

공학석사 학위논문

초임계수에서 *SUS 316L*의 전기화학적  
부식측정 연구

*Electrochemical Measurement of Corrosion of  
SUS 316L in Supercritical Water Oxidation Environment*

지도교수 이병우

2007年 2月

한국해양대학교 대학원

재료공학과

이 무 중

本 論 文 을 李 茂 重 의 工 學 碩 士 學 位 論 文 으 로 認 准 함

주 심 문 경 만

위 원 최 일 동

인

위 원 이 병 우

인

인

2007 年 2 月

한국해양대학교 대학원

재 료 공 학 과

이 무 중

# <목 차>

제 1 장 서론	1
제 2 장 이론적 배경	3
2.1 초임계수산화의 개요	3
2.1.1 초임계수산화	3
2.1.2 초임계수의 특징	3
2.2 초임계수산화의 활용	15
2.3 초임계수산화 공정 실용화를 위한 문제	16
2.3.1 SCWO 환경에서의 부식유발 요인	16
2.3.2 실용화를 위한 재료기술 과제	18
2.4 부식 모니터링	19
2.4.1 선형분극 저항법	19
2.4.2 부식쿠폰	21
제 3 장 실험 방법	23
3.1 시험편	23
3.1.1 LPR 시험편	23
3.1.2 쿠폰 시험편	23
3.2 실험용액	25
3.3 실험장치 및 실험방법	25

3.3.1 선형분극시험 .....	25
3.3.2 Coupon Test .....	30
<b>제 4 장 실험결과 및 고찰 .....</b>	<b>35</b>
4.1 LPR 기법을 이용한 금속의 전기화학적 부식 시험 .....	35
4.2 Coupon Test를 이용한 금속 부식 시험 .....	43
4.3 동전위 분극 시험 .....	49
4.4 단면관찰 및 분석 .....	56
<b>제 5 장 결 론 .....</b>	<b>61</b>
<b>참 고 문 헌 .....</b>	<b>62</b>

**Electrochemical measurement of  
corrosion of SUS 316L in  
Supercritical Water Oxidation environment**

**Moo-Joong Lee**

**Department of Materials Engineering,  
Graduate School of Korea Maritime University,  
Busan 606-791, Korea**

**ABSTRACT**

Supercritical Water Oxidation (SCWO) has attracted considerable attention as an oxidation method for hazardous organic wastes like PCBs (Polychlorinated biphenyls), dioxine, TCE (Trichloroethylene). Although SCWO is technologically capable of the efficient destruction of hazardous wastes, the process must be carried out in a reactor that will withstand not only the conditions of high temperature and pressure, but also a very corrosive environment. Such problem of corrosion may ultimately be the deciding factor in the commercial application of this technology.

In this study, corrosion rates of Fe, Ni, Cr, Mo and SUS 316L were measured by LPR (Linear Polarization Resistance) method and weight loss method, in order to confirm the validation of electrochemical method in SCWO environment.

Corrosion test was performed under the condition of 400°C, 40 MPa in 0.1 M HCl solution. As corrosion rates of the metals obtained from LPR

method were similar to those obtained from weight loss method, electrochemical method seems to effective method for corrosion. Also it was found that the main corrosion mechanism of SUS 316L was selective dissolution of Fe and Ni under the supercritical water condition.

# 1. 서 론

산업의 발달로 우리의 생활은 점점 편리해 지고 있지만 이에 따른 부산물로 생기는 생활 폐수나 공장에서 나오는 유해 독성 폐수의 처리문제는 날로 심각해져 가고 있다. 특히 독성 유기물은 분해도 잘 되지 않을 뿐만 아니라 지구 환경 오염의 주범으로 시급히 해결해야 할 과제의 하나이다. 현재 유해폐기물 및 폐수의 처리방법으로는 습식 산화법, 화학적 처리법, 생물학적 분해법 및 소각법등이 있으나 처리시간이 길거나 2차 오염방생 등의 문제점이 있다. 특히 우리나라를 비롯한 여러 나라에서 사용하고 있는 소각법은 소각시에 발생하는 다이옥신으로 인해 커다란 사회적 문제가 되어 현재는 기피되고 있는 실정이다.

최근 미국과 일본에서는 새로운 환경정화법으로 초임계수 산화기술을 주목하고 매우 활발한 연구를 수행하고 있다. 초임계수 산화기술은 물의 임계점인 374℃, 22.4 MPa 이상으로 온도와 압력을 가해 물을 반응 용매로 하여 반응장내에서 유해 폐기물을 용해시키고 산소를 산화제로 공급함으로써 수초 내지 수분의 짧은 시간에 유해 유기 성분을 이산화탄소, 질소, 물 등의 무해한 원소로 99.999% 이상의 효율로 완전히 분해하여 무해화 시키는 기술이다.[1] 초임계수는 그 자체가 산화 촉매로서의 기능을 가지고 있으면서 무기염은 용해하지 못하는 반면, 유기화합물과 수소, 산소 등을 완전히 용해하기 때문에 난분해성 물질의 분해반응 이외에도 미세입자의 제조, 신소재 합성 및 고분자 물질의 리사이클링 등에도 적용할 수 있다.

그러나 초임계수 산화반응공정이 고온, 고압 및 고 부식성으로 반응기와 주변 예열기 등 주변장치 소재의 부식문제가 매우 심각하다. 초임계수 반응기내부에는 고온 가스 부식에 속하는 기구에서 이온용매에 기초한 고온수 부식에 유사한 기구까지 단일 설비 내에서 공존하게 되어 매우 복잡한 부식 기구가 예상되고 게다가, 고농도로 산화제(산소)를 함유하고 분해 생성물로서 염산, 황산, 인산 등이 생성되어 매우 엄격한 부식성 환경이 형성된다.[2,3] 심지어 초임계 영역에서는 Hastelloy나 Inconel등과 같은 고내식 니켈계 초합금까지도 부식속도가 100내지 1000 mpy 정도로 보고 되어 매우 혹독한 부식 환경임을 알 수 있다.[4-6] 하지만 이런 환경에 적합한 소재의 부재와 부식 데이터가 거의 전무한 상태라 초임계 시스템의 운용에 위험요소가 되고 있다.

그러므로, 기존의 여러 내식재료에 대한 부식특성 데이터를 수집하고, 이를 바탕으로 새로운 초내식, 내압 재료의 개발이나 부식방지 기법의 적용 등으로 부식문제를 해결하는 것으로써 초임계수 산화기술의 실용화가 가능할 것이다.

이에 본 연구에서는 초임계수 산화기술의 실용화에 가장 큰 걸림돌이 되고 있는 반응기 및 주변장치의 부식에 대한 메커니즘 규명과 이를 바탕으로 부식 모니터링기법 및 방지기법의 기초가 될 수 있는 전기화학적 센서와 이를 이용한 전기화학적 부식연구를 수행하고자 하였다.

## 2. 이론적 배경

### 2.1 초임계수산화의 개요

#### 2.1.1 초임계수산화

초임계수산화(Supercritical Water Oxidation, 이하 SCWO)라는 것은 물의 임계점(374℃, 22.4 MPa)상의 온도와 압력 조건으로 유지하는 상태에서 산소와 같은 산화제의 존재 하에서 오염물질을 산화 분해하는 방법이다. 초임계 상태의 물은 물질전달 속도와 산화반응 속도가 매우 빠르고 유기물과 산소에 대한 용해도는 거의 무한대에 가깝게 되기 때문에 유기물과 산소는 균일한 동일한 상에 완전히 혼합될 수 있어 이상적인 반응매질이 된다. 그러므로 SCWO반응은 거의 모든 유기 오염물질을 수초~수분이내에 99.99% 이상 완전 분해가 가능하다.[1-3] 이 기술은 1980년대 초반부터 연구개발이 활발하게 진행되어 온 유해폐기물 처리기술로, 민간용의 유기 유해폐기물 뿐만 아니라 군용의 화학가스, 폭탄, 방사능 오염물질과 같은 폐기물들을 분해 및 정화 할 수 있는 프로세스로서 기존의 매립이나 소각과 같은 방법의 한계를 넘은 기술로 주목받고 있다. 하지만 초임계수산화 시스템이 상업화가 되기 위해서는 기술적 및 안전상 해결해야 할 문제가 있고, 그 중에서 반응기 및 주변기기의 부식문제를 가장 시급하게 꼽고 있다.

#### 2.1.2 초임계수의 특징

초임계 상태에서 물은 액체와 가스의 중간 성질을 나타내는 유체로써

다음과 같은 특이한 성질을 갖는다.

- 기상 및 액상간 경계면이 소실돼, 압력을 올려도 경계면이 나타나는 경우가 없다(Fig. 1).[7]
- 온도, 압력을 바꾸는 것에 따라 밀도(Fig. 2)[7], 유전율(Fig. 3)[7], 이온층(Fig. 4)[7]이 연속적이며 대폭으로 변화한다.
- 유전율이 상온의 물과 비교해서 낮아 유기물을 다량으로 용해한다.
- 염화칼슘과 같은 무기질염의 용해도가 급격하게 낮아진다.
- 무극성의 유기용매와 같은 거동을 하여, 벤젠과 같은 유기물이나 산소, 질소, 이산화탄소 등의 기체에 대하여 완전한 용해성을 나타낸다(Fig. 5).[7]

## 1) 밀도

액체인 물의 밀도는 압력에는 거의 영향 받지 않고 온도에 의해 거의 결정되어 온도상승과 함께 감소하며 임계점 부근에서는 급격하게 감소한다. 그러나 상온에서는 밀도가 압력에 거의 영향을 받지 않는 것에 반하여 임계점에서는 물의 밀도가 압력에 의해 크게 변한다. 이것은 초임계영역에서는 온도와 압력을 조정하는 것에 의해 밀도를 자유로이 바꿀 수 있다는 것을 알 수 있다.[7]

## 2) 유전율[7]

유전율의 본래 정의는, 전속 밀도  $D$ 와 전장  $E$ 와의 사이에  $D=\epsilon E$  관계를 관여할 수 있는 수치인데, 일반적으로는 진공 유전율  $\epsilon_0$  와의 비인 비유전율을 유전율이라 부르는 경우가 많다.

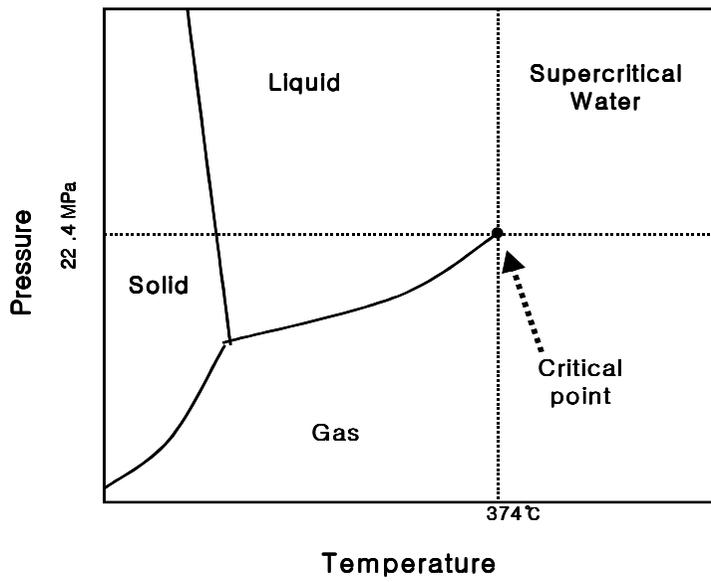


Fig. 1. Phase diagram of pure water.[7]

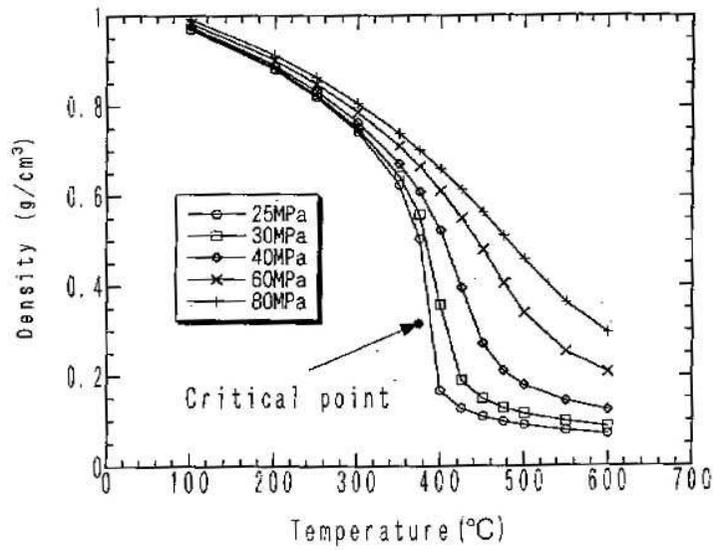


Fig. 2. Temperature and pressure dependency of water density.[7]

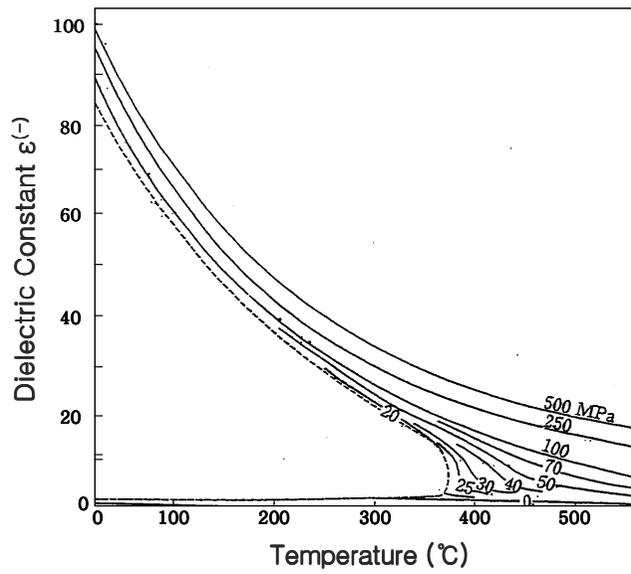


Fig. 3. Temperature and pressure dependency of dielectric constant of water.[7]

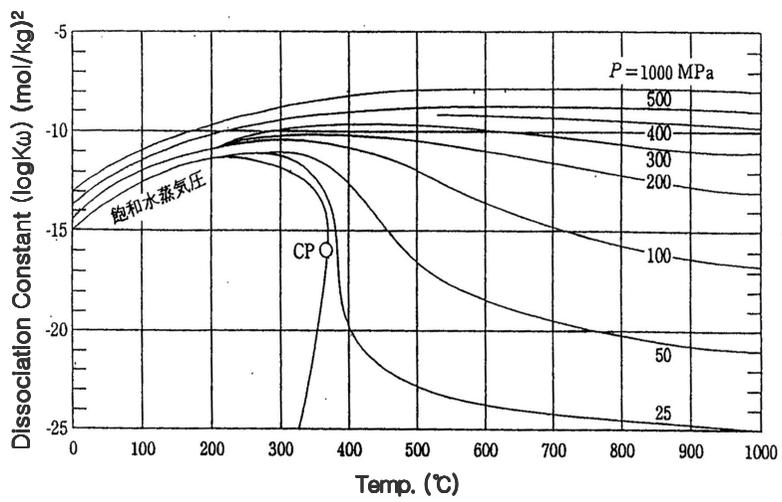


Fig. 4. Temperature and pressure dependency of dissociation constant of water.[7]

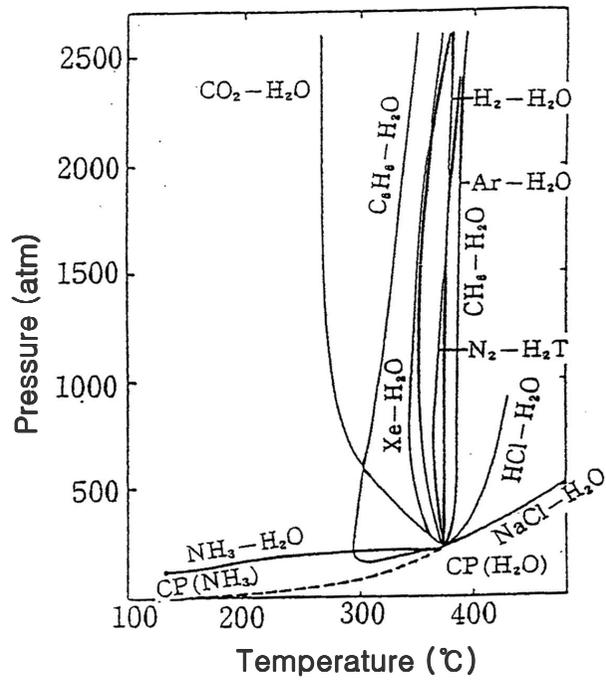


Fig. 5. Phase diagram of water and gas.[7]

축매의 유전율은 전하를 가진 용질(이온)의 용해도에 크게 연관되어 있다. 2개의 전하를 가진 물질이 거리 r 만큼 떨어져 존재할 때, 그 상호작용에 따른 잠재 에너지는 진공 속에서는 2-1 식으로 나타내는데 반해, 용매의 유전율(비유전율)이 ε때에는 2-2 식이 된다.

$$\frac{e_1 \cdot e_2}{4\pi\epsilon_0} \cdot \frac{1}{r} \quad [2-1]$$

$$\frac{e_1 \cdot e_2}{4\pi\epsilon_0 \cdot \epsilon} \cdot \frac{1}{r} \quad [2-2]$$

$e_1, e_2$  : 이온의 전하

식으로 판단하면, 유전율이 클수록, 전하를 가진 물질이 보다 안정하게 혹은 보다 고밀도로 존재 가능하다. 그로 인해, 용매의 유전율이 높을수록 이온의 용해가 쉬워진다.

물의 유전율은 임계점 이하에서는, 온도 상승에 따라 감소한다. 예를 들면 압력 30 MPa일 때, 실온(25℃)에서는 79.63인 것에 대해, 온도가 350℃까지 상승하면 15.66으로 1/5정도까지 감소한다. 그러나 그 한편으로 압력 의존성은 작는데, 예를 들면, 30 MPa에서의 수치와 60 MPa에서의 수치를 비교하면 실온인 경우, 79.63(30 MPa)에 대해 80.72(60 MPa)로 불과 1.4%정도 변화할 뿐이다. 단, 이 변화는 온도 상승에 따라 점차 증가해서, 350℃에서는 16.5%정도 변화된다.

임계점 이상에서는, 밀도가 비교적 높은 임계점 근처에서 온도 상승과

함께 다시 급격하게 낮아진다. 예를 들면, 압력 30 MPa에서 온도 400°C 일 때는 5.91인 것에 반해 450°C에서는 2.07로, 불과 50°C의 온도상승에 의해 약 1/3로 낮아진다. 또, 임계점 이하의 온도인 경우와는 대조적으로, 압력에 따라 유전율이 크게 변화한다. 예를 들면 온도 400°C인 경우, 압력 30 MPa와 60 MPa에서는 각각 5.91과 13.28로 2배 이상 다르다.

일정 온도의 물인 경우와 비교해 초임계수는 유전율이 낮기 때문에, 일반적으로 소금의 용해도는 낮다. 한편, 상온에서는 그다지 용해하지 않고, 무극성 가스와 유기물의 용해도는 매우 높다. 압력 조작에 따라 유전율·밀도가 높아지면 소금의 용해도는 상승하게 된다.

### 3) 이온층

물의 이온층은 그림 4에 제시한 것처럼 온도 및 압력에 의존해서 변화한다. 유전율과 마찬가지로 임계점 부근까지는 압력 의존성이 작고, 온도 상승에 따라 증가하지만 임계점 이상의 온도에서는 압력에 따라 이온층이 크게 변한다.[7]

### 4) 금속 산화물 및 소금의 용해도

금속의 내식성은 표면에 형성된 산화물 피막의 보호성에 의해 발현하는 것이기 때문에, 합금 성분의 산화물의 초임계수(혹은 아임계수)속에서의 용해도가 중요하다고 여겨진다.

초임계수에 대한 소금의 용해도로서는 NaCl(Fig. 6)[8]에 대한 결과가 있는데, 압력이 높을수록 용해도가 올라가는 경향이 있다.

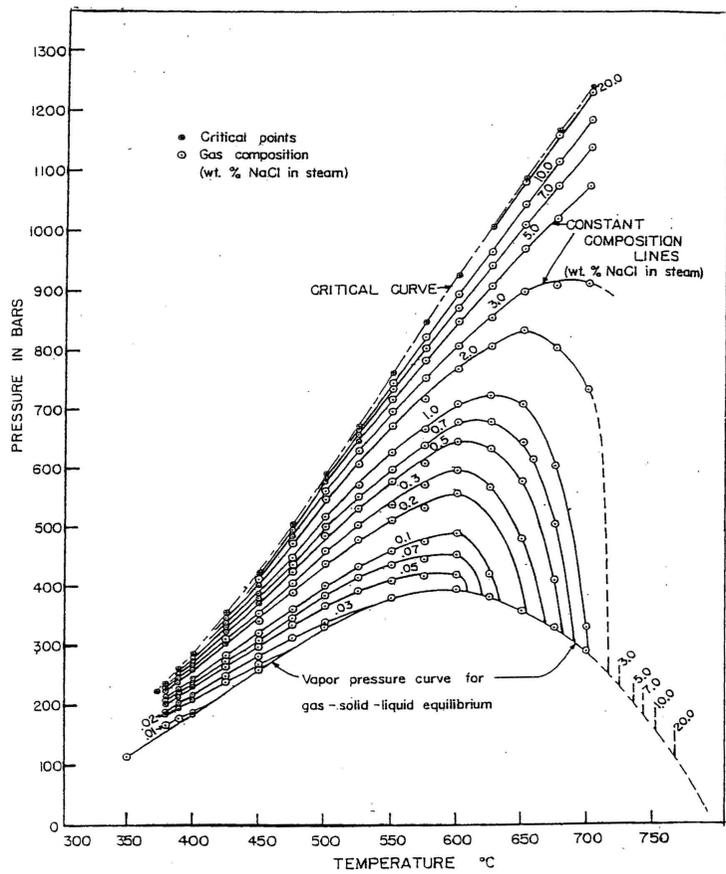


Fig. 6. Solubility of NaCl in high temperature and high pressure of water.[8]

## 5) 열용량

물분자는 수소결합에 의해 물분자가 결합해있어 증발하는 경우에는 이들이 끊어지기 때문에 큰 열용량이 필요하다. 즉 증발열이 커진다. 그러나 임계점을 넘으면 증발현상이 없어지기 때문에 물 자체의 열용량이 크게 변동하게 된다. 특히 열용량은 임계점이하라도 임계점에 가까이가면 급증하여 포화곡선 부근에서는 물 자체의 열용량이 커진다. 즉, 수소결합의 절단이 진행되고 있는 것을 나타낸다. Fig. 7에 나타내듯이 증발열이 350℃ 부근에서 급격하게 감소하여 임계점에서는 0이 된다.[9] 임계점을 넘으면 물의 열용량은 온도상승과 함께 급감하지만 포화곡선의 연장선상을 중심으로 열용량이 큰 영역이 지속된다. 이것은 초임계 압력 이상의 영역에서도 온도가 임계온도를 넘으면 수소결합의 절단이 급증하여 유체상의 물성이 급속히 변화하기 때문에 포화곡선의 연장선상에서 최대가 되는 것을 나타내고 있다고 생각된다. 이와 같이 초임계영역에서도 임계점에 가까운 곳에서는 액체인 물의 물성이 약간은 잔류해있어 외관의 증발선이 나타나고 있는 것이라고 생각할 수 있다.[9]

## 6) 반응의 균일화

불균일 반응에 비해 균일반응은 반응성이 아주 큰 것이 당연하지만, 초임계수에서는 더욱 큰 반응성을 보인다. 초임계수의 최대의 특징은 기체와 액체의 양특성을 가지고 있고, 게다가 압력의 조절에 의해 임의로 어느 쪽의 특성을 강조할 수 있는 것이다. 한편, 기체는 일반적으로 각 분자는 독립하여 개별적으로 움직이고 있기 때문에 용해도라는 개념이 없이 거의 모든 기체는 상호 혼화한다. 초임계수도 이 특성을 계속 가지고 있어 산소

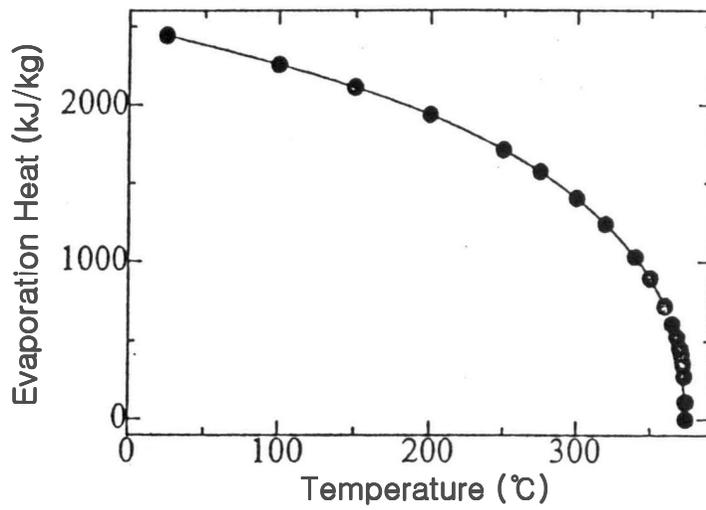


Fig. 7. Relation between evaporation heat and temperature of water.[9]

와 수소 등의 기체에 더해 메탄을 비롯한 비휘발성 유기물과도 잘 혼화한다. 이 때문에 많은 유기물의 산소와 수소에 의한 산화환원반응을 균일계에서 행하게 할 수 있어 반응속도가 현저히 빨라진다. 실제로 대부분의 유기물은 고온에서는 기화하기 때문에 상기한 바와 같이 균일반응을 일으키게 하는 것이 가능하다.[9]

#### 7) 반응성분 용해도의 향상

기화하는 성분은 초임계조건에서는 용해도가 급증하지만, 이것에 비해 염류와 고체의 산, 염기와 같은 전해질에 대해서는 초임계수는 액체로써의 물의 특성이 저하되기 때문에 임계점 이하의 액체인 물에 비하면 전리도가 저하함과 동시에 용해도도 감소하는 경향이 있다. 그러나 초임계수는 압력에 의해 밀도를 임의로 바꿀 수가 있기 때문에 이 밀도 변화에 의해 전해질 외에 산화물 등의 대부분의 고형 성분은 용해도가 크게 변동한다고 예상된다.[9]

### 2.2 초임계수산화의 활용

위에서 서술했듯이 초임계수는 유기물은 산화시키고 무기염은 혼합물로부터 침전시키기 때문에 유기폐수를 처리하기 위한 가장 이상적인 매개체가 된다. 이 초임계수를 이용하면 메탄과 같은 간단한 물질에서부터 염화메틸 등의 범용 공업약품 및 폴리염화비페닐(Polychlorinated biphenyls, 이하 PCB)이나 다이옥신 등의 유해폐기물들을 안전한 물질로 처리가 가능하다. 예를 들면 유기탄소를  $CO_2$ 로, 무기질소 및 유기질소를  $NO_x$ 가 아닌  $N_2$ 로, 유기유황 및 무기유황을  $SO_x$ 가 아닌  $H_2SO_4$ 로

처리가 가능하다. 그리고 SCWO 반응이 폐쇄프로세스로 이루어지기 때문에 처리 후 발생하는 물질도 엄격히 관리 할 수가 있다.[10]

SCWO는 미세 분말의 제조에도 사용되는데, 초임계수는 낮은 이온해리 상수뿐만 아니라 낮은 유전상수를 가지고 있어 초임계상태에서 유기용매나 기체에 대해 높은 혼합성을 보이는 반면, 낮은 이온해리상수 때문에 무기용매에 대해서는 낮은 용해력을 나타낸다. 또한 초임계수의 낮은 점도, 높은 확산성은 고상-액상 계면으로 용질의 효율적 전달현상을 유도하여 양질의 단결정 제조를 가능케 한다. 일반적으로 결정이 성장하는 동안에 고체 내의 격자구조에는 자기 분자만을 선호하고 다른 이물질은 배척하게 되며, 따라서 고상-액상 계면에 이물질의 농도가 높게 된다. 초임계상태에서는 이물질의 확산계수가 액상의 경우보다도 100배 이상 크기 때문에 이물질의 농도가 낮게 되고 이에 따라서 결정성장 속도도 빨라지고 결정의 질도 좋아지게 된다.

또한 초임계수에서 수행되는 유기화학반응으로 수소화 반응, 탈 수소화 반응(수첨탈황반응), 탄소-탄소 결합반응, 수화반응/탈수반응, 부분산화 반응등이 있다. 이런 다양한 반응을 이용해 환경친화적인 화학합성 기술이나, 폐플라스틱의 재활용기술등을 개발 할 수 있고, 지금 현재도 세계 각지에서 연구 중이다.[11]

## 2.3 초임계수산화 공정 실용화를 위한 문제

### 2.3.1 SCWO 환경에서의 부식유발 요인[12]

#### 1) 산의 해리도

양이온은 보호성 산화피막의 용해도를 증가시키고, 음이온은 산화피막

의 파괴와 용액의 전기 전도도를 증가시킴으로써 재료의 부식에 커다란 영향을 미칠 수 있기 때문에 산의 해리도는 부식에 매우 중요한 역할을 한다. 일반적으로 해리도는 용매 밀도의 변화를 따르므로, 온도증가 및 압력감소에 따라 낮아진다. 결과적으로 산, 염 및 염기의 해리도는 저밀도의 초임계수에서는 극히 작다.

## 2) 수소 및 산소의 용해도

수소와 산소는 고온 수용액에서 부식을 유발하는 기체이다. 100℃ 이상의 가압수에서 이들 기체의 용해도는 온도와 압력에 따라 증가하며, 또한 아무리 낮은 농도의 산소(약 10 ppm 이하)에서도 일반 반응기 재료에 심각한 부식이 발생할 수 있다.

## 3) 산화물의 안정성

거의 모든 금속은 산화피막으로 보호되기 때문에 산화물의 용해도는 부식 진행에 매우 중요하다. 만약 산화물이 급격히 용해된다면 모재 또한 산화가 가능하기 때문에 부식속도는 높다.

## 4) 부식 생성물의 용해도

부식이 가능하다면, 그 속도는 주로 표면에 생성되는 비보호성 부식 생성물의 용해도에 의존한다. 즉 표면의 부식생성물의 용해속도는 합금원소의 염이나, 부식성 용액 내에 존재하는 음이온의 용해도와 관련이 된다. 불용성 염이 형성될 때, 즉 2차 부동태화가 일어나면, 상대적으로 낮은 속도가 관찰되었다. 그럼에도 불구하고 이 조건에서의 금속 용해속도는 금속의 부

동태 상태에서 발견되는 것에 비해 수십 배 정도 높을 수 있다.

#### 5) 음이온의 영향

할로겐 특히 염소이온은 스테인리스와 니켈계 합금에 있어서 산소가 존재하는 분위기에서는 매우 현저한 영향을 미친다. 온도가 50~150℃ 이상만 되더라도 금속표면의 보호성 산화피막을 파괴하여 깊은 공식을 유발한다.

### 2.3.2 실용화를 위한 재료기술 과제

위에서 서술한 것처럼 초임계수는 반응장으로서 광범위한 공학적 응용이 기대되고 있는데, 그 실용화를 위해서는, 반응기구의 해명, 상 균형의 평가, 반응 용기내 유동 예측 수법의 개발 등, 공학적 기반의 확립이 필요하게 된다. 반응 용기의 부식 및 부식 환경의 제어도 매우 중요한 기반기술의 하나다. 새로운 내식 내열 합금 개발이나, 리액터의 장기적 내구성과 현실적인 건설비용을 양립시키기 위해서는, 여러 가지 기존 합금의 적용한계를 정확하게 파악해, 적절한 재료 배치를 구조 시스템 설계에 반영시키는 것이 요구된다.[13]

재료기술에 관련한 과제로서는 아래 항목을 열거할 수 있다.

- 재료 선정 및 수명 예측을 위한 부식 속도 데이터베이스
- 부식 기구의 해명과 지배인자의 추출·평가
- 응력 부식 분할 발생의 임계점 조건의 파악과 기구 해명
- 새로운 내식내열 합금 개발
- 재료의 복합화 기술(라이닝 등) 확립

## 2.4 부식 모니터링

### 2.4.1 선형분극저항법 (Linear Polarization Resistance method, 이하 LPR 법 )

LPR 기술은 전기화학적 이론을 그 배경을 한다. 부식은 전자가 양극과 음극을 이동하는 전기화학적 과정으로 부식성 금속은 유체 중에 양극에서는 금속의 산화를 음극에서는 환원을 일으킨다. 작은 전압을 이용하여 용액내의 전극을 통해 분극하고, 분극으로부터 얻어지는 저항은 전극표면에서의 부식속도와 반비례적인 관계가 있다.

Stern은 기존의 이론과 실험적인 결과를 상호 관련시킴으로서 LPR법을 유도하였다.[14,15] LPR법은 대체로 열린회로전위 (Open circuit Potential, 이하  $E_{oc}$ ) -20 mV근처에서 시작하여  $E_{oc} + 20$  mV까지 분극시킨다. LPR법의 주된 장점은 다른 DC부식측정 방법에 비해 분극범위가 매우 작다는 것이고 부가적으로 비파괴 검사라는 것이다. LPR법은 장기간의 부식모니터링을 하거나 시험전극이 정상상태에서의 부식속도를 가질 경우 반복적으로 측정할 수 있다.

LPR법의 기울기는 전류의 흐름이 없는 순간에서의 전위에 대한 접선의 기울기를 의미한다. 이를 수학적으로 나타내면 2-3 식과 같다.

$$Slope = \frac{\Delta E}{\Delta i_{meas}} = R_p \quad [2-3]$$

E : 전위

$i_{meas}$  : 측정전류

이 기울기는  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ 의 단위를 가지며 부식저항 혹은 분극저항( $R_p$ )이라

고 한다. 2-4 식에서의 결과는 저항 값이며 양극과 음극 모두에서 분극 저항이 발생하며 일반적으로 양극과 음극에서의 분극저항의 값은 같다고 가정한다.[14,15]

다음의 Stern & Geary 방정식을 통해 분극저항법의 작은 양의 분극(통상 20 mV)을 통하여 부식속도를 계산한다.

$$R_p = \frac{\Delta E}{\Delta i} = \frac{\beta_a \beta_c}{2.3(i_{corr})(\beta_a + \beta_c)} = \frac{B}{i_{corr}} \quad [2-4]$$

$$i_{corr} = \frac{B}{R_p} \quad \left( B = \frac{\beta_a \beta_c}{2.303(\beta_a + \beta_c)} \right) \quad [2-5]$$

$i_{corr}$  : 부식전류밀도 ( $A/cm^2$ )

B : Tafel 기울기에 의해서 정해지는 상수

$R_p$  : 분극저항 ( $\Omega \cdot cm^2$ )

$\beta_a$  : 양극 Tafel 기울기 (Volt/decade)

$\beta_c$  : 음극 Tafel 기울기 (Volt/decade)

Stern & Geary 방정식으로 부식속도를 계산할 때 유도 과정 중에 아래의 가정이 포함되어 있음을 반드시 기억해야한다.

- 1) 부식반응은 가역적이다.
- 2) 양극과 음극의 부식반응 모두는 부식반응의 활성화 에너지에 의해 조절된다.
- 3) 전극의 표면은 분극 하는 동안 변화하지 않는다.
- 4) 분극은 부식 때문이다.

5) 정반응과 역반응의 에너지변화는 대칭적이다.

금속의 등가질량(equivalent weight)을 EW, 밀도를  $\rho$ 라고 하면 패러데이의 법칙에 의해서 부식속도는 부식전류밀도  $i_{corr}$ 에 비례하게 된다.

$$Corrosion\ rate\ (mpy) = k \frac{i_{corr}}{\rho} EW \quad [2-6]$$

k : 상수

Tafel 상수가 크거나 작으면  $i_{meas}$ 는  $i_{corr}$ 에 비례하며 이는 부식속도와 비례하게 된다. 이 영역에서 분극곡선은 직선에 가까우므로 이를 선형분극저항(linear polarization resistance)이라 한다.

#### 2.4.2 부식쿠폰 (Corrosion coupon)

쿠폰에 의한 방법은 가장 잘 알려져 있고 간단한 부식 모니터링 기술이다. 주어진 기간의 작동환경에 재료의 시편(coupon)을 설치하고 분석을 위하여 시편을 부식시킨다. 부식쿠폰으로 측정된 기본적인 측정법이 무게감량(weight loss)이다. 침지한 기간동안에서의 무게감량은 부식속도를 나타낸다.

부식쿠폰은 어떠한 상업적으로 가능한 형상이라도 제작이 가능하다. 무게감량쿠폰의 장점으로는 기술의 모든 상황의 관찰과 분석이 가능하다. 무게감량은 즉시 관찰하여 부식속도를 쉽게 계산할 수 있고, 국부부식을 확인하고 측정할 수 있으며, 부식억제제 거동을 쉽게 판단할 수 있다.

어떠한 침지된 쿠폰으로부터 얻은 무게감량의 결과는 침지된 기간동안에 일어나는 부식속도의 평균을 나타내지는 않는다는 것이 쿠폰의 단점이다. 응력이 포함된 부식, 갈바닉 부식, 다른 면적, 열 영향부의 적용에는 한계가 있다. 만약 부식의 이상현상이 침지된 기간동안에 일어났다면 쿠폰 혼자서는 이상의 발생시간을 확인할 수 없다. 이는 침지된 사이의 최고 값과 그 기간에 의존한다. 그래서 무게감량이 정적으로 확인한 증가가 모든 것을 나타내주지는 않는다. 그러므로 쿠폰에 의한 모니터링은 부식속도가 확연히 변화되지 않는 오랜 기간의 환경에서 가장 유용하게 사용된다.[16]

무게감량에 의한 측정 시 그 감량에 의해서 부식속도를 결정하게 되는데, mpy(mils penetration per year ; 1 mil = 0.001 in)로 표시되는 부식속도는 다음의 2-7 식에 의해서 계산된다.[17]

$$Corrosion\ rate\ (mpy) = \frac{534 \cdot W}{D \cdot A \cdot T} \quad [2-7]$$

W : 무게손실(mg)

D : 시편의 밀도(g/cm<sup>3</sup>)

A : 노출면적(in<sup>2</sup>)

T : 부식시험 시간(hr)

부식속도의 단위로서 단위시간당 침투깊이가 현실적 관점에서 가장 바람직한 것이긴 하지만 단위 시간당 단위 면적당 무게손실 mdd(milligrams per square decimeter per day)도 연구 목적에 종종 사용되고 있다. 최근 미터법 단위가 많이 사용되고 있지만 mpy는 여전히 미국에서 가장 널리 애용되는 부식속도 단위이다.[18]

## 3. 실험 방법

### 3.1 시험편

본 실험에서는 화학 플랜트 등에 내식용 재료로 많이 사용되고 있는 철계 내식 소재인 SUS 316L을 시험편으로 선정하였다. SUS 316L은 낮은 탄소 함유량으로 SUS 316보다 고온부식에 더 좋은 내식성을 가진다. 또한 SCWO 환경 하에서 SUS 316L의 부식거동을 이해하기 위해 SUS 316L의 합금구성원소인 Fe, Ni, Cr, Mo도 시험편으로 선정하였다. 각 원소 금속들은 순도 99.99%의 고순도 화학연구소 제품을 사용하였다.

#### 3.1.1 LPR 시험편

LPR시험편은  $\varnothing : 1 \text{ mm}$  wire를 사용 하였고, Cr은 wire가 생산되지 않는 관계로 Ta wire의 표면에 Cr을 약  $10\mu\text{m}$  전기도금한 뒤 사용하였다. 각 시험편들은 유지 등의 오염을 제거하기 위하여 탈지와 초음파 세척해 건조 시킨 후 시험에 사용하였다.

#### 3.1.2 쿠폰 시험편

쿠폰시험편으로 Fe, Mo, Cr, SUS316L은  $10 \times 5 \times 1 \text{ mm}$ , Ni은  $7.5 \times 5 \times 2 \text{ mm}$ 의 크기로 mill annealed 상태의 판을 그대로 절단하여 사용하였다. 각 시험편들은 전 표면을 emery paper로 연마 후,  $2\mu\text{m}$  diamond paste로 경면 연마를 하였다. 각 시험편들은 탈지와 초음파 세척 후 사용하였다.

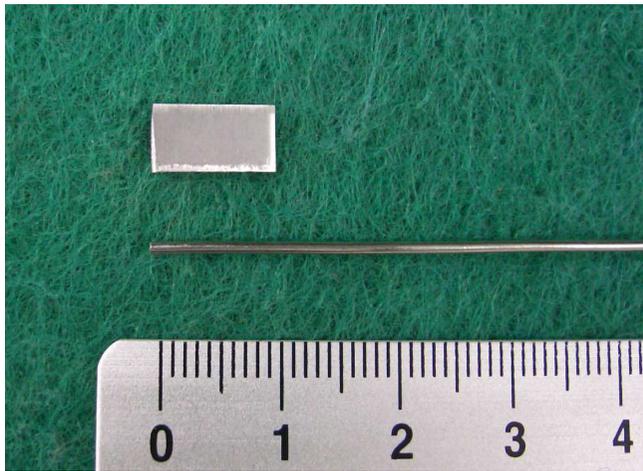


Fig. 8. Specimen for corrosion tests.

## 3.2 실험용액

초임계수 산화 공정을 이용하여 분해할 난분해성 유해 폐수 중에는 TCE(trichloroethylene), PCB(Polychlorinated biphenyls), Dioxine과 같은 유기염소 화합물이 많다. 이들 유기염소 화합물은 분해가 되면서  $Cl^-$ 가 발생하므로 반응기를 포함한 소재의 부식 우려가 있다. 본 연구의 실험에 사용하는 재료가 stainless steel인 SUS 316L이므로 시험용액으로 0.1 M HCl 용액을 사용하여 실제 초임계수시스템이 사용되는 환경과 유사한 분위기를 조성하였다. 이때 시험용액의 pH는 약 1.3으로 강한 산성용액이다.

## 3.3 실험장치 및 실험방법

### 3.3.1 선형분극시험(Linear Polarization Resistance, 이하 LPR test)

LPR test에는 반응기 내부의 시험편과의 전위차를 측정할 기준전극이 필요하다. 일반적인 수용액계에서는 상용화된 많은 기준전극이 있으나 고온고압의 환경에서의 기준전극은 Ag/AgCl 압력평형형 외부기준전극 방식으로 사용온도는 최고 300°C 이며 압력은 최대 10 MPa 이다. 하지만 본 연구에서 초임계수 반응기 내부는 400°C 이상과 40 MPa 이상 되는 고온고압영역이기 때문에 일반적으로 상용되고 있는 기준전극의 사용이 불가능하다. 그러므로 초임계수용 외부형 고온고압 기준전극(External Pressure Balanced Reference Electrode, 이하 EPBRE)(Fig. 9)을 직접 제작하여 사용하였다. 본 연구에서 제작한 EPBRE는 사용 내구성이나 편리성에서 유리한 은-염화은계 외부기준전극을 기본으로 하였다. 은-염화은 전극은 HCl 수용액에서 양극산화법으로 전극을 제작하였고, 전해질은 3 M



Fig. 9. External Pressure Balanced Reference Electrode assembly.

KCl을 사용하였다. 제작된 전극은 alumina tube에 넣고 3 M KCl로 채운 뒤, 입구는 vicor tip으로 막고, Conax fitting 방식을 응용하여 sealing을 하였다. 제작된 EPBRE 기준전극은 실험조건인 초임계수 환경의 고온고압에서 내압시험 및 전극의 전위 안정성, 가역성등 기준전극으로서의 전위 신뢰성을 평가하였다. 먼저 상온 상압에서 제작한 Ag/AgCl 전극과 포화카로멜 전극을 3 M KCl에 침지하여 장시간동안 상호 전위를 시간에 따라 측정하여 전위변화를 관측하여 기준전극의 신뢰성을 확인하였다.

초임계수 환경에서의 전기화학적 부식연구를 위해서는 고온고압에 견딜 수 있는 작업전극(WE)이 필요하다. 작업전극은 전극을 감싸고 있는 몸체 부분의 온도가 실험온도인 400°C까지 올라가고 압력 또한 40 MPa을 버텨야 되기 때문에 고온에서 압력유지가 핵심이다. 하지만 일반적으로 사용되는 PTFE sealant는 250°C를 넘으면 용융되어 압력을 유지할 수가 없다. 그러므로 고온에서 압력을 견딜 수 있도록 하기 위해 Conax gland의 구조를 수정해 ceramic sealant를 적용하였다. Fig. 10은 제작된 작업전극의 모습이다.

Fig. 11은 LPR 시험장치 모식도이다. 장치의 대부분은 SUS 316L을 사용하였고 온도가 높은 아임계와 초임계점에 가까운 부근의 장치재료는 부식이 너무 심하기 때문에 내식성이 우수한 Hastelloy C-276을 사용하였다.

SCWO 장치에 EPBRE 기준전극과 작업전극을 장착하고 먼저 다이아프램형 고압펌프(LEWA Co., series II)로 증류수를 흘려준다. 증류수가 장치를 통과해 배출되면 SCWO 장비 배출구 쪽에 있는 BPR로 반응기내부의 압력을 실험 압력인 40 MPa까지 서서히 올린다. 압력이 40 MPa로 안정이 되면 반응기를 400°C 염욕에 침지시켜 반응기 내부를 초임계 상태로 만들어



Fig. 10. Assembled specimen for LPR test (Working Electrode).

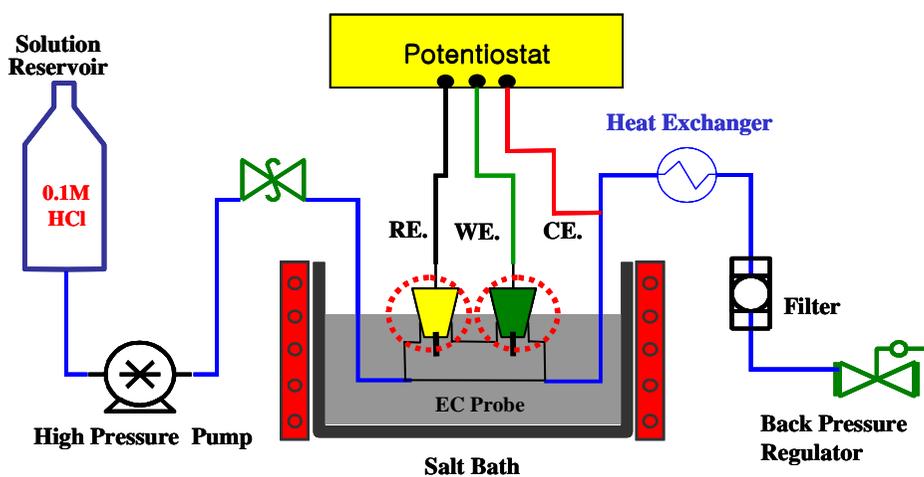


Fig. 11. Schematic diagram of SCWO reactor system for measurement of LPR.

전위가 안정될 때까지 계속 증류수를 흘려주고  $E_{oc}$ 를 측정해 전위가 안정되면 0.1 M HCl 실험용액을 4 ml/min의 유속으로 투입시켜 일정시간이 지난 뒤 전위가 안정되면 LPR test를 실시한다. LPR test는 Potentiostat(Gamry Instruments Inc., ver.4.05)를 사용하였고 시험은 작업전극의 초임계 환경에서  $E_{oc}$ 가  $\pm 2$  mV/min 이내를 이룰 때  $E_{oc}$  기준 -20 mV 에서 +20 mV 까지의 범위에서 측정하였다. LPR test가 끝나면 작업전극의  $E_{oc}$ 를 다시 측정한 뒤 원래의 전위 값으로 회복되면 동전위 분극 시험을 -1V ~ +2V까지 수행하였다.

### 3.3.2 Coupon Test

Coupon test는 금속시편을 일정 조건하에서 일정 기간동안 부식시켜 그에 따른 시편의 무게감량을 알아보는 실험이다. SCWO 반응기 내부에 각 금속 시편을 넣은 후, 고압펌프를 이용하여 증류수를 공급하고 용액 배출구 쪽에 있는 BPR(Back Pressure Regulator)로 목표하는 압력까지 끌어올린다. 예열기와 반응기를 가열하여 원하는 온도까지 승온 시키고 온도가 안정이 되면, 시험용액을 설정된 유속으로 주입하는데 시험용액은 두개의 고압펌프(LEWA, Eldex)를 사용하여 증류수와 HCl 용액을 각각 반응기 내부에 투입시킨다. 증류수는 반응기에 들어가기 전 예열기를 통과하면서 미리 충분히 가열되며, HCl은 예열기를 거치지 않고 반응기 직전에서 가열된 증류수와 혼합되어 유입된다. 반응기로 유입된 시험용액의 농도는 0.1 M이 되도록 조절하였고 유속은 4ml/min 이었다. 반응기 내부에서 유출되는 용액은 열교환기를 거쳐 충분히 냉각된 후 배출된다. Fig. 12는 Coupon test를 위한 SCWO 실험장치 모식도이다.

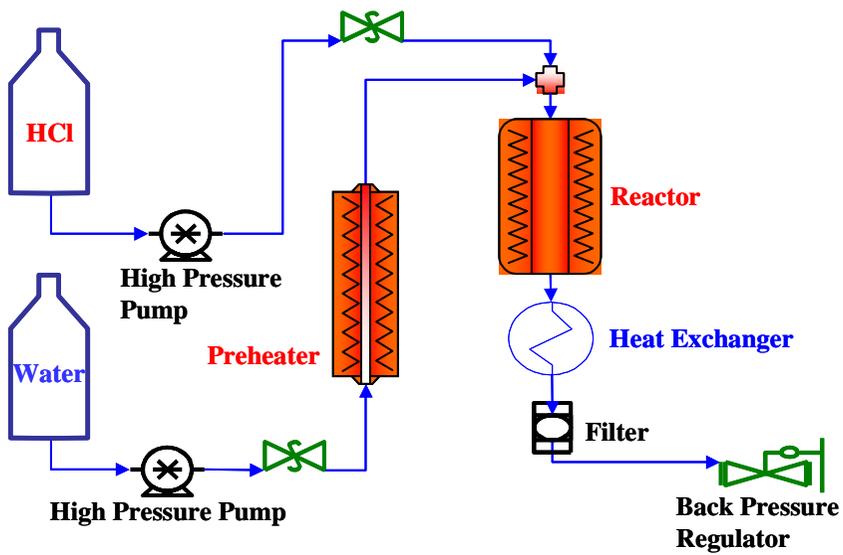


Fig. 12. Schematic diagram of SCWO reactor system for corrosion test.

반응기는 SCWO 환경의 매우 가혹한 부식 환경에서 장시간 견뎌야 하기 때문에 반응기 내벽의 부식을 최대한 방지하기 위하여 Ti를 Liner로 사용한 pressure balanced reactor 형태로 설계되었고, 반응기의 용적은 375ml이다.

본 연구에서는 400℃, 40 MPa의 온도와 압력 하에서 10시간동안 부식 시험을 실시하였다. 부식시험이 끝난 시편은 부드러운 칫솔로 이물질 및 스케일을 제거하고 에탄올에서 30분간 초음파 세척 후 60℃ 건조로에서 1시간 건조시켜 무게를 측정하였고 부식속도를 mpy 및 mmpy 값으로 환산하였다.

무게측정이 끝난 시험편은 polishing 후 SEM (Scanning Electron Microscope)과 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)(Fig. 14)로 관찰 및 분석을 실시하였다.



Fig. 13. SCWO reactor system for coupon test.



Fig. 14. Scanning electron microscope and energy dispersive X-ray spectroscope.

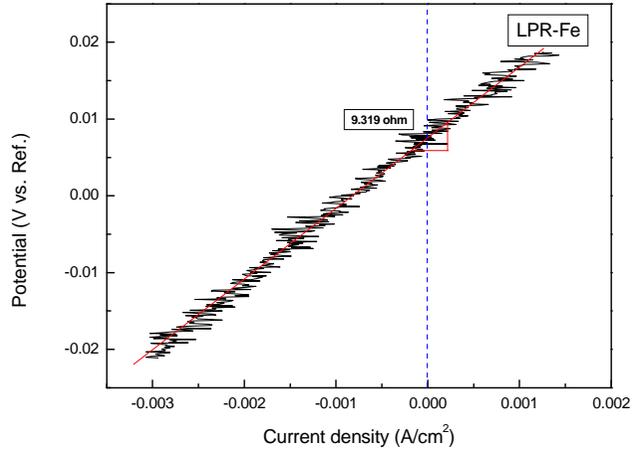
## 4. 실험 결과 및 고찰

### 4.1 LPR 기법을 이용한 금속의 전기화학적 부식 시험

400℃, 40 MPa의 초임계 조건하에서 Potentiostat 장비를 이용하여 LPR 기법으로 SUS 316L과 그 합금 원소인 Fe, Ni, Cr, Mo의 분극저항(Polarization Resistance, 이하  $R_p$ )값을 측정하였다.

Fig. 15는 초임계 조건인 400℃, 40 MPa 에서 0.1 M HCl 용액 내에서 측정한 각 시편들의 LPR test 그래프들이다. 측정된 각 시편들의 그래프들은 모두 직선형을 보인다. 각 시편들의 LPR test로 측정한  $R_p$  값들은 Table 1과 Fig. 16에 나타내었다. 각 금속의  $R_p$  값들은 편차가 작아 재현성을 보임을 알 수 있다. 이 값들을 비교해 보면 Fe가 8~10 $\Omega\cdot\text{cm}^2$  정도로 제일 낮고 Ni (10~14 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), SUS 316L(32~57 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), Cr(97~114 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ), Mo(298~336 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) 순으로 분극저항( $R_p$ ) 값이 커짐을 알 수 있다. 이는 앞서 설명한 Stern & Geary 방정식에서 과전압이 작을 경우 분극곡선의 모양이 선형에 가깝게 되는 선형분극저항 이론과 일치함을 알 수 있다. 초임계수는 유전율이 매우 낮은 무극성 유체로써 전도도가 매우 낮아 전기화학적 측정이 곤란하다고 알려져 왔지만 초임계수 환경에서 EPBRE 기준전극과 작업전극을 이용한 전기화학적인 실험을 실시한 결과, data에 이론적인 신빙성이 있음을 보여준다. 한편 이  $R_p$  값들은 상온의 수용액에서 Fe와 Ni의  $R_p$  값들이 5000 $\Omega$  이상 나오는 것에 비해 매우 낮아 초임계수에서의 금속의 부식이 매우 심함을 보여준다.

**(a)**



**(b)**

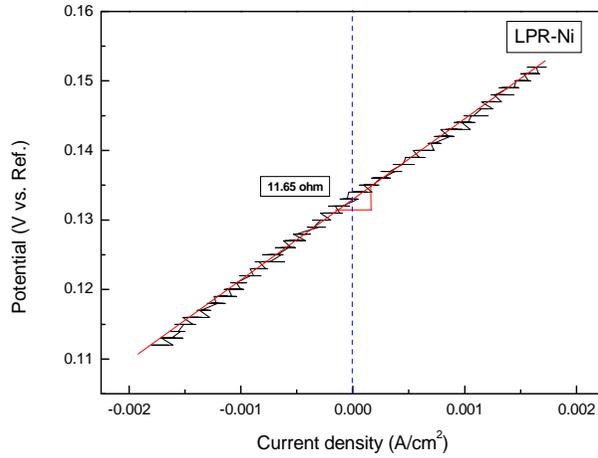
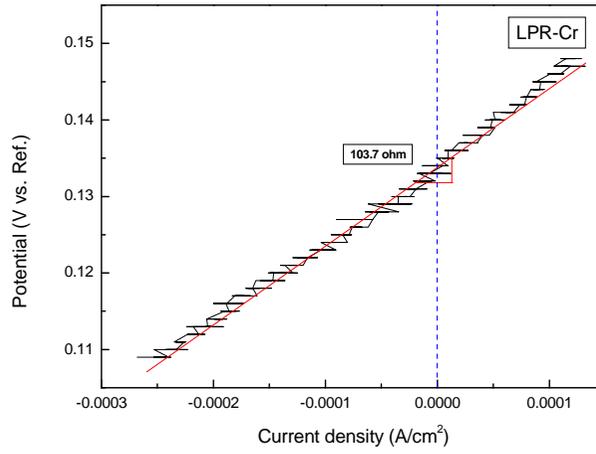


Fig. 15. Results of linear polarization tests.

(conditions : 400°C, 40 MPa, 0.1 M HCl)

(a) Fe, (b) Ni, (c) Cr, (d) Mo, and (e) SUS 316L

(c)



(d)

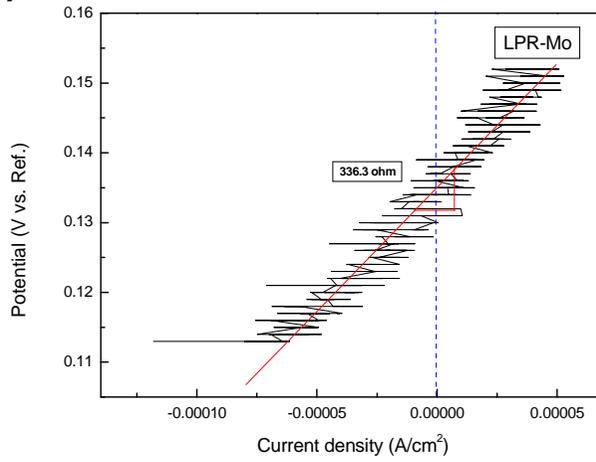


Fig. 15. (continued)

(e)

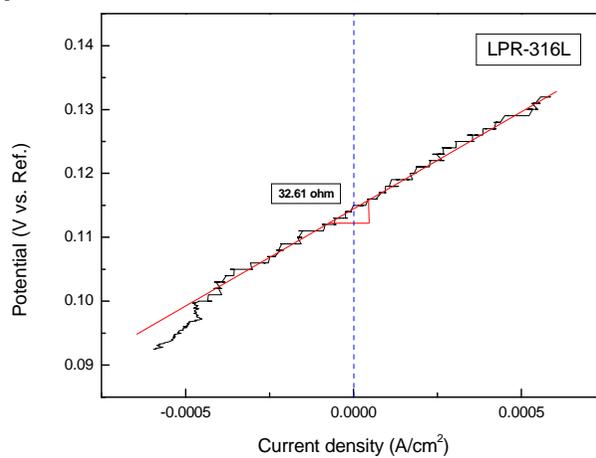


Fig. 15. (continued)

Table 1.  $R_p$  data measured by LPR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ).

Metal Test No.	Fe	Ni	Cr	Mo	SUS 316L
1	9.319	14.57	103.7	336.3	32.61
2	10.9	11.65	105.4	327.8	49.89
3	7.631	10.41	97.48	332.9	57.23
4	8.344	15.21	114.7	314.2	55.75
5	8.83	13.42	109.5	298.4	48.26

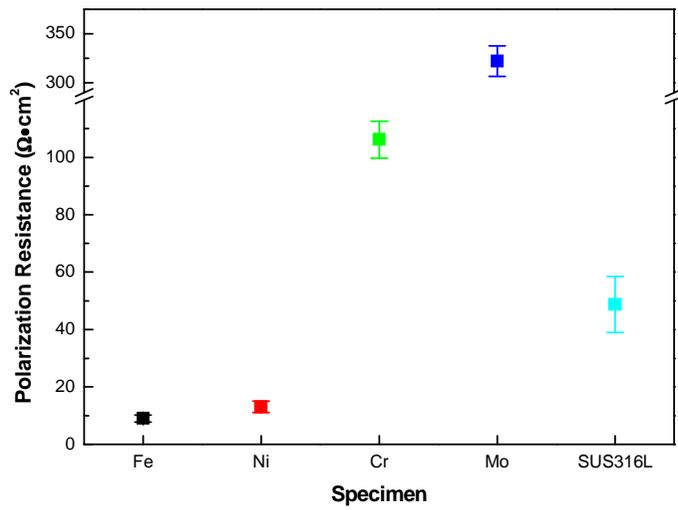


Fig. 16.  $R_p$  data graph of metal measured by LPR method.

Fig. 17은 LPR test에 사용된 작업전극의 실험 전과 실험 후의 사진들이다. LPR test는 총 실험 시간이 30분 이내로 짧지만 Fe나 Ni은 눈에 띄는 정도로 부식이 된 것이 확인 되었다. 그 외 금속들은 육안 및 현미경에 의한 금속의 부식정도를 비교하기에는 무리가 있었다. 실험 후의 시편들의 색은 모두 검정에 가까운 짙은 색을 띠는데 이는 각 금속의 산화물에 의해 형성된 것으로 보인다.

Metal Time	Fe	Ni	Cr	Mo	SUS 316L
Before					
After					

Fig. 17. LPR test specimen.

## 4.2 Coupon test를 이용한 금속 부식 시험

SCWO 환경 하에서의 LPR test에서 얻어진  $R_p$  값들의 경향이 실제로 SCWO 환경 하에서의 금속의 부식속도와 일치 하는지 확인하기 위해 무게 감량법(Weight Loss Method)으로 검증 실험을 하였다. Fig.18은 400°C, 40 MPa, 0.1 M HCl 용액에서 4 ml/min의 유속으로 10시간 동안 부식 실험한 시편의 실험 전과 후사진이다. 육안으로 보이는 부식된 각 시편의 특징으로, Fe는 검붉은 녹이 영성한 형태로 두텁게 붙어있어 손으로 문지르면 아주 쉽게 떨어져 나가 부식이 아주 심함을 알 수 있었다. Ni의 경우 녹이 전혀 없고 약간의 광택도 보이지만 현미경으로 관찰한 결과 Ni은 부식의 형태가 심한 입계부식의 형태를 띠고 있고 산화물이 생기지 않고 완전 용해가 됨을 알 수 있었다. Cr과 Mo는 색은 검게 변했지만 녹이 묻어나오지 않고 형태와 무게는 거의 변화가 없었다. SUS 316L은 얇은 검은색 녹이 피막처럼 붙어있지만 쉽게 떨어져 나갔다. Fe나 Ni, SUS 316L은 눈에 쉽게 확인될 정도로 부식이 심함을 알 수 있어, Fe나 Ni, SUS 316L은 부동태 피막이 생성되지 않음을 알 수 있다.

Table 2와 Fig. 19는 무게 감량법으로 구한 금속 시편들의 부식속도를 나타낸 도표이다. 각 금속 시편들의 부식속도를 보면 Fe가 477~488 mmpy 정도로 부식속도가 가장 빠르고 Ni(249~343 mmpy), SUS 316L(159~176 mmpy), Cr(5~7 mmpy), Mo(0.13~0.43 mmpy)순으로 부식속도가 느려짐 알 수 있다. SUS 316L은 Fe기 합금이지만 Cr과 Mo의 영향으로 Fe나 Ni보다 좋은 내식성을 보임을 알 수 있다.

Metal Time	Fe	Ni	Cr	Mo	SUS 316L
Before					
After					

Fig. 18. Coupon test specimen.

Table 2. Corrosion rate of metal measured by weight loss method.  
(mmpy)

Metal Test No.	Fe	Ni	Cr	Mo	SUS 316L
1	483.90	321.19	5.01	0.13	172.49
2	489.01	249.60	7.02	0.40	159.15
3	477.01	343.24	5.68	0.43	176.61

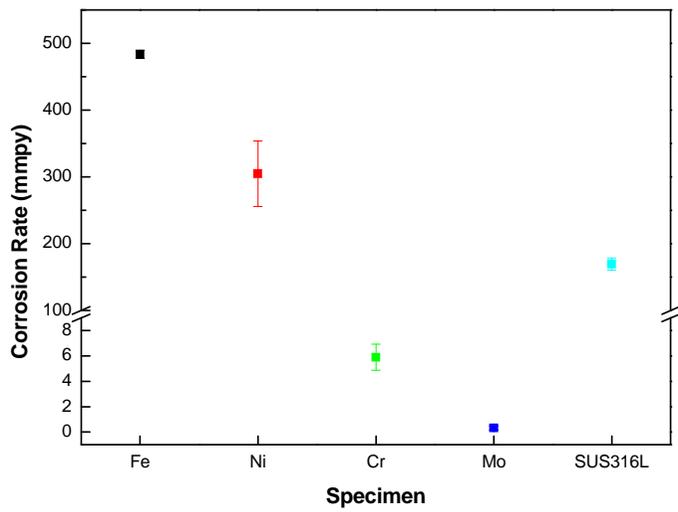


Fig. 19. Corrosion rate graph of metal measured by weight loss method.

Fig. 20은 coupon test 실험에서 구한 금속의 부식속도와 LPR test로 구한 금속의 부식저항의 값을 비교한 그림이다. 이 그래프는 coupon test 실험에서 구한 금속의 부식속도와 LPR test로 구한 금속의 부식저항 값의 경향이 비슷함을 보여준다. 이는 SCWO 시스템 내에서의 금속의 부식을 LPR test로 설명할 수 있음을 보여준다.

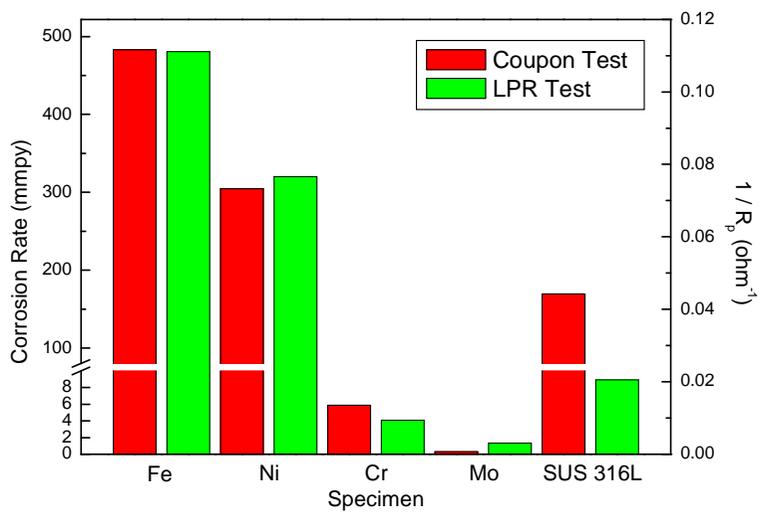


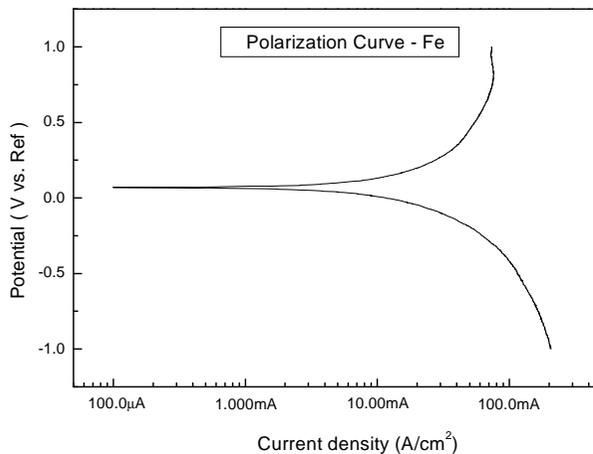
Fig. 20. The comparison of corrosion rate between weight loss method and  $R_p$  by LPR method.

### 4.3 동전위 분극 시험

SCWO 반응기에 작업전극과 EPBRE를 장착시켜 SCWO 분위기에서의 금속의 동전위 분극 실험을 하였다.

Fig. 21은 각 금속시편들의 분극곡선 그래프이다. (a)는 400°C, 40 MPa, 0.1 M HCl 용액에서 측정한 Fe의 분극곡선으로 부식전위는 53 mV이고 부식전류는 약 4 mA/cm<sup>2</sup>이었다. 이 부식전류 값은 상온 0.1 M HCl 용액에서 Fe의 부식전류 값인 수~수십 μA/cm<sup>2</sup> 비해 훨씬 큰 값으로 초임계 영역에서의 부식이 얼마나 심한지 알 수 있었다. 또한, 그래프의 양극 분극에서 부동태 영역이 보이지 않고 활성화 용해 거동만 보이는 것을 관찰 할 수 있었다. (b)는 초임계수 영역에서 Ni의 분극곡선을 그린 그래프로 부식전위는 83 mV, 부식전류는 약 3 mA/cm<sup>2</sup>이었다. 이 그래프도 Fe와 마찬가지로 양극 분극에서 활성화 용해 반응만 보인다. (c)는 Cr의 분극곡선으로 부식전위는 65 mV이고 부식전류는 약 250 μA/cm<sup>2</sup>로 Fe나 Ni의 부식전류보다 100배나 작아 Fe, Ni보다 좋은 내식성을 보인다. 그림을 보면 약 400 μA/cm<sup>2</sup>의 ㉠부분(120 mV)에서 부동태 거동이 시작되는 됴을 알 수 있다. 하지만 전위가 올라감에 따라 부식전류도 서서히 증가해 완전한 부동태 영역으로 가지 못하고 ㉢(325 mV)에서 과부동태 부식반응이 일어남을 관찰할 수 있다. (d)는 Mo의 분극저항을 측정한 그래프이다. 부식전위는 147 mV이고 부식전류는 약 200 μA/cm<sup>2</sup>로 Mo도 Cr과 같이 부동태 거동을 보이는데 부식전위 263 mV, 부식전류는 약 1~2 mA/cm<sup>2</sup>정도에서 부동태 거동이 시작되어 곧바로 과부동태 부식반응이 일어남을 알 수 있다. (e)는 SUS 316L의 분극곡선으로 부식전위는 -58 mV, 부식전류는 약 1 mA/cm<sup>2</sup>이다. SUS 316L은 내식성이 좋은

**(a)**



**(b)**

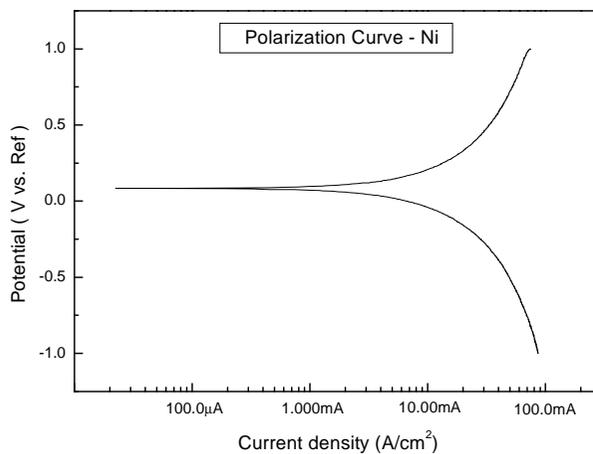
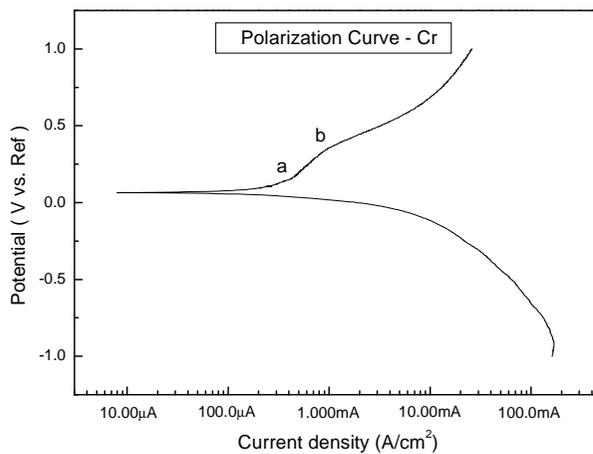


Fig. 21. Polarization curve of metals exposed to 0.1 M HCl  
-400°C-40 MPa (a) Fe, (b) Ni, (c) Cr, (d) Mo,  
(e) SUS 316L, and (f) all metals.

**(c)**



**(d)**

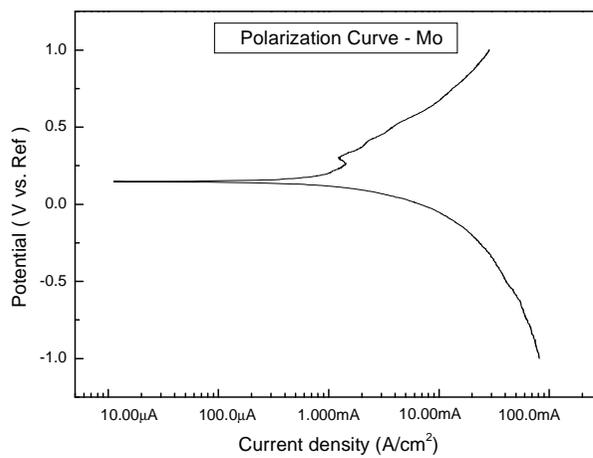
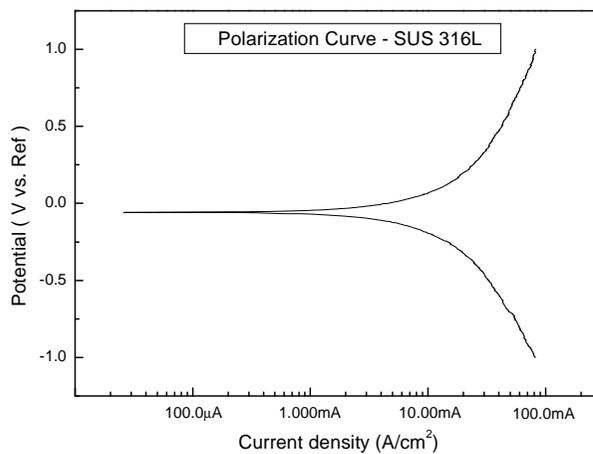


Fig. 21. (continued)

(e)



(f)

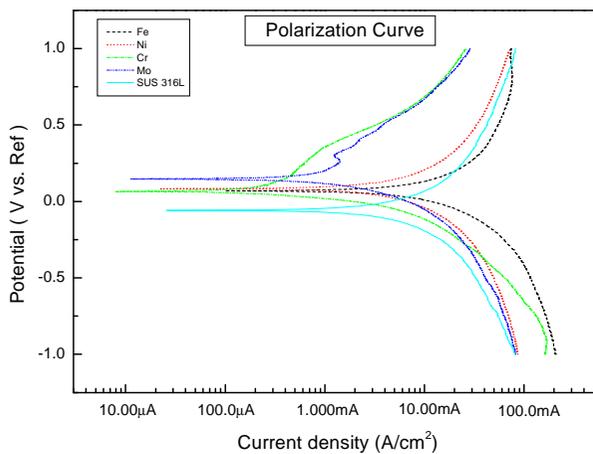


Fig. 21. (continued)

Cr과 Mo가 합금원소로 들어 있어 초임계수 환경에서의 부식에 좋은 결과를 기대 했지만 기대와는 달리 Fig. 21-(f)에서처럼 SUS 316L의 부식거동이 Fe과 Ni의 부식거동에 지배적으로 따르기 때문에 부동태 거동 없이 활성화 용해 거동만 있어 부식이 많이 됨을 알 수 있다.

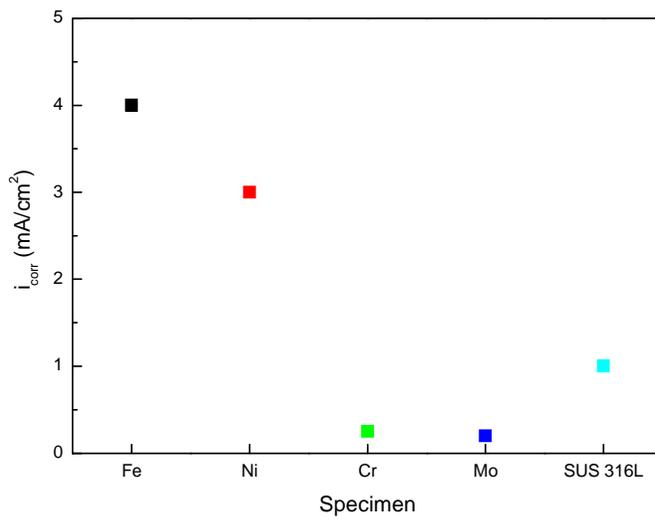


Fig. 22. Corrosion current density of metal measured by polarization curve.

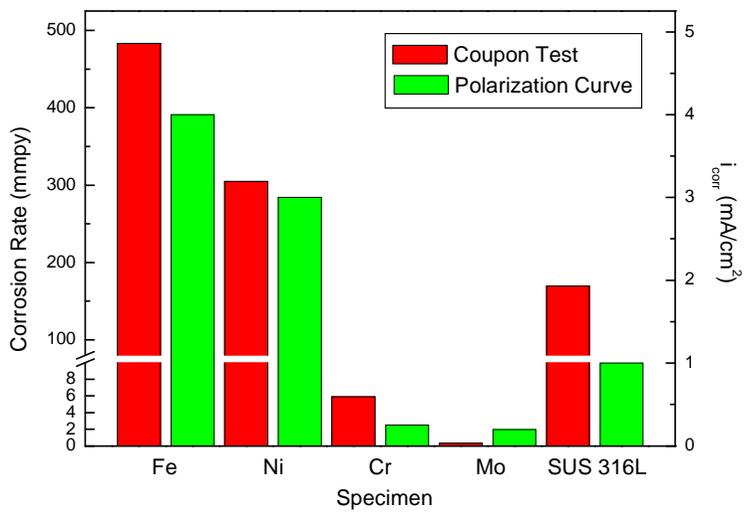


Fig. 23. The comparison of corrosion rate between weight loss method and  $i_{corr}$  by polarization curve.

#### 4.4 단면관찰 및 분석

시험편의 부식된 형상과 거동을 관찰하기 위하여 단면을 SEM (Scanning Electron Microscope)과 EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy)로 분석하였다.

Fig. 24-(a)는 400°C, 40 MPa, 0.1 M HCl 용액에서 10시간 동안 부식 실험한 SUS 316L 시험편의 단면 사진이다. (b)는 시험편 단면의 성분분석을 위하여 Fe, Ni, Cr, Mo에 대하여 EDS line 분석한 그래프이다. 이 도표를 보면 Fe와 Ni은 산화물층의 전 영역에서 거의 검출되지 않음을 보여준다. 반면 Cr은 모재에서보다 산화물층에서 급격하게 많이 검출되었고, Mo는 모재보다 산화물층에서 약간 더 많이 검출되나 전 영역에 걸쳐 대체적으로 균일하게 검출되었다. (c)는 SUS 316L의 합금 원소인 Fe, Ni, Cr, Mo를 모재에서 산화물층까지 구역별로 EDS 정량 분석한 결과이다. 이 그래프에서 모재 부위인 1번과 2번은 각 합금 원소들의 농도가 일정하였으나, 모재와 산화물층의 경계에서 급격하게 농도가 변함을 알 수 있다. 경계를 지나면서 Fe의 농도는 약 70%에서 20%정도로 급격히 떨어지고 산화물층의 외곽으로 갈수록 점점 농도가 떨어져 0~3%정도만 남아있다. Ni도 Fe와 같이 용해반응이 심해 약 12%에서 5%정도로 농도가 낮아진다. 이에 비하여 Cr은 약 18% 정도의 농도가 경계면을 지나면서 급격히 올라가 약 90%까지 농도가 증가함을 보이고, Mo도 모재에서보다 산화물층에서 농도가 약간 증가함을 보인다.

위의 결과를 정리하면, 초임계수 영역에서 SUS 316L의 부식은 주로 Fe와 Ni의 선택적 용해반응에 의해 진행되고, 그 결과 Fe과 Ni이 거의 다 빠져나간 부분에는 Cr과 Mo만 남아 산화물층을 형성하고 있음을 알 수 있다.

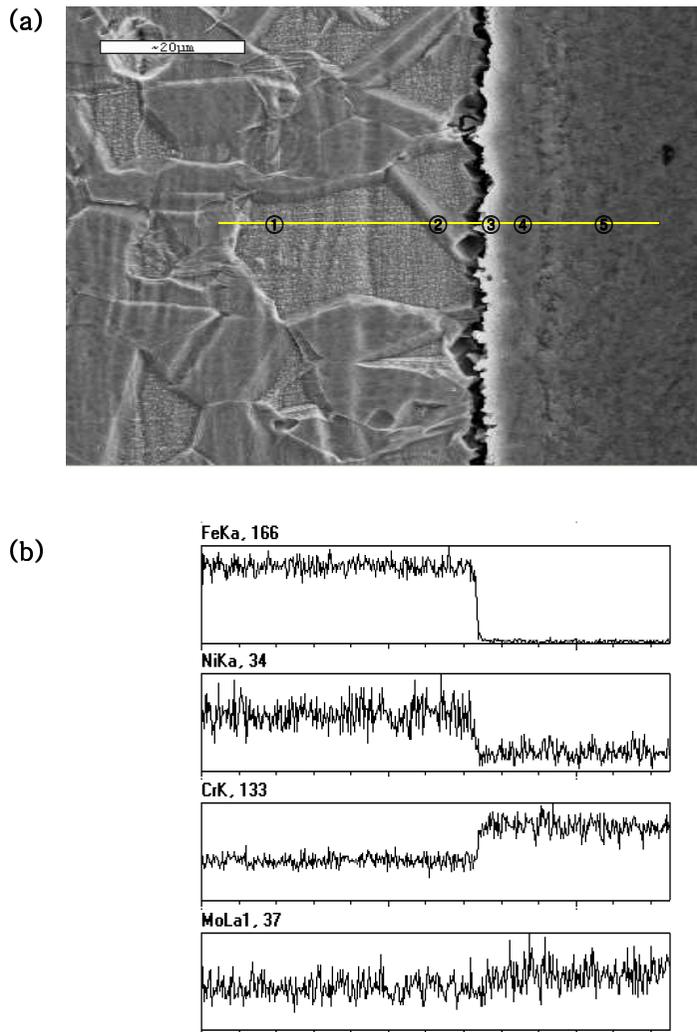


Fig. 24. EDS of cross-section of SUS 316L specimen exposed in 0.1 M HCl at 400°C and 40 MPa for 10h.  
(a) SEM microstructure of the SUS 316L  
(b) Line profile, and  
(c) Quantitative analysis (point detected)

(c)

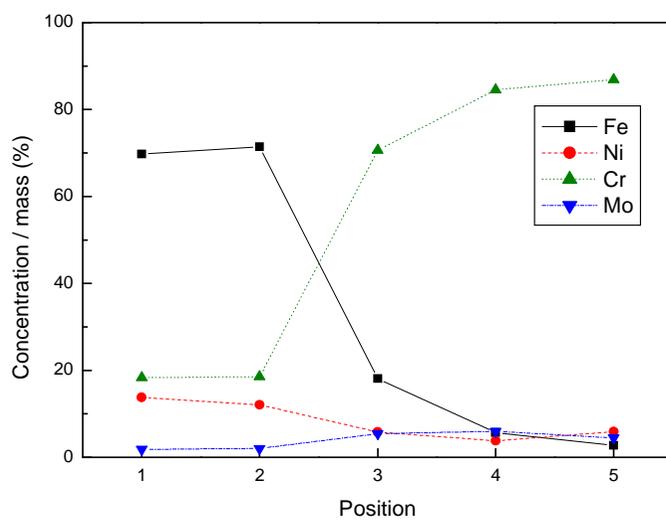


Fig. 24. (continued)

Fig. 25는 초임계수 환경에서 부식된 SUS 316L의 입계 및 산화물층의 원소 분포 및 부식 거동을 고찰 하고자 EDS 원소 mapping을 한 결과이다. 그림을 보면 산화물층의 원소들이 균일하게 분포 되어있어 부식의 형태가 국부부식이 아닌 전면부식의 형태를 띠고 있음을 알 수 있다. EDS 원소 mapping의 결과를 보면 산화물층을 구성하고 있는 대부분의 원소는 Cr과 Mo이고 Fe와 Ni은 거의 검출 되지 않았다. 이는 초임계수 환경에서의 부식이 Fe와 Ni의 용해반응에 의해 진행이 되며 Cr과 Mo는 초임계수 환경에서 좋은 내식성을 보여 용해되지 않고 산화물층을 생성한다. 하지만 SUS 316L의 80%이상을 차지하는 주 원소합금인 Fe와 Ni이 빠져나간 산화물층은 Cr과 Mo만 남아 다공성 구조의 산화물층을 이루고 있어 부동태 피막으로서의 역할을 하지는 못하는 것으로 보인다.

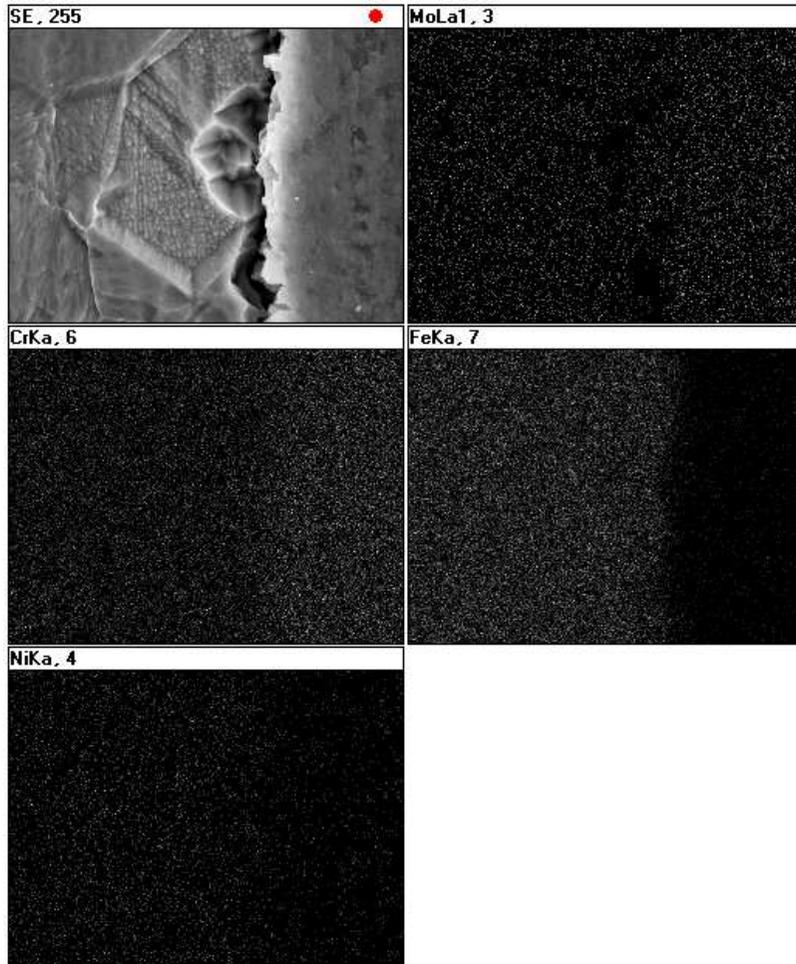


Fig. 25. EDS mapping of cross-section of SUS 316L specimen exposed in 0.1 M HCl at 400°C and 40 MPa for 10 h.

## 5. 결 론

1. 고온 고압의 초임계수 환경에서 LPR법을 이용해 SUS 316L 및 합금원소들의 부식을 전기화학적으로 측정결과 data들의 재현성과 신뢰성을 확인하였다.
2. 무게감량법을 이용해 구한 부식속도(mmpy)와 전기화학적 방법인 LPR법으로 구한 부식저항(Rp)값을 비교해 본 결과, 합금 원소별 상대적인 부식속도 경향이 같게 나옴을 알 수 있었다.
3. Cr과 Mo는 양극분극 시 약간의 부동태 거동을 보이지만 곧 과부동태 부식거동을 보였다. Fe와 Ni은 활성태 부식거동만 보였고, SUS 316L도 활성태 부식거동만 보이는데 이는 합금의 주원소인 Fe와 Ni의 부식거동에 의한 것이다.
4. 산화물층을 EDS로 분석한 결과, SUS 316L은 Fe와 Ni의 선택적 용해가 주 부식기구임을 알 수 있었고, 모재를 둘러싸고 있는 피막은 Cr과 Mo가 주성분인 다공성의 산화물층을 이루고 있어 부동태 피막으로써의 역할을 하지 못했다.
5. 분극곡선 및 EDS 관찰에서 SUS 316L은 부동태 피막을 형성하지 못하고 상당히 큰 부식속도를 나타내어 SUS 316L이 초임계수 시스템용 소재로 부적합함을 알 수 있었다.

## 참 고 문 헌

- [1] M. Modell, "Processing Methods for the Oxidation of Organics in Supercritical Water." US Patent 4, 338, 199 (1982).
- [2] R. M. Latanision, "Corrosion science, corrosion engineering, and advanced technologies", Corrosion Vol 51, No. 4, 270 (1995).
- [3] Digby D. Macdonald, "An Overview of the Chemical and Electrochemical Conditions that Exist in SCWO systems." CORROSION 2001, paper No. 01358 (2001).
- [4] N. Boukis, R. Landvatter, W. Habicht, G. Franz, S. Leistikow, R. Kraft, O. Jacobi, "First Experimental SCWO Corrosion Results of Ni-Base Alloys Fabricated as Pressure Tubes and Exposed to Oxygen Containing Diluted Hydro-chloric Acid at  $T \leq 450^{\circ}\text{C}$ ,  $P=24\text{MPa}$ ." Processing of the 1st Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island, FL, 6-9 Feb. WCM Forums, Lake Bluff, IL. (1995).
- [5] D. B. Mitton, J. C. Orzalli and R. M. Latanision, "Corrosion Studies in Supercritical Water Oxidation Systems", 12th Int. Conf. on the Properties of Water and Steam, Orlando, FL, Sept. 11-16, 1994, p. 638, Begell House, NY (1995).

- [6] G. T. Hong, D. W. Ordway, "Materials Testing in Supercritical Water Oxidation Systems." Processing of the 1st Int. Workshop on Supercritical Water Oxidation, Amelia Island, FL, 6-9 Feb. WCM Forums, Lake Bluff, IL. (1995).
- [7] 水熱科學 핸드ブック 編集委員会編, "水熱科學ハンドブック", 技報堂出版 (1997).
- [8] S. Sourirajan, G. C. Kennedy, American Journal of Science, Vol.260 (1962).
- [9] 水野孝之, "材料と環境", 47 (1998).
- [10] 이규환, "Study on the Corrosion Resistance Materials for SCWO systems." 과학기술부, 3-4 (2004).
- [11] 이윤우, "초임계 상태의 물 용매를 이용한 화학반응", 機械와 材料 Vol.13 No.1, 한국기계연구원 (2001).
- [12] 장도연, 이규환, 정용수, "초임계수 산화 시스템에서의 부식", 機械와 材料, Vol.13 No.1, 한국기계연구원 (2001).
- [13] 小林 輝雄, "酸化性超臨界水環境における反応容器用候補材料の腐食挙動に関する研究." 7, 8 (2002).
- [14] William Stephen Tait, "An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing and engineers and scientists." 1-55 (1904).
- [15] M. G. Fontana, "Corrosion engineering", McGraw-Hill, 153-218 (1987).
- [16] NACE Standard RP 0189-95, "On-line monitoring of cooling

waters" (1995).

[17] ASTM Standard G96-90, Standard guide for on-line monitoring of corrosion in plant equipment (electrical and electrochemical methods) (1996).

[18] 문경만, "실용전기화학", 효성출판사, 176-184 (1999).