

〈研究論文〉

PbO-Na₂SO₄ 혼합鹽에 의한 純鐵의 高溫腐蝕*

權海雄**, 金大龍***, 尹秉河***

경북대학교 금속공학과

High Temperature Corrosion of Iron by PbO-Na₂SO₄ Mixtures

H. W. Kwon**, D. R. Kim***, B. H. Yoon***

Department of metallurgy Kyung-buk National University

Abstract

Lead oxide and sodium sulfate are generally known to cause high temperature corrosion in most metals and alloys for high temperature applications. In order to make clear this phenomenon, corrosion behaviors of iron by PbO-Na₂SO₄ mixtures were investigated at temperatures between 730°-910°C, using salt coating method.

The high temperature corrosion of iron by PbO-Na₂SO₄ mixtures has followed the parabolic rate law. The corrosion rate were increased with increasing temperature, but effect of salt composition was complicate at all temperatures.

The oxide layers which were formed during the high temperature corrosion were similar to oxides for normal oxidation of iron, but outer layer was consisted of Fe₂O₃-PbO complex oxides which were more porous and lower melting point. And the oxide layers formed in air were dense and protective, but porous and nonprotective in Ar or Ar+H₂ atmosphere.

The activation energies for the high temperature corrosion of iron by PbO-Na₂SO₄ mixtures were about 54.5Kcal/mol for the PbO rich salt mixtures, but slightly decreased with increasing Na₂SO₄ content in salt mixtures.

I. 緒 論

오늘날 사용되고 있는 大部分의 耐熱合金은 크게 Fe 基, Ni 基, Co 基 등의 3 가지 種類로 區分할 수 있다. 그 中 Fe 基合金은 터빈用 葉片材 및 브레이크材로서 널리 사용되고 있다. 이러한 Fe 基合金은 耐熱合金中에서 서로 相反되는 性質 즉, 耐熱强度和 成型加工性を 同時에 갖는 材料로서 約 1000°C 의 高溫에서도 우수한 耐蝕성과 強度를 갖기때문에 장래가 特히 기대되는 合金이다. 따라서 Fe 의 高溫腐蝕現像에 關한 研究는 Fe 基耐熱合金의 開發 및 高溫腐蝕現像 研究에 必要한 基礎知識을 얻을 수 있기 때문에 그 重要性은 大端히 크

다.

지금까지의 高溫腐蝕에 對한 研究結果에 依하면, 高溫腐蝕現像은 主로 燃料中에 들어있는 유황, 비나듐 등의 不純物 그리고 안티녹킹제로서 添加되어 있는 4 에틸납의 燃燒生成物인 PbO 및 大氣中의 NaCl 등에 依해서 일어난다고 한다. 이 中에서도 燃料中의 不純物과 NaCl 이 燃燒過程에서 相互反應해서 생긴 Na₂SO₄ 와 PbO 에 依한 影響이 매우 큰 것으로 알려졌다.

Na₂SO₄ 에 依한 高溫腐蝕現像은 Simons⁽¹⁾, Seybolt⁽²⁾, Danek⁽³⁾, Spengler⁽⁴⁾, Bornstein⁽⁵⁾, 金大龍⁽⁶⁾ 등이 依해서 많이 研究되어 왔으나 各各 獨自의 model 을 提案해서 主로 腐蝕反應의 mechanism 究明에 力點을 두고 있다. 그리고 PbO 에 依한 경우는 Tauschek⁽⁷⁾, Slonaker⁽⁸⁾, 大林⁽⁹⁻¹¹⁾ 등에 依해서 많이 研究되어 왔으며 그 中 大林 등은 比較의 多量의 PbO 中에 試驗片을

*이 論文은 當學會 1981年度 春委學術 講演 및 發表會(KIST)에서 發表한 것임.

**慶北大 金屬工學科 大學院生

***慶北大 工大 金屬工學科 教授

담구는 方法을 使用해서 實驗한 結果, 어느 鹽界溫度를 경계로 해서 급격한 加速酸化가 일어나며 大氣中에서 보다도 오히려 酸素分壓이 낮은 不活性 gas 分圍氣에서 腐蝕이 더 잘 일어난다고 發表했다. 大林의 實驗方法은 腐蝕環境에 대한 現實性이 不足하며, 金屬의 高溫腐蝕에 決定的인 역할을 한다고 생각되는 酸素의 影響에 대해서도 多少 不確實한 점이 있다고 생각된다. 따라서 本研究에서는 순수한 PbO, Na₂SO₄ 및 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽中에서의 鐵의 高溫腐蝕現象을 좀 더 상세히 究明하기 위하여 板狀試驗片의 表面에 위의 各鹽들을 被覆하여 여러조건에서의 腐蝕學動을 調査하였다. 즉, 本研究에서는 燃燒 gas의 燃燒過程에서 생기는 순수한 PbO와 Na₂SO₄ 외에도 PbO와 Na₂SO₄가 同時에 高溫腐蝕反應에 関여할 것으로 생각하여 이들 各鹽에 依한 純鐵의 高溫腐蝕現象을 速度論的으로 考察하고, 또 여러가지 實驗조건으로 腐蝕시킨 試驗片의 表面狀態 및 腐蝕組織을 光學顯微鏡, 走査電子顯微鏡으로 觀察하고, 腐蝕生成物은 Fe K α 線에 依한 X-ray 回折法으로 分析하여 Fe의 高溫腐蝕現象을 究明하고자 하였다.

II. 實驗方法

實驗에 使用한 試驗片은 純度 99.8% 이상의 再溶解한 電解鐵을 約 1.05 mm로 冷間 壓延한 後 20×10×1 (mm)크기의 板狀으로 製作했다. 이들 試驗片을 950°C, Argon gas 中에서 約 3時間 程度 annealing 한 後 그 表面을 1200番 研磨紙로 研磨하였다. 이를 다시 acetone으로 脫脂하고 乾燥시킨 後 重量 및 表面積을 測定하고 테시케이트에 보관하였다.

이 試驗片에 PbO, Na₂SO₄ 및 여러가지 組成比로 混合한 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽을 20mg/cm² 程度 被覆해서 酸性分圍氣(大氣), 中性分圍氣(Argon gas) 및 還元性分圍氣 등으로 조절된 수직管狀爐中에서 여러가지 腐蝕조건으로 腐蝕시켰다.

腐蝕試驗에서 생긴 腐蝕生成物은 一次的으로 機械的인 薄離를 시키고(輕壓延) 이를 다시 陰極電解해서 試驗片 表面의 腐蝕生成物을 完全히 除去시킨 後 다시 重量을 測定해서 試驗前後의 重量差로부터 腐蝕減量을 求했다.

그리고 腐蝕시킨 試驗片中 一部 試驗片에 對해서는 腐蝕試驗 後의 外觀을 肉眼 및 走査電子顯微鏡으로 觀察하였으며, 또 試驗片 表面에 생긴 腐蝕組織을 觀察하기 위하여 腐蝕시킨 試驗片을 에폭시樹脂로 mounting 한 後 研磨하여 그 斷面을 光學顯微鏡 및 走査電子顯微鏡으로 觀察하였다. 한편 腐蝕生成物은 Fe K α 線에 依

한 X-ray 回折法으로 確認하였다.

III. 結果 및 考察

1. 單一鹽 및 混合鹽에 依한 純鐵의 高溫腐蝕速度

(1) 溫度 및 分圍氣의 影響

本實驗에 들어가기 前에 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽의 熱的인 性質을 調査하기 위해서 여러가지 組成의 混合鹽에 대해서 熱分析을 行해서 그 結果中에서 代表的인 것을 Fig. 1에 나타냈다.

이 그림은 各 組成의 混合鹽에 대해서 加熱→冷却→加熱→冷却의 循環過程에서 나타난 熱的變化를 보여주고 있다. 이로부터 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽은 融體와 固體 모두 두相 分離型이며, Na₂SO₄ rich 相의 融點이 PbO rich 相보다 約 15°C 程度 높고 이들의 融點은 大략 870°C 부근임을 알 수 있다.

Fig. 2는 混合鹽에 依한 純鐵의 腐蝕에서 熱的인 變化關係를 調査하기 위해서 鐵試驗片에 여러가지 組成比의 鹽을 被覆해서 熱分析한 結果이다. 그림에서 알 수 있는 바와같이 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽에 依한 純鐵의 高溫腐蝕은 他金屬 예를 들면, 니켈의 경우(니켈은 鹽의 溶融과 同時에 급격한 腐蝕이 일어나고 短時間內에 完了됨⁽¹²⁾)와는 달리 鹽의 融點 以下에서도 상당량의 腐蝕이 일어나며 融點부근에서 鹽의 溶融과 同時에 多

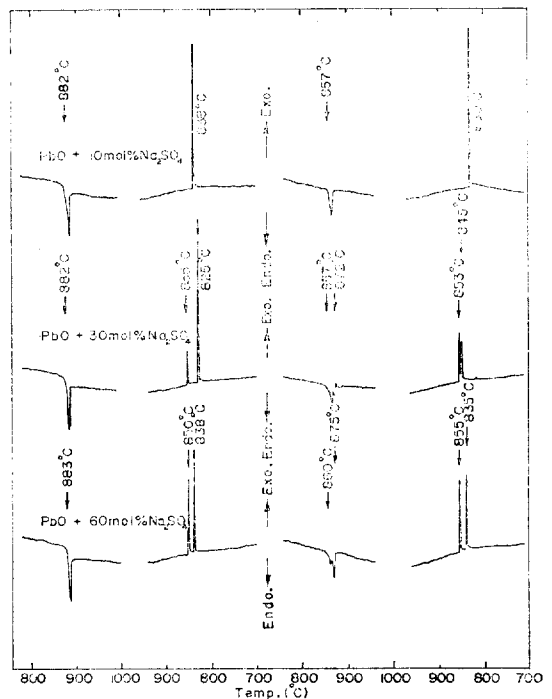


Fig. 1 DTA curves for various PbO-Na₂SO₄ mixtures, heating and cooling rate 15°C/min.

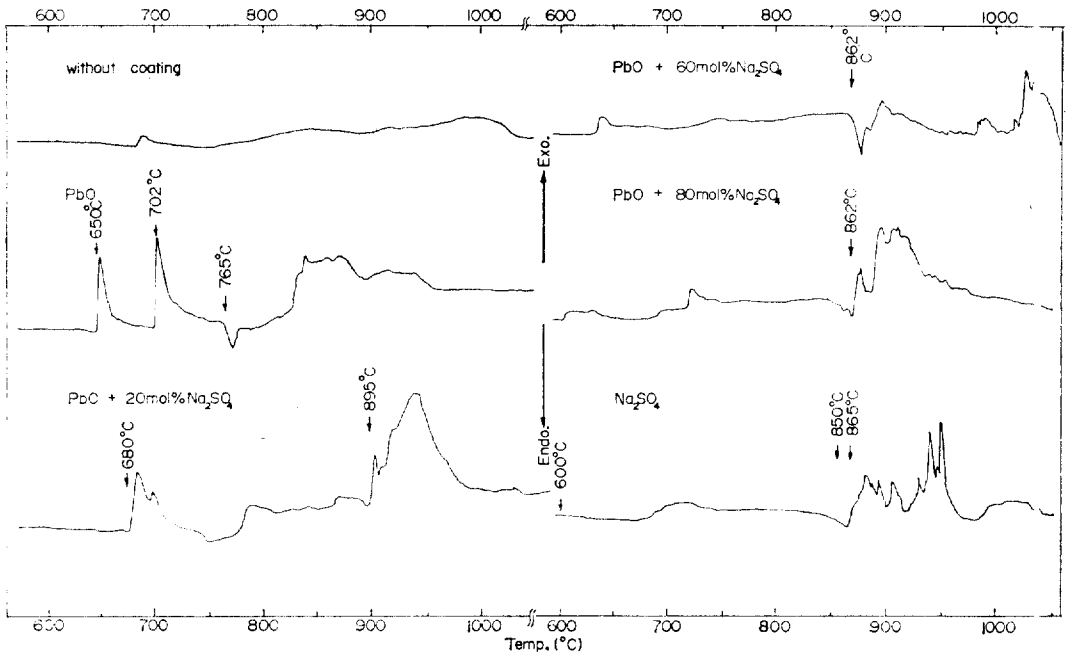


Fig. 2 DTA curves for iron coated with PbO, Na₂SO₄ and their mixtures, heating and cooling rate=15°C/min.

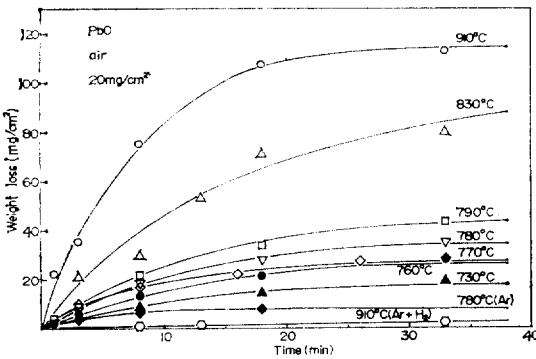


Fig. 3 Weight loss curves for the corrosion of iron by PbO as a function of temperature.

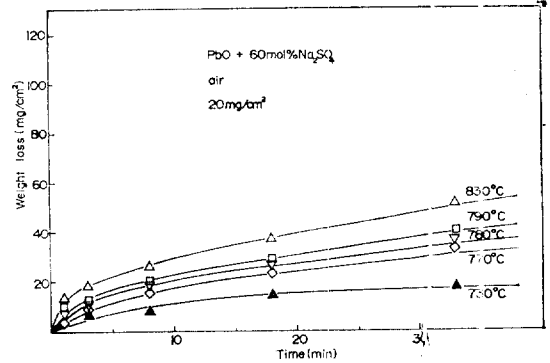


Fig. 5 Weight loss curves for the corrosion of iron by PbO-60mol%Na₂SO₄ mixture as a function of temperature.

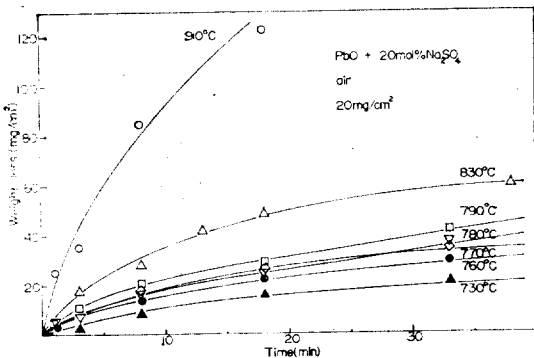


Fig. 4 Weight loss curves for the corrosion of iron by PbO-20mol%Na₂SO₄ mixture as a function of temperature.

少 빠르게 腐蝕이 일어나서 溫度上昇과 함께 腐蝕時間이 經過함에 따라 腐蝕反應이 서서히 進行함을 알 수 있다.

Fig. 3 과 Fig. 4 는 鐵試驗片에 PbO, Na₂SO₄를 被覆해서 大氣中에서 腐蝕시켰을 때의 腐蝕減量과 溫度와의 關係를 나타내고 있다. 그림에서 알 수 있는 바와 같이 PbO, Na₂SO₄에 依한 純鐵의 高溫腐蝕은 730°~910°C 溫度範圍에서 parabolic rate law에 따라서 腐蝕反應이 進行하며 腐蝕溫度가 上昇함에 따라서 腐蝕速度는 크게 增加함을 알 수 있다. Fig. 5와 Fig. 6은 Fig. 1과 같은 性質을 갖는 여러가지 組成의 PbO-

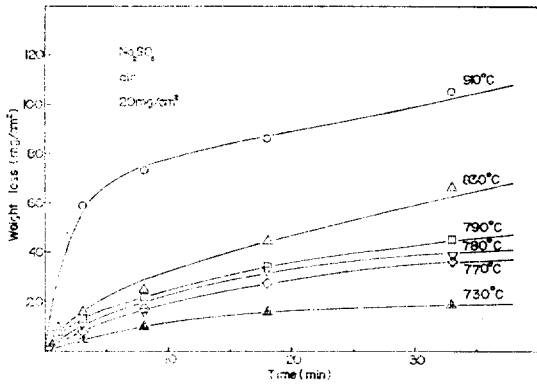


Fig. 6 Weight loss curves for the corrosion of iron by Na₂SO₄ as a function of temperature.

Na₂SO₄ 混合鹽에 의한 純鐵의 高溫腐蝕結果로서 單一鹽을 被覆한 경우와 同一한 傾向을 보이고 있음을 알 수 있다.

그리고 單一鹽 및 混合鹽을 鐵試驗片에 被覆해서 argon gas 分圍氣中에서 여러가지 腐蝕溫度에서 腐蝕시킨 結果를 Fig. 7에 나타냈다.

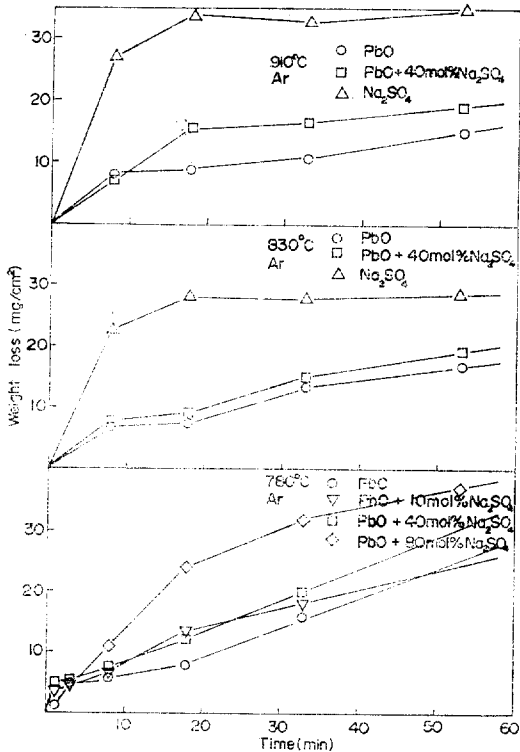


Fig. 7 Weight loss curves for the corrosion of iron by PbO, Na₂SO₄ and their mixtures at various temperatures in argon gas.

어느 溫度에서나 PbO 만을 被覆했을 때 腐蝕減量이 가장 적고 PbO 에 Na₂SO₄ 의 添加量이 많아질수록 腐蝕減量이 增加하며 어느程度 腐蝕時間이 經過한 後에는 一定하게 유지된다. PbO 를 被覆한 경우에는 PbO + Fe → FeO + Pb 의 置换反應에 의해 Fe 酸化물이 생기게 되어 腐蝕過程이 進行되며, Na₂SO₄ 를 被覆한 경우에는 酸素가 存在하지 않더라도 Fe 와 Na₂SO₄ 의 直接反應에 의해 腐蝕反應이 進行된다고 본다. 그러나 그림에 나타나 있는 全體의 腐蝕減量은 被覆된 PbO 나 Na₂SO₄ 만의 腐蝕인 경우에 豫測되는 값보다 약간 크게 나타나 있다. 이것은 本實驗에서 使用한 argon gas 分圍氣中에 약간의 酸素가 含有되어 있기때문에 이로 인한 腐蝕量이라 생각된다. 純鐵이 大氣中에서는 parabolic rate law 에 따라서 腐蝕이 進行되는데 반해서 argon gas 分圍氣中에서는 Fig 7 에서 보는 바와 같이 parabolic rate law 에 따르지 않으며 初期에 多少 빠르게 腐蝕이 일어나서 어느程度 腐蝕時間이 經過한 後에는 腐蝕減量이 거의 一定하게 유지되는 것으로 나타났다. 이것으로 大氣中에서와 argon gas 分圍氣中에서의 腐蝕舉動은 다르다는 것을 豫測할 수 있다.

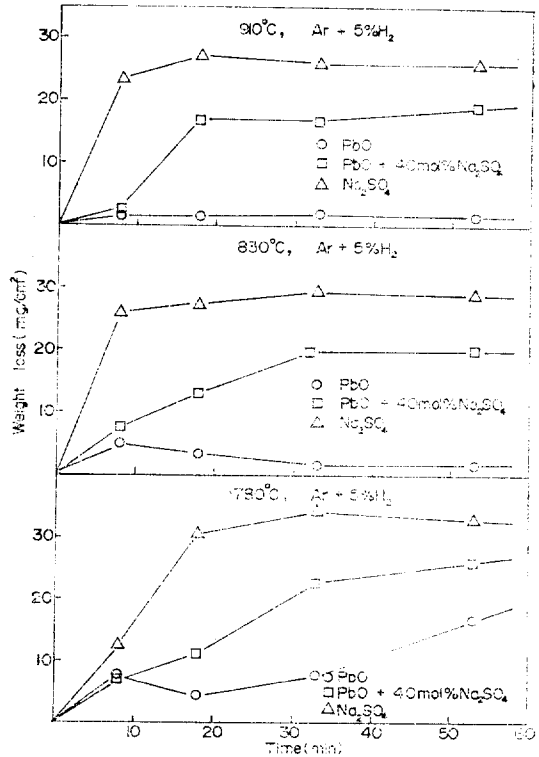


Fig. 8 Weight loss curves for the corrosion of iron by PbO, Na₂SO₄ and their mixtures at various temperatures in argon+hydrogen gas.

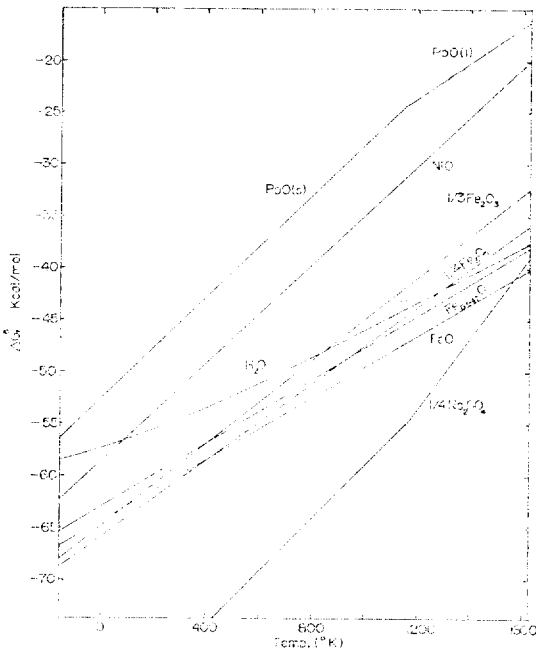


Fig. 9 Standard formation free energies of related substances as a function of temperature.

Fig. 8 은 argon+hydrogen gas 分圍氣中에서 腐蝕시킨 結果를 보여주고 있는데 argon gas 分圍氣中에서와 마찬가지로 被覆한 混合鹽中 Na_2SO_4 含量이 增加할수록 腐蝕減量은 增加하고 있다. 그러나 이러한 Argon+hydrogen gas 分圍氣中에서 PbO 를 被覆해서 腐蝕시킨 경우는 $\text{PbO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ 의 反應에 依해서 Pb 가 還元되어 버리기 때문에 (Fig. 9 참조) 이미 腐蝕性을 상실해서 腐蝕減量은 거의 나타나지 않는 反面에 Na_2SO_4 에 依한 경우는 PbO 와는 달리 상당량의 腐蝕이 일어나고 있다. 실제로 酸素가 存在하지 않는 경우에 溶融 Pb 가 存在한나하더라도 Fe 는 이 溶融 Pb 에 依해 거의 침식이 되지 않는다.

이상의 兩分圍氣中에서의 實驗結果 PbO, Na_2SO_4 및 PbO- Na_2SO_4 混合鹽에 依한 純鐵의 高溫腐蝕은 酸素의 有無와 密接한 關係가 있음을 알 수 있다. 그러나 大林⁽¹¹⁾ 등이 鹽속에 試驗片을 담구는 方法을 使用한 實驗結果 大氣(酸化性分圍氣)中에서는 約 770°C 에서 부터 급격한 加速酸化가 일어나고 argon gas 分圍氣中에서는 이보다 多少 低溫에서 부터 加速酸化가 일어나며 그때 腐蝕減量은 大氣中에서의 減量과 거의 같은 程度로써 酸素의 有無와 無關하게 高溫酸化가 일어난다고 發表해서 本實驗의 結果와는 큰 差異를 보이고 있다. 이는 大林 등의 實驗에서는 鹽의 量이 거의 無限대로

서 치환反應이 長時間에 걸쳐서 일어나서 대단히 많은 量의 鐵酸化물이 생길 수 있는 反面에 本實驗에서는 被覆鹽의 量이 小量으로 限定되어 있어서 치환反應에서 생길 수 있는 鐵酸化물의 量도 小量밖에 안되기 때문이다. 즉 一定量의 PbO 나 Na_2SO_4 가 被覆된 경우에는 酸素가 存在하지 않는 경우 腐蝕은 계속해서 일어날 수가 없다.

(2) 鹽組成의 影響

Fig. 10~Fig. 12 는 腐蝕溫度를 一定하게 하였을 때 各組成의 鹽에 依한 純鐵의 高溫腐蝕結果를 나타내고 있다. 單一鹽 및 여러가지 組成의 混合鹽을 被覆한 경우가 鹽을 被覆하지않은 경우보다 항상 腐蝕減량이 많은데 이는 鹽에 依한 腐蝕이 大氣中에서의 單純酸化보다는 상당히 빠르게 進行함을 의미하는 것이다.

Fig. 10 은 770°C 에서의 腐蝕試驗結果로서 Na_2SO_4 를 被覆한 場合의 腐蝕減量이 가장 많고 PbO-40mol% Na_2SO_4 混合鹽의 場合가 가장 적은 것으로 나타나 있으나 그 差異는 그다지 크지 않다. 다른 腐蝕溫度에서

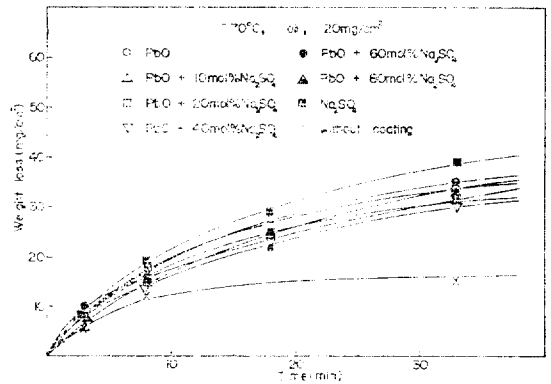


Fig.10 Weight loss curves for the corrosion of iron as a function of salt composition at 770°C.

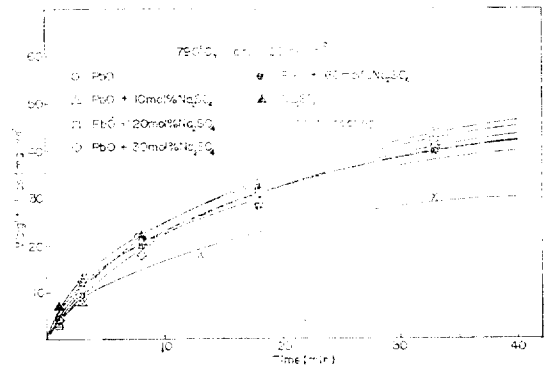


Fig.11 Weight loss curves for the corrosion of iron as a function of salt composition at 790°C.

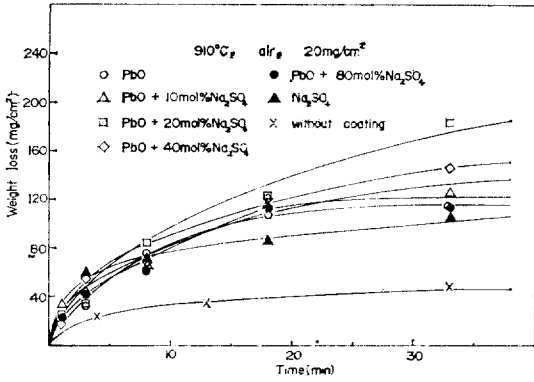


Fig.12 Weight loss curves for the corrosion of iron as a function of salt composition at 910°C.

는 Fig. 11, Fig. 12 에서 알 수 있는 바와같이 PbO 및 PbO-20mol%Na₂SO₄ 混合鹽의 경우가 가장 많고 PbO-60mol%Na₂SO₄ 混合鹽 및 Na₂SO₄의 경우가 가장 적은 것으로 나타나 있다. 따라서 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽에 의한 純鐵의 高溫腐蝕은 混合鹽의 組成에 따라 조금씩 變하게 되며 各溫度 마다 一定한 傾向을 나타내지 않고 또 溫度가 낮을수록 그 差異는 점차 감소한다. 그러나 他金屬 에를들면, 너겔은 純鐵의 경우와는 달리 Na₂SO₄의 含量이 10-20mol%인 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽을 被覆한 경우의 腐蝕減量이 가장 많은 것으로 나타났다(12).

(3) 腐蝕速度 및 活性化에너지

Fig. 13~Fig. 16은 實驗結果(Δm/A)²을 t에 대해서 나타낸 것으로서 여기서 Δm은 腐蝕試驗에 들어가기前 試驗片의 重量과 腐蝕試驗에서 생긴 腐蝕生成物을 除去한 後 重量과의 差異, A는 試驗片의 表面積으로서 腐蝕이 進行하는 동안 初期 試驗片의 表面積과 同

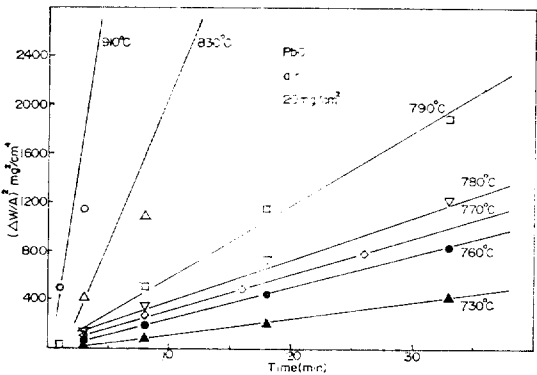


Fig.13 Parabolic plot of the corrosion rates of iron by PbO at temperatures between 730°C-910°C.

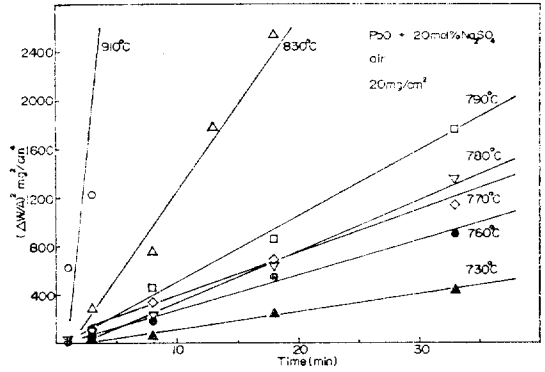


Fig.14 Parabolic plots of the corrosion rates of iron by PbO-20mol%Na₂SO₄ mixture at temperatures between 730°C-910°C.

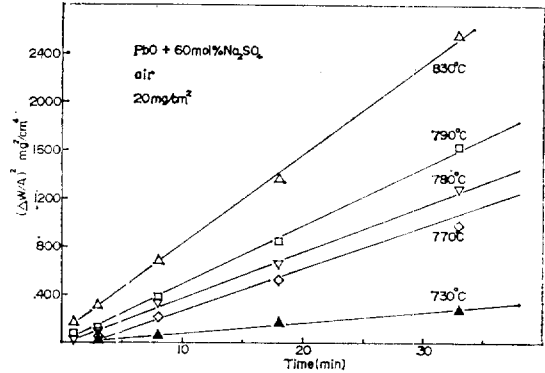


Fig.15 Parabolic plots of the corrosion rates of iron by PbO-60mol%Na₂SO₄ mixture at temperatures between 730°C-830°C.

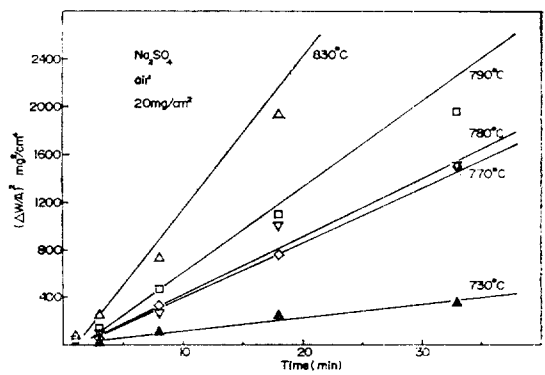


Fig.16 Parabolic plots of the corrosion rates of iron by Na₂SO₄ at temperatures between 730°C-830°C.

Table 1 Parabolic rate constants, k , ($\text{mg}^2/\text{cm}^4\cdot\text{min}^2$)

Temp.(°K)	1003	1033	1043	1053	1063	1103	1183
Salt composition							
PbO	13.01	26.13	39.08	29.37	59.92	243.79	671.28
PbO+10mol% Na ₂ SO ₄		30.87	37.22	35.29	51.40	175.42	753.04
PbO+20mol% Na ₂ SO ₄	14.66	28.68	34.30	42.15	53.96	143.38	893.77
PbO+30mol% Na ₂ SO ₄					52.40	120.97	
PbO+40mol% Na ₂ SO ₄		27.11	27.56	36.53		127.25	757.60
PbO+60mol% Na ₂ SO ₄	8.27		35.48	38.34	48.59	74.25	
PbO+80mol% Na ₂ SO ₄			33.63	41.94		92.50	621.13
Na ₂ SO ₄	10.78		46.10	49.86	85.50	133.6	245.00

一하게 一定한 값으로 假定했다. 실제로 試驗片의 表面積은 腐蝕時間이 經過함에 따라서 점차 減少하지만 試驗片의 型狀으로 봐서 이러한 表面積의 減少는 무시할 수 있을 程度로 작다(13). 그림에서 보는 바와같이 모든 溫度에서 $(\Delta m/A)^2$ 과 t 는 거의 直線의 關係를 나타내고 있음을 알 수 있는데 이는 PbO, Na₂SO₄ 및 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽에 依한 純鐵의 高溫腐蝕反應이 parabolic rate law 에 따라서 進行함을 의미하는 것이다. 즉 $(\Delta m-A)^2=Kt$ 의 關係가 成立한다. 여기서 K 는 腐蝕反應의 速度定數(parabolic rate constant)이며 Fig

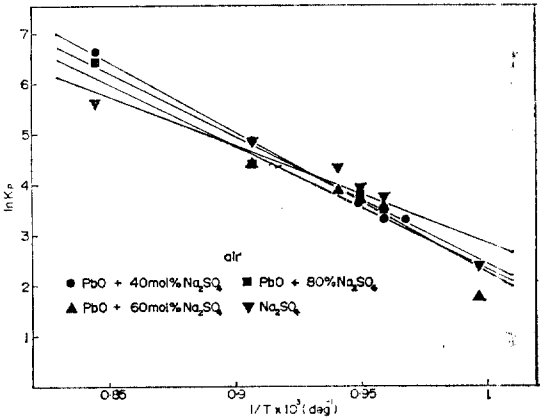


Fig.18 Arrhenius plots of the parabolic rate constants, k , as a function of salt composition.

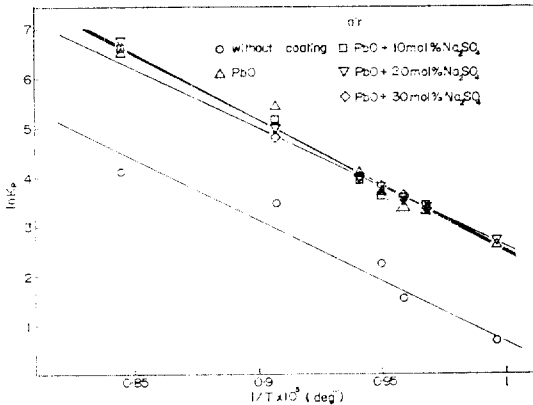


Fig.17 Arrhenius plots of the parabolic rate constants, k , as a function of salt composition.

13~Fig 16 에 나타나 있는 直線의 기울기로부터 구할 수 있다. Table 1 은 여러가지 實驗조건에서 구한 速度定數, K 를 각 實驗조건에 따라 정리한 것이다.

위의 速度定數, K 의 溫度依存性을 求하기 위해서 K 의 對數값과 절대溫度의 역수의 關係를 Fig. 17 과 Fig. 18에 나타냈다. 이를 보면 어느 조건에서나 모두 直線關係가 잘 成立하고 있음을 알 수 있다. 이들 直線의 기울기로부터 各組成의 鹽에 依한 純鐵의 高溫腐蝕에 對한 activation energy 를 구하면 Table 2 와 같다.

Table 2 Activation energies for the high temperature corrosion of iron as a function of salt composition coated.

Salt Composition	Without Coating	PbO	PbO + 10mol% Na ₂ SO ₄	PbO + 20mol% Na ₂ SO ₄	PbO + 30mol% Na ₂ SO ₄	PbO + 40mol% Na ₂ SO ₄	PbO + 60mol% Na ₂ SO ₄	PbO + 80mol% Na ₂ SO ₄	Na ₂ SO ₄
Activation energy Kcal/mole	44.509	54.950	54.350	54.563	49.091	55.723	48.519	50.164	38.337

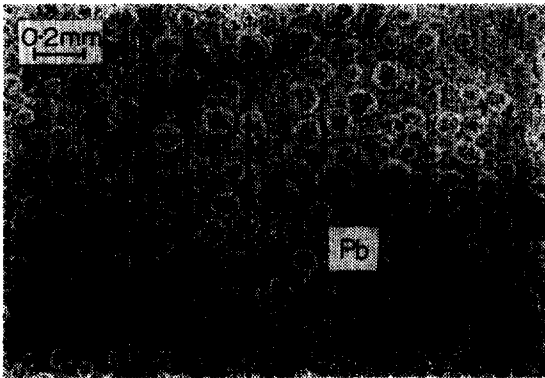
Table 2에서 單一鹽 PbO 및 Na₂SO₄ 含量이 40mol %이하인 混合鹽의 경우 activation energy는 約 54-55 Kcal/mol로서 Na₂SO₄ 및 Na₂SO₄ 含量이 比較的 많은 混合鹽의 경우보다 多少 큰값을 보이고 있다. 이는 X-ray 分析結果에 依해 確認된 바와 같이 PbO 및 PbO 含量이 比較的 많은 混合鹽에서는 Fe 酸化物과 PbO의 複合酸化物層을 통해 Fe 이온이 擴散해 나오는 데는 比較的 큰 에너지가 必要하기 때문이라고 생각된다.

한편, Table 2에는 鹽을 被覆하지 않은 鐵의 單純酸化에 對한 activation energy도 表示하였는데 本實驗에서 求해진 44.5Kcal/mol은 Davies等⁽¹⁴⁾이 求한 40.5 Kcal/mol과 比較的 잘 一致하고 있다.

2. 高溫腐蝕組織 및 腐蝕生成物

(1) 腐蝕組織

試驗片에 單一鹽 및 여러가지 組成의 混合鹽을 被覆



(a)



(b)

Photo. 1 Scanning electron micrographs of the corroded surface of iron coated with PbO-Na₂SO₄ mixture.

- (a) 910°C PbO-40mol%Na₂SO₄, argon, 35min.
- (b) 910°C, PbO-40mol%Na₂SO₄, argon+hydrogen, 35min.

해서 大氣, argon gas 分圍氣 혹은 argon+hydrogen gas 分圍氣中에서 腐蝕시켜서 試驗片의 表面狀態 및 試驗片 斷面의 顯微鏡組織을 觀察했다.

Photo. 1은 鐵試驗片에 PbO-40mol% Na₂SO₄ 混合鹽을 被覆해서 910°C, argon gas 및 argon+hydrogen gas 分圍氣中에서 35分間 腐蝕시킨 後 그 表面을 走査電子顯微鏡으로 觀察한 것이다.

argon gas 分圍氣中에서 腐蝕시킨 경우 被覆한 混合鹽中 PbO는 PbO+Fe→FeO+Pb의 置換反應에 依해 還元된 鉛이 試驗片 表面에 球狀으로 存在하고 있음을 볼 수 있으며, 混合鹽中 Na₂SO₄는 分圍氣와 無關하게 相當량의 腐蝕을 일으킨 것을 試驗片 表面에 存在하는 酸化物層을 통하여 確認할 수 있다(a).

그리고 argon+hydrogen gas 分圍氣에서 腐蝕시킨 경우 混合鹽中 PbO는 수소에 依해 鉛이 還元되어 試驗片 表面에 역시 球狀으로 存在하게 되나 이때 PbO는 수소에 依해 直接 還元되기 때문에 이미 腐蝕能을 상실하게 되고, Na₂SO₄는 argon+hydrogen gas 分圍氣中에서도 安定하기 때문에 (Fig. 9 참조) argon gas 分圍氣中에서와 마찬가지로 相當량의 腐蝕을 일으키게 되는데 試驗片 表面에 存在하는 酸化物層의 大部分은 이러한 Na₂SO₄에 依한 腐蝕生成物이라 생각된다.

Photo. 2는 여러가지 腐蝕條件에서 腐蝕시킨 試驗片의 斷面을 走査電子顯微鏡으로 觀察한 것이다. 그中 (a), (b), (c)는 PbO 만을 鐵試驗片에 被覆해서 大氣中에서 腐蝕시킨 경우로서, 鹽을 被覆하지 않고 大氣中에서 酸化시킨 單純酸化組織에서는 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃ 層이 一定한 比率로 存在하는데⁽¹⁵⁾ 비해 이와는 달리 이러한 3種類의 酸化物層 外에 最外層에 Fe 酸化物과 PbO의 複合酸化物로 생각되는 酸化物層이 相當히 두텁게 存在하고 있음을 알 수 있다. 한편, (a)에서 여러 酸化物層이 相當히 큰 間격으로 分離되어 存在하고 있는 것은 試驗片이 급냉될 때 酸化物層 相互間의 熱膨脹係數의 差異때문에 생긴 것으로 생각된다. 또 사진에서 보이는 酸化物層 内部의 樹枝狀의 凝固組織은 腐蝕試驗中 생긴 低融點의 複合酸化物層이 比較的 高溫(910°C)에서 溶融되어 있다가 冷却되면서 凝固하여 생긴 것으로 본다.

그리고 (d), (e), (f)는 鐵試驗片에 PbO-50mol% Na₂SO₄ 混合鹽을 被覆해서 大氣中에서 腐蝕시킨 試驗片의 斷面으로서 이러한 混合鹽에 依한 경우도 大氣中の 單純酸化에서 나타나는 腐蝕組織과는 多少 다르게 Fe 酸化物과 PbO의 複合酸化物層이 存在함을 알 수 있다. 여기에서도 PbO에 依한 腐蝕과 마찬가지로 比較的 高溫(910°C)에서 低融點 複合酸化物層의 凝固組織이 보

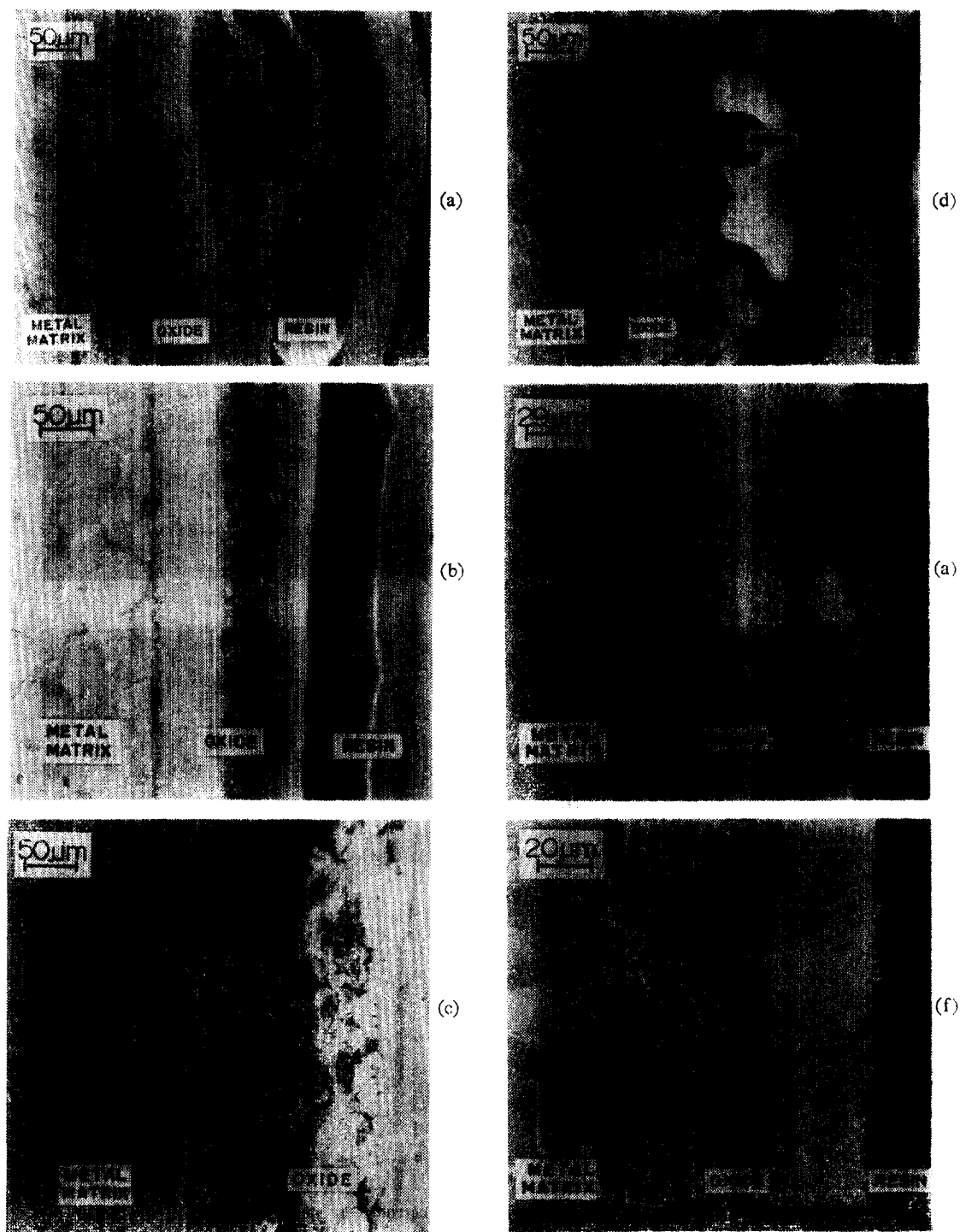


Photo. 2 Transverse sections of iron specimen corroded in various conditions.

(a) 910°C, PbO, air, 10min.

(b) 910°C, PbO, air, 20min.

(c) 730°C, PbO, air, 20min.

(d) 910°C, PbO-50mol%Na₂SO₄, air, 10min.

(e) 830°C, PbO-50mol%Na₂SO₄, air, 20min.

(f) 790°C, PbO-50mol%Na₂SO₄, air, 20min.

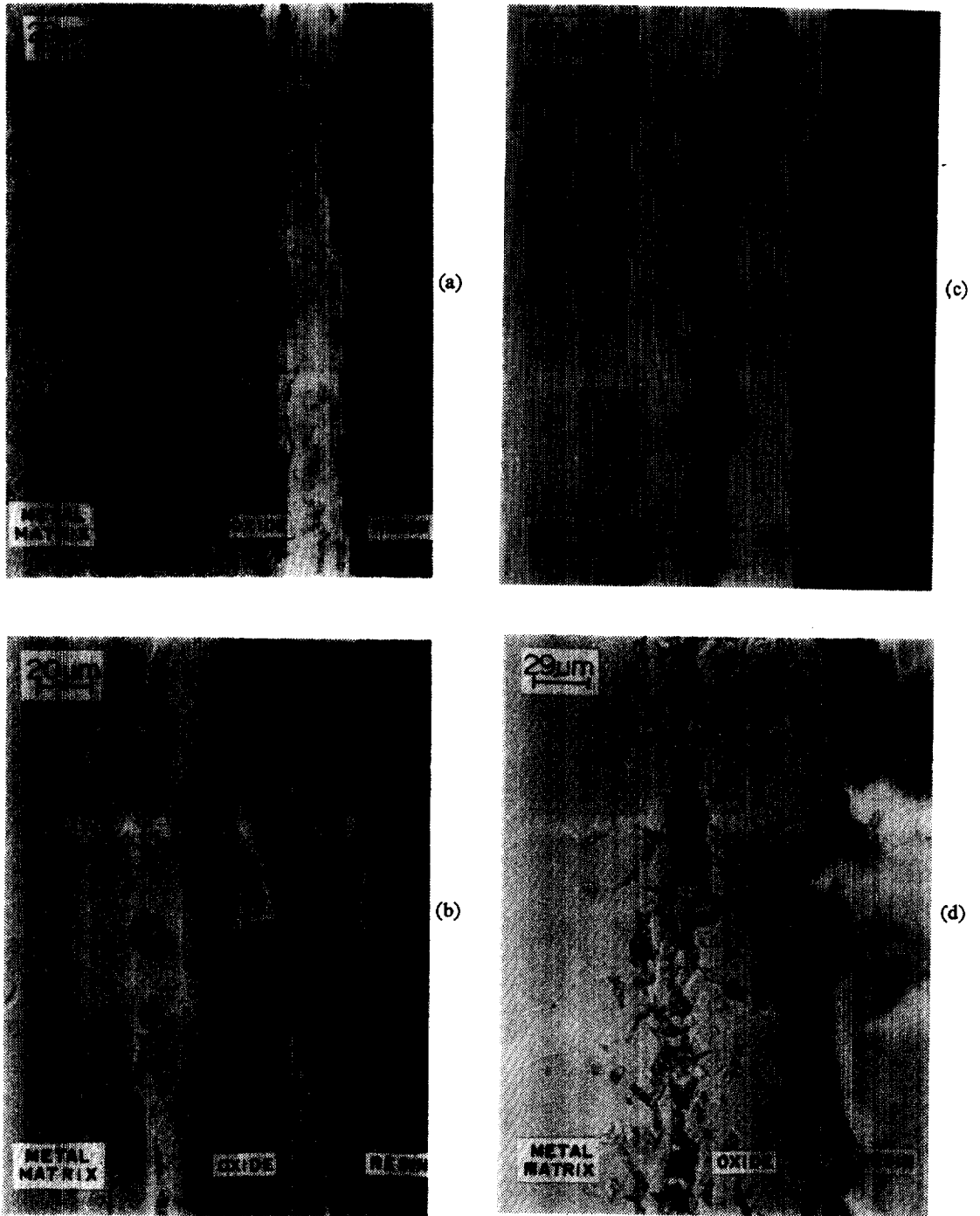


Photo. 3 Transverse section of iron specimen corroded in various conditions.

(a) 830°C, Na₂SO₄, air, 20min.

(b) 780°C, Na₂SO₄, air, 20min.

(c) 830°C, PbO, argon, 20min.

(d) 830°C, PbO-40mol%Na₂SO₄, argon, 35min.

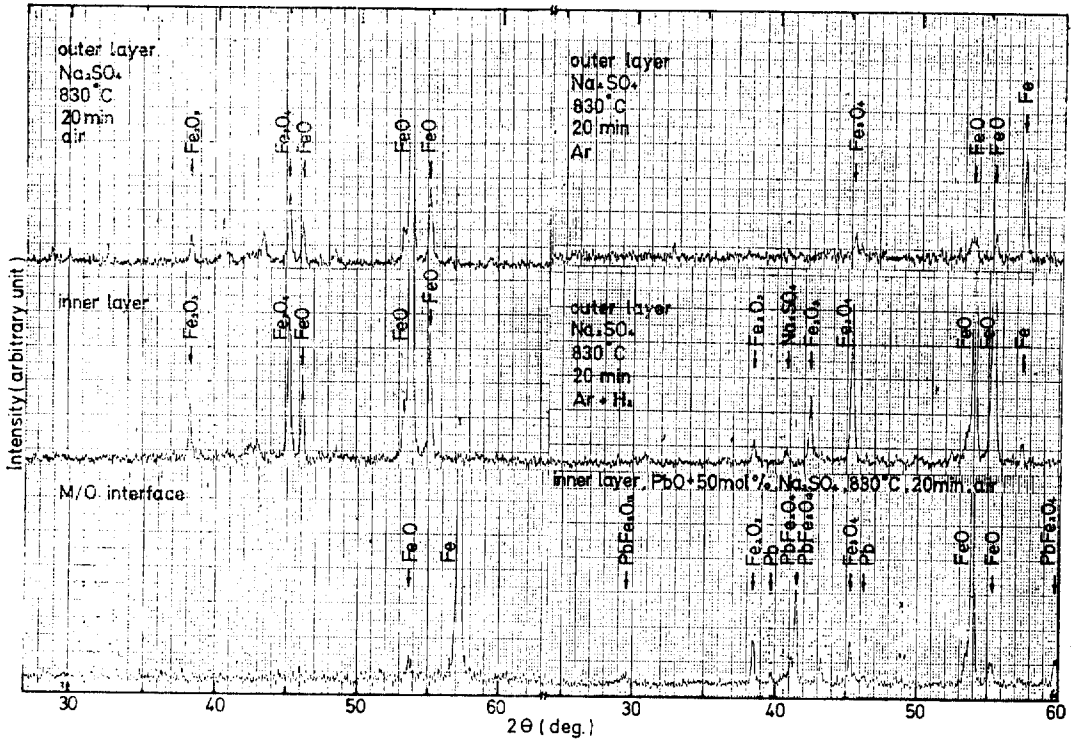


Fig. 20 X-ray diffraction patterns of corrosion products. Fe K_α radiation.

腐蝕 機構를 대략적으로 說明하면, PbO와 Na₂SO₄는 단독으로 腐蝕反應에 關여하게되는데 그중 PbO는 Fe와 反應하여 FeO를 만들고 Pb는 還元되어 나온다. 이때 생긴 Pb는 大氣中の 酸素와 反應해서 또다시 PbO가 되며 FeO는 계속해서 大氣中の 酸素와 反應하여 Fe₃O₄가 된다. 이 Fe₃O₄는 또다시 酸素와 反應해서 Fe₂O₃가 되는데 이렇게 해서 생긴 Fe₂O₃는 PbO와 反應해서 Fe 酸化物과 PbO의 複合酸化物을 形成하게 된다. 그리고 Na₂SO₄는 Fe와 直接 反應하거나 氣體狀態의 SO₃ 또는 SO₂로 分解해서 鐵과 反應하여 鐵酸化物을 만들게 된다.

그리고 以上の 腐蝕生成物 檢討에서 確認된 事實들은 앞에서 檢討한 PbO 혹은 PbO含量이 比較的 많은 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽을 被覆한 경우 腐蝕에 대한 activation energy가 Na₂SO₄ 혹은 Na₂SO₄含量이 比較的 많은 混合鹽을 被覆한 경우보다 크다는 事實을 잘 뒷받침 해주고 있다.

IV. 結 論

PbO, Na₂SO₄ 및 여러가지 組成의 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽을 鐵試驗片에 被覆해서 여러가지 腐蝕條件下에서

腐蝕시킨 結果는 대략 다음과 같이 要約된다.

PbO-Na₂SO₄ 混合鹽에 의한 純鐵의 高溫腐蝕現象은 730~910°C 溫度範圍에서 parabolic rate law에 따라서 進行하며 그 腐蝕速度는 腐蝕溫度가 上昇함에 따라서 增加하나 被覆한 混合鹽의 組成에 대해서는 各溫度마다 그 影響이 一定하지 않다.

그리고 純鐵은 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽에 의해서 中性分圍氣나 弱還元性分圍氣에서도 상당량의 腐蝕이 일어나며, 腐蝕減量은 混合鹽中 Na₂SO₄의 含量이 많아질수록 增加한다.

腐蝕生成物은 大氣中에서는 純鐵의 單純酸化時 생기는 酸化物 外에 Fe 酸化物과 PbO의 複合酸化物들이 生成되며, argon gas 및 argon+hydrogen gas 分圍氣에서는 大氣中에서의와 유사한 種類의 酸化物이 生成하나 그다지 차별하지는 않다.

그리고 各組成의 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽에 의한 純鐵의 高溫腐蝕에 대한 activation energy는 PbO와 Na₂SO₄含量이 40mol%이하인 PbO-Na₂SO₄ 混合鹽에서는 54~55Kcal/mol로서 일정하였지만, 그 이상의 Na₂SO₄가 添加될 때는 Na₂SO₄含量이 많아짐에 따라 activation energy가 약간씩 감소하였으며 순수한 Na₂SO₄에 의

한 경우는 약 38.34Kcal/mol 이었다.

參 考 文 獻

- 1) E. L. Simons, G. B Browing and H. A. Liebafsky; Corrosion, 11 (1955)505t
- 2) A. V. Seybolt; Trans. AIME, 242(1968) 1955
- 3) G. T. Danek Jr., Naval Engineers J., 1977(1965)859
- 4) J. Spengler and R. Viswanathan; Met. Trans., 3 (1972) 161
- 5) N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente; Trans. AIME, 245(1969) 1947
- 6) Dai Ryong Kim; J. Corrosion Science Society of Korea, 8 4(1979)7
- 7) M. J. Tauschek; Corrosion at High Temperature in Handbook of Mechanical Wear, (1961) 252
- 8) S. O. Slonaker and G. W. Powell; Corrosion, 26 (1970) 363
- 9) 大林, 中村, 小松; 日本金屬學會誌, 32 (1968) 655
- 10) 大林, 中村, 小松; 日本金屬學會誌, 32 (1968) 660
- 11) 大林幹男; 日本金屬學會誌, 38 (1974) 518
- 12) 金大龍, 尹秉河, 權海雄; 大韓金屬學會1981年度春委學術講演 및 發表大會 講演 및 發表 概要集, 254 (78)
- 13) Lucjan Czerski, Stanislaw Mrowec and Teođer Werber; J. Electrochemical Society, 109 4(1962)274
- 14) M. H. Davies, M. T. Simnad, C. E. Birchenall; J. Metals, N. Y., 3(1951)889, 5(1053) 1250
- 15) Paidassi; J. Acta Metallurg., 6(1958) 184