

부식성 분위기하에서 세라믹스 내식특성 -반응소결 탄화규소의 내식특성-

한인섭* · 홍기석 · 양준환 · 정현생

한국동력자원연구소

(1989년 11월 29일 접수)

Corrosion Behavior of Ceramics under Corrosive Environments -Corrosion Behavior of Reaction Bonded Silicon Carbides-

In Sub Han*, Ki Seok Hong, Joon Hwan Yang and Hun Saeng Jung

Korea Institute of Energy & Resources

(Received November 29, 1989)

요 약

반응소결 탄화규소의 내식특성을 평가하기 위하여 현재 외국에서 생산, 사용되고 있는 제료를 구입하여 각종 부식 분위기하에서 실험을 수행하였다.

부식 분위기는 공기, 공기-SO₂, Cl₂-O₂-Ar, Cl₂-N₂의 네가지 조건으로 900°C에서 부각시킨 후, 부식된 시편의 각 각에 대해서 무게감량, 꺾임강도, 광학현미경, XRD, EDS 분석을 수행하여 재료의 내식특성을 평가, 분석하였다

ABSTRACT

To evaluate the corrosion behavior of reaction bonded silicon carbides, corrosion test was studied for various corrosive environments.

Corrosion test for reaction bonded silicon carbides was conducted at 900°C under four different gas atmospheres; air, SO₂-air, Cl₂-O₂-Ar, Cl₂-N₂ and investigated these samples using weight loss, bending strength, XRD, optical micrographs and EDS respectively.

1. 서 론

구조재료 세라믹스는 고경도, 고탄성을, 고온 내산화성, 고온강도 및 우수한 내식특성을 보유하고 있는 재료로서 자동차, 항공기용 엔진부품, 가스터빈 부품, 고온용 세라믹 열교환기 부품 등에 많이 응용되고 있으며, 이들 특성중 고온강도 및 우수한 내식특성은 고온영역과 각종 부식성 분위기하에서 이용되고 있는 구조재료로서는

더욱 중요시 되는 특성이자, 이러한 고온강도 및 우수한 내식 특성이 요구되는 분위기는 보통 1000°C 이상의 조건이며, 이때 세라믹 재료는 기계적 충격이나 온도구배에 따른 열적충격 및 연료성분중의 각종 부식성 가스성분과 반응하여 산화, 황화, 할로겐화 등 복잡한 반응에 의한 부식생성물을 형성시켜 재료의 기계적, 화학적 특성을 저하시키게 된다. 따라서 이러한 여러가지 제한조건하에서 신뢰성 있게 사용될 수 있는 세라믹재료에 대한 연구개발이

활발히 진행되고 있으며, 탄화규소(SiC), 질화규소(Si₃N₄), 알루미늄(Al₂O₃) 등이 그 후보재료로서 주목을 받고 있다. 특히 이들 재료중 탄화규소는 고온 및 부식성 분위기에서의 제반특성이 매우 우수한 것으로 알려져 있으며, 실제 여러가지 소결방법에 의한 탄화규소질 소결체를 제조하여 이들에 대한 고온특성 및 내식특성을 평가, 발표하고 있다¹⁻⁷⁾.

본 연구에서는 현재 외국에서 생산되고 있는 반응소결 탄화규소 소결체를 구입하여 각종 부식성 분위기하에서 부식실험을 수행함으로써 이들 부식성 가스에 대한 재료의 내식특성을 평가, 분석하였다.

2. 실험방법

2.1. 재료의 선정

탄화규소의 내식특성을 평가하기 위한 재료는 현재 영국, 독일, 미국에서 제조하여 여러가지 용도로 사용되고 있는 반응소결 탄화규소에 대하여 40mm×10mm×3mm의 직육면체로 절단하여 부식실험에 이용하였으며, 사용된 재료의 특성은 Table 1과 같다.

2.2. 부식실험

탄화규소 재료의 부식실험은 세가지 가스의 동시혼합이 가능하고 일정온도에서 온도유지가 가능한 전기로에 시편을 넣은 석영관을 설치하여 공기분위기, 2% SO₂-98%공기, 2%Cl₂-20%O₂-78%Ar, 2%Cl₂-98%N₂의 네가지 부식분위기 조건으로 900℃, 24-25시간 각 분위기별로 부식시킨 후 내식특성을 조사하였다.

2.3. 측정 및 분석

각 부식성 분위기하에서 시간에 따른 시편의 무게변화를 조사하였고, 3점 꺾임강도를 측정하여 부식에 따른 강도 변화를 측정하였다. 또한 XRD와 광학현미경을 사용하여 부식에 따른 상분석 및 미세구조를 관찰하였으며 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy) 분석도 병행하였

다. 이때 3점 꺾임강도는 INSTRON(MTS Corporation, U.S.A.)을 사용하여 JIS R 1601의 공인규격에 준해 span 30mm, cross head speed 0.5mm/min의 조건에서 측정하였으며, 상분석은 XRD(Philips, Norelco)를 이용하여 30KV -15mA의 조건하에서 Cu target와 filter를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 공기분위기

Fig.1은 공기분위기, 900℃에서 부식 시간에 따른 무게변화를 측정된 결과로서 세 시편 모두 부식초기에 무게가 증가하여 최고 0.15-0.2mg/cm²를 나타내었으며, 시간이 경과함에 따라 무게증가속도가 둔화되어 16시간 이후로는 무게의 증감없이 거의 일정하게 유지되었다. 공기분위기에서의 이러한 무게증가 현상은 재료의 조성중 SiC와 free silicon이 식 (1), (2)의 반응에 의해 재료의 표면에 SiO₂ 산화층을 생성시키고 있기 때문이다. 또한 Table 2에서 보는 바와 같이

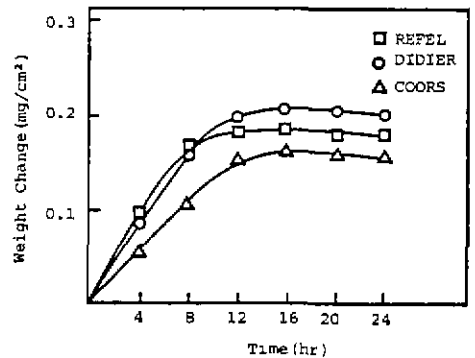
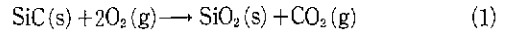


Fig.1. Weight change vs. time of specimens exposed to air at 900℃, 24hr.

Table 1. Candidate Materials Exposed to the Corrosion Environments.

Items Samples	Density (g/cm ³)	Composition	Source
Reaction Sintered SiC	3.10	92w/o SiC-8w/o Si	REFEL, U.K.
"	3.05	86w/o SiC-14w/o Si	DIDIER, W.G.
"	3.03	85w/o SiC-15w/o Si	COORS, U.S.A

Table 2. Bending Strength of Specimens Exposed to Air at 900℃, 24hr.

Property Samples	3-point bending strength (MPa)	
	as-received	post-tested
REFEL	432	539
DIDIER	196	255
COORS	147	196

부식전과 24시간 부식후의 강도는 세 시편 모두 부식후의 강도가 초기강도보다 약 22-30% 증가한 값을 나타내었으며, 이와 같은 산화에 따른 강도의 증가는 표면에 생성된 SiO₂ 산화층이 재료의 표면에 존재하는 기공(pit)이나 결함 등에 존재하게 되어 이들을 둔화시키기 때문인 것으로 보고하고 있다^{6,9)}.

Fig.2는 부식시편에 대한 광학현미경 사진으로서 REFEL 시편이 SiC의 입도분포, free silicon의 분포가

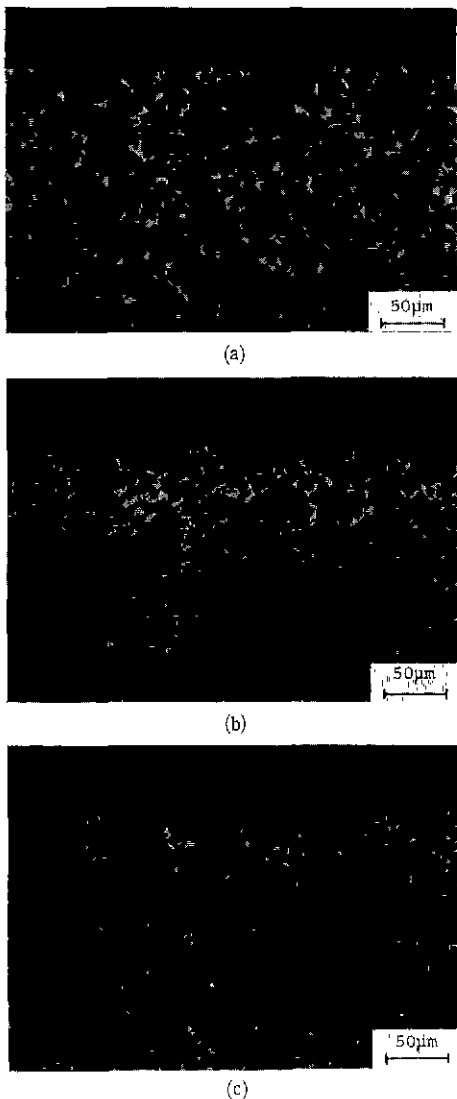


Fig.2. Optical micrographs of specimens exposed air at 900°C, 24hr.
(a) REFEL, (b) DIDIER, (c) COORS

타시편에 비해 균일하면서도 치밀함을 관찰할 수 있고, 이에 따른 강도의 크기가 타시편에 비해 큰 결과를 나타내었음을 알 수 있었다

한편 Fig.3은 부식시편에 대한 표면층의 XRD 분석 결과로서 산화에 의한 SiO₂결정 peak가 존재하지 않고 부식전과 부식후의 peak가 거의 동일하게 나타났다. 이는 900°C~1200°C이하에서의 산화에 의한 SiO₂는 유리질이나 비정질 SiO₂로 존재하기 때문인 것으로 Ervin Jorgensen^{10,11)}등이 보고하고 있으며, 본 결과도 이와 잘 일치하고 있음을 알 수 있었다.

3.2. SO₂-공기분위기

Fig.4는 2%SO₂-98%공기분위기, 900°C에서 부식시간에 따른 무게변화를 측정된 결과로서 공기분위기에서와는 달리 부식초기에 약 0.05-0.2mg/cm²의 무게증가를 나타내었으며, 4시간 이후부터는 무게증가정도가 서서히 감소하여 24시간 후에는 약 0.05-0.1mg/cm²의 무게증가를 나타내었다. 따라서 SO₂를 함유한 공기분위가 순수한 공기분위기에서보다 초기 SiO₂의 생성속도가 증가됨을 알 수 있었다. 이러한 초기의 무게증가현상은 식 (1), (2)의 산화반응에 의한 결과라고 판단되나 REFEL 시편의 경우

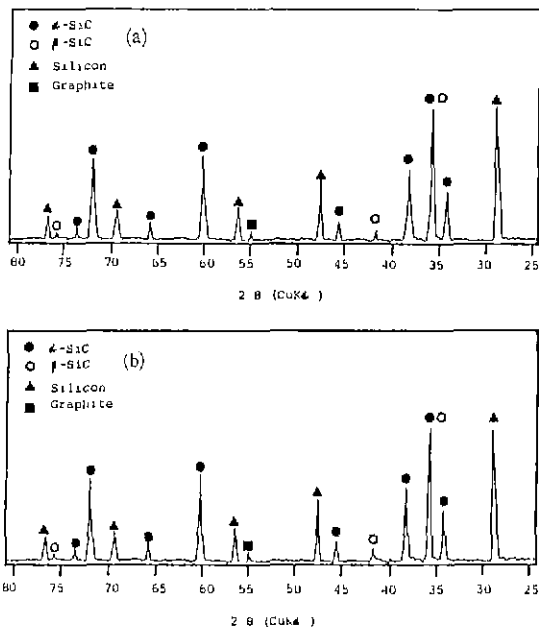


Fig.3. X-ray diffraction patterns of COORS specimen.
(a) as-received, (b) exposed to air at 900°C, 24hr.

4시간 이후의 무게감소 현상은 아직 규명을 하지 못한 상태이며 이는 장시간의 부식시험을 통하여 규명해야 할 것으로 사료된다. Table 3은 강도측정결과로서 부식후의 강도가 부식전의 초기강도보다 약 5%-33%정도 증가됨으로써 공기분위기에서와 유사한 결과를 나타내었다. 이에 따라 SO₂-공기분위기의 부식시험도 SO₂가스에 의한 부식보다는 공기에 의한 식 (1), (2)의 반응이 더 지배적으로 발생하여 공기분위기에서와 같은 무게 및 강도증가 현상이 발생되었다고 생각된다. 또한 Fig.5의 XRD 분석결과에

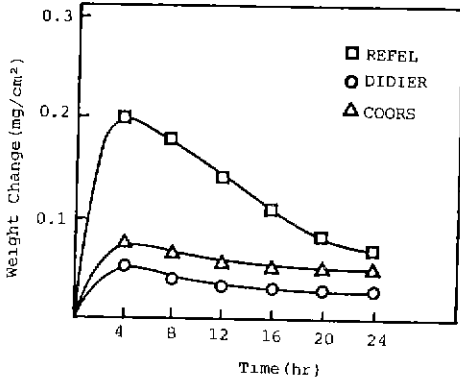


Fig.4. Weight change vs. time of specimens exposed to 2% SO₂-98% air at 900°C, 24hr.

Table 3 Bending Strength of Speimens Exposed to 2% SO₂-98% Air at 900°C, 24hr.

Property Samples	3-point bending strength (MPa)	
	as-received	post-tested
REFEL	432	481
DIDIER	196	206
COORS	147	196

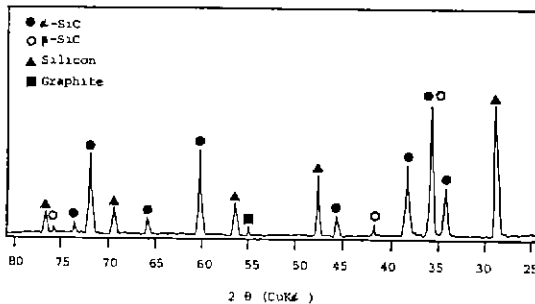
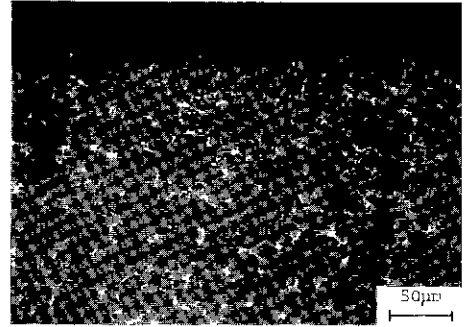
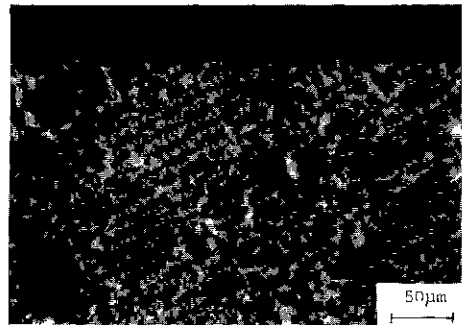


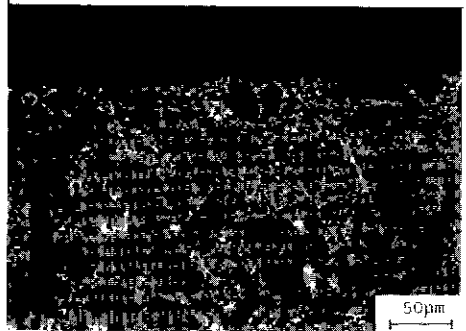
Fig.5 X-ray diffraction pattern of COORS specimen exposed to 2% SO₂-98% air at 900°C, 24hr.



(a)



(b)



(c)

Fig 6. Optical micrographs of specimens exposed to 2% SO₂-98% air at 900°C, 24hr.

(a) REFEL, (b) DIDIER, (c) COORS

서도 공기분위기에서와 마찬가지로 SiO₂의 생성에 의한 결정 peak는 나타나지 않았으며, Fig.6의 부식시험에 대한 광학현미경 사진에서도 공기분위기에서와 유사한 결과를 나타내었다.

3.3. Cl₂-O₂-Ar 분위기

Fig.7은 2%Cl₂-20%O₂-78%Ar 분위기, 900°C에서 부식시간에 따른 무게변화를 측정된 결과로서 공기나 SO₂-공기분위기에서와는 달리 시간이 경과함에 따라 점차 무

계가 감소하여 25시간후에 약 0.04-0.2mg/cm²까지 감소하였다. 이러한 결과는 공기에 의한 부식이 이루어질 경우 재료의 표면에 SiO₂ 산화층의 형성으로 인한 무게증가 현상이 나타나지만 chlorine 가스를 포함한 부식성분위기에서는 chloride 또는 oxychloride 와 같은 휘발성 부식생성물을 형성시키기 때문에 이들의 휘발로 인한 무게감소가 나타난다고 보고하고 있어¹⁰⁾, 본 결과도 이와 잘 일치하고 있음을 알 수 있다. 또한 Table 4의 강도측정 결과에서도 부식후의 강도가 부식전의 초기강도보다 약 7-9% 정도 감소됨으로서 chlorine 가스에 대한 민감한 반응을 나타내어, 이러한 분위기에서 장시간 사용될 경우 재료의 내식 및 기계적 특성이 더욱 저하될 것을 예측할 수 있었다.

Fig.8은 부식시편에 대한 광학현미경의 사진으로서 (a)의 REFEL 이나 (c)의 COORS 시편은 chlorine 가스와의 반응으로 free silicon 및 작은 SiC 입자가 먼저 부식 당하여 재료의 표면에 많은 구멍(pit)이 생기므로서 거칠은 표면조직을 구성하고 있었으며, (b)의 DIDIER 시편의 경우에는 가스와 접촉하는 표면쪽을 중심으로 크고 많은 기공들이 분포되어 있는 부식상태를 나타내고 있었다. 한편 부식층에 대한 EDS 분석결과 (Fig.9)에서는 chlorine 이 약

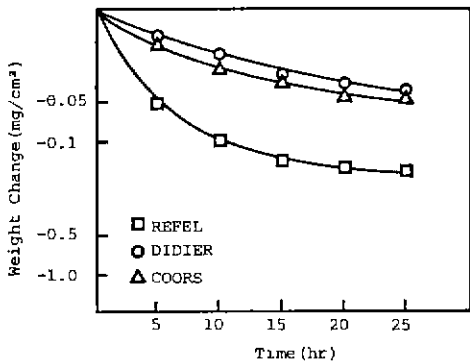


Fig.7. Weight change vs. time of specimens exposed to 2% Cl₂-20% O₂-78% Ar at 900°C, 25hr.

Table 4. Bending Strength of Specimens Exposed to 2% Cl₂-20% O₂-78% Ar at 900°C, 25hr.

Property Samples	3-point bending strength (MPa)	
	as-received	post-tested
REFEL	432	392
DIDIER	196	177
COORS	147	137

0.6wt% 정도 검출됨으로써 chlorine 가스와의 반응으로 인한 부식생성물이 형성되었음을 시사하였고, XRD 분석 결과 (Fig. 10)에서는 chlorine 에 의한 부식생성물로 추측되는 미확인 peak 가 나타남으로서 부식생성물의 형성을 확인할 수 있었다.

3.4. Cl₂-N₂ 분위기

Fig.11은 2%Cl₂-98%N₂ 분위기, 900°C에서 부식시간에 따른 무게변화를 측정된 결과로서 시간이 경과함에 따라

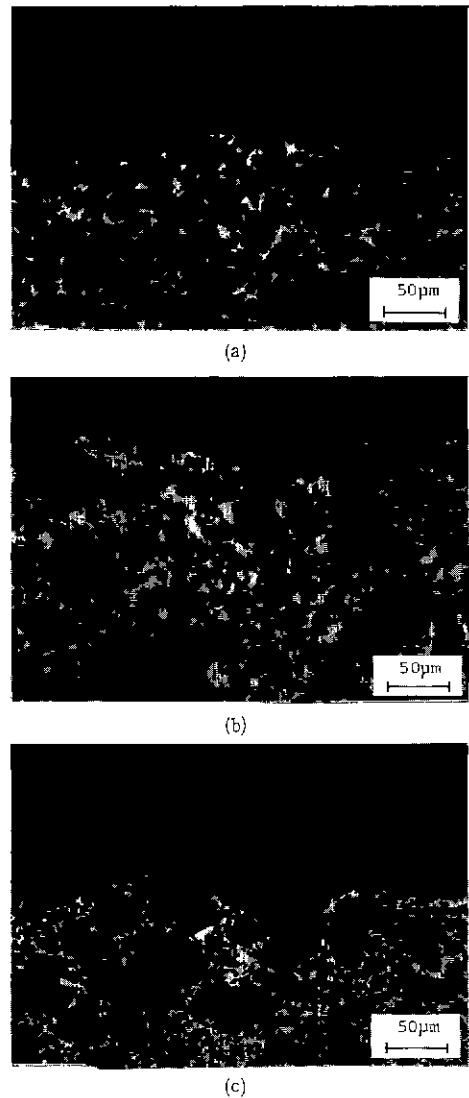


Fig.8. Optical micrographs of specimens exposed to 2% Cl₂-20% O₂-78% Ar at 900°C, 25hr. (a) REFEL, (b) DIDIER, (c) COORS

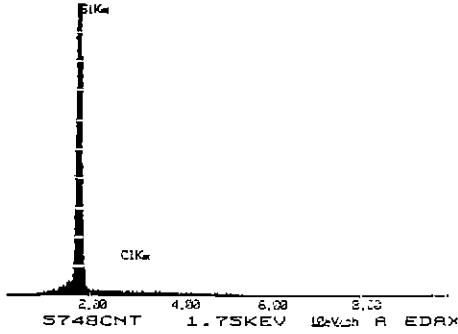


Fig. 9. EDS spectrum of COORS specimen exposed to 2% Cl₂-20% O₂-78% Ar at 900°C, 25hr.

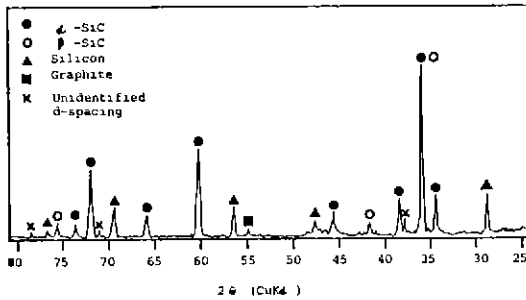


Fig. 10. X-ray diffraction pattern of COORS specimen exposed to 2% Cl₂-20% O₂-78% Ar at 900°C, 25hr.

라 부식에 의한 무게감량이 현저히 증가하여 25시간후에는 약 50mg/cm² 정도 감소한 결과를 나타내었다.

일반적으로 chlorine 가스에 대한 탄화규소의 내식성은 산소와 chlorine 가스와의 비에 지배를 받기 때문에 산소가 공존할 경우 산소의 양이 많아지면 부식이 어느 정도 억제되지만, 산소가 존재하지 않거나 소량의 산소가 존재하게 되면 산소와 chlorine 가스가 탄화규소의 부식을 가속화시키는 공동상승작용(synergistic manner)을 발생시키게 되며¹⁰⁾, 따라서 Cl₂-N₂ 분위기에서의 시험이 Cl₂-O₂-Ar 분위기의 시험보다 심한 무게감소결과를 나타내었다고 생각된다. 또한 Table 5의 이들 시험에 대한 꺾임강도의 측정결과에서도 부식후의 강도가 부식전의 초기강도보다 약 25-66%정도 감소한 결과를 나타냄으로서 산소가 존재하지 않는 chlorine 가스 분위기에서는 탄화규소의 내식성이 현저히 저하되는 것을 알 수 있었다.

Fig.12는 이들 부식시험에 대한 광학현미경의 사진으로

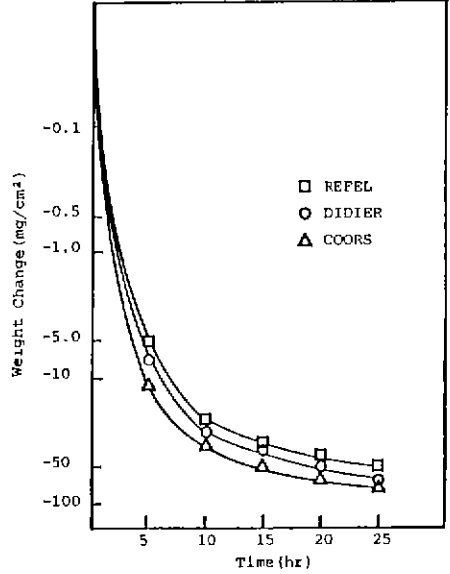


Fig.11. Weight change vs. time of specimens exposed to 2% Cl₂-98% N₂ atmosphere at 900°C, 25 hr.

Table 5. Bending Strength of Specimens Exposed to 2% Cl₂-98% N₂ at 900°C, 25hr.

Property Samples	3-point bending strength (MPa)	
	as-received	post-tested
REFEL	432	147
DIDIER	196	147
COORS	147	98

서 세 시험 모두 Cl₂-O₂-Ar 분위기에서와 같이 chlorine 가스가 접촉되는 표면층으로부터 부식되어 free silicon과 작은 SiC 입자가 먼저 선택적으로 부식됨으로서 비교적 큰 SiC 입자만이 무질서하게 분포된 매우 거칠은 조직과 큰 개기공으로 구성된 미세구조물 형성하고 있어 이로 인한 무게감소 및 강도저하 현상이 나타났음을 알 수 있었다.

한편 부식층에 대한 EDS 분석결과 (Fig.13) chlorine이 약 20wt% 정도 검출되었으며, XRD 분석결과 (Fig.14)에서도 부식후의 시험은 부식전의 시험에 존재하는 SiC, silicon, graphite peak에서 silicon의 peak는 사라지고 부식생성물로 추측되는 미확인상의 d-spacing peak가 여러 2θ 각도에서 나타남으로서 다량의 부식생성물이

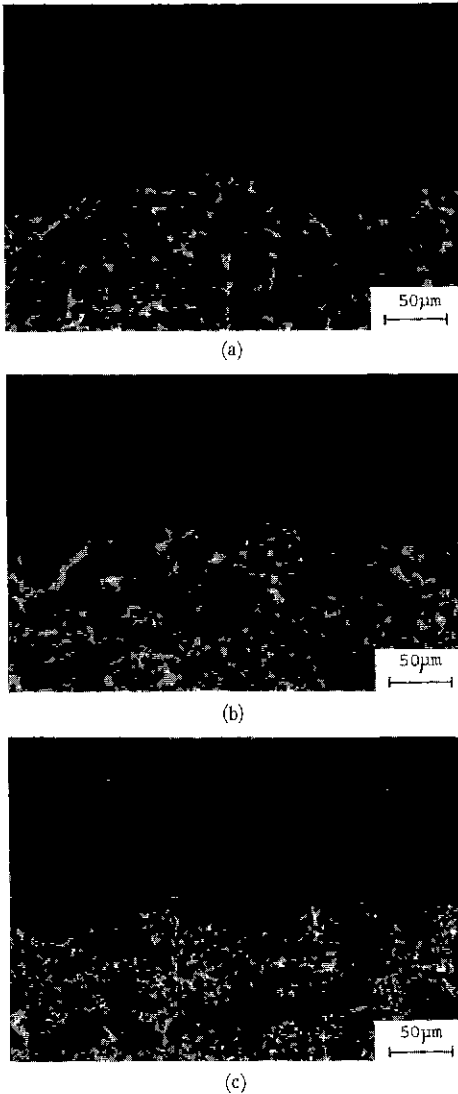


Fig.12. Optical micrographs of specimens exposed to 2% Cl₂-98% N₂ at 900°C, 25hr. (a) REFEL, (b) DIDIER, (c) COORS

형성되었음을 확인할 수 있어 Cl₂-N₂ 분위기에 대한 내식성이 현저히 저하됨을 알 수 있었다.

4. 결 론

반응소결 탄화규소의 내식성을 조사하기 위해 각종 부식성 분위기하에서 900°C, 20-25시간 부식실험한 결과 아래와 같은 결론을 얻었다.

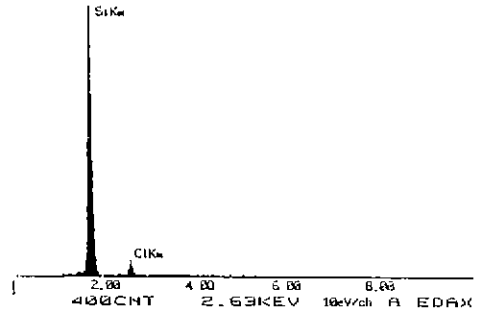


Fig.13. EDS spectrum of COORS specimen exposed to 2% Cl₂-98% N₂ at 900°C, 25hr.

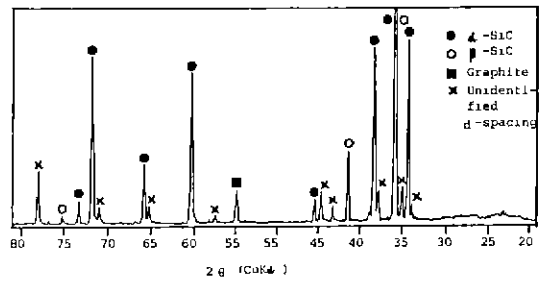


Fig.14. X-ray diffraction pattern of COORS specimen exposed to 2% Cl₂-98% N₂ at 900°C, 25hr.

1) 공기중에서의 부식결과, 각 시편은 SiC+2O₂→SiO₂+CO₂ 및 Si+O₂→SiO₂의 산화반응으로 인해 무게 및 강도의 증가현상을 나타내었다.

2) 2%SO₂-98%공기중에서의 부식결과, 공기중에서와 마찬가지로 무게 및 강도의 증가현상을 나타내어 SO₂에 의한 부식보다는 공기에 의한 산화반응이 더 지배적으로 발생하였음을 알 수 있었으며, SO₂를 함유한 공기분위기가 순수한 공기분위기에서보다 초기 SiO₂의 생성속도가 증가됨을 알 수 있었다.

3) 2%Cl₂-20%O₂-78%Ar 분위기에서 부식결과, 0.04-0.2mg/cm²의 무게감소를 나타내었으며, 쪼임강도도 약 7-9% 정도 감소됨으로서 chlorine 가스에 대한 민감한 반응을 나타내었다. 또한 광학현미경 사진의 관찰결과 가스 및 접촉하였던 표면층은 거칠고 기공이 많은 미세구조를 형성하고 있었으며, EDS 분석 및 XRD 분석결과 chlorine 과의 반응으로 인한 부식생성물이 형성되었음을 알 수 있었다.

4) 2%Cl₂-98%N₂ 분위기에서는 부식정도가 더욱 심화

되어 50mg/cm²의 무게 감소, 25-66%의 강도저하가 나타나 공기가 존재하지 않는 chlorine 분위기에서 반응소결 탄화규소의 내식성이 현저히 저하됨을 알 수 있었으며, 광학현미경 관찰결과 매우 거칠고 큰 개기공으로 구성된 미세조직을 이루고 있었다. 또한 부식층에 대한 EDS 및 XRD 분석결과 chlorine 과의 반응으로 다량의 부식생성물이 형성되었음을 알 수 있었다.

REFERENCES

1. G.C. Wei, et al "Evaluation of Tubular Ceramic Heat Exchanger Materials in Residual Oil Combustion Environment", ORNL/TM-7578, (1981).
2. M.K. Ferber, V.J. Tennery "Evaluation of Tubular Ceramic Heat Exchanger Materials in Basic Coal Ash from Coal-Oil-Mixture Combustion", ORNL/TM-8385. (1982).
3. J.W. Adams, D.C. Larsen "Evaluation of Corrosion/Erosion Behavior of Various Ceramic Materials", AD/A1-49756, (1984).
4. J.E. Synder "High Temperature Burner-Duct-Recuperator System Evaluation", Babcock & Wilcox, Annual Report, (1984).
5. Y. Tsai, R.E. Tressler, C. Near "Reliability of Silicon Carbide in Combustion Environments", The Pennsylvania State University, Final Report, (1987).
6. G.W. Weber, et al "Materials Analysis of Ceramic for Glass Furnace Recuperators", ORNL/TM-6970, (1979).
7. V.J. Tennery, G.C. Wei and M.K. Ferber "High Temperature Behavior of Silicon Carbide and Aluminium Oxide Ceramics in Coal and Residual-Oil Slags. "
8. T.E. Easler, R.C. Bradt and R.E. Tressler, "Strength of SiC Ceramics After Oxidation and Oxidation Under Load", *J. Am. Ceram. Soc.*, **64** (12), p. 731-734, December (1981).
9. Paul F. Becher, "Strength Retention in SiC Ceramic after Long-Term Oxidation", *J. Am. Ceram. Soc.*, **18** (8), C-120, 121, (1983).
10. Guy Ervin, J.R "Oxidation Behavior of Silicon Carbide", *J. Am. Ceram. Soc.*, **41** (9), September (1958).
11. P.J. Jorgensen, M.E. Wadsworth and I.B. Culter, "Oxidation of Silicon Carbide", *J. Am Ceram Soc.*, **42** (12), December (1959).
12. Michael J. McNallen, Winston W Liang, Michael F. Rothman, "High Temperature Corrosion of Metallic and Ceramic Heat Exchanger Materials in Chlorine Contaminated Environments", Industrial Heat Exchangers (ed. by A.J. Hayes, W W. Liang, S.L. Richlen and E.S. Tubb).