

LiCl-Li₂O 용융염계에서 초합금의 고온 부식거동

조수행, 홍순석, 강대승, 서중석, 김용호
 한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150
 nshchol@kaeri.re.kr

1. 서론

산화물 사용후핵연료의 금속전환공정은 고온 용융염 LiCl-Li₂O계에서 우라늄산화물을 전해환원하는 공정으로 음극에서 우라늄메탈로 환원되며, 양극에서 산소가 발생된다. 이러한 전해환원공정은 650°C 이상의 고온에서 부식성이 강한 용융염상에서 이루어지고, 산소가 발생되어 용융염 취급장치는 가혹한 부식환경에 놓이게 됨으로 이에 적합한 용융염 취급장치 재료개발이 요구된다. 따라서 본 연구에서는 산소가 발생하는 고온 LiCl-Li₂O 용융염계 분위기에서 고온용 재료로서 우수한 기계적 성질 및 내부식성을 지닌 합금으로 알려진 Inconel 713LC, Nimonic 80A, Haynes 214 및 Haynes HR-160 합금의 부식거동을 고찰하여 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 실험재료는 상용의 초합금을 사용하였으며, 이들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시편의 크기는 70mm(L)×15mm(W)×2 mm(T), SiC paper(#2000)로 일방향 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조하여 사용하였다. 부식실험은 부식환경온도; 675°C, 부식시간; 72 ~ 216시간, Li₂O 농도; 3wt%, 혼합가스 농도; Ar-10%O₂ 분위기하에서, 혼합용융염 LiCl-Li₂O를 MgO 도가니에 넣고 아르곤 분위기에서 가열하였으며, 용융염의 온도가 675°C에 도달하면 시편을 용융염에 침지시킨 후 용융염 중에 알루미늄이나 튜브(6Φ)를 통해 혼합가스를 공급하였다. 주어진 부식반응시간에 도달하면 시편을 용융염으로부터 분리시킨 후 아르곤 분위기에서 로냉하였다. 실험 종료 후 부식된 시편을 증류수에서 세척하여 용융염을 제거하였으며, 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰을 위해 XRD, SEM과 EDS를 사용하여 분석하였다.

Table 1. Chemical compositions of tested alloys(wt%)

Alloy	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Mo	Nb	Al	Co	Ti
Inconel 713LC	74.0	11.57	0.10	0.05	0.02	<0.01	4.15	-	6.05	0.08	0.76
Nimonic 80A	74.9	19.24	1.14	0.06	0.12	0.03	-	-	1.68	-	2.40
Haynes 214	75.0	16.03	3.71	0.03	0.1	0.2	<0.1	<0.05	4.46	<0.05	<0.1
Haynes HR-160	36.8	28.3	<0.1	0.05	2.67	0.45	<0.05	<0.05	0.09	30.80	0.53

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 LiCl-3%Li₂O, 675°C, 72 ~ 216시간동안 부식실험 한 시편의 부식속도를 나타내었다. 모든 합금은 반응시간의 증가에 따라 부식속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 부식속도는 Inconel 713LC<Haynes 214<Haynes HR-160<Nimonic 80A 순으로 나타났다. Table 2에는 부식생성물 결과이며, Inconel 713LC는 3일 및 9일 동안 부식생성물의 변화는 없었으며, Nimonic 80A는 반응초기에 Fe-산화물이 나타났다. Haynes 214는 부식시간이 증가하면 Cr계 산화물의 성장이 충분이 이루어지면 Cr계 산화물을 통해 Fe이온의 확산과 Li이온 확산으로 LiFeO₂가 형성되며, Haynes HR-160은 Ni 및 Ti의 산화층을 통한 외부확산과 Li의 내부확산으로 Li(Ni,Co)O₂ 및 (Cr,Ti)₂O₃의

부식생성물을 형성하는 것으로 판단된다.

Table 2. Corrosion products of tested alloys

Alloy	3-day test	9-day test
Inconel 713LC	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄
Nimonic 80A	Cr ₂ O ₃ , LiFeO ₂	Cr ₂ O ₃ , Li ₂ Ni ₈ O ₁₀
Haynes 214	AlNi ₃ , LiAl ₂ Cr ₃ O ₈	Cr ₂ O ₃ , LiFeO ₂
Haynes HR-160	LiCoO ₂ , CoCr ₂ O ₄	Li(Ni,Co)O ₂ , (Cr,Ti) ₂ O ₃

Fig. 2는 Inconel 713LC 시편의 부식층 단면사진과 부식층 구성원소의 mapping 분석결과이며, 부식층은 박리되지 않고 조밀한 Al, Ti 및 Cr계 산화물로 형성되었으나, 외부 및 내부부식층 계면에 균열현상 및 내부부식에는 Cr 고갈이 나타났다. Fig. 3은 Nimonic 80A 시편의 부식층 단면사진과 부식층 구성원소의 mapping 분석결과이며, 외부부식층은 관찰되지 않고 Cr 및 Ti는 고갈되고 Ni 성분의 농축현상이 관찰되었다. Fig. 4는 Haynes 214 시편의 부식층 단면사진과 부식층 구성원소의 mapping 분석결과이며, 외부부식층이 국부적으로 박리되었으며, 부식층은 Cr 및 Al의 고갈 및 Ni, Fe의 농축현상이 나타났다. Fig. 5는 Haynes HR-160 시편의 부식층 단면사진과 부식층 구성원소의 mapping 분석결과이며, Ni-Co계 산화물로 형성된 외부부식층 직하에 Si계 산화물의 부식층이 나타났다.

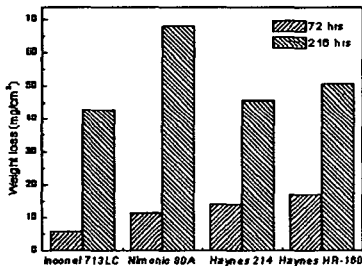


Fig. 1. Weight loss of the alloys corroded at 675°C, as a function of time.

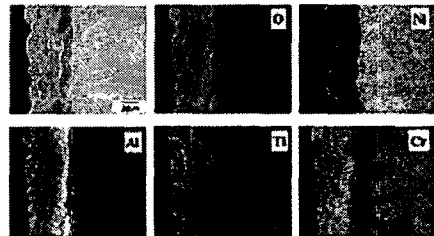


Fig. 2. Elemental distribution of Inconel 713LC corroded at 675°C for 216 hrs.

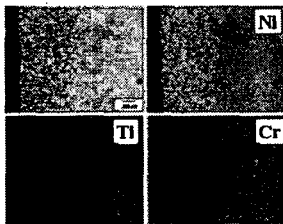


Fig. 3. Elemental distribution of Nimonic 80A corroded at 675°C for 216 hrs.

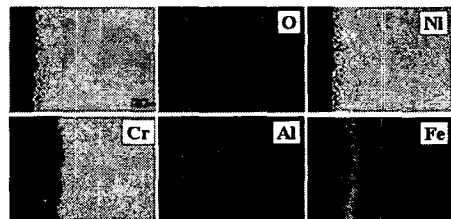


Fig. 4. Elemental distribution of Haynes 214 corroded at 675°C for 216 hrs.

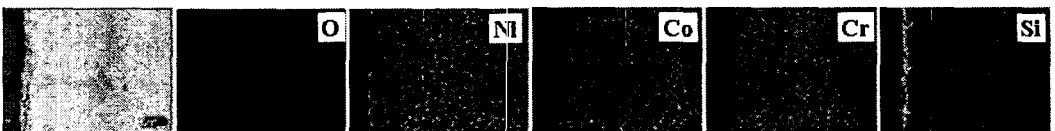


Fig. 5. Elemental distribution of Haynes HR-160 corroded at 675°C for 216 hrs.