

Fe-XAl-0.3Y 합금의 고온 황화환경($P_{S_2} = 10^{-3}Pa$)에서의 부식거동

이병우[†] · 박화순
부경대학교 신소재공학부

Corrosion Behaviour of Fe-XAl-0.3Y Alloys at High Temperature Sulfidation Environment($P_{S_2} = 10^{-3}Pa$)

Byung Woo Lee[†] and Hwa Soon Park

Division of Materials Science and Engineering, Pukyong National Univ., 608-739, Busan, Korea

(2004년 6월 1일 받음, 2004년 8월 11일 최종수정본 받음)

Abstract The sulfidation behaviour of Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14, 25 wt.%) alloys was investigated at 1123 K in H_2/H_2S gas atmosphere for 1~24 hrs using SEM/EDX, XRD and EPMA. The weight changes of Fe-XAl-0.3Y alloys followed the parabolic rate law. Sulfidation rates of iron aluminide alloys with high Al content were one-twentieth lower than that of 5Al alloys. This is due to the formation of protective Al_2O_3 oxides on the surface of 10Al, 14Al and 25Al alloys. By calculating partial pressure of impurity oxygen contained H_2/H_2S gas, the Al_2O_3 oxides formation could be explained using Fe-Al-S-O thermodynamic stability diagram. The sulfidation product scales of the 5Al alloy showed that thick iron sulfide scale(FeS) containing porosities formed during early stages of sulfidation. With continued sulfidation, aluminum sulfide was formed at the alloy/scale interface.

Key words sulfidation behaviour, sulfidation rates, Fe-Al-S-O thermodynamic stability diagram, Al_2O_3 oxides.

1. 서 론

고온 부식(High Temperature Corrosion)이란 금속부품이 고온의 황화성가스에 노출될 때 반응하여 산화, 황화 등의 화학적인 반응을 일으켜 표면으로부터 변질되어 내부로 발전되면 제품으로의 수명이 단축되는 현상이다. 화력발전의 보일러 및 가스터빈, 석유화학 및 석탄가스화 장치, 쓰레기소각로에서의 부품은 산소, 질소, 염소, 증기, 유황 등의 복합 가스의 가혹한 부식환경에서 노출되어 사용되고 있다. 이들에 사용하고 있는 재료는 내열합금으로 다량의 Ni, Cr 및 Al 등의 원소를 함유하는 스테인레스 합금계가 주로 이용된다.¹⁻³⁾ 이 합금들은 고온에서 Al_2O_3 나 Cr_2O_3 와 같은 보호피막을 형성하여 재료의 수명을 연장시키지만 황화환경 이나 염소가 함유된 환경에서 기공이 많은 부식물이 생성되면 보호막으로서의 기능이 약화되어 장치가 파손되는 등의 치명적인 손상을 준다. 최근 경량, 고온강도가 좋은 소재인 알루미늄이드 합금 즉, Ti-Al 및 Fe-Al 합금들에 대한 합금화공정 및 가공프로세스의 개발에 따른 합금 연구가 활발하게 이루어지고 있다.^{4,6)} 이들 합금의 부식연구는 대기 혹은 순 산

소분위기에서 산화환경의 고온부식⁷⁻¹⁰⁾으로 황화환경에 대한 연구는 많지 않다.

본 연구에서는 이들 알루미늄이드합금 중 경제적으로 부가가치가 높은 Fe-Al 합금을 이용하였고 고온 황화환경에서의 부식거동을 살펴보고자 기존의 내열합금으로 많이 이용되고 있는 Al 함량을 5 wt.% 이하로 하고 스케일의 점착성을 향상시키기 위해 이트륨(Y)을 0.3 wt.% 첨가한 Fe-5Al-0.3Y 합금을 제조하고, 또 Al 함량을 10, 14, 25 wt.%로 증가시켜 Fe-XAl-0.3Y 합금을 제조하여 1123 K 온도의 H_2/H_2S 와 H_2 의 혼합가스의 황화환경에서 1~24시간 동안 등온 황화시켜 각 합금에서 생성된 부식물의 성분 및 부식물들의 생성경로 등을 비교 검토하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용된 합금들은 고순도의 전해철(99.98%)과 알루미늄(99.99%) 및 이트륨(99.9%) 금속을 이용하여 필요한 무게만큼 칭량한 다음 진공 아르곤용해로를 이용하여 Fe-5Al-0.3Y과 Fe-XAl-0.3Y(X=10, 14, 25) 합금을 제조하였고, 이들 합금을 불활성가스 분위기의 로에서 1273 K에서 24시간 동안 균질화 열처리 시킨 후 실험에 사용하였다. 황화에 이용할 시편들은 $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$ 의 크

[†]E-Mail : leebw@pknu.ac.kr

기로 미세 절단하였으며 시험편을 반응챔버 내에서 Pt선으로 시험편을 지지하기 위해 지름 1 mm의 드릴로 구멍을 뚫었다. 시험편들의 표면은 #600-#2000의 연마지로 연마하고 3 μm 의 다이아몬드 페이스트로 경면 연마하여 아세톤으로 초음파세척한 후 건조하여 황화시험편으로 하였다. 고온 황화실험은 간이형 고온 부식장치를 이용하였고 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{S}$ 가스와 H_2 가스를 혼합시켜 실제 플랜트에 함유된 황화환경에 가까운 유황분압 $P_{\text{S}_2} = 10^{-3}\text{Pa}$ 로 하였다. 부식장치는 SiC 발열체의 수직관상로에 50 mm ϕ 의 석영관으로 만든 반응실에 시험편을 위치시켜 반응실 온도를 1123 K로 하고 혼합가스의 유량을 400 cc/min이 되게 하여 내부로 흘러보내어 1~24시간 동안 등온 황화실험을 하였고, 혼합된 가스는 반응 챔버내로 통과시켜 묽은 NaOH용액에 중화시켜 대기 중으로 배출토록 하였다. 노출시간 별로 반응이 끝난 시료들은 Ar가스 중에서 냉각한 다음 즉시 꺼내어 10⁻⁴g 정도의 신뢰성을 가진 천칭에서 무게증가를 측정하였다. 황화된 시료의 표면 및 단면조직 관찰 및 부식생성물의 성분원소 동정은 SEM/EDX, XRD 및 EPMA 를 이용해 검토하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 Fe-XAl-0.3Y 합금의 황화기구

Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 14, 25) 합금들을 1123 K 온도에서 $P_{\text{S}_2} = 10^{-3}\text{Pa}$ 의 황화환경에서 부식시켰을 때 노출시간에 따른 무게변화량을 측정한 결과를 Fig. 1(a)에 나타내었다. 5Al 합금의 경우 초기 1시간부터 무게가 약 0.77 mg/cm²로 증가하였으며 11시간 노출하였을 때 최대 약 2.35 mg/cm²로 증가한 후 그 이후 노출시간에서는 무게증가가 둔화되는 경향을 나타내었다. 고 Al함량의 Fe-XAl-0.3Y 합금들은 초기 1시간까지는 무게증가가 거의 없었으며 노출시간이 길어질수록 서서히 증가하는 경향을 나타내었다. 10Al 합금은 24시간 노출의 경우 약 0.37 mg/cm²였으며 14Al 합금 및 25Al 합금은 각각 0.19 mg/cm²와 0.12 mg/cm²로 5Al 합금보다 Al함량이 증가할수록 무게증가가 감소하였다. Fig. 1(b)는 무게변화를 시간의 평방근의 함수로 나타낸 것으로 각 합금들의 무게거동은 직선적인 경향을 보였다. 즉, $W^2 = K_p t + C$ 의 함수관계의 식으로 성립되어 각 합금들의 황화거동은 포물선 성장법칙을 따르는 것을 알 수 있었다. 이들 합금의 황화속도 정수(K_p)값을 계산한 결과 5Al 합금은 약 $9.4 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 였고 10Al 합금은 K_p 값이 약 $1.4 \times 10^{-3} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$, 14Al 합금 및 25Al 합금은 각각 약 $6.6 \times 10^{-4} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 과 $3.4 \times 10^{-4} \text{mg}^2 \text{cm}^{-4} \text{sec}^{-1}$ 로 고 Al함량 합금은 5Al 합금보다 1/6 및 1/20 이하로 낮은 값을 나타내었다. 즉, 알루미늄 함량이 증가할수록 황화환경에서 고온내식성이 탁월한 것으로 확인되었다.

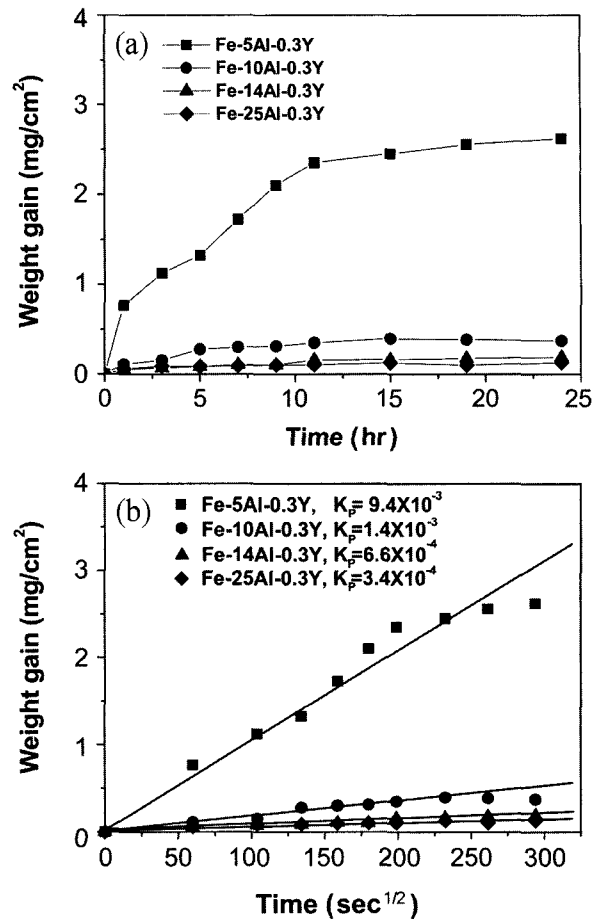


Fig. 1. Sulfidation kinetic of Fe-XAl-0.3Y alloys.

3.2 Fe-5Al-0.3Y 합금의 고온 황화거동

Fig. 2는 Fe-5Al-0.3Y 합금을 1123 K에서 1시간 등온 황화시켜 생성된 부식물을 SEM/EDX 및 X선 회절에 의해 성분 분석한 결과이다. 1시간 노출시켰을 때 합금 표면층은 국부적으로 다각형의 부식생성물들이 다량 생성되어 표면전체를 균일하게 피복되었고 무게 변화곡선에서 급속히 무게증가가 일어난 것으로 생각된다. 다각형 형상의 부식생성물(A)은 EDX 분석결과 Fe 및 S 원소의 X선 강도가 높게 나타났고 또 합금표면을 X선 회절분석으로 얻어진 결과 FeS 회절선이 검출되었으므로 합금표면의 부식물은 FeS 황화물로 분석되었다. Fig. 3은 5Al 합금을 고온 황화환경에 11시간 노출시켰을 때의 부식층의 표면 및 단면조직과 그 성분을 SEM/EDX 및 X선 회절분석 결과이다. 합금표면층의 부식 생성물(A)들은 부분적으로 박리되어진 것을 알 수 있었고 그 하부에는 입상의 미세한 부식물(B)이 생성되어 있는 것을 확인 할 수 있었다. 이것들은 EDX 분석에 의해 (A)는 1시간 노출되어 생성된 동일한 FeS 황화물 이었고 (B)는 Al_2S_3 황화물이었다. 또 X선 회절분석으로 얻어진 결

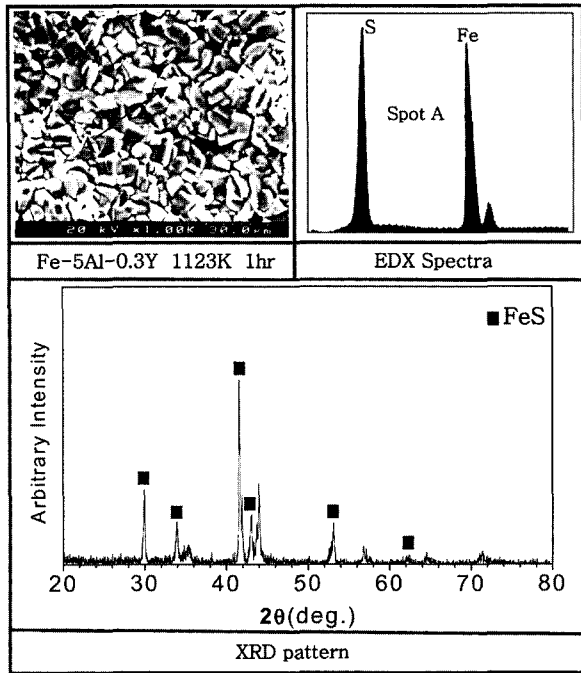


Fig. 2. SEM/EDX spectra and XRD analysis from the surface of scale formed on Fe-5Al-0.3Y alloys exposed to sulfidation environment ($P_{S_2} = 10^{-3} Pa$) at 1123 K for 1 hr.

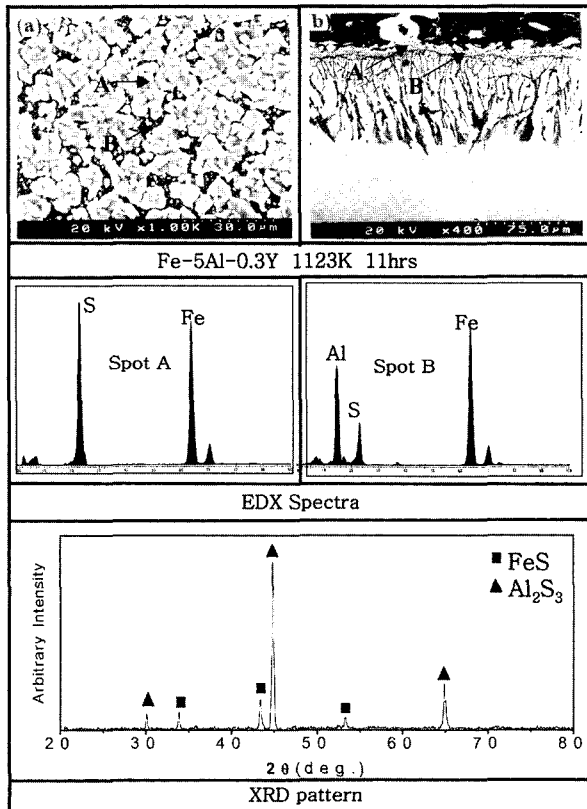


Fig. 3. SEM/EDX spectra and XRD analysis from the surface of scale formed on Fe-5Al-0.3Y alloys exposed to sulfidation environment ($P_{S_2} = 10^{-3} Pa$) at 1123 K for 11 hrs.

과 FeS 및 Al_2S_3 의 회절선이 검출되어 이들 황화물로 확인 할 수 있었다. 이들 황화물의 단면조직은 외부로 성장된 외부 황화층(A)과 침상으로 보이는 내부황화층(B)으로 두 가지 형태로 보였다.¹¹⁾ 외부황화층(A)을 EDX 분석한 결과 전형적으로 FeS 황화물로 확인되었고 내부 황화층(B)은 외부황화층과는 달리 Al의 X선 강도가 높게 나타났으므로 Al_2S_3 황화물로 생각되었다. 이것은 조대한 부식물인 FeS 황화물에 함유된 균열 또는 기공 등의 결함으로 침투된 황과 기지의 Al 원소와 반응하여 Al_2S_3 의 내부황화층이 된 것으로 생각된다.¹²⁾ 이러한 합금표면 및 내부황화에 의한 생성된 Al_2S_3 황화물들은 Fe 원소의 외부산화 및 황의 내부氧산을 방해하는 요소로 작용하여 무게 변화곡선에서 무게증가가 둔화된 것으로 판단된다.

3.3 고 Al함유 Fe-XAl-0.3Y 합금의 고온 황화거동

Fig. 4는 고 Al함유 Fe-XAl-0.3Y(X=10, 25) 합금들을 24시간 동안 노출시켜 등온황화 된 표면에 생성된 부식물들을 SEM 관찰 및 X-선 회절분석한 결과이다. 10Al 합금(a)은 표면에 입상형태로 보이는 미세한 부식생성물들이 균질하게 분포되어 있었고 25Al 합금(b)은 표면이 부식되지 않은 상태로 옅은 회색으로 피복되었고 부분적으로 결정입계가 보였다. 10Al 합금은 초기노출보다 부식생성물들이 합금 면적당 부식생성물들은 약간 증가하였으나 그 크기는 그다지 성장되어지지 않은 것으로 판단되었다. 10Al 및 25Al 합금의 표면을 X-선 회절분석한 결과 10Al 합금은 Al_2S_3 및 Al_2O_3 의 회절선들이 검

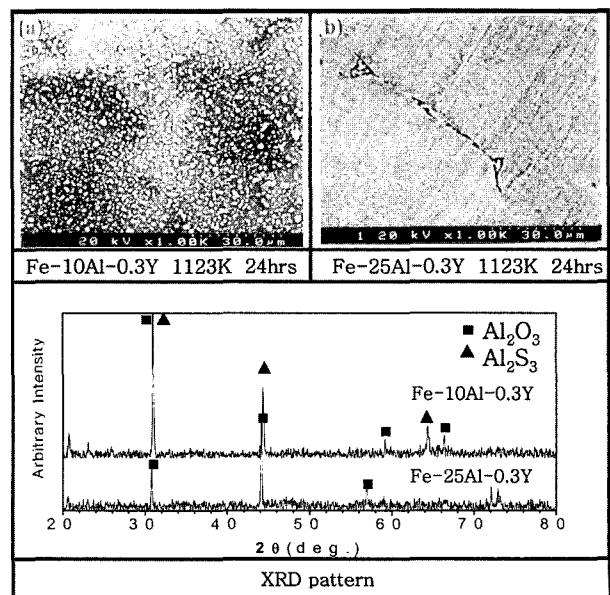


Fig. 4. SEM/EDX spectra and XRD analysis from the surface formed on Fe-10Al-0.3Y and Fe-25Al-0.3Y alloys exposed to sulfidation environment ($P_{S_2} = 10^{-3} Pa$) at 1123 K for 24 hrs.

출되어 표면층은 Al_2S_3 황화물과 Al_2O_3 산화물이 혼재되어 있는 것으로 여겨지고 25Al 합금은 Al_2O_3 의 회절선이 검출되어 Al_2O_3 산화물 층으로 확인되었다. 무게변화 곡선에서 Al 함량이 증가할수록 부식속도가 감소된 원인은 표면에 생성된 Al_2O_3 산화물인 것으로 생각되었다. 이것은 노출 초기과정(1~3시간)에서 시편 표면에 생성된 얇은 Al_2O_3 산화물 피막이 노출시간 시간 경과 후에도 박리되지 않으므로 유황 gas의 유입 및 Fe 원소의 외부확산을 억제하는 방벽으로 작용하여 황화물의 성장을 방해한 것으로 생각된다.¹³⁾ Fig. 5는 10Al 및 25Al 합금 표면에 생성된 부식물의 단면조직을 EPMA 분석한 결과이다. 각 합금들의 계면위에는 scale이 비교적 치밀한 형태로 생성되었으며 5Al 합금에서 나타난 내부황화 및 기공 등의 결함은 보이지 않았고 부식물의 접착력도 양호하였다. 그 두께는 10Al 합금은 약 $4\ \mu\text{m}$, 25Al 합금은 약 $2\ \mu\text{m}$ 정도였다. 10Al 합금 계면의 scale은 Al의 농도가 약 30at.%, Fe는 약 15at.%, O는 약 45at.%, 그리고 S는 약 5at.%로 검출되었으므로 Al_2O_3 산화물로 확인되었고 EDX와 XRD분석을 종합하면 미량의 Al_2S_3 황화물이 혼재된 것으로 생각된다. 25Al 합금의 경우에는 부식물의 Al농도는 약 30at.% 정도이고 Fe는 약 20at.%, O는 50at.% 그리고 S의 농도는 약 1.5at.%로 검출된 것으로 보아 황화물이 혼재되지 않은 Al_2O_3 산화물이 합금계면에 생성되어 있는 것을 확인할 수 있었다. 특히, 고 Al 합금들은 5Al 합금과는 달리 황화분위기에서 Al_2O_3

산화물이 합금계면에 생성되어 있는 것을 알 수 있었다. Yoshioka 등의 연구결과에서 저유황분압, 고 Al함유 Ti-Al 합금이 불순산소의 영향으로 Al_2O_3 산화물이 생성된 것을 보고하였다.¹⁴⁾ 그러나 Al_2O_3 산화물의 존재에 대한 명확한 설명은 없었으므로 본 연구에서는 이러한 것을 유황과 산소가스의 각 분압을 열역학적으로 계산하여 Al_2O_3 산화물이 생성하는 것을 Fe-Al-S-O 열역학 상태도¹⁵⁾로 설명 가능하였다. 가스에 함유된 미량의 불순산소인 H_2O 를 1, 10, 100 ppm으로 변화시키고 O_2 는 1 ppm으로 고정시켜 컴퓨터로 계산된 분압과 1123 K의 Fe-Al-S-O 열역학 안정상태도를 Fig. 6에 나타내었다. H_2O 가 1 ppm의 경우 $\text{Po}_2 = 10^{-24}\text{Pa}$, H_2O 가 10 ppm의 경우 $\text{Po}_2 = 10^{-23}\text{Pa}$, H_2O 가 100 ppm의 경우 $\text{Po}_2 = 10^{-21}\text{Pa}$ 로 계산되었다. 이들의 산소분압은 Al_2O_3 와 Al_2S_3 의 경계선 주위에 1, 2, 3의 영역으로 표시하였다. 합금계면에 Al_2S_3 황화물과 Al_2O_3 산화물이 생성되는 경로를 화살표로 표시한 경로 ①과 ②로 예측 가능하다. 경로 ①은 황화 분압과 산화 분압이 동시에 감소되면서 Al_2O_3 산화물과 Al_2S_3 황화물이 혼재된 것을 나타내지만 분압이 동시에 감소하면서 생성하는 부식층은 Al_2O_3 산화물 하부로 Al_2S_3 황화물이 생성되어진 것도 예상할 수 있고 이들은 10Al 및 14Al 합금에 생성된 부식물의 경로이다. 경로 ②는 노출초기에 합금표면에 Al_2O_3 산화물이 피복되면서 황화 분압이 감소하고 이 산화물은 합금표면에 계속 유지되어 보호 박막으로 존재하고 있는 경우이며 25Al 합금에 생성

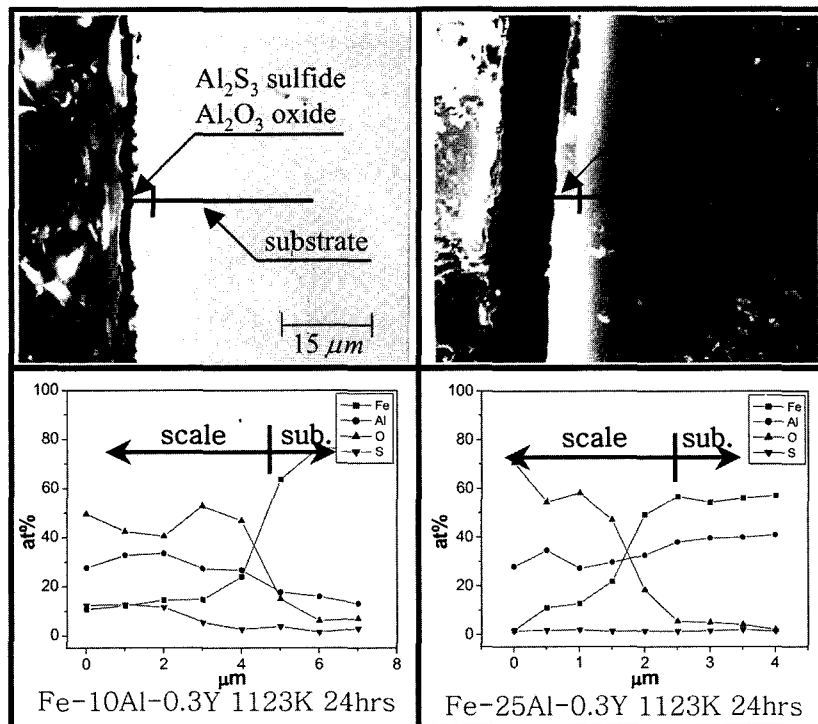


Fig. 5. EPMA analysis of surface scales on Fe-10(25)Al-0.3Y alloys.

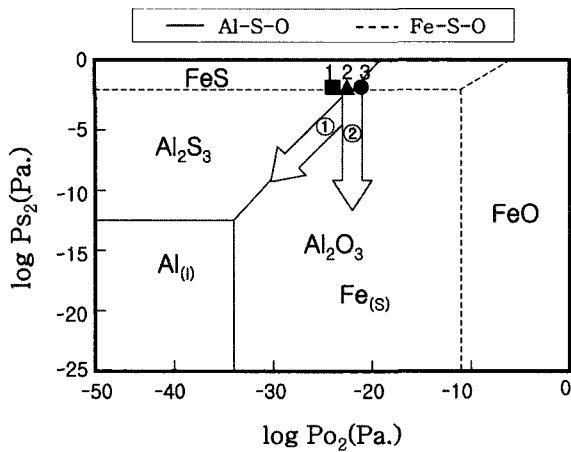


Fig. 6. Thermodynamic stability diagram of Fe-Al-S-O at 1123 K.

된 부식물의 경로로 생각된다. 본 연구의 결과에 따르면 고 Al 함량의 철 알루미늄아이드 합금의 표면에 Al_2O_3 산화물 피막이 생성되어 유황가스의 확산 및 외부로의 기지 합금원소의 이동을 방해하는 보호 박막의 역할을 하여 고온 황화환경에서 내식성을 가지는 것으로 생각되었고 특히, 열역학 상태도에 의해서 Al_2O_3 산화물이 생성된 경로를 예측할 수 있었다.

4. 결 론

Fe-XAl-0.3Y(X=5, 10, 15, 25 wt%) 합금들을 고온 (1123 K), 유황분압 $P_{S_2} = 10^{-3} Pa$ 의 황화환경에서 1~24시간 노출시킨 후 합금표면에 생성된 부식물의 무게를 측정하여 황화기구를 검토하였고 그 부식물의 성분을 SEM/EDX와 XRD 및 EPMA로 분석하였다. Fe-XAl-0.3Y 합금들은 황화환경에서 노출시간에 따라 포물선형태의 증가거동을 보였고 부식속도는 5Al을 함유한 합금보다 10Al, 14Al 및 25Al 합금들이 약 1/6~1/20 이하로 감소하였다. 표면과 단면의 부식생성물을 분석한 결과 5Al 합금의 경우에는 1시간 노출시간부터 기공을 다량 함유한 입

상의 FeS 황화물이 생성되었고 노출시간의 증가에 따라 Al_2S_3 황화물이 생성되어 표면에 피복하였다. 10Al 및 14Al 합금의 경우에는 미세한 결정의 Al_2S_3 황화물과 얇은 Al_2O_3 산화물이 합금표면에 생성되었고 25Al 합금은 초기 노출시간에 생성된 Al_2O_3 산화물이 계속 유지되어 보호박막으로 존재하였다. 특히, 고 Al 합금들이 황화환경에서 Al_2O_3 산화물이 생성된 경로를 황화수소/수소 가스에 미량의 산화가스(H_2O , O_2)가 잔존했을 경우를 예상하여 황화 및 산화분압을 열역학적으로 계산하여 열역학상태도로써 예측 가능하였다.

감사의 글

본 연구는 2001년도 부경대학교의 연구비 지원에 의하여 이뤄졌으며, 이에 감사를 드립니다.

참 고 문 헌

1. M. M. Stack, F. H. Stott and G. C. Wood, Mater. Sci. Technol., **10**, 177 (1992).
2. K. Natesan, Mater. High Temp., **14**(2), 137 (1997).
3. B. W. Lee, H. I. Park, J. S. Kim, K. H. Lee and H. S. Kim, Kor. J. Mat. Res., **7**(10), 898 (1997).
4. R. L. Fleischer, J. Mater. Sci., **22**, 2281 (1987).
5. Y. W. Kim and D. M. Dimiduk, JOM, **43**(8), 40 (1991).
6. X. Li and I. Baker, Scr. Mater., **34**(8), 1219 (1996).
7. S. Taniguchi and T. Shibata, Oxid. Mat., **25**, 201 (1986).
8. V. A. C. Haanappel, W. Glatz, H. Clemens and M. F. Stroosnijder, Mater. High Temp., **14**(1), 19 (1997).
9. V. Shankar Rao, R. G. Baligidad and V. S. Raja, Intermetallics, **10**, 73 (2002).
10. B. W. Lee, W. C. Seo and C. Park, Kor. J. Mat. Res., **13**(12), 791 (2003).
11. P. C. Patnaik and W. W. Smeltzer, Oxid. Met., **23**(1), 53 (1985).
12. W. Kai and R. T. Hung, Oxid. Met., **48**, 59 (1997).
13. W. Kai and D. I. Douglass, Oxid. Met., **39**, 281 (1993).
14. T. Yosioka and T. Narita, Zairyo-to-Kankyo, **48**, 214 (1999).
15. B. W. Lee and W. Y. Kim, Corrosion Sci., **29**(3), 177 (2000).