

2004 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

고온 리튬용융염에서 스테인레스강 및 Inconel 합금의 부식거동

Corrosion Behavior of Stainless Steels and Inconel Alloys in Hot Lithium Molten Salt

조수행, 임중호, 정준호, 허진목, 오승철, 박성원

한국원자력연구소,

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

고온 리튬용융염계에서 Type 304 S.S., 321 S.S., Inconel 601, 690의 부식거동을 분위기온도; 650~800°C, 부식시간; 24~312시간, Li₂O농도; 3wt%, 혼합가스농도; Ar-10%O₂에서 조사하였다. 부식속도는 304 S.S. > 321 S.S. > Inconel 690 > Inconel 601 순으로 나타났으며, Inconel 601 합금이 가장 우수한 내부식성을 나타내었다. Inconel 601의 부식생성물은 Cr₂O₃, NiFe₂O₄, Inconel 690은 반응초기에는 Cr₂O₃만 형성되며, 반응시간이 증가함에 따라 Cr₂O₃, NiFe₂O₄로 나타났다. Type 304 S.S., 321 S.S.의 부식생성물은 Cr₂O₃, FeCr₂O₄로 나타났다. Inconel 601, 690의 부식형태는 균일부식, Type 304 S.S., 321 S.S.는 입계부식을 나타내었다.

Abstract

Corrosion behavior of Type 304 S.S., 321 S.S., Inconel 601 and Inconel 690 in hot lithium molten salt was investigated in the range of temperature; 650 ~ 800°C, time; 24~312h, Li₂O; 3wt%, mixed gas; Ar-10%O₂. The order corrosion rate was 304 S.S. > 321 S.S. > Inconel 690 > Inconel 601. Inconel 601 alloy showed the highest corrosion resistance among the examined alloys. Corrosion products of Inconel 601 were Cr₂O₃ and NiFe₂O₄, in case of Inconel 690, a single layer of Cr₂O₃ was formed in the early stage of corrosion, Cr₂O₃ and NiFe₂O₄ with increase of corrosion time. Cr₂O₃ and FeCr₂O₄ on Type 304 S.S. and 321 S.S. were showed. Inconel 601 and 690 showed uniform corrosion behavior and Type 304 S.S., 321 S.S. showed intergranular corrosion behavior.

1. 서 론

용융염은 수용액과는 달리 비교적 새로 알려진 용매이며, 금속화합물의 용해 이외에도 고온에서 증기압과 점도가 낮고 조업온도에서 액상으로 존재하며 전기화학적 및 열적으로 안정하기 때문에 금속제조나 전기화학분야에 널리 응용되고 있다. 근래에 와서 제트엔진, 연료전지, 촉매, 태양에너지 그리고 금속정제 분야에서 용융염에 관하여 집중적으로 연구가 이루어지고 있다. 따라서 이러한 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 엔진의 가스터빈에서 주로 발생하는 용융황산염(Na_2SO_4)^{1~3)} 또는 연료전지에서 전해질에 의한 용융탄산염 부식 연구^{4~5)}가 활발히 이루어지고 있으며, 염화물에 의한 가속산화(accelerated oxidation)에 대해서도 많은 보고^{6~8)}들이 있다. 특히 scale/금속 계면에서 발생한 기체 염화물은 합금표면의 산화물과 반응하여 보호피막을 파괴하고, 반응생성물인 Cl_2 가 산화물/금속 계면에 침투하여 형성된 FeCl_2 는 증발하여 산화층을 통해 외부로 확산하는 과정에서 산소와 반응, 산화물로 변화하는 과정에서 산화를 가속시키는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 염화물은 산소를 포함하지 않으며, 용융염에 대한 산소의 용해도는 극히 낮아 LiCl-KCl 혼합용융염에서 전기화학적으로 측정된 부식속도(부식전류)는 산화성 불순물 NO_3^- 농도에 비례하며, 불순물이 매우 적은 용융염에서는 부식이 거의 일어나지 않는 것으로 보고되었다.⁶⁾ 염화물계 용융염에서도 산화반응이 주 부식반응인 것이 제시된 바 있다.^{7,8)} 사용후핵연료 차세대관리공정은 혼합용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 산화우라늄이 우라늄메탈로 환원되는 공정이다. 이러한 공정은 650℃ 이상의 고온에서 부식성이 강한 용융염 상에서 이루어지고, 또한 산소가 발생하는 산화성 분위기이기 때문에 이에 적합한 용융염취급재료의 개발이 매우 중요하다. 그러나 고온 용융염 취급장치재료의 내식성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산소가 발생하는 고온 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 용융염계 분위기에서 304, 321 스테인레스강, Inconel 601 및 690 합금의 부식거동을 고찰하여 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 부식시험재료는 기존 스테인레스강과 Inconel 합금을 부식시편으로 사용하였으며, 이들의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 부식시험은 일체형 전기로내에 혼합용융염 LiCl-Li₂O를 MgO 도가니에 넣고 시편을 침적시켜 알곤-10%산소가스를 주입하는 분위기에서 부식시험을 행하였다. 시편의 크기는 15(W) x 70(H) x 2.0 mm(T)이며, 부식시험 직전에 에머리 페이퍼 1200까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 시편으로 사용하였다. 부식환경온도는 650 ~ 800°C를 선택하였으며, 부식시간은 24 ~ 312시간, Li₂O의 농도는 3% 무게중량, 혼합가스의 농도는 알곤-10%산소로 부식시험을 행하였다. 부식시험 후 시편은 ASTM에 의해 만들어진 세척액으로 초음파 세척하여 부식물을 제거하였으며, 또한 시험 후 scale과 시편의 표면과 단면을 광학현미경, 전자현미경, X선 회절분석기, XPS 및 EPMA를 사용하여 관찰·분석하였다.

Table 1. Chemical composition of alloys

Alloy	Chemical composition (wt.%)						
	C	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	S
Type 304 S.S.	0.04	71.14	8.65	18.28	0.54	1.06	0.002
Type 321 S.S.	0.04	71.00	9.10	17.10	0.57	1.17	0.001
Inconel 601	0.03	13.00	60.30	22.50	0.30	0.30	0.002
Inconel 690	0.079	10.00	56.30	29.82	0.53	0.28	0.002

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 650~800°C, 72시간(Fig. 1(a)), 650°C, 24~312시간(Fig. 1(b))에서 부식시험 한 Type 304 S.S. 부식생성물의 XRD 분석 결과를 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응온도 및 반응시간에 관계없이 모든 경우에서 부식생성물은 Cr₂O₃ 및 FeCr₂O₄로 판명되었다. 아울러 Type 321 S.S의 경우도 반응온도 및 반응시간에 관계없이 모든 경우에서 부식생성물은 Cr₂O₃ 및

FeCr₂O₄로 나타났다. 이러한 결과로부터 스테인레스강에서 열역학적으로 가장 안정한 산화물은 Cr₂O₃이므로 시편의 가장 바깥쪽에 생성되는 산화물은 Cr₂O₃를 예상할 수 있다. 그러나 부식생성물들이 Cr₂O₃ 이외에 FeCr₂O₄가 함께 관찰되는 이유는 산화피막을 통한 Fe 이온의 외부확산이 Cr 이온의 확산 속도보다 빠르기 때문에 가장 바깥쪽에 Fe를 함유한 산화물이 형성된 것으로 판단된다. 따라서 스테인레스강의 부식생성물은 산화에 따른 열역학적 안정성과 함께 이온들의 외부확산 속도에 의존할 것으로 판단된다.

Fig. 2에 650~800°C, 72시간(Fig. 2(a)), 650°C, 24~312시간(Fig. 2(b))에서 부식실험 한 Inconel 601 부식생성물의 XRD 분석 결과를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 반응온도 및 반응시간에 관계없이 모든 경우에서 부식생성물은 Cr₂O₃ 및 NiFe₂O₄로 판명되었다.

Fig. 3에 650~725°C, 72시간(Fig. 3(a)), 650°C, 24~312시간(Fig. 3(b))에서 부식실험 한 Inconel 690 부식생성물의 XRD 분석 결과를 나타내었다. Fig. 3(a)에서 보듯이 650~725°C, 72시간에서는 단상의 Cr₂O₃의 부식생성물이 관찰되었다. Fig. 3(b)에서 보듯이 650°C에서 반응시간에 따른 부식생성물의 XRD 분석 결과로서 비교적 반응시간이 적은 24시간 및 72시간동안 부식시킨 경우 부식생성물은 Cr₂O₃로 확인되나 168시간 및 312시간 동안 부식시킨 경우 Cr₂O₃ 피크 이외에 NiFe₂O₄의 상이 함께 관찰되고 있다. 기지금속의 표면에 형성되는 산화물이 단일상으로 유지되려면 기지금속과 산화막의 계면에 용질 금속이 충분히 공급되어야 하는데, Inconel 690인 경우 Cr의 농도가 약 30% 정도로 충분히 높아 산화막으로 공급되는 Cr의 양이 많기 때문에 부식초기에는 단상의 Cr₂O₃를 형성하는 것으로 판단된다. 그러나 부식시간의 증가에 따라 기지금속내의 Cr이 고갈되면서, Fe 및 Ni 이온의 외부확산으로 인해 Cr₂O₃ 산화물층 외부에 NiFe₂O₄ 부식층이 형성되는 것으로 판단된다.

Fig. 4는 650°C, 24~312시간 부식실험 한 Type 304 S.S., 321 S.S. 및 Inconel 601, 690의 무게변화를 반응시간과의 관계로 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 부식속도는 304 S.S. > 321 S.S. > Inconel 690 > Inconel 601의 순으로 낮게 나타났으며, Fe-base 합금인 스테인레스강에 비하여 Ni-base 합금인 Inconel 합금의 부식속도가 낮게 나타났다. Wood⁹⁾ 등은 Fe-Cr-Ni계 합금의 산화실험으로부터 금속표면에 형성된 Ni-rich 스피넬이 Fe-rich 스피넬보다 양이온 결함의

수가 적게되어 이온의 확산을 억제한다고 보고한바 있다.

Fig. 5는 650~800°C, 72시간 부식실험 한 Type 304 S.S., 321 S.S. 및 Inconel 601, 690의 무게변화를 반응온도와의 관계로 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 반응온도가 725°C 미만의 조건에서 Inconel 601 및 Inconel 690의 중량감소가 304 S.S 및 321 S.S 보다 작았으나 800°C의 반응온도에서는 Inconel 690의 중량감소가 급격히 증가하고 있다. Inconel 690은 Inconel 합금 중 Cr 함량이 높고 Ni의 함량이 적은 것이 특징인데, 일반적으로 Cr은 산화 시 산화막내에 압축응력이 형성되고, 이러한 압축응력은 Cr 양이온이 외부로 확산하고, 산소 음이온의 내부확산에 의해 형성되며 Cr₂O₃은 균열에 민감하다고 알려져 있다¹⁰⁾. Ling 등의¹¹⁾ Ni-Cr계 합금의 고온 산화실험에서 외부피막인 Cr₂O₃ 산화피막을 형성하는 곳 직하에 Cr 결핍지역이 존재한다고 보고하면서 그 이유는 표면에서 산화물 형성을 위해 Cr이 소모되었기 때문이라고 하였다.

Fig. 6에 Inconel 690의 부식에 따른 반응시간 및 반응온도별 시편의 단면사진을 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 스테인레스강과 같이 입계부식의 양상은 관찰되지 않았고 외부에서 기지금속쪽으로 부식이 진행되는 전면부식의 양태를 보이고 있으며 반응온도 및 반응시간의 증가에 따라 부식침투깊이가 증가하며 부식이 가속화되는 것으로 나타났다. 특히 725°C의 반응온도에서 72시간 및 168시간 동안 부식시킨 경우 시편 내부에 균열의 진전이 관찰되었다. 725°C의 온도에서 168시간동안 부식된 시편의 Cr 성분의 mapping 결과 균열 직하에서 Cr 성분의 농축이 관찰되고 대부분의 Cr은 고갈된 것을 알 수 있다.

Fig. 7은 725°C, 72~168시간동안 부식실험 한 Type 304 S.S. 및 321 S.S. 시편 부식층의 SEM을 나타낸 것이다. Fig. 7(a)와 (c)에서 볼 수 있듯이 부식형태는 입계부식으로 확인되었으며, Fig. 7(a)와 (c)의 부식조건보다 부식이 더 진행된 Fig. 7(b)와 (d)에는 부식층 직하에 균열이 존재하고 있다. 따라서 초기에는 부식이 입계를 따라 진행되면서 부식층과 기지금속의 계면에서 균열이 발생하는 것으로 판단된다. 이러한 균열의 진전은 결국 보호성피막의 박리를 야기하여 기지금속이 부식매체에 노출됨에 따라 부식이 가속화 될 것으로 판단된다.

Fig. 8에 725°C, 168시간 부식실험 한 Inconel 601 시편의 SEM을 나타내었다. Inconel 601은 산소활성원소인 Al을 약 1.5% 포함하고 있다. 일반적으로 Al계 산화물은 고온에서 안정하며 치밀

하고 균일한 피막을 형성하기 때문에 산화물 중에서 이온확산도 낮고, 박리되기 어려운 특징을 가지고 있다¹²⁾. Fig. 8에서 보는 바와 같이 구성원소의 mapping 결과 Cr은 scale내에서 상당량 고갈되었으며 Al은 scale/금속계면에 농축되어 있다. 따라서 Cr계 산화물은 보호성피막의 역할을 하지 못하는 것으로 보이며, scale 바깥쪽에 산소가 농축된 것으로 보아 Al은 산소이온의 내부확산을 저지하는 장벽역할을 하는 것으로 보인다. 아울러 Inconel 601이 가장 우수한 내부식성을 보이는 이유는 산소활성원소인 Al을 함유하고 있기 때문인 것으로 판단된다.

Fig. 9에 650°C, 312시간 부식실험 한 시편들의 단면조직과 산화층 구성원소의 mapping 분석 결과를 나타내었다. 모든 경우에서 산화층에서는 Cr 및 Fe는 고갈되고 Ni-rich 현상이 관찰되었다. 이러한 결과는 Cr 및 Fe계 산화물인 주된 외부 부식층이 탈 scale되었기 때문에 subscale에서는 Cr 및 Fe 성분의 고갈현상을 나타낸 것으로 생각된다. 일반적으로 Ni는 산화층/산화층간의 계면이나 산화층/금속 계면에 농축되어 산화속도를 감소시키는 것으로 알려져 있으며¹⁰⁾, 본 연구결과에서도 탈 scale된 표면 직하에 Ni의 농축현상이 나타났으며, 이러한 현상으로 인해 Ni 성분이 산화물 주위에 농축되어 내부산화를 저지하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

1. Ni-base인 Inconel 합금이 Fe-base인 스테인레스강보다 우수한 내부식성을 나타내었다.
2. Type 304 S.S. 및 321 S.S.의 부식생성물은 Cr_2O_3 와 FeCr_2O_4 , Inconel 601은 Cr_2O_3 와 NiFe_2O_4 이었으며, Inconel 690은 부식초기단계에서는 단상의 Cr_2O_3 , 부식이 진행되면서 Cr_2O_3 외에 NiFe_2O_4 가 함께 관찰되었다.
3. Type 304 S.S. 및 321 S.S.는 입계부식을 보인 반면 Inconel 601과 Inconel 690은 전면부식거동을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. J. Kohl, G. J. Santoro, C. A. Stearns, G. C. Fryburg and D. E. Rosner, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1054 (1979)
2. S. Kameswari, *Oxid. met.*, 26, 33 (1973)
3. A. Rahmel and H. J. Engell, *Corrosion*, 18, 320 (1969)
4. M. Spiegel, P. Biedenkopf and H. J. Grabke, *Corros. Sci.*, 39, 1193 (1997)
5. S. Mitsuhashi, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2713 (1990)
6. M. M. Kochergin and G. I. Stolyarava, *J. Appl. Chem. USSR*, 29, 789 (1956)
7. H. R. Copson, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 257 (1953)
8. F. Colom and A. Bodalo, *Corros. Sci.*, 12, 73 (1972)
9. G. C. Wood, *Corros. Sci.*, 2, 173 (1962)
10. H. Izuta and Y. Komura, *J. Jpn. Inst. Met.*, 58, 1196 (1994)
11. S. Ling, T. A. Rahmel and R. Petkovic-Luton, *Oxid. Met.*, 40, 180 (1993)
12. S. Sarioglu, J. R. Blachere, F. S. Pettit, G. H. Meier, J. L. Smialek and C. Mennicke, *Mater. Sci. Forum*, 251-254, 405 (1997)

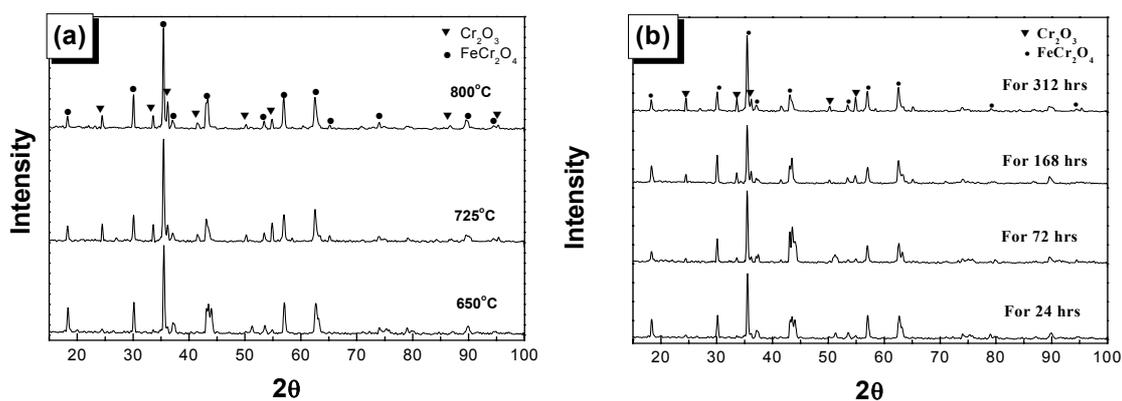


Fig. 1. XRD patterns of corrosion products of 304 S.S. corroded (a) at 650~800°C for 72 hours, (b) at 650°C for 24~312 hours.

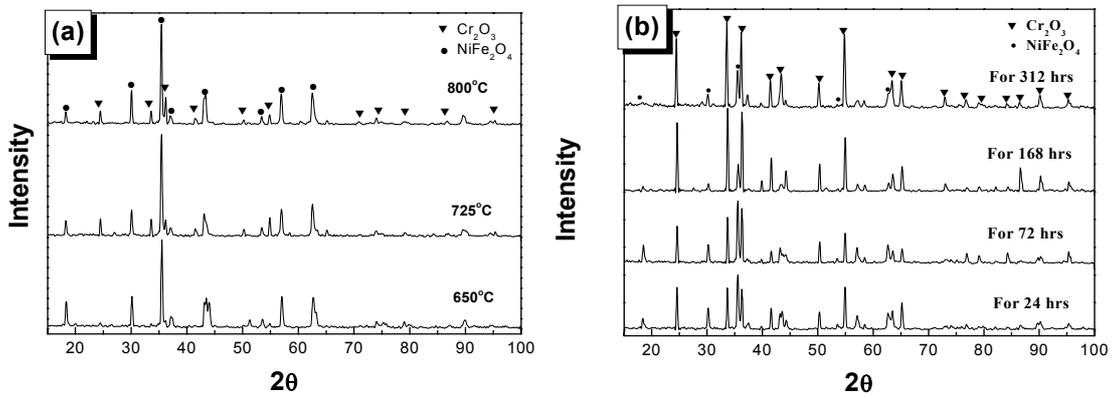


Fig. 2. XRD patterns of corrosion products of Inconel 601 corroded (a) at 650~800°C for 72 hours, (b) at 650°C for 24~312 hours.

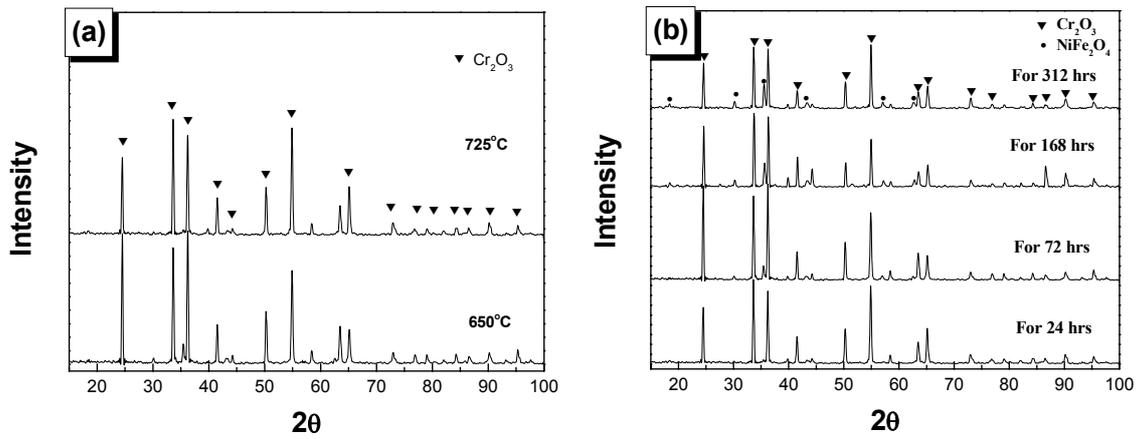


Fig. 3. XRD patterns of corrosion products of Inconel 690 corroded (a) at 650~725°C for 72 hours, (b) at 650°C for 24~312 hours.

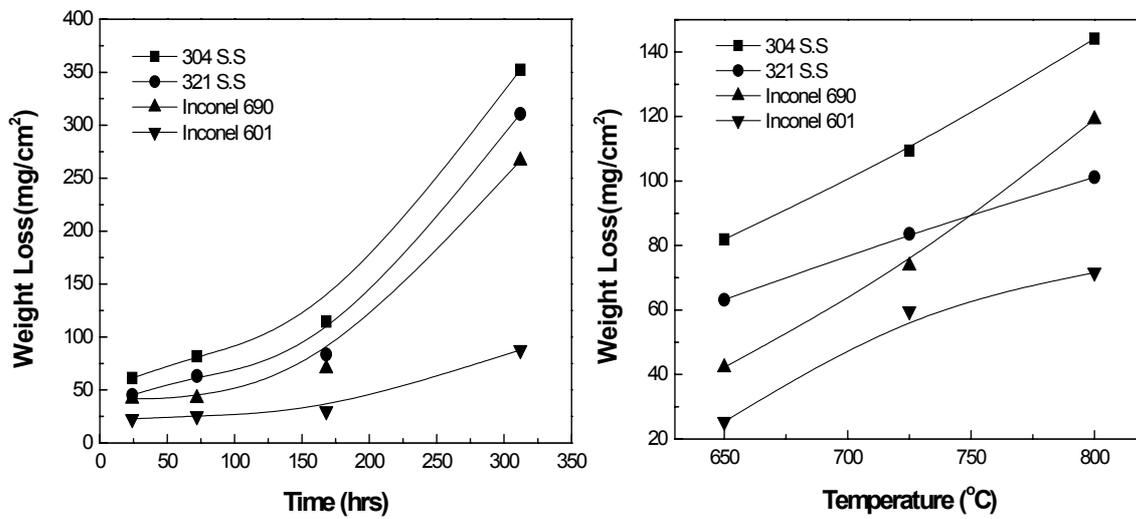


Fig. 4. Weight loss of alloys corroded at 650°C, as a function of time. Fig. 5. Weight loss of alloys corroded for 72 hours, as a function of temperature.

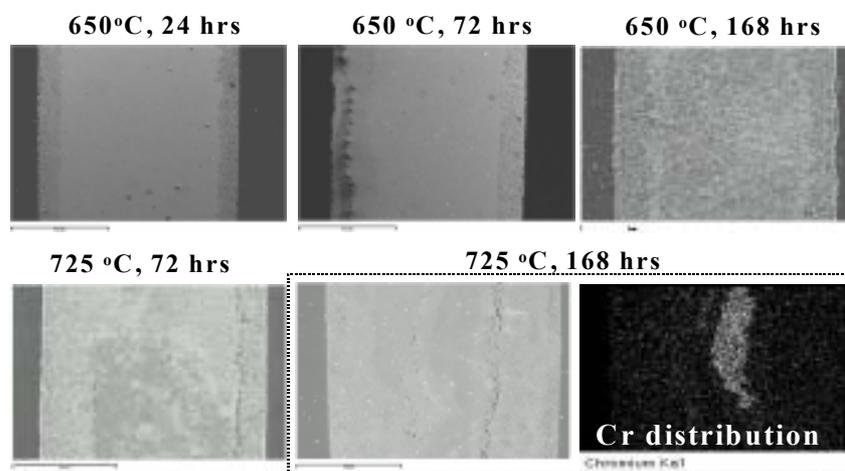


Fig. 6. SEM images Cr map of Inconel 690 corroded at 650~725°C for 24~168 hours.

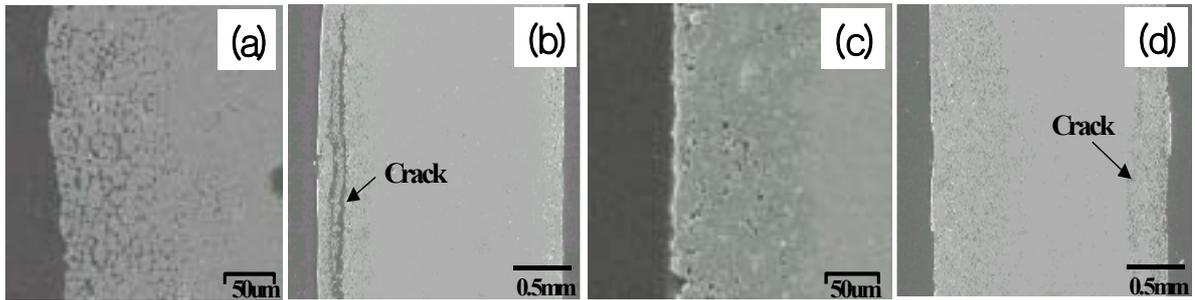


Fig. 7. SEM images of Type 304 S.S. corroded at 725°C (a) for 72 hours, (b) for 168 hours, and Type 321 S.S. corroded at 725°C (c) for 72 hours, (d) for 168 hours.

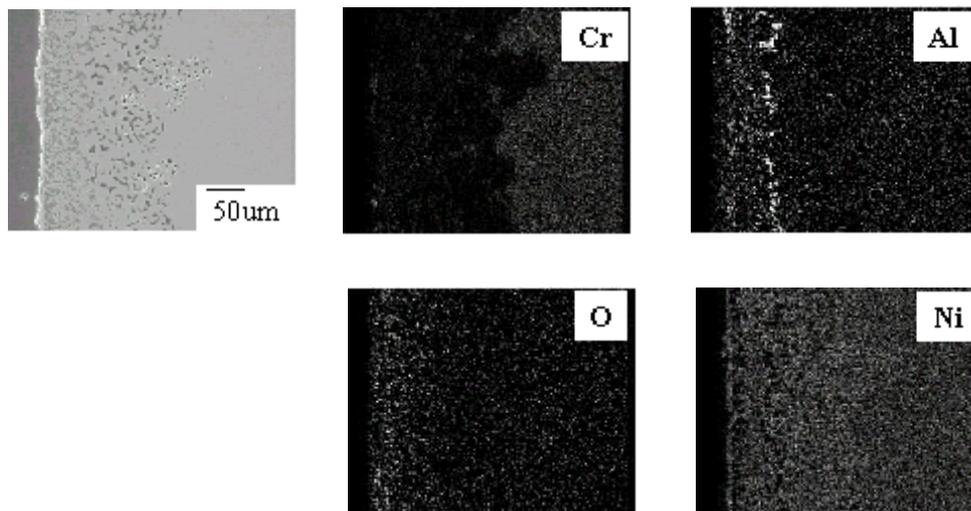


Fig. 8. SEM image and maps of Cr, Al, O and Ni of Inconel 601 corroded at 725°C for 168 hours.

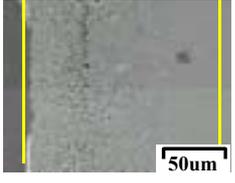
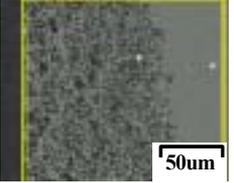
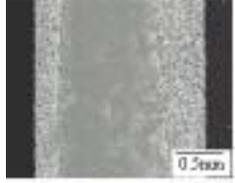
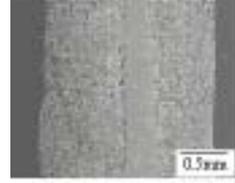
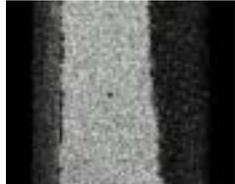
	304 S.S	321 S.S	Inconel 601	Inconel 690
Image				
Cr				
Fe				
Ni				

Fig. 9. SEM images and maps of Cr, Fe and Ni of alloys corroded at 650°C for 312 hours.