

한국부식학회지
Journal of the Corrosion Science Society of Korea
Vol. 7, No. 1, April 1978.

<研究論文>

산화바나듐(V)에 의한 철 및 니켈의 산화특성*

姜 聖 君 · 金 冕 燮 · 趙 鍾 瑒

한양대학교 공과대학

(1977. 11. 17 接受)

Oxidation Characteristics of Iron and Nickel by Vanadium(V) Oxide.

Sung Goon Kang, Myun Sup Kim, and Jong Soo Cho

College of Engineering, Hanyang University, Seoul Korea

(Received, Nov. 17, 1977)

ABSTRACT

The reactions of iron or nickel with vanadium (V) oxide in argon gas atmosphere were studied in the temperature range of 650-1000°C for various times.

The corrosion products of the reactions were examined by X-ray diffraction patterns.

Iron (II) vanadate (III) and wüstite were detected in iron-vanadium (V) oxide reaction. These corrosion products were formed rapidly and were detected identically in the above temperature range. The weight loss was detected in iron-vanadium (V) oxidereaction but none in nickel-vanadium (V) oxide reaction, The weight loss was considered to be due to the evolution of oxygen. A role of vanadium (V) oxide in the accelerated corrosion of the metals was considered as oxygen carrier.

1. 서 론

중유를 연료로 사용하는 열기관에서는 중유 중에 공존하는 불순물이 연소시의 고온에서 부식을 촉진하는 역할을 하게 때문에 재료의 부식이 심각한 문제 중의 하나로 되어 있다. 더욱이 경제적인 견지에서 볼때 어느 정도의 지질유의 사용은 피할 수 없는 경우가 많으므로 열기관에 사용되는 재료의 방식에 관한 대책이 시급히 요망된다. 특히 바나듐의 함유량이 많은 방카 C유 등을 사용할 때에는 Cunningham, Brasunas¹⁾, Evans²⁾ 등이 연구한 소위 바나듐침식에 의해 가속적인 고온부식이 일어난다는 것은 잘 알려진 사실이다.

따라서 내열금속재료의 개발을 위하여서는 이 바나듐침식의 방식을 위한 연구가 필요하게 되어 지금까지 이 방면의 연구가 Pantony, Vasu³⁾을 위시하여 많이 행해져 있다. 그러나 바나듐침식반응은 부식조건에 관

계되는 인자가 많고 반응이 복잡하여서 잘 알려져있지 않으며 바나듐침식반응기구에 관한 연구는 별로 많지 않다. 그 연구 중 최근에 室井⁴⁾ 등에 의한 바나듐침식에 관한 이론적인 규명이 있었지만 바나듐침식반응의 산화촉진기구는 아직도 잘 확립되어 있지 않고 있다.

본 연구에서는 바나듐침식 반응에서 산화촉진의 원인을 알기 위하여 일차적으로 순수한 금속철 또는 금속니켈 분말과 산화바나듐(V)의 고온에서의 반응생성물을 X선회절도에 의해 조사하여 이들 금속의 산화바나듐(V)에 의한 산화촉진기구를 검토하여 내열강과 내열합금의 바나듐침식에 관한 기초자료를 얻는데 목적을 두었다.

2. 실험 방법

분말 철과 니켈 시료는 200~300mesh의 日本和光제 순수 철 및 니켈 분말을 650°C에서 1시간 수소로 환원시켜 사용하였다.

산화바나듐(V) 시료는 日本和光제 순수한 산화비나

* 韓國腐蝕學會 1977年度秋季學術강연회 (仁荷工大)에서 發表

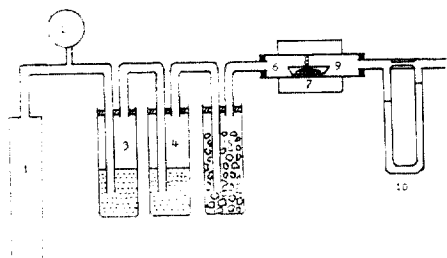
뎀(V)를 산소분위기 중에서 300°C로 3시간 가열하여 사용하였다.

철판 시료는 Armco 철판을 수산화나트륨수용액, 에탄올, 아세톤, 벤젠으로 잘 탈지탈수하여 사용하였다.

이들 철분말, 니켈분말, 철판, 산화바나뎀(V) 시료들은 X선회절도에 의해 산화상태를 미리 확인하였다.

이렇게 절처리된 산화바나뎀(V) 1g와 철분말 또는 니켈분말 1g을 잘 혼합하여 자체 boat에 담아 Fig. 1의 장치도 중의 가열로 중에 넣어 아르곤기체를 통하여 아르곤기체 분위기 중에서 가열하여 반응시켰다. 반응 생성물은 X선회절도로 조사하였고 반응 전후의 질량 변화도 측정하였다. 이 때 가열온도 범위는 650~1000°C이며 가열시간 범위는 15~1000분이다.

철판 위에 5mm 두께로 산화바나뎀(V)를 놓고 위에서와 같은 방법으로 반응시킨 후 냉각하여 표면의 반응생성물을 층별로 떼어 내어 분말법으로 X선회절도에 의해 조사하였고 철판은 그대로 X선회절도를 얻어 아직 표면에 남아 있는 반응생성물을 조사하였다.



1. argon gas bomb 2. pressure gauge 3. pyrogallol solution 4. conc. sulfuric acid 5. calcium chloride 6. silica tube 7. furnace 8. sample 9. boat 10. flow meter

Fig. 1 Apparatus

아르곤기체는 99.99% 순도의 아르곤기체를 먼저 15% 티르가롤수용액과 30% 수산화칼륨수용액을 1:3으로 섞은 연기성피르가롤수용액을 통과시킨 다음 농황산과 고체 염화칼슘이 든 탑을 통과시켜 산소와 수분 등 불순물을 제거하여 사용하였다.

Fig. 1의 장치 내부의 산소의 존재 여부를 확인하기 위하여 순 구리판을 장치 내부에 넣어 가열하여 산화 여부를 조사하였다.

X선회절도는 日本島津제 X선회절기 VD-1을 사용하여 FeK α 에 의해 얻었다.

3. 실험결과 및 검토

(1) 철과 산화바나뎀(V)의 반응

Fig. 2는 철분말과 산화바나뎀(V)를 각 온도에서 150분간 반응시켜 생성된 반응생성물의 X선회절도의

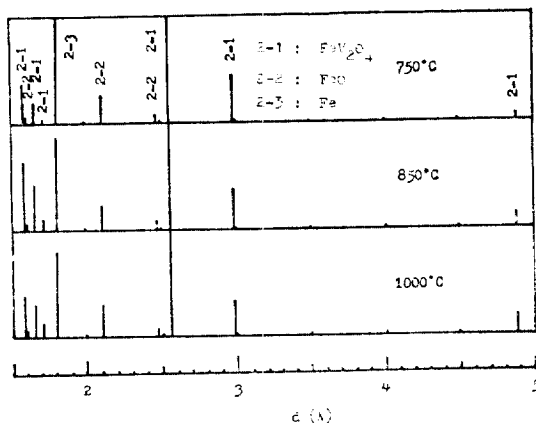


Fig. 2. X-ray diffraction patterns obtained from corrosion products of iron by V₂O₅ at 750-1000°C for 150 minutes under argon gas atmosphere (FeK α)

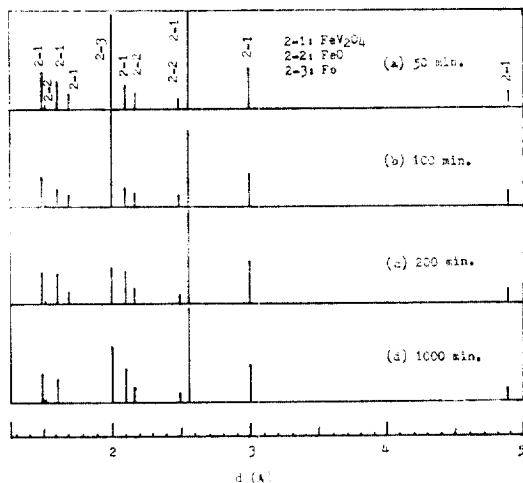


Fig. 3. X-ray diffraction patterns obtained from corrosion products of iron by V₂O₅ at 850°C for various times under argon gas atmosphere (FeK α)

일부이며 Fig. 3은 850°C에서 각 시각마다 반응시킨 반응생성물의 X선회절도의 일부이다.

650~1000°C 온도범위와 50~1000분사이의 철분말과 산화바나뎀(V)의 반응생성물에서 바나뎀(III) 산철(II)와 wüstite(산화철(II))가 검출되었으며 반응 후는 반응 전보다 질량감소가 있었다.

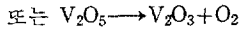
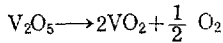
이 질량감소는 산소기체의 방출로 인한 것이었다. 산소기체의 방출을 확인하기 위하여 아르곤기체 만의 분위기에서 구리박판을 가열하였더니 아무 변화도 찾아 볼 수 없었으나 철분과 산화바나뎀(V)를 반응시킬 때 구리박판을 넣어 두면 구리박판은 산화됨을 알 수 있었다.

Table 1 은 바나듐(III)산철(II)의 ASTM 카드와 본 실험에서 얻은 결과를 비교한 것으로 본 실험에서 얻은 바나듐(III)산철(II)는 결정성이 좋은 spinel 구조임을 알 수 있다.

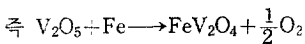
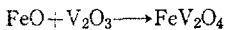
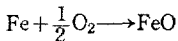
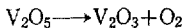
Table 1. Observed lattice spacings from Fe-V₂O₅ mixture (1 : 1) heated at 850°C for 100 minutes (FeKα)

Observed		Fe V ₂ O ₄ (ASTM)	
(Å°)	I/I ₀ (%)	(Å°)	I/I ₀ (%)
4.87	20	4.79	35
2.99	47	2.93	60
2.54	100	2.50	100
2.10	30	2.07	80
1.69	20	1.69	30
1.62	30	1.59	90
1.49	35	1.46	95

산화바나듐(V)는 1 기압에서 1750°C에서 해리한다 그러나 산소 분압이 감소함에 따라 1750°C이하에서도 다음 화학방정식에서와 같이 산소 기체를 발생하므로 무게감소가 생긴다.³⁾



그런데 아르곤기체분위기에서 산화바나듐(V)와 철 분말의 반응에서 얻어진 반응생성물 바나듐(III)산철(II)와 wüstite 그리고 산소발생으로 인한 질량감소등으로 부터 고려하여 화학반응식은 다음과 같다고 생각된다.



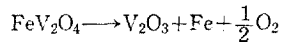
실제로 철이 바나듐침식에 의해 부식될 때 철과 scale 계면에서는 산소분압이적을 수 있으므로 산화바나듐(V)의 분해가 가능하다고 볼 수 있다.

650~950°C에서의 자유에너지로 부터의 계산에 의하면⁷⁾ 산화철(II)의 생성반응의 평형산소분압은 $1.97 \times 10^{-23} \sim 2.86 \times 10^{-6}$ atm이고 산화바나듐(V)의 생성반응의 평형산소분압은 $5.4 \times 10^{-6} \sim 2.8 \times 10^{-2}$ atm이다. 따라서 산화바나듐(V)의 분해에 의한 산소기체로 철이 산화철(II)로 산화될 수 있음을 알 수 있다. 한편 室井⁵⁾, 岩本⁶⁾ 등은 철과 scale사이에서 산화바나듐(V)

의 분해에 의해 생성된 산소는 철과 결합하여 산화철(II)로 되고 이 산화철(II)가 바나듐(III)산철(II)에 고용되어 2FeO·Fe₂O₃에 해당하는 조성이 된다고 하였으나 본 실험에서는 2FeO·Fe₂O₃에 해당하는 결정을 X선회절도에서 볼 수는 없었으나 부식생성물로는 가능하다고 본다.

이상의 사실을 더 확인하기 위하여 철판과 산화바나듐(V)를 반응시킨 후 scale층 성분을 조사한 결과 철판에 가까운 scale층은 주로 wüstite로 되어 있었고 철판에서 먼 scale층은 주로 바나듐(III)산철(II)로 되어 있음을 알았다. 이것으로 부터 위에 표시된 화학반응식에서와 같이 산화바나듐(V)는 일단 고온과 낮은 산소분압의 분위기에서 분해되어 산소를 발생하고 이것이 철과 반응하여 wüstite로 되고 동시에 이 wüstite는 산화바나듐(V)의 분해에서 생성된 산화바나듐(III)과 결합하여 spinel 구조의 결정을 이루어 바나듐(III)산철(II)로 된다고 볼 수 있다.

바나듐(III)산철(II)는 scale층과 철의 계면에서



로 해리되는데^{5,6)} 산화바나듐(III)은 산화바나듐(V)와 결합하여 산화바나듐(IV)로 되며 산화바나듐(IV)는 높은 산소분압에 의해 다시 산화바나듐(V)로 재생된다. 따라서 부식촉진제인 산화바나듐(V)은 소모되지 않고 산소의 운반역할을 하므로써 부식을 가속시킨다고 생각할 수 있다.

(2) 니켈과 산화바나듐(V)의 반응

Fig. 4는 니켈분말과 산화바나듐(V)를 각 온도에서 150분 반응시킨 후의 반응생성물의 X선회절도의 일부이고 Fig. 5는 850°C에서 각 시간마다 반응시킨 반응생성물의 X선회절도의 일부이다.

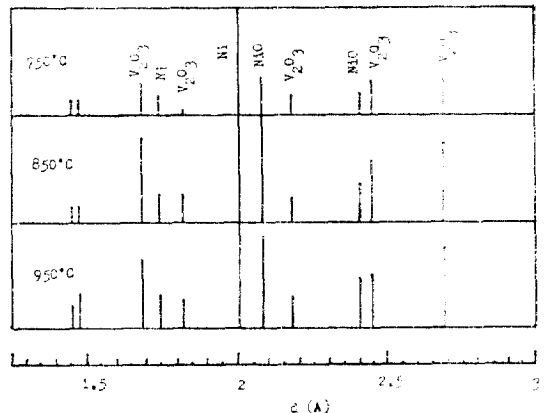


Fig. 4. X-ray diffraction patterns obtained from corrosion products of nickel by V₂O₅ at 750-950°C for 150 minutes under argon gas atmosphere (FeKα)

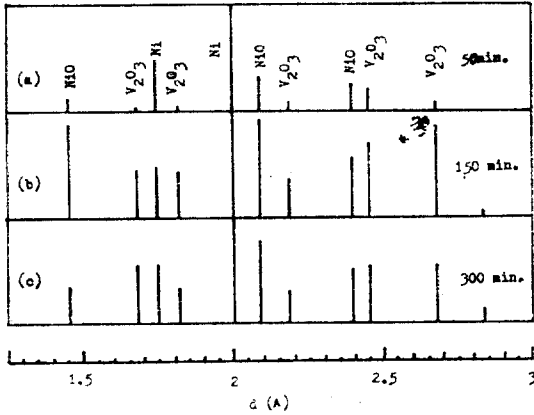
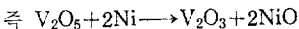
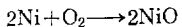
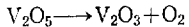


Fig. 5. X-ray diffraction patterns obtained from corrosion products of nickel by V_2O_5 at $850^\circ C$ for various time under argon gas atmosphere (FeK α)

이 때의 반응생성물은 철분말과 산화바나듐(V)의 반응생성물의 경우와는 달리 산화니켈(II)과 산화바나듐(III)임을 확인할 수 있었다.

산화바나듐(V)가 낮은 산소분압과 고온의 환경에서 분해되어 산소기체와 산화바나듐(III)이 되고 발생된 산소는 니켈과 반응하여 산화니켈(II)로 되는 것은 철과 산화바나듐(V)의 반응에서와 같으나 다른점은 생성된 산화니켈(II)가 산화바나듐(III)과 결합하여 spinel 구조로 되지 않는 점이다. 즉 산화니켈(II)는 방석피막의 역할을 하여서 니켈이 산화바나듐(V)에 의한 바나듐침식을 잘 받지 않는다는 점과 관계가 있는 것으로 생각된다.

따라서 니켈과 산화바나듐(V)의 반응은 다음과 같다고 생각 된다.



이와 같이 생성된 산화바나듐(III)은 전에 기술한 바와 같이 다시 산화바나듐(V)로 될 수 있으나 산화니켈의 방석피막으로 인하여 니켈와의 반응이 불가능하게 된다고 생각할 수 있다.

철(II)이온, 바나듐(III)이온, 산소이온이 정 spinel 구조를 이룰 수 있으나 니켈(II)이온이 철(II)이온과 크기가 비슷하나 바나듐(III)이온, 산소이온과 함께 spinel 구조를 이룰 수 없는 이유는 3d부각의 전자배열 때문이다. 바나듐(III) 산철(II)의 정 spinel 구조에서는 철(II)이온은 단위격자의 32개 산소 입방최밀충진 즉 면심입방 배열의 4면체자리의 1/8을 차지하고 바나듐(III)이온은 8면체자리의 1/2을 차지하고 있다.

이 가능성은 철(II)이온의 경우에는 3d부각에 6개의 전자가 있으므로 8면체장에서는 t_{2g} 궤도에 4개의 전자가 차지하게 되고 e_g 궤도에 2개의 전자가 차지하게 되므로 0.44 d_0 의 위치에너지가 d 궤도의 splitting이 없을 때의 위치에너지보다 적어 지나 4면체장에서는 e궤도에 3개의 전자, t_{2g} 궤도에 3개의 전자가 배치되므로 0.6 d_0 , 0.26 d_0 의 위치에너지의 감소가 있으므로 오이려 8면체자리를 차지하려는 경향이 크나 에너지차가 별로 없으므로 4면체 자리도 차지할 수 있으나 바나듐(III)이온의 경우는 3d부각에 2개의 전자가 있으므로 8면체장에서는 t_{2g} 궤도에 2개의 전자가 배치되어 0.8 d_0 의 내부에너지 감소가 있으나 4면체장에서는 e궤도에 2개 전자가 배치되어 0.53 d_0 의 내부에너지감소가 있으므로 오이려 8면체자리를 차지하려는 경향이 크므로 바나듐(III)산철(II)는 전 spinel 구조가 될 수 있다. 그러나 니켈(II)이온의 경우에는 d부각에 8개의 전자가 있으므로 8면체장의 경우에는 t_{2g} 궤도에 6개 e_g 궤도에 2개의 전자가 배치되어 1.2 d_0 의 내부에너지의 감소가 있으나 4면체장의 경우에는 t_{2g} 궤도에 4개 e궤도에 4개의 전자가 배치되어 0.8 d_0 의 내부에너지의 감소가 있어 오이려 8면체자리를 차지하려는 경향이 크므로 정 spinel 또는 역 spinel 구조를 취할 수 없으므로 니켈의 경우에는 철의 경우와는 달리 spinel 구조로 되지 않는다고 볼 수 있다.

또한 철(II)이온은 철(III)이온으로의 산화가 가능하여 철(III)이온은 3d에 전자가 없으므로 4면체 또는 8면체자리를 차지하지 못하고 바나듐(III)이온은 바나듐(IV)이온, 바나듐(V)이온으로 될 수 있으므로 바나듐(IV)이온의 경우에는 3d에 한개의 전자가 있고 바나듐(V)이온의 경우에는 3d에 전자가 없으므로 4면체 또는 8면체자리를 차지할 수 있어 배위수의 변화가 예상되므로 바나듐(III)산철(II)의 spinel은 낮은 산소분압 또는 높은 산소 분압에서 해리가 가능하다고 본다.

한편 산화니켈(II)의 산소화산 활성화에너지는 40~50kcal/mol이고 산화철(II)의 산소화산 활성화에너지는 20~30kcal/mol이므로 산화는 산화니켈(II)의 경우는 산소화산이 우선단계라 볼 수 있어 산화가 느리나 산화철(II)의 경우는 이와 같은 이유로 사정이 다르다고 생각된다.

4. 결 론

(1) 철분말과 산화바나듐(V)를 650~1000°C에서 아르곤기체분위기 중에서 반응시키면 반응생성물은 바나듐(III)산철(II)와 wüstite이고 동시에 산소가 발생되

며 니켈분말과 산화바나듐(V)의 반응의 경우의 반응 생성물은 산화니켈(II)와 산화바나듐(III)임을 알았다.

(2) 철판과 산화바나듐(V)의 반응에서 철판표면의 반응생성물로 된 scale의 철판 가까이 층에는 wüstite가 주로 많았고 철판에서 먼 층에는 바나듐(III)산철(II)이 많음을 알았다.

(3) 철과 산화바나듐(V)의 반응에서는 낮은 산소분압과 고온에서 일단 산화바나듐(V)이 분해되어 산화바나듐(III)과 산소로 되고, 이 산소는 철과 결합하여 wüstite로 되고 이 wüstite는 산화바나듐(III)과 결합하여 spinel 구조인 바나듐(III)산철(II)로 됨을 알았다.

(4) 니켈과 산화바나듐(V)의 반응에서는 철의 경우와는 달리 spinel 구조를 이루지 않고 산화니켈(II)의 방식피막이 형성됨을 알았다.

(5) 바나듐침식에서 산화바나듐(V)는 산소를 운반하는 매체로 작용하며 산소에 의한 재생으로 산화바나듐(V)는 소모되지 않을 수 있다.

뒷 말

본연구 논문 원고를 정리하고 그림의 제도를 도와주신 한양대학교 재료공학과 白英男氏의 수고에 깊이 감사드립니다.

REFERENCES

- 1) G. W. Cunningham and A. des Brasuns, Corrosion, **12**(1956) 389
- 2) C. T. Evans, Spec. Tech. Publication 108 ASTM (1950)
- 3) D. A. Pantony and K. I. Vasu, J. Inorg. Nucl. Chem., **30**(1968) 423, 755
- 4) 室井, 染野, 鐵と鋼, **58**(1972) 101, 773
- 5) 岩本, 吉田, 足立, 鐵と鋼, **56**(1970) 1646
- 6) W. Jéyer, A. Rahmel and R. Korn, Arch. Eisenhütterw, **34**(1963) 291
- 7) 日本金屬學會, 金屬データブック, 丸善(1974)