

고온 용융염 전해환원공정에서 초합금의 부식거동

조수행, 오정국, 이종현, 허진목, 김응호, 이한수
한국원자력연구원, 대전광역시 유성구 덕진동 150

nshchol@kaeri.re.kr

1. 서론

산화물 사용후핵연료의 금속전환공정은 고온 용융염 LiCl-Li₂O계에서 우라늄산화물을 전해환원하는 공정으로 음극에서 우라늄금속으로 환원되며, 양극에서 산소가 발생된다. 이러한 전해환원공정은 650℃ 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 713LC의 조성을 기반으로 하여 제조한 초합금의 부식거동을 고찰하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 실험재료는 상용 합금 Inconel 713LC을 기반으로 하여 진공주조로 제조한 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; 650℃, 부식시간; 72 ~ 168시간, Li₂O 농도; 3wt%, 혼합가스 농도; Ar-10%O₂ 분위기하에서, 혼합용융염 LiCl-Li₂O를 MgO 도가니에 넣고 아르곤 분위기에서 가열하였으며, 용융염의 온도가 650℃에 도달하면 시편을 용융염에 침지시킨 후 용융염 중에 알루미늄 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	Ce	Nb	Al	Co	Ti
N-105	78.42	11.88	0.20	0.07	0.54	0.04	-	2.19	5.39	<0.08	0.70
N-108	76.50	12.74	<0.10	0.05	1.79	<0.01	0.04	1.75	6.38	<0.08	0.44
N-109	74.80	12.69	<0.10	0.05	2.43	<0.01	0.84	2.15	5.93	<0.08	0.52
N-110	75.70	12.58	<0.10	0.05	2.48	<0.01	0.91	2.10	4.81	<0.08	0.38

3. 결과 및 고찰

Fig. 1은 LiCl-3%Li₂O, 650℃, 72 ~ 168시간동안 부식실험 한 시편의 부식속도를 나타내었다. 모든 합금은 반응시간의 증가에 따라 부식속도가 증가하는 경향을 나타내었다. 부식속도는 N-109<N-110<N-105<N-108 순으로 나타났다. Table 2에는 부식생성물 결과이며, N-105와 N-108은 3일 및 7일 동안 부식생성물, NiO, Cr₂O₃, NiCr₂O₄의 변화는 없었다. N-109와 N-110도 3일 및 7일 동안 부식생성물, NiO, Al₂TiO₅의 변화는 없었다.

Table 2. Corrosion products of tested alloys

Alloy	3-day test	7-day test
N-105	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄
N-108	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄	NiO, Cr ₂ O ₃ , NiCr ₂ O ₄
N-109	NiO, Al ₂ TiO ₅	NiO, Al ₂ TiO ₅
N-110	NiO, Al ₂ TiO ₅	NiO, Al ₂ TiO ₅

Fig. 2에 650°C, LiCl-3%Li₂O, 72시간 부식실험 한 주조합금 N-105의 부식층 단면조직과 구성원소의 mapping 분석결과를 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 부식층은 치밀하고 연속적이거나 간헐적으로 기공이 형성되었으며, 외부부식층은 Cr, Ni-산화물이 주류를 이루고 있는 것으로 나타났다. 외부부식층에 생성된 Cr₂O₃은 NiO와 고상반응을 일으켜 NiCr₂O₄의 스피넬형 산화물을 생성하는 것으로 생각된다. 외부부식층 직하에 Ni-rich가 나타났는데, Ni은 산화층/산화층간의 계면이나 산화층 직하에 농축되어 산소이온의 내부 확산을 저지하는 것으로 알려져 있다. Fig. 3은 650°C, LiCl-3%Li₂O, 72시간 부식실험 한 주조합금 N-109의 부식층 단면조직과 구성원소의 mapping 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 주조합금 N-109는 다른 주조합금들보다 외부부식층의 두께, 연속 및 치밀한 정도가 높게 나타났다. 외부부식층은 (Al,Ti), Ni-산화물로 구성되었으며, 특히 산화성이 강한 Ti는 고온에서 Cr₂O₃ 층을 통과하여 산화층 내에 존재하는 원소로 Cr성분보다 외부확산속도가 빨라 표면산화층을 형성하는 것으로 판단된다. 이는 Table 2의 부식생성물과 일치하고 있다. 또한 외부부식층 직하에 산소활성원소인 Si이 우선 산화되어 부식층을 형성한 것과 동시에 Ni-rich로 산소이온의 내부확산 저지로 인해 부식속도에 영향을 미칠 것으로 예상되며, 이는 Fig. 1의 부식속도 결과에서 알 수 있다.

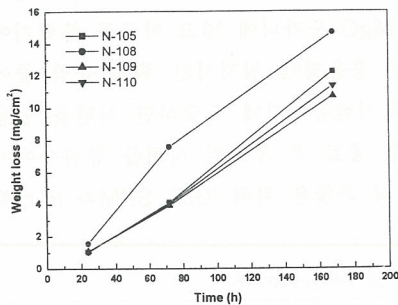


Fig. 1. Weight loss of the alloys corroded at 650°C, as a function of time.

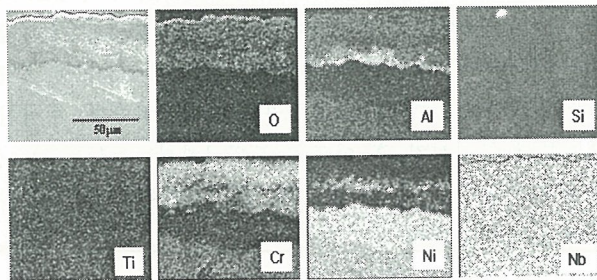


Fig. 2. Cross-sectional SEM image and elemental distribution of N-105 corroded at 650°C for 72 h.

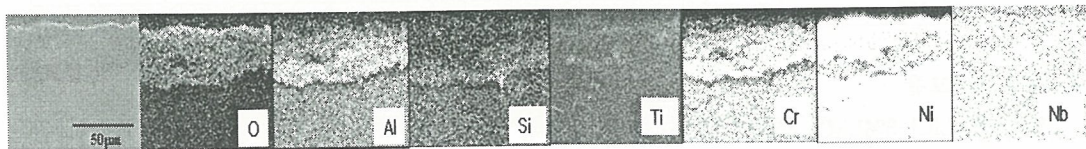


Fig. 3. Cross-sectional SEM image and elemental distribution of N-109 corroded at 650°C for 72 h.