

'99 추계학술발표회 논문집
한국원자력학회

고온 용융염 분위기에서 Fe-Ni 합금의 구성원소가
부식특성에 미치는 영향

Effects of Alloying Elements of Fe-Ni Alloy
on the Corrosion Characteristics in Hot Molten Salt

조수행, 정양홍, 오승철, 신영준
한국원자력연구소,
대전광역시 유성구 덕진동 150

장준선
대련이공대학
Dalian 116023, China

요 약

LiCl 및 LiCl-Li₂O 용융염 분위기에서 Fe-Ni 2 원계 합금의 부식거동을 650 ~ 850°C 온도 범위에서 조사하였다. 용융염 LiCl에서는 내부산화가 발생하였고 부식속도는 포물선 법칙을 따르며 Fe 농도의 증가에 따라 부식속도가 증가하였다. 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서는 Fe 농도가 높은 합금에서는 내부산화가 발생하고 Ni 농도가 높은 합금에서는 전면부식이 발생하였으며, 합금의 Ni 농도의 증가에 따라 부식속도가 증가하였다.

Abstract

Corrosion behaviors of Fe-Ni binary alloys in molten salts of LiCl and LiCl-Li₂O were investigated in the temperature range of 650 ~ 850°C. In a molten salt of LiCl, the internal oxidation occurred and the corrosion rate followed the parabolic kinetics and it increased with an increase of Fe content. In a mixed molten salt of LiCl-Li₂O, an internal oxidation occurred in Fe-rich alloy and a general corrosion occurred in Ni-rich alloy. The corrosion rate increased with an increase of Ni content.

1. 서 론

용융염 취급기술은 용융염 그 자체가 갖는 물리·화학적 특성, 이를테면 높은 전기전도성, 고밀집 취급성, 유체특성 등으로 인하여 과거부터 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. 그중 제트엔진이나 공업용엔진의 가스터빈에서 발생하는 용융황산염 Na_2SO_4 에 의한 Ni기 초합금의 가속산화(accelerated oxidation)에 대한 연구가 많이 진행되었다^{1,4)}. 이러한 가속산화는 용융염이 고온부품의 합금표면에 필름상으로 부착되었을 때 발생하는 현상으로 산화속도가 대기중에서보다 훨씬 빠르고 다공성 산화피막이 합금내부로 성장하는 특징을 가지고 있다. Goebel²⁾은 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 Rapp^{3,4)}는 합금내에 포함된 원소들의 산화반응과 이에 수반되는 환원반응의 결과로 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 나타나는 것을 발견하였다¹⁾.

NaCl 과 같은 염화물은 산소를 포함하지 않음으로 산화반응을 가속시키지 않는 것으로 알려져 있었으나 근래에 와서 염화물에 의해서도 산화가 가속화하는 현상이 나타나는 것을 제시해 주목되고 있다^{5,6)}. Grabke⁵⁾ 등은 이 같은 현상을 용융염 Na_2SO_4 에 의한 가속산화와 구별하여 “활동적산화(active oxidation)”기구로 설명하고 있다. 활동적산화기구에 의하면 NaCl 이 합금표면의 산화물과 반응하여 보호막을 파괴하고, 반응생성물인 Cl_2 가 산화물/금속계면에 침투하여 금속염화물을 형성하며, 형성된 FeCl_2 는 증발하여 산화층을 통해 외부로 확산하는 과정에서 산소와 반응하여 산화물로 변화한다. 따라서 산화피막은 주로 Fe_2O_3 와 Fe_3O_4 로 구성된다.

현재 연구중인 사용후핵연료 관리공정은 혼합용융염계 환경에서 이루어진다. Li_2O 는 Na_2O 와 유사한 강한 염기성산화물이므로 염기성용해 기구에 의한 가속산화를 야기 할 수 있으며, LiCl 은 NaCl 과 유사하여 활동적 산화의 가능성도 있다. 본 연구팀은 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 용융염계 취급장치 구조 재료 개발의 일환으로 기존의 스테인레스강과 내열합금, SUS 304L, SUS 316L⁷⁾, More 1, Super 22H⁸⁾, Incoloy 800H, Inconel 600 그리고 Hastelloy C-276⁹⁾ 등의 용융염 부식특성을 조사하였다.

본 연구에서는 일련의 Fe-Ni 합금의 부식거동에 대하여 고찰하였다. 또한 2원계 합금의 부식거동을 통하여 내열, 내식합금의 기본 구성원소인 Fe, Ni의 혼합용융염 부식에 미치는 영향을 평가하여 용융염 부식억제형 합금의 기본조성을 검토하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 실험용 합금의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. KSA-1(Kaeri Superalloy), KSA-2 및 KSA-3은 Fe과 Ni의 조성이 다른 Fe-Ni 2원계 합금으로 용융염 부식억제형 합금의 기본조성을 검토하기 위하여 설계하였다.

자체 설계한 KSA형 합금은 진공유도로에서 용해한 후 1,200 ~ 1,000℃ 온도범위에서 열간 압연 후 1,050℃에서 1시간동안 열처리하여 시편을 제작하였다. 부식시험은 실험실적 고온부식의 시험방법중에서 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, LiCl 과 혼합 용융염, $\text{LiCl-25\% Li}_2\text{O}$ 를 각각 22g씩 도가니에 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식시험을 행하였다. 부식환경온도는 650, 750 및 850℃를 선택하였으며, 부식시간은 25 ~ 75시간에서 시험을 행하였다. 시험 종료 후 KSA-1, 2 및 3은 10% H_2SO_4 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 EPMA

를 사용하였다.

Table 1. Chemical composition of alloys

Alloy	Chemical composition (wt.%)					
	C	Fe	Ni	Si	Mn	S
KSA-1	<0.03	Bal	25 ~ 75	<0.5	<0.5	<0.03
KSA-2	"	"		"	"	"
KSA-3	"	"		"	"	"

3. 결과 및 고찰

650, 750 및 850°C 용융염 LiCl에서 25시간 부식시험에 의한 각 합금의 단위면적당 무게변화를 Fig. 1에 나타냈다. 합금중의 Fe 농도가 높을수록 부식속도가 빠르게 나타났다.

Fig. 2에 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 650, 750 및 850°C 25시간 부식시험에 의한 시편의 단위면적당 무게변화를 나타내었다. Fig. 1의 LiCl에서의 결과와 반대로 Fe 농도가 가장 높은 KSA-1의 부식속도가 가장 느리고 Fe 농도가 낮을수록 부식속도가 크게 증가하는 것을 알 수 있다. Fig. 1과 2를 비교해 보면 650°C에서 두 용융염 분위기에서 부식속도의 차이는 적으나 온도의 증가에 따라 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 부식속도가 급격히 증가하여 850°C에서는 용융염 LiCl에서 보다 3 ~ 19배 빠른 부식속도를 나타내었다. 이러한 결과는 저온에서 합금의 부식속도에 미치는 Li₂O의 영향은 작고 온도가 높을수록 영향이 큰 것을 의미한다. 이는 염기성 용해반응에 참여하는 것이 Li₂O가 해리되어 형성된 산화물이온 O²⁻이며, Li₂O의 해리도가 저온에서 낮고 온도증가에 따라 증가하기 때문일 것으로 생각된다.

각 합금의 750°C 용융염 LiCl에서 부식에 의한 무게변화와 부식시간과의 관계를 Fig. 3에 나타냈다. 부식속도는 시간의 경과에 따라 급속히 둔화되어 포물선법칙을 따른 것을 알 수 있다.

각 합금의 750°C 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 부식에 의한 무게변화와 부식시간과의 관계를 Fig. 4에 나타냈다. KSA-1은 시간의 경과에 따라 부식속도가 둔화되는 포물선 법칙에 가까운 변화를 나타내고 KSA-2와 3의 부식속도는 직선법칙을 따른 것을 알 수 있다.

Fig. 5에 KSA-1과 3의 용융염 LiCl 에서 750°C , 25시간 부식시험 후 시편의 단면조직을 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 전면부식이 발생하지 않고 내부산화와 비슷한 국부부식이 발생하였음을 알 수 있다. 부식생성물이 극히 적기 때문에 X-선 회절결과는 matrix 피크뿐이어서 부식생성물을 판명할 수 없었다.

Fig. 6에 KSA-1의 혼합용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 750°C , 25시간 부식시험 후 시편의 단면조직과 Fe 원소의 선분석결과를 나타냈다. KSA-1은 혼합용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서도 국부부식이 발생하였으며, 부식층에 Fe의 평균농도가 matrix보다 낮은 것으로 보아 Fe가 부식되어 부식생성물이 용융염으로 용출된 것을 의미하는 것이다.

부식시편을 황산으로 세척하여 시편에서 떨어져 나온 부식물의 X-선 회절 분석결과를 Fig. 7에 나타냈다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 부식물은 LiFeO_2 로 판명되었다.

이상의 결과에서 Fe-Ni 합금의 부식특성은 Cr 농도가 높은 기존 내열합금의 부식과 크게 다른 양상을 나타내는 것을 알 수 있었다. 용융염 LiCl 에서 Cr 농도가 높은 합금은 LiCrO_2 의 치밀한 보호막이 시편표면에 형성되지만⁷⁻⁹⁾ Fe-Ni 합금에서는 산화피막이 형성되지 않고 Fe의 산화물의 입자가 시편표면 부근의 matrix에 형성되었다. 그러나 부식속도는 고농도 Cr 합금과 유사한 포물선 법칙을 따르는 것으로 나타났다. 이것은 부식물의 핵생성 및 성장은 matrix에서 부식물 계면까지 Fe의 확산과 계면반응의 두 과정으로 이루어지며 그 중 확산과정이 율속단계이기 때문에 포물선 법칙의 부식속도를 나타내는 것으로 해석된다. 따라서 합금의 Fe 농도가 높을수록 Fe 산화물의 핵생성 속도가 빠르고, 산화물 주위의 Fe 농도 구배(gradient)가 커서 Fe의 확산속도도 빨라 Fe 농도의 증가에 따라 부식속도가 증가하는 것으로 생각된다.

혼합용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서는 Fe 농도가 낮아지고 Ni 농도가 높아질수록 부식속도가 빨라지며 부식양상도 국부부식에서 전면부식으로 변화하는 것을 알 수 있었다. 그러나 부식물은 여전히 Fe의 산화물이므로 Ni은 직접 부식반응에 참여하지 않지만 반응속도를 크게 증가시키는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 용융염 LiCl에서 Fe-Ni 합금은 내부산화가 발생하고, parabolic kinetics를 나타내었으며, 혼합 용융염 LiCl-Li₂O에서는 Fe 농도가 낮은 KSA-1은 국부부식(내부산화)이 발생하고 parabolic kinetics를 나타내었다.
2. Fe-Ni 합금의 Fe 농도가 높을수록 용융염 LiCl에서 부식속도가 빠르고, 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서는 반대로 Ni 농도가 높을수록 부식속도가 빠르게 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Met Trans.*, 2, 2875 (1971)
2. J. A. Geobel and F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met Trans.*, 4, 261 (1973)
3. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2498 (1985)
4. Y. S. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 655 (1986)
5. M. Spiegel and E. Reese, *Materials and Corrosion*, 47, 179 (1996)
6. H. J. Grabke, E. Reese and M. Spiegel, Proc. 5th Intern. Sym. on Molten Salts Chem. and Tech., 5, 405 (1998)
7. S. H. Cho, M. S. Jeong, J. S. Zhang and Y. J. Shin, *Korean J. Mater. Res.*, 9, 211 (1999)
8. S. H. Cho, J. S. Zhang, Y. J. Shin and H. S. Park, *Korean J. Mater. Res.*, 9, 556 (1999)
9. S. H. Cho, M. S. Jeong, J. S. Zhang and Y. J. Shin, *Korean J. Mater. Res.*, 9 (1999) in press

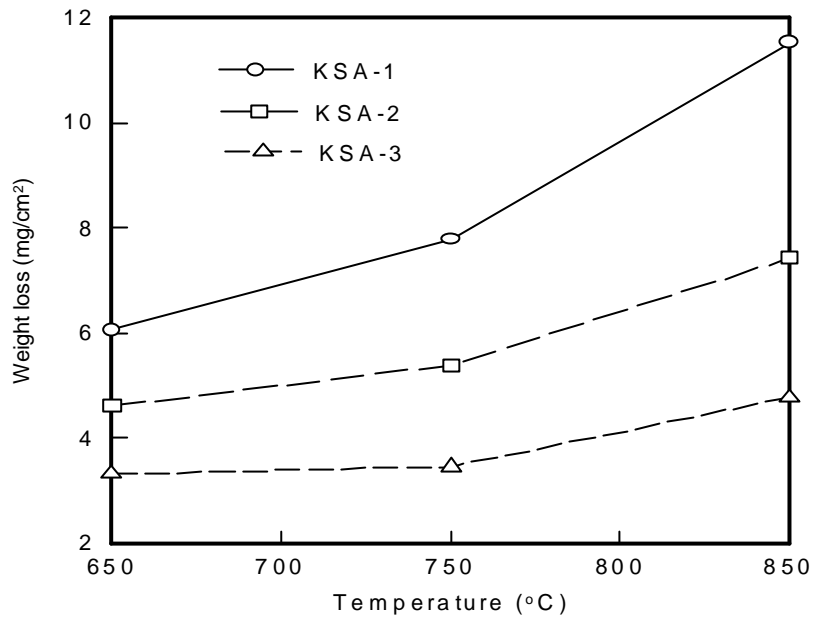


Fig. 1. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl for 25 hours, as a function of temperature.

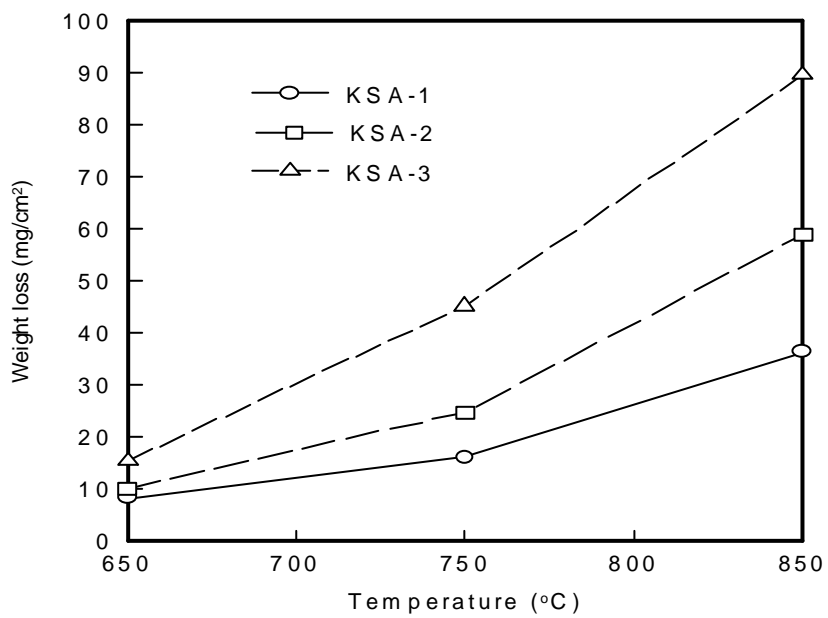


Fig. 2. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl-Li₂O for 25 hours, as a function of temperature.

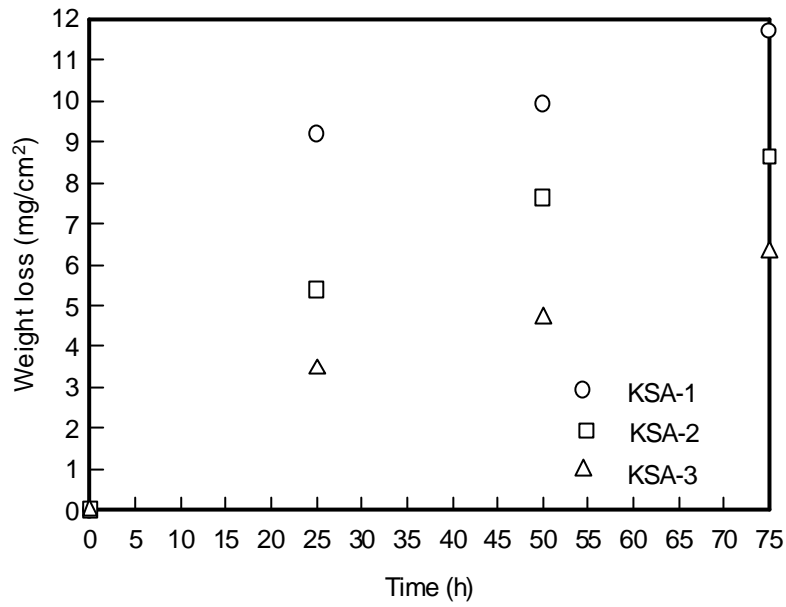


Fig. 3. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl at 750°C, as a function of time.

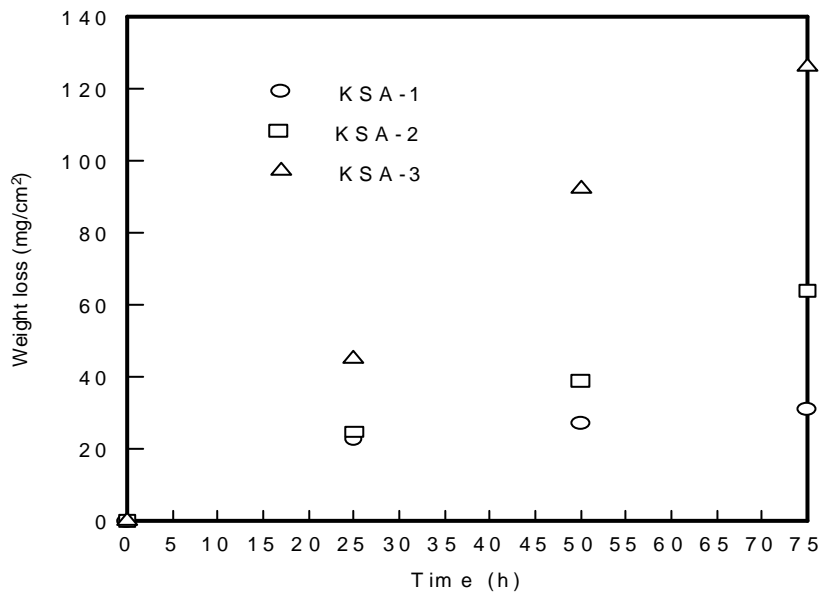


Fig. 4. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl-Li₂O at 750°C, as a function of time.

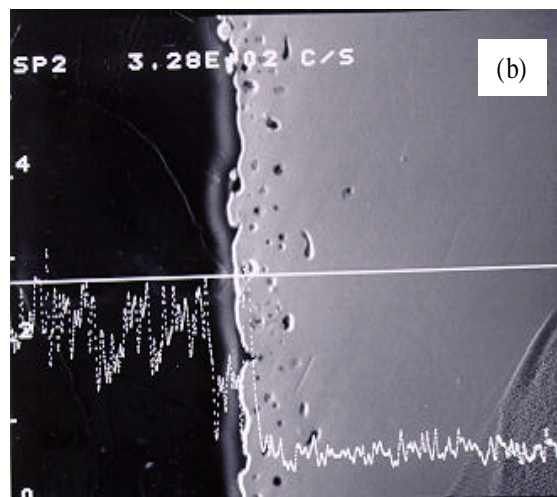
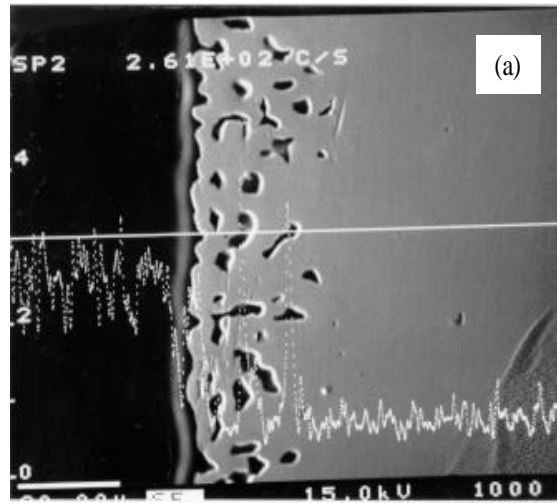


Fig. 5. Microstructures of KSA-1 and KSA-3 corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours, (a) KSA-1, (b) KSA-3.

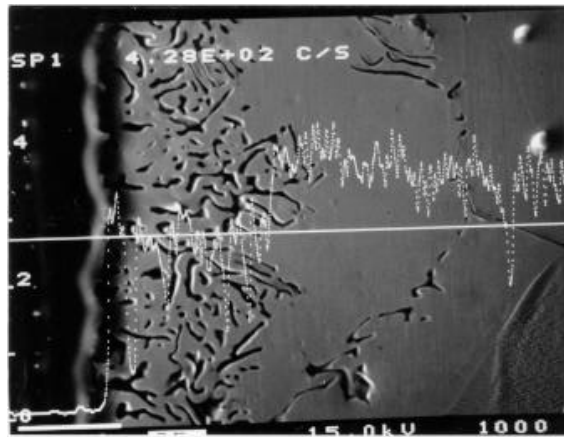


Fig. 6. Microstructure and X-ray line scan of Fe of KSA-1 corroded in molten salt of LiCl-Li₂O at 750°C for 25 hours.

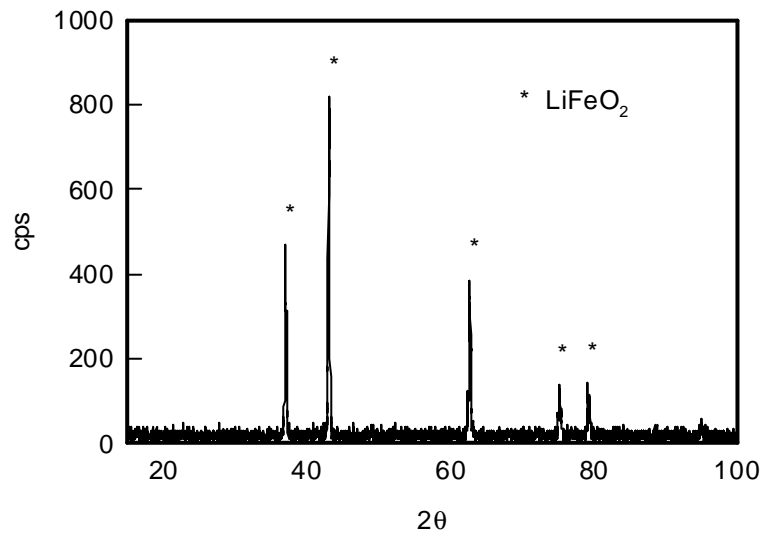


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the precipitated oxide scale on KSA-3 in molten salt of LiCl-Li₂O at 750°C for 25 hours.