

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

<기술해설>

금속 합금의 고온 부식

강 성 군 허 동 옥
한양대학교 재료공학과

Hot Corrosion of Metals and Alloys

Sung-G. Kang, D. O. Hur

Dep't of Materials Engineering Hanyang University

1. 서론

석탄 석유 등의 화석연료는 유한 자원이므로 새로운 에너지의 개발이 요망되고 있지만 아직도 화석 연료는 에너지원의 주가되고 있다. 이러한 화석 연료중에는 미량이지만 바나듐, 유황등 여러 부식성 불순물이 포함되어 있어서 고온 가스나 연소제에 의해서 금속 재료는 심한 고온 부식을 받는다.

본 해설에서는 석유, 화학 plant 등에서 일어나고 있는 고온부식 현상과 부식 반응 기구의 특성을 고찰하고 내 고온 부식성을 갖는 재료 선정과 합금원소의 역할에 대해 설명하였다.

2. 고온 부식성 환경과 부식 형태

2.1 환경

극심한 고온 부식이 일어나는 것을 분류하면

(a) 연소가스, 황화광 배소 가스등의 SO₂, SO₃ 에

의한 고온 부식

- (2) 보일러, 특히 증유 연소 보일러에 있어서 바나듐 침식
- (3) 저온부에 있어서 산 노점부식 (air heater, 연도, 집진장치, 연돌등)
- (4) 석탄 보일러의 coal ash corrosion
- (5) 증유가스 터빈 등의 황화 부식
- (6) 석유 정제 장치 특히 수소화탈황 열분해 장치 등에서의 황화물 부식으로 Table. 1 과 같이 열거할 수 있다.

Table. 2 에는 가스 터빈의 고온부식 환경과 이 환경에 요구되는 재료의 예를 표시하고 있다. 석유 공업에서는 산화, 황화, 침탄, 질화, halogen 부식 및 hot-corrosion 이 단독으로 혹은 복합적으로 일어난다. 가스 터빈의 고온부식 형태에는 산화와 hot-corrosion 이 있다. 황화나 hot-corrosion 은 연료중 또는 대기중에 함유된 불순물에 의해 일어난다. 각종 화석 연료중에 탄

Table 1 고온부식 환경

	프로세스 (process)	온도 (°C)	고온부식 형태
석	에틸렌 수증기 개질 장치	1000	침탄/산화
	점촉분해장치(암모니아, 메탄올, 수소, 알콜)	1000	침탄/산화
	염화비닐 monomer 제조장치(분해노심관)	650	할로겐부식
유	초산제조(암모니아산화 촉매 및 반응관지지 grid)	950	질화/산화
	암모니아 합성	550	질화, 수소취성
화	이황화 탄소합성, 노심관	850	황화/침탄
	스틸렌 제조(파열관)	900	증기산화
	케톤 취산 제조 반응관	850	산화/침탄
학	멜라민 합성 반응관	450-500	질화
	고온연소화, 반응관	500	Cl ₂ 부식

석	수소화 분해의 과열관, 반응관	550	H ₂ S/H ₂
	수소화탈황 장치의 과열관, 반응관, lining 재	550	H ₂ S/H ₂
유	수소화탈알킬 장치의 가열관	750	"
	수소제조 촉매 개질관	1000	산화/침탄
정	접촉 분해 재제 장치	800	산화
	과열관 지지재	950	연소재부식 (hot-corrosion)
제	flare store 탐 끝부분	950	황화/산화
	가스 터빈 고온 부품	950	hot-corrosion
	보일러 가열관 지지재	950	hot-corrosion
일	TiO ₂ 제조(염소화법)가열관	900	산화
	" 제조 TiCl ₄ 순환관	900	염화 부식
반	Mg 제조장치(테도르트관)	1100	산화
	Ti, Zr 금속의 제조, 염소화 반응관	300-900	염화 부식
화	Al 제조(염소화법)	600	염화/산화
	수소제조(열화학법)반응관	900	할로젠, 산화, 황화
학	우라늄정제, 소화 반응관	650	HF/F ₂ 침식
	Zr(Clad)연료봉의 재생관	650	용융염부식
기	화력발전, 과열관, 재열기	650	hot-corrosion
	He 냉각 고온가스로, 열 교환기	1000	산화, 침탄, 탈탄
타	쓰레기 소각로, 가열관, 노재료	600-900	hot-corrosion
	자동차 배기 가스 정화장치	900	산화/Pb 부식
	일반 가열로 고온 부품	1100	산화, 침탄, 황화

Table 2 가스 터빈용 고온 부품의 요구 품질

고온 부품	조업조건	요구품질
연소실 라이닝 (lining)	gas 온도: 1000~1400°C 재료온도: 800~1000°C	고내열, 고내산화성, 용접성 일피로 강도 Fe, Ni 기 합금(압연재) 세라믹 라이닝
	온도균배: 100~200°C 저압조업	
고온 가스관 압축 기관계	가스온도: 900~1000°C 재료온도: 700~800°C	18-8, RA 33, Nimonic 75 IN 617, Incoloy 800
고열 차단재	고온측: 500~900°C 저온측: 400~650°C 항장력: 200~300 N/mm ²	고크립 강도, 고온강도 내산화성, 내 hot-corrosion 성 Ni or Co 기 합금의 주조품 N-155, N-188, X-45,IN-738 LC
hot stage 처음 단계 -vanes	표면온도: 850~900°C 굽힘응력: 100~200N/mm ²	최고의 크립강도 최고의 내 hot-corrosion 성
hot stage 처음 단계 -blades	표면온도: 680~850°C 항장력: 80~350N/mm ²	중온도에 있어서 강도와 인성 석출강화형 Ni 또는 Co 기 초합금의 정밀 주조품 X-45, IN-738 LC, IN 939
대형 마지막단계 -blades	표면온도: 500~700°C 항장력: 500 N/mm ²	양호한 고온강도, 크립강도 양호한 인성, 양호한 내 hot-corrosion 성 U 520, Nimonic 80A A-286, Ni, Fe 기 정밀주조 합금

Table 3 각종연료와 고온가스중의 불순물과 고온부식 형태

연료/가스	불순물	농축상태	부식, 열화 형태
석탄 (직접연소)	Na, K, V, Pb, S, ...O ₂	연소재 부착, 불순물의 농축	hot-corrosion, fouling, 오염폐쇄
석탄 가스화 액화가스	Na, K, V, Pb, S(고)...O ₂	연소재 및 불순물 농축부착	hot-corrosion fouling, erosion
원유, 잔사유 (중유 등)	Na, K, V, Pb, S(고)...O ₂	연소재 및 농축 불순물의 부착	hot-corrosion fouling, erosion
정제유 (등유, 가솔린)	Na, K, S(저)...O ₂	대기중의 불순물에 따른 농축물의 부착	hot-corrosion 산화
천연 가스	S.....O ₂	대기중의 불순물과 함께 농축부착	hot-corrosion 산화
고로 폐가스	Na, K, V, Pb, S,.....O ₂	연소재의 부착 불순물의 농축	hot-corrosion, erosion fouling
clean 대기	O ₂	가스 반응 생성물	산화
공업지역대기	Na, K, Pb, Zn, S, Cl...O ₂	불순물의 농축 부착	hot-corrosion 산화
HTR-He	CO, CO ₂ , H ₂ , H ₄ O, CH ₄ (저 level)	가스반응 생성물	산화/침탄

유되어 있는 불순물과 고온부식 형태가 Table. 3에 나타나있다. 이들을 볼때 미량의 불순물 S, Na 과 V 등의 연소에 의해 발생하는 SO₂, Na₂SO₄ 및 V₂O₅가 고온 부식의 주 원인이라 할 수 있다. 이러한 연소 분위기는 단순한 것이 아니고 O-S, O-C, O-S-C, O-S-C-Cl (할로젠 가스)계와 복합분위기인 산화/황화, 산화/침탄, 산화/황화/할로젠부식 등이 동시에 발생하는 경우가 많다. 따라서 분위기의 화학을 충분히 파악하고 각종 부식 생성물(산화물, 황화물, 염화물, 탄화물, 분화물등)의 안정성을 검토할 필요가 있다.

2.2 고온 부식 생성물의 평형상태도

M-O-S, M-O-C, M-C-S 및 M-O-Cl(M; Fe, Cr, V, Co, Al, Si, Ti)의 어떤 온도에 있어서의 평형상태도가 Fig. 1~5에 나타나 있다. 재료조건에 있어서는 환경중의 Po₂, P_{S2}(또는 P_{SO2}), P_{Cl2}(또는 P_{HCl}) 혹은 ac 등 각 gas 나 침식성 물질의 분압 및 활동도를 산출 또는 추정하고 어느 고온 부식형태가 우선되며 어떤 부식 생성물이 안정하게 얻어지는 가를 생각할 필요가 있다. 또 이와같은 상태로 부터 각종 합금원소의 효과도 알수있다. 특히 최근에 형성된다고 생각되는 산화물의 특성이 후의 부식 속도에 큰 영향을 미치기 때문에 산화 potential(Po₂)이 어느 정도인지 알지 않으면 안된

다. Po₂가 큰 경우는 일반적으로 산화가 우선하고 비교적 안정한 산화물(Cr₂O₃, Cr₂O₃·NiO)을 형성하므로 다른 고온부식의 barrier로 작용한다. 예를들면 Fig 3은 순 CO 가스중에 5%정도 CO₂가 첨가되게 하여 Po₂를 높게 하므로 안정한 산화물이 형성되도록 하여 침탄이 저지되는 가능성을 나타내고 있다. 연료의 차이에 의한 환경중의 Po₂, P_{S2} 값의 예를 Table 4에 나타내었다. 석유에 대체되는 에너지로 기대되는 석탄기스

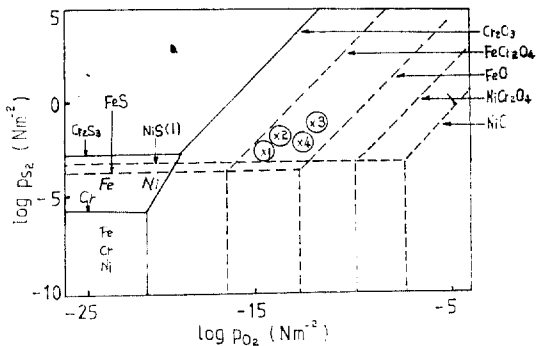


Fig. 1 1143 K의 M-O-S 계의 평형상태도(M=Fe, Ni, Cr)——Fe의 상한계---Ni의 상한계——Cr의 상한계¹⁾

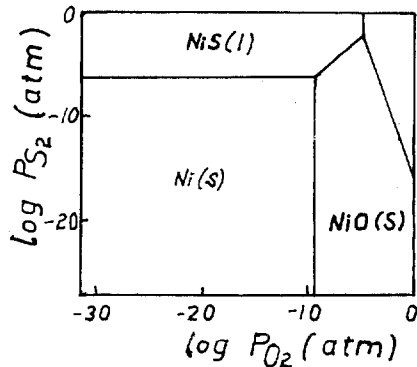


Fig. 2 1093°C에서 Ni-O-S 계의 평행상태도²⁾

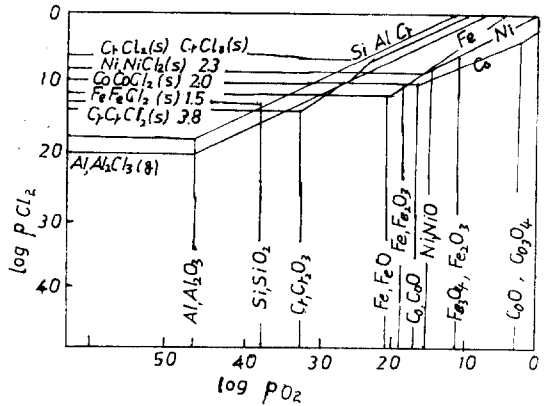


Fig. 5 각종 금속의 산소-염소 가스 분위기 중에서의 안정성³⁾(온도: 1000 K)

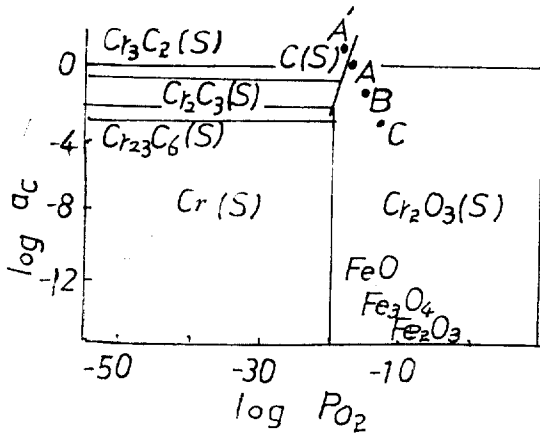


Fig. 3 1366 K에서 Cr-C-O 계의 상태도³⁾ A; 100 CO, B; 95%O-5%CO₂, C; 50 CO-50CO₂

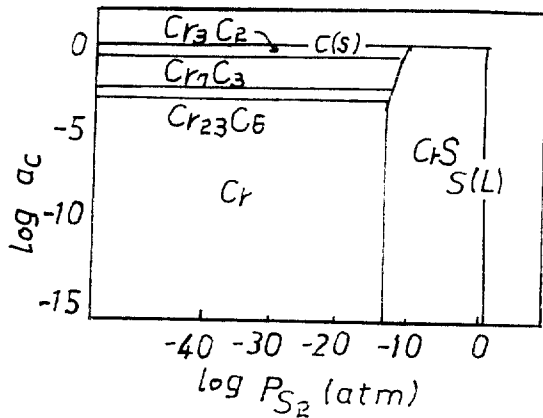


Fig. 4 871°C에서 Cr-C-S 계의 평행상태도⁴⁾

Table 4 가스터빈과 석탄연소 분위기중의 Po₂, Ps₂

환 경	Po ₂ (atm)	Ps ₂ (atm)
가스터빈	1	6.7×10 ⁻¹¹
직접석탄연소	4×10 ⁻²	1.6×10 ⁻⁵
유동상 석탄연소	4×10 ⁻²	10 ⁻⁵
석탄 가스화	10 ⁻¹⁵	10 ⁻⁶

는 Na₂SO₄와 산화물의 평형 상태를 고려하지 않으면 안된다. (상세한 것은 hot-corrosion 항에 기술되어 있다.) 이러한 상태도는 어떤 합금원소가 어떤 고온 부식 상태를 받기 쉬운가 열화학 평형을 나타내고 있지만 속도론적인 것은 전혀 나타내고 있지 않다. 부식속도는 부식 생성물의 보호성, 고착성, 내 crack 성, 응집물의 물리적 특성에 크게 좌우된다.

3. 고온 부식의 형태와 합금원소의 역할

3.1. 고온 산화

3.1.1 현상, 기구

합금의 내 산화성은 산화물의 보호성, 고착성 및 열적 안정성에 크게 좌우된다. 보호성은 산화물 중의 금속 및 산소이온의 확산계수의 크기에 따라 결정된다. Fig. 6은 전형적인 산화물의 자기 확산 계수를 표시한다.

Cr₂O₃나 Al₂O₃의 보호성이 풍부하다는 것은 잘 알려져 있다. 확산이 느리고 열적 안정성이 큰 것은 보호피막으로의 필요조건이지 충분조건은 아니다. 일반적으로 보호성이 큰 치밀한 산화물은 소성 변형성이 작고, 내 crack 성이 나빠 소지와의 밀착성이 나쁘다. 이러한 결점을 개선하기 위해 여러 종류의 원소가 첨가 되기도 하고 합금 원소의 적량화가 시도되고 있다.

화 장치내 환경은 저산소 고황화 potential 이고 가스터빈 내는 고산소 저황화 potential 이다. 후자의 경우 연소재(예를들면 Na₂SO₄)가 합금 표면에 부착 용융하면 합금/부착물 계면의 Po₂, Ps₂는 크게 변화된다. 이때

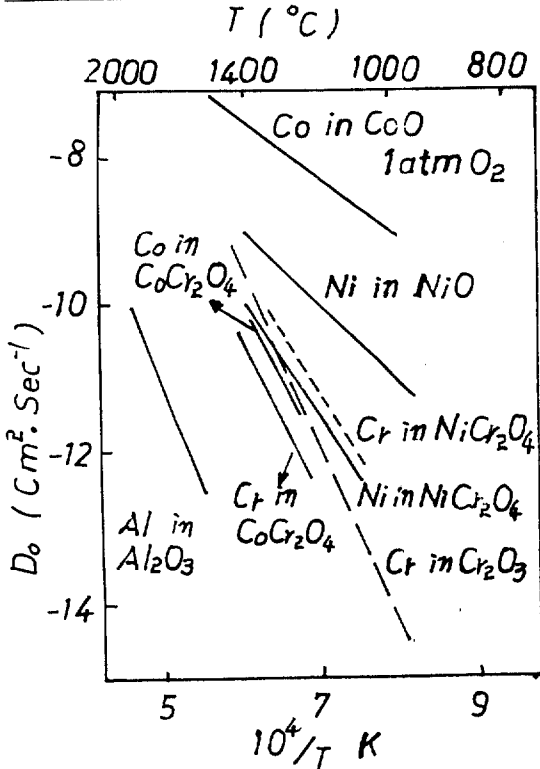


Fig. 6 CoO, NiO, Cr₂O₃, Al₂O₃(Al₂O₃ NiCr₂O₄) NiCr₂O₄, CoCr₂O₄ 산화물중의 금속이온의 자기 확산 계수⁶⁾

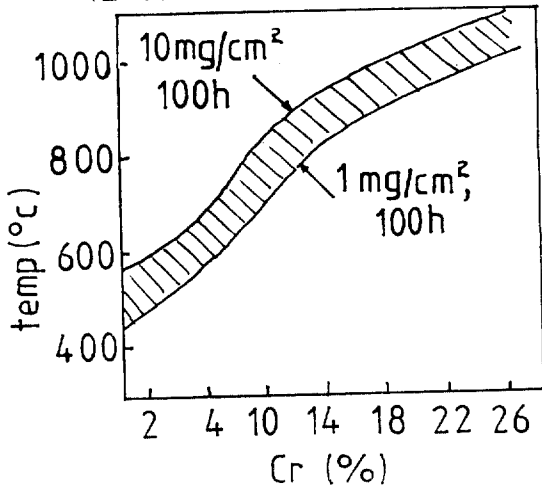


Fig. 7 Cr 함유량과 사용 한계 온도

실용합금의 설계에 있어서는 다른 성질 예를들면, 기계적성질(고온강도), 조직의 안정성(σ 상취화), 성형성, 용접성 등을 모두 고려하여 합금원소의 적량화가 얻어진다.

내산화성 개선에 가장 유효한 Al, Cr, Si의 다량 첨가는 기계적 성질, 성형성을 떨어지게 하므로 합금 설

계를 곤란하게 하고 있다.

3.1.2 합금원소의 효과

(a) 주요 합금원소 Cr, Al, Si: Cr 함유량에 의해 내산화성이 평가되고 사용한계 온도도 대개 결정된다. Fig. 7에서 1000°C 대기중에는 22% Cr이, 1100°C 이상에는 27~30% Cr이 필요한 것을 이해할 수 있다. Cr 함유량은 기계적 성질을 떨어지게 하므로 실용합금에는 Cr 함유량을 감소해도 사용온도를 그대로 유지하기 위해 Al, Si 및 희유 원소등을 적량 첨가 할 때가 많다. Cr 함유량의 다스에 관계없이 Al이 4% 이상 있으면 표면에 Al₂O₃의 단일층이 형성된다. 실용합금에는 Cr \geq 15%, Al \leq 3% 에가 많다.

내열 강도를 얻기 위해서 Mo이 첨가되면 Al이 공존하는 경우에 내 hot-corrosion 성질이 손상되기 때문에, 어느쪽 원소의 첨가량이 제한되는 경우도 있다. Ni기 합금의 고온강도는 γ' 상의 석출에 의존하고 있기 때문에 Al, Ti는 빠뜨려서는 안되는 원소이므로 Mo의 함유량에 제한이 있게되는 경우가 많다. Si의 경우, Fe-Cr, Fe-Cr-Al 계의 ferrite 내열합금에 이용되는 austenite 계 합금에 적용하는 것은 2~3종(예로써 AISI 314, AISI 302 B등)에 불과하다. 그러나 근년에는 희토류 원소나 Ca 등을 미량 첨가하는 것보다 Si의 유효성이 현저하다는 것으로 알려져 있기 때문에 많은 합금계에 적극적으로 첨가되고 있다. SiO₂는 산화물/타 금속계면에 형성되는 보호 피막으로서 작용과 동시에 keying 효과로서 작용하는 제일 바깥층 산화물(Cr₂O₃, Al₂O₃, etc)의 고착성 개선에 기여한다⁸⁾. 이 내부 산화물 SiO₂의 내 crack 성 등의 소성 변형성이 희토류 원소의 첨가에 의해서 크게 개선되고 있는 것도 있다.

(b) 희토류 원소의 효과: 위에서 말한바와 같이 Y나 La-Ce 등을 첨가시키므로 바깥층 산화물(Cr₂O₃, Al₂O₃)의 고착성이 현저하게 개선되기 때문에 가열/냉각이 반복되는 극심한 조건하에서 우수한 내산화성이 얻어진다.

금속형이 아니고 Y₂O₃, Ce₂O₃ 등의 산화물형으로 첨가되는 입자 분산형강화 합금의 경우도 똑같은 효과가 인정되고 있다. 희토류 원소는 내 황화성 및 내 hot-corrosion 성을 개선하기 때문에 많은 실용 내열합금에 적극적으로 첨가되고 있다. 이와같은 원소의 미량 첨가가 Cr, Al, Si의 첨가량을 작게 할수 있기 때문에 자원의 관점에서도 앞으로 점점 중요한 역할을 할 것이다.

(c) Mo, W, V의 효과: 고용강화 및 탄화물 석출에 의한 고온강도 개선을 위해 초 합금에 다량 첨가되어 Al, Ti(γ' 상 석출강화)과 같이 내열 합금으로서는 빠

Table 5 대기중에서 각종 스테인레스 내열강의 耐使
用 온도

AISI	SUS	반복산화 (°C)	연속산화 (°C)
201	201	815	845
202	202	815	845
301	301	840	900
302	302	870	925
302B	302B	970	1050
304	304	870	925
308	308	925	980
309	309	980	1095
310	310	1035	1150
316	316	870	925
317	317	870	925
321	321	870	925
347	347	870	925
—	XM15J1	1035	1150
Incoloy 800	—	1000	1100
N-155	—	1035	1150
Inconel 601	—	1050	1175
410S	410S	815	705
—	410L	850	800
409	409(SUH)	850	800
416	416	760	675
420	420J1	735	760
440	440	815	760
405	405	815	705
430	430	870	815
442	—	1035	980
446	—	1175	1095

뜨러서는 안되는 원소이다.

그러나 이러한 금속의 산화물은 고온에서 그 증기압이 크고, 용점도 낮기 때문에, 이상 산화의 원인이 되는 것이 있다. 이 예를 Fig. 8에 표시했다.

정적 조건하에서는 생성되는 MoO_3 가 합금표면에 집적되어 저융점의 공정을 생성하여 가속 산화를 유발시키지만, 동적 조건하에서는 MoO_3 는 system 외로 제거되고 표면에 축적되는 일이 없으므로 이상 산화는 발생하지 않는다. hot-corrosion에 있어서는 Mo, W, V의 악영향이 더욱더 증대되는 일이 있다.

(d) C, N 및 S의 효과: 강종의 MnS 등은 고온에서 반응용 상태로 되어 유리 S가 생성되어 황화부식이 일어나 산화가 촉진된다는 것이 최근에 지적되고 있다. C와 N은 Cr과 탄, 질화물을 형성하여 유효 Cr량을 감소시키므로 내 산화성을 떨어뜨린다.

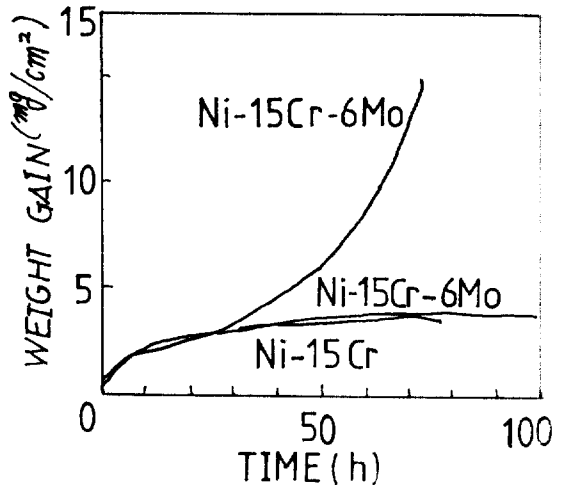


Fig. 8 Ni-15Cr-Mo 합금의 순산소 중에서의 산화 실험 결과(900°C)⁷⁾

또 고탄소 함유의 경우 O_2 와 반응시 CO나 CO_2 를 생성시켜 표면 산화피막을 파괴시켜 내 산화성을 떨어뜨리는 일도 있다. 반대로 합금표면에 미세한 탄, 질화물이 있으면 초기 산화피막의 핵으로 되어 미세한 결정립을 갖는 산화물이 형성되어 내 산화성이 개선된다고 하는 보고도 있고 하여 C, N이 악영향이 있다고 단정할수는 없다. 일반적으로 극미량의 C 및 S를 함유한 금속 재료는 내산화성이 양호하다고 생각된다.

3.1.3 실용합금의 선택

위에 서술한 것과 같이 합금원소의 역할을 잘 파악하면 단순 분위기에서 내 산화성 재료의 선택은 용이하다. Cr, Al, Si 등의 주요 합금원소의 함유량, 희토류 원소 첨가의 유무, C, S, N의 순도, Mo, W, V의 함유량 및 Fe기, Ni기, Co기의 어느 것에 속하고 있나 등이 적당한 재료 선정의 지표가 된다.

각종 stainless 내열합금의 대기중에 있어서 내사용 온도가 Table 5에 표시했다. 대개의 합금은 가열/냉각이 반복되는 조건하에서의 내사용 온도는 등온의 조건보다 100°C 이상 낮다고 보고되었지만, ferrite계 합금의 경우는 반대로 50~100°C높게 보고있다. 이것은 ferrite계 합금의 열팽창계수가 산화물의 값에 가까우므로 반복되는 가열/냉각에 의한 열응력의 축적이 작은 것과는 이와같은 조건하에서 순수한 Cr_2O_3 가 형성되기 쉽기 때문에 내 산화성이 향상되는 것으로 생각된다. 그러나 가열 시간이 길어지면(예를들면 5~6시간이상 가열/냉각의 반복)반복의 악영향이 나타난다. 같은 Cr 함유량에서도 Si, Al 및 희토류원소가 공존하고 있으면 내 사용 온도도 높다.

Table 6 각종황화물 및 공정의용점

황화물	용점 (°C)	공정 (Me-MeS)	용점 (°C)
La ₂ S ₃	2100	Fe-FeS	985
Ce ₂ S ₃	2000	Co-Co ₄ S ₃	880
ThS ₂	1925	Ni-Ni ₃ S ₂	645
ZnS	1800		
CdS	1750		
MnS	1325		
FeS	1195		
MoS	1185		
CuS	1130		
PbS	1112		
CoS	1100		
Al ₂ S ₃	1100		
SiS ₂	1100		
NiS	810		
Ni ₃ S ₂	787		

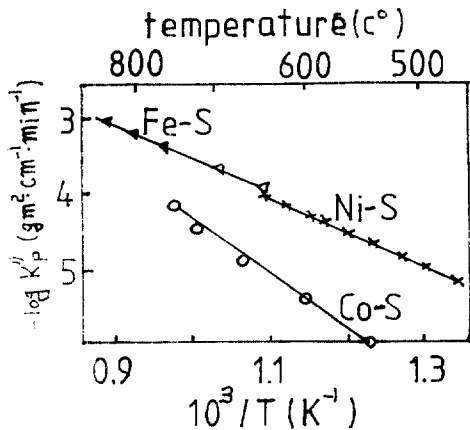


Fig. 9 순 S 분위기중에서 Fe, Ni, 및 Cr의 속도정수 (Kp)의 Arrhenius plot⁹⁾

3.2 고온황화

3.2.1 현상, 기구

화석연료를 사용하는 환경에는 많거나 적거나 S가 함유되어 있다. 특히 저산소 분위기에서는 황화 부식을 받기 쉽다. 황화기구의 설명에는 산화기구를 그대로 적용할수 있는데 다른점은 황화물의 용점이 현저하게 낮아, (Table. 6) 절함농도가 높은 다공질이어서 보호성의 결여되기 때문이다. 황화속도는 대단히 커서 산화속도보다 10~100 정도 크다.

3.2.2 합금원소의 효과: 내 산화성을 개선하기에 유효한 원소는 동시에 내 황화성도 개선한다. 보통 크게 다량결은 Ni이 가장 황화되기 쉬운 것이다. (Ni의 황

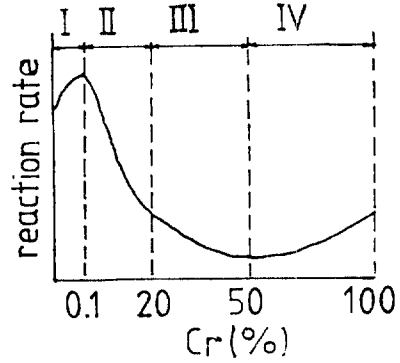
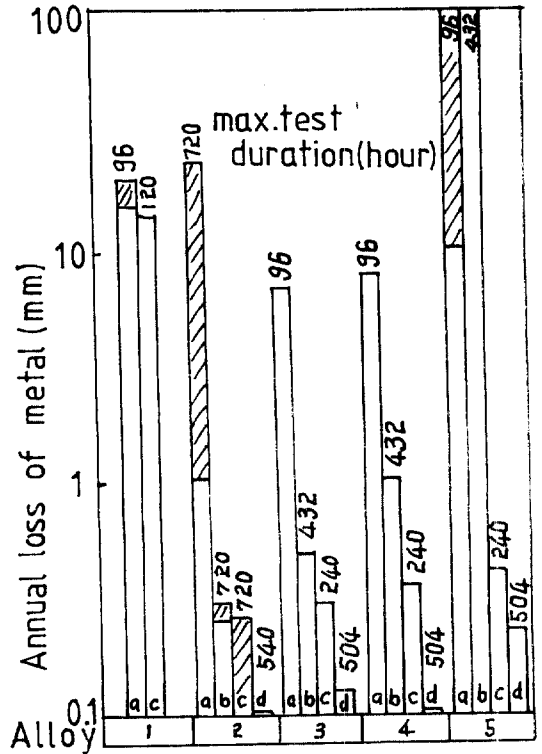


Fig. 10 Ni-Cr 합금의 내황화에 미치는 Cr의 효과¹⁰⁾



실험조건 합금
a-S₂ 1;20Cr-Fe, 2;22Cr-5.5Al
b-preoxid, S₂ 3;20Ni-20Cr-5Al-0.03Y
c-S₂, SO₂ 4;25Ni-25Cr-5Al-0.02Y
d-preoxid, S₂, SO₂ 5;45Ni-20Cr-5Al-0.01Y
Fig. 11 고온황화 속도에 있어서의 SO₂의 첨가 효과¹¹⁾

화물 및 공정의 용점은 645°C로 극히 낮기 때문이다.) Fig. 9는 Fe, Ni 및 Co의 황화 속도 정수를 나타낸다. 고온강도, 고온인성을 얻기 위해서 Ni은 없어서는 안되는 원소이고 Ni기초합금이 넓게 이용되기 때문에 황화 분위기에 있어서 적재 선정은 아주 곤란하다. Cr

은 내 황화성을 얻기 위해서는 없어서는 안되는 원소이다. Ni-Cr 합금의 내 황화성에 영향을 미치는 Cr의 효과를 Fig. 10에 나타내었다.

Fe-Cr계 합금도 마찬가지로 Cr이 20% 이상이면 황화속도는 현저하게 저하되고 50%에서 최저를 나타낸다. 50%Cr-50%Ni 합금이 가장 우수한 내 황화성 합금이며 이미 실용화 되고 있다.

Cr-S의 단일층을 형성키 위해서는 40% 이상(Cr₂O₃의 경우는 20%이상) 필요하다. 실제에는 산화/황화가 동시에 일어나는 환경이 많아서 최외각 표면에는 산화물 내층(또는 입계를 따라서)에 황화물이 형성되는 예가 아주 많다. 이와같은 환경에는 Cr이 20%이상 되면 Ni의 악 영향이 억제된다. 따라서 H₂S 분위기(순유화분위기)의 중에 미량의 SO₂(산화/황화)가 존재하면 황화속도는 현저하게 떨어진다. 이는 Fig. 11에 나타나 있다. Al은 Cr 이상으로 내황화성을 향상시키는 원소이지만 다량 첨가는 기계적 성질을 손상시키어 Cr 함유량과 함께 첨가량이 제한되고 있다. Fe-20Cr, Fe-Ni-20Cr의 어느 계에서도 4%이상 Al이 함유되면 표면에 Al₂O₃가 생성되어 내황화성은 현저하게 개선된다. Al을 10%이상의 함유한 금속의 예를들면 Ni-Cr-Al-Y계 합금은 각종 표면처리 용제에 사용된다. Y, La, Ce 등의 희토류 원소는 내 산화성 뿐만 아니라 내 황화성도 개선한다. 이러한 원소는 S와의 친화력이 커서 고융점 황화물을 형성하여 S의 내부확산의 barrier로 작용하는 경우도 있지만 실제의 환경에서는 산화와 동시에 형성되는데 희토류 원소의 직접적 효과는 표면 생성 산화물의 보호성과 고착성의 개선에 큰 기여를 한다고 생각된다.

3.2.2 실용합금

Fig. 9에 표시된 것과 같이 Co기가 우수한 내화성을 나타내지만, 내 산화성 및 고온 강도의 면에서 Ni기가 광범위하게 사용되고 있다. 어느 경우에도 Cr, Al, Si 및 희토류 원소가 포함되어 합금 설계가 되고 있지만, 고온 황화 부식은 온도의 의존성이 커서, 각 합금의 사용온도는 뚜렷하게 한정되어 있다. S가 SO₂의 형태로 함유되고 있는 경우는 대기중에서의 사용 온도보다 100°C정도 낮을 뿐이지만, H₂S의 형태로 함유되는 경우는 황화가 우선하여 800°C 이상의 고온에 견디는 합금을 찾기 어렵다. 환경중의 Po₂, Ps₂ 및 사용온도를 충분히 파악하는 일이 재료 선정의 제일 조건이다. (Na₂SO₄ 용융염부식 hot-corrosion은 뒤에 기술한다.)

3.3 고온 할로겐 부식

3.3.1 현상기구

Cl₂, F₂, HCl, HF, I₂, Br₂ 등 할로겐화물은 화학공업

에 있어서 극히 중요한 물질이고 염화비닐 등의 수지가 많이 사용되고 있기 때문에 할로젠 가스를 함유하는 환경은 매우 많다. 이러한 가스는 부식성이 강하여 보통의 합금은 고온에서 극심하게 부식된다. 할로겐부식의 가장 큰 특색은 부식 생성물인 할로겐화물 또는 옥시할로겐화물은 증기압이 높고 휘발성이 크기 때문에 철이적인 상태로 부식을 촉진시킨다. 따라서 최종 생성물에 이러한 원소가 검출되지 않는 일이 많다. 미량의 할로겐 이온의 존재에서 산화, 황화 또는 hot-corrosion이 현저하게 촉진되는 것이 알려져 있다.

3.3.2 합금 원소의 효과

Fe, Cr은 실제 할로겐 부식을 받기 쉽지만 Ni 및 Co는 500°C이하의 비교적 저온에는 불활성으로 거의 부식되지 않는다. 지금까지 설명된 바와같이, 내산화성, 내황화성 개선에 없어서 안되는 Cr은 내할로겐 부식성 개선에서는 그 효과가 아주 작다.

희토류 원소등의 활성원소도 휘발성이 큰 할로겐화물을 쉽게 만들기 때문에 개선 효과는 거의 없다. 그러나 할로겐 이온의 농도가 낮고, 산소 potential이 높은 분위기 중에서는 Cr, Al, Si 등이 치밀한 산화피막을 형성하여, 할로겐부식을 상당히 억제한다.

3.3.3 실용합금

고 농도의 할로겐 가스가 함유된 환경에 있어서 각종 합금의 내사용 온도를 Table. 7에 표시했다. 순 Ni 및 Hastelloy계 합금의 내사용 온도가 가장 높다. 2% 전후의 HCl 가스를 함유하는 환경에서 Ni기 및 Co기 초합금은 700°C에도 거의 부식되지 않지만, Fe기는 격렬하게 부식을 받는다. 여기서 가장 주의하지 않으면 안되는 것은 황화부식이 동시에 일어나는 환경에서는 C기 합금이 반대로 극심한 고온 부식을 받는다는 것이다. 일례로 1.7% HCl-5%O₂-N₂ 분위기 중에 있어

Table 7 Cl₂ 및 HCl 가스중에서 최고사용가능 온도(°C)

강종류	염소가스	염화수소가스
Ni	540	510
Inconel 600	540	480
Hastelloy B	540	450
" C	510	450
Chromel A	450	—
Monel(Ni-30Cu)	430	230
SUS 316	340	—
SUS 304	315	400
Cu	200	90
탄소강	200	260
Al	120	—

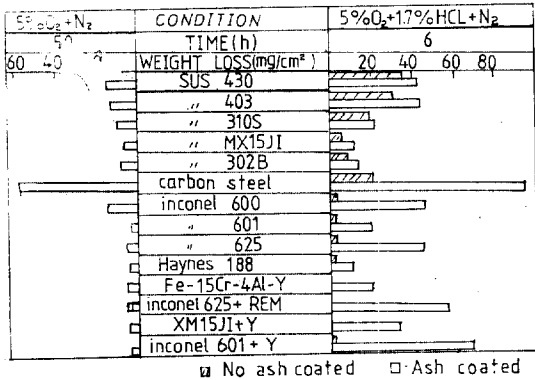


Fig. 12 700°C에서의 고온부식(합성재 도포실험)결과¹²⁾

서 합성재 (80% Na₂SO₄+20% NaCl)도포에 의한 부식 실험결과(할로젠 부식/산화/황화가 동시에 발생한다.)를 Fig. 12에 나타내었다. 염화에서 Ni 합금의 경우 Cr보다 우선적으로 부식을 받아, 합금표면 부근의 소각 금속은 Ni이 많게 된다. 이 Ni이 많은 층이 격렬히 황화부식을 받기 때문에 내식성이 현저하게 감소된다고 생각된다.

Fe, Cr은 내 염화성에, Ni은 내 황화성에, Co는 내 산화성에 약하기 때문에 복잡한 부식성이 강한 환경(예로 도시 쓰레기 조각료)에 건디는 합금을 발견하는 일은 매우 힘들어 ceramic coating 등의 복합재료의 개발이 필요하다.

3.4 Hot corrosion(V₂O₅ 침식, Na₂SO₄ 침식 또는 연소재 부식)

충유, 석탄보일러, 가스터빈, 제트엔진, 쓰레기 조각료등의 고온 부분은 부착되되는 연소재에 의해서 극심하게 부식된다. 부식성이 큰 연소재의 주성분은 V₂O₅와 Na₂SO₄가 있고, 이들은 연료에 함유되는 미량 불순물(Table 3 참조)의 연소에 의해 생성된다.

3.4.1 V₂O₅ 침식

3.4.1. a. 현상, 기구

V₂O₅의 용점은 670°C로 아주 낮고, Na₂O 등과 복합 산화물을 형성해서 용점을 더욱 낮게 된다. 또 Na₂SO₄나 NaCl도 공존하면 공정을 형성하여 용점은 더욱 저하된다. Na₂SO₄를 15~20%함유한 혼합염의 부식성이 가장 강하고, 용융시의 산소 흡수성이 가장 높다. 이리까지 연구된 침식 V₂O₅ 기구는 다음과 같다.

- (1) 용융성 바나듐염이 합금표면에 생성되어 있는 보호피막(Cr₂O₃ 등)을 파괴, 용해시킨다.
- (2) V₂O₅를 함유한 용액이 산소의 매체로 작용하여 산화를 촉진시킨다.
- (3) 산화물/금속계면에 비보호성의 (V·CrO₄ 등의)

복합 산화물을 형성하여 내산화성을 감소시킨다.

이상과 같이 V₂O₅는 산화성이 큰 환경에서 심한 부식을 일으킨다.

또 온도효과도 매우 커서 700°C 이상이 되면 급속한 부식이 일어난다.

4.3.1.b. 합금원소의 효과

내식성을 위해서 V₂O₅와 고융점의 복합 산화물을 형성하는 합금원소가 가장 효과가 있다. Cr과 Ni의 효과를 Fig. 13에 표시했다. 50Cr-50Ni이 최고 우수한 내식성을 나타낸다.

S가 혼입(Na₂SO₄ 등의 형태로)되는 경우는 Cr이 없어서는 안되며 고 Cr 함유량이 보다 내식성이 우수하다. Si이나 Mn도 V₂O₅ 침식 개선에 유효한 원소로 알려져 있다.

3.4.1.c. 실용합금

Fig. 13에 표시한 바와같이 50Cr-50Ni 강이 우수하지만 고온강도, 성형가공성을 모두 갖는 비교적 Cr이 적은 15-20Cr-Ni 합금이 광범하게 이용되고 있다. 실제에는 연료에서 부터 V 화합물 제거 및 MgO, Mg(OH)₂ 등을 연료중에 주입하여 연료제를 고융점의 V 화합물로 전환하기도 하고, 혹은 저산소 연소법으로 개선하기도 하여, V₂O₅ 침식을 억제하고 있다.

3.4.2 Na₂SO₄ 침식

3.4.2.a. 현상, 기구

근래에는 hot-corrosion의 대명사로 되어있다. 연료중에서 S, Na 이온, 대기중에서의 NaCl을 제거하는

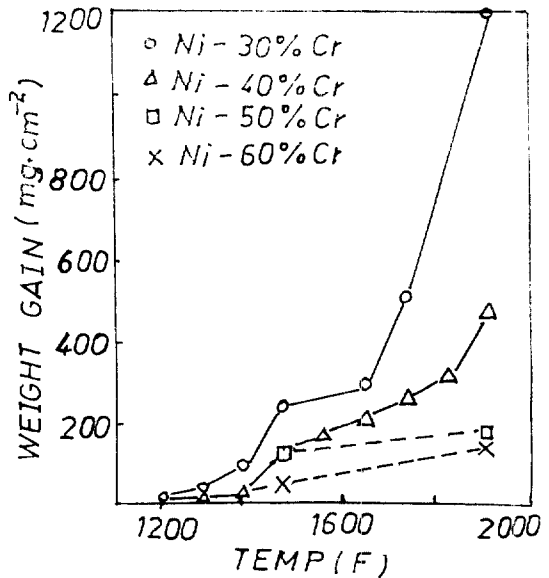


Fig. 13 Ni-Cr 합금의 내 V₂O₅ 침식성에 미치는 Cr의 효과¹³⁾

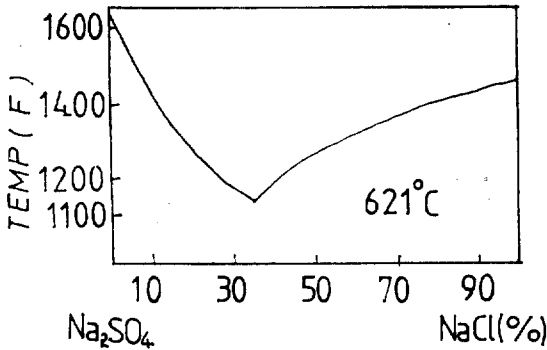
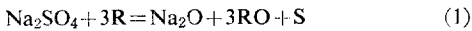


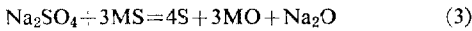
Fig. 14 Na₂SO₄-NaCl 상평형

일은 거의 불가능하기 때문에 연소재로의 Na₂SO₄의 생성을 피하는 것은 불가능하다. Na₂SO₄는 안정성이 크고 용점은 880°C로 V₂O₅보다 높다. 그러나 V₂O₅나 NaCl과 공정을 형성하면 용점은 저해된다. NaCl-Na₂SO₄의 평형상태도를 Fig. 14에 나타내었다. hot-corrosion은 연소에 의한 Na₂SO₄의 생성→합금표면에의 부착→용융→산화피막과의 반응→비보호산화(또는 S의 소지로의 확산)→이상 부식의 단계로 진행된다. Hot-corrosion 기구에 대해서는 여러가지가 있지만, 주요한 2가지의 기구에 대해서 기술한다.

(a) 황화/산화 모델: 부착 축적된 Na₂SO₄가 일부의 환원제(금속 또는 C)에 환원되어 S를 유리한다. 이 S가 합금중에 확산하여 황화물을 형성한다. 즉



(R: 환원제, 금속 또는 C)



이 반응(황화/산화)이 반복되고 있다.

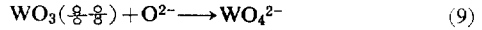
(b) acidic-basic-fluxing 모델: 이미 합금표면에 형성되어 있는 보호피막 Cr₂O₃나 Al₂O₃가 Na₂SO₄와 반응하여 비보호성 피막으로 되어, Na₂SO₄중에 녹아나오는 기구이다. 용융 Na₂SO₄중의 O²⁻activity가 크면(즉 황화 반응이 진행하여 용융염중의 SO₃가 금속히 감소될때) 다음과 같이 반응이 착이온을 형성하여 용해되는 반응을 basic-fluxing이라 부른다.

이 반응은 반응 초기에 한번만 생긴다.

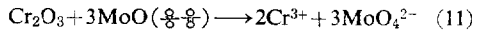
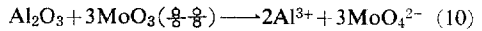


보통 O²⁻activity가 작으면, 표면의 보호피막(Cr₂O₃, Al₂O₃ 등)이 금속 양이온과 O²⁻로 해리하여 Na₂SO₄중에 용해하는 반응을 acidic-fluxing 모델이라 한다. 합금

이 W, Mo, V 등을 다량 함유하고 있는 경우에도, Na₂SO₄중에 WO₃, MoO₃와 V₂O₅가 혼입하면 그 반응이 촉진된다. MoO₃나 WO₃는 용점이 낮아, Na₂SO₄와 똑같은 용융상태가 된다. 이 MoO₃등은 착이온을 형성하기 쉽고, 용융 Na₂SO₄중의 O²⁻와 쉽게 반응하여 MoO₄²⁻, WO₄²⁻가 생성되며 용융염중의 O²⁻는,



현저하게 감소하고, SO₃농도가 증가한다. 이 상태에는 Cr₂O₃나 Al₂O₃는 불안정하게 되어 금속이온과 O²⁻로 해리한다.



이 반응은, Mo, W, V 등의 원소가 존재하는한 계속되므로 이상(異狀)부식으로 진행된다. 합금중의 다량의 Mo와 Al이 존재할때는 자주 관찰되는 이상 부식 기구는 이 모델로 잘 설명된다.

3.4.2.b Na₂SO₄ 침식의 특성

hot-corrosion은 극히 복잡한 온도, 합금조성, 연료중의 불순물, 조업조건 등에 크게 의존한다.

① 온도 의존성: 800-900°C에 가장 격렬히 부식된다. 이 온도는 Na₂SO₄ 및 각종 황화물의 용점과 일치한다.

② 잠복기간: 이상부식이 발생되기 까지 대부분의 합금은 크거나 작거나 잠복시간을 갖고있다. 일례가 Fig. 15에 나타나 있다. 이 시간은 수분에서 수백시간에 걸쳐 넓은 범위에 있다. 온도, 합금조성, Na₂SO₄농도, 합금의 전처리등의 많은 인자의 영향을 받는다. 잠복기-이상부식(직선측을 따르는 부식이 된다.)의 사이에 어떠한 화학반응을 일으키고 있는가를 G. C.

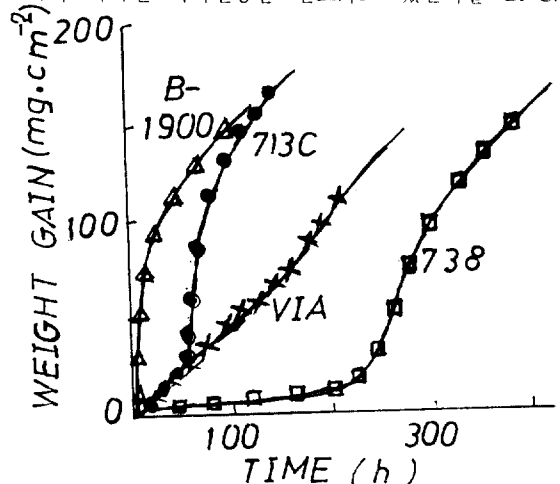


Fig. 15 여러 초합금의 고온부식시험결과 (900°C, 3mg/cm² Na₂SO₄ 도포)¹⁴⁾

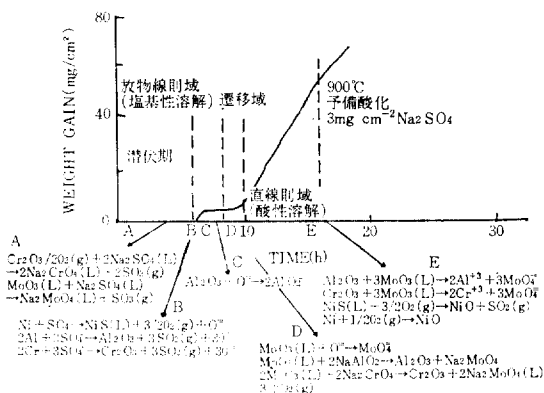


Fig. 16 Hot corrosion의 화학(예비산화된 B-1900 합금의 900°C에서 Na₂SO₄ 도포 시험결과)¹⁵⁾

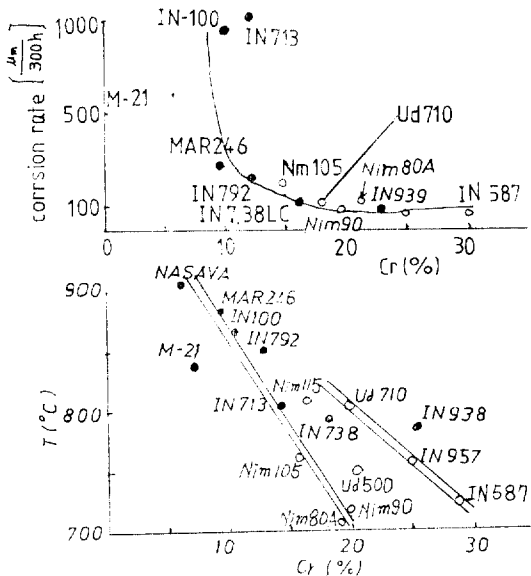


Fig. 17 내고온 부식성 및 사용하게 온도에 미치는 Cr 함유량의 효과¹⁶⁾

Fryburg 등이 고찰한 결과를 Fig.16에 표시하였다. 잠복기간중에는 Na₂SO₄의 분해, Na₂CrO₄ 및 Na₂MoO₄ 등의 수용성 착이온 생성반응이 생기고, 마지막에는 Ni, Cr, Al의 황화/산화 반응이 생기어 용융염중의 O²⁻활량이 현저하게 감소한다. Basic-fluxing 반응에 의해 Al₂O₃가 용해된다. 중간 과정의 시간에는 MoO₄²⁻의 형성과 Al₂O₃ 및 Cr₂O₃의 재석출 반응이 일어나고, O²⁻활량이 현저하게 감소된다. 따라서 마지막 단계의 acidic-fluxing 반응에 이어 이상 부식으로 진행된다.

③ NaCl의 영향: NaCl의 영향이 극히 큰것이 특색이다. NaCl의 효과로서는 ④ Na₂SO₄와 공정을 단

들어 용접을 내린다.

⑥ 휘발성이 높은 산·염화물을 만들어 부식을 촉진시킨다.

⑦ Na₂SO₄의 해리를 조장

⑧ 용해염의 점성을 저하시켜 침투성을 좋게하여 극부전지를 만들기 쉽게한다.

⑨ Na₂SO₄의 형성과 scale의 박리 촉진등이 증가한다.

3.4.3 합금원소의 효과

Hot-corrosion 기구를 황화/산화라고 생각하면, 내황화성 및 내산화성 개선에 Cr, Al, Si 및 희토류 원소는 극히 유효한 것으로 알려져있다. Cr은 없어서는 안되는 원소이며, Ni나 Co가 초합금의 내고온 부식성은 거의 Cr 함유량으로 판단된다. Fig. 17에 함유량에 따라 내식성 및 고온 강도를 고려하여 합금의 최고 사용온도를 나타내었다. Cr 함유량이 20% 이상으로 되면 우수한 내식성이 얻어진다. 단 Mo와 Al이 다량 공존하는 경우는 그렇지 않다. 한편 Cr 함유량이 많게 되면 기계적 성질이 떨어져서 사용온도는 저하된다. Al 및 Cr의 다량 첨가는 기계적 성질을 떨어뜨리므로 첨가량이 한정되고, 내식성이 희생되는 일이 많다. 이와같은 상반된 성질을 해결하기 위해 표면피막에 의한 내식성 개선이 시도되고 있다. 확산침투법, 용사법 및 증착법등 표면피막법에는 여러가지가 있지만, 어느것의 경우도 피복재로서 Ni(혹은 Co)-Cr-Al-Y계 합금의 고 Cr-고 Al 합금이 사용되고 있다. 또 합금에 대체하여 세라믹(Al₂O₃, ZrO₂, SiC 등)피복법도 개발되어 일부 실용화 되고 있다.

Cr, Al 및 Si에 있어서 유효한 원소로서 Y, La, Ce 등의 희토류 원소가 있다. 이러한 원소의 첨가기구는 내산화성, 내황화성의 개선기구와 동일하다고 생각된다. Y₂O₃, Ce₂O₃ 등을 첨가한 산화물 분산 강화 합금도 우수한 내 hot-corrosion 을 나타낸다. 최근에는 Pt, Pd 등 백금족 원소를 다량 첨가한 합금이 개발되어, 우수한 내 hot-corrosion 을 갖고있는 것이 판명되어 실용화 시험이 진행되고 있다. Pt 등은 희토류 원소와 달리 고온 강도를 향상시킨다.

3.4.4 실용합금

우수한 고온강도(creep, 열 피로에 대한 저항성)와 화학적 안정성(고온 부식에 대한 저항성)모두 갖고있는 실용합금은 적다.

이미 기술한 바와같이 주요합금 원소인 Ni, Cr, Al과 Mo 중에는 강도와 내식성에 대해서 상반되는 작용을 갖고 있는 것이 있어서, 적당한 재료선택은 곤란하

므로 사용 환경에 따라서 강도 또는 내식성 중 어느 것을 우선하여 재료를 선정한다.

각종 stainless 강, 내열강, 초합금의 hot-corrosion test 결과가 Fig. 17에 나타나 있으며, 그 외에도 많은 결과가 있다. 17,18)

Cr 을 20% 이상 함유한 Ni 조정 합금은 특히 우수한 내식성을 갖고 있다. Cr 함량이 15% 전후의 Ni 기 합금의 내식성은 가장 나빠 stainless 강이나 Fe 기 내열강 보다 현저하게 떨어진다. Cr 이 15% 이하에도 40% Ni-Fe 합금이 비교적 좋은 내식성을 갖고 있다. 고온 강도와 내식성을 만족시키는 목적에 Y₂O₃, ThO₂, Al₂O₃ 등을 적량 첨가한 각종의 산화물 분산강화 합금이 개발되어, TD-Ni 합금은 널리 이용되고 있다.

Hyess 188과 같이 희토류 원소 첨가가 규정되어 있는 합금도 여러가지 개발되고 있다. hot-corrosion 이 일어나는 환경은 잡다하여 쓰레기 조각로 처럼 다량 Cl₂, HCl 가스가 함유된 극심한 환경도 있다.

이와같은 분위기에 견디는 합금을 발견하는 일은 곤란하여 표면 피막등에 의한 복합재료 개발이 요망된다.

4. 끝맺음

내고온 부식성 재료의 선택에 있어서는 강도와 부식의 양면에서 고찰하지 않으면 안되는데 강도에 관해서는 생략하고 부식거동만 국한하여 주로 환경화학과 합금 원소의 역할에 대해 해설을 하였다.

고온 부식 형태는 여러가지가 있지만 어떠한 경우에도 내식성을 얻기 위해서는 합금표면에 내 crack 성, 고착성이 우수한 치밀한 산화피막을 형성시키는 것으로 귀결된다.

또한 저온, 저산소 분위기 중에서도 단시간에 치밀한 산화 피막이 생성되게 하는 합금 원소가 충분히 함유되어 있는 가를 확인하는 것은 대단히 중요하다 하겠다.

文 獻

1) F. H. Stott & S. Smith: "High Temperature Allays in Aggressive Environments". Proceedings of the Petten International Conference, Edited by I.

Kirman, Metal Society, London, p. 165 (1980).

2) P. L. Hemming & R. A. Perkins: "Thermodynamic Phase Stability Diagrams for the Analysis of Corrosion Reaction in Coal Gasification/Combustion Atmosphere", EPRI Publication, F. P. 539 (Dec., 1977).

3) R. A. Perkins: 1 文獻), p. 644.

4) P. L. Hemming & R. A. Perkins: 2 文獻).

5) 金屬材料技術研究所, 複合加工技能により機能化素材の創製に關する調査報告(昭 56)7月.

6) 深瀬幸重, 根本力男: 耐熱材料第 123 委員會研究報告, 18, No. 3, p. 309 (1977).

7) K. P. Peters, D. P. Whittle & J. Stringer: *Corrosion Science*, **16**, 791(1976).

8) 根本力男: 日本金屬學會報, **18**, No. 3, 192 (1979).

9) S. Mrowec & T. Werker: *Gas Corrosion of Metals*, chapter 7.7 (1978), p. 447, National Bureau of Standards.

10) S. Mrowec & T. Werker: *Werkstoffe u. Korr.*, **19**, 944(1968).

11) J. Lions, J. P. Trottier, D. Fellman & M. Foucault: 文獻 1) p. 779.

12) 根本力男, 足達哲男: '80 腐食防食協會春期學術講演大會豫稿集, p. 193.

13) Hot Corrosion Problems Associated with Gas Turbines, ASTM STP No. 421, p. 266 (1966).

14) G. C. Fryburg, F. J. Kohl & C. A. Stearns: *Proceedings of the Symposium on Properties of High Temperature Alloys*, Ed. by Z. A. Foroulis, F. S. Pettit p. 585 (1976).

15) G. C. Fryburg, F. J. Kohl & C. A. Stearns: *J. Electrochem. Soc.* **129**, No. 3, 571 (1982).

16) H. W. Grünling: 文獻 1) p. 165

17) 吉葉正行, 宮川大海, 藤代 大: 鐵と鋼, **67**, No. 7, 996 (1981).

18) 宮川大海, 吉葉正行: 防食技術, **31**, No. 6, 412 (1982).

* 본 해설은 다음 논문을 번역하여 정리한 것임

1. 榮幸雄, 原田良夫: 硫黄を含む高温ガスによる腐食, 化學工學, 31, No.3(1967)

2. 根本力男: "耐高温腐食性 材料の選びち". 防食技術 31, No.9(1982).