

장기간 사용한 12%Cr강 보일러 튜브의 산화스케일에 관한 연구

김 범 수, 민 택 기^{*†}

한전전력연구원 수화력발전연구소, *충남대학교 기계·기계설계 나노메카닉스공학부

A Study on the Oxide Scale of the Long Term Serviced 12%Cr Boiler Tube Steel

Beom Soo Kim, Taek Ki Min^{*†}

Power Generation Lab, Korea Power Research Institute, Daejeon 305-380, Korea

^{*}School of Mechanical and Nano Mechatronics, Chungnam National University, Daejeon 305-764, Korea

(Received December 16, 2011; revision received February 27, 2012)

ABSTRACT: The internal oxide scale of twelve superheater and reheater tubes were tested which were serviced for 30,000~120,000 hours in thermal power plants. The oxide scale was formed in three layers. The Cr-rich area was observed beneath the original metal surface. The hematite (Fe_2O_3) phase was formed on the outer surface. The intermediate layer was magnetite (Fe_3O_4). The thickness of Cr-rich layer was about half of the total scale. All layers grew during the operation hour of the plant. The thickness of thickest scale was 0.2mm in superheater tubes. This can increase the tube metal temperature about 7°C more than initial state. 7°C tube metal temperature can reduce tube life about 30%, but the boiler tube's design margin is big enough therefore it has been analyzed that it would not effect on the life span.

Key words: Oxide scale(산화스케일), X20CrMoV12.1 튜브(12Cr강 튜브), Fe-Cr spinel(Fe-Cr층 산화스케일), Hematite(Fe_2O_3), Magnetite(Fe_3O_4)

기 호 설 명

SEM : 주사전자현미경(Scanning Electron Microscope)
XRD : X선 회절분석기(X-Ray Diffraction)
EDS : X선 분광분석기(Energy Dispersive Spectrometer)
EBSD : Electron Back Scattered Diffraction

1. 서 론

에너지가격의 지속적인 상승에 따라 막대한 양의 석탄을 사용하는 석탄화력 발전소도 효율을 향상시키기 위하여 운전온도와 증기압력을 높이는 방향으로 지속적으로 설비가 개발되고 있다. 그에 따라 높은 온도와 압력조건에 견딜 수 있는 새로운 재료가 지속적으로 개발되고 있으며,⁽¹⁾ 고온 강도와 크립 강도 등 주로 고온에서 기계적 특성을 향상시키는 방향으로 재료가 개발되고 있다. 그러나 보일러 설비의 증기온도가 증가함에 따라 고온 산화가 중요한 이슈로 부각되고 있으며,⁽²⁾ 튜브의 수명도 현저하게 감소되고 있다. 보일러 튜브는 내부에 산화스케일이 형성됨으로

[†] Corresponding author

Tel.: +82-42-865-5631; fax: +82-42-865-5627

E-mail address: kims@kepri.re.kr

써 열전도율이 저하되고, 따라서 튜브가 과열되어 수명이 현저하게 줄어들게 된다.⁽³⁾ 이외에도 산화스케일의 열팽창율은 튜브 모재에 비해 상당히 적기 때문에 기동, 정지 시 튜브로부터 이탈되어 튜브 내면의 곡관부에 쌓이게 되고, 결국 튜브 내부의 유동을 방해함으로써 튜브를 과열시켜서 손상을 일으키게 된다.⁽⁴⁾ 국내에 사용되는 대부분의 석탄화력발전소는 초임계압 조건으로 운전되고 있으며, 보일러튜브 재료를 12%Cr 합금강인 X20CrMoV12.1 소재를 널리 사용하고 있다.

본 고에서는 장기간 사용된 X20CrMoV12.1 과열기와 재열기 튜브에 형성된 산화스케일을 SEM, XRD, EDS, EBSD를 사용해 분석하고, 산화스케일을 구성하고 있는 산화스케일 상별 성장 특성을 규명한 결과를 보여준다. 또한 고온 산화 거동을 관찰하고 산화스케일 성장 속도를 표현하였으며, 튜브 수명에 미치는 영향을 검토하였다.

2. 보일러튜브의 구조 및 산화특성

보일러 설비는 물을 증기로 변환시키기 위한 열교환기로 열효율을 향상시키기 위하여 다수의 튜브 군으로 구성되어 있다. 물은 수냉벽 튜브를 지나면서 증기로 변환되고, 과열기 튜브로 유입되어 높은 엔탈피를 갖는 건증기로 변환된다. 건증기는 고압 터빈으로 유입되어 기계적 일을 수행하고 팽창하여 다시 재열기 튜브에서 가열되어 저압터빈으로 들어간다. 국내 초임계압 화력발전소의 과열기 튜브는 튜브간 온도 균형을 유지하기 위하여 Hanger tube, Platen tube, Final tube로 구분되어 있고, 재열기 튜브는 Primary와 Final tube로 구분되어 점증적으로 증기의 건도를 향상시키고 있다.

보일러 튜브는 내면에 흐르는 증기와 금속이 반응하여 Wustite(FeO), Magnetite(Fe₃O₄), Hamatite(Fe₂O₃)와 같은 산화물이 형성되며, 이 세 가지 산화물은 각각 다른 특성을 나타내고 있다. 보일러 튜브 내부에 형성된 스케일은 세 종류의 산화물이 존재할 수도 있고, 이중 일부만이 형성될 수도 있다. 어느 산화물이 형성되는 경향은 보일러 수중의 산소농도, 온도, pH 등에 따라 결정이 되나,⁽⁵⁾ 보일러튜브는 벽면에서 튜브 중심 쪽으로 갈수록 보일러 수에 포함된 산소농도가 증가하기 때문에 한 가지 이상의 산화물이 존재한다. 일반적으로 보일러 튜브의 금속부 인근에 마그네타이트 층이 형성되고, 외면에는 해머타이트 층이 형성된다. 산화스케일은 강에 포함된 철 성분

이 이온화되어 수중으로 이동하고, 수중에 있는 산소가 강 표면으로 이동하여 서로의 화학작용에 의해 형성된다. 스케일 층은 장기적으로 철이온의 이송과 확산을 방해하는 보호층을 형성기 때문에 초기에는 산화물이 아주 빨리 형성되나 시간이 지날수록 포물선 형태로 감소하게 된다.

3. 본 론

3.1 시편

구조 및 설계조건이 동일한 6개의 발전소에서 30,000~120,000시간 운전된 보일러의 과열기 및 재열기 튜브에서 16개의 시편을 채취하였다. 시편은 과열기 입구에서 3개, 출구에서 5개 그리고 재열기 입구에서 3개, 재열기 출구에서 5개의 시편을 채취하였다.

6개의 발전소는 모두 기저부하용으로 운전되고 있으며, 과열기와 재열기 증기조건이 각각 241 bar/541 °C, 35bar/541 °C로 동일한 초임계압 조건에서 운전되고 있다. 또한, 부식을 저감하기 위해서 전체

Table 1 The size of tubes, operation time and steam temperature

Samples		diameter × thickness, mm	operation time, hrs	steam temp., °C	
super-heater tubes	inlet tubes	s1	38.0×6.0	50,051	500
		s2		79,409	
		s3		11,866	
	outlet tubes	s4	38.0×8.0	29,266	535
		s5		45,306	
		s6		65,936	
		s7		77,604	
		s8		111,866	
reheater tubes	inlet tubes	r1	60.3×4.0	95,954	500
		r2		80,386	
		r3		64,690	
	outlet tubes	r4	60.3×5.0	111,866	535
		r5		94,463	
		r6		43,335	
		r7		59,917	
		r8		76,146	

Table 2 Chemical compositions of all the samples

Composition	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	Ni	V
Spec.	0.17	≤0.50	≤1.00	≤0.030	≤0.030	10.00	0.80	0.30	0.25
	0.23					12.50	1.20	0.80	0.35
samples	0.20	0.30	0.40	0.016	0.0003	11.02	0.90	0.40	0.29
	0.21	0.38	0.52			11.46	1.05	0.46	0.34

보일러는 보일러수를 산소주입처리를 하여 운전되고 있다.

Table 1에 시편의 크기, 운전시간과 온도를 나타내었다. 증기온도는 해당 튜브의 노외에 설치되어 있는 Stub tube의 열전대로부터 추정하였다.

시료는 10 mm 길이로 직경방향으로 절단을 하였다. 모든 시료의 화학성분을 분석한 결과 Table 2와 같이 소재규격(DIN 17175)⁽⁶⁾을 만족하고 있었다.

3.2 표면 관찰

사용한 보일러튜브의 내면에 형성된 산화스케일을 SEM으로 관찰하였다. Fig. 1은 튜브의 내면 산화스케일 형상을 보여준다. 재열기 튜브는 내면 산화층이 여러 층으로 박리된 것을 보여주고 있으나 과열기 튜브는 거의 박리가 되지 않은 상태를 보여주고 있다.

Fig. 2, Fig. 3은 과열기와 재열기 튜브의 내면 산화층을 보여주고 있다. 산화스케일의 표면은 조약돌처럼 보이는 미세조직이 조밀하게 연결되어 있는 것을 확인할 수 있다.

Fig. 4, Fig. 5는 과열기와 재열기 튜브 내면 스케일의 박리층을 보여준다. 박리층 표면은 공극을 가진 포도알과 같은 형상을 하고 있으며, 이와 같은 형상은 보일러튜브에서 산화가 발생하는 초기단계에서 주로 나타나고 있다.

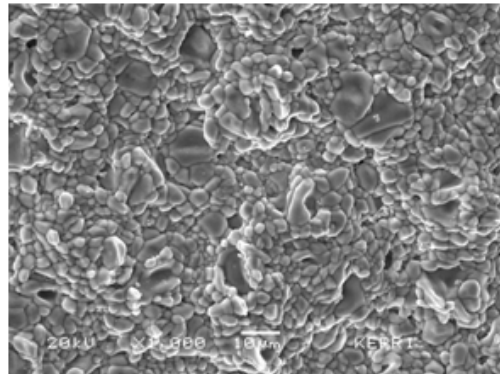


Fig. 2 Outer layer oxide scale of superheater tube(x1000).

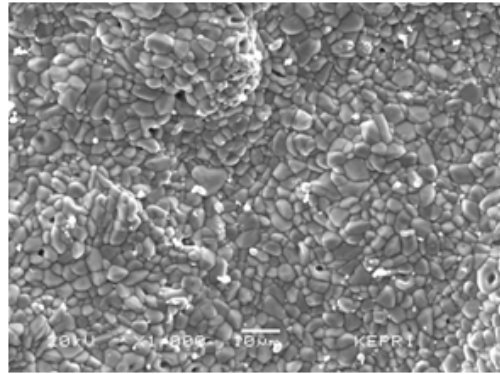


Fig. 3 Outer layer oxide scale of reheater tube(x1000).

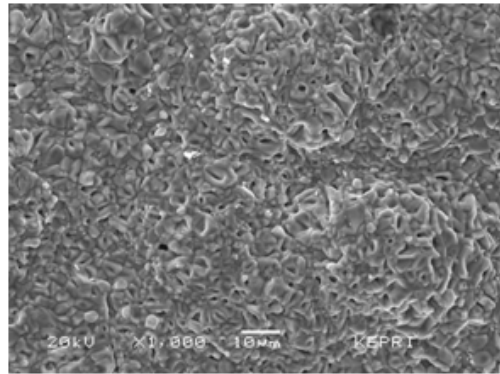


Fig. 4 Exfoliated oxide scale layer of superheater tube(x1000).

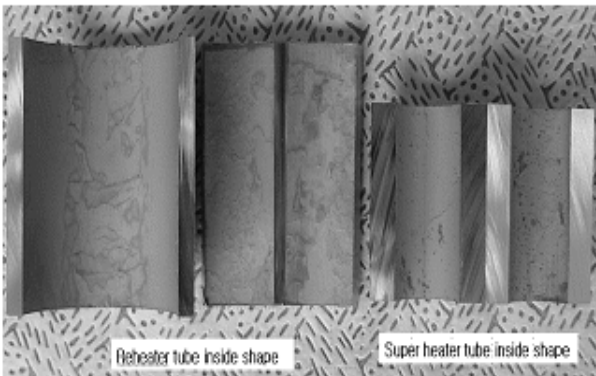


Fig. 1 The shape of tube inner scale.

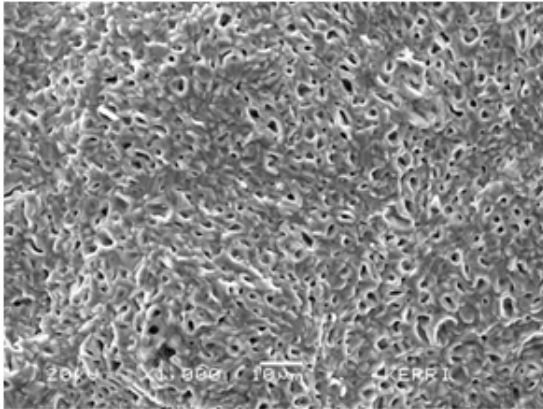


Fig. 5 Exfoliated oxide scale layer of reheat tube(x1000).

3.3 횡단면 관찰

광학현미경과 에너지분광 X레이 분석기인 EDS와 EBSD가 부착된 SEM을 사용하여 튜브의 횡단면을 관찰하였다.

3.3.1 광학현미경 관찰 및 성분 Mapping

Fig. 6은 보일러튜브 내면스케일의 광학현미경 및 주사전자현미경 사진에 성분분석 결과를 mapping한 결과를 보여준다.

광학현미경은 내면 산화스케일이 3개의 층으로 구성되어 있음을 보여주고 있으나 SEM 결과는 2개의 층만을 보여주고 있으며, 이것은 에너지 강도차이에 기인된 것으로 판단된다. 2개의 층은 거의 직선으로 분리되어 있고, 내부 층은 외부층에 비해서 다수의 공극을 갖고 있었다.

스케일 층의 화학 성분은 Cr, Mn, Fe, O로 구성되어 있으며, 금속부로부터 산화스케일의 외층으로 성분을 mapping하였다.

Fe의 함량은 금속표면으로 부터 산화층으로 갈수록 급격하게 감소하였고, 산화스케일의 경계층에서 갑자기 증가하여 산화층의 외면까지 일정하게 유지되고 있다.

산소 함량은 최고수준으로 증가하여 산화스케일의 외부 층까지 일정하게 유지되고 있다.

Cr 함량은 금속에서 보다 산화스케일 층에서 높게 유지되다가 두 개의 산화스케일 층 계면에서 없어지고, 이러한 상태는 계속해서 외면까지 유지된다. Mn은 Cr과 같이 산화스케일의 내층에서 나타나지만 함량은 Cr에 비해서 훨씬 적기 때문에 무시될 수

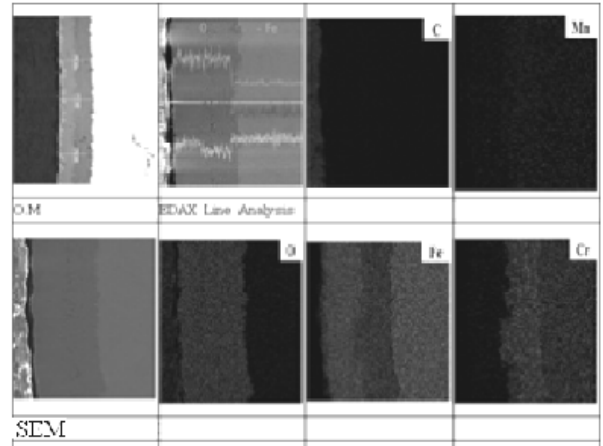


Fig. 6 The photos of O.M, SEM and EDS mapping.

있다.

그리고 광학현미경에 의해 구분되어 나타나는 산화스케일의 중간층과 외면층은 성분 mapping에 의해서도 뚜렷하게 구분되지는 않았다.

이상의 결과로부터 튜브 모재와 연관 산화스케일 내층은 Cr과 Fe를 포함하는 혼합 산화층이었고, 외층은 단지 철만을 포함하는 철산화물인 것을 알 수 있고, 금속 중의 Cr과 Fe성분이 튜브로부터 증기층으로 용출되어 나오는 것을 알 수 있다. 용출된 Cr은 모재와의 계면에서 Cr rich의 (Fe, Cr)O층을 형성하게 된다. 합금에서 이와 같은 Cr의 선택적인 산화로 인하여 Cr rich 산화층과 인접한 모재부에는 Cr이 결핍된 고갈층을 만들게 되며, 결과적으로 모재의 특성을 저하시키게 된다. 그러나 Cr은 산화층 등으로 인하여 더 이상 증기층으로 용출되지 않게 되고, 따라서 그 외부에는 Fe rich의 철산화물이 형성된다.

3.3.2 XRD, EBSD analysis

Fig. 7은 산화스케일의 EBSD결과로, 외층과 중간층이 명확하게 분리되어 나타나고 있다. 중간층인 마그네타이트 층은 거칠은 기동형 구조를 갖고 있으며, 외층인 헤머타이트 층은 작은 그레인 크기를 갖는 자갈 같은 미세조직을 갖고 있었다. Fig. 8, Fig. 9는 산화스케일의 X선 회절분석기를 이용한 산화스케일 층의 상분석 결과로 산화스케일이 3개 층으로 분리되어 있음을 보여준다. 내층은 크롬 산화물((Fe, Cr)O), 중간층은 마그네타이트 층(Fe₃O₄), 그리고 외부층은 헤머타이트 층(Fe₂O₃)으로 구분되어 있다.

Hematite Magnetite Chromites

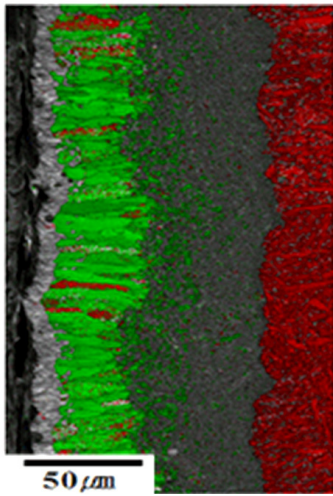


Fig. 7 The phase analysis by EBSD.

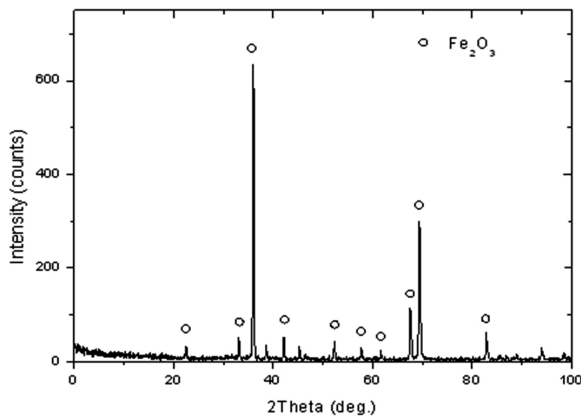


Fig. 8 The result of XRD of outer layer.

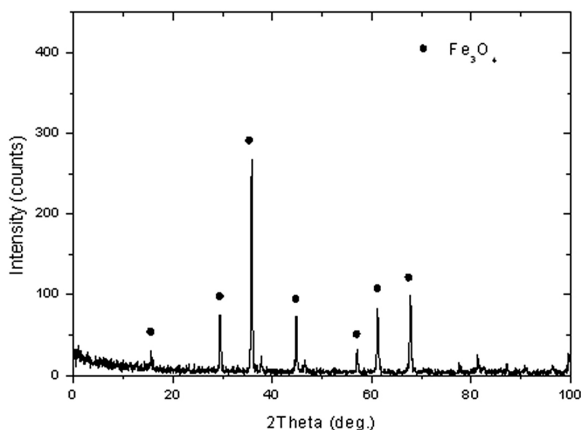


Fig. 9 The result of XRD of middle layer.

3.3.3 두께 측정

EBSD로 산화스케일의 3개 층의 두께를 측정하였다. Table 3, Table 4에 과열기와 재열기튜브의 산화스케일 두께를 보여준다. 산화스케일 두께는 과열기튜브

Table 3 The thickness of final superheater tubes
unit : μm

Samples		Total thickness	Hematite	Magnetite	Chromite
Inlet tubes	s1	75	-	55	30
	s2	100	11	36	55
	s3	120	13	55	50
Outlet tubes	s4	136.2	23.6	32.2	81
	s5	138.4	22.4	40.2	76.3
	s6	171.9	28.7	41	102.9
	s7	201.2	22	75.7	103.2
	s8	208	38	65	110

Table 4 The thickness of final reheater tubes
unit : μm

Samples		Total	Hematite	Magnetite	Chromite
Inlet tubes	r1	88	8	25	51
	r2	82.3	22.1	24.7	35.5
	r3	39.7	11.3	9.7	18.7
Outlet tubes	r4	162	32	43	80
	r5	179	25.6	71	82.4
	r6	108	23.25	40	44.5
	r7	114.5	27.6	34.5	52.5
	r8	133	32.2	43.5	57.5

가 재열기튜브 보다 두꺼웠다. 스케일 층에 있어서는 크롬 층의 스케일 두께가 가장 두꺼웠고, 전체 스케일 두께의 반 정도를 차지하고 있었다.

과열기튜브 중 가장 두껍게 형성된 산화스케일 의 두께는 0.2 mm이었다. 웨라이트 강에서 산화스케일 두께는 일반적으로 다음과 같이 표현된다.

$$\text{산화스케일 두께} = f(P, Q, T, t)$$

여기서, P : 압력, Q : 활성화에너지,
 T : 증기온도, t : 운전온도이다.

과열기와 재열기에 있어서 압력과 활성화에너지는 일정하기 때문에 위의 식은 온도와 시간의 함수로 표현될 수 있으며, 온도와 시간은 한 개의 변수인 LMP (Larson Miller Parameter)로 표현될 수 있다.

여기서 $LMP = T \times (\text{Log}(t)+20)$ 로, T 는 Rankine 온도, t 는 운전시간(hours)이다.

Table 5는 튜브의 사용온도와 운전시간을 LMP 값으로 환산한 값을 보여준다. 각 튜브의 LMP 값에 따른

Table 5 The thickness of final reheater tubes
unit : μm

Samples		operation time(hrs)	steam temp.($^{\circ}\text{C}$)	LMP	
super-heater tubes	inlet tubes	s1	50,051	500	34382
		s2	79,409	500	34661
		s3	11,866	500	34867
	outlet tubes	s4	29,266	535	35599
		s5	45,306	535	35875
		s6	65,936	535	36112
		s7	77,604	535	36215
		s8	111,866	535	36446
re-heater tubes	inlet tubes	r1	95,954	500	34775
		r2	80,386	500	34668
		r3	64,690	485	33867
	outlet tubes	r4	111,866	535	36446
		r5	94,463	535	36339
		r6	43,335	535	35847
		r7	59,917	535	36051
		r8	76,146	535	36203

산화스케일의 두께를 Fig. 10, Fig. 11에 나타내었다. 과·재열기튜브의 산화스케일은 LMP 값에 따라 선형적으로 성장하였으며, 과열기튜브의 산화스케일 두께가 재열기튜브에 비해 더 빨리 성장하는 것을 보여주고 있다. 그리고 모든 산화층들은 LMP에 따라 선형적으로 성장하고 있는 것을 보여주고 있다. 그래프를 curve fitting하면 과열기 및 재열기에 대해서 산화스케일 두께는 각각 다음과 같이 표현될 수 있다.

과열기 튜브 : $0.057\text{LMP}-1887(\text{LMP} > 34,000)$
 재열기 튜브 : $0.04\text{LMP}-1313(\text{LMP} > 34,000)$

3.3.4 튜브의 수명에 관한 영향 검토

튜브 열화에 대한 산화스케일의 영향을 평가하기 위해서 튜브의 온도 증가를 검토하였다. 일반적으로 튜브의 금속온도는 다음과 같이 표현된다.

$$\Delta T = \frac{1}{k} r_0 Q \ln\left(\frac{r_0}{r_i}\right) \quad (7)$$

여기서 ΔT 는 튜브 내, 외면의 온도차, k 는 열전도 계수, Q 는 열 흡수율, r_i, r_o 는 튜브 내, 외부 반경이다. 설계 자료로부터 열흡수율은 최종 과열기와 최종 재열기가 각각 $36,402 \text{ W/m}^2\text{C}$, $23,027 \text{ W/m}^2\text{C}$ 이고, 600°C 에서 열전도계수는 금속이 $26.4 \text{ W/m}^2\text{C}$, 산화

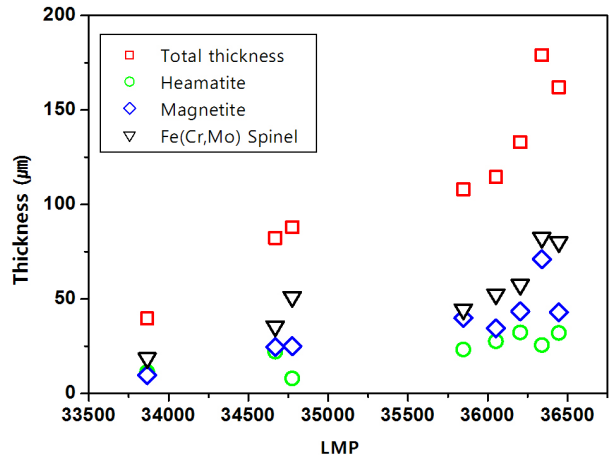


Fig. 10 The thickness of oxide scale of reheater tubes with LMP.

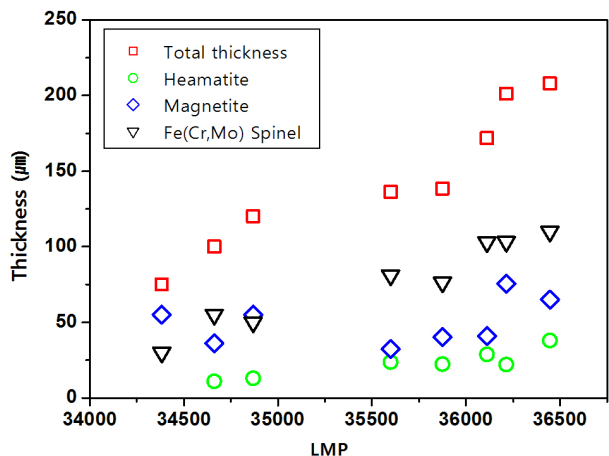


Fig. 11 The thickness of oxide scale of super heater tubes with LMP.

스케일이 $1.710 \sim 2.961 \text{ W/m}^2\text{C}$ 이다.⁽⁸⁾

과열기튜브에 있어서 산화스케일 두께 0.2 mm 는 3.09 mm 금속두께 증가의 효과가 있으며, 금속온도는 스케일이 없는 튜브 보다 약 7°C 가 높아진다. 따라서 튜브의 금속온도가 최초 상태보다 약 7°C 높아짐에 따라 튜브 수명이 그만큼 줄어들게 된다. 튜브 온도가 7°C 상승함에 따라 튜브 수명은 약 30%가 줄어들게 되지만 보일러 튜브는 설계 여유가 아주 크기 때문에 튜브의 사용에 지장을 줄 정도의 수명저하는 없을 것으로 평가되었다.

4. 결 론

3~12만 시간 운전된 초임계압 과열기, 재열기 보일러튜브의 내면스케일을 분석한 결과 다음과 같은

결과를 얻었다.

(1) X20CrMoV12.1 튜브의 내면스케일의 최외층에는 Fe_2O_3 가 형성되어 있었고, 재열기튜브는 박리가 발생하였다.

(2) X20CrMoV12.1 튜브의 내부 산화스케일은 모재로부터 증기측으로 FeCr산화층, Fe_3O_4 층, Fe_2O_3 층이 형성되어 있었다. 내부의 FeCr층은 다른 두 개의 층에 비해서 더 두꺼웠다.

(3) 운전 시간이 길어짐에 따라 모든 층은 성장을 하였고, 전체 스케일 두께는 시간과 온도의 함수인 LMP로 표현할 수 있었다.

스케일두께와 LMP 관계는 다음과 같이 표현될 수 있었다.

과열기 튜브 : 0.057LMP-1887

재열기 튜브 : 0.04LMP-1313

(4) 과열기 내부 산화스케일은 재열기 내부의 산화스케일보다 더 두꺼웠으며, 이 결과로부터 스케일 두께는 증기압력에 영향을 받을 것으로 추정되나 상세한 영향은 추가 연구가 필요하다.

(5) 최고 스케일 두께는 0.2 mm이었고, 이에 따라 과열기튜브는 초기 설계온도 보다 7°C 높은 온도에서 운전될 것으로 추정되나 보일러 튜브의 설계 여유가 상당히 크기 때문에 튜브의 수명은 크게 줄지 않을 것으로 판단된다.

(6) 국내 초임계압 발전소는 20년 이상 운전되고 있기 때문에 과열기, 재열기 튜브의 수명을 정확하게 평가하기 위해서는 향후 12만 시간 이상 운전된 보일러 튜브에 대하여 추가적인 내면 산화스케일 분석이 필요할 것으로 판단된다.

후 기

본 논문은 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술 평가원의 지원을 받아 수행한 연구과제입니다.

참고문헌

1. Blum, R., Hald, J., Bendick, W., and Rosselt, A., 1994, Newly developed high temperature ferritic martensite steel from USA, Japan, and Europe, VGB Kraftwerkstechnik, Vol. 74, pp. 553-563.
2. Fry, A., Osgerby, S., and Wright, M., 2002, Oxidation of alloys in steam environments-A review, NPL Report.
3. Ray, A. K., Tiwari, Y. N., Sinha, R. K., Roy, P. K., Sinha, S. K., Singh, R., and Chaudhuri, S., 2002, Remnant life assessment of service-exposed pendent superheater tubes, Engineering Failure Analysis, Vol. 9, p. 83.
4. Das, G., Chowdhury, S. G., Ray, A. K., Das, S., and Bhattacharaya, D. K., 2002, Failure of a super heater tube, Failure Analysis, Vol. 9, p. 563.
5. Dooley, R. B., 2007, Oxide growth and Exfoliation on Alloys Exposed to Steam, EPRI, pp. 5-29.
6. EPRI, 2006, X20CrMoV12-1 Steel Handbook, p. 41.
7. David, N. French, 1982, Metallurgical failures in fossil fired boilers, p. 55.
8. Mi-Wha Choi, 2008, The research of the chemical cleaning method of oxygen treatment boilers, KEPRI, p. 174.