

니켈기 합금 Alloy 617의 950 °C 대기/헬륨 분위기에서 산화거동 고찰

정수진 · 이경근 · 김동진[†]

한국원자력연구원 원자력재료연구부, 대전광역시 유성구 대덕대로 989번길 111
(2018년 8월 20일 접수, 2018년 9월 27일 수정, 2018년 10월 2일 채택)

Investigation of Oxidation Behavior of Alloy 617 under Air/Helium Environments at 950 °C

Sujin Jung, Gyeong-Geun Lee, and Dong-Jin Kim[†]

Nuclear Materials Research Division, Korea Atomic Energy Research Institute (KAERI)
111, Daedeok-daero 989beon-gil, Yuseong-gu, Daejeon, Korea

(Received August 20, 2018; Revised September 27, 2018; Accepted October 02, 2018)

Alloy 617 is a candidate Ni-based superalloy for intermediate heat exchanger (IHX) of a high-temperature gas reactor (VHTR), because of its good creep strength and corrosion resistance at high temperature. Small amount of impurities such as H₂O, H₂, CO and CH₄ are introduced inevitably in helium, as a coolant during operation of a VHTR. Reactions of material and impurities are accelerated with increase of temperature to 950 °C of operating temperature of a VHTR, leading to material corrosion aggravation. In this circumstance, high-temperature corrosion tests were performed at 950 °C in air and impure helium environments, up to 250 hours in this study. Oxidation rate of 950 °C in an air environment was higher than that of impure helium, explained by difference in outer oxide morphology and microstructure as a function of oxygen partial pressure. An equiaxed Cr-rich surface oxide layer was formed in an air environment, and a columnar Cr-rich oxide was formed in an impure helium environment.

Keywords: Alloy 617, Impure helium, Oxidation, Corrosion, Microstructure

1. 서론

초고온가스로(very high temperature reactor, VHTR)는 850 °C 이상의 높은 가동온도로 인하여 효율적인 전력 발전과 수소 생산이 가능한 4세대 원자로형 중의 하나로, 열전도도가 우수하고 불활성 기체인 중성자 흡수가 적은 헬륨을 냉각제로 사용한다. 초고온 가스로를 구성하는 부품 중에서 중간열교환기(intermediate heat exchanger, IHX) 후보재료는 고온에서 높은 상안정성, 내부식특성, 우수한 크리프 저항성, 그리고 안정된 크리프-피로 특성을 가지는 니켈기 초합금(Ni-base superalloy)이 고려되고 있다. 니켈기 초합금의 한 종류인 Alloy 617은 고용강화형 단련합금(wrought alloy)으로 고용강화 원소인 Mo, Cr,

Co가 높게 함유되어 고온에서 기계적 강도, 연신율, 크리프 강도가 우수하고, 표면이나 내부에서 Cr₂O₃, Al₂O₃와 같은 보호산화피막을 형성하여 우수한 산화저항성을 가진다 [1-5].

반면 대기 중에서 우수한 크리프 성능을 보이는 Alloy 617이지만, 초고온가스로 환경인 고온의 헬륨분위기에서는 기계적 특성이 저하한다고 많은 연구자들이 보고하였고 관련된 연구가 수행중이다 [6-12]. 이는 초고온가스로 헬륨 냉각제 환경에 존재하는 미량의 H₂, H₂O, CO, CH₄ 등 불순물 가스가 대기 환경과는 다르게 Alloy 617의 산화, 환원, 탈탄, 침탄의 표면반응에 영향을 끼쳤기 때문인 것으로 추정된다.

이와 관련하여 초고온가스로 환경에서의 Alloy 617의 부식 및 기계적 거동에 대한 연구가 여러 국가에서 다양하게 수행되었으며, 한국에서도 초고온가스로의 상용화를 목표

[†] Corresponding author: djink@kaeri.re.kr

Table 1 Chemical composition of Alloy 617 used in this study (wt%)

Ni	Cr	Co	Mo	Fe	Al	Ti
53.16	22.16	11.58	9.80	1.49	1.12	0.35
Mn	C	Cu	P	Si	B	S
0.11	0.08	0.08	0.08	0.06	0.002	0.001

로 많은 연구가 진행되었다. 그러나, 불순물을 포함한 헬륨 환경에서 미세구조 변화에 대한 정밀한 실험과 체계적인 관찰을 통한 부식 기구의 분석은 미흡한 편이다.

본 연구에서는 950 °C 대기 분위기와 실제 초고온 가스로의 가동 조건인 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 고온부식 실험을 진행하였다. 다만 미세구조 관찰을 통하여 산화층의 성장을 정량화 하였으며, 산화층의 TEM(transmission electron microscope) 분석을 통해 화분위기에 따른 산화층의 미세구조 형성을 명확히 이해 하고자 하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 재료는 Alloy 617 판재로 Special Metals (Huntington, West Virginia, US)에서 구입하였으며, 제조사로부터 제공된 조성 분석 결과를 Table 1에 나타내었다 [4]. 구입 시 이미 용체화 열처리가 완료된 상태로 추가적인 열처리 없이 약 10 × 11 × 1 mm (transverse x

longitudinal x short directions) 크기의 쿠폰 형태로 시편을 가공하였다. 가공된 시편은 SiC 연마지로 #1500까지 연마한 후 불순물 제거를 위해 초음파를 이용하여 아세톤과 에탄올로 세척한 뒤, 건조시켜 준비하였다.

Fig. 1에 고온산화 실험전의 as-received 시편의 미세조직을 SEM으로 관찰하여 나타내었다. 시편의 평균 결정립계 크기는 측정결과 약 100 μm 정도였다. 이 결정립계 크기는 적절한 크리프 성능과 피로 성능을 동시에 제공해주는 것으로 알려져 있다. 시편의 단면을 세 방향으로 확인할 결과, 압연방향에 평행한 석출물 층이 결정립 내에 다수 존재하였고, 결정립계에도 석출물이 존재하는 것을 관찰할 수 있었다. Back-scattered SEM (BS SEM) - EDS 분석 결과 두 종류의 탄화물이 관찰되었으며, 이는 각각 기지에 비해 무거워 밝은 Mo-rich M₆C과 가벼워 어두운 Cr-rich M₂₃C₆로 확인되었다 (Fig. 2). 이는 다른 연구자들이 보고한 상용 Alloy 617 재료의 미세조직과 유사한 결과이다 [13].

대기 분위기 실험은 다른 불순물의 농도 조절을 하지 않고 Alloy 617의 기본적인 부식특성을 확인하고 산소 분율이 Alloy 617의 고온부식 특성에 미치는 영향을 평가하는 목적으로 수행되었다. 로 내에 외경 1.2 cm, 길이 10 cm의 여러 개의 소형 석영관에 판상 시편을 로 내에 위치시켰다. 실험은 950 °C에서 250시간 까지 수행하였다. 모든 실험은 조건당 3개의 시편을 이용하여 수행하였다.

헬륨환경 실험에 사용된 장비는 실제 초고온가스로 환경

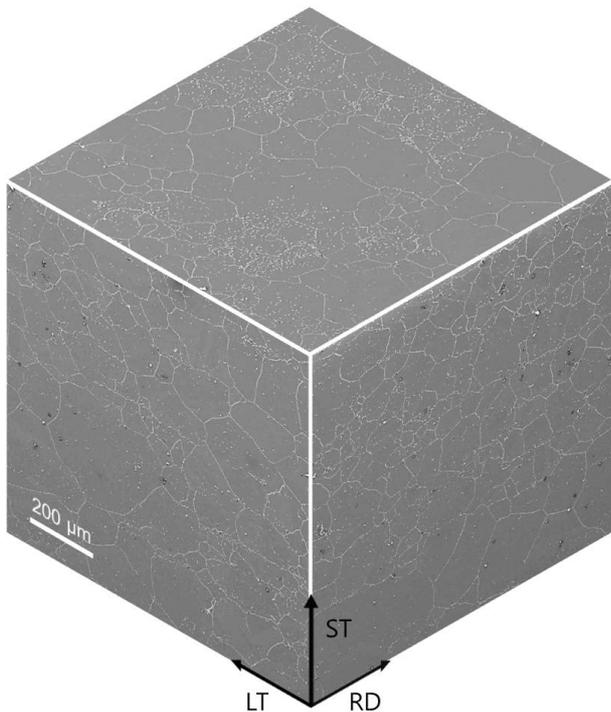


Fig. 1 Three dimensional micrographs of as-received Alloy 617.

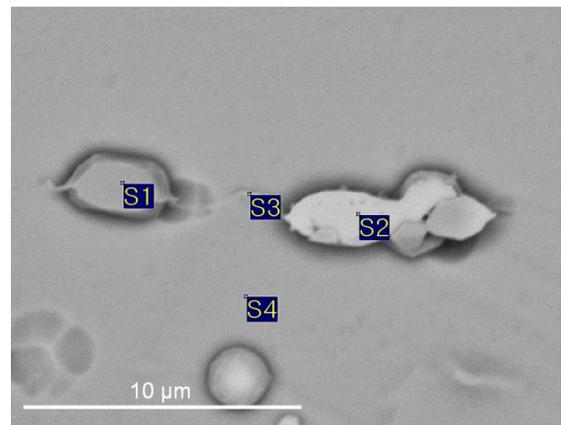


Fig. 2 BSE micrograph of precipitates in as-received Alloy 617.

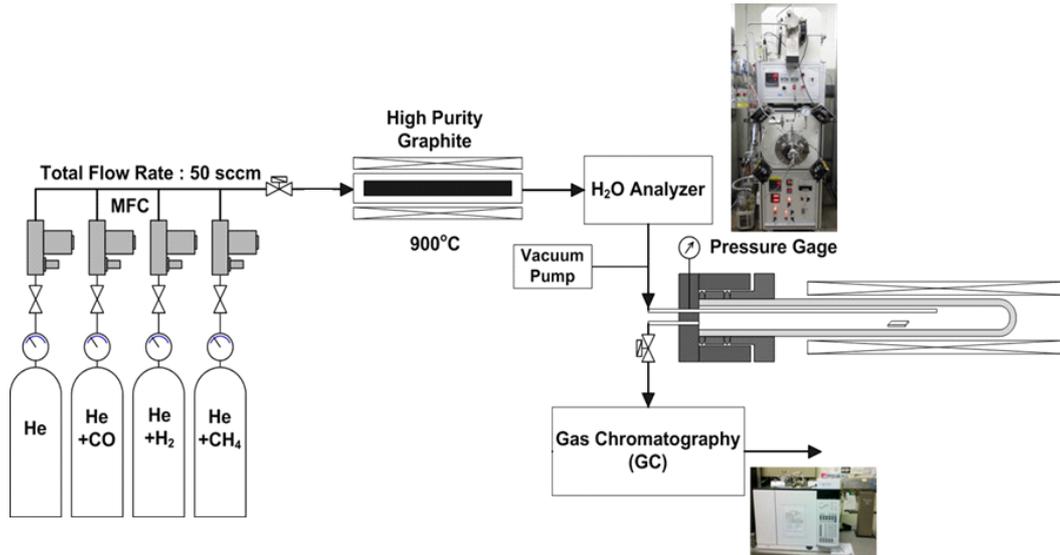


Fig. 3 Equipments and schematic diagram for Helium environment high-temperature oxidation test.

과 유사하게 모사하기 위하여, 헬륨 내 불순물 가스의 농도를 조절하여 공급하는 가스 공급부, 가스와 시편 간의 반응을 수행하는 반응부, 그리고 가스의 조성을 연속적으로 측정할 수 있는 가스 측정부로 구성되어 있다. 반응부에 프리 히터(pre-heater)를 설치하여 공급되는 헬륨 가스 내의 산소 분압을 낮추도록 하였다. Fig. 3에 구축된 장비의 모식도를 나타내었다. 더 자세한 정보는 다른 논문에 기술하였다 [14].

가스 조성은 Mass Flow Controller(MFC)를 사용하여 반응로 내부에서 H₂~200 ppm, CO~50 ppm, CH₄~20 ppm이 유지 되도록 하였다. 불순물 가스의 양은 가스로의 가동 사례를 기초로 하여 결정하였다 [14]. 가스의 유량은 50 cm³/min으로 흘려주었으며, 가스 조성의 분석을 위해서 Gas Chromatography(GC, HP7890A) 장비를 이용하여 H₂, CO, CO₂, CH₄, N₂ 등의 불순물 가스를 ppm 단위까지

실험시간 동안 약 7~15 분마다 조성을 측정하도록 하였다. GC에서 검출되지 않는 수분의 경우, 별도로 연결된 수분측정기(dew point meter)를 통하여 실험 시간 동안 연속적으로 수분의 양을 측정하였다. 실험시간 동안 혼합가스의 H₂O를 연속적으로 측정된 결과, 최대 3 ppm, 평균 1~2 ppm으로 확인되었다. 실험은 950 °C에서 최대 250 시간 까지 진행하였다.

실험 후 시편의 질량 변화량을 측정하기 위하여 1×10⁻⁵ g의 해상도를 가지는 정밀저울을 사용하였으며, 미세구조를 관찰하고 분석하기 위하여 표면 및 단면을 SEM(scanning electron microscope, JEOL JSM-6300)와 EBSD (Electron Back Scattered Diffraction, JEOL JSM-7000F), 그리고 TEM(JEOL JEM-2100F (HR))을 이용하였다.

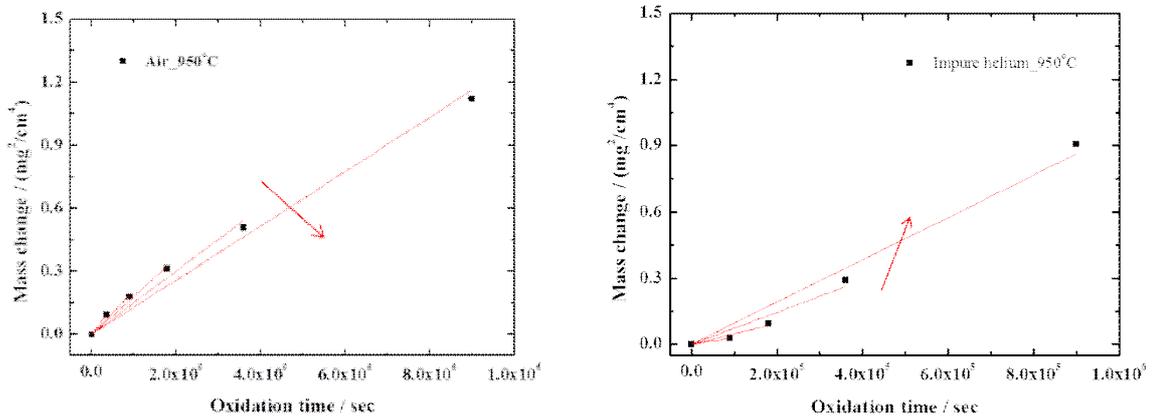


Fig. 4 Comparison of mass change between air and impure helium environment at 950 °C.

Table 2 EDS analysis result of precipitates in as-received Alloy 617 from Fig. 2

(wt%)	Al	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo	Remark
S1	0.02	0.10	65.67	0.38	2.89	8.13	22.81	M ₂₃ C ₆
S2	0.30	1.07	18.79	0.80	7.19	22.53	49.32	M ₆ C
S3	0.72	0.45	24.46	1.62	10.81	49.59	12.36	Matrix+M ₂₃ C ₆
S4	0.96	0.20	21.14	1.30	11.80	55.25	9.35	Matrix

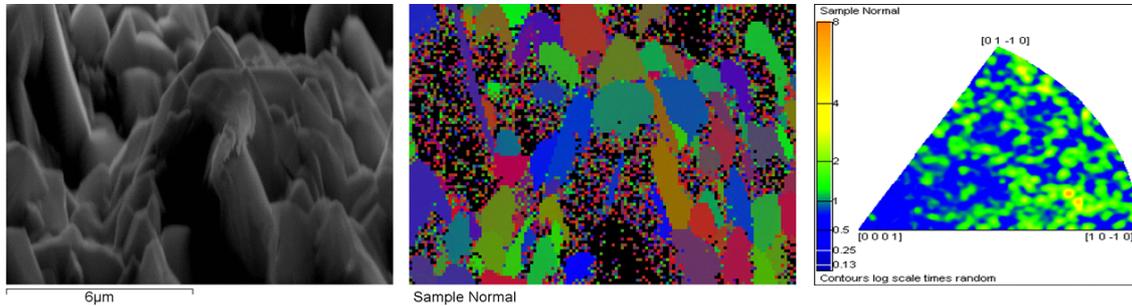


Fig. 5 EBSD results of the corroded specimens in the air environment surface of Cr-rich outer oxide layer. The test condition was at 950 °C for 250 h.

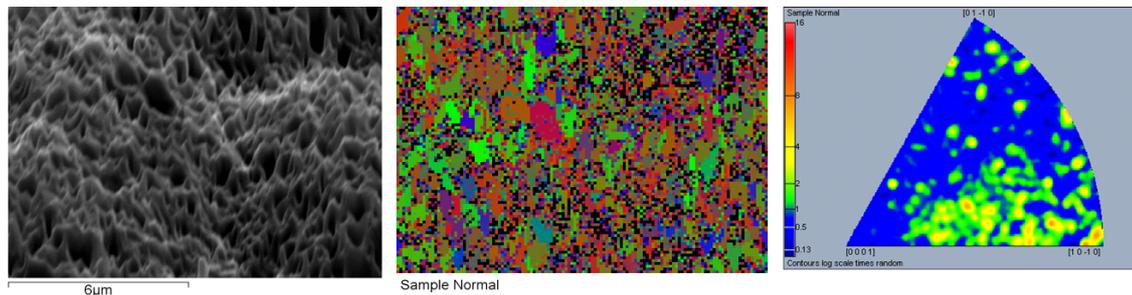


Fig. 6 EBSD results of the corroded specimens in the impure helium environment surface of Cr-rich outer oxide layer. The test condition was at 950 °C for 250 h.

3. 결과 및 고찰

Fig. 4는 950 °C에서 대기분위기와 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 실험한 시편의 실험온도와 실험시간에 따른 시편의 단위면적당 질량 변화량을 나타낸 결과이다. 모든 시편에서 실험 시간이 증가할수록 시편의 질량이 점차 증가하였으며, 그 증가율은 대기분위기의 경우 시간의 증가에 따라 감소하였고, 헬륨환경에서는 증가하였다. 250시간 동안 각각의 실험환경에서 고온 산화된 시편의 질량증가량을 비교해 보면, 대기분위기 시편은 1.06 mg/cm²으로 0.95 mg/cm² 증가된 불순물이 포함된 헬륨 환경 시편보다 더 많은 산화가 발생하였다.

시간에 따른 질량 변화량을 이용하여 산화 속도상수를 계산한 결과를 Table 2에 나타내었다. 실험 시간이 증가할수록 대기 분위기 실험은 산화 속도상수가 감소하는데, 이는 산화막의 두께가 증가할수록 산화층을 통하여 금속 양이온 또는 산소 음이온의 확산이 어려워져 산화 속도는 시간의

증가에 따라 점차 감소하게 된다는 포물선 산화 이론을 잘 따르는 결과이다 [16,17]. 반면 불순물이 포함된 헬륨 환경 실험시편은 산화 속도 상수가 증가하는 경향을 나타내었다. 이러한 결과는 실험환경의 산소분압이 낮을 경우 산화력이 낮아져 미세결함이나 많은 기공을 형성하게 되고, 산화층은 보호피막으로 작용하지 못하여 부식거동은 포물선 산화 이론을 따르지 않고 직선 혹은 증가하는 산화거동을 따를 수 있다 [18]. 이 추세에 따르면 검증실험이 필요하긴 하지만, 부식시험시간을 더 늘려 1000시간 이상의 부식실험을 진행할 경우 불순물이 포함된 헬륨 환경에서 부식된 시편의 질량 증가량이 더 커질 것으로 예상된다.

산화 환경 차이에 의하여 산화층의 구조가 달라져 산화속도의 차이를 유발한 것으로 생각할 수 있다. 이에 대한 상세한 미세조직 분석을 위하여 불순물이 포함된 헬륨과 대기분위기에서 250시간 동안 고온부식 시킨 시편의 외부산화층의 표면과 단면을 EBSD와 TEM을 이용하여 관찰하였다. Alloy 617을 950 °C에서 250시간 동안 산화시켰을 경우

Table 3 Parabolic oxidation rate constants k_p [$\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1}$] from Fig. 4

time	$K_p(\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$ in air	$K_p(\text{mg}^2 \cdot \text{cm}^{-4} \cdot \text{s}^{-1})$ in helium
25	2.1E-06	3.2E-07
50	1.8E-06	4.8E-07
100	1.5E-06	7.3E-07
250	1.3E-06	9.6E-07

Table 4 EDS result of the specimen tested for 100 h at 950 °C in air environment from Fig. 7

(wt%)	O	Al	Ti	Cr	Fe	Ni
L1	42.76	-	0.98	56.26	-	-
L2	41.34	-	1.85	55.29	-	1.52
L3	44.87	-	0.80	54.33	-	-
L4	45.19	4.44	0.71	48.47	0.63	0.57
L5	45.16	4.67	1.51	48.67	-	-

Table 5 EDS result of the specimen tested for 100 h at 950 °C in air environment from Fig. 8

(wt%)	O	Ti	Cr	Fe	Co	Ni	Mo
L1	41.25	2.29	56.46	-	-	-	-
L2	41.17	4.64	54.19	-	-	-	-
L3	44.17	5.11	50.72	-	-	-	-
L4	42.81	4.05	53.14	-	-	-	-
L5	-	-	20.59	1.61	13.44	54.42	9.95

의 EBSD 분석결과를 Fig. 5와 6에 나타내었다. 대기분위기 실험시편의 경우 표면에서 관찰한 외부산화층의 결정립 크기는 $1 \mu\text{m}$ 이상의 비교적 조대한 입자로 이루어져 있으며, 방향성은 거의 없는 것을 관찰되었다. 불순물이 포함된 헬륨 환경 실험시편의 경우 표면에서 관찰한 외부산화층의 결정립의 크기는 $0.5 \mu\text{m}$ 이하로 매우 작았으며, EBSD 상으로 $[10\bar{1}0]$ 부근의 결정들이 주로 관찰되었다. EBSD 관찰 결과 고온부식 환경에 따른 외부산화층의 morphology가 다른 것을 확인 할 수 있었으며, 외부산화층의 morphology

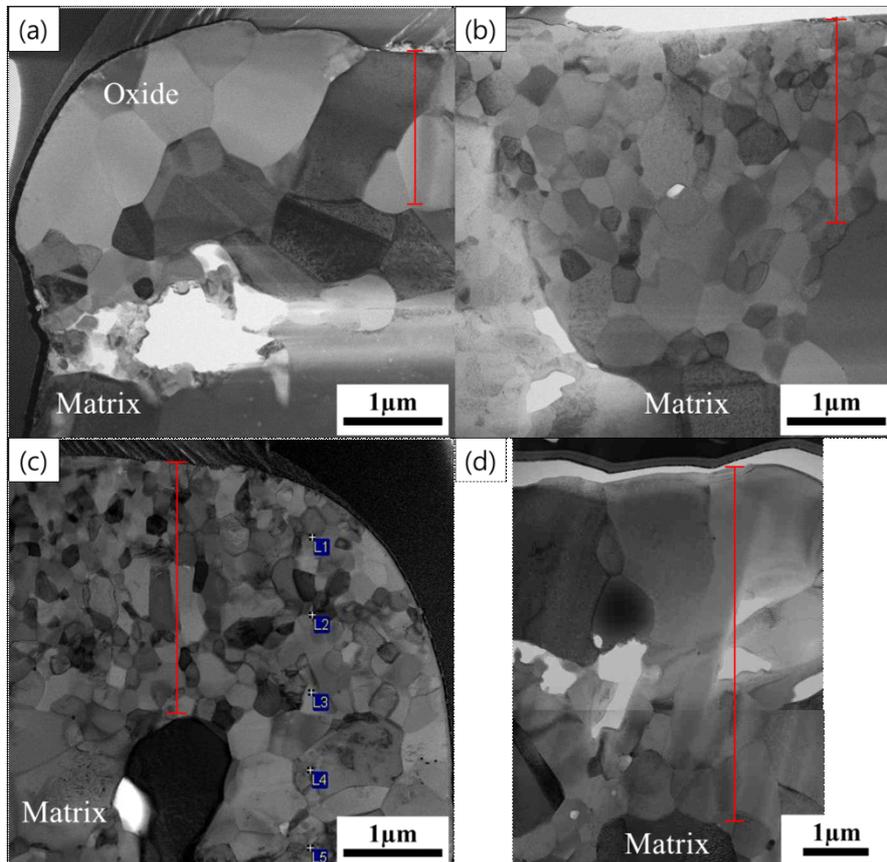


Fig. 7 TEM micrographs of the outer oxide layer of the specimen oxidation in air environment at 950 °C for (a) 25 h, (b) 50 h, (c) 100 h, and (d) 250 h.

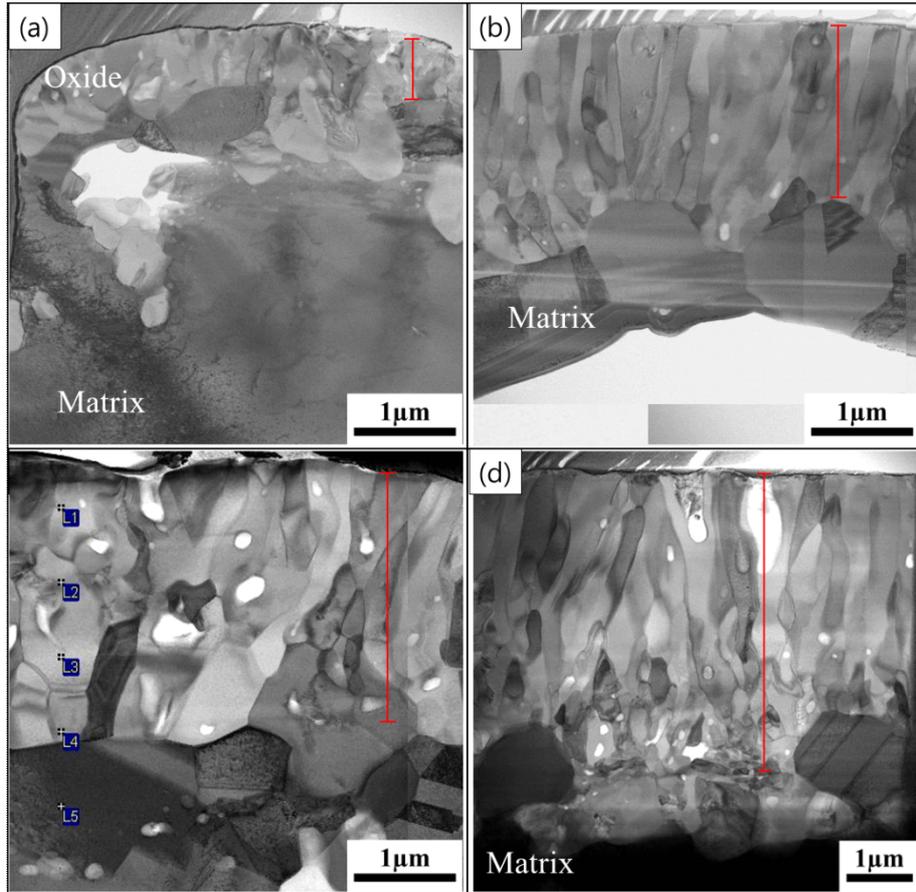


Fig. 8 TEM micrographs of the outer oxide layer of the specimen oxidation in impure helium environment at 950 °C for (a) 25 h, (b) 50 h, (c) 100 h, and (d) 250 h.

를 더 자세히 관찰하기 위하여 TEM 분석을 실시하였다. Fig 7은 대기 분위기 실험시편의 산화층 TEM 분석 결과이다. 외부산화층의 주 성분은 Cr이 대부분을 차지하는 Cr-rich oxide로 확인되었으며 EDS결과를 Table 4에 나타내었다. 25시간 산화 시켰을 때 전반적으로 평균 1 μm 크기의 조대한 등축정 조직의 산화층이 형성되어 있으며, 실험시간이 증가할수록 외부산화층의 두께는 증가하지만 산화층을 형성하고 있는 입자들의 평균 입도는 줄어드는 것으로 관찰된다. 250시간 실험한 시편의 경우 기지상 근처에는 작은 크기의 입자들이 존재하는 반면, 상부에는 평균 1.8 μm 크기를 가지는 상당히 조대한 결정립이 존재한다. 시편의 단면분석 결과는 EBSD 표면 분석결과와 잘 일치한다. 산소 분압이 상대적으로 높은 대기 분위기에서는 산화구동력이 매우 커서 시편의 어느 곳에서든 핵생성이 가능하고 다양한 크기의 입자들이 시편표면에서 성장 할 것으로 사료된다. 핵생성이 많고 성장조건이 비슷할 경우 사방으로 비슷한 크기의 결정립인 등축정이 형성될 수 있다.

Fig. 8은 불순물이 포함된 헬륨 분위기 실험시편의 산화층 TEM 분석 결과이다. 불순물이 포함된 헬륨 분위기 실험

시편의 외부산화층 역시 Cr-rich oxide로 확인 되었다 (Table 5). 두께는 대기 분위기 실험시편 보다 얇고, 초기에는 등축정과 주상정 조직이 혼합된 구조로 형성된 것이 관찰되며 실험시간이 증가할수록 그 결정상이 뚜렷한 주상정 조직으로 바뀌고 있음을 관찰하였다. 불순물이 포함된 헬륨 분위기 실험환경은 수분 0.5 Pa, 일산화탄소 5 Pa, 수소 20 Pa, 메탄 2 Pa을 고려할 때, 평형 산소분압은 대략 10^{-19} 기압으로써 대기중 산소분압인 0.2기압에 비해 매우 작은 양이다 [15]. 실험 챔버 내 산소 분압이 낮을 때 산화구동력이 작아서 상대적으로 산화층을 형성하기 쉬운 방향으로 우선적 결정성장이 시작되고 따라서 결정의 형태가 방향성을 갖는 주상정으로 성장한다고 사료되며, 시편의 단면분석 결과는 방향성을 갖는 것으로 관찰되는 EBSD 표면분석 결과와 일치한다. 산화초기에 미세결함이나 기공이 생기면서 보호피막의 역할이 상실되어 산화 속도상수 값이 점차 증가할 수 있다는 시간에 따른 무게증가량에 대한 앞선 Fig. 4에 대한 분석결과와 등축정에서 주상정 조직으로 천이하는 결과 또한 서로 잘 부합된다.

산화층의 미세구조적 특성과 내식성의 관계를 고려해볼

때 산화구동력이 큰 대기환경의 경우 더 치밀한 등축정 조직이 형성되어 부식속도를 감소시키는 것으로 사료된다. 산화구동력이 낮은 불순물이 포함된 헬륨환경의 경우 산화층의 미세조직이 덜 치밀한 주상정의 형태로 입자를 형성하여 계속적으로 산화가 발생하게 되고, 실험시간이 증가할수록 부식속도가 증가 혹은 유지되는 것으로 판단된다. 이는 불순물이 포함된 헬륨 분위기에서 실험한 Alloy 617 시편의 경우 대기 분위기에서 장시간 실험했을 경우보다 크립프 특성이 저하된다는 다른 연구자들의 보고와 일치한다 [19-21].

입자성장은 계면 이동을 매개로 하여 일어나는 현상이므로, 외부산화층의 morphology 차이는 계면의 구조적 특성에서 비롯된다. 외부산화층을 형성하는 입계는 산소분압이 낮아질수록 각진 입계에서 rough한 입계로 입계상전이가 일어난다. 입계의 구조가 facet한 경우에는 입계값 이상의 구동력을 받는 소수의 입자만 빠르게 성장하는 비정상 입자 성장이 관찰되며, 입계가 rough한 경우에는 모든 입자가 비슷한 속도로 성장하는 정상입자성장이 관찰된다고 알려져 있다 [22,23]. 산소분압이 큰 대기분위기 실험시편의 경우 상부에 몇몇 입자만 성장한 비정상 입자성장이 관찰되었으며 산소분압이 낮은 헬륨분위기 실험시편에서는 입자 크기가 비슷한 정상입자성장이 관찰되었다. 산화분위기에 따른 산화층의 전반적인 성장거동을 파악하려면 입계 관찰을 통한 추가적인 분석이 필요할 것으로 사료된다.

4. 결론

본 연구에서는 산화환경에 따른 Alloy 617의 산화층 특성에 미치는 영향을 알아보기 위하여, 실제 VHTR의 가동 온도 범위인 950 °C에서 고온 산화 실험과 산화층 미세구조 분석을 수행하였다.

산화속도 상수(kp)를 비교한 결과 고온부식 속도는 불순물이 포함된 헬륨환경 보다 대기분위기에서 더 빨랐으나, 1000시간 이상의 장시간 실험이 진행될 경우 불순물이 포함된 헬륨 시편의 산화속도가 빨라질 것으로 예상된다. 이러한 경향은 산화층 구조의 차이에 의한 결과로 해석되었다. 산소분압이 높은 대기 분위기 실험시편의 경우 치밀한 등축정 조직의 산화층이 형성되었고, 산소분압이 상대적으로 낮은 헬륨 분위기 실험시편의 외부산화층은 덜 치밀한 주상정의 산화층이 생성된 것에서 그 원인을 찾을 수 있다.

이러한 결과로부터 VHTR 가동시 중간열교환기 재료의 부식을 억제하려면 대기분위기의 환경에서 형성되는 산화막 미세조직과 유사하도록 냉각재 내의 수소, 메탄, 일산화탄소 등의 불순물 함량을 조절할 필요가 있음을 확인하였다.

감사의 글

본 연구는 한국원자력연구원 주요사업과제와 과학기술정통부 원자력기술개발사업의 일환으로 수행되었습니다.

References

1. G. R. Wallwork and A. Z. Hed, *Oxidation of Metals*, **3**, 171 (1971).
2. T. Takasugi and O. Izumi, *Acta Met.*, **33**, 1247 (1985).
3. J. C. Jung, K. S. Yun, B. S. Yang, S. K. Ko and C. W. Won, *J. of the Korean Inst. of met. & Mater.*, **7**, 841 (1997).
4. Special Metals Publication, Number SMC-029, Alloy 617 (2005).
5. W. Ren and R. Swindeman, *J. Pressure Vessel Technol.*, **131**, 024002 (2009).
6. Y. Hosoi and S. Abe, *Metall. Trans.*, **6A**, 1171 (1975).
7. M. R. Quadackers, *Werkst. Korro.*, **36**, 335 (1984).
8. H. -J. Christ, U. Kunecke, K. Meyer, and G. Sockel, *Mater. Sci. Eng.*, **87**, 161 (1987).
9. F. Rouillard, C. Cabet, K. Wolski, A. Terlain, M. Tabarant, M. Pijolat, and F. Valdivieso, *J. Nucl. Mater.*, **362**, 248 (2007).
10. P. S. Shankar and K. Natesan, *J. Nucl. Mater.*, **366**, 28 (2007).
11. W. Kim, S. Yin, G. Lee, Y. Kim, and S. Kim, *Int. J. of PVP*, **87**, 289 (2010).
12. D. Kim, In Sah, D. Kim, W-S. Ryu, and C. Jang, *Oxidation of Metals*, **75**, 103 (2011).
13. T. C. Totemeier and H. Tian, *Mater. Sci. Eng. A*, **468**, 81 (2007).
14. G.-G. Lee, S. Jung, D. Kim, W.-G. Kim, J. Y. Park, and D.-J. Kim, *Kor. J. Mater. Res.*, **21**, 596 (2011).
15. D. J. Kim, G.-G. Lee, S. J. Jeong, W. G. Kim, and J. Y. Park, *Nucl. Eng. Technol.*, **43**, 429 (2011).
16. N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals 2nd*, pp. 49 - 50, Cambridge University Press, UK (2006).
17. D. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, p. 81, Elsevier (2008).
18. Denny A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion 2nd*, p. 425, Pearson (2011).
19. C. Cabet and B. Duprey, *Proc. of HTR 2010, Prague*, p. 54, October 18-20, Czech Republic (2010).
20. W. G. Kim, S. N. Yin, G.-G. Lee, Y. W. Kim, S. J. Kim, *Int. J. Press. Vess. Pip.*, **87**, 289 (2010).
21. G.-G. Lee, S. J. Jung, and J.-Y. Park, *J. Mater. Sci. Technol.*, **29**, 1177 (2013).
22. B. K. Lee, S. Y. Chung, and J. L. Kang, *Acta Materialia.*, **48**, 1575 (2000).
23. J. Chang and S. -J. L. Kang, *Key Engineering Materials*, **352**, 25 (2007).