

고온 리튬용융염계 산화분위기에서 Inconel 합금의 부식거동

조수행[†] · 서중석 · 윤지섭 · 박성원

한국원자력연구소

Corrosion Behavior of Inconel Alloys in a Hot Lithium Molten Salt under an Oxidizing Atmosphere

Soo-Hang Cho[†], Chung-Seok Seo, Ji-Sup Yoon and Seoung-Won Park

Korea Atomic Energy Research Institute, Daejeon 305-353, Korea

(2006년 7월 14일 접수, 2006년 8월 25일 최종수정본 접수)

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 too corrosive for typical structural materials. So, it is essential to choose the optimum material for the process equipment handling molten salt. In this study, corrosion behavior of Inconel 713LC, MA 754, X-750 and 718 in the molten salt LiCl-Li₂O under an oxidizing atmosphere was investigated at 650°C for 72~216 hours. Inconel 713LC alloy showed the highest corrosion resistance among the examined alloys. Corrosion products of Inconel 713LC were Cr₂O₃, NiCr₂O₄ and NiO, and those of Inconel MA 754 were Cr₂O₃ and Li₂Ni₃O₁₀ while Cr₂O₃, NiFe₂O₄ and CrNbO₄ were produced from Inconel 718. Also, corrosion products of Inconel X-750 were found to be Cr₂O₃, NiFe₂O₄ and (Cr,Nb,Ti)O₂. Inconel 713LC showed local corrosion behavior and Inconel MA 754, 718, X-750 showed uniform corrosion behavior.

Key words corrosion behavior, hot corrosion, lithium molten salt.

1. 서 론

용융염 취급기술은 용융염 그 자체가 갖는 물리·화학적 특성, 즉 전기전도성, 고밀집 취급성, 유체 특성 등으로 인하여 여러 산업기술에 응용되어 왔으나, 특히 최근에 와서는 제트엔진, 인료전지, 촉매, 태양에너지 그리고 급속정제 등의 기술분야에서 관심의 대상이 되고 있다. 따라서 이러한 고온 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행되고 있다. 특히 엔진의 가스터빈에서 주로 발생하는 용융황산염(Na₂SO₄)¹⁻³⁾ 또는 인료전지에서 전해질에 의한 용융탄산염 부식연구가 활발히 이루어지고 있다.^{4,5)} 또한 열화학에 의한 가속산화(accelerated oxidation)에 대해서도 많은 보고들이 있으나⁶⁻¹⁰⁾ 주로 단시간의 전기화학적 연구에 관한 것이며 실용합금의 고온 장시간 부식시험에 의한 부식물의 종류와 특성, 부식속도, 부식거동 등에 관한 연구는 미미한 실정이다. 열화학은 산소를 포함하지 않으며, 용융염에 대한 산소의 용해도는 극히 낮으므로⁶⁾ LiCl-KCl 혼합용융염에서 전기화학적으로 측정된 부식속도(부식전류)는 산화성 불순물 NO₃⁻ 농도에 비례하며, 불순물

이 매우 적은 용융염에서는 부식이 거의 일어나지 않는 것으로 나타났고, 열화학계 용융염에서도 산화반응이 주 부식반응임을 제시하였다.^{7,8)} 산화물 사용후 핵연료의 급속전환공정에서 산화우라늄은 고온 용융염 LiCl-Li₂O계 용액에서 우라늄에틸로 환원되며, 양극에서 산소가 발생된다. 이러한 전해환원공정은 650°C 이상의 고온에서 부식성이 강한 용융염상에서 이루어지고, 또한 산소가 발생하는 산화분위기이기 때문에 이에 적합한 용융염취급 재료의 개발이 매우 중요하다. 그러나 고온 용융염 취급 장치재료의 내식성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 따라서 본 연구에서는 산소가 발생하는 고온 LiCl-Li₂O 용융염계 분위기에서 고온용 재료로서 우수한 기계적 성질 및 내부식성을 지닌 합금으로 알려진 Inconel 713LC, MA 754, 718 및 X-750 합금의 부식거동을 고찰하여 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에 사용한 실험재료는 상용의 초합금을 사용하였으며, 이들의 화학조성은 Table 1에 나타내었다. 시험은 내부 결함 제거를 위해 1,050°C에서 1시간동안 가열

[†]E-Mail : nshcho1@kaeri.re.kr

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
Inconel MA 754	77.8	20.2	10.2	70.0	5	-	-	--	0.32	-	0.44
Inconel 718	54.12	17.88	17.22	0.02	0.11	0.10	2.97	5.42	0.51	0.22	0.99
Inconel X-750	71.90	15.39	7.89	0.03	0.10	0.10	-	0.94	0.54	0.36	2.41

및 수냉 처리한 후 70 mm(L)×15 mm(W)×2 mm(T)의 크기로 제작하여 950°C에서 1시간동안 안정화 처리하였다. 부식실험 전에 시편을 SiC paper(#2000)로 일방향 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조하여 사용하였다. 혼합용융염 LiCl-Li₂O를 MgO 도가니에 넣고 시편을 침적시켜 부식실험을 행하였다. 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 pickup을 제거하기 위하여 약 3시간 동안 아르곤가스를 공급하면서 가열하였다. 선택한 부식환경온도까지 도달하면 시편을 용융염에 침지시킨 후 용융염 중에 알루미늄나 튜브(6φ)를 통해 혼합가스를 공급하면서 부식실험을 행하였다. 부식환경온도는 650°C를 선택하였으며, 부식시간은 72~216 시간, Li₂O 농도는 3 wt.%, 혼합가스 농도는 Ar-10%O₂에서 부식실험을 행하였다. 반응시간에 도달하면 반응로내에서 시편이 매달린 지지대를 약간 올려 시편을 용융염으로부터 분리시킨 후 아르곤 분위기에서 로냉하였다. 실험 종료 후 부식된 시편을 실온의 10% HNO₃ 용액에서 초음파 세척하여 부식물을 제거하고 증류수와 아세톤으로 세척한 후 건조시켜 무게변화를 측정하였으며, 또한 부식생성물의 분석, 미세조직관찰을 위해 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, DMAX/1200), SEM(Scanning Electron Microscope,

JEOL, JSM-6300)과 EDS(Energy Dispersive X-ray Spectroscope, JEOL, JSM-6300)를 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 부식속도

Fig. 2는 650°C, LiCl-3%Li₂O, 72~216 시간에서 부식 실험 한 Inconel 713LC, MA 754, 718, X-750 합금의

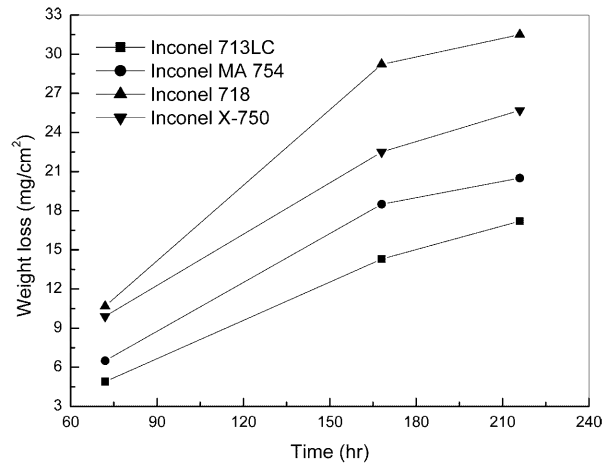


Fig. 2. Weight loss of alloys corroded at 650°C, as a function of time.

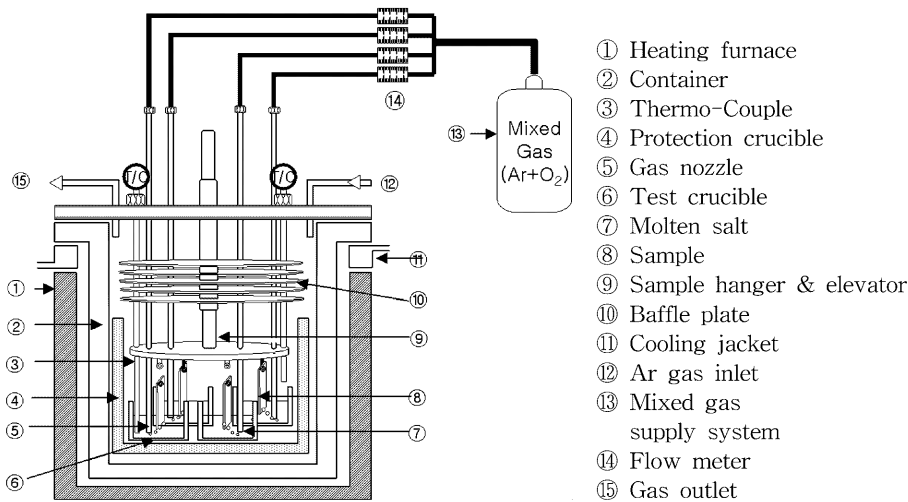


Fig. 1. Schematic diagram of apparatus for corrosion test.

무게변화를 시간과의 관계로 나타낸 것이다. Fig. 2에서 보는 바와 같이 Inconel 713LC의 부식속도가 가장 낮게 나타나는 반면 Inconel 718의 부식속도는 가장 높게 나타났다. 부식시간이 증가함에 따라 시편의 무게가 감소하는 원인은 부식층의 보호피막이 파괴되어 기지금속 표면으로부터 박리되기 때문으로 생각된다. 따라서 부식이 진행되는 동안 시편의 무게변화는 부식층의 형성, 유지 및 박리 등이 고려되는 부식층과 기지금속과의 접착력 및 부식층 성장의 안정성에 크게 영향을 받을 것으로 판단된다.

3.2 부식생성물

Fig. 3은 650°C, 72~216 시간에서 부식실험 한 초합금 부식생성물의 X선회절 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 3(a)에 보인 Inconel 713LC의 부식생성물은 반응초기부터 216시간동안 Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 그리고 NiO 의 피크를 나타내었다. Fig. 3(b)인 Inconel MA 754의 부식생성물은 Ni-Cr계 합금으로 Cr은 열역학적 견지에서 가장 안정한 산화물이므로 반응시간이 72시간인 경우 부식생성물은 Cr_2O_3 가 생성되는 것으로 생각되며,¹¹⁾ 부식이 진행됨에 따라 초기 생성된 Cr-산화물을 통한 Ni의 외부화산과 Li계 용융염과의 반응으로 216 시간의 반응조건에

는 $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$ 이 Cr_2O_3 와 함께 생성되는 것으로 보인다. Fig. 3(c)는 Inconel 718의 부식생성물로 반응초기부터 216시간동안 Cr_2O_3 , NiFe_2O_4 그리고 CrNbO_4 의 피크를 나타내었다. Fig. 3(d)에 나타낸 Inconel X-750의 경우 부식초기에는 NiFe_2O_4 , Cr_2O_3 가 주류를 이루었으며, 216 시간에서는 산소활성원소인 Al, Nb 및 Ti 중인 산화물 형태의 부식층이 형성되는 것을 알 수 있다.

3.3 부식 거동

Fig. 4에 650°C, LiCl-3%Li₂O, 72 시간 부식실험 한 초합금의 부식층 단면조직결과를 나타내었다. Fig. 4에서 보는 바와 같이 부식초기에는 Inconel 713LC(a)와 Inconel MA 754(b)의 외부부식층은 전반적으로 박리되지 않는 형태로 Inconel 718(c) 및 Inconel X-750(d)는 외부부식층이 박리된 형태를 나타내었다. 아울러 Inconel 713LC 합금의 내부부식층은 국부부식거동, Inconel MA 754의 내부부식층은 전면부식거동을 보였으며, 외부부식층이 박리된 Inconel 718 및 Inconel X-750은 전면부식거동을 나타내었다. 또한 Fig. 4에서 보듯이 외부부식층이 조밀한 보호피막을 형성한 Inconel 713LC 및 Inconel MA 754 그리고 외부부식층이 박리된 Inconel 718과 Inconel X-750 경우 보호피막 형성의 여부와 부식침투깊이를 비교

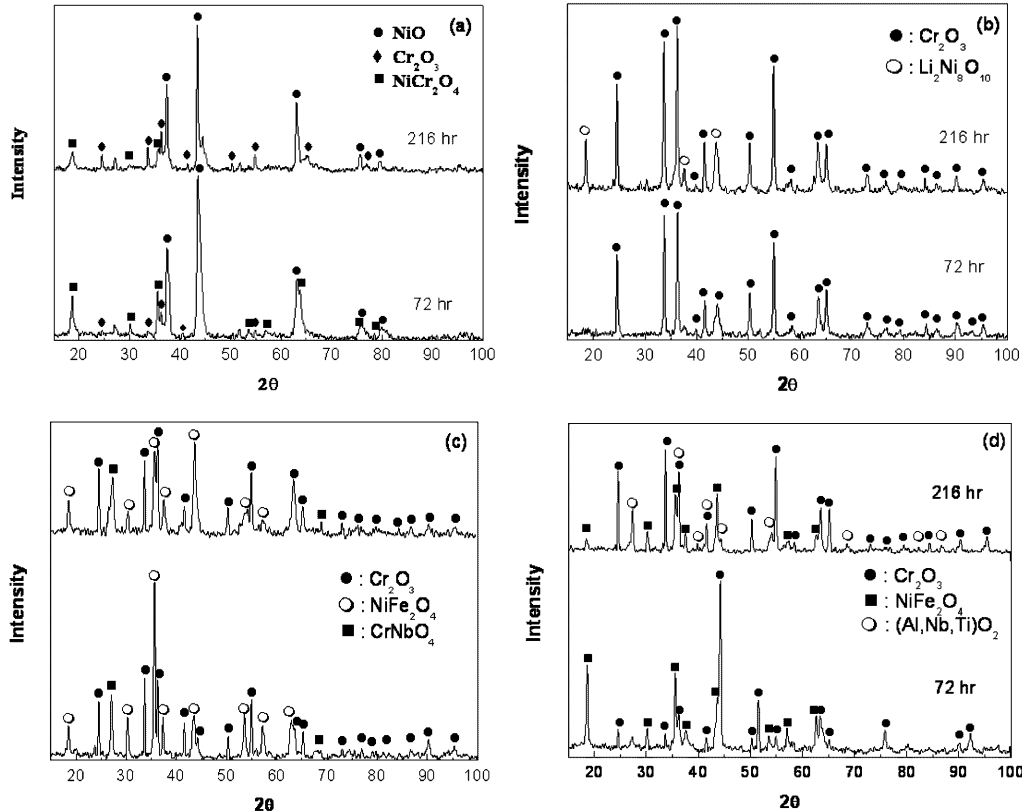


Fig. 3. XRD patterns of corrosion products of (a) Inconel 713LC, (b) Inconel MA 754, (c) Inconel 718 and (d) Inconel X-750 corroded at 650°C for 72~216 hrs.

해보면, 이는 Fig. 2의 부식속도결과와 밀접한 상관관계가 있음을 알 수 있다.

Fig. 5에 650°C, LiCl-3%Li₂O, 72시간 부식실험 한 Inconel 713LC 합금의 부식층 단면조직과 구성원소의 mapping 분석결과를 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 부식층은 치밀하게 연속적으로 형성되었으며, 외부 부식층은 Cr, Ni-산화물이 주류를 이루고 있는 것으로 나타났다. 표면에 생성된 NiO는 Cr₂O₃과 고상반응을 일으켜 NiCr₂O₄의 스피넬형 산화물을 생성하는 것으로 생각

된다.¹²⁾ 외부부식층 직하에 산소활성원소인 Al, Ti 등이 우선 산화되어 부식층 형성¹¹⁾에 참여하는 것으로 나타났으며, 특히 Al을 4~5 wt% 첨가하면 고온 환경에서 우수한 보호성피막, Al₂O₃를 형성해서 내산화성을 향상시키는 것으로 보고 되었다.¹³⁾ Ni-산화물은 기지금속과 접착성이 크고 균열 및 기공의 발생이 적어 반응물질의 내부 침투를 방해하기 때문에 산화속도가 상당히 늦고, 또한 Ni은 산화층/산화층간의 계면이나 산화층 직하에 농축되어 산소이온의 내부 확산을 저지하는 것으로 알려져

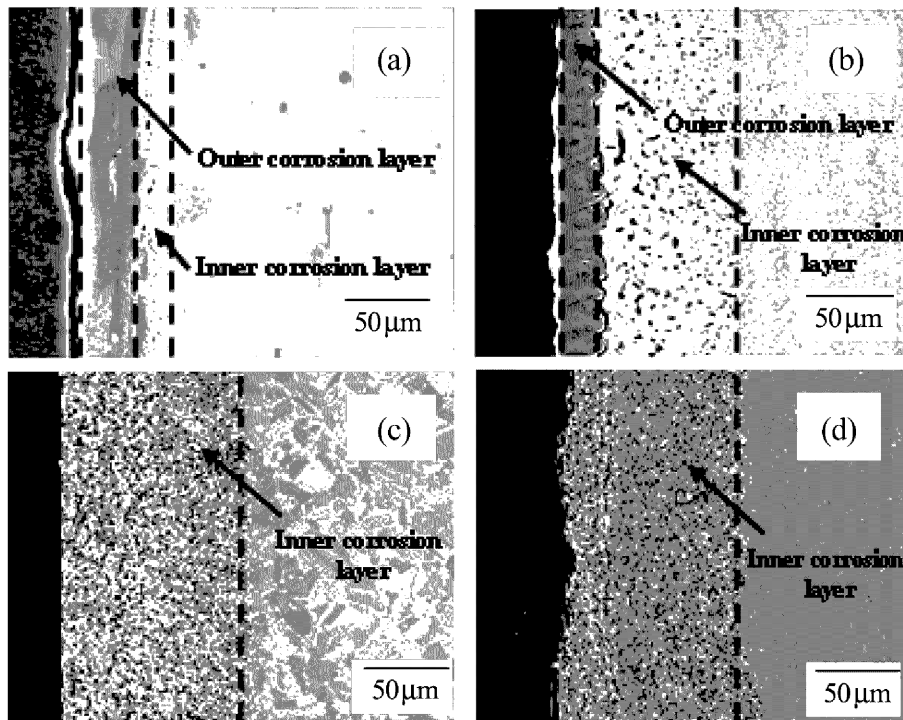


Fig. 4. Cross-sectional SEM images of (a) Inconel 713LC, (b) Inconel MA 754, (c) Inconel 718 and (d) Inconel X-750 corroded at 650°C for 72 hrs.

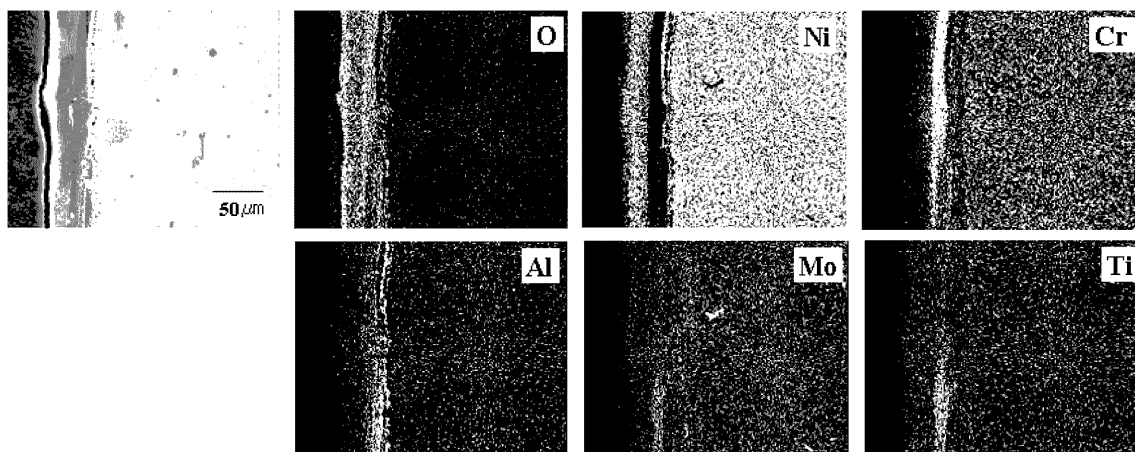


Fig. 5. Cross-sectional SEM image and elemental distribution of Inconel 713LC corroded at 650°C for 72 hrs.

있다.^{14,15)} 본 실험결과에서도 외부부식층에 Ni성분의 농축현상이 관찰되었으며, 이는 Ni성분이 산화분위기인 고온 용융염 중에서도 내부부식을 향상시키는 유용한 원소인 것을 의미한다.

Fig. 6은 650°C, LiCl-3%Li₂O, 72 시간 부식실험 한 Inconel MA 754 합금의 부식층 단면조직과 구성원소의 mapping 분석결과를 나타낸 것이다. Inconel MA 754는 산소활성원소의 산화물, Y₂O₃(0.6 wt%)을 분산 첨가한 합금이다. 산소활성원소는 주로 금속산화물과 기지금속간의 접착력을 향상시키기 위한 목적으로 첨가된다. Fig. 6에서 보는 바와 같이 외부부식층은 치밀하고 연속적인 Cr계 산화물로 구성되었으며, 이는 Fig. 3(b)의 부식생성물 XRD 분석결과와 일치하고 있다. 아울러 Fig. 6에서 보듯이 Cr₂O₃ 층과 기지금속간에 Y₂O₃ 입자가 모인 것으로 나타났으며, 이때 금속이온의 외부확산보다 Y₂O₃ 입

자내의 산소의 내부확산속이 빠르기 때문에, 산소와의 강한 친화력을 갖는 Cr이 산화되어 더욱더 Cr₂O₃가 생성된다.¹²⁾ 또한 부식층 계면에서 균열현상을 보이는데, 이는 산화막 중에서 산화물의 형성에 의해 발생하는 응력에 의한 것으로 판단된다.¹³⁾

Fig. 7에 650°C, LiCl-3%Li₂O, 72시간 부식실험 한 Inconel 718 합금의 외부부식층이 박리되기 전 특정부위의 부식층 단면조직과 구성원소의 mapping 분석결과를 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 외부 부식층은 Ni 및 Fe계 산화물로 구성되었다. 일반적으로 Ni-Cr-Fe계 합금에서 가장 안정한 산화물은 Cr₂O₃를 예상할 수 있다.¹¹⁾ 한편, 산화물내의 금속이온의 확산계수는 Fe³⁺ > Fe²⁺ > Ni²⁺ > Cr³⁺이므로¹⁶⁾ Fe 및 Ni이온은 초기 생성된 Cr₂O₃층을 통해 외부로 확산하여 산화물을 생성하는 것으로 나타났다. 이때 표면에 생성된 Fe-산화물인 Fe₂O₃

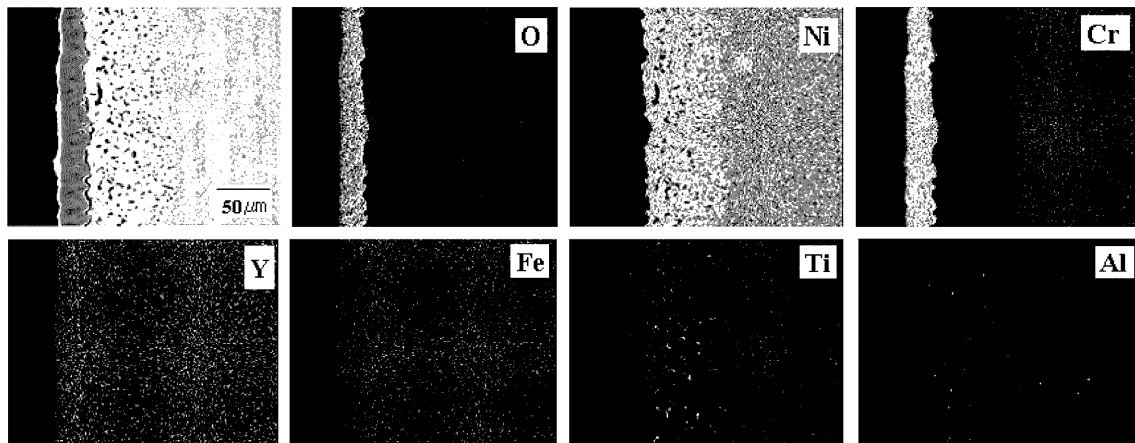


Fig. 6. Cross-sectional SEM image and elemental distribution of Inconel MA 754 corroded at 650°C for 72 hrs.

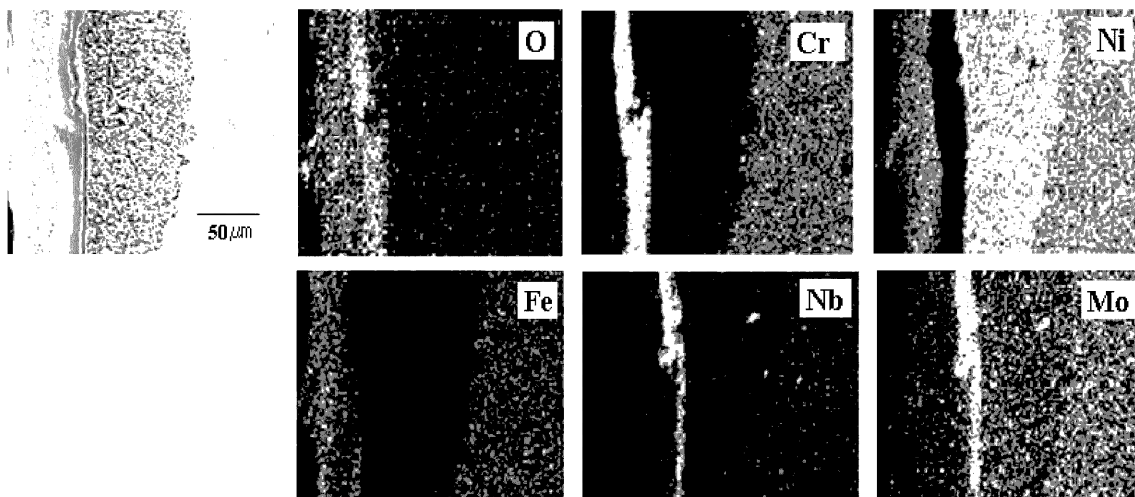


Fig. 7. Cross-sectional SEM image and elemental distribution of Inconel 718 corroded at 650°C for 72 hrs.

은 NiO와 고상반응을 일으켜 NiFe_2O_4 의 스피넬형 산화물을 생성하는 것으로 생각된다.¹²⁾ 이는 Fig. 3(c)의 부식생성물 분석결과와 일치하였다. 특히 다른 합금에 비해 비교적 많은 Fe 함량(약 17%)을 함유하고 있는 Inconel 718 합금의 외부부식층의 최외각에 형성된 Fe-rich 산화물은 Ni-rich 산화물보다 양이온의 결합수가 많아 Fe 이온의 확산이 용이한 것에 기인한 것이다.¹⁷⁾ 또한 이로 인해 형성된 기공들은 Fe-산화물층의 소성변형을 일으켜 micro channel을 형성하고,¹⁸⁾ 이를 통하여 침투한 산소 이온이 내부부식을 가속화시킨다고 알려져 있다.¹⁹⁾ 이러한 결과들과 Fig. 2의 부식속도 결과로부터 Fe 함량이 내부부식에 큰 영향을 미침을 알 수 있다. 또한 외부부식층 및 내부부식층의 계면에서는 Cr 농축과 함께 Nb 및 Mo성분의 농축이 관찰되었다. 산소활성원소를 소량 첨가한 합금을 고온 산화시킬 경우 산소활성금속은 산화물의 종류에 따라 산화물의 성장속도와 기지금속 간 접착력에 영향을 주는 것으로 알려져 있다.^{20,21)} 특히 Mo의 경우 스테인레스강에서 금속과 산화물간의 결합력을 강화하며 Mo가 스테인레스강의 부동태피막과 기지금속 간 경계에서 이온의 이동을 억제하는 저항층을 형성하는 것으로 알려져 있다.^{22,23)} 본 실험결과에서도 Mo는 부식층간 계면에 농축되어 있으며, 이는 Fig. 3의 부식생성물 결과에서 보는 바와 같이 Mo가 포함된 부식생성물의 피크가 나타나지 않는 것으로 보아 기지금속과 산화물간 결합력 강화의 역할을 하는 것으로 판단된다.

Fig. 8은 650°C, LiCl-3%Li₂O, 72시간 부식실험 한 Inconel X-750 합금의 외부부식층이 박리되기 전 특정부위의 부식층 단면조직과 구성원소의 mapping 분석결과를 나타낸 것이다. Fig. 8에서 보는 바와 같이 외부부식층의 표면에는 주로 Fe-산화물로 형성된 것으로 나타났는데, 이는 앞의 Fig. 7에서 기술한 부식생성물 형성 메

커니즘과 비슷한 양상을 보이거나, Fe-산화물 영역이 Fig. 7의 Fe-산화물 영역보다 낮게 나타났다. 또한 낮은 Fe-산화물 영역은 Fig. 2의 부식속도 결과와 연계해 보면 부식속도와 상관관계가 있음을 알 수 있다. 아울러 외부부식층의 직하에서는 산소활성원소인 Al, Nb 및 Ti계 산화물의 형성을 나타내었다. 즉, 부식초기에는 Cr 및 Fe 성분의 산화가 우선적으로 일어나며 부식이 진행됨에 따라 산소활성원소들의 산화가 일어나는 것으로 나타났다. 이는 Fig. 3(d)의 부식생성물 분석결과와 일치하였다. 또한 부식층내에는 Cr 및 Fe 성분이 고갈된 반면, Ni-rich가 관찰되었다. Ling 등²⁴⁾의 Ni-Cr계 합금의 고온 산화실험 결과에 의하면 외부부식층, Cr₂O₃ 직하에 Cr 결핍영역이 존재한다고 보고하면서, 그 이유는 표면에서 산화물 형성을 위해 Cr이 소모되었기 때문이라고 설명하였다. 따라서 산화가 진행될수록 소모된 Cr을 보충하기 위하여 기지금속에서 Cr 원소가 확산되어 Cr의 고갈영역은 합금내부로 확대될 것이다. 또한 기지금속과 형성된 산화피막간의 열팽창계수의 차이에 의해 계면에서 발생하는 열응력(thermal stress)과 산화피막의 성장 시 발생하는 성장응력(growth stress)에 의해 산화피막이 박리되고, 산화피막이 재 생성되는 과정¹³⁾의 반복에 의해 산화피막을 형성하는 원소인 Cr이 고갈되어지는 것으로 보인다.

4. 결 론

이상과 같은 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. 고온 리튬용융염계 산화분위기에서 부식시간의 증가에 따라 부식속도는 증가하였으며, Inconel 713LC < Inconel MA 754 < Inconel X-750 < Inconel 718 순으로 부식속도가 높게 나타났다. Inconel 713LC 합금이 가장

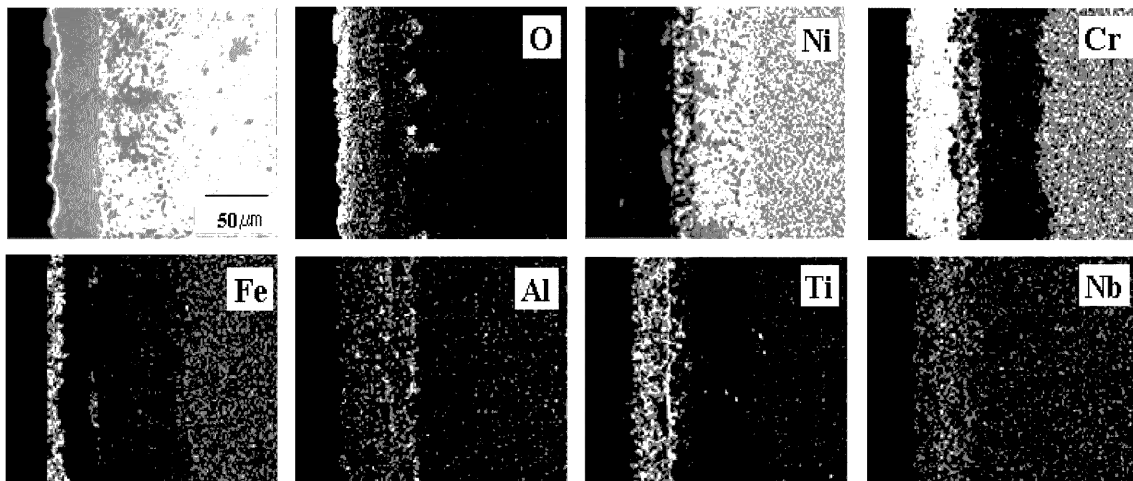


Fig. 8. Cross-sectional SEM image and elemental distribution of Inconel X-750 corroded at 650°C for 72 hrs.

우수한 내부식성을 나타내었다.

2. Inconel 713LC의 부식생성물은 Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 , NiO , Inconel MA 754는 Cr_2O_3 , $\text{Li}_2\text{Ni}_8\text{O}_{10}$, Inconel 718은 Cr_2O_3 , NiFe_2O_4 , CrNbO_4 , Inconel X-750은 Cr_2O_3 , NiFe_2O_4 , $(\text{Cr,Nb,Ti})\text{O}_2$ 로 나타났다.

3. Inconel 713LC는 국부부식거동을 보이는 반면 Inconel MA 754, X-750, 718은 전면부식거동 양상을 나타내었다.

4. Ni 성분은 내부 산화물 주위에 농축되어 부식속도를 지연시키는 원인으로, 많은 양이온 결합수로 인해 치밀하지 않게 형성된 Fe-rich 산화물을 통하여 침투한 산소 이온이 내부산화물 가속화 시키므로 Fe 성분의 과다 함량은 내부식성 향상을 저해하는 원인으로 나타났다. 또한 활성원소인 Al, Ti 성분은 외부화산을 통해 우선 산화되어 산화물을 형성하거나, 산화물/기지금속 계면에 농축되어 내부산화물 억제하는 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.*, **6**, 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. Mitsushima, 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. E. T. Turkdogan, *Physical Chemistry of High Temperature Technology*, Academic Press, New York (1980).
12. H. Izuta and Y. Komura, *J. Jpn. Inst. Met.*, **58**, 1196 (1994).
13. Y. Harada, *Jpn. Therm. Spraying Soc.*, **33**, 128 (1996).
14. G. C. Wood, *Corros. Sci.*, **2**, 173 (1962).
15. F. H. Stott, G. C. Wood and J. Stringer, *Oxid. Met.*, **32**, 113 (1989).
16. G. C. Allen and R. K. Wild, *J. Electron. Spectroscopy*, **5**, 409 (1974).
17. D. Caplan and M. Cohen, *Corrosion*, **15**, 141 (1959).
18. C. W. Tuck, M. Odgers and K. Sachs, *Corros. Sci.*, **9**, 271 (1969).
19. I. Kvernes, M. Oliveira and P. Kofstad, *Corros. Sci.*, **17**, 237 (1977).
20. H. H. Davis, H. C. Graham and I. A. Krenes, *Oxid. Met.*, **3**, 431 (1971).
21. F. H. Stott, G. C. Wood, Y. Shida, D. P. Whittle and B. D. Bastow, *Corros. Sci.*, **21**, 599 (1981).
22. M. Skashita and N. Sato, *Corros. Sci.*, **17**, 473 (1977).
23. C. R. Crayton and Y. C. Lu, *Corros. Sci.*, **29**, 7 (1989).
24. S. Ling, T. A. Rahmel and R. Petkovic-Luton, *Oxid. Met.*, **40**, 180 (1993).