

Ni기 합금에서 탄화물 형성에 대한 열역학적 평가

성진경

포항산업과학연구원 신뢰성 평가센터

Thermodynamic evaluation of carbide formation in Ni-base alloys

Jin K. Sung

Reliability Assessment Center, RIST, P.O. Box 135, Pohang, 790-600, Korea

Carbide formation in nickel-base alloys (Alloy 600, and Alloy 690) is evaluated using a thermodynamic model. The Kohler method was adopted for evaluating chromium activity in ternary Ni-Cr-Fe system. For calculation of carbon activity, an empirical relationship was used, which shows a linear relationship between carbon activity and carbon solubility limit in the given alloy systems. The results show that $Cr_{23}C_6$ was thermodynamically and kinetically stable for Alloy 690. In case of Alloy 600, there is no significant difference in free energy changes between $Cr_{23}C_6$ and Cr_7C_3 . At low temperature such as 650°C or below, $Cr_{23}C_6$ needs less carbon contents for carbide formation. However, for heat treatment temperatures higher than 650°C, Cr_7C_3 needs less carbon contents for carbide formation. The accuracy and limits of these calculations are discussed.

Keywords : Carbide, nickel-base alloys, Kohler method

1. 서론

Alloy 600(Ni-16Cr-9Fe-200~300 wppm C) 및 690(Ni-30Cr-9Fe-200~300 wppm C)은 가압경수로형 원자력 발전소 증기발생기 전열관을으로 사용되는 재료로 원자력 발전소 가동조건에서 다양한 형태의 부식을 겪고 있다고 알려져 있다.^{1,2)} 이러한 부식 현상 중 가장 심각한 현상으로 알려져 있는 현상은 1차측에서 발생하는 PWIGSCC(Primary Water Intergranular Stress Corrosion Cracking) 및 2차측에서 발생하는 가성 응력부식 균열(Caustic Stress Corrosion Cracking) 등이다. 이 두 현상으로 전열관을 막아야 하는 경우(plugging)가 전체

부식 현상으로 야기되는 전열관을 막아야 하는 사례 중 약 60~70%에 달하고 있다.¹⁾ PWIGSCC 및 가성 응력부식 균열은 입계를 따라 진행되는 입계 파괴이기 때문에 Alloy 600 및 690의 입계의 구조(structure) 및 조성(chemistry)에 대한 연구가 지난 30년간 진행되어 왔다. 입계가 파괴의 경로로 작용할 수 있는 방법은 입계가 입내에 비해 화학적 조성 및 구조가 불균일한 지역이기 때문으로 인식되고 있는데, 화학적 조성 및 구조 불균일의 구체적 인 예는 1) 불순물들의 입계 편석(elemental segregation), 2) 탄화물(M_7C_3 , $M_{23}C_6$)의 석출(carbide precipitation), 또한 3) 입계에 크롬 농도가 높은 탄화물 석출에 따른 입계 주변 크롬 고갈 지

역 형성(chromium depletion) 등이다. 이러한 추론에 근거해서 실시한 연구 결과 중 입계의 조성 및 형상과 입계 파괴의 상관관계를 규명한 주목할 만한 연구 결과는 가성 응력 부식 균열은 탄소가 입계에 편석하여 나타난 현상이란 주장이다.^{3,4)} 이 주장은 700°C에서 열처리를 실시할 때 열처리 시간 경과에 따라(thermal treatment : TT, mill annealed(MA) + 700°C 10~15 hr) 가성응력 부식균열 민감도가 현저하게 감소하는 현상을, 열처리 시간 경과에 따라 탄화물 형성으로 입계의 탄소 농도가 감소하기 때문에 나타나는 현상이라고 설명하였다. 또한 탄화물이 존재하는 시편에서 열처리 온도 증가에 따른 가성 응력 부식 균열 민감도 증가는 탄화물의 재용해에 따른 입계 탄소 농도 증가로 설명하였다. 그러나 이러한 주장이 갖는 문제점은 현존하는 분석 기술로는 입계의 탄소 농도를 분석하기 쉽지 않다는 점이다. 최근에 K. Stiller⁵⁾ 등에 의해서 실시된 Field Ion Microscopy(FIM) 분석 결과 Alloy 600에서 탄소가 7000 atom ppm 이상 편석된다는 사실이 보고되기도 했으나 아직까지 가성 응력부식균열 실험 결과와 입계 탄소 농도 사이 관계를 실험적으로 규명하는 데는 그 자료가 부족한 형편이며 단지 탄소가 입계에 편석한다는 사실을 확인한 정도이다.

본 연구를 실시한 동기는 Alloy 600 및 Alloy 690에서 형성되는 탄화물을 열역학적으로 분석하여 그 형성원인에 대해 추정해 보는데 있다. 이 합금들에서 발견되는 탄화물은 Cr_7C_3 , $Cr_{23}C_6$ 등으로서, Cr_7C_3 는 Pseudo-Hexagonal 구조를 갖고 있으며 $a_0 = 1.3982\text{nm}$, $c_0 = 0.506\text{nm}$ 이고 단위 격자 당 80개의 원자가 있다. 한편 $Cr_{23}C_6$ 는 fcc 구조를 갖고 있으며 단위 격자 당 116개의 원자를 갖고 있고 격자상수는 1.06nm로 알려져 있다. 현재까지 실시된 탄화물 형성을 분석해보면 Alloy 690에서 형성되는 탄화물은 $Cr_{23}C_6$ 로 정리할 수 있으며, Alloy 600에 대한 탄화물의 분석 결과를 정리해 보면 저온 열처리 및 입계에는 주로 M_7C_3 형태의 탄화물이 형성되는 것 같고, 고온 열처리 및 입내에서는 $M_{23}C_6$ 가 형성되는 것 같다는 점이다. 실험실에서 제조한 성분이 조절된 Alloy 600 및 690시편들을 적당히 열처리하여 입계의 조성 및 형상을 조절하여 입계의 조성 및 형상과 입계 응력 부식 균열 민감도(sus-

ceptibility)와의 상관관계를 규명하려는 노력이 지난 20년간 Was 등에 의해 주도적으로 진행되어 왔는데^{6~8)} 이들의 결론은 고순도 Alloy 600이 주어진 열처리 조건(600~800°C 열처리)에서는 입계에 M_7C_3 가 형성되고 입내에는 $M_{23}C_6$ 및 M_7C_3 가 형성되며 이때 M은 크롬이 90 atom % 이상 차지한다고 보고하였다. 한편 탄소와 보론이 함께 첨가된 재료(50wppm 보론)에서는 입계에서 $Ni_{23}B_6$ 와 Cr_7C_3 이 발견된다고 보고하였다. 또한 고순도 Alloy 690에서는 600~800°C 열처리 조건에서 오직 $M_{23}C_6$ 가 형성된다고 보고하였는데 이 경우에도 M은 크롬이 90 atom % 이상 차지한다고 한다. E.L. Hall 등도 유사한 보고를 하였다.⁹⁾ 이들은 분석한 모든 재료가 20 wppm 정도의 보론을 함유하고 있었는데, Alloy 600의 MA재에서는 M_7C_3 만을 관찰하였다. 한편 MA+650°C 100시간 열처리를 한 시편에서는 입계에서는 M_7C_3 가 성장하였고 입내의 전위에서 석출이 발생한 경우에는 $M_{23}C_6$ 가 발견되었으며 이때 M은 주로 크롬이었다. 또한 MA시편을 용체화처리(SA : 1190 °C 1시간) 한 후에 650°C에서 열처리 한 경우에는 두 타입의 탄화물이 입계 및 입내에서 모두 발견되었다. K. Stiller⁵⁾ 등도 보론이 존재하지 않는 시편에서는 입계의 탄화물 타입이 주로 M_7C_3 가 형성된다고 보고하였고, Alloy 690에서는 주로 $M_{23}C_6$ 가 발견되었으며 이때 M은 주로 크롬이었다고 보고하였다. 한편 보론이 존재하는 경우(120 atom ppm)에는 Alloy 600에서는 $M_{23}(C,B)_6$ 가 발견되었는데 M의 주요성분은 Was 및 Kruger가 발견한 니켈이 아니라 크롬으로 분석되었다고 보고하였다. J.J. Kai¹⁰⁾ 등도 Alloy 690의 주요 탄화물 형태는 $M_{23}C_6$ 라고 보고하였다. S.M. Payne¹¹⁾ 등은 상용 Alloy 600TT재료에서(30 wtpm B) M_7C_3 가 등성등성 존재하는 가운데 filamentary $Cr_{23}C_6$ 가 존재한다고 보고하였다.

탄화물 형성이 중요한 또 다른 이유는 탄화물 형성 열역학을 통하여 탄소의 입계 농도 분석이 가능하다는 데 있다. 앞서 설명한 대로 가성 응력 부식은 탄소의 입계 편석과 밀접한 관계가 있는 것으로 판단된다. 그러나 입계의 탄소 편석을 분석하기는 매우 어렵다. 그 이유는 입계의 탄소량이 작고 STEM(EDX, EELS), Auger분석의 경우에는 관

찰을 실시할 때 관찰지역의 온도 상승으로 주변 탄소에 의해 관찰지역이 매우 심각하기 오염되기 때문이다. 따라서 현 단계에서 탄소의 편석은 직접적으로 측정하는 방법보다는 열역학을 이용하는 방법이 그 거동을 이해하는데 도움이 될 것으로 판단된다. 그러나 열역학을 이용한 분석은 쉽지 않다. 그 이유는 3원계 혹은 4원계에서 크롬 및 탄소의 활동도 계수를 계산하여야 하기 때문이다. 본 연구는 크롬의 활동도 계수를 Ni-Cr-Fe의 3원계에서 구하고 탄소의 활동도 계수는 온도에 따른 탄소 용해도와 탄소의 활동도 사이에서 구하여 탄화물 형성에 대한 열역학적 분석을 시도한 것이다. 사용된 열역학 모델은 Kohler 방식이며 ternary interaction parameter는 무시되었다.

2. 모 델

니켈기 합금에서 탄화물이 형성되는 것은 아래 두 식으로 표현될 수 있다.



이때 Gibbs 자유에너지의 변화를 보게 되면 아래와 같다.

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} + RT \ln \left\{ \frac{a_{\text{Cr}_7\text{C}_3}}{(a_{\text{Cr}})^7 \times (a_{\text{C}})^3} \right\}$$

$$\Delta G = \Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} + RT \ln \left\{ \frac{a_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}}{(a_{\text{Cr}})^{23} \times (a_{\text{C}})^6} \right\}$$

평형이라면 $G = 0$ 가 되며, 또한 $a_{\text{Cr}_7\text{C}_3} = a_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 1$ 이다.

따라서 위식은 아래와 같이 간략하게 표현될 수 있다.

$$\Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} = 7RT \ln a_{\text{Cr}} + 3RT \ln a_{\text{C}}$$

$$\Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 23RT \ln a_{\text{Cr}} + 6RT \ln a_{\text{C}}$$

우리는 $\Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3}$, $\Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}$ 를 알고 있으며 주의할 점은 반응의 시작점이 면심입방격자 안의 크롬이고 또한 면심입방격자 안의 고용 탄소란 점이

Table 1. Gibbs free energy (cal/mole) (T in K)

$$\begin{aligned} \Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} &= -24719 - 9.3T^{12)} \\ \Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} &= -35696 - 9.3269T^{13)} \\ \Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} &= -41709.13 - 6.1578T^{14)} \\ \Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} &= -57710 - 19.08T^{12)} \\ \Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} &= -72888 - 18.338T^{13)} \\ \Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} &= -98280 - 9.24T^{14)} \\ \Delta G_{\text{Cr}}^{\text{Gr} \rightarrow \text{fccNi}} &= 14000 + 2.46388T^{16)} \\ \Delta G_{\text{Cr}}^{\text{bcc} \rightarrow \text{fcc}} &= 4356.9 - 1.716 \times T^{17)} \end{aligned}$$

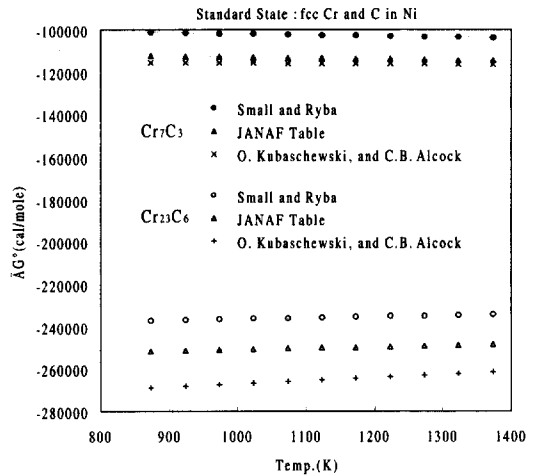


Fig. 1. Gibbs free energy of formation of carbides (Cr_7C_3 , Cr_{23}C_6)

다. 본 연구에서 사용한 데이터는 Small 과 Ryba,¹²⁾ JANAF Table,¹³⁾ 그리고 Kubaschewski 등¹⁴⁾의 데이터다. 이것을 그래프로 표시해 보면 그림 1과 같은데 비록 데이터 간에 그 값의 차이는 있지만 유사한 경향을 나타내고 있다. 위 식에서는 온도별 Cr 및 C의 활동도를 수식적으로 구할 수 있고 따라서 조성 및 온도에 따른 활동도 계수인 γ_{Cr} 및 γ_{C} 값을 안다면 주어진 조건에서 입계에서 탄화물이 형성되는 조건을 예측할 수 있다.

본 연구에서 사용한 열역학 계산방법은 Kohler 모델로 이 방법은 Was등이 Alloy 600⁶⁾ 및 690⁸⁾에서 입계 크롬 고갈 현상을 예측할 때 적용한 모델이다. Kohler에 따르면 이원계에서 나타나는 과잉자유에너지는 다음과 같이 표현된다.¹⁶⁾

$${}^E G_{ij} = X_i X_j (X_i g_{ij} + X_j g_{ji})$$

이때 g_{ij} 는 binary interaction parameter라고 부르며 일반적으로 아래와 같이 표현된다.

$$g_{ij} = g_2 + g_3 T^2 + g_4 T^3$$

g_2, g_3, g_4 는 상수

한편 이러한 이원계의 결과를 삼원계로 확장시키면 Kohler 식은 다음과 같이 전개된다.

$${}^E G = \sum_i \sum_j (X_i + X_j)^2 {}^E g_{ij}$$

단 $i \neq j$

한편 삼원계에서는 성분의 표시법이 이원계와는 다르다. 즉

$$X_i^B = \frac{X_i^T}{X_i^T + X_j^T}$$

따라서

$${}^E G_{ij} = \frac{X_i X_j}{(X_i + X_j)^2} \left(\frac{X_i}{(X_i + X_j)} g_{ij} + \frac{X_j}{(X_i + X_j)} g_{ji} \right)$$

$$= \frac{X_i X_j}{(X_i + X_j)^3} (X_i g_{ij} + X_j g_{ji})$$

단 $i \neq j$

따라서

$${}^E G = \sum_i \sum_j (X_i + X_j)^2 \frac{X_i X_j}{(X_i + X_j)^3} (X_i g_{ij} + X_j g_{ji})$$

$$= \sum_{i,j} \frac{X_i X_j}{(X_i + X_j)} (X_i g_{ij} + X_j g_{ji})$$

단 $i \neq j$

그러므로 전체 고용체의 자유에너지는 다음과 같이 주어진다.

$$G^{fcc} = \sum_i X_i G_i + RT \sum_i X_i \ln X_i$$

$$+ \sum_{i,j} \left[\frac{X_i X_j}{(X_i + X_j)} \right] (X_i g_{ij} + X_j g_{ji})$$

단 $i \neq j$

따라서 Ni-Cr-Fe 삼원계에서는 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$G^{fcc} = X_{Cr} G_{Cr}^{fcc} + X_{Ni} G_{Ni}^{fcc} + X_{Fe} G_{Fe}^{fcc} +$$

$$RT [X_{Cr} \ln X_{Cr} + X_{Ni} \ln X_{Ni} + X_{Fe} \ln X_{Fe}] +$$

$$(X_{Cr} X_{Ni}) / (X_{Cr} + X_{Ni}) \{X_{Cr} g_{CrNi} + X_{Ni} g_{NiCr}\} +$$

$$(X_{Ni} X_{Fe}) / (X_{Ni} + X_{Fe}) \{X_{Ni} g_{NiFe} + X_{Fe} g_{FeNi}\} +$$

$$(X_{Fe} X_{Cr}) / (X_{Fe} + X_{Cr}) \{X_{Fe} g_{FeCr} + X_{Cr} g_{CrFe}\}$$

그러므로 원소 i 의 부분몰자유에너지는 다음과 같다.

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G^{fcc}}{\partial X_i} \right) = G_i + RT (\ln X_i + 1) + \sum_j \frac{X_i X_j (X_i + 2X_j)}{(X_i + X_j)^2} g_{ij}$$

$$+ \sum_j \frac{X_j^3}{(X_i + X_j)^2} g_{ji}$$

단 $i \neq j$

또한 아래와 같이도 표현될 수 있다.

$$\bar{G}_i = \left(\frac{\partial G^{fcc}}{\partial X_i} \right) = G_i + RT \ln a_i = G_i + RT \ln X_i + RT \ln \gamma_i$$

3. 결과 및 고찰

3.1 크롬의 활동도 계수

크롬의 활동도 계수는 Kohler의 방법을 이용하여 구하였다. 즉 위의 두 식에서 우리는 크롬의 활동도 계수를 구할 수 있다. 즉,

$$RT \ln \gamma_i = RT + \sum_j \frac{X_i X_j (X_i + 2X_j)}{(X_i + X_j)^2} g_{ij} + \sum_j \frac{X_j^3}{(X_i + X_j)^2} g_{ji}$$

단 $i \neq j$

따라서 Ni-Cr-Fe 삼원계에서 크롬의 경우는 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$RT \ln \gamma_{Cr} = RT + \frac{X_{Cr} X_{Ni} (X_{Cr} + 2X_{Ni})}{(X_{Cr} + X_{Ni})^2} g_{CrNi} + \frac{X_{Cr} X_{Fe} (X_{Cr} + 2X_{Fe})}{(X_{Cr} + X_{Fe})^2} g_{CrFe}$$

$$+ \frac{X_{Ni}^3}{(X_{Cr} + X_{Ni})^2} g_{NiCr} + \frac{X_{Fe}^3}{(X_{Cr} + X_{Fe})^2} g_{FeCr}$$

또한 활동도 계수 γ_i 는 아래와 같이 표현될 수 있다.

Table 2. Binary interaction parameters (cal/mole, T in K)¹⁸⁾

$$\begin{aligned}
 g_{\text{FeNi}} &= 500 - 9.1573 \times 10^{-4} \times T^2 - 3.9029 \times 10^{-7} T^3 \\
 g_{\text{NiFe}} &= -8320 + 5.8327 \times 10^{-3} \times T^2 - 2.4859 \times 10^{-6} T^3 \\
 g_{\text{CrNi}} &= -2000 + 1.1202 \times 10^{-3} \times T^2 - 1.8649 \times 10^{-6} T^3 \\
 g_{\text{NiCr}} &= -6000 + 2.2651 \times 10^{-3} \times T^2 - 6.231 \times 10^{-7} T^3 \\
 g_{\text{FeCr}} &= g_{\text{CrFe}} = 1700 - 1.5T
 \end{aligned}$$

$$\gamma_i = \exp \left\{ 1 + \sum_j \frac{X_i X_j (X_i + 2X_j)}{(X_i + X_j)^2 RT} g_{ij} + \sum_j \frac{X_j^3}{(X_i + X_j)^2 RT} g_{ji} \right\}$$

단 $i \neq j$

그러므로 Ni-Cr-Fe ternary system에서 γ_{Cr} 은 다음과 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned}
 \gamma_{\text{Cr}} = \exp \left\{ 1 + \frac{X_{\text{Cr}} X_{\text{Ni}} (X_{\text{Cr}} + 2X_{\text{Ni}})}{(X_{\text{Cr}} + X_{\text{Ni}})^2 RT} g_{\text{CrNi}} + \frac{X_{\text{Cr}} X_{\text{Fe}} (X_{\text{Cr}} + 2X_{\text{Fe}})}{(X_{\text{Cr}} + X_{\text{Fe}})^2 RT} g_{\text{CrFe}} \right. \\
 \left. + \frac{X_{\text{Ni}}^3}{(X_{\text{Cr}} + X_{\text{Ni}})^2 RT} g_{\text{NiCr}} + \frac{X_{\text{Fe}}^3}{(X_{\text{Cr}} + X_{\text{Fe}})^2 RT} g_{\text{FeCr}} \right\}
 \end{aligned}$$

이때 binary interaction parameter는 표 2와 같다. 따라서 모든 계수들을 알고 있으므로 온도 및 성분 에 따른 크롬의 활동도 계수를 구할 수 있다. 그림 2는 이러한 계산을 이용하여 얻은 값을 보여주고 있다. 크롬의 활동도 계수 값 계산의 정확도는 Ni-Cr 합금의 실험치와 비교해 보면 알 수 있는데

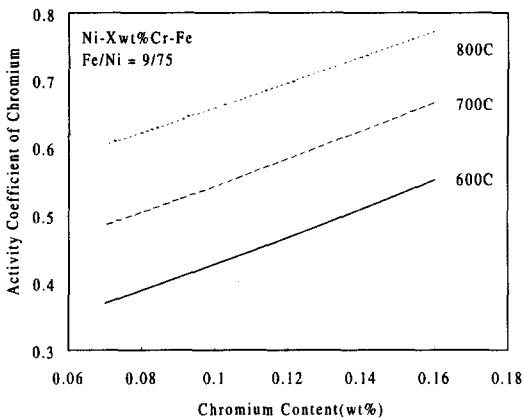


Fig. 2. Temperature and chromium content dependence of activity coefficient of chromium

Ni-Cr 합금에서 크롬의 활동도 계수는 다음과 같이 주어진다.¹⁹⁾

$$\ln \gamma_{\text{Cr}} = (6.76 - 7.18 X_{\text{Ni}}) X_{\text{Cr}}^2, \quad 0.056 < X_{\text{Cr}} < 0.483, \\
 1123 < T < 1273 \text{K}$$

이러한 식에 $X_{\text{Cr}}=0.2$ 를 대입한 결과 900°C(1173K) 크롬의 활동도 계수는 Kohler 방법을 이용하여 계산한 값이 2.14, 위의 실험치가 2.20으로 큰 차이가 없음을 확인할 수 있었다.

3.2 탄소의 활동도

본 연구의 특이한 점은 탄소의 활동도를 구하는 방법이다. 본 연구에서 발견한 사실은 Alloy 600은 주어진 온도에서 탄소 용해도(carbon solubility limit)²⁰⁾와 이 때 탄화물(Cr_7C_3)과 평형을 이루는 탄소의 활동도 사이에는 직선적인 관계가 존재한다는 것이다($a_{\text{C}}=k X_{\text{C}}$)(그림 3). 즉 온도가 700~1100°C로 변화해도 이에 따른 탄소 용해도는 탄소 활동도에 일정 상수만 곱하면 구할 수 있다는 것이다. 이러한 사실은 탄소의 활동도 계수는 온도에 따라 민감하게 반응하지 않는다는 것을 뜻한다. 이 관계는 Alloy 690에서도 발견이 된다. 즉 Alloy 690에서도 주어진 온도에서 탄소 용해도²¹⁾와 이 때 탄화물(Cr_{23}C_6)과 평형을 이루는 탄소의 활동도 사이에는 직선적인 관계가 존재한다(그림 3). 더욱 놀라운 사실은 Ni-16Cr-9Fe-Cr₇C₃과 Ni-30Cr-9Fe-Cr₂₃C₆에서 주어진 온도에서 탄소 용해도와 그 때 탄화물과 평형을 이루는 탄소의 활동도의 관계를 비교해 보면 이러한 관계는 주어진 범위의 온도 및 크롬함량 16~30%구간에서 유효하다는 것이다. 이러한 결과가 내포하고 있는 물리적인 의미는 Ni-XCr-9Fe계에서 탄소의 용해도가 탄화물 형성에 의해서 좌우된다는 것이다. 또한 탄소가 고용체 안에서는 마치 Henry의 용액처럼 행동하며 이 때 그 상수 k 값은 16-30%Cr의 구간에서 그리 큰 변화를 하지 않고 또한 온도에 대해 민감하게 변화하지 않는다.

Ni-Fe-C합금에서도 탄소 활동도에 관련된 연구 결과는 위의 결과와 유사하다. Wada²²⁾ 등의 하다면 Ni-Fe-C계에서 탄소의 활동도는 다음과 같이 표현 된다.

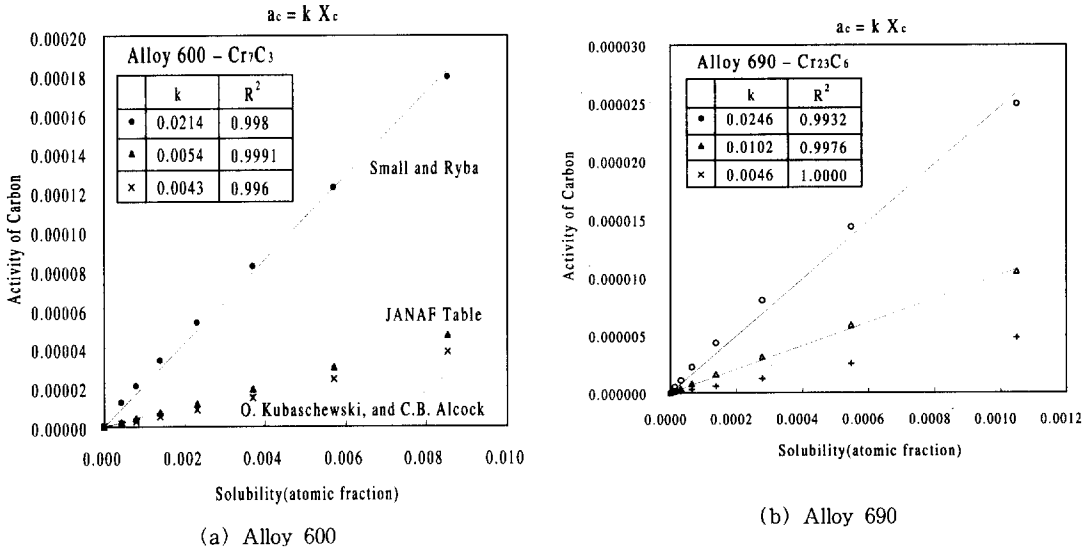


Fig. 3. Linear relationship between solubility limit of carbon and activity of carbon in Ni-base alloys

$$\log \gamma_C = (2980 + 2750y_{Fe}) / T - 0.5 - 1.0y_{Fe} + (13500 + 37500y_{Fe}) y_C / T$$

$y_{Fe} < 0.25$, Ni-Fe binary system, std state : Graphite.

이 경우, 온도(600~1100°C) 및 농도($X_{Fe} = 0.09$, $X_C = 0.0001 \sim 0.0005$)를 변화 시켜도 그 활동도 계수는 미약한 변화를 해서 평균값이 0.00664 정도로 나타났으며, 그 변화량이 평균값에서 5% 이내에 머물러서 탄소의 활동도 계수는 상대적으로 온도 및 탄소농도에 큰 영향을 받지 않는다는 사실을 확인할 수 있다.

위의 두 계산 결과 즉 Ni기 합금에서 크롬 및 탄소의 활동도 계수를 추론할 수 있다는 것은 결국 탄화물을 형성하는데 필요한 탄소농도를 직접 계산할 수 있다는 것을 뜻한다. 한편 이 계산의 해석에서 나타나는 문제점은 용해도가 입계의 농도로 대표될 수 있는가 하는 문제이다. McLean²³⁾ 등이 설명한 바와 같이 입계는 탄소 등과 같은 원소들이 쉽게 편석할 수 있는 장소인데 그 원인은 입계가 기지에 비해서 원자 구조가 상대적으로 치밀하지 못해 불순물이 편석하더라도 응력유발이 작기 때문이다. 따라서 열역학적으로 안정한 상태에 있더라도 입계의 탄소 농도는 기지보다 높을 수 있다. 그러나

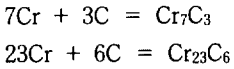
본 연구에서는 이러한 가능성을 배제하고 입내와 입계에는 탄소가 균일하게 분포되어 있다고 가정하였다. 즉 본 연구에서 계산한 입계 탄소의 농도는 실제 농도에 비해서 낮을 수 있다.

이후의 계산에서는 데이터를 보다 간단하고 명료하게 구분하기 위하여 그림 3에서 나타난 바와 같이 Alloy 600 및 690에서 활동도 계수가 유사한 O. Kubaschewski 와 C.B. Alcock¹⁴⁾의 열역학 자료를 토대로 구한 값을 이용하여 분석을 실시하였다.

3.3 탄화물의 형태

본 장에서는 앞의 두 장에서 살펴본 열역학 분석을 이용해서 크롬 농도 변화 및 온도 변화에 따른 탄화물 형성을 살펴보고자 한다. 본 연구에서는 한 종류의 탄화물이 다른 종류의 탄화물 대비 선택적으로 형성되는 원인을 그 탄화물을 형성하는데 필요한 최소 탄소농도로 보았다. 탄화물을 형성하는데 필요한 탄소의 농도란 탄화물의 핵생성과 관련이 있다. 한 종류의 탄화물을 형성하는데 필요한 탄소 양이 다른 종류의 탄화물을 형성하는데 필요한 탄소 양보다 작다는 의미는 그만큼 핵생성이 용이하다는 것을 뜻한다. 즉 합금계가 주어지면 크롬양은 동일하므로 탄화물 핵생성에 영향을 주는 인자는 탄소의 농도가 될 것이다. Cr₇C₃의 경우에는 1개의

크롬에 대해 0.43개의 탄소가 필요하며 Cr₂₃C₆의 경우에는 1개의 크롬에 대해 0.26개의 탄소가 필요하다. 그러나 기지의 탄소량은 약 1000 appm(X_C = 0.001)으로 탄화물을 형성하려면 통계적으로 쉽지 않다는 것을 알 수 있다. 따라서 탄화물 형성에 필요한 최소 탄소량은 탄화물 핵생성의 용이성을 살펴보는 중요한 기준이 된다. 이러한 논의에서 제외된 사실은 탄화물 형성에 수반되는 자유에너지 변화이다. 이는 본 장의 뒷부분에서 다시 논의를 하겠다. Ni-Cr-Fe 계에서 탄화물의 형성은 아래와 같이 나타날 수 있다.



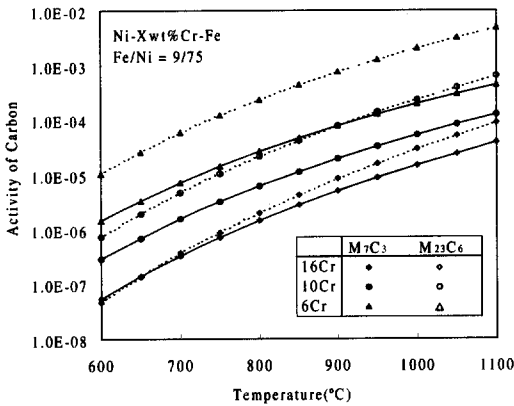
탄화물이 평형상태에서 형성된다고 가정하면($\Delta G_{\text{Cr}_7\text{C}_3} = 0$, $a_{\text{Cr}_7\text{C}_3} = 1$, $\Delta G_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 0$, $a_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 1$),

$$\Delta G^{\circ}_{\text{Cr}_7\text{C}_3} = 7RT \ln a_{\text{Cr}} + 3RT \ln a_{\text{C}}$$

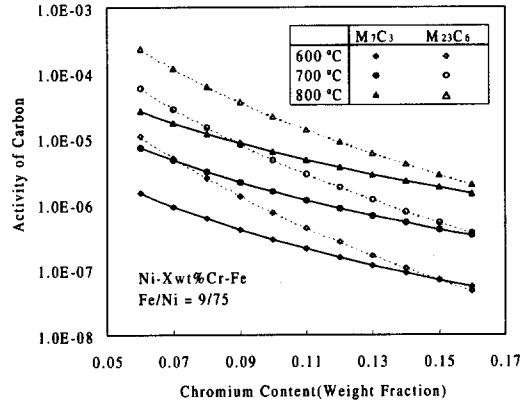
$$\Delta G^{\circ}_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} = 23RT \ln a_{\text{Cr}} + 6RT \ln a_{\text{C}}$$

위 식에서 $\Delta G^{\circ}_{\text{Cr}_7\text{C}_3}$, $\Delta G^{\circ}_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}$ 의 값은 이미 알고 있기 때문에 a_{Cr} 과 a_{C} 의 관계를 구할 수 있다.

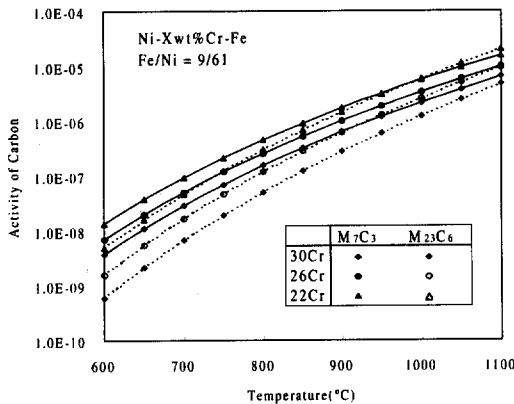
이러한 관계를 탄소의 활동도 관점에서 살펴보면 동일 온도에서는 탄화물을 형성하는데 필요한 고용 탄소의 양은, 크롬양이 적은 경우에는(Alloy 600 경우) Cr₇C₃를 형성할 경우가 Cr₂₃C₆를 형성할 경우보다 더 적은 양의 탄소를 필요로 하고, 크롬양이



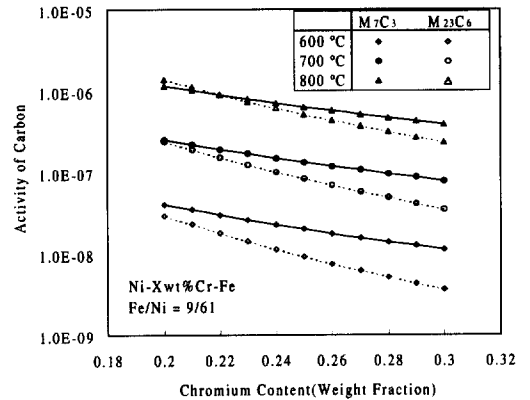
(a) Alloy 600



(a) Alloy 600



(b) Alloy 690



(b) Alloy 690

Fig. 4. Temperature dependence of activity of carbon at the carbide-matrix interface

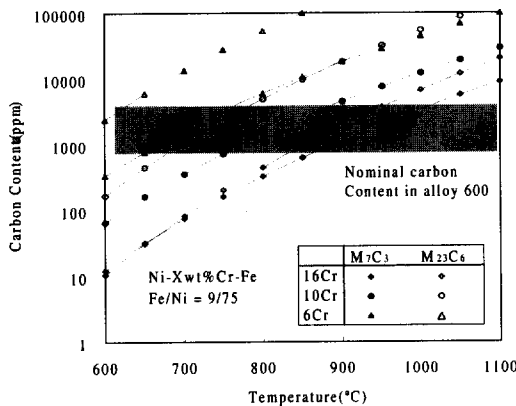
Fig. 5. Chromium content dependence of activity of carbon at the carbide-matrix interface

많은 경우(Alloy 690 경우) $Cr_{23}C_6$ 를 형성하는 것이 Cr_7C_3 를 형성하는 경우보다 더 적은 탄소량을 필요로 한다(그림 4, 5). 그림 4는 Alloy 600 및 690에서 온도가 변화할 때 주어진 크롬 농도에서 탄화물을 형성하는데 필요한 최소 탄소 활동도를 보여주고 있다. 이 경우 크롬의 양이 Alloy 600 및 690보다 낮은 구간을 살펴보는 이유는 탄화물 형성에 따른 크롬 고갈 현상이 발생하는 경우도 살펴보기 위함이다. Alloy 600이 통상적으로 열처리되는 600~800°C 구간의 온도에서는 크롬함량이 많을수록(10, 16 wt%) Cr_7C_3 의 형성에 더 적은 양의 탄소가 필요함을 보여준다. 그러나 Alloy 690의 경우에는 통상적으로 열처리되는 600~800°C 구간의 온도 및 주어진 크롬 함량 조건에서 항상 $Cr_{23}C_6$ 의 형성에 더 적은 양의 탄소가 필요함을 보여준다. 한편 그림 5는 그림 4의 또 다른 표현으로 등온조건에서 크롬양이 변화할 때 탄화물을 형성하는데 필요한 탄소 활동도를 보여주고 있다. Alloy 600의 경우에는 700 및 800°C, 주어진 범위 내에서 크롬 양이 변화하여도 Cr_7C_3 를 형성하는 경우가 $Cr_{23}C_6$ 를 형성할 경우보다 더 적은 양의 탄소가 필요함을 보여주고 있다. 그러나 600°C에서는 크롬양이 높은 경우(>15wt%), $Cr_{23}C_6$ 를 형성하는 경우가 Cr_7C_3 를 형성하는 경우보다 더 적은 양의 탄소가 필요함을 보여준다. 한편 Alloy 690에서는 600 및 700°C에서 $Cr_{23}C_6$ 를 형성하는 경우가 Cr_7C_3 를 형성하는 경우보다 더 적은 양의 탄소를 필요로 했다. 그러나 온

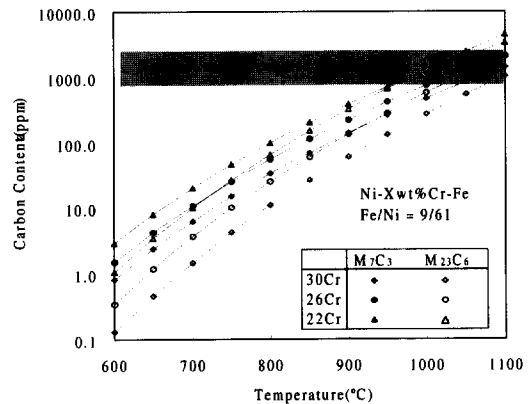
도가 높아지고(800°C) 크롬함량이 낮아지면(<22wt%), Cr_7C_3 를 형성하는 경우가 $Cr_{23}C_6$ 를 형성할 경우보다 더 적은 양의 탄소가 필요함을 보여주고 있다.

그림 6은 그림 4에서 탄소의 활동도 축을 탄소함량으로 변환시켜 표시한 것으로 탄소 함량 계산은 그림 3에서 얻은 탄소의 활동도 계수를 이용하였다. Alloy 600에는 탄소가 약 200~300wppm(800~1200appm) 정도 존재하므로 이러한 조건에서는 Cr_7C_3 를 형성하는 경우가 $Cr_{23}C_6$ 를 형성할 경우보다 더 적은 양의 탄소가 필요함을 보여주고 있다. 한편 Alloy 690의 경우에는 통상적으로 열처리되는 600~800°C 구간의 온도에서 두 종류의 탄화물이 모두 형성되기에 충분한 양의 탄소가 존재함을 알 수 있다. 비록 $Cr_{23}C_6$ 의 형성에 더 작은 양의 탄소가 필요하지만 그 필요량은 800°C에서도 100appm 이하임을 알 수 있다.

그림 7은 초기 탄소 함량을 기준으로 크롬 고갈이 얼마나 발생할 수 있는지를 보여주고 있다. 초기에 약 1000appm의 탄소가 기지 내에 있었다면 Cr_7C_3 를 형성할 때 탄화물과 기지사이에서 평형을 유지하기 위해서는 크롬 농도가 600°C에서 5at%, 700°C에서 8at%로 Was등⁶⁾의 측정 결과와 잘 일치하였다. 그러나 Alloy 690의 경우에는 그 결과가 Angeliu등⁸⁾의 실험치와 잘 일치하지 않았다. 즉 600°C 및 700°C에서 입계 크롬 양은 18at% 및 21at%로 측정되었으나 계산 예측치는 이보다 매우 낮은 10at%대를 예측하고 있었다. 이러한 큰 차이가

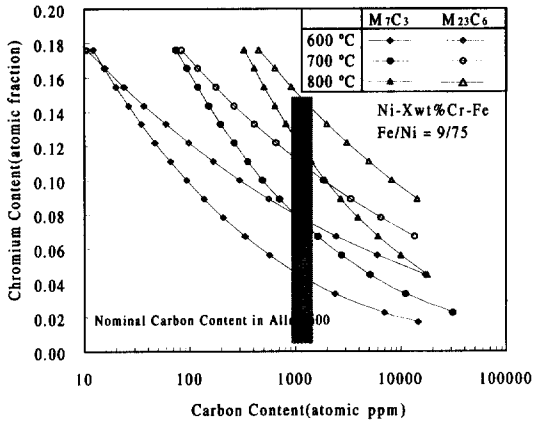


(a) Alloy 600

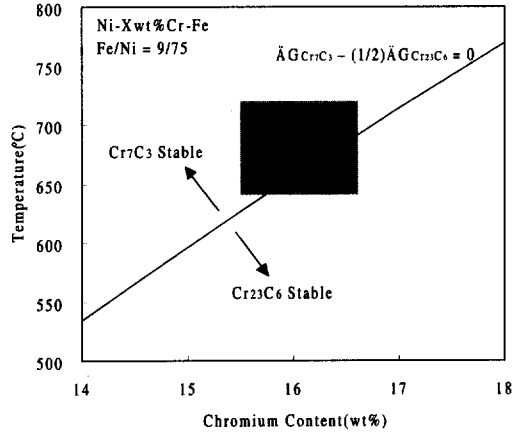


(a) Alloy 690

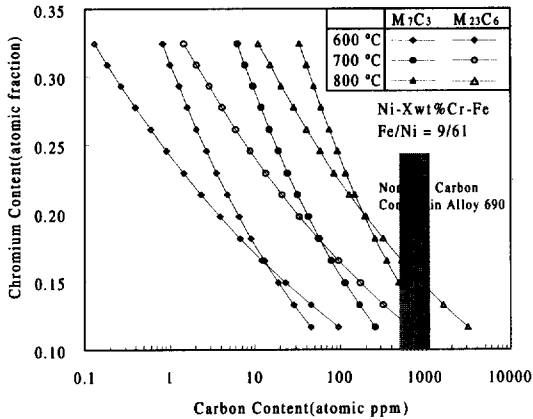
Fig. 6. Temperature and chromium content dependence of carbon content at the carbide-matrix interface



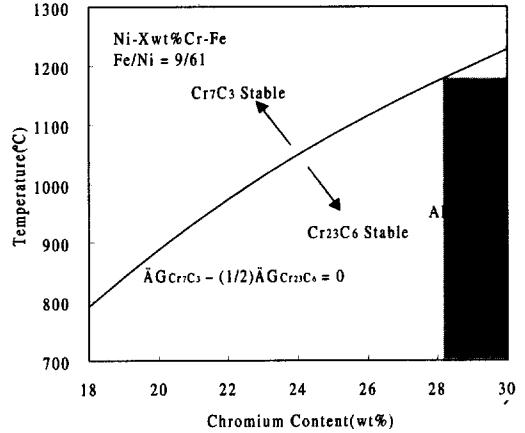
(a) Alloy 600



(a) Alloy 600



(b) Alloy 690



(b) Alloy 690

Fig. 7. Carbon content dependence of chromium necessary to form carbides

Fig. 8. Stability diagrams for carbide formation in Ni-Cr-Fe system

발생하는 원인은 Alloy 690에서는 탄화물을 형성하는데 필요한 탄소의 양이 워낙 작아(700°C 16% Cr(Alloy 600) : 약 100appm, 30% Cr(Alloy 690) : 약 2appm) 입계 뿐만 아니라 기지에서도 많은 탄화물 핵생성 및 성장이 이루어져서 기지 내 탄소의 소모가 빨라 고용 탄소량이 급격히 줄어들어 발생하는 현상이 아닌가 생각된다. 즉 열처리시간이 길어지면 탄화물의 핵생성이 매우 광범위하게 진행해서 고용탄소가 탄화물로 변화하며 고용 탄소량이 급격히 줄어서 평형 크롬 농도가 빠른 속도로 높아지기 때문이라고 설명할 수 있다. 한편 이러한 결과는 사용한 탄소 용해도 등의 부정확성에서 기인할

수도 있다. 따라서 이 부분에 대한 보다 자세한 연구가 이루어져야 한다.

그림 8은 기지 내 초기 탄소량이 일정하며, 탄화물 형성이 주어진 온도의 탄소 용해도까지 탄소를 소모하며, 단일 탄화물만을 형성하며 진행하였다고 가정할 때, Gibbs 자유에너지 변화를 계산하여 그 값을 근거해서 안정한 탄화물을 결정한 결과이다. 이 때, 전체 탄화물 반응에 소비되는 탄소량은 (초기탄소농도 - 최종탄소농도)로 나타나게 된다. 이 관계에서 양 탄화물 타입이 형성되는 양을 유추할 수 있다. 즉,

$$\begin{aligned} \text{Cr}_7\text{C}_3 \text{ 형성량} &= \\ &(1/3) \times (\text{전체 탄화물 반응에 소비되는 탄소량}) \\ \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \text{ 형성량} &= \\ &(1/6) \times (\text{전체 탄화물 반응에 소비되는 탄소량}) \end{aligned}$$

따라서 기지에서 탄화물이 형성된다고 하면 이 때 각각의 자유에너지 변화량은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \text{Cr}_7\text{C}_3 \text{ 형성시 } \Delta G &= (1/3) \times \\ &(\text{전체 탄화물 반응에 소비되는 탄소량}) \times \Delta G_{\text{Cr}_7\text{C}_3} \\ \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \text{ 형성시 } \Delta G &= (1/6) \times \\ &(\text{전체 탄화물 반응에 소비되는 탄소량}) \times \Delta G_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} \end{aligned}$$

이때 $\Delta G_{\text{Cr}_7\text{C}_3}$ 와 $\Delta G_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6}$ 은 아래와 같다.

$$\begin{aligned} \Delta G_{\text{Cr}_7\text{C}_3} &= \Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} - 7RT \ln(a_{\text{Cr}}) - 3RT \ln(a_{\text{C}}) \\ \Delta G_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} &= \Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} - 23RT \ln(a_{\text{Cr}}) - 6RT \ln(a_{\text{C}}) \end{aligned}$$

또한 초기 탄소농도와 최종 탄소 농도를 알고 있으므로 위 두 식의 계산 결과 나타나는 각 자유에너지 변화의 차이를 빼서 그 부호를 살펴보면 주어진 조건에서 어느 반응이 안정한 지를 알 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} C_{\text{C}} \times (\Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} - 7RT \ln a_{\text{Cr}} - 3RT \ln a_{\text{C}}) - \frac{1}{6} C_{\text{C}} \times \\ (\Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} - 23RT \ln a_{\text{Cr}} - 6RT \ln a_{\text{C}}) = ? \end{aligned}$$

$$C_{\text{C}} = (\text{초기탄소농도} - \text{최종탄소농도})$$

한편 위 식이 0이 되는 때가 두 탄화물 사이에 평형이 이루어지는 때이다. 즉 평형 상태는 아래와 같이 표현될 수 있다.

$$\begin{aligned} \frac{1}{3} \Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} - \frac{1}{6} \Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} + 1.5RT \ln a_{\text{Cr}} \\ = \frac{1}{3} \Delta G^\circ_{\text{Cr}_7\text{C}_3} - \frac{1}{6} \Delta G^\circ_{\text{Cr}_{23}\text{C}_6} + 1.5RT \ln X_{\text{Cr}} + 1.5RT \ln \gamma_{\text{Cr}} \end{aligned}$$

그림 8이 보여주듯이 Alloy 600에서는 700°C 이상의 온도에서 열처리를 실시하면 Cr₇C₃가 형성됨을 알 수 있었다. 또한 크롬 고갈현상이 발생하면 Cr₇C₃가 더 안정함을 알 수 있었다. 그러나 저온 열처리를 실시하면(<650°C) Cr₂₃C₆가 안정함을 알 수 있었다. 한편 Alloy 690의 경우에는 800°C 이하의 온도에서는 모두 Cr₂₃C₆가 안정함을 알 수 있었

다. 이러한 결과는 앞서 서론에서 살펴본 바와 같이 Ni-16Cr-9Fe 계에서는 Cr₇C₃가 우세하게 형성된다고 사실과, Ni-30Cr-9Fe 계에서는 Cr₂₃C₆가 우세하게 형성된다는 사실과 잘 일치하였다.

그러나 위 식은 탄화물에 따라 기지 내의 크롬 사용량에 차이가 나며 이에 따른 기지 성분 및 에너지 변화가 고려되지 않았다는 약점이 있다. 각 탄화물이 형성될 때 크롬 소모량은 다음과 같다.

$$\begin{aligned} \text{Cr}_7\text{C}_3 \text{ 형성시 크롬 소모량} &= \\ &(7/3) \times (\text{전체 탄화물 반응에 소비되는 탄소량}) \\ \text{Cr}_{23}\text{C}_6 \text{ 형성시 크롬 소모량} &= \\ &(23/6) \times (\text{전체 탄화물 반응에 소비되는 탄소량}) \end{aligned}$$

따라서 Cr₂₃C₆를 형성할 때 사용되는 크롬 양은 Cr₇C₃를 형성할 때 사용되는 크롬 소모량 대비 1.5배가 된다. 전체 탄화물 형성에 소비되는 탄소량은 최대 약 1000 atomic ppm정도가 되므로 이에 따라 크롬 소비량 차이는 약 X_{Cr} = 0.0015정도다. 본 계산에서는 이 정도의 농도 변화가 기지 에너지 변화에 큰 영향을 주지 않는다고 가정하여 이에 따른 자유에너지변화는 무시하였다.

본 연구에서는 니켈기 합금에서 일정 탄화물이 형성되는 원인을 열역학을 이용하여 살펴보았다. 그러나 이러한 분석은 일정한 한계를 갖는데 그 중 중요한 인자는 입계의 구체적인 구조 및 성분이 탄화물 형성에 영향을 줄 수 있다는 부분이 무시된 것이다. 이 때 입계의 구조란 입계가 결정공간격자(CSL) 입계를 이루는지 여부, 고경각입계인지 여부 등이며 입계를 이루는 면이 변화함에 따라 입계 표면에너지가 변화해서 탄소 편석에 영향을 줄 수 있다는 것을 뜻한다. 그리고 입계의 성분이란 재료 내에 존재하는 미소성분 간에 입계 편석 경쟁이 발생해서 탄소의 농도를 낮출 수 있다는 점이다. 앞서 서론에서 살펴본 보론의 경우처럼 동일한 열처리를 실시한 재료라 하더라도 각 재료의 입계 편석 가능한 불순물 함량에 따라서 형성되는 탄화물의 형태는 변화할 수 있다.

4. 결 론

열역학적 계산을 통하여 니켈기 합금에서 탄화물 형성에 대한 분석을 실시하여 다음과 같은 사실을 확인할 수 있었다.

1. Alloy 690에서는 Cr_{23}C_6 의 형성이 열역학적으로 더 우세하다는 것을 알 수 있었다.
2. Alloy 600에서는 Alloy 690과는 달리 두 탄화물이 형성될 때 나타나는 자유에너지의 차이가 크지 않았다. 열처리 온도가 650°C 이하일 경우에는 Cr_{23}C_6 의 형성이 열역학적으로 더 안정했지만 그 이상의 온도에서는 Cr_7C_3 의 형성이 더 안정함을 알 수 있었다.

References

1. S. J. Green and J. P. N. Paine, "Environmental Degradation of the Materials", NACE, p. 53 (1983).
2. David W. Bullington, "Steam Generator Progress Report", EPRI Web Page (Jan. 1997).
3. J. K. Sung, J. Koch, T. Angeliu, and Gary Was, *Metall. Trans.*, **23A**, 2887 (1992).
4. J. K. Sung, *Corrosion*, **55**, 1144 (1999).
5. K. Stiller, J. Nilsson, and K. Norring, *Metall. Trans.*, **27A**, 327(1996).
6. G. S. Was and R. M. Kruger, *Acta Metall.*, **33**, 841 (1985).
7. R. M. Kruger, G. S. Was, J. F. Mansfield and J. R. Martin, *Acta Metall.*, **36**, 3163 (1988).
8. T. M. Angeliu and G. S. Was, "Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems Water Reactor", G. J. Theus, J. R. Weeks eds., TMS, p. 545 (1988).
9. E. L. Hall and C. L. Briant, *Metall. Trans.*, **16A**, 1225 (1985).
10. J. J. Kai and M. N. Liu, *Scripta Metall.*, **23**, 17 (1989).
11. S. M. Payne and P. McIntyre, *Corrosion*, **44**, 314 (1988).
12. M. Small and Ryba, *Metall. Trans.*, **12A**, 1389 (1981).
13. JANAF Thermochemical Tables, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, **14**, 684 (1985).
14. O. Kubaschewski and C. B. Alcock, *Metalurgical Thermochemistry*, 5th edition (Pergamon Press), p.379 (1979).
15. F. Kohler, *Monatsh. Chemie*, **91**, 738 (1960).
16. J. C. Swartz, *Metall. Trans.*, **2A**, 2318 (1971).
17. J. Chipman, *Metall. Trans.*, **5A**, 521 (1974).
18. L. Kaufman and H. Nesor, "Treatise on Solid State Chemistry", **5**, p. 179, edited by N. B. Hannay, Plenum Press, New York-London (1975).
19. J. Tousek, J. Vrestal, and A. Rek, *Kovove, Materi.*, **16**, 649 (1978).
20. Technical service report, "Solid Solubility of Carbon in Inconel 600", Huntington Alloy Products Division, Huntington, WV (1971).
21. R. C. Scarberry, W. L. Mankins, and M. J. Mohovey, Proceedings: Workshop on Thermally Treated Alloy 690 Tubes for Nuclear Steam Generators, EPRI NP-4665SR (July 1986).
22. T. Wada, H. Wada, J. F. Elliott, and J. Chipman, *Metall. Trans.*, **2**, 2199 (1971).
23. D. McLean, "Grain Boundaries in Metals", Clarendon Press, Oxford, p.116 (1957).