

레이저 합금화 연강 Al피막의 고온 황화거동

이 병 · 우 · 김 우 열
부경대학교 재료공학부

High Temperature Sulfidation Behavior of Laser Alloying with Al Flame Sprayed Coating on Mild Steel

Byung-Woo Lee and Woo-Yeol Kim

Division of Material Science and Engineering, Pukyong National University

A mild steel substrate was coated with Al wire by flame spraying and irradiated with CO₂ laser to produce surface modification layer. The isothermal sulfidation behavior on CO₂ laser surface alloyed layers were investigated at high temperature(1123K) in sulfidation environment ($P_{S_2}=10^{-3}$ Pa) for 48 hours.

Generally, surface alloyed layers were uniformed and their porosities were little. These structures were α Fe-Al, since Al concentration was analyzed from 36.3 to 48.5 percentages.

The sulfidation kinetics of surface alloyed layers were shown to follow parabolic rate law during isothermal sulfidation, however the sulfidation rate of FA13(13 mm/min, 36% Al) specimen was approximately decreased from one-fifth lower than FA25(25 mm/min, 39% Al) and FA50(50 mm/min, 48% Al) specimen. Interface of FA50 surface alloyed layer was existed to the Al₂S₃ sulfide and Al₂O₃ oxide. By calculating partial pressure of impurity oxygen contained in H₂S/H₂ gas, the Al₂O₃ oxide formation could be explained using Fe-Al-S-O thermodynamical stability diagram.

Keywords : flame spraying, CO₂ laser, surface alloyed layer, sulfidation rate, Fe-Al-S-O thermodynamical stability diagram.

1. 서 론

현재 내열합금계인 Ti-Al, Ni-Al, Fe-Al 등의 aluminide 합금은 우수한 비강도, 내환경성, 내충격성 등의 성질을 만족하므로 이들에 대해 많은 연구¹⁻⁴⁾가 진행되고 있다. 특히 이들은 고온 구조용 대체소재 중 가장 유력시되는 신소재로 항공용 엔진구조재, 고효율 가스터빈, 자동차 배기가스 정화장치, 석탄화 가스로 및 쓰레기 소각로 등에 열효율 및 출력

을 향상시킬 수 있는 소재에 사용 가능하다. 이들의 합금에 대한 연구의 대부분은 아크 용해에 의해 제작되어 사용하고 있지만 상온에서 낮은 연성, 취성 등으로 상용적 사용은 곤란하므로 본연구에서는 그러한 결점을 보완하고 경제적 측면에서도 유리한 Fe-aluminide 금속간화합물을 표면개질 방법에 의해 제조하고자 하였다.

표면개질(Surface Modification) 방법은 실용화에 쉽게 접근할 수 있을 것으로 판단되는 레이저

표면합금화(Laser Surface Alloying)를 이용하였다. 레이저 표면합금화는 재료표면의 기능화, 복잡화, 개량화, 고강도화를 달성시키기 위한 신소재 제조기술로 기존 소재의 특성을 확대하여 고부가가치화를 꾀할 수 있는 유용한 수단이다. 그러므로 먼저 소재의 표면에 내환경성 기능을 부여하는데 널리 응용되고 있는 기술인 화염용사법으로 연강의 모재 위에 Al원소를 피복시키고 CO₂ 레이저를 이용하여 합금화된 후막 표면개질층을 제조하고 레이저 표면합금화에 따른 고온내식성 연구를 수행하고자 한다. 특히 표면합금화에 따른 고온내식성 연구중 산화에 대한 내식성 연구⁵⁻⁶⁾는 다소 있으나 황화성 분위기에 대한 내식성평가는 전무한 실정이다. 본 연구의 세부목표는 Al 피막층의 기공, 소재와의 접착성, 결합분포 등을 검토하고, 레이저 합금화된 표면개질층의 성분과 이들을 1123K의 온도의 황화가스 분위기에서 노출시켜 합금화층과 가스 경계부위의 생성된 부식물의 성분을 SEM, EPMA, XRD로써 분석하고 열역학안정도로 부식생성물의 생성경로 등을 검토한다.

2. 실험방법

Table 1은 본 실험에 사용된 모재인 연강의 화학 조성을 나타내었다. 냉간압연 연강판 모재를 55×150×10 mm로 기계가공하고 모재표면은 용사피막의 접착력을 향상시키기 위해 알루미늄으로 blasting 한 후 아세톤으로 세정하였다. Al 용사피막층은 Al 순도 99.78 wt%, 직경 4.5 mm의 와이어를 이용해서 대기 중에서 프로판/산소 가스로서 용사거리 150~200 mm의 조건으로 시험편의 피처리 전면이 균일하게 처리될 때까지 용사하여 제조하였다. Table 2는 CO₂ 레이저 표면합금화 조건 및 레이저 빔이동속도에 따른 시험편의 symbol을 표시한 것이다. 예를 들면, FA13의 F는 Fe원소를, A는 Al원소를, 13은 레이저빔의 이동속도가 1분당 13 mm를

Table 1. Chemical compositions of mild steel

Mild Steel (wt.%)	Fe	C	Si	Mn	P	S
	Bal.	0.155	0.208	0.65	0.005	0.004

Table 2. Condition of laser surface alloying and symbol of specimens

CO ₂ Laser Processing			
Power(W)	1500 (single mode)		
Traveling speed(mm/min)	13,25,50		
Defocused distance(mm)	+15		
Scanning frequency	100		
Shield gas	Ar		
Groups	Traveling Speed(mm/min)		
	13	25	50
Base Metal	Mild Steel		
Al Coated	FA13	FA25	FA50

표시하고 있다. 표면합금화는 CO₂ 레이저(MITSUBISHI, HB1)을 사용해 레이저출력 1.5 KW, 초점거리 +15 mm, 주사폭 5 mm, 아르곤가스 분위기로 레이저빔의 이동속도를 각각 13, 25 및 50 mm/min으로 변화시키고 길이 50 mm의 합금화비드를 제조하였다. 용사피막층과 합금화층의 미세조직 등은 광학현미경, SEM을 이용하여 검토하였고 합금화층의 성분은 EPMA로 정량분석하였다.

고온 황화실험은 Fig. 1의 황화장치를 이용하고 1.987% H₂S/H₂가스와 H₂가스를 혼합시켜 실온에서 총 유량 400cc/min이 되게끔 조정하여 1123K

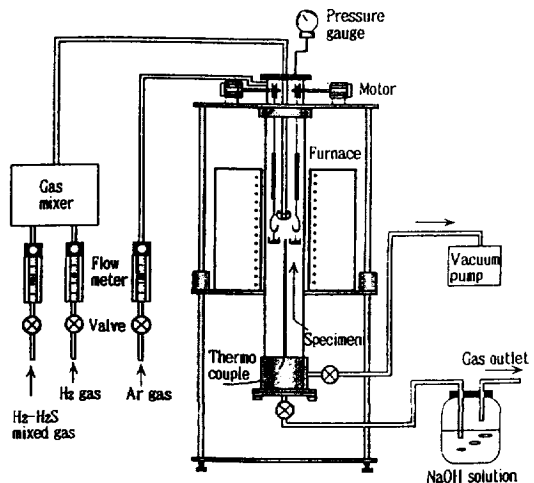


Fig. 1. Schematic diagram of sulfidation apparatus.

온도에서 유황분압 $P_{S_2} = 10^{-3}$ Pa의 분위기로서 1~48시간 동안 등은 황화실험을 행하였다. 황화실험 후 생성한 부식층의 조직 및 성분은 XRD (JEOL, JDX-3500), EDX, EPMA(JEOL, JXA-8900M)에 의해 분석하였다.

3. 실험결과 및 고찰

3.1 레이저 합금화층에 미치는 이동속도의 영향

가스용사에 의한 Al 피복층을 광학현미경으로 관찰한 단면조직을 Fig. 2에 나타내었다. 연강모재 위의 Al 피복층은 약 $400\mu\text{m}$ 의 두께로 형성되었고 미세한 기공이 다수 존재하였다. 피막 자체의 접착성은 blasting한 모재계면을 따라 양호하였다. Fig. 3은 가스용사된 Al 피복층을 3종류의 레이저빔 이동속도에 따른 합금화층의 단면조직의 관계를 나타낸 것으로 이들은 각각 용융대, 열영향부, 모재로 구분되어 전형적인 용접부 조직형태를 나타내었다. 이들 각각의 단면조직 관찰의 결과 기공이 적은 건전한 표면개질층⁷⁻⁸⁾이 제조된 것을 알았다. 용융대의 두께는 FA13(13 mm/min)이 최대 약 $1100\mu\text{m}$, FA25(25 mm/min)가 약 $850\mu\text{m}$, FA50(50 mm/min)은 약 $700\mu\text{m}$ 로 레이저 이동속도가 빠를수록 용융대의 두께가 감소하였다. FA13은 특히 용융대의 결정립사이즈가 중앙부와 좌우 끝부분이 차가

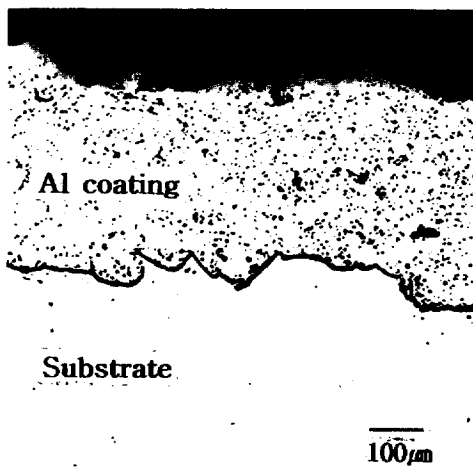


Fig. 2. Microstructure of Al coating on the mild steel substrate.

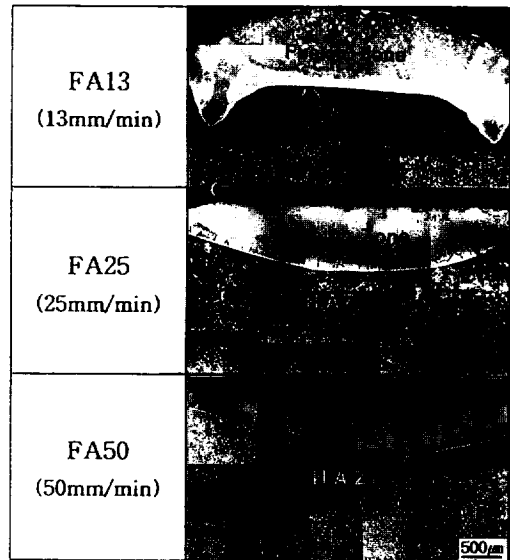
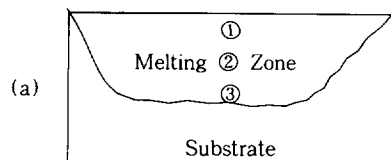


Fig. 3. Sectional macrostructures of laser surface alloyed layer for FA specimens traveling speed.

존재하는 것을 알았다. 이것은 레이저빔의 이동속도가 FA25 및 FA50의 조건보다 늦기 때문에 빔의 끝부분에 용입열이 집중하여 과열되고 용융대의 결정립은 중앙부분 보다 늦게 응고되어 용융대 좌우

Table 3. Quantitative analysis(at%) of laser surface alloyed layers and analysis positions(a)

Specimen	Position	Concentration (at%)			
		Fe	Al	Si	Mn
FA13	1	62.15	37.20	0.30	0.31
	2	63.05	36.30	0.21	0.32
	3	64.10	35.32	0.23	0.34
FA25	1	59.85	39.52	0.27	0.34
	2	59.58	39.76	0.34	0.32
	3	61.09	38.37	0.24	0.30
FA30	1	50.17	49.25	0.28	0.30
	2	50.72	48.65	0.30	0.33
	3	51.72	47.65	0.32	0.31



선단부분의 결정립이 크게되기 때문으로 생각된다. 그리고 레이저빔의 이동속도가 빠른 FA25와 FA50은 dendrite 응고조직이 결정립내에 생성되었다.

Table 3은 (a)에 나타낸 바와 같이 용융대 중앙부분을 상부, 중부, 하부로 나누어서 EPMA로 정량분석하여 나타낸 합금화성분 분석결과이다. 이들을 평균한 성분으로서는 FA13의 경우 Fe가 약 63.1%, Al은 약 36.3%, FA25의 경우 Fe가 60.2%, Al은 약 39.2%, FA50의 경우는 Fe가 약 50.8%, Al은 약 48.5%로 레이저 이동속도가 빠를수록 Al양이 증가하였고, 이들의 성분은 Fe-Al 상태⁹⁾에서 α 단상 Fe-Al합금인 것을 알았다. 그리고 FA50의 조성은 FeAl₂ 조성선에 접근되어 있었으며 X-선 회절분석의 결과에서도 FeAl 및 FeAl₂가 분석되었다.

3.2 레이저 표면개질층의 등은 황화거동

Fig. 4는 레이저 합금화층을 1123K 온도의 H₂S/H₂ 가스분위기(Ps₂ = 10⁻³ Pa)에서 1~48시간 등은 황화한 후의 중량증가를 나타낸 것이다. FA13은 1시간 황화한 후 무게 변화를 나타내지 않지만 8시간 황화 후는 약 0.25 mg/cm²의 중량증가를 나타내고 16시간 이후는 약 0.5 mg/cm²로 완만하게 변화하는 것을 알았다. FA25와 FA50은 1시간까지는 약 0.3 mg/cm²의 중량증가를 나타내고 8시간 이후는 두 시료 모두 다소 증가하는 무게증가 거동을 나타내었다. Fig. 5는 중량증가의 제곱에 의한

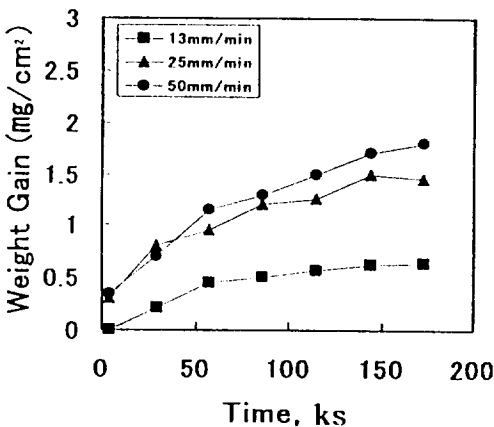
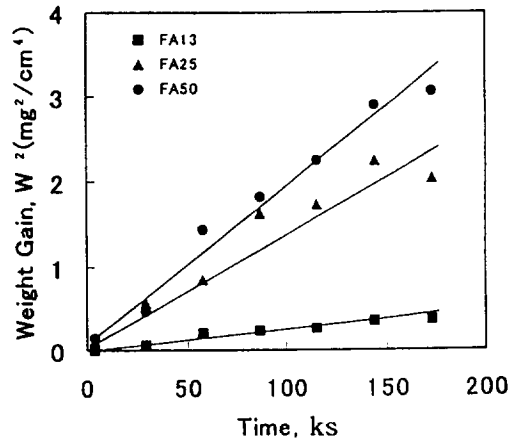


Fig. 4. Weight gain curves of FA specimens sulfidized at 1123K, Ps₂=10⁻³ Pa.



FA13 $K_p = 2.4 \times 10^{-3} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{ks}^{-1}$
 FA25 $K_p = 1.4 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{ks}^{-1}$
 FA50 $K_p = 1.9 \times 10^{-2} \text{ mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{ks}^{-1}$

Fig. 5. Sulfidation kinetic curves of FA specimens.

의한 시간의 관계를 나타낸 것으로 $W^2 = K_p t + C$ 의 식에 따른 부식거동을 나타내고 있다. 이들의 식에 의해 각 시편의 황화거동은 포물선 부식거동에 잘 따르는 것을 알았고 또, Table 3에 나타낸 EPMA 분석결과에서 FA25 및 FA50 합금화층이 FA13보다 Al 농도가 증가할수록 황화량이 증가하는 것을 알 수 있다. 이것은 Fe-Al 합금의 황화실험에서 행한 결과¹⁰⁾와 유사하고 고Al함유 철합금에서 Al₂S₃ 황화물이 생성되면서 나타나는 특유의 결과로서 생각할 수 있다. 그리고 각 합금화층의 K_p치를 비교해 보면 FA13의 경우 2.4×10⁻³ mg²cm⁻⁴Ks⁻¹였고 FA25는 FA50은 각각 1.4×10⁻² mg²cm⁻⁴Ks⁻¹와 1.9×10⁻² mg²cm⁻⁴Ks⁻¹였으므로 레이저 이동속도가 느린 FA13이 FA25 및 FA50보다 황화부식속도가 약 1/5이하 감소하였다.

3.3 레이저 합금화층의 8시간 등은 황화조직 및 성분

FA13 합금화층을 1123K, Ps₂=10⁻³ Pa의 분위기에서 8시간 황화한 후의 표면형태와 생성된 scale의 SEM 및 SEM/EDX의 mapping결과를 Fig. 6에 나타내었다. FA13 합금화층은 회색으로 보이는 표면과 부분적으로 생성한 scale을 관찰할 수 있다. 이들 부분에 대해서 SEM/EDX의 mapping을 행

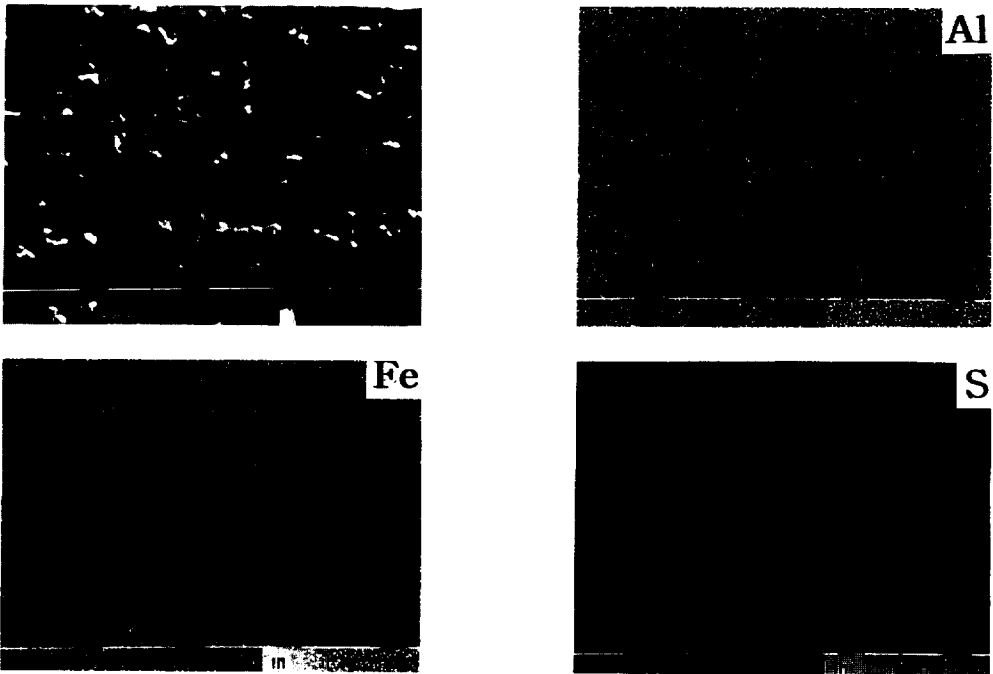


Fig. 6. SEM/EDX maps of sulfide scale formed on the surface of FA13 specimen after 8hours exposure under $P_{S_2}=10^{-3}$ Pa at 1123K

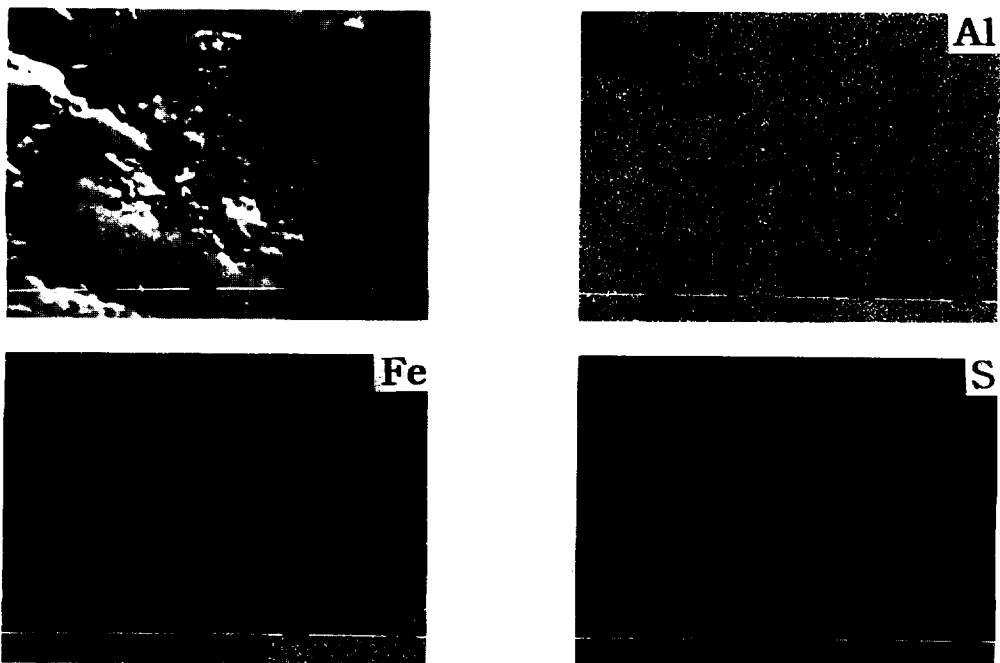


Fig. 7. SEM/EDX maps of sulfide scale formed on the surface of FA50 specimen after 8hours exposure under $P_{S_2}=10^{-3}$ Pa at 1123K

한 결과 scale은 S원소와 Al원소가 mapping되고 Fe원소는 거의 나타나지 않았으므로 Al_2S_3 의 황화물로 생각할 수 있다. 또, 회색의 표면은 Al원소 및 Fe원소가 강하게 나타나므로 표면은 Fe-Al의 소지인 것으로 짐작된다. Fig. 7은 FA50 합금화층의 8시간 황화실험 후의 표면형태와 SEM/EDX mapping 결과를 나타내었다. FA50의 경우 다소 덩어리진 부분의 부식생성물이 나타났고 이 표면 전체를 mapping한 결과 덩어리진 부식생성물은 S원소와 Al원소가 강하게 나타났으므로 FA13의 경우와 동일하게 Al_2S_3 의 황화물로 생각할 수 있다. 그리고 열은 회색표면에서는 Al원소가 강하게 mapping되었고 Fe원소는 비교적 약하게 mapping되어 FeAl의 소지보다 Al_2O_3 산화피막으로 예상되었다.

Fig. 8은 8시간 황화부식 후의 FA 합금화층 시

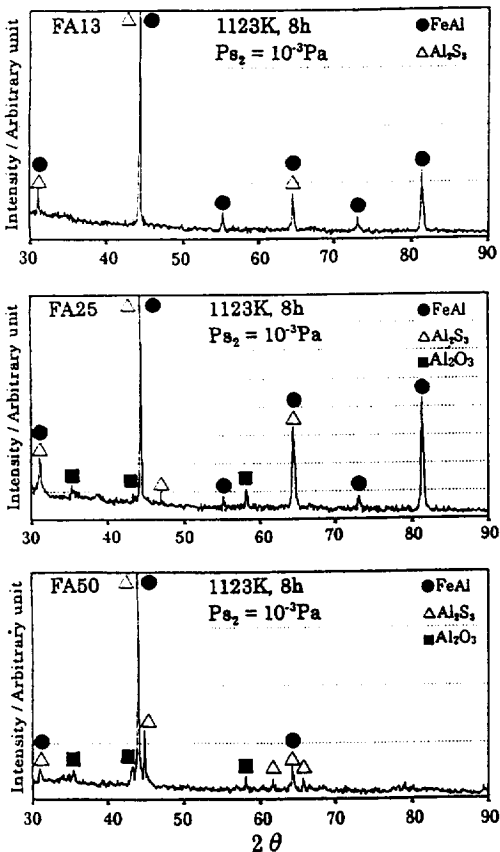


Fig. 8. XRD profiles obtained from the surface of sulfidized layer for FA specimens.

료들의 표면 X-선 회절분석 결과를 나타낸 것이다. FA13은 FeAl, Al_2S_3 가 분석되었고 FA25 및 FA50은 FeAl, Al_2S_3 , Al_2O_3 가 분석되었다. 여기서 표면분석된 FA 시료들은 레이저 이동속도에 관계없이 합금화층의 Fe-Al과 Al_2S_3 의 황화물로서 분석되어 합금화표면에 생성된 scale은 Al_2S_3 로 확인될 수 있다. 또 레이저 이동속도가 빠른 FA25 및 FA50은 합금화층 표면에 Al_2O_3 산화피막이 생성된 것으로 확인되었다. 이 Al_2O_3 피막의 생성원인은 주로 황화수소 가스에 포함된 미량의 불순 산소의 원인이라고 알려지고 있고 또, 합금화층에 함유되어 있는 Al농도가 약 39.2%와 48.5%로 높게 함유되어 있기 때문에 반응활성화 에너지가 높은 Al_2O_3 산화물이 먼저 생성되어 부분적으로는 보호 피막의 역할¹¹⁾을 하는 것으로 생각된다.

3.4 레이저 합금화층의 32시간 등은 황화조직 및 성분

무게증가 곡선에서 중량이 더욱 증가된 지점인 32시간 황화부식 후의 합금화층 단면에 생성된 부식생성물의 조직 및 성분을 검토하였다. Fig. 9는 FA13 합금화층을 1123K, $P_{S_2} = 10^{-3}$ Pa의 분위기에서 32시간 등은 황화한 후의 단면조직의 SEM/EDX 분석결과이다. 합금화층 소지위로 등은유지 후 냉각으로 합금화층과 부식생성물의 열팽창계수 차에 의해 열응력의 발생¹²⁻¹³⁾으로 인한 박리현상도 나타났다. 합금화층과 가스의 경계부분의 중앙부위에 nodule 상으로 보이는 부식생성물이 S와 Al원소의 농도가 mapping 되었으므로 8시간 황화한 것과 동일하게 Al_2S_3 로 생각할 수 있고 또, 부분적으로는 Al원소의 농도가 강하게 mapping되었으므로 Al_2O_3 피막도 생성된 것으로 생각된다. Fig. 10은 FA50 합금화층을 32시간 등은 황화한 후에 단면층에 생성된 부식생성물을 EPMA 정량분석한 결과이다. 합금화층의 질은 회색부분(b)은 dendrite의 응고조직이었고 합금화 계면의 scale(a)은 약 10 μ m 크기로 성장된 것을 알았다. dendrite 상의 농도는 Fe 35%, Al 63%로 X-선 회절결과와 동일하게 $FeAl_2$ 상으로 확인할 수 있었고 합금화층 계면에는 Al 50%, O 35%, Fe 7%로 Fe가 적게 함유된 Al_2O_3 산화물이었다. scale의 중앙부위는 S 농도가 점점

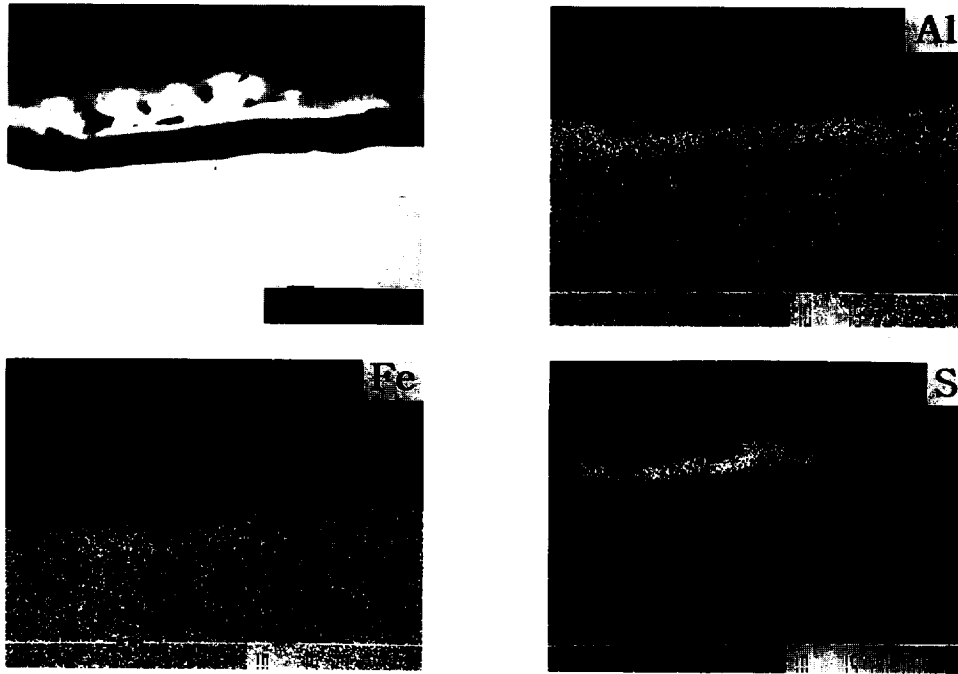


Fig. 9. SEM/EDX maps of sulfide scale formed on FA13 specimen after 32hours exposure under $P_{S_2}=10^{-3}$ Pa at 1123K

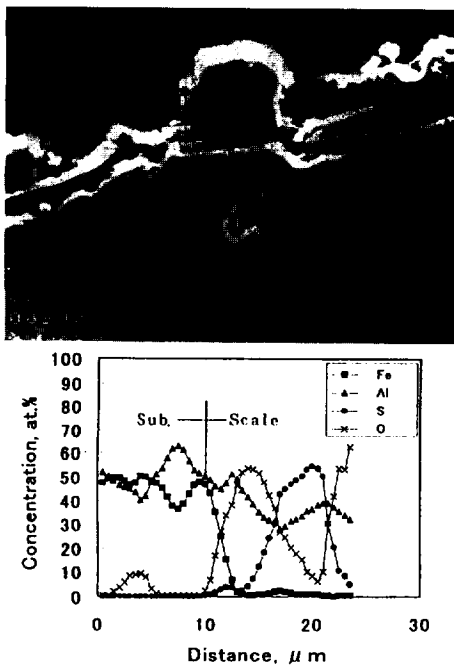


Fig. 10. EPMA line profile of cross sectional scale formed on FA50 specimen at 1123K, $P_{S_2}=10^{-3}$ Pa

증가되어 약 53%, Al 농도는 37%로 검출되어 Al_2S_3 로 확인 되었다. 그러므로 합금화층 계면에는 Al_2O_3 산화물과 Al_2S_3 황화물이 함께 성장되고 있는 것을 알았다. 황화 분위기에서 Al_2O_3 산화물이 생성되는 이유는 전술한 바와 같이 가스에 함유된 미량의 불순산소 즉, H_2O 및 O_2 에 의한 것으로 생각할 수 있다. Yoshioka 등의 연구결과¹⁴⁾에서 저유황분압, 고Al 함유 Ti-Al합금이 불순산소의 영향으로 Al_2O_3 산화물이 생성되는 이유를 설명하였다. 본 연구에서도 유황과 산소가스의 각 분압을 열역학적으로 계산하여 Al_2O_3 산화물이 생성하는 것을 Fe-Al-S-O 열역학 안정상태도로 설명 가능하였다. 예를 들면 불순산소인 미량의 H_2O 및 O_2 가스를 컴퓨터로 계산한 결과값으로 부터 그것을 쉽게 설명될 수 있다. 즉, 불순 H_2O 를 1, 10, 100 ppm으로 변화시키고 O_2 는 1ppm으로 고정시켜 계산된 분압과 1123K의 Fe-S-O 및 Al-S-O의 복합상태도를 Fig. 11에 나타내었다. H_2O 가 1 ppm의 경우 $P_{O_2}=10^{-24}$ Pa, H_2O 가 10 ppm의 경우 $P_{O_2}=10^{-23}$

Impurity Oxygen Conditions
 1-H₂O, 1ppm O₂, 1ppm
 2-H₂O, 10ppm O₂, 1ppm
 3-H₂O, 100ppm O₂, 1ppm

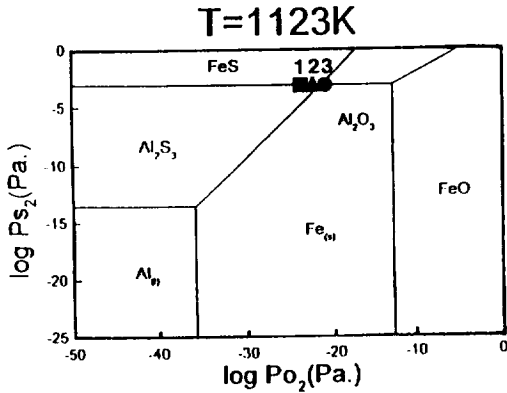


Fig. 11. Thermodynamical stability diagram of Fe-Al-S-O at 1123K

Pa, H₂O가 100 ppm의 경우 $P_{O_2} = 10^{-21}$ Pa로 계산되었다. 이들의 산소분압은 Al₂O₃와 Al₂S₃의 경계선 주위에 걸쳐져 있는 것을 알았고 부분적인 Al₂O₃ 산화물이 생성되는 원인으로 생각되었다. 또, Al₂O₃ 피막의 생성에 의해 P_{O₂}분압은 저하하여 Al₂S₃ 황화물이 점차 생성되어 시간이 경과하면 합금화층의 계면에는 부분적인 Al₂O₃ 산화물과 Al₂S₃ 황화물이 함께 성장할 것으로 예측할 수 있다.

4. 결 론

가스용사법으로 제작한 연강의 Al 피복층을 CO₂ 레이저를 이용하여 표면합금화 하였고 이들 합금화층의 성분을 검토하고 고온 황화(1123K, P_{S₂} = 10⁻³ Pa) 실험 후 합금화층의 계면을 SEM, XRD, EPMA로 분석한 결과는 다음과 같다.

1. 표면합금화층들은 기공이 적고 균질한 합금층이었고 합금화층 성분은 레이저빔 이동속도에 따라 다소 차가 있지만 Fe가 약 63.1%~50.8%, Al이 36.3%~48.5%로 분석되어 레이저 이동속도가 빠를수록 Al 량이 다소 증가하였다.

2. 표면개질층은 전형적인 용접부 조직인 용융대, 열영향부, 모재로 나타났고 용융대의 조직은 FA 시

편 모두 α 상 FeAl 합금층이었고 레이저빔 이동속도가 다소 빠른 FA50은 FeAl 및 FeAl₂ 상과 응고 조직인 dendrite가 결정내부에 생성되었다.

3. 고온 황화 후 증량과 시간의 관계는 포물선적 증가거동을 보였고 부식속도는 FA25와 FA50보다 FA13이 약 1/5이하 감소하였다. 표면합금층의 계면에는 Al₂O₃의 산화물과 Al₂S₃의 황화물이 함께 존재하였고 이들의 생성원인은 황화가스에 함유된 불순산소의 존재로 Fe-Al-S-O의 복합상태도로써 예측 가능하였다.

후 기

본 연구는 1999년 부경대학교 연구년지원에 의한 해외연구의 일부로 본 실험에 제작된 시료 및 고온 부식실험 등 제반사항 일체에 대해 협력해 준 日本 北海道大學 공학연구과의 成田敏夫 교수에게 심심한 감사를 드립니다.

References

1. C. T. Liu, *Scrip. Mater.*, **25**, 1231 (1991).
2. Y. W. Kim, *J. Met.*, **46**, 30 (1994).
3. X. Li and I. Bakel, *Scrip. Mater.*, **34**, 8, 1219 (1996).
4. R. L. Fleischer, *J. Mater. Sci.*, **22**, 2281 (1987).
5. B. W. Lee and H. I. Park, *this Journal*, **28**, 1, 50 (1999).
6. M. Osawa, *Zairyo-to-Kankyo*, **45**, 3, 17 (1996).
7. R. K. Singhraman, J. B. Gnanamoorthy, *Surf. Eng.*, **10**, 2, 141 (1994).
8. W. J. Tomlinson and A. S. Bransden, *Surf. Eng.*, **6**, 4, 281 (1990).
9. T. B. Massalski, J. L. Murray, L. H. Benett, and H. Baker, *Binary Alloy Phase Diagrams*, Vol. 1 (ASM, 1986).
10. M. Terashima, M. S, thesis of Graduate School of Engineering, Hokkaido University, (1997) p. 12.

-
11. W. Kai, and R. T. Huang, *Oxid. Met.*, **48**, 59 (1993).
 12. F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stringer, *Oxid. Met.*, **44**, 113 (1995).
 13. B. A. Pint, J. R. Martin and L. W. Hobbs, *Oxid. Met.*, **39**, 167 (1993).
 14. T. Yosioka and T. Narita, *Zairyo-to-Kankyo*, **48**, 214 (1999).