

철의 고온 황화부식에 미치는 탄소의 영향

최성필* · 강성군* · 백영남**

*한양대학교 재료공학과

**경희대학교 기계공학과

The Effect of Carbon on the Hot Corrosion of Iron
by Sulfur Containing Environment.

S. P. Choi · S. G. Kang,* · Y. N. Paik**

*Dept. of Material Engineering, Hanyang University Seoul, Korea

**Dept. of Mechanical Engineering, KyungHee University, Suwon, Korea

ABSTRACT

The high temperature corrosion of Fe-C alloys were studied at 1 atm SO₂ gas in the temperature range 500 ~ 800°C by means of a thermogravimetric analysis. The Na₂SO₄ induced high temperature corrosion rate was also measured at 1 atm O₂ gas under above the temperature range. The reaction products were identified with the aid of X-ray diffraction technique, and the microstructure of the alloy/scale interface was observed with a optical microscope and SEM. The experimental results were discussed by the thermodynamic calculations. Under above the experimental condition, the reaction rates decreased with increasing carbon content. The transfer of Fe ion was limited by a residue of carbon precipitated at alloy scale interface due to the oxidation of Fe-C alloys at alloy surface. The effect of cold working on reaction rate was different between the Fe containing low carbon content and Fe-C Alloy containing carbon above 0.73 Wt%. In a cold worked iron containing low carbon content, the recrystallization of metal surface leads to the poor adherence between the alloy and the scale. The outward diffusion of ion through the scale is estimated to be hindered by the cavity formed between the alloy and the scale, consequently decreasing reaction rate. In the case Fe-C containing carbon above 0.73Wt% alloys, the reaction rate was little affected by cold working, because the effect of carbon content on reaction rate is greater than the effect of cold working.

1. 서 론

석탄, 석유와 천연가스 등 화석연료는 주요한 에너지 원으로서 공업분야에 널리 쓰이고 있다. 그런데 이들 화석 연료들은 불순물로 바나듐, 유황과 나트륨등을 함유하고 있다. 이들 불순물들은 화석연료의 연소시 산화되어 SO_2 , SO_3 , V_2O_5 , Na_2SO_4 와 Na_2 등을 생성시켜 금속재료에 심한 고온부식 현상을 일으킨다. 이러한 고온부식 문제에 대해서 지금까지 많은 연구¹⁻⁶⁾가 이루어졌으며 계속되고 있다. 그중 유허함유로 인한 고온부식 현상에 대하여서도 연구가 있어 왔는데 철의 경우 SO_2 가스에 의한 순철에 대한 고온부식 문제만이 어느정도 연구⁷⁻¹⁰⁾가 되었다. 그런데 순철보다는 탄소강이 널리 이용되는 금속재료이고 Cr, Ni 등과도 합금되어 내열, 내식재료로 이용되고 있다. 특히 화석연료가 사용되는 연소기나 CO_2 가스를 쓰는 원자로내의 강 등의 산화피막은 탄소에 크게 영향을 받아 그 산화 또는 고온부식 거동이 큰 변화를 받게된다. 또한 고온부식성 분위기에서 또는 합금강의 사용시 그 가공도도 석출물의 재배치 또는 재결정 현상과 관계되어 고온부식에 영향을 미친다고 알려져 있다. 그럼에도 불구하고 철에서의 철가 원소나 가공도가 Na_2SO_4 와 SO_2 고온부식에 미치는 영향에 대해서는 아직까지 연구가 미흡한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 철에 대한 탄소함량을 갖는 탄소강의 가공도가 SO_2 가스와 Na_2SO_4 염에 의한 고온부식에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험 방법

2.1 시 편

시편의 제조는 다음과 같은 여러 공정을 통하여 이루어졌다. 고주파 유도로를 사용하여 약 99.9% 이상의 순도를 갖는 순철을 용해한후 가탄체를 첨가시켜 제조하였다. 이때 도가니는 지르코니아 도가니를, 물드는 주철몰드를 사용하였으며 용해 작업이 끝난후 ingot는 공냉되었다. 그다음 기계품을 사용하여 냉각하면서 $4 \times 4 \times 1$ cm 정도의 크기로 in-

got를 절단하였다. 절단된 시편들은 일부는 냉각압연 되었고 나머지는 그대로 이용되었다. 이때 제조된 시편들의 화학조성이 Table 1에 나타나 있다. 냉간 압연처리를 하지 않은 시편들은 기계제품과 포면 연마기를 사용하여 $1 \times 1 \times 0.1$ cm 크기 정도로 만든 후 약 8×10^{-6} mbar 정도의 진공 하에서 시편 종류에 맞는 온도 범위에서 6시간정도 full annealing 시켰다. 냉간 압연용 시편은 그 크기 때문에 실험장치상 진공 annealing 처리가 어려워 대기 중에서 6시간 정도 annealing 시켰다. 그 다음 산화막을 제거시킨 후 압연기를 사용하여 두께 감소율이 약 20, 40, 60% 정도 되도록 냉간 압연시켰다. 그후 앞서와 마찬가지로 기계제품과 포면 연마기를 사용하여 $1 \times 1 \times 0.1$ cm의 크기로 절단하였다. 이렇게 여러 단계를 통하여 제조된 시편들은 윗부분 중앙에 약 1mm ϕ 정도의 시편 결아용 구멍을 뚫었으며 최종적으로 emery paper로 1000mesh까지 연마하였다.

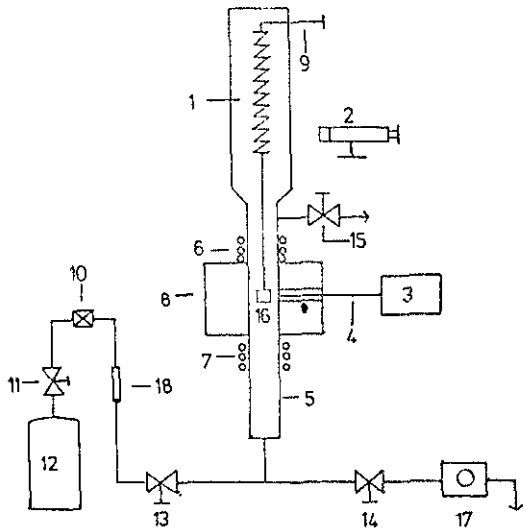
Table 1. The Composition and Cold-Working Ratio of alloys.

	C (w/o)	Si (w/o)	Mn	P (w/o)	S (w/o)	Thickness Reduction
1	Tr.	0.08	Tr.	0.003	0.002	0%
2	"	"	"	"	"	20%
3	"	"	"	"	"	40%
4	"	"	"	"	"	60%
5	0.24	0.15	0.11	0.003	0.002	0%
6	"	"	"	"	"	20%
7	"	"	"	"	"	40%
8	"	"	"	"	"	60%
9	0.63	0.20	Tr.	0.003	0.002	0%
10	1.15	0.22	Tr.	0.003	0.002	0%
11	2.45	0.12	Tr.	0.003	0.002	0%
12	3.51	0.18	Tr.	0.003	0.002	0%
13	4.53	0.21	Tr.	0.003	0.002	0%

2.2 실험장치 및 방법

가. SO_2 가스에 의한 부식

본 연구에서 사용된 실험장치의 개략도가 Fig. 1



- | | |
|---|-----------------------------------|
| 1. Quartz spring | 10. Flowmeter |
| 2. Cathetometer | 11. Gas regulator |
| 3. Temperature controller and pyrometer | 12. Gas bomb |
| 4. Thermo couple | 13. Needle valve |
| 5. Quartz tube | 14. Vacuum valve |
| 6. Water jacket | 15. Vacuum valve |
| 7. Water jacket | 16. Specimen |
| 8. Furnace | 17. Rotary pump |
| 9. Winch | 18. P ₂ O ₅ |

Fig. 1. Schematic diagram of experimental apparatus.

에 나타나 있다. 시편의 무게변화 측정은 탄성계수가 17,595mg/mm인 quartz spring과 1/100mm의 길이 변화까지 측정할 수 있는 cathetometer를 사용하여 약 0.176mg까지 무게변화를 측정할 수 있었다. 실험온도는 실리콘코너트를 발열체로 하는 수직 원통형 전기로와 Pt/Pt-13%Rh열전대 및 proportional type 자동 온도조절기를 사용하여 조절하였으며 반응실로의 온도 보정은 d. c. potentiometer를 사용하여 보정하였다. 실험에 사용된 SO₂ 가스는 순도가 약 99.9% 이상이며 P₂O₅로 채워진 건조탑을 통하여 건조되어 반응실에 유입되었다. SO₂ 가스의 flow rate는 flow meter를 사용, 측정하였으며 flow meter의 눈금 보정은 비누거품 보정방법을 사용하였다. flow rate의 조절은 needle valve를 사용하였

으며 전 실험과정을 통하여 flow rate는 약 10ℓ/hr로 일정하게 유지시켰다.

실험의 진행과정은 다음과 같다. 먼저 시편을 methyl alcohol로 탈지시킨후 SO₂에 대해 내식성이 강한 스테인레스 선을 지지선으로 사용하여 시편을 매달았다. 지지선과 quartz spring 사이에는 spring의 항복강도를 고려하여 무명실을 사용하였다. 매달려진 시편은 반응실로 윗부분의 냉각부에 유지시켰다. 냉각부는 반응실이 측정 온도에 도달하였을 때에는 약 30°C 정도를 유지하였다. 그다음 진공펌프를 작동시켜 약 10⁻²mbar까지 진공을 올린후 전기로를 작동시켜 측정온도까지 온도를 상승시켰다. 반응실로의 온도가 측정온도에 도달하면 SO₂ 가스를 유입시켰다. 이때 반응실로 SO₂ 가스의 flow rate를 약 50ℓ/hr정도가 되게하여 30분간 흘러서 세척하였다. 세척과정이 끝나면 시편은 winch를 사용하여 측정온도 부위까지 하강시켰다.

반응이 끝나면 다시 시편을 냉각부까지 상승시킨 후 전기로를 끄고 SO₂ 가스의 유입을 중지시킨 후 진공펌프를 가동시켜 다시 진공을 유지시킨 다음 반응실의 온도가 300°C 정도로 떨어지면 시편을 꺼내었다. 반응이 끝난 시편은 금속 현미경 관찰을 위해 예폭시 수지로 마운팅한 후 emery paper로 1200 mesh까지 연마한 다음 입자 크기가 0.05μm 정도인 알루미늄 분말로 마이크로 전 위에서 최종 연마를 행하였다. 이때 연마 과정중 냉각, 윤활제로서 변성 알콜을 사용하였는데 이는 scale내의 유화물이 물에 취약하였기 때문이었다.

나. Na₂SO₄염에 의한 부식

시편의 무게와 표면적을 측정하고, 아세톤에서 초음파세척한 뒤, 약 150°C로 가열시켜 Na₂SO₄ 포화 수용액을 분사하여 약 5mg/cm²이 도포되게 하였다.

Table 2. Parabolic rate constant, K_p, for the reaction of Fe-C Alloys in SO₂ at 1atm, 700°C

specimen	1	2	3	4
k _p (mg ² /cm ² ·s)	3 × 10 ⁻²	2 × 10 ⁻²	1 × 10 ⁻²	0.75 × 10 ⁻²

부식속도는 앞의 Fig. 1 장치를 이용하여 800℃, 1기압 산소분위기에서 열중량분석법으로 측정하였다. 이 때의 유량은 10ℓ/h로 되게 하였다. 측정이 끝난 시편은 광학현미경, SEM, X-선 회절법으로 부식생성물을 관찰하였다.

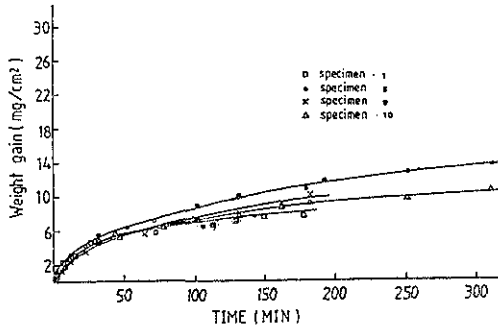


Fig. 2. Weight gain curve of Fe-C alloys in 1atm SO₂ at 500°C

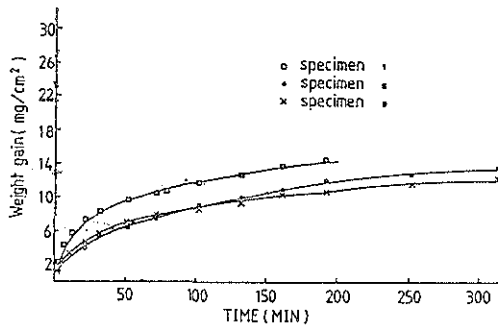


Fig. 3. Weight gain curve of Fe-C alloys in 1atm SO₂ at 600°C

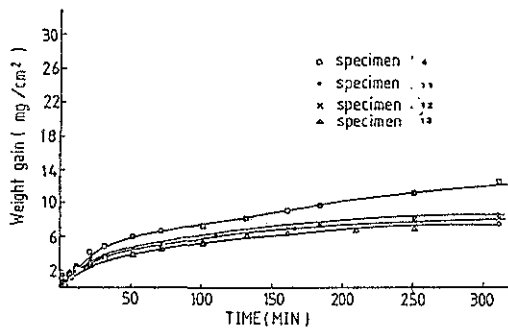


Fig. 4. Weight gain curve of Fe-C alloys in 1atm SO₂ at 600°C

3. 결과 및 고찰

3.1 SO₂가스에 의한 부식

가. 부식에 미치는 탄소의 영향

Fig. 2~7은 1atm의 P_{SO₂} 하 500~800℃ 온도 범위에서 여러가지 탄소 조정을 갖는 Fe-C합금에 대한

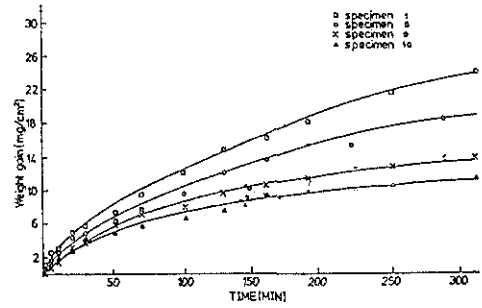


Fig. 5. Weight gain curve of Fe-C Alloys in 1atm SO₂ at 700°C

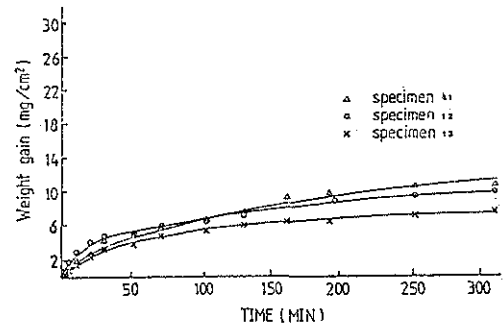


Fig. 6. Weight gain curve of Fe-C alloys in 1atm SO₂ at 700°C

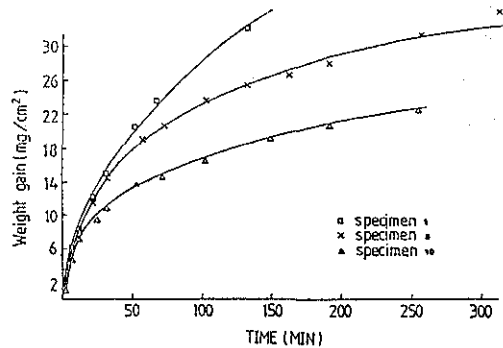
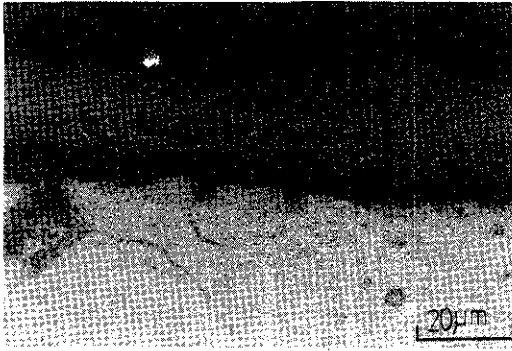
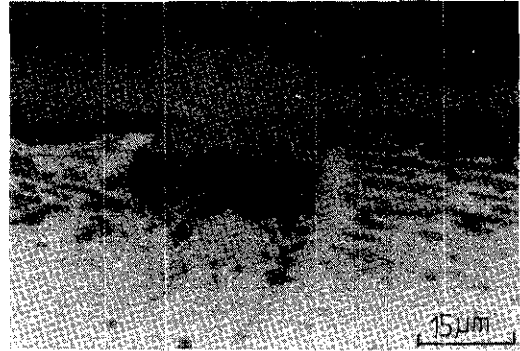


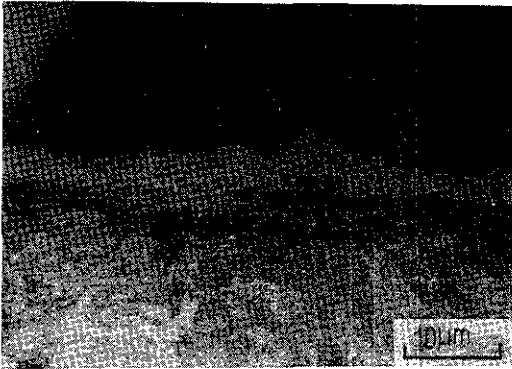
Fig. 7. Weight gain curve of Fe-C alloys in 1atm SO₂ at 800°C



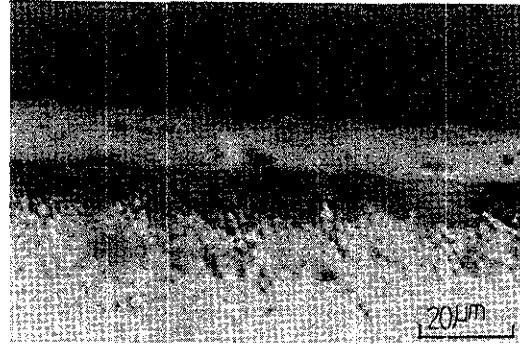
a) Scales of specimen 1 (after the exposure time of 360 min)



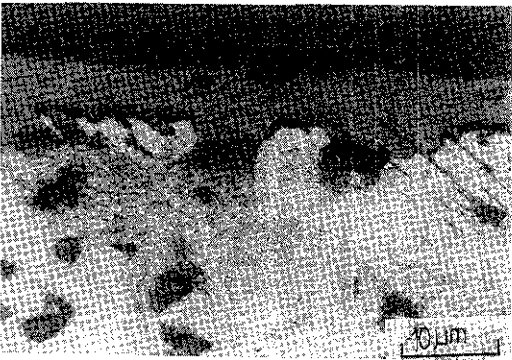
d) Scales of specimen 10 (after the exposure time of 360 min)



b) Scales of specimen 5 (after the exposure time of 360 min)



e) Scales of specimen 12 (after the exposure time of 360 min)

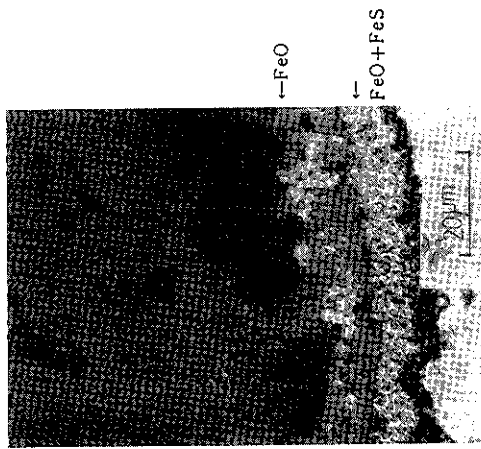


c) Scales of specimen 9 (after the exposure time of 360 min)

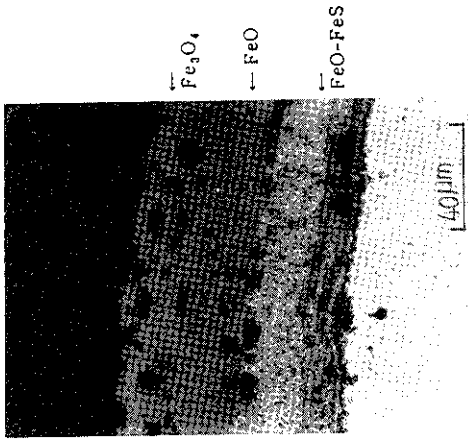
Fig. 8. Photomicrographs showing cross-sections of Fe-C alloys in 1atm SO₂ at 600°C

반응속도를 나타내고 있다. 각 반응곡선은 포물선 법칙을 따랐으며 대체로 탄소의 조성이 증가할 수록 부식속도가 감소하는 경향을 나타내고 있다.

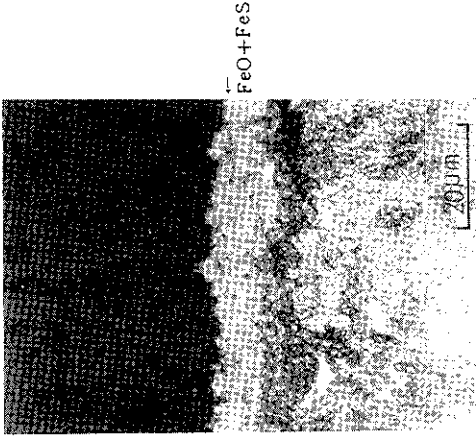
Fig.8~10들은 600~800°C에서 여러 조성의 탄소를 함유한 Fe-C 합금이 일정시간 동안 SO₂와 반응한 후의 Fe-C합금/부식생성물(scale)계면을 나타내는 현미경 조직으로 여러층의 부식생성물이 나타나 있다. X선 분석결과 이들 부식생성물 층은 온도에 따라서 조금 다른층을 이루고 있음을 알 수 있었다. 가장 전형적인 예로서 Fig.9에서 700°C의 경우를 보면 seale/gas계면 즉 최외각 scale 층은



a) Scales of specimen 1



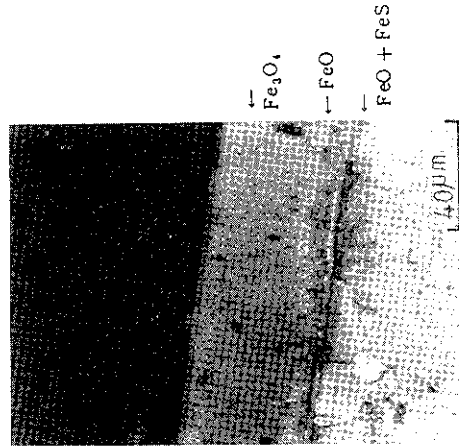
b) Scales of specimen 5



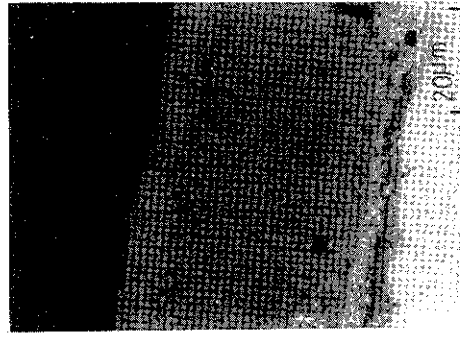
c) Scales of specimen 9



d) Scales of specimen 10



e) Scales of specimen 1-60% thickness reduction



f) Scales of specimen 1-60% thickness reduction

Fig. 9. Photomicrographs showing cross-sections of scales of Fe-C alloys after the exposure time of 320 min in 1 atm SO₂, at 700°C



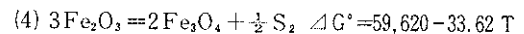
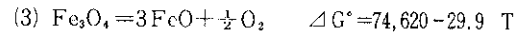
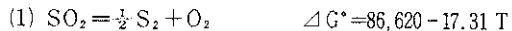
a) Scales of specimen 1 (after the exposure time of 360 min)

b) Scales of specimen 9 (after the exposure time of 360 min)

c) Scales of specimen 10 (after the exposure time of 374 min)

Fig. 10. Photomicrographs showing cross-sections of scales of scales Fe-C alloys in 1 atm SO₂ at 800°C

Fe₃O₄이며 그 아래층은 FeO이며 합금/scale경계면에 접한층은 FeO와 FeS가 혼합되어 있다. 이들 결과는 순철에 대한 여러 연구결과와 비슷하였다.⁷⁻¹⁰⁾ 이러한 복잡한 scale 형태가 나타나는 이유는 다음과 같이 열역학적 data로부터 고려하였다. Table 3에 각 온도에서 1 atm P_{SO₂}에서 열역학 자료로^{11,12)} 부터 구한 각 산화물과 유화물의 분해 압력을 나타내었다. 이때 각각의 분해 압력은 다음과 같은 반응식의 ΔG° -T 관계식으로 부터 구하였다.



위 열역학 데이터 (1)과 (6)으로부터 구한 FeS₂의 분해압은 SO₂의 분해에 의한 P_{S₂}보다 훨씬 크므로 FeS₂는 생성될 수 없을 것으로 예측되었으며, 본 시험 조건하에서는 어느 경우에도 검출되지 않았다. FeS의 경우도 역시 그 분해압력이 SO₂분해에 의한 P_{S₂}와 거의 비슷한 값을 갖고 있으므로 그 생성이 어려울 것으로 생각되었다.

따라서 열역학적 견지에서 합금/scale 경계면에서 반응 초기의 거동을 고려해 보면 우선적으로 산화물 FeO가 생성되리라 볼 수 있다. 그러나 반응이 진행되어 산화물 층이 생성되면 이로 인하여 산소가 소비되기 때문에 산소 소비가 일어나는 부분에는 식 (1)에 의하여 P_{S₂}가 증가될 것이다.

Table 3. Estimated equilibrium partial pressure of sulfur, oxygen and dissociation pressure (π_{mX}) of iron sulfides and oxides at 700°C, P_{SO₂} = 1 atm (P_{S₂} ~ 2P_{O₂})

P _{O₂}	P _{S₂}	π_{FeO}	$\pi_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$	π_{FeO_3}	π_{FeS}	π_{FeS_2}
4.5 × 10 ⁻¹¹	2.23 × 10 ⁻¹¹	2.4 × 10 ⁻²²	3.5 × 10 ⁻²¹	8.1 × 10 ⁻¹¹	2.3	1.6

이제 Ps_2 가 FeS 의 분해압보다 크면 FeS 가 생성될 것이며 이에 따라 Ps_2 는 다시 감소하게 되며 PO_2 는 증가되어 다시 산화물이 생성될 수 있게 된다. 이러한 반응이 연쇄적으로 일어나서 결과적으로 FeO 와 FeS 의 혼합층이 생겨난다고 생각할 수 있다. 그러나 산화물층이 어느정도 두꺼워지면 산소의 확산 속도가 느려지고 이에 따라 PO_2 의 소비가 느려져서 FeS 의 생성이 어려워진다. 따라서 SO_2 가스와 철의 반응에서 반응초기를 제외하고는 산화물 생성이 주가 될 것으로 생각되는데 실험결과 Fig. 8~10으로부터 이를 확인할 수 있었다.

지금까지의 연구결과에 의하면^{10, 15, 16} Fe 의 SO_2 가스에서의 반응에서 철이온의 확산이 산소나 유황이온의 확산보다 훨씬 빨라서 scale의 성장은 scale/가스 계면 가까이의 scale 내에서 일어날 것이다. $500^\circ C$ 에서는 FeS , Fe_3O_4 , Fe_2O_3 로 이루어져 있으며 FeO 는 존재하지 않았다. Fig. 8의 $600^\circ C$ 에서의 scale은 이미 언급한 $700^\circ C$ 의 scale 형태와 비슷하였다. 다만 유화물의 분포가 $700^\circ C$ 의 경우보다는 좀더 coarse하게 되어있는 것에 차이가 있었다. $800^\circ C$ 에서는 Fig. 10에서 보듯바와 같이 매우 다공성인 두꺼운 scale층이 존재하는데 합금/scale 경계면 위에 $FeO+FeS$ 혼합층이 있고 그 위에 FeO 와 Fe_3O_4 연속 층으로 되어 있다.

위의 결과에 의하면 SO_2 가스에 의한 Fe-C 합금의 부식에서 반응초기를 제외하면 산화과정이 주가 된다. 따라서 본 연구에서는 Fe-C 합금의 SO_2 가스에 의한 부식을 산소와의 반응을 위주로 하여 검토하였다. Fe 이온이 합금/scale 경계면에서 scale/gas 경계면으로 이동하여 가면 소지 금속표면에는 Fe-C합금의 α -상 혹은 Fe-C상에서 Fe 이온이 이탈하여 탄소가 유리된다. 이 유리된 탄소는 합금 내부로 확산되어갈 수가 없다. 왜냐하면 이미 합금내부의 α -상과 Fe_3C 상은 탄소로 포화돼 있기 때문이다. 따라서 유리된 탄소는 scale층을 통하여 외부로 확산되어가던가 혹은 소지 금속표면에 남게된다. 그런데 FeO 에서의 탄소의 고용도는 $700^\circ C$ 에서 약 10^{-5} wt% 정도¹⁷ 아주 적은 값이다. FeS 에서의 탄소의 고용도는 잘 알려져 있지 않지만 실험결과에

서 유추하여 적은 값을 갖는다고 가정하면 탄소의 외부로의 확산도 어렵기 때문에 어느 시간동안 소지 금속표면에 머물러 있을 것으로 생각된다. 이러한 잔류 탄소는 그 자체로 Fe 이온의 확산을 방해하거나 또는 양이온 vacancy의 농축을 일으켜 합금/scale 표면에 cavity를 일으킨다.^{15, 16} 결국 이런 효과로 인하여 Fe 이온의 확산이 방해되며 반응속도가 감소된다.

Fig. 5, Fig. 9의 결과가 이러한 설명을 뒷받침한다고 생각한다. Fig. 9에서 보면 탄소함량이 거의 없는 시편 1의 scale 사진 (a)와 Fe-C합금인 시편 5, 9, 10의 사진 (b), (c), (d)에서 합금/scale 표면에 차이가 나타나 있다. (a)에서는 합금/scale 경계면에 틈이 보이지 않는데 비해 (b), (c)에서는 경계면에 구형의 모양을 가진 cavity가 보이며 탄소함량이 제일 큰 시편 10의 scale 사진 (d)에서는 FeO , FeS 혼합층이 떨어져 나가 보이지 않는다. 이는 합금/scale 사이에 존재하는 많은 cavity에 의해 접촉성이 저하되어 연마 도중에 떨어져 나간 것으로 생각 된다.

나. 부식에 미치는 가공도의 영향

Fig. 11, 12에 가공도에 따른 시편 1~4, 9의 부식 반응 속도가 나타나 있다. Fig. 11, 12는 각기 다른 양상을 보여 준다. Fig. 11에서는 가공도가 증가함에 따라 weight gain이 감소하는 경향을 보이는데, Fig. 12에서는 별다른 영향이 보이지 않는다. 탄소함량이 거의 없는 시편 1의 경우 cold working을 받은 시편

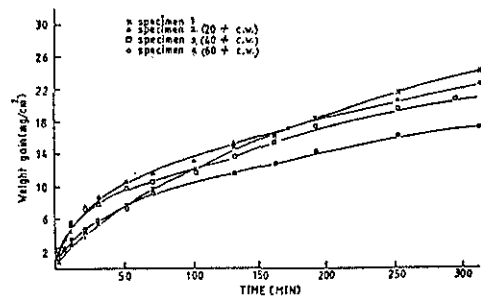


Fig. 11. Weight gain curve of specimen 1 for different cold-working degree in 1 atm SO_2 at $700^\circ C$

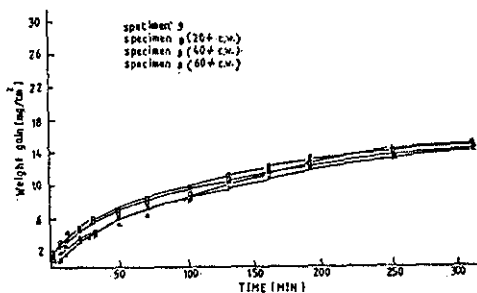


Fig. 12. Weight gain curve of specimen 3 for different cold-working degree in atm SO₂ at 700°C

은 700°C에서 재결정이 일어난다. 이러한 소지 금속의 재결정 현상은 표면 불안정한 상태로 만들어¹⁷⁾ 결국 metal과 scale의 접착력을 약화시켜 층의 분리가 일어난다고 생각할 수 있다. 따라서 이런 층의 분리효과 때문에 Fe이온의 확산이 어려워져 반응속도가 느려진다고 생각되었다. Fig. 9의 (e), (f)에서 보면 가공도가 없는 (a)의 경우와 비교할 때 합금/scale 사이에 층의 분리가 보인다. 그러나 Fig. 12에서는 가공도에 의한 영향이 보이지 않는데 이는 탄소가 0.63% 포함되어 생긴 유리탄소의 Fe이온 이동억제 효과가 가공도에 의한 효과보다 더 커서 결국 가공도에 의한 영향은 나타나지 않는다고 생각되었다.

3.2 Na₂SO₄염에 의한 부식 :

가. 탄소함량의 영향

Na₂SO₄염에 의한 Fe-C합금의 탄소함량에 따른 고온부식거동을 Fig. 13에 나타내었는데 포물선법칙에 따른다는 것을 알 수 있었다. 측정된 반응상수 Kp는 Table 4에 나타나 있다.

Fig. 13에서 초기에는 탄소함량이 많을수록 더 빠른 부식속도를 보이지만 초기 이후에는 탄소함량이 적을수록 더 빠른 부식속도를 보임을 알 수 있었다. 결국 초기반응과 초기 이후의 반응은 다른 mechanism에 의해서 일어남을 알 수 있었다.

초기의 부식 mechanism은 다음과 같이 설명할 수 있다. Na₂SO₄가 탄소에 의해서 환원됨으로써 sulfur가 유리되고 이에 따라 부식이 가속된다는¹⁸⁾¹⁹⁾ 것은 잘 알려진 사실이다.

Table 4. Parabolic rate constants, Kp for the reaction of Na₂SO₄ coated Fe-C alloys in oxygen at 800°C.

Specimen No.	Kp (mg ² /cm ⁴ ·min)
1	2.55
5	2.43
9	2.09
10	1.56

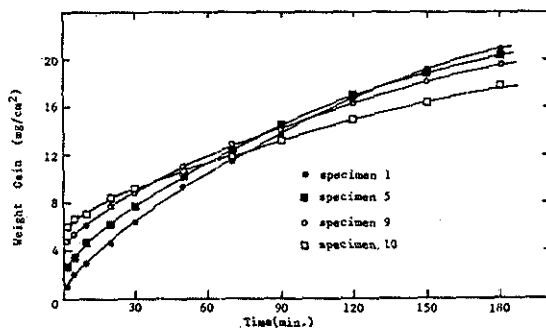
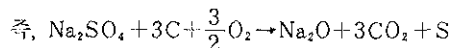
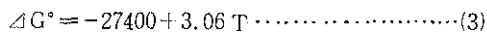
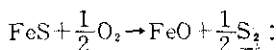
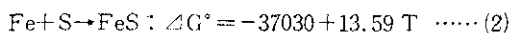


Fig. 13. The influence of carbon contents on oxidation kinetics of Fe-C alloys at 800°C



$\Delta G^\circ = -41330 - 74.48T$ (1)
의 반응에서 유리된 sulfur는 Fe와 결합하여 sulfide를 형성하고 이 sulfide가 소지금속보다 먼저 산화되기 때문에 초기에 탄소의 영향이 크다. 이것을 반응식으로 나타내면 다음과 같다.



(1), (2)와 (3)식에서 탄소함량이 많을수록 초기에 FeS가 많이 생성되고, 이것이 부식 속도의 증가와 관계된다고 생각된다.

초기반응 이후에는 부식속도가 다소 감소하는데 이것은 FeO피막이 생성, 성장하기 때문이다. Fig. 14(a)에서 초기반응이 끝난 뒤의 반응생성물을 보면 이를 알 수 있는데, 초기반응 중의 부식생성물은 구할 수 없었다.

X-선회절분석에 의하면 부식생성물은 주로 Fe_3O_4 , FeO, FeO+FeS 혼합층으로 되어 있다. 이렇게 복잡한 형태의 scale이 생기는 것은 SO_2 가스에 의한 부식에서와 같은 이유에서이다. 즉, 산화물층의 생성 성장에 의해 국부적으로 Ps_2 가 증가하고 FeS가 생성된다. 그러면 다시 Ps_2 가 감소하고 FeO가 생성되며 다시 Ps_2 가 증가한다. 이러한 연속반응에 의해서 초기에는 FeO+FeS 혼합층이 생긴다. (Fig. 14(a)) 산화물층이 두꺼워지면 PO_2 의 감소속도가 느려져서 FeS의 생성이 어려워지고 결국 FeS+FeO 혼합층 위에 산화물층이 주로 생성된다. 이러한 복잡한 형태의 scale은 chatterjee등⁷⁾에 의해서 얻어진 것과 매우 흡사하다.

초기이후 반응의 mechanism은 역시 SO_2 가스에 의한 부식반응과 같이 설명할 수 있다. Fe-C 고용

체나 eutectic조직의 Fe_3C 가 산화될 때 탄소가 유리되고 이 유리된 탄소는 scale층을 통하여 확산하여 가든가 혹은 소지금속표면에 남게된다. 그런데 FeO에서의 탄소의 고용도는 $800^\circ C$ 에서 약 6×10^{-4} 으로 매우 적은 값이다. 즉, 탄소가 FeO층을 통하여 확산하여 가는데는 시간이 걸려 탄소가 어느 시간동안 소지금속표면에 남아 있을 수 있게 될 것으로 예상된다. 잔류탄소는 Fe ion이나 산소의 확산을 방해하여¹⁵⁾ 부식속도를 감소시킨다.

잔류탄소의 흔적은 광학현미경과 SEM사진을 통해서 알 수 있었다. Fig. 15(a)는 순철을 $800^\circ C$ 에서 180분간 부식시켰을 때의 부식생성물을 광학현미경으로 관찰한 것으로서 scale과 metal의 경계면에 잔류탄소의 흔적이 나타나지 않았다. 이것을 SEM으로 본 Fig. 17(a)에서도 마찬가지이다. 그러나 Fig. 16(a)와 Fig. 14에서 또 Fig. 17(b), (c)에서는 잔류탄소의 흔적이 뚜렷이 나타나고 있다. 결국 잔류탄소가 부식속도의 감소와 관계됨을 알 수 있었다.

이상의 부식과정을 도식적으로 나타낸 것이 Fig. 18이다. (a)는 실험전의 상태이다. (b)는 초기반응을 나타내며, Na_2SO_4 에서 sulfur가 유리되어 sulfide를 형성하였고 이 sulfide가 산화되는 과정이다. (c)에서는 연속적인 sulfide, oxide생성으로 인하여

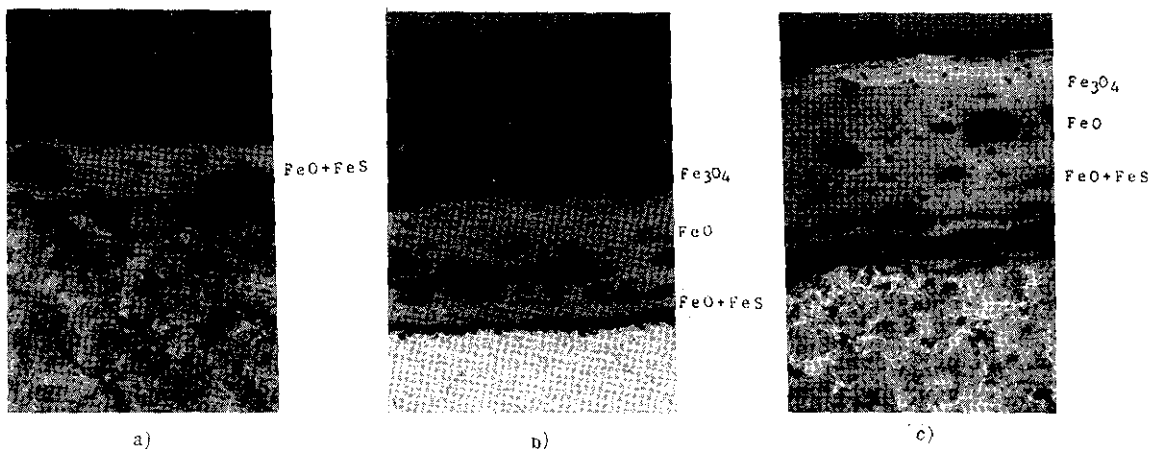


Fig. 14. a) Cross section of the scales on Fe-0.63w/oC alloy for 1min and 180min. at $800^\circ C$, $\times 100$
 b) Cross section of the scales on Fe-0.63w/oC alloy for 180min. at $800^\circ C$, $\times 100$
 c) Cross section of the scales on Fe-1.15w/oC alloys for 180min. at $800^\circ C$, $\times 100$

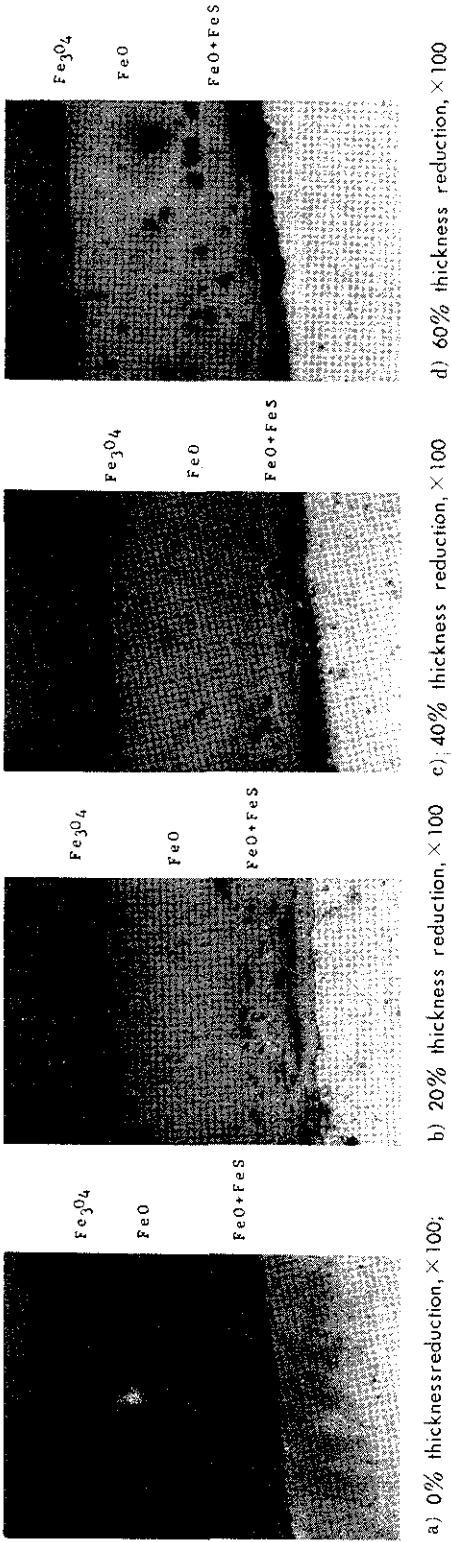


Fig. 15. Cross section of the scales on pure iron for 180 min. at 800°C

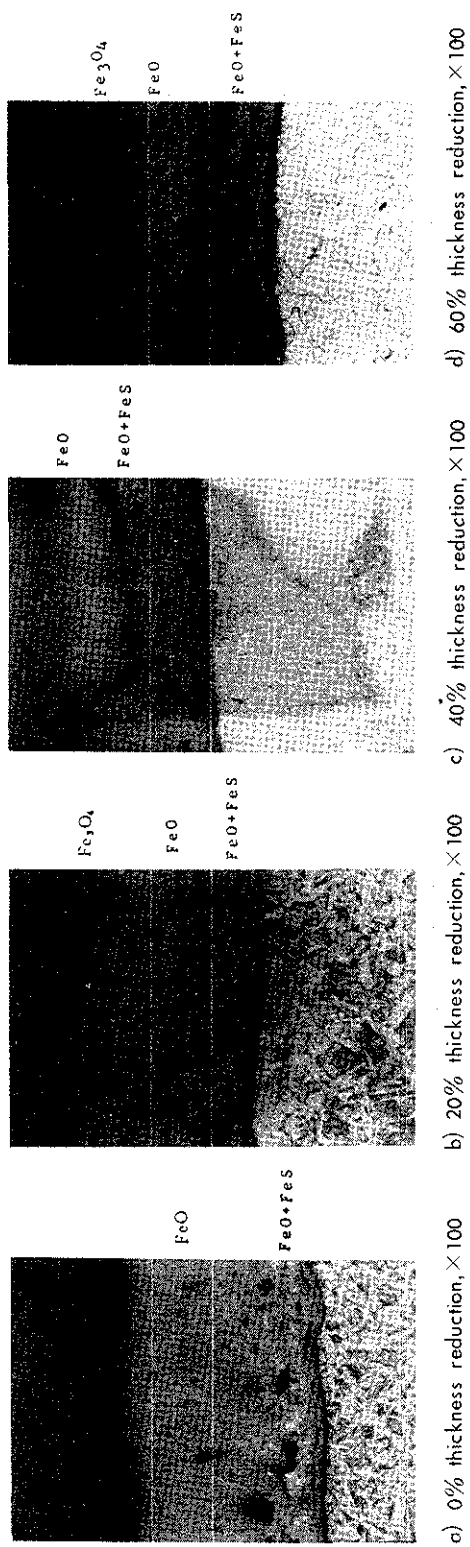


Fig. 16. Cross section of the scales on Fe-0.24w/o C alloys for 180 min. at 800°C

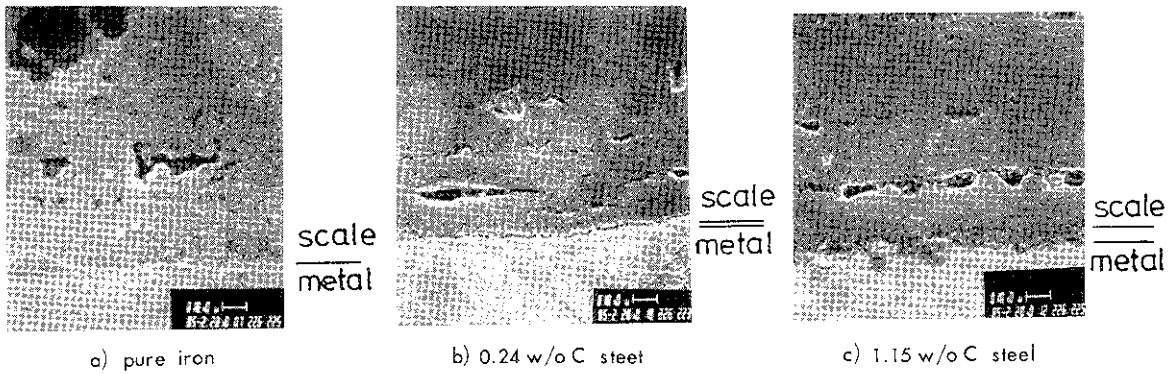


Fig. 17. SEM micrograph of the scale on

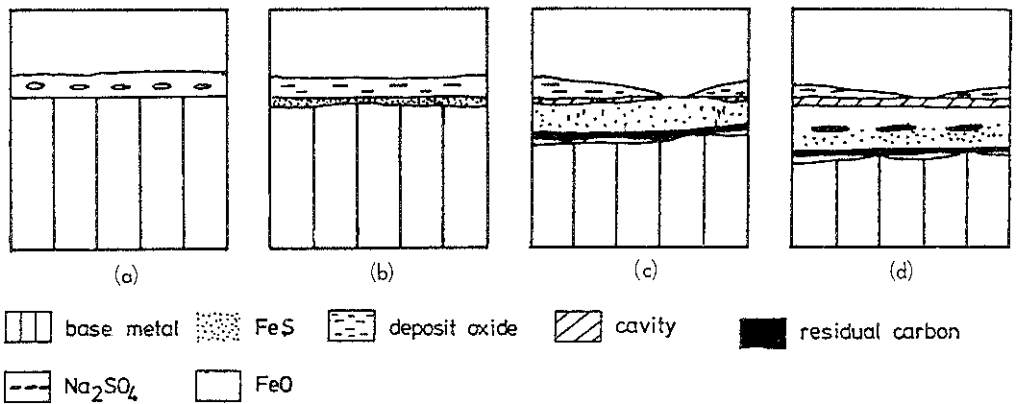


Fig. 18. Schematic diagram showing the scale morphology with growing on Fe-C alloys at various various time.

FeO+FeS의 혼합이 생겼다. 또 이때 Fe₃C의 산화로 인해서 유리된 탄소가 모여 deposit oxide와 혼합층사이에 있다가 곧 CO₂나 CO의 형태로 제거되면서 spalling이 생겼다. 계속적인 산화로 유리된 탄소는 다시 떠를 형성하고 scale이 누터워져서 산화가 주로 일어남으로써 (d)와 같이 되었다.

나. 순철에서의 가공도의 영향

순철의 경우, 가공도에 따른 부식속도를 Fig. 19에 나타내었는데 부식속도가 포물선법칙을 따른다는 것을 알 수 있었다. 여기에서도 탄소함량에 의한 영향에서와 마찬가지로 초기와 초기이후의 부식 거동이 서로 다른 mechanism을 따랐다.

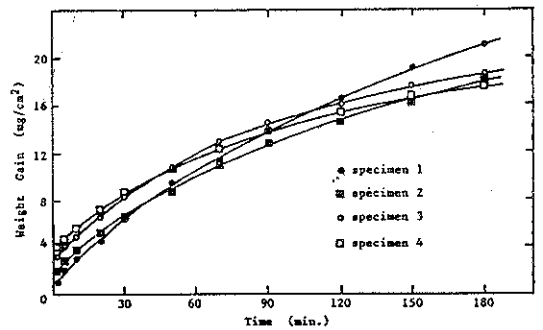


Fig. 19. The influence of cold-working on the oxidation kinetics of pure iron at 800°C

금속을 냉간압연하면 잔류 내부에너지가 생기며, 이러한 잔류 내부에너지는 S의 석출 즉 반응 (1)(2) (3)의 진행을 가속되게 하는 것으로 해석된다. 이 잔류내부에너지는 가공도가 클수록 커지므로, 가공도가 클수록 S의 석출 즉, 초기반응이 빨라짐을 알 수 있었다.

한편 이 graph에서 초기반응이후에는 가공도가 클수록 반응속도가 느려짐을 알 수 있었다.

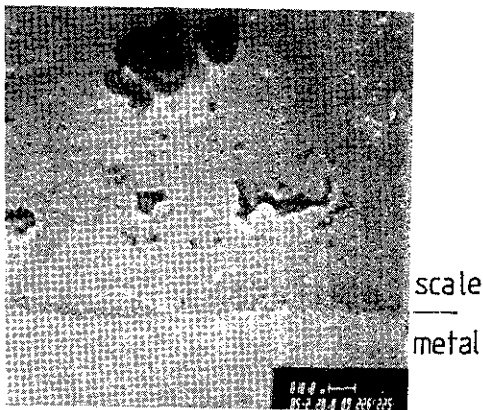
냉간가공을 받은 시판은 실험온도에서 재결정현상을 일으킨다. 이러한 재결정 온도는 합금과 scale에서 서로 다르며, 이 차이로 인해서 합금과 sca-

le의 계면 접착력이 부분적으로 약화될 수 있다. 이렇게 약화된 부분에 Fe vacancy가 모여서 cavity를 형성하고 이 cavity가 Fe ion이나 산소의 확산을 방해하기 때문에¹⁰⁾ 부식속도가 느려진다고 생각되었다. Fig. 15의 (b) (c) (d)에서 보면, 가공을 하지 않은 (a)와 비교할 때 층이 분리되어 있음을 알 수 있었다. 또 S. E. M. 사진 (Fig. 20)에서 가공을 하지 않은 (a)의 경우는 층의 분리가 보이지 않는다. 그러나 (b)에서는 층의 분리가 보이며, Fig. 17의 (b) (c)에서 보인 잔류탄소의 흔적은 나타나지 않는다.

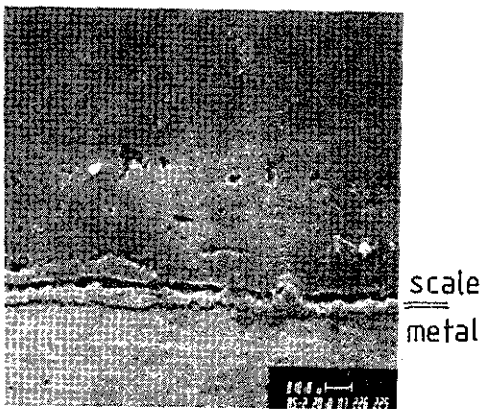
다. 탄소강에서의 가공도의 영향

Fig. 21에 나타나 있는 탄소강의 경우에도 순철의 경우와 마찬가지로 가공도가 클수록 초기에 빠른 부식속도를 보였다. 이것도 잔류내부에너지의 영향으로 해석된다.

초기 이후의 반응에서는 가공도가 클수록 부식속도가 다소 감소하지만 큰 차이는 없었다. SO₂가스와 의 반응에서도 마찬가지로 유리된 탄소에 의한 Fe ion이나 산소의 확산억제효과가, 재결정에 의해서 cavity가 생김으로써 일어나는 확산억제효과보다 훨씬 더 커서 가공도의 영향은 거의 나타나지 않는 것으로 생각되었다. Fig. 16에서 보면 가공을 하지 않은 경우와 가공을 한 경우에 나타나는 층의 구성은 같으며 합금/scale계면 분리 폭도 가공도에 따라 큰 차이가 없었다. 이는 가공도의 영향이 별로 크지 않음을 뜻하는데 SEM사진 (Fig. 22)에서 보면



a) 0% thickness reduction



b) 40% thickness reduction

Fig. 20. SEM micrograph of the scales on pure iron

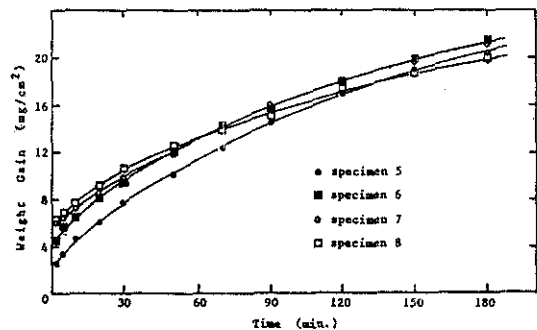
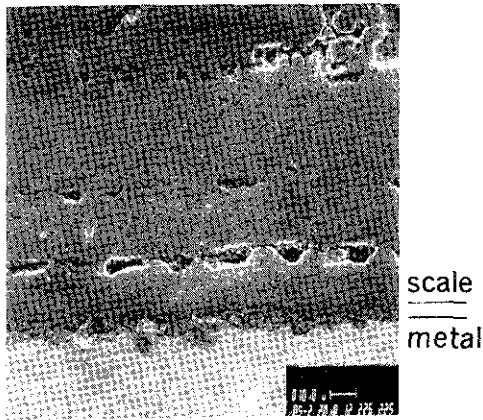
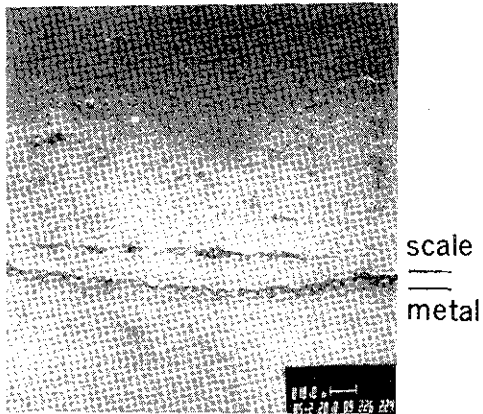


Fig. 21. The influence of cold-working on the oxidation kinetics of Fe-0.24%C.w/o alloy at 800°C



a) 0% thickness reduction



b) 40% thickness reduction.

Fig. 22. SEM micrograph of the scales on Fe-0.24 w/o C alloy.

가공한 (a)와 가공되지 않은 (b)에서 둘다 잔류탄소의 흔적이 보여 어느 경우도 탄소의 영향이 큰 것으로 해석된다.

결국 순철의 경우는 가공도가 클수록 부식속도가 감소하지만 탄소강의 경우에는 큰 영향이 없음을 알 수 있었다.

4. 결 론

SO₂가스와 Na₂SO₄염에 의한 Fe-C합금의 부식 거동은 거의 동일하였으며 그 결론은 다음과 같다.

(1) Fe-C합금의 고온부식은, 거의 포물선법칙에 따랐으며, 초기와 초기 이후에서 서로 다른 mechanism에 의해서 부식이 일어남을 알 수 있었다.

(2) 탄소함량의 영향은, 초기에는 탄소함량이 많을수록 더 빨리 부식이 일어났고, 초기이후에는 탄소함량이 많을수록 부식이 느렸다.

(3) 가공도의 영향은 초기에는 순철이나 탄소강 모두, 반응초기에 가공도가 클수록 부식속도가 빨랐다. 그러나 초기반응이후에는, 순철의 경우는 가공도가 클수록 부식속도가 느렸으며, 탄소강의 경우는 가공도의 영향이 거의 나타나지 않았다.

(4) 탄소함량과 가공도는 합금/부식생성물 계면의 접합을 열화시켜 시편이 열싸이클을 받는 경우 보호피막은 쉽게 파괴될 것이다.

후 기

본 연구는 한국과학재단 지원에 의해 이루어졌음을 밝히며 이에 감사드립니다.

인 용 문 헌

1. R. Viswanathan : Corrosion 359, 24 (1968)
2. Glanco Romeo and Douglas W. Mckee : J. Electrochem. Soc 188, 122 (1975)
3. David A. Shores : Corrosion 434, 31 (1975)
4. 四田恵三 : 防食技術 409, 30 (1981)
5. 根本力男 : 防食技術 597, 31 (1982)
6. T. N. Rhys-Jones, J. R. Nicholls and P. Hancock : Corrosion Science 139, 235 (1983)
7. B. Chatterjee and A. J. Dowell : Corrosion Science 15, 639 (1975)
8. 黒川一哉, 成田敏夫 : 防食技術 30, 396 (1981)
9. J. Ianta Gilewicz-Wolter : Oxidation of Metals 11. 81 (1977)
10. Alfred Rahmel : ibid 9, 401 (1975)
11. O. Kubaschewski and C. B. Alcock : Metallurgical Thermochemistry, Pergamon Press, Oxford (1979)

12. Turkdogan : Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York, (1980)
13. F. Gesmundo : Oxidation of Metals 237, 13 (1979)
14. F. C. YANG and D. P. Whittle : Corrosion Science 285, 23 (1983)
15. D. Caplan and G. I. Sproule : Oxidation of Metals 12, 67 (1978)
16. D. Caplan and G. I. Sproule : ibid 13, 255 (1979)
17. Inge Svedung and Bertil Hammar : ibid 6, 21 (1973)