

고온 부식환경에 대한 Fe-Cr-X 합금의 열역학적 반응경로에 관한 연구

이 병 우 · 김 우 열

부경대학교 생산가공공학과

(1996년 8월 19일 접수)

A Study of Thermodynamical Reaction Path in Fe - Cr - X Alloys at High Temperature Corrosion Environments

Byung - Woo Lee and Woo - Yeol Kim

Dept. of Production & Welding Engineering, Pukyong National University

(Received August 19, 1996)

Abstract

The structure of the scale formed on the surface of Fe - Cr - X alloys exposed to 1143K high sulfidation($P_{S_2} = 1.11 \times 10^{-7} \text{atm}$, $P_{O_2} = 3.11 \times 10^{-20} \text{atm}$) or sulfidation/oxidation($P_{S_2} = 1.06 \times 10^{-7} \text{atm}$, $P_{O_2} = 3.11 \times 10^{-18} \text{atm}$) environment has been observed and analysed using XRD, SEM/EDS.

To investigate the possibility of protective film formed on the surface of the alloys, Aluminium, Nickel were selected as alloying elements.

Thermodynamnic phase stability diagram was used to predict the reaction path of scale formed on Fe - Cr - X alloys.

Parabolic rate constant(K_p) value with 6wt% Al in Fe - 25Cr alloy decreased significantly compared with the Fe - 25Cr alloy without 6wt% Al. Since thin layer of defect free sulfide film, (Al, Cr)S_x, was formed at the alloy/scale interface.

Fe - rich sulfide scale at outer layer and Cr - rich sulfide scale containing porosity at inner layer of Fe - 25Cr alloy have been observed. The reaction path for these scales could be predicted by the thermodynamic stability diagram.

서 론

고온 내식재료의 개발에 있어서는 고온 부식(High Temperature Corrosion)의 반응 현상을 이해한다는 것은 대단히 중요하다. 공학적인 관점에서 부식반응에 의한 재료의 손실이라는 측면과 산화반응에 의한 산화피막의 형성으로 인한 방식효과와 산화물의 전자기적인 성질의 이용 등의 측면

으로 고려되어 질 수 있다. 1980년도 이후로 oil의 공급감소에 따른 가격의 상승 및 oil의 공급한계 등으로 기존 석탄계 및 천연가스 연료에 적절한 내열기관과 대체 에너지 자원으로서는 핵발전 교환장치등에 고효율성을 부여시킬 수 있는 재료와 미래 산업의 주도적 역할을 할 우주 항공분야의 내열장치 부품 및 연소장치 등에 사용할 재료에 관심을 기울여 왔다. 이들의 재료구성영역은 초합금계열

에 속하고 사용되는 연료에 의해 생성되는 가스 즉 탄산가스, 유황증기, 수증기등과 직접 반응하여 산화물, 황화물, 탄화물 등의 부식층이 생기게 되어 종래의 내연기관 및 가스터빈에 사용되는 내열, 내식합금들은 Ni계 및 Co계 합금으로서 고온부식을 방지할 수 있는 합금원소를 첨가하여 Cr₂O₃나 Al₂O₃등의 보호성 박막의 형성에 의존하였다. Cr₂O₃나 Al₂O₃는 비교적 치밀하고 이온결합이 적은 것으로 알려져 왔으나 합금원소의 함유량, 산소분압과 유황의 활동도에 의해 합금표면에 생성되는 산화물 박막의 치밀성과 박막의 내부응력에 따라 크게 변화되는 것으로 되어있다. 산화성 분위기에서 내식성이 강한 합금인 Fe-Ni-Cr 합금 및 Fe-Ni-Al-X계열의 합금은 이들 여러인자에 의해 보호 산화피막은 견딜 수 없게 되어 많은 연구자들에 의해 내식성이 없는 것으로 보고되고 있다.¹⁻⁵⁾

최근에는 산화성 분위기에서 형성되는 부동태 산화물 박막의 결함과 내부응력을 감소시키기 위해 산화물 박막과 합금의 계면에 백금을 도금하거나 Ce, Y, Hf 등의 희토류계열의 합금원소를 미량 첨가하거나 내열성 세라믹재료를 소지표면에 피복시켜 고온에서 사용하는 내식합금의 사용수명을 연장시키려는 연구가 계속되고 있다.⁶⁻¹⁰⁾ 따라서 본 연구에서는 합금의 열간가공성, 고온내열성 및 경제성을 고려하여 Fe-25Cr 합금을 기본합금으로 설정하고 합금원소로는 고온 복합가스환경에서 산화물 박막 형성을 촉진할 수 있는 원소인 Al을 6wt%미만을 첨가하였고 또, 내식성 박막형성이 불가능한 Fe-27Cr-39Ni 합금에 대해서도 고온 부식실험을 수행하여 가속부식이 일어나는 원인분석과 부식 반응에 따른 합금표면에 생성된 부식물의 성분을 검토하고 열역학 안정도를 이용하여 부식물의 생성 반응 경로를 예측하고자 한다.

실험방법

1. 시편제작

Fe-25Cr, Fe-27Cr-39Ni 및 Fe-25Cr-6Al 합금은 99.7%이상의 순수한 고순도 재료들을 필요한 무게만큼 칭량한 다음 10⁻⁴Torr까지 진공된

arc용해로에서 시료들을 용해 주조하여 준비하였다. 각 합금의 시료들은 열간단조하고 1mm 두께로 압연하여 가공영역을 제거하기 위하여 1173K~1273K의 온도에서 열처리시킨 후 각각의 시료들은 10×5×1(mm)의 크기로 정밀시편절단기로 절단하여 지름1mm의 드릴로 시편에 구멍을 뚫어 고온 부식실험시편으로 사용하였다. 고온 부식실험에 사용한 합금의 조성은 Table 1과 같다.

2. 고온 부식실험 및 전자현미경관찰

Fe-Cr계 합금의 1143K, 고온 황화 및 산화에 대한 열역학안정도는 Fig. 1에 표시한 바와 같고 부식실험분위기는 Table 2와 같이 2가지 분위기로 구분하였다. 본 실험에서는 황 분압이 비교적 높은 분위기를 황화환경(P_{S₂}=1.11×10⁻⁷atm, P_{O₂}=3.11×10⁻²⁰atm)이라 하였고 황과 산소분압이 모두 높은 분위기를 황화/산화환경(P_{S₂}=1.06×10⁻⁷

Table 1. Chemical composition of alloys(wt%)

Element	Fe	Cr	Ni	Al	C	P
Alloy						
Fe-Cr	75.45	24.5	-	-	0.04	0.01
Fe-Cr-Ni	34.1	28.92	38.68	-	0.04	0.01
Fe-Cr-Al	67.75	24.6	-	5.6	0.04	0.01

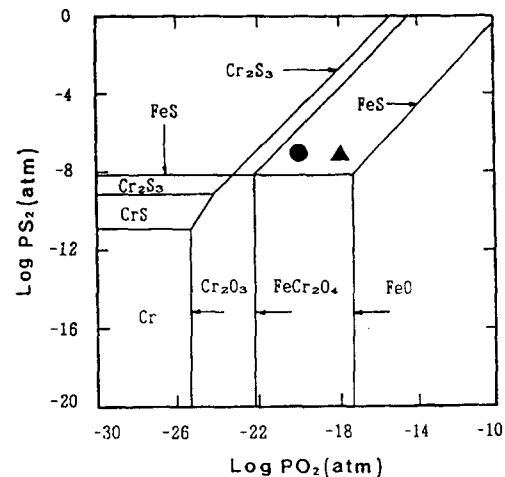


Fig. 1. Thermodynamic stability diagram for Fe-Cr system at 1143K, assuming metal activities to be unity ;

- - sulfidation environment
- ▲ - sulfidation/oxidation environment

Table 2. Initial gas composition(vol. %) and calculated P_{O_2} & P_{S_2} values(atm.) at 1143K

Environment	H ₂	H ₂ S	H ₂ O	P_{O_2} (atm)	P_{S_2} (atm)
1	94.9	1.1	4.0	3.11×10^{-20}	1.11×10^{-7}
2	69.2	0.8	30.0	3.31×10^{-16}	1.06×10^{-7}

atm, $P_{O_2}=3.31 \times 10^{-16}$ atm)으로 지칭하였다. 본 실험에 이용한 고온 부식장치^(11,12)는 1200℃ 이상으로 발열하는 수직관상로에 반응 chamber는 이중으로 된 석영 tube를 사용하였다. 부식이 끝난 시편들은 즉시 꺼내어 데시케이트에 넣은 후 냉각시켜 정도 10^{-4} g의 신뢰성을 가진 정밀저울(SHIMADZU, AEG-200)에서 무게증가를 측정한 후 부식층의 표면형상 및 성분 분포특성을 확인하기 위해 XRD, 주사 전자현미경(JOEL, JSM820)의 EDS분석을 하였다.

실험결과 및 고찰

Fe-Cr-X 합금 및 Fe-Cr-Ni-Y계 합금은 석탄화가스장치등 여러 내열기관에 사용되는 고온 내열용합금으로서 특히 산화환경의 노출에 대해 안정한 Cr₂O₃박막을 형성하므로 고온내식성이 우수한 것으로 알려졌다.⁽¹³⁻¹⁴⁾ 이 합금들을 1143K, 고온 부식환경에 노출하였을 때 부식층의 성장과정을 관찰하고 열역학 안정도(thermodynamic stability diagram)^(16,17)와 비교 검토하므로써 내식성 크롬산화물의 존재와 특히 X합금원소로서 6wt% 미만의 Al을 첨가한 Fe-25Cr-6Al 합금은 알루미늄 산화물의 생성가능성의 예측 경로를 파악하고자 하며 고온에서의 부식반응 경로도 열역학적 안정도로서 검토하였다.

1. Fe-Cr-X 합금의 황화 및 황화/산화 부식반응에 의한 무게증가곡선 및 현미경조직

본 실험에서 황화 부식환경은 1143K의 온도에서 94.9%H₂, 1.1%H₂S, 4%H₂O증기를 함유한 혼합가스로서 $P_{O_2}=3.11 \times 10^{-20}$ atm, $P_{S_2}=1.11 \times 10^{-7}$ atm인 환경이며 크롬(Cr)은 열역학적으로 산화되는 조건이며 철(Fe)은 황화가 수월하게 일어나는

분위기이다. 또 황화/산화 부식환경은 1143K에서 69.2%H₂, 0.8%H₂S, 30%H₂O증기를 함유한 혼합가스로서 $P_{O_2}=3.31 \times 10^{-16}$ atm, $P_{S_2}=1.06 \times 10^{-7}$ atm인 환경이며 역시 크롬(Cr)은 열역학적으로 산화되는 조건이며 철(Fe)은 황화와 산화가 일어나는 경계부근의 분위기이다.

Fe-25Cr 합금을 고온 황화 부식환경에 노출하였을 때 시편의 무게증가를 시간의 평방근의 함수로서 나타내면 Fig. 2에 보인 바와 같이 직선적으로 나타내어진 것을 확인할 수 있다. 이것은 $W^2 = k_p t + C$ 와 같은 함수관계 즉, 포물선(parabolic)적인 상관식으로 고온 부식생성물이 parabolic하게 성장한다는 것을 보여주는 것이다. 이때의 포물선 율속상수인 k_p 값은 $0.74 \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 로 계산되었다. 5시간 부식 이후의 표면층을 X선 회절시험한 결과 Fig. 3에 나타낸바와 같이 Cr이 함유된 FeS로 확인되었다. 따라서, 부식층은(Fe, Cr) Sx 등에 의해 포물선적으로 성장된다고 간주할 수 있다. 황화/산화환경에서도 황화환경의 무게증가는 약간의 차이는 있으나 Fig. 2에 보인 바와 같이 직선적인 관계가 있다는 것을 확인할 수 있다. 이때의 k_p 값은 $0.61 \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 로 계산되었다. 결국 황화, 황화/산화환경의 두조건 모두 합금표면에

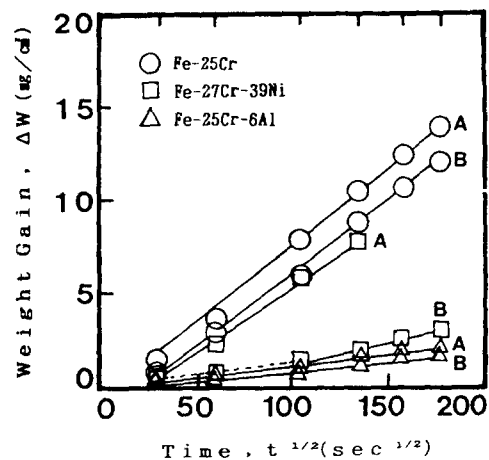


Fig. 2. Relationship between weight gain and time ($\text{sec}^{1/2}$) for Fe-Cr-X alloy exposed to high temperature corrosion environment at 1143 K ;
A— sulfidation environment
B— sulfidation/oxidation environment

(Fe, Cr)S_x 조성을 갖는 부식층을 형성하여 그 부식층이 포물선적으로 성장되므로 고온에서 내식

성이 불량한 것으로 판단된다.⁽¹⁸⁻²⁰⁾

Fe-27Cr-39Ni 합금도 부식 반응초기부터 부식생성물로 인하여 시편의 무게변화는 거의 직선적으로 급격히 증가하였고 노출시간이 5시간 이후에서 합금 시편표면에 생성된 부식생성물의 파손 및 박리가 일어나 무게감소가 뚜렷하였다. 5시간까지의 K_p값은 0.51mg²cm⁻⁴sec⁻¹로 계산되었으나 9시간까지의 K_p값은 계산되지 못하였으므로 생략하였다.(Table 3 참조)

황화/산화 부식환경에서의 무게증가 곡선은 부식 반응 초기부터 부식생성물은 박리되어 Fig. 4에 보인 바와 같다. 이 그림은 Fe-27Cr-39Ni 합금을 황화/산화환경에서 15분 동안 부식시킨 것으로 SEM/EDS 분석에 의할 것 같으면 합금표면의 대부분을 덮고 있는 회색입자(A)는 크롬황화물이고 나뭇가지 모양으로 합금표면의 일부를 덮고 있는 검은입자는 Fe-Ni 황화물이다. NiS의 용점은 1070K 이므로 시편의 초기에는 니켈황화물이 철과 상호작용에 의해 합금표면을 넓게 피복되나 노출시간의 경과에 따라 침식되어 크롬황화물내에 존재하게 되므로 내식성이 향상되지 않는 것으로 생각된다.

Fe-25Cr-6Al 합금 역시 시간경과에 따라 부식층 무게증가의 형태는 대략 직선이며 K_p값은 황화환경에서는 1.1×10⁻²mg²cm⁻⁴sec⁻¹이고 황화/산화환경에서는 8.6×10⁻³mg²cm⁻⁴sec⁻¹이다. 이 포물선 율속상수의 값은 Fe-25Cr 합금에 비해 두환경 모두 약 100배 정도 작은 값들로 나타내며 Fe-25Cr 합금에 Al을 6wt%첨가하면 내식성이 어느 정도 개선된다고 본다. 그러나 Fig. 5에 Fe-25Cr-6Al 합금을 황화환경에 5시간 노출한 경우의 단면조직에서 보인 바와 같이 부식층은 다공질이며 결함이 많아 장시간의 노출에는 고온 부식환경으로 부터 효과적으로 보호할 수 없다. 다만 이

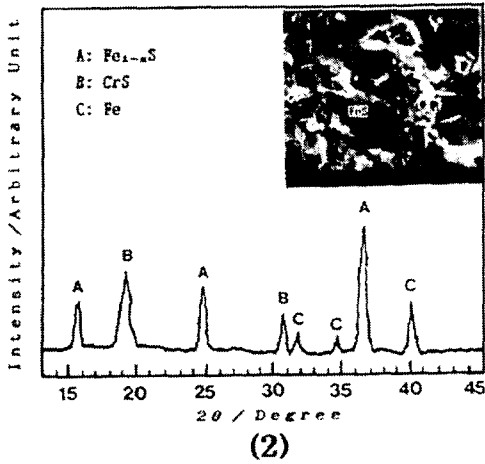
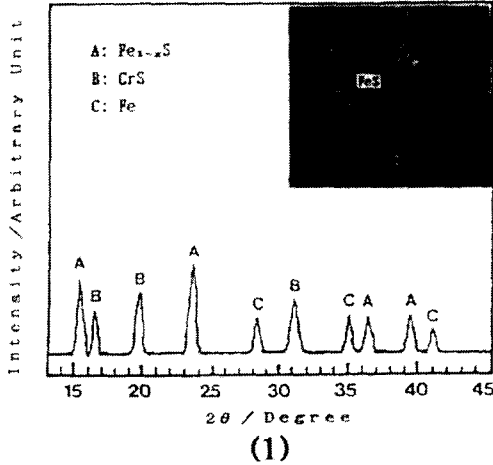


Fig. 3. X-ray diffraction patterns from the surface scale formed on Fe-25Cr alloy exposed to high temperature corrosion environment at 1143 K for 5 hours
(1) sulfidation environment
(2) sulfidation/oxidation environment

Table 3. Parabolic rate constant(K_p) and weight gain of scale formed for 9 hours exposure to high temperature corrosion environment at 1143K

Alloy	Sulfidation		Sulfidation/Oxidation	
	Weight gain(mg.cm ⁻²)	K _p (mg ² cm ⁻⁴ sec ⁻¹)	Weight gain(mg.cm ⁻²)	K _p (mg ² cm ⁻⁴ sec ⁻¹)
Fe-25Cr	140	7.4×10 ⁻¹	120	6.1×10 ⁻¹
Fe-27Cr-39Ni	detached	-	detached	-
Fe-25Cr-6Al	16	1.1×10 ⁻³	14	8.6×10 ⁻³

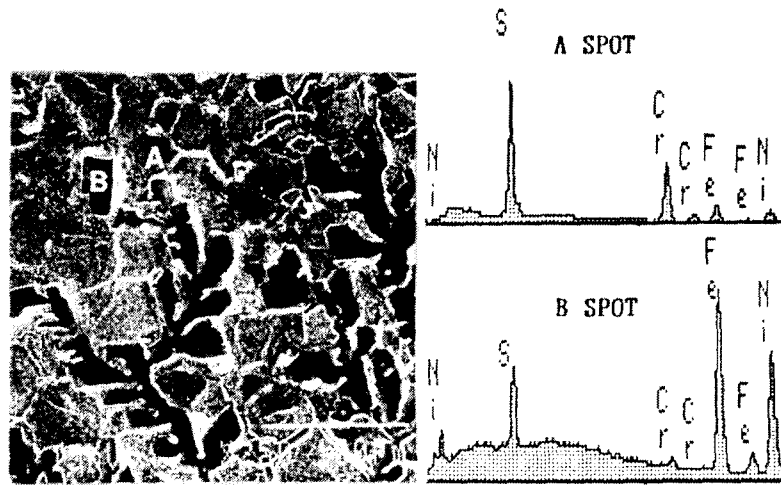


Fig. 4. SEM/EDS spectra from the surface of scale formed on Fe-27Cr-39Ni alloy exposed to sulfidation environment at 1143 K for 15 min

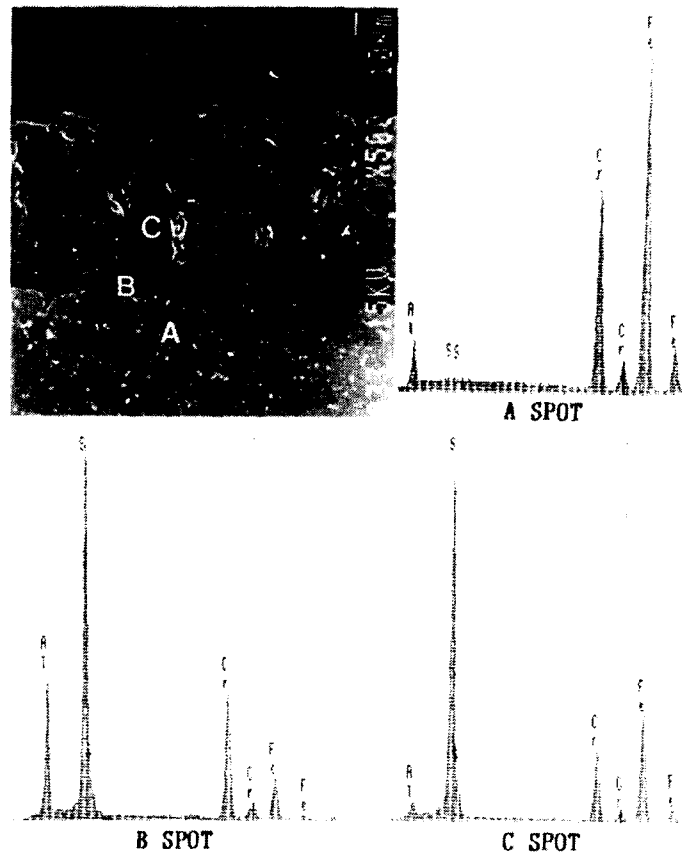


Fig. 5. SEM/EDS spectra from the cross section of scale formed on Fe-25Cr-6Al alloy exposed to sulfidation environment at 1143 K for 5 hours ;
 (A) substrate (B) internal sulfide (C) outer region of scale

조건에서 부식층과 합금계면에는 비교적 조밀하고 검게보이는 얇은 경계층이 존재함이 관찰된다. SEM/EDS의 분석결과에서 결합이 많고 다공성인 부식층(C)은 철과 크롬황화물[(Fe, Cr)Sx]임이 확인되고 비교적 치밀해 보이는 합금과 부식층사이의 경계층은 알루미늄이 다량 농축된 크롬황화물(CrS)임이 확인되었다.

Table 3은 고온 부식환경에서 각 합금들을 9시간 동안 부식하여 얻어진 부식층의 무게와 포물선 을 속상수를 비교한 도표이다. 여기서도 대략 알 수 있는 것은 Fe-25Cr-6Al 합금은 Fe-25Cr, Fe-27Cr-39Ni 합금보다 고온내식성이 우수하다.

2. Fe-Cr-X 합금의 열역학적 반응경로의 고찰

본 실험에 이용한 각 합금들의 열역학 안정도(thermodynamic stability diagram)는 각 합금원소의 활동도를 1로 간주하여 그린 것이며 복잡한 합금의 산화물이나 황화물은 포함시키지 않는다. 또 Table 4에 표기한 산화물과 황화물의 형성 자유에너지 값으로부터 열역학 안정도를 나타내었고 황화분위기(A)로 표기하였고 황화/산화분위기는(B)로 표기하였다.

1) Fe-25Cr 합금의 열역학적 반응경로

Fe-25Cr 합금의 1143K에서 산소와 유황의 가스분압에 대한 열역학 안정도는 Fig. 6과 같으며 그 부식생성물의 반응경로를 예측하여 도시하였다. 황화분위기(A)와 황화/산화분위기(B)의 차이점은(A)의 산소분압이 약 10^{-20} atm이고(B)의 산

소분압이 약 10^{-18} atm이며 황분압은 약 10^{-7} atm 으로서 분위기(A)와 분위기(B)의 황분압은 모두 같다. 이와 같은 고온 부식환경에서 Fe-25Cr 합금 표면에 형성할 수 있는 부식생성물은 FeS와 Cr₂O₃로서 합금을 부식환경에 노출하면 FeS와 Cr₂O₃가 합금표면에 핵 생성하여 노출시간의 경과에 따라 성장하기 시작할 것이다. 이때 FeS의 용융온도는 1466K이고 Cr₂O₃의 용융온도는 2608K이나 합금 중의 Fe의 농도가 높기 때문에 Cr₂O₃의 성장속도 보다는 FeS의 성장속도가 훨씬 빠를 것으로 예측된다. 즉 합금표면에서 철의 선택황화에 의해 열역학안정도의 외측에 나타낸 a)나 b)와 같이(A)나(B)의 초기 경로에서는 크롬이 혼합된 철황화물(FeS)이 외부부식층을 형성하여 합금표면을 피복하여 성장하면 부식층과 합금사이의 계면을 외부의 고온 부식가스로 부터 차단되어 산소분압이 사선을 따라(A₁) 또는(B₁)의 경로로 급히 감소한 후 FeS의 평형 분압(약 10^{-18} atm)에 도달하게 되어 황화환경이 된다. 이 환경에서도 철과 함께 크롬이 황화되어 FeS와 Cr₂S₃가 형성되므로 a₁) 및 b₁)과 같이 크롬농도가 낮은 철황화물인(Fe, Cr)Sx가 생성되고 천이상태 부식반응을 지나 황화물부식층이 합금을 피복하면 부식층을 통한 부식가스와 합금원소의 상호반응에 의해 부식생성물이 성장하게 된다. 또 뜨거운 부식가스중의 산소는 황화물 부식층에 의하여 유입이 저지되고 유황만이 황화물부식층을 통하여 유입되어(A₁)이나(B₁)경로에는 내부부식층에 크롬함유량이 높은(Cr, Fe)Sx를 형성하게 된다. 또 기공과 균열이 많은 데에도 포물선적인 관계식이 적용되는 이유도 여기에 있다.

노출시간의 경과에 따라 결정경계를 따라 부식층 표면으로 부터 내부부식층까지 발달한 균열은 뜨거운 부식가스의 통로가 되고 균열의 첨단과 교차하는 기공의 내면에 있는 합금원소의 표면확산을 촉진시켜 부식층 중앙에 커다란 기공을 형성하게 하면서 부식층을 성장시킨다.

2) Fe-27Cr-39Ni 합금의 열역학적 반응경로

Fe-27Cr-39Ni 합금도 Fe-25Cr 합금과 마찬가지로 Fig. 7에 보인 바와 같이 부식반응을 분석하는데 유용하게 이용될 수 있다. 열역학안정도⁽²¹⁾

Table 4. Free energies of formation of relevant compounds used in calculating the stability diagram at 1143K

Phase	ΔG(kJ/mole)
FeO	-188.7
Cr ₂ O ₃	-823.1
NiO	-280.1
Al ₂ O ₃	-1310.2
FeS	-87.2
CrS	-140.1
Cr ₂ S ₃	-322.7
NiS(1)	-104.5
Al ₂ S ₃	-589.7

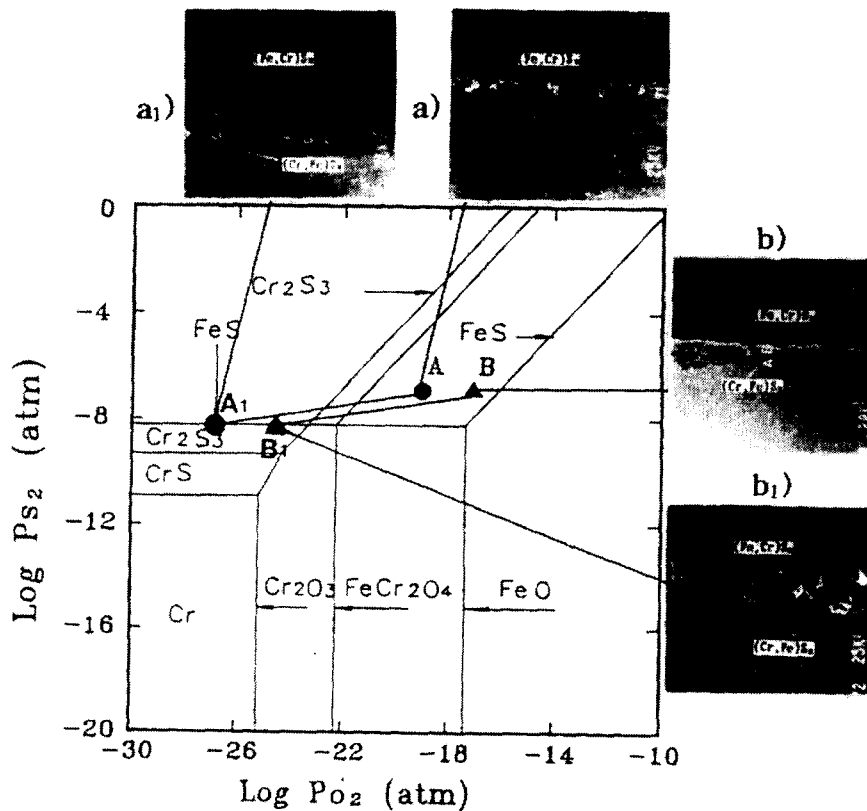


Fig. 6. Thermodynamical reaction path on the scale of Fe-25Cr alloys at 1143 K ;

A— sulfidation environment
B— sulfidation/oxidation environment

에 (A) 및 (B)로 표기된 부식환경에서 형성할 수 있는 상(phase)은 Cr_2O_3 , FeS 및 NiS라는 것을 쉽게 알 수 있다. Fe-27Cr-39Ni 합금을 고온 황화환경에 노출하면 합금표면에 용융NiS와 FeS 및 Cr_2O_3 가 핵생성하여 노출시간이 경과함에 따라서 성장하기 시작할 것이다. Cr_2O_3 와 FeS는 용융온도가 각각 2608K 및 1466K로서 1143K보다 고온이기 때문에 합금표면을 넓게 피복하지 않지만 용융온도가 1070K인 NiS는 1143K에서 액상이므로 핵생성을 하여 성장하면서 Fig. 4에 보인 바와 같이 합금표면을 폭넓게 피복한다.⁽²²⁾

용융된 NiS로 피복된 합금층은 열역학안정도에 표기한 분위기(A)와 직접 접촉할 수 없게 되어 NiS와 합금계면의 산소분압이 경로①을 따라 감소하여 크롬산화물(Cr_2O_3)이 형성할 수 없는 분위

기(A_1)로 된다. 분위기(A_1)에서 Cr이 선택 황화되어 a)와 같이 크롬황화물층이 성장하게 된다. 이때 크롬황화물층은 열역학안정도로 부터 Cr_2S_3 또는 CrS가 되리라고 예측된다. CrS층이 성장하게 되면서 유황분압은 (A_1)으로 부터 경로②를 따라 감소하여 CrS와 합금의 계면에서 분압이 (A_2)가 된다. 분위기(A_2)에서 크롬황화물의 형성만이 가능하며 CrS와 합금계면에서 합금층의 Cr만이 선택 황화하여 CrS 부식층은 계속 성장하지만 계면에 접하고 있는 합금층의 Cr이 고갈된다. 유황은 확산이 용이한 합금 결정경계에 침투하여 결정경계에 CrS막을 형성하고 성장시키므로 합금 결정입자의 Cr을 완전히 고갈시켜 Fe-Ni 합금입자를 그림의 a₁)과 같이 CrS 부식층에 혼입시키고 모재 합금은 황화부식으로 부식층이 넓어짐에 따라 CrS

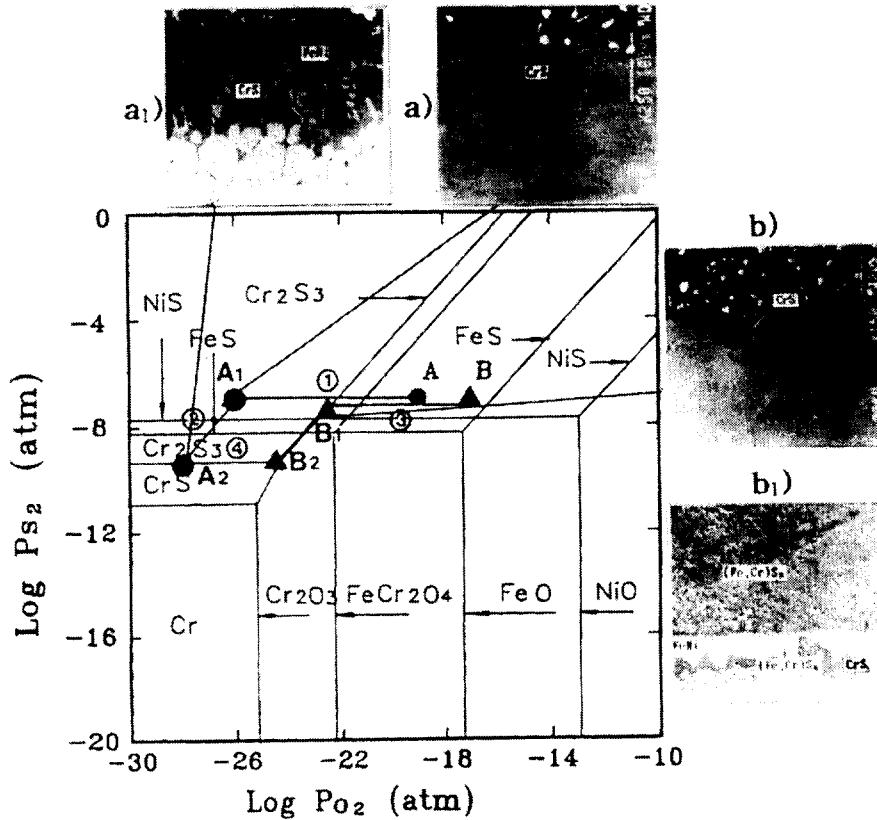


Fig. 7 Thermodynamical reaction path on the scale of Fe-27Cr-39Ni alloys at 1143K ;

- A— sulfidation environment
- B— sulfidation/oxidation environment

부식층에 작은섬처럼 분산하여 잔류한다. 이와 같은 황화반응이 계속하여 일어나 CrS 부식층은 빠른 속도로 성장하여 부식층은 CrS의 검은바탕에 작은 Fe-Ni 합금입자가 섬처럼 분산된 형상을 보이고 있다.

합금을 황화환경보다 산소 분압이 높은 황화/산화환경에 노출하면 황화환경과 유사하게 b)와 같이 합금표면에 크롬황화물을 형성하나 동시에 Fe-Ni 합금입자에 있던 합금원소가 확산에 의해 부식층 밖으로 빠져나가고 산소가 유입되어 b1)과 같이 부식층에 미세한 기공을 형성하므로 외부 부식층에는 철 함유량이 많은 (Fe, Cr)Sx를 형성하며 부식층 표면에는 FeS박막을 형성하는 것으로 간주된다. 띠 모양의 Fe-Ni 합금층 아래에서는 확산에 의한 합금 원소의 유출 없이 CrS 부식층의

결합등을 통하여 유입된 유황에 의하여 크롬이 선택황화되므로서 기공이 없이 치밀한 크롬황화물층을 형성한 것으로 여겨진다.

이상과 같이 황화/산화 부식 환경에서 외부 부식층에 치밀한 크롬황화물 부식층을 형성치 않고 다공성 (Fe, Cr)Sx 부식층을 형성한 가장 근본적인 요인은 황화 부식환경보다 산소 분압이 높기 때문이지만 이것을 열역학 안정도로서 다공성 부식층이 형성되는 과정을 설명하는 것은 불가능하다.

3) Fe-25Cr-6Al 합금의 열역학적 반응경로

Fe-25Cr-6Al 합금의 고온의 유황 및 산소분압에 대한 열역학안정도와 부식생성물의 반응경로를 Fig. 8에 나타내었다. 황화(A) 또는 황화/산화(B) 분위기에서 이 합금의 표면에 형성할 수 있는 부식 생성물은 Al₂O₃, Cr₂O₃ 및 FeS이다.

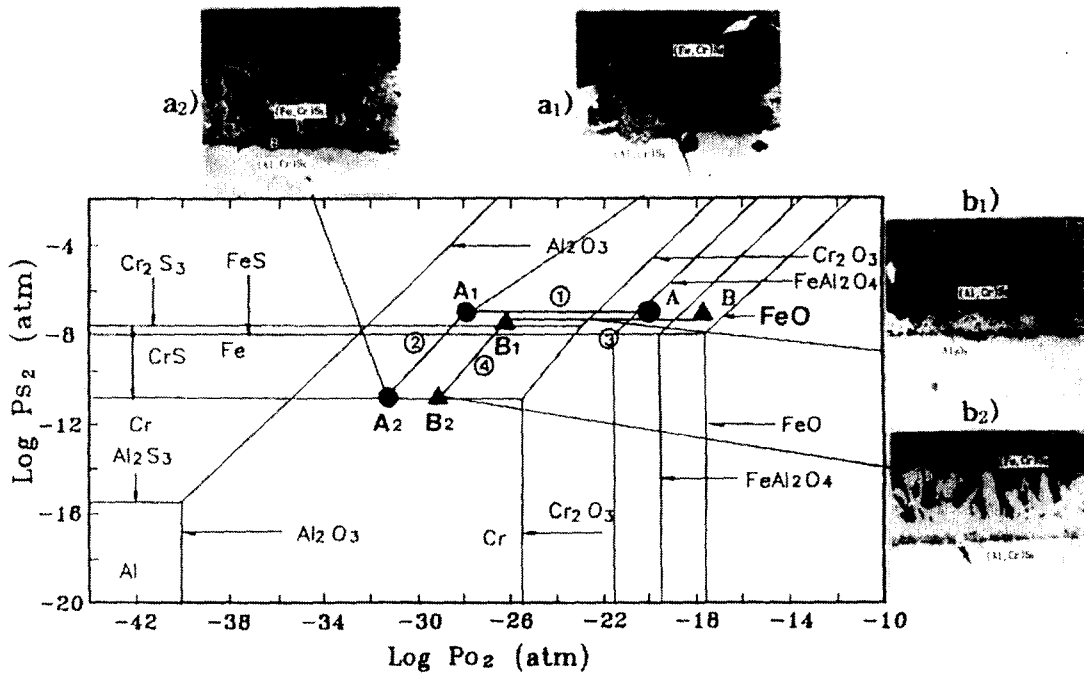


Fig. 8. Thermodynamical reaction path on the scale of Fe - 25Cr - 6Al alloys at 1143K ;
 A— sulfidation environment
 B— sulfidation/oxidation environment

열역학안정도로부터 예측할 수 있는 바와 같이 부식 반응초기인 (A) 및 (B)에 b_1)과 같이 합금경계면에 알루미늄산화물(Al_2O_3)의 얇은 박막을 형성하였으나 산화물 박막의 두께가 너무 얇고 치밀하지 못하여 합금층으로부터 철과 크롬이 산화물 박막의 결합을 통하여 합금 밖으로 확산⁽²³⁾되어 나가고 경로①과 ③과 같이 산소분압의 감소와 동시에 유황분압이 증가되어 열역학안정도의 외측 그림의 a_1) 및 b_1)과 같이 황화물 결정입자, (Fe, Cr) S_x 및 (Al, Cr) S_x 를 알루미늄산화물 층위에 형성한다. 부식환경에 노출시간의 경과와 함께 황화물 결정입자는 성장하여 결합이 많고 다공성인 철과 크롬의 황화물 부식층으로 성장된다. 부식층과 합금 사이의 알루미늄산화물로 구성된 경계층 아래에서는 유황과 산소의 분압이 Fig. 8에 보인 열역학안정도의 경로 ②나 ④의 경로에 따라 감소하므로 철과 크롬은 황화되거나 산화되지 못하고 결합이 많은 알루미늄산화물 경계층을 빠져나가 부식층으로 확산하여 노출시간의 경과와 함께 황화물 부식층

을 성장시킨다. 그러나 합금과 부식층 사이에 농축된 알루미늄 경계층은 합금원소가 부식층으로 확산되어 나가는 데 장애물 역할을 하며 합금층 내부로 황과 산소가 유입되는 것을 방해하여 합금의 부식속도가 현저히 감소되는 것으로 확인된다.⁽²⁴⁾

결 론

Fe - 25Cr, Fe - 27Cr - 39Ni 및 Fe - 25Cr - 6Al 합금을 1143K, 황화환경($Ps_2 = 1.11 \times 10^{-7}$ atm)과 황화/산화환경($Ps_2 = 1.06 \times 10^{-7}$ atm, $Po_2 = 3.31 \times 10^{-16}$ atm)에 노출하여 합금표면에 형성시킨 부식층의 무게증가 곡선에 따라 율속관계식을 정리하였고, 그 부식층의 성분을 SEM/EDS와 XRD로 비교 관찰하여 열역학안정도와 비교하므로써 그 반응경로를 검토한 것을 요약하면 다음과 같다.

1) Fe - 25Cr 합금과 Fe - 25Cr - 6Al 합금은 포물선적(Parabolic) 부식반응을 나타내었고 Fe -

25Cr 합금에 Al 합금원소를 첨가하므로써 고온 내식성이 Fe-25Cr 합금 보다도 약 100배 정도 우수하였다.

2) Fe-25Cr-6Al 합금의 부식층은 (Fe, Cr)Sx 황화물이며 결합이 많고 다공질이어서 합금은 부식환경에서 보호되지 못하나 부식층과 합금 사이에 알루미늄이 농축된 비교적 치밀한 (Al, Cr)Sx 황화물 경계층이 존재하여 합금의 부식속도를 현저히 감소시키고 열역학적 안정도로서 그 반응경로를 예측할 수 있었다.

3) Fe-25Cr 합금은 황화 환경이나 황화/산화 환경에서 부식층의 성분은 열역학적 안정도의 예측경로를 따르면 (Fe, Cr)Sx 였다. 부식층의 무게를 노출시간에 따라 포물선적인 율속관계식을 나타내었으나 철황화물 결정의 경계를 따라 예리한 균열과 미세한 기공이 다수 존재하는 다공성 부식층으로서 고온 내식성은 보이지 않았다.

4) Fe-27Cr-39Ni 합금은 고온 부식환경에서 합금표면에 NiS가 액상으로 되어 크롬황화물(CrS)을 형성하며 부식층 무게증가가 직선적인 반응을 보이고 부식초기에 박리현상을 동반하여 포물선적 부식반응을 나타내지 않았고 크롬 합금원소의 선택황화에 의해 산소분압이 높은 황화/산화 환경에서 형성한 부식층은 미세한 기공이 다수 존재하는 다공성 크롬황화물로서 열역학적 안정도로서 다공성 부식층의 반응경로를 예측하는 것은 불가능하다.

참고문헌

- 1) Stott, F. H.,(1985) : Met., Vol. A, No. 35, 2003.
- 2) Birks, N.,(1977) : "Proceedings of the symposium on properties of high temperature alloy", Z. A. Foroulious., Ed., Electrochemical society, 215.
- 3) Perkins, R. A. and Vonk S. J.,(1979) : "Materials Problems in Fluidized - Bed Combustion System", EPRI - FP - 1280, Electric Power Research Institute, Palo Alto California, 146.
- 4) Tearnay, T. C. and Natesan, K.,(1982) : Oxid. Met., Vol. 17, 12.
- 5) Golightly, F. A.,(1980) : Oxid. Met., Vol. 14, No. 3, 217.
- 6) Streiff, R.,(1988) : Met., Vol. A, No. 35, 2178.
- 7) Nagal, H.,(1988) : Met., Vol. A, No. 35, 1577.
- 8) Ghazi, B. A.,(1988) : Met., Vol. A, No. 35, 2764.
- 9) Whittle, D. P. and Stringer, J.,(1980) : Phil. Trans., Roy. London, Vol. A, No. 27, 309.
- 10) Wood, G. C. and Stott, F. H.,(1981) : "The Development and Growth of Protective - Al₂O₃ Scales," in Proceedings of High Temperature Corrosion Conference, San Diego, CA, March, Vol. 2, No. 6, 25.
- 11) Son, I. H., Lee, B. W. and Kim, H. S.,(1990) : J. of Corr, Sci. Soc. of Korea, Vol. 19, No. 2, 75.
- 12) Lee, B. W. and Kim, H. S.,(1991) : J. of Corr, Sci. Soc. of Korea, Vol. 20, No. 3, 204.
- 13) Wright, I. G.,(1972) : Oxidation of iron - nickel and cobalt base alloys, Rept., No. MICIC 72 - 07, Metals and Ceramics Information Center, Columbus, Ohio, 100.
- 14) Fueki, K. and Ishibashi, H.,(1961) : J. Electrochem. Soc., Vol. 10, No. 8, 306.
- 15) Tearnay, T. C. and Natesan, K.,(1982) : Oxid. Met., Vol. 17, No. 1, 26.
- 16) Kverns, I., Oliveira, M. and Kofstad, D.,(1977) : Corr, Sci., Vol. 17, 237.
- 17) Rahmel, A.,(1975) : Oxid. Met., Vol. 9, 401.
- 18) Gordon, B. A., Worrell, W. and Nagarajan, V., (1979) : Oxid. Met., Vol. 13, 13.
- 19) Perkins, R. A.,(1978) : Proceedings of third annual conference on materials for coal conversion and utilization, 231.
- 20) Wooton, M. R. and Birks, N.,(1975) : "The Oxidation of Ni - Cr Alloys in Atmospheres Containing Sulphur Dioxide," Corr, Sci., Vol. 5, No. 1, 10.
- 21) Gordon, B. A. and Nagarajan, V.,(1979) : Oxid. Met., Vol. 13, No. 2, 197.
- 22) Weast, R. C.,(1974) : Handbook of Chemistry and Physics, 54th edition, 256.
- 23) Evans, A. G. and Cannon, R. M.,(1989) : Mater. Sci., Vol. 43, 243.
- 24) Nishida, K. and Narita, T.,(1976) : Bulletin of Faculty of Engineering Hokkaido University, Vol. 1, 8.