

2003 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

용융염 LiCl-Li₂O계에서 오스테나이트계 합금의 부식특성연구

A Study on the Corrosion Characteristics of Austenitic Alloys in the Molten Salts of LiCl-Li₂O

조수행, 윤기석, 임종호, 허진목, 오승철, 박성원

한국원자력연구소,

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

용융염 취급장치의 구조재료를 위한 평가의 일환으로 고온 리튬용융염계에서 오스테나이트 합금, Type 316LN S.S, Incoloy 800H, Inconel 600, 690의 부식거동을 분위기온도; 650 ~ 725°C, 부식시간; 24~72시간, Li₂O농도; 3wt%, 혼합가스농도; Ar-10%O₂에서 조사하였다. 용융염 LiCl-3%Li₂O, Ar-10%O₂ 분위기에서 Fe기 합금의 부식속도가 Ni기 합금보다 빠르고, Inconel 600이 가장 낮은 부식속도를 나타내었다. Type 316LN 및 Incoloy 800H에서의 부식물은 Cr₂O₃, FeCr₂O₄, FeNi₃, Inconel 600은 Cr₂O₃, Fe₃O₄, Inconel 690은 Cr₂O₃로 나타났다.

Abstract

As a part of assessment of the structural material for the molten salt handling system, corrosion behavior of austenitic alloys, Type 316LN stainless steel, Incoloy 800H, Inconel 600 and Inconel 690 in hot lithium molten salts was investigated in the range of temperature; 650 ~ 725°C, time; 24~72h, Li₂O; 3wt%, mixed gas; Ar-10%O₂. In the molten salts of LiCl-3%Li₂O, Ar-10%O₂ mixed gas, Fe-base alloys showed higher corrosion resistance than the Ni-base, and Inconel 600 exhibited the lowest corrosion rate among the examined alloys. the scales of Cr₂O₃, FeCr₂O₄, FeNi₃ on Type 316LN and Incoloy 800H were showed, and Cr₂O₃, Fe₃O₄, on Inconel 600 and Cr₂O₃, on Inconel 690 were also showed.

1. 서 론

용융염 취급기술은 용융염 그 자체가 갖는 물리·화학적 특성, 즉 높은 전기전도성, 고밀집 취급성, 유체특성 등으로 인하여 여러 산업기술에 응용되어 왔으나, 특히 최근에 와서는 제트엔진, 연료전지, 축매, 태양에너지 그리고 금속정제 등의 기술분야에서 관심의 대상이 되고 있다. 따라서 이러한 고온 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행되어 왔다. 그 중 제트엔진이나 공업용엔진의 가스터빈에서 발생하는 용융황산염 Na_2SO_4 에 의한 Ni기 초합금의 가속산화(accelerated oxidation)에 대한 연구가 많이 진행되었다¹⁻³⁾. 이러한 가속산화는 용융염이 고온부품의 합금표면에 필름상으로 부착되었을 때 발생하는 현상으로 산화속도가 대기 중에서보다 훨씬 빠르고 다공성 산화피막이 합금내부로 성장하는 특징을 가지고 있다. Goebel^{4,5)} 등은 이러한 가속산화에 대해 합금표면의 보호성 산화피막(Ni기 합금의 NiO 혹은 Cr_2O_3)이 용융염중의 Na_2O 와 반응하여 NiO_2^{2-} 혹은 CrO_4^{2-} 의 형태로 용융염에 용해되었다가 다시 산화물의 입자로 석출하여 다공성 피막을 형성하는 “염기성 용해(basic fluxing)” 기구를 제안하였다. Zhang과 Rapp⁶⁻¹⁰⁾ 등은 합금표면에 필름상으로 부착된 용융염에 의한 부식속도는 용융염중의 염기도(basicity)에 의존하며 Na_2SO_4 의 경우 용융염의 Na_2O 의 활동도가 높을수록 즉 용융염의 염기성이 강할수록 산화속도가 빠르다는 것을 제시하였다. 이와 같이 가속산화는 Na_2SO_4 의 산-염기 평형에 의해 용융염에 존재하는 염기성산화물 Na_2O 에 의해 발생되며, 또한 NaNO_3 와 Na_2CO_3 용융염에서도 Na_2SO_4 와 같은 부식현상이 나타났다^{11,12)}.

잘 알려진 바와 같이 염화물계 용융염들은 친수성이 강해 공기중에 노출되었을 때 쉽게 수화되며 이로 인해 발생하는 조성의 변화는 취급재료들의 부식특성에 큰 영향을 줄 뿐만 아니라 산화물과의 혼합용융염으로 존재하는 경우에는 이들의 복잡한 화학적 거동으로 인하여 부식현상을 가속화시킬 가능성이 있음에도 불구하고 지금까지 이에 대한 연구는 충분치 못한 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 사용후핵연료 차세대 관리공정은 LiCl-Li₂O 용융염계에서 산화우라늄이 우라늄 메탈로 환원되는 공정이며, 또한 anode에서 산소가 발생하는 산화성분위기이기 때문에 이러한 공정은 운전조건에서 용융염 취급 장치재료로서의 최적 재료 도출의 일환으로 기존의 오스테나이트 합금을 선정하여 용융염 LiCl-Li₂O계 산화성분위기에서 부식시험을 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 부식시험재료는 기존 오스테나이트 합금 Incoloy 800H, Inconel 600, 690이며, Type 316LN은 진공유도로에서 용해한 후 1,000 ~ 1,200°C 온도범위에서 열간압연한 후 1,050°C에서 1시간동안 열처리한 것을 시편으로 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 ~ 725°C를 선택하였으며, 부식시간은 24 ~ 72시간, 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 316LN	0.021	Bal	12.4	17.17	0.65	0.98	0.005
Incoloy 800H	0.03	"	34.0	21.0	0.40	0.50	0.020
Inconel 600	0.07	8.15	73.66	16.30	0.10	0.32	0.002
Inconel 690	0.079	10.00	56.30	29.82	0.53	1.07	0.002

3. 결과 및 고찰

전반적으로 Ni-base 합금의 무게손실은 Fe-base 합금보다 낮게 나타내는 경향을 보였다. 또한 부식층의 부식생성물들이 모재로부터 박리현상을 나타내었다. 보통 산화막의 박리에 큰 영향을 주는 인자의 하나로 산화막/합금계면의 접합강도와 접합면적과의 관계에 있는 것과 같이 산화막을 통해 금속이온이 확산해서 피막이 바깥쪽으로 성장해 가는 경우에는 공공(void)이 낮게 된다. 이들 공공이 산화막/합금의 접합 계면에 응집해서 공공을 형성하면 양자의 접합면적은 감소하고 작은 응력에서도 산화막이 박리하게 된다. 본 실험에 사용된 모든 합금들은 외부부식층은 산화물이 형성되는 것에 의해 발생하는 응력 때문에 박리가 일어나는 것으로 생각된다. Type 316LN의 경우, 가스반응층의 침식이 두드러지게 나타났으며, 염반응층은 큰 변화를 나타내지 않았다. Inconel 600, 690 및 Incoloy 800H에서는 증류수 세척 후 모재에 부착된 부식물은 염반응층이 가스반응층보다 많은 양이 관찰되었다. 이는 부식층의 박리와 균열이 염반응층보다 가스반응층이 보다 심하게 나타나는 것으로 판단된다. 본 실험에서 무게손실의 결과는 Type 316LN S.S. > Inconel 690 > Incoloy 800H > Inconel 600 순으로 나타났다.

용융염, LiCl-3%Li₂O에 장입된 Ar-10%O₂ 가스 분위기에서 부식시험한 Type 316LN 시편표면에서 박리된 부식침전물과 시편표면의 X-선 회절분석 결과, Fig. 1(a), (b)에서 보는 바와 같이 Type 316LN 시편의 부식침전물은 Cr₂O₃, FeCr₂O₄, FeNi₃으로 나타났으며, 시편 표면의 부식층은 Fe-Ni 고용체로 판명되었다. 스테인레스강의 산화반응은 Cr산화물이 먼저 형성되고 이후 기지금속으로부터 확산되어 나온 Fe와 산소의 내부확산으로 인해 Fe산화물이 형성되며 비교적 조대하고 다공질적이며, 또한 Fe산화물은 상호 결합력이 약하고 부식반응 중에 산화물간의 열팽창계수의 차이로 산화층/산화층, 산화층/기지금속 계면에서 부분적으로 박리가 일어나는 것으로 예측된다.

용융염, LiCl-3%Li₂O에 장입된 Ar-10%O₂ 가스 분위기에서 부식시험한 Incoloy 800H 시편표면에서 박리된 부식침전물과 시편 표면의 X-선 회절분석 결과, Fig. 2(a), (b)에서 보는 바와 같이 Incoloy 800H 시편의 부식침전물은 Cr₂O₃, FeCr₂O₄, FeNi₃으로 나타났으며, 시편 표면의 부식층은 FeNi₃로 판명되었다. 스테인레스강과 같이 Cr 및 Fe 산화물이 대부분이며 박리되었다

용융염, LiCl-3%Li₂O에 장입된 Ar-10%O₂ 가스 분위기에서 부식시험한 Inconel 600 시편표면에서 박리된 부식침전물과 시편 표면의 X-선 회절분석 결과, Fig. 3(a), (b)에서 보는 바와 같이 Inconel 600 시편의 부식침전물은 Cr₂O₃, Fe₃O₄로 나타났으며, 시편의 부식층은 Ni으로 판명되었다. 부식반응동안 모재로부터 박리된 침전물은 Fe 및 Cr의 산화물이며 시편의 부식층은 Ni 단상 피크만 나타났다.

용융염, LiCl-3%Li₂O에 장입된 Ar-10%O₂ 가스 분위기에서 부식시험한 Inconel 690 시편표면에서 박리된 부식침전물과 시편 표면의 X-선 회절분석 결과, Fig. 4(a), (b)에서 보는 바와 같이 Inconel 690 시편의 부식침전물층은 Cr₂O₃으로 나타났으며, 시편의 부식층은 Ni으로 판명되었다. Fe 중 Cr의 함량이 증가하면 Fe 산화물의 형성은 이루어지지 않으며 Cr의 함량이 23% 이상이면 Cr₂O₃ 단상의 산화막으로만 형성된다는 연구결과와 일치한다.

용융염, LiCl-3%Li₂O에 장입된 Ar-10%O₂ 가스 분위기에서 부식시험한 Fe-base Type 316LN S.S 시편 표면의 염에 장입된 부분(a)과 가스층에 노출된 부분(b)의 미세조직 결과를 Fig. 5에 나타내었다. 스테인레스강의 산화과정에서 Fe이온은 산화층 바깥으로 확산해 부식환경과 반응하여 외부층을 형성하고 산소이온은 산화층 안으로 이동하여 내부산화층과 모재 계면에서 금속과 반응하여 내부층을 형성한다. 이러한 산화과정 중에 산화물간의 열팽창계수 차이로 인하여 산화층/산화층, 산화층/기지금속 계면에서 박리가 일어나는 것으로 생각된다. Fig. 5(a)(b)에서 보는 바와 같이 염에 장입된 부식층은 다공질이며 void가 형성되었으며, 가스층에 노출된 부위는 조밀하고 치밀한 부식층을 나타내었다. 박리된 후 금속표면의 부식층은 산화물과 Fe-Ni 고용체로 나타났다. 또한 부식형태는 전면부식으로 나타났다.

용융염, LiCl-3%Li₂O에 장입된 Ar-10%O₂ 가스 분위기에서 부식시험한 Fe-base Incoloy 800H 시편 표면의 염에 장입된 부분(a)과 가스층에 노출된 부분(b)의 미세조직 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 산화물과 Fe-Ni 고용체의 상을 나타내었다. 또한 부식층은 산화물과 Ni-rich의 구조이며 산화물과 Ni 사이에 기공이 형성됨을 알 수 있다. 또한 외표면으로 갈수록 기공이 커지는 것으로 나타났다. 아울러 스테인레스강에서 설명했듯이 산화과정 중에 산화물간의 열팽창계수 차이로 인하여 산화층/산화층, 산화층/기지금속 계면에서 박리가 일어나는

것으로 생각된다. 부식형태는 전면부식으로 나타났다.

용융염, $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ 에 장입된 Ar-10\%O_2 가스 분위기에서 부식시험한 Ni-base Inconel 600 시편 표면의 염에 장입된 부분(a)과 가스층에 노출된 부분(b)의 미세조직 결과를 Fig. 7에 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 시편표면에 연속적인 산화막이 생성되지 않았고 표면부근의 합금내부에 부식물의 입자가 석출되어 전형적인 내부부식의 양상, 즉 국부부식을 나타내고 있다. Cr 및 Fe 산화물의 외부부식층은 박리되었으며, 내부부식층은 Ni-rich(Cr, Fe 고갈) matrix는 산화물에 포위되어 부식층에 남는 것으로 생각된다.

용융염, $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ 에 장입된 Ar-10\%O_2 가스 분위기에서 부식시험한 Ni-base Inconel 690 시편 표면의 염에 장입된 부분(a)과 가스층에 노출된 부분(b)의 미세조직 결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 시편표면에 연속적인 산화막이 생성되었으며, 내부부식층은 전면부식형태를 나타내었으며 부식층은 내부로 성장하였으며 내부부식층의 외부층에는 void가 Inconel 보다 적게 나타났으며 내부로 갈수록 적게 나타났다. Cr 및 Fe 산화물의 외부부식층은 박리되었으며, 내부부식층은 Ni-rich(Cr, Fe 고갈) matrix로 나타났다.

용융염, $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$, Ar-10\%O_2 분위기에서 형성된 Type 316LN 스테인레스강의 염침지부 부식층의 철, 니켈, 크롬, 몰리브덴 및 산소 농도를 점분석(point analysis)으로 정량분석한 결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 부식층의 외표면에서는 니켈의 농도가 높게 나타났으며, 이는 크롬 및 철의 고갈로 인해 Ni-rich로 생각된다. 부식층의 중간부위에서는 몰리브덴 및 산소의 농도가 다른 원소들보다 높은 것으로 보아 부식층은 몰리브덴의 산화물일 것으로 사료된다.

용융염, $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$, Ar-10\%O_2 분위기에서 형성된 Incoloy 800H의 염침지부 부식층의 철, 니켈, 크롬 및 산소 농도를 점분석(point analysis)으로 정량분석한 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 부식층의 외표면에서 중간부위로 갈수록 니켈의 농도가 높게 나타났으며, 이는 크롬 및 철의 고갈로 인해 Ni-rich로 생각된다. 또한 부식층의 외표면에서 니켈 및 산소의 농도가 다른 원소들보다 높은 것으로 보아 부식층은 니켈의 산화물일 것으로 판단된다.

용융염, $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$, Ar-10\%O_2 분위기에서 형성된 Inconel 600의 염침지부 부식층의 철, 니

켈, 크롬 및 산소 농도를 점분석(point analysis)으로 정량분석한 결과를 Fig. 11에 나타내었다. Fig. 11에서 보는 바와 같이 부식층의 외표면의 흰색부분은 니켈의 농도가 높게 나타났으며, 이는 크롬 및 철의 고갈로 인해 Ni-rich로 생각된다. 또한 부식층의 검은부분은 니켈 및 산소의 농도가 다른 원소들보다 높은 것으로 보아 부식층은 니켈의 산화물이라는 것을 알 수 있다.

용융염, LiCl-3%Li₂O, Ar-10%O₂ 분위기에서 형성된 Inconel 690의 염침지부 부식층의 철, 니켈, 크롬 및 산소 농도를 점분석(point analysis)으로 정량분석한 결과를 Fig. 12에 나타내었다. Fig. 12에서 보는 바와 같이 부식층의 외표면의 흰색부분은 니켈의 농도가 높게 나타났으며, 이는 크롬 및 철의 고갈로 인해 Ni-rich로 생각된다. 또한 부식층의 검은부분은 철 및 산소의 농도가 다른 원소들보다 높은 것으로 보아 부식층은 철의 산화물일 것으로 생각된다.

4. 결 론

1. 용융염 LiCl-3%Li₂O, Ar-10%O₂ 분위기에서 Fe기 합금의 부식속도가 Ni기 합금보다 빠르고, Type 316LN > Inconel 690 > Incoloy 800H > Inconel 600 순으로 나타났으며, Inconel 600이 가장 낮은 부식속도를 나타내었다.
2. 용융염 LiCl-3%Li₂O, Ar-10%O₂ 분위기에서 Type 316LN의 부식물은 Cr₂O₃, FeCr₂O₄, FeNi₃, Incoloy 800H의 부식물도 Cr₂O₃, FeCr₂O₄, FeNi₃으로 나타났으며, Inconel 600은 Cr₂O₃, Fe₃O₄, Inconel 690은 Cr₂O₃로 나타났다.

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. J. A. Geobel and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, 1, 1943 (1970)
5. J. A. Geobel and F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met. Trans.*, 4, 261 (1973)
6. D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2194 (1980)
7. D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2656 (1980)
8. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 734 (1985)
9. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2498 (1985)
10. Y. S. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 655 (1986)
11. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Trans. Met. Soc. AIME*, 245, 583 (1969)
12. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Met. Trans.*, 2, 2875 (1971)

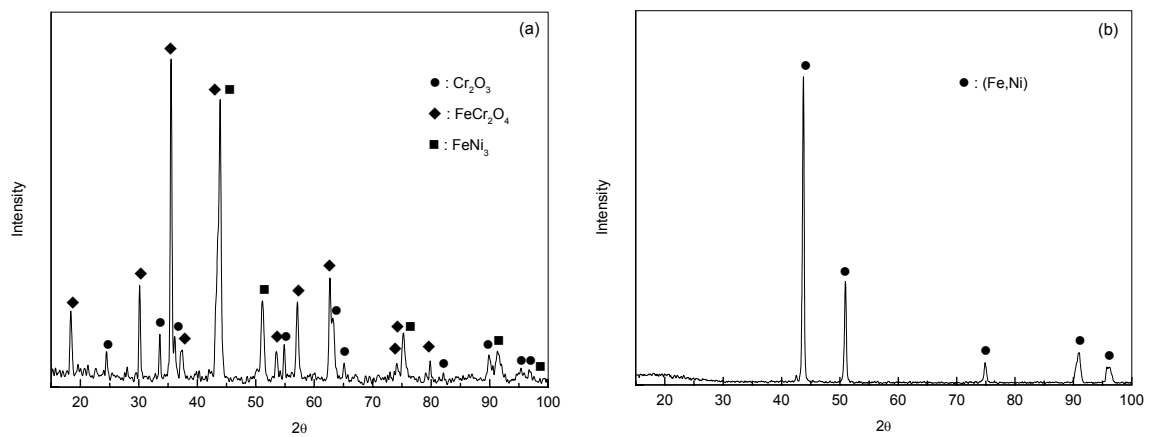


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the scales and surface of Type 316LN corroded in the molten salts of $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ at 650°C for 24 hours.

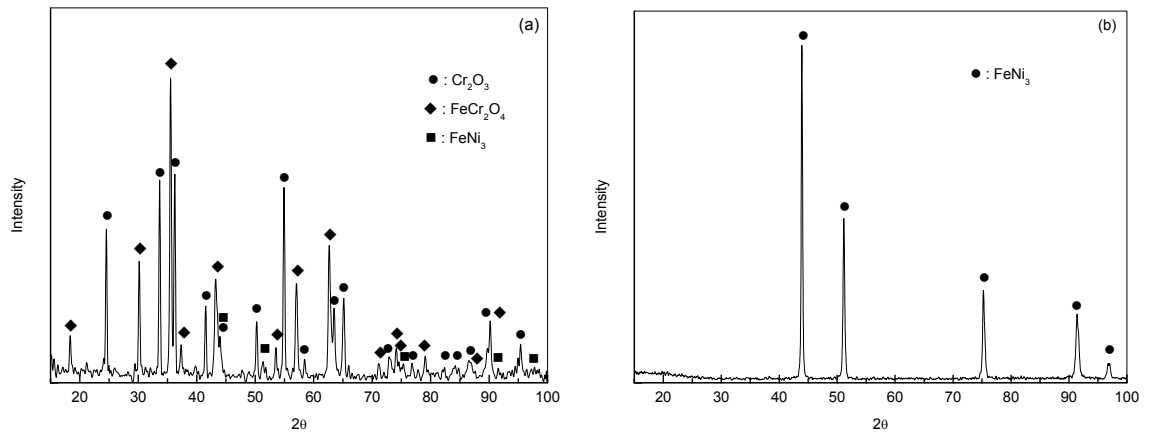


Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the scales and surface of Incoloy 800H corroded in the molten salts of $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ at 650°C for 24 hours.

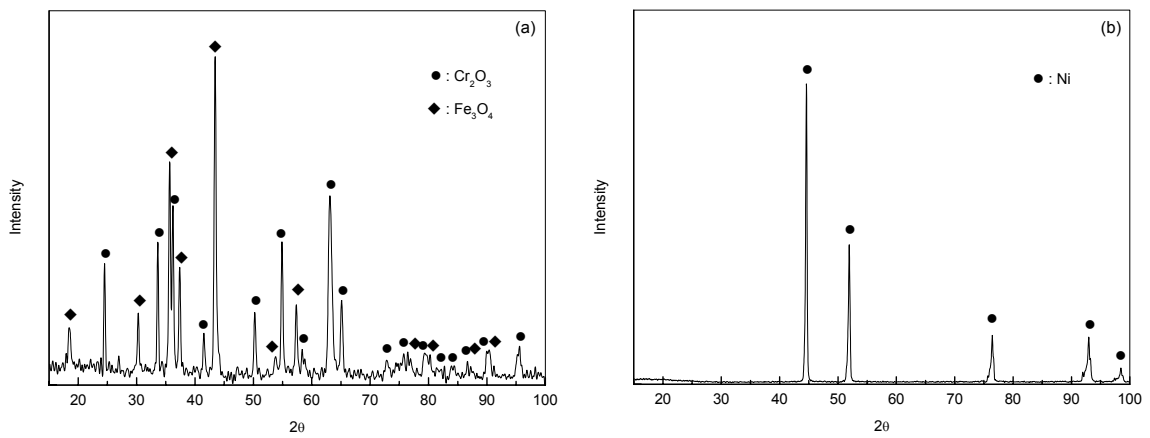


Fig. 3. X-ray diffraction patterns of the scales and surface of Inconel 600 corroded in the molten salts of $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ at 650°C for 24 hours.

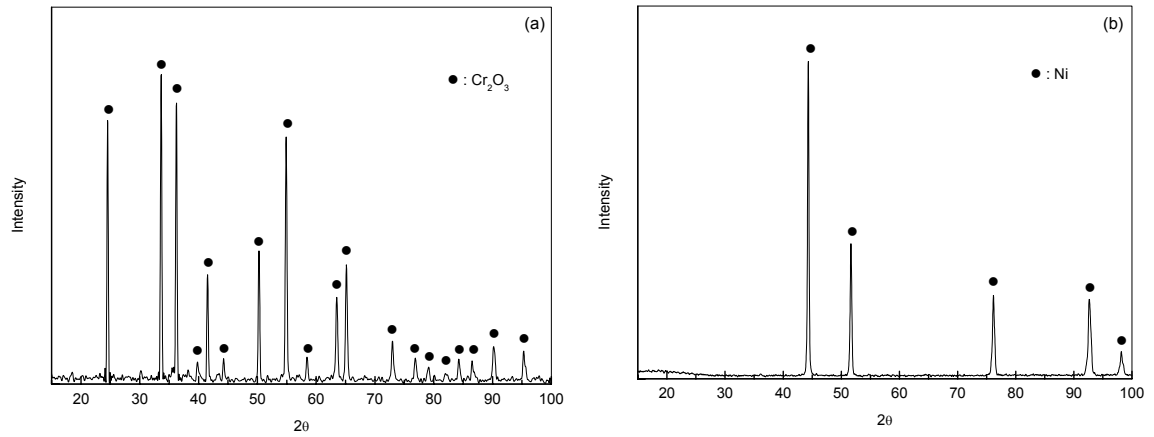


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the scales and surface of Inconel 690 corroded in the molten salts of $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ at 650°C for 24 hours.

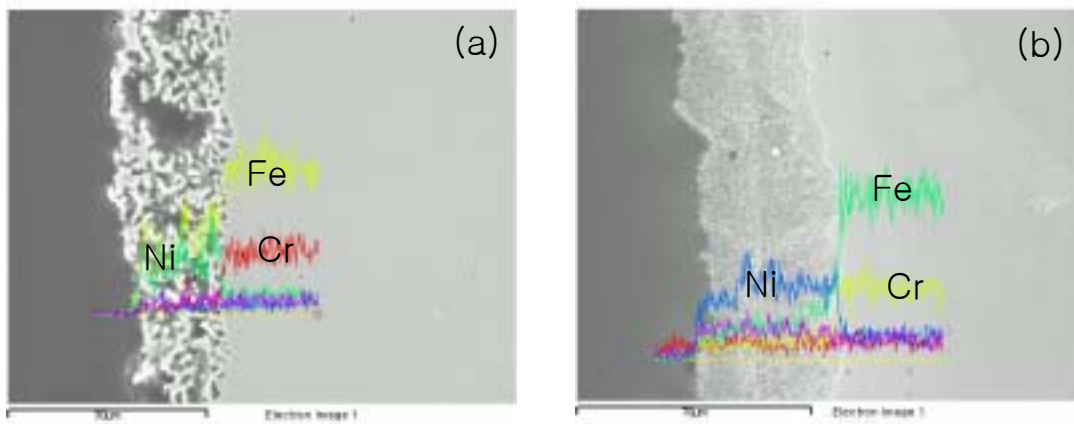


Fig. 5. SEM and X-ray line scan of the scale on salt part(a), gas part(b) of Type 316LN corroded in the molten salts of $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ at 650°C for 24 hours.

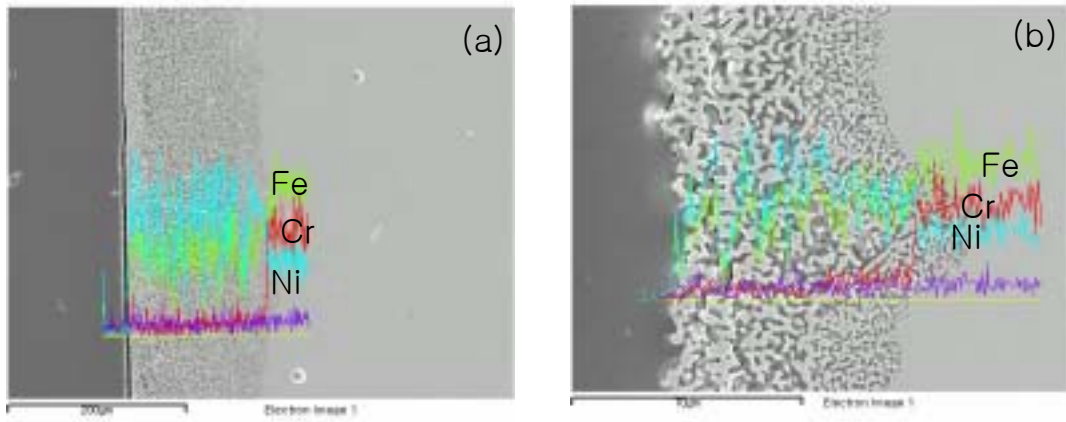


Fig. 6. SEM and X-ray line scan of the scale on salt part(a), gas part(b) of Incoloy 800H corroded in the molten salts of LiCl-3%Li₂O at 650°C for 24 hours.

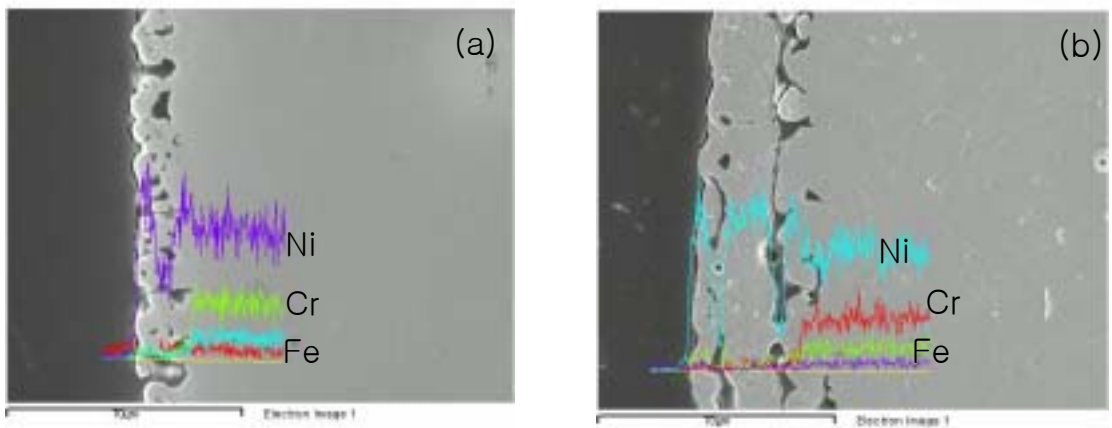


Fig. 7. SEM and X-ray line scan of the scale on salt part(a), gas part(b) of Inconel 600 corroded in the molten salts of LiCl-3%Li₂O at 650°C for 24 hours.

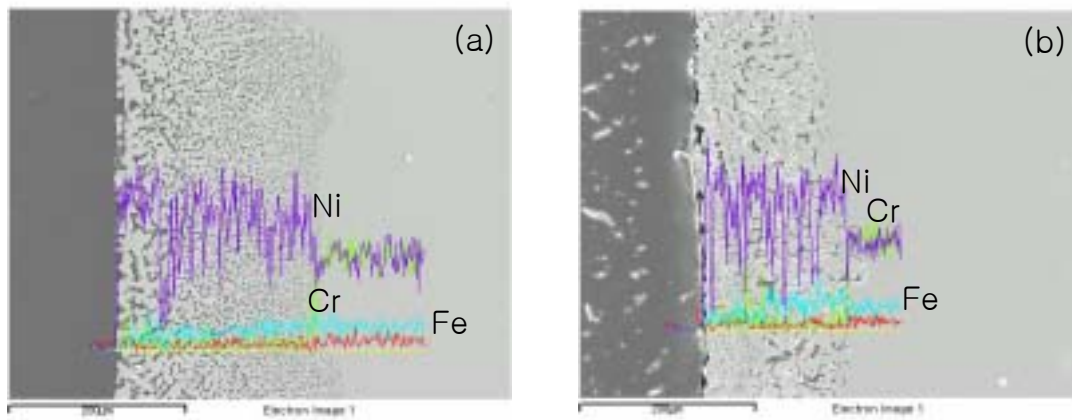


Fig. 8. SEM and X-ray line scan of the scale on salt part(a), gas part(b) of Inconel 690 corroded in the molten salts of $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ at 650°C for 24 hours.

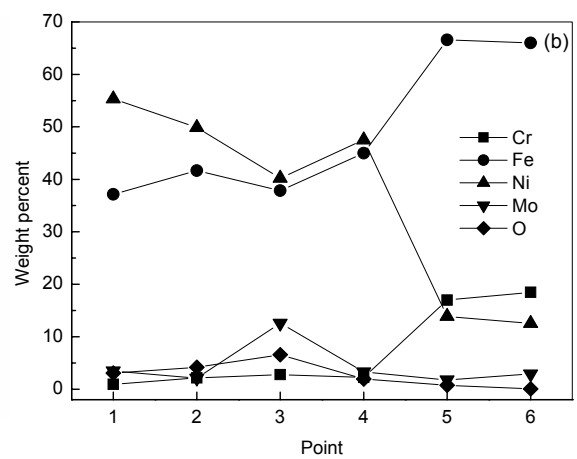
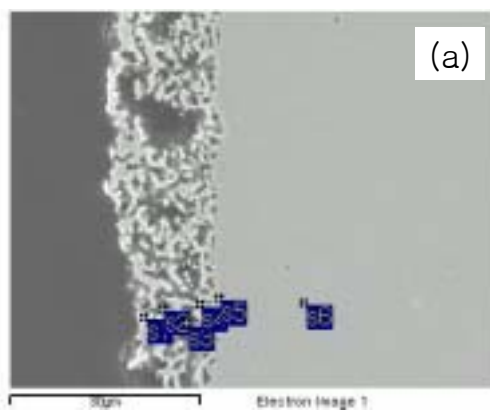


Fig. 9. SEM cross-sectional image and points(a), concentration profile along to the cross-section image(b) of Type 316LN corroded in the molten salts of $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ at 650°C for 24 hours(molten salt part).

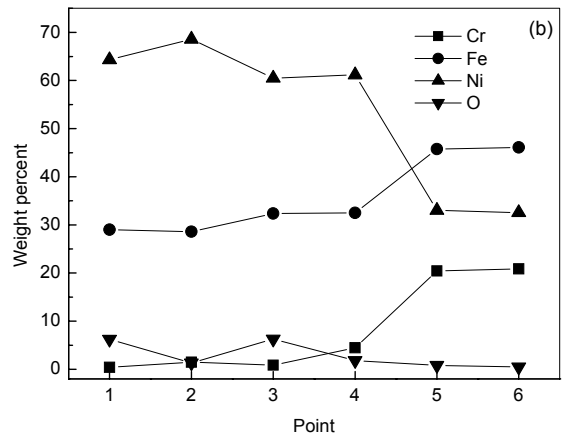
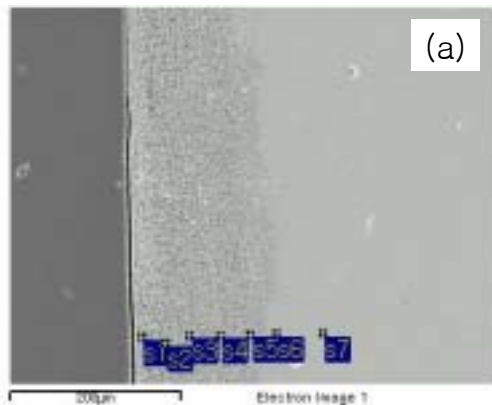


Fig. 10. SEM cross-sectional image and points(a), concentration profile along to the cross-section image(b) of Incoloy 800H corroded in the molten salts of LiCl-3%Li₂O at 650°C for 24 hours(molten salt part).

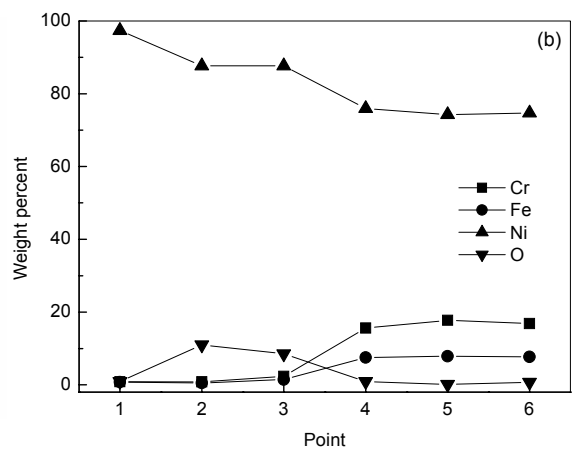
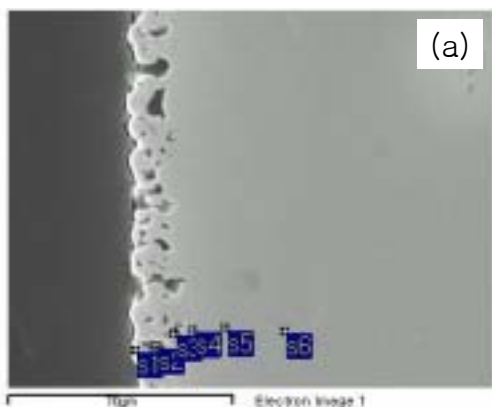


Fig. 11. SEM cross-sectional image and points(a), concentration profile along to the cross-section image(b) of Inconel 600 corroded in the molten salts of LiCl-3%Li₂O at 650°C for 24 hours(molten salt part).

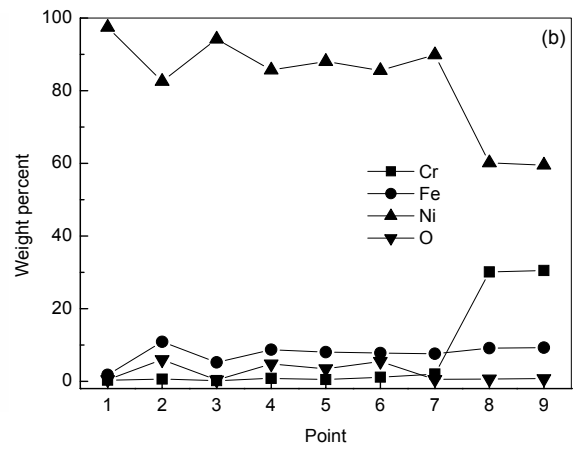
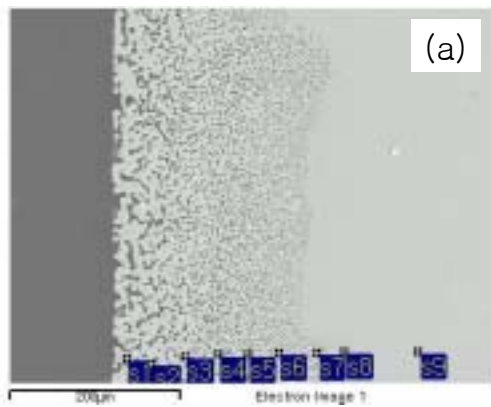


Fig. 12. SEM cross-sectional image and points(a), concentration profile along to the cross-section image(b) of Inconel 690 corroded in the molten salts of LiCl-3%Li₂O at 650°C for 24 hours(molten salt part).