

The effect of TiCrN coating on high temperature stability of Inconel 617

Byeong Woo Lee, Jong Cheon Park*, Mi Ru Kim**, Jin Heui Koo, Byeong Ik Kim*** and Hyun Cho**†

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

**Department of Nano Fusion Technology, Pusan National University, Gyeongnam 627-706, Korea*

***Department of Nanomechatronics Engineering, Pusan National University, Gyeongnam 627-706, Korea*

****Korea Institute of Ceramic Engineering and Technology (KICET), Seoul 153-801, Korea*

(Received October 13, 2011)

(Revised November 21, 2011)

(Accepted November 25, 2011)

Abstract TiCrN layers (Ti : Cr = 20 : 80 and 5 : 95 wt%) were deposited on Inconel 617 and the effect of TiCrN coating on the high temperature stability of Inconel 617 up to 1000°C was examined. XRD analysis and microstructural observation showed that vigorous and inhomogenous Cr diffusion to the surface was suppressed by TiCrN layer compare to the uncoated Inconel 617. This led to a distinctive enhancement in thermal oxidation resistance of Inconel 617.

Key words TiCrN coating, Inconel 617, Temperature stability, Thermal oxidation resistance, Wear resistance

TiCrN 코팅이 Inconel 617 합금의 고온안정성에 미치는 영향

이병우, 박종천*, 김미루**, 구진희, 김병익***, 조현**†

한국해양대학교 재료공학과, 부산, 606-791

*부산대학교 나노융합기술학과, 경남, 627-706

**부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 경남, 627-706

***한국세라믹기술원, 서울, 153-801

(2011년 10월 13일 접수)

(2011년 11월 21일 심사완료)

(2011년 11월 25일 게재확정)

요약 두 가지 조성의 TiCrN 코팅층(Ti : Cr = 20 : 80 및 5 : 95 wt%)을 Inconel 617 합금 위에 증착하고, 1000°C까지의 온도영역에서 TiCrN 코팅이 Inconel 617 합금의 고온안정성에 미치는 영향을 조사하였다. XRD 분석과 미세구조 관찰을 통해 표면으로의 불균일한 Cr 확산이 TiCrN 층에 의해 억제되었음을 알 수 있었다. 그 결과 Inconel 617의 열산화 저항성이 현저하게 향상되었음을 확인하였다.

1. 서론

금속 질화물 코팅은 우수한 경도 특성과 마모 저항성을 가질 뿐만 아니라 열산화(thermal oxidation)를 포함한 부식에 견디는 특성이 우수하여 건, 습식용 절삭 공구, 금형, 기계 부품 등의 산업 분야에서 다양하게 활용되고 있다. TiN, CrN 등의 이성분계 질화물과 TiCrN, TiCN 등의 삼성분계 질화물 코팅 등이 현재 많이 사용되고 있으며, 이들 코팅은 주로 magnetron sputtering,

cathodic arc evaporation 등 물리적 기상증착 공정에 의하여 증착된다[1-5]. 가장 대표적이 이성분계 질화물 TiN 코팅은 높은 경도와 내마모성, 그리고 약 500~600°C의 온도영역까지 화학적 안정성을 가져 가장 널리 활용되어 왔다. 그러나 절삭공구들의 가공 속도가 높아짐에 따라 접촉 부하 증가에 따른 온도 상승으로 인한 열산화가 중요한 문제점으로 대두되었다. 이에 TiN 내 Ti를 다른 원소로 치환하여 기존 TiN 코팅의 취약함을 보강하기 위해 삼성분계 질화물 코팅에 대한 연구가 진행되었고, 그 대표적인 예가 TiCrN이다. TiCrN 코팅은 TiN 내의 Ti를 Cr으로 치환한 것으로 TiN 특유의 우수한 경도와 내마모 특성을 유지한 상태에서 향상된 산화저항성을 제공하는 것으로 보고되었다[6-9].

†Corresponding author

Tel: +82-55-350-5286

Fax: +82-55-350-5289

E-mail: hyuncho@pusan.ac.kr

Inconel 617은 내열특성이 우수하여 가스 터빈, 열교환기 등 열수송계 등에 널리 사용되고 있는 Ni-Cr-계 (Ni-22Cr-12.5Co-9Mo-1Al) 합금이다. Inconel 합금은 그 특성상 어느 정도의 승온 환경 하에서는 표면에 치밀한 Cr_2O_3 층이 형성되어 합금의 내식성을 보호하는 역할을 한다. 그러나 고온 하에서는 합금 내부에서 표면으로의 Cr 확산이 과량으로 일어나 두껍고 취성을 갖는 Cr_2O_3 스케일이 형성되는 동시에 Cr 휘발도 일어나 표면 구조를 약화시킴으로써 합금의 내식성을 저해하게 된다[10-12]. 고온 하에서의 Inconel 합금의 취약점을 개선하기 위한 기술적 접근법 중의 하나로 코팅을 포함한 합금의 표면 개질에 많은 관심이 집중되고 있다[13, 14]. 본 연구에서는 Inconel 617 합금 표면에 두께 약 $2.5 \mu\text{m}$ 의 TiCrN(Ti : Cr = 5 : 95 및 20 : 80 wt%) 코팅을 증착하고 1000°C 의 온도까지 열처리 한 후 미세구조 및 상변화, 열산화 저항성 및 내마모 특성을 분석함으로써 TiCrN 코팅이 Inconel 617 합금의 고온 안정성에 미치는 영향을 조사하였다.

2. 실험과정

99.95 % 순도의 TiCr 합금(Ti : Cr = 5 : 95, 20 : 80 wt%)을 타겟으로 사용하여 rf magnetron sputtering 방법으로 TiCrN 코팅을 Inconel 617 기판 위에 증착하였다. 증착 시 Ar과 N_2 를 3-5 : 1의 비율로 혼합한 가스를 sputtering 가스로 사용하였고, rf power는 200 W, 압력은 1×10^{-2} Torr, 기판 온도는 450°C 로 유지하였다. 증착이 완료된 시편의 단면 FE-SEM 분석을 통하여 확인한 TiCrN 코팅의 두께는 약 $2.5 \mu\text{m}$ 이었다. 코팅된 시편의 열처리 온도에 따른 상분석을 위하여 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 온도에서 24시간 동안 열처리 한 후 X선 회절분석(X-ray diffractometry, Cu-K α)을 하였다. 코팅 유, 무 시편의 열산화 저항성(thermal oxidation resistance) 비교는 1000°C 에서 12~48시간 동안 각 시편을 12시간 주기로 열처리 또는 냉각하는 과정을 반복하는 cyclic thermal oxidation을 진행하면서 각 주기별 중량변화 측정을 통하여 실시하였다. 코팅 유, 무 시편의 내마모 특성은 각각 1000°C 에서 24시간 동안 열처리 전, 후에 Ball-on-Disk 형 마모시험기(시험 load 5 kg, 회전속도 100 rpm)를 이용하여 분석하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 코팅을 하지 않은 Inconel 617 시편의 열처리(1000°C , 24 h) 전과 후, 그리고 두 가지 조성의

TiCrN 코팅을 증착한 Inconel 617 시편을 $600\sim 1000^\circ\text{C}$ 온도 영역에서 24시간 동안 열처리한 후에 조사한 X선 회절분석 결과를 나타내었다. Inconel 617의 경우 열처리 이후 합금 내부에서 표면으로의 Cr 확산이 활발하게 일어나고, 확산된 외부 산소와의 열산화 반응을 통하여 Cr_2O_3 스케일이 시편 표면에 다량으로 존재함을 알 수 있다. 본 연구진은 이전에 Inconel 617 시편의 열처리 전, 후 표면 미세구조 비교를 통하여 Cr 확산이 결정립에 비해 결정입계 영역에서 더 활발하게 진행되어 결정립계를 따라 현저한 부피 팽창을 동반한 Cr_2O_3 스케일이 형성되었음을 보고한 바 있다. 그 결과, 열처리하지 않은 Inconel 617 시편의 표면을 화학적으로 식각(etching)한 표면과 동일한 결정입계 형상을 관찰할 수 있었다. [3, 11, 15] TiCrN 코팅 시편의 경우 온도가 상승함에 따라 코팅층의 열분해가 진행되어 Ti 20-Cr 80 wt% 조성의 경우 700°C , Ti 5-Cr 95 wt% 조성의 경우에는 800°C 에서 열처리 한 이후 표면에서 열분해 생성물로 판단되는 미약한 TiO_2 및 Cr_2O_3 상이 관찰되었다. 이후 각각 800°C (Ti : Cr = 20 : 80 wt%) 및 900°C (Ti : Cr = 5 : 95 wt%)에서의 열처리 이후에는 코팅층이 거의 휘발되어 Inconel 617 표면이 노출됨에 따라 전형적인 Inconel 617 peak 들만이 관찰되었고, 1000°C 에서 24시간 동안의 열처리 이후에는 표면으로 확산된 Cr의 열산화 반응이 진행됨에 따라 형성된 Cr_2O_3 상이 나타났다. 그러나, 동일한 조건에서 열처리한 코팅되지 않은 Inconel 617 시편의 X선 회절 패턴과 peak 강도를 비교해 보면(각 패턴의 강도 스케일은 동일함을 참조 바람) TiCrN이 코팅된 시편의 표면에 훨씬 더 낮은 농도의 Cr_2O_3 가 형성되었음을 알 수 있다. 이러한 결과로부터 TiCrN 코팅이 고온에서의 Inconel 617 합금의 안정성을 저해하는 주원인인 Cr 표면 확산을 저지하는 역할을 수행하였음을 확인할 수 있었다.

두 가지 조성의 TiCrN 층이 코팅된 Inconel 617 시편을 1000°C 에서 24시간 동안의 열처리한 후에 그 표면을 전자현미경으로 관찰한 사진을 Fig. 2에 나타내었다. Ti 20-Cr 80 wt% 조성의 경우(Fig. 2(a)) 결정립 영역에 비해 결정입계를 따라 더 활발히 진행된 Cr의 확산과 후속적인 열산화 반응을 통해 형성된 Cr_2O_3 스케일에 의해 결정입계 구조가 어느 정도 드러나고 있다. 반면에 Ti 20-Cr 80 wt% 조성의 경우(Fig. 2(b)), 결정입계를 따라 형성된 Cr_2O_3 스케일이 전혀 관찰되지 않음을 알 수 있다. Fig. 1에서 제시한 X선 회절분석 결과와의 연계성을 고려할 때, TiCrN 코팅층이 Cr 표면 확산을 저지함에 따라 코팅되지 않은 Inconel 617 시편에 비해 훨씬 더 적은 농도의 Cr이 표면으로 균일하게 확산되었고, 더 소량의 Cr_2O_3 가 표면에 형성되었음을 보여주는 결과로 판단된다.

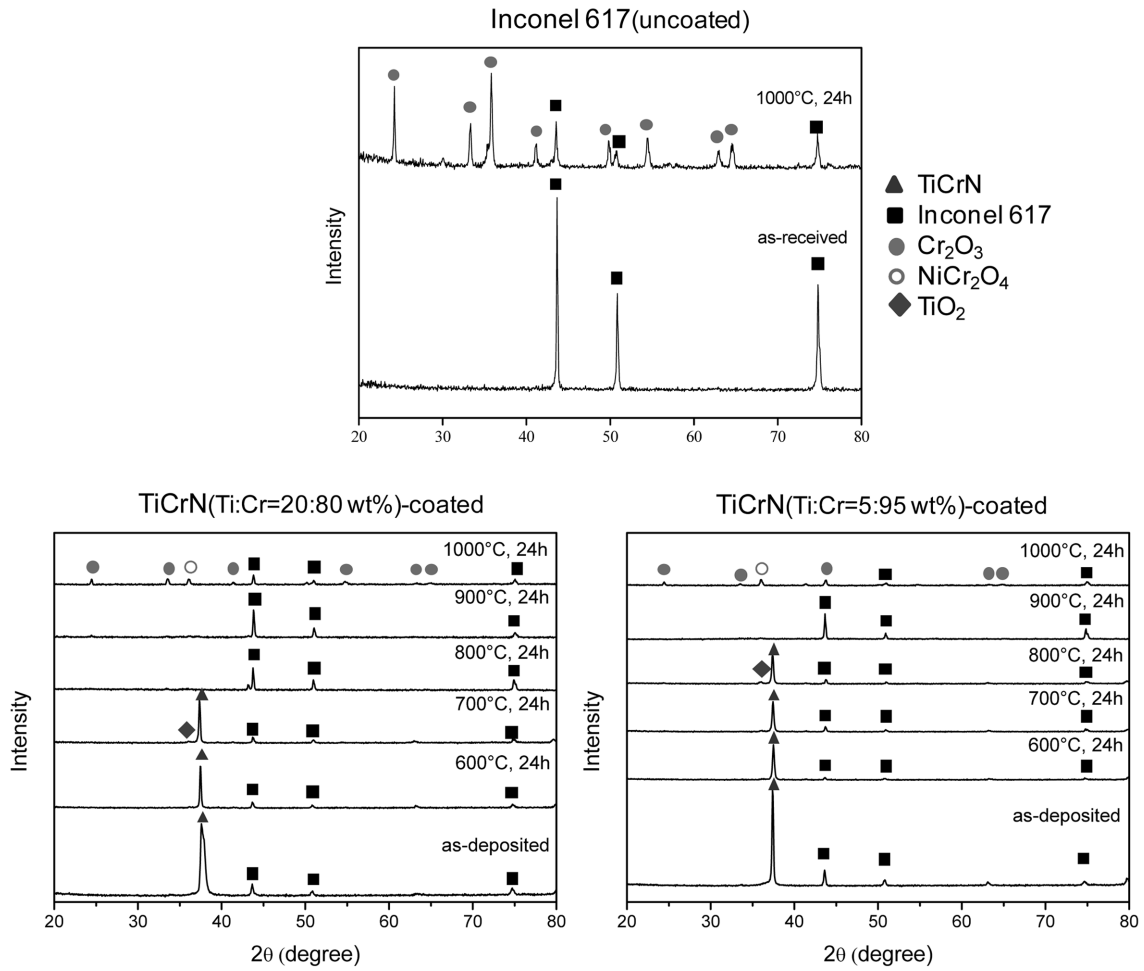


Fig. 1. X-ray diffraction patterns of Inconel 617 (top) and TiCrN-coated Inconel 617 (bottom) before and after heat treatment at 600~1000°C.

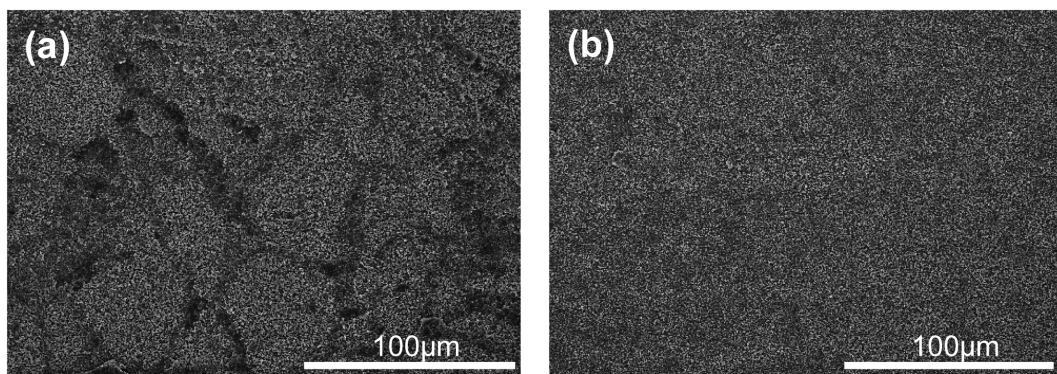


Fig. 2. SEM surface morphologies of TiCrN-coated, (a) Ti : Cr = 20 : 80 wt%, and (b) Ti : Cr = 5 : 95 wt%, Inconel 617 after heat treatment at 1000°C for 24 h.

Fig. 3은 12시간을 주기로 1000°C에서의 열처리 및 냉각을 주기적으로 시행하면서 Inconel 617과 TiCrN 코팅 시편의 중량변화를 측정된 결과이다. TiCrN 코팅 시편들이 Inconel 617 보다 또, TiCrN 코팅 내 Cr의 함량이 높을수록 더 적은 중량변화를 나타내고 있음을 알 수

있다. 일반적으로 대기 중에서의 Inconel 617 시편의 열처리에 따른 중량변화는 열산화 저항성, 즉 고온안정성을 나타내는 지표이다. 따라서 TiCrN 코팅을 적용함에 따라 Inconel 617의 고온 안정성(열산화 저항성)이 향상되었고, 열산화 저항성 향상은 TiCrN 코팅 구성에 의존

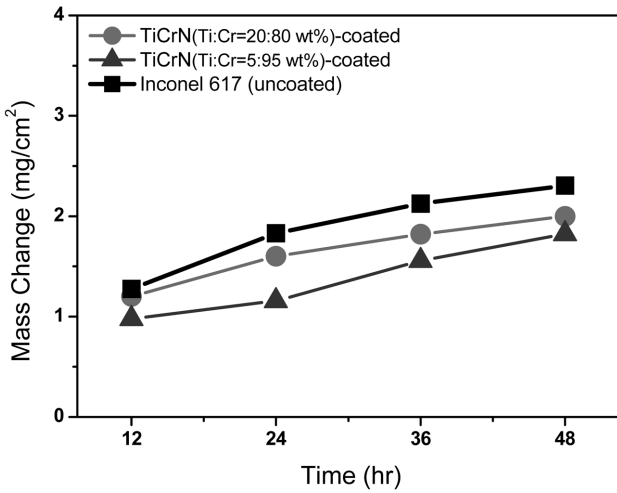


Fig. 3. Mass change curves of the uncoated and TiCrN (Ti : Cr = 20 : 80 and 5 : 95 wt%)-coated Inconel 617 tested in air at 1000°C.

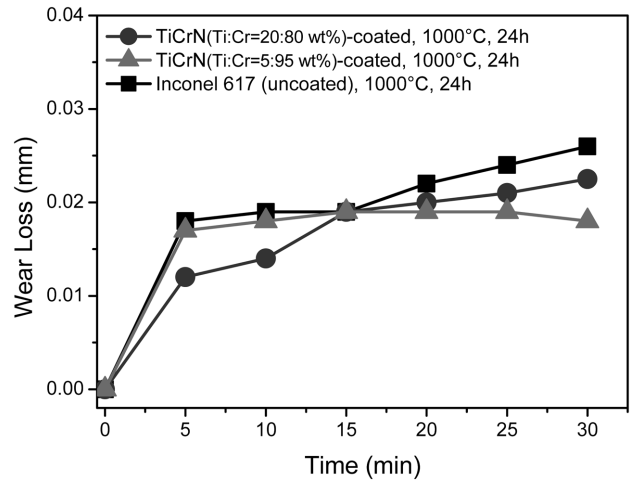


Fig. 5. Wear resistance of the uncoated and TiCrN (Ti : Cr = 20 : 80 and 5 : 95 wt%)-coated Inconel 617 after heat treatment at 1000°C for 24 h.

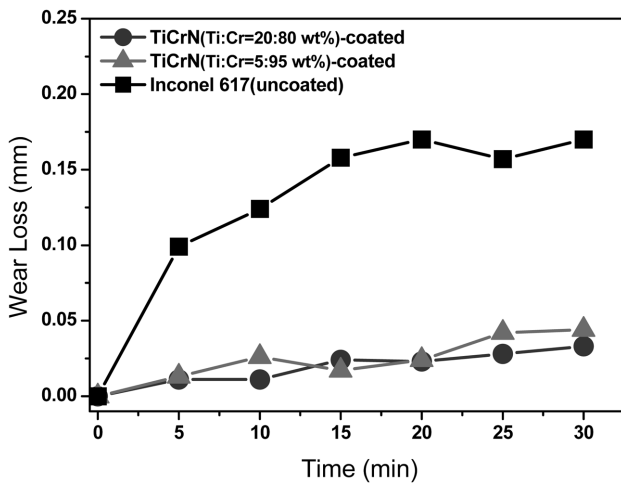


Fig. 4. Wear resistance of the uncoated and TiCrN (Ti : Cr = 20 : 80 and 5 : 95 wt%)-coated Inconel 617.

성을 가짐을 확인할 수 있다. 이러한 결과는 Fig. 1과 Fig. 2에서 제시한 상분석 및 표면 미세구조 분석 결과와도 일치하는 것이다.

열처리 전 Inconel 617과 TiCrN 코팅 시편의 내마모 특성을 Fig. 4에 비교하였다. TiCrN 코팅의 우수한 경도 특성에 기인하여 TiCrN 코팅 시편이 Inconel 617 시편에 비해 현저하게 향상된 내마모 특성을 나타내고 있음을 알 수 있다. 그러나 TiCrN 코팅 구성에 따른 마모 손실에 있어서의 현저한 차이는 관찰되지 않아서 코팅 구성에 대한 내마모 특성의 의존성은 미약한 것으로 사료된다.

Fig. 5는 Inconel 617과 TiCrN 코팅 시편들을 1000°C에서 24시간 동안의 열처리한 후 내마모 특성을 비교한 결과를 보여주고 있다. 열처리 전에 조사한 내마모 특성

비교 결과와 달리 TiCrN 층이 코팅된 시편들이 코팅층이 적용되지 않은 Inconel 617 시편에 비해 다소 적은 마모손실을 보이고는 있지만 현저한 차이는 확인되지 않았다. 이는 Fig. 1에서 설명한 상분석 결과와 직접적인 연관성을 가지는 것으로 생각된다. 즉, 700~900°C의 온도 영역에서 두 가지 조성의 TiCrN 코팅층의 열분해와 휘발이 진행됨에 따라 Inconel 617 표면이 고온의 대기 중에 노출됨으로써 향상된 내마모 특성을 제공해 주던 보호층을 상실하게 된 결과임을 알 수 있다.

4. 결 론

두 가지 조성의 TiCrN 코팅층을 Inconel 617 합금에 증착한 후 코팅에 따른 고온 안정성의 변화를 조사하였다. X선 회절패턴의 상분석 및 peak 강도 비교를 통해 700~900°C 온도 영역에서 TiCrN 코팅층의 열분해 및 휘발이 진행되었으나, TiCrN 코팅이 고온에서의 Inconel 617 합금의 안정성을 저해하는 주원인인 Cr 표면 확산을 저지하는 역할을 수행하였음을 확인하였다. TiCrN 코팅 시편의 표면 미세구조 관찰을 통하여 Inconel 617 시편에 비해 더 적은 농도의 Cr이 표면으로 균일하게 확산되었음을 알 수 있었다. 또한, TiCrN 코팅을 적용함에 따라 Inconel 617의 열산화 저항성이 향상되었고, 열산화 저항성 향상은 TiCrN 코팅 구성에 의존성을 가짐을 확인하였다. 열처리 전 TiCrN 코팅 시편들은 Inconel 617에 비해 현저하게 높은 내마모성을 나타내었으나, 1000°C에서 24시간 동안의 열처리 이후에는 코팅층 휘발로 인해 주목할 만한 내마모 특성 향상은 관찰되지 않았다.

감사의 글

이 논문은 부산대학교 자유과제 학술연구비(2년)에 의하여 연구되었음.

참 고 문 헌

- [1] J. Musil, "Hard and superhard nanocomposite coating", Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 322.
- [2] P. Hones, R. Sanjines and F. Levy, "Sputter deposited chromium nitride based ternary compounds for hard coatings", Thin Solid Films 332 (1998) 240.
- [3] H. Cho, D.M. Lee, J.H. Lee, H.S. Lee, K.H. Bang and B.W. Lee, "Enhancement in the thermal oxidation resistance of a Ni-Cr-base superalloy using ceramic coating", J. Ceram. Process. Res. 8 (2007) 453.
- [4] Y.Y. Chang and D.Y. Wang, "Structural and electrical properties of nitrogen-doped Cr-C:H films synthesized by a cathodic-arc activated deposition process", Thin Solid Films 485 (2005) 1.
- [5] O. Knotek and F. Löffler, "Process and advantage of multicomponent and multilayer PVD coatings", Surf. Coat. Technol. 59 (1993) 14.
- [6] Y.Y. Chang, S.J. Yang and D.Y. Wang, "Characterization of TiCr(C,N)/ amorphous carbon coatings synthesized by a cathodic arc deposition process", Thin Solid Films 515 (2007) 4722.
- [7] P.H. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman and H. Clemens, "Microstructural design of hard coatings", Prog. Mater. Sci. 51 (2006) 1031.
- [8] J. Vetter, H.J. Scholl and O. Knotek, "(TiCr)N coatings deposited by cathodic vacuum arc evaporation", Surf. Coat. Technol. 74-75 (1995) 286.
- [9] V.M. Vishnyakov, V.I. Bachurin, K.F. Minnebaev, R. Valizadeh, D.G. Teer, J.S. Colligon, V.V. Vishnyakov and V.E. Yurasova, "Ion assisted deposition of titanium chromium nitride", Thin Solid Films 497 (2006) 189.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] 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.
- [14] B.W. Lee, D.W. Kim, J.W. Choi, K.H. Bang, G.H. Lee and H. Cho, "Thermal properties of TiAlN and Ti-Al-O coated Inconel 617", J. Ceram. Proc. Res. 9 (2008) 672.