

650 °C의 SO₂ 가스 환경 하에서 T22와 T92 강의 고온 부식특성

정 광 후¹ · 김 성 종^{2,†}

¹목포해양대학교 대학원 기관시스템공학과, 전남 목포시 해양대로 91

²목포해양대학교 기관시스템공학부, 전남 목포시 해양대로 91

(2019년 11월 5일 접수, 2019년 12월 5일 수정, 2019년 12월 5일 채택)

High-Temperature Corrosion Characteristics of T22 and T92 Steel in SO₂-Containing Gas at 650 °C

Kwang-Hu Jung¹, and Seong-Jong Kim^{2,†}

¹Division of marine engineering, Graduate school, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

²Division of marine engineering, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

(Received November 05, 2019; Revised December 05, 2019; Accepted December 05, 2019)

In this study, the corrosion characteristics of T22 and T92 steel were investigated in 6O₂ + 16CO₂ + 2SO₂ gas environment at 650 °C. Corrosion characteristics were characterized by weight gain, oxide layer thickness, scanning electron microscope, optical microscope, energy dispersive X-ray spectroscopy, and X-ray diffraction. T22 and T92 steel tended to stagnate oxide layer growth over time. Oxidation kinetics were analyzed using the data of oxide layer thickness, and a regression model was presented. The regression model was significantly acceptable. The corrosion rate between the two steels through the regression model showed significant difference. The T92 steel was approximately twice as large as the time exponent and showed very good corrosion resistance compared to the T22 steel. In both steels, the oxide layer mainly formed a Fe-rich oxide layer composed of hematite (Fe₂O₃), magnetite (Fe₃O₄), and spinel (FeCr₂O₄). Sulfide segregation occurred in the oxide layer due to SO₂ gas. However, the locations of segregation for the T22 and T92 steel were different.

Keywords: T22, T92, High-temperature, Corrosion, SO₂ gas

1. 서론

우리나라의 전력수요는 지속해서 증가하는 추세이며, 국내 주력 발전인 석탄화력발전 시스템에 대한 대형화/고출력/고효율/친환경 기술개발이 활발히 진행 중이다. 현재 국제적으로 환경오염 문제가 대두됨에 따라 석탄화력발전에 대한 문제가 제기되고 있으며, 액화천연가스 및 바이오매스와 같은 친환경 에너지에 대한 수요와 관심이 증가하고 있다. 그러나 석탄화력발전은 여전히 국내 전체 발전 비중의 40% 이상을 차지하고 있는 주력 발전이다. 석탄화력발전의 경우, 유황 (sulfur)을 함유한 화석연료를 연소함에 따라 연소 가스 내 유황 함유종이 발생하며, SO₂가 대부분을 차지한

다. 연료 내 1%의 황 성분은 연소가스 내 SO₂ 농도를 최대 1000 ~ 1200 ppm 까지 증가시키는 것으로 알려져 있다 [1]. SO₂는 산소와 반응하여 SO₃를 형성하며, 수분이 존재할 경우 H₂SO₄를 형성하며 [2], 가혹한 부식환경을 조성한다. 이러한 환경에 노출된 금속재는 부식에 취약할 수밖에 없다. 특히, 산소와 황이 동시에 존재하는 환경에서 합금의 부식속도는 가속화된다 [3,4]. 이는 비양론적이며 다공성의 황화물 내에서 이온의 확산속도가 빠르기 때문이다 [3,4]. 따라서 석탄화력발전설비에서 석탄을 연소함에 따라 발생하는 SO₂를 비롯한 산화중에 의한 금속 소재의 고온 부식문제는 불가피하다.

화력발전 보일러에 사용되는 금속재료는 페라이트계, 오스테나이트 스테인리스계, 그리고 니켈합금 등으로 매우 다양하다. 그 중 페라이트계 내열강인 Cr-Mo 강은 높은 고온

[†]Corresponding author: ksj@mmu.ac.kr

Table 1 Chemical composition(wt%) of T22 and T92 steel

	C	Si	Mn	Cr	Mo	Ni	W	V	Nb	Fe
T22	0.14	0.1	0.54	2.35	1.07	0.15	-	0.003	-	Bal.
T92	0.13	0.5	0.6	8.38	0.93	0.4	1.5	0.18	0.09	Bal.

Table 2 Oxide thickness of T22 and T92 steel in 650 °C with time

Material	Oxide thickness, um			k, um/h ⁿ	n	R ²
	100 h	300 h	500 h			
T22	93.8	140.1	203.1	9.87	0.48	0.9892
T92	36.7	50.7	56.9	10.69	0.27	0.9995

크리프 강도와 경제적 이점으로 인해 보일러 증기 발생용 재료로 광범위하게 사용되고 있다. 1960년대 이후, 대표적으로 화력발전 보일러용 튜브재로 T22(2.25Cr-1Mo) 강이 사용되었다. 이후 주증기 온도 상승에 따라 Cr 함량을 늘린 9Cr 강, 12Cr 강이 개발되었으며, 다양한 원소 Mo, W, N, Nb 등을 첨가하여 크리프 강도와 내식성을 개선하였다. 그중 T92는 초 임계압력 (ultra-supercritical) 화력발전소의 핵심 부품 및 구조용 소재로의 사용이 증가하고 있다 [5]. Cr-Mo 강의 수요 및 관심 증가에 따라 이에 대한 다양한 관점에서 연구가 진행되고 있다 [6,7]. 그러나 SO₂를 포함한 고온 환경하에서 부식특성 연구는 거의 이루어지지 않은 상태이다.

따라서 본 연구에서는 보일러 화염 측 온도 구간에 해당하는 650 °C의 SO₂ 가스환경에서 T22, T92에 대한 부식특성 연구를 실시하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용된 T22와 T92의 화학성분을 Table 1에 나타냈다. 10 × 10 × 2 mm³로 가공된 시험편은 SiC 페이퍼 #1200까지 연마하였다. 연마된 시험편은 에탄올과 증류수로 세척하고 열풍 건조한 후 진공건조기에 보관하였다. 부식 시험은 준비된 시험편을 650 °C까지 승온된 전기열처리로에 장입 후 50 cc/min의 유량을 가진 6O₂-16CO₂-2SO₂(vol%) 혼합가스를 일정하게 흘려주면서 최대 500시간 동안 실시하였다. 고온 부식시험 종료 후 빠른 냉각에 의한 산화층의 박리를 방지하기 위해 시험편은 노냉을 실시하였다. 무게증가량은 부식시험 전과 종료 후 10⁻⁴ g의 정밀도를 가진 전자저울을 통해 측정하였다. 산화층 두께는 데이터에 대한 신뢰도 확보를 위해 각 시편 당 5회 이상 측정하였으며, 그에 대한 평균값을 산출하였다. 부식된 시험편의 표면 및 단면은 주사전자현미경 (scanning electron microscope, 이하 SEM)과 광학현미경 (optical microscope, 이하 OM)

을 사용하여 관찰하였다. 산화층의 화학성분은 주사전자현미경에 장착된 에너지 분산형 X-선 분광계 (energy dispersive X-ray spectroscopy, 이하 EDS)를 사용하여 분석하였다. 산화층의 결정 구조는 Cu-Kα X-ray source를 사용하는 X선 회절기 (X-ray diffraction, 이하 XRD)를 통해 실시하였다.

3. 연구결과 및 고찰

Fig. 1은 650 °C의 6O₂-16CO₂-2SO₂에서 노출된 T22와 T92 시편의 단위면적당 무게 증가량을 시간에 따라 나타낸 것이다. T22는 300시간까지 시간 경과에 따라 무게증가량이 정체되는 거동을 나타냈다. 그러나 무게증가량은 300시간 이후 급격하게 증가하였다. 이는 300시간 이후 산화층 결합 및 탈리에 기인한 것이다. 반면, T92는 100시간 이후 무게증가량이 정체되는 경향을 나타냈다. 650 °C의 6O₂-16CO₂-2SO₂ 가스환경 하에서 무게증가량을 통한 T22와 T92의 내식성은 큰 차이를 나타냈다. 그러나 무게증가량을 통한 산화속도 분석은 산화과정 및 취급과정에서 발생하는

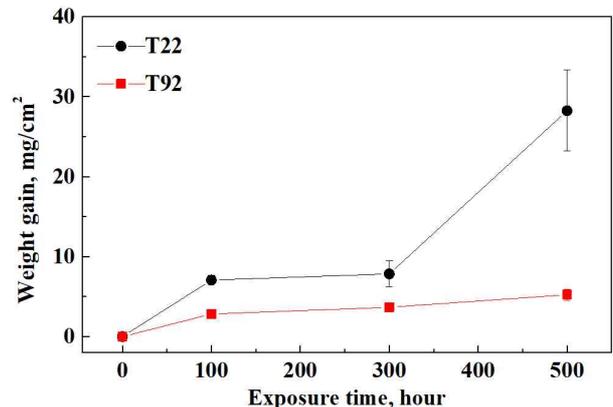


Fig. 1 Weight gain of T22 and T92 steel with time in 6O₂-16CO₂-2SO₂ gas at 650 °C.

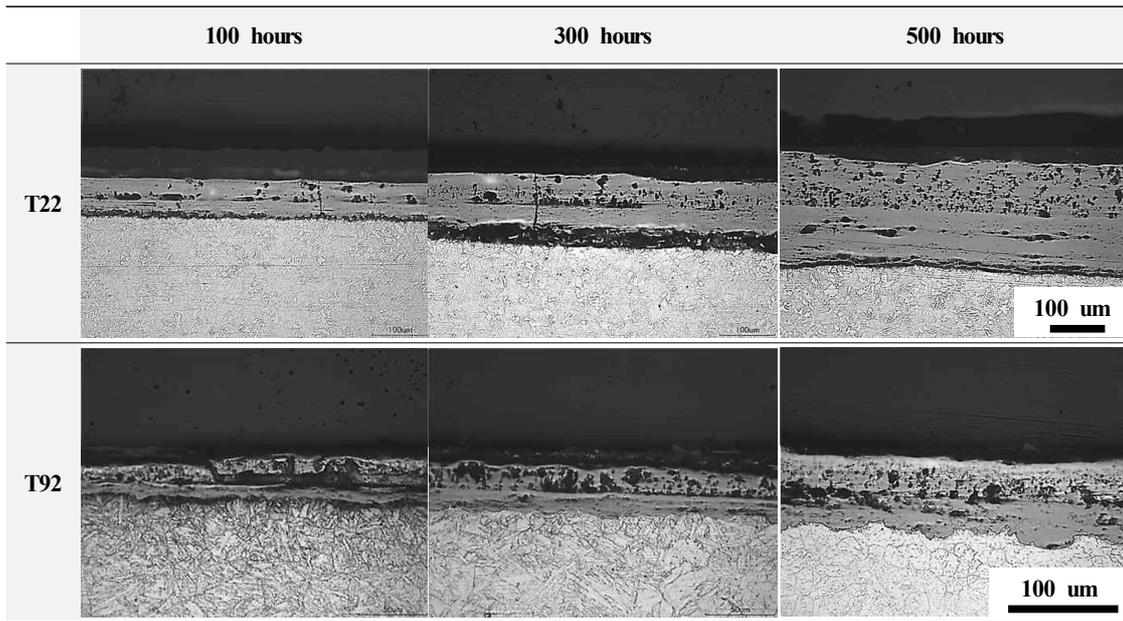


Fig. 2 Cross-sectional OM images of T22 and T92 steel 60₂-16CO₂-2SO₂ gas at 650 °C with time.

산화물 탈리에 의한 무게손실을 반영할 수 없다. 실제 본 연구에서 시료 표면의 산화층은 약한 충격에도 탈리되는 열악한 물리적 특성을 나타냈다. 따라서 본 연구에서는 시료의 건전한 산화물 두께를 통해 산화속도에 대한 시간 의존성을 분석하였다.

먼저, 노출시간에 따른 산화층 두께 측정을 위해 광학현미경을 통해 산화층 단면을 관찰하였다. Fig. 2는 650 °C의 60₂-16CO₂-2SO₂ 가스환경에서 부식된 T22와 T92 시편의 산화층 단면을 나타낸 것이다. 시료와 관계없이 산화층은 다공성의 외부층과 내부층으로 이루어진 구조를 가지며, 시간경과에 따라 두께가 증가하는 경향을 나타냈다. 산화층 내부에 관찰되는 다수의 기공 및 관통 균열은 산화층과 모재의 상이한 열팽창계수와 급격한 성장에 기인한 것으로 판단된다.

Fig. 3은 Fig. 2의 단면분석을 통해 산출한 T22와 T92의 시간에 따른 산화층 두께를 나타낸 것이다. 각 시간에 따른 산화층 두께는 아래의 equation (1)을 통해 적합화 될 수 있다 [8].

$$X = K_p \cdot t^n \quad (1)$$

여기에서 X 는 산화층 두께 (μm), K_p 는 산화속도 상수 ($\mu\text{m}/\text{h}^{-n}$), t 는 시간 (h), 그리고 n 은 시간 지수 (time exponent)를 나타낸다. T22와 T92의 실험데이터와 회귀 (regression) 모델에 대한 상세를 Table 2에 나타냈다. 시간 지수 n 은 시료의 산화거동에 대한 동역학 (kinetic)을

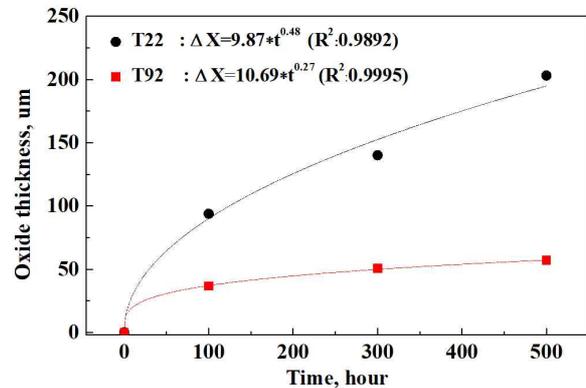


Fig. 3 Thickness of oxide film for T22 and T92 steel with time in 60₂-16CO₂-2SO₂ gas at 650 °C.

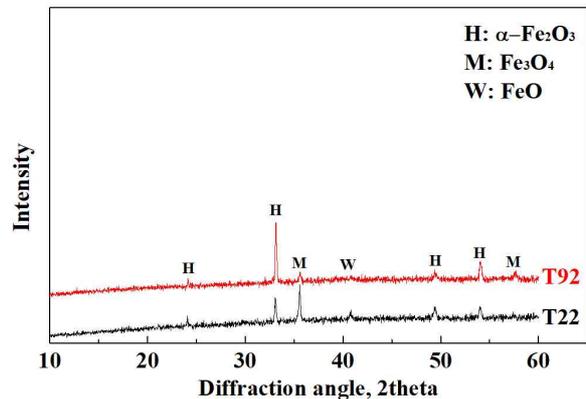


Fig. 4 XRD patterns of the oxide film on T22 and T92 steel in 60₂-16CO₂-2SO₂ gas at 650 °C for 500 h.

나타내며, 시간지수 0.5는 이상적인 포물선 거동을 의미한다. 회귀모델과 데이터의 일치성은 회귀모델을 통해 노출 시간 내 시료의 산화거동에 대한 매우 합리적인 예측이 가능

함을 의미한다. 데이터와 회귀모델에 대한 일관성은 결정계수 R^2 값을 통해 확인할 수 있다. 0과 1의 사이 값을 가지는 R^2 은 회귀모델이 변수 X에 대한 반응값 Y의 변동을 얼마나

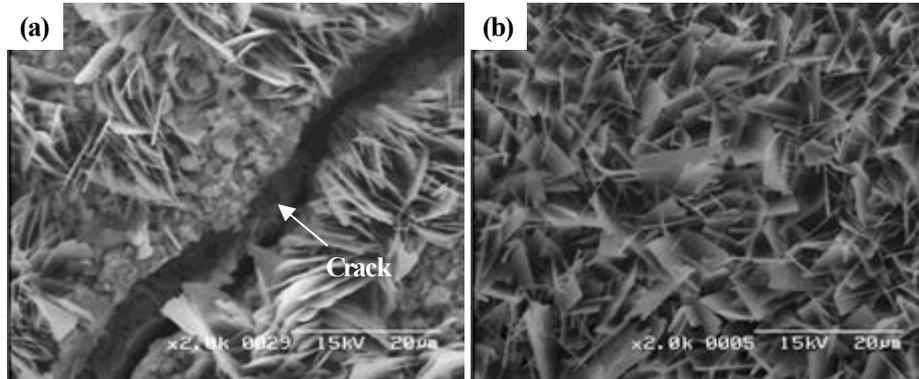


Fig. 5 Surface morphologies of T22 and T92 steel in $6O_2-16CO_2-2SO_2$ gas at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 500 h; (a) T22, (b) T92.

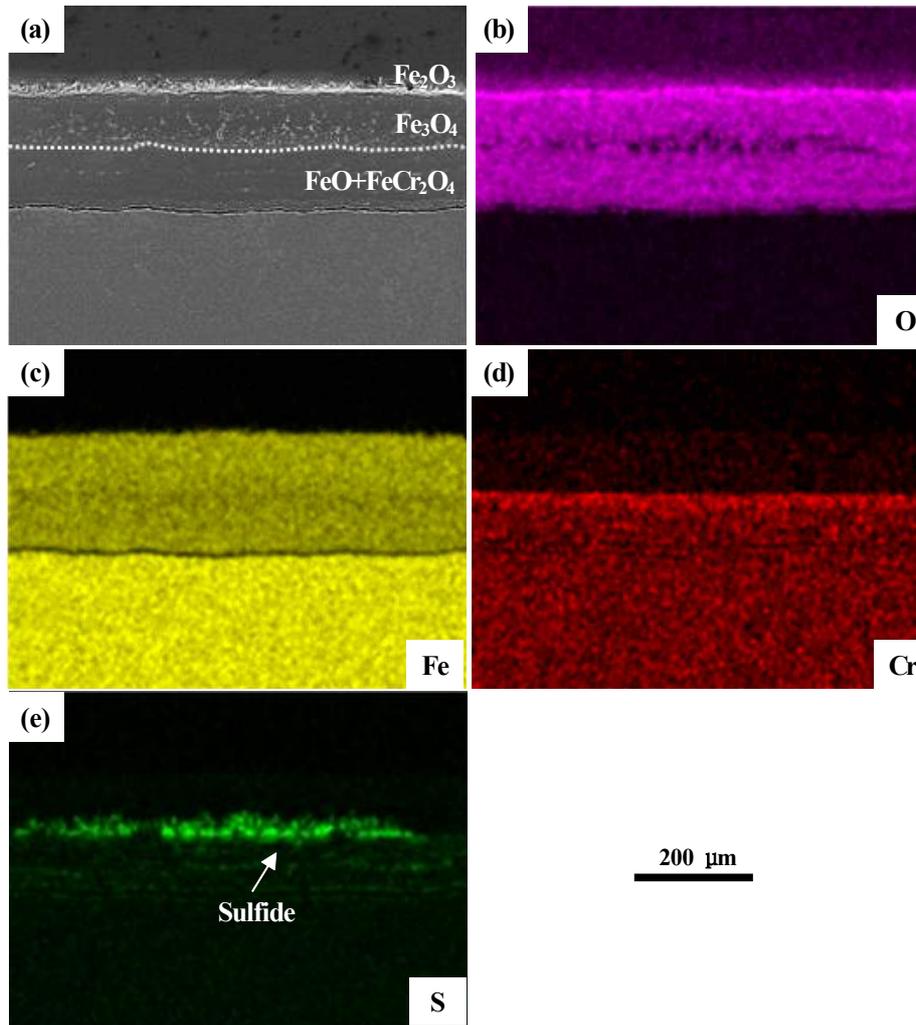


Fig. 6 Elements distribution of on cross-section of the T22 steel in $6O_2-16CO_2-2SO_2$ gas at $650\text{ }^\circ\text{C}$ for 500 h; (a) SEM image, (b-e) element maps.

설명할 수 있는가를 나타낸다. 예를 들어, 1의 값을 가진 R²은 데이터와 회귀모델의 완벽한 일치율을 의미한다 [8,9]. T22와 T92에 대한 R²은 0.9892와 0.9995이며, 신뢰수준 95% (0.05)에서 유의성을 나타냈다. 회귀모델을 통한 T22의 경우, 앞선 Fig. 1의 무게증가량과 다르게 거의 이상적인 포물선 거동 (n=0.5)을 나타냈다. 시간 지수를 통해 T22 (0.47)와 T92 (0.28)는 매우 큰 내식성 차이를 나타냈다. 이와 같이 산화속도의 차이는 합금 내 Cr 함량에 영향을 받은 것으로 여겨진다 [10].

Fig. 4는 650 °C의 6O₂-16CO₂-2SO₂ 가스환경에서 500시간 동안 부식된 T22와 T92에 대한 XRD 분석결과를 나타낸 것이다. 산화층은 주로 적철광 (hematite, α-Fe₂O₃)와 자철광 (magnetite, Fe₃O₄) 피크가 주로 나타났으며, T22에서는 약한 우스타이트 (wustite, FeO) 피크도 관찰되었다. 공통적으로 시료 표면에 형성된 Fe-풍부상

의 산화물 피크가 주로 나타났으며, 앞선 Fig. 2와 같이 500시간에서 200 μm 이상의 두꺼운 산화막이 형성됨에 따라 모재 회절 피크는 나타나지 않았다. SO₂에 의한 황화물은 산화층 내 함량이 적어 XRD 분석에서 식별은 되지 않은 것으로 판단된다.

Fig. 5는 650 °C의 6O₂-16CO₂-2SO₂ 가스환경에서 부식된 T22와 T92 시편의 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. 공통적으로 마이크로 크기를 가진 휘스커 형태의 미세한 α-Fe₂O₃이 표면 전체에 걸쳐 관찰되었다. T22에서 관찰된 균열들은 산화층 내 기공, 산화물과 기지 간의 다른 열팽창 계수, 그리고 냉각과정에서 발생한 응력 등의 여러 요인이 복합적으로 작용하여 생성된 물리적 결함이다 [11].

Fig. 6은 650 °C의 6O₂-16CO₂-2SO₂ 가스환경에서 500시간 동안 부식된 T22 시편의 산화층 단면에 대한 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. 산화층의 주 원소는 O, Cr, Fe,

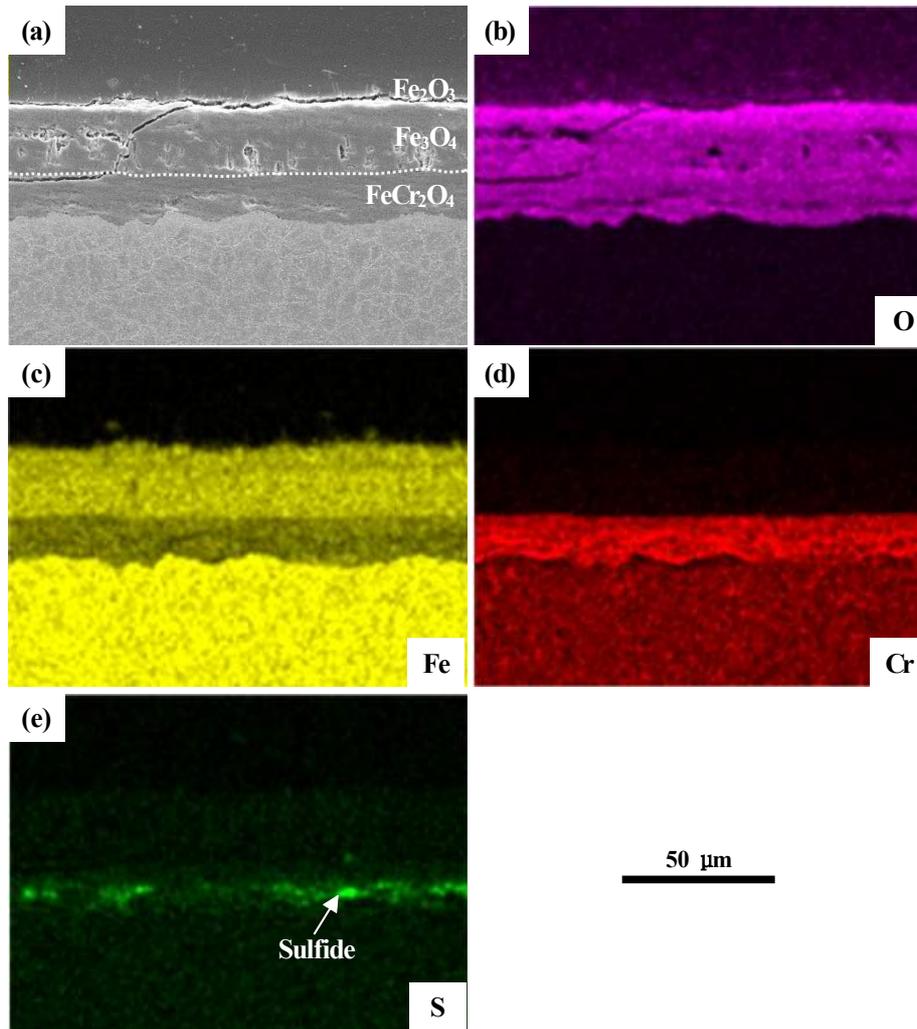


Fig. 7 Elements distribution of on cross-section of the T92 steel in 6O₂-16CO₂-2SO₂ gas at 650 °C for 500 h: (a) SEM image, (b-e) element maps.

그리고 부분적인 S이며, 전체적으로 Fe-풍부상의 산화층이 형성된 것을 알 수 있다. 외부 산화층의 주 합금 원소는 Fe와 O이며, 내부 산화층의 주 금속 원소는 Fe와 Cr이 혼재된 것으로 나타났다. Fe-Cr 합금의 경우, Fe보다 활성인 Cr이 우선적으로 O와 반응하여 Cr₂O₃이 형성된다. 그러나 본 실험에서 사용된 T22는 낮은 Cr 함량으로 인해 Cr₂O₃는 식별되지 않았으며, 약 20 μm 가량의 FeCr₂O₄층을 형성하였다. O 분포도에서 나타난 외부층의 밝은 영역은 α-Fe₂O₃을 의미한다. T22는 FeO와 FeCr₂O₄가 혼재된 내부층, Fe₃O₄의 중간층, 그리고 Fe₂O₃ 외부층의 구조를 가진 산화층을 형성하였다. 이는 앞선 Fig. 4의 XRD 분석결과와 일치한다. S 분포도의 밝은 영역은 SO₂ 반응으로 인해 편석된 황화물이다. 황화물은 내부층과 외부층 경계부에 주로 응집되어 있으며, 산화층을 통해 침투한 S가 FeO와 FeS가 혼재된 내부층을 형성한 것으로 판단된다.

Fig. 7은 650 °C의 6O₂-16CO₂-2SO₂ 가스환경에서 부식된 T92 시험편의 산화층 단면에 대한 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. SEM 이미지의 표면 스케일층은 다공성의 외부층과 내부층으로 이루어진 Fe-풍부상의 산화층으로 나타났다. EDS 원소 분포도에 따라 외부층은 α-Fe₂O₃, Fe₃O₄, 그리고 FeS가 공존하는 산화층이며, Fe 분포도에서 내/외부 산화층의 밝기 구배는 Fe의 외부 확산함에 따른 농도 구배로 판단된다. EDS 원소 분포도를 통한 내부층의 주 원소는 Fe, Cr, O, 그리고 S이며, 산화결정상은 FeCr₂O₄ 스피넬과 FeCr₂S₄로 판단된다. T92는 T22와 비교하여 높은 Cr 함량으로 인해, 내부 산화층과 모재 계면을 따라 Cr 응집부가 형성되었다. Cr 응집부는 Cr₂O₃ 산화층이며, 구오스테나이트 및 마르텐사이트 라스 경계에 분포한 M₂₃C₆가 우선으로 산화된 것으로 판단된다 [12]. Cr₂O₃는 이온(Fe, Cr)과 산소의 확산이 대단히 느리기 때문에 추가 산화를 방지하는 보호성의 산화스케일이다 [13]. Fig. 6과 7을

통한 T22와 T92의 S 편석 위치는 서로 상이하게 나타났다. T22의 경우, 황화물은 외부 산화층과 내부층 경계 주변에 주로 편석 되었다. 반면, T92의 경우, 황화물은 산화층과 모재 계면에 존재하는 Cr₂O₃ 하부에 주로 편석 되었다. 이는 산화층 두께차이에 의한 S-O 분압차에 기인한 것으로 사료된다 [14].

Fig. 8은 650 °C의 6O₂-16CO₂-2SO₂ 가스 환경에서 500 시간 동안 부식된 T22와 T92 강의 내부층과 외부층의 두께와 두께비를 나타낸 것이다. 전체적인 산화층은 Fe²⁺ 이온의 외부 확산에 의한 외부산화층, O²⁻ 이온의 내부 확산에 의한 내부 산화층으로 구성된다 [15]. Fig. 2와 같이 T22와 T92는 시간 경과에 따라 산화층 두께가 증가하는 경향을 나타냈다. 재료에 따른 내부층과 외부층의 두께비는 상호 다른 경향을 나타냈다. T22와 T92에 대한 두께비는 0.91과 0.66으로 산출되었다. T22의 경우, 내부층과 외부층간의 두께가 거의 동일함에 따라 0.91의 두께비를 나타냈다. 이는 산화 과정에서 Fe²⁺ 이온의 외부확산과 O²⁻ 내부 확산 속도가 거의 동일함을 나타낸다. 반면, T92의 두께비는 0.66으로 Fe²⁺ 양이온의 외부확산이 O²⁻ 내부확산 속도보다 빠르게 나타났다. 이와 같은 두께비의 차이는 앞선 Fig. 8의 EDS 원소 분포도에서 관찰된 Cr₂O₃ 산화층과 그 하부에 형성된 황화물에 기인한 것으로 사료된다. 결론적으로 Cr₂O₃과 하부의 황화물에 의한 입계의 점유가 내부 O²⁻의 확산을 저지한 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 650 °C의 6O₂-16CO₂-2SO₂ 가스환경 하에서 T22와 T92에 대하여 최대 500시간까지 고온부식 실험을 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다. T22과 T92는 시간경과에 따라 산화층 성장이 정체되는 산화 거동을 나타냈다. 회귀모델을 통한 T92는 약 2배 정도의 큰 시간 지수를 나타냄에 따라 T22 대비 매우 우수한 내식성을 나타냈다. 산화층은 3층으로 구성되었으며, 외부 다공성의 α-Fe₂O₃ 층과 내부 Fe₃O₄ 그리고 내부 Fe-Cr 스피넬 층으로 나타났다. T92는 Fe-Cr 스피넬 층과 모재 계면을 따라 Cr₂O₃ 층이 형성되었으며, 그 하부에 황화물이 편석되었다.

References

1. H. S. Lee, J. S. Jung, and E. H. Kim, *Korean Inst. Met. Mater.*, **47**, 99 (2009).
2. Y. Hua, R. Barker, and A. Neville, *Int. J. Greenh. Gas Control.*, **37**, 412 (2015).
3. V. Singh, J. S. Kachhawa, and V. B. Tare, *J. Mater. Eng. Perform.*, **23**, 3285 (2014).
4. C. Yu, T. D. Nguyen, J. Zhang, and D. J. Young, *J. Electrochem. Soc.* **163**, C106 (2016).

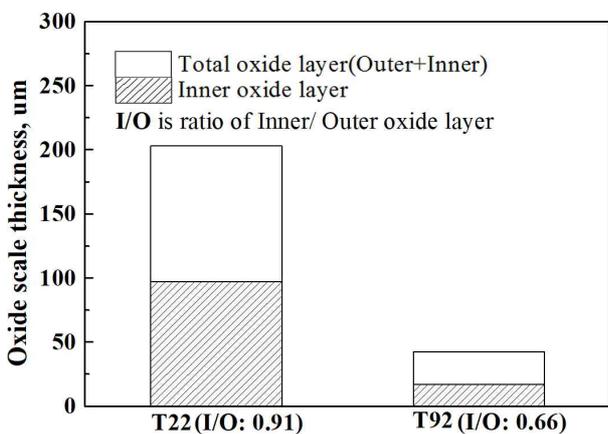


Fig. 8 Ratio of thickness of the inner layer to outer layer for T22 and T92 steel in 6O₂-16CO₂-2SO₂ gas at 650 °C for 500 h.

5. D. B. Lee, J. H. Oh, I. C. Choi, G. S. Shin, S. J. Kim, and J. I. Jang, *Trends Met. & Mater. Eng.*, **24**, 27 (2011).
6. K. Chandra, V. Kain, and G. K. Dey, *Mater. Charact.*, **62**, 62 (2011).
7. R. S. Raman and B. C. Muddle, *Int. J. Pres. Ves. Pip.*, **79**, 585 (2002).
8. X. Zhong, X. Wu, and E. H. Han, *Corros. Sci.*, **90**, 511 (2015).
9. P. Ampornrat and G. S. Was, *J. Nucl. Mater.*, **371**, 1 (2007).
10. A. Di Gianfrancesco, *Materials for ultra-supercritical and advanced ultra-supercritical power plants, 1st ed.*, p. 74, Woodhead Publishing, Duxford (2016).
11. S. H. Bak, M. J. Kim, J. H. Lee, S. J. Bong, S. K. Kim, and D. B. Lee, *J. Korean Ceram. Soc.*, **48**, 57 (2011).
12. J. Wang, L. Rong, D. Li, and S. Lu, *Appl. Surf. Sci.*, **389**, 930 (2016).
13. A. S. Khanna, *High-temperature corrosion, 1st ed.*, p. 17, World scientific, Singapore (2007).
14. G. Romeo, H. S. Spacil, and W. J. Pasko, *J. Electrochem. Soc.*, **122**, 1329 (1975).
15. D. J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals, 2nd ed.*, p. 3, Elsevier, Amsterdam (2008).