

철계와 니켈계 합금강의 고온 황화 부식반응 특성

박영철[†] · 최주홍

경상대학교 화학공학과/공학연구원

660-701 진주시 가좌동 900

(2001년 5월 22일 접수, 2003년 3월 12일 채택)

High Temperature Sulphidation Behavior of Fe-based and Ni-based Alloys

Young-Cheol Bak[†] and Joo-Hong Choi

Department of Chemical Engineering/Engineering Research Institute, Gyeongsang National University,
900, Gajwa-dong, Jinju 660-701, Korea

(Received 22 May 2001; accepted 12 March 2003)

요 약

철계, 니켈계 내식 합금강과 H₂S 가스와의 황화부식 반응 특성을 기-고 화학반응 속도론적으로 살펴보았다. 사용 합금강은 SUS 310, SUS 316, Inconel 600과 Hastelloy X이다. 전기로 내에 설치된 지름 50 mm의 석영 튜브반응기에서 부식실험이 행하여졌다. 400°C에서 700 °C까지의 등온 조건에서 실험이 이루어졌고, 분위기 가스의 영향을 보기 위하여 H₂S 가스를 함유한 N₂(dry), N₂(wet), CO₂(dry), CO₂(wet) 가스 분위기에서 실험하였다. 부식 생성물을 파악하기 위하여 X-ray 회절기와 주사전자현미경 분석을 하였다. 1.7% H₂S, 600 °C 이하 온도 조건에서는 니켈계 내식강 중 Hastelloy X와 철계 내식강 중 SUS 310 등 고크롬 합금강이 높은 내식성을 나타내었다. 황화반응 활성화에너지는 68-157 kJ/mol의 값을 가졌다. 0.3-4.99% H₂S농도 범위에서 H₂S농도 변화에 따라서 SUS 316의 경우 6-314 mg/dm² · day, Hastelloy X의 경우 5-336 mg/dm² · day로 부식속도는 크게 증가되었다. H₂S가스 농도에 대한 황화반응차수는 1.48-1.91로 나타났다. 부식 표면에는 황화니켈, 황화철 피막이 형성되었다.

Abstract – The sulphidation reactions of Fe-based alloys and Ni-based alloys have been analyzed in the point of the gas-solid reaction kinetics. The alloy specimens were SUS 310, SUS 316, Inconel 600, and Hastelloy X. All the specimens were tested cyclically every 8hr during 48hr in the isothermal temperature from 400 °C to 700 °C with various gases conditions: H₂S in N₂(dry), N₂(wet), CO₂(dry), and CO₂(wet) gas condition. Corrosion products on the surface were identified by X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Fe-based high chrome alloy, SUS 310 and Ni-based high chrome alloy, Hastelloy X showed good corrosion resistance up to 600°C and 1.7% H₂S condition. The activation energies for the sulphidation reactions tested in the N₂(dry) condition were 68 to 157 kJ/mol. The corrosion rate was greatly increased with increasing H₂S gas concentration in the range of 0.3-4.99% H₂S, that is, from 6 mg/dm² · day to 314 mg/dm² · day for SUS 316, and from 5 mg/dm² · day to 336 mg/dm² · day for Hastelloy X. The reaction orders for H₂S concentration were about 1.48 to 1.91. The main corrosion products on the surface was indicated as(Fe, Ni)sulphides.

Key words: High Temperature Corrosion, H₂S, Alloy, Filter, IGCC

1. 서 론

석탄에너지 산업의 경우 시스템 가동 온도가 고온이고 반응가스에 따라서 생성가스도 산화성과 환원성 가스로 변동이 심하다. 석탄 내의 원소 황은 환원 조건에서는 H₂S로 되어, 산화 조건에서의 SO₂에 비하여 부식성이 매우 크게 된다. 따라서 석탄의 열분해나, 석탄가스화 공정의 경우 장치 재료 선정에 주의를 하지 않으면 안된다. 석탄가스화 공정에서 석탄가스의 현열을 이용한 고압시스템생성 시스템용 금속 재질 선정

을 위한 많은 부식 실험이 행하여져 700-1,000 °C 근처의 경우 고크롬 합금(Ni-50Cr)이나 알루미늄이나 코팅 재질만이 내식성을 유지하는 것으로 나타났다[1]. 그러나 Bakker 등[2]의 연구 결과 생성 스팀의 압력에 따라서 차이가 있지만 12.4 MPa 규모의 압력에서 금속 표면 온도는 300-700 °C 근처인 것으로 밝혀졌다. Meadowcroft와 Manning[3]의 연구에서는 H₂S 1% 이하, 300-500 °C 온도 조건에서 ferritic stainless steels의 경우 내식성이 우수한 것으로 나타났다.

석탄가스화 복합발전(Integrated coal Gasification Combined Cycle: IGCC) 공정 중의 석탄가스 고온 집진 기술과 연계하여서는 H₂S 0.34%, 650-700 °C에서 Inconel 671과 AISI 310SS 재질의 경우 짧은 시간(24-48 hr) 내에 높은 압력 손실을 나타내므로 빈번히 필터를 교체하여야 한

[†]To whom correspondence should be addressed.
E-mail: ycbak@nongae.gsnu.ac.kr

다. 이것은 650-700 °C에서 Ni/NiS 공융체가 형성되어 필터 기공을 막으므로 가스 흐름을 차단하여 높은 압력 손실이 발생하였고, 이들 두 금속 재질은 사용하지 못하였다[4]. 최근의 경제성 분석결과 IGCC의 열효율은 가스정제 공정의 온도가 350 °C까지는 급격히 증가하고 그 이후 600 °C까지는 효율의 증가가 미미한 것으로 밝혀졌고, 또 알칼리 금속의 휘발 때문에 650 °C 이하에서 운전하는 것이 경제적인 것으로 나타났다[5]. 따라서 고온 집진 기술의 경우도 공정온도가 600 °C 이하로 낮아지게 되었다.

국내의 경우 에너지 · 환경 산업과 관련하여 초임계 산화공정[6], 유동층 석탄연소공정[7] 등에서의 부식에 대한 실험이 이루어졌고, 석탄 가스화와 연관하여서는 이 등[8]이 가스화 반응기 선정을 위하여 SUS 316에 대하여 2.8% H₂S, 800 °C의 고온 부식 실험을 행하였다. 그러나 높은 부식성으로 SUS 316 재질은 사용이 불가능한 것으로 결론지었다.

본 연구의 목적은 석탄가스화 공정 중 중온 범위(Intermediate temperature)에서 열 회수 시스템이나 금속 필터의 재질로 사용 될 수 있는 철계와 니켈계 내식 합금강에 대한 부식 특성을 규명하고, 각 단위 기체의 영향을 살펴 보는 것이다. 아울러 합금강과 H₂S 기체 사이의 부식반응을 기-고 화학반응으로 간주하고 반응속도론적으로 해석하였다.

2. 실험

2-1. 재료

본 연구에 사용된 금속합금강 재질은 철계열과 니켈계열로 현재 상용 고온 내식 재료로 활용되고 있는 SUS 310, SUS 316, Inconel 600, Hastelloy X이며, 그 화학 성분은 Table 1과 같다.

두께 2-3 mm의 시편 모재를 사용하여 20×40 mm 크기로 시편을 자르고 시편 지지대에 지지하기 위하여 내경 8 mm의 구멍을 뚫었다. 이 시편을 400-1,000 grit의 SiC 연마지로 차례로 갈아 외부의 산화 피막을 제거하고, 에탄올 용액에 담가 초음파 세척하였다. 시편은 건조 후 테이케이터에 보관하여 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of the alloys(wt%)

| Alloy | Ni | Cr | Fe | Si | Mn | C | S | P |
|-------------|-------|-------|-------|------|------|------|-------|-------|
| SUS 316 | 12.1 | 17.5 | Bal. | 0.75 | 0.10 | 0.07 | 0.03 | 0.04 |
| SUS 310 | 19.96 | 25.29 | Bal. | 0.85 | 0.08 | 0.15 | 0.05 | 0.02 |
| Inconel 600 | Bal. | 15.5 | 8.0 | 0.65 | 0.52 | 0.08 | 0.01 | 0.01 |
| Hastelloy X | Bal. | 21.22 | 17.50 | 0.30 | 0.52 | 0.06 | 0.001 | 0.012 |

2-2. 실험 및 분석장치

고온 H₂S가스 부식 실험은 Fig. 1과 같은 내경 50 mm 석영 튜브를 이용한 부식 실험 장치에서 하였다. 튜브 외부는 3 kW Lindberg 튜브형 전기로(LHTF322C)가 설치되어 온도가 조절되었고, 튜브 내부 온도는 K형 열전대를 이용하여 측정하였다. 유입 수증기 양은 항온조 내에 기포 병을 설치하여 유입 gas와 함께 포화되는 수증기 양을 검량하여 사용하였다. 수증기 첨가 시는 라인 히터(340 W)를 사용하여 노 입구 부분까지 가열하여 수증기의 응축을 방지하였다. CO₂가스는 99.99%의 표준 가스를 사용하였고, H₂S가스는 4.99%(N₂ 기준) 혼합가스를 사용하였다. 각 가스는 유량계를 거쳐 반응기 하부에서 예비 혼합된 후 노 내부로 유입되었다. 반응이 끝난 가스는 zinc acetate 포화용액을 거쳐 외부로 배출되었다.

시편 지지대는 직경 6 mm 석영 봉을 사용하여 8개의 시료가 동시에 걸리도록 만들었다. 반응 완료 후 부식 시편의 표면 생성물의 확인을 위하여 Siemens D5005 X-ray 회절기를 사용한 XRD 분석을 하였다. 그 실험 조건으로는 Cu K-α 타겟, X-ray관 전압 40 kV, 35 mA, 그리고 scan 속도는 3°/min이었고, 2θ 범위는 10-80°에서 분석이 이루어졌다.

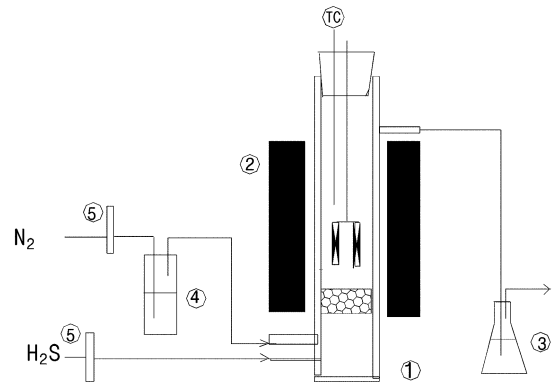


Fig. 1. Schematic diagram of the system for the high temperature corrosion test.

1. Quartz tube
2. Furnace
3. Zinc acetate soln
4. Water bottle
5. Flowmeter

표면 미세조직과 원소 분포를 파악하기 위하여 EDX(Oxford SIS)가 부착된 주사전자현미경(JEOL JSM-6400)을 이용하였다.

2-3. 실험 방법

시편의 크기는 버니어 캘리퍼스를 사용하여 측정하였고 무게도 평량하였다. 평량된 시편을 시편 지지대에 걸고 시편 지지대를 전기로 내에 위치시켰다. 먼저 질소 가스를 흘려 노 내의 공기를 질소 가스로 대체시키면서 온도를 원하는 실험 온도까지 승온시켰다. 실험온도에 도달하면 정하여진 농도의 H₂S가스와 분위기 가스를 흘리면서 부식실험을 8 시간 동안 계속하였다. 이때 각 가스의 유량은 온도 조건에 따라 달라지지만 총 유입 가스 유량은 약 140 ml/min을 유지하였다. 1회 실험이 끝나면 H₂S가스와 분위기 가스의 공급을 중단시키고 상온으로 냉각시켰다. 냉각 후 시편 지지대를 노 외부로 분리시키고 각 시편의 무게를 평량하였다. 총 6회 실험을 하여 48시간 동안의 부식 실험으로 하였다. 남[9]은 여러 가지 기준을 사용하여 부식속도를 나타내었는데, 본 연구에서는 시편 표면적을 기준으로 한 무게 변화로 나타내었다.

온도 변화 실험은 일정한 H₂S가스 농도 조건에서 400, 500, 600, 700 °C 등은 조건에서 행하여졌다. H₂S가스 농도 변화 실험은 온도 500 °C에서 H₂S가스 농도 0.3, 1.7, 4.99% 변화 조건에서 이루어졌다.

분위기 가스에 대한 영향 실험은 반응온도 500 °C에서 행하였다. CO₂ 가스 분위기 실험은 CO₂를 분위기 가스로 하여 H₂S 가스를 혼합하여 실험하였고, 수증기의 영향을 실험하기 위하여 분위기 가스인 N₂와 CO₂ 가스를 기포병에 포화시켜 반응기로 유입하였다.

전체 실험조건과 각 분위기 가스에서의 기체 농도는 Table 2와 같다.

500 °C 조건에서의 물의 평형상수(K=6.596×10¹³)와 CO₂, H₂S의 표준 생성 엔탈피와 표준온도에서의 Gibbs's free energy를 기준으로 한 500 °C 조건에서의 평형상수(CO₂: K=5.22×10²⁶, H₂S: K=1962.6)를 사용하여 [10], 위의 실험 조건에 대한 산소 분압과 황 분압의 범위를 Nakagawa 등[11]이 발표한 주요 성분의 상평형도에 나타내어 보면 Fig. 2와 같다.

Table 2. Experimental conditions for the high temperature corrosion tests

| | |
|---|---|
| Reaction temperature(°C) | 400, 500, 600, 700 |
| H ₂ S concentration(%) | 0.3, 1.7, 4.99 |
| N ₂ balance condition(wet)(%) | H ₂ S(1.7), H ₂ O(4.7), N ₂ (93.6) |
| CO ₂ balance condition(dry)(%) | H ₂ S(1.7), N ₂ (31.6), CO ₂ (66.7) |
| CO ₂ balance condition(wet)(%) | H ₂ S(1.7), H ₂ O(4.7), N ₂ (30), CO ₂ (63.6) |

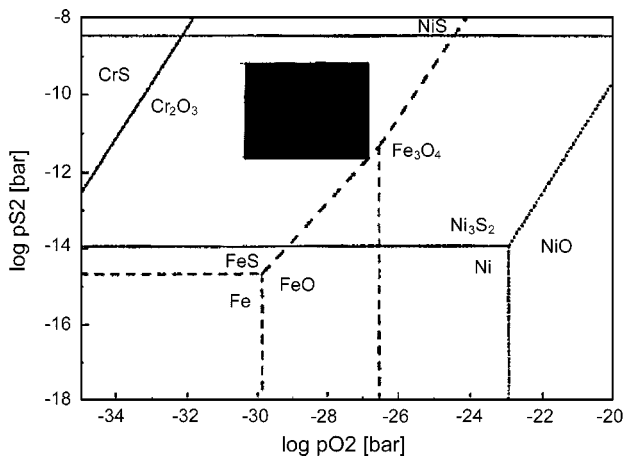


Fig. 2. Experimental region in thermodynamic phase stability diagram for main alloying elements at 500 °C(■: experimental region).

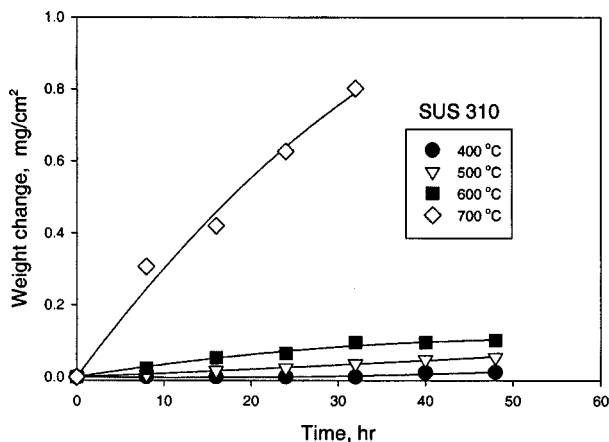


Fig. 3. The effect of temperature on the weight change for SUS 310 at 0.3% H₂S.

3. 결과 및 고찰

3-1. 반응온도의 영향

Fig. 3에 0.3% H₂S, 질소 분위기에서의 SUS 310 시편에 대한 무게 변화를 나타내었다. 합금강과 H₂S와의 반응에 의하여 금속 황화물이 형성되므로 무게가 증가하였다. 여기서 반응온도 600 °C까지는 완전한 황화부식이 나타나는 것을 볼 수 있다.

Hastelloy X의 경우도 600 °C까지는 이러한 부식 현상이 점진적으로 발생되었다. 그러나 Cr 함유량이 20% 이하인 SUS 316과 Inconel 600의 경우 600 °C에서부터 급속한 부식 현상이 나타났다. 특히 SUS 316의 경우 700 °C에서 24시간 경과 시 생성 부식 층의 탈리 현상으로 계속적인 실험이 불가능하였다.

Fig. 4에 500 °C에서의 합금 종류에 따른 부식 변화를 나타내었다. SUS 310과 Inconel 600이 유사한 부식 특성을 나타내었고 SUS 316의 경우가 부식이 가장 크게 나타났다. 그러나 600 °C의 경우 SUS 310, SUS 316, Hastelloy X에 비하여 Inconel 600은 급격한 부식 증가가 나타났다.

이들 각 48시간 동안의 무게 변화를 기준으로 부식속도를 부식도로 나타낼 수 있다. 500 °C에서는 SUS 310은 2.77 mg/dm² · day, Inconel 600은 3.95 mg/dm² · day이며, Hastelloy X는 4.76 mg/dm² · day, SUS 316은 6.13 mg/dm² · day이었다. 600 °C에서는 SUS 310은 5.09 mg/dm² · day, Hastelloy X는 14.2 mg/dm² · day로서 SUS 316(34.15 mg/dm² · day), Inconel 600(395.3 mg/dm² · day)과 비교하여 우수한 재질로 판단되었다.

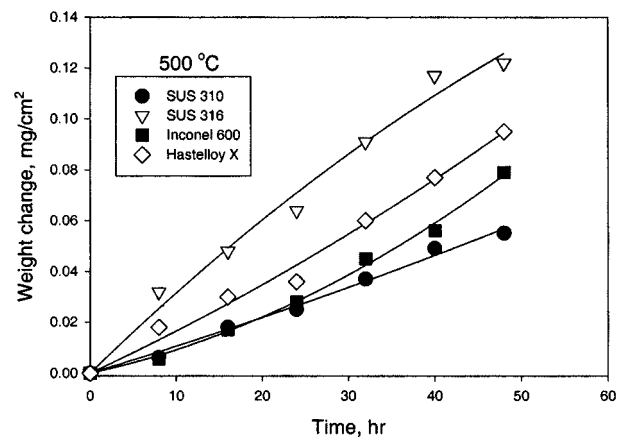


Fig. 4. The effect of alloy types on the weight change at 500 °C and 0.3% H₂S.

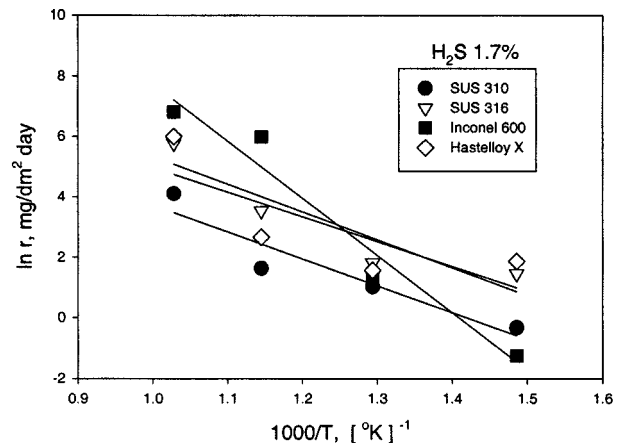


Fig. 5. The effect of alloy types on the corrosion rate at 1.7% H₂S.

700 °C로 온도 범위를 확대 할 경우 SUS 310이 60.14 mg/dm² · day로 Hastelloy X(398.36 mg/dm² · day)에 비하여 부식도가 매우 낮아 비교 시편 중 가장 우수한 재질로 판단되었다.

이들 부식속도에 대한 온도의 영향을 정량화 하여 Arrhenius plot를 그려보면 Fig. 5와 같다. 여기서 황화반응 활성화에너지를 구하여 보면 Inconel 600은 157 kJ/mol, SUS 316은 76 kJ/mol, SUS 310은 73.65 kJ/mol, Hastelloy X는 68 kJ/mol로 나타나 Inconel 600의 경우가 온도에

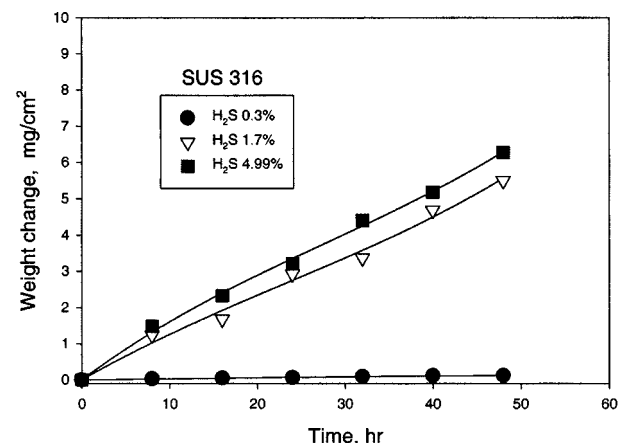


Fig. 6. The effect of H₂S concentration on the weight change for SUS 316 at 500 °C.

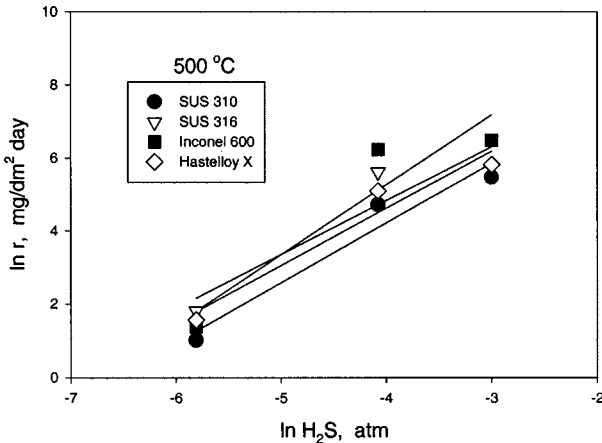


Fig. 7. The effect of H_2S concentration on the corrosion rate at 500 °C.

대한 영향을 가장 크게 받는 것으로 나타났다.

3-2. H_2S 가스 농도의 영향

Fig. 6에 반응온도 500 °C, 질소 분위기에서의 여러 H_2S 농도에 대한 SUS 316 시편 무게 변화를 나타내었다. H_2S 농도 0.3%의 경우 안정한 부식 특성을 나타내었으나 1.7%에서는 민감한 부식 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

이를 48시간 동안의 무게 변화를 기준으로 한 부식속도로 나타내어 보면, H_2S 농도 0.3%의 경우 부식속도는 $6 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}$ (SUS 316), $5 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}$ (Hastelloy X)으로 안정한 부식 형태를 나타내었으나, H_2S 농도 1.7%에서는 $275 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}$ (SUS 316), $163 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}$ (Hastelloy X), H_2S 농도 4.99%에서는 $314 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}$ (SUS 316), $336 \text{ mg/dm}^2 \cdot \text{day}$ (Hastelloy X)의 부식속도를 나타내어 H_2S 농도에 따라 민감한 부식 특성을 나타내는 것을 알 수 있다.

황화부식 속도를 H_2S 농도의 함수인 $r = kX_{H_2S}^a$ 로 표시할 수 있으므로 여러 합금강의 H_2S 농도의 변화에 따른 황화부식속도 변화를 나타내면 Fig. 7과 같다. 여기서 부식속도에 대한 황화수소 농도 차수 a 는 Inconel 600은 1.91, SUS 310은 1.63, Hastelloy X는 1.56, SUS 316은 1.48로 나타나 Inconel 600의 경우가 가장 H_2S 농도의 영향을 크게 받았다.

석탄가스화 공정에서 생성되는 석탄가스는 원료의 성상이나 가스화제를 산소나 공기를 사용하느냐에 따라서 구성 성분이 달라지고, 조업 압력이나 온도, 석탄/ H_2O 투입비 등과 연관되어서도 달라진다. 대개 공기를 가스화제로 사용하는 경우 H_2 (9-13%), CO (10-25%), CO_2 (8-13%), CH_4 (1-5%), H_2O (4-17%), N_2 (balance)로 구성된다. 산소를 가스화제로 사용하는 경우 H_2 (30-40%), CO (35-50%), H_2O (5-15%), N_2 (2%)로 구성된다. H_2S 농도는 원료 석탄 내의 황 성분의 양에 따라 달라지지만 0.6% 정도로 함유된다[12]. 따라서 실제 공정을 염두에 둘 경우에 재질 선택의 폭은 다소 넓어질 수 있다.

3-3. 분위기 가스 종류의 영향

반응온도 500 °C, H_2S 1.7% 조건에서 철계 합금강의 수증기의 영향을 살펴보면 Fig. 8과 같다. SUS 310의 경우 수증기 첨가에 따라 부식 억제 특성을 나타내었으나 SUS 316의 경우 수증기 첨가의 경우 높은 부식 증가 현상을 나타내었다. 그러나 니켈계 합금강의 경우에는 Hastelloy X와 Inconel 600 경우 모두 부식이 약간 증가하는 것으로 나타났다.

반응온도 500 °C, H_2S 1.7% 조건에서 니켈계 합금강의 CO_2 가스 영향을 살펴보면 Fig. 9와 같은 결과를 나타내었다. 고크롬 니켈강인 Hastelloy X의 경우 초기 부식은 질소 분위기에서 보다 약간 증가하나 점차 부식을 억제하는 특성을 나타내었다. 반면 Inconel 600의 경우는

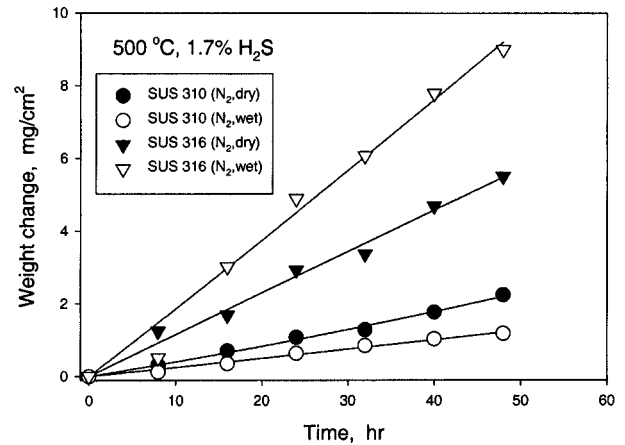


Fig. 8. The effect of H_2O gas on the weight change for Fe-based alloys at 500 °C.

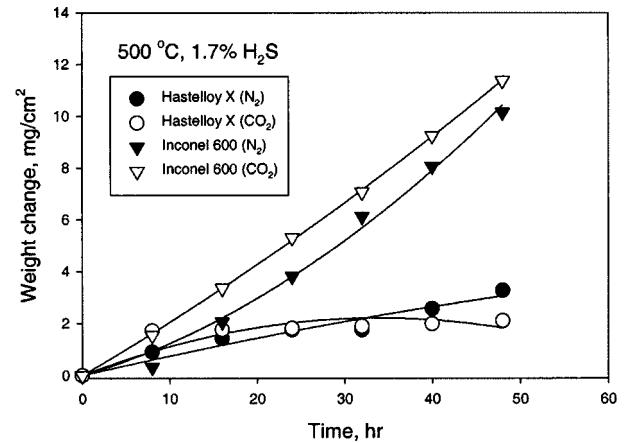


Fig. 9. The effect of CO_2 gas on the weight change for Ni-based alloys at 500 °C.

CO_2 분위기에서 부식이 증가하는 것으로 나타났다. 철계 합금강 중 SUS 310의 경우 Hastelloy X와 유사한 부식 특성을 나타내었으나, SUS 316의 경우 CO_2 가스 분위기 일 경우 부식을 크게 촉진하는 특성을 나타내었다. 이것은 황 기체와 산소 기체의 분압에 따라 다소 차이가 나지만 Si, Cr, Al, Ti는 산화물 형태(MO)로 보다 쉽게 존재하고, Fe, Ni, Co, Mn, W, Mo는 황화물 형태(MS)로 보다 쉽게 존재한다. CO_2 분위기에서는 산화물 형태의 유지가 용이하므로 고크롬인 SUS 310과 Hastelloy X의 경우 Cr_2O_3 형태의 피막이 생성되어 부식 억제 특성을 나타내게 된다[13]. H_2O 기체 영향과 CO_2 기체 영향이 다소 차이가 나는 것은 CO_2 분위기의 경우 CO_2 농도가 66.7%이나 수증기 첨가의 경우 H_2O 4.7%로 다소 산소 분압이 낮으므로 Cr의 내 부식성 피막 형성이 다소 낮기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 10에 반응온도 500 °C, H_2S 1.7% 조건에서 철계 합금강의 CO_2 와 H_2O 분위기에서의 부식 특성을 나타내었다. 여기서처럼 SUS 310의 경우 CO_2 와 H_2O 첨가 시 건조 분위기에서보다는 부식이 감소되었다. SUS 316의 경우에도 CO_2 만을 주입한 경우보다 CO_2 에 수증기를 혼합한 경우가 부식이 감소되는 특성을 나타내었다. 그러나 N_2 (dry) 분위기에서 보다는 부식이 다소 증가하는 결과를 보였다. Inconel 600 경우에는 CO_2 만을 주입하는 것보다 CO_2 에 수증기를 혼합한 경우 부식은 증가하였다. Hastelloy X의 경우에도 CO_2 만 주입 시보다는 CO_2 에 수증기를 주입한 경우 다소 부식이 크게 나타났으나, 질소 기체에 수증기 주입 경우보다는 부식이 낮게 나타나 CO_2 는 수증기의 부식 증가 특성을 다소

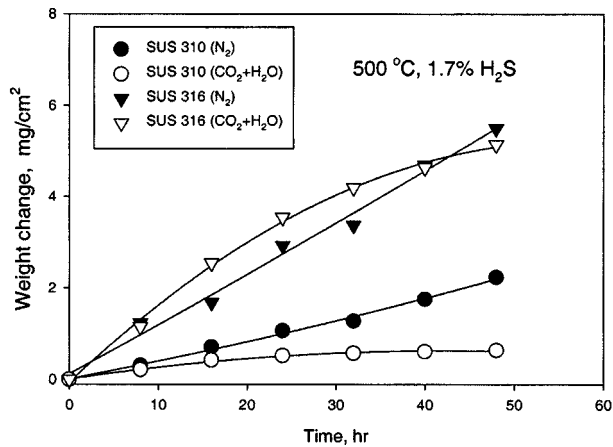


Fig. 10. The effect of H₂O and CO₂ gas on the weight change for Fe-based alloys at 500 °C.

완화하는 것으로 나타났다.

철계가 니켈계에 비하여 내식성이 우수한 것은 미량 성분의 영향도 관여하는 것으로 알려져 있다. Stroosnijder와 Quadackers[14]는 Mn을 첨가할 경우 금속 Mn은 확산속도가 매우 높고 MnS는 열역학적으로 안정하므로, 합금의 내식성에 나쁜 영향을 미치게 된다고 하였다. Lai[15]는 Si는 합금의 내식성을 향상시키는데 매우 효과적이어서, 고 Cr의 Ni-Co합금에 2.75% Si를 첨가할 경우 Cr 산화물 층 표면에 Si가 덮여서 내산화성이 우수하게 되었다. Table 1에서 보면 철계의 Mn 함유량이 니켈계에 비하여 상대적으로 낮고, Si 함유량이 약간 높은 것도 철계의 내식성이 니켈계에 비하여 높은 것의 이유로 설명될 수 있다.

3-4. 부식 표면 분석

Fig. 11에 500 °C, 1.7% H₂S 조건에서 수증기 주입 조건에서 생성된

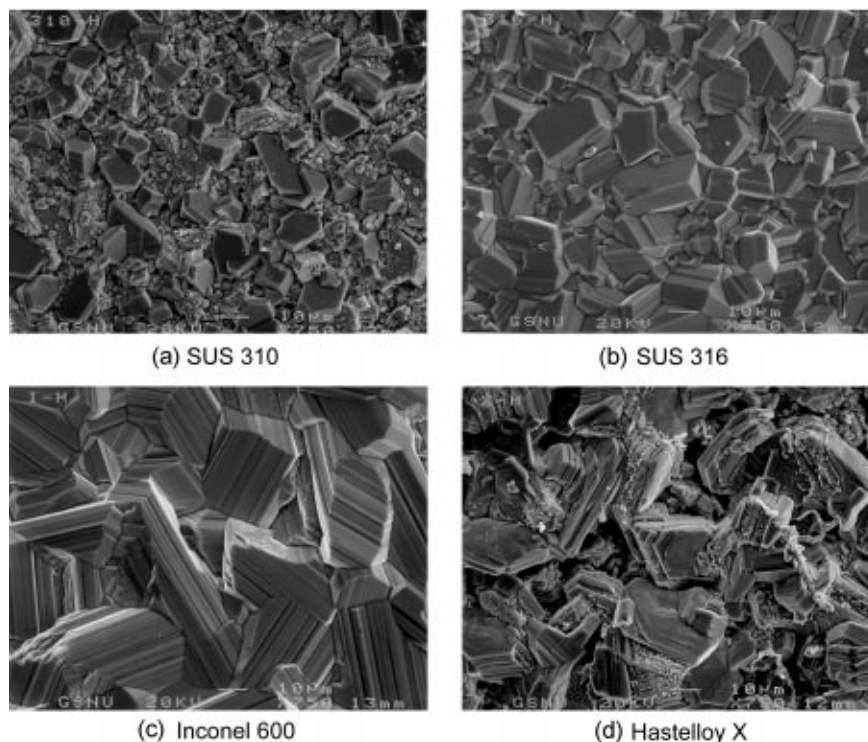


Fig. 11. The surface morphologies of specimen corroded in the N₂(wet), H₂S 1.7% condition.

Table 3. Element analysis of surfaces at 500 °C, N₂(wet) condition

| | S | Cr | Fe | Ni | Si |
|-------------|-------|------|-------|-------|------|
| SUS 310 | 33.62 | 2.57 | 44.78 | 18.78 | 0.25 |
| SUS 316 | 36.39 | 0.54 | 53.74 | 9.33 | - |
| Inconel 600 | 33.74 | - | 3.37 | 62.89 | - |
| Hastelloy X | 30.45 | - | 14.73 | 54.82 | - |

부식 표면에 대한 SEM 분석 사진이 있다. 각 경우에 황화 니켈과 황화 철의 육면체구조(Nickel-Arsenide structure)가 생성되는 것을 볼 수 있었다. 특히 Inconel 600의 경우 잘 발달된 부식 결정 조직을 볼 수 있었다. EDX 분석 결과 Table 3과 같은 결과가 나왔다. 여기서 생성 부식 화합물은 대부분 Fe, Ni 황화물로 이루어졌고 특히 니켈계 합금강의 경우 표면에 Cr성분이 거의 없는 것으로 나타났다. Lai[13]는 고크롬 합금강에서 산화크롬 층이 시편 표면과 소지 금속 사이에 형성되어 있어 니켈과 철금속의 표면이온 확산속도를 억제하므로 내식성을 크게 만드는 것으로 설명하였다. Birks와 Meier[16]도 Cr 합금의 경우 부식 피막을 통한 이온 확산이 용속반응 단계인 것을 밝혔다.

500 °C, 1.7% H₂S, CO₂(dry) 분위기에서의 부식 결과는 수증기 주입 시보다는 결정 크기가 작게 나타났고 특히 Hastelloy X의 경우 생성 결정이 급속히 작아진 것을 볼 수 있었다. XRD 분석 결과 Fig. 12와 같이 CO₂(dry) 분위기에서의 SUS 310 시편에는 Cr₂S₃이 형성됨을 확인하였다. 그러나 SUS 316의 경우에는 FeS가 형성됨을 확인하였고 Hastelloy X에서는 NiS와 FeNi₂S₄가 형성되는 것을 확인하였다.

4. 결 론

H₂S 가스 분위기에서 SUS 310, SUS 316, Inconel 600과 Hastelloy X 합금강의 부식 특성을 실험하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

600 °C 이하 온도 조건에서는 니켈계 합금강 중 Hastelloy X와 철계 합금강 중 SUS 310 등 고크롬 합금강이 중온조건 IGCC용 소재 금속

감 사

본 연구는 대체에너지 선도기술개발(G7)사업의 일환으로 수행되었습니다. 연구비 지원에 감사드립니다.

참고문헌

1. Perkins, R. A. and Vonk, S. J., *Evaluation of Alloys for Fuel Cell Heat Exchanger*, EPRI Report EM-1815, project 1041-3(1981).
2. Bakker, W. T., Perkins, R. A. and Van Lierre, J., "Corrosion in Syn-gas Cooler of Coal Gasification, Combined Cycle Power Plants," *Material Performance*, **24**(1), 9-17(1990).
3. Meadowcroft, D. B. and Manning, M. I., *Corrosion Resistant Materials for Coal Conversion System*, Applied Science Publishers, London and New York(1983).
4. Haldipur, G. B., Schmidt, D. K. and Smith, K. J., *A 50-Month Mechanistic Study and Downstream Unit Process Development Program for the Pressurized Ash-agglomerating Fluidized-bed Gasification System*, DOE/me/21063-2740. 1-2, Madison Pennsylvania(1989).
5. Yi, K. B., Choi, E. M., Song, Y. K. and Rhee, Y. W., "Low-temperature Desulfurizing Reaction with Cu-containing Sorbents," *HWA-HAK KONGHAK*, **37**, 795-799(1999).
6. Kim, Y. S., Mitton, D. B. and Latanision, R. M., "Corrosion Resistance of Stainless Steels in Chloride Containing Supercritical Water Oxidation System," *Korean J. Chem. Eng.*, **17**(1), 58-66(2000).
7. Park, Y. S. and Son, J. E., "High Temperature Corrosion in Fluidized Bed Combustion," *Energy R&D*, **6**(4), 92-104(1984).
8. Yi, C. G. et al., *Development of a Hot Gas Desulfurization System for IGCC(II)*, Korea Electric Power Research Institute, Report, sundo-3 (1995).
9. Nam, J. W., *Chemical Equipment Material and Anticorrosion Technology*, Dongwha, Seoul(1997).
10. Smith, J. M. and Van Ness, H. C., *Introduction to Chemical Engineering Thermodynamics*, McGraw-Hill, New York(1997).
11. Nakagawa, K., Kihara, S., Kawamoto, K., Kato, M. and Tsao, D., "Effects of H₂S Content on Corrosion of Tube Materials in an Air-blown Coal Gasification Atmosphere," *NACE, Corrosion/84*, Houston, TX, 113-120(1984).
12. Park, T. J. et al., *Planing Report for Integrated Coal Gasification Combined Cycle*, Korea Electric Power Research Institute, Report (1992).
13. Lai, G. Y., *High Temperature Corrosion of Engineering Alloys*, ASM, Ohio, 231(1990).
14. Stroosnijder, M. F. and Quadackers, W. J., "Review of High Temperature Corrosion of Metals and Alloys in Sulphidizing/Oxidizing Environments, I. Corrosion of Metals," *High Temperature Technology*, **4**(2), 83-95(1986).
15. Lai, G. Y., "A New Sulphidation Resistant Ni-Co-Cr-Si Alloy," *High Temperature Corrosion Energy System Proc. Symp.*, Metal Soc. AIME, 123-129(1984).
16. Birks, N. and Meier, G. H., *Introduction to High Temperature Oxidation of Metals*, Edward Arnold Ltd., London, 198(1983).

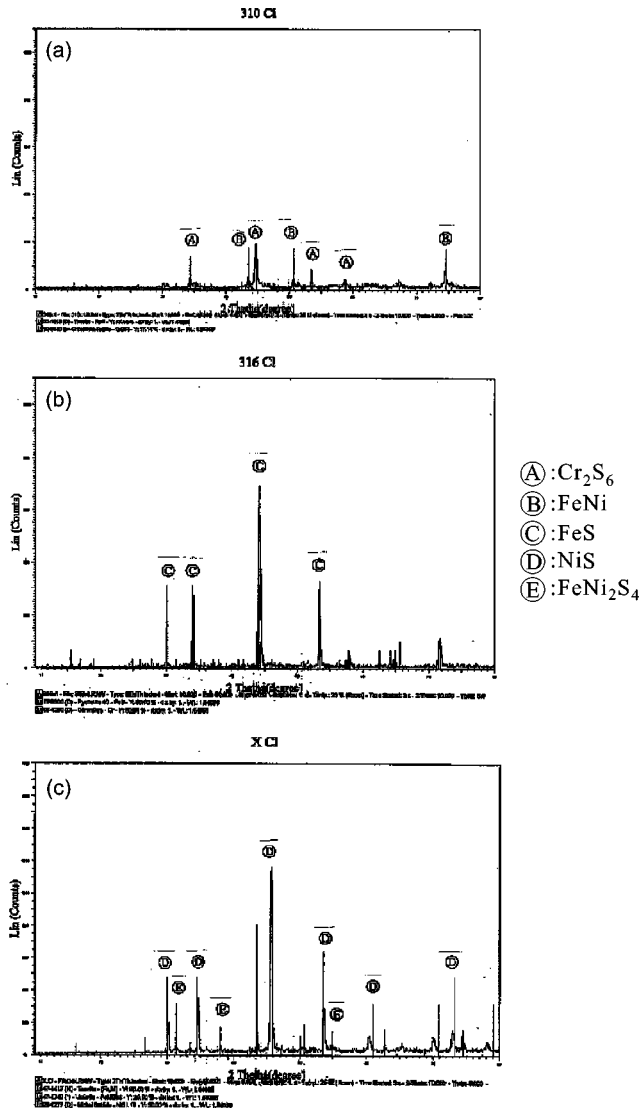


Fig. 12. XRD patterns of specimen corroded in the CO₂(dry), H₂S 1.7% condition (a) SUS 310, (b) SUS 316, (c) Hastelloy X.

으로 우수하였다. 부식반응에 대한 활성화에너지는 Inconel 600은 157 kJ/mol, SUS 316은 76 kJ/mol, SUS 310은 73.65 kJ/mol, Hastelloy X는 68 kJ/mol로 나타나 Inconel 600이 온도 변화에 가장 큰 영향을 받았다. IGCC 조건의 황화수소 농도인 H₂S 농도 0.3%, 반응온도 500 °C의 경우 부식속도는 6 mg/dm²·day(SUS 316), 5 mg/dm²·day(Hastelloy X)로 안정한 부식 특성을 나타내었으나, H₂S 농도 1.7%에서는 275 mg/dm²·day(SUS 316), 163 mg/dm²·day(Hastelloy X), H₂S 농도 4.99%에서는 314 mg/dm²·day(SUS 316), 336 mg/dm²·day(Hastelloy X)의 부식속도를 나타내어 황화수소 농도 변화에 따라서 부식속도는 크게 영향을 받았다. 부식속도에 대한 황화수소 농도 차수는 Inconel 600은 1.91, SUS 310은 1.63, Hastelloy X는 1.56, SUS 316은 1.48이었다.

수증기 분위기에서 니켈계 합금강은 부식이 다소 증가하는 결과를 나타내었다. 철계 합금강 중 SUS 310의 경우 수증기 첨가에 따라 부식 억제 특성을 나타내었으나, SUS 316의 경우 수증기 첨가의 경우 높은 부식 증가 특성을 나타내었다. 크롬 함량이 높을 경우 CO₂ 분위기는 부식을 억제하였으나, 크롬 함량이 낮은 경우 CO₂ 분위기는 부식을 촉진시켰다. 부식 표면에는 황화니켈과 황화철(NiS, (Fe, Ni)₃S₂)피막이 형성되었다.