

LiCl 및 LiCl-Li₂O 용융염에서 Fe-Ni-Cr 합금의 부식거동 연구

조수행 · 장준선* · 홍순석 · 신영준 · 박현수

한국원자력연구소

*대련이공대학 재료공정계

A Study on the Corrosion Behavior of Fe-Ni-Cr Alloys in Molten Salts of LiCl and LiCl-Li₂O

Soo-Haeng Cho, Jun-Shan Zhang*, Sun-Suk Hong, Young-Joon Shin and Hyun-Soo Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353

*Dept. of Materials Eng. Dalian University of Technology, Dalian, China

(2000년 3월 29일 받음, 2000년 5월 25일 최종수정본 받음)

초 록 Fe-Ni-Cr 합금의 용융염 부식거동을 650~850°C 온도범위에서 조사하였다. 용융염 LiCl에서 Cr을 포함하지 않는 KSA (Kaeri Superalloy)-1 합금은 Fe의 내부산화가 발생하고, Cr을 포함한 KSA-4, Incoloy 800H와 KSA-5는 LiCrO₂의 치밀한 보호막이 형성되었다. 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 KSA-1은 Fe의 내부산화, KSA-4는 Cr의 내부산화 발생하였고, Cr 농도가 높은 Incoloy 800H와 KSA-5는 LiCrO₂의 다공성 피막이 형성되었다. 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서는 Cr 농도의 증가에 따라 부식속도가 증가하였으며, 부식속도의 시간의존성은 8%Cr 이하의 합금에서는 포물선법칙, 8%Cr 이상의 합금에서는 직선법칙을 나타내었다. 이러한 현상은 Li₂O에 의한 보호성 산화물 Cr₂O₃의 열기성 용해기구로 설명할 수 있다.

Abstract Corrosion behavior of Fe-Ni-Cr alloy in molten salts of LiCl and LiCl-Li₂O was investigated in the temperature range of 650~850°C. In the molten salt of LiCl, an internal oxidation of Fe occurred in the KSA(Kaeri Superalloy)-1 alloy without containing Cr, while a dense protective oxide scale of LiCrO₂ was formed in the KSA-4, Incoloy 800H and KSA-5 alloys. In the mixed molten salt of LiCl-Li₂O, internal oxidation of Fe and Cr took place in the KSA-1 and KSA-4 alloys, respectively. Non-protective porous oxide scales consisting of LiCrO₂ and Ni were formed in the Incoloy 800H and KSA-5. The corrosion rate of the alloys increased with the increase in Cr content and the corrosion rate followed the parabolic law for the alloy containing Cr content less than 8%, and the linear law for the alloy containing Cr content more than 8%. Such a corrosion behavior of the alloy in the mixed molten salt of LiCl-Li₂O was interpreted in terms of the basic fluxing mechanism of protective oxide scale of Cr₂O₃.

Key words : Fe-Cr-Ni alloys, Corrosion, High temperature corrosion

1. 서 론

용융염 취급기술은 용융염 그 자체가 갖는 물리·화학적 특성, 이틀테면 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. 그 중 제트엔진이나 공업용엔진의 가스터빈에서 발생하는 용융황산염 Na₂SO₄에 의한 Ni기 초합금의 가속산화(accelerated oxidation)에 대한 연구가 많이 진행되었다.^{1~12)} 이러한 가속산화는 용융염이 고온부품의 합금표면에 필름상으로 부착되었을 때 발생하는 현상으로 산화속도가 대기중에서보다 훨씬 빠르고 다공성 산화피막이 합금내부로 성장하는 특징을 가지고 있다. Goebel^{6,7)} 등은 이러한 가속산화에 대해 합금표면의 보호성 산화피막(Ni기 합금의 NiO 혹은 Cr₂O₃)이 용융염중의 Na₂O와 반응하여 NiO₂²⁻ 혹은 CrO₄²⁻의 형태로 용융염에 용해되었다가 다시 산화물의 입자로 석출하여 다공성 피막을 형성하는 “열기성 용해(basic fluxing)” 기구를 제안하였다. Zhang과 Rapp^{8~12)} 등은 합금 표면에 필름상으로 부착된 용융염에 의한 부식속도는 용융염중의 열기도(basicity)에 의존하며 Na₂SO₄의 경우 용융염의 Na₂O의 활동도가 높을수록 즉 용융염의 열기성이 강할수록 산화속도가 빠르다는 것을 제시하였다. 이와 같이 가속산화는 Na₂SO₄의 산-열기 평형에 의해 용융염에 존재하는 열기성산화물 Na₂O에 의해 발생되며, 또한 NaNO₃와 Na₂CO₃ 용융염에서도 Na₂SO₄와 같은 부식현상이 나타났^{4,5)}다.

현재 연구 중인 사용후핵연료 관리공정은 혼합용융염계 환경에서 이루어진다. Li₂O는 Na₂O와 유사한 강한 열기성 산화물이므로 열기성용해 기구에 의한 가속산화를 야기할 수 있다. 본 연구는 LiCl-Li₂O 용융염계 취급장치 구조재료 개발의 일환으로 기존의 스테인리스강과 내열합금,

Table 1. Chemical composition of alloys.

Alloy	Chemical composition(wt.%)						
	C	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	S
Incoloy 800H	0.08	Bal	31	22	0.53	1.07	0.0006
KSA-1	<0.03	Bal	35.2	0	<0.5	<0.5	<0.03
KSA-4	"	Bal	36	8	"	"	"
KSA-5	"	Bal	32	29	"	"	"

Type 304L, Type 316L¹³⁾, More 1, Super 22H¹⁴⁾, Incoloy 800H, Inconel 600 그리고 Hastelloy C-276¹⁵⁾ 등의 용융염 부식특성을 조사하였다. 이들 합금은 LiCl 용융염에서는 치밀한 LiCrO₂의 보호성 산화막이 형성되어 부식속도는 느리게 나타나며, 이는 포물선법칙을 따른다. 한편, LiCl-Li₂O 용융염에서는 LiCrO₂ 다공성 비보호성 피막이 합금내부로 성장하고, 부식속도는 직선법칙을 따르며, 부식속도가 LiCl에서보다 훨씬 빠르게 나타났다. 이러한 현상은 Li₂O에 의한 염기성용해 기구로 설명할 수 있다. 즉 합금표면에 형성되는 보호성 산화물 Cr₂O₃는 산화물 이온 O²⁻(Li₂O)와 반응하여 크로뮴 산염(chromate), CrO₄²⁻ 이온이 생성되며, 용융염에 용해된다. 따라서 보호성 피막이 존재하지 않으므로 금속은 언제나 용융염과 직접 접촉하게 되어 부식속도는 시간 증가에 따라 둔화되지 않고 직선법칙을 따라 빨라지는 것으로 나타났다.

이상과 같은 결과들은 LiCl-Li₂O 혼합용융염에서의 부식은 Goebel 등이 제시한 필름상 Na₂SO₄ 용융염에 의한 Ni가 초합금의 가속산화와 원리적으로 같은 현상임을 알 수 있다. 그러나 Na₂SO₄ 용융염에 의한 가속산화와는 달리 Cr₂O₃는 용해되고 그와 다른 LiCrO₂가 석출되었으며, Na₂SO₄ 용융염에 의한 가속산화에서는 산화물이온, O²⁻의 활동도가 낮기 때문에 합금중의 Cr 농도를 높이면 가속산화를 방지할 수 있지만, LiCl-Li₂O 혼합용융염에서는 Cr 농도가 높은 More 1, Super 22H가 Incoloy 800H, 스테인리스강보다 부식속도가 빠르게 나타났다. 따라서 Cr 농도가 높은 기존의 거의 모든 내열합금은 LiCl-Li₂O 혼합용융염 취급장치 구조재료로는 부적합하며, 새로운 혼합용융염 부식 억제형 합금의 개발이 필수적이다.

본 연구에서는 이미 부식특성을 조사한 합금중에서 내식성이 비교적 좋은 Incoloy 800H의 조성(Fe-32Ni-22Cr)을 기준으로 Cr 농도를 변화시킨 Fe-Ni-Cr 합금의 부식거동과 부식기구에 대하여 고찰하였다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 실험용 합금의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 실험에 사용한 재료들은 기존재료 Incoloy 800H와 KSA (Kaeri Superalloy)-1, KSA-4 및 KSA-5이며, KSA 형 합금은 Ni의 농도가 Incoloy 800H와 근사한 Fe기 합금으로 Cr 농도를 0, 8, 29%로 변화시켜 용융염 부식에 미치는 Cr의 영향을 체계적으로 조사하기 위하여 설계된 합금이다.

자체 설계한 KSA 형 합금은 진공유도로에서 용해한 후

1,000~1,200 °C 온도범위에서 열간 압연 후 1,050 °C에서 1시간동안 열처리한 판상, Incoloy 800H는 HPA (High Performance Alloys Inc.)사의 판상 제품에서 시편을 제작하였다. 부식시험은 실험실적 고온부식 시험방법 중의 하나인 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였다. 시편의 크기는 15(W)×20(H)×2.5mm(T)이며, 부식시험 직전에 에머리 페이퍼 #1200까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 시편으로 사용하였다. 용융염 LiCl과 혼합용융염 LiCl-25%Li₂O를 각각 22g씩 도가니에 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식시험을 행하였다. 부식환경온도는 650, 750 및 850 °C를 선택하였으며, 부식시간은 25~75시간에서 시험을 행하였다. 시험 종료 후 KSA-1은 10% H₂SO₄ 용액, KSA-4, Incoloy 800H 및 KSA-5는 10% HNO₃ 용액으로 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다.

도가니를 구성하는 Al₂O₃는 용융염중의 산화물이온 O²⁻와 반응하여 용융염의 염기도를 변화시키기 때문에 도가니 시험방법에 의문이 제기된 바 있다.⁷⁾ Na₂SO₄ 용융염의 경우는 용융염의 O²⁻ 활동도가 극히 낮고 외부 물질과의 반응에 의해 민감하게 변화하기 때문에 도가니시험방법에는 문제점은 있으나, 본 실험에서 혼합용융염의 Li₂O의 농도가 25%로 아주 높고 용융염을 22g 사용하므로 도가니와 Li₂O의 반응에 의한 Li₂O 농도의 감소는 무시할 정도로 시편의 부식에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 본 실험에서 사용한 합금들은 밀도에서 큰 차이가 없으므로 단위면적당 무게변화를 부식속도로 표시하였다. 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰을 위해 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 650, 750 및 850 °C, LiCl에서 25시간 부식시험에 의한 KSA-1, KSA-4, Incoloy 800H 및 KSA-5의 무게변화이며, 부식속도가 Fig. 2의 혼합염에서의 부식에 비해 느린 것을 알 수 있었다.

Fig. 2에 650, 750 및 850 °C 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 25시간 부식에 의한 무게변화를 나타냈다. Cr이 없는 KSA-1의 부식속도가 가장 느리고 Cr 농도의 증가에 따라 부식속도가 빨라지는 것을 알 수 있다.

Fig. 3은 750 °C 용융염 LiCl에서 각 합금의 무게변화와 부식시간과의 관계이다. 부식속도는 시간의 경과에 따라 급속히 둔화되어 parabolic kinetics를 나타냈다.

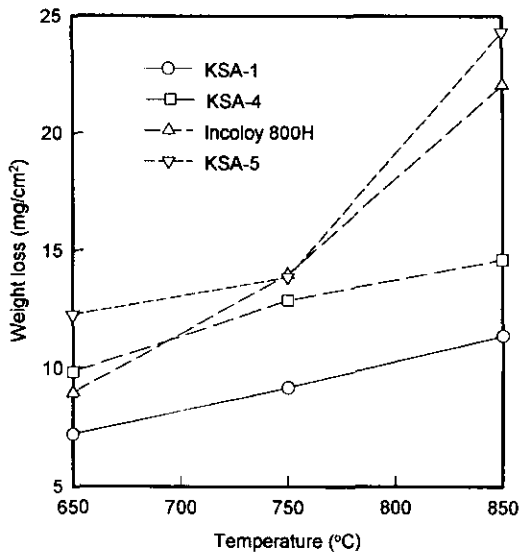


Fig. 1. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl for 25 hours, as a function of temperature.

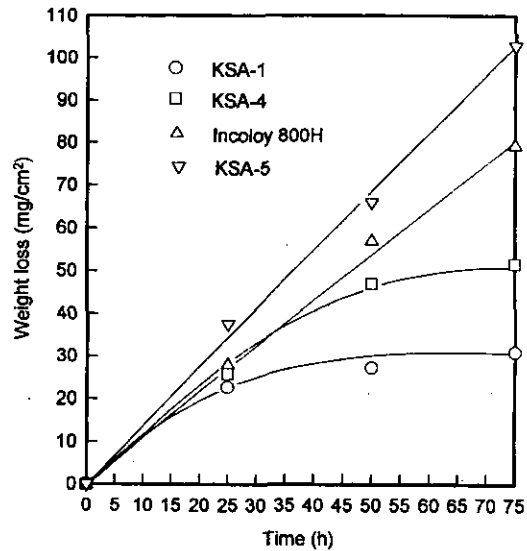


Fig. 4. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl-Li₂O at 750°C, as a function of time.

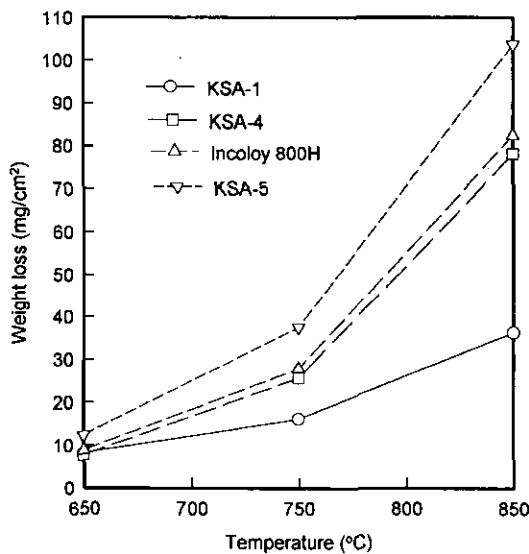


Fig. 2. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl-Li₂O for 25 hours, as a function of temperature.

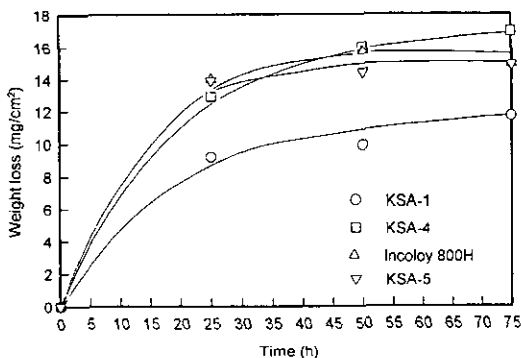


Fig. 3. Weight loss of the alloys in molten salt of LiCl at 750°C, as a function of time.

Fig. 4는 750°C 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 각 합금의 무게변화와 부식시간과의 관계이며, Cr 농도가 8% 이하의 KSA-1과 KSA-4는 포물선에 가까운 곡선을 나타냈지만 Cr 농도가 22% 이상의 Incoloy 800H와 KSA-5는 linear kinetics를 나타냈다. 이러한 결과는 Cr 농도의 증가에 따라 부식기구가 변화함을 의미하는 것으로 생각된다.

Fig. 5에 용융염 LiCl에서 750°C 25시간 부식시험한 KSA-1 시편의 단면조직과 Fe의 선분석 결과를 나타냈다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Cr을 포함하지 않은 KSA-1에서는 시편표면에 연속적인 산화막이 형성되지 않았고 표면 부근의 합금내부에 부식물의 입자가 석출되어 전형적인 내부부식의 양상을 나타내고 있다. 부식물 입자의 석출량이 적어 X-선 회절분석에 의해 분자식을 판명할 수 없었으나 내부부식층에 Fe 농도가 matrix보다 낮은 것으로 보아 Fe가 선택적으로 부식된 것을 알 수 있다.

Fig. 6은 용융염 LiCl에서 750°C 25시간 부식시험한 KSA-4 시편의 단면조직과 크롬과 산소의 선분석 결과이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 8% Cr을 포함한 KSA-4에서는 비교적 치밀한 보호막이 형성되었으며 부식층의 Cr과 O가 높은 것을 알 수 있다. Cr 농도가 더 높은 Incoloy 800H와 KSA-5에서도 치밀한 보호막이 형성되었음을 관찰하였다.

Fig. 7은 용융염 LiCl에서 750°C 25시간 부식시험한 KSA-5 시편표면의 X-선 회절 분석결과이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 부식물은 LiCrO₂로 판명되었다.

본 연구팀에서 수행한 부식실험 결과에 의하면 크롬농도 16% 이상의 스테인리스강 (Type 304L, 316L¹⁶⁾, 내열주강 (More 1, Super 22H¹⁴⁾, 및 Ni기 초합금 (Inconel 600, 601, Hastelloy C-276¹⁵⁾) 은 모두 용융염 LiCl에서 LiCrO₂의 치밀한 보호막이 형성되는 것을 알 수 있었다. 본 실험결과에서 Fe-Cr-Ni계 합금의 크롬농도가 8%까지 감소

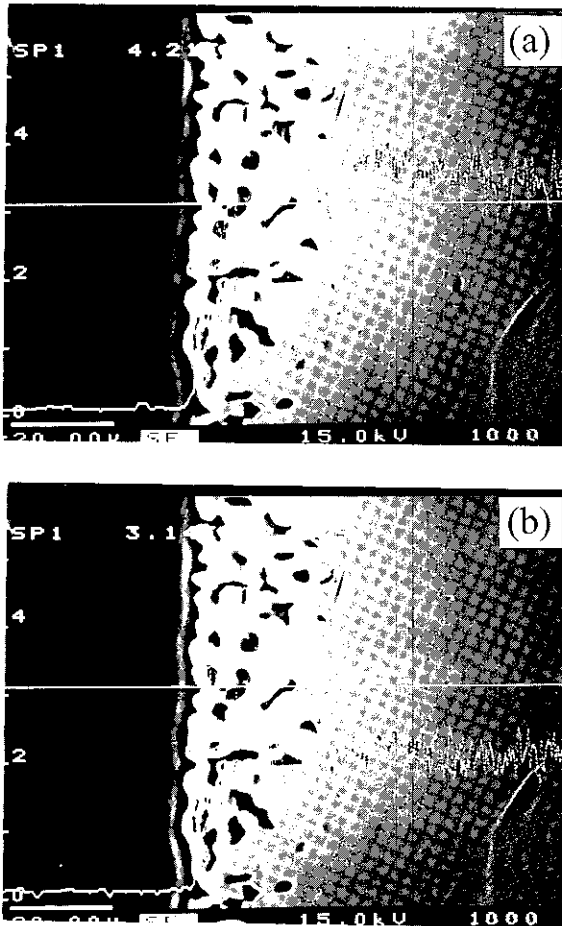


Fig. 5. Microstructure and X-ray line scan of the scale on KSA-1 alloy corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours, (a) Fe, (b) Ni.

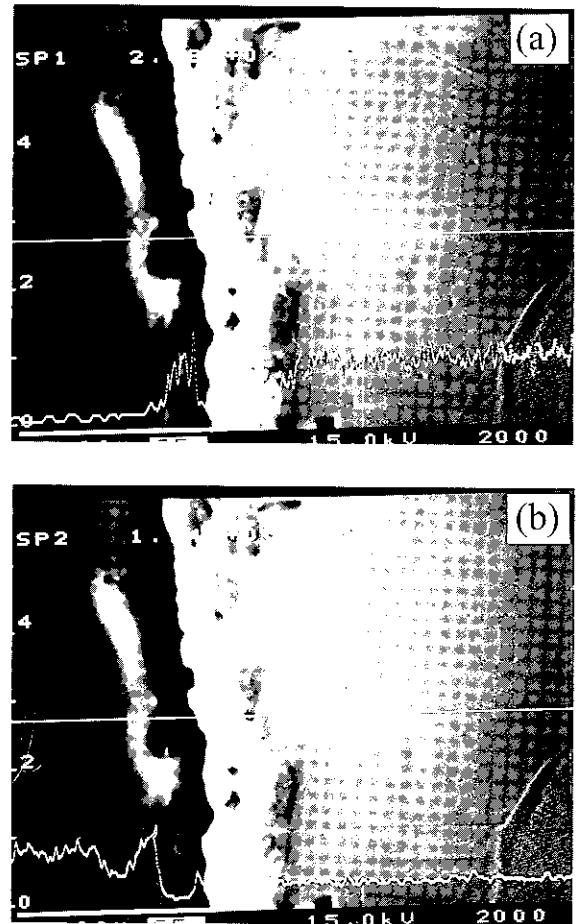


Fig. 6. Microstructure and X-ray line scan of the scale on KSA-4 alloy corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours, (a) Cr, (b) O.

하여도 치밀한 LiCrO_2 의 보호막이 형성될 수 있음을 알 수 있다. LiCrO_2 의 보호막이 형성되는 반응기구는 아직 해명할 수 없으나 산화막의 특성과 산화반응의 kinetics 등 산화거동이 대기중에서의 산화와 극히 유사한 점으로 보아 합금중의 Cr과 Li 및 용융염중에 용해된 산소의 산화반응에 의해 부식이 진행되는 것으로 추정된다.

혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 850°C 25시간 부식시험한 KSA-4 단면조직과 Cr, O 선분석 결과를 Fig. 8에 나타냈다. 시편 표면부근과 입계에 따라 부식물이 형성되어 전형적인 내부산화의 양상을 나타냈다. Cr의 내부산화는 Cr 농도 8% 이하의 Ni-Cr 합금이 대기중 산화에서 외부 NiO 산화층 아래에 형성되는 것이 관찰된 바 있다.¹⁷⁾ 용융염내의 용존산소 농도는 대기 중에서 보다는 아주 낮기 때문에 외부 산화층이 형성되지 않을 수 있다. 부식물은 Cr과 O 농도가 높은 것으로 보아 Cr의 산화물임을 알 수 있으나 생성량이 적어 X-선 회절분석에 의해 부식물의 분자식을 판명할 수 없었다.

Fig. 9에 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 750°C 25시간 부식시험 후 KSA-5 합금 시편의 단면조직과 원소 분석결과를 나타냈다. 다공성 피막이 합금표면에서 내부로 성장하는 것을 알 수 있다. 부식층에는 O 농도가 높고 Cr과 Ni은

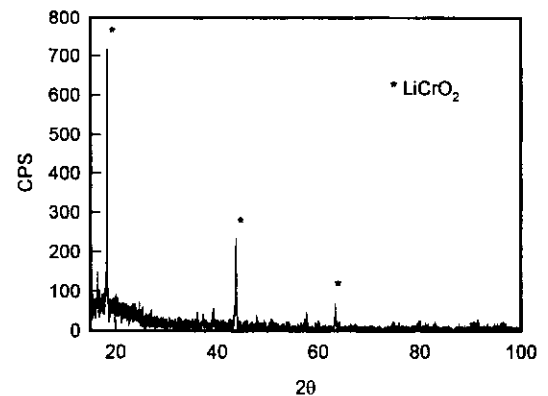


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of the oxide scale on KSA-5 corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours.

matrix의 농도와 거의 같고 Fe의 농도는 matrix에 비해 현저히 낮은 것을 알 수 있다. 시편 표면의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 10에 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 부식층은 LiCrO_2 와 Ni로 나타났다. 이러한 부식층의 2상 구조와 부식층의 Fe 농도의 감소는 Inconel 600, Hastelloy C-276, Incoloy 800H 등 합금에서 관찰되었다.¹⁵⁾ Fe-Ni-Cr 합금에서는 Cr이 산화되어 LiCrO_2 를 형

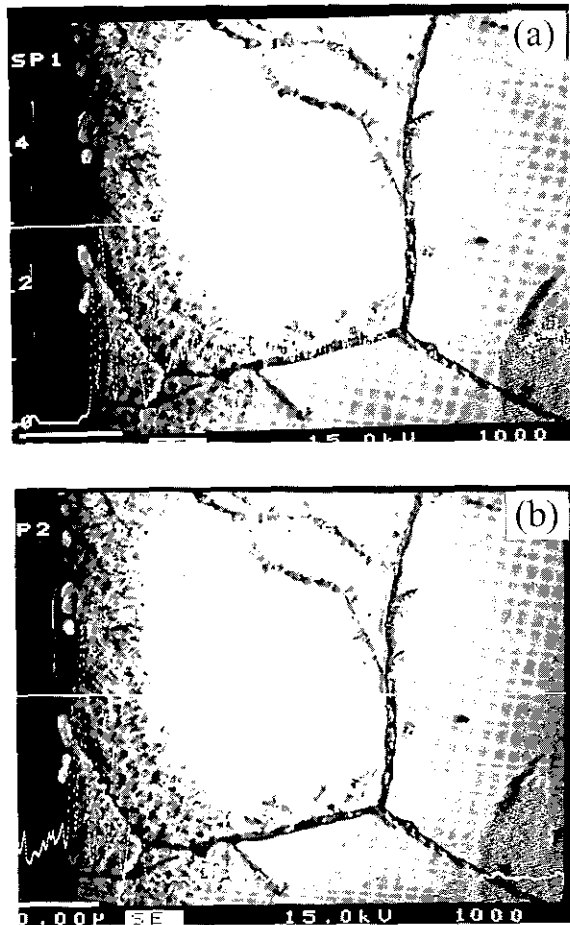


Fig. 8. Microstructure and X-ray line scan of the scale on KSA-4 alloy corroded in molten salt of LiCl-Li₂O at 850°C for 25 hours, (a) Cr, (b) O.

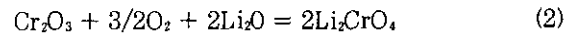
성하고 Fe는 용융염으로 용출하며 나머지 Ni rich(Cr, Fe 고갈) matrix는 산화물에 포위되어 부식층에 남는 것으로 생각된다.

이상의 결과에서 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 Cr 농도가 높은 Incoloy 800H 및 KSA-5 합금에서는 LiCrO₂와 Ni의 2상 구조로 된 다공성 부식층이 형성되고, Cr 농도가 낮은 합금에서는 Cr의 내부산화가 발생하였으며 Cr 농도의 증가에 따라 부식속도가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 또한 LiCl에서의 부식에 비해 LiCl-Li₂O 혼합용융염에서 이들 합금의 부식속도가 크게 증가하는 것을 알 수 있었다. 이러한 현상은 용융염 LiCl에서는 나타나지 않았고, 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 나타났기 때문에 Li₂O에 의한 현상임을 알 수 있다. Li₂O는 Na₂O와 유사한 성질을 가진 강한 염기성산화물이므로 Li₂O에 의해 부식이 가속화되는 현상은 Goebel⁶⁾ 등이 Na₂SO₄에 의한 가속산화에서 제시한 염기성용해 기구로 설명할 수 있다. 용융염에 용해된 용존산소에 의해 부식초기에 합금표면에 Cr₂O₃이 형성된다.

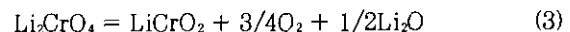


형성된 Cr₂O₃은 산화물 이온 O²⁻(Li₂O)와 반응하여 크

로움 산염을 형성하여 용융염에 용출된다. 즉 염기성용해 반응에 의해



Cr₂O₃의 보호성 산화막이 용해되어 용융염은 합금과 직접 접촉하게 되어 부식은 빠른 속도로 진행된다. 한편 본 실험에서는 Na₂SO₄에 의한 가속산화와 뚜렷이 구별되는 현상이 나타났다. 필름상의 용융염 Na₂SO₄에 의한 가속산화에서는 합금표면에서 NiO의 염기성용해 반응에 의해 형성된 NiO₂²⁻가 바깥쪽으로 확산해 나가 용융염/대기 계면에서 다시 NiO의 입자로 재석출되어 다공성 피막을 형성한다. 그러나 본 실험에서는 Cr₂O₃이 용해되지만 부식층은 LiCrO₂로 구성되었고 Cr₂O₃의 재석출은 발생하지 않았다. 이것은 다음과 같이 해석할 수 있다. Goebel 등이 제시한 산화물의 재석출을 위해서는 합금표면에서 용융염/대기 방향으로 O²⁻ 활동도의 감소, 즉 용융염중 산화물 용해도의 음의 구배가 필요조건이다.^{18,19)} O²⁻의 활동도가 높은 합금표면에서 NiO가 O²⁻와 반응하여 용해되고 NiO₂²⁻가 바깥쪽으로 확산하여 O²⁻의 활동도가 낮은 곳에서 NiO로 재석출된다. 그러나 본 실험에서는 용융염중 Li₂O의 농도가 아주 높아 합금표면 부근의 O²⁻의 활동도는 언제나 양의 구배를 갖는다. 즉 합금표면에서 (2)식에 의해 O²⁻ 농도가 감소하고 합금표면에서 멀리 떨어진 용융염의 O²⁻ 활동도는 변함이 없으므로 CrO₄²⁻의 확산과정에서 Cr₂O₃의 재석출은 발생하지 않는 것으로 판단된다. Rapp²⁰⁾가 제시한 Na-Cr-S-O 상태도에 의하면 O²⁻ 활동도가 높고 산소농도가 높은 용융염 중에서는 Na₂CrO₄(액체)가 안정상태로 존재하고 산소농도가 낮은 용융염에서는 NaCrO₂(고체)가 안정상태로 존재한다. 본 실험에서 (1)식과 (2)식에 의하여 용융염 중 산소가 감소하여 합금/용융염 계면 부근의 산소농도가 LiCrO₂의 안정상태로 존재하는 농도까지 감소하면 크로움 산염 Li₂CrO₄는 분해되어 아래 (3)식과 같이 LiCrO₂ 산화물 입자로 재침전 될 것으로 판단된다.



부식층 구조는 (1)식에 의한 산화반응과 (2)식에 의한 산화물의 용해반응의 상대속도에 의존할 것으로 판단된다. 즉 산화반응 속도가 산화물의 용해반응 속도보다 빠르면 치밀하고 연속적인 산화막이 형성될 것이고, 그와 반대의 경우에는 다공성 부식층이 형성될 것이다. 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 다공성 부식층이 형성된 것으로 보아 (1)식에 의한 산화반응이 (2)식과 (3)식보다 반응속도가 느린 것으로 판단된다. 따라서 전체 부식과정은 (1)식 반응에 율속되어 합금 중의 Cr 농도가 높을수록 (1)식 반응의 속도가 빨라져 부식속도가 빨라지는 것으로 생각된다. Cr 농도의 이러한 영향은 필름상으로 부착된 Na₂SO₄에 의한 부식과 크게 구별된다. Na₂SO₄에 의한 Ni기 초합금의 부식에서는 (2)식과 유사한 반응에 의해 Cr₂O₃가 용해되면 용융염중의

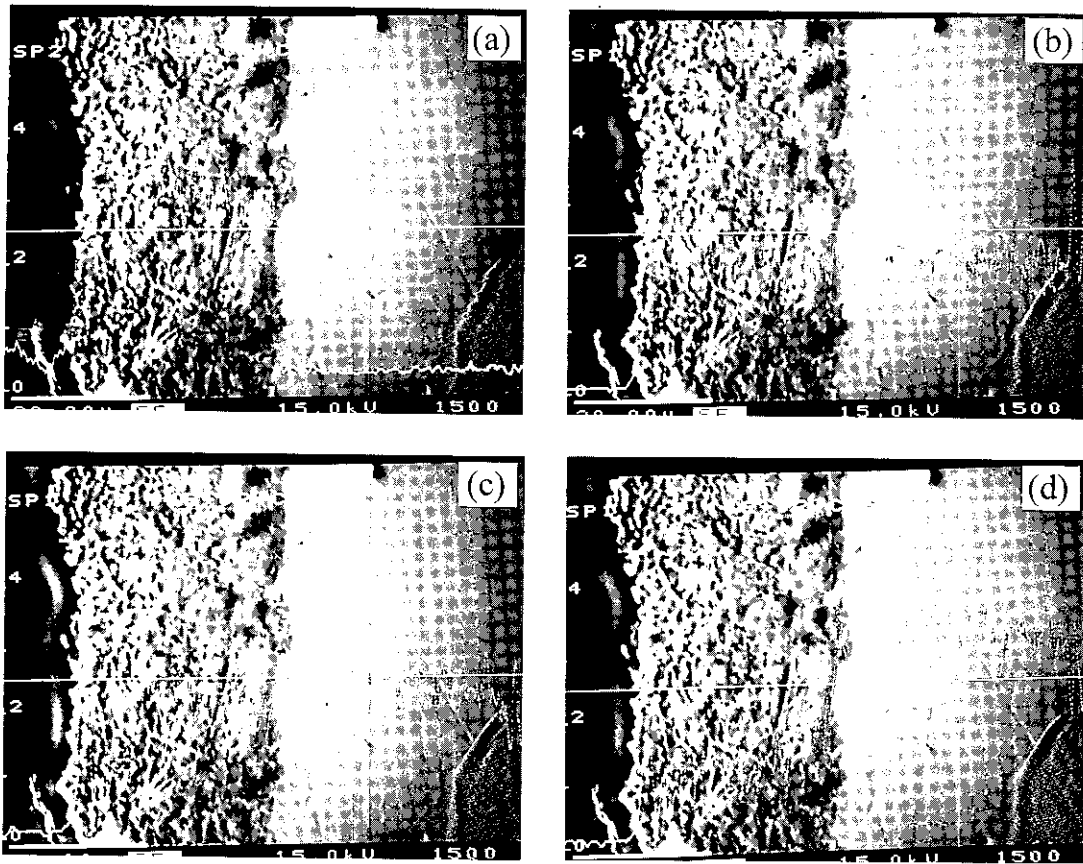


Fig. 9. Microstructure and X-ray line scan of the scale on KSA-5 alloy corroded in molten salt of LiCl-Li₂O at 750°C for 25 hours, (a) O, (b) Cr, (c) Ni, (d) Fe.

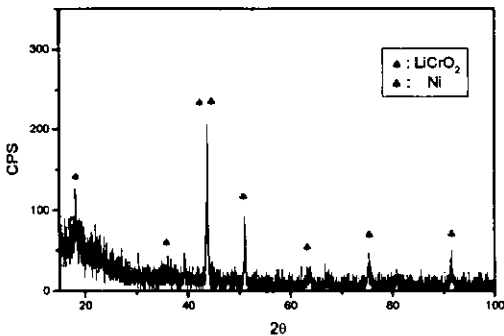


Fig. 10. X-ray diffraction patterns of the oxide scale on KSA-5 alloy corroded in molten salt of LiCl-Li₂O at 750°C for 25 hours.

산화물 이온의 활동도가 감소하여 NiO 산화막이 용해되지 않고 보호막의 역할을 하기 때문에 Cr 농도가 높은 합금에서는 Na₂SO₄에 의한 부식이 억제된다.⁷⁾ 이러한 현상은 필름상으로 부착된 만큼 용융염이 아주 적고 (약 0.5mg/cm²의 정도⁷⁾) 또한 산/염기 평형에 의해 존재하는 Na₂O의 활동도도 낮으므로 (10⁻⁴ 이하¹⁹⁾) Cr₂O₃의 용해반응에 의해 용융염중의 산화물 이온의 활동도가 현저히 감소할 수 있기 때문에 가능하다. 그러나 본 연구의 혼합염에는 염기성산화물 Li₂O의 농도가 25%로 아주 높고 또 용융염을 22g이나 되는 많은 량을 사용하기 때문에 시편의 부식과정에서 반응 (2)에 의한 Li₂O 농도의 변화는 극히 작을 것이며 용융염

은 부식과정에서 언제나 높은 Li₂O 농도를 유지하게 되어 Na₂SO₄에서와 같이 Cr에 의한 부식의 억제 효과가 나타나지 않는 것으로 판단된다. Na₂SO₄에 의한 부식과 구별되는 본 실험에서 또 하나의 특징은 도가니시험방법을 사용하였기 때문에 합금/용융염 계면이 대기/용융염 계면에서 떨어져 필름상으로 부착된 경우에 비해 시편표면 부근의 용융염 중의 산소농도가 낮은 것이다. (1), (2) 및 (3)의 반응에 의해 LiCrO₂의 다공성 피막이 합금/피막계면에서 연속적으로 성장하기 위해서는 합금에 충분한 Cr을 포함하고 있어 연속적인 Cr₂O₃의 피막이 형성되었다가 용해되어 LiCrO₂로 석출되어야 한다. 용융염에 용존산소 농도가 아주 낮아 Cr 농도가 낮은 합금, KSA-4에서는 합금표면에 연속적인 Cr₂O₃의 산화막이 형성되지 못하기 때문에 내부 산화에 의해 입계와 표면부근에 산화물의 입자가 형성되어 부식속도가 낮은 것으로 판단된다. 아울러 내부산화의 경우 산화물 입자의 성장에 의해 부식이 진행되므로 matrix에서 산화물의 계면까지 Cr의 확산이 율속단계로 되어 포물선에 가까운 kinetics를 나타낸다고 생각된다. Cr을 포함하지 않은 KSA-1 합금에서는 Fe가 선택적으로 산화된다. Fe는 Cr에 비해 산화되기 어려운 원소²¹⁾ ($\Delta G^\circ(\text{Fe}_2\text{O}_3) > \Delta G^\circ(\text{Cr}_2\text{O}_3)$)이기 때문에 혼합염에서도 LiCl에서와 마찬가지로 산소농도가 극히 낮은 용융염에서는 표면에 연속적인 산화물이 형성되지 않고 내부산화가 발생하는 것으로 생각된다.

4. 결 론

본 연구의 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) 용융염 LiCl에서 Cr 농도 8% 이상의 합금은 LiCrO₂의 치밀한 보호막이 형성되고, 부식은 포물선 법칙을 따른다.

2) 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 Cr 농도가 낮은 합금은 국부부식이 발생하고 Cr 농도의 증가에 따라 전면부식 형태로 전환하여 LiCrO₂와 Ni의 다공성 부식층이 내부로 성장하였다.

3) 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 Cr 농도가 8% 이하의 합금에서는 포물선에 가까운 부식속도 변화를 나타내고 Cr 농도가 높은 합금에서는 직선 법칙을 따른다.

4) 용융염 LiCl과 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 Cr 농도의 증가에 따라 Fe-Ni-Cr 합금의 부식속도가 증가하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발 중·장기사업의 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. W. T. Reid, R. C. Corey and B. J. Cross, *Trans. ASME*, **67**, 279 (1945).
3. E. L. Simons, G. V. Browning and H. A. Liebhafsky, *Corrosion*, **11**, 505 (1955).
4. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Trans. Met. Soc. AIME*, **245**, 583 (1969).
5. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Met. Trans.*, **2**, 2875 (1971).
6. J. A. Geobel and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, **1**, 1943 (1970).
7. J. A. Geobel and F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met. Trans.*, **4**, 261 (1973).
8. D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2194 (1980).
9. D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 2656 (1980).
10. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 734 (1985).
11. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, **132**, 2498 (1985).
12. Y. S. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, **133**, 655 (1986).
13. S. H. Cho, S. C. Park, M. S. Jeong, J. S. Zhang and Y. J. Shin, *Korean J. Mater. Res.*, **9**, 211 (1999).
14. S. H. Cho, S. C. Park, J. S. Zhang, Y. J. Shin and H. S. Park, *Korean J. Mater. Res.*, **9**, 556 (1999).
15. S. H. Cho, J. S. Zhang, S. C. Park, M. S. Jeong and Y. J. Shin, *Korean J. Mater. Res.*, **9**, 985 (1999).
16. S. H. Cho, J. S. Zhang, S. C. Park, S. C. Oh and Y. J. Shin, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **38**, 704 (2000).
17. O. Kubaschewski and B. E. Hopkins, "Oxidation of Metals and Alloys" ed., Butterworths and Co. Ltd London (1962), p138.
18. R. A. Rapp and K. S. Goto, "Hot Corrosion of Materials by Molten Salts" ed., J. Braunstein and J. R. Selman (Pennington, J. Electrochem. Soc., 1980), p.159.
19. R. A. Rapp and Y. S. Zhang, *Molten Salts Forum*, **5**-6, 25 (1998).
20. R. A. Rapp, *Mater. Sci. Eng.*, **87**, 319 (1987).
21. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmilan Publishing Company, New York (1992).