

화력발전소의 장수명화를 위한 Cr 鋼의 고온 SO₂가스 부식저감 대책 기술 Corrosion Prevention of Cr steels in SO₂ Atmosphere for Electrical Power Plants

이동복, 최정호
성균관대학교 신소재공학과

초 록: The corrosion characteristics of Cr steels were investigated to protect Cr steels from the SO₂-gas corrosion in the coal-fired power plant. The samples tested were low alloy ferritic steel (ASTM T22, 23), martensitic steel (ASTM T91, 92, 122), and austenitic stainless steel (ASTM 347HFG). The corrosion tests were performed between 600oC and 1000oC in Ar + (0.2, 1)%SO₂ gas for 100 hr. Chromium was quite beneficial to corrosion resistance, while iron was not. The corrosion resistance increased in the order of T22, T23, T91, T92, T122, and 347HFG.

1. 서 론

전세계적으로 CO₂가스 배출량을 줄이고, 발전소 효율을 증대시키기 위해서 더욱 높은 온도와 압력에 견딜 수 있는 화력발전소용 내열합금을 개발하려고 오랫동안 노력해왔다. 화력발전소에 이용되는 터빈로터강과 같이 고온·고압 조건에 사용되는 재료는 발전소의 기동, 정지, 부하 변화 등에서 열응력 발생을 최소화하고 반복적인 열응력에 견딜 수 있는 열피로 강도 뿐만 아니라 내열부식저항을 가져야 한다. 재료의 고온 가스부식 과정은 분위기에 따라 구별되어진다. 우선 공기 중이거나 산소만이 존재할 때는 주로 산화에 의해 열화(thermal degradation)가 이루어지지만, 분위기 내에 약간의 황이 존재하면 황화현상(sulfidation)이 일어난다. 화석연료를 사용하는 환경에서는 많거나 적거나 S가 함유되어 있다. 특히 저 산소 분위기에서는 황화 부식을 받기 쉽다. 황화기구의 설명에는 산화기구를 그대로 적용할 수는 없는데, 이는 황화물의 융점이 현저하게 낮아, 결합농도가 높은 다공질이어서 보호성이 결여되어 있기 때문이다. 황화속도는 대단히 커서 산화속도보다 10~100배 정도 크다. 특히 황은 농도가 아주 적어도 균열이 있거나, 다공성 또는 가용성 피막이 생성되어 재료를 보호하지 못하기 때문에 상당히 빨리 부식이 진행되어 부품의 수명에 치명적 영향을 미친다.

고온황화 (Sulfidation corrosion)은 SO₂가스분위기에서의 열 노출에 의해 지속적으로 발생하며, 발생원인은 다양하고 기구도 복잡하며, 환경과 사용 재질에 따라 다양한 형태로 나타나기 때문에 체계적인 연구와 상당한 노력이 요구된다. 특히 고온의 가혹한 부식환경에 노출되는 보일러 tube재료의 내구성과 신뢰성은 보일러 수명과 가동온도의 영향에 큰 영향을 미친다. 따라서, 본 연구에서는 내열 Cr 鋼재료를 개발하기 위한 요소기반기술로서 실험인자에 따른 황화량 변화 규명, 각종 분석기기를 이용한 부식생성물 조사를 통한 고온부식 실험결과 분석, 부식시험평가 시험 기술 확립 및 고온 내식성 향상을 연구하였다.

2. 본 론

본 연구에서는 화력발전소의 장수명화를 위한 Cr 鋼의 고온 SO₂가스 부식저감 대책 기술의 일환으로서 low alloy (1-3%Cr) ferritic steel, martensitic (9-12%Cr) steel 및 austenitic (>12%Cr) steel 등 총 6 종류 시편을 600-1000oC의 온도구간에서 Ar+0.2%SO₂가스, Ar+1%SO₂의 2 종류의 부식 가스분위기에서 SO₂가스 부식시험을 실시하여 부식실험 조건에 따른 Cr 鋼의 고온 황화특성/황화기구를 분석하였다.

준비된 시편은 15mm X 15mm 크기로 절단 후, 아세톤과 메틸 알코홀에서 침지하여 각각 1분간 초음파 세척을 한 후, 황화실험을 실시하여 황화거동, 황화 중 scale과 기판의 계면반응 등을 조사하였다.

고온 황화실험은 전기로를 사용하여 연속적으로 황화시킨다. 실험온도까지 승온시 발생할 수 있는 황화를 방지하기 위하여 처음에는 전기로내로 Ar 가스를 흘려주고, 승온속도는 40℃/분으로 하고, 실험온도에 도달하면 1기압의 Ar+(0.2 또는 1)%SO₂ 가스를 흘려준다. 시편 표면 황화막의 박리/균열 여부, 내부 황화물의 존재유무 관찰, 황화막의 두께 측정을 시행한다. 황화온도와 시간이 지남에 따라 황화막 형성속도가 변화하며, 황화환경에 따른 구성원소 및 황화막두께 차이로 인하여 다양한 황화피막이 형성되며 기계적 특성도 변한다. 황화조건에 따른 황화 피막의 형태 및 황화막 성분의 부위별 depth profile과 이에 따른 특정 형태를 구분하고자 한다. 따라서, 고온 황화량 평가분석기술은 본 연구에서 필수적이다.

SEM/EDS, EPMA, XRD, AES 기기분석을 통해 황화시간에 따른 황화막의 두께 측정, 황화 생성물의 종류 조사, 황화막 표면과 단면의 미세조직 관찰, 표면 황화막의 박리/균열 여부, 내부 황화물의 존재 유무를 관찰하고, 고온 황화특성 측정 결과의 종합적 해석을 통해 부식온도/부식시간/합금조성/scale두께/부식분위기에 따른 부식속도와 고온 내식성을 분석하였다.

3. 결 론

Cr 鋼材 종류에 따른 고온황화 부식저항성은 다음 순서로 증가한다.

low alloy (1-3%Cr) ferritic steel (ASTM T22) -> ASTM T23 -> martensitic (9-12%Cr) steel (ASTM T91) -> ASTM T92 -> ASTM T122 -> austenitic (>12%Cr) steel (ASTM 347HFG).

이는 Cr함량이 높을수록 비보호적인 철계 부식물보다는 보호적인 Cr계 부식물이 표면에 우선적으로 형성되어 재료를 보호하기 때문이다. 온도가 높아지고 시간이 길어질수록 scale은 두꺼워지고, 내황화성은 저하되었다. 이 현상은

부식저항성이 나뻐던 low alloy (1-3%Cr) ferritic steel에서 뚜렷이 관찰되었다.

고온황화 분위기에 따른 부식저항성은 (Ar + 0.2%SO₂) 가스보다는 (Ar + 1%SO₂) 가스에서 부식속도가 증가하였다. 고온황화시 합금원소중 Si, Mn, Mo, W, Cu는 표면쪽으로 외부확산하여 외부 부식층(outer scale)을 형성하며, Cr, V, Nb는 모재내부로 확산해 들어온 산소 또는 황과 반응하여 내부 부식층(inner scale)을 형성하려는 경향을 가진다. O와 S는 scale/모재 계면까지 내부확산한다. Fe가 다량 함유된 외부 부식층(outer scale) 아래에 있는 내부 부식층(inner scale)에는 Cr이 응축되어 Cr-잉여 산화막과 황화막을 형성하여 각종 이온의 확산을 억제시키기 때문에 Cr강 소재를 보호하게 된다. 따라서, Cr함량이 높을수록 소재의 내부부식저항은 증진된다. Scale이 두꺼워질수록 기계적으로 취약하고 산재된 미세기공을 가지고 있어 박리되기 쉽다. 일부 파손된 scale 아래쪽에는 내부부식 (internal corrosion)이 일어날 수 있다.

감사의 글

본 연구는 전력산업연구개발사업 “화력발전소의 장수명화를 위한 Cr 鋼의 고온 SO₂가스 부식저감 대책 기술 (R-2005-7-023)”에 의해 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. A. Fry, S. Osgerby, M. Wright, NPL Report: MATC(S)90, USA, (2002)
2. R. L. Klueh, ORNL Report: TM-2004/176, USA, (2004)
3. N. Komai, F. Masuyama, M. Igarashi, Trans. ASME, 127 (2005) 190
4. N. Birks and G. H. Meier, Introduction to High Temperature Oxidation of Metals, p. 72, Edward Arnold, London (1983).