

## 화력발전소용 Fe-18%Cr-10%Ni 강의 고온 SO<sub>2</sub> 가스 부식

이 동 복\*

성균관대학교 신소재공학부

### High Temperature SO<sub>2</sub>-gas Corrosion of Fe-18%Cr-10%Ni Steels for Coal-fired Power Plant

Dong-Bok Lee\*

School of Advanced Materials Science and Engineering, Sungkyunkwan University,  
 Suwon 440-746, Korea

(Received September 13, 2007 ; accepted October 19, 2007)

#### Abstract

The corrosion characteristics of Fe-18Cr-10Ni steels were studied between 600°C and 1000°C in Ar+(0.2, 1)%SO<sub>2</sub> gas for up to 300 hr in order to employ Fe-18Cr-10Ni steels in the coal-fired power plants. The corrosion resistance of Fe-18Cr-10Ni steels was good due mainly to the high amount of Cr, which formed Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> from the initial corrosion stage. Fe in the steels corroded to mainly Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Ni was not susceptible to corrosion under the current corrosion condition. Relatively thin, single-layered scales formed.

*Keywords* : SO<sub>2</sub>-gas corrosion, Steel, Chromium, Nickel, Sulfidation, Oxidation

## 1. 서 론

전세계적으로 CO<sub>2</sub> 가스 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 가동, 정지, 부하 변화 등에서 열응력 발생을 최소화하고 반복적인 열응력에 견딜 수 있도록 열피로 강도 뿐만 아니라 내열부식저항을 가져야 한다. 부식에 따른 낮은 열전도도를 가진 부식피막 형성, 합금 온도상승, 합금 벽두께 감소와 이와 동반되는 부식파손촉진 현상을 방지하기 위해, 본 연구에서는 화력발전소용 Fe-18%Cr-10%Ni 강의 고온 SO<sub>2</sub> 가스 부식특성을 조사하였다. Fe-Cr계 합금에서 Cr이 20% 이상이 되면 황화속도는 현저하게 저하되고 50%에서 최저를 나타낸다. Cr-S의 단일층을 형성키 위해서는 Cr은 40% 이상 필요하

며, 다량 첨가는 기계적 성질을 손상시키어 첨가량이 제한되고 있다<sup>1,4)</sup>. 고온강도, 고온인성을 얻기 위해서 Ni은 없어서는 안되는 원소이고 Ni기 초합금(super alloy)이 넓게 이용되지만 Ni의 황화물 및 공정 용점은 645°C로 극히 낮기 때문에 Ni의 내황화성은 열악하다. Fe-Cr계 합금에 Al, Si, Ni, Co, Mo, B, C, Nb, V, W 및 희토류 원소가 흔히 포함되어 합금 설계가 되고 있지만, 고온 황화 부식은 온도 의존성이 커서, 각 합금의 사용온도는 뚜렷하게 한정되어 있고, 800°C 이상의 고온에 견디는 합금을 찾기 어렵다<sup>5)</sup>.

화석연료를 사용하는 환경에서는 많거나 적거나 S가 함유되어 있으며, 특히 저 산소 분위기에서는 황의 농도가 아주 적어도 황화부식을 받기 쉽다. 일반적으로 황화물의 용점은 낮고, 균열이 있거나, 다공성 또는 가용성 피막이 생성되고, 격자결합농도가 높아서 보호성이 결여되어 있기 때문에, 황화속도는 산화속도보다 10~100배 정도 크다. 그런데, 고온 SO<sub>2</sub> 가스 부식현상은 Fe-Cr-Mn 합금<sup>6)</sup>, Fe-25Cr 합금<sup>7)</sup>, Fe-5Si 합금<sup>8)</sup> 등에 대해서는 조사되었으나,

\*Corresponding author. E-mail : dlee@skku.ac.kr

본 연구에서 사용한 Fe-Cr-Ni 강을 고온 SO<sub>2</sub> 가스 부식시켰을 때 일어나는 현상은 아직까지 보고되지 않은 실정이다. 본 연구에서 사용한 SO<sub>2</sub> 가스는 열역학적 평형을 맞추기 위해 고온실험중 황과 산소가스로 일부 분해하여 강시편은 산화 및 황화분위기에 노출되어 부식된다. 본 연구의 목적은 고온의 가혹한 부식환경에 노출되는 화력발전소용 보일러 튜브재료의 고온 SO<sub>2</sub> 가스 부식조사의 일환으로 오스테나이트계 Cr-Ni 강 시편을 600-1000°C의 온도 구간에서 Ar+(0.2, 1)%SO<sub>2</sub> 가스분위기에서의 고온 부식특성과 기구를 분석함이다.

## 2. 실험 방법

상용의 ASTM 347HFG (Fe-18.0Cr-10.0Ni-1.6Mn-0.6Si-0.08C-0.8Nb, wt%) 강시편을 15×15×2 mm<sup>3</sup> 크기로 절단한 후, 아세톤과 메틸 알코올에 침지하여 각각 1분간 초음파 세척한 후, 전기로를 이용하여 600, 700, 800, 900, 1000°C의 온도에서 최고 300시간동안 부식시험을 실시하였다. 실험온도까지 승온시 가열속도는 40°C/분으로 하고 Ar 가스를 흘려주었으며, 실험온도에 도달하면 1기압의 Ar+(0.2 또는 1)%SO<sub>2</sub> 가스를 흘려주었다. X-선회절기(X-Ray Diffractometer, CuK<sub>α</sub> target), 미세탐침분석기(Electron Probe Microanalyzer), 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope), 오제 분광기(Auger Electron Spectroscopy) 등의 기기분석을 통해 부식 피막의 두께와 조성, 피막 표면과 단면의 미세조직 관찰, 박리/균열 여부를 조사하였다.

## 3. 결과 및 고찰

그림 1에 나타낸 ASTM 347HFG 강시편의 광학현미경조직사진과 X선 회절패턴으로부터 평균 결정립 크기가 25 μm 정도로 충분히 소둔된 결정립 내에는 쌍정들이 보이며, 100% 오스테나이트 상으로 구성되어 있음을 알 수 있다.

그림 2에 347HFG 강시편을 고온 SO<sub>2</sub> 가스 부식시킨 후의 X선 회절패턴을 나타내었다. 부식피막은 모든 부식실험조건에서 상당히 얇아서 모재 회절선이 항상 뚜렷이 관찰되었다. 부식이 진행됨에 따라 모재가 γ 상에서 α 상으로 변하는 것으로 부터 특히, 합금원소중 γ-안정화원소인 Ni, Mn, C가 부식에 의해 소모됨이 모재상에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 나머지 합금원소인 Cr, Si, Nb는 α 상 안정화원소인데, 부식에 따른 이들 원소의 소모는 오히려 모재를 γ 상으로 만들 것이므로 모재가 α 상

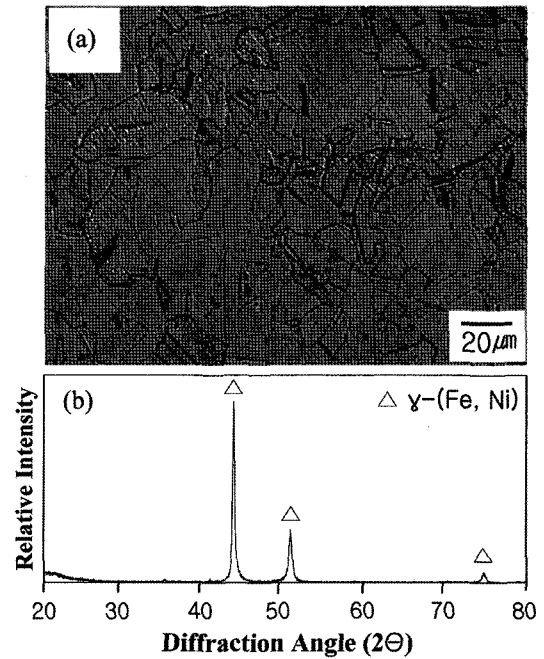


Fig. 1. Commercially available ASTM 347HFG sample. (a) optical microstructure etched with glycergia, (b) XRD pattern.

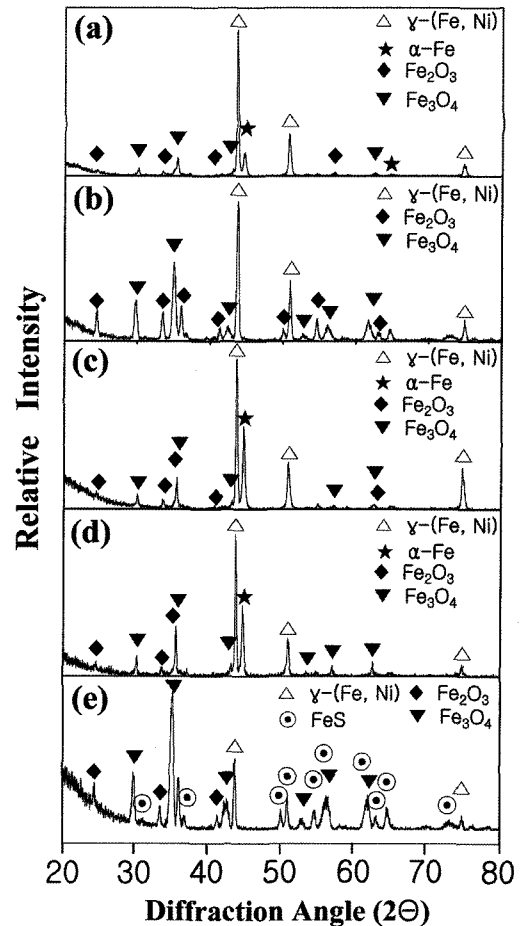
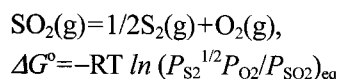


Fig. 2. XRD pattern of ASTM 347HFG after corrosion. (a) for 2 hr at 1000°C in Ar-1%SO<sub>2</sub>, (b) for 20 hr at 1000°C in Ar-1%SO<sub>2</sub>, (c) for 100 hr at 600°C in Ar-0.2%SO<sub>2</sub>, (d) for 300 hr at 600°C in Ar-0.2%SO<sub>2</sub>, (e) for 100 hr at 1000°C in Ar-0.2%SO<sub>2</sub>.

으로 변하는 것과 관련이 없다. 부식시험조건, 600~900°C, 최고 300시간 동안과 1000°C, 최고 50시간 동안에서는 그림 2(a)~(d)에 나타난 바와 같이 SO<sub>2</sub> 농도와 관계없이 부식생성물은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 산화물만으로 구성되어 있었다. 부식시험조건, 1000°C, 100시간에서는 그림 2(e)에 나타난 바와 같이 부식생성물은 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> 뿐만 아니라 FeS 산화물도 관찰되어 심각한 부식조건에서는 Fe의 황화도 어느 정도 일어남을 알 수 있다. 일반적으로 철 산화물은 각종 이온의 확산속도가 비교적 빨라 쉽게 성장하여 모재를 부식으로부터 보호할 수 없으며, 철이 산화물로 될 때 부피 팽창이 일어나서 쉽게 모재로부터 박리되거나, 파괴될 수 있다<sup>9)</sup>. 또 다른 철산화물인 FeO는 검출되지 않았는데, 이는 S에 의해 철의 산화 반응은 촉진되었기 때문으로 사료된다. Skalli 등은<sup>10)</sup> Fe-2.25Cr-1Mo 합금을 1기압의 순수한 SO<sub>2</sub> 가스에서 400~500°C에서 부식시켰을 때 S-함유 산화물이 형성됨을 보고하였는데, 이는 황압력이 높고 Cr 함량이 낮으면 산화물내에 황이 함유되기 쉬움을 의미한다.

한편, SO<sub>2</sub>는 다음 반응에 의해 분해되어



시험온도 범위에서 표 1에 나타난 바와 같은 6.6×10<sup>-20</sup>~4.2×10<sup>-13</sup> 기압의 평형 산소분압과 3.3×10<sup>-20</sup>~2.1×10<sup>-13</sup> 기압의 평형 황분압을 나타낼 것이다. 그러나, 본 실험에서 사용한 가스의 순도는 Ar은 99.999%, SO<sub>2</sub>는 99.9%로서 미량의 수분, 산소 등의 불순물이 함유되어 있고, 작은 산소압력변화에도 기체조성은 크게 달라짐으로 실제 반응시의 산소분압과 황분압을 알 수 없어서 반응 열역학적 취급은 불가능하였다. 그러나, 그림 3에 나타난 347HFG 강시편의 고온 SO<sub>2</sub> 가스 부식시 생성가능한 산화물과 황화물의 표준 반응자유에너지, ΔG<sup>0</sup><sup>11)</sup>에 대한 Ellingham 도표로부터 다음을 알 수 있다.

순수한 원소로부터 산화물과 황화물이 생성될 때는 SiO<sub>2</sub>, NbO, MnO, Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MnS, FeO, CO, CO<sub>2</sub>, NiO, CrS, SO<sub>2</sub>, FeS, SiS<sub>2</sub>, NiS의 순으로 열역학적으로 불안정해진다. 부식물로서 FeS보다 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>가 우선적으로 생성되는 이유는 FeO가 FeS보다 안정하기 때문임을 알 수 있으며, 상대적으로

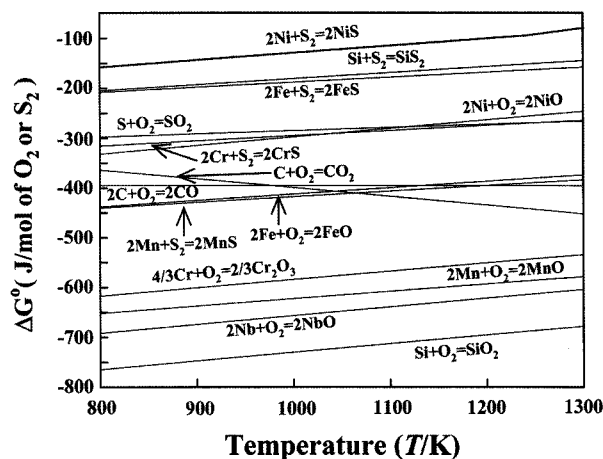


Fig. 3. Ellingham diagram of possible oxides and sulfides that can be formed on ASTM 347HFG.

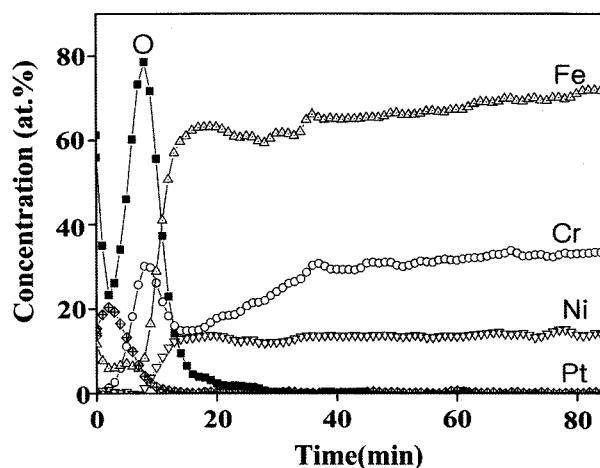


Fig. 4. AES depth profile of ASTM 347HFG sample that was exposed to Ar-0.2%SO<sub>2</sub> atmosphere at 600°C for 15 min.

NiO, NiS는 열역학적으로 귀하여 부식경향이 비교적 약하며, Cr의 산화물은 Si, Nb, Mn의 산화물보다 귀하였지만 시편내의 함량이 더 많아서 다음 그림 4와 같이 고온부식시 Cr의 산화는 쉽게 인지되었다.

그림 4은 347HFG 강시편의 부식기구를 규명하기 위해 시편표면에 백금을 얇게 스퍼터링한 후, 600°C, 15분 동안 Ar+0.2%SO<sub>2</sub> 가스분위기에 노출시켜 고온부식시킨 후, 부식피막 깊이방향으로 AES 분석한 결과를 나타낸 것이다. 부식피막은 Cr, Fe, Ni로 구성되어 있으며, 강 구성원소중 미량 합금원소와 황은 양이 적어서 아직까지 검출되지 않았다.

Table 1. Equilibrium partial pressure of S<sub>2</sub>(g) and O<sub>2</sub>(g) at 600, 700 and 800°C

	600°C	700°C	800°C	900°C	1000°C
P <sub>S<sub>2</sub></sub> (atm)	3.3 × 10 <sup>-20</sup>	5.6 × 10 <sup>-18</sup>	3.6 × 10 <sup>-16</sup>	1.1 × 10 <sup>-14</sup>	2.1 × 10 <sup>-13</sup>
P <sub>O<sub>2</sub></sub> (atm)	6.6 × 10 <sup>-20</sup>	1.1 × 10 <sup>-17</sup>	7.2 × 10 <sup>-16</sup>	2.3 × 10 <sup>-14</sup>	4.2 × 10 <sup>-13</sup>

그림 4로부터 산화초기 단계에서는 모재쪽으로 내부확산해 들어간 산소가 열역학적으로 활성인 Cr 과 우선적으로 반응하고, 주 원소이지만 상대적으로 귀한 Fe와도 어느 정도 반응하고, 비교적 귀한 Ni는 산화피막 뒤쪽에 밀려나 있다. 따라서, 347HFG 강의 주 부식반응은 Cr이 내부로 침투해 들어오는 산소와 선택적으로 반응하여 진행되기 시작되며, 양론적화합물인 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 표면에 형성됨에 따라 모재 주변에서의 각종 이온의 확산은 크게 지연됨에 의해 내부식성이 부여됨을 알 수 있다. 한편, 본 연구자가 Fe-12wt.%Cr 시편을 본 연구와 동일한 부식 조건에서 부식시켰을 때, X선 회절시험에 의하면, 부식생성물로서 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeS 뿐만 아니라 Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub> 황화물도 관찰되었는데, 347HFG 강시편은 Cr 함량이 18 wt.%로 높아 Cr이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>로 우선적으로 산화되기 때문에 Cr<sub>5</sub>S<sub>6</sub>는 생성되지 않았다.

Ar+1%SO<sub>2</sub> 가스부식시험 후 시편표면에 형성된 부식피막의 형상을 그림 5에 나타내었다. 내부식성이 좋은 347HFG 강시편의 경우, 처음에는 얇고 치밀하게 형성된 평활한 부식막이 형성되기 시작한 후, 부식이 진행될 수록 점차 두꺼워져서 잔류성장 응력을 이완시키기 위해 부식막이 균열, 박리되기 시작하고(그림 5(a)), 부식이 더 진행되면 평활한 부식막 표면위로 잔디모양의 부식물 균락들이 국부적으로 빠져나오는 모양으로 형성되었다(그림 5(b)). 부식물 균락의 확대사진인 그림 5(c)에서 표면을 덮고 있는 미세한 whisker 모양의 결정립들이 자유표면(free surface)에서 선택방향으로 성장하거나, 잔류 성장응력을 이완시키는 방향으로 성장이 일어나서 뾰족한 형상으로 미세하게 생성되었다(그림 5(c)). 이러한 형상으로부터 부식물 균락의 성장은 양이온의 외부확산에 의해 지배됨을 추정할 수 있다. 그림 5(a)에서 관찰된 표면부식물의 파손은 상이한 종류의 부식물이 동시에 혼합되어 형성될 때의 이방성 부피 팽창, 일반적으로 평형 증기압이 높은 특징을 지닌 황화물의 증발, 부식막내에서의 성장응력의 응축, 외부확산하여 부식물이 형성될 때 발생

되는 Kirkendall 기공의 생성과 이에 따른 기공주위에서의 응력집중 등에 기인한다. 이러한 표면 균열은 본 실험에서 자주 관찰되었다.

Ar+0.2%SO<sub>2</sub> 가스분위기에서 600°C, 300시간동안

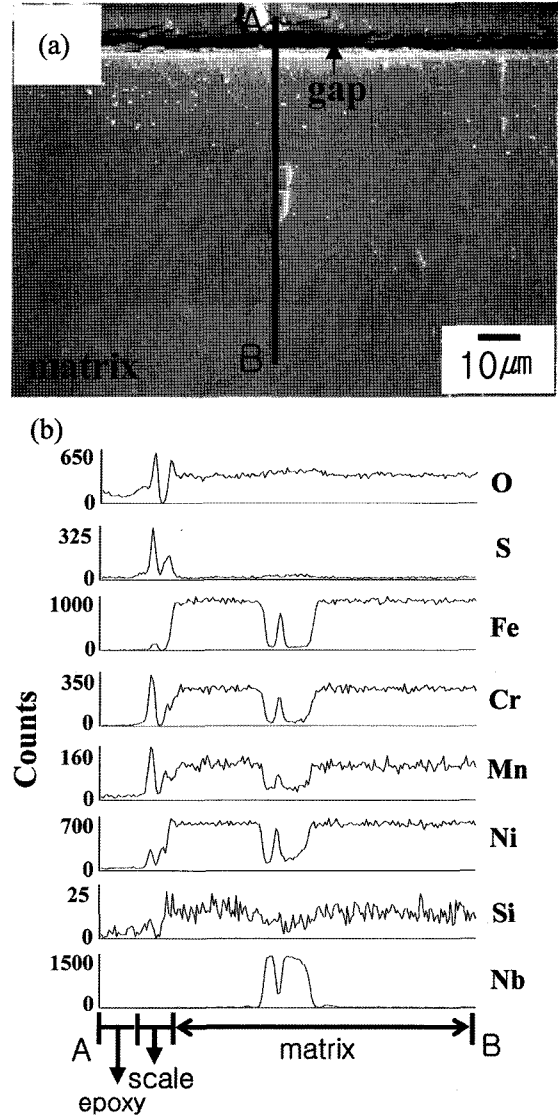


Fig. 6. EPMA analysis of 347HFG sample that was exposed to Ar-0.2%SO<sub>2</sub> atmosphere at 600°C for 300 hr. (a) cross-sectional image, (b) line profiles across the scale and the matrix.

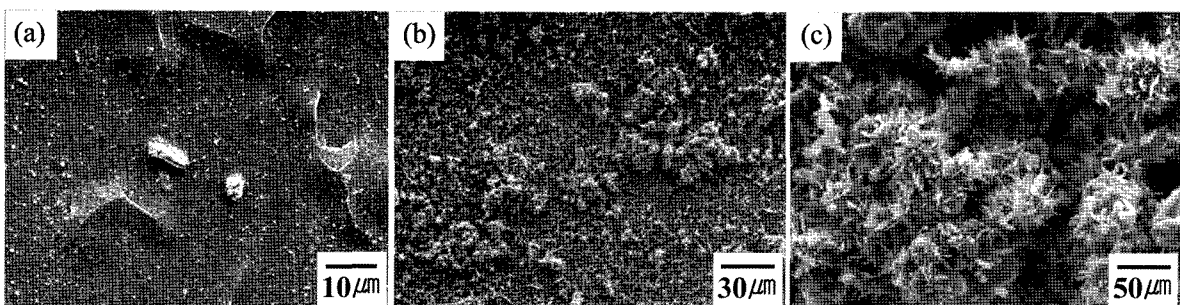


Fig. 5. Top view of the scale formed on ASTM 347HFG after corrosion for 20 hr in Ar-1%SO<sub>2</sub>. (a) at 700°C, (b) at 900°C, (c) enlarged view of whiskers shown in (b).

부식시험했을 때, 부식피막의 횡단면에 대한 EPMA 분석결과를 그림 6에 나타내었다. 2.5  $\mu\text{m}$  두께의 부식피막은 모재로부터 박리되었고, O-S-Fe-Cr-Ni-Mn-Si으로 이루어져 있으며, Cr과 Mn의 편석이 뚜렷하다. Fe는 일부만 피막내에 있으나, X선 회절시험에서 부식생성물로서  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 만 검출된 사실로부터 강시편내의 각종 합금원소들의 부식물들은  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ 내에 고용되거나 그 존재량이 적은 것으로 사료된다. 특히, 보호장벽 역할을 하는  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (rhombohedral 구조)는  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (rhombohedral 구조)와 진울고용체를 이루고 있어 X선 회절시험에서는 검출되지 않았던 것으로 사료된다. 그림 3에서와 같이 비교적 귀한 원소인 Ni는 산화피막 뒤쪽에 주로 밀려나 있어, 시편에서 그 양이 많음에도 불구하고 X선 회절시험에서 검출되지 않았다. 모재 내

부에는 제조과정에서 생긴 Nb-잉여 석출물이 산재하고 있으며, 산소가 황보다 강도가 높아 그림 4에서와 같이 산화반응이 우세함을 알 수 있다.

Ar+0.2%SO<sub>2</sub> 가스분위기에서 900°C, 100시간동안 부식시험했을 때, 부식피막의 횡단면에 대한 EPMA 분석결과를 그림 7에 나타내었다. 부식피막은 3  $\mu\text{m}$  두께 정도로 여전히 얇게 모재와 접촉되어 있으며, 부식피막 표면에는 Cr, Mn, Si의 편석이 뚜렷하다. 피막아래에 있는 (Nb, Mn)-잉여 석출물은 표면산화막을 통해 내부 확산한 S과 결합되어 있다. 각종 이온의 확산은 결정립계, 균열, 박리된 지역을 따라 주로 일어난다. 성장속도가 빨라 비보호적 성질을 가지는 황화물을 만드는 일반 금속원소와 달리, 내화금속인 Nb는 예외적으로 내부 격자결합이 작아 각종 이온의 움직임이 느려 뛰어난 내황화성을 지닌 NbS<sub>2</sub>로 황화되어 황화 분위기로부터 모재를 보호하기 때문에 내부 확산한 S과 Nb-잉여 석출물과의 반응함은 바람직한 현상이다.

#### 4. 결 론

ASTM 347HFG Cr강을 600~1000°C의 온도구간에서 최고 300시간동안 SO<sub>2</sub> 가스부식실험을 수행하였다. 고온 부식저항성은 Cr 함량이 높아서 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 부식초기 단계에서부터 우선적으로 생성됨에 기인한다. 상대적으로 빠른 성장속도를 가진 Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, FeS 부식물이 Cr, Mn, Si와 함께 단층 부식피막을 구성하였으며, Ni는 부식피막내에 고용되려는 경향이 약하였다. Ar+(0.2 또는 1)%SO<sub>2</sub> 가스농도에 관계없이 부식피막은 대략 1~3  $\mu\text{m}$  두께 정도로 얇게 생성되었으나, 부식피막에는 균열이, 표면에는 whisker가 부식반응이 진행될 때 관찰되었다. 고온부식시 S는 표면 산화막을 통과하여 모재내부로 확산해 들어갔다.

#### 후 기

본 논문은 2006년도 전력산업연구개발사업 전력선행기술 과제(R-2005-7-023-01)에 의해 연구되었습니다.

#### 참고문헌

1. K. M. Kim, S. S. Hwang, E. H. Lee, H. P. Kim, U. C. Kim, J. Corros. Sci. of Korea, 27 (1998) 320.
2. J. S. Ha, J. Corros. Sci. of Korea, 27 (1998) 331.
3. A. Fry, S. Osgerby, M. Wright, NPL Report:

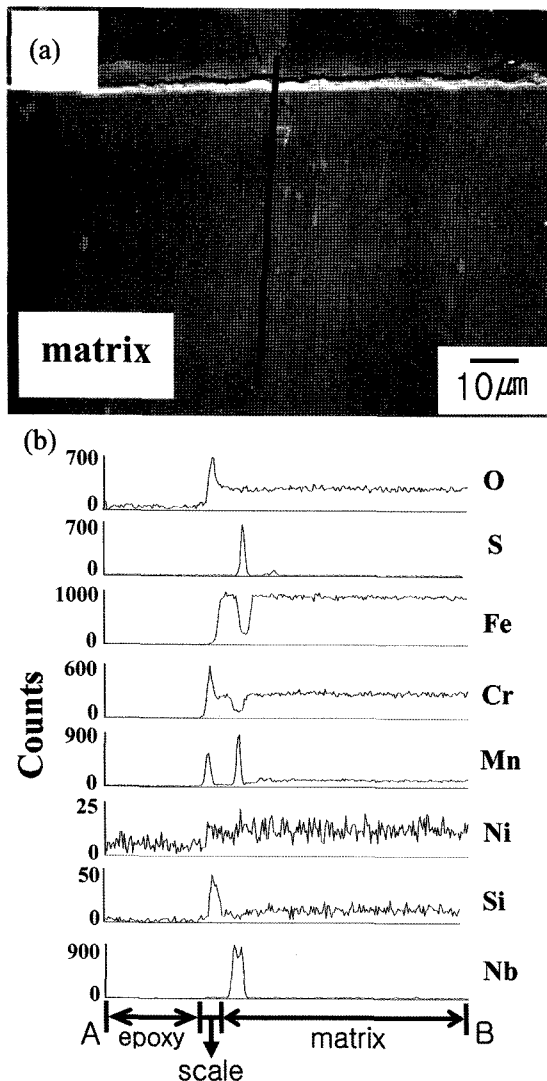


Fig. 7. EPMA analysis of 347HFG sample that was exposed to Ar-0.2%SO<sub>2</sub> atmosphere at 900°C for 100 hr. (a) cross-sectional image, (b) line profiles across the scale and the matrix.

- MATC(A)90, NPL Materials Centre, USA, (2002).
4. R. L. Klueh, ORNL/TM-2004/176, Oak Ridge National Laboratory, USA, (2004).
  5. S. Mrowec, M. Wedrychowska, *Oxid. Met.*, 13 (1979) 481.
  6. Z. Zurek, J. Gilewicz-Wolter, M. Hetmanczyk, J. Dudala, A. Stawiarski, *Oxid. Met.*, 64 (2005) 379.
  7. I. R. Sohn, T. Narita, *Oxid. Met.*, 65 (2006) 167.
  8. H. D. Jung, S. G. Kang, *J. Corros. Sci. of Korea*, 18 (1999) 190.
  9. N. Birks, G. H. Meier, *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold, London (1983) 72.
  10. A. Skalli, A. Galerie, M. Caillet, *Solid State Ionics*, 34 (1989) 261.
  11. I. Barin, *Thermochemical Data of Pure Substances*, VCH, Weinheim, Germany, (1989).