전해환원공정에서 부식거동에 미치는 합금원소영향

조수행, 김계훈, 김종국, 오승철, 홍순석, 정명수, 강대승, 허진목, 이한수
한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 989번길 111
nshcho1@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료를 처리하기 위해 개발되고 있는 Pyroprocessing은 용융염상에서 운전되는 공정으로 전해환원공정은 고온 리튬용융염계에서 우라늄산화물을 전해환원하는 공정으로 음극에서 우라늄메탈로 환원되며, 양극에서 산소가 발생하는 가혹한 부식환경을 조성한다. 가혹한 부식환경과 핫셀에서 원격으로 운전되는 전해환원공정은 장치의 안정성을 고려하여 우수한 내부식성의 구조재료로 제작된 장치가 요구되는데, 이를 위해 구조재료를 구성하고 있는 합금원소들의 고온의 용융염상에서 부식거동의 평가가 필요하다. 본 연구에서는 산소발생 여부에 관련하여 구조재료의 합금원소, 특히 적은 량의 산소활성원소들이 고온용융염상에서의 부식거동을 고찰하여 전해환원공정의 반응기 구조재료개발에 필요한 기초자료를 도출하고자 한다.

2. 본론

본 연구에서 사용한 Ni-Base 합금인 Alloy 713LC (74.0Ni-11.57Cr-0.10Fe-1.95Nb-6.05Al-0.76Ti-4.15Mo), Alloy 263(51.4Ni-20.0Cr-19.2Co-2.49 Ti-5.8Mo), Alloy 625(65.3Ni-21.2Cr-0.7Fe-3.4Nb -8.6Mo)를 70mm(L) ×15mm(W)×3mm(T)로 제작하여 사용하였다. 산소발생 여부에 관련된 부식실험은 LiCl-1%Li_2O, 650℃, Ar-10%O_2에서 168시간의 조건에서 수행하였다. 실험 종료 후 부식된 시편을 증류수에서 초음파 세척하였으며, 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰을 위해 XRD, SEM과 EDS를 사용하여 분석하였다. Fig. 1은 LiCl- 1%Li_2O, 650℃, 168시간에서 부식된 Alloy 713LC 시편의 단면조직, 원소분포도 및 점분석을 나타낸 것이다. Fig. 1에 의하면 산소발생이 없는 분위기에서는 Ni-rich 금속간화합물[1]과 Cr-rich 산화물과로 구성되었으며, 또한 연속적이고 조밀한 Ni- rich 층과 Cr-rich 산화물층을 나타내었다. Fig. 2는 LiCl-1%Li_2O, 650℃, Ar-10%O_2, 168시간에서 부식된 Alloy 713LC 시편의 단면조직, 원소분포도 및 점분석을 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 산소발생분위기에서는 Fig. 1의 결과와 다른 경향을 나타내었다. 최외각층에는 Ni-Cr 산화물층, 직하에는 (Al,Cr)-rich 산화물층, 그리고 Mo-산화물층으로 구성되었다. 산소활성원소의 우선산화로 형성된 산화물층은 산소이온의 내부확산과 금속원소의 외부확산을 억제할 것으로 판단된다[2].

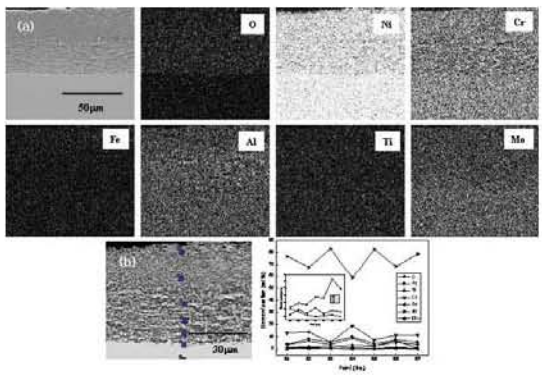

Fig. 1. Cross-sectional SEM image and the elemental distribution (a) and point quantitative analysis (b) of Alloy 713LC corroded at 650℃ for 168 h.

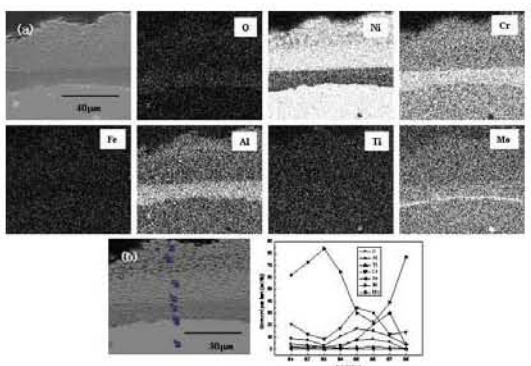

Fig. 2. Cross-sectional SEM image and the elemental distribution (a) and point quantitative analysis (b) of Alloy 713LC corroded at 650℃, Ar-10%Li_2O for 168 h.

Fig. 3은 LiCl- 1%Li_2O, 650℃, 168시간에서 부식된 Alloy 263 시편의 단면조직, 원소분포도 및 점분석을 나타낸 것이다. Fig. 3에 의하면 산소발생이 없는 분위기에서는 Ni(Co)-rich 금속간화합물과 Cr-rich 산화물과 혼재로 구성되었으며, 산소활성원소들의 우선산화로 인한 산화물층의 형성이 약한 것으로 나타났다. Fig. 4는 LiCl-1%Li_2O, 650℃, Ar-10%O_2, 168시간에서 부식된 Alloy 263 시편의 단면조직, 원소분포도 및 점분석을 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 산소발생분위기에서는 Fig. 3의 결과와 유사한 경향을 나타내었으며, 균일한 티모양을 보였으나 층의 경계면에서 기공형성을 나타내었다. 최외각층에는 Co(Ni)-rich 산화물층, 직하에는 Cr(Ni,Co)-rich 산화물층으로 구성되었다.

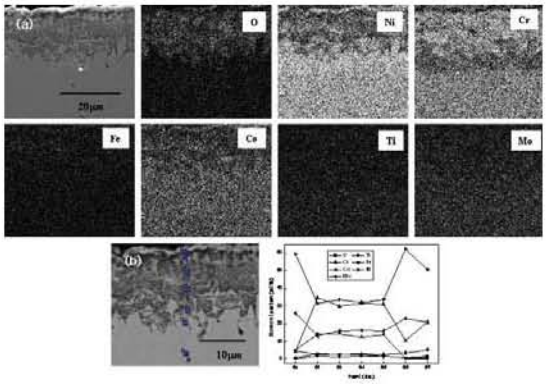

Fig. 3. Cross-sectional SEM image and the elemental distribution (a) and point quantitative analysis (b) of Alloy 263 corroded at 650℃ for 168 h.

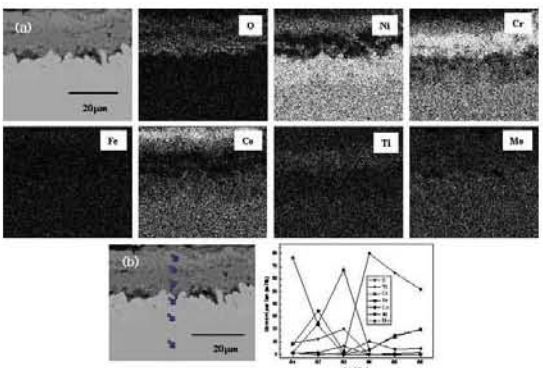

Fig. 4. Cross-sectional SEM image and the elemental distribution (a) and point quantitative analysis (b) of Alloy 263 corroded at 650℃, Ar-10%Li_2O for 168 h.

Fig. 5는 LiCl-1%Li_2O, 650℃, 168시간에서 부식된 Alloy 625 시편의 단면조직, 원소분포도 및 점분석을 나타낸 것이다. Fig. 5에 의하면 산소발생이 없는 분위기에서는 Ni-rich 금속간화합물과 Cr(Nb)-rich 산화물로 구성되었으며, 산소활성원소의 우선산화로 인한 조밀한 산화물층을 보였다.

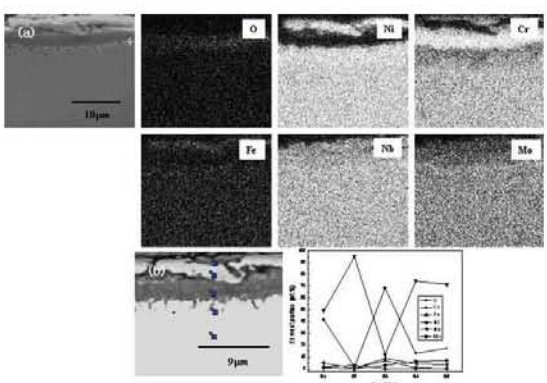

Fig. 5. Cross-sectional SEM image and the elemental distribution (a) and point quantitative analysis (b) of Alloy 625 corroded at 650℃ for 168 h.

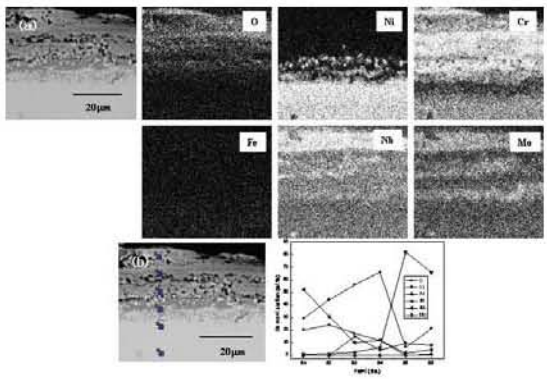

Fig. 6. Cross-sectional SEM image and the elemental distribution (a) and point quantitative analysis (b) of Alloy 625 corroded at 650℃, Ar-10%Li_2O for 168 h.

Fig. 6은 LiCl-1%Li_2O, 650℃, Ar-10%O_2, 168시간에서 부식된 Alloy 625 시편의 단면조직, 원소분포도 및 점분석을 나타낸 것이다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 산소발생분위기에서는 Fig. 5의 결과와 다른 경향을 나타내었으며, 산소활성원소들의 우선산화로 Cr(Nb,Mo)-산화물층을 형성하는 것으로 나타났다. 이러한 산화물층은 접착력강화에 기여할 것으로 판단된다[2].

3. 결론

연구의 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Alloy 713LC과 Alloy 625는 산소발생 여부에 따라 부식층 생성 및 성장형태는 다른 경향을 나타내었으며, 산소발생분위기에서는 산소활성원소의 우선산화로 인해 조밀한 산화물층과 Ni-rich 층을 형성하여 산소이온의 내부확산과 합금원소의 외부확산을 억제할 것으로 판단된다. Alloy 263은 산소발생 여부와 관계없이 유사한 부식층 생성과 성장형태를 나타내었다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

[1] G. Cacciamani, J. De Keyzer, R. Ferro, U.E. Klotz, J. Lacaze and P. Wollants, Intermetallics 14, 1312(2006).

[2] S. H. Cho, S.B. Park, J. H. Lee, J. M. Hur and H. S. Lee, J. Nucl. Mater., 412, 157(2011).