

고온 S-CO₂ 환경에 노출된 오스테나이트계 합금의 인장특성 평가[§]

김현명* · 이호중* · 장창희*†

* 한국과학기술원 원자력 및 양자공학과

Evaluation of Tensile Property of Austenitic Alloys Exposed to High-Temperature S-CO₂ Environment

Hyunmyung Kim*, Ho Jung Lee* and Changheui Jang*†

*Department of Nuclear and Quantum Engineering, Korea Advanced Institute of Science and Technology

(Received March 15, 2014 ; Revised July 27, 2014 ; Accepted July 29, 2014)

Key Words: Supercritical Carbon Dioxide(초임계 이산화탄소), Austenitic Alloys(오스테나이트계 합금), Corrosion property(부식특성), Tensile property(인장특성)

초록: 소듐냉각고속로(Sodium-cooled Fast Reactor, SFR)의 증기 Rankine 사이클 발전시스템을 높은 열효율과 안전성을 가지는 초임계 이산화탄소(Supercritical carbon dioxide, S-CO₂) Brayton 사이클로 대체하는 방안이 고려되고 있다. 다양한 오스테나이트계 합금이 고온 S-CO₂ 환경 열교환시스템 구조재료로 제시되고 있다. 구조재료는 장시간 고온 S-CO₂ 환경에 노출됨에 따라 미세구조에 변화가 일어나고, 나아가 기계적 특성의 저하가 발생할 수 있다. 본 연구에서는 오스테니틱 스테인리스강들과 Alloy 800HT 를 고온 S-CO₂ 환경에 노출시키고, 그에 따른 부식특성 및 인장특성을 평가하였다. 그 결과 650 °C, 250 시간 노출 후 316H SS 와 800HT 에서 큰 연신을 감소를 보였다. S-CO₂ 환경이 인장특성 변화에 미치는 영향을 표면 산화막 및 탄화거동을 통해 분석한 결과, 316H 와 800H 의 거동이 큰 차이를 보였다.

Abstract: Super-critical CO₂ (S-CO₂) Brayton cycle has been considered to replace the current steam Rankine cycle in Sodium-cooled Fast Reactor (SFR) in order to improve the inherent safety and thermal efficiency. Several austenitic alloys are considered as the structural materials for high temperature S-CO₂ environment.. Microstructural change after long-term exposure to high temperature S-CO₂ environment could affect to the mechanical properties. In this study, candidate materials (austenitic stainless steels and Alloy 800HT) were exposed to S-CO₂ to assess oxidation resistance and the change in tensile properties. Loss of ductility was observed for some austenitic stainless steels even after 250 h exposure. The contribution of S-CO₂ environment on such changes was analyzed based on the characterization of the surface oxide and carburization of the materials in which 316H and 800H showed different oxidation behaviors.

1. 서론

제 4 세대 차세대 원자로 중 하나인 소듐냉각고속로 (Sodium-cooled Fast Reactor, SFR)는 최근 사용후핵연료를 효과적으로 줄이기 위한 방안 중 한 방법으로 제시되고 있다.⁽¹⁾ 하지만 냉각재인 액체나트륨과 물의 높은 화학적 반응성으로 인해 안정적인 시스템

의 설계 및 운전이 여러 문제를 야기하고 있다. 이에 기존 발전시스템인 증기 Rankine 사이클을 높은 효율과 안정성을 향상시키기 위해 초임계 이산화탄소(Supercritical-CO₂, S-CO₂) Brayton 사이클로 대체하는 방안이 고려되고 있다. S-CO₂ cycle 에 대한 연구는 미국에서 1960 년대에 시작되었고, 그 후 S-CO₂ cycle 에 기대되는 장점들이 부각되기 시작하면서 여러 나라에서 많은 연구가 진행되어 왔다. 아울러 미국에서 S-CO₂ 파이프라인은 유희수(oil-recovery) 과정에 사용되는⁽²⁾ 등 일부 산업계에 응용되고 있다. 원자력 분야의 경우 S-CO₂ 는 아니지만 영국에서

§ 이 논문은 2014 년도 대한기계학회 재료 및 파괴부문 춘계 학술대회(2014. 4. 3.-4., 서귀포 KAL 호텔) 발표논문임

† Corresponding Author, chjang@kaist.ac.kr

© 2014 The Korean Society of Mechanical Engineers

Table 1 Chemical composition of the test materials (in wt.%)

	Fe	Cr	Ni	C	Si	S	Al	Mn	Mo	Co	Cu	Nb	Ti
310S	Bal.	24.7	19.1	.06	.69	-	-	.87	-	-	-	-	-
316H	Bal.	17.3	10.7	.05	.60	.005	-	.64	2.15	.16	.25	-	-
316LN	Bal.	18.9	13.9	.03	.63	.01	-	1.93	2.78	-	-	-	-
347H	Bal.	18.3	8.6	.07	.66	.009	-	1.28	-	-	-	.43	-
800HT	42.3	21.0	33.6	.06	.48	.001	.48	.93	.20	.05	.48	-	.55

Advanced Gas-cooled reactors(AGR)을 고온 CO₂(650 °C 4.2 MPa) 환경에서 운영한 경험이 있다.⁽³⁾

최근 원자력 분야에서 S-CO₂ cycle 에 대한 관심이 커진 이유는 다음과 같은 장점들 때문이다: 1) 기존 증기 Rankine 사이클의 경우 사고시 예상되는 액체 나트륨과 증기 사이의 폭발적인 반응의 가능성을 제거하고, 2) 낮은 임계압력을 필요로 하는 CO₂의 특성을 이용한 간소화된 시스템 구성 및 높은 효율 구현이 가능하다.^(4,5) 이러한 장점을 구현하기 위해 고온 S-CO₂ 환경에서 구조재료들의 거동을 파악할 필요가 있다. 그 동안 액체나트륨과 오스테나이트계 합금의 반응에 대한 부식 특성과 기계적 특성에 관련한 여러 연구들이 수행되었다.^(6,7) 하지만, S-CO₂ 사이클이 적용되는 열 교환기 환경(550 °C, 20 MPa)에서 금속재료의 적합성 연구는 아직 초기 단계이며, 특히 S-CO₂ 환경이 재료의 기계적 특성에 미치는 영향 및 미세구조적 분석은 미미한 실정이다.⁽⁸⁾

따라서 본 연구의 목적은 고온 S-CO₂ 환경이 후보재료인 오스테나이트계 합금의 기계적 물성에 미치는 영향을 평가하는데 있다. 이를 위하여 5 가지 후보재료들을 S-CO₂ 환경에 일정시간 노출시킨 후 부식특성을 평가하고 인장실험을 수행하여 기계적 성질 변화를 평가하였다. 아울러 고온 S-CO₂ 환경에 노출됨에 따라 발생하는 미세조직의 변화를 관찰하고 기계적 특성과의 연관성을 분석하였다.

2. 실험 방법

2.1 실험재료

시험에 사용된 재료들은 우수한 고온 강도를 나타내는 오스테나이트 스테인리스강(310S, 316H, 316LN, 347H), 그리고 고온 환경에 적합한 Fe-Ni-Cr 합금인 800HT 이다. 각 재료의 화학조성은 **Table 1** 과 같다.

2.2 S-CO₂ 부식실험장비

S-CO₂ 부식 실험장비를 도식화하여 나타내었다 (Fig. 1). 액체상태의 순도 99.999 % CO₂ 는 사이폰 가스통 바닥까지 연결된 파이프를 통해 CO₂ 펌프

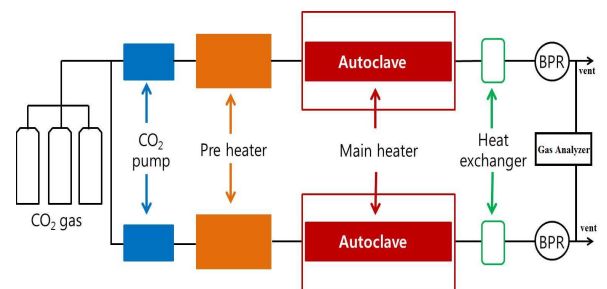


Fig. 1 Schematic of supercritical carbon dioxide corrosion system

로 보내지고, 펌프에서 나온 CO₂ 는 유속 5 ml/min 로 예열기 내부의 1/4 인치 나선형 배관을 따라 (총 길이 6 m) 400 °C 까지 가열되어 S-CO₂ 상태로 오토클레이브(Autoclave)에 주입되었다. 오토클레이브는 고온 강도와 부식저항성이 뛰어난 Inconel 625 로 제작되었으며, 3 개의 열전대가 일정한 간격을 두고 배치되어 실험온도 ± 2 °C 범위에서 제어되었다. 오토클레이브를 거친 S-CO₂ 는 열 교환기(Heat exchanger)와 역압력조절기(Back Pressure Regulator, BPR)를 지나면서 상온 및 상압 상태로 바뀐 뒤 가스분석기에서 성분분석이 수행되었다.

2.3 S-CO₂ 부식실험

부식실험용 쿠펬시편과 인장 시험용 미소인장 시편을 시험재료별로 2 개씩(총 10 개) S-CO₂ 부식 실험장비에 설치하였다(Fig. 2). 시험편간의 접촉을 방지하기 위해 Fig. 3 과 같은 알루미늄보트를 제작하여 개별 홈에 시편들을 장착하였다. 시험편들은 550 °C 및 650 °C, 20 MPa 환경에서 250 시간 노출시킨 후 계통 내에서 냉각하였다. 시험 종료 후, 부식시험편을 꺼내어 무게 변화를 측정하고, 절단하여 미세조직 분석을 수행하였다. 인장시험편은 ASTM E08/E8M-13a 절차를 따라 3.33E-4/sec 의 cross-head 속도로 상온 인장특성을 평가하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 산화실험 분석 결과

Fig. 4 는 고온 S-CO₂ 환경에 노출된 오스테나이트

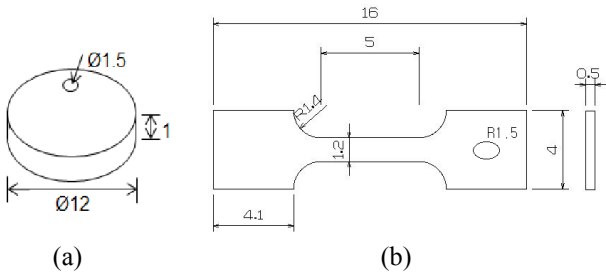


Fig. 2 Geometry and dimensions of coupon (a) and tensile specimen (b) in mm

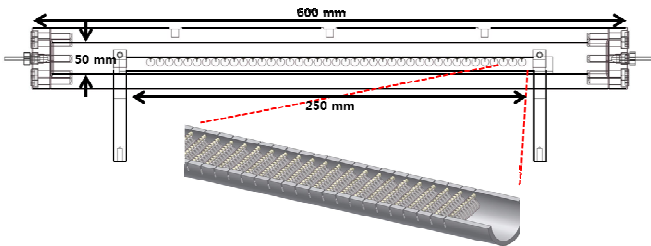


Fig. 3 Autoclave and alumina boat to position test (coupon and tensile) specimens

계 합금들의 산화실험 결과이다. 재료별로 빗금 친 영역은 550 °C, 그리고 채워진 영역은 650 °C 에 250 시간 노출시킨 시편의 무게증감 결과를 나타낸다. 전반적으로 모든 5 개 재료들의 650 °C 에서 무게증감은 550 °C 에서보다 확연히 크게 나타났다. 특히 316H 의 650 °C 에서 무게증감은 나머지 4 개 재료들보다 매우 컸다. 이는 Cao 등이 650 °C, 20 MPa S-CO₂ 환경 산화 실험 결과 316SS(본 실험의 316H 와 비슷한 조성)의 무게증감 결과가 다른 재료들에 비해 뚜렷하게 보인 것과⁹⁾ 일치하는 결과이다. 이에 비해 높은 Cr 함량을 가진 800HT 및 310S 는 다른 오스테나이트계 스테인리스강들 보다 우수한 산화 저항성을 보였다.

3.2 상온 인장실험 분석 결과

Fig. 5 와 Fig. 6 은 고온 S-CO₂ 환경에 노출된 오스테나이트계 합금들의 인장강도(Ultimate Tensile Strength, UTS)와 연신율(Elongation)을 as-received 상태와 비교한 결과이다. 이 결과들은 모두 2 개의 시편을 이용하여 측정된 평균값으로 나타내었다. Fe-Ni-Cr 합금인 800HT 과 스테인리스강 316H 와 347H 의 인장특성 변화가 두드러진 반면, 스테인리스강 310S 와 316LN 에서의 인장특성 변화는 거의 없었다. 800HT 는 S-CO₂ 환경에 노출된 후, 550 °C 와 650 °C 에서 모두 큰 폭의 변형경화를 보였고, 특히 650 °C 에서의 연신율은 크게 감소했다. 반면에, 316H 과 347H 의 경우, 두 재료에

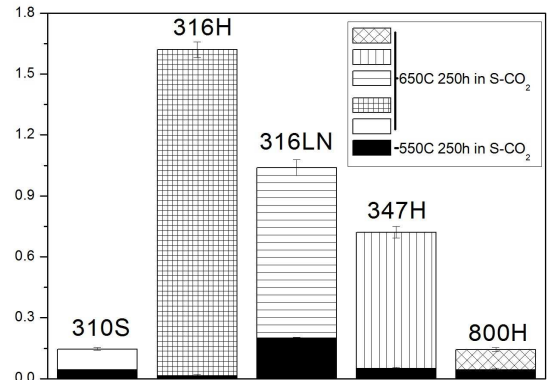


Fig. 4 Weight change of test materials at 550 °C in S-CO₂ for 250 h (slashed) and at 650 °C in S-CO₂ for 250 h (filled)

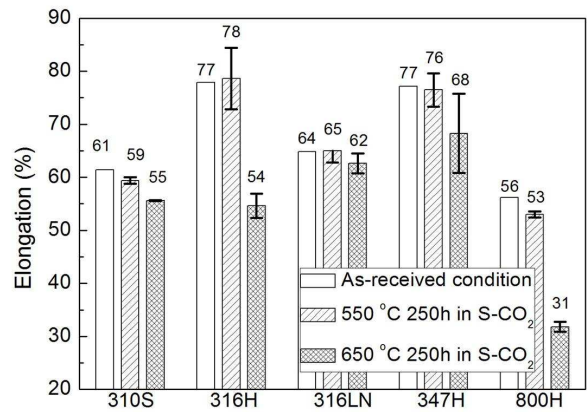


Fig. 5 Ultimate Tensile Strength (UTS) of test materials in three different conditions: As-received, 550 °C in S-CO₂ for 250 h, and 650 °C in S-CO₂ for 250 h

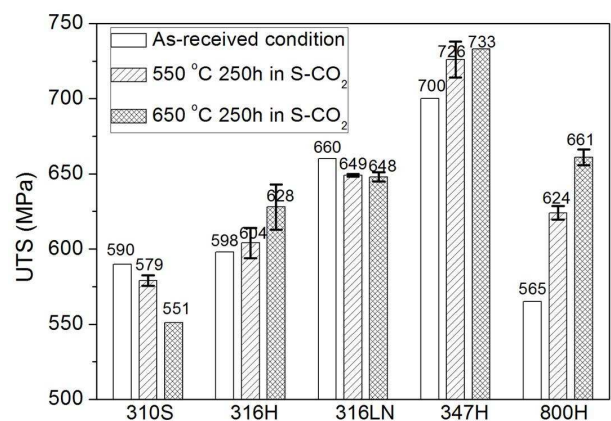


Fig. 6 Elongation at failure of test materials in three different conditions: As-received, 550 °C in S-CO₂ for 250 h, and 650 °C in S-CO₂ for 250 h

서 모두 소폭의 인장강도 증가와 연신율 감소를 나타냈다. 316LN 의 경우 S-CO₂ 환경에 노출된 조건에서도 as-received 조건과 거의 유사한 연신율을 보였다. 즉, 316H 와 800HT 를 제외한 다

른 나머지 실험재료들의 경우 부식실험 전후 인장 특성의 차이가 작고 일정한 경향성이 없는 것으로 나타났다.

3.3 미세조직 분석 결과

550 °C S-CO₂ 환경에서 250 시간 노출시킨 시험편의 표면 산화막은 5 가지 실험재료 모두에서 as-received 상태와 거의 유사하게 나타났다. 생성된 표면 산화물은 그 두께가 매우 얇아 분석될 수 없었고, 의미 있는 양의 carburization 현상 또한 관찰되지 않았다. 이는 오스테니틱 스테인리스강의 S-CO₂ 환경 온도 650 °C 이하에서 400 시간보다 적은 노출시간에서는 뚜렷한 변화가 없었다는 최근 Sridharan 등⁽¹⁰⁾의 최근 연구결과와 일관성 있는 결과이다.

반면, 650 °C S-CO₂ 환경에서 250 시간 노출된 몇몇 재료들에서 as-received 상태와 상이한 점이 나타났다. 650 °C S-CO₂ 환경에서 250 시간 노출된 시험편의 SEM/BS 단면과 이를 도식화한 이미지를 나타낸다(Fig. 7). 347H 의 경우 대부분 매우 얇은 dual 산화막을 보였으나 두껍고 비균일한 산화막이 표면 곳곳에 생성되었다. 모든 시험 재료에서 모재 바로 위에는 Cr-rich 산화막이 형성되었으며, 최상부에는 모재의 Cr 함량에 따라 철산화물 혹은 크롬산화물이 관찰되었다. 대부분의 시험편에서 탄화는 거의 발견되지 않았으나 800HT 의 경우, 표면 산화막 하부에 많은 양의 탄화물이 관찰되었다. 시험 재료들의 S-CO₂ 환경에서 부식 특성을 정량화 하기 위해서는 좀 더 장기간의 부식시험이 필요할 것으로 보인다.

3.4 고온 S-CO₂ 환경에 노출된 오스테나이트계 합금의 인장특성 변화분석

본 절에서는 고온 S-CO₂ 환경에 의해 인장특성 변화가 가장 크게 나타난 316H 와 800HT 의 650 °C S-CO₂ 환경에서의 미세조직 변화를 표면 산화물과 탄화현상을 중심으로 분석하였다. 316H 의 경우, 표면 산화막의 두께는 800HT 에 비해 컸으나 반면에 내부 탄화는 800HT 에 비해 미미하게 나타났다. 하지만 표면 산화막의 두께가 시험편의 두께에 비해 매우 얇으므로 S-CO₂ 환경에 노출된 316H 의 연신율 감소는 환경적 요인보다는 다른 요인에 의한 것으로 생각된다.

앞서 상온 인장실험 결과에서 언급한 바와 같이, 본 연구에서 650 °C S-CO₂ 환경에 250 시간 노출된 경우 316LN 은 인장특성 변화가 적은 반면 316H 는 급격한 연신율 감소를 보였다. 최근 Faooq⁽¹¹⁾

는 고온에서 316H 의 탄화물 및 석출물 형성과 그에 따른 기계적 특성변화에 대한 결과를 보고하기도 하였다. 650 °C S-CO₂ 환경에 250 시간 노출된 316H 와 316LN 시험편의 내부를 보여주는 SEM/BS 이미지를 Fig. 8 에 나타내었다. 316LN 에 비해 316H 의 경우 입계에 뚜렷한 석출물이 관찰되었다(Fig. 8). 이는 316LN(0.03 % C)에 비해 316H(0.07 % C)의 탄소함량이 높아 입계탄화물이 다량 석출된 것으로 보인다.

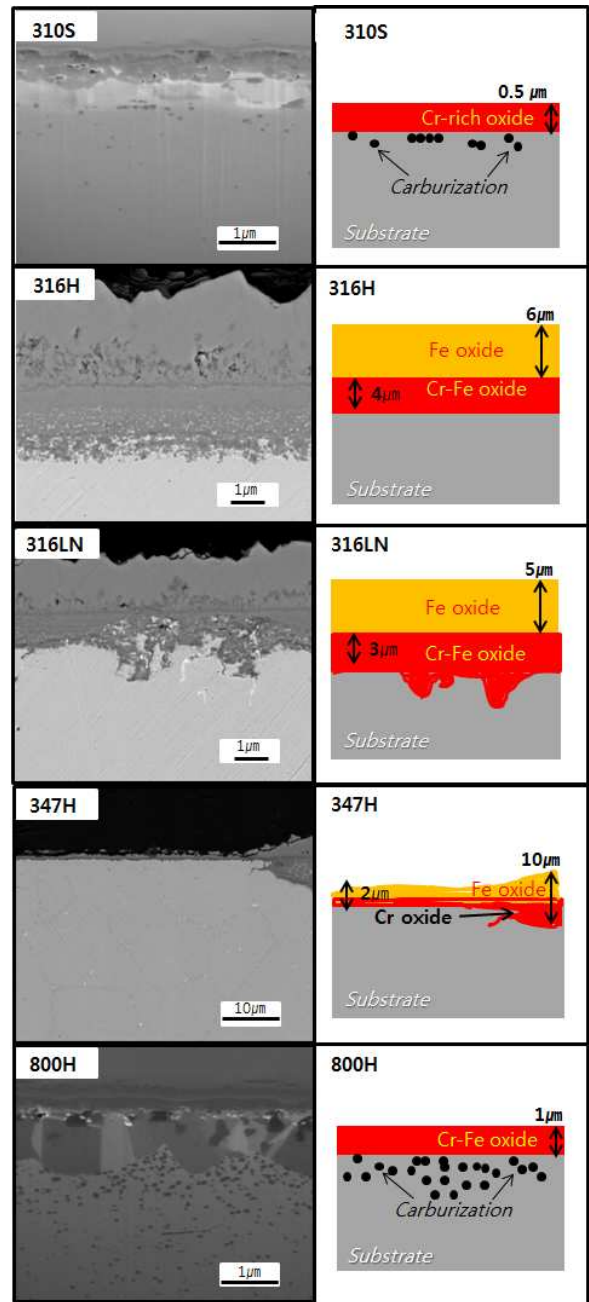


Fig. 7 SEM cross-sectional image of test materials 250 h S-CO₂ 650 °C and the following schematics illustration

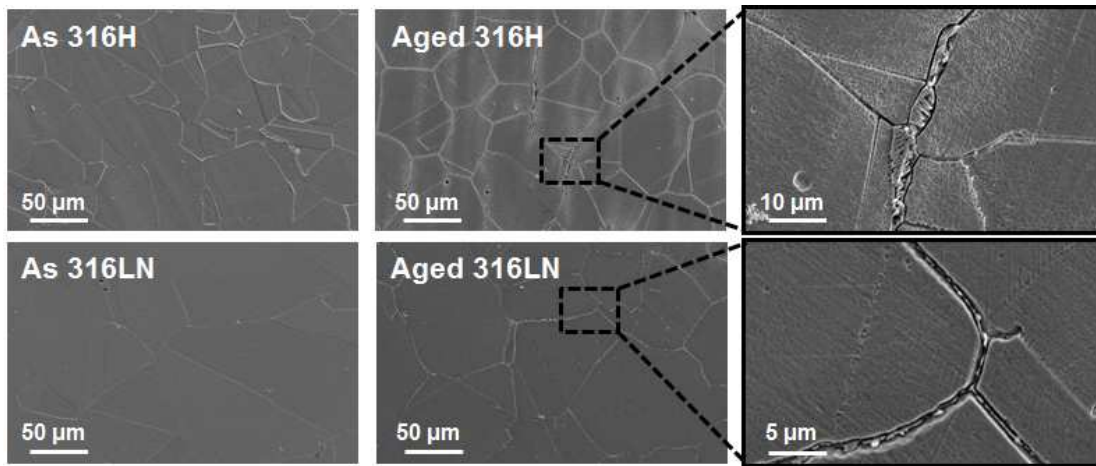


Fig. 8 Microstructure of 316H and 316LN in comparison: SEM/BS images of as-received state vs. after exposure at 650 °C in S-CO₂ for 250 h

반면, 800HT 는 급격한 연신을 감소를 보이는 동시에 산화막 하부에 많은 탄화물들이 관찰되었다.(Fig. 7) 800HT 의 기계적 특성과 산화특성에 대해서는 다양한 환경에서 많은 연구들이 수행되었다.⁽¹²⁻¹⁴⁾ 이들 결과에 따르면 전반적으로 800HT 의 경우 불안정한 산화막 구조로 인해 산화막 파쇄가 나타나는 것으로 보고되었다. 이러한 800HT 의 불안정한 산화막 구조로 인해 고온 S-CO₂ 환경의 탄소가 침투하여 산화막 하부에 많은 양의 탄화물을 형성하였을 것으로 생각된다. 나아가 이러한 탄화물의 생성이 연신을 저하에 어느 정도 기여하였을 것으로 생각된다. 하지만 보다 정확한 분석을 위해 보다 장기간의 S-CO₂ 환경에서의 실험이 수행되어야 할 것으로 보인다.

4. 결 론

제 4 세대 원전인 소듐냉각고속로(SFR)에 S-CO₂ 발전 사이클의 적용성을 평가하기 위해 후보재료들의 부식특성과 인장특성의 변화를 실험적으로 평가하였다. 후보재료인 오스테나이트계 스테인리스강과 Inconel 800HT 을 S-CO₂ 환경(550 및 650 °C 200 bar)에서 250 시간 노출시킨 후 부식특성과 인장특성의 변화를 평가하고 미세조직을 분석하여 다음과 같은 결론을 얻었다:

- (1) 실험에 사용된 모든 후보재료는 550 °C S-CO₂ 환경에서 250 시간 노출시킨 후에도 인장특성은 as-received 상태와 거의 유사하게 나타났다.
- (2) 650 °C S-CO₂ 환경에 노출된 경우 316H, 347H, 그리고 800HT 에서는 hardening 이 나타났다. 특히 316H 와 800HT 의 경우 연신율이 크게 감소했다.

(3) 316H 의 경우 표면에 Cr-rich 산화막이 형성되었으며 내부 탄화가 관찰되지 않았다. 반면 높은 탄소 함량으로 인해 입계 탄화물이 다량 석출되어 연신을 저하가 발생한 것으로 생각된다.

(4) 800HT 의 경우 고온 S-CO₂ 환경의 탄소가 표면 산화막을 통해 내부로 침투하여 산화막 하부에 다량의 탄화물이 형성되어 연신을 저하를 초래한 것으로 생각된다.

본 연구는 고온 S-CO₂ 환경에서 250 시간 노출된 시험편에 대한 평가 및 분석 결과이며 고온 S-CO₂ 환경이 후보재료의 장기건전성에 미치는 영향을 보다 명확히 평가하기 위해서는 좀더 장기간의 실험이 필요한 것으로 생각된다.

후 기

본 연구는 미래창조과학부의 원자력중장기 연구개발사업인 혁신형 소듐냉각고속로 개발과제의 일환으로 수행되었습니다. 저자 중 일부는 BK-Plus 사업 및 GPF 프로그램의 지원을 받고 본 연구에 참여하였습니다.

참고문헌 (References)

- (1) Chang, Y. I., Finck, P. J. and Grandy, C., 2006, *Advanced Burner Test Reactor Preconceptual Design Report*, Argonne National Laboratory report ANL-ABR-1 (ANL-AFCL-173).
- (2) Dong, Z., Li, Y., Lin, M. and Li, M., 2013, "A Study of the Mechanism of Enhancing Oil Recovery Using Supercritical Carbon Dioxide Microemulsion," *Petroleum Sci.*, Vol. 30, No. 1, pp. 91~96.
- (3) Beech, D. J. and May, R., 1999, "Gas Reactor and Associated Nuclear Experience in The UK Relevant to High

- Temperature Reactor Engineering.” *Proceedings of the First Information Exchange Meeting on Basic Studies on High-Temperature Engineering*, Paris, France.
- (4) Nam, H. Y., Kim, J. B., Lee, J. H. and Park, C. G., 2011, “Concept Development and Review of Current Technical Issues for SFR Steam Generator,” *Trans. Korean Soc. Mech. Eng. A*, Vol. 35, pp.1083~1090.
- (5) Dostal, V., Driscoll, M. J. and Hejzlar, P., 2004, *A Supercritical Carbon Dioxide Cycle for Next Generation Nuclear Reactors*, MIT Annual and Progress Reports, MIT-ANP-TR-100.
- (6) Corradini, M., 2010, *Advanced Burner Reactor Sodium Technology Gap Analysis*, U.S. DOE Report FCR&D-REAC-2010-000034, Sandia National Laboratories.
- (7) Pillai, S. R. and Khatak, H. S., 2002, “Corrosion of Austenitic Stainless Steel in Liquid Sodium,” *Corrosion of Austenitic Stainless Steels: Mechanism, Mitigation and Monitoring*, ISBN 1085573-613-6 chapter 10, pp. 241~264.
- (8) Natesan, K., Li, M., Chopra, O.K. and Majumdar, S., 2009, “Sodium Effects on Mechanical Performance and Consideration in High Temperature Structural Design for Advanced Reactors,” *J. of Nucl. Mat.*, Vol. 392, pp. 243~249.
- (9) Cao, G., Firouzdor, V., Sridharan, K., Anderson, M. and Allen, T.R., 2012, “Corrosion of Austenitic Alloys in High Temperature Supercritical Carbon Dioxide,” *Corrosion Science*, Vol. 60, pp. 246~255.
- (10) Sridharan, K., 2013, *Corrosion in Supercritical Carbon Dioxide: Materials, Environmental Purity, Surface Treatments, and Flow Issues*, Final Report 10-872, University of Wisconsin.
- (11) Faoog, M., 2013, *Strengthening and Degradation Mechanisms in Austenitic Stainless Steels at Elevated Temperature*, KTH Sweden Doctoral Thesis.
- (12) Was, G., 2013, *Corrosion and Creep of Candidate Alloys in High Temperature Helium and Steam Environments for NGNP*, U.S. Nuclear Energy University Programs Final report NEUP 09-678, University of Michigan.
- (13) Fulger, M., Ohai, D., Mihalache, M., Pantiru, M. and Malinovsky, V., 2009, “Oxidation Behavior of Incoloy 800 under Simulated Supercritical Water Conditions,” *J. Nucl. Mat.* Vol. 385, pp. 288~293.
- (14) Moore, R. and Conboy, T., 2012, *Metal Corrosion in a Supercritical Carbon Dioxide – Liquid Sodium Power Cycle*, Milestone Report, M3AR12SN08010601, Sandia National Laboratories.