

5% SO₂ 분위기에서 가스터빈용 IN738과 IN738LC의 고온황화거동

金 東 植 · 梁 起 模 · 金 吉 武
충남대학교 공과대학 재료공학과

High Temperature Sulfidation Behavior of IN 738 and IN 738 LC for Gas Turbine Materials in 5% SO₂ Atmosphere

Dong Sik Kim, Ki Mo Yang and Gil Moo Kim

Dept. of Materials Engineering, Chungnam National University,
Taejon 305-764, Korea

Superalloys, such as IN738* and IN738LC*, have been developed with the aim of increased high temperature resistance for the use of gas turbine blade materials. In order to preserve surface stability and mechanical properties of such materials, a protective Cr₂O₃ oxide scale must develop on the surface. But with thermal cycling, these oxide scales are easily cracked or even failed in an oxidizing environment. Furthermore, the degradation of these oxide scales is accelerated in S containing gas environment. In this experiment, IN738 and IN738LC were exposed to 5% SO₂ and Ar atmosphere at 900-1100°C in order to study sulfur effects at high temperature. In this environment, external oxide scale formed on these alloys was Cr₂O₃, but not protective, and was penetrated by sulfur to form Cr₃S₄ and Ni₃S₂ at the scale/alloy interface. IN738LC revealed better sulfidation resistance than IN738. A higher carbon content in IN738 provided more Cr carbides in the oxide scale and alloy interior than IN738LC, resulting in cracking in the oxide scale and reducing the supplement of Cr to the surface. As a result, more degradation in IN738 was evident.

Keywords : IN738, IN738LC, Sulfidation, Cr₂O₃, Cr₃S₄, Ni₃S₂

1. 서 론

석탄가스화, 석유화학산업, 혹은 가스터빈과 같이 고온에서 황과 같은 부식성이 강한 가스와 함께 사용되는 경우, 높은 Cr과 Al을 함유하는 Ni기 초

합금(superalloy)이 주로 사용된다. 특히 가스터빈의 연소실과 터빈부분에서 재료가 겪게 되는 온도는 800°C에서 최고 1000°C에까지 이르게 되는데, ¹⁾²⁾ 이렇게 높은 온도에서는 산소와 황 등을 포함하는 분위기에서 합금의 산화 및 황화거동이 재료의 수명을 결정하는 중요한 인자가 된다.³⁾

본 연구에서 사용된 IN738과 IN738LC는 현재 우

* 편의상 상품명으로 표기하였으나, 이 논문이 상품의 성능을 보증하기 위한 것은 아닙니다.

리 나라의 발전소용 가스터빈 blade에 보편적으로 쓰이는 주조재료로 주로 고온에 노출되는 부위에 많이 사용된다. 이와 같은 초합금은 고온의 산화분위기에서 Cr₂O₃와 같은 보호피막을 형성하여 재료를 보호한다.⁴⁾ 그러나 이 재료들은 낮은 산소와 높은 황 활동도를 가지는 가스 분위기에서 사용되면 이러한 조건에서는 S가 산화보호피막의 성장을 방해하고 보호기능을 급속하게 상실하게 한다. 이 때 주로 스케일/합금 계면에서 성장하는 황화물은 낮은 용점을 가지는 공정상으로 형성되는데 높은 응력을 발생시키기 때문에 고온에서 사용되는 합금에는 아주 치명적인 영향을 미친다.⁵⁾

본 연구에서는 연소가스 내에서 고온합금의 황화거동을 알아보기 위해, SO₂를 포함하는 분위기에서 Chromia scale을 형성하는 IN738과 IN738LC가 900, 1000 그리고 1100°C에서 보이는 주기황화거동을 살펴보고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서 사용된 재료는 IN738과 IN738LC의 조성을 따르는 합금을 봉 형태로 제작하여 기계가공을 통해 10×10×2mm의 coupon 형태로 가공하였으며 0.05 μ m까지 alumina powder를 이용하여 경면연마하고 초음파세척기로 세척하여 사용하였다. Table 1에 본 연구에 사용된 IN738과 IN738LC의 화학조성을 나타내었는데, 대부분의 조성은 서로 비슷하였으나 C와 Zr만이 약간 차이가 있다.

IN738과 IN738LC 시험편을 5% SO₂와 Ar gas 분위기에서 900, 1000 그리고 1100°C의 고온의 반응온도에서 45분 동안 반응시킨 후 상온에서 15분 동안 냉각시키는 것을 1주기로 하여 100시간동안 주기황화실험을 하였다. 초기 10시간까지는 1시간마다 무게를 측정하였고, 10시간 이후부터는 10시간마다 무게를 측정하였다.

Table 1. Chemical composition of IN738 and IN738LC superalloys (wt%)

	Ni	Cr	Co	Mo	W	Ta	Cb	Al	Ti	C	B	Zr
IN738	61	16	8.5	1.7	2.6	1.7	0.9	3.4	3.4	0.17	0.010	0.10
IN738LC	61	16	8.5	1.7	2.6	1.7	0.9	3.4	3.4	0.11	0.010	0.05

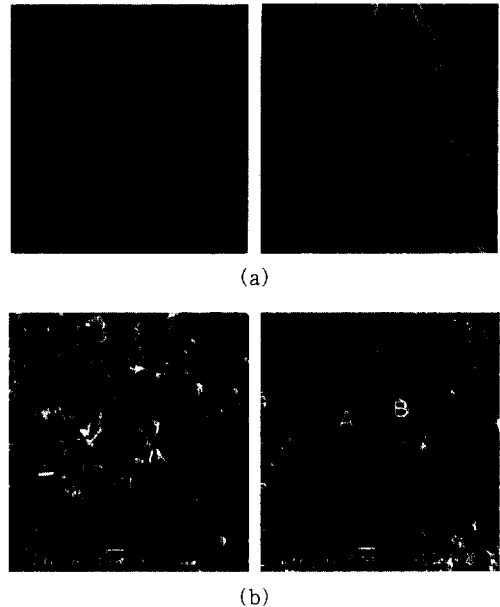


Fig. 1. Surface morphologies of (a) cyclically sulfidized IN738(left) and IN738LC(right) at 1000°C for 100hours and (b) isothermally oxidized IN738(left) and IN738LC(right) at 1000°C for 160hours.

반응시킨 시편은 SEM을 이용하여 표면과 단면의 형상을 관찰하였으며 EDX를 통해 조성을 분석하였다. 그리고 형성된 산화물 및 황화물의 종류를 알아보기 위해 XRD를 이용하였다.

3. 실험결과

1000°C에서 주기황화실험한 IN738과 IN738LC의 표면사진을 Fig. 1(a)에 나타내었다. 900과 1000°C에서 IN738과 IN738LC의 표면을 구성하고 있는 형태는 서로 유사하였는데 EDX와 XRD를 이용하여 분석한 결과 구형으로 형성된 상은 Cr₂O₃였고 그보다 작은 입자들로 구성된 상은 TiO₂였다. 900°C에서는 산화보호피막인 Cr₂O₃가 연속적으로 형성되지는 않았지만 합금과의 접촉을 어느 정도 유지하고 있었고, 박리는 심하지 않았다. 그러나 1000°C에서 행해진 황화실험에서는 IN738과 IN738LC 모두 보호피막이 심하게 박리되었으며, 부착되어 있는 보호피막도 많이 부풀어 있었고, 약간의 충격에도 쉽게 파괴되었다. 그러나, 900과 1000°C에서 실

험한 시편의 표면에서 존재하리라고 예상했던 황화합물은 XRD에 의해서는 발견되지 않았다.

황화반응에 의해 생긴 표면형상을 비교하기 위하여 Fig. 1(b)에 공기 중에서 산화시킨 시편의 표면형상을 나타내었다. 표면사진에서 'A'로 표시된 부분은 Cr_2O_3 이고, 'B'로 표시된 부분은 TiO_2 이다.⁶⁾ 두 사진의 배율이 다르지만 IN738의 TiO_2 가 더 크게 성장한 것을 볼 수 있다. 산화에 의해 형성된 산화물은 약간의 TiO_2 를 포함하는 Cr_2O_3 였다. 그러나 황화실험에 의해 형성된 표면의 반응생성물도 Cr_2O_3 와 TiO_2 였지만 산화에 의해 형성된 반응생성물과 다르게 나타났다. 1000°C와 1100°C에서는 재료의 열화가 심하게 일어나서 산화와 황화로부터 재료를 보호하지 못했으며 IN738과 IN738LC사이의 표면형상의 차이는 구별하기 힘들었다. Fig. 2에 900, 1000 그리고 1100°C에서 IN738과 IN738LC에 대한 주기황화실험결과로서 thermal cycling에 대한 무게변화를 나타내었다. 900°C에서는 IN738과 IN738LC사이의 무게변화는 비슷하였지만, 1000과 1100°C에서는 IN738LC보다 IN738의 무게가 더 많이 증가하였다. 주기산화실험에서는 고온에서 시간이 지남에 따라 스케일이 박리되면서 무게가 감소하였는데,⁷⁾ 주기황화실험에서 무게가 증가한 것은 IN738과 IN738LC의 산화스케일을 통해 황이 통과함으로써 생긴 황화물 때문으로 알려져 있다. 따라서 Fig. 2에서 보이는 무게변화는 IN738LC보다 IN738에서 더 많은 황화물이 생성되었음을 의미한다.

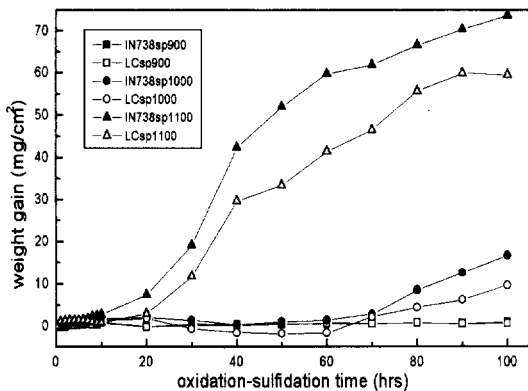


Fig. 2. Cyclic sulfidation results on IN738 and IN738LC at 900, 1000 and 1100°C

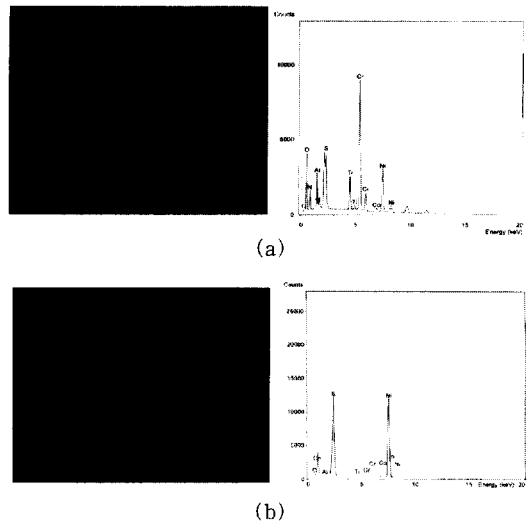


Fig. 3. Micrographs and EDX results of alloy surface at the scale/alloy interface after IN738LC was cyclically sulfidized at (a) 900 and (b) 1000°C

물론 형성된 산화물도 Fig. 2의 무게증가에 어느 정도 기여를 했을 것이다. 그러나 SO_2 가스가 합금 표면에서 산화피막을 형성하면서 황의 분압이 상대적으로 높아졌기 때문에 황화물의 형성이 무게증가에 더 많은 기여를 한 것으로 보인다.

Fig. 3은 900과 1000°C에서 주기황화실험한 결과 스케일이 박리된 자리를 보여주는 사진들이다. 스케일은 매우 약하게 붙어 있기 때문에 작은 힘으로도 쉽게 분리되었고, 온도가 높을수록 더 쉽게 분리되었다. 900°C에서 실험한 시편의 스케일/합금 계면에 많은 주름이 관찰되었는데 이것은 스케일 성장시에 생기는 많은 응력 때문으로 알려져 있다.⁸⁾ Fig. 3(a)의 EDX분석결과에서 900°C에서 주기황화실험한 시편의 스케일/합금 계면에 Cr 황화물이 존재하는 것으로 나타났는데, Fig. 4의 XRD분석결과 Cr_3S_4 로 확인되었다.

1000°C에서 실험한 시편의 스케일/합금 계면에서는 비교적 큰 구형의 상들이 발견되었는데 Fig. 1에서 표면에 형성되었던 구형의 Cr_2O_3 와는 다른 모습이었다. 1100°C에서도 스케일/합금 계면에서 Fig. 3(b)와 같은 큰 구형의 상들이 있었다. Fig. 3과 4의 EDX와 XRD로 분석한 결과 1000°C 이상에서 주기황화실험한 시편의 스케일/합금 계면에서 발견되

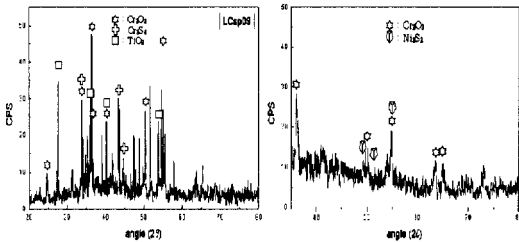


Fig. 4. XRD patterns of cyclically sulfidized IN738LC at (a) 900 and (b) 1000°C for 100hours

는 구형의 상들은 Ni 황화물인 Ni₃S₂였다.

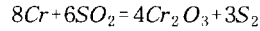
이처럼 900과 1000°C의 주기황화실험결과 심한 재료의 부식에도 불구하고 표면에서 발견되지 않았던 황화물이 스케일/합금 계면에서 발견되는 것은 S가 표면보다는 스케일/합금 계면에서 황화합물을 형성하였다는 것을 말해준다. 다른 많은 연구자들도 표면보다는 계면에서 황화물을 발견될 확률이 높다고 보고하였다.⁹⁾¹⁰⁾

4. 고 찰

SO₂를 포함하는 가스 중에서 Cr₂O₃를 형성하는 합금의 황화거동은 많은 학자들에 의해 수년동안 집중적으로 연구되어 왔다. 이 때 형성되는 scale은 산화물들이 미세하게 분포하지 않으면 접착성이 떨어지고 부풀어오르게 된다.¹¹⁾ Ni기합금에서 스케일/합금 계면에 황화물이 형성되면 스케일의 접착성을 현저히 감소하고, 산화물의 입계에서 황화물이 형성되면 보호피막 내에서 양이온의 이동을 촉진시킨다.¹²⁾¹³⁾ 이처럼 S가 합금과 스케일의 접착성과 스케일의 성장기구에 대해 영향을 미치는 것을 "sulfur effect"라고 한다. 이 "sulfur effect"이론은 스케일/합금계면에서 S가 편석하여 결합을 약화시키고 입계에 편석하여 스케일의 성장기구를 변화시키는 것이다. IN738과 IN738LC에 대한 실험에서도 박리가 일어난 스케일/합금 계면에서 많은 양의 S가 관찰되었다.

900°C의 경우, Cr 활동도가 낮은 스케일 밖에서는 산화물만이 생성되는데 이 지역을 SO₂가 통과하면 가스엔 S가 풍부해지게 된다. 황화에 의한 침투의 속도는 산화보다 10²~10⁴정도 빠르며,¹⁴⁾ Cr이

SO₂가스와 만나게 되면 식(1)과 같은 반응을 하게 된다.



$$\Delta G^\circ = -551280 + 143.94T \text{ cal} \quad (1)$$

이렇게 산화물을 만들고 남은 황은 스케일/합금 계면에서 다시 Cr과 반응하여 Cr 황화물이 생성되는데 이 때 형성되는 황화물은 Fig. 5(a)의 평형상태도의 Cr₃S₄와 일치한다. 평형상태도에 따르면 Cr₃S₄가 생성되는 황의 분압은 3.12×10⁻¹³~0.9×10⁻⁶ atm이다.

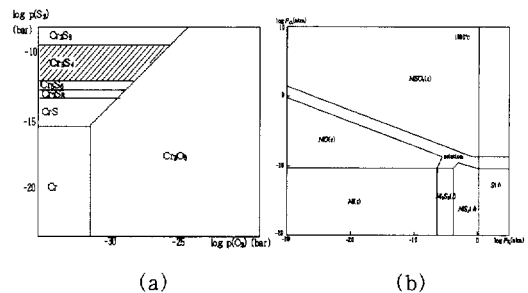


Fig. 5. Two-dimensional thermochemical stability diagram for the system of (a) Cr-O-S at 900°C and (b) Ni-O-S at 1000°C

1000과 1100°C의 주기황화실험결과 스케일/합금 계면에서 Ni₃S₂가 형성되었다. Fig. 5(b)를 보면 Ni₃S₂는 1000°C에서 액상으로 존재한다. 순수한 Ni₃S₂는 806°C에서 모두 액상으로 바뀌게 되는데 Ni-Ni₃S₂ 공정반응을 하게 되면 융점은 더욱 낮아져서 공정온도는 635°C밖에 되지 않는다. 따라서 Fig. 3(b)의 구형의 Ni₃S₂는 1000°C에서 액상이 되었다가 냉각되면서 응고된 상이다. Fig. 5(b)의 평형상태도를 보면, Ni₃S₂는 황의 분압이 10⁻⁷~10⁻⁴(atm) 사이에 있을 때 액상의 형태로 형성되는 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 1000°C에서 주기황화실험한 시편의 단면과 line scanning한 결과이다. IN738과 IN738LC 모두 심하게 손상되었으며, 합금 내부에 Ni가 빠져나간 자리에 큰 기공들이 보인다.¹⁵⁾ Cr₂O₃산화 피막에도 많은 S가 침투하여 순수한 Cr₂O₃라기보다는

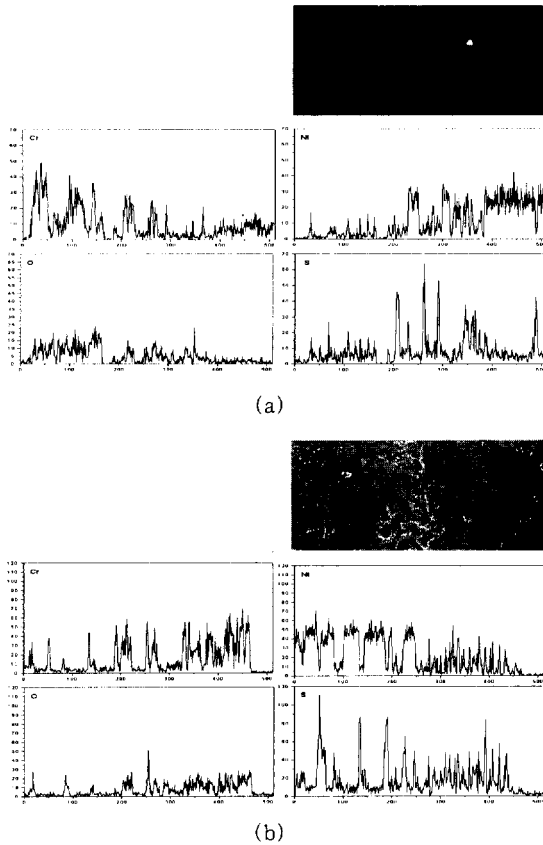


Fig. 6. The results of line scanning on cross sectional area of cyclically sulfidized (a) IN738 and (b) IN738LC at 1000°C for 100hours

Cr₃S₄와 Ni₃S₂를 포함하는 산화물과 황화물이 혼재하는 복합 조직임을 알 수 있었다. 이러한 복합 조직이 보호피막의 기능을 떨어뜨려서 급격한 무게 증가가 일어난 것으로 보인다.

이것은 Fig. 2의 1000과 1100°C에서 보이는 무게 증가가 주로 Ni 황화물의 형성 때문이라는 것을 보여준다. 이 때 형성되는 Ni 황화물은 Fig. 3(b)와 같은 Ni₃S₂인데, Ni₃S₂는 매우 빠르게 성장하는 상이며 Cr₂O₃ 스케일에 많은 결함을 유발시키는 것으로 알려져 있다.

Ni-20Cr 합금에 대해 SO₂가스분위기에서 100시간동안 황화실험한 다른 연구자에 의하면 반응이 시작할 때 처음에는 Cr₂O₃ 층이 형성되지만 이 층은 아주 작은 SO₂ 분압에서도 보호층이 되지 못한다고 보고하였다. 다음에는 빠르게 성장하는 NiO와

Ni₃S₂가 발견되었는데, Ni₃S₂가 가장 주된 상이 된다. 시편의 단면에 기공이 많이 생겨난 것은 1000°C 이상에서 주로 Ni 황화물이 생성되었다는 것을 말해 준다. Cr₃S₄는 내부침투를 받은 자리 근처의 계면에서 발견되며 Ni₃S₂층은 두껍고 다공성이며 접착성이 매우 약하다.¹⁶⁾

주기황화실험을 통해 IN738LC가 IN738보다 무게의 변화가 적게 나타났는데 이것은 두 합금사이의 탄소함량의 차이로 인해 발생하는 것으로 밝혀졌다.

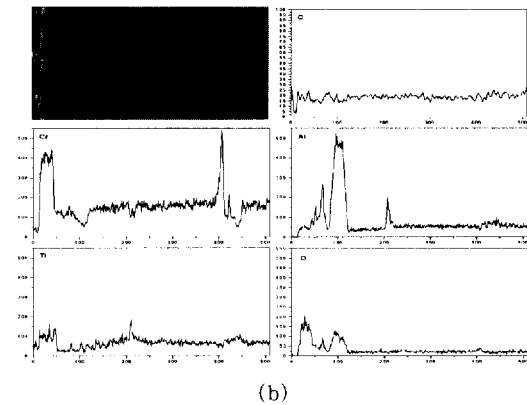
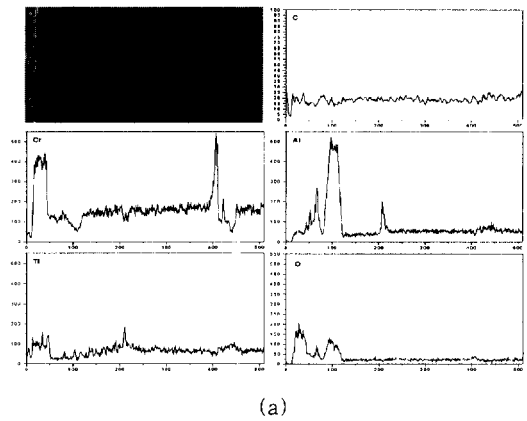


Fig. 7. The results of line scanning on cross sectional area of cyclically oxidized (a) IN738 and (b) IN738LC at 900°C for 1000hours

Fig. 7에 900°C에서 주기산화실험한 IN738과 IN738LC의 단면에 대해 line scanning한 결과를 나타내었는데,⁶⁾ 스케일과 스케일/합금 계면에서 보

이는 C피크가 IN738이 IN738LC보다 더 크다. 이것은 합금 내부에서 MC 탄화물 형태로 존재하던 Cr과 Ti 등이 산화보호피막을 형성하기 위해 표면에 공급되고 난 후 남은 탄소가 표면쪽으로 확산하여 주로 Cr₂₃C₆ 탄화물을 형성하여 생긴 것이다. 이러한 Cr₂₃C₆는 격자상수가 Cr₂O₃보다 매우 크기 때문에 보호피막 내에서 많은 응력을 발생시키고, 이로 인해 미세균열과 같은 빠른 확산통로를 제공한다. 합금 내부로 확산하는 탄소는 다시 Cr과 Ti와 새로운 탄화물을 형성함으로써 표면 쪽으로 확산하는 산화보호피막 형성원소의 양을 감소시킴으로써 안정한 보호피막형성을 방해하기 때문에 IN738은 더 두껍고 덜 안정한 보호피막을 형성하게 된다. 황화실험에서는 황화물의 형성에 의한 무게 증가가 산화에 비해 크기 때문에 C의 영향을 관찰하기는 어려웠으나 산화실험에서 밝혀진 C에 의해 보호피막의 형성을 방해하기 때문에 황화분위기에서도 IN738보다 IN738LC의 무게변화가 작게 나타난 것으로 보인다.

5. 결 과

1. IN738과 IN738LC의 보호피막은 주로 Cr₂O₃로 이루어져 있었으나, 1000°C와 1100°C의 SO₂ 가스 분위기에서 기지합금을 보호하지 못하였다.

2. 황화물은 주로 스케일/합금 계면에서 형성되었으며, 900°C에서는 Cr₃S₄가 형성되었고, 1000°C와 1100°C에서는 Ni₃S₂가 형성되었다.

3. 온도가 높을수록 황화물 생성으로 인한 무게증가가 더 커졌는데 이것은 주로 스케일/합금 계면에 형성된 Ni₃S₂ 때문으로 생각되며, 이로 인해 합금내부로부터 Ni의 확산이 많아져 기공이 많이 형성되었다.

4. IN738이 IN738LC보다 황화분위기에서 더욱 심하게 열화가 일어났다. 이것은 IN738이 IN738LC보다 C의 함유량이 많아서 보호피막을 형성하는 원소인 Cr과 Cr₂₃C₆탄화물을 많이 형성하여 응력이 발생함으로써 보호피막의 균열을 초래하고, 보호피막형성에 필요한 Cr의 공급을 감소시키기 때문이다.⁶⁾

후 기

본 연구는 한국전력공사의 지원에 의하여 기초전력공학공동연구소의 주관으로 수행되었음

References

1. G. W. Goward, *Surf. & Coat. Tech.*, **108**(109), 73 (1998)
2. N. Czech and W. Stamm, *Surf. & Coat. Tech.*, **86-87**, 15 (1996)
3. G. M. Kim, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **29**, 1246 (1991)
4. A. G. Andersen and P. Kofstad, *Oxid. Met.*, **43**, 301 (1995)
5. R. E. Lobnig, H. J. Grabke, H. P. Schmidt and K. Hennessen, *Oxid. Met.*, **39**, 353 (1993)
6. D. S. Kim and G. M. Kim, submitted to *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, (2000)
7. U. Schulz, K. Fritscher and M. Peters, *J. Engineering for Gas Turbines & Power*, **119**, 917 (1997)
8. K. P. Lillerud and P. Kofstad, *J. Electrochem. Soc.*, **127**(11), 2397 (1980)
9. A. Andersen and P. Kofstad, *Corros. Sci.*, **24**(8), 731 (1984)
10. J. L. Smialek, *Trans. ASME*, **120**, 370 (1998)
11. P. Fox, D. G. Lees and G. W. Lorimer, *Oxid. Met.*, **36**, 491 (1991)
12. S. Y. Hong, A. B. Anderson and J. L. Smialek, *Surf. Sci.*, **230**, 175 (1990)
13. D. G. Lees, *Oxid. Met.*, **27**, 75 (1987)
14. H. Xu, M. G. Hocking and P. S. Sidky, *Oxid. Met.*, **39**, 371 (1993)
15. H. J. Grabke, D. Wiemer and H. Viehaus, *Appl. Surf. Sci.*, **47**, 243 (1991)
16. C. Mathieu, J. P. Larpin and S. Toesca, *Oxid. Met.*, **39**, 212 (1993)