

工學碩士學位論文

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액중의 Fe-XAl-0.3Y  
합금의 부식 특성 연구



이 論文을 2005年 2月 釜慶大學教 大學院 소재프로세스공학과 孫榮振 提出함

2005年 2月

釜慶大學教 大學院

소재프로세스공학과

孫榮振

孫榮振의 工學碩士 學位論文으로 認准함

2004년 12월 15일

主 審 工學博士 金星圭



委 員 工學博士 李吉根



委 員 工學博士 李秉雨



# 목 차

1. 서론	1
2. 이론적 배경	3
2.1 전형적인 분극 곡선	3
2.2 부동태(Passivity)	5
2.2.1 부동태 피막의 형성	6
2.2.2 부동태 피막의 파괴	6
2.3 공식(Pitting)	8
2.3.1 공식의 형성	8
2.3.2 공식의 발생 기구	8
3. 실험방법	10
3.1 시험재료 및 부식 시험편	10
3.2 부식 실험 장치	14
3.3 동전위 분극 실험 및 부식층의 분석	15
4. 실험결과	17
4.1 Fe-XAl-0.3Y 합금의 광학현미경 조직	18
4.2 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금의 분극 곡선	19
4.2.1 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 용액의 농도에 따른 합금의 분극 곡선	19
4.2.2 Al 함량에 따른 합금의 분극 곡선	23
4.3 Fe-XAl-0.3Y 합금 표면의 부식형상	29
4.3.1 Fe-XAl-0.3Y 합금의 부동태 영역	29
4.3.2 Fe-XAl-0.3Y 합금의 부동태 통과영역	32
4.4 Fe-XAl-0.3Y 합금의 표면의 성분분석	35
4.5 Fe-XAl-0.3Y 합금의 부식기구	41
4.5.1 Fe-XAl-0.3Y 합금의 부식기구	41
4.5.2 Fe-XAl-0.3Y 합금 표면의 부식 진행 형상	46
5. 결론	50
참고문헌	

# The corrosion behaviour of Fe-XAl-0.3Y alloys in various sulphuric solutions

Young-Jin Son

*Department of Materials Processing Engineering,  
Graduate School, Pukyong National University*

## Abstract

The corrosion behaviour of Fe-XAl-0.3Y (X=5, 10, 14wt%) alloys in 0.1~1N sulphuric solution at room temperature using SEM/EDX, XRD and EPMA was investigated. The composition of alloys were (1) Fe-5Al-0.3Y (2) Fe-10Al-0.3Y and (3) Fe-14Al-0.3Y. Potentiodynamic polarization curves of tested material in sulphuric solution have been measured. These alloys exhibited typical active, passive, transpassive behaviour.  $I_{\text{corr}}$  and  $I_{\text{critic}}$  of Fe-XAl-0.3Y (X=5, 10, 14wt%) alloys followed linear rate law.  $I_{\text{critic}}$  of Fe-10Al-0.3Y and Fe-14Al-0.3Y alloys were ten times lower than Fe-5Al-0.3Y alloy.  $I_{\text{corr}}$  of Fe-10Al-0.3Y alloy was two times lower than Fe-5Al-0.3Y alloy.  $I_{\text{corr}}$  of Fe-14Al-0.3Y alloy was five times lower than Fe-5Al-0.3Y alloy. Passive film on the surface of Fe-5Al-0.3Y alloy was formed iron oxide. Fe-10Al-0.3Y and Fe-14Al-0.3Y alloys were formed aluminum oxide. especially, Fe-14Al-0.3Y alloy showed good corrosion resistance in sulphuric solution. This is attributed to the forming of protective  $\text{Al}_2\text{O}_3$  oxide on surface of Fe-14Al-0.3Y alloy.

## 1. 서론

최근 석유자원의 고갈에 따른 고유가로 기존 에너지인 석탄에너지 사용 증가 및 대체에너지 개발이 예상된다. 현재 기존의 석탄에너지를 사용함에 따라 발생하는 배기가스에 함유되어 있는 성분은 CO, H<sub>2</sub>O 및 H<sub>2</sub>S 등의 산화 및 황화환경으로 이에 사용되는 부품은 이들 환경에 견딜 수 있어야 하고 고유가로 인해 에너지 절감에 대한 요구가 높아짐에 따라, 자동차, 항공기, 철도, 차량, 선박 등 각종 수송기기의 경량화 및 에너지 절약형 발전 시스템에 이용될 수 있는 고 기능성 합금 개발이 더욱 요구되어진다.<sup>1)</sup> 이들 산업환경에 견딜 수 있는 기존의 부품은 내식 및 내열 구조용 재료로 주로 Cr 및 Ni 등의 원소를 함유한 고가의 스테인리스강 및 내열 구조용 강이 대부분이다.<sup>2)</sup> 그러나 최근에는 저밀도 및 고온 강도, 내산화성 등에 우수한 장점을 가진 Ni, Ti 및 Fe 알루미늄아이드 합금에 대한 개발이 활발하게 진행되고 있으며, 이들 알루미늄아이드 합금 중 Fe-Al계 합금은 스테인리스강에 비해 5.6~6.3g/cm<sup>3</sup>으로 저밀도이고 Fe 함량의 조성범위가 넓으면서 800K까지 높은 강도를 유지하고 있는 것이 큰 장점이다.<sup>3)</sup> Al 함량이 높은 합금일수록 산화 환경에 노출되면 산화 알루미늄 피막이 형성되어진다고 보고되어 지고 있다.<sup>4)</sup> 이 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 산화 피막은 열팽창계수가 낮고 산화저항성이 우수하여 환경 기능성 합금으로 사용되고 있는 스테인리스계의 내식강을 대체할 것이다. 특히 열교환기용 재료 식품용기, 핵발전소의 배관 등에 사용되는 내열 및 내식 재료에 함유되어 있는 고가의 Cr 및 Ni 등을 절약할 수 있으므로 많은 연구가 진행 중에 있다. 그러나 Fe-Al계 금속간 화합물은 Al 함량이 많아 질수록 항복강도와 변형 경화율이 증가하고 연성이 감소되어 상온 취성이 발생하는 문제가 있다.<sup>5)</sup> 그러나 최근 미세 조직 제어, 열처리와 Cr, Zr 및 Hf 등의 합금 원소 첨가로 상온에서 소성가공을 가능케 하기 위한 연구가 진행되고 있다.<sup>6)</sup>

현재까지 Fe-Al 합금에 부식 특성에 관한 검토는 고온 산화 환경 및 황화 환경에 대한 연구<sup>7)</sup>가 주류를 이루고 있으나 습식 환경에서의 연구는 상대적으로 미비한 실정이다.

본 연구에서는 경제적으로 부가가치가 높고 저밀도, 고강도를 가진 Fe-Al 합금을 채택하였으며, 합금의 가공성을 고려하여 5Al wt.%를 기본 합금으로 하고 점차 Al 함량을 10, 14 wt.%로 증가시켜 합금으로 제조하였고 부식물의 접착성을 높일 수 있는 희토류 원소인 이트륨(Y)을 0.3wt% 첨가하여 제조하였다. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액을 0.1~1N로 변화시켜 Fe-Al 합금들의 동전위 분극 실험(Potentiodynamic polarization test)을 하여 전기적 특성을 검토하였다. 그리고 합금의 조직, 합금 표면 형상 및 부식 표면의 화학적 성분을 광학 현미경, SEM/EDX, XRD, EPMA 등으로 분석하여 습식 환경에서의 부식기구를 검토하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 분극 곡선(Polarization curve)

분극 곡선은 크게 음극 분극과 양극 분극으로 두 영역으로 구분되며, 음극 분극 곡선은 분석에 어려움이 있으므로 일반적으로 양극 분극 곡선으로 재료의 부식 특성을 분석한다. Fig. 1은 전형적인 분극 곡선을 나타낸 것이다. 먼저 양극 분극은 활성영역, 부동태 영역, 부동태 통과 영역으로 구분하며 활성영역은 금속이 용액과 반응하여 표면에 부식이 발생하여 점차적으로 전류 밀도가 증가하는 영역이다. 이 영역에서는 용액의 산화력이 조금만 증가되어도 금속의 부식 속도는 급격하게 증가한다. 부동태 영역은 금속이 활성영역에서 부식이 진행되어 전류밀도가 증가한 후 임계 전류 밀도 값에 이르면 표면에 부동태 피막이 점차적으로 형성되는 영역으로 부식이 점차 감소함에 따라 전류 밀도도 감소하는 영역이다. 부동태 통과영역은 부동태 영역에서 형성된 부동태 피막이 국부적인 부식에 의해 파괴되면서 다시 부식이 발생하는 영역으로 활성영역과 같이 전류 밀도가 다시 증가하는 영역이다. 전형적인 분극 곡선에서의 전기적 변수에는 자연전위( $E_{corr}$ ), 임계전류밀도( $I_{crit}$ ), 부식전류밀도( $I_{corr}$ ) 등이 있다. 자연전위( $E_{corr}$ )는 금속이 일반 환경에서 나타내는 전위값이다. 이것은 전지 형성의 기준으로 전기화학 계열에 사용되고 있지만 실제로는 금속이 접해 있는 전해질의 종류, 환경에 따라 다르게 나타난다. 임계전류밀도( $I_{crit}$ )는 활성영역에서 부동태 영역으로 진행됨에 따라 전류밀도가 더 이상 증가하지 않는 지점의 전류 밀도를 의미하며, 활성영역에서의 부식정도를 나타낸다. 임계전류밀도 값이 낮아질수록 활성영역에서 부식정도가 감소하고 쉽게 부동태가 진행할 수 있다. 부식전류밀도( $I_{corr}$ )는 활성영역에서 음극 분극과 양극 분극 곡선의 각 접선이 교차하는 지점의 전류밀도 값을 말하며, 재료의 부식속도를 나타낸다.

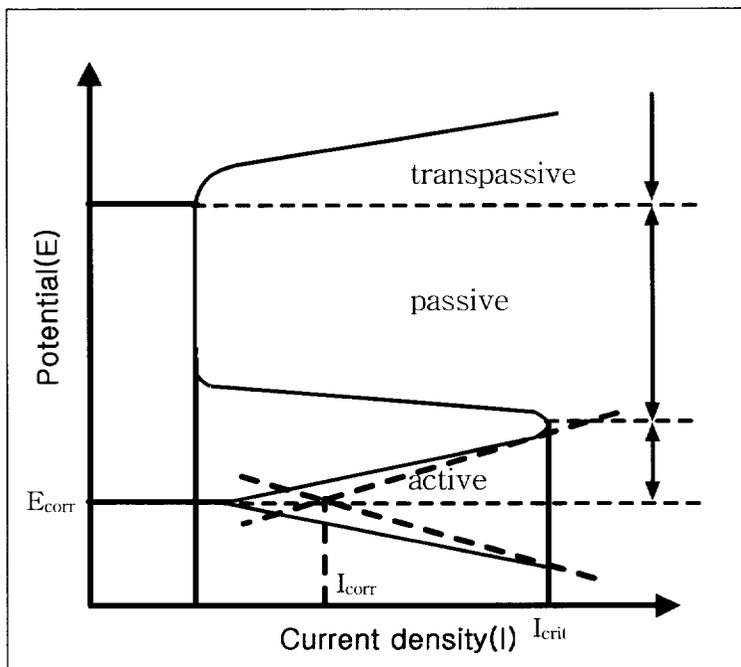


Fig. 1. A schematic of idealized polarization curve

## 2.2. 부동태(Passivity)

모든 금속과 합금은 환경 및 화학 반응에 따라 표면에 내식성의 피막이 형성된다. 만약 이런 피막이 존재하지 않는다면, 재료가 부식 환경에 노출되면 열역학적으로 안정한 상태 즉 본래의 상태로 돌아가게 된다. 그러나 일반적으로 합금은 금속 표면에 내식성을 가지는 피막이 형성되는데 이것을 부동태 피막이라고 한다. Al 합금들은 이들 산화 피막층이 부동태 피막으로 중성 또는 대부분의 산성 용액에서 내식성이 우수하다. 그 이유는 표면에 부동태 산화 피막(passive oxide film)이 생성되기 때문이다.<sup>8)</sup> 알루미늄의 부동태 피막이 생성되는데 있어서 용해 산소의 존재가 중요하기는 하지만 반드시 필수적인 것은 아니다. 알루미늄의 플레드 전위(flade potential)가 수소전극보다 더 활성 전위값을 가지게 되고 따라서 부동태 피막이 쉽게 생성되고 안정화된다. 따라서 알루미늄의 부식거동은 근본적으로 이 부동태 산화 피막층(passivating oxide film layer)의 형성 및 거동에 의해서 결정된다. 이 산화 피막의 구조는 일반적으로 복잡하고  $Al_2O_3$ (alumina),  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ (bohmite),  $Al_2O_3 \cdot 2H_2O$ (bayerite),  $Al_2O_3 \cdot 3H_2O$ (hydrargilite)등으로 구성되어 있다.<sup>9)</sup> 이들 부동태 피막은 국부 부식에 의한 공식, 침식, 응력 부식 등의 의해서 파괴되어진다. 그리고 열역학적 관점에서 자유에너지의 감소에 따라 자발적으로 반응해야 하는 환경에서 금속 또는 합금이 부식에 대해서 저항적일 때 부동태 상태(passive state)라고 말하고 있다.<sup>10)</sup> 다시 말하면, 기전력 계열에 기초하여 계산된 전위에 의해서는 금속이 활성이고 양극적이지만, 실제로 무시할만한 속도로 부식되는 것을 의미한다. 사실상, 처음 수초동안에는 이 금속들이 빠른 속도로 자발적인 반응을 하지만, 단시간 내에 반응 속도가 감소하여 거의 멈춘 상태가 되면 재료가 부식 저항성인 상태에 있다고 말한다. 이 때 밀착력 있는 장벽 피막이 자발적 반응으로 형성되어 금속 용해에 대한 양극 과정을 억제시킨다.<sup>11)</sup>

### 2.2.1 부동태 피막의 형성

부동태 금속이라는 것은 산화-환원전위(EMF) 계열 상에서는 활성인 금속이지만 매우 느린 속도로 부식되는 금속을 말한다. 일반적인 부동태에 대한 정의는 다음과 같다.<sup>12)</sup>

- 주어진 환경에서 현저한 양극 분극에도 불구하고 부식에 대해 저항적이라면 금속은 부동태 상태이다.
- 주어진 환경에서 열역학적으로 현저한 반응 경향에도 불구하고 부식에 대해 저항적이라면 금속은 부동태 상태이다.

이러한 부동태 피막 이론은 피막의 특성에 기초하여 일반적으로 두 가지 이론이 널리 쓰이고 있다. 첫째는 부동태 피막이 늘 반응 생성물의 확산 장벽층이라는 것이다. 이는 금속을 환경으로부터 분리하는 금속 산화물 또는 다른 화합물로서 이것이 반응 속도를 늦춘다는 것이다. 이를 산화물 피막 이론(Oxide film theory)이라 한다.<sup>13)</sup> 둘째는 금속 부동태가 산소의 화학 흡착 피막으로 덮여 있어, 그러한 층이 흡착된 물분자를 대체하여 금속 이온의 수화에 의한 양극 용해 속도를 저하시킨다는 것이다. 다시 말하면, 흡착된 산소가  $M = Mz^+ + ze^-$  용해 반응의 교환 전류 밀도를 감소시키고 양극 과전압을 증가시킨다는 것이다. 즉 합금 표면 위에 피막이 한 층만 존재해도 부동태 효과를 나타내기 때문에, 피막은 기본적으로 확산 장벽층으로 작용할 수 없다. 이것을 흡착 이론(adsorption theory)이라 부른다.<sup>14)</sup>

### 2.2.2 부동태 피막의 파괴

부동태 피막의 파괴는 부식의 한 형태로서 국부적 부식(localize attack), 공식(pitting), 침식부식(crevice corrosion), 입계 부식(intergranular attack), 피로 부식(stress corrosion)등에 의해 파괴 될 수 있다. Fig. 2의 경우 전위값이 B점 이상일 때 부동태 통과 영역(transpassive)을 지나치면 부동태 피막이 파괴된다. Hoar는 부동태 피막이 파괴되는데 4가지 유형을 제시하였다.<sup>15)</sup>

- 부동태 통과 전위를 넘어서는 경우
- 염화물과 같은 치명적인 원소에 의한 경우
- 부동태 피막이 파괴 될 수 있을 정도의 유지 시간에 의한 경우
- 국부적인 부식을 야기할 수 있는 영역이 존재 할 경우.

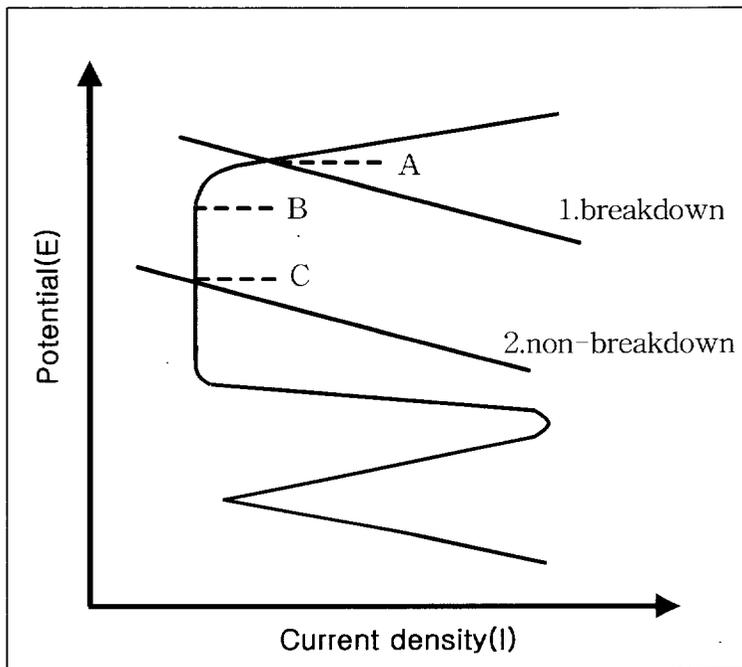


Fig. 2. An polarization curve for a system capable of exhibiting passivity

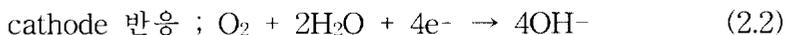
## 2.3 공식(Pitting)

### 2.3.1 공식(Pitting)의 형성

일반적으로 스테레스강, 티타늄, Al 등과 같이 표면에 생성하는 부동태막에 의해 내식성이 유지되는 금속 및 합금의 경우, 금속 표면이 일부 파괴되어 새로운 표면이 노출되면 그 일부가 용해하여 국부적으로 부식이 특히 빨라서 금속내로 깊이 뚫고 들어가는 심한 국부부식의 형태를 이룰 때 이를 공식(pitting)이라 한다.<sup>16)</sup> 공식의 특징은 처음 부식이 발생되는 데는 다소 시간이 걸리나 일단 pit가 생기면 pit내부는 작은 양극(Active상태)이 되고 외부 전체는 큰 음극(Noble상태)이 되어 부식이 급격히 진행되어 수일만에 관통되게 된다. Pit부 입구는 매우 적어 조그만 구멍이 뚫려 있는 형태이나 내부는 크게 확대되어 존재하는 형상으로 나타난다. 이러한 공식 형성의 개략적인 모델을 Fig. 3에 나타내었다.

### 2.3.2 공식의 발생 기구

공식(孔蝕; pitting)은 양극 반응의 독특한 형태이다. 전위가 임계공식전위 이상이 되면 전류가 급격히 증가하고 공식이 발생하며, 이것은 공식 자기증식(self-propagating), 자동촉매(autocatalytic) 작용에 의한 것이다. 공식기구(孔蝕機構)는 중성 용액중에서 이온이 표면의 부동태막에 작용하여 피막을 파괴함에 의해 공식이 발생하며 조직, 개재물등 불균일한 부분이 공식의 기점으로 되기 쉽다. 공식에는 개방형과 밀폐형이 있다. 개방형공식은 식공(蝕孔, pit)내의 용액이 외부로 유출되기 쉬우며 내면은 재부동태화하며 공식이 정지하기 쉽다. 폐형 공식은 외부로부터 이온이 식공 내부로 침입, 농축하여 용액의 pH는 저하하고 공식이 성장하여 가는 형태이다. 공식의 전파는 다음 반응식에 따른다.<sup>17)</sup>



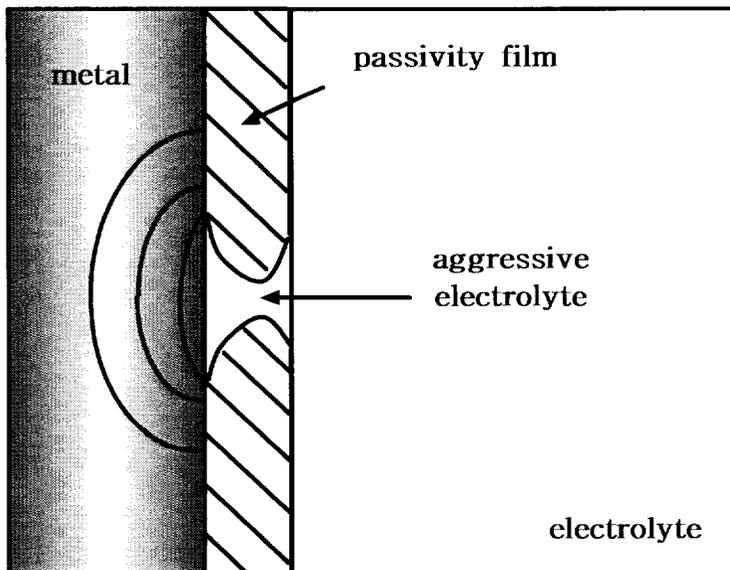


Fig. 3. Model for pit initiation leading to passive film breakdown

### 3. 실험방법

#### 3-1 시험재료 및 부식 시험편

본 실험에서 사용된 합금은 Fig. 4의 진공아크로 용해로를 이용하여 Ar 분위기 중에서 용해하여 제조하였다. 각 합금들은 Fe(99.9%), Al(99.99%), Y(99.9%)의 고순도의 재료를 사용하였고  $10^{-4}$  torr의 진공에서 Ar 가스를 주입하여 불활성 분위기 내에서 시료를 용해하였다. 이때 균일한 용해가 되도록 텅스텐 전극봉을 회전시키면서 4~5회 뒤집어 반복 용해하였다. 용해된 합금은 수냉중인 동체의 허스에서 응고시킨 후 시료를 꺼내어 균질화 열처리를 하기 위하여 Ar 분위기에서 1273K에서 24시간 동안 어닐링하였다. 각각의 시험편들은  $10 \times 10 \times 5$  mm의 크기로 미세 절단기로 절단하였으며 시험편을 불포화 폴리에스테르 수지로 열간 마운팅(mounting) 하였다. 이 시험편을 분극실험장치에 사용하기 위해  $\phi$  2.0mm,  $\phi$  2.4mm 드릴링한 후 일정한 전압을 적용하기 위해 Tap 가공을 하였으며 SiC 연마지로 #400~#1500까지 연마한 후 아세톤으로 초음파 세척을 하고 열풍으로 건조하여 분극 실험 시험편으로 사용하였다. 이 시험편의 크기와 형상은 Fig. 5와 같고 습식 부식 실험에 사용된 시험편의 화학적 조성은 Table 1.과 같다. 준비된 합금은 미세 조직의 변화를 관찰하기 위해 SiC 연마지로 #400~#2000까지 습식 연마한 후 다이아몬드 연마제로 polishing 하였다. 그 후 시험편을 Keller 부식액 (95% $H_2O$ -2.5% $HNO_3$ -1.5% $HCl$ -1% $HF$ )으로 표면을 부식시킨 뒤 광학 현미경(Leica DM IRM DC 300)으로 관찰하였다.

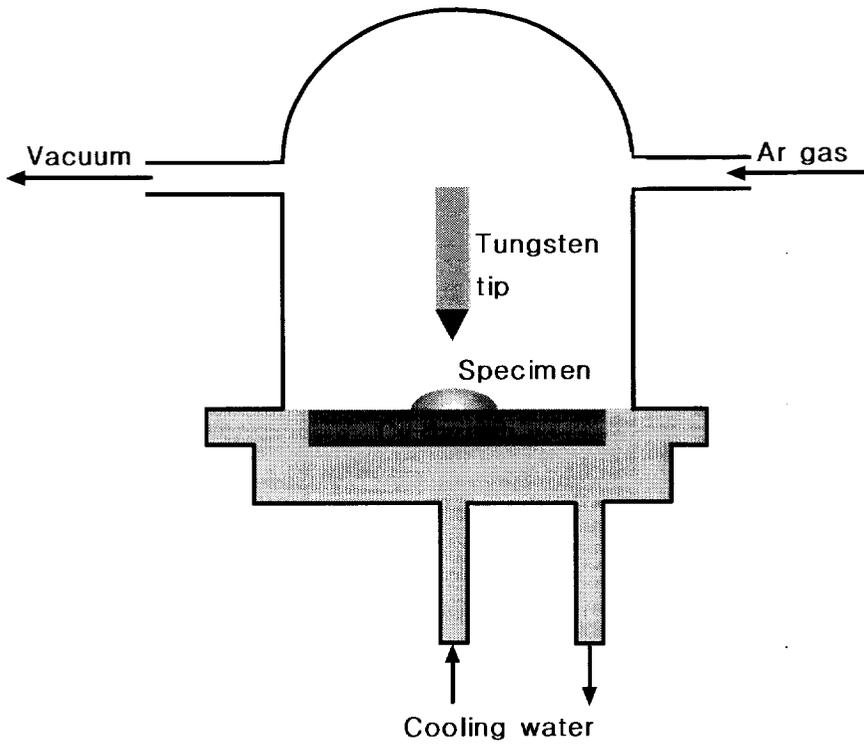


Fig. 4. Schematic diagram of vacuum arc melting furnace

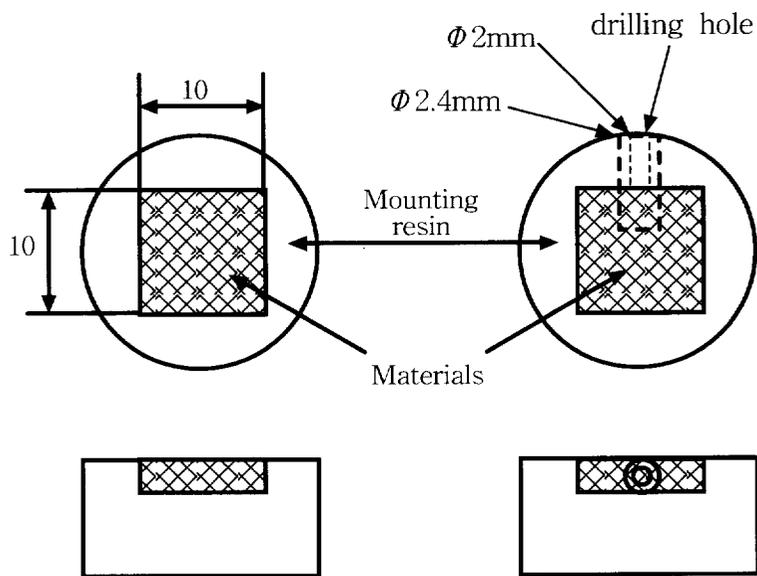


Fig. 5. Dimension of polarization test specimen(unit : mm)

Table 1. Chemical compositions of Fe aluminide alloys

Alloy \ Comp.	Chemical Composition(wt.%)		
	Fe	Al	Y
Fe-5Al-0.3Y	bal.	5	0.3
Fe-10Al-0.3Y	bal.	10	0.3
Fe-14Al-0.3Y	bal.	14	0.3

### 3.2 부식 실험 장치

본 연구에서 사용된 분극 실험 장치는 Garmry사 DC105 PC이며 이 장치를 이용하여 분극 실험을 실시하였다. 측정에 사용된 기준전극(reference electrode)은 포화카로멜전극(SCE)이며 보조전극(counter electrode)은 고밀도 탄소봉으로 하였다. Fig. 6는 전기화학적 분극실험장치의 전체 계통도를 나타내고 있다.<sup>18)</sup>

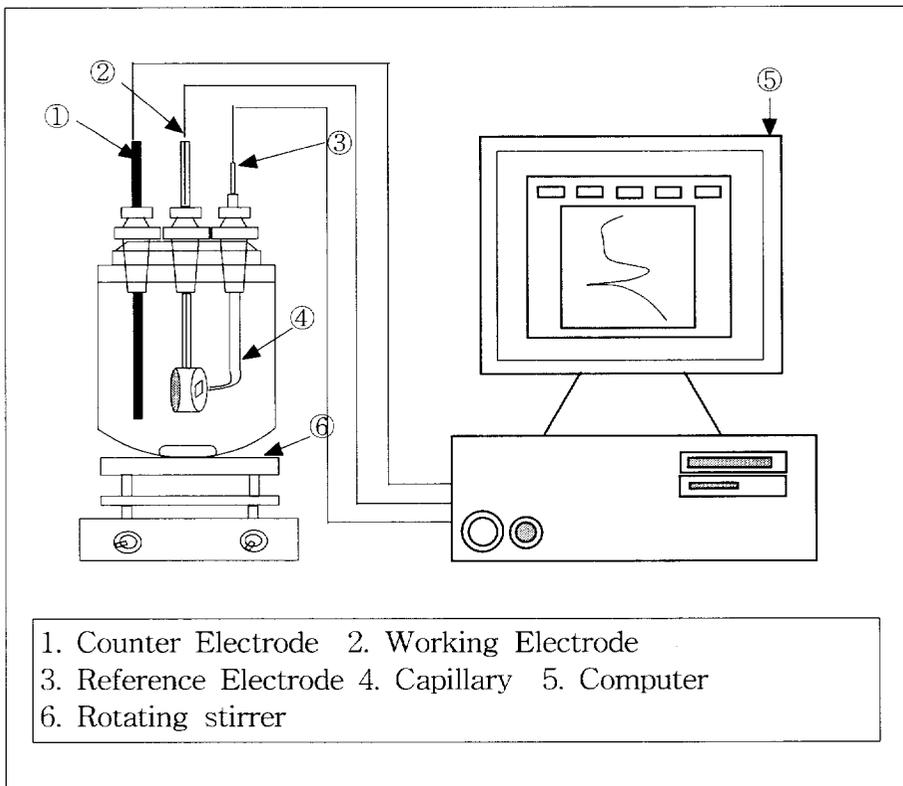


Fig. 6. Schematic diagram of experiment setup for electrochemical measurement

### 3.3 동전위 분극 실험 및 부식층의 분석

본 연구에 사용된 동전위 분극 실험은 짧은 실험 시간으로 재료의 부식 특성을 평가하는 방법으로 널리 이용되고 있는 전기 화학적 분극 실험이다. Fig. 6에서 보이는 바와 같이 부식 용기에 0.1N~1N 농도로 제조된 황산 용액을 이용하여 동전위 분극 실험을 하였다. 분극 실험 전에 용액 중 용존 산소를 제거하기 위해 90ml/min의 속도로 질소 가스를 30분 동안 주입하였다. 그 후 준비된 시험편, 보조 전극(Counter Electrode), 반응전극(Working Electrode), 기준전극(Reference Electrode), Capillary를 황산 부식액을 담긴 용기에 고정하고 각각의 전극들을 Gamry사 DC 105 PC에 연결한다. 그 후 시험편을 부식 용액 중에 10분 정도 변동 전위를 안정화시킨 후 분극 실험을 실시하였고 분극 실험 데이터는 Gamry사 Echem Analyst로 분석하였다. 이 때 분극 실험의 조건은 Table 2에 나타내었다. 분극 실험이 끝난 시험편의 표면 부식층은 SEM/EDX(S-2400, Hitachi)로 검토하였고, 그리고 부식 생성물의 성분을 XRD(X'Pert-MPD System, philips)로 정성 분석하였다. 또 부식물의 성분을 정량분석하기 위해 EPMA(EPMA-1600, Shimadzu) 분석도 행하였다.

Table 2 Experimental condition of the polarization test

Instrument	Gamry DC 105
Electrolyte	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (0.1N, 0.3N, 0.5N, 0.7, 1N)
Material	Fe-5Al-0.3Y Fe-10Al-0.3Y Fe-14Al-0.3Y
Surface area of specimen	1.0cm <sup>2</sup>
Temperature	room temperature(25°C)
Polarization test	Potentiodynamic polarization Test

#### 4. 실험결과

##### 4.1 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금의 광학현미경 조직 사진

Fig. 7은 Fe-XAl-0.3Y 합금을 1273K에서 24시간 동안 균질화 열처리한 후 Keller 부식액(95% $H_2O$ -2.5% $HNO_3$ -1.5% $HCl$ -1% $HF$ )으로 부식한 시험편의 광학 현미경 조직을 나타낸 것으로 Al 함량이 5, 10, 14wt.%로 증가함에 따라 조직이 변하는 모습을 보여주고 있다. Fe-5Al-0.3Y와 Fe-10Al-0.3Y 합금의 경우 결정립의 크기가  $70\mu m \sim 100\mu m$ 였지만, Fe-14Al-0.3Y의 경우 결정립의 크기가  $100\mu m \sim 160\mu m$ 로 약 1.4배~2.3배 정도 증가하였다. Al 함량이 증가함에 따라 결정립의 크기가 다소 증가하는 경향을 나타내었다.

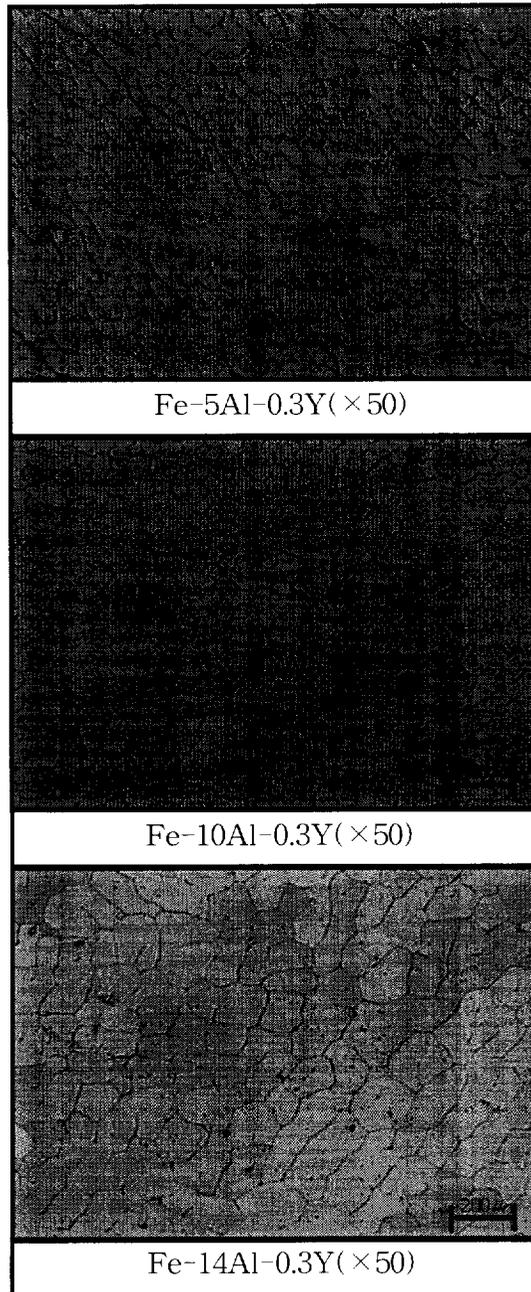


Fig. 7. Optical microstructure of Fe-XAl-0.3Y alloys

## 4.2 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금의 분극 곡선

4.2.1 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도에 따른 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 분극 곡선  
Fig. 8, 9, 10은 상온에서 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도를 0.1N~1N로 증가시켜 동전위 분극 실험을 한 후 각 농도에 따른 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14)의 분극 곡선을 비교하여 나타낸 것이다. Fig. 8은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 0.1~1N 농도 증가에 따른 Fe-5Al-0.3Y 합금의 전형적인 분극 곡선으로 활성화, 부동태, 부동태 통과영역을 나타낸 것이다. 활성화 영역은 약 -0.55~0.2V, 부동태 영역은 약 -0.25V~1.5V, 부동태 통과 영역은 약 1.5V에서 형성되었다. 0.1N에서 임계 전류 밀도는 약 33.2mA이었고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 농도가 0.3N ~1N으로 증가함에 따라 임계 전류 밀도는 33.2mA, 91.8mA, 127.3mA, 216.6mA, 304.8mA로 약 3~10배로 증가하였다. Fig. 9는 Fe-10Al-0.3Y 합금의 분극 곡선을 나타낸 것이다. 활성화영역은 약 -0.6V~0.1V, 부동태 영역은 약 -0.25~1.5V, 부동태 통과 영역은 1.5V에서 형성되었다. 0.1N에서 임계 전류 밀도는 14.3mA이었고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 농도가 0.3N~ 1N으로 증가함에 따라 임계 전류 밀도는 14.2mA, 27.2mA, 46.2mA, 69.7mA, 115.7mA로 약 2~8배로 증가하였다. Fig. 10은 Fe-14Al-0.3Y 합금의 분극 곡선을 나타낸 것이다. 활성화영역은 약 -0.6V~-0.4V, 부동태 영역은 약 -0.4V ~1.5V, 부동태 통과 영역은 1.5V에서 형성되었다. 1N에서 임계 전류 밀도는 4.4mA이었고 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 농도가 0.3N~1N으로 증가함에 따라 임계 전류 밀도는 9.4mA, 29.8mA, 36.5mA, 116mA로 약 2.2~26배까지 증가하였다. Fig. 8, 9, 10에서 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금의 분극에서 보였듯이 각 합금들은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도 증가에 따른 활성화 영역, 부동태 영역, 부동태 통과 영역 전위의 범위는 타합금에서 나타나는 전형적인 분극 형태를 보였고 특히 넓은 부동태 전위 영역이 나타났다.<sup>19)</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도 변화에 따른 각 영역의 전위는 큰 변화가 없지만 임계 전류 밀도가 증가하는 것으로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>용액 농도가 증가할 수록 부식이 증가되는 것을 알 수 있다.

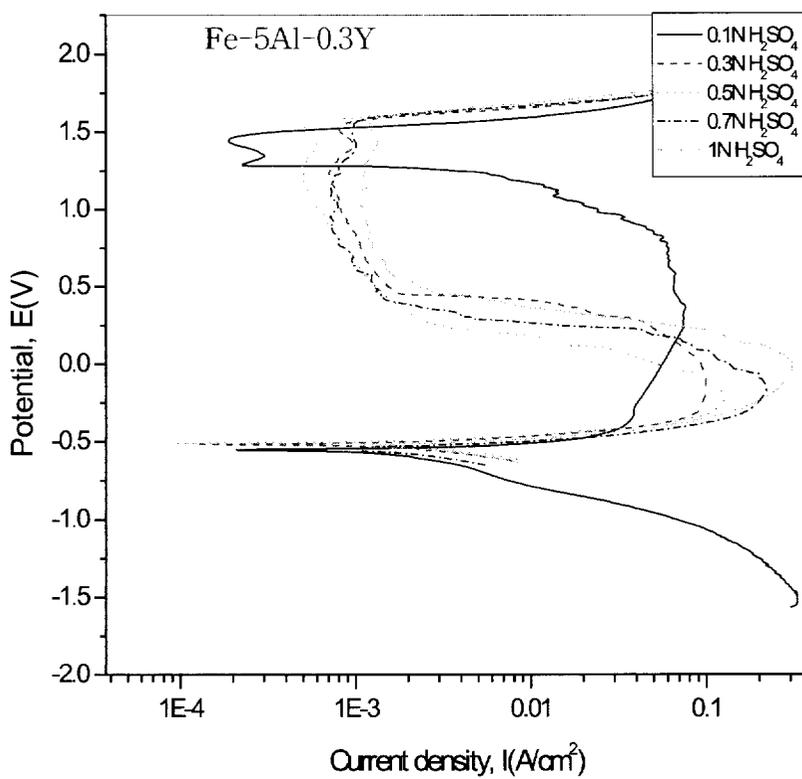


Fig. 8. Anodic polarization curves of Fe-5Al-0.3Y alloy in various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

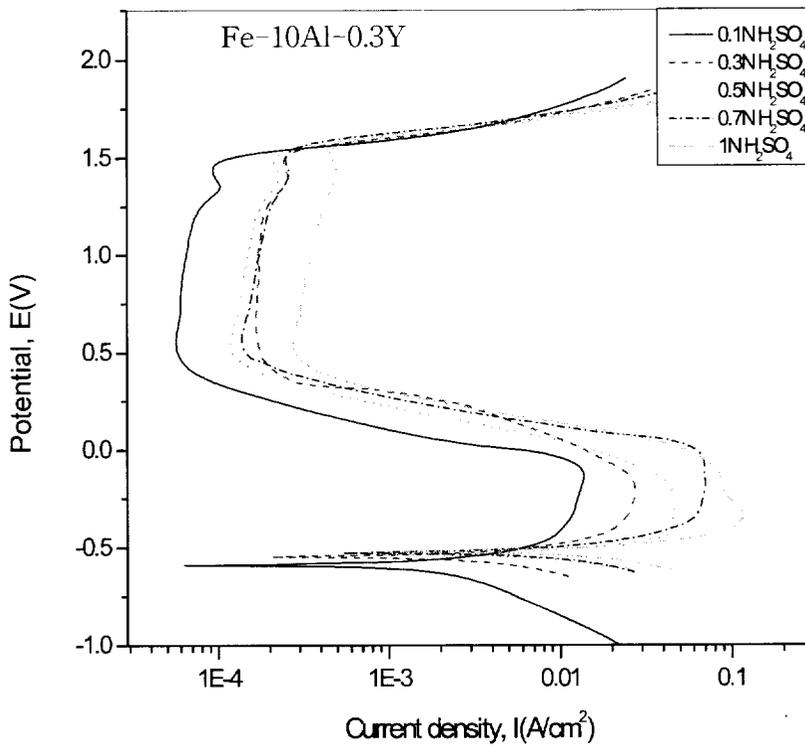


Fig. 9. Anodic polarization curves of Fe-10Al-0.3Y alloy in various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

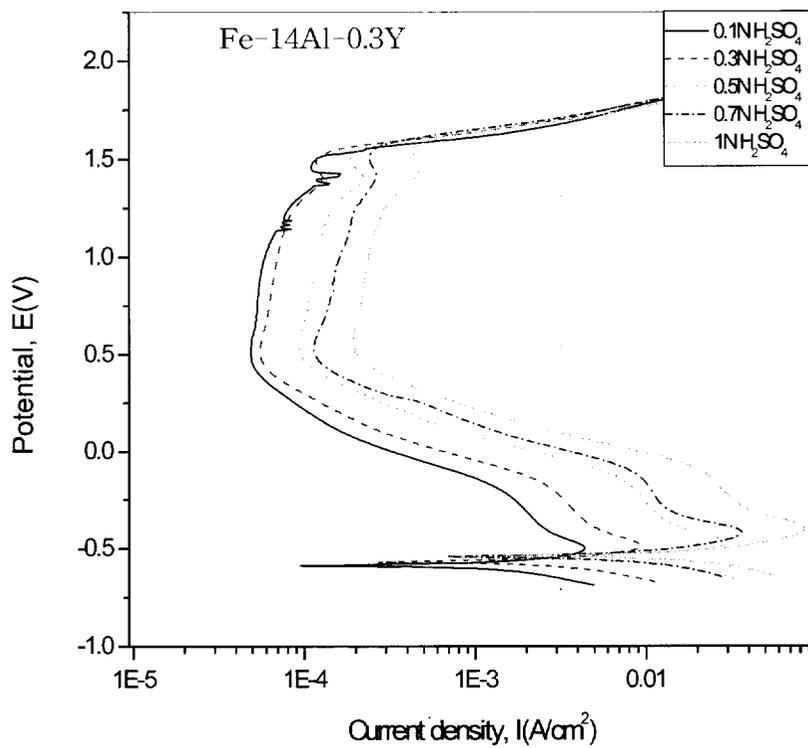


Fig. 10. Anodic polarization curves of Fe-14Al-0.3Y alloy in various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

#### 4.2.2 Al 함량에 따른 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금의 분극 곡선

일정한 농도의  $H_2SO_4$  용액중에 Fe-XAl-0.3Y 합금의 성분 중 Al의 함량을 5, 10, 14wt.%으로 증가시켜 분극 곡선을 측정하여 Al의 함량에 따른 분극 곡선을 비교 검토하였다. Fig. 11은 0.1N  $H_2SO_4$  용액중에 Fe-5Al-0.3Y, Fe-10Al-0.3Y, Fe-14Al-0.3Y 합금을 동전위 분극 실험한 것으로 임계 전류 밀도는 각각 33.2mA, 14.3mA, 4.4mA으로 Fe-5Al-0.3Y 합금을 기준으로 Al 함량 증가에 따라 Fe-10Al-0.3Y 합금과 Fe-14Al-0.3Y 합금은 각각 약1/2~1/7으로 점차 감소하였고 부식 전위는 -553mV, -569mV, -587mV으로 Al 증가에 따라 부식 전위도 점차 감소하는 형태를 나타내었다. Fig. 12는 0.3N  $H_2SO_4$  용액 중에서 각각의 합금들의 임계 전류 밀도는 91.8mA, 27.2mA, 9.4mA으로 Al 함량 증가에 따라 Fe-10Al-0.3Y 합금과 Fe-14Al-0.3Y 합금은 각각 약1/3~1/10으로 점차 감소하였고 부식 전위도 -520mV, -548mV, -571mV로 Al 함량 증가에 따라 감소하였다. Fig. 13은 0.5N  $H_2SO_4$  용액중에서 각각의 합금들의 임계 전류 밀도는 127.3mA, 46.2mA, 29.8mA으로 Al 함량 증가에 따라 Fe-10Al-0.3Y 합금과 Fe-14Al-0.3Y 합금은 약 1/3~1/4로 감소하였고 부식전위는 -511mV, -536mV, -548mV 감소하였다. Fig. 14는 0.7N  $H_2SO_4$  용액 중에서 각각의 합금들의 임계 전류 밀도는 216.6mA, 69.7mA, 36.5mA으로 Al 함량 증가에 따라 Fe-10Al-0.3Y 합금과 Fe-14Al-0.3Y 합금은 약 1/3~1/6으로 감소하였고 부식 전위는 -524mV, -527mV, -540mV으로 감소하였다. Fig. 15는 1N  $H_2SO_4$  용액중에서 각각의 합금들의 임계 전류 밀도는 304.8mA, 115.7mA, 116mA으로 Fe-5Al-0.3Y 합금을 기준으로 Fe-10Al-0.3Y 합금 및 Fe-14Al-0.3Y 합금은 약1/3으로 감소하였고 부식 전위는 -528mV, -522mV, -526mV로 1N 강산에서는 부식 전위값이 일정한 값을 가진 것을 알 수 있었다. 동일한  $H_2SO_4$  용액에서 Al의 함량이 증가할 수록 대체적으로 임계 전류 밀도는 최대 1/10에서 최소 1/2으로 감소하였고 부식 전위 값도 감소하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과 값으로부터 Al 함량이 증가할수록  $H_2SO_4$  수용액에서 내식성이 뚜렷하게 증가하는 경향을 나타내었다.

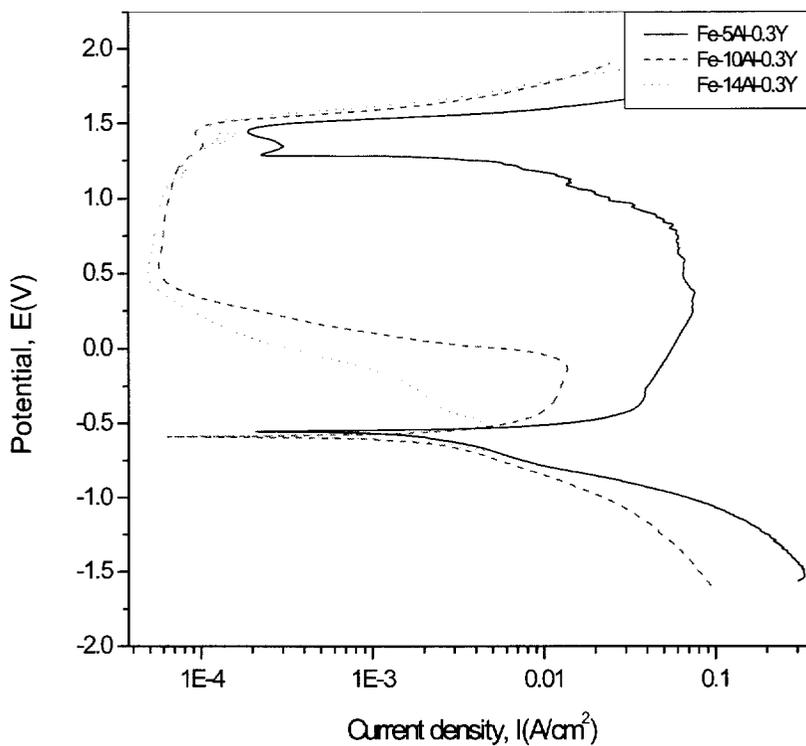


Fig. 11. Anodic polarization curves of Fe-XAl-0.3Y alloys obtained in 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

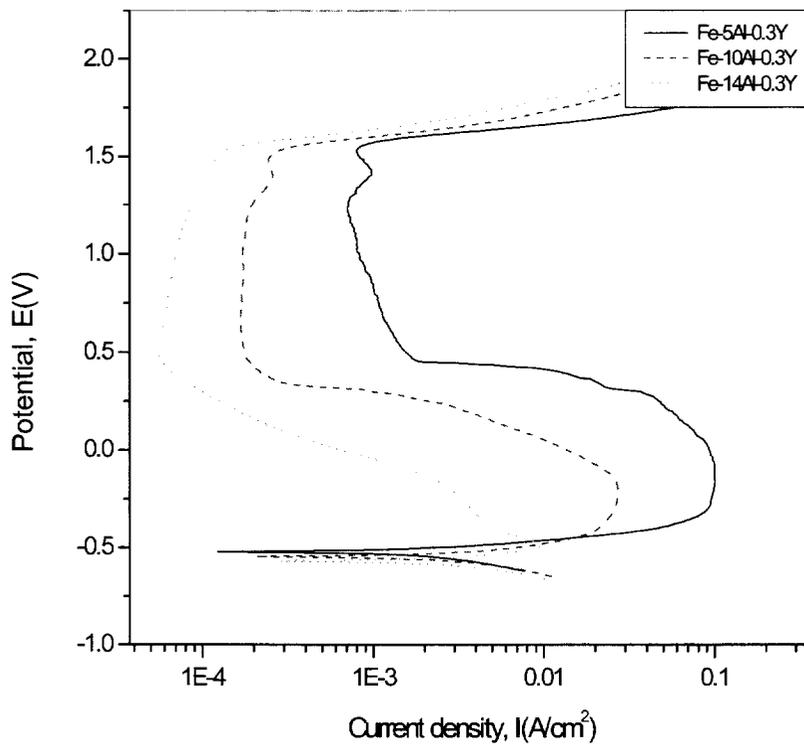


Fig. 12. Anodic polarization curves of Fe-XAl-0.3Y alloys obtained in 0.3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

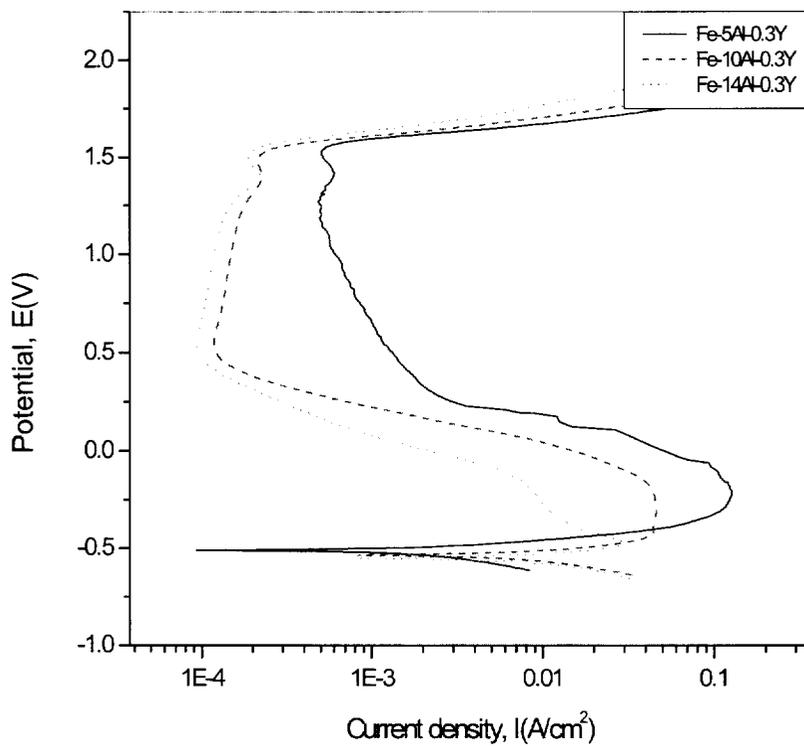


Fig. 13. Anodic polarization curves of Fe-XAl-0.3Y alloys obtained in 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

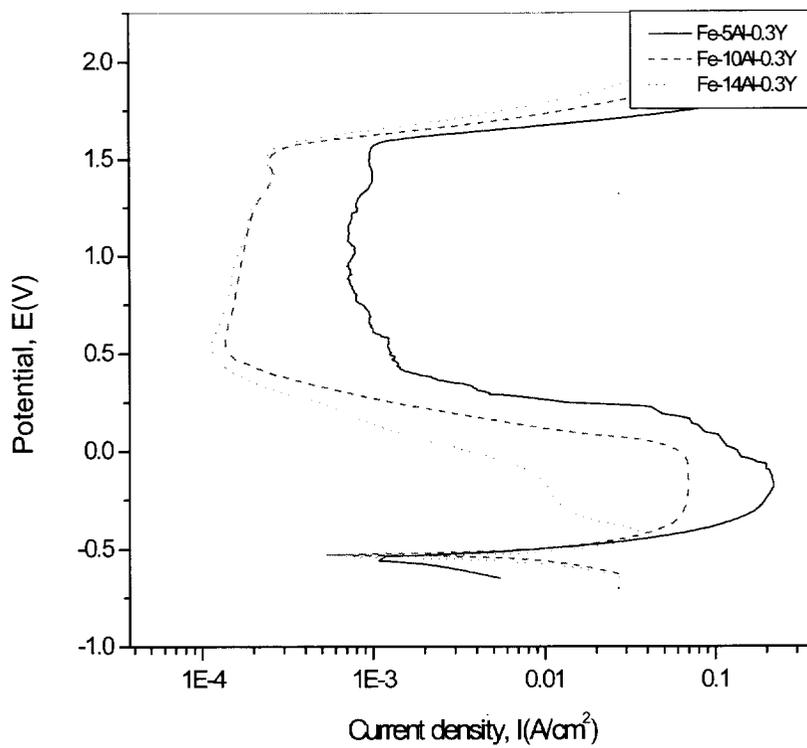


Fig. 14. Anodic polarization curves of Fe-XAl-0.3Y alloys obtained in 0.7N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

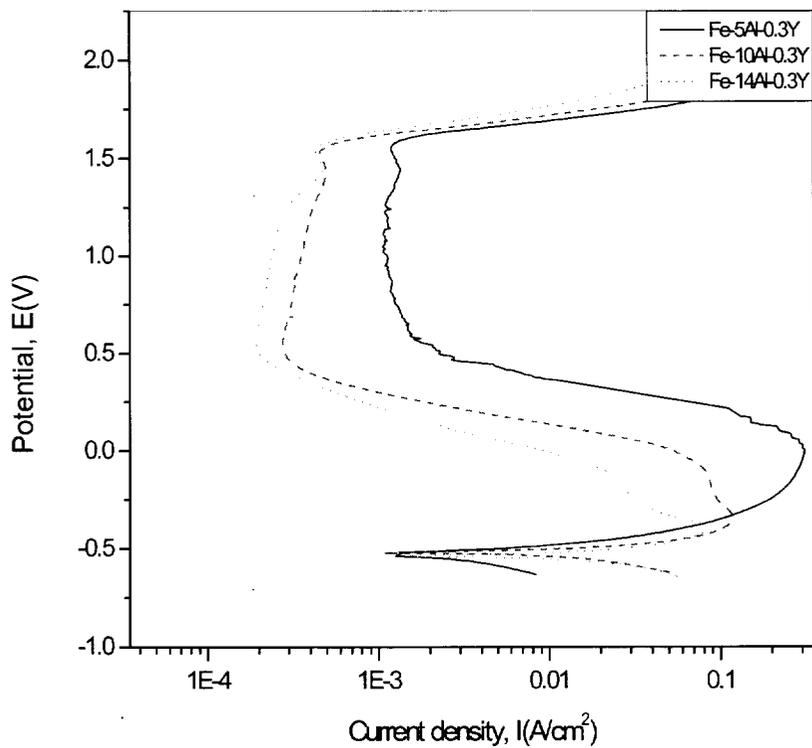


Fig. 15. Anodic polarization curves of Fe-XAl-0.3Y alloys obtained in 1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

### 4.3 Fe-XAl-0.3Y 합금 표면의 부식형상

#### 4.3.1 Fe-XAl-0.3Y 합금의 부동태 영역(Passive region)

Fig. 16은 0.1~1N로 농도를 달리한 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 Fe-XAl-0.3Y (X=5, 10, 14Al wt.%) 합금을 분극 실험에 의해 측정된 부동태 영역의 표면의 SEM 사진을 나타낸 것이다. Fe-XAl-0.3Y 합금들의 전 표면에 걸쳐 산화물 피막이 생성되어 있었다. Fe-5Al-0.3Y 합금은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 전 농도에 걸쳐 입계 부식 및 입내 공식이 발견되었고 Al 함량이 증가된 Fe-10Al-0.3Y 합금 및 Fe-14Al-0.3Y 합금은 입계 부식이 감소되었으며 입내의 공식도 부분적으로 발견되었다. 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 5.9~9.4 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 3.5~10.6 $\mu$ m로 측정되었다. Al 함량이 10, 14 wt.%로 증가함에 따라 입계 부식 폭의 크기가 약 1.2~0.5 $\mu$ m이고 공식 크기는 약 3.5~2.4 $\mu$ m로 입계 부식과 공식의 크기가 급격하게 감소하였다. 0.3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 Fe-5Al-0.3Y의 입계 부식 폭의 크기는 약 5.9~9.4 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 4.7~12.9 $\mu$ m로 공식은 0.1N 농도의 Fe-5Al-0.3Y 합금에 비해 다소 성장하였다. Al 함량이 Fe-10Al-0.3Y 합금은 입계 부식 폭의 크기는 약 2.3~3.5 $\mu$ m로 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1N에서 0.3N로 용액의 농도가 증가함에 따라 입계 부식도 증가하였다. 공식의 크기는 약 2.4~4.72 $\mu$ m로 나타났다. 그러나 Fe-14Al-0.3Y는 0.3N로 농도가 증가하여도 입계 부식 및 공식의 크기는 큰 변화를 나타내지 않았다. 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서는 Fe-5Al-0.3Y의 입계 부식 폭의 크기는 약 7~9.4 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 5.9~11.8 $\mu$ m로 성장하였다. Fe-10Al-0.3Y 합금의 입계 부식의 크기는 약 4.7~8.3 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 3.5~8.2 $\mu$ m였고 Fe-14Al-0.3Y 합금의 입계 부식의 크기는 약 0.5~1.2 $\mu$ m으로 0.1N 농도에 비해 큰 변화가 없었으나, 공식의 크기는 약 2.4~3.6 $\mu$ m으로 공식이 다소 성장하였다. 0.7N의 Fe-5Al-0.3Y 합금의 경우 0.1N에 비해 결정 입계와 입내 구분이 뚜렷하지 않았으며 합금 표면에 산화물 피막이 전체적으로 덮여져 있는 것으로 보였다.

이러한 현상은 일반적인 고농도의 용액에서 일어나는 부식현상으로 선택적 부식보다 균일 부식이 일어난 것으로 생각된다. 입계 부식 및 공식의 크기는 구분할 수 없었지만 산화물의 crack 및 공식도 혼재된 것으로 나타났다. Fe-10Al-0.3Y의 경우 입계 부식의 크기는 약  $1.2\mu\text{m}$ 으로 큰 변화가 없었으나, 공식의 크기가 약  $7\mu\text{m}$ 으로 성장하였다. Fe-14Al-0.3Y의 경우 입계 부식 크기는 약  $3.5\mu\text{m}$ , 공식의 크기는  $3.5\mu\text{m}$ 으로 다소 성장하였다. 1N 농도에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 경우 입계 부식 폭의 크기는 약  $5.9\mu\text{m}\sim 13\mu\text{m}$ 이고 공식의 크기는 약  $6\mu\text{m}$ 였다. Fe-10Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약  $8.2\mu\text{m}$ 이고 공식의 크기는 약  $4.7\sim 7.1\mu\text{m}$ 였다. Fe-14Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약  $2.4\sim 3.6\mu\text{m}$ 이고 공식의 크기는 약  $6.5\mu\text{m}$ 으로 나타났다.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액이 저농도일 때에 각 합금들의 표면에는 입계 부식 및 공식이 발생하였고 황산 용액의 농도가 증가함에 따라 대체적으로 공식에 의한 부식보다 입계 부식 정도가 증가되었다. 동일한  $\text{H}_2\text{SO}_4$  용액의 경우 Al 함량이 증가된 Fe-10Al-0.3Y, Fe-14Al-0.3Y 합금들의 표면에는 입계 부식과 공식의 발생 및 성장이 억제되었다. 이것은 합금의 표면에 형성된 산화물 피막으로 인해 부동태화 되어 내식성이 향상된 것으로 생각되었다.

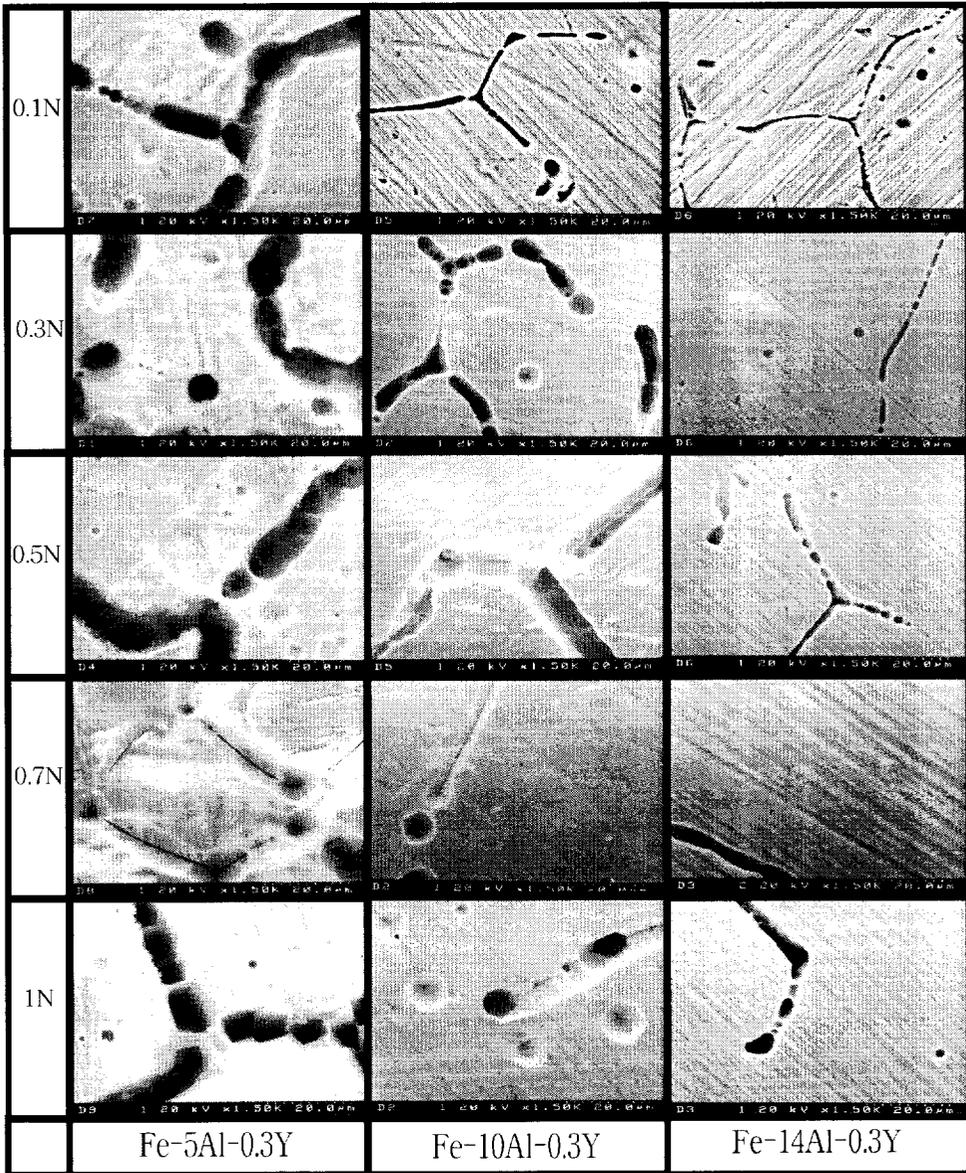


Fig. 16. SEM micrograph of the passive region of Fe-XAl-0.3Y (X=5,10,14) alloys during polarization in various  $H_2SO_4$  solution

#### 4.3.2 Fe-XAl-0.3Y 합금의 부동태 통과영역(Transpassive region)

Fig. 17은 Fe-XAl-0.3Y 합금의 동전위 분극 실험 중 부동태 통과 영역에서의 SEM 사진이다. 일반적으로 부동태 영역을 지난 부동태 통과 영역은 피막의 파괴로 인해 부식이 가속된다고 알려져 있다.<sup>20)</sup> 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 9.5~10.6 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 5.9~9 $\mu$ m로 나타났다. Al 함량이 10, 14 wt.%으로 증가함에 따라 입계 부식 폭의 크기는 약 1.2 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 2.4 $\mu$ m로 5Al 합금에 비해 입계 부식 및 공식의 크기가 다소 작은 경향을 나타내었다. 0.3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 8.2~14.2 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 8.2~9.5 $\mu$ m였다. Fe-10Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 3.5 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 2.4~2.9 $\mu$ m으로 0.1N에 비해 입계 부식은 큰 변화가 없었지만 공식의 크기는 다소 성장하였다. Fe-14Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 1.2~1.8 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 2.3 $\mu$ m으로 0.1N에 비해 입계 부식 및 공식의 크기는 큰 변화가 없었다. 0.5N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 12 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 9 $\mu$ m였다. Fe-10Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 3.5~4.1 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 3.5~4.7 $\mu$ m였다. Fe-14Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 2.4 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 2.4~3 $\mu$ m로 측정되어 0.1N에 비해 입계 부식 및 공식의 크기가 다소 성장하였다. 0.7N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 10.6~16.5 $\mu$ m이고 공식의 크기는 약 5.9~16.5 $\mu$ m이다. Fe-10Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 4.7 $\mu$ m이고 공식 크기는 약 4.7~7 $\mu$ m이다. Fe-14Al-0.3Y 합금의 입계 부식 폭의 크기는 약 3.5 $\mu$ m이고 공식 크기는 약 3.5 $\mu$ m이다. 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도에 비해 0.7N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 입계 부식 및 공식은 다소 진행되었다.

1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 경우 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도에 비해 결정 입계와 입내 구분이 뚜렷하지 않았으며 입계와 입내의 구분이 없이 급격하게 부식되었다. Fe-10Al-0.3Y 합금의 입계 폭의 부식 크기가 약 4.7~5.3 $\mu$ m이고 공식 크기는 약 7~8.8 $\mu$ m였다. Fe-14Al-0.3Y 합금의 입계 부식 크기는 약 3.5 $\mu$ m이고 공식 크기는 약 3.5 $\mu$ m이다. 0.1N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 농도에 비해 Fe-5Al-0.3Y 및 Fe-10Al-0.3Y 합금은 입계 부식 및 공식이 급격하게 진행되었고 Fe-14Al-0.3Y 합금은 입계 부식 및 공식이 다소 성장한 형태를 보였다. 이는 부동태 영역을 통과한 Fe-5Al-0.3Y 및 Fe-10Al-0.3Y 합금들은 부동태 피막의 파괴로 인하여 입계부식 및 공식이 가속화된 결과라 생각되고 Fe-14Al-0.3Y 합금은 안정적인 부동태 피막이 다소 유지됨에 따라 Fe-14Al-0.3Y 입계부식 및 공식의 성장이 둔화된 것으로 사료된다.

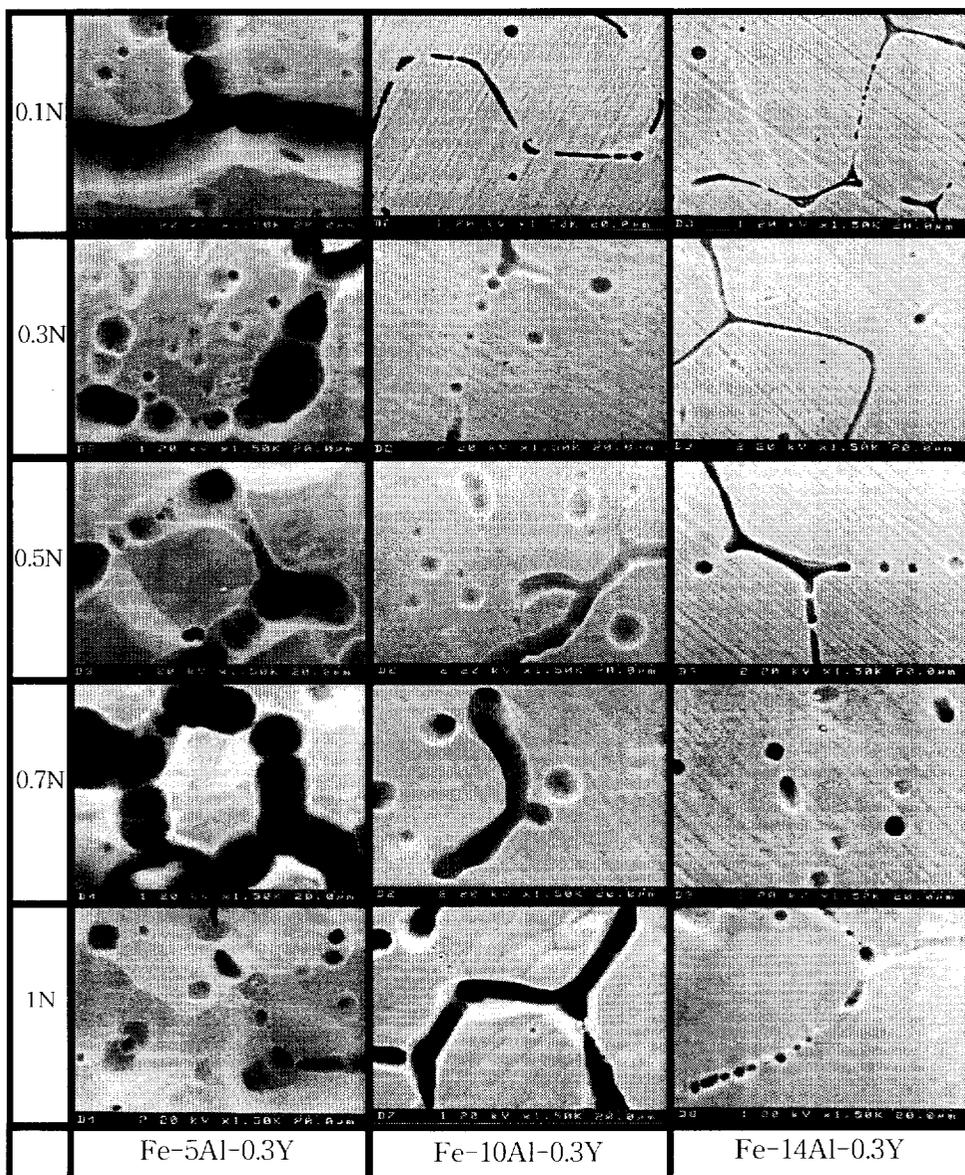


Fig. 17. SEM micrograph of the transpassive region of Fe-XAl-0.3Y (X=5,10,14) alloys during polarization in various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

#### 4.4 Fe-XAl-0.3Y 합금 표면의 성분 분석

Fig. 18과 19는 0.3N 및 0.7N의  $H_2SO_4$  용액에서 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금을 분극 실험하는 중 부동태 영역에서 꺼내어 합금들의 표면을 SEM/EDX로 분석한 결과이다. 합금 표면들은 산화물로 얇게 피복되었으며 Fe-5Al-0.3Y 합금은 결정 입계 부식 및 공식이 뚜렷히 관찰되었다. Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금들은 결정입계 부식은 다소 억제되었으며 공식은 부분적으로 나타났다. SEM/EDX 분석은 주로 합금들의 입내 및 입계 부근을 분석하였다. 0.3N 및 0.7N 농도의  $H_2SO_4$  용액에서 Fe-5Al-0.3Y 합금들은 합금들의 주 원소인 Fe 원소의 X-선 강도가 높게 나타났고 O 및 Al 원소의 X-선 강도 순으로 나타났으므로 Fe 산화물로 생각된다. Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금들은 Fe-5Al-0.3Y 합금보다 Al 원소의 X-선 강도가 높게 나타났으므로 Al 산화물이 피복된 것으로 여겨진다. 특히 Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금들은 입계 및 입내의 부식이 다소 감소한 것은 이들의 Al 산화물로 인한 것으로 생각된다. 이것을 확인하기 위해 각 합금들의 표면을 X-선 회절 분석한 결과를 Fig. 20, 21에 나타내었다. Fe-XAl-0.3Y (X=5, 10, 14)의 X선 회절 분석 결과 주로 모재로 생각되는 FeAl 회절선이 검출되었다. Fe-5Al-0.3Y 합금에서는  $Fe_3O_4$ 의 회절선이 나타났으므로 표면에  $Fe_3O_4$ 의 산화물 피막으로 되어 부동태로 형성되어 있는 것이 확인되었다. Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금은 주로  $Al_2O_3$ 의 회절선이 검출되어  $Al_2O_3$ 의 산화물 피막이 부동태로 형성한 것으로 생각된다. 이것은 SEM/EDX 분석된 결과와 일치하였다. 그리고 Fig. 22에는 이런 현상을 면밀히 검토하기 위해서 EPMA 표면분석을 실시하였다. 표면 EPMA 결과 Fe-5Al-0.3Y 합금은 표면에서 합금 주 원소인 Fe가 검출되었고 O 및 Al 순으로 검출되어 Fe 산화물 피막이 형성된 것으로 생각되며 Fe 10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금은 표면에서 합금 주 원소인 Fe가 검출되었고 5Al 합금보다 높은량의 Al 및 O가 검출되어 Al 산화물 피막이 형성된 것으로 생각된다. 그러므로  $H_2SO_4$  용액 중에서 분극 실험한 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14)의 표면의 성분 분석에 의해 5Al 합금은 Fe 산화물이 형성되었고 10Al 및 14Al 합금은 Al 산화물이 형성된 것을 확인하였다. 특히 고 Al함량 Fe-XAl-0.3Y 합금들은 Al 산화물의 부동태 피막으로 5Al 합금보다 내식성이 우수한 것으로 생각된다.<sup>21~22)</sup>

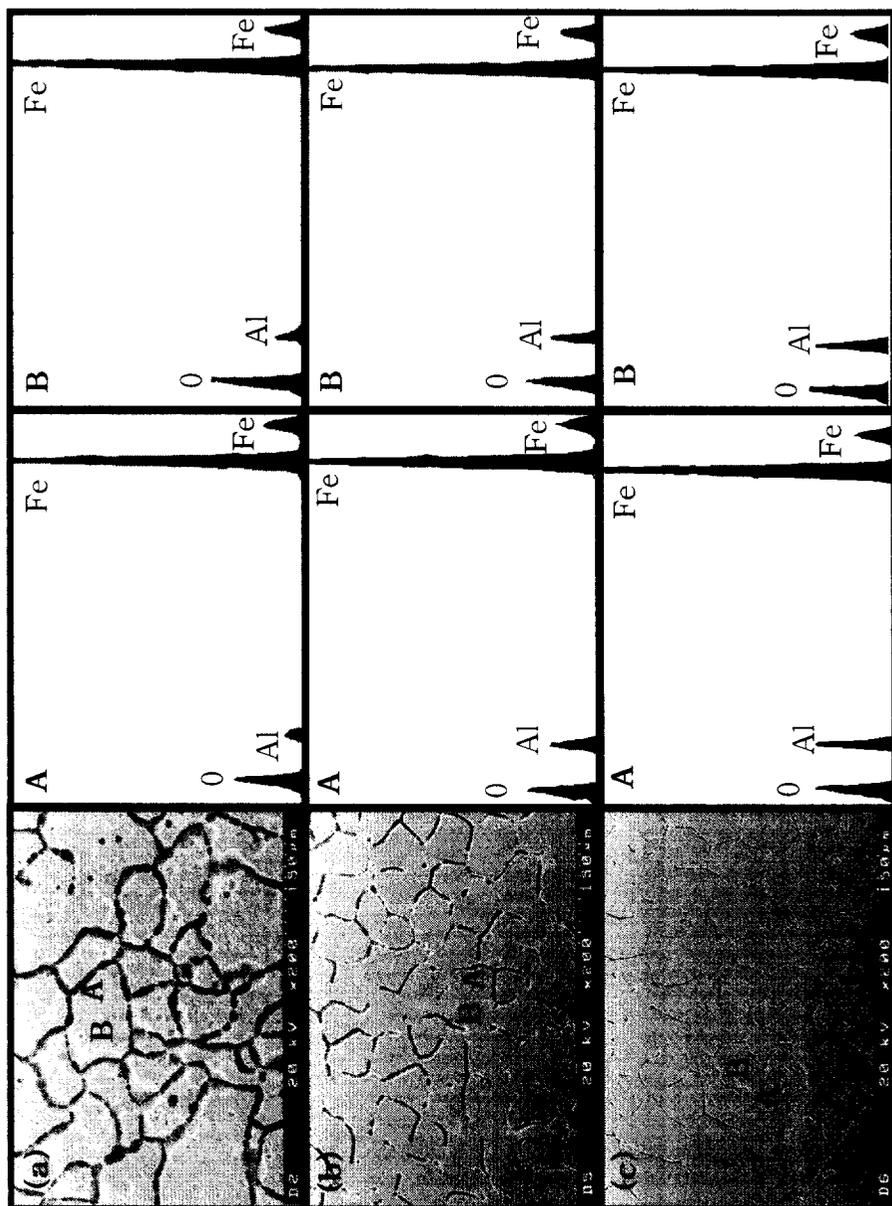


Fig. 18. SEM/EDX spectra from the passivation surface of Fe-XAl-0.3Y alloys in 0.3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution  
 (a) Fe-5Al-0.3Y (b) Fe-10Al-0.3Y (c) Fe-14Al-0.3Y

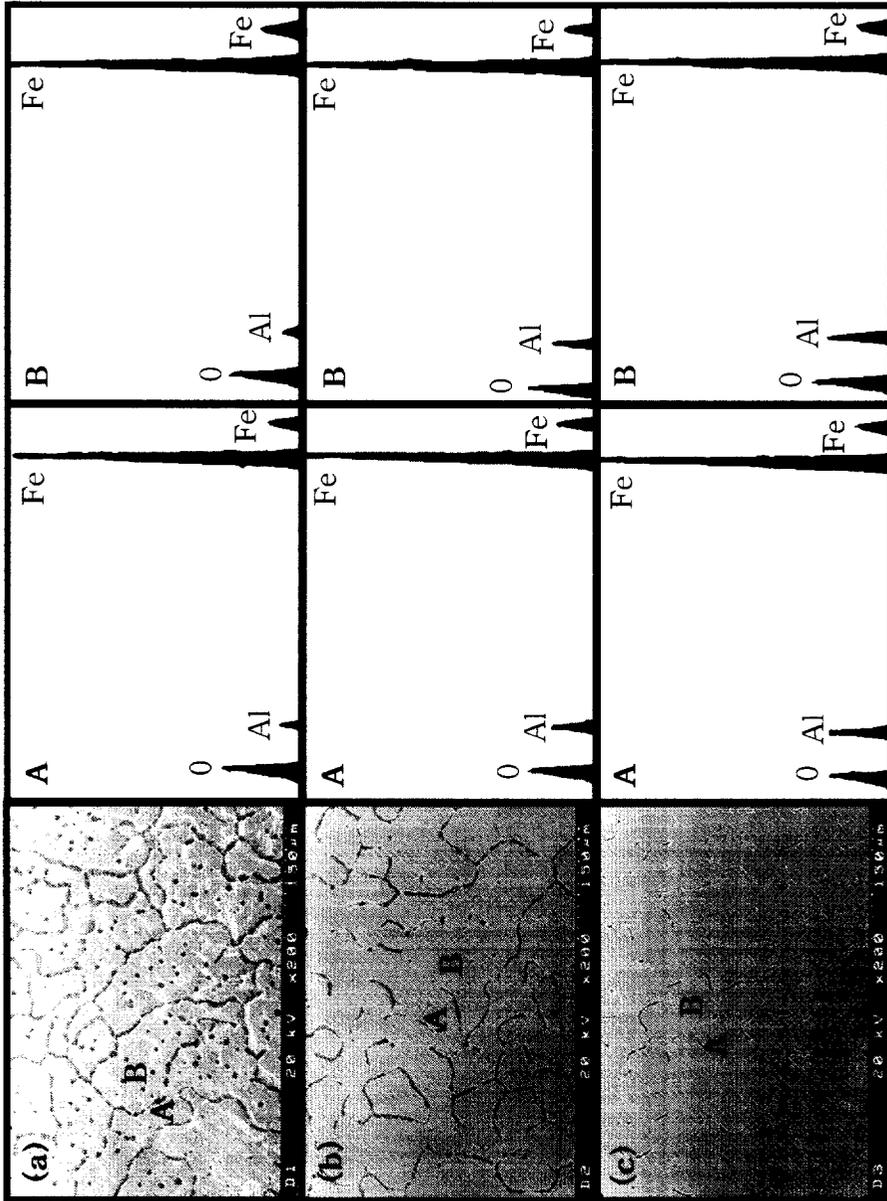


Fig. 19. SEM/EDX spectra from the passivation surface of Fe-XAl-0.3Y alloys in 0.7N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution  
 (a) Fe-5Al-0.3Y (b) Fe-10Al-0.3Y (c) Fe-14Al-0.3Y

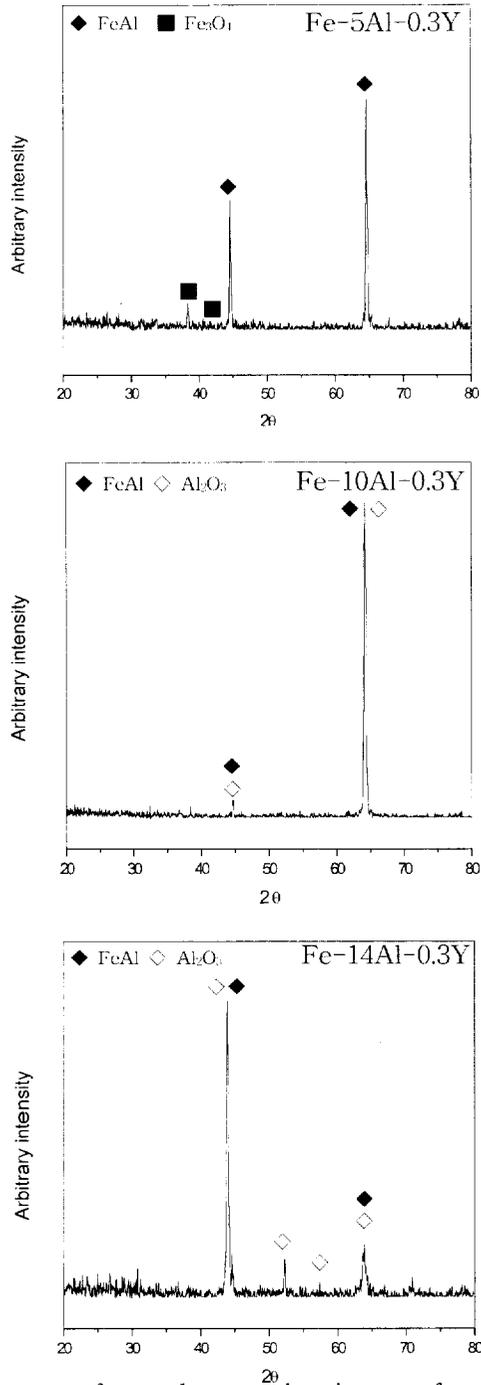


Fig. 20. XRD patterns from the passivation surface of Fe-XAl-0.3Y (X=5, 10, 14) alloys in 0.3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

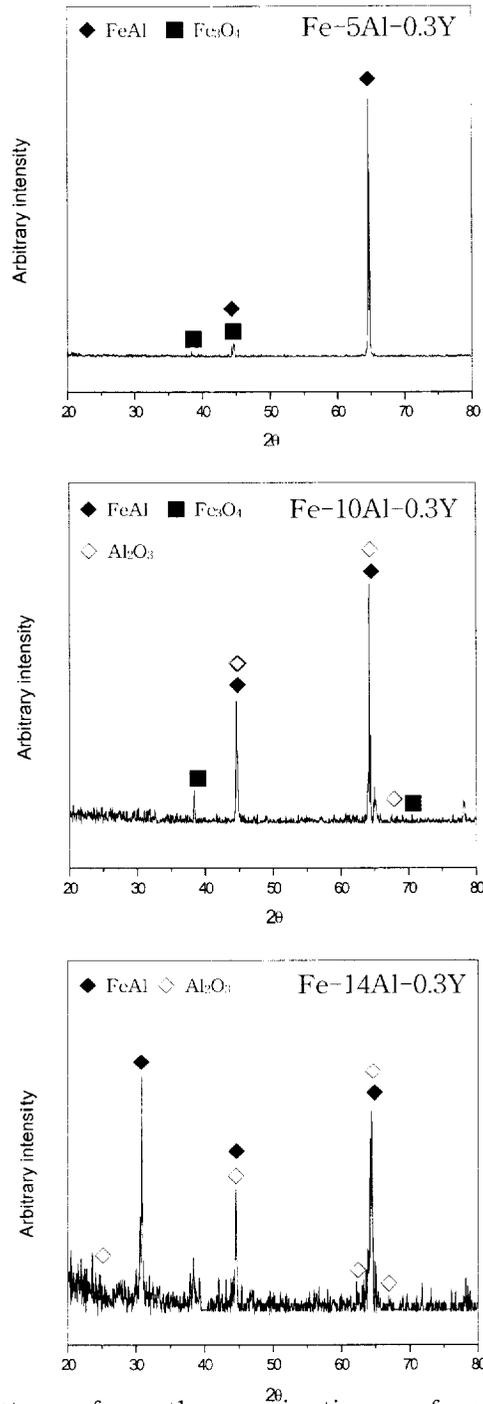


Fig. 21. XRD patterns from the passivation surface of Fe-XAl-0.3Y (X=5, 10, 14) alloys in 0.7N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

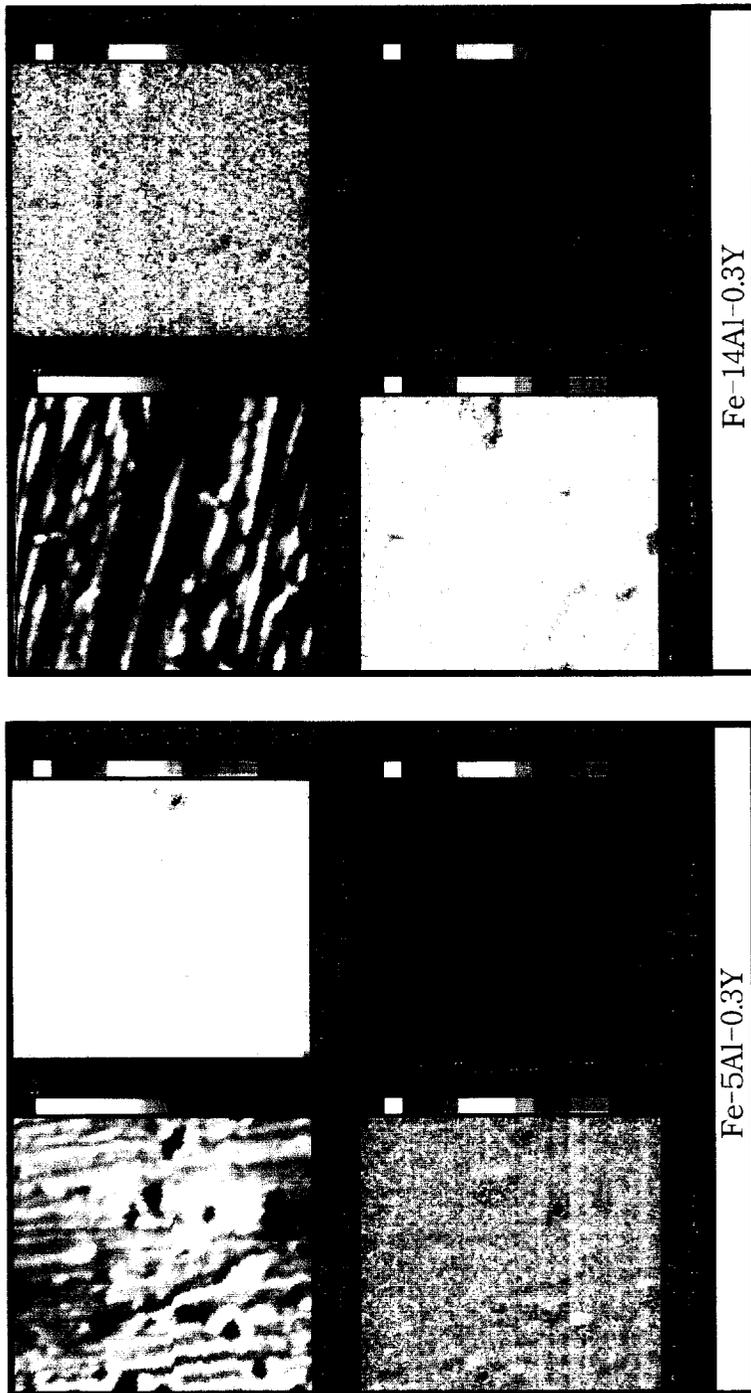


Fig. 22. EPMA analysis from the passivation surface of Fe-XAl-0.3Y alloys(X=5, 14)

## 4.5 Fe-XAl-0.3Y 합금의 부식기구

### 4.5.1 Fe-XAl-0.3Y 합금의 부식기구

Table 3은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금의 분극 실험 후 측정된 자연전위(E<sub>corr</sub>), 부식 전류 밀도(I<sub>corr</sub>), 임계 부식 전류 밀도(I<sub>crit</sub>) 각각의 값들을 검토하여 나타낸 것이다. Fig. 23은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도가 0.1~1N으로 증가함에 따라 각 합금들의 자연전위를 측정한 것으로 Fe-5Al-0.3Y 합금은 약 -553~-528mV, Fe-10Al-0.3Y 합금은 약 -569~-522mV, Fe-14Al-0.3Y 합금은 약 -587~-536mV로 점차 증가하였다. 이 데이터를 회귀 분석한 결과 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도가 증가할수록 Fe-5Al-0.3Y, Fe-10Al-0.3Y, Fe-14Al-0.3Y 합금의 자연 전위는  $Y=AX+B(A>0)$ 의 직선적인 경향으로 증가였다. Fig. 24은 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도가 0.1~1N으로 증가함에 따라 각 합금들의 부식 전류 밀도를 측정한 것으로 Fe-5Al-0.3Y 합금은 약 0.8~17.6mA, Fe-10Al-0.3Y 합금은 약 0.5~9.4mA로 증가하였고 Fe-14Al-0.3Y 합금은 약 0.4~4.3mA로 증가하였다. 이 데이터를 회귀 분석한 결과 Fe-5Al-0.3Y, Fe-10Al-0.3Y, Fe-14Al-0.3Y 합금은 임계 전류 밀도 값이  $Y=AX+B(A>0)$ 로 직선으로 증가하는 경향을 보였다. 그러나 Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금의 부식 전류 밀도 기울기는 Fe-5Al-0.3Y에 비해 약 1/2 및 1/5로 감소하여 상대적으로 합금의 내식성이 우수한 것을 알 수 있었다. Fig. 25는 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도가 0.1~1N으로 증가함에 따라 각 합금들의 임계 부식 전류 밀도를 나타낸 것이다. Fe-5Al-0.3Y 합금은 약 33.2~304.8mA, Fe-10Al-0.3Y 합금은 약 14.3~115.7mA, Fe-14Al-0.3Y 합금은 약 4.4~116mA로 증가하였다. 이 데이터의 오차범위를 최소화하여 회귀 분석한 결과  $Y=AX+B(A>0)$ 으로 직선적인 증가하는 경향을 보였고, Al의 함량이 증가된 Fe-10-0.3Y, Fe-14Al-0.3Y 합금의 임계 전류 밀도의 기울기는 Fe-5Al-0.3Y에 비해 약 1/3로 감소하여 부식 정도가 둔화되었다.

Table 3 Electrochemical parameters of Fe-XAl-0.3Y alloys derive from polarization curves in various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions

Parameter		E <sub>corr</sub> (mV)	I <sub>corr</sub> (mA)	I <sub>crit</sub> (mA)
Alloy				
0.1N	5Al	-553	0.8	33.2
	10Al	-569	0.5	14.3
	14Al	-587	0.4	4.4
0.3N	5Al	-520	1.5	91.8
	10Al	-548	1.4	27.2
	14Al	-571	1.2	9.4
0.5N	5Al	-511	11.4	127.3
	10Al	-536	5.7	46.2
	14Al	-548	3.5	29.8
0.7N	5Al	-524	13.2	216.6
	10Al	-527	9.4	69.7
	14Al	-540	3.8	36.5
1N	5Al	-528	17.6	304.8
	10Al	-522	8.7	115.7
	14Al	-536	4.3	116

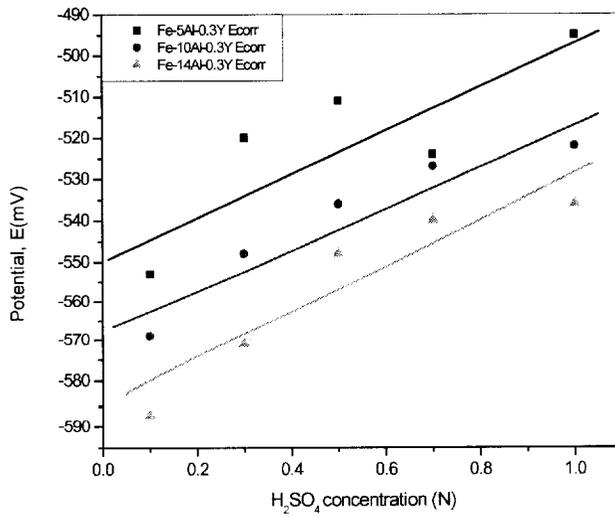
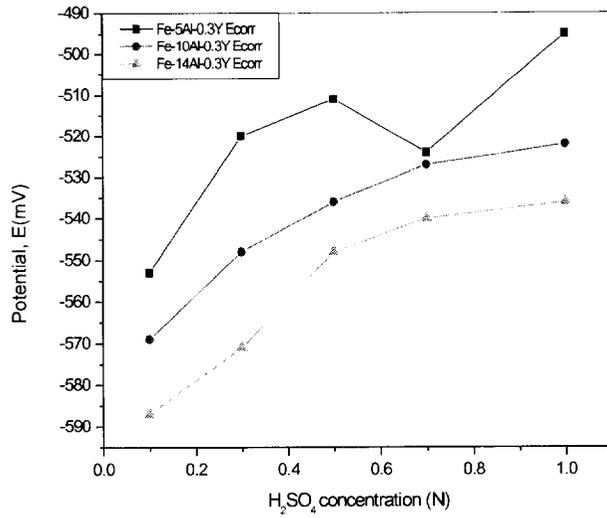


Fig. 23.  $E_{\text{corr}}$  of Fe-XAl-0.3Y alloys as a function of various  $\text{H}_2\text{SO}_4$  solutions

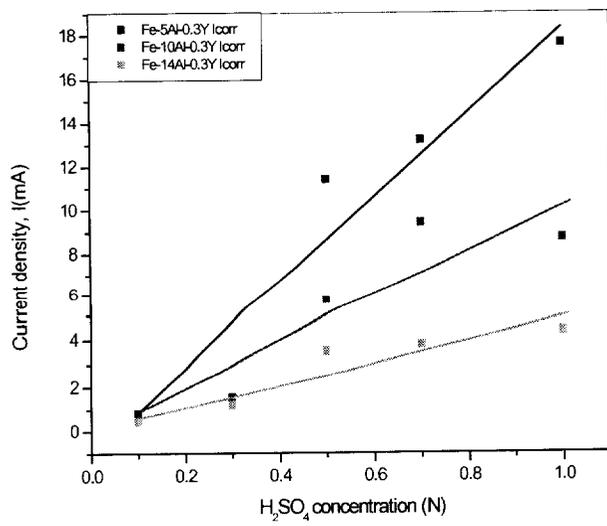
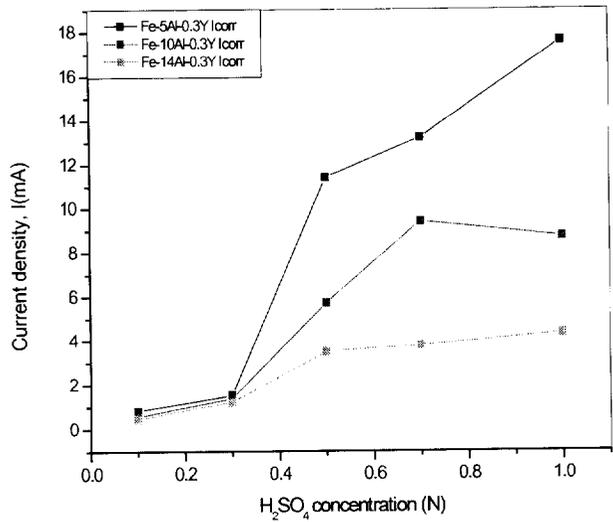


Fig. 24.  $I_{corr}$  of Fe-XAl-0.3Y alloys as a function of various  $H_2SO_4$  solutions

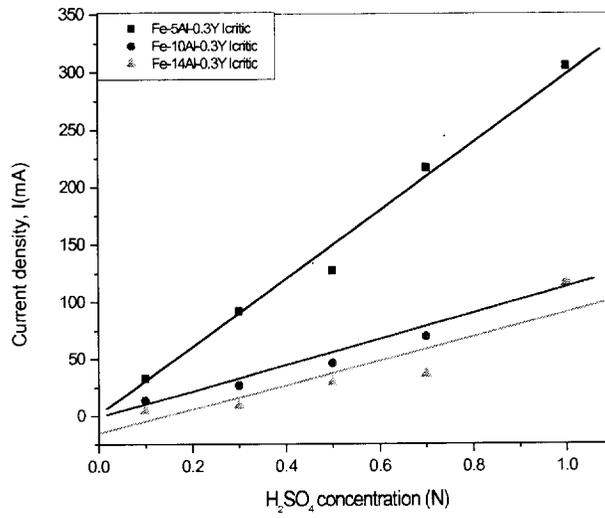
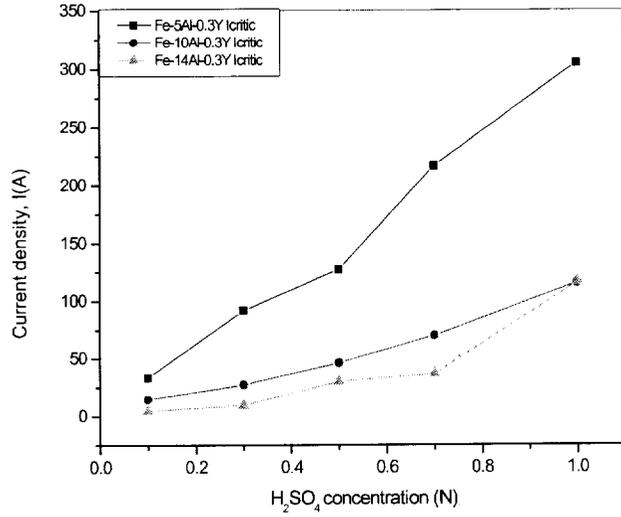
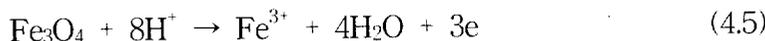
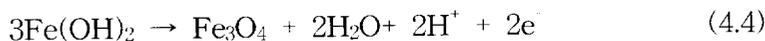
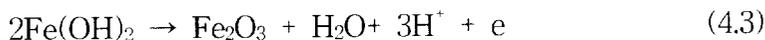
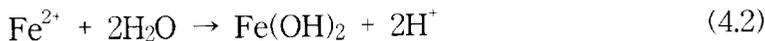


Fig. 25.  $I_{critic}$  of Fe-XAl-0.3Y alloys as a function of various H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solutions

#### 4.5.2 Fe-XAl-0.3Y 합금 표면의 부식 진행 형상

Fig. 22는 전형적인 분극 곡선을 나타내고 있으며 활성 영역, 초기 부동태 영역, 부동태 영역, 부동태 통과영역으로 나누어 구분하였다. Table 4는 0.3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액에서 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14)을 분극 실험 중 각 단계별 SEM 사진이다. 활성 영역(A)에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 경우  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$  반응에 의해 입계 부식 및 공식이 급격하게 진행되고 있다. Fe-10Al-0.3Y 합금도  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e$  반응이 진행되어 Fe-5Al-0.3Y 합금 표면보다는 적지만 입계 부식 및 공식이 발생한 것을 알 수 있었고 Fe-14Al-0.3Y 합금은 Fe-5Al-0.3Y와 Fe-10Al-0.3Y 합금에 비해 입계 부식 및 공식의 발생이 아주 적었다. 초기 부동태 영역(B)에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 경우 입계 부식 및 공식이 급격하게 진행되었고 식(4.2)에서~식(4.4)의 반응에 의해 Fe 산화물에 의한 부동태 피막이 형성되기 시작한다. Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금의 경우는 식(4.7)에 의해 Al 산화물 피막이 표면에 덮이기 시작한다.<sup>23)</sup> Fe-10Al-0.3Y 합금은 입계로 보이는 부분에 공식이 진행되는 것을 알 수 있었고 Fe-14Al-0.3Y 합금은 부분적으로 입계에 부식이 진행되었다. 초기 부동태 영역에서는 Fe-XAl-0.3Y (X=5, 10, 14) 합금의 표면에 부동태 피막이 형성되기 시작하며 전류 밀도가 감소하여 부식이 둔화되지만 완전한 부동태 피막이 표면에 형성되지 않으므로 부식 및 부동태 피막 형성 거동이 동시에 일어난다고 생각된다.



부동태 영역(C)에서 Fe-5Al-0.3Y 합금의 표면에는 식(4.3) 및 식(4.4)에 의해 표면에 Fe 산화물에 의한 부동태 피막이 전 표면에 걸쳐 피복되었고 Fe-14Al-0.3Y 합금의 경우 식(4.7)에 의해 표면에 Al 부동태 피막이 완전히 형성되고 이 때 전류 밀도는 일정하게 유지되어 더 이상 부식이 진행되지 않는 것을 알 수 있었다. 그러나 Fe-5Al-0.3Y 및 Fe-10Al-0.3Y 합금은 활성 영역 및 초기 부동태 영역에서 형성된 입계 부식 및 공식이 다소 성장하는 것을 나타내었다. Fe-14Al-0.3Y 합금은 전체적으로 초기의 활성 영역과 큰 변화가 없었다. 부동태 통과 영역(D)에서는 Fe-5Al-0.3Y 합금은 Fe 산화물 피막이 파괴되기 시작하여 입계 부식 및 공식이 급격하게 진행된다. Fe-10Al-0.3Y 합금은 피막의 형태는 큰 변화가 없었으나 입계 부식 정도는 성장된 것을 알 수 있었고 함량이 높은 Fe-14Al-0.3Y 합금의 경우는 부동태 피막은 큰 영향을 받지 않지만 일부 국부적인 공식 형태가 나타나는 것을 알 수 있었다. 이들 합금들의 경우 공식의 형성 기구와 부동태 피막의 파괴현상을 개략적으로 도시한 것을 Fig. 26에 나타내었다.

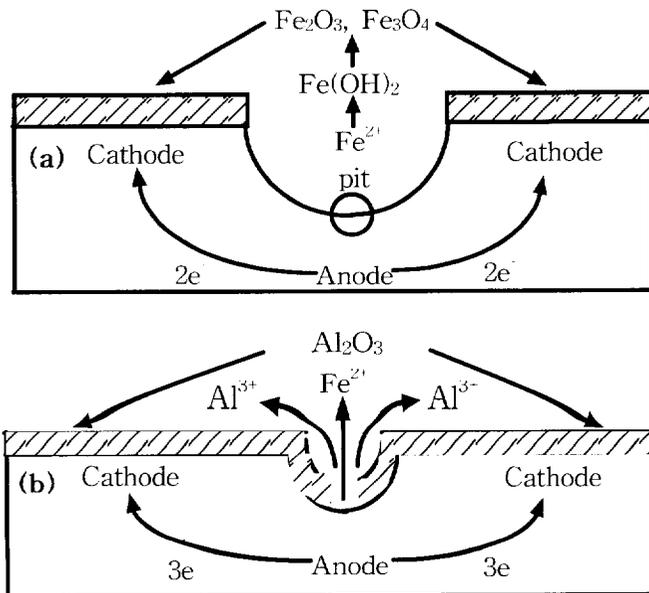


Fig. 26. Schematic illustration of pitting corrosion mechanism

(a) Fe-5Al-0.3Y (b) Fe-10(14)Al-0.3Y

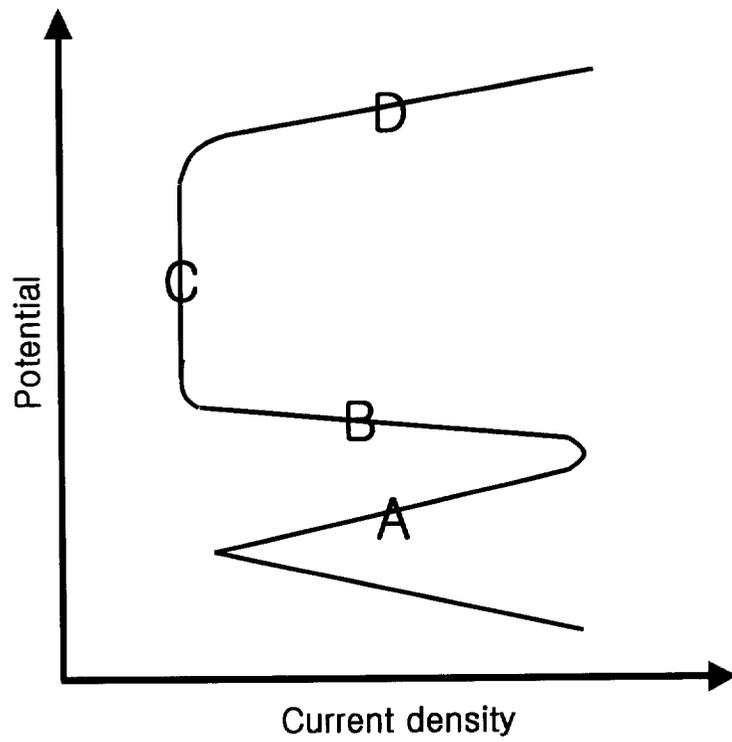
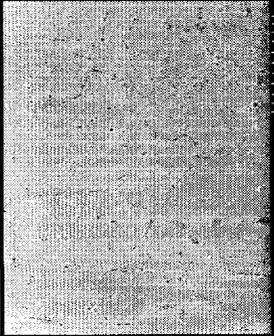
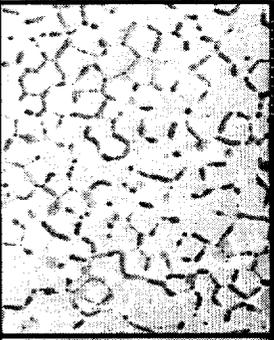
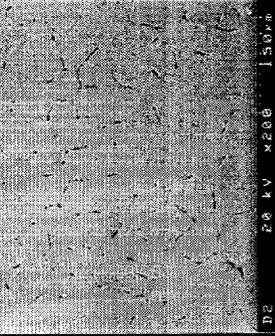
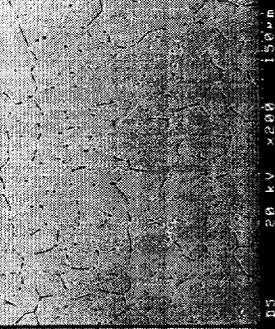
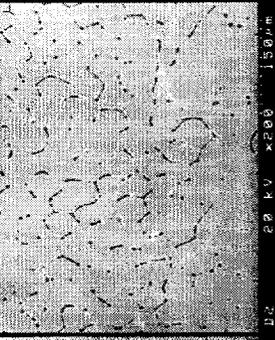
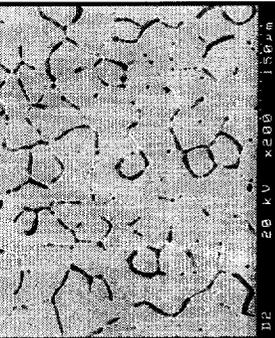
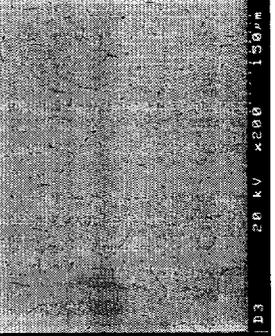
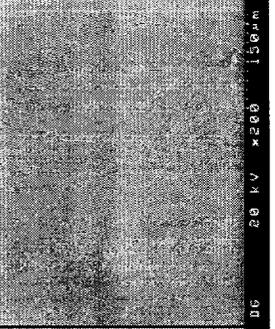
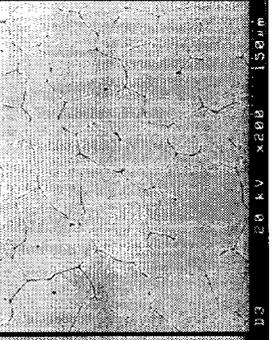
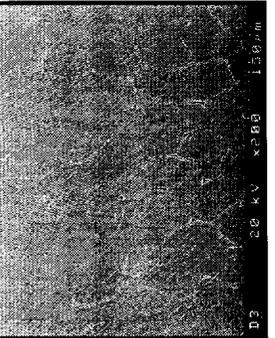


Fig. 27. Potentiodynamic polarization curve

Table 4. SEM micrograph the surface of Fe-XAl-0.3Y alloys after immersion in 0.3N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> solution

region alloys	A (active region)	B (initial passive region)	C (passive region)	D (transpassive region)
5Al				
10Al				
14Al				

## 5. 결론

Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금들을 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액 중에서 동전위 분극 실험을 통하여 Al 함량 및 용액의 농도 변화에 따른 합금의 전기 화학적 특성과 부식의 형태 및 성분을 SEM, SEM/EDX 및 XRD로 분석한 결과 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용액의 농도가 0.1~1N으로 증가함에 따라 Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금들의 임계 부식밀도 및 부식 전류밀도는  $Y=AX+B(A>0)$ 의 직선 형태로 증가하였고 임계 부식밀도의 경우 Fe-5Al-0.3Y 합금에 비해 Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금의 임계 부식밀도 기울기는 약 1/10로 부식 정도가 억제되었다. 부식 전류밀도 측정값으로는 Fe-5Al-0.3Y에 비해 Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금은 부식 속도는 약 1/2 및 약 1/5로 감소하였다. 이것으로 Fe-5Al-0.3Y 및 Fe-10Al-0.3Y 합금보다 Fe-14Al-0.3Y 합금의 내식성이 우수하였다.

2) Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14) 합금들은 Active, Passive, Transpassive region의 전형적인 분극 곡선의 형태를 나타내었으며 동 전위 분극 실험 중 부동태 영역에서 합금의 표면을 분석 결과 Fe-5Al-0.3Y 합금의 경우는 표면에 Fe 산화물 피막의 형성되었지만 결정 입계 부식 및 공식이 형성되었다. Fe-10Al-0.3Y 및 Fe-14Al-0.3Y 합금은 표면에 Al 산화물의 피막이 형성되어 Fe-5Al-0.3Y 합금과 비교하여 결정 입계 및 공식이 감소하였다.

## 참고문헌

1. D. Y. Yun, "The study on the corrosion behaviour of Al-alloy Radiator for Automobile in Fresh Water", Department of mechanical Engineering, Graduate School, Pukyong National University (2002)
2. J. R. Davis, ASM International, Corrosion of Aluminum and Aluminum Alloys, pp19~21 (1999)
3. M. M. Stack, F. H. Stott and G. C. Wood, Mater. Sci. Technol., 10, 177 (1992)
4. K. Natesan, Mater. High Temp., 14(2), 137 (1997)
5. B. W. Lee, H. I. Park, J. S. Kim, K. H. Lee and H. S. Kim, Kor. J. Mat. Res., 7(10), 898 (1997)
6. J. L. Smialek. J. Doychak & D. J. Gaydosh, Oxidation of Metals, 34, 259 (1990)
7. R. L. Fleischer, J. Mater. Sci., 22, 2281 (1987)
8. Y. W. Kim and D. M. Dimiduk, JOM, 43(8), 40 (1991)
9. X. Li. and I. Baker. Scr. Mater., 34(8), 1219 (1996)
10. H. C. Choe, C. W. Kim, S. M. Joo, D. C. Choi, K. H. Kim, "Effects of Additives on the Corrosion Resistance of Iron Aluminides (Fe-38at.%Al-5at.%Cr)" Department of Iron Manufacture and Metallurgical Eng, Kwang Yang College. (2001)
11. H. BOHNI, Uhlig Corrosion Handbook, Second Edition by R. Winstion Revie, 173 (2001)
12. J. KRUGER, Uhlig Corrosion Handbook, Second Edition by R. Winstion Revie, 165 (2000)
13. J. Kruger, R.W. Staehle, H. Okada "Passivity and its Breakdown on Iron and Iron Base Alloys" National Associational of Corrosion. Engineering Houston, pp81-91 (1976)

14. T. P. Hoar, Corros. Sci, 7, 355 (1967)
15. ASTM, G5, 94 (1999)
16. V. Shankar. Rao, R. G. Baligidad, V. S. Raja, Corros. Sci., 44 pp521-533 (2001)
17. M. G. Fontana, Corrosion Eng., 493 (1978)
18. Hans-Henning Strehblow, "Mechanism of Pitting Corrosion" Heinrich-Heine University, Germany, pp202-237 (1976)
19. J. B. Lee and S. W. Kim, Corros. Sci., 31, pp354-360 (2002)
20. R. C. Syrett Corrosion Handbook 23, 221 (1977)
21. R. J. Brigham. E. W. Tozer, Corrosion Handbook, 29, 33 (1973)
22. Jargelius-Pettersson, Corrosion Handbook, 54, 162 (1998)
23. Marcel Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", pp168-321 (1966)

## 감사의 글

96년에 입학해서 학부 4년과 대학원 2년 동안 저에게 많은 배움과 경험을 할 수 있었던 시간이었습니다. 그리고 부족한 저에게 따뜻한 격려와 많은 용기를 주신 분들에게 감사의 마음을 전합니다.

먼저 이 논문이 완성되기까지 초안 작성부터 수정까지 아낌없는 지도와 격려를 해주신 이병우 교수님에 먼저 감사 드립니다. 그리고 항상 웃는 모습으로 좋은 논문이 될 수 있도록 조언해 주신 김성규 교수님과 부족한 논문을 꼼꼼히 살펴주신 이길근 교수님께 감사 드리며 많은 가르침을 주신 김우열 교수님, 박홍일 교수님, 조상명 교수님, 방국수 교수님, 서원찬 교수님에게도 감사 드립니다.

대학원 1년차의 조교 생활과 대학원 수업에 정신 없었던 기억 그리고 논문 연구 중 원하는 결과를 얻지 못해 힘들어 하던 시간들, 그러나 2년이라는 시간이 흘러 대학원을 정리하면서 저에게 많은 도움을 주었던 친구들과 후배들이 생각납니다. 저의 곁에서 논문 실험과 실험수업을 도와준 이지경군, 권보진군, 김은진양, 박인기군, 힘든 일이 있을 때마다 곁에서 도움이 되어준 대학 동기인 조현진군, 노중석군, 고예환군, 박덕조군, 그리고 후배 박호일군, 배종모군, 변지철군, 김두용군, 김광식군, 김민석군, 김균엽군, 박재일군, 김민경양, 양호제군 그 외 저와 함께 많은 시간을 나누었던 모든 분들께 감사의 마음을 전합니다.

끝으로 어려운 여건에서도 대학과 대학원의 학업을 할 수 있도록 도와주신 부모님과 동생에게 이 논문을 바칩니다.