

한국부식학회  
Journal of the Corrosion Science Society of Korea  
Vol. 12, No. 1 Mar, 1983.

<기술해설>

# A Review of High Temperature Gaseous Corrosion Problems in the Energy Conversion Systems.

K. S. Lee

College of Engineering, Hanyang Univ.

## 1. 서 론

고온에서 기체와 금속간의 반응으로 인한 부식중 특히 Gas-Cooled Nuclear Reactor 와 Coal-gasification Process 에서 발생하는 제 문제를 간단히 고찰하고자 한다.

상기 공정에서 일어나는 반응은 주로 Oxidation, Carburization/Decarburization, Sulfidation 이며, 공정의 조건에 따라 언급된 상기 반응들이 단독으로 또는 동시에 복합적으로 일어날 수도 있다. 후자의 경우 부식문제는 대단히 복잡하며, 현재까지도 이런상황 하에서 부식 정도를 정확히 예측하기에는 어려운 점이 많다. 일반적으로 금속의 화학적 성분, 반응 gas 의 성분, 압력, 온도에 따라 부식 정도가 크게 달라진다.

## 2. Gas-cooled Nuclear Reactor 의 부식문제

현재 가동중이거나 계획중인 Gas-Cooled Reactor 는 CO<sub>2</sub> gas 와 Helium gas 를 냉각제 (coolant) 로 사용하고 있다. 화학적 성질상 CO<sub>2</sub> gas 는 사용온도가 500°C 이하이며, Helium gas 는 더 높은 온도에서도 사용이 가능하나, 원자로 구조용 금속재료의 한계 때문에 대체로 950~1000°C 가 현재 사용되는 최고 온도이다. 한편 사용압력은 15기압에서 50기압까지이다.

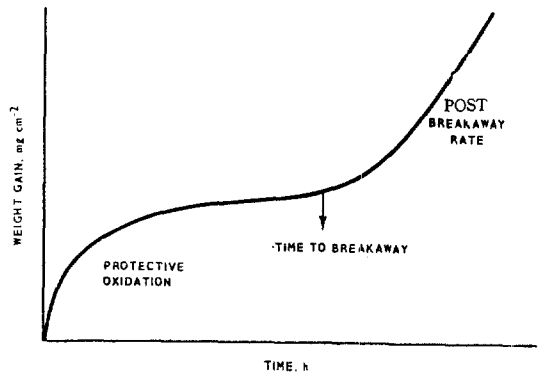


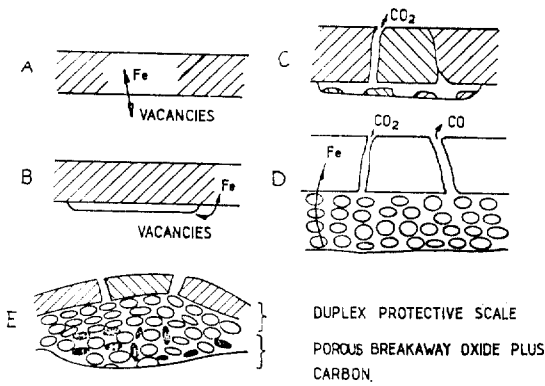
Fig. 1 Schematic Representation of Breakway Corrosion

CO<sub>2</sub> gas 를 쓰는 원자로내의 부식은 mild steel 이나 low alloy steel 의 산화현상 때문이다. 여기에서 문제가 되는것은 그림 1 에 나타나 있는 것과 같이, CO<sub>2</sub> 분위기에서 본래 있어야 할 보호 산화(protective scale)이 파괴되어 산화속도가 급격히 증가하여, 결국 설계에서 제한하였던 부식의 허용치를 넘어서는 것이다. 보호막 때까지는 산화속도가 물론 parabolic law 를 따르나, 산화막 파괴이후는 linear 로 속도가 증가된다.

보호산화막의 파괴에 영향을 미치는 주요인자를 조

Table. 1 The Effect of Environmental and Material Variables on Protective Oxidation Rate, TTB and PBR,

Variable	Range	Protective Rate (K)	TTB	PBR
Temperature	633-770K	T ↑ K ↑	T ↑ TTB ↓	T ↑ PBR ↑
H <sub>2</sub> O	1-25 wppm	No effect	H ↑ TTB ↓	H ↑ PBR ↑
CO	0.5-1.5 %	0.5 < 1.0, 1.5	Little effect	No effect
Pressure	1.48-2.85 MNm <sup>-2</sup>	P ↑ K ↑	P ↑ TTB ↓	P ↑ PBR ↑
Silicon	<0.01-0.40%/o	Si ↑ K ↓	Si ↑ TTB ↑	Si ↑ PBR ↓
Sulphur	0.03-0.27 %/o	S ↑ K ↓	S ↓ TTB ↑	S ↑ PBR ↓
Graphite Paint	—	↑ K	↓ TTB	No effect



- (a) SCALE GROWS INITIALLY BY CATION DIFFUSION OUTWARDS
- (b) VACANCIES ARE INJECTED AND LEAD TO LOSS OF SCALE-METAL ADHESION.
- (c) OXIDE ABOVE VOIDAGE DEVELOPS MICRO CHANNELS BY CRACKING AND/OR DISSOCIATION ALONG GRAIN-BOUNDARIES.
- (d) CO BUILDS UP AT THE SCALE-METAL INTERFACE AS A RESULT OF THE OXIDATION REACTION.  
 $3Fe + 4CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4CO$ .  
 AND RESTRICTS LOCAL CRYSTAL GROWTH SO THAT A MICROPOROUS STRUCTURE IS PERPETUATED.
- (e) EVENTUALLY A BOUDOUARD CATALYST IS GENERATED AT THE SCALE-METAL INTERFACE. CO IS THEN DESTROYED RAPIDLY BY THE BOUDOUARD REACTION  $2CO \rightarrow CO_2 + C$  THE FALL IN LOCAL CO-LEVEL LEADS TO RAPID (BREAKAWAY) GROWTH OF INNER LAYER CRYSTALS. CARBON DEPOSITED BETWEEN CRYSTALS PREVENTS COMPLETE SINTERING OF THE SCALE.

Fig. 2 A Model for Mild Steel Oxidation in Carbon Dioxide

사한 결과가 표 1에 요약되어 있다<sup>(1)</sup>. Parabolic rate constant (K), 파괴때까지 걸리는 시간(time to break-away), 파괴후 반응속도(post breakaway rate)를 측정하여 비교한 결과, CO<sub>2</sub> gas의 온도와 압력이 높을수록, CO<sub>2</sub>에 불순물로 존재하는 H<sub>2</sub>O의 양이 많을수록, 파괴는 조장되고, 금속내의 Si와 S는 방지하는 것으로 나타나 있다. 구체적으로 각 인자가 어떻게 영향을 미치는 지에 대하여는 아직도 알려져 있지 않은 것이 많다. 이 방면의 연구는 현재 진행되고 있으며,

일반적인 CO<sub>2</sub> 분위기내에서 산화막 파괴의 기구(mechanism)로서 다음 model이 제안되고 있다. (그림 2)<sup>(2)</sup> 처음 보호산화막(protective oxide scale)은 이미 알려진 대로 금속양이온의 표면확산으로 생성되며 이때의 반응속도는 parabolic law에 따른다. 금속양이온이 산화막생성함과 동시에 空孔(vacancy)이 산화막과 금속 사이의 경계면에 집중되어 두면 사이의 괴리를 도모시킬 뿐더러 산화막과 금속간의 팽창계수의 차이에 따른 산화막의 괴열은 CO<sub>2</sub> gas가 산화막 밑으로 들어가 새로운 막을 형성시킨다. (그림 2의 C). 따라서  $3Fe + 4CO_2 \rightarrow Fe_3O_4 + 4CO$  반응이 산화막 밑에서 일어난다. 발생된 CO gas는 기존산화막을 통하여 일부 외부로 방출되기도 하나, 양이 증가함에 따라 점차로 산화막의 결정층대를 방해하여, Micro-Porous한 구조를 만들게 한다. (그림 2의 d) 이중 구조(duplex)의 산화막의 생성과정이다. 위의 반응이 진행됨에 따라 결국은 Boudouard reaction( $2CO \rightarrow CO_2 + C$ )이 막과 금속사이의 경계면에 유발되며, CO의 급격한 감소에 따른 내부 porous한 산화막의 급성장이 외부산화막의 파괴(breakaway)를 가져오는 것이다. 본 제안중 Boudouard Reaction이 경계면에서 어떤 촉매작용에 의하여 유발되었는지 확실히 설명되고 있지 않다. 다만 Fe<sub>3</sub>C 탄화물이 존재하는 곳이 반응의 시초이고, free carbon이 내부산화막사이에 침전되는 것을 촉매작용의 가장 중요한 반응으로 보고 있다 그림 3은 실제로 파괴가 일어난 이중산화막의 예이다.

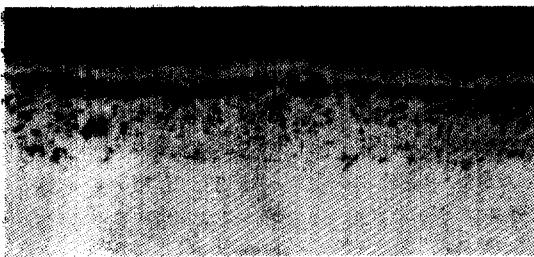
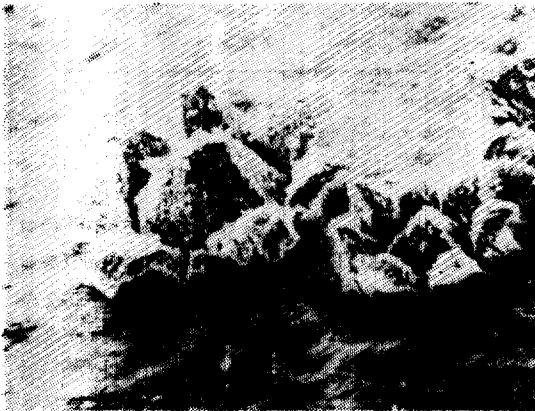
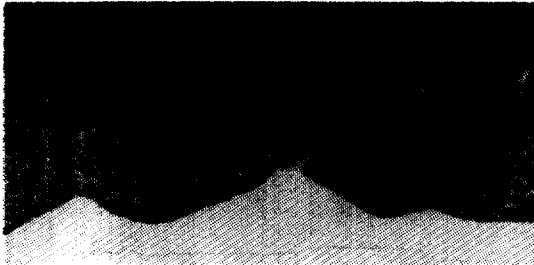
Helium-Cooled Nuclear Reactor는 본래 Helium의 화학적 활성이 없기 때문에, 원자로 내의 금속구조물과 아무런 반응이 없는 것으로 믿어졌다. 그러나 Helium gas 내에 존재하는 미소량의 불순물, 주로 H<sub>2</sub>, CO, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>, CO<sub>2</sub>, S, N<sub>2</sub>로 인해 부식분체가 대두되었다.

이들 불순물의 존재는 거의 규명되었고, 여파를 통하여 양을 감소시키고 있으나, 완전제거는 거의 불가능하다. 따라서 이들 불순물에 의한 부식정도를 측정, 계산하여 설계에 반영하는 한편, 원자로 안전운전에 기초자료로 삼아야 한다.

상기 불순물에 의한 부식은 주로 산화 및 탄화(carburization) 또는 탈탄(decarburization)인데, 특징은 기체내에 존재하는 부식을 일으키는 O, C, S 등이 소량이기 때문에, 부식이 일어나는 정도가 이들 원소의 양에 비례하여 제한 된다는 것과, 일반적으로 산화 potential이 낮기 때문에, CO<sub>2</sub> gas 로에서처럼 보호산화막이 존재하지 않는다는 것이다. 표 2는 여러 Helium cooled reactor 내의 실제로 존재하는 각 불순물의 양을 보여 준다. 대략 H<sub>2</sub>: CO<sub>2</sub>:H<sub>2</sub>O의 비율이 5:5:1에서 50:50:1



Non-uniform nucleation of breakaway oxide beneath duplex protective scale causes excrescences to disrupt the overlying oxide.



Excrescences converge to give a band of breakaway oxide. Alternatively, breakaway nucleation may occur uniformly beneath a regular duplex protective layer.

Fig. 3 Protective-Breakaway Transition beneath Duplex Protective Scale.

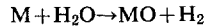
Table. 2 Primary Coolant Chemistries of Operating HTGRs

Species	Composition ( $\mu$ -atm) <sup>a</sup>		
	Peach Bottom <sup>b</sup>	Dragon	AVR
H <sub>2</sub> O	0.02	1	<1
CO <sub>2</sub>	<1	<0.4	50-150
H <sub>2</sub>	230	20	50-150
CO	10	12	200-500
CH <sub>4</sub>	23	3	<2-10
N <sub>2</sub>	10-20	3	<5-10
O <sub>2</sub>	<1	<0.4	.....

<sup>a</sup> $\mu$ -atm=ppm by Volume $\times$ helium pressure in atm; 23, 20, and 10 atm primary coolant helium for Peach Bottom, Dragon, and AVR, respectively.

<sup>b</sup>Peach Bottom was permanently shut down October 31, 1974.

정도이고, 이중 산화를 일으키는 제일 중요한 gas는 H<sub>2</sub>O이다.



의 반응에 의하여 H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O의 비율이 산화를 결정짓는 요인이다. H<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>O의 비율이 열역학적 평형상태를 이루고 있다고 가정하여 금속과 산소와의 평형계수를 계산하면 대부분 炉内 분위기에서 Fe, Ni은 환원상태로, Cr, Mn, Si, Ti, Al은 산화상태로 존재하게 된다. 원자로 내의 고온부분에 쓰이는 금속구조물은 대부분 Cr 양이 많이 들어있는 Austenitic Stainless steel이나, Ni-Cr-Fe의 High alloy steel로써, 이들 합금은 원래가 고온, 대기중에서 사용하도록 제작된 것이기 때문에, 산화 분위기에서 보호피막(Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)을 형성하여 계속적인

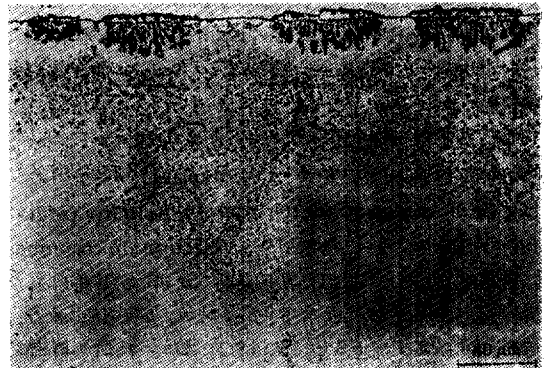


Fig. 4 Oxidation behaviour of alloy 713LC in impure helium. Exposure 1580h/850°C.

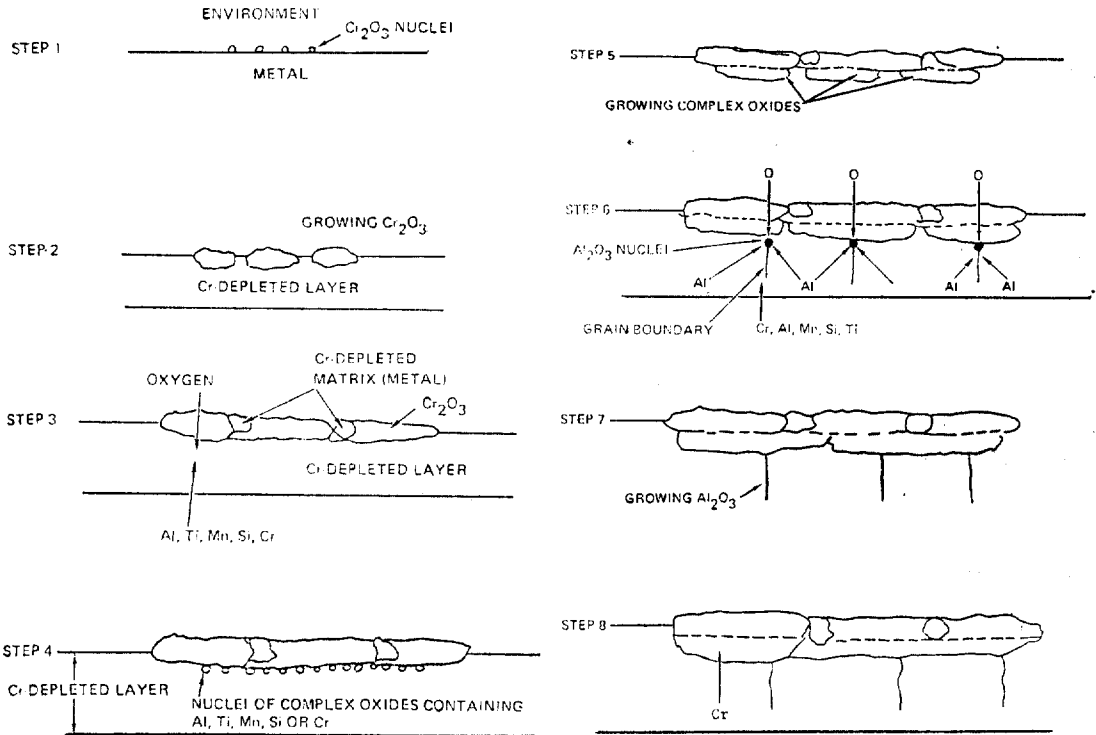


Fig. 5 Schematic presentation of corrosion mechanism.

산화가 금속내부로 진전되는 것을 방지하도록 되어 있다. 산화기구도 대기중에서는 비교적 잘 이해되어 있으며, parabolic rate constant 및 필요한 자료가 많이 있다. Helium gas 내에서의 산화는 우선 산소의 potential 이 낮기 때문에, 표면에 보호피막이 형성되기 이전에 열역학적으로 산화가 쉬운 Si, Ti, Al 등이 선택적으로 금속내부에서 산화(internal oxidation) 된다는 것과, 표면에 생성된 산화층도 대기중에서의 것과는 다르다는 것이다<sup>(3)</sup>.

그림 4는 이러한 분위기에서 생성된 Ni-Cr-Fe 합금 산화막의 한 예인데, 얇은 이중(duplex) 산화막과 그 밑의 Cr의 depleted zone 및 선택산화(selective oxidation)가 일어난 것이 특징이다. Electron microprobe에 의하면 이중산화막의 외부층은 Cr이 대부분이고, 내부층은 Mn, Si, Ti의 산화층이며, 내부(Subscale oxide)의 선택산화는 주로 Al이나 혹은 Ti 때문인 것으로 나타났다. 이때 전체적인 산화층의 성장은 Parabolic law를 따른다.

다음과 같이 위의 낮은 산소의 활동도 분위기에서의

산화현상을 설명한다.<sup>(4)</sup> 산소의 낮은 활동도 때문에 열역학적으로 오직 Al, Ti, Si, Mn, Cr과 같은 reactive 원소만이 산화를 일으키며 Fe, Ni, Co, Mo 등의 원소는 무반응한다. 열역학적으로 보면, Al, Ti, Si, Mn, Cr 순으로 산화가 일어나야하나 Al, Ti 등은 소량이 첨가되어 있고, 또한 mobility가 낮기 때문에, 우선 Cr의 산화층이 표면에 생성되며, Cr의 표면확산으로 인한 Cr결핍층(depleted layer)이 산화층의 안쪽에 형성된다. Cr의 산화에 따른 산소의 소모로 산화층과 Cr결핍층사이의 산소의 활성도는 떨어지며 Cr의 계속산화를 위해서는 금속내부에서부터의 Cr의 확산이 필요하게 된다. 그러나 저하된 산소의 활성도는 Al, Ti, Si, Mn을 산화시키기에는 충분함으로 Cr결핍층에서 이들 원소의 산화가 일어난다. 이들 산화에 따른 활성도는 더욱 떨어져서 결국은 Al이나 Ti의 산화만이 가능하게 되고, 이들이 Subscale을 형성케 되는 것이다. 그러나 Driving force(낮은 산소활성도와 적은 Al이나 Ti의 양)때문에 이들 산화는 주로 결정립계나 sub-boundary에 생기게 된다. 확산에 의한 Cr의 양이 Cr결핍층에 증가하게

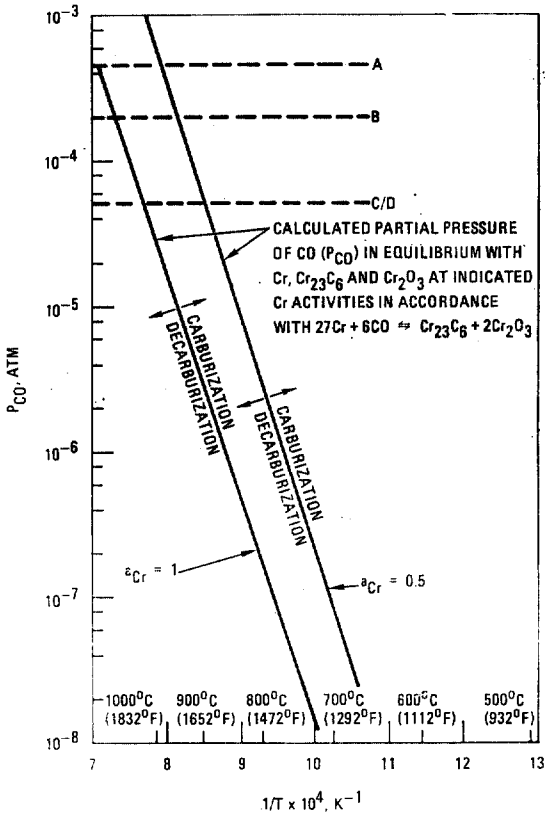
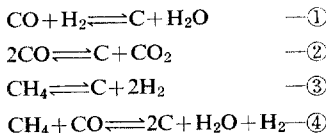


Fig. 6 Calculated partial pressure of CO in equilibrium with Cr, Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub> and Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> at indicated Cr activities in accordance with the reaction  $27Cr + 6CO \rightleftharpoons Cr_{23}C_6 + 2Cr_2O_3$  as a function of  $1/T$ . Also plotted are partial pressures of CO in Environments A, B, C and D.

되는 반면 reactive 원소들은 감소 함에 따라 Cr 산화는 다시 시작되어 기존 산화층의 확대를 가져오게 된다. 산화는 이러한 반응이 반복되어 진행되는 것이다. 그림 5는 상술한 것을 그림으로 나타낸 것이다.

CO<sub>2</sub>에 의한 산화는 H<sub>2</sub>O에 의한 산화 보다 덜 중요하고, 이에 의한 산화 역시 Fe이나 Ni 등은 대부분의 분위기에서 환원상태로 존재한다.

carburization은 다음 반응들에 의하여 열역적으로 가능하다.



gas 내의 탄소의 활성도(carbon activity)를 각 반응식의 평형상수 equilibrium constant(k)로부터 계산하

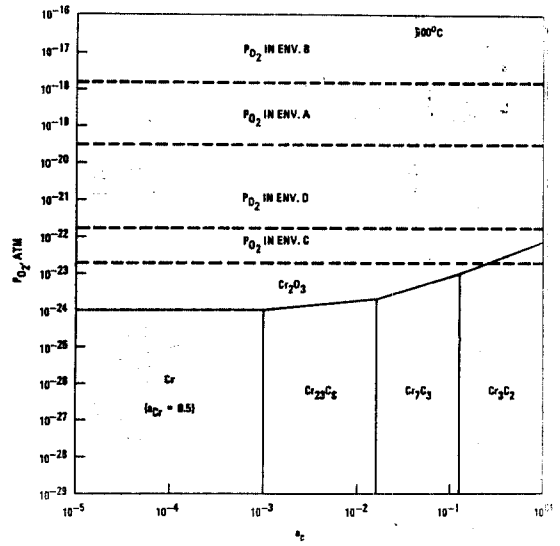


Fig. 7 The stability diagram for the Cr-O-C system at 900°C (1650°F). Also shown in the figure are calculated oxygen partial pressures in Environments A, B, C and D.

였고, 예를 들어 반응 ①로 부터  $a_C = K_1 \frac{P_{CO} \cdot P_{H_2}}{P_{H_2O}}$

Austenitic alloy의 탄소의 활성도를 Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>와 같은 값으로 가정하여 비교하였을 경우, gas 내의 활성도가 alloy 보다 클 경우는 탄화현상이 일어나고, 반대의 경우는 탈탄(decarburization)이 일어날 것이다. 실제로 실험의 결과와 열역학적인 결과와를 비교 검토하여야만이 위 반응중 어떤 것이 가장 활발히 일어나는 것인지 결정할 수 있다. 결과에 의하면 750°C 이상에서는 3과 4의 반응이 지배적인 탄화작용을 일으키는 것으로 나타났으며<sup>5)6)7)</sup>, 탄화는 온도가 상승할수록 증가된다. Austenitic alloy의 탄화는 열역학적으로 다음에 의해 Cr의 산화와 동시에 일어날 수도 있다<sup>(6)</sup>.

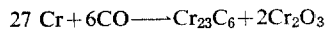


그림 6은 위의 반응이 일어나기 위한 CO의 분압을 Cr의 활성도가 0.5와 1일때를 기준하여 계산한 것이다. 탈탄 또는 탄화가 온도와 CO의 분압 및 Cr의 활성도에 따라서 일어날 수가 있다. 이미 기술한 바와같이 산화가 일어나기 위한 산소의 potential은 H<sub>2</sub>O와 H<sub>2</sub>의 반응에 의한 것이 지배적이며, 따라서 산화 또는 탄화가 일어나는 것을 gas 내에 있는 산소와 탄소의 potential에 따른다. 즉 potential의 양에 따라서 산화나 탄화가 한가지씩 혹은 동시에 일어나는 것이다. 이런 반응들과 이에 따른 부식물(corrosion product)은 thermodynamic stability Diagram을 써서 어느정도 예

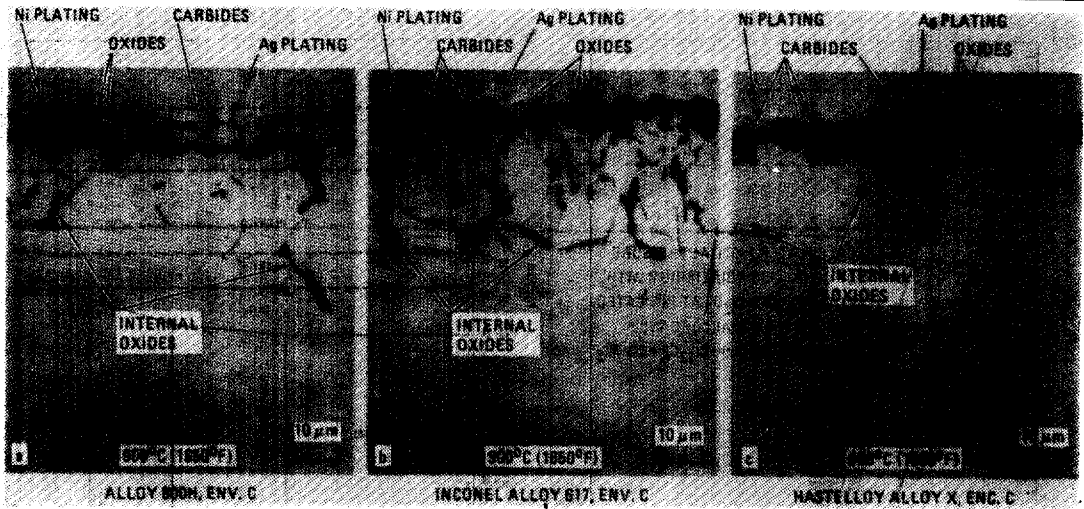
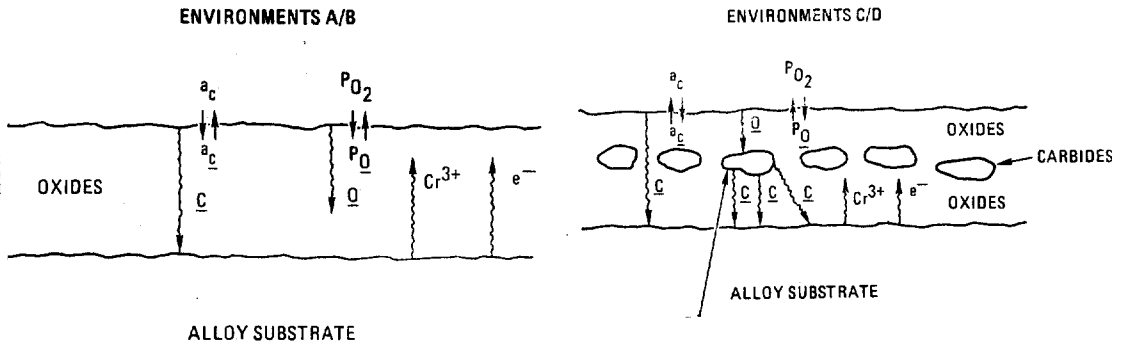


Fig. 8 Optical photomicrographs showing the typical oxide-carbide duplex scale formed on the metal surface of Alloy 800H (a). Inconel Alloy 617 (b) and Hastelloy x (c) after exposure to Environment C at 900°C (1650°F) for 3000h. Unetched.



WHEN THE LOCAL OXYGEN POTENTIAL IS HIGHER THAN THE  $PO_2$  IN EQUILIBRIUM WITH  $Cr_2O_3$  AND CARBIDES, THE CARBIDE DISSOCIATES RESULTING IN ADDITIONAL CARBON ATOMS PENETRATING THROUGH THE OXIDE SCALE TO CARBURIZE THE SUBSTRATE ALLOY; FOR EXAMPLE.

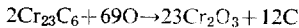


Fig. 9 Schematics of the qualitatively mechanistic model for carburization of metals in high-oxygen potential environments (A and B) and low-oxygen potential environments (C and D).

측할 수 있다. 900°C에서 Cr-O-C stability diagram 이 그림 7에 예시되어 있다. 이 diagram 은 어떤 상이 어떤 조건하에서 안정한 것이며, 아울러 금속과 gas 사이의 어떤 상이 형성할 것인가를 보여준다. oxygen potential 이 높은 곳, 즉(A와 B분위기)에서는 산화막이 생기며, carburization은 탄소가 산화막을 뚫고 들어갈 수 있는 경우에만 생긴다. 이때도 물론 분위기 탄소 activity가  $Cr_{23}C_6$  carbides의 탄소 환성도보다 커야 된다. 분위기 C와 D는 산소의 potential이 oxide-carbide의 경계면과 같거나 조금 위이다. 이런 때에는 산화막이나 Carbide가 표면에 형성된 것이며, 그림 8

이 실제로 이런 환경하에서 걸러진 시편의 표면 단면도이다. 표면층은 oxide와 carbide로 구성되어 있는 것이 electron microprobe analysis로 밝혀졌다. 위와 같은 경우 oxide와 carbide가 동시에 존재할 수 있는 것을 다음과 같이 설명된다. 그림 9 참조, 산소의 potential이 oxide와 carbide의 경계선 보다 조금 위일때, 금속 표면에 우선 oxide가 생성된다. oxide의 생성과 성장에 따른 산소의 소모는, 산소(potential)을 감소시키는 반면 carbide가 생성하게 한다. 이런 작용이 반복적으로 일어남으로써 표면에 oxide와 carbide가 공존하게 되는 것이다. 이때 탄화속도가 증가되는

것으로 나타났다. 이것은 일단 생성된 carbide 는 준안정 상태이고, 따라서 산소 potential 이  $Cr_2O_3$  Oxide 와 carbide 와 평형치보다 높게 될 때에는, 분해되어, 방출된 탄소가 금속내부로 계속 침투하기 때문인 것으로 설명된다. 만일 산화층이 oxide 만으로 구성되어 있다면, 탄소가 oxide 를 통과하여 금속내부로 확산하여야 하기 때문에, 전자보다 훨씬 느린 탄화속도를 나타낼 것이다. 이런 이유로 금속의 carburization 를 방지하는 효과적인 방법으로 爐内の 산소 potential 을 높이는 것이 제안되어 있다. 침탄(carburization)은 금속표면의 조건에 따라 달라질 수 있으며, 특히  $CH_4$  에 의한 crevice 에서의 심한 침탄이 제안된 바 있다<sup>8)</sup>.

침탄 현상 이외에 Helium gas 로에서 일어날 수 있는 부식은 산화층이 형성되지 않은 steel 에서 질소(Nitrogen)가 표면에 흡수되는 것이다. 이 가능성은 특히 고온에서 존재하나 질소의 potential 이 낮기 때문에 주로 Al 이나 Ti 의 Nitride 가 생기는 형태로써 가능하다.

Graphite 에서 방출되는 유황(sulphur)은 미량으로 존재하기 때문에  $CO_2$  로에서는 큰 문제가 되지 않으나 Helium 爐에서는 산화막이 없기 때문에 Ni base alloy 에 영향을 미칠 가능성이 크다. 유황은 ppm 정도라도  $Ni_3S_2/Ni$  eutectic 형성에 따른 심각한 부식문제를 초래할 수 있는데 이 문제는 Coal gasification 에서 논의 하겠다.

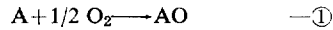
### 3. Coal-gasification

석탄을 고온(950~1000°C), 고압(80 atmosphere)에 선 산소와 steam 또는 공기와 steam 과 반응시켜 synthetic natural gas 를 합성하여 사용하는 구체적인 방법은 여러가지 제안되어 왔다<sup>9)10)11)</sup>. 이들 대부분은 iron 이나, Ni base alloy 를 반응로로 사용하고 있는데, 반응로 안의 분위기가  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2$ ,  $H_2O$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$ ,  $H_2S$  등의 gas 들로 구성되어 있기 때문에, 산화(Oxidation), 침탄(Carburization), 유황화(Sulfidation), 질화(Nitridation)과 같은 복잡한 부식문제가 존재한다.

Sulfidation 이 Carburization 및 Oxidation 에 미치는 영향, Sulfidation 과 Carburization 이 동시에 Oxidation 에 미치는 영향을 연구한 결과에 의하면, 세 반응이 동시에 일어날 수 있는 분위기 하에서는 Carburization 은 별로 발견되지 않고, 산화층 밑에 sulfide 만이 생성되는 것으로 판명되었다<sup>12)</sup>. Carburization 이 발견된 경우는 오직 sulfidation 이 액체상으로 금속히 진행되었을 때 뿐이다. 이것은 결국 Sulphur 에 의한 Carburization 을 저지하는 능력이 있는 것으로 추측된다<sup>12)</sup>. Oxidation 속도와 Sulfidation 속도를 Fe-Ni-Co 합금을 써서 비교

연구한 결과에 의하면, sulfidation 이 일어날 때의 parabolic rate constant 가 산화시 보다 30~40 배 큰 것으로 나타났다<sup>13)</sup>. 다시 말하면 coal-gasification process 에서는 sulfide 가 제일 큰 영향을 금속에 미치는 것으로 나타나는 데, 이는 sulfide 의 성장속도가 oxide 보다 수 십배 빠른 이외에 sulfide 가 일반적으로 Oxide 처럼 견고히 표면에 부착하여 금속을 보호하는 능력이 없기 때문이다. 특히 High-Nickel Alloy 에서는 Ni- $Ni_3S_2$  의 공용체 (eutectic)를 만들 수 있는데, 이 공용점이 반응로의 온도보다 훨씬 낮은 온도(645°C)이어서 액체로 존재하게 된다. 따라서 빠른 액체침투(liquid transportation)에 따른 Catastrophic failure 가 일어나는 문제가 있다. 일반적으로 반응로 안에서는 산화 Potential 이 높기 때문에 Oxidation 이 항상 일어날 수 있다. 따라서 Sulfidation 에 미치는 Oxidation 의 영향을 조사, 분석하는 Oxidation-Sulfidation 연구가 많이 진행되어 왔다. 우선 기본이 되는, 열역학적 측면에서의 bioxidant 경우에 일어나는 반응과 부산물을 다음과 같이 분석한다<sup>14)</sup>.

유황과 산소가 분위기 내에 있을때 금속을 A 라고 하면



로 산화물과 유화물이 생성되며, 평형상태에서의 산소와 유황의 Activity 또는 Partial Pressure 는

$$(a_O)_{eq} = P_{O_2}^{1/2} = \exp(\Delta G^\circ_{AO}/RT) \quad \text{---③}$$

$$(a_S)_{eq} = P_{S_2}^{1/2} = \exp(\Delta G^\circ_{AS}/RT) \quad \text{---④}$$

로 정의된다.  $\Delta G^\circ_{AC}$  와  $\Delta G^\circ_{AS}$  는 Oxide 와 Sulfide 를 만드는 standard free energy 이다. 그러나  $AS + 1/2 O_2 = AO + 1/2 S_2$  ---⑤가 가능하며 이때  $(a_S/a_O)_{eq} = \exp[(\Delta G^\circ_{AS} - \Delta G^\circ_{AO})/RT]$   $a_{AS}/a_{AO}$ ,  $a_{AS}/a_{AO}$  를 unit activity 로 가정하면  $(a_S/a_{eq}) = \exp[(\Delta G^\circ_{AS} - \Delta G^\circ_{AO})/RT]$  ---⑥로 된다. ③⑤⑥에 의하여, 금속표면에 생기는 부식물을 다음과 같이 분리될 것이다.

1.  $(a_O)_{gas} > (a_O)_{eq}$  이나  $(a_S)_{gas} < (a_S)_{eq}$  이면 oxide 만이 가능하고
2.  $(a_O)_{gas} < (a_O)_{eq}$  과  $(a_S)_{gas} > (a_S)_{eq}$  이면 sulfide 만이 생성될 것이다.
3.  $(a_O)_{gas} > (a_O)_{eq}$  과  $(a_S)_{gas} > (a_S)_{eq}$  이면 oxide 와 sulfide 가 동시에 생성된다.

그러나 ⑥식에 의하여

$$a) (a_S/a_O)_{gas} > (a_S/a_O)_{eq}$$

$$b) (a_S/a_O)_{gas} < (a_S/a_O)_{eq}$$

의 경우가 생길 것이며, a)의 조건에서는 sulfide 가, b)의 조건에서는 oxide 가 안정한 상태로 존재하게 된

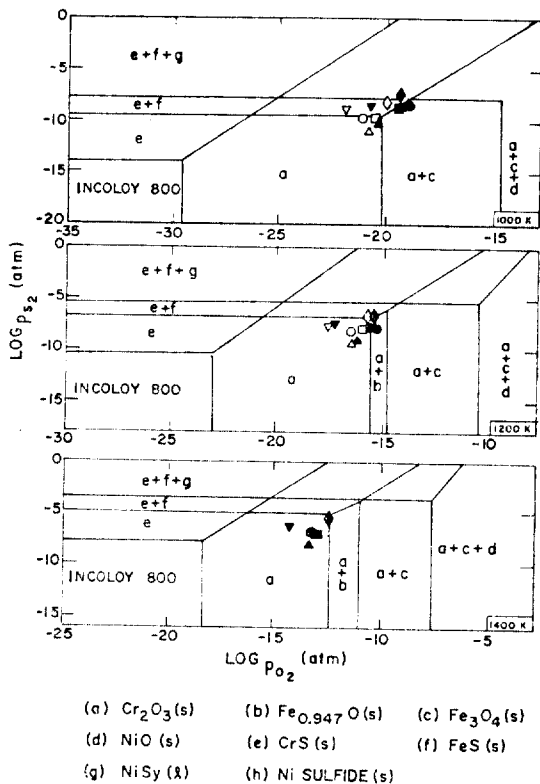


Fig. 10 Oxygen-sulfur Thermochemical Diagrams for Incoloy 800 at 1000, 1200, and 1400 K.

다. 다음 그림 10은 상기 방법으로 만들어진 Incoloy 800 alloy의 oxygen-sulfur thermochemical stability diagram 이다.<sup>(15)</sup> 어떤 gas 분위기 내의 각 산소와 유황의 반응 potential 에 따른 안정한 phase 무엇인가를 보여준다. 이 Diagram 처음 지역에서는 O 와 S의 분壓이 metal/oxide metal/Sulfide의 경계보다 낮음으로 metal이 반응하지 않은 상태로 존재한다. a나 e지역에서는 oxide나 sulfide를 생성하며, 대각선 아래 지역에 oxide가 열역학적으로 안정한 phase나 sulfur의 분壓이 충분히 높아 sulfide를 subscale로 생성시키며 대각선 위 부분은 반대 현상을 나타낸다. 그림 11은 oxide scale 밑에 sulfide가 subscale로 생성되는 것을 보여주는 예이다. 실제 반응로 내의 산소와 유황의 Reaction potential (partial pressure)는 로내에 존재하는 여러가지 gas가 서로 평형상태를 이루고 있다고 가정하고 계산한다. 일반적으로 총압(total pressure)의 영향은 온도가 올라

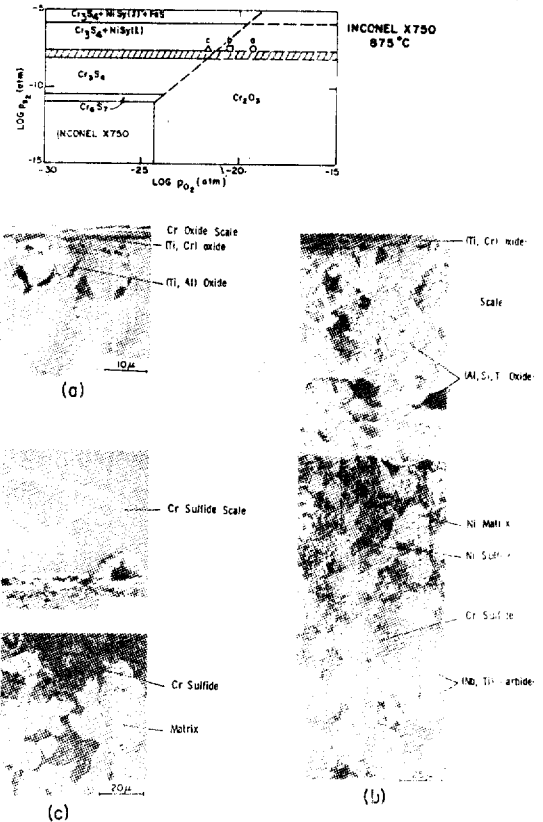


Fig. 11 Scanning Electron Micrographs of Inconel X750 after a 136-h Exposure at 875°C to Gas Environments Identified as a, b, and c in the Thermochemical Diagram. Conversion factor: 1 atm = 0.101356 MPa.

ANL Neg. No. 306-76-177.

갈수록 감소하고 대략 1400K 이상에는 거의 없어지게 된다. 그림 10에 나타난 바와같이 금속 내의 원소의 양에 따라 sulfide의 양은 달라지겠지만 Cr Sulfide가 먼저 생기고 Fe, Ni 등이 순서를 따른다. 일반적으로 Cr의 양을 증가시켜 Sulfidation의 침해를 방지할 수 있으나 결국은 합금에 꼭 필요한 Ni이 그 합금의 Sulfidation 반응을 결정하게 된다. 주어진 분위기 내에서 어떤 반응이 일어날 것인가 하는 것은 열역학적인 측면에서 고려할 수 있으나, 장기간 사용되는 반응로에서의 부식 문제는 반응속도(kinetic)를 참고하는 것이 중요하다. 부식반응속도(kinetic)는 Cr, Ni, Mn, Si 등의 합금원소 및 산소나 황의 확산속도에 따른 뿐만 아니라, 표면에서 생성된 scale의 종류(oxide나 sulfide) 및 이들 scale이 금속에 접착되어 있는 상태에 따라 좌우 되기도 한다. kinetics에 의해 결과적으로 금속표면에 생성되는 scale은 오직 실험만으로 결정할 수 있으며 그 예가 그림



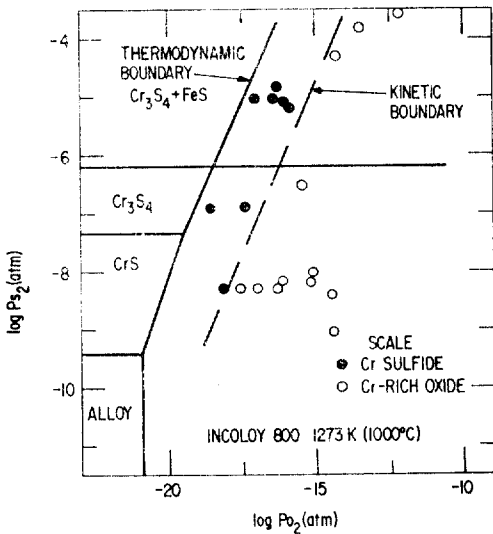
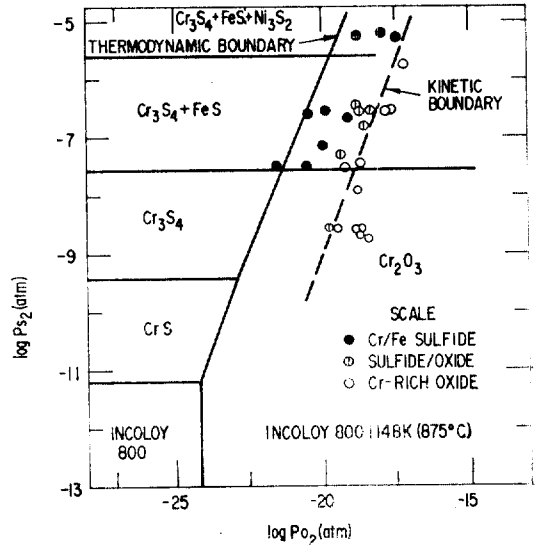
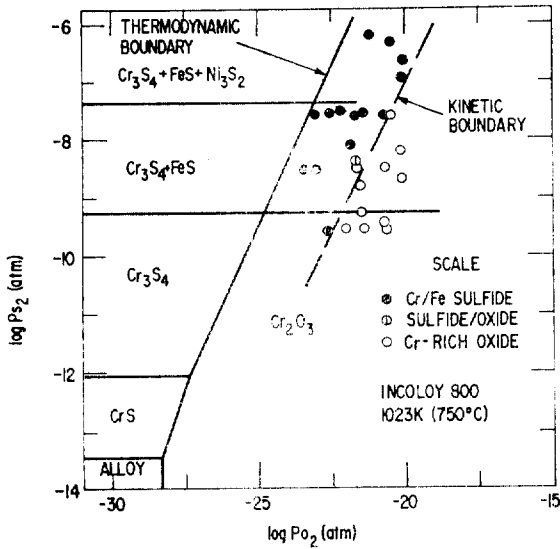


Fig. 12 Type of Scale Developed on Incoloy 800 as a Function of Oxygen and Sulfur Partial Pressures in the Gas Environment at Temperatures of 750, 875, and 1000°C. Conversion factor: 1 atm = 0.101356 MPa. ANL Neg. No. 306-79-626.

12에 나타나 있다. 이것은 산소와 유황의 分壓을 변화시키면서 그때마다 생성된 부식물 및 내부구조를 관찰한 것이다. 유황의 potential을 일정하게 유지하고, 산소의 potential을 증가시킬 경우 어떤 특정한 산소 potential 이상에서는 산화피막만이 생성되는 것이 알려졌다. 산소 potential을 특정치보다 감소시키면 scale의 두께는 증가하고 금속내부의 질투도 깊어진다. 특정산소 potential, 즉 sulfidation이 열역학적으로만 가능할 뿐 운동학적으로(kinetically) 실제로 일어나지 않는 때의  $P_{O_2}$ 는  $P_{O_2}^*$  즉 Cr oxide와 Cr Sulfide가 평형상태를 이룬 때의 산소 potential보다 약  $10^3$  정도 되는 것으로 나타났다. (그림 13 참조). 이 결과에

의하면 爐 내의 oxygen potential을 조절함으로써 sulfidation을 방지하는 것이 가능한 것으로 해석된다. 산화나 유황화의 방지를 위하여 합금에 Cr을 다량 첨가하는 것은 주지의 사실이다. 고온재료로 많이 쓰이는 Fe-Ni-Cr 합금에서는 적어도 22% 이상의 Cr이 포함되어야 parabolic rate constant에 현저한 차이를 가져오는 것으로 나타났다<sup>13)</sup>. Co 합금은 특히 Sulfidation 방지에 가장 효과적이며,  $Co^{2+}$  ion의 oxide scale내에서의 낮은 확산계수 및 Sulfur의 Co 합금 내에서의 확산계수가 Ni내에서 보다 100 배나 낮은 데에 기인한다<sup>16)</sup>.

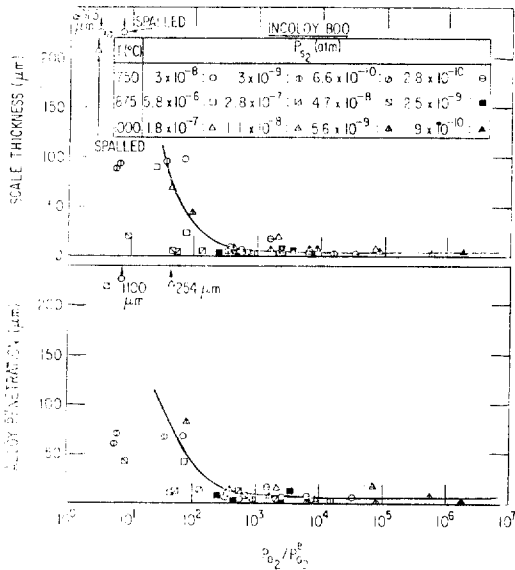


Fig. 13 Variation in Scale Thickness and Alloy Penetration Depth as a Function of an Excess Parameter  $PO_2/PO_2^0$  for Incoloy 800 Exposed to complex Gas Environments.  $PO_2$  and  $PO_2^0$  are the oxygen partial pressures in the experimental and at the Cr sulfide/Cr oxide phase boundary, respectively.

#### 4. 결론

1) 고온, 고압에서 gas를 사용하는 공정의 부식층에서 sulfidation 및 carburization이 산화에 비해, 부식 속도가 빠르고, 부식물이 산화막처럼 보호능력이 없기 때문에 문제가 되고 있다.

2) sulfidation에 carburization에 의한 금속의 급속한 부식은 표면에 견고한  $Cr_2O_3$ 의 보호산화피막을 형성함으로 방지할 수 있다.

3) 산화피막은 표면으로부터 이탈되지 않아야하며, 이것은 합금의 구성원소, 구조 및 표면의 상태에 따라 조절된다.

4) 부식은 S, O, C와 금속내의 원소간의 열역학적 및 Kinetics 반응에 의해 변화하기 때문에, Cr의 보호산화피막 조성을 위하여서는 두 반응이 나 조정되어야 한다.

5) 열역학적 고려의 필요성은 열역학적으로 gas의 성분요소가 금속과 Sulfide나 Carbide를 전혀 생성치 않은 경우는 사용 금속상에 큰 부식문제를 초래하지

않기 때문이다.

#### Reference

- 1) J. M. Ferguson, J. C. P. Garrett and B. Lloyd; Corrosion of Steels in  $CO_2$ , Proc. of BNES. International Conf. at Reading Univ. Sept. 1974
- 2) G. B. Gibbs, R. E. Pendlebury and M. R. Wootton; Corrosion of Steels in  $CO_2$ , Proc. of BNES International Conf at Reading Univ. Sept. 1974
- 3) J. Board, Proc. of power Conf. Lausanne, 1972. conf-720578-1
- 4) F. N. Mazandarancy and P. L. Rittenhouse; Nuclear Tech. Vol. 28. P406, 1976.
- 5) A. G. Lystrup, R. L. Rittenhouse and J. R. Distefano, ORNL/TM-6001. Oak Ridge National Laboratory Report, Nov. 1977.
- 6) G. Y. Lai and W. R. Johnson; GA-A 15970; General Atomic Company Report March, 1980.
- 7) F. N. Mazandarancy and G. Y. Lai; Nuclear Tech Vol. 43 P349. 1979
- 8) I. E. Antill, K. A. Peatell and J. B. Warburton, BNES Corrosion Conference p 187, 1971
- 9) N. R. Baker, C. F. Blazek and R. R. Tison; Reports No ANLICES/TE 79-1 Inst. of gas Technology Chicago. IL. January. 1979
- 10) A. J. MacNab; Workshop on Material Problems and Research opportunities in coal conversion, Vol 11, p. 33 OSU. Colum OH. 1974
- 11) Synthetic Fuel Data Book, Compiled by B. L. Baughman. Second Edition. Cameron Engineering. Inc. Denver. 1978
- 12) Materials Problems in Fluidized-Bed Combustion Systems. EPRI Report FP-1280 December. 1979
- 13) M. Danielewski; and K. Natesan; Oxidation of Metals Vol 12 No. 3 1977
- 14) F. S. Pettit, J. A. Gobel and G. W. Goward Corros. Sci, Vol. 9, 903, 1969.
- 15) K. Natesan; Corrosion and Mechanical behaviour of Materials for Coal-gasification Application ANL-80-5 ANL, May. 1980
- 16) A. M. Beltran and P. A. shores: The superalloys by C. T. Sims and W. C. Hegel John Wiley & Sons N. Y. 1972.