

Corrosion Resistance of Ni-Base Alloys in an Electrolytic Reduction Process

조수행, 오승철, 홍순석, 정명수, 강대승, 허진목, 이한수

한국원자력연구원, 대전시 유성구 대덕대로 1045

nshcho1@kaeri.re.kr

1. 서론

사용후핵연료를 처리하기 위해 개발되고 있는 건식공정은 용융염상에서 운전되는 공정으로 전해환원공정은 고온 리튬용융염계에서 우라늄산화물을 전해환원하는 공정으로 음극에서 우라늄메탈로 환원되며, 양극에서 산소가 발생하는 가혹한 부식환경을 조성한다. 가혹한 부식환경과 핫셀에서 원격으로 운전되는 전해환원공정은 운전의 안정성을 고려하여 우수한 내부식성의 구조재료로 제작된 장치가 요구되며, 특히 높은 온도에 의한 반응기의 열하중이 염분위기와 가스분위기 영역에서의 구조재료에 발생하는 부식거동의 평가가 필요하다. 본 연구에서는 반응기 구조재료와 접촉되는 염 및 가스영역에서의 부식거동을 고찰하여 전해환원공정의 반응기 구조재료개발에 필요한 기초자료를 도출하고자 한다.

2. 본론

본 연구에서 사용한 Ni-Base 합금인 Inconel 600(73.7Ni-16.3Cr-8.15Fe-0.2Si-0.3Mn), Haynes 263(51.4Ni-20.0Cr-19.2Co-2.49Ti-5.8Mo), Inconel 625(65.3Ni-21.2Cr-0.7Fe-3.4Nb-8.6Mo)를 시편크기, 70mm(L)×15mm(W)×3mm(T)로 가공하여 사용하였다. 열하중에 의한 분위기에 대한 부식실험은 LiCl-1%Li₂O, 650℃, 750℃, 850℃에서 72시간의 조건에서 수행하였다. 실험 종료 후 부식된 시편을 증류수에서 초음파 세척하였으며, 부식생성물의 분석, 미세조직 관찰을 위해 XRD, SEM과 EDS를 사용하여 분석하였다. Fig. 1은 LiCl-1%Li₂O, 650~850℃, 72시간에서 부식된 Haynes 263 시편의 염 영역에서 단면조직을 나타낸 것이다. Fig. 1에 의하면 온도 증가에 따라 (Ni,Co)-rich 금속간화합물[1]과 Cr-rich 산화물과의 혼재에서 연속적이고 조밀한 Ni-rich 층과 Cr-rich 산화물층으로 구분되고, 또한 750℃ 이상에서는 내부부식층은 입계부식형태를 나타내었다.

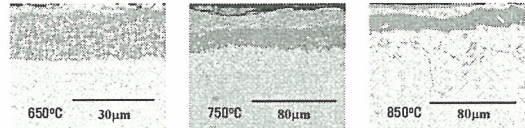


Fig. 1. Cross-sectional SEM images of Haynes 263 specimen corroded for 72 h. Region exposed to molten salt.

Fig. 2에 LiCl-1%Li₂O, 650~850℃, 72시간에서 부식된 Haynes 263 시편의 가스영역에서 단면조직을 나타내었다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 650℃에서는 염 영역에서와는 달리 외부부식층은 Ni(Co)-rich 금속간화합물과 Cr-rich 산화물층이 혼재되었고, 750℃ 이상에서는 연속적이거나 균열을 나타내었으며[2], 내부부식층은 국부부식에서 입계부식형태로 진행하고 입계에는 Ti-rich를 보였다.

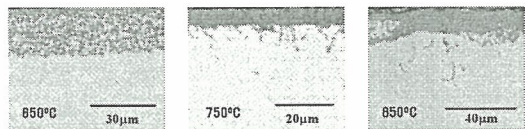


Fig. 2. Cross-sectional SEM images of Haynes 263 specimen corroded for 72 h. Region exposed to gas.

Fig. 3은 LiCl-1%Li₂O, 650~850℃, 72시간에서 부식된 Inconel 600 시편의 염 영역에서 단면조직을 나타낸 것이다. Fig. 3에 의하면 온도 증가에 따라 Ni-rich 금속간화합물층이 띠모양으로 Cr-rich 산화물층에 형성되었으며[2], 내부부식층은 입계부식형태로 진행되는 것으로 나타났다.

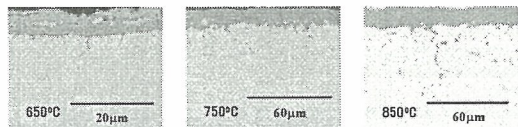


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of Inconel 600 specimen corroded for 72 h. Region exposed to molten salt.

Fig. 4에 LiCl-1%Li₂O, 650~850℃, 72시간에서 부식된 Inconel 600 시편의 가스영역에서 단면조직을 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 650℃에서는 염 영역에서와는 달리 외부부식층에는 Ni-rich 금속간화합물층이 형성되지 않았으나, 750℃ 이상에서는 나타났으며, 850℃에서는 연속적이고 조밀한 Cr-rich 산화물층을 형성하였다[3]. 또한 내부부식층은 입계부식형태로 진행하였다.

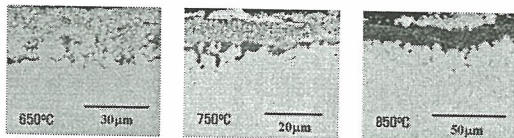


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of Inconel 600 specimen corroded for 72 h. Region exposed to gas.

Fig. 5는 LiCl-1%Li₂O, 650~850℃, 72시간에서 부식된 Inconel 625 시편의 염 영역에서 단면조직을 나타낸 것이다. Fig. 5에 의하면 온도 증가에 따라 최외각에는 Cr-rich 산화물층이 형성되고, 직하에 Ni-rich 금속간화합물이 혼재되었으나, 750℃ 이상에서는 내부부식층은 Ni-rich 금속간화합물과 Cr-rich 산화물층이 균일하게 분포되었다.

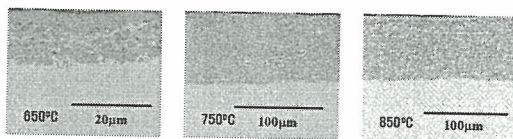


Fig. 5. Cross-sectional SEM images of Inconel 625 specimen corroded for 72 h. Region exposed to molten salt.

Fig. 6에 LiCl-1%Li₂O, 650~850℃, 72시간에서 부식된 Inconel 625 시편의 가스영역에서 단면조직을 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 650℃에서는 염 영역에서와 같은 형상을 나타내었으나 750℃ 이상에서는 Cr-rich 산화물층에 혼재되어 있는 Ni-rich 금속간화합물층에는 균열현상이 나타났고 내부부식층에는 입계부식형태로 진행하였다[2].

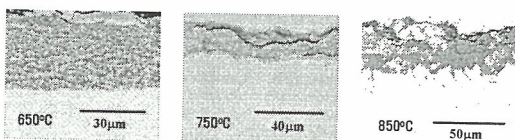


Fig. 6. Cross-sectional SEM images of Inconel 625 specimen corroded for 72 h. Region exposed to gas.

3. 결론

연구의 결과 다음과 같은 결론을 얻을 수 있었다.

Haynes 263의 부식층은 염과 가스영역에서 모두 연속적이고 조밀한 부식층을 형성하였으며, 내부부식층은 입계부식형태로 진행하며 입계에는 Ti-rich로 나타났다. Inconel 600의 부식층은 염영역에서는 연속적인 Cr-산화물층으로 형성되었으며, 가스영역에서는 Ni-rich 금속간화합물이 Cr-rich 부식층에 혼재되었고 내부부식층은 입계부식형태로 진행되는 것으로 나타났다. Inconel 625의 부식층은 염영역에서는 Ni-rich 금속간화합물이 Cr-rich 층에 균일하게 혼재되었으나, 가스영역에서는 불균일하게 혼재되었고 균열이 나타났고 가스영역에서만 내부부식층은 입계부식형태로 진행되는 것으로 나타났다. 전반적으로 온도가 일정한 염영역에서의 부식층이 안정성을 나타내는 반면에 가스영역에서는 온도분포가 일정하지 않아 부식층을 이룬 형성체의 열팽창계수 차이로 박리 및 균열현상이 초래한 것으로 판단된다.

4. 감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

5. 참고문헌

- [1] G. Cacciamani, J. De Keyser, 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).
- [3] S. H. Cho, S. S. Hong, D. S. Kang, J. M. Hur and H. S. Lee, *Met. Mater. Int.*, 15, 51(2009).