

Alloy 600에서 파형 입계가 응력부식균열 저항성에 미치는 영향

이 창규 · 이진규* · 김선재 · 장진성 · 국일현
한국원자력연구소 원자력재료개발팀, *연세대학교 공과대학 금속공학과

The Effect of Grain Boundary Serration on the Stress Corrosion Cracking Resistance in Alloy 600

C. K. Rhee, J. K. Lee*, S. J. Kim, J. Jang and I. H. Kuk

Korea Atomic Energy Research Institute, 305-600, Taejeon

*Department of Metallurgical Eng., Yonsei Univ., 120-749, Seoul

Stress corrosion cracking(SCC) tests have been performed on both thermal treated and serrated alloy 600 at 320°C, 8.65MPa in 40% NaOH solution for 500hr. Stress corrosion cracking resistance was improved to a great extent for caustic SCC in serrated alloy 600.

1. 서 론

증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있는 alloy 600은 원자력 발전소 수화학 분위기에서 응력부식 및 각종의 부식환경에 노출되어 설계 수명을 다하지 못하고 열화되는 등 많은 문제점을 가지고 있다. 이중 응력부식균열은 증기발생기 전열관 재료의 건전성에 치명적 영향을 미치는 것으로 나타나, 이에 대한 개선책으로 TT (thermal treatment) 열처리, 미량합금원소 조절 그리고 alloy 690으로의 대체 사용 등 문제 해결을 위해 많은 연구들이 진행되어 왔으며, 이 결과 개량 혹은 대체 합금들이 나오게 되었고 일부 사용되고 있다.

최근 장¹⁾ 등이 증기발생기 전열관 재료를 개선할 목적으로 alloy 600 및 alloy 690 합금에서 파형 입계(serrated grain boundary)를 형성시킬 수 있는 새로운 열처리 기법을 발견하였다.

파형 입계 형성은 니켈기합금 특히 alloy 718과 같이 γ' 상을 형성하는 합금의 경우 잘 나타나며, 이와 같은 파형 입계형성이 alloy 718에서 고온 creep 혹은 fatigue 저항성을 향상시킨다고 보고되고 있다.²⁻⁴⁾ 하지만 alloy 600 및 alloy 690 합금에서 파형 입계를 관찰한 보고가 없었으며, 파형 입계가 응력부식균열 저항성에 미치는 영향에 관한 보고도 없었다. 본 연구에서는 최근 발견된 alloy 600에서의 파형 입계가 응력부식균열에 미치는 영향을 증기발생기 전열관 2차측 수화학 분위기인 고온 고압 caustic 분위기에서 관찰하였으며, 이를 해석하였다.

2. 실험방법

실험에 사용된 재료는 alloy 600(Ni-15Cr-10Fe)으로 진공유도 용해 후 열간압연을 통해 6mm 두께로 만든 후에 냉간압연을 통해 3mm

Table 1. Chemical composition of Alloy 600 (wt%)

	Ni	C	Mn	Fe	S	Si	Cu	Cr	Al	Ti	Co	P
alloy 600	bal.	0.03	0.22	8.76	0.001	0.19	0.09	16.29	0.18	0.37	0.08	0.008

로 최종 가공하였으며 Table 1에 화학조성을 나타내었다. 이 시편을 1110℃에서 10분간 용체화 처리 한 후에 705℃에서 15시간 TT(Thermal Treatment) 처리하거나, 파형 입계 열처리¹⁾를 수행하였다. 각 시편은 0.05 μ m 알루미나 파우더로 최종연마한 후 2% bromine-methanol 용액으로 에칭하였으며, 광학 현미경과 주사현미경으로 미세조직을 관찰하였다. 또한 투과전자현미경 관찰을 위해 시편을 두께가 약 60~80 μ m 정도까지 기계적으로 연마한 후 10% perchloric acid + 20% butylcellosolve + 70% methanol 용액에서 -40℃, 30V 조건하에서 twin jet polisher를 이용하여 전해연마하였다. 파형 입계가 응력부식균열 저항성에 미치는 영향을 알아보기 위해 열처리 후 시편은 0.05 μ m 알루미나 파우더로 표면을 최종연마한 후 ASTM G30 규격에 따라 U-bend 시편을 제작하였다. 이 때 시편의 규격은 10×100×3mm로 하였다. 응력부식실험은 니켈 autoclave를 사용하여 40% NaOH 용액, 320℃, 8.65MPa 조건하에서 수행하였다. 시편은 500 시간 후에 autoclave에서 꺼내 광학현미경을 통해 균열을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 1에 alloy 600에서 전형적으로 파형 입계가 형성된 조직의 사진을 보였다. 파형 입계는 그림에서 보는 바와 같이 결정립계의 모양이 직선으로 나타나지 않고 톱니모양으로 산을 이루며 형성되는데 이는 열처리등 특수한 방법을 사용하여 형성시킬 수 있다.¹⁾ 파형 입계는 용체화 처리 후 상온까지 급랭한 다음 등온열처리한 경우에는 형성되지 않았고, 용체화처리 후 0.1~5℃/min의 냉각속도 범위내에서 서냉한 다음

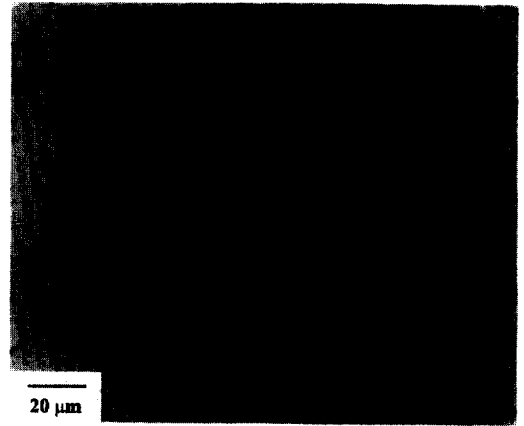


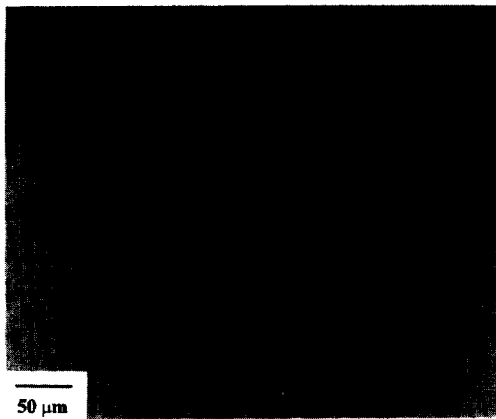
Fig. 1. Microstructure of serrated grain boundaries in Alloy 600.

800~900℃ 온도범위에서 등온열처리하는 경우에는 파형 입계가 형성되는 것을 확인하였다. 또한 용체화처리 후 위와 같은 적절한 냉각속도로 특정온도까지 서냉한 다음 그 특정온도로 부터 일정온도구간을 서냉한 경우에도 파형 입계가 형성되는 것을 관찰하였다. 그리고 파형 입계의 진폭등은 열처리시간 및 온도구간을 조절하므로서 조절이 가능한 것으로 관찰되었다.

Caustic 분위기인 40% NaOH용액을 이용하여 320℃, 8.65MPa의 고온고압하에서 500 시간 응력부식균열실험을 수행한 후 꺼내어 미세조직을 관찰한 결과를 Fig. 2에 보였다. 용체화처리 후 TT 처리를 한 시편의 경우 결정립계를 통한 응력부식균열(Intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)로 인해 시편의 내부에 큰 균열이 결정립계를 따라 발생하였음을 볼 수 있다. 또한 열처리온도 및 시간을 바꾸어 주어 결정립계 크롬카바이드의 분포 및 형태를 바꾸어 주거나, 결정립계 크기를 조절한 경우에도 매우 큰 균열을 관찰할 수 있었는데⁵⁾ 이와 같이 가혹한 부식분위기하에서는 용체화 처리 및 TT열처리가 응력부식균열 저항성 향상에 크게 기여하지 못하는 것으로 판단된다. 그러나 파형 입계를 가지는 경우 시편표면에 조그만 균열이 시



(a)



(b)

Fig. 2. Stress corrosion cracking of Alloy 600 at 320°C in 40% NaOH solution. U-bend specimens after 500hr. (a) TT heat treatment (b) serration treatment

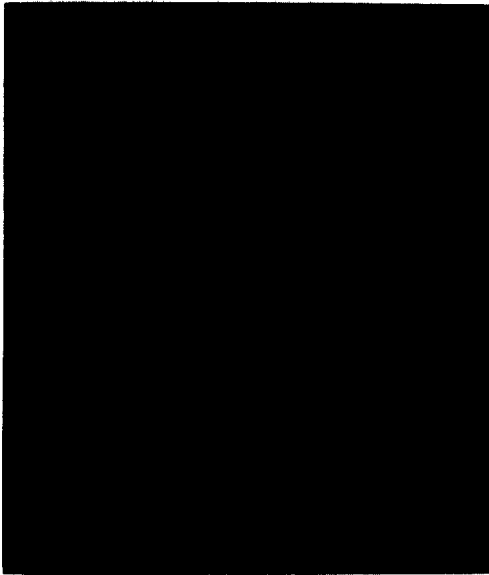
작하고 있음이 관찰되었지만 크게 진전하고 있는 것은 아니었다. 최대 균열의 크기는 결정립계 한개 혹은 두개 크기인 약 200 μm 정도로 TT열처리한 시편의 3mm보다 매우 작았으며 이 결과로부터 균열성장속도를 구해보면 파형 입계를 가지는 시편의 경우 0.4 $\mu\text{m}/\text{hr}$, 그리고 TT열처리시편의 경우 6 $\mu\text{m}/\text{hr}$ 로 크게 차이가 났다. Fig. 3에 파형 입계를 가지는 alloy 690 시편의 결정립계에서의 투과전자현미경 사진을 보였다. 사진에서보면 파형 입계의 꼭지점 부근에서 석출물을 관찰할 수 있었고 이 석출물은 제한시야 회절 및 EDX결과로부터 FCC 구조인 Cr_{23}C_6 으로 분석되었다.

파형 입계를 가지는 경우 고온 고압 caustic분위기에서 alloy 600이 응력부식 저항성을 가지는 이유는 다음과 같이 생각할 수 있다. 첫째 결정립계가 나사와 같이 톱니모양의 산을 가지고 있기 때문에 응력균열부식 전파 시에 결정립계의 미끄러짐을 방지하기 때문으로 생각된다. 또한 응력부식균열시 균열선단에 미치는 응력의 방향이 결정립계와 수직일 경우 가해지는 응력 모두가 결정립계를 opening해 쉽게 파단이 일어나지만 응력방향이 결정립계와 수평일 경우 가해지는 응력이 결정립계의 opening에 관여하지 않아 응력부식 균열저항성을 가지게 되는데, 파형 입계의 경우 톱니모양의 결정립계로 인하여 응력의 일부만 결정립계 opening에 관여해 실제 가해진 응력보다 낮은 인장응력값을 가지게 되기 때문이다. Fig. 4에 개략적으로 가정한 모델을 보였다. 그림에서와 같이 파형 입계의 경우 결정립계 opening을 위한 순수 인장 응력값은 가해진 실제 응력 σ 보다 훨씬 작은 $\sigma \cdot \sin\theta$ 값이 되어 결정립계를 통한 응력부식균열의 전파를 막아 입계 응력부식 균열저항성을 가지는 재료 환경이 되기 때문으로 생각된다.

위와 같은 이유 이외에도 Fig. 3에서 나타낸 바와 같이 파형 입계가 형성되면 파형 입계의 꼭지점에서 석출물이 관찰되는데 이 석출물이



(a)



(b)

Fig. 3. TEM micrographs of carbides of serrated grain boundaries. (a) bright field image, (b) selected area diffraction pattern of carbides with zone axis $B=[\bar{1}12]$.

균열의 전파를 막거나 균열 선단을 blunting시켜 응력부식균열의 진행을 저지할 수 있다고 생각된다.

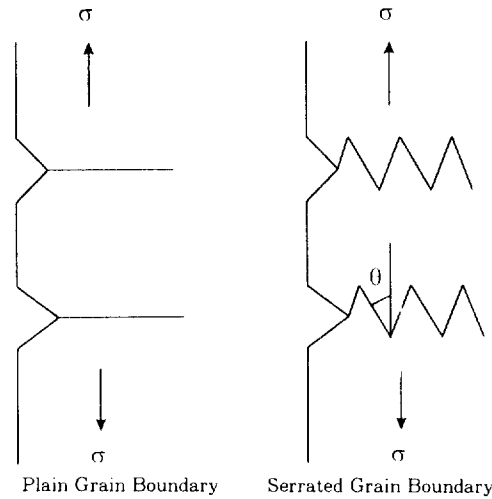


Fig. 4. Schematic drawing of grain boundaries (a) plain grain boundary (b) serrated grain boundary.

4. 결 론

고온 고압, caustic분위기 하에서 응력부식실험을 하였을 경우 파형 입계를 가지는 재료는 TT열처리한 재료에 비해 균열전파속도가 늦고, 이로 인해 응력부식균열 저항성이 크게 향상됨이 관찰되었다. 이는 인장응력방향과 결정립계의 방향에 따라 입계응력부식 균열의 성장이 영향을 받게 되는데 파형 입계가 이를 효과적으로 저지하기 때문으로 생각된다.

참 고 문 헌

1. 장진성, 국일현, 대한민국특허 출원번호 97-45936, (1997).
2. H. L. Danfrou, M. Marty and A. Walder, *Int. conf. on Superalloys* p. 63, Champion, (1992).
3. A. K. Koul, P. Au, N. Bellinger, R. Thamburaj, W. Wallace and J. P. Immarrigeon, *Int. conf. on Superalloys* p. 3, Champion, (1988).
4. A. K. Koul and G. H. Gessinger, *Acta metall.*, 31, 1061 (1983).
5. 최종호, 이창규, 윤우영, 국일현, 대한민국특허 출원번호, (1997).