

<論 文>

보일러 管材料의 크리프破斷特性에 미치는 高溫腐蝕의 影響

吳世旭* · 朴寅錫** · 姜相薰***

(1988년 10월 7일 접수)

The Effects of Hot Corrosion on the Creep Rupture Properties of Boiler Tube Material

S.W. Oh, I.S. Park and S.H. Kang

Key Words: Hot Corrosive Environment(高溫腐蝕環境), Double Layer Corrosives(複層腐蝕劑), Aggressive Intergranular Penetration(優先의 粒界侵蝕), Creep Rupture Property(크리프破斷特性), Accelerated Creep Stage(加速크리프領域), Creep Rupture Life(크리프破斷壽命), Steady State Creep Rate(定常크리프變形速度), Grain Boundary Crack(粒界龜裂)

Abstract

In order to investigate the effects of hot corrosion on the creep rupture properties and creep life of 304 stainless steel being used as tube materials of heavy oil fired boiler, the creep rupture tests were carried out at temperature 630°C, 690°C and 750°C in static air for the specimens with or without coating of double layer corrosives according to the new hot corrosion test method simulating the situation commonly observed on superheater tubes of the actual boiler. The double layer corrosives are 85% V₂O₅ + 10% Na₂SO₄ + 5% Fe₂O₃ as the inner layer corrosive being once melted at 900°C and crushed to powder, and 10% V₂O₅ + 85% Na₂SO₄ + 5% Fe₂O₃ as the outer layer corrosive. As results, in the specimen coated with the double layer corrosives, the rupture strength was extremely lowered and showed a large difference each other. The rupture ductility also lowered remarkably as a result of the brittle fracture mode due to hot corrosion. These results indicate that hot corrosion could essentially alter the creep fracture mechanism. From the metallographic observation, it was clarified that the rupture life of 304 stainless steel subjected to hot corrosion was chiefly determined by the behavior of the aggressive intergranular penetration of sulfides.

1. 序 論

國內 賦存資源이 不足한 우리나라는 에너지資源

의 多樣化 必要性에서 各種 燃料나 熱源을 보일러의 蒸氣發生에 使用하고 있다. 또한 보일러의 使用 範圍가 갈수록 擴大되어짐에 따라 經濟性 追求로부터 高效率化, 大容量化 및 高溫·高壓化의 추세에 있다⁽¹⁾.

한편, 重油를 燃料로 使用하는 보일러의 過熱器나 再熱器 및 蒸氣管 등에는 여러 種類의 耐熱鋼이

* 正會員, 東亞大學校 工科大學 機械工學科

** 正會員, 韓國動力資源研究所 보일러研究室

*** 正會員, 東亞大學校 大學院

使用되고 있으며, 크리프損傷에 대하여도 充分한 壽命(約 11.4年)을 갖도록 設計되고 있다. 그러나 이러한 보일러 管材料는 重油中에 含有되어 있는 바나듐, 나트륨, 硫黃 등의 不純物로 인하여 高溫腐蝕이 發生하여 設計壽命을 達成치 못한 채 交替되고 있으며, 경우에 따라서는 위험한 事故도 유발되고 있는 實情이다⁽²⁾.

高溫腐蝕이란 燃料灰의 主成分을 이루는 V, Na, S成分이 使用部材의 高溫部에 附着되어 部材를 加速酸化시키는 現象으로, 이것은 高溫下에서 使用되는 裝置들의 壽命을 減少시키는 重要한 現象이다. 一般적으로 대부분의 耐熱鋼은 高溫腐蝕環境下에서는 粒界侵蝕을 일으키는 傾向이 많으므로 크리프破壞와 같이 粒界破壞가 支配的인 경우에는 특히 高溫強度의 劣化에 많은 影響을 미친다⁽³⁾. 또한 高溫腐蝕環境下에서는 高溫腐蝕에 의해 決定되는 材料의 耐久限界가 機械的 特性에 의해 決定되는 限界보다 낮기 때문에 高溫腐蝕은 보일러 設計나 使用材料選定에 있어서 主要한 因子가 된다.

따라서 最近에는 高溫의 機械的 性質과 高溫腐蝕下의 破壞舉動에 관한 研究가 많이 行하여지고 있다⁽¹⁾. 從來의 高溫腐蝕下에 있어서의 破壞舉動에 관한 研究는 주로 化學的인 環境을 中心으로 檢討되어 왔으나, 高溫腐蝕下의 破壞舉動은 熱的인 環境이나 力學的인 環境에 의해서도 많은 影響을 받는다. 또한 材料의 크리프나 疲勞에 관한 研究는 대부분이 空氣中에서 行하여지고 있으며, 特別한 高溫腐蝕環境下에서는 거의 行하여지지 않는다. 그러나 機器의 壽命을 長期化하고 信賴性 및 安全性을 도모하기 위해서는 材料強度에 미치는 環境, 특히 腐蝕性 環境效果의 解明과 腐蝕環境下의 強度設計基準의 確立이 重要한 研究對象이 되고 있다.

本 研究에서는 주로 보일러의 過熱器 및 再熱器

Table 1 Chemical compositions(wt %)

Material	C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
SUS 304	0.06	0.52	1.78	0.029	0.018	8.7	18.55	Bal

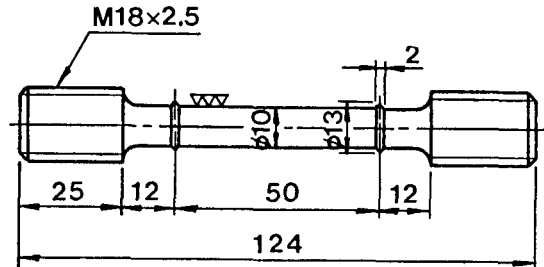


Fig. 1 Creep test specimen(unit ; mm)

등의 管材料로 널리 使用되고 있는 304 스테인레스 鋼에 대하여 實際 高溫腐蝕現象을 再現한 腐蝕環境下인 630°C, 690°C 및 750°C 3가지 溫度範圍에서 크리프試驗을 實施하고 高溫腐蝕이 크리프破斷特性에 미치는 影響을 腐蝕條件이 없는 高溫大氣中の 實驗結果와 比較 檢討하였다.

2. 實驗方法

2.1 試驗片

本 研究에 使用한 材料는 보일러의 過熱器 및 再熱器 등의 管材料로 널리 使用되는 304 스테인레스 鋼으로써, 그 化學組成 및 機械的 性質은 各各 Table 1 및 2와 같다.

크리프試驗片은 1080±5°C의 鹽浴에서 1時間동안 溶體化處理한 後, Fig. 1과 같이 加工하여 10×50mm의 平滑部 表面을 0/4까지 에머리研磨하고 아세톤으로 완전히 脫脂한 다음, 內層 및 外層腐蝕

Table 2 Mechanical properties

Materials	Tensile strength σ_u (kgf/mm ²)	Yield strength σ_{ys} (kgf/mm ²)	Elongation ϵ (%)	Reduction of area ϕ (%)	Hardness (H _B , 1kgf)
Raw material	76.13	38.84	64.0	68.15	184
Solution material	62.5	26.18	79.38	79.63	149

劑(複層腐蝕劑)를 試驗片 平滑部 表面에 各各 40 mg/cm²의 比率로 均一하게 塗布하였다.

2.2 腐蝕劑

腐蝕劑는 實際보일러의 過熱器 管材料上에서 發生하는 高溫腐蝕條件下의 破壞舉動을 再現하기 위하여 Y. Saito와 T. Shoji 등이 提案한 複層合成灰 腐蝕試驗方法⁽⁴⁾에 따라 內層腐蝕劑와 外層腐蝕劑를 다음과 같이 組成하였다.

(1) 內層腐蝕劑; 特級試藥으로 調整된 85% V₂O₅ + 10% Na₂SO₄ + 5% Fe₂O₃ 混合物를 電氣爐에서 900°C, 1時間 維持시킨 후, 粉碎機로 粉碎하였다. 이 腐蝕劑의 X線 回折結果는 주로 Na₂O · V₂O₄ · 5V₂O₅(融點 625°C)이다.

(2) 外層腐蝕劑; 同一 特級試藥으로 10% V₂O₅ + 85% Na₂SO₄ + 5% Fe₂O₃의 比率로 混合하였다.

2.3 試驗裝置 및 方法

크리프試驗機는 最大使用荷重 3톤, 最高使用溫度 850°C(東京試驗機製作所 CRL-3000型, 레버比 10:1)를 使用하였다. 設定한 爐內溫度는 自動溫度調節裝置와 디지털 멀티메타에 의해 室內溫度를 補正하여 ±2°C以內가 維持 可能하며, 試驗片의 變形은 디지털 伸率計와 記錄紙에 爐內溫度와 試驗片 溫度가 함께 自動적으로 記錄된다.

크리프試驗은 630°C, 690°C 및 750°C의 세 가지 溫度範圍의 大氣中에서 複層 腐蝕劑를 塗布하여 試驗하였으며, 高溫腐蝕이 크리프破斷特性에 미치는 影響을 比較 考察하기 위하여 同一 溫度에서 腐蝕劑를 塗布하지 않은 試驗片에 대한 大氣中의 試驗도 동시에 行하였다.

試驗後, 試驗片 破斷面 및 破斷部에서 約 10mm 떨어진 下部組織을 走査電子顯微鏡과 光學金屬顯微鏡으로 觀察하였다.

3. 實驗結果 및 考察

3.1 크리프破斷特性

Fig. 2는 大氣中와 高溫腐蝕環境中에서 各各의 試驗溫度에 대한 代表的인 크리프曲線을 나타내고 있다.

먼저, 腐蝕劑의 融點에 가까운 試驗溫度 630°C에 대하여 考察해 보면 腐蝕環境中에서는 大氣中에 비해 破斷壽命이 平均 約 80% 정도까지 극단적으로

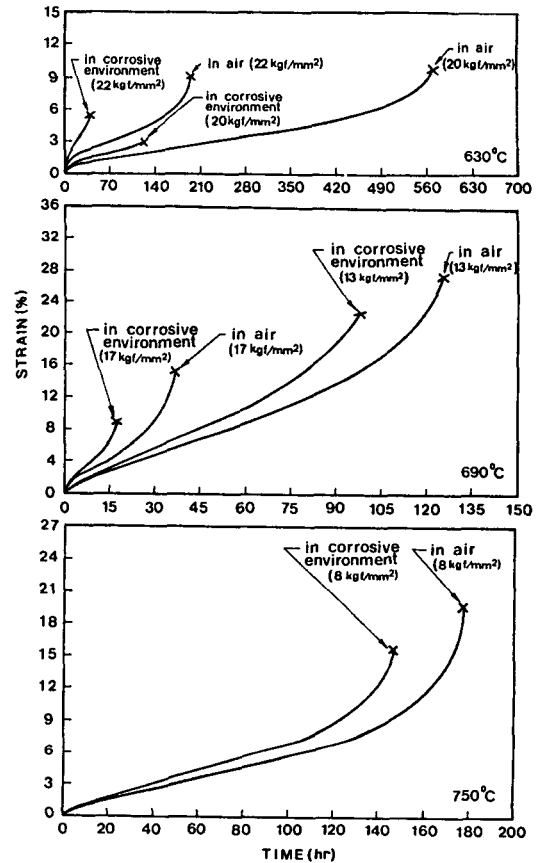
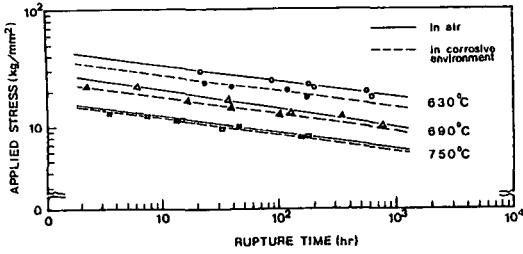


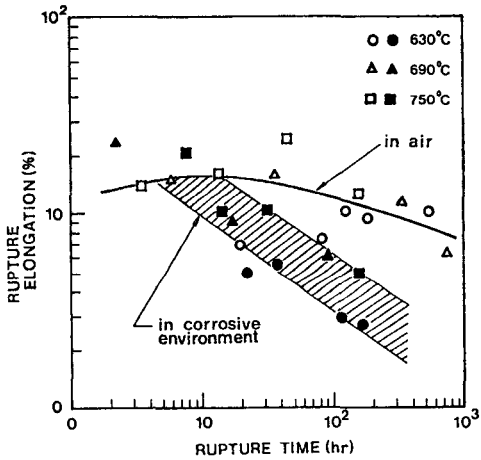
Fig. 2 Typical creep curves of specimen in air and in hot corrosive environment

減少하였으며, 또 破斷壽命에 대하여 加速크리프領域(accelerated creep stage)이 차지하는 範圍도 대단히 짧게 나타난 것으로 볼 때, 本 試驗材料는 腐蝕劑의 融點溫度인 630°C 附近에서 가장 脆性的으로 早期에 破斷한다는 것을 암시해 주고 있다. 이에 비하여 試驗溫度 690°C 및 750°C에서는 腐蝕環境中 크리프曲線이 大氣中의 것에 비해 本質적으로 別 差異는 없었으나, 加速크리프領域의 開始가 약간 早期에 생기므로 破斷壽命은 各各 37.3% 및 17.6%까지 減少되었고 破斷延伸率도 各各 27.6% 및 21.9%까지 低下되었다.

또한 高溫腐蝕環境中에서의 크리프變形이 大氣中의 경우에 비하여 전반적으로 큰 傾向을 나타내고 있다. 이 結果는, 高溫腐蝕에 의한 試驗材料의 表面損失이 一般酸化에 의한 것보다 많고 더구나 크리프時間이 經過함에 따라서 拋物線的으로 增加하므로⁽⁵⁾ 荷重을 부담할 수 있는 試驗片의 有效斷面



(a) Relation between the applied stress and the rupture time



(b) Relation between the rupture elongation and the rupture time

Fig. 3 Creep rupture properties of specimens in air and hot corrosive environment

積이 減少하여 眞應力이 增加한 것으로부터 起因하였다고 생각된다.

다음에, 大氣中과 高温腐蝕環境中에서의 負荷應力과 크리프破斷壽命과의 關係를 Fig. 3(a)에 圖示하였다. 세 가지 實驗溫度에 있어서 點線으로 나타난 高温腐蝕環境中에서의 破斷壽命은 實線으로 나타난 大氣中の 것보다 상당히 低下되었음을 나타내고 있다. 또 Fig. 2의 結果에서와 같이 實驗溫度 630°C에서 壽命減少率이 約 80% 정도로 세 가지 實驗條件中 가장 크다는 것을 알 수 있다. 이러한 結果는 前述한 바와 같이 高温腐蝕으로 인한 表面損失이 大氣中보다 增加하였을 뿐만 아니라, 腐蝕에 의해 發生한 侵蝕部에서의 局部的인 應力集中效果와 粒界 등에서의 選擇的인 腐蝕 및 熔融鹽中에서의 應力腐蝕龜裂(SCC) 등의 效果가 복합적으로 作用하여 誘發된 것으로 豫想된다.

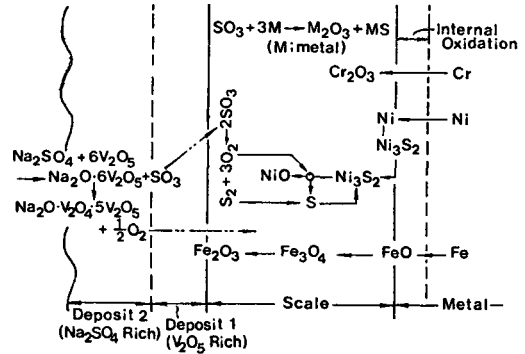


Fig. 4 Hot corrosion processes including oxidation and sulfidation on the double layer deposits⁽⁴⁾

다시 말하면, 試驗溫度 630°C에서는 本 實驗의 試驗片 表面에 塗布한 內·外層의 腐蝕劑가 Fig. 4의 高温腐蝕過程⁽⁴⁾에서와 같이 內層(Seposit 1) 및 外層(Deposit 2)의 境界面附近에서 gel狀으로 熔融한 바나딘酸鹽이 되어 SO₃와 O₂를 遊離시킨다. 또, SO₃는 스케일層에서 分解되어 反應성이 높은 O₂와 S₂를 放出하고, 試驗片 表面에서 材料中の 耐酸化 및 耐蝕性 主要元素인 Cr, Ni 등과 反應하여 氧化物와 黃化物을 形成시키게 한다. 이러한 反應으로부터 形成된 氧化物와 黃化物은 粒界를 選擇的으로 侵蝕시키며, 粒界侵蝕部中에서 가장 劣選적인 것에 의해 크리프破斷이 早期에 일어나게 되므로 高温腐蝕은 크리프破斷壽命을 현저히 減少시키는 主要原因이 된다. 結果的으로 本 實驗에 使用한 腐蝕劑의 融點溫度에 가까운 630°C 試驗溫度에서 破斷壽命減少가 가장 크게 나타난 것으로 볼 때, 크리프破斷壽命은 腐蝕生成物의 融點과 關係가 깊다는 것을 알 수 있으며, Y. Harada 등의 研究結果⁽⁶⁾와도 같은 結論을 얻고 있다.

Fig. 3(b)는 大氣中과 高温腐蝕環境中에서의 破斷延伸率과 크리프破斷壽命과의 關係를 圖示한 것이다. 그림에서 腐蝕環境中에서의 破斷延伸率은 大氣中에 비해 全般的으로 低下하였으며, 특히 高温腐蝕 影響이 가장 많은 630°C 試驗溫度에서는 大氣中の 것보다 最大 50% 以上 低下하였음을 나타내고 있다. 이것은 M. Yoshida 등⁽⁹⁾의 研究報告에서와 같이 腐蝕環境中에서의 크리프破斷傾向은 大氣中보다 脆性的으로 破斷한다는 것을 잘 나타내고 있다.

이러한 結果는 後述한 組織觀察에서와 같이, 大氣中에서는 試驗片 内部에 多數의 粒界龜裂이 發生

하여 서서히 成長 및 合體가 이루어져 破斷하나^(7,8), 高溫腐蝕環境中에서는 試驗片 表面에 高溫腐蝕으로 인하여 發生한 粒界侵蝕部가 主龜裂이 되어 노치效果로 인하여 應力集中이 일어나기 때문에⁽⁹⁾ 大氣中보다는 早期에 脆性的으로 破斷한다고 생각된다.

3.2 크리프變形舉動

Fig. 5에 大氣中 및 高溫腐蝕環境中에서의 負荷應力과 定常크리프變形速度(steady state creep rate)와의 關係를 兩對數그래프에 試驗溫度別로 圖示하였다.

이 그림에 의하면 高溫腐蝕環境中에서의 定常크리프變形速度는 大氣中에 비해 全般的으로 增加하였으며, 특히 試驗溫度 630°C에서는 다른 두 溫度條件에 비해 負荷應力에 대한 定常크리프變形速度 依存性이 가장 크게 나타났다. 이러한 結果는 前述한 바와 같이 크리프時間이 經過함에 따라 溫度腐蝕으로 인한 試驗片의 表面損失이 점차적으로 增加하고 荷重을 부담할 수 있는 試驗片 有效斷面積이 減少하여 眞應力이 增加한 것에 의해 起因되었다고

생각한다. 또한 定常크리프變形速度가 試驗溫度 630°C에서 가장 크게 增加한 것도 腐蝕劑의 主成分인 V, Na 및 S化合物의 腐蝕效果가 腐蝕劑 融點溫度附近인 630°C에서 가장 活性的으로 促進하게 된 結果라고 볼 수 있다.

다음에, 大氣中과 高溫腐蝕環境中에서의 定常크리프變形速度和 破斷壽命과의 關係를 兩對數로 圖示한 것이 Fig. 6이다. Fig. 6에서 大氣 및 腐蝕環境 모두, 破斷壽命과 定常크리프變形速度의 對數가 應力 및 溫度에 關係없이 하나의 直線關係를 만족하고 있으며, 대부분의 材料에서 一般的으로 나타나는 關係式⁽¹⁰⁾인 $tr = A \dot{\epsilon}_s^{-1}$ 을 만족하고 있다. 그러나 同一 定常크리프變形速度의 경우 高溫腐蝕環境中에서의 破斷壽命은 大氣中에 비해 壽命이 현저하게 짧아지는 傾向을 나타내고 있으며, 크리프時間이 經過함에 따라서 腐蝕劑가 미치는 影響이 점차적으로 많아짐을 알 수 있다.

高溫腐蝕環境中에서는 주로 高溫腐蝕으로 인한 試驗片의 表面損失增加에 起因하여 定常크리프變形速度가 增加하는 것은 이미 Fig. 5에 圖示하였으나, 同一 定常크리프變形速度에서 高溫腐蝕環境中

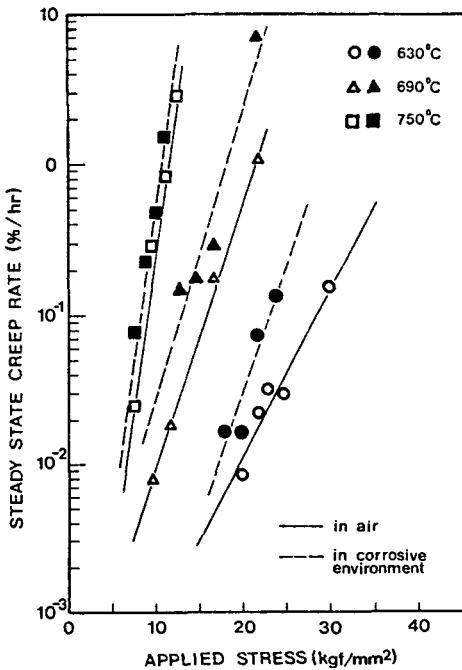


Fig. 5 Relation between the steady state creep rate and the applied stress in air and in hot corrosive environment

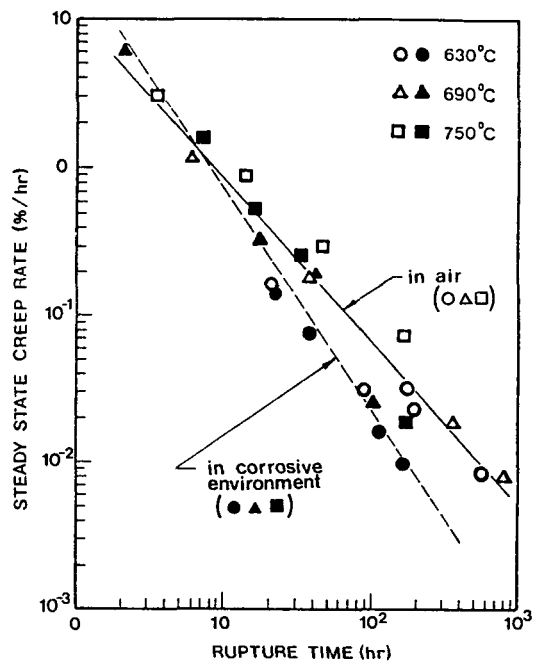


Fig. 6 Relation between the rupture life and the steady state creep rate in air and in hot corrosive environment

의 破斷壽命이 大氣中보다 짧은 것은 高溫腐蝕이 단순히 크리프變形速度로 代表되는 크리프變形過程 (creep deformation process)뿐만 아니라, 크리프龜裂의 發生 및 成長過程인 크리프破壞過程(creep fracture process)도 支配한다는 의미를 내포하고 있다.

Fig. 6으로부터 大氣 및 高溫腐蝕環境中에서의 直線關係式을 구하면 各各 다음과 같이 表示할 수 있다.

高溫大氣; $\log \dot{\epsilon}_s = -1.1 \log tr + 9.64$ (1)

高溫腐蝕環境; $\log \dot{\epsilon}_s = -1.5 \log tr + 25.75$ (2)

여기서 $\dot{\epsilon}_s$; 定常크리프變形速度(%/hr)

tr ; 크리프破斷壽命(hr)

上式에서 係數 9.64와 25.75는 溫度 및 材料에 依存하는 定數이며, 定常크리프變形速度 $\dot{\epsilon}_s$ 는 破斷壽命豫測 파라메타가 됨을 알 수 있다. 즉, 定常크리프變形速度 $\dot{\epsilon}_s$ 는 크리프曲線으로부터 破斷時

間的 10~20% 時間範圍內⁽¹¹⁾에서 구할 수 있으므로 破斷壽命을 早期에 豫測할 수 있는 파라메타가 된다.

3.3 크리프破壞形態

Fig. 7에 大氣中 및 高溫腐蝕環境中에서 破斷한 試驗片의 破壞形態를 各各 나타내었다.

Fig. 7에서와 같이 大氣中에서는 크리프變形에 起因하여 試驗片의 表面과 內部에 多數의 粒界龜裂이 發生하였으며 粒界破壞舉動을 나타내고 있다.

반면에 高溫腐蝕環境中에서는 試驗片 內部에 粒界龜裂은 보이지 않고, 이 경우에서는 酸化物和 硫化物이 試驗片 表面上的 粒界를 따라서 粒界를 選擇적으로 侵蝕시켜 크리프破斷에 直接 關係한 것으로 생각된다. 粒界侵蝕部中에서 소수의 가장 우선적인 것은 加速크리프領域(accelerated creep stage)에서 크게 開口하게 되며, 이러한 粒界開口

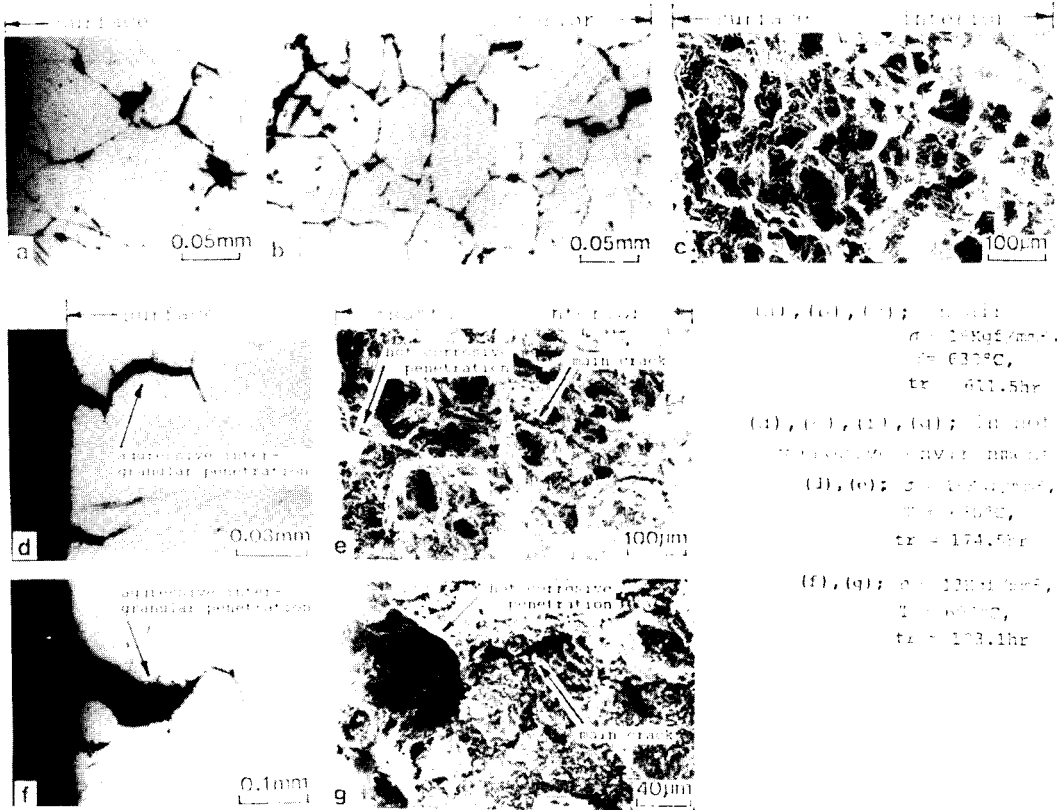


Fig. 7 Fracture morphologies of creep ruptured specimen in air(a, b, c) and hot corrosive environment(d, e, f, g). Stress axis is vertical

部를 따라서 S나 O 등이侵入하게 되고, 또應力集中이發生하게 되므로大氣中の表面酸化에 의해 생긴粒界龜裂의進展速度보다도 더 빠른速度로進展하게 된다⁽⁹⁾. 이와 같이粒界侵蝕部는主龜裂(main crack)作用을 하여早期에크리프破斷을 일으키게 하는主要因이 된다. 一般的으로高溫腐蝕環境中에서發生한主龜裂은粒界(intergranular)에서粒內(transgranular)를貫通하여傳播하므로, 最終破斷은大氣中에 비해 전반적으로平滑한粒內破面(transgranular facet)을 보이며 상당히脆性的으로破斷하였음을 알 수 있다.

4. 結 論

보일러管材料로 널리使用되고 있는 304 스테인레스鋼에 複層合成灰腐蝕試驗方法에 따라 85% V₂O₅+10% Na₂SO₄+5% Fe₂O₃ 및 10% V₂O₅+85% Na₂SO₄+5% Fe₂O₃를 각각內層 및 外層腐蝕劑로塗布하고, 630°C, 690°C 및 750°C의 세 가지溫度範圍에서 크리프試驗을 행하여高溫腐蝕環境이 크리프破斷特性에 미치는影響을大氣中과比較檢討한結果, 다음과 같은結論을 얻었다.

(1) 高溫腐蝕環境中에서의 크리프破斷壽命은大氣中에 비해 상당히減少하였으며, 加速크리프領域의占有比減少 및 早期開始로 인하여破斷延伸率低下가 현저하고脆性的인破斷傾向을 나타낸다.

(2) 高溫腐蝕環境中에서의 크리프變形過程은有效斷面積減少 및 眞應力增加로 인하여大氣中보다 큰傾向을 나타내며, 選擇의粒界侵蝕으로 인하여早期에 크리프破壞를 유발시키므로 高溫腐蝕은 크리프變形過程 및 크리프破壞過程을支配함을 알 수 있다.

(3) 高溫腐蝕環境中에서의 크리프破斷壽命은 高溫腐蝕으로 인하여形成되는腐蝕生成物の融點과 상당한關係가 있는 것으로 나타났다.

(4) 大氣中 및 高溫腐蝕環境中에서의破斷壽命과 定常크리프變形速度는 直線函數를 만족하며, 各各 다음과 같은實驗式으로表示될 수 있다.

高溫大氣 ; $\log \epsilon_s = -1.1 \log tr + 9.64$

高溫腐蝕環境 ; $\log \epsilon_s = -1.5 \log tr + 25.75$

參 考 文 獻

- (1) 耳野亨, 1980, "發電用ボイラ管用鋼の現狀", 日本金屬學會會報, 第19卷, 第6號, pp. 413~419.
- (2) 壓子哲雄, 齊藤喜久, 高橋秀明, 鈴木正彦, 1981, "ボイラS/H管の高温腐蝕およびクリープ環境下における壽命豫測", 防食技術, 31, pp. 196~201.
- (3) 吉業正行, 宮川大海, 坂木庸晃, 藤代大, 1982, "Ni基耐熱合金のクリープ破斷特性におよぼす高温硫化腐蝕の影響", 鐵と鋼, 第1號, pp. 120~129.
- (4) 齊藤喜久, 壓子哲雄, 1982, "ボイラ過熱器管壽命評價のための複層合成灰腐蝕試驗法", 防食技術, 31, pp. 232~238.
- (5) 西田恵三, 1975, "鐵鋼材料の高温硫化腐蝕", 鐵と鋼, 第3號, pp. 411~430.
- (6) 原田良夫, 1976, "高温腐蝕の現狀と課題", 材料, 第25卷, 第278號, pp. 1086~1098.
- (7) McEvily, A.J., 1980, "Effect of Temperature on Creep Crack Growth", J. of Eng. Materials and Technology, Trans. of the ASME, Vol. 102, pp. 350~355.
- (8) Tadashi Kawasaki, Masakazu Horiguchi, 1977, "Creep Crack Propagation in Austenitic Stainless Steel at Elevated Temperature", Eng. Fracture Mech., Pergamon Press, Vol. 9, pp. 879~889.
- (9) Rodriguez, P., 1967, "Effect of Oxygen Environment on the Creep Behaviour of 304 Stainless Steel", Trans. of the Indian Inst. of Metals, T.P. 442, pp. 213~219.
- (10) Furillo, F.T., Purushothaman, S., Tien, J.K., 1977, "Understanding the Larson-Miller Parameter", Metallogica, Vol. 11, pp. 493~496.
- (11) 西村六郎, 工藤清勝, 1987, "0.82kmol·m⁻³鹽酸溶液におけるSUS 304及びSUS 316オーステナイトステンレス鋼の應力腐蝕割れに及ぼす溫度の影響—破斷壽命豫測パラメーターと鹽界溫度", 防食技術, 36, pp. 228~233.