

〈研究論文〉

310 스테인레스강으로 만든 정유공정 가열로
연소가스조절기의 고온부식에 관한 연구

文 基 哲* · 尹 勝 烈**

*호남정유(주) 여천공장 검사과

**한양대학교 공과대학 재료공학과

A Study on the High Temperature Corrosion of Type 310
Stainless Steel for Use in the Damper Material of a
Heater in an Oil Refinery Process

K. C. Moon* and S. R. Yoon**

*Honam Oil Refinery Co., Yocheon Ref. Inspection Sect.

**Dept of Materials Eng., College of Eng., Hanyang Univ.

ABSTRACT

Corrosion occurred on a TP 310 stainless steel damper for flue gas control in a heater used in an oil refinery process, was examined by SEM, WDS and EDAX to find corrosion mechanism. The flue gas temperature fluctuated down from 833 up to 999 degree centigrade and the fuel oil contained small amounts of sulfur, vanadium and sodium as impurities. Microscopic examination revealed that two corrosion phenomena, sigma phase embrittlement and hot corrosion, were involved on the corroded spot, in parallel or consecutively. Sigma phase was found to be precipitated within grains and in grain boundaries forming a continuous net work along the grain boundary. Severely corroded areas had higher hardness value due to sigma phase precipitation. Blackish corrosion product formed on the damper shaft surface was confirmed as composite oxide of Fe, Cr, Ni, Si and V. Also observed were chromium depletion in the specimen matrix beneath the corrosion products layer and typical hot corrosion morphology including sulfide particles between outer oxide layer and inner metal matrix. Only the chromium sulfide was identified in the hot corrosion areas.

1. 서 론

석유의 정제과정 중에는 직류납사 (Straight Run Naphtha)를 접촉개질 (catalytic reforming)시켜 고옥탄가의 휘발유를 만드는 전화공정이 있다. 백금과 레늄 2중촉매를 사용하는 전화공정에서는 重質 직류납사를 100~150℃에서 수소와 혼합시켜 가열로로 보내어 510℃까지 가열하면서 완전히 기화시킨 뒤 10~14kg/cm²의 압력하에서 촉매가 충전된 반응탑을 연속적으로 통과시켜 고옥탄가화 전화반

응이 일어나도록 한다.

따라서 가열로는 고온조업이 되도록 밑부분에 연소가스가 설치되고 윗부분에 굴뚝이 바로 연결되는 직립원통형으로 설계되어 있으며, 가열로 운전중 발생하는 연소가스는 가열로 상단부에 위치한 연소가스조절기 (damper)로 그 유량이 조절되는데, 특히 이 가스조절기의 내열성과 내식성이 문제가 되고 있다.^{1,2)}

본 연구는, 고온의 조업조건 (833~999℃)에서 10

개월 정도 사용도중 파손되어 가열로 바닥으로 추락된 310 스테인레스 鋼材 가스조절기 (ASTM A240 TP310SS, 6mm두께 강관으로 만든 날개부분과 ASTM A312 TP310SS, 2" Sch 80 강관으로 만든 軸부분으로 구성된 것임)의 고온부식 메카니즘을 구명하고 그 대체재료를 찾아보고자 수행된 것이다. 여기에서는 부식 메카니즘 구명만을 다루고자 한다.

2. 실험

2-1. 시편의 채취 및 부식분위기

시편은 파손된 310 스테인레스 강재 가스조절기 축에서 (Fig. 1 참조) 부식 특징이 특이한 부위 3부분을 채취하여 제작하였다. 앞으로 이 시편을 각각 R, C, L시편이라 부르겠다.

Table 1, 2, 3에는 시편과 연소가스 성분의 조성 및 연소가연료(방카 C유)에 포함된 불순물 조성의 분석결과를 모아 놓았다.

2-2. 실험방법

메카니즘 구명은 부식된 시편의 현미경조직 관찰 및 부식생성물 분석을 통하여 수행하였다.

현미경조직 관찰은 통상의 방법으로 시편을 연마한 후 스테인레스강에 대한 일반 에칭용액인 oxalic acid (ASTM E407 Etchant No. 13a) 내에서 15초 동안 전해에칭한 후 광학현미경으로 관찰하였다.



Fig. 1 The damper shaft made of type 310 stainless steel pipe suffered high temperature corrosion.

Table 1. Chemical composition of the failed TP 310 stainless steel pipe.

| wt % \ Comp. | C | Mn | P | S | Si | Cr | Ni |
|--------------|--------|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| ASTM A312 | Max. | Max. | Max. | Max. | Max. | 24.00 | 19.00 |
| TP 310 | 0.15 | 2.00 | 0.040 | 0.030 | 0.75 | -26.00 | -22.00 |
| Specimen | 0.0948 | 1.710 | 0.0231 | 0.0248 | 0.5257 | 25.84 | 20.68 |

Table 2. Flue gas composition

| Component | Range Vol % | Normal Vol % |
|------------------|-------------|--------------|
| Nitrogen | 71-74 | 73 |
| Oxygen | 2-3.5 | 2.5 |
| CO ₂ | 7-11 | 9.0 |
| H ₂ O | 11-18 | 15.5 |
| SO ₂ | 0.06-0.09 | 0.07 |

Table 3. Impurities in fuel oil.

| Impurity | Content |
|----------|----------|
| Sulfur | 1.6 wt % |
| Vanadium | 31 ppm |
| Sodium | 20 ppm |

또 주사전자현미경 (SEM)으로 부식생성물과 모재의 경계를 관찰하면서 파장분석기 (WDS), 에너지분광분석기 (EDAX)로 관심의 대상이 된 원소성분의 분포상황과 부식생성물의 화학조성을 분석하였다.

이밖에 부식된 부위를 따라 부식생성물에 인접한 모재부와 좀 떨어진 모재부의 박커스 경도를 2mm 간격으로 측정하여 부식에 의한 시편의 경도변화를 추적하였다. 이때 시편의 표면은 현미경조직 관찰 때와 같이 미세연마하였고 indenter의 압입자국간의 간섭을 피하기 위해 5kg의 중추를 사용하였다.

3. 실험결과 및 검토

3-1. 광학현미경 조직

Fig. 3은 R시편의 모양을 나타낸 Fig. 2의 화살표로 표시한 부위를 광학현미경으로 관찰한 결과이다. Fig. 2의 원 내에 보이는 시편의 돌출부

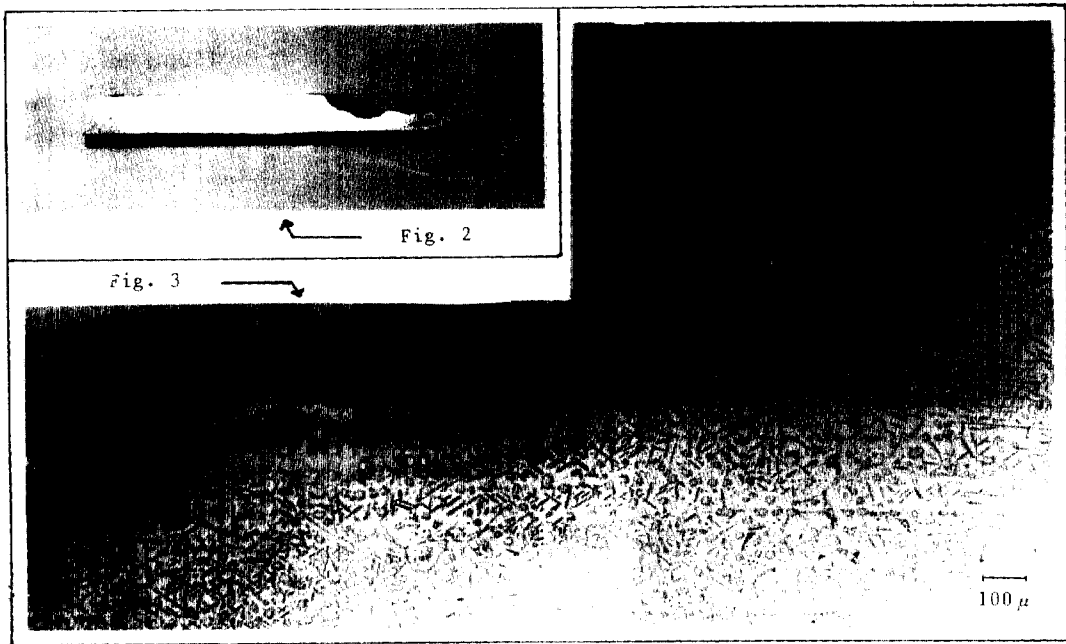


Fig. 2 A photograph of specimen No. R. The circled portion on the figure was examined microscopically as shown in Fig. 3.

Fig. 3 A microstructure observed on the specimen No. R, showing hot corrosion morphology and sigma phase formation.

는 Fig. 3의 우측 상단 돌출부에 해당된다.

Fig. 3은 아주 흥미있는 부식현상을 나타내고 있는데, 돌출부의 좌측표면에는 얇은 더께 층(이하 OL층이라고 약칭함)이 덮혀 있고 그 바로 밑부분에는 조금 두꺼운 또 다른 층(이하 IL층이라 약칭함)을 볼 수 있으며, 그 밑으로는 작은 섬(island)과 판(platelet)모양의 상이 결정입계와 입내에 산재되어 있음을 알 수 있다.

한편 돌출부 우측 상단에는 좌측부위에서 나타났던 OL층과 IL층이 약간 남아 있는 모양을 보이고 있고, 입계를 따라 심하게 부식이 진행되어 결정립들이 골 떨어져 나갈듯한 양상을 띄고 있으며 표면에서 멀리 떨어진 부분은 좌측 하단부와 같은 현미경조직을 보여주고 있다.

따라서 전체적으로 볼 때 돌출부 좌측에서 발생하는 부식과정이 돌출부 우측의 입계를 관통하는 부식과정에 先行되거나, 또는 前者와 後者が 병행되어, 결정립들이 분리되어 떨어져 나가고, 새로운 표면이 부식환경에 노출되면 또다시 OL과 IL의 형

성 및 입계부식이 계속되어 시편의 부식이 진행되는 것으로 생각되었다.

Fig. 3에 나타나 있는 작은 섬 또는 판모양의 상은 문헌^{3,4)}을 참조해 보았을 때 모두 시그마(sigma, σ)상으로 예상되었다. 따라서 시편을 재연마한 후 시그마상 착색제인 ASTM E407 Etchant No. 96으로 10초 동안 전해부식시켜 현미경조직을 관찰해 본 결과 모두 흑색으로 착색되어 시그마상을 확인할 수 있었다. 또 WDS에 의한 line scan에 의해서도 Fig. 4에 보인 바와 같이 섬모양과 판모양의 석출물 위치에서 Cr강도의 피이크가 생기고 Ni의 강도는 상대적으로 약화되는 것을 관찰할 수 있었다. 시그마상은 Fe와 Cr의 비가 약 1 : 1인 금속간 화합물이므로 Fig. 4는 석출물이 시그마상을 증명하는 추가의 자료로 생각되었다.

문헌에 의하면^{3,4)} Cr의 함량이 16.5% 이상인 오스테나이트계 스테인레스강을 593~927°C 온도범위에서 장기간 가열하면 단단하고 취성이 있는 시그마상이 형성된다고 한다. 시그마상이 입계에 석출

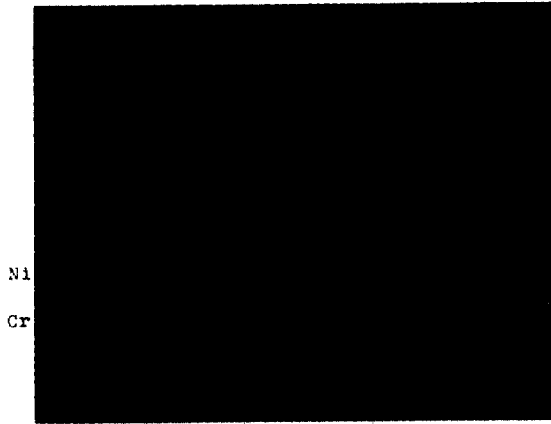


Fig. 4 A SEM micrograph showing Cr and Ni line scans for sigma phase detection.

된 재료와 석출되지 않은 재료에 대한 상온에서의 기계적성질 변화를 시험할 경우, 시그마상이 면적 백분율 2~3% 정도만 존재해도 연성과 인성이 저하되고 0~10%의 전단파괴 (shear fracture)만을 나타낼 정도로 취성이 커진다고 하며⁶⁾ 이를 시그마상 취성 (sigma phase embrittlement)이라 부른다.

이러한 시그마상취성은 비록 상온에서 측정된 기계적성질에 근거를 둔 것이지만 고온에서도 시그마상은 모재에 비해 상대적으로 취성을 나타낼 것이다. 시그마상의 형성은 인종의 상변화현상이므로

새로운 상의 핵은 결정입계나 결정입내의 결함부위에서 형성되기 쉽다. 특히 결정입계에 석출되어 입계를 따라 연속적인 망상조직을 형성한다면 이러한 부위는 국부적으로 충격에 약한 재료로 변할 것이다.

가열로 연소가스 온도변화 기록을 살펴보면 최대 999℃에서 최소 833℃까지에 걸쳐 평균 944℃의 값을 나타내었는데⁷⁾ 장기간에 걸친 熱波動의 반복은 결정입계에 생성된 시그마상에 열충격을 가할 것이고 그 결과 Fig. 3의 돌출부 우측상단에서 볼수 있는 바와 같이 결정립들이 입계를 따라 분리되는 형태의 고온부식현상이 발생한 것으로 해석된다.

경도시험결과에서도 시편으로 채취한 조절기 축의 부식이 심했던 부위는 모재에 비해 높은 경도를 나타내었다. Fig. 5는 시편 C와 L에 대한 경도시험결과를 나타낸 것이다. 시편 내부보다는 열에 접촉된 표면쪽으로 갈수록 경도가 높아졌으며, 표면층에서도 고온부식에 의해 구멍이 생겼던 부분으로 갈수록 경도가 급증함을 알 수 있었다. 이러한 현상은 시그마상 형성이 부식기구에 관련되어 있음을 지지해 주는 자료라 생각된다.

한편 Fig. 3의 돌출부 좌측 끝부분에서 잘 볼수 있는 조금 두터운 띠 모양의 층(앞서 언급한 IL 층)은 금속현미경조직 관찰시에 주홍빛을 띤 황색을

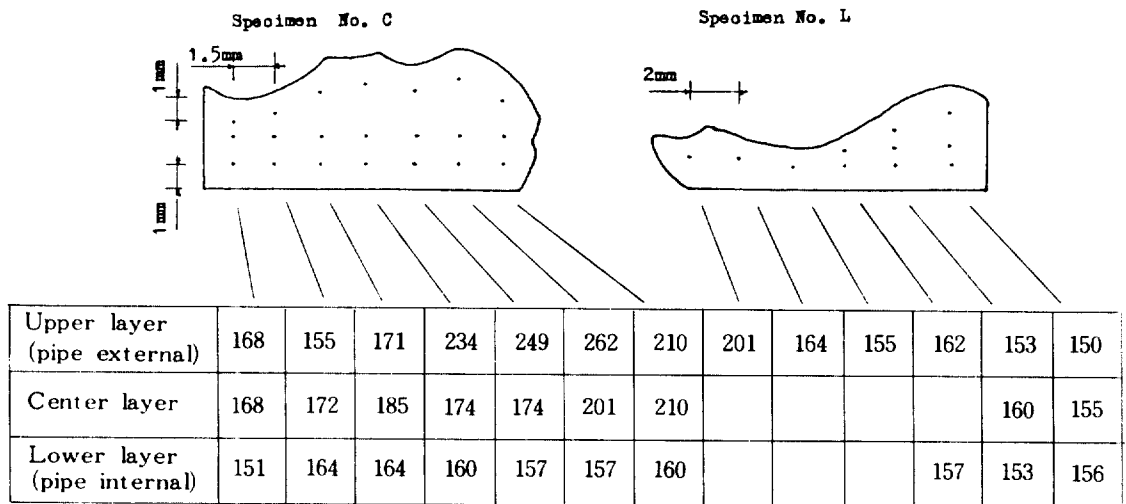


Fig. 5 Vickers hardness survey for specimen No. C and L.

- Load: 5kg -

나타내었는데 그 형태가 Ni의 용융염부식(hot corrosion) 부위에서 관찰되는 형태와 유사하였다.

용융염부식은 화석연료중에 불순물로 소량 포함되어 있는 유황성분과 알칼리 금속성분이 연료가 연소될 때 알칼리황산염(Na_2SO_4)을 형성하여 이것이 금속 표면에 응착되므로서, 원래는 금속표면에 보호성 산화피막을 형성하여 내식성을 나타내는 내열재료에 가속산화를 일으키는 현상을 말하며⁸⁾, 특히 임해단지에서는 연료연소시 흡입되는 공기중의 염분(NaCl) 때문에 알칼리황산염의 형성이 용이하여 용융염부식이 잘 일어난다고 알려져 있다. 용융염부식의 특징은 황화물이 속의 금속과 결의 산화물층 사이에 형성되는 것인데, 이 황화물은 일반적으로 그 자체의 응점이 낮거나, 주위의 다른 물질(산화물, 금속)과 공정계를 형성하여 응점이 낮아

지므로서, 액체상태로 존재하는 경우가 많기 때문에 입계로 쉽게 침투하는 사례 등 심각한 부식문제를 일으키게 된다.

위에 언급한 바와 같이 Fig. 3의 IL층이 황색을 나타내었고 또한 Table 3에서 알 수 있는 바와 같이 연료 중의 불순물로서 적지않은 S와 Na가 포함되어 있으므로 IL층은 연소재에 의한 용융염부식에 기인된 것이라 판단되었고, 또 결의 OL층은 산화물층으로 생각되었다.

Fig. 6은 OL, IL층 및 모재부의 조직과 성분을 SEM과 EDAX로 관찰, 분석한 결과이다. SEM 사진과 각 원소성분의 X-ray image를 비교해보면 OL층에는 Cr의 함량이, IL층에는 Ni의 함량이 각각 상대적으로 큰 것이 뚜렷하다. 또 Cr과 S image로부터 IL층에는 크롬의 황화물이 다량 형성되

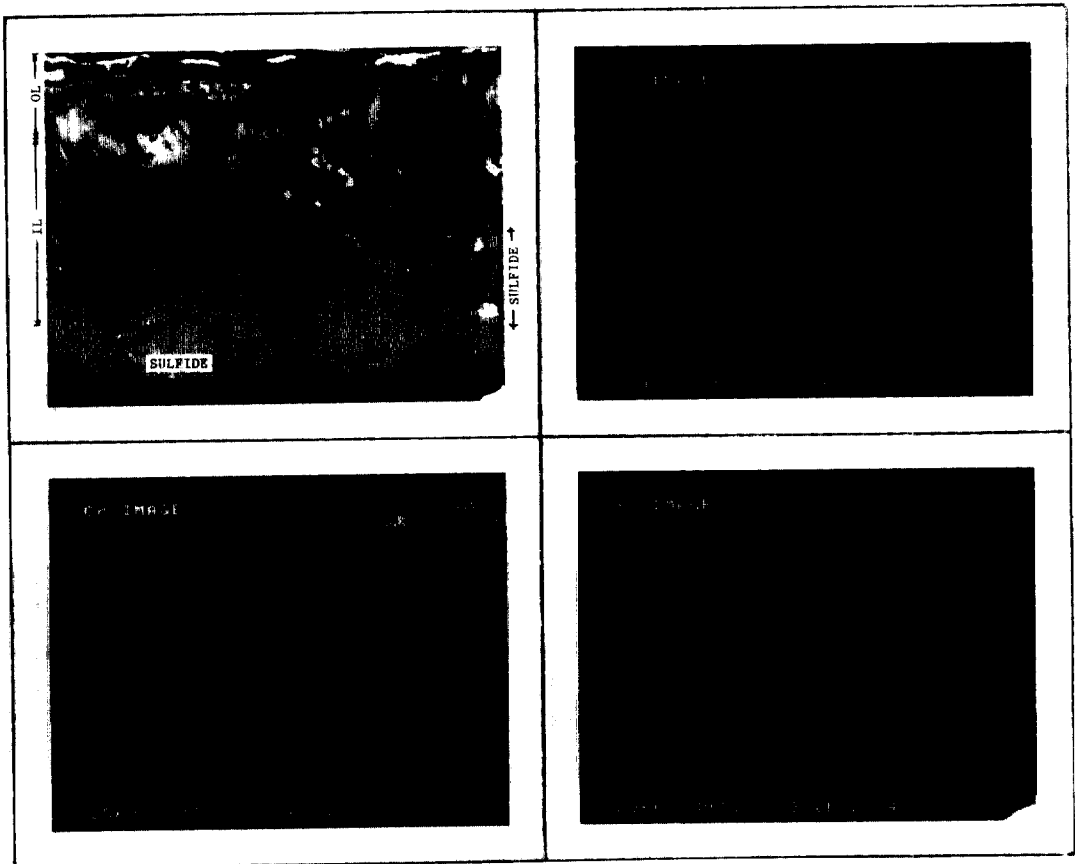


Fig. 6 A SEM micrograph and X-ray images of Cr, Ni and S for specimen No. R.

어 있고 OL층 쪽에서 모재쪽으로 갈수록 이 황화물 입자의 크기는 점점 작아지는 것을 볼 수 있으며, 더욱 주의하여 보면 사진 아래 모재부의 입계로 이 황화물이 침투되어 있음을 확인할 수 있다.

Fig. 6의 현미경조직은 IL층이, 예상하였던 바와 같이 용융염부식에 기인된 것임을 입증하는 자료인데, 황화물의 금속성분이 크롬이라는 것은 Fig.7에 보인 바와 같이 황화물 입자들을 지나는 line scan 분석을 통하여 더욱 확증되었다. Fig. 7의 모재 표면 황화물 입자 부위에서 Cr과 S의 피이크가 함께 증가함을 주목하기 바란다.

Fig. 8과 9는 각각 C시편 및 L시편에서 얻은 부식생성물더께/모재 경계면에서의 SEM조직과 각 원소성분의 EDAX 분석결과를 보인 것이다. 여기에서도 Fig. 6에서와 마찬가지로 부식생성물에는 Cr 함량이, 그 아래 부식생성물/모재 부위에서는 Ni함량이 상대적으로 큰것이 뚜렷하며 Cr과 S image가 같은 부위에서 관찰되는 것으로보아 부식생성물 밑에는 크롬황화물이 형성되어 있고 이 황화물들은 입계 내에까지 침투되어 있음을 뚜렷히 보이고 있다. (Fig. 8 참조). 한편 Fe와 V의 image를



Fig. 7 A SEM micrograph showing Cr and S line scans for the identification of sulfide particles.

보면 부식생성물 층에도 상당량의 Fe가 개재되어 있음을 알 수 있으며 가열로 연료중의 불순물이 기인된 V의 image는 뚜렷하지 않았다.

부식생성물/모재 경계에서 Cr이 모재보다는 부식생성물 층에 보다 많이 분포되어 있는 것은(상대적으로 모재 쪽에 Ni함량이 많아짐) 모재 표면에 인접한 Cr이 부식생성물 더께층으로 빠져나가면서

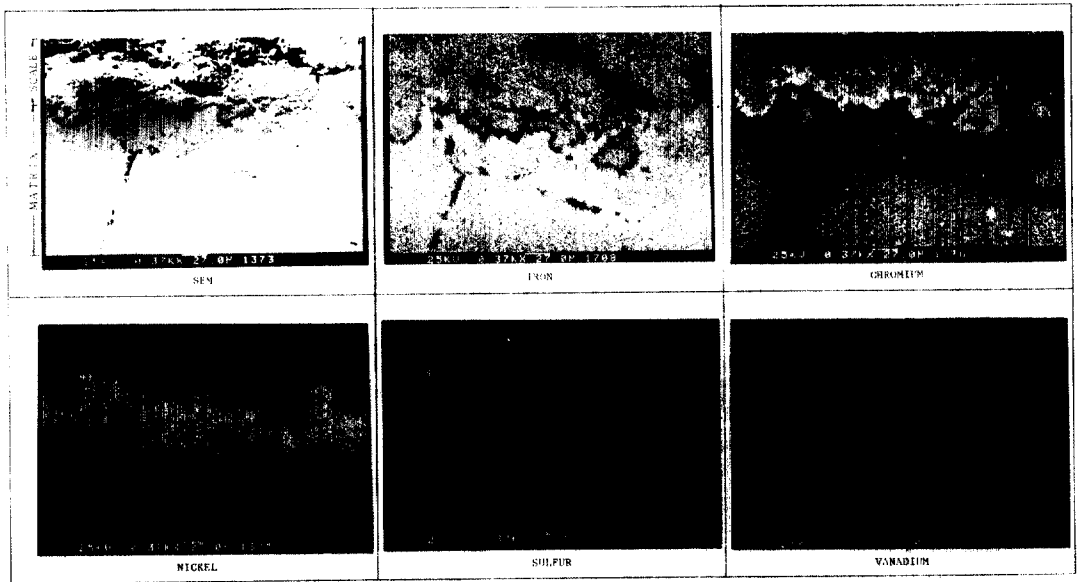


Fig. 8 A SEM micrograph and X-ray images of Fe, Cr, Ni, S and V for specimen No. C.

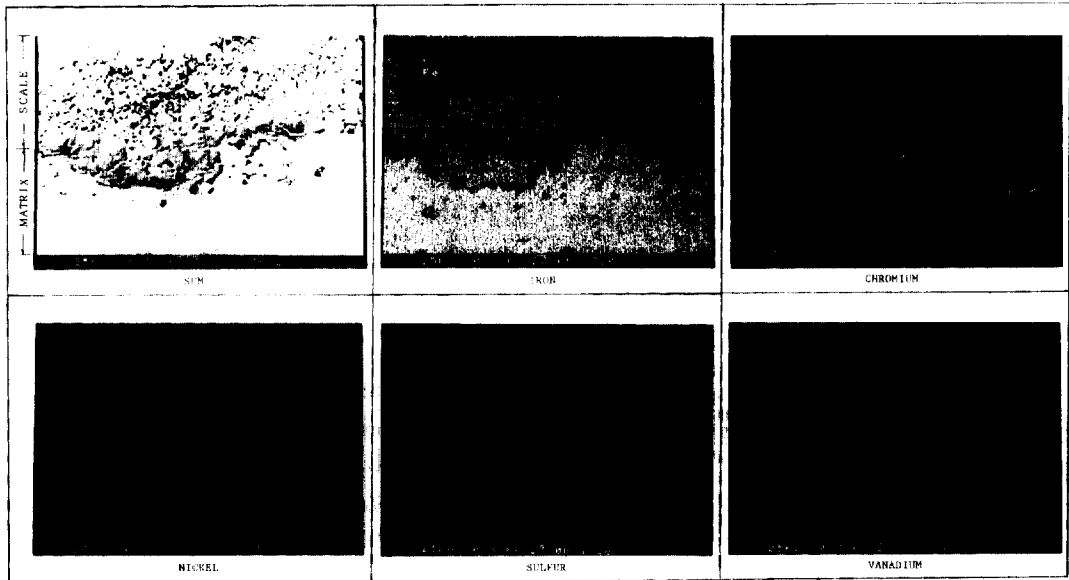


Fig. 9 A SEM micrograph and X-ray images of Fe, Cr, Ni, S and V for specimen No. L.

부식생성물을 형성하였음을 보여주는 것이다. 이러한 현상은 환원성 기체분위기에서 주로 발견되는 현상인데 Fontana⁹⁾에 의하면 1800°F의 고온과 저 산소분압 하에서 스테인레스강이 고온산화될 때, 크롬산화물의 안정도가 높아서 Cr이 선택적으로 산화되어 더욱 견고한 보호성 피막을 형성하며, 이 결과 모재 표면에는 크롬결핍현상을 일으킨다고 한다. NiO 산화물은 Cr₂O₃보다 보호성피막으로서의 역할이 약한 것으로 알려져 있다.

Table 4. Composition of oxide layer

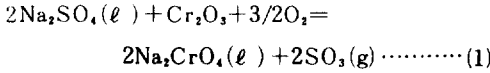
| Element | Excluding Oxygen | | Including Oxygen | |
|---------|------------------|--------|------------------|--------|
| | wt % | at % | wt % | at % |
| Si | 2.09 | 3.99 | 1.23 | 1.33 |
| V | 1.94 | 2.04 | 1.39 | 0.82 |
| Cr | 32.21 | 33.27 | 22.24 | 12.94 |
| Fe | 50.39 | 48.46 | 33.31 | 18.05 |
| Ni | 13.38 | 12.24 | 8.91 | 4.59 |
| O | - | - | 32.92 | 62.27 |
| | 100.00 | 100.00 | 100.00 | 100.00 |

표면산화물 층은 흑색을 띠고 있었는데 EDAX로 분석한 결과 주성분이 Fe, Cr, Ni, Si, V의 복합산화물이었으며 각 원소의 중량비는 산소를 포함시켰을 경우와 제외시켰을 경우로 나누어 Table 4에 나타내었다.

용융염부식의 메카니즘은 합금의 성분, 반응온도에 따라 차이가 있고, 지금까지 여러 사람들의 연구결과로 사례별 반응 경로가 많이 밝혀졌으나 아직도 定說은 확립되어 있지 않다. 그러나 본 연구에서 얻은 실험자료와 문헌조사¹⁰⁻¹²⁾를 토대로 TP 310 SS 연소가스조절기 축에서의 용융염부식 경로를 추정해보면 다음과 같다.

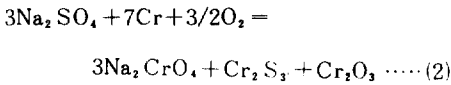
1 단계 : Cr의 산소친화력때문에 합금표면에 Cr₂O₃의 함량이 많은 Fe, Cr, Ni등의 복합산화물이 형성되고 이 결과 표면 산화물층 밑에는 Cr의 결핍현상이 생기며 상대적으로 Ni의 함량이 많은 산화물층이 형성 된다. 이 NiO층은 거의 Cr₂O₃에 비하여 보호성피막으로서의 성능이 약하다.

2 단계 : Na₂SO₄ 용액이 합금표면의 산화물층에 부착되면 다음 반응에 의하여 보호성 산화피막이 깨어진다.

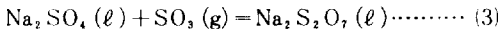


단, 보호성 산화피막의 손상은 위의 화학반응 이외에 연소가스 온도의 변화로 인한 열과동의 충격이 산화물층/모재 경계면에 미칠 때 各相의 변형률 차이때문에 피막에 균열이 생길수도 있겠다.

3 단계 : 산화물피막에 생긴 균열부위를 통하여 Na_2SO_4 용액이 산화물층/모재 경계 및 더 나아가서 모재의 입체로 침투되면 식(2)에 예시한 바와 같은 반응에 의해 모재와 산화물층 경계면에 크롬황화물을 형성하며 Cr의 소비로 주위의 Ni 함량은 상대적으로 증가한다.



또, 연소가스중의 SO_3 나 식(1)에 의하여 생성된 SO_3 는 Na_2SO_4 용액내에 식(3)에 따라 pyrosulfate의 형태로 용해되고 $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 환원이 급속부



식의 환원반응 짝으로 작용하여 크롬황화물을 형성할 수도 있다. $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ 이온의 환원메카니즘은 최근 Rapp등^{11,12}에 의하여 많이 밝혀져 있다.

4. 결 론

이상의 연구결과로부터 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) TP310 스테인레스강으로 제작된, 직류납사 전화공정라인의 가열로 연소가스조절기가 10개월 연속사용후 부식과손된 현상은 시그마상 형성에 의한 취성과 연소재에 의한 용융염부식이 병행되어 일어나는 것으로 확인되었다.

2) 시편으로 채취한 조절기 축의 부식이 심했던 부위가 모재의 다른 부위에 비해 높은 경도를 나타내었다. 이것은 부식이 심한 부위에 많은 시그마상이 석출되었기 때문인 것으로 판명되었다.

3) 용융염부식 결과 산화물층/모재 계면이 형성된 황화물은 크롬황화물이었다.

4) 조절기 축의 표면에 덮힌 흑색의 부식생성물은 Fe, Cr, Ni, Si, V의 복합산화물이었다.

5. 참고문헌

1. *Corrosion Prevention Manual*. Vol. 1, Sec. 22, Chevron Co., 1984, p. 223-13.
2. J.H. Pitcher, *Materials Engineering Part 1, Selecting Metals for Process Equipment*, McGraw-Hill, 1980, p 80-81.
3. *Metal Handbook*, 9th ed., Vol. 1, *Properties and Selection of Metals*. ASM, 1978, p. 686.
4. P. Marshall, *Austenitic Stainless Steels Microstructure and Mechanical Properties*. Elsevier Applied Science, 1984, p. 31, 37, 55, 57 & 63.
5. *Metal Hand Book*, 8th ed., Vol. 10, *Failure Analysis and Prevention*, ASM, 1975, p. 79, 177 & 178.
6. V.E. May, *Materials Performance*, Vol. 24, No. 12, 18(1985).
7. 文基哲, AISI Type 310 Stainless Steel의 고온부식과 고온환경에서 내열재료의 부식기동에 관한 연구, 석사학위논문, 한양대학교 산업대학원, 1987.
8. J. Stringer, *Ann. Rev. Mater. Sci.*, July, 1977, p. 477.
9. M.G. Fontana, *Corrosion Engineering*. 3rd ed., McGraw-Hill, 1986, p. 90.
10. C. T. Sims and W. C. Hagel, *The Superalloys*. John Wiley & sons, 1972 p. 317.
11. W. C. Fang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 130, 2335(1983).
12. C. O. Park and R. A. Rapp, *ibid.*, 133, 1636(1986).