

오스테나이트 스테인레스강의 고온용융염 부식거동연구

조수행 · 박상철* · 정명수 · 장준선** · 신영준

한국원자력연구소
*충남대학교 금속공학과
**대련이공대학 재료공정계

A Study on the Corrosion Behavior of Austenitic Stainless Steel in Hot Molten Salt

Soo-Haeng Cho, Sang-Chul Park, Myeong-Soo Jeong, Jun-Shan Zhang and Young-Joon Shin

Korea Atomic Energy Research Institute, Taejeon 305-353

*Dept. of Metallurgical Eng. ChungNam National University, Taejeon 305-764

**Dept. of Materials Eng. Dalian University of Technology, Dalian, China

(1998년 10월 21일 받음, 1998년 12월 26일 최종수정본 받음)

초 록 LiCl 및 LiCl/Li₂O 용융염분위기에서 오스테나이트 스테인레스강, SUS 316L과 SUS 304L의 부식특성을 650~850°C 온도범위에서 조사하였다. SUS 316L과 304L의 부식층은 외부 Li(CrFe)O₂와 내부 Cr₂O₃의 2층 구조를 형성하였다. LiCl 용융염중에서는 균일한 부식층이 형성되지만, LiCl/Li₂O 혼합용융염중에서는 균일한 부식층 형성외에 입계부식이 발생하는 것을 알 수 있었다. 750°C까지 온도 증가에 따른 부식속도의 증가속도는 느리고, 750°C 이상에서는 부식속도가 급격히 증가하였다. 용융염분위기에서 SUS 316L은 SUS 304L에 비하여 부식속도가 느려서 보다 좋은 내식성을 나타내었다.

Abstract Corrosion behavior of austenitic stainless steels of SUS 316L and SUS 304L in molten salt of LiCl and LiCl/Li₂O has been investigated in the temperature range of 650~850°C. Corrosion products of SUS 316L and 304L in hot molten salt consisted of two layers—an outer layer of Li(CrFe)O₂ and an inner layer of Cr₂O₃. The corrosion layer was uniform in molten salt of LiCl, but the intergranular corrosion occurred in addition to the uniform corrosion in mixed molten salt of LiCl/Li₂O. The corrosion rate increased slowly with the increase of temperature up to 750°C, but above 750°C rapid increase in corrosion rate observed. SUS 316L stainless steel showed slower corrosion rate than SUS 304L, exhibiting higher corrosion resistance in the molten salt.

1. 서 론

무기염의 용융체인 용융염은 이온성 액체로서 이온들간의 상호작용은 정전기적 힘에 의하기 때문에 고온에서 증기압과 점성이 낮은 액체로 반응매체로서 여러공정, 즉 금속의 전해채취(electrowinning), 금속처리, 전기도금, 유리공업, 열전달, 유기 혹은 무기반응 등에 이용되고 있다. 또한, 우라늄과 플루토늄의 분리·정제를 위한 salt transport공정, 용융염계에서 염화반응과 전기분해반응을 이용한 salt cycle공정, MOX (Mixed Oxide Fuel) 핵연료 제조 및 고속로핵연료 제조공정 등은 고온용융염계에서 이루어진다. 따라서 이러한 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행되어 왔다. 특히 제트엔진과 가스터빈에서는 대기중에서 흡수되는 염과 연료중에 함유된 유황성분에 의해 발생하는 심각한 고온용융염 부식의 연구가 보고되었다.^{1~4)} 기타 용융염분위기에서의 부식실험도 많이 진행되었으며,⁵⁾ 그 중 다수는 높은 열효율, 높은 환경친화성, 모놀화 특성 등을 지닌 연료전지에 이용되는 용융탄산염⁶⁾과 융점이 낮은 LiCl-KCl 공융용융염에 관한 연구이다.^{7~11)}

사용후핵연료 차세대 관리공정은 LiCl을 반응매체로 사용하여, 반응 중 Li₂O가 생성되어 LiCl/Li₂O 혼합용융염분위기를 형성한다. 이러한 혼합용융염분위기에서 부식실험이 수행되지 않아 재료의 내식성에 관한 데이터도 거의 없는 실정이다. 따라서 용융염 취급장치 구조재료 개발의 일환으로 여러 기존재료의 LiCl 및 LiCl/Li₂O 용융염 부식특성의 조사가 필수적이다. 본 연구에서는 강도 및 인성 등의 기계적 성질이 우수하고 높은 내식성을 갖고 있어 여러 가지 부식물질을 저장하고 취급하는 재료로 사용되는 오스테나이트 스테인레스강 SUS 316L과 SUS 304L의 부식거동을 조사하여 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다. 따라서 본 연구에서는 부식층의 구조와 특성, 재료의 내식성의 비교평가를 주요 연구내용으로 하고 부식기구에 대하여는 초기단계적 면에서만 고찰하였다.

2. 실험 방법

실험실적 고온부식 시험방법중에서 도가니시험(crucible test)방법을 이용하였으며, 도가니시험은 용융염이 담겨져 있는 도가니에 시편의 일부분 또는 전부를 담금으로서 부식 환경이 조성되며, 이러한 방법들은 용융염에 완전히 침적되

Table 1. Chemical composition of SUS 316L and 304L

Stainless steel	Chemical composition (wt.%)							
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
SUS316L	0.023	0.60	0.81	0.022	0.003	17.19	12.05	2.29
SUS304L	0.023	0.50	1.07	0.022	0.004	17.84	9.85	0.11

거나 박막상으로 합금에 부착되기 때문에 실제의 경우보다 부식조건이 가혹하여 재료선정의 목적으로 적합하다. 부식 정도는 단면의 두께측정,¹²⁾ 탈스케일 후의 무게감소 등으로 결정된다. 본 연구에서 사용한 시편은 국내 포항제철(주)의 제품인 SUS 316L과 304L이며, 이들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시편의 크기는 10 mm(W) x 20 mm(H) x 1.5 mm(T)이었다. 시편은 에머리 페이퍼로 # 2,400까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지한 후 건조시켜 시편의 무게를 측정하였다. LiCl 용융염과 LiCl/Li₂O 혼합용융염(3:1, wt.%)을 각각 알루미늄 도가니에 11g 넣고 시편을 완전 침적시켜 650, 750 및 850°C 로에 25시간 방치하였다. 시험 종료 후 시편을 30% HNO₃ 용액에서 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였다. 부식생성물, 미세조직은 광학현미경, 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하여 관찰·분석하였다.

3. 결과 및 고찰

용융염부식층의 특성

Fig. 1은 SUS 316L을 850°C LiCl 용융염(a)와 LiCl/Li₂O 혼합용융염(b)에서 25시간 부식시험 후 시편표면의 X선 회절결과를 나타낸 것이다. 이들 용융염중의 부식물은 Li(CrFe)O₂로 판명되었다. Fig. 2는 850°C에서 LiCl 용융염 부식시험 후 30% HNO₃ 용액으로 세척하여 침전된 scale의 X선 회절결과를 나타낸 것이다. Li(CrFe)O₂ 외에 표면 X선 회절에서 나타나지 않았던 Cr₂O₃가 나타났다. 이것은 용융염에서 형성된 부식층은 적어도 두가지 산화물의 구조층으로 이루어지는 것을 의미한다. Fig. 3은 SUS 316L의 LiCl 용융염 부식층의 단면조직과 X-선 mapping 원소분석결과이다. 부식층은 2층구조로 되어있으며, 내부층은 크롬과 산소농도가 높은 것으로 보아 Cr₂O₃이고 외부 표면층은 내부층에 비해 크롬농도가 비교적 낮고 Fe의 농도는 더 높은 것으로 보아 시편표면 X선 회절에서 나타난 Li(CrFe)O₂로 생각된다. 이러한 2층구조는 Fe-Cr합금에서 잘 나타나는 구조이다. 산화과정에서 금속이온은 산화층 바깥으로 확산해 부식환경과 반응하여 외부층을 형성하고 산소이온은 산화층 안으로 이동하여 내부 산화층과 모재 계면에서 금속과 반응하여 내부층을 형성한다.¹³⁾ 2층 산화물의 종류와 상대두께는 재료성분과 부식환경의 산화 포텐셜에 의존한다. Fe-Cr합금에서는 Cr 농도의 증가에 따라 내층 Cr₂O₃의 두께가 증가하고 외부 FeO, Fe₃O₄, Fe₂O₃의 두께가 차례로 감소하며 오스테나이트 스테인레스강에 해당하는 Fe-18%Cr 합금에서는 거의 단일한 Cr₂O₃의 치밀한 보호막을 형성한다. 그러나 18% 이상의 크롬을 포함한 합

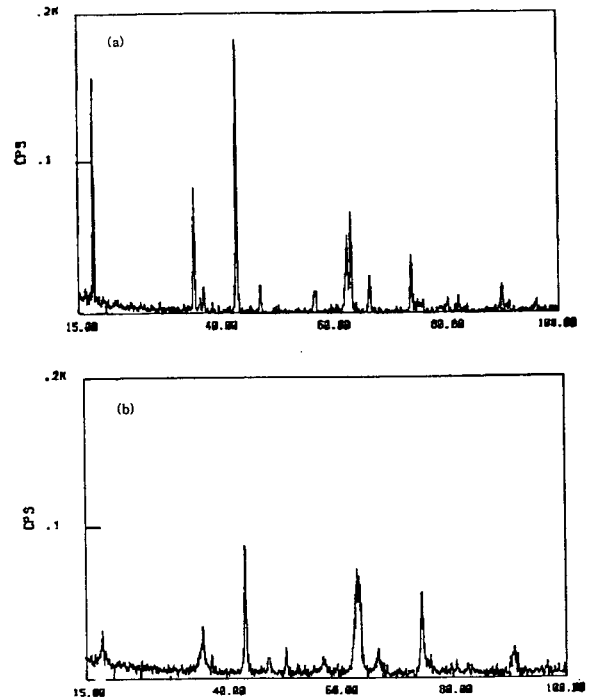


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of SUS 316L stainless steel in molten salt of LiCl (a) and LiCl + Li₂O (b) at 850°C for 25 hours.

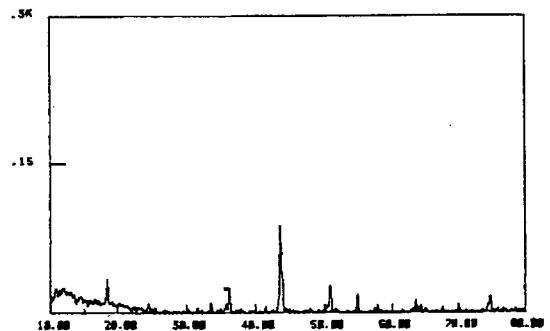


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of precipitated oxide scale of SUS316L stainless steel in molten salt of LiCl at 850°C for 25 hours.

금에서도 산화 포텐셜이 낮으면 치밀한 보호막이 형성되지 않는다.¹³⁾ LiCl은 용융염중의 산화성 불순물에 의해 산화반응이 일어나므로 산화 포텐셜이 극히 낮고 치밀한 Cr₂O₃ 보호막이 형성되지 않을 것으로 판단되며, Fig. 3의 내층 Cr₂O₃는 시편 제조후 방치기간 및 가열과정에서 형성된 것으로 생각된다. 따라서 LiCl 용융염에서의 부식은 주로 금속 양이온이 Cr₂O₃ 바깥으로 확산해 나가 용융상태의 LiCl 및 용융염에 용해된 산소와 반응하여 Li(CrFe)O₂을 형성하는 과정으로 생각된다. LiCl/Li₂O는 산소이온의 농도가 LiCl

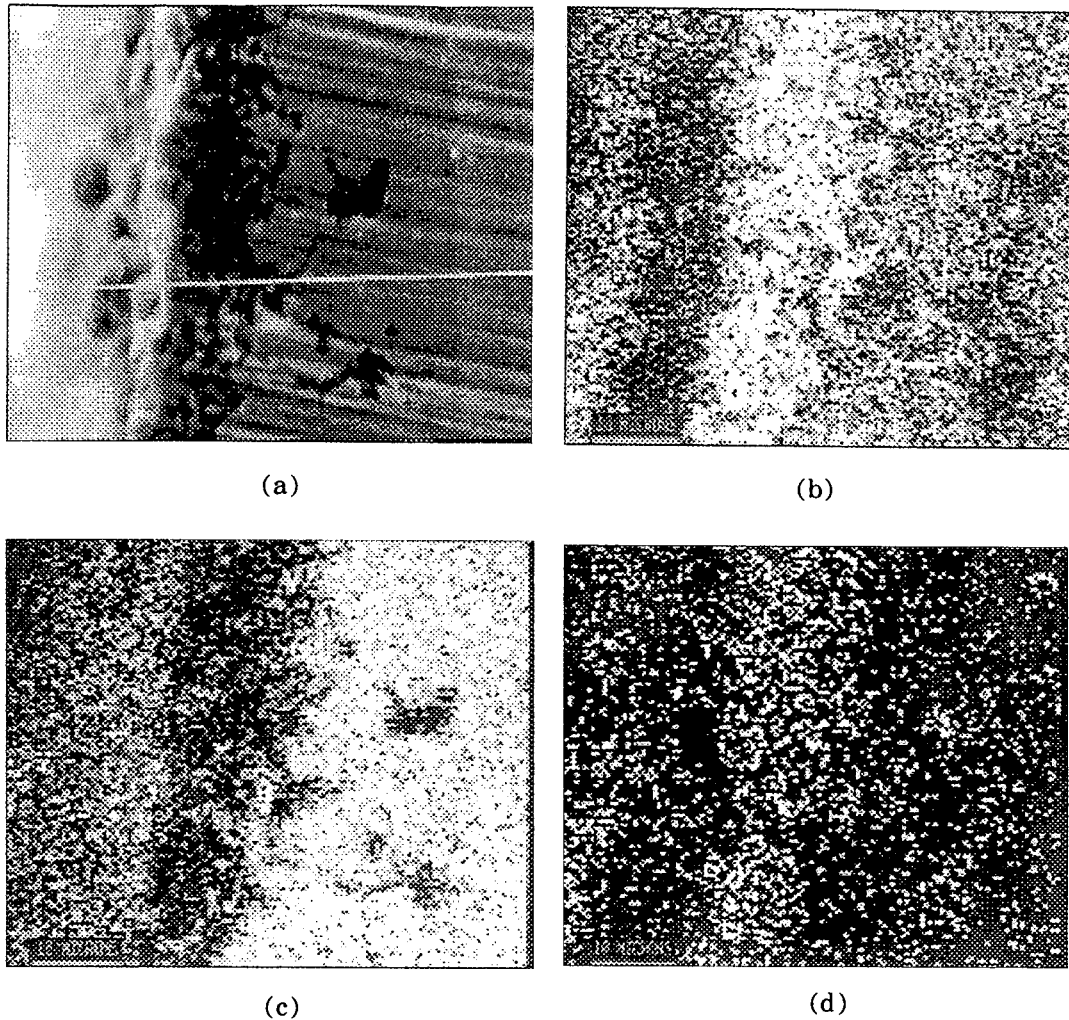


Fig. 3. Distribution of elements on the cross section of SUS 316L stainless steel in molten salt of LiCl at 850°C for 25 hours, (a) SEM photograph, (b) Cr mapping, (c) Fe mapping, and (d) O mapping.

보다 높아 $\text{Li}(\text{CrFe})\text{O}_2$ 표면층 형성과 동시에 산소이온이 Cr_2O_3 내부로 이동하여 모재 계면에서 Cr_2O_3 을 형성하는 과정이 일어날 것으로 판단된다. 크롬산화물이 형성되면 피막과 인접한 모재에 크롬고갈층이 형성되는 현상이 보고되었다.¹⁴⁾ 본 실험에서는 SUS 316L을 700°C, LiCl 분위기에서 부식실험 후 부식물을 세척한 후 시편의 표면층의 화학조성을 EDS로 분석한 결과를 Table 2에 나타내었다. 크롬의 농도가 SUS 316L 모재의 크롬농도에 비하여 많이 감소된 것으로 보아 본 실험에서도 크롬의 고갈층이 형성된 것으로 판단된다.

Fig. 4는 SUS 316L을 650°C에서 LiCl/Li₂O 혼합용융염, 25 시간 부식시킨 후 30% HNO₃ 용액으로 세척한 후

Table 2. Chemical composition in vicinity of Cr₂O₃ scale of SUS 316L stainless steel corroded in LiCl at 750 °C for 25 hours.

Element	Cr	Ni	Mo	Fe
Composition(wt.%)	10.98	30.43	4.44	45.89

시편의 단면을 나타낸 것이다. 혼합용융염부식 시편표면 부근에는 입계에 필립상의 부식물이 형성되었으며 질산세척 시 입계가 용해되어 결정립이 떨어져 나온 것을 볼 수 있었다. 그러나 같은 조건에서 LiCl 용융염 부식시편에서는 그런 양상을 볼 수 없었다. 즉 LiCl 용융염에서는 균일부식 거동을 나타내지만, LiCl/Li₂O 혼합용융염에서는 균일부식 외에 입계에 따른 국부부식도 진행되는 것을 알 수 있었다. 오스테나이트 스테인레스강의 입계부식은 상온에서 잘 나타나는 현상이다. 즉, 고온처리 상태의 스테인레스강을 예민화 온도에서 가열하면 입계에 따라 탄화물이 석출하여 입계부근의 크롬농도가 낮아져 내식성이 약해지므로 입계에 따라 부식되는 현상이다.¹⁵⁾ 본 실험에서 나타난 입계부식이 탄화물의 형성과 어떤 관계가 있는 가를 살펴보았다. Fig. 5는 LiCl/Li₂O 혼합용융염 부식실험 후 SUS 304L의 시편 내부의 미세조직을 나타낸 것이다. 650°C, 25시간 부식실험 후 입계에 탄화물이 석출되지 않았다. 그러나 750°C와 850°C에서는 탄화물이 석출되었으며, 850°C에서 탄화물이 크게 성장한 것을 알 수 있었다. Fig. 6은 같은 LiCl/Li₂O

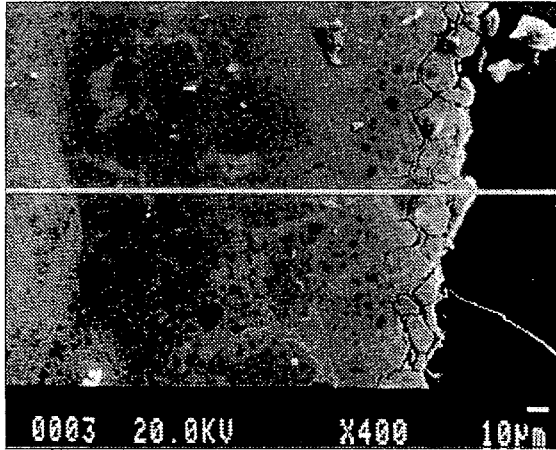
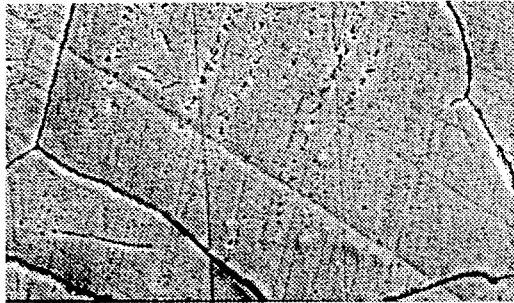
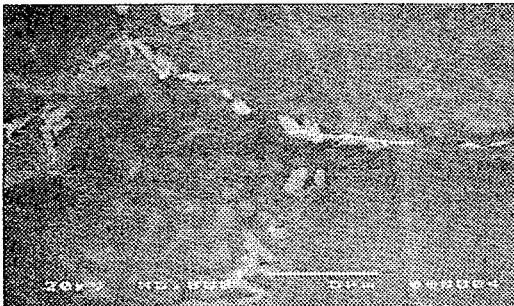


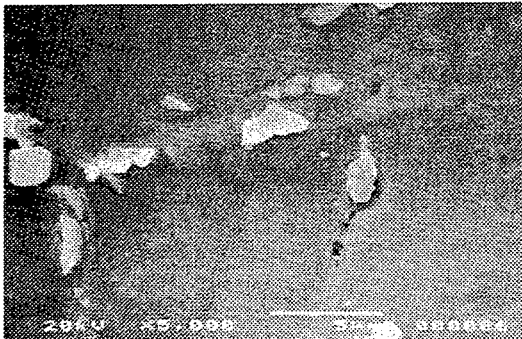
Fig. 4. Microstructure of cross section of SUS 316L stainless steel after removing the oxide scale.



(a)

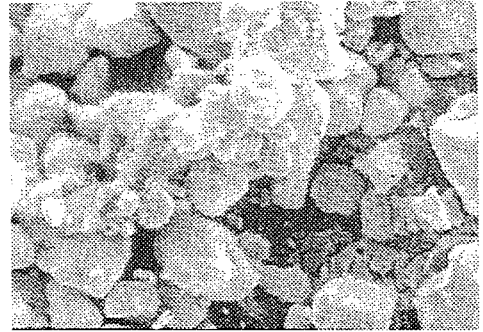


(b)

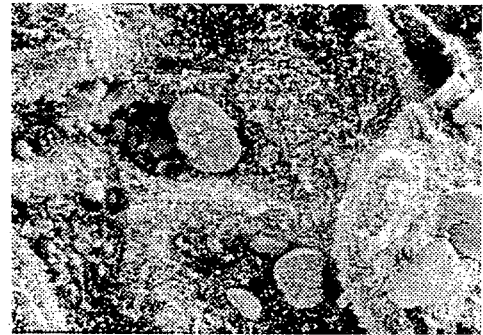


(c)

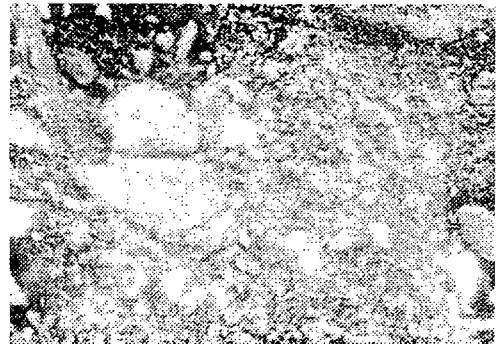
Fig. 5. Microstructures of SUS 304L stainless steel in molten salt of LiCl + Li₂O at (a) 650 °C, (b) 750 °C, and (c) 850 °C for 25 hours.



(a)



(b)



(c)

Fig. 6. SEM photographs of the powder precipitated oxide scale of SUS 304L stainless steel in molten salt of LiCl + Li₂O at 650 °C (a), 750 °C (b), and 850 °C (c) for 25 hours.

혼합용융염 부식실험 후 세척되어 나온 분말의 SEM 사진을 나타낸 것이다. 사진에 원형과 같은 큰 입자들은 오스테나이트 결정립이고 작은 입자들은 산화물입을 Fig. 7의 EPMA 점분석 결과로 알 수 있었다. 650 °C에서 오스테나이트 결정립이 많이 떨어져 나온 것을 보아 입계부식이 제일 심하게 나타났으며, 750 °C, 850 °C 차례로 온도가 높을수록 입계부식이 잘 일어나지 않는 것을 알 수 있었다. 이와 같이 입계부식과 입계탄화물의 석출은 상반된 경향을 나타내었으며, 본 실험의 입계부식은 탄화물의 석출과는 밀접한 관계가 없는 것으로 생각된다. 사실상 본 실험의 입계부식은 Cr₂O₃가 입계에 따라 성장하는 현상이며 예민화와 관련된 상온 입계부식과는 다른 현상이다. 입계부식이 저온에서 심하고, 또 LiCl/Li₂O 혼합용융염에서 심하게 나타나는

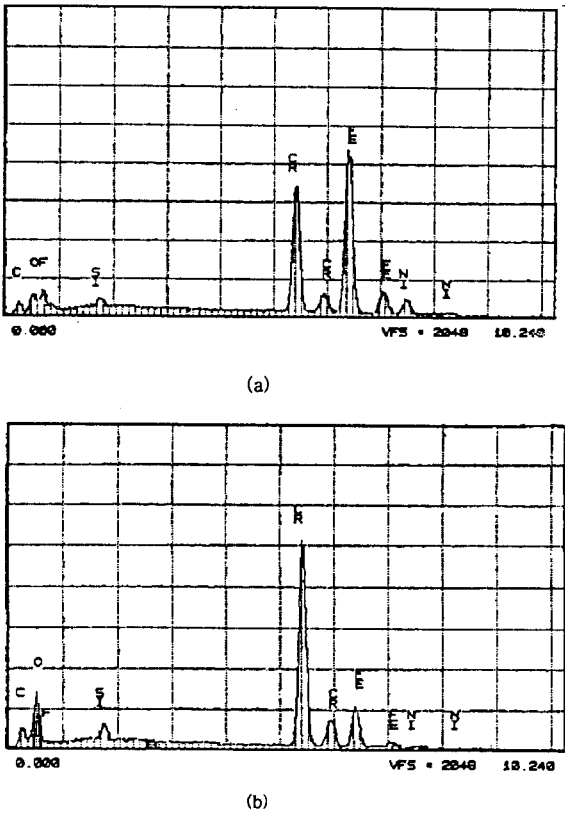


Fig. 7. EDS analysis of the powder precipitated oxide scale of SUS304L stainless steel in molten salt of LiCl/Li₂O, (a) result from large particle in Fig. 6(a), (b) result from powder in Fig. 6 (c)

것으로 보아 입계부식은 용융염의 산소농도 및 합금중의 원소확산과 밀접한 관계가 있는 것으로 생각된다. 이미 언급한 바와 같이 산소농도가 비교적 높은 LiCl/Li₂O 혼합용융염에서는 산소이온이 내부로 이동하여 내부층과 모재 계면에서 크롬과 반응하여 Cr₂O₃을 형성할 수 있을 것이다. 그러나 크롬고갈층이 현저히 형성된 단계에서는 크롬농도의 부족으로 Cr₂O₃이 균일부식층을 유지하면서 내부로 성장하기 어렵고, 내부의 크롬이 고갈층을 통하여 Cr₂O₃과 모재 계면까지 확산되어야 Cr₂O₃가 형성될 수 있을 것으로 생각된다. 저온에서는 격자확산속도가 느리고, 입계확산이 격자확산보다 훨씬 빨라서¹⁶⁾ 내부층 Cr₂O₃의 성장은 주로 크롬이온의 입계확산에 의존하여 입계부식형태로 나타난 것으로 생각된다. 따라서 온도의 증가에 따라 격자확산속도가 빨라지므로 고온에서는 입계부식보다 전면부식이 우세한 것으로 생각된다.

부식에 따른 중량변화

SUS 304L과 316L 시편의 각 부식환경과 온도에 따른 부식 후 무게를 측정된 결과를 Fig. 8에 나타내었다. 850 °C, LiCl에서 304L의 실험결과를 제외한 모든 실험 결과는 두 부식환경에서 SUS 316L의 부식속도가 304L에 비하여 느린 것으로 나타나 SUS 316L이 보다 높은 내식성을 나타냄을 알 수 있었다. 또한 750 °C 이하에서는 온도가 증가함에 따라 부식속도의 증가가 크지 않았으나 750 °C 이상에

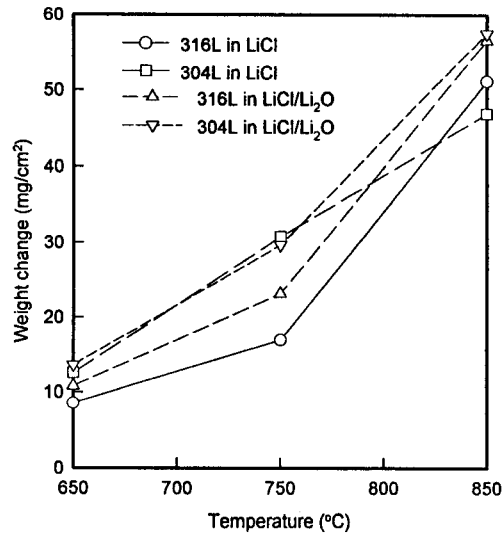


Fig. 8. Weight change of SUS 316L and 304L in molten salt for 25 hours, as a function of temperature.

서는 온도의 증가에 따라 부식속도가 급격히 증가하는 것으로 나타났다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 316L는 LiCl/Li₂O 혼합용융염분위기에서 부식에 의한 무게변화가 LiCl에서 보다 크게 나타났다고 304L는 850 °C에서는 혼합용융염 분위기에서 부식이 빠르고 650 °C와 750 °C에서는 큰 차이가 없는 것으로 나타났다. 이와같은 실험결과의 총체적 경향으로 보아 혼합용융염에서 부식이 LiCl에서 보다 빠르다고 판단되었다.

용융염의 산화성은 아래와 같이 정의되는 용융염의 pO²⁻로 표시된다.¹⁷⁾

$$pO^{2-} = -\log(a_{O^{2-}}/a_{O^{0,2-}}) \tag{1}$$

여기서 a_{O²⁻}는 용융염중의 산소이온의 활동도, a_{O^{0,2-}}는 용융염중 Na₂O 혹은 K₂O가 포화용해되었을 때의 산소이온의 활동도이다. 용융염중 산소이온의 활동도가 높을수록 (pO²⁻의 값이 작을수록) 산화성이 강하고 Na₂O 혹은 K₂O가 포화용해된 용융염 (pO²⁻ = 0)의 산화성이 가장 강하다. 염화물은 산소를 포함하지 않으므로 pO²⁻는 용융염에 존재하는 산화물이나 H₂O 등 불순물에 의해 결정된다.¹⁷⁾ 대기중의 산소는 용융염에 용해 되지만 pO²⁻에 기여하는 O²⁻의 농도는 확정하기 어렵고 산화물, H₂O 및 기타 산화성 불순물 (CO₃²⁻, NO₃⁻)에 비해 공기중 산소의 역할은 작은 것으로 알려져 있다. 이것을 입증하기 위하여 Laitinen¹⁸⁾은 LiCl-KCl 공용융염에 NO₃⁻을 첨가하여 부식실험을 진행한 결과 부식속도는 NO₃⁻ 첨가량에 따라 거의 비례적으로 증가하며 NO₃⁻을 첨가하지 않은 고순도 LiCl-KCl 공용융염은 거의 부식성이 없다고 보고하였다. 본 실험의 LiCl 용융염은 산소를 포함하지 않으므로 용융염의 pO²⁻는 염중의 소량의 불순물의 농도에 의존하기 때문에 부식속도가 느리게 나타났으며, LiCl/Li₂O 혼합용융염중에서 부식속도가 LiCl에서 보다 빠른 것은 용융염중에 산소이온의

농도가 높은 것에 기인한 것으로 생각된다. 특히 Li_2O 는 Na_2O , K_2O 와 유사한 성질을 가진 산화물이므로 용융염의 산화성에 크게 기여할 것으로 생각한다.

SUS 316L은 304L보다 Ni 농도가 높고 Mo이 첨가된 재료이다. Ni과 Mo은 상온에서 Cl^- 포함한 분위기에서 재료의 내식성을 높이는 원소이며,¹⁹⁾ 특히 Mo의 효과가 크다.²⁰⁾ Ni과 Mo의 이러한 특성을 이용하여 몇 종류의 내염산 Ni-Mo 합금도 개발되었으나,¹³⁾ 고온 용융염에서는 Ni과 Mo의 부식특성 연구가 진행되지 않는 상태이다. 본 실험에서 316L가 304L보다 내식성이 높은 것으로 보아 Ni과 Mo는 Cl^- 을 포함한 고온 용융염에서도 재료의 내식성을 높이는 유효 원소로 생각된다.

부식속도의 온도의존성은 온도증가에 따른 반응속도 혹은 확산속도의 증가와 같은 kinetics 효과 외에 각 온도에서 LiCl 중 Li_2O 의 용해도에도 관련된다고 생각한다. 따라서 본 실험에서 750°C 이상에서 부식속도가 급격히 증가하는 현상의 원인을 규명하기 위하여 kinetics 고찰 외에 Li_2O 의 용해도에 관한 연구가 필요하다고 생각된다.

4. 결 론

이상과 같은 본 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1) SUS 316L과 SUS 304L의 LiCl , $\text{LiCl}/\text{Li}_2\text{O}$ 용융염 분위기에서 부식층은 외부 $\text{Li}(\text{CrFe})\text{O}_2$ 와 내부 Cr_2O_3 의 2층 구조를 형성한다.

2) LiCl 용융염중에서는 균일한 부식층이 형성되지만 $\text{LiCl}/\text{Li}_2\text{O}$ 혼합용융염중에서는 균일부식 외에 입계에 따른 국부부식이 발생하였다.

3) $\text{LiCl}/\text{Li}_2\text{O}$ 혼합용융염중에서의 부식속도가 LiCl 용융염중에서의 부식속도보다 빠른 것으로 나타났다.

4) SUS 316L은 SUS 304L에 비해 부식속도가 느리고 보다 좋은 내식성을 나타내었다.

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. A. Rahmel and H. J. Engell, *Corrosion*, **18**, 320 (1966).
3. S. Kameswari, *Oxid. Met.*, **26**, 33 (1986).
4. D. W. Mckee, D. A. Shores and K. L. Luthra, *J. Electrochem. Soc.*, **125**, 411 (1978).
5. G. J. Janz, C. B. Allen and J. R. Downey, *Eutectic Data*, TID-27163 (1978).
6. S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2713 (1990).
7. M. M. Kochergin and G. I. Stolyarova, *J. Appl. Chem. USSR*, **29**, 789 (1956).
8. H. R. Copson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 257 (1953).
9. W. H. Smyrl and M. J. Blanckburn, *Corrosion*, **31**, 370 (1972).
10. F. Colom and A. Bodalo, *Corros. Sci.*, **12**, 73 (1972).
11. C. B. Gill, M. E. Staumanis and W. E. Schlechten, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 42 (1955).
12. R. Viswanathan, *Corrosion*, **24**, 359 (1968).
13. 腐食防食協會編, 防食技術便覽, 日刊工業新聞社, 1986
14. M. S. Bornstein and M. A. DeCrescente, *Trans. AIME*, **245**, 1947 (1969).
15. D. A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Macmillan Publishing Company, New York (1992).
16. C. S. Tedmon, D. A. Vermilyea and J. H. Rosolowski, *J. Electrochem. Soc.*, **118**, 192 (1971).
17. 沼田博雄, 西方馬, 春山志郎, 防食技術, **33**, 103 (1984).
18. H. A. Laitinen, *J. Electrochem. Soc.*, **104**, 516 (1957).
19. R. Sandau and C. S. Oldach, *Trans. Electrochem. Soc.*, **81**, 221 (1942).
20. G. N. Flint, *Metallurgia*, **62**, 195 (1960).