

고온용융염계 산화분위기에서 초합금의 부식거동 Corrosion Behavior of Superalloys in Hot Molten Salt under Oxidation Atmosphere

조수행, 임종호, 정준호, 이원경, 오승철, 박성원
한국원자력연구소, 대전광역시 유성구 덕진동 150

Abstract

As a part of assessment of the structural material for the molten salt handling system, corrosion behavior of Inconel 718, X-750, Haynes 75 and Haynes 263 alloys in the molten salt of LiCl-Li₂O-O₂ was investigated in the range of temperature; 650°C, time; 24 ~ 168h, Li₂O; 3wt%, mixed gas; Ar-10%O₂. In the molten salt of LiCl-Li₂O-O₂, the order corrosion rate was Haynes 263 < Haynes 75 < Inconel X-750 < Inconel 718. Haynes 263 alloy showed the highest corrosion resistance among the examined alloys. Corrosion products of alloys were as follows: Haynes 75; Cr₂O₄, NiFe₂O₄, LiNiO₂, Li₂NiFe₂O₄, Inconel 718; Cr₂O₄, NiFe₂O₄, Haynes 263; Li(Ni,Co)O₂, NiCr₂O₄, LiTiO₂, Inconel X-750; Cr₂O₃, NiFe₂O₄, FeNi₃, (Al,Nb,Ti)O₂. Haynes 263 showed local corrosion behavior and Haynes 75, Inconel 718 and Inconel X-750 showed uniform corrosion behavior.

Key Words : Molten Salt Corrosion, High Temperature Corrosion, Molt Salt

요 약

LiCl-Li₂O-O₂ 용융염계에서 용융염 취급장치의 구조재료를 위한 평가의 일환으로 Inconel 718, X-750, Haynes 75, 263 합금의 부식거동을 분위기온도; 650°C, 부식시간; 24 ~ 168h, Li₂O농도; 3wt%, 혼합가스농도; Ar-10%O₂에서 조사하였다. LiCl-Li₂O-O₂ 용융염계에서 부식속도는 Haynes 263 < Haynes 75 < Inconel X-750 < Inconel 718 순서로 나타났으며, Haynes 263 합금이 가장 우수한 내부식성을 나타내었다. Haynes 75의 부식생성물은 Cr₂O₄, NiFe₂O₄, LiNiO₂, Li₂NiFe₂O₄, Inconel 718의 부식생성물은 Cr₂O₄ 및 NiFe₂O₄이며 Haynes 263은 Li(Ni,Co)O₂, NiCr₂O₄ 및 LiTiO₂, Inconel X-750은 Cr₂O₃, NiFe₂O₄, FeNi₃, (Al,Nb,Ti)O₂의 부식생성물을 나타내었다. Haynes 263은 국부부식의 거동을 보이는 반면, Haynes 75, Inconel 718 및 Inconel X-750은 전면 부식 거동을 나타내었다.

중심단어 : 용융염부식, 고온부식, 용융염

1. 서 론

용융염은 수용액과는 달리 비교적 새로 알려진 용매이며, 금속화합물의 용해 이외에도 고온에서 증기압이 낮고 조업온도에서 액상으로 존재하며 전기화학적, 열적으로 안정하기 때문에 금속제조

와 전기화학분야에 널리 응용되고 있다. 특히 최근에 와서는 제트엔진, 연료전지, 촉매, 태양에너지 그리고 금속정제 등의 기술분야에서 관심의 대상이 되고 있다¹⁻³⁾. 따라서 이러한 고온 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 연구도 지속적으로 진행되어 왔다. 그 중 연료전지에서는 주 구성물인 용융탄산염과 금속 피복관 사이의 부식에 관한 연구^{4,5)}와 염화물계 용융염부식에 관한 연구⁶⁻⁸⁾가 보고되고 있다. 사용후핵연료 차세대관리공정은 LiCl-Li₂O 용융염계에서 산화우라늄이 우라늄 메탈로 환원되는 공정이며, 또한 anode에서 산소가 발생하는 산화성분위기이기 때문에 이러한 공정운전조건에서 용융염 취급 장치재료로서의 최적 재료 도출의 일환으로 기존의 오스테나이트 합금인 Inconel 718, Inconel X-750, Haynes 75, 263을 선정하여 용융염 LiCl-Li₂O계 산화성분위기에서 부식시험을 수행하였다.

2. 실험방법

본 연구에 사용한 부식시험재료는 상용의 Ni-base 합금인 Inconel 718, Inconel X-750, Haynes 75, 263이며, 이들의 화학조성을 Table 1에 나타내었다. 부식시험 시편은 내부결함 제거와 탄화물 분해를 위해 1,150℃에서 1 시간동안 열처리 후 수냉 한 판상을 15(W) x 70(H) x 2.0 mm(T)의 크기로 절단한 후 950℃에서 1 시간동안 안정화 처리를 행하였다. 부식시험은 고온 전기로내에 혼합용융염 LiCl-Li₂O를 MgO 도가니에 넣고 시편을 침적시켜 Ar-10%O₂를 주입하는 분위기에서 부식시험을 행하였다. 시편은 부식시험 직전에 에머리 페이퍼 2000까지 연마하여 증류수와 아세톤으로 탈지시킨 후 건조시켜 사용하였다. 부식환경온도는 650℃를 선택하였으며, 부식시간은 24 ~ 168시간, Li₂O의 농도는 3% 무게중량, 혼합가스의 농도는 Ar-10%O₂로 부식시험을 행하였다. 부식시험 후 시편은 ASTM에 의해 만들어진 세척액으로 초음파 세척하여 부식물을 제거하였으며, 또한 시험 후 scale과 시편의 표면과 단면을 광학현미경, 전자현미경, X선 회절분석기 및 EPMA를 사용하여 관찰·분석하였다.

Table 1. Chemical composition of alloys

Alloy	Ni	Cr	Fe	Co	C	Si	Mn	P	S	Al	Ti	Nb	MoI
Inconel X-750	71.90	15.39	7.89	0.36	0.03	0.10	0.10	<0.005	0.002	0.54	2.41	0.94	-
Haynes 263	51.35	20.0	0.50	19.2	0.05	0.13	0.10	<0.005	0.0001	0.45	2.39	-	5.8
Haynes 75	74.80	20.3	3.28	<0.1	0.12	0.47	0.29	<0.005	<0.002	0.22	0.41	<0.05	<0.05
Inconel 718	54.12	17.88	17.22	0.22	0.02	0.11	0.1	0.007	0.001	0.51	0.99	5.42	2.97

3. 결과 및 고찰

3.1 부식속도 및 부식생성물

Fig. 1에는 650℃, 72시간 및 168시간동안 부식실험 한 Haynes 75, 263, Inconel X-750 및 Inconel 718 합금의 무게변화를 나타낸 것이다. Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응시간이 증가함에 따라 무게감소가 증가하는 것으로 나타났다. 반응시간 72시간 및 168시간의 조건에서 Inconel 718 합금이 가장 무게 감소율이 크게 나타났으며, Haynes 263 합금이 가장 낮은 무게 감소율로 보아

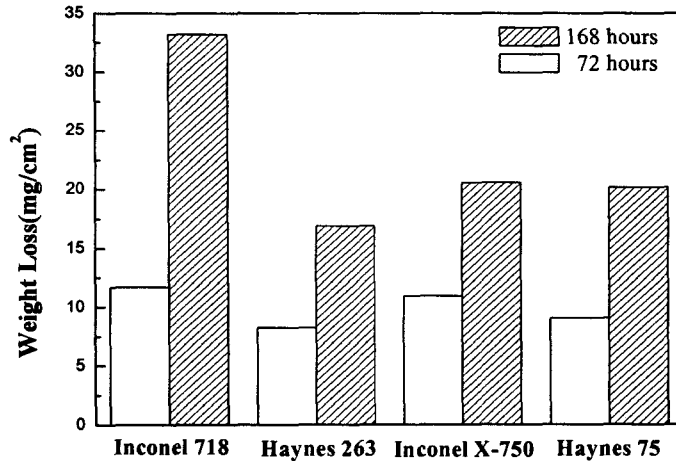


Fig. 1. Weight loss of alloys corroded at 650°C for 72 and 168 hours.

가장 우수한 내부식성의 경향을 보였다. Fig. 2에 시편표면에서 박리된 부식침전물의 X-선 회절 분석 결과를 나타내었다. 일반적으로 고온에서 금속의 부식현상은 금속표면에 생기는 부식생성물의 종류와 성질에 큰 영향을 받는 것으로 알려져 있다. Fig. 2에 시편표면에서 박리된 부식침전물의 X-선 회절분석 결과를 나타내었다. Fig. 2의 (a)로부터 72시간동안 부식실험 한 Haynes 75의 부식생성물은 Cr_2O_3 및 NiFe_2O_4 로 나타났으며, 168시간에서는 Cr_2O_3 이외에 LiNiO_2 및 $\text{Li}_2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 피크가 관찰되었다. Ni-Cr-Fe계 합금에서 가장 안정한 산화물은 Cr계 산화물이므로 초기에 생성되는 산화물은 Cr_2O_3 를 예상할 수 있다. 또한 산화물내에서 측정된 금속이온의 확산계수가 $\text{Fe}^{3+} > \text{Fe}^{2+} > \text{Ni}^{2+} > \text{Cr}^{3+}$ 이므로⁹⁾, 초기 생성된 Cr_2O_3 층을 통해 Fe 및 Ni 이온이 외부로 확산하여 가장 외측에 Ni-Fe 스피넬형 산화물을 생성하는 것으로 생각된다. 따라서 72시간 경우 Haynes 75의 부식생성물은 외측으로부터 NiFe_2O_4 를 이루고 그 직하에 Cr_2O_3 를 형성하고 있는 것으로 판단된다. 그러나 168시간 경우 반응시간이 길어짐에 따라 산화피막의 crack면을 따라 용융염 중에 양이온으로 존재하는 Li^+ 이온이 산화물층을 통해 확산하여 스피넬형 산화물/ Cr_2O_3 계면에 LiNiO_2 및 $\text{Li}_2\text{NiFe}_2\text{O}_4$ 의 상이 Cr_2O_3 와 함께 검출되는 것으로 판단된다. Fig. 2의 (b)는 Inconel 718 합금의 72시간 및 168시간동안 부식실험 한 부식생성물은 Cr_2O_3 및 NiFe_2O_4 로 나타났다. Fig. 2의 (c)는 Inconel X-750 합금의 72시간동안 부식실험 한 부식생성물은 Cr_2O_3 , NiFe_2O_4 , FeNi_3 로 나타났으며, 168시간동안 부식실험 한 부식생성물은 Cr_2O_3 , NiFe_2O_4 , $(\text{Al}, \text{Nb}, \text{Ti})\text{O}_2$ 로 나타났다. Fig. 2의 (d)는 Haynes 263 합금의 72시간동안에서의 부식생성물은 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ 및 NiCr_2O_4 의 피크가 관찰되었으며, 168시간 경우 LiTiO_2 및 $\text{Li}(\text{Ni}, \text{Co})\text{O}_2$ 의 부식생성물로 판명되었다.

3.2 부식 거동

Fig. 3에는 650°C, 168시간동안 부식실험 한 각 합금의 단면 SEM 조직을 나타내었다. Fig. 3에서 보는 바와 같이 Haynes 263 합금은 부식층의 두께가 매우 얇고 국부부식 거동을 보이고 있으며, 이는 위에서 언급한 부식속도의 결과와 일치하고 있다. Haynes 75, Inconel 718 및 Inconel X-750의 경우 부식층이 표면에서부터 고르게 발달되어있는 전면부식거동을 나타내었다. Fig. 4는 650°C, 72시간동안 부식실험 한 Haynes 75의 외부부식층이 박리되기 전의 부식층 단면 SEM 조직과 주요 구성원소 분석결과를 나타내었다. 부식층은 크게 두 부분으로 구분되며, 표면으로부터 형성된 부식층은 Cr 또는 Fe의 산화층으로 이루어져 있다. 따라서 Fig. 2의 (a)에 나타난 부식생성

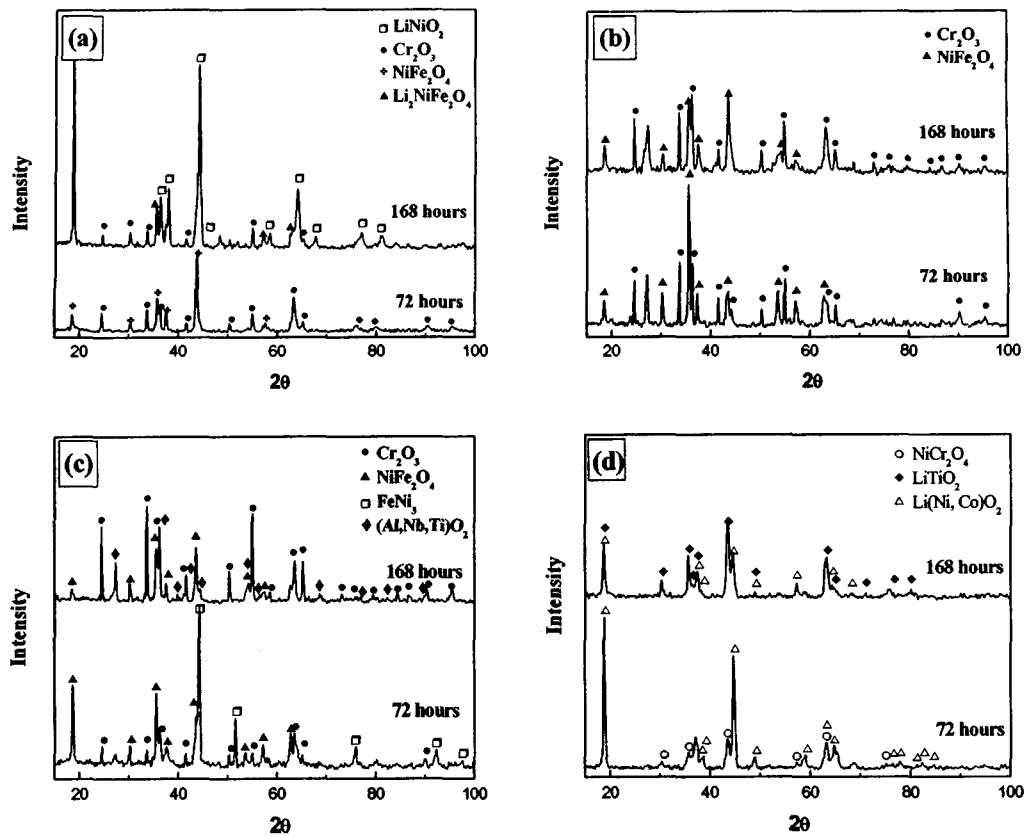


Fig. 2. XRD patterns of corrosion products of (a) Haynes 75, (b) Inconel 718, (c) Inconel X-750 and (d) Haynes 263 corroded at 650°C for 72 and 168 hours.

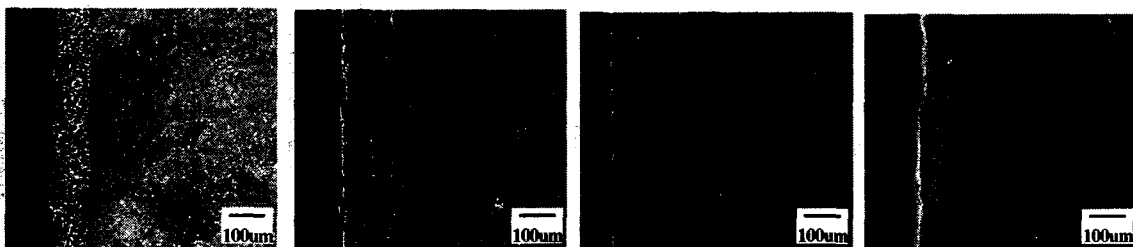


Fig. 3. Cross-sectional SEM images of alloys corroded at 650°C for 168 hours.

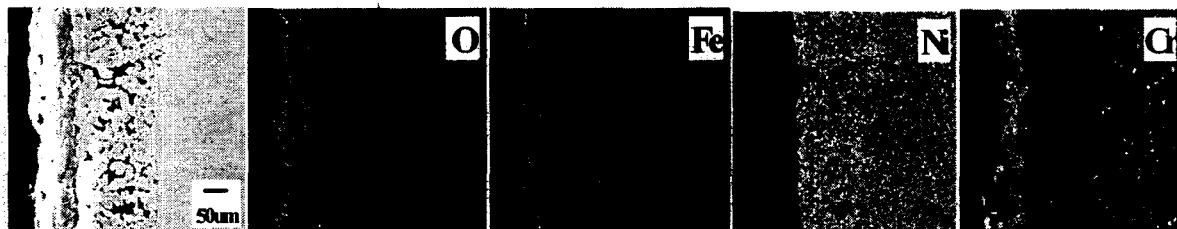


Fig. 4. Cross-sectional SEM image and maps of O, Fe, Ni and Cr of Haynes 75 corroded at 650°C for 72 hours.

물과 거의 일치하고 있음을 확인할 수 있다. 내부부식층의 경우 상당량의 Cr 및 Fe의 고갈현상과 Ni성분의 농축현상이 관찰되는데, Cr의 경우 Cr_2O_3 산화피막을 형성하면서 산화물 형성을 위해 상당량의 Cr이 소모되어 내부 산화물에는 Cr 고갈지역이 관찰되었다. Fe의 경우 기지 금속내 격자 간 확산속도보다 산화층을 통한 외부확산속도가 빠르므로 내부 산화층에는 상당량이 고갈된 것으로 나타났다. 한편, Ni의 경우 산화층간의 계면이나, 산화층/금속 계면에 농축되어 산화속도를 감소시키는 원소로 알려져 있는데¹⁰⁾, 내부 산화층의 Ni성분의 농축현상으로부터 Ni는 산화속도를 감소시키는 것으로 생각된다. 따라서 고온 내부식성을 향상시키기 위해서는 임계함량 이상의 Ni성분이 첨가되어야 할 것으로 생각된다. Fig. 5에 650℃, 72시간동안 부식실험 한 Inconel 718의 단면 SEM 조직 및 주요 구성원소 분석결과를 나타내었다. Fig. 5에서 보는 바와 같이 부식층은 주로 Cr, Fe 및 Ni로 이루어진 산화물로 Fig. 2의 (b)에 나타낸 부식생성물과 잘 일치하고 있다. Nb 및 Mo는 Cr산화물 직하에서 농축되어 있음이 관찰되었다. 즉, Nb 및 Mo는 산화층/금속계면에서 내부피막에 농축되어 기지의 Cr이온 확산을 억제하여 산화속도를 감소시키는 원소로 판단된다. Fig. 6에는 650℃, 168시간동안 부식실험 한 Inconel X-750 합금의 부식층이 박리되지 않은 단면 SEM 조직과 EDS 분석결과를 나타내었다. Fig. 2의 결과에서 보면, Inconel X-750의 부식생성물로 Ni, Fe 및 Cr계 및 (Al, Ti, Nb)계 산화물로 판명되었는데, Fig. 6의 표면 부식층 EDS분석 결과와 일치하고 있음을 알 수 있다. Fig. 7에는 650℃, 168시간동안 부식실험 한 Haynes 263 합금의 박리 전 부식층의 단면 SEM 조직과 원소분포 결과를 나타내었다. Fig. 7에서 보는 바와 같이 Ni, Co, Cr, Ti 산화물을 형성하고 있으며, 이는 Fig. 2의 결과와 거의 일치하고 있음을 알 수 있다.

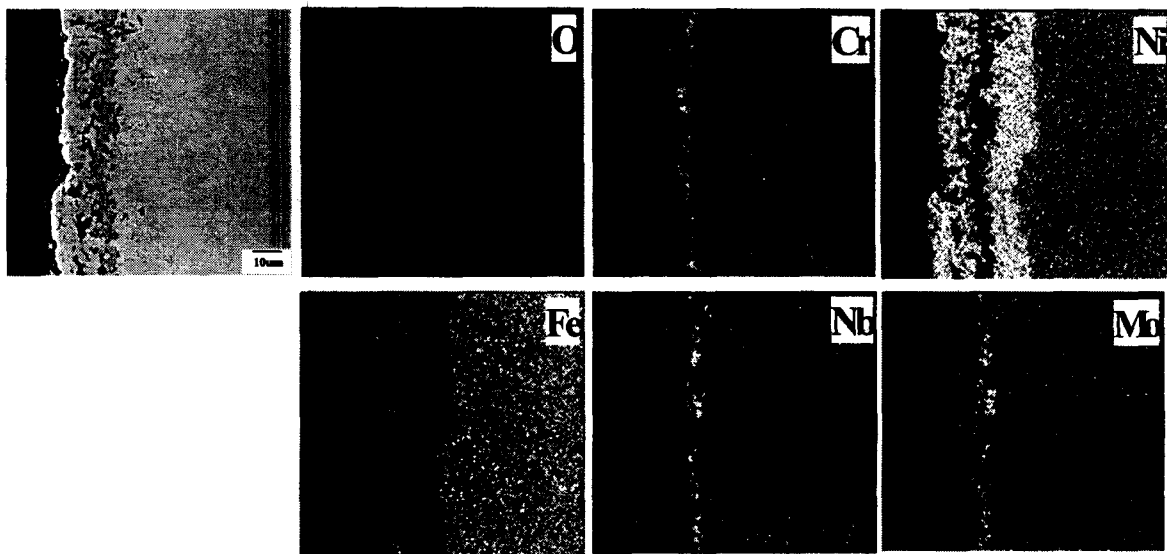
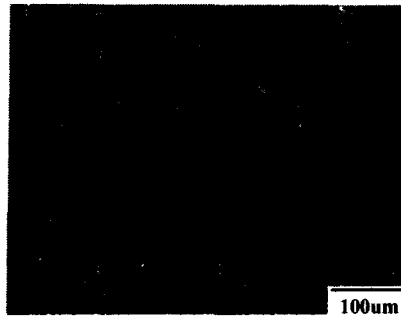


Fig. 5. Cross-sectional SEM image and maps of O, Cr, Ni, Fe, Nb and Mo of Inconel 718 corroded at 650℃ for 72 hours.



	O	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Nb
Base	-	0.54	2.41	15.39	7.89	0.36	71.90	0.94
s1	18.56	5.57	9.69	10.70	1.73	-	49.24	4.50
s2	0.58	0.62	0.12	1.48	1.89	0.43	94.88	-
s3	-	0.29	0.57	5.63	3.62	0.29	89.60	-
s4	0.19	0.27	0.26	4.78	4.87	0.41	89.20	0.03
s5	0.52	-	0.12	0.60	3.71	0.44	94.62	-
s6	0.48	0.23	0.24	3.60	4.56	0.51	90.07	0.32
s7	-	0.66	2.57	15.82	8.33	0.56	71.71	0.35
s8	0.04	0.96	2.28	16.01	8.23	0.52	70.74	1.12

Fig. 6. Cross-sectional SEM image and spot chemical analysis results of Inconel X-750 corroded at 650°C for 168 hours.

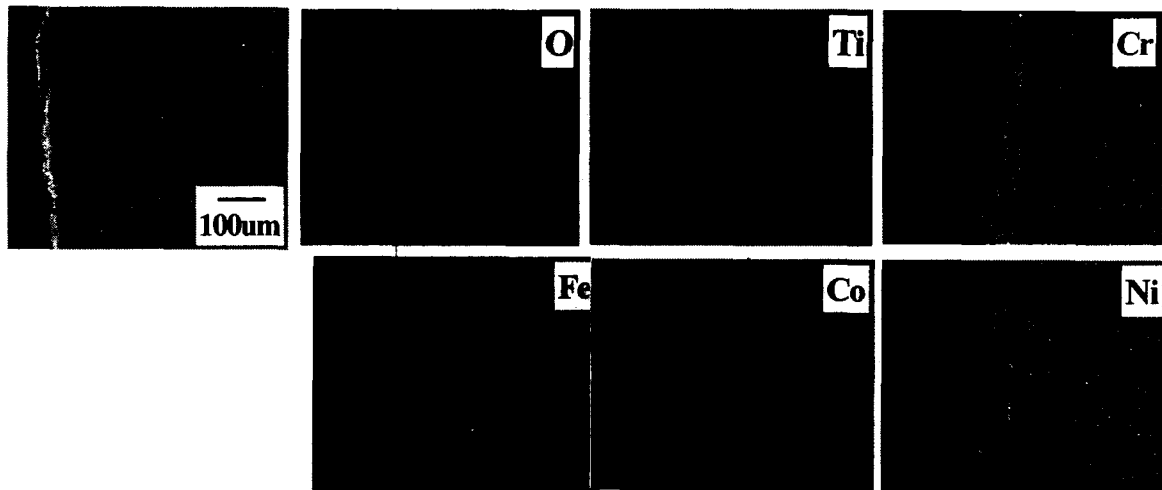


Fig. 7. Cross-sectional SEM image and maps of O, Ti, Cr, Fe, Co and Ni of Haynes 263 corroded at 650°C for 168 hours.

4. 결론

이상과 같은 본 연구의 결과 다음의 몇 가지 결론을 얻을 수 있었다.

1. 부식속도는 Haynes 263 < Haynes 75 < Inconel X-750 < Inconel 718 순서로 나타났으며, Haynes 263 합금이 가장 우수한 내부식성 경향을 보였다.
2. Haynes 75의 부식생성물은 Cr_2O_4 , $NiFe_2O_4$, $LiNiO_2$, $Li_2NiFe_2O_4$, Inconel 718의 부식생성물은 Cr_2O_4 및 $NiFe_2O_4$ 이며 Haynes 263은 $Li(Ni,Co)O_2$, $NiCr_2O_4$ 및 $LiTiO_2$, Inconel X-750은 Cr_2O_3 , $NiFe_2O_4$, $FeNi_3$, $(Al,Nb,Ti)O_2$ 의 부식생성물을 나타내었다.
3. Haynes 263은 국부부식의 거동을 보이는 반면, Haynes 75, Inconel 718 및 Inconel X-750은 전면부식 거동을 나타내었다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구개발사업의 일환으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다.

참고문헌

1. E. G. Colgan, M. Nastasi, and J. W. Mayer, *J. Appl. Phys.*, 58, 4125 (1985)
2. A. Rahmel and H. J. Engell, *Corrosion*, 18, 320 (1966)
3. J. A. Geobel and F. S. Pettit and G. W. Goward, *Met. Trans.*, 4, 261 (1973)
4. S. Mitsushima, N. Kamiya and K. I. Ota, *J. Electrochem. Soc.*, 137, 2713 (1990)
5. M. Spiegel P. Biedenkopf and H. J. Grabke, *Corros. Sci.*, 39, 1193 (1997)
6. H. R. Copson, *J. Electrochem. Soc.*, 100, 257 (1953)
7. W. H. Smyrl and M. J. Blanckburn, *Corrosion*, 31, 370 (1972)
8. F. Colom and A. Bodalo, *Corros. Sci.*, 12, 73 (1972)
9. H. Izyta and Y. Komura, *J. Japan Inst. Metals*, 58(10), 1196 (1994)
10. Y. Harada, *Thermal Spray*, 33(2), 128 (1996)