

〈研究論文〉

Na₂SO₄ 를 被覆한 니켈의 加速酸化

金 大 龍

慶北大學校 工科大學 金屬工學科

Accelerated Oxidation of Na₂SO₄ Coated Nickel

Dai-Ryong Kim

*Department of Metallurgical Engineering, College
of Engineering, Kyungpook National University*

Abstract

The accelerated oxidation of Na₂SO₄ coated nickel has been studied at 1014°C, 932°C and 854°C in dynamic air. It has been [observed that a linear oxidation law is obeyed during an initial accelerated oxidation stage, however, after a long time oxidation, the oxidation rates were diminished and parabolic oxidation behavior is shown because of the formation of inner protective oxide layer.

The oxide layers which were formed during an accelerated oxidation were porous and lamellate structures and sulfide phase was observed at inner sides of the porous oxide layers and grain boundaries of nickel matrix.

Based upon the above results, the mechanism of the accelerated oxidation of nickel by Na₂SO₄ is considered as follows. (a) Fracture or dissolution of initially formed nickel oxide film occurs. (b) Nickel is sulfidized reacting with Na₂SO₄ or SO₂ and nickel dissolves into the fused sulfide phase. (c) Dissolved nickel ions react with oxygen in the sulfide phase or just outer sides of the sulfide phase and porous oxide layers are formed. It is also considered that inner protective oxides are formed when the amount of sulfide phase is below a critical amount, since sulfides are consumed by oxidation or dissolving into porous oxide layers.

抄 錄

Na₂SO₄를 被覆한 니켈의 加速酸化現象을 1014°C, 932°C 및 854°C의 流動空氣中에서 研究하였다. 초기의 加速酸化段階에서는 直線 酸化法則이 적용되었지만 장시간의 산화 후에는 산화속도가 지체되어 拋物線 酸化法則에 따르게 되었다. 이것은 내부에 보호성 산화피막이 생겼기 때문이다.

加速酸化가 일어나는 동안에 생성된 산화물은 多孔質인 층상으로 되어 있었으며 이 산화물의 내부와 니켈의 結晶粒界에는 黃化物이 존재하였다.

이상의 結果로 Na₂SO₄에 의한 니켈의 加速酸化 機構는 다음과 같다고 생각된다. (a) 최초로 생성된 酸化皮膜이 파괴 혹은 용해된다. (b) 니켈이 Na₂SO₄ 혹은 SO₂와 반응하여 黃化物을 만들고 니켈은 다시 이 黃化物相으로 녹아 들어간다. (c) 용해된 니켈은 黃化物相 內部 또는 바깥층에서 산소와 반응하여 산화물을 만든다. 또 생성된 黃化物의 일부는 多孔質의 산화물 내부로 용해되거나 산화되어 소모되며, 이 黃化物이 臨界值 이하로 되면 내부에 保護性 酸化皮膜이 생성된다.

1. 序 論

니켈基合金은 高溫強度 및 耐酸化性이 우수하여 高溫材料로 매우 널리 이용되고 있다. 그러나 이러한 니켈合金에서도 燃料의 연소에 의해서 발생하는 硫黃의 酸化物이나 알칼리 또는 알칼리 土金屬類의 鹽에 의한 高溫腐蝕現象이 매우 심하게 일어나므로 사용에 큰 제한을 받고 있다. 따라서 니켈合金의 高溫腐蝕에 대한 研究는 高溫強度改善과 함께 중요한 研究 課題로 되어 왔다.

일반적으로 燃料가 연소할 때 연료중의 불순물인 S, V 등이 산화하여 SO₂, SO₃, V₂O₅가 생성되며, 이것은 다시 공기 흡입과정에서 흡입되는 NaCl과 같은 鹽과 상호 반응하여 Na₂SO₄와 NaVO₃를 만들게 되는데 이들이 주로 高溫腐蝕을 주도한다고 알려져 있다^(1,2).

지금까지 이와 같은 Na₂SO₄ 및 NaVO₃에 의한 高溫腐蝕現象은 여러 研究者들에 의해 수행되어 왔으며, 高溫腐蝕의 여러가지 복잡한 현상에 대해서도 어느 정도 밝혀지게 되었다. 이들 중에서 Danek⁽³⁾는 니켈의 高溫腐蝕現象을 a) 니켈의 黃化反應, b) 液狀黃化物의 粒界 浸透, c) 黃化物의 酸化 등의 3 단계로 나누어 설명하였다. 그러나 Spengler⁽⁴⁾, Davin⁽⁵⁾ 및 Seybolt⁽⁶⁾ 등은 니켈의 黃化物이 高溫腐蝕에 결정적인 영향을 주지 않는다고 하였으며, Bornstein과 De Crescente⁽⁷⁾는 Na₂SO₄ 대신에 Na₂CO₃를 사용하여도 역시 加速酸化現象이 나타난다고 보고하였다. 또 Pettit와 그의 동료 연구자들⁽⁸⁾은 소위 "salt fluxing model"을 발표하여 주목을 끌었으며, 현재까지도 여러 研究者들의 지지를 받고 있다. 이외에도 Hancock는 週期的 加熱이나 内部應力에 의한 보호성 산화피막의 파괴가 금속의 高溫腐蝕을 일으키는 요인이 된다고 지적하였으며, Rahmel⁽⁹⁾ 등은 電氣化學的 model을 생각하여 孔蝕現象을 설명하였다.

이와 같이 니켈 및 니켈合金의 高溫腐蝕現象에 대한 研究결과가 상당히 많이 발표되어 있지만 아직까지 통일된 이론이 없는 실정이며 더우기 실험조건에 따라 腐蝕樣相이 크게 변하므로 연구에 난점이 많다. 本 研究에서는 냉간압연후 열처리한 電解니켈에 Na₂SO₄를 被覆시키고 이를 고온에서 산화시켜 이때 나타난 速度論的現象과 X-ray 및 走査電子顯微鏡의 관찰결과를 지금까지 발표된 여러 研究者들의 研究결과와 비교하여 검토하였으며, 이를 기초로 하여 보다 실제에 가까운 니켈의 加速酸化 model을 제시하였다.

2. 實驗 方法

실험에 사용한 試片은 제용해한 電解니켈을 약 0.35

mm로 냉간 압연한 후에 900°C에서 2시간 동안 재결정시키고 표면을 1200번 연마지로 연마하여 약 5×10×0.3mm의 板狀으로 만들었다.

이 試片을 일부는 그대로, 또 일부는 100氣壓, 315°C의 수증기 속에서 3시간 동안 예비 산화시키고 표면에 Na₂SO₄를 被覆하였다. Na₂SO₄의 被覆은 Bornstein⁽¹⁰⁾등이 사용한 방법과 같이 약 150°C로 가열한 니켈 시편의 표면에 100g/l의 Na₂SO₄ 수용액을 분무하여 만들었으며, 사용한 Na₂SO₄는 시판용 특급 무수 Na₂SO₄였다. Na₂SO₄를 被覆한 시편은 백금선으로 정밀 천칭에 메달고 854°C, 932°C, 1014°C의 유동공기중에서 각각 산화시키면서 시간에 따른 시편의 무게변화를 측정하였다.

여러가지 實驗條件으로 산화시킨 試片의 표면 상태는 走査電子顯微鏡으로 관찰하였으며, 酸化生成物은 FeK_α線에 의한 X-ray 回折法으로 확인하였다. 또 내부의 酸化物 성장 모양을 조사하기 위하여 산화된 試片을 에폭시 樹脂로 mounting 한 후 연마하여 단면을 光學顯微鏡 및 走査電子顯微鏡으로 관찰하였다.

3. 實驗 結果

1) 反應 速度

여러 研究者들의 결과에 의해 니켈의 표면에 Na₂SO₄가 被覆된 경우에는 고온에서의 산화속도가 현저히 증가한다는 것이 밝혀졌다. Fig. 1은 本實驗의 結果로서 1014°C에서 니켈 試片을 여러가지 표면 조건으로 하여 공기 분위기중에서 산화시킬때 시간에 따른 試片의

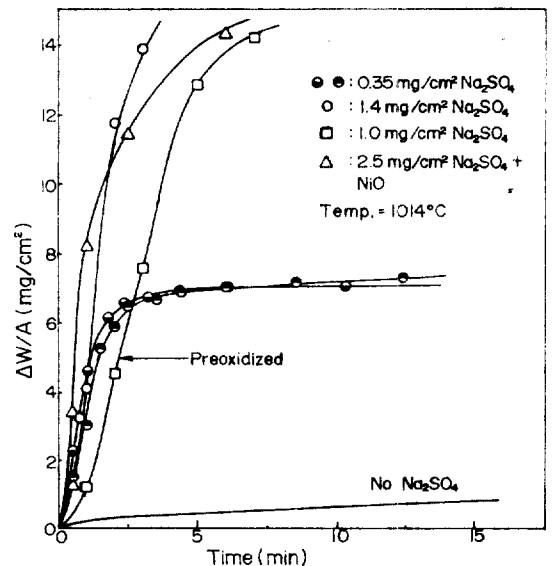


Fig. 1. Oxidation curves of Na₂SO₄ coated nickel in various conditions at 1014°C.

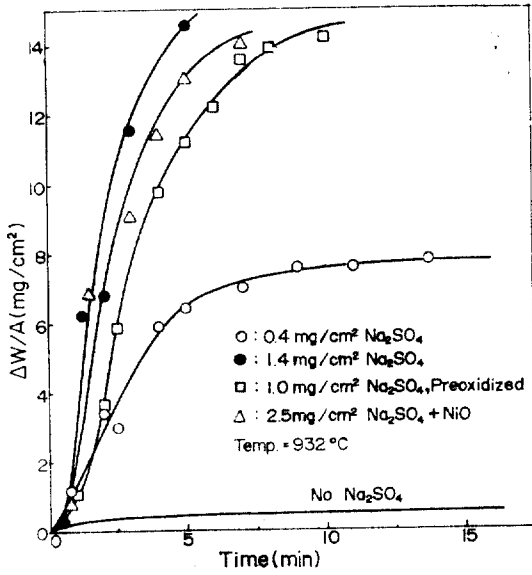


Fig. 2. Oxidation curves of Na_2SO_4 coated nickel in various conditions at 932°C .

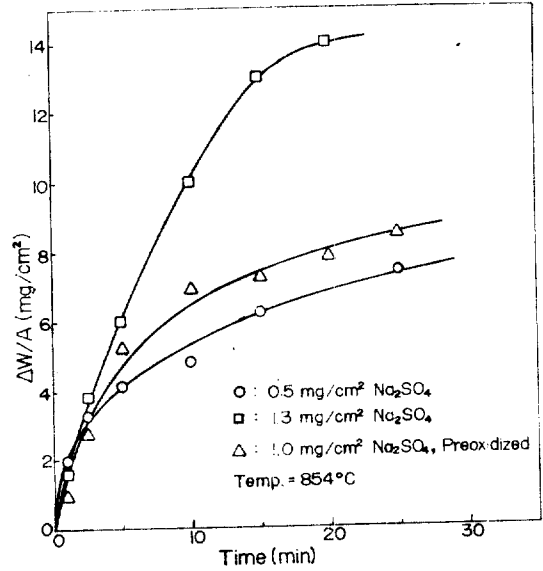
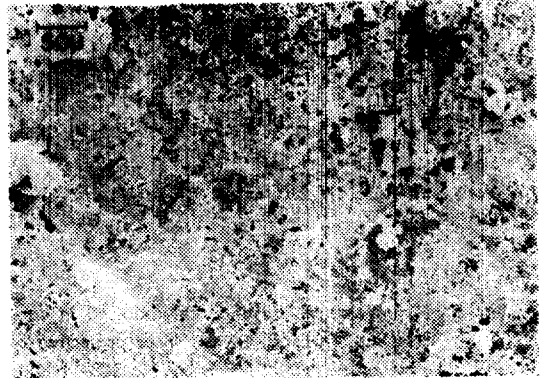


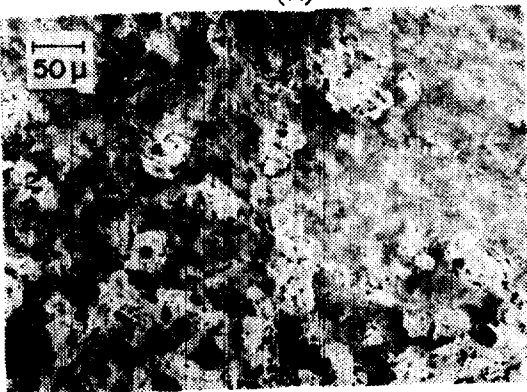
Fig. 3. Oxidation curves of Na_2SO_4 coated nickel at 854°C .



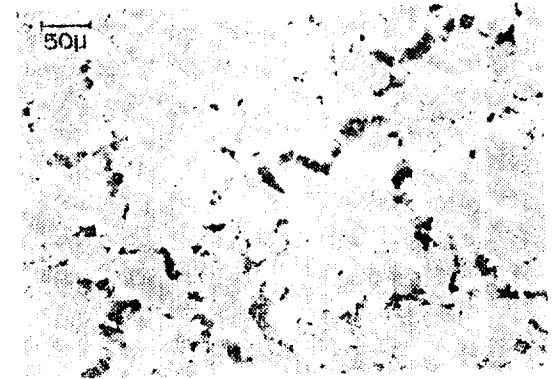
(A)



(B)



(C)



(D)

Fig. 4. Scanning electron micrographs of the hot corroded surface of Na_2SO_4 coated nickel (A) $0.35\text{mg}/\text{cm}^2$ Na_2SO_4 , 1014°C , 80min, inner protective oxide formed. (B) $2.5\text{mg}/\text{cm}^2$ $\text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{NiO}$ (1:2 in mole), 1014°C , 40sec. (C) $1.0\text{mg}/\text{cm}^2$ Na_2SO_4 , 932°C , 100sec, preoxidized in water vapor at 315°C . (D) $1.4\text{mg}/\text{cm}^2$ Na_2SO_4 , 932°C , 30sec.

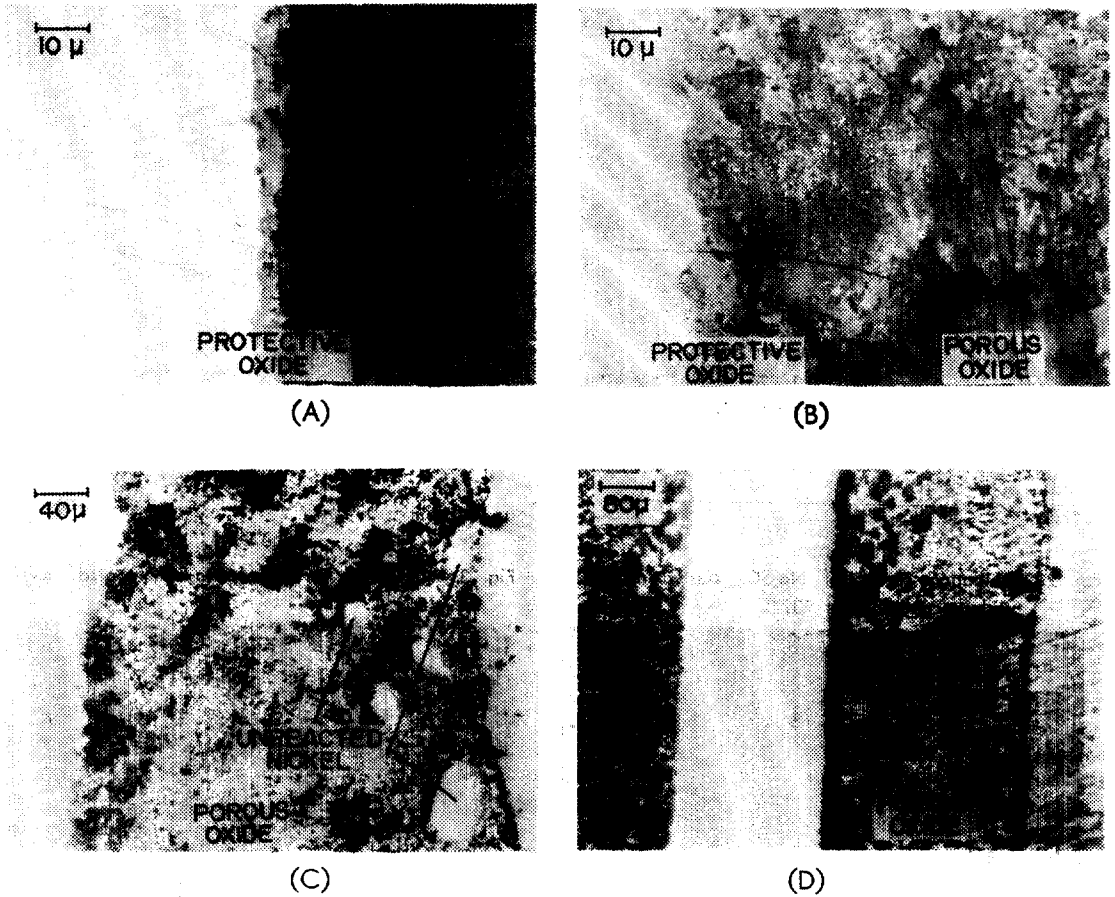


Fig. 5. Transverse section of nickel oxidized in various conditions. (A) no Na₂SO₄, 1014°C, 3hrs. (B) 0.35mg/cm² Na₂SO₄, 1014°C, 80min, inner protective oxide formed. (C) 1.4mg/cm² Na₂SO₄, 1014°C, min, no protective oxide. (D) 2.5mg/cm² Na₂SO₄+NiO, 932°C, 3min.

무게 변화를 나타낸 것이다. 이 그림 중에서 Na₂SO₄가 피복되지 않은 경우의 산화곡선은 Kubaschewski⁽¹¹⁾의 결과를 표시한 것이다. 이 그림을 보면 니켈의 표면에 Na₂SO₄가 被覆된 경우가 피복되지 않은 경우의 단순산화때 보다 酸化速度가 현저하게 커짐을 알 수 있다. 또 Na₂SO₄의 量이 0.35mg/cm² 정도로 소량일 때는 초기에 加速酸化가 일어나지만 어느 정도의 시간이 지난 후에는 酸化速度가 느려져서 Na₂SO₄의 피복이 없는 경우와 거의 같아지며, Na₂SO₄가 1.4mg/cm² 일 때는 앞의 경우에 비해서 加速酸化가 더욱 심하게 일어남을 알 수 있다. 한편 Na₂SO₄를 피복하기 전에 試片을 315°C의 수증기 분위기에서 豫備酸化시킨 경우는 초기의 산화가 약간 지체되지만 대체로 예비산화를 시키지 않은 경우와 큰 차이가 없으며, Na₂SO₄와 NiO를 複合被覆한 경우에도 Na₂SO₄만 피복한 경우와 같

은 산화곡선을 보여주고 있다.

이와 같은 현상은 932°C와 854°C에서도 같게 나타나고 있다. Fig. 2는 932°C에서의 酸化曲線이며 Fig. 3은 854°C에서의 산화곡선이다. Na₂SO₄의 용융점이 884°C임을 고려할 때 Na₂SO₄의 용융점이상인 1014°C와 932°C의 산화거동이 용융점이하인 854°C에서의 산화거동과 유사하게 나타난다는 결과는 상당히 흥미로운 것이라 생각한다.

2) 酸化 Morphology

Fig. 4는 각각의 酸化條件에 대한 초기의 酸化表面을 走査電子顯微鏡으로 觀察한 것이다. 이를 보면 어느 것이나 모두 표면의 酸化物層에 심한 균열이 생겨 있으며 保護性 酸化皮膜은 존재하지 않음을 알 수 있다. 이 그림에 나타내지는 않았지만 Na₂SO₄의 피복이 없는 경우에는 매우 치밀한 산화물층이 존재하였다.

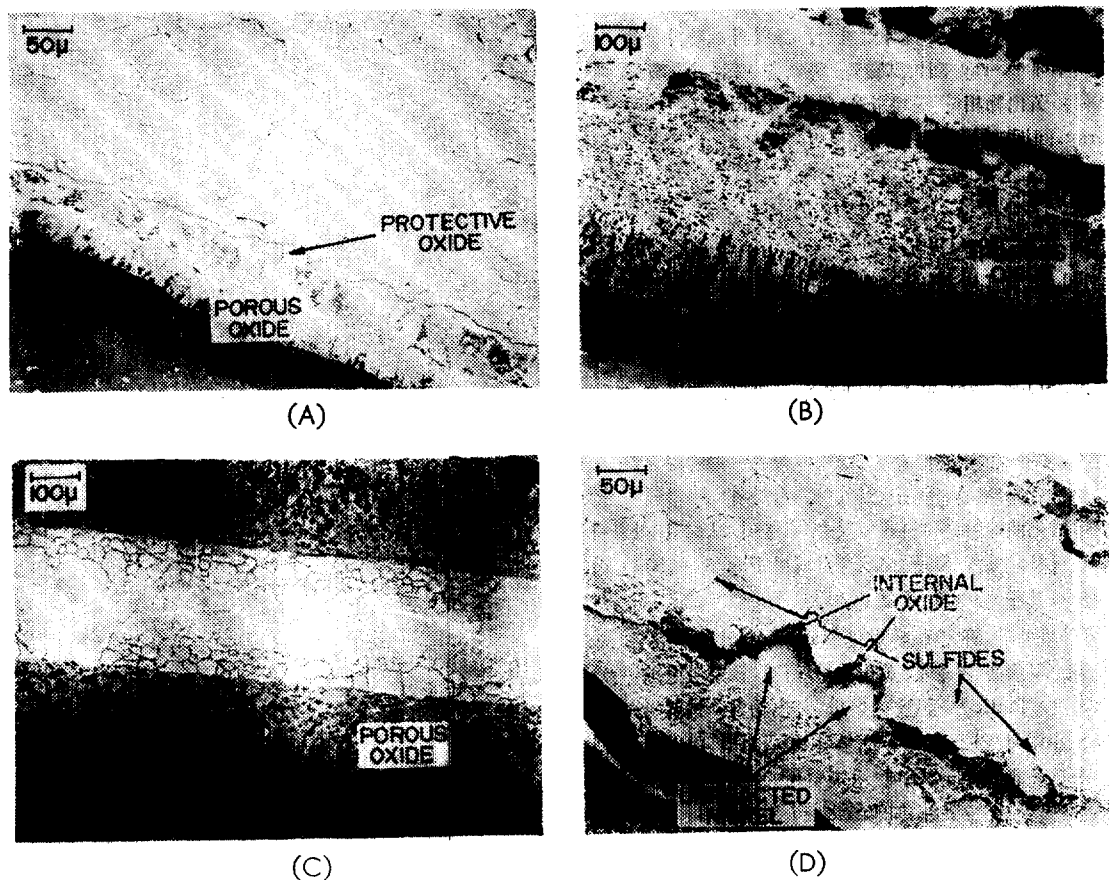


Fig. 6. Scanning electron micrographs of the transverse section of nickel oxidized in glacial acetic acid + HNO₃ (1:1). (A) 0.35mg/cm² Na₂SO₄, 1014°C, 80min. (B) 1.4mg/cm² Na₂SO₄, 1014°C, 3min. (C) 1.4mg/cm²Na₂SO₄, 932°C, 70sec. (D) 0.5mg/cm², Na₂SO₄, 854°C, 30min.

또 이들 시편의 표면을 X-ray 回折試驗으로 조사해 본 결과 NiO의 존재만 확인 되었으며 그 외의 화합물은 확인되지 않았다.

Fig. 5는 각 산화조건으로 산화시킨 시편의 단면을 부식시키지 않은 상태로 金屬顯微鏡으로 관찰한 것이다. 이 그림에서 (A)는 Na₂SO₄ 被覆을 하지 않고 1000°C, 공기중에서 3시간 동안 산화시킨 것으로 금속 니켈의 표면에 매우 치밀한 酸化物層이 존재하고 있음을 보여준다. 그러나 (B)는 0.35mg/cm²의 Na₂SO₄를 피복한 경우로서 Fig. 1에서 본 바와 같이 加速酸化의 단계가 지나고 완전한 内部的 保護性 酸化皮膜이 생겼다고 생각되는 순간의 단면을 나타내고 있다. 이것을 보면 전체의 산화물 중에서 바깥층은 매우 多孔質인 산화물층으로 되어 있지만 금속 니켈과 접하고 있는 内部層은 (A)와 같은 종류의 치밀한 보호성 산화물로 되어 있음을 알 수 있다. 또 (C)와 (D)는 모두 加速酸

화가 일어나고 있는 순간의 단면으로 보호성 산화물층은 존재하지 않고 전체가 多孔質의 산화물로 되어 있으며, 특히 (C)에서는 多孔質의 산화물층 내부에 미반응 니켈이 보이고 있다. 이것은 結晶粒界의 산화에 의해 結晶粒이 고립된 것이라고 생각된다.

Fig. 6은 Fig. 5와 같은 試片의 단면을 빙초산과 질산의 혼합용액으로 부식시켜 走査電子현미경으로 관찰한 것이다. (A)는 Fig. 5의 (B)와 동일한 것으로 내부의 보호성 산화피막을 보여 주고 있으며, (B)와 (C)는 매우 多孔質인 산화물층을 나타내고 있다. (D)는 니켈 試片의 粒界酸化가 일어나서 結晶粒의 고립이 일어나고 있는 모양과 結晶 粒界內에 黃化物이 존재하고 있음을 보여준다. Na₂SO₄에 의한 高温酸化에서 黃化物이 이와 같이 結晶粒界 또는 니켈 금속과 酸化物層 사이에 존재한다는 것은 X-ray 回折試驗으로 확인할 수 있었다. 즉 Na₂SO₄를 피복한 시편을 고온에서 산화시

킨 후에 표면에 X-ray를 回折시켰을 때는 앞에서 말한 바와 같이 NiO만 존재하였지만, 표면의 산화물을 제거한 후에 X-ray 回折試驗을 하였을 때는 Ni₃S₂에 해당하는 黃化物相이 존재함을 알았다. Fig. 7은 후자의 X-ray 回折 結果를 나타낸 것이다.

4. 考 察

1) 反應 速度

위의 結果에서 Na₂SO₄에 의한 니켈의 加速酸化現象은 어느 온도에서나 反應의 초기부터 나타나고 있으며 加速酸化가 지속되는 시간과 산화물의 생성량은 피복된 Na₂SO₄의 量에 따라 달라짐을 알았다. 그리고 加速酸化가 일어나는 동안에는 酸化曲線이 대략 직선으로 나타났으나 加速酸化 후의 단계에서는 拋物線 酸化法則에 맞게 됨을 알 수 있었다. 산화의 후기에서 拋物線 酸化曲線이 나타나는 것은 내부에 보호성 산화막이 생성되었기 때문으로 생각되며 Fig. 5-(B)는 이러한 사실을 증명해 주고 있다.

지금까지의 研究에 의하면 Na₂SO₄에 의한 니켈의 加速酸化 現象은 저용점 黃化物의 생성과 밀접한 관계가 있다. 또 Pettit⁽⁸⁾ 등은 이러한 黃化物의 생성에 의해 Na₂SO₄ 내에 산소 ion의 活量이 증가하면 치밀한 니켈의 산화물층이 Na₂SO₄에 용해되어 보호성을 상실하게 되며, 따라서 니켈의 加速酸化를 억제하기 위해서는 Na₂SO₄ 내의 산소 ion의 活量を 감소시키는 물질을 첨가하는 것이 유효하다고 하였다. 그런데 NiO는 산소 ion의 존재하에서 NiO₂²⁻로 되므로 그 자신이 산소 ion의 活量を 감소시키는 영향이 있다. 그러므로 만약 Na₂SO₄ 내에 NiO를 첨가한다면 니켈의 加速酸化 現象이 억제될 것이라고 예측된다. 그러나 本 實驗의 結果를 보면 1014°C와 932°C 모두 NiO의 複合被覆이 加速酸化現象을 억제하지 못함을 알 수 있다. 또 Na₂SO₄의 피복전에 막막의 산화물을 미리 만들어 준 경우에는 반응초기에 매우 짧은 시간의 지체 현상이 나타나지만 그 후의 반응속도는 酸化皮膜이 없는 경우와 동일하며, Fig. 4에서 볼 수 있듯이 표면상태도 거의 같게 된다. 뿐만 아니라 Fig. 3을 보면 Na₂SO₄의 용점이 하인 854°C에서도 1014°C 및 932°C와 같은 양상으로 加速酸化가 일어나고 있다. 위의 같은 Pettit 등이 제시한 소위 "Oxide ion theory"만으로는 설명할 수 없는 것이며, 이보다는 오히려 니켈의 黃化物 生成과 應力에 의한 酸化皮膜의 파괴현상과 밀접한 관계가 있다고 생각된다.

2) 加速酸化의 機構

Na₂SO₄에 의한 니켈의 加速酸化機構는 앞에서 말한

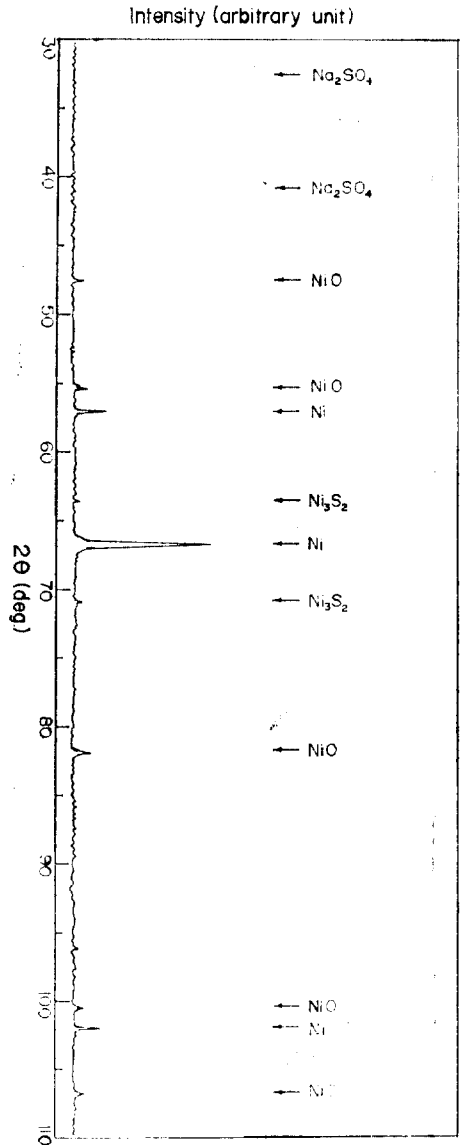


Fig. 7. X-ray diffraction pattern of the inner surface of hot corroded nickel by Na₂SO₄.

바와 같이 여러 研究者들에 의해 제시되었다. 그러나 이들의 model로서는 本實驗의 結果를 충분히 설명할 수 없었으므로 보다 새로운 model의 提議가 필요하다고 생각된다.

먼저 本실험의 結果인 Fig. 4를 보면 어느 경우나 모두 표면에 갈라진 산화물층이 존재하며, Fig. 6에서도 多孔質 酸化物層의 최 외측에 연속적으로 보이는 산화물층이 존재함을 알 수 있다. 또 Fig. 6-(D)를 보면 산화물과 금속의 사이의 금속 니켈의 結晶粒界

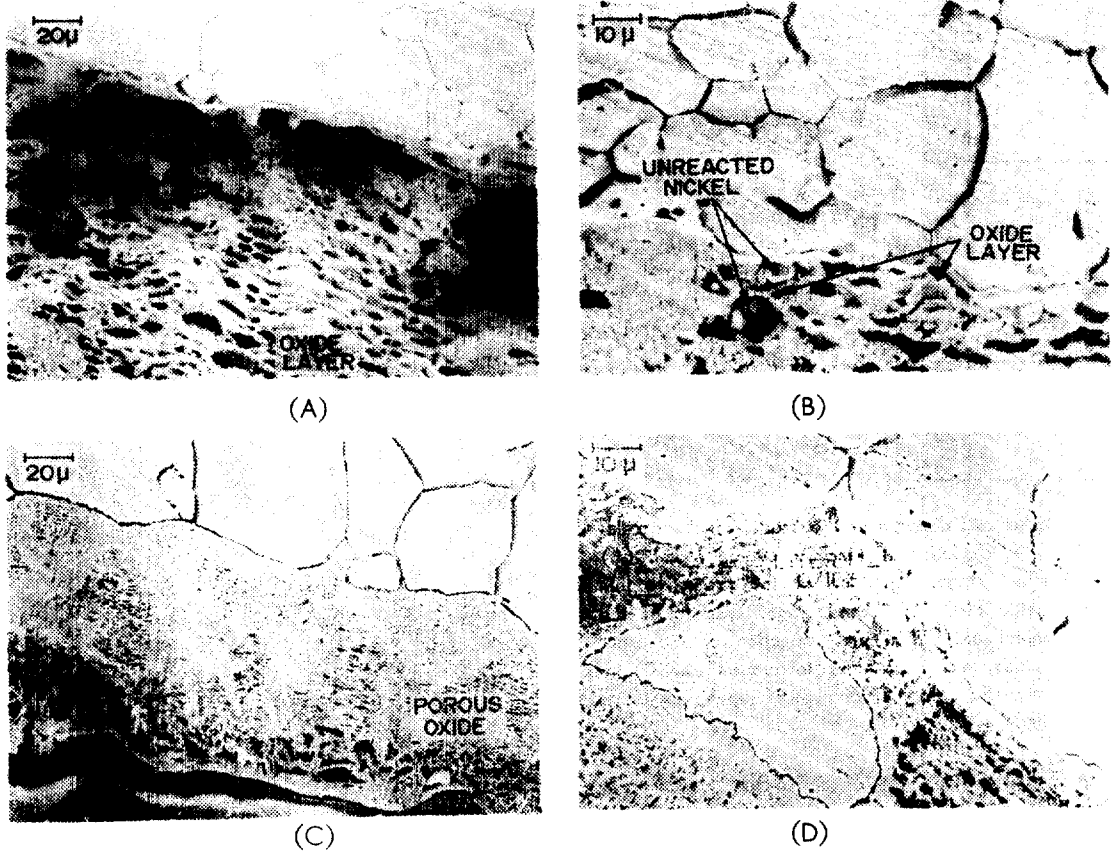


Fig. 8. Scanning electron micrographs of the transverse section of nickel oxidized in various conditions. (A) 1.4 mg/cm² Na₂SO₄, 1014°C, 3min. (B) 1.4mg/cm² Na₂SO₄, 932°C, 70sec. (C) 1.3mg/cm² Na₂SO₄, 854°C, 5min. (D) 0.5mg/cm² Na₂SO₄, 854°C, 30min.

황화물이 박막으로 존재하고 있다. 그러므로 Na₂SO₄가 파괴된 경우에도 산화의 초기에는 니켈표면에 박막의 치밀한 산화물층이 생성되며, 이 산화물이 파괴되는 순간에 황화물이 생성되고 가속산화가 일어난다고 생각된다. 다공질의 산화물층을 좀 더 자세히 관찰해 보면 Fig. 8과 같다. 이것을 보면 다공질의 산화물층내에 매우 얇은 산화물이 서로 층상을 이루고 있으며, 이 산화물의 두께와 층간 간격은 온도가 증가할수록 더 크게 됨을 알 수 있다. 여기에 나타낸 조직은 부식시킨 후의 것이지만, 실제의 산화물층 사이에는 Na₂SO₄와 NiO등이 존재하였으나 부식되는 동안에 용해된 것으로 생각된다. 또 Fig. 8--(D)는 결정粒界의 산화물 형상을 보여주는 것으로 粒界酸化가 어느 정도 진행된 상태이다. 이를 보면 결정粒界에서도 역시 위의 같은 층상의 산화물이 존재함을 알 수 있다.

위의 같은 本實驗의 結果를 종합하여 Na₂SO₄에 의한 니켈의 가속산화의 機構를 대략적으로 표시하면

Fig. 9와 같다. 이 그림에서 (A)는 산화의 최초기 단계를 나타내며 Na₂SO₄의 被覆層 내부에 치밀한 니켈의 산화물층이 존재하고 있다. (B)는 위의 산화물층이 파괴 또는 일부가 용해되고 니켈이 Na₂SO₄와 직접 반응하거나 혹은 기체 상태의 SO₃ 또는 SO₂와 반응하여 내부에 황화물이 생성됨을 나타내고 있다. 이 황화물은 X-ray의 확인에 의하여 Ni₃S₂임을 알았다. 이것은 니켈을 SO₂분위기에서 산화시킬때 산화물층과 니켈 사이에 Ni₃S₂相이 존재함을 밝힌 Luthra⁽¹³⁾ 등의 結果와도 일치하는 것이다. 이 Ni₃S₂의 용융점은 807°C이며⁽¹²⁾ 니켈이 용해되면 더욱 더 낮아져서 共晶溫度는 635°C이다. 또 이 그림에서 황화물의 외측에는 NiO의 미량의 液狀黃化물이 공존하는 층이 존재하게 된다. 이 단계 역시 反應의 초기에 해당한다. (C)는 내부에 다공질의 산화물층이 생성되는 단계이며 酸化가 계속되면 이러한 層이 계속 생기게 되어 Fig. 8과 같은 층상의 산화물을 만들게 된다.

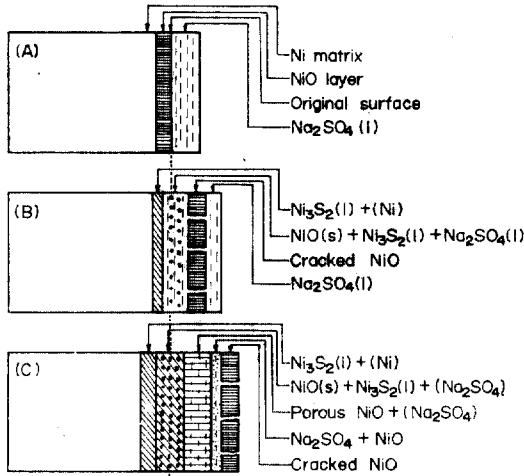
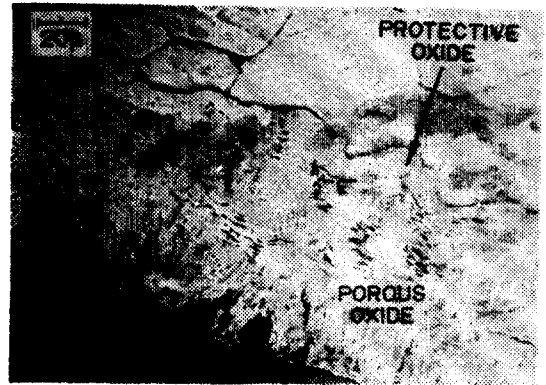


Fig. 9. Schematic diagram of the model of the accelerated oxidation of Na₂SO₄ coated nickel. (A) Initial stage, formation of the protective thin oxide film. (B) Second stage, cracking of the initial oxide film and formation of the inner sulfide, nickel dissolves toward sulfide. (C) Intermediate stage, formation of the porous oxide layers.

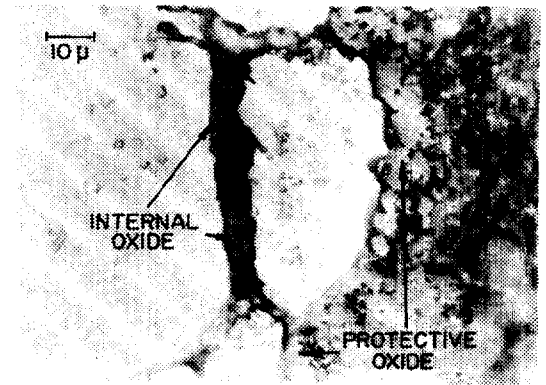
이러한 산화가 일어나는 동안 Na₂SO₄는 계속 소모되며 황화물의 양은 증가하게 된다. 그러나 Na₂SO₄의 양이 부족하게 되거나 산화물층이 매우 두꺼워지면 Na₂SO₄에 의한 황화물의 생성은 더 이상 일어나지 않게 된다. 그러나 이 황화물은 산화물층의 성장과 함께 그 일부가 산화물층으로 용해되어 들어가게 되며, 따라서 금속과 산화물층의 사이에 존재하는 황화물의 양은 다시 감소하게 된다. 이렇게 하여 액상 황화물의 양이 어떤 臨界值 이하 즉 Fig. 9의 (C)에서 NiO(s) + Ni₃S₂(l) 층에 황화물상이 존재하지 않는 상태가 되면 加速酸化는 중지되고 대신에 치밀한 산화물층이 형성된다. 그러므로 結晶粒界에 황화물이 존재한다고 하더라도 보호성 산화피막은 생성될 수 있다고 생각된다. Fig. 10의 (A)와 (B)는 내부의 보호성 산화피막이 結晶粒界의 황화물상이나 粒界酸化에 무관하게 생성되고 있음을 보여주고 있다.

5. 結論

Na₂SO₄에 의한 니켈의 加速酸化現象은 潜伏期 없이 반응의 초기부터 直線 酸化法則에 따라 일어나며, 反應速度는 溫度가 증가할수록 증가하였다. 또 反應速度는 Na₂SO₄의 被覆量에 무관하였으나, Na₂SO₄의 被覆量이 증가할수록 加速酸化의 지속시간은 길어지며 전



(A)



(B)

Fig. 10. Formation of inner protective oxide layer. (A) Scanning electron micrograph; (B) Optical micrograph. 0.35mg/cm² Na₂SO₄, 1014°C, 80min.

체의 酸化量도 증가하였다. Na₂SO₄의 被覆量이 적은 경우에는 초기의 加速酸化 段階가 지난 후에 내부에 생성된 치밀한 保護性 酸化皮膜에 의해서 정상적인 拋物線酸化 法則에 따르게 되었다.

加速酸化 段階에서 생성된 황화물은 多孔質의 層狀으로 되어 있으며 산화물의 층 사이에는 Na₂SO₄와 NiO 및 그 외의 가용성 물질이 존재한다고 생각된다. 그리고 산화물층과 금속 니켈의 사이와 니켈의 結晶粒界에는 Ni₃S₂에 해당하는 황화물상이 존재하였다.

이상으로 보아서 Na₂SO₄에 의한 니켈의 加速酸化는 다음과 같은 단계로 일어 난다고 생각된다. 초기에 생성된 산화 피막이 파괴되거나 용해되어 니켈이 Na₂SO₄ 또는 SO₂와 반응하여 액상의 황화물이 생성된다. 니켈은 다시 이 황화물상으로 용해되어 외부로 확산해 나 오게 되고 이것이 외부로부터 공급되는 산소에 의해 산화되며, 이 때 생성된 산화물이 성장하여 多孔質의

산화물층을 만들게 된다. 또 이러한 단계가 계속되면 층상의 산화물이 만들어 지게 된다.

또 Na_2SO_4 와 니켈의 반응에 의해 생성된 黃化物의 일부는 多孔質의 산화물내에 잔존하여 소모하게 된다. 그래서 이 黃化物의 量이 臨界值 이하가 되면 結晶粒界의 黃化物이나 粒界酸化와 무관하게 保護性酸化皮膜이 생성되어 加速酸化가 중지된다.

參 考 文 獻

1. John Stringer, "Corrosion Problems in Energy Conversion and Generation", p. 79-101, Ed. by C. S. Tedmon, Jr., The Electrochemical Society, Inc., New York, U.S.A., 1974.
2. N. S. Bornstein et al., "Deposition and Corrosion in Gas Turbines", p. 70-95, Ed. by A. B. Hart and A. J. Cutler, Applied Science Pubs. LTD, London, England, 1973.
3. C. T. Danek, Jr., *Naval Engineers J.*, **177**, p. 859 (1965)
4. J. Spengler and R. Viswanathan, *Met. Trans.*, **3**, p. 161 (1972)
5. A. Davin et al., *Werks. U. Korr.*, **22**, p. 517 (1971)
6. A. U. Seybolt, *Trans. AIME*, **242**, p. 1955 (1968)
7. N. S. Bornstein and M. A. De Crescente, *Trans. AIME*, **245**, p. 1947 (1969)
8. J. A. Coebel and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, **1**, p. 1943 (1970)
9. A. Rahmel and H. J. Engell, *Korrosion*, **18**, p. 320 (1966)
10. N. S. Bornstein and A. Z. Hed, *Oxid. Metals*, **3**, p. 229 (1971)
11. Kubaschewski O. and von Goldbeck O., *Z. Metall.*, **39**, 158 (1948)
12. G. Kullerud and R. A. Yund, *J. Petrol.*, **3**, p. 126 (1962)
13. K. L. Luthra and W. L. Worrell, *Met. Trans.*, **9A**, p. 1055 (1978)