

2001 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

## 용융염 LiCl/LiCl-Li<sub>2</sub>O에서 오스테나이트계 합금의 부식거동

# Corrosion Behavior of Austenitic Alloys in Molten Salt of LiCl and LiCl-Li<sub>2</sub>O

조수행, 정명수, 신영준, 박성원

한국원자력연구소,

대전광역시 유성구 덕진동 150

장준선

대련이공대학

Dalian 116023, China

### 요 약

Type 304L, Super 22H, Incoloy 800H 및 Inconel 600 합금의 용융염에서의 부식거동을 650 ~ 850°C 온도범위에서 조사하였다. 혼합용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서의 부식은 Li<sub>2</sub>O에 의한 염기성 용해 기구에 의해 진행되며, 부식속도가 LiCl에서보다 훨씬 빠르게 나타났다. 용융염 LiCl 및 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서 Ni기 합금의 부식속도가 Fe기 합금보다 빠른 것으로 나타났다. 용융염 LiCl에서는 LiCrO<sub>2</sub>의 단일 부식층이 혼합용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서는 산화물과 Ni의 2상구조의 다공성 부식층이 형성되었다.

### Abstract

Corrosion behavior of Type 304L, Super 22H, Incoloy 800H and Inconel 600 in molten salts was investigated in the temperature range of 650 ~ 850°C. Due to Li<sub>2</sub>O-induced basic fluxing mechanism, the corrosion rates of the alloys in mixed molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O were significantly higher than those in molten salt of LiCl. In molten salts of LiCl and LiCl-Li<sub>2</sub>O, Fe-base alloy showed higher corrosion resistance than the Ni-base alloy. The single layer of LiCrO<sub>2</sub> was formed in molten salt of LiCl and two phase structure of a scale consisted of oxides and Ni was formed in the mixed molten salt.

## 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 가장 전형적이고 중요한 문제인 필름상으로 부착된 용융황산염  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ 에 의한 Ni기 초합금의 가속산화에 대한 연구가 많이 진행되었다.<sup>1~2)</sup> Ni 혹은 Ni기 초합금의 가속산화는 용융염의 화학특성 즉 산/염기 특성에 의존한다는 것은 알려진 사실이다.<sup>3~4)</sup> 용융염의 염기도가 국부적으로 증가하면 산화물 이온이 NiO의 보호성 피막과 반응하여  $\text{NiO}_2^{2-}$ 가 형성되어 용융염으로 용해된다. 보호성 피막이 없어지면 합금은 빠른 속도로 부식되며 이러한 부식기구를 보호성 피막의 염기성 용해라고 한다.<sup>5~6)</sup>

잘 알려진 바와 같이 염화물계 용융염들은 친수성이 강하여 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 있을 것으로 판단된다. 또한 염화물은 산소를 포함하지 않고, 용융염중 대기중 산소의 용해도는 극히 낮으므로<sup>7)</sup> LiCl-KCl 공용융염에서 전기화학적으로 측정된 부식속도는 산화성 불순물  $\text{NO}_3^-$  농도에 거의 비례하며 불순물의 농도를 극히 낮게 정제한 용융염에서는 사실상 부식이 일어나지 않는 것으로 나타났고, 염화물 용융염에서도 산화반응이 주 부식반응임을 제시하였다<sup>8)</sup>.

사용후핵연료 차세대 관리공정은 LiCl 및 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염 분위기를 형성한다. 이러한 혼합용융염 분위기에서 부식시험이 수행되지 않아 재료의 내식성에 관한 자료가 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 용융염 취급장치 구조재료 개발의 일환으로 기존 Type 304L, Super 22H, Incoloy 800H 그리고 Inconel 600의 LiCl 및 LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계에서 부식특성을 고찰하여 용융염 부식억제형 합금개발에 필요한 자료를 얻고자 한다.

## 2. 실험방법

본 연구에 사용한 실험용 합금의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 부식시험은 실험실적 고온 부식시험방법 중의 하나인 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였다. 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. 용융염 LiCl과 혼합 용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O를 각각 22g 씩 도가니에 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식시험을 행하였다. 부식환경온도는 650, 750 및 850℃를 선택하였으며, 부식시간은 25 ~ 75시간에서 시험을 행하였다. 시험 종료 후 시편은 10% HNO<sub>3</sub> 용액으로 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다.

본 실험에서 사용한 합금들은 밀도에서 큰 차이가 없으므로 단위면적당 무게변화를 부식속도로 표시하였다. 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰을 위해 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of alloys

Alloy	Chemical composition (wt.%)						
	C	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	S
Type 304L	0.023	Bal	9.85	17.84	0.50	1.07	0.004
Super 22H	0.530	Bal	43.6	24.7	0.73	0.65	-
Incoloy 800H	0.08	Bal	31	22	0.53	1.07	0.006
Inconel 600	0.07	9.49	73.66	16.30	0.21	0.20	0.002

## 3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 650, 750 및 850℃, 용융염 LiCl에서 25시간 부식시험에 의한 Type 304L, Super 22H, Incoloy 800H 및 Inconel 600의 무게변화를 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 Ni-base인 Inconel 600이 Fe-base 합금보다 부식속도가 빠르게 나타났다.

Fig. 2에 혼합용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서 650, 750 및 850°C 25시간 부식시험에 의한 무게변화를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 전반적으로 Ni-base 합금의 부식속도가 Fe-base보다 빠른 것으로 나타났다. Fig. 1과 2에서 세가지 경향을 파악할 수 있었다. 1) 용융염 LiCl에 의한 부식에 비해 혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O에서 부식속도가 큰 것으로 나타났다. 2) 두 부식환경에서 온도증가에 따라 모두 부식속도가 증가하지만 용융염 LiCl에서 보다 혼합용융염에서 온도증가에 따른 부식속도의 증가가 크고, 특히 750°C 이상에서 부식속도가 급격히 증가하였다. 이러한 결과는 저온에서 합금의 부식속도에 미치는 Li<sub>2</sub>O의 영향은 작고 온도가 높을수록 영향이 큰 것을 의미한다. 이는 염기성 용해반응에 참여하는 것이 Li<sub>2</sub>O가 해리되어 형성된 산화물이온 O<sup>2-</sup>이며, Li<sub>2</sub>O의 해리도가 저온에서 낮고 온도증가에 따라 증가하기 때문일 것으로 생각된다. 3) 두 부식환경에서 Ni-base 합금의 부식속도가 Fe-base보다 큰 것으로 나타났다.

Fig. 3은 부식환경온도 750°C 용융염 LiCl에서 합금의 부식에 의한 무게변화와 부식시간과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 이들의 부식속도는 포물선 법칙을 따르며, 이것은 부식층이 보호막의 역할을 하는 것을 의미한다<sup>9)</sup>. 이는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 부식층의 보호막 역할로 인하여 부식속도가 느린 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 750°C 혼합용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서 합금의 부식속도의 시간의존성을 나타낸 것이다. 합금의 부식에 의한 무게변화는 Fig. 4에서 보는 바와 같이 이들의 부식속도는 직선 법칙을 따르는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 부식생성물이 다공질적 비보호성 피막의 형성으로 보호막 역할을 하지 못함으로 인하여 부식속도가 빨라지는 것을 알 수 있다.

Fig. 5는 혼합용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서 Li<sub>2</sub>O 농도를 변화시켜 25시간 부식시험에 의한 부식속도와 Li<sub>2</sub>O 농도의 관계를 나타낸 것이다. 750°C에서 혼합용융염 중 Li<sub>2</sub>O 농도의 증가에 따라 약 5%까지는 부식속도가 증가 하지만, 그 이상에서는 부식속도가 크게 증가하지 않는 것으로 나타났다. 용융염에서 산화반응에 직접 참여하는 것이 산화물이온 O<sup>2-</sup>임을 고려할 때<sup>6)</sup>, Fig. 5의 결과는 Li<sub>2</sub>O의 해리도에 기인한 것으로 생각된다. 즉 750°C에서 Li<sub>2</sub>O의 해리도가 약 5%이며, 5%까지는 Li<sub>2</sub>O의 농도의 증가에 따라 O<sup>2-</sup> 농도가 증가하여 부식속도가 증가하지만 Li<sub>2</sub>O의 농도가 5%를 초과하면 O<sup>2-</sup> 농도는 증가하지 않으므로 더 이상 부식속도가 증가하지 않을 것으로 생각된다.

Fig. 6에 용융염 LiCl에서 750°C 25시간 부식시험한 Type 304L 시편의 단면조직을 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 치밀한 보호막이 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 7은 750°C에서 25시간 부식시험한 Type 304L 시편표면의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 부식물은  $\text{LiCrO}_2$ 로 판명되었다. 부식층이 보호막을 형성할 때 부식 속도는  $\text{LiCrO}_2$  산화층을 통한 Cr의 확산에 율속되어 부식속도가 포물선 법칙을 따라서 느리게 나타난다고 생각된다.

Fig. 8에 혼합용융염  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 750°C, 25시간 부식시험한 Inconel 600의 부식층의 SEM 조직을 나타내었다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 부식층은 흰색과 어두운색의 2상조직으로 구성되었고, 또한 다공성 피막이 합금표면에서 내부로 성장하는 것을 알 수 있다.

Fig. 9는 혼합용융염  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 750°C, 25시간 부식시험한 Inconel 600의 부식층의 2상조직에 대한 EPMA 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 흰색의 상은 Ni이고, 어두운색은 Cr과 O 농도가 높은 것으로 보아  $\text{LiCrO}_2$ 임을 알 수 있다. 모재와의 계면부근의 부식층에는 Ni의 입자가 작고 함량도 적으며, Ni과 산화물 사이에 기공이 잘 보이지 않으나, 외표면으로 갈수록 Ni의 입자가 크고 함량도 많으며 Ni과 산화물 사이에 기공이 형성된 것을 알 수 있었다.

Fig. 10은 혼합용융염  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 750°C, 25시간 부식시험한 Inconel 600 시편표면의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 부식물은  $\text{LiCrO}_2$ 와 Ni로 나타났다.

#### 4. 결 론

1. 용융염 LiCl에서 합금은  $\text{LiCrO}_2$ 의 치밀한 보호막이 형성되었고, 부식속도는 포물선 법칙을 따랐다.
2. 혼합용융염  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 합금은  $\text{LiCrO}_2$ 과 Ni의 다공성 부식층이 형성되었고, 부식속도는 직선 법칙을 따랐다.
3. 두 부식환경에서 Ni기 합금의 부식속도가 Fe기 합금보다 빠른 것으로 나타났다.

## 감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

## 참 고 문 헌

1. H. J. Grabke, E. Reese and M. Spiegel, *Corro. Sci.*, 37, 1023 (1995)
2. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2498 (1985)
3. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Trans. Met. Soc. AIME*, 245, 583 (1969)
4. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Met. Trans.*, 2, 2875 (1971)
5. J. A. Geobel and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, 1, 1943 (1970)
6. J. A. Geobel and F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met. Trans.*, 4, 261 (1973)
7. M. Spiegel, P. Biedenkipf and H. J. Grabke, *Corros. Sci.*, 39, 1193 (1997)
8. 古川和男, 沼田博雄, 防食技術, 29, 185 (1980)
9. J. E. Forrest and J. Robertson, *Corros. Sci.*, 32, 541 (1991)

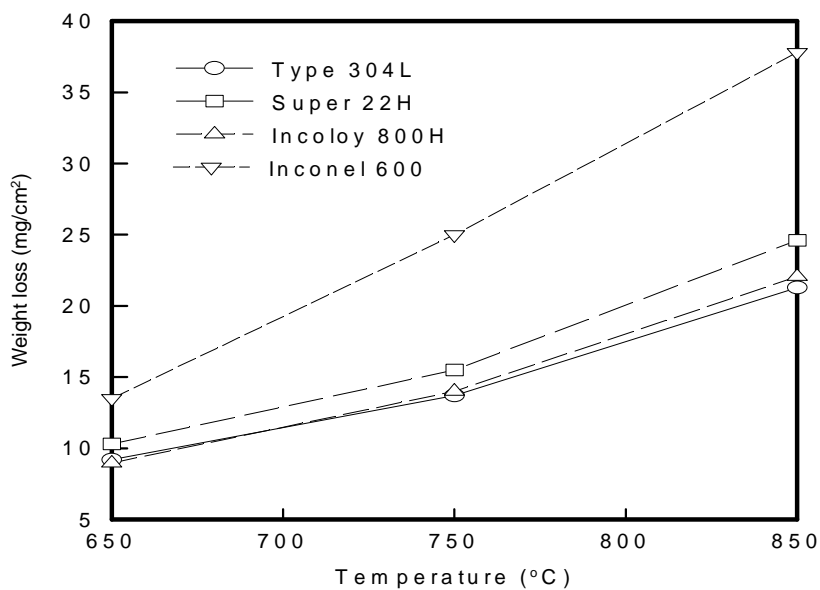


Fig. 1. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl for 25 hours, as a function of temperature.

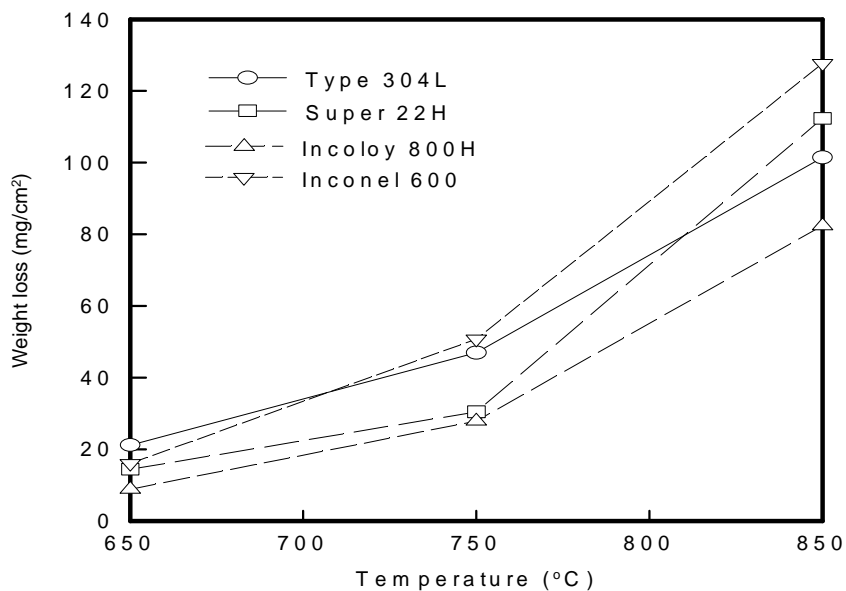


Fig. 2. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O for 25 hours, as a function of temperature.

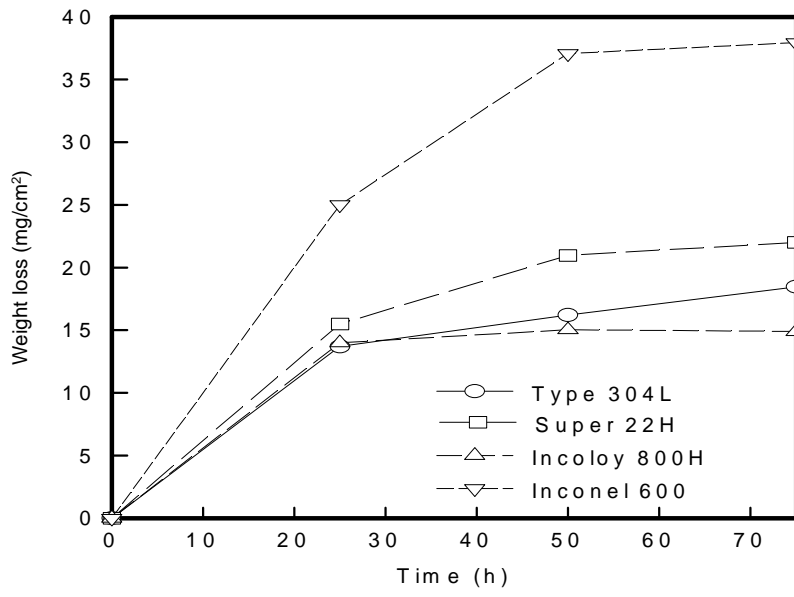


Fig. 3. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl at 750°C, as a function of time.

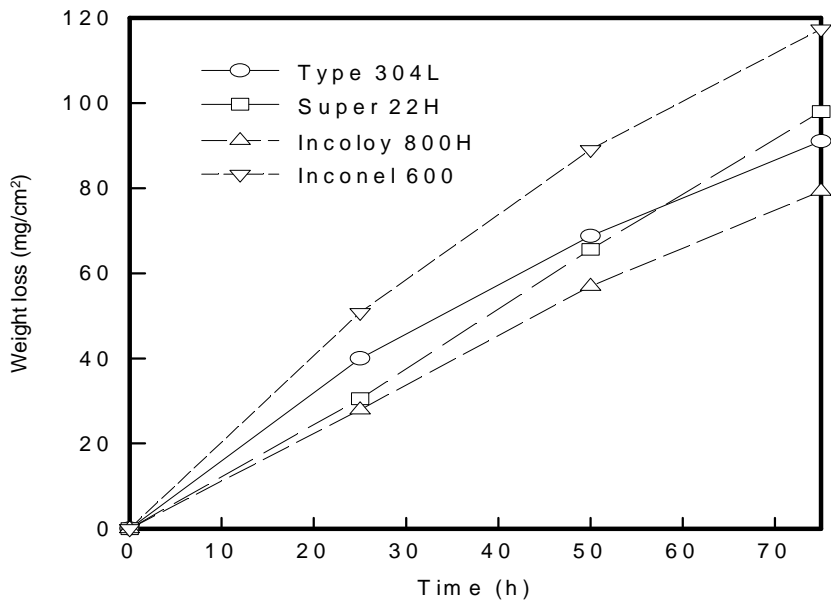


Fig. 4. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O at 750°C, as a function of time.



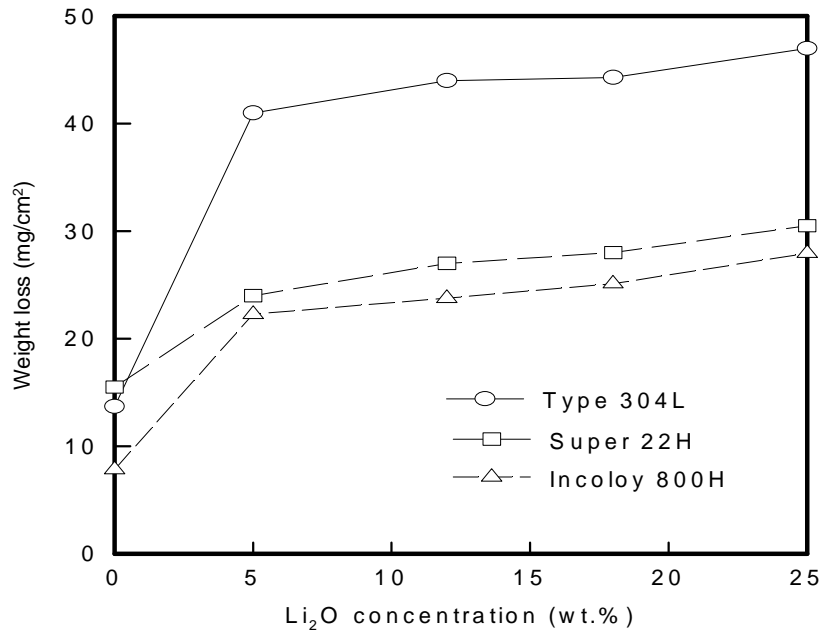


Fig. 5. Effect of Li<sub>2</sub>O concentration on the weight loss of the alloys in molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O at 750°C for 25 hours.

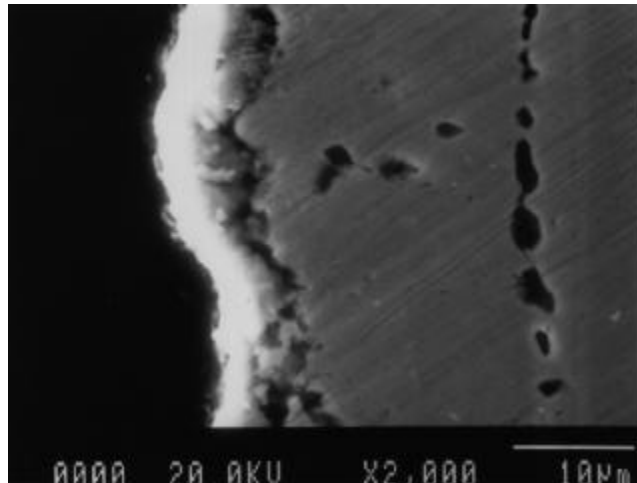


Fig. 6. Scanning electron micrographs of cross sections of Type 304L corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours.

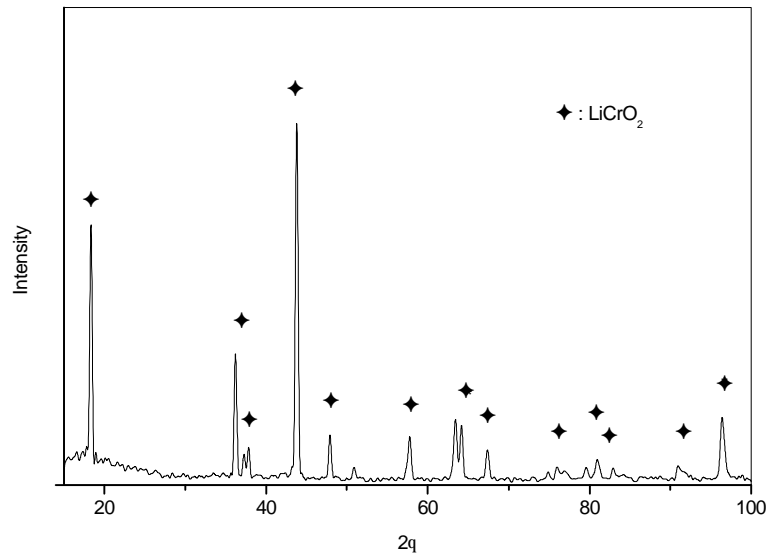


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the oxide scale on Type 304L corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours.

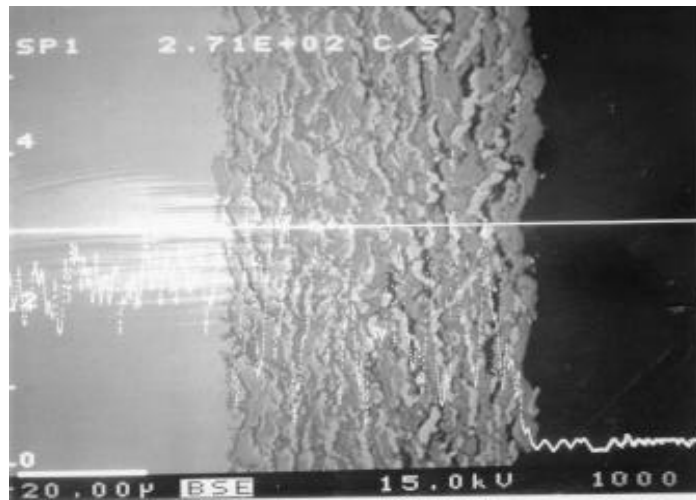


Fig. 8. Scanning electron micrograph of cross section of Inconel 600 corroded in molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O at 750 for 25 hours.

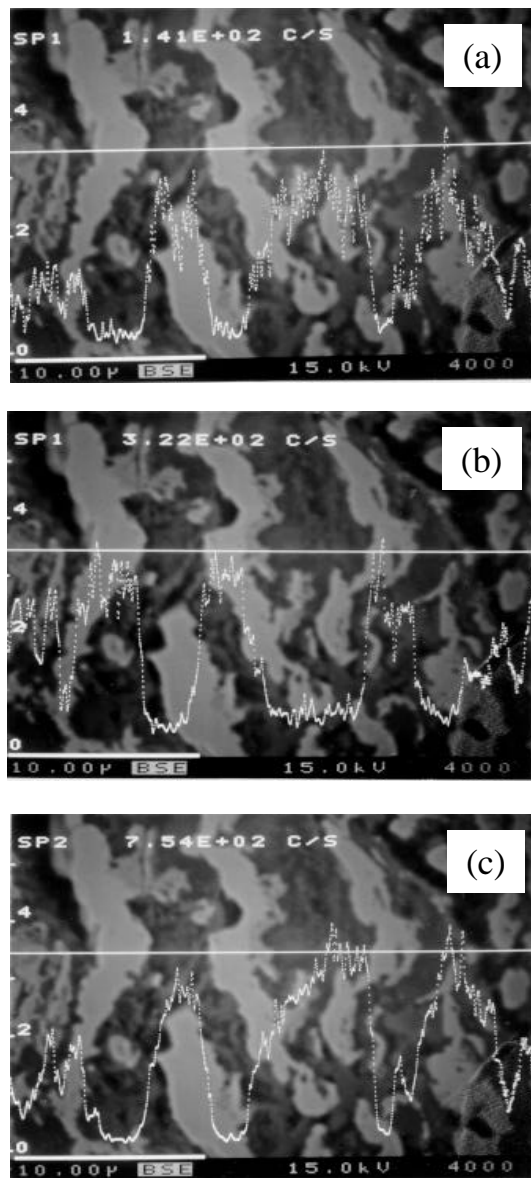


Fig. 9. X-ray line scan of the scale on Inconel 600 corroded in molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O at 750 °C for 25 hours, (a) Cr, (b) Ni, (c) O.

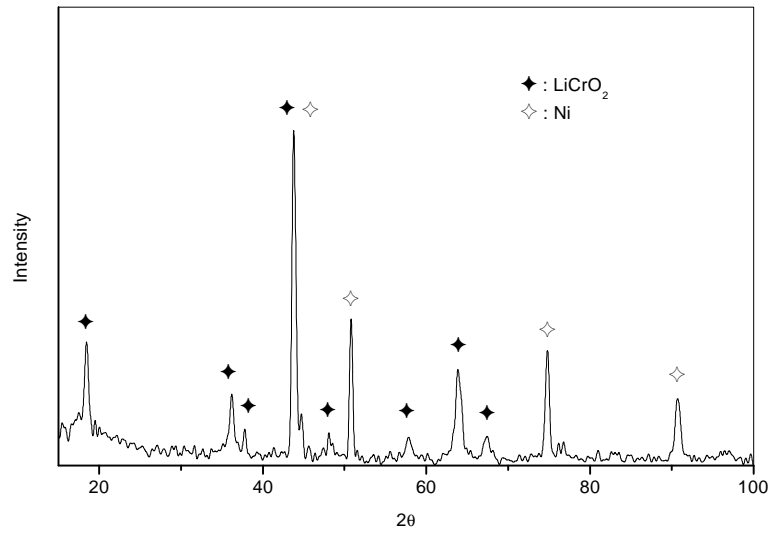


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the oxide scale on Inconel 600 corroded in molten salt of  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  at  $750^\circ\text{C}$  for 25 hours.