

## 가공열처리에 의한 Alloy 600 재료의 결정립계특성 변화와 입계부식 및 1차측 응력부식균열 거동

김진\* · 한정호 · 이덕현 · 김영식\* · 노희숙\*\* · 김근홍\*\* · 김정수

한국원자력연구소 증기발생기재료

\*안동대학교 재료공학과

\*\*국방과학연구소

### Grain Boundary Character Changes and IGA/PWSCC Behavior of Alloy 600 Material by Thermomechanical Treatment

J. Kim, J. H. Han, D. H. Lee, Y. S. Kim,\* H. S. Roh,\*\* G. H. Kim\*\* and J. S. Kim

Steam Generator Materials Projects, Korea Atomic Energy Research Institute

\*Dept. of Material Science and Engineering, Andong National University

\*\*Agency for Defense Development

(1999년 7월 7일 받음, 1999년 8월 5일 최종수정본 받음)

**초 록** 가공열처리에 의한 결정립계조절 개념을 이용하여 Alloy 600 재료의 결정립계특성과 부식특성을 조사하였다. 가공열처리에 따른 결정립계특성 변화를 EBSP로 분석하였으며, 결정립계특성 변화가 입계부식 및 응력부식균열 거동에 미치는 영향을 평가하였다. 가공열처리 반복에 따른 각 단계에서의 CSL 입계의 분율 변화가 두드러지지 않는 반면, 상용재료에 비하여 CSL 분율이 약 10% 이상 향상된 결과를 얻었다. 결정립계특성 변화에 따라 입계부식 저항성이 현저하게 증가하였으나, 1차측 응력부식균열 특성에 있어서는 가공열처리를 반복할수록 과당시간과 최대하중이 감소하고 평균 균열성장속도가 증가하였으며 2차 균열이 억제되는 결과를 얻었다. 결정립계의 'fine tuning' 기구가 이러한 부식거동변화에 작용한 것으로 해석할 수 있었다.

**Abstract** Grain boundary characteristics and corrosion behavior of Alloy 600 material were investigated using the concept of grain boundary control by thermomechanical treatment(TMT). The grain boundary character distribution (GBCD) was analyzed by electron backscattered diffraction pattern. The effects of GBCD variation on intergranular attack(IGA) and primary water stress corrosion cracking(PWSCC) were also evaluated. Changes in the fraction of coincidence site lattice(CSL) boundaries in each cycle of TMT process were not distinguishable, but the total CSL boundary frequencies for TMT specimens increased about 10% compared with those of the commercial Alloy 600 material. It was found from IGA tests that the resistance to IGA was improved by TMT process. However, it was found from PWSCC test that repeating of TMT cycles resulted in the gradual decrease of the time to failure and the maximum load due to change in grain boundary characteristics, while the average crack propagation rate of primary crack increased mainly due to suppression of secondary crack propagation. It is considered that these corrosion characteristics in TMT specimens is attributed to 'fine tuning of grain boundary' mechanism.

### 1. 서 론

Ni-base 합금인 Alloy 600 재료는 적당한 고온 강도와 우수한 내식성을 가지므로 원자력 발전소의 증기발생기 전열관 재료로 사용되고 있다. 그러나 원전 가동년수가 증가함에 따라 재료의 미세조직특성, 응력상태 그리고 가동 환경인자들이 복합적으로 작용하는 조건에서 1, 2차측 응력부식균열을 포함한 다양한 부식손상을 일으킨다.<sup>1)</sup> 이러한 부식손상 기구해석, 원인규명 등에 관한 연구가 다각적으로 많이 진행되어 왔으며,<sup>2-5)</sup> 최근에는 결정립계특성 조절개념<sup>6)</sup>을 도입하여 물성을 향상시키고자 하는 연구들도 시도되고 있다.<sup>7-9)</sup>

결정립계특성 조절이란 재료의 제조공정 변수 중에 가공열처리 등의 방법으로 결정립계 구조를 변화시키므로써 재료의 물리적, 기계적, 화학적 특성 등을 향상시키는 기술이다. 재료의 결정립계는 높은 에너지 상태의 high angle grain boundary (HAGB)와 낮은 에너지를 갖는 low angle grain boundary (LAGB), 그리고 HAGB중에서도 결정립간의 특수한 방위관계로부터 coincidence site lattice (CSL) 조건을 만족하는 낮은 에너지 상태의 특수한 결정립계 (special HAGB)로 구분된다.<sup>10)</sup> 1960년대 이후 CSL 입계가 재료물성에 미치는 특수한 효과에 대한 연구가 꾸준히 진행되어 왔으나,<sup>11-13)</sup> 결정립계 분석기술의 제한적 요소들로 인하여 큰 발전을 이루지 못하였다. 그러나

†) 전 안동대학교 대학원 재료공학과

Table 1. Thermomechanical treatment conditions for process I, II.

TMT I		TMT II	
Specimen Designation	Process	Specimen Designation	Process
S-1	70% CR → 1050°C, 20min.	S-2	70% CR → 1030°C, 15min.
C1-1	S-1 + 30%CR → 1030°C, 20min	C1-2	S-2 + 30%CR → 1030°C, 5min.
C2-1	C1-1 + 30%CR → 1030°C, 20min	C2-2	C1-2 + 30%CR → 1030°C, 5min.
C3-1	C2-1 + 30%CR → 1030°C, 20min	C3-2	C2-2 + 30%CR → 1030°C, 5min.

80년대에 결정립계의 회전축과 각도를 단시간 내에 해석할 수 있는 EBSP (electron backscattered diffraction pattern)<sup>14)</sup>가 개발되므로써 결정립계특성 해석 분야의 연구가 실질적으로 활성화되었다.

Alloy 600 재료의 물성향상을 위하여 적절한 가공열처리 (TMT : thermomechanical treatment) 를 적용하여 CSL 입계분율을 증가시킬 경우 결정립계특성 변화에 의한 부식저항성 향상효과가 나타나는 것으로 알려져 있다.<sup>15, 16)</sup> 본 연구에서는 결정립계특성 조절이 Alloy 600 재료의 부식특성에 미치는 영향을 평가하기 위하여, 몇 가지의 가공열처리 조건을 설정하고 이에 따른 CSL 입계의 분포변화를 분석하였으며, 가공열처리된 재료의 입계부식 (intergranular attack ; IGA) 및 1차측 응력부식균열 (primary water stress corrosion cracking ; PWSCC) 거동을 조사하였다.

## 2. 실험 방법

### 가공·열처리

실험에 사용된 Alloy 600 후판의 주요성분은 C:0.032 %, Ni:75.3 %, Cr:15.5 %, Fe:7.9 %이다. 이를 두께 25 mm의 일정한 길이로 절단가공한 다음, 냉간압연과 열처리를 반복하는 표 1의 TMT I, II 두가지 조건의 시편을 준비하였다. 단계별 가공도와 공정단계 횟수는 식  $(1-r_1) = (1-r_1)^n$ 에 의해서 결정되었다.<sup>16)</sup> 여기서  $r_1$ 는 용체화처리후 각 단계별 가공도의 양,  $r_1$ 는 필요한 가공도의 총량,  $n$ 은 가공 횟수이다. 열처리 조건에서, 결정립계와 입내의 탄화물 석출영향을 배제하고 결정립계특성의 변화 영향만을 고려하기 위하여, 각 단계에서의 열처리 온도를 탄소 고용온도보다 높은 온도인 1030°C로 정하였다. 단, 용체화 열처리 (SA) 조건에서 초기 결정립크기를 달리할 목적으로 TMT I - 1050°C, TMT II - 1030°C로 정하였다. 그리고 TMT II 조건에서는 결정립성장을 최소화하기 위하여 열처리시간을 줄였다. 모든 열처리는 Ar 분위기에서 수행하였으며, 열처리 후 수냉하였다.

### 미세조직 관찰

입내, 입계탄화물의 존재 여부는 인산용액 (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 80 ml + 증류수 10 ml) 중에서 전해에칭을 통하여 확인하였으며, 미세조직은 1~2% bromine 용액 (bromine + 메탄올)을 사용하여 관찰되었다. 결정립크기는 미세조직 사진을 이용하여 image analyzer로 측정하였다. 이때 쌍정립계는 결정립계에 포함되지 않았으며, 약 200개의 결정립에 대한 분석으로부터 평균 결정립크기를 정하였다.

### 결정립계특성 분석

표 1의 가공열처리 시편을 각각 5×5×1 (t) mm규격으로 가공하여 0.05 μm 알루미늄으로 최종 연마한 다음, 인산용액에서 전해연마하고 (3 V, 30초), 최종적으로 ion thinning으로 표면거칠기를 최소화시킨 시편으로 결정립계특성을 분석하였다. 결정립계특성 분석은 Philips사의 XL 30 FEG-SEM과 TexSem Lab. Inc.사의 OIM (orientation imaging microscopy)으로 수행되었다. EBSP 분석은 가속전압 30 kV, 배율 80~130배, working distance 25 mm, step width 5~10 μm의 조건에서 900×900 또는 1500×1500 μm<sup>2</sup> 면적에 대해 수행되었다. 이 분석으로부터 각 시편의 OIM mapping과 CSL 분포도 결과를 얻었다. OIM에서 관찰된 image는 70° 기울어진 상태에서 얻어진 것이기 때문에 분석된 부위의 결정립계들을 확인하기 위하여, OIM 분석이 끝난 시편을 초음파세척한 뒤 다시 bromine용액으로 에칭하여 대응되는 부분의 결정립과 결정립계를 광학현미경으로 관찰하였다.

### 입계부식시험

각 시편의 결정립계특성에 따른 입계부식 정도의 차이를 조사하기 위하여, ASTM A 262 practice B 기준에 따라 ferric sulfate + H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 묽은 용액 중에서 72시간 동안 침지시험을 수행하였다. 시험에 사용된 시편들이 입계예민화에 따른 입계부식평가용으로 준비된 것이 아니기 때문에 이 시험법을 적용하는 것이 적절치 못하나, 결정립계특성 변화의 영향을 간접적으로 평가하기 위하여 이를 적용하였다. 침지시험 후 시편의 무게감량을 mdd (mg/dm<sup>2</sup>/day)로 계산하여 부식속도를 결정하였고, 광학현미경으로 시편 단면을 관찰하여 입계부식 정도를 비교평가하였다.

### 1차측 응력부식균열시험

가공열처리 시편의 결정립계특성 변화에 따른 PWSCC 특성평가는 단기간 내에 평가가 가능한 hump시편을 이용하여 수행되었다.<sup>17)</sup> Hump 시편, PWSCC 시험장비 및 시험조건에 대한 내용은 이미 보고된 문헌에 상세하게 기술되었다.<sup>18)</sup> 원전 1차측 냉각수조건을 동일하게 모사하는 360°C, 2900 psi 조건에서 strain rate 2.63×10<sup>-7</sup>/sec으로 정속인장시험 (CERT)을 실시하였다. CERT 시험으로부터 얻어지는 파단시간 (time-to-failure)에 대한 결과로써 각 시편의 PWSCC 민감도를 평가하였으며, SEM을 이용한 파단면 관찰로부터 입계균열양상을 조사하였다.

### 3. 결과 및 고찰

#### 미세조직

TMT I, II 시편내의 탄화물 존재여부를 조사한 결과, 결정립내와 결정립계에 탄화물이 거의 존재하지 않음을 확인하였다. 따라서 탄화물이 석출되지 않도록 하기 위한 탄소 고용온도 이상에서의 용체화처리가 적절하였음을 알 수 있다. 각 단계에서 가공열처리에 의해 재결정과 결정립성장이 진행된 equi-axial 형태의 미세조직이 발달되었음을 확인하였다. 그림 1은 각 단계에서 얻어진 시편 표면과 내부의 평균 결정립크기를 측정된 결과이다. 초기 결정립크기를 다르게 하기 위하여 SA 열처리온도를 달리한 결과, TMT II의 초기 결정립크기가 TMT I에 비해 약 30~40 $\mu\text{m}$  정도 작아졌다. 그리고 초기 SA 처리후 30% 가공과 열처리의 반복과정 중 첫 번째 단계(C1)에서 결정립크기가 많이 감소하며 이후 과정에서는 큰 변화가 없음을 알 수 있다. 열처리시간을 줄인 TMT II의 결정립크기가 TMT I에 비해 약 40~60  $\mu\text{m}$  정도 작아진 결과를 보였다. 또한 시편 표면과 내부의 결정립크기에 차이가 있음을 관찰할 수 있었다. 이는 냉간압연에 의해 발생하는 시편 표면과 내부의 가공도 차이가 재결정과 결정립성장 과정에 영향을 미치기 때문으로 해석된다.<sup>19)</sup>

#### 결정립계특성 분석

그림 2는 OIM 분석결과와 예(S-1)를 나타낸 것이다. 그림 2-a는 결정립계 분석 map이며, (b)는 (a)의 분석부위를 다시 bromine 용액으로 에칭하여 광학현미경으로 관찰한 것이다. 시편을 기울인 상태에서 얻어진 OIM map (a)에서 결정립이 상하로 늘어진 모습을 보이나, 광학현미경으로 관찰한 (b)와 비교하여 볼 때 모든 결정립계들이 OIM map 결과와 잘 대응되고 있음을 볼 수 있다.

본 연구에서는 HAGB중  $\Sigma 1 \sim \Sigma 29$  까지만의 special boundary를 CSL 입계로 정의하였으며,  $\Sigma 29$  이상은 random boundary로 간주하였다. TMT I과 II의 각 시편으로부터 얻어진 결정립계특성 분석결과를 그림 3에 나타내었다. 그림에서 볼 수 있듯이, TMT I, II 두 조건 모두에서 전체 결정립계 중 약 50% 이상이  $\Sigma 1 \sim \Sigma 29$ 까지의 CSL 입계인 것으로 분석되었다. 특히 전체 CSL 입계 중 약 70~80% 정도는  $\Sigma 3$ 의 쌍정립계이며(그림 2-a에서 굵은 선으로 나타나는 입계), 나머지 CSL 입계 중에서도 쌍정립계와 관련되는  $\Sigma 3^n$  ( $n=1, 2, 3 \dots$ ) 입계가 대부분을 차지하므로써, 전체 CSL 입계분포에 있어서 쌍정립계와의 인접 결정립계의 기여가 큼을 알 수 있다.

TMT I, II의 모든 시편에서 가공열처리 반복에 따른 CSL 입계분율의 향상효과가 두드러지게 나타나지 않았지만, 상용 Alloy 600 재료의 CSL 분율이 약 40% 정도이라는 점<sup>20)</sup>을 감안할 때, 본 연구의 가공열처리로부터 CSL 분율이 약 10% 이상 향상되었음을 알 수 있다. 결정립크기에 따른 CSL 입계분율 연구결과<sup>20)</sup>로부터 결정립크기가 각각 약 100~150  $\mu\text{m}$ 와 60~110  $\mu\text{m}$  정도인 TMT I과 II에서 얻어질 수 있는 CSL 입계의 상한치가 각각 50%와 60% 정도인 점을 참고할 때, 본 연구에서와 같이 재결정

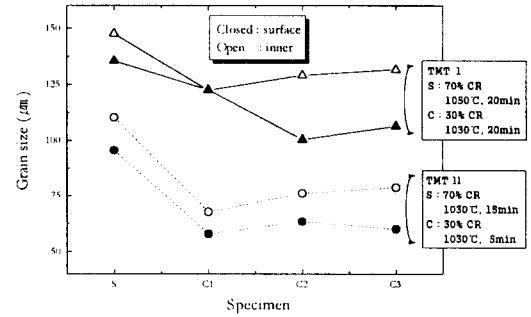


Fig. 1. Variation of average grain size with TMT process.

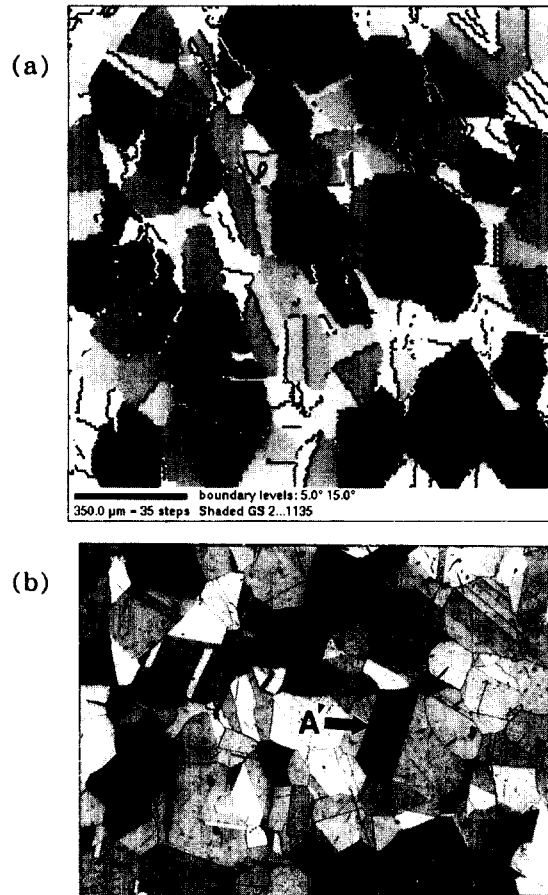


Fig. 2. OIM image for S-1 specimen(a) and the corresponding optical microstructure(b).

온도(약 680~730 $^{\circ}\text{C}$ )<sup>21)</sup>보다 훨씬 높은 온도에서 열처리할 경우 초기단계에서 재결정후 결정립성장 영향으로 CSL 입계밀도가 거의 포화에 이르게 됨을 알 수 있다.

SA 이후 단계에서의 CSL 분포는 쌍정 관련 결정립계의 형성에 의해 변화하게 된다는 것을 확인할 수 있다. 즉, 그림 3에서 볼 수 있는 바와 같이, SA 이후 C2까지의 단계에서  $\Sigma 3$ 의 쌍정립계 분율이 감소하는 반면, 쌍정립계의 인접 입계에 해당하는  $\Sigma 9$  입계가 증가하는 경향이 뚜렷하다. 이러한 점은 열처리시간이 길었던 TMT I 조건에서 더욱 분명하다. 따라서 TMT I 조건에서 가공열처리의 진행에 따른 CSL 입계분포의 변화특성은  $\Sigma 3 + \Sigma 3 = \Sigma 9$ 로 표시

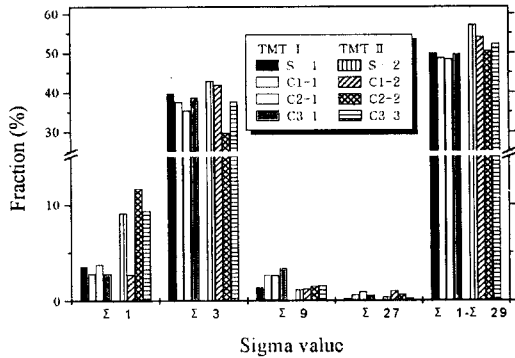


Fig. 3. The distribution of CSLB in TMT I and II specimens.

되는 쌍정과 관련되는 입계의 형성<sup>22)</sup>에 크게 영향을 받는 것으로 판단된다. 반면 TMT II 조건에서는 Σ1 입계분율이 TMT I에 비해 약 3~4배 높게 나타났다. 따라서 TMT II의 경우 Σ1을 제외한 CSL의 실제 분율은 약 40~45% 정도로 TMT I에 비해 약 5~10% 정도 감소한 것으로 볼 수 있으며, 앞서 언급한 상용재료의 경우를 고려할 때 TMT II의 CSL 분율 향상이 두드러지지 않았음을 알 수 있다. LAGB인 Σ1은 재결정 초기단계에서 많이 얻어지며, 집합조직의 발달에 따라 LAGB 분포가 크게 나타날 수 있는 것으로 알려져 있으며,<sup>20, 23)</sup> 또한 Σ1의 증가로 인한 CSL 입계분율의 향상은 결정립계특성조절에 의한 물성향상에 있어서 바람직하지 못한 현상이라는 것이 보고된 바 있다.<sup>24)</sup> 따라서 본 TMT II 공정에서 열처리 시간을 줄인 점이 결정립계의 에너지 변화에 영향을 미칠 수 있다는 점<sup>25)</sup>과 집합조직 형성에 대한 확인 등은 추가적인 연구를 통하여 해석할 예정이다.

입계부식 특성 평가

그림 4는 입계부식시험으로부터 구한 TMT I, II 각 시편의 부식속도 변화를 나타낸 것이다. 결정립계 특성분석 결과에서 CSL 및 random boundary 분율 변화가 두드러지지 않았던 점으로부터 예상할 수 있었던 것과 같이, 각 TMT 조건에서 부식속도의 큰 변화가 나타나지는 않았으나, 초기 SA 조건으로부터 가공열처리의 반복에 따라 TMT I의 경우 약 4-5%, 그리고 TMT II의 경우 약 8% 정도 감소된 결과를 보였다. TMT II의 부식속도가

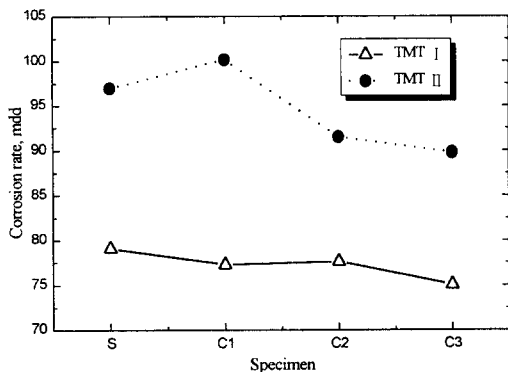


Fig. 4. Variation of corrosion rate for IGA test specimen.

TMT I 보다 약 15-20 mdd 정도 큰 것은 TMT II 조건의 결정립크기가 작아 결정립계 분율이 상대적으로 컸기 때문으로 해석된다.

결정립계 특성분석과 부식속도 결과에서 반복 가공열처리의 효과가 뚜렷하게 나타나지 않는 점을 감안할 때, 입계 공격 양상에 있어서도 큰 차이가 없을 것으로 예상되었으나, 입계부식 시편의 표면과 횡단면을 관찰한 결과 시편간의 입계공격 정도에 큰 차이가 있음을 알 수 있었다. 그림 5는 이러한 차이를 뚜렷하게 보여주는 TMT II의 SA 시편(S-2)과 TMT 시편(C3-2)에 대한 표면 및 횡단면의 입계공격 양상 관찰결과를 대표적으로 나타낸 것이다. SA 시편(그림 5-a)의 경우 대부분의 결정립계가 균일하게 부식되었을 뿐만 아니라 안정한 결정립계인 쌍정립계의 일부에서도 입계부식이 진행된 결과를 보인 반면, 그림 5-(b)의 TMT처리 시편에서 결정립계의 부식정도가 현저하게 약해진 점과 많은 부분에서 입계부식이 전혀 진행되지 않아 결정립계들간의 연결이 이루어지지 않는 점 그리고 쌍정립계의 부식이 관찰되지 않는 점 등에 비추어 반복 가공열처리에 의한 부식저항성 향상효과를 확인할 수 있다. 이러한 점은 이들의 횡단면 관찰결과로부터 분명하게 뒷받침된다. 즉, SA 시편에서는 입계부식의 특성이 뚜렷하게 나타나나(그림 5-c), TMT 시편의 경우 입계부식의 흔적이 거의 없는 균일부식 양상만을 나타내었다(그림 5-d).

이상에서 살펴본 바와 같이 TMT I, II 각 결정립계 특성분포와 무게감량 변화에서 뚜렷한 차이를 찾아볼 수 없었음에도 불구하고 가공열처리의 반복으로 입계부식 저항성이 향상되는 결과는, 실제에 있어서 결정립계특성의 변화가 작용하고 있음을 시사하는 것이기 때문에 이에 대한 고찰이 필요하다. 본 연구에서 CSL입계의 결정(Σ값 결정)은 CSL 입계값의 최대허용 misorientation 각도조건을 제한하는 Brandon criterion<sup>26)</sup>의 일반조건  $\nu_{max} = \nu_0 \Sigma^{-1/2}$  ( $\nu_0 = 15^\circ$ )을 따랐다. 입방격자구조에서 일정한 축과 각도의 쌍으로 주어지는 여러 CSL 입계 중 축 <111>, 각도 60°에 해당되는 Σ3 쌍정립계를 예로 든다면,  $\nu_{max} = 15 \times 3^{-1/2} = 8.7^\circ$ 로서, misorientation angle이 8.7°이내의 범위에 들면서 회전축 <111>, 각도 60°조건을 만족하면 Σ=3인 쌍정립계로 분석된다. 이때 CSL 입계의 일정 회전축 조건에서 주어지는 각도를 정확히 만족할 경우 이를 exact CSL boundary라고 하나, 실제 재료들에 있어서는 약간의 각도 편차를 이루는 CSL 입계가 대부분이다. 이러한 misorientation 각도 편차는 가공열처리 공정변수에 의해 변화될 수 있으며, 쌍정립계와 관계되는 Σ3° 입계들의 경우 열처리시간의 증가에 따라 misorientation 각도가 감소하여 exact boundary에 접근하는 소위 'CSL 입계의 fine tuning'이 일어나는 것으로 알려져 있다.<sup>27)</sup> Fine tuning 기구로서 몇가지의 가정이 있으나, 가공으로 결정립내 전위가 결정립계와 작용하여 결정립계에 extrinsic grain boundary dislocation (EGBD)이 생성되고 이들의 분해 또는 흡수·소멸로부터 결정립계 에너지가 낮아지는 과정으로 진행된다는 해석이 타당한 것으로 받아들여지고 있다. 따라서 입계부식저항성이 향상되는 본 연구결과는 Σ3° CSL 입계들의 fine tuning으로 결정립계 에너지가 전체적

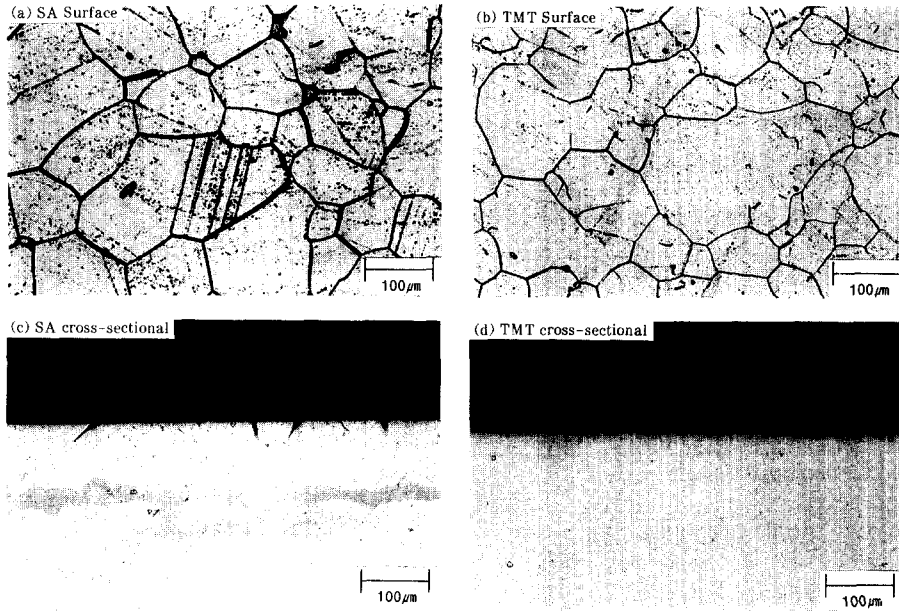


Fig. 5. Optical micrograph of surface morphology and cross-sectional view after IGA test. (a), (c) : SA specimen (S-2), (b), (d) : TMT specimen (C3-2)

Table 2. Failure and CGR data obtained from PWSCC test.

	Max. load(kg)	t <sub>r</sub> (hr.)	displacement (mm)	Avg. crack growth rate(m/s)
S-1	125	233	4.20	1.20 × 10 <sup>-9</sup>
C1-1	124	185	3.34	1.50 × 10 <sup>-9</sup>
C2-1	118	177	3.04	1.57 × 10 <sup>-9</sup>
C3-1	117	144	2.60	1.93 × 10 <sup>-9</sup>
S-2	111	165	2.97	1.68 × 10 <sup>-9</sup>
C1-2	109	143	2.58	1.94 × 10 <sup>-9</sup>
C2-2	103	131	2.35	2.12 × 10 <sup>-9</sup>
C3-2	99	137	2.46	2.03 × 10 <sup>-9</sup>

으로 감소하는데 기인된다는 간접적인 해석이 가능하다. 즉, 가공열처리로부터 최대 4회의 재결정과정을 거치면서 CSL 입계의 전체적인 분율에는 큰 변화가 수반되지 않지만, 실질적으로 Σ3 입계의 misorientation 각도편차가 줄어들어 이들 입계의 에너지가 감소함에 따라 그림 5에서와 같이 입계부식 정도가 약해지는 것으로 해석할 수 있다.

**PWSCC 특성 평가**

Hump시편을 이용한 정속 인장시험으로부터 얻어진 TMT I, II 각 시편의 최대하중, 파단시간, 파단시 변위 결과를 정리하여 표 2에 나타내었다. 가공열처리를 반복할 수록 최대하중이 줄어들고 파단시간이 짧아지며 파단시까지의 변위가 더 짧아지는 결과를 얻었다. 이러한 결과는 앞서 입계부식 결과에서와 마찬가지로 TMT 효과로 예상되는 거동과 상반되는 것으로서, SCC에 의한 균열성장 거동과 함께 해석할 필요가 있다. 따라서 그림 6에 대표적으로 TMT I 각 시편의 최대하중과 평균 균열성장속도 변화 결과를 나타내었다. 그림에서와 같이 가공열처리가 반복될수록 낮은 하중에서 빠른 균열성장을, 반대로 높은 하중에서

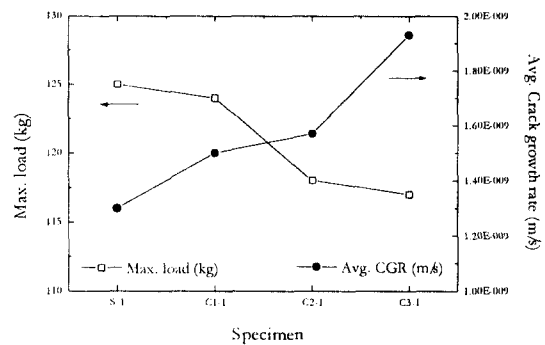


Fig. 6. Crack growth rate and max. load of TMT I specimen.

균열성장이 느리게 나타나는 것은 결정립계특성 변화가 균열성장(진파) 거동에 직접적으로 어떠한 영향을 미치게 되기 때문으로 생각할 수 있다.

이러한 결과를 해석하기 위하여 각 시편의 파단면을 SEM으로 관찰하여 그중 대표적인 결과를 그림 7에 나타내었다. 모든 시편들이 전체적으로 입계파괴 양상을 보였으며, 두께방향 전체에 걸쳐 파단되었음을 알 수 있다. 입계

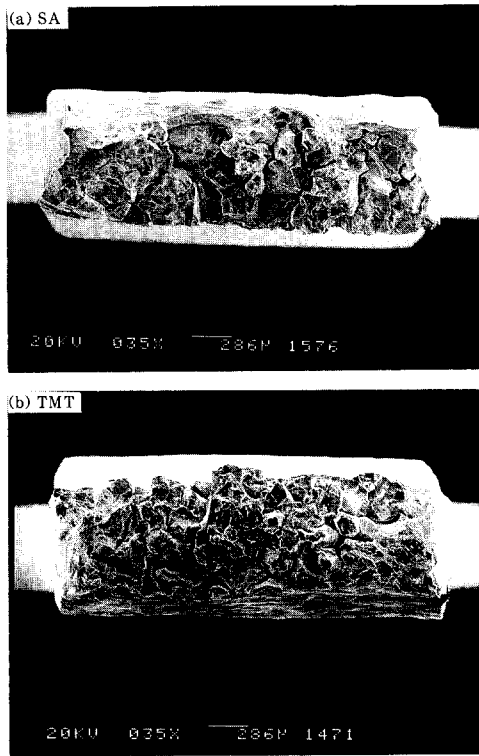


Fig. 7. Fractograph of TMT I hump specimens after CERT. (a) S-1, (b) C2-1

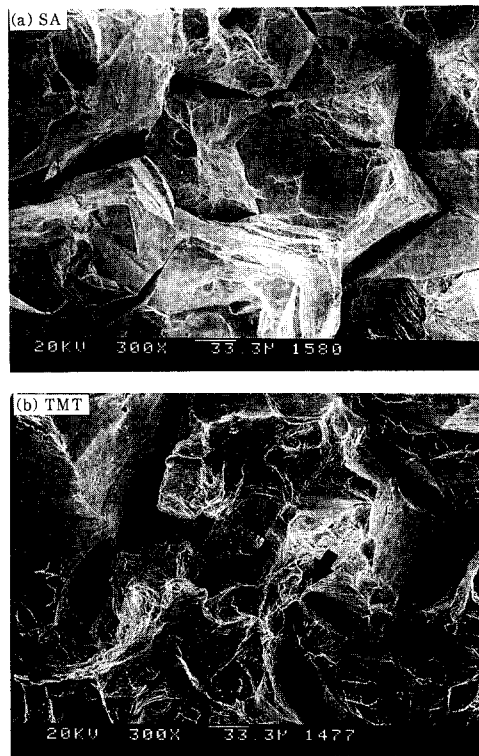


Fig. 8. Fractograph of higher magnified TMT I hump specimens after CERT. (a) S-1, (b) C2-1

균열 파단면을 자세히 분석하기 위해 배율을 높여 관찰한 결과를 그림 8에 나타내었다. 그림으로부터, 초기 SA 시편(S-1)의 경우는(그림 8-a) 원래 결정립형태가 구분될 만

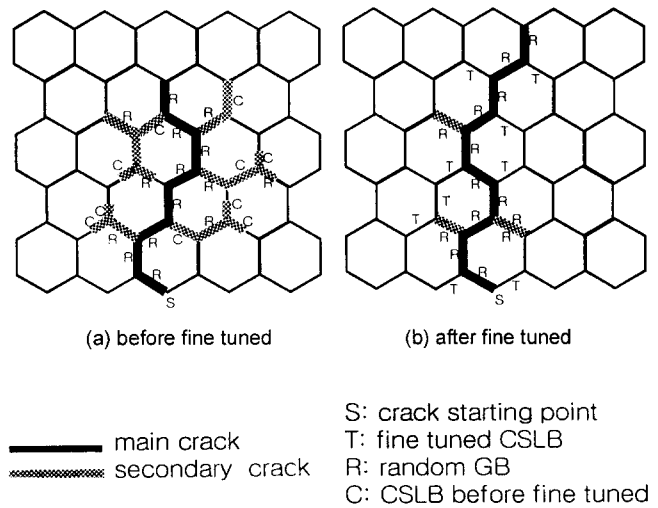


Fig. 9. Schematic illustration of crack propagation.

큼 선명한 입계파괴 파단면을 보이고 있고, 균열의 연결상태로부터 결정립계의 구분이 가능하다. 그러나 가공열처리가 반복된 TMT 시편(C2-1)의 경우(그림 8-b), 분명한 입계파단면과 함께 연성파괴와 유사한 파단면이 동시에 존재하는 복잡한 파괴양상을 보였다. 특히, 균열선단의 연결이 끊김으로써 결정립계를 구분할 수 없는 부분이 많이 존재하고(화살표 부분) 이로 인하여 2차 균열의 빈도가 SA 시편이나 초기 TMT 시편에 비해 적은 특징을 보였다. 한편, 파단면 관찰에서 정량적인 결과를 제시하는 것은 어려우나 각 시편에서 생성된 균열의 폭을 비교하여 볼 때, 가공열처리가 반복될수록 균열폭이 조금씩 커진 양상을 보였다. 이상과 같은 입계파괴거동을 입계부식특성 평가에서 논한 결정립계특성 변화 영향과 관계지어 해석해 보기로 한다.

그림 9는 CSL 입계와 random 입계가 존재하는 조건에서 균열전파경로를 설명하고자 도입한 개념으로서 (a)와 (b)는 각각 fine tuning 기구가 작용하기 전과 작용한 후를 나타낸 것이다. 먼저 초기 SA 시편이나 가공열처리 초기조건인 시편과 같이 fine tuning이 적게 이루어진 경우(그림 9-a), S 지점에서 시작된 균열의 전파과정에서 많은 random boundary (R)를 만나게 되고 이러한 입계를 따르는 2차 균열이 많이 생성된다. 또한 이러한 2차 균열의 성장이 일부 CSL 입계에서도 진행되므로 시편에 걸리는 인장하중이 fine tuning이 작용하는 그림 9-(b)의 경우보다 조금 높아짐은 물론 균열 전파경로가 길어져 파단시간이 상대적으로 길어지게 된다고 볼 수 있다. 따라서 이 경우 그림 8-(a)와 같은 파단면 특성을 나타내는 것으로 볼 수 있다. 한편 그림 9-(b)와 같이 fine tuning이 크게 작용하는 경우, 입계파괴 균열 선단과 fine tuning에 의해 exact CSL 입계성격으로 변화된 입계(T)가(특히,  $\Sigma 3$  그룹의 쌍정립계) 만나게 되면, 이들 입계의 안정적인 에너지 상태에 의해 균열선단의 진행이 억제됨과 동시에 균열전파가 용이한 새로운 random boundary(R)를 따라 균열성장이 계속되는 과정을 예상할 수 있다. 이러한 진행과정 중 생성되는 2차 균열이 마감까지로 안정한 입계를 만나게 되어 더 이상의 균열성장이 어려워질 경우 이 균열선단에 작용하는 하중은 균열의 opening에 모두 소모되게 되며 결국 그림 8-

(b)에서 화살표로 표시한 균열형태를 갖게 된다. 이와 같이 fine tuning 구조에서의 균열전파는 그림 9- (b)와 같이 파단에 이르는 경로가 제한적인 특징을 갖게 되므로, 가공열처리가 반복될수록 낮은 하중에서 짧은 시간에 파단에 이르게 되는 것으로 해석할 수 있다. 이상의 연구결과는 CSL 입계의 분율항상이 응력부식균열 저항성을 높인다는 연구 결과들<sup>7, 15, 16, 28)</sup>과 일부 상반되는 것이다. 따라서 앞으로 CSL 입계 분율항상이 균열개시와 균열성장 거동에 어떠한 영향을 미치는가에 대한 보완 연구가 요구된다.

#### 4. 결 론

Alloy 600 재료에 대한 가공열처리로부터 변화되는 결정립계 특성변화를 분석하고, 입계부식 및 입계응력부식 균열거동에 미치는 이의 영향을 평가하여 다음과 같은 결과들을 얻었다.

1) TMT I의 경우에서 가공열처리 단계별 진행에 따른 CSL 입계 분율의 뚜렷한 변화를 볼 수 없었으나, 결정립크기 100~150 $\mu\text{m}$  정도의 재료에서 얻어질 수 있는 CSL 최대분율인 약 50%에 도달하였다. 결정립크기가 TMT I 조건보다 40~60  $\mu\text{m}$  정도 작은 TMT II의 경우, LAGB인 21의 분율이 크게 증가하므로써 CSL 분율의 실질적인 증가가 두드러지지 않음을 알았다. 따라서 열처리시간의 변화가 결정립계특성 변화에 간접적으로 영향을 미치는 것으로 판단할 수 있었다.

2) 가공열처리를 반복할수록 입계부식 저항성이 향상되었다. CSL 입계분율의 변화가 두드러지지 않음에도 불구하고 입계부식저항성이 향상되는 것은, 가공열처리에 의해 CSL 입계들이 exact CSL 입계에 접근하는 'fine tuning' 기구가 작용했기 때문으로 해석된다.

3) 가공열처리를 반복한 시편일수록 파단시간, 변위, 최대하중이 감소하고, 평균균열성장 속도가증가하는 응력부식균열 거동을 보였다. 이는 CSL 입계들이 exact CSL 입계로 접근함에 따라, 2차균열의 생성이 억제되는 반면 주균열이 random boundary를 따라 성장하는 것이 용이해져 결국 균열진행의 경로가 단축됨으로써 파단시간이 감소한 것으로 해석된다.

#### 감사의 글

본 연구는 과학기술부가 주관하는 원자력연구개발 중장기계획 사업으로 한국원자력연구소 증기발생기재료과제에서 수행된 것입니다.

#### 참 고 문 헌

1. B. L. Dow, Jr., EPRI Report RP 3580-06, Steam generator progress report Rev. 10 (1994).
2. D. Van Rooyen, Corrosion **31**, 327 (1975).
3. F. P. Ford and P. Andresen, Proc. 4th Int. Symp. on Environmental Degradation of Materials in Nuclear Power Systems-Water Reactors, pp. 789,

- TMS (1987).
4. G. P. Airey, Corrosion/78, Paper No. 195 (1978).
5. S. M. Bruemmer, L. A. Charlot, and C. H. Henager, Corrosion **44**, 782 (1988).
6. T. Watanabe, Res. Mech., **11**, 47 (1984).
7. D. C. Crawford and G. Was, J. Electron Microscopy Tech. **19**, 345 (1991).
8. K. T. Aust, U. Erb, and G. Palumbo, Mater. Sci. Engr., **A176**, 329 (1994).
9. G. Palumbo, K. T. Aust, E. M. Lehecky, U. Erb, and P. Lin, Scripta Mater., **38**(11), 1685 (1998).
10. P. H. Pumphrey, in *Grain Boundary Structure and Properties*, pp. 139, D. A. Chadwick and G. A. Smith, eds., Academic Press, London, (1976)
11. D. G. Brandon, B. Ralph, S. Ranganathan, and M. S. Wald, Acta Metall., **12**, 813 (1964).
12. H. Kokawa, T. Watanabe, and S. Karashima, J. Mater. Sci., **18**, 1183 (1983).
13. L. C. Lim and R. Raj, Acta Metall., **32**(8), 1183 (1984).
14. B. L. Adams, S. I. Wright, and K. Kunze, Metall. Trans. A, **24A**, 819 (1993).
15. T. Watanabe, in *Grain Boundary Structure and Related Phenomena : Proc. of JIMIS-4, Suppl. to Trans. of the Japan Inst. of Met*, pp. 73 (1986).
16. G. Palumbo, US Patent No. 5,702,543 (1997).
17. N. Totsuka, E. Lunarska, G. Cragolino and Z. Szklarska-Smialowska, Scripta Metall., **20**, 1035 (1986).
18. 이덕현, 한정호, 김경모, 김정수, 한국재료학회지, **8**(8), 726 (1998).
19. V. Randle and A. Brown, Phil. Mag., **58**(5), 717 (1988).
20. T. Watanabe, Textures and Microstructures, **20**, 195 (1993).
21. D. A. Douglas and J. R. Weir, Oak Ridge National Lab., Rep. No. ORNL-2406 (1958).
22. P. J. Goodhew, T. Y. Tan, and R. W. Balluffi, Acta Metall., **26**, 557 (1978).
23. A. J. Schwartz and W. E. King, J. Met. **2**, 50 (1998).
24. W. E. King and A. J. Schwartz, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **458**, 53 (1997).
25. C. B. Thomson and V. Randle, Textures and Microstructures, **28**, 71 (1996).
26. D. G. Brandon, Acta Metall., **14**, 1479 (1966).
27. V. Randle, J. Met., **2**, 56 (1998).
28. G. Palumbo, P. J. King, P. C. Lichtenberger, K. T. Aust, and U. Erb, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., **238**, 311 (1992).