



저작자표시-비영리-변경금지 2.0 대한민국

이용자는 아래의 조건을 따르는 경우에 한하여 자유롭게

- 이 저작물을 복제, 배포, 전송, 전시, 공연 및 방송할 수 있습니다.

다음과 같은 조건을 따라야 합니다:



저작자표시. 귀하는 원저작자를 표시하여야 합니다.



비영리. 귀하는 이 저작물을 영리 목적으로 이용할 수 없습니다.



변경금지. 귀하는 이 저작물을 개작, 변형 또는 가공할 수 없습니다.

- 귀하는, 이 저작물의 재이용이나 배포의 경우, 이 저작물에 적용된 이용허락조건을 명확하게 나타내어야 합니다.
- 저작권자로부터 별도의 허가를 받으면 이러한 조건들은 적용되지 않습니다.

저작권법에 따른 이용자의 권리는 위의 내용에 의하여 영향을 받지 않습니다.

이것은 [이용허락규약\(Legal Code\)](#)을 이해하기 쉽게 요약한 것입니다.

[Disclaimer](#)

2015년 8월
석사학위논문

니켈기 초내열합금(GTD-111)의
고온 용융염 부식에 미치는
시험 조건의 영향

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 창 기

니켈기 초내열합금(GTD-111)의
고온 용융염 부식에 미치는
시험 조건의 영향

Effects of experimental parameters on the hot corrosion
of Ni-base superalloy GTD-111

2015년 8월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 창 기

니켈기 초내열합금(GTD-111)의
고온 용융염 부식에 미치는
시험 조건의 영향

지도교수 장 희 진

이 논문을 공학 석사학위신청 논문으로 제출함.

2015년 4월

조선대학교 대학원

신재생에너지융합학과

김 창 기

김창기의 석사학위 논문을 인준함

위원장 조선대학교 교수 장우양 (인)

위원 조선대학교 부교수 장희진 (인)

위원 조선대학교 조교수 김정석 (인)

2015년 5월

조선대학교 대학원

목 차

LIST OF TABLES	iv
LIST OF FIGURES	v
ABSTRACT	ix
제 1 장 서 론	1
제 2 장 이론적 배경	2
제 1 절 니켈기 초내열합금	2
1. 니켈기 초내열합금의 조성	3
2. 니켈기 초내열합금의 분류	6
가. Al ₂ O ₃ 형성 합금	6
나. Cr ₂ O ₃ 형성 합금	9
제 2 절 고온 부식	12
1. 고온 용융염 부식의 기구	12
가. Basic Fluxing	12
나. Acidic Fluxing	14
2. 고온 용융염 부식의 시험 방법	16

가. 도가니 시험법	16
나. 전기화학적 분극시험법	17
다. 염수 분무 시험법	19
라. Dean 시험법	20
마. Burner Rig 시험법	23
제 3 장 실험방법	25
제 1 절 니켈기 초합금의 제조	25
제 2 절 부식 후 시편 분석	27
제 4 장 시험 결과 및 고찰	28
제 1 절 염 도포방법이 고온 용융염 부식에 미치는 영향 ·	28
1. 부식 속도	25
2. 상 분석	32
3. 단면 분석	33

제 2 절 세척 주기가 고온 용융염 부식에 미치는 영향	42
1. 부식 속도	42
2. 상 분석	47
3. 단면 분석	48
제 3 절 고온 유지 시간이 고온 용융염 부식에 미치는 영향	52
1. 부식 속도	52
2. 상 분석	55
3. 단면 분석	56
제 5 장 결 론	60
참 고 문 헌	61

LIST OF TABLES

Table 1. Alloying elements used in Ni-base superalloys	4
Table 2. Coating methods of 75 wt.% Na ₂ SO ₄ -25 wt.% NaCl molten salt	26

LIST OF FIGURES

Fig. 1. Synergistic effect of Cr on the production of Al ₂ O ₃ scales; gettering during transient oxidation of Ni-15Cr-6Al at 1000 °C	8
Fig. 2. Weight change during cyclic oxidation at 1100 °C in air of a NiCoCrAl alloy with and without additions of Y or Hf	9
Fig. 3. Vapor species diagram of Cr-O system at 1250 K	11
Fig. 4. Schematic of various crucible tests	17
Fig. 5. Schematic of modified Dean test apparatus	21
Fig. 6. A late version of modified Dean test	22
Fig. 7. (a) Schematic of a combustor used in burner rig test, (b) burner rig testing showing specimens and configuration	24
Fig. 8. Mass gain during hot corrosion test for (a) SI4cy15hS, (b) SID4cy15hS, (c) SDDcy15hS	29
Fig. 9. Pictures of Ni alloys after hot corrosion tests	30
Fig. 10. Spalled scale of SID4cy15hS-(2,3) after 32 cycles of hot corrosion test	30
Fig. 11. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 40 cycles of hot corrosion test of (SI, SID, SDD)4cy15hS	31
Fig. 12. X-ray diffraction patterns for GTD-111 after cyclic hot corrosion	32

Fig. 13. SEM images and EDS results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C ; (a) SI4cy15hS-2, (b) SID4cy15hS-2 and (c) SDD4cy15hS-3 36

Fig. 14. EPMA mapping results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C ; (a) SI4cy15hS-2, (b) SID4cy15hS-2 and (c) SDD4cy15hS-3 38

Fig. 15. Mass gain during hot corrosion test for (a) (SI, SID, SDD)1cy15h, (b) (SI, SID, SDD)4cy15 and (c) (SI, SID, SDD)4cy15NS 43

Fig. 16. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 20 cycles of hot corrosion test 44

Fig. 17. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 20 cycles of hot corrosion test of SI(1, 4, none)cyhS 45

Fig. 18. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 20 cycles of hot corrosion test of SID(1, 4, none)cyhS 46

Fig. 19. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 20 cycles of hot corrosion test of SDD(1, 4, none)cyhS 47

Fig. 20. X-ray diffraction patterns for after hot corrosion ultrasonic after cyclic hot corrosion 48

Fig. 21. EPMA mapping results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C ; (a) SI4cy15h(S, NS), (b) SID4cy15h(S, NS), (c) SDD4cy15h(S, NS) 50

Fig. 22. Mass gain during hot corrosion test for SDD4cy(2, 5, 15)hS 52

Fig. 23. (a)Weight change per cycle and (b) Weight change per hour after 40 cycles of hot corrosion test of SDD4cy(2, 5, 15)hS 53

Fig. 24. X-ray diffraction patterns for GTD-111 alloys after cyclic hot corrosion at 700 °C 54

Fig. 25. EPMA mapping results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C ; (a) 2 h, (b) 5 h and (c) 15 h 56

Abstract

Effects of experimental parameters on the hot corrosion of Ni-base superalloy GTD-111

By Chang Ki Kim

Advisor: Prof. HeeJin Jang, Ph. D.

Dept. of Energy Convergence

Graduate School of Chosun University

Hot corrosion resistance of Ni-based superalloy GTD-111 was investigated as a function of experimental parameters including salt deposition method, cycle duration, and cleaning process in tests. Saturated solution of 75 wt.% Na₂SO₄ + 25 wt.% NaCl was deposited on the alloys. The samples were repetitively heated up to 700 °C for 2 ~ 15 h and cooled down. Weight change by hot corrosion was measured after cleaning in a boiling water and a ultrasonic agitator. The corrosion rate was evaluated from the weight loss of the samples and the structure and composition of corrosion products were analyzed by XRD and EPMA.

The corrosion rate of GTD-111 was increased with or increase of the amount of deposited salt, heating duration, or frequency of cleaning.

제 1 장 서 론

현대 산업의 급속한 발달로 화학 공업 장치를 비롯한 항공기의 제트 엔진의 주요부품인 터빈디스크와 터빈블레이드, 원자력 산업 부품 등 고온에서 사용 가능한 재료의 수요가 날로 증가하고 있다. 니켈기 초내열합금은 내산화성, 내마모성 및 고온강도가 우수하여 발전 및 항공용 가스터빈의 블레이드와 노즐, 연소기 등의 고온 부품 미래형 원전인 초고온 가스로의 열 교환기 및 주배관 고온 부식성 극한 환경 화학 플랜트의 반응로 소재 등 다양한 에너지플랜트 산업의 핵심소재로서 쓰인다.

항공기나 산업용 가스터빈 엔진에서는 고온 용융염부식이 많이 발견되고 있다. 고온용융염부식(hot corrosion)이란 원래는 견고한 산화 피막을 형성하여 내식성이나 타내는 내열합금이 용융염에 접하게 되면 침식이 가속되는 현상을 말한다. 대기중에 존재하는 aerosol 상태의 NaCl이 터빈 내부로 흡입되어 연료 중에 함유되어 있는 S 성분과 고온에서 반응하여 Na_2SO_4 가 생성된다. 부착된 Na_2SO_4 의 막에 의해서 부식이 발생하여 보호피막을 파괴하고 수명을 단축시킨다.

내구성이 높은 고온용 재료의 개발 및 실용화를 위해서는 재료 제조기술 외에도 고온 부식저항성을 적절하고 정확하게 평가할 수 있는 방법의 확보가 필수적이다. 그간 이러한 문제의 해결을 위해서 많은 연구가 수행되었고 아울러 많은 새로운 방법이 제안되어 왔으나 아직 전세계적으로 이러한 내구특성을 실험실수준에서 측정 평가하여 실제 사용조건에서의 재료의 내구수명을 평가 또는 예측할 수 있는 재현성이 높고 정확한 평가방법은 개발되지 못한 상태이다.

본 연구에서는 니켈기 초내열합금인 GTD-111의 고온 부식저항성에 미치는 염도포방법, 세척 주기 및 시험 시간의 영향을 조사하였다. 부식 속도는 질량 측정법으로 평가하였고, XRD, SEM/EDS 및 EPMA등을 활용하여 합금에 생성된 산화물의 상과 산화스케일 단면의 구조를 분석하였다.

제 2 장 이론적 배경

제 1 절 니켈기 초내열합금¹⁻²⁾

1. 니켈기 초내열합금의 조성

대부분의 니켈기 초내열합금은 12~13 가지의 합금원소가 사용되고 있으며, 각각의 원소가 엄격한 관리 기준에 의하여 설계되고 제조작된다. Ni계 합금의 기본 설계원리는 Table 1에 보인 바와 같이 크게 5 가지로 분류하여 설명할 수 있으며, 이는 고온 크립강도를 포함하고 고온 강도 확보를 위하여 고용강화용 합금원소 γ' -형성 합금원소, 입계 석출형 합금원소, 탄화물 형성 합금원소 및 고온 내식성 확보를 위한 산화 피막 형성 합금원소들이 사용된다.

고용강화용 합금 원소로는 주로 Co, Cr이 사용되며 경우에 따라 Mo 혹은 W이 사용된다. 이러한 합금 원소들은 Ni 기지금속에 용해되어 기본적으로 FCC 구조를 가지는 γ 기지상을 형성한다. γ 상은 탄성계수가 높고 확산속도가 낮아서 고온 크립 저항성이 우수하다. 고용강화용 합금원소들은 원자의 크기가 Ni과 1~13%가량 차이가 나기 때문에 이 원소들로 인해 격자가 팽창하여 합금이 강화되며, 또한 적층 결함에너지의 저하로 교차슬립이 일어나기 어렵기 때문에 고온에서도 강도가 유지된다. 특히 Mo와 W은 확산속도가 낮기 때문에 이 원소들을 첨가하면 고온 크립 저항성이 높아진다.

γ' -상은 일반적으로 A_2B 형태의 FCC구조를 가지는 석출물을 말하고, A에 해당하는 금속은 Ni, Co, Cr 등이고 B에 해당하는 금속은 Al, Ti, Ta, Nb 등이다. Ni계합금에서 석출되는 γ' -상은 $(Ni,Co)_3(Al,Ti)$ 형태의 화합물로 대표되나 실제로는 합금조성에 따라 매우 복잡한 화합물로 구성되기도 한다. γ' 상은 기지의 γ 상과 같은 FCC 구조를 가지고 격자상수의 차가 0.1% 정도 밖에 나지 않기 때문에 균질 핵생성(homogeneous nucleation)이 가능하다. γ 상은 전위의 이동을 방해하고 고온강도를 향상시키는 역할을 하는데 온도가 올라갈수록 고온 강도를 높게 하는 특성을 지닌다. 특히 γ 상은 연성을 가지기 때문에 피로균열 등의 생성원인을 제공하

지 않는 장점이 있다. γ 상의 형상 제어가 매우 중요한데 구상형을 가질 때 0.2% 정도, 입방형일 때 0.5~1.0%의 격자상수 차이를 가진다.

Ni계 합금에 형성되는 탄화물은 MC, $M_{23}C_6$, M_6C 형태를 가지며, 주로 입계를 따라 편석된다. 탄화물 형성 합금원소는 Cr, Mo, W, Ti, Ta, Nb 등이 사용된다. 입계에 편석된 탄화물은 고온에서 입자들의 미끄러짐(grain boundary sliding)을 방지하여 고온 파단강도(rupture strength)를 높이는 역할을 한다.

Ni계 합금에 B, Zr, Hf 등이 첨가되면 고온 크립 및 파단 강도가 증가하고 연성도 높아진다. 이들 합금은 주로 입계에 편석되어 고온에서 입계 균열을 방지하는 역할을 한다. B은 M_3B_2 형태의 화합물을 형성하며, Zr은 S와 반응하여 $Zr_4C_2S_2$ 형태의 화합물을 형성하여 유해한 S의 함량을 감소시키는 역할을 한다.

고온 내식성을 향상할 목적으로 사용되는 합금원소는 Cr, Al이다. γ 기지상에 고용되어 있는 Cr은 특히 고온에서 표면에 Cr_2O_3 보호 피막을 형성한다. 이 Cr_2O_3 가 농축된 피막은 금속이온 공공(vacancy)의 형성이 적기 때문에 금속 이온들의 외부 확산과 고온 부식을 유발하는 산소 및 황을 비롯한 원소들의 내부 확산을 제한하므로 보호 피막의 역할을 한다. Al은 고온에서 치밀한 Al_2O_3 피막을 표면에 형성하여 내산화성을 향상시키는 역할을 한다. 그러나 Al의 함량이 많아지면 연성이 저하되어 일반적으로 6% 이하로 제한되고 있다.

Table 1. Alloying elements used in Ni-base superalloys¹⁾

Elements	Ni	Cr	Fe	Cr	Mo,W	Cb,Ta,Ti	Al	C,B,Zr,Hf
Matrix class	x	x	x	x	x			
γ' class						x	x	
Grain boundary class								x
Carbide subclass				x	x	x		
Oxide scale class				x			x	

2. 니켈기 초내열합금의 분류

Ni계 및 Co계 합금은 크게 Al_2O_3 산화물 형성 합금과 Cr_2O_3 산화물 형성 합금으로 분류할 수 있다. Al_2O_3 와 Cr_2O_3 형성 합금의 산화 반응 및 내식성 증가를 위하여 첨가되는 미량 원소의 영향은 다음과 같다.

가. Al_2O_3 형성 합금

Ni계 합금에 일반적으로 Al은 1.5 ~ 6.0%, Cr은 6 ~ 30%까지 첨가된다. Ni-Al 2원계 합금에서 안정한 Al_2O_3 가 형성되기 위해서는 Al의 함량이 17% 이상이 되어야 하며 이렇게 되면 높은 함량의 Al에 의하여 취성이 높기 때문에 거의 사용이 불가능하다. 그러나 Ni-Al 합금에 Cr을 10% 정도 첨가하면 Al을 5 % 정도만 첨가하여도 안정한 Al_2O_3 가 형성된다. 이렇게 하면 적절한 내식성과 함께 연성을 확보할 수 있다. Ni-Al-Cr 3원계 합금에서 안정한 Al_2O_3 보호피막 형성을 도와주는 Cr의 역할을 'gettering effect' 라고 한다. Gettering 효과는 $1/3\Delta G^\circ(Al_2O_3) < 1/3\Delta G^\circ(Cr_2O_3) < \Delta G^\circ(NiO)$ 와 같이 각 산화물이 열역학적 안정성에 차이를 가질 때, 두 번째의 안정성을 가지는 Cr이 첨가되면 안정성이 가장 높은 Al이 매우 적은 함량을 가지고도 선택적인 산화를 하여 연속적인 보호피막을 형성하여 내식성을 증가시키는 것을 말한다. 이와 같은 원리를 이용하여 설계된 합금으로 Fe-Cr-Al (Kanthal: heating alloy) 와 Cu-Zn-Al 합금 등이 있다.

Fig. 1은 Ni-15Cr-6Al 합금에서 gettering 효과에 의하여 안정한 Al_2O_3 보호피막이 형성되는 과정을 설명해준다. 초기에 형성된 NiO와 $Ni(Cr,Al)_2O_4$ spinel에 의하여 산소의 내부확산이 차단되어 바로 아래 층에서는 산소의 활동도가 낮아진다. 그러나 Cr_2O_3 는 산소의 활동도가 낮아도 형성되며, Cr_2O_3 의 바로 아래 층에서는 산소의 활동도가 더 낮아도 형성되는 Al_2O_3 가 형성된다. Al_2O_3 의 형성은 산소의 내부확산을 효과적으로 차단하여 더 이상의 내부산화물을 방지하여 약 1 시간 후에는 최종적으로 Al_2O_3 피막만이 안정하게 성장한다.

Al_2O_3 피막은 등온산화 시에는 매우 안정적으로 보호피막의 역할을 할 수 있으나, 반복산화 시 열응력하에서는 기지금속으로부터 분리되어 쉽게 떨어져 나가는 경향이 있다. 가스터빈엔진처럼 고온과 저온부를 반복하는 산화 시에는 산화물과 기지

금속간의 열팽창계수의 차이에 의하여 산화물에 균열이 유발되어 파괴에 이르게 된다. 이러한 약점을 보완해 주기 위하여 OAE(Oxygen Active Element)를 미량 첨가한다. Ni계 및 Co계 합금에 주로 사용되는 OAE로는 Y, Hf, Sc, Zr, Ce, La 등이 있다. 이러한 OAE의 역할은 Al_2O_3 의 입계에 산화물의 형태로 석출되어 입계를 통한 확산을 제어하는 것이다. Al_2O_3 산화피막에 있어서 산소의 확산은 주로 입계를 통하여 일어나며, 입도가 약 1 μm 되는 Al_2O_3 의 입계확산 속도는 격자확산(Lattice diffusion) 속도보다 약 10,000 배 이상이 된다. 그러므로 OAE의 입계석출은 O 및 S 등의 확산속도를 현격히 저하시킨다. 또한 OAE는 Al_2O_3 입자의 성장을 억제하여 미세한 입도를 유지하게 함으로써 열응력하에서도 탄성 계수를 가능하게 하여 기지금속과의 접착력을 신장하여 산화피막이 파손되지 않고 유효수명을 증가시킨다. Fig. 2는 반복산화 조건에서 Y과 Hf의 첨가가 NiCoCrAl 합금의 내식성에 미치는 영향을 잘 보여주며, 이 경우 Y이 Hf에 비하여 상대적으로 좋은 영향을 주고 있음을 알 수 있다.

반복산화 조건에서 더욱 좋은 내식성 확보를 위해서는 고온 코팅을 하여 사용하는데, 코팅재료에는 훨씬 더 많은 양의 Cr과 Al을 사용할 수 있다. Cr과 Al의 함량이 각각 10 % 이상이 되면 반복산화 시에도 안정한 Al_2O_3 보호피막을 얻을 수 있으며, 오버레이(overlay) 코팅재료로 많이 사용되고 있는 NiCrAl 코팅재료의 합금 설계는 이러한 원리에 기초를 둔다. 코팅재료에도 코팅층의 내식성과 접착성을 높이기 위하여 앞에서 설명한 OAE를 첨가하여 사용하며, MCrAlY 형태의 상용화된 코팅재료가 주로 사용된다.

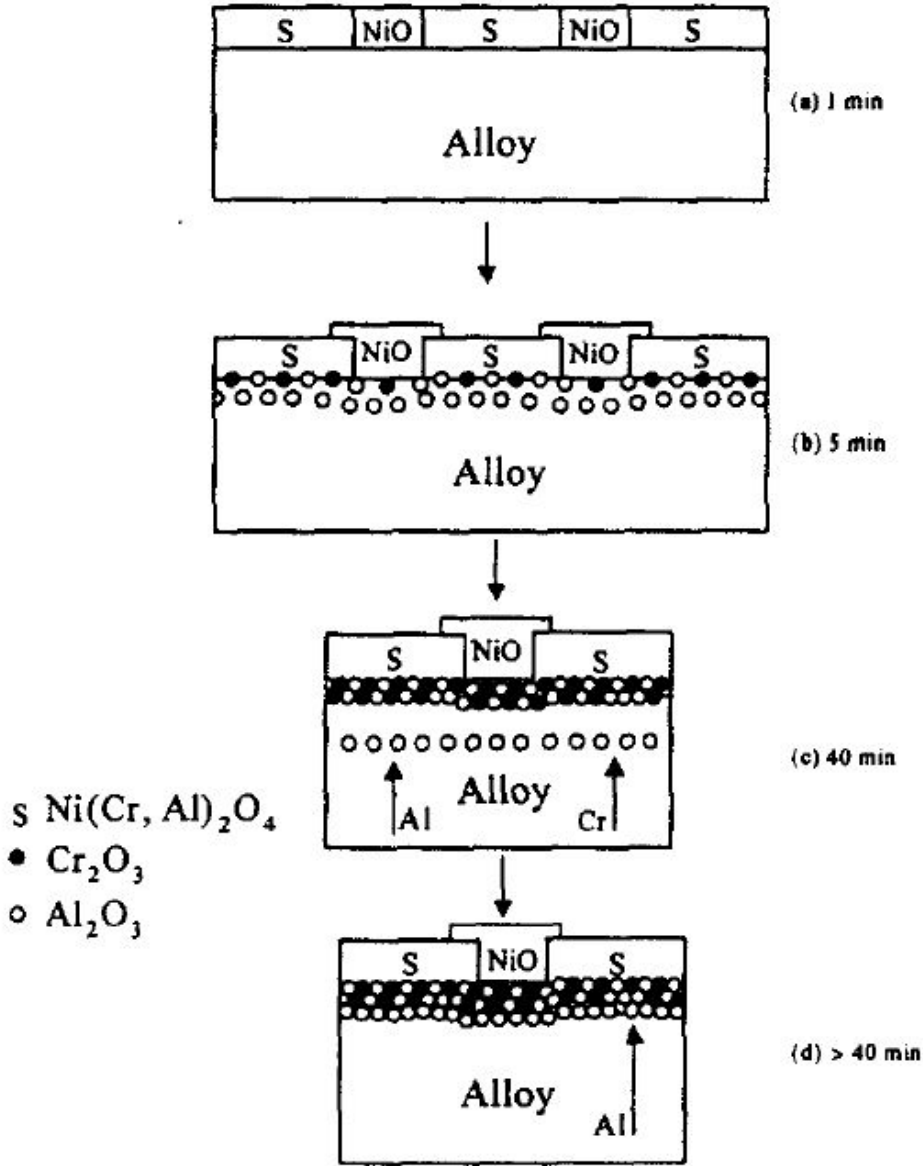


Fig. 1. Synergistic effect of Cr on the production of Al_2O_3 scales; gettinger during transient oxidation of Ni-15Cr-6Al at 1000 °C

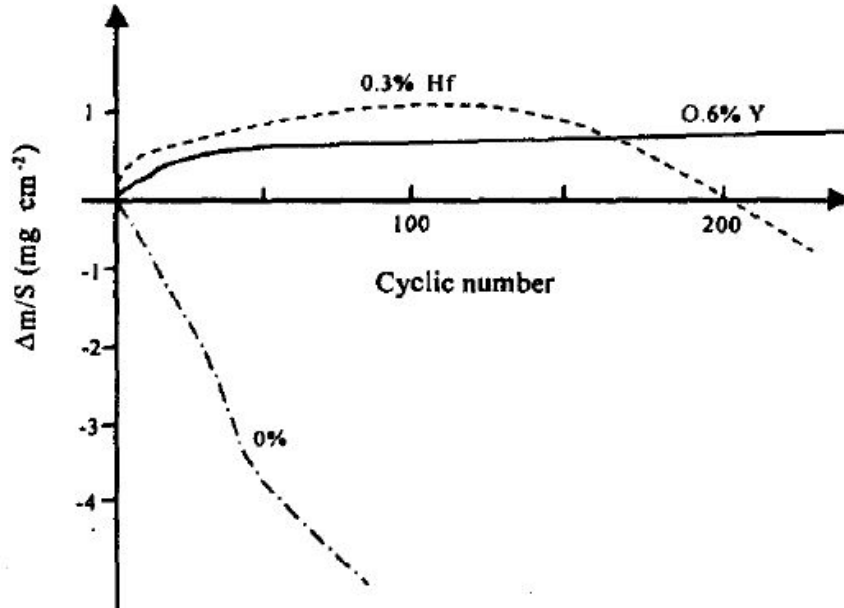


Fig. 2. Weight change during cyclic oxidation at 1100 °C in air of a NiCoCrAl alloy with and without additions of Y or Hf.

나. Cr_2O_3 형성 합금

상당히 많은 Ni계 합금과 대부분의 Co계 합금이 내산화성 확보를 위하여 Cr_2O_3 보호피막 형성에 의존한다. Ni계 합금에서 Al을 전혀 포함하지 않거나 소량 포함하는 경우 Cr을 20 ~ 30%까지 포함하며, Co계 합금에서는 Al를 주로 사용하지 않기 때문에 Cr를 20 ~ 30% 포함한다. Ni-Cr 2원계 합금인 경우 Cr을 30 % 혹은 그 이상 함유할 때는 연속적인 Cr_2O_3 보호피막을 안정적으로 형성하지만, Cr을 10 ~ 20 % 정도 함유할 때는 기지금속의 입계 위로 외부 Cr_2O_3 피막이 형성되고 NiO 피막은 기지금속의 입자위로 형성됨과 함께 내부산화로 Cr_2O_3 가 형성된다. Co-Cr 합금인 경우도 비슷한 산화거동을 한다. Cr_2O_3 는 산소의 분압에 따라 결정에 나타나는

격자결함이 달라지는데 산소분압이 높을 경우는 Cr의 공공(vacancy)이 형성되며, 산소분압이 낮을 경우는 Cr의 격자간 원자가 형성된다. Cr₂O₃의 핵생성 및 성장은 산소의 가스/산화막 계면내로의 내부확산과 Cr의 산화막/기지금속 바깥으로의 외부 확산에 의하여 외부와 가까운 산화피막 내에서 형성된다고 보고되고 있다. 그러므로 Cr₂O₃의 성장 시 일반적으로 산화피막이 성장응력에 의하여 구부러지고 (convolution) 결과적으로는 기지금속과 박리되어 파손되는 경향이 있다.

이러한 Cr₂O₃의 구조적 결함을 보완하고 안정적인 보호피막을 연속적으로 형성할 수 있도록 대부분의 Cr₂O₃ 형성 합금들에 OAE를 미량 첨가하거나, 혹은 OAE 산화물 분산(oxide dispersion)을 한다. OAE는 산소와 우선적으로 결합하여 산화물을 형성하기 때문에 Cr₂O₃의 불균질 핵생성을 유도하여 작은 입도를 가진 입자들의 핵생성을 촉진하여 Cr의 함량이 낮아도 연속적인 보호피막을 형성할 수 있게 한다. OAE 산화물들은 Cr₂O₃의 입계를 따라 분포되기 때문에 고속확산 경로인 입계를 따라 Cr의 외부확산을 억제하여 Cr₂O₃의 성장속도를 저하시킴과 동시에 산소의 내부확산을 통한 성장을 유도함으로 인하여 산화막과 기지금속과의 접착력을 강화하여 박리를 막아준다. 이러한 목적을 위하여 많이 사용되는 OAE 들은 Y, Hf, Re, La, Ce, V, Y₂O₃, ThO₂ 등이 있다.

Cr₂O₃ 형성 합금이 고온에서 높은 산소분압하에 사용될 때는 Cr₂O₃가 산소와 반응하여 휘발성이 높은 Cr₂O₃를 형성하기 때문에 산화막의 갑작스러운 파괴가 일어날 확률이 높다. Fig. 3는 Cr-O의 기체 상 평행도를 보여 주는데, Cr₂O₃의 분압이 산소의 분압이 증가함에 따라 급격히 증가함을 알 수 있다. 일반적으로 산화물의 분압이 10⁻⁹ atm 이상이 되면 사용할 수 없다. 이러한 현상은 Cr의 경우 대개 1000 ℃이상에서 사용할 때 일어나기 쉬우므로 사용온도 설정에 각별한 주의 를 요한다.

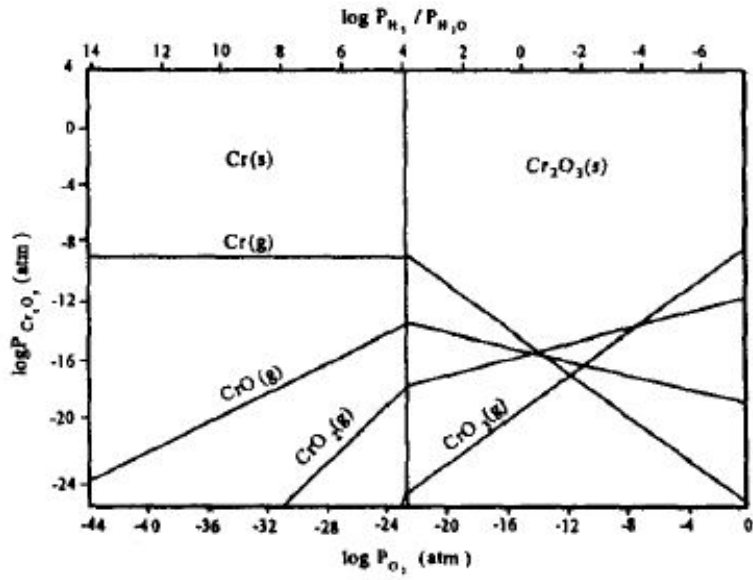


Fig. 3. Vapor species diagram of Cr-O system at 1250 K.

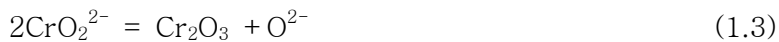
제 2 절 고온 부식³⁾

1. 고온 용융염 부식의 기구

일반적으로 Na_2SO_4 용융염에 의한 고온 부식기구로 salt fluxing 모델이 주목받아 왔다. 본 연구에 이용한 합금의 고온부식과정은 형성된 산화피막이 용융염중으로 용해되어 일어나는 salt fluxing 모델로 표현할 수 있다. Cr_2O_3 , Al_2O_3 , TiO_2 의 복합 산화물층이 우선 생성되고, 이로 인해 용융염으로부터 산소가 감소하여 산소활동도가 저하된다. 따라서, sulphate 이온이 분해되어, $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2 + (1/2)\text{O}_2 + \text{O}^{2-}$ 로 된다. 저산소활동도인 경우에는 S의 활동량이 증가하고, 산화물층의 균열이나 미소결함부위를 통해 산화물/합금계면으로 이동하여 니켈황화물을 형성한다. 산화물과 황화물의 형성으로부터 생기는 염의 낮은 황과 산소활동도는 용융염중의 산화물 이온 또는 Na_2O 활동량을 증가시킨다. 이렇게 Cr_2O_3 와 Al_2O_3 의 염기성 퍼텐셜에 대한 조건은 다음 식으로 보여진다.



이 반응에 의해 혼합 이온을 형성하고 용융염중에 용해된다. 이들 이온은 염의 층을 통해, 염/분위기 계면에 가까운 고산소퍼텐셜의 장소로 이동한다. 여기서, Cr_2O_3 와 Al_2O_3 로 석출하고, 다음식에 따라 산화물 이온을 방출한다.



이 위치에서 산소퍼텐셜이 높은 식 $\text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{SO}_2 + (1/2)\text{O}_2 + \text{O}^{2-}$ 을 역방향으로, 즉 산화물 이온 또는 Na_2O 활동량이 아주 낮아 혼합 음이온의 존재를 유지하지 못하고 위 식과 같이 분해된다. 따라서, 보호성 산화물층은 비보호성화되며, 다공성의 산화물층을 형성한다. 니켈기 초내열합금의 경우에도 부식 초기에는 Cr과 Al의 산화물층이 형성되고, 부식을 방지한다. 그 후 시간이 경과함에

따라 국부적인 S의 농화가 일어나면, 다공성의 산화물층을 형성한다. 즉, 계속적인 부식에 의해 산화물층을 통해 염이 국부적으로 침투하게 되고, 산화물층은 보호성을 잃게 된다. 본 연구에 사용한 상용합금의 경우, 화학조성은 복잡하나 부식거동은 유사하며, salt fluxing 반응에 의해 가속적인 부식이 일어나는 것으로 보인다.

Na₂SO₄ 용융염의 고온 부식은 다음의 두 가지로 크게 나눌 수 있다.

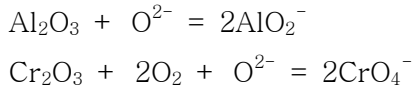
- (1) 저온 황화(Low temperature Sulfidation) : 500 ~700 °C에서 연소가스에 SO₃가 많을 때 발생하며 type II hot corrosion이라고 함
- (2) 고온 황화(High temperature Sulfidation) : 750 ~900 °C에서 일어나며 주로 용융황산염(Molten Sulfate)에 의해 부식이 발생하고, type I hot corrosion이라고 함

type I 및 type II의 부식기구는 크게 basic fluxing과 acidic fluxing의 두 가지로 설명되고 있으며 각각의 내용은 아래와 같다.

가. Basic Fluxing

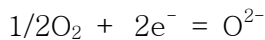
Pettit 등^[19]이 제안한 부식기구로서 부식은 먼저 합금 용융염 경계면에서 용융염에 의해 합금이 산화됨으로써 부식이 시작하며, 이에 의해 용융염 내에 산소 농도 기울기가 생긴다. 즉, 산소농도는 합금 용융염 경계면에서 낮으며 용융염속으로 들어갈수록 높아진다. 따라서 경계면에서의 S의 활동도는 상대적으로 높아지고 결과적으로 금속 황화물(metal sulfide)이 생성되며, 이에 따라 용융염내의 산화물 이온(oxide ion)의 농도가 증가하게 되어 보호막의 역할을 하는 산화물 즉 Al₂O₃ 및 Cr₂O₃ 등이 Na₂SO₄에 용해된다.

즉, 이 과정들에서는 SO₄²⁻ 이온들이 합금표면으로 확산되어 산소 활동도가 낮은 영역이 생기게 되며, 이들 이온들이 합금을 황화(Sulfidization)시키고 산화물 이온(oxide ion)들의 농도를 높이게 되므로 다음의 반응식에 의해서 Al₂O₃ 및 Cr₂O₃는 각각 aluminate와 chromate 이온을 생성한다.



이렇게 생성된 aluminate와 chromate 이온들은 다시 합금 용융염 경계면에서 확산되어 나오며, 산소의 분압이 높은 영역에 도달하게 되면 각각 Al_2O_3 및 Cr_2O_3 로 다시 석출된다. 이러한 부식반응은 sulfate이온이 남아있는 한 계속되나, sulfate의 공급원이 고갈되면 줄어들며 결과적으로 부식면에 산소의 농도가 높아진다.

위와 같은 용융염으로부터 S이 제거되어 oxide ion의 농도가 높아져서 basic fluxing이 일어난다는 이론과는 대조적으로 Rapp 등은^[4] 합금내에 포함된 원소들의 산화 반응에 수반되는 환원 반응의 결과 용융염 중의 염기도(basicity)가 증가되고 oxide ion(아래 식 참조)이 생성되어 basic fluxing이 일어난다는 이론을 제안한 바 있다



이 경우 부식과정에서 산화물의 용해 및 재석출이 일어나게 되며 용해 및 재석출이 일어나기 위해서는 용융염내에서의 산소의 용해도가 음의 기울기를 가져야 한다. 산화물의 용해도는 용융염의 염기도가 염기성에서 벗어날수록 감소하며 Al_2O_3 및 Cr_2O_3 등의 재석출은 용융염 가스의 경계면에서 일어난다.

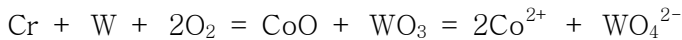
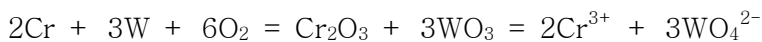
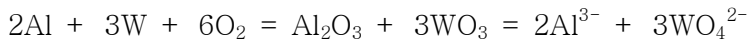
또한 basic fluxing은 무한정 지속되지 않는데 이것은 부식에 의해서 생긴 비보호성 피막의 두께가 증가함에 따라 용융염이 합금의 표면에 남아있는 것이 아니라 비보호성 피막 내에 흡수되어 있기 때문이며 부식의 속도는 점차 줄어들게 된다.

나. Acidic Fluxing

Acidic fluxing은 부식 반응이 자발적으로 지속된다는 점과 합금에 소량의 용융염이 부착되어도 광범위한 부식을 일으킨다는 점에서 Basic fluxing과 구별되며, 용융염의 산성화(acidification)는 다음과 같은 2 가지 과정에 의해 이루어진다.

(1) Alloy induced acidic fluxing

이 형태의 산화물 용해는 Mo, W, V 등의 특정한 원소를 포함하고 있는 합금에 서나타나며, 그 과정은 먼저 Mo, W의 산화물이 용융염에 용해되어 각각 molybdate와 tungstate를 생성시키면서 시작되며, 이 과정에서 SO_3 가 Na_2SO_4 로부터 이동된다. Na_2SO_4 에는 점차적으로 이들 산화물의 농도가 높아지게 되며 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 는 아래의 식과 같이 산화물이 풍부한 용융염에 용해된다.



이들 이온은 이후 용융염 내를 확산하여 용융염의 표면으로 이동되며, 위의 반응들의 역반응이 일어난다. 이것은 용융염가스의 경계면에서 산화물들이 가상으로 제거되므로, 이로 인해 이 부근의 산화물의 활동도가 낮기 때문이다. 산화물은 합금 용융염 경계면에서 용해되고 그 반대편에 해당되는 용융염 가스 경계면에서 재석출된다.

이 부식 기구에서 중요한 점은 Na_2SO_4 용융염내에 MoO_2 와 WO_3 가 존재하므로 인해 합금인접부에 핵상이 생긴다는 것과 보호피막은 Al_2O_3 와 Cr_2O_3 등이 용해 재석출의 과정을 거쳐 보호피막으로서의 역할을 하지 못하게 된다는 사실이다.

(2) Gas induced acid fluxing

CoCrAlY의 Na_2SO_4 에 의한 부식에 있어서 SO_3 가 가스분위기에 포함되어 있을 경우 비교적 저온에 해당하는 700 °C에서도 광범위한 부식이 일어나며, 가스분위기에서 SO_3 를 제거하면 부식속도는 급격히 감소한다고 알려져 있다. 또한 이 형태

의 부식은 Na_2SO_4 와 SO_3 가 모두 존재하는 경우에만 일어나며 SO_3/O_2 에 가스만으로는 부식이 경미한 것으로 보고되고 있는데, 그 부식과정은 다음과 같은 특징을 갖고있다.

- (a) Na_2SO_4 가 부식 생성물 중에 분포되어있다.
- (b) Co는 부식 생성물을 통하여 가스와의 경계면으로 이동하며, 여기서 Co의 oxide 및 sulfide가 생성된다.
- (c) Cr은 부식면 인접부위에서 Cr_2O_3 로 산화되며, Cr의 확산량은 아주 적다.
- (d) Al은 합금으로부터 우선적으로 제거되며 부식면의 인접부위에서 S 또는 O와 반응하고 부식생성물을 통하여 산화물로 존재 한다.

이 형태의 부식의 기구로 제안된 이론은 다음과 같다. Na_2SO_4 의 용융점보다 낮은온도 영역인 저온에서는 salt deposit이 CoSO_4 의 용해에 따라 용융된 상태에 있게된다. 이러한 용융층의 하부에서는 합금이 deposit 내에 있는 원소들과 반응하여, 주로 용융염 내에 있는 산화물이 제거된다. 또한 용융염내에서는 SO_3 가 O_2 에 비해 더 이동하기 쉬우므로 이들 2 가지 가스의 농도구배가 생기게 된다. Al은 Cr 과 함께 합금에서 우선적으로 제거되며 Co는 용융염 내에 용해된 후 바깥쪽으로 확산되고 CoO 가 석출된다. 이 부식기구는 또한 Ni기 합금에도 적용된다. 이 경우 Ni은 SO_2 와 반응하여 NiSO_4 를 생성하고 $\text{NiSO}_4/\text{Na}_2\text{SO}_4$, deposit은 이들의 고온합금을 심하게 부식시키는 것으로 알려지고있다.

2. 고온 용융염 부식의 시험 방법³⁻⁵⁾

고온재료의 내식성 평가기술은 실제사용 환경이 복잡하고 작동조건이 다양하여 실제 환경 및 조건에 근접하며, 또한 재현성도 높은 평가방법이 개발되지 못한 상태이다. 재료의 용융염 내식성을 평가하는 가장 간단한 방법은 적절한 조성의 황산염용액에 시편을 침지시켜 시험하는 방법이다. 이 방법은 보통 도가니 시험법이라고 불리는데 원래에는 내식성이 높은 초내열 합금의 신속한 선별에 주안점을 두고 개발되었으며, 최근에 와서 전기화학적 측정법이 도입되면서 정량적인 면에서 발전을 보게 되었다. 이 방법의 주용한 장점은 시험이 용이하다는 점이나 용융염에 대한 내식성이 높지 않은 합금이나 코팅에는 지나치게 심한 부식을 일으켜 내식성이 상대적으로 낮게 평가되는 단점도 갖고 있다. 현재 고온용융염 부식시험 방법에는 도가니 시험법, burner rig 시험법, Dean시험법등이 있다.

가. 도가니 시험법

이 시험에서는 Fig. 4와 같이 용융염이 담겨져 있는 도가니에 시편의 일부분 또는 전부를 담금으로써 부식환경이 조성되며, 일반적으로 시편을 계속 담가두어 부식의 진전을 측정하거나 일정한 간격을 두고 용융염에 침적 및 건조(immersion and withdrawal from melt)의 과정을 반복시킨 후 중량 변화를 측정하는 방법이 사용되고 있다. 용융염에 접하는 가스의 분위기는 산화성 대기, 산소분위기, 환원성 Co 분위기와 일정한 산성도 유지 분위기($O_2 + SO_2 + SO_3$) 등으로 유지하여 시험한다.

이 시험법의 특징은 앞에서와 같이 부식이 너무 극심하게 일어난다는 점과 초내열합금의 ranking test로 활용할 수 있다는 점이며, Na_2SO_4 에 대한 내식성이 비교적 낮은 코팅에서는 만족스러운 결과를 얻을 수 없는 것으로 알려져 있다.

이 시험법의 aluminide 코팅 모재(IN 100)의 적용 및 다른 시험법과의 비교 연구결과에 의하면 crucible test를 거친 시편에서 염수분무 시험법을 거친 시편보다 파손 소요시간이 더 짧았으며, 이 시험결과 내식성이 아주 높은 것으로 평가되었던 코팅이 실제 사용조건에서는 정반대의 결과가 나타나는 것으로 보고된 바 있다. 이들 2 가지의 시험법을 비교해 보면 염수분무시험법에서는 부식환경이 공기 중의

산화성 분위기와 평형을 이루는 아주 얇은 Na_2SO_4 표면층에 국한되어 있어서 crucible test에 비해 황산염 내의 산소분압이 훨씬 높다. 반면에 crucible test에서는 시편이 잠기는 깊이가 깊으므로 상대적으로 시편과 용융의 접촉부위에서의 산소분압이 낮으므로 S의 활동도가 높으며, 따라서 용융염의 부식성은 상당히 높게 된다. 결과적으로 도가니 시험법에서 관찰되는 부식기구는 실제 사용시에 관찰되는 것과는 큰 차이를 보이게 된다. Si가 포함된 코팅에서는 crucible test에서의 산소분압이 SiO_2 가 SiO 로 분해되는 과정에서 발생하는 평형분압 이하이므로 이 시험법으로는 이들 코팅에서는 신뢰성 있는 시험결과를 얻을 수 없다. 보통 내식성이 높은 SiO_2 가 함유되어 있는 코팅도 SiO 의 생성에 의해서 급속히 부식된다. 도가니 시험법의 단점인 극심한 부식성 분위기를 완화시키는 방법의 하나가 용융염의 양을 줄이는 방법인데, 이를 위해서 위의 방법을 변형시킨 시험법이 고안되었다. 다음의 Fig. 4과 같이 이 시험법에서는 시험용 염의 포화용액에 시편을 미리 담궈 예비처리를 거쳐서 용융염 부식조에는 시편의 일부분만 잠긴 상태에서 시험하는 방법으로서 실제 사용조건에 근접하는 산소분압과 조성이 일정한 용융염의 한정된 노출효과를 얻을 수 있는 방법으로 알려져 있다.

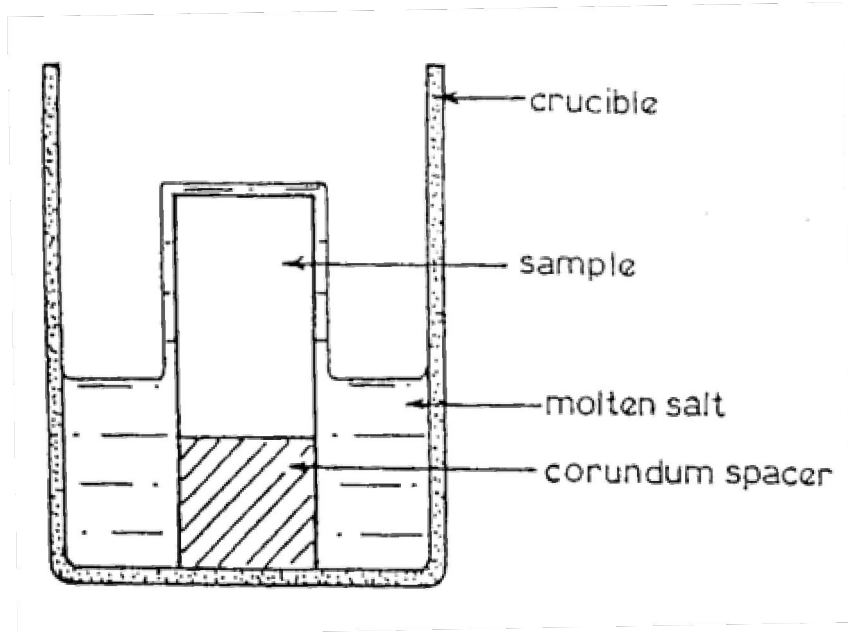


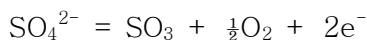
Fig. 4. Schematic of various crucible tests.

나. 전기화학적 분극시험법

용융염에 의한 고온부식은 본질적으로 전기화학적인 현상의 하나이므로 수용액에 의한 부식연구에 사용되는 전기화학적인 시험법이 고온에서도 적용가능하다. 전기화학적인 방법에서는 시험조가 적절한 조성을 갖는 염을 포함한 도가니이며, 사용되는 용융염은 주로 순수 Na_2SO_4 이나 시험온도에 따라서는 $(\text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4$ 또는 $(\text{Li}, \text{Na},\text{K})_2\text{SO}_4$ 등이 사용되기도 하며, 이외에도 $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-NaCl}$, $\text{Na}_2\text{SO}_4\text{-Ca}_2\text{SO}_4$ 등에서의 연구결과도 다수 발표된 바 있다.

전기화학적 시험법의 장점의 하나는 현재 고온용융염 부식기구로서 널리 인정되고 있는 oxide scale의 acidic 또는 basic fluxing조건과 실제의 고온부식에서 용융염층내에 존재하는 acid 또는 basic solute의 농도구배를 비교적 쉽게 유지할 수 있다는 점이며, 이러한 fluxing mechanism은 앞에서와 같이 고온(850-950 °C)인 경우에는 주로 basic fluxing이 비교적 저온(600-800 °C) 영역에서는 가스 상에서의 SO_3 에 의한 acid fluxing이 주도적인 역할을 하는 것으로 알려져 있다. 또한 acid 또는 base solute의 농도는 스케일-용융염의 계면에서 높고 용융염-기체 계면에서 낮은 것으로 보고되고 있다.

용융염의 양극분극(anodic polarization) 과정에서는 SO_4^{2-} 이온의 discharge 반응이 다음의 식과 같이 일어나며,

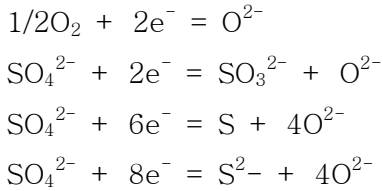


이 반응은 금속 또는 보호피막에서 일어나므로 산성인 SO_3 의 농도는 계면에서 높고 용융염의 중심으로 갈수록 낮아진다. 또한 redox potential은 아래식으로 나타낼 수 있는데, 만약 이 식에서 용융염이 주위의 O_2 분압과 평형을 이루면 O_2 의 분압은 일정하다고 가정할 수 있으므로 아래와 같이 정리될 수 있다.

$$\begin{aligned} E &= E^\circ + \frac{RT}{2F} \ln P_{\text{SO}_3} + \frac{RT}{4F} \ln P_{\text{O}_2} \\ &= E' + \frac{RT}{4.6F} \log P_{\text{O}_3} \quad (E' = E^\circ + \frac{RT}{4F} \log P_{\text{O}_2}) \end{aligned}$$

이 식에서는 $RT/4.6F$ 는 800 °C의 경우 대략 0.1 V에 해당되므로 100 mV를 분극시키면 SO_3 의 분압은 10배정도로 증가하게 된다.

고온염의 음분극(cathodic polarization)과정에서는 다음과 같은 반응이 일어난다.



아직 SO_4^{2-} 의 환원과정의 상세한 기구와 전위에 따른 의존성은 잘 알려져 있지는 않으나, 위의 반응에서는 공히 O^{2-} 이온이 생성되어 용융염내의 염기도(basicity)가 증가하게 되며, 이들 반응은 합금의 표면에서 일어나게 된다. 따라서 양음분극반응에서 보는 바와 같이 전기화학적 시험법 특히, 고온 황산염부식에서의 전위의존도 시험은 acidic-baic fluxing의 개념을 설명하는데에 유용하게 이용되고 있다.

다. 염수분무 시험법

가스터빈에서의 부식은 가스분위기와 재료사이에 생성된 얇은 용융염의 층에 의해 생기므로, 이와 아주 가까운 조건을 만들어서 시험하는 방법이 염수분무시험법 및 Dean test이다. 용융염 박막층을 만드는 가장 간단한 방법 중의 하나가 수용액 상태의 염을 200 °C에 가열된 시편에 분사시키는 방법이며, 도포된 시편은 1회 또는 정기 간격으로 공기 또는 정해진 가스분위기에서 시험온도에 유지시켜 시험하는데 주요 실험 변수로는 용융염에 첨가하는 첨가물 가스의 조성과 시험온도를 들 수 있다.

대부분의 경우 부식시험시의 부착물은 순수 Na_2SO_4 이나 이외에도 용해 가능한 염 유기용매에 녹인 혼합염 등을 첨가시켜 시험한다. 보통 단기간 시험에서는 1회의 염 수용액 도포 후 열중량분석에 의해 내식성 시험을 수행하나 장기간시험에서는 용융염이 증발 및 부식층의 파단등에 의해 소실되므로 정기적으로 도포하여 용융염을 보충한다.

가스터빈의 실제 사용조건하에서 산소분압은 일반적으로 아주 높으며, 따라서 대

부분의 실험실적 시험은 산화성 분위기하에서 실시하나 터빈엔진의 시동시기에서의 작동조건에 근접하는 조건을 유지할 목적으로 환원성 분위기하에서도 시험을 하는데 이 경우에는 완전 연소되지 못한 탄소가 입자형태로 터빈 날개에 충돌하여 Na_2SO_4 가 국부적으로 환원되며, 따라서 심한 황화(sulphidation)가 생기게 된다.

산화성 분위기하에서의 시험은 보통공기 또는 산소분위기하에서 실시하며 NaCl 증기, SO_2 가스 등이 첨가된다. NaCl 증기는 초내열합금의 부식에 큰 영향을 미치나 aluminide, CoCrAlY 유형의 코팅에는 별 영향을 주지 못하는 것으로 알려져 있으며, 또한 SO_3 는 특히, 저온에서 더 큰 영향을 주는 것으로 보고된 바 있는데 시험온도가 704~899 °C인 범위에서 순수 공기분위기에서의 내식성이 높은 코팅들도 SO_3 가 첨가되면 극심하게 손상되는 것으로 보고되고 있다 특히, MCrAlY(M=Fe, Co, Ni) 코팅 등에서는 부식속도가 SO_3 의 분압에 비례하여 증가하는 것으로 알려져 있다.

C, CH_4 , Co 등의 환원제가 포함된 환원성 분위기 하에서는 급속한 황화부식이 일어난다. 따라서, 산화성 분위기에서 관찰되는 잠복기는 환원성 분위기의 경우 황산염이 초기에 환원되므로 상당히 짧은 것으로 보고되고 있다 .

라. Dean Test

용융염을 연속적으로 공급하여 시험하는 방법이 1964년 Dean에 의해서 고안되었으며 이후 많은 수정을 거쳐왔다. 원래에 제안된 방법에서는 NaCl 증기를 관상로의 한쪽 구역에서 염을 증발 발생시키며, 이 증기는 공기 또는 산소 등의 가스과 함께 유동하는 SO_2 와 반응하여 Na_2SO_4 를 생성시키는데 여기서 생성된 Na_2SO_4 가 응축되어 시험온도에 유지되어 있는 시편에 부착된다.

이 방법보다 더 간단한 시험법이 후에 제안되었는데 그 시험장치는 3 개의 다른 온도 구역을 갖는 관상로로 구성되며, Na_2SO_4 는 고온 1050 °C으로 유지된 구역에 위치한 boat에 넣어 증발시키며, 증발된 Na_2SO_4 는 중간온도구역을 거쳐 이동한 후 시험온도로 유지된 구역에서 시편의 표면에 응축되도록 되어있다(Fig. 5).

이러한 시험장치에서는 작동조건 즉, 가스의 조성과 Na_2SO_4 의 응축속도간에 상관관계가 있으며, 응축속도는 $\text{O}_2 + 2\% \text{SO}_2 + 2\% \text{H}_2\text{O}$ 의 혼합 가스분위기에서 최대 값을 갖는다. 이 시험기보다 더 복잡한 시험기가 후에 고안되었는데 이 방법에서는

T자형의 2 개의 관상로를 사용하는 방법으로서 시험용 염은 수평 관상로에 시편은 수직관상로에 위치되도록 고안되어있다(Fig. 6).

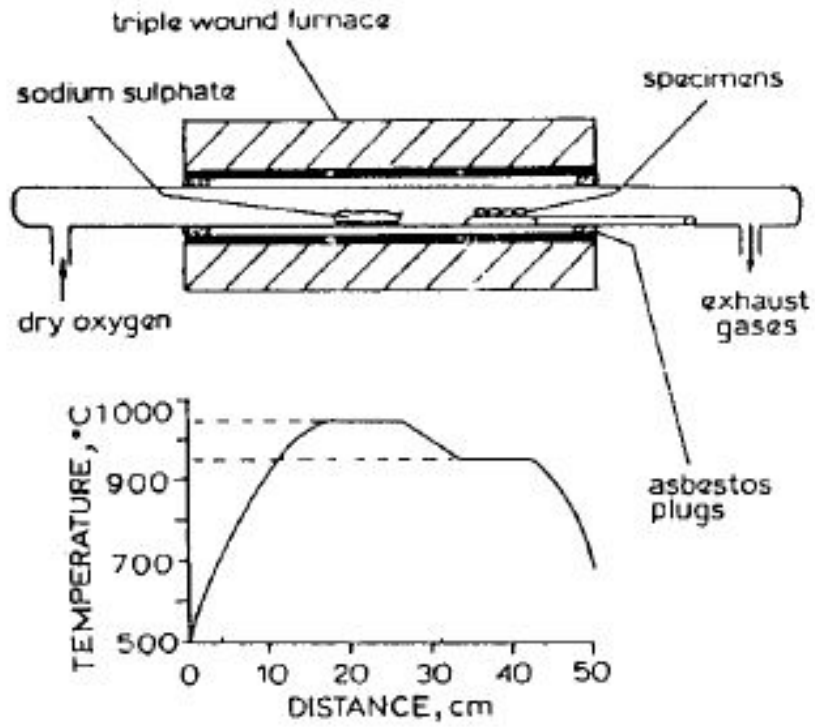


Fig. 5. Schematic of modified Dean test apparatus.

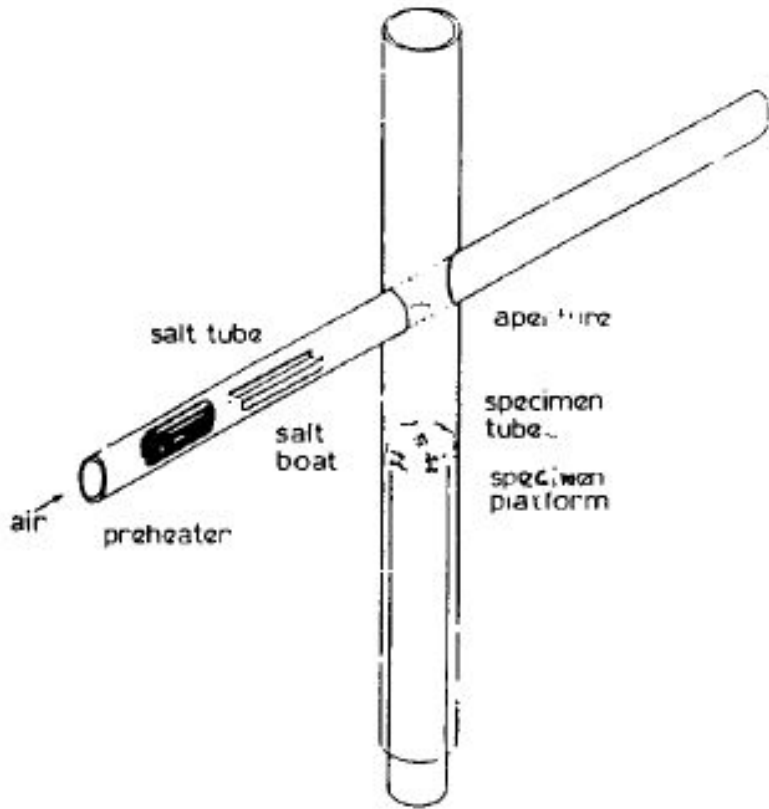
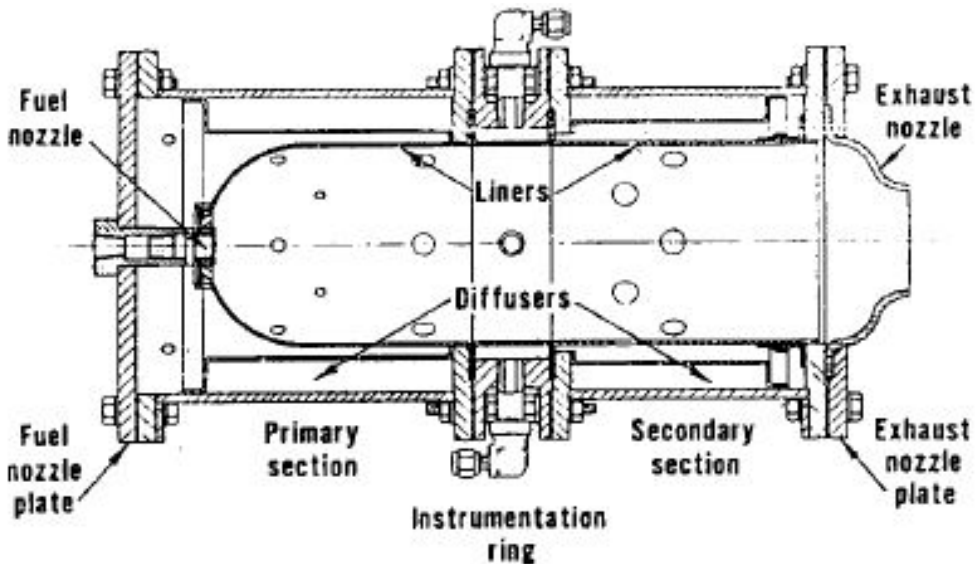


Fig. 6. A late version of modified Dean test.

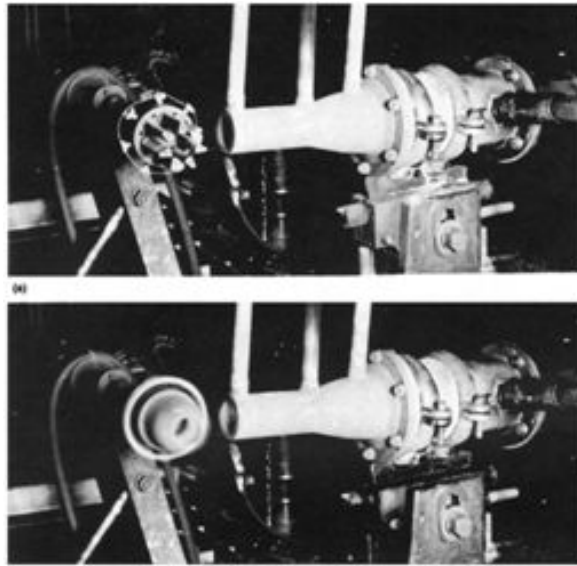
지금까지 Dean test는 주로 초내열합금의 고온용융염 부식에 관한 기초 연구에 활용되어 왔으며 코팅에 대한 연구는 비교적 많지 않았으나 이 시험법은 대체로 염수분무 시험법 과거의 유사한 부식 형태를 보여주는 것으로 보고된 바 있으며, 이 2 가지 방법들의 차이점은 염수 분무 방법으로 시험한 시편에서 황화물이 관찰되지 않는다는 점이며, 이것은 근본적으로 이들 시험법에서의 분위기 가스의 조성 차이 즉, Dean test에서는 분위기 가스가 $O_2-SO_2-SO_3$ 등의 혼합가스인 반면에 염수 분무시험에서는 분위기 가스가 오직 공기만으로 구성되어 있다는 것에 기인한 것이다.

마. Burner Rig 시험법

가스터빈 내의 연소 환경과 가장 가깝도록 고안된 방법이 이 시험법이다. 지금까지 여러 유형의 burner rig가 개발되었으나 대체로 시험장치의 주요부는 압축기에서 공급되는 압축공기와 연료를 혼합 연소시키는 연소실로 구성된다. 보통 NaCl과 같은 오염물이 연료 공기 또는 연소실에 직접분사되며, 연소가스는 고정 또는 회전하는 봉재의 시편에 고속으로 분사 부식을 일으키게 된다. 이 시험에서는 사용되는 연료의 조성은 보통 15 ppm Na, 5 ppm V, 0.4% S이며 온도가 높아짐에 따라 시편에 부착되는 용융염의 양은 적어지며, 따라서 부식정도도 덜 심하게 된다. Burner rig의 작동조건은 항공기 선박 산업용등의 소재용도에 따라 달라지며 주요한 시험변수로는 가스압력, 속도, 시편 온도, 염의 조성과 연료공기의 혼합비율 등이 있다.



(a)



(b)

Fig. 7. (a) Schematic of a combustor used in burner rig test,
(b) burner rig testing showing specimens and configuration.

앞에서 언급한 바와 같이 이 방법은 현재 VAMAS로 시험절차의 표준화에 관한 국제 공동연구가 수행되고 있는 방법으로서 G7 국가의 18 개 연구기관이 공동 연구에 참여하고 있으며 연구 대상 소재는 N738LC, Rene 80, RT 22 코팅모재 IN738LC, ATD-2B 코팅모재 Rene 80등이다. 현재 이들 기관에서 사용하고 있는 주요 시험절차를 요약해 보면 다음과 같다.

시험온도는 700 °C와 900 °C의 2가지 온도, 시험기간은 500시간을 5 ~ 10시간 간격으로, 시편의 온도를 상온으로 변경시켜 열 충격을 가하는 조건을 택하고 있다. 시험용 연료는 황의 함유율이 1%인 합정용 디젤유를 연소시의 공기연료의 비율은 30 : 1 ~ 40 : 1의 범위로 황의 함량이 200 ~ 300 vpm(연소가스 중의 SO₂ + SO₃)이 되도록 하며, 해수는 ASTM D1141-75에 의거 흡입공기에 가하여 contaminant flux가 13 mg/cm²·h 조건에서 시험하고 있다.

또한 시험 중, 상온 유지기간에는 시편의 외관검사 중량검사(정밀도 0.1 mg), 부식 생성물의 조성검사, 시편의 직경 변화측정 내부산화 및 유화층 깊이 입계부식 깊이 등을 측정하도록 되어 있다.

제 3 장 실험방법

제 1 절 니켈기 초합금의 제조

실험에 사용한 합금은 GTD-111(Ni-9.5Co-14Cr-1.5Mo-4W-3Al-5Ti-3Ta-0.1C-0.018B)이다. 시편은진공유도 용해로를 사용하여 막대형태로 주조한 뒤 직경 10 mm, 높이 4 mm인 원반형태로 가공하고 표면은 연마지로 #600까지 연마하였다.

시편은 내부용적이 20 mm (W) x 20 mm (D) x 15 mm (H)인 알루미늄 도가니에 넣어 고온부식 실험을 진행하였고, 도가니는 1000 °C에서 100 시간동안 전처리하여 더 이상 질량변화가 없는 것을 확인하였다.

본 연구에서는 염 도포방법, 고온유지시간, 세척방법 세척주기를 각기 다르게 하여 고온부식 실험을 실시하였다. 75 wt.% Na₂SO₄ + 25 wt.% NaCl 혼합염 포화 용액(염 20 g + 증류수100 mL)을 이용하여 3 가지 방식(Table 2)으로 시편에 염을 도포하여 염 도포방법이 고온부식에 미치는 영향을 조사하였다.

염을 도포한 시편을 400 °C의 전기로에 장입하고 2 시간 동안 승온(승온속도 ; 2.5 °C/min)시켜 700 °C에서 2, 5, 또는 15 시간 유지하고 이후 2 시간동안 로냉(냉각속도: 약 1 °C/min)을 한 뒤 로의 문을 열어 로내에서 2 시간 공냉(냉각속도 ; 약1.4 °C/min)을 하였다. 로의 온도가 400 °C가 되었을 때 시편을 꺼내어 상온까지 냉각(냉각속도 ; 4~4.5 °C/min)하였다. 이 과정을 40 회 반복하였다. 반복시험 중에 1 cycle 또는 4 cycle마다 끓는 증류수에 30분 동안 담가 시편에 부착된 염을 제거하고 상온의 증류수로 초음파 세척한 시편과 세척하지 않은 시편으로 구분하여 세척주기와 세척 방법의 영향을 조사하였다. 세척이 끝난 후에는 시편을 130 °C의 건조로에서 1시간동안 건조한 후 시편의 무게를 전자 저울(정밀도 ; ±0.1 mg)로 측정하여 무게변화를 기록하였다.

각 실험조건은 기호로 표기하였다. 즉 염 도포 방식은 Tab 1과 같이 용액을 공급하는 방식과 건조여부에 따라 SI(Solution Immersion), SID(Solution Immersion and Drying), SDD(Solution Dipping and Drying)으로 구분하였다. 세척주기는 1cy(1 cycle마다 염 제거), 4cy(4 cycle마다 염 제거)로 구분하였으며 세척방법은

초음파 세척유무에 따라 S(초음파 세척적용)과 NS(초음파 세척 미적용)으로 하였다. 이에 따라, 예를 들어 SI 방법으로 도포하고 고온유지시간을 2시간으로 하고 세척주기가 4 cycle인 가열한 시편은 SI2h4cyS로 표기하였다.

반복실험에 의한 부식속도의 평균과 편차를 구하기 위하여 동일한 조건에서 3개씩의 시편을 사용하여 실험을 하였으며, 각 시편은 조건마다 1~3의 번호를 붙여 표기하였다. (예 SI2h4cyS-1, SI2h4cyS-2, SI2h4cyS-3)

Table 2. Coating methods of 75 wt.% Na₂SO₄-25 wt.% NaCl molten salt.

염도포방식	도포방법	염도포량
SI	포화용액에 침지하여 가열로에 장입	(용액량) 2 ± 0.01 ml
SID	포화용액에 침지하여 130℃ 건조로에서 건조한 후 가열로에 장입	120 ± 10 mg
SDD	포화용액에 담갔다 꺼낸 후 heat gun을 사용하여 열풍건조하여 가열로에 장입	40 ± 0.1 mg

제 2 절 부식 후 시편 분석

부식 시험 후 XRD(X-Ray Diffraction) 분석을 통해 부식 생성물의 상을 조사하였다. 특별한 표면처리를 하지 않고 산화물을 제거하지 않은 상태에서 분석을 진행하였다. CuK α 특성 X-선을 사용하여 전압 40 kV 및 전류 30 mA에서 $2\theta = 20 \sim 90^\circ$ 범위에서 X-선회절 도형을 얻었으며 스캔속도는 $0.5^\circ/\text{min}$ 로 하였다. 또한 각 시편을 절단하여 단면을 SEM(Scanning Electron Microscope)과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectrometer), EPMA(Electron Probe Micro-Analyz)와 통해 분석함으로써 스케일의 두께 형태 및 화학 조성을 조사하였다.

제 4 장 시험 결과 및 고찰

제 1 절 염 도포방법이 고온 용융염 부식 거동에 미치는 영향

1. 부식 속도

Fig. 8은 니켈기 초내열합금(GTD-111)을 전기로에 700℃에서 15 시간 동안 3 가지 염 도포 방법을 적용한 시편의 무게 변화량을 나타낸 그래프이다. SID 방식으로 염을 도포한 시편 3개 중 2개는 초반부터 꾸준히 시편의 무게가 감소하였으며, 32 cycle 이후에는 무게 감소 추세가 더욱 급격하였다. SDD나 SI 방식으로 염을 도포한 시편들은 대부분 거의 일정한 무게를 유지하다가 24 cycle 이후로 천천히 무게가 감소하였다.

Fig. 9는 고온부식 실험 종료 후의 시편 사진이다. 실험 종료 후의 시편들의 표면은 모두 거칠고 산화물이 표면을 덮고 있는 모습이다. 각 염 도포방법에 따른 차이는 육안으로는 확실하게 확인할 수 없었다. Fig. 10은 SID4cy15hS-2, SID4cy15hS-3 시편의 실험 도중에 32 cycle에서 초음파 세척에 의해 박리된 스케일의 사진이다. 약 0.8 mm의 두께를 갖는 층상으로 박리되었으며, 이것이 Fig. 8에서 나타난 바와 같이 시편의 무게량 손실이 급격하게 일어난 원인이다.

Fig. 11은 염 도포방법에 따른 무게변화량 그래프를 부식속도 및 편차를 보여주는 그래프이다. 그림을 보면 평균부식 속도는 SID 방법이 가장 빠르며 SI, SDD 방법순이다. 부식속도 편차는 염 도포방법에 따라 차이가 크지는 않았으나 SID 방법이 편차가 가장 크고 SI, SDD 순이다.

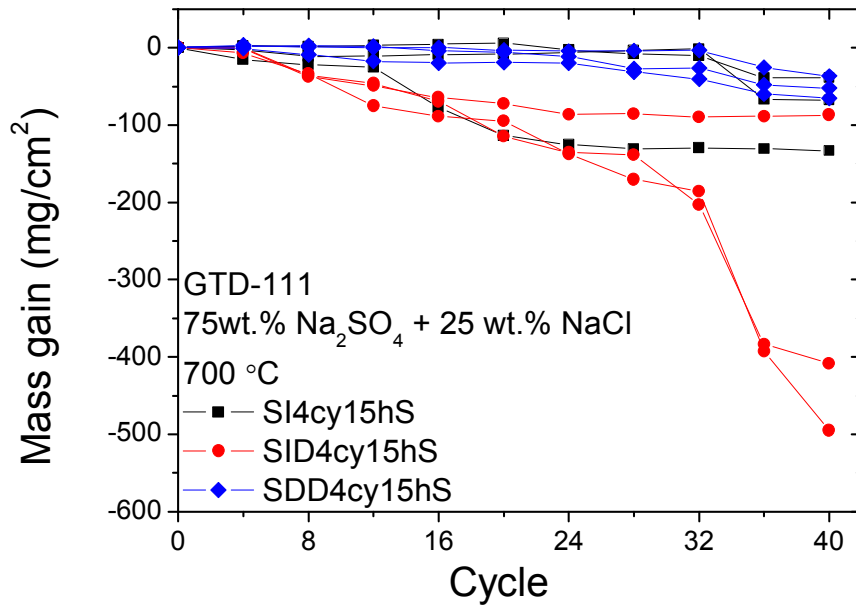


Fig. 8. Mass gain during hot corrosion test for (a) SI4cy15hS, (b) SID4cy15hS, and (c) SDDcy15hS

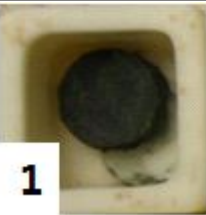
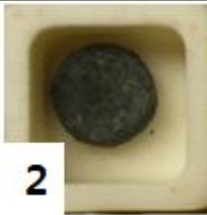
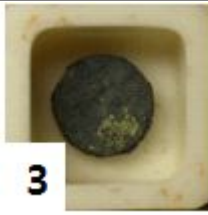


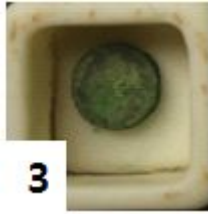

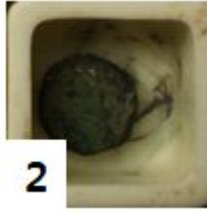
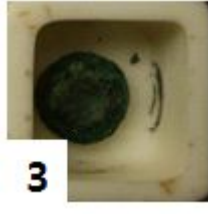
Coating method	sample 1	sample 2	sample 3
SI	 1	 2	 3
SID	 1	 2	 3
SDD	 1	 2	 3

Fig. 9. Pictures of Ni alloys after hot corrosion tests.

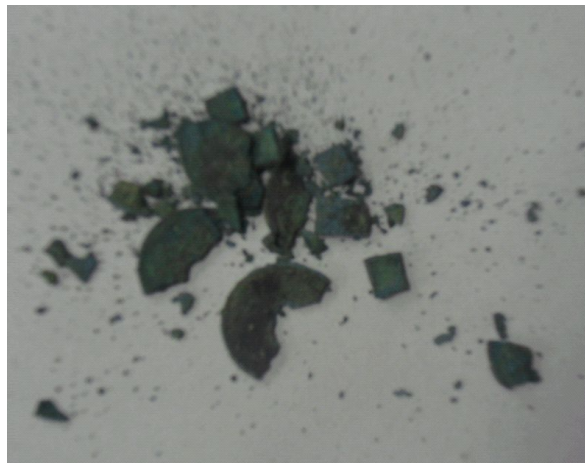


Fig. 10. Spalled scale of SID4cy15hS-(2,3) after 32 cycles of hot corrosion test.

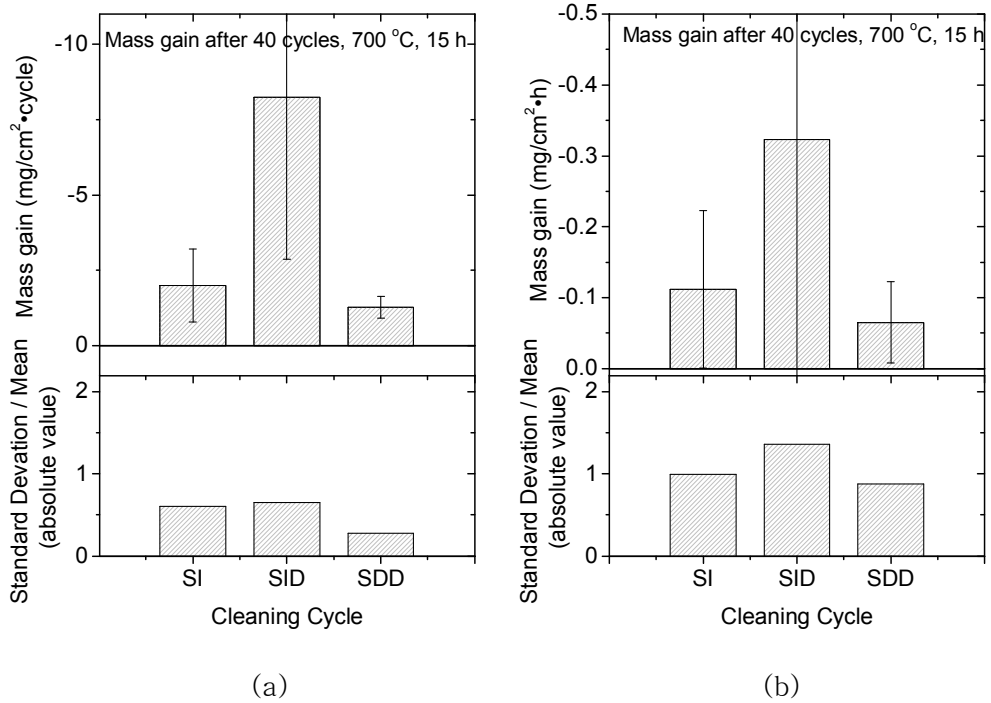


Fig. 11. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 40 cycles of hot corrosion test of (SI, SID, SDD)4cy15hS.

2. 상 분석

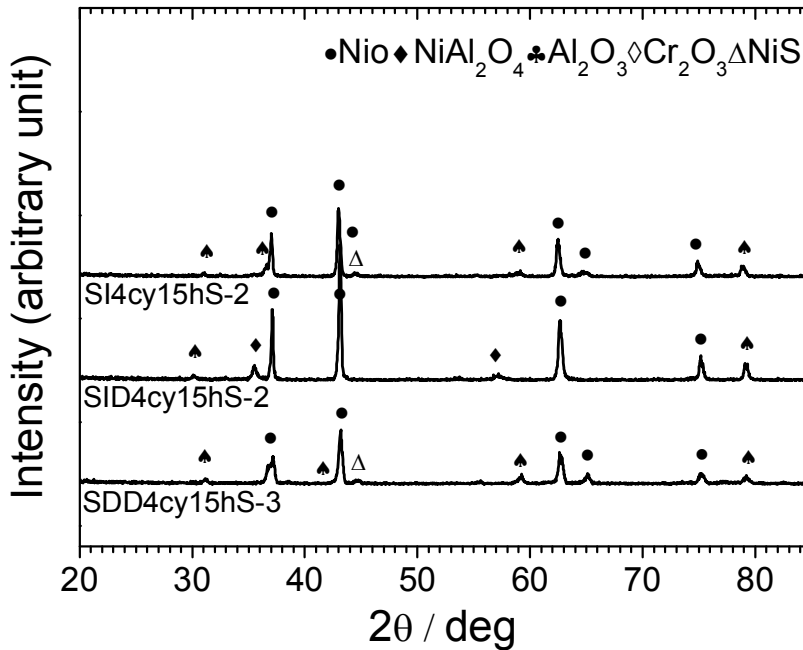


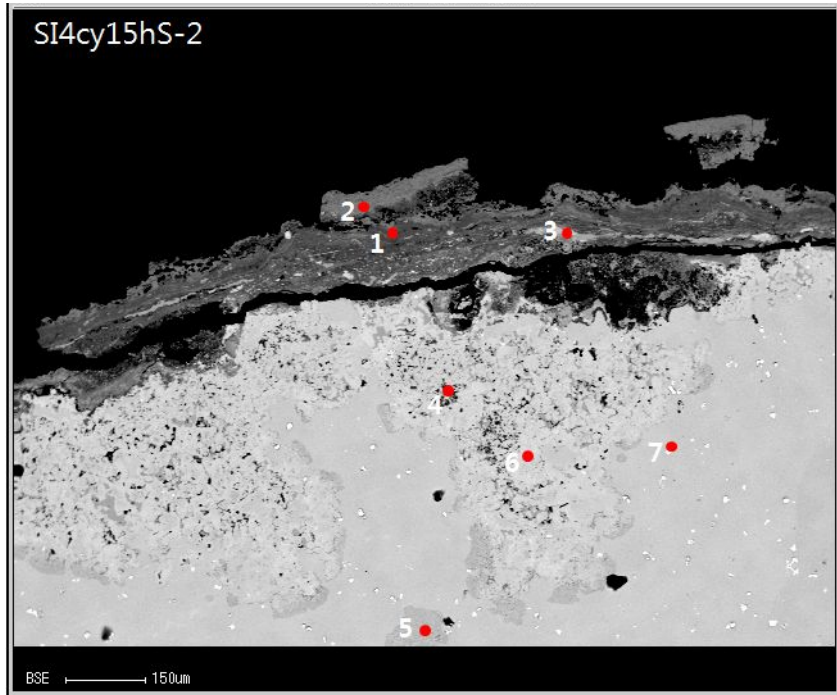
Fig. 12. X-ray diffraction patterns for GTD-111 alloys after cyclic hot corrosion.

부식실험이 종료된 시편의 산화물과 황화물의 정성분석을 위해 XRD분석을 수행하였다. XRD분석을 통해 NiO, NiAl_2O_4 , NiS, Al_2O_3 , Cr_2O_3 의 산화물, 황화물이 형성되었음을 확인하였다.

SI4cy15hS에서는 NiO, NiS, Al_2O_3 , Cr_2O_3 상이 검출되었고, SID4cy15S에서는 SI와 SDD 도포방법과는 달리 NiS상이 발견되지 않았다. 그리고 NiAl_2O_4 산화물상도 SID 도포방법에서만 발견되었다. SDD4cy15S는 SI 도포방법과 동일한 상이 검출되었고 각 상의 적분강도는 비슷하였다.

3. 단면 분석

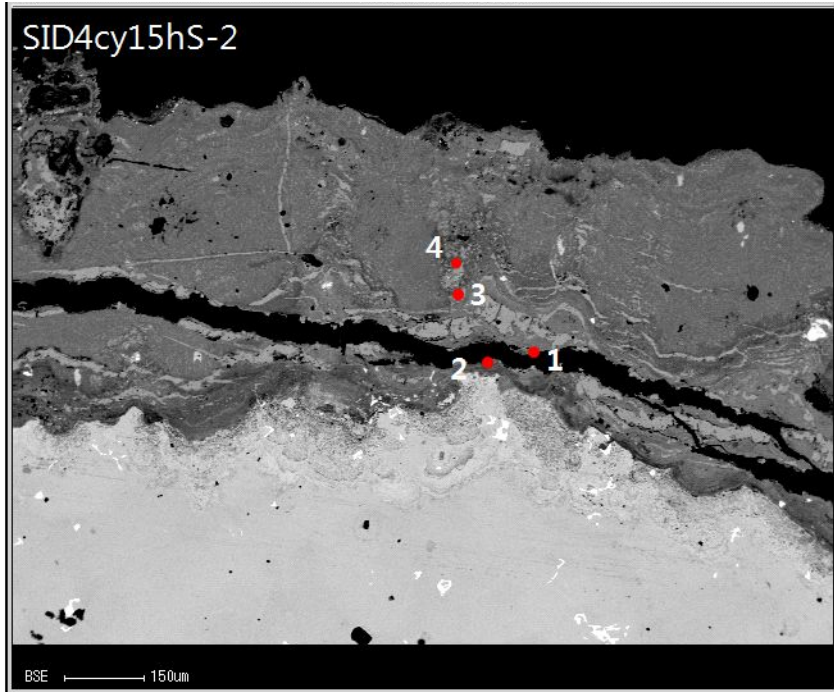
Fig. 13은 고온부식 실험이 종료된 후에 시편의 단면을 분석한 SEM 사진이다. Fig. 13는 SI4cy15hS-2의 부식후 단면 사진이다. EDS로 화학조성을 분석한 결과 스케일의 외부는 Ni, Co, Ti의 산화물로 주로 구성되어 있고 스케일내부에는 Cr 산화물과 Al산화물이 주로 존재하였다. Fig. 13(b)는 SID4cy15hS-2의 부식실험 후 단면사진이다. SI4cy15hS와 마찬가지로 스케일 외부에는 Ni, Ti, Co 산화물이 주로 분포되어 있었고, 내부에는 Cr과 Al 산화물이 가는 띠 형태로 층을 이루며 분포되어 있다. Fig. 13(c)는 SDD4cy15hS-3 시편의 단면사진이다. 앞에서 설명한 SI나 SID의 도포방식의 시편들과 산화물과 황화물의 위치가 비슷했다. 앞의 Fig. 13 (a),(b)는 스케일에 균열이 있는 반면에 Fig. 13(c)에는 균열이 발견되지 않았다.



①	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	71.90	0.49	2.48	14.20	-	3.37	7.52	-	-
mol.%	51.52	0.76	2.01	37.35	-	2.96	5.37	-	-
②	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	9.87	4.64	45.70	23.06	-	12.64	4.07	-	-
mol.%	5.62	5.74	29.36	48.14	-	8.81	2.30	-	-
③	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	71.27	5.59	4.32	8.37	2.05	0.77	3.95	-	-
mol.%	54.84	9.36	3.76	23.65	2.89	0.73	3.02	-	-
④	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	76.27	1.16	7.31	-	5.47	2.45	7.32	-	-
mol.%	71.03	2.35	7.68	-	9.34	2.79	6.49	-	-
⑤	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	70.40	1.95	8.84	5.65	3.09	7.64	2.40	-	-
mol.%	57.31	3.46	8.13	16.90	4.61	7.62	1.94	-	-
⑥	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	83.58	0.89	4.31	-	1.84	1.31	8.05	-	-
mol.%	80.83	1.87	4.71	-	3.26	1.56	7.75	-	-

(a)

⑦	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	Ta	Mo
wt.%	54.98	1.61	15.02	-	-	8.58	9.24	10.53	-
mol.%	55.77	3.55	17.20	-	-	10.68	9.34	3.46	-



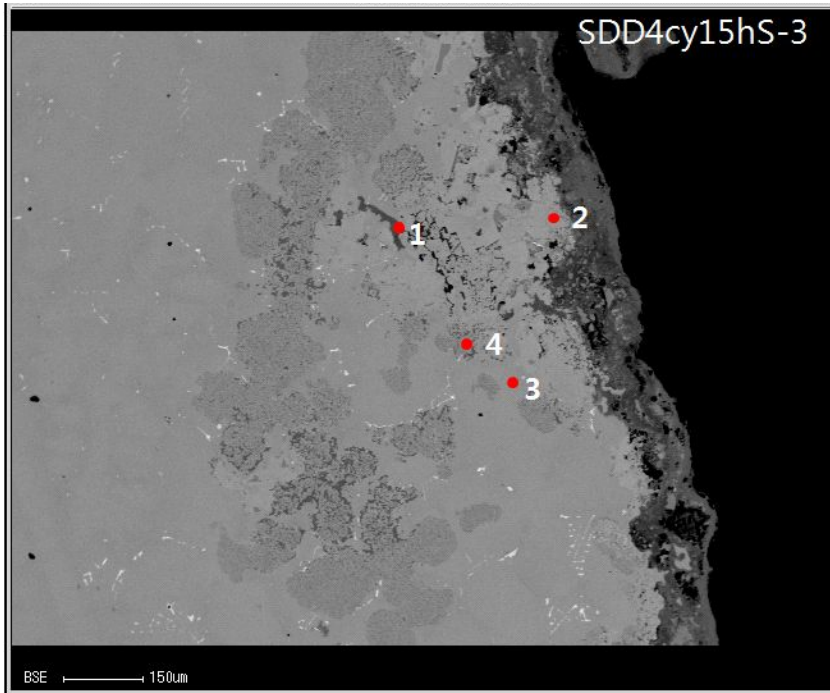
①	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	34.43	2.38	19.04	8.70	11.26	22.64	1.53	-	-
mol.%	24.09	3.62	15.04	22.33	14.42	19.41	1.07	-	-

②	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	3.48	3.94	38.36	25.89	-	11.02	-	16.41	-
mol.%	2.04	5.03	25.38	55.69	-	7.92	-	3.07	-

③	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	66.18	0.79	11.73	-	11.32	2.59	7.17	-	-
mol.%	58.86	1.52	11.98	-	18.44	2.82	6.35	-	-

④	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	66.16	1.68	12.35	-	-	10.59	9.19	-	-
mol.%	62.46	3.46	13.16	-	-	12.25	8.64	-	-

(b)



①	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	18.76	5.85	37.61	12.78	-	13.01	-	11.96	-
mol.%	13.34	9.06	30.19	33.34	-	11.33	-	2.71	-
②	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	91.39	-	-	-	-	-	6.93	-	1.67
mol.%	92301	-	-	-	-	-	6.95	-	1.03
③	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	66.34	1.44	15.57	-	-	4.89	11.74	-	-
mol.%	63.32	3.00	16.78	-	-	5.72	11.16	-	-
④	Ni	Al	Cr	O	S	Ti	Co	W	Mo
wt.%	81.52	0.94	5.24	-	4.01	1.28	6.99	-	-
mol.%	77.36	1.95	5.61	-	6.96	1.49	6.61	-	-

(c)

Fig. 13. SEM images and EDS results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C;

(a) SI4cy15hS-2, (b) SID4cy15hS-2 and (c) SDD4cy15hS-3.

부식시험 후 염 도포방법에 따른 합금원소의 분포를 조사하기 위해 8 가지 (S, O, Ti, Ta, Ni, Mo, Cr, Al) 원소에 대하여 EPMA를 이용하여 면 분석을 실시하였다.

SI4cy15hS(Fig. 14(a))에서 S과 O의 분포 영역은 SID4cy15hS(Fig. 14(b)), SDD4cy15hS(Fig. 14(c))에 비해서 좁았다. 다른 원소들도 마찬가지로 다른 두 가지의 염 도포방법에 비해 스케일의 두께가 얇고 각 원소들의 농도도 낮았다. S과 O의 위치가 스케일의 가장 내부에 분포했고, Ti나 Ni, Al도 동등한 위치에 존재하였다. 산화물과 황화물이 뒤섞여 있는 것을 알 수 있다. 그리고 Cr은 발견되지 않았다. SID4cy15hS에서는 S과 O의 분포면적과 농도 모두 증가하였고, 스케일의 대부분은 TiO_2 와 NiO, Al_2O_3 로 구성되었다. Mo는 스케일이 아닌 모재 내부에서 미량 발견되었고 Cr은 발견되지 않았다. SDD4cy15hS는 SID4cy15hS과 스케일의 구성이 비슷했다. Ti, Ta, Al의 스케일은 층으로 존재했다. 농도가 가장 높은 원소는 Ni이었는데 주로 NiO의 형태인 것으로 여겨진다.

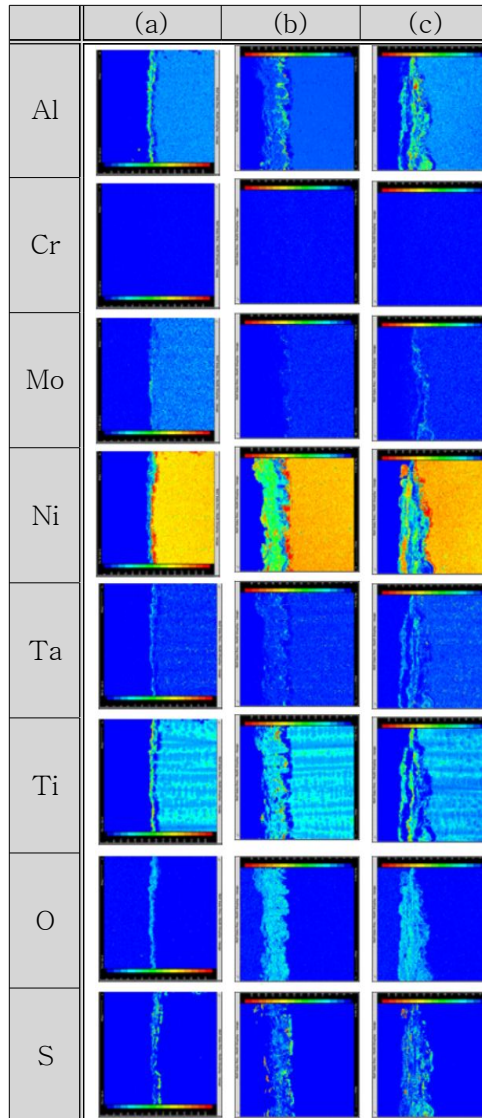


Fig. 14. EPMA mapping results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C ;

(a) SI4cy15hS-2, (b) SID4cy15hS-2 and (c) SDD4cy15hS-3.

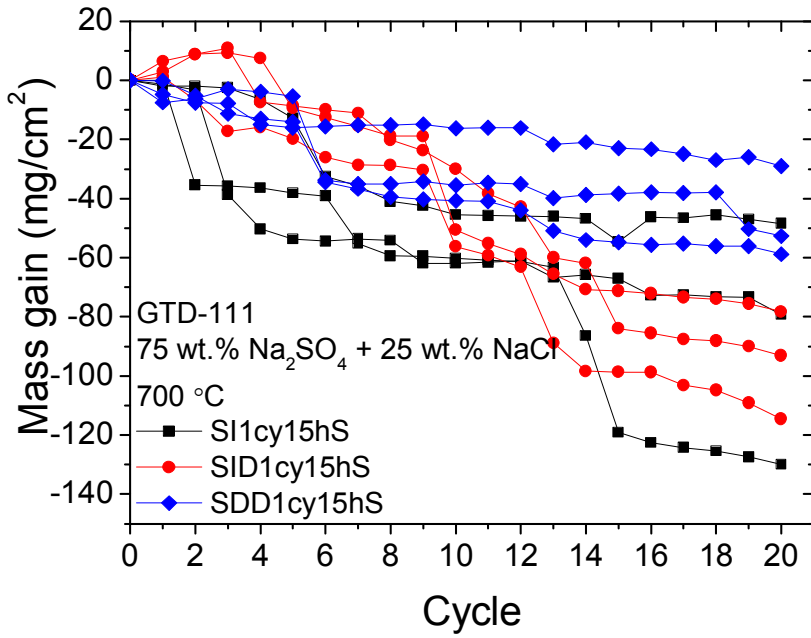
염 도포 방법에 따른 부식속도는 SID, SI SDD순이다. 염 도포량이 많을수록 고온 부식 속도가 증가하게 된다. 본 실험에서 염 도포량은 SDD보다 SI, SID의 도포량이 많아 부식속도가 보다 높다. 그리고 SI가 SID보다 부식 속도가 느리다. 두 방법의 도포량은 같으나 부식 속도가 다른데, 그 이유는 스케일 층의 구조와 연관이 있는 것으로 보인다. Fig. 14에서 Al과 Ta 산화물이 형성된 모습을 보면 스케일이 연속적으로 형성되어 있다. Al과 Ta 산화물이 연속적으로 형성되면 스케일 내 이온 이동을 억제한다³⁾. 따라서 Ta 산화물과 Al 산화물의 복합 층의 형성에 의해 밀착성이 좋은 보호성 산화물층을 형성하여 내식성이 우수한 것으로 보인다.

제 2 절 세척 주기가 무게 변화량에 미치는 영향

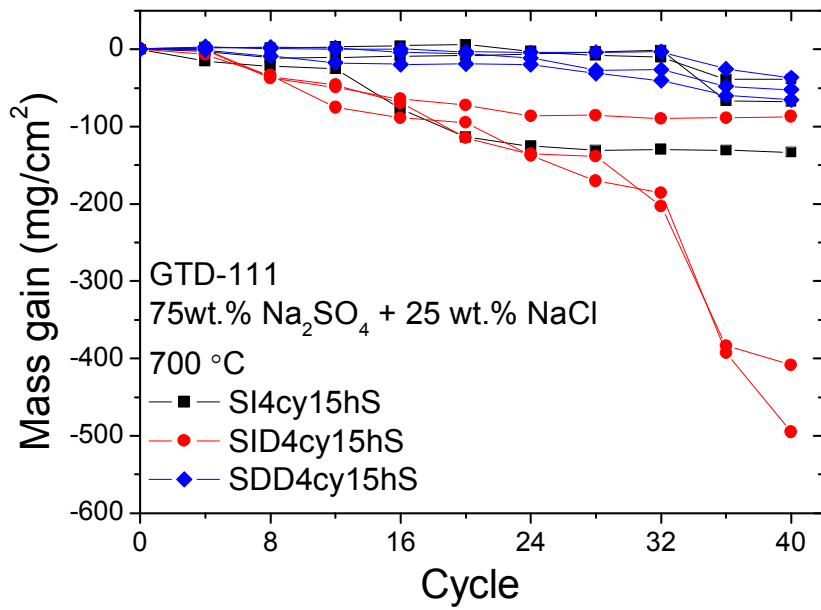
1. 부식 속도

20 cycle 및 40 cycle 종료 후에 모두 세척주기에 무관하게 SID 방법으로 염을 도포한 경우의 무게 손실량이 가장 크고 SDD 방법으로 염을 도포한 경우 무게손실량이 가장 작게 나타났다. Fig. 15(a)에서는 SID1cy15hS만이 초반에 무게가 증가하다가 모든 시편의 무게가 감소하는 모습을 보인다. (b)에서는 시편의 무게가 전체적으로 감소하는 모습을 보이고 있으나 (c)에서는 SDD 방법으로 도포한 경우는 시편의 무게가 초반에 증가했고 다른 시편들은 감소하였다.

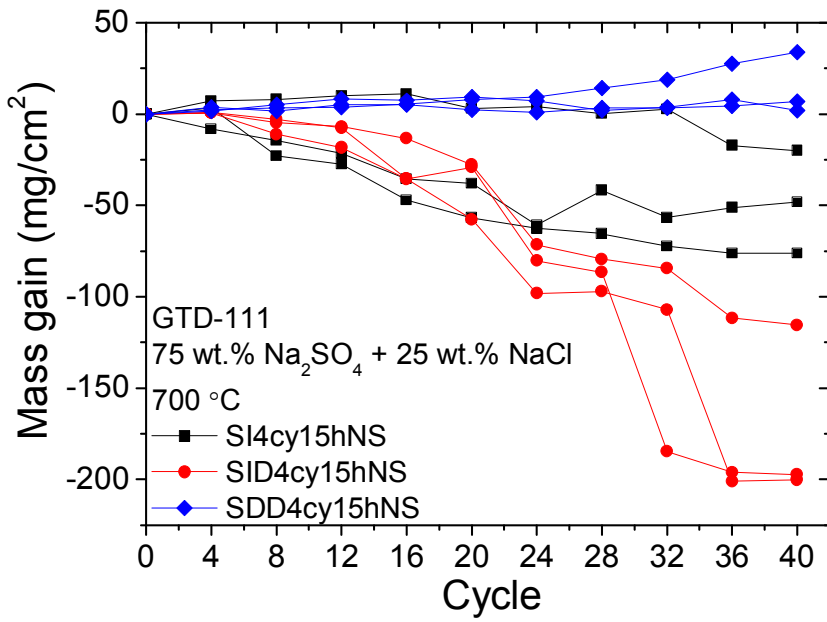
세척주기에 따라서는, 초음파세척을 한 경우의 무게 손실량이 하지 않은 경우에 비하여 컸다. 반면에 무게 손실량 대비 편차는 이와 다른 경향을 나타내었는데 20 cycle에서는 세척주기와 상관없이 SI방법의 편차가 가장 크고 SID 방법의 편차가 가장 작았다. 40 cycle에서는 초음파 세척을 한 경우에는 SDD 방법의 편차가 가장 작아서 20 cycle과는 다른 경향을 나타내었다.



(a)



(b)



(c)

Fig. 15. Mass gain during hot corrosion test for
 (a) (SI, SID, SDD)1cy15h, (b) (SI, SID, SDD)4cy15 and
 (c) (SI, SID, SDD)4cy15NS

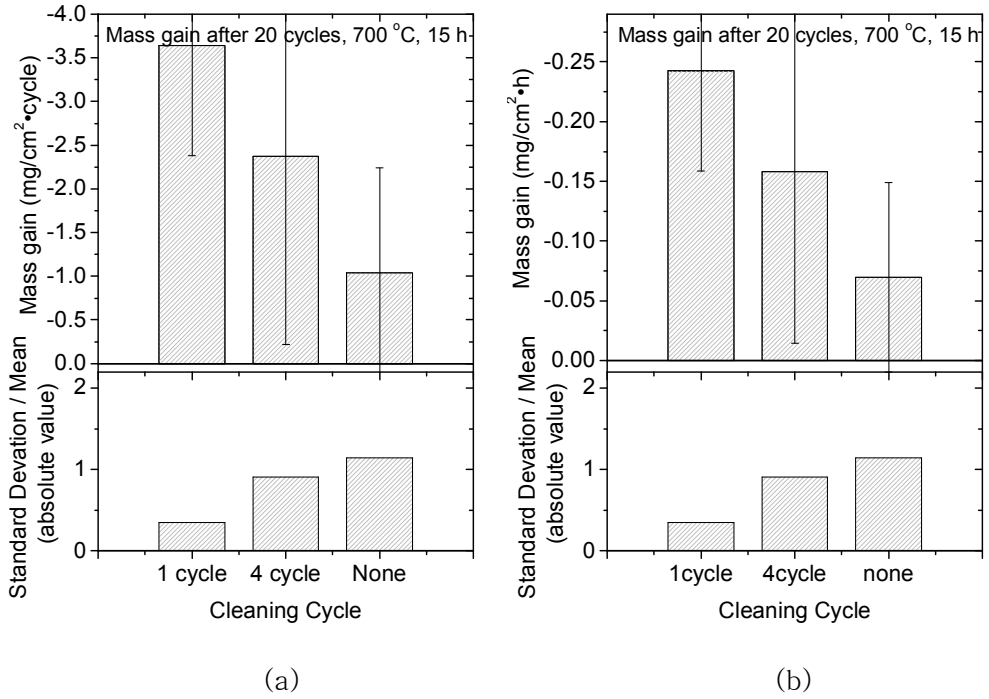


Fig. 16. (a) Weight change per cycle and
(b) weight change per hour after 20 cycles of hot corrosion test .

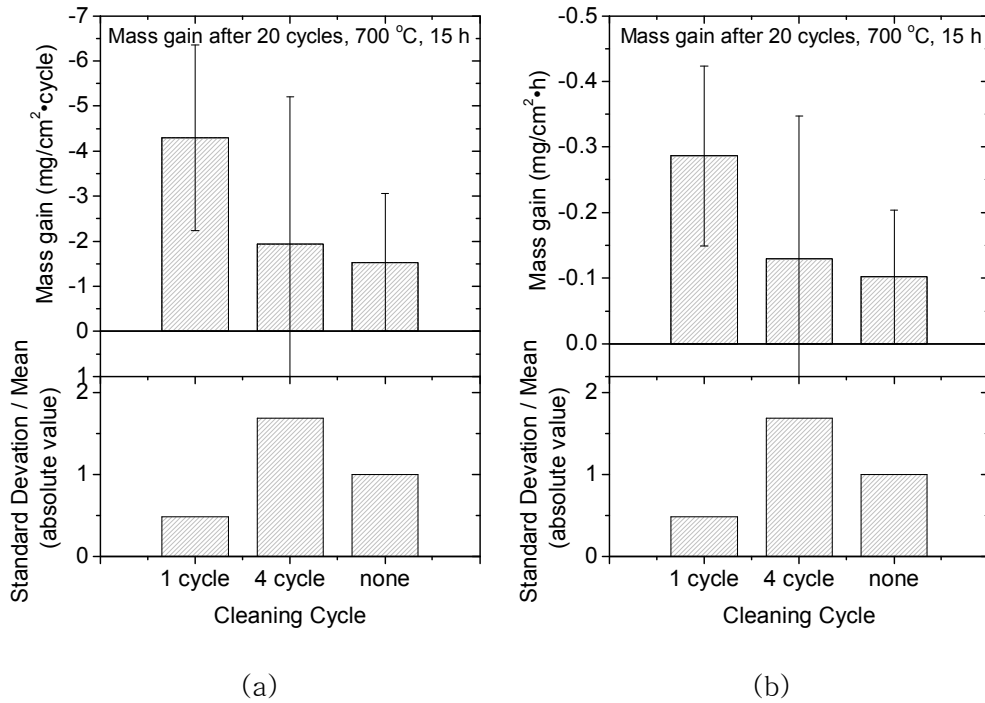


Fig. 17. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 20 cycles of hot corrosion test of SI(1, 4, none)cylS .

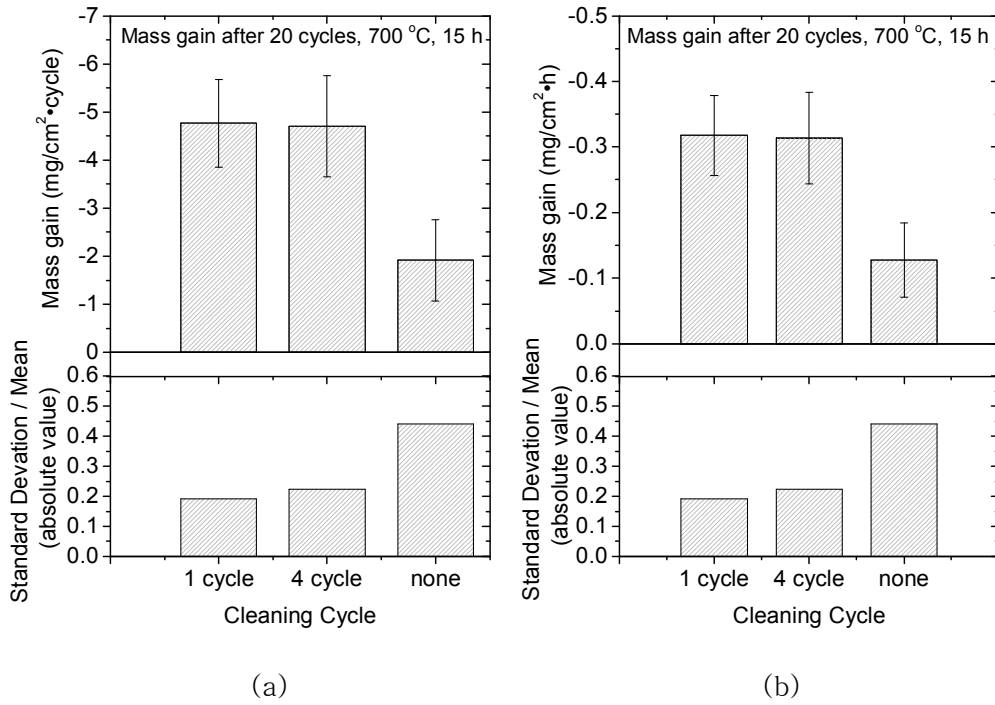


Fig. 18. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 20 cycles of hot corrosion test of SID(1, 4, none)cyhS.

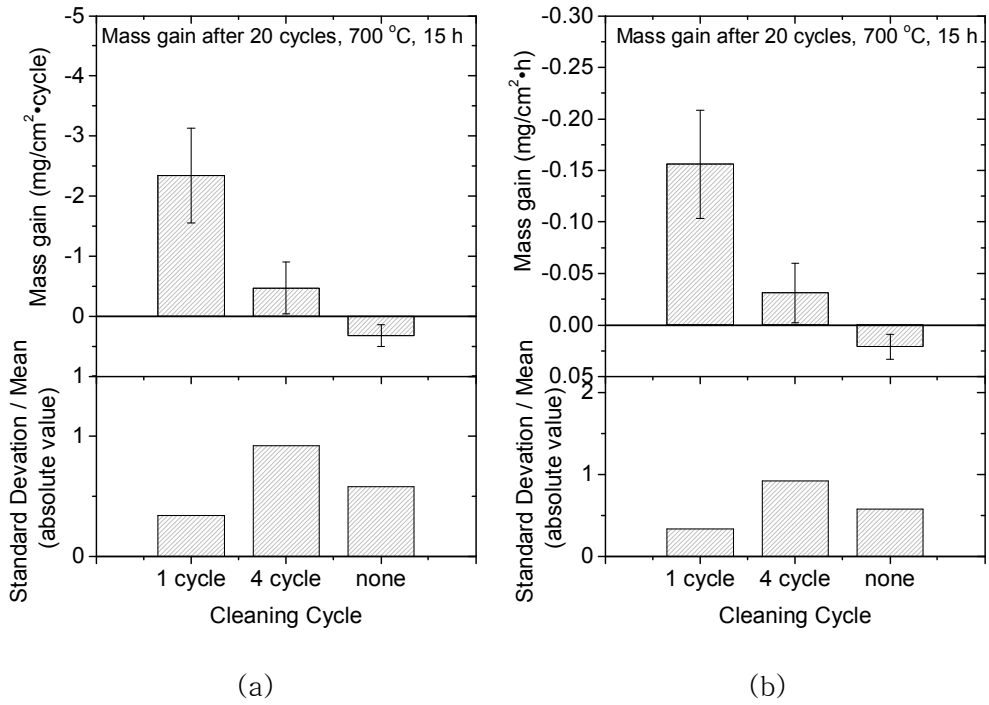


Fig. 19. (a) Weight change per cycle and (b) weight change per hour after 20 cycles of hot corrosion test of SDD(1, 4, none)cyhS.

2. 상 분석

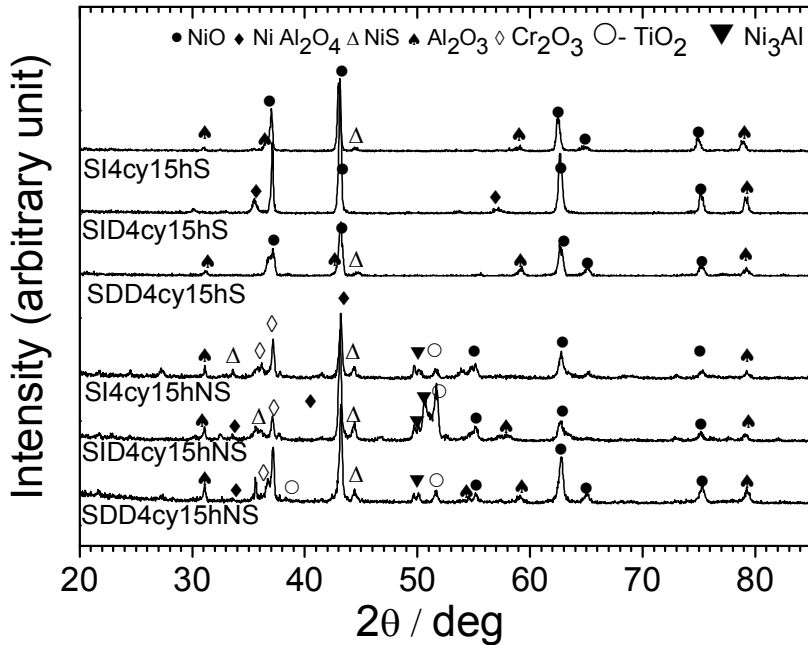


Fig. 20. X-ray diffraction patterns for after hot corrosion ultrasonic after cyclic hot corrosion.

고온부식 실험이 종료된 시편의 산화물과 황화물을 알기 위해 XRD 분석을 시행했다. XRD 분석을 통해 NiO, NiAl₂O₄, NiS, Al₂O₃, Cr₂O₃, TiO₂, Ni₃Al의 산화물 및 황화물들을 확인했다. 초음파 세척한 시편에서는 Ti 산화물이 검출되지 않았지만, 세척을 하지 않은 시편에서는 Ti 산화물과 금속간화합물인 Ni₃Al이 보였다. 초음파 세척을 적용하고 염 도포를 SID로 실험한 결과에서만 Ni 황화물이 검출되지 않았다.

3. 단면 분석

Fig. 21(a)는 SI4cy15hS와 SI4cy15hNS의 EPMA mapping 결과이다. 40 cycle의 실험이 종료된 후 8 가지 원소(Ni, S, O, Ti, Ta, Cr, Al, Mo)가 고온부식으로부터 모재와 스케일에 어떻게 분포되어 있는지 분석했다. 초음파 세척을 적용한 것과 미적용한 시편들은 비교하면 우선적으로 Cr의 분포차이가 드러났다. 초음파 세척을 적용한 시편에서 산화층은 Ni, Al, Ti로 구성되어 있고 황화물층은 산화층 바로 밑에 구성되어 있다. 초음파 세척을 미적용한 사진에서는 적용한 시편보다 스케일의 두께가 확연하게 차이가 났다. 그리고 초음파 세척한 시편에서 나타나지 않았던 Cr의 존재가 확연하게 보였다.

Fig. 21(b)에서 초음파 세척한 시편과 세척하지 않은 시편의 대표적인 차이점은 EPMA mapping 결과에서 Cr의 분포도가 확연하게 차이가 난다는 것이다. 초음파 세척을 적용한 mapping 결과의 왼쪽부터 차례대로 보면 먼저 Ti은 스케일의 두께에 따라 분포된 위치에 차이가 있다. 초음파 세척을 적용한 사진에서는 Ti 산화물이 초음파 세척을하지 않은것보다 두께가 더 얇다. 초음파 세척을 적용한 시편은 반복된 세척으로 산화물이 떨어져 나갔고, 세척을 하지 않은 시편에서는 산화물층을 이루며 쌓이면서 산화물간의 간격이 멀어지며 Ti 산화물의 분포도 줄어들게 되었다. S과 O의 존재도 역시 세척의 유무에 따라서 두께와 분포도 차이가 확연하게 차이가 났다. 그리고 SID도포방법 같은 경우에는 Ni의 EPMA mapping 결과를 보면 알 수 있듯이 초음파 세척을 하느냐 하지 않느냐에 따라 스케일층의 두께가 확연히 달라보였다. 그리고 초음파 세척을 한 시편에서 나타나지 않았던 Cr의 존재가 또한 확연하게 보였다. Fig. 21(c)는 SID로 도포해준 시편의 mapping 결과들이다. Ti산화물 스케일은 층을 이루며 분포되어 있고 S과 O는 모재에는 존재하지 않고 스케일쪽 외부에만 존재했다. Al 산화물도 Ti 산화물과 유사한 형태를 보였다. 그리고 Cr의 분포는 앞의 (a),(b)와 같이 초음파 세척을 적용한 것과 적용하지 않은 것에서 확연한 차이를 보였다.

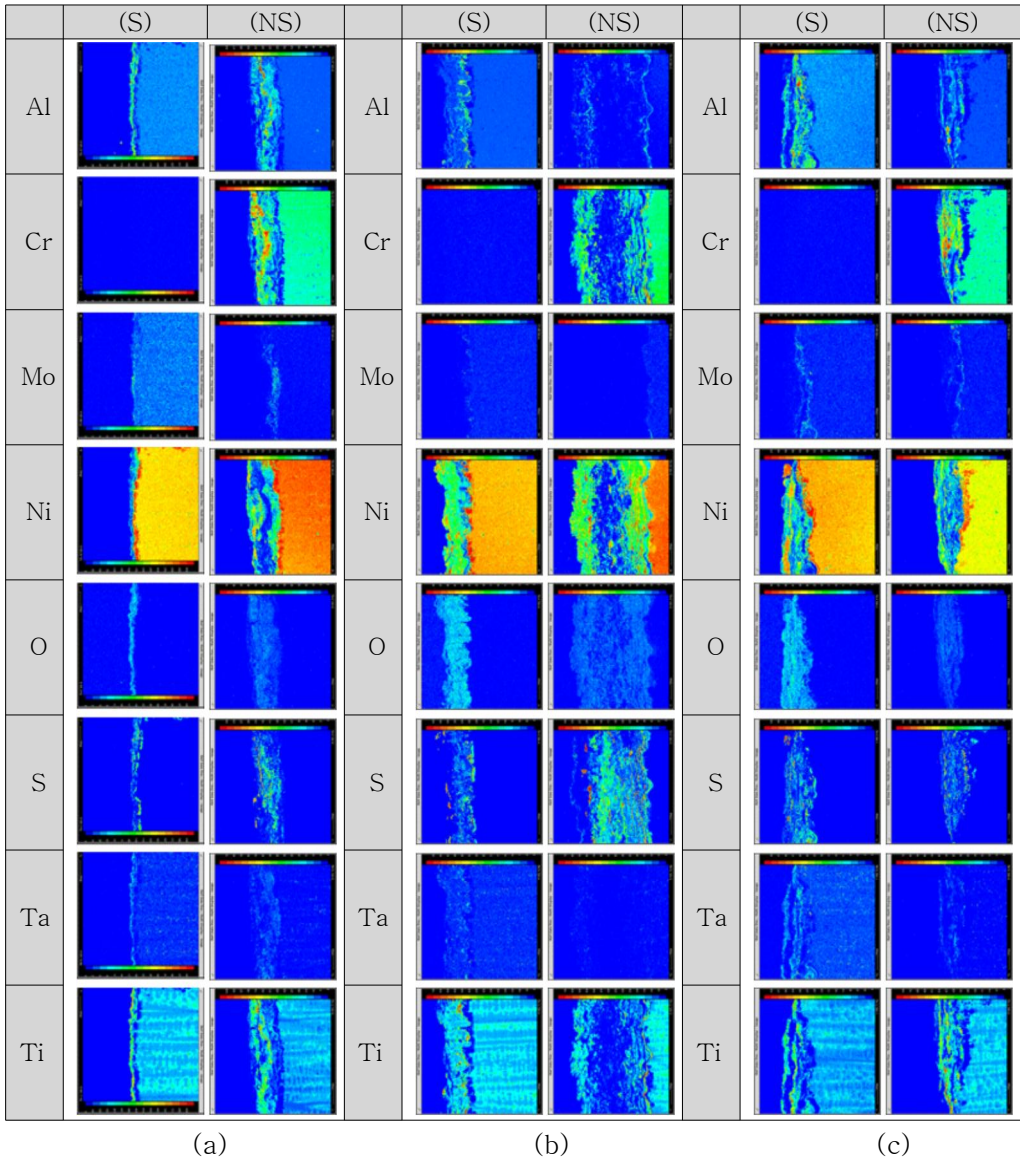


Fig. 21. EPMA mapping results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C;

(a) SI4cy15h(S, NS), (b) SID4cy15h(S, NS), and (c) SDD4cy15h(S, NS).

제 3 절 고온 유지 시간이 니켈기 초내열합금의 고온 부식에 미치는 영향

1. 부식 속도

Fig. 19는 최고온도 유지시간을 2, 5 및 15 시간으로 변화시켜 실험했을 때의 무게변화를 나타낸다. 2 시간일 때는 모든 시편이 첫 세척주기 4 가열주기까지 무게가 약간 증가하였다가 두번째 세척주기부터 꾸준히 감소하는 추세를 나타내었다. 고온 유지시간이 5 시간일 경우에는 일부 시편은 4 cycle부터 무게가 감소하였고 다른 시편은 12~16 cycle까지 무게가 증가하다가 감소하는 양상을 나타내었다. 최고온도 유지시간을 15 시간으로 하였을 때는 무게가 천천히 증가하다가 20 사이클 이후에 감소하는 시편도 있었고 초반부터 무게가 감소하는 시편도 있었다. 고온 유지 시간을 5 시간으로 한 무게변화량을 나타내고 그래프에서는 16 사이클에서 20 사이클 사이에 시편의 무게변화가 매우 급격하게 일어나는 경우가 있었다. 이것은 부식 스케일이 두께가 약 0.078 mm인 판상으로 크게 떨어져 나가면서 발생한 현상이었다. Fig. 22(a)는 급격한 무게변화가 일어난 후에는 시편의 무게가 서서히 증가했다. 비슷한 경우로 고온유지 시간을 15 시간으로 했을 때에도 시편에 따라 12 cycle 또는 32 cycle에서 시편의 무게가 급감하였다. 이 시편들에서는 스케일이 층상으로 박리되지는 않았지만 알갱이 형태로 부스러지면서 다량 손실되었다.

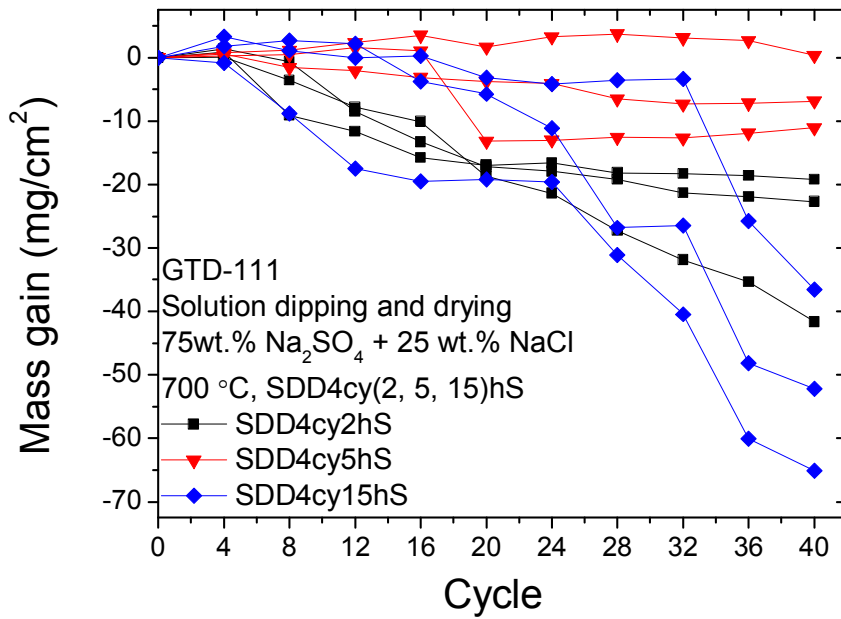


Fig. 22. Mass gain during hot corrosion test for SDD4cy(2, 5, 15)hS.

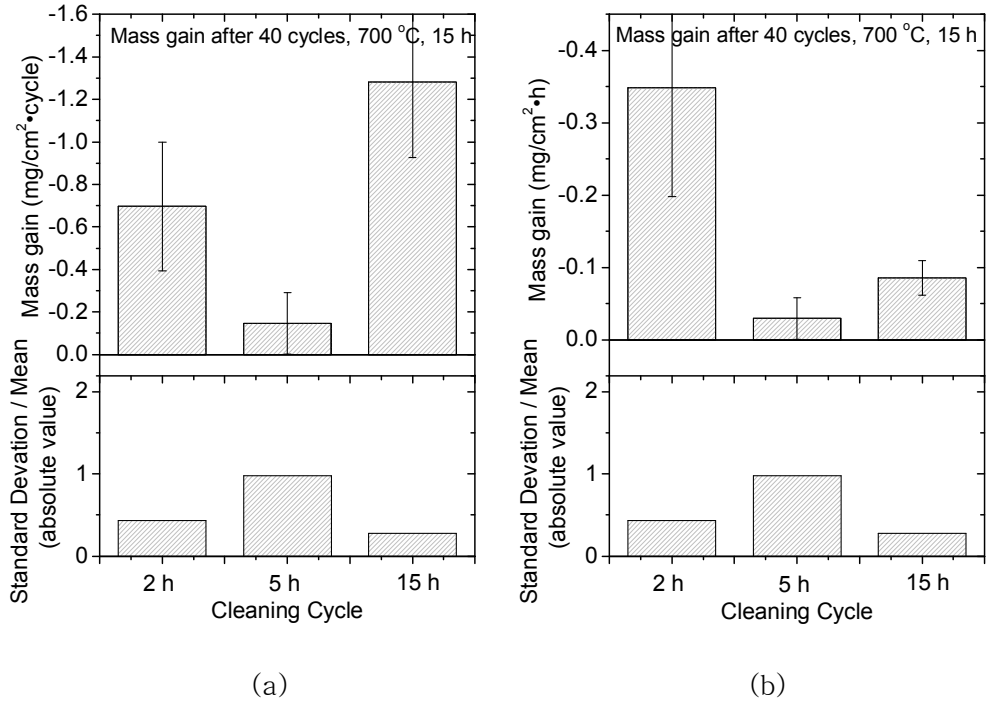


Fig. 23. (a)Weight change per cycle and (b) Weight change per hour after 40 cycles of hot corrosion test of SDD4cy(2, 5, 15)hS.

무게 손실량과 편차를 그림에 나타내었다. 평균적으로 최고온도 유지시간이 5 시간일 때의 부식속도가 가장 낮고 15 시간인 경우의 부식속도가 가장 빨랐다. 부식 속도의 편차는 5 시간이 가장 크고 2 시간이 가장 작은 것으로 나타났다. 이러한 결과들로 보아 전기로내에서 실험이 반복될 때 실험시간의 총 시간이 시편의 부식에 어느정도 영향이 있다는 것이 나타났다.

2. 상 분석

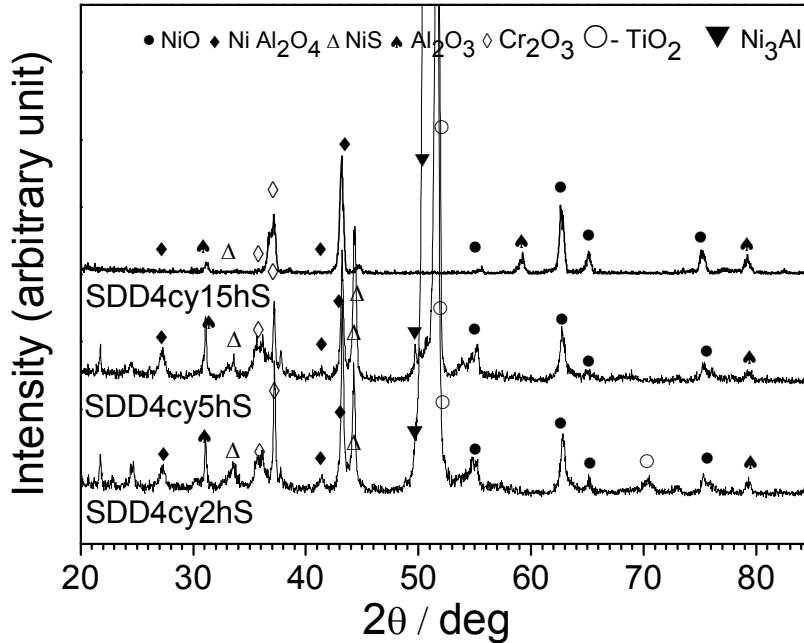


Fig. 24. X-ray diffraction patterns for GTD-111 alloys after cyclic hot corrosion at 700 °C.

고온부식 실험이 종료된 시편의 산화물과 황화물을 알기위해 XRD 분석을 시행했다. XRD 분석을 통해 NiO, NiAl_2O_4 , NiS, Al_2O_3 , Cr_2O_3 , TiO_2 , Ni_3Al 의 산화물 황화물들을 확인했다. 고온 유지시간이 2 시간인 시편에서는 Ti 산화물이 검출되었으며 5, 15 시간인 시편에서는 Ti 산화물과 금속간화합물인 Ni_3Al 이 검출되었다.

3. 단면 분석

그림은 최고온도 유지시간을 2 h, 5 h 및 15 시간으로 했을때의 EPMA mapping 결과이다. 외부층에 산화물이 형성되었고 모재에서부터 스케일의외부까지 황화물이 형성되었다. 산화물은 NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃, TiO₂가 이루고 있다. 유지시간 2 시간에서 산화물 층은 NiO 밑으로 Cr₂O₃, Al₂O₃층이 형성되어 있다. 황화물은 크게 보이진 않는다. 5 시간에서는 산화물 층은 2 시간과 비슷하나 황화물과 Ta가 2 시간보다 늘어난 것을 알 수 있다. 15 시간에서는 2, 5 시간보다 산화물과 황화물 스케일두께가 두꺼워지고 각 원소들의 집중도가 높아지는것을 볼 수 있다. Ti는 2 시간에서 15 시간까지 고온 유지시간이 늘어날수록 산화물 층 두께가 확연히 두꺼워지고 Ni, Cr, Al 산화물 스케일도 얇은 띠를 이루던 층들이 두꺼운 층으로 성장했다. Fig. 25(a)에서 Ti, Ni, Cr, Al 산화물의 분포가 층을 이루며 존재하는 것을 볼 수 있다. Fig. 25(b)와 (c)도 유사한 형태로 보이지만 Fig. 25(a)처럼 확연하게 보이진 않는다. 각 그림들의 Ni의 분포형태를 보면 Fig. 25(b)의 스케일 두께가 가장 두꺼운 것을 알 수 있다. Al의 분포는 15시간 동안 고온에서 유지해준 시편의 스케일층이 다른 고온 유지시간 2, 5 시간에 비해 두껍고 스케일의 농도가 높았다.

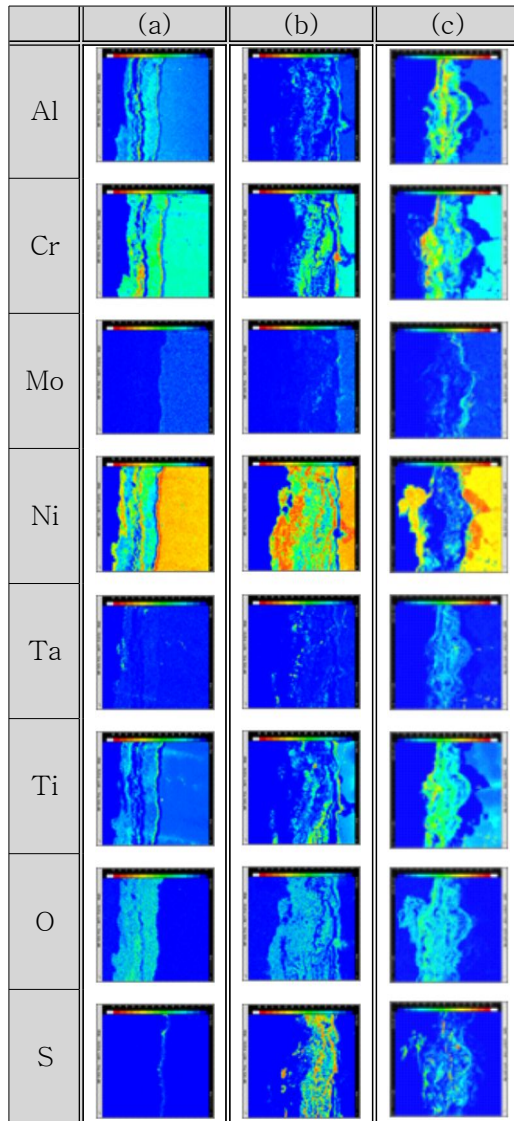


Fig. 25. EPMA mapping results for GTD-111 alloys after hot corrosion at 700 °C ;
 (a) 2 h, (b) 5 h and (c) 15 h.

Fig. 25에서 고온 유지 시간이 증가할수록 황화물의 형성량이 증가하고, 2 시간 시편에는 주로 산화물 스케일만 형성되는 것을 볼 수 있다. 시간이 증가할수록 Al, Cr, Ti, Ta의 고갈층이 두껍게 형성되며 Ta의 스케일 내 농도가 증가한다. 사이클 주기가 2 시간일 때 부식속도가 가장 빠르다. 이유는 시험이 반복되면서 형성되는 산화 스케일의 두께가 얇고 보호성이 낮아 다음 사이클에서 보다 빠른 부식 속도를 보이는 것으로 생각된다.

사이클 주기가 5 시간일 때는 15 시간보다 부식속도가 더 느리다. Ni 산화물과 Al 산화물 사이에 스케일의 균열이 종종 발견되었으며, 드물게 Cr 산화물과 Al 산화물 사이에서도 균열이 관찰되었다. 이러한 균열은 열팽창 계수의 차이로 인해 발생한다⁹⁾. Al₂O₃와 Cr₂O₃의 열팽창계수는 각각 $8.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 와 $8.7 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 로 서로 비슷하다¹⁰⁾. 그러나 NiAl₂O₄와 NiCrO₄는 $10 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 로써 Al₂O₃ 또는 Cr₂O₃보다 더 크다^{11,12)}. Ni 산화물은 $17.1 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 로써 더 큰 열팽창계수를 갖는다¹³⁾. 따라서 Ni 산화물과 다른 산화물 사이에서는 박리가 일어나기 쉽다. Al₂O₃의 열팽창계수는 $18.6 \times 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$ 로 Al₂O₃과 합금 사이의 계면에서도 큰 응력이 발생할 수 있다¹⁴⁾. 스케일의 박리는 열응력이 클수록 잘 발생하는데 열응력은 인접한 두 상의 열팽창계수 차이에 비례하여 증가한다(식1).

$$\sigma_{OX} = \frac{E_{OX}\Delta T(CTE_{OX} - CTE_m)}{1 + 2\frac{E_{OX}}{E_m} \frac{t_{OX}}{t_m}} \quad (1)$$

여기서

σ_{OX} = 산화물의 응력, N/m²

E_{OX} = 산화물의 탄성계수, N/m²

T = 산화가 발생하는 온도와 냉각 온도의 차이, $^\circ\text{C}$

CTE_{OX} = T의 산화물 열팽창 계수, $^\circ\text{C}^{-1}$

CTE_m = T의 금속 열팽창 계수, $^\circ\text{C}^{-1}$

E_m = 금속의 탄성계수, N/m²

t_{OX} = 산화물의 두께, cm

t_m = 금속의 두께, cm

이고, $t_{OX} \ll t_m$ 일 때

$$\sigma_{OX} = E_{OX} \Delta T \Delta CTE \quad (2)$$

으로 나타낼 수 있다¹⁵⁾.

제 5 장 결론

3 가지 실험조건 염 도포방법, 초음파 세척주기, 최고온도 노출시간이 Ni기 초내열합금인 GTD-111의 고온용융염 부식에 미치는 영향을 연구하였다.

염 도포방법에 따라 SID, SI, SDD순으로 시편의 부식속도가 빨랐다. 반면에 부식속도의 편차는 SID, SI, SDD 순으로 컸다. 단면분석에서는 SID, SDD에 비해 SI의 스케일의 두께가 얇고 SI는 Al, Ti, Ta 산화물이 연속적으로 형성된다.

초음파 세척주기에 따라서 부식속도는 1cyS, 4cyS, NS순이다. 부식속도의 편차는 NS, 4cyS, 1cyS순으로 1 cycle마다 초음파 세척을 적용했을 때 편차가 가장 작았다. 고온부식으로 인해 시편에 생긴 산화물, 황화물들이 초음파 세척을 적용함에 따라 불규칙하게 떨어져나가 편차가 생기게 된다.

최고온도 노출시간에 따라 평균부식속도가 2 h, 15 h, 5 h순으로 빨랐다. 3 가지 노출시간들 중에 15 h동안 노출된 시편이 가장 많은 고온부식으로 인해 시편의 평균 부식속도가 가장 클 것으로 예상되었다. 부식속도의 편차는 5 h, 2 h, 15 h 순으로 나타났다. 단면분석에서는 고온 유지 시간이 증가할수록 황화물 형성량이 증가하고 Al, Cr, Ti, Ta의 고갈층이 두껍게 형성된다.

참 고 문 헌

- [1] Kyoo Yong Kim, J. Corros. Sci. Soc. of Korea 27 (1998).
- [2] 김종집, 고온재료의 부식 및 크리프 균열성장 평가연구, KRISS, (1993).
- [3] 김근수, 이찬규, 이재현, 이종훈, 최승주, 니켈기 초내열합금의 고온부식거동에 관한 연구, 창원대학교 산업기술연구소 논문집, (1998) 295-306.
- [4] R. C. Benn, Superalloys ASM,(1980) 541.
- [5] P.Kofstad, High Temperature Corrosion, Elsevier, London (1988).
- [6] Kyo Young Kim, J. Corros. Sci. Soc. of Korea. 27 (1998) 132.
- [7] H.E. Evans, R.C. Lobb, Corros. Sci. 24 (1984) 209-222.
- [8] Zhiming Yu, Toshio Narita. Oxidation of Metals, 56 (2001) 491-492.
- [9] D. L. Deadmore, C. E. Lowell, Oxidation of Metals, 11 (1977) 91-106.
- [10] O. H. Kirkorian, Thermal Expansion of High Temperature Materials, U CRL-6132, (1960).
- [11] P. J. Baldock, W. E. Spindler, and T. W. Baker, An X-Ray Study of the Variation of the Lattice parameters of Alumina, Magnesia and Thoria up to 2000 °C, AERE-R5674, Harwell, England, (1968).
- [12] I. Zaplatynsky, Thermal Expansion of Some Nickel and Cobalt Spinels and Their Solid Solutions, NASA TND-6174 (1971).
- [13] D. L. Douglass, Oxidation of Metals and Alloys, American Society of Metals, (1971) 136-156.
- [14] C. E. Lowell, R. G. Garlick, and B. Henry, Thermal Expansion in the Nickel-Chromium-Aluminum and Cobalt-Chromium-Aluminum Systems to 1200 °C, NASA TM X-3268 (1975).
- [15] Daniel L. Deadmore, Carl E. Lowell, Oxidation of Metals, 11 (1977) 91-106.
- [16] R. Yamamoto, Y. Kadoya, H. Kawai, R. Magoshi, T. Noda, S. Hamano, S. Ueta, S. Isobe, Materials for Advanced Power Engineering, In: Proceedings of the seventh Leige Conference 21 (2002) 1351-1360.

- [17] H.E. Evans, R.C. Lobb, Corros. Sci. 24 (1984) 209–222.
- [18] H.E. Evans, Surf. Coat. Technol. 206 (2011) 1512–1521.
- [19] F.S Pettit, C.S Giggins, J.A Goebe,E.J.Felten, Academic Press. (1976) 349–402.