

650 °C의 10%O₂+10%CO₂ 가스 환경에서 2.25Cr-1Mo강의 산화특성에 미치는 KCl(s)과 K₂SO₄(s)의 영향

정 광 후¹ · 김 성 종^{2,†}

¹목포해양대학교 대학원 기관시스템공학과, 전남 목포시 해양대학로 91
²목포해양대학교 기관시스템공학부, 전남 목포시 해양대학로 91
(2019년 11월 12일 접수, 2019년 12월 10일 수정, 2019년 12월 17일 채택)

Effect of KCl(s) and K₂SO₄(s) on Oxidation Characteristics of the 2.25Cr-1Mo Steel in 10%O₂+10%CO₂ Gas Environment at 650 °C

Kwang-Hu Jung¹ and Seong-Jong Kim^{2,†}

¹Division of marine engineering, Graduate school, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea
²Division of marine engineering, Mokpo national maritime university, Haeyangdaehak-ro, Mokpo-si, Jeollanam-do, 58628, Korea

(Received November 12, 2019; Revised December 10, 2019; Accepted December 17, 2019)

In this study, the effects of KCl(s) and K₂SO₄(s) on the oxidation characteristics of 2.25Cr-1Mo steel were investigated for 500 h in 10O₂ + 10CO₂ (vol%) gas environmen at 650 °C. Oxidation kinetics were characterized by weight gain, oxide layer thickness, and fitted models for the experiment data were proposed. The fitted models presented considerable agreement with the experimental data. The oxide layer was analyzed using the scanning electron microscope, optical microscope, and energy dispersive X-ray spectroscopy. The oxidation kinetics of 2.25Cr-1Mo steel with KCl and K₂SO₄ coatings showed significantly different oxidation kinetics. KCl accelerated the oxidation rate very much and had linear oxidation behavior. In contrast, K₂SO₄ had no significant effect, which had parabolic kinetics. The oxide layer was commonly composed of Fe₂O₃, Fe₃O₄, and FeCr₂O₄ spinel. KCl strongly accelerated the oxidation rates of 2.25Cr-1Mo steel in the high-temperature oxidation environment. Conversely, K₂SO₄ had little effect on the oxidation rates.

Keywords: 2.25Cr-1Mo, KCl, K₂SO₄, Oxidation, High-temperature

1. 서론

최근 석유 및 천연가스에 대한 경제성과 온실가스에 의한 지구온난화 문제로 인해 국제적으로 새로운 청정에너지 기술 개발에 대한 필요성이 커지고 있는 상태이다. 특히 다양한 신재생 에너지 후보 중 바이오매스 (Biomass)가 화두로 떠오르고 있다. 바이오매스는 재생이 가능하고, 동일 기후 어디에서나 얻을 수 있는 장점이 있다. 그 중 가장 많이 사용되는 목질계 바이오매스는 탄소 중립적이며, 화석 연료와

비교하여 연소 시 이산화탄소와 황화물의 발생량이 매우 적은 청정연료로 각광받고 있다. 실제로 이용 가능한 대부분의 바이오매스는 잠재적인 에너지원으로 사용될 수 있다. 특히 재생 가능한 자원을 사용하여 에너지를 공급함으로써 화석 연료에 대한 수입 의존도를 줄이고, 환경파괴에 대한 영향을 상당 부분 해소할 수 있다. 그러나 안전하고 효율적인 바이오매스 발전을 위해서는 연료 특성에 대한 데이터가 필요하며, 특히 발전 시스템에서 회분 (Ash)은 중요한 역할을 하기 때문에 연료 성분 함량에 대한 정보는 필수적이다. 이는 회분의 화학적 조성 및 물리적 특성에 대한 정보를 통해 발전설비에 응착물을 형성하는 경향뿐만 아니라 부식 및 침식을 일으키기 때문이다.

[†]Corresponding author: ks@mmu.ac.kr

정광후: 박사과정, 김성종: 교수

연소 시 배출되는 가스의 주성분은 연료에 크게 의존하며, 특히 바이오매스에서는 나트륨 (Na), 칼륨 (K), 인 (P) 및 염화물 (Cl), 황화물 (Sulfate)와 같은 부식 가능성이 높은 회분이 다량으로 배출된다. 따라서 바이오매스 발전 시에는 회분에 의해 발생하는 야금학적 손상뿐만 아니라 물리적 및 화학적 손상, 그리고 회분 침적에 의한 부식 문제에 대한 신뢰성이 확보되어야 한다. 국내에서도 바이오매스 발전소가 석유와 석탄 등 화석연료를 대체하고 CO₂를 저감하기 위한 신재생에너지 발전소로서 운용되고 있다 [1]. 그러나 바이오매스는 화석연료 대비 저렴하지만 낮은 연소율과 높은 수분함량, 그리고 연소 시 알칼리 염화물과 알칼리 황화물이 배기가스로 다량 배출될 뿐만 아니라 슈퍼히터 튜브 등에 용착하여 열전도도를 낮추고 심각한 부식문제를 일으켜 유지/관리 비용을 크게 증가시킨다. 특히, 연소가스 내 KCl과 NaCl 등의 알칼리 염화물이 고온의 산화환경에서 합금성분의 산화를 촉진하기 때문이다 [2-4]. 일반적으로 Cr은 부식환경 하에서 Cr-산화층을 형성하며, 합금의 내식성을 부여한다 [5]. 그러나 KCl 및 NaCl같은 알칼리염화물이 존재하는 고온의 산화환경에서는 Cr이 재료의 내식성을 개선하지 못하는 것으로 보고되었다. Perdotter *et al.* [6]의 연구결과에 의하면, 산화환경 하에서 KCl은 산화층을 통한 이온 확산속도를 증가시키며, 산화층의 박리를 유발한다. 또한, Folkson *et al.* [7]은 400 ~ 500 °C 온도범위의 5%O₂+40%N₂ 환경 하에서 소량의 KCl이 도포된 2.25Cr-0.5Mo에 대하여 부식시험을 실시한 결과, KCl은 무게증가에 상당한 영향을 미치는 것으로 나타났다. 이와 같이 바이오매스 연소환경에서 알칼리염화물 침적에 의한 부식연구가 상당히 진행되었다. 석탄화력 발전은 운전 온도를 650 °C 이상에서 운용하는 반면, 바이오매스 발전은 염화물 등에 의한 부식문제로 인해 운전온도를 550 °C 이하로 제한하고 있다 [1]. 바이오매스 발전에 의한 부식연구도 실제 현장에 맞추어 400 ~ 500 °C 범위에서 주로 수행되었다 [1,2,6]. 그러나 현재 발전설비의 고효율화/ 대형화/ 고출력 관련 기술 개발에 대한 요구가 커지고 있다. 발전용 보일러에 대한 고효율화는 증기압력과 온도에 의존한다. 일반적으로 주증기 온도와 압력이 상승함에 따라 발전 효율은 증가하게 된다 [8].

따라서 본 연구에서는 바이오매스 증기온도 상승에 따른 적용 가능성에 대한 데이터 확보의 일환으로 화력발전 주증기 발생용 전열관 소재로 사용되는 2.25Cr-1Mo강에 대하여 650 °C의 10%O₂+10%CO₂ 가스에서 KCl과 K₂SO₄ 영향에 따른 산화거동을 연구하였다.

2. 연구방법

본 연구에서 사용된 2.25Cr-1Mo 강 의 화학성분 (wt%)

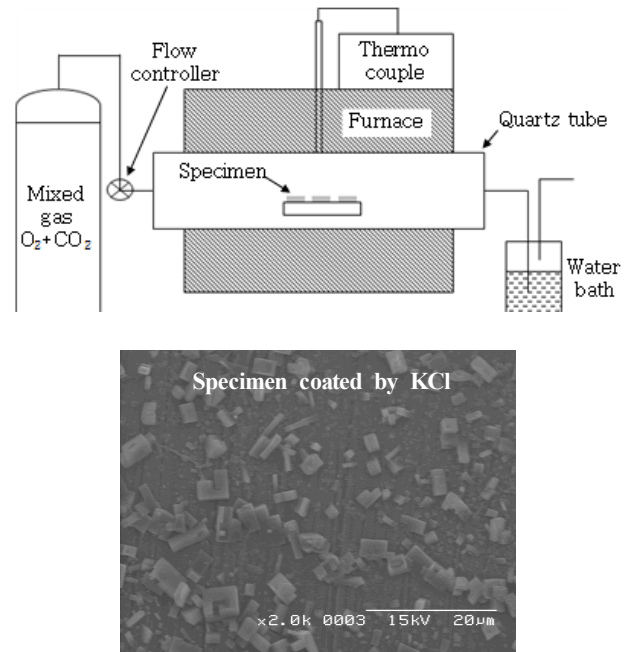


Fig. 1 Schematic diagram of high-temperature oxidation apparatus and 2.25Cr-1Mo specimen coated by KCl.

은 0.13 C, 0.09 Si, 0.53 Mn, 2.35 Cr, 1.03 Mo, 그리고 나머지는 Fe 이다. 산화실험을 위한 시험편의 전처리는 1 cm × 1 cm × 0.6 cm 크기로 가공된 시험편을 에머리 페이퍼 # 600번까지 연마 후, 에탄올 및 증류수에서 초음파 세척하였으며, 60 °C의 진공건조기에 보관 후 사용하였다. KCl(s)과 K₂SO₄(s)의 코팅은 에탄올 슬러리를 균일하게 시험편에 분사하여, 시험편 당 약 0.1 mg/cm²을 도포하였다. 등온산화 실험은 기준시험 (As-received), KCl 코팅시험, 그리고 K₂SO₄ 코팅시험을 650 °C까지 승온된 전기 열처리로 석영관에 장입 후, 50 cc/min의 유량을 가진 80%N₂+10%O₂+10%CO₂ (vol%, 이하 10%O₂+10%CO₂) 가스 환경 하에서 최대 500시간까지 실시하였다. 본 연구에서 사용된 등온산화 시험장비의 모식도와 KCl 코팅시험편의 표면은 Fig. 1과 같다. 산화시험 후 급격한 냉각에 의한 산화층의 박리를 최소화하기 위해 노냉을 실시하였다. 산화층에 대한 형상 및 화학성분 분석은 주사전자현미경 (Scanning Electron Microscopy, SEM), 광학현미경 (Optical Microscopy, OM) 및 에너지 분산형 분광 분석기 (Energy Dispersive Spectroscopy, EDS)를 통해 실시하였다. 무게증가량은 산화시험 전과 종료 후, 0.1 mg의 정밀도를 가진 전자저울을 사용하였다. 무게증가량에 대한 신뢰도를 높이기 위해 동일 조건에서 최소 3회 이상 측정 후 그 평균값을 사용하였다.

3. 연구결과 및 고찰

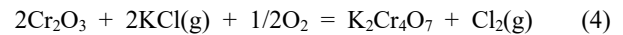
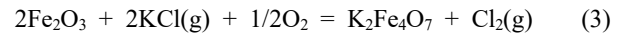
3.1 Mass analysis

Fig. 2는 KCl과 K₂SO₄가 코팅된 2.25Cr-1Mo 시편의 무게증가량을 시간에 따라 나타낸 것이다. 모든 조건에서 무게증가량은 300시간까지 증가하는 경향을 나타냈다. 300 시간 이후부터 기준시편과 KCl 코팅시편은 산화물의 탈리 및 박리 현상으로 인해 무게증가량이 감소하는 경향을 나타냈다. 고온산화 실험에서 산화층의 박리는 산화물과 모재 간의 다른 열팽창 계수에 기인한다. 열팽창 계수는 금속 > F₃O₄, FeCr₂O₄ 스피넬 (Spinel) > Fe₂O₃ 순으로 그 값이 다르기 때문에, 산화층 내부에는 냉각 및 가열 과정에서 팽창률 차이에 따른 내부 응력이 작용한다 [9]. 이에 따라 500 시간에서 기준시편과 KCl 코팅시편에서는 냉각과정 중 내부 스피넬층과 외부 산화층간에 발생한 인장응력으로 인해 일부 산화층이 손상된 것으로 판단된다. 300 시간 내에서 무게증가량을 비교해보면, 기준시편과 K₂SO₄ 코팅시편은 유사한 수준의 무게증가량을 나타냈다. 이와 대조적으로 KCl 코팅시편은 매우 큰 무게증가량을 나타냈다. KCl 코팅시편에서 큰 무게증가량을 나타낸 원인은 equation (1~8)의 알칼리 염화물에 의한 ‘활성산화 (Active oxidation)’ 과정에 기인한 것이다 [10].

산화환경에서 초기 금속재료 표면에는 산화층이 형성된다 (equation (1, 2)).



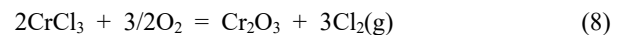
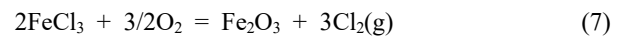
KCl은 산화물과 반응하여, 저 융점의 크로메이트 (Chromate)를 형성한다 (equation (3, 4)).



크로메이트 형성과정에서 발생한 Cl₂ 가스는 산화막을 통해 빠르게 침투하며, 금속/산화층간의 경계에서 금속염화물을 형성한다 (equation (5, 6)).



금속/산화층간의 경계에 형성된 금속 염화물들은 677 °C 부근에서 용융되며, 금속 산화를 촉진시킨다 (equation (7, 8)).



FeCl₂와 CrCl₂의 융점은 677 °C와 845 °C이며, 이는 본 연구의 시험 조건인 650 °C보다 높은 온도이다. 그러나 금속 염화물과 알칼리 염화물이 공존할 경우, 융점이 낮아지기 때문에 금속염화물에 의한 활성산화가 발생하였다 [4,5]. 반면, K₂SO₄는 고온 환경 하에서 크로메이트를 형성하지 않기 때문에 산화를 가속화시키지 않은 것으로 판단된다 [11].

3.2 Oxidation kinetics

무게증가량은 노출시간에 따른 산화제와 합금간의 화학적 반응양에 대한 정량적 분석이며, 산화층 손상에 대한 무게손실을 반영할 수 없다. Fig. 3은 KCl과 K₂SO₄가 코팅된 2.25Cr-1Mo 시편의 산화층 단면을 관찰한 것이다. 전반적인 산화층은 외부층과 내부층으로 이루어진 다층구조를 나타냈다. 산화물 내 존재하는 다수의 기공은 Fe²⁺ 이온 확산에 의한 양이온 공공 (Cation vacancy)이 합쳐진 것이다 [12]. 500시간에서 기준시편, KCl 코팅시편, 그리고 K₂SO₄ 코팅시편의 산화층의 두께는 86 μm, 225.4 μm, 그리고 85.9 μm으로 나타났다. K₂SO₄ 코팅시편은 기준시편과 매우 유사한 두께의 산화층을 형성하였다. 반면, KCl 코팅시편은 약 3배 정도의 두꺼운 산화층을 형성하였다.

Fig. 4는 KCl과 K₂SO₄가 코팅된 2.25Cr-1Mo 시편의 시간에 따른 산화층 두께와 그에 대한 적합 곡선을 나타낸 것이다. 다양한 금속과 합금의 산화속도는 포물선 법칙 (Parabolic law), 직선법칙 (Linear law), 그리고 대수법칙 (Logarithmic law)으로 설명할 수 있다. 대수법칙은 저온·저압환경에서 합금이 산화되거나 고온 환경에서 귀금속이 산화될 경우에 나타나며 [13], 고온 환경 하에서 합금은 일반적으로 포물선 법칙과 직선 법칙에 의해 설명되어진다

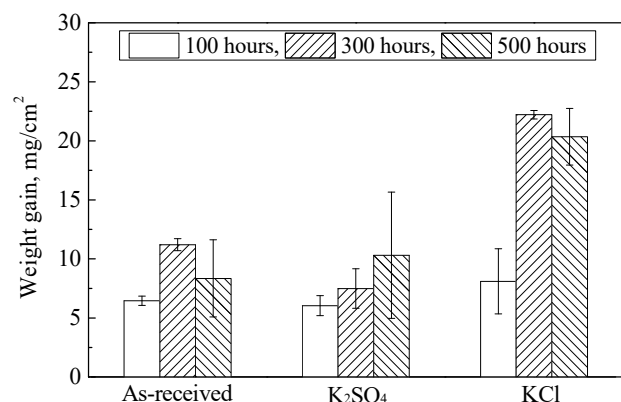


Fig. 2 Weight gain of 2.25Cr-1Mo specimens exposed to different coating with time.

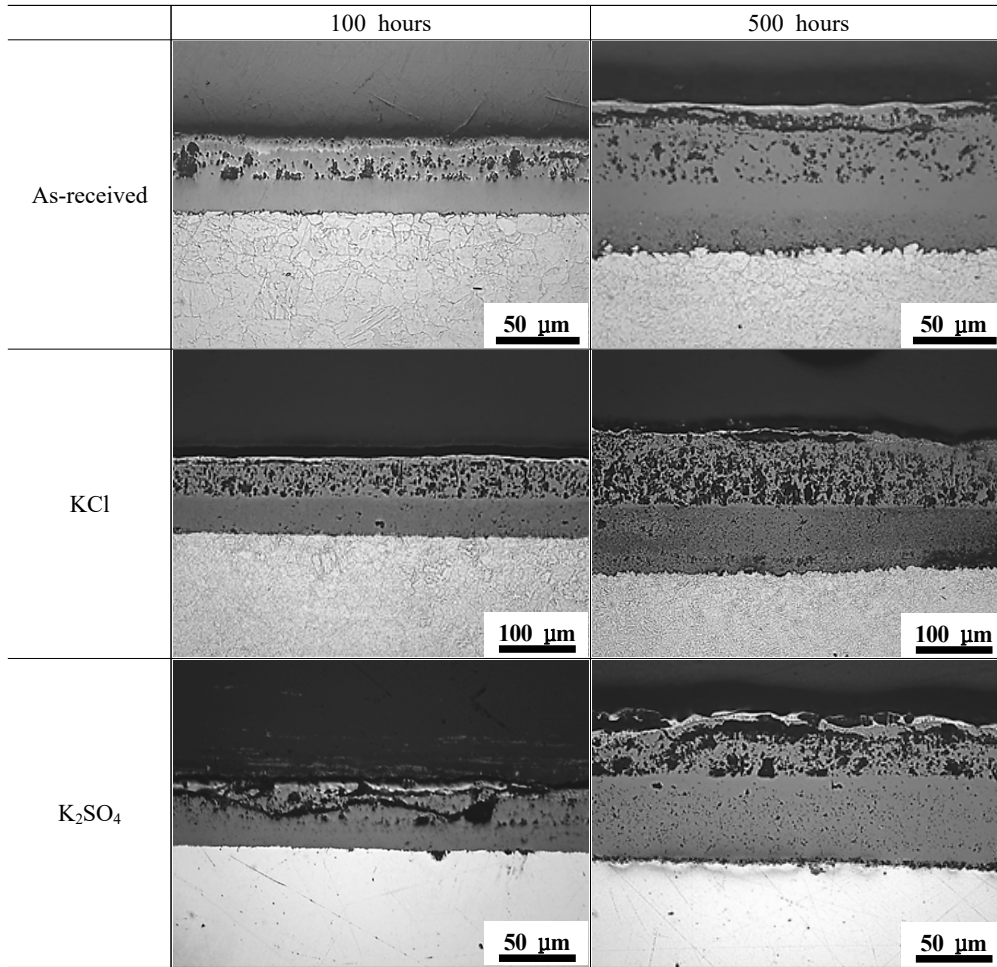


Fig. 3 Cross-sectional OM images of 2.25Cr-1Mo specimens exposed to different coating.

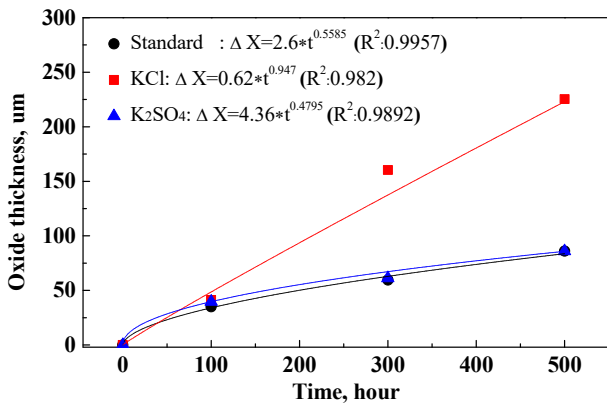


Fig. 4 Oxide thickness and fitted curves for 2.25Cr-1Mo steel with time.

[14]. 포물선 법칙과 직선 법칙은 equation (9, 10)과 같이 나타낼 수 있다. 여기에서 X 는 산화층 두께 (μm), K_p 와 K_l 은 산화속도 상수 ($\mu\text{m}/\text{h}^{-n}$), t 는 시간 (h)이다. equa-

tion (9, 10)은 시간 지수 (Time exponent) n 을 적용하여, equation (11)의 산화층 두께의 시간 의존성 함수로 나타낼 수 있다.

$$X^2 = K_p \cdot t \tag{9}$$

$$X = K_l \cdot t \tag{10}$$

$$X = K \cdot t^n \tag{11}$$

equation (11)과 같이 산화층 두께에 대한 시간 의존성 함수를 설정하여, Fig. 4에 각 시험조건에 대한 적합곡선을 도시하였다. 시간 의존성 함수와 적합곡선에 대한 상세는 Table1과 같다. 실험 데이터와 적합곡선 간의 일치성은 표준편차의 제곱합 (Sum of square) R^2 을 통해 확인할 수 있다. R^2 값 1은 적합곡선과 실험 데이터의 완벽한 일치 의미를 가진다. 모든 조건에서 매우 높은 R^2 을 나타냄에 따라 실험 데이터에 기반한 적합곡선에 대한 적합성을 확인할 수 있었다. 시간 지수 n 은 시편의 산화거동을 의미한다. $n=1$ 은

Table 1 Detailed oxide thickness and fitted curves for Fig. 4

	Oxide thickness, μm			k, $\mu\text{m}/\text{h}^{-n}$	n	R ²	Kinetics
	100 h	300 h	500 h				
As-received	35	59.6	86	2.6	0.5585	0.9957	near parabolic
KCl	41.2	160.4	225.4	0.62	0.947	0.982	linear
K ₂ SO ₄	39.7	61.2	90	3.7	0.5085	0.9892	near parabolic

직선산화 거동을 나타내며, $n=0.5$ 는 포물선 거동을 의미한다 [13]. 기준시편과 K₂SO₄ 코팅된 시편의 시간지수는 0.5585와 0.5085로 포물선 산화에 매우 근사한 산화거동을 나타냈다. 반면, KCl 코팅시편은 0.947의 시간지수로 선형적인 산화거동에 근사하였다.

3.3 SEM and EDS analysis

Fig. 5a,b의 기준시편과 K₂SO₄ 코팅시편의 산화표면 형태는 균일한 휘스커 (Whisker) 형태의 산화물이 표면을 덮고 있었다. Fig. 5b의 K₂SO₄ 코팅시편에서는 산소 및 금속함금과 반응하지 않은 결정이 그대로 관찰되었으며, Fig. 5d-f의 화학원소 분석을 통해 K₂SO₄로 확인되었다. 따라서 K₂SO₄는 산화제와 합금간의 반응에 참여하지 않아 산화 속도에 영향을 주지 않는 것으로 확인되었다. Fig. 5c의 KCl 코팅시편의 산화층 표면 형상은 타 조건과 같이 휘스커 형태의 산화물이 표면을 덮고 있는 형상을 나타냈다.

Fig. 6 ~ 8은 시험조건에 따른 2.25Cr-1Mo 시편의 산화층 단면에 대한 SEM 사진과 EDS 분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6 ~ 8과 같이 산화층은 시험 조건에 관계없이 유사한 구조와 화학성분 분포를 나타냈다. 산화층 구조는 가스/모재 계면을 중심으로 Fe²⁺의 외부확산으로 형성된 외부층, O²⁻의 내부확산으로 형성된 내부층으로 구성된 Fe 풍부상으로 확인되었다. 외부층의 화학성분은 Fe와 O이며, 내부층은 Fe, O, 그리고 소량의 Cr으로 나타났다. Fig. 8e-f는 Fig. 8a의 각 산화층 부위에 따른 화학성분 원자비율 (Atomic percentage)을 나타낸 것이며, 0.5% 이하의 미량 원소는 분석결과에서 제외하였다. spot 1에 대한 원자비율은 65.65% Fe와 34.4% O이며, spot 2에 대한 원자비율은 70.95% Fe와 29.05% O로 나타났다. spot 1과 2의 Fe/O의 비율은 1.9와 2.44로 산화층 외부로 갈수록 O함량이 높아지는 경향을 나타냈다. 이는 Fe의 다원자가 특성에 기인한 것이다. 일반적으로 산화물은 금속 풍부상에서 산소

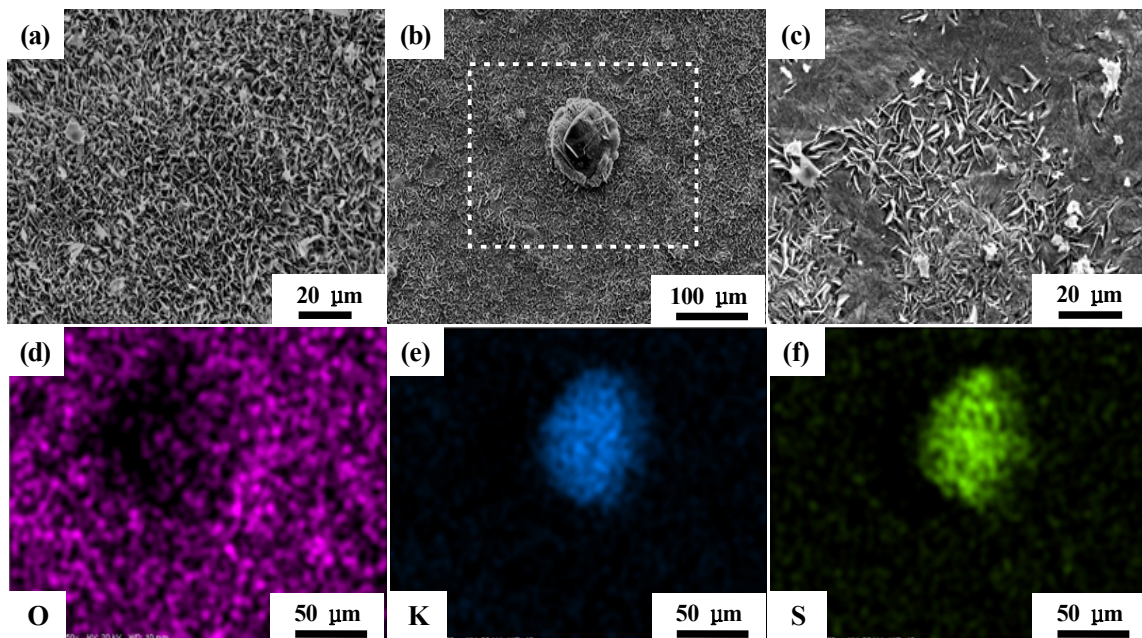


Fig. 5 SEM and EDS analysis result on surface of the 2.25Cr-1Mo specimens exposed to different coating for 500 hours: (a) as-received, (b) K₂SO₄, (c) KCl, (d-f) chemical element distribution for white box in Fig 5. (b).

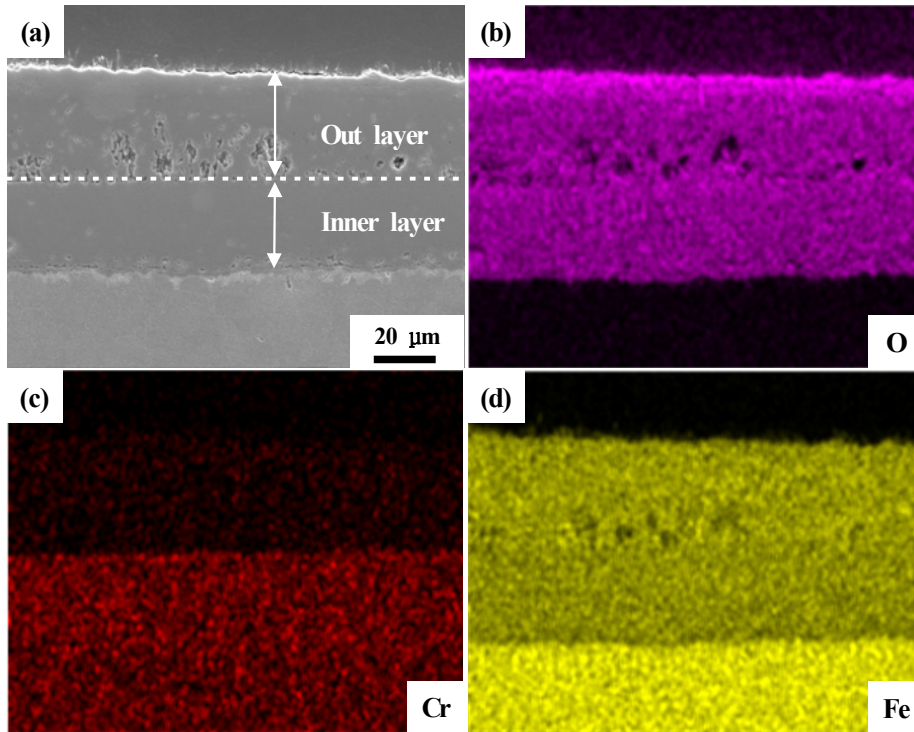


Fig. 6 SEM and EDS analysis result on cross-section of the 2.25Cr-1Mo specimen exposed for 500 hours: (a) SEM image, (b-d) Chemical element distribution.

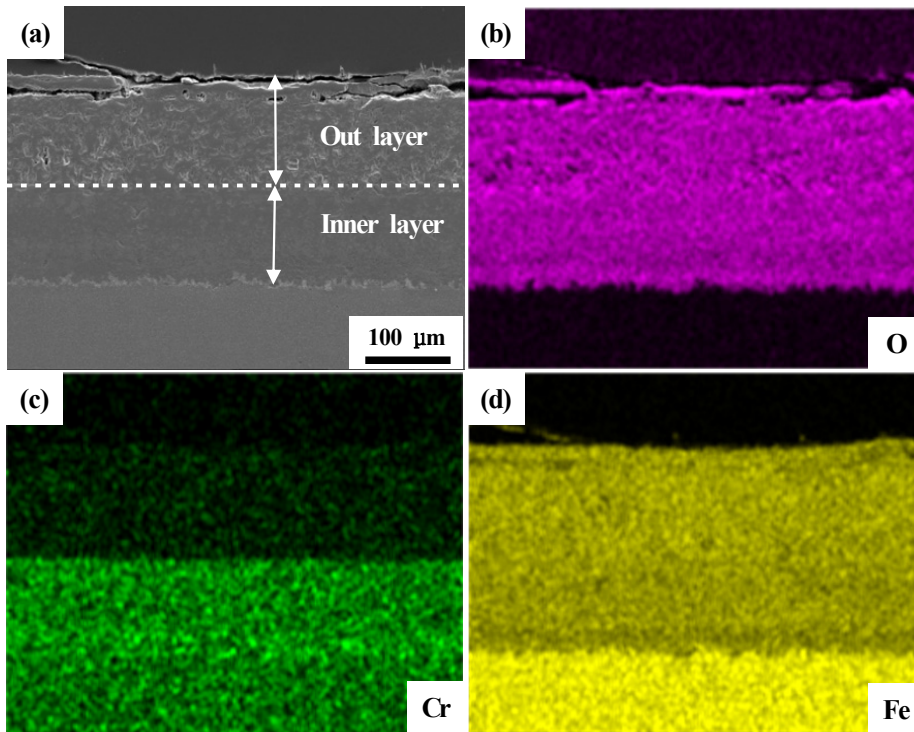


Fig. 7 SEM and EDS analysis result on cross-section of the 2.25Cr-1Mo specimen exposed to KCl for 500 hours: (a) SEM image, (b-d) Chemical element distribution.

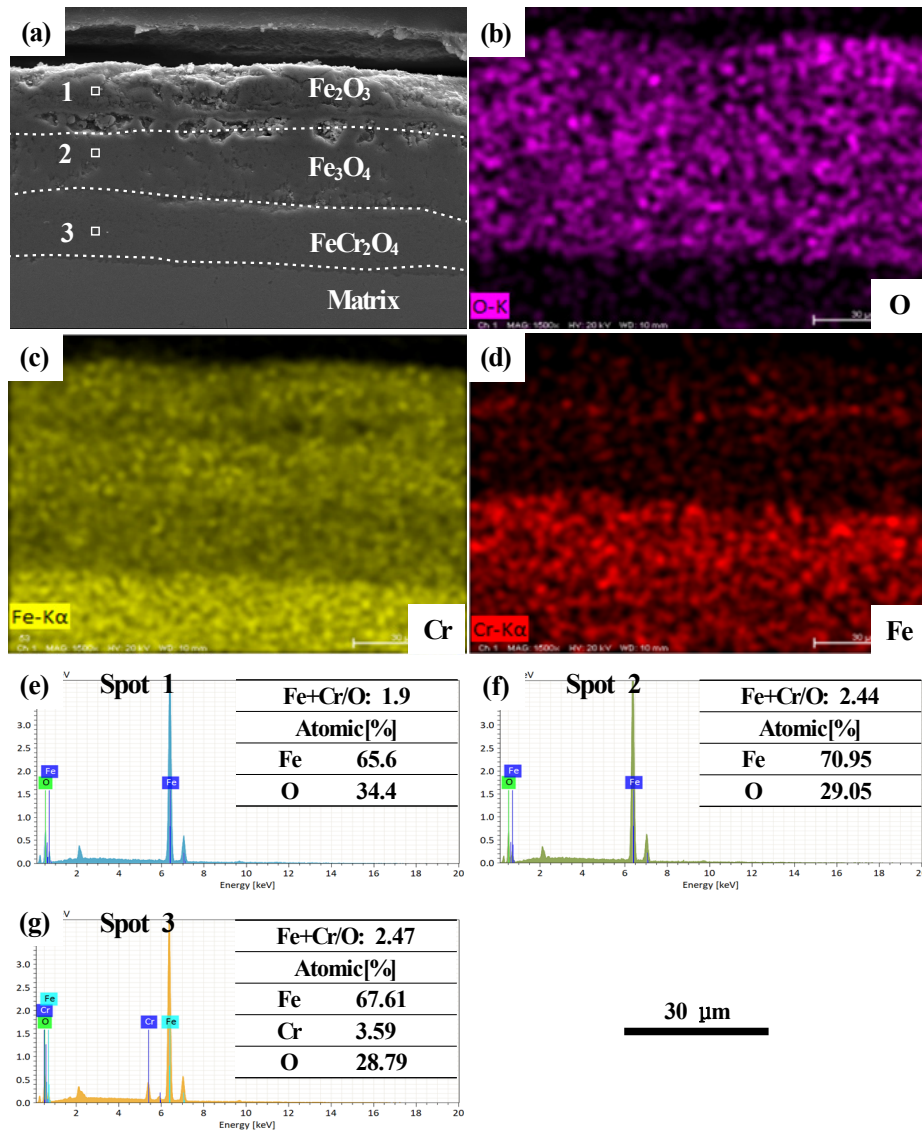


Fig. 8 SEM and EDS analysis result on cross-section of the 2.25Cr-1Mo specimen exposed to K₂SO₄ during 500 hours: (a) SEM image, (b-d) chemical element distribution for Fig. 8(a), (e-g) EDS spot analysis results for Fig. 8(a).

풍부상으로 변화된다. 예를 들어 금속/산화물 경계로부터 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃로 변하게 된다 [14]. 이는 각 Fe-산화물의 안정성이 산소 분압과 온도에 의존하기 때문이다 [15]. 산화층이 두꺼워질수록 가스/산화층 계면과 산화층/금속 계면의 산소분압 차는 커지게 된다. 따라서, Fe-산화물은 다층구조를 가지게 되며, 각 층의 산소함량은 차이를 나타냈다. 그리고 spot 3의 FeCr₂O₄ 스피넬층은 67.61% Fe, 3.59% Cr, 그리고 28.79% O로 구성되어 있으며, Fe+Cr/O의 비율은 2.47로 spot 2와 매우 유사한 값을 나타냈다. EDS 원소분포와 원자비율을 통해 산화층의 구성은 시험조건에 관계없이 Fe₂O₃/Fe₃O₄/FeCr₂O₄ 스피넬층으로 확인되었다 [16,17].

4. 결론

본 연구에서는 650 °C의 10%O₂+10%CO₂ 가스환경 하에서 KCl과 K₂SO₄ 코팅에 따른 고온산화 실험을 최대 500 시간까지 수행하였으며, 그 결과는 다음과 같다. KCl 코팅 시편의 무게증가량과 산화층 두께는 기준시편 대비 매우 큰 값을 나타냈다. 반면, K₂SO₄는 기준시편과 유사한 값을 나타냈다. 적합곡선을 통한 기준시편과 K₂SO₄ 코팅시편은 전형적인 포물선 산화 거동을 나타내며, KCl은 직선산화 거동을 나타냈다. 산화층은 시험조건에 관계없이 유사한 특성을 나타냈다. 산화층 형태는 Fe₂O₃와 Fe₃O₄로 구성된 외부층과 FeCr₂O₄ 스피넬 내부층으로 확인되었다. 결론적으

로, KCl은 고온 산화환경에서 2.25Cr-1Mo강의 산화 속도를 강하게 가속시키는 반면, K₂SO₄는 산화속도에 큰 영향을 미치지 않는 것으로 확인되었다.

References

1. D. B. Lee, *Korean Inst. Surf. Eng.*, **49**, 14 (2016).
2. W. M. Lu, T. J. Pan, K. Zhang, and Y. Niu, *Corros. Sci.*, **50**, 1900 (2008).
3. Y. S. Li, M. Sanchez-Pasten, and M. Spiegel, *Mater. Sci. Forum*, **461**, 1047 (2004).
4. P. Mayer, and A. V. Manolescu, *Corrosion*, **36**, 369 (1980).
5. D. Jiang, H. Xu, Z. Zhu, B. Deng, and N. Zhang, *Oxid. Met.*, **87**, 189 (2017).
6. A. Persdotter, M. Sattari, E. Larsson, M. O. Ogaz, J. Liske, and T. Jonsson, *Corros. Sci.*, No. 108234 (2019).
7. N. Folkesson, T. Jonsson, M. Halvarsson, L. G. Johansson, and J. E. Svensson, *Mater. Corros.*, **62**, 606 (2011).
8. I. S. Kim, B. G. Choi, H. U. Hong, Y. S. Yoo, and C. Y. Jo, *Trans Met. & Mater. Eng.*, **24**, 10 (2011).
9. Z. Zhu, Y. Cheng, B. Xiao, H. I. Khan, H. Xu, and N. Zhang, *Energy*, **175**, 1075 (2019).
10. Y. S. Li, M. Spiegel, and S. Shimada, *Mater. Chem. Phys.*, **93**, 217 (2005).
11. J. Pettersson, C. Pettersson, N. Folkesson, L. G. Johansson, E. Skog, and J. E. Svensson, *Mater. Sci. Forum*, **522**, 563 (2006).
12. S. R. J. Saunders, M. Monteiro, and F. Rizzo, *Prog. Mater. Sci.*, **53**, 775 (2008).
13. A. S. Khanna, *High-temperature corrosion, 1st ed.*, p. 17, World scientific, Singapore (2007).
14. D. A. Jones, *Principles and prevention of corrosion, 2nd ed.*, p. 420, Prentice Hall (1996).
15. D. J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals, 2nd ed.*, p. 3, Elsevier, Amsterdam (2008).
16. B. Pujilaksono, T. Jonsson, H. Heidari, M. Halvarsson, J. E. Svensson, and L. G. Johansson, *Oxid. Met.*, **75**, 183 (2011).
17. M. A. Olivas-Ogaz, J. Eklund, A. Persdotter, M. Sattari, J. Liske, J. E. Svensson, and T. Jonsson, *Oxid. Met.*, **91**, 291 (2019).