

2002 춘계학술발표회 논문집

한국원자력학회

LiCl-Li₂O/LiCl-Li₂O-Li₃N 용융염계에서 오스테나이트 스테인레스강의 부식거동

Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steels in the Molten Salts of LiCl-Li₂O and LiCl-Li₂O-Li₃N

조수행, 채종우, 오승철, 신영준, 박성원

한국원자력연구소,

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

사용후핵연료 차세대관리공정은 리튬용융염계에서 이루어지는 공정이므로 최적의 용융염취급장치재료 선정이 필수적이다. 따라서, 용융염취급장치의 구조재료를 위한 평가의 일환으로 고온리튬용융염계에서 오스테나이트 스테인레스강, Type 304, Type 304L과 Type 316LN의 부식거동을 650~750°C 온도범위에서 조사하였다. 용융염 LiCl-Li₂O에서는 LiMO₂ 산화물을 형성하고, 부식속도는 포물선법칙의 변화에 가까웠다. 그러나 용융염 LiCl-Li₂O-Li₃N에서는 CrN 질화물을 형성하였으며, 부식속도는 포물선법칙의 경향에서 벗어나는 것으로 나타났다.

Abstract

For the development of the advanced spent fuel management process based on the molten salt technology, it is essential to select the material that can withstand the environment of the molten salt. As a part of assessment of the structural material, corrosion behavior of austenitic stainless steel, Type 304, Type 304L and Type 316LN was investigated for the temperature ranges of 650~750°C. It is observed that an oxide scale of LiMO₂ was formed in a molten salt of LiCl-Li₂O, following a growth pattern of oxide scale with similar parabolic kinetics. However in a molten salt of LiCl-Li₂O-Li₃N, a nitride scale of CrN was formed, following the growth pattern of nitride scale that deviates the parabolic kinetics.

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 진행되었다.^{1~2)} 이러한 가속산화는 용융염이 고온부품의 합금표면에 필름상으로 부착되었을 때 발생하는 현상으로 산화속도가 대기 중에서보다 훨씬 빠르고 다공성 산화피막이 합금내부로 성장하는 특징을 가지고 있다. Goebel^{3~4)} 등은 이러한 가속산화에 대해 합금표면의 보호성 산화피막(Ni 기 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. 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^{5~6)}. 기타 용융염분위기에서의 부식실험도 많이 진행되었으며⁷⁾, 그 중 다수는 높은 열효율, 높은 환경친화성, 모듈화 특성 등을 지닌 연료전지에 이용되는 용융탄산염⁸⁾과 용점이 낮은 LiCl - KCl 공융용융염에 관한 연구이다^{9~12)}.

사용후핵연료 차세대 관리공정은 LiCl-Li₂O 및 LiCl-Li₂O-Li₃N 용융염계에서 이루어진다. 공정운전조건에서 내용융염부식성 및 용융염취급 장치재료로서의 적용성을 평가하기 위하여 후보재료물질로 오스테나이트 스테인레스강을 선택하여 고온용융염부식실험을 행하였다. 스테인레스강은 강도 및 인성 등의 기계적 성질이 우수하고 높은 내식성을 갖고 있어 여러 가지 부식물질을 저장하고 취급하는 재료로 사용되고 있으며, 또한 경수로의 구조물 및 노심재료로 사용되고 있다. 아울러 국내·외에서 각종 용융염계 부식시험 재료로 오스테나이트 스테인레스강을 사용하고 있다. 본 연구에서는 LiCl-Li₂O 및 LiCl-Li₂O-Li₃N 용융염계에서 오스테나이트 스테인레스강의 부식특성을 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 판상을 사용하였으며, 이들의 화학조성을 Table 1에 나타냈다. 부식시험은 실험실적 고온부식시험방법 중의 하나인 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였으며, 알곤분위기의 튜브형전기로내에 용융염 LiCl-Li₂O와 LiCl-Li₂O-Li₃N을 도가니에 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식시험을 행하였다. 시편의 크기는 15(W) x 20(H) x 2.5 mm(T)이며, 부식시험 직전에 에머리 페이퍼 1200까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 시편으로 사용하였다. 부식환경온도는 650, 700 및 750°C를 선택하였으며, 부식시간은 25 ~ 75시간, Li₂O의 농도는 3, 5, 8, 10%, Li₃N 농도는 1, 2, 3, 5% 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

Fig. 1은 650°C, 용융염 LiCl-Li₂O에서 25시간 부식시험에 의한 Type 304, Type 304L 및 Type 316LN 스테인레스강의 Li₂O 농도에 따른 무게변화를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와

같이 Cr 농도가 높고, Ni 농도가 낮은 Type 304의 부식속도는 Cr 농도가 낮고, Ni 농도가 높은 Type 304L과 Type 316LN보다 부식속도가 빠르게 나타났다. 아울러 탄소 농도가 낮은 스테인레스강은 크롬산화물형성에 의한 크롬고갈의 영향을 적게 받는 경향을 고려할 수 있다. Li_2O 농도가 8wt% 이상에서는 부식속도의 증가폭이 크게 나타났다.

Fig. 2에 용융염 $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$ 에서 650°C , 25시간 부식시험에서 Li_3N 농도에 의한 무게변화를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Li_3N 농도가 2wt% 이상에서는 부식속도의 증가폭이 크게 나타났다. Fig. 1과 2를 비교해 보면 용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에 의한 부식에 비해 용융염 $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$ 에서 Li_3N 농도 2wt% 이상에서는 부식속도가 큰 것으로 나타났으며, 이는 산화물의 부식층이 보호막의 역할을 하는데 반하여 Li_3N 농도가 증가하면 부식층이 질화물의 형태로 되면서 비보호막의 역할로 인해 부식속도가 증가하는 것으로 판단된다.

Fig. 3은 부식환경온도 650°C 용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 스테인레스강의 부식에 의한 무게변화와 부식시간과의 관계를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 이들 스테인레스강의 부식속도는 모두 포물선 법칙의 경향을 따르며, 이는 산화물 부식층의 치밀한 피막이 보호막의 역할을 하는 것을 의미한다¹³⁾. 이는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 부식층의 보호막 역할로 인하여 부식속도가 느린 것을 알 수 있다.

Fig. 4는 650°C 용융염 $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-1\%Li}_3\text{N}$ 에서 스테인레스강의 부식속도의 시간의존성을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 스테인레스강의 부식속도는 시간의 경과에 따라 어느 정도 포물선 법칙의 경향을 따르는 것으로, 이는 Fig. 2에서 보는 바와 같이 Li_3N 농도가 2wt%까지는 부식속도에 크게 영향을 미치지 않는 결과와 일치한다.

Fig. 5에 용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 에서 650°C 25시간 부식시험한 Type 316LN 시편의 단면조직을 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 조밀한 보호피막의 부식층이 형성되었음을 알 수 있었다.

Fig. 6은 650°C 에서 25시간 부식시험한 Type 316LN 시편표면 및 부식침전물의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 부식물은 $\text{LiMO}_2(\text{M}; \text{Cr}, \text{Fe})$ 로 판명되었다.

Fig. 7에 용융염 $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$ 에서 650°C 25시간 부식시험한 Type 316LN 시편의 단면조직을 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 Fig. 5에 비해 보호피막의 형성이 조밀하지 못함을

알 수 있었다.

Fig. 8은 650°C에서 25시간 부식시험한 Type 316LN 시편표면 및 부식침전물의 X-선 회절결과를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 부식물은 CrN 질화물로 판명되었다.

Fig. 9에 용융염 LiCl-Li₂O에서 650°C, 25시간, Li₂O 농도 변화에 따라 부식시험한 Type 304 시편의 단면의 미세조직을 나타내었다. Fig. 9에서 보는 바와 같이 Li₂O 농도의 증가에 따라 크롬탄화물이 간헐적에서 연속적으로 입계에 형성되었으며, 또한 탄화물의 크기가 증가하였다. 이는 크롬의 고갈로 인하여 부식속도에 영향을 미치는 것을 알 수 있다.

4. 결 론

1. 용융염 LiCl-Li₂O에서 오스테나이트 스테인레스강의 부식층은 LiMO₂ (M; Cr, Fe) 산화물을 형성하고, Li₂O 농도 8wt%까지 부식속도는 포물선법칙의 변화에 가까웠다. 그러나 용융염 LiCl-8%Li₂O-Li₃N에서는 CrN 질화물을 형성하였으며, Li₃N 농도 2wt% 이상에서 부식속도는 포물선법칙의 경향에서 벗어나는 것을 알 수 있었다.
2. 용융염 LiCl-Li₂O 및 LiCl-Li₂O-Li₃N에서 스테인레스강의 부식속도는 Ni 농도가 높고, Cr 농도가 낮을수록 낮게 나타났다.
3. 사용후핵연료 차세대관리공정에서 공정운전조건은 운전온도; 650°C 근처, Li₂O 농도; 8wt% 이하, Li₃N 농도; 1wt% 이하이므로 공정의 후보재료로 Type 316LN의 가능성은 보여주지만, 고온 리튬용융염분위기에서 내구성시험에 의한 조직의 안정성 등을 고찰하여야 할 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. H. J. Grabke, E. Reese and M. Spiegel, *Corro. Sci.*, 37, 1023 (1995)

2. Y. S. Zhang and R. A. Rapp, *J. Electrochem. Soc.*, 132, 2498 (1985)
3. J. A. Geobel and F. S. Pettit, *Met. Trans.*, 1, 1943 (1970)
4. J. A. Geobel and F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met. Trans.*, 4, 261 (1973)
5. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Trans. Met. Soc. AIME*, 245, 583 (1969)
6. N. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Met. Trans.*, 2, 2875 (1971)
7. G. J. Janz, C. B. Allen and J. R. Downey, Eutectic Data, TID-27163 (1978)
8. S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2713 (1990)
9. M. M. Kochergin and G. I. Stolyarova, *J. Appl. Chem. USSR*, 29, 789 (1956)
10. H. R. Copson, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 257 (1953)
11. W. H. Smyrl and M. J. Blanckburn, *Corrosion*, 31, 370 (1972)
12. F. Colom and A. Bodalo, *Corros. Sci.*, 12, 73 (1972)
13. J. E. Forrest and J. Robertson, *Corros. Sci.*, 32, 541 (1991)

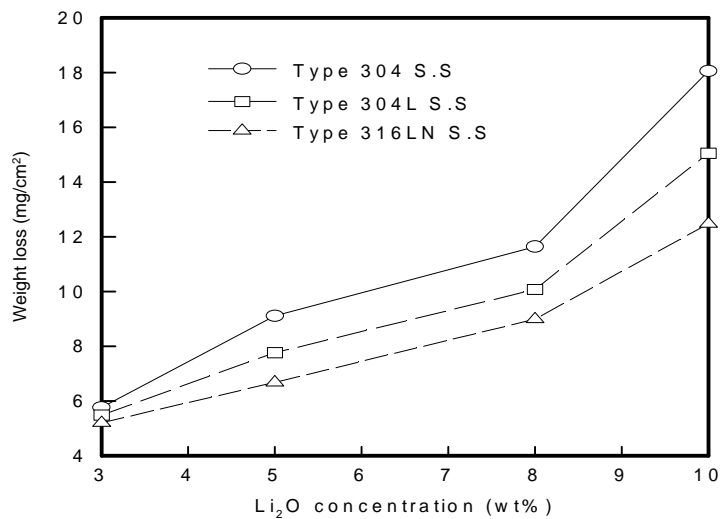


Fig. 1. Effect of Li₂O concentration on the alloys corroded in the molten salt of LiCl-Li₂O at 650°C for 25 hours.

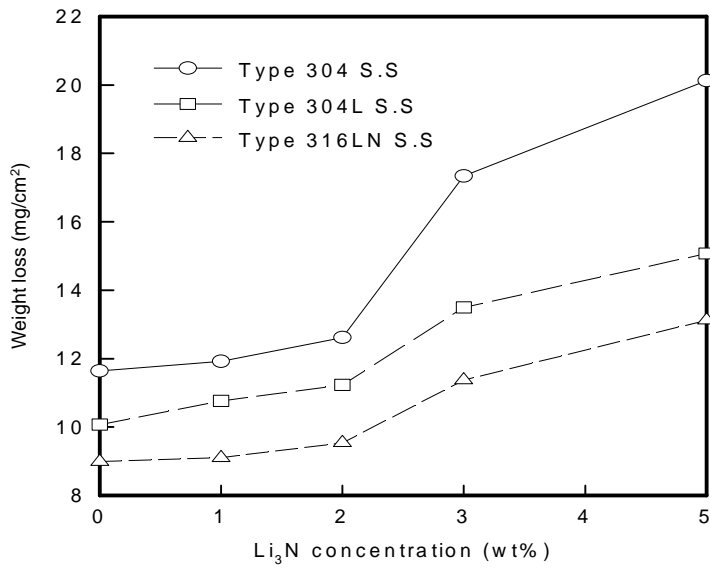


Fig. 2. Effect of Li₃N concentration on the weight loss of the alloys in the molten salt of LiCl-8% Li₂O-Li₃N at 650°C for 25 hours.

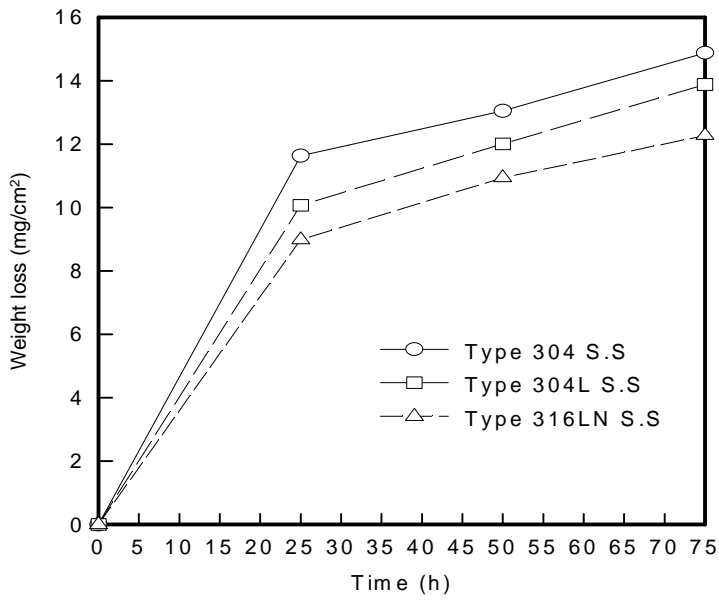


Fig. 3. Weight loss of the alloys corroded in molten salt of LiCl-8% Li₂O at 650°C, as a function of time.

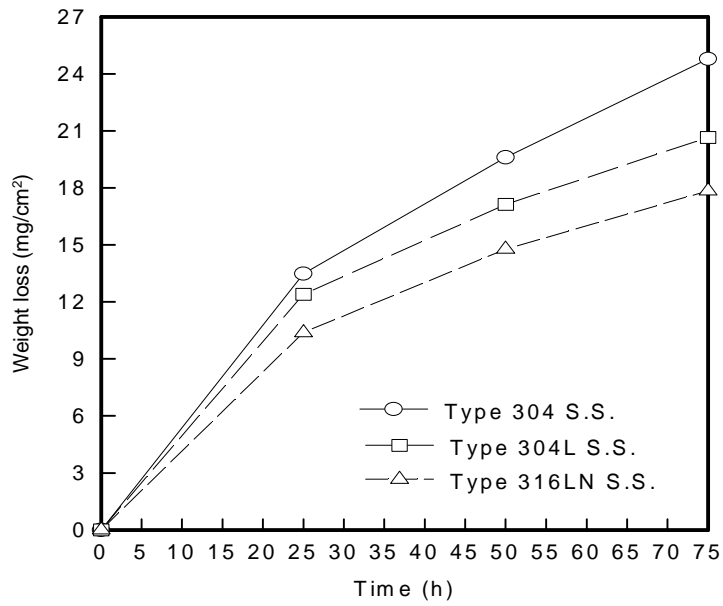


Fig. 4. Weight loss of the alloys corroded in molten salt of $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O-1\%Li}_3\text{N}$ at 650°C , as a function of time.

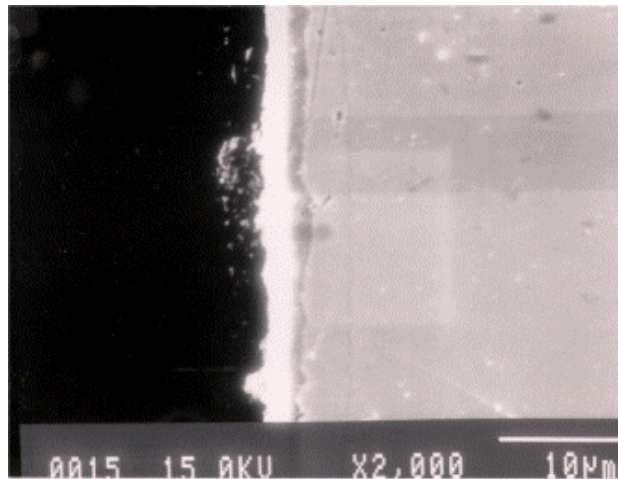


Fig. 5. Microstructure of Type 316LN corroded in molten salt of $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ at 650°C for 25 hours.

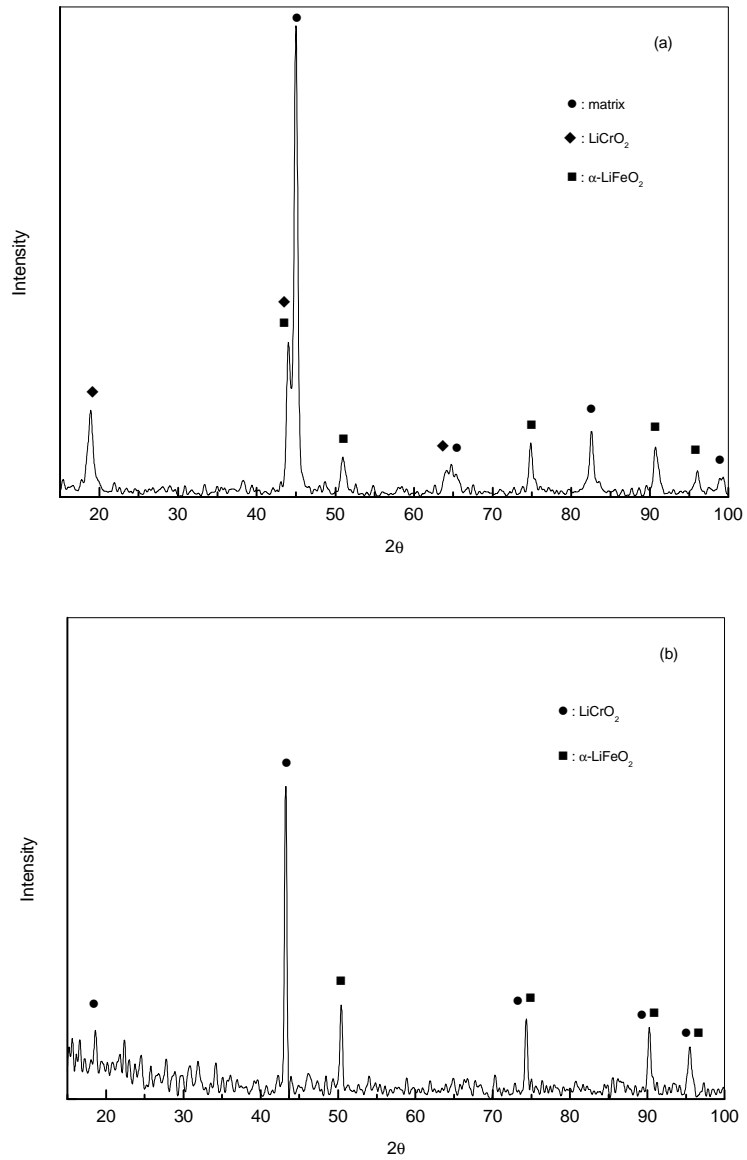


Fig. 6. X-ray diffraction patterns of Type 316LN corroded in molten salt of $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ at 650°C for 25 hours, (a) surface (b) precipitates.

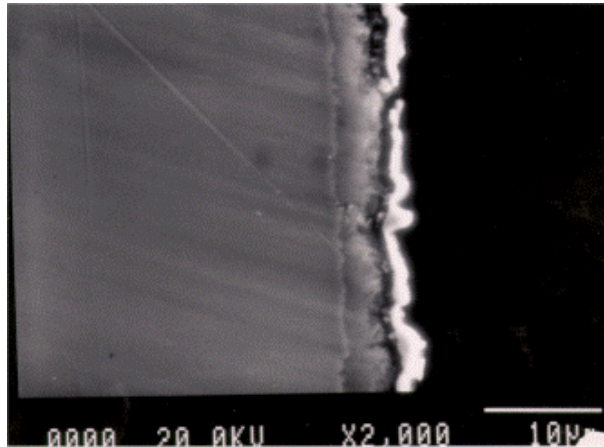


Fig. 7. Microstructure of Type 316LN corroded in molten salt of $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$ at 650°C for 25 hours.

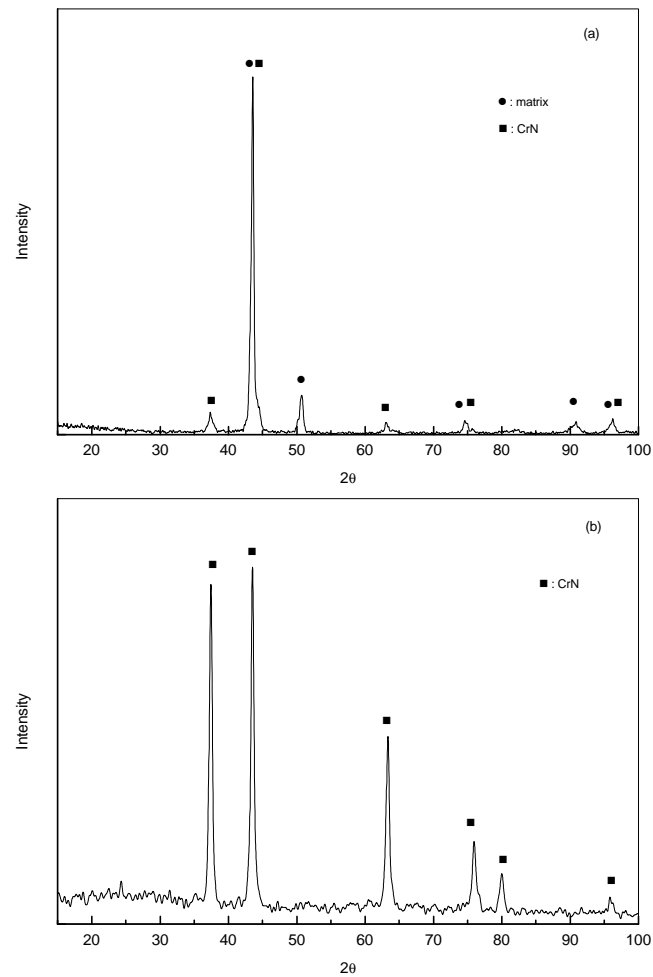


Fig. 8. X-ray diffraction patterns of Type 316LN corroded in molten salt of $\text{LiCl-Li}_2\text{O-Li}_3\text{N}$ at 650°C for 25 hours, (a) surface (b) precipitates.

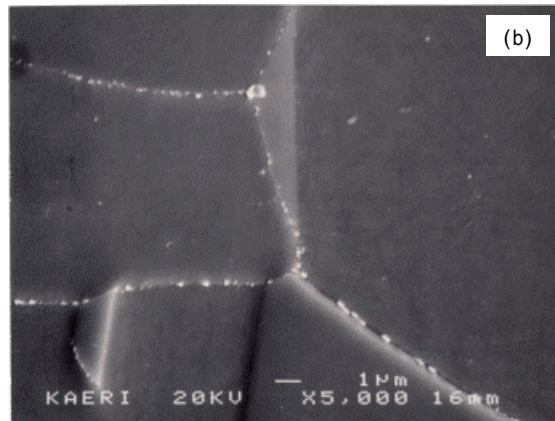
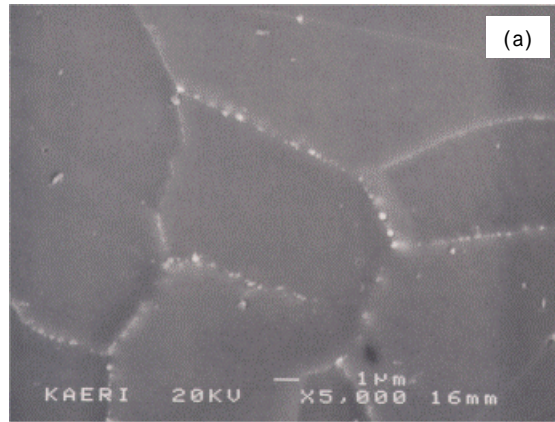


Fig. 9. Microstructures of Type 304 in molten salt of LiCl-Li₂O at 650°C for 25 hours, (a) 3 wt% (b) 8 wt%.