

보일러 過熱器 스테인레스관의 水蒸氣 酸化스케일 障害에 對한 考察

蔡 千 錫
 <韓國電力公社 技術研究所>

1. 序 論

우리나라에서도 大型 發電用 보일러의 過熱器와 再熱器에 스테인레스鋼을 使用하고 있다.

發電用 보일러가 점차 高溫 高壓化로 되어감에 따라 高溫強度와 耐蝕性을 考慮하여 過熱器 및 再熱器의 材質은 스테인레스鋼관이 使用되고 있는 實情이다.

그러나 스테인레스鋼관을 使用함으로써 水蒸氣에 의한 酸化가 問題가 되며 1962年 E. Berle에 의해 研究가 始作된 이래 現在까지 研究는 계속되고 있다.

水蒸氣 酸化 스케일(scale)의 剝離脫落은 過熱器 및 再熱器의 閉塞에 의한 보일러 運轉에 障害가 되는 例가 있음으로 이 障害에 對하여 運轉, 補修, 製作 側面에서 스케일의 發生原因과 障害 및 對策에 關하여 그간 研究 및 檢討한 結果를 綜合하여 記述하고자 한다.

2. 보일러 高溫部에 使用되는 스테인레스鋼의 特性

1913年 Brearly(英)가 Cr을 13% 以上 添加하여 耐蝕이 좋은 鋼을 만드는데 成功하여 그후 점차 스테인레스鋼은 開發되었다.

스테인레스鋼의 代表的인 것은 13Cr 鋼과 18Cr-8Ni 鋼이다.

組織上으로는 페라이틱(Ferritic)質 스테인레스鋼 오오스테나이트質 스테인레스鋼이 있고 페라이틱質에 C을 添加하여 담금질 硬化性을 向上시킨 마르텐사이트質 스테인레스鋼도 있다.

現在 보일러用 스테인레스 鋼관은 18Cr-8Ni 系의 오오스테나이트質 스테인레스로써 SUS 304, SUS 316, SUS 321, SUS 347이 있으며, 이중에서 SUS 321 및 SUS 316은 많이 使用되고 있는 實情이다.

表 1. SUS 鋼의 特性

鋼 種	化 學 成 分								引 張 強 度 kg/mm ²	硬 度	特 性
	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	其 他			
SUS 304 HTB	≤0.08	≤1.000	≤2.00	≤0.045	≤0.030	8~20	18~20	—	60	149HB	18~8 代表型
SUS 316 HTB	"	"	"	"	"	10~14	16~18	MO 2~3%	56	149HB	耐蝕性을 增加
SUS 321 HTB	"	"	"	"	"	9~12	17~19	Ti 5×c%	60	149HB	炭化物을 安定 化하고 粒界腐 蝕防止
SUS 347 HTB	"	"	"	"	"	9~13	17~19	Nb 10×c%	63	159HB	

그리고 SUS 347은 他 鋼種에 比하여 耐水蒸氣 酸化性이 많이 있는 것으로 實驗結果 나타났다.

表 1, 2는 보일러용 스테인레스鋼의 化學的 性分 및 空氣中 酸化 狀態와 水蒸氣中 酸化 狀態를 比較한 것이며 表 3은 現在 우리나라에서 使用되고 있는 發電用 보일러의 스테인레스鋼管 現況이다.

表 2. SUS 鋼의 空氣 및 水蒸氣中 酸化試驗(腐蝕量)

材料名	空 氣 中			水 蒸 氣 中		
	No.1	No.2	平均	No.1	No.2	平均
304 HTB	0.51	0.53	0.52	11.05	10.34	10.70
321 HTB	0.51	0.55	0.53	10.28	9.92	10.10
316 HTB	0.75	0.73	0.74	18.09	16.52	17.61
347 HTB	0.54	0.62	0.58	5.75	5.43	5.59

※: 腐蝕減量(mg/cm²) 650°C×1000hr

表 3. 우리나라 발전용 SUS 鋼管 使用 現況

發電所名	SUS 鋼 種	使 用 部 位	規格(OD×Thk)
인천화력 # 1, 2	316 HTB	2ry pendant S/H	45×5.9
		2ry Radiant S/H	50.8×5.3
		platen S/H	50.8×6.4
영남화력 # 1	347 HTB	2ry S/H	50.8×5.08 50.8×6.09
	304 HTB	Reheater	53.97×3.76
여수화력 # 1	304 HTB	Final S/H	51×7.1 51×5.6
		2ry S/H	44.5×5
여수화력 # 2	347 HTB	2ry S/H	31.75×4.47
	316 HTB	"	31.75×4.47
	347 HTB	Reheater	69.85×4.1
서울화력 # 5	321 HTB	4th S/H	54×6.0 54×6.5
	321 HTB	Final S/H	54×6.5 54×7.0 54×7.0 54×8.5
영동화력 # 2	321 HTB	2ry S/H	50.8×9.6 50.8×6.5 50.8×7.6 50.8×15.4
평택화력 # 1, 2	321 HTB	2ry S/H	57.1×5.2 57.1×6.3 57.1×6.5
	316 HTB	"	50.8×11.1 50.8×6.8 50.8×6.1 76.2×22.0

3. 水蒸氣 酸化스케일의 生成要因

水蒸氣 酸化스케일을 크게 區分하면 內層과 外層스케일로 區分되며 生成因子는 스테인레스鋼이 高溫蒸氣에 닿아 蒸氣에 依하여 解離된 酸素가 酸化膜을 通하여 每體側에 擴散 內層스케일이 形成되고 鐵이온이 選擇의으로 初期에 酸化膜의 外側 即, 水蒸氣와 接하는 側에 擴散 酸化되어 內層과 別途로 酸化膜을 形成 外層스케일을 만든다.

內層 스케일中에는 Fe의 濃도가 적고 Cr, Ni, Mo 등의 合金元素濃도가 많으며, 外層스케일에는 Cr, Ni 등의 元素는 極히 적고 Fe가 大部分을 차지한다.

이 外層 스케일은 四三酸化鐵(Fe₃O₄)과 微量의 三二酸化鐵(α-Fe₂O₃)이 存在하고 多孔質로 脆性を 갖고 있다.

한편 內層 스케일은 緻密한 性質을 갖는다. 스케일이 生成되는 影響 및 因子는 使用하는 溫度와 時間, 管材料, 加工狀態等에 따라 變한다.

1) 金屬溫度에 따른 影響

보일러에서 SUS 스케일의 生成은 蒸氣와 接하는 部分 即, 管內壁의 溫度가 높은 部分이 生成量이 많고 特히 625°C 附近을 넘으면 生成速度는 增大하는 傾向이 있으며 蒸氣溫度 538°C 以下에서는 스케일의 剝離脫落 現象은 比較的 적다.

따라서 보일러 內의 溫度를 내려 運轉하면 스케일 剝離脫落 現象은 없을 것으로 生覺되나 보일러의 熱效率, 燃料 事情等을 考慮하면 管壁溫度를 내리는 것은 限界가 있다.

特別한 경우로 보일러에 따라서는 爐內의 溫度를 높게 유지하여도 스케일堆積이 적은 경우도 있는데 이것은 過熱器의 溫度 分布가 均一하기 때문에 生覺된다.

2) SUS 材質과 蒸氣接觸時間과의 關係

內層 및 外層 스케일은 다같이 蒸氣와 接觸하는 時間에 比例하여 成長하나 初期에는 빨리 成長하고 時間이 감에 따라 鈍化되며 拋物線 狀態

로 되는 傾向이 있다.

그림 1은 스케일의 堆積狀態를 나타낸 것이다.

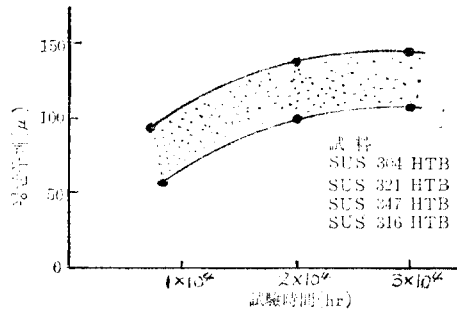


그림 1. SUS 스케일의 堆積狀態

3) 結晶粒度的 影響

結晶粒度 番號가 크면 酸化量은 적어진다.

이것은 結晶粒界에 Cr의 擴散이 빨라 Cr_2O_3 가 形成되기 때문이다.

따라서 保護性을 갖는 細粒鋼이 粗粒鋼에 비하여 酸化가 늦게 되는 傾向이 있다.

보일러에서 結晶粒度 No.8의 細粒鋼(SUS 347 HTB)은 結晶粒度 No.4~6의 粗粒鋼(SUS 321 HTB, SUS 304 HTB, SUS 316 HTB)보다 스케일의 堆積이 적어 細粒鋼의 堆積量은 粗粒鋼의 1/5~1/8 程度이다.

그리고 同一材質에 있어서 結晶粒이 큰 편이 高溫強度가 優勢하나 耐蝕性은 떨어지는 傾向이 있다.

그림 2는 結晶粒度에 따른 腐蝕量을 나타낸다.

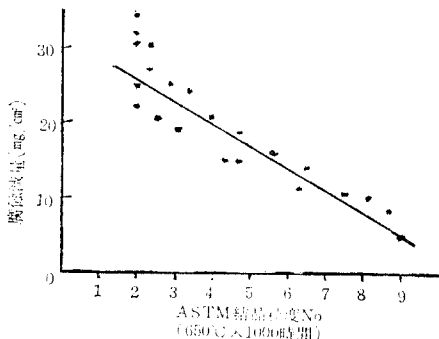


그림 2. 結晶粒度에 따른 腐蝕量

4) 使用材質別 特性

보일러용 스테인레스 鋼管에는 18Cr-8Ni系 오오스테나이트質 스테인레스로써 SUS304HTB, SUS 316 HTB, SUS 321 HTB, SUS 347 HTB가 사용되며 이 중에서 SUS 321級 및 SUS 316이 많이 사용되고 있다.

이 各種 스테인레스鋼管의 耐水蒸氣 酸化試驗 結果는 SUS 347이 다른 鋼種에 比하여 스케일 生成量이 가장 적으며 SUS 347 이외의 다른 鋼種의 스케일 生成量은 特別한 差異가 없다.

SUS 347이 스케일 生成量이 적은 것은 結晶粒이 細粒化되어 있기 때문이며 또한 細粒化된 스케일이 停滯되어 있지 않고 飛散되기 쉬운 特性도 있기 때문이다.

5) 冷間加工의 影響

表面層에 冷間加工을 하여 地鐵中에 發生되는 格子缺陷이 Cr의 擴散速度를 빠르게 하기 때문에 保護性의 스케일被膜이 形成되어 冷間加工을 施行한 것이 燒鈍을 施行한 것보다 耐酸化性이 높으며 이는 結晶粒界에도 같은 效果를 갖고 있어 細粒鋼이 粗粒鋼보다 耐酸化性이 높다.

有效冷間加工은 10~20 μ 로써 3~6年 동안 加工層이 持續하니까 腐蝕억제效果는 加工層이 存在하는 期間은 억제되고 그후는 加工層이 없는 狀態와 같이 스케일이 發生된다.

一般的으로 쇼트블라스트(shot blast)나 研磨 등의 冷間加工을 한 것이 加工을 하지 않은 것보다 스케일의 生成量은 大幅 抑制된다.

4. 水蒸氣 酸化스케일의 障害

SUS 스케일은 Fe_3O_4 을 主體로 한 外層스케일과 Fe, Cr, Ni 등의 Spinel型 氧化物이 있는 內層스케일의 2層으로 形成되어 있다.

여기에서 外層스케일이 熱膨脹差가 發生할 경우 母材側과 스케일間에 伸縮이 생기며 그 伸縮 자체에 의한 應力發生으로 龜裂이 發生 스케일은 剝離된다.

스테인레스 鋼管은 蒸氣溫度가 566°C의 亞臨界壓 보일러 및 538°C의 超臨界壓 보일러의 過

熱器와 566°C의 再熱器에 使用되므로 SUS 스케일의 障害는 증기조건이 566°C의 보일러에서 運轉開始後 어느 程度 時間이 經過되면 發生된다.

障害가 發生되는 場所는 거의 蒸氣溫度 및 가스溫度가 같이 높은 장소에 配置되어 있는 2차 과열기이며 再熱器 및 超臨界壓 보일러에서는 問題가 거의 없다.

그리고 스케일 發生의 狀態는 同一 보일러內의 管列에서도 堆積量이 차이가 나는 例도 있는데 이는 過熱器 全體溫度가 若干不均一하게 調整되어 스케일 生成速度가 차이가 나지 않나 生覺할 수 있다.

스케일의 剝離時期에 있어서는 運轉開始後 2~3년이 많으며 5년이 經過하면 스케일로 인한 問題가 發生할 程度는 거의 없는 것이 一般的인 傾向이다.

이 剝離된 스케일은 約 100~200 μ 程度로 母材의 結晶粒의 大小에 따라 차이가 있으며 脫落된 스케일은 管을 閉塞시켜 流路를 障碍, 과열로 因하여 管은 破裂된다.

다음 管內蒸氣速度 및 壓力降下面에서 보면 流速이 빠르고 壓力降下가 큰 部位에서 障害가 發生하는 傾向이 있다. 即 U자형 벤드部 또는 流路가 축소되는 異質材料 接合部가 可能性이 많다.

보일러 運用面에서 보면 同一設計의 보일러에서도 比較의 多量 스케일이 生成되는 경우와 그렇지 않는 보일러가 있는데 後者は 比較的 週末停止 등의 短期停止를 行하며 스케일 一部가 剝離하여 再起動後에 이 스케일이 飛散하기 때문에 한번에 多量의 스케일이 떨어져 閉塞하는 일이 없는 것으로 추측된다.

그림 3은 인천화력 1호기 2차 과열기 튜우브 스케일 堆積率

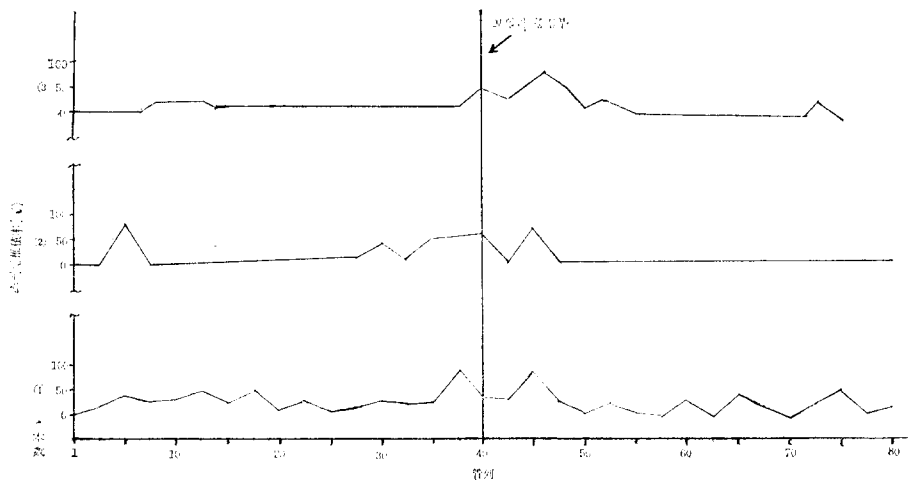


그림 3. 仁川火力 1號機 2차 과열기 튜우브 스케일 堆積率

브의 水蒸氣 酸化 스케일 狀態를 定期補修工事時 調査한 것이다.

스케일의 堆積率을 보면 튜우브는 1列에서 80列까지 配列된 中에서 中心部位가 스케일이 가장 많이 堆積되어 있음을 알 수 있다.

이는 보일러 中心部가 火炎溫度가 가장 높았기 때문으로 추측된다.

5. 水蒸氣 酸化스케일 障害에 對한 對策

보일러 定期補修工事時나 事故停止時에 스케일이 剝離脫落되며 튜우브內에 停滯되어 있을만한 部位를 非破壞的 方法으로 檢査를 實施하여 스케일의 堆積量이 많은 部分을 一部 切斷 除去하는 方法이 많이 利用되고 있으나 本來 SUS 스

케일의 障害防止方向은 스케일 生成을 抑制하는 方法이 바람직하고 한편 스케일의 生成은 어느 程度는 불가피함으로 스케일이 多量脫落되어 障害에 이르기까지 되지 않도록 하는 것이 現實의 問題를 解決하는 方法이다.

스케일 生成抑制을 위하여 材質, 設計, 運轉 側面에서 檢討하여 보기로 한다.

1) 管材料 選定에 對한 考慮

現在 使用되고 있는 鋼種으로 SUS 347 HTB 는 他 鋼種에 比해서 스케일 生成량이 적으며 他 鋼種도 管內面에 冷間加工(例를 들면 shot blasting)을 施行하면 스케일 剝離現象은 적어진다.

스케일의 障害防止面에서 보면 스케일의 生成 量이 적은 材料를 使用하는 것이 가장 有力한 方法이므로 高溫強度를 充分히 考慮하며 結晶粒度가 No.7 以上인 細粒鋼이 좋으나 結晶粒度가 높으면 高溫強度가 떨어지는 경향이 있다.

細粒鋼中에서 SUS 347 HTB 는 結晶粒度가 No.8 로써 強度面에서는 700°C 程度의 發電用으로서는 무난하나 他 鋼種에 比하여 高價인 점 을 감안 스케일로 인한 諸問題點 등을 考慮하여 選定하는 것이 바람직하다.

2) SUS 鋼管 設計面에서 考慮

SUS 鋼管을 使用하는 過熱器 仕様을 計劃할 때는 管內面溫度를 낮게 유지하고 管內壁의 溫度 差를 적게 유지하는 것이 스케일 생성 억제 를 하는 方法이다.

例를 들면 傳熱面의 管配列을 할 때 蒸氣溫度의 均一化를 生覺하고 生成된 스케일을 停止時 飛散이 쉽게 되어 블로우잉 작업이 용이하도록 過熱器 管下部 벤드部의 曲率과 內徑을 크게 設計하는 것도 考慮함이 좋다.

3) 보일러 停止時 運轉要領

스케일 除去를 前提할 경우는 되도록 많은 量의 스케일을 脫落시켜 管外로 내보낼 수 있도록 運轉操作을 하는 것이 좋으나 이때 注意할 것은 터어빈 側에 飛散되지 않도록 하여야 한다.

스케일의 脫落은 溫度變化에 起因하기 때문에 停止時 點火 및 消火를 반복적으로 하거나 事情이 허락되면 本格的으로 停止하기 直前に 一時

停止 冷却한 후 再起動하여 다시 停止하면 付着 스케일의 脫落이 용이하다.

한편 短期停止로 보일러 堆積 等の 調査를 實施할 時間의 여유가 없을 경우는 보일러內의 管壁溫度를 徐冷하도록 考慮하여 스케일 消火後 空氣系 댐퍼(damper)를 닫아 보일러 內의 保有熱 量의 放出을 막아 스케일의 脫落을 적게 하여야 한다.

4) 보일러 起動時 運轉要領

長期停止한 後나 또는 短期停止한 後 起動時 는 管壁溫度의 變化速度를 적게하여 터어빈併入 時까지 보일러 昇壓速度를 缺水溫度 上昇率 28°C/Hr 以下로 서서히 昇溫 管壁溫度의 急變을 피하 는 것이 좋다.

그리고 보일러를 起動하려고 點火한 후는 通常負荷運轉에 들어가기까지 되도록 消火하지 않 는 것이 重要하다.

5) 管內堆積 스케일의 檢出方法

管內에 堆積한 스케일의 量을 檢査하는 方法은 一般的으로 γ 線 檢査로써 堆積狀況 即 스케 일의 높이, 管內徑內의 폐쇄율, 스케일 堆積部 의 濃度, 形狀 등을 綜合하여 判定한다.

最近에는 電磁誘導 特性을 利用하는 檢査方法으로 電磁誘導式을 利用하여 定期補修 工事工期 등을 감안 먼저 全量을 檢査한 후 比較的 스케 일 堆積量이 많은 部位단 γ 線 檢査로 再確認하 는 方法을 利用하여 工期短縮을 하고 있다.

그리고 給電事情이 허락되면 보일러 튜우브에서 스케일 發生이 最盛時期라고 판단될 때에는 週末 등을 利用하여 한달에 한번 정도 停止하여 스케일의 剝離, 脫落狀況 등을 추정 미리 조치를 취하는 것이 管 閉塞防止에 도움이 된다.

6. 結 論

지금까지 大型 보일러의 高溫部에 使用되는 스테인레스 鋼管의 水蒸氣酸化 스케일의 發生要因 과 보일러에 미치는 影響 및 對策에 對하여 記述하였다.

(370 페이지에 계속)

9. 尾花英朗, 熱交換器設計, p. 7, 工學圖書株式會社, (1974).
10. R.S. Benson, Advanced Engineering Thermodynamics, pp. 280~313, Pergamon Press, (1967).
11. T.A. Chubb, Solchem Thermochemical Power. NRL Review, July 1980; Design News 2-4-8; 37, (1981).
12. T.A. Chubb, J.J. Nemecek, D.E. Simmons, J.H. McCrary, G.E. McCrary, Thermochemical Receiver and Chemical Furnace

Studies. Proc. 1981 Meeting of the American Section of the International Solar Society, Philadelphia, Pennsylvania, 1981; Chemical Conversion of Solar Energy, Modern Power System I. No.7, 31, (1981).
13. T. A. Chubb, J. J. Nemecek, D. E. Simmons, Thermochemical Receiver and Chemical Furnace Studies. Solchem Preprint 81-1, New Mexico State University, (1981).
14. 趙建纘, 送電工學, 文運堂, (1975).

(359페이지에서 계속)

要約하면 이미 建設되어 現在 運轉中인 보일러는 管壁溫度를 均一化하여 과열되는 튜우브數를 되도록 감소시켜 스케일 생성 억제를 하고 이미 生成된 스케일은 블로우잉(blowing) 또는 管外 除去하는 方法을 취하고 앞으로 新設되는 보일러는 內層스케일이 生成되는 要因이 되는 管内面의 結晶粒度가 細粒化된 管이나 高 Cr 스테인레스 鋼 및 Cr 도금처리된 管 등을 經濟性을 감안 選定하는 것이 바람직하다.

앞으로 水蒸氣酸化 스케일에 對한 問題는 研究 및 檢討가 계속 進行되어 根本的 解決을 하여야 할 것이다.

參 考 文 獻

1. 防蝕技術 1981, Vol. 30.
스텐레스鋼의 粒界應力腐蝕
2. 防蝕技術 1976, Vol. 25.
보일러 過熱器 스텐레스管의 水蒸氣酸化
3. 火力發電技術協會 1980, 보일러講座
4. 火力原子力發電 1976, Vol. 27.
보일러 過熱器管 스케일의 生成
5. 日本金屬學會編; 鐵鋼材料便覽
6. Metals Handbook Vol. 6,
Welding and brazing
7. 仁川火力 第1號機 Boiler Overhaul 報告書