<연구논문>

한국표면공학회지

J. Kor. Inst. Surf. Eng.

Vol. 44, No. 5, 2011.

<http://dx.doi.org/10.5695/JKISE.2011.44.5.196>

니켈기 인코넬 713합금의 800-1100°C에서의 대기중 고온산화

이동복*

성균관대학교 신소재공학부

High-temperature Oxidation of Ni-based Inconel 713 Alloys at 800-1100°C in Air

Dong Bok Lee*

School of Advanced Materials Science & Engineering, Sungkyunkwan University, Suwon 440-746, Korea

(Received August 24, 2011 ; revised October 17, 2011 ; accepted October 28, 2011)

Abstract

The Ni-based superalloy, Inconel 713, was oxidized at 800~1100°C for 50 and 100 hours in air. It displayed excellent oxidation resistance, forming a few micrometer-thick scales. The major scale was α -Al₂O₃. Other scales formed were TiO₂, NiAl₂O₄ and Cr₂O₃. Generally, uniform oxidation occurred over the alloy surface, resulting in the formation of α -Al₂O₃ with and without Cr₂O₃. Other oxides such as TiO₂ and NiAl₂O₄ sometimes also formed. Locally, nodular oxidation occurred at the nodules that consisted of diverse alloying elements. The scales were adherent at 800°C. However, they spalled a little at 900~1100°C.

Keywords: Inconel 713, Oxidation, Al₂O₃

1. 서 론

석탄가스화, 석유화학산업, 혹은 가스터빈과 같이 고온에서 부식성이 강한 가스분위기에서 재료가 사용되는 경우, 높은 Cr과 Al을 함유하는 Ni기 초합금을 사용하여 Cr₂O₃, Al₂O₃와 같은 보호산화피막을 형성하도록 한다¹⁾. Ni기 초합금에는 10개 이상의 합금원소가 엄격히 제어되고 첨가되는데, 일반적으로 10~20% Cr, 최고 8%의 Al과 Ti, 5~10%의 Co 및 소량의 B, Zr, C 등과 함께, 경우에 따라서는 Mo, W, Ta, Hf 등이 첨가된다²⁾. 지난 수십년간 다양한 Ni기 초합금의 기계적, 화학적, 물리적 연구가 선진국을 중심으로 활발히 진행되고 있으나³⁾, 국내의 경우 관련 연구가 상당히 부족한 실정이다⁴⁾. 이를 극복하기 위하여 본 연구에서는 Ni기 초합금의 한 종류인 인코넬 713합금의 대기중 고온산화특성을 조사하였다. 일반적으로, Ni기 초합금의 조성은 복잡하여 2, 3성분계 합금에서 관찰되는 일반적인 고온

산화 거동에서 크게 벗어나기 때문에 실험을 통해 고온산화거동을 검증하여야 한다. 본 연구대상인 인코넬 713합금은 Ni-Cr-Al-Mo-Ti-Nb기 합금으로서 발전소 가스터빈의 연소실과 터빈용 블레이드 재료로서 주조품으로 사용되며, Al, Ti, Nb는 석출강화, Cr, Mo는 고용강화용 합금원소로서 첨가되며, FCC 조밀격자구조 내에 γ' -Ni₃(Al,Ti) 금속간화합물을 석출시켜 고온에서의 높은 강도, 1100°C에서의 크립 특성, 강한 열충격특성, 내산화성 및 내부식성을 가지는 우수한 재료이지만, 아직까지는 국내에서는 고온산화특성이 보고되지 않고 있다^{5,6)}. 인코넬 713을 800~1100°C의 고온에서 사용할 때 산소와의 반응은 재료의 수명을 결정하는 중요한 인자이기 때문에, 본 연구에서는 인코넬 713합금의 대기중에서의 고온산화거동을 조사하였다. 본 연구의 목적은 합금기지를 보호하는 피막의 형성과 열화 과정을 조사함으로써 국산 초합금의 고온안정성과 내산화성 향상을 위한 기초자료를 제공하기 위함이다. 이와 같은 초합금의 산화조건에 따른 산화거동 변화에 대한 이해와 합금원소의 파악은 초합금 설계와 응용

*Corresponding author. E-mail : dlee@skku.ac.kr

에 필수적이다.

2. 실험방법

상용의 인코넬 713합금(73Ni-14Cr-6Al-4Mo-1Ti-2(Nb+Ta)-Zr-B-C, wt.%)을 $10 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ 크기로 절단하고, SiC 연마지에서 #1000까지 연마하고, 아세톤과 메틸알코홀에서 각각 1분간 초음파 세척한 후, 전기로를 이용하여 1기압의 대기중 800~1100°C에서 최고 100시간까지 산화실험을 실시하였다. 형성된 산화물의 미세조직과 성분분포 등을 주사전자현미경(SEM/EDS), 미세탐침분석기(EPMA), X선 회절기(X-Ray Diffractometer; Cu-K α target, 40 kV, 300 mA, 주사속도 = 10°/min)를 이용하여 분석하였다. 주사전자현미경 관찰시 cold mount 후 알루미늄 분말로 0.3 μm 까지 미세연마한 후 해상도를 높이기 위하여 금으로 스퍼터링했다. X선 분석시에는 회절선을 JCPDS(Joint Committee on Powder Diffraction Standards) 카드를 이용하여 비교 검색하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 1은 인코넬 713합금을 800~1100°C에서 50, 100시간동안 산화시킨 후, 미세저울을 이용하여 무게변화량을 측정한 것으로서, 기준에 보고된 인코넬 713LC 합금시편에서 측정된 무게증가량⁶⁾과 유사한 값을 가지고 있다. 그림 1에 나타난 전반적으로 작은 무게증가량으로부터 시편은 우수한 내산화성을 가지고 있음을 알 수 있다. 800°C에서 50시간동안 산화시켰을 때는 접착력이 있는 매우 얇은 산화막이 생성되었고, 이후에도 100시간까지 거의 무게변화가 없는 이유는 처음에 생성된 보호피막이 표면을 완전히 덮게 되면 산화막을 통한 각종 이온

Fig. 1. Weight gain of Inconel 713 as a function of oxidation time and temperature.

의 확산은 억제되기 때문이다. 900~1100°C에서는 50시간보다는 100시간 동안 산화시켰을 때 오히려 작은 무게감소가 일어난 이유는 산화막이 비록 얇지만 상대적으로 두꺼워짐에 따라 산화막이 생성과정 중 또는 산화 후 냉각시 일부 박리되었기 때문이다.

그림 2는 인코넬 713합금을 800~1100°C에서 100시간동안 산화시켰을 경우의 X선 회절패턴이다. 800°C에서 산화시켰을 때는 미약하게 Cr₂O₃, TiO₂, α -Al₂O₃ 회절선이 강한 강도의 γ -Ni 모재회절선과 함께 검출되었다. 900°C에서 산화시켰을 때도 산화막이 얇아서 Cr₂O₃, TiO₂, α -Al₂O₃ 회절선은 미약하게 검출되었는데, 이들 산화물 중 α -Al₂O₃, Cr₂O₃는 양론적 화합물이어서 보호피막 역할을 하였다⁷⁾. Ti는 합금 내에서 고온강도는 증가시키는데, 비양론적 화합물인 TiO₂로 산화되어 내산화성을 감소시킬 수 있지만⁸⁾ 생성량이 작아서 시편의 내산화성에는 큰 영향을 미치지 않는 것으로 사료된다. 1000°C에서 산화시켰을 때도 산화막은 여전히 얇으며, 주합금원소인 Cr보다는 비록 함량은 상대적으로 낮지만 산소와의 친화력이 강한 Al과 Ti의 산화가 우세하게 진행되어 α -Al₂O₃, TiO₂ 및 NiAl₂O₄ 스피넬이

Fig. 2. XRD patterns of Inconel 713 after oxidation at 800~1100°C for 100 h in air.

소량 검출되었다. 1100°C에서 산화시켰을 때는 산화가 어느 정도 진행되어 γ -Ni 모재 회절선은 약해지고, 비교적 강하게 α -Al₂O₃, TiO₂ 및 NiAl₂O₄ 스피넬의 회절선이 검출되었다. 한편, Cr₂O₃가 1000°C 이상에서는 검출되지 않은 이유는 높은 온도에서는 Al₂O₃의 성장도 빨라져서 Al₂O₃가 상대적으로 더 많이 생성되고, Cr은 CrO₃(g), CrO₂(OH)₂(g)로 일부 휘발하고, 생성된 corundum구조의 Cr₂O₃는 동일한 구조를 가진 Al₂O₃에 고용되기 때문이다⁹⁾. 한편, Wei 등⁵⁾이 X선회절 분석시험을 통해 Ni기 초합금의 산화시 추가적으로 생김을 보고하였던 γ -Al₂O₃, θ -Al₂O₃, NiCr₂O₄, NiTiO₃, Cr₂TiO₅는 합금조성의 차이, 산화시간의 차이 등의 이유로 본 연구에서는 검출되지 않았다.

그림 3은 인코넬 713합금을 800°C에서 산화시켰을 때의 SEM, EPMA 분석결과이다. 50시간 산화시켰을 때 전반적으로 미세하고 둥근 산화물 입자들이 시편 표면을 덮고 있었으며, 결정립계를 따른 원소들의 확산은 빠르기 때문에 각종 합금원소들이 결정립계를 따라서 외방확산하여 결정립계가 우선적으로 산화되었다(그림 3(a)). 횡단면 관찰에서 산화막은 너무 얇아서 인식할 수 없었으며, 시편 표면쪽에는 산화된 nodule들이 듬성듬성 보였다(그림 3(b)). nodule들은 합금제조시 만들어져 모재 전체에 걸쳐 산재해 있었는데, Ti, Nb, Ni, Cr, Al 등의 다양한 조성을 가지고 있었으며, 주조 후 응고과정

Fig. 3. Inconel 713 after oxidation at 800°C in air for 50 or 100 h. (a) SEM top view (50 h), (b) SEM cross-sectional image (50 h), (c) SEM top view (100 h), (d) EPMA cross-sectional image (100 h), (e) EPMA line profiles of (d).

중 석출된 것으로 추측된다. nodule-모재 계면은 각종 원소들의 확산경로로 작용하기 때문에 그림 3(b)에서 nodule 위쪽에는 외방확산한 합금원소로 구성된 산화물이 생성되었고, nodule 자체는 내방확산한 산소와 반응하여 산화되었다. 100시간 산화시킨 경우인 그림 3(c)에서도 그림 3(a)에서와 같이 얇고 평활한 시편 표면에는 미세한 둥근 산화물 입자들이, 모재의 결정립계에는 우선 산화현상이 관찰된다. 50시간 산화시켰을 때와 같이 100시간 산화시켰을 때도 그림 3(d)에 나타난 바와 같이 균일 산화막은 너무 얇아서 인식할 수 없었으며, 표면쪽에 존재하는 Ti-Nb 조성의 nodule 위쪽에는 Cr, Al 및 소량의 Ti, Ni, Nb로 구성되어 있는 산화물이 형성되었다(그림 3(e)).

그림 4는 인코넬 713합금을 900°C에서 산화시켰을 때의 SEM, EPMA 분석결과이다. 그림 3(a), (c)과 동일하게 그림 4(a), (b)에서도 시편 표면은 얇고 균질한 산화막과 결정립계를 따라 우선적으로 생성된 산화물로 덮여져 있다. 횡단면 관찰에서 수 μ m 두께의 균일산화막과 nodule 측면과 상부에 산화물이 관찰된다(그림 4(c), (e)). 그림 4(d)의 횡단면 분석에서 nodule은 (Ni, Al, Mo)-화합물로 구성되어 있

Fig. 4. Inconel 713 after oxidation at 900°C in air for 50 or 100 h. (a) SEM top view (50 h), (b) SEM top view (100 h), (c) SEM cross-sectional image (50 h), (d) EDS line profiles of (c), (e) EPMA cross-sectional image (100 h), (f) EPMA line profiles of (e).

Fig. 5. Inconel 713 after oxidation at 1000°C in air for 50 or 100 h. (a) SEM top view (50 h), (b) enlarged image of the oxide scale shown in (a), (c) SEM cross-sectional image (50 h), (d) EDS line profiles of (c), (e) EPMA cross-sectional image (100 h), (f) EPMA line profiles of (e).

는데, 그림 4(c)에서 A로 표시한 쪽에는 Cr이 외방 확산하여 Cr_2O_3 가 생성되었다. 그림 4(e)에 나타난 균일산화막에 대한 분석결과를 그림 4(f)에 나타냈는데, 산화막의 상부는 Cr_2O_3 로, 하부는 Al_2O_3 로 구성되어 있고, 소량의 Ti, Ni가 혼재되어 있다. 이와 같이 균일산화막의 주성분은 항상 Cr_2O_3 , Al_2O_3 이었다.

그림 5는 인코넬 713합금을 1000°C에서 산화시켰을 때의 SEM, EPMA 분석결과이다. 그림 5(a)에 나타난 50시간 산화시, 산화막이 두꺼워짐에 따라 발생하는 성장응력 및 산화막과 모재와의 상이한 열팽창계수에 의해 냉각시 발생하는 열응력에 의해 산화막이 부분적으로 박리되었으며, 남아있는 산화막의 표면에는 시편 준비시 만들어진 연마자국을 따라 흰색의 둥근 섬모양으로 생긴 수많은 작은 산화물 균락들이 보인다. 이들 산화막 균락들의 확대 사진인 그림 5(b)에서 침상형태의 휘스커들은 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 추정되지만, 미세하고 양이 적어 X선 회절 시험으로 판별할 수 없었다. 한편, $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 휘스커는 준안정 천이상으로서, Al이온의 휘스커 내부의 빈 공간과 표면을 통한 외방 확산에 의해 성장하며, 산화가 진행됨에 따라 둥글거나 주상형태를 가지는 안정상 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 변한다^{7,10-12}. 그림 5(c), (d)는 50

Fig. 6. Inconel 713 after oxidation at 1100°C in air for 50 or 100 h. (a) SEM cross-sectional image (50 h), (b) SEM top view (50 h), (c) SEM top view (100 h), (d) EPMA cross-sectional image and line profiles of the uniform scale (100 h), (e) EPMA cross-sectional image and line profiles (100 h).

시간 산화시 생성된 균일 산화막에 대한 횡단면 분석결과인데, Al_2O_3 층 위에는 Cr의 외방 확산에 의해 생성된 Cr_2O_3 층이 보이며, 소량의 Mo, Ti가 혼입되어 있다. 한편, Christ 등은⁶⁾ 인코넬 713LC합금을 1000°C, 50시간 대기중 산화시키면 얇은 Al_2O_3 산화막과 함께 내부 결정립계를 따른 Al의 내부 산화가 발생함을 보고하였으나, 본 연구에는 이러한 내부 산화 현상은 관찰되지 않았다. 그림 5(e), (f)는 100시간 산화시 생성된 균일 산화막에 대한 횡단면 분석결과로서, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 산화막의 하부에는 Cr, Ti가 약간 편석된 산소영향부가 보인다.

그림 6은 인코넬 713합금을 1100°C에서 산화시켰을 때의 SEM, EPMA 분석결과이다. 그림 6(a)에서 50시간 산화시 생성된 균일한 산화막은 얇고 치밀하여 보호피막의 역할을 함을 확인할 수 있다. 그러나, $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 의 단점은 기계적으로 취약함인데, 시편 표면의 여러 부위에서 그림 6(b)에서와 같이 산화막 균열과 이에 따른 박리가 관찰되었는데, 준안정상 $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$ 휘스커는 이미 안정상인 $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ 로 변태되어 관찰되지 않았다. 100시간 산화시켰을 때도 결정립계를 따라 우선 산화가 발생하였다(그림 6(c)). 그림 6(d)는 EPMA 분석결과로서 2.7 μm 두께의 균

일 산화막에는 다량의 Al과 소량의 Ni 및 미량의 Ti가 존재하여 그림 2의 1100°C, 100시간 산화시킨 시편의 X선회절패턴에서 관찰된 α -Al₂O₃, NiAl₂O₄, TiO₂의 존재를 확인할 수 있다. 그림 6(e)의 EPMA 분석결과에서는 4 μ m 두께의 α -Al₂O₃ 균일산화막, 직하의 산화되지 않고 남아있는 Ni-Cr-Mo 등의 조성을 가진 모재 및 내부확산한 산소에 의해 산화된 Al-Ti-Nb-O로 구성된 nodule 산화물이 존재한다. 인코넬 713합금은 낮은 Al함량(6%)을 가짐에도 불구하고 앞에서 설명한 바와 같이 Al₂O₃ 보호피막을 항상 형성한 이유는 14% 첨가한 Cr이 합금 내에서 산소에 대한 제2흡수체로 작용하여 표면쪽으로 확산한 Al이 산소와 반응하여 Al₂O₃를 형성하도록 하고 내부산화를 효과적으로 억제하기 때문이었다.

4. 결 론

인코넬 713합금을 대기중 800~1100°C에서 50, 100 시간 동안 산화시켰다. 800°C에서는 접착력이 있는 매우 얇은 산화막이 생성되었고, 900~1100°C에서는 산화막은 얇았지만 소량의 산화막이 박리되었다. 생성된 산화물은 Al₂O₃, TiO₂, NiAl₂O₄ 및 Cr₂O₃로 구성되었는데, 인코넬 713합금의 우수한 내산화성은 합금표면에 생성되는 수 μ m 두께의 얇은 (Al₂O₃, Cr₂O₃) 산화막에 기인하였다. 모재의 결정립계에서는 우선산화가 항상 발생하였다. 시편에 드문드문 존재하였던 nodule은 산소의 내방확산에 의해 산화되었으며, nodule-모재계면에는 다양한 조성의 산화물이 생성되었다. 산화과정은 부분적으로 합금원소의 외방확산과 nodule에서의 산소의 내방확산에 의해 진행되었다.

후 기

본 연구는 2011년도 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다(에너지인력양성 사업 No. 20114010203020).

참고문헌

1. C. T. Sims, N. S. Stoloff, W. C. Hegel, Superalloys II, John Wiley & Sons, USA, (1987) 97.
2. G. Y. Lai, High-temperature Corrosion and Materials Applications, ASM Int., USA, (2007) 29.
3. G. A. Greene, C. C. Finfrock, Oxid. Met., 55 (2001) 505.
4. J. S. Lee, T. Y. Cho, J. H. Yoo, Y. G. Joo, K. O. Song, J. Y. Cho, J. H. Kang, S. H. Lee, K. W. Uhm, J. W. Lee, J. Kor. Inst. Surf. Eng., 42 (2009) 26.
5. H. Wei, G. C. Hou, X. F. Sun, H. R. Guan, Z. Q. Hu, Oxid. Met., 68 (2007) 149.
6. H. J. Christ, L. Berchtold, H. G. Sockel, Oxid. Met., 26 (1986) 45.
7. N. Birks, G. H. Meier, F. S. Pettit, Introduction to the High-temperature Oxidation of Metals, Cambridge University Press, UK, (2006) 205.
8. P. Kofstad, J. Less-Common Met., 12 (1967) 449.
9. G. C. Wood, D. P. Whittle, J. Electrochem. Soc., 115 (1968) 126.
10. D. Young, High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals, Elsevier, USA, (2008) 220.
11. H. J. Grabke, M. W. Brumm, B. Wagemann, in Oxidation of Intermetallics, Wiley-VCH, Berlin, Germany, (1997) 79.
12. W. Gao, Z. Li, Developments in High-temperature Corrosion and Protection of Materials, Woodhead Publishing Limited, Cambridge, UK, (2008) 290.