Cr 확산코팅 및 Al확산 코팅된 SUS310의 H_2S 가스에서의 고온부식

High-temperature corrosion of Al- and Cr-diffusion coated SUS310 in H_2S atmosphere

Xu Chunyu, 황연상, 원성빈, 이동복 *
성균관대학교 신소재공학과

초 록: 가스 터빈, 석유 화학 공장 등에 널리 사용되고 있는 합금들은 IGCC 분위기에서 심각한 부식이 야기된다. 특히 고온에서 가스터빈 재료로 사용되는 초내열 합금 등도 열악한 고온 황화분위기에서는 열악한 내부식성을 보였다. 따라서 이러한 조건에서 견딜 수 있는 재료의 개발이 필요하다. 일반적으로 알려진 내부식성 증가 방법은 내부식성 합금원소 첨가와 재료 표면에 직접 코팅을 하는 방법이 있으며, 본 연구에서는 고온의 H_2S 가스 분위기에서 Pack cementation으로 Al과 Cr 확산코팅 시킨 시편을 이용하여 부식실험을 실시하여 부식 특성을 살펴보았다.

1. 서론

고온 내식용 코팅법 중 하나인 Pack cementation법은 현재 상업용 비행기 회사의 엔진 부품의 제조공정에서 많이 사용되고 있으며 공업적으로도 가장 많이 이용되고 있다. 원소를 재료 표면에 직접 코팅하는 방법인 Pack cementation법을 이용해 내부식성 합금원소를 코팅한 고온재료는 Al, Cr에 의해 모재로부터 안정한 Al_2O_3와 Cr_2O_3의 산화 보호피막을 형성하여 재료를 보호한다. 하지만 사용 도중 열 영향과 모재와 스케일 사이의 열 팽창계수 차이에 의한 열 응력 발생 등으로 산화막이 박리되고, 다시 모재 내의 보호 피막 형성 원소가 외방확산 하여 보호 피막을 다시 형성하게 되면서 결국 합금 첨가원소가 고갈되어 재료의 사용이 불가능하게 된다. 하지만 재료에 Al, Cr 등을 직접 코팅하는 확산코팅 법은 보통 가스터빈에서 접하는 산화, 황화, 침식 환경에서 합금의 수명을 연장 시켜준다. 이런 Pack cementation법은 형성 메커니즘 정도가 요약되어 있을 뿐 IGCC처럼 열악한 고온 황화분위기에서 나타나는 부식 특성에 대해서는 거의 아무런 보고가 이루어지지 않았다. 따라서 본 연구에서는 고온의 $N_2/H_2S/H_2O$-혼합가스 분위기에서 Pack cementation으로 Al, Cr 확산코팅 시킨 시편에 대해 800°C에서 10, 30, 50, 100시간 동안 $N_2/H_2O/H_2S$-혼합가스 분위기에서 부식실험을 실시하여 부식 특성을 살펴보았다. 부식 스케일은 XRD, SEM, EPMA을 이용하여 표면과 횡단면의 미세조직 관찰, 조성, 박리, 균열 여부를 조사하였다.

2. 본론

현재 고온 내식 및 내열재료로 많이 사용되고 있는 SUS 310(austenite 스테인레스 강)에 대해 Pack cementation법에 의해 Al 확산 코팅과 Cr 확산 코팅을 실시하였다. 시편의 화학적 조성은 Fe-25.8%Cr-19.5%Ni-1.7%Mn-0.65%Si 이다. SUS 310 시편의 크기는 1x1x0.2mm 정도로 절단한 후 Pack cementation법에 의해 Al 확산 코팅은 pack 내에 원료 분말, 활성제, 불활성 충진제를 혼합한 분말과 SUS 310을 서로 접촉되지 않도록 충진하여 관상로 안에 넣어 외부 공기가 유입되지 않도록 밀폐한 후 H_2가스를 코팅하는 동안 계속 유입시켜 주며, 코팅온도 1000°C에서 5시간 동안 5%(FeAl, FeCr), 5%AlF_3, 95%(Al_2O_3,Cr_2O_3)를 이용하여 코팅을 수행하여 시편을 제작하였다. 이때 Al 확산 코팅과 Cr 확산 코팅되는 과정은 Fig. 1과 같다.

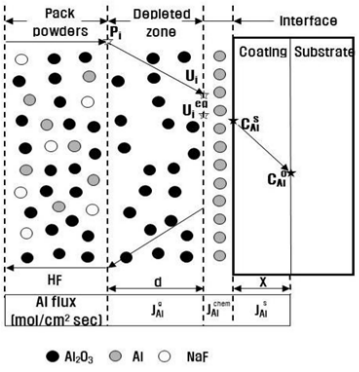

Fig. 1. Schematic illustration of Al diffusion coating and Cr diffusion coating of steel substrate

SUS 310 시편은 수직 반응로 중앙의 균일온도지역에 백금선을 이용하여 매달아 놓은 상태에서 부식되었다. 부식 가스 조건은 순수한 질소(N_2) 가스(99.999% 순도)와 N_2(99.999%순도)-5%H_2S(99.5%순도) 혼합가스를 각각 20 cc/min의 유량으로 25°C로 유지된 항온 수조(water bath)를 통과시켜 반응관내의 압력이 전체압력은 1기압이다. 구성 기체의 분압은 P_{N2}=0.9448기압, P_{H2O}=0.031기압, P_{H2S}=0.0242기압이 되도록 부식분위기를 조절하였다. H_2S/H_2O 가스 분위기에서는 백금선도 부식될 정도 열악한 환경이기 때문에 TGA를 사용할 수 없어서 석영관으로 제작된 반응로를 사용하였다. 부식 시험 후, 시편의 무게변화는 10^{-4}g의 정밀도를 가진 미세저울로 측정하였고, 스케일은 XRD, SEM, EPMA을 이용하여 표면과 횡단면의 미세조직 관찰, 조성, 박리, 균열 여부를 조사하였다. 횡단면 관찰 시 cold mount 후 알루미나 분말로 0.3 ㎛까지 미세 연마한 후 해상도를 높이기 위하여 Au sputtering 하였다. Fig. 2.는 Cr 확산 코팅한 STS 310 시편을 $N_2/H_2O/H_2S$-혼합가스 분위기에서 800°C에서 10, 30, 50, 100시간 부식 후 SEM으로 부식표면을 관찰한 것이다. 부식 표면은 전반적으로 상호 유사한 표면 형상을 나타내며, 단시간 부식에서 전체적으로 작고 둥근 모양의 부식물들이 생성되다가, 장시간으로 갈수록 부식물들이 박리되거나, 크게 성장하여 조대한 결정립 모양의 FeS 부식물이 전체적으로 형성되었다. 이때 발생하는 박리는 빠른 부식속도에 의해 과도한 성장응력이 집중되고, 외부 스케일과 내부 스케일의 상이한 부피 팽창율과 각종 부식물이 혼합된 스케일 형성에 따른 이방성 부피팽창, Fe^{2+}의 빠른 외부확산에 따른 다수의 void 발생 등에 의한 것으로, 이 틈을 통해 산소와 황이 모재 쪽에 쉽게 침투하여 열악한 내부식성이 나타났다.

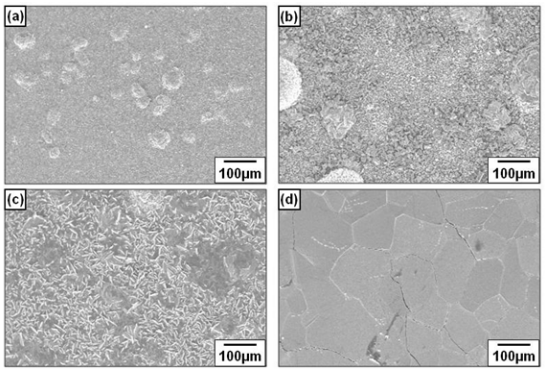

Fig. 2. SEM top view of Cr diffusion coated SUS 310 after corrosion at 800°C. (a) 10 h, (b) 30 h, (c) 50 h, (d) 100 h.

3. 결론

H_2S가 혼합된 1기압의 유황부식 기체 하에서의 부식실험에서 Cr 확산 코팅한 SUS 310은 표면에서 FeS, $FeCr_2S_4$, Cr_2S_3,Cr_2O_3, $Fe_9Ni_9S_{16}$피막이 생성되며, 내부식성의 원인은 상대적으로 부식속도가 빠른 FeS의 형성이 억제되고, Cr계 황화물과 산화물이 형성되기 때문이다. 그러나, 800°C/30시간 부식 이후에는 보호막이 더 이상 견디지 못하여 낮은 내부식성을 보였으며, 부식성이 강하고 접착력이 약한 FeS 부식층이 두껍게 성장하였다. Al 확산 코팅한 SUS 310은 표면에 Al_2O_3보호막이 생성되어 우수한 내부식성을 보였다. 그러나, 800°C/50시간 부식 이후에는 보호막이 더 이상 견디지 못하여 낮은 내부식성을 보였으며, 부식성이 강하고 접착력이 약한 FeS 부식층이 두껍게 성장하였다. Al 확산 코팅과 Cr 확산 코팅한 SUS310의 내부식성은 코팅층의 조성, 두께 및 원 모재 시편의 종류에 따라 달라지고, 우수한 내부식성을 가지지만, 열악한 분위기에서 장기간 사용은 적합하지 않음을 알 수 있다. Cr, Al 확산 코팅을 이용하여 시편의 부식 결과를 보면 scale의 두께가 Fe-Al계 합금과 비교하여 Al 확산 코팅하면 scale의 두께는 20-60배정도 감소하고, Cr 확산 코팅하면 scale의 두께는 10-20배 정도로 감소하여 Al 확산 코팅 처리가 Cr 확산 코팅처리보다 우수한 표면처리 방법임을 알 수 있다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 산업통상자원부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다 (에너지인력양성 사업 No. 20114010203020).