[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 13, No. 12 (2003)

Fe-XAl-0.1Y(X = 5, 10, 14 wt.%) 합금의 고온 산화거동

이병우† · 서원찬 · 박 찬
부경대학교 신소재공학부

High Temperature Oxidation Behaviour of Fe-XAl-0.1Y(X = 5, 10, 14 wt.%) Alloys

Byung Woo Lee†, Won Chan Seo and Chan Park
Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National Univ., 608-739, Busan, Korea

(2003년 8월 16일 받음, 2003년 11월 13일 최종수정본 받음)

Abstract The oxidation behaviour of Fe-XAl-0.1Y(X = 5, 10, 14 wt.%) alloys were investigated at 1073, 1173 and 1273 K in oxygen/ nitrogen gas atmosphere for 1~24 hrs using SEM/EDX, XRD and EPMA. The weight changes of Fe-XAl-0.1Y alloys followed the parabolic rate law. Oxidation rates of 10Al and 14Ai alloys were ten times lower than that of 5Al alloys. This is attributed to the formations of protective Al_2O_3 oxides on the surface of 10Al and 14Al alloys. The oxidation product scales of the 5Al alloy showed that thick iron oxide scales(Fe_2O_3, Fe_3O_4) containing porosities formed during early stages of oxidation. With continued oxidation, aluminum oxide was formed at the alloy/scale interface.

Key words oxidation behaviour, oxidation rates, Al_2O_3 oxides

1. 서 론

규칙적 결정구조를 가진 철-알루미나이드 합금은 저밀도, 고강도, 내환경성 등의 우수한 성질을 나타내므로 차세대 고온 구조용 소재로 활용할 수가 있어 여러 연구가 진행되고 있지만 상온 및 고온에서 취성 및 낮은 강도를 가지므로 실용화에는 다소 어려움이 있다. 최근에는 합금원소를 첨가하는 합금화공정 및 가공프로세스의 개발에 따른 합금 조직미세화로 이들 성질을 많이 개선시켰다.[1-3]

기존의 고온 구조용소재를 검토한 대부분의 연구는 스테인레스 및 초합금계열로 항공기엔진용 부품, 발전용터빈, 석탄화가스장치, 자동차배기소재 등에 이용한 고온 내식성재료 개발에 주력하여 왔다. 이들 합금의 대부분은 철 및 니켈계 합금으로 고온에서 안정한 Cr_2O_3 및 Al_2O_3 산화피막을 형성하기 위해 Cr 및 Al 합금원소를 가공한도를 고려하여 임계가공원소로 첨가한 합금으로 제조 이용하고 있다. 특히 Al 합금원소는 합금표면에 Al_2O_3 산화피막이 형성되면 임계 고온에서 휘발성산화물로 천이되는 Cr_2O_3 산화피막보다 고온에서 탁월한 내식능력을 가진다고 알려져 있다. 그래서 내열재료 개발을 위해 Al을 함유한 Fe-Al 이원계합금의 산화거동 연구가 활발하게 이루어져 왔다. 이들 연구의 대부분은 순산소 또는 탄소 및 산소를 포함하는 복합 산화환경에서 검토된 것이 많다.[4-6] 이들 연구에 의하면 Fe-Al(2~3 wt.%) 합금의 경우 생성되는 산화물은 복합층으로 외부층은 Fe_2O_3, Fe_3O_4 및 $FeAl_2O_4$의 산화물로 표면에 노듈(nodule)의 모양으로 생성 성장된 것으로 보고되었고 본 저자도 Fe-Cr-Al 합금의 고온 산화/황화 환경에서 초기 노출동안에 생성되어 있는 것으로 판단한 바 있다.[7] Fe-Al(5~8 wt.%) 합금에서는 Al_2O_3 산화물이 형성되는 것으로 보고 되었다. 이와 같이 합금의 Al 함량에 따라 산화물 생성이 복잡하게 이루어지는 것으로 판단된다.

본 연구는 기존의 철계 초합금에서의 함유된 Al 원소를 5 wt.% 이하로 한 Fe-5Al을 기본합금으로 하고, 또 Al 함량을 10, 14 wt.% 증가시켰으며 산화피막의 접착성을 향상시키고자 0.1 wt.% 이트륨(Y)을 첨가한 Fe-XAl-0.1Y 합금들을 제조하였다. 이들 합금들을 고온(1073~1273 K)의 산화환경에서 1~24시간 동안 등온 산화시켜 합금표면에 생성된 부식물의 형상 및 산화기구를 합금조성에 따른 즉, 저Al 함량의 Fe-5Al 합금과 고Al 함량의 Fe-10Al 및 14Al 합금을 비교 검토하였고, 또 온도변화에 따른 산화물의 거동을 살펴봄으로써 고Al 함량의 철-알루미나이드 합금개발의 기초자료로 하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 합금들은 고순도의 전해철(99.98%)과 알루미늄(99.99%) 및 이트륨(99.9%) 금속을 이용하여 진공아크용해로로 용해하여 Fe-5Al-0.1Y, Fe-10Al-0.1Y,

†E-Mail : leebw@pknu.ac.kr

Fe-14Al-0.1Y 합금들을 제조하였다. 용해 주조된 합금들은 균질화처리를 하기 위해 Ar가스분위기 중에서 1273 K 온도에 24시간 동안 열처리를 하였다. 산화에 이용할 시편들은 각각 10×5×1 mm의 크기로 미세절단기로 가공하고 시험편을 반응챔버 내에서 Pt선으로 시편을 지지하기 위해 지름 1 mm의 드릴로 구멍을 뚫었다. 시험편들의 표면은 #600-#2000의 연마지로 연마하고 3 μm의 다이아몬드 페이스트로 경면 연마하여 아세톤으로 초음파세척한 후 건조하여 산화시험편으로 하였다. 고온 산화실험은 간이형 고온 부식장치를 이용하였고 질소(160 ml)와 산소(40 ml)의 비율로 혼합하여 산화성분위기로 하였다. 내부온도는 1073, 1173 및 1273 K로 각각의 온도에서 대기와 같은 조건으로 혼합된 가스를 반응 챔버내로 통과시켜 배출토록 하였다. 노출시간 별로 반응이 끝난 시료들은 Ar가스 중에서 냉각한 다음 즉시 꺼내어 10^{-4}g 정도의 신뢰성을 가진 천칭에서 무게증감을 측정하였다. 산화된 시료의 표면 및 단면조직 관찰 및 부식생성물의 성분원소 동정은 SEM/EDX, EPMA 및 XRD를 이용해 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fe-XAl-0.1Y 합금의 고온 산화기구

Fig. 1은 Fe-5Al-0.1Y 합금 및 Fe-14Al-0.1Y 합금을 1073, 1173 및 1273 K 온도의 산화환경에서 1~24시간 등온 산화시켰을 때의 무게변화 거동을 나타낸 것이다. 특히, 고 Al함유 합금은 Al 원소가 10-14 wt.%의 증가했음에도 불구하고 각각의 노출온도에서 비슷한 무게변화 거동을 나타내었으므로 14 wt.% Al 합금의 무게변화만 나타내었다. 5Al 합금은 초기 1시간 노출하였을 경우 1073 K 온도에서는 약 6.1 mg/cm^{2}로 급격히 증가하였으며 1173 K는 약 3.1 mg/cm^2, 1273 K는 약 1.3 mg/cm^{2}로 노출온도의 증가에 따라 무게가 감소하는 경향을 나타내었다. 또, 노출시간 증가에 따라 1073 K 및 1173 K에서는 13시간 노출 후에 각각 약 20.9 mg/cm^2 및 11.0 mg/cm^{2}로 최대의 무게 증가거동을 보이다가 그 이후의 노출에서는 무게증가가 둔화되는 경향을 나타내었다. 1273 K 온도에서도 비슷한 형태의 무게거동을 나타내었다. 이와 같이 5Al 합금에서는 전 노출온도에서 노출시간의 차이는 있으나 무게증가 후 둔화되는 경향을 나타내었다.

Fe-14Al-0.1Y 합금은 1시간 노출에서는 5Al 합금과 같

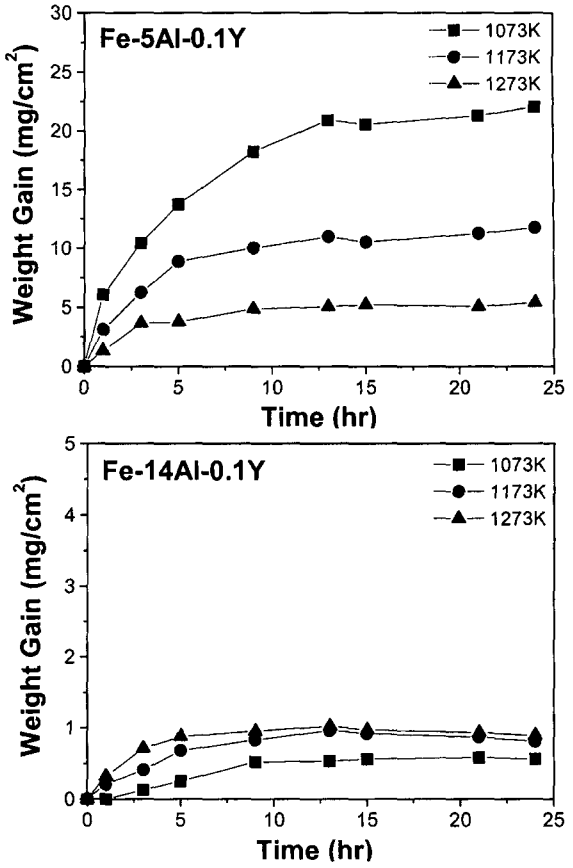

Fig. 1. Weight change of Fe-XAl -0.1Y alloys(X = 5, 14) exposed to high temperature oxidation environment at 1073, 1173 and 1273 K.

이 급속한 무게증가 거동은 일어나지 않았으며 9시간 노출 후는 1073 K에서는 약 0.53 mg/cm^2, 1173 K는 약 0.76 mg/cm^2, 1273 K는 약 0.85 mg/cm^{2}의 최대의 무게증가 후 노출시간이 경과함에 따라 거의 일정한 무게변화를 나타내었다. 각 시편들의 무게변화곡선에서 중량 변화량에 따른 시간의 평방근의 관계, 즉 포물선 산화거동인 $W^2 = K_p t + C$ 식에 따른 산화거동으로 확인되었고 그 산화속도(K_p) 값을 Table 1에 나열하였다. 5Al 합금은 각각의 노출온도에서 K_{p1} 및 K_{p2}의 2개의 산화속도 값을 나타내었고 대체적으로 K_{p2}의 산화속도 값은 K_{p1}의 산화속도 값보다 노출온도에 관계없이 낮게 나타났다. 이것은 초기 노출과정에 생성된 산화물이 보호적인 산화물로의 회복거동[8]으로 알려져 있다. 10Al 및 14Al 합금들은 1개의 산화속도 값을 나타내었으므로 노출온도에 관

Table 1. Parabolic rate constants of Fe-XAl-0.1Y alloys (X = 5, 10, 14)

Temp. / alloy	K_p(mg^{2}cm^{-4}sec^{-1})					
	1073K		1173K		1273K	
Fe-5Al-0.1Y	K_{p1}	9.8×10^{-2}	K_{p1}	6.5×10^{-2}	K_{p1}	3.4×10^{-2}
	K_{p2}	2.3×10^{-2}	K_{p2}	1.3×10^{-2}	K_{p2}	8.4×10^{-2}
Fe-10Al-0.1Y	2.1×10^{-3}		3.3×10^{-3}		3.5×10^{-3}	
Fe-14Al-0.1Y	2.2×10^{-3}		3.4×10^{-3}		3.5×10^{-3}	

계없이 일정한 속도 값을 가진 것을 알 수 있었다.

각각의 합금들의 산화속도 값은 노출온도에 따라 약간의 차이는 있으나 Fe-5Al-0.1Y 합금보다 고Al 함유 Fe-XAl-0.1Y 합금이 약 1/10 이하로 산화속도가 감소하였다.

3.2 Fe-5Al-0.1Y 합금의 고온 산화거동 및 산화물 성분분석

Fig. 2는 Fe-5Al 합금을 1073 K 온도의 산화환경에서 1시간 및 13시간 노출 시켰을 때의 합금표면에 생성된 부식물들을 SEM 관찰 및 EDX분석한 결과를 나타내었다. 합금표면층(a)의 중앙부위(A)에 보이는 바와 같이 노듈상의 부식물들이 생성되었고 이들 부식물들은 서로 합체되어 덩어리진 형상으로 크게 성장되어 있는 것을 알 수 있다. 이것은 무게변화 곡선에서 초기 노출시간에 무게증가가 급속히 증가하는 것과 일치한다. 노듈상의 단면층(b)은 합금기지의 내부로 침투된 것과 같은 형상으로 보였으며 합금의 계면을 중심으로 외부층(A)과 내부층(B)으로 나뉠 수 있다. 외부부식층은 기공을 다량 함유하고 있었고 내부부식층은 비교적 치밀하였으나 기공을 따라 균열이 생성되어 내부부식층을 통하여 발전되어 있는 것을 알 수 있다. 이들 부식생성물들의 EDX분석에 의한 결과 Fig. 2(a)의 합금표면에 생성된 노듈상의 부식물은 Fe는 54.7 at.%, O는 45.3 at.%로 분석되었다. 노듈의 단면층의 부식생성물은 외부부식층(A)은 Fe는 42.5 at.%, Al은 10.8 at.%, O는 46.7 at.%로 분석되어 산화환경에 가까운 부식생성물들은 Fe_xO_y로 확인되었다. 합금기지에 인접한 내부부식층(B)은 Fe는 52.8 at.%, Al은 12.5 at.%, O는 34.72 at.%로 외부부식층보다 Al 원소가 높게 나타났으므로 $FeAl_xO_y$의 산화물로 생각되었다. 이러한 산화물이 생성되는 것은 Saegusa 등의 연구결과[9]에 의하면 Al 원소가 산소와의 반응으로 먼저 산화되어 생성자유에너지가 낮은 Al_2O_3 산화물과 전면에 생성된 FeO 산화물과 반응하여 스케일 내부에 $FeAl_2O_4$의 산화물로 변형되어 존재 할 가능성이 높기 때문이다. 그리고 이들 내부의 Al_2O_3 및 $FeAl_2O_4$의 산화물이 철이온의 외부확산을 방해하는 장벽으로 작용하면서 기공 및 균열 등의 결함통로로 확산된 산소와 합금기지 원소와의 반응으로 내부산화[10]도 일어난 것으로 생각된다.

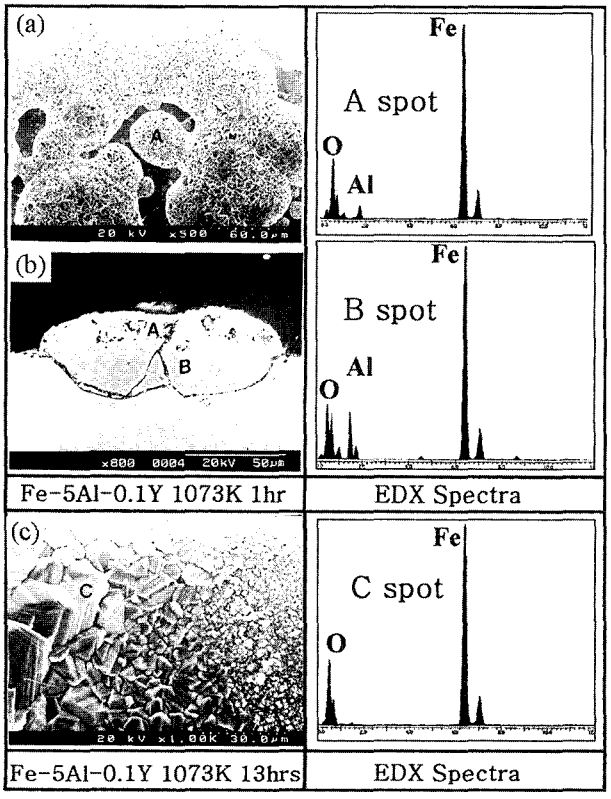

Fig. 2. SEM/EDX spectra from the scales formed on Fe-5Al-0.1Y alloy exposed to oxidation environment at 1073 K for 1 hr and 13 hrs.

무게변화 곡선에서 무게변화가 일어난 13시간 노출에서의 부식물도 Fig. 2(c)에 나타내었다. 산화물들은 2중 및 3중의 복합층을 나타내 보이고 있다. 노듈상의 산화물들은 입상의 산화물들로 성장하여 서로 다른 결정의 다각형상 형태로 편향되게 발전되고 있는 것을 나타내었다. 표면층의 부식생성물들은 약간의 원소분율 차이는 있으나 Fe_2O_3 산화물과 Fe_3O_4 산화물로 분석되었다. 이들 합금을 1173 K 온도에서 24시간 노출한 합금 단면층의 EPMA 선분석한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 합금의 산화물들은 두껍게 성장하였고 외부산화물층은 기공 및 균열 등의 결함을 함유하고 있었다. 합금계면에는 비교적 치밀한 산화물도 함유하였고 합금기지는 내부로 침식한 형태인 복합층으로 나타내었다. 이들 산화물들은 서로 다른 결정성장 배향 및 결함을 함유하고 성장하였으며 이들 성장에 따른 응력작용[11]과 냉각과정에 있어 합금화층과 부식생성물의 열팽창계수차에 의한 열응력 발생[12,13] 등의 복합요인에 의해 장시간 노출 시에는 박리 등의 위험 요소가 높은 것으로 생각된다. 기공을 함유한 부식층

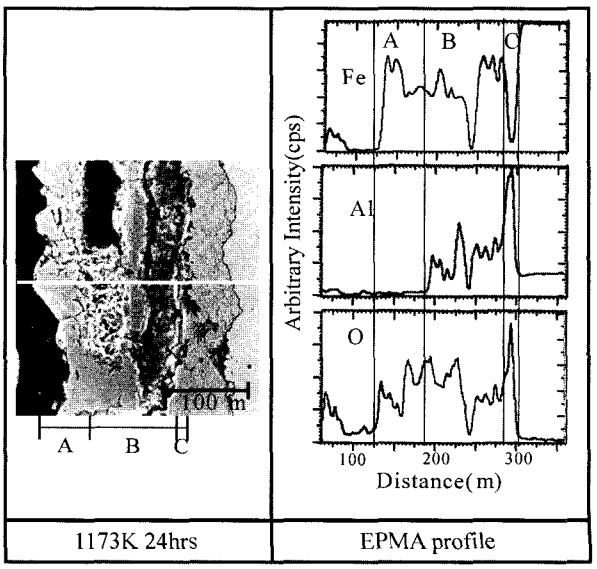

Fig. 3. EPMA line profile of cross sectional scale formed on Fe-5Al-0.1Y alloy at 1173 K for 24 hrs.

(A)은 검출된 X선 강도에서 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4의 산화물로 확인 할 수 있었다. 그 아래층(B)은 Fe, Al, O원소의 X선 강도가 나타나 $FeAl_2O_4$의 산화물이었고 합금계면의 산화물(C)은 Fe원소의 강도는 나타나지 않고 Al 및 O의 원소의 강도만 나타났으므로 Al_2O_3의 산화물로 존재하였다. 이와 같이 Fe-5Al 합금은 고온의 산화환경에 노출하였을 때 합금계면위로 Al_2O_3의 산화물 및 $FeAl_2O_4$의 산화물이 생성되어 Fe-5Al 합금의 무게변화 곡선에서 산화속도 값(K_p)의 변화가 있는 것으로 생각되고 이들의 산화물들이 합금 원소의 외부이동을 방해[4]하므로 부식물의 성장을 다소 억제하는 역할을 하는 것으로 생각된다.

3.3 고Al 함량 Fe-XAl-0.1Y 합금의 고온 산화거동 및 산화물 성분분석

Fig. 4는 Fe-10Al 및 Fe-14Al 합금을 1073 K 온도에서 1시간 산화한 후에 합금 표면에 생성된 부식물을 SEM/EDX 분석한 결과이다. Fe-10Al 합금은 (a)에 나타낸 바와 같이 엷은 회색피막층을 형성하였고 그 위로 작은 산화물 결정들이 생성되어 있는 것을 알 수 있었다. Fe-14Al 합금(b)도 엷은 피막위로 약 0.6 μm 크기의 산화물 결정들이 생성되어 있었다. 그리고 각 합금들의 표면에 생성된 산화물과 피복층을 분석한 결과 대체적으로 Fe 및 O의 성분은 합금원소의 함유량에 따른 차이는 보이지 않고 비슷한 농도를 나타내었고 Al 성분은 합금들의 Al 함량이 10 wt.%에서 14 wt.%로 증가할수록 크게 나타나고 있는 것을 알 수 있었다. 이들 분석 값으로부터 표면에 생성된 산화물과 표면 피복층들은 $FeAl_2O_4$ 및 Al_2O_3의 산화물로 생각되었다. 온도를 증가시킨 1173 K 및 1273 K에서도 산화물 결정들의 크기는 약간의 차이는 있었으나 EDX분석 결과 유사한 산화물로 확인되었다. 온도 및 노출시간 증가에 따른 거동을 확인하기 위

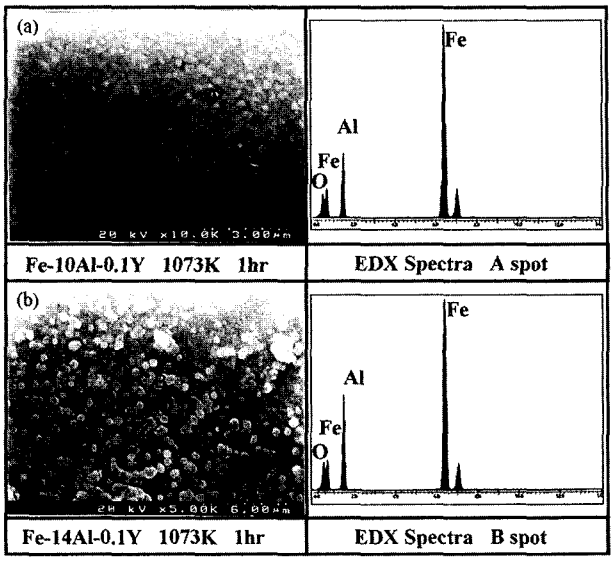

Fig. 4. SEM/EDX spectra from the surface scales formed on Fe-5Al-0.1Y alloy (X =10, 14) exposed to oxidation environment at 1073 K for 1 hr.

해 각 합금들을 1273 K의 산화환경에서 21시간 노출시킨 표면의 X선 회절분석한 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 표면의 산화물들은 1073 K 온도에서 나타난 산화물보다는 많이 생성, 성장되어 합금표면의 전 지역에 걸쳐 균일하게 분포되어 있었다. 이들 산화물들은 Al_2O_3 의 회절선이 검출되었으므로 각 합금들의 표면에 생성된 산화물들은 주로 Al_2O_3 산화물인 것으로 확인할 수 있었고 Fe-5Al 합금의 표면에 생성된 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4의 산화물은 발견할 수 없었다.

Fig. 6은 Fe-10Al 합금을 1273 K 온도의 산화환경에서 24시간 동안 노출시켜 합금의 측면에 생성한 산화물을 EPMA 정량분석한 결과이다. 산화물은 5Al 합금과는 다르게 기공 등의 결함은 보이지 않았으나 산화물위로 취

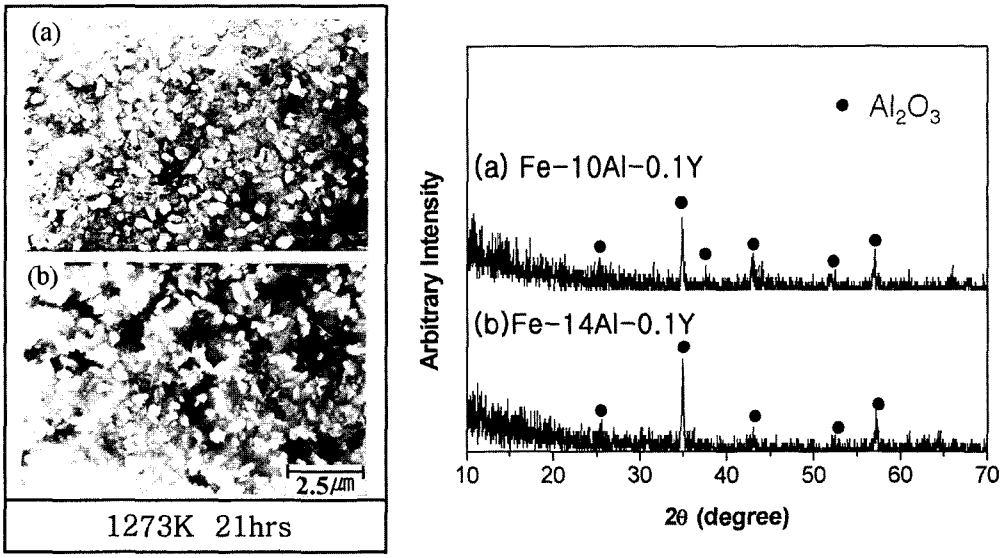

Fig. 5. X-ray diffration patterns of oxide scales formed on Fe-XAl-0.1Y alloys (X = 10, 14) to oxidation environment at 1273 K for 21 hrs.

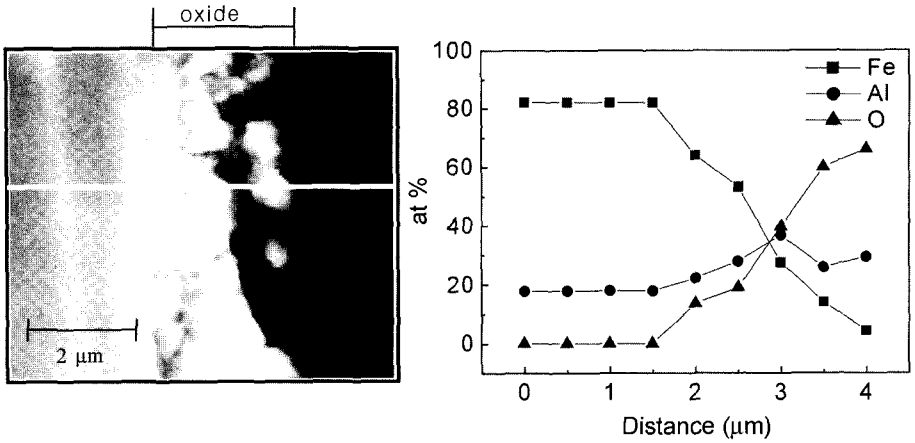

Fig. 6. EPMA line profile of cross sectional scale formed on Fe-10Al-0.1Y alloy at 1273 K for 24 hrs.

약하여 떨어져 나간 것 같은 형상도 보였다. 정량분석은 모재로부터 약 4.5 μm 범위 내에서 분석하였다. 모재부근의 약 1.5 μm 두께에서 모재의 농도 변화가 일어났으며 Fe는 점차 감소되었고 Al 및 O의 농도는 점점 증가하는 것으로 나타났다. 합금 계면위로 산화물은 약 2.5μm 범위에서 성분들의 화학양론적비는 아니지만 Al_2O_3 및 $FeAl_2O_4$의 산화물로 구성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 10Al 및 14Al 합금들은 5Al 합금보다 낮은 산화속도를 나타낸 것은 얇은 알루미늄산화물의 피복으로 모재의 Fe 원소의 외부이동을 억제하는 방벽의 역할을 하였고 또, Al_2O_3 산화물의 존재가 뚜렷한 것은 노출온도의 증가로 인해 기지가 Al의 외부확산을 촉진시켜 Al_2O_3의 핵생성과 성장을 향상시키기 때문인 것[14]으로 생각된다.

4. 결 론

Fe-XAl-0.1Y(X = 5, 10, 14 wt.%) 합금들을 고온(1073 K, 1173 K, 1273 K) 산화환경에서 1~24시간 동안 등온산화시켜 합금층에 생성된 부식물의 중량을 검토하여 산화기구를 검토하였고, 합금표면에 형성된 부식층을 SEM/EDX와 EPMA 및 XRD로 분석하였다. Fe-XAl-0.1Y 합금들은 전 노출온도 구간에서 노출시간에 따라 포물선형태의 증가거동을 보였고 부식속도는 5Al을 함유한 합금보다 10Al 및 14Al 합금들이 약 1/10 이하로 감소하였다. Fe-5Al-0.1Y 합금은 각각의 노출온도에서 초기의 노출과정에서는 기공을 함유한 Fe_2O_3 및 Fe_3O_4의 복합산화물의 발전된 형태로 나타나 산화속도 값이 증가되었으나 노출시간이 증가하면 합금계면에 Al_2O_3 및 $FeAl_2O_4$의 산화물로 구성되어 산화속도 값이 낮아 졌다. Fe-10Al-0.1Y 및 Fe-14Al-0.1Y 합금들은 각각의 노출온도에서 노출시간에 관계없이 산화속도 값이 일정하였다. 이는 초기 노출과정에서 생성된 보호적인 Al_2O_3 산화물이 표면에 넓게 피복되어진 것으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. N. Srinivasa and V. K. Sikka, Processing, properties and applications of iron aluminides, p69, ed., J. H. Schneibel, M. A Crimp, TMS, PA (1994).
2. O. Pocci, O. Tassa, and C. Testani, Processing, properties and applications of iron aluminides, p19 ed, J. H. Schneibel, M. A Crimp, TMS, PA (1994).
3. M. R. Hajalijol, S. C. Deevi, V. K. Sikka, and C. R. Scorey, Mater. Sci. Eng., **A258**, 249 (1998).
4. W. E. Boggs, J. Electrochem, Soc., **118**, 906 (1971).
5. R. G. Miner and V. Nagarajan, Oxid. of Met., **16**(3/4) 313 (1981).
6. I. Rommerskirchen, B. Eltester, and H. J. Grabke, Mat. and Corr., **47**, 646 (1996).
7. B. W. Lee, H. I. Park, J. S. Kim, K. H. Lee, and H. S. Kim, Kor. J. Mat. Res., **7**(10), 898 (1997).
8. C. H. Kao and C. M. Wan, J. Mat. Sci., **23**, 1943 (1988).
9. F. Saegusa and L. Lee, Corrosion, **22**, 168 (1966).
10. P. Tomaszewicz and G. R. Wallwork, Oxid. of Met., **19**(5/6), 165 (1983).
11. A. G. Evans and R. M. Cannon, Mater. Sci. Forum, **43**, 243 (1989).
12. F. H. Stott, G. C. Wood, and J. Stringer, Oxid. Met., **44**, 113 (1995).
13. B. A. Pint, J. R. Martin, and L. W. Hobbs, Oxid. Met., **39**, 167 (1993).
14. V. Shankar Rao, R. G. Baligidad, and V. S. Raja, Intermetallics, **10**, 73 (2002).