[논 문] 한국재료학회지
Korean Journal of Materials Research
Vol. 14, No. 11 (2004)

리튬용융염계 산화성분위기에서 초합금의 고온 부식거동

조수행† · 임종호 · 정준호 · 오승철 · 서중석 · 박성원
한국원자력연구소

Hot Corrosion Behavior of Superalloys in Lithium Molten Salt under Oxidation Atmosphere

Soo-Hang Cho†, Jong-Ho Lim, Jun-Ho Chung, Seung-Chul Oh, Chung-Seok Seo and Seoung-Won Park
Korea Atomic Energy Research Institute, Taejon 305-353

(2004년 10월 11일 받음, 2004년 11월 15일 최종수정본 받음)

Abstract The electrolytic reduction of spent oxide fuel involves the liberation of oxygen in a molten LiCl electrolyte, which is a chemically aggressive environment that is very corrosive for typical structural materials. So, it is essential to choose the optimum material for the process equipment handling molten salt. In this study, corrosion behavior of Haynes 263, 75, and Inconel X-750, 718 in molten salt of LiCl-Li_2O under oxidation atmosphere was investigated at 650°C for 72~360 hours. At 3 wt% of Li_2O, Haynes 263 alloy showed the highest corrosion resistance among the examined alloys, and up to 8 wt% of Li_2O, Haynes 75 exhibited the highest corrosion resistance. Corrosion products were formed Li(Ni,Co)O_2, $LiNiO_2$ and $LiTiO_2$ and Cr_2O_3 on Haynes 263, Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$, $LiNiO_2$, $Li_2NiFe_2O_4$, $Li_2Ni_8O_{10}$ and Ni on Haynes 75, Cr_2O_3, (Al,Nb,Ti)O_2, $NiFe_2O_4$, and $Li_2NiFe_2O_4$ on Inconel X-750 and Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$ and $CrNbO_4$ on Inconel 718, respectively. Haynes 263 showed local corrosion behavior and Haynes 75, Inconel X-750, 718 showed uniform corrosion behavior.

Key words molten salt corrosion, hot corrosion, molten salt.

1. 서 론

용융염 취급기술은 용융염 그 자체가 갖는 물리·화학적 특성, 즉 전기전도성, 고밀집 취급성, 유체 특성 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 진행되고 있다. 특히 엔진의 가스터빈에서 주로 발생하는 용융황산염(Na_2SO_4)[1-3] 또는 연료전지에서 전해질에 의한 용융탄산염 부식연구가 활발히 이루어지고 있다.[4,5] 또한 염화물에 의한 가속산화(accelerated oxidation)에 대해서도 많은 보고들이 있으나[6-10] 주로 단시간의 전기화학적 연구에 관한 것이며 실용합금의 고온 장시간 부식시험에 의한 부식물의 종류와 특성, 부식속도, 부식거동 등에 관한 연구는 미미한 실정이다. 염화물은 산소를 포함하지 않으며, 용융염에 대한 산소의 용해도는 극히 낮으므로[6] LiCl-KCl 혼합용융염에서 전기화학적으로 측정한 부식속도(부식전류)는 산화성 불순물 NO3- 농도에 비례하며, 불순물이 매우 적은 용융염에서는 부식이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났고, 염화물계 용융염에서도 산화반응이 주 부식반응임을 제시하였다.[7,8] 산화물 사용후핵연료의 금속전환공정에서 산화우라늄은 고온 용융염 LiCl-Li_2O계 음극에서 우라늄메탈로 환원되며, 양극에서 산소가 발생된다. 이러한 전해환원공정은 650°C 이상의 고온에서 부식성이 강한 용융염상에서 이루어지고, 또한 산소가 발생되는 산화성분위기이기 때문에 이에 적합한 용융염취급재료의 개발이 매우 중요하다. 그러나 고온 용융염 취급장치재료의 내식성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산소가 발생하는 고온 LiCl-Li_2O 용융염계 분위기에서 초합금의 부식거동을 고찰하여 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험 방법

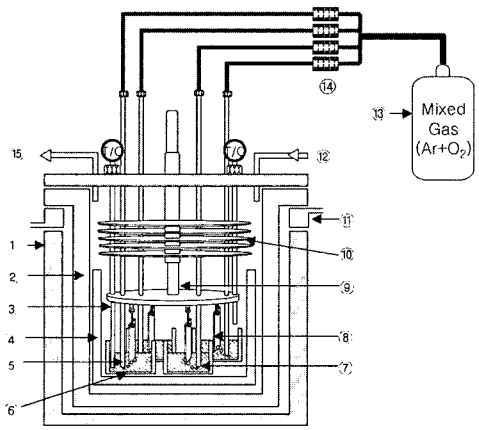
본 연구에 사용한 실험재료는 상용의 초합금을 사용하였으며, 이들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시편은 내부 결함 제거와 탄화물 분해를 위해 1,050°C에서

†E-Mail : nshcho1@kaeri.re.kr

Table 1. The chemical compositions of tested alloys.

Alloy	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Mo	Nb	Al	Co	Ti
Inconel X-750	71.90	15.39	7.89	0.03	0.1	0.1	-	0.94	0.54	0.36	2.41
Inconel 718	54.12	17.88	17.22	0.02	0.11	0.1	2.97	5.42	0.51	0.22	0.99
Haynes 263	51.35	20.0	0.5	0.05	0.13	0.1	5.8	-	0.45	19.2	2.39
Haynes 75	74.80	20.3	3.28	0.12	0.47	0.29	<0.05	<0.05	0.22	<0.1	0.41

1시간 동안 가열 및 수냉 처리한 후 70 mm(L)×15 mm(W)×2 mm(T)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-Li_2O를 MgO 도가니에 넣고 시편을 침적시켜 부식실험을 행하였다. 부식실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응로부분과 혼합가스 공급부분으로 구성되었다. 부식실험은 혼합용융염 LiCl-Li_2O를 MgO 실험도가니에 넣고 아르곤 분위기에서 가열한 후 300°C 근처에서 수분 pickup을 제거하기 위하여 약 3시간 동안 아르곤가스를 공급하면서 가열하였다. 선택한 부식환경온도까지 도달하면 시편을 용융염에 침지시킨 후 용융염 중에 알루미나 튜브(6φ)를 통해 혼합가스를 공급하면서 부식실험을 행하였다. 부식환경온도는 650°C를 선택하였으며, 부식시간은 72~360시간, Li_2O 농도는 3, 5, 8 wt.%, 혼합가스 농도는 Ar-10%O_2에서 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 무게변화를 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 Spectroscope, Jeol, JSM-6300)를 사용하여 분석하였다.



① Heating furnace
② Container
③ Thermo-Couple
④ Protection crucible
⑤ Gas nozzle
⑥ Test crucible
⑦ Molten salt
⑧ Sample
⑨ Sample hanger & elevator
⑩ Baffle plate
⑪ Cooling jacket
⑫ Ar gas inlet
⑬ Mixed gas supply system
⑭ Flow meter
⑮ Gas outlet

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

3. 결과 및 고찰

3.1 부식속도

Fig. 2는 650°C, LiCl-3%Li_2O, 72~360시간에서 부식실험 한 Haynes 263, 75, Inconel X-750, 718 합금의 무게변화를 시간과의 관계로 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 부식속도는 시간의 경과에 따라 둔화되어 포물선에 가까운 부식속도 변화를 나타내었다. 또한 Inconel 718의 부식속도가 가장 크게 나타나는 반면 Haynes 263의 부식속도는 가장 낮게 나타났다.

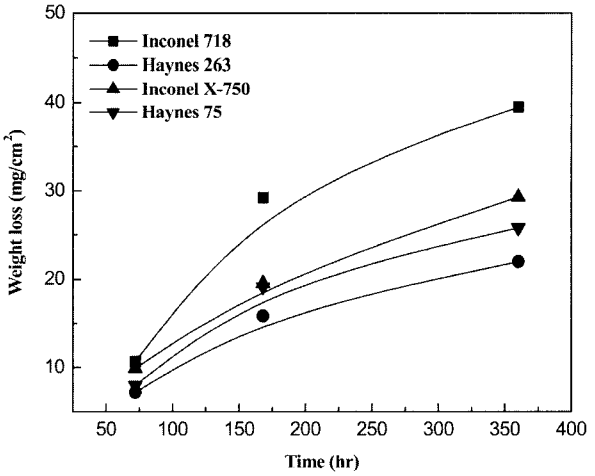


Fig. 2. Weight loss of alloys corroded at 650°C, as a function of time.

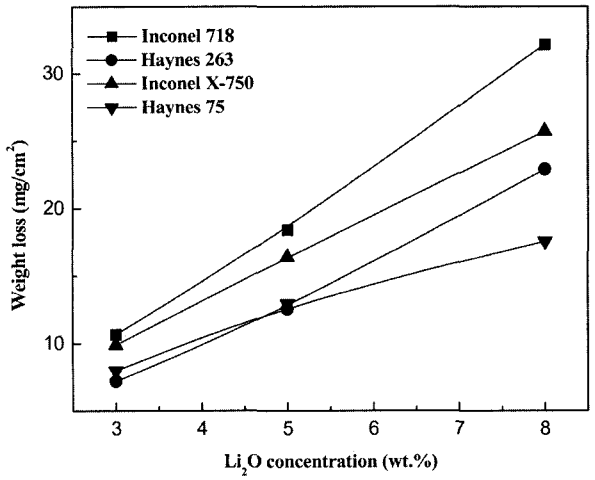


Fig. 3. Effect of Li_2O concentration on the weight loss of the alloys corroded at 650°C for 72 hrs.

Fig. 3은 650°C, 72시간에서 부식실험 한 초합금들의 무게변화를 Li_2O 농도와의 관계로 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 부식속도는 Li_2O 농도의 증가에 따라 직선에 가까운 부식속도 변화를 나타내었다. 용융염에서 산화반응에 직접 참여하는 것이 산화물 이온 O_2^- 임을 고려할 때,[11] Li_2O 농도의 증가에 따라 O_2^- 농도가 증가하여 부식속도가 증가함을 알 수 있다. 아울러 Li_2O 농도가 증가함에 따라 Haynes 263 합금보다 Haynes 75 합금이 우수한 내부식성을 나타내었다. Fig. 2와 3의 결과에서 보는 바와 같이 Li_2O 농도가 부식시간보다 부식속도에 더 큰 영향을 미치는 것을 알 수 있다. 또한 부식시간 및 Li_2O 농도가 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 등이 고려되는 부식층과 기지금속과의 접착력 및 부식층 성장의 안정성에 크게 영향을 받을 것으로 생각된다.

3.2 부식생성물

Fig. 4는 650°C, 72~360시간에서 부식실험 한 초합금 부식생성물의 X선회절 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 4(a)에 보인 Inconel 718의 부식생성물은 반응시간에 관계없이 전반적으로 Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$ 그리고 $CrNbO_4$의 피크를 나타내었다. Fig. 4(b)의 Haynes 263은 168 시간 동안 부식시킨 경우 $LiTiO_2$ 및 $Li(Ni,Co)O_2$의 피크가 관찰되었으며, 168 시간 이상에서는 이들 피크외에 $LiNiO_2$ 및 Cr_2O_3 피크를 나타내었다. Fig. 4(c)에 나타낸 Inconel

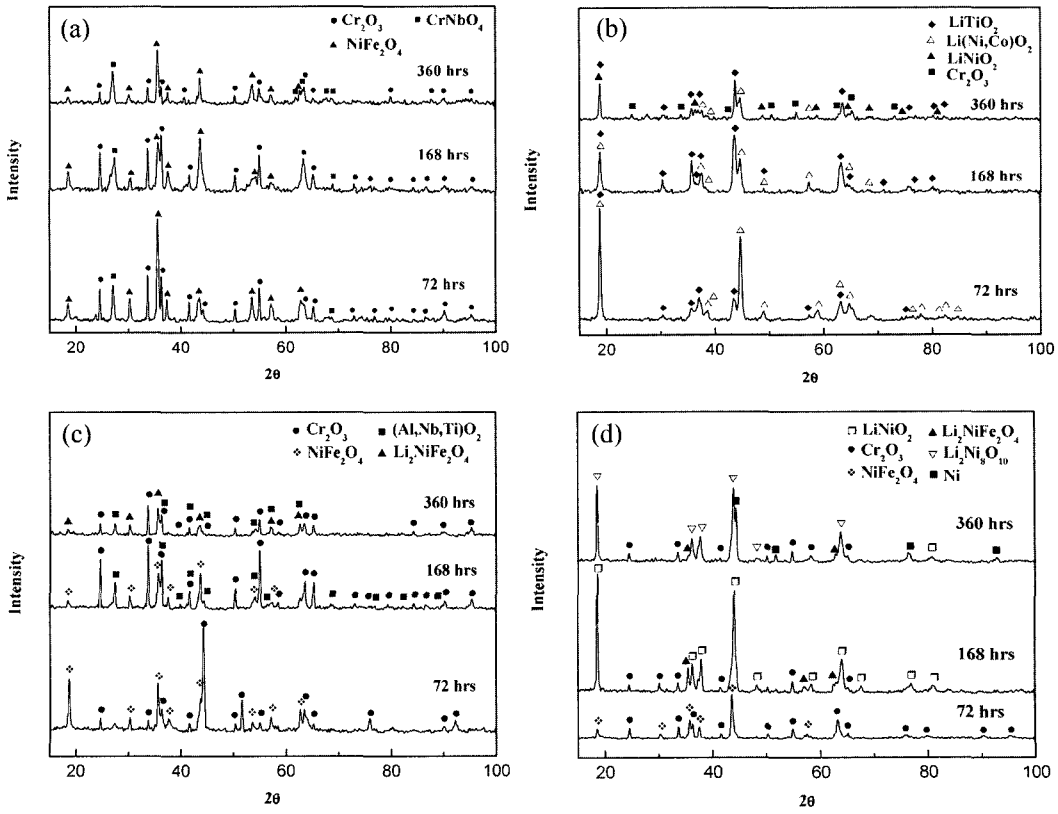


Fig. 4. XRD patterns of corrosion products of (a) Inconel 718, (b) Haynes 263, (c) Inconel X-750 and (d) Haynes 75 corroded at 650°C for 72~360 hrs.

X-750의 경우 부식초기에는 $NiFe_2O_4$, Cr_2O_3가 주류를 이루었으며, 168시간 이상에서는 산소활성원소인 Al, Nb 및 Ti 등이 산화물형태로 부식층에 형성되는 것을 알 수 있다. 따라서 Inconel X-750의 경우 Cr 및 Fe 성분의 산화가 우선적으로 일어나며 부식이 진행됨에 따라 산소활성원소들의 산화가 일어나는 것으로 판단된다. Fig. 4(d)는 Haynes 75의 부식생성물로 반응초기에는 Cr_2O_3 및 $NiFe_2O_4$를 나타내었으며, 168시간 이상에서는 $LiNiO_2$, $Li_2NiFe_2O_4$의 피크가 더 관찰되었다. 일반적으로 Ni-Cr-Fe계 합금에서 가장 안정한 산화물은 Cr계 산화물이므로 초기에 생성되는 산화물은 Cr_2O_3를 예상할 수 있다.[12] 한편, 산화물내의 금속이온의 확산계수는 $Fe^{3+}>Fe^{2+}>Ni^{2+}>Cr^{3+}$이므로[13] Fe 및 Ni이온은 초기 생성된 Cr_2O_3층을 통해 외부로 확산하여 산화물을 생성하는 것으로 생각된다. 이때 표면에 생성된 Fe-산화물인 Fe_2O_3은 NiO와 고상반응을 일으켜 $NiFe_2O_4$의 스피넬형 산화물을 생성하는 것으로 판단된다. 즉, Ni의 경우 NiO의 산소분압이 비교적 높아 불안정하므로 NiO가 scale 중에 단독으로 존재할 가능성은 희박하며 자유에너지의 측면에서 볼 때 NiO의 산소분압은 Fe_2O_3와 반응하여 낮아질 수 있으므로 $NiFe_2O_4$와 같은 형태의 산화물을 형성하는 것으로 생각된다. 따라서 반응초기에서 부식생성물은 표면으로부터 $NiFe_2O_4$를 이루고 그 직하에 Cr_2O_3가 형성되는 것으로 판단된다. 더불어 반응시간이 증가함에 따라 부식층의 박리 및 균열현상으로 인해 손상된 부위로 용융염 중에 존재하는 Li이온의 침입형으로 확산/반응하여 스피넬형산화물/Cr_2O_3계면에 $LiNiO_2$, $Li_2Ni_8O_{10}$ 및 $Li_2NiFe_2O_4$의 상이 Cr_2O_3와 함께 형성되는 것으로 판단된다.

3.3 부식 거동

Fig. 5에 650°C, LiCl-3%Li_2O, 72시간 부식실험 한 초합금의 부식층 단면조직결과를 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 외부에서 내부로 균일하게 진행하는 부식형태로 Inconel 718(a), Inconel X-750(c), Haynes 75(d)는 전면부식거동, Haynes 263(b)은 국부부식거동을 나타내었다. Fig. 5에서 보듯이 부식침투깊이를 비교해보면 Fig. 2의 부식속도결과와 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 6에 650°C, LiCl-3%Li_2O, 168시간 부식실험 한 Haynes 75 합금의 외부부식층이 떨어져나가지 않고 모재에 부착된 특정부위의 단면조직과 부식층의 구성원소의 mapping 분석결과를 나타내었다. 외부부식층은 Fe-산화물과 Cr-산화물로 형성되었으며, 부식층은 외부에서 내부로 성장하며 내부산화형태를 나타내었다. Ling 등[14]은 Ni-Cr계 합금의 산화실험을 통해 표면의 Cr_2O_3 산화피막을 형성하는 곳 아래에 Cr 결핍지역이 존재한다고 보고하였는데, 본 실험결과에서도 내부부식층에는 Cr 고갈

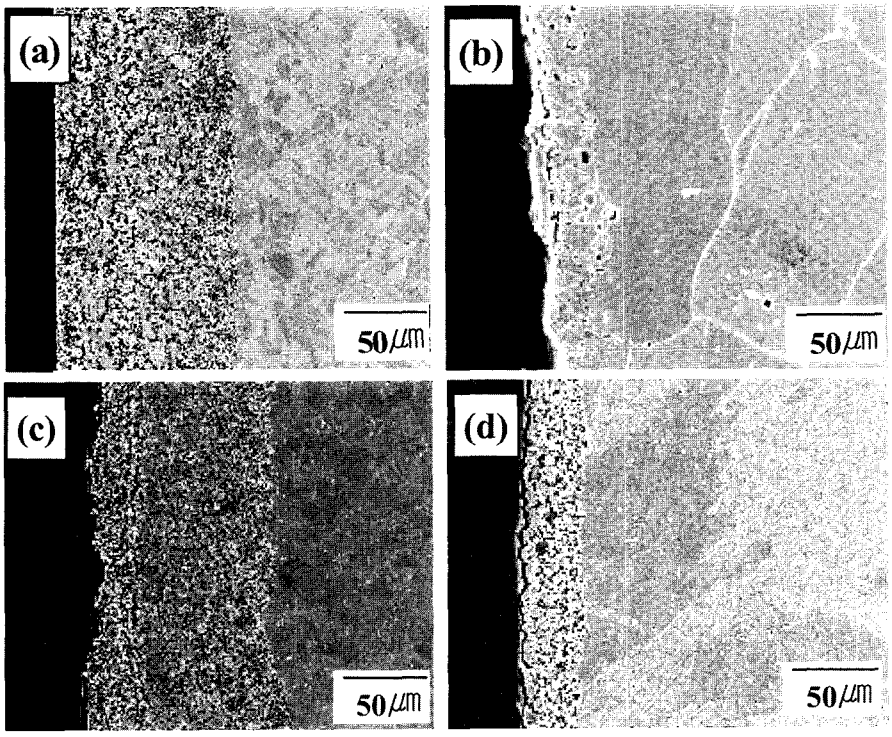


Fig. 5. Cross-sectional SEM images of (a) Inconel 718, (b) Haynes 263, (c) Inconel X-750 and (d) Haynes 75 corroded at 650°C for 72 hrs.

현상이 관찰되었다. 이러한 Cr 고갈영역은 부식시간이 길어질수록 표면에서 소모되는 Cr을 보충하기 위하여 기지금속 내부로부터 계속 확산되어 나와야하므로 Cr 고갈영역은 더욱 넓게 될 것으로 생각된다. 일반적으로 Cr 산화 시 피막 내에 압축응력이 형성되는데 이러한 압축응력은 양이온이 외부로 나가고, 음이온이 입계를 따라서 들어옴으로서 형성된다고 알려져 있다.[15] 이러한 압축응력은 산화층에 균열 및 박리를 일으키며, 산화를 지속적으로 일으킬 것으로 생각된다. Ni는 산화층간의 계면이나 기지금속/산화층 계면에 농축되어 산화속도를 감소시키는 것으로 알려져 있으며,[16] 본 연구에서도 Ni성분이 산화물 주위에 농축됨으로서 산화속도를 감소시키는 것으로 생각된다. 이는 Ni 함량이 높은 Haynes 75 합금의 부식속도가 낮은 반면 Ni 함량이 낮은 Inconel 718의 부식속도가 높게 나타난 Fig. 2의 결과와 일치한다.

Fig. 7은 650°C, LiCl-3%Li_2O, 168시간 부식실험 한 Inconel X-750 합금의 외부부식층이 박리되기 전 특정부위의 부식층 단면조직과 부식층의 구성원소의 mapping 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 외부 부식층의 표면에는 주로 Fe-산화물을 이루고 있는데, 이는 초기에 생성된 Cr-산화물층을 통한 Fe 이온의 외부확산속도가 Cr이온보다 크기 때문에 내부로 확산하는 산소이온과 반응하여 생성되는 것으로 판단된다.[13] 아울러 외부부식층의 내부에서는 산소활성원소인 Al, Nb 및 Ti계 산화물의 형성을 나타내었다. 이는 Fig. 4(c)의 부식생성물분석결과와 일치하였다. Fig. 6의 Haynes 75 경

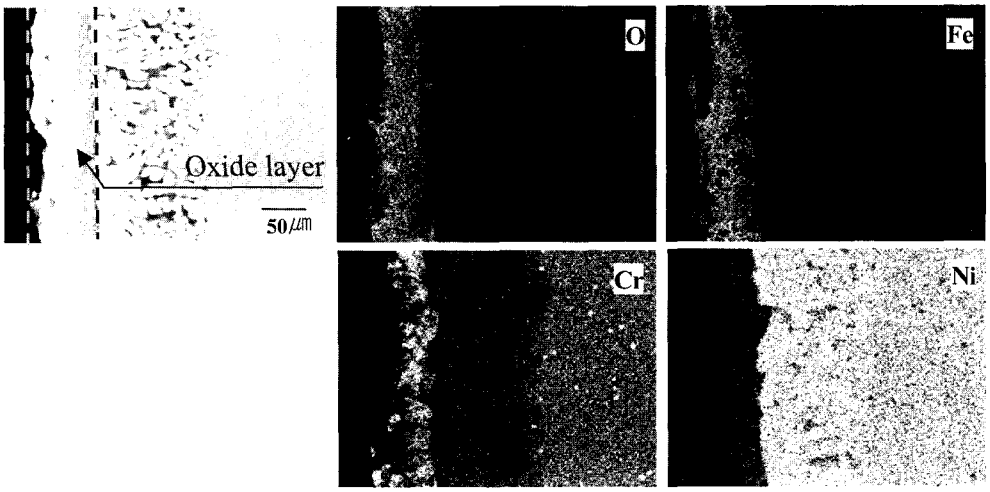


Fig. 6. Cross-sectional SEM image and maps of O, Fe, Cr and Ni of Haynes 75 corroded at 650°C for 168 hrs.

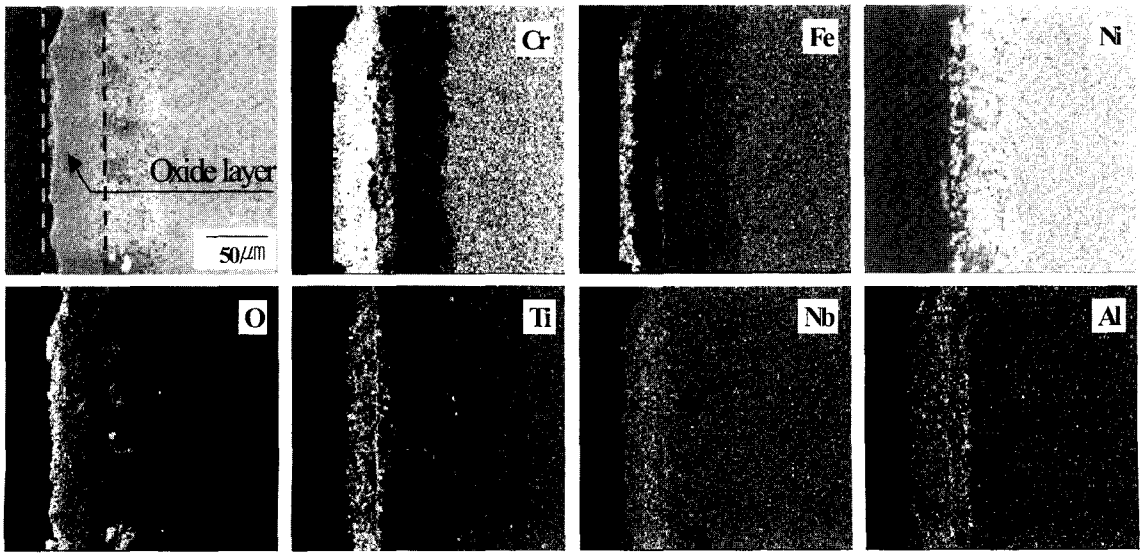


Fig. 7. Cross-sectional SEM image and maps of Cr, Fe, Ni, O, Ti, Nb and Al of Inconel X-750 corroded at 650°C for 168 hrs.

우와 마찬가지로 부식층내에는 Cr 및 Fe 성분이 고갈된 반면, Ni-rich가 관찰되었으며, 부식층에 농축된 Ni의 산소이온 내부확산 저지로 인해 부식속도에 영향을 미칠 것으로 생각된다. 일반적으로 합금의 내부식성은 금속의 표면에 형성된 피막의 안정성과 접착력에 크게 의존한다고 할 수 있는데, 부식환경의 온도가 변화할 경우 산화물과 기지금속간의 열팽창계수의 차이에 기인되어 산화물의 균열이나, 박리가 일어날 수 있다. 즉, 산화물의 열팽창계수가 금속의 열팽창계수보다 적으면 냉각되는 동안 산화물은 산화물/기지금속 계면에서 인장응력을 받게 되어 균열 또는 박리현상을 일으키게 된다. 또한 박리현상이나, 산화물/금속 계면의 분리현상은 산화물 형성에 따른 내부 원소들의 확산에 따른 내부응력 또는 열응력이 성장되면 이를 완화하기 위하여 산화층/금속 계면의 박리에 필요한 에너지 즉, 산화층/금속 계면을 따라 새로운 표면을 형성하는데 필요한 에너지와 비슷하거나 초과할 때 발생한다.[17] 이와 같이 피막이 기지금속으로부터 떨어져 나가고 피막이 다시 생성되는 과정에서 보호성 피막을 형성하는 원소가 고갈되어 내식성을 크게 저하시킬 것으로 판단된다. 따라서 산화물 성장에 따른 응력 발생과 부식층의 원소고갈을 야기하는 원소인 Fe 및 Cr성분의 과다한 첨가는 내부식성을 저하시킬 것으로 생각된다. 한편 산소활성원소인 Al, Ti 및 Nb 등은 Cr과 Fe와 마찬가지로 부식층내에 결핍현상이 관찰되었으며, 이것은 이들 원소들의 우선 산화로 인한 산화층 형성을 위해 외부확산 되었기 때문으로 생각된다.

Fig. 8에 650°C, LiCl-3%Li_2O, 168시간 부식실험 한 Haynes 263 합금의 외부부식층이 박리되기 전 특정부위의 부식층 단면조직과 부식층의 구성원소의 mapping 분석결과를 나타내었다. 부식층은 산소활성원소인 Ti성분을 함유한 산화물, Cr-산화물 및 Ni, Co계산화물인 복합산화물로 나타났다. 이러한 결과는 Fig. 4(b)에 나타낸 부식생성물의 결과와 일치함을 알 수 있다. Fig, 4(b)에서 보는 바와 같이 반응초기에는 산소활성원소인 Ti계 산화물[18]과 Ni 및 Co계산화물의 생성 및 성장한 후에 Cr-산화물의 성장이 이루어지는 것을 알 수 있다. 따라서 Haynes 263 합금이 우수한 내부식성을 나타내는 이유는 Cr 고갈현상이 매우 늦게 이루어지고, 또한 Co가 적층결합에너지를 감소시켜 고온안정성의 증가로 인해[19] 균열의 지연으로 부식속도가 낮은 것에 기인한 것으로 판단된다. 17%Cr 페라이트계 스테인레스강에 Ti를 0.4~0.6% 첨가할 경우 Ti는 Cr_2O_3의 산화층 내에 쉽게 침투하여 표면에 TiO_2를 형성하여 내고온산화성을 향상시킨다고 보고하고 있다.[20] 또한 오스테나이트계 스테인레스강 중에서 산화성이 강한 Ti는 Ti계 산화물이 되어 산소의 확산을 억제하므로 산화를 방지하는 역할을 하는 것으로 보고 된 바 있다.[21] 이러한 Ti계 표면산화물의 형성이 Haynes 263 합금을 우수한 내부식성을 나타내게 하는 것으로 생각된다. 아울러 내부부식층의 표면에 Ni-rich를 나타내었으며, 이는 산소의 내부확산을 억제할 것으로 판단된다. 이러한 결과들로 인해 우수한 내부식성을 나타내는 것으로 생각되며, 이는 Fig. 2의 Haynes 263의 부식속도가 낮은 결과와 일치한다.

Fig. 9는 650°C, Li_2O의 농도를 변화시켜 72시간 부식실험 한 Haynes 263 합금의 부식층 단면조직결과를 나타낸 것이다. Fig 9에서 보는 바와 같이 Li_2O 농도의 증가에 따라 기지금속과 부식층 계면에서의 균열이 크게 형성되었으며, 또한 부식층에서도 균열현상이 뚜렷하게 나타났다. 아울러 이러한 부식층에서의 균열현상은 Haynes 263을 포함한 모든 시편에서 관찰되었으며 부식층은 부

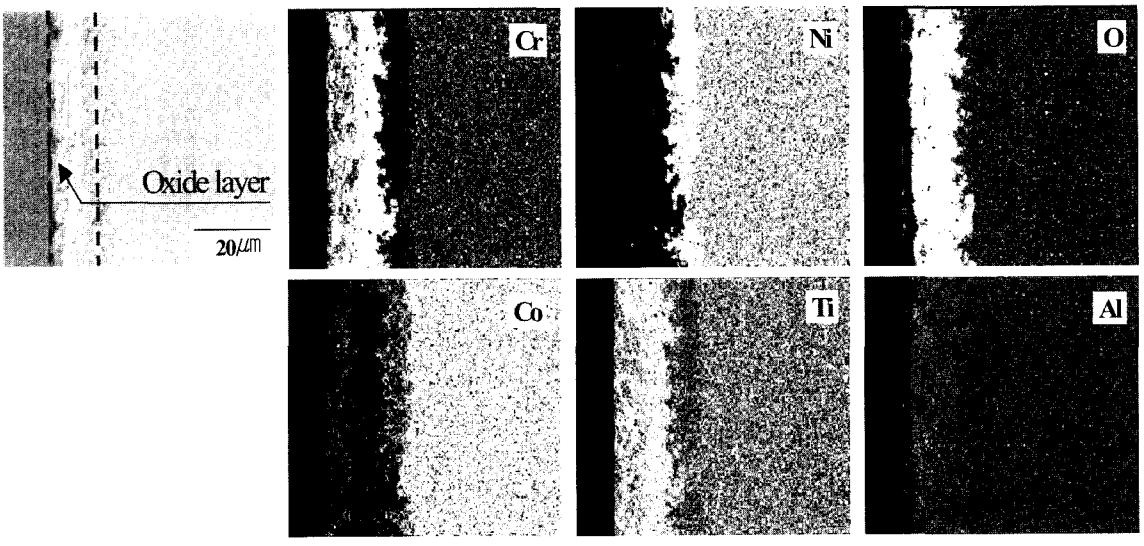


Fig. 8. Cross-sectional SEM image and maps of Cr, Ni, O, Co, Ti and Al of Haynes 263 corroded at 650°C for 168 hrs.

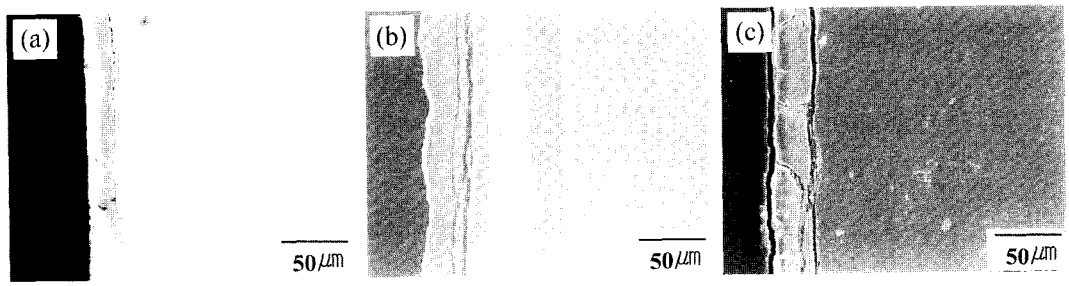


Fig. 9. Cross-sectional images of Haynes 263 corroded at 650oC in (a) 3%Li_2O, (b) 5%Li_2O and (c) 8%Li_2O for 72 hrs.

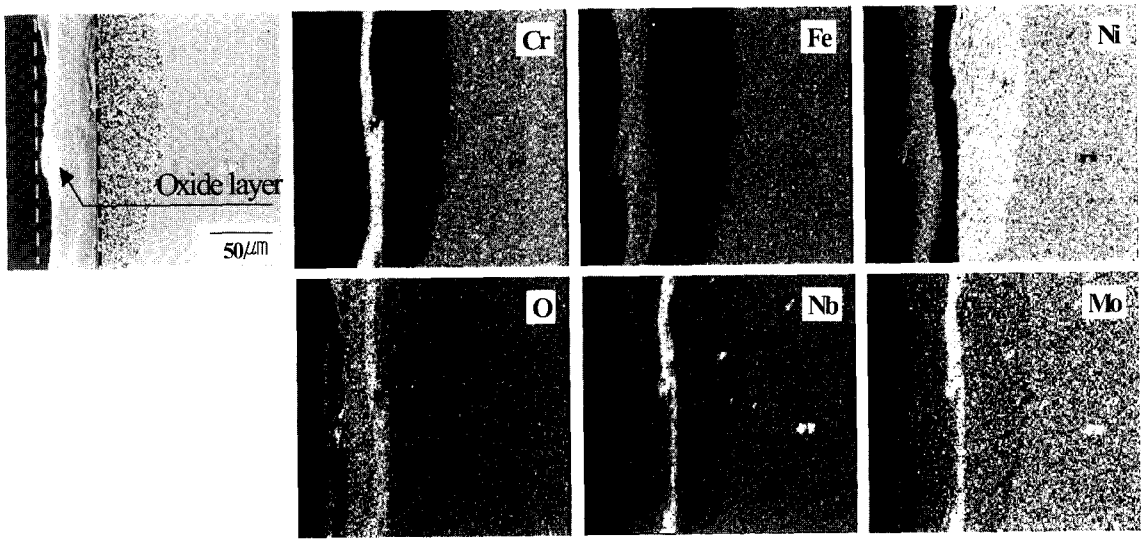


Fig. 10. Cross-sectional SEM image and maps of Cr, Fe, Ni, O, Nb and Mo of Inconel 718 corroded at 650°C for 72 hrs.

식이 진행되는 동안 성장한 후 이들 부식층은 박리되어 보호성피막의 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다. 이로 인하여 기지금속은 부식매체에 노출되어 Li_2O 농도 증가로 잉여 산소이온의 내부확산과 금속이온의 외부확산으로 다른 부식층 생성과 박리현상의 빠른 진행으로 부식속도가 증가하는 것으로 판단된다. 따라서 내부식성을 향상시키기 위해서는 기지금속과 부식층과의 접착력이 주요한 인자로 고려되어야 할 것으로 생각된다.

Fig. 10에 650°C, LiCl-3%Li_2O, 72시간 부식실험 한 Inconel 718 합금의 외부부식층이 박리되기 전 특정부위의 부식층 단면조직과 부식층의 구성원소의 mapping 분석결과를 나타내었다. Fig. 10에서 보는 바와 같이 외부부식층은 Ni 및 Fe계 산화물을 이루고 있는데 Fe 및 Ni 산화층은 초기에 생성된 Cr_2O_3층을 통한 외부확산속도가 Cr이온보다 크기 때문에 내부로 확산하는 산소이온과 반응하여 생성되는 것으로 판단된다.[13] 이는 Fig. 4(a)의 부식생성물분석결과와 일치하는 것으로 나타났다. 특히 다른 합금에 비해 비교적 많은 Fe 함량(약 17%)를 함유하고 있는 Inconel 718 합금은 금속이온의 확산계수가 큰 Fe 이온의 Cr-산화물을 통한 외부확산으로 Fe-rich 산화물 형성하며, 이는 Ni-rich 산화물보다 양이온의 결함수가 많아 이온의 확산을 보다 용이하게[22] 할 것으로 생각된다. 이러한 현상은 Fe-산화물 형성 및 성장에 따른 Fe 고갈영역에 큰 영향을 미칠 것이며, 이로 인해 다른 합금들보다 부식속도가 클 것으로 판단된다. 이는 Fig. 2의 부식속도의 결과와 일치하는 것을 알 수 있으며, Fe 함량이 내부식성의 향상효과에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 따라서 합금의 부식에 따른 부식생성물은 열역학적 안정성과 함께 합금 구성성분의 확산속도에 율속하는 것으로 생각된다. 또한 외부부식층 및 내부부식층의 계면에서는 Cr 농축과 함께 Nb 및 Mo성분의 농축이 관찰되었다. 산소활성원소를 소량 첨가한 합금을 고온 산화시킬 경우 산소활성금속은 산화물의 종류에 따라 산화물의 성장속도와 기지금속간 접착력에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.[23,24] 특히 Mo의 경우 스테인레스강에서 금속과 산화물간의 결합력을 강화하며 Mo가 스테인레스강의 부동태피막과 기지금속간 경계에서 이온의 이동을 억제하는 저항층을 형성하는 것으로 알려져 있다.[25,26] 본

실험결과에서도 Mo는 산화층/산화층간 계면에 Cr, Nb와 함께 농축되어있는 것으로 나타났지만, 이들 부식층의 직하에 각각의 결핍현상으로 보아 이들 부식층은 치밀하지 못하여 산소이온의 내부확산에 대한 효과적인 장애물의 역할을 하지 못한 것으로 판단된다. 따라서 산화층/산화층 계면에 농축된 Mo 및 Nb의 내부식성에 미치는 영향평가로부터 기지금속에 첨가된 합금원소들은 내부식성 향상에 단독적으로 발휘하지 못하고, 합금원소들의 접착력, 확산계수 등의 효과가 복합적으로 작용한 것으로 생각된다.

4. 결 론

이상과 같은 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. 부식속도는 시간의 경과에 따라 둔화되어 포물선에 가까운 부식속도변화를 보였으며, Li_2O 농도에 따른 부식속도는 직선에 가까운 부식속도 변화를 나타내었다. Li_2O의 농도가 낮을 경우 Haynes 263, Li_2O 농도가 높을 경우 Haynes 75이 가장 우수한 내부식성을 나타내었다.

2. Haynes 263의 부식생성물은 $Li(Ni,Co)O_2$, $LiNiO_2$, $LiTiO_2$, Cr_2O_3, Haynes 75는 Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$, $LiNiO_2$, $Li_2NiFe_2O_4$, $Li_2Ni_8O_{10}$, Ni, Inconel X-750은 Cr_2O_3, $(Al,Nb,Ti)O_2$, $NiFe_2O_4$, $Li_2NiFe_2O_4$, Inconel 718은 Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$, $CrNbO_4$로 나타났다.

3. Haynes 263은 국부부식거동을 보이는 반면 Haynes 75, Inconel X-750, 718은 전면부식 형태를 나타내었다.

4. Ni 성분은 내부 산화물 주위에 농축되어 부식속도를 지연시키는 원소로, 부식층 성장에 따른 응력발생과 부식층의 원소고갈을 일으키는 Fe 및 Cr 성분의 과다 함량은 내부식성 향상을 저해하는 원소로 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. M. Spiegel, P. Biedenkipf 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. W. H. Smyrl and M. J. Blanckburn, Corrosion, **31**, 370 (1972).
10. C. B. Gill, M. E. Staumanis and W. E. Schlechten, J. Electrochem. Soc., **102**, 42 (1955).
11. J. A. Geobel, F. S. Pettit and G. W. Goward, Met. Trans., **4**, 261 (1973).
12. E. T. Turkdogan, Physical Chemistry of High Temperature Technology, Academic Press, New York (1980).
13. G. C. Allen and R. K. Wild, J. Electron. Spectroscopy, **5**, 409 (1974).
14. S. Ling, T. A. Rahmel and R. Petkovic-Luton, Oxid. Met., **40**, 180 (1993).
15. F. H. Stott and F. I. Wei, Mater. Sci. Tech., 5, 1140 (1989).
16. G. C. Wood, Corros. Sci., **2**, 173 (1962).
17. K. Bouhanek, D. Oquab and B. Pieraggi, Materials Science Forum, **251-254**, 34 (1997).
18. Y. H. Lee and Y. S. Ahn, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **30**, 1514 (1992).
19. W. F. Smith, Structure and Properties of Engineering Alloys, 2nd, McGraw-Hill, p485, (1994).
20. H. Fujikawa and J. Murayama, Tetsu-to-Hagane, **69**, 678 (1983).
21. S. H. Park, Y. D. Lee and Y. Y. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33**, 1323 (1995).
22. D. Caplan and M. Cohen, Corrosion, **15**, 141 (1959).
23. H. H. Davis, H. C. Graham and I. A. Krernes, Oxid. Met., **3**, 431 (1971).
24. T. H. Stott, G. C. Wood, Y. Shida, D. P. Whittle and B. D. Bastow, Corros. Sci., **21**, 599 (1981).
25. M. Skashita and N. Sato, Corros. Sci., **17**, 473 (1977).
26. C. R. Crayton and Y. C. Lu, Corros. Sci., **29**, 7 (1989).