산화성 고온 리튬용융염계 분위기에서 Pyro-Carbon의 부식거동

임종호 · 최정묵*[†]
(주)현대제철, *(주)진합

Corrosion Behavior of Pyro-Carbon in Hot Lithium Molten Salt Under an Oxidation Atmosphere

Jong-Ho Lim and Jeong-Mook Choi*[†]

Heavy Plate R&D Team, HYUNDAI-STEEL Technical Research Center, Dangjin 343-711, Korea

*Jinhap Co., Ltd. Taejeon 306-220, Korea

(2012년 12월 3일 접수 : 2013년 1월 27일 최종수정 : 2013년 2월 6일 채택)

Abstract The electrolytic reduction of a spent oxide fuel involves liberation of the oxygen in a molten LiCl electrolyte, which is a chemically aggressive environment that is too corrosive for typical structural materials. Therefore, it is essential to choose the optimum material for the process equipment for handling a molten salt. In this study, the corrosion behavior of pyro-carbon made by CVD was investigated in a molten LiCl-Li₂O salt under an oxidation atmosphere at 650 °C and 750 °C for 72 hours. Pyro-carbon showed no chemical reactions with the molten salt because of its low wettability between pyro-carbon and the molten salt. As a result of XRD analysis, pyro-carbon exposed to the molten salt showed pure graphite after corrosion tests. As a result of TGA, whereas the coated layer by CVD showed high anti-oxidation, the non-coated layer showed relatively low anti-oxidation. The stable phases in the reactions were C_(s), Li₂CO_{3(s)}, LiCl_(l), Li₂O at 650 °C and C_(s), LiCl_(l), Li₂O_(s) at 750 °C. Li₂CO_(s) was decomposed at 750 °C into Li₂O_(s) and CO_{2(g)}.

Key words pyro-carbon, oxidation, hot corrosion, lithium molten salt.

1. 서 론

고온 용융염 환원법을 이용한 금속전환기술인 Li-Reduction 공정은 핫셀 내에서 금속 Li를 취급하는데 다른 안정성의 문제점과 Li 재생 및 재순환을 위한 Electrowinning 공정의 복잡성 등 많은 문제점이 대두되어, 최근 이를 개선할 수 있는 고온 용융염 전해환원공정이 개발되었다. 전해환원공정은 650 °C 이상의 온도에서 부식성이 강한 용융염 상에서 반응이 이루어지고, 또한 사용후 핵연료의 취급으로 인해 핫셀내에서 원격적으로 조업이 이루어지기 때문에 공정의 산업화를 위해서는 무엇보다도 고온용융염 분위기에서 안정하고 신뢰성 있는 재료개발이 선행되어야 한다. 또한 전해환원공정은 양극에서 산소가 발생하는 산화성분위기로 고온에서 내산화성을 갖는 반응

기 재료의 개발은 매우 중요하다고 할 수 있다.

용융염은 금속화합물의 용해 이외에도 고온에서 증기압과 점도가 낮고 전기화학적 및 열적으로 안정하기 때문에 용융염을 이용한 금속정제, 금속정련, 분말합성 및 전기화학분야에 많은 응용과 연구가 이루어지고 있다. 따라서 이러한 용융염을 취급하는 기기 및 구조재료의 부식에 대한 많은 연구가 진행되고 있다. 특히 엔진의 가스터빈에서 주로 발생하는 용융황산염(Na₂SO₄)¹⁻³⁾ 또는 연료전지에서 전해질에 의한 용융탄산염 부식 연구^{4,5)}가 활발히 이루어지고 있으며, 염화물에 의한 가속산화(accelerated oxidation)에 대해서도 많은 보고⁶⁻⁸⁾들이 있다. LiCl-KCl 혼합용융염에서 전기화학적으로 측정된 부식속도(부식전류)는 산화성 불순물 NO₃⁻ 농도에 비례하며, 불순물이 매우 적은 용융염에서는 부식이 거의 일어나지 않

[†]Corresponding author

E-Mail : superjm@jinhap.com (J. M. Choi, Jinhap Co.)

© Materials Research Society of Korea, All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

는 것으로 보고되었다.⁶⁾ 염화물계 용융염에서도 산화반응이 주 부식반응인 것이 제시된 바 있다.^{7,8)} 그러나 고온의 산화성분위기에서 리튬용융염계에서 용융염 취급장치 재료의 내식성에 관한 연구는 거의 없는 실정이다. 본 연구에서는 산소가 발생하는 고온 LiCl-Li₂O 용융염계 분위기에서 고밀도의 Pyro-carbon의 부식 및 산화거동을 고찰하여 용융염부식억제형 재료개발에 필요한 자료를 도출하고자 한다.

2. 실험 방법

본 연구에서 부식실험에 사용한 Pyro-carbon은 CVD법으로 고순도 탄소를 표면처리한 제품으로, 28 mm(OD) × 21.0 mm(ID) 크기의 튜브를 절단하여 사용하였다.

용융염과의 젖음성(wettability) 테스트는 Pyro-carbon을 약 5 mm(T) × 5 mm(W) × 25 mm(L) 크기로 기계절단 후 #2,000 사포로 연마하여 사용하였다.

Pyro-carbon의 고온산화실험은 TGA(Thermogravimetric Analyzer, Shimadzu, TGA-60)를 이용하여 유속 20 ml/min의 Ar-10%O₂ 분위기에서 승온속도 5 °C/min의 조건으로 1,000 °C로 승온하였다. 이때 시험편은 육면체로 가공하였고, 가공중에 CVD 코팅층이 4면인 시험편과 코팅층을 연마, 제거한 시험편 및 약 200mesh정도로 분쇄한 시험편으로 구분하여 실험하였다. 부식 실험은 혼합용융염 LiCl-3%Li₂O(500 g) 중에 시험편을 침지하고 72 시간 동안 유속 20 ml/min의 Ar-10%O₂ 혼합가스를 용융염 중에 공급하면서 수행하였다. 이때 반응온도는 650 °C 및 750 °C로 고정하였다. 부식 장치는 Fig. 1에서 보는 바와 같이 반응로 부분과 혼합가스 공급부분으로 구성되었다. 부식실험은 혼합용융염 LiCl-3%Li₂O를 MgO 도가니(100Φ)에 넣고 Ar분위기에서 가열한 후 300 °C 근처에서 수분 pickup을 방지하기 위하여 약 3시간 동안

아르곤가스를 공급하면서 가열하였다. 선택한 부식 환경 온도에 도달하면 시험편과 알루미늄 튜브(6Φ)를 용융염중에 침지시키고 동시에 알루미늄 튜브(6Φ)를 통해 혼합가스를 공급하면서 그 시간을 반응 개시 온도로 하였다. 부식반응시간에 도달하면 시험편을 용융염으로부터 분리시킨 후 아르곤 분위기에서 로냉하였다. 실험 종료 후 시험편을 증류수에서 초음파 세척하여 용융염을 제거한 다음 건조로에서 24시간 이상 건조한 다음 무게변화를 측정하였으며, 부식생성물의 분석 및 부식층의 미세조직 관찰을 위해 XRD(X-Ray Diffractometer, Rigaku, DMAX/1200), SEM(Scanning Electron Microscope, Jeol, JSM-6300)을 사용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 Pyro-carbon과 염의 젖음성(wetting) 테스트를 위하여 650 °C 및 750 °C의 LiCl-3%Li₂O 용액에서 Ar-10%O₂ 혼합가스를 72시간 동안 공급한 직후 시험편의 사진을 나타내었다. 표면에 염이 높은 표면장력으로 인해 구형의 형상을 유지하고 있다. 탄소계 화합물은 이온성의 용체에 의한 젖지 않는다는 연구결과와^{9~11)} 같이 pyro-carbon과 LiCl계 염은 젖음성이 거의 없음을 확인하였다.

Fig. 3은 젖음성 테스트 시험편의 X-선 회절 분석 결과

Fig. 2. Photos of Specimen after wettability tests for 72 hrs at (a) 650 °C and (b) 750 °C.

Fig. 3. XRD patterns of raw and corroded Pyro-carbon at 650 °C and 750 °C for 72 hrs.

Fig. 1. Schematic Diagram of Apparatus for Corrosion Test.

Table 1. Weight changes of Pyro-carbon corroded for 72 hrs with temperature.

Reaction Temp. (°C)	Before Test(g)	After Test(g)	ΔW	Weight loss(%)
650	15.898	15.862	-0.036	0.23
750	24.503	24.429	-0.074	0.30

를 나타내었다. 결과에서 보는 바와 같이 부식이후 pyro-carbon의 표면은 순수한 carbon 피크를 나타내었으며 이온성의 용융염과 화학반응을 일으키지 않은 것으로 확인되었다.

Table 1에는 산화성분위기의 LiCl-3%Li₂O 용융염중과 650 °C 및 750 °C의 반응온도 조건에서 72시간 동안 부식 실험한 이후 pyro-carbon의 무게변화율을 나타내었다.

650 °C 및 750 °C의 부식실험 이후 각각 0.23 % 및 0.30 %의 무게감소를 보이고 있다.

Fig. 4에는 부식실험 이전과 650 °C에서 72시간동안 부식 실험한 pyro-carbon의 광학현미경 및 SEM으로 관찰한 이미지를 나타내었다. 그림에서 보듯이 피복면의 부식 전·후의 상태가 거의 동일한 것으로 보아, 용융염 또는 기체 산소와 화학반응을 거의 일으키지 않은 것으로 판단된다. 반면, 피복 면에 수직인 부분, 즉 기계절단면은 부식 이후에 다층 코팅된 계면에서 시편의 일부가 손실된 것으로 나타났는데, 일반적으로 피복 면에 수직인 부분은 평행한 부분에 비해 밀도가 낮고, 기공률이 크

므로, 이 부분이 부식반응 동안 열응력 또는 기상과의 반응으로 일부 손실된 것으로 판단된다.

Fig. 5에는 pyro-carbon의 기체산소에 의한 산화특성을 알아보기 위하여 열중량분석 결과를 나타내었다. 순수한 고체 탄소는 기체 산소와의 산화반응을 고려하면 식(1)에 나타난 바와 같이 CO₂를 생성하며 기화 손실이 예상된다.¹²⁾

Fig. 5(a)는 코팅층이 4면인 시험편으로 약 800 °C 부근에서 무게감량을 보이면서 880 °C부근에서 급격한 산화를 일으키고 있다. 코팅층을 연마, 제거한 시험편은 725 °C 부근에서 급격한 산화가 일어나 약 900 °C부근에서 반응이 종료되어 모두 기화되는 것으로 나타났다. 반면 약 200 mesh 정도로 미분쇄한 분말상은 약 500 °C 부근에서 기화되어 780 °C 부근에서 반응이 종료되는 것으로 나타났다. 탄소와 반응기체와의 산화반응은 탄소재료의 표면에 노출된 미세결정립의 모서리 부분에서 우선적으로 나타나는데, 이러한 반응가능한 자리를 활성자리(active site)라고 한다. Pyro-carbon의 횡단면 즉, 코팅면에 수직인 부분이 코팅면보다 산화저항성이 작은 이유는 pyro-carbon이 다층 코팅되면서 절단될 경우 표면에 노출된 결정의 모서리가 증가되어 활성자리를 크게 제공하기 때문으로

Fig. 4. The morphology of raw and corroded Pyro-carbon at 750 °C for 72 hrs.

Fig. 5. TG curves of Pyro-carbon. (a) raw material, (b) after test at 650 °C for 72 hrs and (c) after test at 750 °C for 72 hrs.

Table 2. Equilibrium partial pressures of gaseous specious and stable phases calculated with Thermo-Calc. method.

Input Value			at 650 °C		at 750 °C	
			Partial pressure		Partial pressure	
LiCl	9.4 mol	P _{Li}		0.997	P _{Li}	0.9928
Li ₂ O	0.4 mol	P _{CO}		0.0028	P _{CO}	0.0063
C	1.32 mol	P _{CO2}		2.6×10^{-5}	P _{CO2}	1.42×10^{-5}
O ₂	0.0523 mol	Li ₃ Cl ₃		6.43×10^{-6}	Li ₃ Cl ₃	4.99×10^{-5}
		LiCl		2.47×10^{-5}	LiCl	2.48×10^{-4}
		Li ₂ Cl ₂		7.76×10^{-5}	Li ₂ Cl ₂	5.74×10^{-4}
			Stable phase		Stable phase	
		C		1.2315 mol	C	1.1983 mol
		Li ₂ CO ₃		0.033 mol	LiCl	9.37 mol
		LiCl		9.3962 mol	Li ₂ O	0.3826 mol
		Li ₂ O		0.3496 mol		

생각된다. 또한 미분쇄된 분말은 표면적의 증가에 따른 산소와의 반응성 증가로 산화속도가 더욱 증가하는 것으로 생각된다. 즉, Pyro-carbon의 내산화성은 활성자리의 양과 비례하며, 코팅면은 치밀한 조직을 유지하고 있어 내산화성이 우수하다고 할 수 있다. Fig. 5(b)와 (c)에는 각각 650 °C 및 750 °C의 온도에서 부식실험 한 시편의 TG 분석 결과로 산화온도 및 산화속도가 부식 전 샘플과 거의 일치하고 있다. 결과로 부터 부식 이후 pyro-carbon은 용융염과 새로운 상을 만들지 않고 순수한 상태를 유지하고 있다고 할 수 있다. 또한 부식실험 이후의 시편들

이 부식 전 샘플의 무게감량과 차이를 보이지 않는 것은 코팅면이 부식 이후에 손상이 되지 않아 활성자리를 제공하지 않았으며 반응 전 표면 형상을 유지하고 있다고 볼 수 있다. 따라서 용융염에 의한 부식량은 매우 작으며, 650~750 °C의 반응온도에서 코팅면은 기체 산소에 의한 산화는 거의 일어나지 않은 것을 알 수 있다.

Pyro-carbon이 LiCl 및 Li₂O 혼합용융염과 산소에 의해 부식될 때 4개의 원소가 반응에 참여하는데 이 경우 매우 다양한 반응물이 생성될 수 있기 때문에 반응계 전체의 열역학적 상평형 계산을 수작업으로 하는 것은 불

가능하다. 따라서 혼합용융염 중의 pyro-carbon의 부식거동에 따른 반응생성물을 조사하고자 열역학 프로그램인 Thermo-Calc.을 이용한 상평형 계산을 이용하여 그 결과를 Table 2에 나타내었다. 닫힌계로 가정하였으며, 프로그램에서 주어진 반응물의 mol수를 입력하였다.

결과로부터 pyro-carbon의 무게감량은 온도에 따라 증가하며, 650 °C의 반응온도에서 $P_{CO} + P_{CO_2}$ 의 값은 2.826×10^{-3} 인 반면, 750 °C에서 6.314×10^{-3} 인 것으로 보아 Pyro-carbon은 온도증가에 따라 기화 손실되는 양이 증가하는 것으로 보인다.

한편 650 °C에서 안정상인 Li_2CO_3 의 생성이 확인되며 식(2)~(4)에는 기체 산소와 반응하여 탄소를 포함하는 반응생성물의 생성에 따른 자유에너지값¹²⁾을 나타내었다.

상기의 반응식으로부터 반응에 따른 표준자유에너지값을 비교하면 고체인 pyro-carbon이 CO 또는 CO_2 로 기화되는 경우보다 고상의 Li_2CO_3 를 생성하는 반응이 훨씬 용이한 것을 알 수 있다. 또한 750 °C의 온도 조건에서는 Li_2CO_3 가 생성되지 않는데 그것은 650 °C이상의 온도에서 식(5)에 나타낸 바와 같이 고온에서 분해반응으로 기인된 것으로 판단된다.

4. 결 론

CVD법으로 고순도 탄소를 표면처리 한 pyro-carbon을 산화성분위기의 LiCl-3% Li_2O 혼합용융염중에 650 °C 및 750 °C의 온도에서 72시간동안 부식실험을 하여 다음과 같은 결론을 얻었다.

1) LiCl-3% Li_2O 계 혼합용융염과 pyro-carbon은 젖음성이 작고 상호간 화학반응을 일으키지 않았다.

2) 열중량분석 결과 코팅층은 내산화성이 큰 반면 비코팅층은 상대적으로 내산화성이 작았다.

3) 산화성분위기인 LiCl- Li_2O 용융염의 조건에서 부식 실험한 pyro-carbon의 코팅층은 치밀한 조직과 용융염과 작은 젖음성(wetting) 때문에 우수한 내부식성을 보인다.

4) 산화성분위기의 혼합용융염과 Pyro-carbon의 반응생성물은 650 °C에서는 $Li_2CO_{3(s)}$ 를 생성하나, 750 °C에서는 고온 분해에 의하여 $Li_2CO_{3(s)}$ 가 생성되지 않았다.

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. T. Ishitsuka and K. Nose, Corros. Sci., **44**, 247 (2002).
3. B. P. Mohanty and D. A. Shores, Corros. Sci. **46**, 2893 (2004).
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. A. Ruh and M. Spiegel, Corros. Sci., **48**, 679 (2006).
7. H. R. Copson, J. Electrochem. Soc., **100**, 257 (1953).
8. F. Colom and A. Bodalo, Corros. Sci., **12**, 731 (1972).
9. X. Ren and F. Wang, Surf. Coat. Technol., **201**, 30 (2006).
10. M. H. Guo, Q. M. Wang, P. L. Ke, J. Gong, C. Sun, R. F. Huang and L. S. Wen, Surf. Coat. Technol., **200**, 3942 (2006).
11. C. Batista, A. Portinha, R. M. Ribeiro, V. Teixeira and C. R. Oliveira, Surf. Coat. Technol., **200**, 6783 (2006).
12. E. T. Turkdogan, Physical Chemistry of High temperature Technology, p. 5-24, Academic Press, New York, USA (1980).