

## Fe-Cr-Al 합금의 급속응고가 고온산화거동에 미치는 영향

문병기\*, 김재철\*\*, 김길무

충남대학교 재료공학과

\*한국기계연구원 재료공정과, \*\*한국전력연구원

## The Effect of Rapid Solidification Process on the Oxidation Behavior of Fe-Cr-Al Alloys at Elevated Temperature

B. G. Moon\*, J. C. Kim\*\*, and G. M. Kim

\*Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University,  
Gung Dong 220, Taejeon 305-764, Korea

\*\*Dept. of Materials Processing, Korea Institute of Machinery & Materials(KIMM)  
Songnam Dong 66, Changwon, Kyungnan, 641-010, Korea

\*\* Korea Electric Power Research Institute (KEPRI)  
Munji Dong 103-16, Yusong Gu, Taejeon 305-380, Korea

### Abstract

Fe-Cr-Al and Fe-Cr-Al-Hf alloys prepared either by arc melting or by single roll casting(melt spinning) were exposed to air isothermally at 900~1100°C. Whisker-like alumina was observed on the surface of the specimens when oxidized at 900°C, but convoluted alumina above 1000°C. All the Hf-free specimens and Hf-added specimens produced by single roll casting formed only external scale mainly composed of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> after oxidation at 900~1100°C for 100 hours, but Hf-added specimen produced by arc melting formed Hf-rich internal oxides below the thin external Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale except at 900°C. Most of the rapidly solidified Fe-Cr-Al alloys showed smaller weight gains than conventionally casted ones besides Hf-added one oxidized at 1100°C.

### 1. 서 론

세계적으로 환경에 대한 관심이 높아지면서, 공기오염의 주된 원인인 배기가스에 대한 규제가 강화되고 있는 시점에서, 그린 라운드 시대에 대비한 자동차 배기 정화 제어(emission control)의 핵심인 촉매기술의 발전이 시급한 상태이다. 이중 촉매

에 사용되는 지지층에는 세라믹이나 금속으로 된 honeycomb이 사용되고 있는데, 세라믹 지지층에 비해 금속 지지층은 금속 특유의 기계적 성질과 두께를 감소시킬 수 있는 장점이 있다. 그러나 이러한 용도로 사용되기 위해서는 비교적 높은 온도에서 CO<sub>x</sub>, CH<sub>x</sub>, NO<sub>x</sub> 등이 함유된 반응성이 강한 가스들에 대한 내식성과 함께 탁월한 기계적 성질을

가져야 한다. 현재 honeycomb의 제작에는 압연된 40~50 $\mu$ m 두께의 금속 foil로 된 지지층이 이용되고 있으며, 지지층의 고온내식성과 washcoat와의 부착성 향상을 위해 많은 연구가 이루어져 왔다. 특히 Fe-Cr-Al 합금은 그 특유의 탁월한 고온내식성으로 인해 많은 연구가 진행되어 왔으며, 최근에는 급속응고법(rapid solidification process)을 이용하여 가공성 및 내식성을 향상시키는 연구가 시작되고 있다<sup>1, 2)</sup>.

Fe-Cr-Al 합금은 Fe-base 수퍼얼로이의 기본이 되는 성분으로, 고온에서 내산화성이 우수한 반면, 보호원소인 알루미늄의 첨가에 따라 저온에서 가공경화가 일어나 가공성이 급격히 감소되며, 475 $^{\circ}$ C 취성이 일어나는 단점이 있다<sup>1, 3-7)</sup>. 특히 박판 제조시, 알루미늄 함량이 높은 경우 일반적인 압연 공정으로는 제조가 불가능하므로 알루미늄의 양은 약 5% 이내로 한정되며,<sup>8)</sup> 이에 따라 고온수명의 연장에 한계가 생길 뿐 아니라, 압연공정을 위해서는 단계별로 풀림공정이 필수적이므로 경제성 면에서도 불리해지는 단점이 있다. 반면 급속응고법을 이용할 경우 압연공정이 불필요하고, 알루미늄 함량을 높일 수 있으며, 재료의 내부조직의 변화를 통해 내산화성 및 내식성의 향상을 기대할 수 있다.

이에 따라 본 연구에서는 일차적으로 일반적인 주조법에 의해 제작된 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al 합금 및 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al-(1w/o)Hf 합금과 급속응고법의 하나인 single roll casting법을 이용한 동 조성의 합금을 제작하여 각 합금의 산화현상을 연구하고, 제조법 및 첨가원소의 영향을 고찰함으로써 자동차용 촉매장치의 국산화에 필요한 기초적인 자료를 제공하고자 한다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용된 시편은 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al 및 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al-(1w/o)Hf의 조성으로, 일반적인 주조법에 의해 제작된 시편과 급속응고된 리본을 사용하여 실험하였다.

Table 1. Chemical compositions of the samples used. (wt%)

Classification	Fe	Cr	Al	Hf
C1	76.2	18.1	5.8	
C2	75.4	18.0	5.8	0.44
R1	75.5	19.1	5.8	
R2	76.1	18.2	5.9	0.71

일반구조 시편은 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al 및 Fe-(18w/o)Cr-(6w/o)Al-(1w/o)Hf의 조성으로, 99.9%의 원료를 Ar 분위기에서 진공 arc melting후 chilled copper mold에 drop casting하여 152.4mm $\times$ 25.4mm $\times$ 9.5mm의 ingot을 만든 후 1100 $^{\circ}$ C Ar 분위기에서 100시간동안 균질화 annealing하여 제작하였다. 이러한 시편을 등온산화 실험의 경우 실험에 적당한 크기인 9mm $\times$ 5mm $\times$ 1mm로 절단하여, SiC 연마지로 600grit까지 연마후 아세톤 용액에 넣어 초음파세척기로 세척하여 건조시켜 시편의 크기 및 무게를 측정하였다.

급속응고리본의 경우, 99.98% Fe electrolyte chip과 99.9% Cr lump, 99%의 Al granule 및 98% Hf powder를 진공 arc로에서 3회 용해하여 균질화된 모합금을 제조하였다. 이 모합금은 적당한 크기로 분쇄하여 석영관에 2g 가량 넣은 후, Ar 분위기에서 유도가열(induction melting)하여 용융시켜 직경 20cm의 구리철편에 분사하여 급속응고리본을 제작하였다. 이때 분사조건은, 휠속도 10m/sec, 분위기압력 500mmHg, 분사압력 1.0atm이었다. 제작된 리본은 폭 약 4mm와 두께 약 60 $\mu$ m였으며, 실험을 위해 양쪽 가장자리를 반듯하게 다듬은 후 길이 3~4cm로 절단하여 사용하였다. 이 시편은 길이 및 폭을 측정한 후 아세톤 용액 내에서 초음파 세척하여 무게를 측정하였다.

제작된 시편은 CAHN 2000 microbalance로 구성된 TGA(ThermoGravimetric Analyzer)에서 900 $^{\circ}$ C~1100 $^{\circ}$ C 온도의 대기중에서 100시간동안 등온산화실험을 행하였다. 산화실험된 시편은 표면을 XRD로 분석한 후, 산화물의 표면조직을 주사전자현미경(SEM: Scanning Electron Microscope)으로 분석하였으며, 위치별로 성분분석을 위

해 EDX(Energy Dispersive X-ray analysis) 분석을 행하기도 하였다. 표면분석이 끝난 시편은 마운팅한 후  $0.05\mu\text{m}$  알루미늄아 파우더까지 연마한 후 단면조직을 SEM 및 EDX로 분석하였다.

### 3. 실험결과 및 고찰

등온산화실험은 각 시편에 대해  $900\sim 1100^\circ\text{C}$ 에서 행하여졌으며,  $900^\circ\text{C}$ 의 산화실험결과가 Fig. 1에 나와있다. C2 시편을 제외한 세 시편의 무게증가량은 거의 비슷하였으며, C2 시편은 약 3배 가량 큰 값을 나타내었다. 급속응고된(이하 RSP) R1 및 R2는 초기에는 속도의 차이는 있지만 C1 합금과 유사한 반면, 각각 78시간 및 18시간 이후부터 불안정한 산화거동을 보였다. 이것은 급속응고리본의 산화속도는 기존합금에 비해 작지만, 시편의 표면상태가 고르지 않아(시편의 두께로 인해 polishing을 하지 못하므로) 스케일의 박리가 일어난 것으로 생각되어진다. 100시간 산화후 시편의 중량변화는 C1의 경우  $0.16\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었으며, C2는 2배가 넘는  $0.40\text{mg}/\text{cm}^2$ 이었다. RSP 시편의 경우에는 각각  $0.12\text{mg}/\text{cm}^2$ (R1) 및  $0.10\text{mg}/\text{cm}^2$ (R2)으로 100시간후의 무게변화량을 기존합금의 것과 비교하여 볼 때, Hf이 첨가되지 않은 시편은 비슷한 반면 Hf이 첨가된 시편은 급속응고에 의해 약 1/4까지 감소한 것으로 나타났다.

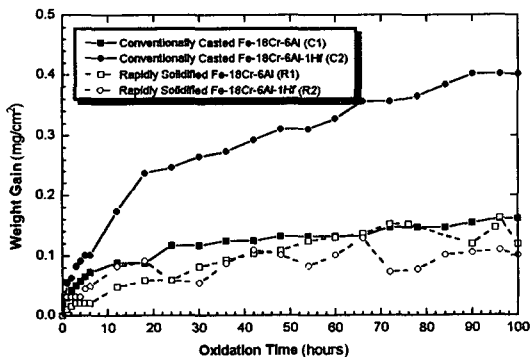


Fig. 1. Isothermal oxidation results of C1, C2, R1 and R2 specimens at  $900^\circ\text{C}$  in air.

산화실험이 끝난 시편은 표면에 대한 XRD 분석을 행하였다(Fig. 2). 네 시편 모두 대부분의 peak는  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 것이었고, Hf이 첨가된 시편의 경우  $\text{HfO}_2$ 의 peak도 나타났다. 특징적인 것은 C1 및 C2 합금의  $32.7^\circ$  부근의  $\theta$ - (또는  $\delta$ -)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 이다.

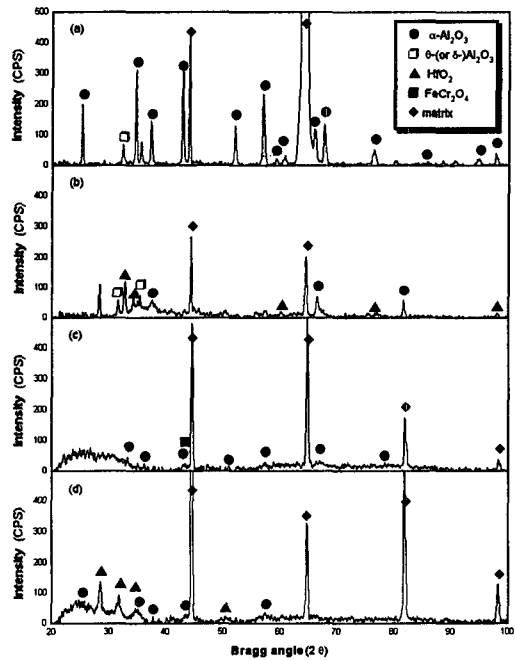


Fig. 2. XRD patterns of (a) C1, (b) C2, (c) R1 and (d) R2 specimens isothermally oxidized at  $900^\circ\text{C}$  for 100 hours in air.

이것은 여러 연구자들에 의해  $1000^\circ\text{C}$  이하의 온도에서 나타나는 것으로 보고되었던 것으로, 2, 9, 10) 산화물 표면에 whisker형의 산화물을 형성하며, 이것이 불규칙적이고 빠른 산화속도를 초래하는 것으로 알려져 있다. 반면 RSP 시편에서는 이러한 전이 알루미늄의 peak가 검출되지 않았는데, 이것이 급속응고에 의한 영향인지 저각(low angle)에서의 높은 background의 영향으로 인해 식별되지 않은 것인지는 확인할 수 없었다.

Fig. 3은  $900^\circ\text{C}$  공기중에서 100시간 산화시킨 시편들의 표면사진이다. 네 시편 모두 whisker형

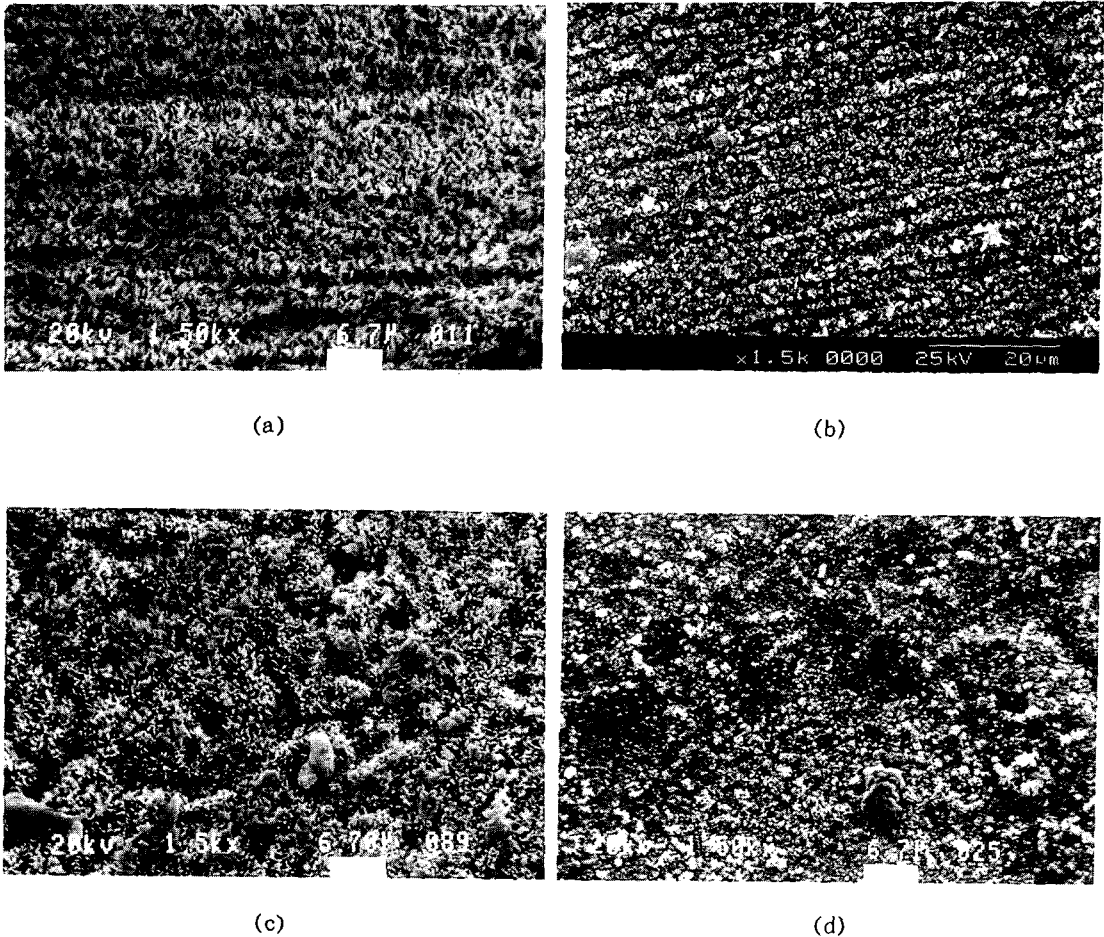


Fig. 3. Surface morphologies of (a) C1, (b) C2, (c) R1 and (d) R2 specimens isothermally oxidized at 900°C for 100 hours in air.

의  $\text{Al}_2\text{O}_3$ 가 연속적으로 표면을 덮고 있었으며, 산화물의 균열이나 박리는 보이지 않았다.

단면관찰결과(Fig. 4), 네 시편 모두 비슷한 두께의 외부산화층만이 형성되었으며, R1 시편의 경우 시편 내부로 불연속적인 Al 산화물이 침투한 것을 알 수 있다. C2 시편의 산화층 두께가 다른 시편에 비해 두껍지 않은 반면 무게증가가 크게 나타나는 것은, 사진에는 잘 나타나지 않았지만 미세한  $\text{HfO}_2$  내부산화물이 산화층 내에 고르게 분포하기 때문인 것으로 보여진다.

1000°C에서의 등온산화실험 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 1000°C에서는 급속응고의 영향으로 일 반주조시편에 비해 산화속도가 약 1/2~1/3 가량 감소한 것을 알 수 있으며, 반면 Hf의 첨가에 의한 영향은 그다지 크지 않은 것으로 나타났다. 100시간후의 산화량은 C1의 경우  $0.26\text{mg}/\text{cm}^2$  정도였고, C2는  $0.32\text{mg}/\text{cm}^2$ , R1은  $0.14\text{mg}/\text{cm}^2$ , 그리고 R2는  $0.11\text{mg}/\text{cm}^2$ 였다.

1000°C에서 100시간동안 산화된 시편의 XRD 분석결과는 peak의 상대적 크기에만 차이가 있을

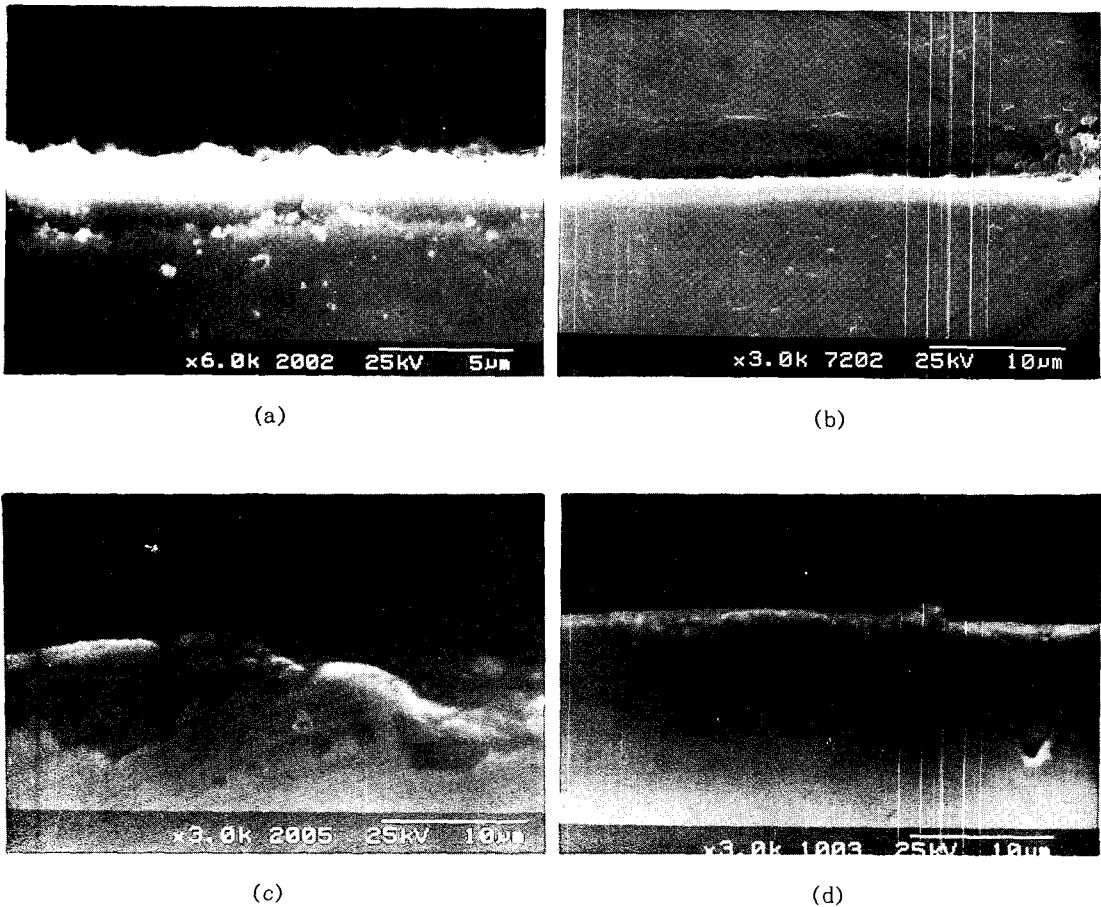


Fig. 4. Transverse sections of (a) C1, (b) C2, (c) R1 and (d) R2 specimens isothermally oxidized at 900 °C for 100 hours in air.

뿐 1100°C의 결과(Fig. 7 참조)와 비슷하였다. 네 종류의 시편 모두에서 전이 알루미늄의 peak는 소멸되고 모재와  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 peak만이 관찰되었다. 또한 표면 및 단면조직 역시 1100°C의 것(Fig. 8과 Fig. 9 참조)과 비슷하였다. XRD 분석결과에서 알 수 있듯이 whisker형의 산화물은 눈에 띄지 않았고, C1과 R1 시편의 경우 용기형 산화물이 표면에 발달하고 내부산화물은 존재하지 않았고, C2 시편은 얇고 평활한 외부스케일 아래쪽에 Hf-rich 내부산화물이 다량 존재한 반면, R2 시편은 입계부위에 HfO<sub>2</sub>가 다량 석출되었고 Hf-rich 내부산화물은 보이지 않았다.

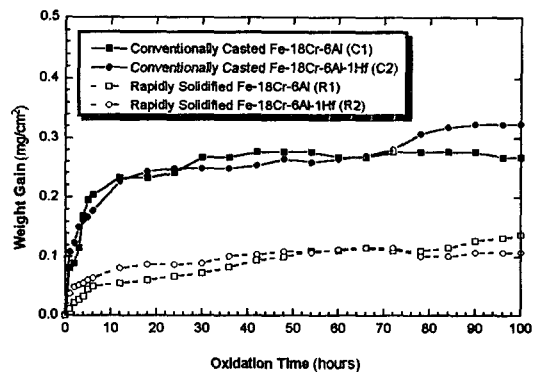


Fig. 5. Isothermal oxidation results of C1, C2, R1 and R2 specimens at 1000°C in air.

Fig. 6은 1100°C에서의 산화실험 결과이다. 산화초기에는 급속응고에 의한 산화속도 감소효과가 나타났으나 40시간 이후 산화속도가 증가하였으며, Hf 비첨가시편에 비해 Hf 첨가시편의 무게증가가 약간 크게 나타났다. 100시간 후의 산화량은 각각 0.29mg/cm<sup>2</sup>(C1), 0.38mg/cm<sup>2</sup>(C2), 0.24mg/cm<sup>2</sup>(R1) 및 0.40mg/cm<sup>2</sup>(R2)였다.

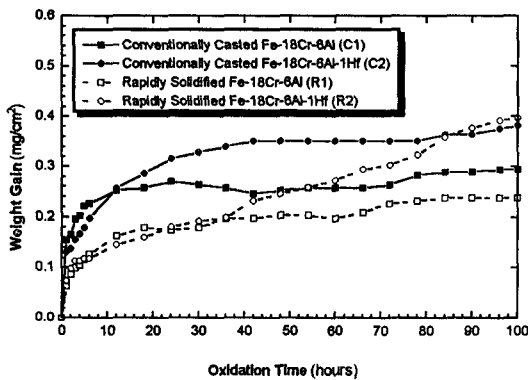


Fig. 6. Isothermal oxidation results of C1, C2, R1 and R2 specimens at 1100°C in air.

1100°C에서 100시간동안 등온산화시킨 시편의 표면을 XRD로 분석한 결과가 Fig. 7이다. 앞에서 설명한 바와 같이 1000°C에서의 결과와 큰 차이는 없었으며, 단지 산화물 peak 강도만이 다소 증가하였고, 전이 알루미늄의 peak는 보이지 않았다.

Fig. 8은 1100°C에서 100시간 등온산화된 시편들의 표면사진이다. 첫번째로 C1 및 R1의 경우(그림 (a)와 (c)) 용기형 Al 산화물이 표면을 덮고 있으며, C1의 산화물 표면에서 균열이 관찰되었으며, R1에서는 용기형 산화물 표면에 수염 모양의 산화물이 나타났다. 이러한 용기형의 산화물은 alumina 형성합금의 대표적인 산화물 형상이며, 산화층 내부에서 새로운 Al 산화물이 성장함으로써 발생하는 것으로 알려져 있다<sup>11, 12)</sup>. (b)의 C2는 평활한 모양의 산화층이 형성되었고 둥그런 모양의 Hf-rich 산화물이 관찰되었다. R2시편((d))은 EDX 분석결과 전반적으로 HfO<sub>2</sub>가 많이 함유된

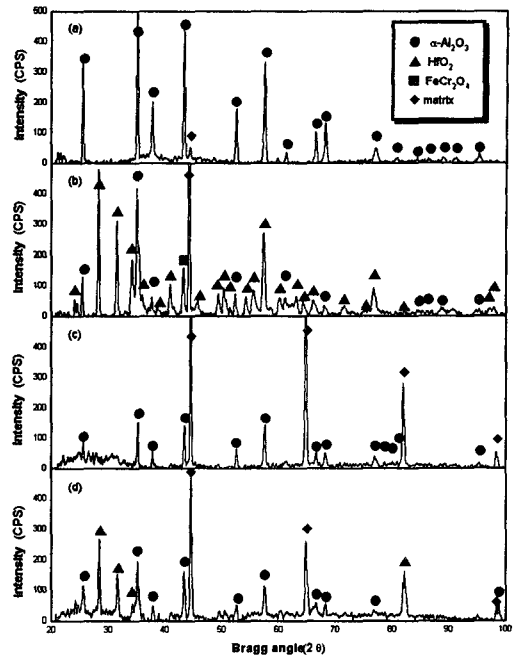


Fig. 7. XRD patterns of (a) C1, (b) C2, (c) R1 and (d) R2 specimens isothermally oxidized at 1100°C for 100 hours in air.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 이루어진 산화층이 형성되었으며, 다른 부분에 비해 입계(grain boundary)부위에 HfO<sub>2</sub>의 양이 더 많은 것으로 나타났다.

각 시편들의 단면사진이 Fig. 9에 나타나 있다. C1의 경우 그림 (a)에서 보는 것처럼 상당히 두꺼운 산화층이 있으며, 산화층의 박리가 생긴 것을 알 수 있다. Hf 첨가합금(C2)의 경우 산화층의 두께는 두껍지 않았으나 내부산화물이 많이 발달된 것을 볼 수 있으며, 이중 길쭉한 산화물(A)은 Hf-rich 산화물이었고, 그 주위의 검은 산화물(B) 및 둥그런 산화물(C)은 Fe와 Cr이 다량 함유된 Al 복합산화물이었다. 이러한 내부산화물은 1000°C에서와 비교할 때 상당히 발달되어 있었으며, 산소의 빠른 확산에 의한 것으로 보인다. (c)와 (d)는 RSP 리본의 1100°C 산화후 단면모습으로, R1의 경우 내부산화물이나 박리는 보이지 않았으며, Hf 첨가시편(R2)의 경우에는 Hf-rich 내부산화물은 눈에 띄지 않은 반면 EDX 결과 외부스케일 내에 Hfd

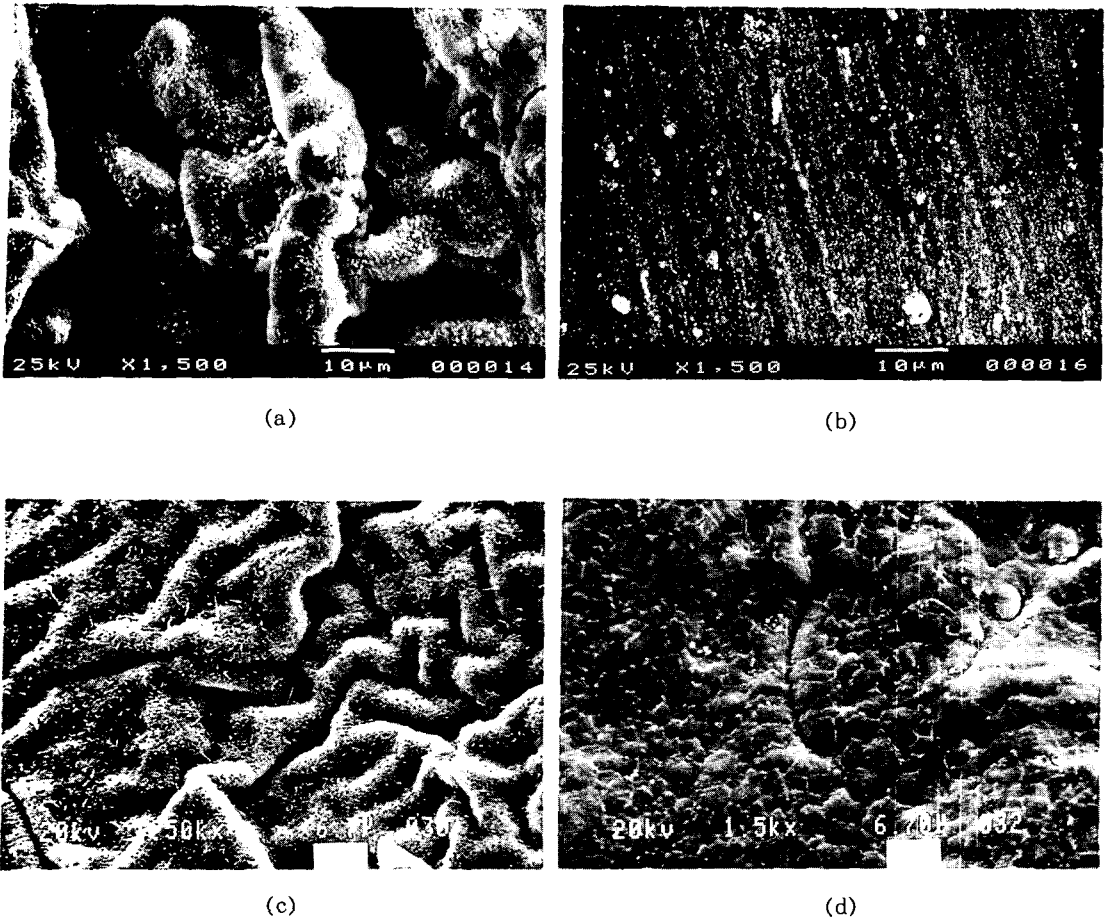


Fig. 8. Surface morphologies of (a) C1, (b) C2, (c) R1 and (d) R2 specimens isothermally oxidized at 1100°C for 100 hours in air.

의 함량이 C2에 비해 월등히 높게 나타났다. 이것은 급속응고에 따른 입도분포의 미세화와 수차례의 재용해에 의한 Hf의 고른 분포로 인해 C2에서처럼 Hf-rich 내부산화물을 형성하는 대신 외부산화층 내에 Hf 산화물이 고르게 분산되어 형성되었기 때문인 것으로 생각된다.

각 시편의 등온산화실험 결과를 종합한 결과가 Table 2이다. 표에 나타난 바와 같이 네가지 시편 중 Arrhenius적 거동을 보이는 것은 R2 뿐이었으며, 나머지 시편에서는 1000°C에서의 값에 비해 900°C의 값이 더 크거나, 세 온도 모두 비슷한 값을 나타내었다.

#### 4. 결 론

본 연구에서 행한 Fe-18Cr-6Al 합금과 Fe-18Cr-6Al-1Hf 합금의 일반주조시편 및 급속응고시편의 고온산화실험에 대한 결론은 다음과 같다.

1) 모든 시편에 있어서 900°C에서는 whisker형의 산화물이 표면을 덮고 있었으며; 그 이상의 온도에서는 whisker형 산화물은 발견되지 않았다. 900°C 산화시편의 XRD 분석결과  $\theta$ - (혹은  $\delta$ -)  $Al_2O_3$ 의 peak가 검출된 것으로 보아 이것은 앞에서와 같은 준안정한 전이 알루미늄이 900°C에서 형성된 것으로 보인다.

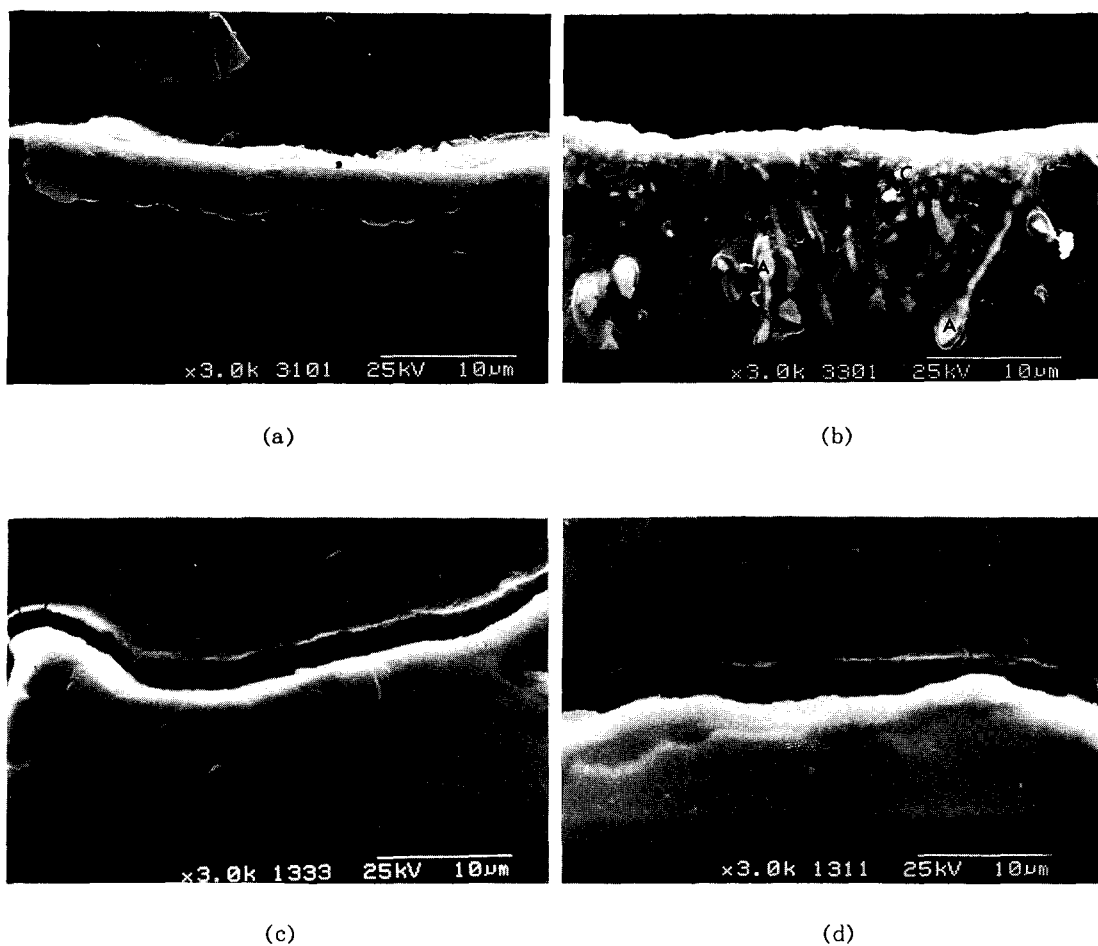


Fig. 9. Transverse sections of (a) C1, (b) C2, (c) R1 and (d) R2 specimens isothermally oxidized at 1100°C for 100 hours in air.

Table 2. Weight gains and parabolic rate constants ( $k_p$ ) calculated after oxidation for 100 hours in air.

Temp. (°C)	C1		C2		R1		R2	
	$(\Delta m/A)$	$k_p \times 10^4$	$(\Delta m/A)$	$k_p \times 10^4$	$(\Delta m/A)$	$k_p \times 10^4$	$(\Delta m/A)$	$k_p \times 10^4$
	(mg/cm <sup>2</sup> )	(mg <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> sec <sup>-1</sup> )	(mg/cm <sup>2</sup> )	(mg <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> sec <sup>-1</sup> )	(mg/cm <sup>2</sup> )	(mg <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> sec <sup>-1</sup> )	(mg/cm <sup>2</sup> )	(mg <sup>2</sup> cm <sup>-4</sup> sec <sup>-1</sup> )
900	0.16	1.7	0.40	16.1	0.12	3.4	0.10	0.06
1000	0.26	3.1	0.32	4.3	0.14	0.55	0.11	1.6
1100	0.29	2.5	0.38	9.3	0.24	3.0	0.40	11.1



2) 1000℃와 1100℃에서의 산화결과 Hf 비첨가시편에서는 표면에 용기형 산화물이 발달하였으나, Hf 첨가시편에서는 그렇지 않았다. 또한 Hf 이 첨가된 급속응고시편의 경우, 산화층 전반에 걸쳐 HfO<sub>2</sub>가 고루 분포하였으며, 특히 입계부위에서 HfO<sub>2</sub>가 다량 함유되어 있음을 확인하였다.

3) 각 시편의 단면조직 관찰결과 Hf 비첨가시편은 두꺼운 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 산화층만이 존재하고 스케일/합금계면에서의 박리가 발견되었으나, Hf 첨가시편의 경우 상대적으로 얇은 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 외부산화층과 함께 스케일/합금계면에서 합금으로 뺀 Hf-rich 썩기형 내부산화물과 Fe, Cr이 다량 함유된 Al 복합산화물이 내부에서 발견되었다. 또한 Hf 첨가시편에서는 산화층의 박리가 일어나지 않았다. 이러한 결과는 Hf 첨가로 인해 내부산화물이 발달하여 스케일과 모재 사이에 접착력이 향상되기 때문인 것으로 생각된다.

4) 모든 온도에서 일반주조시편에 비해 급속응고시편의 산화층이 더 얇았으며, 산화속도 또한 1100℃에서의 Hf 첨가리본(C2)의 경우를 제외하고는 일반주조시편에 비해 상당히 낮은 값을 나타내었다. 이렇게 낮은 산화속도는 급속응고에 의한 입도미세화 및 균질화에 따른 것으로 생각된다.

## 후 기

본 연구는 1994년 교육부 신소재분야 첨단공학연구지원에 의해 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. K. Emmerich, Mater. Sci. Eng., A134(1991) 1016.
2. D. R. Sigler, Oxid. Met., 36(1991) 57.
3. W. Wegener and G. Borchardt, Oxid. Met., 36(1991) 339.
4. V. Börner, K. Emmerich, K. Frölich, H. J. Grabke and H. J. Schumutzler, Mater. Sci. Eng., A134(1991) 1062.
5. A. M. Glezer, I. V. Maleyeva and N. G. Novoselova, Phys. Mat. and Metallography 69(1990) 119.
6. T. Naohara, A. Inoue, T. Minemura, T. Masumoto and K. Kumada, Metall. Trans. 13A(1982) 337.
7. J. M. Davidson, C. M. Austin and M. L. Robinson, Metall. Trans. 14A(1983) 1516.
8. G. H. Meier and Birks, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, (1983) 118.
9. P. T. Moseley, K. R. Hyde, B. A. Bellamy and G. Tappin, Corr. Sci., 24(1984) 547.
10. G. M. Kim, Ph.D. thesis, University of Pittsburgh, 1986.
11. W. J. Quadackers, J. Jedlinski, K. Schmidt, M. Krasovec, G. Borchardt and H. Nickel, Appl. Surf. Sci., 47(1991) 261.
12. J. Jedlinski and G. Borchardt, Oxid. Met., 36(1991) 317.