

## Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염에서의 Ni의 부식

김 종 집 · 조 성 문\* · 허 용 학 · 김 기 호\*

한국표준과학연구원 소재평가센터, \*충북대학교 공과대학 재료공학과

### Corrosion of Ni in Sodium Sulfate Melt

Jong Jip Kim, Seng Mun Cho\*, Yong Hak Huh, and Ki Ho Kim\*

Materials Evaluation Center, Korea Research Institute of Standards and Science, Taejeon 305-606, Korea

\*Department of Materials Engineering, Chungbuk National Univ., Cheongju, Korea

The hot corrosion of 99.995% pure Ni by sodium sulfate melt has been studied at 910°C in Ar, air and catalyzed 0.2% SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas atmospheres. The corrosion current density  $I_{corr}$  was measured by the Tafel method and its scatter was analyzed in terms of normalized standard error. The  $I_{corr}$  values were measured to be higher in gas atmospheres containing either SO<sub>3</sub> or higher content of O<sub>2</sub>. The scatter of  $I_{corr}$  values was smallest in catalyzed 0.2% SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas atmospheres and reduced further by pre-oxidation treatment. However, the galvanostatic pre-treatment was shown to be ineffective for reducing the scatter of  $I_{corr}$  values and for changing the melt basicity, inconsistent with the results reported in the literature. Again, the expected correlation between the reactivation potential and the  $I_{corr}$  was not found in this study.

### 1. 서 론

재료의 용융염 부식 저항 또는 내식성의 전기화학적 평가 방법에는 그간 많은 시험 방법들이 제안되었으며, 그 중에서 정량적인 평가 방법으로는, 수용액에서의 시험 방법과 동일하거나 일부 변형된 분극 저항 및 부식 전류 밀도 측정법 등이 있으며,<sup>2)</sup> 몇몇 합금의 경우 용융염에서 분극시 타펠 거동을 따름이 보고된 바 있다.<sup>3)</sup>

정성적인 방법으로는 Shores<sup>4)</sup>가 위의 방법들의 적용에서 나타나는 재현성 부족과 잠복 기간이 미치는 영향을 줄일 목적으로 제안한 정전류 분극에 의한 예비처리를 거친 후에 양분극(anodic polariza-

tion) 시험하여 부식 전류 밀도를 측정하는 선별시험(screening test)법이 있으며, 이 방법에 의해 결정된 조합금들의 부식 전류 밀도는 실사용 조건과 가장 유사한 조건에서 시험하는 방법으로 알려진 burner rig test 결과와 상관관계가 있음이 보고되었다.

Erdos 등은<sup>5)</sup> Shores가 제안한 방법 역시 재현성이 낮음을 지적하고, 정전류 분극후에 안정화된 부식 전위로 정의되는 활성화 전위(activation potential) 법을 제안하였는데, 활성화 전위와 정전류 분극시에 발생한 부식층의 깊이는 밀접한 상관관계가 있는 것으로 보고되었다.

그러나, Shores<sup>4)</sup>와 Erdos 등<sup>5)</sup>의 연구 결과는

모두 실제의 가스터빈 사용 조건과 거리가 있는  $\text{SO}_2$  및  $\text{SO}_3$ 가 포함되지 않은 가스 분위기인 공기에서 시험한 결과이며, 이들이 보고한 고온 합금들의 내식성의 등급이 서로 일치하지 않는 경우도 있다.

따라서, 이러한 방법들은 시험결과와 재현성 및 내식성 판정의 적합성 면에서 연구, 개선되어야 할 여지가 많다. 본 연구에서는 이러한 점을 고려하여, 변형되지 않은 원래의 타펠 방법을 적용, Ni의 용융  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 염에서의 부식 전류밀도를  $910^\circ\text{C}$ 에서 다음의 3가지 가스 분위기에서 측정하였고, 가스 분위기, 산화 및 정전류 분극 예비처리가 부식속도와 재현성에 미치는 영향, 활성화 전위, 부식 전위-시간 변화 거동 등을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구의 대상재료인 Ni은 순도가 99.995%인 직경 1.0mm의 wire로서, 길이를 30mm 정도로 절단한 후 시편으로 사용하였다. 일부 실험에서는 산화 처리한 시편도 사용하였는데, 산화 처리는  $900^\circ\text{C}$ , 공기 중에서 각각 10분, 90분, 180분 동안 실시하였다.

실험에 사용한 기준 전극은  $\text{Ag(s)}/\text{Ag}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{SO}_4$  전극으로서, 순수 Ag선과 mullite tube내에 넣은 10m/o  $\text{Ag}_2\text{SO}_4\text{-Na}_2\text{SO}_4$ 로 구성되고, 보조 전극으로는 순금전극을 사용하였다. 시편 및 이들 전극들의 lead wire는 모두 Pt선이며, 이 Pt선과 전극과의 용접부에는 고온용 세라믹 세멘트를 발라 Pt선과 용융염의 접촉을 차단하였다.

실험은  $910^\circ\text{C}$ 에서 알콘가스, 공기 중 및 0.2%  $\text{SO}_2\text{-O}_2$  가스분위기에서 실시하였고, 0.2%  $\text{SO}_2\text{-O}_2$  가스는 백금 촉매를 이용하여  $\text{SO}_2$ 를  $\text{SO}_3$ 로 변성시켜 사용하였으며, 실험에 사용한  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 는 reagent grade이고, 용기는 alumina 도가니이다. 정제된 상태에서 사용한 공기 분위기를 제외한 여타 시험 가스 분위기에서의 가스 유량은 400ml/min이다.

분극 실험에는 Princeton Applied Research사의 model 273 potentiostat을 사용하였고, 부식전류

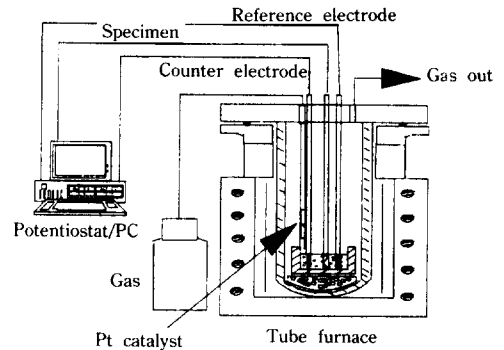


Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

밀도 측정에서의 전위 주사속도는  $0.3\text{mV/sec}$ 이며, 주사 범위는  $E_{\text{corr.}} - 250\text{mV}$ 에서  $E_{\text{corr.}} + 250\text{mV}$ 까지이다. 정전류 예비처리는 양분극의 경우  $+5\text{mA/cm}^2$ , 음분극의 경우  $-5\text{mA/cm}^2$ 의 전류밀도에서 2시간 동안 실시하였으며, 개략적인 실험 장치는 Fig. 1에 나타낸 바와 같다.

## 3. 실험결과 및 고찰

### 3.1 산화처리하지 않은 시편에서 가스분위기가 초기 부식전류밀도에 미치는 영향

모든 초기 부식 전류밀도는 시험초기에 예상되는 부식 전위의 요동의 영향을 줄이기 위해 시편을 20분 동안 부식 전위에서 유지시킨 후에 측정을 시작하였으며, 용융  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 염에서의 각 시험 가스별 Ni의 평균 부식 전류밀도의 측정 결과는 Table 1과 같다. 이 표에서 보는 바와 같이 Ni의 부식 전류 밀도는 사용 가스에 따라 크게 변화하여, 알콘 가스, 공기 및 백금 촉매 변성 0.2%  $\text{SO}_2\text{-O}_2$  가스 분위기에서 각각 44, 323,  $696\mu\text{A/cm}^2$ 이다. 따라서 Ni의 부식 속도는  $\text{SO}_3$ 와  $\text{O}_2$ 를 포함하지 않은 알콘 가스분위기에서 가장 낮고,  $\text{O}_2$ 를 포함하고 있는 공기중,  $\text{SO}_3$ 와  $\text{O}_2$ 를 모두 포함하고 있는 백금 촉매변성 0.2%  $\text{SO}_2\text{-O}_2$  가스분위기 순으로 높아졌다. 또한 시험가스내의 산소의 분압이 대략적으로 알콘 가스, 공기 및 백금 촉매 변성  $\text{SO}_2\text{-O}_2$  분위기에서 각각 0.02,

Table 1. Corrosion current densities of clean Ni, exposed to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt at 910°C in gas atmospheres used

Gas atmospheres	I <sub>corr.</sub> (μA · cm <sup>2</sup> )	Normalized scatter
Ar	44	0.38
Air	323	0.26
Pt catalyzed SO <sub>2</sub>	696	0.14

0.21, 0.998atm. 이고, SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 가스에서만 존재하는 SO<sub>3</sub>의 분압은 0.02atm. 이므로, 가스분위기내의 O<sub>2</sub> 분압이 높거나 SO<sub>3</sub>가 포함된 가스 분위기에서 부식속도가 높음을 알 수 있다. 이렇게 O<sub>2</sub> 및 SO<sub>3</sub>의 농도가 높은 가스 분위기에서 부식 속도가 높은 것은 Ni의 용융염 부식 과정, 즉 Ni이 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>와 반응하여 NiO와 NiS 등이 생성되고 다시 NiO가 산소 및 O<sup>2-</sup> 이온 반응하여 NiO<sub>2</sub><sup>2-</sup>로 염기성 용해(basic fluxing) 되거나 NiO가 Ni<sup>2+</sup> 및 O<sup>2-</sup>을 생성, 산성 용해(acidic fluxing)하는 과정에서, 이들 가스 분위기에 의해서 산화 속도 및 산화물의 용해도가 증가됨에 따른 것<sup>6,7)</sup>으로, 본 연구에서 타펠 방법에 의해 측정된 부식 전류밀도의 변화 경향은 정전류 분극 처리 후에 양극 분극 곡선으로 부터 결정된 연구 결과<sup>6)</sup> 및 부식 전위 부근에서의 순환 분극 후 양(+) 및 음(-) 방향의 부식 전류밀도의 평균치를 부식 전류 밀도로 결정한 연구 결과<sup>7)</sup>와 동일한 경향을 보이고 있다.

또한 Table 1에는 각 분위기 가스에서의 부식전류밀도의 분산값도 나타내었는데, 여기서 분산값은 표준편차(standard deviation)를 시편수의 제곱근으로 나눈 표준 오차(standard error)를 평균치에 대해서 normalize시킨 값이다. 각 시험 가스 분위기에서 측정된 부식 전류밀도의 분산값들은 이 표에서 보는 바와 같이 알곤 가스, 공기 및 백금 촉매 변성 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 분위기에서 각각 0.38, 0.26, 0.14이다. 따라서 알곤 가스, 공기 중에서의 측정 결과는 실제 사용 조건 즉 가스터빈 작동 분위기에 더 가까운 SO<sub>3</sub> 포함가스 분위기에서의 결과에 비해 부식속도가 낮

은 것 뿐만 아니라, 분산이 커서 문헌에 발표된 알곤 가스 또는 공기 중에서의 시험 결과를 이용, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>가 포함되어 있는 실제 사용 분위기에서의 부식속도를 예측하는 것은 부적절함을 알 수 있다.

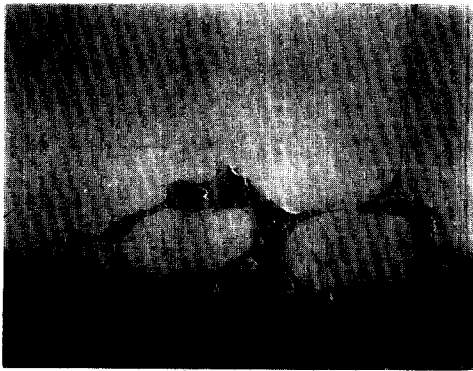
### 3.2 산화처리하지 않은 시편에서 정전류분극 처리가 부식 전류 밀도에 미치는 영향

초기 부식 전류밀도의 측정 후에 정전류 분극 처리를 하였고, 정전류 분극 처리후 20분 경과 후에 측정된 부식 전류밀도의 평균 및 분산값은 Table 2와 같다. 이 표에는, 정전류 양분극 및 음분극 처리 후에 측정된 부식 전류 밀도를 비교한 결과 큰 차이가 없었으므로, 이들의 평균값을 나타내었다. 이와 같이, 산화처리되지 않은 시편에서 정전류 음분극 및 양분극 처리 후에 측정된 부식전류 밀도에 큰 차이가 없는 것은, 다음의 백금 촉매 변성 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 분위기에서 시험한 시편의 부식 조직 및 S 분석 사진인 Fig. 2와 Fig. 3에서도 간접적으로 확인할 수 있었다. 이 그림들에서 보는 바와 같이 Fig. 2의 음분극 처리된 시편에서의 황 및 산화물의 침투 깊이와 분포는 양분극 처리된 시편에서와 유사하다. 이 시편들에서 황의 침투 깊이는 대략 65μm 정도 이고, 내부 산화물은 주로 입계에 분포되어 있으며, 외부 산화층에서만 양분극 처리시편의 경우가 음분극 처리 시편에 비해서 더 큰 pit가 관찰되고 있다.

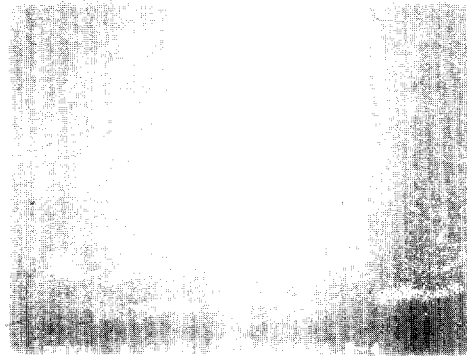
또한, 이 표와 Table 1을 비교하여보면, 알곤 가스분위기를 제외하고는 정전류 분극처리 후에 부식 전류밀도의 값은 감소되고, 부식 전류밀도값의 분산은 증가되었음을 알 수 있다. 결과적으로 공기중

Table 2. Corrosion current densities of clean Ni after galvanostatic treatment, exposed to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt at 910°C in gas atmospheres used

Gas atmospheres	I <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> )	Normalized scatter
Ar	95	0.17
Air	170	0.42
Pt catalyzed SO <sub>2</sub>	195	0.29



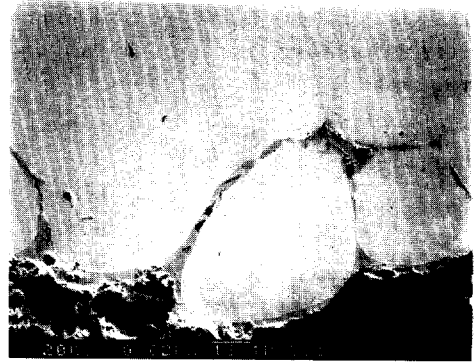
(a)



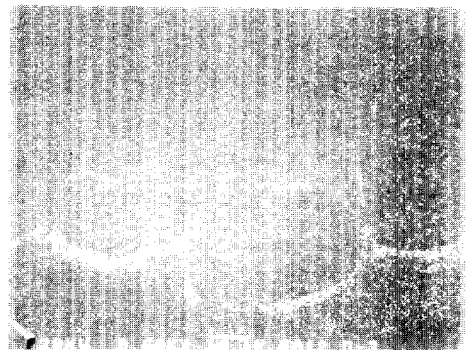
(b)

Fig. 2. SEM micrograph (a) and x-ray dot map (b) of clean Ni specimen after cathodic treatment in molten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $910^\circ\text{C}$ , in Pt catalyzed  $\text{SO}_2$  gas atmosphere(610x).

및 백금 촉매 변성  $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$  가스와 같은 산화성 가스 분위기에서는 양 및 음분극 처리에 관계없이 정전류 분극 처리 후에 모두 부식전류 밀도가 감소되었다. 일반적으로 용융염의 염기도는 음 및 양분극 처리에 의해서 각각 염기성이 더 강한 (more basic) 쪽과 산성이 더 강한 (more acidic) 영역으로 이동되며, 중성 영역에서보다는 염기성 또는 산성도가 높은 영역에서 산화물의 용해도가 높으므로, 1,2,5) 분극 처리 후에는 분극 처리 전보다 부식속도의 증가가 예상된다. 그러나 이와는 대조적으로 2가지 경우 모두 감소하였고, 아울러 앞에서와 같이 황의 침투 깊이가 깊고 다량 존재하는 집을 고려하면, 본 연구의 정전류 분극 처리 조건에서는 양분극 및 음분



(a)



(b)

Fig. 3. SEM micrograph (a) and x-ray dot map (b) of clean Ni specimen after anodic treatment in molten  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  at  $910^\circ\text{C}$ , in Pt catalyzed  $\text{SO}_2$  gas atmosphere(620x).

극에 관계없이, 부식이 염기성 용해 조건에서 진행되어 본 연구에서 조사한 Ni 시편에서는 염기도 변화 및 그 효과가 크지 않은 것으로 생각된다. 따라서 초합금에서 보고되었던 위와 같은 결과<sup>9)</sup>들은 관찰되지 않고 있으며, 산화성 가스 분위기에서 부식 전위에 유지시킨 경우에 나타나는 산화피막의 두께가 두꺼워지고 치밀해지는<sup>10,11)</sup> 결과만 나타나고 있는 것으로 생각된다.

아울러 정전류 분극 처리 후의 부식전류 밀도값의 분산이 Ar가스 분위기에서 시험한 시편에서만 감소하고, 공기 및 백금 촉매 변성  $\text{SO}_2$ - $\text{O}_2$  가스 분위기에서 시험한 시편에서는 감소되지 않은 것도 정전류 분극 처리가 초합금에서 부식속도가 낮거나

부식의 진행이 뚜렷하지 않은 잠복기의 효과를 제거하여 부식 전류밀도의 분산이 감소된다는 보고<sup>4)</sup>와는 일치되지 않는 결과이다. 이것은 Ar 가스 분위기를 제외한 다른 가스 분위기에서는, 초기의 부식 속도가 비교적 높아서 Ni의 경우 초합금과는 달리 잠복기의 효과가 불분명하고, 시간이 경과함에 따라 산화막의 치밀화에 따라 부식 속도가 줄어드는 부식 거동을 나타내는 것에 기인하는 것으로 생각된다. 따라서 초기의 부식 속도가 높고 시간이 경과함에 따라 부식 속도가 줄어드는 Ni와 같은 재료의 경우, 특히 공기 및 백금 촉매 변성 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 가스 분위기에서 시험하는 경우에는, 초기의 잠복기 효과를 제거하기 위한 정전류 분극 처리는 불필요한 것으로 생각된다.

### 3.3 산화 처리한 시편에서 정전류분극 처리가 부식 전류 밀도에 미치는 영향

900°C에서 10, 90, 180분 산화 처리한 시편을 백금 촉매 변성 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 가스 분위기에서 실험한 결과는 Fig. 4와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이 정전류 분극 처리전에 측정한 초기 부식전류밀도 값은 산화 처리 시간이 긴 시편에서 낮았으며, 이것은 산화 시간이 긴 시편에 존재하는 치밀한 보호 산화막의

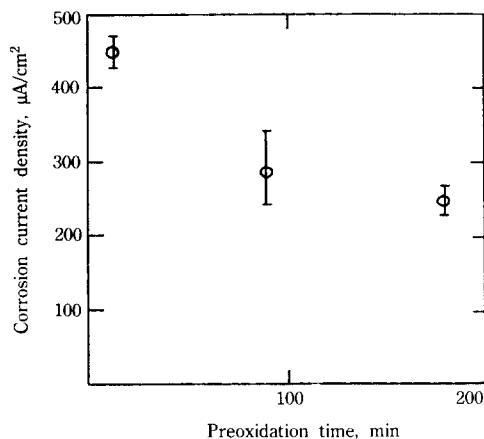
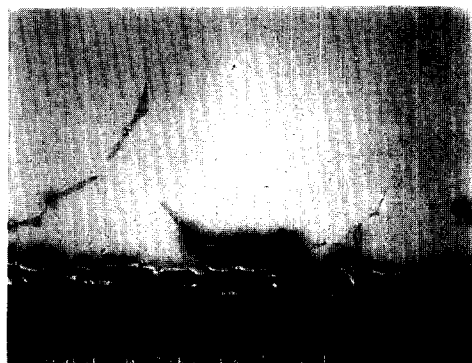


Fig. 4. Effect of the magnitude of the preoxidation time on corrosion current density of Ni in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt at 910°C, in Pt catalyzed SO<sub>2</sub> gas atmosphere.



(a)



(b)

Fig. 5. SEM micrograph (a) and x-ray dot map (b) of preoxidized Ni specimen(preoxidized for 3 hr) after initial holding at E<sub>corr.</sub> for 50min in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt, at 910°C in Pt catalyzed SO<sub>2</sub> gas atmosphere (730x).

생성 결과에 의한 것으로 생각된다. 시험 초기에 부식 전위에 20분 유지한 후 부식 전류 밀도 측정전에 부식된 면을 조사한 결과, Fig. 5와 6에서와 같이, 3시간 산화시킨 시편(Fig. 5)에서는 황의 침투 깊이가 얇아 시편 표면에 인접하여 분포된 반면에, 산화시키지 않은 시편(Fig. 6)에서는 황의 침투 깊이가 깊고 임계 주위에 network를 형성한 것으로 나타나서, 미세 조직 조사 결과로부터도 산화 시간이 긴 시편에서 부식 저항이 높음을 알 수 있었다.

또한 산화시킨 시편에서의 부식 전류밀도값의 분산은 산화시키지 않은 시편에 비해 줄어들었는데, 10, 90, 180분 산화시킨 시편에서의 분산은 각각

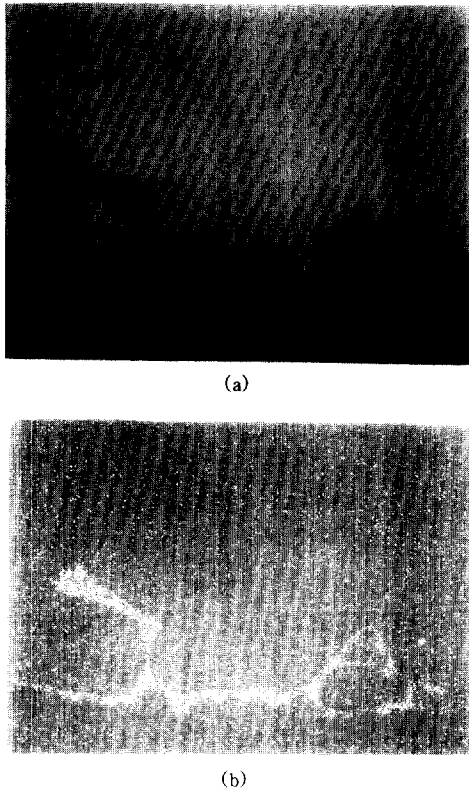


Fig. 6. SEM micrograph (a) and x-ray dot map (b) of clean Ni specimen after initial holding at  $E_{corr}$  for 20min in  $Na_2SO_4$  melt, at  $910^\circ C$  in Pt catalyzed  $SO_2$  gas atmosphere(730x).

0.04, 0.16, 0.07로서, 90분 산화 처리한 시편을 제외하고는, 산화시키지 않은 시편의 0.14(정전류 분극 처리전, Table 1 참조)와 0.26(정전류 분극 처리 후, Table 2 참조)에 비해서 낮은 수준이다. 따라서 고온 용융염 부식 시험시의 시험 준비 단계에서 시편의 산화가 불가피하게 일어난다는 점과 산화 처리에 의해서 분산이 낮아진다는 점을 고려하면, 전기화학적 고온 용융염 부식 시험에서의 예비처리로서는 정전류 분극 처리보다는 산화처리 방법이 더 적절한 수단인 것으로 생각된다.

산화시킨 시편에서의 정전류 분극 처리 효과는 Fig. 7에 나타낸 바와 같이 산화시키지 않은 시편과는 다른 결과를 나타내었다. 양분극 처리 후에는

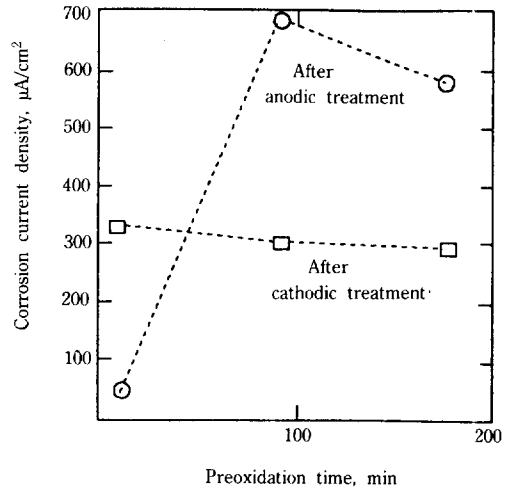
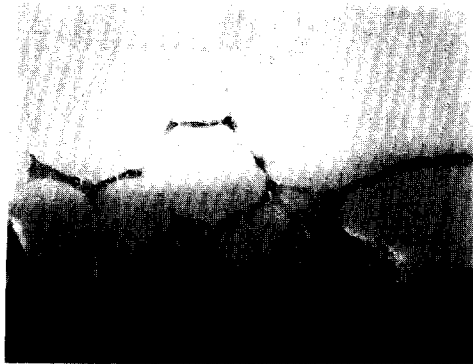


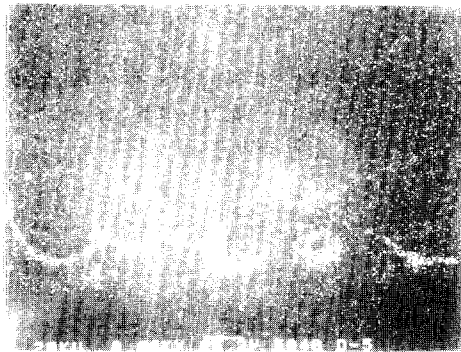
Fig. 7. Effect of the galvanostatic treatment on the corrosion current densities of preoxidized Ni exposed to  $Na_2SO_4$  at  $910^\circ C$ , in Pt catalyzed  $SO_2$  gas atmosphere.

산화막의 두께가 두꺼운 90분과 180분 산화시킨 시편에서는 부식 전류 밀도가 크게 증가한 반면에, 산화막의 두께가 얇은 10분 산화시킨 시편에서는 산화시키지 않은 시편에서의 경우와 같이 부식 전류 밀도가 감소하였다. 산화막의 두께가 두꺼운 시편에서 양분극 처리 후의 부식전류 밀도가 산화 처리하지 않은 시편의 부식 전류 밀도의 수준으로 크게 증가한 것은(Table 1 참조) 양분극 처리에 의해 산화막이 파괴되어, 산화막의 보호 능력이 저하된 것에 기인한 것으로 생각된다. 양분극 처리 전후의 미세조직을 비교하여 보면, 각각 Fig. 5와 8에서와 같이, 양분극 처리 전(Fig. 5)에는 황의 침투 깊이가 얇았으나 양분극 처리후에는 황의 침투 깊이가 깊고 내부 산화물이 광범위하게 분포되어 있으며 부식에 의한 다수의 pit들이 관찰되고 있어서(Fig. 8), 양분극 과정에서 산화막의 보호 능력이 크게 저하되었음을 알 수 있다.

음분극 처리 후의 부식 전류밀도는 양분극 처리 후의 경우와는 달리 산화처리 시간과 무관하게 거의 일정한 값을 보이고 있으며, 10분 동안 산화시킨 시편을 제외하고는 부식전류 밀도가 정전류 분극



(a)

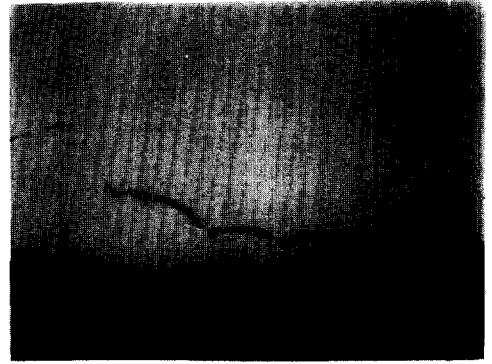


(b)

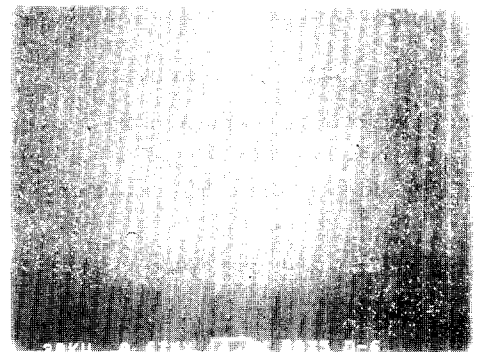
Fig. 8. SEM micrograph (a) and x-ray dot map (b) of preoxidized Ni specimen(preoxidized for 3 hr) after anodic treatment in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt at 910°C, in Pt catalyzed SO<sub>2</sub> gas atmosphere(660x).

처리 전의 값에 비해서 다소 증가하였으나 큰 차이가 없다. 3시간 동안 산화시킨 시편의 음분극 처리 전후의 미세조직 조사 결과에서도 Fig. 5 및 9와 같이 황의 분포 및 내부 산화물의 깊이 등이 큰 차이가 없어서, 음분극 처리 과정에서의 부식의 진행은 미미하여 산화막의 파괴도 거의 일어나지 않았음을 알 수 있었고, 결과적으로 산화막의 두께가 두꺼운 시편에서는 음분극 처리 후에도 음분극 처리 전과 비슷한 부식 전류밀도 값을 나타내는 것임을 알 수 있다.

따라서 산화처리한 시편에서도 전술한 바와 같은 정전류 분극 처리에 의한 염기도 변화 효과는 일관성있게 나타나지 않고 있다. 양분극 처리된 시편에서



(a)



(b)

Fig. 9. SEM micrograph (a) and x-ray dot map (b) of preoxidized Ni specimen(preoxidized for 3 hr) after cathodic treatment in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt at 910°C, in Pt catalyzed SO<sub>2</sub> gas atmosphere(670x).

다량의 황이 관찰되고, 음분극 처리된 시편에서도 황이 소량이지만 관찰된 점을 고려하면, 산화처리한 시편에서도 양분극, 음분극에 관계없이 모두 염기성 용해 조건에서 부식이 진행되어 염기도 변화 및 그 결과로부터 오는 영향은 크지 않은 것으로 생각된다. 이에 대한 정확한 원인 규명을 위해서는 더 상세한 연구가 필요할 것이나, 대략적으로 유추하여 보면, 본 연구에서는 용융염에 침지된 시편의 깊이가 깊고 전극 사이의 거리가 먼 일종의 deep melt에서 시험하였으므로 2시간의 정전류 분극 처리만으로는 thin melt에서와 같은 용이한 용융염의 염기도 변화 및 그 결과<sup>8)</sup>는 나타나지 않는 것으로 생각된다.

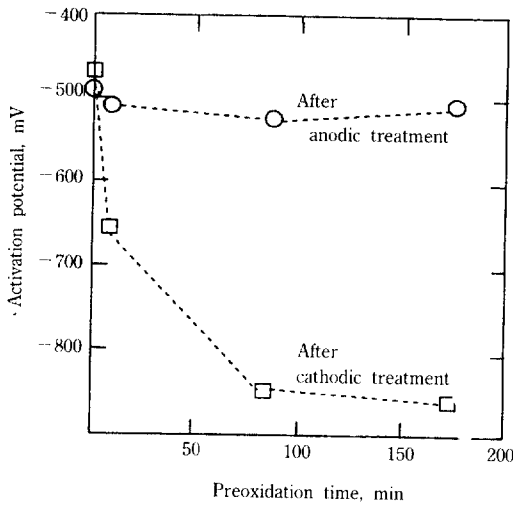


Fig. 10. Effect of the magnitude of the preoxidation time on activation potential of Ni in Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt at 910°C, in Pt catalyzed SO<sub>2</sub> gas atmosphere.

### 3.4 활성화전위 및 부식 전위와 부식 전류밀도의 상관관계

백금 촉매 변성 SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> 가스 분위기에서 정전류 양분극 처리후에 전원을 끄는 상태에서 20분 경과시 부식 전위는 안정화되었으며 이와 같이 안정화된 활성화 전위와 산화 시간과의 관계는 Fig. 10에 나타낸 바와 같다. 이 그림에서 보는 바와 같이, 양분극 후의 활성화 전위는 산화시간에 관계없이 거의 일정한 값을 보이고 있으며, 따라서 부식 전류 밀도가 낮아서 상대적으로 내식성이 높은 것으로 나타난 산화 시간이 긴 시편에서 예상되는 활성화 전위가 더 높아지는 경향<sup>5)</sup>은 관찰되지 않고 있다. 오히려 양분극 처리 후의 활성화 전위보다는 음분극 처리 후에 동일한 방법으로 측정된 안정화된 전위가 부식 전류밀도의 변화 경향과 유사하게 크게 변화한 점을 고려하면, 부식 전류 밀도와 함께 용융염 부식에서의 내식성을 나타내는 인자로서의 활용 가능성에 대한 상세한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

또한 부식 전류 밀도와 부식 전위의 상관 관계 조사를 위해, 산화시키지 않은 시편과 3시간 동안 산화시킨 시편의 시간에 따른 부식 전위의 변화를

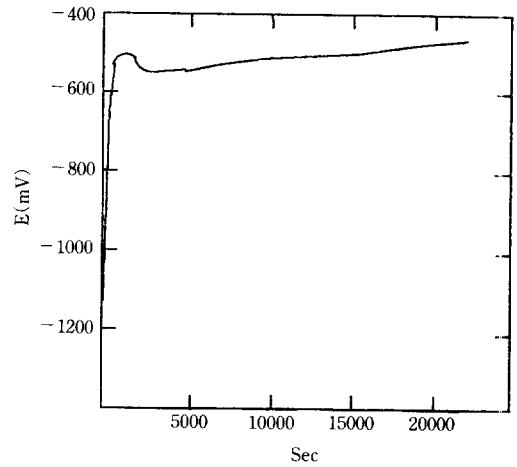


Fig. 11. Corrosion potential vs. time for clean Ni specimen exposed to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 910°C in Pt catalyzed SO<sub>2</sub> gas atmosphere.

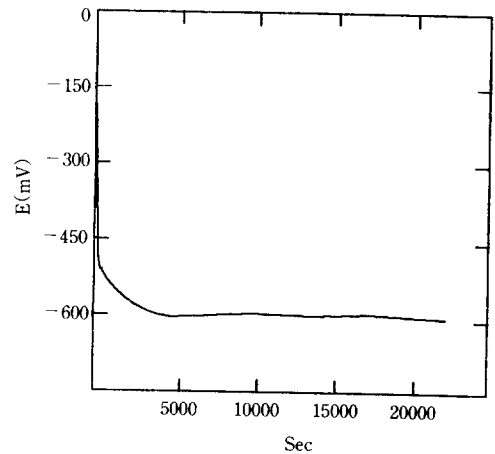


Fig. 12. Corrosion potential vs. time for preoxidized Ni specimen (preoxidized for 3hr) exposed to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> at 910°C in Pt catalyzed SO<sub>2</sub> gas atmosphere.

측정하였는데, 산화시키지 않은 시편의 경우 Fig. 11에서와 같이 침지 초기에 부식 전위가 상승한 다음 다소 감소한 이후 서서히 증가하는 경향을 보이고 있으며, 3시간 산화시킨 시편에서는 Fig. 12와 같이 침지 초기에 부식 전위가 급격히 낮아진 후에 안정된 값을 보이고 있다. 특히, 이와 같은 초기의 부식 전위의 급격한 변화 거동은 Ni의 산화와 산화피막의



Table 3. Corrosion current densities of Ni in free corroding condition, exposed to Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> melt at 910°C in Pt-catalyzed 0.2% SO<sub>2</sub>-O<sub>2</sub> gas atmosphere.

Specimens	I <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ), after 20min	I <sub>corr.</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ), after 6hr
Clean	464	275
Preoxidized for 3hr	166	154

용해, S의 침투 등 Ni의 부식 과정이 부식 전위에 반영된 것으로 생각되나 원인의 규명을 위해서는 더 상세한 연구가 필요한 것으로 생각된다.

이와 같은 초기의 급격한 부식 전위 변화 이후 부식 전위가 서서히 증가하는 산화시키지 않은 시편에서는 초기의 부식 속도가 높게 나타났고(Table 3 참조), 부식 전위에 6시간 유지한 후에 측정된 부식 전류 밀도는 크게 줄어 들었다. 반면에 초기에 부식 전위가 급격히 감소한 후에 안정된 부식전위를 보인 3시간 동안 산화시킨 시편에서는 초기 부식 전류 밀도도 낮게 나타났으며, Table 3에 나타낸 바와 같이 부식 전류 밀도도 산화시키지 않은 시편에 비하여 작게 변화하는 경향을 나타내었다. 따라서 산화시키지 않은 시편에서는 산화 피막이 미리 형성되어 있지 않으므로 초기의 부식 속도가 높게 나타났고 전술한 바와 같이 시간이 경과함에 따라 보호 산화막이 생성되고 치밀해져 부식 속도가 낮아지며, 산화시킨 시편에서는 미리 생성된 산화막의 보호 능력이 있으므로 산화시키지 않은 시편에 비해서 초기 부식 속도가 낮으며 시간이 경과함에 따라 보호 산화막이 더 치밀해져서 부식 속도가 더 낮아지나 산화시키지 않은 시편에 비해서는 부식속도의 변화의 폭이 작음을 알 수 있다.

#### 4. 결 론

순수 Ni의 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염에 의한 부식을 910°C에서 탁월 방법에 의해서 조사한 결과 주요한 결론은 다음과 같다.

1. Ni의 부식 전류밀도는 O<sub>2</sub> 농도가 높거나 SO<sub>3</sub>가 포함된 가스 분위기에서 더 높았다.
2. 부식 전류밀도값의 분산을 줄이는 예비 처리로서는 정전류 분극 처리 방법보다 산화 처리 방법이 더 적합하였다.
3. 정전류 분극 처리에 의한 용융염의 염기도 변화 및 그 부수효과는 일관성 있게 나타나지 않았다.
4. 양분극 처리후의 활성화전위는 산화 시간에 관계없이 거의 일정하였으나, 음분극 후의 안정화 전위는 산화 시간에 따라 크게 변화하여, 산화 시간이 짧은 시편에서 더 높게 나타났다.

#### 참 고 문 헌

1. R. A. Rapp, Corrosion, Vol. 42, No. 10, 568 (1986).
2. A. Rahmel, Mat. Sci. & Eng., Vol. 87, 345 (1987).
3. G. Baudo, A. Tamba, and G. Bombara, Corrosion, Vol. 26, 193 (1970).
4. D. A. Shores, Corrosion, Vol. 31, No. 12 434 (1975).
5. E. Erodos, H. Altorfer and E. Denzler, Werk. und Korr., Vol. 33, 373 (1982).
6. C. A. C. Sequeira and M. G. Hocking, J. Appl. Electrochem., Vol. 8, 145 (1978).
7. A. J. B. Cutler, J. Appl. Electrochem., Vol. 1, 19 (1971).
8. Y. M. Wu an R. A. Rapp, J. Electrochem. Soc., Vol. 138, No. 9, 2683 (1991).
9. A. Rahmel, M. Schimit and M. Schorr, Oxid. Met., Vol. 18, Nos. 3/4, 195 (1982).
10. J. A. Goebel, F. S. Pettit and G. W. Goward, Met. Trans. Vol. 4, 261 (1973).
11. A. J. B. Cutler, Mat. Sci. & Tech., Vol. 3, 512 (1987).
12. A. K. Misra, Corrosion, Vol. 43, No. 7. 440 (1987).