

크롬계 탄화물의 분포와 형태가 니켈계 합금 600의 염기응력부식에 미치는 영향

김선재 · 최종호* · 성진경** · 김우곤 · 박순동 · 이창규 · 정용환 · 국일현

한국원자력연구소 원자력재료기술개발팀

*고려대학교 금속공학과

**산업과학기술연구소 비철재료팀

Effect of Distribution and Shape of Cr-Carbide Precipitates on the Caustic Stress Corrosion Cracking for Ni-Based Alloy 600

Sun-Jae KIM, Jong-Ho CHOI*, Jin K. SUNG**, Woo Gon KIM, Soon-Dong PARK,

Chang Kyu RHEE, Yong-Hwan JEONG and Il-Hiun KUK

Advanced Nuclear Materials Development Team

Korea Atomic Energy Research Institute, P.O. Box 105, Yusong, Taejeon 305-600

*Department of Metallurgy, Korea University, Seoul 136-701

**Non-ferrous Materials Team, Research Institute of Industrial Science & Technology, P.O. Box 135, Pohang 790-600

(1998년 4월 24일 받음, 1998년 6월 23일 최종수정본 받음)

초 록 320°C, 40% NaOH 용액의 autoclave에서 약 300wppm의 탄소를 함유하고 있는 15Cr-9Fe-balanced Ni 합금 판상시편에 대해 응력부식 저항성을 조사하였다. 부식시편은 700°C, 100시간 동안의 열처리로 합금내부에 석출될 수 있는 가능한 한 많은 양의 크롬계 탄화물을 석출시킨 후, 다시 재용해에 의해 크롬계 탄화물의 형태를 조절하는 800°C~950°C 범위의 최종열처리를 시행하고 급냉시킨 다음 U-자형으로 응력을 가하여 준비되었다. 최종열처리 온도가 올라감에 따라 시편들의 입계응력부식균열(IGSCC) 전파속도는 900°C까지는 거의 직선적으로 증가하다가 950°C에서는 700°C에서 얻은 값보다도 더 낮게 감소하였다. 즉, 크롬계 탄화물이 재용해되어 그 밀도가 감소함에 따라 IGSCC 저항성이 감소하다가 완전히 재용해된 950°C 열처리 조건에서 오히려 가장 큰 IGSCC 저항성을 나타내었다. 이와 같은 최종열처리 온도에 따른 니켈계 합금 600의 부식거동은 입계에 존재하는 크롬계 탄화물의 형태변화 때문이 아니라 입계에서 탄소-크롬계 탄화물-크롬간의 상평형에 의해 이루어지는 탄소의 입계편석량이 크롬계 탄화물이 존재할 때에는 열처리 온도에 따라 증가하다가 그것이 완전히 재용해 되었을 때 가장 낮아지기 때문인 것으로 생각된다.

Abstract 15Cr-9Fe-balanced Ni alloy (Ni-based alloy 600) containing about 300wppm carbon, stressed by U-bending, was corroded in the autoclave with 40% NaOH solution at 320°C, and then its corrosion behavior was investigated. Before stressing it using U-bending, additional heat-treatment in the ranges of 800°C~950°C in air had been performed to control distribution of Cr-carbide precipitates by their dissolution, after the precipitation of many Cr-carbides at 700°C for 100hr. As the additional heat-treatment temperature increased, the crack propagation rate of intergranular stress corrosion cracking (IGSCC) of the alloy increased almost linearly up to 900°C, and then decreased rapidly down, showing more lower rate at 950°C than at 700°C. It can be thought that the largest resistance to the IGSCC at 950°C might be because there was no carbon segregation at the grain boundary by the full dissolution of Cr carbides at 950°C although the carbon segregation under Cr-Cr carbide-C equilibrium at the grain boundary increased at increasing heat-treatment temperatures

1. 서 론

니켈계 합금 600은 가압경수로의 전열관으로 사용중인 재료로 전열관 가동조건에서 다양한 종류의 부식을 겪고 있다. 이중 2차측 염기성 분위기에서 발생하는 IGSCC (intergranular stress corrosion cracking)는 열처리 조건에 따라 그 부식저항성이 민감하게 변화한다고 알려져 있다. 지난 수 십년 동안 고용강화형 합금으로 알려져 있는 니켈계 합금 600의 열처리에 따른 크롬계 탄화물의 형태, 불순물의 편석 등과 같은 미세조직 변화와 caustic IGSCC

사이의 관계에 대한 원인을 규명하고자 수 많은 연구자들이 노력해 왔다.^{1~6)} 크롬계 탄화물은 열처리 시간이 길어짐에 따라 입계에 존재하는 형태가 continuous semicontinuous discrete로 변화하는데 이러한 변화의 원인은 크롬계 탄화물의 단위부피당 표면적을 감소시켜 전체 자유에너지를 낮추기 위한 것이다. 이때, 니켈계 합금 600을 700°C 부근에서 열처리하면 (thermal treated, TT) continuous 또는 semicontinuous 크롬계 탄화물이 형성되며 그와 함께 IGSCC 저항성이 증가한다. 한편, 불순물의 편석이 IGSCC에 영향을 줄 수 있다는 가능성은 다양한 환경과 재료들의

IGSCC 실험에서 입증되어 왔으나,⁷⁻⁹⁾ 니켈계 합금 600의 caustic IGSCC에서는 그 가능성이 상대적으로 경시되어 왔다. 그 이유는 불순물 편석이 잘 일어나는 조건인 TT 처리를 실시하면 오히려 caustic IGSCC의 저항성이 크게 증가하기 때문이다. 그래서, 일부 연구자들은 불순물의 입계 편석이 caustic IGSCC 저항성을 증가시킨다는 주장도 한다.¹⁰⁾ 그러나, 아직까지는 석출된 탄화물의 재용해와 형태의 변화에 따른 IGSCC와의 관계는 명확하게 설명되고 있지 않다. 또한, 입계부근의 크롬 고갈현상과 caustic IGSCC 저항성과의 사이에서 그 관계도 명확하지 않다. 이것은 니켈계 합금 600을 700°C에서 열처리할 경우 caustic IGSCC의 저항성은 열처리 후 짧은 시간 내에 증가하는 반면, 크롬 고갈현상은 caustic IGSCC의 저항성이 크게 증가한 후에도 존재할 뿐만아니라 오히려 크롬 고갈현상이 존재하지 않는 MA (mill annealed) 처리된 재료에서도 발견되기 때문이다.¹¹⁾

현재까지 보고된 결과들로부터 caustic IGSCC와 미세조직간의 상관관계는 입계에 탄소가 편석될 때 caustic IGSCC의 저항성이 감소하는 것으로 생각된다. Sung 등은 탄소함량이 20wppm 이하인 고순도재료 (불순물함량이 20wppm 이하)에서는 IGSCC를 거의 발견하지 못하였으나, 이 재료에 탄소를 300wppm 첨가하였을 때 심각한 IGSCC가 발견된다고 보고하였다.¹²⁾ 이들은 입계탄소의 역할이 니켈계 합금 600의 입계 dissolution rate를 증가시키기 때문이라고 설명하였다. 이와 유사한 설명이 Yamanaka에 의해서도 제기되었다.¹³⁾ 그는 700°C에서 열처리를 실시할 때 시간이 길어짐에 따라 caustic IGSCC 저항성이 증가하는 이유를 탄화물의 형성과 함께 C, B, P 등의 불순물을 탄화물 내부로 흡수시켜 입계의 불순물 양을 감소시키기 때문이라고 설명하였다. 그러나, 이 제안들은 불순물의 입계편석을 명확하게 측정하는 것이 아직까지는 거의 불가능하고, 열처리 조건에 따른 불순물의 편석거동과 IGSCC 저항성의 관계에 대한 설명이 부족하다는 문제점이 있다.

따라서, 우리는 다단계 열처리를 통한 니켈계 합금 600의 석출물의 재용해와 함께 수반되는 탄소의 용해도 증가 그리고 석출물의 분포와 형태가 변화되었을 때의 미세조직과 caustic IGSCC 저항성과의 관계를 설명하는데 큰 관심이 있다. 본 논문에서는 이를 위한 모델실험으로서 다양한 조건에서 열처리를 실시하여 크롬계 탄화물의 분포와 모양을 변화시킨 후에 U-자형으로 응력이 가해진 판상시편으로 염기성 분위기에서 응력부식열 실험을 실시하고 그때의 부식저항성 측정결과를 바탕으로 석출물의 재용해에 따른 탄소편석을 이론적으로 예측하고 그에 따른 Ni계 합금 600의 응력부식저항성을 평가하고자 하였다.

2. 실험 방법

염기성 분위기에서 약 300wppm의 탄소를 함유하고 있는 15Cr-9Fe-balanced Ni 조성의 니켈계 합금 600 판재 (Nuclear Grade, Conmeta Inc., U.S.A)에 대한 부식저항성을 측정하기 위하여 U-자형으로 응력을 가하는 시편으로 제작하여 SCC (stress corrosion cracking) 시험을 실시하였다. 부식시험에 사용된 판재의 조성을 표 1에 나타내었다. 시편을 U-자형으로 제조하기 전에 먼저 as-received 상태의 재료를 1100°C에서 20분 열처리 후 수냉을 실시하여 조직 중의 크롬계 탄화물을 기지내 탄소와 크롬으로 변환시키는 용체화 열처리를 하였다. 이 용체화 처리된 시편을 계속해서 700°C에서 100시간 동안 열처리를 실시하여 입계에 크롬계 탄화물이 가능한 한 많이 형성되도록 한 다음, 다시 800°C에서 8시간, 850°C에서 4시간, 900°C에서 2시간, 950°C에서 1시간씩 각각 최종 열처리를 하고 급냉하였다. 여기에서 채택된 최종열처리 조건에서 열처리하는 공기 중에서 하였으며, 냉각시킬 때에는 모두 수냉을 시켜 열처리에 의해 이루어지는 미세조직의 변화가 상온에서도 그대로 유지되도록 하였다. 이 다단계 열처리가 끝난 재료의 기지내 크롬계 탄화물의 분포는 인산 중에서 전해에 칭 (4V, 10sec)을 실시하고 광학현미경으로 관찰하였다. 또한, 열처리 된 시편의 예민화 정도는 double-looped EPR (electrochemical potentiokinetic reactivation)와 modified Huey 시험으로 확인하였다. 이때, modified Huey 시험에서는 가로, 세로가 각 30mm인 시편의 표면을 grit #600까지 연마한 후, 유리용기에 담겨 끓는 질산용액 내에 24시간 담가두었다가 무게변화를 측정하고 단위시간, 단위면적당 부식속도로 환산하여 분석하였다.

실제 부식실험을 위하여 다단계 열처리가 끝난 시편은 그림 1에 보인 규격대로 가공하고 U-자형으로 굽힌 다음, 이때 가해진 응력을 제거한 상태에서 다시 Inconel 600 재질의 볼트와 너트를 이용하여 U-자형의 간격이 1"가 되도록 조여 계속 응력이 가해지도록 부식용 시편을 제조하였다. 부식용 시편의 표면은 열처리 중에 형성된 산화막을 제거하기 위해 연삭을 한 다음 최종적으로는 0.5um 크기의 알루미나 분말로 polishing 처리를 하였고, 그 결과 시편의 두께가 약 1.9mm가 되도록 하였다. 부식실험은 320°C에서 40% NaOH 용액을 담고있는 Ni 200 재질의 autoclave 안에서 active-passive transition 조건인 약 100mV의 전위를 걸고 실시하였다. 대(counter) 전극으로는 Pt 판을 사용했으며, 기준(reference) 전극으로는 Ni 판을 사용하였다. 이때, autoclave 밖의 potentiostat를 이용하여 내부의 시편에 원하는 전위를 걸어주기 위하여 Inconel 600 선을

Table 1 Chemical composition of Alloy 600 made by Conmeta Inc.

Element	Ni	Cr	Fe	C	S	Mo	B	P	Co	Si	Mn	Al	Cu	Ti
Wt.%	74.5	15.6	7.2	0.03	<0.001	0.05	<50*	94*	0.03	0.12	0.21	1.3	0.06	0.20

(* μg/g)

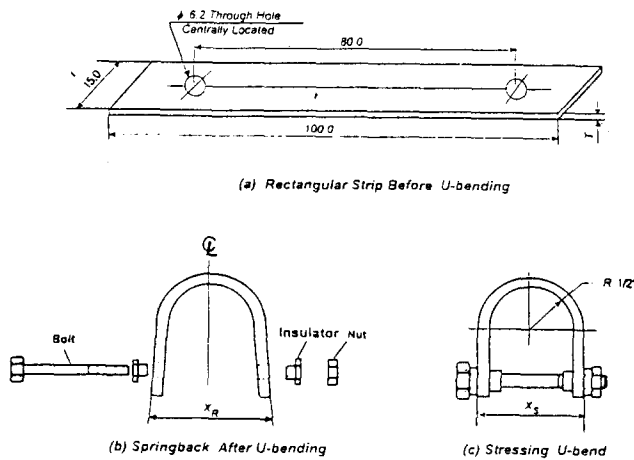


Fig. 1. Dimension of rectangular strip and stressed U-bended specimen; (a) rectangular strip before U-bending, (b) springback after U-bending and (c) stressing U-bend

점용접하여 연결하였다. 부식시험이 끝난 후에는 autoclave에서 시편을 꺼내서 아세톤과 물에서 차례로 초음파 세척하고 건조하였다. 건조된 시편은 광학현미경(O/M)을 이용하여 단면을 관찰하였으며, 발생한 균열의 형태는 입계의 모양과 크기가 일정하지 않아 시편의 길이방향에 대해 완전히 수직으로 발생하지 않으므로 그 균열의 성장정도를 판단하기 위하여 시편을 길이방향으로 마운팅 하고 이를 연

마하여 단면에서 나타나는 균열의 깊이를 측정하였다.

3. 결과 및 고찰

그림 2는 현재 원자력발전소의 전열관에서 사용되고 있는 일반적인 TT (700°C, 15hr)와 MA (940°C, 10min) 처리된 니켈계 합금 600 시편들을 U-자형으로 응력을 가하여 320°C, 40% NaOH 용액에서 20일과 7일 동안 각각 부식시킨 후 관찰한 전해에칭된 단면사진들을 대표적으로 비교하여 보인 것이다. 여기에서 사용된 전해에칭 조건은 니켈계 합금 600에서 크롬계 탄화물의 존재를 확인하기 위해 널리 사용되는 것이다. 결과적으로 TT와 MA 처리된 시편들은 각각 입계에 탄화물이 많이 존재하도록 한 것과 그렇지 않도록 열처리를 한 것을 의미하는데 그림 2에는 전체 균열의 모습을 관찰하기 위해 높은 배율을 요구하는 탄화물 사진을 보이지 않았지만 본 연구에서도 이와 똑 같은 경향의 미세구조를 갖는 것을 확인하였다. 이때, MA 처리된 시편은 입계에 크롬계 탄화물이 없기 때문에 전해에칭이 되지 않았지만 균열의 전과형태로부터 두 시편 모두 입계사이(intergranular, IG)에서 발생한 균열에 의해 파괴가 일어난 것을 관찰할 수 있었다. 7일간 부식된 MA 처리된 시편은 TT 처리된 시편보다도 두께도 두껍지만 부식시간이 짧음에도 불구하고 20일 부식된 TT 시편과 마찬가지로 시편을 절단시키는 큰 균열을 가지고 있음을 볼 수 있다. 이

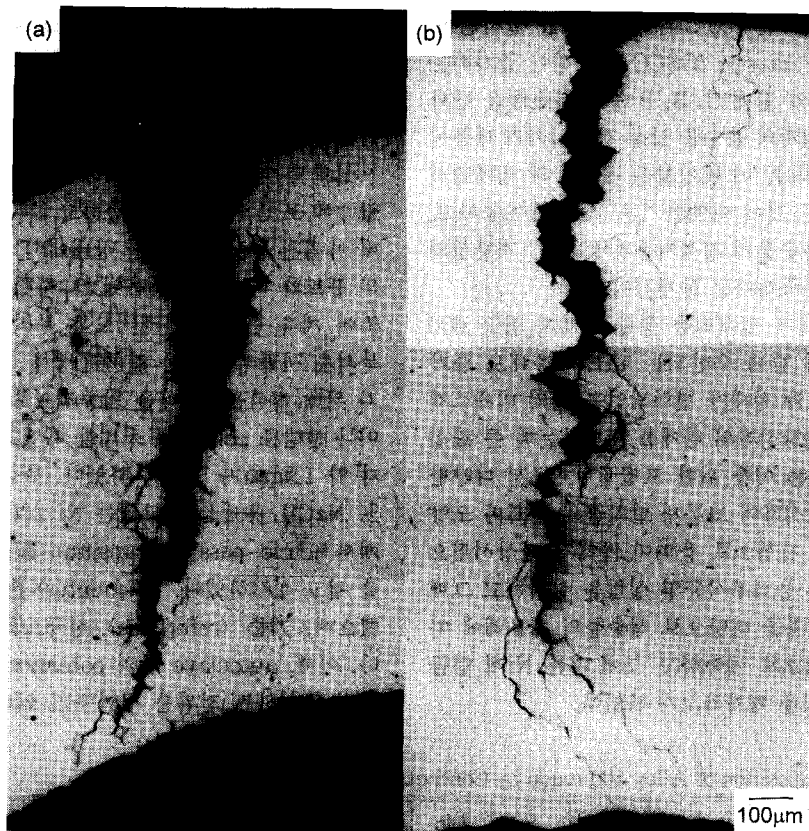


Fig. 2. O/M photographs of crack morphologies for U-bended Ni-based alloy 600 TT and MA specimens exposed to deaerated 40% NaOH solution at 320°C for (A) 20 days and (B) 7 days, respectively.

때, 320°C, 7일의 부식시간에는 TT 시편은 절단되지 않았음을 확인하고 계속 부식시험을 진행한 것이므로 MA 처리된 시편이 TT 처리된 시편보다 염기성 분위기에서의 IGSCC에 민감하다는 것을 의미한다.

일반적으로 니켈계 합금 600 시편은 700°C에서 10분 이상의 열처리를 하면 크롬계 탄화물이 석출되면서 입계 부근에서 크롬 양의 고갈로 야기되는 예민화가 최대로 관찰되는 조건에서도 충분한 caustic IGSCC 저항성을 나타낸다.⁵⁾ 즉, TT 열처리 시간에 따른 니켈계 합금 600의 예민화가 caustic IGSCC의 발생에 영향을 미치지 않는다. 그렇지만, MA 처리된 시편은 입계에서 크롬계 탄화물이 거의 존재하지 않는 것으로부터 시편이 예민화 되지 않았음을 알 수 있음에도 불구하고 TT 처리된 시편보다 더 빠르게 균열이 성장하는 것을 그림 2의 실험결과로부터 알 수 있다. 한편, TT와 MA 처리된 시편사이에서 뚜렷한 미세구조의 차이로는 TT 처리된 시편에서 금속기지에 과포화 되어 있는 탄소 원자가 Cr₇C₃ 또는 Cr₂₃C₆ 탄화물로 결정입계에 훨씬 많이 형성된다는 것이다. 그러므로, 염기성 분위기에서의 열처리

조건에 따른 니켈계 합금 600의 caustic IGSCC 저항성의 변화는 크롬 고갈에 의한 예민화와는 관계없이 크롬계 탄화물의 석출, 탄소 또는 불순물의 편석 등과 관련된 미세구조의 영향 때문에 일어나는 것으로 생각할 수 있다.

니켈계 합금 600에서 열처리에 의해 석출된 크롬계 탄화물의 형태와 분포를 고온에서의 재용해와 함께 변화시켜 염기성 분위기에서의 IGSCC 저항성의 영향을 자세히 분석하기 위해 먼저 1100°C에서 20분 동안 용체화 처리된 시편을 700°C에서 100시간 동안 열처리를 실시하여 입계에 크롬계 탄화물이 많이 형성되도록 한 다음, 다시 800°C에서 8시간, 850°C에서 4시간, 900°C에서 2시간, 950°C에서 1시간씩 각각 최종열처리를 하였다. 그때의 시편이 가지는 미세구조 변화를 전해에칭한 후 광학현미경으로 관찰하여 그림 3에 나타내었다. 700°C 열처리 조건에서는 입계와 입내에 미세하고 충분히 많은 크롬계 탄화물들이 석출되었음을 볼 수 있다. 입내에서 석출된 크롬계 탄화물들은 850°C 열처리 조건에서 이미 재용해가 이루어지고 있다. 또한, 입계에서 석출되었던 크롬계 탄화물들은 열처리 온도가 올라

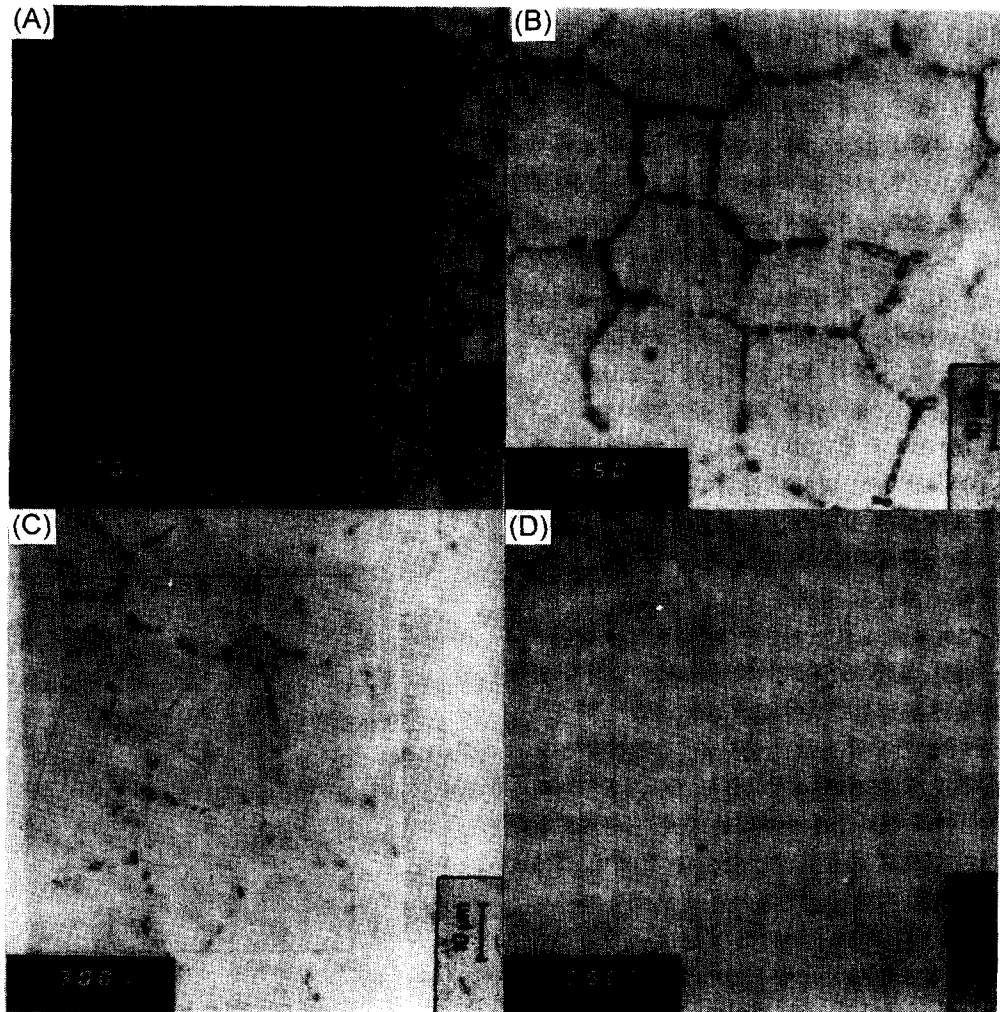


Fig. 3. O/M photographs for Ni-based alloy 600 specimens which were heat-treated at (A) 700°C for 100hr, and then subsequently heat-treated at (B) 850°C for 4hr, (C) 900°C for 2hr, and (D) 950°C for 1hr, respectively, in air.

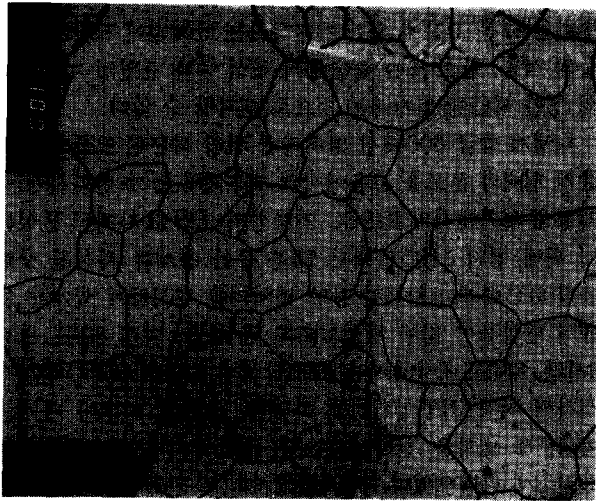


Fig. 4. O/M photograph for Ni-based alloy 600 quenched after the solution-treatment at 1100°C for 20min.

감에 따라 용해도 증가로 재용해가 이루어지는 것과 동시에 탄화물 자체의 표면에너지가 줄이기 위해 크기는 커지고 밀도는 감소하고 있다. 그 결과, 950°C 열처리 조건에서는 700°C의 열처리에 의해 입내와 입계에서 석출되었던 크롬계 탄화물들이 거의 재용해가 되었음을 분명하게 관찰할 수 있다. 그림 4는 1100°C에서 20분 동안 용체화 처리된 시편의 미세구조를 나타내었는데 이 시편에서는 크롬계 탄화물이 존재하지 않으므로 인산을 이용한 전해에칭으로는 조직사진을 얻지 못하였고, 브롬을 이용한 전해에칭으로 얻은 것이다. 이 미세구조로부터 비록 조대한 입자들이 관찰되기는 하지만 모든 입자들은 평균적으로 약 85~103 μm 이었다. 전 조건에서 관찰되지만 특히, 950°C와 용체화 열처리 조건에서 관찰되는 검은 색의 조대한 입자들은 EDS 분석 결과 원래부터 불순물로 들어있는 Ti이 공기 중의 열처리 결과로 생성된 TiN으로 확인되었다.

700°C에서 100시간 동안 열처리 한 후 니켈계 합금 600의 입계에서의 크롬 양은 동일조건 실험에서 Was 등이 관찰한 것처럼 본 연구에서도 약 12% 정도 될 것으로 예측된다.¹⁴⁾ 크롬계 탄화물의 형태와 분포를 조절하기 위해 이렇게 다단계 열처리를 실시한 이유는 입계에 크롬 양이 8% 미만일 경우에만 심한 IGSCC가 일어난다고 알려져 있으므로,¹⁵⁾ 입계에 크롬 고갈현상이 없으면서 크롬계 탄화물을 갖게 하고 동시에 기지의 탄소 함유량을 그 열처리 온도의 고용한계까지 갖게 하기 위해서였다. 즉, 최종열처리 온도가 올라감에 따라 탄화물에 존재하는 탄소가 용해도의 증가에 따라 기지 안으로 재용해되어 들어갈 것이며, 그에 따라 입계의 크롬 양은 각각의 최종열처리 온도에서 크롬의 확산속도에 따라 기지와 같거나 아니면 더 높게 나타날 것이다. 이러한 열처리 결과로부터 나타나는 미세조직에서는 입계 크롬 고갈현상이 나타나지 않을 것이며, 그에 따라 입계 크롬 고갈현상이 SCC에 미치는 영향을 제외시킬 수 있다.

그림 5는 크롬계 탄화물의 분포와 형태를 조절하기 위한 다단계 열처리에 따른, 혹은 있을지도 모를, 예민화 정도를

측정하기 위해 double-looped EPR과 modified Huey 시험을 한 결과를 나타낸 것이다. 보통 double-looped EPR 시험에서는 그 값이 10% DOS (degree of sensitization) 이하이면 예민화 되지 않은 것으로 판단할 수 있다.¹⁶⁾ 700°C에서 100시간 동안의 열처리 조건에서 시편에 대한 DOS 값이 매우 작으므로 이미 예민화가 제거되었음을 알 수 있고, 또한 열처리 온도가 올라감에 따라 그 값들이 거의 변화가 없으므로 예상한 대로 최종열처리에 의해서도 전혀 예민화 되지 않는다는 것을 알 수 있다. Modified Huey 시험에 의한 부식속도 또한 열처리 온도에 따라 거의 변화가 없고 매우 작은 것으로 보아 시편들이 예민화 되지 않았다는 double-looped EPR 시험결과를 지지하는 것으로 생각된다. 즉, 예민화 되지 않았다는 것은 입계에서의 Cr의 양이 결핍되지 않았다는 것을 지금까지의 연구자들의 보고로부터 알 수 있다.

다단계 열처리에 의해 입계에서 크롬 양을 고갈시키지 않으면서 크롬계 탄화물의 형태와 분포를 변화시킨 그림 3의

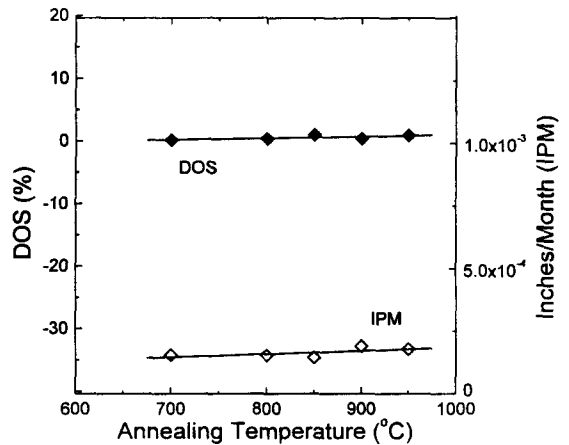


Fig. 5. The corrosion susceptibilities as a function of annealing temperature for multistep heat-treated Ni-based alloy 600 specimens obtained using double-looped EPR and modified Huey tests

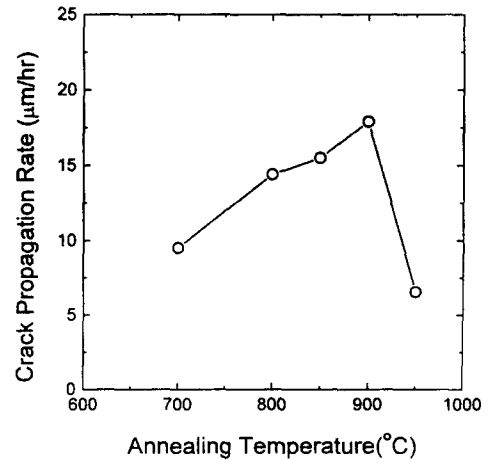


Fig. 6. Crack propagation rate as a function of annealing temperature for U-bended Ni-based alloy 600 specimens exposed to deaerated 40% NaOH solution at 320°C for 7 days after multistep heat-treatment.

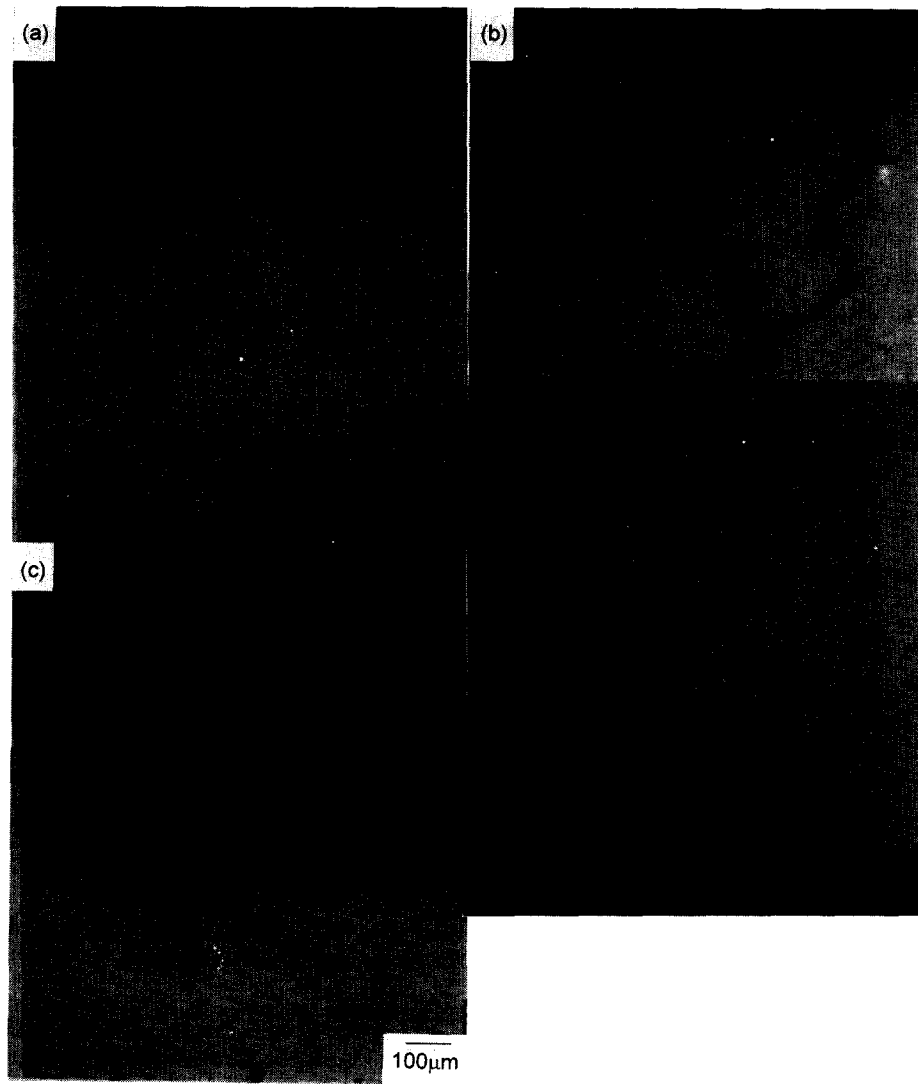


Fig. 7. O/M photographs of crack morphologies for U-bended Ni-based alloy 600 specimens exposed to deaerated 40% NaOH solution at 320°C for 7 days after the multistep heat-treatment; (a) 700°C for 100h, (b) 900°C for 2h, and (c) 950°C for 1h.

시편들을 염기성 분위기에서 부식실험을 하여 그 결과를 그림 6, 7과 8에 나타내었다. 그림 6과 7은 최종열처리를 거친 니켈계 합금 600을 320°C, 40% NaOH 용액의 autoclave에서 7일 동안 부식실험을 하여 얻은 균열 전파속도와 그때의 균열성장 형태를 보인 것이다. 여기에서 균열 전파속도는 단위 시간당 평균 균열 전파속도로서 시편을 길이 방향으로 마운팅 한 후 연마한 시편에서 발견되는 최대 균열 길이를 측정한 후 이를 부식시험에 소요된 시간으로 나누어 얻은 것이다. 최종열처리 온도가 올라감에 따라 균열 전파속도가 900°C의 열처리 온도 조건까지 거의 직선적으로 증가하다가 950°C에서는 700°C 조건에서 얻은 균열 전파속도 보다도 낮은 값으로 크게 감소하였다. 그림 7의 균열 사진에서 보인 것처럼, 열처리 온도가 올라감에 따라 주 균열로부터 발달된 가지들의 수가 크게 증가하고 있고, 900°C의 열처리 조건에서는 주 균열의 성장으로 시편의 단면이 완전히 절단되었음을 볼 수 있다. 그런데, 950°C의 열처리 조건에서는 700°C 열처리 조건에서 관찰된 것보다 균열의 길이가 더 짧고 단순하게 성장하고 있다.

한편, 그림 8은 다시 U-자형 시편을 제작하여 같은 조건으로 24일 동안 부식시켰을 경우의 시편의 단면사진을 보인 것이다. 이 부식조건에서는 모든 열처리 조건에서 시편의 주 균열들이 크게 성장하여 시편들을 절단시켰지만, 그림 7과 비교할 때, 부식기간을 길게 하였을 경우에도 900°C의 열처리 조건에서 가장 심한 균열들이 발생하였음을 관찰할 수 있었다. 이때, 950°C 열처리 조건에서는 균열에 의해 시편이 끊어지기는 하였지만 900°C에서 열처리된 시편에 비해 상대적으로 매우 단순하게 하나의 균열만 성장하였음을 관찰할 수 있다. 따라서, 다단계 열처리에 의해 크롬계 탄화물의 분포와 형태를 조절하였을 때, 입계에서 크롬계 탄화물이 재용해 됨에 따라 탄화물의 불연속적인 분포와 함께 IGSCC에 대한 저항성이 감소되다가, 크롬계 탄화물이 완전히 재용해 되면 다시 그 저항성이 커진다는 것을 알 수 있다. 그러나, 7일 동안 부식시험 된 시편들 중 950°C에서 열처리된 시편(그림 6C)과 MA 처리된 시편(그림 2B)은 그 열처리 온도가 비슷하지만, MA 처리된 시편에서 발생한 균열은 950°C에서 최종열처리 된 시편에서 보다

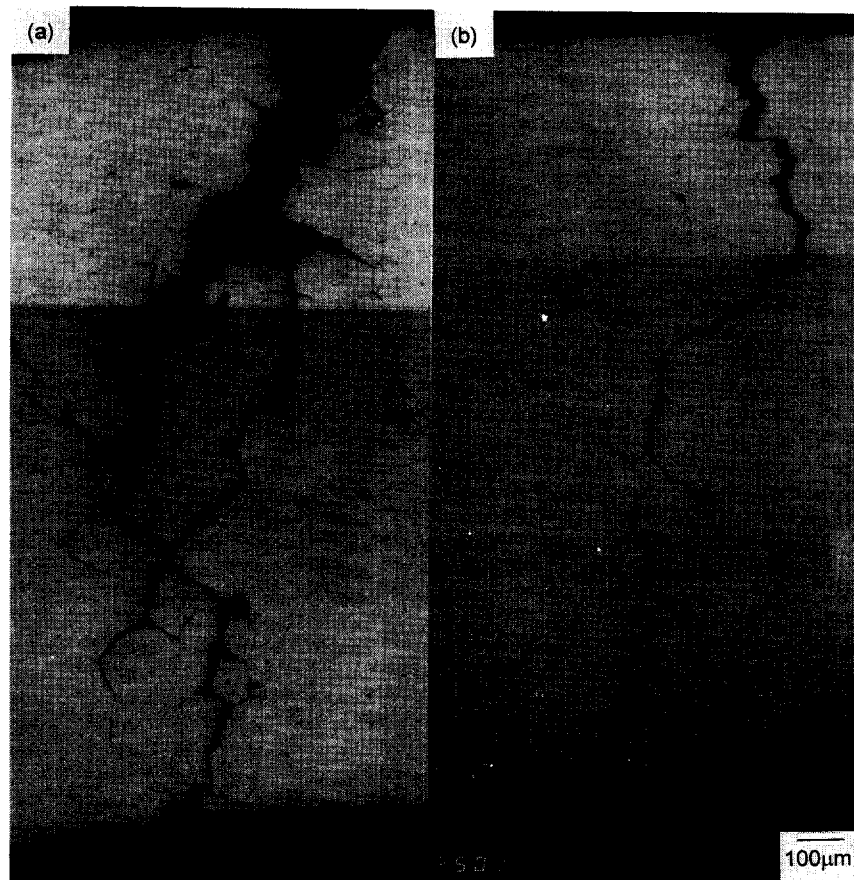


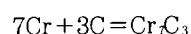
Fig. 8. O/M photographs of crack morphologies for U-bended Ni-based alloy 600 specimens exposed to deaerated 40% NaOH solution at 320°C for 24 days after the multistep heat-treatment; (a) 900°C for 2h and (b) 950°C for 1h.

상대적으로 매우 빨리 성장하여 시편을 빠르게, 거의 절단시켰다. 그 결과 비슷한 열처리 온도를 거치고 입계에서 석출된 크롬계 탄화물이 거의 관찰되지 않음에도 MA 처리된 시편의 IGSCC 저항성이 매우 낮게 나타났다. 또, 같은 부식조건에서 850°C 이하의 다단계 열처리 되어 입계에 크롬계 탄화물이 많은 시편들 보다도 오히려 MA 시편의 IGSCC 저항성은 낮았다. 이와 같은 결과로부터 입계에 존재하는 크롬계 탄화물의 형태 변화와 밀도차이가 염기성 분위기에서의 IGSCC에 의한 균열 성장에 직접적인 영향이 되지 않았다는 것을 추측할 수 있다.

열처리 온도의 증가에 따른 크롬계 탄화물 형태는 탄화물의 표면에너지를 줄이기 위해 또는 기지내의 탄소고용도의 증가에 따라 형태는 불연속해지며 분포상 특성은 탄화물의 입계 밀도가 낮아진다는 점이다. 또한, 탄소 고용온도까지는 온도가 증가할수록 크롬계 탄화물이 감소하고 그 형태는 불연속 해지면서 동시에 크롬 고갈현상은 없고 B, P와 같은 일반적인 불순물들은 입계 편석이 점차로 줄어들 것이다. 따라서, 열처리 온도가 증가하면 입계는 상대적으로 깨끗해지게 된다. 그런데, Totsuka 등에 의해 제시된 바와 같이 깨끗한 입계는 IGSCC 저항성이 매우 크다고 보고되었다.¹⁷⁾ 또한, Sung 등은 20wppm 이하로 탄소함량과 다른 불순물 함량이 매우 낮은 니켈계 합금 600 고순도재료에서는 염기성 분위기에서 IGSCC가 거의 발생하지 않는

반면에, 이 재료에 탄소함량을 300wppm으로 높였을 때 IGSCC가 심하게 발생한다고 보고하였다.¹²⁾ 한편, 최종열처리 온도가 올라가면 니켈계 합금 600의 입내 또는 입계에서 석출되어 있는 크롬계 탄화물이 재용해됨에 따라 기지내의 탄소 고용도가 증가하여 탄소의 양이 많아질 것이다. 즉, 열처리 온도가 증가하면 재료내의 높은 고용도를 유지하기 위해 더 많은 탄소가 필요하고, 그 때문에 석출되어 있던 탄화물이 재용해되어 크롬과 탄소를 분해되면서 재료에서의 고용되는 탄소량이 증가게 된다. 또한, 탄소가 완전 고용된 상태를 가정하면 편석되는 탄소의 양은 McLean의 결과¹⁸⁾로부터 입내보다는 입계에서 많다. 이때, 재료의 탄소 고용도란 일반적으로 재료자체가 탄소를 고용할 수 있는 한계를 나타내지만, 입계 탄화물을 갖는 니켈계 합금 600의 고용도는 탄소-크롬계 탄화물-크롬간의 상평형단계에 의해서 그 값이 결정되어야 한다.

그림 9는 탄소-크롬계 탄화물-크롬간의 상평형 단계를 열역학적으로 고려하여 기지상과 입계에서의 탄소의 활동도를 계산하여 나타낸 것이다 이 결과는 니켈계 합금 600에서 주로 관찰되는 Cr₇C₃를 형성할 때 나타나는 Gibbs 자유에너지 변화를 다음과 같이 표현하여 계산한 것이다.



$$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \{a_{\text{Cr}_7\text{C}_3} / [(a_{\text{Cr}})^7 \times a_{\text{C}}^3]\}$$

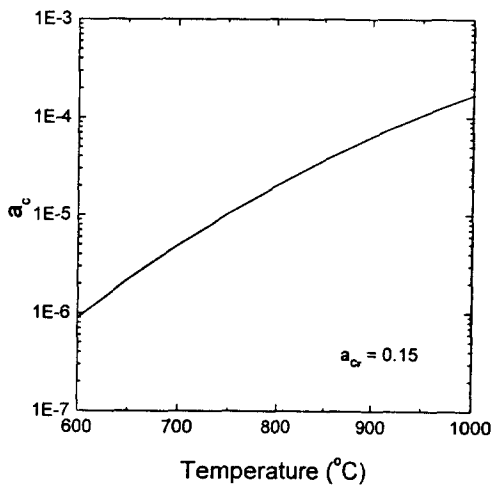


Fig. 9. Carbon activity calculated from Cr-Cr₇C₃-C equilibrium at the grain boundary

여기에서 ΔG 는 Cr₇C₃에 대한 Gibbs 표준자유에너지, a_c 는 x성분의 활동도, R은 기체상수, T는 켈빈온도를 의미한다. 평형상태에서 $\Delta G = 0$, $a_{Cr_7C_3} = 1$ 이므로 $\Delta G^\circ = 7RT \ln a_{Cr} + 3RT \ln a_C$ 이다. 탄소의 활동도를 구하기 위해 계산에 필요한 ΔG° 값은 쉽게 구할 수 있는 JANAF에 있는 값을 이용했고, 상대적으로 많이 들어있는 Cr의 활동도 a_{Cr} 의 값은 활동도계수를 1로 가정하여 $X_{Cr} (=0.15)$ 을 그대로 사용하였다. 또한, 예민화 확인실험으로부터 알 수 있듯이 각 열처리 온도에서 크롬 고갈은 거의 없었으므로 계면에서의 크롬 양은 거의 일정하다고 할 수 있다. 따라서, 이와 같은 계산결과로부터 살펴보면 최종 열처리 온도가 올라가면 입계의 활동도가 증가하므로 열처리 온도가 올라감에 따라 입계에서의 탄소농도가 높아짐을 알 수 있다.

그러므로, 최종열처리 온도가 높고 입계에서만 탄화물이 존재한다면, Cr₇C₃ 또는 Cr₂₃C₆와 같은 탄화물들이 포함하고 있는 탄소 함유량이 그 주변(입계와 기지) 보다 많으므로, 열역학적으로 탄화물과 계면에서 평형을 이루는 탄소 또한 그 주변보다 높아야 한다. 또한, 크롬계 탄화물이 입계에 존재하고 최종열처리 온도가 높다면 입계에서의 탄소의 편석은 탄화물 부근에서는 최종열처리 온도가 높을수록 많을 것이다. 이런 관점에서 본다면 900°C까지의 최종열처리 온도증가에 따른 IGSCC 전파속도의 증가는 열처리 온도의 증가에 따른 입계 탄화물의 형태변화가 아니라 국부적인 입계 탄소편석의 증가로 설명할 수 있다. 또, 950°C의 조건에서 IGSCC 저항성이 제일 큰 이유는 낮은 열처리온도에 비해 이 조건에서는 탄화물이 거의 관찰되지 않으므로 (그림 3d) 이 재료가 원래부터 가지고 있는 탄소를 기지가 충분히 고용함에 따라 (탄소고용온도: 910°C 부근)¹⁷⁾ 입계의 탄소편석이 오히려 상대적으로 감소했기 때문인 것으로 생각된다. 이때, 950°C에서 최종열처리 된 시편과 MA 처리된 시편의 IGSCC 저항성의 차이는 MA 처리조건이 노냉단계를 거치기 때문에 MA 처리된 시편에서 열처리에 의해 고용되어 있던 탄소가 냉각 중에 950°C에서 최종열처리를 하여 급냉하였을 경우보다 더 심하게 편석되기 때문인

것으로 사료된다. 결론적으로, 니켈계 합금 600의 염기응력부식거동을 좌우하는 것은 크롬계 탄화물의 형태변화 때문이 아니라 크롬계 탄화물의 존재에 따른 탄소의 입계편석 때문인 것으로 생각된다.

4. 결 론

320°C, 40% NaOH 용액에서 약 300wppm 탄소를 함유하고 15Cr-9Fe-balanced Ni 조성을 갖는 시편을 U-자형으로 응력을 가한 상태에서 부식저항성을 조사하였다. U-자형으로 응력을 가하기 전에 재용해에 의해 합금내부에 석출된 크롬계 탄화물의 형태를 조절하는 다단계 열처리로서 700°C에서 100시간 동안 열처리 한 다음, 다시 800°C ~ 950°C 범위에서 온도를 올리면서 최종열처리를 시행하고 급냉하였다. 최종열처리에 의해 예민화 되지 않았던 시편들은 열처리 온도가 올라감에 따라 입계부식균열 전파속도가 900°C의 열처리 조건까지는 거의 직선적으로 증가하다가 950°C의 열처리 조건에서는 700°C에서 열처리 된 시편 보다도 그 속도가 급격하게 낮아졌다. 이것은 크롬계 탄화물이 입계에 존재할 때에는 탄화물의 크기증가와 함께 그 밀도가 감소함에 따라 균열전파속도가 증가하다가, 탄화물이 완전 용해되었을 때 균열전파속도가 감소하는 것으로 생각한다. 또한, 탄소-크롬계 탄화물-크롬간의 상평형에 대해 열역학적으로 고려할 때, 열처리 온도가 높고 입계에 탄화물이 존재하는 상태에서는 낮은 열처리 온도에서 보다 더 많은 탄소의 입계 편석이 일어나는 것으로 계산된다. 따라서, 950°C 최종열처리 조건에서의 시편이 오히려 높은 입계부식균열 저항성을 보이는 것은 입계에서의 탄소-탄화물-크롬간의 상평형에 의해 이루어지는 탄소의 입계편석량이 크롬계 탄화물이 약간 존재할 때 보다도 완전 재용해 되었을 때 가장 낮기 때문인 것 같다.

참 고 문 헌

1. G.P. Airey, Corrosion, **36** (1980) 9
2. P.H. Berge, J.R. Donati, B. Prioux, and D. Villard, Corrosion, **33** (1977) 425
3. J.R. Crum, Corrosion, **38** (1982) 40
4. S.M. Bruemmer, L.A. Charlot, and C.H. Heneger, EPRI Report NP-4465, Feb. 1986
5. H. Nagano and H. Kajimura, Proc. of the 7th Int'l Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (1995) 291
6. T.M. Angeliu, J.K. Sung, and G.S. Was, Proc. of the 5th Int'l Symp. On Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, (1991) 475
7. F.P. Ford and P.L. Anderson, Proc. of the 3rd Int'l Symp. On the Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Plants-Water Reactors, (1987) 789

8. C.H. Shen and P.G. Shewmon, *Met. Trans. A*, **21A** (1990) 1261
9. J.R. Cels, *J. Electrochem. Soc.*, **123** (1976) 1152
10. N. Pessel, G.P. Airey, and B.P. Lingenfelter, *Corrosion*, **35** (1979) 100
11. N. Totsuka et al. *Corrosion*, **43** (1987) 505
12. J.K. Sung, J. Koch, T. Angeliu, and G.S. Was, *Metall. Trans. A*, **23A** (1992) 2887
13. K. Yamanaka, *Zairyo-to-Kankyo*, **41** (1992) 461
14. G.S. Was and R.M Kruger, *Acta Metall.* **33** (1985) 1225
15. G.S. Was and V.B. Rajan, *Metall. Trans. A*, **18A** (1987) 1313
16. M.-K. Ahn, H.-S. Kwon, and J.-H. Lee, *Corrosion*, **51** (1995) 441
17. N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragnoing, and Z.S. Smialowska, *Scripta Met.*, **20** (1986) 1035
18. D.McLean, *Grain Boundaries in Metal*, p.116, 1957, Clarendon Press, Oxford