

고온 부식환경에 사용되는 내식재료 선정에 관한 실험적 연구

文 基 哲

湖南精油(株) 麗川工場 検査課

A Field Study on the Selection of Corrosion-Resistance Materials Used in a High Temperature Corrosion Environment

K. C. Moon

Honam Oil Refinery Co., Yocheon Refinery Inspection Sect.

In this paper, generally established heat-resistant materials were evaluated for their corrosion resistant properties compared with TP 310 stainless steel by an optimum coupon test method for the selection of a suitable damper material used in a heater of Rheniforming process in oil refining. The results showed that UNS No. S30815 stainless steel would be the most suitable material for high temperature service, average 975°C. This material showed the lowest weight change with no greatly transformed appearance e.g. little or no flaking, blistering or shear cracking. It is anticipated that a damper assembly made of UNS No. S30815 stainless steel will permit longer run lengths of the unit and obviate unscheduled shut downs due to lack of flue gas control.

1. 서 론

정유공장 증류공정에서 분리된 유분을 촉매작용에 의해 화학변화시켜 고 옥탄가의 휘발유를 만들기 위한 접촉개질장치의 하나인 레늄촉매개질장치(Rheniforming Process)에는 중질직류납사(Sweet Heavy Straight Run Naphtha)를 수소와 혼합하여 완전히 기체상태로 만들기 위한 가열로가 설치되어 있다.

이 가열로는 고온조업이 되도록 밀부분에 연소기가 설치되고 윗부분에 굴뚝이 바로 연결되는 직립 원통형으로 설계되어 있으며, 연소기 연료로 사용

되는 벵커-C유의 연소가스는 가열로 상단부에 설치된 연소가스조절기(damper)에 의해 그 유량이 조절되므로 이 연소가스조절기의 내열성과 내식성이 문제가 되고 있다.

현재 사용되고 있는 연소가스조절기의 재질은 TP 310 스테인레스강인데 고온의 조업조건(885~998°C)에서 10개월 정도 사용도중 부식파손되어 가열로 바닥으로 추락된 사례가 있었으며, 이 경우의 부식 메카니즘은 시그마상 형성에 의한 취성과 연소재에 의한 용융염부식이 병행되어 일어나는 것으로 판명되었다.^{1,2)}

본 연구는 前報³⁾의 후속연구로서 가열로의 연소

가스조절기로서 적합한 대체재료를 찾아보고자, 가열로 운전조건하에서 쿠폰시험(coupon test) 방법으로 각종 시편재료들의 고온부식 저항성을 TP310 스테인레스강과 비교 조사한 것이다.

2. 실험

2.1. 시험 재료

본 연구에 사용된 내열재료는 ASM (American Society for Metals) 과 ASTM (American Society for Testing and Materials) 에 언급되어있는 내열합금강으로써 ferritic 스테인레스강⁴⁾인 TP405, 430, 446과 austenitic 스테인레스강⁴⁾인 TP202, 304, 310, 316, 347, Carpenter 20Cb-3 (UNS No. N08020)⁵⁾, Sandvik 253MA (UNS No. S30815), calorized TP 304, calorized TP310 그리고 martensitic 스테인레스강인 TP410 과 Nickel base alloy⁵⁾인 Hastelloy C 이었으며 비교 시험을 위해 carbon steel, 5Cr- $\frac{1}{2}$ Mo 저합금강 그리고 내산화성이 우수한 refractory metal⁶⁾인 Tantalum 등을 선택하였다.

시편의 형태는 모두 납작한 板狀(두께 0.6~6.0 mm)으로써 사방 18mm 크기로 절단한뒤 중심부에 5mm 직경의 구멍을 뚫고 시편 지지대에 끼워서 4 셋트의 시편군(group No. A, B, C, D)을 만들었다. 이때 시편간의 접촉을 피하기 위해 각 시편사이에 외경 10mm×길이10mm의 ceramic ring을 삽입하여 Fig.1과 같이 조합시켰다.

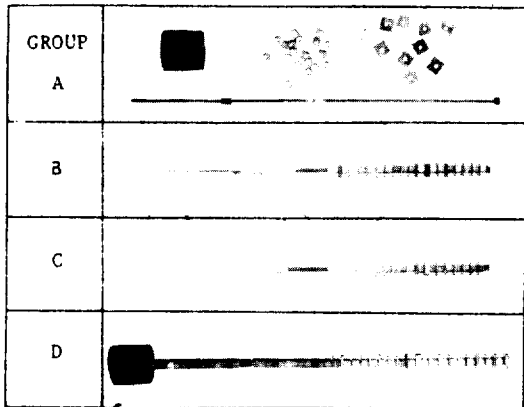


Fig. 1. Test specimen group A, B, C and D.

시편들의 화학성분은 분광시험기(Shimadzu Model No. GVM-500)에 의해 분석 확인하였으며 그 결과는 Table 1에 나타내었다.

2.2. 시험 방법

본 연구의 목표는 내열재료들의 부식성을 비교시험하여 고온조업에 적합한 재료를 선정하기 위한 것이었으므로, 시편들을 가열로 내부와 동일한 조건하에 장시간 유지 시키기 위하여 쿠폰시험방법⁷⁾을 택하였고, 조업중인 가열로 내에서 수행되었다.

가열로의 연소가스조절기 설치위치에서 300mm 하단부에 외경 50mm의 시편삽입구를 뚫고 1.5인치 boss를 용접부착시킨후 미리 조립준비된 시편군을 Fig.2와같이 가열로 내부에 삽입시켰다.

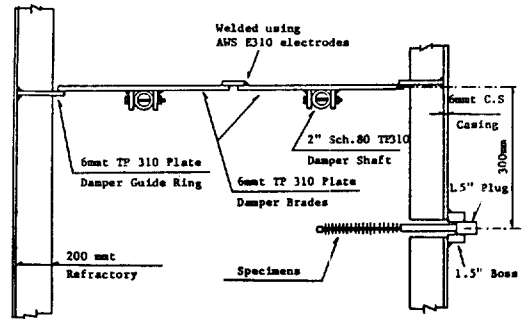


Fig. 2. Specimen insert method to heater.

시편군 A, B, C, D는 각각 10일, 20일, 60일, 90일 동안 가열로 내부에서 연소가스에 직접 노출시켰으며 시험기간중에 유지된 연소가스의 온도는 시편과 동일위치선상에 설치된 열전대를 이용하여 측정된 결과 Table 2와 같았다.

계획된 시험기간이 경과되면 시편군을 가열로에서 빼내어 시편표면의 부식생성물 층에 부착된 부스러지기 쉬운 미세입자들을 플라스틱 솔로 깨끗히 털어낸뒤 시편의 표면 상태를 관찰하고 무게를 측정하여 시험전 무게와 비교하여 단위 겉보기면적에 대한 증감량을 조사하였다.

Table 1. Chemical Composition of Corrosion Test Specimens.

No.	Material Type	UNS Designation	Chemical Composition (%)								
			C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu
1	Carbon Steel	K 01700	0.1024	0.0479	0.4505	0.0054	0.0010	0.034	0.065	0.0237	0.2505
2	5 Cr - ½ Mo	K 41545	0.1451	0.3490	0.5242	0.0110	0.0179	4.722	0.211	0.4512	0.0570
3	TP 202	S 20200	0.0477	0.2386	8.174	0.0208	0.0126	18.09	5.564	0.0904	-
4	TP 304	S 30400	0.0640	0.6110	1.769	0.0339	0.0079	18.53	8.902	0.3136	0.1317
5	TP 316	S 31600	0.0524	0.7587	1.800	0.0237	0.0131	18.16	12.72	2.6630	-
6	TP 309	S 30900	0.0774	0.8165	1.881	0.0228	0.0109	23.84	14.26	0.0756	0.0887
7	TP 310	S 31000	0.0825	0.4587	2.158	0.0310	0.0154	26.30	19.72	0.4260	0.0201
8	TP 321	S 32100	0.0863	0.6587	1.880	0.0247	0.0146	18.62	11.10	-	-
9	TP 347	S 34700	0.0581	0.6832	1.793	0.0240	0.0158	18.89	11.03	0.4892	-
10	Carpenter 20 Cb-3	N 08020	0.0648	0.8903	0.4870	0.0247	0.0152	32.17	21.26	3.094	4.5400
11	SANDVIK 253 MA	S 30815	0.1041	1.679	0.5880	0.0219	0.0055	19.38	10.66	0.2360	0.0654
12	TP 405	S 40500	0.0664	0.3471	0.2876	0.0178	0.0167	12.75	0.0596	0.0313	-
13	TP 410	S 41000	0.0239	0.2432	0.3636	0.0153	0.0141	13.23	0.1571	0.1424	-
14	TP 430	S 43000	0.0557	0.3921	0.4088	0.0170	0.0142	16.33	0.2191	0.0656	-
15	TP 446	S 44600	0.1897	0.4287	0.8149	0.0220	0.0117	23.22	0.4797	0.1012	-
16	HASTELLOY Alloy C	N 05500	Couldn't analyse because of no standard specimen in spectrometer.								
17	Tantalum		Couldn't analyse because of no standard specimen in spectrometer.								
18	Calorized TP 304		Same as specimen No.4 but 0.2 mm deep calorized.								
19	Calorized TP 310		Same as specimen No.7 but 0.2 mm deep calorized.								

Note : Specimen No. 1 is ASTM A285 Gr A.
Specimen No. 2 is ASTM A387 Gr 5.
Specimen No.10 is registered trade mark of Carpenter Technology Corporation.
Specimen No.11 is registered trade mark of SANDVIK Steel Works.
Specimen No.16 is registered trade mark of Cabot Corporation.

Table 2. Flue gas temperature of heater on test duration.

Group	Date	Jun.	Jul.						Aug.						Sep.						TOTAL
		28-30	1-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-31	1-5	6-10	11-15	16-20	21-25	26-31	1-5	6-10	11-15	16-20	21-26		
A	Max														996	995	987			996	
	Min														948	970	987			948	
	av.														977	984	987			983	
B	Max											982	986	996	995					996	
	Min											945	953	948	970					945	
	av.											965	966	977	984					973	
C	Max	978	993	992	992	911	997	998	984	997	983	979	982	986						998	
	Min	978	977	981	956	887	885	990	968	963	948	962	945	953						885	
	av.	978	986	987	968	896	965	996	974	982	964	971	965	967						969	
D	Max	978	993	992	992	911	997	998	984	997	983	979	982	986	996	995	998	997	992	998	
	Min	967	977	981	956	887	885	990	968	963	948	962	945	953	948	970	987	989	983	885	
	av.	973	986	987	968	896	965	996	974	982	964	971	965	966	977	984	994	992	989	974	

Note : Test duration of Group A - 10 days (Sep. 1st through Sep. 11th)
Group B - 20 days (Aug. 21st through Sep. 10th)
Group C - 60 days (Jun. 30th through Aug. 29th)
Group D - 90 days (Jun. 28th through Sep. 26th)

3. 실험 결과 및 고찰

시험기간이 경과하여 가열로에서 배낸 시편들은 표면부식상태가 극심하여 scale층을 제거할 경우 잔여시편이 거의 없어져 적절한 분석방법을 찾을수 없을 정도였기 때문에 외관의 변화상태와 중량의 변화만을 측정하여 평균가열온도 975°C에서의 내열성을 비교 관찰하였다.

3.1. 외관의 변화상태 관찰

재료에 따라 표면의 산화층이 모재와 분리되어 벗겨지는 flaking현상¹⁾과 두터워진 산화층이 부풀어 오르는 blistering현상 그리고 산화층이 부스러져 떨어져나가 흩어져버리는 shear cracking현상등을 관찰할수 있었으며 그 상태를 Fig. 3에 나타내었다.

Day Mat'l	10	20	60	90
Carbon Steel				
5Cr-1/2Mo Steel				
TP 405				
TP 410				
TP 316				
TP 321				

Fig. 3-1. Macroviews of corrosion test specimens, exposed 10, 20, 60 & 90 days respectively at av. 975°C in a heater.

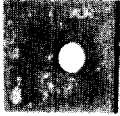
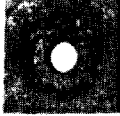
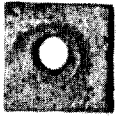
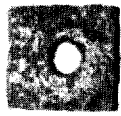
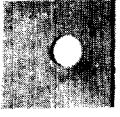
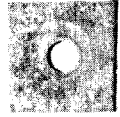
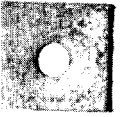
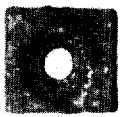
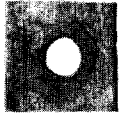

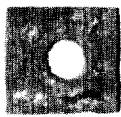
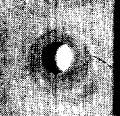

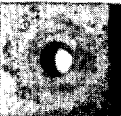
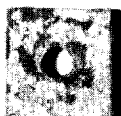
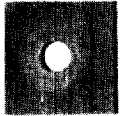
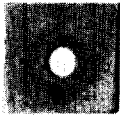
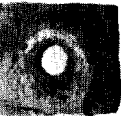
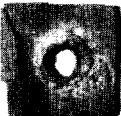

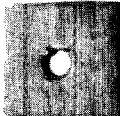
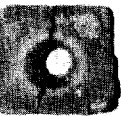
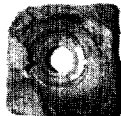
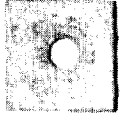









Material \ Day	10	20	60	90
TP 309				
TP 310				
Calorized TP 310	no specimen			
Sandvik 253 MA				
Hastelloy Alloy C				
TP 430				
TP 347				
TP 202			dispersed specimen	dispersed specimen
Tantalum				

Fig. 3-2. Macroviews of corrosion test specimens, exposed 10, 20, 60 & 90 days respectively at av. 975°C in a heater.

Day Material	10		20		60		90	
	Plane View		Plane View		Plane View		Plane View	
TP 304								
Calorized TP 304	no specimen				changelessly straight lateral	changelessly straight lateral		
TP 446								
Carpenter 20Cb3								

Fig. 3-3. Macroviews of corrosion test specimens, exposed 10, 20, 60 & 90 days respectively at av. 975°C in a heater.

3.2. 중량의 변화

중량의 변화를 완전하게 측정할수 없었던 재료는 TP202 스테인레스강과 Tantalum이었는데, TP202 스테인레스강의 경우는 가열로에서 꺼내는 순간 대기와의 접촉으로 인해 급냉현상을 일으켜 순식간에 파열되어 흩어져버려서 시편의 회수가 불가능하였으며, Tantalum 역시 두께감소가 극심하여 약간의 충격에 여러조각으로 분리되어 버렸다. 또한 blistering 현상을 일으킨 일부 시편에서는 시편간의 접촉을 피하기위해 삽입시켰던 ceramic ring의 일부가 시편내부로 깊숙히 침투되어 있어서 완전히 제거할수 없었으나, 시편에 박혀 남아있는 ceramic의 양은 시편의 중량증감에 영향을 미치지 못할 정도의 경미한 것이었다.

시편의 중량변화 상태를 도표로 나타낸 Fig. 4를 살펴보면 그 중량이 대체로 증가하는 것과 감소하는 것으로 대별할수 있는데 중량이 증가한 시편은 Fig. 3-1의 윗 부분에서 볼수 있는 바와같이 산화층이 부풀어 올라와 있었다. 시편의 중량감소는 산화층이 벗겨지거나 떨어져 나감을 뜻하는 것인데 Fig. 4-1에 X표로 나타낸것은 시편이 몹시 훼손되어 그 이후의 중량변화 측정이 의미가 없음을 뜻하는 것이다. 한편 중량변화가 심하지 않은 시편은 Fig. 3-2의 윗부분에서 볼수 있는 바와같이 시험기간동안 비교적 외형변화가 없이 얇은 산화층이 표면에 생성되면서 조금씩 떨어져 나간것들이었다.

Fig. 4-2는 중량변화가 심하지 않았던 시편들의 중량변화 측정결과를 확대한 도표로써 이들 시편들

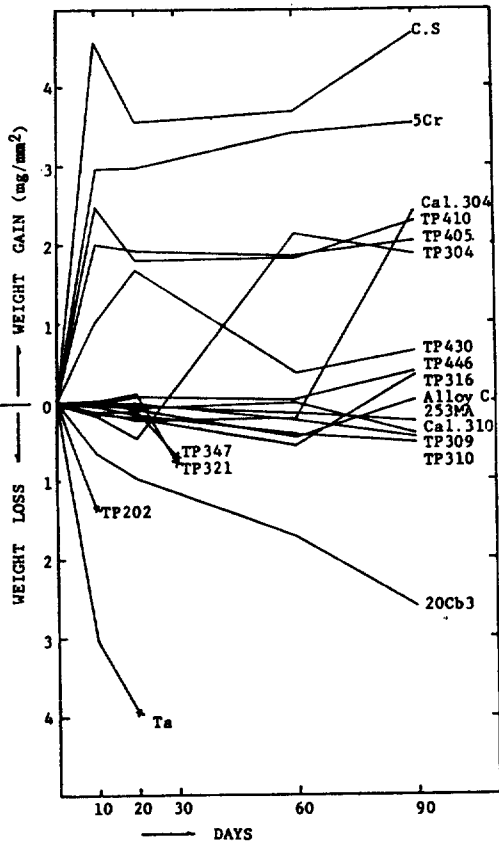


Fig. 4-1. Weight change of corrosion test specimens vs. exposed days at av. 975°C in a heater.

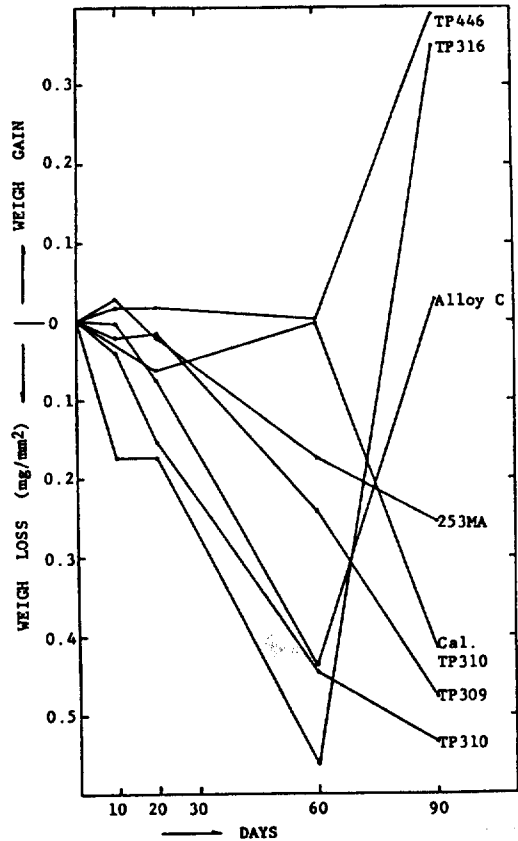


Fig. 4-2. Same as Fig. 4-1. but close-up a part within 0.55 mg/mm-weight change during 90 days exposure at av. 975°C in a heater.

중에서 UNS No. S30815 스테인레스강(Fig. 에 25 3MA로 표시됨)의 중량변화가 가장 적은것을 보여 주고있다.

4. 결 론

일반적으로 알려져있는 내열재료들의 고온부식 저항성을 coupon test에 의해 비교한 결과, 평균 975°C의 고온에서 90일 동안 노출되었을때 외형의 변화 즉 flaking이나 blistering 그리고 shear cracking현상이 거의없고 중량의 변화가 가장 적었던 재료는 19종류의 실험시편들 중에서 UNS No. S30815 스테인레스강이었다. UNS No. S30815 스테인레스강은 다른 오스테나이트계 스테인레스강에 비해 니켈과 크롬의 함량이 크게 차이가 나지 않지만 희토류 원소인 cerium을 소량 첨가하여 양호한 creep 특성을 갖게하고 고온산화와 변형에 대한 저항력을 증진시켰으며,⁹⁾ 또 질소를 고용시켜 austenitic 현미경조직을 안정화시키고 creep특성 및 고온강도를 향상 시켜주었으며,¹⁰⁾ 또한 높은 Si 함량은 내산화성을 향상 시키고 산화층의 성장을 억제 시켜 주고 있다고 알려져 있다.

고온조업중 단기간에 고온부식 결함이 발생하고 있는 가열로의 연소가스 조절기를 UNS No. S30815 스테인레스강으로 제작하여 대처할경우 공정의 운전기간을 연장시키고 또한 연소가스 조절이 원만치 못해 발생하는 돌발적인 shut down을 방지할수 있다고 생각된다.

5. 참 고 문 헌

1. 文基哲, AISI TP310 Stainless Steel의 고온 부식과 고온환경에서 내열재료의 부식거동에 관한 연구, 석사학위논문, 한양대학교 산업대학원, 1987.
2. 文基哲·尹勝烈, 한국부식학회지, 제16권 제4호, 11 (1987).
3. Annual Book of ASTM Standards, Sec. 1, Vol. 01-03, ASTM, 1983, P. 18 & 22.
4. Annual Book of ASTM Standards, Sec. 1, Vol. 01-04, ASTM, 1983, P. 189.
5. *Metal Hand Book*, Desk ed., ASM, 1984, P. 15-2, 15-3 & 15-27.
6. Guide to Engineering Materials, Vol. 1, No. 1, ASM, 1986, P. 26.
7. Atkinson Van Droffelaar, *Corrosion and Its Control*, NACE, 1982, P. 115.
8. *Corrosion Basics. An Introduction*, NACE, 1982, P283.
9. Gene R. Rundell, Metal Progress, Vol. 127, No. 6, 51 (1985).
10. B Leffler & B Johansson, Nyby Uddeholm Corrosion Control Information, No. 2-83, 2 (1983).