

Alloy 690에서 용체화처리에 따른 미세조직 관찰

이용복, 이덕열
고려 대학교
장진성, 국일현
한국원자력연구소

요 약

Alloy 690은 응력부식 균열에 대한 저항성이 요구되는 원자력 발전소 증기발생기 전열관 재료에 사용되고 있다⁽¹⁾. 응력부식 균열에 대한 저항성은 주로 결정입계에 존재하는 크롬탄화물의 기여에 의한 것이 대부분이다. 크롬탄화 석출물의 핵생성을 알아보기 위해서 1100°C에서 용체화처리를 0, 1, 3, 10분 동안 하여 관찰하였다. 용체화처리한 모든 시편에서 결정입계에 존재하는 석출물의 분포는 쌍정과 교차하면서 갑자기 변화하는 것을 관찰할 수 있다. 이처럼 석출물이 존재하지 않는 결정입계들은 대부분 낮은 Σ 값의 CSL으로부터 약간 벗어난 입계가 될 것이다. 결정입계에 존재하는 석출물은 기지와 Cube-Cube orientation relationship을 갖는다. 그리고 단지 하나의 결정입과 반정합을 이룬다. 기지와 반정합을 이루는 석출물은 $M_{23}C_6$ 형태의 크롬 탄화물이고 격자상수는 기지의 격자상수보다 3배 크다.

1. 서 론

Alloy 690은 응력부식 균열에 대한 저항성이 요구되는 원자력 발전소 증기 발생기 전열관 재료로 사용되고 있다. Alloy 690은 alloy 600보다 Cr함량을 2배로 증가시킨 재료이다⁽²⁾. Cr 함량을 약 2배 이상 증가시킨 이유는 결정입계에서 Cr이 고갈되는 영역에서 Cr 함량을 일정한 값 이상으로 유지시키므로써 응력부식 균열에 대한 저항성을 높이기 위해서이다. 이러한 응력부식 균열에 대한 저항성을 높이는 것은 주로 결정입계에 존재하는 Cr탄화물 형태의 석출물 때문이다.

실험에 사용한 alloy 690은 VIM(vacuum induction melting)과 ESR(electroslag remelting)한 재료를 열간압출(hot extrusion)과 냉간압연(cold pilgering)하여 관 형태로 만들어진 것을 사용하였다. 이렇게 냉간압연된 재료를 1100°C에서 0, 1, 3, 10분 동안 용

제화처리하여 조직을 관찰하였다. 모든 시편에서 결정입계를 따라 Cr탄화물의 선택적인 석출물이 관찰되었다. 하나의 결정입계에서 크롬탄화 석출물은 쌍정과 연관되어서 매우 불연속적으로 분포하는 것으로 나타났다.

고각 결정입계의 misorientation을 편리하게 묘사하는 방법으로는 두 결정격자에서 격자점의 분율이 $1/\Sigma$ 되도록 놓여있다는 Coincidence Site Lattice (CSL)모델이 있다⁽³⁾.

본 실험에서는 쌍정과 연관되어 결정입계에서 석출물의 불연속적인 분포를 CSL 모델로 설명하고자 한다.

2. 실험방법

본 실험에서는 관 형태로 냉간압연한 alloy 690 시편을 30mm길이로 자른 후 Ar gas 분위기에서 1100℃까지 가열하여 0,1,3,10분 동안 용체화 처리 후에 냉각시켰다. 본 실험에서는 가열속도와 냉각속도 조절이 쉬운 ellipsoidal mirror 형태의 image furnace를 사용하였다.

각 시편은 0.05 μ m Al₂O₃ powder를 사용하여 최종 연마한 뒤에 XRD 측정을 하고, 2% bromine-methanol 용액을 사용하여 화학적으로 에칭을 하였다. 에칭된 시편은 광학 현미경과 주사전자현미경(SEM)으로 조직을 관찰하였다. TEM시편은 두께가 약 60-80 μ m 되게 얇은 박막을 만든 후에 10% perchloric acid + 20% butylcellosolve + 70% methanol 용액을 -40℃이하, 35 Volt 조건에서 twin jet polisher로 electropolishing을 하여 관찰하였다.

3. 결과 및 분석

실험한 재료의 화학 성분은 표1에 나타내었다.

표1. alloy 690의 화학 조성 (wt%)

Ni	Cr	Fe	C	Si	Mn	Ti	Al	S	P	O	N	Cu	Co
Bal.	28.3	7.47	0.017	0.22	0.04	0.22	0.25	10*	30*	18*	257*	100*	100*

* : ppm 으로 나타낸 값

위에 나타난 모든 조성은 ASTM 기준에 잘 맞는다⁽⁴⁾.

관 형태로 냉간압연한 시편과 용체화 처리한 시편의 XRD 측정 결과를 그림 1에 나타내었다. 측정에 사용된 taget은 CuK α 였다. 냉간압연한 재료에서 슬립은 {220} 면에서 우선적으로 이루어지고 있다는 것을 XRD 측정에서 {220}면의 intensity가 다른 intensity 보다 상당히 큰 것으로부터 유추할 수 있다. 1100℃에서 용체화 처리를 함에 따라 우선

적으로 이루어진 {220} 슬립면은 줄어들고 {111} 슬립면이 증가하는 것을 알 수 있다 그리고, 각 peak에 해당하는 2 θ 의 위치로부터 구한 격자상수는 약 3.58Å 정도 되었다.

냉간압연한 시편의 광학 사진은 그림 2에 나타내었다. 압연한 방향으로 결정입들이 변형 띠를 갖으면서 길게 늘어나 있는 것을 볼 수 있다. 그리고, 탄화 석출물은 결정입계를 따라서 존재하는 것을 관찰할 수 있다. 이러한 석출물은 냉간압연하기 전에 중간 열처리하는 동안에 형성되어 metal flow와 함께 움직인 것으로 생각된다.

용체화 처리한 시편의 SEM 사진은 그림 3에 나타내었다. 선택적으로 석출된 탄화물이 결정입계를 따라서 나타난 것을 관찰할 수 있다. 다시 말해서 석출물은 쌍정과 연관되어서 하나의 결정입계를 따라서 매우 불연속적으로 분포하는 것을 볼 수 있다. 이처럼 선택적인 석출물의 분포를 나타내는 것을 쌍정입계와의 작용에 의해서 결정입계의 특성이 변화하였기 때문으로 생각된다. 쌍정입계($\Sigma=3$)가 임의의 고각(random high angle)결정입계와 만나면, 임의의 고각 결정입계의 Σ 값은 3배 또는 1/3 배의 Σ 값으로 바뀌게 된다⁽⁵⁾. CSL 모델에서 Σ 값으로부터 벗어나면서 CSL 특성을 유지하는 각도는 Σ 값이 증가함에 따라 감소하므로 Σ 값이 3배로 증가된 결정입계는 벗어나는 각도가 증가되기 전보다 더 적게 된다. 석출물은 낮은 Σ 값의 CSL으로부터 약간 벗어난 입계에서는 핵생성이 되지 않는다. 반면에 임의의 고각입계에서는 석출물이 생성된다. 쌍정이 결정입계와 교차하면 석출물의 분포가 갑자기 변화한다. 이처럼 쌍정에 의해서 교차된 결정입계는 misorientation과 본래의 입계구조에 커다란 변화를 야기하기 때문에 석출물의 분포에 갑작스런 변화를 초래할 수 있다.

그림 4는 1100°C에서 10분 동안 용체화처리한 시편의 명시야상과 제한시야 회절도형을 나타내는 TEM 사진이다. 명시야상의 사진은 SEM에서 관찰되었던 것과 동일한 현상이 나타나는 것을 나타내고 있다. 그리고, 제한시야 회절도형(SADP)으로부터 결정입계에 존재하는 석출물은 기지(matrix)와 같은 cubic 구조를 갖는다는 것을 알 수 있다. 즉, 석출물은 기지와 Cube - Cube orientation relationship을 갖는다고 할 수 있다⁽⁶⁾. 그리고 석출물은 이웃한 결정입(grain) 중에서 단지 하나의 결정입의 기지와 반정합성을 이루고 있다. 그러므로, 탄화물을 핵생성하는데 요구되는 활성화 에너지(activation energy)는 감소하게 될 것이다. SADP으로부터 기지의 회절도형 사이의 1/3 지점에 석출물의 회절도형이 나타나기 때문에 석출물의 격자상수는 기지의 격자상수 보다 3배 큰 격자상수를 갖는다고 할 수 있다..

4. 결론

XRD 실험결과 냉간압연(cold pilgering)한 시편은 {220} 면으로 우선적인 슬립이 일어난다. 그러나 용체화 처리한 시편은 {220} 면으로 슬립은 줄어들고 {111} 면으로 슬립이 증가한다. 그리고, 실험한 시편의 격자상수는 약 3.58 Å 정도 된다.

용체화처리한 시편의 석출물 분포는 결정입계에서 쌍정과 만나면서 갑자기 변화한다. 이처럼 석출이 존재하지 않는 결정입계는 낮은 Σ 값을 갖는 CSL에서 적게 벗어나는 결

정입계가 될 것이다.

결정입계에 존재하는 석출물은 기지와 Cube-Cube orientation relationship을 이룬다 그리고, 단지 하나의 결정입과 반정합을 이루며 존재한다. 이러한 반정합의 석출물은 $M_{23}C_6$ 형태의 크롬탄화물로 되어 있으며 격자상수는 기지의 격자상수 보다 3배 더 크다.

References

1. G.P.Airey, EPRI Report NP-1354, EPRI, Palo Alto, CA (1980)
2. ASTM B 163 Annual Book of ASTM Standards, vol 02.04, 1994 American Society of Testing and Materials, Philadelphia, PA, USA
3. V.Randle, The Measurement of Grain Boundary Geometry, (1991)
4. Annual Books of ASTM Standards, Standard B167-94, ASTM, Philadelphia, U.S (1994)
5. J.Don and S.Majumdar, Acta Metall. 34, 961 (1986)
6. M.S.Laws and P.J.Goodhew, Acta metall. 39, 1525 (1991)



그림2. 냉간압연(cold pilgering)한 시편의 광학사진
(에칭액 : 2% bromine-methanol 용액)

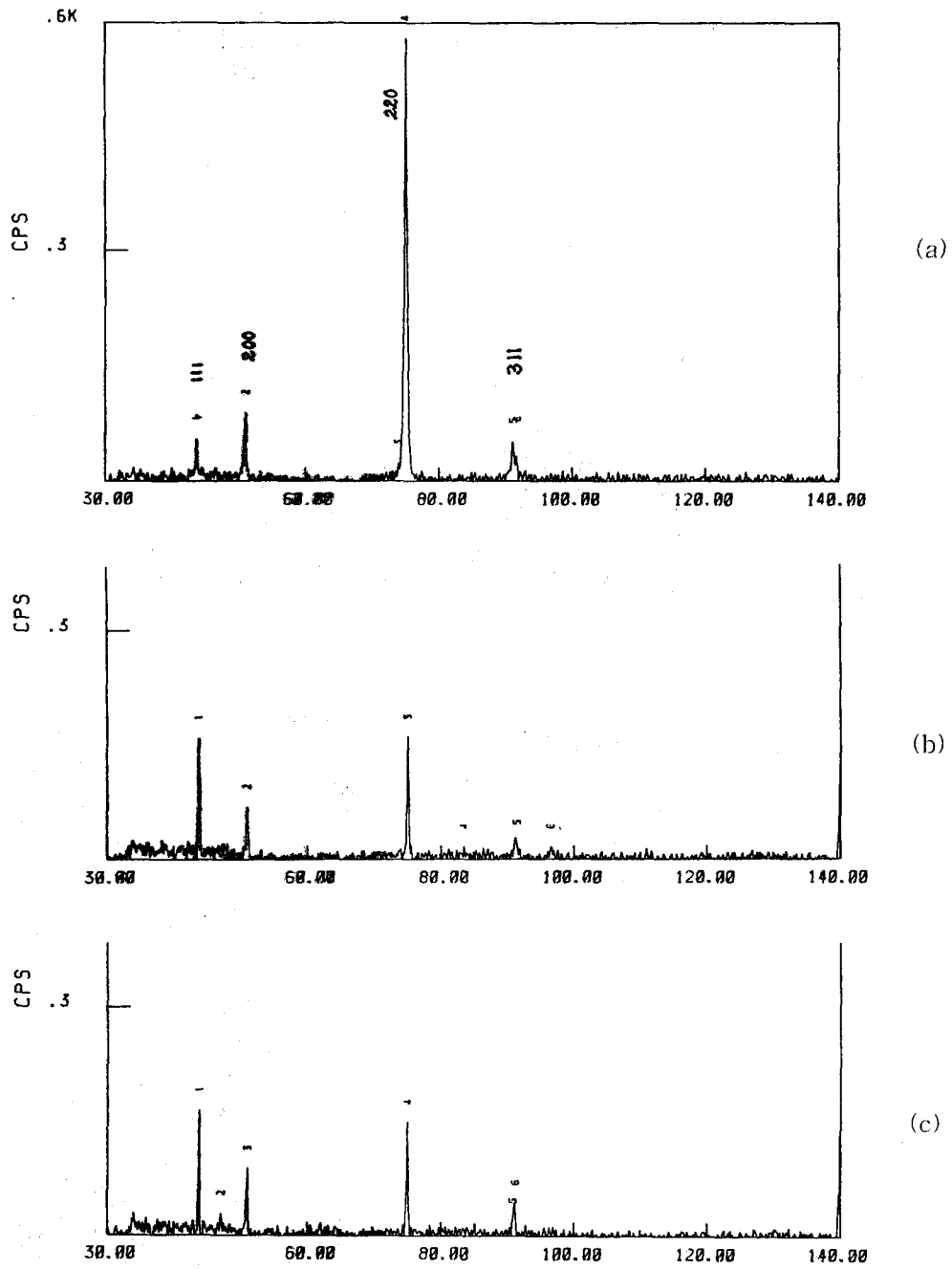


그림1. XRD 측정결과

(a : 냉간압연 , b : 1100°C 1분 , c : 1100°C 3분 용체화처리)

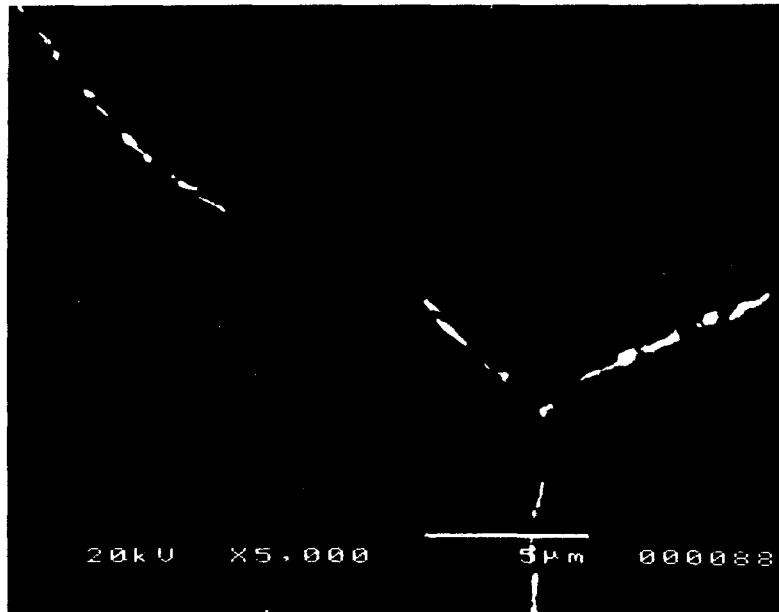


그림3. 결정입계에서 석출물의 불연속적인 분포를 나타내는 SEM 사진
(1100℃ 3분 용체화 처리)

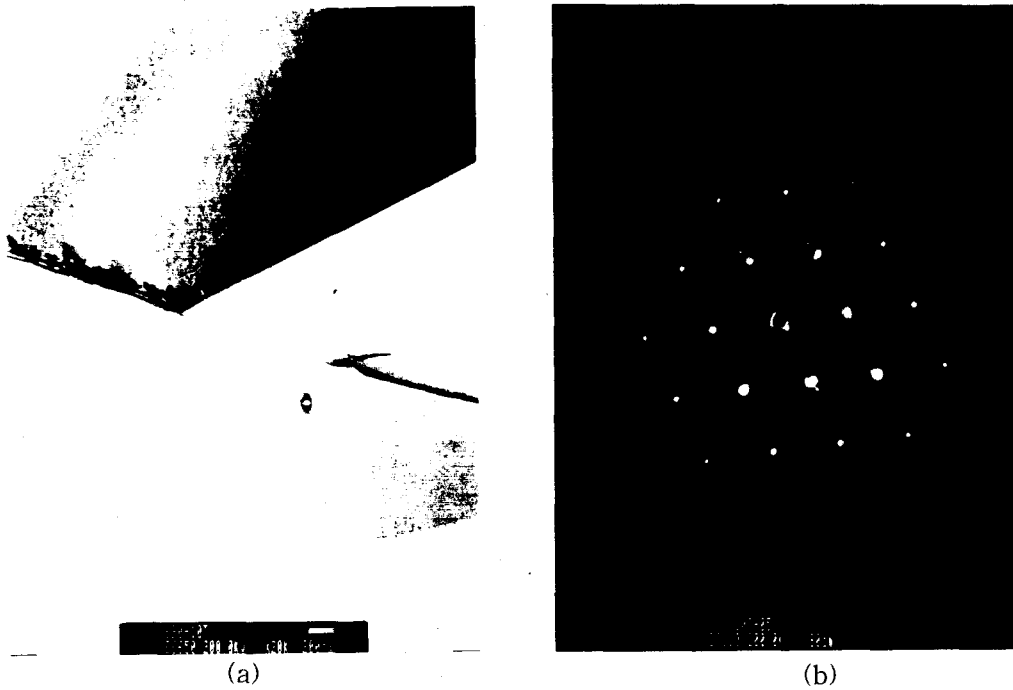


그림4. 결정입계에서 석출물의 불연속적인 분포를 나타내는 TEM 사진
(a : 명시야상, b : 석출물과 기지의 SADP, 1100℃ 10분 용체화처리)