

리튬용융염계 산화성분위기에서 Al-Y 코팅한 Haynes 263의 고온 부식거동

조수행[†] · 임종호 · 정준호 · 서중석 · 박성원
한국원자력연구소

Hot Corrosion Behavior of Al-Y Coated Haynes 263 in Lithium Molten Salt under Oxidation Atmosphere

Soo-Hang Cho[†], Jong-Ho Lim, Jun-Ho Chung, Chung-Seok Seo and Seung-Won Park
Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353

(2005년 1월 25일 받음, 2005년 2월 28일 최종수정본 받음)

Abstract The electrolytic reduction of spent oxide fuel involves the liberation of oxygen in a molten LiCl electrolyte, which results in a chemically aggressive environment that is very corrosive for typical structural materials. So, it is essential to choose the optimum material for the process equipment handling molten salt. In this study, the corrosion behavior of Al-Y coated Haynes 263 in a molten salt of LiCl-Li₂O under oxidation atmosphere was investigated at 650°C for 72~168 hours. The corrosion rate of Al-Y coated Haynes 263 was low while that of bare Haynes 263 was high in a molten salt of LiCl-Li₂O. Al-Y coated Haynes 263 improved the corrosion resistance better than bare Haynes 263 alloy. An Al oxide layer acts as a protective film which prohibits penetration of oxygen. Corrosion products were formed Li(Ni,Co)O₂ and LiTiO₂ on bare Haynes 263, but LiAlO₂, Li₅Fe₅O₈ and LiTiO₂ on Al-Y coated Haynes 263.

Key words molten salt corrosion, hot corrosion, lithium molten salt, Al-Y coating.

1. 서 론

용융염 취급기술은 용융염 그 자체가 갖는 전기전도성, 고밀집 취급성, 유체 특성 등을 이용하여 여러 산업 기술에 응용하고 있으며, 최근에는 제트엔진, 연료전지, 촉매, 태양에너지 그리고 금속정제 등의 기술분야에서 응용범위를 확대하고 있다. 따라서 이러한 고온 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행하고 있다. 특히 엔진의 가스터빈에서 주로 발생하는 용융황산염(Na₂SO₄)¹⁻³ 또는 연료전지에서 전해질에 의한 용융탄산염 부식연구가 활발히 이루어지고 있으며,^{4,5} 염화물에 의한 가속산화(accelerated oxidation)에 대해서도 많은 보고들이 있다.⁶⁻¹⁰ 이들 연구에 의하면 내식성은 고온의 조건에서 부식매체에 노출되는 표면의 부식생성물의 종류와 형상 및 기지금속간의 밀착력에 밀접한 관계가 있는 것으로 보고하고 있다. 일반적으로 표면에 형성된 Al계 산화물은 고온에서 안정하고 비교적 성장속도가 느리며, 치밀한 조직으로 내식성을 향상시키는 것으로 알려져 있다. 따라서 고온의 내부식특성을 향상

시키기 위하여 Al을 기지금속 내에 첨가하거나 표면에 코팅하여 내부식특성을 향상시키는 연구가 진행되고 있다. 코팅 기술은 주위 환경에 대한 모재의 열악한 표면 특성을 개선하기 위해 행해지며, 그 용도는 내식성, 고온 내산화성, 내마모성 및 전자기적 성질부여 등 기술의 발달에 따라 그 용도도 확대되어왔다. 이와 같은 표면코팅기술은 재료의 기계적 성질에는 큰 영향을 미치지 않으면서 고온내식성을 향상시키는 장점이 있다. 사용후핵연료의 금속전환공정은 고온의 용융염인 LiCl-Li₂O계에서 우라늄산화물을 전해환원하는 공정으로 음극에서 우라늄메탈로 환원되며, 양극에서 산소가 발생한다. 이러한 전해환원공정은 650°C 이상의 고온에서 부식성이 강한 용융염상에서 이루어지고, 산소가 발생하는 산화성분위기이므로 용융염 취급장치는 가혹한 부식환경에 놓이므로 이에 적합한 용융염 취급장치 재료의 개발이 매우 중요하다. 그러나 고온 리튬계 용융염 취급장치 재료의 내식성에 관한 연구는 매우 적은 실정이다. 본 연구에서는 산소가 발생하는 고온 LiCl-Li₂O 용융염계 분위기에서 니켈계 초합금 중 고온(982°C)에서도 탁월한 고온강도를 나타내고, 염과 산성에 강하고 연성, 용접성 등이 우수한 Haynes 263을 선정하여 Magnetron Sputtering¹¹⁾ 및

[†]E-Mail : nshcho1@kaeri.re.kr

EB-PVD 법^{12,13)}을 이용해서 Al과 Y를 코팅한 Haynes 263 합금의 부식거동을 고찰하여 용융염부식억제형 재료 개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 실험재료는 Ni-Cr-Co계 초합금인 Haynes 263이며, 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시편은 내부 결함 제거와 탄화물 분해를 위해 1,050°C에서 1시간 동안 가열 및 수냉 처리한 후 70 mm(L)×15 mm(W)×2 mm(T)의 크기로 제작하여 950°C에서 1시간 동안 안정화 처리하였다. 부식실험 전에 시편을 SiC paper(#1200)로 일방향 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조하여 사용하였다. 균일한 코팅층을 얻기 위해 Al(Aluminium)과 Y(Yttrium) 코팅은 스퍼터링 효율이 높고, 전자의 와류운동에 의한 시편 및 박막에의 충돌을 감소시켜 시편온도 상승이 적으며, 주어진 input power에서 증착속도가 일정하고 박막두께의 균일성(uniformity)을 쉽게 조절할 수 있는 Magnetron Sputtering법¹¹⁾과 종래의 확산코팅과는 달리 여러 가지 원소를 동시에 증착시킬 수 있으며, 증착속도가 높고, 표면이 균일하고 밀착력이 양호한 코팅층을 얻을 수 있는 Electron-Beam Physical Vapor Deposition(EB-PVD)법^{12,13)}을 각각 이용하였다. Al코팅 시 사용된 Magnetron Sputtering 방법을 이용한 Al 코팅은 예비실험을 통하여 모재와 최적의 밀착력을 갖는 조건으로 초기진공도는 1×10^{-6} Torr, Haynes 263 합금의 시편온도는 250°C, electron beam

power는 4 kW, 증착속도는 약 0.3 $\mu\text{m}/\text{min}$, 코팅층 두께는 증착시간을 조절하여 10 μm 로 하였다. 증착된 Al 위에 Y 코팅을 위한 EB-PVD 코팅공정조건으로 초기진공도는 1×10^{-5} Torr, electron beam power는 8 kV, 100~110 mA, 시편온도는 400°C, 증착속도는 약 10 $\text{\AA}/\text{s}$, 코팅층 두께는 증착시간을 조절하여 0.3 μm 로 하였다. 부식실험장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응로부분과 혼합가스 공급부분으로 구성되었다. 부식실험은 혼합용융염 LiCl-Li₂O를 MgO 실험도가니에 넣고 아르곤 분위기에서 가열한 후 300°C 근처에서 수분 동반을 제거하기 위하여 약 3시간 동안 아르곤가스를 공급하면서 가열하였다. 선택한 부식환경온도까지 도달하면 시편을 용융염에 침지시킨 후 용융염 중에 알루미늄나 튜브(OD 6 mm)를 통해 혼합가스를 공급하면서 부식실험을 행하였다. 부식환경온도는 650°C를 선택하였으며, 부식시간은 72~168 시간, LiCl-Li₂O 용융염에서 Li₂O 농도는 3 및 8 wt.%, 혼합가스 농도는 Ar-10%O₂에서 부식실험을 행하였다. 반응시간에 도달하면 시편을 용융염으로부터 분리시킨 후 아르곤 분위기에서 로스팅하였다. 실험 종료 후 부식된 시편을 증류수에서 초음파 세척하여 용융염을 제거한 다음 건조로에서 24시간 이상 건조한 다음 무게변화를 측정하였으며, 또한 부식생성물의 분석과 미세조직 관찰을 위하여 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, DMAX/1200), SEM(Scanning Electron Microscope, Jeol, JSM-6300)과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscopy, Jeol, JSM-6300)를 이용하여 분석하였다.

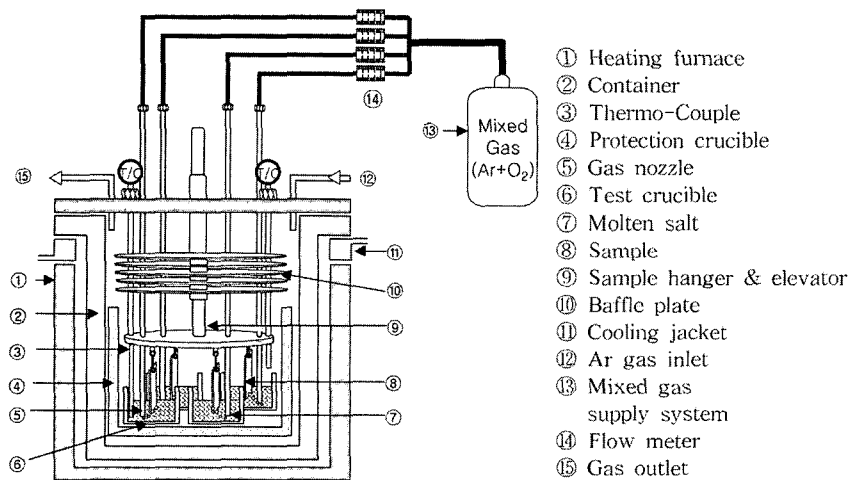


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for corrosion test.

Table 1. The chemical compositions of Haynes 263 (unit ; wt.%)

Alloy	Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Mo	Al	Co	Ti
Haynes 263	51.35	20.0	0.50	0.05	0.13	0.10	5.80	0.45	19.20	2.39

3. 결과 및 고찰

3.1 부식속도

Fig. 2에 LiCl-3% 및 8%Li₂O 용융염계에서 650°C, 72~168시간 부식실험 한 Haynes 263 표면에 Al-Y를 코팅한 시편과 코팅하지 않은 시편의 무게변화를 시간의 함수로 나타내었다. Fig. 2(a)에서 보는 바와 같이 72시간 부식실험에서 Al-Y를 코팅한 경우 부식속도가 코팅을 하지 않은 경우에 비하여 부식속도는 3%Li₂O 농도에서는 약 50%, 8%Li₂O 농도조건에서는 약 43% 감소하였다. 반면, Fig. 2(b)로부터 168시간 부식실험에서 3%Li₂O 농도인 경우 약 15%, 8%Li₂O 농도조건에서는 약 5% 부식속도의 감소효과를 나타내었다. 이는 Al-Y 코팅된 Haynes 263이 코팅되지 않은 Haynes 263보다 우수한 내부식성을 나타냄을 알 수 있다. 따라서 Li₂O 농도가 낮을 경우 Al-Y 코팅된 Haynes 263 표면에 형성된 Al계 산화물의 보호피막 역할로 인해 부식속도가 감소한 것으로 판단된다. 그러나 Li₂O 농도 및 부식반응시간이 증가할수록 Haynes 263 표면의 Al-Y 코팅 효과는 감소하

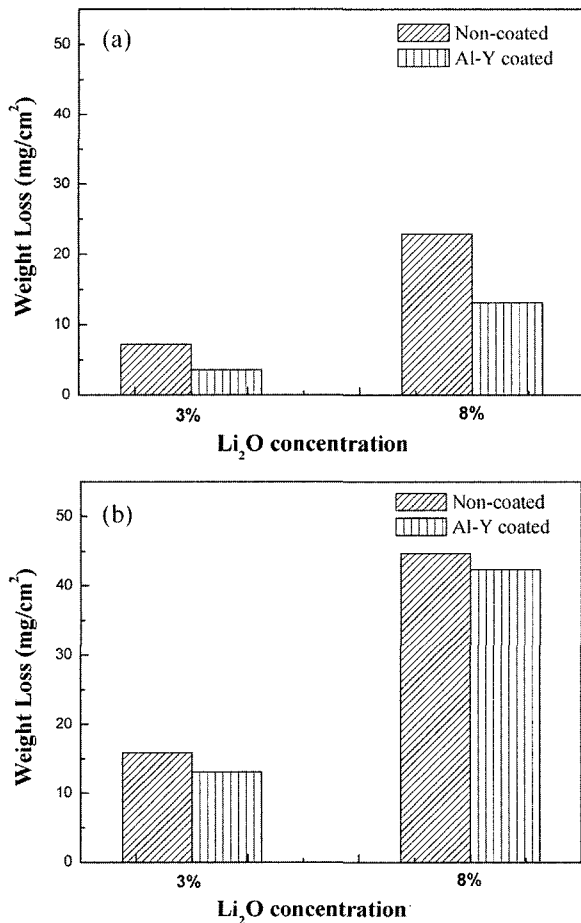


Fig. 2. Weight loss of Haynes 263 and Al-Y coated Haynes 263 corroded at 650°C for (a) 72 hrs and (b) 168 hrs.

는 것으로 나타났다. 이는 고온용융염에서 산화반응에 직접 참여하는 것이 산화물 이온 O²⁻임을 고려할 때,¹⁴⁾ 코팅의 영향보다 Li₂O 농도의 증가에 따라 O²⁻ 농도가 증가하여 부식속도가 증가한 것으로 판단된다.

3.2 부식 거동

Fig. 3에 LiCl-3%Li₂O 용융염계에서 650°C, 72시간 부식실험 한 Al-Y 코팅된 Haynes 263 합금의 부식단면층과 부식층 구성원소의 EDS 분석결과를 나타내었다. Al계 산화물로 보이는 부식층의 표면 형상은 거친 양상을 보이고 있는데, 이것은 Al계 산화물이 용융염과 반응하여 표면이 침식되어 손상된 것으로 생각된다. 즉, Al계 산화물인 경우 중성 또는 양쪽성 산화물로 알려져 있는데,¹⁵⁾ 강염기성인 Li₂O가 존재하는 용융염 분위기에서 Al

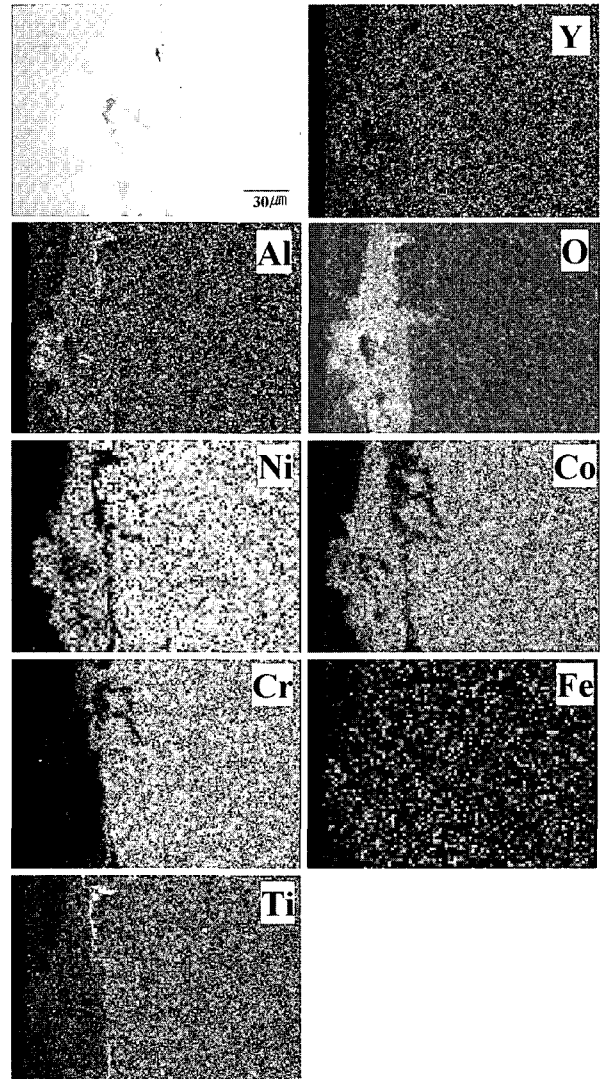


Fig. 3. Cross-sectional SEM image and EDS results of Al-Y coated Haynes 263 corroded at 650°C for 72 hrs in molten salt of LiCl-3%Li₂O.

계 산화물은 산성산화물의 역할을 하여, 용융염 중의 O^{2-} 이온과의 반응으로 침식이 일어나 표면 손상이 일어난 것으로 판단된다. Y(yttrium)는 Ni기지 합금의 표면에 증착된 Al과 반응하면서 Al의 산화를 촉진시켜 Al계 산화피막을 치밀하게 하고, 밀착성을 향상시키는 원소로 알려져 있으나,^{16,17)} Fig. 3에서 보는 바와 같이 표면에 증착된 Y의 영향은 관찰되지 않았다. 이는 부식이 진행되는 동안 표면에 증착된 Y가 산화층 형성과정에서 박리되었거나 일부의 Al계산화물이 용융염 중으로 용출되는 과정에서 함께 제거된 것으로 생각된다.¹⁸⁾ 따라서 Al 표면에 $0.3 \mu\text{m}$ 의 두께로 증착된 Y는 부식특성에 큰 영향을 미치지 못한 것으로 판단된다. 한편 Al의 초기 피복 두께에 비하여 Al계 산화물은 매우 두껍게 성장하였으며, 또한 Al계 산화층 아래로 내부부식이 일어나지 않는 것으로 보아 Al계 산화물은 내부산화를 저지하는 보호성 역할을 한 것으로 판단된다. 이것은 Fig. 2에 나타난 부식속도 감소와 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 4는 $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O}$ 용융염계에서 650°C , 72시간

부식실험 한 Al-Y 코팅된 Haynes 263 합금의 부식단면층과 EDS 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 외부부식층 표면은 Fe계 산화물 및 Al계 산화물로 구성되었으며, Fe계 산화물은 다른 원소보다 확산속도가 큰 Fe가 Al계 산화물을 통해 확산되어 형성된 것으로 판단된다. 아울러 산화층두께는 Fig. 3에서 나타난 Al계 산화층두께보다 감소하였고, 산화층/기지금속 간 균열발생으로 내부부식이 진행되는 것으로 나타났다. 이로 인해 Fig. 2의 부식속도 감소가 낮아짐을 알 수 있다.

Fig. 5에 $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$ 용융염계에서 650°C , 168시간 부식실험 한 Al-Y 코팅된 Haynes 263의 부식단면층과 부식층 구성원소의 EDS 분석결과를 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 Al계 산화물 직하로 내부부식이 심화되고, 산화물/기지금속 간 계면에는 균열이 생성되어 반응시간이 길어짐에 따라 Al계 산화물의 보호성 기능이 저하되는 것으로 판단된다. 또한 외부부식층은 Al계 산화물외에 Ni, Co, Cr, Ti 및 Fe계 산화물로 형성되었으며, 이는 이들 원소들의 외부확산으로 인해 생성되었을

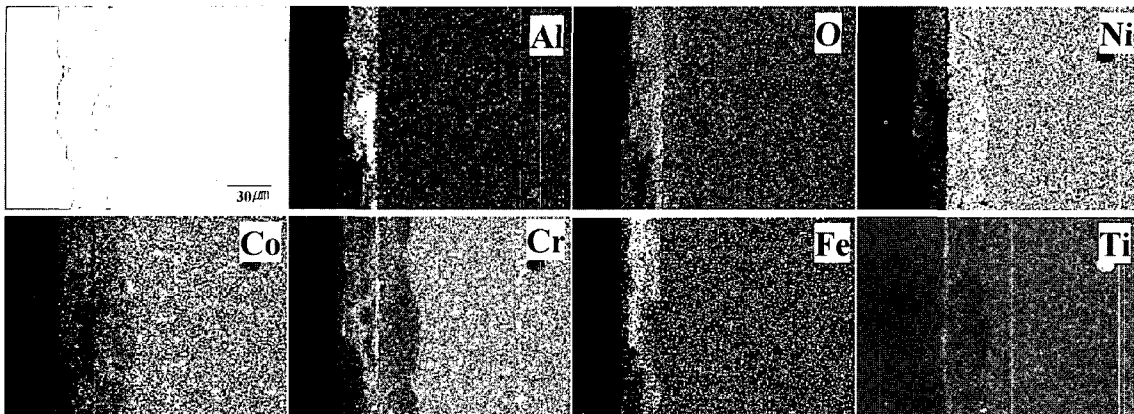


Fig. 4. Cross-sectional SEM image and EDS results of Al-Y coated Haynes 263 corroded at 650°C for 72 hrs in molten salt of $\text{LiCl-8\%Li}_2\text{O}$.

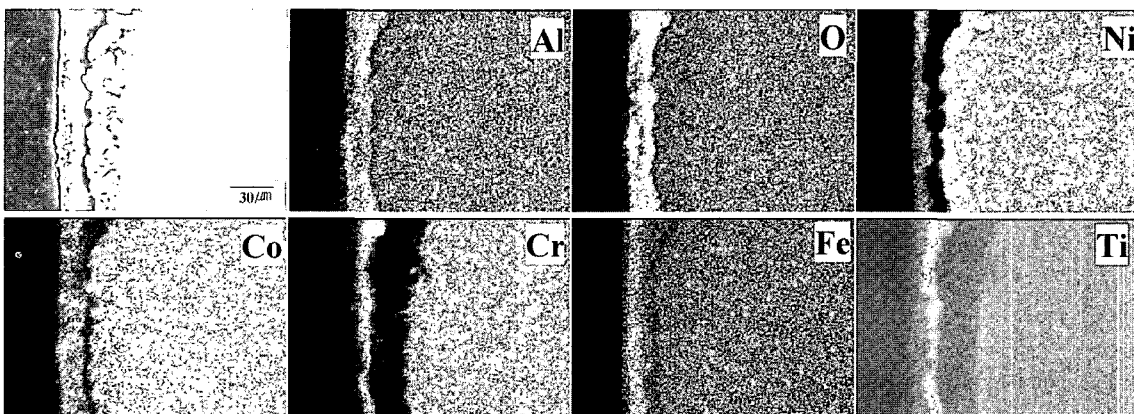


Fig. 5. Cross-sectional SEM image and EDS results of Al-Y coated Haynes 263 corroded at 650°C for 168 hrs in molten salt of $\text{LiCl-3\%Li}_2\text{O}$.

것으로 판단된다.

Fig. 6은 LiCl-8%Li₂O 용융염계에서 650°C, 168시간 부식실험 한 Al-Y 코팅된 Haynes 263의 부식단면층과 부식층 구성원소의 EDS 분석결과를 나타내었다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 부식단면층에서 Al계 산화물은 관찰되지 않고 (Co, Ni) 및 Ti계 산화물의 순으로 표면 부식층을 이루며 내부부식이 크게 이루어지는 것으로 나타났다. 따라서 Li₂O의 농도가 높고, 반응시간이 길어짐에 따라 Al계 산화물은 보호성 기능을 상실하여 내부부식이 크게 진행되는 것으로 생각된다. 부식층 내에 Fe원소의 거동이 관찰되지 않는 것으로 보아 Fe성분은 산화물중에 고용되어 박리 혹은 용출되는 과정에서 함께 제거된 것으로 생각된다. 기지금속 내부원소 확산에 의한 산화물 형성에서 내부응력 또는 열응력이 발생하면 이를 완화하기 위해 산화층/금속 계면에서 산화층이 성장하는데 필요한 에너지와 박리에 필요한 에너지가 비슷하거나 초과할 때 산화층의 박리가 일어난다.¹⁹⁾ 즉, 부식이 진행되는 동안 부식초기에 표면에 형성된 Al계 산화물은 기지금속 내부원소의 외부확산으로 인해 생성된 산화물들의 형성 과정에서 내부응력과 열팽창계수 차이 등으로 균열이 발생되고, 내부부식이 일어나면서 박리된 것으로 판단된다.

3.3 부식생성물

Fig. 7에 LiCl-3%Li₂O 용융염계에서 650°C, 72~168시간 동안 부식실험 한 Haynes 263의 부식생성물의 X선 회절 분석결과를 나타내었다. 부식시간에 관계없이 LiTiO₂ 및 Li(Ni,Co)O₂의 피크가 나타났으며 168시간 조건에서 LiTiO₂의 회절강도값이 크게 나타나는 것으로 보아 반응시간이 증가함에 따라 Ti은 표면 산화물 형성에 더욱 기여하는 것으로 생각된다. 따라서 Ni 및 Co가 주류를 이루는 산화물 중에는 Ti성분의 확산이 용이하고 Fig. 4의 EDS 분석결과로부터 Al계 산화물 중에

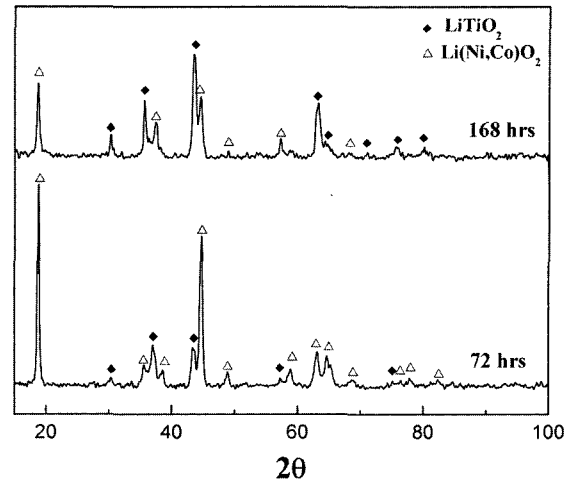


Fig. 7. Corrosion products of Haynes 263 corroded at 650°C for 72 hrs and 168 hrs in molten salt of LiCl-3%Li₂O.

는 Fe성분의 확산이 용이한 것으로 보아 산화물의 종류에 따라 기지금속을 구성하는 성분원소의 확산속도에 영향을 미치는 것으로 판단된다.

Fig. 8에 LiCl-3% 및 8%Li₂O 용융염계에서 650°C, 72~168시간 동안 부식실험 한 Y-Al 코팅된 Haynes 263의 부식생성물의 X선 회절 분석결과를 나타내었다. Fig. 8(a)에서 보듯이 72시간 동안 부식시킨 경우 용융염중의 Li₂O 농도에 관계없이 LiAlO₂ 및 Li₃Fe₅O₈의 산화물 피크가 나타났다. Al계 산화물은 부식초기에 용융염 중의 산소이온 및 Li이온의 내부확산으로 인해 생성된 것으로 판단된다. 이밖에 Li₃Fe₅O₈의 피크가 함께 검출되는 것은 Al계 산화물을 통해 확산속도가 큰 Fe이온의 외부확산으로 산화물의 바깥쪽에 형성된 것으로 판단된다. 또한 Fig. 8(b)에서 보는 바와 같이 3%Li₂O, 168시간 부식실험에서 초기부식단계에 생성된 Al계 산화물 이외에도 LiTiO₂가 함께 나타났다. 그러나 8%Li₂O, 168시간 부식실험에서

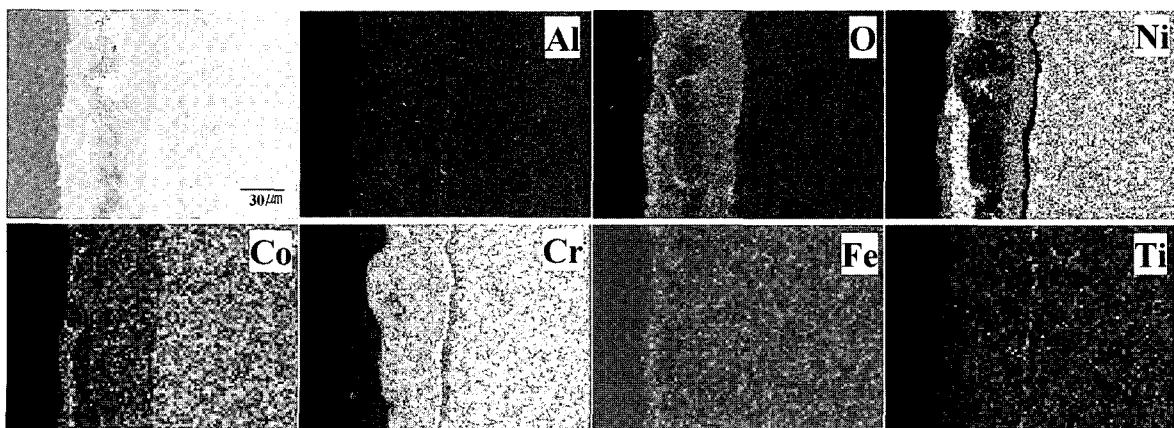


Fig. 6. Cross-sectional SEM image and EDS results of Al-Y coated Haynes 263 corroded at 650°C for 168 hrs in molten salt of LiCl-8%Li₂O.

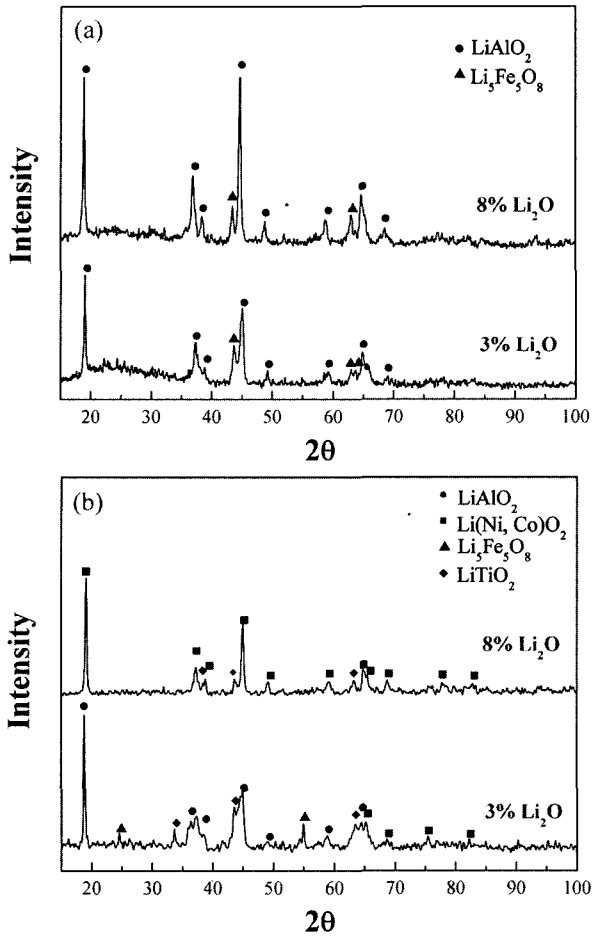


Fig. 8. Corrosion products of Al-Y coated Haynes 263 corroded at 650°C for (a) 72 hrs and (b) 168 hrs.

Li(Ni,Co)O₂와 LiTiO₂가 함께 나타났다. 이는 부식이 상당히 진행되면 Al계 산화물은 박리되어 더 이상 보호성 역할을 하지 못함으로 인해 합금의 주요 구성원소인 Ni 및 Co의 외부산화로 생성된 Ni-Co계 산화물 및 산소 활성원소인 Ti계 산화물을 형성한 것으로 판단된다. 또한 이러한 부식생성물은 Fig. 7에 나타낸 코팅하지 않은 Haynes 263의 부식생성물과 일치한다.

4. 결 론

이상과 같은 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. Al-Y를 코팅한 Haynes 263 합금의 부식속도가 코팅을 하지 않은 것에 비하여 부식속도가 감소하였다. 3% Li₂O 농도인 경우 72시간에서 약 37%, 168시간에서 약 15% 감소하였다. 반면, 8% Li₂O 농도 조건에서는 72시간에서 약 43%, 168시간에서 약 5%의 부식속도의 감소효과를 나타내었다.

2. Al-Y를 코팅하지 않은 Haynes 합금의 LiCl-3% Li₂O, 72~168시간에서 부식생성물은 Li(Ni, Co)O₂, LiTiO₂의 피크를 나타내었다. 그러나 Al-Y를 코팅한 Haynes 합금의 LiCl-3% 및 8%Li₂O, 72시간에서 부식생성물은 모두 LiAlO₂, Li₃Fe₅O₈로 나타났으며, LiCl-3% 및 8%Li₂O, 168시간에서 부식생성물은 각각 Li₃Fe₅O₈, LiTiO₂와 Li(Ni, Co)O₂, LiTiO₂의 피크를 나타내었다.

3. Al-Y를 코팅한 Haynes 263 합금의 부식속도는 반응시간보다 Li₂O 농도에 크게 영향을 받는 것으로 나타났으며, 반응시간이 길수록, Li₂O 농도가 증가할수록 부식속도는 증가하는 것으로 나타났다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참 고 문 헌

1. F. J. Kohl, G. J. Santoro, C. A. Stearns, G. C. Fryburg and D. E. Rosner, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1054 (1979).
2. S. Kameswari, *Oxid. met.*, **26**, 33 (1973).
3. A. Rahmel and H. J. Engell, *Corrosion*, **18**, 320 (1969).
4. M. Spiegel, P. Biedenkopf and H. J. Grabke, *Corros. Sci.*, **39**, 1193 (1997).
5. S. Mitsuhashi, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, **137**, 2713 (1990).
6. M. M. Kochergin and G. I. Stolyarava, *J. Appl. Chem. USSR*, **29**, 789 (1956).
7. H. R. Copson, *J. Electrochem. Soc.*, **100**, 257 (1953).
8. F. Colom and A. Bodalo, *Corros. Sci.*, **12**, 73 (1972).
9. W. H. Smyrl and M. J. Blanckburn, *Corrosion*, **31**, 370 (1972).
10. C. B. Gill, M. E. Staumanis and W. E. Schlechten, *J. Electrochem. Soc.*, **102**, 42 (1955).
11. S. W. Kim and Y. H. Son, *J. Kor. Soc. Heat Treat.*, **5**, 241 (1992).
12. M. G. Hocking, V. Vasantasree and P. S. Sidky, "Metallic and Ceramic Coating", Longman Scientific and Technical, Essex, UK (1989).
13. W. T. Griffiths and L. B. Pfeil, U. K. Patent no 459848, (1937).
14. J. A. Geobel, F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met. Trans.*, **4**, 261 (1973).
15. E. P. Latham, D. B. Meadowcroft and L. Pinder, *Mater. Sci. Tech.*, **5**, 813 (1989).
16. U. Brill and G. K. Grossmann, *Corrosion Behavior of Weld Overlays of the New Alloy 50*, in: *Corrosion 2001*, Houston, TX, USA, 11-16 March 2001, Nace, paper 170.
17. J. Stringer, *Surf. Coat. Tech.*, **108-109**, 1 (1998).
18. C. H. Park, D. H. Oh, K. M. Cho and I. M. Park, *J. Kor. Inst. Met. & Mater.*, **37**, 570 (1999).
19. K. Bouhanek, D. Oquab and B. Pieraggi, *Mat. Sci. Forum*, **251-254**, 34 (1997).