

2003 춘계학술발표회 논문집
한국원자력학회

리튬용융염계에서 오스테나이트 스테인레스강 용접부의 부식특성

Corrosion Characteristics of Austenitic Stainless Steel Weld in the Lithium Molten Salts

조수행, 이기욱, 임종호, 정명수, 신영준, 박성원
한국원자력연구소,
대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

용융염취급장치의 구조재료를 위한 평가의 일환으로 고온리튬용융염계에서 오스테나이트 스테인레스강, Type 304, Type 304L과 Type 316LN의 용접부 부식거동을 분위기온도; 650℃, 부식 시간; 25~75시간, Li₂O농도; 8wt%, Li₃N농도; 1wt%에서 조사하였다. 용융염 LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N 분위기에서의 부식속도가 용융염 LiCl-8%Li₂O보다 2배 정도 크게 나타났다. 부식층은 용융염 LiCl-8%Li₂O에서 Type 304는 LiCrO₂이고, 316LN은 LiCrO₂, Li₄MoO₅, 용융염 LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N에서 Type 304는 CrN, LiCrO₂, Type 316LN은 CrN, Mo₂N, Li₄MoO₅를 형성하였다.

Abstract

As a part of assessment of the structural material for the molten salt handling system, corrosion behavior of austenitic stainless steel, Type 304, Type 304L and Type 316LN welds in hot lithium molten salts was investigated in the range of temperature; 650°C, time; 25~75h, Li₂O; 8wt%, Li₃N; 1wt%. Corrosion rates of the stainless steels in the molten salts of LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N showed twice higher than those in the molten salts of LiCl-8%Li₂O. In the molten salts of LiCl-8%Li₂O, oxide scales of LiCrO₂ on Type 304 and LiCrO₂ and Li₄MoO₅ on Type 316LN were formed, and in the molten salts of LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N, the oxide and nitride scales of CrN and LiCrO₂ on Type 304 and CrN, Mo₂N, Li₄MoO₅ on Type 316LN were formed.

1. 서 론

용융염 취급기술은 용융염 그 자체가 갖는 물리·화학적 특성, 즉 높은 전기전도성, 고밀집 취급성, 유체특성 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 진행되어 왔다. 그 중 제트엔진이나 공업용엔진의 가스터빈에서 발생하는 용융황산염 Na_2SO_4 에 의한 Ni기 초합금의 가속산화(accelerated oxidation)에 대한 연구가 많이 진행되었다¹⁻³⁾. 이러한 가속산화는 용융염이 고온부품의 합금표면에 필름상으로 부착되었을 때 발생하는 현상으로 산화속도가 대기 중에서보다 훨씬 빠르고 다공성 산화피막이 합금내부로 성장하는 특징을 가지고 있다. Goebel^{4,5)} 등은 이러한 가속산화에 대해 합금표면의 보호성 산화피막(Ni기 합금의 NiO 혹은 Cr_2O_3)이 용융염중의 Na_2O 와 반응하여 NiO_2^{2-} 혹은 CrO_4^{2-} 의 형태로 용융염에 용해되었다가 다시 산화물의 입자로 석출하여 다공성 피막을 형성하는 “염기성 용해(basic fluxing)” 기구를 제안하였다. Zhang 과 Rapp⁶⁻¹⁰⁾ 등은 합금표면에 필름상으로 부착된 용융염에 의한 부식속도는 용융염중의 염기도(basicity)에 의존하며 Na_2SO_4 의 경우 용융염의 Na_2O 의 활동도가 높을수록 즉 용융염의 염기성이 강할수록 산화속도가 빠르다는 것을 제시하였다. 이와 같이 가속산화는 Na_2SO_4 의 산-염기 평형에 의해 용융염에 존재하는 염기성산화물 Na_2O 에 의해 발생되며, 또한 NaNO_3 와 Na_2CO_3 용융염에서도 Na_2SO_4 와 같은 부식현상이 나타났다^{11,12)}.

잘 알려진 바와 같이 염화물계 용융염들은 친수성이 강해 공기중에 노출되었을 때 쉽게 수화되며 이로 인해 발생하는 조성의 변화는 취급재료들의 부식특성에 큰 영향을 줄 뿐만 아니라 산화물과의 혼합용융염으로 존재하는 경우에는 이들의 복잡한 화학적 거동으로 인하여 부식현상을 가속화 시킬 가능성이 있음에도 불구하고 지금까지 이에 대한 연구는 충분치 못한 실정에 있다. 따라서 본 연구에서는 사용후핵연료 차세대 관리공정이 LiCl-Li₂O 및 LiCl-Li₂O-Li₃N 용융염계에서 이루어지므로, 공정운전조건에서 내용융염부식성 및 용융염취급 장치재료로서의 적용성을 평가하기 위하여 높은 내식성을 갖고, 국내·외의 각 중 용융염계 부식시험 재료로 사용되는 Type 304, 304L 그리고 316LN S.S.을 선택하여 스테인레스강의 용접부 부식거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 부식시험재료는 국내 포항제철(주)의 제품인 Type 304와 Type 304L 그리고 Type 316LN은 진공유도로에서 용해한 후 1,000 ~ 1,200°C 온도범위에서 열간압연한 후 1,050°C에서 1시간동안 열처리한 관상으로 헬륨분위기에서 TIG 용접한 후 열처리 한 것과 안한 것을 각각 시편으로 만들었으며, 이들의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 부식시험은 실험실적 고온부식시험방법 중의 하나인 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였으며, 알곤분위기의 튜브형 전기로내에 혼합용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 와 $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$ 을 도가니에 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식시험을 행하였다. 시편의 크기는 15(W) x 30(H) x 2.5 mm(T)이며, 부식시험 직전에 에머리 페이퍼 1200까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 시편으로 사용하였다. 부식환경 온도는 650°C를 선택하였으며, 부식시간은 25 ~ 75시간, Li_2O 의 농도는 8%, Li_3N 농도는 1% 무게중량으로 시험을 행하였다. 부식시험 후 시편은 ASTM에 의해 만들어진 세척액으로 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다.

부식시험 후 scale과 시편의 표면과 단면을 광학현미경, 전자현미경, X선 회절분석기, XPS 및 EPMA를 사용하여 관찰·분석하였다.

Table 1. Chemical composition of alloys

Alloy	Chemical composition (wt.%)						
	C	Fe	Ni	Cr	Si	Mn	S
Type 304	0.045	Bal	8.16	18.23	0.41	1.69	0.001
Type 304L	0.023	"	9.85	17.84	0.50	1.07	0.04
Type 316LN	0.021	"	12.4	17.17	0.65	0.98	0.005

3. 결과 및 고찰

스테인레스강을 용접하면 오스테나이트상과 페라이트상이 나타나는데, 페라이트상의 부피를 적게하려는 연구가 많이 행해지고 있다. 이는 용접시 모재부분의 용해 및 응고 때 용접부분 등에 잔류응력의 존재로 인하여 모재의 기계적성질을 약화시키는 동시에 부식저항을 낮게하는 경향이 있기 때문이다. 용접 시 잔류응력의 최소화를 위해 열처리의 영향을 고찰하였다. 열처리를 한 시편과 하지 않은 시편의 LiCl-8%Li₂O 용융염계에서 650℃, 25시간 부식시험에 의한 부식층 표면의 X-선 회절분석 결과 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 열처리를 행한 시편(Fig. 1(b))에서는 페라이트상의 피크가 열처리 하지 않은 시편(Fig. 1(a))보다 아주 낮게 나타났다. 이는 다음에 기술되는 부식속도 측면에서 열처리한 시편의 부식속도가 낮게 나타나는 것의 근거가 되는 것으로 판단된다.

Fig. 2(a)는 부식환경온도 650℃ 용융염 LiCl-8%Li₂O에서 용접 후 열처리 한 시편과 하지 않은 시편의 부식에 의한 무게변화와 부식시간과의 관계를 나타낸 것이다. 또한 Fig. 2(b)는 부식환경온도 650℃ 용융염 LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N에서 용접 후 열처리 한 시편과 하지 않은 시편의 부식에 의한 무게변화와 부식시간과의 관계를 나타낸 것이다. 용융염, LiCl-8%Li₂O 및 LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N에서 각 시편의 부식속도는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 열처리한 스테인레스강의 시편이 낮게 나타났으며, 용융염, LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N 분위기에서의 부식속도가 용융염, LiCl-8%Li₂O보다 거의 2배 정도 크게 나타났다. 또한 양쪽 용융염분위기에서 열처리한 Type 316LN의 부식속도가 제일 낮게 나타났다.

용융염, LiCl-8%Li₂O 및 LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N 분위기에서 650℃, 25시간 부식시험에 의한 스테인레스강의 부식층 두께를 Fig. 3에 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 용융염, LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N 분위기에서 부식층 두께가 용융염, LiCl-8%Li₂O 분위기에서보다 거의 4배 정도 크게 나타났다. 이는 위에서 언급한 부식속도와 밀접한 관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 4에 용융염, LiCl-8%Li₂O에서 부식시험한 스테인레스강 시편표면의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 열처리를 하지 않은 Type 304(Fig. 4(a)) 및 Type

316LN(Fig. 4(b)) 시편들의 용융염, $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O}$ 분위기에서 Type 304의 부식층은 LiCrO_2 이고, Type 316LN의 부식층은 LiCrO_2 및 Li_4MoO_5 로 판명되었으며, 두 시편 모두 페라이트상이 나타났지만 Type 316LN 시편에서는 약하게 나타났다.

용융염, $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-1\%Li}_3\text{N}$ 에서 부식시험한 스테인레스강 시편표면의 X-선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 열처리를 한 Type 304(Fig. 5(a)) 및 Type 316LN(Fig. 5(b)) 시편들의 용융염, $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-1\%Li}_3\text{N}$ 분위기에서 Type 304의 부식층은 CrN과 LiCrO_2 로, Type 316LN의 부식층은 CrN, Mo_2N , Li_4MoO_5 로 판명되었으며, Type 304에서는 페라이트상이 나타났다.

용융염, $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O}$ 에서 부식시험한 스테인레스강 시편의 부식침전물을 X-선 회절분석 결과를 Fig. 6에 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 열처리를 하지 않은 Type 304(Fig. 6(a))는 LiCrO_2 이고, Type 316LN(Fig. 6(b))은 LiCrO_2 및 Li_4MoO_5 로 판명되었다. 이들은 Fig. 4(a)와 Fig. 4(b)의 결과와 일치한다.

Fig. 7에 용융염, $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-1\%Li}_3\text{N}$ 에서 부식시험한 스테인레스강 시편의 부식침전물을 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 열처리 한 Type 304(Fig. 7(a))는 CrN과 LiCrO_2 로, Type 316LN(Fig. 7(b))은 CrN, Mo_2N , Li_4MoO_5 로 판명되었다. 이들은 Fig. 5(a)와 Fig. 5(b)의 결과와 일치한다.

용융염, $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O}$ 에서 부식시험한 스테인레스강 시편의 SEM조직 및 EPMA 분석결과를 Fig. 8에 나타내었다. Fig. 8(a)에서 보는 바와 같이 Type 304의 부식층은 조밀한 보호피막으로 이루어졌으며, 크롬농도와 산소농도가 높은 것 보아 LiCrO_2 임을 알 수 있다. 이는 Fig. 4(a)와 Fig. 6(a)와 일치한다. 아울러, Fig. 8(b)와 같이 Type 316LN의 부식층도 역시 조밀한 보호피막으로 이루어졌으며, 크롬농도, 몰리브덴농도 및 산소농도가 높은 것 보아 LiCrO_2 및 Li_4MoO_5 임을 알 수 있다. 이는 Fig. 4(b)와 Fig. 6(b)와 일치한다.

용융염, $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-1\%Li}_3\text{N}$ 에서 부식시험한 스테인레스강 시편의 SEM조직 및 EPMA 분석결과를 Fig. 9에 나타내었다. Fig. 9(a)에서 보는 바와 같이 Type 304의 부식층은 다공성인 비보호피막으로 이루어졌으며, 크롬농도, 산소농도 및 질소농도가 높은 것 보아 CrN 및 LiCrO_2 임을

알 수 있다. 이는 Fig. 5(a)와 Fig. 7(a)와 일치한다. 아울러, Fig. 9(b)와 같이 Type 316LN의 부식층도 역시 다공성인 비보호피막으로 이루어졌으며, 크롬농도, 몰리브덴농도, 산소농도 및 질소농도가 높은 것 보아 CrN, Mo₂N 및 Li₄MoO₅임을 알 수 있다. 이는 Fig. 5(b)와 Fig. 7(b)과 일치한다.

4. 결 론

1. 용융염, LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N 분위기에서의 부식속도가 용융염, LiCl-8%Li₂O보다 거의 2배 정도 크게 나타났으며, 또한 용융염, LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N 분위기에서 부식층 두께가 용융염, LiCl-8%Li₂O 분위기에서보다 거의 4배 정도 크게 나타났다. 아울러 양쪽 용융염분위기에서 열처리한 Type 316LN의 부식속도가 제일 낮게 나타났다.
2. 용융염, LiCl-8%Li₂O 분위기에서 Type 304의 부식층은 LiCrO₂이고, Type 316LN의 부식층은 LiCrO₂ 및 Li₄MoO₅로 판명되었으며, 두 시편 모두 페라이트상이 나타났지만 Type 316LN 시편에서는 약하게 나타났다. 또한 용융염, LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N 분위기에서 Type 304의 부식층은 CrN과 LiCrO₂로, Type 316LN의 부식층은 CrN, Mo₂N, Li₄MoO₅로 판명되었으며, Type 304에서는 페라이트상이 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. J. A. Geobel and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, 1, 1943 (1970)

5. J. A. Geobel and F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met. Trans.*, 4, 261 (1973)
6. D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2194 (1980)
7. D. K. Gupta and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 127, 2656 (1980)
8. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 734 (1985)
9. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2498 (1985)
10. Y. S. Zhang, *J. Electrochem. Soc.*, 133, 655 (1986)
11. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Trans. Met. Soc. AIME*, 245, 583 (1969)
12. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Met. Trans.*, 2, 2875 (1971)

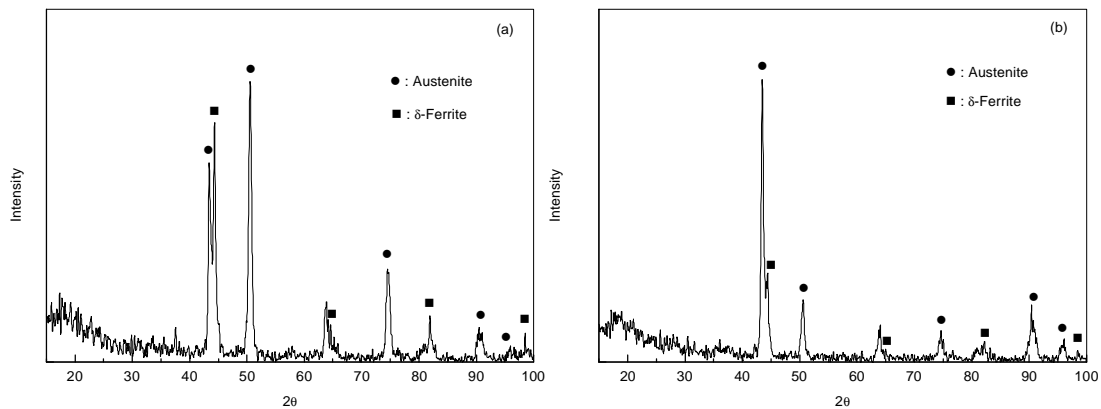


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of the scale on Type 304L S.S specimen corroded in the molten salts of LiCl-8%Li₂O at 650°C for 25 hours, (a) non-heating treatment, (b) heating treatment.

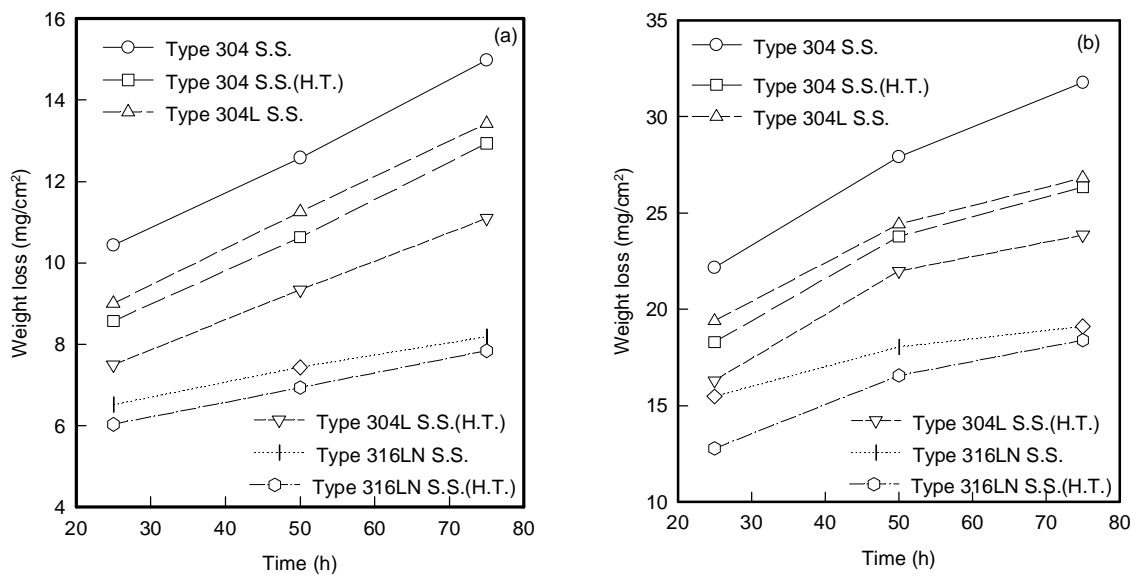


Fig. 2. Weight loss of the alloys corroded in the molten salts of (a) LiCl-8%Li₂O and (b) LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N at 650°C, as a function of time.

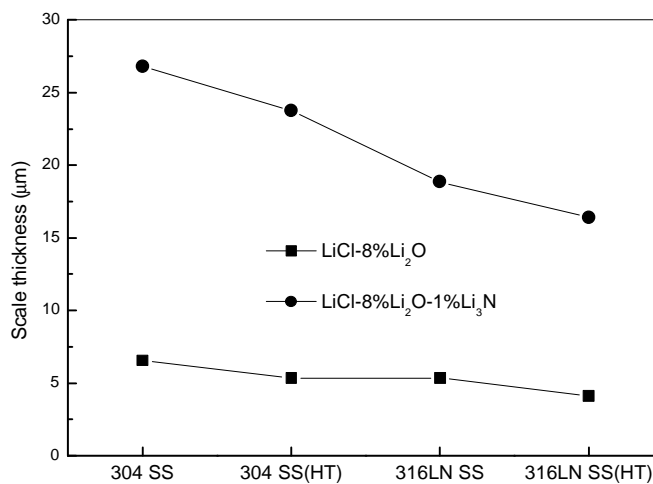


Fig. 3. Scale thickness of the alloys corroded in the molten salts at 650°C for 25 hours.

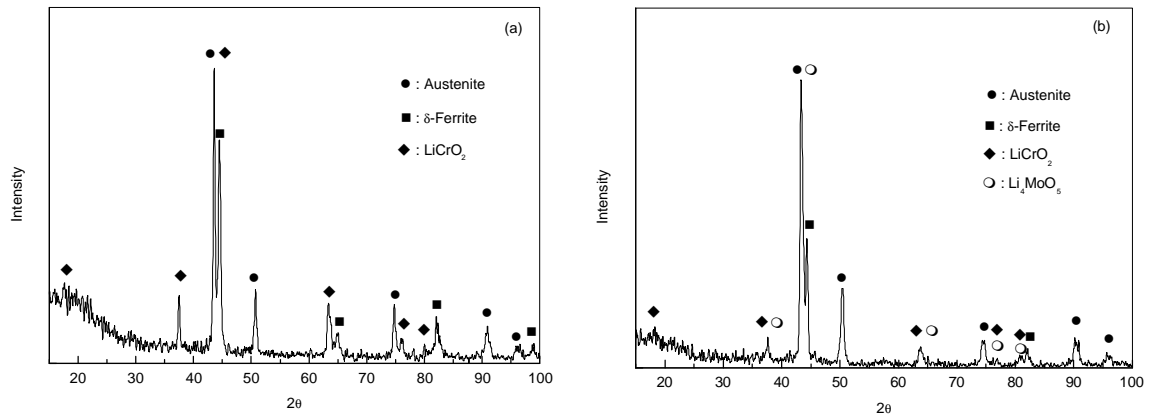


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of the scales on (a)Type 304, (b)Type 316LN specimen corroded in the molten salts of $\text{LiCl}-8\%\text{Li}_2\text{O}$ at 650°C for 25 hours.

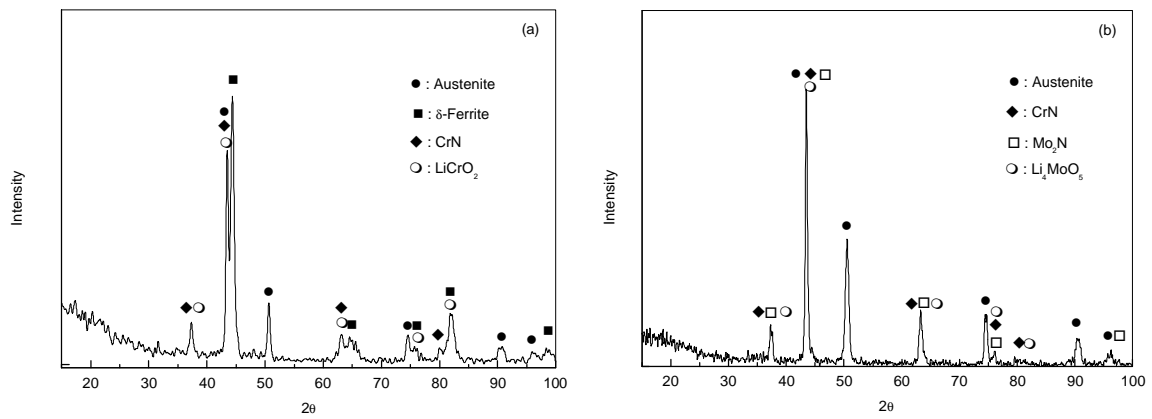


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the scales on (a)Type 304, (b)Type 316LN specimen corroded in the molten salts of $\text{LiCl}-8\%\text{Li}_2\text{O}-1\%\text{Li}_3\text{N}$ at 650°C for 25 hours.

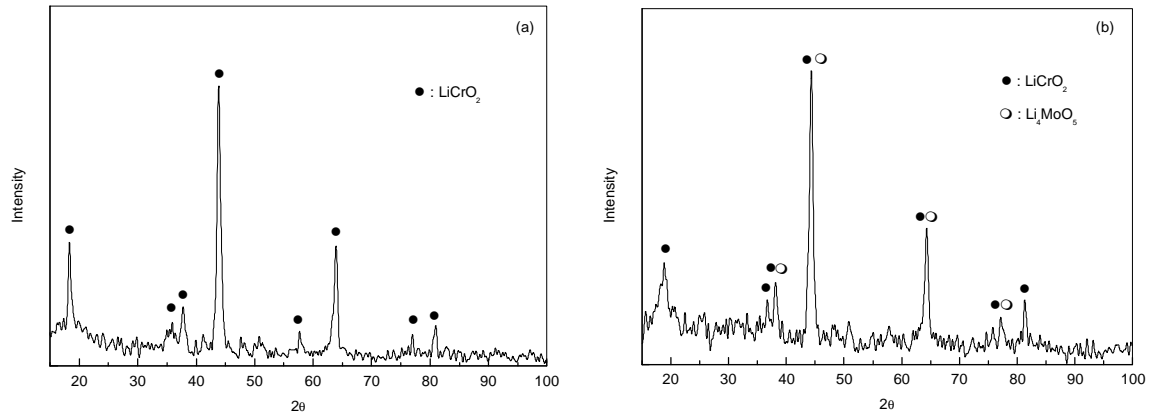


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of precipitates of (a)Type 304,(b)Type 316LN specimen corroded in the molten salts of LiCl-8%Li₂O at 650°C for 25 hours.

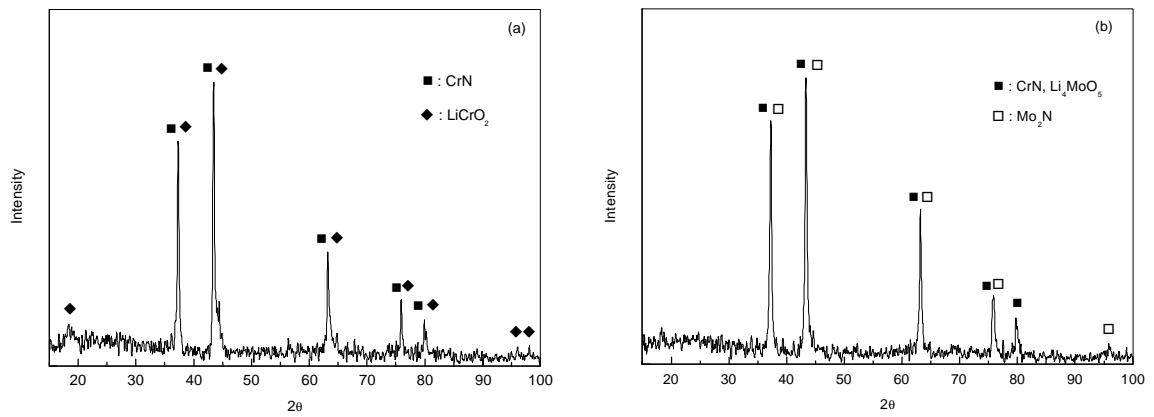


Fig. 7. X-ray diffraction patterns of precipitates of (a)Type 304,(b)Type 316LN specimen corroded in the molten salts of LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N at 650°C for 25 hours.

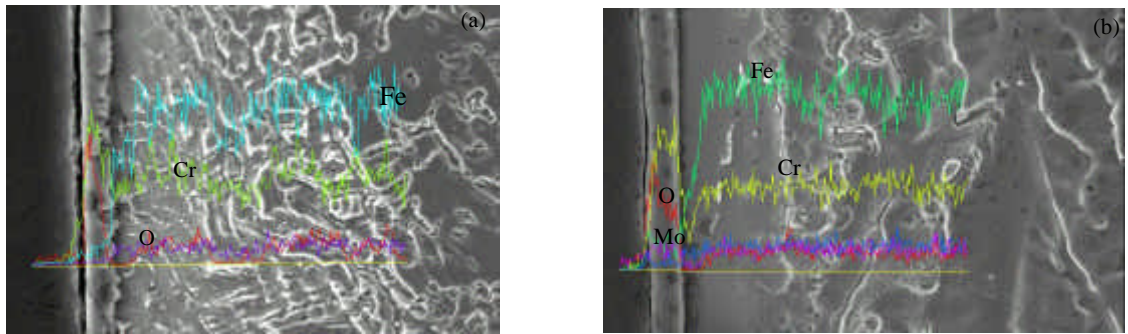


Fig. 8. SEM and X-ray line scan of the scale on (a)Type 304,(b)Type 316LN specimen corroded in the molten salts of LiCl-8%Li₂O at 650°C for 25 hours.

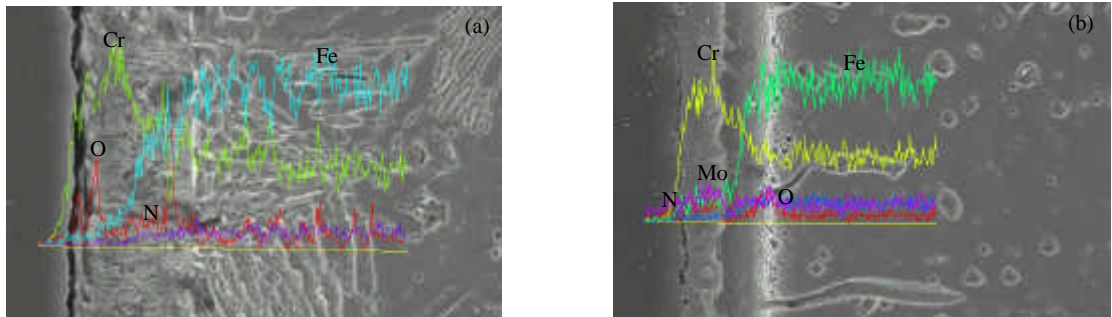


Fig. 9. SEM and X-ray line scan of the scale on (a)Type 304,(b)Type 316LN specimen corroded in the molten salts of LiCl-8%Li₂O-1%Li₃N at 650°C for 25 hours.