

Si, Pt이 첨가된 Fe-Cr 합금의 고온 용융염에서의 부식

박철우, 최송천, 이동복

성균관대학교 금속공학과

Hot Corrosion of Fe-Cr-Si and Fe-Cr-Pt alloys in Molten Salts.

C. W. Park, S. C. Choi, and D. B. Lee

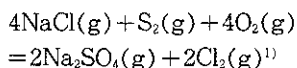
Dept. of Metallurgical Eng., Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746

Abstract

Cyclic hot corrosion studies have been carried out on(82~94) wt. % Fe-(5, 10, 15) wt. % Cr alloys containing either(1,3)wt. % of Si or Pt as minor alloying elements in molten salts of($\text{Na}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$) between 820 and 920°C. Si or Pt decreased corrosion rate with the most pronounced effect being observed for alloys having 15wt. %Cr. Especially, as Si or Pt contents are increased from 1 to 3 wt. %, improved corrosion resistance was obtained. The beneficial effect of Si addition is due to the presence of the Si-rich second phase along the grain boundaries as well as the formation of the protective SiO_2 layer between substrate and oxide scale. The Pt addition also increased the corrosion resistance by enhancing the formation Cr_2O_3 layers and by increasing the adherence of the oxide scale.

1. 서 론

Hot Corrosion이라함은 고온에서 금속이나 합금표면에 염이 침전하여 재료와 염과의 반응으로 보호성막이 그 성질을 잃고서 재료의 급속한 파괴가 발생하는 현상을 말한다.¹⁾ 특히 내열재료의 주 사용분야인 항공기 또는 선박의 turbine blade는 이 환경하에서 운전되는데, 연료 연소시 배출 gas 중의 황(S)과 해수의 NaCl의 반응으로 아래식과 같이 $\text{Na}_2\text{SO}_4(\text{g})$ 를 형성한다.



형성된 Na_2SO_4 gas는 이슬점아래 온도의 blade part 표면에 침전되어 순수한 산소나 공기 중에서의 산화보다 황이나 Cl^- 이온과 같은 불순

물에 의해 650~950°C 부근에서 재료가 급속히 부식된다. 따라서 재료표면에 내식성 산화물을 coating하여 이같은 현상을 억제하고자 하는 노력 등이 이루어지고 있으나 coating 피막의 파괴시 모재의 부식을 막을 수 없다는 문제점 때문에 근본적으로 모재의 내식성을 증진시키고자 하는 노력이 주로 Ni, Co기지 합금을 중심으로 이루어지고 있으며, 최근 Fe기지 합금에 대해서도 활발히 연구되고 있다. 그러나 Ni, Co에 비해 훨씬 싼값의 재료인 Fe는 425°C 이상의 고온에서는 Fe산화물의 빠른 성장 때문에 내부식성을 거의 갖지 못하므로 일정량 이상의 Cr과 합금화하여 사용되어야 한다.²⁾

Cl^- 이온 산화 분위기는 여러 환경에서 만들어질 수 있는데 특히, 고온산화 분위기상의 Cl^- 이온

은 금속과 합금의 부식을 가속화한다. Pickering, Beck 와 Fontana³⁾에 따르면 NaCl은 oxygen, Cr과 서로 반응하여 비보호성 산화막인 Na_2CrO_4 를 연속적으로 형성한다고 하였고, 최근에는 염소 이온이 일반적인 내식성 산화막의 박리를 촉진하여 부식을 가속화 시킨다고 알려지고 있다. McNellan²⁾에 따르면 아같은 이유는 산소분압이 낮은 모재와 scale의 계면에서 금속과 Cl⁻ 이온의 반응으로 휘발성 염화물이나 oxychloride를 형성하게 되는데 이 oxychloride는 scale을 porous하게 하고 고착력을 저하시켜 scale의 박리를 촉진시킴으로써 금속의 급속한 부식을 유발한다고 하였다.

또한 재료의 급속한 부식을 유발시키는 주요 원소중의 하나인 황(S)은 그 원인에 대해 명확하게 알려지고 있지는 않으나 Buscaglia^{4,5)} 등은 sulfur의 침입으로 형성된 iron sulfide가 iron oxide에 비해 금속이온의 확산을 더 용이하게 함으로써 부식을 가속화 시켰다고 보고 하고 있다.

따라서 본 논문에서는 Fe-Cr에 Si 또는 Pt를 첨가한 합금을 공기중에서 820°C와 920°C의 두 온도로 유지된 순수한 Na_2SO_4 또는 NaCl이 첨가된 Na_2SO_4 용융염에 침지하여 부식시켜 내식성을 살펴보고 Cl⁻ 이온의 첨가가 부식거동에 어떤 영향을 미치는지 조사하였다.

Si는 SiO_2 의 훌륭한 내식성 산화막을 형성하여 금속이온의 외부확산을 지연시켜 내식성향상을 증가시키는 것으로 알려져 있으며,¹⁾ 합금에 첨가된 Pt는 합금표면에 보호성피막의 빠른 형성을 촉진시키고, Hf, Y 등과 같이 scale의 고착력을 증진시키며, 특히 내식성 산화막의 빠른 형성으로 subscale에서의 Cr, Al의 고갈을 적게 하여 박리 발생 후에도 새로운 chromia, alumina와 같은 내식성 산화막의 빠른 형성을 촉진하는 것으로 보고 되고 있다.^{6,7)}

2. 실험방법

실험에 사용된 분말의 특성은 Table 1에 나타내었으며, 미세저울을 이용하여 각각의 분말을 wt.%에 맞게 측정된 후 막자(pebble)와 절구(mortar)를 사용하여 30분간 고르게 혼합하였다. 균일 혼합된 분말은 실온에서 약 6000psi로 uni-axial pressing die를 이용하여 지름 10mm, 높이 2mm

Table 1. The characteristics of powders used

| Powder | Size(μm) | Purity(%) |
|--------|-----------------------|-----------|
| Fe | 4~5 | 99.5 |
| Cr | 1~5 | 99.5 |
| Si | 37~44 | 99.9 |
| Pt | 0.27~0.47 | 99.9 |

정도의 원주형 pellet을 제조한 후, 성형된 pellet을 10^{-2} torr 정도로 유지되는 석영관 내에 장입하고 석영관 양끝단을 진공 밀봉하여 1250°C의 전기로에서 48시간동안 소결하였다. 소결된 시편을 SiC 연마지 #600까지 균일 연마한 후 초음파세척을 행하고, 미세저울(10^{-4} g)을 이용하여 부식 시험 전의 무게를 측정하였다.

부식시험은 820°C 및 920°C로 유지된 노내에 90wt.% Na_2SO_4 +10wt.% NaCl 염을 담고 있는 도가니를 장입하여 액체상태로 만든 다음 이 용융염속에 준비된 시편을 10분동안 침지시킨 후 꺼내었다. 꺼내어진 시편은 완전히 식을 때까지 공냉하고, 시편 표면에 묻은 염을 제거하기 위해 수세를 행한 후 건조과정을 거친 다음 무게를 측정하고 노내 용융염속에 다시 장입하는 cyclic corrosion test로 이루어졌다. 부식시간은 총 2시간으로 하였으며, 각 cyclic corrosion 후의 무게 측정시 시편의 수세나 이동중에 자연적으로 박리된 scale의 무게는 배제하였다.

특히 Cl⁻ 이온이 부식에 미치는 영향을 알아보기 위해 920°C에서는 순수한 100wt.% Na_2SO_4 와 80wt.% Na_2SO_4 +20wt.% NaCl의 용융염에 대해서도 동일한 실험을 행하였다. 820°C는 100wt.% Na_2SO_4 가 용융점(884°C)아래로서 고체상태로 존재하기 때문에 920°C의 온도에서만 실험을 행하였다.

부식시험이 끝난 시편은 주사전자현미경(SEM), EPMA, X선 회절시험(XRD), EDS를 이용하여 부식형성물의 표면과 횡단면을 관찰하고 성분 분석 및 결정구조 분석을 행하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3. 1. 부식거동

Fig. 1은 Si, Pt를 첨가하기전 기본성분인 Fe-

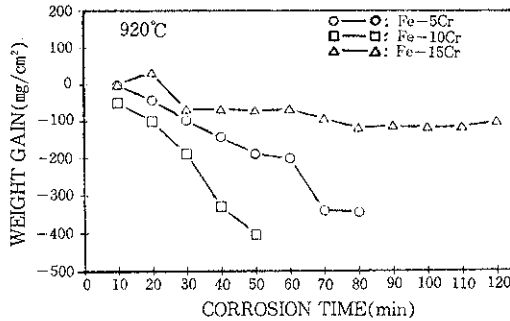


Fig. 1. Weight gain/time curves for the corrosion of Fe-Cr alloys in 90wt% Na_2SO_4 + 10wt% NaCl at 920°C.

Cr 2성분계 합금을 920°C의 90wt.% Na_2SO_4 + 10wt.% NaCl 용융염에서 cyclic corrosion 시험을 하였을 때, 시간에 따른 무게 변화를 나타낸 것으로서, 세로축은 무게 변화를 가로축은 부식시간을 나타낸 것으로 각 data point는 10분 간격으로 측정된 부식량을 나타낸다. Fe-(5,10)Cr의 경우 각각 50, 80분 이후에는 시편이 완전히 염속에 용융되어 더이상 무게를 측정할 수 없었다. 하지만 Fe-15Cr의 경우 다른 합금에 비해서 초기 무게 변화 후 무게 변화가 거의 없는 우수한 내식성을 나타내고 있는데, 이는 Cr의 함량이 일정량 이상이 되어야 상업적으로 사용될 수 있을 정도의 산화 저항을 갖는다는 다수의 보고와 일치하고 있다.^{8,9)}

Fe-15Cr 합금의 20분에서 30분 사이의 무게 감소는 실험초기 시편에 붙어있던 outer scale이 여러가지 이유 즉, 10분간의 시험이 끝난 시편이 수세와 무게 측정을 위해 이동중 발생할 수 있는 외부적 충격이나 또는 scale과 모재와의 열 팽창 계수 차이로 인해 떨어져나가 그 무게 만큼 줄어든 것으로 2성분계의 경우 outer scale의 고착력이 Si나 Pt을 첨가한 3성분계 합금의 경우보다 나쁜 것으로 나타나고 있다. 특히, Fe-(5, 10)Cr의 경우 scale의 지속적인 박리가 발생하였으며, 낮은 Cr 함량으로 인해 치밀한 Cr 산화물층 형성이 용이하지 못하여 급속한 부식을 보이고 있다. 820°C의 동일한 조성을 가진 용융염내에서의 부식시험의 경우에서는 부식속도는 온도가 저하되었으므로 전반적으로 느려졌으며, 특히 Cr의 함량이 15wt.%일 때 우수한 내식성을 나타내었다.

Fe-Cr 합금에 Si를 첨가한 합금을 920°C,

90wt.% Na_2SO_4 + 10wt.% NaCl 용융염에 침지시켜 2시간 동안의 cyclic corrosion 시험을 행한 결과를 Fig. 2에 나타내었다. Cr이 15wt.% 이상일 때 Si를 첨가한 합금의 경우 다른 Fe-Cr-Si 합금에서는 볼 수 없었던 무게 변화가 거의 없는 훌륭한 내식성을 보였으며, scale의 박리도 거의 일어나지 않았지만, 10wt.% Cr 이하에서는 porous한 outer scale의 형성과 scale과 합금계면에서 형성된 crack으로 scale의 지속적인 박리가 일어났으며, 치밀한 보호막을 형성하지 못하여 결국 빠른 부식거동을 나타내었다. 특히 가장 좋은 부식거동을 나타내고 있는 Fe-15Cr-3Si 합금을 etching하여 EDS mapping으로 분석한 결과, grain boundary에서 거의 순수한 Si으로 이루어진 많은 Si-rich 2차상을 발견할 수 있었는데, 이는 Si이 Fe, Cr과의 고용도가 매우 작기 때문에^{10,11)} Fe-Cr 합금에 고용되지 않고 소결과정동안 Si는 상당량 합금의 grain boundary에 편석하며, Cr은 Si와의 낮은 고용성으로 인하여 grain 내부에 골고루 분포하게 되는 것으로 사료된다. Fe-Cr-Si 합금을 820°C의 동일한 용융염에서 부식시험한

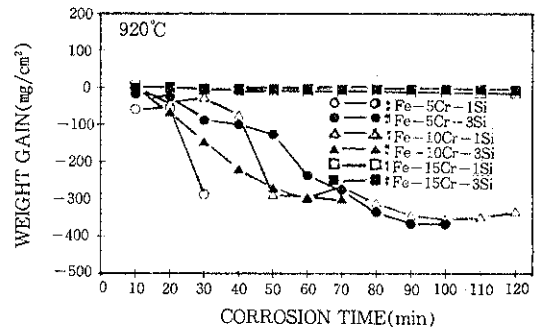


Fig. 2. Weight gain/time curves for the corrosion of Fe-Cr-Si alloys in 90wt% Na_2SO_4 + 10wt% NaCl at 920°C.

경우에도 920°C의 경우와 거의 비슷한 결과를 나타내었으며, 역시 Cr의 함량이 15wt.%일 때 시험 초기 약간의 무게 변화를 보이다가 30분 이후부터는 거의 변화가 없는 우수한 부식거동을 보였는데, 이는 SiO_2 가 완전한 보호성 피막을 형성하게 될 때까지 약간의 시간이 걸리며, SiO_2 층의 형성으로 훌륭한 내식성을 갖게 된 것으로 사료된다.

염의 조성변화가 합금의 부식거동에 어떠한 영향을 미치는지 알아보기 위해 Fe-Cr-Si 합금 중

가장 좋은 내식성을 보인 Fe-15Cr-3Si 합금을 920°C에서 용융염의 조성을 100wt.% Na_2SO_4 , 90wt.% Na_2SO_4 +10wt.% NaCl, 80wt.% Na_2SO_4 +20wt.% NaCl로 달리하여 2시간동안 실험한 결과를 Fig. 3에 나타내었다. 용융염의 조성에 따라 약간의 차이는 보이고 있으나, 전체적으로 50분 이후에는 모든 조건에서 더 이상의 무게 변화가 없는 훌륭한 내부식성을 나타내었고, 특히 순수한 Na_2SO_4 용융염내에서는 시편의 무게 변화가 거의 없었다. 80wt.% Na_2SO_4 +20wt.% NaCl 용융염에서의 2시간 시험후 횡단면의 모습을 Fig. 4에 나타내었다. EPMA, XRD분석으로 최외각층은 치밀하게 보이는 Fe_3O_4 로 이루어져 있으며, 그 밑에 치밀하고 두터운 Cr_2O_3 층이 형성되어져 있

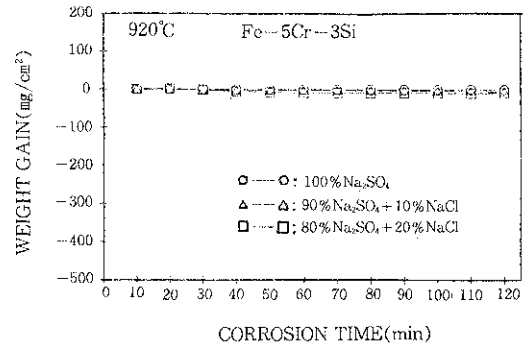


Fig. 3. Weight gain/time curves for the corrosion of Fe-15wt% Cr-3wt% Si alloys in (0,10,20)wt% NaCl+ Na_2SO_4 at 920°C.

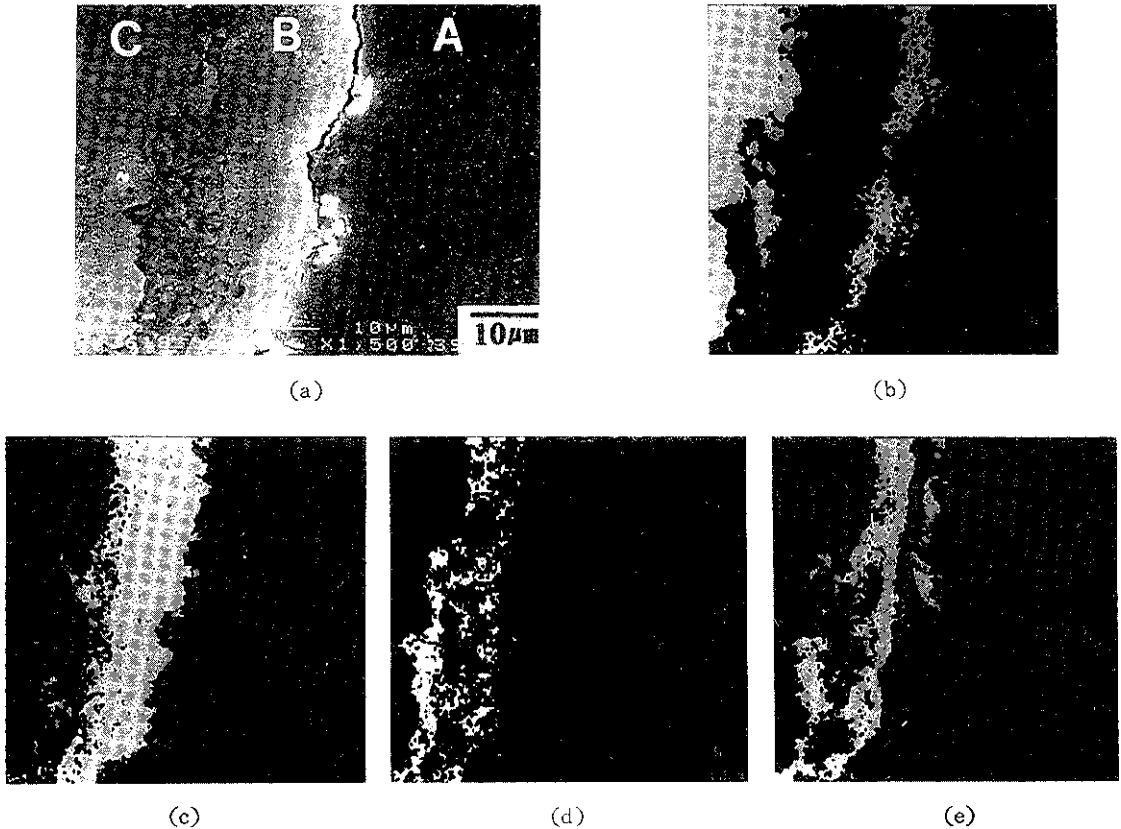


Fig. 4. Crosssection and X-ray maps of Fe-15 wt.%Cr-3wt.%Si alloy corroded in 80wt.% Na_2SO_4 +20wt% NaCl for 2 hours at 920°C.

(a) crosssection(A : amount, B : scale, C : base metal) (b) Fe mapping
(c) Cr mapping (d) S mapping (e) Si mapping

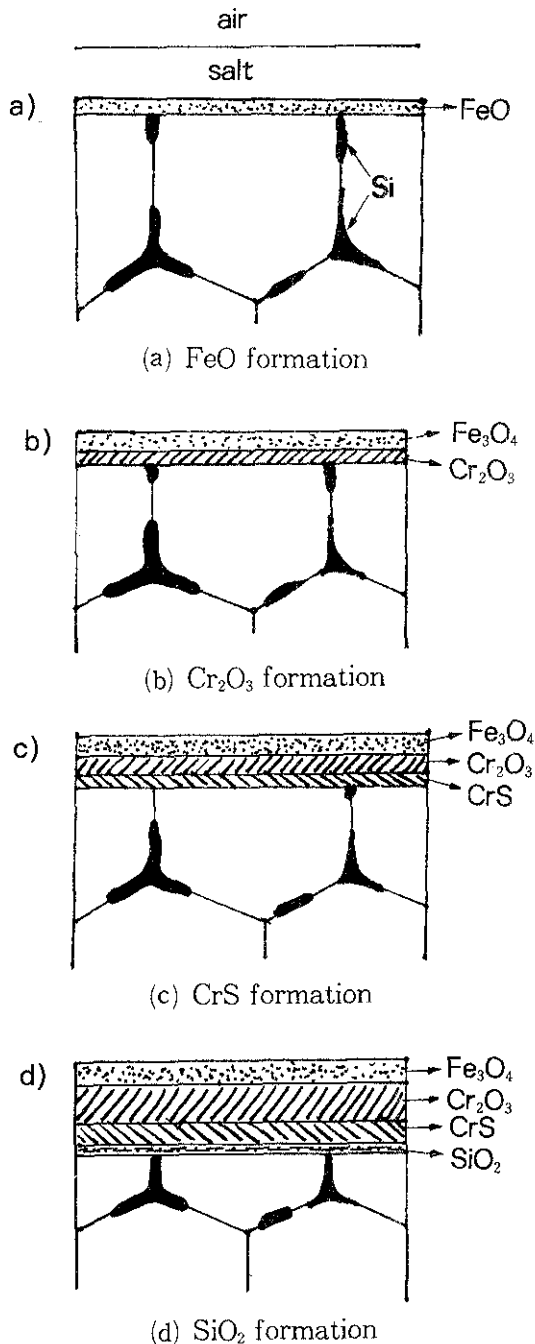


Fig. 5. Schematic illustration showing corrosion sequence of Fe-15wt.% Cr-3wt.% Si alloy.

(a) FeO formation (b) Cr₂O₃ formation
(c) CrS formation (d) SiO₂ formation

고, CrS¹²⁾층은 Cr₂O₃층 아래에 위치하며, 특히 CrS와 합금의 경계면인 최아래층에는 매우 안정한 산화물층인 SiO₂¹³⁾가 형성되어 있음을 알 수 있었다. 이 합금은 부식반응 초기인 Fig. 5(a)에서, grain boundary에 위치한 Si-rich 이차상은 oxygen과의 반응으로 SiO₂를 형성하여 grain boundary를 따른 oxygen, sulfur, Cl의 내부확산을 억제하며, 합금의 주 성분인 철은 고온에서 철 원자 내의 최외각 전자가 열을 받아 여기되어 철은 철이온 Fe⁺²로 되고 두개의 전자는 용융염내의 산소원자와 결합하여 O⁻²가 되어 초기 Fe-oxide인 FeO¹³⁾를 다량 형성하며, 소량 첨가원소인 Cr은 Cr₂O₃로 일부 산화된다. Cr₂O₃가 안정한 보호피막을 이루는 다음 단계인 (b)에서 이온화된 Fe⁺²은 농도차에 의해 FeO층을 통한 외부확산을 하여 용융염속의 산소와의 재결합으로 FeO는 더욱 산화하게 되어 FeO와 Fe₂O₃의 화합물인 Fe₃O₄를 형성하게 되고, 잔류 Fe⁺²은 Fe⁺³으로 바뀌면서 농도차에 의해 Fe⁺³은 다시 oxide와 합금의 계면쪽으로 확산하게 된다. 확산해온 Fe⁺³은 합금내 전자를 받아 Fe⁺²으로 환원하게 되며 다시 농도차에 의해 oxide와 용융염의 계면쪽으로 확산을 하는 exchange reaction¹⁴⁾ 반응으로 Fe₃O₄층을 형성하게 된다. Fe₃O₄층 아래의 높은 Cr농도와 산소와의 결합으로 Cr₂O₃가 생성하게 되는데, grain boundary에서의 SiO₂ 형성으로 oxygen은 Cr₂O₃를 형성하기 위해서는 주로 grain 내부로의 volume diffusion을 하여 Cr과 반응하여야 한다. 따라서 oxygen의 volume lattice를 통한 느린 확산속도와 Cr의 grain내 균일 분포로 인해 Cr₂O₃의 형성속도가 지연¹⁵⁾되고, Cr₂O₃는 모든 지역에서 균일하게 핵생성, 성장하게 된다. Cr₂O₃층 아래의 낮은 oxygen activity로 인해 sulfide가 생성되는 (c)단계에서도 역시 CrS가 Cr₂O₃층아래에 일부의 FeS와 거의 대부분인 CrS가 균일하게 핵생성, 성장하지만 위의 과정은 volume diffusion이므로 느리게 진행할 것이며, 따라서 합금은 계속 좋은 내식성을 나타낼 것이다. CrS의 형성과 oxygen의 지속적인 내부확산으로 oxygen activity는 다시 증가하게 되어, Cr₂O₃와 CrS 계면에서 황화물이 산화물로 바뀌게 되고, 이 반응으로 이탈된 sulfur는 다시 합금까지 내부로 확산해 들어가 새로운 sulfide를 형성하여 결국, 황화

물 층은 뒤에 산화물 층을 남기며 내부로 전진하는 것과 같은 형상을 갖게 된다. 최종단계인 (d)에서는 낮은 oxygen activity에도 불구하고 모재 내의 Fe와 Cr의 소모로 인해 상대적으로 높은 농도로 증가한 Si의 oxygen과의 높은 친화력 때문에 CrS층 아래에 SiO₂의 산화 층을 형성하게 된다. 이 SiO₂ 보호피막은 다른 oxide나 sulfide층에 비해 금속의 외부화산을 지연시키고, oxygen getter의 역할과 sulfur의 침입을 억제하기 때문에 Cr₂O₃와 더불어 이중 보호성막을 형성하여 합금의 내식성 향상에 큰 기여를 한 것으로 사료된다. 그러나 NaCl을 첨가하지 않은 920°C의 순수한 Na₂SO₄ 용융염내에 Fe-15Cr-3Si를 침지시켜 2시간 동안 실험한 시편의 경우 무게 변화가 거의 없었는데 단면사진 조사 결과 NaCl을 첨가했을 때와는 달리 CrS와 SiO₂가 형성되어있지 않았고, Fe₃O₄와 Cr₂O₃의 층으로만 이루어져 있음을 알 수 있었다. 따라서 Cl⁻이온의 첨가로 Cl⁻이온이 Cr₂O₃층의 보호성을 약화시켜 이 층을 통한 sulfur와 oxygen의 확산을 용이하게 하여 sulfide나 oxide의 형성을 조장한 것으로 보이며, Cr의 함량이 5, 10wt.%일 경우에는 치밀한 Cr₂O₃층이 형성되지 못하여 oxygen과 sulfur의 침입으로 합금 내부에서 계속적인 산화, 황화과정이 빠르게 진행되어 부식이 가속화된 것으로 사료된다.

Si를 첨가했을 때와 유사하게 Fe-Cr 합금에 Pt를 첨가한 합금의 경우에도 내식성이 증가된 것을 볼 수 있었는데, Fe-Cr-Pt 합금의 920°C, 90wt.% Na₂SO₄+10wt.% NaCl 용융염에서의 실험결과를 Fig. 6에 나타내었다. 역시 Cr의 함량이 15wt.% 이상일때 초기에 약간의 무게변화 후 훌륭한 내식성을 보였으며, scale의 박리도 거의 일어나지 않았으나, 10wt.% Cr 이하인 Fe-Cr-Pt 합금의 경우에는 50분 이내에 완전히 용융염속에 용해되는 급속한 부식거동을 나타내었다. Fe-Cr-Pt합금 중 가장 좋은 부식거동을 보인 Fe-15Cr-3Pt합금을 etching하여 EDS mapping으로 분석한 결과 Pt은 Fe-Cr합금 내에 골고루 분산되어 있었고, 특히 대략 70wt.%의 Cr과 30wt.%의 Fe로 이루어진 Cr-rich 이차상이 합금내에 고르게 분포되어 있음을 Fig. 7에서 볼 수 있었다. grain boundary를 따라 우선 확산해온 oxygen이나 sulfur는 이러한 Cr-rich 이차상에서 우선적으로

로 oxide나 sulfide를 형성할 것으로 사료된다. Fe-15Cr-3Pt 합금의 920°C, 90wt.% Na₂SO₄+10wt.% NaCl 용융염에서 2시간 동안 실험 후의

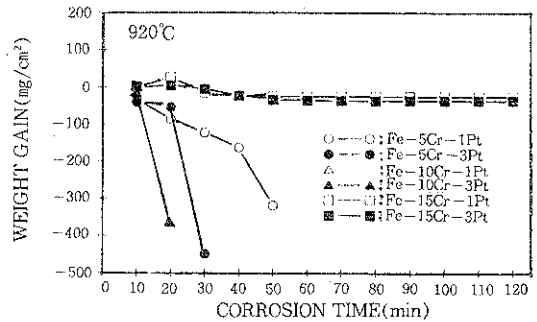
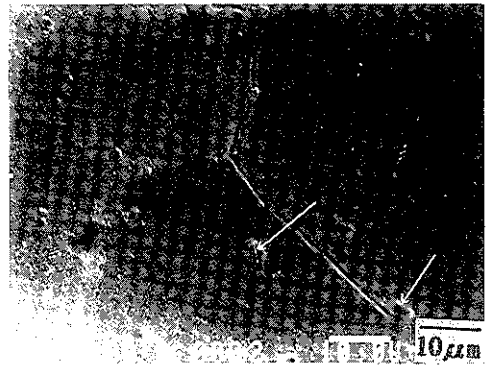
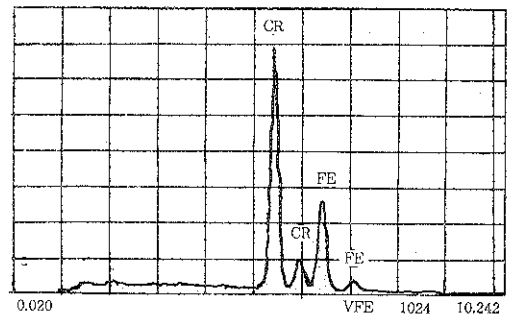


Fig. 6. Weight gain/time curves for the corrosion of Fe-Cr-Pt alloys in 90wt% Na₂SO₄+10wt% NaCl at 920°C.



(a)



(b)

Fig. 7. SEM morphology and EDX spectrum of Fe-15wt.% Cr-3wt.% Pt alloy etched with Picral.

(a) SEM morphology (b) EDX spectrum

횡단면을 관찰한 모습을 Fig. 8에 나타내었는데, EPMA, XRD 분석결과 Fig. 5의 경우에서와 같이 치밀한 Fe_3O_4 로 구성된 outer scale층 밑에서 높아진 Cr의 농도와 주로 grain boundary를 따라 내부 확산한 oxygen과의 결합으로 Cr_2O_3 가 핵을 생성, 성장하여 다른 Cr_2O_3 와 만나게 되어 안정한 하나의 Cr_2O_3 층을 형성하게 된다. 치밀하고 두터운 Cr_2O_3 층 밑의 낮은 oxygen activity로 인해 CrS가 핵생성, 성장하여 CrS층을 이루게 되며, 이 CrS층은 다시 oxygen activity가 증가하여 sulfide형성보다 oxide의 형성이 더 용이한 지점에 도달하게 되면 이미 형성된 sulfide는 보다 안정한 oxide로 바뀌게 되고, 이때 이탈된 sulfur는 다시 기지 금속내부로 확산을 계속하여 합금내

부에 sulfide를 형성하는 부식과정을 거치게 된다. Fe-Cr 합금내의 Pt는 Cr의 외부확산을 촉진시켜 Cr_2O_3 의 빠른 형성을 이루면서 scale과 합금의 경계면에 쌓여 Pt-rich 층을 형성하고⁶⁾, 이 Pt-rich층은 scale을 통과하는 oxygen과 sulfur의 내부 확산속도를 늦추어 internal oxide나 silfide의 형성을 지연시키며, scale과 합금 경계면에서의 pegging 효과로 인한 scale의 고착력을 증진시켜⁶⁾ 내식성의 증진을 이끈 것으로 사료된다. 따라서 첨가되는 Pt의 양이 증가할수록 더욱 용이한 Cr_2O_3 층의 형성과 견고한 Pt-rich층의 형성으로 빠르고 훌륭한 내부식성을 보인 것으로 사료된다. 820°C 동일 조성인 용융염내에서의 Fe-Cr-Pt합금을 부식시험 하였을때에도 Cr의 함량이 15wt.%

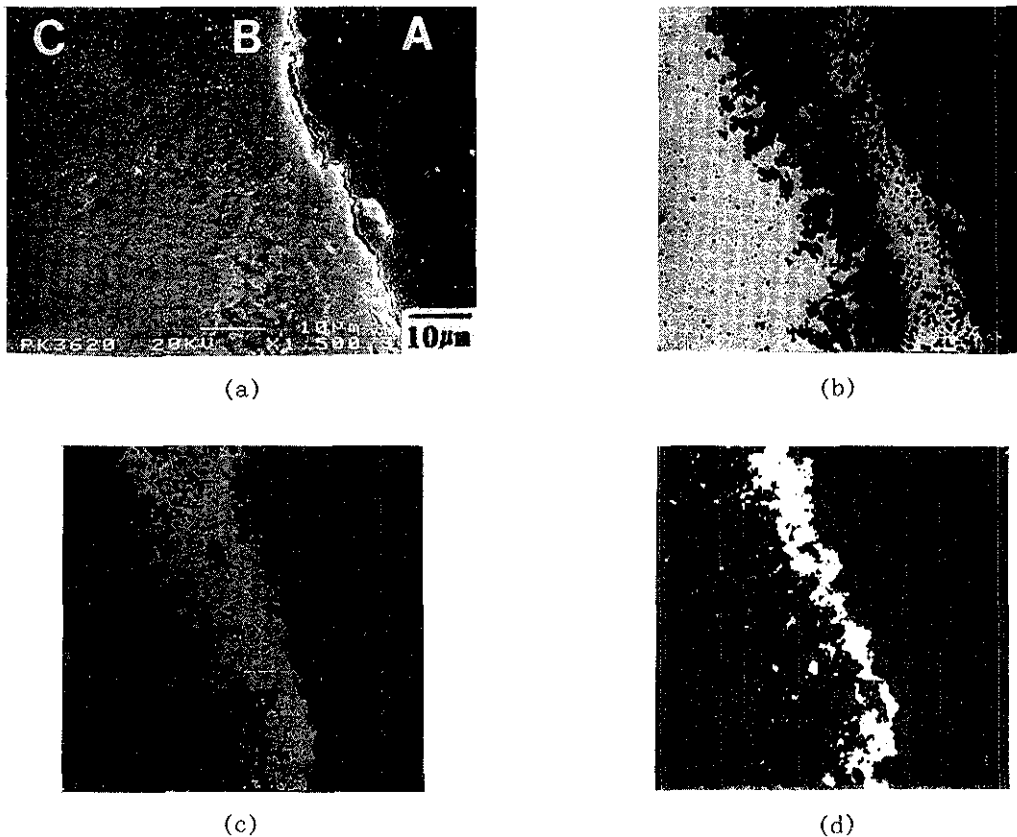


Fig. 8. Crosssection and X-ray maps of Fe-15wt.%Cr-3wt.%Pt alloy corroded in 90wt.% Na_2SO_4 +10wt.%NaCl for 2 hours at 920°C.

(a) crosssection(A : mount, B : scale, C : base metal)

(b) Fe mapping

(c) Cr mapping

(d) S mapping

이상일때 좋은 내식성거동을 보인다는 점에서 앞의 920°C에서 Fe-Cr-Pt합금의 부식거동을 나타낸 Fig. 6의 결과와 비슷하나, 920°C에서는 Fe-15Cr에 첨가되는 Pt량이 1wt.% 또는 3wt.% 경우 모두 우수한 부식거동을 나타내었으나, 820°C에서는 첨가되는 Pt량이 1wt.% 보다는 3wt.%일 때 더 우수한 부식거동을 보인다는 점에서 920°C에서와는 약간 차이가 있었다. 이는 고온에서는 빠른 Cr₂O₃층의 형성으로 Pt-rich층이 첨가된 Pt량에 무관하게 빠르고 견고하게 형성될 수 있지만, 저온에서는 고온에서 보다 느린 Cr₂O₃층의 형성으로 견고한 Pt-rich층의 형성속도가 느려 첨가된 Pt량에 크게 의존하기 때문일 것으로 사료된다. 따라서 Pt의 첨가효과는 920°C에서 보다 820°C에서 더 크게 나타났다.

Fe-15Cr-3Pt합금에 대한 염의 조성을 920°C에서 100wt.% Na₂SO₄, 90wt.% Na₂SO₄+10wt.% NaCl, 80wt.% Na₂SO₄+20wt.% NaCl로 다르게 하여 동일한 시험을 하고 그 결과를 Fig. 9에 나타내었다. 용융염의 조성에 따라 약간의 차이는 있으나 전체적으로 모두 우수한 내식성을 나타내었고, 특히 순수한 Na₂SO₄ 용융염내에서는 시편의 무게 변화가 거의 없었다. NaCl을 첨가한 경우 30분 이후부터 시간이 흐를수록 무게가 약간씩 감소함을 볼 수 있었고, NaCl의 첨가량이 많을수록 무게 감소폭도 증가함을 알 수 있었다. 하지만 NaCl 첨가시 Cr의 함량이 10wt.%이하인 Fe-Cr-Pt합금의 시험에서 자주 볼 수 있었던 scale의 박리현상은 Fe-15Cr-3Pt의 경우 거의 찾아 볼 수 없었고, scale과 모재와의 경계면에서

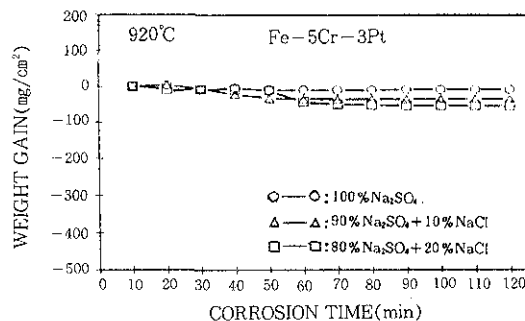


Fig. 9. Weight gain/time curves for the corrosion of Fe-15wt%Cr-3wt%Pt alloys in (0,10,20)wt% NaCl+Na₂SO₄ at 920°C.

void나 crack도 전혀 찾아 볼 수 없었던 점으로 보아 Pt의 첨가로 신속하고 치밀한 Cr₂O₃층이 형성되었고, Pt-rich층으로 인한 oxygen나 sulfur의 내부확산이 지연됨으로 oxide나 sulfide의 형성이 지연되어 내식성이 향상된 것으로 사료된다.

4. 결 론

Fe-Cr합금에 Si 또는 Pt를 첨가한 합금을 820 및 920°C의 Na₂SO₄+NaCl 용융염속에 침지시켜 2시간 동안의 cyclic corrosion test를 한 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

- 1) 내식성 향상을 위해서는 기본적으로 Cr의 함량이 15wt% 이상 되어야 한다.
- 2) Cr함량이 15wt.%일때, Si의 첨가는 Cr₂O₃ 산화물층 아래 SiO₂층을 형성하여 oxygen과 sulfur의 내부 확산을 저지 하였으며, grain boundary에는 Si-rich 이차상이 편석되어있으며, Cr은 grain내부에 골고루 퍼져있게 되고, 이로 인한 Cr과 oxygen, sulfur의 volume diffusion 과정으로 인한 Cr-sulfide형성이 지연되어 내식성의 향상을 보였으며,
- 3) 첨가된 Pt는 Fe-Cr합금 내에 골고루 분포하여 Cr₂O₃의 빠른 형성을 촉진시키고, oxygen과 sulfur의 내부 확산을 억제하고, scale의 고착력을 증진시켜 내식성을 향상시켰다.
- 4) Cl⁻이온의 첨가는 Cr의 함량이 낮을 때에는 porous한 scale의 형성과 심한 박리가 나타났으며, Cr₂O₃ 보호성 피막의 성질을 저하시켜 oxygen과 sulfur의 내부확산을 용이하게 하여 계속적인 sulfide와 oxide를 형성하여 결국 합금의 내부식성을 저하시켰다.

후 기

본 연구는 '91년도 한국과학재단의 연구비 지원 (과제번호 : 911-0605-015-2)으로 수행되었으며 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. M. G. Hocking, V. Vasantasree, and P. S. Sidky : Metallic and Ceramic Coatings,

- Hocking(ed.), Longman Scientific & Tech., London, (1989) 371
2. A. S. Kim and M. J. McNallan : Corros. Sci., 46 (1990) 746
 3. J. E. Truman : Corros. Prevention and Control, 27 (1980) 9
 4. V. Buscaglia, P. Nanni, and C. Bottino : Corros. Sci., 30 (1990) 327
 5. S. Mrowec and Przybylsky : Oxid. Metals, 23 (1985) 107
 6. G. J. Tatlock, T. J. Hurd, and J. S. Punni : Platinum Metals Rev., 31 (1987) 26
 7. C. W. Corti, D. R. Coupland, and G. L. Selmán : Platinum Metals Rev., 24 (1980) 26
 8. F. H. Stott : Mater. Sci. & Tech., 5 (1989) 735
 9. G. C. Wood and D. P. Whittle : J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 126
 10. T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Massalski(ed.), 2nd ed., 2, ASM International, USA, (1990) 1772
 11. T. B. Massalski : Binary Alloy Phase Diagrams, Massalski(ed.), 2nd ed., 2, ASM International, USA, (1990) 1334
 12. J. A. Goebel and F. S. Pettit : Metall. Trans., 1 (1970) 3421
 13. 염희택, 이주성 : 도금, 표면처리, 개정판, 문운당, 서울, (1992) 425
 14. S. Y. Hwang : Hot Corrosion of CoCrAlY Alloys, S. Y. Hwang, Univ. of Pittsburgh, USA, (1989) 100
 15. Zhu Rizhang, Guo Manjiou, and Zuo Yu : Oxid. Metals, 27 (1987) 253