의 혼합용액에서 정전위 및 정전류실험을 행하였다. 부식실험이 끝난 시편의 표면은 광학현미경과 주사전자현미경을 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 합금원소에 따른 미세조직의 변화

Fig. 1은 합금원소 첨가에 따른 미세조직 변화를 보여주는 사진으로 (a)는 Fe-Al-Cr, (b)는 Fe-Al-Cr-1.0at.%Mo, (c)는 Fe-Al-Cr-0.1at.%Hf 및

(d)는 Fe-Al-Cr-0.5at.%Zr 합금의 미세조직이다. 여기에서 (a)의 경우는 전형적인 Fe-Al합금의 조직을 보이며 (b)도 (a)와 비슷하게 조대한 결정립이 나타나 있다. 따라서 Mo의 첨가는 결정립을 미세화하는 효과는 없는 것 같고 수지상도 나타나지 않았다. 그러나 Hf를 첨가한 (c)에서는 조직이 등축화 하면서 결정립의 미세화 현상이 나타났음을 볼 수 있고 Zr이 첨가된 (d)에서는 조직이 수지상으로 변태함과 동시에 미세화되었음을 확인할 수 있다.

Fig. 2는 Fe-Al-Cr에 2가지 이상의 합금을 동시에 첨가한 경우로서 (a)는 1.0 at.%Mo과 0.1at.%Hf를 첨가한 것이며 (b)는 Fe-Al-Cr-1.0at.%Mo-0.5at.%Zr, (c)는 Fe-Al-Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr 및 (d)는 Fe-Al-Cr-0.1at.%Hf-0.5at.%

Fig. 1. Optical micrographs showing variation of microstructure in Fe-38Al-5Cr alloys

- (a) Fe-38Al-5Cr (b) Fe-38Al-5Cr-1.0Mo
- (c) Fe-38Al-5Cr-0.1Hf (d) Fe-38Al-5Cr-0.5Zr

Fig. 2. Optical micrographs showing variation of micro-structure in Fe-38Al-5Cr alloys.
 (a) Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf, (b) Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.5Zr, (c) Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf-0.5Zr, (d) Fe-38Al-5Cr-0.1Hf-0.5Zr.

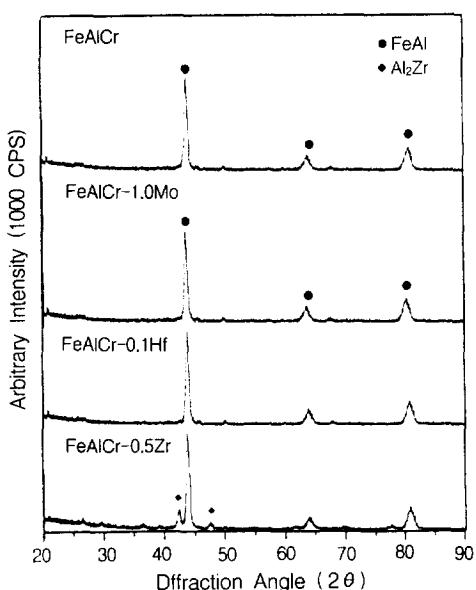


Fig. 3. X-ray diffraction patterns for Fe-38Al-5Cr, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo, Fe-38Al-5Cr-0.1Hf, and Fe-38Al-5Cr-0.5Zr samples.

Zr의 것이다. 여기에서 보면 Mo와 Hf가 첨가된 (a)는 등축정으로 조직이 미세화된 결정립을 보이지만 (b)에서 보면 Zr의 첨가로 조직이 수지상으로 변화하였음을 알 수 있다. (c)는 (b)의 시편에 0.1at.%Hf를 첨가한 것으로서 수지상과 수지상가지의 사이가 미세화됨을 볼 수 있고, (d)는 Mo가 첨가되지 않은 경우로 역시 Zr의 영향을 받아 수지상으로 변화되었음을 알 수 있다. 따라서 Hf은 등축화, Zr은 수지상화시키는 영향을 나타내고, Mo을 첨가한 경우에는 수지상화가 더 억제되는 경향을 보인다.¹⁰⁾ 여기서 Hf는 높은 에너지를 갖는 입자를 형성하며 Hf첨가량이 많아질수록 입자가 증가되어 결정립이 미세화 되며 Zr은 조성적과냉각(constitutional super-cooling)으로 인해 이 화합물을 형성하여 수지상을 형성하는 것으로 보인다.¹⁰⁾

Fig. 3은 Fig. 1에서 나타낸 미세조직의 결정구조를 X-선 회절장치를 이용하여 조사한 것으로서 FeAlCr합금에 Mo, Hf 및 Zr을 각각 단독으로 첨

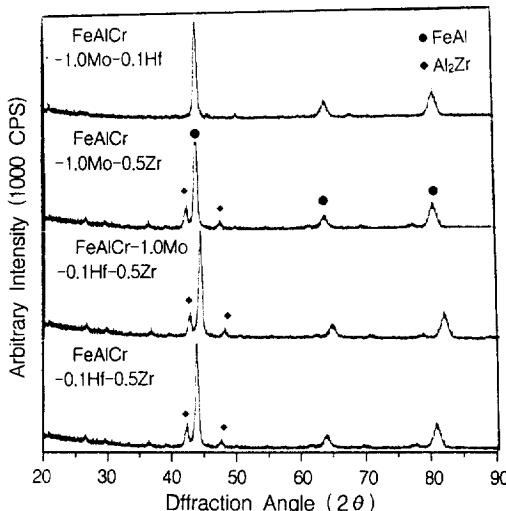


Fig. 4. X-ray diffraction patterns for Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.5Zr, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf-0.5Zr, and Fe-38Al-5Cr-0.1Hf-0.5Zr samples.

가한 결과이다. 여기에서 보면 0.5at.%Zr의 경우를 제외하고는 모두 초격자 구조인 FeAl상을 보이고 있는데 JCPDS 카드 분석 결과 $2\theta = 42^\circ$ 근처에서 Al_2Zr 이 나타났고,¹⁰⁾ 소량의 Hf와 Zr이 미세조직에 영향을 미치는 것으로 보아 기지에 고용되거나 입계에 석출된 화합물이 존재할 것으로 생각되나 미량이어서 미약한 회절 peak만이 나타난 것으로 판단된다.

Fig. 4는 Fig. 2에서 나타낸 시편의 X-선회절분석 결과로서 FeAlCr 합금에 Mo과 Hf를 동시에 첨가하였을 때만을 제외하고, 즉 0.5Zr이 첨가된 모든 합금 성분의 경우 $2\theta = 42^\circ$ 에서 FeAl외에 새로운 생성상인 Al_2Zr 이 나타나고 있음을 알 수 있다. 이는 입계내의 Fe와 Cr의 함량이 줄어들면서 Al과 합금원소인 Zr이 입내가 아닌 입계에 고농도로 편석되어 새로운 Al_2Zr 을 형성한 결과로 생각된다.

3.2 Fe-38Al-5Cr의 양극분극특성에 미치는 합금원소의 영향

Fig. 5는 Fe-38at.%Al-5at.%Cr, Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo, Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf 및 Fe-38at.%Al-5at.%Cr -0.5at.%Zr의 시편을 0.1M H_2SO_4 용액에서 동전위법으로 측정한 분극곡

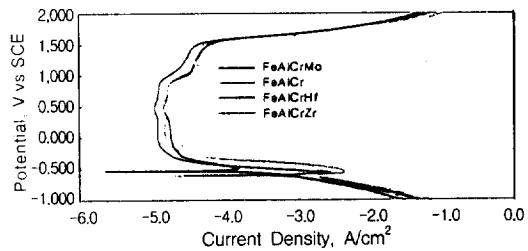


Fig. 5. Anodic polarization curves for Fe-38Al-5Cr, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo, Fe-38Al-5Cr-0.1Hf, and Fe-38Al-5Cr-0.5Zr samples in 0.1M H_2SO_4 solution at 25°C.

선이다. 여기에서 보면 Fe-38at.%Al-5at.%Cr의 활성태 전류밀도가 크게 증가하여 미량 합금원소를 첨가한 시편들에 비하여 내식성이 저하되는 양상이며 부식전위도 -600mV로 낮게 나타나고 있다. 이러한 분극특성은 DO_3 를 갖는 Fe-25Al계의 경우와 같은 형태¹¹⁾이나 활성태 전류밀도가 크게 나타나는데 이는 DO_3 구조보다 B2구조가 내식성이 낮다는 보고¹²⁾와 일치하는 경향이다. 또 Fe-38Al-5Cr 합금의 경우 넓은 부동태영역을 나타내는데 이는 시편 표면에 Fe_2O_3 , Al_2O_3 및 Cr_2O_3 의 피막이 형성¹²⁾되었기 때문으로 생각된다. Fe-38Al-5Cr에 Mo가 첨가된 경우는 부식전위가 -500mV로 크게 증가하여 스테인리스강의 내식성향상에 미치는 영향과 같은 경향¹³⁾을 보이며 활성태영역의 전류밀도변화가 예리하지 않아 활성태영역이 없이 부동태피막을 형성함을 알 수 있다.

그러나 Mo가 첨가되지 않는 것에 비해 부동태영역에서 전류밀도가 증가하는 경향이 있는데 이에 대한 확실한 기구는 구명되지 않고 있으나 첨가된 Mo가 0.1M H_2SO_4 용액에서 음이온선택성을 띠어 탈수소화반응을 억제함에 따른 $\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{CrOOH}$ 비의 감소때문¹²⁾으로 생각된다.

Zr 또는 Hf이 첨가되면 Mo가 첨가된 경우에 비하여 0.1M H_2SO_4 용액에서의 분극거동은 큰 변화가 없지만 활성태전류밀도가 증가되고 부식전위가 크게 감소하는데 이는 Fig. 1과 3에서 고찰하였듯이 미세조직내에 Al_2Zr 가 형성되어 SO_4^{2-} 에 민감하게 반응한 결과로 생각된다. Zr이 첨가된 경우는 부동태영역에서 가장 낮은 전류밀도를 보이는데 이는 표면에 $\text{ZrO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ¹⁴⁾ 등의 화합물을 형성함으로써 내식성이 개선된 것으로 생각된다.

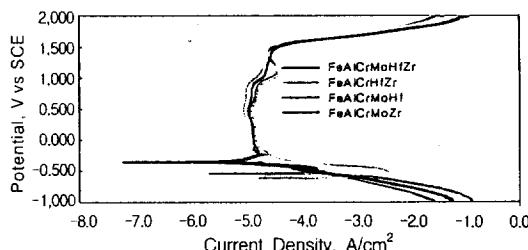


Fig. 6. Anodic polarization curves for Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.5Zr, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf-0.5Zr, and Fe-38Al-5Cr-0.1Hf-0.5Zr samples in 0.1M H₂SO₄ solution at 25°C.

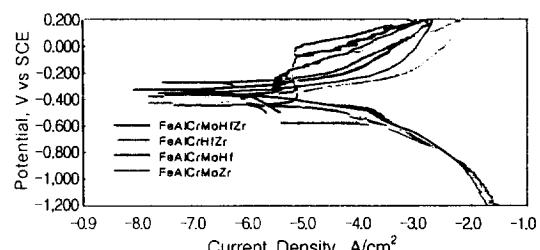


Fig. 8. Cyclic potentiodynamic polarization curves for Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.5Zr, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf-0.5Zr, and Fe-38Al-5Cr-0.1Hf-0.5Zr samples in 0.1M HCl solution at 25°C.

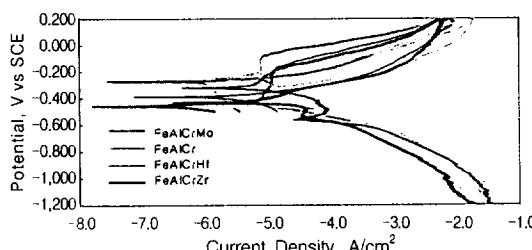


Fig. 7. Cyclic potentiodynamic polarization curves for Fe-38Al-5Cr, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo, Fe-38Al-5Cr-0.1Hf, and Fe-38Al-5Cr-0.5Zr samples in 0.1M HCl solution at 25°C.

Fig. 6은 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf, Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.5at.%Zr, Fe-38at.%Al-5Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr 및 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr의 시편에 대해 0.1M H₂SO₄용액에서 동전위법으로 측정한 분극곡선이다. 여기에서 보면 Fig. 2에서 고찰한 바와 같이 Zr이 첨가된 경우는 수지상정 조직을 형성하기 때문에 부동태영역에서의 전류밀도가 증가되는 경향을 보이나 Mo가 첨가된 경우는 분극곡선의 위치를 원쪽으로 이동시켜 부동태 피막의 안정성이 높아짐을 알 수 있다.

3.3 Fe-38Al-5Cr의 공식특성에 미치는 합금원소의 영향

Fig. 7은 Fe-38at.%Al-5at.%Cr, Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo, Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf 및 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.5at.%Zr의 시편에 대해 0.1M HCl용액에서 순환동전위법을 시행한 것이다. 여기에서 보면 Fe-38at.%Al-5at.%Cr의 경우

공식전위는 -200mV를 나타내고 Mo가 첨가되면 -50mV로 크게 증가함을 보인다. 또한 Hf나 Zr이 첨가된 경우는 각각 -150mV 및 -170mV의 공식전위를 보여 미세조직의 영향이 나타남을 알 수 있다. Fe-38Al-5Cr에 Mo가 첨가되면 공식전위가 크게 증가하여 전체적으로 분극곡선이 좌상 방향으로 이동함을 볼 수 있으며 재부동태화전위도 Mo를 첨가한 경우가 -200mV로 높게 나타나 쉽게 재부동태화함으로써 공식에 대한 저항성이 우수함을 알 수 있다. 공식전위와 부식전위의 차($E_{pit} - E_{corr}$)도 Mo가 첨가되면 360mV까지 큰 값을 보이며 Hf가 첨가됨으로써 그 차이가 적어지는데 이는 두 합금 성분 사이에 공식전위에 미치는 상대적 증감이 뚜렷해졌기 때문이다. 이와 같이 Mo의 첨가로 내식성이 크게 향상된 이유는 첨가된 Mo가 MoO₄²⁻로 용출되어 Cl⁻에 대해 강한 부식억제효과를 나타내는 동시에 표면에 MoO₃등의 보호막을 형성하여 내식성을 크게 향상시키는 효과 때문이다.¹⁵⁾ 또한 Hf가 첨가됨으로써 공식전위가 감소하는 이유는 공식에 민감한 입체를 다량 제공하는 등축정의 조직을 유발하고 미세한 결정구조를 유도하기 때문으로 생각된다. Zr은 전해액 중에서 표면에 ZrO₂·2H₂O¹⁴⁾등을 형성하지만 미세조직에서 나타나 Al₂Zr과 같은 석출물을 형성함으로써 그 부위에서 Cl⁻에 의한 침식이 가속되었기 때문으로 판단된다.

Fig. 8은 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf, Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.5at.%Zr, Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr 및 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr의 시편에 대해 0.1M HCl용액에서 순환

동전위법을 행한 것으로 내공식성이 우수한 Mo함유 시편에 Hf 및 Zr을 각각 또는 동시에 첨가한 경우와 Mo를 함유하지 않은 시편에 Hf와 Zr을 동시에 첨가하였을 때의 공식거동을 보이는데 Mo가 첨가된 시편에 Hf를 첨가하면 공식전위가 20mV로 크게 증가함을 나타내고 있다. 그러나 Zr과 Hf를 동시에 첨가하면 공식전위가 -100mV대 이하로 감소된다. 이는 앞에서 고찰한 바와 같이 등축정으로부터 수지상결정으로 바뀌는 과정에서 부식에 현저하게 약해지고 또 수지상 가지의 간격이 좁아짐에 따른 공식전위의 감소에 기인함을 예측할 수 있다. 또한 Mo가 첨가되지 않은 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr의 시편은 공식전위가 가장 낮고 부식전위도 -560mV로 낮게 나타나 Mo가 내공식성에 미치는 영향이 크게 나타남을 알 수 있다.

Fig. 9는 부동태피막의 안정성을 조사하기 위하여 Fe-38at.%Al-5 Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf, Fe-38at.% Al-5at.% Cr-1.0at.% Mo-0.5at.% Zr, Fe-38at.% Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr 및 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr의 시편에 대해 0.1M $H_2SO_4 + 0.1M HCl$ 의 혼합용액을 사용하여 부동태영역의 전위에서 측정한 전류-시간곡선이다. 여기에서 보면 Fig. 8에서와 비슷한 경향을 보이며 공식전위가 가장 낮았던 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr시편의 전류밀도가 높게 나타남을 볼 수 있는데 이는 Mo의 첨가 효과를 다시 한번 확인할 수 있다.

Table 2는 0.1M HCl용액에서 측정한 순환동전위곡선으로부터 계산한 값으로 공식전위는 Fe-38at.%Al-5at.%Cr이 가장 낮고 Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-

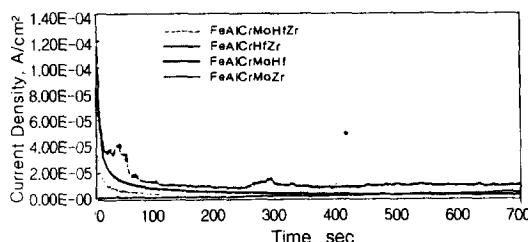


Fig. 9. Current density - time curves for Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.5Zr, Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf-0.5Zr, and Fe-38Al-5Cr-0.1Hf-0.5Zr samples in 0.1M $H_2SO_4 + 0.1M HCl$ solution at 25°C.

Table 2. Corrosion, pitting and repassivation potential values of Fe-38Al-5Cr intermetallics with alloying elements after CPPT in 0.1M HCl solution.

Samples	E_{pit} (mV vs. SCE)	E_{rep} (mV vs. SCE)	E_{corr} (mV vs. SCE)	$ E_{pit} - E_{corr} $ (mV vs. SCE)
FeAlCr	- 200	- 300	- 460	260
FeAlCrMo	- 50	- 200	- 410	360
FeAlCrHf	- 150	- 360	- 300	150
FeAlCrZr	- 170	- 390	- 420	250
FeAlCrMoHf	20	- 250	- 380	400
FeAlCrMoZr	- 170	- 320	- 370	200
FeAlCrMoHfZr	- 80	- 270	- 440	360
FeAlCrHfZr	-160	- 350	- 560	400

0.1at.%Hf가 가장 높게 나타나 Mo과 Hf이 동시에 첨가되었을 때의 공식저항이 가장 우수함을 알 수 있다.

3.4 부식시험후 광학현미경과 SEM에 의한 표면관찰

Fig. 10은 (a)Fe-38at.%Al-5at.%Cr, (b)Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo, (c)Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf 및 (d) Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.5at.%Zr의 공식특성을 조사하기 위하여 0.1M HCl용액에서 순환동전위법을 행한 후 표면을 활용한 주사전자현미경사진이다. 여기에서 보면 (a)는 입계에서의 펫트는 발견되지 않고 있으나 큰 펫트 주위로 미세한 펫트가 많이 발생되어 있어 순환동전위곡선결과와 잘 일치함을 보인다. 한편 Mo가 첨가된 (b)의 경우는 미세한 펫트가 많이 감소하여 내공식성이 우수함을 알 수 있다. 이와 같이 Mo가 첨가되면 펫트 수와 크기가 현저히 감소하는데 이는 시편 표면에 MoO_2Cl , MoO_2 및 MoO_3 등의 화합물^[16]을 형성하여 Cl^- 에 대한 공식억제효과가 크게 나타났기 때문이다. 한편 Hf이 첨가된 (c)는 결정립의 미세화로 미세 펫트가 다양 발견되고 공식이 입계를 따라 발생되어 있음을 볼 수 있다. 또한 Zr이 첨가되면 미세 조직은 수지상정으로 변화되고 수지상정 가지사이에서 성분농도에 차이가 생기거나 Al_2Zr 등을 형성함에 따라 Cl^- 에 의하여 쉽게 파괴되었음을 볼 수

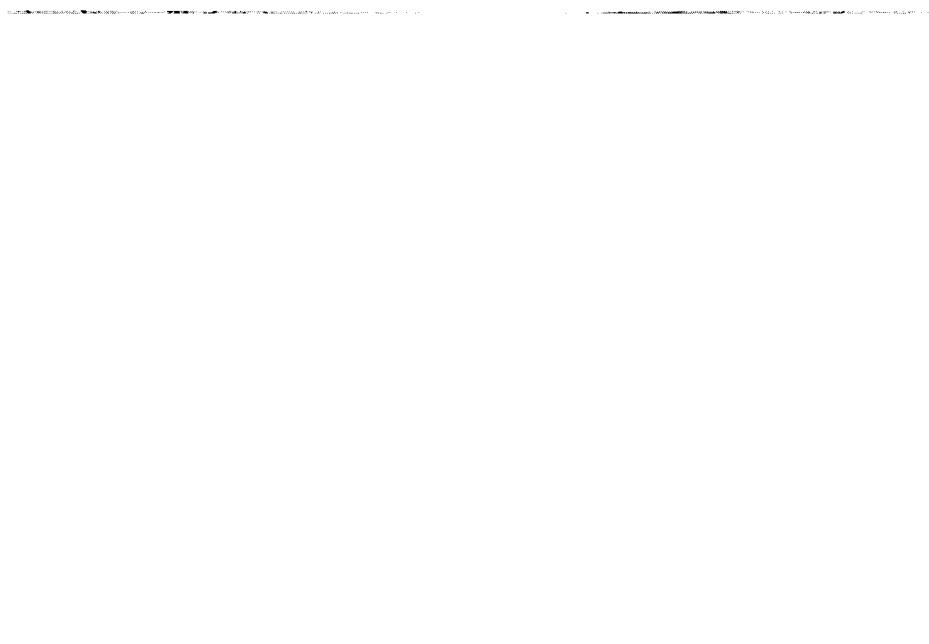


Fig. 10. SEM micrographs showing corrosion behavior of Fe-38Al-5Cr system after CPPT in 0.1M HCl solution at 25°C.
(a) Fe-38Al-5Cr, (b) Fe-38Al-5Cr-1.0Mo, (c) Fe-38Al-5Cr-0.1Hf, (d) Fe-38Al-5Cr-0.5Zr

Fig. 11. SEM micrographs showing corrosion behavior of Fe-38Al-5Cr system after CPPT in 0.1M HCl solution at 25°C.
(a) Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf, (b) Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.5Zr, (c) Fe-38Al-5Cr-1.0Mo-0.1Hf-0.5Zr, (d) Fe-38Al-5Cr-0.1Hf-0.5Zr

있다.

Fig. 11은 (a) Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf, (b) Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.5at.%Zr, (c) Fe-38at.%Al-5at.%Cr-1.0at.%Mo-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr 및 (d) Fe-38at.%Al-5at.%Cr-0.1at.%Hf-0.5at.%Zr의 공식특성을 조사하기 위하여 0.1M HCl용액에서 순환동전위법을 행한 후 촬영한 주사전자현미경사진이다. 여기에서 (a)는 Zr이 첨가되지 않은 경우로 수지상정이 존재하지 않아 (b), (c) 및 (d)와는 다른 부식양상을 보인다. 특히 (a)의 경우 Mo와 Hf가 동시에 첨가됨으로써 표면이 Cl⁻에 대해 강한 내식성을 보이고 있는데 이는 Fig. 8의 순환동전위시험결과에서 공식전위가 20mV로 가장 높았던 것과 잘 일치하고 있다. 그러나 Zr이 첨가된 (b)는 수지상정의 조직이 존재하는 부위에서 큰 공식이 발생되며 Mo가 첨가되지 않은 (d)의 경우는 심한 부식을 보이고 있다.

4. 결 론

Fe-38at.%Al-5at.%Cr 금속간화합물의 부식거동에 미치는 Mo, Hf 및 Zr의 첨가 영향을 조사하기 위하여 H₂SO₄ 및 HCl 용액에서 전기화학적방법으로 시험하고 그 표면을 조사하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) Fe-38at.%Al-5at.%Cr에 Hf와 Zr이 첨가되면 결정립이 미세화 되고 Hf만을 첨가하면 결정립을 등축정화하며 Zr은 미세조직을 수지상정으로 변화시킨다. Mo의 첨가는 결정립 변화에 큰 영향을 미치지 않는다.

2) 0.1M H₂SO₄용액에서 Fe-38at.%Al-5at.%Cr의 부식결과, Mo가 첨가된 경우는 부식전위가 크게 증가하며 Zr 또는 Hf이 첨가되면 Mo가 첨가된 경우에 비하여 활성태전류밀도가 증가되고 부식전위가 크게 감소한다.

3) 0.1M HCl용액에서 Fe-38at.%Al-5at.%Cr의 공식시험결과, Mo가 첨가되면 퍽트 수와 크기의 감소로 공식전위가 크게 증가하고 Hf나 Zr이 첨가되면 수지상조직에서 집중적으로 공식이 발생하여 공식전위가 크게 감소하며 Mo가 첨가된 경우에 부동태피막의 안정성이 가장 우수하다.

후 기

본 과제는 1998년도 전남대학교 학술연구비지원에 의하여 수행된 과제로서 연구비지원에 감사드립니다. 본 연구과제를 수행함에 있어 주사전자현미경 사진촬영에 많은 도움을 주신 한국기초과학지원연구소 광주분소측에 감사드립니다.

Reference

1. J. L. Smialek, J. Doychak & D. J. Gaydosh, *Oxidation of Metals.*, **34**, 259 (1990).
2. A. J. Bradley and A. H. Jay, *Proc., Roy.. London (A)***136**, 210 (1932).
3. P. H. Thornton, R. G. Davies and T. L. Johnston, *Metall. Trams.*, **1** 207 (1970).
4. V. Paidar, D. P. Pope and V. Vitek, *Acta Metall.*, **32**, 435 (1984).
5. D. J. Gaydosh, S. L. Draper & M. V. Nathal, *Metal. Trans. A.*, **20**, 1701(1989).
6. I. M. Allam, D. P. Whittle & J. Stringer, *Oxid. Met.*, **12**, 35 (1978).
7. C. A. Barrett, *Oxid. Met.*, **30**, 766 (1988).
8. C.G McKamey, J.A. Horton, & C.T. Liu, *J. Mater. Res.*, **4**, 1156 (1989).
9. ASTM, Wear and Erosion, Metal Corrosion, Section 3, *Vol.03.02*, 97 (1988).
10. S. M. Joo, H. C. Choe, K. M. Kim, D. J. Lee, and D. C. Choi, *KIM*, **38**, 260 (2000).
11. H. C. Choe and D. C. Choi, *KIM*, **34**, 468 (1997).
12. J.G.Kim and R.A.Buchanan: *Corrosion*, **50**, 658 (1994).
13. Z.Szkłaska-Smialowska, "Pitting Corrosion of Metals" NACE, 144 (1986).
14. M.Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous*, 226 (1974).
15. H. C. Choe, D. C. Choi, and K. H. Kim, *KIM*, **33**, 1677 (1996).
16. H.C.Choe, H.S.Kim, D.C.Chi, and K.H.Kim, *J. of Materials Science*, **32**, 1221 (1997).