

인코넬 합금의 미세조직과 기계적 특성에 미치는 냉각속도 영향

박노경 · 이호성[†] · 채영석*

경북대학교 신소재공학부, *영남대학교 기계공학부

Effect of Cooling Rates on Mechanical Properties and Microstructure of Inconel Alloys

No Kyeong Park, Ho Seong Lee[†] and Young Suck Chai*

School of Materials Science and Engineering, Kyungpook National University, 1370 Sangyeok-dong, Buk-gu, Daegu, 702-701, Republic of Korea, *School of Mechanical Engineering, Yeungnam University, 214-1 Dae-dong, Gyeongsan-si, Gyeongsangbuk-do, 712-749, Republic of Korea

(2007년 7월 26일 받음, 2007년 10월 9일 최종수정본 받음)

Abstract The mechanical properties and microstructure of Inconel 690 and 600 alloys with various cooling rates were investigated. Optical microscopy and scanning electron microscopy observations indicated that in case of the cooling rate of 0.5°C/min, discontinuous carbides along the grain boundaries were formed and when the cooling rate was 10°C/min, continuous carbides were formed in Inconel 690 and 600 alloys. For the annealed Inconel 690 alloy with high Cr content, a lot of annealing twins, which led the preferential growth of (111) planes, were observed. However, the annealed Inconel 600 alloy with low Cr content showed a few annealing twins and the preferential growth of (200) planes. Inconel 600 alloy had a larger value of ultimate tensile strength (UTS) than Inconel 690 alloy.

Key words Inconel alloy, Steam generator tube, Microstructure, Mechanical property, Heat treatment, Cooling rate.

1. 서 론

원전에서 발생하는 문제들 중에서도 인위적인 기계의 결함이나 설비 설계의 오류에 의한 문제들보다는 증기발생기 계통의 재료와 관련된 부분에서 건전성 평가에 대한 문제가 대두되고 있다.¹⁾ 이로 인한 방사능 유출의 안정성에 대해 심각하게 고려되어 고급재료인 니켈계 인코넬 합금을 사용하고 있다. 인코넬 합금은 다양한 부식 환경에서 응력부식균열(stress corrosion cracking, SCC)에 큰 저항성을 지니고 있기 때문에 원자로의 증기발생기 전열관 및 압력용기 헤드 관통관의 재료로 사용되고 있다. 하지만 원전의 장시간 가동으로 인해 인코넬 600 재료 내의 입계 Cr 탄화물들이 불연속적으로 생성되어 응력부식균열과 입계응력부식균열(intergranular stress corrosion cracking, IGSCC)을 야기시킨다고 보고 되었다.²⁻⁸⁾ 응력부식균열과 입계응력부식균열뿐만 아니라 증기발생기 전열관 재료는 여러 환경에 노출로 인하여 공식과 덴팅 등 여러가지 부식손상의 예가 보고 되고 있다.⁹⁻¹¹⁾ 전열관의 수명향상 및 손상억제를 위한 전열관 재료의 개량 및 개

선은 열처리를 통한 결정립계의 형성과 미세조직의 특성 분석을 통해 재질을 개량하고 합금원소 첨가에 의한 합금개량을 하거나 레이저를 이용해 표면을 경화시켜 부식을 억제하는 방향으로 진행되어 왔다.¹²⁾ 열처리의 영향으로 인한 응력부식균열 특성 변화의 정확한 원인은 아직 명확하게 규명되지 못했지만 인코넬 600 합금이 600-800°C의 온도 범위에서 등온적으로 열처리 되었을 경우 극심한 미세조직의 변화를 야기한다고 보고 되었다.¹³⁾ 인코넬 재료의 부식 거동을 이해하기 위해 결정립계에서 Cr 고갈 현상, 입계에 불순물 응축, 응력집중에 미치는 탄화물과 그 기계적 성질의 영향 및 결정립계의 방향성에 대한 많은 연구가 진행되어 왔다.¹⁴⁻¹⁵⁾

국내 원전의 증기발생기 재료로는 인코넬 600이 주로 사용되고 있으나 Cr 함량을 2배 정도 증가시켜 응력부식균열의 저항성을 향상시킨 인코넬 690으로 대체되고 있다. 그러나 증기발생기 전열관 재료의 건전성 확보를 위해서는 인코넬 600과 690 합금의 조성 및 열처리에 따른 미세조직의 변화와 기계적 특성의 변화를 파악하고, 그 물성을 비교하는 것은 필수적이다.

따라서 본 논문에서는 원자력 발전소에 상용으로 사용되는 인코넬 600과 690 합금을 대상으로 열처리의 냉각속도 변화에 따른 미세구조와 기계적 특성의 변화에 대

[†]Corresponding author
E-Mail : hs.lee@knu.ac.kr (H. S. Lee)

해 조사하였다. 시편의 열처리는 탄화물의 모상인 니켈 기 합금을 고용시키는 용체화 처리 과정, 냉각속도를 제어하는 과정과 입계 탄화물을 석출시키는 과정으로 나누어 실험을 하였다.

2. 실험 방법

본 실험에서는 창원특수강(주)에서 제조한 증기발생기 용 인코넬 600 합금과 인코넬 690 합금 튜브를 사용하였다. 인코넬 튜브의 지름은 19 mm, 두께는 1 mm였다. 각 합금의 조성은 열처리 전에 x-선 형광분석법(x-ray fluorescence, XRF)를 이용하여 측정하였으며 그 결과를 Table 1에 나타내었다.

냉각속도에 따른 결정입계에 형성되는 탄화물 종류와 성장 형태를 알아보고자 열처리는 Fig. 1에 나타난 바와 같이 크게 3가지 과정으로 나뉘어 진행하였다. 모상인 Ni 기 합금에 탄화물을 고용시키는 용체화 처리 과정과 용체화 처리 후 냉각속도를 제어하는 과정, 마지막으로 일정 시간 동안 시효 거동을 거치는 열처리 과정으로 이루어졌다. 시편의 열처리는 인코넬 튜브를 다이아몬드 절단기를 이용하여 10 mm 간격으로 절단한 후 진공관상로를 이용하여 아르곤 분위기 하에서 행하였다. 열처리 조건은 분당 30°C씩 승온하여 1150°C에서 20분간 용체화처리 후 Fig. 1에 나타난 중간온도 800°C까지 0.5°C/min와 10°C/min의 2가지 냉각속도를 제어한 다음 800°C

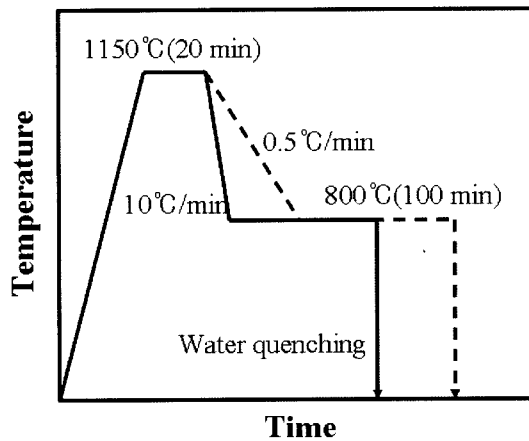


Fig. 1. Schematic diagram of heat treatment processing of Inconel 600 and 690 alloys.

에서 100분 동안 시효처리 한 후 수냉처리 하였다.

인코넬 합금의 결정립계와 탄화물의 형상 및 분포를 관찰하기 위해 SiC 연마지를 이용하여 열처리된 인코넬 합금 튜브의 절단면 부위를 거친 연마한 뒤 연마면 위에 0.1 μm Al₂O₃ 분말을 이용하여 경면연마 하였다. 광학현미경으로 결정립계의 크기 측정을 위해 결정립계 에칭은 CH₃OH : HNO₃ = 17 : 1의 비율로 혼합된 에칭액을 이용하여 6 V의 전압으로 30초간 전해에칭을 시행하였다. 또한 탄화물의 분포를 알아보기 위해 탄화물 에칭은 H₃PO₄ : H₂O = 4 : 1의 비율로 혼합된 에칭액을 이용하여 4 V의 전압으로 4-5초간 전해에칭을 한 후 전계방출형 주사전자현미경(field emission scanning electron microscope, FE-SEM)을 이용하여 관찰하였다.

열처리에 의한 결정립계의 탄화물 생성 및 성장 형태에 따른 기계적 특성에 미치는 영향을 조사하기 위해 인장실험을 진행하였다. 동적재료시험기 Instron model 8516을 사용하여 cross-head speed를 1×10⁻³/sec로 설정하여 변형률 속도를 고정하고 상온 인장시험을 시행하였다. 실험 후 FE-SEM을 통해 파단면을 관찰하였다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 탄화물의 용해 정도를 알아보기 위해 인코넬 690 합금을 900~1150°C의 온도범위에서 20분 동안 용체화처리 후 급냉한 조직 사진이다. 온도가 올라갈수록 결정립계에 석출되었던 탄화물들이 기지내로 용해되고 있

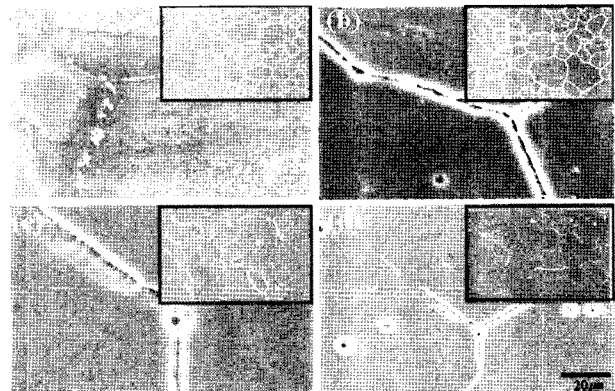


Fig. 2. SEM images of Inconel 690 alloy as a function of solution-annealing temperature; (a) 900°C, (b) 1000°C, (c) 1100°C, and (d) 1150°C.

Table 1. Chemical compositions of Inconel 600 and 690 alloys.

	Chemical composition (wt%)								
	C	Si	Mn	Cr	Ni	Co	Ti	Cu	Fe
Inconel 600	0.02	0.50	0.50	15.00	72.00	0.02	-	0.50	8.00
Inconel 690	0.02	0.24	0.30	29.50	59.00	0.01	0.25	0.01	10.60

음을 보여주며 1150°C에서는 대부분의 탄화물들이 용해되고 있음을 보여준다. 따라서 이후 실험에서는 시편을 1150°C에서 20분 동안 용체화처리 하였다.

인코넬 690 합금과 인코넬 600 합금은 특정한 온도 구간에서 열처리를 하게 되면 입계에 특정 분포와 형태를 가지는 탄화물을 석출시킬 수 있다. Fig. 3는 인코넬 690과 600 합금을 1150°C에서 20분간 용체화처리 후 중간 온도 800°C까지 냉각속도를 달리한 다음 800°C에서 100분 동안 시효처리 한 후 수냉 처리한 미세조직을 나타낸 것이다. 냉각속도가 느릴수록 결정립의 크기는 점점 커지는 양상을 확인할 수 있었다. 냉각속도가 빠른 경우, 두 합금의 결정립 크기는 대략 25~100 μm 정도의 크기로 분포하고 있었으며 냉각속도가 느릴수록 결정립의 크기는 증가하는 경향을 나타냈다. 그러나 인코넬 690은 인코넬 600에 비해 많은 어닐링 쌍정을 가지고 있었다. 이는 인코넬 600에 비해 인코넬 690의 Cr 함량이 약 2배 정도 많은데, Cr 함량이 많아지면 적층결함 에너지가 낮아져 어닐링 쌍정이 쉽게 형성되기 때문이다.¹⁶⁾ 만약 적층결함 에너지가 커지면 전위의 상승과 크로스 슬립이 쉽게 일어나 전위들이 뒤엉킨 전위 구름이 형성된다.

Fig. 4는 인코넬 690과 600 합금의 냉각속도에 따른 X-선 회절상을 나타낸 것이다. 두 합금 모두 Ni-Cr-Fe계의 오스테나이트 구조를 가지는 FCC 결정구조의 회절상에 해당된다. 그러나 냉각속도에 따른 회절상의 강도는 서로 다른 모습을 보여주었다. 인코넬 690은 (111)면의 회절강도가 냉각속도가 0.5°C/min일 때 냉각속도가 10°C/min 인 경우보다 훨씬 강했다. 반면 인코넬 600은 (200)면의 회절강도가 냉각속도가 0.5°C/min일 때 냉각

속도가 10°C/min 인 경우보다 훨씬 강했다. 이는 Cr 함량의 차이로 설명된다. Ni-Cr-Fe계의 오스테나이트 구조를 가지는 FCC 합금은 Cr 함량이 증가하면 적층결함 에너지가 낮아져 어닐링 쌍정이 쉽게 형성되어 (111)면의 성장이 용이해져 이 면의 결정립이 조대화 된다. 이로 인해 인코넬 690 합금은 (111)면의 강도가 증가한 것으로 사료된다. Cr 함량이 적은 인코넬 600 합금은 적층결함 에너지가 높아 주변형 기구로 슬립이 작용하며 순금속 형태의 변형집합조직을 형성한다. 이러한 집합조직을 갖는 금속을 어닐링하면 대부분은 {100}<001> cube 방위가 우선방위로 발달한다.²⁾ 이로 인해 Cr 함량이 적은 인코넬 600 합금은 (200)면의 강도가 증가한 것으로 사료된다. X-선 회절 실험으로는 탄화물의 존재와 그 종류를 확인할 수 없었다. 이는 기지에 비해 탄화물의 부피 비율이 너무 작았거나 X-선 회절 강도가 너무 약했기 때문인 것으로 생각된다.

Fig. 5는 인코넬 690과 600 합금의 냉각속도에 따른 입계의 형상을 보여주는 FE-SEM 사진이다. 두 합금 모두 냉각속도가 빠를 때 연속적인 탄화물의 모습을 보여주었고, 냉각속도가 느릴 때 불연속적인 탄화물의 형상을 보여주었다. 그러나 두 합금은 탄화물의 형상에 있어서 약간 다른 모습을 보인다. 냉각속도가 10°C/min 일 때, 인코넬 600이 690에 비해 보다 부드러운 연속적인 곡선의 탄화물 분포를 보여주었다. 반면에 냉각속도가 0.5°C/min 일 때, 인코넬 600이 690에 비해 보다 파형에 가까운 불연속적인 곡선의 탄화물 분포를 보여주었다. 이는 인코넬 690의 Cr 함량이 많아 입계 탄화물의 형성을 용이하게 해 주었기 때문인 것으로 사료된다.

Fig. 6은 냉각속도가 0.5°C/min 인 인코넬 690의 에너지분산 분광법으로 분석한 입계 주변의 조성 분석결과이

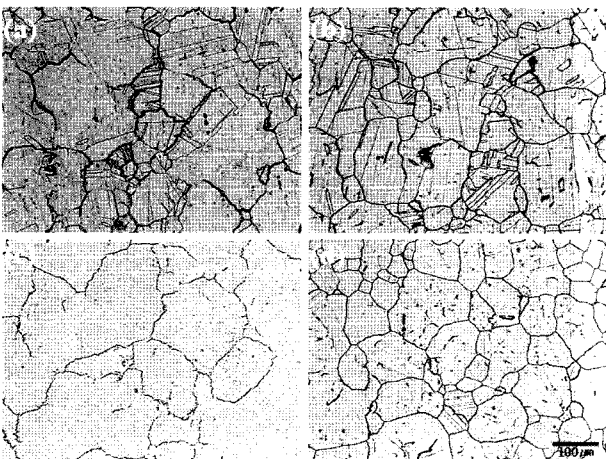


Fig. 3. Optical microscope images of Inconel 690 and 600 alloys which were solution-annealed at 1150°C for 20 min and then cooled to 800°C at a rate of 0.5°C/min ((a) Inconel 690, (c) Inconel 600) or 10°C/min ((b) Inconel 690, (d) Inconel 600).

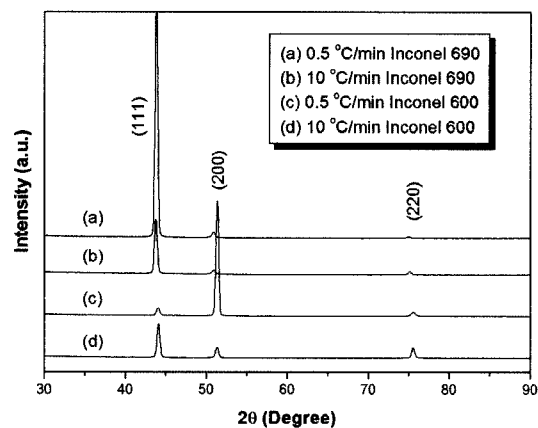


Fig. 4. X-ray diffraction patterns of Inconel 690 and 600 alloys which were solution-annealed at 1150°C for 20 min and then cooled to 800°C at a rate of 0.5°C/min ((a) Inconel 690, (c) Inconel 600) or 10°C/min ((b) Inconel 690, (d) Inconel 600).

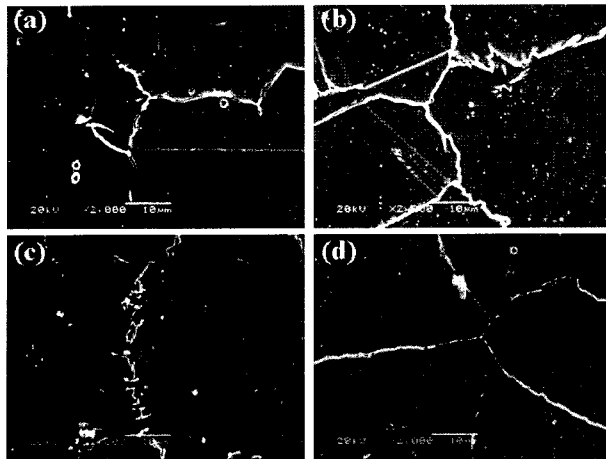


Fig. 5. SEM images of Inconel 690 and 600 alloys which were solution-annealed at 1150°C for 20 min and then cooled to 800°C at a rate of 0.5°C/min ((a) Inconel 690, (c) Inconel 600) or 10/min ((b) Inconel 690, (d) Inconel 600).

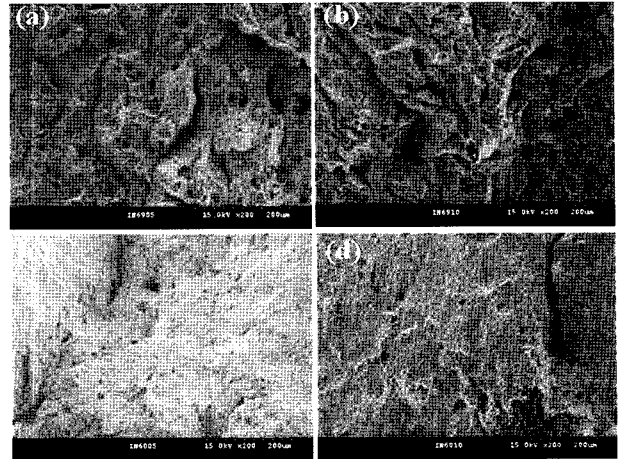


Fig. 7. SEM images of Inconel 690 and 600 alloys which were solution-annealed at 1150°C for 20 min and then cooled to 800°C at a rate of 0.5°C/min ((a) Inconel 690, (c) Inconel 600) or 10°C/min ((b) Inconel 690, (d) Inconel 600) show fracture surfaces.

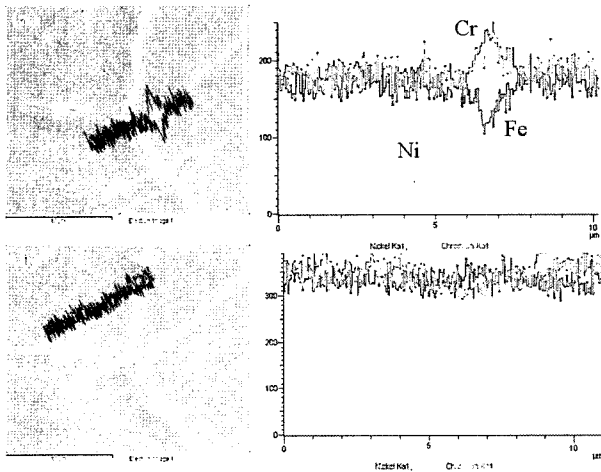


Fig. 6. Linear analyses of energy dispersive spectroscopy (EDS) of Inconel 690 alloy solution-annealed at 1150°C for 20 min and then cooled to 800°C at a rate of 0.5°C/min. Composition profiles across (a) precipitate and (b) Cr depletion zone.

다. 결정립계에 불연속적인 탄화물들이 석출되어 있는데 입계에 탄화물이 있는 경우에는 Ni의 함량 변화는 결정

립과 결정립계에 차이가 없었으나 Cr의 함량은 입계에서 크게 증가했으며 반대로 Fe의 함량은 크게 감소했다. 탄화물이 없는 경우에는 Ni, Fe의 함량 변화가 결정립과 결정립계에 차이가 없었으나 Cr 함량은 약간 감소했다. 이러한 입계 Cr 고갈현상은 탄화물의 조성과 합금의 C와 Cr 함량, 결정립의 크기에 의존한다고 보고되었다.⁴⁾ 따라서 냉각속도가 느린 경우에는 Cr의 확산시간이 냉각속도가 빠른 경우보다 고온에서의 노출시간이 길기 때문에 탄화물과 평형을 이루고 있는 Cr의 양은 기지로부터 입계로 Cr 확산으로 인해 증가한다. 이러한 현상을 Cr의 재보충 또는 회복이라고 한다. 입계에서는 Cr이 많은 탄화물들의 생성과 성장에 영향을 준다. 입계가 입내보다 빠른 확산경로를 제공하기 때문에 입계를 따라 탄화물들이 불연속적으로 Cr 탄화물을 형성한다. 같은 냉각속도를 가진 인코넬 600 합금과 인코넬 690 합금에서는 Cr 함량이 약 2배 많은 인코넬 690 합금에서 조대하고 긴 형태의 탄화물을 보이고 Cr 함량이 적은 인코넬 600 합금에서는 작고 꼬불꼬불한 불연속적인 탄화물의 형태를 나타내고 있다.

Table 2는 냉각속도에 따른 인코넬 690과 600의 인장

Table 2. Tensile properties of Inconel 600 and 690 treated at the cooling rate of 0.5°C/min and 10°C/min.

	Mechanical properties			
	Cooling rate (°C/min)	Yield strength (MPa)	Ultimate tensile strength (MPa)	Elongation (%)
Inconel 600	0.5	195	622	42
	10	193	623	43.4
Inconel 690	0.5	226	591	51
	10	238	596	53.8

시험 결과이다. 두 합금 모두 냉각속도가 빠른 경우 UTS 값이 높았으나, 냉각속도가 느린 경우와 큰 차이를 보이지 않았다. 본 실험 결과에 의하면 냉각속도 변화에 따른 미세조직이 인장강도에 미치는 영향은 크게 나타나지 않았다. 이러한 결과는 stainless steel 316에서 입계탄화물이 항복강도에 거의 영향을 미치지 않는다는 보고와 유사하다.⁶⁾ Cr 함량이 작은 인코넬 600 합금의 최대인장강도는 인코넬 690에 비해 우수하지만 연신율은 약간 감소하였다.

인장시험 후 파단면 분석을 행하였다. Fig. 7은 인코넬 690과 600 합금의 파단면 FE-SEM 사진이다. 두 합금 모두 파단 표면의 딥플과 구멍들로 구성되어 있어 연성파괴의 거동을 보여준다.¹²⁾ 냉각속도에 따른 미세조직 결과에서 냉각속도가 느린 경우는 결정립의 크기가 조대하고 입계에 Cr 고갈영역이 내재되어 있었다. 이런 특성은 파괴 양상에서 큰 결정립과 Cr 고갈영역으로 인해 연성이 증가되어 연성파괴가 일어난 것으로 사료된다. 인코넬 690 합금은 냉각속도에 관계없이 딥플의 수가 비슷했으며, 인코넬 600에 비해 깊은 균열 현상을 보여주었다.

4. 결 론

인코넬 690과 600 합금을 1150°C에서 용체화처리 후 800°C의 중간온도로 냉각속도를 달리하여 냉각한 후 800°C에서 100 분 동안 시효처리 한 후 급냉하였다. 두 합금은 분당 10°C의 냉각속도일 때 연속적인 탄화물의 형태를 가지며 미세한 결정립의 형상을 보여주었다. 분당 0.5°C의 느린 냉각속도 일 때는 불연속적인 탄화물의 형성과 조대한 결정립 및 Cr 고갈현상이 나타났다. Cr 함량이 많은 인코넬 690 합금은 어닐링 쌍정이 많이 생성되었으며, (111) 면의 성장이 두드러졌다. 반면에 Cr 함량이 적은 인코넬 600 합금은 어닐링 쌍정의 형성이 적었으며, (200)면의 성장이 발달했다. 두 합금의 인장강도는 냉각속도에는 큰 영향을 받지 않았으나 인코넬 600이 690에 비해 큰 인장강도 값을 나타냈다.

감사의 글

본 연구는 과학기술부 원자력연구 지원으로 수행하는 원자력연구개발사업(원자력기초공동연구소)의 일환으로 수행되었습니다.

참 고 문 헌

1. D. R. Diercks, W. J. Shack and J. Muscara, Nucl. Eng. Des., **194**, 19-30 (1999).
2. M.-Y. Huh, E.-J. Pyo, Y.-S. Park and S.-U. An, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **33**, 1197-1204 (1995).
3. Y. B. Lee, J. Jang, D.-H. Lee, D. Lee and I.-H. Kuk, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **35**, 935-941 (1997).
4. W.-Y. Maeng and T.-W. Nam, J. Kor. Soc. Heat Treatment **10**, 219-231 (1997).
5. J. K. Lee, J. Jang, D. H. Kim, C. K. Rhee and I.-H. Kuk, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36**, 998-1005 (1998).
6. Y. C. Ahn, H. Y. Kim, S. H. Hong, J. H. Han, J. S. Kim and I.-H. Kuk, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **37**, 409-415 (1999).
7. Y. C. Ahn, H. Y. Kim, S. H. Hong, J. H. Han, J. S. Kim and I.-H. Kuk, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **37**, 416-422 (1999).
8. J. B. Ferguson and H. F. Lopez, Metall. Mater. Trans. A **37**, 2471-2479 (2006).
9. W.-Y. Maeng and T.-W. Nam, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **35**, 1019-1026 (1997).
10. W.-Y. Maeng, Y.-H. Kang, T.-W. Nam, S. Ohashi and T. Ishihara, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **36**, 1584-1589 (1998).
11. S.-J. Oh and J.-B. Lee, J. Kor. Inst. Met. & Mater., **45**, 224-235 (2007).
12. J. J. Kai, G. P. Yu, C. H. Tsai, M. N. Liu and S. C. Yao, Metall. Mater. Trans. A **20**, 2057-2067 (1989).
13. G. P. Airey, Metallography **13**, 21-41 (1980).
14. R. A. Page, A. McMinn, Metall. Mater. Trans. A **17**, 877-887 (1986).
15. K. Stiller, J. O. Nilsson, K. Norring, Metall. Mater. Trans. A **27**, 327-341 (1996).
16. D. M. Symons, Metall. Mater. Trans. A **28**, 655-663 (1997).