

2003년 추계 학술발표회 논문집  
한국원자력학회

304 스테인리스 스틸의 고온수증기에서의 산화  
**Oxidation Behavior of 304 Stainless Steel  
Exposed to Steam at High Temperature**

정 훈, 유재룡, 박광현  
경희대학교  
경기도 용인시 기흥읍 서천리 1번지

유태근  
FNC Technology  
서울시 관악구 신림동 산56-1

요 약

원자로내 피복재로 사용되는 스테인리스 스틸 304L(이하 스테인리스강)을 LOCA모사 시 요구 온도인 800℃-1100℃를 모사 후 실험을 하였다. 스테인리스강 판재 시편에 기계적, 화학적 연마처리 후 스테인리스강의 온도별, 시간별 산화거동에 관해 알아보았다. 산화 후 무게 변화를 통해 스테인리스강의 산화의 진행을 알아보았으며, 산화 된 스테인리스강 시편의 미세구조의 변화 및 산화막을 관측하기 위하여 OM 촬영을 하였으며, 각 시편의 깊이별 경도 측정, 시편의 XRD 촬영을 함으로써 스테인리스강의 산화 특성에 대해 알아보았다.

Abstract

An experiment was conducted on 304 stainless steel(SUS304L) at the LOCA(Lost of Coolant Accident) requirement temperature, 800℃ to 1100℃. SUS304L was used as cladding material and structural frame of LWR. Oxidation behavior of SUS304L by temperature and time was examined after the mechanical and chemical polishing of SUS304L plate. After oxidation, change in weight showed a linear pattern for the first 20 minutes and a parabolic pattern afterwards. Then, fine structure and oxidation layer of SUS304L plate were observed through OM photographing and oxidation characteristics of SUS304L were found through hardness measurement by depth of each plate and XRD(X-Ray Diffraction) photographing.

## 1. 서 론

LOCA(Lost of coolant accident)와 같은 대형사고의 분석에서 중요한 것은 원자로를 구성하는 재료의 사고 조건에서 반응속도이다. 특히, 고온 수증기에서 산화속도는 대형사고 분석에서 중요한 자료가 된다. 스테인리스강은 원자로 내부의 표면 피복층을 형성하고 있어, 사고 해석시 그 거동에 대해 자세한 분석이 요구되고 있으나, 고온의 극한상황에서 산화 관련 자료는 현재 매우 한정되어 있는 상태이다. 따라서, 대형 사고시 나타나는 고온 수증기 하에서 스테인리스강의 부식속도에 대한 자료를 체계적으로 정리할 필요가 있다.

J. T. Bittel의 실험에 의하면 LOCA모사에서 중요한 온도범위인 1000℃-1375℃ 사이에서 SUS304L의 산화 실험을 한 결과가 있다. 실험 결과 산화 거동 초기의 6-28분 사이에는 일정한 기울기의 산화거동을 나타냈으며, 그 다음 단계에서는 포물선형의 거동을 나타내었다. 하지만 초기 5분까지의 산화거동에 관한 기록은 어디에서도 찾을 수가 없었다. 이 시기의 산화거동은 LOCA-ECCS에서 고온에서 노출되는 시기이기 때문에 보다 연구의 필요성이 크다. 하지만 이에 대한 산화연구는 미흡하여 정확한 연구결과를 얻을 수가 없었다[1].

Warzze et al.[2] 와 Mekawa[3]의 600℃ 이하의 온도에서의 산화 거동 실험을 했으나 이 결과들은 LOCA시 1000℃에 육박하는 온도범위에 직접적으로 적용하기는 어렵다. 그러므로 본 연구는 LOCA발생시 스테인리스강의 고온 수증기 환경에서의 부식의 특성을 산화속도와 부식시편의 분석을 통해 알아보았다.

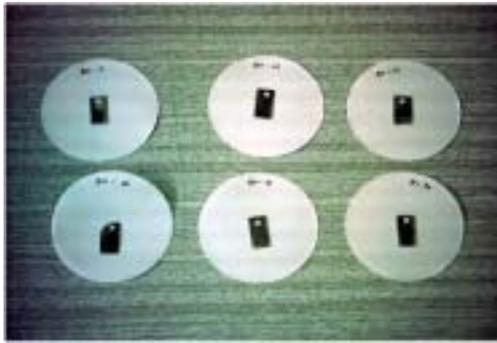
## 2. 본 론

### 2-1. 시편 준비 및 실험 준비

시편은 시중에서 구할 수 있는 스테인리스강 관재(구성비 표1 참조)를 그대로 잘라서 제작하였다. 각 시편의 크기는 가로 10.0mm, 세로 20.0mm, 두께 0.5mm의 규격으로 40개의 시편을 절삭후 각 표면을 사포를 이용하여 기계적 연마 처리했으며, 25%  $HNO_3$  수용액에 시편을 화학적 연마처리하였다. 연마처리 후 메틸알콜을 이용하여 초음파 세척을 하여, 잔존 연마액을 제거하였다.

<표1> 스테인리스강 의 화학적 구성비 - POSCO

C	Si	Mn	P	S	Ni	Cr	Fe
0.08	1	2	0.04	0.03	8-10%	18-20%	Bal



<그림1> 시 편



<그림2> 전기 저항로

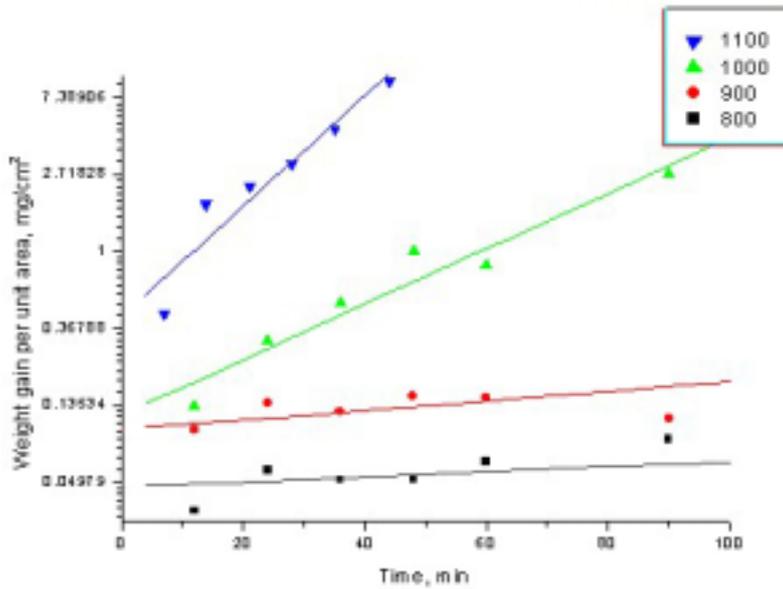
## 2-2. 실험 방법

시편을 대기중 전기 저항로<그림2>에 있는 수정관 속에서 일정한 양의 수증기를 지속해서 공급하면서 800℃-1100℃까지 등온 가열을 한다. 시편의  $\pm 10\%$  산화되는데 소요되는 시간을 고려하여 800℃, 900℃의 조건에서는 12분에서 240분까지, 1000℃는 12분에서 90분까지, 1100℃는 7분에서 44분까지 시편을 산화시켰다. 일정시간이 지난 후 시편을 실온으로 냉각 후 시편의 표면적당 무게 변화율로 산화율을 측정하였다. 산화된 시편의 산화막과 시편의 미세구조를 관찰하기 위하여 광학현미경(OM)을 이용하여 시편의 단면을 촬영한다. 시편의 물성 특성 변화를 알기 위하여 표면에서 깊이별로 경도를 측정하였고, 시편의 X-Ray 회절 분석기를 이용하여 스테인리스강의 조건별 성분원소의 산화 특성을 알아보았다.

## 3. 결 과

### 3-1. 산화 거동

<그림3>은 각 가열 온도별로 시간에 대한 시편의 무게 증가율이다. J. T. Bittel의 연구 결과에 의하면 초기 6분에서 28분 사이에 급격한 포물선의 형태를 그리는 무게변화율을 보여주었다. <그림3>에서 보여주듯이 스테인리스강의 산화의 경우 가열온도와 시간에 따라 무게 변화율은 J. T. Bittel의 연구 결과를 따름을 알 수 있다[1]. <표2>는 온도와 가열시간에 따른 시편에 형성된 산화막의 두께를 보여준다. 산화막의 두께는 표에서 나타난 바와 같이 온도와 시간에 비례하여 형성된다. 실험에서 얻어진 데이터를 바탕으로 J. T. Bittel의 연구 결과와 비교 하였을 때, 두 실험간의 상이한 실험 조건으로 인해 수치적인 차이는 컸다. 하지만 근원적인 산화 모형에 있어서는 J. T. Bittel의 연구결과를 많이 수용하고 있는 것을 보여 주었다.

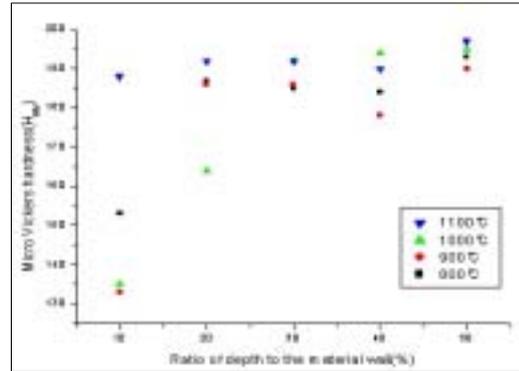
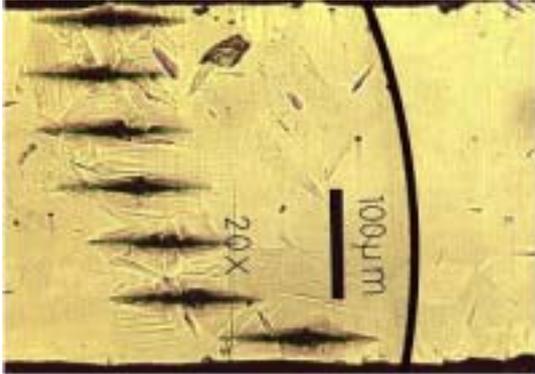


<그림3> 산화 후 무게 변화

<표2> 산화 후 무게 변화 및 산화막 두께

온도(°C)	무게변화(mg/cm²)								산화막두께(mm)	
	시 간	12	24	36	48	60	90	120	240	
800	시 간	12	24	36	48	60	90	120	240	
	변화율	0.0342	0.0582	0.0516	0.0510	0.0650	0.0870	0.007	0.015	
900	시 간	12	24	36	48	60	90	120	240	
	변화율	0.0988	0.1400	0.1246	0.1527	0.1502	0.1132	0.010	0.018	
1000	시 간	12	24	36	48	60	90	48	90	
	변화율	0.1334	0.3132	0.5160	0.9978	0.8329	2.7303	0.030	0.050	
1100	시 간	7	14	21	28	35	44	28	44	
	변화율	0.4418	1.8473	2.3499	3.1577	4.8822	9.1833	0.035	0.080	

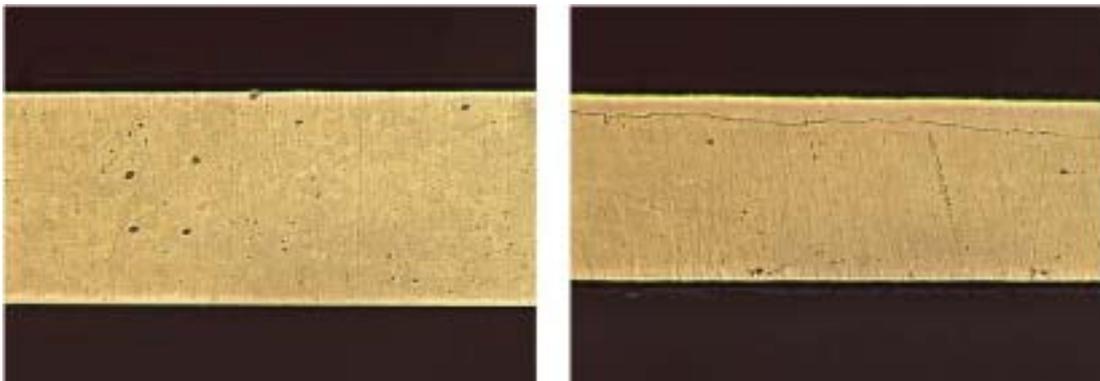
Toshihisa ISHIDA의 연구 결과에서 산화 시편의 경도값에 대한 자료가 있다. 그 자료에 의하면 산화 시편의 표면에서 가장 높은 경도값을 가지고 시편의 내부에서 작은 경도값을 보였다[4]. 그러나 이 결과들과는 달리 스테인리스강의 경도측정 <그림4-(b)>의 결과는 그래프에서 보이는 것처럼 재료의 중심에서 가장 큰 값을 보였다. 경도값은 산화된 스테인리스강 시편의 외부에서 가장 작은 값을 보였고, 내부에서 가장 큰값을 보였으며 산화막에 가까운 부분일수록 경도값이 작았다. 즉, 산화가 진행된 스테인리스강에서는 경도가 떨어졌다. 이는 스테인리스강의 생산시 열처리 공정의 변화등에 기인할 것으로 예상된다. 이에 대해서는 더 많은 연구를 필요로 할 것이다.



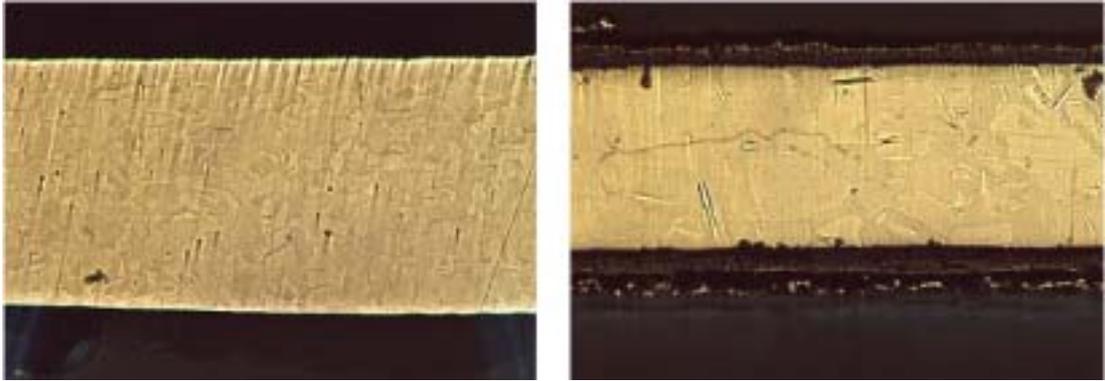
<그림4> (a) 경도 측정  
(b) 시편의 표면에서 깊이에 따른 경도값

### 3-2. 산화물의 미세구조

<그림5>은 온도별 미세구조를 광학현미경으로 촬영한 그림이다. <그림5>에서 보듯이 미세구조의 결정의 모양은 각 온도별로 크게 차이는 없는 것으로 보이나 결정의 크기는 고온의 구간으로 갈수록 현저히 커지는 것을 알 수 있다. 이것은 즉 결정이 커진다는 것은 연성, 전성의 감소를 가져오므로 결과적으로 경도값이 증가하여 재료가 깨지기 쉬운 특성을 나타내는 것을 알 수 있다. 금속 표면에 형성된 산화물의 경우 <그림5-(d)>에서처럼 뚜렷하게 형성되는 경우는 1000°C의 90분 이상에서만 관찰되었다.



(a) 800°C (b) 900°C  
<그림5> 온도별 시편의 미세구조 형성 10x



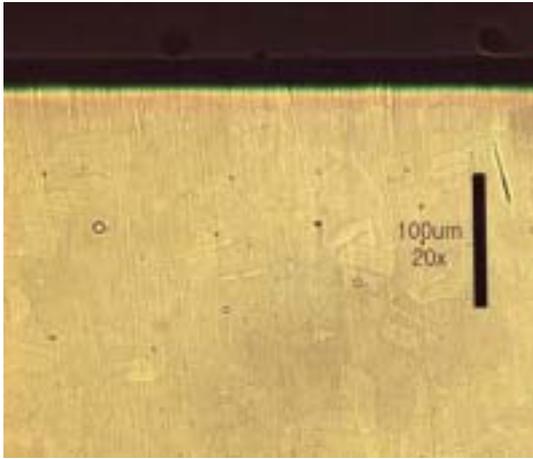
(c) 1000°C

(d) 1100°C

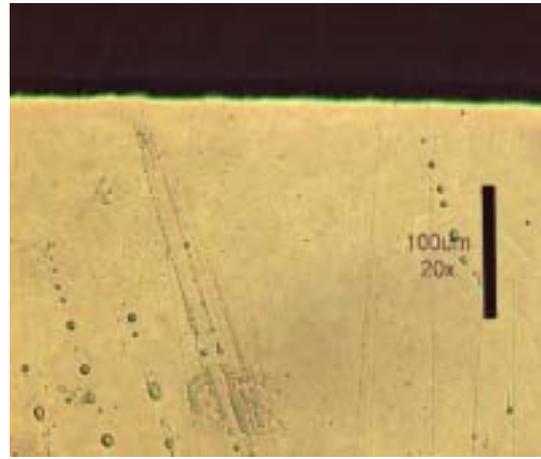
<그림5> 온도별 시편의 미세구조 형성 10x

### 3-3. 산화막의 형성

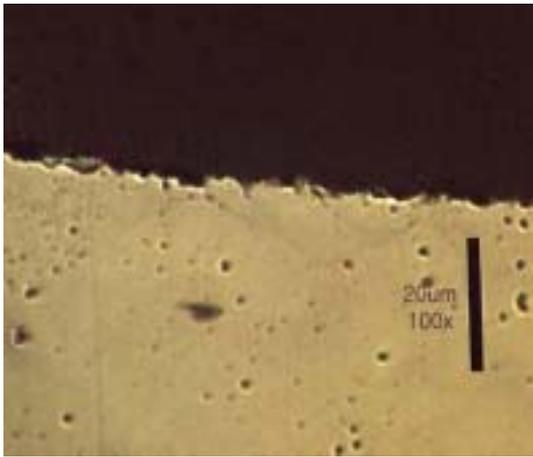
스테인리스강의 산화물이 형성된 그림은 <그림6>을 보면 온도별, 시간별 스테인리스강의 산화도를 쉽게 알 수 있다. 그림에서도 보이듯이 스테인리스강은 800°C와 900°C에서는 시간에 상관없이 산화막이 두껍게 형성되지 않고 산화막의 두께만 변화하였다. 하지만 이에 반해 1000°C에서는 시간에 따른 산화 정도가 확연히 틀려 48분의 산화막과 90분의 산화막은 차이가 있는 것이 그림에서 확연히 드러난다. 1000°C이상의 온도인 1100°C에서 부터는 산화가 급격히 진행되어 시간에 상관없이 산화막이 층을 이루면서 형성되는 것을 실험 결과 알 수가 있다. 그러므로 스테인리스강은 1000°C를 기점으로 하여 산화가 눈에 띄게 진행된다는 것을 알 수 있다.



800°C-120min-20x



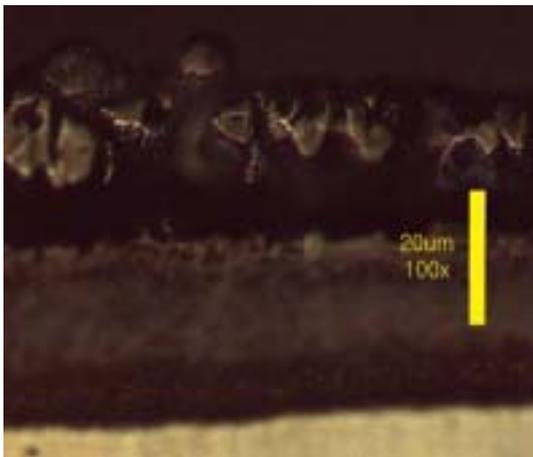
900°C-240min-20x



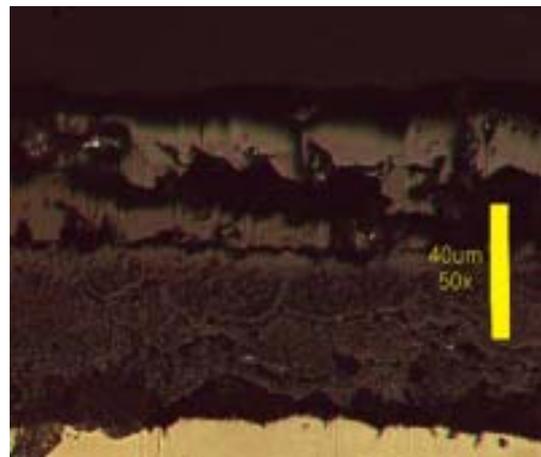
1000°C-48min-100x



1000°C-90min-100x

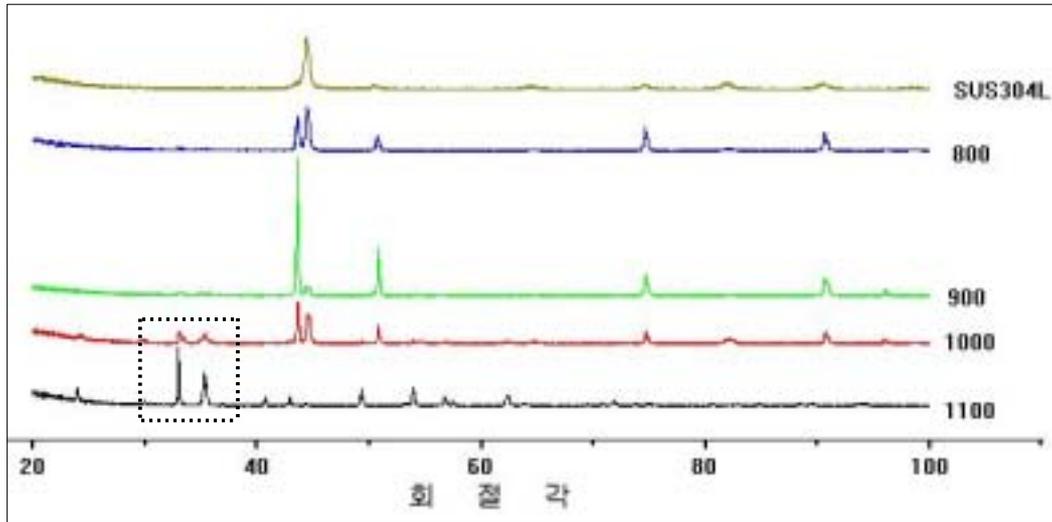


1100°C-28min-100x



1100°C-28min-50x

<그림6> 온도별 산화물의 형성



<그림7> 스테인리스강의 산화시편의 XRD

산화된 시편의 구성 성분들을 알아보기 위해서 X-ray 회절 분석기를 이용하여 촬영을 하였다. 각 시편의 산화온도별 XRD는 <그림7>에 나타내었다. <그림7>에서 보여주듯이 800°C, 900°C에서는 산화 실험을 하지 않은 스테인리스강의 피크와 동일한 각도에서 피크가 그려졌다. 800°C, 900°C에서는 산화로 인해 산화막의 형성이 미비하기 때문에 피크의 변화가 없다. 하지만 1000°C 이상의 온도에서는 스테인리스강의 피크 외에 50°에서 70° 사이에 새로운 피크가 형성된다. 이는 산화의 진행과 큰 관련이 있다. 여기서 주의깊게 봐야 할 점은 1000°C를 시점으로 33°, 35°부근에서 새로운 피크가 형성된 것이다. 이는 1000°C에서 스테인리스강의 상변화와 관련되어 있을 것으로 예상된다. 1000°C에서 새로 형성된 피크값에 대한 정확한 정의를 내리기는 어렵다. 이에 대해서는 앞으로도 많은 연구가 필요할 것이다.

#### 4. 결론

원자로 내부의 표면 피복층 및 구조재 등으로 쓰이는 스테인리스강은 타 금속과 마찬가지로 고온에서 산화가 일어나면 산소와 결합하여 무게의 증가를 가져온다. LOCA시 온도를 가정하여 실험한 결과는 산화 거동의 초기단계인 20여분 사이에서는 일정한 비율로 무게의 증가를 가져왔으나 그 다음 단계에서는 비율이 점차 감소하는 경향을 나타내었다. 이와 같은 결과는 J. T. Bittel, Toshihisa ISHIDA의 실험 결과에서도 비슷한 결과를 나타내었다. 하지만 초기 산화단계에서 잘 알려지지 않은 6분 이전의 산화 초기에 대한 정확한 연구 결과가 없기에 산화로 인한 재료의 변화에 대해서는 명확히 단정 지을수는 없다. 그러므로 이에 대한 연구가 계속해서 필요할 것이다.

1000°C까지 스테인리스강 시편의 산화도를 관찰해 봤을 때, 1000°C 48분까지 산화시킨

시편에서는 산화막이 뚜렷히 형성되지 못했고, 그 이후 같은 온도에서 좀 더 오랫동안 산화시킨 시편에서 산화막층이 형성되는 것과, XRD상의 1000℃를 시점으로 하는 피크의 형성으로 보아 스테인리스강의 산화는 1000℃를 기점으로 급속히 진행된다고 생각된다. 실제로 스테인리스강은 1000℃까지 내부식성이 우수하다고 알려져 있다[5]. 하지만 1000℃ 이상의 온도에서 실험되어진 시편에서는 산화막의 형성 시간도 짧고 뚜렷한 산화층이 형성되어졌다. 산화막이 형성된다는 것은 재료의 물성 변화에 큰 영향을 끼친다는 것을 의미한다. LOCA시 원자로 내부의 온도는 1000℃이상의 온도로 급속히 가열되기 때문에 원자로 내의 스테인리스강 표면 피복재는 고온수증기 환경에서의 산화에 대해 건전성을 가질 수 없을 것이다.

## 5. 감사의 글

본 연구는 과학기술부에서 원자력 인력양성 사업으로 지원되어 연구되었음을 밝힙니다. 그리고 산화시편의 광학 현미경 촬영과 경도 측정에 도움을 주신 원자력 연구소의 정용환 박사님과 연구원께 감사 드립니다.

## 6. 참고 문헌

1. J. T. Bittel, Corrosion-NACE 25(1969) 7.
2. M. Warzee et al., J. Electrochem. Soc. 112(1965) 670.
3. Maekawa et al., J. Jpn. Institute of Metals. 31(1967).
4. Toshihisa ISHIDA, J. Nuclear Materials 125(1984) 33.
5. <http://www.posco.co.kr>-포스코 홈페이지