

고온 리튬용융염에서 Ni 200 및 Ni-base 합금의 부식거동

조수행[†] · 임종호 · 윤기석 · 박성원

한국원자력연구소

Corrosion Behavior of Ni 200 and Ni-base Alloys in Hot Lithium Molten salt

Soo-Hang Cho[†], Jong-Ho Lim, Ki-Seok Yun and Seung-Won Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353

(2004년 2월 16일 받음, 2004년 4월 6일 최종수정본 받음)

Abstract In the development of the advanced spent fuel management process based on the molten salt technology, it is essential to choose the optimum material for the process equipment handling molten salt. Corrosion behavior of Ni 200 and Ni-base alloys in molten salt of LiCl-Li₂O under oxidation atmosphere was investigated in the temperature range of 650~800°C for 24~312 hrs. The order of corrosion rate was Ni 200 > Inconel 690 > Inconel 601 > Inconel 600. Inconel 600 alloy showed the highest corrosion resistance among the examined alloys, but Ni 200 exhibited the highest corrosion rate. Corrosion products of Inconel 600 and Inconel 601 were Cr₂O₃ and NiFe₂O₄. In case of Inconel 690, a single layer of Cr₂O₃ was formed in the early stage of corrosion and an outer layer of NiFe₂O₄ and inner layer of Cr₂O₃ were formed with increase of corrosion time. Inconel 600 showed local corrosion behavior and Inconel 601, 690 showed uniform corrosion behavior.

Key words Molten salt corrosion, High temperature corrosion, Molten salt

1. 서 론

용융염은 수용액과는 달리 비교적 새로 알려진 용매이며, 금속화합물의 용해 이외에도 고온에서 증기압과 점도가 낮고 조업온도에서 액상으로 존재하며 전기화학적 및 열적으로 안정하기 때문에 금속제조나 전기화학분야에 널리 응용되고 있다. 근래에 와서 제트엔진, 연료전지, 촉매, 태양에너지 그리고 금속정제 분야에서 용융염에 관하여 집중적으로 연구가 이루어지고 있다. 따라서 이러한 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 엔진의 가스터빈에서 주로 발생하는 용융황산염(Na₂SO₄)¹⁻³⁾ 또는 연료전지에서 전해질에 의한 용융탄산염 부식 연구^{4,5)}가 활발히 이루어지고 있으며, 염화물에 의한 가속산화(accelerated oxidation)에 대해서도 많은 보고⁶⁻⁸⁾들이 있다. 특히 scale/금속 계면에서 발생한 기체 염화물은 합금표면의 산화물과 반응하여 보호피막을 파괴하고, 반응생성물인 Cl₂가 산화물/금속 계면에 침투하여 형성된 FeCl₂는 증발하여 산화층을 통해 외부로 확산하는 과정에서 산소와 반응, 산화물로 변화하는 과정에서 산화를 가속시키는 것으로 알려져 있다. 일반적으로 염화물은 산소를 포함하지 않

으며, 용융염에 대한 산소의 용해도는 극히 낮아 LiCl-KCl 혼합용융염에서 전기화학적으로 측정된 부식속도(부식전류)는 산화성 불순물 NO₃⁻ 농도에 비례하며, 불순물이 매우 적은 용융염에서는 부식이 거의 일어나지 않는 것으로 보고되었다.⁶⁾ 염화물계 용융염에서도 산화반응이 주 부식반응인 것이 제시된 바 있다.^{7,8)} 사용후핵연료 차세대관리공정은 혼합용융염 LiCl-Li₂O에서 산화우라늄이 우라늄메탈로 환원되는 공정이다. 이러한 공정은 650°C 이상의 고온에서 부식성이 강한 용융염 상에서 이루어지고, 또한 산소가 발생하는 산화성 분위기이기 때문에 이에 적합한 용융염취급재료의 개발이 매우 중요하다. 일반적으로 고온에서 사용되는 재료는 우수한 기계적성질과 표면의 안정성을 동시에 요구하고 있는데 Ni의 경우 고온 내산화성이 우수하고, Ni 및 NiO는 모두 fcc 구조를 가지므로 Ni의 산화물은 기지금속과 접착성이 우수한 재료로 알려져 있다. 따라서 순 Ni 및 Ni기 합금들의 고온 부식거동이나 방식을 위한 산업적인 요구에 의해 많은 연구들이 진행되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 그러나 고온 용융염 취급장치재료의 내식성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산소가 발생하는 고온 LiCl-Li₂O 용융염계 분위기에서 Ni(Ni 200) 및 Ni-base 합금의 부식거동을 고찰하여 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

[†]E-Mail : nshcho1@kaeri.re.kr

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 실험재료는 Ni 200 및 Ni-base 합금을 사용하였으며, 이들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시편은 내부 결함 제거와 탄화물 분해를 위해 1,150°C에서 1시간 동안 가열 및 수냉 처리한 후 70 mm(L)×15 mm(W)×2 mm(T)(mm)의 크기로 제작하여 950°C에서 1시간동안 안정화 처리하였다. 부식실험 전에 시편을 SiC paper(#2000)로 일방향 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조하여 사용하였다. 혼합용융염 LiCl-3%Li₂O를 MgO 도가니에 넣고 시편을 침적시켜 부식실험을 행하였다. 부식실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응로부분과 혼합가스 공급부분으로 구성되었다. 부식실험은 혼합용융염 LiCl-3%Li₂O를 MgO 실험도가니에 넣고 아르곤 분위기에서 가열한 후 300°C 근처에서 수분 pickup을 제거하기 위하여 약 3시간 동안 아르곤가스를 공급하면서 가열하였다. 선택한 부식환경은 도까지 도달하면 시편을 용융염에 침지시킨 후 용융염 중에 알루미늄 튜브(6φ)를 통해 혼합가스를 공급하면서 부식실험을 행하였다. 부식환경온도는 650, 725 및 800°C를 선택하였으며, 부식시간은 24~312시간, Li₂O 농도는 3wt.%, 혼합가스 농도는 Ar-10%O₂에서 부식실험을 행하였다. 반응시간에 도달하면 시편을 용융염으로부터 분리시킨 후 아르곤 분위기에서 로냉하였다. 실험 종료 후 부식된 시편을 증류수에서 초음파 세척하여 용융염을 제거한 다음 건조로에서 24시간 이상 건조한 다음 무게변

화를 측정하였으며, 또한 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰을 위해 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, DMAX/1200), SEM(Scanning Electron Microscope, Jeol, JSM-6300)과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Jeol, JSM-6300)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1. 부식속도

Fig. 2는 650°C에서 부식실험 한 Ni 200, Inconel 600, 601, 690 합금의 무게변화를 시간과의 관계를 나

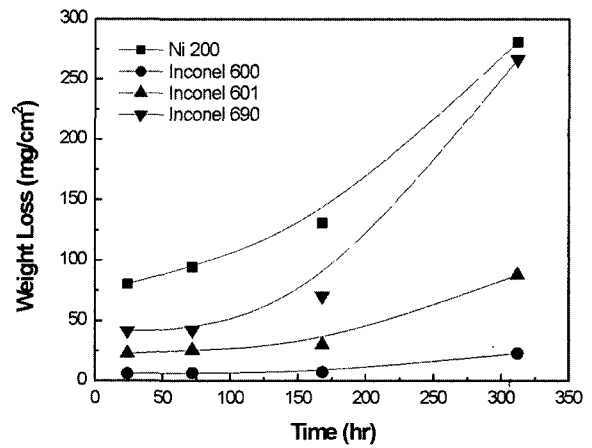


Fig. 2. Weight loss of Ni 200 and Inconel alloys corroded at 650°C, as a function of time.

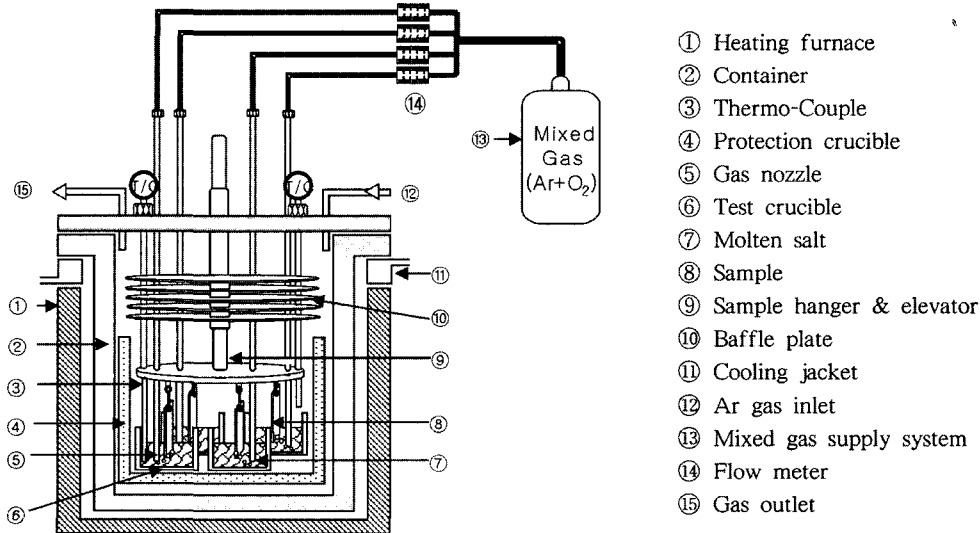


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for corrosion test.

Table 1. The chemical compositions of tested alloys.

Alloy	Fe	Cr	Ni	C	Si	Mn	P	S	Al	Cu	Ti
Ni 200	0.1		99.7								
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

타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Ni 200의 부식속도가 가장 크게 나타나는 반면 Inconel 600의 부식속도는 가장 낮게 나타났다.

Fig. 3에 72시간 부식실험 한 합금들의 무게변화를 온도와의 관계를 나타냈다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Ni 200의 부식속도가 가장 크게 나타나는 반면 Inconel 600의 부식속도는 가장 낮게 나타났다. Fig. 2와 3의 결과에서 보는 바와 같이 부식시간 및 부식환경온도가 증가함에 따라 시편의 무게가 감소하는 원인은 부식층의 보호피막이 파괴되어 기지금속 표면으로부터 떨어져 나오기 때문으로 판단된다. 따라서 부식이 진행되는 동안 시편의 무게변화는 부식층의 형성, 유지 및 박리 등을 포함한 부식층 표면의 안정성과 밀접한 관계를 생각할 수 있다. 또한 부식시간과 부식환경온도의 증가에 따라 부식속도의 증가율이 가장 적은 Inconel 600이 가장 우수한 내부식성을 보이는 반면 Ni 200과 Ni-base 합금 중에서는 Inconel 690이 가장 취약한 내부식성을 나타내었다.

3.2. 부식생성물

Fig. 4는 650°C에서 24~312시간 부식실험 한 Ni

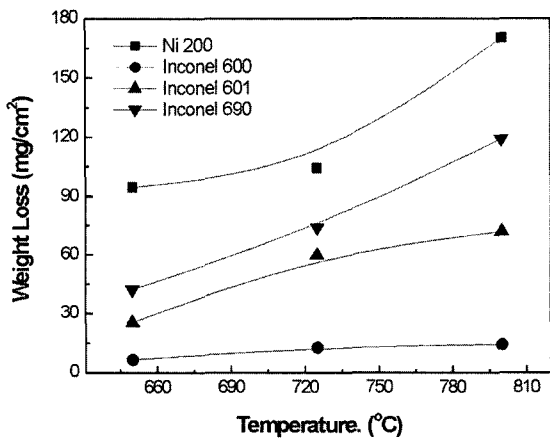


Fig. 3. Weight loss of Ni 200 and Inconel alloys corroded for 72 hrs, as a function of temperature.

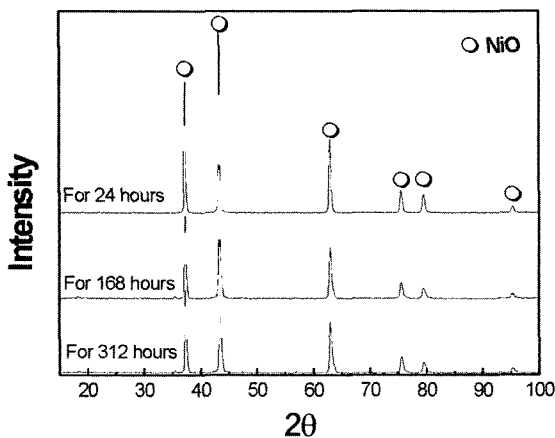


Fig. 4. XRD patterns of corrosion products of Ni 200 corroded at 650°C for 24~312 hrs.

200 부식생성물의 X선회절 분석결과를 나타내었는데 모든 경우에서 부식생성물은 단상의 NiO로 판명되었다.

Fig. 5와 Fig. 6에 650~725°C 온도범위에서 24~312시간 부식실험 한 Inconel 600 및 Inconel 601 부식생성물의 X선회절 분석결과를 각각 나타내었다. Fig. 5(a), (b)와 Fig. 6(a), (b)에서 보는 바와 같이 시간과 온도에 관계없이 부식생성물은 Cr₂O₃, NiFe₂O₄로 나타났다.

Fig. 7은 650~725°C 온도범위에서 24~312시간 부식실험 한 Inconel 690 부식생성물의 X선회절 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 7(a)와 같이 650°C에서 24시간동안 부식시킨 경우 부식생성물은 단상의 Cr₂O₃ 피크만 나타나는 반면 부식이 더욱 진행된 168시간 및 312시간의 부식생성물은 Cr₂O₃ 이외에 NiFe₂O₄ 피크가 함께 나타났다, 또한 Fig. 7(b)에서 보는 바와 같이 650°C 및 725°C에서 72시간 부식실험 한 시편의 경우 단상의 Cr₂O₃의 피크가 나타났다. 일반적으로 Ni-Cr-Fe계 합금에서 열역학적으로 가장 안정한 산화물은 Cr₂O₃이므로 시편의 가장 바깥층에 생성되는 산화물은 Cr₂O₃을 예상할 수 있다.¹²⁾ 그러나 Fig. 5~7의 결과에서 보인 부식생성물인 Fe 및 Ni 산화층은 초기에 생성된 Cr₂O₃층을 통한 Fe 및 Ni이온의 외부확산속도가 Cr이온보다 크기 때문에¹⁰⁾ 내부로 확산하는 산소이온과 반응하여 생성되는

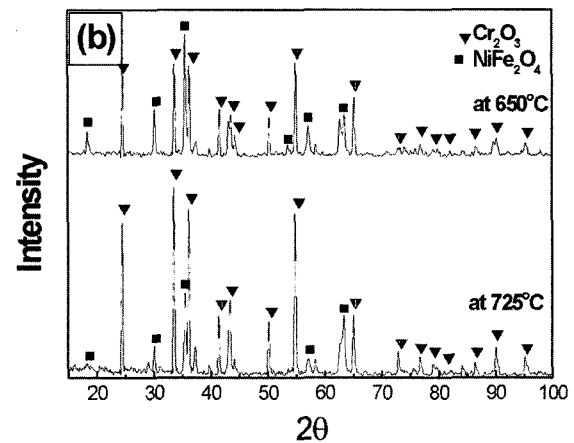
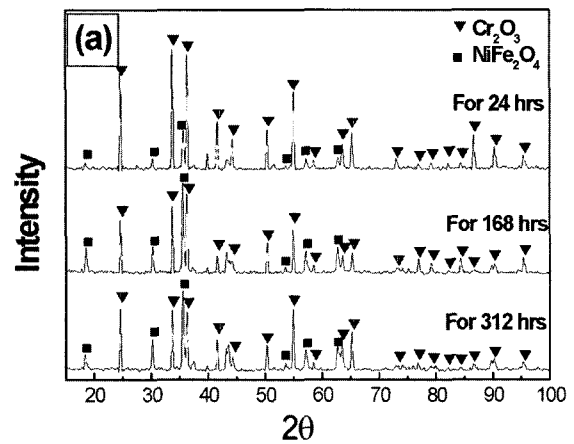


Fig. 5. XRD patterns of corrosion products of Inconel 600 corroded (a) at 650°C for 24~312 hrs, (b) at 650°C and 725°C for 72 hrs.

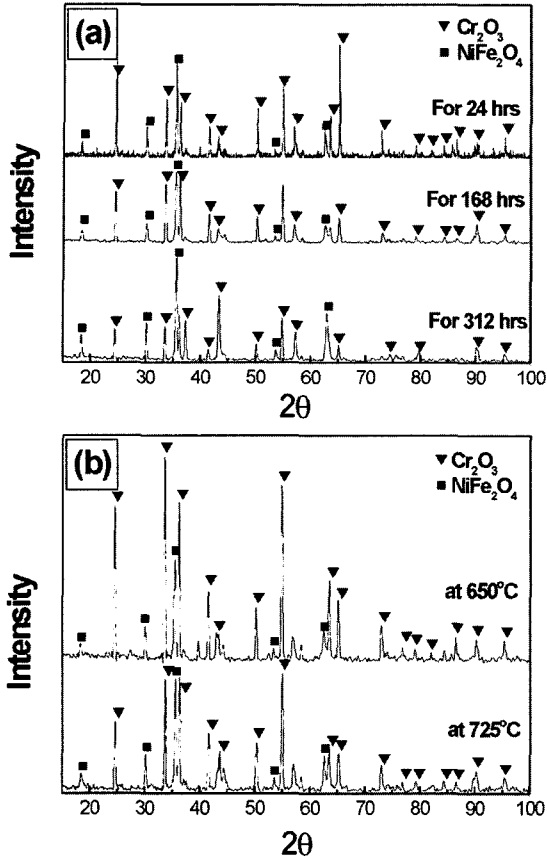


Fig. 6. XRD patterns of corrosion products of Inconel 601 corroded (a) at 650°C for 24~312 hrs, (b) at 650°C and 725°C for 72 hrs.

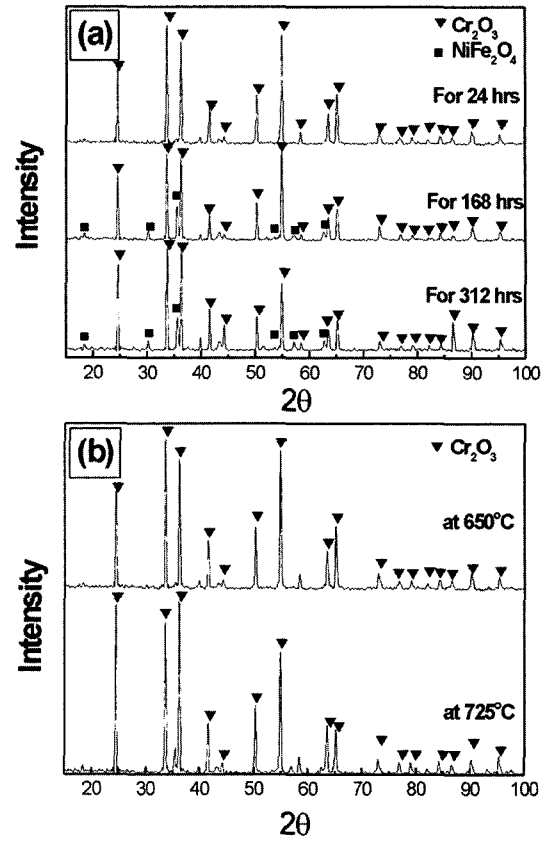
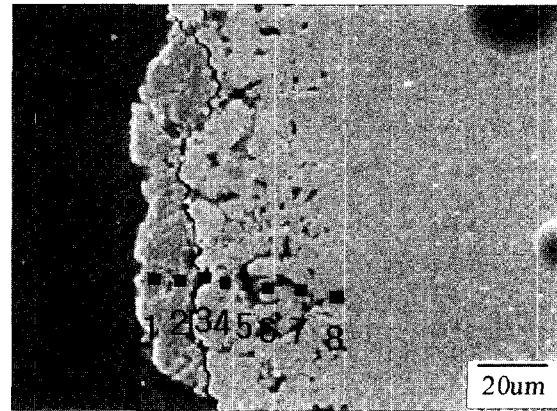


Fig. 7. XRD patterns of corrosion products of Inconel 690 corroded (a) at 650°C for 24~312 hrs, (b) at 650°C and 725°C for 72 hrs.

것으로 판단된다. 반면 Inconel 690의 경우 다른 Inconel 계 합금들과는 달리 초기 부식단계에서 단상의 Cr₂O₃만 나타났는데, 산화막이 단일상으로 유지되려면 기지금속과 산화막의 계면에 용질 금속이 충분히 공급되어야 하는데, Inconel 690인 경우 Cr의 농도가 약 30% 정도로 충분히 높아 산화막으로 공급되는 Cr의 양이 많기 때문에 판단된다. 즉, Cr₂O₃ 산화물층의 성장속도가 Fe 및 Ni 이온의 외부 확산속도보다 크므로 Cr₂O₃ 산화물층으로만 구성되는 것으로 생각된다. 그러나 부식시간 및 부식환경온도의 증가에 따라 기지금속내의 Cr이 고갈되면서, Fe 및 Ni 이온의 외부확산으로 인해 Cr₂O₃ 산화물층 외부에 NiFe₂O₄ 부식층이 형성되는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 650°C에서 72시간 부식실험 한 Inconel 600 시편에서 scale이 떨어져나가지 않고 모재에 부착된 부식층의 단면조직과 점 분석결과를 나타낸 것이다. 일반적으로 산화막의 박리(spallation) 또는 분리(decohesion) 현상은 산화막의 형성에 따른 내부응력이 증가하면서 산화막/금속 계면에서 열팽창계수 차이에 의하거나 또는 산화막/금속 접합계면에 void가 형성될 경우 양자간의 접합 면적이 감소하여 작은 응력에 의해서도 발생할 수 있다.¹³⁾ 또한 산화막의 박리 또는 균열이 일어날 경우 보호성피막의 부재로 인해 금속표면은 부식매체에 노출되고, 부식이 가속화될 수 있다. Fig. 8에서 보는 바와 같



Spot	O	Cr	Fe	Ni
Standard	-	16.30	8.15	73.66
1	31.18	1.32	60.26	7.24
2	25.32	54.92	10.27	9.49
3	8.00	42.08	1.26	48.67
4	3.35	4.93	0.61	91.12
5	12.46	5.79	1.06	80.69
6	1.58	2.88	1.43	94.11
7	6.45	2.46	1.13	89.95
8	0.58	15.37	7.43	76.62

Fig. 8. Cross-sectional SEM image and spot chemical analysis results of unspalled outer scale of Inconel 600 corroded at 650°C for 72 hrs.

이 scale/subscale 경계면에 균열이 관찰되며, 점 분석결과 부식층은 Fe계 산화물, Cr계 산화물의 순으로 적층되어 subscale은 Ni-rich으로 구성되어 있었다. 이러한 현상은 앞서 언급한 각 원소들의 확산속도 차이에서 기인되어 부식물을 형성하고 있기 때문에 부식반응 기구는 각 성분원소의 산화에 따른 열역학적 안정성과 더불어 각 성분원소의 확산속도에 유속 될 것으로 생각된다. 즉, 합금과 산소와의 반응으로 초기에 Cr₂O₃가 생성되며, 산화물내에서 측정된 금속이온의 확산속도가 Fe³⁺ > Fe²⁺ > Ni²⁺ > Cr³⁺이므로¹⁰⁾ Cr₂O₃ 부식층을 통해 Fe 및 Ni 이온이 외부로 확산하여 가장 외측에 NiFe₂O₄ 상의 산화물을 이루는 것으로 판단된다. 이러한 결과는 Fig. 5~7에 나타낸 부식생성물의 XRD 분석결과와 잘 일치하고 있다. 이러한 산화물 형성과정에서 산소이온의 내부확산을 통해 산화물이 성장하는 동안 산화물/산화물 또는 산화물/금속 계면간의 열팽창계수 차이로 인해 균열이 발생하여 내부부식이 가속되는 것으로 생각된다. 이러한 Inconel계 합금의 부식물 형성에 따른 개략적인 부식반응 기구를 Fig. 9에 나타내었다. 일반적으로 합금에 내부부식성을 부여하기 위해서는 표면에 열역학적으로 안정하고, 성장속도가 느린 산화물이 형성되어 기지금속을 보호해야 한다. 그런데 Inconel계 합금에 함유된 성분들은

산소와 큰 친화력을 가지고 있어 고온에서 산화반응이 더욱 활발할 것으로 판단된다. 아래에 기술한 (1)~(4)식은 각 성분들의 산소와 반응하여 산화물생성에 따른 표준자유에너지 값을 나타낸 것이다.



(1)~(4)식에 의하면 Cr 산화물이 가장 안정한 반면 Ni의 경우 다른 원소들보다 가장 큰 산화물생성에 따른 표준자유에너지 값을 보이고 있다. 즉, Ni는 산소와의 친화력이 비교적 낮은 편으로 Cr 및 Fe와 함께 공존하는 분위기에서 산화물을 이루기 가장 어려우며, 산소에 의한 영향이 가장 적은 원소로 판단된다.

3.3. 부식 거동

Fig. 10은 725°C에서 168시간 부식실험 한 Inconel 600 시편의 단면조직 및 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보인 외부 피막은 관찰되지 않았으며 대부분 탈 scale된 것으로 판단된다. 산화가 일어나기 위해서는 외부에서 산소이온이 보호피막을 통해 침투되어야 하는데 수십 μm 깊이의 산화지역(s2, s3, s4)은 탈 scale되어 산소의 침투로 이루어진 것으로 판단된다. 산

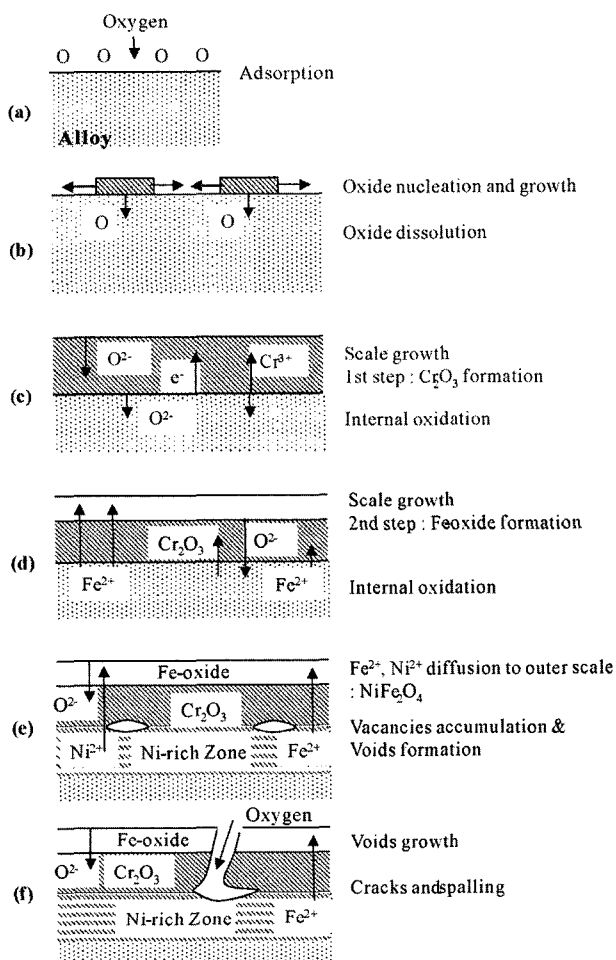
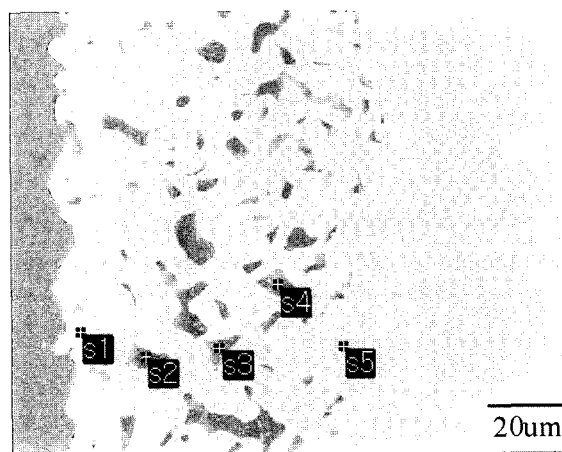


Fig. 9. The corrosion mechanism of Inconel alloys.



Spot	O	Cr	Fe	Ni
Standard	-	16.30	8.15	73.66
s1	0.51	2.52	1.49	95.48
s2	8.09	15.38	18.10	58.43
s3	9.34	18.29	22.28	50.09
s4	4.76	20.04	22.27	52.93
s5	0.41	15.93	7.65	76.01

Fig. 10. Cross-sectional SEM image and spot chemical analysis results of Inconel 600 corroded at 725°C for 168 hrs.

화지역은 국부부식 또는 내부산화 거동을 보이는데 EDS 분석 결과 주로 Cr과 Fe의 산화물로 이루어져있다.

Fig. 11에 650~725°C에서 72~168시간 부식실험 한 Ni 200 시편의 단면조직과 형상을 나타냈다. 일반적으로 순금속의 표면에 형성된 scale은 거칠고 깨짐과 국부박리를 일으키기 쉬운 것으로 알려져 있는데¹¹⁾ Ni 200의 경우 부식환경조건에 관계없이 모든 경우에서 표면이 매우 거칠며 탈 scale되어 산화피막은 나타나지 않고 모재의 표면만이 관찰되었다. 따라서 전 표면에 걸쳐 산화가 진행되면서 국부적으로 수십 μm 정도의 산화물 입자가 성장한 것으로 판단된다. Ni 이온이 기지금속인 Ni로부터 산화층을 통하여 외부확산하면서 생성된 공공은 산화층과 Ni의 경계로 이동하며 Ni이온은 산화층 표면에서 산소이온과 결합하여 산화물을 형성하고 Ni과 산화물의 경계에서는 공공이 존재하는 것으로 알려져 있다.¹⁷⁾ 이러한 공공은 양자간의 접합강도를 낮추어 탈 scale의 원인이 될 것으로 추측된다. 또한 Ni의 격자상수(a)는 0.35 nm, NiO의 격자상수(a)는 0.42 nm로 단위정(unit cell)의 크기(dimension) 차이에 의해 응력이 발생하여 산화물은 부식이 진행되는 동안 초기의 보호성 산화피막이 파괴되어 조대한 산화물로 성장하면서 탈 scale된 것으로 판단된다. 아울러 Fig. 8에서 보는 바와 같이 Ni 200의 부식 생성물인 단상의 NiO는 효과적인 보호성피막의 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다. 이로 인해 Ni 200의 부식속도가 가장 큰 것으로 생각된다.

Fig. 12는 725°C에서 168시간 부식실험 한 Inconel 601 시편의 단면조직과 산화층의 구성원소의 mapping 분석결과를 나타낸 것이다. Inconel 601은 산소활성원소인

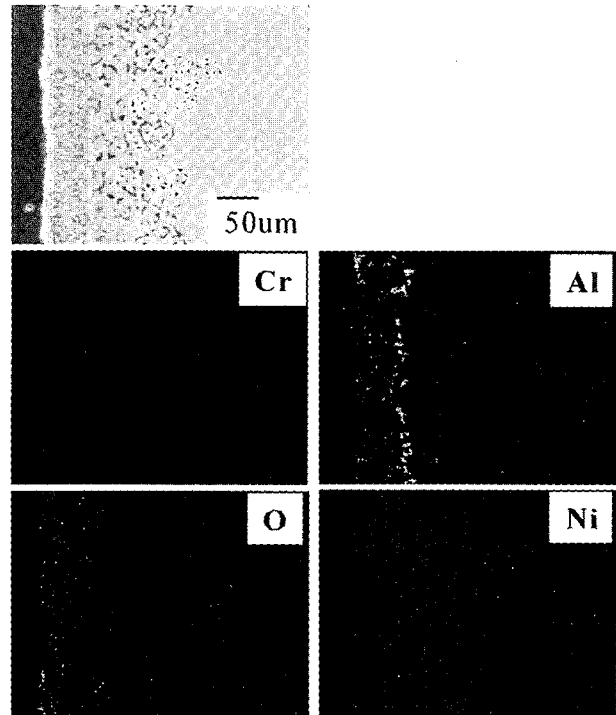


Fig. 12. Cross-sectional SEM image and maps of Cr, Al, O and Ni of Inconel 601 corroded at 725°C for 168 hrs.

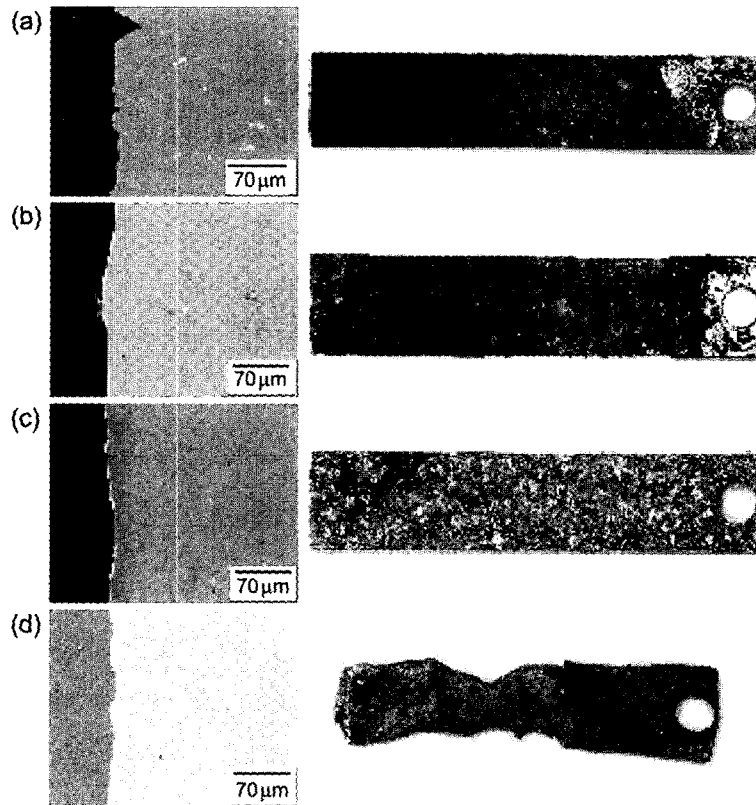


Fig. 11. Cross-sectional SEM images and specimens of Ni 200 corroded (a) at 650°C for 72 hrs, (b) at 650°C for 168 hrs, (c) at 725°C for 72 hrs and (d) at 725°C for 168 hrs.

Al을 약 1.5% 포함하였으며 Inconel 600보다 약 7~8% 많은 양의 Cr을 함유하고 있다. 일반적으로 Al계 산화물은 고온에서 안정하며 치밀하고 균일한 피막을 형성하기 때문에 산화물 중에서 이온확산도 낮고, 박리되기 어려운 특징을 가지고 있다.¹⁸⁾ Fig. 12에서 보는 바와 같이 구성원소의 mapping 결과 Cr은 scale내에서 상당량 고갈되었으며 Al은 scale/금속 계면에 농축되어 있다. 따라서 Cr계 산화물은 보호성피막의 역할을 하지 못하는 것으로 보이며, scale 바깥쪽에 산소가 농축된 것으로 보아 Al은 산소이온의 내부확산을 저지하는 장벽역할을 하는 것으로 보인다. 아울러 Ni 성분에 대한 mapping 결과, scale 바깥쪽에 Ni 성분이 소량 용출되어 고갈된 현상을 함께 보이는데, 이것은 Inconel 601이 Inconel 600보다 큰 무게 감소율을 보인 결과에 영향을 미치는 것으로 생각된다. 이러한 결과는 Inconel 601이 최대 산화저항을 갖기 위한 임계함량 미만의 Ni 성분을 함유하였거나, 과량의 Cr을 함유하였기 때문으로 생각된다.

Fig. 13에 725°C에서 168시간 부식실험 한 Inconel 690 시편의 단면조직과 Cr 원소의 mapping 분석결과를 나타내었다. Inconel 690은 다른 Inconel 합금에 비해 Cr의 함량은 높고, Ni의 함량은 낮은 합금인데 Fig. 13에서 보듯이 상당량의 Cr 고갈현상이 관찰되었으며, 또한

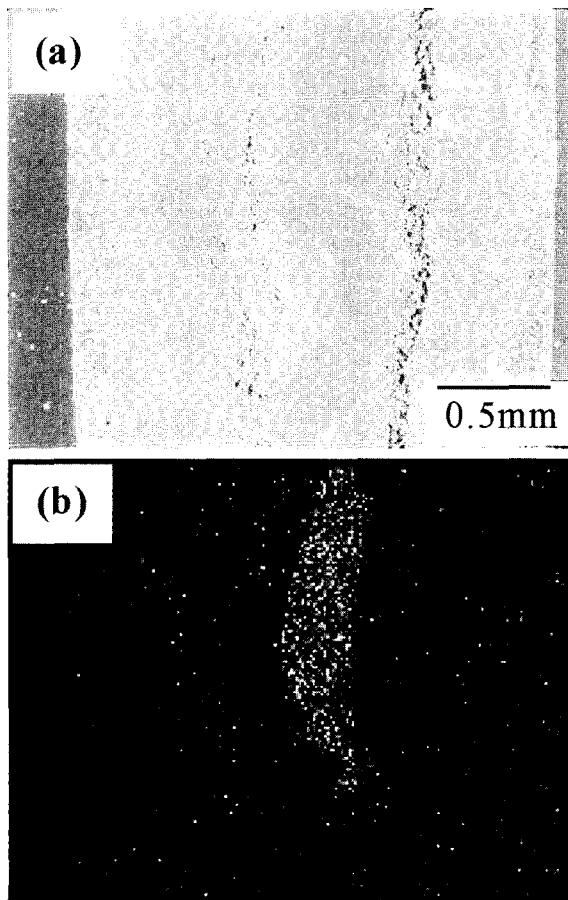


Fig. 13. (a) Cross-sectional SEM image and (b) Cr map of 690 corroded at 725°C for 168 hrs.

균열을 보이고 있다. Ling 등¹⁹⁾의 Ni-Cr계 합금의 산화 실험결과에 의하면 외부 산화피막인 Cr₂O₃ 직하에 Cr 결핍지역이 존재한다고 보고하면서, 그 이유는 표면에서 산화물형성을 위해 Cr이 소모되었기 때문이라고 설명하였다. 따라서 산화가 진행될수록 소모된 Cr을 보충하기 위하여 기지금속에서 Cr 원소가 확산되어 Cr의 고갈지역은 합금내부로 확대될 것이다. 또한 기지금속과 형성된 산화피막간의 열팽창계수 차이에 의해 계면에서 발생하는 열응력(thermal stress)과 산화피막의 성장 시 발생하는 성장응력(growth stress)에 의해서 scale의 박리 또는 균열이 일어나는데, scale의 박리와 산화피막이 재 생성되는 과정의 반복에 의해 산화막을 형성하는 원소인 Cr이 고갈되어지는 것으로 보인다. 특히 단상의 Cr₂O₃ 피막을 형성하는 Inconel 690의 내부식성이 가장 떨어지는 것으로 보아 Cr₂O₃은 효과적인 보호피막의 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다. 따라서 Cr 및 Ni의 양이 내식성을 결정하는 중요한 인자라고 판단되며 용융염 중에 내부식성을 향상시키기 위해서는 일정량 이상의 Ni 첨가와 Cr의 과도한 함유는 내식성 저해에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 이러한 결과는 실험에 적용된 Inconel계 합금들에서 낮은 Cr 및 Fe 함량을 갖은 Inconel 600이 가장 우수한 내부식성을 보인 결과에서 확인할 수 있다.

Fig. 14에 650°C에서 312시간 부식실험 한 Inconel 600, Inconel 601 및 Inconel 690 시편의 단면조직과 산화층 구성원소의 mapping 분석결과를 나타내었다. Fig. 14에서 보는 바와 같이 scale의 침투깊이를 비교하면 Inconel 600이 가장 작고 Inconel 601 및 Inconel 690의 순서로 침투깊이가 큰 것을 알 수 있으며 Inconel 690은 312시간 용융염 중에 노출될 경우 시편의 대부분이 침식되어 가장 내부식성이 취약한 것으로 나타났다. 이는 Fig. 2의 부식속도 측정결과와 일치하고 있다. Inconel 601과 Inconel 690은 국부부식거동을 나타내는 Inconel 600과는 달리 표면에서부터 균일하게 부식되는 전면부식거동을 보이고 있다. 모든 경우 Fig. 8에서 보듯이 외부 산화물은 관찰되지 않고 산화층에서는 Cr 및 Fe는 고갈되고 Ni-rich 현상이 관찰되었다. 이러한 결과는 Cr 및 Fe계 산화물인 주된 외부 부식층이 탈 scale 되었기 때문에 subscale에서는 Cr 및 Fe 성분의 고갈현상을 나타낸 것으로 생각된다. 일반적으로 Ni는 산화층/산화층간의 계면이나 산화층/금속 계면에 농축되어 산화속도를 감소시키는 것으로 알려져 있으며,²⁰⁾ 본 연구결과에서도 탈 scale된 표면 직하에 Ni의 농축현상이 나타났으며, 이러한 현상으로 인해 Ni 성분이 산화물 주위에 농축되어 내부산화를 저지하는 것으로 판단된다.

4. 결 론

이상과 같은 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

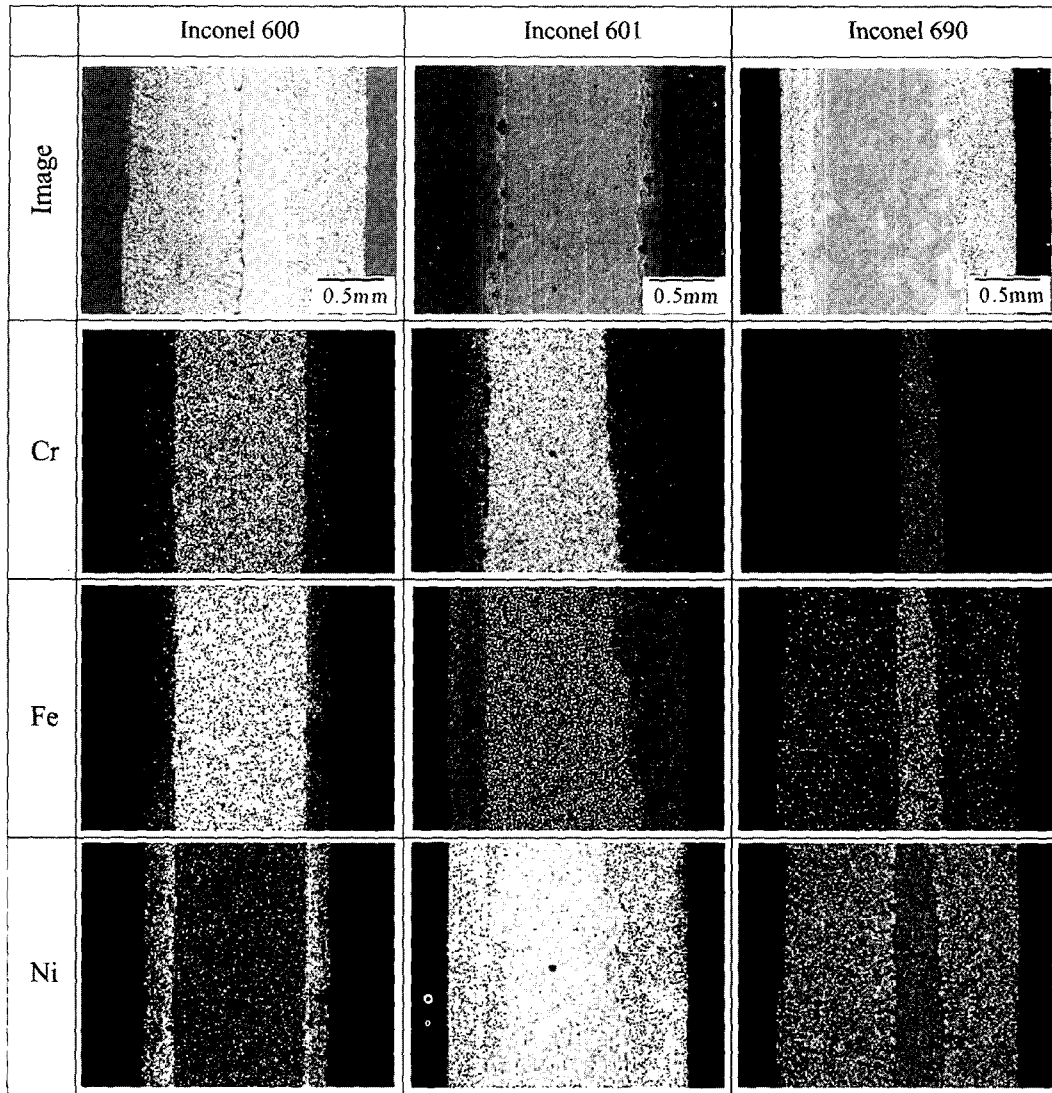


Fig. 14. Cross-sectional SEM images and maps of Cr, Fe and Ni of Inconel alloys corroded at 650°C for 312 hrs.

1. 부식실험 후 부식속도 측정된 결과 Ni 200 > Inconel 690 > Inconel 601 > Inconel 600의 순으로 무게감량을 보이는데 Inconel 600의 경우 시간과 온도의 증가에 따른 부식속도 증가율이 가장 적고 우수한 내부식성을 나타내었다.

2. Inconel 600 및 601의 부식생성물은 Cr_2O_3 , $NiFe_2O_4$ 이었으며, Inconel 690은 부식초기단계에서는 단상의 Cr_2O_3 을 나타내었으나 부식이 진행되면서 Cr_2O_3 외에 $NiFe_2O_4$ 가 함께 관찰되었다.

3. Inconel 600은 국부부식의 부식거동을 보이는 반면 Inconel 601 및 Inconel 690은 전면부식의 형태를 나타내었다.

4. 고온 용융염에서 내부식성에 미치는 중요한 인자는 주요 구성성분인 Cr 및 Ni 함량으로 나타났으며, Al은 scale/금속 계면에 농축되어 산소 이온의 내부확산을 저지하는 장벽역할을 하는 첨가원소임을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고 문헌

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. M. Spiegel, P. Biedenkopf and H. J. Grabke, *Corros. Sci.*, **39**, 1193 (1997).
5. S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2713 (1990).
6. M. M. Kochergin and G. I. Stolyarava, *J. Appl. Chem. USSR*, **29**, 789 (1956).
7. H. R. Copson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 257 (1953).
8. F. Colom and A. Bodalo, *Corros. Sci.*, **12**, 73 (1972).

9. K. Fueki and J. Bruce Wagner, *Trans. Electrochem. Soc.*, **112**, 384 (1965).
10. H. Izuta and Y. Komura, *Journal of the Japan institute of metals*, **58**, 1196 (1994).
11. Y. Harada, *J. of Jap. Thermal Spraying Soc.*, **33**, 128 (1996).
12. R. K. Johnston, *The Oxide Handbook*, p. 24 IFI/Plenum, G. V. Samsonov, (1982).
13. U. R. Evans, "An Introduction to Metallic Corrosion", Edward Arnold, London (1948).
14. E. T. Turkdogan, "Physical Chemistry of High temperature Technology", Academic Press, New York (1980).
15. D. R. Stull and H. Prophet, *JANAF Thermochemical Tables*, 2nd ed., NSRDS-NBS 37, U.S. Department of Commerce, Washington, D.C., (1971).
16. H. H. Kellogg, *J. Chem. Eng. Data*, **14**, 41, (1969).
17. K. Haffe, *Oxidation of Metals*, p. 19, Plenum press, (1965).
18. S. Sarioglu, J. R. Blachere, F. S. Pettit, G. H. Meier, J. L. Smialek and C. Mennicke, *Mater. Sci. Forum*, **251-254**, 405 (1997).
19. S. Ling, T. A. Rahmel and R. Petkovic-Luton, *Oxid. Met.*, **40**, 180 (1993).
20. G. C. Wood, *Corros, Sci.*, **12**, 173 (1962).