

2002 추계학술발표회 논문집

한국원자력학회

## 고온 리튬용융염계에서 오스테나이트 스테인레스강의 부식특성연구

# A Study on the Corrosion Characteristics of Austenitic Stainless Steels in the Hot Lithium Molten Salts

조수행, 노정균, 주준식, 신영준, 박성원

한국원자력연구소,

대전광역시 유성구 덕진동 150

### 요 약

용융염취급장치의 구조재료를 위한 평가의 일환으로 고온리튬용융염계에서 오스테나이트 스테인레스강, Type 304, Type 304L과 Type 316LN의 부식거동을 분위기온도; 650°C, 부식시간; 5~240시간, Li<sub>2</sub>O농도; 8wt%, Li<sub>3</sub>N농도; 1~5wt% 범위에서 조사하였다. 부식진행과정은 부식반응 이후 안정 부식생성물이 형성되기까지의 부식생성물 형성단계와 안정 부식생성물 형성의 부식억제단계의 2단계 과정으로 진행되는 것으로 나타났다. 부식생성물은 용융염 LiCl에서는 (Fe,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서는 LiMO<sub>2</sub>, 용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N에서는 CrN을 형성하였다.

### Abstract

As a part of assessment of the structural material for the molten salt handling system, corrosion behavior of austenitic stainless steel, Type 304, Type 304L and Type 316LN in hot lithium molten salts was investigated in the range of temperature; 650°C, time; 5~240h, Li<sub>2</sub>O; 8wt%, Li<sub>3</sub>N; 1~5wt%. Corrosion proceed the two steps; the formation step of corrosion product until stable corrosion product is formed after the beginning of corrosion, the protection step against corrosion after the formation step of stable corrosion product. In a molten salt of LiCl, an oxide scale of (Fe,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, was formed, and in the molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O, an oxide scale of LiMO<sub>2</sub> was formed. But in a molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N, a nitride scale of CrN was formed.

## 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, 촉매, 태양에너지 그리고 금속정제 등의 기술분야에서 관심의 대상이 되고 있다. 따라서 이러한 고온 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행되어 왔다. 예를들면, 제트엔진과 공업용엔진의 가스터빈에서는 연료의 연소과정에서 형성된 용융황산염  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 에 의한 용융염의 연구가 보고되었고<sup>1-4)</sup>, 연료전지에서는 주 구성물인 용융탄산염과 금속 피복관사이의 부식시험도 많이 진행되었다<sup>5,6)</sup>. 또한 염화물계 용융염부식에 관한 연구가 많이 보고되고 있으나<sup>7-11)</sup>, 주로 부식가속화 방법중의 하나인 전기화학적 방법에 의한 것으로 이상적 조건에서의 산화/환원 전위측정과 부식속도 규명에 국한함으로써 고온 용융염 취급장치의 재료선정에 필요한 총체적인 정보를 확보하기에는 어려움이 있었다.

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 가속화 시킬 가능성이 있음에도 불구하고 지금까지 이에 대한 연구는 충분치 못한 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 사용후핵연료 차세대 관리공정이  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  및  $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$  용융염계에서 이루어지므로, 공정운전조건에서 내용융염부식성 및 용융염취급 장치재료로서의 적용성을 평가하기 위하여 후보재료물질로 오스테나이트 스테인레스강, Type 304, 304L 그리고 316LN을 선택하여 고온용융염부식실험을 행하였다. 스테인레스강은 강도 및 인성 등의 기계적 성질이 우수하고 높은 내식성을 갖고 있어 여러 가지 부식물질을 저장하고 취급하는 재료로 사용되고 있으며, 또한 경수로의 구조물 및 노심재료로 사용되고 있다. 아울러 국내·외에서 각종 용융염계 부식시험 재료로 오스테나이트 스테인레스강을 사용하고 있다. 본 연구에서는  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  및  $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$  용융염계에서 스테인레스강의 부식특성을 고찰하였다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용한 부식시험재료는 국내 포항제철(주)의 제품인 Type 304와 Type 304L 그리고 Type 316LN은 진공유도로에서 용해한 후 1,000 ~ 1,200°C 온도범위에서 열간압연한 후 1,050°C에서 1시간동안 열처리한 판상을 사용하였으며, 이들의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 부식시험은 실험실적 고온부식시험방법 중의 하나인 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였으며, 알콘분위기의 튜브형전기로내에 용융염 LiCl 그리고 혼합용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O와 LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N을 도가니에 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식시험을 행하였다. 시편의 크기는 15(W) x 20(H) x 2.5 mm(T)이며, 부식시험 직전에 에머리 페이퍼 1200까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 시편으로 사용하였다. 부식환경온도는 650°C를 선택하였으며, 부식시간은 5 ~ 240시간, Li<sub>2</sub>O의 농도는 8%, Li<sub>3</sub>N 농도는 1, 2, 3, 5% 무게중량으로 시험을 행하였다. 부식시험 후 시편은 ASTM에 의해 만들어진 세척액으로 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다.

부식시험 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	0.045	Bal	8.16	18.23	0.41	1.69	0.001
Type 304L	0.023	"	9.85	17.84	0.50	1.07	0.04
Type 316LN	0.021	"	12.4	17.17	0.65	0.98	0.005

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 부식환경온도 650°C 용융염 LiCl-8%Li<sub>2</sub>O-1%Li<sub>3</sub>N에서 스테인레스강의 부식에 의한 무게변화와 부식시간과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 부식은 2단계로 진행되는 것으로 나타났다. 1단계는 부식생성물 형성단계로 고온용융염 전해질과 시험편의 표면부

식으로 진행하며, 2단계에서는 1단계에서 형성되었던 부식생성물이 일반적인 고온산화거동에서처럼 안정한부식층을 형성하여 부식에 대해 보호피막 작용을 하므로 부식속도를 억제하는 것으로 생각된다. 그러나 안정 부식층의 보호피막 작용도 부식환경인 고온 용융염에 장시간 노출됨에 따라 보호파괴가 일어나는 것으로 판단되며, 추후 장시간의 부식시험을 통하여 확인되어야 할 것으로 사료된다.

Fig. 2는 650°C, 용융염 LiCl-8%Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N에서 25시간 부식시험에 의한 Type 316LN 스테인레스강의 Li<sub>3</sub>N 농도 및 분위기압력에 따른 무게변화를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 공정운전압력이 부식속도에 큰 영향을 미치는 것으로 나타났으며, 공정압력이 1 kg/cm<sup>2</sup>,g 이상에서는 더 큰 영향을 미치는 것으로 나타났다.

Fig. 3에 용융염 LiCl-8%Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N에서 650°C, 분위기압력 0.7 kg/cm<sup>2</sup>,g, 25시간 부식시험에서 Li<sub>3</sub>N 농도에 의한 무게변화를 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Type 316LN의 부식속도의 증가는 완만하게 증가하는 것으로 나타났으며, Type 304L 및 Type 304는 Li<sub>3</sub>N 농도가 2wt% 이상에서는 부식속도의 증가폭이 크게 나타났다.

Fig. 4에 용융염 LiCl에서 650°C 25시간 부식시험한 Type 304L 시편의 단면조직과 Fe, Cr, Ni 선분석 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 부식층 외부에서는 Fe, Ni 농도가 높은 것으로 나타났으며, 내부에서는 Cr 농도가 높은 것으로 나타났다. 이는 Fe, Cr, Ni의 산화물인 것으로 판단된다.

Fig. 5는 650°C에서 25시간 부식시험한 Type 304L 시편표면의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 부식물은 (Fe,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>로 판명되었다.

Fig. 6은 용융염 LiCl-8%Li<sub>2</sub>O에서 650°C 25시간 부식시험한 Type 304L 시편의 단면조직과 Fe, Cr, Ni 선분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 부식층에서는 Fe, Cr 농도가 높은 것으로 보아 Fe, Cr 산화물인 것으로 판단된다.

Fig. 7은 650°C에서 25시간 부식시험한 Type 304L 시편표면의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 부식물은 LiMO<sub>2</sub> (M; Fe, Cr)로 판명되었다.

Fig. 8에 용융염 LiCl-8%Li<sub>2</sub>O-1%Li<sub>3</sub>N에서 650°C 25시간 부식시험한 Type 304L 시편의 단

면조직과 Fe, Cr, Ni 선분석 결과를 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 부식층에서는 Cr 농도가 높은 것으로 나타났다.

Fig. 9는 650°C에서 25시간 부식시험한 Type 304L 시편표면의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 부식물은 CrN 질화물로 판명되었다.

Figs. 4, 6, 8에서 보는 바와 같이 용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N계에서 부식층 두께가 가장 큰 것으로 나타났다.

#### 4. 결 론

1. 오스테나이트 스테인레스강의 부식층 형성은 용융염 LiCl에서는 (Fe,Ni)Cr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서는 LiMO<sub>2</sub> (M; Cr, Fe), 용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N에서는 CrN로 구성되었으며, 부식층 두께는 용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N에서 형성된 두께가 용융염 LiCl에서 보다 약 3배 정도 큰 것으로 나타났다.
2. 용융염분위기에서 부식은 2단계로 진행되는 것으로 나타났으며, 1단계는 부식생성물 형성단계로, 2단계에서는 1단계에서 형성되었던 부식생성물이 안정한 부식층을 형성하여 부식에 대해 보호막 작용을 하므로 부식속도를 억제하는 단계로 생각된다.
3. 용융염분위기에서 공정압력이 운전조건을 고려하여 1 kg/cm<sup>2</sup>,g 이하로 운전하는 것이 용융염 취급장치재료의 부식에 영향을 적게 받을 것으로 판단된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

#### 참 고 문 헌

1. J. A. Geobel and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, 1, 1943 (1970)
2. S. Kameswari, *Oxid. Met.*, 26. 33 (1973)

3. A. Rahmel and H. J. Engell, *Corrosion*, 18, 320 (1969)
4. D. W. Mckee, D. A. Shores and K. L. Luthra, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 411 (1971)
5. M. Spiegel, P. Biedenkipf and H. J. Grabke, *Corros. Sci*, 39, 1193 (1997)
6. S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2713 (1990)
7. M. M. Kochergin and G. I. Stolyarova, *J. Appl. Chem. USSR*, 29, 789 (1956)
8. H. R. Copson, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 257 (1953)
9. W. H. Smyrl and M. J. Blanckburn, *Corrosion*. 31, 370 (1972)
10. F. Colom and A. Bodalo, *Corros. Sci.*, 12, 73 (1972)
11. C. B. Gill, M. E. Staumanis and W. E. Schlechten, *J. Electrochem. Soc.*, 102, 42 (1955)

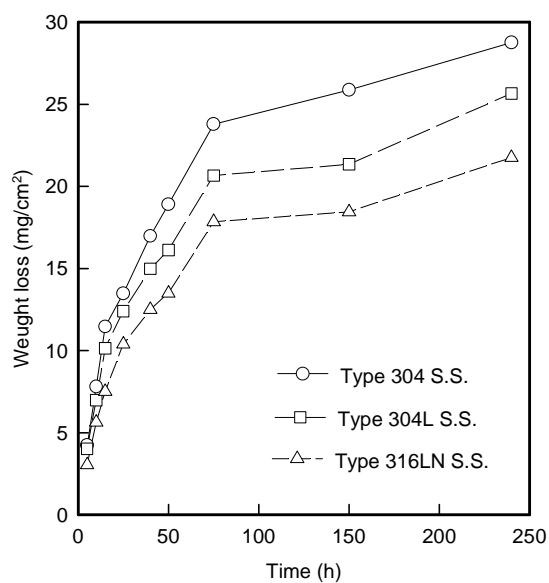


Fig. 1. Weight loss of the alloys corroded in the molten salts of  $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-1\%Li}_3\text{N}$ , as a function of time.

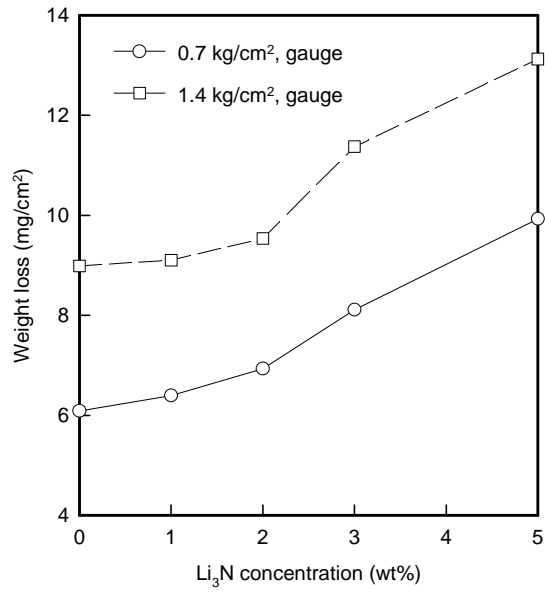


Fig. 2. Weight loss of Type 316LN S.S corroded in the molten salt of LiCl-8%Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N, as a function of concentration.

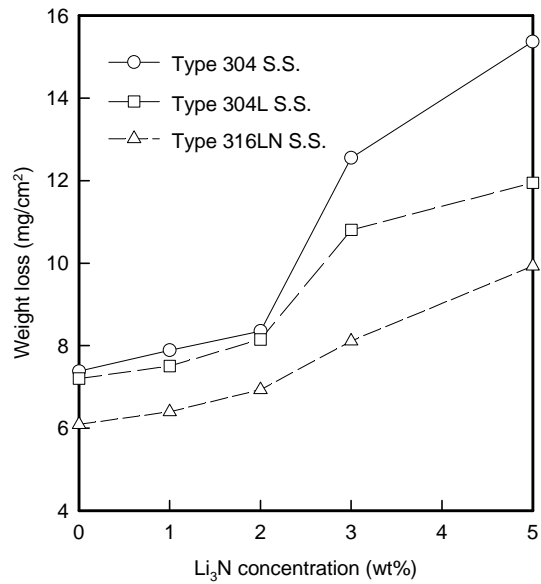


Fig. 3. Weight loss of the alloys corroded in the molten salts of LiCl-8%Li<sub>2</sub>O-Li<sub>3</sub>N at operating pressure(0.7 kg/cm<sup>2</sup>,gauge), as a function of concentration.

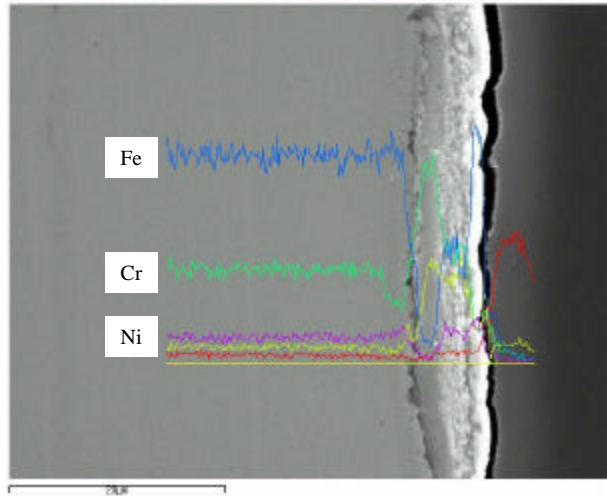


Fig. 4. Microstructure and X-ray line scan of the scale of Type 304L S.S corroded in molten salt of LiCl at 650°C for 25 hours.

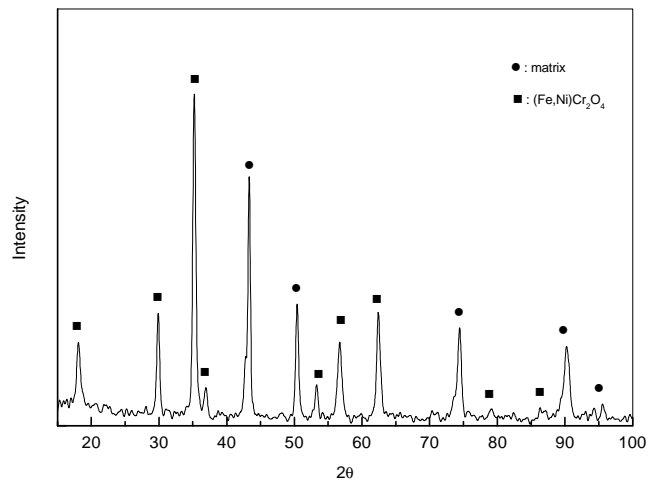


Fig. 5. X-ray diffraction patterns from the surface of Type 304L S.S corroded in molten salt of LiCl at 650°C for 25 hours.



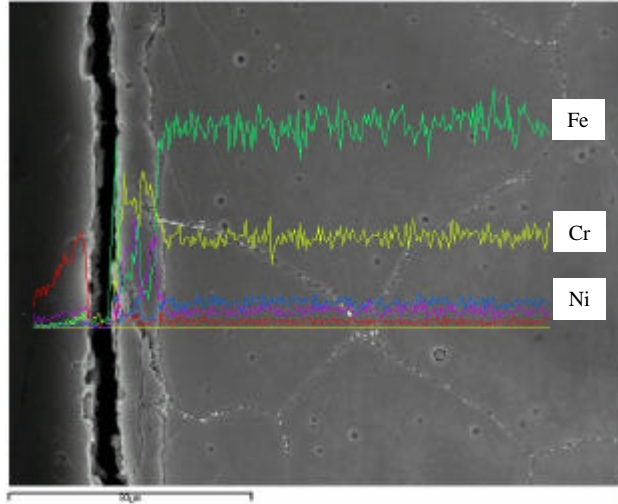


Fig. 6. Microstructure and X-ray line scan of the scale of Type 304L S.S. corroded in molten salt of LiCl-8%Li<sub>2</sub>O at 650°C for 25 hours.

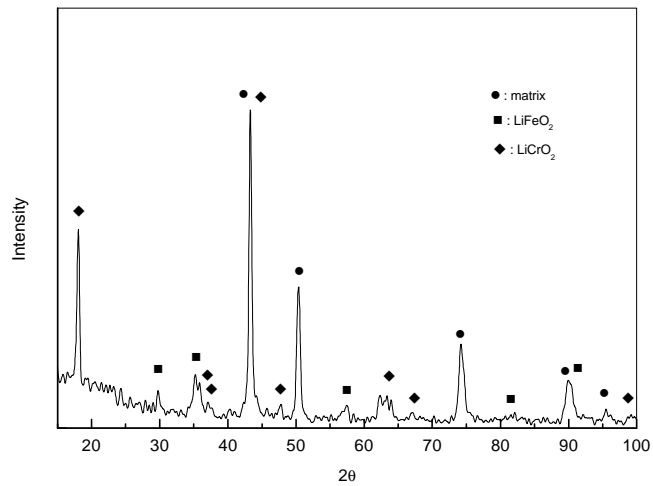


Fig. 7. X-ray diffraction patterns from the surface of Type 304L S.S. corroded in molten salt of LiCl-8%Li<sub>2</sub>O at 650°C for 25 hours.

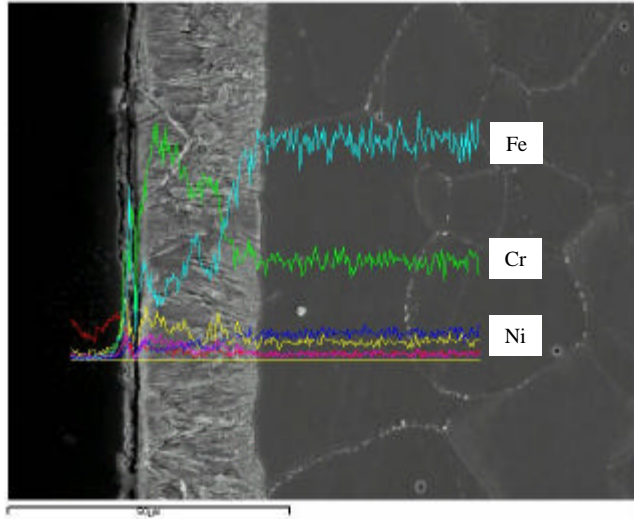


Fig. 8. Microstructure and X-ray line scan of the scale of Type 304L S.S corroded in molten salt of LiCl-8%Li<sub>2</sub>O-1%Li<sub>3</sub>N at 650°C for 25 hours.

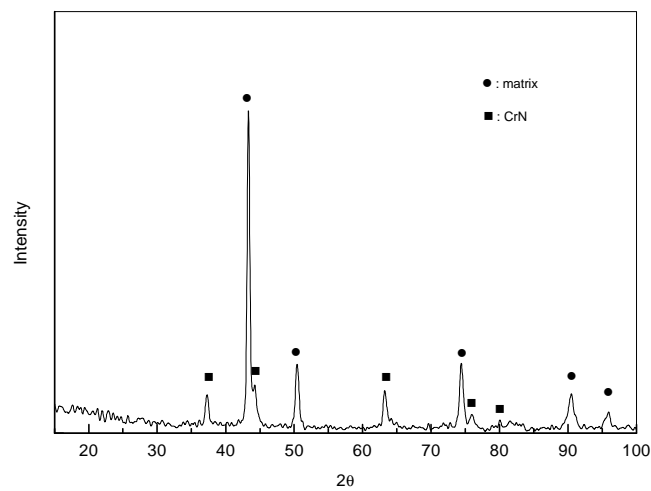


Fig. 9. X-ray diffraction patterns from the surface of Type 304L S.S corroded in molten salt of LiCl-8%Li<sub>2</sub>O-1%Li<sub>3</sub>N at 650°C for 25 hours.