

내황화성 비정질 Nb-Ni-Al-Si 코팅층의 개발

이동복, 김종성, 백중현*

성균관대학교 금속공학과
 *한국가스공사 연구개발원

Development of Sulfidation Resistant Amorphous Nb-Ni-Al-Si Coating Layer

D. B. Lee, J. S. Kim and J. H. Baek*

Dept. of Metallurgical Engineering, Sung Kyun Kwan University, Suwon 440-746
 *R&D center, Korea Gas Corporation, Ansan 425-150

Abstract

The sulfidation behavior of a sputter-deposited amorphous coating of 69.0%Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si (at.%) has been investigated as a function of temperature (973-1173K) in pure sulfur pressure of 0.01atm. The sulfidation kinetics of the coating obeyed the parabolic rate law over the whole temperature ranges studied. The sulfidation rate increased with the temperature, as expected. The sulfide scale, the composition of which was Al_2S_3 , NbS_2 , $Ni_{1-x}S_x$ and $FeCr_2S_4$, formed on the amorphous coating was primarily bilayered. Both the outer fast-growing non-protective Al_2S_3 scale and the inner slowly-growing protective NbS_2 scale had some Fe and Cr dissolution, which evidently came from the base substrate alloy of stainless steel type 304. Below the coating, Kirkendall void formation was noticed. Nevertheless, a dramatic improvement of sulfidation resistance was achieved by sputter-depositing Nb-Ni-Al-Si layer on the stainless steel 304.

1. 서 론

최근 기술이 발전함에 따라 고온용 가스터빈, 석유화학 분야, 석탄의 기화 및 액화 등에 사용되는 많은 구조용 재료는 연소가스, 황화광의 배소 등에 의한 높은 분압의 황화 및 낮은 분압의 산화 분위기에 노출되기 때문에 재료손상의 주원인은 황화에 의하므로 황화저항이 우수한 새로운 재료의 개발을 요구하고 있다¹⁾. 지난 20년간 많은 금

속 및 합금계의 황화성질에 관한 연구가 진행되어 왔으나 황화실험의 어려움과 다양한 황화물의 존재로 인하여 황화물의 결정구조와 확산기구는 산화물의 경우보다 훨씬 덜 알려져 있다. 대부분의 금속 또는 합금의 황화속도는 산화속도 보다 훨씬 빠르며, 특히 Fe, Ni, Co 등의 일반적인 금속의 황화속도는 산화속도보다 $10^4 \sim 10^6$ 배정도 빠른 것으로 알려져 있다. 이는 황화물의 용접은 일반적으로 낮고 황화막의 비양분성은 대개 10%이상

어서 황화막을 통한 각종 이온의 빠른 확산은 재료를 쉽게 황화 시키기 때문이다²⁻³⁾. 그러나, Nb, Mo과 같은 내화금속은 황화분위기에서 생성되는 NbS₂, MoS₂ 보호피막에 의하여 금속중 가장 우수한 황화저항을 가지고 있으며, 이들의 황화속도는 Cr의 산화속도와 유사하지만, 이들 금속은 고온 산화 분위기에서는 급격히 산화되는 재난적 산화 거동을 보이는 단점을 가지고 있다⁴⁾. 종래의 내황화성 재료 개발은 (Fe, Ni, Co)-(Nb, Mo)-Al합금과 같이 최고 40wt%의 Nb 또는 Mo를 첨가하는 것이나 아직까지는 실험실적인 단계이고, 이들 합금의 황화시 외부피막은 비보호성의 FeS, NiS_{1+x} 또는 Ni₃S₂, CoS 등으로 이루어지고, 내부피막은 불연속적인 NbS₂, MoS₂ 및 (Fe, Ni, Co)-(Nb, Mo)-S성분의 복합화물로 주로 구성되는 복잡한 형태의 황화피막이 형성된다⁵⁻⁷⁾. 또 다른 중요한 내황화성 재료개발분야는 Al-내화금속 원소가 함유된 비정질 합금을 이용하는 것으로 스퍼터링법으로 제조된 다양한 조성의 비정질합금은 습식부식 및 황화성을 포함하는 고온부식에도 뛰어난 내부식성을 갖고 있음이 보고되고 있다⁸⁾.

따라서, 본 연구에서는 내황화성을 개선하기 위하여 새로운 조성의 비정질 Nb-Ni-Al-Si 층을 스테인레스강에 스퍼터링법을 이용하여 코팅시킨 후, 황화성질을 평가하였다. 스퍼터링법은 구성원소들이 상이한 용융점을 가지거나 액체상태에서는 불용인 경우에도 단상의 고용체를 제조하는데 적합하고, 밀착성이 뛰어난 고순도의 다양한 화합물의 제조가 가능하며, 비록 장치가 전기도금보다 복잡하고 통제해야 할 인자가 많더라도 도금폐수의 공해가 없는 우수한 표면 처리법이다. 코팅층의 조성을 위와 같이 선정할 이유는 Nb는 내황화성을 부여하기 위함이고, Ni는 재료의 고온 강도, 고온 인성을 얻기 위해서 없어서는 안되는 주요한 원소이고 Ni가 합금이 널리 이용되고 있기 때문이며, Al과 Si는 차후 고온산화분위기에서 산소의 확산이 느리고 열적 안정성이 큰 Al₂O₃ 및 SiO₂ 보호피막을 각각 형성할 수 있기 때문이다.

2. 실험 방법

직류 마그네트론 스퍼터 장치를 이용하여 EPMA로 분석된 조성이 69.0%Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si(at.%)인 비정질 합금층을 10×10×0.1mm³의 304 오스테나이트 스테인레스강 (SUS 304 : Fe 70.9%, Cr 20.3%, Ni 7.5%, Mn 0.9%, Si 0.4%(wt.)) 위에 양면 코팅시켰다. 이 때 원하는 조성의 코팅층은 지름 10cm인 순도 99.99%의 Al target 위에 15×15×2mm²로 절단된 여러 개의 순도 99.9% 이상의 Ni, Nb 및 Si 판재를 올려놓고 플라즈마를 발생시켜, 상부에 위치한 기판인 스테인레스강에 증착되도록 하였다. 황화실험은 진공 밀봉된 석영관 하부에 순수한 황을 배치한 후 511K로 가열하여 석영관 내에는 황의 평형증기압인 0.01기압을 유지하도록 하였으며, 시편이 배치된 상부는 황화온도인 973, 1073 및 1173K로 최대 40시간동안 가열하였다. 황화실험이 종료후 석영관을 파괴하여 각 황화온도에서 시간에 따른 시편의 무게 증가량을 측정하고 주사전자현미경(SEM), X선 회절(XRD) 및 EDXA등을 통하여 황화막을 분석하여 비정질 코팅층이 내황화성에 미치는 영향을 평가하였다.

3. 실험 결과 및 고찰

Fig. 1에는 제조된 Nb-Ni-Al-Si코팅층은 비정질임을 나타내는 전형적인 halo회절 패턴과 스테

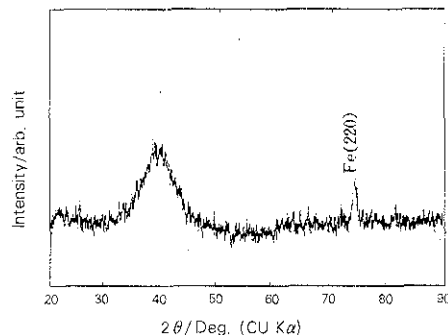


Fig. 1 X-ray diffraction pattern of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si sputter-deposited on a SUS 304 substrate.

인레스 기판의 압연방향으로 Fe의 우선방위 회절선이 나타나있다. Fig. 2에 황화실험전 코팅층의 윗면과 횡단면을 나타내었으며 코팅층의 두께는 대략 $8\mu\text{m}$ 정도이고 윗면은 주름진 형태를 가짐을 알 수 있다. Fig. 3은 SUS 304기판과 기판에 증착된 비정질 코팅층의 973-1173K사이에서의 황화거동을 나타낸 것이다. 모든 시편에서 황화 온도가 증가함에 따라 내황화성이 감소되며, 특히, 선형적 거동을 나타내는 코팅되지 않은 시편과 비교

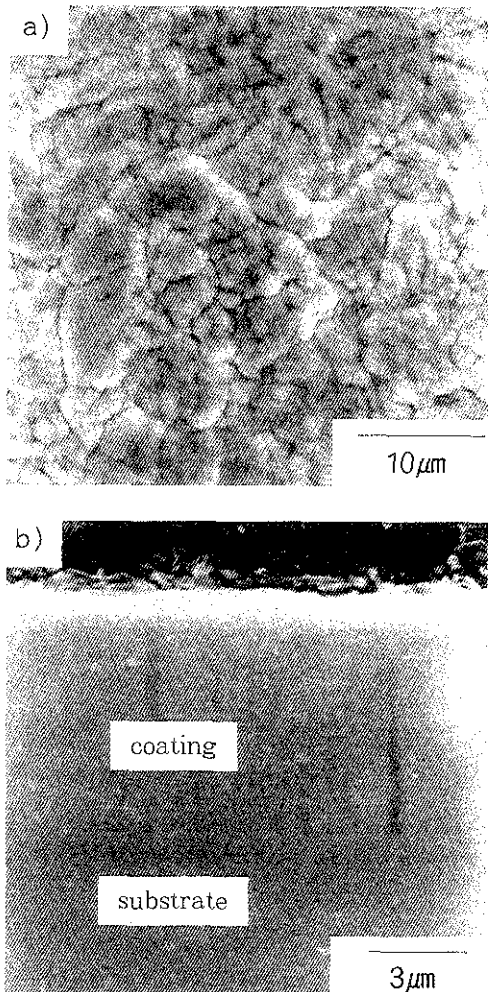


Fig. 2 SEM microstructure of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si coating. (a) top view, (b) cross section.

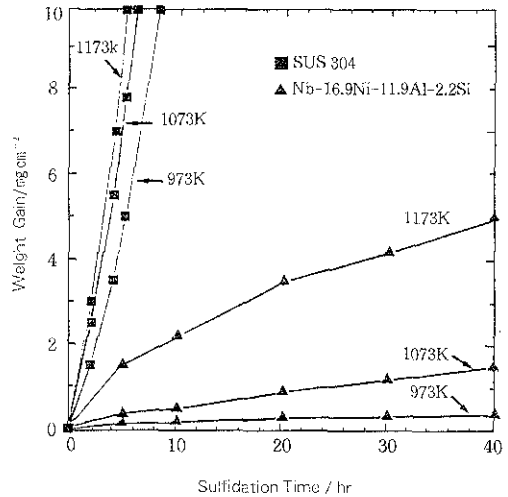


Fig. 3 Sulfidation kinetics of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si sputter-deposited on a SUS 304 substrate and bare SUS 304 specimens.

하여 코팅된 시편은 황화반응이 확산에 의해 지배됨을 의미하는 포물선적 거동을 따르며 전체 무게 증가량은 순수한 Nb결정 또는 내황화성 합금으로 개발된 것들중 가장 우수한 내황화성을 나타내는 Fe-30wt%Nb-9.1wt%Al을 동일조건에서 실험했을 때의 증가량⁹⁾과 거의 유사한 우수한 황화거동을 보이고 있다.

코팅된 시편위에 형성된 모든 황화물에서 (101)와 (110)면으로 선택배열된 $3s\text{-NbS}_2$, Al_2S_3 , $\text{Ni}_{3-x}\text{S}_2$ 및 소량의 FeCr_2S_4 가 관찰되었으며, 1173K에서의 산화초기단계에서의 X-선 회절 결과를 Fig. 4에 나타내었다. NbS_2 는 $2s\text{-NbS}_2$ 와 $3s\text{-NbS}_2$ 의 두가지 종류의 다형태성을 가지는데 비정질 Nb-Al 합금에서는 $3s\text{-NbS}_2$ 가 일반적으로 관찰된다.¹⁰⁻¹¹⁾

몇 개의 작은 미지의 회절선들은 조해성 물질인 Al_2S_3 중 일부가 X-선 촬영시 대기중의 수분과 반응하여 Al이 함유된 새로운 복합황화물로 변하였거나 또는 비정질 코팅층의 황화시점중 가열에 따른 결정화¹¹⁾때문이라고 사료되며 이는 황화된 시편을 석영판에서 끄집어 낼때 발생하는 특유의 냄새로서도 유추된다¹⁰⁾. Ni_3S_2 는 순수한 Ni결정 또는 Ni-Nb

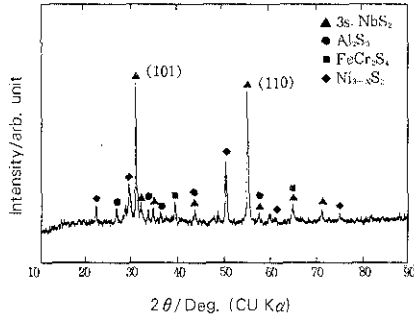


Fig. 4 X-ray diffraction pattern of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si sputter-deposited on a SUS 304 substrate after sulfidation at 1173K for 30 min.

합금황화시 외부피막에 NiS_{1+x} 와 함께 치밀하지 못하게 존재하며 Ni이온의 외부확산에 의해 성장하는 것으로 알려져 있다¹²⁾. $FeCr_2S_4$ 는 황화실험 후 실온으로 냉각할때 스피넬 구조의 $Fe(Fe_xCr_{2-x})S_4$ 가 보다 안정한 상으로 분해되어 형성된 것으로 사료된다¹³⁾.

황화막은 기본적으로 외부 Al_2S_3 층과 내부 3s-NbS₂층의 두 개로 이루어져 있었다. 황화시 NbS₂보다 열역학적으로 안정한 Al_2S_3 ¹⁴⁾가 시편표면에 먼저 생기며, 이에 따라 황화막/코팅층 계면에서 Al 농도결핍 즉, Nb 농도 과잉이 발생하면서 NbS₂층이 생기게 된다¹⁰⁾. Fig. 5(a)는 코팅된 시편을 1073K, 10시간 동안 황화시킨 후의 뒷면으로서 미세한 결정립으로 이루어진 외부 황화층 Al_2S_3 위에는 표면에너지가 낮은 방향으로 성장한 Ni황화물 입자가 존재함을 Fig. 5(b)에서 알 수 있다. 이들 입자들은 시편표면 위의 전반적인 지역에서 띄엄띄엄 관찰되었으며 이들의 존재는 $Ni_{3-x}S_2$ 는 상대적으로 Al_2S_3 내에서 불용성임을 의미한다. Fig. 6은 증착된 시편을 1173K, 30분동안 황화시킨 후의 횡단면을 나타낸 것으로서, 위에서 부터 비보호성의 Al_2S_3 (지역 A), 보호피막인 NbS₂(지역 B), 일부 황화되지 않고 남아 있는 선택방향을 가진 주상조직의 코팅층(지역 C) 및 모재(지역 D)를 보이고 있다. 기공 또는 균열이 존재하는 외

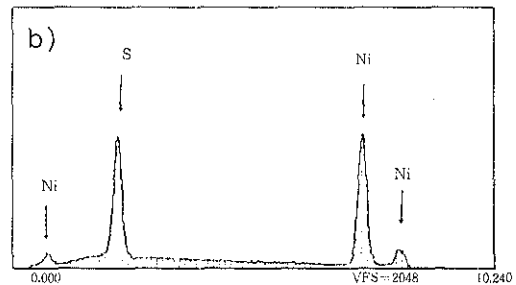
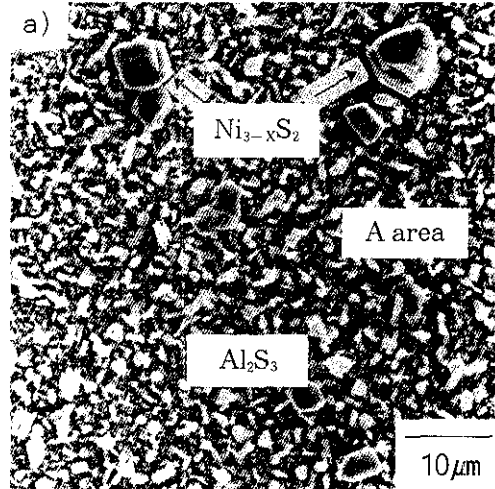


Fig. 5 (a) SEM photograph of top view of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si sputter-deposited on a SUS 304 substrate after sulfidation at 1073K for 10 hrs. (b) EDXA result of area A.

부 Al_2S_3 층과 비교하여 치밀한 조직을 가진 내부 NbS₂층의 코팅층에 대한 접착력은 상대적으로 우수하였다. 각각의 계산된 PBR(Pilling-Bedworth Ratio) 값은¹⁵⁾ 3.17과 3.72이므로 이들 층의 성장과 냉각에 따라 상당량의 압축응력이 발생하여 황화막의 박리가 발생할 수 있지만 가열에 따른 비정질의 점진적인 결정화과정과 동반된 코팅층의 소성변형에 의한 황화막/코팅계면에서의 응력이완 때문에 NbS₂층의 접착력은 크게 증진된 것으로 사료된다. 최근, Wang 등¹⁶⁾은 스퍼터링된 미소 결정립의 TiAl금속간 화합물의 산화시 응력이완에 따른 산화막의 접착력 증진효과를 보고하였다.

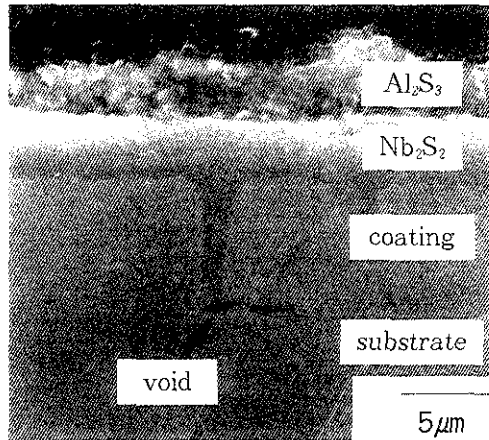


Fig. 6 SEM photograph of cross section of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si sputter-deposited on a SUS 304 substrate after sulfidation at 1173K for 30 min. Etched.

Fig. 6의 각 지역에 대한 EDXA분석 결과를 Fig. 7에 나타내었다. 모재 구성 원소인 Fe와 Cr은 코팅층을 거쳐 외부 확산하여 외부 황화층인 Al_2S_3 까지 $FeCr_2S_4$ 로 존재하며, 코팅 구성원소중 Nb는 내부 NbS_2 층을 이룰 뿐만 아니라 Al_2S_3 층에도 일부 용해되어 있으며¹⁶⁾, Ni는 전체적으로 균일하게 분포되어 있으며, Al은 NbS_2 층을 거쳐 외부 확산하여 Al_2S_3 층을 이루고 있으며, 코팅내에 미량 존재하는 Si는 내부 NbS_2 층까지 일부 외부 확산 용해되어 있음을 알 수 있다. 또한, 분위기중의 황은 코팅층까지 존재함으로 황의 내부 확산도 동시에 발생함을 알 수 있지만, Fe-Cr합금내에서의 황의 용해도는 무척 작기때문에¹⁷⁾ 황은 모재 내부에는 존재하지 않는다. 이상과 같이 농도차에 의하여 황화시 황의 코팅층까지의 내부 확산 뿐만 아니라, 코팅층과 모재 구성 원소들의 외부 확산도 동시에 일어나게 된다. 순수한 NbS_2 와 Al_2S_3 의 큰 PBR 값은 이들 황화물은 성장시 큰 부피팽창이 일어나서 다공성 피막으로 되어야 하지만 코팅층과 모재 구성원소의 외부 확산은 황화막을 부분적으로 밀폐하여, 특히 NbS_2 황화막은 상대적으로 치밀한 조직을 갖게 된다. Wang등⁸⁾은 본 연구와 동일한

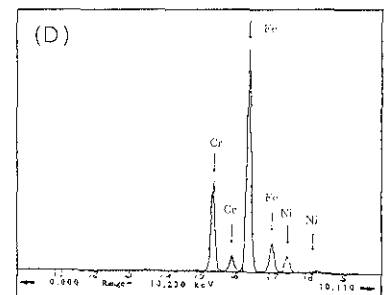
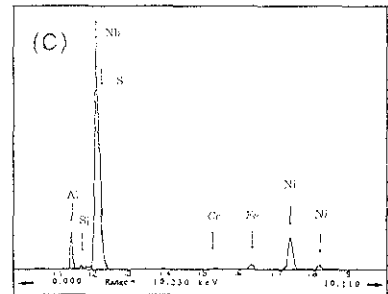
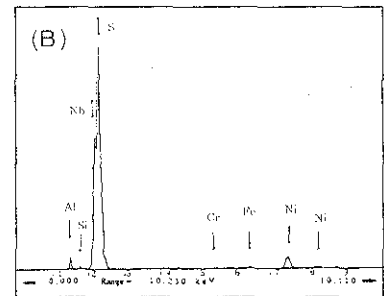
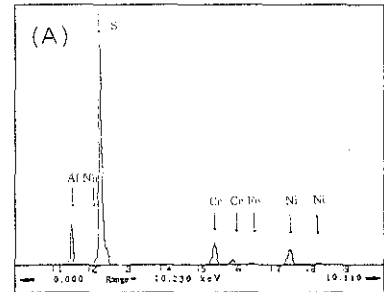


Fig. 7 EDXA spectra of Fig. 6. (a) outer Al_2S_3 scale, (b) inner NbS_2 scale, (c) Nb-Ni-Al-Si coating, (d) substrate.

조건에서 Fe-30Nb-Al합금을 황화시켰을 때 황화막내의 기공이나 균열을 따라 시편내부로 황화기체가 침투하여 합금을 분말형태로 파괴시키는 pest현상을 보고하고 있으나, 본 연구의 경우 치밀한 황화막의 형성으로 인하여 pest현상은 관찰되지 않았다. 시간이 경과함에 따라 Fig. 8과 같이 Al_2S_3 와 NbS_2 층은 두꺼워지며, 증착층은 얇아지고, 계속적인 모재원소의 외부확산은 불균질 핵생성장소인 코팅층/모재계면에서의 Kirkendall void의 발생과 성장을 야기시켜 기공들이 상호 연결되게 한다. 1173K, 30분 황화시킨 황화막의 횡단면인 그림 6과 1173K, 10시간 황화시킨 황화막의 횡단면인 그림 8에서 비보호성의 Al_2S_3 는 기계적으로 취약하여 파손되기 쉬우며 시간의 경과에 따라 NbS_2 와 Al_2S_3 의 두께는 각각 3, $2.7\mu m$ 에서 각각 5, $10\mu m$ 로 증가하였으므로 Al_2S_3 의 성장속도가 NbS_2 보다 빠르고 시편표면에 수직으로 성장함을 알 수 있다.

NbS_2 는 S-Nb-S층들로 이루어진 샌드위치 구조를 이루고 있으며, 샌드위치 내부는 강한 공유 결합으로 원자들이 결합되어 있으나, 샌드위치 사이는 약한 van der Waals결합으로 되어 있어 다

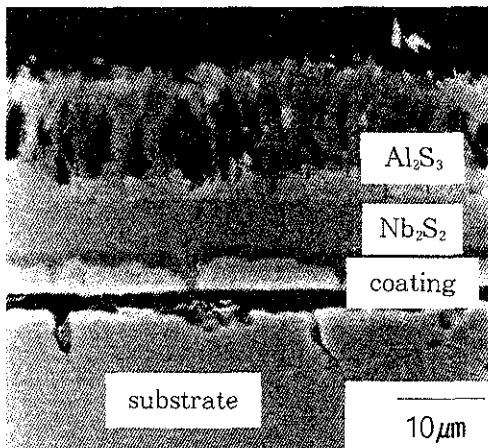


Fig. 8 SEM photograph of cross section of Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si sputter-deposited on a SUS 304 substrate after sulfidation at 1173K for 10hrs. Etched.

양한 외부 원자들이 확산 경로로 작용하는 층간의 빈자리인 팔면체자리(octahedral site)에 삽입될 수 있다¹⁷⁾. 본 연구에서는 Fe^{2+} , Ni^{2+} , Cr^{3+} , Al^{3+} , Si^{4+} 등의 각종 원소가 이들 층간에 삽입되어 외부확산됨이 관찰되었으며, 특히 이온 반경이 작은 Al^{3+} 과 Si^{4+} 가 선택적으로 팔면체자리를 모재원소보다 먼저 차지하여 빨리 확산해 나가므로 코팅층에 다량 존재하는 Al^{3+} 의 경우 외부 Al_2S_3 층을 이루었으며, 지속적인 삽입 과정은 모재 또는 코팅층의 구성원소들의 NbS_2 층을 통한 외부확산을 점차적으로 지연시키게 되어 모재에 우수한 내황화성을 부여하게 되어 포물선적 황화거동을 나타내는 것으로 사료된다. 이상의 결과와 설명으로부터 황화기구는 다음과 같이 제안된다.

황분위기에 노출되면, 시편표면에 모든 안정한 황화물 핵들이 코팅 성분비에 따라 경쟁적으로 생성된다. Nb보다 Al이 황에 보다 큰 친화력을 가지기 때문에 보다 안정한 황화물을 형성하며, 반응이 진행됨에 따라 빨리 성장하는 완전한 Al_2S_3 층을 이룬다. 외부 피막에서의 선택적인 Al의 황화는 농도구배를 발생시켜 Al이 코팅에서 외표면 쪽으로 계속 확산한다. 동시에 코팅 상부에서의 Al의 결핍은 Nb의 농도를 증가시켜 Al_2S_3 층 아래에 NbS_2 층을 이루게 한다. 코팅층을 이루고 있는 또 다른 원소인 Ni는 서서히 외부 확산하여 Al_2S_3 층 위에 불용인 상태로 분산되어 $Ni_{3-x}S_2$ 입자 형태로 존재하며, Si은 외부 확산속도는 빠르지만 소량이어서 NbS_2 층에 주로 존재하게 된다. 또한, 농도구배에 의한 모재 원소들의 주상조직의 코팅층의 결정립계를 통한 외부확산은 코팅층과 모재 사이에 Kirkendall void를 형성하게 하고 NbS_2 와 Al_2S_3 층을 일부 떼우게 된다. 분위기 중의 황은 코팅층까지 내부확산 하지만 모재 내에서의 낮은 황의 용해도 또는 확산 속도는 내부 황화(internal sulfidation)을 방지하여 내부 석출물의 형성은 없었다.

4. 결 론

SUS 304기판에 스퍼터링법으로 비정질 조직의 69.0%Nb-16.9%Ni-11.9%Al-2.2%Si층을 증착시킨 후 973-1173K 사이에서 황화실험을 실시한 결과 다음의 결론을 얻었다.

1) 비정질 Nb-Ni-Al-Si 증착층은 SUS 304 기판의 황화저항을 크게 증진시켰으며 우수한 내황화성 재료에서 관찰되는 포물선적 황화거동을 나타내었다.

2) 황화막은 빠르게 성장하는 비보호성피막인 외부 Al_2S_3 층과 느리게 성장하는 보호피막인 내부 NbS_2 층으로 이루어져 있었으며, 이들 황화층내에는 기판의 구성원소인 Fe, Cr 등이 일부 용해되어 있었다. 시간이 경과함에 따라 황화층은 두꺼워지고 코팅층은 얇아지며 기판과 코팅층 계면에서 Kirkendall void의 발생과 성장이 일어났다.

3) 황화시 모재와 코팅층 구성 원소들의 외부 확산과 분위기로 부터의 황의 내부 확산이 동시에 발생했다.

후 기

본 연구는 '96년도 교육부 학술연구 조성비(신금속분야)에 의하여 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. 강성균, 허동욱 : 한국부식학회지, 12 (1983) 19
2. S. Mrowec and K. Przybylski : High Temp. Mater. Processes, 6 (1984) 1
3. P. Kofstad : High Temperature Corrosion, Elsevier Applied Science, London and N. Y., (1988) 425
4. K. N. Strafford and J. R. Bird : J. Less Common Met., 68 (1979) 223
5. G. Wang, D. L. Douglass and F. Gesmundo : Oxid. Met., 35 (1991) 349
6. B. Gleeson, D. L. Douglass and F. Gesmundo : Oxid. Met., 34 (1990) 123
7. M. F. Chen and D. L. Douglass : Oxid. Met., 33 (1990) 103
8. K. Hashimoto et al. : Mater. Sci. Eng., A198 (1995) 1
9. G. Wang, D. L. Douglass and F. Gesmundo : Oxid. Met., 35 (1991) 279
10. D. B. Lee, H. Mitsui, H. Habazaki, H. Kawashima and K. Hashimoto : Corros. Sci., 38 (1996) 2031
11. Z. Grzesik, H. Mitsui, K. Asami, K. Hashimoto and S. Mrowec : Corros. Sci., 37 (1995) 1045
12. M. F. Chen, D. L. Douglass, and F. Gesmundo : Oxid. Met., 31 (1989) 237
13. S. Mrowec and M. Wedrychowska : Oxid. Met., 13 (1979) 481
14. I. Barin : Thermochemical Data of Pure Substances, VCH, Weinheim, Germany (1989) 67
15. N. Birks and G. H. Meier : Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, Edward Arnold, London (1983) 118
16. F. Wang, H. Lou and W. Wu : Oxid. Met., 43 (1995) 395
17. V. Raghavan : Phase Diagrams of Ternary Iron Alloy, Part 2, Indian Institute of Metals, Calcutta, (1988) 108
18. F. Gesmundo, F. Viani and T. Niu : Oxid. Met., 38 (1992) 465