

3원계 특수 합금(Fe-Ni-Cr)의 공기중 산화속도

Oxidation Kinetics of Ternary Super alloy(Fe-Ni-Cr) in Air

주준식, 유길성, 조수행, 이은표, 신영준, 박성원

한국원자력연구소

대전광역시 유성구 덕진동 150

요 약

고온용융염 취급계통에서 내부식성이 우수한 것으로 발표된 세종류의 특수합금들에 대한 내산화성을 알아보기 위해 순수 산소분위기에서 산화속도를 측정하였다. 시험은 650 °C ~ 850 °C 온도구간에서 수행하였으며, 내산화성 비교를 위해 스테인레스 304L, Inconel 600, Incoloy 800H 에 대한 산화 시험도 같은 조건에서 수행하였다. 시험결과 세종류의 특수합금간의 산화 억제력이 서로 상당한 차이가 있는 것으로 나타났으며 스테인레스 304L, Inconel 600, Incoloy 800H 에 비해서는 세종류의 특수합금 모두 산화속도가 높은 것으로 나타났다.

Abstract

Three KSA alloy specimens developed for using in the molten salt environment were oxidized to study the kinetics under oxidation condition. The oxidation test was performed at 650~850 °C pure oxygen environment. For comparison, SUS 304L, Inconel 600 and Incoloy 800H specimens were also oxidized at the same test condition. The oxidation rates among the three KSA specimens have shown a large difference. It was also found that the oxidation kinetics of KSA specimens were faster than those of the SUS 304L, Inconel 600 and Incoloy 800H specimens.

1. 서 론

한국원자력연구소에서는 사용후핵연료를 안전하고 경제적으로 저장, 관리하기 위하여 “사용후핵연료 차세대관리 공정개발”이라는 연구과제를 수행해 오고 있다[1]. 이 공정은 기존의 세라믹형 사용후핵연료를 금속전환하여 부피를 줄이고, 고방열성 핵종들의 선택적

분리를 통하여 냉각부하를 줄일 수 있다. 그러나 이 공정에서 사용하는 리튬용융염은 금속에 대한 부식력이 강하며, 이러한 부식환경에 견딜 수 있는 내부식 재료의 선정을 위해 국내산 스텐레스강 4종류, 고온 내열합금 및 탄탈륨 금속에 대한 고온 용융염 분위기에서의 부식거동 시험을 수행한 바 있으며[2~4], 그 결과 시험에 사용된 여러 재료들 중 고온용융염을 취급하는 재료로서는 탄탈륨이 내부식 특성이 가장 우수한 것으로 나타났다. 그러나 탄탈륨의 경우 장치 제작성이 나쁘고 또한 고가인 관계로 본 공정에서의 적용에는 경제성이 없는 것으로 평가되었다.

기존의 모든 내열합금들은 Cr의 농도가 높아 혼합 용융염에서 부식 속도가 직선속도법칙을 따르기 때문에 고온용융염 취급장치의 구조재료로서는 부적합하다. 따라서 고온용융염 취급장치의 구조재료로 기존의 내열 초합금강보다 내고온용융염 부식특성이 우수한 KSA11(Fe-25Ni-3Cr), KSA22(Fe-25Ni-5Cr), KSA33(Fe-25Ni-8Cr) 의 3원계 합금강을 개발하였다.

본 연구에서는 이러한 기 개발 합금강에 대한 내산화성을 알아보기 위해 순수 산소분위기에서 산화시험을 수행하였다. 시험은 650 °C, 750 °C, 850 °C 세개의 온도구간에서 수행하였으며, 기존 재료와의 비교 검토를 위해 내열합금으로서 내산화성이 뛰어난 물질들로 알려져 있는 스텐레스강 304L, Inconel 600, Incoloy 800H 와 같은 재료들을 같은 조건에서 시험을 수행하였다.

2. 시험 방법

산화시험은 TA Instrument 사(미국)의 TA-2050 TGA(그림 1)를 사용하여 수행하였다. TGA의 분위기 공급은 정밀 Gas Flow Meter 로 구성된 별도의 Gas Flow System 을 사용하였으며, 사용한 기체는 순도 99.999 % 인 순수 산소기체를 사용하여 다른 불순물에 의한 실험변수를 최대한 줄였다. 시험은 650 °C, 750 °C, 850 °C 온도에서 수행하였다. 시편 제작은 세 종류의 KSA 시료를 다이아몬드 정밀 절단기로 절단하여 약 110~130 mg 무게를 가지도록 하였다. 또한 SUS 304L, Inconel 600, Incoloy 800H 시료들도 부피에 대한 표면적의 비를 일정하게 하기 위하여 같은 모양으로 시편을 제작하였다.

3. 시험 결과 및 토의

3.1 개발 및 기존합금에 대한 온도별 산화거동 분석

그림 2~4 은 3원계 특수합금에 대한 세가지 온도에서의 산화무게 증가 거동을 보여주고 있다. 그림 2 는 특수합금 KSA11 의 산화거동으로 650 °C 에서 약 15 시간의 산화 후 0.5 wt% 무게증가비에 도달하였고, 750 °C 에서는 약 18 시간 후 650 °C 의 2배인 1.0 wt% 의 무게증가비를 나타내었다. 850 °C 에서는 650 °C 의 3배인 1.5 wt% 의 무게증가비를 나타내는데 약 16 시간밖에 소요되지 않아 650 °C 에서의 산화시간과 거의 비슷한 시간이지만 온도가 상승할수록 산화속도가 빨라짐을 알 수 있다. 또한 각 시험온도 및 시간구간에서의 무게증가 곡선은 포물선의 형태를 나타내었다.

특수합금 KSA22 에 대한 산화거동은 그림 3 에 나타내었는데 KSA11 시료의 산화속도에 비해 전체적으로 약간씩 산화속도가 빨리 진행되고 있는 것으로 나타났으나, 650 °C 에서의 초기 산화속도는 약 17 시간의 산화 후 0.5 wt% 무게증가비에 도달하여

KSA11 시료보다 오히려 산화속도가 느려지는 경향을 보였으며, 750 °C 에서는 약 12 시간 후 650 °C 의 2배인 1.0 wt% 의 무게증가비를 나타내었다. 850 °C 에서는 650 °C 의 3배인 1.5 wt% 의 무게증가비를 나타내는데 약 8 시간 정도 소요되었다.

특수합금 KSA33 에 대한 산화거동을 그림 4 에 나타내었다. KSA33 시료는 650 °C 에서 약 30 시간의 산화 후 0.05 wt% 무게증가비에 도달하였고, 750 °C 에서는 약 25 시간 후 650 °C 의 약 10배인 0.5 wt% 의 무게증가비를 나타내었다. 850 °C 에서는 650 °C 의 약 20배인 1.0 wt% 의 무게증가비를 나타내는데 약 10 시간이 소요되었다.

3원계 특수합금의 산화시험 후 KSA 합금 시료들은 Cr 의 함량변화에 따라 시료의 모양이 다양한 형태로 나타났는데 Cr 의 함량이 KSA11 시료보다 많은 KSA22, KSA33 시료는 형상의 변화가 거의 없이 표면만 검게 산화가 진행되었으나 KSA11 시료는 그림 5 에서 보는 것처럼 650 °C 에서는 시료의 표면에서 약간의 부스러기처럼 작은 조각들이 많이 떨어져 나오고, 750 °C 에서는 판상형의 얇은 산화층과 작은 부스러기들이 표면에서 떨어져 나오며, 850 °C 에서는 큰 조각의 판상형 산화층이 전체표면에서 떨어져 나오는 것으로 보아 온도가 올라갈수록 시료 표면의 산화가 점점 빨리 진행됨을 알 수 있었다.

산화시험을 수행한 특수합금에 대한 산화층의 표면상태분석을 위해 X선 광전자 분광법(X-ray Photoelectron Spectroscopy : XPS)을 이용하여 산화시료 표면의 구성원소와 화학적 결합상태를 나타내는 결합에너지(Binding Energy) 를 밝혀내는 시험을 수행한 결과를 그림 6 에 나타내었는데, 그림에서 보는 바와 같이 Cr, Fe, Ni 원소의 750 °C 에서의 결합에너지(eV)는 KSA33 시료가 가장 적은 것으로 나타나고 있으며, 이는 세가지 특수합금 중 가장 산화가 느리게 진행되었음을 나타내고 있다.

그림 7~9 은 스테레스 스틸 304L, Inconel 600 및 Incoloy 800H 에 대한 650, 750 및 850 °C 온도에서의 산화거동으로 스테레스 스틸 304L 에 대한 산화거동 결과를 그림 7 에 나타내었으며 이미 널리 알려진 대로 내산화성이 뛰어나고 산화속도가 낮아 사용한 기기의 정밀도의 한계치에 근접해 자료의 분산이 나타났다. 결과에서 보듯이 650 °C 및 850 °C 보다 750 °C 에서 약간 빠른 산화거동을 보여 주고 있는데, 이러한 사실은 이 정도의 온도 구간에서의 산화율은 거의 차이가 없으며, 따라서 시편제작 및 기타 외부조건 변화에 따른 영향의 오차 내에 있음을 의미한다.

Inconel 시료에 대한 산화거동은 스테레스 스틸 304L 시료와 같이 내산화성이 매우 좋은 것으로 나타났으며, 그 결과를 그림 8 에 나타내었다. 본 실험에서의 산화 경향은 650 °C, 750 °C, 850 °C 순으로 온도가 높아질수록 산화가 약간 빨라지는 경향이 있다.

내열합금으로 많이 활용되고 있는 Incoloy 800H 시료에 대한 산화거동은 그림 9 에 나타내었는데 스테레스 스틸 304L 및 Inconel 시료 등과 같이 내산화성이 매우 좋은 것으로 나타났으며, 산화 경향은 750 °C, 650 °C, 850 °C 순으로 Inconel 시료와 마찬가지로 온도가 높아질수록 산화가 약간 빨라지는 경향이 있다.

3.2 각 시험온도에서의 개발 및 기준합금의 산화거동 비교

그림 10 는 650 °C 에서 3원계 특수합금 및 기준 합금들의 산화거동을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 약 30 시간까지의 구간에서는 KSA11 시료가 빠른 산화거동을 보이다가 30 시간이 지나면서 KSA22 시료가 가장 빠른 산화거동을 보여주고 있다. KSA33 시료는 산화 시작 단계에서부터 다른 특수합금 시료에 비해 매우 느린 산화 경향을 보이고 있다.

며, 내산화성이 뛰어난 SUS 304L, Inconel 600, Incoloy 800H 시료와 비교해 볼 때 초기 단계에서는 거의 비슷한 산화거동을 보이다가 시간이 지날수록 약간씩 산화속도가 높아지는 경향을 보였다.

750 °C 에서 3원계 특수합금 및 내산화성 시료의 산화거동을 그림 11 에 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 약 3 시간까지의 구간에서는 KSA11 시료가 650 °C 의 경우와 마찬가지로 빠른 산화거동을 보이다가 3 시간이 지나면서부터 KSA22 시료가 가장 빠른 산화거동을 보여주고 있다. KSA33 시료는 650 °C 에서의 산화거동과는 다르게 시작 단계에서부터 SUS 304L, Inconel 600, Incoloy 800H 시료보다 매우 빠른 산화 경향을 보이고 있다. 그림 12 는 850 °C 에서 3원계 특수합금 및 내산화성 시료의 산화거동을 보여주고 있다. 그림에서 보듯이 KSA22 시료가 650 °C ~750 °C 의 경우와 다르게 시작 단계부터 빠른 산화거동을 보이고 있다. KSA33 시료는 650 °C 및 750 °C 에서의 산화거동과는 달리 내산화성 합금들과 많은 차이를 보여주고 있으며, 시간이 지날수록 KSA11, KSA22 합금들의 산화거동과 비슷한 형태를 띠는 것으로 보아 온도가 높아지면서 내산화성이 떨어지는 것으로 판단된다.

이상의 결과들은 고온용융염 분위기에서의 내부식 특성이 뛰어난 것으로 개발된 3원계 특수합금이 기존 내열 합금들보다 내산화성에 있어서는 상당한 특성 차이가 있음을 나타내며, 따라서 기 개발 합금들의 실용화를 위해서는 내용용염 부식특성 뿐만 아니라 내산화성에 있어서도 기존 재료와 비교할 만한 특성을 갖도록 더 많은 연구가 필요한 것으로 판단된다.

4. 결 론

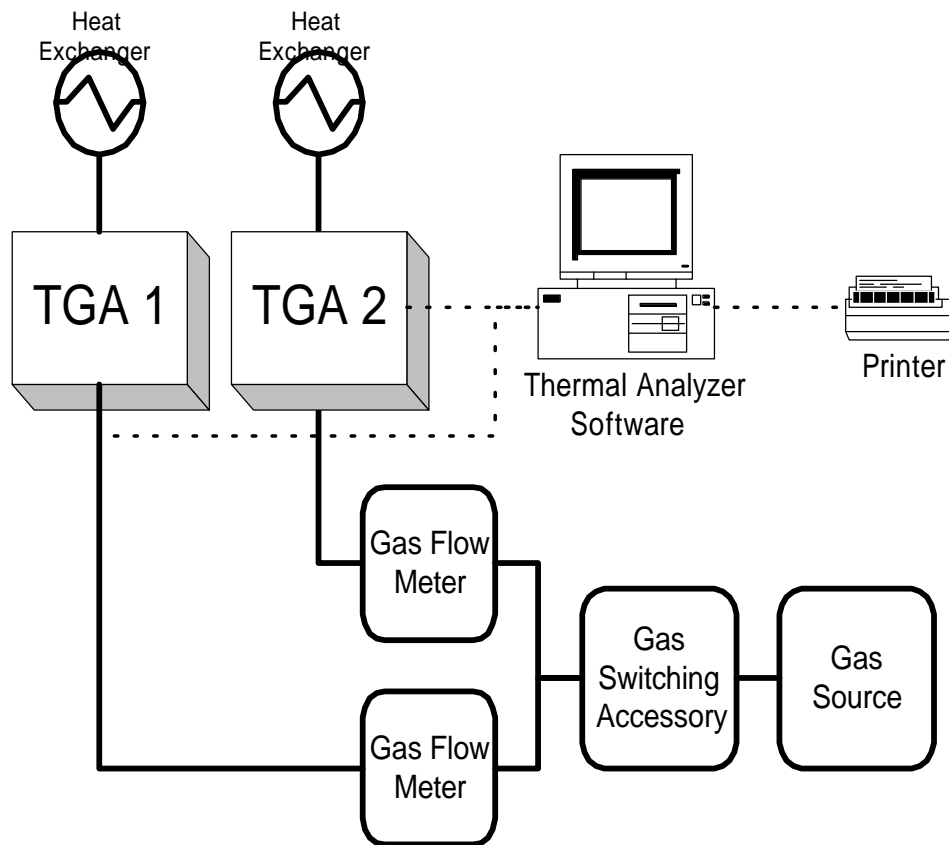
내부식성 특수합금에 대한 650 °C ~850 °C 온도에서의 산화시험 수행 결과 KSA33 시료가 전체 시험온도구간에서 낮은 산화 경향을 보여주었다. KSA11 시료는 초기에는 KSA22 시료보다 빠른 산화경향을 나타내었으나 시간이 지나면서 KSA22 시료가 가장 빠른 산화거동을 보여주었다. 같은 조건에서 시험된 기존의 스테인레스강 304L, Inconel 600, Incoloy 800H 시료들은 상대적으로 낮은 산화율을 나타내었다. 따라서 KSA 시료는 내용용염 부식성은 우수하나 내산화성은 기존의 내열재료들보다 낮은 것으로 나타났다.

감사의 글

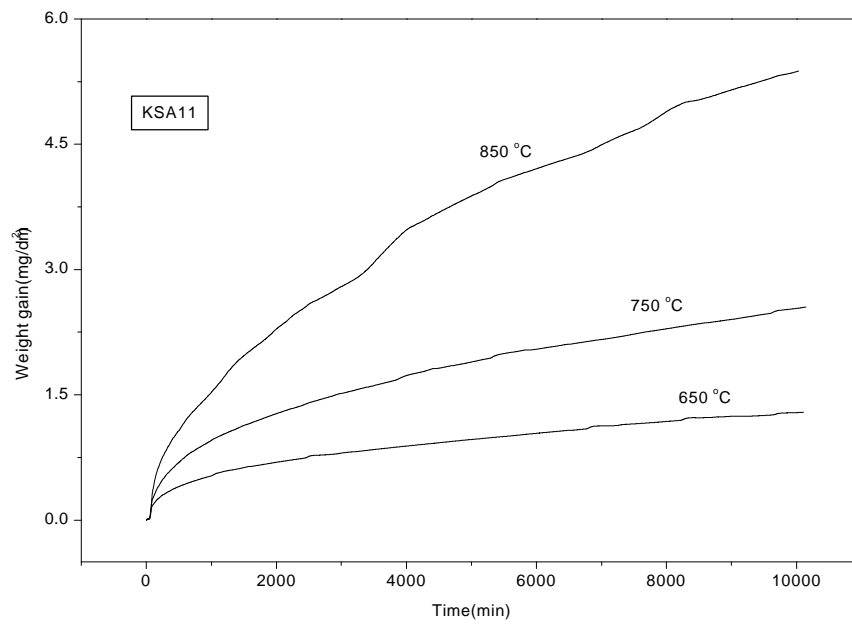
이 연구는 과학기술부 주관으로 추진중인 원자력중장기사업의 일환으로 추진하였으며, 관계자 여러분에게 감사의 말씀을 드립니다.

참고문헌

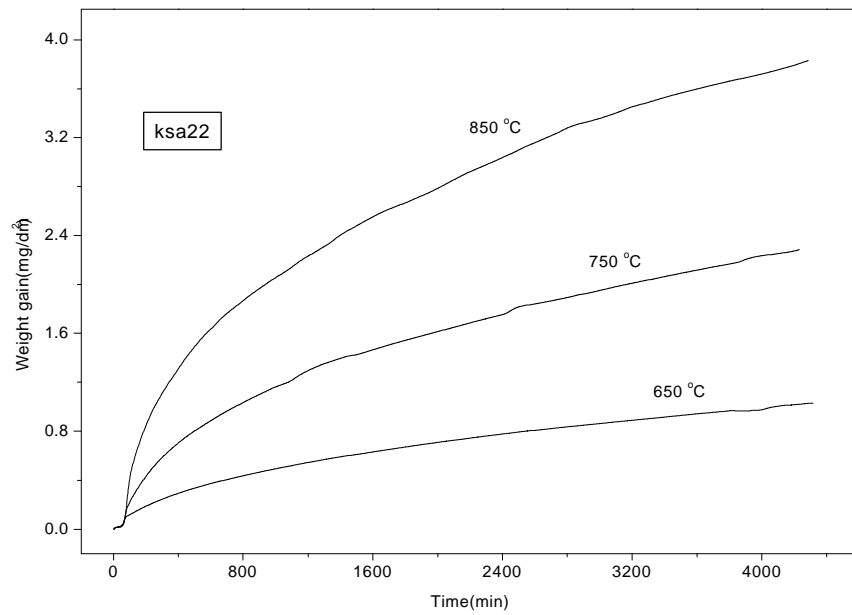
- [1] 노성기 외, “사용후핵연료 차세대관리 공정개발”, KAERI/TR-994/98 (1998).
- [2] 조수행 외, “고온 용융염에서 Fe기 및 Ni기 초합금의 부식거동 및 합금원소의 영향”, 한국재료학회지, Vol. 9, No. 10 (1999).
- [3] 조수행 외, “LiCl 및 LiCl-Li2O 용융염에서 Fe-Ni-Cr 합금의 부식거동 연구”, 한국재료학회지, Vol. 10, No. 7 (2000).
- [4] 조수행 외, “리튬용융염에서 Fe-Ni 합금의 고온부식거동 연구”, 한국재료학회, 2000.



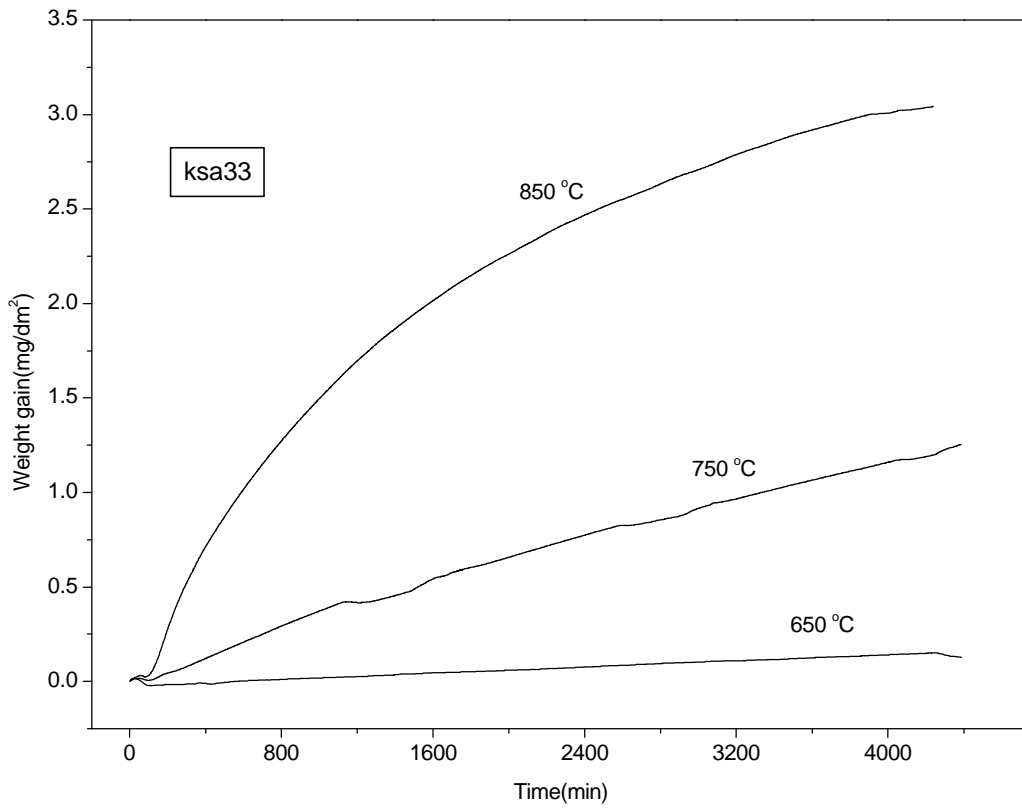
1. (Thermo Gravimetric Analyzer)



2. KSA11



3. KSA22



4. KSA33

850



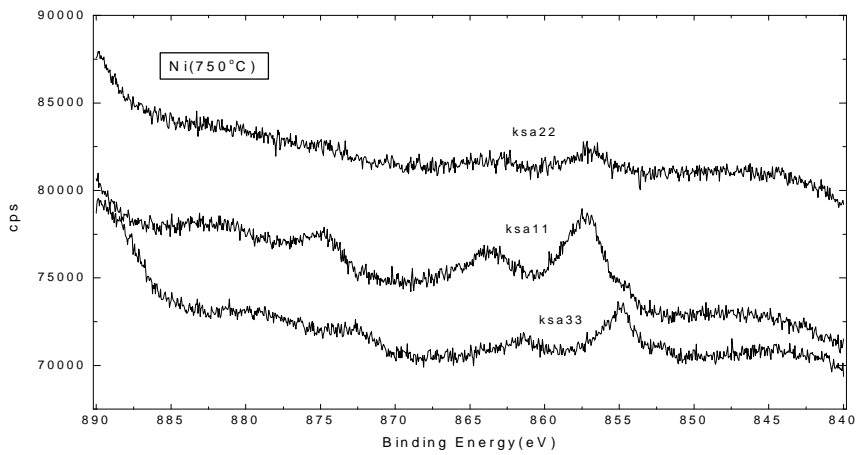
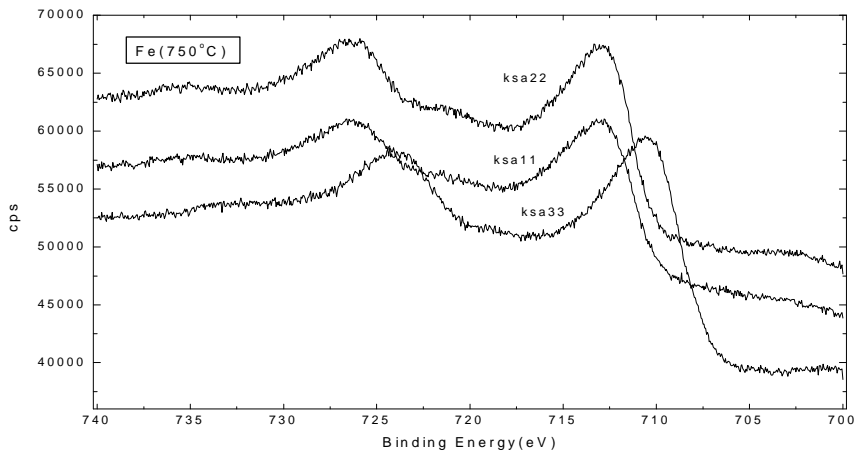
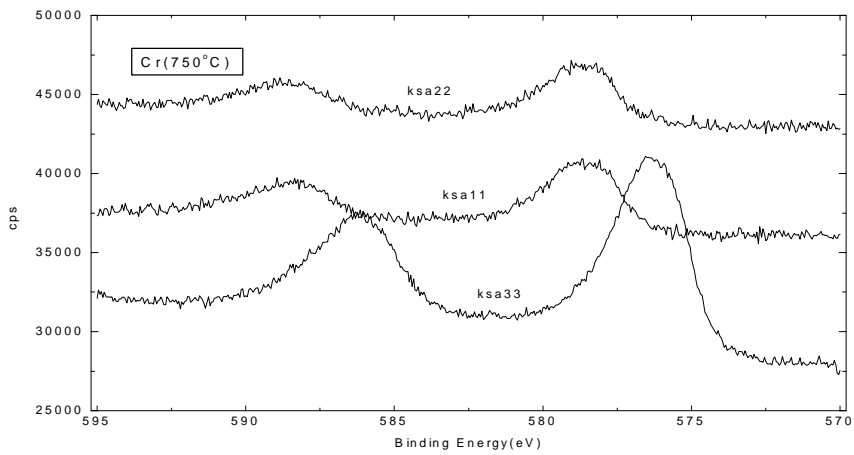
750



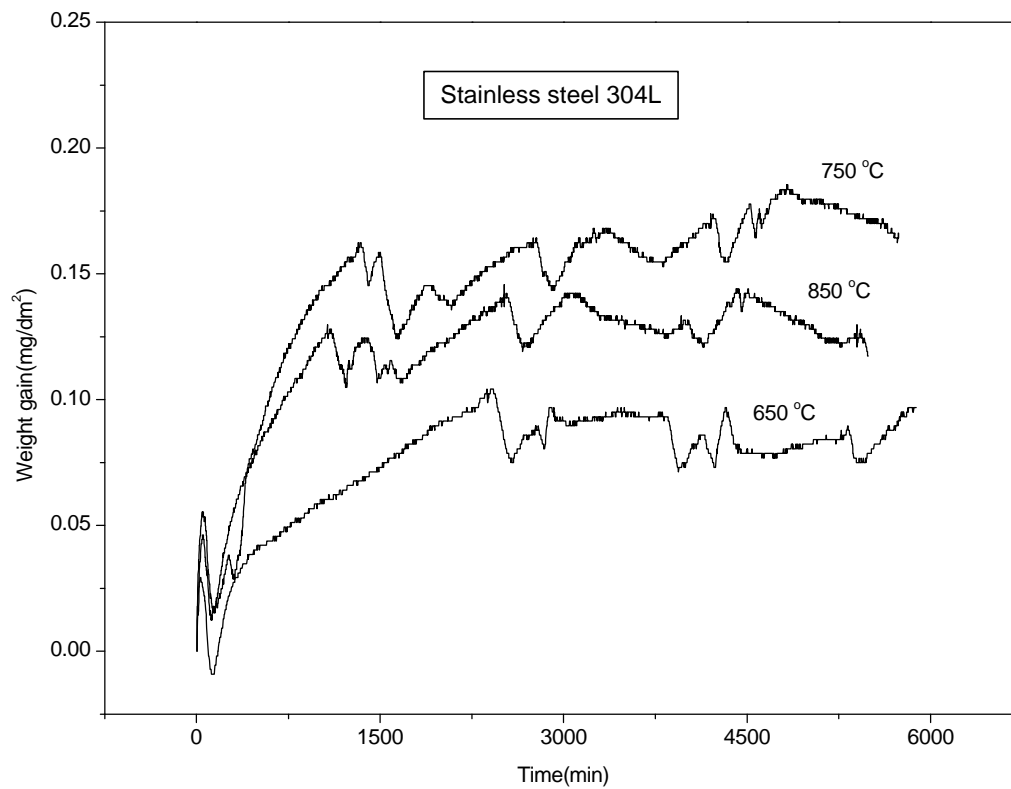
650



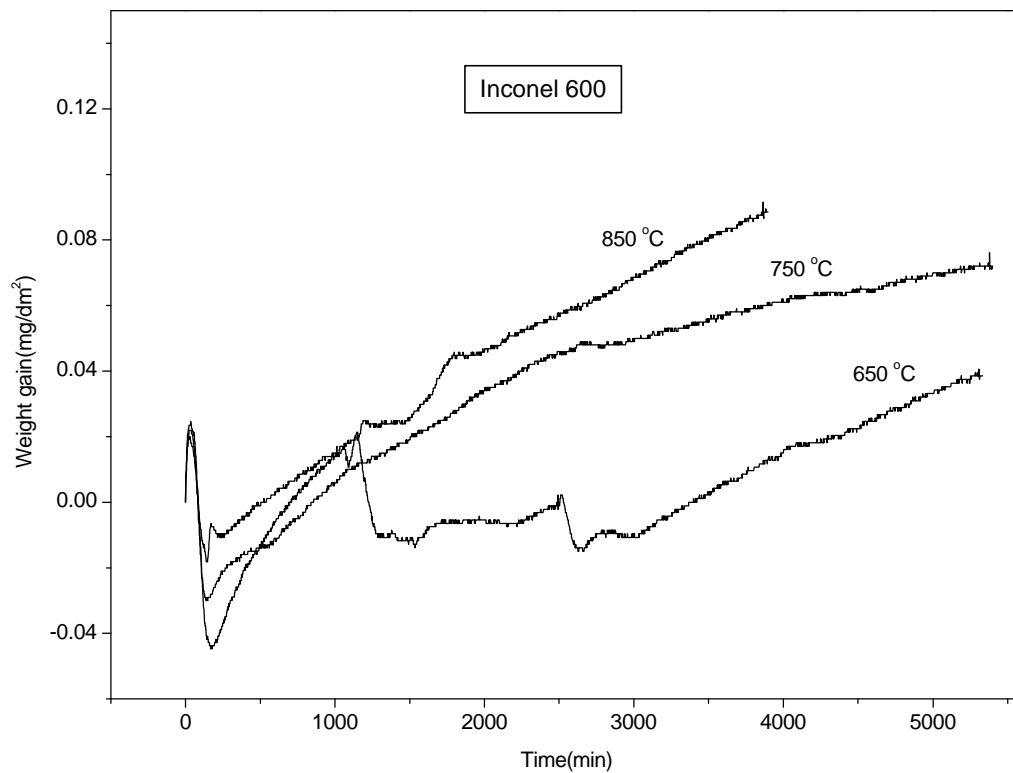
5. KSA11



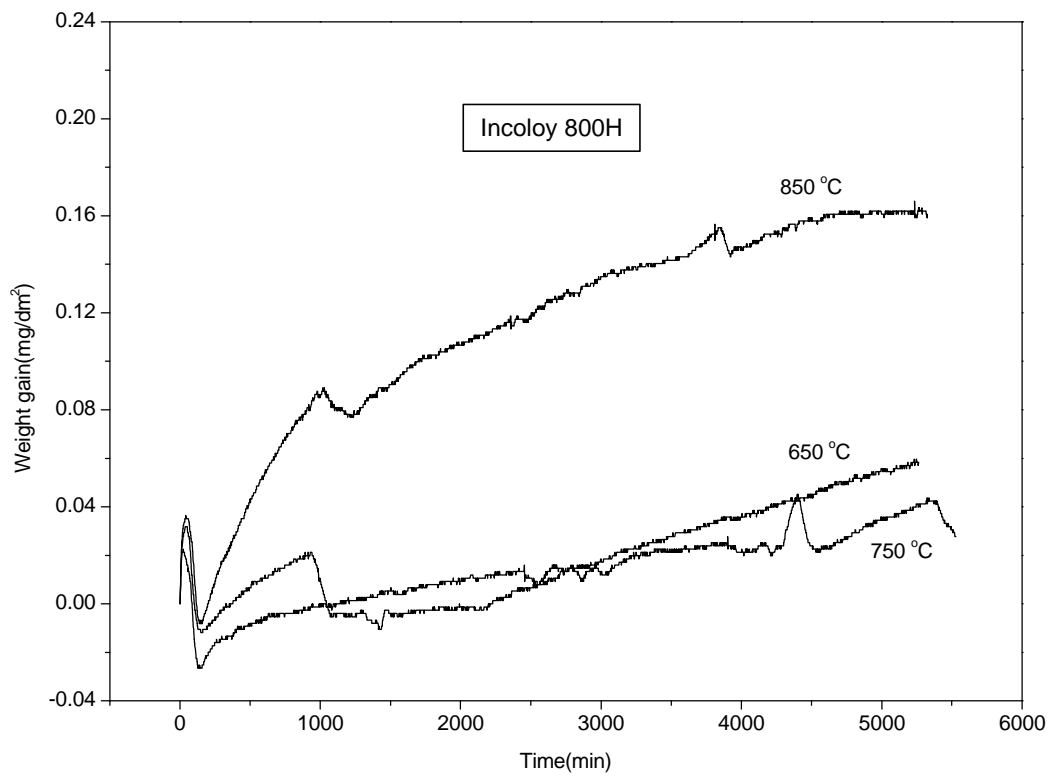
6. 750 Binding Energy



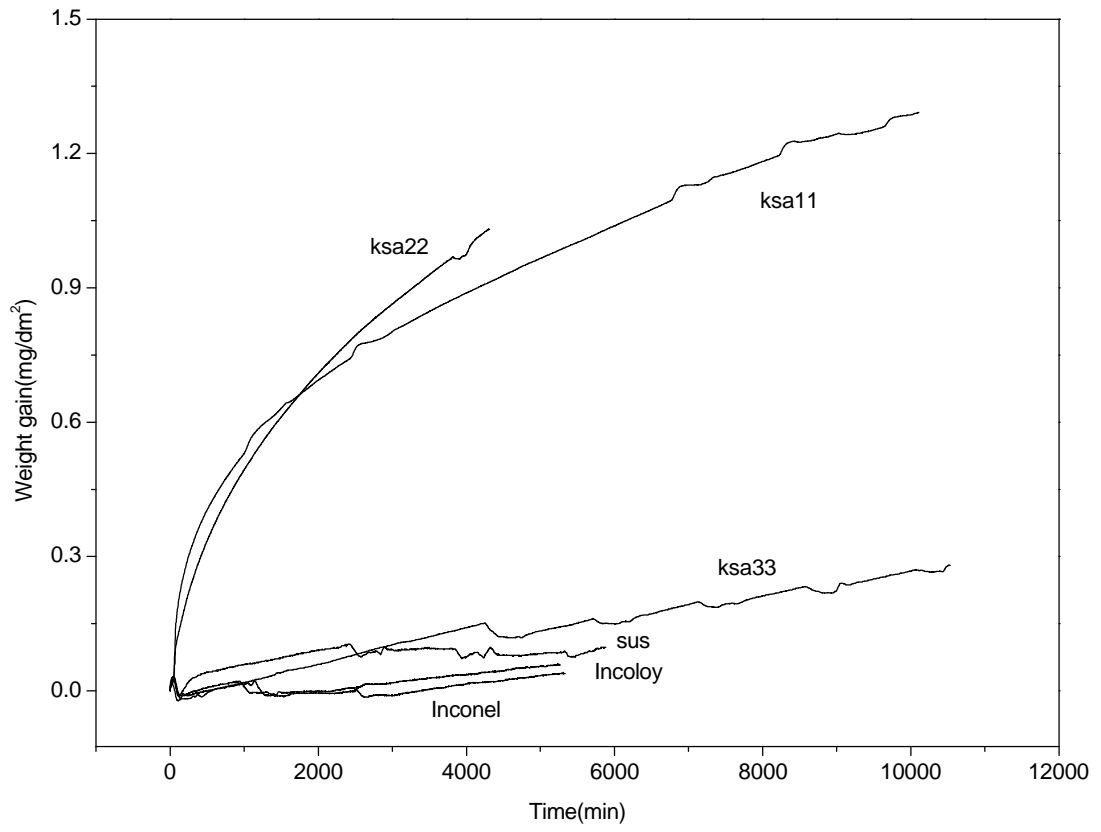
7. SUS 304L



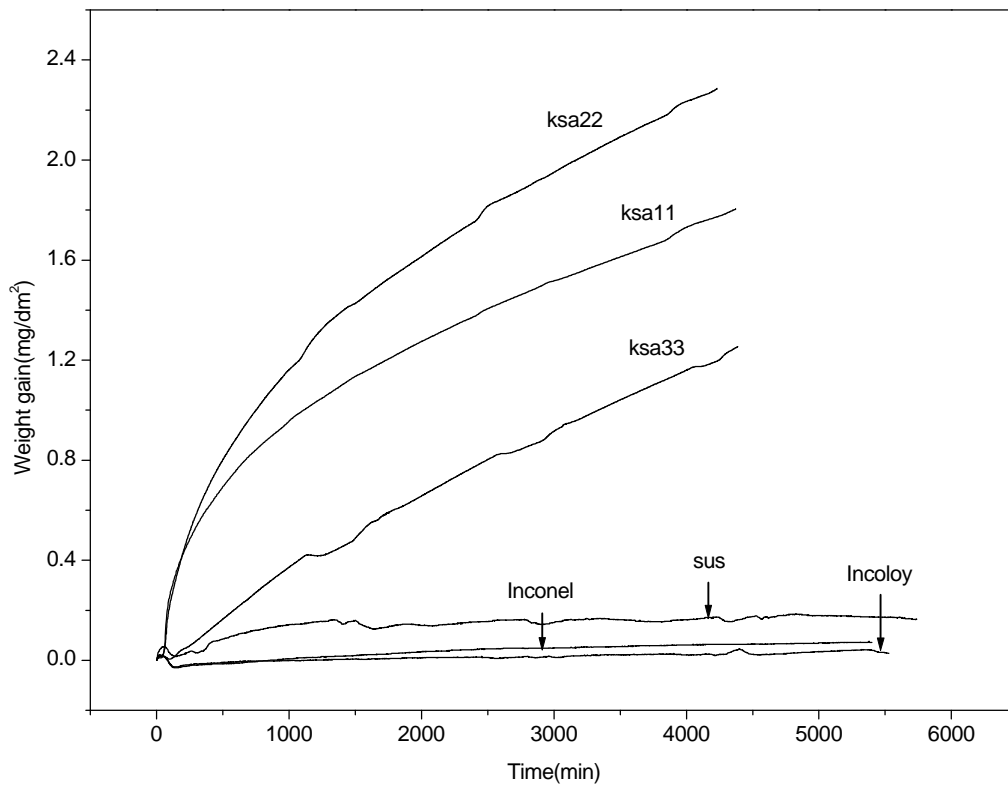
8. Inconel 600



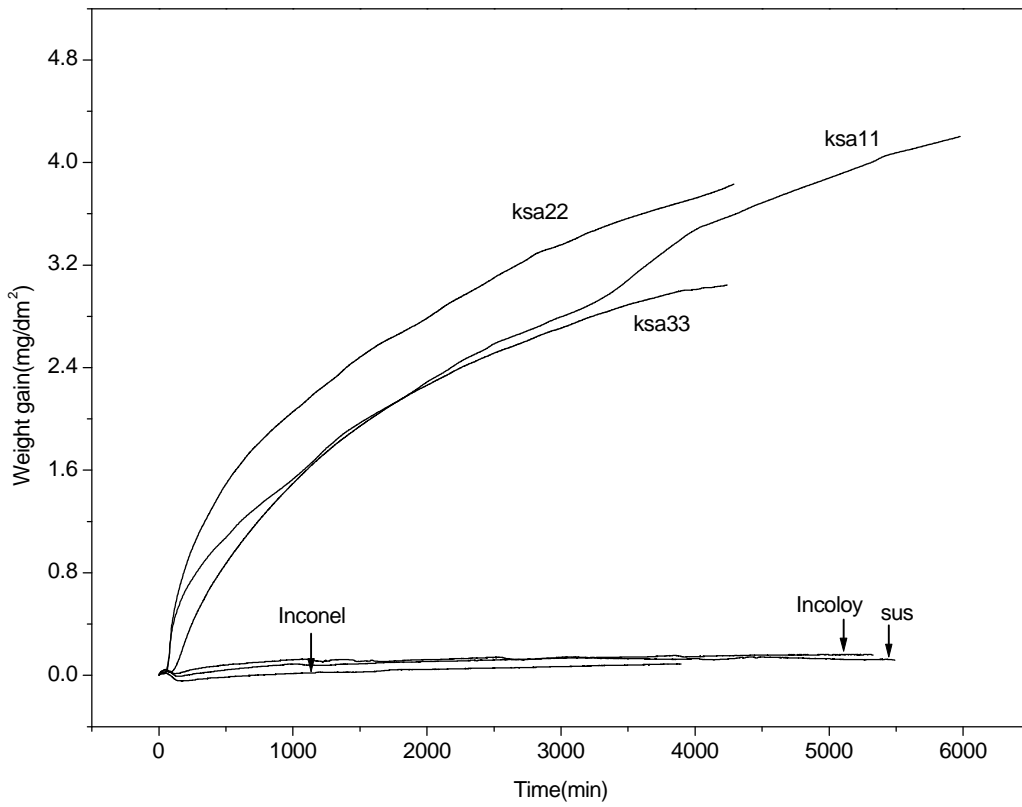
9. Incoloy 800H



10. 650



11. 750



12. 850