

## Thermal stability of surface modified Ni-Cr-alloys in molten FLiNaK salt

Hyun Cho, Kwang Hyun Bang\*, Tae Suk Lee\*\* and Byeong Woo Lee\*\*\*†

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

\*Division of Mechanical and Energy Systems Engineering, Korea Maritime University, Busan 606-791, Korea

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

(Received September 19, 2012)

(Revised October 8, 2012)

(Accepted October 12, 2012)

**Abstract** Inconel 617 and Hastelloy X are the most promising candidate materials for the heat exchanger of next generation nuclear reactor. Surface coating and its effects on high temperature properties for the Inconel 617 and Hastelloy X under molten FLiNaK (LiF-NaF-KF) salt environment have been investigated. For TiAlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> overlay coatings, the two different PVD (physical vapor deposition) methods of an arc discharge and a sputtering were applied, respectively. A study for the thermal stability of the surface modified Ni-Cr alloy substrates has been conducted. To evaluate the corrosion mechanism of Ni-Cr alloys in the molten salt, a ruptured Inconel pipe used for the molten salt transportation has been analyzed. The thermal properties of morphological and structural properties each sample were characterized before and after heat-treatment at 600°C in molten FLiNaK salt. The results showed that the TiAlN and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> overlay coated specimens had the enhanced high temperature stability.

**Key words** Inconel 617, Hastelloy X, FLiNaK salt, Coating, Thermal stability

## 표면처리된 Ni-Cr계 합금의 FLiNaK 용융염 하에서의 고온 안정성

조현, 방광현\*, 이태석\*\*, 이병우\*\*\*†

부산대학교 나노메카트로닉스공학과, 밀양, 627-706

\*한국해양대학교 기계에너지시스템공학부, 부산, 137-791

\*\*한국해양대학교 재료공학과, 부산, 137-791

(2012년 9월 19일 접수)

(2012년 10월 8일 심사완료)

(2012년 10월 12일 게재확정)

**요약** 차세대 원자력발전용 고온 열교환기 소재로 이용될 가능성이 높은 Ni-Cr계 고온합금인 Inconel 617과 Hastelloy X의 표면처리에 따른 FLiNaK(LiF-NaF-KF) 용융염 하에서의 고온물성에 대한 연구를 수행하였다. Inconel 617과 Hastelloy X기판 상에 각각 PVD인 arc discharge 및 sputtering법에 의해 TiAlN 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막을 코팅 하였다. 이러한 표면처리가 이들 합금의 FLiNaK 용융염 하 고온 안정성에 미치는 영향에 대해 연구하였다. 용융염 하 Ni-Cr계 고온합금의 부식 원리를 이해하기 위해, 용융염 수송 loop에 사용 중 파단된 Inconel 파이프에 대한 미세구조 분석을 수행하였다. 표면처리 된 합금들을 600°C 용융염 내에서 열처리 하였으며, 열처리 전후 시편들에 대해 상형성, 미세구조 등 고온 물성 변화를 측정하였다. 연구결과 코팅되지 않은 경우 보다 TiAlN 및 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 박막이 코팅된 소재에서 보다 우수한 고온 안정성을 보여주었다.

### 1. 서론

2020년 이후 사용예정인 제4세대 원자로로 추진 중인

초고온원자로(Very High Temperature Reactor, VHTR)에서는, 에너지 효율 증진 및 차세대 연료인 수소생산을 위해 중간열교환기(Intermediate heat exchanger, IHX)의 형식을. 헬륨가스가 고온(~900°C) 및 고압(~8 MPa)으로 사용될 가스(일차측)-대-가스(이차측)인 He-to-He 방식과 이차측에 1 MPa 및 ~600°C 정도의 용융염(molten salt, MS)이 사용될 수 있는 가스-대-용융염인 He-to-MS 방

†Corresponding author

Tel: +82-51-410-4356

Fax: +82-51-404-4350

E-mail: bwlee@hhu.ac.kr

식이 예상되고 있다[1-3]. 현재 여러 대상 염들 중 가장 부식성이 낮고 용융온도도 낮은 LiF-NaF-KF(FLiNaK) 공용염이 가장 용융가능성이 높은 용융염 물질로 선정되어 연구되고 있다[2, 3].

이러한 열교환기 소재의 물성은 불순물이 포함된 고온 고압 헬륨 가스 하 안정성을 갖추어야 될 뿐 아니라, 역시 불순물이 포함된 용융염 하에서의 안정성도 가져야 한다. 여러 고온용 Ni-Cr계 합금소재 중에 Inconel 617과 함께 Hastelloy X(혹은 XR)이 VHTR의 IHX용 소재로 추천되어 집중적으로 연구되고 있다[1, 4]. 원자로의 경우 한번 설치될 경우 20년 이상 운전이 예상되므로, 이와 같은 요구를 충족시키기 위해 고온에서의 고강도, 고인성 등 열적, 기계적 성질을 만족시키는 열교환기용 우수한 합금의 선정뿐 아니라 열처리 및 코팅을 포함한 각종 표면처리에 의한 소재물성의 개선에도 그 초점이 모아지고 있다[4-7].

국내외적으로 이들 고온합금의 헬륨 가스 하 고온물성들은 비교적 연구가 많이 되어오고 있으나[8-10], 국내에서 아직 고온 열교환기용 소재에 대한 FLiNaK 용융염 하 고온 물성개선 등 핵심적인 연구가 거의 이루어지지 않고 있다.

Ni-Cr계 고온합금인 Hastelloy와 Inconel 등의 고온내식성은 표면에 생성되는 치밀한  $Cr_2O_3$  막의 형성에 의한 것이다. 그러나 용융염 하  $600^\circ C$  이상의 고온에서는  $Cr_2O_3$ 이 용융염에 쉽게 용해되며 이러한 용해를 통한 고온부식이 잘 알려져 있다[11-15]. 이와 같이 Fluoride 용융염 하에서 Ni-Cr계 합금의 Cr 이온이 매우 취약함에 따라 Cr 이온이 20% 이상 포함된 합금인 Inconel 617과 Hastelloy X 대신에 7% 이하인 Hastelloy N을 사용하려는 시도도 이루어 진바 있으나[14], 헬륨가스 하 안정성이 낮고 기계적 강도가 Inconel 617보다 매우 낮아 활용이 힘들다고 알려져 있다[12].

헬륨가스와 함께 사용되는 He-to-MS 방식이 채택될 경우, 고온에서 기계적 강도가 우수하고 헬륨가스 하 안정된 물성을 보이는 Inconel 617과 Hastelloy X가 이용될 가능성이 매우 크다. 다량의 Cr 이온이 포함되어 용융염에 취약한 이들 소재의 한계를 극복하고 내식성 향상을 위해, 이들 합금에 치밀한 표면코팅을 개발 적용하여 Cr 이온의 표면으로의 이동을 억제함으로써 부식을 줄여 고온안정성을 증진하는 것이 가장 적절한 접근법이라 여겨진다.

본 연구는 이러한 급변하는 원자력 분야 연구환경에 대처하기 위한 기반연구로 IHX용 합금 상에 내열세라믹 박막을 형성시키고 FLiNaK 용융염 하 열처리한 후, 고온 장기사용 시 문제가 될 수 있는 고온 미세구조, 고온 부식과 성능저하, 내열코팅에 의한 물성개선 등 기초적이며 핵심적인 연구들을 수행하였다.

## 2. 실험방법

Ni-Cr계 합금소재인 Inconel 617과 Hastelloy X에 미치는 세라믹 코팅의 효과를 알아보기 위해 합금 기판 상에 물리적 기상합성법(PVD)인 arc discharge법에 의해 TiAlN(Ti/Al = 1.2) 박막을 형성시켰다. 코팅 시 박막 형성 온도와 압력은 각각  $450^\circ C$ 와  $1 \times 10^{-5}$  Torr였으며, 박막의 두께는  $\sim 2.5 \mu m$  정도가 되도록 박막형성 시간을 조절하였다. 역시 PVD법의 하나인 sputtering 법을 통해  $Al_2O_3$  박막을 형성시켰다. 이때 타겟은  $Al_2O_3$ 를 사용하였고, 코팅 시  $Ar/O_2 = 3$  혼합가스를 사용하였으며 박막 형성 온도와 압력은 각각  $750^\circ C$ 와  $2 \times 10^{-2}$  Torr였다. 박막의 두께는  $\sim 3 \mu m$  정도가 되도록 박막형성 시간을 조절하였다.

본 연구에서는 LiF, NaF 및 KF(46.5 : 11.5 : 42.0 mol%)의 공용혼합물인 FLiNaK 염을 제조하여 사용하였다. 용융염 하 Ni-Cr계 합금의 부식물성을 평가하기 위하여 용융염 수송 loop에 사용 중 파단된 Inconel 파이프에 대한 미세구조 분석을 수행하였다. 이때 파이프의 직경은 6 mm, 두께는 1 mm였으며,  $600^\circ C$ 에서 1달간의 운용과 그에 따라 부식되어 파단에 이른 샘플을 사용하였다.

표면처리 된 합금들의 고온 용융염 하 상형성 및 안정성을 알아보기 위해 용융염 내 침지하여  $600^\circ C$ 에서 40 시간 동안 공기분위기에서 열처리 하였다. 이는 산소가 공급되는 가속된 부식환경으로, 비교적 짧은 시간 안에 고온안정성을 평가하기 위해 실제 사용환경인 무수분 비활성 분위기를 사용하지 않았다. 열처리 전 후 각 시편에 대해 XRD(X-ray diffractometer, Cu-K $\alpha$ )로 상 분석을 수행하였으며 미세구조는 광학현미경 및 SEM(scanning electron microscope)으로 관찰하였고 각각 원소들의 조성분포는 EDS(energy dispersive spectroscopy)를 통해 분석하였다.

## 3. 결과 및 고찰

### 3.1. FLiNaK 용융염 하 Ni-Cr계 합금의 부식

용융염 하 금속의 부식은 구성원소들의 용해도에 의해 가속된다. 본 연구에서와 같은 FLiNaK 용융염(이하 용융염) 하에서 금속구성원소들의 용해도는 금속-염을 구성하려는 자유에너지에 의해 결정되며 그 부식기구를 Fig. 1에 나타내었다[13]. 용융염에 미량의 불순물로 함유된  $O_2$  및 수분( $H_2O$ ) 중 포함된 산소에 의해 금속내부에서  $M^{n+}$  이온의 표면 쪽으로 확산이 발생하게 되고 표면에서의 산화반응 및 용융염으로의 이온용출이 발생하

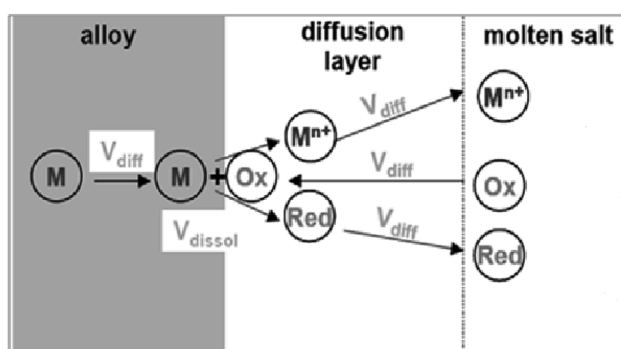


Fig. 1. Schematic view of the corrosion mechanism of alloys in molten salt [13].

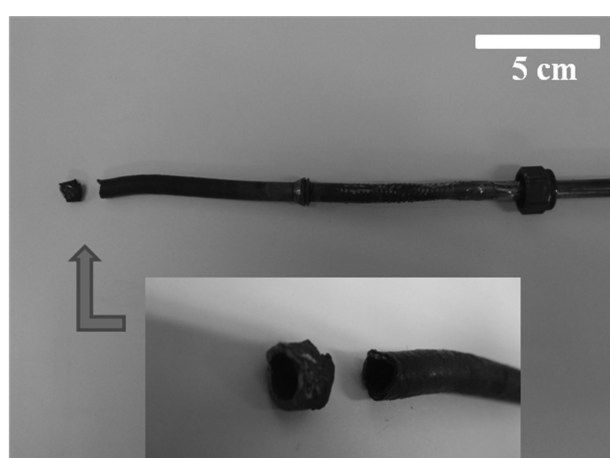


Fig. 2. Corroded and ruptured Inconel pipe used for the salt transportation test-loop for one month at 600°C with FLiNaK molten salt.

여 부식이 진행되게 된다. 특히 Ni-Cr계 합금에서 Cr의 표면이동과 산화 및 용해(Cr-염의 형성)를 통해 상당한 부식이 진행됨이 알려져 있다[11, 15].

용융염 하 Ni-Cr계 합금 파이프의 부식을 통한 파단을 Fig. 2에 나타내었다. Inconel 파이프를 용융염 수송 loop를 형성하여 한달 동안 사용하였으며 심각한 부식의 진행으로 파이프의 파단으로까지 진행되었다. 공기중에서 1000°C, 40시간 열처리한 Inconel 617의 표면미세구조와 용융염 하 사용 중 파단된 Inconel파이프의 표면미세구조를 각각 Fig. 3(a)와 (b)에 나타내었다. 공기 중 초고온 사용시 합금표면에  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  막이 형성되며 이때 입계(grain boundary)를 통한 빠른 확산으로 인해 과잉의  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  막이 입계를 따라 형성되고 있음을 보인다(Fig. 3(a))[16]. 용융염 하 사용 중 파단된 파이프의 경우 역시 입계를 따라 파단이 진행되었음을 보이며 과잉의 Cr 확산이 발생하는 입계를 따라 염들이 침입하여 파단을 일으켰음을 보이고 있다(Fig. 3(b)).

Fig. 4에 파이프 내부에서 굳은 염의 표면 미세구조와

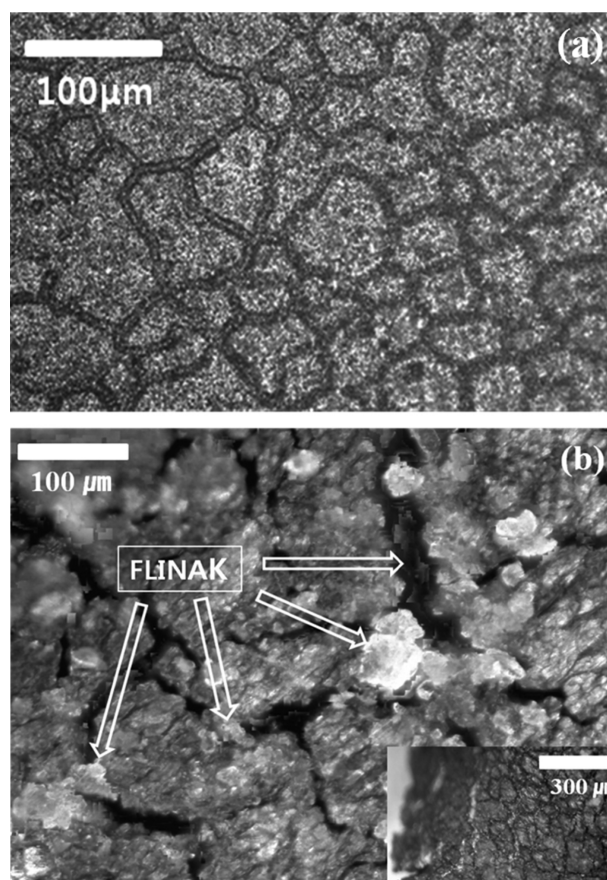
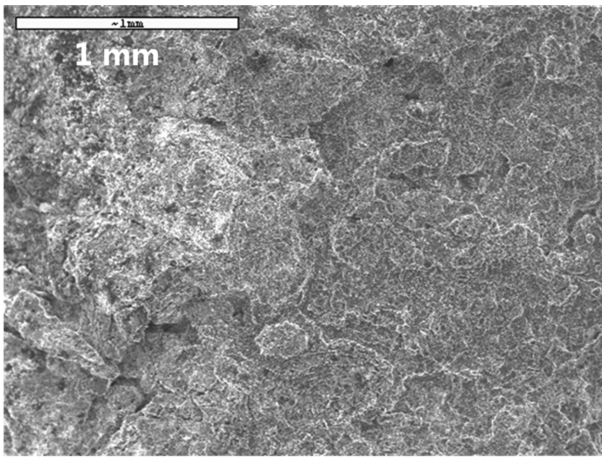


Fig. 3. Surface SEM micrographs of Inconel 617 alloy (a) heat treated at 1000°C for 24 h under air atmosphere revealing the grain boundary structures with  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  crusts and (b) corroded and ruptured pipe (shown in Fig. 2) surface along the grain boundaries under FLiNaK molten salt environment.

EDS 조성분석 결과를 나타내었다. 용융염 하에서 Inconel 파이프가 용융염 성분들과 심하게 반응하였음을 확인할 수 있었다. 염에 대한 EDS 분석 결과는 합금에서 녹아 나온 성분이 Inconel의 주성분인 Ni보다 Cr이 더 많이 존재하는 것으로 나타났으며, 이는 Ni-Cr 합금에서 Cr이 표면으로 많이 빠져 나와 용융염에 용해되었음을 보여준다. 이러한 결과는 반응성이 낮은 FLiNaK 염과의 직접반응이라기 보다는 Fig. 1의 부식기구에서 보인 바와 같이 용융염 중 불순물로 함유된 공기나 수분 등의 영향으로 인한 Cr 이온의 표면으로의 이동과 활발한 용해로 해석 된다.

### 3.2. 코팅된 Ni-Cr계 합금의 FLiNaK 용융염 하 안정성

헬륨가스와 함께 사용되는 He-to-MS 방식이 채택될 경우 용융염은 600°C 부근에서 사용할 것으로 여겨지며, 이들 합금들이 600°C 이상의 고온과 1 MPa 이상의 고압에서 사용되더라도 FLiNaK 자체는 부식성이 낮아 열교환기 소재에 큰 영향을 주지는 못하나, 이 염에 포함



Elmt	Spect. Type	Inten. Corr.	Std Corr.	Element %	Atomic %
F K	ED	0.414	0.70	60.45	74.25
Na K	ED	0.547	0.86	6.47	6.56
K K	ED	1.119	0.99	26.06	15.55
Cr K	ED	0.846	1.00	5.27	2.36
Ni K	ED	0.874	1.00	0.52	0.21

Fig. 4. Morphology and EDS analysis of FLiNaK salt obtained inside Inconel pipe shown in Fig. 2.

되어 있거나 사용 중 구조물 및 소재에서 발생하는 미량의 불순물에 고온 및 고압에서 장기간 노출될 경우 열교환기 소재에 치명적인 영향을 미칠 수 있다. 따라서 VHTR용 소재인 Inconel 617과 Hastelloy X를 20년 이상의 사용연한 동안 안정된 유지관리를 위해 본 연구와 같은 표면처리(코팅)를 통한 비활성(inert)인 표면을 만드는 것이 중요하다고 여겨진다.

600°C, 40시간 용융염 하 가열된 TiAlN과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 표면 코팅된 Inconel 617 및 Hastelloy X의 XRD 분석 결과를 각각 Fig. 5(a) 및 (b)에 나타내었다. 두 경우 모두에서 코팅되어 있지 않은 경우 Cr-O peak들의 상대강도가 가장 크게 나타났으며 이는 전술한 부식기구에서 보였듯이 용융염에 용해 부식되기 전 단계인 Cr 산화물 형성이 가장 활발했음을 확인시켜 주며 이는 Cr 이온의 용출도 가장 큼을 보여주는 결과로 해석된다. 이때 공기중보다 부족한 산소로 인해 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>를 형성하지는 못하고 산소부족형 Cr-O 산화물이 형성되었다.

Fig. 6은 코팅되지 않은 시편과 TiAlN과 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>가 코팅된 Hastelloy X시편들에 대해 600°C, 40시간 용융염 하 열처리 후 분석한 표면 미세구조를 보여주고 있다. Fig. 5의 결과에서와 같이 표면 코팅되지 않은 합금의 경우 공기중 열처리로 인한 부식가속 실험 때문에 상당한 부식이 진행되어 있음을 알 수 있으며 특히 입계를 통한 빠른 부식이 진행되어 입계가 확연히 들어나 있음

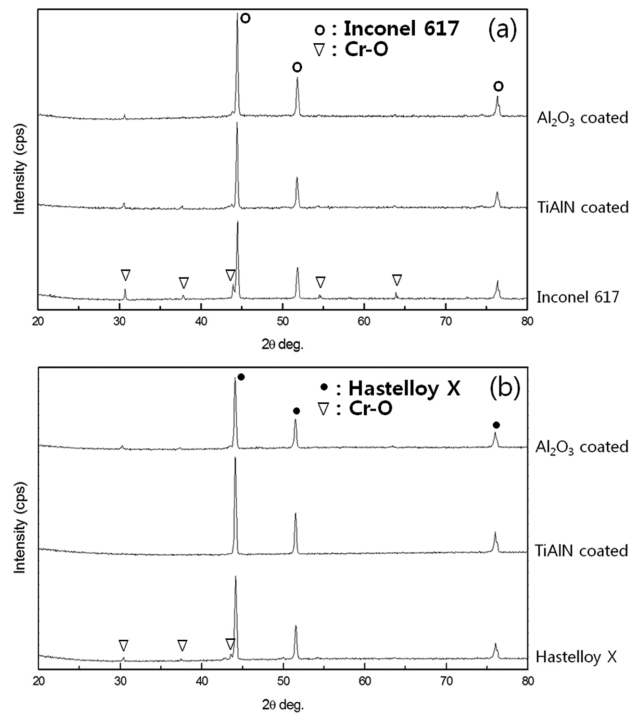


Fig. 5. X-ray diffraction (XRD) patterns of uncoated-, TiAlN- and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-coated (a) Inconel 617 and (b) Hastelloy X heat-treated at 600°C for 40 h in FLiNaK molten salt.

을 확인할 수 있다. TiAlN 코팅의 경우에도 입계를 통한 부식이 보이나 코팅되지 않은 경우보다는 상당히 감소되고 있음을 보인다. 이와 같이 Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 용융염으로의 활발한 용해를 보이나, 같은 산화물 세라믹인 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 코팅의 경우 특히 입계를 통한 부식이 적고 비교적 균일한 미세구조를 보임을 확인할 수 있었다. Bulk Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 경우 FLiNaK 용융염 하 높은 용해도가 보고 [17]되어 있으나 코팅에서 보이는 비교적 우수한 고온물성은, 표면의 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>에서 Al의 Ni-Cr 합금내부로의 확산이 비교적 활발히 발생하여 치밀한 표면내층이 형성됨으로써 Cr의 표면확산 특히 입계를 따라 발생하는 빠른 확산이 억제되는 현상으로 해석된다. Al은 Ni-Cr계 합금에서 높은 반응성을 가져 내부로 쉽게 확산되어 들어가며, 내부로 확산된 Al은 Ni과 함께 치밀한 Al<sub>x</sub>Ni<sub>1-x</sub> 합금을 형성함으로써 표면Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>의 생성을 억제할 수 있다고 여겨진다[10].

국내에선 아직 열교환기용 Ni-Cr계 합금에 내화 세라믹코팅을 통해 용융염 하에서의 내열 및 내식성 증진을 위한 연구가 활발히 진행되지는 않고 있으며 이는 원자력계통 물질 연구라는 그 특수성에 기인한다고 볼 수 있다. 따라서 이러한 연구는 원전 열교환기 소재에 대한 핵심기반기술 개발에 대한 것으로, 국내연구기반 향상과 원자력의 지속적인 발전에 기여를 할 수 있을 것으로 여겨진다.

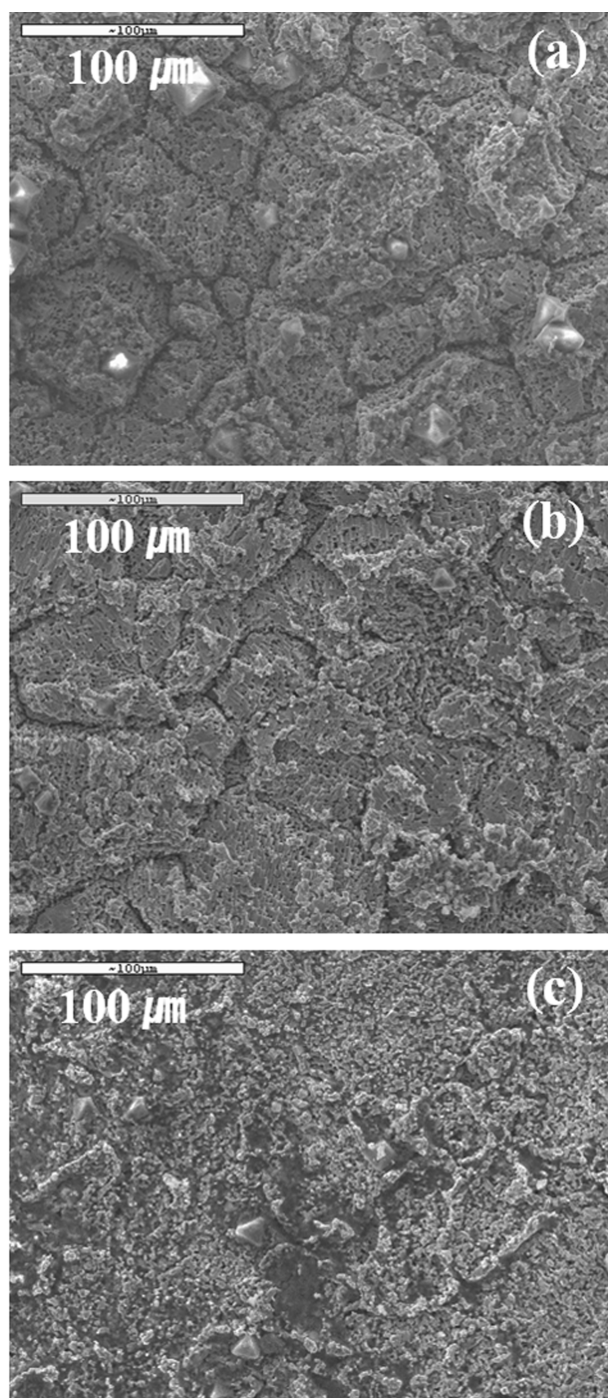


Fig. 6. SEM surface morphologies of (a) uncoated-, (b) TiAlN- and (c)  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -coated Hastelloy X heat-treated at  $600^\circ\text{C}$  for 40 h in FLiNaK molten salt.

#### 4. 결 론

VHTR의 열교환기(IHX) 핵심소재인 Ni-Cr계 Inconel 617 및 Hastelloy X 합금의 FLiNaK 용융염 하 고온물성에 미치는 표면처리의 영향에 대한 연구하였다. 용융염 하 Ni-Cr계 합금의 부식은 용융염에 미량의 분순물

로 함유된 산소에 의해 금속내부에서 Cr 이온의 표면 쪽으로 확산이 발생하게 되고 표면에서의 산화반응 및 용융염으로의 이온용출이 발생하여 부식이 진행됨을 확인할 수 있었다. 특히 확산속도가 빠른 입계를 통한 부식으로 구조물의 파단까지 발생함을 알 수 있었다.

Cr이 20% 이상 다량 함유되어 있는 Inconel 617 및 Hastelloy X 합금의 경우 코팅을 통한 확산 방지막이 존재하지 않을 경우 용융염 하 부식이 활발히 발생하여 과도한 화학적 에칭을 거친 표면과 같은 불균질한 미세구조를 보여주었다. 산화물인  $\text{Al}_2\text{O}_3$  코팅은 치밀한 표면내층을 형성하여 산소의 침투와 Cr의 표면확산을 억제함으로써 표면 산화물 층 즉 Cr-O의 생성을 억제할 수 있었으며, TiAlN의 경우에도 산화물 코팅과 거의 같은 보호피막으로서의 역할을 하여 두 경우 모두 코팅되지 않은 경우에 비해 비교적 균일한 미세구조를 형성하였다. 따라서  $\text{Al}_2\text{O}_3$  및 TiAlN 코팅의 경우 Ni-Cr계 합금의 고온 안정성 증진에 기여하는 특성을 보여 고온 열수송계 응용에 적합한 표면처리 방법으로 여겨진다.

#### 참 고 문 헌

- [1] Next generation nuclear plant materials research and development program plan, INL/EXT-06-11701, Rev. 4 (2007).
- [2] D.F. Williams, Assessment of candidate molten salt coolants for the NGNP/NHI heat-transfer loop, ORNL/TM-2006/69 (2006).
- [3] D.F. Williams, L.M. Toth and K.T. Clarno, "Assessment of candidate molten salt coolants for the advanced high-temperature reactor (AHTR)", ORNL/TM-2006/12 (2006).
- [4] M. Shindo and H. Nakajima, "Evaluation of  $\text{Al}_2\text{O}_3$  and TiN coating on Hastelloy XR alloy under aggressive conditions", ISIJ Int. 29 (1989) 793.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] B.W. Lee, J.C. Park, M.R. Kim, J. H. Koo, B.I. Kim and H. Cho, "The effect of TiCrN coating on high temperature stability of Inconel 617", J. Kor. Cryst. Grow. and Cryst. Tech. 21 (2011) 235.
- [8] C.H. Jang, D.J. Lee and D.J. Kim, "Oxidation behavior of an Alloy 617 in very high-temperature air and helium environments", Int. J. Press. Vess. and Piping 85 (2008) 368.
- [9] C. Cabet and F. Rouillard, "Corrosion of high temperature metallic materials in VHTR", J. Nucl. Mater. 392 (2009) 235.
- [10] H. Cho and B.W. Lee, "High Temperature properties of surface-modified Hastelloy X alloy", J. Kor. Cryst.

- Grow. and Cryst. Tech. 22 (2012) 183.
- [11] L.C. Olson, C. Luke, J.W. Ambrosek, K. Sridharan, M.H. Anderson, H. Mark and T.R. Allen, "Materials corrosion in molten LiF-NaF-KF salt", *J. Fluorine Chem.* 130 (2009) 67.
- [12] P.F. Peterson, H. Zhao and G. Fukuda, "Comparison of molten salt and high-pressure helium for the NGNP intermediate heat transfer fluid", UCBTH-03-004 (2003).
- [13] F. Carré, P. Yvon and P. Chaix, "Innovative reactor systems and requirements for structural materials", OECD NEA NSC Workshop on Structural Materials for Innovative, Karlsruhe, Germany (2007).
- [14] J.W. Koger, "Evaluation of Hastelloy N alloys after nine years exposure to both a molten fluoride salt and air at temperatures from 700 to 560°C", ORN L-TM-4189 (1972).
- [15] I. Ozeryanaya, "Corrosion of metals by molten salts in heat-treatment processes", *Met. Sci. Heat Treat.* 3 (1985) 184.
- [16] H. Cho, K.H. Bang and B.W. Lee, "Thermal properties of the surface-modified Inconel 617", *J. Kor. Cryst. Grow. and Cryst. Tech.* 19 (2009) 298.
- [17] T. Watanabe, M. Kondo, T. Nagasaka and A. Sagara, "Corrosion characteristic of AlN, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Er<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Flinak for molten salt blanket system", *J. Plasma Fusion Res.* 9 (2010) 342.