

고온 이산화탄소 분위기에서 316 L 스테인리스강의 부식 거동

채호병¹ · 서석호¹ · 정용찬² · 이수열^{1†}

¹충남대학교 신소재공학과, ²한국전력공사 전력연구원

High-Temperature Corrosion Behavior of 316 L Stainless Steel in Carbon Dioxide Environment

Hobyung Chae¹, Sukho Seo¹, Yong Chan Jung² and Soo Yeol Lee^{1†}

¹Department of Materials Science and Engineering, Chungnam National University 99 Daehak-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34134, Republic of Korea

²KEPCO Research Institute, Korea Electric Power Corporation 105 Munji-ro, Yuseong-gu, Daejeon 34056, Republic of Korea

(Received August 11, 2017 : Revised September 12, 2017 : Accepted September 14, 2017)

Abstract Evaluation of the durability and stability of materials used in power plants is of great importance because parts or components for turbines, heat exchangers and compressors are often exposed to extreme environments such as high temperature and pressure. In this work, high-temperature corrosion behavior of 316 L stainless steel in a carbon dioxide environment was studied to examine the applicability of a material for a supercritical carbon dioxide Brayton cycle as the next generation power plant system. The specimens were exposed in a high-purity carbon dioxide environment at temperatures ranging from 500 to 800 °C during 1000 hours. The features of the corroded products were examined by optical microscope and scanning electron microscope, and the chemical compound was determined by x-ray photoelectron spectroscopy. The results show that while the 316 L stainless steel had good corrosion resistance in the range of 500-700 °C in the carbon dioxide environment, the corrosion resistance at 800 °C was very poor due to chipping the corroded products off, which resulted in a considerable loss in weight.

Key words 316 L stainless steel, carbon dioxide, corrosion, high temperature.

1. 서 론

터빈, 열교환기, 압축기에 사용되는 발전용 소재는 고온, 고압의 극한 환경에서 주로 사용되어지기 때문에 소재의 안정성 및 내구성 확보는 매우 중요한 문제이며, 소재의 결함과 손상으로 인한 발전 가동의 중단은 계획된 전력 공급에 차질을 가져와 경제적으로 매우 큰 손실을 일으킨다. 따라서 발전용 부품의 내구성을 향상시키고 발전 효율을 높이기 위한 연구는 발전 분야에 있어서 끊임없는 관심의 대상이며, 더 높은 온도, 압력의 가혹한 환경에서 가동시킬 수 있는 발전 효율이 높은 차세대 발전 시스템의 개발에 대한 연구가 점점 증가하는

추세이다. 최근에는 기존의 발전 시스템의 작동유체인 스팀 대신에 초임계 이산화탄소를 작동유체로 사용하는 브레이튼 사이클을 발전 시스템에 적용하는 새로운 방법이 제시되고 있으며, 이러한 초임계 이산화탄소 브레이튼 사이클은 발전 시스템의 높은 효율을 가져올 수 있는 장점 외에도 시스템의 소형화와 단순화를 통해 설비 구축의 비용을 절감할 수 있고 분산 전원의 적용이 가능하기 때문에 이에 대한 관련 연구는 매우 활발하게 수행되고 있는 실정이다.¹⁾ 하지만 새로운 시스템 개발의 적용을 위해서는 사용환경에 적합한 올바른 소재 선택이 중요하며, 이는 향후 시스템의 수명을 결정하는 중요한 고려대상이다.

[†]Corresponding author

E-Mail : sylee2012@cnu.ac.kr (S.Y. Lee, Chungnam Nat'l Univ.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

본 연구는 초임계 이산화탄소 발전 시스템에 적용될 후보 소재의 적용 가능성에 대한 기초 연구로서, 후보 소재에 대한 내식성 평가를 진행하였다. 발전용 소재로서 사용되어지는 오스테나이트계 스테인리스강의 내식성에 대한 연구는 많이 있지만, 초임계 이산화탄소 분위기 발전 시스템 적용을 위한 내식성 평가에 대한 연구는 아직 시작 단계이다.^{2,3)} 따라서 본 연구는 316 L 스테인리스강의 고온 이산화탄소 환경에서 온도 및 노출 시간에 따른 소재 부식 거동을 살펴봄으로써, 해당 소재의 적용 가능한 사용 온도 구간을 살펴보고자 한다.

2. 실험 방법

고온 이산화탄소 분위기에서 부식 거동을 관찰하기 위하여 Table 1과 같은 화학적 조성을 가진 상용 316 L 스테인리스강을 사용하였다.

시편은 직경 15 mm, 두께 1 mm의 크기로 방전가공에 의해 제작되었다. 시편을 고온로 내부에 위치시키고 균일하게 노출시키기 위하여 시편 거치대를 Fig. 1(a)와 같이 제작하였으며, 거치대 자체의 부식을 피하기 위하여 시편 거치대의 소재는 퀴츠(Quartz)를 사용하였다. 고온로 튜브 내부 분위기의 오염물질을 제거하기 위하여 터보 펌프를 이용하여 $\sim 10^{-5}$ torr의 진공 환경을 조성한 후 99.999%의 고순도 이산화탄소 가스를 분당 100 ml로 튜브 내로 공급하였다. 고온로 튜브가 1 기압의 고순도 이산화탄소 분위기로 조성된 후에 분당 10 °C의 가열 속도로 고온로의 온도를 500, 600, 700, 800 °C까지 승온시킨 후 각 온도에서 스테인리스강 시편을 1000시간 동안 노출시켰다. 각 온도에서 시간에 따른 부식 거동을 살펴보기 위해 각 온도 구간에서 200시간 마다 3개의 시편이 채취되어 부식 진행 정도를 관찰하였다. 채취된 시편은 미세 저울을 활용하여 무게를 측정하였고, 부식 거동 관찰은 광학현미경과 Scanning electron microscope (SEM)/Energy dispersive spectrometry(EDS)를 활용하여 분석을 진행하였고, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS)를 이용하여 부식 생성물을 확인하였다.

3. 결 과

3.1 무게변화와 부식 생성물

Fig. 1(b)는 316 L 스테인리스강이 이산화탄소 분위기

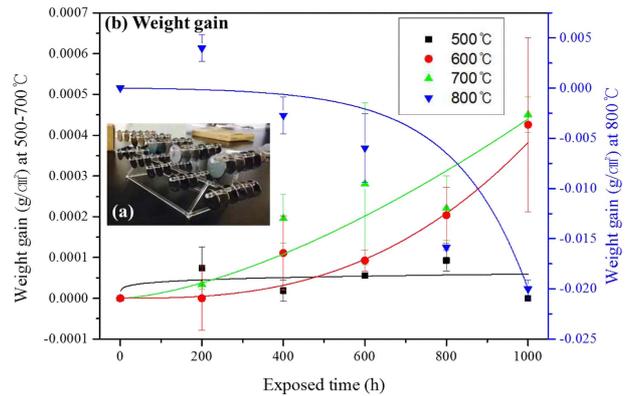


Fig. 1. (a) Specimen holder made of quartz, and (b) weight gain of 316 L stainless steel as a function of temperature and exposed time.

500, 600, 700, 800 °C에서 각각 1000시간 동안 노출되었을 때의 시편의 무게 변화를 보여준다. 각 심붙은 3 개 시편의 무게 증가의 평균 측정 값이며, 실선은 무게 변화의 양상을 보여주는 곡선이다. 500~700 °C 부식실험의 시편 무게 변화는 왼쪽의 검은색 Y축을 따르고 800 °C 부식실험의 시편 무게 변화는 오른쪽의 파란색 Y축을 따른다.

500 °C 이산화탄소 분위기에서 1000시간동안 노출된 316 L 스테인리스강의 무게 변화는 Fig. 1(b)에 보여지듯이 거의 없었다(Fig. 1(b)). 1000시간 동안 노출된 시편 표면을 광학현미경으로 관찰해 본 결과, 무게 증가를 가져오는 조대한 부식 생성물은 관찰되지 않았다(Fig. 2(f)).

600 °C 이산화탄소 분위기에서 316 L 스테인리스강의 부식에 의한 무게 증가는 약 400시간 이상 노출되어야 발생함을 확인하였다(Fig. 1(b)). 부식 속도는 그래프의 기울기로부터 노출 초기 보다는 노출 시간이 점점 증가함에 따라 무게 증가분이 급격하게 커지는 양상을 보였다.

700 °C에서 시간이 지남에 따라 시편의 표면에 형성되는 부식생성물의 형태가 Fig. 2(a-e)에 보여진다. 시편이 200시간동안 노출되었을 때에는 시편 표면에 부식 생성 피막이 형성되지 않았다. 시편이 600시간 노출되었을 때부터 검은색의 부식 생성물이 국부적으로 형성되기 시작하였고, 800시간 이후부터는 부식 생성물이 상당히 많이 형성되어 시편의 표면을 뒤덮고 있는 것으로 확인되었다. Fig. 1(b)로부터, 700 °C에서 부식으로 인한 시편의 무게 변화는 1000시간의 노출 후 4.505×10^{-4} g의 증가를 나타내었고, 600 °C에서는 1000시간 노출 후에 4.255

Table 1. Chemical composition of 316 L stainless steel.

Element	Fe	Cr	Ni	Mn	Si	C	Mo	P	S	N	Cu
316 L	Bal.	16.35	10.05	1.42	0.4	0.09	2.03	0.031	0.024	0.067	0.439

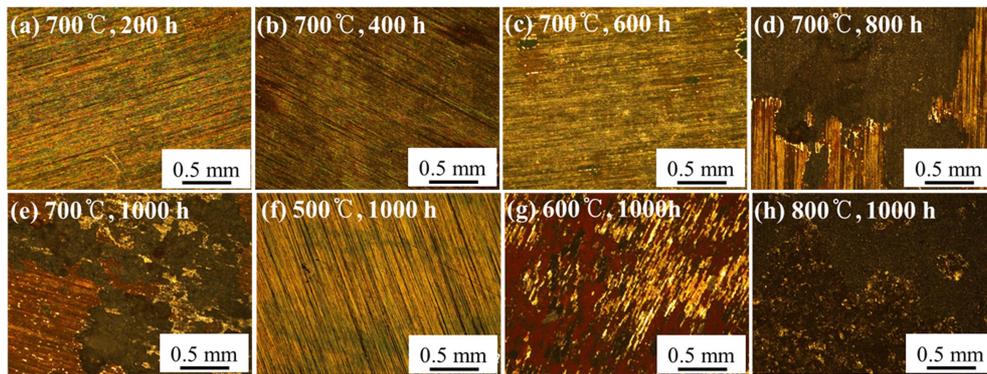


Fig. 2. Optical micrographs of 316L stainless steel exposed at 500-800 °C in carbon dioxide environment.

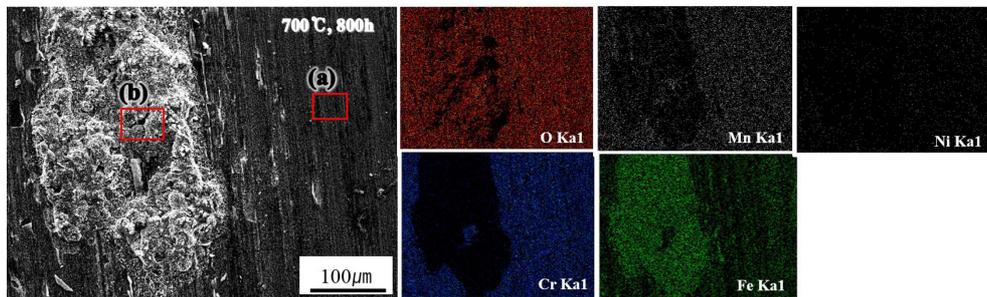


Fig. 3. SEM/EDS results of the specimen exposed during 800h at 700 °C.

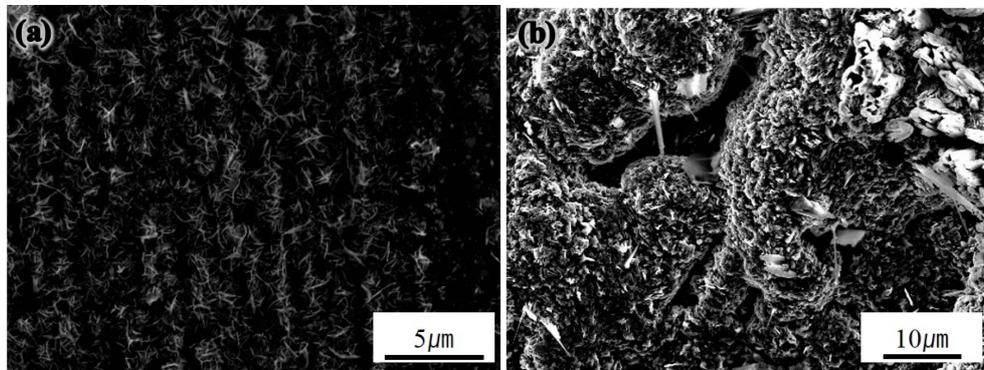


Fig. 4. Magnified SEM image of Fig. 3(a) and (b) region.

$\times 10^{-4}$ g의 무게 증가 보여 약간의 무게 차이는 있지만, 전체적인 무게 변화의 경향과 증가 정도는 유사한 것으로 나타났다. 700, 600 °C에서 1000시간 동안 노출된 시편의 표면 또한 부식 생성물 형태와 분포 정도도 유사한 것으로 나타났다(Fig. 2(e, g)).

800 °C에서는 500-700 °C 부식 경향성과 달리 현저하게 시편의 무게 감소가 발생함을 볼 수 있다(Fig. 1(b)). 800 °C에서는 200시간의 비교적 짧은 노출 시간에도 시편 전체에 조대한 부식 생성물이 균일하게 형성되었고, 형성된 부식막이 기지로부터 떨어져 이탈하면서 무게가

오히려 감소되었다. 노출 시간이 점점 증가함에 따라 부식 생성물이 떨어져 이탈되는 양이 기하급수적으로 증가하는 양상을 관찰하였다. 1000시간의 노출 후에는 약 0.02 g의 무게 감소가 관찰되었고 이는 시편의 약 1.5%의 무게 손실에 해당된다. Fig. 2(h)는 800 °C에서 1000 시간 동안 노출된 시편을 50배율 광학현미경으로 관찰한 사진으로, 시편의 표면 전체가 검은색의 부식 생성물로 뒤덮여 있음을 확인하였고, 상대적으로 저온에서 발생한 부식 생성물에 비해 균일하고 조대하게 생성되어 있는 것을 알 수 있었다.

Table 2. Chemical composition of Fig. 4(a) and (b).

Element (at.%)	O	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
Region (a)	54.29	1.79	21.18	4.59	16.28	1.87
Region (b)	53.29	-	0.89	2.99	42.83	-

3.2 부식 생성물 분석

Fig. 3은 700 °C에서 800시간동안 이산화탄소 분위기에 노출된 316 L 스테인리스 강의 SEM 사진 및 EDS 측정 결과이다. Fig. 4는 Fig. 3의 빨간색 상자로 표시된 (a), (b) 구역을 확대한 SEM 사진이다.

Fig. 3의 EDS결과로부터 적색의 산소 분포는 조대한 부식 생성물이 없는 기지의 표면에도 전체적으로 산화가 발생되어 있음을 보여준다. Fig. 3의 (a) 구역을 EDS로 측정한 결과, Cr/Fe-rich oxide가 시편의 표면에 발생해 있음을 알 수 있었다(Table 2).

Fig. 3(a) 구역의 침상 산화물은 XPS 분석으로부터, 스테인리스강의 부동태 피막으로 잘 알려져 있는 Cr_2O_3 ^{4,5)}와 FeCr_2O_4 이 주요하게 형성되어 있는 것으로 관찰되었고, 적은 양의 Mn-oxide, Si-oxide, Ni-oxide도 포함되어 있었다. Fig. 3의 (b) 구역은 XPS 분석으로부터 Fe_3O_4 Magnetite로 확인되었다. 조대한 Magnetite 산화막은 조밀하지 못하고 다공성을 가지는 경우가 많아 기지를 보호하는 데에 어려움이 있다고 알려져 있다.

4. 고 찰

316 L 스테인리스강의 고온 이산화탄소 분위기에서의 부식 거동을 Fig. 1(b)로부터 대략적으로 예측해 볼 수 있다. 500 °C에서는 부식으로 인한 무게 변화가 거의 없고 시편의 표면에 조대한 부식 생성물이 발견되지 않은 것으로부터(Fig. 2(f)), 500 °C의 이산화탄소 분위기에서의 316 L 스테인리스강의 부식 저항성은 매우 높다고 할 수 있다. 600, 700 °C에서 지수함수적인 무게 증가 경향을 보였지만, 1000시간 이후의 증가된 무게가 기지 대비 약 0.03 % 정도로 매우 적고 형성된 부식 생성물이 기지로부터 이탈되는 현상이 관찰되지 않았기 때문에 해당 환경 내에서 비교적 안정적인 거동을 보였다고 판단된다. 316 L 스테인리스강의 부식 저항성을 저하시키는 요인은 시편의 표면에 매우 얇은 두께로 형성되어 있던 Cr_2O_3 부동태 막을 600시간 노출 이후에 Magnetite로 이루어진 조대한 다공성의 산화물들이 국부적으로 생성되면서 부동태 막의 안정성을 저하시킨 것으로 생각된다. 본 연구는 1000시간까지만 부식 양상을 관찰하였기 때문에, 향후 소재의 1000시간 이후의 무게 변화를 확인할 필요가 있으며 Magnetite의 분포가 부동태 막과 부식 수명에 어떻게 영향을 줄지에 대한 추가적인 연구가 필요해

보인다. 800 °C에서는 매우 짧은 시간에도 조대한 부식 생성물이 급격하게 형성되었고 부식 생성물이 기지로부터 떨어져 나가 이탈되는 것을 관찰하였다. 또한 1000 시간 노출 이후에 기지의 상당한 양이 부식에 의해 손실된 것으로부터 800 °C 이상의 온도를 갖는 이산화탄소 분위기에서는 316 L 스테인리스강의 부식 저항성이 매우 낮기 때문에 이산화탄소를 기반으로 하는 발전용 소재로서 적합하지 않다고 판단된다.

5. 결 론

본 연구에서는 초임계 이산화탄소 발전 시스템 적용을 위한 기초 연구로서 후보 소재에 대한 내식성 평가를 수행하였다. 고온 이산화탄소 환경에서 온도 및 노출시간을 달리하여 316 L 스테인리스강의 부식 거동을 살펴 보았다. 500 °C에서는 시편의 무게 증가가 거의 없고, 부식 생성물이 형성되지 않아 높은 부식 저항성을 보였다. 600-700 °C에서는 400시간 이후부터 표면에 매우 얇은 두께의 Cr_2O_3 부동태 막과 Magnetite로 이루어진 조대한 다공성의 산화물들이 국부적으로 생성되었다. 하지만 시편의 무게증가가 상대적으로 매우 작은 편이며 부식 생성물이 기지로부터 떨어져 나가는 심각한 부식양상은 전혀 보이지 않았기에 해당 구간에서 부식에 대한 저항성은 좋은 것으로 생각된다. 800 °C에서는 균일하고 조대한 부식 생성물이 단시간 동안 시편 표면에 급격하게 생성되었고, 생성된 산화물이 기지로부터 떨어져나가 이탈되면서 상당한 무게 손실을 가져왔다. 따라서 316 L 스테인리스강은 이산화탄소 분위기 500-700 °C의 환경에서는 부식 저항성이 좋아 후보 소재로서 사용 가능할 것으로 보이며, 800 °C 이상 고온에서는 부식 저항성이 매우 낮기에 후보 소재로서는 적합하지 않다. 다만 600-700 °C에서는 노출 시간에 따라 부식 속도가 점점 증가하는 것으로 보아 1000시간 보다 좀 더 장시간 노출시킨 후 부식 거동을 확인할 필요가 있어 보인다.

Acknowledgement

This work was supported by a research fund of the Chungnam National University.

References

1. Y. I. Chang, P. J. Finck and C. Grandy, Argonne National Laboratory report ANL-ABR-1 (ANL-AFCL-173) (2006).
2. H. J. Lee, H. Kim and C. Jang, Corros. Sci. Technol.,

- 13**, 41 (2014).
3. H. J. Lee, H. Kim, S. H. Kim and C. Jang, *Corros. Sci.*, **99**, 227 (2015).
4. V. Firouzdor, K. Sridharan, G. Cao, M. Anderson and T. R. Allen, *Corros. Sci.*, **69**, 281 (2013).
5. L. Tan, M. Anderson, D. Taylor and T. R. Allen, *Corros. Sci.*, **53**, 3273 (2011).