

용융염 부식에 미치는 합금원소의 영향 평가

Estimation of the Effects of Alloying Elements on Molten Salt Corrosion

조수행, 박상철, 정명수, 신영준
한국원자력연구소,
대전광역시 유성구 덕진동 150

장준선
대련이공대학
Dalian 116023, China

요 약

순수 금속의 경우 용융염, LiCl에서는 Mo가 다른 금속들보다 높은 내식성을 나타내었으며, 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서는 Ni, Fe, Mo의 내식성이 높게 나타났다. 합금의 경우 용융염, LiCl에서는 Incoloy 800H와 Hastelloy C-276이 높은 내식성을 나타내었으며, 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서는 Fe-base 합금의 내식성이 Ni-base 합금보다 높게 나타났다. 용융염, LiCl에서는 850 °C 까지 온도증가에 따라 부식속도는 약간 증가하는 것으로 나타났으나, 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서는 750 °C 까지 온도증가에 따른 부식속도의 증가는 느리고, 750 °C 이상에서는 부식속도가 급격히 증가하였다. 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서는 부식층이 Li(Cr,Fe)O₂와 Ni의 2상 구조로 형성되었다.

Abstract

In case of pure metals, pure metal of Mo showed higher corrosion resistance than other metals in molten salt of LiCl, and in mixed molten salt of LiCl-Li₂O, pure metals of Ni, Fe, Mo showed higher corrosion resistance. In case of alloys, Incoloy 800H and Hastelloy C-276 showed higher corrosion resistance than other alloys, and in mixed molten salt of LiCl-Li₂O, Fe-base alloy showed higher corrosion resistance than Ni-base alloy. The corrosion rate increased slightly with an increase of temperature up to 850 °C in molten salt of LiCl. In mixed molten salt of LiCl-Li₂O, the corrosion rate increased slowly with an increase of temperature up to 750 °C, but above 750 °C rapid increase in corrosion rate was observed. Corrosion products of alloys in mixed molten salt of LiCl-Li₂O consisted of two phase structures - Li(Cr,Fe)O₂ and Ni.

1. 서 론

물은 극성분자로 되어 있어 무기염류에 대한 용해도가 크며 상온에서 안정하고 취급이 용이하여 습식야금, 전기분해, 전기도금 등을 위한 매체로서 광범위하게 사용되나, 분해전압이 낮고 전기전도도가 적어 전기화학적 용매로서의 단점을 가지고 있다. 그리고 알카리토금속과 같이 산화력이 강한 금속과는 쉽게 반응을 하므로 수용액중에서 이들 금속의 전해채취(electrowinning)가 불가능하다. 반면, 용융염은 수용액과는 달리 비교적 새로 알려진 용매이며, 금속화합물의 용해 이외에도 고온에서 증기압과 점도가 낮고 조업온도에서 액상으로 존재하며 전기화학적, 열적으로 안정하기 때문에 알루미늄, 마그네슘 그리고 나트륨 등의 금속제조나 전기화학분야에 널리 응용되고 있다. 근래에 와서 용융염에 관하여 집중연구되고 있는 분야는 고온전지, 연료전지, 촉매, 태양에너지, 금속정제 그리고 표면처리 등에 관계되는 분야들이다. 따라서 이러한 고온 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행되어 왔다. 주로 제트엔진이나 가스터빈에서 문제가 되는 용융황산염과 연료전지에서는 용융탄산염 등의 부식시험이 진행되었으며[1-4], 또한 염화물 용융염 부식에 관한 연구도 진행되었으나[5-7], 주로 단시간의 전기화학적 연구에 관한 것이며 실용합금의 고온 장시간 부식시험에 의한 부식물의 종류와 특성, 부식속도에 관한 연구자료는 거의 없는 실정이다. 사용후핵연료 차세대관리 공정은 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 용융염 분위기에서 이루어진다. 이러한 혼합 용융염분위기에서 부식시험이 수행되지 않아 재료의 내식성에 관한 자료가 거의 없는 실정이다. 따라서 용융염 취급장치 구조재료 개발의 일환으로 여러 기존재료의 LiCl 및 $\text{LiCl-Li}_2\text{O}$ 용융염 부식특성 조사가 필수적이다. 아울러 용융염 부식에 미치는 합금원소의 영향 평가가 우선적으로 행해져야 한다. 본 연구에서는 순수 금속은 Ni, Cr, Fe, Mo, Co 등 5 종류를 택하였으며, 기존 합금재료로 Hastelloy C-276, Incoloy 800H, Inconel 600, Inconel 601을 사용하였고, 자체 제조한 Fe-18Cr-27Ni 등 5 종류를 실험재료로 선택하였다. 아울러 이러한 재료의 고온 용융염 부식거동을 조사하여, 용융염 부식에 미치는 합금원소의 영향 평가와 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용된 시험방법은 실험실적 고온부식 시험방법중에서 용융염에 시편을 침적시켜

서 시험하는 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였다. 용융염이 담겨져있는 도가니에 시편을 완전히 침적시킨 부식환경을 조성하였으며, 이러한 방법은 용융염에 완전히 침적되었기 때문에 실제의 경우보다 부식조건이 가혹하여 재료선정의 목적으로 적합하다. 부식정도는 단면의 두께 측정, 탈스케일 후의 무게감소 [8] 등으로 결정되며, 본 시험에서는 탈스케일 후의 무게감소로 부식속도를 측정하였다. 본 연구에서 사용한 시편은 Hastelloy C-276, Incoloy 800H, Inconel 600, Inconel 601, 자체 제조한 Fe-18Cr-27Ni 등 5 종류이며, 이들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시편의 크기는 15 mm(W) x 20 mm(H) x 2.5 mm(T) 이다. 부식시험 직전에 시편을 에머리 페이퍼로 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 시편의 무게를 측정하였다. 용융염, LiCl과 혼합 용융염, LiCl-Li₂O를 각각 알루미늄 도가니에 20 g씩 넣고 시편을 완전 침적시켜 부식시험을 행하였다. 부식환경온도는 650 °C ~ 850 °C의 범위에서 3 조건의 온도를 선택하였으며, 부식시간은 25 시간에서 시험을 행하였다. 시험 종료 후 부식된 시편을 10% HNO₃ 용액에서 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다. 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰, 시편의 표면 등의 분석을 위해 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하여 관찰·분석하였다.

Table 1. Chemical composition of alloys

Alloy	Chemical composition (wt.%)						
	C	Fe	Ni	Cr	Mo	Co	W
Hastelloy C-276	0,006	5,25	59,24	15,58	15,48	0,13	3,84
Incoloy 800H	0,079	Bal	31,34	21,82	-	-	-
Inconel 600	0,07	9,49	73,66	16,30	-	-	-
Inconel 601	0,03	Bal	60,3	22,5	-	-	-
Fe-base-#5	0,03	bal	26,9	17,8	2,2	-	-

3. 결과 및 고찰

3.1. 순금속의 부식속도

용융염, LiCl에서 25 시간 부식시험에 의한 Fe, Ni, Cr, Mo 그리고 Co 시편의 부식층 두께를 Fig. 1에 나타내었다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 Mo는 어느 온도범위에서도 부식속도가 가장 느리게 나타났으며, 다른 금속들은 650 °C에서는 큰 차이가 없으나 750 °C와 850 °C에서는 Co, Fe, Cr, Ni의 순으로 부식속도가 빨라지는 것으로 나타났다. Fig. 2는 이들 금속의 혼합용융염,

LiCl-Li₂O에서 25 시간 부식에 의한 부식층 두께를 나타낸 것이다. 650 °C에서는 각 금속들간의 부식층 두께에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 그러나 750 °C와 850 °C에서는 Ni, Fe 및 Mo의 부식속도가 느린 것으로 나타났고, Cr, Co의 순으로 부식속도가 빨라졌으며, 특히 Co의 부식속도가 더욱 빠른 것으로 나타났다. Fig. 1과 Fig. 2를 비교해 보면 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서 부식속도가 용융염, LiCl에서 보다 빠르고, 온도가 높을수록 부식속도의 증가가 크며 850 °C에서는 혼합용융염에서의 부식속도가 LiCl에서 보다 3 ~ 20배 빨라지는 것을 알 수 있다. 이러한 결과로 보아 혼합용융염에서 부식속도가 느린 Fe, Ni, Mo와 고온 내산화성에 필수적인 Cr을 구성 원소로 하는 5 종류의 기존 합금과 자체 제조한 Fe-18Cr-27Ni(Fe-base-#5) 합금의 부식특성을 조사하였다.

3.2. 합금의 부식속도

Fig. 3에 각 합금의 용융염, LiCl에서 25 시간 부식시험에 의한 온도에 따른 무게변화를 나타내었다. 부식속도는 Incoloy 800H와 Hastelloy C-276이 가장 느린 것으로 나타났으며, Fe-base-#5, Inconel 601, Inconel 600의 순으로 부식속도가 빨라지는 것으로 나타났다. 이러한 합금들의 부식속도는 구성원소의 부식특성과 관련된 것으로 생각된다. 즉 용융염, LiCl에서 부식속도가 낮은 Fe을 base로 한 합금과 Mo 농도가 높은 합금의 부식속도가 느리고, 부식속도가 빠른 Ni을 base로 한 합금의 부식속도가 빠르게 나타났다. 또한 부식속도는 1.5 μm/h 이하로 낮은 편이다.

Fig. 4에 이들 합금의 혼합용융염, LiCl-Li₂O 부식시험 결과를 나타내었다. Incoloy 800H와 Fe-base-#5 합금의 부식속도가 가장 느리고, Inconel 600과 Inconel 601의 부식속도가 빠른 것으로 보아 Fe-base 합금이 Ni-base 합금보다 내식성이 높은 것을 알 수 있다. 또한 Inconel 601과 성분이 비슷하나 Mo의 농도가 높은 Hastelloy C-276의 부식속도가 훨씬 빠른 것으로 보아 Mo는 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서 합금의 부식을 가속화 하는 것을 알 수 있다.

Fig. 3과 Fig. 4를 비교해 보면 650 °C에서 두 용융염 분위기에서 부식속도는 큰 차이가 없으나 온도의 증가에 따라 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서 부식속도가 급속히 증가하여 850 °C에서는 LiCl에서 보다 4 ~ 10배 빠른 부식속도를 나타내었다. 이러한 결과는 저온에서 합금의 부식속도에 미치는 Li₂O의 영향은 아주 작고 온도가 높을수록 영향이 큰 것을 의미한다. 이러한 Li₂O의 영향은 부식반응에 참여하는 Li₂O가 해리되어 형성되는 산소이온 O²⁻이며, Li₂O의 해리도가 저온

에서 낮고 온도증가에 따라 증가하기 때문일 것으로 생각된다.

3.3. 합금의 부식층 구조

Fig. 5에 750 °C, 혼합용융염, LiCl-Li₂O분위기에서 25시간 부식시험한 Fe-base-#5와 Inconel 600 시편표면의 X선 회절 결과를 나타내었다. 이들 합금의 부식층은 다 같이 LiMO₂와 Ni의 혼합물로 판명되었다.

Fig. 6에 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서 750 °C, 25시간 부식시험한 시편부식층의 EPMA 선 분석결과를 나타내었다. 부식층은 흰색과 어두운색의 2상 조직을 나타내었으며, EPMA 분석결과 흰색을 가진 상은 Ni이고 어두운 색은 Cr, Fe 그리고 O 농도가 높은 것으로 보아 Li(Cr,Fe)O₂임을 알 수 있었다. 모재와의 계면부근의 부식층에는 Ni의 입자가 작고 수량도 적으며, Ni과 산화물 사이에 기공이 보이지 않으나, 외표면으로 갈수록 Ni의 입자가 크고 Ni과 산화물 사이에 크랙상의 기공이 형성된 것도 볼 수 있었다. 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서는 부식층과 모재의 계면에서 내부로 부식층이 성장[9]하기 때문에 위에서 언급한 현상은 부식반응 초기에는 산화물이 형성되나 시간의 경과에 따라 산화물에서 Ni이 석출되는 것으로 판단할 수 있다.

Fig. 7에 Fe-base-#5 합금의 혼합용융염 부식층 구조와 EPMA 결과를 나타내었다. 부식층의 형태는 Inconel 600(Fig. 6)과 유사한 2상 조직을 나타내었으며, EPMA 분석결과 이들 2상은 각각 Li(Cr,Fe)O₂와 Ni으로 판명되었다.

Fig. 6과 Fig. 7을 비교해 보면 Ni-base 합금에서 Ni의 입자가 크고 석출된 수량도 많으며, Ni 입자와 산화물 사이에 기공도 많이 형성된 것을 알 수 있었다. 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서의 부식은 산화물 이온 O²⁻에 의한 염기성 용해(basic fluxing)기구에 의해 진행됨을 알 수 있었다 [9]. 즉 시편에 형성된 Cr₂O₃ 보호막이 O²⁻와 반응하여 CrO₄²⁻을 형성하여 용융염으로 용해되고 그 후 용융염에서 Li(Cr,Ni,Fe)O₂의 형태로 다시 석출되는 두 단계 과정으로 부식층이 성장한다. 본 시험에서는 석출된 Li(Cr,Ni,Fe)O₂에서 Ni이 석출되어 Li(Cr,Fe)O₂와 Ni의 2상 구조를 형성하는 3단계로 나타났다.

LiMO₂의 밀도는 4.81 g/cm³[10], Ni의 밀도는 8.9 g/cm³이므로 Ni의 석출로 인하여 체적이 감소하여 Ni과 산화물 사이에 기공이 형성되는 것으로 판단된다. 따라서 Ni의 석출량이 많을수록 기공이 많아지고, 부식속도가 증가할 것으로 판단되며, 이러한 부식반응기구로 본 시험에서 나타난 Ni-base 합금이 Fe-base 합금보다 부식속도가 빠른 현상을 설명할 수 있다.

4. 결 론

1. 용융염, LiCl에서는 Mo의 내식성이 가장 좋고, Co, Fe, Cr, Ni 순으로 내식성이 약해지는 것으로 나타났다.
2. 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서는 Ni, Fe, Mo의 내식성은 좋고, Cr 특히 Co의 내식성이 가장 약한 것으로 나타났다.
3. 용융염, LiCl에서는 Incoloy 800H와 Mo 농도가 높은 Hastelloy C-276의 내식성이 가장 좋은 것으로 나타났고, 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서는 Fe-base 합금의 내식성이 Ni-base 합금보다 내식성이 좋은 것으로 나타났다.
4. 혼합용융염, LiCl-Li₂O에서는 반응 초기에 형성된 산화물에서 Ni이 석출되어 부식층은 Li(Cr,Fe)O₂와 Ni의 2상 구조를 형성하며, Ni 석출량이 많을수록 부식층에 기공이 더 많이 형성되어 부식속도를 증가시키는 것으로 판단된다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. J. A. Goebel and F. S. Pettit, *Met Trans*, 1, 1943 (1970).
2. S. Kameswari, *Oxid Met*, 26, 33 (1986).
3. D. W. Mckee, D. A. Shores and K. L. Luthra, *J. Electrochem Soc*, 125, 411 (1978).
4. G. C. Wood, *Oxid Met*, 2(1), 11 (1970).
5. W. H. Smyrl and M. J. Blanckburn, *Corrosion*, 31, 370 (1972).
6. F. Colom and A. Bodalo, *Corros Sci*, 12, 73 (1972).
7. G. J. Janz, C. B. Allen and J. R. Downey, Eutectic Data, TID-27163 (1978).
8. R. Viswanathan, *Corrosion*, 24, 359 (1968).
9. S. H. Cho, S. C. Park, J. S. Zhang, Y. J. Shin and H. S. Park, Korean J. Mater. Res. to be published
10. L. D. Dyer, B. S. Borie Jr., and G. P. Smith, *J. Am. Chem Soc*, 76, 1499 (1954)

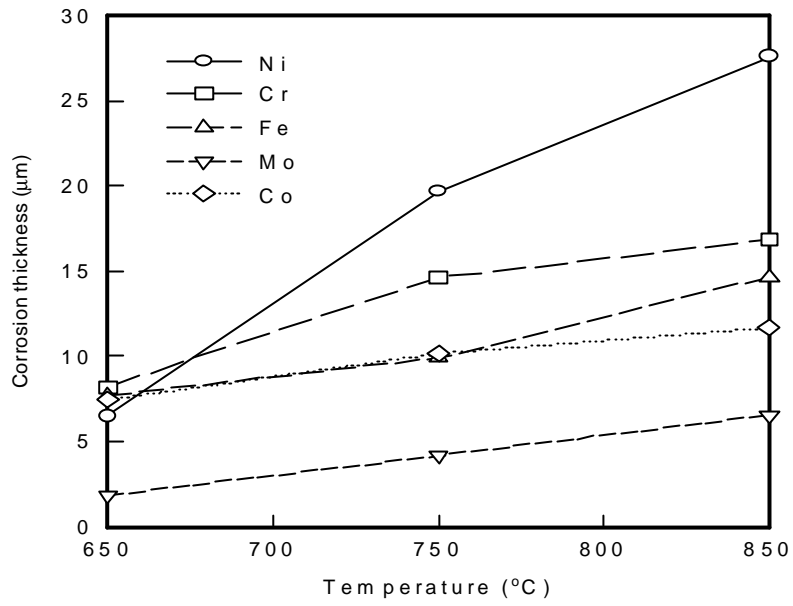


Fig. 1. Corrosion thickness of pure metals in molten salt of LiCl for 25 hours, as a function of temperature.

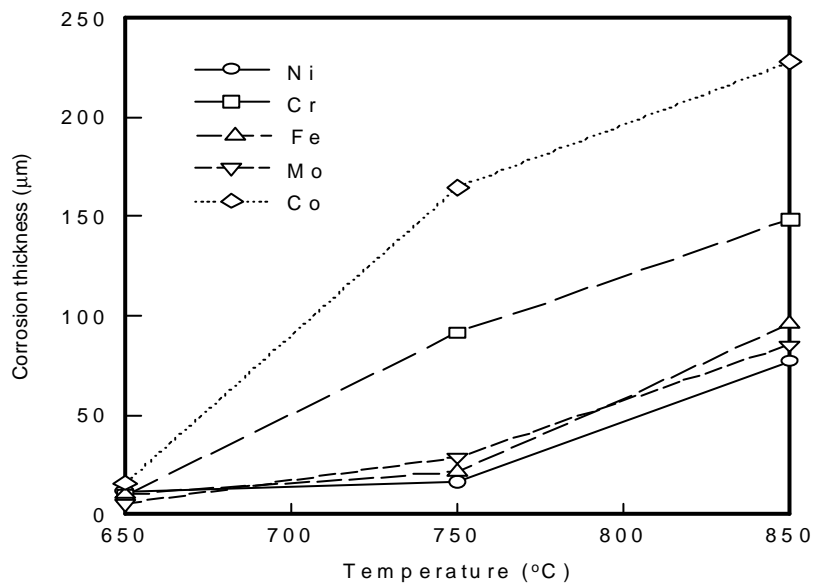


Fig. 2. Corrosion thickness of pure metals in molten salt of LiCl-Li₂O for 25 hours, as a function of temperature.

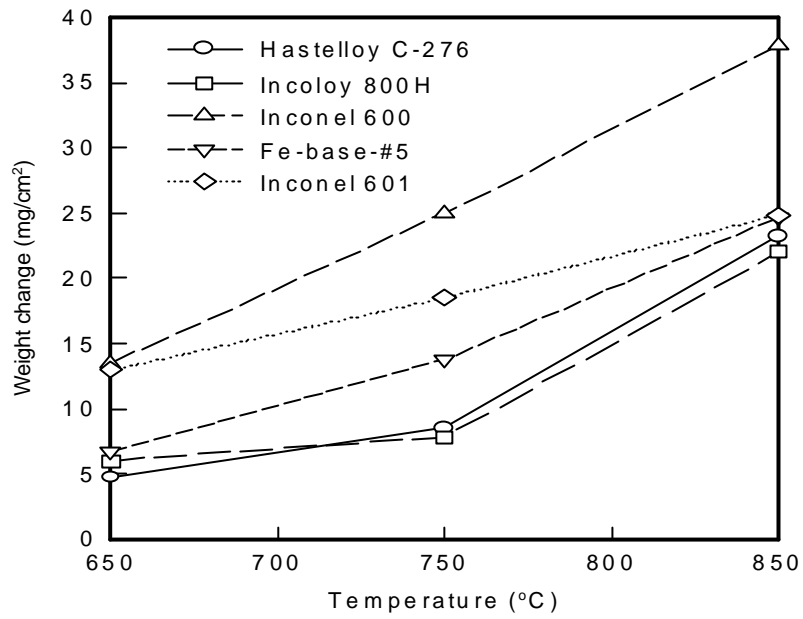


Fig. 3. Weight change of alloys in molten salt of LiCl for 25 hours, as a function of temperature.

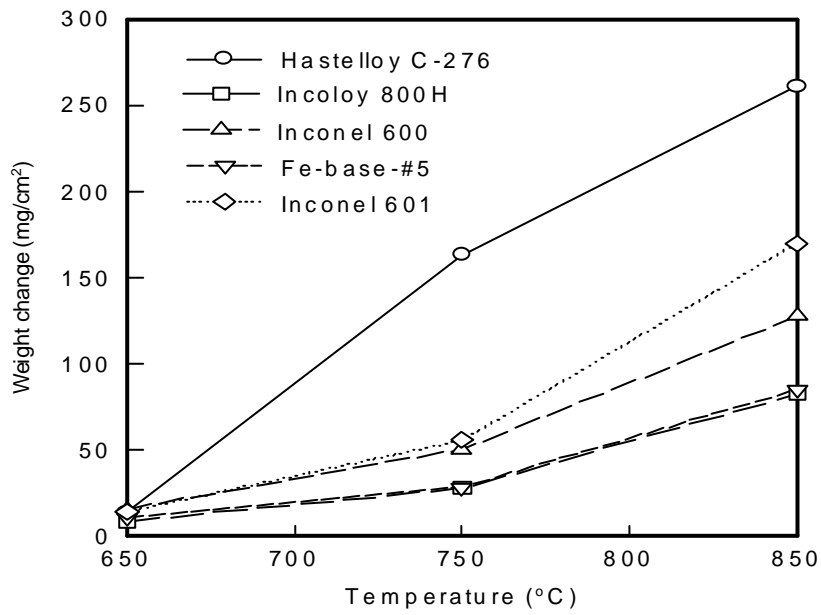


Fig. 4. Weight change of alloys in molten salt of LiCl-Li₂O for 25 hours, as a function of temperature.

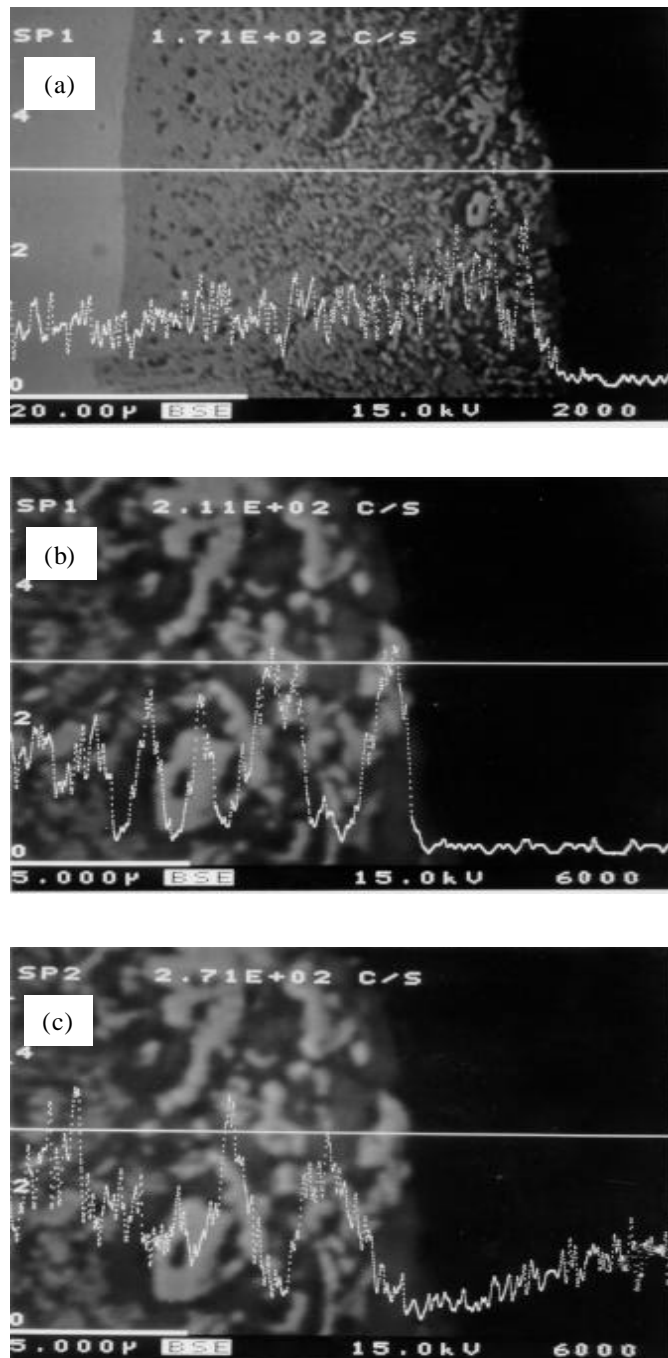


Fig. 7. Microstructure and EPMA analysis of the scale on Fe-base-#5 corroded in molten salt of LiCl - Li₂O at 750°C for 25 hours; (a) microstructure, (b) line scan x-ray analysis of Ni, (c) line scan x-ray analysis of O.

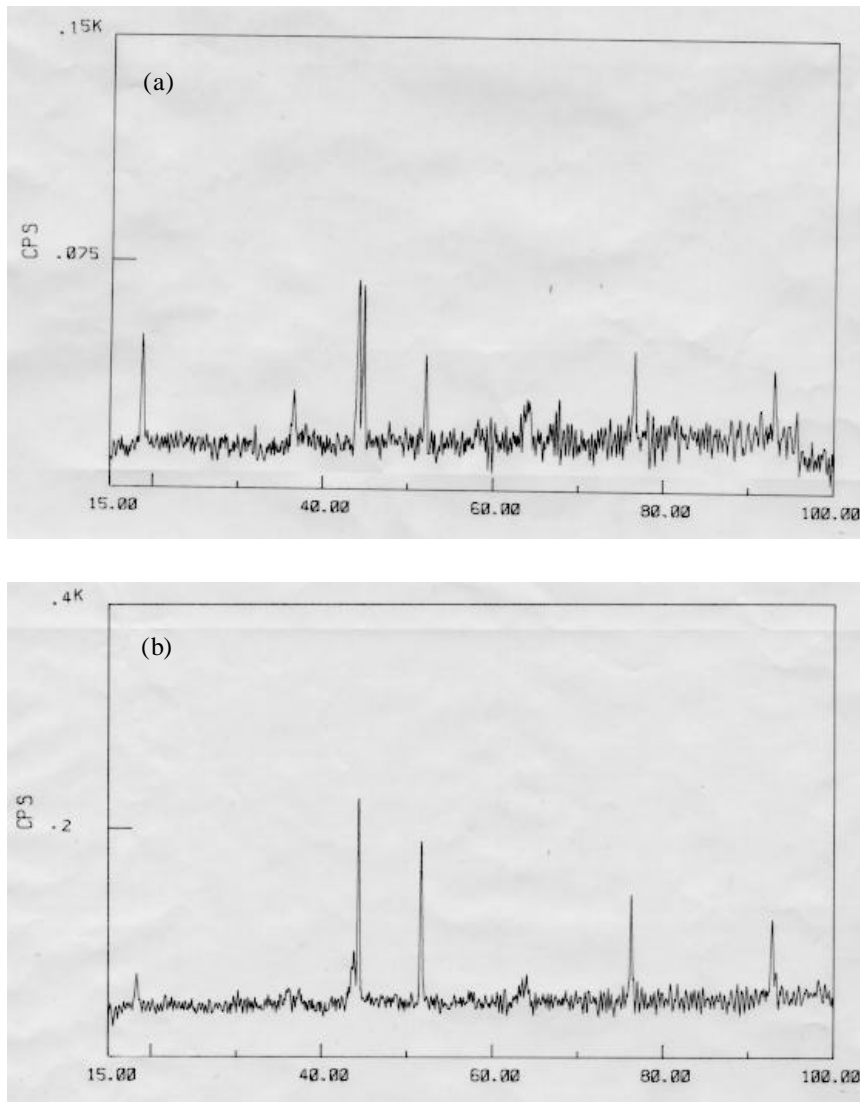


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of the scales on alloy specimens in molten salt of LiCl-Li₂O at 750°C for 25 hours, (a) Fe-base-#5, (b) Inconel 600.

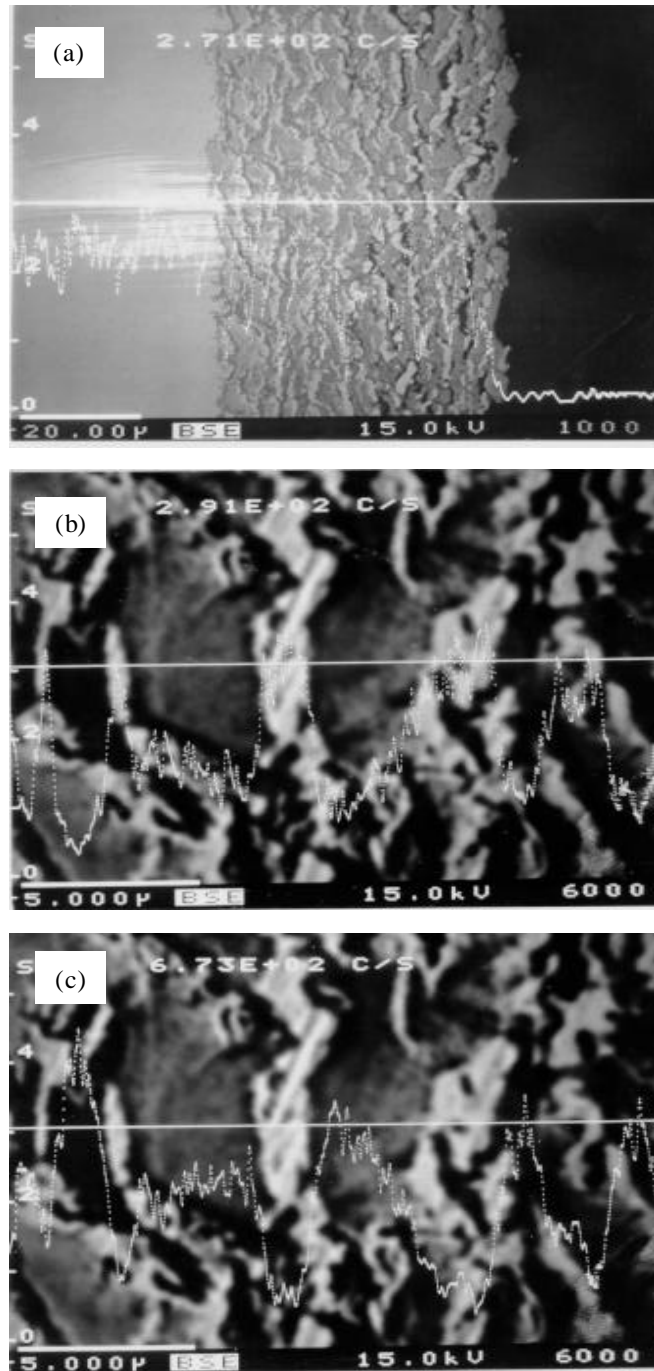


Fig. 6. Microstructure and EPMA analysis of the scale on Inconel 600 corroded in molten salt of LiCl - Li_2O at 750°C for 25 hours;
 (a) microstructure (b) line scan x-ray analysis of Ni
 (c) line scan x-ray analysis of O.