

## Fe-22Cr-5Al-X(X=Zr,Y) 합금의 고온 부식거동에 관한 연구

이병우 · 박홍일 · 김중선\* · 이광학\* · 김홍식\*

부경대학교 공과대학 생산기공공학과

\*울산대학교 공과대학 금속공학과

### A Study on the Behaviour of High Temperature Corrosion of Fe-22Cr-5Al-X Alloy (X=Zr,Y)

Byung-Woo Lee, Heung-Il Park, Joong-Sun Kim\*, Kwang-Hak Lee\* and Heung-Sik Kim\*

Dept. of Production & Joining Engineering, Pukyong National University, 608-739

\*Dept. of Metallurgical Engineering, University of Ulsan, 680-749

(1997년 6월 4일 받음, 1997년 8월 28일 최종수정본 받음)

**초 록** Fe-22Cr-5Al-X(X=Zr,Y)합금을 1143K, 고온 황화( $P_{S_2}=1.11 \times 10^{-7}$ atm,  $P_{O_2}=3.11 \times 10^{-20}$ atm) 및 황화/산화( $P_{S_2}=8.31 \times 10^{-8}$ atm,  $P_{O_2}=3.31 \times 10^{-18}$ atm)환경의 복합가스 분위기에서 1~30시간동안 노출하여 합금표면에 형성된 부식층을 관찰하여 SEM/EDS로 분석하였다. Fe-22Cr-5Al합금은 고온 부식환경에서 부식 생성물의 성장은 포물선법칙을 따르고 주요 성분은 결합이 많고 다공질인 철과 크롬의 황화물[(Fe, Cr)Sx]이므로 고온 내식성이 감소하였다. Zr을 1wt% 첨가한 Fe-22Cr-5Al 합금의 고온 부식거동은 Y을 1wt% 첨가한 합금과 비슷한 거동을 나타 내었다. 황화환경에서는 Cr의 선택 황화에 의한 크롬 황화물(CrS)이 생성되고 노출시간의 경과에 따라 (Fe,Cr)Sx나 (Cr, Fe)Sx 등의 황화물의 성장으로 고온 내식성이 감소하였다. 그러나 황화/산화환경에서는 초기에는 알루미늄산화물( $Al_2O_3$ ) 및 지르코늄산화물( $ZrO_2$ ) 등이 생성되어 보호적이었으나 15시간이후 부터 (Cr, Fe)Sx나 (Fe, Cr)Sx의 황화물의 성장으로 고온 내식성이 감소하였다.

**Abstract** The scale formed on Fe-22Cr-5Al-X alloys in sulfidation ( $P_{S_2}=1.11 \times 10^{-7}$ atm,  $P_{O_2}=3.11 \times 10^{-20}$ atm) and sulfidation/oxidation( $P_{S_2}=8.31 \times 10^{-8}$ atm,  $P_{O_2}=3.31 \times 10^{-18}$ atm) environments after 1~30 hours at 1143K has been investigated using SEM/EDS analyzer. The weight gains of Fe-22Cr-5Al alloys exposed to high temperature corrosive environments followed the parabolic rate law. The main components of scale have been analyzed to be (Fe, Cr)Sx containing pores or cracks which degrade the high temperature corrosion resistance of this alloy. The corrosion behaviour of Fe-22Cr-5Al-1Zr alloy is similar to that of Fe-22Cr-5Al-1Y alloy. In sulfidation environment, both alloys showed breakaway sulfidation behaviour which gives undesirable corrosion resistance to these alloys. This is attributed to the formation of (Fe, Cr)Sx sulfides on the protective alumina( $Al_2O_3$ ) film, being accompanied by preferential sulfidation of chromium and iron at high sulfur partial pressure. By contrast, both alloys in sulfidation/oxidation environment show high corrosion resistance by the formation of  $Al_2O_3$  films and zirconium oxide after exposure within 15 hours. However, the formation of (Cr, Fe)Sx or (Fe, Cr)Sx sulfides on the  $Al_2O_3$  films degraded the protective property after prolonged exposure to the sulfidation/oxidation environments

### 1. 서 론

스테인레스강과 초합금계열의 고온 부식에 관한 연구는 주로 항공기 및 터빈용 블레이드 등의 고온내식성 향상에 관한 연구와 석탄 가스화장치 산업에 이용할 고온내식성 재료 개발에 주력하여 왔다. 많은 연구결과, 소재의 가공성과 용접성 및 인성은 다소 불량하지만 고온의 극한 환경에 이용할 수 있는 고온내식성 재료가 계속적으로 개발되고 있다<sup>1~4)</sup>. 그 일례로 자동차의 경량화를 위해 자동차의 배기계 파이프 소재와 촉매 정화기용 재료를 내고온 산화성 재료인 스테인레스강으로 대체하려는 연구가 진행되고 있으며 이에 관한 선진국의 연구는 상당한 수준에까지 도달하여 실용화 단계에 있다. 자동차 배기 환경은 석탄의 가스화 환경과 같이 고온의 극한 부식 환경은 아니지만 배기계 부품은 소재온도

가 약 850°C 이상으로 상승되기 때문에 내고온 산화 재료가 요구된다. 특히 새로운 에너지원 및 석탄가스화 시스템에는 산소는 물론 유황을 함유한 분위기에 견딜 수 있는 합금의 개발도 초점이 되고 있다<sup>5~8)</sup>. 이들 시스템의 복합가스에 의한 반응은 유황, 일산화탄소 등의 출현으로 산화 및 황화반응이 촉진되어 보호박막이 파손, 탈락까지 이어져 산업안전 측면에서 아주 중요한 사항이다. 그러므로 실제로 고온 합금의 가속 부식이 일어나는 원인 분석과 고온 부식반응 기구의 이해가 필요하다. 또한, 고온 부식의 해결책은 부식 분위기의 변화, 운용 방법의 개선, 적절한 재료의 선택 등이 있으나 선택할 기존의 재료가 적절치 못할 경우에는 신소재를 개발하여야 한다.

따라서 본 연구에서는 고온 강도 및 내열성 그리고 경제성을 고려하여 Fe-22Cr 합금을 본 실험의 기본 합금으로

Table 1. Chemical composition of alloys. (wt%)

Element Alloy	Fe	Cr	Al	Zr	Y	C	P
Fe-Cr-Al	73.16	21.9	4.9	-	-	0.03	0.01
Fe-Cr-Al-Zr	72.26	21.8	4.9	1.0	-	0.03	0.01
Fe-Cr-Al-Y	72.36	21.9	4.9	-	0.9	0.03	0.01

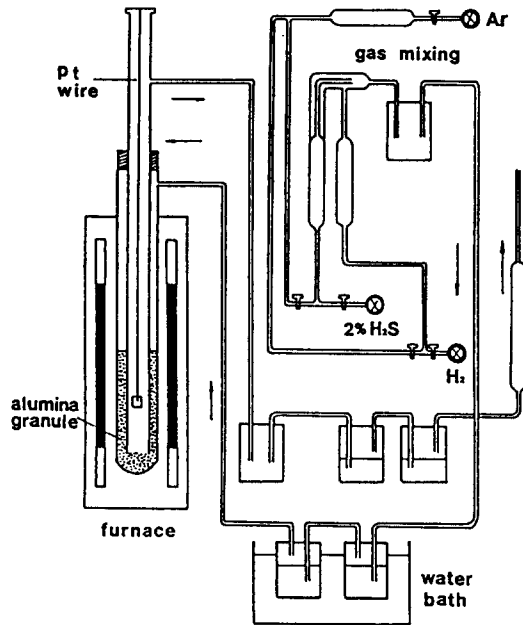


Fig. 1. Schematic diagram of high temperature sulfidation experiment facilities.

선택하여 고온에서 비교적 안정한 산화물 박막을 만들 수 있고 가공성도 고려하여 Al을 5wt% 이하 첨가하고 산화물 박막 형성을 촉진 또는 부착성을 강화시키는 원소로서 Zr 과 Y를 각각 1wt% 이하 첨가하여 이들 합금을 고온 (1143K)의 황화/산화환경의 복합가스 분위기에서 생성물의 부식 거동을 살펴봄으로서 석탄의 가스화장치 시스템 및 산업 폐기물 소각 장치 등에 사용할 수 있는 고온내식성 신소재개발의 기초 자료를 얻고자 하는데 그 목적이 있다.

## 2. 실험 방법

### 시편의 제조

본 연구에 사용된 합금은 용량 50g의 진공 아르곤에서 제조하였다. 각 합금들은 고순도의 재료들을 사용하여 필요한 무게만큼 평량하여 수냉중인 용해로 바닥에 장입하고 밀폐시킨 후 10<sup>-4</sup>torr까지 진공으로한 다음 아르곤 가스를 주

입하여 충분히 세척하고 아르곤 분위기내에서 텅스텐 전극 봉과 시료 사이에 아크를 발생시켜 시료를 용해하였다. 한편, 용해된 합금 시료는 수냉중인 동계 용해로 바닥에서 응고시킨 후 시료를 꺼내어 열간 단조하고 1mm두께로 압연하여 가공응력을 제거하기 위해 1173~1373K로 열처리시켜서 각각의 시료들을 10×5(mm<sup>2</sup>)의 크기로 정밀시편 절단기로 절단한 후 지름 1mm의 드릴로 시편에 구멍을 뚫어 고온 부식실험 시편으로 사용하였다. 또한, 시편은 No. 320~1000의 연마지로 연마하고 폴리싱한 후 아세톤으로 초음파 탈지시켜 건조하여 사용하였다. 시편의 성분은 분광 분석기(shimadzu GVM 1040)와 습식분석법을 사용하여 분석하였으며 시편의 화학적 조성은 Table 1과 같다.

### 고온 부식실험 및 부식층의 조직 관찰

고온 부식실험은 Fig. 1과 같은 장치를 이용하여 수소가스, 수소 98%/황화수소 2% 혼합가스와 수증기를 적절하게 배합하여 황화성 또는 산화성 분위기를 만들었다.

SiC발열체의 로에 이중의 석영관으로 만든 반응실을 설치하였으며, 이때 사용된 바깥쪽과 안쪽 석영관의 내경은 각각 50mm와 25mm이다. 두 석영관 사이에 알루미늄 알갱이를 충전시켜 조정된 가스가 고온에서 이곳을 통과하도록 하였고, 이때 가스의 유량은 약 500ml/sec로 하였다. 백금선에 연결된 시편은 부식반응이 끝날 때마다 즉시 꺼내어 데시케이터에 넣어 냉각시킨 후 10<sup>-4</sup>g정도의 신뢰도를 가진 Satorius천칭에서 무게증가를 측정하였다. 로의 온도를 상승시킨 후 혼합가스를 주입하기 전에 장치내부에 있는 공기를 축출하기 위해 아르곤 가스로 내부를 세척하였으며, 가열체 부위의 파이프들은 heating tape로 적절히 가온하여 수증기의 응축을 방지하였다.

부식반응이 끝난 혼합가스는 1차로 물에 흡수시킨 후 배출하였으며, 가스조성을 조정하기 위해 별도의 가스 검지관을 사용하였다. 일본 Kitazowa사의 가스 흡입기와 황화수소 측정농도 범위 0.1~2.0%인 가스검지관(Type 4HH)을 사용하였으며 매 시험마다 100ml 가스를 흡입, 3회씩 측정하여 평균치를 적용하였다.

부식실험은 황화성(1), 황화/산화성 분위기(2)로 초기

Table 2. Initial gas composition and calculated P<sub>O2</sub> and P<sub>S2</sub> values at 1143K. (vol.%)

Environment	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> S	H <sub>2</sub> O	P <sub>O2</sub> (atm)	P <sub>S2</sub> (atm)
1	94.9	1.1	4.3	3.11 × 10 <sup>-20</sup>	1.11 × 10 <sup>-7</sup>
2	69.3	0.7	30.0	3.31 × 10 <sup>-18</sup>	8.31 × 10 <sup>-8</sup>

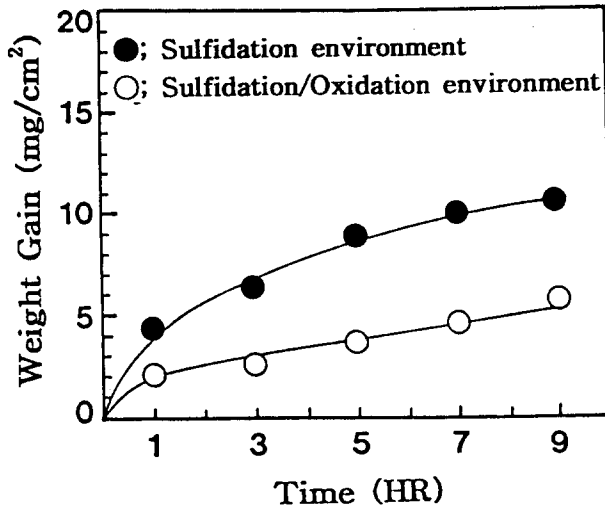


Fig. 2. Weight gain of Fe-22Cr-5Al alloys exposed to high temperature corrosion environment at 1143K.

가스조성을 Table 2와 같이 구분하였고 반응온도는 1143K에서 하였다. 이때 수증기 성분은 수증온도를 적절히 조절하여 Table 2에 보인 바와 같은 조성이 되도록 하였다.

부식층의 표면 및 측면조직 성분의 관찰을 위해 전자현미

경 조직관찰 및 SEM/EDS(HITACHI, S-2700) 분석을 실시하였고 시편의 측면은 전도성 물질인 페놀수지를 사용하여 마운팅하였으며 No. 320~1000연마지로 연마 후 평균입도 3-0.05 $\mu$ m의 알루미나 분말로 순차적으로 연마하였다. 연마된 시편은 별도의 부식액에 부식을 시키지 않았고 SEM/EDS 분석을 행하였다.

### 3. 결과 및 고찰

본 실험에서 고온 부식환경이라 함은 1143K, 고온 황화 환경( $P_{S_2}=1.11 \times 10^{-7}$ atm,  $P_{O_2}=3.11 \times 10^{-20}$ atm) 및 황화/산화환경( $P_{S_2}=8.31 \times 10^{-8}$ atm,  $P_{O_2}=3.31 \times 10^{-18}$ atm)을 지칭하며 황화/산화 부식환경은 황화 부식환경보다 산소분압이 100배나 높고 황분압은 10배 정도 낮아서 고온 부식성이 비교적 낮은 석탄의 가스화 환경에 해당한다. 이들 환경에서 Fe-Cr-Al-X계열 합금을 30시간동안 노출하여 초기에 합금표면에 생성된 부식층을 분석하므로써 합금의 고온내식성을 고찰하였다.

#### Fe-22Cr-5Al합금의 고온부식 거동

Fe-22Cr-5Al합금을 1143K의 고온 부식환경에 노출시켰을 때 1-9시간의 경과에 따른 무게변화를 측정하여 그 결과를 Fig. 2에 나타내었다. 그림에서 보듯이 무게변화는

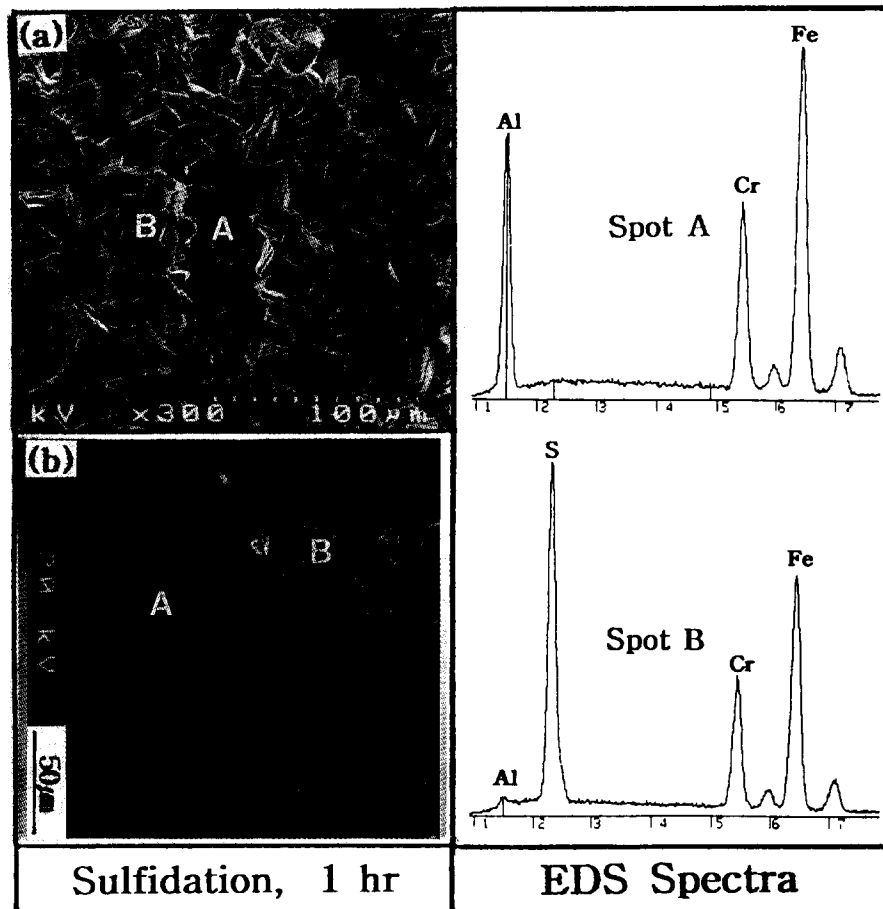


Fig. 3. SEM/EDS spectra from the surface(a) and cross section(b) of scale formed on Fe-22Cr-5Al alloys exposed to sulfidation environment at 1143K for 1 hour.

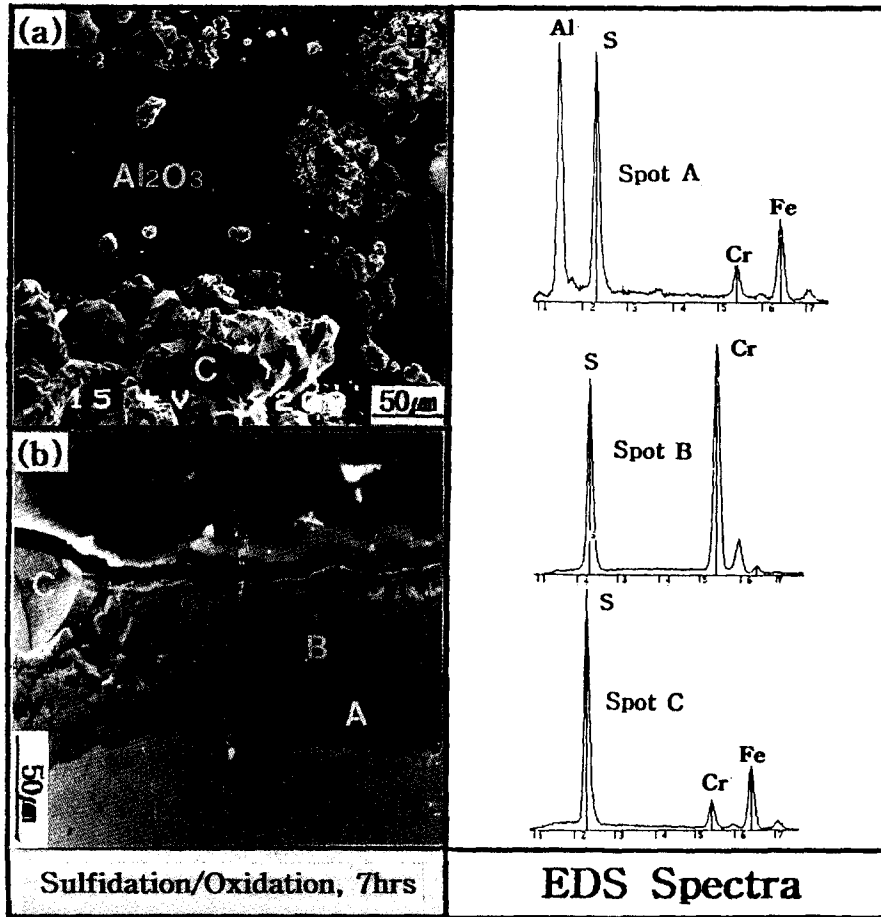


Fig. 4. SEM/EDS spectra from the surface(a) and cross section(b) of scale formed on Fe-22Cr-5Al alloys exposed to sulfidation/oxidation environment at 1143K for 7 hours

거의 포물선적으로 증가하였으며 3시간이 지나면서 기울기가 둔화되기 시작하였다. 이것은 부식반응 생성물 내부에서 유황, 산소 및 합금원소 상호간의 물질이동이 점차 느려지기 시작하였음을 의미하고 이와 같은 성장의 둔화는 합금이 고온부식 분위기에 직접 노출되는 것을 부식층이 어느정도 방지하므로써 고온부식이 급속히 일어나지 않은 것으로 생각된다<sup>9,10</sup>. 또한, 본 실험의 결과는 Smeltzer 등<sup>11</sup>)에 의한 실험결과와 유사하였다. 즉,  $W^2 = K_p t + C$ 와 의 형태로 표현할 수 있으며 황화환경의  $K_p$ 값은  $5.4 \times 10^{-2} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 로 계산되었다.

황화/산화환경의 부식반응 초기의 부식속도는 황화환경보다는 느려 고온 부식가스에 1시간까지의 무게증가는  $2.2 \text{mg/cm}^2$ 로 황화환경의  $4.5 \text{mg/cm}^2$ 보다 약 2배 정도 감소되었음을 보여 주고 시간이 경과되면서 비례적임을 알 수 있다. 황화/산화환경의  $K_p$ 값은  $2.8 \times 10^{-2} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 로 황화환경의  $K_p$ 값보다 약 2배 정도 감소되었음을 알 수 있다.

Fig. 3은 고온 황화부식환경에 1시간 노출한 Fe-22Cr-5Al합금의 표면과 단면을 주사전자현미경으로 관찰하고 EDS로 분석한 결과이다. 시편표면은 부식생성물로 거의 대부분 피복되었고 이들은 침상의 결정들로서 무질서한 망상형태를 이루고 있다. EDS분석에 의하면 부식생성물은 철 함유량이 많은 철과 크롬의 황화물[(Fe, Cr)S<sub>x</sub>]이었으

며 부식생성물이 형성되지 않은 시편 표면은 철과 크롬이 농축된 알루미늄산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)이었다.

부식층의 단면조직은 전형적인 이원계 합금의 부식층 구조<sup>12)</sup>와 유사하게 2층구조로 되어 있으나 외부층이 두껍고 다공질인 철과 크롬의 황화물층이고 내부층이 얇은 알루미늄산화물층으로서 전형적인 2원계합금의 부식층 생성과는 다른 방법으로 형성되었음이 관찰되었다.

이원계 합금에서 부식층은 논란의 여지는 있으나 양이온이 부식층 바깥으로 확산해 나가 부식환경과 반응하므로써 형성된다. 그러므로 외부부식층이 두껍고 치밀하게 되며, 모재 계면에서 음이온 분해에 의하여 생성되는 내부부식층은 다공질이 되고 두께가 얇게된다<sup>13)</sup>. 그러나 이합금에서는 부식반응 초기에 알루미늄산화물이 합금표면에 형성되고 모재에 있는 크롬과 철원자가 알루미늄산화물 위에 핵생성 시킨다. 이들 황화물입자는 침상형태로 성장하여 서로 합쳐지므로 다공질인 외부 부식층을 형성하였다.

고온 황화/산화부식환경에 7시간 노출한 시편의 표면 및 측면조직의 주사전자 현미경사진과 EDS분석결과를 Fig. 4에 나타내었다. 황화 부식환경과는 달리 부식층은 비교적 치밀하였으며 Fig. 4의 (a)에 보인바와 같이 표면에는 고온부식이 일어나지 않은 알루미늄을 주성분으로한 회색바탕의 산화물과 부식생성물이 형성되기 시작한 국화상 형상을 한 크롬황화물(CrS) 그리고 커다란 부식층으로 성장한

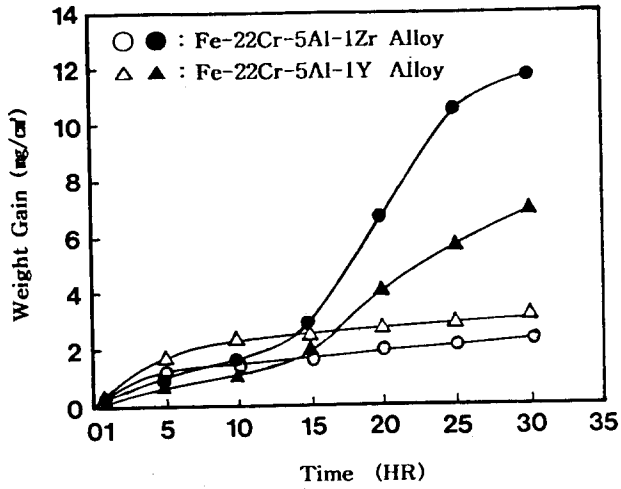


Fig. 5. Weight gain of Fe-22Cr-5Al-X alloys exposed to high temperature corrosion environment at 1143K; ●▲-sulfidation environment, ○△-sulfidation/oxidation environment

철과 크롬의 황화물[(Fe, Cr)S<sub>x</sub>]이 관찰되었다. 커다란 부식층의 측면조직을 EDS로 분석한 결과에 의하면 합금계면에 가까운 부식층은 철과 크롬 황화물[(Fe, Cr)S<sub>x</sub>]이 혼재된 알루미늄 산화물층이었으며 부식층의 중간은 크롬 황화물(CrS)이었고 부식층 최외각에는 철과 크롬의 황화

물의 큰 덩어리가 국부적으로 형성되었음이 관찰되었다.

부식층의 표면조직과 측면조직을 비교해본 결과 황화/산화 환경 부식반응초기에 시편표면에 알루미늄 산화막이 형성되고 부식환경에 노출되는 시간이 경과함에 따라 크롬과 철은 알루미늄 산화막 바깥으로 확산해 나가 확산속도가 철보다 비교적 느린 크롬은 부식층 중간에 크롬 황화물층을 형성하고 철은 부식층 외부에 철과 크롬의 황화물을 형성하여 부식층위에 잔류하거나 또는 박리되어 없어질 수 있으며 부식층 내부로 확산유입되는 황은 알루미늄 산화물층에서 철과 크롬의 황화물을 만들었으리라 간주된다. 특히 부식층 바깥에 국부적으로 커다랗게 형성된 철과 크롬황화물[(Fe, Cr)S<sub>x</sub>] 덩어리는 부식층에서 확산이 빠르게 진행할 수 있는 경로를 따라 부식층 바깥으로 확산되어 나온 철과 크롬이 부식환경 중에서 유입되는 유황과 반응하므로서 생성된 것으로 유추된다. 이 합금이 황화/산화 환경에서 부식이 더욱 진전함에 따라 황화환경과 유사하게 철과 크롬의 황화물은 알루미늄층 위에 침상형태로 성장하여 서로 합쳐져 망상조직을 이루고 있다.

Fe-22Cr-5Al-X합금의 고온 부식 거동

Fe-22Cr-5Al-X합금의 무게증가 곡선

Fe-22Cr-5Al합금에 Zr 및 Y원소를 각각 1wt% 첨가하여 1143K, 고온 황화 및 황화/산화환경에 30시간 노출

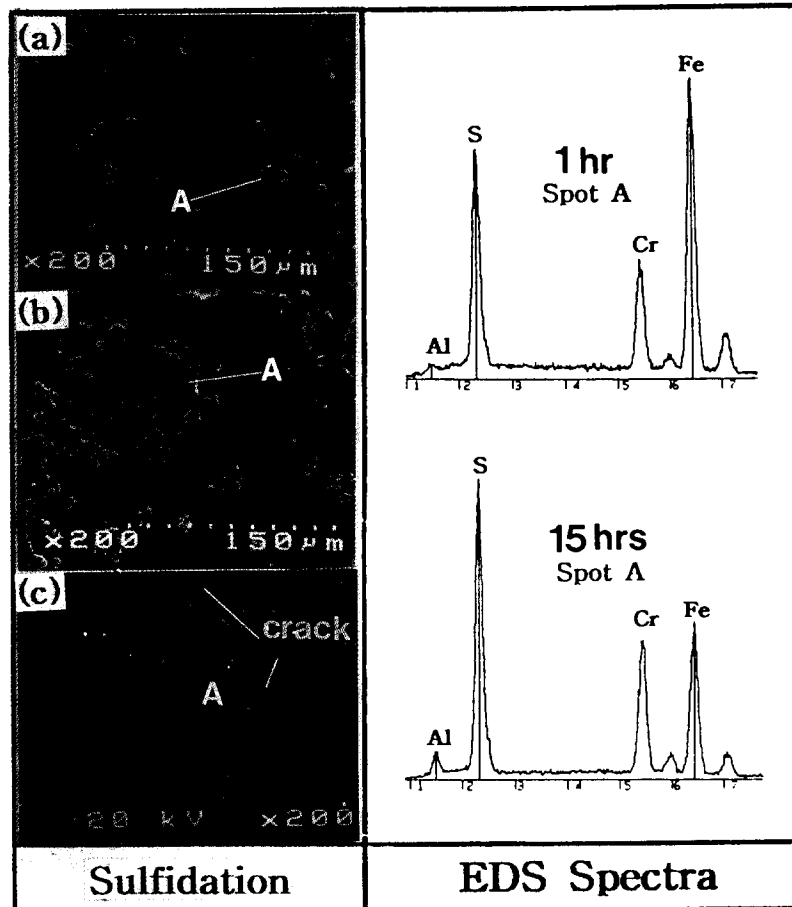


Fig. 6. SEM/MDS spectra from the surface of scale formed on Fe-22Cr-5Al-1Zr alloys exposed to sulfidation environment at 1143K for 1hour(a), 10hours(b), 15hours(c).

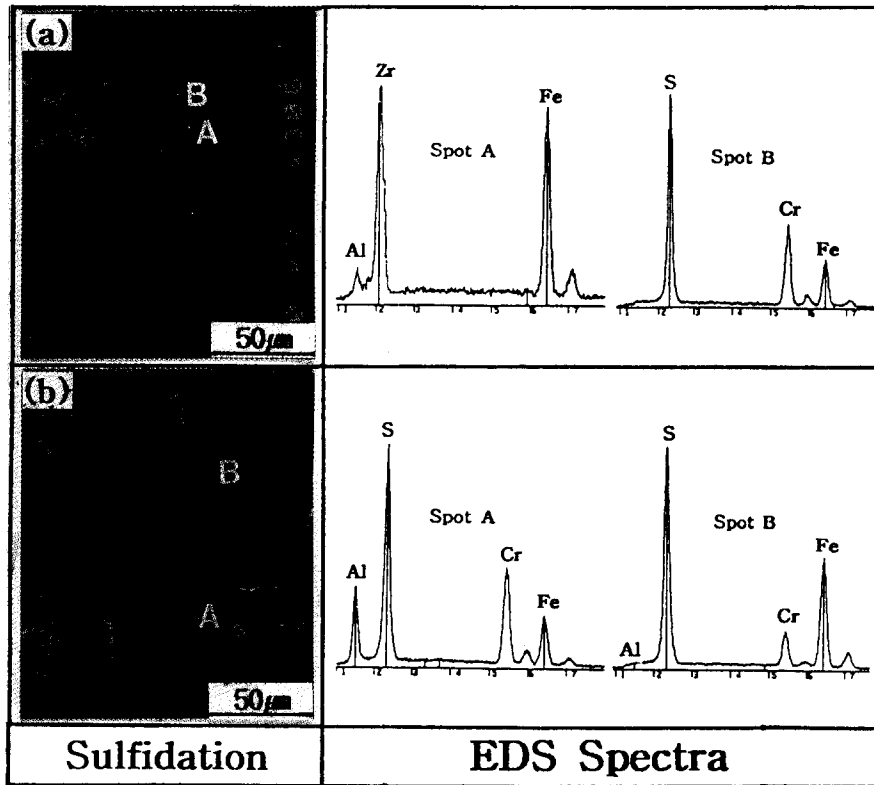


Fig. 7. SEM/EDS spectra from the cross section of scale formed on Fe-22Cr-5Al-1Zr alloys exposed to sulfidation environment at 1143K for 5hours(a), 15hours(b).

시켰을때의 시간경과에 따른 무게 증가를 측정하였으며 그 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 그림에서 보듯이 Fe-22Cr-5Al에 1Zr과 1Y를 첨가한 합금은 황화환경에서 15시간까지의 무게증가가 각각 약 2mg/cm<sup>2</sup>에서 3mg/cm<sup>2</sup>로 무게 증가를 보이다가 그 이후는 급속한 무게증가 거동 즉, 선형적 무게증가를 일으켰다. 이는 노출시간이 길면 합금표면에 형성한 부식층은 환경으로부터 보호해 주는 내식성막의 역할을 다하지 못하였고 또 표면층의 박리가 일어나 새로운 부식생성물이 성장된 것으로 예상된다.

황화/산화환경에 노출한 경우는 15시간까지는 무게증가가 약 1.8mg/cm<sup>2</sup>와 2.8mg/cm<sup>2</sup>로 황화환경과 비슷하지만 그 이후는 무게증가가 현저히 감소하는 것으로 보아 부식속도가 대단히 느려진 것을 알 수 있다. 또 무게증가 형태는 대체적으로 초합금에서의 일반적인 경향인 포물선적(parabolic)성장으로 확인되고 이때의 K<sub>p</sub>값은 각각 8.2×10<sup>-5</sup> mg<sup>2</sup>cm<sup>-4</sup>sec<sup>-1</sup>, 8.8×10<sup>-5</sup>mg<sup>2</sup>cm<sup>-4</sup>sec<sup>-1</sup>으로 Fe-22Cr-5Al합금 보다 상당히 감소하였다.

Fe-22Cr-5Al합금에 1wt%Zr 및 Y원소 첨가에 따른 부식층의 현미경 조직

1) 고온 황화환경

고온 황화환경에서 초기 1시간, 10시간동안 노출한 합금의 표면과 일반적으로 알려져 있는 무게증가 거동에서의 천이점<sup>14)</sup>이라 생각되는 15시간의 합금표면의 형상 및 SEM/EDS분석결과를 Fig. 6에 나타내었다. 그림에서 보는바와 같이 1시간 노출시켰을 때 부식생성물들이 시편의 표면에 생성되어 있다. 10시간 노출했을 때는 판상의 부식물들이

군락을 이루듯이 생성되는 것을 볼 수 있다. 15시간에서는 형상을 알아볼수 없을 정도로 뒤덮여 있으며 균열도 함유하고 있고 이들 균열의 전파로 인해 피막이 떨어져 나간 것으로 생각되는 박리 현상도 나타나고 있다. Fig. 6(a)의 1시간 노출한 경우의 EDS 분석결과에 의하면 각 합금원소 분율에 의한 (Fe, Cr)S<sub>x</sub>의 황화물임이 확인된다. 그러나, Zr을 첨가하지 않은 Fe-22Cr-5Al합금보다는 결정들이 작게 성장되어 있다. 이것은 Fig. 7(a)의 단면 조직의 spot A에 보인 바와 같이 합금계면에 Zr의 X선 강도가 상당히 높게 나타나고 있는 것으로 보아 지르코늄산화물이 Fe의 외부확산을 차단시키고 있는 것 같이 보인다. 그러나 지르코늄산화물이 부분적으로 생성되어 있고 기공이 많이 함유되어 있으므로 시간이 경과하면 각 합금원소의 외부이동<sup>15,16)</sup>과 뜨거운 가스, 황 또는 산소등이 이러한 결함들에 유입되어 또다른 부식 생성물들이 성장될 것으로 생각된다. spot B의 부식층은 Cr의 X선 강도가 Fe의 X선 강도보다 높은 것으로 보아 Cr의 선택 황화<sup>17,18)</sup>가 이루어져 Cr의 합금분율이 높은(Cr, Fe)S<sub>x</sub>임이 확인되었다. 한편, Fig. 6(c)의 황화환경에서도 천이점이라 생각되는 15시간 노출한 표면형상과 그 분석결과로서 무게증가 곡선에서 15시간 이후의 급속한 무게증가와 일치된다. 즉, 표면의 피막이 박리되어 피막층 아래로 결정이 보이고 그 피막(A)은 철 크롬황화물[(Fe, Cr)S<sub>x</sub>]임이 확인된다. 박리되는 이유는 Fig. 7(b)의 단면조직의 외부부식층(B)에 다량의 기공과 균열 등의 결함으로 뜨거운 부식가스가 유입되고 소지금속의 합금계면을 통한 합금원소의 외부이동과 유입가스와의

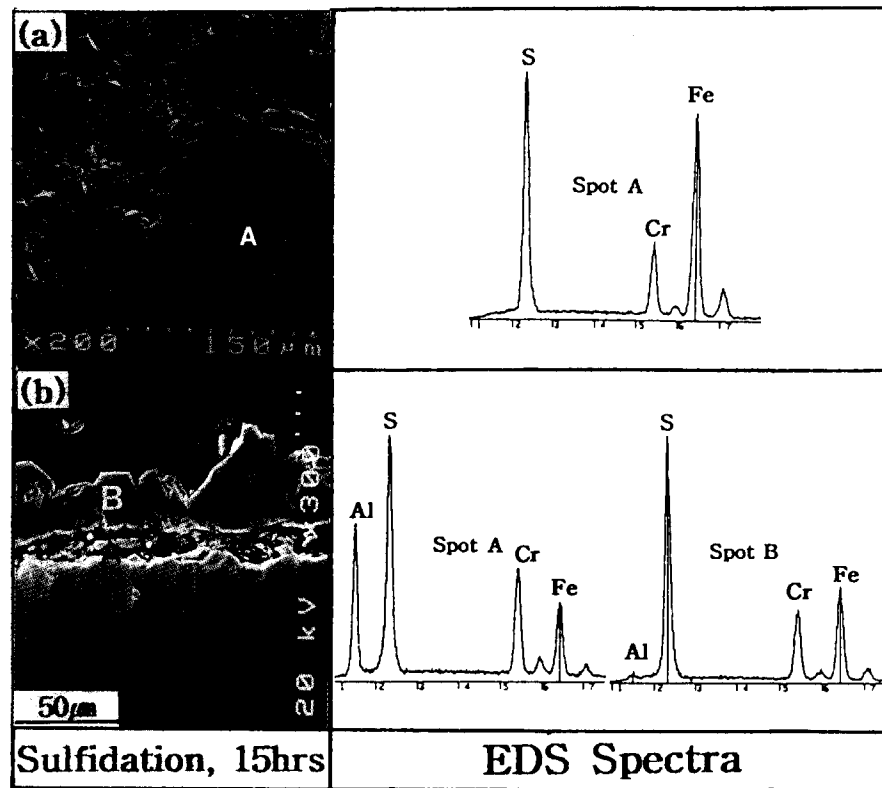


Fig. 8. SEM/EDS spectra from the surface(a) and cross section(b) of scale formed on Fe-22Cr-5Al-1Y alloys exposed to sulfidation environment at 1143K for 15hours.

반응으로 인해 새로운 부식생성물의 성장을 초래해 결국은 과단되는 결과에 도달하리라 생각된다. 외부 부식층은 spot B와 같이 Fe와 S의 강도가 높게 나타나고 Cr의 X선 강도가 낮은 것으로 보아 (Fe, Cr)S<sub>x</sub> 황화물임이 확인되고 그 아래 합금계면의 부식층인 spot A는 Al의 X선 강도가 비교적 높게 나타나고 있으므로 알루미늄이 농축된 것으로 생각되고 비교적 확산이 느린 Cr과의 선택황화가 일어나게 되어 (Cr, Fe)S<sub>x</sub>임이 확인된다. 또한, 결정의 경계로 보이는 곳으로 뜨거운 부식가스의 유입이 일어나 합금내부로 침식현상을 보임으로서 합금계면에 초기(1시간)에 Zr산화물이 부분적으로 생성되었으므로 지르코늄산화물의 보호막 역할을 하지 못하였음을 알 수 있다.

Fig. 8은 Fe-22Cr-5Al-1Y합금을 황화환경에서 15시간 노출시킨 경우 부식층 표면 및 단면의 SEM/EDS분석 결과이다. 1wt%의 Zr을 첨가한 합금과 마찬가지로 표면에서는 부식생성물의 성장응력에 따른 균열의 생성 또는 전파에 의한 부식생성물의 박리 현상도 동반하고 있다. spot A의 분석에 따르면 (Fe, Cr)S<sub>x</sub>임이 확인된다. 이것은 노출시간의 경과에 따라 Fe의 X선강도가 점차적으로 변화되는 것으로 보아 Fe이온의 외부확산으로 (Fe, Cr)S<sub>x</sub>의 황화물이 생성된 것으로 생각되고 이때 발생한 응력<sup>19)</sup>으로 인한 균열의 생성 및 전파로 박리현상도 동반된 것으로 사료된다. 또, Fig. 8(b)는 단면 부식층으로서 spot B의 부식층은 표면의 성분과 약간 차이는 있으나 철, 크롬 황화물 [(Fe, Cr)S<sub>x</sub>]임이 확인된다. 그 부식층은 치밀한 것처럼 보이나 균열과 다공성 기공을 많이 함유하고 있으므로 이들

결합 등으로 뜨거운 부식가스가 유입될 경로로 이용되어지며 이러한 부식가스가 유입되면 합금의 내부쪽으로 더욱 부식이 가속되어지므로 결국은 알루미늄산화물이 생성되어져 있더라도 변형되면서 spot A와 같이 알루미늄산화물과 (Cr, Fe)S<sub>x</sub>가 혼재된 형태가 됨이 확인된다<sup>20, 21)</sup>.

## 2) 고온 황화/산화환경

Fig. 9는 Fe-22Cr-5Al-1Zr합금의 황화/산화환경에서 1-15시간에서의 표면의 현미경조직과 초기 1시간의 입계 석출물의 EDS분석의 결과이다. Fig. 5의 무게증가 곡선에서 확인된 바와 같이 포물선적거동을 나타낸 것은 Fig. 9의 표면 생성상에서도 대략 짐작 할수 있다. 즉, 1시간과 15시간 까지 부식 생성물들이 그다지 차이나지 않는 것을 알 수 있다. 한편, Fig. 9-(b)는 황화/산화환경에서 1시간 노출한 경우에 형성된 부식층을 3000배로 확대하여 분석한 결과이다. 입계로 보이는 곳에서 부분적으로 석출한 석출물인 spot A는 Zr의 X선 강도가 상당히 높게 나타나고 있으므로 지르코늄산화물의 결정으로 생각되고 치밀하게 보이는 spot B는 Fe와 Cr을 함유한 알루미늄산화물임이 확인되어 부분적으로 입계에 석출한 지르코늄산화물이 바탕의 알루미늄산화물을 지탱하여 유지시켜 주는 역할을 하고 있는 것으로 사료된다<sup>22, 23)</sup>.

Fig. 10은 30시간 부식환경에 노출한 경우의 표면 및 단면조직을 분석한 결과이다. 표면의 바탕층은 1시간 노출한 경우의 EDS분석의 결과와 동일하게 Fe와 Cr을 함유한 알루미늄산화물이고 크게 성장된 덩어리는 (Fe, Cr)S<sub>x</sub>의 황화물이었으며 작은 결정은 Cr의 선택적 황화가 이루어진

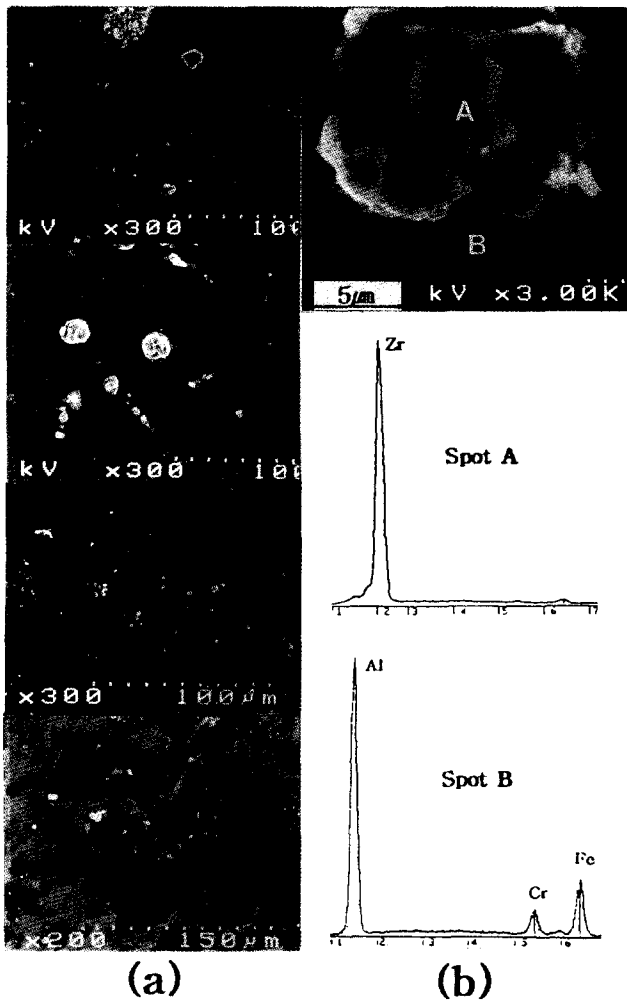


Fig. 9. SEM micrographs of the surface morphology of scale(a) and SEM/EDS spectra from the grainboundary precipitate of scale(b) formed on Fe-22Cr-5Al-1Zr alloys exposed to sulfidation/oxidation environment at 1143K.

(Cr, Fe)Sx의 황화물이었다. 단면조직의 성분은 내부 부식층인 spot A는 Al의 X선 강도가 높게 나타나고 있는 것으로 보아 알루미늄산화물 이었고 외부부식층이 변형되어 기공이나 균열등을 함유하게 되므로 이들 결합경로로 유입된 유황가스에 의해 S의 X선 강도가 상당히 높게 나타나고 동시에 Cr의 선택황화가 이루어져 Al산화물과 혼재된 (Cr, Fe)Sx의 부식생성물로 확인된다. 외부부식층인 spot B는 치밀하지만 부분적으로 기공과 균열을 함유하는 (Fe, Cr)Sx임을 알 수 있다. 위의 결과로부터 Zr을 1wt% 함유한 Fe-22Cr-5Al합금은 이들 부식환경에서 초기 1시간에서 15시간까지는 부분적인 Zr산화물의 석출 생성으로 인해 알루미늄산화물을 보호 유지하므로 황화물이 형성되는 것을 방해하지만 15시간 이후부터는 지르코늄산화물의 존재는 보이지 않고 알루미늄산화물이 국부적으로 박리되거나 합금계면에서 외부로의 (Fe, Cr)Sx의 성장을 초래한다. 또 그 생성물의 성장에 따라 응력발생에 의한 기공과 균열등을 함유하므로 이들의 결합경로로 유입된 유황가스에 의해 선택황화가 이루어진 크롬황화물인 (Cr, Fe)Sx의 부식층이 혼재하게 되므로 Fe-22Cr-5Al-1Zr합금은 노출시간의 경

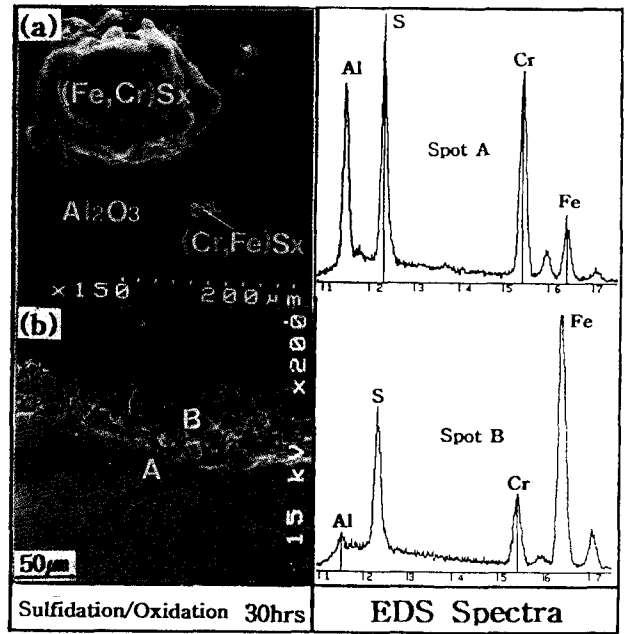


Fig. 10. SEM/EDS spectra from the surface(a) and cross section (b) of scale formed on Fe-22Cr-5Al-1Y alloys exposed to sulfidation environment at 1143K for 30 hours.

과에 따라 부분적으로 내식성을 갖지 못하는 것으로 생각할 수 있다.

Fig. 11은 Fe-22Cr-5Al-1Y합금을 고온 황화/산화환경에 5시간과 30시간 노출하였을때 형성된 부식층을 EDS 분석한 결과를 요약하여 생성물들의 성분들을 표시하였다. 표면조직인 (a)와 (b)에 형성된 부식생성물의 형상은 Zr을 첨가한 경우의 합금과 유사한 모양을 나타내고 있었다. 5시간 노출한 경우에는 작은 부식물들이 생성되어 있었고 30시간에서는 부식물덩어리로 크게 성장되어져 있다. 5시간 노출의 (A)로 표시한 회색피막층은 Fe와 Cr을 함유한 알루미늄산화물 이었고 (B)의 작은 결정은 Cr의 선택황화에 의한 크롬황화물(CrS)임을 확인된다. 표면조직의 형상과 대별되는 단면조직에서도 (B)는 역시 크롬황화물(CrS)이었고 (A)의 계면부분은 비교적 치밀한 Fe와 Cr을 함유한 알루미늄산화물(Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)임을 확인되었다. 이러한 치밀한 산화물이 생성되어 있으므로 1~15시간 까지는 이 환경에서 고온 내식성이 유지된다고 생각된다. 고온 황화/산화환경에서 30시간 노출시킨 합금의 표면형상(b)은 부분적으로 부식생성물들이 크게 성장되어 있으나 표면의 피막(A)은 여전히 치밀한 알루미늄산화물인 것이 확인되고 간혹 피막이 박리될려고 하는 부분도 있다. 작게 성장된 부식물인 (B)는 Cr의 선택황화에 의한 크롬 황화물(CrS)이고 큰 부식물 덩어리 (C)는 시간 경과에 따라 성장된 철과 크롬의 황화물[(Fe, Cr)Sx]임을 확인된다.

또한 (d)는 이 합금의 단면조직으로서 (A)의 합금계면층은 알루미늄산화물과 (Cr, Fe)Sx의 황화물이 혼재된 상태로 보이고 (B)의 내부부식층은 다량의 기공과 균열이 존재하는 크롬황화물(CrS)이고 그 상부층인 (C)는 표면과 같은 (Fe, Cr)Sx의 황화물이다. 따라서 이트륨(Y)을 첨가



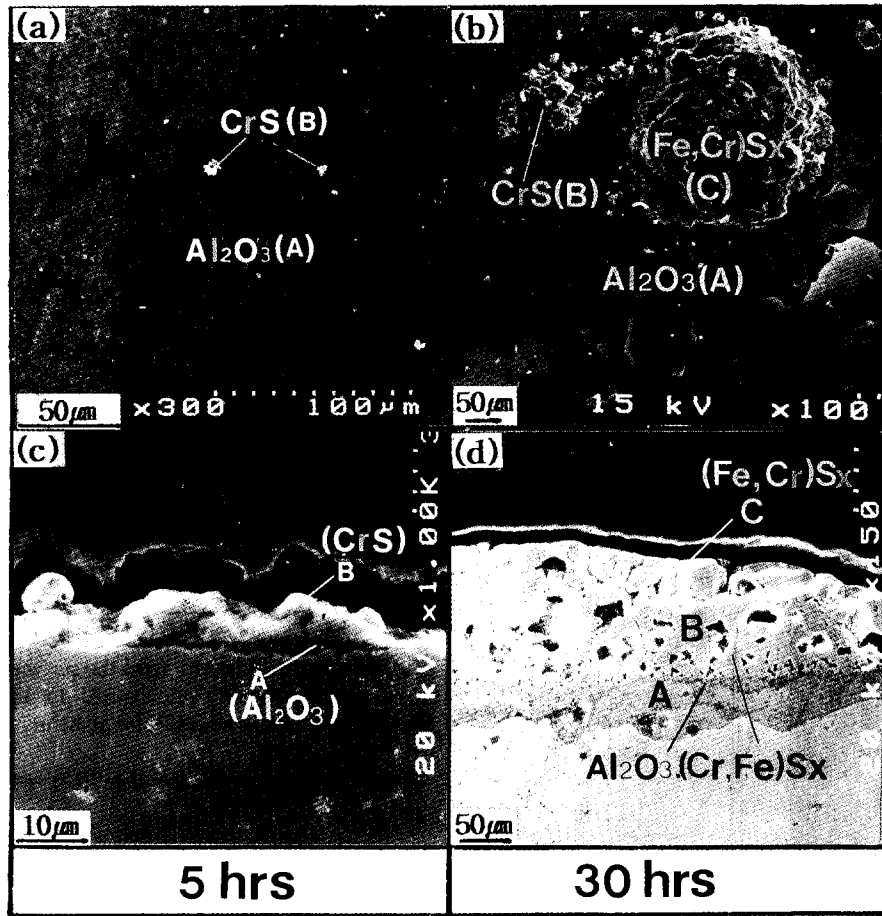


Fig. 11. Morphology of scale formed on Fe-22Cr-5Al-1Y alloys exposed to sulfidation/oxidation environment at 1143K for 5hours and 30hours.

한 Fe-22Cr-5Al합금은 이 환경에서는 비교적 합금계면에 치밀하게 보이는 알루미늄산화물의 효과로 초기에는 어느 정도의 높은 내식성을 유지하였으나 노출시간의 경과에 따라 알루미늄산화물의 부분적인 박리와 Cr의 선택황화에 의한 (Cr, Fe)Sx 황화물의 성장과 (Fe, Cr)Sx 황화물의 성장으로 다량의 기공과 균열이 존재하므로 이 환경에 오랜 시간 노출하게 되면 부식층이 박리될 위험이 높으므로 높은 내식성은 좋지 않다.

4. 결 론

Fe-22Cr-5Al합금과 이 합금에 산화물박막 형성을 촉진시키는 원소인 Zr과 Y을 각각 1wt% 첨가하여 1143K, 고온 황화환경( $P_{S_2}=1.11 \times 10^{-7} \text{atm}$ ,  $P_{O_2}=3.11 \times 10^{-20} \text{atm}$ ) 및 황화/산화환경( $P_{S_2}=8.31 \times 10^{-8} \text{atm}$ ,  $P_{O_2}=3.31 \times 10^{-18} \text{atm}$ )의 복합가스 분위기에서 1~30시간 동안 노출하여 합금표면에 형성된 부식층을 SEM/EDS로 분석한 결과를 요약하면 다음과 같다.

1) Fe-22Cr-5Al합금은 황화환경이나 황화/산화환경 하에서 부식층의 무게는 노출시간에 따라 포물선형태로 증가하였다. 황화환경의 반응속도상수( $K_p$ )는  $5.4 \times 10^{-2} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 이고 황화/산화환경에서는  $2.8 \times 10^{-2} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4}$

$\text{sec}^{-1}$ 으로 큰 차이가 없었다. 부식층의 성분은 철과 크롬의 황화물[(Fe, Cr)Sx]이며 침상의 망상조직으로서 결합이 많고 다공질이어서 합금은 부식환경으로 부터 보호받지 못한다.

2) Fe-22Cr-5Al합금에 1wt% Zr과 Y을 각각 첨가한 합금은 황화환경에서는 이들 모두 초기에는 계면에 지르코늄산화물( $ZrO_2$ ) 및 산화알루미나( $Al_2O_3$ ) 등의 산화물이 생성되었으나 유황분압이 높기때문에 Cr의 선택황화에 의해 크롬황화물(CrS)이 먼저 성장되고 노출시간의 경과에 따라 초기에 생성된 산화물이 없으므로 박리되는 경향을 나타내어 외부부식층의 성장에 따른 기공이나 균열등의 결합을 통해 부식가스의 유입으로 (Fe, Cr)Sx나 (Cr, Fe)Sx 등의 황화물이 성장하였다.

3) 황화/산화환경에서는 이들 합금 모두 1~30시간 노출한 경우 대체적으로 포물선적 성장거동을 보였으며 이때의 SEM/EDS분석 결과에 의하면 Fe-22Cr-5Al-1Zr합금은 표면에 산화알루미나( $Al_2O_3$ )와 입계에 부분적인 지르코늄산화물( $ZrO_2$ )이 생성되어 부식가스의 유입을 억제하여 보호적이었으나 15시간 이후는 산화물의 부분적인 박리를 초래하여 (Cr, Fe)Sx나 (Fe, Cr)Sx의 황화물의 성장으로 고온내식성은 양호하지 않았고 Fe-22Cr-5Al-1Y합금

은 표면에 산화알루미나( $Al_2O_3$ )의 피막이 생성되어 1~15 시간까지는 보호 유지되었으나 30시간 이후는 (Cr, Fe) $S_x$ 나 (Fe, Cr) $S_x$ 의 황화물의 성장에 의해 다량의 기공과 균열등의 결함을 생성시켰다.

### 참 고 문 헌

1. R.K. Wild, *Corr. Science*, **17**, 87(1977)
2. B.A. Gordon, V. Nagarajan, *Oxid. Met.*, **1** (2), 197 (1979)
3. F.A. Golightly, *Oxid. Met.*, **14**, 217(1980)
4. T.C. Tiearney, K. Natesan, *Oxid. Met.*, **17**, 1(1982)
5. K. Ohla, *Oxid. Met.*, **36**, 395(1991)
6. W.J. Quadackers, *Appl. Surf. Sci.*, **52**(4), 271 (1991)
7. C.C. Kung, V. Srinivasan, *Oxid. Met.*, **33**(5), 481 (1991)
8. S. Taniguchi, T. Sibata, *Oxid. Met.*, **34**(3), 227 (1990)
9. J. Stringer, *Corr. Science*, **10**, 513(1978)
10. N. Birks, G.H. Meier and F.S. Pettit, *J. Metals*, **39**, 28(1987)
11. W.W. Smeltzer, T. Narita and K. Przybylski, *Oxid. Met.*, **12**, 860(1980)
12. J.S. Sheasby, D.S. Cox, B. Gleeson and H.I. Williams, *Proceeding of the International Symposium on High Temperature Oxidation and Sulfidation Processes*, Ed, J.D. Embury, Pergamon Press, Hamilton, Ontario, Canada, pp16-27 (1990)
13. G.C. Wood, *Oxid. Met.*, **2**(1), 11(1970)
14. C. Zhou, L.W. Hobbs and G.Y. Yurek, *Proceeding of the International Symposium on High Temperature Oxidation and Sulfidation Processes*, Ed, J.D. Embury, Pergamon Press, Hamilton, Ontario, Canada, pp113-127 (1990)
15. G.R. Wallcook and A.Z. Hed, *Oxid. Met.*, **3**, 229 (1971)
16. D.A. Mari, J.M. Chaix and J.P. Lapin, *Oxid. Met.*, **17**(516), 315(1982)
17. M. Benylaman, F. Ajersch and G. Kennedy, *J. Electrochem. Soc.*, **23**, 285(1987)
18. F.C. Yang, D.P. Whittle, *Corr. Science*, **23**, 285 (1983)
19. A. Atkinson, R.I. Taylor and P.D. Goode, *Oxid. Met.*, **13**, 519(1979)
20. M.R. Woon, N. Birks, *Corr. Science*, **5**, 1(1975)
21. P.P. Oppenhuizen, T. Huang and L.E. Toth, *Corr. Science*, **7**, 3(1979)
22. K. Natesan, *Corr. Science*, **41**, 646(1985)
23. M. Schutze, *Mater. Sci. Tech.*, **4**, 407(1988)