

'98 추계 학술발표회 논문집

한국원자력학회

용융염에서 스테인레스강의 고온 및 부식특성연구

조수행, 박상철, 장준선, 신영준, 노성기

한국원자력연구소

대전시 유성구 덕진동150

충남대학교 금속공학과, 대림이공대학 재료공학과, 중국

요 약

고온 용융염분위기에서 온도 증가에 따라 750 °C까지는 SUS 316L, 304L스테인레스강의 부식속도가 느리게 나타났으며, 750 °C 이상에서는 부식속도가 빠르게 나타났다. 또한 온도 증가에 따라 용융염, LiCl중에서는 균일한 부식층이 형성되지만, 혼합용융염, LiCl/Li₂O중에서는 균일한 부식층 형성외에 입계부식이 발생하는 것을 알 수 있었다. 아울러 부식시험 후 시편을 세척한 뒤 침전된 scale의 분석결과 용융염 및 혼합용융염에서 부식물은 모두 LiCrO₂임을 알 수 있었다.

Abstract

At the temperature up to 750 °C, the corrosion rate of stainless steel of SUS 316L and 304L showed to be slow in the hot molten salt with increase in the temperature, and above 750 °C to be fast. In addition, the corrosion layer was general in molten salt, LiCl, but the intergranular corrosion occurred beside general corrosion layer in mixed molten salt, LiCl/Li₂O. After corrosion test, the analytical result of precipitated scale showed to be LiCrO₂ in LiCl and LiCl/Li₂O.

1. 서 론

무기염의 용융체인 용융염은 이온성 액체로서 이온들간의 상호작용은 쿨롱힘에 의해 일어나기 때문에 고온에서 증기압과 점성이 낮은 액체이므로 반응매체로서 여러분야에 이용되고 있다. 예로 우라늄과 플루토늄의 분리·정제를 위한 salt transport공정, 용융염계에서 염화반응과 전기

분해반응을 이용한 salt cycle공정, MOX핵연료 제조 및 고속로핵연료 제조공정 등은 고온용융염 계에서 이루어진다. 고온에서 사용되는 기기 및 부속부품은 열, 역학 및 화학적인 영향을 받는다. 특히 제트엔진과 가스터빈에서는 대기중에서 흡수되는 염과 연료중에 함유된 유황성분에 의해 심각한 고온 용융염 부식의 연구가 보고되어왔다[1-4]. 본 연구에서는 사용후핵연료 차세대 관리 공정은 용융염계에서 이루어지는 공정이므로 최적의 재료선택이 필수적이다. 따라서, 고온용융염이 강도 및 인성 등의 기계적성질이 우수하고 높은 내식성을 갖고 있어 여러 가지 부식물질을 저장하고 취급하는 여러용도로 사용되는 오스테나이트 스테인레스강의 부식거동에 미치는 영향을 조사하여 고온특성 및 내식성을 향상시키는데 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험방법

실험실적 내고온부식성의 시험방법중에서 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였으며, 도가니시험은 용융염이 담겨져있는 도가니에 시편의 일부분 또는 전부를 담금으로서 부식환경이 조성되며, 이 방법은 용융염에 완전히 침적되거나 박막상으로 합금에 부착되기 때문에 실제의 경우보다 부식조건이 가혹하여 재료선택의 목적으로 유효하며, 부식정도는 단면의 두께측정[5], 탈스케일 후의 무게감소 등으로 결정된다. 본 연구에서 사용한 시편은 SUS 316L과 304L이며, 크기는 10 mm(W) x 20 mm(H) x 1.5 mm(T) 이었다. 시편의 표면을 #2400 sand paper로 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지한 후 건조시켜 시편의 무게를 측정하였다. 용융염, LiCl과 혼합 용융염, LiCl/Li₂O를 각각 도가니에 11 g 넣고 시편을 완전 침적 후 650 °C, 750 °C, 850 °C 부식환경분위기의 로에 25 시간 방치하였다. 부식된 시편은 30% HNO₃ 용액에서 수분동안 초음파 세척 후 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다. 부식시험 후 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰, 시편의 표면 등의 분석을 위해 광학현미경, 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하여 관찰·분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 SUS 316L을 850 °C 용융염, LiCl(a)과 혼합용융염, LiCl/Li₂O(b)에서 25 시간 부식시험 후 시편표면의 X선 회절결과를 나타낸 것이다. 이들 용융염중의 부식물은 LiCrO₂로 판명되었다. Fig. 2는 850 °C에서 LiCl용융염 부식시험 후 30% HNO₃ 용액으로 세척한 후 침전된 scale을 X선 회절결과를 나타낸 것이다. LiCrO₂ 외에 표면 X선 회절에서 나타나지 않았던 Cr₂O₃ 나타났다. 이것은 용융염중의 부식층은 적어도 두가지 산화물의 구조층으로 이루어지는 것을 의미한다. Fig. 3은 SUS 316L의 LiCl용융염 부식층의 단면조직과 EDS 원소분석결과이다. 부식층은 2층구조로 되어있으며, 내부층은 크롬농도가 높은 것으로 보아 Cr₂O₃이고 외부표면층은 크롬농도

가 비교적 낮은 것으로 보아 X선 회절에서 나타난 LiCrO_2 과 일치한다. 이러한 2층구조는 Fe-Cr 합금에서 잘 나타나는 구조이다. 금속 양이온은 부식층 바깥으로 확산해 나가 부식환경과 반응하여 외부층을 형성하고 산소이온은 부식층 안으로 확산하여 부식층과 모재의 계면에서 금속과 반응하여 내부층을 형성한다[6]. 본 실험에서는 가열과정에서 LiCl 등이 용융되기전에 시편의 표면에 Cr_2O_3 약간 형성 될 것이며, 양이온은 Cr_2O_3 바깥으로 확산해 나가 용융상태의 LiCl, Li_2O 및 용융염에 용해된 산소와 반응하여 LiCrO_2 가 형성되고, 음이온은 Cr_2O_3 내부로 확산하여 모재 계면에서 Cr_2O_3 형성된다고 생각할 수 있다. SUS 304L과 316L 시편의 각 부식환경과 온도에 따른 부식 후 무게를 측정하여 Fig. 4에 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 두 부식환경에서 SUS 316L의 부식속도가 304L에 비하여 느린 것으로 보아 SUS 316L이 보다 높은 내식성을 나타낼 수 있다. 또한 750 °C이하에서는 온도가 증가함에 따라 부식속도의 증가가 크지 않지만 750 °C이상에서는 온도의 증가에 따라 부식속도가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. 특히 Fig. 4에서 보듯이 LiCl/ Li_2O 혼합용융염분위기에서 부식에 의한 무게변화가 크게 나타났다. Fig. 5는 SUS 316L을 650 °C에서 혼합용융염, LiCl/ Li_2O , 25 시간 부식시킨 후 30 % HNO_3 용액으로 시편의 단면을 나타낸 것이며, 혼합용융염부식 시편표면 부근에는 입계에 필립상의 부식물이 형성되었으며 그 부식물에 따라 입계가 용해되어 결정립이 떨어져 나와 무게변화가 크게 나타나는 것으로 생각된다. 그러나 같은 조건에서 용융염, LiCl 부식시편에서는 그런 양상을 볼 수 없었다. 또한 용융염, LiCl에서는 균일부식 거동을 나타내지만, 혼합용융염, LiCl/ Li_2O 에서는 균일부식외에 입계에 따른 국부부식도 진행되는 것을 알 수 있었다. 오스테나이트 스테인레스강의 입계부식은 상온에서 잘 나타나는 현상이다. 입계에 따라 탄화물이 석출하여 입계부근의 크롬농도가 낮아져 내식성이 약해지므로 입계에 따라 부식되는 현상이다[7]. 본 실험에서 나타난 입계부식이 탄화물의 형성과 어떤 관계가 있는 가를 살펴보았다. Fig. 6은 혼합용융염, LiCl/ Li_2O 부식실험 후 SUS 304L의 미세조직을 나타낸 것이며, 650 °C, 25 시간 부식시험 후 입계에 탄화물이 석출되지 않았으며, 750 °C와 850 °C에서는 탄화물이 석출되었으며, 850 °C에서 탄화물이 크게 성장한 것을 알 수 있었다. Fig. 7과 Fig. 8은 같은 혼합용융염, LiCl/ Li_2O 부식실험 후 세척되어 나온 분말의 SEM사진 및 EPMA 점분석 결과를 나타낸 것이다. Fig. 7과 Fig 8에서 보는 바와 같이 원형과 같은 큰 입자들은 오스테나이트 결정립이고 작은 입자들은 산화물임을 알 수 있었다. 650 °C에서는 오스테나이트 결정립이 많이 떨어져 나온 것을 보아 입계부식이 제일 심하게 나타났으며, 750 °C와 850 °C 차례로 온도가 높을수록 입계부식이 잘 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 이와같이 입계부식과 입계탄화물의 석출은 상반된 경향을 나타내며, 본 실험의 입계부식은 탄화물의 석출과는 밀접한 관계가 없는 것으로 생각된다. 입계부식이 저온에서 심하고, 또 혼합용융염, LiCl/ Li_2O 에서 심하게 나타나는 것으로 보아 입계부식은 산소농도 및 산소확산과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 2층구조의 내부층은 산소이온이 내부로 확산하여 금속과 반응하여 형성된다. 650 °C의 저온에서는 산소의 lattice 확산속도가 느리므로 내부층 부식은 주로 산소이온의 입

계 확산에 의존하여 입계부식이 주 부식형태로 나타난 것으로 생각된다. 따라서 온도의 증가에 따라 lattice 확산속도가 빨라지므로 고온에서는 입계부식보다 전면부식이 우세한 것으로 생각된다. 이러한 내부층부식은 산소이온의 확산에 의존하므로 산소농도에도 의존할 것이며, 부식환경중 산소농도가 높은 혼합용융염, LiCl/Li₂O에서 입계부식이 더 현저하게 나타난 것으로 생각된다.

4. 결 론

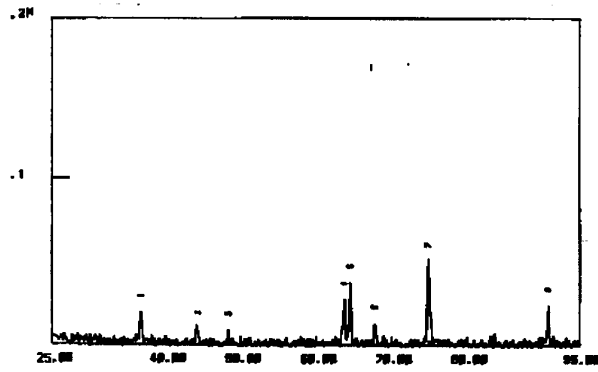
1. SUS 316L과 SUS 304L의 용융염, LiCl, 혼합용융염, LiCl/Li₂O분위기에서 부식층은 외부의 LiCrO₂와 내부 Cr₂O₃ 의 2층 구조를 형성한다.
2. 혼합용융염, LiCl/Li₂O중에서의 부식속도가 용융염, LiCl중에서의 부식속도보다 빠른 것으로 나타났다.
3. 용융염, LiCl중에서는 균일한 부식층이 형성되지만 혼합용융염, LiCl/Li₂O중에서는 균일부식외에 입계에 따른 국부부식이 발생하였다.
4. SUS 316L은 SUS 304L에 비해 부식속도가 느리고, 보다 높은 내식성을 나타내었다.

감사의 글

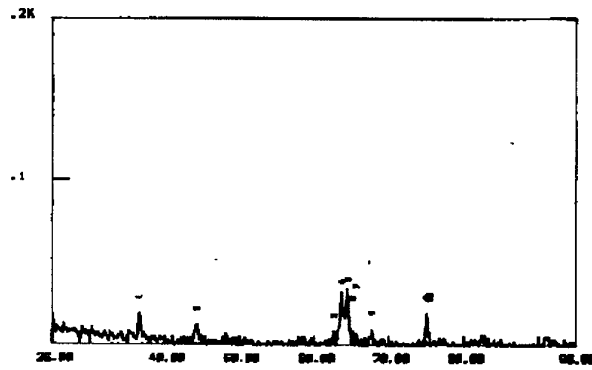
본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었음.

참 고 문 헌

1. J. A. Goebel and F. S. Pettit, *Met. Trans.* 1, 1943 (1970).
2. A. Rahmel and H. J. Engell, *Corrosion*, 18, 320 (1966).
3. S. Kameswari, *Oxid. Met.*, 26, 33 (1986).
4. D. W. Mckee, D. A. Shores and K. L. Luthra, *J. Electrochem. Soc.*, 125, 411 (1978).
5. R. Viswanathan, *Corrosion*, 24, 359 (1968).
6. G. C. Wood, *Oxid. Met.*, 2(1), 11 (1970).
7. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, New York (1992)



(a)



(b)

Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SUS 316L stainless steel in molten salt of LiCl (a) and LiCl+Li₂O (b) at 850°C for 25 hours.

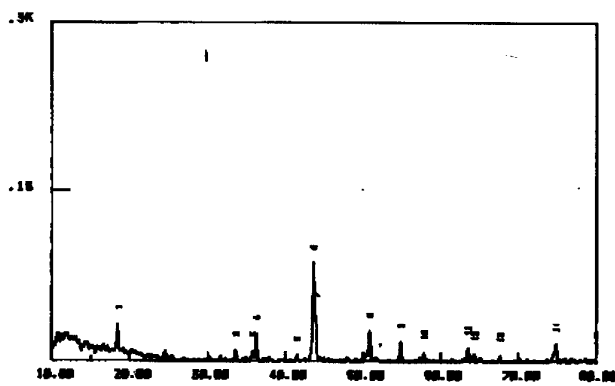


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of precipitated oxide scale of steel in molten salt of LiCl at 850°C for 25 hours.

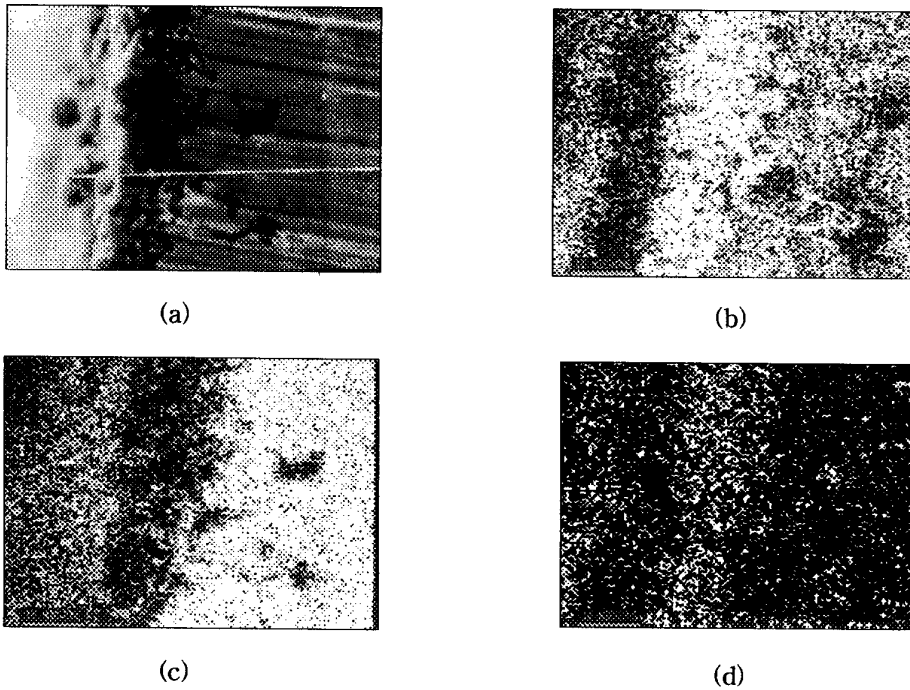


Fig. 3. Distribution of elements on the cross section of SUS316L stainless steel in molten salt of LiCl at 850°C for 25 hours, (a) SEM photograph (b) Cr mapping (c) Fe mapping (d) O mapping.

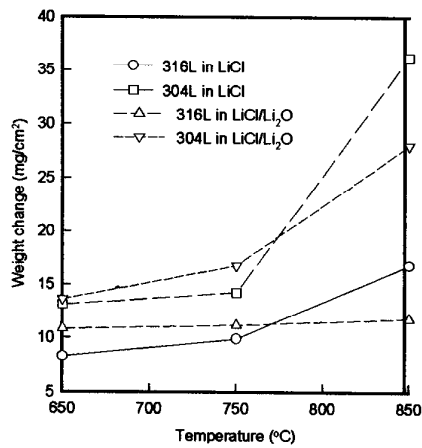


Fig. 4. Comparison of the temperature dependence of the weight change for the molten salt corrosion at 25 h.

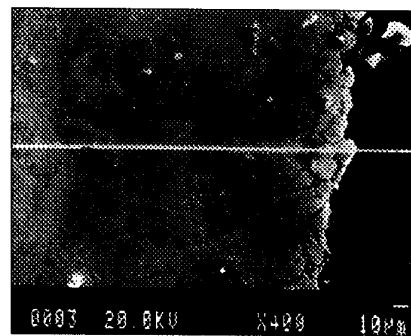
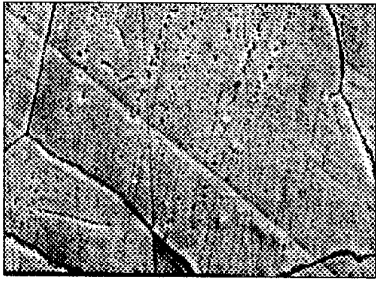
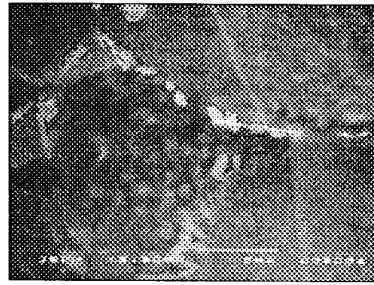


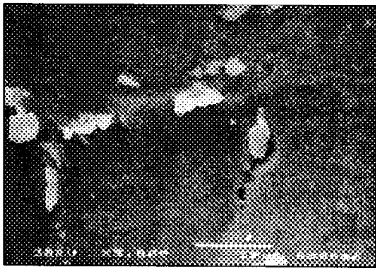
Fig. 5. Microstructure of cross section of SUS 316L stainless steel after removing the oxide scale.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. Microstructure of SUS 304L stainless steel in molten salt of $\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{O}$ at (a) 650°C , (b) 750°C and (c) 850°C for 25 hours.



(a)

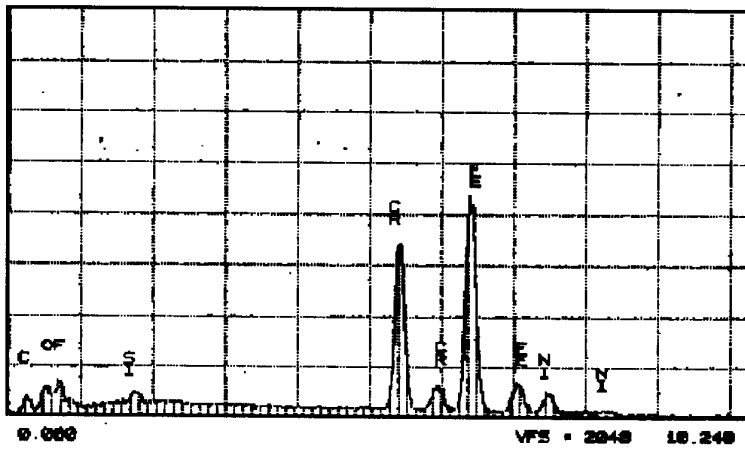


(b)

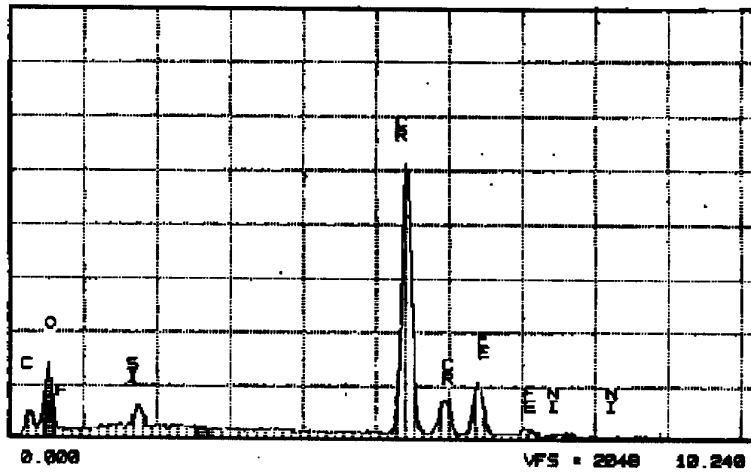


(c)

Fig. 7. SEM photographs of the powder precipitated during cleaning of SUS 304L stainless steel in molten salt of $\text{LiCl} + \text{Li}_2\text{O}$ at (a) 650°C , (b) 750°C and (c) 850°C for 25 hours.



(a)



(b)

Fig. 8. EDS analysis of the powder precipitated during cleaning of SUS 304L stainless steel in molten salt of $\text{LiCl}+\text{Li}_2\text{O}$
 (a) (a) in Fig. 7 (b) (c) in Fig. 7.