Proceeding of the Korean Radioactive Waste Society
Vol. 1, No. 2, November, 2003

$LiCl-Li_2O-O_2$ 용융염계에서 오스테나이트계 합금의 부식거동

Corrosion Behavior of Austenitic Alloys in the Molten Salts of $LiCl-Li_2O-O_2$

오승철 · 윤기석 · 임종호 · 조수행 · 박성원
한국원자력연구소

요 약

$LiCl-Li_2O-O_2$ 용융염계에서 용융염 취급장치의 구조재료를 위한 평가의 일환으로 오스테나이트 합금인 Fe-base 및 Ni-base 합금의 부식거동을 분위기온도; 650 ~ 725℃, 부식시간; 24 ~ 168h, Li_2O농도; 3wt%, 혼합가스농도; Ar-10%O_2에서 조사하였다. $LiCl-Li_2O-O_2$ 용융염계에서 Ni-base 합금이 Fe-base 합금보다 높은 내부식성을 나타내었으며, 또한 Fe-base 합금에서 Fe의 함량이 낮고 Ni의 함량이 높은 경우 부식저항성이 증가하였다. 아울러 Fe-base 합금의 부식생성물은 Cr_2O_3, $FeCr_2O_4$, Ni-base 합금에서는 Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$로 나타났다.

Abstract

As a part of assessment of the structural material for the molten salt handling system, corrosion behavior of austenitic alloys, Fe-base and Ni-base in the molten salt of $LiCl-Li_2O-O_2$ was investigated in the range of temperature; 650 ~ 725℃, time; 24 ~ 168h, Li_2O; 3wt%, mixed gas; Ar-10%O_2. In the molten salt of $LiCl-Li_2O-O_2$, Ni-base alloys showed higher corrosion resistance than Fe-base alloys. Fe-base alloy with low Fe and high Ni contents exhibited better corrosion resistance. The scales of Cr_2O_3, $FeCr_2O_4$ on Fe-base alloys were showed, and Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$ on Ni-base alloys 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, 촉매, 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_4에 의한 Ni기 초합금의 가속산화(accelerated oxidation)에 대한 연구가 많이 진행되었다[1-3]. 이러한 가속산화는 용융염이 고온부품의 합금표면에 필름상으로 부착되었을 때 발생하는 현상으로 산화속도가 대기중에서보다 훨씬 빠르고 다공성 산화피막이 합금내부로 성장하는 특징을 가지고 있다. 사용후핵

연료 차세대 관리공정은 LiCl-Li_2O 용융염계에서 산화우라늄이 우라늄 메탈로 환원되는 공정이며, 또한 anode에서 산소가 발생되는 산화성분위기이기 때문에 이러한 공정운전조건에서 용융염 취급 장치재료로서의 최적 재료 도출의 일환으로 기존의 오스테나이트 합금을 선정하여 용융염 LiCl-Li_2O계 산화성분위기에서 부식시험을 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 부식시험재료는 기존 Fe-base 합금; Type 321, 316LN S.S., Incoloy 800H, Ni-base 합금; Inconel 600, 601, 690이며, 이들의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 부식시험 시편은 내부결함 제거와 탄화물 분해를 위해 1,150℃에서 1 시간동안 열처리 후 수냉 한 판상을 15(W) x 70(H) x 2.0 mm(T)의 크기로 절단한 후 950℃에서 1 시간동안 안정화 처리를 행하였다. 부식시험은 고온 전기로내에 혼합용융염 LiCl-Li_2O를 MgO 도가니에 넣고 시편을 침적시켜 Ar-10%O_2를 주입하는 분위기에서 부식시험을 행하였다. 시편은 부식시험 직전에 에머리 페이퍼 2000까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 사용하였다. 부식환경온도는 650 ~ 725℃를 선택하였으며, 부식시간은 24 ~ 168시간, Li_2O의 농도는 3% 무게중량, 혼합가스의 농도는 Ar-10%O_2로 부식시험을 행하였다. 부식시험 후 시편은 ASTM에 의해 만들어진 세척액으로 초음파 세척하여 부식물을 제거하였으며, 또한 시험 후 scale과 시편의 표면과 단면을 광학현미경, 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하여 관찰·분석하였다.

Table 1. Chemical composition of alloys

Alloy	Fe	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	N	Mo	Al	Cu	Ti
Inconel 600	8.15	16.30	73.66	0.07	0.210	0.321	0.02	0.002				0.05	
Inconel 601	13.00	22.5	60.30	0.03	0.300	0.300	0.02	0.002			1.30	0.03	
Inconel 690	10.00	29.82	56.30	0.079	0.530	0.280	0.008	0.002			0.32	0.01	0.320
Incoloy 800H	43.70	21.00	34.00	0.03	0.400	0.500	0.02	0.020				0.73	0.600
316LN S.S	67.10	17.17	12.40	0.021	0.650	0.098	0.019	0.005	0.120	2.370			
321S.S	71.00	17.10	9.10	0.040	0.570	1.170	0.031	0.001	0.011				

3. 결과 및 고찰

3.1 부식 생성물

부식실험 후 무게손실을 알기 위하여 시편들을 산세척하여 스케일을 제거[4]한 다음 무게감량을 측정하여 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 Fe-base 합금들이 Ni-base 합금들에 비하여 무게감소율이 큰 것으로 나타났으며, Inconel 600이 가장 작은 무게감량을 보이는 것으로 보아 내부식성이 가장 좋은 것을 알 수 있다. Fig. 2에는 시편표면에서 박리된 부식침전물의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Fe-base인 Type 321, 316LN, Incoloy 800H 시편들의 부식침전물은 Cr_2O_3, $FeCr_2O_4$, Ni-base인 Inconel 600, 601은 Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$, Inconel 690은 Cr_2O_3으로 나타났다. Fe-Cr-Ni계 합금에서 열역학적으로 가장 안정한 산화물은 Cr_2O_3이므로 시편의 가장 바깥층에 생성되는 산화물 즉, 표면층 산화물은 Cr_2O_3를 예상되나[5], 바깥층의 산화물이 Cr_2O_3 이외에 $FeCr_2O_4$ 및 $NiFe_2O_4$로 나타나는 것은 산화피막을 통한 Fe이온 및 Ni 이온의 외부확산이 Cr이온보다 빠르기 때문이며 가장 바깥쪽에 Fe산화물 또는 Ni산화물이 생성된다고 판단된다. 특히 Inconel 690의 경우 부식생성물이 Cr_2O_3 단상으로 나타났는데, 이는 기지금속의 Cr의 함량이 25wt% 이상이면 나타나는 부식생성물과 일치한다[6]. 결국 Fe-base 및

Ni-base 합금의 부식반응기구는 각 성분원소의 산화에 따른 열역학적 안정성에 의존하기보다는 각 성분원소의 확산속도에 율속받는 것으로 생각된다.

3.2 Fe-base 합금의 부식 거동

Fig. 3에는 725℃, 72시간 부식시험 후 Fe-base 합금 시편들의 염침지부분의 단면 SEM 조직과 원소 mapping 결과를 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Fe-base 합금들 모두 scale내에 Cr과 Fe의 고갈 및 Ni의 농축 현상을 관찰할 수 있다. 즉, Cr 및 Fe계 산화물은 용융염쪽으로 용출된 부분 주위에 Ni가 농축되어 있는 것으로 해석할 수 있다. 또한 이러한 결과를 Fig. 2(a)의 X-선 회절결과와 연계해 보면 부식물이 Cr_2O_3 및 $FeCr_2O_4$임을 알 수 있다. 아울러 Type 321, 316LN의 부식형태는 입계부식, Incoloy 800H는 전면부식으로 나타났다.

3.3 Ni-base 합금의 부식거동

Fig. 4에는 Inconel 600의 SEM 조직 및 원소 분석결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 스케일 내부에 국부부식형태의 양상을 보이고 있으며, Fig. 3의 Fe-base 합금에서와 마찬가지로 스케일 내에는 Cr 및 Fe 고갈과 Ni의 농축현상을 관찰할 수 있다. 한편 Inconel 601은 산소활성원소인 Al을 약 1.5% 함유한 Ni-base 합금으로 Fig. 5에서 보는 바와 같이 전면부식형태를 보이며, 스케일 내에 Cr 고갈 현상을 관찰할 수 있다. Al은 스케일/금속 계면에 농축되어 스케일 바깥쪽에 산소가 농축된 것으로 보아 Al산화물은 산소이온의 내부확산을 저지하는 보호역할을 하는 것으로 보인다. 한편 Ni 원소에 대한 mapping 결과에서 스케일 내에 Ni 성분이 소량 용출되어 고갈된 형태를 보이는데, 이것은 Inconel 601이 Inconel 600보다 큰 무게감소율을 보이는 결과와 비교해 보면 Inconel 601은 내부식성 영향에 미치는 Ni 원소의 함유량이 적은 것에 기인한 것으로 판단된다. 따라서 내용융염부식성을 향상시키기 위해서는 일정량 이상의 Ni를 첨가해야 할 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Fig. 6에 나타낸 725℃, 168시간 부식시험 한 Inconel 690에서도 확인되었으며, 이는 Inconel 690이 다른 Inconel 합금에 비해 Cr 함량은 높고, Ni의 함량은 낮은 합금인 것에 기인된다고 생각된다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 상당량의 Cr고갈 현상이 관찰되며 균열현상을 볼 수 있다. 이것은 산화막/금속계면에서 산화물의 응력 증가로 인한 것으로 판단되며, 아울러 Fig. 2(b)에서 나타난 단상의 Cr_2O_3는 효과적인 보호피막의 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다. 따라서 Cr 및 Ni 함량이 내부식성의 영향을 미치는 중요한 인자일 것으로 판단된다.

4. 결 론

이상과 같은 본 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

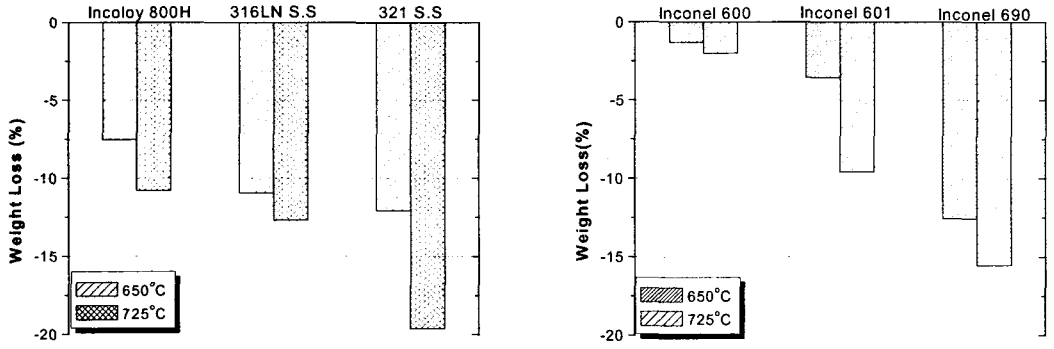
1. Ni-base 합금들이 Fe-base 합금들에 비해 우수한 내부식성을 보였으며, Fe-base 합금들 중에서는 Ni 함량이 상대적으로 높은 Incoloy 800H가 우수한 내부식성을 보였으며, Ni-base 합금들 중에서는 Inconel 600이 가장 우수한 내부식성을 나타내었다.
2. Fe-base 합금의 부식생성물은 Cr_2O_3, $FeCr_2O_4$, Ni-base 합금에서는 Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$으로 나타났다.
3. Type 321, 316LN의 부식형태는 입계부식, Incoloy 800H, Inconel 601, 690의 부식형태는 전면부식, Inconel 600은 국부부식형태로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

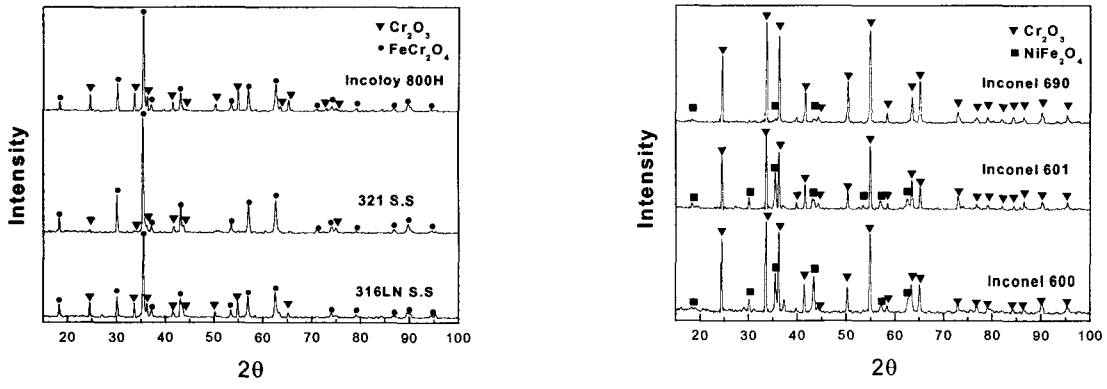
참 고 문 헌

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. *ASTM G1-90*
5. R. K. Johnston, The oxide handbook(IFI/Plenum, Samsonov) (1973)
6. Y. Harada, 溶射, 33, 128 (1996)



(a) (b)

Fig. 1. Weigh loss of Fe-base alloys(a), Ni-base alloys(b) corroded in the molten salt of LiCl-3%Li_2O for 168 hours.



(a) (b)

Fig. 2. X-ray diffraction patterns of the scales of Fe-base alloys(a) and Ni-base alloys(b) corroded in the molten salt of LiCl-3%Li_2O at 725℃ for 72 hours.

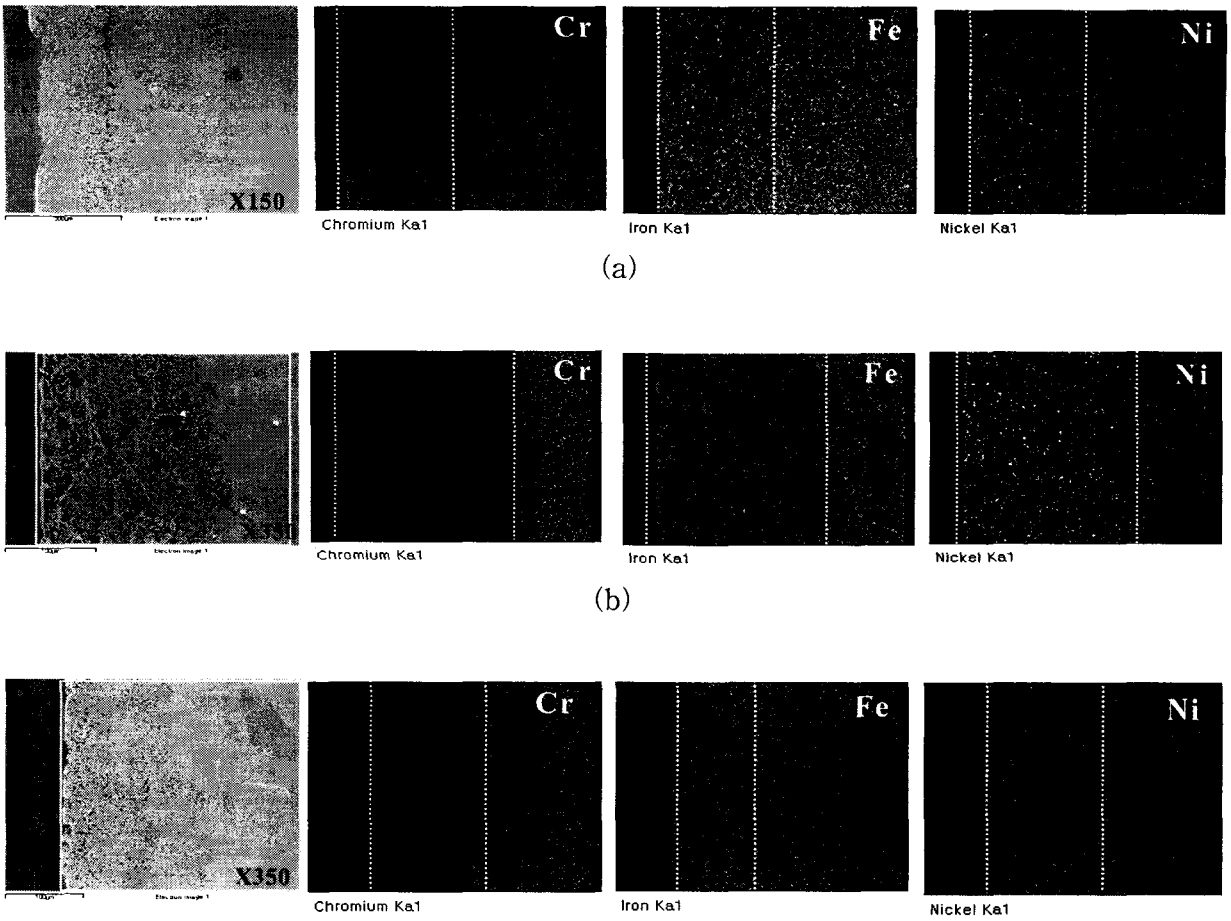


Fig. 3. SEM and elemental distributions on 321 S.S.(a), 316LN S.S.(b) and Incoloy 800H(c) corroded in the molten salt of LiCl-3%Li_2O at 650℃ for 72 hours.

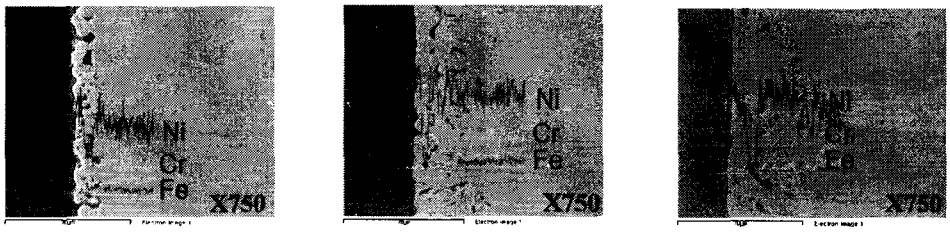


Fig. 4. SEM and Line scan of Inconel 600 corroded at 650℃ for 24 hours(a), for 72 hours(b), and at 725℃ for 72 hours(c).

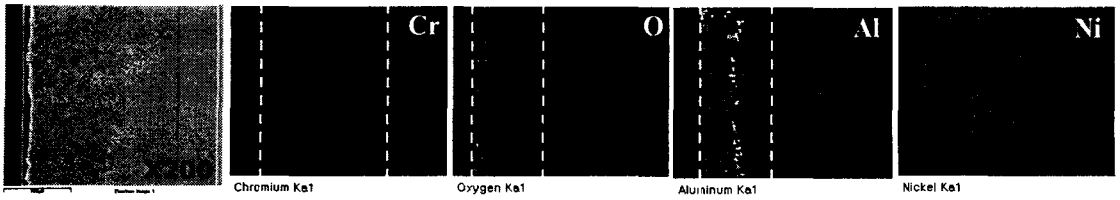


Fig. 5. SEM and elemental distributions on 601 corroded in the molten salt of LiCl-3%Li_2O at 725°C for 168 hours.

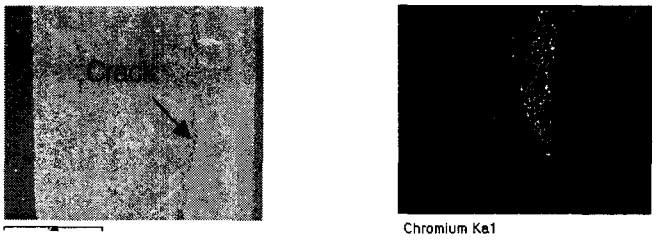


Fig. 6. SEM and elemental distributions on 690 corroded in the molten salt of LiCl-3%Li_2O at 725°C for 168 hours.