

## 오스테나이트 합금의 용융염부식 및 고온산화에 미치는 Si 농도와 RE 첨가의 영향

조수행<sup>†</sup> · 장준선\* · 오승철 · 신영준 · 박성원

한국원자력연구소  
\*대련이공대학 재료공정계

### Effect of Si Content and RE Addition on Molten Salt Corrosion and High Temperature Oxidation of the Austenite Alloys

Soo-Haeng Cho<sup>†</sup>, Jun-Shan Zhang\*, Seung-Chul Oh, Young-Joon Shin and Seong-Won Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353

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

(2001년 11월 3일 받음, 2001년 12월 15일 최종수정본 받음)

**Abstract** The corrosion behavior of alloys in a molten salt was investigated along with the oxidation characteristics in the air. The basic composition of alloys in the study was Fe-25Ni-7Cr with Si and RE(rare-earth metal) as additives. The corrosion rate of the alloys was low in a molten salt of LiCl while the rate was high in the mixed molten salt of LiCl and Li<sub>2</sub>O. When Si is added to the base alloy of Fe-25Ni-7Cr, corrosion resistance was improved as the Si content is increased up to 3%, however, it was observed that the corrosion resistance was getting worse as the Si content is increased. The base alloy with 2.43% of Si and 0.9% of RE(KSA-65), showed higher corrosion rate compared to that of KSA-63 alloy with an equivalent amount of only Si. The corrosion resistance of KSA-65 was similar to that of the base alloy(KSA-60). The oxidation resistance of KSA-65 alloy was greatly increased even at 850°C for a long term exposure.

**Key words** : molten salt corrosion, high temperature oxidation, molten salt

### 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. 그 중 제트엔진이나 공업용엔진의 가스터빈에서 발생하는 용융염 산염 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>에 의한 Ni기 초합금의 가속산화(accelerated oxidation)에 대한 연구가 많이 진행되었다.<sup>1~12)</sup>

사용후핵연료 차세대관리공정은 LiCl-Li<sub>2</sub>O 혼합용융염계 환경에서 이루어진다. LiCl-Li<sub>2</sub>O 용융염계 취급장치 구조재료 개발의 일환으로 기존의 스테인레스강과 내열합금, Type 304L, Type 316L<sup>13)</sup>, More 1, Super 22H<sup>14)</sup>, Incoloy 800H, Inconel 600, Inconel 601 그리고 Hastelloy C-276<sup>15)</sup> 등의 용융염 부식특성을 조사하였다. 이들 합금은 LiCl 용융염에서는 치밀한 LiCrO<sub>2</sub>의 보호성 산화막이 형성되어 부식속도는 느리게 나타났다. 한편, LiCl-Li<sub>2</sub>O 혼합

용융염에서는 LiCrO<sub>2</sub>의 비호성 피막이 합금내부로 성장하고, 부식속도는 직선법칙을 따르며, 부식속도가 LiCl에서보다 훨씬 빠르게 나타났다. 이러한 현상은 Li<sub>2</sub>O에 의한 염기성용해 기구로 설명할 수 있다.<sup>16)</sup> 즉 합금표면에 형성되는 보호성 산화물 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 O<sup>2-</sup>(Li<sub>2</sub>O)와 반응하여 크로뮴 산염(chromate), CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 이온으로 생성되어 용융염에 용해된다. 따라서 보호성 피막이 존재하지 않으므로 금속은 언제나 용융염과 직접 접촉하게 되어 부식속도가 빠르고 또 시간 증가에 따라 부식속도가 둔화되지 않고 직선법칙을 따른다.

이상과 같은 결과들은 LiCl-Li<sub>2</sub>O 혼합용융염에서의 부식은 Goebel<sup>16,17)</sup> 등이 제시한 필름상 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염에 의한 Ni기 초합금의 가속산화와 원리적으로 같은 현상임을 알 수 있다. 그러나 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염에 의한 가속산화에서는 용융염중에 O<sup>2-</sup>(Na<sub>2</sub>O)의 활동도가 음의 구배를 형성하기 때문에 합금/용융염 계면에서 용해된 산화물이 용융염/가스 계면 방향으로 확산하는 과정에서 산화물의 입자로 재석출하지만<sup>9~12)</sup>, LiCl-Li<sub>2</sub>O 혼합용융염에서는 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 용해되고 다른 산화물 LiCrO<sub>2</sub>가 석출되었다. 또한 Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염에 의한 가속산화에서는 산화물이온, O<sup>2-</sup>의 활동도가

<sup>†</sup> E-mail: nshcho1@kaeri.re.kr

낮기 때문에 합금 중의 Cr 농도를 높이면 가속산화를 방지할 수 있지만, LiCl-Li<sub>2</sub>O 혼합용융염에서는 Cr 농도가 높은 More 1과 Super 22H가 스테인레스강보다 부식속도가 빠르게 나타났다. 이런 현상들은 LiCl-Li<sub>2</sub>O 혼합용융염 중의 Li<sub>2</sub>O의 농도가 25%로 아주 높기 때문에 부식반응에 의한 Li<sub>2</sub>O의 농도의 감소는 거의 무시할 정도이고 부식과정에서 언제나 높은 Li<sub>2</sub>O의 농도를 유지하기 때문인 것을 알 수 있었다.<sup>16)</sup> 따라서 Cr 농도가 높은 기존의 거의 모든 내열합금은 LiCl-Li<sub>2</sub>O 혼합용융염 취급장치 구조재료로는 부적합하여, 새로운 혼합용융염 부식 억제형 합금의 개발이 필수적임을 알 수 있다.

이러한 연구 바탕으로 부식특성을 조사한 합금 중에서 내식성이 비교적 좋은 Incoloy 800H의 조성(Fe-32Ni-22Cr)을 기준으로 Cr 농도를 변화시킨 Fe-Ni-Cr 합금의 부식거동과 부식기구에 대하여 고찰하였다.<sup>16)</sup> 그 결과 혼합용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서 Cr 농도가 8% 이하의 합금에서는 포물선에 가까운 부식속도 변화를 나타내고 Cr 농도가 높은 합금에서는 부식속도가 직선법칙을 따르며 Cr 농도의 증가에 따라 Fe-Ni-Cr 합금의 부식속도가 증가하였다.

이상의 결과에서 혼합용융염 LiCl-Li<sub>2</sub>O에서의 내식성을 높이려면 합금 중의 Cr 농도를 8%이하로 선택해야 하는 것을 알 수 있다. 한편 용융염 이송장치 구조재료는 그 내표면은 용융염과 접촉하고 외표면은 대기와 접촉하게 된다. Cr 농도가 낮은 합금은 용융염에서의 내식성은 양호하더라도 외표면의 대기중 내산화성이 약하여 용융염 이송장치 구조재료의 실용성을 만족하지 못한다.

Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 또는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>을 형성하는 합금에 희토류금속(RE)을 첨가하면 합금의 내산화성이 개선되는 것은 이미 널리 알려진 사실이다.<sup>17~21)</sup> 그 원인에 대하여 REE(reactive element effect)설이 가장 유력하게 제기되었다.<sup>17,18)</sup> 즉 희토류금속의 첨가로 인해 1) vacancy annihilation에 의해 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막중의 defects가 감소하고, 2) Cr의 선택산화를 증대시켜 비교적 낮은 크롬농도의 합금에서도 안정한 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 피막이 형성될 수 있고, 3) 산화물 성장응력(oxide growth stresses)을 감소시켜 보호성 피막의 안정성을 향상시키며, 4) 산화물과 모재간의 밀착성 증대 등의 beneficial effect가 있다. 반면 REE효과와는 달리 희토류금속이 산화물 피막의 입계에 S가 편석(segregation)하는 것을

방지하여 피막을 통한 크롬의 확산을 감소시키는 것으로 해석하는 견해도 있다.<sup>19)</sup> Si의 영향에 대하여 많은 연구가 진행되지 않았지만 최근에 Si가 희토류금속과 같은 역할을 하는 것으로 나타났다.<sup>20)</sup> 합금의 용융염 부식에 미치는 Si와 RE의 영향에 대하여 본 연구와 다른 용융염 환경에서의 연구결과가 발표되었는데, 그에 대한 원인도 명확하게 밝혀지지 않았다.<sup>21,22)</sup>

본 연구에서는 Cr 농도가 낮은 합금의 비교적 양호한 용융염 중 내식성을 유지하면서 대기 중 내산화성을 향상시켜 더욱 우수한 사용성질을 지닌 용융염 이송장치 구조재료의 개발을 목적으로 하고 있다. 이를 위하여 Fe-25Ni-7Cr 합금에 Si와 RE를 첨가하여 용융염에서의 부식특성과 대기 중에서의 산화특성을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

본 연구에 사용한 실험용 합금의 화학조성을 Table 1에 나타내었으며, 이들 합금은 Fe-25Ni-7Cr을 기본조성으로 Si와 희토류금속을 첨가한 6종류의 합금이다. 자체 설계한 이들 합금들은 진공유도로에서 용해한 후 1,000~1,200°C 온도범위에서 열간압연 후 1,050°C에서 1시간동안 열처리한 판금에서 시편을 제작하였다. 부식시험은 실험실적 고온 부식 시험방법 중의 하나인 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였다. 시편의 크기는 15(W)×20(H)×2.5 mm(T)이며, 부식시험 직전에 에머리 페이퍼 #1200까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 시편으로 사용하였다. 용융염 LiCl과 혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O를 각각 22g씩 도가니에 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식 환경온도 650, 750 및 850°C, 그리고 25~75시간에서 부식시험을 행하였다. 시험 종료 후 10% HNO<sub>3</sub> 용액으로 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다.

도가니를 구성하는 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>은 용융염중의 산화물이온 O<sup>2-</sup>와 반응하여 용융염의 염기도를 변화시키기 때문에 도가니 시험방법에 의문이 제기된 바 있다.<sup>7)</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 용융염의 경우는 용융염의 O<sup>2-</sup> 활동도가 극히 낮고 외부 물질과의 반응에 의해 민감하게 변화하기 때문에 도가니시험방법에는 문제점이 있으나, 본 실험에서 혼합용융염의 Li<sub>2</sub>O의 농도가 25%로 아주 높고 용융염을 22g 사용하므로 도가니와

Table 1. Chemical composition of alloys

Alloy	Chemical composition (wt.%)						
	C	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	RE
KSA-60	<0.03	Bal	25.1	7.3	-	< 0.05	-
KSA-61	"	"	25.5	7.4	0.94	"	-
KSA-62	"	"	25.7	7.1	1.84	"	-
KSA-63	"	"	25.3	7.0	2.90	"	-
KSA-64	"	"	25.1	7.3	4.90	"	-
KSA-65	"	"	25.7	7.1	2.43	"	0.9

$\text{Li}_2\text{O}$ 의 반응에 의한  $\text{Li}_2\text{O}$  농도의 감소는 무시할 정도로 시편의 부식에 거의 영향을 미치지 않을 것으로 판단된다. 본 실험에서 사용한 합금들은 밀도에서 큰 차이가 없으므로 단위면적당 무게변화를 부식속도로 표시하였다. 산화실험은 일정한 시간동안 대기 중에서 가열한 후 무게를 측정하는 방법을 택하였다. 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰을 위해 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 3.1 부식속도

Fig. 1에 용융염  $\text{LiCl}$ 에서 25시간 부식시험한 KSA-60, 61, 62, 63, 64 및 65 합금의 무게변화를 온도와의 관계를 나타냈다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 Si 농도의 범위가 2~3wt% (KSA-62와 63)에서 부식속도가 제일 낮은 것으로 나타났으며, 5wt% (KSA-64)일 경우는 부식속도

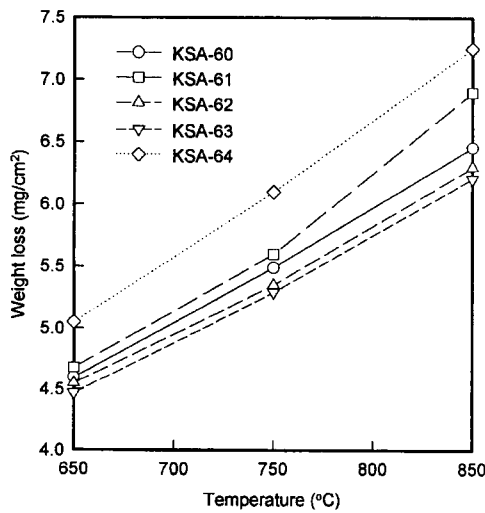


Fig. 1. Weight loss of the alloys corroded in molten salt of  $\text{LiCl}$  for 25 hours, as a function of temperature.

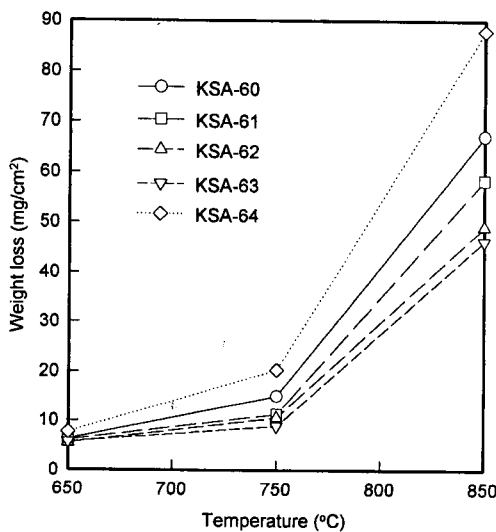


Fig. 2. Weight loss of the alloys corroded in molten salt of  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  for 25 hours, as a function of temperature.

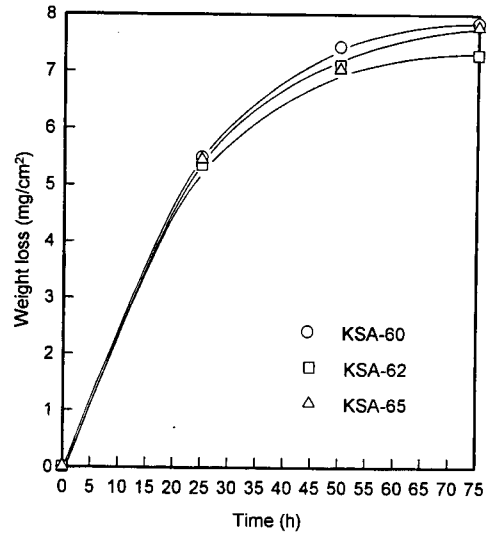


Fig. 3. Weight loss of the alloys corroded in molten salt of  $\text{LiCl}$  at  $750^\circ\text{C}$ , as a function of time.

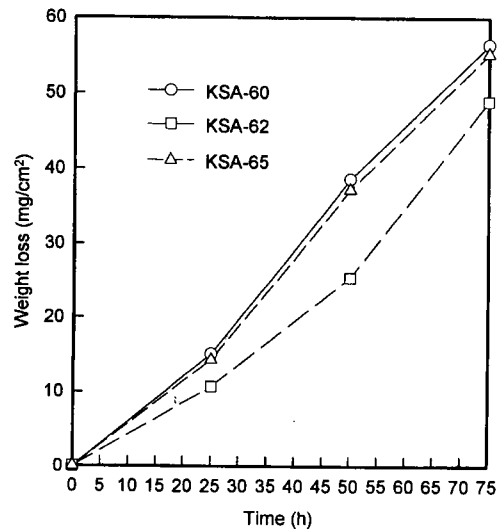


Fig. 4. Weight loss of the alloys corrode in molten salt of  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$  at  $750^\circ\text{C}$ , as a function of time.

증가 폭이 크게 나타났다.

Fig. 2는 혼합용융염  $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 25시간 부식시험한 각 합금의 무게변화를 온도와의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Si 농도 2~3wt% (KSA-62와 63)에서 부식속도가 제일 낮은 것으로 나타났으며 5wt% (KSA-64)일 경우는  $\text{LiCl}$ 에서와 같이 부식속도 증가 폭이 크게 나타났다. 이러한 현상은  $850^\circ\text{C}$ 에서 더욱 현저히 나타났다. Fig. 1과 2의 결과에서 보는 바와 같이 Si 농도를 2~3wt%로 하는 것이 가장 최적일 것으로 판단된다.

Fig. 3에  $750^\circ\text{C}$  용융염  $\text{LiCl}$ 에서 부식시험한 KSA-60, 62 및 RE가 첨가된 KSA-65 합금의 무게변화를 시간과의 관계로 나타냈다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 부식속도가 시간의 경과에 따라 둔화되어 포물선 법칙 변화에 가까운 부식특성을 나타냈다. KSA-60, 62 및 KSA-65 합금의 부식속도는 거의 비슷하게 나타났다.

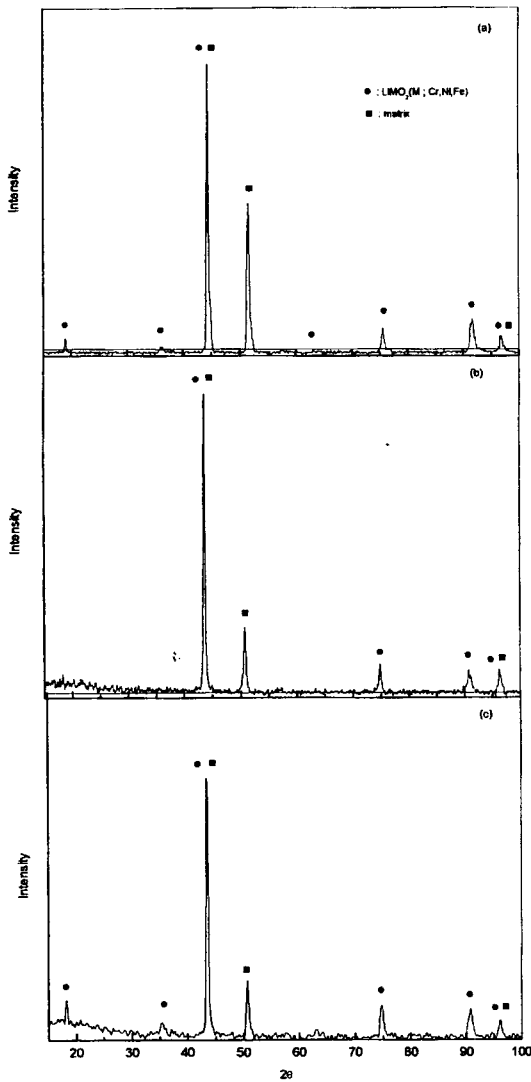


Fig. 5. X-ray diffraction patterns from the surface of the alloys corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours, (a) KSA-60 (b) KSA-62 (c) KSA-65.

Fig. 4에 750°C 혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O에서 부식시험한 KSA-60, 62 및 65 합금의 두께변화와 시간과의 관계를 나타냈다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O에서는 부식속도가 용융염 LiCl에서보다 매우 빠르고 또 시간의 경과에 따라 부식속도가 둔화되지 않는 것으로 나타났다. KSA-62 합금의 부식속도가 가장 느리게 나타났고 KSA-60 및 KSA-65 합금의 부식속도는 비슷하게 나타났다.

3.2 부식층의 구조

용융염 LiCl에서 750°C, 25시간 부식시험한 KSA-60, 62 및 65 합금의 XRD결과를 Fig. 5에 나타냈다. 이들 합금의 부식생성물은 LiMO<sub>2</sub> (M은 Cr, Ni, Fe)으로 판명되었다. 부식층의 SEM조직을 Fig. 6에 나타냈다. KSA-60과 KSA-62 합금은 모두 시편표면에 부식물의 입자가 형성되는 이른바 내부부식에 가까운 형태를 나타내고 두 합금의 부식층의 두께도 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 또한 KSA-65 합금에서도 이들 두 합금과 비슷한 양상을 나타

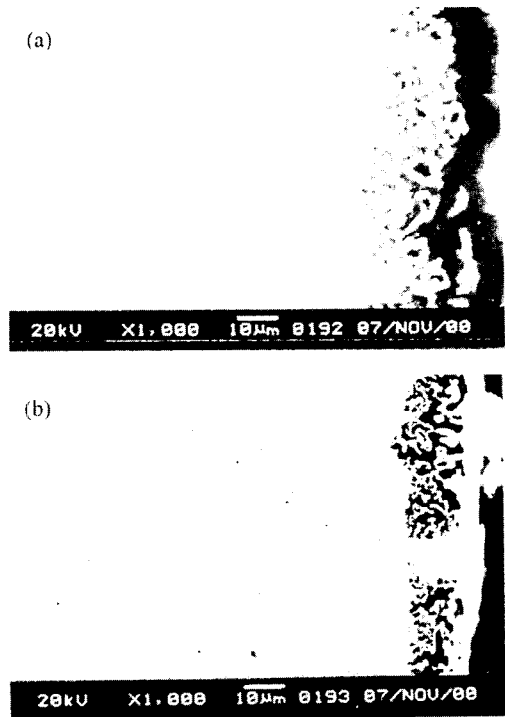


Fig. 6. Scanning electron micrographs of cross section of the alloys corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours, (a) KSA-60 (b) KSA-62.

Table 2. EDX microanalysis of chemical compositions of the alloys corroded in molten salt of LiCl at 750°C for 25 hours (wt%)

Element	KSA-60		KSA-62	
	Base	Scale	Base	Scale
O	0.94	7.02	0.76	15.63
Si	0.03	0.18	1.15	0.66
Cr	6.86	2.50	7.00	0.97
Ni	20.86	58.60	19.00	50.44
Fe	71.37	31.87	71.37	32.11

Table 3. EDX microanalysis of chemical compositions of the alloys corroded in molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O at 750°C for 25 hours (wt%)

Element	KSA-62		KSA-65	
	Base	Scale	Base	Scale
O	0.78	12.55	0.33	13.20
Si	1.40	1.40	3.25	-
Cr	7.27	13.64	7.19	14.55
Ni	20.03	36.49	20.26	43.98
Fe	70.52	25.93	68.96	21.45

냈다. 이러한 결과로 Fig. 3의 부식속도가 거의 비슷하게 나타나는 것을 알 수 있다. KSA-60 합금과 KSA-62 합금의 용융염 LiCl에서의 부식층의 EDX 분석결과와 모재

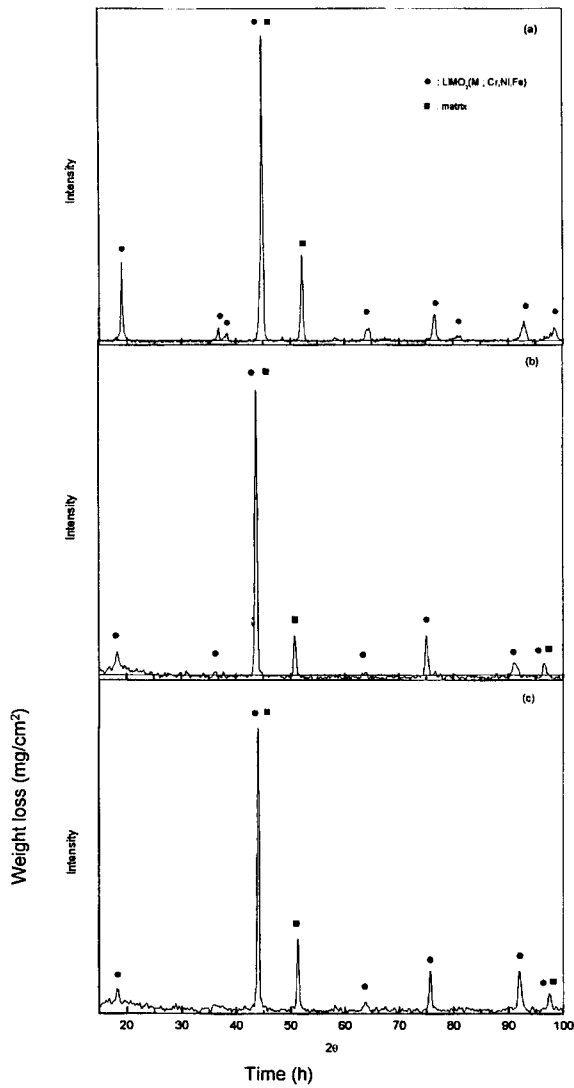


Fig. 7. X-ray diffraction patterns from the surface of the alloys corroded in molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O at 750°C for 25 hours, (a) KSA-60 (b) KSA-62 (c) KSA-65.

의 EDX 분석결과를 Table 2에 나타냈다. 부식층의 O와 Ni 농도가 모재보다 높고 Cr은 낮게 나타났다. 이 결과를 Fig. 5와 비교하여 부식물의 주성분은 LiNiO<sub>2</sub>임을 알 수 있다.

혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O에서 750°C, 25시간 부식시험한 KSA-60, 62 및 65 합금의 부식층의 XRD결과를 Fig. 7에 나타냈다. Table 3에는 KSA-62 및 KSA-65 합금의 혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O에서 부식층의 EDX 분석결과와 모재의 분석결과를 나타낸 것이다. 부식층에는 Cr, Ni 및 O가 모재보다 높고 Si는 검출되지 않았다. EDX와 XRD결과로 보아 부식물은 LiNiO<sub>2</sub>와 LiCrO<sub>2</sub>인 것을 알 수 있다. Fig. 8에 혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O에서 750°C, 25시간 부식시험한 KSA-62 및 KSA-65 합금의 SEM조직을 나타냈다. 전면부식이 발생하였으며 부식층의 구성은 부식생성물과 부식되지 않고 남아 있는 모재의 islands로 이루어진 것을 알 수 있다. 부식층의 두께는 KSA-65가 KSA-62보다 두껍게 나타났으며 Fig. 4의 부식속도의 결

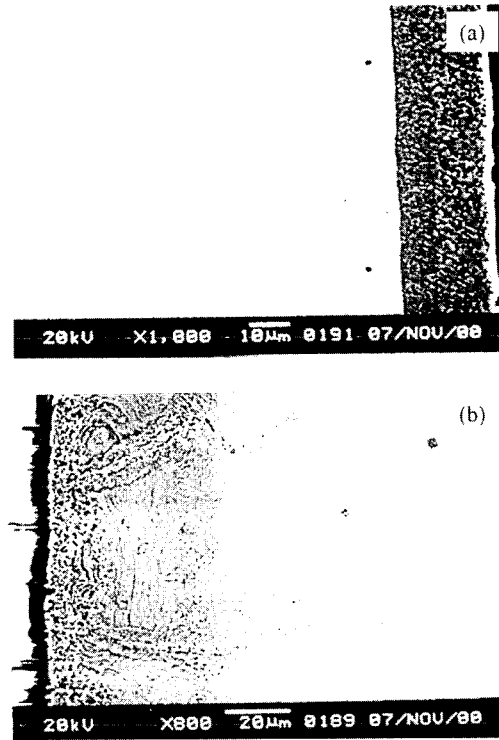


Fig. 8. Scanning electron micrographs of cross section of the alloys corroded in molten salt of LiCl-Li<sub>2</sub>O at 750°C for 25 hours, (a) KSA-62 (b) KSA-65.

과와 일치한다. KSA-60 합금은 부식속도가 KSA-65와 비슷하기 때문에 SEM 조직을 관찰하지 않았으나 KSA-65와 비슷한 양상을 나타낼 것으로 추정된다.

SiO<sub>2</sub>는 염기도가 (O<sup>2-</sup>의 활동도) 10<sup>-10</sup> 정도로 낮은 용융염에서는 염기도와 관계없이 용해도가 낮은 것으로 나타났다.<sup>21)</sup> 또한 SiO<sub>2</sub>는 모든 원소의 산화물중 용융염에서 용해도가 가장 낮은 것으로 나타났다.<sup>21)</sup> 그러나 이러한 결과는 Si를 포함한 합금의 부식실험 결과가 아니며 합금의 용융염에서의 부식에 미치는 Si의 영향은 보고된 바가 없다. 합금표면에 SiO<sub>2</sub>가 형성되면 그의 용해도가 다른 금속산화물보다 낮기(용융염에 잘 용해되지 않음) 때문에 Si 농도의 증가에 따라 합금의 내식성이 증가할 것이다. 그러나 본 연구에서는 합금중의 Si 농도가 3%까지는 합금의 내식성이 약간 증가하지만 Si 농도가 더 높으면 내식성이 저하되는 양상을 나타냈다. 혼합용융염에서 부식층의 원소분석결과(Table 3)에서 보는 바와 같이 KSA-62(Si농도 1.84%)의 부식층에서 Si가 검출되었으나(부식층에 남아 있는 모재의 islands중의 Si로 생각됨) KSA-65(Si 농도 2.43%)의 부식층에서 Si는 검출되지 않았다. 또한 이들 합금의 XRD 결과 Si의 부식물은 검출되지 않았다. 따라서 Si 농도가 낮을 때에는 Si가 직접 부식반응에 참여하지 않고, Si 농도의 증가에 따라 점차 Si의 선택부식이 발생하며, Li<sub>2</sub>O 농도 25%의 염기도가 극히 높은 용융염에서는 Si의 부식물은 용융염으로 용해 되는 것으로 추정된다. Si의 선택부식이 발생하며 부식물이 용융염으로 용해되면 합금중 Si의 증가에 따라 부식속도가 증가할 것이다. 한편 Si의 농도가

낮아 Cr, Ni의 선택부식이 발생하며 Si는 부식반응에 참여하지 않으며 모재에 고용된 Si는 부식에 영향을 미치지 않고, 부식반응에 참여하는 Cr 등의 원소 산화물의 안정성에 영향을 미치지거나, Cr, Ni, O, Li(부식물  $\text{LiCrO}_2$ ,  $\text{LiNiO}_2$ 를 구성하는 원소) 등의 원소 확산에 영향을 미치는 등 간접적인 영향을 미칠 것으로 생각된다. 서론에서 지적한바와 같이 Si는 희토류금속과 같이 reactive element effect (REE)에 의해 산화물의 안정성을 향상시키기<sup>18-20)</sup> 때문에 부식속도는 Si 농도의 증가에 따라 감소할 것으로 생각된다. 이와 같은 Si 영향의 두 가지 상반된 경향에 의해 본 연구에서 Si 농도가 낮을 때는 합금의 내식성이 약간 증가하지만 Si 농도가 3% 이상으로 높으면 내식성이 오히려 저하되는 양상을 나타낸다고 생각된다.

용융염에서 합금의 내식성에 미치는 희토류금속의 영향에 대한 발표된 연구에 의하면<sup>22)</sup>,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ -45mol%NaCl 용융염을  $0.02\text{g}/\text{cm}^2$  수준으로 시편에 부착시켜 부식실험한 결과 합금에 RE를 0.4~0.5mol% 첨가하면 부식속도는 감소하지만 RE 농도가 1mol%를 초과하면 부식속도가 크게 증가하였다. 본 연구에서는 0.4mol%를 첨가하였지만 부식속도가 증가하였다. 또한, 내산화성의 개선을 목적으로 RE를 0.9% 첨가하였으며 부식에 미치는 희토류금속의 영향에 대해서는 향후의 추가 연구가 필요하다.

3.3 산화속도

Si 농도 0%, 1.84% 및 2.43%Si-RE 3종류(KSA-60, 62 및 65) 합금의 650, 750 및 850°C에서 대기중 산화실험 결과를 Fig. 9~11에 나타냈다. 실험결과에서 알 수 있는 바와 같이 KSA-60과 KSA-62 합금은 산화속도가 거의 같으나 KSA-65 합금의 산화속도는 극히 낮은 것을 알 수 있다. 또 KSA-65 합금은 850°C까지 산화속도가 매우 낮고 시간의 경과에 따라 산화속도가 거의 증가하지 않으므로 용융염 취급장치 바깥의 대기 중 산화에 충분한 내산화성을 가질 것으로 판단된다. KSA-62 합금의 산화속도가 KSA-60 합금과 비슷한 것으로 보아 Si의 단독 첨가보다

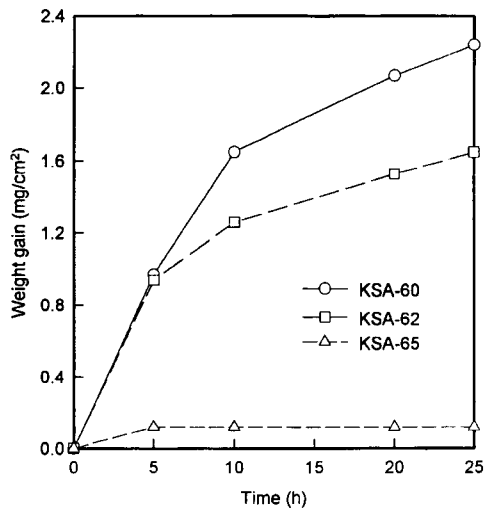


Fig. 9. Weight gains of the alloys oxidized at 650°C in air, as a function of time.

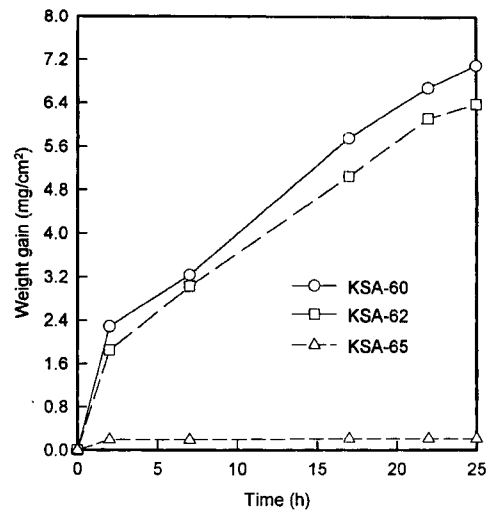


Fig. 10. Weight gains of the alloys oxidized at 750°C in air, as a function of time.

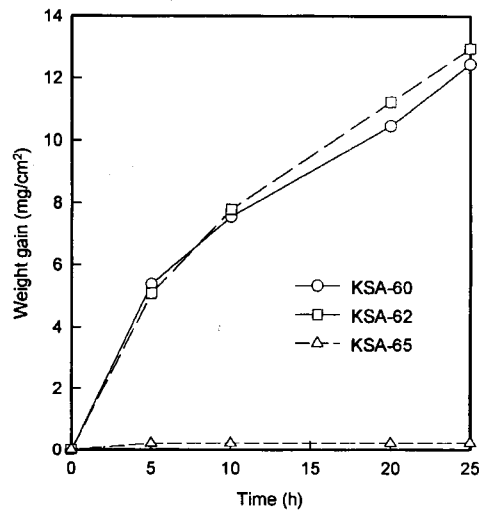


Fig. 11. Weight gains of the alloys oxidized at 850°C in air, as a function of time.

Si와 RE를 동시에 첨가함으로써 합금의 대기중에서 내산화성이 크게 증가할 것으로 판단된다.

이상의 결과에서 KSA-65 합금은 KSA-60 합금의 용융염 중의 내식성을 유지하면서 대기중 내산화성을 현저하게 개선할 수 있을 것으로 생각된다. 합금에 첨가된 희토류금속과 Si의 역할은 자체의 보호성 피막을 형성하지 못하더라도 서론에서 지적한 REE효과에 의해 Cr 산화물 피막의 안정성과 보호성을 향상시키는 효과가 있는 것으로 해석된다. 특히 Si와 희토류금속에 의한 Cr의 선택산화의 증대 (enhanced selective oxidation of Cr) 효과에 의해 Cr 농도가 비교적 낮은 본 연구의 합금의 내산화성이 크게 향상되는 것으로 판단된다. Si의 이러한 영향은 최근 Si ion을 implantation한 Type 304 합금에서도 입증되었다.<sup>23)</sup> 그러나 본 연구의 합금은 Cr 농도가 스테인레스강이나 내열합금보다 훨씬 낮기 때문에 내산화성을 개선하는데 필요한 Si 농도도 2% 이상으로 높게 나타났다고 생각된다.

#### 4. 결 론

본 연구의 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

1) Fe-25Ni-7Cr-Si 합금은 용융염 LiCl에서는 내부부식이 발생하고 포물선 법칙에 가까운 kinetics를 나타내었다. 혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O에서는 전면부식이 발생하였으며 부식속도가 LiCl에서보다 훨씬 빠르게 나타났다.

2) Fe-25Ni-7Cr-Si 합금중의 Si 농도가 3% 이하에서는 Si 농도의 증가에 따라 혼합용융염 LiCl-25%Li<sub>2</sub>O에서 내식성이 향상되지만 3%를 초과하면 합금의 내식성이 오히려 저하되는 것으로 나타났다.

3) Fe-25Ni-7Cr 합금에 2.43%Si와 0.9%RE를 복합 첨가하면 합금의 내식성은 Fe-25Ni-7Cr 합금의 수준을 유지하면서 내산화성이 크게 향상되어 850℃에서 장기간 노출에도 충분한 내산화성을 가지게 될 것으로 판단된다.

#### 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. Goebel and F.S. Pettit, *Met. Trans.*, **1**, 1943 (1970).
7. J.A. Goebel 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, J.S. Zhang, Y.J. Shin and H.S. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**, 211 (1999).
14. S.H. Cho, S.C. Park, J.S. Zhang, Y.J. Shin and H.S. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**, 556 (1999).
15. S.H. Cho, J.S. Zhang, M.S. Jeong, S.C. Oh and Y.J. Shin, *Kor. J. Mater. Res.*, **9**, 985 (1999).
16. S.H. Cho, J.S. Zhang, S.S. Hong, Y.J. Shin and H.S. Park, *Kor. J. Mater. Res.*, **10**, 471 (2000).
17. S. Seal, S.K. Bose and S. K. Roy, *Oxid. Met.*, **41**, 139, (1994).
18. Y. Saito, B. Onay and T. Maruyama, *J. Phys. IV* **3**, 217, (1993).
19. F.H. Stott, G.C. Wood, J. Stringer, *Oxid. Met.*, **8**, 113, (1995).
20. P.Y. Hou and J. Stringer, *Oxid. Met.*, **33**, 357, (1990).
21. R.A. Rapp and Y.S. Zhang, *Molten Salts Forum*, **5-6**, 25 (1998).
22. 松木一弘, 耐熱金屬材料第123委員會研究報告, **33**(1), 105 (1992).
23. F.J. Perez, E. Otero, M. P. Hierro, C. Gomez, F. Pedraza, J. L. de Segovia and E. Roman, *Surface and Coatings Tech.* **108-109**, 127, (1998).