리튬용융염계 산화성분위기에서 Haynes 및 Inconel 합금의 고온부식거동

조수행, 임종호, 박성빈, 서중석, 정기정, 박성원
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

1. 서 론

고온 용융염 환원법을 이용한 금속전환기술의 일환인 Li-Reduction 공정은 핫셀 내에서 금속 Li을 취급하는데 따른 안전성의 문제와 Li 재생 및 재순환을 위한 Electrowinning 공정의 복잡성 등 많은 문제점이 대두되었으나, 이를 개선할 수 있는 고온용융염 전해환원법을 개발하였다. 전해환원공정은 650℃ 이상의 고온에서 부식성이 강한 용융염 상에서 반응이 이루어지고, 또한 사용후핵연료의 취급으로 인해 핫셀 내에서 원격으로 조업이 수행되어야 하기 때문에 공정의 성공적인 산업화를 위해서는 무엇보다도 고온용융염 상에서 안정하고 신뢰성 있는 재료개발이 선행되어야 한다. 더욱이 고온용융염 전해환원공정은 양극에서 산소가 발생되는 산화성분위기이기 때문에 이에 적합한 반응기재료의 개발은 매우 중요하다. 그러나 고온 용융염 취급장치재료의 내식성에 관한 연구는 아주 미미한 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산소가 발생하는 고온 $LiCl-Li_2O$ 용융염계 분위기에서 고온용 재료로서 우수한 기계적 성질 및 내부식성을 지닌 합금으로 알려진 Inconel 600, 690 및 Haynes 75, X-750 합금의 부식거동을 고찰하여 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험방법

부식환경 온도는 전해환원공정이 이루어지는 650℃로 설정하였으며, 부식시간은 72 ~ 360시간, Li_2O 농도는 3wt.%, 혼합가스의 농도는 Ar-10%O_2로 하였다. 부식실험은 혼합용융염 $LiCl-Li_2O$를 MgO 실험도가니에 넣고 아르곤 분위기에서 가열하였으며, 용융염의 온도가 650℃에 도달하면 시편을 용융염에 침지시킨 후 용융염 중에 알루미나 튜브(6φ)를 통해 혼합가스를 공급하였다. 주어진 부식반응시간에 도달하면 시편을 용융염으로부터 분리시킨 후 아르곤 분위기에서 로냉하였다. 실험 종료 후 부식된 시편을 증류수에서 초음파 세척하여 용융염을 제거한 다음 건조로에서 24시간 이상 건조한 다음 무게변화를 측정하였으며, 또한 부식생성물 및 부식층의 미세조직 관찰을 위해 XRD, SEM과 EDS를 사용하여 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에서 보는 바와 같이 모든 합금들은 반응시간의 증가에 따라 무게감소를 나타났으며, 특히 Inconel 690은 가장 큰 무게감소를 보이고 있는 반면 Haynes 75가 가장 우수한 내부식성을 나타내었다. 대부분 합금의 부식생성물은 Cr_2O_3, $NiFe_2O_4$으로 나타났으며, 산소와 친화력이 큰 원소인 Al, Nb 및 Ti를 포함한 Haynes X-750의 부식생성물은 부식초기에 Cr_2O_3 및 $NiFe_2O_4$가 표면부식층을 형성하다가, 이들 원소들이 외부확산하여 산화물을 이루었다. Ni-Cr-Fe계 합금의 경우 열역학적 측면에서 초기에 생성되는 산화물은 Cr_2O_3인데 Fe 및 Ni이온은 초기 생성된 Cr_2O_3층을 통해 외부확산하여 산화물을 생성하는 것으로 표면에 생성된 철계산화물인 Fe_2O_3는 NiO와 고상반응을 일으켜 $NiFe_2O_4$의 스피넬형 산화물을 생성하는 것으로 생각된다. 결국 부식생성물은 표면으로부터 $NiFe_2O_4$를 이루고 그 직하에 Cr_2O_3를 형성하고 있는 것으로 생각된다. Fig. 2에 나타낸 Inconel 690의 부식생성물은 다른 합금과는 달리 초기 부식단계에서 단상의 Cr_2O_3만 나타났는데 그것은 Cr의 농도가 약 30% 정도로 높아 산화막으로 공급되는 Cr의 양이 많기 때문으로 판단된다. 즉, Cr_2O_3 산화물층의 성장속도가 Fe 및 Ni 이온의 외부 확산속도보다 크므로 Cr_2O_3 산화물층으로만 구성되는 것으로 생각된다. 그러나 부식시간의 증가에 따라 기지금속내의 Cr이 고갈되면서, Fe 및 Ni 이온의 외부확산으로 인해 Cr_2O_3 산화물층 외부에 $NiFe_2O_4$ 부식층이 형성되는 것으로 판단된

다. 특히 단상의 Cr_2O_3 피막을 형성하는 Inconel 690의 내부식성이 가장 떨어지는 것으로 보아 Cr_2O_3은 효과적인 보호피막의 역할을 하지 못하는 것으로 생각된다. 따라서 Cr, Fe 및 Ni의 양이 내식성을 결정하는 중요한 인자라고 판단되며 용융염 중에 내부식성을 향상시키기 위해서는 일정량 이상의 Ni 첨가 및 Fe와 Cr의 과도한 함유는 내식성 저해에 큰 영향을 미칠 것으로 생각된다. 이러한 결과는 높은 Ni 양, 적은 Fe 양을 지닌 Haynes 75가 가장 우수한 내식성을 보인 Fig. 1의 결과와 일치한다. Fig. 3은 Haynes 75의 부식단면층의 조직과 EDS분석결과로 부식층은 Fe계 산화물, Cr계 산화물의 순으로 적층되었으며, 부식층 직하에 Ni-rich 현상을 보이고 있다. Ni 성분이 산화물 주위에 농축됨으로서 산화속도를 감소시키는 것으로 생각된다. 이는 Ni 함량이 높은 Haynes 75 합금의 부식속도가 낮은 반면 Ni 함량이 낮은 Inconel 690의 부식속도가 높게 나타난 Fig. 1의 결과와 일치한다.

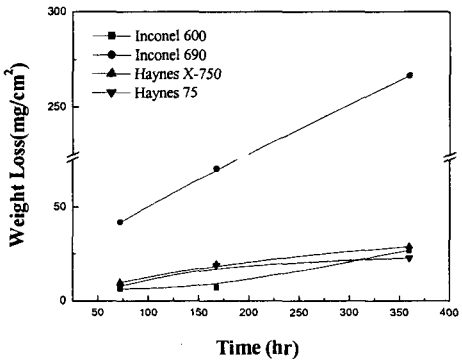

Fig. 1. Weight loss of superalloys corroded at 650℃, as a function of time.

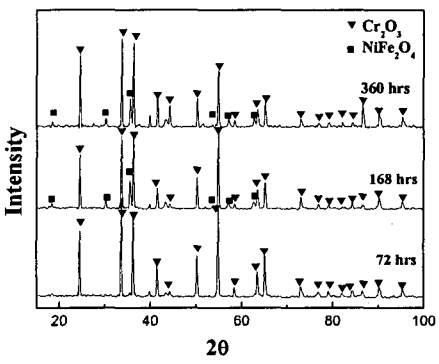

Fig. 2. Corrosion products of Inconel 690 corroded at 650℃ for 72 ~ 360 hrs.

Fig. 3. SEM cross sectional image and elemental distribution of Haynes 75 corroded at 650℃ for 168 hrs.