

## 〈研究報告〉

스테인레스강(ASTM A447)의 燃料油의 燃燒에  
의한 腐蝕피막의 X-線回折特性

鄭 鎬 光\*, 趙 鍾 琇\*\*

The X-Ray diffraction Characteristics of the Corrosion film in the  
fuel-oil combustion environment for Stainless-steel (ASTM A447)

H. K. Jeong and Jong. S. Cho

## 1. 서 론

고온에서 금속표면에 생성된 스케일은 금속재료의 조성 또는 그 환경에 따라서 형성된 화합물의(보통은 산화물)형상이 여러가지 복합화합물 형태로 나타난다. 본 실험은 이들 제 조건중에서 증유재에 의한 부식환경과 스테인레스강(ASTM A447)에 형성된 스케일을 X-선 회절법으로 조사하여 그 복합화합물의 구조적 차이점을 알 수 있게 되었으며, 특히 이들 화합물에 대한 X-선 데이터를 찾아낼 수 있었고 이와같은 금속의 고온하에서의 방식방안이 모색되리라 믿어진다. 스케일 시편은 현장에서 채취한 것과 인조재( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{V}_2\text{O}_5$ 을 20:80mole %)를 사용하였고, 특히 현장에서 채취한 시편은 심층별로 실험하여 보았다.

## 2. 증유재에 의한 부식고찰

앞에서 밝힌 분위기 하에서의 스케일은 X-선 분석 결과 나트륨—바나듐—유황계의 상평형 연구에서 밝혀진 바와 같이 나트륨—바나듐—유황의 복합화합물로 나타나겠다. 따라서 이들 상평형 연구 결과를 비교하여 보기로 한다.

증유재와 고온 반응에 관하여는 여러사람들에 의하여 연구되어 졌다. Foster<sup>(1)</sup>와 몇사람은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{V}_2\text{O}_5$  계의 상평형 연구에서  $\text{NaVO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$  및  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$ 가 형성된 유일한 화합물이라고 밝혔고, 이들 화합물은  $\text{V}_2\text{O}_5$ 에 대한  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 비가 몰비공식에 합당할때 본질적으로 순수함이 발견되었다. 이 연구자들은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 상대적인 농도가 어떤 두 화합물에 대해서 화학 질량비에 따라 떨어질때 이들 화합물의 혼합물이 존재 할것이라고 가정했다. Baldwin과 몇

사람은  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 3\text{V}_2\text{O}_5$ 에 대한 검증을 제외하고는 비슷한 화합물을 보고했다. 이 연구자들은 화합물  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$ 의 X-선 회절에 의한 실제 검증 결과  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_5 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 였다는 것에 주의를 하였다. 그것은 지난 연구가들에 의해 밝혀져 왔고  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 6\text{V}_2\text{O}_5$ 가 빙점으로 생각될때 한개의 산소 원자가 방출되어서  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ 가 된다는 것이 일반적으로 승인 되었다. Baldwin은  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot 12\text{V}_2\text{O}_5$ 로서 검증된 화합물에 비슷한 현상을 인정하고서 검증된 화합물은  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ 의 공식식을 갖는다고 추측하였다.

Canner<sup>(2)</sup>는  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{V}_2\text{O}_5$  계의 상태를 만들고 Na/V비가 1보다 작은 혼합물의 특별한 산소 방출 특성을 연구하였다. 그는 산소가 방출 되었을때 용융으로 부터 결정으로된 화합물을 바나듐산바나딜(vanadyl vanadate)이라고 할것을 제외했다. 이 현상은 Brandt에 의해 관찰되었고 더욱이 Flood, Sorum, Krogh에 의하여 다섯가지 화합물 즉  $\text{Na}_3\text{VO}_4$ ,  $\text{Na}_4\text{V}_3\text{O}_7$ ,  $\text{NaVO}_3$ ,  $5\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 11\text{V}_2\text{O}_5$ ( $\gamma$ -vanadyl vanadate) 및  $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{V}_2\text{O}_4 \cdot 5\text{V}_2\text{O}_5$ ( $\beta$ -vanadyl vanadate)가 형성되었음이 밝혀졌다. Wadsley는  $\beta$  화합물에 X-선 분석을 하여 나트륨 원자가 바나듐 산소 조적에서 통로에 위치한다는 것을 알아냈다. Pollman은 공기중에서  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ — $\text{V}_2\text{O}_5$  계를 연구해서 또한 X-선 분석에 의하여  $\beta$  및  $\gamma$  화합물을 검증했다. Cunningham과 Brasunas에 의하여 鋼의 최대 부식은 액체가  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  20mole%와  $\text{V}_2\text{O}_5$  80mole%로 가질때 일어난다는 것이 밝혀졌다.

스케일의 성장에 관하여는 많은 실험 결과가 발표 되었으며 특히 Cr-Fe-Ni 계의 내열성 합금 및 스테인레스 스틸에 대한  $\text{V}_2\text{O}_5$ 와  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 의 혼합한 경우의 실험 결과에 있어서는 재료의 성분원소의 함량비에 따라 금속 표면에 생성되는 스케일의 형태 및 양의 차이를 가져왔으며 또한 금속재질이 받는 온도 조건에 따라서도 생성량의 차이를 나타냈다.

\*한양대학교 산업과학연구소 조교

\*\*한양대학교 산업과학연구소 부소장

3. 실험방법 및 결과

1) 실험기기

Shimadzu X-ray diffraction unit:  $V_0 \sim 1$  type Cu Fe target, G. M detector을 사용했으며, 시료는 보일러의 super heater tube 사이에 존재한 스케일과 heater 내부측 공간에 존재한 것을 채취하였으며 tube 총간에서 채취한 시료는 층별을 이루는 3 부위로 되어 있었으며 내부측에서 채취한것은 완전히 잘 혼합된 재료 보였다. 시료의 분취도 각 층별로 채취하였고 이것들은 약간 습한 상태였으므로 전기오븐에서 구워서 분쇄한 시료를 얻었다.

2) 실험방법

시료는 X-선 분말법에 의한 회절시험으로서 그 구조적 차이점을 확인하였으나 각 patten에 대한 구조식의 명명은 ASTM카드에 기재된마가 없어서 매우 곤란하였다. 그러나  $V_2O_5$ 의 시약과 인조재에 대한 X-선 pattern을 얻어 비교 조사함으로써 예측할수 있었다. 앞으로 좀더 구체적인 데이터 제시는 ASTM에서 발표되는 자료를 얻을수 있어야 정확하리라 믿어진다.

실험에서 밝혀진 함량의 조성비는 X-선의 intensity 비로 서로 비교하여 부으로서 추측할수 있었다.

3) 실험결과

Tube에 접촉되어 있던 부분에서 채취된 시료에 대

한 X-선 회절시험 데이터는  $V_2O_5$ 의 pattern과 비교하여 불매 2개의 그룹으로 나타내 졌다. Table 1에서

Table 1. X-선 회절 Pattern의 data

A Pattern		B Pattern	
d-value	Intensity	d-value	Intensity
4,3860	V. V. S	7.34	V. V. S
3,398	V. S	3.067	V. S
2,885	S	2.178	M
5,775	W	3.63	W
4,087	W	8.06	W

※ A Pattern

Fig. 1~6까지의 "A"로 표기할 것

※ B Pattern

Fig. 1~6까지의 "B"로 표기할 것

※ V. V. S: Very Very Strong

V. S : Very Strong

S : Strong

W : Weak

M : Medium

Table 2. Vanadium (V) oxide의 A. S. T. M. Card에 기재한 내용의 일부

d	4.38	3.40	2.88	5.76
I/I.	100	90	65	46

※ ASTM card No, 9-387

MINOR Correction 1967

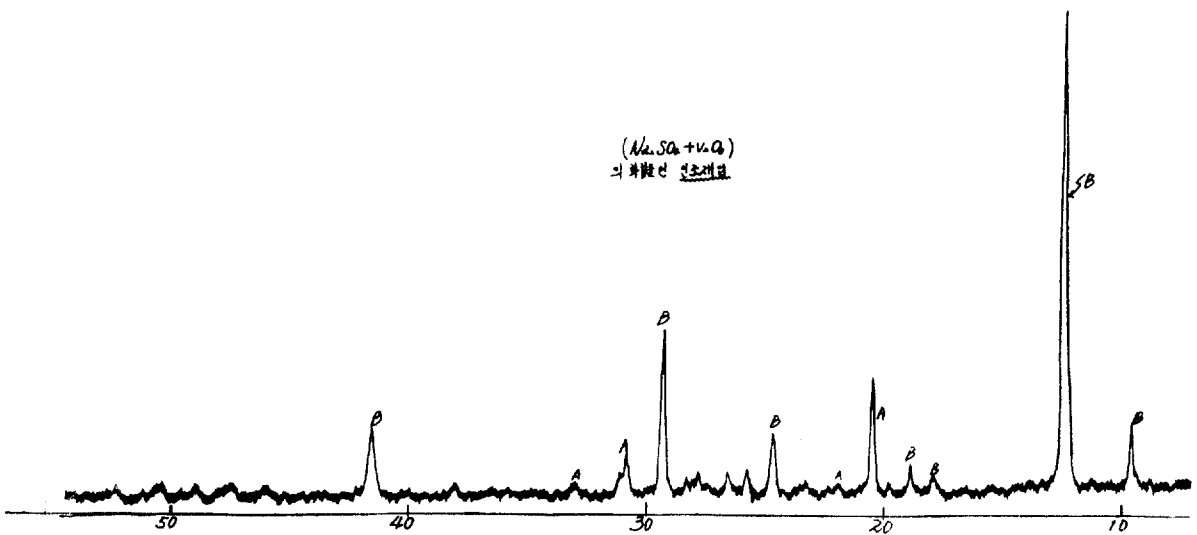


Fig. 1

(V<sub>2</sub>O<sub>5</sub> X-선 pattern 2)

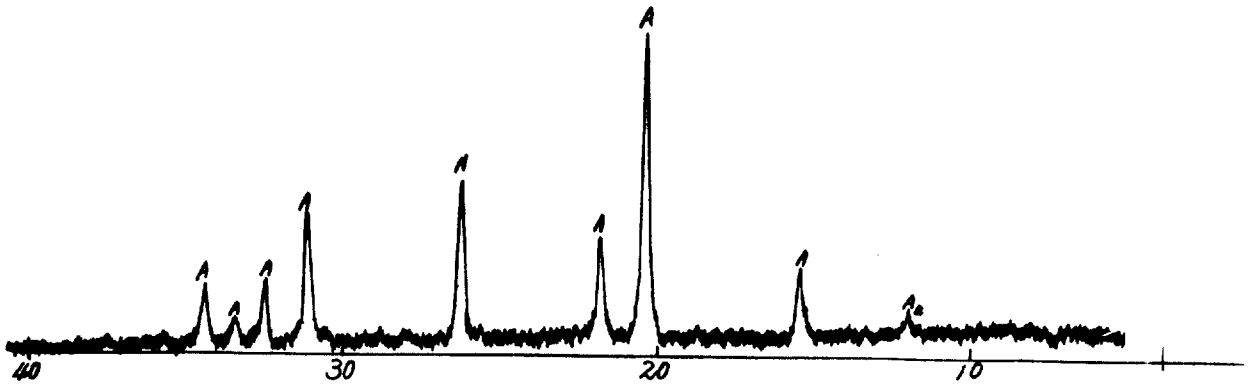


Fig. 2

(Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>)

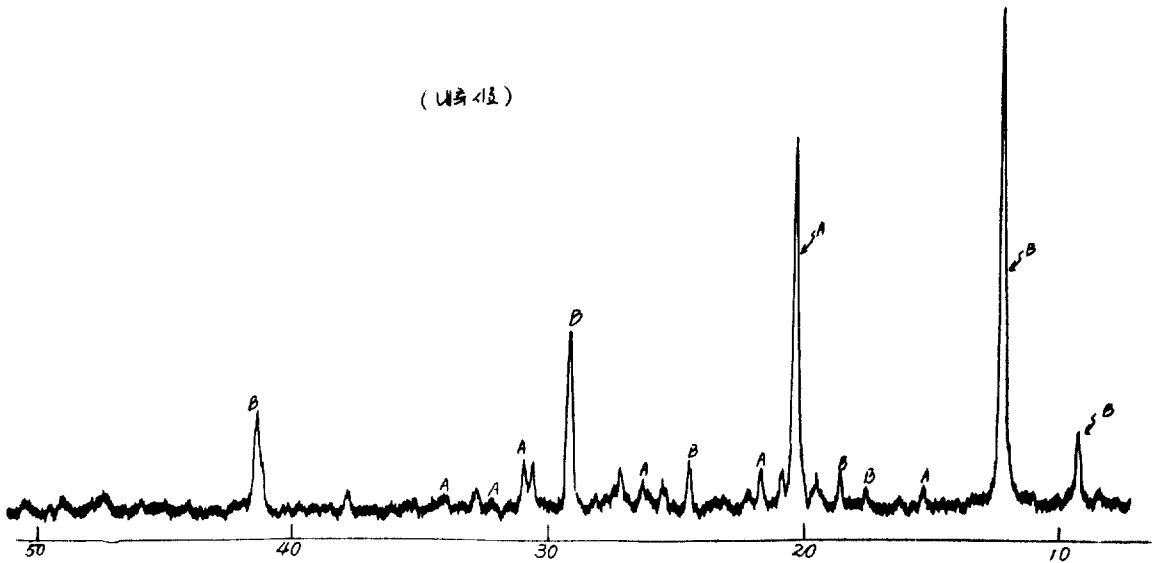


Fig. 3

보이준 두 pattern에 대한 data는 Table 2에 보여준  $V_2O_5$ 의 pattern에 대한 data와 잘 비교가 되어지고 있다.

Table 1에서 두개의 pattern'중 "A"는 Table 2에 밝혀진  $V_2O_5$ 의 d-value 및 intensity가 잘 비교되어지므로 "A" pattern은  $V_2O_5$ 라 믿어진다. "B" pattern은 인

조재의 pattern과 비교하여 볼때 그 d-value와 intensity가 잘 맞음을 보여 줌으로서  $Na_2SO_4$ 와  $V_2O_5$ 의 20:80 mole비로 얻어진 복합합물임을 알수있다. Fig. 1 및 Fig. 2와 3에 나타난 X-선 pattern은 확인에 더욱 좋은 참고가 되리라 믿어진다.

중간층에 대한 X-선 실험 결과로서는 앞에서 밝히

진 pattern과 거의 동일하게 나타내 주고 있으나 다만 pattern B만이 아주 약하게 나타내며 pattern A는 아주 강하게 나타내고 있다. 즉  $V_2O_5$ 의 양이 많이 검

출되었음을 알 수 있으며 인조재로 구성된 성분은 작은 양으로 존재함을 알 수 있었다. Fig. 4를 참고하면 좋은 비교를 할 수 있겠다.

(중간층 시료)

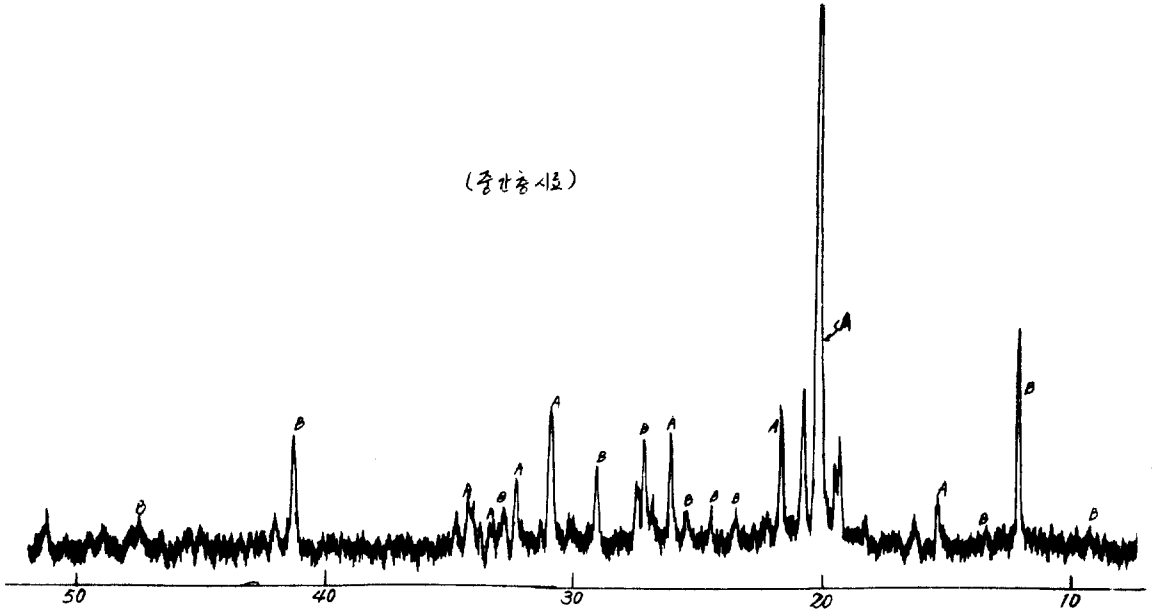


Fig. 4

밖에 층에 대한 X-선 pattern은 "A" pattern 보다 "B" pattern이 훨씬 더 많은 양으로 나타내고 있다. 즉 인조재에서 얻어진 부화합물이  $V_2O_5$ 만의 양보다 많은 비율로 존재한다고 믿어진다. Fig. 5는 이 시료에 대한

X-선 회절시험 결과이며 intensity 비교를 보아 충분히 그 pattern의 변화는 보이지 않고 있다.

내부 공간층에서 채취한 시료에 대한 X-선 pattern은 Fig. 6에서 보여지고 있는 바와 같이 거의가  $V_2O_5$

(외곽층 시료)

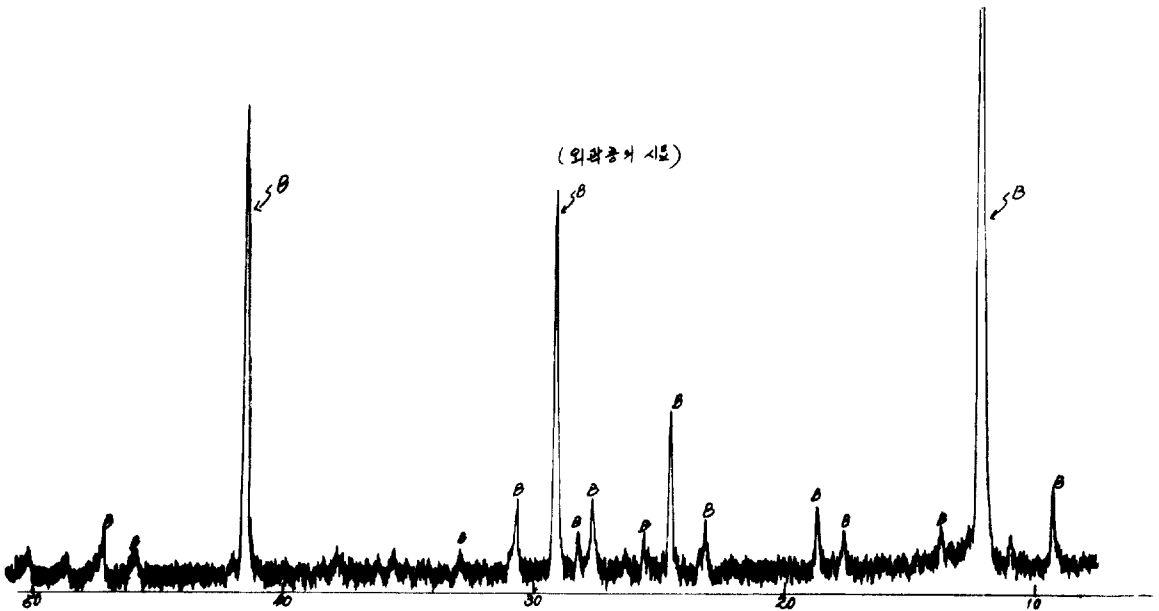


Fig. 5

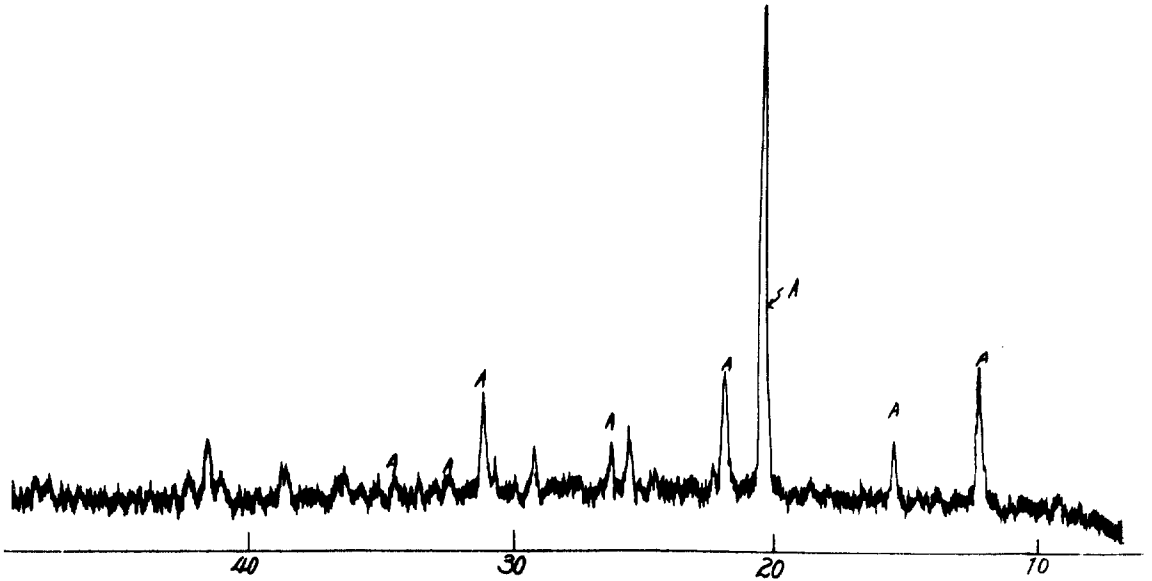


Fig. 6

의 구조를 보여 주며 그외는 소량의 화합물을 나타내고 있다. 즉 위에서 밝혀진 인조재에서 얻어진 pattern이 잘히 보여주지 않고 있다.

#### 4. 결 론

중유재에 의한 고온부식 환경에 있는 금속재질의 표면에 생성되는 스케일은  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 와  $\text{V}_2\text{O}_5$ 의 결합에서 얻어진 어떤 복합합물이라는 것을 알수 있으며 연료유중에 함유되어 있는 마나툼의 양에 따라서 스케일의 생성량이 조절될수 있다는 것을 알수 있었다. 즉 금속 표면에 생성되는 스케일은 마나툼 침식에 의하여 생성되는 소지금속 자체의 산화층과 부식을 가속시키는데

원인이 되는 금속의 복합합물로 구성됨을 알수 있었다. 따라서 방식에 대한 좋은 방안이 제시 되리라 믿어진다. 마나툼의 함량이 많은 방카C유를 주연료로 쓰는 곳에서는 오산화 마나툼에 의한 부식으로 얻어진 여러 가지 부식 복합합물이 얻어질 것이라고 믿어진다.

#### 5. 참고문헌

- 1), 2) 조중수 "부식 및 방식" Page 215~217
- 3) W. Betteridge, K. Sachs, J. Inst. Petroleum 41, 170~80 (1955)
- 4) E. N, Skinner Symposium on Effect of Cyclic Heating ASTM Spec Tech, Publ No 165, 162~72 (1954)