

Thermal properties of the surface-modified Inconel 617

Hyun Cho, Kwang Hyun Bang* and Byeong Woo Lee**†

Department of Nanosystem and Nanoprocess Engineering, Pusan National University, Miryang 627-706, Korea

**Division of Mechanical and Information Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea*

***Department of Materials Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea*

(Received November 3, 2009)

(Revised December 2, 2009)

(Accepted December 4, 2009)

Abstract The effect of the surface treatments on the high temperature properties of the Inconel 617, one of the promising candidate alloys for high temperature heat-transport system, has been studied. Various surface modification methods including a rapid thermal process (RTP), a hydrothermal treatment, and a physical vapor deposition (2 μm thick TiAlN film by an arc discharge) were applied to the Inconel 617. The morphological and the structural properties of the surface-modified Inconel 617 samples after heat treatment at 1000°C in the air were compared to find out whether inhomogeneous formation of Cr_2O_3 crust at the surface region was suppressed or not. TiAlN-coated Inconel 617 showed homogeneous microstructure and the lowest wear loss compared to bare, RTP- and hydrothermally-treated Inconel 617 by suppressing the Cr_2O_3 crust formation.

Key words Inconel 617, Surface modification, TiAlN thin film, Microstructure, Wear resistance

표면 처리에 따른 Inconel 617 합금의 고온 특성

조현, 방광현*, 이병우**†

부산대학교 나노시스템공정공학과, 밀양, 627-706

*한국해양대학교 기계정보공학부, 부산, 606-791

**한국해양대학교 재료공학과, 부산, 606-791

(2009년 11월 3일 접수)

(2009년 12월 2일 심사완료)

(2009년 12월 4일 게재확정)

요 약 고온 열수송시스템용 구조재료인 Inconel 617의 표면 처리에 따른 고온물성 개선에 대한 연구를 수행하였다. 표면처리 방법으로는 Inconel 617 기판 상에 금속가열(RTP) 및 수열처리를 통한 균질산화물 형성과 물리적기상증착법(Arc discharge)법에 의한 TiAlN(두께 약 2 μm) 박막 코팅을 적용하였다. 불균질 산화물(Cr_2O_3)형성 억제에 미치는 표면처리의 효과 및 표면미세구조가 물성에 미치는 영향에 대해 알아보기 위해 표면처리된 Inconel 617 시편들을 1000°C, 대기중에서 열처리 하였으며, 열처리된 시편들에 대해 고온 상형성 및 미세구조를 비교 분석하였다. RTP와 수열처리를 통한 표면산화물 형성보다는 TiAlN 박막 증착을 통한 보호피막의 형성이 Inconel 617 표면에서 생성되는 불균일 Cr_2O_3 막의 성장을 효과적으로 억제할 수 있어서 더 균질한 미세구조와 가장 우수한 내마모 특성을 나타내었다.

1. 서 론

최근 원자력을 포함한 많은 산업 분야에 걸쳐 에너지 효율의 극대화를 추구함에 따라 작동기기의 고온화, 고압화가 이루어지고 있으며, 기존에 비해 더 우수한 성능을 갖는 부품들에 대한 요구가 증대되고 있다. 특히, 제

4세대(Gen-IV) 원자로의 개발계획에서 추진 중인 Very High Temperature Reactor(VHTR)의 경우 헬륨(He)을 8 MPa, 900°C 이상의 조건에서 운용할 것이 예상된다. 이는 현재 운전 중인 조건보다 매우 높은 온도로서 이러한 가혹한 환경에 견딜 수 있는 열수송계통용 내열내식성 및 내마모성 소재의 개발이 시급히 요구되고 있다 [1, 2]. 이와 같은 요구를 충족시키기 위해서는 고온에서의 고강도, 고인성 등 열적, 기계적 성질을 만족시키는 합금의 개발을 필요로 할 뿐만 아니라 열처리 및 코팅(coating)을 포함한 각종 표면처리에 의한 재료의 개선에

†Corresponding author

Tel: +82-51-410-4356

Fax: +82-51-404-3986

E-mail: bwlee@hhu.ac.kr

초점이 모아지고 있다[3, 4].

여러 고온용 합금소재 중에 Gen-IV 프로그램에서 추천된 VHTR의 열수송체인 Intermediate Heat Exchanger (IHx)용 주 소재는 Ni-Cr계 고온합금인 Inconel 617과 Hastelloy XR로 좁혀지고 있다[5, 6]. 국내에서는 아직 이들 고온 열수송시스템용 소재인 Inconel 617과 Hastelloy XR에 대한 연구개발이 거의 이루어지지 않고 있으며 고온 미세구조, 고온 부식과 성능 저하, 표면 개질, 내열 코팅에 의한 물성 개선 등 핵심적인 연구들이 크게 미흡하다고 여겨지고 있다.

Ni-Cr계 고온합금인 Inconel 617의 고온내식성은 표면에 생성되는 치밀한 Cr_2O_3 막의 형성에 기인한다. 그러나 900°C 이상의 고온에서는 합금 내부에서 표면으로의 과잉의 Cr 확산이 일어나 두껍고 취성(brittle)의 Cr_2O_3 막이 형성되며, Cr의 고온 휘발도 발생하여 표면 구조를 약화시키게 된다[4, 7, 8]. 또한 고온 환경 하에서 Cr_2O_3 막은 결정입계(grain boundary)를 통해 빠르게 확산됨에 따라 내부에 결함을 남겨 구조적으로 강도를 저하시키는 요인이 된다. 따라서 이러한 비균질적인 Cr의 표면 확산을 억제하기 위한 방법으로는 표면에 치밀한 Cr_2O_3 를 형성시키거나 세라믹 보호 피막을 코팅하는 방법이 있을 수 있다.

본 연구는 VHTR의 열수송계에서 핵심적인 소재인 'Inconel 617(Ni-22Cr-12.5Co-9Mo-1Al)'에 관한 기초물성 연구로써, 이 소재의 내열내식 및 내마모성 개선을 위해 순간급속가열(RTP) 및 수열처리를 이용하여 표면처리를 하였고, 공유결합성 세라믹의 보호피막의 역할을 알아보기 위해 PVD법에 의해 두께 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 정도의 TiAlN 박막을 코팅하였으며, 각 표면처리 방법이 Inconel 617 합금의 고온물성에 미치는 영향에 대해 조사하였다. 본 연구에서 수행한 고온에서의 모재의 미세구조변화, 상(phase)의 형성, 코팅층의 역할, 고온 부식 및 그에 따른 손상(wear resistance) 등은 고온 구조재료인 Inconel 617에 대한 기초적이며 핵심적인 연구라고 판단된다.

2. 실험 방법

Inconel 617(Ni-22Cr-12.5Co-9Mo-1Al, High Temperature Metals Inc.)을 모재 및 기판으로 사용하였다. 표면 개질을 위한 산화물 피막형성을 위해 순간급속가열(RTP, Rapid Thermal Process) 및 수열처리(Hydrothermal Process)를 수행하였다. RTP법에서는 Inconel 617을 급속가열로에서 넣고 47.5°C/s ($950^\circ\text{C}/20\ \text{s}$)로 열처리 하였고 열처리 후 상온으로 시편을 냉각하였다. 수열처리법에서는 순수한 증류수를 이용한 autoclave에서 200°C , 2 시간 동안 수열처리하였다.

Inconel 617에 미치는 세라믹 코팅의 효과를 알아보기 위해 Inconel 617 기판 상에 물리적 기상증착법(PVD, Physical Vapor Deposition)인 Arc Discharge법에 의해 TiAlN 박막을 형성시켰다. 코팅 시 박막형성 온도와 압력은 각각 450°C 와 $1 \times 10^{-5}\ \text{Torr}$ 였으며, 박막의 두께는 $\sim 2\ \mu\text{m}$ 정도가 되도록 박막형성 시간을 조절하였다. RTP

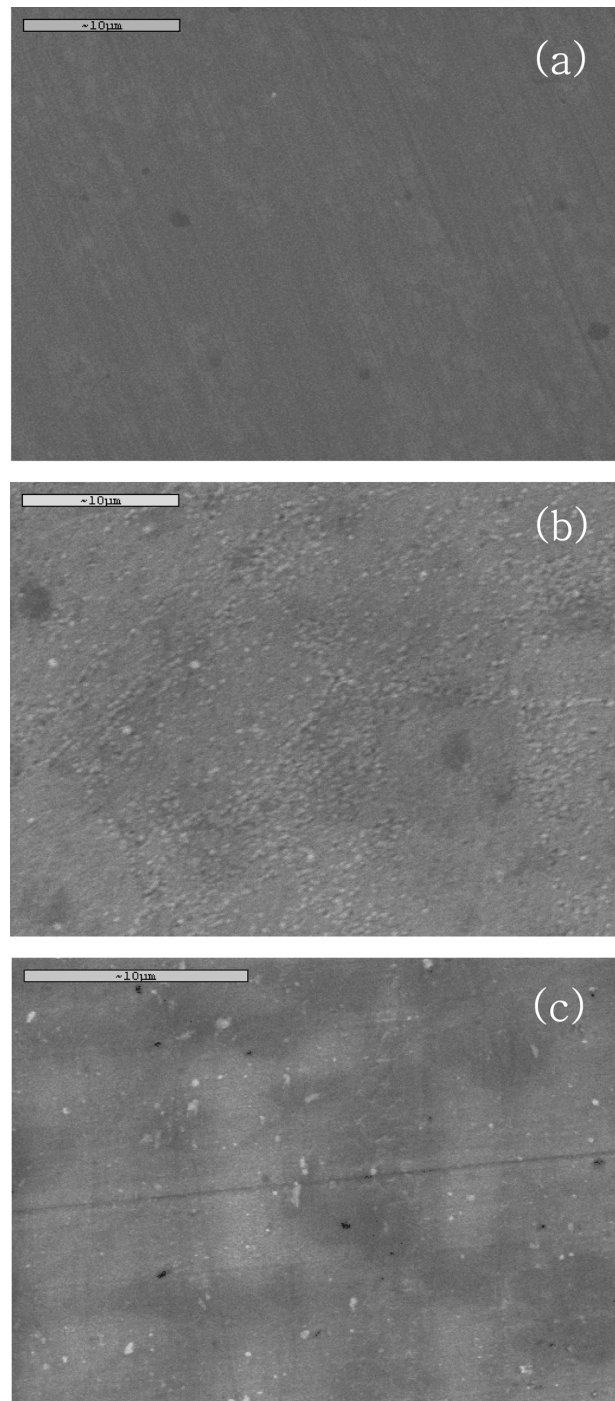


Fig. 1. SEM surface morphologies of various Inconel 617 specimens: (a) bare (untreated), (b) RTP-, and (c) hydrothermally-treated Inconel 617 (white bars: $10\ \mu\text{m}$).

법이나 수열처리법으로 표면처리 된 샘플 및 TiAlN이 코팅된 샘플들의 고온 상형성 및 안정성을 알아보기 위해 1000°C, 공기분위기 하에서 24시간 동안 열처리 하였다. 각 시편에 대해 X-선회절 분석(X-ray diffractometry, Cu-K α)으로 상 분석을 수행하였으며, 표면 및 단면 형상(morphology)은 주사전자현미경(scanning electron microscopy, SEM)으로 관찰하였고 각 구성 원소들의 조성분포는 EDS(Energy Dispersive Spectroscopy)를 통해 분석하였다.

각기 다른 표면처리가 Inconel 617의 내마모 특성에 미치는 영향을 알아보기 위해 Ball on Disk형 마모시험기에서 내마모 실험을 수행하였다. 이때 시험 load는 5 kg 이었고 회전속도는 100 rpm으로 고정하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 RTP와 수열처리를 거친 Inconel 617 합금의 SEM 표면 사진을 나타내었다. Fig. 1(a)와 같이 표면 연마된 합금을 RTP(Fig. 1(b))와 수열처리(Fig. 1(c))를

거칠 경우 합금 표면 미세구조에 있어서 변화가 일어났음을 알 수 있다. 짧은 시간이지만 950°C 고온에서 처리된 RTP의 경우에 더 명확한 표면미세구조 변화를 볼 수 있다. 각 시편을 1000°C, 24시간 열처리한 후 전자현미경으로 비교한 미세구조를 Fig. 2에 나타내었다. Fig. 2(a)는 표면처리 되지 않은 합금을 열처리한 표면이며 이 표면을 연마하여 화학적 에칭한 표면을 Fig. 2(b)에 나타내었다. 입계(grain boundary)의 형상이 명확히 드러나 있으며 표면처리 되지 않은 인코넬 합금에 대한 고온 열처리의 경우 두터운 형상(hill-like)의 산화물(Cr₂O₃)이 결정입계(grain boundary)를 따라 형성되었음을 잘 보여주고 있다. RTP(Fig. 2(c))와 수열처리(Fig. 2(d))를 거친 경우 결정입계를 통한 불균일 산화물 성장이 감소하였는데, 특히 수열처리의 경우는 입계를 통한 불균일 성장은 줄었으나 전체적인 표면의 균질도는 좋지 못함을 보여주고 있다.

합금표면 상에 자체 조성의 산화물을 형성시키는 RTP 및 수열처리와 달리 TiAlN 박막의 경우(Fig. 3) arc plasma 법의 특징인 입자(droplet) 코팅으로 인하여 조금 거친 표면 양상을(Fig. 3(a))을 보여주고 있으나, 이 시

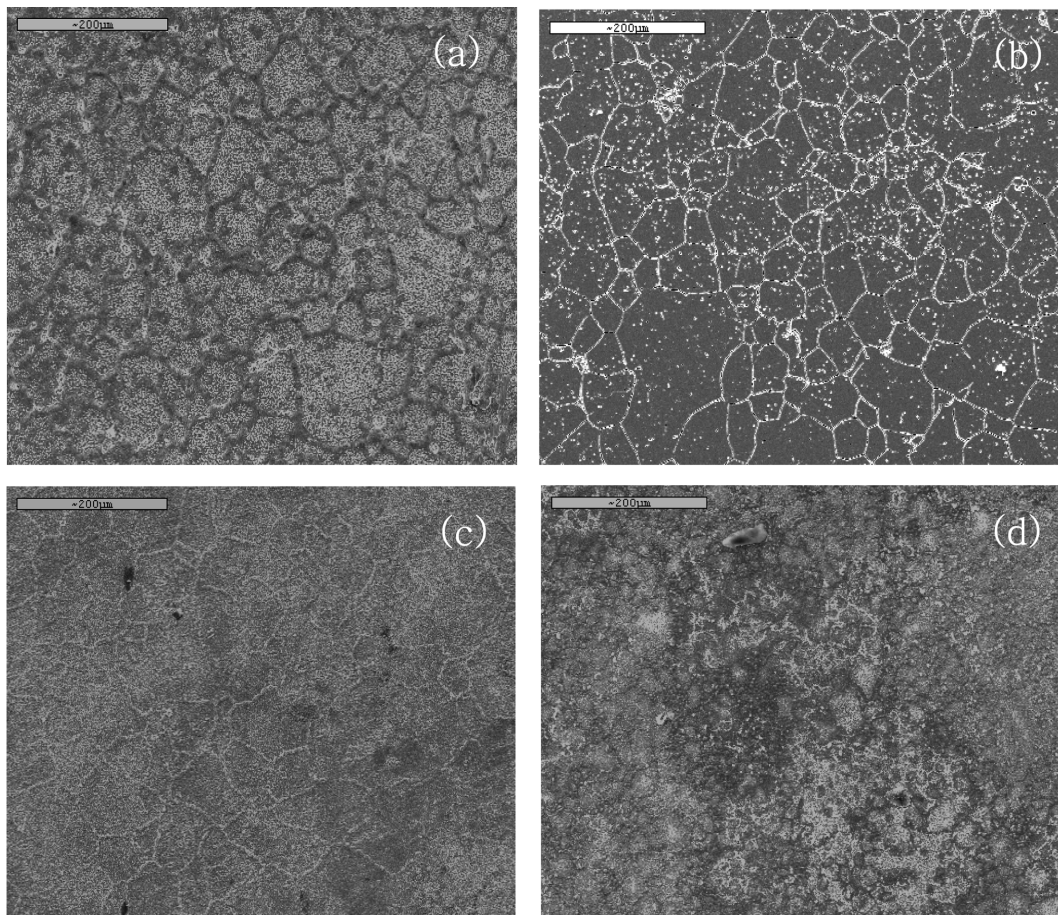


Fig. 2. SEM surface morphologies of various Inconel 617 specimens after heat treatment at 1000°C for 24 h: (a) bare (untreated), (b) bare (chemically etched), (c) RTP-, and (d) hydrothermally-treated (white bars: 200 μ m).

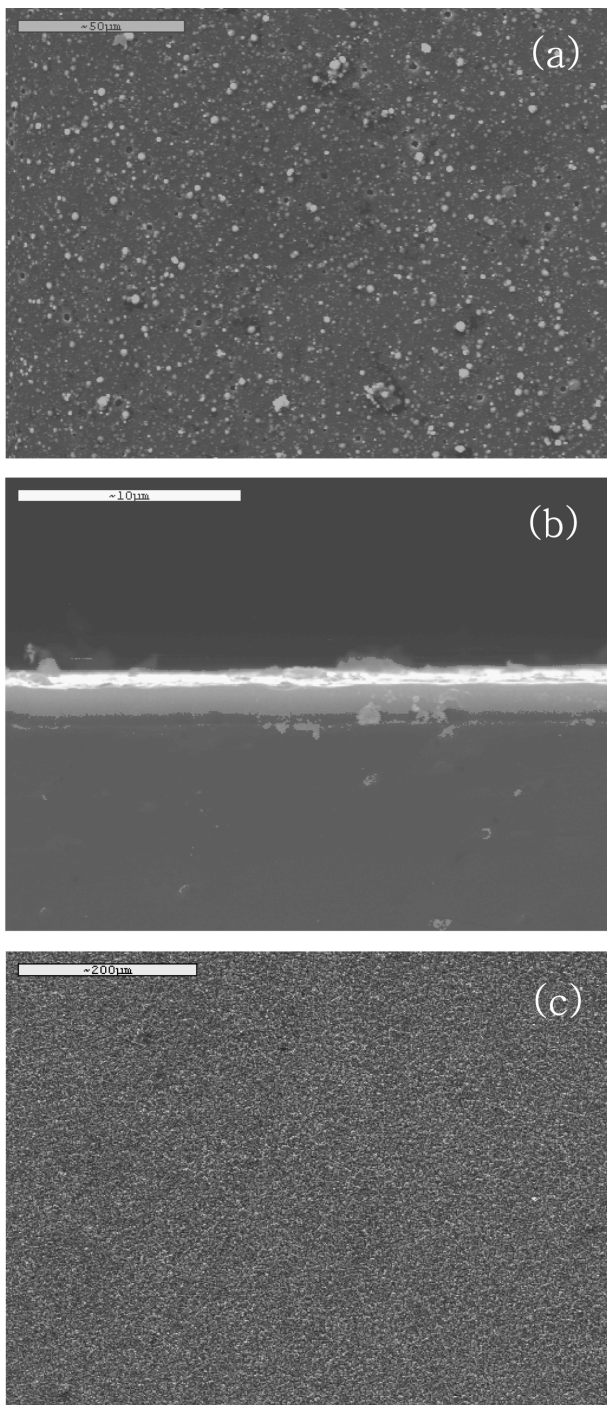


Fig. 3. SEM morphologies of TiAlN-coated Inconel 617: (a) surface (as-prepared, white bar: 50 μm), (b) cross-section (as-prepared, white bar: 10 μm), and (c) surface (heat-treated at 1000°C for 24 h, white bar: 200 μm).

편을 1000°C, 24시간 열처리한 경우 균질한 표면 미세구조를 가져 입계를 통한 불균질 산화물의 형성이 발견되지 않음을 알 수 있다(Fig. 3(c)).

Fig. 4에 1000°C, 24시간 열처리한 상기 각 시편의 표면 SEM 미세구조를 나타내었다. 저배율의 관찰에서도 확인하였듯이 Fig. 4(a)의 표면처리 되지 않은 합금의

경우 입계를 통한 불균질 산화물의 형성으로 입계 내부와 외부의 명확한 구분이 이루어지고 있으며, Fig. 4(b) RTP의 경우 비교적 고른 미세구조를 보이고 있다. Fig. 4(c)의 수열처리 한 경우 입계를 통한 산화물 형성은 줄어드나 일정하지 않은 표면 미세구조를 보이는 것을 알 수 있다. 이들에 비해 2 μm 정도로 코팅된 TiAlN 박막의 경우(Fig. 4(d)) 입계의 영향을 받지 않고, 표면이 치밀하게 성장된 미세결정으로 구성되어 있는 것을 알 수 있다. 이들 4가지 각기 다른 시편에 대해 상온과 1000°C에서 열처리 한 후 측정한 X선 회절분석 결과를 Fig. 5에 나타내었다. Fig. 5(a)~(c)에 나타난 XRD 결과에서 표면처리를 수행하지 않은 시편과 RTP와 수열처리를 거친 Inconel 617 시편의 경우 상온 및 열처리 후 상형성이 거의 비슷한 결과를 나타내었다. 표면처리를 수행한 시편들의 경우 Fig. 1에서 보인 것과 같은 SEM 미세구조 상의 변화는 있었으나 XRD 상으로 산화물(Cr_2O_3) peak들이 관찰되지는 않았다. 이는 표면처리 과정으로 생성된 박막들이 너무 얇아 XRD에서 제대로 검출되지 않은 결과로 보인다. 1000°C에서 24시간 열처리할 경우, 표면처리를 거치지 않은 Inconel 617의 경우(Fig. 5(a)) Inconel peak들의 강도는 약해지고 과량의 산화물(Cr_2O_3) peak들이 생성되고 있음을 알 수 있다. 즉 RTP 및 수열처리의 경우(Fig. 5(b), (c)) Inconel 617 peak의 강도가 상대적으로 크고 산화물의 생성이 비교적 억제되고 있음을 알 수 있다. 이러한 결과는 표면 처리 과정에서 합금표면에 형성된 산화물이 이후 추가적인 산소의 내부 확산을 어느 정도 억제해 산소의 확산에 의해 발생하는 Cr의 반대방향(표면 쪽으로의) 확산을 억제하게 되어 결과적으로 과잉의 표면산화물의 생성 특히 비균질적인 결정입계를 통한 Cr_2O_3 의 생성을 억제하게 됨을 보여주고 있다. TiAlN을 코팅한 Fig. 5(d)의 경우 800°C부터 질화물이 분해되기 시작하나 1000°C에선 표면에 TiO_2 산화물 보호층을 형성하여 불균질한 Cr_2O_3 막 형성이 억제되게 된다. 이때 Al은 다른 연구들에서 보인 바와 같이 표면에서 내부로 침투하는 것으로 보이며 비정질 상으로 XRD 상에는 나타나지 않는다[9-11].

Fig 6에 1000°C, 24시간 공기분위기에서 열처리한 표면처리 되지 않은 Inconel 617합금과 TiAlN이 코팅된 합금의 표면 EDS 분석 결과를 나타내었다. 표면처리 되지 않은 합금 표면층에서는 Cr과 O가 대부분이고 Inconel 617의 주성분인 Ni이 미량 검출되었는데 이러한 결과는 합금내부에서 표면으로 Cr 확산이 일어남에 따라 두꺼운 Cr_2O_3 층이 형성되었음을 명확히 보여주고 있다(Fig 6(a)). 이러한 과도한 Cr의 확산은 합금 내부에 불균질한 조성층을 남기게 되어 내식성과 내마모성을 저하시키는 요인이 될 수 있다. 따라서 표면코팅을 통해 합금내부의 O_2 확산을 억제하게 되면 Cr의 표면으로의 확산도

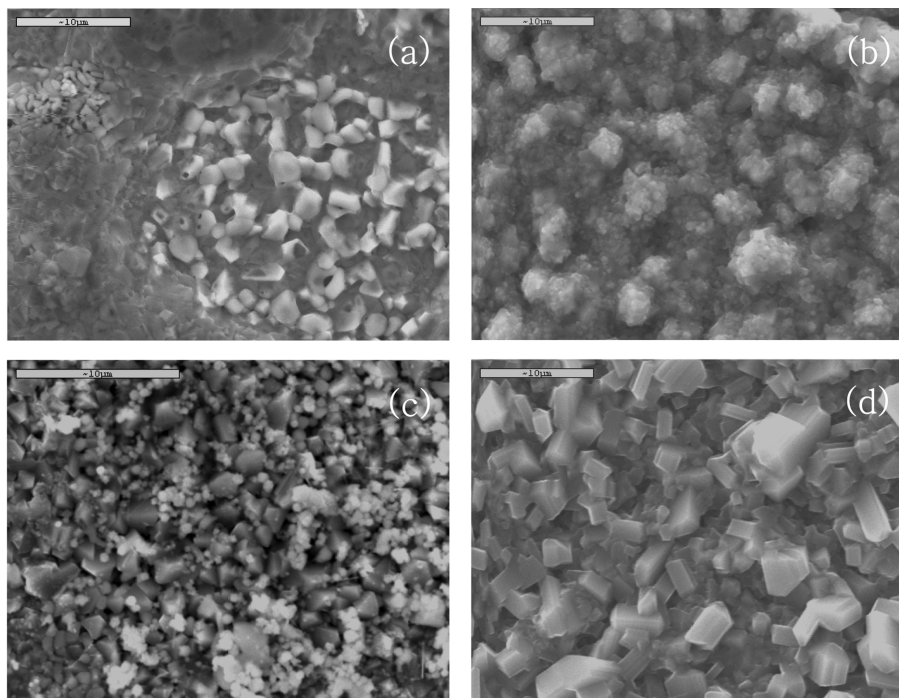


Fig. 4. SEM surface microstructures of various Inconel 617 surface modified and heat-treated at 1000°C for 24 h; (a) bare, (b) RTP-, (c) hydrothermally-treated, and TiAlN-coated (white bars: 10 μm).

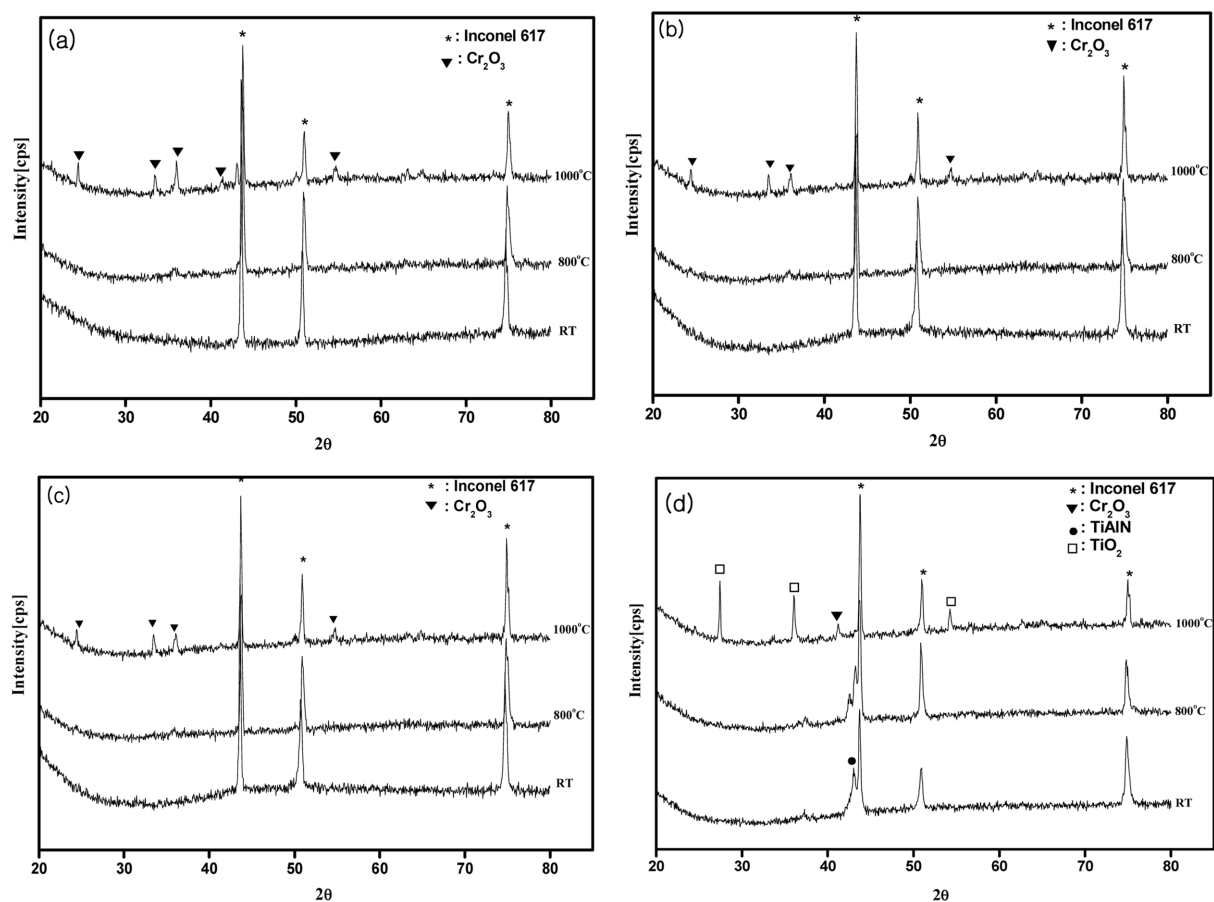


Fig. 5. X-ray diffraction patterns of (a) bare, (b) RTP-, (c) hydrothermally-treated, and (d) TiAlN-coated Inconel 617 after heat treatment at different temperatures.

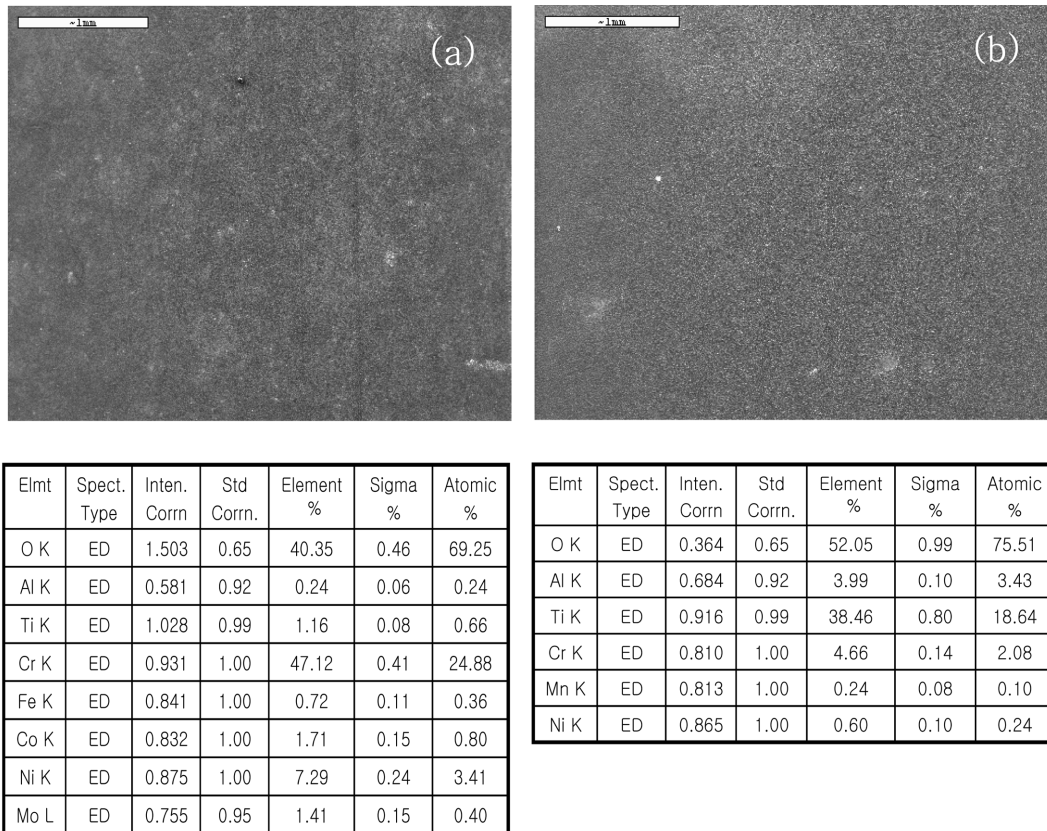


Fig. 6. SEM surface morphologies and corresponding (EDS) compositions of (a) bare and (b) TiAlN-coated Inconel 617 after heat treatment at 1000°C for 24 h (white bars: 1 mm).

억제되게 되어 물성의 증진을 달성할 수 있을 것이다. Fig. 6(b)는 TiAlN이 coating된 Inconel 617의 표면 EDS 분석 결과이다. XRD 결과와 종합해 보면 1000°C에서 열처리 시 질소(N)는 고온에서 분해되어 남아있지 않은 대신에 주로 Ti로 이루어진 산화물 층(TiO_2)을 형성하고 있었으며 표면으로의 Cr 확산이 거의 일어나지

않았음을 보여주고 있다. 따라서 TiAlN은 내부의 불균질한 Cr 확산을 억제할 수 있는 유용한 코팅층으로 판단된다.

열수송계 소재는 사용 중 끊임없는 진동 하에서 마찰하고 있으며 우수한 내마모 특성을 가지는 소재가 요구된다. Fig. 7은 본 연구의 중요한 요소 중 하나인 내마모(wear resistance) 특성을 비교한 결과이다. 표면처리되지 않은 시편과 표면처리된 시편에 대해 1000°C, 24시간 열처리 후 비교분석 하였다. 앞에서 제시한 결과들에서 예측할 수 있듯이 Cr_2O_3 의 생성량이 상대적으로 적고 비교적 균질한 미세구조를 가지는 RTP와 수열처리를 거친 시편들이 코팅되지 않은 시편보다 우수한 내마모 특성을 보였다. 가장 좋은 결과는 TiAlN이 코팅된 경우로 앞서의 결과들에서 보였듯이 표면 코팅층의 질화물이 분해되면서 치밀한 TiO_2 산화물 미세결정이 형성되어 Cr_2O_3 층의 성장과 입계를 통한 과도한 산화물 성장이 가장 크게 억제된 결과로 여겨진다.

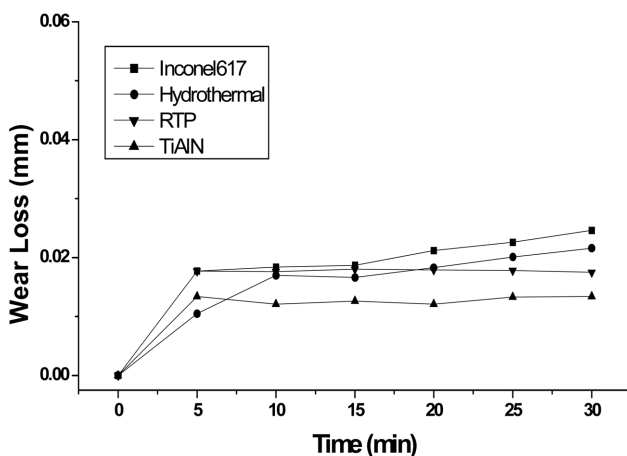


Fig. 7. Wear loss of bare, RTP- and hydrothermally-treated, and TiAlN-coated Inconel 617 after heat treatment at 1000°C for 24 h.

4. 결 론

VHTR의 열수송계 핵심소재인 Ni-Cr계 Inconel 617

합금의 고온물성에 미치는 표면처리의 영향에 대한 연구하였다. 900°C 이상의 고온에서 표면처리 되지 않은 Inconel 617 합금의 표면은 결정입계확산을 통한 과도한 불균질 Cr_2O_3 층 성장이 발생함에 따라 고온물성이 저하되게 된다. 따라서 이를 억제하고 고온 내열내식 및 내마모성 개선을 위해 Inconel 합금 상에 순간급속가열(RTP) 및 수열처리를 이용한 표면처리와 PVD법에 의한 TiAlN 보호피막을 형성시켰다. RTP와 수열처리를 통해 균질한 산화물을 합금표면에 형성시켜 이후 추가적인 산소의 내부 확산과 Cr의 표면확산을 억제해 비 균질적인 결정입계를 통한 Cr_2O_3 의 생성을 일부 줄일 수 있었으며, TiAlN 코팅의 경우 표면에 치밀한 TiO_2 산화물 보호층을 형성하여 불균질한 Cr_2O_3 막 형성이 현저하게 억제되어 가장 균질한 표면 미세구조를 나타내었다. 내마모 특성의 경우도 TiAlN가 코팅된 경우가 가장 좋았으며 이는 치밀한 미세결정의 형성 및 균질한 표면미세구조에 기인한 결과로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 교육과학기술부 및 한국연구재단의 지원을 받아 2009년도 원자력연구개발사업을 통해 수행됨(원자력연구기반확충사업 기초공동연구소분야, 2009-0078706).

참 고 문 헌

[1] P.R. Sahn and M.O. Speidal, High Temperature Materials in Gas Turbines, Elsevier, New York (1974).

- [2] Next Generation Nuclear Plant Materials Research and Development Program Plan, INEEL/EXT-04-02347 (2004).
- [3] M. Shindo and H. Nakajima, "Evaluation of Al_2O_3 and TiN coating on hastelloy XR alloy under aggressive conditions", ISIJ Int. 29 (1989) 793.
- [4] K.A. Gruss and R.F. Davis, "Adhesion measurement of zirconium nitride and amorphous silicon carbide coatings to nickel and titanium alloys", Surf. Coat. Technol. 114 (1999) 156.
- [5] L. Jian, C.Y. Yuh and M. Farooque, "Oxidation behavior of superalloys in oxidizing and reducing environments", Corrs. Sci. 42 (2000) 1573.
- [6] B.S. Yilbas, M. Khaled and M.A. Gondal, "Electrochemical response of laser surface melted Inconel 617 alloy", Optics and Lasers in Eng. 36 (2001) 269.
- [7] T. Takeda, K. Kunitomi, M. Ohkubo and T. Saito, "Air vent in water chamber and surface coating on liner slides concerning auxiliary cooling system for the high temperature engineering test reactor", Nucl. Eng. Des. 185 (1998) 229.
- [8] H. Cho, D.M. Lee, J.H. Lee, K.H. Bang and B.W. Lee, "Thermal oxidation behavior of ceramic-coated Ni-Cr-base superalloys", Surf. Coat. Tech. 202 (2008) 5625.
- [9] A. von Richthofen, R. Cremer, M. Witthaut, R. Dornick and D. Neuschütz, "Composition, binding states, structure, and morphology of the corrosion layer of an oxidized $\text{Ti}_{0.46}\text{Al}_{0.54}\text{N}$ film", Thin Solid Films 312 (1998) 190.
- [10] C.T. Huang and J.G. Duh, "Stress and oxidation behaviours of r.f.-sputtered (Ti,Al)N films", Surf. Coat. Technol. 81 (1996) 164.
- [11] A. Mitsuo, S. Uchida, N. Nihira and M. Iwaki, "Improvement of high-temperature oxidation resistance of titanium nitride and titanium carbide films by aluminum ion implantation", Surf. Coat. Technol. 103-104 (1998) 98.