

한국부식학회지

Journal of the corrosion science society of Korea

Vol. 11, No. 3, sept. 1982.

〈研究論文〉

PbO-Na₂SO₄ 混合鹽에 의한 Ni의 高溫腐蝕

權敏雄* 金大龍** 尹秉河**

*前 慶北大 金屬工學科 大學院生

**慶北大 金屬工學科 教授

High Temperature Corrosion of Nickel by PbO-Na₂SO₄ mixture

H. W. KWON* D. R. KIM** B. H. YOON**

*Dep. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National Univ. Graduate Student

**Dep. of Metallurgical Engineering, Kyungpook National Univ. Professor

Abstract

The high temperature corrosion of nickel by PbO-Na₂SO₄ mixtures has been studied at temperature range 880°C-950°C in various atmospheres. For the case which the content of sodium sulfate in the salt mixture is 10-20mol%, the corrosion is most severe and the critical corrosion temperature is lowest (about 870°C). Lead oxide and sodium sulfate are contributed to the corrosion of nickel in different manner. At lower temperature, lead oxide was considered to act as dominant corrosive, but at higher temperature, sodium sulfate was. Lead oxide induces uniform corrosion and sodium sulfate does grain boundary corrosion for nickel. The high temperature corrosion of nickel by PbO-Na₂SO₄ mixtures is related to the existence of oxygen closely.

I. 서 론

니켈기 내열합금은 고온강도 및 내식성이 우수하여 여러가지 내열합금중에서 가장 많이 사용되고 있으며, 현재에도 세계 각국에서 보다 성질이 우수한 新合金의 개발을 위한 연구가 활발하게 진행되고 있다. 이러한 니켈기 내열합금의 가장 큰 문제점중의 하나가 이 합금을 내연기관의 재료로 사용할 때 연료의 연소과정에서 생기는 여러가지 부식성물질에 의한 고온부식문제이다. 따라서 니켈기내열합금의 고온부식에 대한 연구는 고온 강도의 개선과 함께 매우 중요한 연구과제로 되어 있다.

지금까지의 고온부식에 대한 연구결과에 의하면 고온부식은 주로 연료중에 불순물로 들어있는 유황과 바나듐, 그리고 안티녹킹제로서 첨가되어 있는 4에틸납의 연소생성물인 PbO 및 대기중에서 흡입되는 NaCl 등에 의해서 일어난다고 한다. 이 중에서도 특히 SO₂

와 NaCl이 연소과정에서 상호반응해서 생기는 Na₂SO₄와 PbO에 의한 영향이 매우 큰 것으로 알려져 있다^(1~3). 이 중에서 Na₂SO₄에 의한 니켈의 고온부식현상은 Simons⁽⁴⁾, Bergman⁽⁵⁾, Seybolt⁽⁶⁾, Goebel⁽⁷⁾, Kim⁽⁸⁾ 등에 의해 연구되었으며, 이들은 니켈의 고온부식기구를 여러가지 이론으로 설명하고 있다. 또 Taushak⁽⁹⁾, Slonaker⁽¹⁰⁾, 大林^(11,12) 등은 PbO에 의한 니켈의 고온부식현상을 연구하여 부식과정을 비교적 상세하게 밝힌바 있다.

그러나 위의 연구자들은 모두 Na₂SO₄나 PbO가 단독으로 존재하는 경우에 대해서만 연구하였으며, 위의 부식제들이 복합해서 존재할 때 이들 혼합염의 영향에 대해 연구한 사람은 거의 없다. 이와같은 복합염에 의한 부식현상은 실제 상황에 비추어 볼 때 매우 중요한 문제라 생각된다. 따라서 본 연구에서는 Na₂SO₄를 비롯한 각종 연소생성물이 복합적으로 존재할 경우, 이들 복합염이 니켈의 고온부식에 미치는 영향을 조사

하기 위하여 먼저, 단일염의 영향에 대해 비교적 많은 연구가 되어있는 Na₂SO₄와 PbO 2원혼합염을 선택하여 이 혼합염이 니켈의 고온부식에 미치는 영향을 조사하였다.

II. 실험방법

실험에 사용한 시험편은 순도 99.8% 이상의 전해니켈을 채용해한 후, 냉간압연해서 20×10×1(mm) 크기의 판상으로 제작했다. 이들 시험편을 아닐링, 연마, 탈지, 건조시킨 후 중량 및 표면적을 측정하고 시험편의 표면에 여러가지 조성비로 혼합한 PbO-Na₂SO₄ 혼합염을 前報⁽¹³⁾와 같은 방법으로 피복해서 (약 20mg/cm²) 분위기 조절이 가능한 수직관상로에서 여러가지 조건으로 부식시켰다.

부식시험에서 생긴 부식생성물을 음극전해 (중류수 100CC+빙초산 15CC+황산 5CC, 500mA/cm², 2min) 해서 완전히 제거시킨후, 다시 중량을 측정해서 시험전후의 중량차로부터 부식감량을 구했다.

그리고 부식시험후 시험편의 표면상태는 육안 및 주사현자미경으로 관찰하였으며, 또 시료를 에폭시수지로 마운팅 한 후 연마하여 금속현미경, 주사전자현미경으로 부식생성물의 성장상태를 조사하였다. 한편 부식생성물은 X-ray 회절법으로 확인하였다.

III. 결과 및 고찰

1. 부식속도

(1) 염조성 및 분위기의 영향

실험에 사용한 PbO-Na₂SO₄ 혼합염은 용체와 고체상태에서 모두 2상분리형이며, Na₂SO₄상의 용점은 약 880°C 정도로서 PbO상보다 약 15°C 정도 높은 것으로 추정되었다⁽¹³⁾. Fig.1과 Fig.2는 위와같은 성질을 갖는 여러가지 조성의 PbO-Na₂SO₄ 혼합염 및 단일염에 의한 니켈의 고온부식에서, 열적인 변화를 조사하기 위하여 염을 피복한 니켈시험편을 열분석해서 얻은 열분석곡선이다. 이 그림에서 초기의 흡열 peak는 염의 용융에 의한 것이며, 큰 발열 peak는 고온부식(주로 산화반응)에 의한 것이다. 이들을 보면 PbO 또는 PbO-Na₂SO₄ 혼합염에 의한 고온부식은 이들 염의 용융직후에 매우 급격하게 일어남을 알 수 있으며, 혼합염중에 Na₂SO₄ 량이 증가할수록 높은 온도까지 부식반응이 계속 일어나고 있다. 뿐만아니라 혼합염에 의한 부식에서는 부식반응에 의한 발열 peak가 2개로 분리되는 현상을 관찰할 수 있다. 이것은 혼합염에 의한 부식반응이 온도구간에 따라 다른 2개의 반응기구에 의해 일어나고 있음을 암시해 주고 있다. 이것은, 다

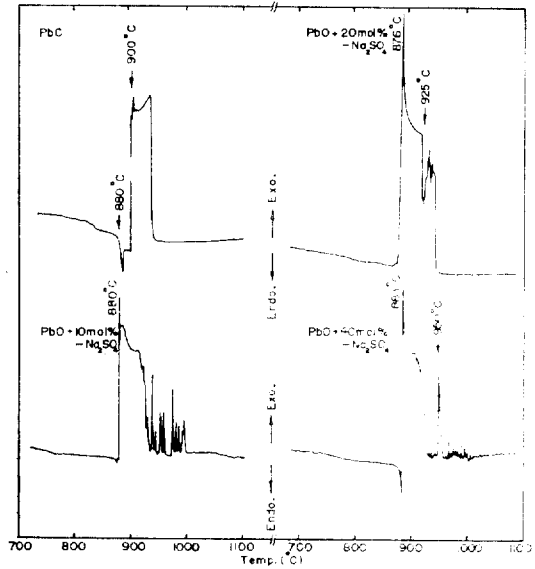


Fig. 1. DTA curves for the corrosion of nickel coated with PbO and PbO-Na₂SO₄ mixtures, heating rate=15°C/min

음의 결과에서도 설명되고 있지만, 처음의 부식반응은 PbO에 의해서 주도되고 비교적 고온에서 일어나는 부식반응은 Na₂SO₄에 의해서 주도되기 때문인 것으로 판단된다. 또 이 그림에서 각 염에 따라 부식반응이 시작되는 온도가 다르게 나타나고 있다. 이 온도를 부식이 개시되는 임계온도라 했을 때, 이 임계온도는 PbO+20mol%의 염에 의한 부식일 때 가장 낮음을 알 수 있다

Fig.3~Fig.6은 일정한 부식온도에서 PbO 및 여러가지 조성의 PbO-Na₂SO₄ 혼합염을 피복해서 대기, 아르곤 가스 및 아르곤+수소 가스 분위기중에서 부식시켰을 때의 부식감량과 시간의 관계를 나타내고 있다.

Fig.3은 880°C, 대기중에서 부식시킨 결과로서, Na₂SO₄의 함량이 10~30mol%인 염일 때는 약 5분까지 부식반응이 매우 급격하게 일어나고, 그 후에는 시간에 따라 부식감량이 그다지 크게 변하지 않는다. 그러나 Na₂SO₄의 함량이 40mol% 이상인 경우에는 장시간 경과후에도 부식감량이 매우 적으며, 순수한 PbO만을 피복시킨 경우에는 약 50분경도에서 급격한 부식을 일으키고 있다. 한편, 표면에 예비산화 피막(예비산화처리: 950°C 대기중 3시간)이 존재하는 경우에는 이 온도에서 고온부식이 전혀 일어나지 않는다. 이러한 결과로부터 일정한 온도에서 고온부식이 개시되는 임계시간은 염의 조성에 따라 다르며 표면의 치밀한 산화피막은 고온부식을 억제함을 알 수 있다. 또 동일한 시간에서의 부식감량을 비교해 보면 10mol% Na₂SO₄

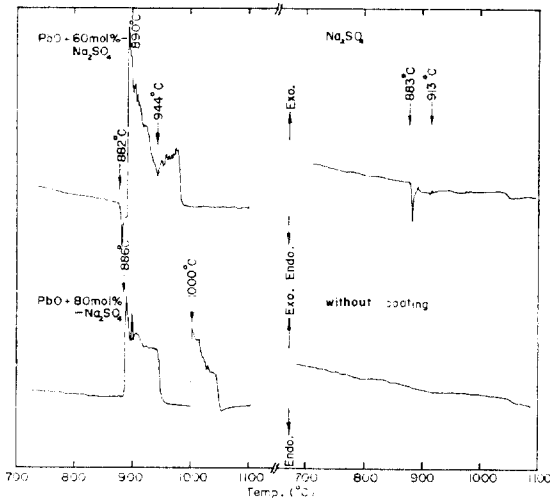


Fig. 2. DTA curves for the corrosion of nickel coated with Na_2SO_4 and $\text{PbO-Na}_2\text{SO}_4$ mixtures, heating rate = $15^\circ\text{C}/\text{min}$

인 혼합염일 때 가장 크다.

Fig. 4는 890°C 대기중에서 부식시킨 결과로서 Fig. 3과 비슷한 경향을 보여주고 있다. 그러나 이 온도에서는 순수한 PbO 나 $50\text{mol}\%$ Na_2SO_4 인 혼합염에 의해서도 매우 빠른 부식이 일어나며, Na_2SO_4 의 함량이 $60\text{mol}\%$ 인 혼합염에 의한 부식감량은 상당히 적게 나타나고 있다. 또 총부식감량도 앞의 Fig. 3과 마찬가지로 $10\text{mol}\%$ Na_2SO_4 인 혼합염일 때 가장 크며 혼합염중의 Na_2SO_4 량이 증가할수록 약간씩 감소하고 있다.

Fig. 5는 910°C 의 대기, 아르곤 가스 및 아르곤+수소가스 분위기중에서 실험결과로서, Na_2SO_4 함량이 $10\text{mol}\%$ 인 혼합염의 경우가 역시, 부식감량이 가장 많으며, Na_2SO_4 의 함량이 증가함에 따라서 총부식감량은 약간씩 감소하게 된다. 또 이 온도에서는 순수한 Na_2SO_4 를 피복한 경우를 제외하고 모든 염에 의한 부식이 반응초기에 급격하게 일어나고 있다. 이러한 사실은 앞의 Fig. 3, 4와 비교해 보면, 각 염의 조성에 따라 부식이 급격하게 일어나는 어떤 임계온도가 존재함을 알 수 있는데, 이것은 앞의 열분석실험결과와도 일치하는 것이다. 한편 부식분위기의 영향을 알아보기 위해서 부식성이 가장 심한 $\text{PbO-10mol}\%$ Na_2SO_4 혼합염을 피복해서 아르곤 및 아르곤+수소가스 분위기중에서 각각 부식시킨 결과를 이 그림에 함께 표시하였다. 이를 보면 兩분위기중에서의 부식감량은 매우 적게 나타났으며, 특히 아르곤+수소가스 분위기에서는 부식이 거의 일어나지 않았다. 이들 두 분위기의 이러한 차이는

다음과 같이 설명된다. 즉, 아르곤+수소가스 분위기에서는 혼합염중 PbO 가 $\text{PbO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Pb} + \text{H}_2\text{O}$ 의 반응에 의해 없지므로 Na_2SO_4 에 의해서만 부식이 일어나는 반면에 아르곤가스 분위기중에서는 $\text{PbO} + \text{Ni} \rightarrow \text{NiO} + \text{Pb}$ 의 치환반응에 의한 부식과 Na_2SO_4 에 의한 부식이 동시에 일어나기 때문이다. 이러한 결과로부터 $\text{PbO-Na}_2\text{SO}_4$ 혼합염에 의한 니켈의 고온부식은 산소의 존재와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다. 이것은 산소분압이 감소할수록 PbO 에 의한 부식속도가 증가한다는 大林(11)의 결과와는 전혀 다른 것이다. 또 910°C 의 부식실험에서는 예비산화피막을 가지고 있는 시료도 초기에 매우 빠르게 부식되고 있으며, 부식감량도 예비산화피막이 없는 경우와 거의 같다. 이와같이 비교적 높은 온도에서 예비산화피막의 보호작용이 없어지는 것은 앞의 다른 연구자들의 결과(14)와도 일치되는 것으로서, 고온에서 Na_2SO_4 의 부식작용이 우세하기 때문에 나타나는 현상이라 생각된다. 다만 $\text{PbO-Na}_2\text{SO}_4$ 의 혼합염인 경우에는 PbO 의 효과에 의해 NiO 피막의 보호작용이 나타나는 온도가 약간 더 낮다.

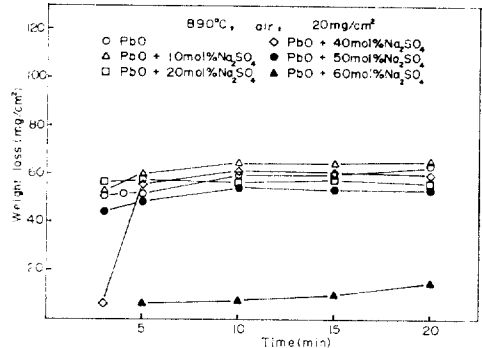


Fig. 3. Weight loss curves for the corrosion of nickel by PbO , Na_2SO_4 and their mixtures at 880°C in air.

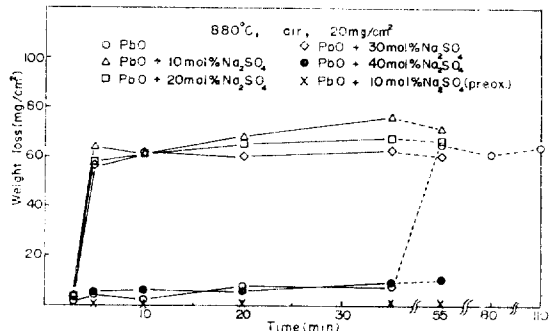


Fig. 4. Weight loss curves for the corrosion of nickel by PbO , Na_2SO_4 and their mixtures at 890°C in air.

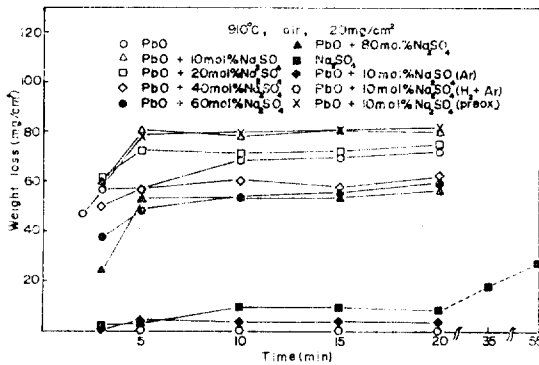


Fig. 5. Weight loss curves for the corrosion of nickel by PbO, Na₂SO₄ and their mixtures at 910°C in various atmospheres.

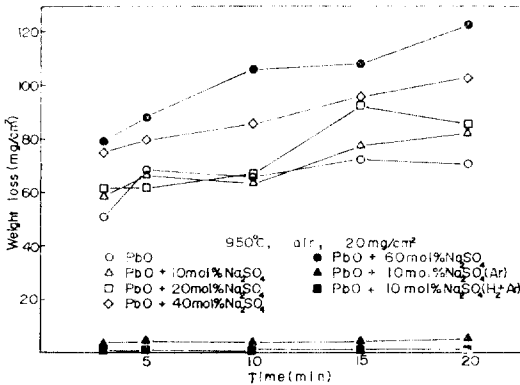


Fig. 6. weight loss curves for the corrosion of nickel by PbO, Na₂SO₄ and their mixtures at 950°C in various atmospheres.

Fig. 6은 비교적 높은 온도인 950°C의 결과로서, 여기서는 앞의 결과와는 달리 저온에서 가장 심한 부식성을 보이는 10~20mol%의 Na₂SO₄를 함유하는 혼합염의 경우가 부식감량이 가장 적고 Na₂SO₄의 함량이 많아질수록 부식감량이 점차 증가해서 저온부에서와는 상반되는 현상을 보인다. 이러한 결과 역시 앞에서 설명한 바와같이 고온이 될수록 PbO에 의한 부식작용보다 Na₂SO₄에 의한 부식작용이 더우세하기 때문이다. 그러나 본실험의 결과만으로는 온도에 따른 PbO 및 Na₂SO₄의 부식성이 달라지는 이유를 충분히 설명할 수 없다. 한편 이 온도에서도 아르곤 및 아르곤+수소가스 분위기에서는 부식감량이 매우 적게 나타났다.

Fig. 7은 지금까지의 결과를 종합해서 20분간 노출시켰을 때 혼합염의 조성에 따른 부식감량을 나타낸 것

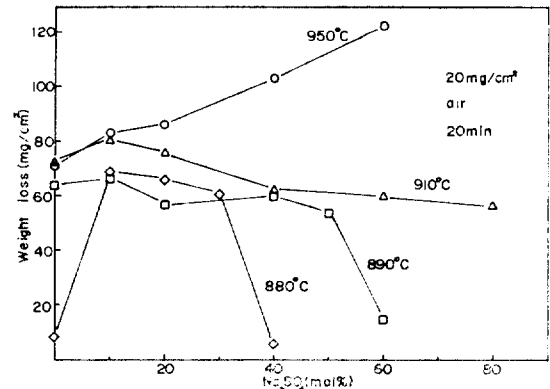


Fig. 7. plots of weight loss vs. salt composition. atmosphere=air, corrosion time=20 min.

이다. 이를 보면 910°C 이하에서는 PbO-10mol% Na₂SO₄일 때 부식감량이 가장 적고 그 이상의 온도에서는 Na₂SO₄의 함량이 증가할수록 오히려 부식감량이 증가하고 있다. 이상의 실험결과 PbO-Na₂SO₄ 혼합염에 의한 니켈의 고온부식은 비교적 저온부에서는 PbO가 부식반응을 지배하고 고온부에서는 Na₂SO₄가 부식반응을 지배함을 알 수 있다. 또 산소가 존재하지 않는 경우에는 부식속도와 전체부식감량이 현저하게 감소한다

(2) 온도의 영향

Fig. 8은 대기중에서 단일염 및 여러가지 조성의 혼합염을 피복하여 각 온도에서 20분동안 부식시켰을 때의 부식감량을 온도의 함수로 표시한 것이다. 이 그림에서 PbO만을 피복한 경우에는 약 880°C 이상의 온도에서 부식이 급격하게 일어남을 알 수 있다. 그러나 Na₂SO₄의 함량이 10~20mol%인 혼합염을 피복한 경우는 PbO의 경우보다 약간 낮은 870°C 부근에서 부터 급격한 부식이 일어나며, 혼합염중의 Na₂SO₄ 함량

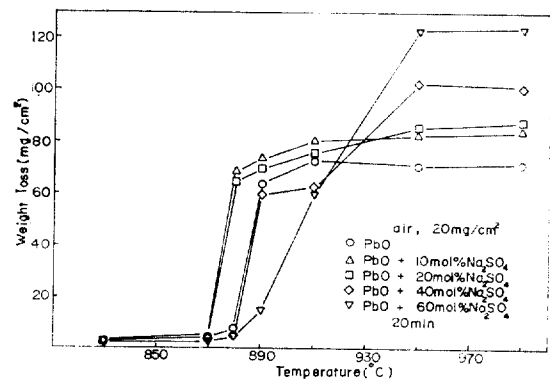


Fig. 8. Isochronal weight losses as a function of temperature, corrosion time =20min.

Table 1. Estimated critical temperature of corrosion as a function of Na₂SO₄ mol% in salt mixtures.

| Na ₂ SO ₄ mol % | | 0 | 10 | 20 | 30 | 40 | 50 | 60 | 80 | 100 |
|---------------------------------------|------------|-----|-----|-----|------|-----|------|------|------|-----|
| Corrosion | TG | 880 | 870 | 870 | <880 | 880 | <890 | >880 | <910 | — |
| | Temp. (°C) | 900 | 880 | 876 | — | 883 | — | 890 | 886 | 913 |

이 많아질수록 고온부식이 시작되는 임계온도가 점차 상승함을 알 수 있다.

이상의 실험에서 추정된 혼합염의 조성에 따른 고온부식 발생 임계온도의 변화를 종합해서 나타내면 Table 1과 같다.

Table 1에서 TG는 Fig. 8로부터 추정된 고온부식 발생 임계온도를 의미하며, DT는 Fig. 1에서 추정된 온도를 의미한다. 이들 두 값의 사이에 약간의 차이가 있지만 부식 발생 임계온도의 변화는 대체적으로 동일한 경향을 보이고 있다. 이 Table로부터 Na₂SO₄ 함량이 10~20mol%인 혼합염이 가장 낮은 온도(870°C)에서부터 고온부식을 일으킴을 알 수 있다.

2. 부식생성물의 조직 및 성분

(1) 부식조직

Photo. 1은 대기중에서 여러가지 조건으로 부식시킨 시험편의 외관을 확대해서 촬영한 것이다. 이를보면 (a)와 (b)는 모두 매우 심하게 부식되어 있으며, 부식 생성물 층이 매우 다공질의 형태로 존재한다. 그러나 Na₂SO₄만을 피복한 (c)는 부식이 그다지 심하게 일어나지 않았다.

Photo. 2는 시험편에 PbO-10mol% Na₂SO₄ 혼합염을 피복시키고 대기, 아르곤가스 및 아르곤+수소가스 분위기중에서 여러가지 조건으로 부식시킨 표면을 주사전자현미경으로 관찰한 것으로서 아래의 사진은 위의 것을 확대시킨 것이다. 이 사진에서 (a)는 예비산화 처리시킨 시험편의 부식표면으로서 표면의 곳곳에 존재하는 구상의 부식생성물은, 치밀한 NiO 피막의 불안정한 어느 한 부분을 통해서 혼합염의 용액이 침투해 들어가서 부식이 일어났음을 보여주고 있다. 그때 생긴 내부 부식생성물의 부피팽창으로 인해서 사진에서 보는 바와같이 시험편 표면의 여러곳에 미세한 균열이 생성되어 있다. 또 이 사진에서 보이는 구상의 응고 조직은 부식과정에서 생긴 지용점의 부식생성물이 냉각되면서 생긴 것이다. (b)는 아르곤가스 분위기중에서 부식시킨 것으로서, 혼합염중 PbO가 PbO+Ni→NiO+Pb의 치환반응에 의해 금속납으로 환원되고 이것이 표면에 구상으로 존재하고 있음을 볼 수 있다. 그러나 Na₂SO₄는 분위기에 관계없이 상당량의 부식을

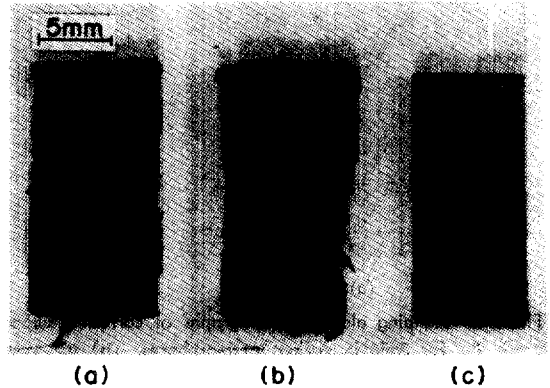


Photo. 1. Appearance of specimens corroded by PbO, Na₂SO₄ and their mixtures in air at 910°C for 5 min. (a) PbO (b) PbO-50mol% Na₂SO₄ (c) Na₂SO₄

일으키고 있다. (c)는 아르곤+수소가스 분위기중에서 부식시킨 것으로서 혼합염중 PbO는 수소와 반응해서 금속납이 환원되어 시험편표면에 역시 구상으로 존재하게 된다. 그러나 이때는 PbO가 수소에 의해서 직접 환원되어 버리기 때문에 PbO의 부식작용은 없으며, 여기에 나타나 있는 부식흔적은 Na₂SO₄에 의한 것일 것이다.

Photo. 3은 여러가지 부식조건하에서 부식시킨 시험편의 단면을 빙초산과 질산의 혼합용액으로 부식시켜 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. (a)는 PbO를 피복해서 부식시킨 것으로서 시험편표면이 전반적으로 균일하게 부식되는 전면부식에 의해서 부식이 진행되는 것을 볼 수 있다. 그러나 (c)는 Na₂SO₄만을 피복한 경우로서 PbO에 의한 부식과는 달리 니켈소지의 입계부분이 선택적으로 부식되는 입계부식에 의해서 부식이 진행되고 있음을 보여주고 있다. 이와같이 염의 종류에 따라 부식의 형태가 달라지는 현상은 매우 중요한 것으로서, 전체의 부식량이 거의 같더라도 입계부식을 일으키는 Na₂SO₄가 기계적응력을 받는 구조물의 고온부식에 더 나쁜 영향을 줄 것이라고 추측할 수 있다. 한편 (b)는 혼합염을 피복한 경우로서 전

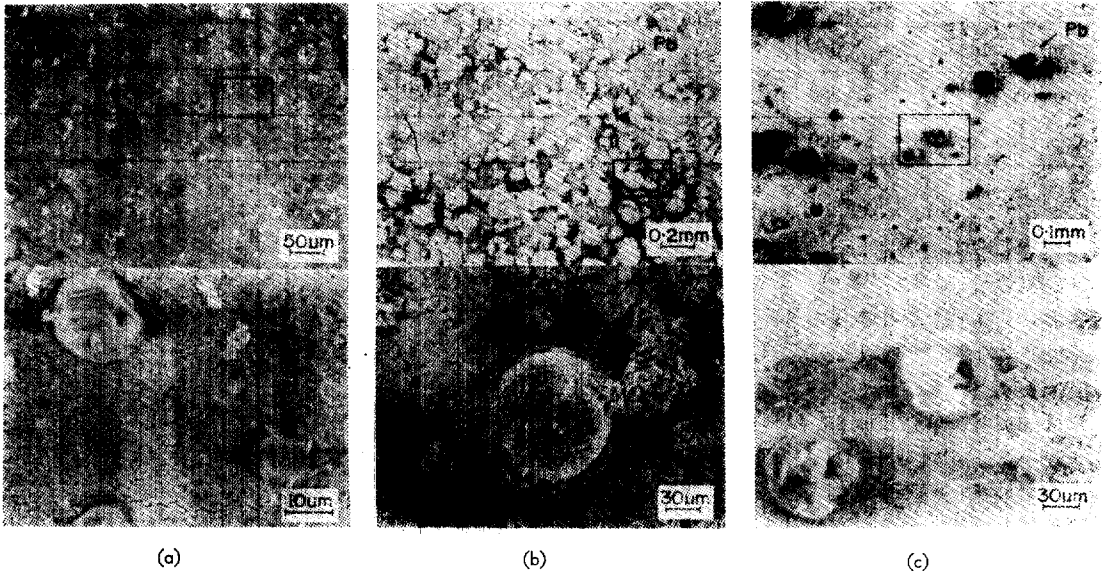


Photo. 2. scanning electron micrographs of corroded surface of nickel coated with PbO-10mol% Na₂SO₄ mixture at 910°C for 3min in various atmospheres. (a) air, preox. (b) Ar (C) H₂+Ar.

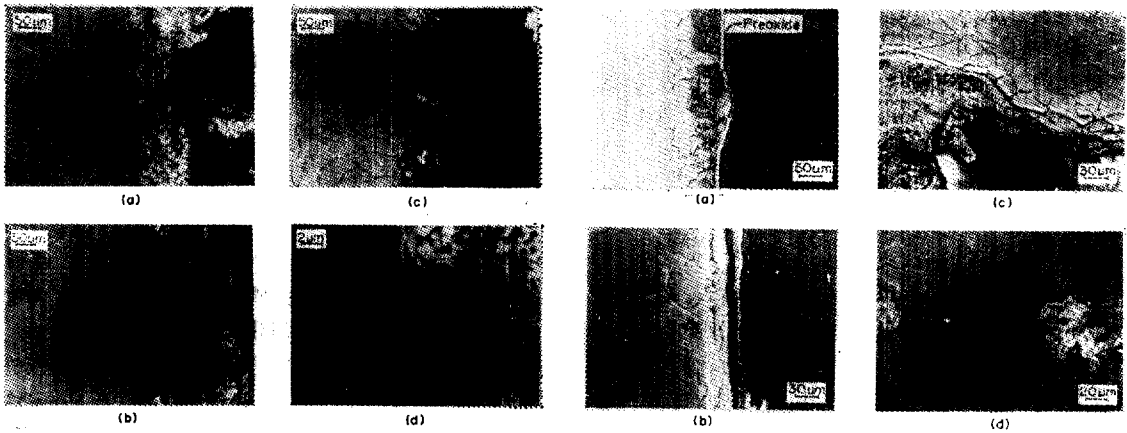


Photo. 3. Transverse sections of nickel specimen corroded in air at 910°C for 5 min. (a,d) PbO (b) PbO-50mol% Na₂SO₄ (c) Na₂SO₄

Photo. 4. Transverse of sections nickel specimen corroded in various condition

(a) PbO-10mol% Na₂SO₄, 910°C, 3min, air, preox.

(b) PbO, 910°C, 3 min, Ar

(c) PbO-60mol% Na₂SO₄, 910°C, 3 min, air

(d) PbO-60mol% Na₂SO₄, 950°C, 20 min, air

면부식과 입계부식이 동시에 일어나고 있으며, (d)는 부식생성물층과 니켈소지의 계면을 고배율로 관찰한 것으로서, 부식생성물이 매우 다공질의 상태로 되어 있음을 알 수 있다.

Photo. 4 역시 시험편의 단면을 주사전자현미경으로 관찰한 것이다. (a)는 예비산화처리시킨 시험편의 부식 조직으로서, 산화피막의 내측에 약간의 부식생성물층이 보이고 있으면 전면부식과 입계부식이 동시에 일어나서 니켈소지의 상당히 깊은 부분까지 결정립계가 부식되어 있음을 볼 수 있다. (b)는 PbO 만을 피복해

서 아르곤가스 분위기중에서 부식시킨 것으로서 시험편 표면에 치환반응에 의해 생긴 NiO가 상당량 존재하고 있다. (c)와 (d)는 혼합염을 피복해서 대기중에서 부식시킨 것으로서 니켈소지의 결정립계의 film 상의 부식생성물이 소량 존재함을 볼 수 있는데, 이것은 니켈황화물일 것으로 생각된다.

이상과 같은 부식조직의 검토결과로부터 PbO-Na₂SO₄

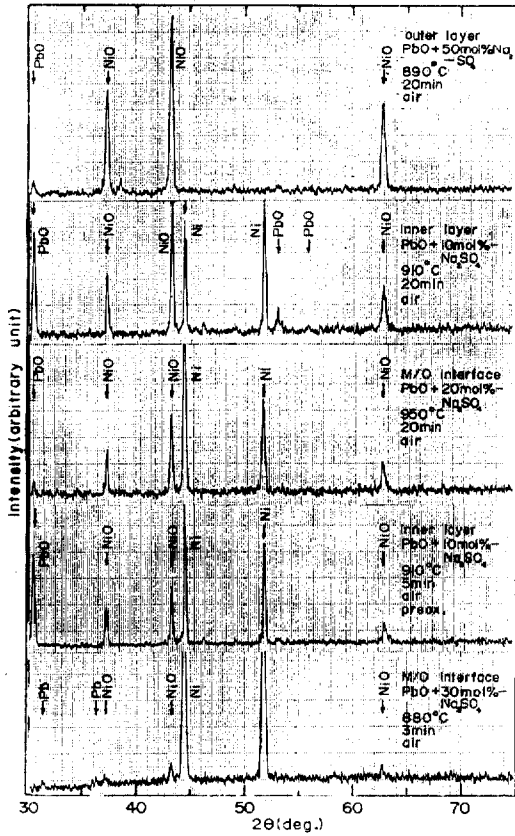


Fig. 9. X-ray diffraction patterns of corrosion products formed in air. Cu k_{α} radiation.

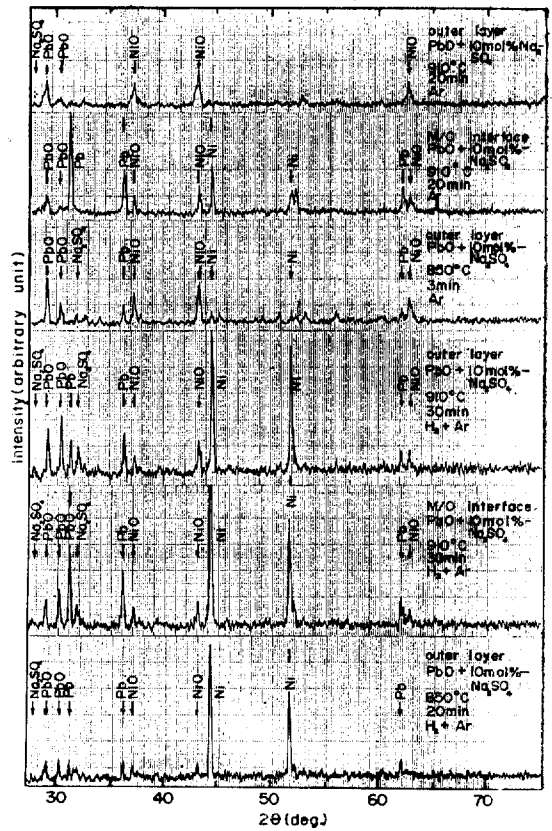


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of corrosion products formed in argon and argon + hydrogen atmosphere. Cu k_{α} radiation

혼합염에 의한 니켈의 고온부식에 있어서 PbO가 부식 반응을 주도할 때는 소지의 결정립이 균일하게 침식되는 전면부식에 의해서 진행되면서 다공질의 부식생성물층이 형성되고, Na₂SO₄가 부식반응을 주도할 때는 결정립계가 우선침식되는 일계부식에 의해서 부식반응이 진행되어 PbO에 의한 부식보다 다소 치밀한 부식생성물층을 형성함을 알 수 있다.

(2) 부식생성물

여러가지 부식조건에 의해서 생긴 니켈시험편의 부식생성물을 외부산화물층과 내부산화물층 그리고 부식생성물을 기계적으로 완전히 제거한 금속/산화물계면의 3부분으로 구분하고, 각 부분에 대해서 X-ray 회절시험을 하였다. 이때 얻어진 회절 pattern은 Fig. 9 및 Fig. 10과 같았다.

Fig. 9는 대기중에서 부식시킨 시험편의 부식생성물에 대한 X-ray 회절 pattern으로서 금속/산화물계면에서 금속납이 확인되고 있는데 이것은 대기중의 고온부식에서 PbO + Ni → NiO + Pb의 치환반응이 일어남을 증

명해 주고 있다. Fig. 10은 아르곤 및 아르곤+수소가스 분위기중에서 부식시킨 시험편의 부식생성물로서, 각 층에서 NiO와 Pb가 확인되고 있다. 이것은 아르곤가스 분위기중에서는 PbO + Ni → NiO + Pb의 치환반응이, 아르곤+수소가스 분위기 중에서는 PbO + H₂ → Pb + H₂O의 반응이 일어남을 의미하는 것이다. 그런데 아르곤+수소가스 분위기중에서도 NiO가 존재하고 있는데 이것은 반응로부터 시험편을 꺼낼 때 생긴 것으로 생각된다.

IV. 결 론

여러가지 조성의 PbO-Na₂SO₄ 혼합염을 니켈시험편에 피복해서 산화성, 중성 및 환원성 분위기하에서 부식시킨 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

PbO-Na₂SO₄ 혼합염에 의한 니켈의 고온부식은 Na₂SO₄의 함량이 10~20mol%인 혼합염의 경우에 가장 심하게 일어난다. 또 고온부식발생 일계온도는 염의 조

성에 따라 달라지며, Na₂SO₄의 함량이 10~20mol%인 혼합염의 경우가 약 870°C로서 가장 낮다.

혼합염중 PbO와 Na₂SO₄는 부식반응에 기여하는 양상이 서로 다르다. 즉, 비교적 저온에서는 주로 PbO에 의해서 매우 빠른 속도로 진행하며, 온도가 높아질수록, 부식시간이 길어질수록 Na₂SO₄에 의해서 주도되는 부식반응이 일어난다.

혼합염중 PbO는 니켈을 전면부식시키고, Na₂SO₄는 입계부식을 심하게 일으킨다. 또 혼합염의 부식능은 아르곤 및 아르곤+수소가스 분위기중에서는 급격히 감소한다. 따라서 PbO-Na₂SO₄ 혼합염에 의한 니켈의 고온부식은 산소의 존재와 밀접한 관계가 있다.

참 고 문 헌

1. C. A. C. Sequeira, M. G. Hocking: J. APPL. Electrochem., 8, (1979), 145
2. Y. Bourhis and C. St. John: Oxidation of Metal, 9, (1975), 434
3. D. W. McKee, D. A. Shores and K. L. Lutha: J. Electrochem. Soc., 124, (1978), 411
4. E. L. Simons, G. W. Browning and H. A. Liebhafsky: Corrosion, 11, (1955), 505
5. P. A. Bergman: Corrosion-Nace, 23, (1967), 72
6. J. A. Seybolt: Trans. AIME, 242, (1968), 1955
7. J. A. Goebel and F. S. Petit: Met. Trans. 1, (1970), 1943
8. D. R. Kim: J. Corrosion Science Society of Korea, 8, (1979), 7
9. M. J. Tauschek: Handbook of Mechanical Wear, (1961), 252
10. S. O. Slonaker and G. W. Powell: Corrosion, 26, (1970), 363
11. 大林幹男: 日本金屬學會誌, 38, (1974), 518
12. 大林幹男: 日本金屬學會誌, 38, (1974), 525
13. H. W. Kwon, D. R. Kim and B. H. Yoon: J. Corrosion Science Society of Korea, 10, (1981), 1
14. 金大龍外: 大韓金屬學會誌, 18, (1980), 132