

■■■■■■■■■■  
**論 文**  
 ■■■■■■■■■■

## 일렉트로 슬래그로 재용해한 Fe-22Cr-5Al 합금의 미세조직 및 고온 산화 거동에 미치는 첨가 원소의 영향

김문현 · 이정근 · 주대현 · 김명호<sup>†</sup>

### Effect of Alloying Elements on the Microstructure and High Temperature Oxidation Behavior of the Electro-Slag Remelted Fe-22Cr-5Al Alloy

Moon-Hyun Kim, Jeong-Keun Lee, Dae-Heon Joo and Myung-Ho Kim<sup>†</sup>

#### Abstract

The effects of alloying elements added on the microstructure and high temperature oxidation behavior of the electro-slag remelted Fe-22Cr-5Al alloy were investigated. The amount of casting defect was makedly reduced by the electro-slag remelting. The electro-slag remelted ingot had a directionally solidified structure and cleaner surface than that of air-melted one. The high temperature oxidation reststance was greatly improved by the addition of Be and Zr.

(Received September 5, 2002)

**Key words** : ESR Process, Fe-22Cr-5Al Alloy, Oxidation Behavior, Kanthal Alloy.

#### 1. 서 론

산업용 금속 저항 발열체로서 만족되어야 할 주요한 조건은 저항률이 크고, 우수한 고온 내산화성 및 기계적 강도, 내열·내식성이 우수하여야 할 뿐만 아니라 세션 가공이 용이하고 또한 가격도 저렴해야 한다[1]. 현재 널리 이용되고 있는 금속계 발열체에는 Pt, W, Mo 및 Ta과 같은 단상 금속계 및 Fe-Cr-Al 및 Ni-Cr, Mo-Si 등의 합금계가 있다. 이러한 금속 저항 발열 재료의 기계적 특성 및 수명에 관계가 깊은 것은 재료내의 불순물 및 기공과 같은 결함과 보호성 산화막에 의한 고온 내산화성이 크게 영향을 미친다고 볼 수 있다. 단순히 고온에서의 내산화성을 향상시키기 위한 방법으로는 Al의 첨가량을 증가시키는 방법이 있지만, Al의 첨가량이 많아지게 될 경우 금속간 화합물의 석출하여 재료의 가공성이 저하되는 문제점이 있다[2]. 고온 내산화성의 향상을 위한 다른 방법으로는 미량의 합금 원소를 첨가하는 방법이 있다. 기존의 많은 실험

을 통하여 Fe-Cr-Al 합금에 미량의 Zr, Ti, B, Y 및 La등의 첨가에 의한 Fe-Cr-Al 합금의 고온 내산화성과 결정립을 미세화하는 연구가 있었다[3-5]. 미량의 첨가 원소에 의한 고온 내산화성을 향상시키는 기구로는 최초로 생성되는 보호성 산화층과 기지 금속과의 박리 현상을 억제함으로써 2차 산화를 막아주게 되어 재료의 내산화성을 향상시켜 주는 것으로 보고 된 바 있다 [6-8]. 그러나 산화막과 기지 사이의 박리 현상이 일어나는 원인에 대해서는 명확히 규명되어지지 않고 있다. 따라서 본 연구에서는 진공유도용해 및 진공아크 재용해 등과 같은 특수 용해 주조법보다 경제적이며 불순물 및 기공과 같은 결함의 억제에 효과가 있다고 알려진 일렉트로 슬래그 재용해법[9]을 행하여 Fe-Cr-Al-X 시편을 제조하였으며 내산화성의 향상에 효과가 있다고 보고 되어진 Zr과 치밀한 보호성 산화 피막을 형성하여 Al합금의 산화 특성을 향상시킨다고 보고 되어진 Be[10]을 Fe-Cr-Al에 미량 첨가하여 내산화성을 평가하여 보았으며, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>층과 기지와의 박리현상에 미치

인하대학교 재료공학부(School of materials science and engineering, Inha University)

<sup>†</sup>E-mail : mhkim@inha.ac.kr

는 첨가원소의 영향을 조사하였다.

### 2. 실험 방법

전극의 제조는 대기유도용해(AIM)하여 40 mmΦ×500 mm 크기의 인고트를 얻었다. AIM법으로 제조한 40 mmΦ의 봉상 인고트는 표면산화물의 제거를 위하여 선반을 이용하여 직경 37 mmΦ로 표면가공(scalping) 후 CaF<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO의 삼원계 플럭스(Flux)를 사용해 일렉트로 슬래그 재용해 하였다[11]. 이때 용해 전류는 1500 A 이차전압(Secondary voltage)은 35 V, 전극/주형비는 0.66, 용해속도 5 mm/min로 하였으며 전체 플럭스 소모량은 160 g/Kg이었다. 소모전극(AIM)과 일렉트로 슬래그 재용해하여 얻은 주괴(ESR재)의 화학적 조성은 습식법으로 분석하였다. 미세조직과 거시(Macro)조직은 HCl-25%HNO<sub>3</sub>-25%H<sub>2</sub>O의 에칭액으로 부식시켜 관찰하였으며, 각 시편의 미세 조직은 1 μm까지 경면 연마 후 광학 현미경과 주사 전자 현미경으로 관찰하였다. 고온 산화 거동은 TGA(Thermogravimetric Analysis)를 사용하여 1200°C까지 5°C/min로 승온 하였으며 동일 온도에서 24 h 동안 유지하며 10초 간격으로 중량 변화를 측정하여 비교하였다. 이 때 로의 분위기 가스는 실제 사용되는 조건과 유사하게 하기 위하여 O<sub>2</sub>:N<sub>2</sub>를 10.5:39.5의 비율로 수분 제거 장치를 통과해 흘려주었다. 실험 완료 후 냉각시 산화량에 따른 실험 오차를 최소화하기 위하여 불활성 기체인 헬륨 가스를 불어넣었으며 표면 조도는 #1000까지 연마로 연마하여 동일한 조도에서 실험을 실시하였다. 시편에 생성된 산화층은 XRD, XPS 및 SEM/EDS장치를 이용하여 분석하였다.

### 3. 실험 결과 및 고찰

대기유도용해한 인고트와 일렉트로 슬래그 재용해 정련한 인고트의 화학적 조성은 표 1에서 보이는 바와 같다. KT-A1은 소모 전극을 나타내는 것이며, KT-E1

Table 2. Results of O and N analysis for the electrode and the ESR ingots. (wt%)

	O	N	S
KT-A1	0.00465	0.018	0.005
KT-E1	0.00215	0.011	0.003
KT-EBe	0.00288	0.012	0.003
KT-EZr	0.00202	0.008	0.003

은 KT-A1을 이용해 ESR한 시편을 나타내는 것이다. 성분 분석 결과 ESR 조업에 의해 약 1.5% 정도의 Al이 손실되었으나 기타 합금 원소는 ESR 조업 전후에 큰 차이가 없었다. 표 2는 AIM재와 ESR재의 산소와 질소를 분석한 결과이다. AIM재와 ESR재를 비교하여 볼 때 일렉트로 슬래그 재용해 정련으로 산소와 질소의 함량이 감소함을 알 수 있다. 이는 ESR과정 중 사용된 슬래그(Slag)과 소모 전극과의 반응에 의한 정련효과로 인해 주괴내의 산소와 질소의 잔류량을 감소시키기 때문이다. Fig. 1은 AIM재 및 ESR재의 거시조직(Macro-structure)을 보이고 있다. AIM재는 주형 벽으로부터 칠(Chill)조직, 주상정(Columnar)조직을 보

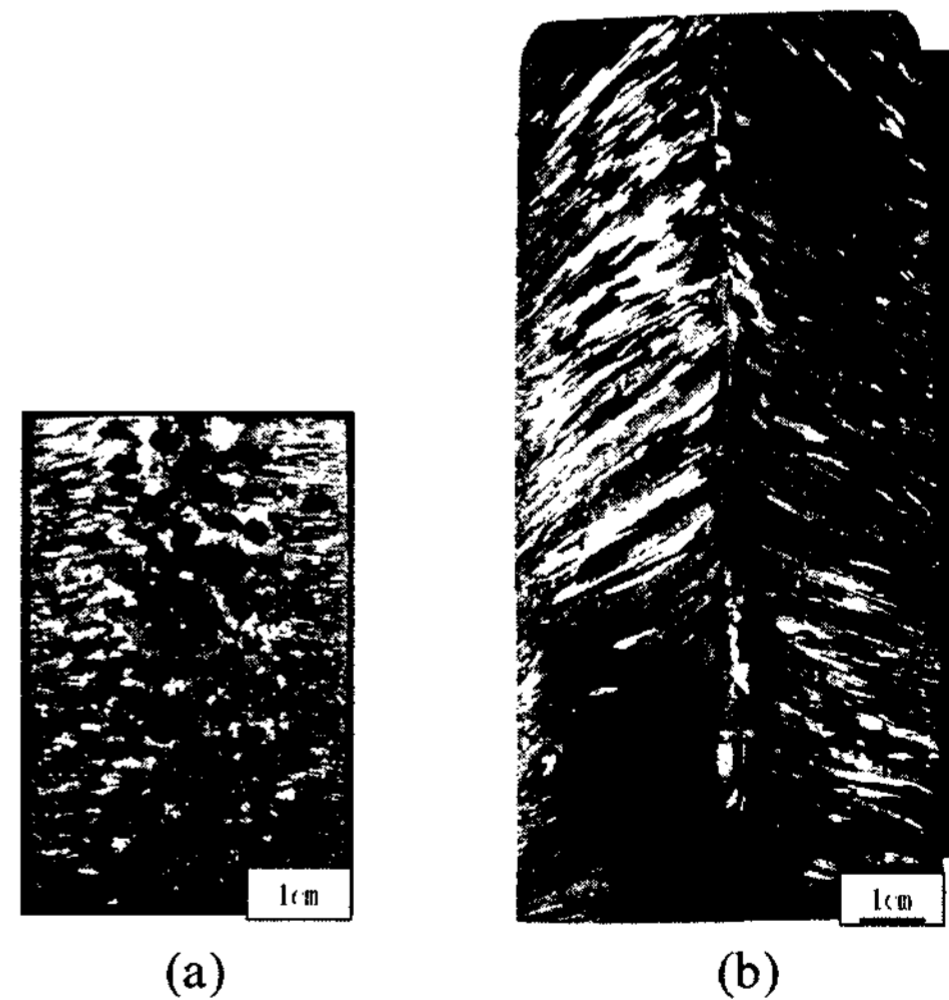


Fig. 1. Typical macrostructures of (a) Electrode (b) ESR ingots.

Table 1. Chemical compositions of the (a) electrode and (b) ESR.

	Cr	Al	Si	C	Be	Zr	Fe
KT-A1	22.3	5.28	0.18	0.10	·	·	bal.
KT-E1	22.4	3.96	0.38	0.10	·	·	bal.
KT-EBe	20.1	4.79	0.39	0.11	0.01	·	bal.
KT-EZr	22.6	5.04	0.22	0.11	·	0.14	bal.

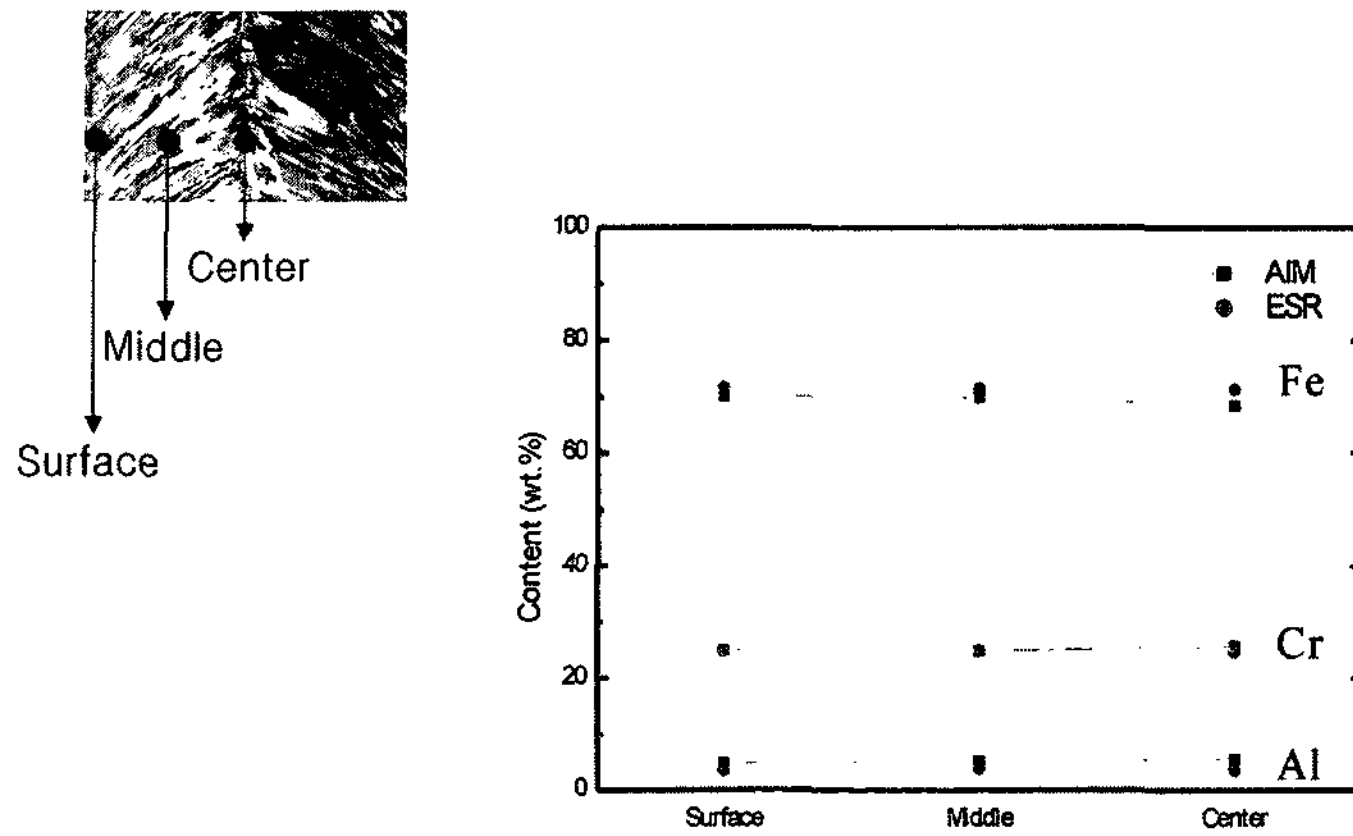


Fig. 2. Distributions of Cr & Al in the electrode and ESR ingots.

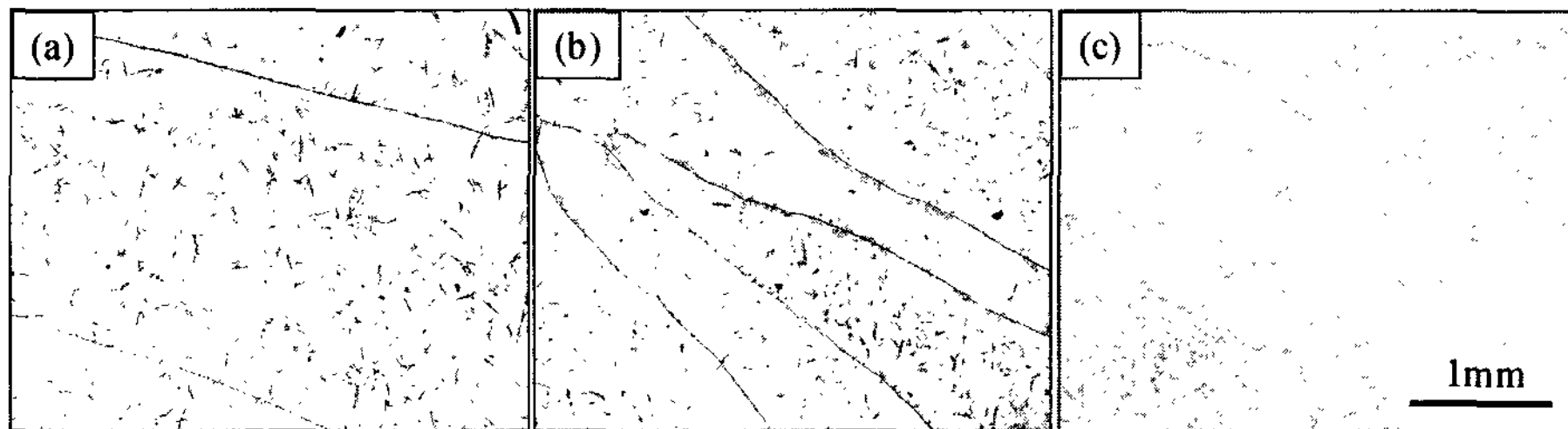


Fig. 3. Microstructures of the ESR ingots; (a) KT-E1, (b) KT-EBe and (c) KT-EZr.

이고 있으나, ESR재는 전형적인 주상정 조직이 관찰되었다. 결정립의 성장방향을 비교하여 보면 AIM재는 주형 벽면과 수직인 방향으로 성장하였으나, ESR재는 주형 벽면으로부터 주형의 상부방향으로 성장하였다. 이상의 결과로부터 ESR법은 용융금속의 순차적인 적층응고 및 지향성 응고를 일으킴으로서 기공 등의 응고 결함이 없는 인고트를 제조할 수 있음을 알 수 있다. Fig. 2는 AIM재 및 ESR재의 위치에 따른 성분 원소의 편석 정도를 알아보기 위하여 시편을 표면, 내부, 중심으로 구별하여 채취한 시편의 성분분석 결과를 나타낸 것으로 AIM재 및 ESR재 모두 Fe, Cr, Al의 편석은 거의 없는 것으로 나타났다. AIM재는 금형 구조에 의한 빠른 냉각 속도로 인해 큰 편석을 유발하지 않은 것으로 보여지며 ESR재는 저항열에 의해 용해된 용탕이 적층 응고하기 때문에 위치에 따른 편석을 거의 유발하지 않는 것으로 생각된다. Fig. 3은 광학 현미경을 이용하여 ESR재의 미세조직을 관찰한 결과를 나타낸 것이다. Be와 Zr이 첨가되지 않은 경우 (a) 약 400~500 μm의 결정립 크기를 나타내던 조직이

Be와 Zr을 첨가한(b, c)의 경우 약 100 μm 내외로 결정립이 미세화됨을 알 수가 있었다[6]. 금속 저항 발열 체용 재료는 고온의 대기 분위기에서 일반적으로 사용되어지므로 고온 내산화특성은 저항 발열체의 수명을 신뢰할 수 있는지의 여부를 결정하는 중요한 특성 중의 하나이다. Fig. 4는 각각의 시험편에 대한 산화 특

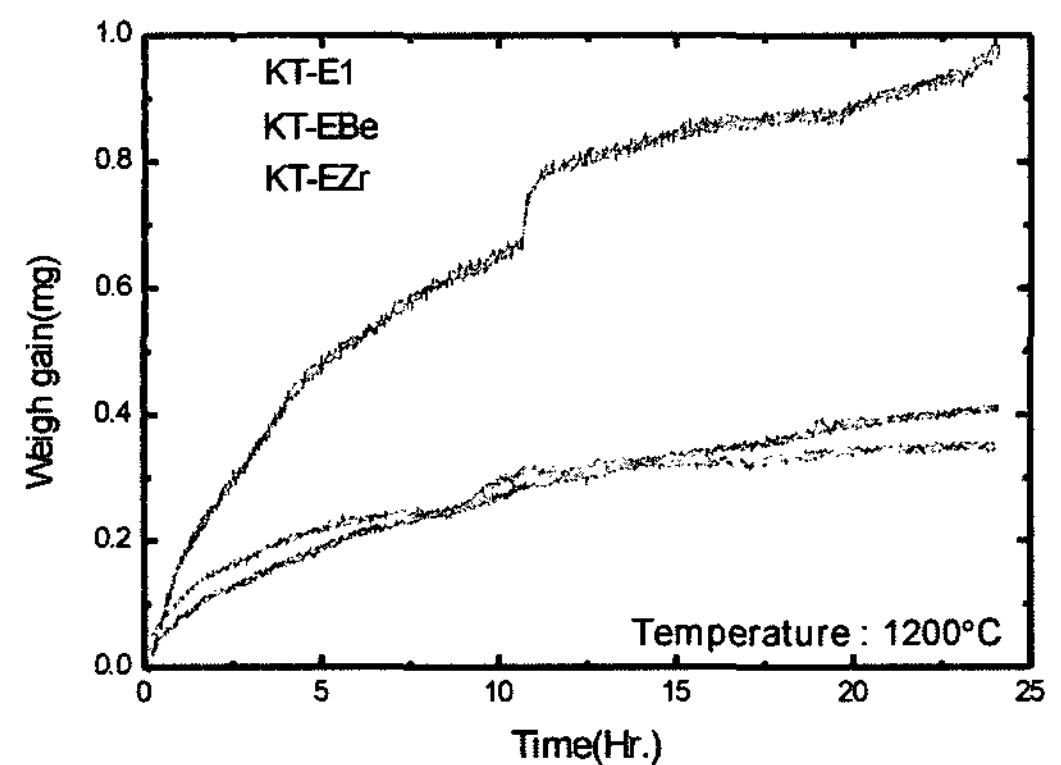


Fig. 4. Variation of weight ESR specimen during holding at 1200°C.

성을 평가한 결과이다. 미량원소를 첨가하지 않은 시편에 비해 Be와 Zr을 첨가한 시편의 고온 내산화성이 매우 우수한 것으로 나타났다. 또한 시간의 변화에 따른 무게 변화의 거동을 살펴보면 산화시험 초기에는 급격히 산화가 이루어지다가 그 후 점차적으로 산화의 증가량이 작아지는 경향을 나타내었다. 이는 초기에는 빠르게 산화가 진행되지만 초기 생성된 산화막이 모재를 보호하는 보호성 산화막의 역할을 하기 때문인 것으로 판단된다[4]. Fig. 5는 8시간과 24시간 동안 산화

시킨 시험편의 XRD 분석 결과이다. 모든 시험편에서  $Cr_2O_3$ 와  $\alpha-Al_2O_3$ 의 산화물이 분석되어졌으며 Be과 Zr을 첨가하지 않은 KT-E1 시편의 경우  $Fe_2O_3$ 의 산화물이 나타남을 알 수가 있으며 8시간과 24시간을 실시한 시편의 경우에 있어선 산화 시간에 따른 X선 회절 피크의 차이는 크게 나타나지 않았다. 이는 초기의 생성된 보호성 산화막이 장시간 유지되어 있기 때문으로 여겨진다. Fig. 6은 각 시편의 산화층에 대한 SEM과 EDS 분석 결과이다. 미량원소를 첨가하지 않

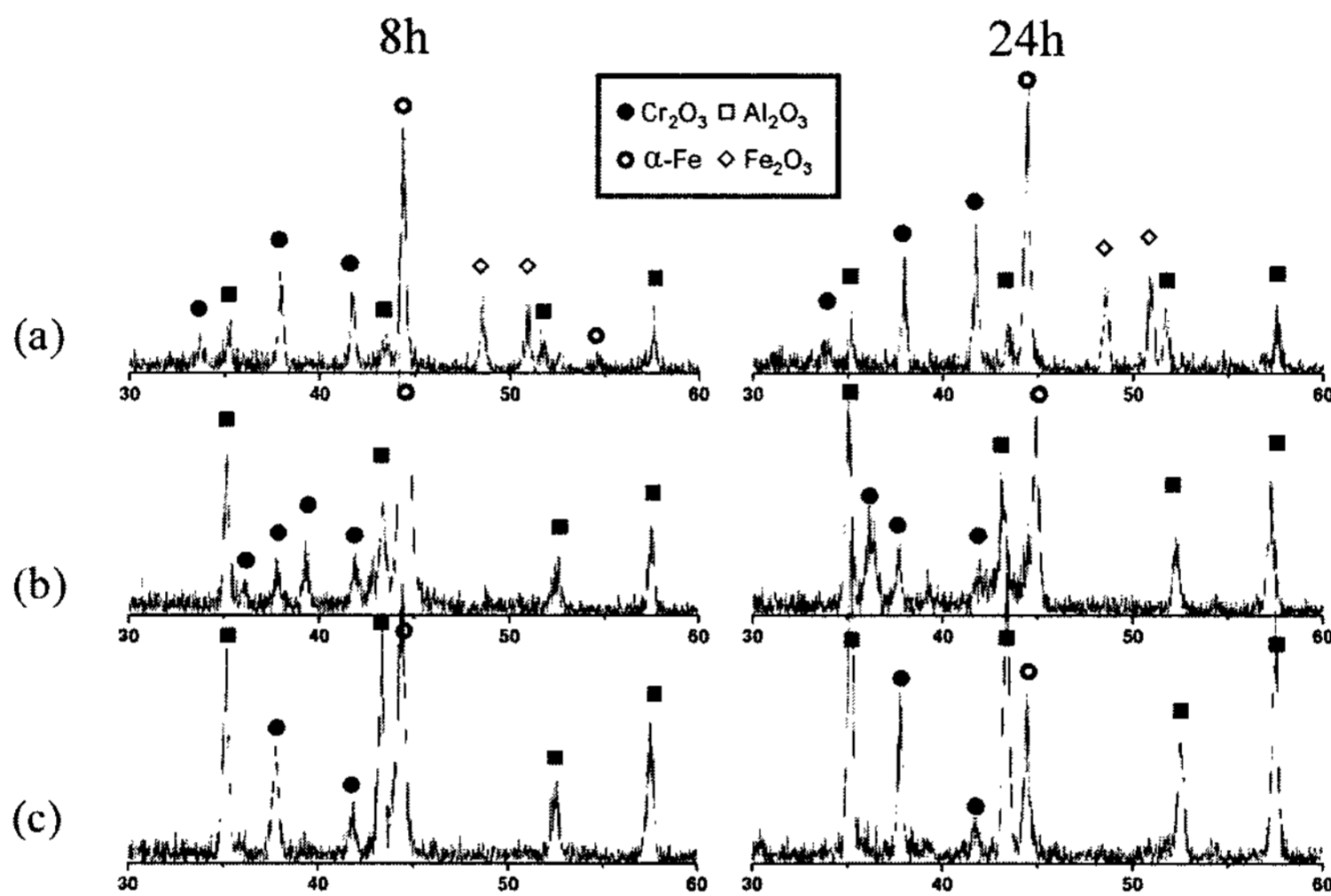


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of oxide layers; (a) KT-E1, (b) KT-EBe and (c) KT-EZr.

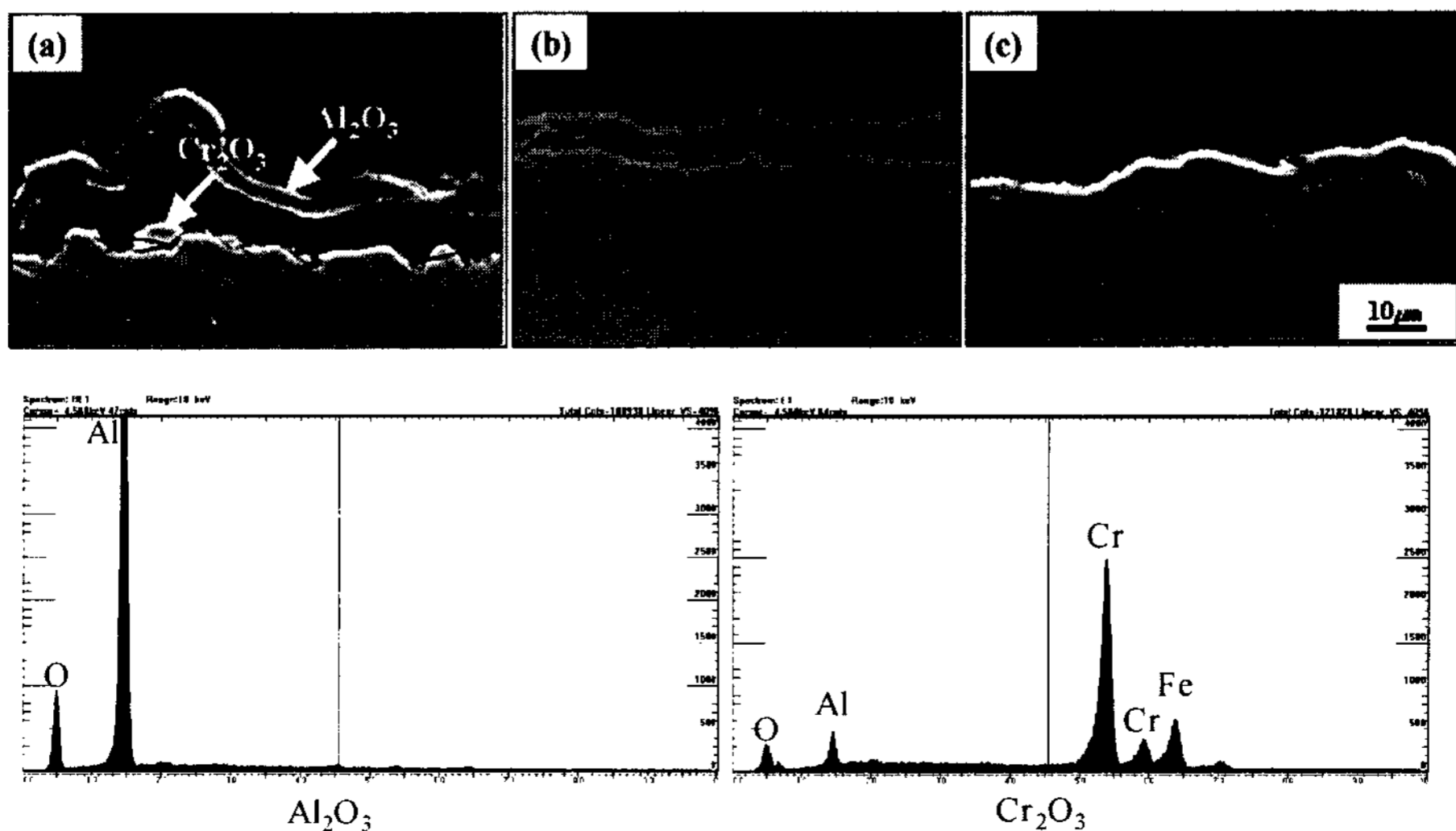


Fig. 6. SEM/EDS analysis results of oxidized specimen; (a) KT-E1, (b) KT-EBe and (c) KT-EZr.

은 시편의 산화피막이 Be 또는 Zr을 첨가한 시편에 비해 기지 금속과 심하게 박리되어 있음을 관찰할 수 있었다. 산화층에 대한 EDS 분석 결과 미량원소를 첨가하지 않은 시편(a)의 산화피막은  $Al_2O_3$ 와  $Cr_2O_3$ 로 구성되어 있는 반면 Be 또는 Zr을 첨가한 시편 (b, c)는  $Al_2O_3$ 로 산화피막이 이루어져 있음을 알 수 있었다. 이러한 원인은 산화의 시간이 흐를수록 금속 표면의 Al이 산소와 반응하여 다공질의 불안정한  $\alpha-Al_2O_3$ 를 형성함으로써 미세기공을 통해 산소의 확산이 이루어지게 되고 표면의 Al 성분이 고갈된 기지 금속에서는 2차 산화물인  $Cr_2O_3$ 가 생성된다. 이로 인해 초기의 산화막이 기지 금속과 박리 현상이 일어나는 것으로 판단되어 진다[12]. 그러나, Be와 Zr의 미량원소를 첨가한 경우 기지 금속과  $\alpha-Al_2O_3$  산화막과의 박리 현상은 크게 일어나지 않았다. 미량의 Zr첨가의 경우 보호성 산화막과 기지 금속 사이에  $ZrO_2$ 의 쉼개형 산화물이 생성되어 결합력을 증진시켜 준다고 보고되어지고 있다[9]. 그러나, Be의 첨가한 경우 Al보다 우선적으로 산소와 반응하게 되므로 매우 치밀한 BeO 산화막이  $\alpha-Al_2O_3$ 의 미세 기공을 통한 산소의 확산을 억제하게 되고 보호성 산화막 내의 기지 금속에 2차적인 산화를 줄이게 되어 기지 금속과 보호성 산화막의 박리 현상도 억제하여 주는 것으로 사료된다. Fig. 7은 XPS분석을 통하여 검출된 KT-EBE 시편의 표면에 형성된 BeO를 보여주고 있다. 이와 같이 미량의 첨가원소인 Be와 Zr의 첨가로 인하여 조직의 미세화와 금속 발열체의 고온 내산화성을 높이는 데는 매우 효과적인임을 확인할 수 있었다.

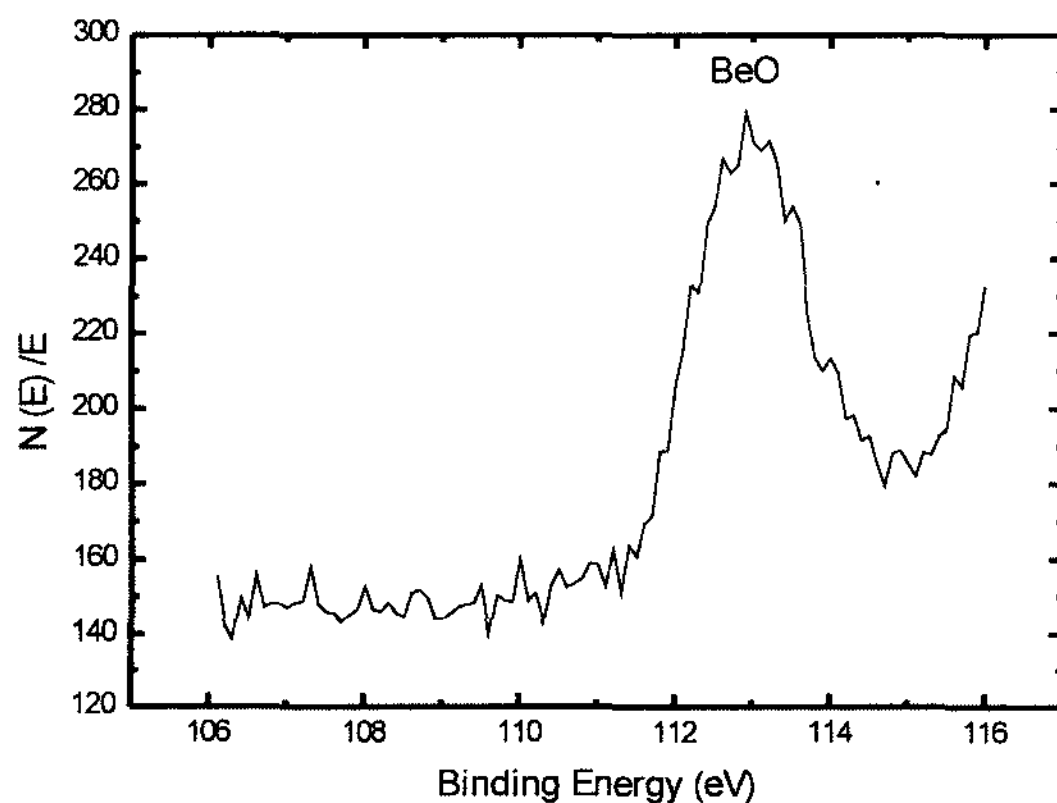


Fig. 7. Result of the XPS analysis for the surface oxide layer.

### 3. 결 론

본 연구에서는 일렉트로 슬래그 재용해한 Fe-Cr-Al-X 합금의 첨가원소에 따른 미세 조직과 고온 내산화성을 평가하여 다음과 같은 결과를 얻을 수가 있었다.

1) ESR법을 행한 Fe-22Cr-5Al 합금은 AIM을 행한 Fe-22Cr-5Al 합금보다 수축에 의한 기공을 억제할 수 있으며 개재물과 S, O, N의 함량을 줄일 수가 있었다.

2) Fe-22Cr-5Al 합금과 Fe-22Cr-5Al-X 합금의 미세 조직 관찰 결과 Be와 Zr의 첨가로 인하여 결정립의 크기가 미세화 되었다.

3) 대기분위기에서 고온 내산화성 실험 결과 미량원소를 첨가하지 않은 경우 최초로 생성된  $Al_2O_3$ 의 보호성 산화막과 기지 금속간의 박리현상으로 인하여 2차 산화물이 생성되어 졌으며 Be 또는 Zr을 첨가한 시편의 경우 산소의 확산을 억제시켜 산화층과 기지 금속과의 박리 현상을 감소시켰다.

### 참 고 문 헌

- [1] J. Jedliński, A. Glazkov, M. Konopka, G. Borchardt, E. Tscherkasora, M. Bronfin, and M. Nocun: Applied Surface Sci. "An XPS/SEM/EDX study of the early oxidation stages of the Fe-19Cr-5Al(+Y) alumina-forming alloys" 103 (1996) 205-216.
- [2] Y. C. Shin, K. S. Lee, K. H. Oh, W. W. Park, and H. Y. Ra: J. Kor. Met. & mater., "Effect of Cr, Al and La on High Temperature Oxidation Kinetics in Melt Spun Fe-Cr-Al-La Alloy Ribbons" 34 (1996) 936-942.
- [3] I. M. Wolff, L. E. Iorio, T. Rumpf, P. V. T. Scheers, and J. H. Potgieter: Met. Sci. Eng., "Oxidation and corrosion behaviour of Fe-Cr and Fe-Cr-Al alloys with minor alloying additions" A234 (1998) 264-276.
- [4] B. W. Lee, H. I. Park, J. S. Kim, K. H. Lee, and H. S. Kim: Kor. J. Mater. Res., "A Study on the Behaviour of High Temperature Corrosion of Fe-22Cr-5Al-X Alloy (X = Zr, Y)" 7(1997) 898-907.
- [5] S. S. Kim, S. M. Joo, H. G. Joo, D. J. Lee, and D. C. Choi: J. Kor. Foundrymen's Soc., "Effect of Ti, Hf and Zr Alloying Elements on Mechanical Properties and Fracture Behaviors of Fe-30Al-5Cr Alloys" 21(2001) 24-32.
- [6] S. M. Joo, H. C. Choi, K. M. Lee, D. J. Lee and D. C. Choi: J. Kor. Met. & mater., "Effect of Alloying Elements on Microstructures, Mechanical Properties and Fracture Behaviors for Fe-Cr-Al Ternary Alloys" 38(2000) 260-270.
- [7] C. Badini and F. Laurella: Surface and Coatings Tech., 'Oxidation of FeCrAl alloy: influence of temperature and atmosphere on scale growth rate and mechanism' 135

- (2001) 291-298.
- [8] S. C. Choi, S. H. Kim, D. B. Lee, and H. S. Park : J. Kor. Met. & Mater., "The Effect of the Zr Addition on the Oxidation Behavior of Fe-Aluminide Intermetallic Compounds" 35(1997) 145-152.
- [9] J. H. Lettle, T. J. Queen, and I. M. Mackenzie : Proc. of a conference on ElectroSlag Refining, "Metallurgical study of electroslag-refined plates" (1973) 43-53.
- [10] J. K. Lee, J. S. Byun, and M. H. Kim : J. Kor. Inst. Met. & Mater., "Physical Chemistry : Effects of Beryllium on the Characteristics of Oxide Film in the Al-Si-Mg Alloy" 38 (2000) 219-225.
- [11] R. J. Howkins, D. J. Swinden, and D. N. Pocklington : Proc. of a conference on ElectroSlag Refining, "Relevance of laboratory experiments to the control of composition in production-scale ESR" (1973) 21-34.
- [12] K. Messaoudi, A. M. Huntz, and B. Lesage : Met. Sci. Eng., "Diffusion and growth mechanism of  $Al_2O_3$  scales on ferritic Fe-Cr-Al alloys" A247 (1998) 248-262.